

## 〈研究論文〉

※ 이 논문은 1983년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

## 超硬合金切削工具上에 TiN의 화학증착피막에 관한 연구

李 相 來\*

### The Chemical Vapor Deposition of TiN on Cemented Tungsten Carbide Cutting Tools

Sang-Lae Lee

#### Abstract

The effects of the simultaneous variations of the ratio of feed gases( $H_2/N_2$  Flow ratio), feed gas flow rate ( $H_2 + N_2$ , total-flow rate) and partial pressure of  $TiCl_4$  ( $P_{TiCl_4}$ ) as well as deposition time and cobalt content of the substrate on the deposition rate of the TiN Coated Cemented Tungsten Carbide Tools were investigated.

Deposition was carried out in the temperature range of  $930^\circ C - 1080^\circ C$  and an activation energy of  $46.5 \text{ Kcal/mole}$  can be calculated.

Transverse rupture strength was noticeably reduced by the TiN coating on the virgin surface of Cemented Tungsten Carbide, the extent of which was decreased according to the coating thickness.

Microhardness value observed on the work was in the range of  $1700 \sim 2000 \text{ kg/mm}^2$ , which were in well agreement with the value of built TiN.

The wear resistance of TiN layers was performed by turning test and it was observed that crater and flank resistance was remarkably enhanced by TiN coating.

화학증착법에 의한 조성합금의 TiN coating 시 gas의 조성비, gas의 유량,  $TiCl_4$  분압이 deposition rate에 미치는 영향을 조사하였으며 그외 증착시간과 substrate의 cobalt 함량이 deposition rate에 미치는 영향을 조사하였다. 증착은  $980^\circ C \sim 1030^\circ C$  온도범위에서 수행하

였으며 이때의 활성화에너지는  $46.5 \text{ Kcal/mole}$  이었다. 항전력은 TiN coating을 함으로써 현저히 감소하는 현상을 나타내었으며 coating 층의 두께가 증가할수록 항전력이 감소함을 보였다. coating 층의 미소경도는  $1700 \sim 2000 \text{ kg/mm}^2$  사이의 값을 얻을수 있었고 TiN의 마모저항시험은 선반을 사용하여 조사하였으며 crater와 flank wear resistance는 TiN coating을 함으로써 현저하게 향상되었다.

\*釜山大學校 工科大学 金屬工學科 副教授

1. 서 론

탄화텅스텐(WC), 코발트(Co)를 주성분으로 하는 초경합금은 1929년 독일의 K. Schröter가 개발한 이래 약 반세기를 경과했으며 여러가지 개량이 가해져 절삭공구 내마모공구로서 널리 사용되고 있다. 절삭공구의 수명을 연장시키는데 중요한 역할을 하는 피복재료로서는 TiN, TiC, Ti(C, N) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>f</sub>N, H<sub>f</sub>C, Ti(O, C) 등이 있으며 이 중에서 TiN coating은 주로 재료의 마모저항과 확산방지 효과를 증대시키기 위하여 초경합금공구에 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 증착인자인 증착온도, 증착시간, gas flow ratio (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), gas flow rate 등이 deposition rate에 미치는 영향을 조사하였으며 이외에 증착층의 미세경도, 내마모성 및 Co 함량변화에 따른 deposition rate와 抗折力을 조사하였다.

2. 실험방법

2-1 증착장치 및 방법

본 실험에서 초경합금 봉구에 TiN을 증착시키기 위하여 사용된 증착장치를 Fig. 1에 도시하였다.

