

## Tribological Properties of Carbon Layers Produced by High Temperature Chlorination in Comparison with DLC Coating

Hyun-Ju Choi, Heung-Taek Bae, Byung Chul Na,\* Jeon-Kook Lee\*\* and Dae-Soon Lim†

Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

\*Energy Technology Research Center, KATECH, Chon An 330-910, Korea

\*\*Thin Film Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received July 5, 2007; Accepted July 20, 2007)

### DLC 코팅과 비교된 고온 염소처리에 의한 탄소 막의 Tribological 특성

최현주 · 배흥택 · 나병철\* · 이진국\*\* · 임대순†

고려대학교 신소재공학과

\*자동차부품연구원 에너지부품연구센터

\*\*한국과학기술연구원 박막재료연구센터

(2007년 7월 5일 접수; 2007년 7월 20일 승인)

#### ABSTRACT

Tribological properties of carbon layers produced by high temperature chlorination of SiC ceramic and DLC (diamond-like carbon) coatings produced by ion plating method were investigated and compared. Carbon coatings were produced by exposure of ball and disc type SiC in chlorine and hydrogen gas mixtures at 1200°C. After treatment for 10 h, dense carbon films up to 180 μm in thickness were formed. Tribological behavior of newly developed carbon films were compared with that of DLC films. Wear resistance and frictional coefficient of the surface modified ball and disc type SiC were significantly improved compared to an untreated SiC specimen, and also the modified carbon layer had better performance than DLC coatings. Therefore, in this study, the newly developed carbon films have several advantages over existing carbon coatings such as DLC coatings and showed superior tribological performances.

**Key words :** Silicon carbide, DLC, Chlorination, Wear volume, Friction coefficient

#### 1. 서 론

SiC, TiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 같은 구조용 세라믹스는 우수한 화학 안정성, 고경도, 고내열 특성 등으로 고온, 고진공, 고응력과 같은 극한 환경하에서 내마모 부품 재료의 후보물질로 주목을 받고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 세라믹 재료들의 우수한 기계적, 화학적, 열적 특성에도 불구하고 무유허 상태에서의 마찰계수 및 내마모율은 기대한 값에 미치지 못하여 극한 환경하에서의 응용에 제한을 받아왔다.<sup>2)</sup>

이와 같은 문제를 해결하기 위하여 세라믹 재료에 TiC, TiN, MoS<sub>2</sub>와 같은 마찰 특성이 좋은 재료를 첨가하거나, DLC(diamond-like carbon)나 TiC 박막 등을 세라믹 재료 표면에 코팅하는 연구가 진행되어왔다.<sup>3,4)</sup> 그 중에서 DLC 박막은 다이아몬드와 유사한 높은 경도와 우수한 윤활 특성 등이 우수하여 내마모 부품의 후보물질로 주목을 받

아 일부 부품에 적용되고 있거나 잠재적 응용이 고려되고 있다. 그러나 일반적으로 DLC 박막은 500 이상의 온도에서 쉽게 열화(thermal degradation)되는 문제와 습기에 취약한 문제를 갖고 있다. 박막 제조 시 발생하는 10 GPa에 달하는 높은 잔류응력의 문제 때문에 박막 두께의 증가가 어려운 문제를 갖고 있다. 따라서 DLC 박막을 세라믹 재료에 코팅하여 내마모성 부품에 응용하기 위해서는 이러한 기술적인 문제가 해결되어야 한다.<sup>5,6)</sup> 아직까지는 이에 대한 해결방법이 제시되고 있지 못하여 응용에 한계가 있다.

최근에 SiC를 고온에서 염소 처리하여 탄소 표면 층을 얻어 내마모 특성을 개선하려는 시도가 보고되고 있다.<sup>7,8)</sup> 기존의 여러 박막 증착법과 달리, CDC(carbide-derived carbon) 방법은 substrate 위에 코팅하는 것이 아니라 염소 가스를 이용하여 SiC를 etching시킴으로써 두께 변화 없이 탄화규소 표면을 나노 탄소로 개질시켜 탄소만을 남게 하는 방법이다. 탄소 및 탄화규소 재료가 화학적으로 안정하며 탄소 층과 모재와의 계면이 완만하게 형성되어 기존 박막 코팅에서 생기는 부착(adhesion) 및 잔류응력의

