

## 탄화규소 세라믹스의 염화에 의한 카본코팅의 내마모성에 관한 연구

박 찬 · 박 등 수\* · Michael McNallan\*\*

부경대학교 공과대학 재료공학부

\*한국기계연구원 요업재료그룹, \*\*일리노이주립대 재료공학과

### Tribological Properties of Carbon Coatings by Chlorination of Silicon Carbide Ceramics

Chan Park, Dong-Soo Park\*, and Michael McNallan\*\*

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,  
Pusan City 608-739, Korea

\*Ceramic Materials group, Korea Institute of Machinery and Materials,  
66 Sang-Nam-Dong, Chang-Won City, Kyong-Nam, Korea

\*\*Department of Civil and Materials Engineering, University of Illinois at Chicago  
Chicago, Illinois 60607, USA

Carbon films have been produced on the surface of SiC specimens by reaction with chlorine containing gas mixtures at atmospheric pressure at 1000 C. Si was selectively removed from the near surface of SiC by chlorine gas. Tribological tests showed that the carbon films were highly adherent and able to reduce friction coefficients of the base SiC by factors of up to seven. Low friction coefficients ( $\approx 0.1$ ) could be obtained under wet, dry, polished, and rough conditions. The structure and composition of the carbon films have been investigated using SEM and Raman Spectroscopy.

*Keywords : Carbon, Chlorination, tribology, Raman spectroscopy*

#### 1. 서 론

SiC, TiC, WC 와같은 금속탄화물은 높은 경도, 우수한 내산화성 및 내마모특성 때문에 중요한 공업재료로 사용된다. 특히 이들 TiC 와 WC 등은 각종 공구강의 제조에서 박막의 코팅재나 벌크재로서 광범위하게 사용되고 있으며 SiC 는 Mechanical Seal용으로 사용된다. 그러나 우수한 여러 특성에도 불구하고 이들 탄화물은 sliding contact application

에서 높은 마찰계수를 가지는 단점이 있다. 일반적으로 실험조건에 따라 이들 금속탄화물의 마찰계수는 0.25에서 0.80 사이의 값을 가지는 것으로 보고되어 있으며<sup>1)</sup> sliding 표면에 존재하는 adsorbed film의 존재여부에 따라 이들 재료의 마찰거동이 크게 변하게 된다. 더욱이 정적인 조건(Static Condition)하에서는 우수한 내산화성을 가지는 이들 탄화물이 고온의 대기중에서 행한 동적인 조건(dynamic Sliding)에서는 tribochemical reaction을 일으킨

다.<sup>2)</sup>

Miyoshi 등의 연구보고에 의하면 sliding surface 에 형성된 얇은 카본층으로 인하여 고온에서 낮은 마찰계수의 값이 SiC 세라믹스에서 관찰되었다.<sup>3)4)</sup> 고온에서 Carbon Chloride 에 비해 Metal Carbide가 열역학적으로 훨씬 안정하므로 이들 Metal Carbide를 염소분위기에 노출시켜 Carbon으로 변환시킬 수 있다. 결과적으로 남은 carbon은 비평형상태로 존재하게 된다. 대기압중에서 Carbon의 열역학적 안정상은 Graphite이나 carbon 원자의 흑연으로의 재배열은 대단히 느리므로 이를 이용하여 다이아몬드나 유사다이아몬드, 유리상 카본과 같은 비평형상태의 유용한 구조를 얻고 있다. 이들 유사다이아몬드, 유리상 카본등에 의한 금속탄화물의 lubrication이 어느정도 성공적이며, 특히 결정상의 다이아몬드나 비정질의 Carbon/graphite 층에서 낮은 마찰계수를 얻기위해 SiC나 WC 등에서 시도되어 왔다.<sup>5)</sup>

