



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

내열합금 가공을 위한 초고경도  
Titanium-Aluminum-Silicon-Copper-Nitride  
나노복합체 코팅막의 응용에 관한 연구

A Study on Superhard  
Titanium-Aluminum-Silicon-Copper-Nitride Nanocomposite  
Coatings for Machining of Heat Resistant Alloys

울산대학교 대학원

첨단소재공학부

허성보

내열합금 가공을 위한 초고경도  
Titanium-Aluminum-Silicon-Copper-Nitride  
나노복합체 코팅막의 응용에 관한 연구

A Study on Superhard  
Titanium-Aluminum-Silicon-Copper-Nitride Nanocomposite  
Coatings for Machining of Heat Resistant Alloys

지도교수 김 대 일

이 논문을 공학박사학위 논문으로 제출함

2020년 08월

울산대학교 대학원

첨단소재공학부

허 성 보

허성보의 공학박사학위 논문을 인준함

심사위원장 신 건 철 (인)

심사위원 김 대 일 (인)

심사위원 공 영 민 (인)

심사위원 진 정 호 (인)

심사위원 박 인 욱 (인)

울산대학교 대학원

2020년 08월



## < 국 문 요 약 >

최근 국내산업의 고도화에 따라 고성능 수송기기 및 우주항공용 부품소재 등 초고속 회전과 고온조건에서 사용되는 제품들의 수요가 급격하게 증가하고 있다. 특히 초정밀 항공부품소재(피삭재)의 성능 향상에 따른 내열합금 가공용 첨단 공구의 수명과 성능향상을 위한 고성능 코팅막(가공재)을 적용한 증착기술이 중요한 화두로 나타나고 있다. 다기능을 갖는 고성능 코팅막의 중요성이 부각 되면서 현재 다수의 대학, 연구기관 등에서 나노복합체 코팅막에 대한 연구가 진행되고 있으며 이를 상용화를 위한 공정개발이 활발하게 이루어지고 있다. 본 연구의 목적은 내열합금 가공용 공구의 성능 및 수명 향상을 위해 광범위하게 적용될 수 있는 다목적/다기능성 (Multi-function)을 가지는 차세대 절삭공구용 코팅막을 합성하는 공정을 개발하는 것이다. 내열합금 가공을 위해 절삭가공 공구에서 요구되는 내산화성, 고경도, 고인성 특성을 구현하기 위해 나노구조 코팅막을 다층으로 성막시켜 경사 기능성을 부여하였다. 이를 위해 나노복합체 코팅막의 합성공정은 아크 이온 플레이팅(Arc Ion Plating) 시스템을 이용하여 합성하였다. 코팅막의 최적을 조성조건을 찾기 위해 조성 내 실리콘(Si)과 구리(Cu) 함량을 조절하였으며, 공정 중 티타늄-알루미늄 합금(TiAl<sub>2</sub>) 타겟 및 티타늄-실리콘합금(Ti<sub>4</sub>Si) 타겟에 인가되는 전류의 변화를 조절하여 최종 조성변화별 Ti-Al-Si-Cu-N 나노복합체 코팅막을 합성하였다. 최종층인 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막은 비정질상인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기지에 결정상인 (Ti,Al)N (3~5nm)이 분산되어 있는 구조로서 계면 및 입자사이에 강한 결합에너지를 가지고 있으며, 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상에 의하여 결정상이 상분리됨으로서, 결정립 크기의 감소로 인하여 47 GPa의 높은 표면경도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 약 5%의 Si, 3%의 Cu 조성을 가질 때, 약 110 N의 높은 밀착력을 나타내었으며, 0.4의 마찰계수를 나타내었다. 고온 XRD, GD-OES, TG-DTA 분석 결과 절삭가공 시에 발생하는 고온 및 절삭유가 분사되는 등의 분위기로 인하여 표면 및 계면에 발생하는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 산화막이 산소의 확산방지막 역할을 하게 되고, 이로 인하여 내산화 특성이 유지되는 효과를 나타낸 것으로 확인되었다. 따라서 본 연구에서는 항공·우주 산업분야에 많이 사용되는 내열합금(Inconel)을 가공하기 위한 절삭공구용 경사기능성 Ti-Al-Si-Cu-N 나노복합체 코팅막의 설계-합성-평가에 대한 것으로, 재료공학적인 이론적 배경을 바탕으로 경사 기능성 다성분계 코팅막을 설계 하였고 열역학적 분석, 구조적 특성, 기계적 특성, 내산화 특성 그리고 내마모 특성을 분석하였으며 절삭공구의 응용에 관한 연구를 수행하고 적용 가능성을 고찰하였다.

Keywords: 내열합금가공, 필터드아크이온플레이팅, Ti-Al-Si-Cu-N 코팅, 공구수명

# 〈목 차〉

## 제 1 장. 서 론

1-1. 연구의 필요성 및 목적 . . . . .	1
1-2. 가설 및 추진전략 . . . . .	6
<참고문헌> . . . . .	8

## 제 2 장. 이론적 배경

2-1. 절삭공구의 최근 연구 동향 . . . . .	9
2-2. 절삭공구용 나노구조 코팅막 종류 . . . . .	12
2-2-1. 나노스케일 다층 코팅막 . . . . .	12
2-2-2. 나노복합체 코팅막 . . . . .	14
2-2-3. 기능성 경사(Functional Graded) 코팅막 . . . . .	15
2-2-4. 절삭공구용 코팅막의 이상적 발전방향 . . . . .	16
2-3. 나노복합체 구조에서의 상분리 . . . . .	17
2-3-1. 스피노달 상분리의 기초 . . . . .	17
2-3-2. 스피노달 상분리에 의한 비정질상의 형성 . . . . .	20
2-4. 다기능성 나노복합체 코팅막의 개발 배경 . . . . .	23
2-4-1. 경도와 결정입계 미끄럼 현상 . . . . .	23
2-4-2. 나노복합체의 강화 기구 . . . . .	26
2-4-3. 파괴인성과 경도/탄성계수 비율 . . . . .	27
2-4-4. 트라이블라지 거동 . . . . .	31
2-4-5. 열적 안정성과 내산화 거동 . . . . .	33
2-5. 아크이온플레이팅 코팅공정 시스템 . . . . .	34
2-5-1. 플라즈마 이온세정 . . . . .	34
2-5-2. 클로우방전과 아크방전 . . . . .	36
2-5-3. Structure Zone Models 그리고 미세구조 제어 . . . . .	39
<참고문헌> . . . . .	42

<b>제 3 장. 실험장치 구성 및 방법</b>	46
3-1. 모재 전처리 공정	46
3-2. 물리적 및 화학적 방법	46
3-3. 코팅막 합성 (Deposition)	47
3-3-1. 아크이온플레이팅 장치의 구성	47
3-3-2. 공정변수 최적화	50
3-3-3. 열역학적 계산	50
3-3-4. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막 합성	50
3-4. 코팅막 조성 및 미세구조 분석	53
3-4-1. 조성 및 결정성 분석	53
3-4-2. 화학적 결합상태 분석	54
3-4-3. 표면 및 단면 관찰	55
3-5. 다기능성 코팅막 특성 평가	56
3-5-1. 경도 및 탄성계수 평가	56
3-5-2. 상온 및 고온 Tribology 평가	58
3-5-3. 코팅막과 모재간 밀착력 평가	60
3-5-4. 잔류응력 평가	61
3-5-5. 고온 내산화성 평가	61
<참고문헌>	64
<b>제 4 장. 실험결과 및 고찰</b>	65
4-1. 코팅물질에 대한 열역학적 계산 및 예측	65
4-1-1. 코팅물질에 대한 열역학적 계산	65
4-1-2. 코팅물질에 대한 열역학적 평형조성 계산	67
4-2. WC-Co alloy 모재의 선정 및 준비	74
4-2-1 WC-Co alloy의 합성-소결-성형	74
4-3. 소재 전처리	77
4-3-1. 장입 전 전처리 공정	77
4-4. 밀착층(Ti/TiN) 및 중간층(TiAlN) 공정 최적화	78
4-4-1 Ti/TiN 밀착층	78

4-4-2. Substrate bias voltage에 따른 공정 최적화 . . . . .	82
4-4-2-1. Ti-Al-N 코팅막의 XRD 분석 결과 . . . . .	82
4-4-2-2. Ti-Al-N 코팅막의 미소경도(Nanohardness) 변화 . . . . .	83
4-4-2-3. Reactive gas ratio 에 따른 공정 최적화 . . . . .	84
4-4-2-4. Ti-Al-N 코팅막의 XPS 분석 결과 . . . . .	86
4-4-2-5. Ti-Al-N 코팅막의 TEM 분석 결과 . . . . .	87
4-5. Si 함량에 따른 Ti-Al-Si-N 코팅막 특성 연구 . . . . .	88
4-5-1. Ti-Al-Si-N 코팅막의 미세구조 변화 . . . . .	88
4-5-2. Ti-Al-Si-N 코팅막의 기계적 특성 변화 . . . . .	95
4-5-3. Ti-Al-Si-N 코팅막의 내마모 특성 변화 . . . . .	98
4-5-4. Ti-Al-Si-N 코팅막 내산화 특성 변화 . . . . .	101
4-6. Cu 조성에 따른 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막 특성 연구 . . . . .	105
4-6-1. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 미세구조 변화 . . . . .	105
4-6-2. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 기계적 특성 변화 . . . . .	112
4-6-3. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 내마모 특성 변화 . . . . .	115
4-6-4. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막 내산화 특성 변화 . . . . .	118
<참고문헌> . . . . .	124

제 5 장. 결 론 . . . . .	125
----------------------	-----

부 록

## < 그림 목 차 >

- Figure 1-1. An industrial field to which mechanical coating deposition technology.
- Figure 1-2. Conceptual diagram of multi functional nanocomposite. (Courtesy of NCRC)
- Figure 1-3. Conventional to nanocomposite coatings. (ex. Ti-X-N system)
- Figure 1-4. Hypothesis : Nanocomposite coating design and combination of functions.
- Figure 1-5. Overall experimental procedure.
- Figure 2-1. Applications of cutting tool industry.
- Figure 2-2. Major applications of difficult-to-cut materials.
- Figure 2-3. Type of cutting tools.
- Figure 2-4. Development process and direction of PVD hard coating for cutting tools.
- Figure 2-5. Cross-sectional TEM images and selected area diffraction patterns (SADP) of nano-scale multilayer coatings: (a) (Ti,Al)N/SiN, (b) (Ti,Al)N/WN, and (c) CrN/BCN.
- Figure 2-6. (a) Schematic diagram of a nanostructured nanocomposite coating proposed by Veprek and (b) HR-TEM image and selected area diffraction pattern (SADP) of nanocomposite Ti-B-N (nc-TiN/a-BN)
- Figure 2-7. Schematic diagram of a functionally gradient Ti-TiC<sub>x</sub>-DLC coating, where chemistry and elastic modulus are transition from metallic substrate to hard DLC top layer.
- Figure 2-8. A schematic diagram of the ideal development direction of coating materials that can be applied to tools.
- Figure 2-9. Free energy of mixing as a function of composition for Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N with (a)  $T\Delta S_{\text{mix}} > \Delta H_{\text{mix}}$  and (b)  $T\Delta S_{\text{mix}} < \Delta H_{\text{mix}}$  (Mayrhofer et al., 2006)
- Figure 2-10. Detail of Figure 2-9 (b), free energy as a function of composition for  $T\Delta S_{\text{mix}} < \Delta H_{\text{mix}}$  (Mayrhofer et al., 2006).
- Figure 2-11. Gibbs free energy of the formation of mixed TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system at temperature of 873K for five different pressures of nitrogen.
- Figure 2-12. The lattice constants *a* and mixing energy curve calculated by abinitio DFT of ternary fcc(NaCl)-Ti<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>N as function of the BN fraction.
- Figure 2-13. Schematic representations indicating an inverse Hall-Petch relation with a grain boundary sliding and stress curve as a function of grain size in nanocomposite consisting of nanocrystals.
- Figure 2-14. A nano-crystalline Al sample simulated by computer(left), with an average grain size *d*=4.73nm. Grain boundary atoms are yellow and bulk atoms are red. The flow stress as a function of 1/*d* for nano-crystalline Al(right) indicating the reverse Hall-Petch relation for Al, i.e.,softening with decreasing grain size.
- Figure 2-15. Super hard mechanism for nc/a nanocomposite.

- Figure 2-16. Hardness and elastic modulus values (a) and corresponding pin-on-disk sliding wear rates against a tungsten carbide ball counterface (b) for selected Ti-B-N and Ti-Al-B-N coatings produced by EBPVD. [55]
- Figure 2-17. (a) Schematic representation of a tough nanocomposite coating design, combination a nanocrystalline/amorphous structure with a functionally gradient interface, and (b) TEM image of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / MoS<sub>2</sub> nanocomposite coating consisted of an amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic matrix encapsulating 5-10 nm inclusions of nanocrystalline MoS<sub>2</sub> grain [51]
- Figure 2-18. Friction coefficient of nanocomposite Ti-Al-Si-N [nc-(Ti,Al)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>] coatings as a function of silicon content. [Park et al., 2004]
- Figure 2-19. Oxidation rates of three Ti-Si-N nanocomposite coatings containing different Si contents as a function of oxidation temperature [Choi et al., 2003](left), and schematic diagram of double oxidation diffusion barrier system (right)
- Figure 2-20. Schematic diagram of deposition energetic particle bombardment on surface (left) and process by ion bombardment (right)
- Figure 2-21. Spatial distribution of electric discharge regimes and potential profile.
- Figure 2-22. Schematic diagram on the formation of arc spot and characteristics of arc ion plating.
- Figure 2-23. Three modes of thin film nucleation and initial growth processes.
- Figure 2-24. (a) Movchan (1969), (b) Thorton (1974), (c) Messier (1984) and (d) Grovenor (1984) structure zone diagram.
- Figure 3-1. Detailed schematic drawing of the arc ion plating equipment in Korea institute of industrial technology.
- Figure 3-2. Layout inside the chamber (left), photo of arc ion plating equipment(center) and it' s arc plasma during coating process (right)
- Figure 3-3. Functional graded coating deposition condition by arc ion plating (i.e. Ti-Al-Si-Cu-N nanocomposite coating).
- Figure 3-4. Schematic diagram of EPMA analysis and it' s characterization conditions.
- Figure 3-5. Schematic diagram of X-Ray Diffraction analysis
- Figure 3-6. Schematic diagram of XPS analysis
- Figure 3-7. Schematic diagram of AFM analysis
- Figure 3-8. Schematic diagram of nanoindentation analysis
- Figure 3-9. Schematic diagram of High temperature tribo-tester analysis
- Figure 3-10. Equilibrium diagram of gorges for an object sliding down the surfece plane
- Figure 3-11. Depth profile and cross-sectional area of a wear track by 3D surface profiler
- Figure 3-12. Schematic diagram for scratch test with conditions
- Figure 3-13. Schematic illustration of compressive/tensile stress and measurement of curvature method using a laser system.
- Figure 3-14. Schematic diagram of simultaneous TGA & DSC
- Figure 3-15. Schematic diagram of RF-GDOES

- Figure 4-1. Formation Gibbs free energy for various binary phases in the Ti-Al-Si-Cu-N system as a function of temperature.
- Figure 4-2. Equilibrium composition changes in the Ti-Al-N system as a function of temperature.
- Figure 4-3. Equilibrium composition changes in the Ti-Al-Si-N system as a function of temperature.
- Figure 4-4. Equilibrium composition changes in the Ti-Al-Si-Cu-N system as a function of temperature.
- Figure 4-5. Manufacturing process of cutting tools by WC-Co alloy.
- Figure 4-6. The X-ray diffraction pattern of the WC-Co alloy.
- Figure 4-7. OM and 3D profiler images of WC-Co alloy's surface condition according to physical pretreatment process.
- Figure 4-8. Cross-sectional image of Ti/TiN coatings by FE-SEM
- Figure 4-9. The X-ray diffraction pattern of the Ti/TiN coating
- Figure 4-10. Critical load of Ti-Al-N coatings on WC-Co substrate with adhesion layer thickness
- Figure 4-11. The X-ray diffraction pattern of the Ti-Al-N coatings with substrate bias voltage.
- Figure 4-12. Hardness and elastic modulus of Ti-Al-N coatings with substrate bias voltage.
- Figure 4-13. The X-ray diffraction pattern of Ti-Al-N coatings with reactive gas ratio.
- Figure 4-14. Hardness and elastic modulus of Ti-Al-N coatings with reactive gas ratio.
- Figure 4-15. XPS spectra of Ti-Al-N coating
- Figure 4-16. TEM image of Ti-Al-N coating (a) Dark field image (b) SADP image (c) HR-TEM image (d) Inverse FFT image
- Figure 4-17. Cross-sectional image of Ti-Al-Si(5 at%)-N coatings with various by FE-SEM.
- Figure 4-18. AFM surface morphology of Ti-Al-Si-N coatings deposited on silicon wafer substrate. (a)  $Ti_{0.22}Al_{0.21}Si_{0.01}N$  (b)  $Ti_{0.25}Al_{0.18}Si_{0.04}N$  (c)  $Ti_{0.29}Al_{0.12}Si_{0.05}N$  (d)  $Ti_{0.32}Al_{0.06}Si_{0.03}N$
- Figure 4-19. The X-ray diffraction pattern of the Ti-Al-Si-N coatings.
- Figure 4-20. XPS spectra of Ti 2p, Al 2p, Si 2p, N 1s and O 1s for  $Ti_{0.25}Al_{0.18}Si_{0.04}N$  coating sample
- Figure 4-21. TEM image of Ti-Al-N coating (a) Dark field image (b) SADP image (c) HR-TEM image (d) Inverse FFT image from the  $Ti_{0.25}Al_{0.18}Si_{0.04}N$  coating sample
- Figure 4-22. Nanohardness and Elastic modulus of the Ti-Al-Si-N coatings with various Si contents.
- Figure 4-23.  $H/E$  and  $H^3/E^2$  value of Ti-Al-Si-N coatings as a function of Si contents.
- Figure 4-24. Critical loads of Ti-Al-Si-N coatings as a function of Si contents.
- Figure 4-25. (a) coefficient of friction curves as a function of sliding distance and (b) wear track image of Ti-Al-Si-N coatings with various Si contents.
- Figure 4-26. wear depth and wear rates of Ti-Al-Si-N coatings with various Si contents.
- Figure 4-27. The X-ray diffraction pattern of the  $Ti_{0.25}Al_{0.18}Si_{0.04}N$  coating annealed from

8,00 to 1,000 °C for 30 minutes.

Figure 4-28. GDOES depth profiles of the annealed at 1000°C (a)  $\text{Ti}_{0.26}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{0.04}\text{N}$  coating (b)  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.08}\text{N}$  for 30 min in air.

Figure 4-29. TG-DSC profiles of the annealed at 1400°C from to  $\text{Ti}_{0.26}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{0.04}\text{N}$  coating.

Figure 4-30. Cross-sectional image of Ti-Al-Si-Cu(3at%)-N coatings with various by FE-SEM.

Figure 4-31. AFM surface morphology of Ti-Al-Si-Cu-N coatings deposited on silicon wafer substrate. (a)  $\text{Ti}_{0.24}\text{Al}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{Cu}_{0.01}\text{N}$  (b)  $\text{Ti}_{0.27}\text{Al}_{0.14}\text{Si}_{0.04}\text{Cu}_{0.02}\text{N}$  (c)  $\text{Ti}_{0.31}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{0.03}\text{Cu}_{0.04}\text{N}$  (d)  $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.02}\text{Cu}_{0.05}\text{N}$

Figure 4-32. The X-ray diffraction pattern of the Ti-Al-Si-Cu-N coatings.

Figure 4-33. XPS spectra of Ti 2p , Al 2p, Si 2p, Cu 2p, N 1s and O 1s for  $\text{Ti}_{0.29}\text{Al}_{0.10}\text{Si}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{N}$  coating sample

Figure 4-34. TEM image of Ti-Al-Si-Cu-N coating (a) Dark field image (b) SADP image (c) HR-TEM image (d) Inverse FFT image from the  $\text{Ti}_{0.29}\text{Al}_{0.10}\text{Si}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{N}$  coating sample

Figure 4-35. Nanohardness and Elastic modulus of the Ti-Al-Si-Cu-N coatings with various Cu contents.

Figure 4-36.  $H/E$  and  $H^3/E^2$  value of Ti-Al-Si-Cu-N coatings as a function of Cu contents.

Figure 4-37. Critical loads of Ti-Al-Si-Cu-N coatings as a function of Cu contents.

Figure 4-38. (a)coefficient of friction curves as a function of sliding distance and (b) wear track image of Ti-Al-Si-Cu-N coatings with various Cu contents.

Figure 4-39. Wear depth and wear rates of Ti-Al-Si-Cu-N coatings with various Cu contents.

Figure 4-40. The X-ray diffraction pattern of the  $\text{Ti}_{0.29}\text{Al}_{0.10}\text{Si}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{N}$  coating annealed from 800 to 1,000 °C for 30 minutes.

Figure 4-41. GDOES depth profiles of the annealed at 1000°C (a)  $\text{Ti}_{0.29}\text{Al}_{0.10}\text{Si}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{N}$  coating (b)  $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.02}\text{Cu}_{0.05}\text{N}$  for 30 min in air.

Figure 4-42. TG-DSC profiles of the annealed at 1400°C from to  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.08}\text{N}$  coating.



## < 표 목 차 >

- Table. 4-1 Atomic percents used in the HSC calculations to predict the equilibrium compositions in the Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N and Ti-Al-Si-Cu-N coatings.
- Table 4-2. Crystal structure, melting temperature and Gibbs free energy of formation at the 0.3  $T_m$  on the phase in Ti-Al-Si-Cu-N system.
- Table 4-3. Chemical composition of WC-Co alloy.
- Table 4-4. Physical and mechanical properties of WC-Co alloy.
- Table 4-5. Relative atomic concentrations in the Ti-Al-Si-N coatings by EPMA analysis.
- Table 4-6. Summary of the composition and microstructure of the Ti-Al-Si-N coating prepared.
- Table 4-7. Summary of the mechanical and tribological properties of the Ti-Al-Si-N coating.
- Table 4-8. Relative atomic concentrations in the Ti-Al-Si-Cu-N coatings by EPMA analysis.
- Table 4-9. Summary of the composition and microstructure of the Ti-Al-Si-Cu-N coating prepared.
- Table 4-10. Summary of the mechanical and tribological properties of the Ti-Al-Si-Cu-N coating.

# 1장. 서론

## 1. 연구의 필요성 및 목적

최근 경질 코팅막 합성기술은 주요 수출산업인 자동차, 기계금속, 금형, 반도체, 전자, 항공우주, 의료기기 등 전 산업분야 이르기까지 기초, 중간, 완제품 등 전주기적으로 응용되고 있다.(Figure 1-1)



Figure 1-1. An industrial field to which mechanical coating deposition technology.

특히 차세대 초고경도(superhardness,  $Hv > 40\text{GPa}$ ) 코팅 재료는 고전적인 침탄법, 질화법에 더하여 절삭공구, 금형부품 등 내마모, 내부식, 내구성이 요구되는 정밀기계 및 부품소재 분야에 응용되어 왔다. 현재 나노 코팅기술에 관한 연구는 기존의 산업분야 외에도 바이오, 전기전자, 로봇 등 새로운 분야로 응용 영역을 넓혀가고 있는 상황이다[1]. 이러한 기술의 장점은 내마모성 향상, 경도 증가, 표면의 부식저항 향상, 다공성의 감소, 마찰계수의 급감, 금속기판과 코팅층의 밀착력 및 균일성 증가, 코팅층 내부에서 이종 금속 간 결정성장 억제, solder 온도의 강하, 코팅층의 열전도성 증가 등을 예로 들 수 있다. 또한 높은 생산성과 환경친화성을 가진 진공 기술을 기반으로 많은 연구가 진행 중 이다[2]. 또한 기본적으로 고경도, 내마모 특성이 필요하며, 높은 고온경도와 인성 그리고 낮은 마찰계수, 내산화성, 열적·화학적 안정성 등 매우 다양하고 상반된 다기능성(multi-function)특성의 향상이 지속적으로 요구되고 있다.(Figure 1-2)

## Why nanocomposite coatings for multi-function?

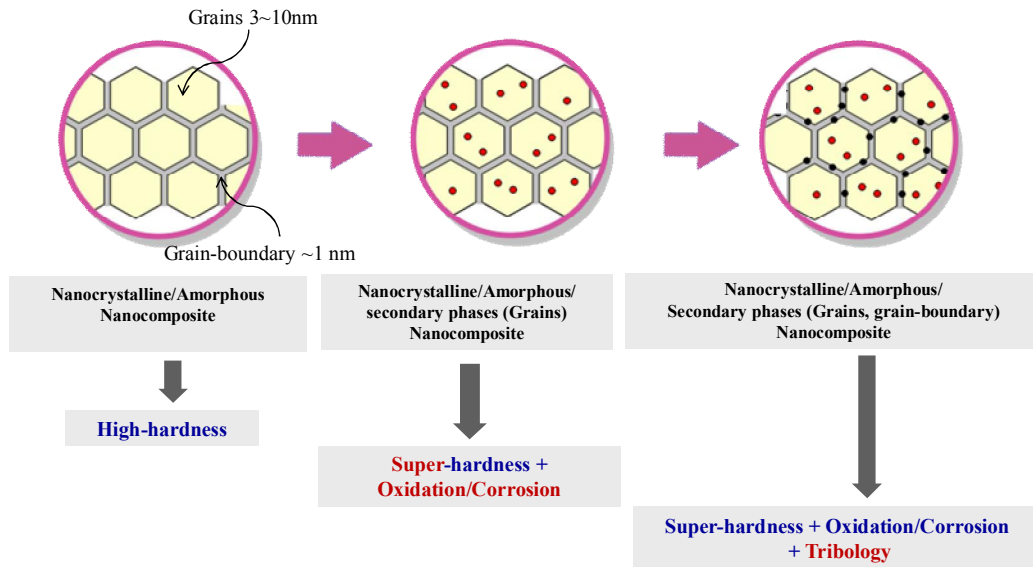


Figure 1-2. Conceptual diagram of multi functional nanocomposite. (Courtesy of NCRC)

그 중 대표적인 TiN계 코팅막은 지난 오래 전부터 연구되어졌으며 각종 제품에 응용하여 수명과 성능을 크게 증가시키는데 기인하였다. Figure 1-3에 도식한바와 같이 1980년 초반부터 개발된 TiN 계 코팅막은 고인성, 고경도(20~30 GPa), 낮은 마찰계수, 우수한 화학적 안정성 등의 특성을 가지고 있으며 다양한 제품에 광범위하게 상용화되어 왔다. 하지만 산업생산성을 향상시키기 위한 건식고속가공이 증가하고 소재의 발달로 인해 난삭성 재료가 사용되는 추세에 따라 고온환경(800°C 이상)에서 공정이 진행되어 저야 하므로 코팅막의 기계적 특성뿐만 아니라 내산화 특성이 동시에 요구되어 지는 실정이다. 이러한 특성을 향상시키기 위해 Ti-X-N계 (X=Al, Si, C, B, Cr, Si등)의 3원계 시스템 이상의 다성분계 코팅막의 개발이 진행되고 있다. 다성분계 코팅막들 중 Ti-Al-N 코팅막은 티타늄(Ti) 격자자리에 보다 작은 원자 반경을 가지는 알루미늄(Al) 원자를 치환시킴으로써 결정립의 미세화, 다배향 결정성 그리고 격자상수 변화에 의한 내부응력 증가로 인해 높은 기계적 특성(Hv>30GPa)을 가지는 고용 강화(solid-solution hardening)를 보인다. 또한 고온에서 산화반응이 진행됨에 따라 코팅막 내에 고용되어 있던 Al이 표면으로 확산되어 표면에 산화알루미늄층( $Al_2O_3$ )이 형성되어진다. 이러한 표면층은 산소이온에 대한 확산 방지막 역할을 함으로써 고온에서 우수한 내산화 특성(>800°C)을 보인다고 알려져 있다[3].

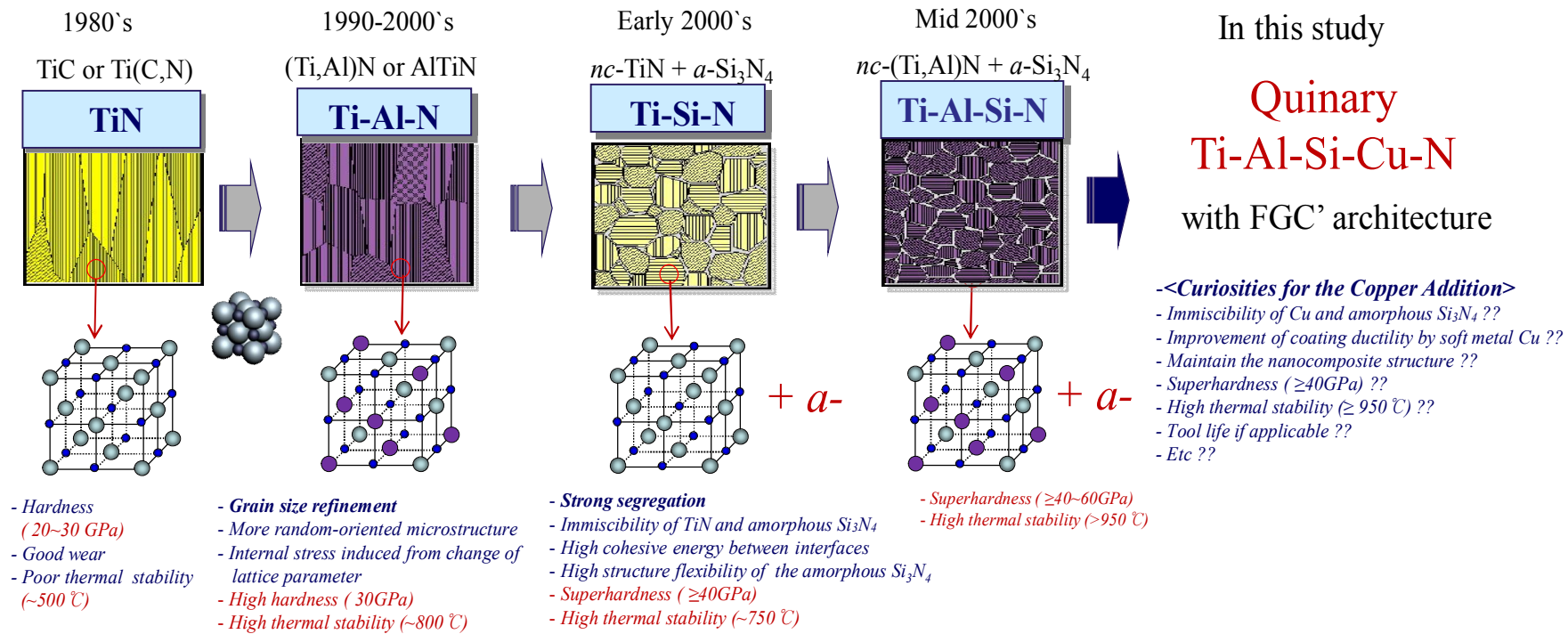
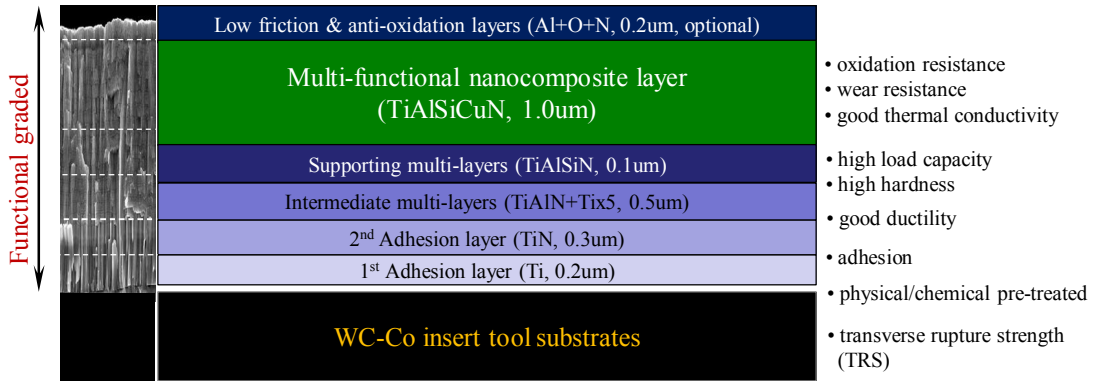


Figure. 1-3. Conventional to nanocomposite coatings. (ex. Ti-X-N system)

한편 2000년 초반, Veprek 등은 Ti-Si-N(nc-TiN+a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), Ti-B-N (nc-TiN+a-BN) 등의 나노입자를 비정질 내에 분산시키는 코팅막재료를 설계하는 방안을 제안하고 초고경도(superhardness)를 가지는 코팅막을 합성하는데 성공하였다. 또한 Park[3] 등은 기존의 Ti-Al-N 와 Ti-Si-N 코팅막을 결합한 Ti-Al-Si-N 코팅막을 Hybrid PVD 방식으로 세계최초로 시도하여 초고경도 뿐만 아니라 고온 내산화성을 동시에 가지는 다기능성 코팅막을 보고 하였다. 이러한 Ti-Al-Si-N 코팅막의 고경도 특성은 미세한 (Ti,Al)N입자가 매우 얇은 비정질상에 분산된 나노복합체의 개념으로 설명되고 있으며, 비정질상인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 강한 구조적 유연성은 생성된 상의 계면 사이에 격자 부정합(lattice mismatch)을 완화시키고 높은 결합 에너지(cohesive energy)를 가지게 함으로써 결정립계 강화(grainboundary hardening)를 야기 시킨다고 알려져 있다. Musil[5]과 등은 기존 TiN 와 Al-Si-N 코팅막내 7 at.% 이하 소량의 Cu 원소를 첨가하여 코팅막 경도를 각각 45 및 59 GPa 증가시키고 동시에 코팅막 마찰계수 급격하게 감소시킬 수 있다는 보고를 하였다. 이는 결정입계 내 Cu원자가 나노결정으로 석출강화 (precipitation hardening) 시킴으로써 기존 코팅막의 경도 및 내산화 특성 뿐만 아니라 마찰특성(tribology)도 향상 시키는 것으로 나타난다[4].

마지막으로 Figure 1-4와 같이 나노구조 경질 다층코팅막(functional graded coatings, FGC)은 코팅막의 밀도 및 인성을 증가시킬 수 있는 최신 코팅막 설계기술의 한가지 방법이다. 다층으로 코팅하게 될 경우, 결정립 성장억제에 따른 입자 미세화, 층간 전위(dislocation) 이동억제, 미소 크랙(crack)전파 감소, 그리고 층간 반복적인 인장/압축응력으로 인한 전단응력을 감소시켜 코팅막의 인성을 증가시킬 수 있다. 또한 모재와 코팅막간 화학적 결합차이를 고려하여 중간층(intermediate & supporting multi-layers)의 조성을 점진적으로 변화시키며 설계 반영하여 최종적으로 내구성이 향상된 코팅막의 형성을 기대 할 수 있다.

따라서 본 연구의 목표는 높은 이온화율 및 이온에너지를 가지고 우수한 밀착력을 나타내는 필터드 진공 아크 (filtered vacuum arc, FVA) 이온 플레이팅 공정기술 (processing)을 이용하여 다기능성 FGC' Ti-Al-Cu-Si-N 코팅막을 설계-합성하고, 얻어진 나노복합체 코팅막의 미세구조(microstructure)에 따른 기계적/화학적 특성 (properties)들을 분석하여 코팅막 조성 및 합성공정에 따른 상관관계를 규명하고자 한다. 최종적으로 인코넬 내열합금 가공용 절삭공구인 인서트에 적용시켜 성능 (performance)을 평가함으로써 나노복합체 코팅막의 응용 및 가공공구의 절삭성능과 수명에 미치는 영향을 고찰 할 것이다.



*Materials Science & Engineering Approaches !!*

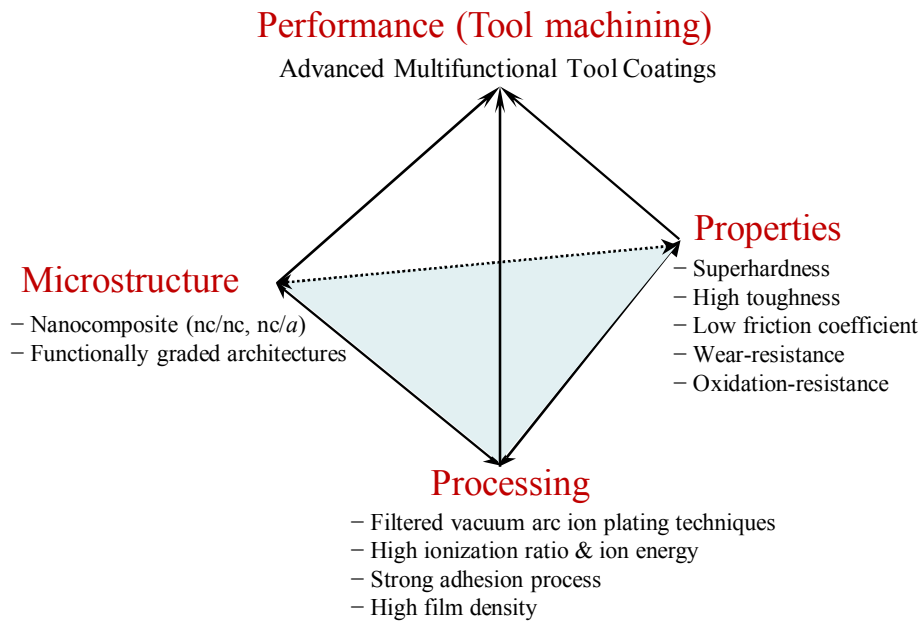


Figure 1-4. Hypothesis : Nanocomposite coating design and combination of functions.

## 1-2. 가설 및 추진전략

고온(>900 °C) 및 고하중 등 가혹한 가공환경에서 사용될 첨단공구용 나노복합체 코팅막 연구를 성공하기 위해서는 다음과 같은 설계-요구스펙-전략조건들이 수반되어야 한다.(Figure 1-5)

- 1) WC-Co 인서트 모재 : 합성-소결-성형 단계에서 높은 항절력(TRS)을 나타내는 소재를 선택해야 된다. (항절력 향상)
- 2) 모재 전처리: Spray-초음파세척-방청-건조-플라즈마 에칭을 포함한 화학적/물리적 단계들이 반드시 포함되어야 한다. (밀착력 향상)
- 3) 밀착층(adhesion layers) : 1단계(Ti, 0.2  $\mu\text{m}$ ), 2단계(TiN, 0.3  $\mu\text{m}$ )로 구분하여 연속적 코팅되어야 하고 요구되는 코팅막의 두께를 반드시 준수해야 한다. (밀착력 향상)
- 4) 중간층(intermediate multi-layers) : Ti-rich Ti-Al-N 층으로 5번 반복하여 다층으로 형성시킨다. (탄성력/ductility 향상)
- 5) 지지층(supporting multi-layers) : Ti-Al-Si-N 층으로 다층 혹은 단층으로 형성시킨다. (초고경도/하중저항성 향상)
- 6) 기능성 나노복합체 메인층 : Ti-Al-Cu-Si-N 층으로 1.0  $\mu\text{m}$ 로 구성되며, 증착과정 중에 Phase들은 혼합되지 않아야 되고 Phase간 계면 결합에너지가 높아야 한다. 또한 높은 코팅막 밀도 및 상분리와 표면이동도(surface mobility)의 향상을 위해 비교적 높은 기판바이어스 전압(-80 V)과 증착온도 (~350 °C)가 인가되어야 한다. 그리고 스피노달 상분리로 인한 강한 열역학적 구동력을 얻기 위해 선행연구를 통한 열역학적 깁스생성에너지(Gibbs Free Energy of Formation) 변화 값을 계산/예측해야 한다. (내마모/내구성 향상)
- 7) 캡층 (Cap layer, optional) : Al-O-N ceramic layer로써 추가적 저마찰 및 내산화 특성 향상을 위해 자가 윤활산화층 적용을 고려해야 한다. 캡층의 두께는 0.2  $\mu\text{m}$  이하로 제어 되어야 한다. (내산화/저마찰 향상)

이러한 첨단공구용 다기능성 나노복합체 다층코팅막을 설계-합성-평가-적용하기 위해 Figure 1-5와 같이 단계별 추진전략을 마련하였다. 각 공정별 경계조건(boundary conditions)들을 정하여 단계목표를 평가하고 토의할 예정이다.

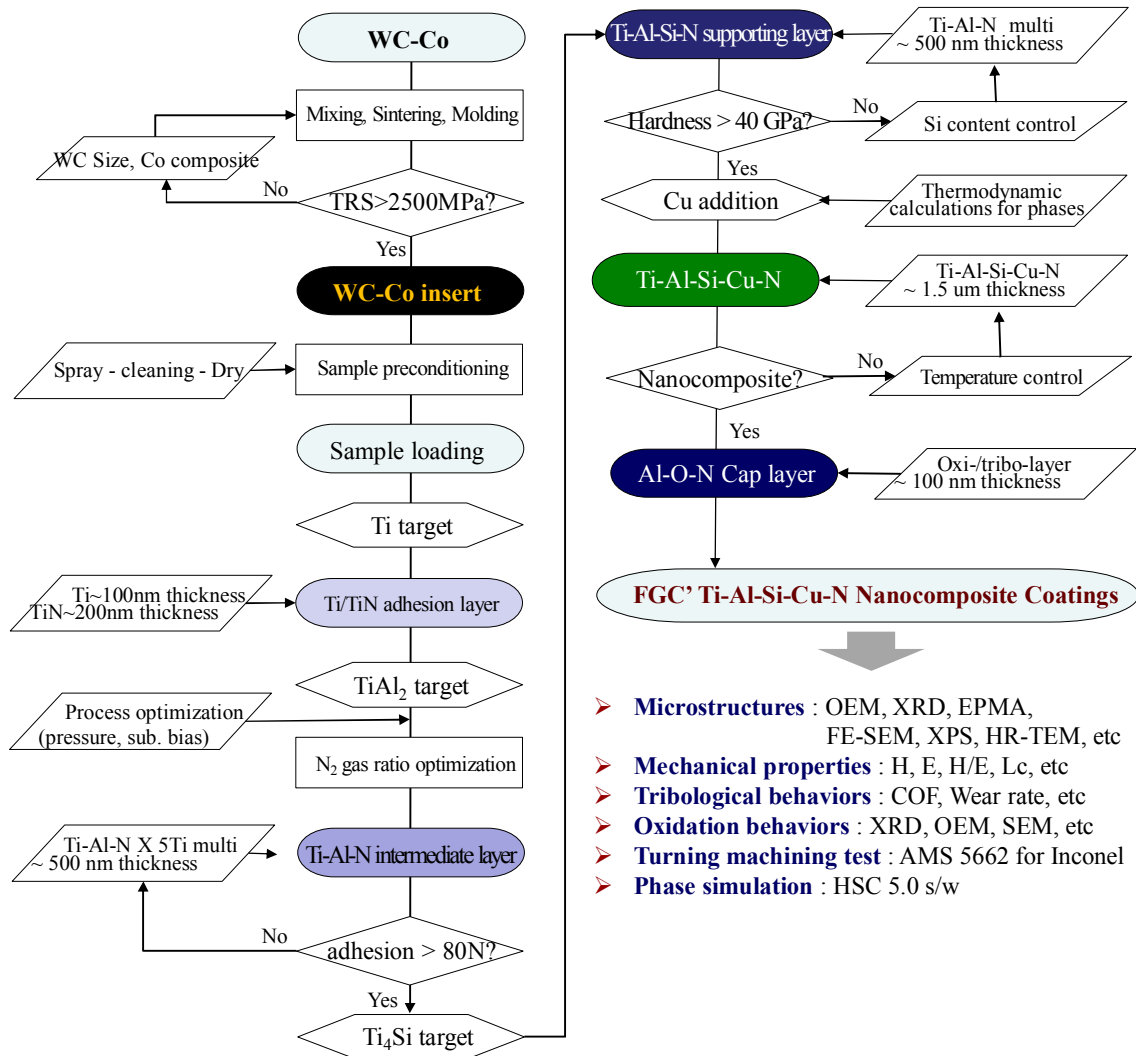


Figure 1-5. Overall experimental procedure.



<참 고 문 헌>

1. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman and H. Clemens, Progress in Materials Science, 51 (2006) 1032-1114
2. J. M. Schneider, S. Rohde, W. D. Sproul and A. Matthews, J. Physics D: Applied Physics, 33 (2000) 173
3. I.W. Park and K. H. Kim, J. Mat. Pro. Tech. 130-131 (2002) 254-259
4. J. Musil, G. Remnev, V. Legostaev, V. Uglov, A. Lebedynskiy, A. Lauk, J. Proc házka, S. Haviar and E. Smolyanskiy, Surf. Coat, Tech., 307 (2016) 1112-1118

## 제 2장. 이론적 배경

### 2-1. 절삭공구의 최근 연구 동향

최근 자동차, 항공·우주 등 전방산업 Figure 2-1을 중심으로 에너지 저감, 친환경화, 부품의 경량화 및 소형화에 따라 초경량 탄소섬유강화복합재료(CFRP), 고경도 내열합금(Inconel 등), 고강도흑연주철(CGI) 등과 같은 기존의 절삭공구로는 가공이 어려운 난삭재의 적용이 급증하고 있다.[1]

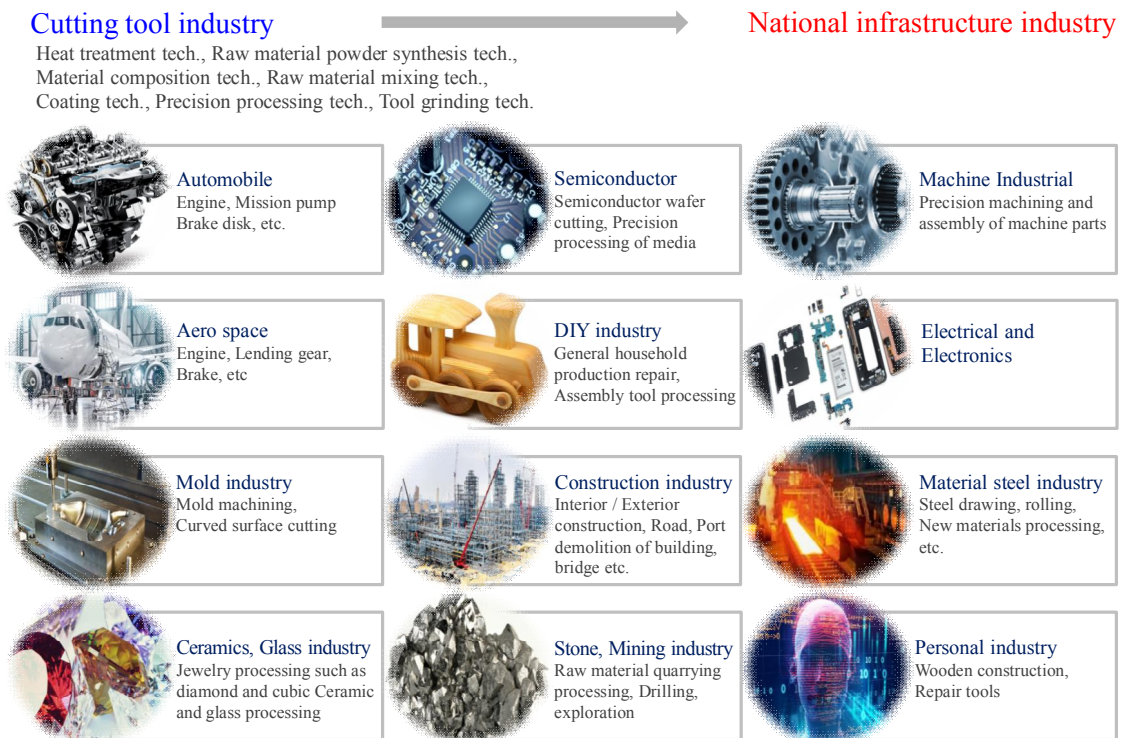


Figure 2-1. Applications of cutting tool industry.

이러한 산업의 발달로 인해 난삭재의 가공성능 향상, 가공비 절감 및 가공시간 단축이 가능한 절삭공구에 대한 개발과 증가하는 시장에 대해 Figure 2-2에 나타내었다. 절삭공구는 피삭재(금속, 복합재료 등)를 가공하여 기계, 기구 및 장치를 만드는데 사용하는 소모성 제품이며, 공작기계에 장착되어 공작기계의 기하학적인 운동에 따라 피삭재를 공작물(금형 또는 제품)로 절삭(성형)하는데 사용된다. 또한 절삭공구용 소재의 종류에 따라 탄소강공구, 고속도강공구, 초경합금공구, 서멧공구, 세라믹공구, cBN공구, 다이아몬드공구 등으로 분류되며, 절삭공구의 용도에 따라 드릴, 비트(인서트), 탭, 리머 등으로 분류된다. 절삭공구는 가공 시 공구의 회전 역

부에 따라 회전공구와 비회전공구로 분류되고 회전공구는 밀링 및 드릴링 가공 등에 사용되며, 비회전 공구는 주로 선삭가공에 사용된다. 절삭공구의 형태에는 교환형 인서트 타입의 Indexable 공구와 엔드밀 및 드릴과 같은 Solid 타입이 있다.(Figure 2-3)



Figure 2-2. Major applications of difficult-to-cut materials.

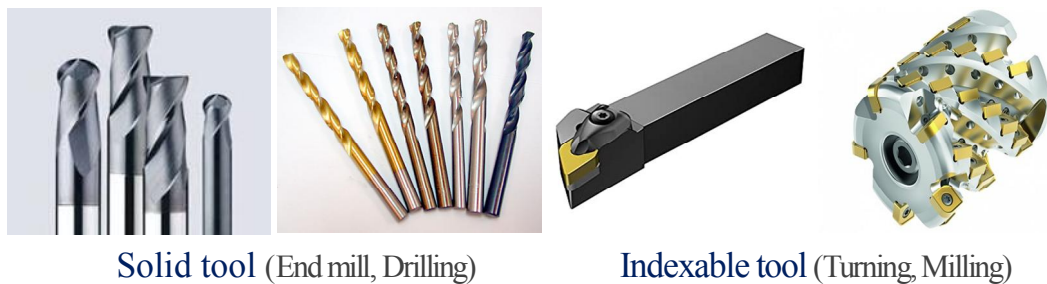


Figure 2-3. Type of cutting tools.

산업이 고도화될수록 가공환경은 더욱 가혹해지고 있으며, 더 강한 소재, 복합소재들이 등장하면서 절삭공구의 요구 성능도 높아지고 있다. 수요자들은 정밀하고, 가공면이 우수하면서 동시에 긴 수명을 가진 절삭공구를 요구하고 하나의 절삭공구로 여러 재질과 재료, 공정에 대응할 수 있는 다기능 공구를 선호한다. 향후 절삭공구의 글로벌 경쟁은 더욱 치열할 것으로 예상되며 세계시장에서의 경쟁력 확보를

위해 한층 높은 기술의 고도화와 생산단가 저감의 지속적인 노력, 나노기술을 활용한 절삭공구의 고부가가치화를 위한 기술개발이 활발할 것으로 사료된다. 특히 현재까지 초정밀 절삭가공은 0.1 mm 이하의 미세 드릴링, 미세 엔드밀 가공 및 단결정 다이아몬드 바이트와 초정밀 가공기를 이용한 수  $\mu\text{m}$  단위의 초정밀 경면 절삭가공이 주류를 형성하였으나, 최근 수십  $\mu\text{m}$ 의 미세 드릴, 직경 0.2 mm급의 엔드밀 및 미세가공용으로 제작된 다이아몬드공구 등에 의해 초미세 초정밀가공 기술로 변천하고 있다. 이로 인해 고생산성을 위한 초정밀·고속가공과 함께 환경친화형 절삭가공이 요구됨에 따라 초정밀 가공공구 개발에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

그 중 절삭공구 코팅기술은 초경합금 또는 세라믹 모재의 표면에 TiC, TiN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 고경질 물질을 단층 또는 다층으로 코팅하여 절삭공구의 수명을 크게 늘리고 절삭가공속도를 높여 가공생산성을 향상시키는 기술이다. 오래전부터 지속적인 발전을 거듭하여 공구수명을 크게 향상시킨 코팅기술은 고속가공, 건식가공, 고경도강 가공 및 고정밀 작업용 공구의 수요 증가로 절삭공구의 코팅 비율이 이미 80%를 상회하고 있으며, 현재는 초경공구뿐만 아니라 서멧공구, 세라믹공구 및 cBN 공구에도 점차 적용되는 추세이다. 이러한 고성능 첨단 절삭공구는 공구용 소재의 개발도 필요하지만 코팅기술도 상대적으로 더욱 효과적임을 시사하고 있다. 더불어 코팅막의 밀착력과 표면특성, 기계적 특성을 높이기 위해 코팅막의 미세구조를 제어하여 내마모성과 화학적 안정성을 극대화하는 방향으로 수요가 급증 하고 있다.

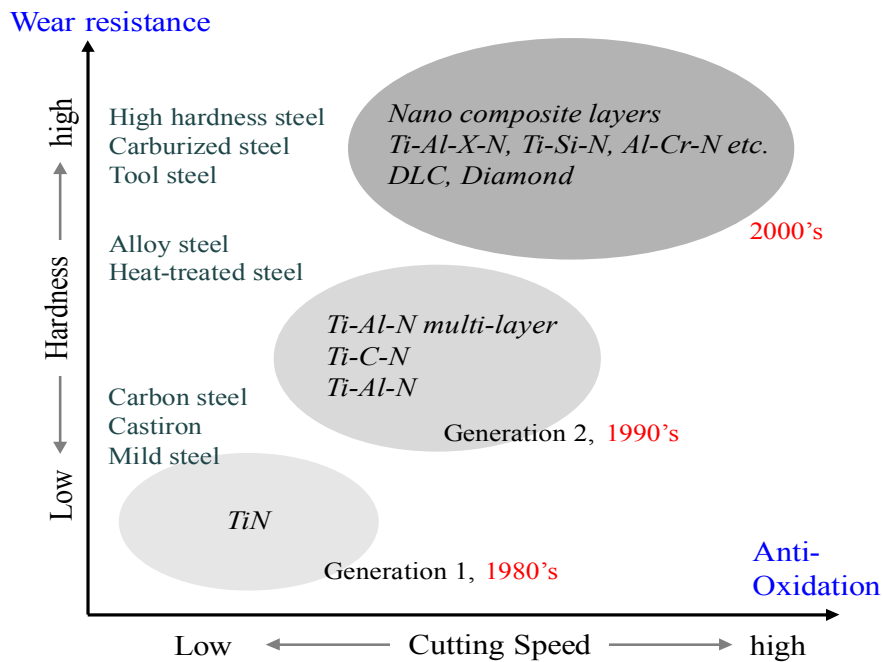


Figure 2-4. Development process and direction of PVD hard coating for cutting tools.

특히 절삭공구에 적용되는 코팅기술 중 PVD법을 이용한 코팅은 1990년대 이후 경도가 높고 내산화성이 우수한 Ti계 질화물 세라믹 코팅을 중심으로 최근까지 급속한 발전이 이루어져 절삭공구에 폭넓게 적용되고 있으며 초기에 TiN 및 Ti-C-N 코팅이 개발되어 적용되었으나, 이후 내마모성과 인성이 우수하고 범용성이 뛰어난 Ti-Al-N 코팅이 개발됨으로서 가공공구를 중심으로 각 분야에 폭넓게 활용되고 있다.(Figure 2-4)

최근에는 Ti-Al-N계에 제3, 제4원소가 첨가된 Ti-Al-X-N, Ti-Al-X-X-N 뿐만 아니라 내산화성과 내마모성을 더욱 개선시킨 Ti-Si-N, Al-Cr-N 등 다양한 질화물 코팅이 연구되어지고 있다. 또한 나노코팅, 다층막 코팅 및 복합코팅 등이 개발되어 우수한 절삭성능을 바탕으로 산업화가 진행 중에 있다. 하지만 이러한 코팅공정의 대부분은 해외 선진기술에 의존하고 있으며 국내에서는 일부 연구팀에서만 코팅막 합성 공정에 대한 연구를 수행하고 있는 실정으로 보다 우수한 코팅기술의 확보를 위해 체계적인 공정 최적화 연구가 요구된다. 특히 코팅막의 응력제어, 내산화성 향상을 위한 기술개발을 통해 이상(abnormal)마모·chipping을 제어하여 기존의 코팅 초경공구보다 절삭성능이 현저히 향상된 절삭공구와 내열합금, CFRP 등 난삭재를 가공하기 위한 고기능성 코팅막이 적용된 첨단공구 개발에 관한 연구가 절실히 필요하다.

## 2-2. 절삭공구용 나노구조 코팅막 종류

### 2-2-1. 나노스케일 다층(Spuelattice) 코팅막

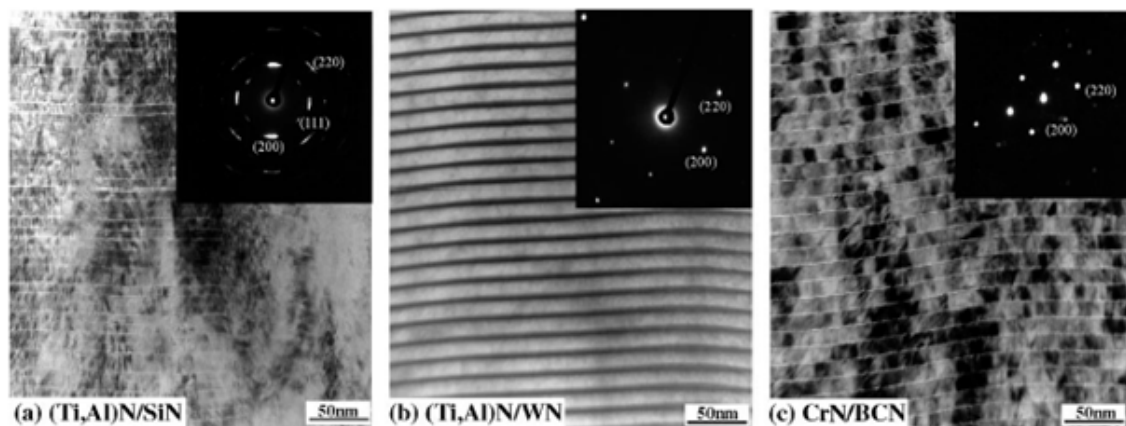


Figure 2-5. Cross-sectional TEM images and selected area diffraction patterns (SADP) of nano-scale multilayer coatings: (a) (Ti,Al)N/SiN, (b) (Ti,Al)N/WN, and (c) CrN/BCN.