†Corresponding author : Dae-Soon Lim

E-mail : dslim@korea.ac.kr

Tel : +82-2-3290-3272 Fax : +82-2-929-5344

문제가 없다. 따라서 내마모 부품에 응용 시 탄소 층에 의한 낮은 마찰계수와 높은 내마모 특성과 높은 부착 특성으로 인해 우수한 tribology 특성이 기대된다.<sup>9)</sup> CDC 코팅 층의 tribology 특성에 대한 연구 결과가 제한적으로 보고되고 있으나,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  또는 SiC와 같은 세라믹 상대재에 의한 DLC 코팅 층과 비교된 CDC 코팅 층의 tribology 특성에 대한 보고는 되고 있지 않다.<sup>10)</sup> 따라서 본 연구에서는 탄화규소에 코팅된 DLC 박막과 탄화규소로부터 형성된 CDC 박막을 SiC와  $\text{Si}_3\text{N}_4$  볼을 상대재로하여 미끄럼 마찰운동을 시켜 tribology 특성을 비교하고 그 거동을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 탄소막 제조

본 실험에서 사용한 소재는 반응소결법에 의해 제조된 상용의 탄화규소를 disc(직경 20 mm, 두께 3 mm) 형태로 가공하였다. 우선, 간단한 세척 공정을 거쳐 furnace에 장착시킨 후 염소, 수소, 알곤 등 반응가스를 조절하여 고온에서 염소처리하여 시편을 제조하였다. 특히 본 실험은 탄화규소 표면에 존재하는 실리콘과 선택적으로 반응시키기 위해 Ar-5~10%  $\text{Cl}_2$ 와 Ar-5~10%  $\text{Cl}_2$ -2.5~5%  $\text{H}_2$ 의 혼합된 반응가스를 이용하였으며, 고온에서 일정시간 동안 노출시켰다. 실험이 진행되는 동안 소재표면의 Si는 열역학적으로 불안정한  $\text{CCl}_4$ 의 형태보다 안정한  $\text{SiCl}_4$  형태로 소모되고, 표면에 탄소만을 남게 하는 CDC 형태의 얇은 탄소막을 형성시키게 된다. 시편의 처리온도는 1200°C로 하였으며, 10시간 유지시킨 후 장시간의 냉각과정을 거침으로써, 반응 후 빠져나가고 남은 탄소원자들의 재결합을 도와주어 더욱 안정화된 탄소막을 얻도록 하였다. 비교시편으로 사용된 DLC 코팅 박막은 벤젠( $\text{C}_6\text{H}_6$ )을 필라멘트의 열전자로 이온화 시키고, 카본 이온 등이 bias를 걸어준 탄화규소 disc에 붙어 DLC 막이 형성되는 이온화 증착법으로 제조하였다. 처리 온도는 200°C에서 수행하였다.

### 2.2. 구조 분석

염소가스를 사용하여 개질된 시편의 표면 상태를 관찰하기 위해, Raman spectroscopy(LabRam HR model, Jobin-Yvon, France)를 이용하여 상온에서 514.5 nm의 파장을 갖는 Ar-ion laser를 입사시켜 밖으로 여기(excitation)되는 스펙트럼들을 비교-분석하였다. 또한, X-ray diffractometry(XRD)를 이용하여 코팅된 박막의 결정구조를 분석하였다. 염소처리된 시편의 두께와 내부조성을 관찰하기 위하여 Scanning Electron Microscopy(Hitachi S-4300, field emission SEM)와 Energy Dispersive Spectroscopy(Horiba EX-200, EDS)를 이용하였다.

### 2.3. 마찰-마모 측정

직경 20 mm와 두께 3 mm의 가공된 disc 시편에 코팅된 DLC와 CDC 박막을 6.35 mm 직경의 상용  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 반응소결 SiC 볼에 의해 ball-on-plate 방법으로 마모실험을 수행하였다. 이때의 속도는 0.42 m/s로 일정하게 하였다. 실험조건은 마찰-마모 실험은 총 5회에 걸쳐 반복하였으며, 측정은 매 30분마다 테스트가 끝난 후 광학 현미경을 이용하여 ball의 마모 흔적의 크기를 조사하였다. 타원형 형태의 마모 흔적의 상대적 크기를 결정하기 위하여 긴 직경 및 짧은 직경을 측정하여 평균값을 마모 흔적의 직경값으로 정하였다. 그리고 시편의 하중에 따른 마찰계수 변화는 일정속도 하에서 매 30분마다 0.5 N 씩 추가로 하중을 증가시키면서 한 시편 당 6시간 동안 모두 12회를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 표면 및 미세구조 관찰

염소 처리된 시편표면의 결정구조를 판단하고자 XRD 분석을 실시하여 Fig. 1에 나타냈다. Moissanite-6H 구조를 갖는 bulk SiC를 염소처리 하게 되면 rhombohedral 구조를 갖는 결정질의 graphite로 상전이 되는 것을 알 수 있다. 또한 DLC 박막의 경우는 결정질의 graphite 피크가 존재하지 않는 것으로 보아 비결정질 형태임을 확인하였다.