한편 sliding 금속탄화물 표면에서의 낮은 마찰계수와 높은 마모저항성을 얻기위한 새로운 방법이 M.J. McNallan 등에 의해 시도되었는데<sup>6)7)</sup> SiC 재료를 고온에서 염소 및 염소/수소 분위기하에서 노출시켜 Si를 염소가스에 의해 선택적으로 제거시켰다. SiCl<sub>4</sub>는 CCl<sub>4</sub>보다 고온에서 열역학적으로 안정하며 결과적으로 SiC substrate에 남겨진 카본원자는 대단히 치밀하고 집착성이 우수하여 기존의 방법에서 구한 다이아몬드나 유사 다이아모드에 비해 우수한 전기전도도, 낮은 잔류응력, 큰 두께 등의 장점을 가진 것으로 보고하고 있다. 따라서 본 연구는 탄화규소를 고온에서의 염소 분위기하에서 노출시켜 형성된 Carbon Coating층의 내마모 특성을 조사함에 그 목적을 두었다. 이 연구로서 형성된 Coating층은 가스상으로부터 단순히 Deposit시키는 것이 아닌 고상변태에 의한 것으로 추후의 지속적인 연구결과 여부에 따라 베어링, 브레이크패드 및 MEMS, Biomedical Implants 등의 산업적인 응용도 가능할 것이다.

## 2. 실험 재료 및 방법

본 실험에 사용된 재료는 상용 Monolithic alpha-

SiC(Sintered, Polished, Unpolished) 및 CVD beta-SiC 두종류이며 직경 16mm 두께 1.0mm의 disk로 절단되었다. 아세톤에서 세척한다음 관상로의 hot zone에 설치된 silica관 내의 Sample holder에 시편을 건후 수소 및 염소 가스는 아르곤가스와 혼합되어 공급되었으며 이가스들은 water vapor의 제거를 위하여 CaSO<sub>4</sub> 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Column을 통과한후 시편에 도달하도록 하였다. 비반응성의 가스들은 glass 및 flexible tube를 사용하고 flow 측정 및 압력측정을 위해 DBP(Dibutyl Phthalate)를 사용하였다. 한편 염소가스는 PTFE tube를 사용하고 flow 및 압력측정으로는 Sulfuric Acid를 이용하였다. 모든 종류의 가스에대한 유속은 반응온도와 압력에서 1.5 cm/sec 가 되도록 고정하였다.

실험을 시작하기전 먼저 argon가스로 30분 정도 반응관을 purge 시켰으며 그 후 6.5 °C/min.의 승온속도로 로를 가열시켜 주어진 온도에서 안정된후 반응가스를 공급하였다. 각 실험은 염소, 수소 및 아르곤의 분위기 하에서 행하였으며 온도는 700°C에서 1000 °C 범위에서 하였다. 전형적인 가스 성분으로는 1%, 3.5% Cl<sub>2</sub>, 0.5에서 2% H<sub>2</sub> 및 발란스 가스로는 아르곤이 이용되었다. 실험시간은 짧게는 30분, 길게는 7일 정도 소요되었다. 실험이 끝날 무렵 각 반응가스에 부착된 밸브를 완전히 잠근후 냉각동안은 아르곤가스로 Purge 시켰다. 꺼집어낸 시편은 표면관찰을 위해 전자현미경을 사용하였고 형성된 Carbon Coating의 Spectral Analysis를 위해 Micro-Laser Raman spectrometer를 사용하였다. 내마모시험을 위한 조건으로는 16 N의 하중으로 대기중에서 17.3 cm/sec 의 속도로 Ball-on-disk 장치에서 실험을 행하였다. Sliding distance는 22 m에서 160 m 사이였다. test 볼은( 직경:9.525 mm) 질화규소로 만들었고 표면 끝내기는 0.05 micron 이었다. 시험방법은 ASTM G99, Section 3, metal test methods and Analytical procedures, Volume 3.02, Wear and Erosion: Metal Corrosion (ASTM 1999) 이며<sup>8)</sup> 질화규소의 Wear Volume은 광학현미경으로 관찰되었다.