코팅막의 경도와 인성(강도)을 높이기 위해서 나노 단위 다층 코팅막(즉, 초격자)을 사용하는 것에 대한 연구는 다층의 코팅 구조를 적용하고 그 특성을 이해하는데 많은 도움을 주었다. 대표적으로 Palatnik의 연구는 각 층의 두께가 500 nm 이하로 감소했을 때 상당한 강성을 나타낸다는 것을 보여주었고[2], Koehler [3]의 모델링 연구에서 높은 전단강도를 가지는 코팅은 높고 낮음이 반복되는 탄성계수에 의해 생성된다고 예측했다. 이러한 개념의 주요 요소는 매우 얇은 층( $\leq 10$  nm)이 전위의 형성을 억제하는 반면 층들 사이에 탄성 계수의 차이는 전위 이동성을 억제한다는 것이다. Lehoczky는 이러한 개념을 금속 Al/Cu 및 Al/Ag 다층막에서[4] Hall-Petch 유형의 방정식을 사용하여 나타내었으며 경도의 주기성을 다층코팅에서 층간 최소 주기길이라고 할 때,  $1/(\text{주기성})^{1/2}$ 의 관계로 입증했다. Wen[5]와 Movchan[6]은 얇은 판 구조의 금속/세라믹(Ti/TiN, Hf/HfN, W/WN 등) 세라믹/세라믹(TiN/VN[7], TiN/NbN[7,8], TiN/V<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>N [9,10])이 기계적 향상을 가져온다고 보고하고 있다. 이러한 선행연구 연구들은 층을 구성하는 개별 구성요소보다 훨씬 더 단단한 코팅막을 생성하게 하는 다층 코팅막에 대한 집중적인 연구를 뒤따르게 했다. 경도를 향상시키기 위해서는 반드시 날카로운 계면과 5-10 nm 범위의 주기성이 필요하며 높은 경도를 나타내는 다층 구조는 Figure 2-5와 같은 구조를 보이며 초격자라 불리기도 하였다. 이는 대부분 코팅막의 경도를 증가시켰으며 상업적 용도로 특히 공구 산업에서 많이 사용되었지만 공구의 3차원적 형상과 모양 때문에 두께 균일도 및 표면조도를 맞추는데 어려움이 발생하였다. 만약 층들이 정확한 주기성을 갖지 않는다면 구조에 따른 효과는 현저히 감소한다. 이와 연관된 새로운 기술인 나노복합체 코팅 기술은 다층 코팅막의 장점을 가지고 있으며 그들의 특성은 두께나 기판의 기하학적인 형상에 의존하지 않는다고 보고[11]되고 있다.



## 2-2-2. 나노복합체(Nanocomposite) 코팅막

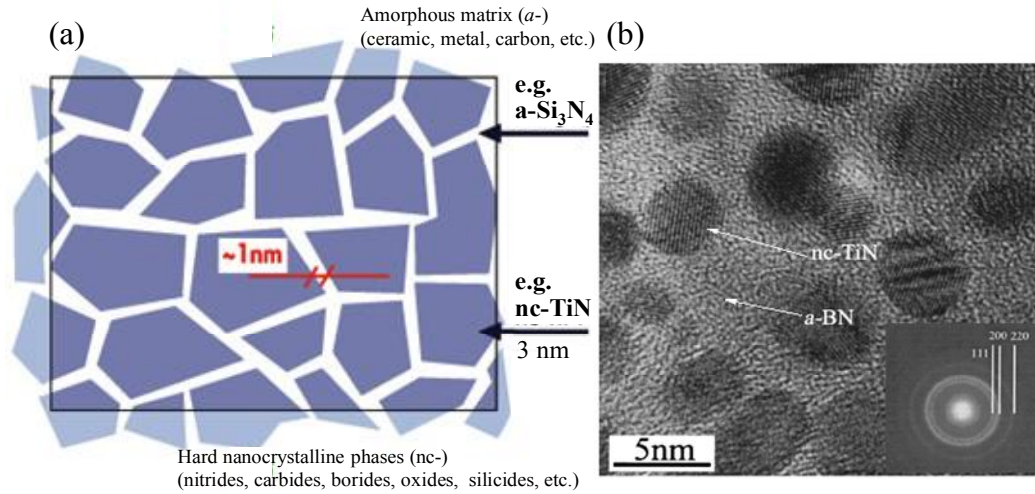


Figure 2-6. (a) Schematic diagram of a nanostructured nanocomposite coating proposed by Veprek and (b) HRTEM image and selected area diffraction pattern (SADP) of nanocomposite Ti-B-N (nc-TiN/a-BN)

나노복합체 코팅은 일반적으로 세가지 또는 그 이상의 시스템으로 형성되며 최소 두 가지(두개의 나노결정상 또는 보다 일반적인 제 2상의 결정질을 둘러싸는 비정질 상)의 비혼화성 상을 형성한다(Figure 2-6). 가장 광범위 하게 조사된 나노복합체 코팅은 나노결정질 입자의 경질 전이금속 질화물(e.g. TiN, CrN, AlN, BN, ZrN, etc.), 탄화물(e.g. TiC, VC, WC, ZrC, etc.), 붕화물(e.g. TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, WB, ZrB<sub>2</sub>, etc.), 산화물(e.g. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, etc.), 또는 비정질로 둘러싸인 실리사이드(e.g. TiSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, ZrSi<sub>2</sub>, etc.) 등 3차, 4차 또는 그 이상의 시스템이다. 이러한 경질 재료의 물리적, 기계적, 열적 특성을 요약하였다. 이러한 나노복합체 코팅의 합성은 대부분 결정상과 비정질 상에 의존한다. Figure 2-6(a)에 나타난 바와 같이 Ti-Si-N (nc-TiN/nc-and a-TiSi<sub>2</sub>/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [12], Ti-Al-Si-N (nc-TiAlN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [13], W-Si-N (nc-W<sub>2</sub>N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [14], Cr-Si-N (nc-CrN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [15], Ti-B-C-N (nc-TiB<sub>2</sub> and TiC/a-BN) [16], TiC/DLC (nc-TiC/a-C) [17], WC/DLC (nc-WC/a-C) [18], 등의 예를 들 수 있으며 질화물, 탄화물, 붕화물, 산화물 및 실리사이드를 포함한 다양한 경질 화합물을 나노결정상으로 사용할 수 있다. Figure 2-6(b) 에 나타난 바와 같이 Veprek의 연구[12]에서 나노결정립의 크기는 3~10 nm 이고 비정질 상의 크기는 1~2 nm로 이루어 져야 한다고 제안했다. 예를 들어 Ti-B-N 나노복합체의 경우 비정질 BN 매트릭스 내에 나노결정질의 TiN이 부분적으로 합성되어 있는 것으로 보여진다.

### 2-2-3. 기능성 경사(Functional Graded) 코팅막

취성파괴의 대응과 파괴인성 향상을 위한 두 가지 방법이 연구되었다. 첫 번째는 코팅막에서 층과 층사이 모재와 코팅막 사이에 단계별 계면의 사용하는 것을 포함하고 있다. 예를 들자면, Fella의 연구[19]에서 절삭공구를 위한 WC-TiC-TiN(최종층) 단계별 코팅은 강의 공구에 적용된 단층의 경질 코팅막에 비해서 적은 마모량을 보였다고 보고되고 있다. 이러한 코팅막의 종류는 기능적, 화학적으로 우수한 밀착력, 내산화성 그리고 기계적 특성을 나타내었다. 또한 코팅막 다층 구조의 기능은 강과 DLC 코팅막의 밀착력 등 기계적 특성을 향상시켰다. 일반적으로 DLC 코팅은 매우 높은 경도와 큰 잔류압축응력을 가지고 있다. 절삭공구에 적용하는 코팅은 비교적 화학적으로 비활성이며, 코팅된 강의 표면에서의 박리는 불량 원인이 된다. 이러한 문제는 코팅과 모재사이의 단계별 계면 설계와 구현을 통하여 해결되었다.

Material	Hardness	Elastic modulus	Thickness	
DLC at $10^{-5}$ Pa	70 GPa	650 GPa	400 nm	
DLC at $2 \times 10^{-1}$ Pa	43 GPa	450 GPa	100 nm	
Ti <sub>0.10</sub> C <sub>0.90</sub>	25 GPa	290 GPa	25 nm	Functionally graded
Ti <sub>0.25</sub> C <sub>0.75</sub>	27 GPa	350 GPa	25 nm	
Ti <sub>0.30</sub> C <sub>0.70</sub>	29 GPa	370 GPa	100 nm	
Ti <sub>0.50</sub> C <sub>0.50</sub>	20 GPa	290 GPa	100 nm	
Ti <sub>0.70</sub> C <sub>0.30</sub>	14 GPa	230 GPa	100 nm	
Ti <sub>0.90</sub> C <sub>0.10</sub>	6 GPa	150 GPa	50 nm	
Ti	4 GPa	140 GPa	50 nm	
440C steel	11 GPa	220 GPa	Substrate	

Figure 2-7. Schematic diagram of a functionally gradient Ti-TiCx-DLC coating, where chemistry and elastic modulus are transition from metallic substrate to hard DLC top layer[20].

효율적인 층별 조성의 예로서 a-C:H 코팅의 Ti-TiN-TiCN-TiC-DLC 그리고 수소 프리 DLC 코팅의 Ti-TiC-DLC 를 들 수 있다(Figure 2-7). 후자의 조성의 개발에서, 기관코팅과 계면을 통한 탄성 계수의 중요성이 Figure 2-7에 나타난 것과 같이 강조되었다. 크랙의 시작, 좋은 화학적 연속성, 그리고 단단한 DLC 최종층을 위한 하중 지지를 위한 공간 제공은 DLC층까지의 E=220 GPa 과 E=650 GPa로 날카로운



계면 방지와 함께 모재로부터 재료의 강성(단단함)을 점진적으로 쌓게 된다. 이 기능적인 단계별 접근은 다층 및 나노복합체 구조와 결합하여 마찰 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

#### 2-2-4. 절삭공구용 코팅막의 이상적 발전방향

최근의 절삭공구용 코팅막에 대한 연구방향은 가공공구의 발달을 통한 절삭가공의 고속도화, 고능률화가 절실히 요구되고 있다. 이러한 요구의 핵심은 고속가공 기술에 있으며, 생산성 향상에 따른 경쟁력을 강화시켜 주고 있다.

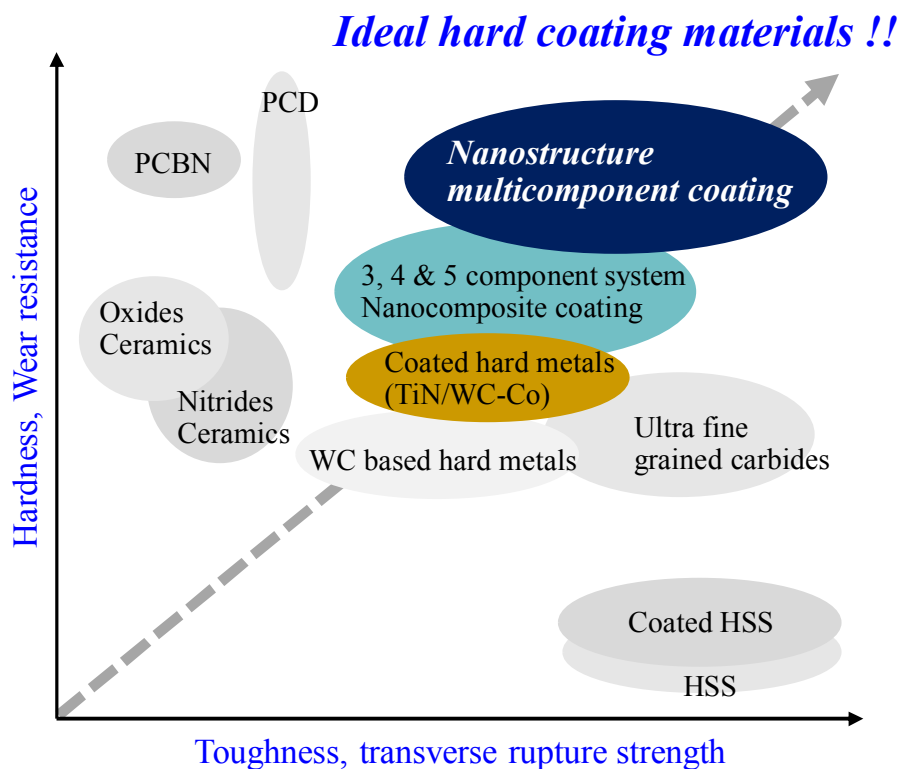


Figure 2-8. A schematic diagram of the ideal development direction of coating materials that can be applied to tools.

Figure 2-8은 공구에 적용될 수 있는 코팅막 소재들의 이상적인 발전방향을 도식화 한 것이다. 내산화성, 고경도, 내마모성 코팅특성을 요구하는 고속가공의 예를 들면, 고속가공에 의해 고열(700 ~ 800 °C)이 발생되며, 공구의 빠른 회전, 이송, 절삭의 공정을 수반하는 것이 특징이다. 고속가공기술에 적용되는 고성능 기계 코팅막은 고속가공 시 발생하는 고열에서도 견딜 수 있어야 하며(우수한 내산화성), 고속가공에서 흔히 발생하는 정밀한 날끝의 chipping 현상이 발생하지 않아야 하고(고인성), 내마모성이 향상된(초고경도) 특성을 보여야 한다. 앞서 언급한 바와 같이

현재 국내에서 필요로 하는 고속가공용 공구의 경우는 최근 선진국에서 상용화된 Ti-Al-Si-N 코팅공구 및 코팅장비를 수입하여 사용하고 있다. 또한 자동차 부품 등 각종 기계부품을 제조하기 위한 금형산업에서는 TiN, Ti-C-N이 코팅된 금형을 전량 사용하여 금형의 수명 및 정밀성을 향상시키고 있다. 따라서 고속베어링, 고속 동력 전달 기계부품, 그리고 내식성이 요구되는 각종 기계부품 등에도 인성 및 내산화성, 화학적 안정성이 뛰어난 나노구조 다성분계, 다기능성 코팅막을 개발해야 할 필요가 있다.

## 2-3. 나노복합체 구조에서의 상분리

### 2-3-1. 스피노달 상분리의 기초

코팅막의 증착조건은 성막 메커니즘(mechanism)과 아주 높은 연관성이 있다. 저온에서 이루어지는 PVD 공정의 특성상, 낮은 원자 이동도로 인하여 코팅막 내에 결함, 편석 및 준안정상이 생성된다. 충분한 활성 에너지를 가지지 못할 경우, 열역학적으로 안정한 상태가 되지 못하지만, 높은 이온 유동성과 에너지를 가진 상에 의해 열역학적으로 안정한 상태에 도달할 수 있다. 깃스 자유에너지( $\Delta G_{mix}$ )는 혼합물의 조성 함수로서 혼합물이 안정화, 준안정상태, 불안정상태인지 알 수 있으며, 혼합물의 깃스자유에너지는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.1)$$

$\Delta H_{mix}$ 는 혼합물의 엔탈피이며, T는 절대온도,  $\Delta S_{mix}$ 는 혼합물의 엔트로피이다. 이상상태에서 혼합물의 엔트로피( $\Delta S_{mix}$ )는 항상 양수이며, 엔탈피( $\Delta H_{mix}$ )는 양수, 음수 또는 0의 상태를 가질 수 있다. 발열반응( $\Delta H_{mix} < 0$ )중의 혼합물의 자유에너지는 모든 온도 구간에서 감소한다. 반응은 자유에너지를 감소하는 방향으로 일어나야 하므로, 모든 온도 구간에서 계의 자유에너지는 증가하는 상 분리로의 반응이 아니라, 혼합물을 이루는 방향으로 진행된다[21,22]. 그러나,  $\Delta H_{mix} > 0$  일 경우, 혼합물 안정성은 온도에 따라 달라진다. Figure 2-9는 4100 °C와 1000 °C에서의  $Ti_{1-x}Al_xN$  코팅막의 조성 x 에 대한 깃스자유에너지를 나타내었다. 4100 °C의 경우, 모든 조성에서  $T\Delta S_{mix} > \Delta H_{mix}$  였고, 혼합 자유에너지는 상승곡선을 나타내었다.

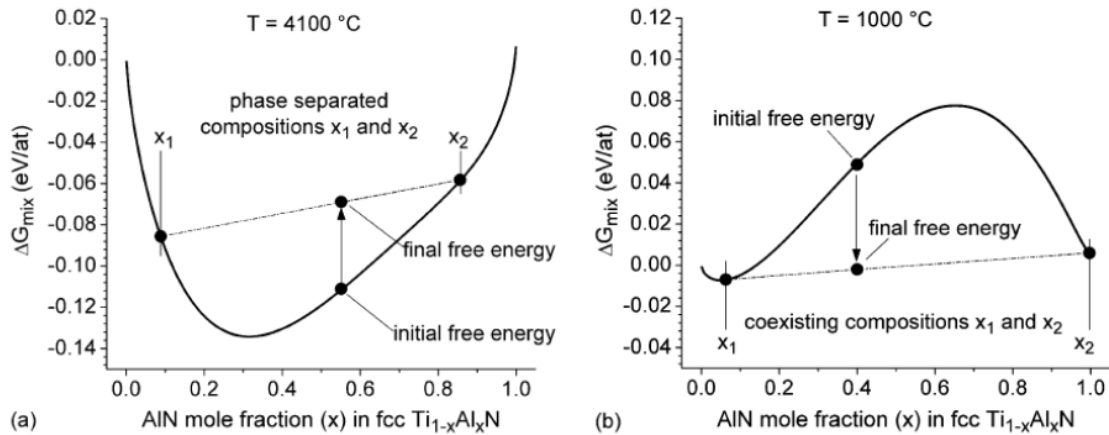


Figure 2-9. Free energy of mixing as a function of composition for  $Ti_{1-x}Al_xN$  with (a)  $T\Delta S_{mix} > \Delta H_{mix}$  and (b)  $T\Delta S_{mix} < \Delta H_{mix}$  (Mayrhofer et al., 2006)

깁스에너지의 양의 2차 도함수[23]가  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서는  $T\Delta S_{mix} < \Delta H_{mix}$  일 때, 혼합물의 자유에너지  $\Delta G_{mix}$ 가 Figure 2-9(b)에 나타난 것처럼 감소곡선을 그렸으며, 이 때의 혼합물은 모든 조성에서 불안정하였다.  $x^1$  과  $x^2$  사이의 조성을 가지는 혼합물의 자유에너지는 상분리가 일어날 때 감소하므로, 원래의 혼합물은 과포화 상태라 할 수 있다. 이 때  $x^1$  과  $x^2$ 의 조성을 동시에 가지는 지점에서 바이오달(binodal)로 알려진 공통접선을 그을 수 있다. 온도가 증가함에 따라  $T\Delta S_{mix}$ 와  $\Delta H_{mix}$ 의 차이는 감소하게 되고, 조성  $x^1$  과  $x^2$ 의 차이는 더욱 작아진다. 결과적으로,  $T\Delta S_{mix} < \Delta H_{mix}$ 일 경우, 상이 분리된 구간이 발생한다[21,23].

과포화 상태의 물질들은 자유 에너지를 낮추기 위하여, 다른 조성이나 구조의 상들이 되려고 하며, 이러한 움직임에 의해 계 전체의 자유에너지는 낮아진다. 이러한 확산과정이 일어나는 이유는 반응은 항상 깁스 자유에너지가 감소하는 방향으로 일어나기 때문이다[23]. 이러한 과포화상의 분리 거동을 이해하기 위해서는 상 (Phase) 전이 및 상평형에 대하여 아는 것이 필수적이다. 비평형 상태인 계에서 상 전이가 일어날 때, 상전이에 필요한 충분한 자유에너지를 가지지 못한다. 원자가 재배열되기 위해서는 시간이 필요하기 때문에 계는 비형평상태에 머무르게 된다[24].

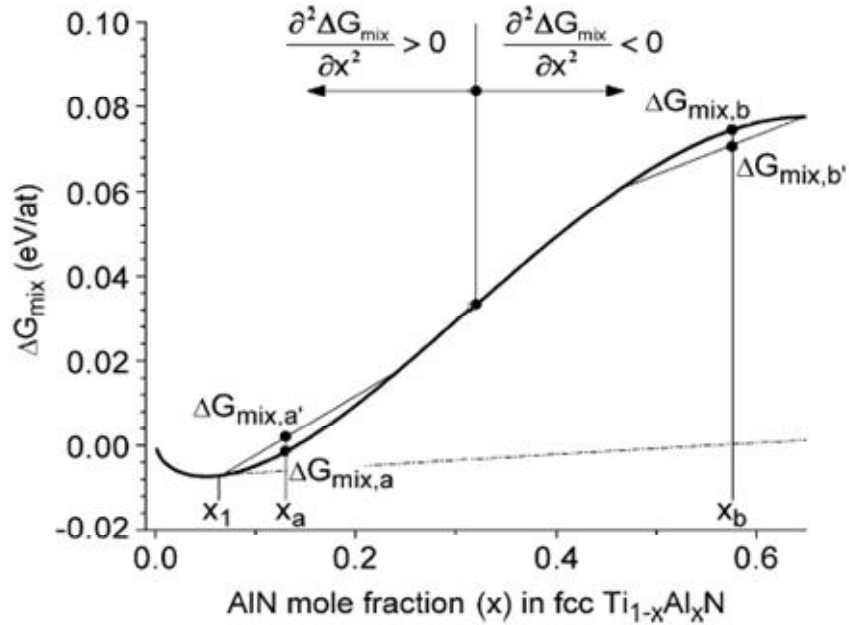


Figure 2-10. Detail of Figure 2-9 (b), free energy as a function of composition for  $T\Delta S_{mix} < \Delta H_{mix}$  (Mayrhofer et al., 2006).

Figure 2-10에서는  $T\Delta S_{mix} < \Delta H_{mix}$  가 Figure 2-9(b)의 조건 일 때 자세한 자유에너지 곡선을 나타내었는데, 이를 통해 자유에너지의 곡률이 양의 값과 음의 값을 모두 가질 수 있다는 중요한 사실을 알려준다. 만약  $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial x^2$ 가 감소하면, 불안정한 상태에 있는 혼합물은 스피노달 분해에 의해 빠르게 두 상으로 분리된다. 이것은 균질혼합물의 파동에 의해 자유에너지가 낮아지기 때문이다. ( $x_b$  조성에서  $x_b$ 와 인접한 조성으로의 상 분리는 Figure 2-10에서 보이듯이  $\Delta G_{mix,b}$ 에서  $\Delta G_{mix,b'}$ 으로 자유에너지가 낮아짐을 알 수 있다.) 만약  $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial x^2$ 가 증가하면, 그 혼합물은 준안정상이며, 상분리는 핵의 성장과 성장에 의해 이뤄질 것이다. 조성  $x_a$ 에서의 작은 조성변화는 자유에너지를  $\Delta G_{mix,a}$ 에서  $\Delta G_{mix,a'}$ 로 증가시킨다. 그러므로 계 전체는  $x_1$ 과  $x_2$ 로 상이 분리된 불안정한 상태라 하더라도, 조성 변화로 인해 부분적으로 안정한 상태를 가지게 된다. 따라서 전체적으로 상분리가 되기 위한 최소한의 에너지 장벽이 필요하고 이로 인해 준안정의 조성을 가지게 된다[21,23].

작은 조성변화에 대한 부분안정에 대한 한계는  $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial x^2 = 0$ 으로 확실하게 정의된다. 이 변곡점이 스피노달(spinodal)로 알려져 있다. 혼합 자유에너지가 온도와 농도에 따라 변화하기 때문에 바이노달과 스피노달은 온도와 농도의 임계점에서 만나게 된다[21,23]. 이러한 상분리는 과포화상의 조성에 따라 스피노달 매커니즘( $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial x^2 > 0$ )이나 핵생성 및 성장 매커니즘( $\partial^2 \Delta G_{mix} / \partial x^2 < 0$ )을 통해 구현될 수 있다. 이 두 가지 매커니즘의 차이는 농도 구배 내에서의 원자 이동방향이다. 이원계에서

위쪽으로는 확산은 스피노달 분해의 전형적인 특성이며, 반대로 아래쪽으로는 확산은 핵생성과 성장의 특성이다.[25]

### 2-3-2. 스피노달 상분리에 의한 비정질상의 형성

2-2절 에서 언급했듯이, 이러한 나노복합체(nc/a-) 코팅막은 최소한 두 개의 혼합되지 않는 상(나노결정상, nanocrystalline phase)과 분리된 비정질상(amorphous phase)으로 구성되어야 한다. 일반적으로 상 분리는 확산에 의한 열역학적 구동력에 의해 일어난다[26]. 열역학적 구동력이 충분하더라도, 온도가 충분히 높지 못하면 상 분리가 일어나지 못할 수도 있다. 상 분리는 핵 생성과 성장뿐만 아니라, 스피노달 매커니즘에 의해서도 일어난다. 상 분리 매커니즘은 혼합된 상이 형성될 때의 깁스 자유에너지의 2차 함수가 양의 값을 가질 때와 음의 값을 가질 때에 따라 다음 식과 같이 정의된다.

$$\frac{\partial^2 G_{mix}}{\partial x^2} > 0 \text{ (핵생성과 성장에 의한 상 분리)} \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial^2 G_{mix}}{\partial x^2} < 0 \text{ (스피노달 분해에 의한 상 분리)} \quad (2.3)$$

Zhang 과 Veprek[12]은 다른 질소압력에서 혼합된 TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 자유에너지를 계산하기 위해 내부 격자가 상호작용함에 따라 나타나는 변수에 대한 열역학적 모델을 이용했다.

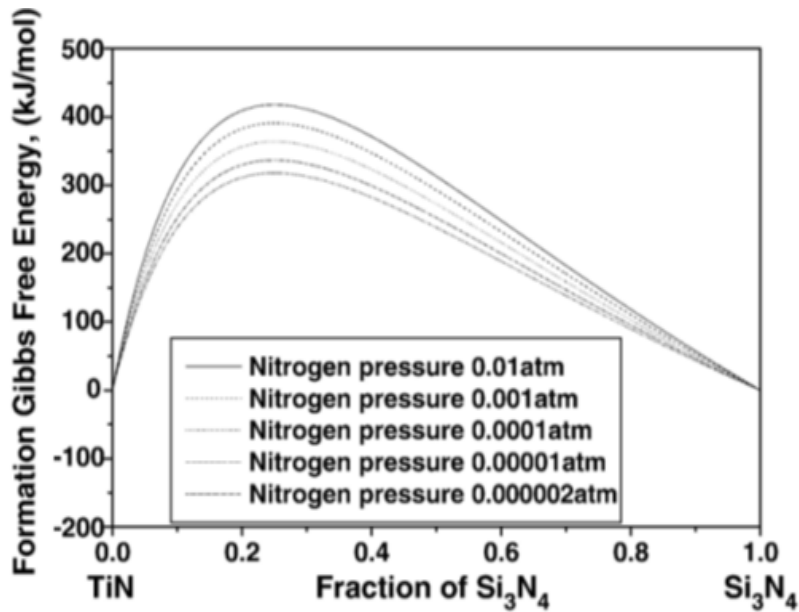


Figure 2-11. Gibbs free energy of the formation of mixed TiN+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system at temperature of 873K for five different pressures of nitrogen .[27]

Figure 2-11은 가장 높은 증착온도인 873 K에서의 결과를 보여준다. 위 그림을 보면 Reactive sputtering시에 가장 낮은 질소 분압에서도 화학적으로 스피노달 분해하였다는 것을 알 수 있다. 약 300 kJ/mole의 분해에너지의 크기는 반응집성의 TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 계면의 변형 에너지 (<0.5 kJ/mole) 보다 수백 배나 높기 때문에, 확산이 빠르게 일어날 수 있을 만큼 충분히 증착온도가 높으면 정합성 스피노달 분해를 하며, 결정질과 비정질상이 완벽하게 분리된 나노구조를 형성할 것으로 보인다. 또한, Cahn[28] 과 Hillert[29]는 계 전체가 정합성 스피노달인지 확인하기 위해서 상 사이의 탄성변형에너지의 분포에 대한 연구의 필요성을 역설하였으며, 분리된 상간의 부정합으로부터 나온 계면의 변형에너지와 원래의 분해에너지를 비교를 통해 간단하게 증명하였다[23]. 내부 변형에너지가 화학적으로 상을 분리시키는데 필요한 에너지보다 충분히 작으면, 스피노달 매커니즘에 의한 분해(i.e. 핵생성과 성장이 없는)가 가능하다. 부정합 변형에너지는 상이 분해되면서 생기는 전위에 의해 낮아질 것이며, 상 필드모델(Phase Field Model)[30]에 의해 이러한 전위가 스피노달 상분해를 도와주는 것이라 알려져 있다[30].

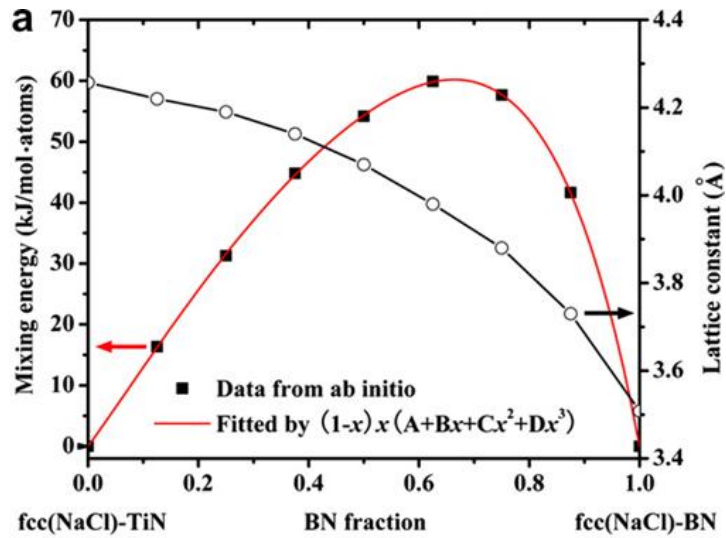


Figure 2-12. The lattice constants  $a$  and mixing energy curve calculated by abinitio DFT of ternary  $\text{fcc}(\text{NaCl})\text{-Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$  as function of the BN fraction. [31]

Figure 2-12는  $\text{fcc}(\text{NaCl})\text{-Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$ 과 동일한 구조를 가지는  $\text{fcc}(\text{NaCl})\text{-TiN}$ 과  $\text{-BN}$ 와의 DFT(density functional theory)에 의해 계산된 격자상수  $a$ 와 의 혼합 에너지를 보여준다. 붕소원자의 0.085 nm의 지름이 0.147 nm의 티타늄원자의 지름보다 작기 때문에 티타늄을 대체하는 붕소의 비율이 증가할수록 격자상수는 감소한다. 혼합 에너지는  $x=0.75$ 에서 60 kJ/mol·atom 의 최대값을 가지는 볼록한 곡선을 나타낸다. 이러한 모양은  $\partial^2 \Delta G_{\text{mix}} / \partial x^2 < 0$ 일 때 화학적 스피노달 거동의 전형적인 형태이다. 따라서, 불안정한  $\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$  고용체는 큰 격자 불일치로 인하여,  $\text{fcc-TiN}$ 상과  $\text{fcc-BN}$  상으로 스피노달 분해가 될 것이다. 고경도를 가지며 화학 양론적으로 안정적인 질소함량을  $\text{nc-TiN/a-BN}$  나노복합체에서 화학 양론적으로 안정한  $\text{TiN}$ 상과  $\text{BN}$ 상이 나왔다[32]. 따라서  $\text{fcc}(\text{NaCl})\text{-Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$  고용체가 화학적으로 안정하게  $\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x\text{N}=(1-x)\text{TiN}+x\text{BN}$ 가 되는 가능성에 대해서 연구하는 것은 중요하다. 문헌을 분석한 결과 다성분계 코팅막은 혼합된 상 내의 조성 및 탄성변형에너지의 변화에 의해 여러 가지 스피노달 상분해가 일어날 수 있을 것이라 본다.

## 2-4. 다기능성 나노복합체 코팅막의 개발 배경

### 2-4-1. 경도와 결정입계 미끄럼 현상

경도는 소성변형에 대한 저항력을 의미한다. 결정의 소성변형은 대부분 작용 하중에 의한 전위의 이동에 의해 일어난다. 따라서, 재료 내의 전위의 이동에 대한 저항력의 증가는 경도를 증가시킨다. 전위 이동과 소성변형에 대한 높은 저항을 얻기 위한 한가지 방법은 안정한 전위의 형성을 저해시키는 것이다. 40 GPa를 초과하는 경도값을 갖는 “Super-hard” 코팅에 대한 관심은 10~15년 전부터 관심을 가지기 시작하였다. [33]. Veprek과 Reiprich[34]에 의해 super-hard 나노복합체 코팅에 대한 개념이 제안되었다. 강도 및 경도가 큰 재료들은 예상된 이론 값보다 더 낮은 결과를 보였으며 이러한 이유는 미세구조에서 전위의 증가 및 이동, 미세 결함의 증가로 인하여 경도값이 낮게 나오는 것이라고 예상했다. 이는 물리야금학으로부터 알려진 용체화, 가공, 결정립 경화 등 다양한 방법으로부터 얻어질 수 있다[35,36]. 이러한 방법을 통하여 재료의 강도와 경도를 3~7배 증가 시킬 수 있는데 Hv가 40 GPa이상 일 때 초경도 재료라 불리어진다. 여기서 약 10 nm이하의 나노 결정에서 용질 원자들이 결정립계로 분리되고 전위가 일어나지 않기 때문에 용체화 및 가공 경화는 일어나지 않는다. 그러므로 Hall-Patch relationship으로 알려진 다결정과 미세결정 재료에서 결정립계의 경화로 확대 가능성을 고려한다[37,38]. 식 2.4는 나노미터의 범위에서 Hall-Patch relationship을 나타낸다.

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k_{gb}}{\sqrt{d}} \quad (2.4)$$

$\sigma_c$ 는 결정파괴응력,  $d$ 는 결정립 크기,  $\sigma_0$ 와  $k_{gb}$ 는 상수이다. 많은 메커니즘과 이론들이 Hall-Petch strengthening [37,38] 을 언급하였다. 전위 pile-up 모델과 가공경화는  $d^{-1/2}$  의존하며, 그러나  $\sigma_0$ ,  $k_b$ 는 다른 식으로 성립하지만, 결정립 및 결정립계 복합 모델의 경우 복잡한  $d$ 에 따른  $\sigma_c$ 로 나타낸다. 유리와 세라믹 같은 취성재료의 경도의 경우, 미세결함이 전파되는 것을 견디는 힘으로 결정한다. 취성재료의 강도와 경도는 파단까지 소성 변형을 나타내는 것은 아니며, 탄성계수와 비례한다. 결정립 크기  $a_0$ 와 같이 미세결함 전파에 원인이 되는 임계 경도는 일반적으로 Griffith식에 기인한다.

$$\sigma_c = k_{crack} \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a_0}} \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \quad (2.5)$$



여기서 E는 Young's modulus,  $\gamma_s$ 는 표면 결합에너지,  $k_{crack}$ 는 가해지는 하중에 따른 미세크랙의 모양에 대한 상수이다[35]. 따라서 재료의 경도와 강도에 의한  $d^{-1/2}$ 의 값은 재료 공정 중이나, 결정립 크기가 감소할 때 발생하는 공공(void)나 미세결합의 성장 같은 결합의 크기인  $a_0$ 에 기인한다. 이 때문에 식 2.5의 Hall-Petch 관계식은 20~50nm 결정립 크기에 이르기까지 실험적으로 고려된다[39,40]. Figure 2-13에 따르면 결정립 크기가 10 nm이하로 점점 작아짐에 따라 재료 전체 내의 결정립계의 비율은 증가하고, 결정립계의 미끄럼(Grain boundary Sliding)이 증가함으로 인하여 재료의 강도와 경도가 감소시키는 것을 나타내는 것을 알 수 있다[40, 41].

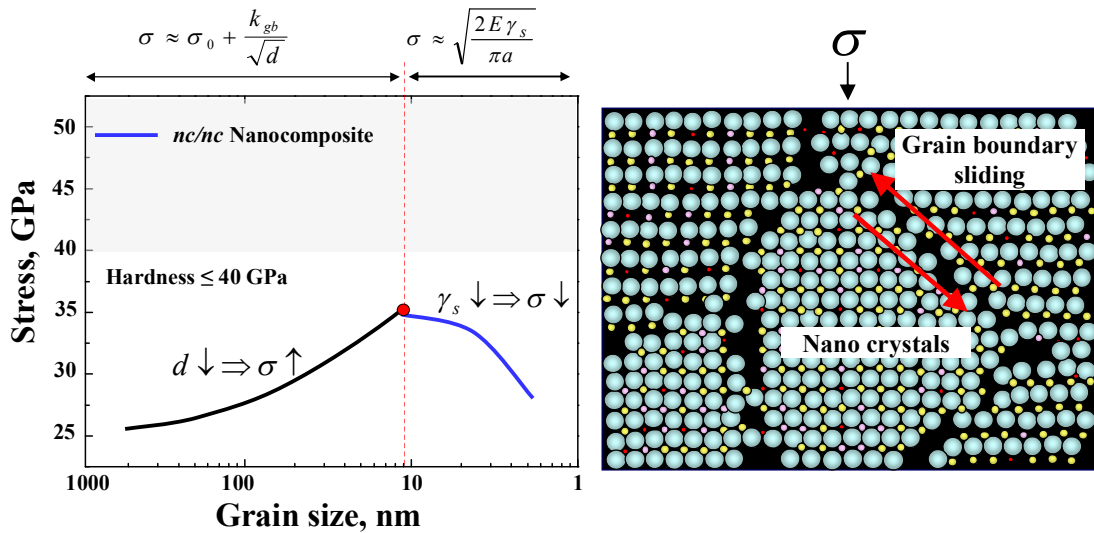


Figure 2-13. Schematic representations indicating an inverse Hall-Petch relation with a grain boundary sliding and stress curve as a function of grain size in nanocomposite consisting of nanocrystals.

간단한 현상학적 모델(예를 들면 rule of mixture)는 결정립 크기가 6~10 nm 이하에서의 결정립 크기가 감소할수록 결정립계 모재의 부피분율( $f_{gb}$ )은 연화된다는 것을 나타낸다[42].

$$H(f_{gb}) = (1 - f_{gb})H_c + f_{gb}H_{gb} \quad (2.6)$$

여기서  $f_{gb}$ 는 결정립 크기와 반비례한다. 재료에 결합이 존재하기 때문에, 결정립계 모재의 경도( $H_{gb}$ )는 결정립 경도( $H_c$ )보다 작아진다. 따라서 결정립 크기가 10 nm이하로 감소할 때 재료의 평균경도는 감소한다. 이러한 Hall-Petch 관계식과 반

대로 나타나는 현상은 Chokshi[43]에 의해 처음 제안되었고, 이후 임계 결정 크기에 관한 많은 연구들이 진행되었다.[39, 44] 온도와 응력에 따른 변형기구(deformation mechanism)에 의한 결정립계 크립(creep)과 미끄러짐의 다양한 매커니즘에 대한 연구도 진행되었다[45, 46]. 결정립계 미끄러짐은 Lasalmonie and Strudel[39]에 의해 연구되었다.

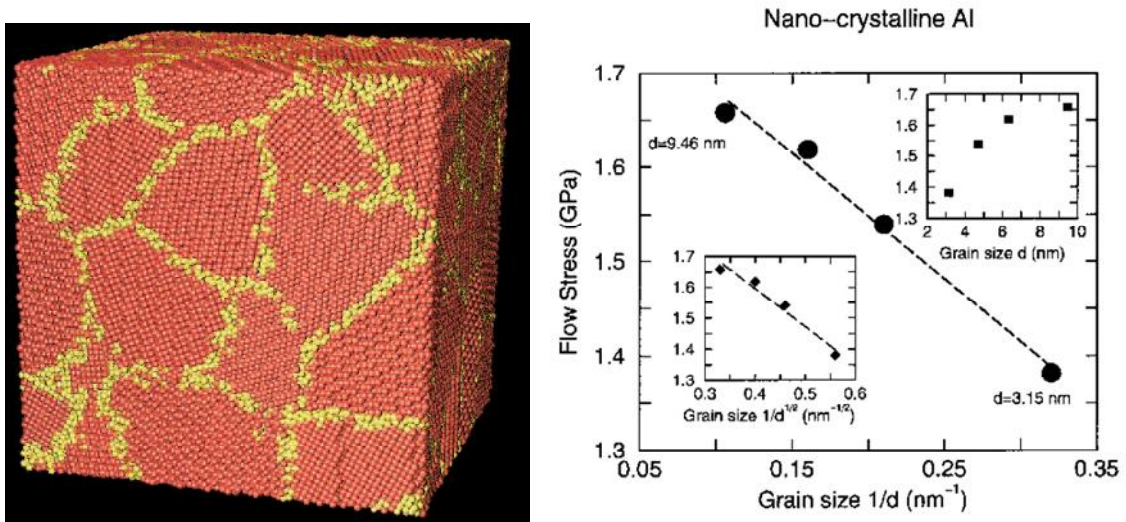


Figure 2-14. A nano-crystalline Al sample simulated by computer(left), with an average grain size  $d=4.73\text{nm}$ . Grain boundary atoms are yellow and bulk atoms are red. The flow stress as a function of  $1/d$  for nano-crystalline Al(right) indicating the reverse Hall-Petch relation for Al, i.e.,softening with decreasing grain size[3].

Figure 2-14에 모사된 컴퓨터 시뮬레이션 결과[3], 나노 결정립 재료에서 열팽창 없이도 결정립계에서 다수의 원자들 사이에서 미끄러짐이 일어나기 것이 Hall-etch 관계식과 반대된결과의 원인이라는 것을 확인하였다. 나노 결정립 알루미늄(Al)의 경우,  $1/d$ 의 함수로서 유동응력은 선형적 거동을 나타낸다. (회귀 직선 기울기 (regression slope)의 표준오차는  $0.1 \text{ GPa nm}$ 이다) 이러한 작은 결정립 크기에 대한 변형기구는 결정립의 표면과 부피의 비율과 관계된다. 더 자세한 이론들이 정립되지는 않았지만, 이런 결정립 크기에 따른 결정립계 미끄러짐에 의해 재료의 경도가 낮아지는 사실을 알 수 있었다. 따라서 이러한 결정립계의 미끄러짐을 고려한 재료 설계를 통해 결정립 크기 감소에 따른 재료의 경도와 강도를 증가시키는 기본개념이 Veprek과 Reiprich에 의해 제안하였다[34].

## 2-4-2. 나노복합체의 강화 기구

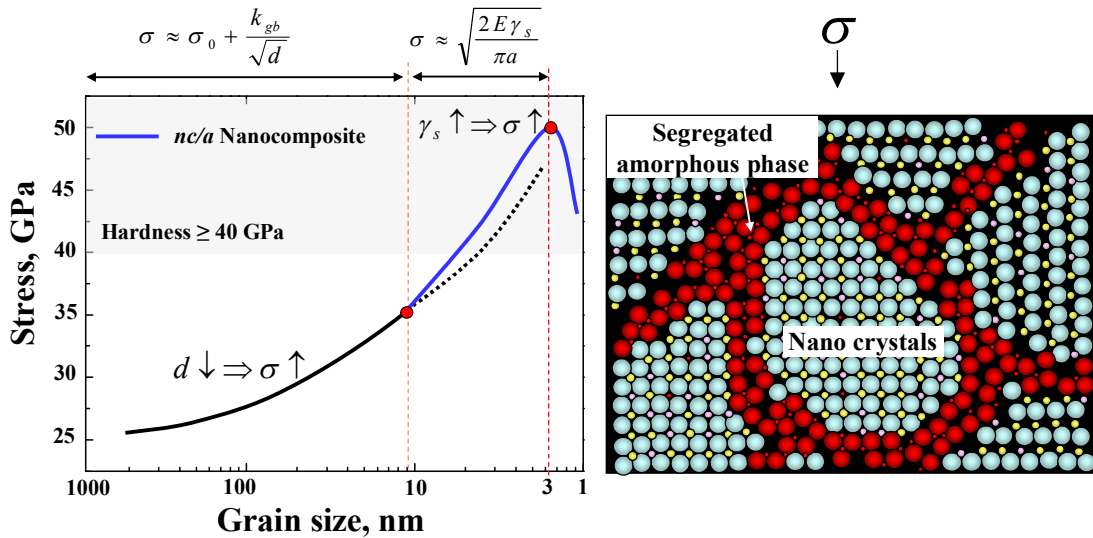


Figure 2-15. Super hard mechanism for nc/a nanocomposite.

Figure 2-15에 나타난 나노 복합체는 비정질상에 3~10 nm 크기의 결정립을 가지고 있으며, 1~2 개의 단층으로 이루어져 있다. 이러한 형태를 가진 재료의 설계는 Veprek 등에 의해 발표되었으며, 초고경도(경도 80 GPa 이상)의 특성을 나타내었다 [12]. 나노결정립 상은 질화물, 탄화물, 브롬화물, 산화물로 이루어 졌으며, 비정질상은 세라믹, 금속, 다이아몬드 구조 탄소(DLC)를 포함한다. 나노복합재료에서의 경도를 설명하기 위해 Veprek이 제안한 초기 모델의 경우, 전위는 3~5 nm의 작은 결정에 의해 압축되거나, 전위사이의 1 nm 공간으로 이동이 제한될 때 부정합 응력을 나타낸다.[34,47] 원자의 정합 및 부정합면 사이에 상호작용이 일어날 수 있을 만큼 이동을 하면 응력은 증가한다. 전위 이동이 일어나지 않으면, Griffith's 방정식에서 보이듯이 크랙 발생은 나노복합체의 강도의 간단한 식으로 설명될 수 있다. 이 식을 통해 탄성을 및 결합된 상들의 표면에너지가 증가할수록, 또한 결정립 크기가 감소할수록 재료의 강도는 증가한다. 그러나 탄성은 격자 부정합 응력과 결정립계의 높은 부피율에 의해 격자 크기가 나노미터(nm)범위 일때는 반비례한다고 알려져 있다.[34]. 실제로, 결정립계 결합은 항상 존재하며, 3 nm 결정립 크기에 유사한 거동을 보인다. 이 영역에서 역 Hall-Petch effect 효과가 발견되었고, 결정립계와 결정립의 구분이 모호해지며, 나노결정립상의 안정성이 크게 감소했기 때문에 강화 효과가 사라졌다. [43,48].

따라서 금속기지의 나노복합체는 이러한 논의에서 특별한 범주에 속한다. 경도 및 인성 증가의 높은 가능성을 보인다. 이러한 시스템에서의 인성 기구는 나중에

언급할 것이며, 여기서는 경화기구에 대해 논의할 것이다. 세라믹/금속기지의 나노 복합체의 경도는 금속기지의 면적이 전위를 일으키는 Griffith-Orowan 모델에 의해 설명될 수 있다.[49]

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a} \frac{\gamma_{tip}}{3d_\pi}} \quad (2.7)$$

식 2.7에서  $\gamma_p$ 은 소성변형 동안의 한 일 이고,  $r_{tip}$ 은 균열선단의 곡률,  $d_\pi$ 은 원자 내부의 거리이다. 금속의 낮은 탄성 변형률은 세라믹과 비교하여 강도를 저하시키는 원인이 되며, 균열 선단의 편성과 소성변형의 일(work)은 금속의 강도를 상당히 향상시키는 역할을 한다고 알려져 있다. 그러나 나노복합체에서 결정립의 분리(separation)가 매우 작기 때문에 전위의 이동이 방해받는다. 예를 들어, Frank-Read 전위의 임계 거리는 매우 짧았다. 초경 나노복합체의 코팅의 기지 규모는 기지 규모는 심지어 매우 연질의 금속기지라도 변위가 잘 일어날 수 있는 1~3 nm이다. 그러므로 이러한 나노복합재료의 기계적인 거동은 세라믹 기지복합체에서도 비슷하게 나타날 것으로 예상된다.

탄성율과 경도를 증가시키는 복합 설계는 높은 인성과 큰 관련이 없다. 먼저 변형의 전위 기구(dislocation mechanism)가 제한되어 있으며 결합 전파는 응력이 강도 한계도를 초과할 때 응력 완화가 나타나는 기구이다. 두 번째로, 포텐셜 에너지(potential energy)는 크랙 전파에 의해 발생하며, 운동에너지는 결합의 운동에 통해 운동에너지를 발생하는데 이에 따른 결합(bonding)을 끊고, 결합 손실을 극복하기 위한 에너지를 요구하는 크랙 이동에 대한 에너지 차이는 고려하지 않았다.[50] 결합 에너지를 고려하면 잔류 응력들이 결합 전파에서 퍼텐셜에너지를 발산시킨다. 이러한 조건에서, 결합은 미세결합을 전파하며, 파단을 발생시키며 활동적 자립현상(self-propagating)으로 나타난다. 그러나 나노복합체의 경우 결정립과 비정질상 사이에는 결정립계 파괴율을 가지고 있으며 이러한 구조는 초기 결합의 크기를 제한하며, 결합의 방향, 분열, 성장하는 것을 제한시킨다.

### 2-4-3. 파괴인성과 경도/탄성계수 비율

초경질 코팅막 특히 절삭재료로서의 사용이 증가하면서, 코팅에서 마찰특성은 매우 중요하며, 증가된 인성과 낮은 마찰은 매우 중요한 역할을 한다. 특히, 높은 파단 인성(high fracture toughness)는 높은 접촉 하중, 소재 변형이 일어나는 제품 적용에 큰 필요한 요소이다[51]. 보통 재료가 높은 경도 및 연성을 나타내면, 일반적

으로 인성이 높다고 할 수 있다. 높은 경도는 높은 탄성율과 항복강도와 관련이 있으나 경질 코팅막에 대해 연성을 측정하는 것은 많은 어려움이 발생한다. 예를 들어, 이전에 언급된 초경도 코팅 설계는 전위 이동을 방해하며, 근본적으로 연성을 위한 공통적인 기구의 형성을 제거한다. 그래서 연성을 증가하기 위한 설계는 높은 인성을 가지는 마찰 코팅으로 제작하는 것으로 대체한다. Pharr[52]는 ‘fracture toughness’ (resistance to crack propagation, H/E ratio)는 식을 통해 나노 압입시험 동안 표면 결함을 통해 제시하였다.

$$K_c = \alpha_1 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2.8)$$

P는 최대 압입 하중, c는 결함 길이 반경 그리고  $\alpha_1$ 는 인덴터와 연관된 실험상수이다.  $K_c$ 는 결함전파의 한계 응력 강도(critical stress intensity)를 나타낸다. 그러나 직접적으로 파괴인성을 측정하기 위한 고유 요인은 아니다. 다음 방정식에서 Griffith의 크랙전파 이론에 근거하여, 그 ‘임계 변형에너지 방출률’(critical strain energy release rate)인  $G_c$ 는 틀림없이 파괴인성의 측정에서 더 신뢰할 수 있으며, 다음과 같은 식으로  $K_c$ 와 관련된다.[53]

$$K_c = (EG_c)^{1/2} \quad (\text{for plane stress}) \quad (2.9)$$

$$K_c = \left[ \frac{EG_c}{(1-\nu^2)} \right]^{1/2} \quad (\text{for plane strain}) \quad (2.10)$$

$\nu$ 는 프와송 비 (대부분 금속은 0.3)이다. 식 2.9 에서 2.10 를 대입하면 파괴인성을 측정하는 주요 값을 나타낸다.

$$G_c = \alpha_2 \left( \frac{P^2}{H_c^3} \right) \quad (2.11)$$

만약에 P를 알고, H와 c가 정확히 측정한다면, 코팅 파단 인성의 수치는 낮은 압입하중에 의해 알 수 있다. 그러나 좀 더 실용적이고 상업적인 타당성은 ball-on-disk 마찰역학 테스트를 통해 실제 내구성을 위한 측정값이 상관관계가 있을 것이다. 연성재료에서, Griffith 식(선형 탄성 파단에 기초로 한)에서 수정한 Irwin-

Orowan 방정식 급속 파단에 대한 임계 응력( $\sigma_c$ )을 나타낸다.

$$\sigma_c = [(2\gamma_s + \gamma_p) \frac{E}{\pi a}]^{1/2} \quad (2.12)$$

여기서  $a$ 는 임계 결함 크기이다.  $(2\gamma_s + \gamma_p)$ 식에서  $\gamma_p$ 는 균열에 요구되는 소성에너지(결함 균열 선단과 연관되어 있음)이며, 파괴 인성은  $G_c$ 로 나타내었다[53]. 연성 재료에서  $\gamma_s$ 는  $\gamma_p$ 보다 크며, 결함 표면의 자유에너지를 나타낸다.  $G_c$ 를 대입하여 식 2.13에 다시 재배열하였다.

$$G_c = \sigma_c^2 \left(\frac{\pi a}{E}\right)_\alpha \left(\frac{H^2}{E}\right)_\alpha \left(\frac{H}{E}\right) \quad (2.13)$$

그래서 파괴인성은 급격한 파단을 위한 높은 임계 응력과 낮은 탄성계수에 의해 향상된다. 게다가 Matthew는  $H/E$  ratio가 표면의 복원력(탄성에너지를 흡수하는 능력)을 나타내기 때문에 중요하다고 제안하였다[54]. 그래서 흡수된 에너지는 하중-연신 곡선인 식 2.14에 의해 나타난다.

$$\text{흡수 에너지 (Area)} = \frac{1}{2}Px \quad (2.14)$$

$$\sigma = \frac{P}{A}, \quad \epsilon = \frac{x}{l} \quad (2.15)$$

그래서,

$$\text{흡수 에너지} = \frac{1}{2}Px = \frac{1}{2}\sigma A \epsilon l = \frac{1}{2}\sigma \epsilon V = \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E} V \propto \left(\frac{H^2}{E}\right)_\alpha \left(\frac{H}{E}\right) \quad (2.16)$$

그러므로, 높은  $H/E$ 는 표면의 에너지 흡수 및 탄성 회복력을 나타낸다. 이것은 금형 및 기계 산업 분야에 응용하는데 매우 중요하다.

최근에 Leyland and Matthews[55]는 마찰 거동에 있어  $H/E$ 와 파괴 인성은 매우 중요한 역할을 하며, 높은 경도와 낮은 탄성율이 일반적으로 산업에 적용하고 있는 재료 위의 나노복합재료 코팅을 했을 때, 매우 뛰어난 마찰 거동을 나타내었다. Figure 2-16에서 보듯이, a)미세경도와 탄성율 값, b)는 각각의 EBPVD 코팅에 대한 pin-on-disk 미끄럼 마모비율을 각각 나타낸다. 이 결과 비교적 높은  $H/E$ 값을 갖는

Ti-Al-B-N 코팅(Coating No. 5 and 6 in Figure 2-16)이 Ti-B-N 코팅보다 높은 마찰 거동과 낮은 마모 손실을 나타내었다. 그러므로 이 논문연구에서 H/E 값이 각각의 코팅에서 경도, 파괴인성, 마모저항으로 계산되고 논의할 것이다.