Fig. 2는 표면 개질된 시편의 표면 상태를 관찰하기 위해 Raman 분석을 실시하여 나타냈다. 표준시료로 사용된 (a) bulk SiC의 경우 전형적인 Si-C 결합을 보여주는  $789\text{ cm}^{-1}$ 와  $971\text{ cm}^{-1}$  위치에서의 피크가 보이고 있으며, 비교 시편으로 사용된 (b) DLC 박막은 두 피크가 혼재하여  $1550\text{ cm}^{-1}$ 와  $1360\text{ cm}^{-1}$ 의 위치에서 보인다.<sup>11)</sup> 또한, (c) 표면개질된 시편의 경우는 XRD 결과에서도 알 수 있듯이

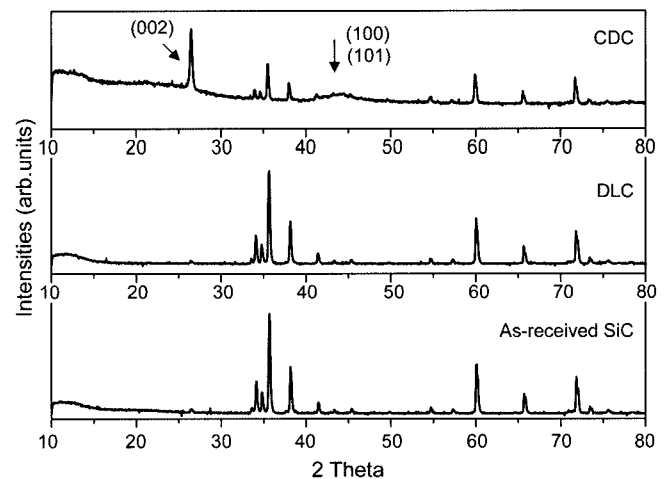


Fig. 1. XRD patterns of SiC, DLC coating, and modified carbon layer (CDC).

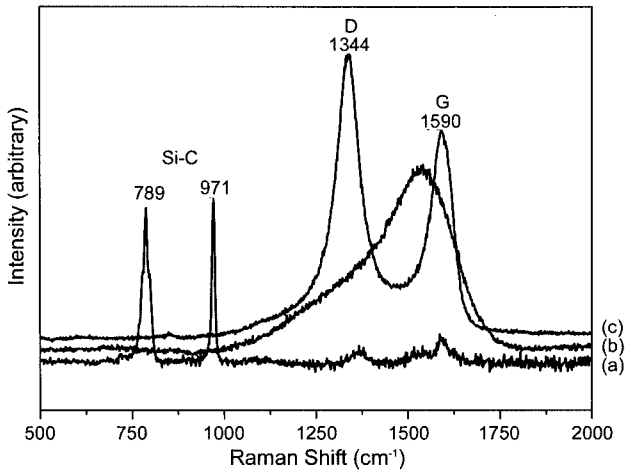


Fig. 2. Micro-Raman spectra of (a) untreated SiC, (b) DLC, and (c) modified carbon coatings.

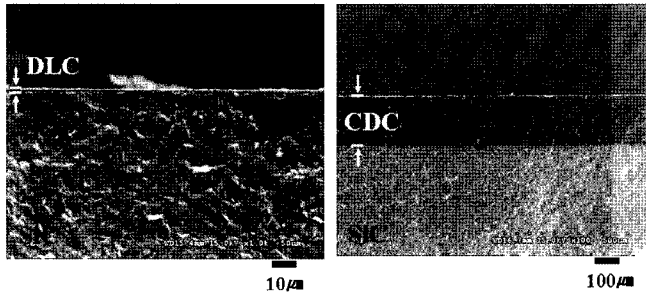


Fig. 3. Cross-sectional images of the fracture surface of DLC and modified carbon coatings.