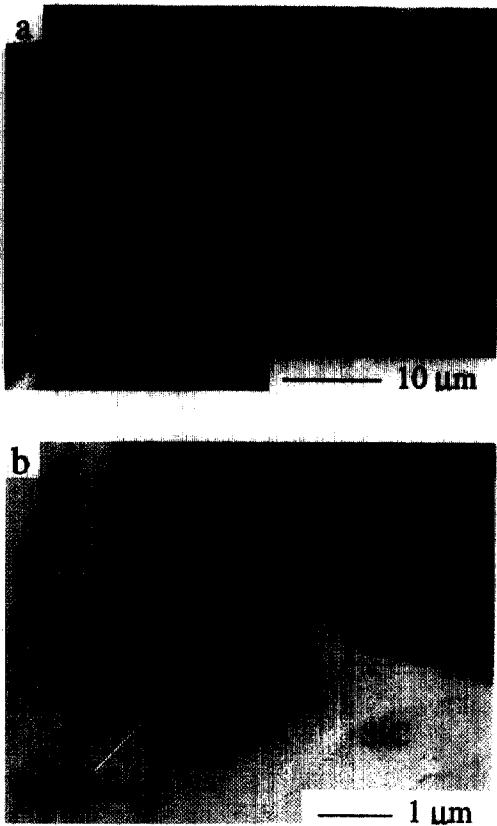


Fig. 1. SEM micrograph of fracture surface showing carbon/SiC interface for CVD  $\beta$ -SiC sample treated in 2.77% Cl<sub>2</sub>-1.04% H<sub>2</sub>-Ar for 24 hours at 1000°C (a). SiC/carbon interface showing carbon growth around inclusion and excellent bonding between surfaces for sintered  $\alpha$ -SiC sample treated in 3.5% Cl<sub>2</sub>-Ar for 53 hours at 1000°C (b).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Structural Morphology of Carbon Layers

소결 및 CVD-SiC 시편을 1000°C에서 염소 및 수소분위기에 노출시킨후의 결과가 Fig. 1 에 나타나 있는데 고밀도의 carbon 층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 그림 a)에서 알 수 있는 바와 같이 Carbon 과 SiC 사이에 강한 결합이 나타나 있으며 b)의 그림에서는 소결된 탄화규소 위의 carbon층의 파괴단면으로 사진 중심의 불순물이 carbon 층에 둘러싸여 있는 형상을 보여 주고 있다. Raman

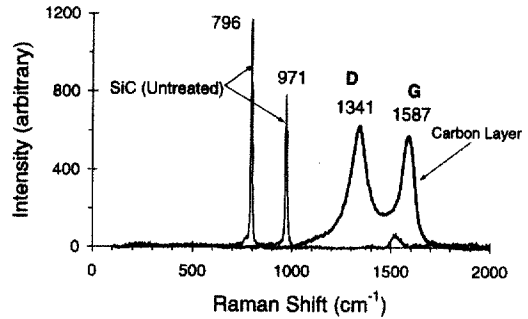


Fig. 2. Raman spectra of untreated CVD  $\beta$ -SiC and of the carbon layer obtained by treatment in 3.5% chlorine-Ar for 24 hours at 1000°C showing the disorder band(D) and graphite band(G).

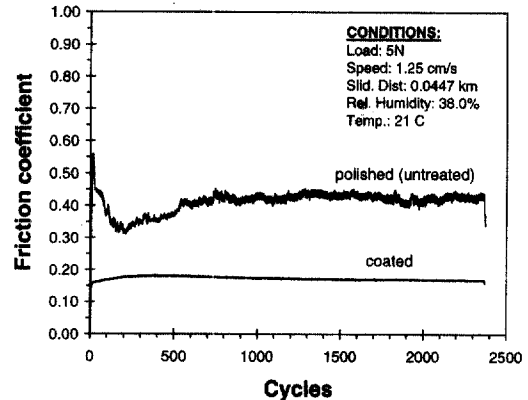


Fig. 3. Typical tribology test of sintered  $\alpha$ -SiC samples showing friction coefficient vs sliding distance for untreated sample and sample treated in 2.6% Cl<sub>2</sub>-1.3% H<sub>2</sub>-Ar chlorine-Ar for 24 hours at 1000°C.

spectroscopy, x -선 회절기, 전자현미경에 의한 분석의 결과 이들은 약간의 nanocrystalline 흑연을 포함한 비정질의 Carbon임을 알 수 있었다.