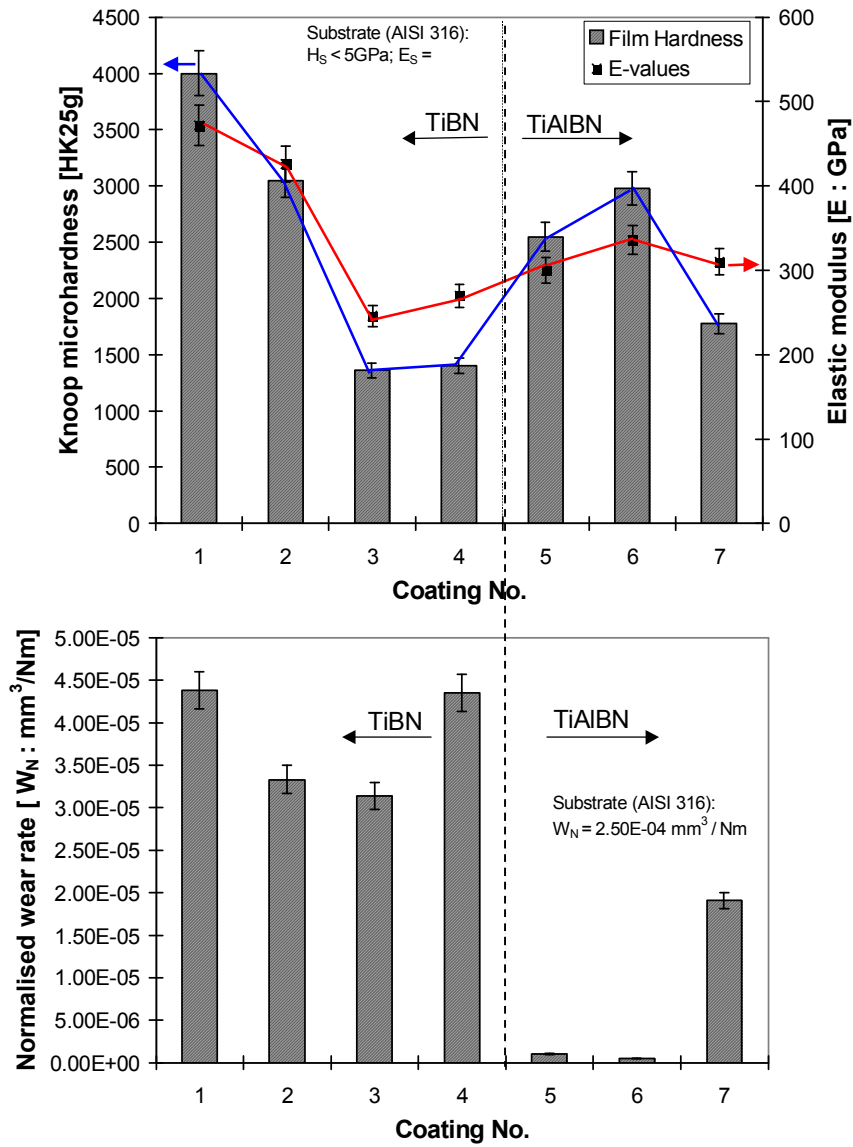


Figure 2-16. Hardness and elastic modulus values (a) and corresponding pin-on-disk sliding wear rates against a tungsten carbide ball counterface (b) for selected Ti-B-N and Ti-Al-B-N coatings produced by EBPVD. [55]



#### 2-4-4. 트라이볼라지 거동

마찰학적 관점의 코팅은 단단하고 윤활이 되는 상, 즉 단단한 조정상(예를 들어 질화물, 탄화물 브롬화물 등)과 이차윤활상( $\alpha$ -C,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha$ -BN 등)이 혼합된 낮은 마찰계수를 가지는 나노복합체 코팅이 필요하다. 현재 마찰특성 코팅 연구는 다양한 조건에서 낮은 마찰계수를 얻기 위해 연구되고 있다. 이것은 금형 및 기계부품 적용에 매우 중요하다. 또한 우주항공분야의 경우 고진공뿐만 아니라, 온도 변화가 크고 발사 시에 높은 습도를 나타내는 등 열악한 조건에 노출되어 있다. 같은 환경에서 낮은 마찰 거동을 나타내는 고체 윤활제들은 일반적으로 다른 환경에서는 똑같은 기능을 하지 못한다. 예를 들어  $\text{WS}_2$ 와  $\text{Mo}_2$  같은 디카코제나이드(dichalcogenide)는 진공상태에서 낮은 마찰계수를 가지나, 습도가 높은 환경에서는 마찰계수가 높아지는 것으로 알려져 있다[56,57]. 유사하게 흑연은 높은 습도환경에서 낮은 마찰계수를 가지지만, 진공상태에서는 그 반대 현상이 발생한다. 따라서 다양한 조건에서 좋은 마찰특성 및 마모특성을 가지기 위한 복합체 코팅이 필요하다.

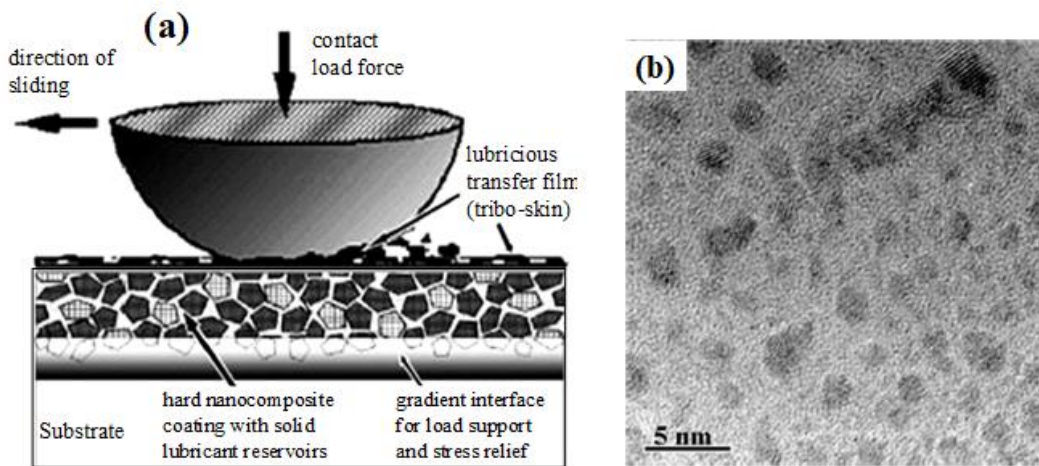


Figure 2-17. (a) Schematic representation of a tough nanocomposite coating design, combination a nanocrystalline/amorphous structure with a functionally gradient interface, and (b) TEM image of an  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{MoS}_2$  nanocomposite coating consisted of an amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic matrix encapsulating 5-10 nm inclusions of nanocrystalline  $\text{MoS}_2$  grain [51]

Voevodin[51]는 다양한 환경에서도 뛰어난 마찰특성을 가지는 “카멜레온” (Chameleon) 나노복합재료 코팅[58]을 발표했고, Figure 2-17에 나타내었다. 이 코팅은 습도가 높거나 진공 또는 질소분위기에서 낮은 마찰계수를 갖는 고체 윤활 복합 결합을 갖는다. 이 코팅들은 또한 높은 경도와 내마모성을 가지는 나노결정 산화물상을 가진다. YSZ(yttria-stablized zirconia), DLC(Diamond like carbon) 와



MOS<sub>2</sub> 등 나노복합시스템이 앞서 설명한 것에 포함된다. 이 코팅 시스템은 건조하고 습한 환경에서 좋은 마찰특성을 보이며, 1,000 °C 까지 상승된 사이클에서도 만족한 특성을 가진다[58].

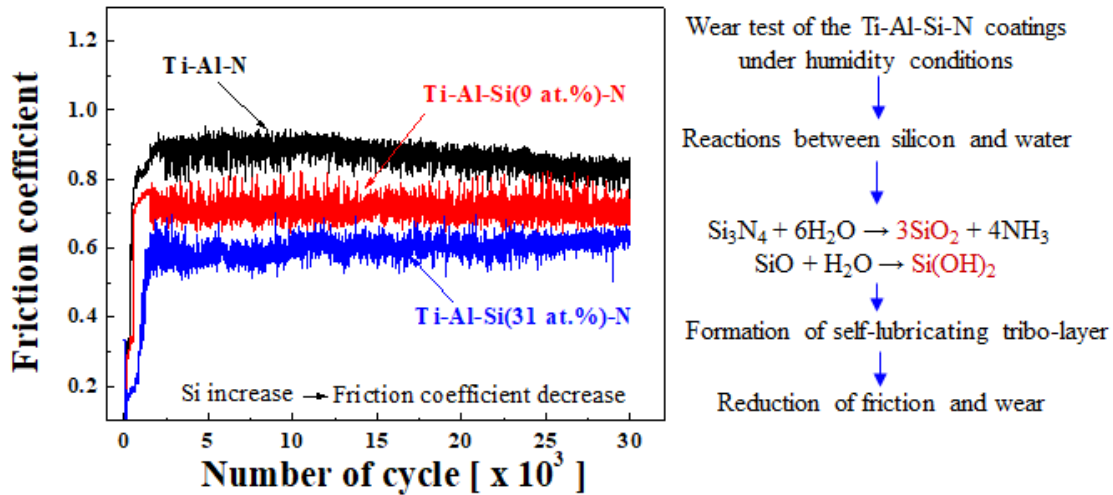


Figure 2-18. Friction coefficient of nanocomposite Ti-Al-Si-N [nc-(Ti,Al)N/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>] coatings as a function of silicon content. [Park et al., 2004]

이전에 나온 Ti-Al-Si-N 나노복합체 코팅막[59]의 마찰학적 거동에서 마모시험 할 동안 마찰계수가 감소하였고, 따라서 자기윤활층(self-lubricating layer)이 형성되었다고 사료된다. Figure 2-18은 상대재로 steel ball을 사용하여 Ti-Al-N, Ti-Al-Si(9 at.%) -N, Ti-Al-Si(31 at.%) -N 코팅막의 마찰계수를 나타내었다. 그 결과 평균 마찰계수는 코팅막의 Si함량 증가에 따라 0.9~0.6까지 감소하였다. 이는 마찰화학반응에 의해 일어나며, 많은 세라믹 재료에서 일어나는 현상이다[60], 예를 들면, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 SiO<sub>2</sub> 또는 Si(OH)<sub>2</sub> 마찰 층을 형성하기 위해 H<sub>2</sub>O와 반응하며, 이러한 SiO<sub>2</sub>와 Si(OH)<sub>2</sub>은 코팅막 표면에 형성되어 자기윤활층 역할을 하는 것으로 알려져 있다[61]. 이 논문에서 소개한 낮은 마찰계수와 마모량을 나타내는 나노복합체 코팅막은 결정질과 윤활막 역할을 하는 상의 복합체로 이루어져있으며, 구조 내에 있는 결정질(예를 들면 질화물, 탄화물, 브롬화물 등)은 마모저항성과 막에 가해지는 하중을 견디는 역할을 하고, 이차윤활상(예를 들면, a-C, a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a-BN 등)은 두 접촉면 사이의 마찰계수를 감소시킨다.

## 2-4-5. 열적 안정성과 내산화 거동

열적 안정성/내산화 특성은 이 연구에서 소개된 코팅막의 기능성과 수명을 향상시키기 위한 중요한 과제이다. 결정립계를 이루고 있는 비정질상들은 열적안정성을 향상시키기 위하여 확산장벽(diffusion barrier, 예를 들면  $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $a\text{-SiO}_2$  등)처럼 거동한다. 예를 들면 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$  상을 기지상으로 가지는 nc-TiN/ $a\text{-Si}_3\text{N}_4$  코팅은 약 45 GPa의 초경도를 나타낼 뿐 아니라 1050 °C 이상의 온도에서 결정 성장이 나타나지 않는다[62]. 게다가 실리콘 질화물은 결정립계 내에서 산소의 확산에 의해 코팅막의 산화의 진행되는 것을 억제하는 효율적인 장벽으로 알려져 있고,  $\text{SiO}_2$ 는 산화저항층을 형성하기 때문에 뛰어난 열적 안정성을 나타낸다.

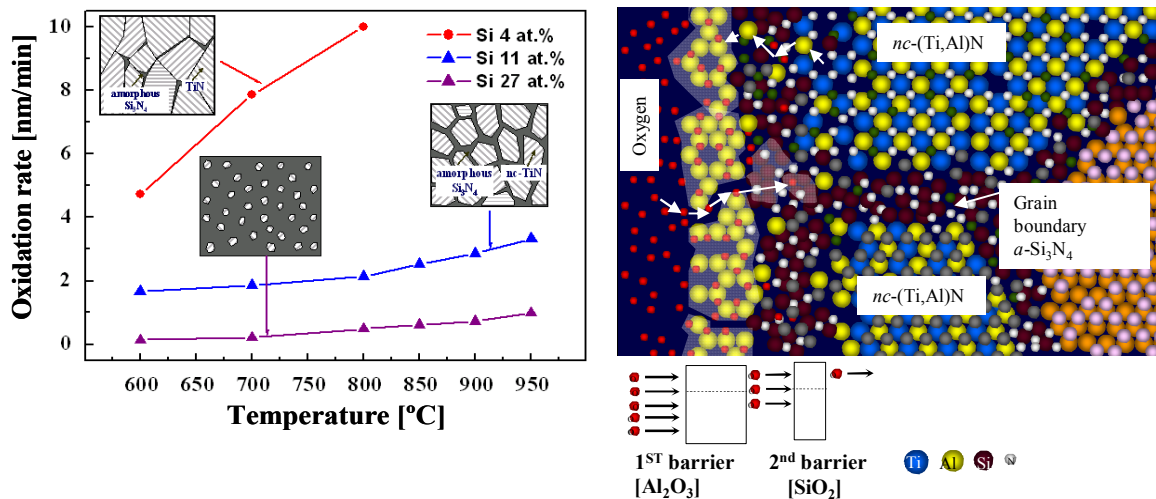


Figure 2-19. Oxidation rates of three Ti-Si-N nanocomposite coatings containing different Si contents as a function of oxidation temperature [Choi et al., 2003](left), and schematic diagram of double oxidation diffusion barrier system (right)

Choi[63]등은 Ti-Si-N의 나노복합체 코팅막의 산화비율을 산화온도에 따라 연구하였다. Figure 2-19에서 Ti-Si-N 코팅막의 내산화성은 코팅막내에 존재하는 Si함량과 관련이 있었다. 이것은  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 연속성(continuity), 즉  $\text{Si}_3\text{N}_4$  비정질 상이 TiN 결정을 감싸고 있는 정도에 달려있으며, Ti-Si-N 코팅막의 산화 거동 조절을 위한 중요한 요소이다. 또한, 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$  상이 공유결합 동안 효율적인 확산장벽으로 거동할 뿐만 아니라, 안정한 산화물인  $\text{SiO}_2$  역시 산화확산 장벽의 역할을 한다고 알려져 있다[64].

## 2-5. 아크이온플레이팅 코팅공정 시스템

### 2-5-1. 플라즈마 이온세정

우선 코팅 합성 공정 전, 코팅 모재의 표면에 불순물들이 존재한다면, 다음과 같은 문제점이 발생하게 된다.

- ① 코팅층과 모재 사이에 박리나 들뜸 등이 일어나 밀착성을 약화시키는 주요 원인이 된다.
- ② 얼룩, 구름김 등으로 광택이 불균일해 진다.
- ③ 코팅층에 요철 및 pit 이 발생한다.
- ④ 핀홀(pin-hole) 발생으로 제품의 내식성이 감소한다.
- ⑤ 코팅 피막이 깨지거나 부서지면서 박리가 일어난다.
- ⑥ 코팅 합성 도중에도 아킹(arcing) 발생 등으로 실험(공정) 자체가 불안해진다.

이러한 문제점을 해소하기 위하여 전처리 공정은 필수적이다. 챔버 장입 전, 물리적, 화학적 전처리 공정을 거치지만, 챔버 장입 후, 플라즈마 에칭공정은 더욱 중요하다. 이 공정은 표면의 청결을 위한 클리닝(cleaning) 뿐만 아니라 모재 표면의 활성화 및 비표면적 향상 등의 표면개질의 효과가 있기 때문에 코팅 증착 공정에서는 매우 중요하다. 우수한 특성과 고성능의 코팅막을 합성하기 위한 공정에 대한 연구는 제한적으로 보고되고 있으나, 그 중요성은 매우 크다. 특히 코팅막의 기계적 성질은 모재와 코팅막사이의 계면에 의해 좌우되며, 이는 시편준비 단계부터 계면 형성, 핵생성 및 성장 단계까지 모든 공정에서 영향을 준다. 플라즈마 이온세정은 이온 및 전자가 모재에 충돌함에 따라 모재의 불순물의 제거하는데 효과적이다. 또한 수소, 산소 플라즈마의 경우 산화물과의 반응, 모재의 확산, 점결함 및 격자결함 생성, 모재표면의 비정질화 등을 형성함으로써 모재종류 및 코팅막의 종류에 따라서 플라즈마 세정방법을 설정하여 우수한 표면 특성을 유도 하여야 한다. 또한 이러한 플라즈마 세정은 표면조도 변화에 따른 표면에너지 변화에 의해 핵생성율을 변화시킴에 따라 고밀도 코팅막을 얻을 수 있다.[65] 플라즈마 에칭 시 발생하는 운동에너지를 지닌 이온, 전자, 중성입자 등이 시편의 표면에 충돌함에 따른 표면 제어 공정이며, 이 과정 중에 시편은 표면과 근접표면에 Figure 2-20과 같은 효과를 나타내게 된다.

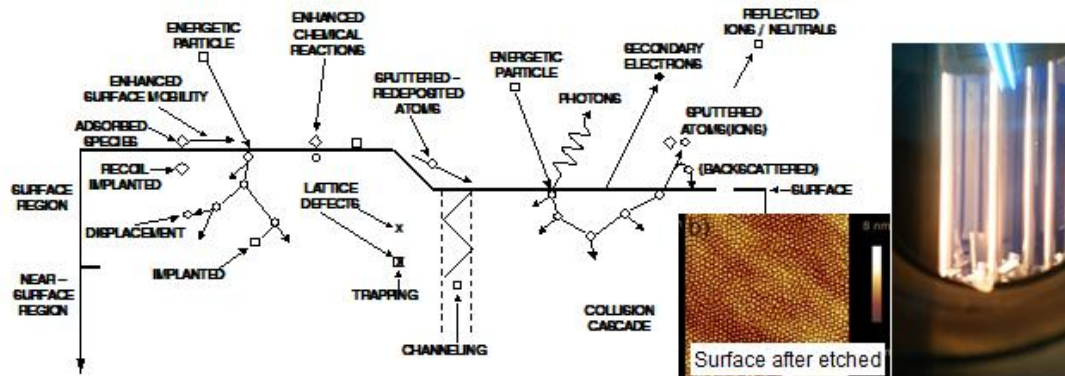


Figure 2-20. Schematic diagram of deposition energetic particle bombardment on surface (left) and process by ion bombardment (right)

에너지를 지닌 입자가 표면에 충돌할 때, 원자의 진동 및 열 발산으로 변화하며, 그 결과 원자의 변위가 발생되어 점 결함을 생성한다. 이러한 점 결함의 밀도는 1~20 at.%로서 결정질 재료가 비정질화 되기도 한다. 이러한 표면의 미세구조 변화는 재료의 전기적, 물리적 특성을 변화시키고 표면의 격자결함은 이동하는 원자를 흡착(trapping)하며 밀도는 대략 1~20 at.% 이다. 실리콘 표면에 아르곤 원자 충돌시 약 1~10 at.%가 흡착되며, 이러한 가스원자의 흡착은 재료의 취성을 증가시키기도 한다. 탄화물 재료에 수소이온 세정 시 탄소의 감소 및 수소 확산 현상이 나타나며, 질소는 표면영역의 질화 결과를 나타내기도 한다. 이러한 효과는 밀착력에 영향을 주며, 특히 다양한 모재(비정질재료, 철계, 비철계, 탄화물, 산화물)에 대한 이온세정의 가스종류 및 바이어스전압, 가스분압은 중요한 변수가 된다. 예로서  $\text{SiO}_2$  재료인 유리의 경우 산소 이온세정에 의해 금속 코팅층과의 산화물 결합에 의해 밀착력이 향상 된다고 보고되고 있으며[65], Korner등은 Si 과 금속 모재에 수소와 아르곤 플라즈마로 세정한 후 산화물이 제거됨을 OES(optical emission spectroscopy)로 관찰하였으며, 이때 이온충돌에너지가 모재에 손상을 주지 않는 즉, 스퍼터링이 되지 않는 에너지 범위에서 세정해야 한다고 보고하였다.[66,67]

## 2-5-2. 글로우방전과 아크방전

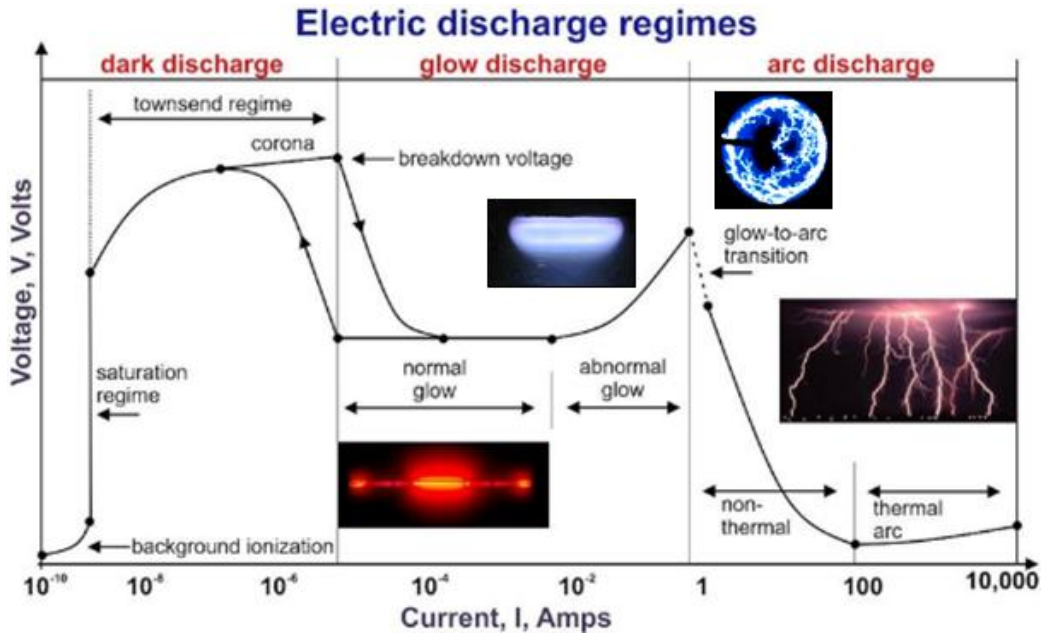


Figure 2-21. Spatial distribution of electric discharge regimes and potential profile.

Figure 2-21에서 나타낸 바와 같이  $10^{-5}$  A보다 낮은 전류에서 저전류 방전은 외부의 전자 공급 등에 의해서 발생 유지 될 수 있다. 이러한 영역이 Townsend (or dark) 방전이다. 임계전류가 초과 되거나 가스를 이온화시키기에 충분한 전위차가 인가될 때, 글로우 방전(glow discharge)내에서 발생되어진 전자와 이온 방전을 유지 시키게 된다[68]. 글로우 방전은 전류가 0.1 A가 될 때까지 증가하며, 전류가 더욱더 증가 하게 되면 정상방전(normal glow) 비정상 방전(abnormal glow)으로 변화하게 되어 음극 표면은 가스 이온에 의해 충돌 및 스퍼터링 하게 된다. 일반적으로 사용되고 있는 불활성기체의 압력은 방전 현상을 유지 시켜주기 위해  $5 \times 10^{-3}$  Torr 이상 이어야 하며 작업 압력 범위는  $2 \times 10^{-2}$  Torr에서  $10^{-1}$  Torr까지 사용된다. Figure 2-22에서 보이는 바와 같이 전류가 1 A를 초과하면 아크방전이 자연 발생하게 되며, 이때 전자는 음극으로부터 방출되어 시스템에 가스의 공급이 없이도 방전은 유지되게 된다. 이와 같이 진공 내에서 스스로 유지되는 아크를 진공아크(vacuum arc)라 하며 자기장이 존재할 경우 음극에서  $J \times B$ (전류  $\times$  자기장)에 반대 방향을 가지고 무질서 하게 움직이는 작은 아크 스팟에 의해 방출된 이온과 전자가 양극으로 이동하면서 플라즈마를 형성시킨다. 이때 방생되는 플라즈마의 특성은 다음과 같다.

- 플라즈마내에 중성이온은 거의 없다.
- 20%~100 %의 높은 이온화율을 가진다. 열증착방식은 0.1 %, 스퍼터링 1 %미만, 마그네트론 이온화율은 20 %정도에 비해 상당히 높다.
- 이온의 운동 에너지가 높다(20~100 eV). 열증착방식은 0.1 eV, 스퍼터링의 경우 1 eV 정도이다.
- 전자는 거의 열에너지만 가지고 있다.
- 이온에 의한 전류는 약 8 % 정도이다.
- 플라즈마내의 전기장은 매우 약하다.
- 음극 스팟의 크기는 매우 작고( $10^{-8}\sim 10^{-4}$  m), 전류 밀도는 매우 크다( $10^6\sim 10^{12}$  Am<sup>-2</sup>).

음극 스팟의 속도는 음극재료, 분위기 압력, 자기장등에 의해 결정되며 약 202 m/s 정도이다. 그리고 음극 소모율(erosion rate)은 음극재료 표면상태 및 스팟의 특성에 의해 좌우된다. 음극 스팟은 일반적으로 표면이 심하게 오염된 곳, 금속의 결정구조가 취약한곳, 결정립계면 등을 따라 움직이는 경향을 나타내므로 음극 타겟의 물질도 스팟의 움직인 방향 및 속도를 결정하는 중요한 요소가 된다. 음극 스팟에서 방출되는 하전된 양이온의 에너지는 양극과 음극의 전위차에 비하여 매우 크므로(전위차 10~30 V, 이온에너지 13~50 eV) 이온은 쉽게 양극에 도달할 수 있다. 음극에서 방출된 양이온이 양극에 도달되게 되는 원인은 전위언덕 (potential hump) 이론에 의해 설명될 수 있다. Figure 2-22과 같이 음극 타겟에서 방출된 전자들은 음극 스팟 위에서 중성원자와 충돌하여 플라즈마를 형성하며 이때, 전자의 이동속도가 이온에 비하여 빨라 이 영역을 빨리 빠져 나가므로 이 부분은 양이온 공간전하(positive space charge)의 이온화 영역(ion cloud)을 이루게 된다. 이에 따라서 Figure 2-22에서 보이는 바와 같이 전위 언덕의 형성으로 이온은 양극으로 가속될 수 있는 충분한 에너지를 갖는다[69,70]

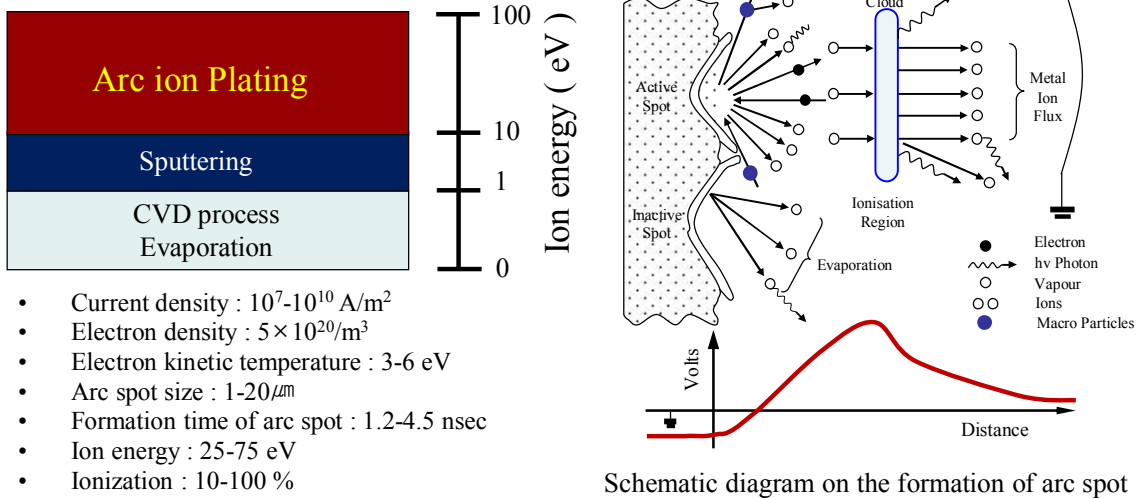


Figure 2-22. Schematic diagram on the formation of arc spot and characteristics of arc ion plating.

아크 방전을 이용한 코팅막의 증착할 경우 다음과 같은 장점을 가지게 된다 [71,72].

- 저온에서의 합성으로 인해 다양한 모재에 대해 적용이 가능하다
- high vacuum 상태에서 공정이 이루어져 불순물에 의한 오염이 적다.
- 복잡한 형상의 모재에도 우수한 표면 도포성과 uniformity를 나타내며 높은 증착속도를 가진다.
- 높은 이온화율과 그리고 이 이온들의 높은 kinetic 에너지에 의한 높은 코팅막의 밀도와 우수한 adhesion 특성을 가진다.
- 많은 코팅변수들에 대해서도 높은 품질, 화학 양론적 반응성 코팅이 우수하다.

아크이온플레이팅 증착방법의 경우 기본적으로 높은 초기 진공이 요구된다. 통상 공정 압력은  $10^{-3}$  Torr의 영역에서 코팅을 행하고, 고품질을 위해 기본 진공  $10^{-6}$  Torr 영역의 진공도가 필요하다.

### 2-5-3. Structure Zone Models 그리고 미세구조 제어

코팅막의 형성은 기판 위에 원자 흡수, 핵 생성, 그리고 뾰족한 코팅막 구조를 성막하기 위한 연속적인 과정이다. 플라즈마가 없는 기상 증착 과정에서는 핵생성 방식과 필름 성장은 주로 기판, 코팅막 재료 및 시스템의 온도 등의 열화학적 특성에 의해 생성된다[73]. 코팅막 증착은 총 3개의 단계를 나타내는데 1) 분자, 원자, 이온의 형성 2) 이러한 종류들이 기판에서 매개체를 통한 수송, 3) 고체 침전을 형성하기 위한 직접 또는 화학반응을 경유한 기판에서의 응축으로 나눌수 있으며 코팅막의 핵생성과 성장은 Figure 2-24에 보듯이 세 유형으로 묘사된다[74].

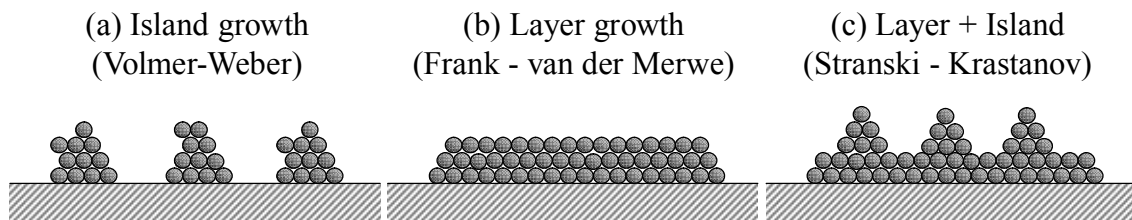


Figure 2-23. Three modes of thin film nucleation and initial growth processes.

a) Island type (Volmer-Weber type): 흡착 원자간의 결합력이 흡착원자와 기판보다 강할 때, 그 무리들은 섬을 형성하기 위하여 세가지 방향으로 성장한다.

b) Layer type (Frank-van der Merwe type): 흡착 원자간의 결합력이 흡착원자와 기판보다 약할 때, 형성된 무리들은 층과 층사이로 성장한다.

c) Mixed Type (Stranski-Krastanov type): 혼합된 성장은 층과 층사이로 결합하고 섬모양으로 성장한다. 이러한 경우, 단층이 성장한 후에 층의 성장은 순조롭지 않고 섬모양으로 형성된다. 이 유형에서 코팅막 성장은 불명확하다. 변형 에너지의 풀림과 같은 요인으로 섬 모양의 형성을 야기한다. 이러한 성장 유형은 많은 종류의 코팅막 기구에서 일반적으로 관찰된다.

일반적으로 외부 입력 에너지가 코팅막의 형성을 용이하게 하고, 코팅막의 질을 향상시키는데 필요하며 세 가지 구분으로 나눈다. 1) 화학적으로 유도된 유동성, 2) 열 에너지, 3) 운동에너지. 화학적으로 유도된 유동성은 증기로부터 자연적으로 생성된다. 열에너지는 기판의 가열로부터 나타나며, 운동에너지는 활성화된 이온 충격(ion bombardment)과 코팅막의 증착동안 이온과 중성자의 운동량 전달에 의해 생성된다. 모든 유형의 에너지는 기판 표면에서 원자의 이동을 더욱 활발하게 하며, 코팅막 형성 에너지를 제공한다. 일반적으로 대부분 플라즈마와 연계된 증착 기구는 약 300~400°C의 기판온도에서 사용되어 진다.



과거 20년 동안, structure zone 모식도가 증착 조건에 따라 코팅막 구조와 관련 시키기 위하여 제안되었다. 1960대에 코팅막 구조와 특성에 대한 PVD 증착 변수에 대해 일반화시키는 노력을 하였다. 코팅막의 녹는 점  $T_m$ 은 일반적인 재료의 변수로, 기판 온도  $T$ 는 증착 프로세스 변수로 나타내었다. 다른 zone 모델들이  $T/T_m$ (상응하는 온도 고려)에 근거하여 발전하였고, 유형적인 예시들은 진공 증기 증착을 위한 Movchan-Demchishin 모델을 포함하고[75], 열적 증발을 위한 Grovenor 모델[76], 음극과 자기 증착을 위한 Thornton 모델[77], 그리고 이온 빔 증착을 위한 Messier 모델 [78]들을 포함한다.

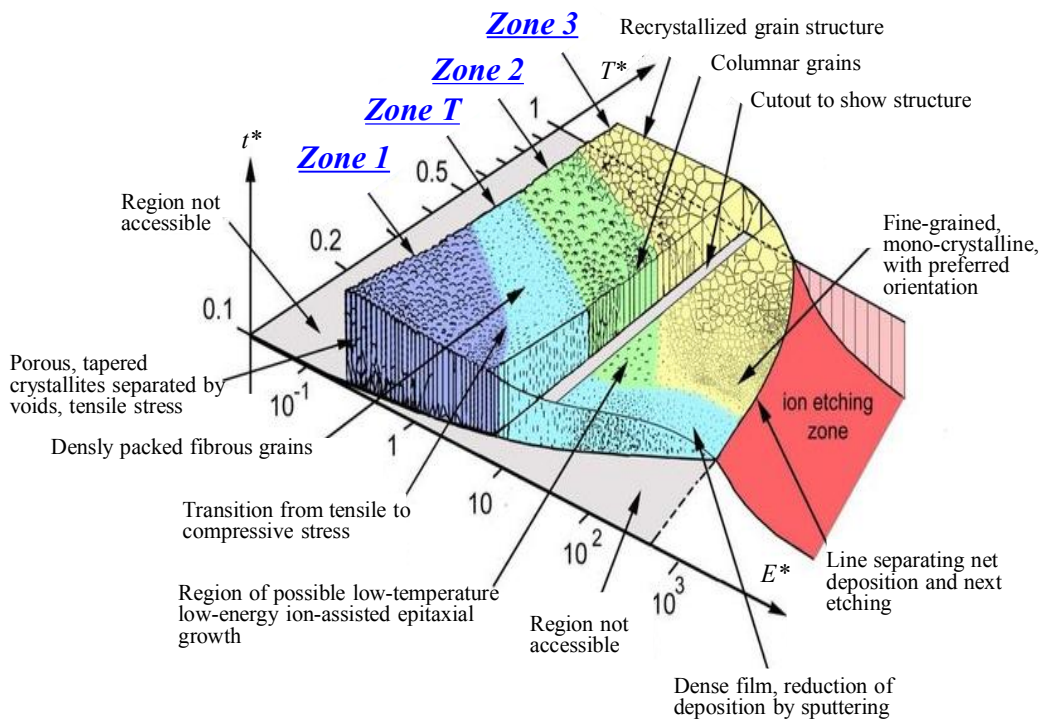


Figure 2-27. (a) Movchan (1969), (b) Thornton (1974), (c) Messier (1984) and (d) Grovenor (1984) structure zone diagram.

Figure 2-24에 보이듯 미세구조는 상응하는 온도에 따라 4개의 zone으로 분류하였다. 기판 온도가  $0.15T_m$ 에서 다공성 주상 결정립으로 구성된 코팅막(Zone I), 기판 온도가  $0.15T_m \sim 0.3T_m$ 에서 Zone I과 Zone II 사이의 천이 영역(Zone T), 결정립 크기를 증가시키고 확산을 위한 큰 표면 이동성을 갖는 증착원자에 기인한 치밀한 주상 조직(Zone II),  $0.5T_m$ 보다 높은 기판 온도에서 벌크 확산에 의해 생성되는 조직(Zone III)가 있다.

가장 많이 알려지고 중요한 Zone 모델은 음극 마그네트론 스퍼터링 공정을 적용한 Thornton 모델이다[77]. Thornton 모델에서 증착가스 압력은 코팅막 구조를 결정

하는데 매우 중요한 공정 변수이다. Zone I, Zone T, Zone II, Zone III에 대하여 다른 4개의 zone 모델을 제안하였다. Zone I ( $T/T_m < 0.3$ )은 기공이 많고 ‘open’ 기공 입계 구조이다. 이러한 구조는 그림자(shadowing) 효과와 결합한 약한 표면 확산 때문에 나타난다. Zone T는 Zone I과 Zone II 구조로 변하는 간격이 없고 치밀한 구조를 가지는 천이구간으로 온도가 상승함에 따라 치밀한 주상 결정립을 나타낸다. Zone T 코팅막에서는 Zone I, Zone II에 비해 좀 더 매끄러운 표면을 가진다. 기판 온도가 약  $0.5 T_m$ 보다 높을 때, Zone II로 바뀐다. Zone II는 결정립계와 분리된 주상 결정립으로 구성되어 있으며, 표면 확산 제어 성장의 원인으로 나타난다. 격자 확산은 높은 기판 온도에서 나타나며 넓은 등방의 Zone III 영역이 나타난다. 온도 범위를 확인하였을 때 가스 압력의 증가는 높은  $T/T_m$  값의 비율에 다른 영역의 생성범위로 이동시킨다. 증착동안 가스압력 감소는 기상과 가스 원자 사이의 탄성충돌로 인한 평균 자유 경로를 증가시킨다. 이러한 거동은 기판 표면에 영향을 미치는 기상의 높은 에너지를 나타내며 치밀한 미세구조를 나타낸다. Messier[78] 등은 기판 표면에 이르는 이온 에너지와 함께 증착 구간에서 가스압력을 대체함으로써 Thornton 모델을 개선하였다. 충격에너지 증가에 따라 Zone I 감소에 비례하여 Zone T의 영역이 증가하였다. 또한 Zone I과 Zone T의 주상조직 안에 발견되며, 고유 구조는 다결정이나 비정질 구조가 될 수 있다.

Thornton과 Messier 모델은 간단함과 산업 적용이 뛰어나기 때문에 오늘날 많이 사용되어지고 있다. 이 두 모델의 결합은 많은 경우에서 증착된 코팅막의 미세구조를 예측할 수 있으나 이온/금속 유속 비율과 같이 이온 충돌의 효과는 고려되거나 포함하지 않았다.

<참 고 문 헌>

1. N. Geier, J. P. Davim and T. Szalay, *Comp. Part. A: Appl. Sci. and Manu.* 125 (2019) 105552
2. L.S. Palatnik and A. I. Fedirenko, *J. Crys. Grow.* 52 (1981) 917-924
3. K. KADAU, T.C. GERMANN, P.S. LOMDAHL, B.L. HOLIAN, D. KADAU, P. ENTEL, M. KRETH, F. WESTERHOFF, and D.E. WOLF, Molecular-dynamics study of mechanical deformation in nano-crystalline aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(9) (2004) 2719-2723.
4. M. B. chamnerlain and S. L. Lehoczky, *Thin Solid Films*, 45 (1977) 189-194
5. L. S Wen, R.F. Huang, L.P. Guo, J. Gong, T.Y. Wei and Y. Z. Chuang, *J. Magnet. Mater.* 126 (1993) 200-2002
6. N. V Movchan, *Mathematical modelling of solids with nonregular boundaries*
7. U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J.-E. Sundgren, L. C. Markert, and J. E. Greene, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 481
8. M. Larsson, P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, U. Wahlstro " m, and L. Hultman, *Surf. Coat. Technol.* 351 (1996) 86-87.
9. K. M. Hubbard, T. R. Jervis, P. B. Mirkarimi, and S. C. Barnett, *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 4446.
10. P.B. Mirkarimi, L. Hultman, and S. A. Barnett, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2654.
11. S.B Heo, J. H Kim and I-W Park, *J. Kor. Machine*, 57 (2017) 42
12. S. Veprek, A. NiederHofer, K. Moto, T. Bolom, H. D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger and A. Bergmaier, *Surf. Coat. Tech*, 133-134 (2000) 152-159
13. I-W. Park, S. R. Choi, M. H. Lee and K. H. Kim, *J. Vac. Sci & Tech A*, 21 (2003) 895
14. C. Louro, A. Cavaleiro, S. Dub, P. Smid, J. Misil and J. Vlcek, *Surf & Coat. Tech.* 161 (2002) 111-119
15. E. Martinez, R. Sanjines, A. Karimi, J. Esteve and F. Levy, *Surf & Coat. Tech.*, 180-181 (2004) 570-574
16. I-W. Park, A. O. Kunrath, D. Zhong, J. J. Moore, A. A. Voevodin, E. A. Levashov and K. H. Kim, *J. Vac. Sci. & Tech. B*, 23 (2005) 588
17. M.Stuber, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck and D. Schild, *Surf & Coat. Tech.*, 150 (2002) 218-226

18. A. A. Voevodin, J. P. O'neill, S. V. Prasad and J. S. Zabinski, *J. Vac. Sci & Tech A*, 17 (1999) 986
19. R. Fella, H. Holleck and H. Schulz, *Surf & Coat. Tech.*, 36 (1988) 257-264
20. A. A. Voevodin, M. A. Capano, S. J. P. Laube, M. S. Donley and J. S. Zabinski, *Thin soild Films*, 298 (1997) 107-115
21. Verhoeven, *Fundamentals of physical metallurgy* (1975)
22. Cahn and Haasen, *Physical metallurgy* (1996)
23. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman and H. Clemens, *Pro. Mat. Sci.*, 51 (2006) 1032-1114
24. Ashby and Jones, *An introduction to microstructures, processing and design* (1994)
25. Bhat and Rao, (1994)
26. Porter and Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, reprinted (2001)
27. R. F. Zhang and S. Veprek, *Mat. Sci. & Eng. A*, 424 (2006) 128-137
28. Cahn, *Acta Mat.* 9 (1961) 795-801
29. M. Hillert, *Acta Mat.* 9 (1961) 525-535
30. L. Q. Chen, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 32 (2002) 113-140
31. R.F. Zhang, S.H. Sheng, S. Veprek, *Acta Mat.* 56 (2008) 4440-4449
32. P. Karvankova, M. G. J. Veprek-Heilman, D. Azinovic, S. Veprek, *Surf. Coat. Tech.*, 200 (2006) 2978-2989
33. L. Shizhi, S. Yulong and P. Hongrui, *Plasma Chem. & Proc.* 12 (1992) 287-297
34. S. Veperek, S. Reiprich and L. Shizhi, *Appl. Phys, Let.*, 66 (1995) 2640-2642
35. R. W. Hertzberg, *Deformation and fracture mechanics of structural materials* (1989)
36. Kelly and Mac Millan, *Strong Solids* (1986)
37. E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc. B*, 64 (1951) 1085-1086
38. N. J. Petch, *Philosophical Magazine*, 1 (1956) 331-337
39. A. Lasalmonie and J. L. Strudel, *J. Mat. Sci.*, 21 (1986) 1837-1852
40. E. Arzt, *Acta Mat.* 46 (1998) 5611-5626
41. J. Schietz, F. D. D. Tolla and K. W. Jacobsen, *Nature*, 391 (1998) 561-563
42. J. E. Carsley, J. Ning, W. W. Milligan, S. A. Hackney and E. C. Aifantis, *Nanostructured Mat.*, 5 (1995) 441-448

43. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, *Scripta metallurgica*, 23 (1989) 1679–1684
44. R. W. Siegel and G. E. Fougere, *Nanostructure Mat.*, 6 (1995) 205–216
45. M. Ashby, *Acta Met*, 20 (1972) 887–897
46. Lim (1998)
47. S. Veperek, P. Nesladek, A. Niederhofer, F. Galatz, M. Jilek and M. Sima, *Surf. Coat. Tech.*, 108–109 (1998) 138–147
48. W. D. Sproul, *J. Vac. Sci & Tech. A*, 12 (1994) 1595–1601
49. Dieter (1976)
50. M. Marder and J. Fineberg, *Physics Today* (1996)
51. A. A. Voevodin, J. P. O’neill and J. S. Zabinski, *Surf. Coat. Tech.*, 116–119 (1999) 36–45
52. G. M. Pharr, *Mat. Sci. Eng. A*, 253 (1998) 151–159
53. P. M. Anderson and J. R. Rice, *Acta Met.* 33 (1985) 409–422
54. C. Rebholz, A. Leyland, A. Matthews, C. Charitidis, S. Logothetidis and D. Schneider, *Thin Solid Films*, 514 (2006) 81–86
55. A. Layland and A. Matthews, *Wear*, 246 (2000) 1–11
56. K. Miyoshi, *Wear*, 251 (2001) 1061–1067
57. Lansdown, *Molybdenum disulphide lubrication* (1999)
58. A. A. Voevodin, T. A. Fitz, J. J. Hu and J. S. Zabinski, *J. Vac. Sci & Tech. A*, 20 (2002) 1434–1444
59. I-W. Park, S. R. Choi, J. H. Suh, C. G. Park and K. H. Kim, *Thin Solid Films*, 447–448 (2004) 443–448
60. S. Wilson and A. T. Alpas, *Wear*, 245 (2000) 223–229
61. J. Takadom, H. Houmid-Bennani and D. Mairey, *J. Eur. Cer. Soc.*, 18 (1998) 553–556
62. S. Veprek, *Surf. Coat. Tech.*, 97 (1997) 15–22
63. J. B. Choi, K. Cho, Y. D. Kim, K. H. Kim and P. K. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 42 (2003) 6556–6559
64. B. G. Llauro, R. Hillel and F. Sibieude, *Chem. Vap. Deposition*, 4 (1998) 247–252
65. W. Petasch, B. Fegel, H. Schmid, *Surf. Coat. Technol.*, 97 (1997) 176.

66. D. Korzec, H. Rapp, D. Theirich and J. Engeman, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 12 (2) (1994) 369.
67. N. Korner, E. Beck, *Surf. Coat. Technol.*, 76-77 (1995) 731.
68. David A. Glocker, *Handbook of Thin Film Process Technology*, Insti, Phy. Publish and Philadelphia (1995).
69. Clark Bergmann. *Ion Plating and implantation applications to materials*, ASM Conference proceedings, 3-5 June (1985) 115 (ed) Robert F. Hochman.
70. Plyutto A. A., Ryzhkov V. N. : *Sov. Phys. JETP* 20 (1974) 328.
71. N. A. G. Ahmed : *Ion plating Technology Developments and Application*, (1987) 103.
72. A. Matthews and D. G. Teer : *Thin Solid Films*, 72 (1980) 541.
73. A. Anders, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2005) 1893-1906
74. K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials* (2004)
75. B. A. Movchan and A. V. Demchishin, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 28 (1996) 653-660
76. C. R. M. Geovenor, H. T. G. Hentzell and D. A. Smith, *Acta Met.*, 32 (1984) 773-781
77. J. A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7 (1977) 239-260
78. R. Messier, A. P. Giri and R. A. Roy, *J. Vac. Sci. & Tech. A*, 2 (1984) 500-503

## 제 3장. 실험장치 구성 및 방법

### 3-1. 모재 전처리 공정

일반적으로 코팅층 불량률의 대부분은 전처리 공정에 기인된다고 보고되고 있다 [1]. 모재 표면의 청정도는 증착된 코팅의 미세조직, 밀착력에 큰 영향을 미치므로 세심한 주의가 필요하다. 따라서 진공상태에서 플라즈마를 이용하여 코팅을 합성하기 전에 모재 표면에 존재하는 불순물(대개 산화물 등의 화합물과 유지성분)을 제거하는 전처리 과정을 반드시 거쳐야 한다. 전처리 공정이라 함은 코팅에 요구되어지는 다양하고 높은 특성을 가진 코팅막 합성 공정을 수행하기 전에 모재의 표면을 청소하고 표면개질 등을 포함한 표면 상태를 제어하는 과정을 말한다. 모재의 표면을 깨끗하게 하기 위하여 표면에 존재하는 오염물질을 요구되는 청정도까지 제거시키는 세정 또는 세척 공정만을 의미하기도 하지만, 외관상 혹은 내식성 등에 악영향을 미치는 막을 제거하는 단계이다. 또한 표면의 물리적, 기계적 특성 개선 및 표면 반응 개선에 의한 표면 활성화와 핵형성을 제어하는 일련의 과정까지도 모두 포함될 수 있다[2].

본 연구에서는 지름 30 mm, 디스크형의 초경(WC-Co)시편과 (100) 결정 배향성을 갖는 단결정 실리콘(Si) 웨이퍼, 스테인리스(Stainless) 스틸 시편을 모재로 사용하였다. 실리콘 웨이퍼는 코팅막내 화학적 조성, 코팅막의 두께 및 미세구조 분석에 사용되었고, 초경시편과 스테인리스스틸 시편은 결정성 및 배향성, 미소경도, 고온 마찰계수 등 기계적 특성과 고온 마찰 및 내산화 특성 분석을 위해 사용되었다. 시료는 세척공정 후 코팅 시스템에 장착된 지그에 장입하였으며 챔버 내 분위기를 온도를 승온시켜 내피 및 챔버 내부에 흡착되어 잔류하고 있는 산소 및 불순물들을 제거하였고 코팅막의 증착 공정 실험 전 아르곤( $Ar^+$ ) 이온을 활용하여 모재 표면에 이온세정(Ion etching) 함으로써 모재 표면의 클리닝을 진행하였다.

### 3-2. 물리적 및 화학적 방법

시편을 챔버에 장입하기 전 모재의 전반적인 전처리 공정 과정으로 먼저 코팅막의 밀착력 향상을 위해 블라스팅(Blasting) 및 랩핑(Lapping)과 같은 물리적 전처리 과정을 통하여 의해 모재 표면에 요철 형성 및 표면적을 증가시켰으며, 이후 스프레이(Spray) 및 세정(Cleaning)의 화학적 전처리 과정을 통해 모재 표면에 존재하는 유기물 및 오염원을 제거하였다. 통계상 코팅층 불량률의 대부분이 앞서 언급한 전처리 공정에 원인이 있는 것으로 나타난다. 따라서 모재표면의 청정도는 코팅피막의

형성 및 밀착력에 큰 영향을 미치므로 세심한 주의를 요한다. 기존의 전처리 공정은 에탄올(ethanol), 아세톤(aceton), IPA(isopropyl alcohol), 증류수(distilled water)를 이용한 초음파 세척을 사용해 왔다. 하지만 이러한 초음파 공정의 경우 기본적인 세척은 가능하나 유기물, 무기물, 잔류 가공유 등의 불순물이 남을 수 있으며 이로 인한 코팅막의 박리, 색상 변화 등의 불량 발생하게 된다. 특히 대형화, 양산화를 위해서는 체계적인 시스템이 필요하다.

따라서 본 연구에는 연속식 초음파 시스템을 이용하여 알카리 세정제를 사용한 공정을 사용하였다. 초음파 세척 시 알코올, 에탄올 외에 알카리 세정액 등을 화학적 세정을 기반으로 한 복합 표면처리 공정을 적용하며 최적의 세정력을 보이는 공정을 확립하였다. 이러한 세척공정은 알카리 세척액을 사용하여 스프레이, 초음파 세척, 건조의 순서로 하였고 세척액의 농도, 온도 등을 제어하였으며 자세한 세척공정을 아래에 요약하였다.

<1단계 - Spray공정 : Spray plus (3%), HT1153 (3%)>

- Spray 방식으로 오염물질을 떨어트리는 효과가 높으며 오염물질을 제거하기 위해 시료의 표면을 유연하게 해주는 효과가 있다.

<2단계 - 세척공정 : HT1401 (1%), HT1170 (1%)>

- 아주 강한 알카리 세정제로 표면을 클리닝하는 가장 중요한 공정으로, 세정액에 계면활성제를 포함시켜 오염원을 제거함과 동시에 활성화 시키는데 효과적이다

<3단계 - 방청공정 : HT1233 (4%)>

- 최종 세정단계의 사용되어지는 세척액으로 표면을 소수성으로 개선하는 효과를 가지며 건조, 방청 등의 효과가 있다.

<4단계 - 건조공정: Anti-corr.>

- 세정제를 세척하는 공정으로 주로 알코올, 아세톤, 물 등으로 이루어지며 시편 장입 전 마지막 세척 공정이다.

### 3-3. 코팅막 합성 (Deposition)

#### 3-3-1. 아크이온플레이팅 장치의 구성

아크이온플레이팅 시스템은 기본적으로 진공챔버, 진공펌프, 아크소스 및 필터드 아크 건, 파워서플라이, 그리고 냉각수 및 가스 공급 장치로 구성 되어있다. 진공도는 저진공대  $1 \times 10^{-3}$ Torr 까지 배기 할 수 있는 로터리 펌프와 고진공대 최대  $5 \times 10^{-6}$ torr까지 배기 할 수 있는 터보펌프로 구성 되어 있으며 진공도는 컴팩션 계



이제, 이온게이지 및 바라트론게이지로 제어되었다. 본 실험 장치의 진공챔버는 가로×세로×높이가 800×800×1,500cm인 육각기둥 형이며 유효코팅면적은 500×500×1,000cm 이다. 챔버 재료는 스테인레스 강판을 사용 하여 제작되었고 시편을 장입하는 지그는 공전과 자전이 가능하여 코팅막의 균일성을 확보할 수 있게 설계되었다. 타겟은 챔버의 좌측과 우측에 대칭을 이루고 있으며 한면에 4개씩의 타겟을 장착할 수 있다. 본 연구에서는 상단에서부터 3개의 타겟을 이용하여 코팅막을 합성하였으며 장비 내부의 배치도와 장치를 각각 Figure 3-1, 3-2에 나타내었다. 본 연구에서 활용한 타겟은 밀착층 증착을 위한 순수 Ti 타겟과 중간층, 지지층 및 메인층 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막을 합성하기 위해 Ti-Al(33:67 at%), Ti-Si(80:20 at%), Ti-Cu(90:10 at%) 타겟으로 구성되어 성막과정을 수행하였다.

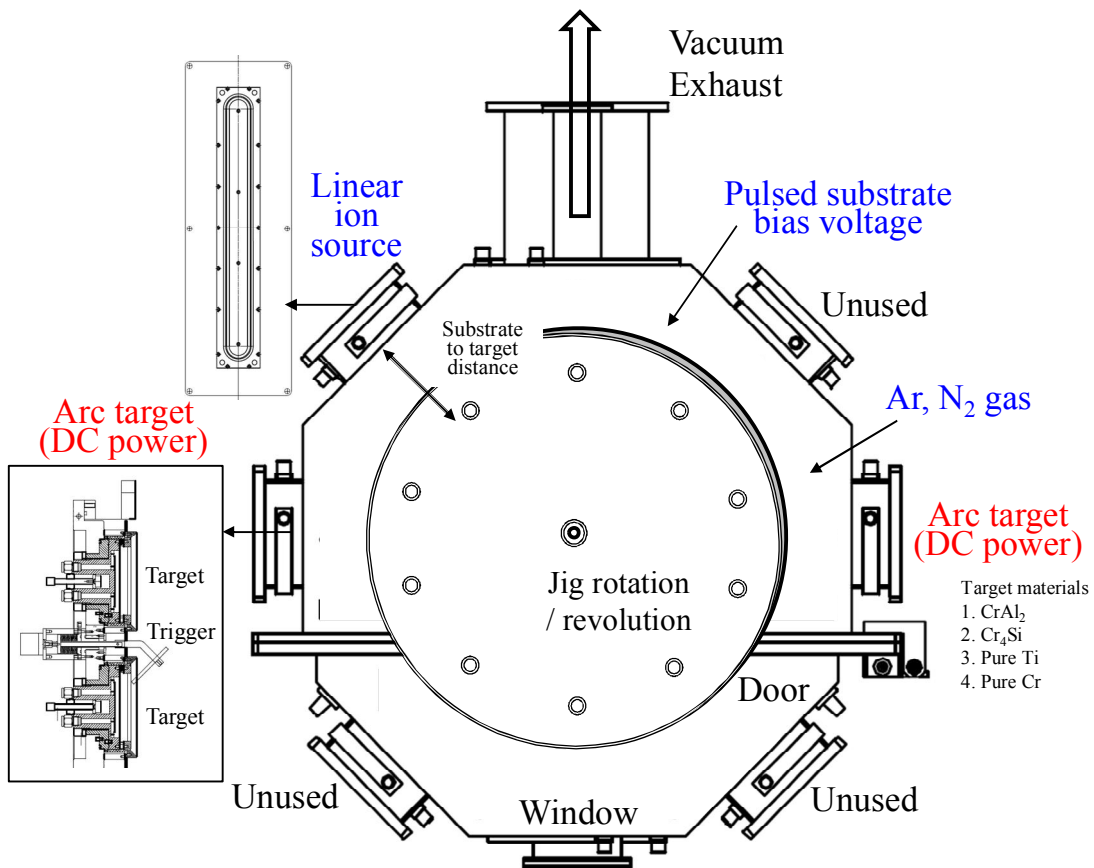


Figure 3-1. Detailed schematic drawing of the arc ion plating equipment in Korea institute of industrial technology.