표면이 모두 탄소로 상전이되어 C-C 결합을 하고 있으므로 disordered graphite 상의 D 피크와 G 피크가 보이고 있고 위치는 각각 1344-1350  $\text{cm}^{-1}$ 와 1582-1590  $\text{cm}^{-1}$ 이다. 코팅 층의 두께를 관찰하기 위해 SEM 분석을 실시하여 Fig. 3에 나타냈다. 비교시편으로 사용된 DLC 박막의 두께는 약 1  $\mu\text{m}$ 이며, 염소 가스를 이용하여 처리된 시편의 경우 180  $\mu\text{m}$ 였다. 염소 처리된 CDC 층은 SEM-EDX 분석 결과 미 반응된 SiC가 존재하지 않고 완전히 탄소로 변화되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. Tribology 특성

Fig. 4는 단계별로 증가시킨 하중에 따른 SiC 및 SiC에 코팅된 DLC와 CDC 박막의 마모부피 변화를 나타내고 있다. Fig. 4(a)는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  볼을 상대재로 미끄럼 마찰 실험을 한 결과로, SiC 시편의 경우 저 하중에서는 마모가 거의 일어나지 않으나 2N 이상의 하중에서는 비교적 심한 마모가 일어나고 있음을 보여준다. 그에 비해 CDC 시편의 경우 6N까지의 하중에서도 마모가 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. DLC 시편의 경우 2N까지의 저 하중에서는 CDC와 비슷한 낮은 마모율을 보이나, 이후 하중이

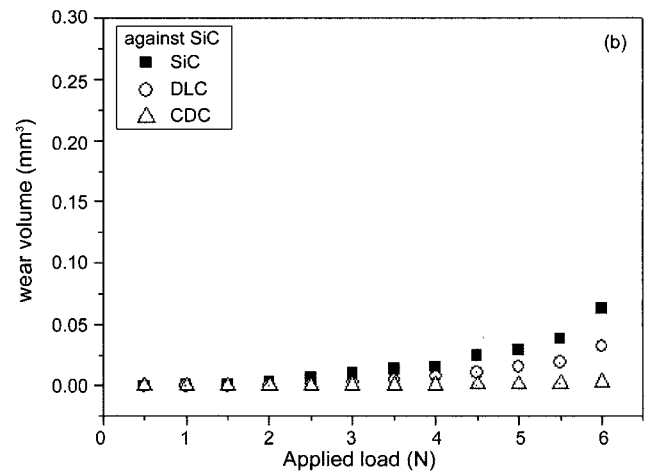
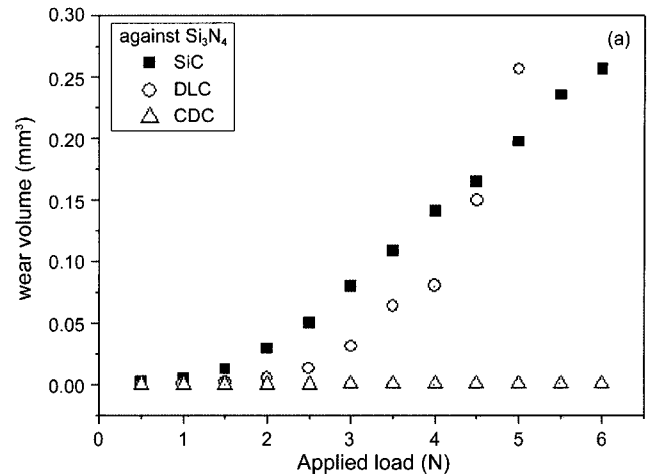


Fig. 4. Variation of wear volume as a function of applied load for SiC, DLC, and CDC coatings with a (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and (b) SiC ball. Wear tests were conducted using a step-loading procedure by the ball-on-disk type wear tester.

증가할수록 SiC의 마모거동과 유사한 형태로 마모가 진행됨을 알 수가 있다. 4.5 N 이상에서는 DLC 박막이 내마모 역할을 하지 못함을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 반응소결 SiC 볼을 상대재로 마모 실험한 결과로,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  볼을 상대재로 한 경우와 비교하여 비슷한 마모 거동을 보이거나 마모부피에 있어 SiC 및 DLC 시편의 마모가 훨씬 감소하는 경향을 보인다. 이는 상대재로 사용된  $\text{Si}_3\text{N}_4$  및 반응소결 SiC 볼의 경도차이에 기인하는 것으로 보인다. 일반적으로 용융 Si를 침윤시켜 반응소결법으로 제조된 탄화규소는 다공질의 내부구조를 갖는다고 알려져 있다.<sup>12)</sup> 그래서 경도를 비롯한 기계적 물성이 일반 소결법에 의해 제조된 탄화규소 세라믹스에 비해 낮다. 그러므로 Fig. 4는 상대적으로 높은 경도를 갖는 상대재가 연삭 마모 (abrasive wear)를 촉진시킨다는 것을 잘 보여주고 있다.