Fig. 2는 실험의 결과 형성된 Carbon 층의 Raman 스펙트럼으로 카본층의 두께는 반응 조건과 시간에 따라 2 에서 100 마이크로론 으로 변하였다.

#### 3.2 Friction Coefficient 결과

Fig. 3, 4, 5 는 여러종류의 시편의 마찰계수의 값을 서로 비교하여 나타낸 것으로 각 시편은 표준 조건하에서 최소한 30번의 마모시험한 값을 정리한 것이다.

Fig. 3 은 질화규소 불을 이용한 alpha-SiC 의

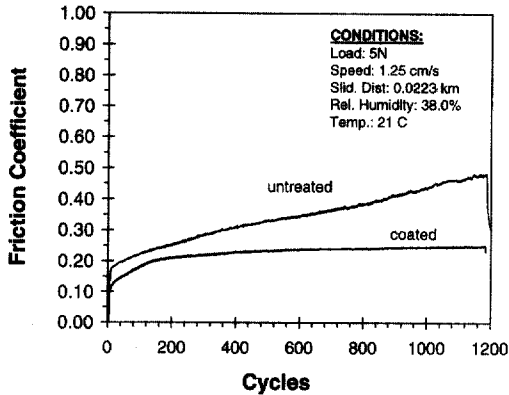


Fig. 4. Typical tribology test of CVD  $\beta$ -SiC samples showing friction coefficient vs sliding distance for untreated sample and sample treated in 2.77%  $\text{Cl}_2$ -1.04%  $\text{H}_2$ -Ar for 24 hours at 1000°C.

마찰 계수값으로 Treated 시편의 경우 0.17 이며 Untreated 시편의 경우 0.32에서 시작하여 sliding 이 계속됨에 따라 0.43 으로 증가되어감을 볼 수 있다.

Fig. 4 는 CVD beta SiC에 관한 결과로서 마찰 계수는 Untreated의 경우 실험의 초기에는 0.2 이나 계속 증가하여 최종적으로는 0.5 까지 도달함을 볼 수 있다. 또한 Treated의 경우는 초기에는 0.1 이나 175 cycle 이 경과한 후에는 0.2 까지 도달함을 볼 수 있다.

alpha SiC 에 대한 실험 결과는 Fig. 5 에 나타나 있는데 untreated의 경우 초기에는 0.8 로 비교적 높으나 최종적으로는 0.6으로 낮아짐을 볼 수 있다. 한편 코팅한 시편의 경우는 1600 cycle 까지 약 1.2 정도의 낮은 값을 가지며 실제로 Fig. 6의 결과를 살펴보면 계속 sliding 이 진행됨에 따라 마찰계수의 값은 감소됨을 발견할 수 있는데 (0.1) 이 실험은 holder가 풀리는 바람에 8500 cycle 까지 행하였다. 그러나 Treated 시편의 표면에 있는 wear track를 현미경아래에서 조사한 결과 Layer fracture나 spallation 에 관한 어떠한 증거도 관찰되지 않았다.

이상의 결과를 종합해 보면 탄화규소 Substrate 에 형성된 카본층은 사용한 SiC의 종류(소결  $\alpha$ -SiC 혹은 CVD  $\beta$ -SiC)에 관계없이 모든 시편에서 낮은 마찰계수를 보였으며 특히 질화규소 붙을

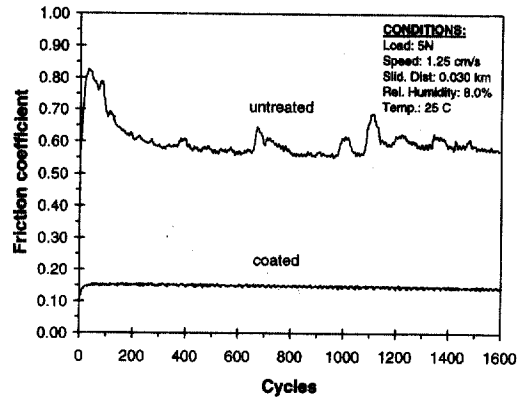


Fig. 5. Typical tribology test of sintered(unpolished)  $\alpha$ -SiC samples showing friction coefficient vs sliding distance for untreated sample and sample treated in 2.77%  $\text{Cl}_2$ -1.04%  $\text{H}_2$ -Ar for 19 hours at 1000°C.