Layout inside the chamber

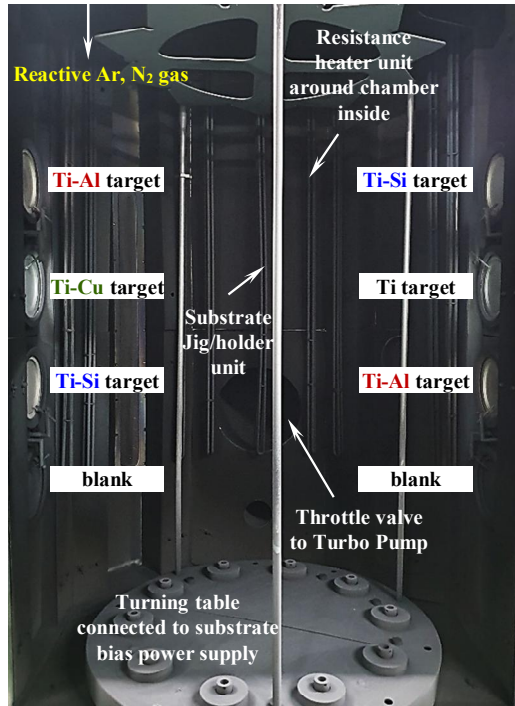
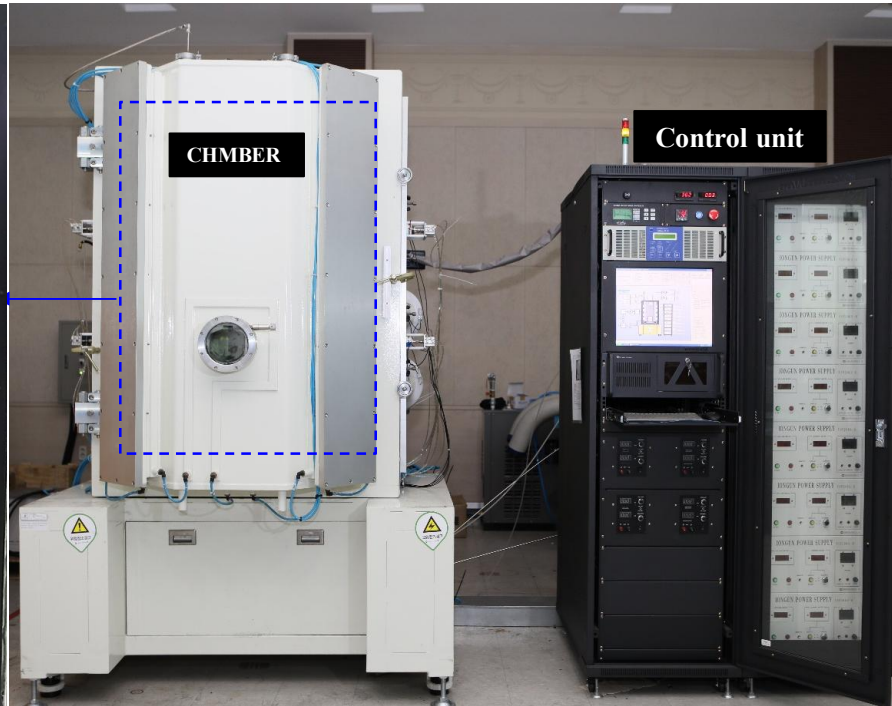


Photo of arc ion plating system (AIP)



Coating (sample)



Figure 3-2. Layout inside the chamber (left), photo of arc ion plating equipment(center) and it' s arc plasma during coating process (right)

### 3-3-2. 공정변수 최적화

본 연구에서 활용한 아크 이온 플레이팅 장치는 합성 공정에 따라 공정변수의 제어가 가능하다. PVD (Physical Vapor Deposition) 를 이용한 코팅막의 제조공정에서, 코팅막의 형성에 영향을 미치는 주요한 공정인자는 기체와 유량(gas ratio), 인가 전력(target current), 타겟과 시편간 거리(target to substrate distance), 기판바이어스(substrate bias) 등이 있다[3]. 기체의 유량과 공정압력(working pressure)과 같은 기체 분위기의 변화는 코팅막의 상형성과 타겟 오염현상에 영향을 미치고 코팅 표면의 미세구조에 변화를 가져오며 기판바이어스 전압은 코팅의 증착률과 미세구조에 주로 영향을 미친다. 이와 같은 공정 인자에 의한 코팅막의 상과 미세구조의 변화는 코팅막의 경도, 밀착력, 내마모성과 같은 기계적 특성의 변화로 나타날 수 있다고 보고되고 있다[3]. 본 연구에서는 챔버의 유효면적 및 부피를 고려하여 코팅막 합성 공정 조건을 설계하였다. 그리고 가스량, 바이어스 전압 등 공정변수에 따른 코팅막의 미세구조와 경도 등 기계적 특성을 평가하여 최적의 공정 조건을 확립하였다. 또한 나노복합체 코팅막의 높은 경도와 밀착력 등 우수한 기계적 특성을 구현하기 위해 코팅막의 합성온도를 약 350 °C 이상으로 유지하였으며 타겟과 모재 사이의 거리는 50 cm로 하였고 초기진공도는  $7 \times 10^{-5}$  Torr이상, 공정진공도는  $7 \times 10^{-3}$  Torr에서 코팅막의 합성을 진행하였다. 시편을 거치 한 치구는 공전과 자전을 동시에 시켜 코팅막의 균일도를 확보하였다.

### 3-3-3. 열역학적 계산

HSC Chemistry 5.11 소프트웨어는 Barin, Landolt 와 JANAF table에 근거한 열역학적 데이터를 이용하여 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-Si-Cu-N 의 코팅 시스템에서 반응하는 상, 생성된 상(phase formation)의 안정성 및 평형 조성(equilibrium composition)을 계산하는데 사용된다. 이 소프트웨어를 이용해 순수한 물질과 이상용액(ideal solution) 사이의 화학적 평형을 계산하는 것이 가능하고 또한 이러한 계산을 이용하여 합성 중에 형성된 미량의 원소도 확인이 가능하다. 물론, HSC 소프트웨어는 속도론(Kinetics)를 고려하지 않기 때문에 이러한 결과를 검증하기 위해서는 실험적으로 확인이 필요하지만 이러한 시뮬레이션 결과를 토대로 많은 실험적인 시행착오(try-and-error)를 줄일 수 있다.

### 3-3-4. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막 합성

본 연구에서는 Ti / TiN / Ti-Al-N / Ti-Al-Si-N / Ti-Al-Si-Cu-N 의 다기능성 코팅막의 구조를 설계하고 Ti-Al-Si-N, Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막을 기능성 최종층으로 형

성하였다. 상부 코팅막을 합성하기 전 코팅막의 기계적 특성 향상과 밀착도 향상을 위해 밀착층(adhesion layers)이 증착 되었다. 금속에칭공정은 클리닝한 시료의 표면을 공정온도에서 일정시간 유지 시킨 후 negative bias 600 V 를 인가하여 에칭하였으며 고순도 Ti 타겟을 사용하여 온도 350°C, 공정압력  $7 \times 10^{-3}$  Torr, 전류 70 A, 아르곤가스 400 sccm 분위기에서 공정을 진행하였다. 앞서 언급한 바와 같이 이러한 에칭 공정은 기판의 표면과 코팅층 간의 밀착력을 향상시키기 위함이다. 본 공정을 통해 약 200 nm 의 Ti 금속 코팅막을 우선 형성시킨 후 상부에 TiN 코팅막을 적층시켰다. 상부 하지층(unlayer)과 기능부의 밀착력 증대를 위해 성장시킨 TiN 코팅막은 최적화 된 기존의 공정 조건하에서 20 분간 300 nm 이내로 성막 되었다. 챔버내의 초기진공도를 로터리펌프(rotary pump)와 터보분자펌프(turbo molecular pump)를 사용하여  $7 \times 10^{-6}$  Torr 이하에 도달하도록 유지 한 후 MFC(mass flow controller)를 통하여 반응성 질소( $N_2$ )가스를 유입시켜 공정을 수행하였다. 이 때 공정진공도는 대략  $7 \times 10^{-3}$  Torr로 유지하며 합성하였으며 스톱밸브(throttle valve)를 이용하여 진공도를 제어하였다. 코팅 공정 시 질소 가스는 코팅막의 증착시 반응성을 높이기 위해 각각의 타겟 뒤편에서 주입하여 효율을 향상시켰다.

절삭공구에 적용하기 위한 코팅막의 가공 성능 향상 방안으로 하지 지지층(gradient layer)의 개선은 밀착력(adhesion)의 향상 및 내치핑성을 증가 시킬 수 있다. 중간층으로 사용되는 Ti-Al-N 코팅막은 공정 최적화를 위해 고정되어지는 변수(온도, 기판회전속도, 공정압력)는 선행연구 결과[4]를 활용하였다. 합성 공정에서 초기 증착 변수(바이어스, 가스량)를 설정하여 코팅막의 기계적 특성을 평가하였으며 앞서 서술한 Ti/TiN 합성 공정에 이어 연속적으로 수행하였다. 코팅막의 합성 조건은 동일하게 설정하였고 시간 변화에 따라 두께를 제어 하였으며 바이어스와 가스량 변화가 코팅막에 특성향상에 미치는 영향을 고려하여 최적의 특성을 나타내는 코팅막 합성 조건을 확립하였다. 코팅막 합성을 위한 타겟은 순수 Ti 및 Ti-Al(33:67 at.%)의 원형 타겟을 사용하였고 각각 70 A, 80 A 의 전류를 인가하여 합성하였다. 동시에 기판 바이어스 전압을 -80 V, 공정가스는 400 sccm으로 고정하여 공정을 수행하였다. 공정진공도는  $7 \times 10^{-3}$  Torr에서 수행하였고 Ti-Al 타겟과 Ti 타겟에 인가되는 전류에 따라 4분에서 6분 간격으로 교차 증착하여 다층코팅막을 합성하였다.

메인층(multi-functional layer)은 절삭가공 시 고하중, 응력집중, 온도증가 등 극한 환경에서 내구성 확보를 위해 설계되었다. 코팅막내의 Ti, Al, Si 의 조성을 제어하기 위해 Ti-Al 타겟과 Ti-Si 타겟에 인가되는 전류를 40 A에서 100 A 로 변화시키며 코팅막을 합성 하였다. 증착온도 및 공정압력, 가스량은 앞서 서술한 밀착층, 중간층의 공정 조건과 동일하게 셋팅 되었다. Ti-Al-Si-N 코팅막은 공정시간을 30분, 60분으로 조절하여 약  $0.5 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$  로 합성되었고 그 결과 코팅막 내에 Ti 함유량

27.4 at.%~37.5 at.%, Al 함유량 6.3 at.%~20.6 at.%, Si 함유량 1.5 at.%~7.4 at.%를 포함하는 코팅막들을 얻을 수 있었다. 또한 코팅막의 내마모 및 고인성 특성을 향상시키기 위해 Ti-Cu(90:10 mol%) 타겟의 전류를 제어하여 최종 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막 내 Cu 함유량을 1~5 at% 범위로 조절하였다.

가장 상부에 약 100 nm 의 산화물 코팅막은 내산화성의 향상을 극대화시키기 위한 층으로 조건에 따라 선택되어 질 수 있다. 코팅막의 두께는 증착시간을 조절함으로써 약 3  $\mu\text{m}$  ~ 3.5  $\mu\text{m}$  정도로 코팅막을 형성하였으며 증착이 끝난 후 시편을 꺼내기 전에 상온까지 냉각을 시킨 후 배기하여 분석을 수행하였다. 자세한 코팅막의 합성조건은 Figure 3-3에 요약하였다.

Layer-by-Layer Deposition Conditions (FGC' Arc Ion Plating)		Arc target current (A)				Gas flow ratio			Bias vol. (V)	Time (min)
		Ti-Al	Ti-Si	Ti-Cu	Ti	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>		
Functional graded	Oxi-/tribo-layers (Al+O+N, 0.1 $\mu\text{m}$ )	70						300	80	10
	Multi-functional nanocomposite layer (Ti-Al-Si-Cu-N, 1.0 $\mu\text{m}$ )	60	60	80		400			80	60
	Supporting multi-layers (Ti-Al-Si-N, 1.0 $\mu\text{m}$ )	60	60			400			80	30
	Intermediate multi-layers (Ti-Al-N+Ti <sub>x</sub> 5, 0.5 $\mu\text{m}$ )	60	60			400			80	50
	2 <sup>nd</sup> Adhesion layer (TiN, 0.3 $\mu\text{m}$ )				70	400			80	20
	1 <sup>st</sup> Adhesion layer (Ti, 0.2 $\mu\text{m}$ )				70		300		600	20
WC-Co insert tool substrates		Common conditions : Base pressure ( $5 \times 10^{-5}$ Torr), Working pressure $7 \times 10^{-3}$ Torr), Substrate temp. (~350°C), Rotational sample holder speed, etc								

Figure 3-3. Functional graded coating deposition condition by arc ion plating (i.e. Ti-Al-Si-Cu-N nanocomposite coating).

### 3-4. 코팅막 조성 및 미세구조 분석

#### 3-4-1. 조성 및 결정성 분석

코팅막의 조성, 정량적인 성분분석을 위하여 1개의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)채널과 5개의 WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy)채널을 가진 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 사용하였다(Figure 3-4).

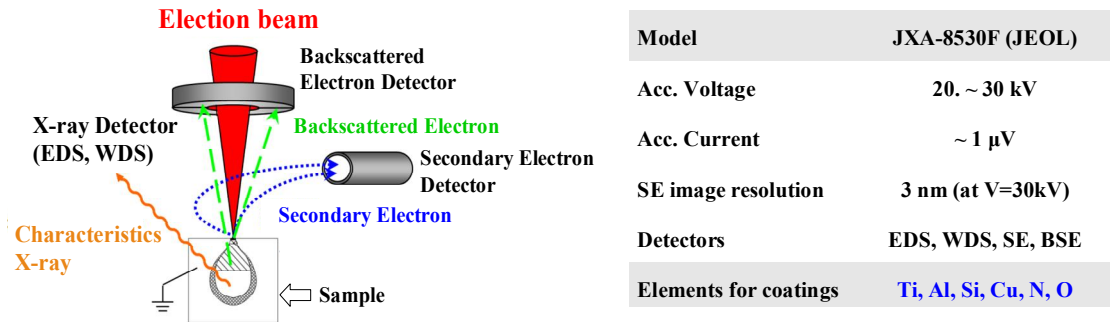


Figure 3-4. Schematic diagram of EPMA analysis and its characterization conditions.

EPMA 분석법은 일반적인 주사전자현미경(SEM)의 역할을 수행 하면서 전자빔에 의해 방출되어지는 특성 X-ray의 파장을 이용하여 보다 정밀하고 신속한 구성원소의 조성 및 정량분석에 널리 이용되어진다. 높은 분석 분해능 및 분석의 정확성과 낮은 측정 하한치 등의 장점을 가지고 있다. 또한 분석시간이 타 분석법에 비하여 상당히 짧으며, 재료에 손상을 주지 않는 비파괴 분석법으로 금속, 반도체, 전자재료, 세라믹 등의 조성 및 정량분석에 널리 이용된다. 본 연구에서는 다성분계 코팅막의 정량분석을 위해 EPMA 분석을 실시하였으며, 코팅막내 Ti, Al, Si, Cu, N 뿐만 아니라 불순물로 존재할 수 있는 O를 포함시켜 상대적 원자함량 비율을 계산하였다. 구체적인 분석조건은 Figure 3-4 에 나타내었다.

또한 증착된 Ti-Al-N 및 Ti-Al-Si-N 코팅막의 결정구조 및 우선 성장 방향을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Phillips Co., X'pert)을 이용하였다(Figure 3-5). 이 때 사용한 X-선은 Cu-K $\alpha$  선(25kV, 10mA)을 이용하였고 X-선 발생기와 시편의 각도는 6°를 유지하여 모재의 영향을 배제하기 위하여 저각으로 X-선 분석을 하였다.

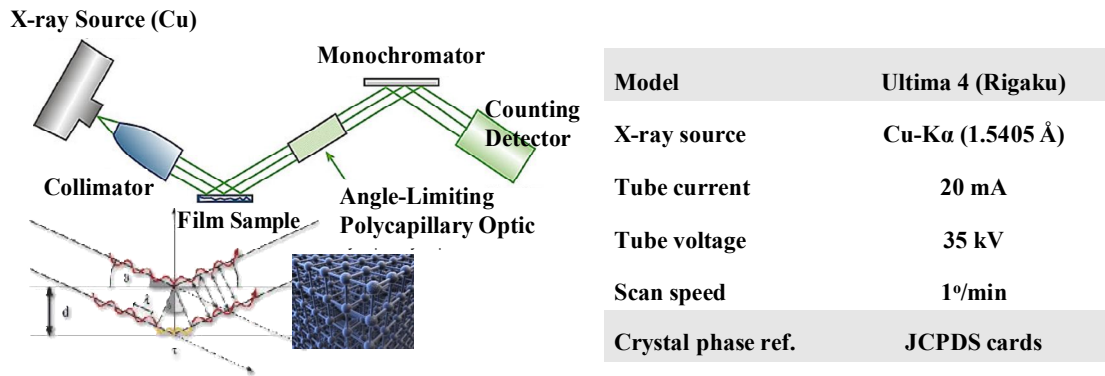


Figure 3-5. Schematic diagram of X-Ray Diffraction analysis

### 3-4-2. 화학적 결합상태 분석

WC-Co 모재 위에 형성된 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 화학 결합 상태, 특히 Si의 결합 특성을 확인하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 행하였다. 분석은 Al K $\alpha$  X-ray 소스를 35 kV와 20 mA하에서 수행되었으며, X-선 발생을 위해 195 W 전원이 사용되었다. 일정한 에너지를 가지는 X-선을 시료에 조사하면 시료로부터 광전자(photoelectron)들이 방출되는데 이 광전자들의 운동에너지(kinetic energy)를 측정하면 광전자를 시료로부터 방출시키기 위해 필요한 에너지인 결합에너지(binding energy)를 알 수 있다. 이러한 특성을 통하여 Ti 2*p*, Al 2*p*, Si 2*p*, Cu 2*p*, N 1*s*, 그리고 O 1*s* 결합에너지를 분석할 수 있다. 본 연구에서는 XRD 분석으로부터 얻을 수 없는 비정질상의 존재를 확인하기 위해 Figure 3-6 과 같은 분석 조건에서 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 XPS 분석을 하였다.

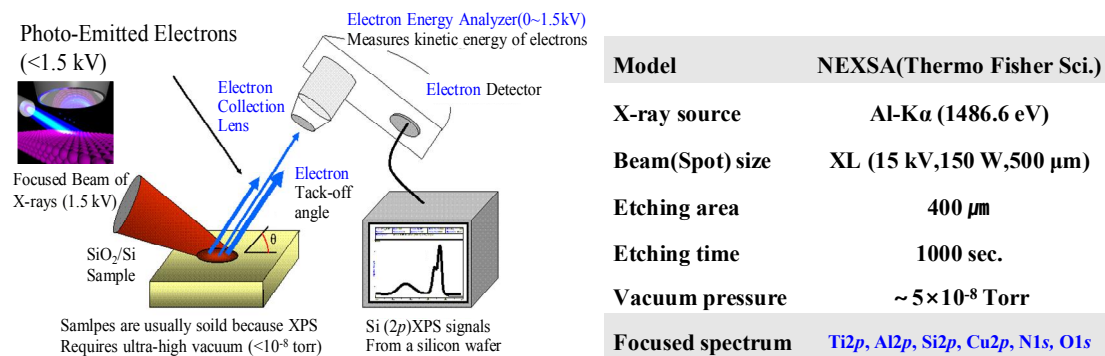


Figure 3-6. Schematic diagram of XPS analysis



### 3-4-3. 표면 및 단면 관찰

원자력현미경(AFM, atomic force microscopy) 분석법은 부전도 표면에서 추가적인 샘플 준비 없이 나노미터 이하 수준에 이르는 이미지를 제공하기 위한 효과적인 기술이다. 캔틸레버(cantilever)가 부착된 날카로운 tip(20nm diameter)으로 구성된 AFM은 필름의 표면 거칠기를 조사하기 위해 이용된다. 프로브(probe) 탐침의 끝을 샘플 표면에 근접시키면 인력 또는 척력이 샘플표면의 원자와 탐침 끝의 원자사이에 작용하는 힘에 의해 분석된다. 본 연구에서는 비접촉식(non-contact mode) AFM 분석으로부터 나노복합체로 구성된 코팅막의 표면형상 및 표면조도값을 구하였다. (Figure 3-7)

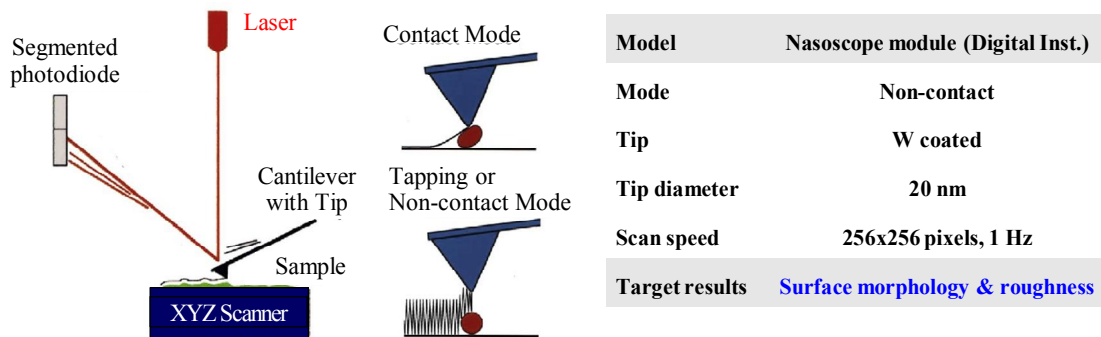


Figure 3-7. Schematic diagram of AFM analysis

코팅막의 성장거동을 관찰하기 위하여 시편을 절단한 파단면을 주사전자현미경 (scanning electron microscopy : SEM, JSM7200F, JEOL Ltd.)을 이용하여 관찰하였으며 내부 결정의 미세구조는 투과전자현미경 (field emission-transmission electron microscope, FE-TEM, JEOL, JEM-2010F)을 이용하여 분석하였다. Ga<sup>+</sup> 이온 소스와 5 kV 가속 전압의 조건하에서 집속이온빔장치(FIB, Focused Ion Beam)를 사용하여 스테인리스 스틸 모재에 증착된 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N, 그리고 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막 시편을 관찰하였다. 200 kV의 가속전압을 사용하여 코팅막의 단면의 결정 미세구조와 입자크기를 분석하였으며, Dig Inverse fast fourier transform (IFFT) 이미지를 소프트웨어 프로그램인 Digital Micrograph™ GATAN software를 이용하여 역 푸리에 변환 이미지로부터 결정크기(crystal size), 면간거리(d-space), 전위(dislocation) 등을 관찰하였다.





$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3.2)$$

Figure 3-8과 같이 강성(Stiffness) S는 unloading curve 선단의 기울기로부터 구하며 압자형상 보정상수  $\beta$ 는 구형 혹은 원추형 압자의 경우, 사각 뿔 형태의 비커스 압자의 경우 1.012, 삼각 뿔 형태의 Berkovich 다이아몬드 압자의 경우 1.034이다.  $E_r$ 은 환산 탄성계수로 시편의 탄성계수  $E_s$ 과 압자의 탄성계수  $E_i$  사이에 다음의 관계식을 갖는다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (3.3)$$

여기서  $\nu_s$  와  $\nu_i$ 는 각각 시편과 압자의 푸와송비(Poisson's ratio)이고, 여기서  $E_i$ 와  $\nu_i$ 는 알고 있어야 하는데 다이아몬드 압자의 경우  $E_i=1,141$  GPa,  $\nu_i=0.07$ 이다. 시편의 경도는 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.4)$$

여기서 접촉투영면적 A는 접촉깊이  $h_c$ 에 대한 함수로 실험적으로 얻는다, 또한  $h_c$ 는 총 변형량 h에서 탄성 변형량  $h_s$ 를 뺀 값으로 다음과 같다.

$$h_c = h - h_s = h - \epsilon \frac{P}{S} \quad (3.5)$$

단,  $\epsilon$ 은 압자의 형상에 의한 상수로 평판 편치의 경우, 구형 및 삼각뿔의 경우 0.75, 원뿔모양의 경우 0.72이다.

### 3-5-2. 상온 및 고온 Tribology 평가

코팅의 마찰 및 마모특성은 상온과 고온으로 나누어 실험을 진행하였다. 상온 마모테스트는 Ball-on-disk 방식으로 (JLTB-02, J&L Tech) 측정하였으며, 고온 마모테스트의 경우에도 동일한 형태의 High temperature tribometer (Anton paar, THT max. 800 °C)를 이용하여 측정하였다. Figure 3-9는 고온 마모테스트 장비의 schematic diagram을 나타내었다.

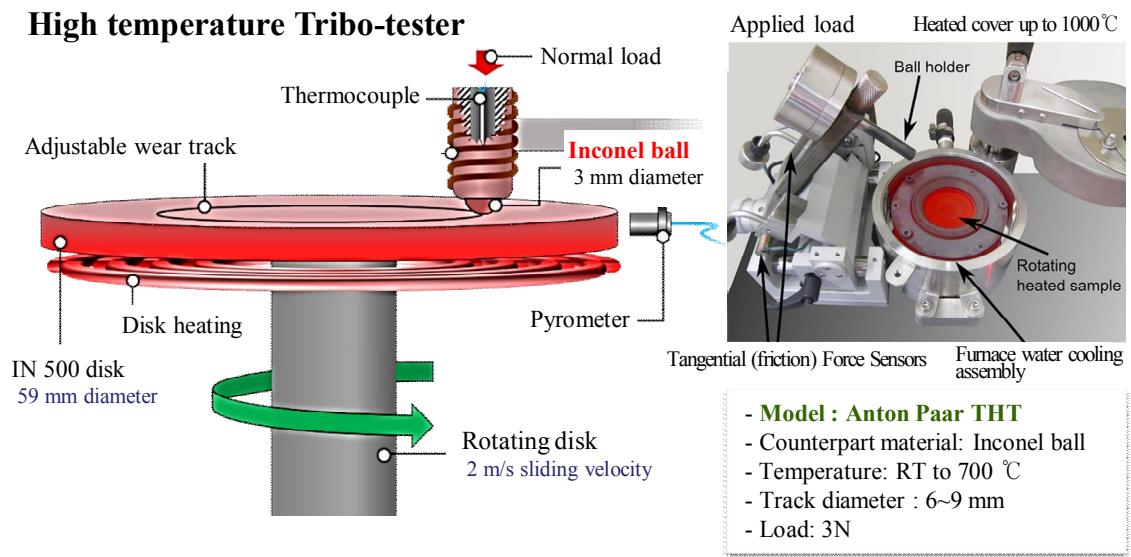


Figure 3-9. Schematic diagram of High temperature tribo-tester analysis

WC-Co 기판위에 놓여진 평평한 코팅샘플은 직경 3 mm 알루미늄 볼을 상대재로 하여 디스크 회전과 sliding speed에 의해 실시되었다. 시험 상대재는 최소한의 진동과 함께 연속적인 힘을 가하도록 설계되어진 spring suspension system에 고정되었다. 샘플 표면은 아세톤과 에탄올로 15 분 동안 초음파로 세척하였으며 시험은 3 N의 하중, 50 cm/s 의 연속 슬라이딩 속도, 최대 200 meters의 슬라이딩 거리에서 실행했다. 결과적으로 직경 6 mm 원형 마모 트랙이 생성되었다.

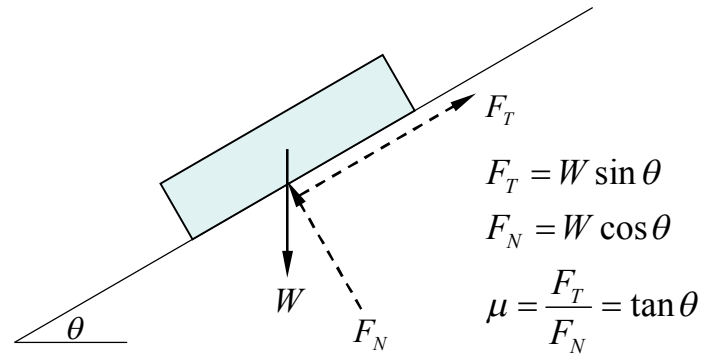


Figure 3-10. Equilibrium diagram of forces for an object sliding down the surface plane

슬라이딩 마찰계수는 Figure 3-10에 나타난 바와 같이 수평면을 타고 미끄러지는 물체에 대한 힘의 평형 도표에 의해서 정의할 수 있다. 여기서 하중 cell은 Tangent( $F_T$ ), 그리고 수직항력( $F_N$ )을 적용한다. 두 고체 표면사이의 마찰 고정 계수 ( $\mu$ )는 다음과 같이 정의된다.

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (3.6)$$

$F_T$ 는 sliding을 하기 위하여 필요한 탄젠트 힘이고,  $F_N$ 은 Ball과 코팅막사이의 수직 항력이다. 각각의 시험동안에 마찰과 적용된 하중은 연속적으로 측정되고 시험시간의 함수로서 측정된다. 마모 시험은 Ball의 표면에서 끝이 나며, 마모 트랙은 광학 현미경으로 관찰하였고 평균 마찰 계수는 Micro-tribometer software로 계산되었다.

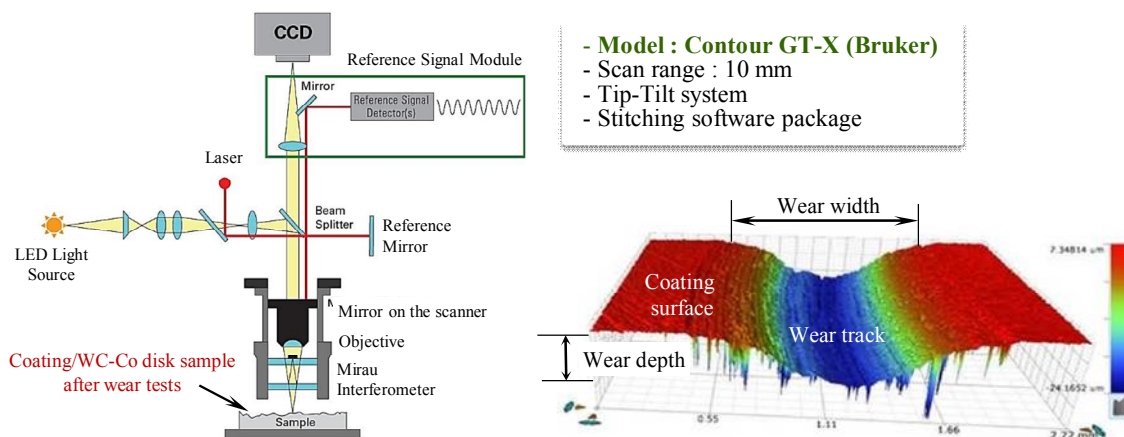


Figure 3-11. Depth profile and cross-sectional area of a wear track by 3D surface profiler

마모 깊이 Figure 3-11는 3차원 표면조도 측정기 (Contour GT-X, Bruker)를 사용하여 평가되었다. 200  $\mu\text{m}$ 마모 부피는 조면계로 측정된 마모트랙직경(d)과 마모 트랙의 단면적(S)을 기초로 계산되었다.

$$V_{wear} = \pi \times d \times S \quad (3.7)$$

그리고 마모량( $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )은 다음의 식에 의해 계산 되었다.

$$\text{Wear rate} \left( \frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right) = \frac{\text{Wear volume} (\text{mm}^3)}{\text{Load} (\text{N}) \cdot \text{Wear distance} (\text{m})} = \frac{\pi ds}{F_N L} \quad (3.8)$$

여기서  $F_N$ 은 일반적인 수직항력이다. 마모 실험 후 마모 트랙과 파편의 형태를 분석하기 위하여 광학현미경으로 관찰하였다.

### 3-5-3. 코팅막과 모재간 밀착력 평가

Ti-Al-Si-N 코팅과 기판 사이의 접착력 거동은 Rockwell C diamond stylus 스크래치 시험기로 분석한다. 스크래치 시험 동안에 하중은 120 N까지 3 N/s 하중속도로 0.2 mm/sec 변형속도로 증가시켰다. 마찰력( $F_f$ ), 마찰상수( $F_c$ ), 그리고 음향방출(AE)신호가 동시에 기록되었다. 200배 배율로 스크래치 트랙 분석을 시행하였고, 임계하중  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$  그리고  $L_{c4}$ 는 Figure. 3-12에 정의한 것으로 계산되었다.

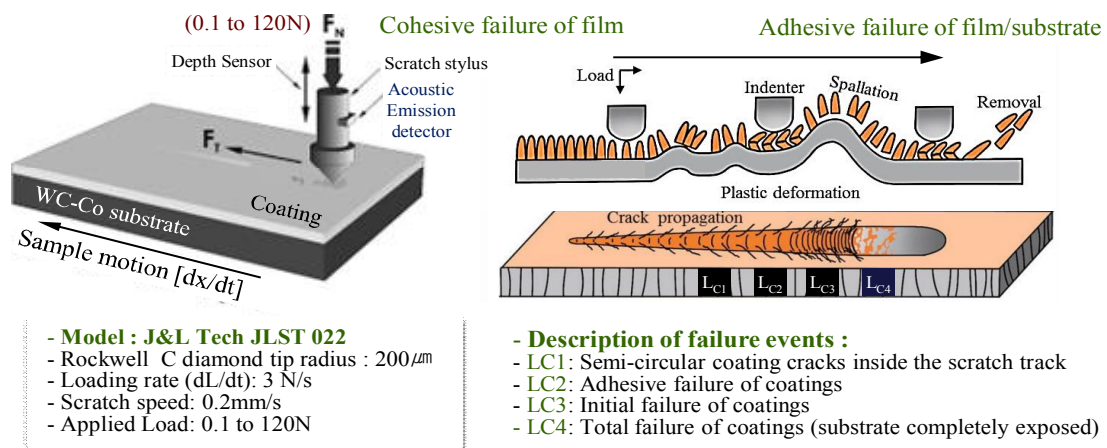


Figure 3-12. Schematic diagram for scratch test with conditions

### 3-5-4. 잔류응력 평가

잔류응력은 Figure 3-13에 나타난 바와 같이 코팅막 증착 전후에 Si 기판의 곡률 변화를 실험하는 레이저시스템(J&L Tech, Residual Stress test)를 사용하여 측정되었다. 각 샘플은 다른 방향에서 5회 측정 되었고 Stony식을 통하여 계산되었다.

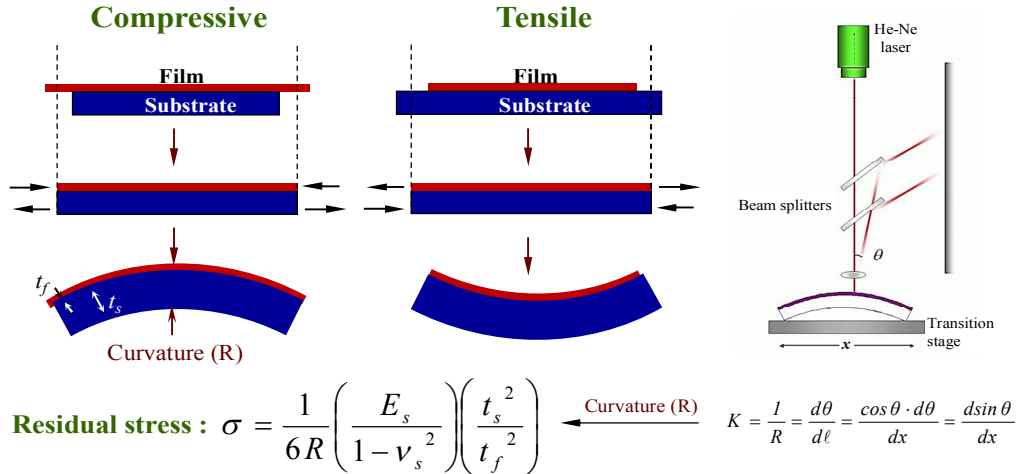


Figure 3-13. Schematic illustration of compressive/tensile stress and measurement of curvature method using a laser system.

$$\sigma = \frac{1}{6R} \left( \frac{E_s}{1 - \nu_s^2} \right) \left( \frac{t_s^2}{t_f^2} \right) \quad (3.9)$$

$E_s$ 는 young's modulus,  $\nu_s$ 는 기판의 Poisson's rate,  $t_s$ 는 기판의 두께,  $t_f$ 는 필름의 두께이다.  $R$ 은 기판의 곡률 반지름이며 다음 식을 통하여 계산된다.

$$K = \frac{1}{R} = \frac{d\theta}{dl} = \frac{\cos\theta \times d\theta}{dx} = \frac{d\sin\theta}{dx} \quad (3.10)$$

### 3-5-5. 고온 내산화성 평가

내산화 특성은 고온, 극한환경에서 응용되어지는 코팅 및 고속가공용 절삭공구의 수명향상에 매우 중요한 부분이다. 내산화 특성은 산화분위기에서 나노복합체(Ti-Al-Si-N, Ti-Al-Si-Cu-N)코팅에 대해 온도에 따른 구조적, 조성적 특성을 통하여 분석되었다. 별도의 주입가스가 없는 일반적인 공기(Air) 분위기에서 DSC(differential scanning calorimetry)와 thermogravimetric analysis (TGA, SDT Q600, TA Ltd.)가 내산화특성 분석을 위해 사용되었다.(Figure 3-14)

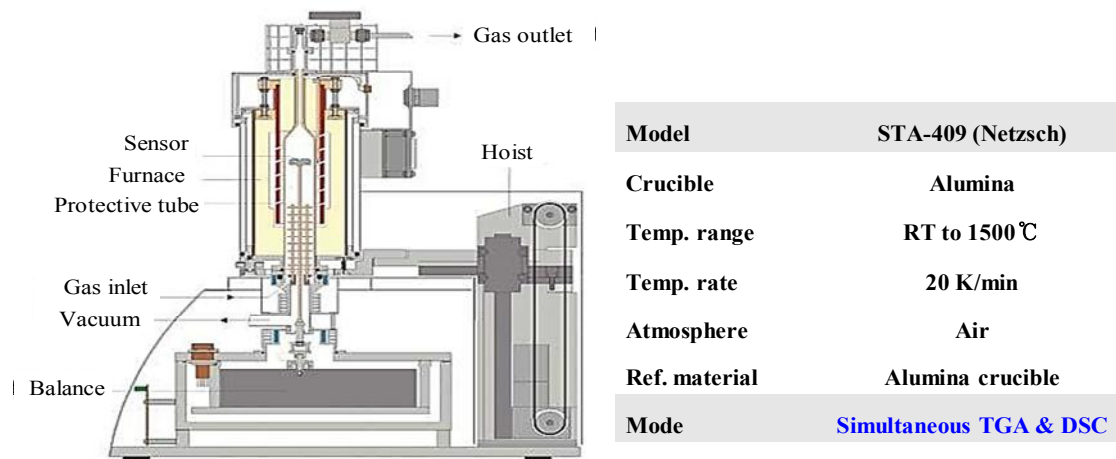
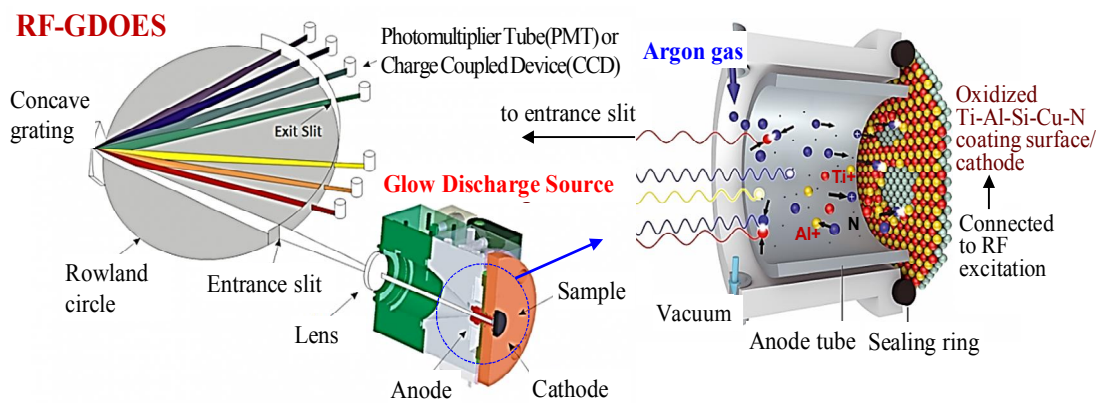


Figure 3-14. Schematic diagram of simultaneous TGA & DSC

내산화 특성 분석을 위해 스테인리스 스틸 및 초경모재 위에 증착된 시험편을 고온로에 장입하여 상온에서 1,400 °C까지 30 분 동안 열처리를 하였다. 열처리 후 시험편은 XRD 그리고 OM / SEM을 사용하여 미세조직 및 상변화 과정을 분석하였다. 시차주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry) 분석을 위해 코팅막을 알루미늄 도가니에 두고 상온에서 1,400 °C까지 가열하였으며 열처리는 공기(55 sccm)과 20 K · min<sup>-1</sup>의 속도로 진행하였고 빈 순수 알루미늄 도가니는 표준물질로 사용하였다.



<b>Model</b>	<b>JY 10000 RF, HORIBA</b>
<b>Wavelength range</b>	<b>110-900 nm</b>
<b>Grating density</b>	<b>3000 gr/Min.</b>
<b>Detector</b>	<b>HDD(Dynamic range 5x1010)</b>
<b>Power/Frequency</b>	<b>100 W, 13.56 MHz</b>
<b>Mode</b>	<b>Polychromator (Simultaneous)</b>

Figure 3-15. Schematic diagram of RF-GDOES

또한 산화된 샘플의 깊이에 관한 조성의 변화를 분석하기 위하여 Figure 3-15과 같이 GDOES (Glow discharge optical emission spectroscopy, JY 10000 RF, HORIBA)를 분석하였다.



<참 고 문 헌>

1. D. Hegenmann, M. Michlicek, N. E. Blanchard, U. Schutz, D. Lohmann, M. Vandenbossche, L. Zajickova and M, Drakik, Plasma Proc. & Polym., 13 (2015) 279-286
2. K. Zhang, X. Guo, C. Wang, F. Liu and L. Sun, Appl. Surf. Sci., 509 (2020) 145342
3. S. A. Choi, S. W. Kim, S. M. Lee, H. T. Kim and Y. S. Oh, J. Kor. Surf. Eng., 50 (2017) 473-479
4. S. B. Heo, M. S. Lee, H. D. Kim, W. R. Kim, K. H. Kim and I-W. Park, J. Nanoscience & Nanotechnology, 19 (2019) 4195-4198
5. W. C. Oliver and G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7 (1992) 1564.
6. G. M. Pharr, W. C. Oliver, and F. R. Brotzen, J. Mater. Res.,7 (1992) 613.
7. J. B. Pethica, R. Hutchings, and W. C. Oliver, Philos. Mag. A, 48 (1983) 593.
8. G. M. Pharr and W. C. Oliver, MRS Bull., 17 (1992) 28.

## 제 4장. 실험결과

### 4-1. 코팅물질에 대한 열역학적 계산 및 예측

#### 4-1-1. 코팅물질에 대한 열역학적 계산

본 연구에서는 Ti-Al-Si-Cu-N 5성분계 및 이하 성분계에 대한 열역학적 연구가 진행되었다. HSC Chemistry 소프트웨어의 Barin, Landolt 와 JANAF table에 근거한 열역학적 데이터를 이용하여 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-Si-Cu-N 의 다성분계 코팅막에서 반응하는 상, 생성된 상의 안정성, 평형 조성이 시뮬레이션 되었다.

Figure 4-1 에 열역학을 기반으로 다성분계 코팅막의 온도별 결정상 및 구조를 도식화 하여 나타내었으며 0 °C 에서 1,400 °C 구간에서 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 상 변화를 예측 하였다. 이러한 연구를 통해 코팅막의 생성 상을 미리 예측하고 미세 구조의 변화, 기계적 특성의 변화 등에 대해 이론적인 접근이 가능하였고 코팅 시스템의 준안정상과 비정질, 결정질 상의 형성, 다상의 물리적, 화학적 특성에 대해 파악되었다. 본 연구에서 합성한 코팅시스템은 TiN, AlN, TiSi<sub>2</sub>, TiAl<sub>3</sub>, TiAl, TiSi<sub>2</sub> 그리고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 상이 생성 될 것으로 예측할 수 있다. -300 kJ/mol 이상의 영역에는 TiN, AlN, TiSi<sub>2</sub>, TiAl<sub>3</sub>, TiAl, TiSi<sub>2</sub> 등의 결정상들이 나타나고 있으며 비교적 일정한 자유 에너지를 가진다. 윗부분에 보이는 CuN<sub>3</sub> 상은 약 300 kJ/mol 로서 비교적 높은 자유 에너지를 가진다. 코팅 시스템 내의 낮은 공정온도와 공정압력 상태에서는 비평형 조건에 의해 평형상이 형성되지 않고 Ti-Al-Si-Cu-N 시스템 내에서 준안정상인 (Ti,Al)N, CuN<sub>3</sub> 등과 비정질 상인 a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등이 형성된다. 이러한 열역학적 계산을 통해 일반적으로 TiN 및 AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiSi<sub>2</sub> 등이 형성됨을 알 수 있었고 온도가 증가함에 따라 나타나는 대부분 상의 mol%는 증가할 것으로 예상되었다.

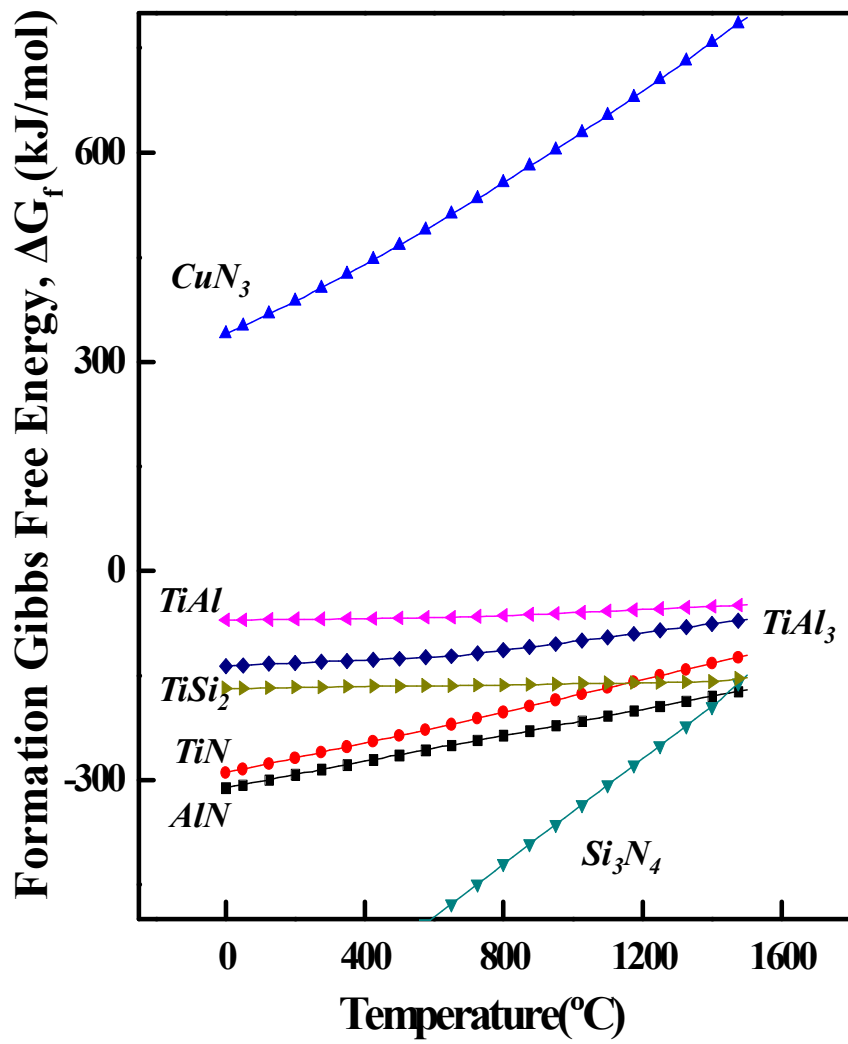


Figure 4-1. Formation Gibbs free energy for various binary phases in the Ti-Al-Si-Cu-N system as a function of temperature.

#### 4-1-2. 코팅물질에 대한 열역학적 평형조성 계산

열역학적 평형조성의 계산은 생성 상예측과 동일하게 HSC Chemistry 소프트웨어를 이용하였다. 본 연구에서 합성하고자 하는 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N 그리고 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅에 대하여 평형조성이 계산되었다. 이러한 연구는 코팅을 증착시키기 전 코팅의 미세구조를 파악하는데 큰 도움이 되며 각 코팅에 따라 열역학적으로 어떠한 안정된 상을 형성되는지 미리 예측함으로써 코팅의 구조적 안정성을 확보할 수 있다. 평형 조성을 계산하기 위하여 아래 Table. 4-1 와 같은 조건으로 설정하였고 산소원자(O)는 불순물(impurity)로 설정되었다.

Table. 4-1 Atomic percents used in the HSC calculations to predict the equilibrium compositions in the Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N and Ti-Al-Si-Cu-N coatings.

Coatings	Atomic %							Remarks
	Ti	Al	Si	Cu	N	O	Total	
Ti-Al-N	30	15	-	-	50	5	100	O : impurity
Ti-Al-Si-N	27	13	5		50	5	100	
Ti-Al-Si-Cu-N	26	12	4	3	50	5	100	

Figure 4-2는 3원계 Ti-Al-N 코팅막의 온도증가에 따른 평형 상분율 (mol%) 과 800 °C, 1 bar 상태에서의 평형 상분율값을 추출하여 계산한 그래프이다. TiN에 Al 함량을 15 at% 첨가 시킬 경우, 코팅막내 생성되는 상은 대부분 질화물인 TiN, AlN, TiAl<sub>3</sub> 와 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>로 구성됨을 알 수 있었다. 여기서 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>상은 증착 시 타겟순도 및 챔버 내부 격벽에 흡착되어 있던 자연산화물들의 out-gasing 으로 인해 영향을 받을 것으로 사료되어 진다. Figure. 4-2(a) 로부터, 코팅막의 온도를 0 °C ~2,000 °C 까지 온도를 증가시킬 경우 대부분의 상들은 크게 변화하지 않음을 관찰할 수 있었고 코팅막내 주요 상분율은 TiN, AlN, TiO<sub>2</sub>가 각각 60.0, 33.3, 6.78 mol%로 계산 되었다. 또한 1.00 mol% 정도 미량 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 생성될 수 있으며 TiAl<sub>3</sub> 상은 1.00 mol% 미만으로 거의 생성이 힘들 것으로 예측되어 진다 (Figure. 4-1 (b)). 여기서 코팅막내 형성된 TiN 와 AlN 상들의 경우 Hume Rothery 치환법칙 및 기존연구들로 통해 Ti원자와 Al원자가 같은 격자자리를 공유하는 Rock-salt형 cubic-(Ti,Al)N 결정상으로 존재할 것으로 판단되어 진다[1].

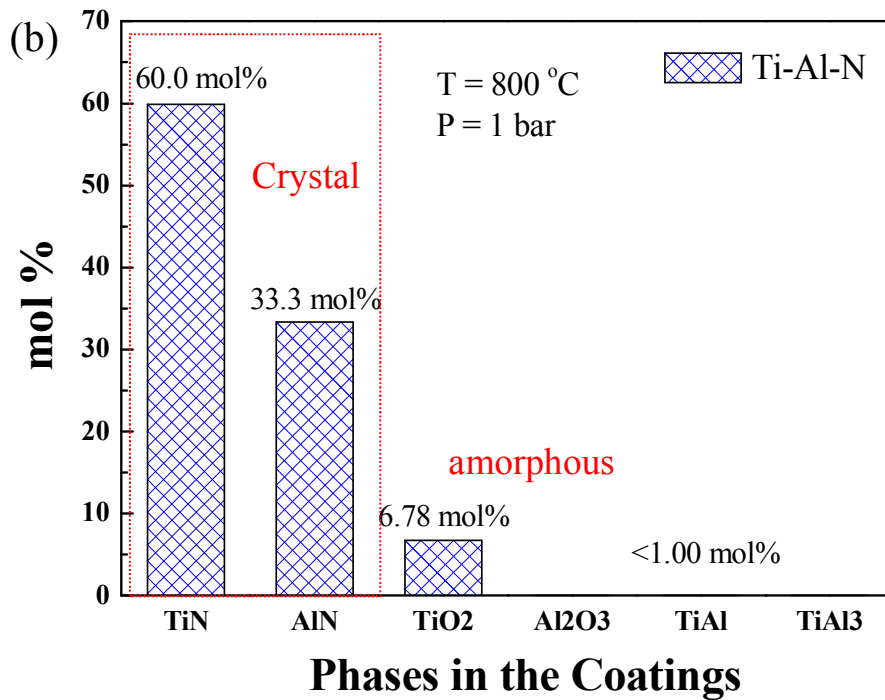
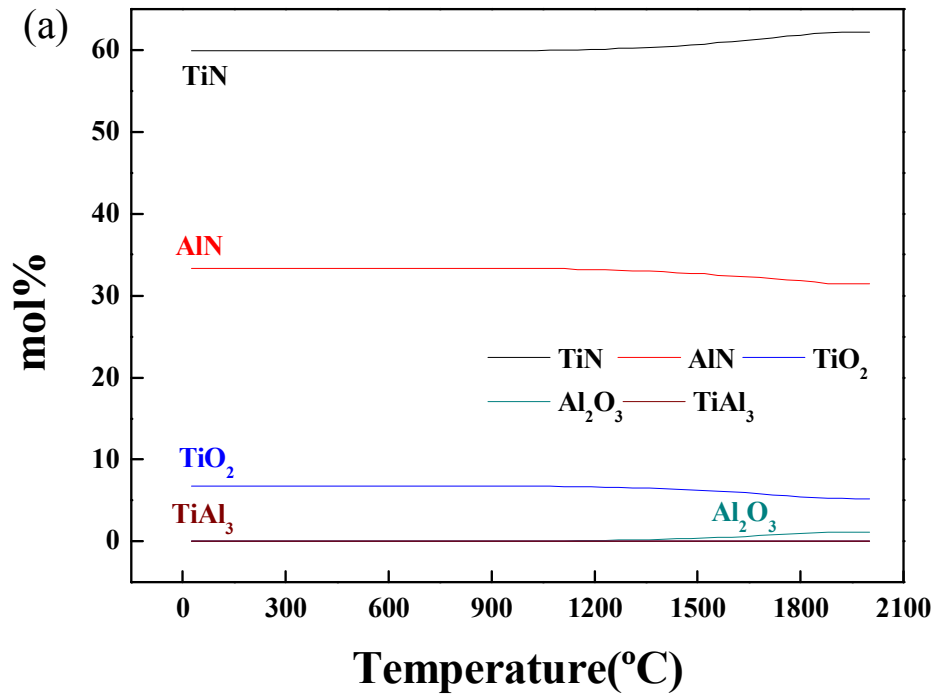


Figure 4-2. Equilibrium composition changes in the Ti-Al-N system as a function of temperature.

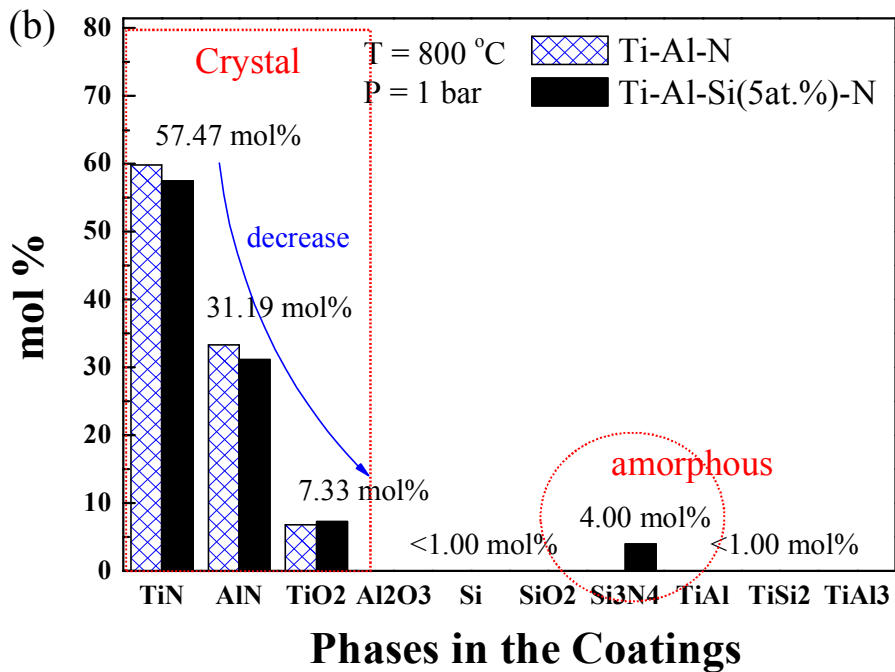
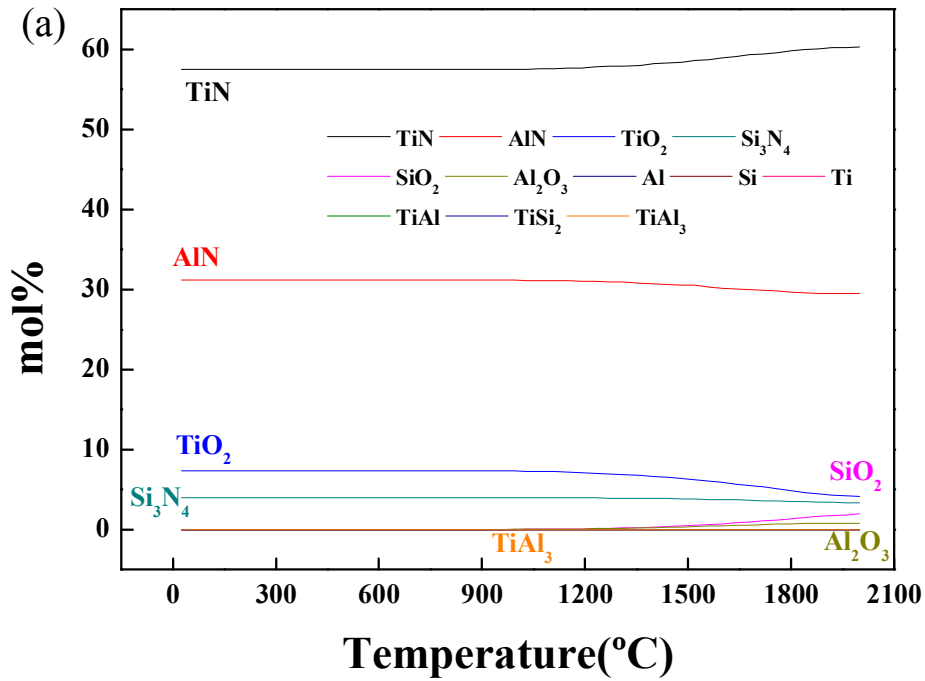


Figure 4-3. Equilibrium composition changes in the Ti-Al-Si-N system as a function of temperature.