Fig. 5는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  볼을 상대재로 하여 시간 별 가해준 하중에 따른 마찰계수 변화를 나타냈다. 코팅을 하지 않은 탄화규소 세라믹스의 경우 하중을 증가시킴에 따라 0.6-

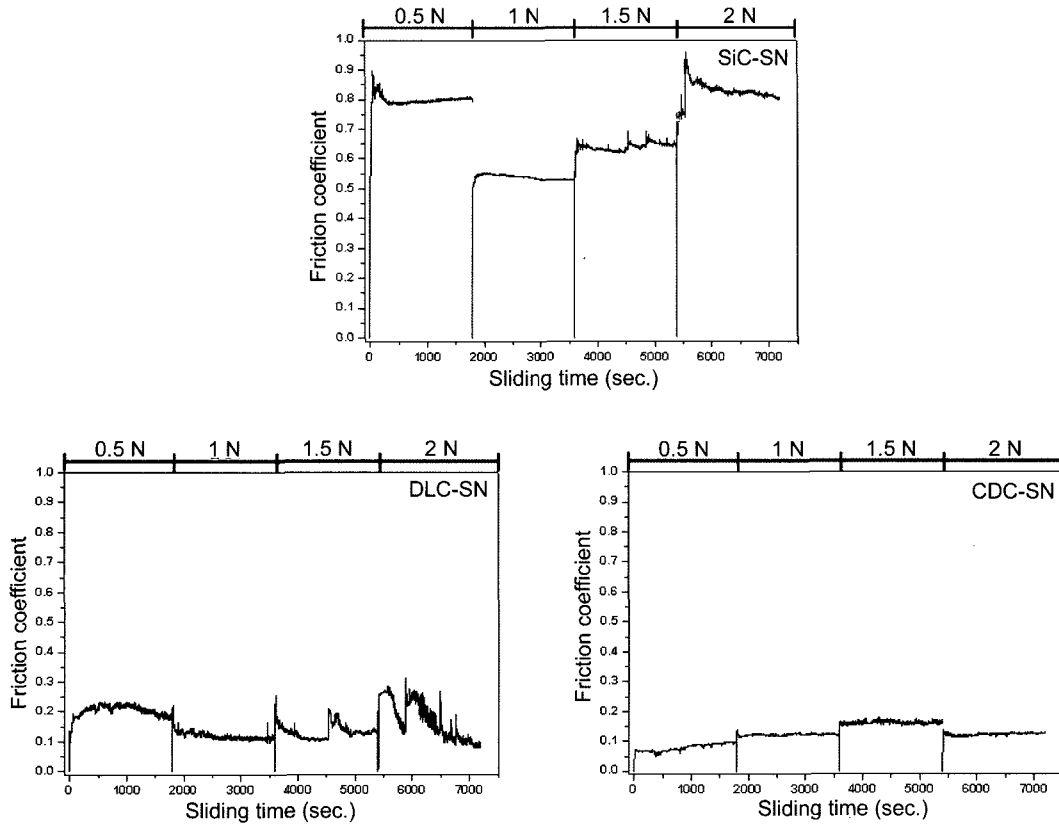


Fig. 5. Variation of frictional coefficient as a function of sliding time and applied load for SiC, DLC, and CDC discs with a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball.