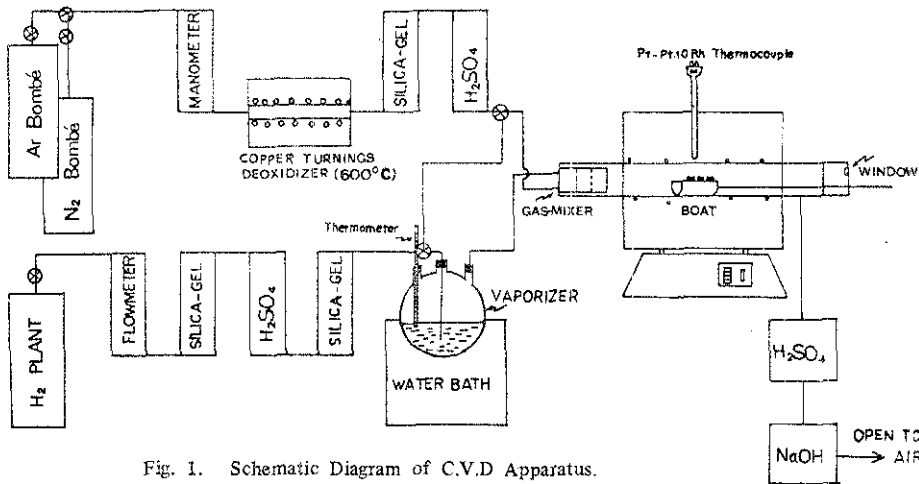


Fig. 1. Schematic Diagram of C.V.D Apparatus.

실험에 사용된 gas의 종류는 H<sub>2</sub> gas (99.95%) N<sub>2</sub> gas (99.95%) Ar gas (99.95%) TiCl<sub>4</sub> (99.5%)이다.

TiCl<sub>4</sub>의 분압을 조절시키는 vaporizer는 3口 flask (500 ml)를 사용하였으며 vaporizer에서 기화된 TiCl<sub>4</sub> gas의 응축을 방지하기 위해서 반응관까지 heater를 사용하였다. 사용한 furnace는 siliconit 발열체를 사용한 Lindberg社 (용량: 7.2Kw, 500~1500°C) 제품이었으며 반응관 (φ 57.2%) 은스테인레스 강관을 사용하였다.

Fig. 2는 반응gas의 혼합효과와 수평형 반응관에 적합한 gas 흐름을 조절하기 위하여 gas 혼합기를 도시한 것이다.

배기부의 trap으로서 생성 gas인 HCl gas를 제거하기 위해 NaOH용액을 사용하였다.

증착방법은 처음에 반응관내로 Ar gas를 흘려주면서 온도 500°C에서 가열시켜 반응관내의 수분

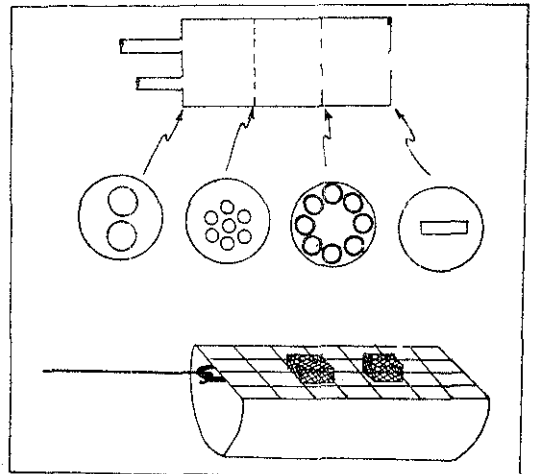


Fig. 2. Gas Mixer and Boat.

을 제거하고 반응관내의 분위기를 완전히 비활성 분위기로 유지한후 증착온도에 도달할 때까지 가열하였다. 증착온도에 도달하면 Ar gas를 중지시키고 carrier 역할과 환원역할을 하는 H<sub>2</sub> gas만을 Vaporizer에 흘려보내고 N<sub>2</sub> gas는 별도의 관을 통해서 반응관내로 유입시켰다.

TiN 증착은 대기압하에서 행하였으며 증착온도에서 반응 gas인 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> gas와 substrate가 반응하여 TiN 증착시킨후 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> gas의 유입을 중단시키고 Ar gas 분위기에서 냉각을 시켰다. 냉각시에는 substrate와 coating층과의 열팽창계수 차이에에서 생기는 잔류응력때문에 750 °C까지는 냉각속도를 5 °C / min로 서냉시키고 그 이하 온도에서는 냉각속도를 30 °C / min로 냉각시켰다.

2 - 2 시편의 준비

본 실험에서 사용한 substrate는 대한중석주식회사의 제품으로 시편의 규격은 Table 1.과 같다.