기존 Ti-Al-N 코팅막의 조성에 Si 함량을 5 at% 첨가 시킨 4원계 Ti-Al-Si-N 코팅막의 경우, 코팅막내 생성되는 기존 질화물 및 산화물뿐만 아니라  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiSi}_2$ , 및  $\text{SiO}_2$  상들이 추가로 발생하는 것으로 확인 되었다. Figure. 4-3 (b) 로부터, Si를 5 at.% 추가함으로써 TiN 및 AlN상은 각각 60.0 mol%에서 57.5 mol%, 33.3 mol%에서 31.2 mol%로 감소하였고 동시에 코팅막내 불순물 O는 Al와 Si원소와 분리되어  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{SiO}_2$  형태로 존재하는 경향을 보였다. 여기서  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 상의 경우 수많은 Ti-Si-N 및 Ti-Al-Si-N 코팅막 등 기존 선행연구들로부터 비정질상인  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 상으로 존재할 가능성이 높을 것으로 사료되어진다. 이러한 비정질상은 결정질에 비해 결정성장 속도가 월등히 빨라 증착 시 결정립 성장을 방해하여 기존 주상정 (Ti,Al)N 결정상을 미세화 혹은 나노화시켜 최종 코팅막의 구조를 나노복합체(나노결정질+비정질 matrix) 미세구조를 만들 것으로 예측된다. 또한 미량의 Silicide계열의  $\text{TiSi}_2$  상이 생성될 수 있는데, 이는 아주 작은 나노사이즈 (~1 nm)의 Silicide가 결정립계에 생성될 시 코팅막의 경도 강화가 발생하는지 눈여겨 볼 필요가 있다. Veprek 등은 PECVD 증착방식에 Ti-Si-N 합성시  $\text{TiSi}_2$ 상을 석출시켜 기존 Ti-Si-N 코팅막의 경도 (~40 GPa, super-hardness)의 두배값인 ~80 GPa (ultra-hardness)특성을 보이는 코팅막을 합성할 수 있다고 보고한 바 있다[2]. 이는 열역학적인 평형상태에서 생성되기 힘든 아주 미량의  $\text{TiSi}_2$ 상을 증착시 핵생성 속도를 인위적으로 최대한 감소시켜  $\text{TiSi}_2$ 상 석출물을 얻을 수 있다고 보고 하였다. 따라서 본 연구에서 지지층 혹은 기능층의 역할로 합성될 Ti-Al-Si-N 코팅막의 경우 나노크기의 결정상 (n-(Ti,Al)N, n- $\text{TiSi}_2$ )들과 비정질상 ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ )으로 구성된 나노복합체 구조로 이루어진 코팅막 성장이 이루어 질 것으로 예측되어 진다.

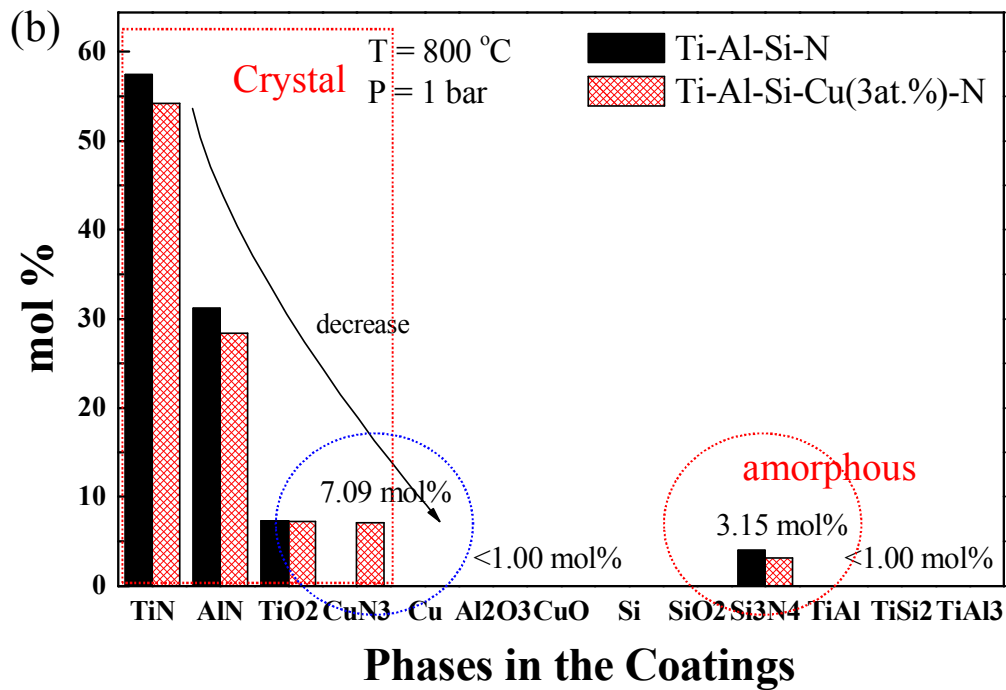
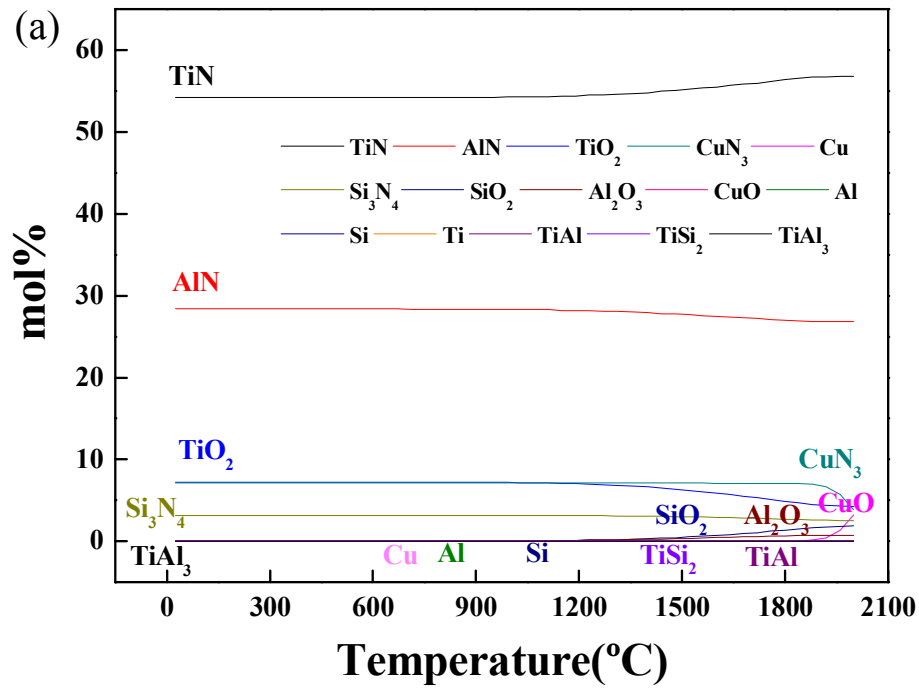


Figure 4-4. Equilibrium composition changes in the Ti-Al-Si-Cu-N system as a function of temperature.



마지막으로 코팅막 내구성 및 인성 증가를 위한 단계인, 5원계 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 경우, 기존 4원계 Ti-Al-Si-N 코팅막내 Ti 원소를 추가함으로써 코팅막의 지나친 잔류응력에 의한 고하중(high-load)하 공구 코팅막의 급진적 전단파괴에 대응하기 위해 열역학적 혹은 구조적으로 안정상인 TiN상을 상분리 시키는 단계이다. 이는 코팅막 공정에서 비교적 생성되기 쉬운 제 2의 결정상 (secondary crystalline phase) 인 TiN (structural stabilized phase)을 생성, 유도시킴으로써 기존의 (Ti,Al)N 결정상을 보다 안정화/미세화 시킴과 동시에 최종 코팅막의 경도 및 내구성을 향상시키기 위한 연구 이다. Figure. 4-4는 5원계 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 온도증가에 따른 평형 상분율 (mol %) 과 800 °C, 1 bar 상태에서의 평형 상분율값을 추출하여 계산한 그래프이다. 기존 나노복합체 Ti-Al-Si-N 코팅막의 조성에 Cu 함량을 3 at% 첨가 시킬 경우, 코팅막내 생성되는 기존 질화물 및 산화물뿐만 아니라 CuN<sub>3</sub> 및 CuO 상들이 추가하여 발생하는 것으로 계산되었다. Figure. 4-4(b)로부터, Cu 3 at.% 추가함으로써 TiN 및 AlN상은 각각 57.5 mol%에서 54.2 mol%, 31.2 mol%에서 28.3 mol%로 점점 감소하였고 동시에 코팅막내 불순물 O는 Ti원소와 우선적으로 생성되는 경향을 보였다. 여기서 추가된 Cu 원소의 경우 기존 연구들로부터 정리하여 볼 때 두 가지 경우로 코팅막내 존재할 가능성이 있다. 첫 번째는 기존 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 와 같이 비정질 결정립계에 pure Cu로 존재하는 경우이다. 이와 같은 경우는 결정성장 중 결정상들의 lattice mismatch를 가속시켜 미세화를 유도시킬 수는 있지만 보다 큰 잔류응력값을 가지는 코팅막을 유도하거나 혹은 준비정질상(quasi- amorphous phase)로 구성된 코팅막을 만들 우려가 있다. 5원계 이상의 다성분계 코팅막 시스템의 경우 여러 원소첨가에 의해 코팅막 전체가 마치 비정질화 되는 경우가 많은데 이때 코팅막의 경도는 급격하게 20 GPa이하로 감소하는 경우가 많다[3]. 두 번째의 경우 기존 (Ti,Al)N 결정질내 격자자리에 존재하지 않고 제 2상인 CuN<sub>3</sub>으로 석출되는 경우이다. 이때 CuN<sub>3</sub>은 (Ti,Al)N 결정립내에 존재할 수 없으며 열역학적으로 불안정한 결정입계에 존재 할 확률이 높을 것이다. 이와 같은 계산을 바탕으로 추후 XRD, XPS 및 HR-TEM(with SADP)분석을 통해 CuN<sub>3</sub>상의 존재를 확인하고 토의 되어야 한다. 따라서 본 연구에서 최종 메인층으로 합성될 5원계 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 경우 보다 미세한 나노크기의 결정상 (n-(Ti,Al)N, n-TiN, CuN<sub>3</sub>)들과 비정질상 (a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CuO)으로 구성된 나노복합체 구조로 이루어진 코팅막 성장이 이루어 질 것으로 예측되어 진다.

Table 4-2. Crystal structure, melting temperature and Gibbs free energy of formation at the 0.3 T<sub>m</sub> on the phase in Ti-Al-Si-Cu-N system.

Phase	*Crystal structure	Melting Temp., T <sub>m</sub> (°C)	Off-set Temp., 0.3xT <sub>m</sub> (°C)	ΔG <sub>f</sub> at 298K	ΔG <sub>f</sub> at 0.3 T <sub>m</sub>	Ref. system by coating process at room temperature		
				kJ/mol	kJ/mol	Structure	System	Ref.
TiN	FCC	1282	384.6	-309.17	-275.77	crystalline	C	
AlN				-287		crystalline		
TiN	Cub-B1	3220	966	-309.166	-220.009	crystalline	Ti-Si-N	Veprek et al., 2000
TiSi <sub>2</sub>	Ortho	1520	456	-168.732	-165.877	crystalline	Ti-Si-N	Veprek et al., 2000
Al <sub>3</sub> Ti				-139.534		crystalline		
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Hex	1900	570	-716.951	-506.649	crystalline	Ti-Si-N	Veprek et al., 2000

\*Hex : hexagonal, Cub-B1 : cubic NaCl-type, Ortho : orthohombic, Rhom : rhombohedral/trigonal.

Table 4-2 는 0.3 T<sub>m</sub>(melting temperature)에서 상형성에 필요한 깁스자유에너지와 문헌상 상구조의 형태를 요약하였다.

## 4-2. WC-Co alloy 모재의 선정 및 준비

내열합금 절삭가공용 공구는 고온, 고압의 극한환경에서 동작을 해야 하기 때문에 모재의 요구 특성이 매우 높은 수준이다. 모재의 강성, 표면경도, 내산화성, 열전도성 그리고 항절력 등 기본적인 특성들은 일반적인 강종에 비하여 높은 수준을 유지하여야 한다. 이러한 요구조건에 의하여 대부분의 모재는 초경합금 (WC-Co alloy) 을 사용하고 있다. 본 연구에서도 초경합금을 사용하고 코팅을 적용하여 내열합금 절삭공구로서의 코팅 초경소재를 제작하는 것을 목적으로 기존 코팅초경 공구의 특성을 분석하고 더욱 향상된 코팅막 합성 실험이 진행되었다.

### 4-2-1 WC-Co alloy의 합성-소결-성형

초경합금 절삭공구의 경우, 주로 WC와 Co 원료 분말을 제조하고, 볼밀링(ball milling), 구상화 공정(spheroidizing process) 및 금형에 분말을 넣어 소결(sintering) 을 통해 형상을 만들고 있다. 이어서 공구제조(공구형상 설계 및 형상가공), 후처리 등의 공정을 거쳐 제작 되게 되는데, 자세한 초경합금 절삭공구의 일반적 제조 공정은 아래 Figure 4-5에 나타내었다.

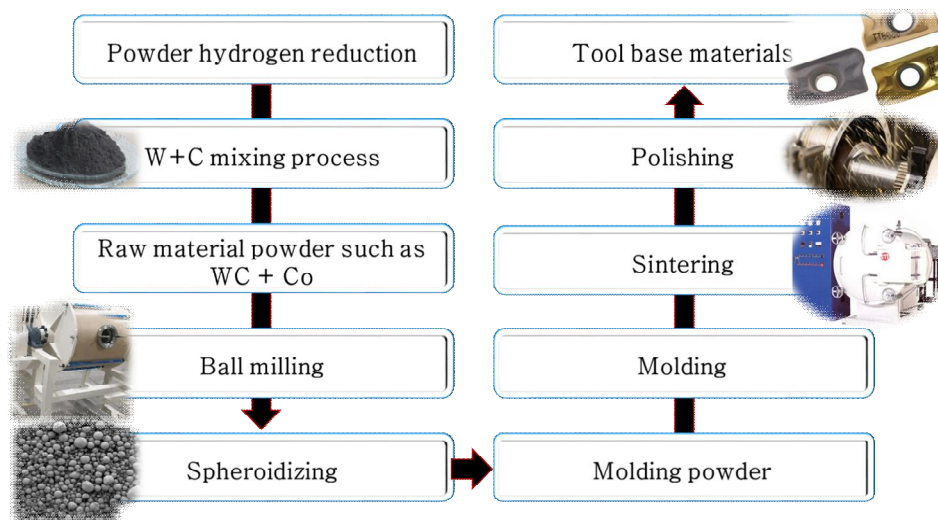


Figure 4-5. Manufacturing process of cutting tools by WC-Co alloy.

이러한 초경합금 절삭공구 제조 시 고려해야 할 부분은 매우 많다. WC 입도, Co 함량, 소결 온도, 압력 그리고 첨가물의 종류 및 첨가량 등 다양한 변수에 따라 다른 특성을 가진 초경합금 공구가 만들어 진다. 일반적으로 WC의 함량은 86~94 wt.%, Co 5~12 wt.% 그리고 Ta, Nb 등 다른 첨가 원소들이 0.3~2 wt.%정도 함유된다. Co 함량과 WC 입도가 증가할수록 항절력은 증가하고, 경도는 오히려 감소하는

경향을 보인다. 이렇게 제작된 공구는 일반적으로 표면경도, 항자력, 포화자화, 조직 상태, 기공의 분포 그리고 항절력 등을 평가하게 된다. 그 중에서 항절력은 초경합금의 인성을 나타내는 지표로서 통상 굽힘강도 측정법을 이용하여 분석되었고, 가장 중요한 특성 평가 지표가 된다. 본 연구에서는 항절력 (transverse Rupture Strength ; TRS)이 1,800~3,000 MPa 일 때 적합한 소재로 판단되었다. 항절력은 아래 식 (4.1)과 같이 계산한다.

$$S = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (4.1)$$

여기서, S는 항절력(MPa), P는 파단에 요구되는 하중(N), L은 span의 길이 (mm), b는 시편 폭(mm) 그리고 h는 시편 두께(mm)를 나타낸다. 아래 Table 4.3과 Table 4.4는 본 연구에 사용된 WC-Co alloy의 조성 및 물리적, 기계적 특성에 대해 요약하였다.

Table 4-3. Chemical composition of WC-Co alloy.

Material	Grade	Chemical composition		
		WC	Co	Others
WC-Co alloy	UF10 (*WC size 0.8 $\mu$ m)	89.5%	10%	0.5%

Table 4-4. Physical and mechanical properties of WC-Co alloy.

Properties	Values
Density [ $\times 1000$ kg/m <sup>3</sup> ]	12.1
Hardness [HRA]	91.5
Elastic modulus [GPa]	530
Poisson' s ratio	0.30 to 0.45
Compressive strength [GPa]	4.7
Thermal expansion [ $\times 10^{-6}$ /K]	60.
Thermal conductivity [W/m•K]	34
Deflective strength [GPa]	1.8~3.0

본 연구에서 선삭용 인서트(insert) 공구의 재료는 WC 90 wt.%, Co 10 wt.% 함량을 가지고 있으며, 고온에서 가압 소결하여 기공을 최소화 시키는 방법을 선택하여 인서트 선삭 공구가 제작되었다. 이렇게 제작된 모재의 미세구조(micro structure) 분석 결과를 Figure 4-6에 나타내었다. 코팅하기 전 초경(WC-Co)합금 공구의 피크는 (001), (100), (111), (101) 등 다양한 배향성을 가진 것으로 보인다.

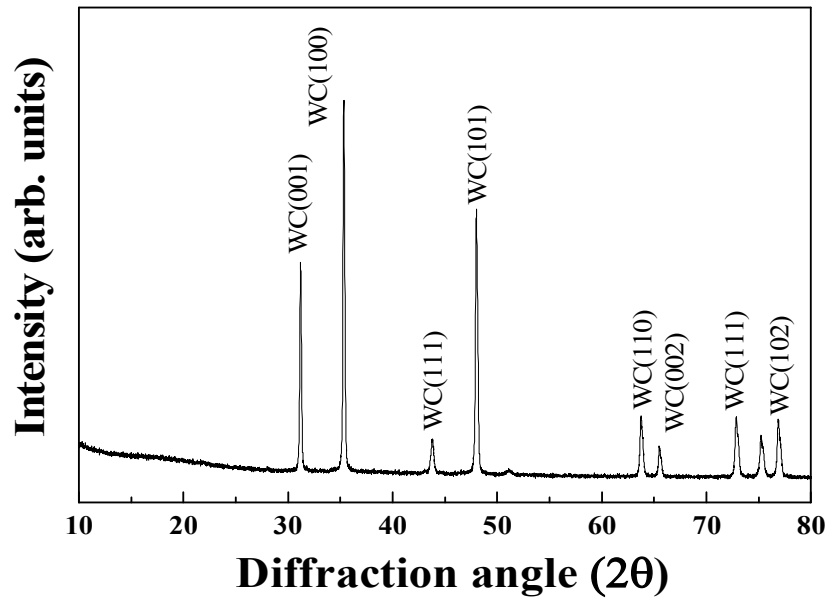


Figure 4-6 The X-ray diffraction pattern of the WC-Co alloy.

### 4-3. 소재 전처리

전처리 공정은 코팅 증착 공정 중에서 가장 중요한 공정이라고도 말할 수 있다. 특히 절삭공구에 적용하기 위한 코팅으로서 우수한 기계적 특성 (고경도, 밀착력, 내산화성 등)을 구현하기 위해서는 경사 기능 코팅막 설계도 중요하지만, 최초 모재와 코팅 계면 사이의 청결도 및 표면 활성화가 가장 중요하다. 이러한 전처리 공정은 크게 물리적 전처리 및 화학적 전처리로 구분된다. 물리적 전처리는 샌딩(sanding)이나 랩핑(lapping)과 같이 입자를 분사해 표면의 이물질 제거 및 표면조도 개선을 목적으로 하는 방법이 있으며, 유기물이나 불순물 제거를 위하여 염기, 산성 용액을 이용하는 화학적 전처리가 있다. 일반적으로 코팅 업계에서는 두 가지 방법을 모두 적용되고 있다.

앞서 언급한 두 가지 방법은 모두 챔버에 시편을 장입하기 전에 이루어지는 전처리 방법이다. 챔버 장입 전 전처리와 함께 챔버 내부에 시편을 장입한 후에도 전처리 공정이 진행된다. 이것은 표면의 유·무기 불순물이나 표면에 잔류하고 있는 오염물질을 제거하는 것에 더욱 효과적이며, 코팅막의 밀착도 향상을 위한 표면개질을 위해서도 플라즈마를 이용한 에칭공정이 더욱 효과적이다. 이러한 에칭 공정은 플라즈마 상태의 이온들이 표면으로 날아가 에칭(etching)되면서, 표면의 불순물을 제거하는 동시에 표면을 보다 활성화 시켜주는 역할을 하게 된다. 이러한 공정은 플라즈마 상태의 이온에너지 및 이온밀도가 중요한 인자가 된다.

#### 4-3-1. 장입 전 전처리 공정

코팅을 위한 시편을 준비할 때, 물리적, 화학적 전처리를 통하여 표면의 불순물과 오염 물질을 제거해주었다. 앞서 말한바와 같이 물리적 전처리는 주로 샌딩과 랩핑 공정을 적용시켰다. 본 연구에서 사용될 초경합금 시편의 경우, 표면조도는  $59.13 \mu\text{m}$  였고, 샌딩 처리 후  $1.81 \mu\text{m}$ 로 개선된 것을 확인하였다(Figure. 4-7). 하지만 랩핑의 경우에는 큰 변화가 없었다. 그 이유는 랩핑의 분말(size :  $0.1 \text{ mm}$ )이 폴리머 소재로 되어 있으므로 큰 충격을 주지 못하여 표면조도의 개선에는 영향을 미치지 않은 것으로 보인다. 반면 샌딩 공정의 경우, 알루미나 분말 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , size :  $53 \mu\text{m}$ )을 이용하여 공정이 진행되었고, 표면조도  $1.81 \mu\text{m}$ 로 상당히 개선된 것으로 확인되었다.

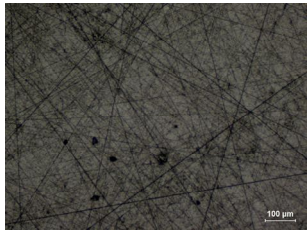
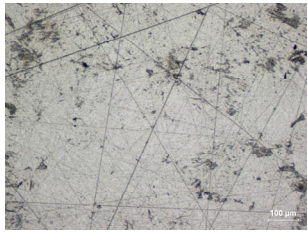
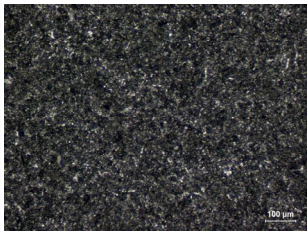
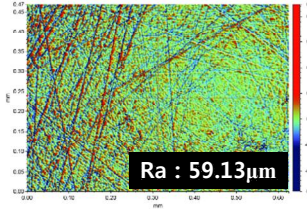
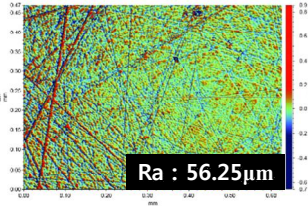
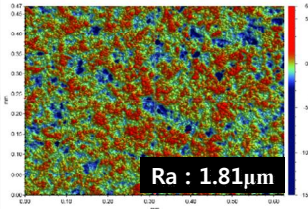
	Substrate surface	After lapping process	After sanding process
Optical Microscope			
3D profiler			

Figure 4-7. OM and 3D profiler images of WC-Co alloy's surface condition according to physical pretreatment process.

#### 4-4. 밀착층(Ti/TiN) 및 중간층(TiAlN) 공정 최적화

##### 4-4-1 Ti/TiN 밀착층

지지층에 앞선 Ti / TiN 등의 밀착층은 기초적인 코팅으로서 모재와 코팅층의 이종 소재들 사이에서 열충격이나 응력을 완화시켜줌으로써 밀착력을 향상시키는 역할을 하게 된다. 이 밀착층은 각각 200, 300 nm 의 두께로 증착되었다. 이러한 밀착층들의 증착 공정 조건으로는 공정압력, 바이어스 그리고 챔버 분위기 온도 등 선행연구 된 최적공정을 활용하였다. 가장 하부 Ti층은 금속 에칭공정을 겸하여 증착이 이루어지는데, Ti 타겟에 전류를 인가하고 동시에 기판이 고에너지의 바이어스 전압을 인가하게 되면 가속화된 이온들이 모재 표면에 높은 에너지와 속도로 접근하게 된다. 이는 핵생성이나 확산으로 메커니즘 보다는 오히려 이온충돌(ion bombardment) 현상이 발생함으로 인해 표면 개질이 일어나게 된다. 그 후, 고경도와 강성을 나타내는 TiN 밀착층을 증착시켜 중간층, 지지층과 최종층의 밀착력 특성을 향상시킬 수 있는 역할을 한다. Ti/TiN 코팅은 Figure 4-8 에 나타난 바와 같이 주상정(columnar)의 형태로 성장하였으며 pure Ti 타겟과 TiAl(33:67 at%) 타겟을 사용하여 증착하였다.

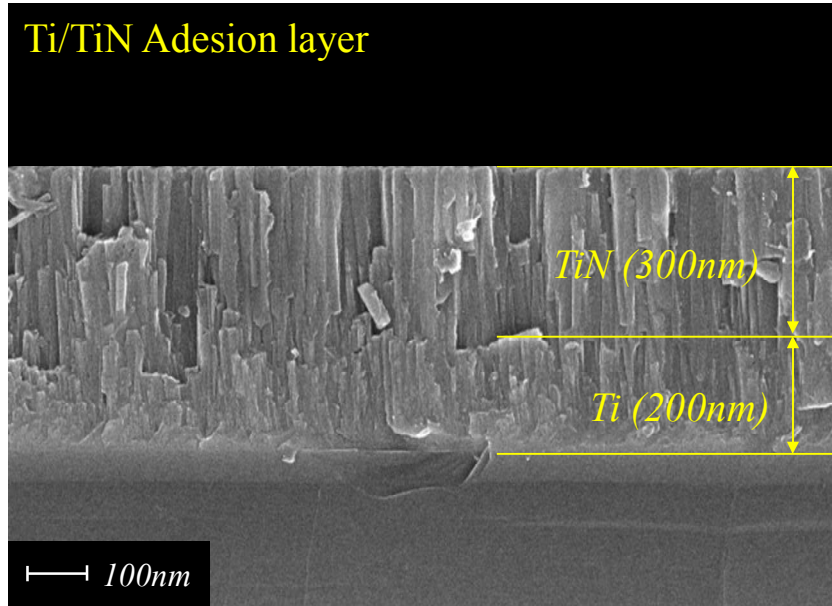


Figure 4-8. Cross-sectional image of Ti/TiN coatings by FE-SEM

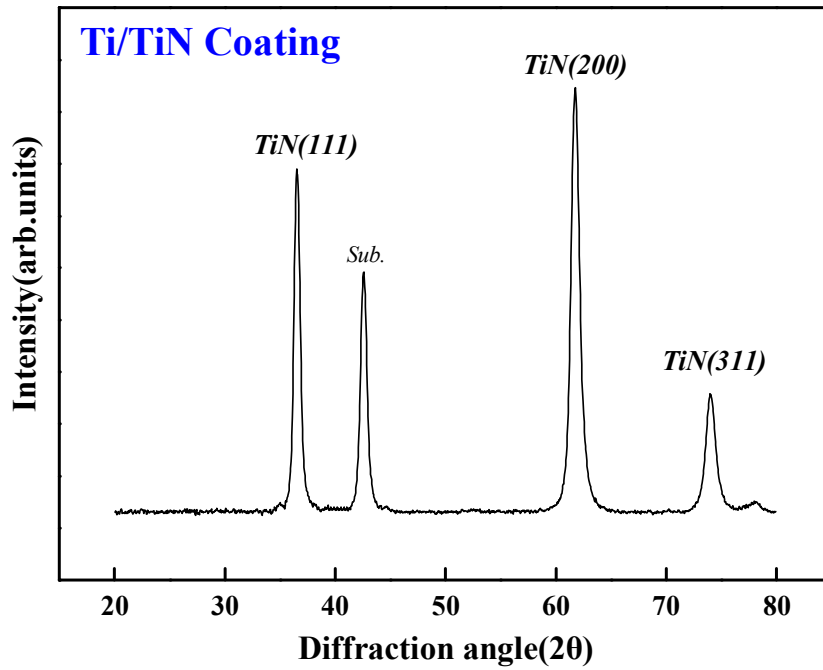
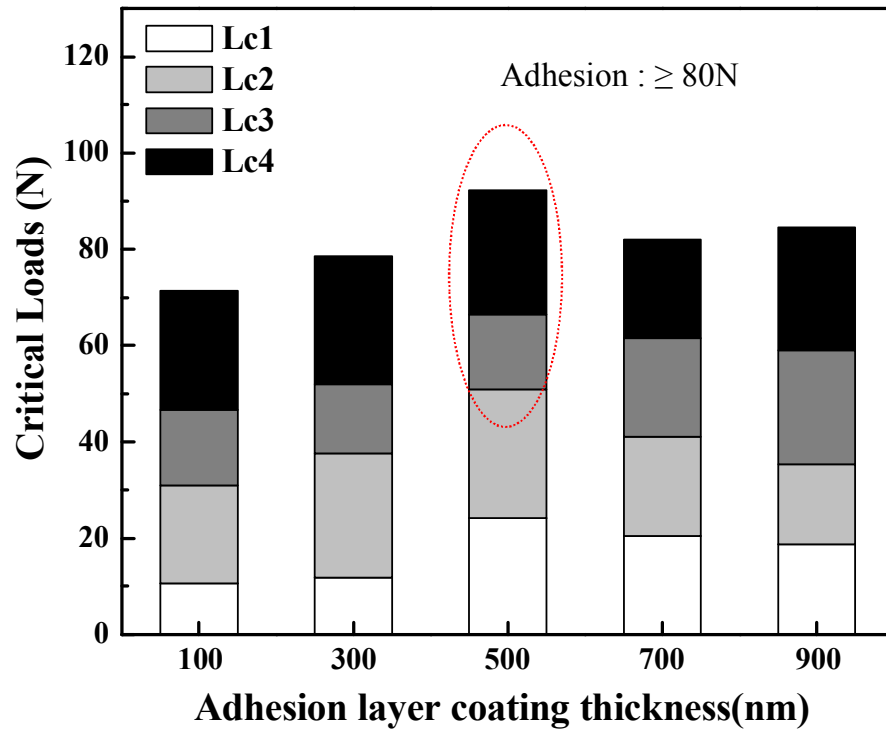


Figure 4-9. The X-ray diffraction pattern of the Ti/TiN coating



본 연구에서 밀착층으로 증착된 Ti/TiN 코팅의 회절 패턴을 Figure 4-9에 나타내었다. 상부 TiN의 주피크가 강하게 나타났으며 (111), (200)의 결정성의 NaCl 구조를 가진 TiN 코팅막이 형성되었음을 확인하였다. 또한 Figure 4-10에 Ti/TiN 코팅막을 합성한 후 상부 코팅막을 형성한 시편의 밀착력을 측정하여 나타내었다. 절삭공구에서 밀착력은 성능에 직접적 영향을 주는 주요 인자로 초기 공정에서 확보해야한다. 본 연구에서 증착한 밀착층은 두께를 100 nm ~ 900 nm 로 하여 증착하였으며 Ti / TiN 의 두께가 500 nm 일때 최대 80 N 이상의 밀착성을 보였다. 두께가 두꺼워짐에 따라 다시 감소하는 결과를 보였다. 이러한 밀착층의 기능중 하나로 전단 응력에 대한 완충작용을 들 수 있는데 이는 인성이 클수록 효과적이다. 이때, 밀착층의 두께가 고려되어야 하며 얇은 밀착층의 경우 모재의 영향, 가스 과포화 등으로 인해 조직의 경화가 일어나 응력에 대한 완충작용이 떨어지므로 밀착력이 감소하게 된다. 반면 두꺼운 밀착층의 경우 내부에서 응력에 대한 파괴가 일어나기 쉬우므로 밀착력 저하를 발생시킬 수 있다는 보고가 있다[4]. 밀착층의 두께에는 임계점이 존재하게 되는데 그 두께는 약 0.1~0.3um 정도로 나타나며[4-5] 본 실험 결과와 대체적으로 유사한 결과를 보인다. 또한 2장에 서술하였듯, 질화물 코팅막을 수 나노미터 두께로 형성하여 교차로 반복 적층시켜 다층막을 형성하면 각각의 단일층의 격자상수 차이에도 불구하고 막 사이에 정합계면을 이루어 하나의 격자상수를 갖게 함으로써 단일 막이 갖는 일반적인 정도보다 높은 정도와 기계적 특성을 구현할 수 있다.



Critical loads [N]				
Adhesion layer	$L_{C1}$	$L_{C2}$	$L_{C3}$	$L_{C4}$
300 nm				
<b>500 nm</b>				
900 nm				

Figure 4-10. Critical load of Ti-Al-N coatings on WC-Co substrate with adhesion layer thickness

#### 4-4-2. Substrate bias voltage에 따른 공정 최적화

##### 4-4-2-1. Ti-Al-N 코팅막의 XRD 분석 결과

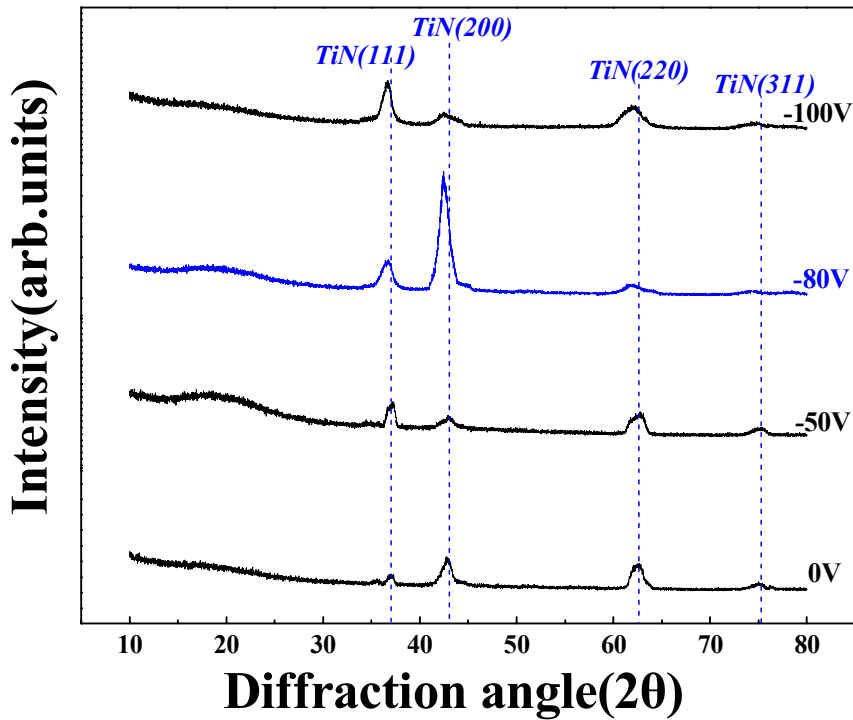


Figure 4-11. The X-ray diffraction pattern of the Ti-Al-N coatings with substrate bias voltage.

Figure. 4-11 은 바이어스 변화에 따른 Ti-Al-N 코팅막의 X-선 회절패턴을 나타낸다. 모든 조건에서 TiN(111), (200), (220), (311)의 배향성을 갖는 미세조직 회절패턴을 보였다. 인가되는 바이어스가 증가할수록 (200)방향의 결정성이 증가하였으며 -100 V 일 때 현저히 감소하였다. 낮은 바이어스가 인가된 경우 이온화된 입자들의 에너지가 다소 부족하여 방향성을 가지지 못하고 표면의 특성에 따라 기판 위에 무작위로 흡착하고 응집된다. 코팅막 합성 공정에서 결합에너지가 낮은 경우 코팅막의 합성이 제대로 이루어지지 않거나 크랙, 박리 등의 문제점이 발생된다. 또한 자유에너지가 낮은 위치로 이동하게 되고 불안정한 상을 형성하게 된다. 이러한 불안정상은 안정된 상태로 가기 위하여 핵생성, 성장을 하게 되는데, 이 때 결합에너지에서 핵성장, 재결정화 등으로 인해 코팅막의 경도 및 기계적 특성향상에 기인한다. 본 연구에서는 인가된 바이어스가 -80 V 일 때 이온화된 원자들이 방향성을 가지고 쌓이며 더욱 치밀한 코팅막이 형성되었다고 사료된다.

4-4-2-2. Ti-Al-N 코팅막의 미소경도(Nanohardness) 변화

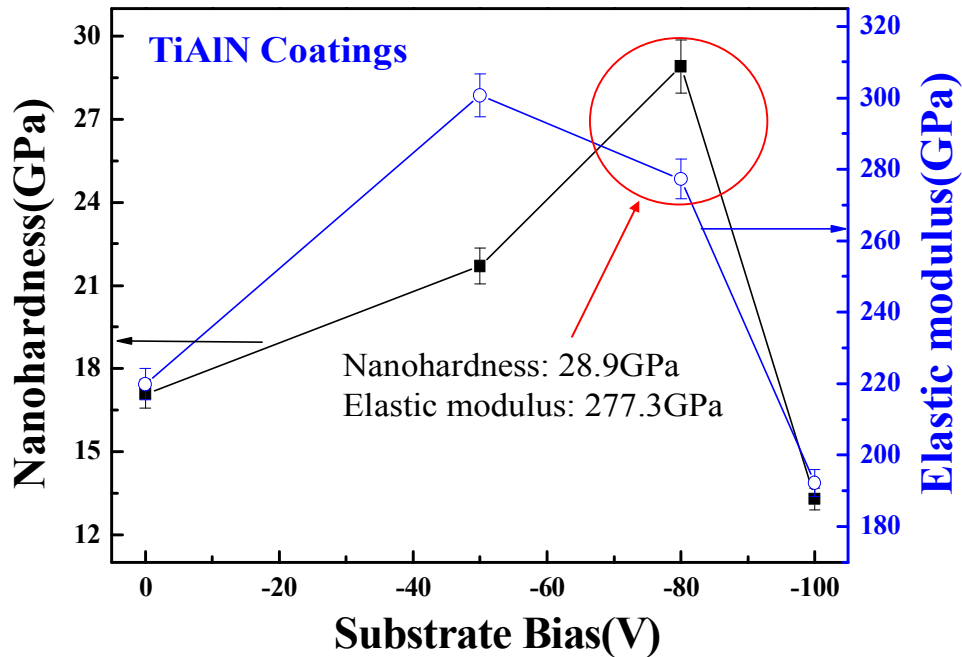


Figure 4-12. Hardness and elastic modulus of Ti-Al-N coatings with substrate bias voltage.

Figure 4-12 에 TiAl (33:67 at%) 타겟 전류를 70 A 인가하고 기판바이어스를 -50 V 에서 -100 V까지 변화시킨 코팅막의 경도와 탄성계수의 변화를 나타내었다. 인가 되는 바이어스가 증가할수록 경도와 탄성계수 또한 증가하는 경향을 보였다. Figure 4-12에 보이듯 -80 V에서 약 28.9 GPa의 가장 높은 경도를 나타내고 그 이상의 바이어스 전압에서는 오히려 경도가 감소하였다. 기판에 바이어스가 인가되면 플라즈마 내부 전하들이 가속되고 이동도를 증가시킴으로써 합성되어지는 코팅막의 밀도가 증가하여 기계적 특성이 향상된다. 이러한 현상으로 인해 인가되는 바이어스가 증가할수록 -80 V까지는 코팅막의 경도가 비례하여 증가하였다. 그러나 -100 V일 때에는 임계값 이상의 큰 전압이 인가되어 오히려 re-sputtering 현상이 일어남에 따라 경도와 탄성계수가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 다른 연구자에 의해 제안된 결과와 유사한 경향을 보인다. S. Carvalho 등은 PVD 증착 시 바이어스 전압(bias voltage)의 인가는 표면의 이동도(surface mobility)를 증가시켜 더욱더 치밀하고 높은 기계적 특성을 가지는 코팅막을 얻을 수 있다고 보고 하였다. 특히 탄성계수는 경도와 함께 인성에 기인하는 주요 인자로, 코팅막의 원자결합 밀도, 강도와 직접적으로 관계되며, 또한 코팅막의 결정성(crystallinity)과 방향성(orientation)을 변화시키고 크랙(crack)과 기공(pore)의 전파를 억제 시킨다고 보고하였다[5-6].

4-4-2-3. Reactive gas ratio 에 따른 공정 최적화

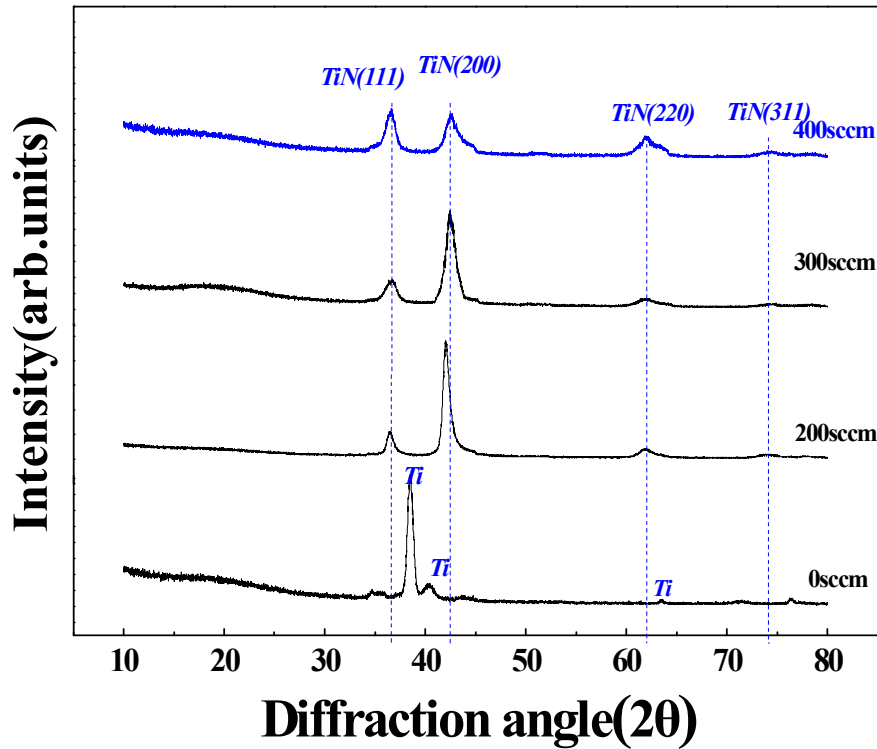


Figure 4-13. The X-ray diffraction pattern of Ti-Al-N coatings with reactive gas ratio.

Figure 4-13 에 질소 변화에 따른 Ti-Al-N 코팅막의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 질소를 주입하지 않았을 경우는 금속 코팅막이기 때문에 Ti 피크만 나타났다. 반응성 질소가스가 주입됨에 따라 (111), (200), (220)의 다방향성을 가지는 코팅막이 형성됨을 알 수 있었고 TiN을 주피크로 하는 회절패턴을 보였다. 질소량이 증가 할 수록 전반적으로 회절피크의 퍼짐(broadening)현상이 일어나는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 회절피크의 퍼짐(broadening)현상은 입자의 크기의 감소와 결정격자의 축소로 인한 잔류응력에 의해 나타난다[7]. 특히 400 sccm 의 질소가 주입되었을 때 피크의 크기가 크게 퍼지는 것을 볼 수 있는데 이것은 결정립 크기의 감소, 미세결정립의 형성으로 판단할 수 있다.

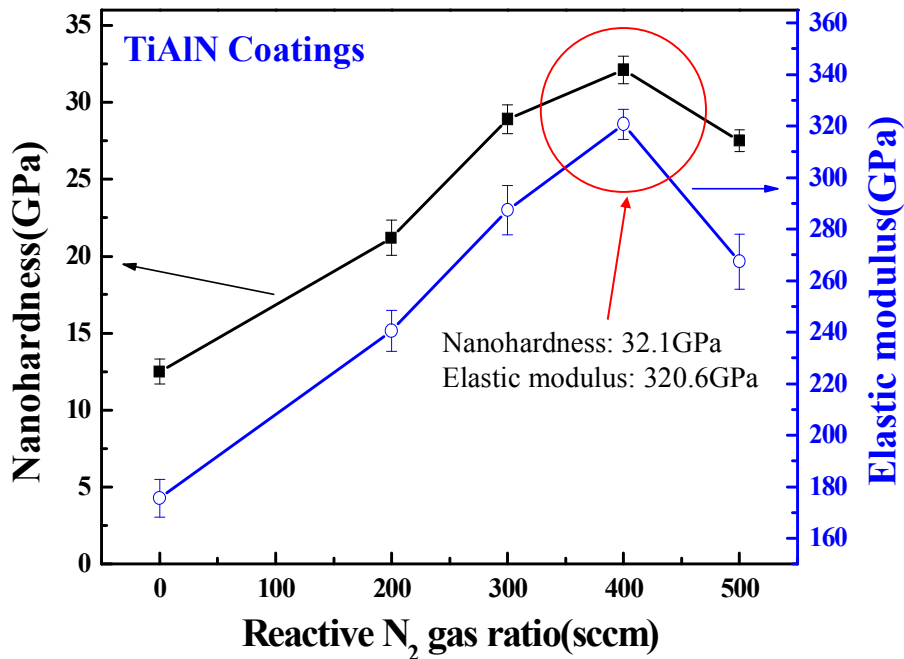


Figure 4-14. Hardness and elastic modulus of Ti-Al-N coatings with reactive gas ratio.

공정가스는 코팅막 합성 공정에 중요한 인자로서 이온의 평균자유행로에 큰 영향을 준다. 챔버 내 가스량이 부족할 경우 증착 될 입자들의 평균자유행로가 증가하지만 챔버 내부에 플라즈마를 유지시킬 수 있는 충분한 이온들이 존재하지 않으며, 가스량이 너무 많을 경우 평균자유행로가 감소하기 때문에 증착 입자들이 기판으로 향하는 도중에 다른 입자와의 충돌로 인하여 모재에 도달했을 때 이미 표면에서의 이동, 확산을 위한 에너지가 부족하기 때문에 코팅막의 합성이 이루어지지 않으며 특성 또한 저하된다. Figure 4-14에 반응 가스인 질소 변화에 따른 Ti-Al-N 코팅막의 경도와 탄성계수의 변화를 측정된 결과를 나타내었다. Ti-Al-N 코팅막은 주입되는 질소가스가 증가할수록 코팅막의 경도 또한 함께 증가하는 경향을 보인다. 또한 탄성계수도 176.1 GPa에서 320.6 GPa까지 증가하고 500 sccm 일 때 270.1 GPa로 감소한다. 질소가스의 주입량이 400 sccm일 때 코팅막의 경도는 약 32.1 GPa로 선행연구에 보고된 Ti-Al-N 코팅막의 경도(32~33 GPa[8])와 유사한 결과를 보였다.

이러한 결과는 결정립 미세화에 의한 강화기구에 의한 것으로 사료된다. 질소가스가 주입됨에 따라 반응하는 Ti, Al 원자의 양이 많아지게 되고 결합되어지는 양이 증가함에 따라 미세한 결정립이 형성된 것으로 판단한다. 반면 400 sccm 이상의 질소 주입은 코팅막이 결정으로 성장하지 못하고 무작위로 합성됨으로 인해 경도 및 탄성계수가 급격히 감소하게 되는 것으로 보인다.

#### 4-4-2-4. Ti-Al-N 코팅막의 XPS 분석 결과

XPS 분석을 통하여 코팅막의 결합특성을 분석하였다. 조건인 주입 가스량이 400 sccm 인 경우 Ti-Al-N 코팅막의 Ti 2p, Al 2p, N 1s, O 1s의 XPS spectra를 나타냈다.(Figure. 4-15) Ti 2p에서 두 개의 2p<sub>3/2</sub> 영역과 2p<sub>1/2</sub> 영역이 나타난다. 2p<sub>3/2</sub> 영역에서 약 455.4 eV, 457.4 eV의 결합 에너지를 가지는 peak가 나타나는데 이는 각각 TiN과 TiO<sub>2</sub>에 형성으로 사료된다. Al 2p 영역에서는 두 가지 peak가 보이며 약 73.9 eV의 결합 에너지를 가지는 peak가 AlN 이라고 볼 수 있다. AlN 이외에도 75.5 eV의 결합에너지를 가지는 peak 또한 관찰 가능한데 이것은 앞서 언급한 바와 같이 챔버 내부 또는 타겟에 잔존하는 산소로 인해 형성된 것으로 보인다. N 1s 영역에서 또한 두 가지 peak를 찾을 수 있는데 각각 397.2 eV, 398.9 eV의 결합에너지를 가지고 이들은 각각 TiN과 AlN이라고 볼 수 있다. 또한 O 1s 영역에서 관찰되는 TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peak를 통해 앞서 언급한 비정질상의 형성된 것으로 사료된다.

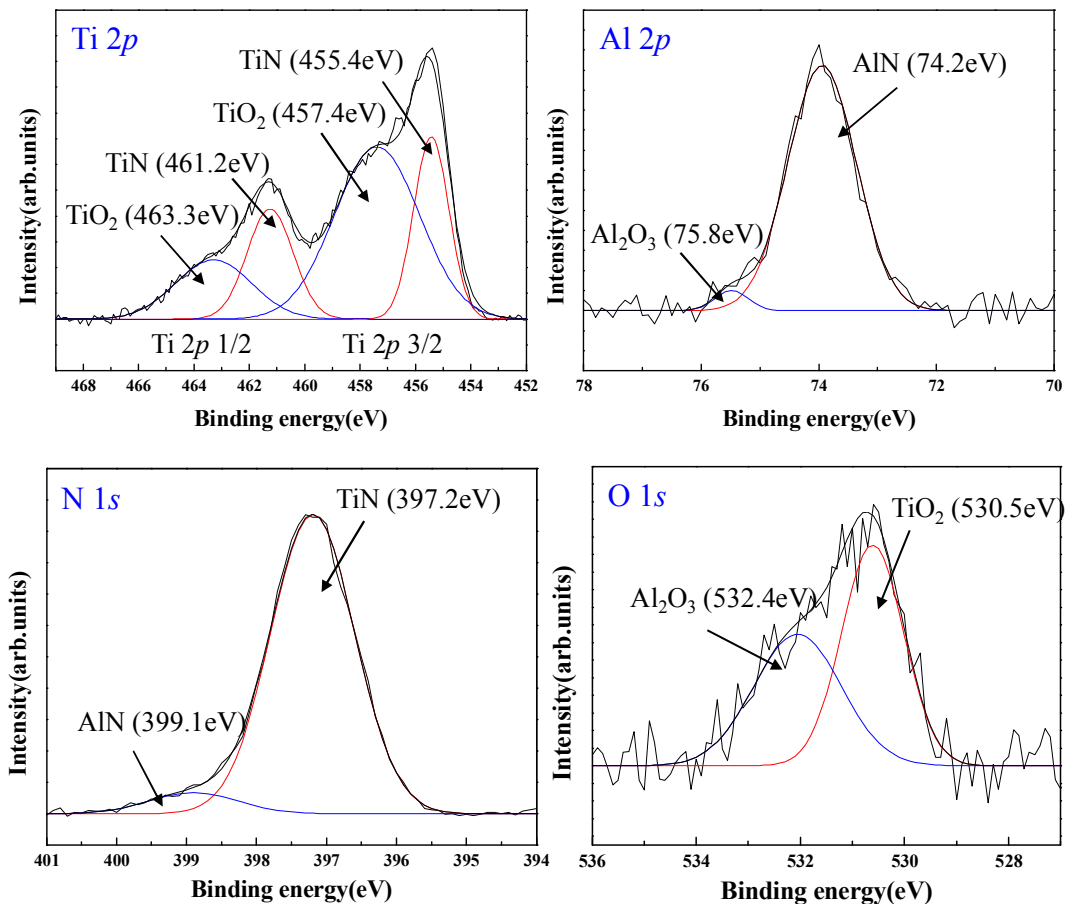


Figure 4-15. XPS spectra of Ti-Al-N coating



4-4-2-5. Ti-Al-N 코팅막의 TEM 분석 결과

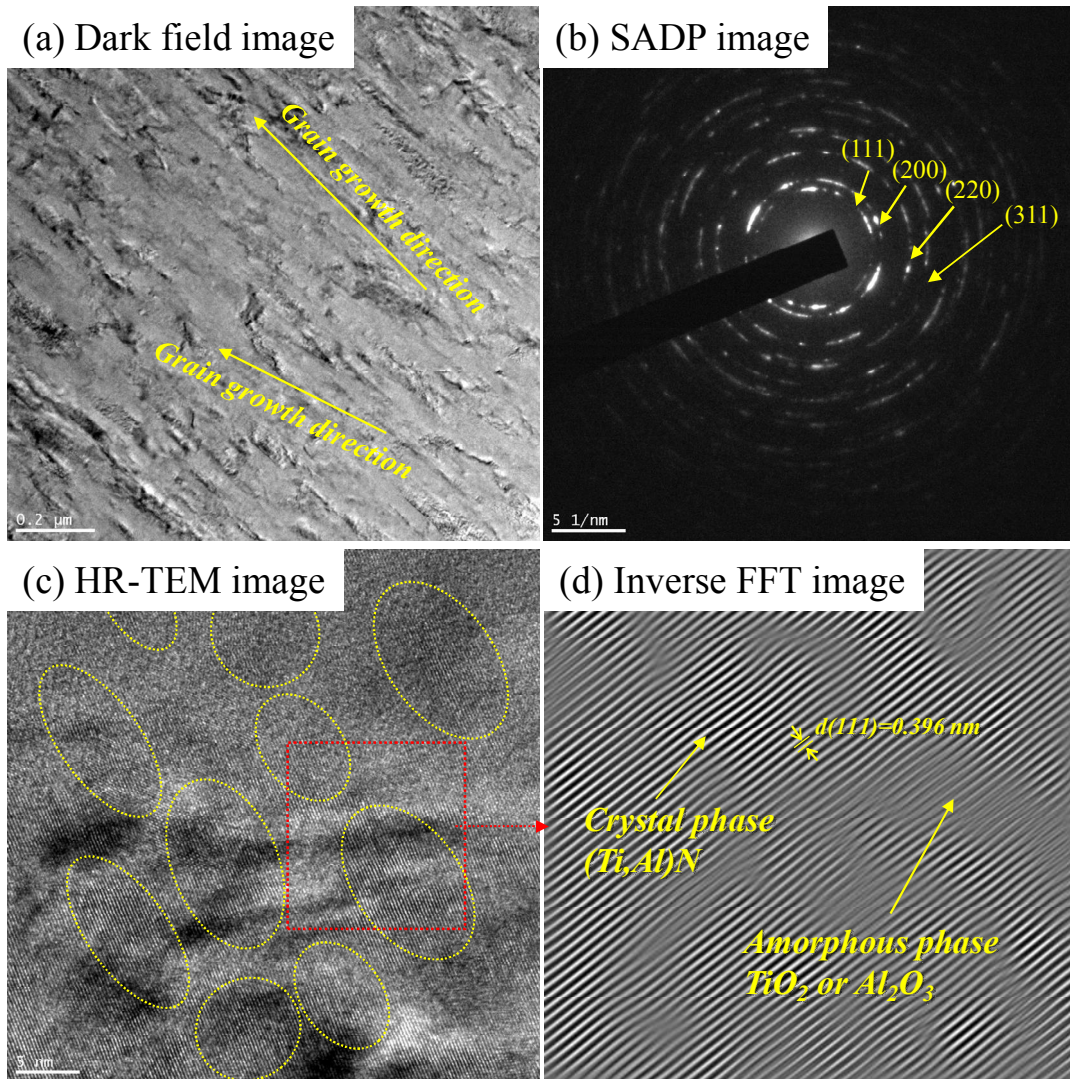


Figure 4-16. TEM image of Ti-Al-N coating (a) Dark field image (b) SADP image (c) HR-TEM image (d) Inverse FFT image

Figure. 4-16에 HR-TEM을 이용하여 분석한 Ti-Al-N 코팅막의 명시야상(dark field)과 제한시야 전자 회절(selected area diffraction pattern ; SADP)을 비교하여 나타내었다. XRD 분석 결과와 마찬가지로 SADP를 통해 Ti-Al-N 코팅막이 (111), (200), (220), (311)등의 다배향성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 결정상과 일부 비정질 형태의 산화물로 이루어져 있어 점과 링이 동시에 존재함을 확인하였다. 그리고 Figure. 4-16(c)에 나타난 바와 같이 구분된 격자무늬를 통해 비정질상이 형성되었다고 판단되며 고분해능 TEM과 IFFT 관찰 결과를 Figure. 4-16(d)에 나타내었다. Ti-Al-N의 면간거리가 0.396 nm로 일반적인 TiN의 면간거리에 비해 감소한



것을 확인 할 수 있는데 이는 Ti 보다 작은 Al 원자가 TiN의 Ti 자리에 치환고용되면서 면간거리가 줄어들고 결정립크기가 감소한 것으로 보인다. 또한 Figure. 4-16(b) 에 결정성이 보이는 부분과 뿌옇게 나타나는 부분이 혼재하는 것을 확인할 수 있었으며 이는 nc-(Ti,Al)N과 a-TiO<sub>2</sub> 또는 a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 함께 구성된 나노구조 형태로 판단하였다.

#### 4-5. Si 함량에 따른 Ti-Al-Si-N 코팅막 특성 연구

##### 4-5-1. Ti-Al-Si-N 코팅막의 미세구조 변화

본 연구에서는 TiAl(33:67) 타겟의 전류와 TiSi(80:20) 타겟의 전류를 제어하여 Si 함량을 변화함에 따라 Ti-Al-Si-N 코팅막의 조성을 변화시켰다. 코팅막 내의 Si의 함량은 TiSi(80:20) 타겟의 전류가 40 A에서 100 A까지 변화함에 따라 1.54 at% 에서 8.43 at.%까지 직선적인 증가를 보였다. 또한 TiAl 타겟 전류를 80 A 에서 40 A 까지 감소시켜 조성변화의 폭을 증가 시켰다. Ti는 약 22.55 at.%에서 32.11 at.% 까지 증가 하였으며 Al은 20.59 at.%에서 6.54 at.% 까지 감소하는 것을 확인하였다. 아래 Table 4-5. 에 증착한 코팅막의 Ti, Al, Si, N, O 의 조성을 요약하여 나타냈으며 합성 조건에 따라 특성 평가 및 분석이 진행되었다.