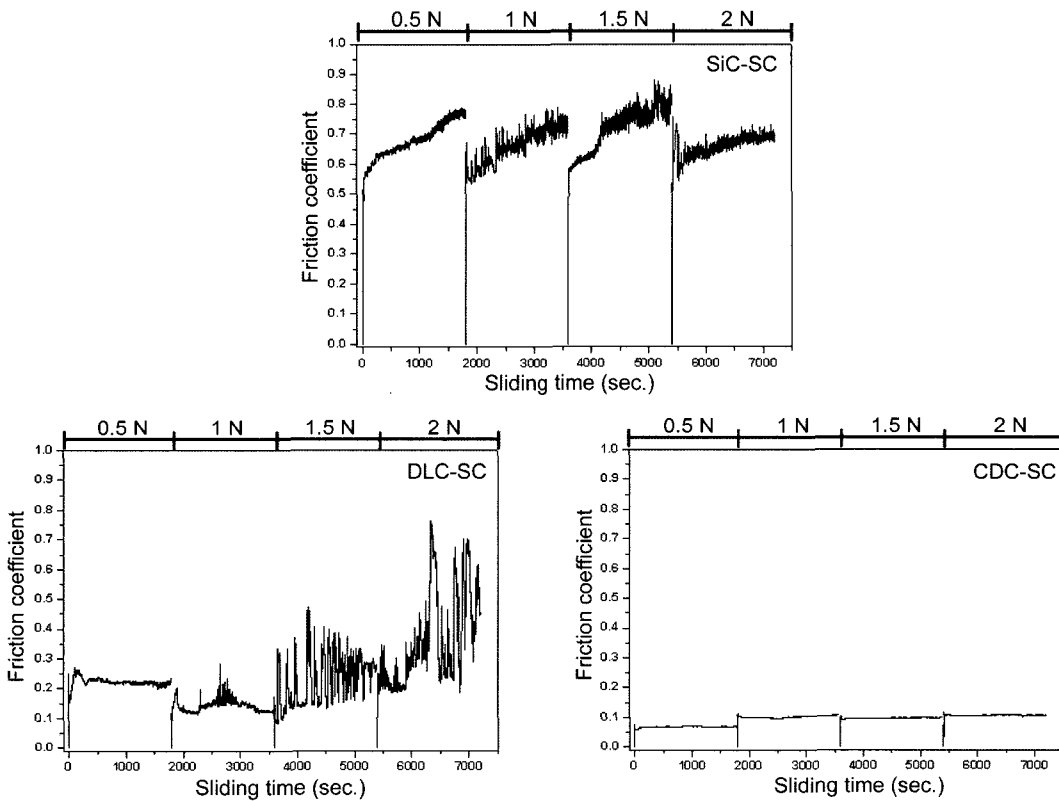


Fig. 6. Variation of frictional coefficient as a function of sliding time and applied load for SiC, DLC, and CDC discs with a SiC ball.

0.9까지의 높은 마찰계수 변화를 보였다. 그러나 마찰계수 값이 큰 세라믹 소재와는 달리 코팅된 DLC 및 CDC 박막의 경우는 0.2 이하로 모두 낮은 마찰계수 변화를 보였다. 정확한 비교를 위해 동일 두께로 코팅하여 비교해야 하지만, 앞서 설명한 바와 같이 DLC 박막 공정 중 내부 스트레스와 낮은 성장 속도 때문에 원하는 두께로의 증착이 불가능하므로 최적의 1 μm 정도 두께로 코팅하여 초기 마찰계수 변화를 상대적으로 비교해 보았다. 일반적으로 DLC 박막의 마찰계수는 0.1-0.2 사이로 알려져 있다. 특히 본 실험에는 DLC 박막과 CDC 박막의 경우를 비교할 때 적은 하중 및 짧은 시간 동안 다소 차이를 보였다. DLC 박막의 경우는 시간이 지날수록 가해진 하중에 따라 마찰계수의 변동이(fluctuating) 심했다. 이는 DLC 박막의 두께의 영향 및 잔류응력에 의한 코팅 층의 박리 현상이 마찰계수 변화에 크게 영향을 주기 때문이다. 이에 반해, 염소처리에 의해 표면이 탄소막으로 개질된 CDC 박막의 경우는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 볼을 상대재로 하여 마모실험한 결과 마모가 진행되는 동안 비교적 안정적으로 낮은 마찰계수인 최대 0.16을 유지했다.

Fig. 6은 반응소결 SiC 볼을 상대재로 하여 가해진 하중에 따른 마찰계수 변화를 보여주고 있다. 먼저 동질의 두 탄화규소를 마모 실험한 경우는 0.5-0.8 사이로, Fig. 5와 비교할 때 경도가 높은 질화규소를 상대재로 사용했