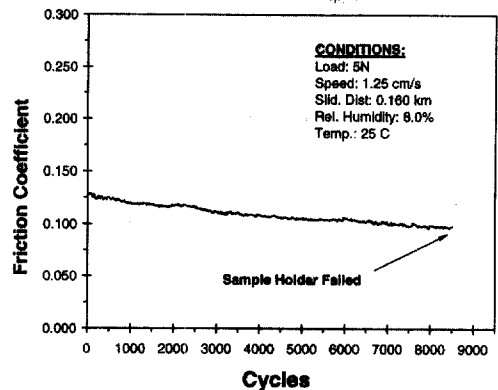
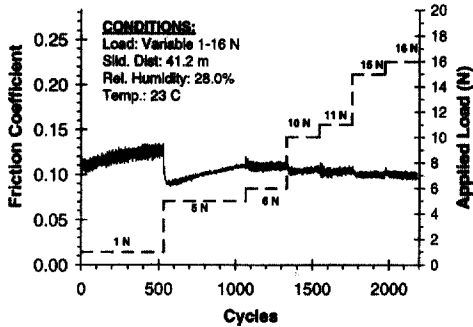


Fig. 6. Extended tribology test of coated sample in Fig. 5 showing continued reduction in friction coefficient.

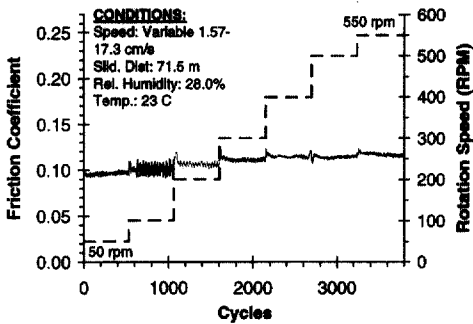
이용한 마찰계수는 시험조건에 따라 0.1 -0.2 의 값을 보이고 있다. 한편, 기저 SiC 세라믹의 마찰계수는 정적조건에서 표면상태에 따라 0.4-0.6의 값을 보이고 있다. 비록 표면거칠음의 정도는 정량화하지 못했지만 1  $\mu\text{m}$  polished 및 untreated SiC 시편이 다이아몬드로 절삭한 untreated SiC 시편보다 낮은 마찰계수값을 보였다.

### 3.3 Effects of contact load and Sliding speed

형성된 카본층의 마찰계수에 미치는 하중의 영향을 조사하기위해 하중값을 1 N에서 16 N 까지 변화시켰으며 그 결과가 Fig. 7 a) 에 나타나 있다. 하



(a)



(b)

Fig. 7. Effects of variable load(a) and speed(b) on friction coefficient of sintered SiC treated in 2.6% Cl<sub>2</sub>-1.3% H<sub>2</sub>-Ar for 24 hours at 1000°C.

중을 변화시킴에 따라 마찰계수의 변화는 크게 나타나지 않으며 1 N의 경우 다소 높은값과 frictional Trace 에 noisy 가 관찰되며 높은 하중에서는 0.1 정도의 비교적 안정된 일정 값을 나타내었다. 한편 rotational velocity가 마모에 어떤 영향을 미치는지를 Fig. 7 b)에 나타내었는데 하중의 변화와 마찬가지로 큰 영향이 없음을 알 수 있다. 이때의 range는 50-500 rpm 이었다.