Table 4-5. Relative atomic concentrations in the Ti-Al-Si-N coatings by EPMA analysis.

Sample ID	Target currents(A)		Composition (at.%)				
	Ti <sub>33</sub> Al <sub>67</sub>	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	Ti	Al	Si	N	O
Ti <sub>0.22</sub> Al <sub>0.21</sub> Si <sub>0.01</sub> N	80	40	22.55	20.59	1.54	49.62	5.7
Ti <sub>0.23</sub> Al <sub>0.19</sub> Si <sub>0.02</sub> N	70	50	23.42	19.51	2.15	49.72	5.2
Ti <sub>0.25</sub> Al <sub>0.18</sub> Si <sub>0.04</sub> N	60	60	25.41	18.09	3.86	47.54	5.1
Ti <sub>0.29</sub> Al <sub>0.12</sub> Si <sub>0.05</sub> N	50	70	29.42	12.24	4.78	48.76	4.8
Ti <sub>0.30</sub> Al <sub>0.10</sub> Si <sub>0.06</sub> N	40	80	30.53	10.86	5.63	48.78	4.2
Ti <sub>0.31</sub> Al <sub>0.08</sub> Si <sub>0.07</sub> N	40	90	31.49	7.76	6.97	48.28	5.5
Ti <sub>0.32</sub> Al <sub>0.06</sub> Si <sub>0.08</sub> N	40	100	32.11	6.54	8.43	48.12	4.8

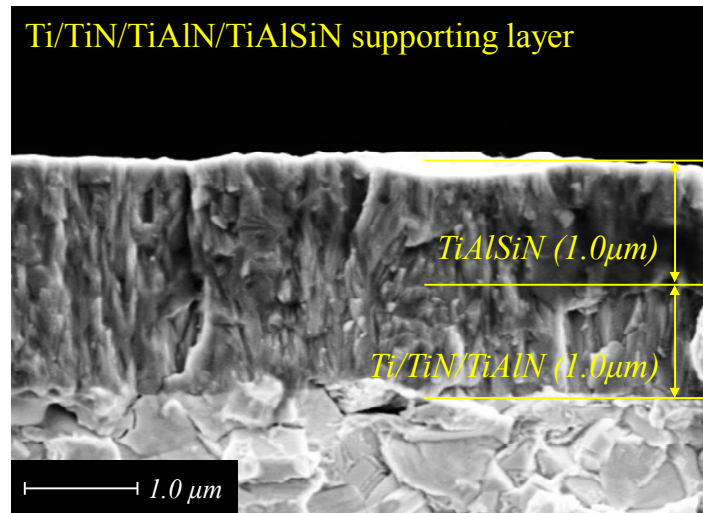


Figure 4-17. Cross-sectional image of Ti-Al-Si(5at%)-N coatings with various by FE-SEM.

Figure 4-17 는 Si 조성에 따른 코팅막의 시편을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타내었다. 밀착층인 Ti/TiN 과 하지층인 Ti-Al-N 코팅막 상부에 Ti-Al-Si-N 코팅을 약 1  $\mu\text{m}$  증착 하였다. 코팅막의 미세구조는 Ti-Al-N 코팅에 비해 비교적 작은 크기의 결정으로 형성된 것을 확인하였으며 일부는 주상정(columnar)의 형태를 유지 하며 성장함을 확인할 수 있다. 또한 Si이 첨가됨에 따라 방향성 없이 일부 덩어리지는 형태의 미세구조를 확인하였다. Si가 증가함에 따라 그 주상 구조는 미세하게 되었다. 이는 Si가 대부분 결정구조 내부로 치환됨으로써 완전한 3차원 골격구조의 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$  결정입계가 형성되지 못했기 때문이다. 가장 높은 경도를 가지는 Si 5 at.% 에서는 다결정면의 성장과 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$  의 원활한 침투(percolation)로 인해 아주 치밀한 코팅막 미세구조가 관찰 되었다.

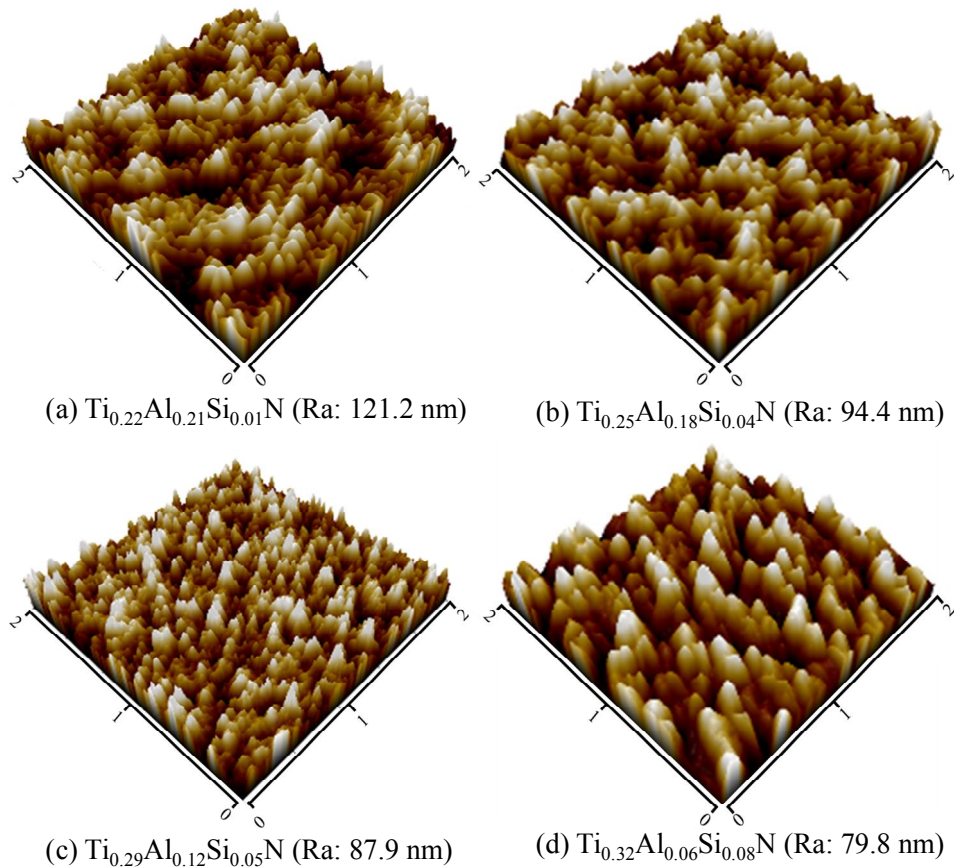


Figure 4-18. AFM surface morphology of Ti-Al-Si-N coatings deposited on silicon wafer substrate. (a)  $\text{Ti}_{0.22}\text{Al}_{0.21}\text{Si}_{0.01}\text{N}$  (b)  $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{0.04}\text{N}$  (c)  $\text{Ti}_{0.29}\text{Al}_{0.12}\text{Si}_{0.05}\text{N}$  (d)  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.03}\text{N}$

Figure 4-18은 Ti-Al-Si-N 코팅막의 표면조도를 관찰하기 위해 AFM(atomic force microscopy)을 이용하여 시료의 표면을 측정된 것이다. 각 코팅의 조성에 따라 (a) 121.2 nm, (b) 94.4 nm (c) 87.9 nm 그리고 (d) 79.8 nm의 표면조도를 보이고 있다. 이러한 표면조도는 코팅막을 구성하고 있는 원형 또는 타원형의 나노 크기의 결정의 영향을 받을 수도 있으며 결정립 크기, 재결정화, 비정질상의 편석 등에 따라 영향을 받았을 수도 있다고 사료된다.

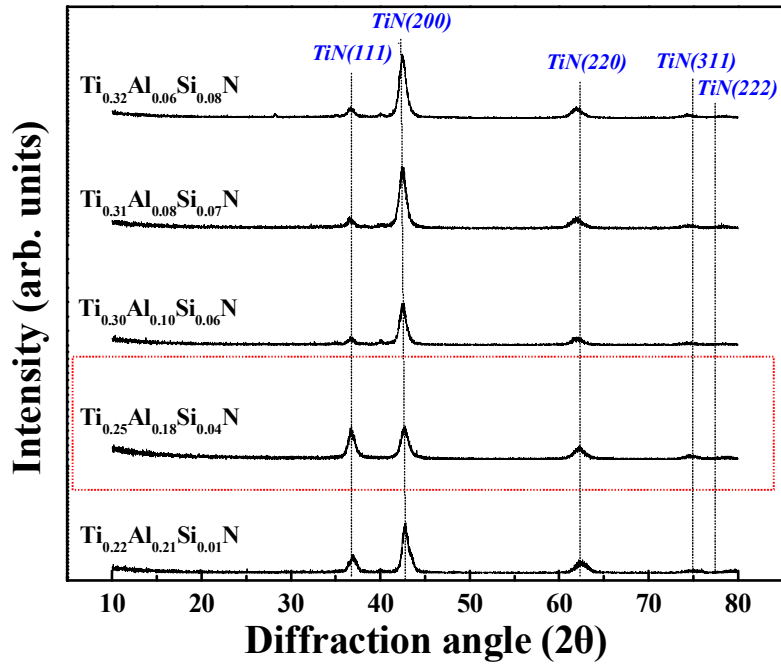


Figure 4-19. The X-ray diffraction pattern of the Ti-Al-Si-N coatings.

Figure 4-19은 Si 함량에 따른 Ti-Al-Si-N 코팅막의 X-선 회절패턴을 나타낸다. 코팅 시스템 최상층의 Ti-Al-Si-N 코팅막을  $20^\circ$  에서  $80^\circ$  까지 2-theta 스캔범위 내에서 측정하였다. 주로 TiN의 회절피크가 나타났으며 우선배향성은 TiN (200) 방향으로 결정구조가 이루어져 있음을 알 수 있다. Si 함량이 증가함에 따라 TiN (111)의 피크가 감소하는 것은 Si와 N이 반응하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$  를 형성하면서 피크가 감소한 것으로 사료된다. 또한 Ti-Al-N 코팅과 비교 하였을 때 대부분의 회절피크의 강도는 감소하였고 동시에 퍼짐(broadening)현상이 나타났다. 그리고 전체적인 회절패턴이 약간 high angle로 이동하는 현상이 발견 되었는데, 이는 이온 반경이 작은 Si가 일부 Ti와 치환하여, (Ti,Al,Si)N의 치환형 고용체를 이루어 TiN (200) peak가 high angle로 이동하였을 것이라고 예상 할 수 있다. 그리고 결정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$  및  $\text{TiSi}_2$  등의 피크는 발견되지 않았다. 이러한 현상은 Ti-Si-N 코팅막을 연구한 결과와 일치한다 [8]. 이러한 결과로부터 Si는 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$  또는 미량의 치환형  $\text{SiN}_x$  형태로 결합하고 있을 것이며, TiN 내부에 Al이 치환 고용된 다결정체이며 Si의 함량의 증가에 따라 Ti-Al-N의 입자크기는 감소하는 것으로 예측할 수 있다[9].

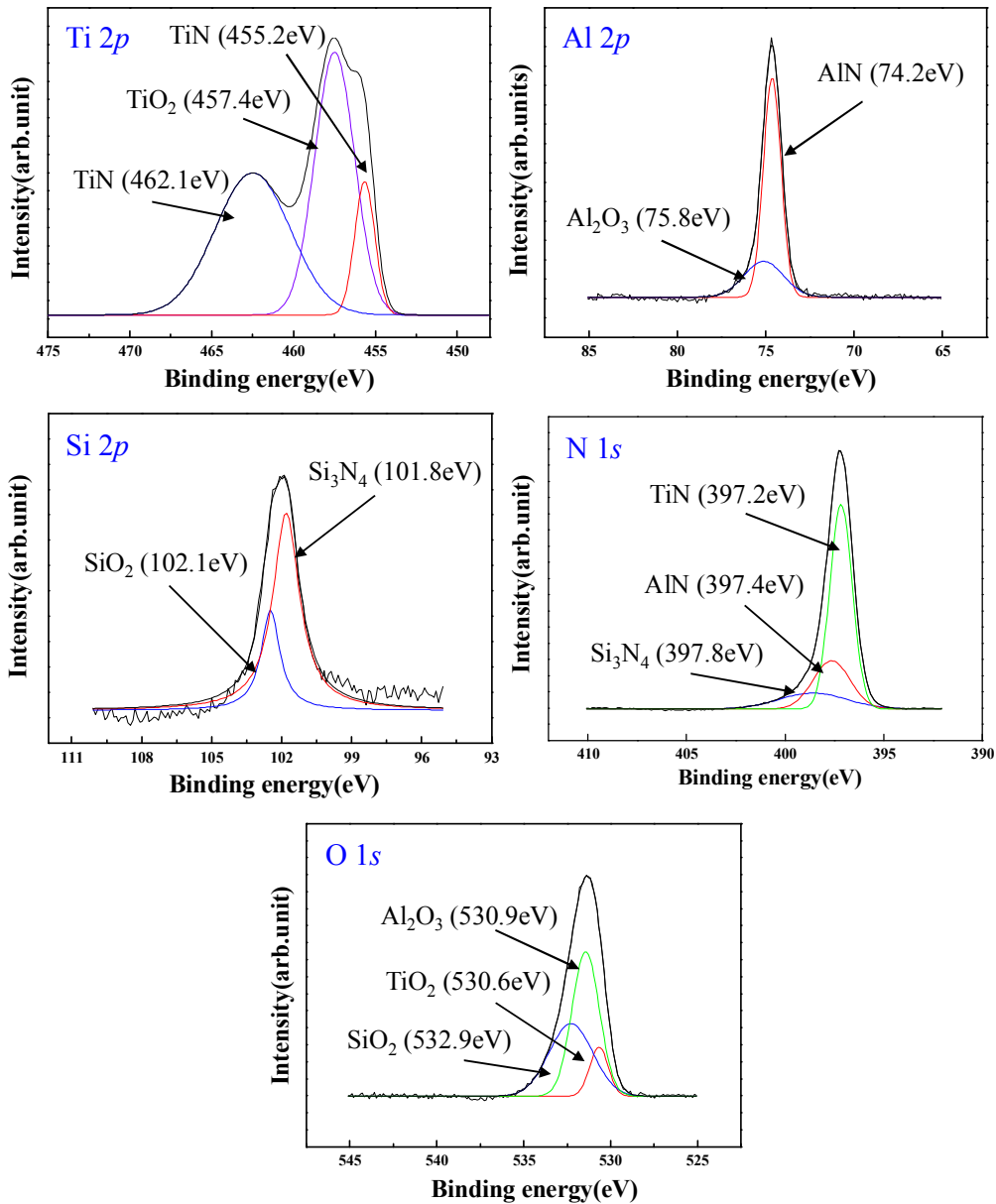


Figure 4-20. XPS spectra of Ti 2p , Al 2p, Si 2p, N 1s and O 1s for  $Ti_{0.25}Al_{0.18}Si_{0.4}N$  coating sample

코팅막의 결합구조를 파악하기 위해 Figure 4-20에 Si 함량이 약 4 at% 첨가된 코팅막의 XPS spectra를 분석하여 나타내었다. Ti 2p 3/2 영역에서 약 455.2 eV, 457.4 eV의 결합 에너지를 가지는 peak가 나타나는데 이는 Ti-Al-N 코팅과 유사한 결합구조를 가지며 TiN과  $TiO_2$ 에 대한 것으로 사료된다. Al 2p 영역에서는 두 가지 peak가 보이며 약 74.2 eV의 결합 에너지를 가지는 peak가 주 peak인 AlN 이라고 볼 수 있다. AlN 이외에도 75.8 eV의 결합에너지를 가지는 peak 또한 관찰 가능하는데 이것은 챔버 내부 또는 타겟에 잔존하는 불순물( $O_2$ )에 의한 것으로 보인다. 또한



Si의 첨가로 인해 Si 2p 에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 결합에너지[10] 와 일치하는 101.8 eV에서 나타나는 것으로 유추하였을 때 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 형성을 확인 할 수 있다. 마지막으로 N 1s 영역에서 두 가지 peak를 찾을 수 있는데 각각 397.2 eV, 397.4 eV의 결합에너지를 나타내고 이들은 각각 TiN과 AlN이 형성됨을 확인하였다.

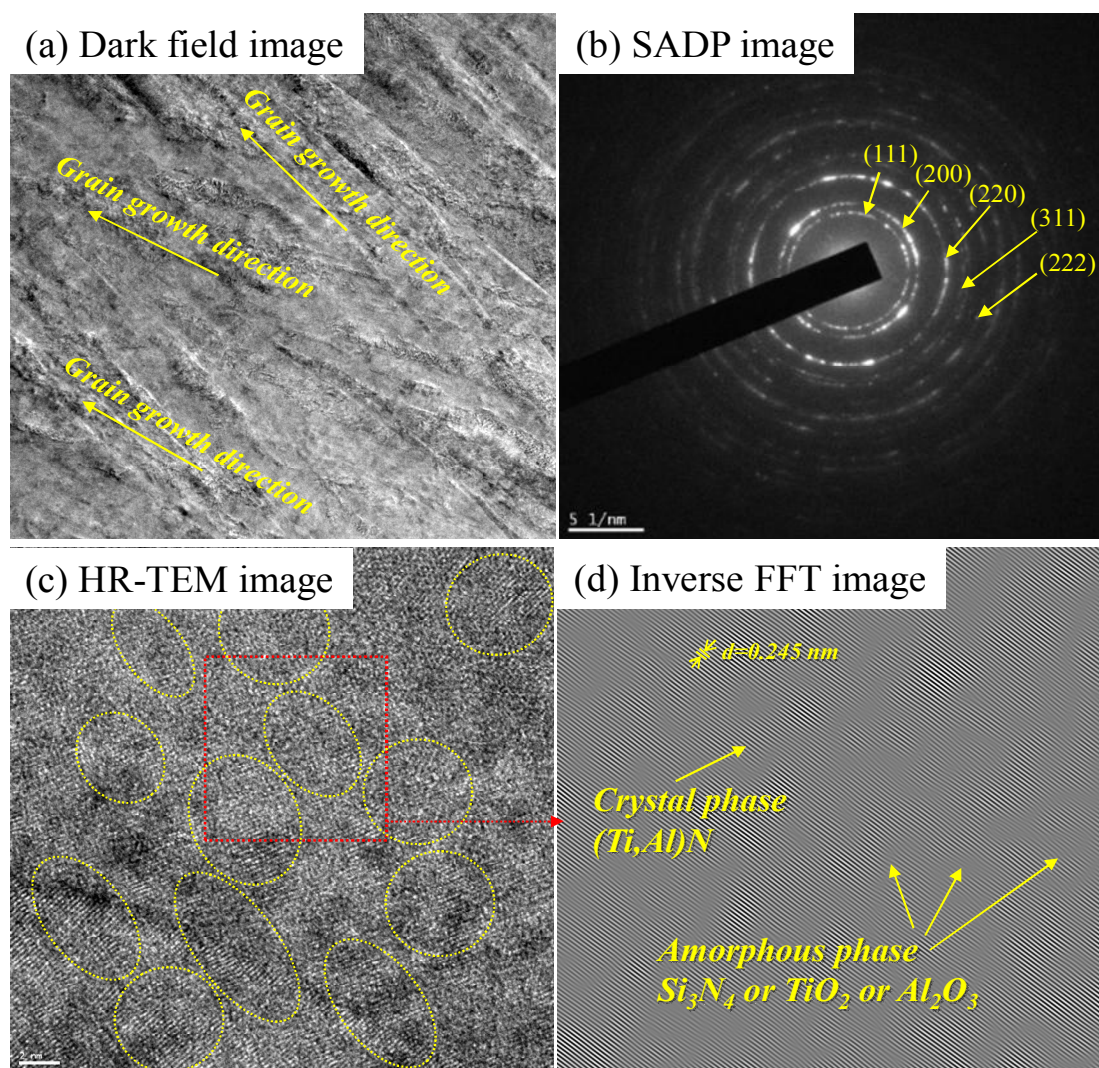


Figure 4-21. TEM image of Ti-Al-N coating (a) Dark field image (b) SADP image (c) HR-TEM image (d) Inverse FFT image from the Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.18</sub>Si<sub>0.4</sub>N coating sample

Ti-Al-Si-N 코팅막의 미세구조를 관찰하기 위해 FIB (focused ion beam)장치를 이용하여 샘플링 하고 TEM을 측정 하였다. Figure 4-21은 Si 4 at.%을 가지는 코팅막의 미세조직에 대한 고분해능 TEM 사진과 전자회절패턴을 나타내었다. Figure. 4-21(a)에서 주상정 형태로 조직이 성장하는 것을 확인하였고 Ti-Al-N 코팅에 비해 보다 성장방향이 다변화 하였으며 이는 Si 첨가로 인한 결정립미세화로 인한 것으로 보인다. 또한 Figure 4-21(b)의 선택영역 회절패턴(selected area diffraction pattern ; SADP)에서 다결정의 TiN (111), (200), (220), (311) 등의 배향성을 확인하였고 이는 XRD 결과와 유사하게 나타났으며 링 형태의 패턴을 확인 할 수 있는데 이는 비정질의 형성으로 인해 나타나는 것으로 보인다. Figure. 4-21(d)에 역이산적 푸리에 변환을 고속으로 한 것 (inverse fast fourier transform ; IFFT)으로서 MicroTM Gatan software 로 계산되어 표현된 그림을 나타내었다. 밝은 지역(부분)은 나노 크기의 결정립을 더욱 선명하게 보여주며 나노 크기(nano size)의 결정들이 존재한다는 것을 증명해주고 있으며 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$  또는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  등으로 인해 결함, 격자 변형 등이 발생한 것으로 보인다. 이는 Ti-Al-Si-N 코팅은 수 나노미터 크기의 미세한 (Ti,Al)N 결정이 비정질 매트릭스에 비교적 균일하게 잘 분포되어 있는 나노복합체를 보이며 비정질상으로 둘러싸인 나노결정체(nano-crystallites)로 구성된 복합체 구조임을 알 수 있다. 이러한 미세구조는 Veprek에 의해 증명[11]된 것과 유사한 나노복합체 구조로 판단된다.

Ti-Al-Si-N 코팅막은 TiN, AlN 의 결정질(crystallite phase)과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  그리고  $\text{TiO}_2$ 의 미량의 비정질상(amorphous phase) 이 혼재하고 있는 것으로 사료되며, 앞서 분석되었던 XRD, XPS 분석들을 통하여 얻은 실험결과와 함께 종합하면, 본 연구에서 합성된 Ti-Al-Si-N 코팅막은 비정질  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 기지에 미세한 Ti-Al-N 결정체들이 분산되어 있는 나노복합체(nc-Ti-Al-N /a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ )로 형성되었음을 확인하였다.

#### 4-5-2. Ti-Al-Si-N 코팅막의 기계적 특성 변화

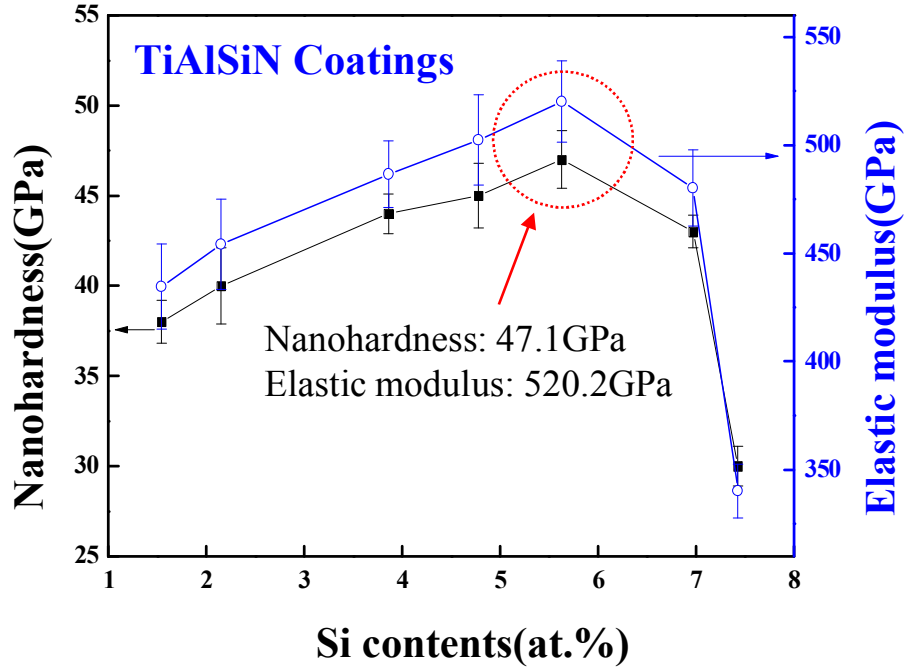


Figure 4-22. Nanohardness and Elastic modulus of the Ti-Al-Si-N coatings with various Si contents.

Figure 4-22는 미소압입(nanoindentation) 하중 방법에 의해 Si 조성변화에 따른 Ti-Al-Si-N 코팅막의 경도와 탄성계수를 측정하여 나타내었다. Ti-Al-Si-N 코팅막은 Si 함량이 증가할수록 코팅막의 미세경도 또한 일정하게 증가하는 경향을 보인다. Si 함량이 5.6 at.% 일 때 경도는 약 47.1 GPa의 초고경도(superhardness)를 나타내었다. 이는 중간층으로 코팅한 Ti-Al-N 물질이 갖는 약 32.3 GPa의 경도값과 비교하여 상대적으로 아주 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Ti-Al-Si-N 코팅막의 경도가 Si 농도의 변화에 크게 의존하고 있음을 나타낸다. 이러한 Si 함량의 증가에 따른 경도의 향상은 비정질과 나노결정간의 경계의 강한 결합에너지에 의한 입계강화와 Hall-petch 관계식에서 파생된 재결정화에 따른 결정의 크기에 기인한다고 보고되었다.[3] 이러한 이론들은 Ti-Al-Si-N 코팅의 합성에서 발생하는 비정질상인  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 의해서 성립된다. 앞서 언급한 미세구조 변화에서 확인 할 수 있듯이 비정질 매트릭스에 나노 크기의 결정이 분포되어 있어 압축응력이 증가 함에 따라 경도가 증가 한 것으로 사료된다. 그 이상의 Si 함량에서는 경도가 오히려 급감하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Si 함량의 증가와 함께  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 양이 증가하면서 나노결정과 비정질의 이상적인 조성 비율을 잃어버림으로 인한 것이라 사료된다. [12]



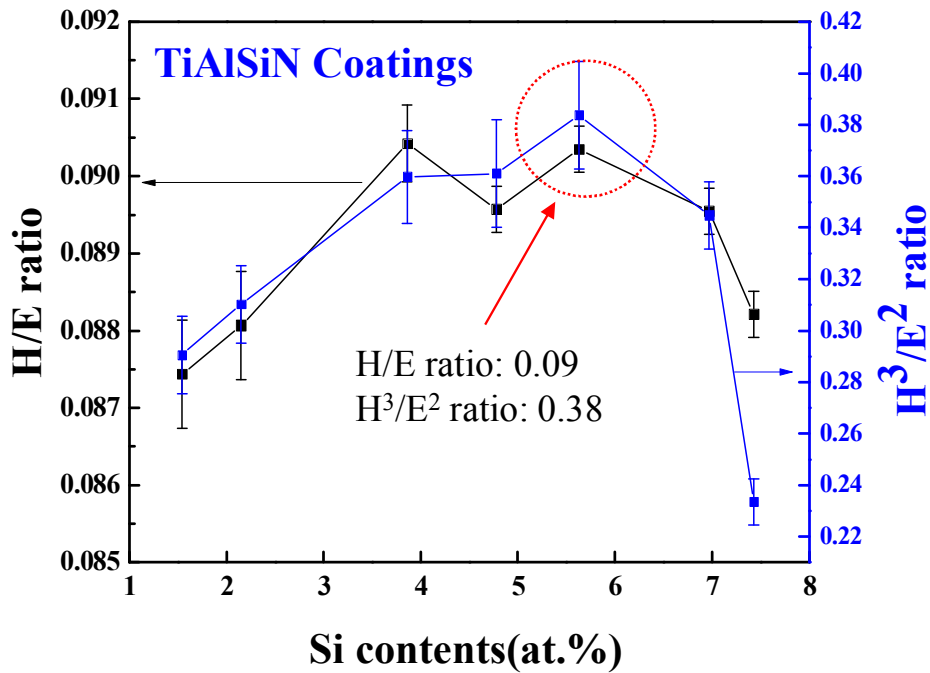
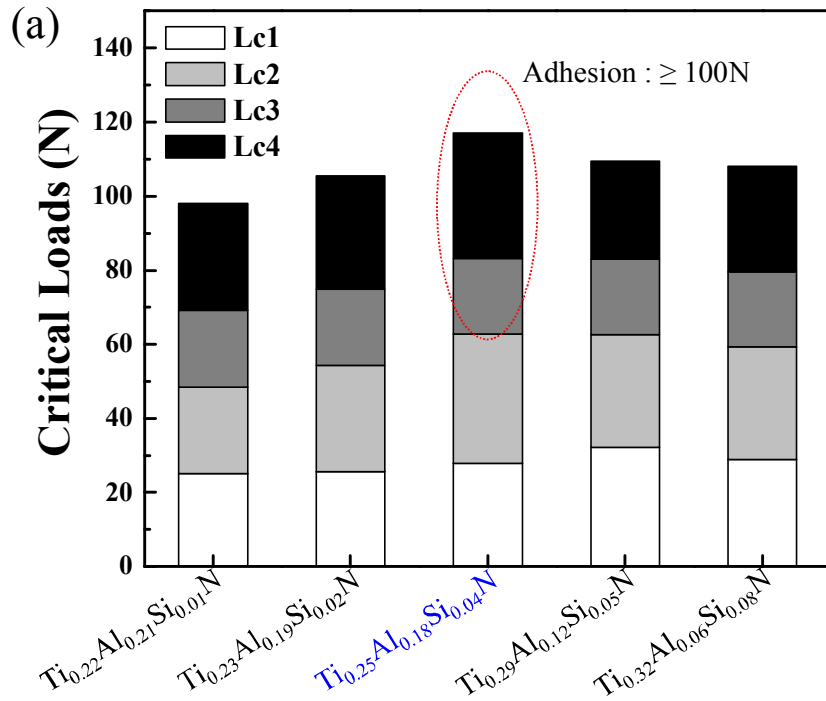


Figure 4-23. H/E and H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> value of Ti-Al-Si-N coatings as a function of Si contents.

Figure 4-23는 Si 함량의 증가에 따른 H/E 및 H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>의 함수를 나타내었다. 두 가지 비율은 흔히 파괴인성을 나타내는 지표로 알려져 왔다. H/E는 인성을 예측할 수 있는 척도로 크랙(crack) 전파의 저항에 비례하며 파괴에 대한 탄성변형으로도 알려져 있다[13]. 또한 H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>는 일반적으로 소성변형으로 부터의 저항을 나타낸다. 크랙에 대한 높은 저항성은 높은 응력에서 비정질 매트릭스에서의 크랙 전파를 강하게 억제하고, 나노크기의 (Ti,Al)N 과 TiN, AlN 과 같은 결정립에서의 전위 형성과 이동을 방지하는데 기인한다. 본 연구에서는 약 3.8 % 이상의 Si 조성에서는 거의 유사한 결과를 나타내었고 Si 조성이 5.6 at.%에서 H/E 및 H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup>는 각각 가장 높은 값인 0.09과 0.38로 나타났으며 우수한 기계적 특성을 보인다.



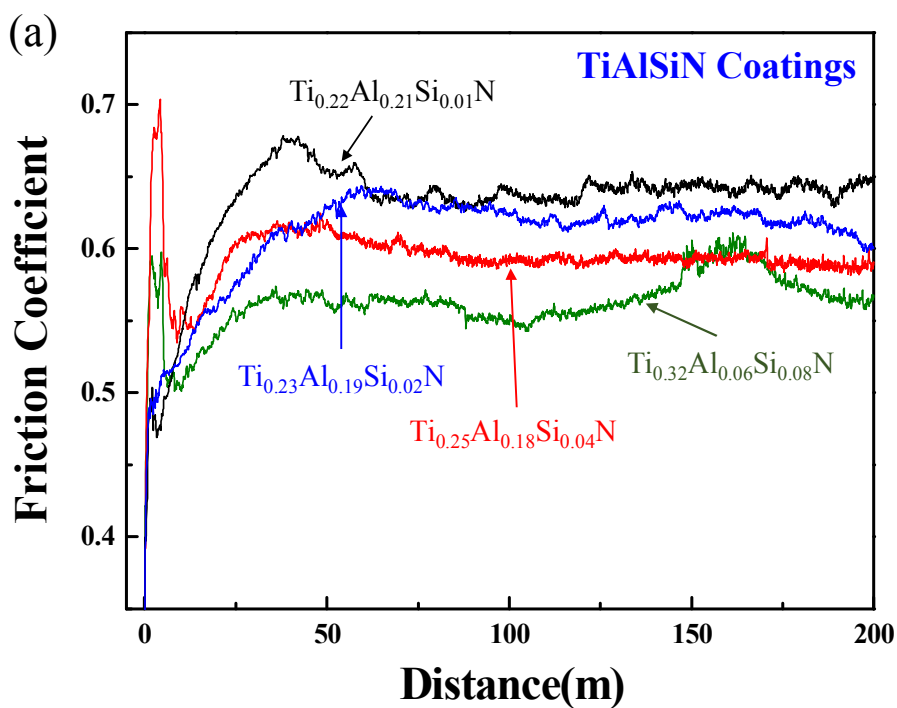
(b)

Critical loads [N]				
Adhesion layer	$L_{C1}$	$L_{C2}$	$L_{C3}$	$L_{C4}$
Ti <sub>0.22</sub> Al <sub>0.21</sub> Si <sub>0.01</sub> N				
Ti <sub>0.25</sub> Al <sub>0.18</sub> Si <sub>0.04</sub> N				
Ti <sub>0.32</sub> Al <sub>0.06</sub> Si <sub>0.08</sub> N				

Figure 4-24. Critical loads of Ti-Al-Si-N coatings as a function of Si contents.

밀착력은 코팅막과 모재사이의 결합력으로 우수한 기계적 물성 (ex. 경도, 인성 등)을 보이더라도 밀착력이 좋지 않은 경우 박리, 크랙 등 큰 문제점이 발생하기 때문에 코팅막의 성능을 판단할 때 중요한 척도로 이용되고 있다. 본 연구에서 확립한 Ti-Al-Si-N 나노복합체 코팅막의 밀착력을 측정하여 광학현미경을 통해 압흔을 관찰하고 박리시점을 수치화하여 Figure 4-24에 나타내었다. 각각의 코팅막을  $L_{C1}$  ~  $L_{C4}$ 까지 분석한 결과를 나타내었으며 Si가 약 3.7% 첨가된 코팅 시편은 모재가 드러나는 시점이 약 80 N 이상으로, 상대적으로 우수한 밀착력을 보인다. 이러한 밀착력은 경도 및 H/E ratio 등의 기계적 특성에 의존하는 것으로 사료된다.

4-5-3. Ti-Al-Si-N 코팅막의 내마모 특성 변화



(b)

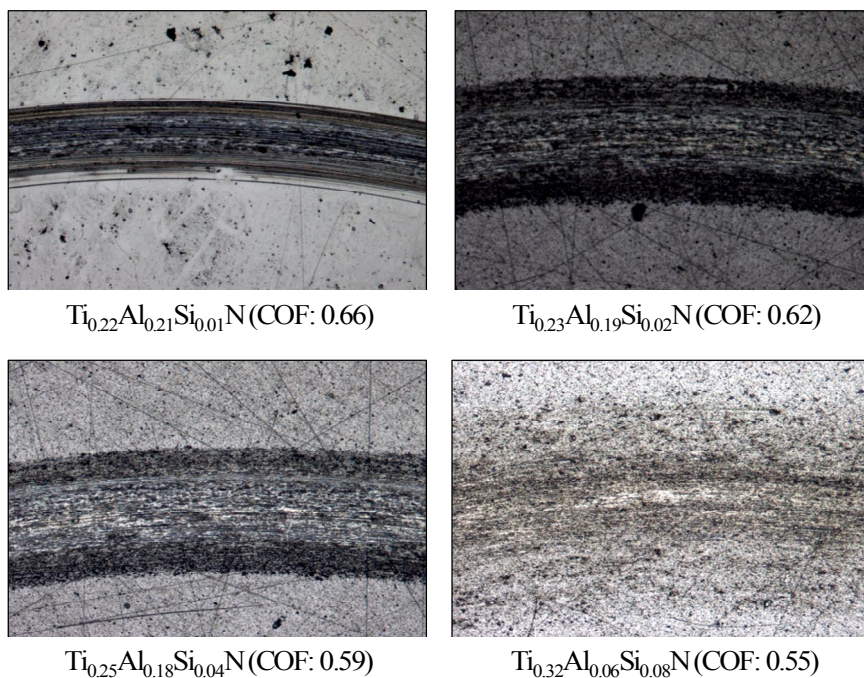


Figure 4-25. (a) coefficient of friction curves as a function of sliding distance and (b) wear track image of Ti-Al-Si-N coatings with various Si contents.

Figure 4-25(a)는 조성별 Ti-Al-Si-N 코팅막들의 거리에 따른 마찰계수를 나타낸 것이다. Si의 조성이 증가할수록 마찰계수는 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, Si 함량이 가장 높은 7.81 at.% 일 때, 가장 낮은 마찰계수인 0.55로 측정되었다. 이러한 결과는  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ 와 같은 비정질상의 증가로 인해 나타나는 것으로, 마모가 진행되면서 대기 중의 산소와 반응으로 인해 수산화물(hydroxide)이 형성되고 자기윤활(self-lubrication) 특성이 나타나기 때문이라고 보고되었다[14]. 또한 표면경도가 높고 H/E 비율이 높은 경우, 코팅의 파괴인성이 증가함에 따라 마찰계수가 감소하는 효과를 볼 수 있을 것으로 사료된다.

Figure. 4-25(b) 는 광학현미경 이용하여 마모테스트 후, 마모트랙을 관찰하고 마찰계수를 나타낸 그림이다. 앞서 마모시험에서 마찰계수는 0.62, 0.45, 0.37 그리고 0.27을 나타내었다.  $\text{Ti}_{0.22}\text{Al}_{0.21}\text{Si}_{0.01}\text{N}$  에서는 코팅막의 박리가 일어났으며 불이 접촉한 부분에서 깊게 파인 트랙의 형태를 확인할 수 있다.  $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{0.04}\text{N}$  시료에서는 트랙 형태가 넓고 내부 코팅막이 잔존하는 것으로 확인된다. 이러한 결과는 코팅막이 상대적으로 마모불 보다 높은 기계적 특성을 보이기 때문으로 판단된다.

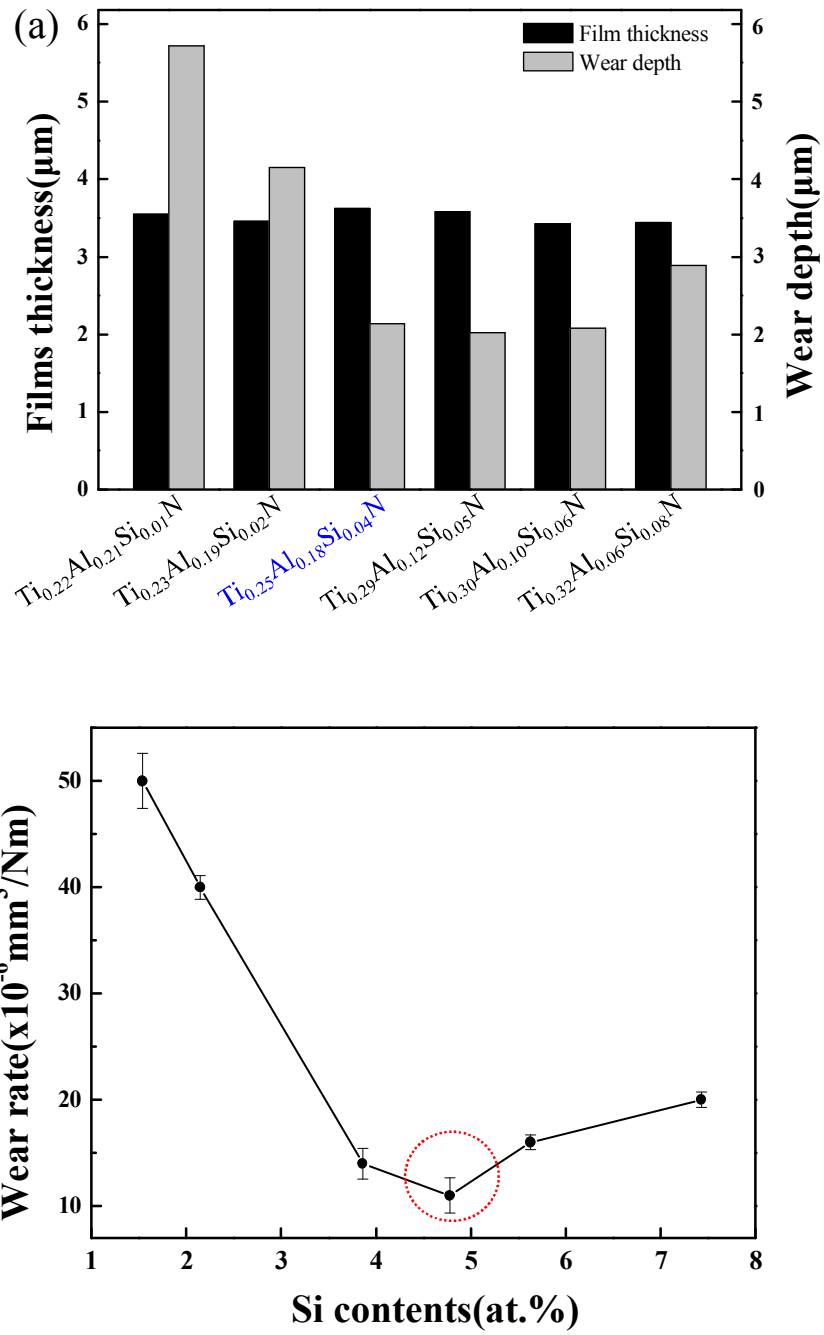


Figure 4-26. wear depth and wear rates of Ti-Al-Si-N coatings with various Si contents.

Figure 4-26(a)는 Si 함량의 변화에 따른 마모깊이(wear depth)를 나타내었다. 마찰계수가 높은 시편의 경우 코팅막이 모두 벗겨져 나가고 모재가 깎여나간 것을 확인할 수 있으며 Si 가 증가함에 따라 코팅막이 유지되고 마찰계수가 감소 한 것으로 보이며, 이러한 이유는 경도 증가로 인하여 마모용 상대제가 깎여나간 것으로 판단된다. Figure 4-26(b) 는 Si 함량의 변화에 따른 마모율(wear rate)을 나타낸 그래프이다. 마모율은 Si 함량이 약 5 at.%일 때,  $11 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 로서 가장 낮은 값을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 앞서 마찰계수가 낮아지는 원인과 같이 상대적으로  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ 와 같은 비정질상이 많이 형성되면서 마모율도 낮아지는 효과를 보았다고 사료된다.

#### 4-5-4. Ti-Al-Si-N 코팅막 내산화 특성 변화

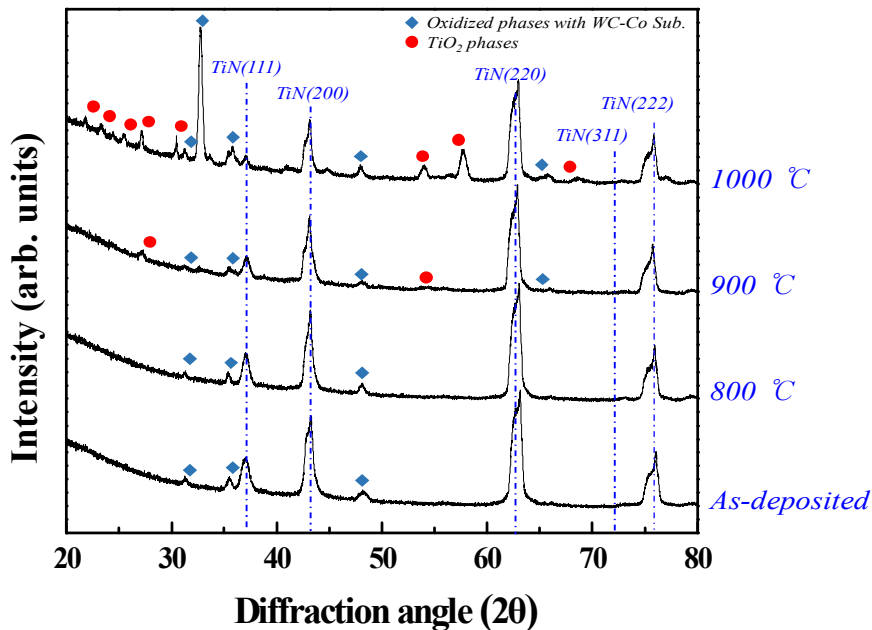


Figure 4-27. The X-ray diffraction pattern of the  $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{0.04}\text{N}$  coating annealed from 8,00 to 1,000 °C for 30 minutes.

본 실험에서 최적화 된 코팅막을 산업 적용했을 시에 가용한 최적의 작업온도를 결정하고 산화 메커니즘을 이해하기 위해 별도의 시편으로 내산화 개시 온도에 대한 평가를 진행하였다. 난삭성 지수가 높은 피삭재의 가공 시 고하중의 응력과 마찰에 의한 열이 발생하게 되는데, 코팅의 내산화 특성이 낮은 경우에는 초기 산화 혹은 경계마모 등으로 인해 코팅막이 박리 되거나 제대로 된 역할을 하지 못하는 경우가 발생하게 된다. 내산화 평가는 800 ~ 1,000 °C 까지 100 °C 단위로 온도를 올리면서 XRD 피크를 관찰하였다. 산화가 발생하지 않는다면 기존 코팅막과 같은

peak를 유지할 것이고, 만약 산화가 발생한다면 코팅막의 물질 중 산화반응이 높은 물질부터 생성되기 시작할 것이다. Figure 4-27에서 보면 900 °C에서 산화 된  $\text{TiO}_2$ 의 피크가 발생되기 시작하는 것을 확인하였으며 1000 °C에서 다수의 산화피크가 발생하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 (220) 방향의 결정의 intensity가 점점 감소하는 것을 보았을 때, TiN의 결정구조를 가지고 있던 Ti가 산화되면서 TiN 결정구조가 감소하고 산소와 반응하여  $\text{TiO}_2$ 가 점점 증가하였다고 사료된다.

Figure 4-28 Si와 Al 조성에 따른 시료를 1,000 °C에서 30분 동안 열처리 한 뒤 GD-OES 분석을 한 결과이다. Figure 4-28(a)는  $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{0.04}\text{N}$ 로 코팅막 내 Al이 약 18 % 첨가 되어 있으며, Al이 표면에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 산화장벽을 이루고 이로 인해 내산화특성을 향상 시키는 것으로 사료된다. 또한 결정립계에 존재하는  $\text{SiO}_2$ 도 산소가 결정으로 침투하는 것을 억제하여 고온안정성을 유지 시키는 것으로 보인다. 반면 Figure 4-28(b)에 나타나듯  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.08}\text{N}$  시편에서는 XRD 결과와 같이 표면에서부터 높은 영역의 산소피크가 발생하며 다수의 Ti가 O와 결합하여  $\text{TiO}_2$ 가 표면에서부터 깊은 영역으로 형성됨을 확인하였다. 이로써 Al 조성이 내산화특성 향상에 기인하며 결정립계의 Si 조성 또한 주요 인자로 작용 하는 것으로 보인다.

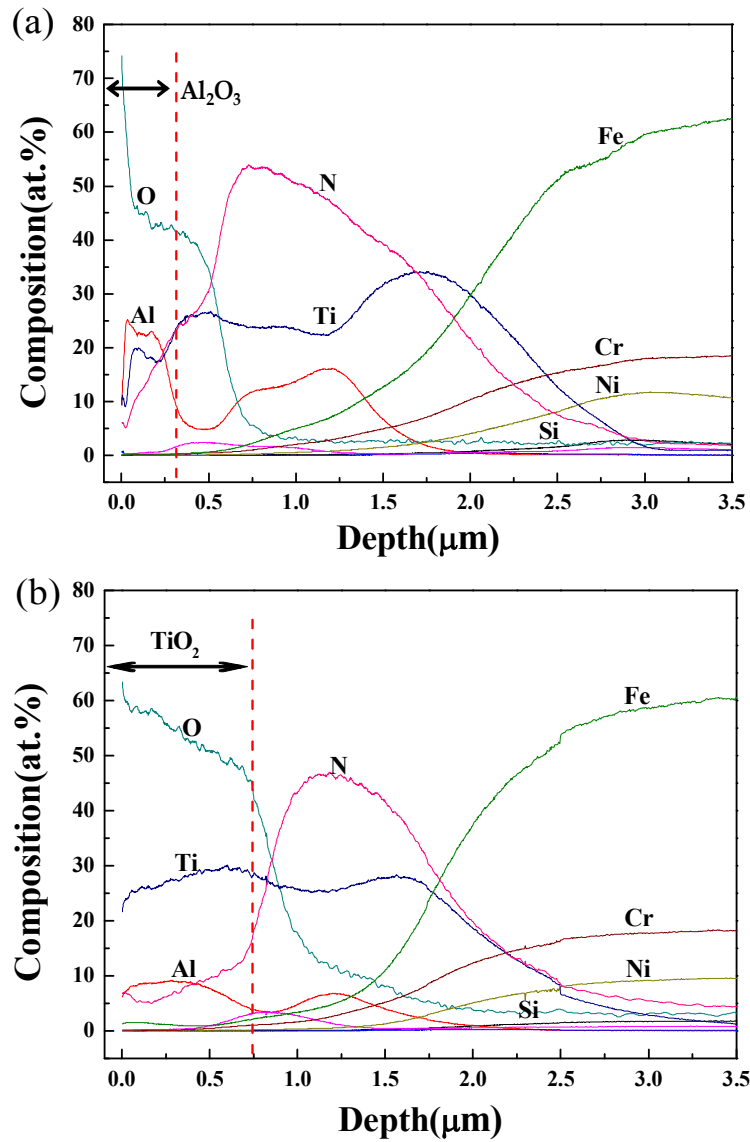


Figure 4-28. GDOES depth profiles of the annealed at 1000°C (a)  $\text{Ti}_{0.26}\text{Al}_{0.18}\text{Si}_{0.04}\text{N}$  coating (b)  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.08}\text{N}$  for 30 min in air.



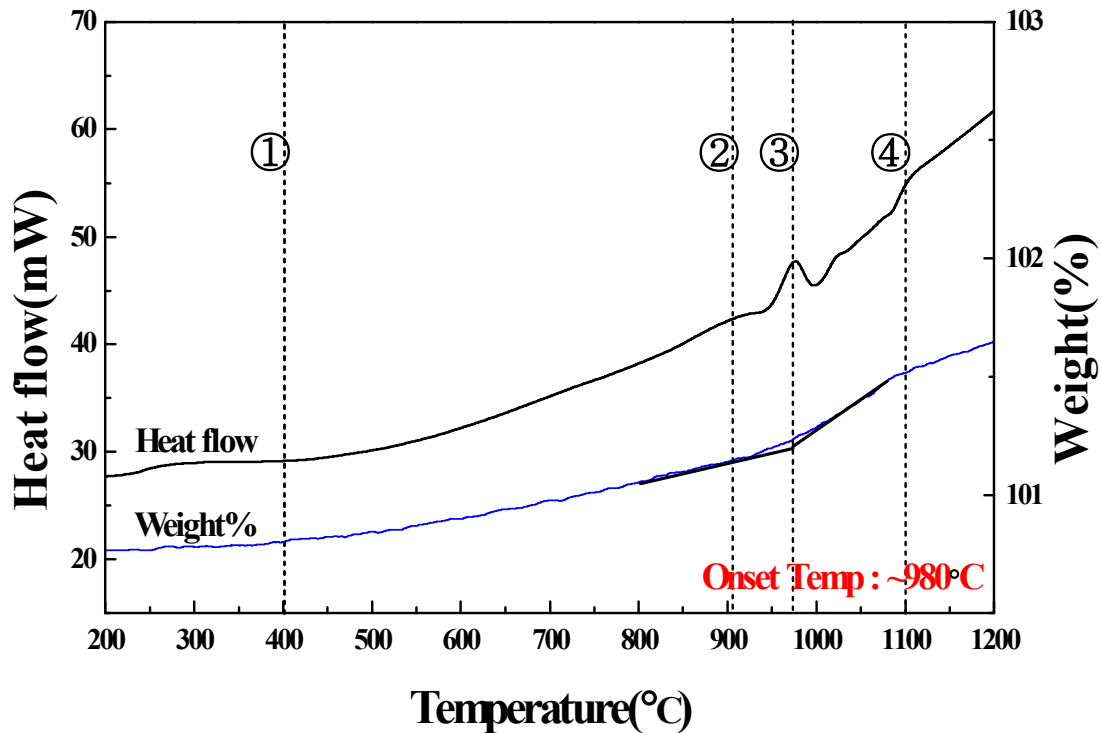


Figure 4-29. TG-DSC profiles of the annealed at 1400°C from to  $Ti_{0.26}Al_{0.18}Si_{0.04}N$  coating.

산화 시험은 DSC Netzch STA-409C 시스템을 통해 실온에서 1,400 °C 까지 실험 하였으며 온도에 따른 무게 변화를 Figure 4-29에 나타내었다. 열이 가해지는 동안, 다양한 산화반응, 상변태, 결정화, 분해반응이 온도에 따라 다양하게 나타났으며 내산화성에 대한 고찰을 통해 코팅막의 산화 단계 및 과정을 이해하고 시작되는 온도 및 완전하게 산화되는 온도를 알 수 있다. Ti-Al-Si-N 코팅의 열역학적 데이터의 예측을 통해 코팅막 내 존재하는 다양한 상들은 산화반응으로 인해 Gibbs 자유에너지에서 큰 차이를 보임을 확인하였다. 그 결과, 자유에너지 변화가 클수록 낮은 온도에서 산화반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. Figure 4-29에 보이듯 발열 피크 ①은 약 400 °C 로 최대 온도로 도달하며 이는 온도가 증가할수록 확산계수가 증가하여 격자결함 및 잔류응력이 완화되는 어닐링의 회복단계[15] 구간으로 설명할 수 있다. 코팅막의 산화 과정에서 4가지 발열피크가 나타나는데, (②, ③, ④) 반응 최대 온도가 각각 910, 970, 1100 °C이다. TGA 곡선으로부터 코팅막의 산화가 시작되는 온도는 약 980 °C임을 알 수 있다. 최대온도가 1100 °C인 피크 ④는 코팅막 내 존재하는 입계 사이에서 비정질 형태의 산화물 형성으로 인해 피크가 나타난 것으로 보인다[16].

Table 4-6. Summary of the composition and microstructure of the Ti-Al-Si-N coating prepared.

Coating	Composition					mol % of phase						Remarks.
	Ti	Al	Si	N	O	TiN	AlN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiSi <sub>2</sub>	
Ti-Al-Si-N						57.47	31.19	4.00	0.01	0.01	> 0.1	HSC Chemistry
	25.41	18.09	3.86	47.54	5.1	nc-	nc-	a-	a-	a-	a-	XRD, XPS, TEM
	88.66			11.34			Crystalline ; Amorphous mole fraction					

Table 4-7. Summary of the mechanical and tribological properties of the Ti-Al-Si-N coating.

Coating	Hardness (GPa)	Elastic modulus (GPa)	H/E ratio	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> ratio	Roughness( μm)	Wear rate (× 10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm)	Friction coefficient(COF)	Critical Load (N)			
								L <sub>C1</sub>	L <sub>C2</sub>	L <sub>C3</sub>	L <sub>C4</sub>
Ti-Al-Si-N	47.1	520.2	0.09	0.38	94.4	11	0.59	27.8	34.9	20.6	33.8

#### 4-6. Cu 조성에 따른 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막 특성 연구

코팅막의 기계적 특성을 비롯한 성질은 결정질 형태, 구조, 표면 특성 등 재료의 미세구조에 기인하여 나타난다. 기존 Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N, Cr-Al-Si-N 등 다양한 연구가 진행되어지고 있으며 특성향상을 위한 목적으로 추가적 재료를 첨가하여 코팅막을 합성한다. 그 중 하나인 구리(Cu)는 높은 전도성과 높은 융점(1,496°C) 때문에 확산작용을 활성화 시키고 서로 다른 열팽창계수를 가진 금속이 온도 변화를 겪을 때 나타나는 응력(stress)을 흡수하면서 열팽창의 벽(barrier)으로 작용한다고 알려져 있다[17]. 특히 5% 미만의 Cu의 첨가는 초고경도의 나노복합체 Ti-Al-Si-N의 특성을 저하시키지 않으며 인성을 증가시키고 내마모성 향상에도 효과적이라는 보고가 있다[18]. 따라서 본 연구에서는 기존 Ti-Al-Si-N 코팅막에 Cu를 첨가하여 나노복합체의 미세구조, 기계적 특성, 내산화 특성은 유지 하고 내마모, 윤활 및 인성은 향상 시키는 것을 목적으로 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅을 형성하였다. 기존 챔버에 Arc 건에 Ti-Cu(90:10) 타겟을 장착하고 인가되는 전류를 제어하여 코팅막 내 약 1-5%까지의 Cu 변화에 대해 고찰하였다.