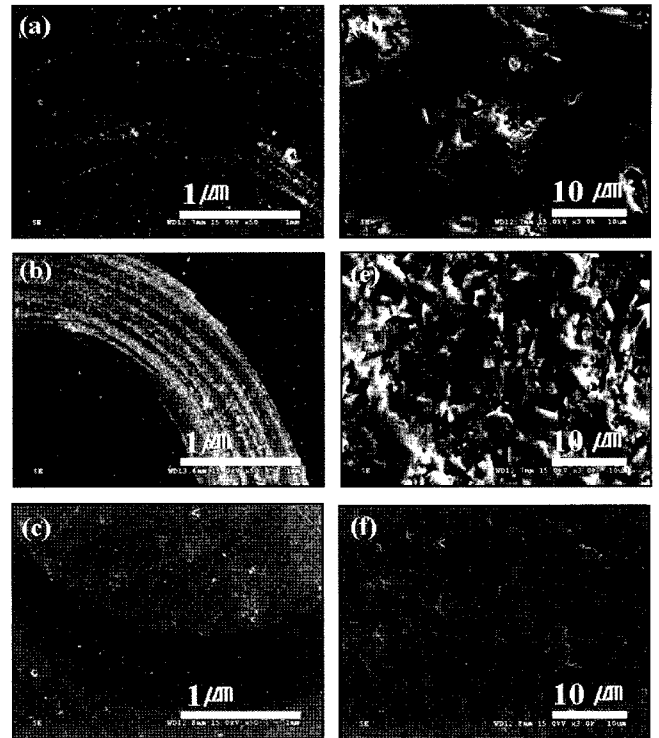


Fig. 8. SEM micrographs of the worn disc surfaces of (a) SiC, (b) DLC, and (c) CDC wear tracks with a SiC ball, and corresponding magnified images (d)~(f).

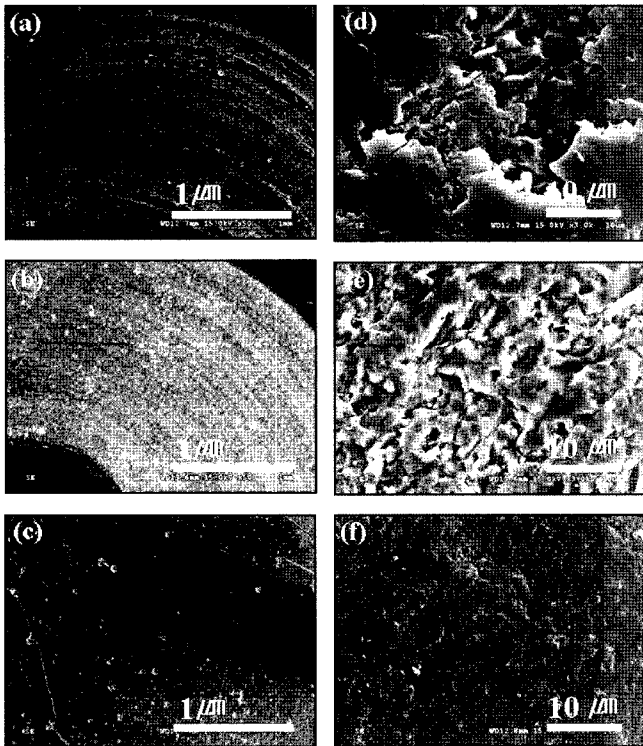


Fig. 7. SEM micrographs of the worn disc surfaces of (a) SiC, (b) DLC, and (c) CDC wear tracks with a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball, and corresponding magnified images (d)~(f).

을 때보다 다소 낮은 값을 보였다. 한편, DLC 박막의 마찰계수 변화는 코팅하지 않은 시편에 비해 비교적 낮은 값을 띄지만 시간이 지남에 따라 점차 높은 마찰계수 값을 가졌다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이, 박막 내부의 높은 잔류응력과 두께의 영향으로 마모실험 시 압력에 의해 응력이 집중되고 극대화되었기 때문이다. 그러나 결정질 탄소로 개질된 CDC 박막의 경우는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 볼을 상대재로 하여 실험한 Fig. 5와 비슷한 결과로 DLC 박막과 비교하여 현저한 차이를 보이는 0.1 이하의 저마찰 거동을 보였다.

Fig. 7은 Fig. 4(a)와 같이 질화규소를 상대재로 사용하여 마모 실험한 마모면들을 주사 전자현미경으로 관찰한 사진이다. (a)~(c)는 마모된 SiC와 DLC 그리고 CDC disc의 마모트레이며 (d)~(f)는 각각의 마모트랙의 중심부를 확대한 사진이다. Fig. 4(a)의 결과와 같이 SiC와 DLC 박막의 마모율은 고 하중으로 갈수록 점차 증가하는 경향을 보였는데, 그림에서의 마모트랙 역시 6N까지 하중을 증가함에 따라 심한 마모가 일어났다. 또한 DLC 박막의 확대사진 (e)에서는 코팅 시 발생된 내부의 잔류응력에 의해 코팅 층의 박리가 있어났다. 이에 비해 CDC 박막의 경우는 매끄러운 마모 면이 관찰 되었다.