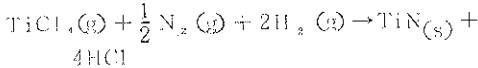
Table 1. Grade and Style of Substrate Used in This Study

GRADE	STYLE	COBALT CONTENT(W/O)
Specimen A	SIGN 432	8
Specimen B	T.R.S. Specimen	6
Specimen C	T.R.S. Specimen	12
Specimen D	T.R.S. Specimen	25

증착하기전에 specimen을 HCl알마시(纯度100%)로 알마한 후 specimen의 불순물 제거를 위해 ultrasonic cleaner로 세척하였으며 묽은 염산과 벤젠으로 세척, 건조 하였다.

2 - 3 증착조건

TiN 증착기구는 다음식과 같다.



증착시 독립된 인자로서는

- (1) 移送 gas의 stoichiometry
- (2) 移送 gas의 유량
- (3) TiCl<sub>4</sub> vapor의 분압
- (4) 증착온도
- (5) 증착시간등이 있다.

2 - 4 시편의 試驗

증착층의 두께를 측정하는 방법에는 β -선을

이용한 β - ray reflection, 주사전자현미경법 증착층의 밀도, 표면적, 무게의 증가량에 의해 계산하는 법 등이 있으나 본 실험에서는 3 가지 방법을 전부 적용하였으며 이들 방법에 의한 두께는 ± 15 % 범위내에서 일치 하였다.

전자현미경에 의한 두께 측정시는 증착층과 substrate를 구별키 위해 dual etching법을 적용하였다.

Coating 층의 성분 분석은 X - ray diffractometer (Cu, K<sub>α</sub> radiation, Ni filter) 를 사용하였고 미소 경도는 micro-vickers 경도계 (load: 50gr.) 로 각 시편에 대해 7 회이상 측정하여 평균값을 구하였다.

마모저항 시험은 선반 (American Pace Maker B14×30)으로 절삭성능시험을 하여 Flank wear와 Crater wear를 광자현미경에 의해 측정하였다.

3 . 실험결과 및 검토

3 - 1 Gas flow rate에 따른 deposition rate의 영향

Fig. 3 에서 보는 바와 같이 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio가 2일때 coated tool의 color는 golden yellow 色을 가지며 deposition rate와 Naik<sup>1</sup> 연구에 의하면 H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> ratio가 2일때 substrate 위에서 증착 않은 surface reaction이 발생하고 coating 층의 조직이 미세하고 치밀하기 때문에 절삭공구에서도 우수하다고 보고하고 있다.

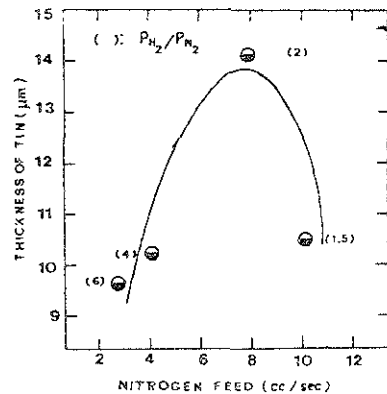


Fig. 3. Effect of N<sub>2</sub> Feed Rate on The Thickness of Coating. (Temp: 1030 °C, Time: 3 Hrs, P<sub>TiCl4</sub> = 0.0819 atm.)

3 - 2 증착시간에 따른 deposition rate 의 영향

Fig.4 는 (증착시간) 對 TiN coating thickness를 Plot 한 것으로 coating thickness는 증착시간의 제곱근에 비례하는 것을 알 수 있으며 이 관계로 부터 TiN 증착의 rate

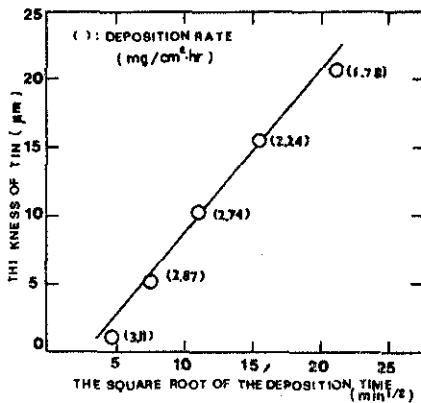


Fig. 4. Relation Between the Thickness of Coating & the Square Root of Deposition Time (Temp: 1030°C;  $P_{H_2} / P_{N_2} = 2$ ,  $P_{TiCl_4} = 0.0819$  atm)

determining process는 surface reaction이 아닌 diffusion process를 따른다고 설명 할 수 있다.