##### 4-6-1. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 미세구조 변화

본 연구에서는 TiAl(33:67) 타겟과 TiSi(80:20) 타겟의 전류는 고정하고 TiCu(90:10) 타겟의 전류를 제어하여 Cu 조성을 변화함에 따라 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 전체적인 조성을 제어하였다. 코팅막 내의 Cu의 조성은 TiCu(90:10) 타겟의 전류가 60 A에서 100 A까지 변화함에 따라 1.01 at% 에서 4.74 at.%까지 직선적인 증가를 보였다. Ti 는 약 24.67 at.%에서 34.16 at.% 까지 증가 하였으며 Al은 15.24 at.%에서 6.01 at.% 까지 감소하는 것을 확인하였다. 아래 Table. 4-8에 증착한 코팅막의 Ti, Al, Si, Cu, N, O 의 조성을 정리하여 나타냈으며 합성 조건에 따라 특성 평가를 진행하였다.

Table 4-8. Relative atomic concentrations in the Ti-Al-Si-Cu-N coatings by EPMA analysis.

Sample ID	Target currents(A)			Composition (at.%)					
	Ti <sub>33</sub> Al <sub>67</sub>	Ti <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	Ti <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub>	Ti	Al	Si	Cu	N	O
Ti <sub>0.34</sub> Al <sub>0.06</sub> Si <sub>0.02</sub> Cu <sub>0.05</sub> N	50	70	100	34.16	6.01	2.12	4.74	48.08	4.89
Ti <sub>0.31</sub> Al <sub>0.08</sub> Si <sub>0.03</sub> Cu <sub>0.04</sub> N			90	31.12	8.09	2.91	3.85	49.01	5.02
Ti <sub>0.29</sub> Al <sub>0.10</sub> Si <sub>0.03</sub> Cu <sub>0.03</sub> N			80	29.42	10.01	3.05	2.92	49.74	4.86
Ti <sub>0.27</sub> Al <sub>0.14</sub> Si <sub>0.04</sub> Cu <sub>0.02</sub> N			70	26.62	13.56	4.09	1.89	48.91	4.94
Ti <sub>0.24</sub> Al <sub>0.15</sub> Si <sub>0.05</sub> Cu <sub>0.01</sub> N			60	24.67	15.24	5.04	1.01	49.23	4.81

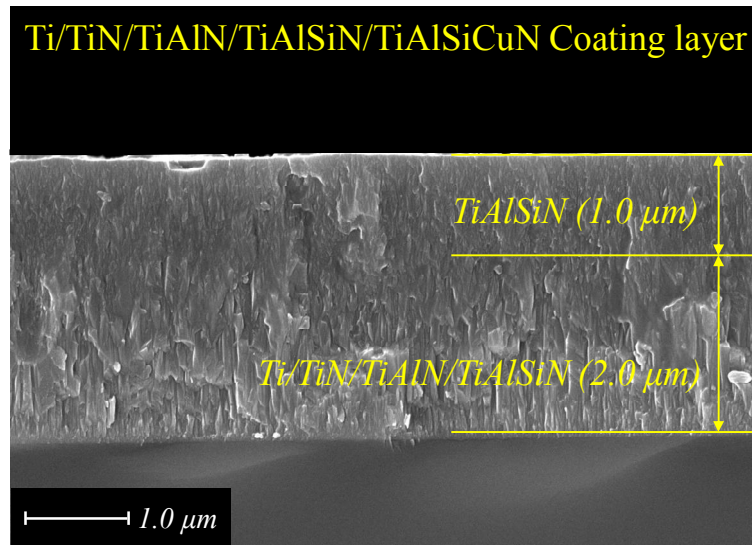


Figure 4-30. Cross-sectional image of Ti-Al-Si-Cu(3at%)-N coatings with various by FE-SEM.

Figure 4-30는 Cu 조성에 따른 코팅막의 시편을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타내었다. 밀착층인 Ti/TiN 과 하지층인 Ti-Al-N / Ti-Al-Si-N 코팅의 상부에 약 1μm 가량의 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막을 증착 하였다. Cu 가 첨가됨에 따라 코팅막의 미세구조는 아주 작은 크기의 결정으로 형성된 것으로 보인다. 앞서 언급한 Table. 4-8의 결과와 비교해보면 Cu가 첨가됨에 따라 결정을 이루는 nc-(Ti, Al)N 이 감소하였고 이는 결정립계에 존재하는 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 와 미량의 Cu 로 인해 결정립이 감소한 것으로 보인다. Figure 4-31는 Ti-Al-Si-N 코팅막의 표면조도를 관찰하기 위해 AFM (atomic force microscopy)을 이용하여 시료의 표면을 측정한 것이다. 각 코팅의 조성에 따라 (a) 80.2 nm, (b) 74.5 nm (c) 71.1 nm 그리고 (d) 54.4 nm의 표면조도를 보이고 있다. 이러한 표면조도는 코팅막 내 Cu 가 첨가됨에 따라 구성하고 있는 결정립 미세화, 나노 크기의 결정의 영향으로 사료된다.

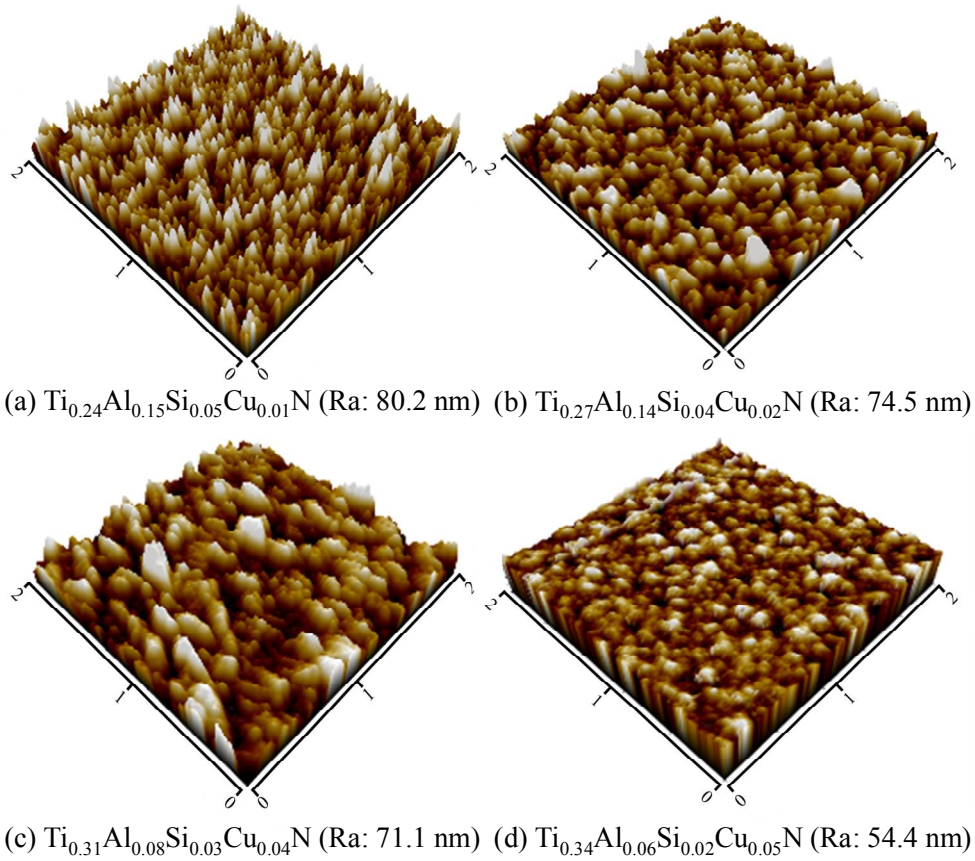


Figure 4-31. AFM surface morphology of Ti-Al-Si-Cu-N coatings deposited on silicon wafer substrate. (a)  $\text{Ti}_{0.24}\text{Al}_{0.15}\text{Si}_{0.05}\text{Cu}_{0.01}\text{N}$  (b)  $\text{Ti}_{0.27}\text{Al}_{0.14}\text{Si}_{0.04}\text{Cu}_{0.02}\text{N}$   
(c)  $\text{Ti}_{0.31}\text{Al}_{0.08}\text{Si}_{0.03}\text{Cu}_{0.04}\text{N}$  (d)  $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.02}\text{Cu}_{0.05}\text{N}$

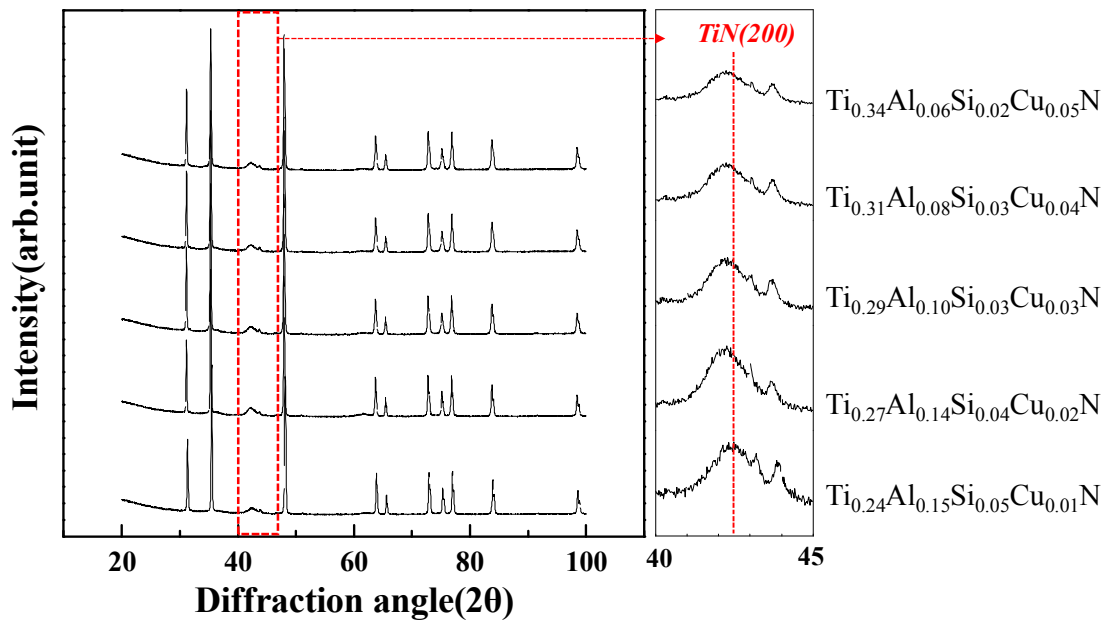


Figure 4-32. The X-ray diffraction pattern of the Ti-Al-Si-Cu-N coatings.

Figure 4-32은 Cu 조성 따른 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 X선 회절패턴을 나타낸다. 기존 코팅과 동일 조건에서 XRD 분석을 진행하였다. 마찬가지로 대부분의 시료에서 TiN의 회절피크가 나타났으며 우선배향성은 TiN(200) 방향으로 결정구조가 이루어져 있음을 알 수 있다. Cu 조성이 증가함에 따라 TiN(200)의 피크가 감소하는 것은 결정립계에 Cu가 형성됨에 따라 결정의 크기가 미세화 되어 피크의 강도가 약해지고 피크의 폭이 넓어지게 되는 것으로 사료된다. 코팅막 내에 존재하는 일반적인 Cu의 피크는 (111) 및 (200)이다. 모든 조건의 코팅 시스템에서는 결정질의  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 pure Cu의 피크는 발견되지 않았다. 이러한 결과는 코팅막 내에 Cu를 첨가한 J.Shi의 연구결과와 일치한다[18]. 이러한 이유는 극미량의 Cu 첨가로 인해 XRD 결과로 도출되지 않은 것으로 볼 수 있으며 XPS 분석을 통해 Cu의 첨가로 인한 결합구조를 확인 해볼 필요가 있다.

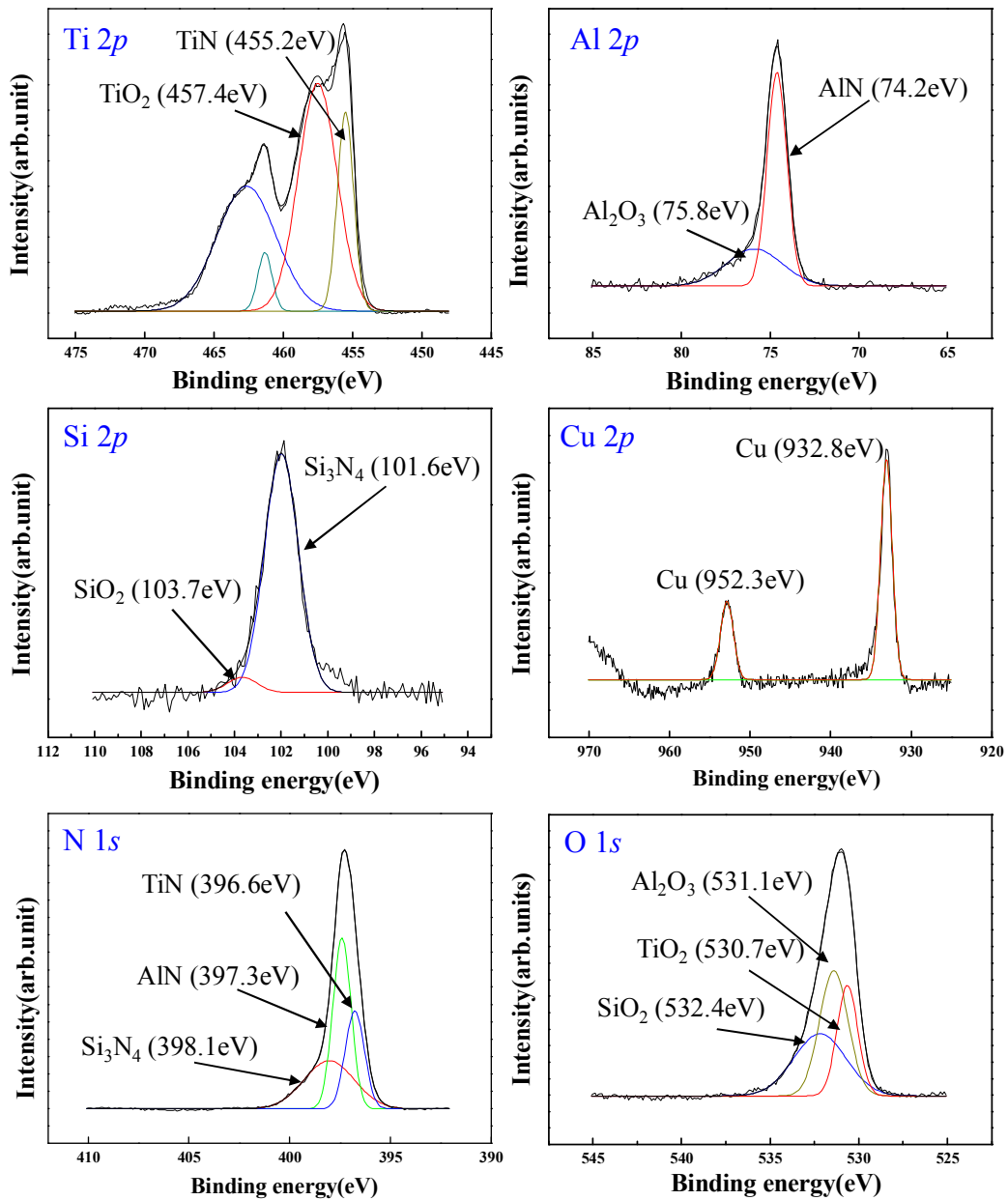


Figure 4-33. XPS spectra of Ti 2p , Al 2p, Si 2p, Cu 2p, N 1s and O 1s for Ti<sub>0.29</sub>Al<sub>0.10</sub>Si<sub>0.03</sub>Cu<sub>0.03</sub>N coating sample

Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 결합 특성을 조사하기 위하여 코팅막에 XPS 분석을 수행하였으며 Figure 4-33에 Cu 함량에 약 3 at% 첨가된 코팅막의 Ti 2p, Al 2p, Si 2p, Cu 2p, N 1s, O 1s의 XPS spectra를 나타냈다. Ti 2p 3/2 영역에서 약 455.2 eV, 457.4 eV의 결합 에너지를 가지는 peak가 관찰되었고 기존의 코팅막과 유사한 결합 구조를 갖는 것으로 보인다. Al 2p 영역에서는 두 가지 peak가 보이며 약 74.2 eV

와 75.8 eV 의 결합 에너지를 보인다. Si 2p 에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SiO<sub>2</sub> 두 개의 피크가 관찰되었다. 주요 피크인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 는 101.6 eV에 존재하고 상대적으로 매우 작은 SiO<sub>2</sub> 피크가 103.7 eV에 나타난 것으로 보아 Si 원자는 코팅에서 모두 비정질 상태로 존재하고 있음을 확인하였다. 첨가된 Cu 2p 는 XRD에 나타나지 않았으나 XPS 분석결과 고유의 에너지 영역에서 순수 Cu 로 존재함을 보였다. N 1s 는 세 가지 피크를 확인할 수 있었는데, TiN, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 로 결합된 피크로서 각각 396.6 eV, 397.3eV, 398.1eV 에서 나타났다. 반면 열역학계산에서 나타난 CuN<sub>3</sub> 는 관찰할 수 없었다.



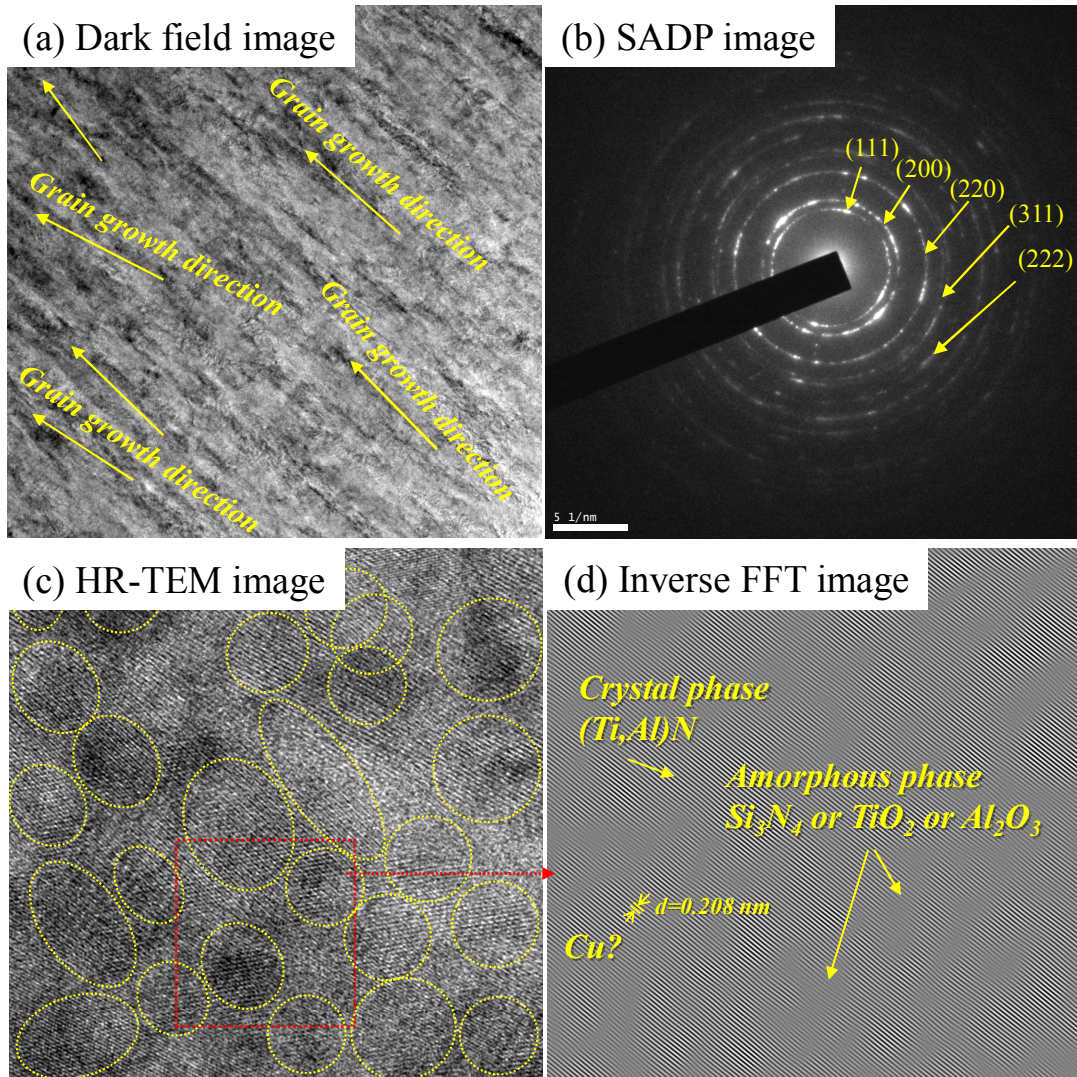


Figure 4-34. TEM image of Ti-Al-Si-Cu-N coating (a) Dark field image (b) SADP image (c) HR-TEM image (d) Inverse FFT image from the  $\text{Ti}_{0.29}\text{Al}_{0.10}\text{Si}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{N}$  coating sample

Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막은 기존의 동일 한 방법으로 TEM을 측정하였다. Figure 4-34은 약 Cu 3 at.%을 가지는 코팅막의 미세조직에 대한 고분해능 TEM 사진과 전자회절패턴을 나타내었다. Figure 4-34(a) 에서 결정의 미세화로 인해 성장방향이 다변화 하였으며 Figure 4-33(b) 선택영역 회절패턴에서 다결정의 TiN (111), (200), (220), (311) 등의 배향성을 확인하였고 이는 XRD 결과와 일치한다. Figure 4-33(c) 의 HR-TEM image에서 나노 크기의 결정립을 더욱 선명하게 보여주며 나노 크기 (nano size)의 결정들이 존재한다는 것을 증명해주고 있다. 이는 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅

은 약 5-7 nm 크기의 미세한 (Ti,Al)N 결정이 비정질 매트릭스에 비교적 균일하게 분포되어 있는 것으로 보인다. 또한 결정 혹은 결정립에 존재하는 미량의 Cu로 인해 격자 거리가 약 0.208 nm 로 나타나며 이러한 미세구조는 C. Sun 에 의해 증명 [19]된 것과 유사한 구조를 보인다.

XRD, XPS 분석들을 통하여 얻은 실험결과와 함께 고찰하였을 때, Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막은 Ti-Al-Si-N 코팅막에 비해 더욱 작은 결정이 형성되었다 사료된다. XRD 피크에서 높은 각으로 피크가 이동한 것과 피크의 강도가 약해진 것으로 보아 결정 구조가 미세화 된 것으로 판단되어지고 HR-TEM 으로 확인하였다. 또한 코팅막 내에 Cu는 피크로 검출되지 않았으나 다른 화합물을 형성하지 않고 pure Cu 로 결정립계에 존재함을 확인 하였다.

#### 4-6-2. Ti-Al-Si-N 코팅막의 기계적 특성 변화

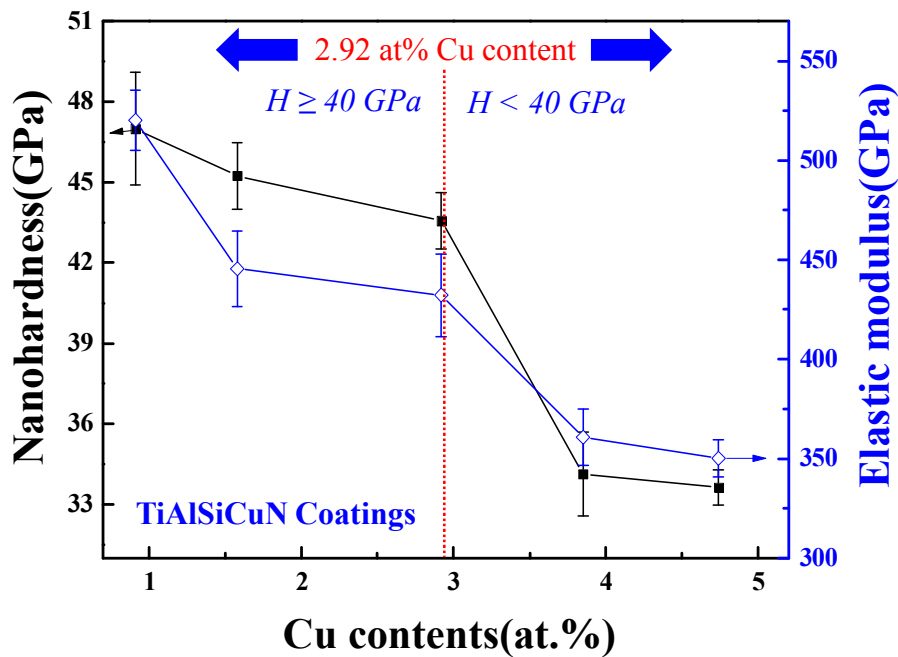


Figure 4-35. Nanohardness and Elastic modulus of the Ti-Al-Si-Cu-N coatings with various Cu contents.

Figure 4-35에 미소압입(nanoindentation) 하중 방법에 의해 Cu 조성변화에 따른 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 경도와 탄성계수를 측정하여 나타내었다. 코팅막 내의 Cu 조성이 약 2.92 %까지는 40 GPa 이상의 나노복합체의 특성을 보였다. 미량의 Cu가 첨가됨에 따라 나노구조의 복합체 형태는 유지하며 결정립계에 존재함으로써 인해 경도 변화에 큰 영향을 주지 않은 것으로 보인다. 하지만 그 이상의 Cu가 첨가되

면 경도와 탄성계수가 급감하는 결과를 보였다. 이러한 이유는 첫 번째로 Cu 가 첨가됨에 따라 코팅막의 결정립계에서 성장하여 결정과 입계 사이에서 슬라이딩 거동에 영향을 미치고 전위의 이동으로 인해 나타나는 것으로 볼 수 있다. 두 번째 이유는 Ti-Al-Cu-Si-N 시스템 내의 Cu가 결정으로 성장하여 결정립의 성장을 방해하고 연회되는 현상을 보임으로써 급격한 경도의 감소가 일어난다고 사료된다[18, 19]

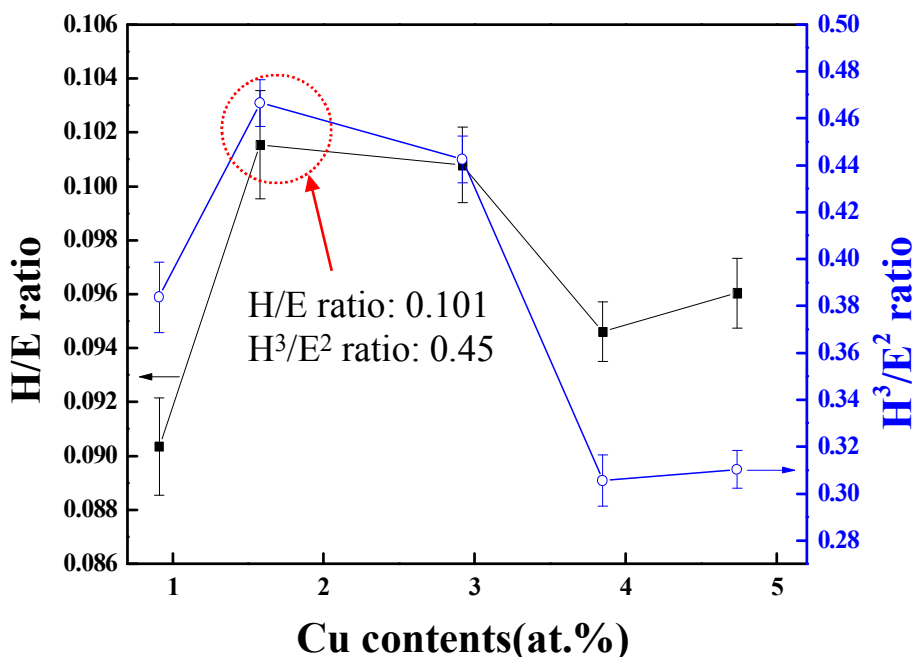


Figure 4-36. H/E and  $H^3/E^2$  value of Ti-Al-Si-Cu-N coatings as a function of Cu contents.

Figure 4-36는 Cu 조성변화에 따른 H/E 와  $H^3/E^2$  값을 나타내고 있다. 앞서 언급되었던 nanohardness와 elastic modulus의 값의 비를 나타낸 것으로 코팅막의 인성을 나타내는 지표이다. Cu 함량이 1.01 at.% 일 때, H/E는 0.117,  $H^3/E^2$  은 0.462로서 가장 높은 값을 나타내고 있다. H/E 와  $H^3/E^2$  값이 높다는 것은 크랙에 대한 높은 저항성을 보여주는 것으로서 코팅막의 인성이 좋고, 파괴로 인한 박리의 발생 확률이 낮다고 판단될 수 있다. Ti-Al-Si-N 코팅막의 기계적 특성과 비교 하였을 때 Cu 첨가로 인해 경도는 미세하게 감소하나 H/E ratio 와  $H^3/E^2$ 의 값은 증가 하는 것으로 보인다. 이러한 이유는 결정립과 결정립계에 형성된 Cu 에 기인 하는 것으로 보이며 앞서 언급한 바와 같이 인성과 파괴에 저항성이 높아 절삭공구의 성능향상을 기대할 수 있을 것이라 사료된다.

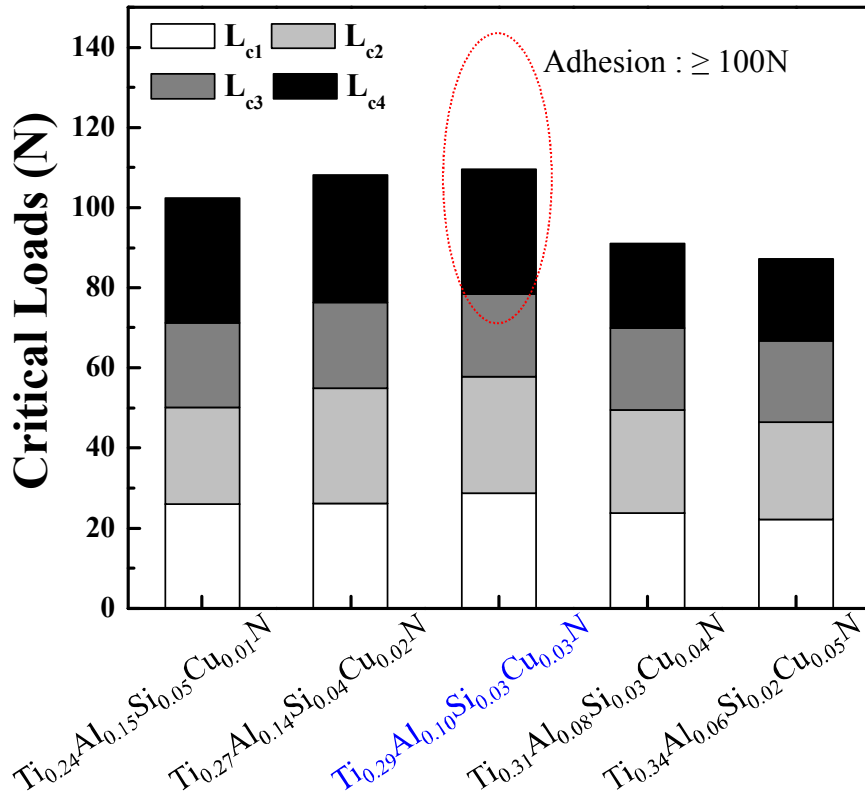


Figure 4-37. Critical loads of Ti-Al-Si-Cu-N coatings as a function of Cu contents.

Figure 4-37는 스크래치 시험법에 의하여 측정된 Si 함량별 시편의 밀착력 결과이다. 각각의 코팅을 L<sub>c1</sub> ~ L<sub>c4</sub>까지 분석한 결과를 나타내었으며 약 3%의 Cu가 첨가된 조건에서 우수한 밀착력을 보여주었다. 그리고 Ti-Al-Si-N 코팅에 비해 유사한 결과를 보이는데 이는 인성, 파괴응력의 향상으로 인한 것으로 보인다. 또한 Cu 조성이 4% 이상에서는 감소하는 경향을 보이는데 경도와 기계적특성의 감소가 밀착력에 영향을 주는 것으로 보이며 표면조도 감소와도 관련이 있을 것으로 사료된다.



4-6-3. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 내마모 특성 변화

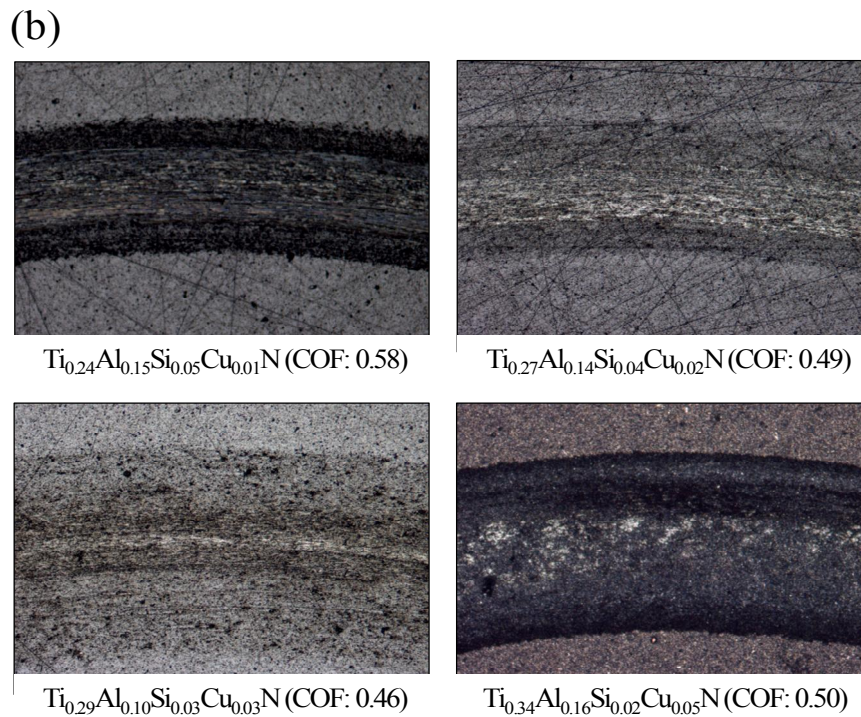
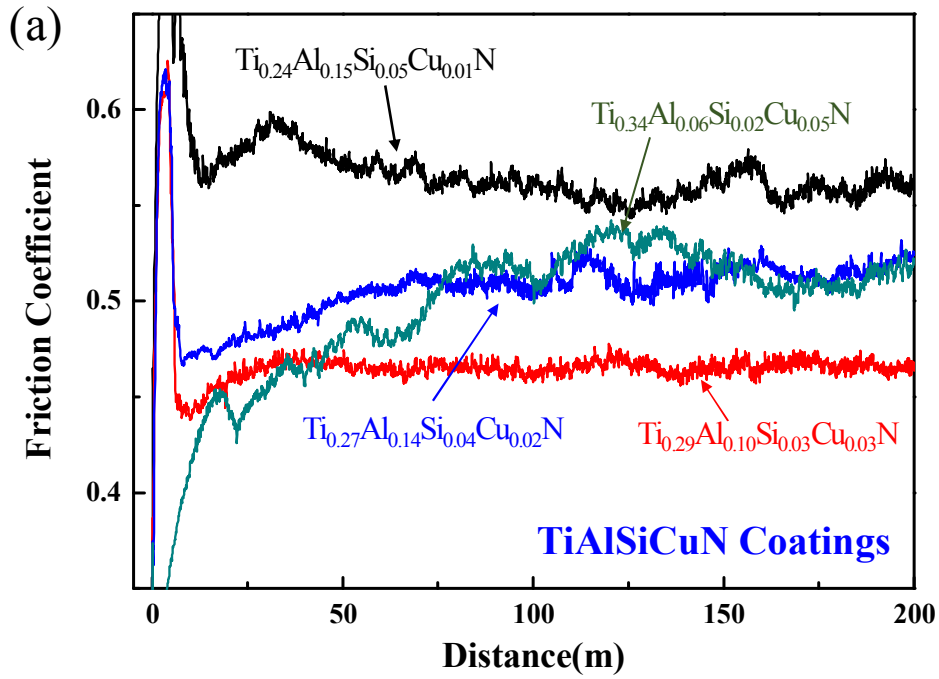


Figure 4-38. (a) coefficient of friction curves as a function of sliding distance and (b) wear track image of Ti-Al-Si-Cu-N coatings with various Cu contents.

Figure 4-38(a)는 Cu 조성에 따른 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막의 마찰계수를 나타낸 것이다. Cu 조성이 증가할수록 마찰계수는 점점 낮아지는 것을 확인할 수 있으며 약 2.97 at.% 일 때, 가장 낮은 마찰계수인 0.46 을 나타내었다. 반면 Cu가 4.74 at%, Si 가 약 2 at% 인 경우는 오히려 마찰계수가 증가하였다. 이러한 결과는 여러 선행연구로 보이듯 내마모성은 정도에 기인하는 것이라 보이며 Cu 증가에 따른 Si 조성의 감소로 인해 나타난 것으로 보인다. Cu 첨가에 따라 윤활효과를 보일 수 있으며 마찰계수의 감소로 나타나는 것으로 사료된다. 이러한 연구는 약 3 % 의 Cu가 첨가된[19] 의 연구와 일치하는 결과를 보인다. H/E,  $H^3/E^2$  의 결과와 같이 소성변형에 대한 저항성의 증가로 마모저항성에도 영향이 있다고 볼 수 있다.

Figure 4-38(b)는 광학현미경 이용하여 마모테스트 후, 마모트랙을 관찰하고 마찰계수를 나타낸 그림이다. 앞서 마모시험에서 마찰계수는 0.58, 0.49, 0.46 그리고 0.50을 나타내었다.

Figure. 4-39(a)는 Cu 함량의 변화에 따른 마모율(wear rate)에 따른 wear depth 를 나타내었다. 초기 약 1~3 % 영역에서는 40 GPa 이상의 고경도로 인해 코팅막이 윤활특성과 기계적 특성을 동시에 갖추어 마모 불이 깎여나간 것으로 보이며 경도가 급감하는 4 % 이상에서는 모재가 드러나는 것으로 보인다. 이는 앞서 언급한 광학현미경 분석에서도 관찰 할 수 있다. Figure 4-39(b)는 Cu 함량의 변화에 따른 마모율(wear rate)을 나타낸 그래프이다. 마모율은 Cu 함량이 약 3 at.%일 때,  $9.8 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm로서 가장 낮은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> 등의 영향과 함께 Cu 의 윤활특성으로 인한 것으로 사료된다.

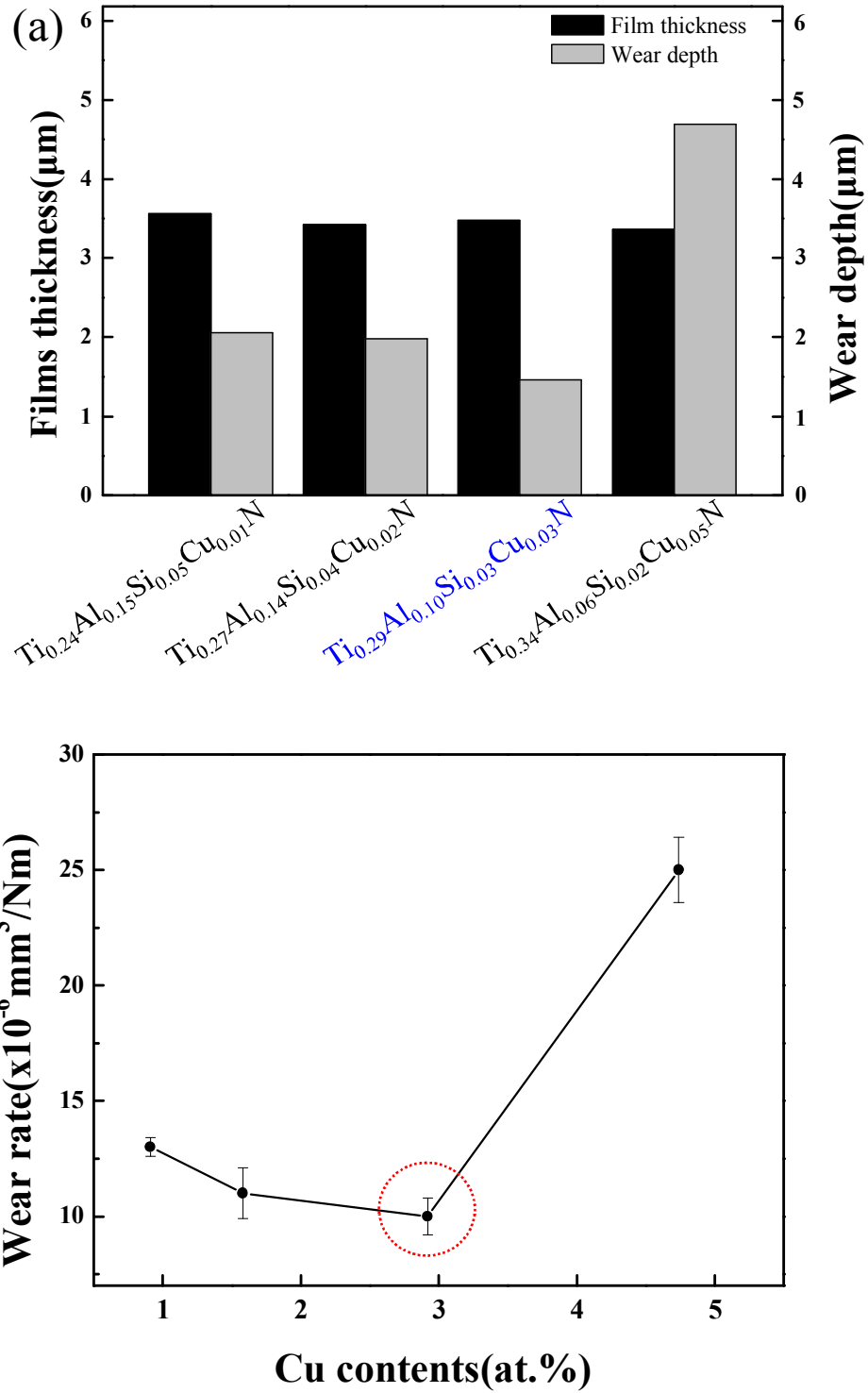


Figure 4-39. Wear depth and wear rates of Ti-Al-Si-Cu-N coatings with various Cu contents.

4-6-4. Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막 내산화 특성 변화

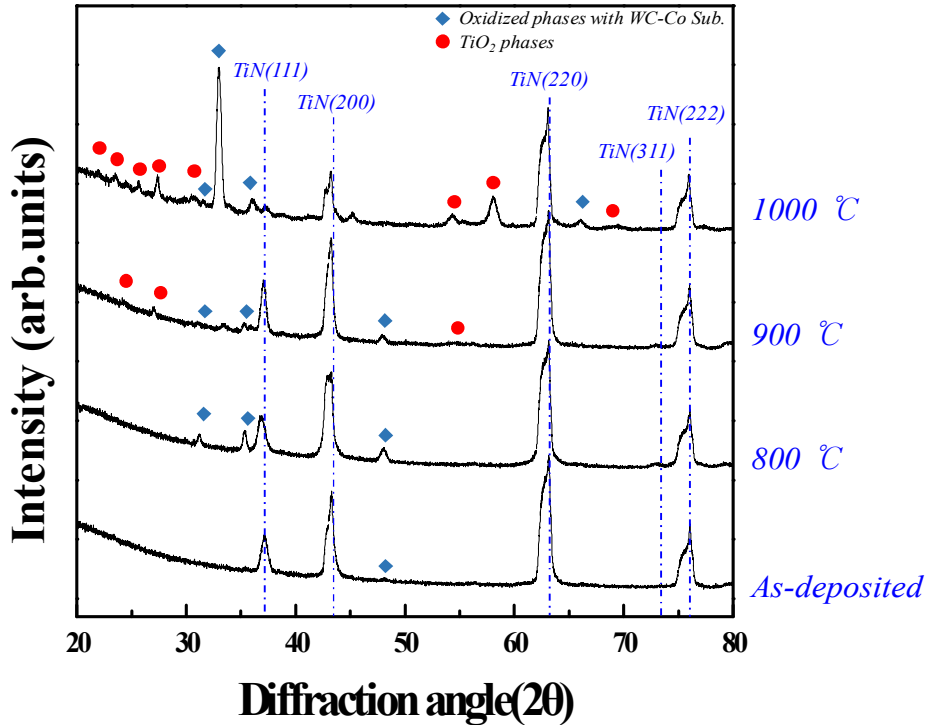


Figure 4-40. The X-ray diffraction pattern of the  $Ti_{0.29}Al_{0.10}Si_{0.03}Cu_{0.03}N$  coating annealed from 800 to 1,000 °C for 30 minutes.

내산화 평가는 Ti-Al-Si-N 코팅막과 동일한 방법으로 진행되었다. 800°C 에서 1,000 °C 까지 100 °C 단위로 온도를 올리면서 XRD 피크를 관찰하였다. Figure 4-40 에서 나타나듯 900 °C 에서 산화 된  $TiO_2$ 의 피크가 발생되기 시작하는 것을 확인하였으며 1000 °C 에서 다수의 산화피크가 발생하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 TiN (111)과 (220) 방향의 결정의 피크의 강도가 온도가 증가함에 따라 반비례하여 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Ti-Al-Si-N 코팅과 유사한 내산화 특성을 보이는 것으로 판단된다. 코팅막 내 Cu 의 첨가는 표면에서 산화스케일로 작용하고  $CuO$ ,  $CuO_2$  의 형성으로 내산화성을 저하시키며 일정량 이상의 Cu 조성이 증가 할 경우 산화층의 압축 응력 국소 파괴와 박리 현상을 발생시킨다는 보고[20]가 있으나 본 실험에서는 발견하지 못했다.



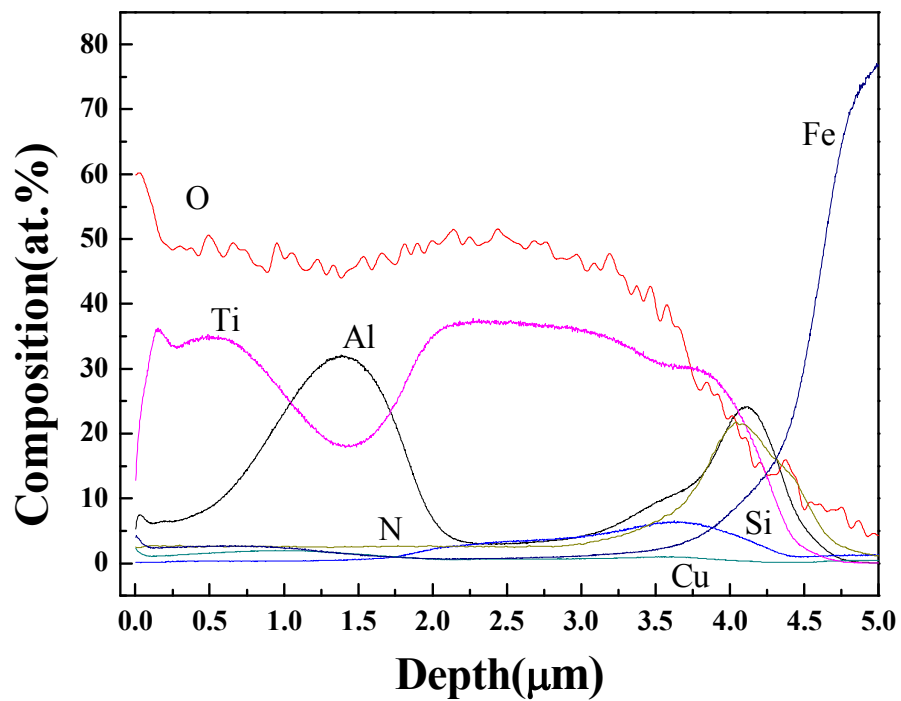
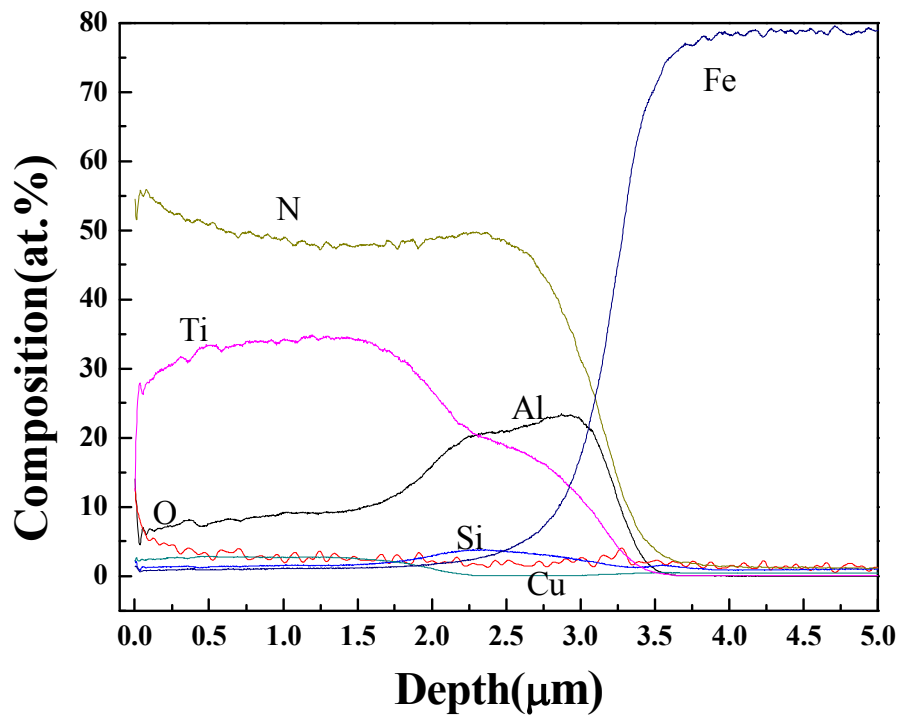


Figure 4-41. GDOES depth profiles of the annealed at 1000°C (a)  $\text{Ti}_{0.29}\text{Al}_{0.10}\text{Si}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{N}$  coating (b)  $\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{0.02}\text{Cu}_{0.05}\text{N}$  for 30 min in air.

Figure 4-41 Cu와 Al 조성에 따른 시료를 1,000 °C에서 30분 동안 열처리 한 뒤 GD-OES 분석을 한 결과이다. Figure 4-41(a)는  $Ti_{0.29}Al_{0.10}Si_{0.03}Cu_{0.03}N$  로 코팅막 내 Al 이 약 10 % 첨가 되어 있으며, Al 이 표면에  $Al_2O_3$  의 산화장벽을 이루고 이로 인해 내산화특성을 향상 시키는 것으로 사료된다. 또한 결정립계에 존재하는  $SiO_2$  도 산소가 결정으로 침투하는 것을 억제하여 고온안정성을 유지 시키는 것으로 보인다. 반면 Figure 4-28(b)에 나타나듯  $Ti_{0.34}Al_{0.06}Si_{0.02}Cu_{0.05}N$  시편에서는 표면에서부터 높은 영역의 산소피크가 발생하며 다수의 O와 결합하여 표면에서부터 깊은 영역으로 형성됨을 확인하였다. 이는 줄어든 Al, Si 함량의 변화에도 영향이 있을 것으로 판단하며 높은 Cu 함량일 지라도 내산화성이 저하 될수 있음을 확인하였다.

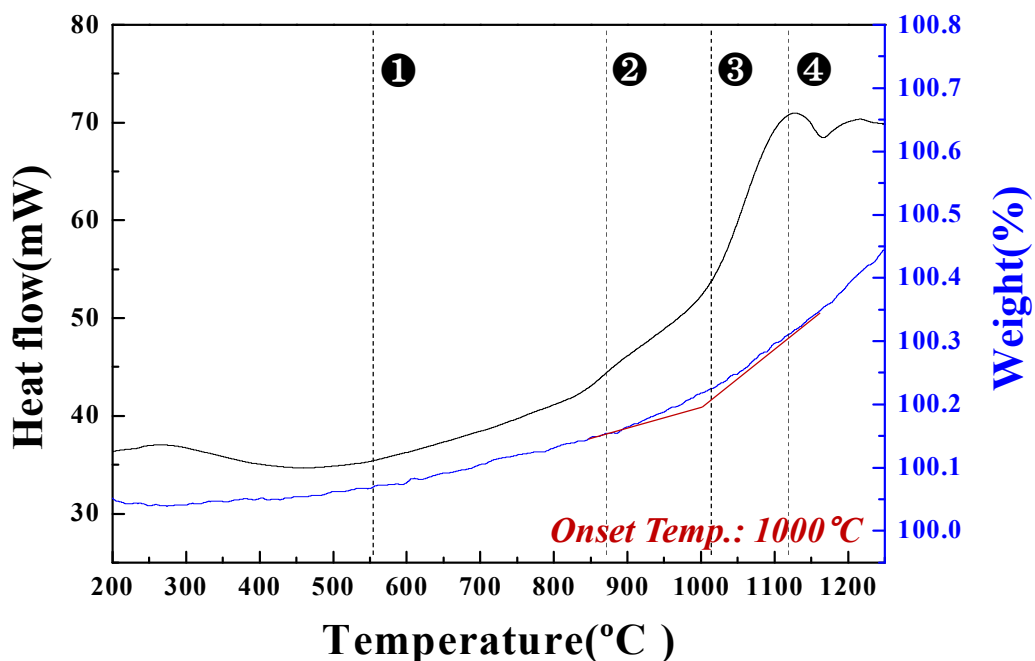


Figure 4-42. TG-DSC profiles of the annealed at 1400°C from to  $Ti_{0.32}Al_{0.06}Si_{0.08}N$  coating.

앞서 진행한 4성분계의 Ti-Al-Si-N 코팅과 동일한 방법으로 실험하였으며 온도에 따른 무게 변화를 Figure 4-42에 나타내었다. 먼저 발열 피크 ① 는 약 550 °C 로 최대 온도로 도달하며 이는 Ti-Al-Si-N 코팅막 보다 높은 결과를 보였다. 이는 융점이 높은 Cu의 첨가로 인해  $Al_2O_3$  형성을 통한 산화 장벽의 반응을 좀 더 늦추어 주는 효과로 인해 발생하는 것으로 보인다. 코팅막의 산화 과정에서 발열피크는 ②, ③, ④에서 나타났으며 반응 최대 온도가 각각 890, 10100, 1120 °C이다. TGA 곡선으로부터 코팅막의 산화가 시작되는 온도는 약 1000 °C임을 알 수 있다. 최대

온도는 Ti-AL-Si-N 층과 유사한 온도를 보이는 것으로 보아 Cu 의 첨가로 인해 결정립미세화나 Cu 의 높은 반응 온도로 인해 초기 산화 효과는 조금 늦출 수 있으나 고온에서의 내산화성은 Ti, Al 등의 반응 온도에 의해 무게 변화가 나타났으며, Ti-Al-Si-N 코팅막과 유사한 결과를 보이는 것으로 확인되었다.

Table 4-9. Summary of the composition and microstructure of the Ti-Al-Si-Cu-N coating prepared.

Coating	Composition						mol % of phase						
	Ti	Al	Si	Cu	N	O	TiN	AlN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	CuN <sub>3</sub>	TiSi <sub>2</sub>	Remarks.
Ti-Al-Si-Cu-N							54.21	28.34	3.15	7.21	7.08	> 0.1	HSC Chemistry
	29.42	10.01	3.05	2.92	49.74	4.86	nc-	nc-	a-	a-	a-	a-	XRD, XPS, TEM
							82.55		17.45				Crystalline ; Amorphous mole fraction

Table 4-10. Summary of the mechanical and tribological properties of the Ti-Al-Si-Cu-N coating.