Fig. 8은 Fig. 4(b)와 같이 탄화규소를 상대재로 사용하여 마모 실험한 마모 면들을 주사 전자현미경으로 관찰

한 사진이다. 마모에 의한 표면 손상부위는 질화규소와 비슷한 경향을 보인다. 그러나 마모 트랙의 넓이와 손상 정도에서 차이를 보인다. SEM에 의한 마모부위 관찰을 통해 반응소결법으로 제조된 탄화규소 세라믹스에 상대적으로 경도가 큰 질화규소와의 마찰운동 시 동질의 탄화규소와의 마찰운동보다 abrasive wear가 심하게 일어났음을 확인하였다.<sup>13)</sup>

#### 4. 결 론

저마찰 내마모 특성을 갖는 탄소 박막을 제조하기 위해 1200°C의 고온에서 염소 처리함으로써 결정질의 graphite 구조를 띤 180 μm 두께의 CDC 박막을 제조하였다. SiC와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 볼을 상대재로 하여 상용의 반응소결 SiC와 코팅된 DLC 및 CDC 박막의 마모-마찰 특성을 상온과 무윤활 상태에서 수행하였고 서로 비교하여 분석하였다. 먼저 탄화규소 disc에 대한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 볼의 tribology 평가는 abrasive wear 특성을 보였다. 또한 DLC 코팅 층은 0.1-0.2 사이의 저마찰 내마모 특성을 보였으나, 두께의 영향 및 박막 내에 잔존하는 응력에 의해 코팅 층이 쉽게 박리되었다. 표면개질된 탄소 박막의 마찰계수는 염소처리를 하지 않은 시편에 비해 약 1/5 가량 감소한 0.1-0.2 사이의 낮은 값을 보였으며, 마모 부피는 50% 이상 감소하였다. 게다가, 반응소결 SiC 및 코팅된 DLC 시편의 마찰 마모 거동과는 달리 고온 염소 처리에 의해 제조된 탄소 박막은 높은 하중 하에서도 낮은 마찰계수와 내마모성을 유지하였다.

#### Acknowledgments

본 연구는 자동차부품연구원의 에너지부품 연구센터 주관의 산업자원부 지원 “자동차 기반기술 개발사업”의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

1. S. M. Hsu and M. C. Shen, “Ceramic Wear Maps,” *Wear* **200** 154-75 (1996).
2. B. Bhushan and B. K. Gupta, *Handbook of Tribology: Materials, Coating and Surface Treatments*; McGraw-Hill Inc., New York, 1991.
3. Y. C. LUO and D. Y. LI, “New Wear-Resistant Material: Nano-TiN/TiC/TiNi Composite,” *J. Mater. Sci.*, **36** 4695-702 (2001).
4. H. Hyuga, M. I. Jones, K. Hirao, and Y. Yamauchi, “Tribological Behavior of a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Carbon Short Fiber Composite under Water Lubrication,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** [4] 699-702 (2004).
5. A. Grill, “Tribology of Diamond-like Carbon and Related Materials: An Updated Review,” *Surface and Coatings Technology*, **94-95** 507-13 (1997).
6. K. Jia, Y. Q. Li, T. E. Fischer, and B. Gallois, “Tribology of Diamond-like Carbon Sliding Against Itself, Silicon Nitride, and Steel,” *J. Mater. Res.*, **10** [6] 1403-10 (1995).
7. Y. Gogotsi, S. Welz, D. A. Ersoy, and M. J. McNallan, “Conversion of Silicon Carbide to Crystalline Diamond-structured Carbon at Ambient Pressure,” *Nature*, **411** 283-86 (2001).
8. Y. Gogotsi, I. D. Jeon, and M. J. McNallan, “Carbon Coatings on Silicon Carbide by Reaction with Chlorine-containing Gases,” *J. Mater. Chem.*, **7** [9] 1841-48 (1997).
9. A. Erdemir, A. Kovalchenko, M. J. McNallan, S. Welz, A. Lee, Y. Gogotsi, and B. Carroll, “Effects of High-temperature Hydrogenation Treatment on Sliding Friction and Wear Behavior of Carbide-derived Carbon Flms,” *Surface & Coatings Technology*, **188-189** 588-89 (2004).
10. A. Erdemir, “The Role of Hydrogen in Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films,” *Surface and Coatings Technology*, **146-147** 292-97 (2001).
11. G. Irmer and A. Dorner-Reisel, “Micro-Raman Studies on DLC Coatings,” *Advanced Engineering Materials*, **7** [8] 694-705 (2005).
12. S. S. Hwang, S. W. Park, J. H. Han, K. S. Han, and C. M. Kim, “Mechanical Properties of Porous Reaction Bonded Silicon Carbide(in Korean),” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 948-54 (2002).
13. G. W. Stachowiak and A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*; second edition, pp. 483-532, Butterworth-Heinemann, USA, 2001.

1. S. M. Hsu and M. C. Shen, “Ceramic Wear Maps,” *Wear*