3 - 3 증착온도 변화에 따른 deposition rate의 영향

Fig 5에 나타난 바와 같이 증착온도를 증가시 킴에 따라 deposition rate가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 TiN coating시 rate determining process는 diffusion process를 따

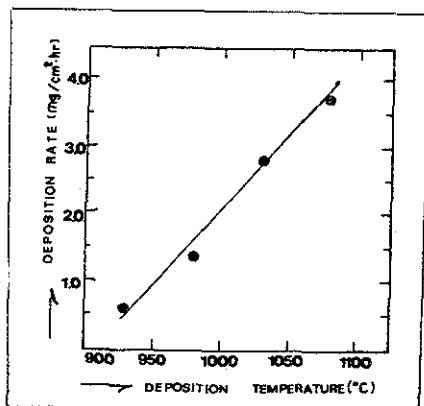


Fig. 5. Effect of Deposition Temp. on Deposition Rate.

르므로 일반적인 확산식에 ff 온도의 미소량증가는 확산속도를 크게 증가시키기 때문이다.

TiN coating의 deposition rate에 대한 Arrhenius plot를 Fig.6에 도시하였다. 증착온도에

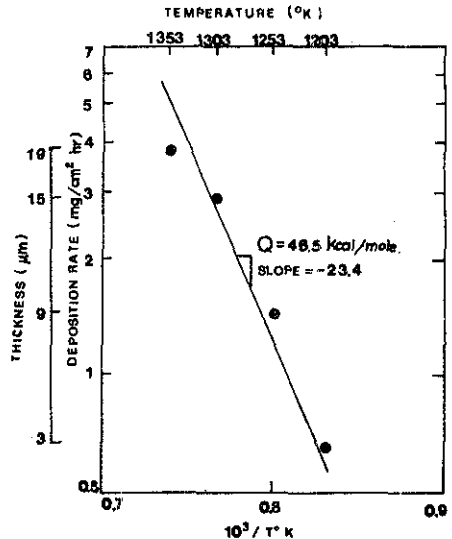


Fig. 6. Arrhenius Plot of Deposition Rate of TiN Coating.

따라 Arrhenius plot 한 결과 activation energy는 Takeshi와 그의 동료들<sup>2)</sup>이 얻은 12.2 Kcal/mole 값보다 큰 46.5 Kcal/mole 값을 얻을 수 있었다. 이러한 activation energy 차이는 반응관의 design, size, substrate에 따라 변하게 된다.

3 - 4 TiCl<sub>4</sub>의 분압변화에 따른 deposition rate의 영향

Fig.7에서 알 수 있듯이 TiCl<sub>4</sub>의 concen-

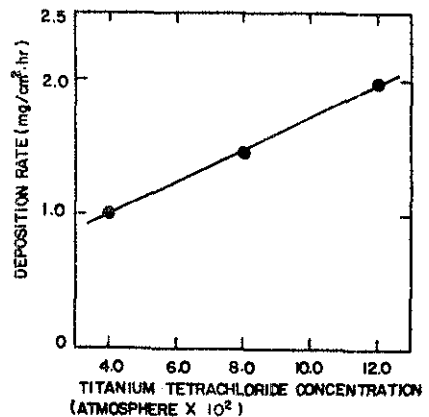


Fig. 7. Effect of  $P_{TiCl_4}$  on Deposition Rate of TiN

tration이 증가 할 수록 즉, vaporizer의 온도를 증가시킬수록 reactant의 concentration이 증가되어 deposition rate가 증가하는 것을 알 수 있다.