Coating	Hardness (GPa)	Elastic modulus (GPa)	H/E ratio	H <sup>3</sup> /E <sup>2</sup> ratio	Roughness( μm)	Wear rate (× 10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm)	Friction coefficient(COF)	Critical Load (N)			
								L <sub>C1</sub>	L <sub>C2</sub>	L <sub>C3</sub>	L <sub>C4</sub>
Ti-Al-Si-Cu-N	43.56	432.2	0.08	0.25	74.5	10	0.46	28.7	29.1	20.6	31.2

< 참 고 문 헌 >

1. I-W Park and K. H. Kim, J. Mat. Processing Tech., 130-131 (2002) 254-259
2. R, F. Zhang and S. Veprek, Phys. Rev. B, 76 (2007) 174015
3. J. H. Jang, S. B. Heo, W. R. Kim, J. H. Kim, D. G. Nam, K. H. Kim, I. M. Park and I-W. Park, J. Nanoscience and Nanotechnology, 18 (2018) 2100-2103
4. C. G. Woo, Effect of Ti interlayer on the adhesion of TiN thin film grown by PACVD, 1999
5. K. Takizawa, M. Fukushima, K. Kurokawa, H. Okada, H. Imai : Journal Surface Finish Society of Japan, 42 (1991) 1152.
6. Y. Tanaka, T. M. Gur, M. Kelly, S. B. Hagstrom, T. Ikeda, K. Wakihira and H. Satoh : J. Vac. Sci. Technol., A10(4) (1992) 1749.
7. J. P. Chubb and J. Billingham, Wear, 61 (1980) 283.
- 8 Kwang Ho Kim, Sung-Ryong Choi, Soon-Young Yoon, Surf. Coat. Technol., 298 (2002) 243.
9. Jorg. Patscheider, Thomas Zrhnder, Matthieu Diserens, Surf. Coat. Technol., 146-147 (2001) 201.
10. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc., Minnesota, (1995) 238, 240.
11. S. Veprek, S. Reiprich and L. Shizhi, Appl. Phys. Lett., 66 (20) (1995) 2640.
12. P. Karvankova, M. G. J. Veprek-Heilman, D. Azinovic, S. Veprek, Surf. Coat. Tech., 200 (2006) 2978-2989
13. X. Chen, Y. Du and Y. W. Chung, Thin solid films, 668 (2019) 137265
14. I-W. Park, S. R. Choi, j. H. Suh, C. G. Park and K. H. Kim, Thin solid films, 30 (2004) 443-448
15. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman and H. Clemens, Progress in Materials Science, 51 (2006) 1032-1114
16. H. Wang and K. S. Siow, Poly. Eng & Sci., 39 (1999) 11431
17. G. H. Park, Effect of Cu addition on the properties of based WC-Co metal, 2017
18. J. Shi, A. Kumar, L. Zhang, X. Jiang, Z. L. Pei, J. Gong and C. Sun, Surf. & Coat. Tech. 206 (2012) 2947-2953
19. J. Shi, C. M. Muders, A. Kumar, L. Zhang, X. Jiang, Z. L. Pei, J. Gong and C. Sun, Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 9642-9649
20. F. Changjie, C. En, L. Mingsheng and W. Namei, Rare Metal Marerials and Engineering, 46 (2017) 0627-0633

## 제 5장. 결론

내열합금 절삭가공을 위한 경사기능성 나노복합체 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막을 아크 이온 플레이팅을 공정을 이용하여 WC-Co, Si wafer, SUS 304 모재에 증착시켜, 공구성능 및 수명에 영향을 미치는 코팅막의 물리적, 화학적, 기계적 특성 및 내마모, 마찰, 윤활 등 응용에 관한 연구를 진행하였다. 다층구조의 경사기능층 합성을 위해  $TiAl_2$ ,  $Ti_4Si$ ,  $Ti_4Cu$  타겟들과 순수 Ti 타겟을 이용하여 나노복합체 코팅막을 증착 하였다. 또한 공정 진행 시 발생할 수 있는 열팽창계수 차이에 의한 코팅막-모재의 박리현상을 방지하고 밀착력을 극대화시키기 위하여 밀착층(Ti/TiN), 중간층(Ti-Al-N), 하중지지층(Ti-Al-Si-N) 그리고 최종 기능성층(Ti-Al-Si-Cu-N) 순으로 경사기능성 코팅막을 설계하여 증착하였다. 본 연구에서는 합성된 코팅막들을 재료공학적으로 합성공정(process), 미세구조(microstructure), 특성(properties) 그리고 성능(performance)간의 상호관계를 체계적으로 연구하였다. Ti-Al-N(Ternary system), Ti-Al-Si-N(Quaternary system) 그리고 Ti-Al-Si-Cu-N(Quinary system)으로 구성된 경사 기능성 나노복합체 코팅막의 열역학적 연구가 수행되었으며 각각의 조건에서 코팅막의 조성 및 특성변화에 대해 요약 하면 다음과 같다.

- 1) Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막은 TiN에 Al이 고용된 수 나노미터 크기의 Ti-Al-N 결정들이 비정질  $Si_3N_4$  기지에 분산된 나노복합체의 미세구조를 나타내었다.
- 2) Ti-Al-Si-N 코팅막은 Si 함량이 증가할수록 코팅막의 미세경도 또한 일정하게 증가하는 경향을 보인다. 또한 Si 함량이 5.6 at.%에서는 최대 경도치인 약 47 GPa의 초고경도(superhardness)를 나타내었다. 이는 비정질  $Si_3N_4$ 가 아주 치밀한 결정입계 구조를 형성 시켜며, 다배향성 나노크기의 Ti-Al-N 결정립(약 12 nm) 대부분을 정합시켜줄 수 있는 구조적 유연성(structural flexibility) 으로 인해 결합 에너지(cohesive energy)의 증가시켜 주었기 때문이다.
- 3) Si 함유량이 약 5 at.%까지는 나노복합체의 구조를 가졌으며 Si가 증가함에 따라 그 주상 구조는 미세하게 되었다. 이는 Si가 대부분 결정립 내부로 치환됨으로써 완전한 3차원 골격구조의 비정질  $Si_3N_4$  결정입계가 형성되지 못했기 때문이다. 최고 경도를 가지는 Si 5.6 at.%에서는 다결정면의 성장과 비정질  $Si_3N_4$ 의 비교적 원활한 침투(percolation)로 인해 아주 치밀한 코팅막 미세구조를 보였다.
- 4) 최고 경도값을 보이는 Si 함량이 5.6 at.%일때 탄성계수값은 약 800 GPa로서 다이아몬드와 유사한 값을 보였다. 높은 이온화율 및 고밀도 코팅막 합성이 가능한 아크이온플레이팅 코팅시스템과 증착 시 bias voltage (-80 V)의 인가는

Ti-Al-Si-N 코팅막의 표면 이동도(surface mobility)를 충분히 증가시켜 기공이 거의 없는 치밀한 미세구조를 가지게 함으로써 높은 탄성계수값을 얻을 수 있게 되었다.

- 5) 코팅막의 고온특성 측정 결과 Si 가 약 5% Al 이 약 18% 조성을 보이는 코팅막에서 보다 효과적인 내산화방지막 효과를 나타내는 것으로 판단된다.
- 6) Ti-Al-Si-N 코팅막 내 에 Cu 의 첨가는 코팅막의 내부응력을 감소시키고 열팽창계수를 제어하는데 기인하며 인성과 소성변형에 대한 증가에 효과적이다.
- 7) Cu가 약 3% 첨가 되었을 경우 나노복합체의 구조를 유지하여 경도는 40 GPa 이상을 나타내고 내마모성과 윤활성을 향상 시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 마찰계수는 0.5 까지 감소하는 결과를 보였다.
- 8) 최종적으로 Cu 가 첨가된 Ti-Al-Si-Cu-N 코팅막은 초고경도, 고윤활, 내산화 특성이 우수한 기능성 코팅막으로 절삭공구의 응용에 있어 수명 증대에 효과적일 것이다.

## <Abstract>

This study was focused on a multi-component functional graded coatings (FGCs) that have being widely used in the aerospace and aircraft industries, in which cutting tool machining processes with a heat-resistant alloys. A novel multi-component quinary Ti-Al-Si-Cu-N nanocomposite coating has been deposited on WC-Co, AISI 304 stainless steel, and silicon wafer substrates using an arc ion plating technique with composite TiAl<sub>2</sub>, Ti<sub>4</sub>Si, Ti<sub>4</sub>Cu and pure Ti targets. The success of the coating design depends on the synergy of the properties of the constituent phases related to each component in the coatings to provide an optimum combination of functionality to meet the application requirements. Based on the concept of nanocomposite with a multi-functional properties (e.g. super-hardness, high oxidation resistance, high toughness, and etc.), Ti/TiN/Ti-Al-N/Ti-Al-Si-N/Ti-Al-Si-Cu-N functionally graded coatings were designed and deposited. A thermodynamic study was also performed using the HSC Chemistry Software to calculate phase reactions, phase stabilities, and equilibrium compositions in the Ti-Al-Si-Cu-N or ternary and quaternary subsystems. The instrumental analyses revealed that the synthesized Ti-Al-Si-Cu-N films with Cu content of around 3 at.% were nanocomposites consisting of nanosized (Ti, Al, Si)N crystallites embedded in an amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> matrix and pure Cu. The hardness of the Ti-Al-Si-Cu-N films exhibited the maximum hardness values of ~47 GPa at a Si content of ~5 at.% due to the microstructural change to a nanocomposite as well as the solid-solution hardening. In addition, Ti-Al-Si-Cu-N also showed perfect adhesive strength value of 110 N. The Ti-Al-Si-Cu-N film shows superior result of oxidation resistance at 1000 °C for 30 min through the XRD analysis. Depth profiles of the Ti-Al-Si-Cu-N film shows that Al enrichment of the film leads to make the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface of the film. On the other hand, Ti-Al-Si-Cu-N film showed formation of TiO<sub>2</sub> layer on the surface of the coating after annealing at 1000 °C for 30 min. Also TG-DSC analysis confirmed that the oxidation onset temperature of Ti-Al-Si-Cu-N film was about 1000 °C. The rich Al forms Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface of the film and it plays a barrier of the oxidation. In addition, silicon atoms located in the grain boundaries react with oxygen to form SiO<sub>x</sub>, which is a secondary oxidation barrier that affects to an improvement of the oxidation resistance of the films. Therefore, in this study, the relationship among processing including deposition parameters, structure, properties and performance of the FGCs nanocomposite coating systems: Ti-Al-N, Ti-Al-Si-N, and Ti-Al-Si-Cu-N produced by arc in plating was systematically discussed with concepts of design for their industrial applications.



# 부 록

Appendix A. The physical, mechanical, and thermal properties of hard materials

Phase	Crystal structure	Lattice parameters (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Melting point (°C)	Linear thermal expansion, $\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Thermal conductivity, $\lambda$ (W•m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Electrical resistivity (10 <sup>-6</sup> $\Omega$ cm)	Enthalpy at 298K (kJ•mol <sup>-1</sup> )	Young's modulus (10 <sup>5</sup> N•mm <sup>-2</sup> )	Micro hardness (10 N•mm <sup>-2</sup> )	Oxidation resistance ( $\times 100$ °C)
<b>Nitrides</b>											
AlN	hex	0.311/0.498	3.05	2200	6	10	10 <sup>11</sup>	288.9	3.15	1200	13
BN	hex	0.251/0.669	2.25	3000	3.8	284.7	3 $\times 10^{14}$	252.5	0.9	4400 HV	10
CrN	fcc	0.415	6.1	1050	2.3	11.72	640	118-124	4	1800-2100	7-7.5
	cub-B1	0.4149	5.39-7.75	1450	2.3	11.72	640	123.1	3.236	1100	
Cr <sub>2</sub> N	Hex	0.4760/0.4438	5.9	1500	9.4			30.8	3.138	2250 HV	86.3-110.3
HfN	Fcc	0.452	13.8	3310	6.9	11.3	26	369.4	3.33-4.8	1700-2000	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	hex	0.78/0.56	3.44	1900	2.4	20-24	10 <sup>18</sup>	750.5	2.1	1410 HV	12-14
TaN	hcp	0.52/0.29	13.6-13.8	3000	3.6	8.58	128	225.7	5.756	3240	5-8
Ta <sub>2</sub> N	hex	0.30/0.493	15.8	3000		10.05	263	270.9		3000	
TiN	cub-B1	0.423	5.21	3220	9.35	30	21.7	336.2	2.512	2400 HV	5
VN	fcc	0.41	6.13	2050	8.1	11.3	85-100	147.8	4.6	1520	5-8
ZrN	fcc	0.46	6.93	3000	6	16.75	13.6	365.5	5.1	2000	12
<b>Carbides</b>											
B <sub>4</sub> C	rhomb	0.5631/1.2144	2.52	2450	6	27.63	10 <sup>6</sup>	72	4.5	3700	11-14
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	ortho	1.146/0.552/0.282	6.68	1900	10.3	18.8	75	88.8	4	1500-2000	12
		1									
NbC	fcc	0.45	7.78	3490	6.65	14.24	35-74	139.8	3.4	2400	11
SiC	$\alpha$ :hex	$\beta$ :0.4360	3.2	2200	5.68	15.49	10 <sup>5</sup>	71.6	4.8	3500	14-17
	$\beta$ :fcc	$\alpha$ :0.3-7.3/1-1.5	3.17	2700	5.3	63-155	10 <sup>5</sup>	73.3	3.9-4.1	1400 HV	13-14
TaC	cub-B1	0.4454	14.65	3877	6.04	22.19	25	159.5	2.91	1490	11-14
TiC	cub-B1	0.429-0.433	4.93	3150	7.4	17-23.5	68	179.6	3.22	3200 HV	11-14
VC	cub-B1	0.4173	5.36	2770	6.55	4.2	156	105.1	4.34	2760 HV	8-11
WC	hex	0.29/0.28	15.7	2600	5.2-7.3	121.42	17	35.2	7.2	2080	8
ZrC	cub-B1	0.4989-0.476	6.51	3400	6.93	20.5	42	181.7	4	2600 HV	12

Appendix A. The physical, mechanical, and thermal properties of hard materials (contined)

Phase	Crystal structure	Lattice parameters (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Melting point (°C)	Linear thermal expansion, $\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Thermal conductivity, $\lambda$ (W•m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Electrical resistivity (10 <sup>-6</sup> $\Omega$ cm)	Enthalpy at 298K (kJ•mol <sup>-1</sup> )	Young's modulus (10 <sup>5</sup> N•mm <sup>-2</sup> )	Micro hardness (10 N•mm <sup>-2</sup> )	Oxidation resistance (×100 °C)
<b>Borides</b>											
AlB <sub>2</sub>	hex	0.3006/0.3252	3.17	1975				67			
CrB	ortho	0.2969/0.7858/0.2932	6.05	1550				75.4			14-18
CrB <sub>2</sub>	hex	0.279/0.307	5.6	2200	11.1		56	94.6	2.15	2250	
HfB <sub>2</sub>	hex	0.3141/0.3470	11.01	3200	5.3	430	10	336.6		2800	11-17
MoB <sub>2</sub>	hex	0.3/0.31	7.8	2100			45	96.3		1380 HV	11-14
NbB <sub>2</sub>	hex	0.31/0.33	6.8	3000	7.1-9.6	16.75	32	150.7	2.6	2600	11-14
SiB <sub>6</sub>	ortho	1.4470/1.8350/0.9946	2.43	1950	8.3		10 <sup>7</sup>		3.3	1910	
TaB <sub>2</sub>	hex	0.31/0.33		3150	5.1	21.35	68	209.3	2.62	2200	11-14
TiB <sub>2</sub>	hex	0.3/0.32	4.5	2900	6.39	25.96	9	150.7	3.7	3840	11-17
Ti <sub>2</sub> B	tet	0.61/0.46		2200						2500	
VB <sub>2</sub>	hex	0.3/0.31	4.8	2400	5.3		16	203.9	5.1	2080	13
WB	tet	0.31/1.7	15.5	2860						3750	
W <sub>2</sub> B	tet	0.56/0.47	16.5	2770	4.7		21.43			2350	8-14
ZrB	fcc	0.47	6.5	3000				163.3		3600	
ZrB <sub>2</sub>	hex	0.32/0.35	6.1	3000	6.83	23.03	9.2	326.6	3.5	2200	11
<b>Silicides</b>											
CrSi	cub	0.4629	5.38	1550				53.2		1000	
CrSi <sub>2</sub>	hex	0.442/0.655	4.91	1630				100.5		1100	14 - 18
Cr <sub>3</sub> Si	cub	0.455	6.52	1710				105.5		900 - 980	
MoSi <sub>2</sub>	tet	0.32/0.786	6.3	2050	8.4	221.9	21	108.9	3.84	1290	17
NbSi <sub>2</sub>	hex	0.48/0.66	5.5	1950	8.4		6.3	50.2		700	8-11
TaSi <sub>2</sub>	hex	0.4773/0.6552	9.2	2200	8.9/8.8		38	150.7		1410	11
TiSi <sub>2</sub>	ortho	0.8236/0.4773/0.8523	4.39	1520	11.5		18	134.4	2.556	892	11
VSi <sub>2</sub>	hex	0.46/0.64	4.5	1650	11		9.5	95		960	
WSi <sub>2</sub>	tet	0.321/0.788	9.5	2165	6.5	45	12.5	92.1	5.3	1090	16
ZrSi <sub>2</sub>	ortho	0.372/1.416/0.367	4.87	1700	9.7		161	159.4	2.348	1030 HV	8 - 11

Appendix A. The physical, mechanical, and thermal properties of hard materials (continued)

Phase	Crystal structure	Lattice parameters (nm)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Melting point (°C)	Linear thermal expansion, $\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Thermal conductivity, $\lambda$ (W • m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Electrical resistivity (10 <sup>-6</sup> $\Omega$ cm)	Enthalpy at 298K (kJ • mol <sup>-1</sup> )	Young's modulus (10 <sup>5</sup> N • mm <sup>-2</sup> )	Micro hardness (10 N • mm <sup>-2</sup> )	Oxidation resistance ( $\times 100$ °C)
<b>Oxides</b>											
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\alpha$	hex	0.5127	3.99	2043	8	30.1	10 <sup>20</sup>	1580.1	4	2100 HV	17
	rhomb	0.513	3.9	2030	7.2 - 8.6	4.2 - 16.7	10 <sup>20</sup>	1678.5	3.6	2100 HV	20
BeO	hex	0.2699/0.4401	3	2450	9	264	10 <sup>23</sup>	569	3	1230 - 1490 HV	17
CrO <sub>2</sub>	tet	0.441/0.291	4.8					582.8			
CrO <sub>3</sub>	ortho	0.573/0.852/0.474	2.81	170-198				579.9			
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rhomb	0.536	5.21	2440	6.7		10 <sup>13</sup>	1130.4		1000 HV	
	hex	0.495876/1.35942	5.21	2400	5.6			1130.4		2300 HV	
HfO <sub>2</sub>	mono	0.512	9.7	2900	10	3	5 $\times$ 10 <sup>15</sup>	1053.4		900	
MgO	cub	0.4208	3.6	2850	11.2	36	10 <sup>12</sup>	568.6	3.2	745 HV	17
SiO <sub>2</sub>	quartz	0.4093/0.5393	2.33	1729	0.4	1.38	10 <sup>22</sup>	911	0.5-1.0	1130 - 1260	
	trigonal	0.421/0.539	2.2	1713	0.5 - 0.75	1.2 - 1.4	10 <sup>21</sup>	911.5	1.114	1200	
ThO <sub>2</sub>	fcc	0.5859	10.05	3250	10	10	10 <sup>16</sup>	1173.1	1.38	950 HV	17
TiO	cub-B1	0.417	4.88	1750	7.6	11		520		1300	
TiO <sub>2</sub>	tet	0.4593/0.2959	4.19	1900	4.21 - 4.25	8	1.2 $\times$ 10 <sup>10</sup>	945.4	2.05-2.80	767 - 1000 HK	
	cub-B1	0.45933/0.29592	4.25	1867	9				0.8-2.0	1000 HV	
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rhomb	0.5454	4.6	2130			10 <sup>19</sup> -10 <sup>24</sup>	1433.1		980 HV	
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	mono	0.9828/0.3776/0.9898		1780				2461			
ZrO <sub>2</sub>	cub	0.511	5.6	2750	7.5 - 10.5	0.7-2.4	10 <sup>16</sup>	1035	1.63	1200	17

**Legend:**

HV: Vickers hardness, HK: Knoop hardness

hcp: hexagonal closed-packed, fcc: face-centered cubic

ortho: orthorhombic, hex: hexagonal, cub: cubic, cub-B1: cubic NaCl-type, rhomb: rhombohedral / trigonal, tet: tetragonal, mono: monoclinic, tri: triclinic

## APPENDIX. B. Thermodynamic data of phases in Cr–Al–Ti–Si–N system

## TiN

T C	Cp J/(mol*K)	deltaH kJ/mol	deltaS J/(mol*K)	deltaG kJ/mol	Reference
0	34.31	-337.77	-95.91	-3.12E+02	Barin 95
25	37.07	-337.86	-96.23	-3.09E+02	Barin 95
25	37.07	-337.86	-96.23	-3.09E+02	Barin 95
50	39.24	-337.9	-96.37	-3.07E+02	Barin 95
75	40.98	-337.9	-96.38	-3.04E+02	Barin 95
100	42.4	-337.87	-96.3	-3.02E+02	Barin 95
125	43.58	-337.82	-96.16	-3.00E+02	Barin 95
150	44.58	-337.75	-95.98	-2.97E+02	Barin 95
175	45.43	-337.65	-95.77	-2.95E+02	Barin 95
200	46.16	-337.55	-95.54	-2.92E+02	Barin 95
225	46.8	-337.44	-95.31	-2.90E+02	Barin 95
250	47.36	-337.32	-95.07	-2.88E+02	Barin 95
275	47.87	-337.19	-94.84	-2.85E+02	Barin 95
300	48.32	-337.06	-94.61	-2.83E+02	Barin 95
325	48.72	-336.93	-94.39	-2.80E+02	Barin 95
350	49.09	-336.8	-94.17	-2.78E+02	Barin 95
375	49.43	-336.67	-93.96	-2.76E+02	Barin 95
400	49.75	-336.54	-93.76	-2.73E+02	Barin 95
425	50.04	-336.41	-93.57	-2.71E+02	Barin 95
450	50.31	-336.28	-93.39	-2.69E+02	Barin 95
475	50.56	-336.15	-93.22	-2.66E+02	Barin 95
500	50.8	-336.02	-93.05	-2.64E+02	Barin 95
525	51.03	-335.9	-92.9	-2.62E+02	Barin 95
550	51.24	-335.78	-92.75	-2.59E+02	Barin 95
575	51.45	-335.66	-92.61	-2.57E+02	Barin 95
600	51.64	-335.54	-92.47	-2.55E+02	Barin 95
625	51.83	-335.42	-92.33	-2.52E+02	Barin 95
650	52.01	-335.3	-92.2	-2.50E+02	Barin 95
675	52.18	-335.18	-92.07	-2.48E+02	Barin 95
700	52.35	-335.07	-91.96	-2.46E+02	Barin 95
725	52.51	-334.98	-91.86	-2.43E+02	Barin 95
750	52.67	-334.9	-91.79	-2.41E+02	Barin 95
775	52.83	-334.86	-91.74	-2.39E+02	Barin 95
800	52.98	-334.85	-91.73	-2.36E+02	Barin 95
825	53.12	-334.88	-91.77	-2.34E+02	Barin 95
850	53.27	-334.97	-91.85	-2.32E+02	Barin 95
875	53.41	-335.13	-91.98	-2.30E+02	Barin 95
900	53.55	-339.19	-95.5	-2.27E+02	Barin 95
925	53.68	-338.98	-95.33	-2.25E+02	Barin 95
950	53.81	-338.78	-95.16	-2.22E+02	Barin 95
975	53.95	-338.58	-95	-2.20E+02	Barin 95
1000	54.07	-338.39	-94.85	-2.18E+02	Barin 95
1025	54.2	-338.21	-94.71	-2.15E+02	Barin 95
1050	54.33	-338.03	-94.57	-2.13E+02	Barin 95
1075	54.45	-337.86	-94.44	-2.11E+02	Barin 95
1100	54.58	-337.7	-94.32	-2.08E+02	Barin 95
1125	54.7	-337.54	-94.21	-2.06E+02	Barin 95
1150	54.82	-337.4	-94.11	-2.03E+02	Barin 95
1175	54.94	-337.26	-94.01	-2.01E+02	Barin 95
1200	55.05	-337.12	-93.92	-1.99E+02	Barin 95
1225	55.17	-337	-93.83	-1.96E+02	Barin 95
1250	55.29	-336.88	-93.76	-1.94E+02	Barin 95
1275	55.4	-336.77	-93.68	-1.92E+02	Barin 95
1300	55.52	-336.67	-93.62	-1.89E+02	Barin 95
1325	55.63	-336.57	-93.56	-1.87E+02	Barin 95
1350	55.75	-336.49	-93.51	-1.85E+02	Barin 95
1375	55.86	-336.41	-93.46	-1.82E+02	Barin 95
1400	55.97	-336.34	-93.42	-180.04	Barin 95
1425	56.08	-336.28	-93.38	-177.7	Barin 95
1450	56.19	-336.22	-93.35	-175.37	Barin 95
1475	56.3	-336.18	-93.32	-173.04	Barin 95
1500	56.41	-336.14	-93.3	-170.7	Barin 95

## APPENDIX. B. Thermodynamic data of phases in Cr–Al–Ti–Si–N system (continued)

AlN

T C	Cp J/(mol*K)	deltaH kJ/mol	deltaS J/(mol*K)	deltaG kJ/mol	Reference
0	27.87	-317.75	-103.1	-289.59	Barin 77
25	30.14	-317.98	-103.93	-287	Barin 77
25	30.14	-317.98	-103.93	-287	Barin 77
50	32.03	-318.18	-104.58	-284.39	Barin 77
75	33.64	-318.35	-105.08	-281.77	Barin 77
100	35.06	-318.49	-105.47	-279.14	Barin 77
125	36.31	-318.61	-105.77	-276.5	Barin 77
150	37.45	-318.71	-106	-273.85	Barin 77
175	38.5	-318.78	-106.18	-271.2	Barin 77
200	39.47	-318.84	-106.3	-268.54	Barin 77
225	40.38	-318.88	-106.38	-265.88	Barin 77
250	41.25	-318.9	-106.43	-263.22	Barin 77
275	42.07	-318.91	-106.45	-260.56	Barin 77
300	42.86	-318.91	-106.45	-257.9	Barin 77
325	43.63	-318.9	-106.44	-255.24	Barin 77
326.85	43.68	-318.9	-106.43	-255.04	Barin 77
326.85	43.68	-318.9	-106.43	-255.04	Barin 77
350	44.24	-318.88	-106.41	-252.58	Barin 77
375	44.77	-318.86	-106.37	-249.92	Barin 77
400	45.25	-318.83	-106.33	-247.26	Barin 77
425	45.69	-318.81	-106.29	-244.6	Barin 77
450	46.08	-318.78	-106.25	-241.94	Barin 77
475	46.44	-318.76	-106.22	-239.29	Barin 77
500	46.76	-318.74	-106.2	-236.63	Barin 77
525	47.06	-318.73	-106.18	-233.98	Barin 77
550	47.34	-318.72	-106.17	-231.32	Barin 77
575	47.59	-318.72	-106.18	-228.67	Barin 77
600	47.82	-318.73	-106.19	-226.02	Barin 77
625	48.04	-318.76	-106.21	-223.36	Barin 77
650	48.24	-318.79	-106.25	-220.7	Barin 77
660.3	48.32	-318.8	-106.27	-219.61	Barin 77
660.3	48.32	-318.8	-106.27	-219.61	Barin 77
675	48.43	-329.51	-117.74	-217.88	Barin 77
700	48.61	-329.49	-117.72	-214.93	Barin 77
725	48.77	-329.48	-117.71	-211.99	Barin 77
726.85	48.78	-329.48	-117.7	-211.77	Barin 77
726.85	48.79	-329.48	-117.7	-211.77	Barin 77
750	48.88	-329.46	-117.69	-209.05	Barin 77
775	48.97	-329.44	-117.67	-206.11	Barin 77
800	49.05	-329.42	-117.65	-203.17	Barin 77
825	49.13	-329.41	-117.63	-200.22	Barin 77
850	49.2	-329.39	-117.62	-197.28	Barin 77
875	49.27	-329.37	-117.6	-194.34	Barin 77
900	49.34	-329.35	-117.58	-191.4	Barin 77
925	49.4	-329.33	-117.57	-188.46	Barin 77
950	49.46	-329.31	-117.55	-185.53	Barin 77
975	49.51	-329.29	-117.53	-182.59	Barin 77
1000	49.57	-329.27	-117.52	-179.65	Barin 77
1025	49.62	-329.25	-117.5	-176.71	Barin 77
1050	49.66	-329.23	-117.49	-173.77	Barin 77
1075	49.71	-329.21	-117.47	-170.84	Barin 77
1100	49.76	-329.19	-117.46	-167.9	Barin 77
1125	49.8	-329.17	-117.44	-164.96	Barin 77
1150	49.84	-329.15	-117.43	-162.03	Barin 77
1175	49.88	-329.13	-117.42	-159.09	Barin 77
1200	49.92	-329.11	-117.4	-156.16	Barin 77
1225	49.95	-329.09	-117.39	-153.22	Barin 77
1250	49.99	-329.07	-117.38	-150.29	Barin 77
1275	50.02	-329.05	-117.36	-147.35	Barin 77
1300	50.05	-329.03	-117.35	-144.42	Barin 77
1325	50.08	-329.01	-117.34	-141.49	Barin 77
1350	50.12	-328.99	-117.33	-138.55	Barin 77
1375	50.15	-328.97	-117.32	-135.62	Barin 77
1400	50.17	-328.95	-117.3	-132.69	Barin 77
1425	50.2	-328.93	-117.29	-129.75	Barin 77
1450	50.23	-328.92	-117.28	-126.82	Barin 77
1475	50.26	-328.9	-117.27	-123.89	Barin 77
1500	50.28	-328.88	-117.26	-120.96	Barin 77

## APPENDIX. B. Thermodynamic data of phases in Cr–Al–Ti–Si–N system (continued)

TiO<sub>2</sub>

T C	C <sub>p</sub> J/(mol*K)	deltaH kJ/mol	deltaS J/(mol*K)	deltaG kJ/mol	Reference
0	51.46	-944.73	-185.5	-894.06	Barin 93, Saxena 93
25	54.95	-944.75	-185.58	-889.42	Barin 93, Saxena 93
25	54.95	-944.75	-185.58	-889.42	Barin 93, Saxena 93
50	57.7	-944.71	-185.45	-884.78	Barin 93, Saxena 93
75	59.91	-944.62	-185.18	-880.15	Barin 93, Saxena 93
100	61.72	-944.49	-184.83	-875.52	Barin 93, Saxena 93
125	63.23	-944.33	-184.42	-870.91	Barin 93, Saxena 93
150	64.5	-944.15	-183.99	-866.3	Barin 93, Saxena 93
175	65.6	-943.96	-183.53	-861.71	Barin 93, Saxena 93
200	66.54	-943.74	-183.07	-857.12	Barin 93, Saxena 93
225	67.37	-943.52	-182.62	-852.55	Barin 93, Saxena 93
250	68.1	-943.3	-182.17	-847.99	Barin 93, Saxena 93
275	68.75	-943.07	-181.74	-843.44	Barin 93, Saxena 93
300	69.34	-942.83	-181.33	-838.91	Barin 93, Saxena 93
325	69.86	-942.6	-180.93	-834.38	Barin 93, Saxena 93
350	70.35	-942.36	-180.54	-829.86	Barin 93, Saxena 93
375	70.79	-942.13	-180.17	-825.35	Barin 93, Saxena 93
400	71.2	-941.9	-179.82	-820.85	Barin 93, Saxena 93
425	71.57	-941.67	-179.49	-816.36	Barin 93, Saxena 93
450	71.92	-941.44	-179.17	-811.88	Barin 93, Saxena 93
475	72.25	-941.22	-178.87	-807.4	Barin 93, Saxena 93
500	72.56	-941	-178.58	-802.93	Barin 93, Saxena 93
525	72.85	-940.78	-178.3	-798.47	Barin 93, Saxena 93
550	73.12	-940.56	-178.03	-794.02	Barin 93, Saxena 93
575	73.38	-940.35	-177.78	-789.57	Barin 93, Saxena 93
600	73.62	-940.14	-177.53	-785.13	Barin 93, Saxena 93
625	73.85	-939.92	-177.29	-780.69	Barin 93, Saxena 93
650	74.08	-939.71	-177.05	-776.26	Barin 93, Saxena 93
675	74.29	-939.5	-176.83	-771.84	Barin 93, Saxena 93
700	74.49	-939.3	-176.62	-767.42	Barin 93, Saxena 93
725	74.69	-939.11	-176.43	-763.01	Barin 93, Saxena 93
750	74.87	-938.95	-176.27	-758.6	Barin 93, Saxena 93
775	75.05	-938.81	-176.13	-754.2	Barin 93, Saxena 93
800	75.23	-938.71	-176.04	-749.79	Barin 93, Saxena 93
825	75.39	-938.66	-175.99	-745.39	Barin 93, Saxena 93
850	75.56	-938.66	-175.99	-740.99	Barin 93, Saxena 93
875	75.71	-938.72	-176.05	-736.59	Barin 93, Saxena 93
900	75.86	-942.7	-179.49	-732.13	Barin 93, Saxena 93
925	76.01	-942.4	-179.24	-727.64	Barin 93, Saxena 93
950	76.15	-942.11	-179	-723.17	Barin 93, Saxena 93
975	76.28	-941.83	-178.77	-718.69	Barin 93, Saxena 93
1000	76.42	-941.55	-178.55	-714.23	Barin 93, Saxena 93
1025	76.54	-941.28	-178.34	-709.77	Barin 93, Saxena 93
1050	76.67	-941.02	-178.14	-705.31	Barin 93, Saxena 93
1075	76.79	-940.77	-177.95	-700.86	Barin 93, Saxena 93
1100	76.9	-940.52	-177.77	-696.41	Barin 93, Saxena 93
1125	77.02	-940.28	-177.6	-691.97	Barin 93, Saxena 93
1150	77.13	-940.05	-177.44	-687.53	Barin 93, Saxena 93
1175	77.23	-939.83	-177.28	-683.1	Barin 93, Saxena 93
1200	77.33	-939.62	-177.14	-678.67	Barin 93, Saxena 93
1225	77.43	-939.41	-177	-674.24	Barin 93, Saxena 93
1250	77.53	-939.22	-176.87	-669.82	Barin 93, Saxena 93
1275	77.62	-939.03	-176.75	-665.4	Barin 93, Saxena 93
1300	77.72	-938.86	-176.64	-660.98	Barin 93, Saxena 93
1325	77.8	-938.69	-176.53	-656.57	Barin 93, Saxena 93
1350	77.89	-938.53	-176.43	-652.15	Barin 93, Saxena 93
1375	77.97	-938.38	-176.34	-647.74	Barin 93, Saxena 93
1400	78.05	-938.24	-176.26	-643.34	Barin 93, Saxena 93
1425	78.13	-938.11	-176.18	-638.93	Barin 93, Saxena 93
1450	78.2	-937.99	-176.11	-634.53	Barin 93, Saxena 93
1475	78.27	-937.89	-176.05	-630.13	Barin 93, Saxena 93
1500	78.34	-937.79	-175.99	-625.72	Barin 93, Saxena 93
1375	50.15	-328.97	-117.32	-135.62	Barin 77
1400	50.17	-328.95	-117.3	-132.69	Barin 77
1425	50.2	-328.93	-117.29	-129.75	Barin 77
1450	50.23	-328.92	-117.28	-126.82	Barin 77
1475	50.26	-328.9	-117.27	-123.89	Barin 77
1500	50.28	-328.88	-117.26	-120.96	Barin 77

APPENDIX. B. Thermodynamic data of phases in Cr–Al–Ti–Si–N system (continued)

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

T C	Cp J/(mol*K)	deltaH kJ/mol	deltaS J/(mol*K)	deltaG kJ/mol	Reference
0	85.93	-828.21	-373.08	-726.31	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
25	92.96	-828.9	-375.48	-716.95	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
25	92.96	-828.9	-375.48	-716.95	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
50	98.74	-829.48	-377.36	-707.54	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
75	103.62	-829.98	-378.85	-698.09	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
100	107.82	-830.41	-380.04	-688.6	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
125	111.51	-830.77	-380.98	-679.09	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
150	114.8	-831.08	-381.73	-669.55	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
175	117.77	-831.34	-382.32	-660	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
200	120.48	-831.55	-382.78	-650.44	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
225	122.99	-831.72	-383.14	-640.86	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
250	125.33	-831.86	-383.4	-631.28	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
275	127.52	-831.96	-383.59	-621.69	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
300	129.58	-832.03	-383.71	-612.1	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
325	131.55	-832.07	-383.78	-602.51	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
350	133.42	-832.08	-383.81	-592.91	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
375	135.21	-832.07	-383.79	-583.32	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
400	136.93	-832.03	-383.73	-573.72	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
425	138.59	-831.98	-383.65	-564.13	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
450	140.19	-831.9	-383.54	-554.54	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
475	141.74	-831.8	-383.4	-544.96	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
500	143.25	-831.68	-383.25	-535.37	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
525	144.71	-831.54	-383.08	-525.79	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
550	146.14	-831.39	-382.89	-516.22	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
575	147.52	-831.22	-382.68	-506.65	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
600	148.88	-831.03	-382.46	-497.08	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
625	150.2	-830.83	-382.23	-487.53	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
650	151.49	-830.61	-381.99	-477.97	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
675	152.75	-830.37	-381.74	-468.43	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
700	153.98	-830.12	-381.48	-458.89	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
725	155.19	-829.86	-381.21	-449.35	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
750	156.37	-829.58	-380.93	-439.83	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
775	157.52	-829.29	-380.65	-430.31	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
800	158.66	-828.98	-380.36	-420.79	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
825	159.77	-828.66	-380.07	-411.29	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
850	160.85	-828.33	-379.77	-401.79	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
875	161.92	-827.98	-379.47	-392.3	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
900	162.96	-827.63	-379.16	-382.82	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
925	163.99	-827.26	-378.85	-373.34	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
950	164.99	-826.88	-378.54	-363.87	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
975	165.98	-826.49	-378.22	-354.41	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1000	166.94	-826.09	-377.9	-344.96	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1025	167.88	-825.67	-377.58	-335.52	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1050	168.81	-825.25	-377.26	-326.08	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1075	169.72	-824.82	-376.93	-316.66	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1100	170.6	-824.37	-376.61	-307.24	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1125	171.47	-823.92	-376.28	-297.83	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1150	172.32	-823.46	-375.95	-288.42	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1175	173.16	-822.98	-375.62	-279.03	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1200	173.97	-822.5	-375.29	-269.64	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1225	174.77	-822.01	-374.96	-260.26	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1250	175.55	-821.52	-374.63	-250.89	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1275	176.31	-821.01	-374.3	-241.53	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1300	177.06	-820.5	-373.97	-232.18	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1325	177.79	-819.97	-373.64	-222.83	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1350	178.5	-819.45	-373.32	-213.5	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1375	179.19	-818.91	-372.99	-204.17	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1400	179.87	-818.37	-372.66	-194.85	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1411.85	180.18	-818.11	-372.51	-190.43	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1411.85	180.18	-968.74	-461.9	-190.43	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1425	180.53	-968.37	-461.69	-184.35	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1426.85	180.57	-968.31	-461.66	-183.5	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1426.85	180.57	-968.31	-461.66	-183.5	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1450	181.24	-967.65	-461.27	-172.82	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1475	181.95	-966.93	-460.85	-161.29	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1500	182.63	-966.19	-460.43	-149.77	Knacke 91, SGTE 98, Landolt 01
1475	50.26	-328.9	-117.27	-123.89	Barin 77
1500	50.28	-328.88	-117.26	-120.96	Barin 77



## APPENDIX. B.. Thermodynamic data of phases in Cr–Al–Ti–Si–N system (continued)

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

T C	Cp J/(mol*K)	deltaH kJ/mol	deltaS J/(mol*K)	deltaG kJ/mol	Reference
0	41.07	-910.71	-181.98	-861	Barin 89
25	44.54	-910.86	-182.51	-856.44	Barin 89
25	44.54	-910.86	-182.51	-856.44	Barin 89
50	47.36	-910.95	-182.81	-851.88	Barin 89
75	49.73	-911	-182.96	-847.3	Barin 89
100	51.76	-911.01	-182.99	-842.73	Barin 89
125	53.55	-910.99	-182.95	-838.15	Barin 89
150	55.16	-910.95	-182.83	-833.58	Barin 89
175	56.64	-910.88	-182.67	-829.01	Barin 89
200	58.02	-910.79	-182.47	-824.45	Barin 89
225	59.32	-910.67	-182.24	-819.89	Barin 89
250	60.58	-910.54	-181.98	-815.34	Barin 89
275	61.8	-910.39	-181.7	-810.79	Barin 89
300	62.99	-910.22	-181.39	-806.25	Barin 89
325	64.17	-910.03	-181.07	-801.72	Barin 89
350	65.35	-909.82	-180.73	-797.2	Barin 89
375	66.52	-909.59	-180.37	-792.69	Barin 89
400	67.7	-909.34	-179.99	-788.18	Barin 89
425	68.89	-909.08	-179.6	-783.69	Barin 89
450	70.09	-908.79	-179.2	-779.2	Barin 89
475	71.31	-908.48	-178.77	-774.73	Barin 89
500	72.54	-908.14	-178.34	-770.26	Barin 89
525	73.8	-907.79	-177.88	-765.81	Barin 89
550	75.07	-907.41	-177.41	-761.37	Barin 89
573.85	76.31	-907.02	-176.95	-757.14	Barin 89
573.85	67.42	-906.29	-176.09	-757.14	Barin 89
575	67.43	-906.28	-176.08	-756.94	Barin 89
600	67.68	-906.09	-175.85	-752.54	Barin 89
625	67.93	-905.9	-175.64	-748.15	Barin 89
650	68.18	-905.7	-175.42	-743.76	Barin 89
675	68.43	-905.51	-175.22	-739.38	Barin 89
700	68.69	-905.32	-175.02	-735	Barin 89
725	68.94	-905.12	-174.82	-730.63	Barin 89
750	69.19	-904.93	-174.63	-726.26	Barin 89
775	69.44	-904.74	-174.44	-721.9	Barin 89
800	69.69	-904.54	-174.26	-717.54	Barin 89
805.85	69.75	-904.49	-174.21	-716.52	Barin 89
805.85	70.61	-902.5	-172.36	-716.52	Barin 89
825	70.76	-902.33	-172.21	-713.22	Barin 89
850	70.94	-902.12	-172.02	-708.92	Barin 89
875	71.11	-901.9	-171.83	-704.62	Barin 89
900	71.28	-901.68	-171.64	-700.32	Barin 89
925	71.43	-901.47	-171.46	-696.04	Barin 89
950	71.58	-901.26	-171.28	-691.75	Barin 89
975	71.73	-901.04	-171.11	-687.47	Barin 89
1000	71.86	-900.83	-170.94	-683.2	Barin 89
1025	71.99	-900.62	-170.78	-678.92	Barin 89
1050	72.11	-900.41	-170.62	-674.66	Barin 89
1075	72.23	-900.21	-170.47	-670.39	Barin 89
1100	72.35	-900	-170.32	-666.13	Barin 89
1125	72.46	-899.8	-170.17	-661.88	Barin 89
1150	72.56	-899.6	-170.02	-657.62	Barin 89
1175	72.67	-899.39	-169.88	-653.38	Barin 89
1200	72.76	-899.2	-169.75	-649.13	Barin 89
1225	72.86	-899	-169.62	-644.89	Barin 89
1250	72.95	-898.8	-169.49	-640.65	Barin 89
1275	73.04	-898.61	-169.36	-636.41	Barin 89
1300	73.13	-898.42	-169.24	-632.18	Barin 89
1325	73.21	-898.23	-169.12	-627.95	Barin 89
1350	73.29	-898.04	-169	-623.73	Barin 89
1375	73.37	-897.85	-168.89	-619.5	Barin 89
1400	73.45	-897.67	-168.78	-615.28	Barin 89
1411.85	73.49	-897.58	-168.73	-613.28	Barin 89
1411.85	73.49	-947.79	-198.52	-613.28	Barin 89
1425	73.53	-947.67	-198.45	-610.67	Barin 89
1450	73.6	-947.44	-198.32	-605.71	Barin 89
1475	73.67	-947.21	-198.18	-600.75	Barin 89
1500	73.74	-946.98	-198.05	-595.8	Barin 89

## APPENDIX. B. Thermodynamic data of phases in Cr–Al–Ti–Si–N system (continued)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

T	Cp	deltaH	deltaS	deltaG	Reference
C	J/(mol*K)	kJ/mol	J/(mol*K)	kJ/mol	
0	72.16	-1675.27	-311.83	-1590.09	Barin 77, JANAF 98
25	77.24	-1675.69	-313.33	-1582.27	Barin 77, JANAF 98
25	77.24	-1675.69	-313.33	-1582.27	Barin 77, JANAF 98
50	81.94	-1676.03	-314.43	-1574.43	Barin 77, JANAF 98
75	86.31	-1676.29	-315.19	-1566.56	Barin 77, JANAF 98
100	90.37	-1676.47	-315.69	-1558.67	Barin 77, JANAF 98
125	94.14	-1676.57	-315.96	-1550.77	Barin 77, JANAF 98
150	97.62	-1676.61	-316.05	-1542.87	Barin 77, JANAF 98
175	100.82	-1676.59	-316	-1534.97	Barin 77, JANAF 98
200	103.75	-1676.51	-315.83	-1527.07	Barin 77, JANAF 98
225	106.41	-1676.38	-315.56	-1519.18	Barin 77, JANAF 98
250	108.82	-1676.21	-315.23	-1511.3	Barin 77, JANAF 98
275	110.96	-1676	-314.85	-1503.42	Barin 77, JANAF 98
300	112.84	-1675.77	-314.44	-1495.55	Barin 77, JANAF 98
325	114.47	-1675.52	-314	-1487.7	Barin 77, JANAF 98
350	115.84	-1675.25	-313.57	-1479.85	Barin 77, JANAF 98
375	116.96	-1674.98	-313.13	-1472.02	Barin 77, JANAF 98
400	117.82	-1674.7	-312.72	-1464.2	Barin 77, JANAF 98
425	118.44	-1674.44	-312.33	-1456.38	Barin 77, JANAF 98
450	118.8	-1674.18	-311.97	-1448.58	Barin 77, JANAF 98
475	118.91	-1673.95	-311.66	-1440.78	Barin 77, JANAF 98
500	118.77	-1673.75	-311.39	-1433	Barin 77, JANAF 98
525	118.38	-1673.58	-311.18	-1425.21	Barin 77, JANAF 98
550	120.73	-1673.4	-310.96	-1417.44	Barin 77
575	121.4	-1673.23	-310.76	-1409.67	Barin 77
600	122.04	-1673.08	-310.58	-1401.9	Barin 77
625	122.64	-1672.95	-310.43	-1394.14	Barin 77
650	123.22	-1672.83	-310.3	-1386.38	Barin 77
660.3	123.45	-1672.79	-310.26	-1383.18	Barin 77
660.3	123.45	-1672.79	-310.26	-1383.18	Barin 77
675	123.77	-1694.09	-333.08	-1378.28	Barin 77
700	124.3	-1693.88	-332.86	-1369.96	Barin 77
725	124.81	-1693.66	-332.63	-1361.64	Barin 77
750	125.29	-1693.43	-332.41	-1353.33	Barin 77
775	125.76	-1693.19	-332.18	-1345.02	Barin 77
800	126.21	-1692.95	-331.95	-1336.72	Barin 77
825	126.65	-1692.7	-331.72	-1328.42	Barin 77
850	127.07	-1692.44	-331.49	-1320.13	Barin 77
875	127.48	-1692.17	-331.25	-1311.85	Barin 77
900	127.88	-1691.9	-331.02	-1303.57	Barin 77
925	128.26	-1691.62	-330.78	-1295.3	Barin 77
950	128.64	-1691.34	-330.55	-1287.03	Barin 77
975	129	-1691.05	-330.31	-1278.77	Barin 77
1000	129.35	-1690.75	-330.08	-1270.51	Barin 77
1025	129.7	-1690.45	-329.84	-1262.26	Barin 77
1050	130.03	-1690.14	-329.61	-1254.02	Barin 77
1075	130.36	-1689.83	-329.37	-1245.78	Barin 77
1100	130.68	-1689.51	-329.14	-1237.55	Barin 77
1125	130.99	-1689.19	-328.91	-1229.33	Barin 77
1150	131.29	-1688.86	-328.67	-1221.11	Barin 77
1175	131.59	-1688.52	-328.44	-1212.89	Barin 77
1200	131.88	-1688.18	-328.21	-1204.68	Barin 77
1225	132.16	-1687.84	-327.98	-1196.48	Barin 77
1250	132.44	-1687.49	-327.75	-1188.29	Barin 77
1275	132.71	-1687.14	-327.52	-1180.1	Barin 77
1300	132.98	-1686.78	-327.29	-1171.91	Barin 77
1325	133.24	-1686.42	-327.06	-1163.73	Barin 77
1350	133.49	-1686.06	-326.83	-1155.56	Barin 77
1375	133.74	-1685.69	-326.61	-1147.39	Barin 77
1400	133.98	-1685.32	-326.39	-1139.23	Barin 77
1425	134.22	-1684.94	-326.16	-1131.07	Barin 77
1450	134.46	-1684.56	-325.94	-1122.92	Barin 77
1475	134.69	-1684.18	-325.72	-1114.77	Barin 77
1500	134.91	-1683.79	-325.5	-1106.63	Barin 77

## APPENDIX. B. Thermodynamic data of phases in Cr–Al–Ti–Si–N system (continued)

Al<sub>3</sub>Ti

T	C <sub>p</sub>	deltaH	deltaS	deltaG	Reference
C	J/(mol*K)	kJ/mol	J/(mol*K)	kJ/mol	
0	96.526	-146.469	-23.266	-140.114	Barin 93
25	98.882	-146.44	-23.164	-139.534	Barin 93
25	98.882	-146.44	-23.164	-139.534	Barin 93
50	100.805	-146.417	-23.088	-138.956	Barin 93
75	102.417	-146.395	-23.025	-138.379	Barin 93
100	103.796	-146.374	-22.966	-137.804	Barin 93
125	105.001	-146.352	-22.907	-137.231	Barin 93
150	106.07	-146.327	-22.848	-136.659	Barin 93
175	107.033	-146.302	-22.791	-136.089	Barin 93
200	107.912	-146.279	-22.741	-135.519	Barin 93
225	108.724	-146.259	-22.7	-134.951	Barin 93
250	109.481	-146.245	-22.671	-134.384	Barin 93
275	110.192	-146.237	-22.657	-133.818	Barin 93
300	110.866	-146.239	-22.659	-133.251	Barin 93
325	111.509	-146.251	-22.681	-132.685	Barin 93
350	112.125	-146.276	-22.722	-132.117	Barin 93
375	112.719	-146.317	-22.785	-131.548	Barin 93
400	113.293	-146.374	-22.871	-130.978	Barin 93
425	113.852	-146.449	-22.982	-130.405	Barin 93
450	114.396	-146.545	-23.117	-129.828	Barin 93
475	114.927	-146.664	-23.278	-129.248	Barin 93
500	115.448	-146.807	-23.467	-128.664	Barin 93
525	115.959	-146.977	-23.683	-128.075	Barin 93
550	116.462	-147.176	-23.927	-127.48	Barin 93
575	116.958	-147.403	-24.2	-126.878	Barin 93
600	117.447	-147.659	-24.497	-126.27	Barin 93
625	117.93	-147.947	-24.821	-125.653	Barin 93
650	118.408	-148.268	-25.175	-125.028	Barin 93
660.3	118.604	-148.412	-25.329	-124.768	Barin 93
660.3	118.604	-148.412	-25.329	-124.768	Barin 93
675	118.882	-180.66	-59.882	-123.883	Barin 93
700	119.351	-180.856	-60.085	-122.384	Barin 93
725	119.816	-181.055	-60.288	-120.879	Barin 93
750	120.278	-181.266	-60.497	-119.369	Barin 93
775	120.737	-181.496	-60.718	-117.854	Barin 93
800	121.194	-181.752	-60.96	-116.333	Barin 93
825	121.647	-182.044	-61.229	-114.806	Barin 93
850	122.099	-182.381	-61.532	-113.271	Barin 93
875	122.548	-182.774	-61.878	-111.729	Barin 93
900	122.995	-187.072	-65.599	-110.115	Barin 93
925	123.441	-187.081	-65.607	-108.474	Barin 93
950	123.885	-187.089	-65.613	-106.834	Barin 93
975	124.327	-187.094	-65.617	-105.194	Barin 93
1000	124.768	-187.096	-65.619	-103.553	Barin 93
1025	125.208	-187.096	-65.619	-101.913	Barin 93
1050	125.646	-187.094	-65.617	-100.272	Barin 93
1075	126.083	-187.09	-65.614	-98.632	Barin 93
1100	126.52	-187.084	-65.61	-96.992	Barin 93
1125	126.955	-187.077	-65.605	-95.352	Barin 93
1150	127.39	-187.068	-65.598	-93.712	Barin 93
1175	127.823	-187.057	-65.591	-92.072	Barin 93
1200	128.256	-187.045	-65.582	-90.432	Barin 93
1225	128.689	-187.031	-65.573	-88.793	Barin 93
1250	129.12	-187.017	-65.564	-87.153	Barin 93
1275	129.551	-187.002	-65.554	-85.514	Barin 93
1300	129.981	-186.985	-65.543	-83.876	Barin 93
1325	130.411	-186.968	-65.532	-82.237	Barin 93
1350	130.84	-186.95	-65.521	-80.599	Barin 93
1375	131.269	-186.932	-65.51	-78.961	Barin 93
1400	131.698	-186.913	-65.499	-77.324	Barin 93
1425	132.125	-186.893	-65.487	-75.686	Barin 93
1450	132.553	-186.874	-65.476	-74.049	Barin 93
1475	132.98	-186.854	-65.465	-72.412	Barin 93
1500	133.407	-186.835	-65.453	-70.776	Barin 93

## APPENDIX. B. Thermodynamic data of phases in Cr–Al–Ti–Si–N system (continued)

TiSi<sub>2</sub>

T C	C <sub>p</sub> J/(mol*K)	deltaH kJ/mol	deltaS J/(mol*K)	deltaG kJ/mol	Reference
0	63.104	-170.909	-7.306	-168.914	Knacke 91, Iorish 96
25	65.489	-170.9	-7.273	-168.732	Knacke 91, Iorish 96
25	65.489	-170.9	-7.273	-168.732	Knacke 91, Iorish 96
50	67.441	-170.887	-7.232	-168.55	Knacke 91, Iorish 96
75	69.079	-170.871	-7.183	-168.37	Knacke 91, Iorish 96
100	70.484	-170.851	-7.127	-168.191	Knacke 91, Iorish 96
125	71.712	-170.826	-7.063	-168.014	Knacke 91, Iorish 96
150	72.805	-170.796	-6.991	-167.838	Knacke 91, Iorish 96
175	73.792	-170.763	-6.914	-167.664	Knacke 91, Iorish 96
200	74.694	-170.726	-6.835	-167.492	Knacke 91, Iorish 96
225	75.529	-170.688	-6.756	-167.323	Knacke 91, Iorish 96
250	76.308	-170.648	-6.677	-167.155	Knacke 91, Iorish 96
275	77.041	-170.607	-6.601	-166.989	Knacke 91, Iorish 96
300	77.737	-170.565	-6.526	-166.825	Knacke 91, Iorish 96
325	78.402	-170.523	-6.454	-166.662	Knacke 91, Iorish 96
350	79.04	-170.48	-6.383	-166.502	Knacke 91, Iorish 96
375	79.655	-170.436	-6.315	-166.343	Knacke 91, Iorish 96
400	80.251	-170.393	-6.249	-166.186	Knacke 91, Iorish 96
425	80.831	-170.349	-6.185	-166.031	Knacke 91, Iorish 96
450	81.396	-170.304	-6.122	-165.877	Knacke 91, Iorish 96
475	81.949	-170.259	-6.061	-165.725	Knacke 91, Iorish 96
500	82.491	-170.213	-6	-165.574	Knacke 91, Iorish 96
525	83.024	-170.166	-5.941	-165.425	Knacke 91, Iorish 96
550	83.548	-170.119	-5.883	-165.277	Knacke 91, Iorish 96
575	84.065	-170.069	-5.823	-165.13	Knacke 91, Iorish 96
600	84.575	-170.015	-5.76	-164.986	Knacke 91, Iorish 96
625	85.079	-169.956	-5.693	-164.842	Knacke 91, Iorish 96
650	85.579	-169.893	-5.624	-164.701	Knacke 91, Iorish 96
675	86.073	-169.83	-5.557	-164.561	Knacke 91, Iorish 96
700	86.563	-169.772	-5.496	-164.423	Knacke 91, Iorish 96
725	87.05	-169.723	-5.447	-164.286	Knacke 91, Iorish 96
750	87.533	-169.69	-5.414	-164.151	Knacke 91, Iorish 96
775	88.013	-169.681	-5.406	-164.015	Knacke 91, Iorish 96
800	88.49	-169.704	-5.427	-163.88	Knacke 91, Iorish 96
825	88.965	-169.768	-5.486	-163.744	Knacke 91, Iorish 96
850	89.437	-169.882	-5.589	-163.605	Knacke 91, Iorish 96
875	89.907	-170.057	-5.742	-163.464	Knacke 91, Iorish 96
900	90.376	-174.141	-9.279	-163.255	Knacke 91, Iorish 96
925	90.842	-173.942	-9.111	-163.025	Knacke 91, Iorish 96
950	91.307	-173.746	-8.949	-162.8	Knacke 91, Iorish 96
975	91.77	-173.551	-8.792	-162.578	Knacke 91, Iorish 96
1000	92.232	-173.36	-8.64	-162.36	Knacke 91, Iorish 96
1025	92.693	-173.17	-8.492	-162.146	Knacke 91, Iorish 96
1050	93.152	-172.983	-8.35	-161.935	Knacke 91, Iorish 96
1075	93.61	-172.799	-8.212	-161.728	Knacke 91, Iorish 96
1100	94.068	-172.618	-8.079	-161.525	Knacke 91, Iorish 96
1125	94.524	-172.44	-7.95	-161.324	Knacke 91, Iorish 96
1150	94.979	-172.264	-7.826	-161.127	Knacke 91, Iorish 96
1175	95.434	-172.092	-7.706	-160.933	Knacke 91, Iorish 96
1200	95.888	-171.923	-7.59	-160.742	Knacke 91, Iorish 96
1225	96.341	-171.757	-7.478	-160.554	Knacke 91, Iorish 96
1250	96.793	-171.595	-7.371	-160.368	Knacke 91, Iorish 96
1275	97.245	-171.436	-7.267	-160.185	Knacke 91, Iorish 96
1300	97.696	-171.281	-7.168	-160.005	Knacke 91, Iorish 96
1325	98.147	-171.129	-7.072	-159.827	Knacke 91, Iorish 96
1350	98.597	-170.982	-6.981	-159.651	Knacke 91, Iorish 96
1375	99.047	-170.838	-6.893	-159.478	Knacke 91, Iorish 96
1400	99.496	-170.698	-6.809	-159.306	Knacke 91, Iorish 96
1411.85	99.709	-170.634	-6.77	-159.226	Knacke 91, Iorish 96
1411.85	99.709	-271.05	-66.367	-159.221	Knacke 91, Iorish 96
1425	99.945	-270.925	-66.294	-158.349	Knacke 91, Iorish 96
1450	100.393	-270.689	-66.155	-156.693	Knacke 91, Iorish 96
1475	100.841	-270.452	-66.019	-155.041	Knacke 91, Iorish 96
1500	101.288	-270.214	-65.884	-153.392	Knacke 91, Iorish 96