### 3.4 Effects of polishing and water on friction

소결된 alpha SiC의 마모에 미치는 표면상태의 영향이 시편의 polish 상태를 변화시킴으로 조사되었는데 그 결과가 Fig. 8 에 나타나 있다. 초기 250 cycle을 제외하고는 어떤 변화가 없었으며 아울러 Fig. 9 에 dry 및 wet 한 상태에서의 상호 비교값을 나타내고 있으나 뚜렷한 변화는 없으며 sliding interface에 물의 첨가는 마찰계수를 다소 감소시킴

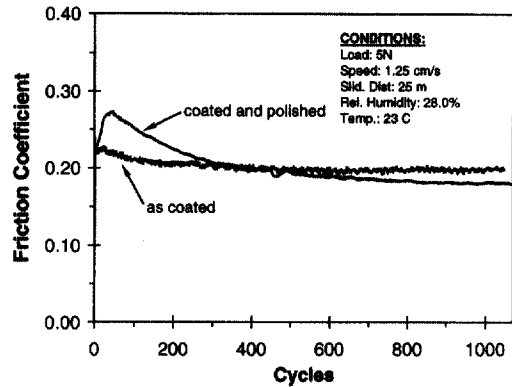


Fig. 8. Effects of polishing carbon layer on friction coefficient for sintered SiC treated in 3.5% Cl<sub>2</sub>-Ar for 19 hours at 1000°C.

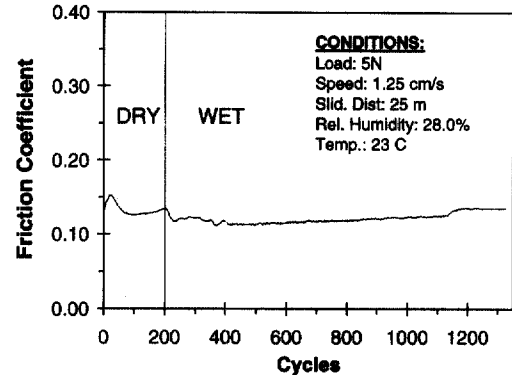


Fig. 9. Effects of immersing carbon layer and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pin in water during pin-on-disk friction test. Sintered SiC sample was treated in 3.5% Cl<sub>2</sub>-Ar for 41 hours at 1000°C.

을 볼 수 있다.

## 4. 결 론

SiC 세라믹스의 마찰특성에 관한 본 연구의 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1) SiC 세라믹의 고온연화에서 얻어진 비정질 카본층의 마찰계수는 처리되지 않은 SiC 에 비해 7배 정도 낮은 값을 나타내었고 이때 형성된 층은 접착력이 매우 뛰어나고 마찰계수값은 시간과 더불어 감소하였다.

2) 형성된 카본층의 마찰 계수값은 0.1로서 하중

이나 sliding speed에 크게 의존하지 않았다.

3) 형성된 카본층의 마찰계수는 시편의 상태 (polished or unpolished 나 dry or wet)에 따라 좌우되지 않았다.

## 후 기

이 논문은 2000학년도 2학기 부경대학교 연구년 사업에 의하여 지원되었음

## Reference

1. B. Bushan and B. K. Gupta, Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments., McGraw-Hill Inc., New York (1991).
2. Y. G. Gogotsi and A. M. Koval'chenko, "Tribological Interactions of Boron Carbides Against Steel." *Wear* **157**, 215-227 (1992).
3. K. Miyoshi, Uses of Auger and X-Ray photoelectron Spectroscopy in the Study of Adhesion and Friction. *Advances in Engineering Tribology*. Park Ridge, IL, STLE. **31**, 3-12 (1991).
4. A. Erdemir and G. R. Fenske, "Tribological Performance of Diamond and Diamondlike Carbon Films at Elevated Temperatures." *Tribol. Trans.* **39**, 787-794 (1996).
5. A. Erdemir, M. Halter, et al. "Durability and Tribological Performance of Smooth Diamond Film Produce by Ar-C60 Microwave Plasmas and by Laser Polishing." *Surf. Coat. Technol.* **94-96**, 537-541 (1997).
6. D. A. Ersoy, M. J. McNallan, et al. High Temperature Chlorination of SiC for Preparation of Tribological Carbon Films. High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, The Electrochemical Society. **98-9**, 324-333 (1998).
7. Y. G. Gogotsi, I. D. Jeon, et al. "Carbon Coatings on Silicon Carbide by Reaction with Chlorine Containing Gases." *J. Mater. Chem.* **7**, 1841-1848 (1997).
8. ASTM, "Wear and Erosion: Metals Corrosion," Metal Test Methods and Analytical Procedures, Section 3.02 (1999).