3 - 5 반응관내의 위치에 따른 coating의 영향 및 tool의 cobalt 함량에 따른 deposition rate의 영향

반응관내에서의 gas 흐름방식<sup>3)</sup>은 substrate 형태, gas入口의 배열형태, gas 흐름속도와 같은 인자에 의해 영향을 받는다. 또한 supstrate 근처의 국부적인 온도, 반응 gas의 농도구배에 의해서 불균일한 coating층이 얻어진다.

이러한 국부적인 구배 이외에도 반응 gas의 고갈과 반응관에 따라서 반응생성물 때문에 화학적인 농도구배가 발생한다.

본 실험에서도 반응관의 gas입구로부터의 거리에 따른 coating층의 차이를 확인할 수 있었으며 결과를 Fig 8에 도시하였다.

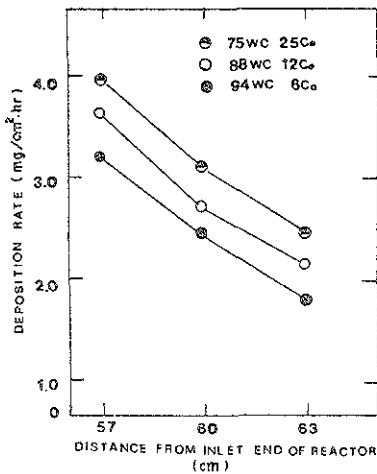


Fig. 8. Typical Thickness Profile of TiN Coating.

Fig 9는 일정한 증착온도에서 tool의 cobalt 함량이 많을수록 deposition rate가 증가하는 현상을 도시한 것으로 그 원인은 TiCl<sub>4</sub>에서 유리된 Ti가 tool 성분인 WC, TaC, Co와 반응시 WC-Ti, TiC-Ti, TaC-Ti, 의 wettability 보다도 Ti-Co의 wettability가 크기 때문이라고 설명할 수 있다.<sup>5</sup>

또한 Hintermann과 Gass<sup>6)</sup>에 의하면 TiC coating시 carbon이 풍부한 cobalt 상에서 nucleation density가 크고 이로 인하여 coa-

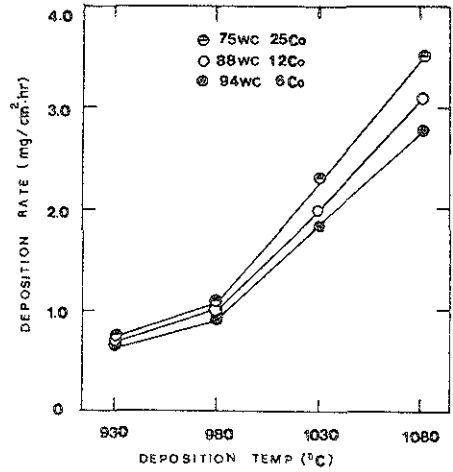


Fig. 9. Effect of Deposition Temp. on Deposition Rate.

ting층이 우선적으로 성장한다고 보고하고 있다.

3 - 6 coating층 및 cobalt 함량변화에 따른 tool의 抗折力의 영향

절삭공구의 toughness는 공구를 선택하는데 중요한 인자가 된다. 3점 굽힘시험에 의해 toughness를 측정할 결과 coating tool은 uncoated tool에 비해 brittle하다는 보고가 있었다. Richman과 Lee<sup>7</sup>에 의하면 coated tool의 toughness감소는 uncoated tool의 20~30%가 된다고 발표하고 있다.

Fig.10은 본 실험에서 얻어진 결과로서 coating

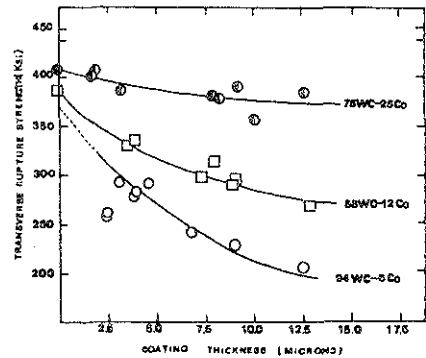


Fig. 10. Effect of Coating Thickness on Transverse Rupture Strength.

층이 두꺼울 수록 TRS는 감소하는 현상을 나타내었다. cobalt 함량이 증가 할수록 감소하는 정도는 현저히 둔화되는 것을 알 수 있다.

fracture toughness가 감소하는 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다.

증착반응 초기에 표면근처의 cobalt binder 가 evaporation되기 때문에 ductile한 binder phase crack을 방지시킬 수 있는 능력을 상실하게 되기 때문에 또한 증착반응에서  $\eta$ -carbide

( $M_{12}C$  or  $M_6C$  type)가 생성되기 때문으로 설명할 수 있다. cobalt 함량변화에 따른 항절력의 영향에서는 cobalt 함량이 증가할수록 감소하는 정도는 현저히 둔화됨을 알 수 있다. 이는 coating 층에 의한 영향보다는 substrate의 영향을 받기 때문이라고 설명할 수 있다.

3 - 7 증착온도 변화에 따른 coating 층의 surface appearance 변화

Fig.11 은 증착온도를 930 °C , 980 °C,

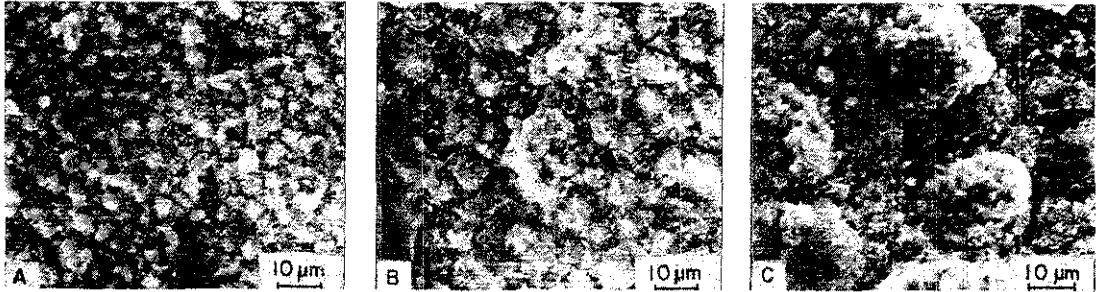


Fig. 11 Scanning Electron Micrographs of Surface of As-Coated TiN Surface on C.T.C Tools  
(A) 930°C (B) 980°C (C) 1080°C

1030 °C 1080 °C 로 변화시켰을 때의 surface morphology 변화를 나타낸 것으로 증착온도를 증가시킴에 따라 TiN grain들이 성장하는 것을 알 수 있다. 또한 증착시간을 증가시킴에 따라서도 grain들이 성장하는 것을 확인하였다.

Hintermann과 Gass \* 도 grain size나 surface roughness는 증착온도, 반응가스의 압력 gas 조성에 의해서 지배된다고 보고하고 있다.

예를들면 다른 인자들이 일정할때 증착온도가 낮을수록 smooth coating을 얻을 수 있다고 볼때 본 실험결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다.

3 - 8 TiN coating 층의 미소경도

Kennedy와 Scheurman \* 은 RIP (reaction ion plating)법에 의해 TiN coating을 행하였을시 substrate표면으로 부터 거리가 멀어질수록 hardness가 증가한다고 보고하고있다.

본 실험에서는 substrate 표면으로 부터 거리에 따른 hardness를 측정하지 못하였으며 성장이 균일한 TiN coating 층의 미소경도를 측정할 결과 1700 ~ 2000kg/mm<sup>2</sup>의 값을 얻을 수 있었다.

metal cutting시 hardness의 영향을 고려할때 tool 이 피삭재에 비해 어느정도 hard해야 되는가 하는 문제는 아직 완전하게 확립되고 있지 않지만 slip line field이론에 의하면 tool의 소성 변형을 방지하기 위해 피삭재 경도의 4.2배를 가져

야 한다고 보고하고 있다.<sup>10)</sup>

3 - 9 마모저항시험

공구에 발생하는 마모량은 마모가 발생하는 접촉부위를 기준으로 flank wear와 crater wear로 분류된다.

flank wear는 tool과 피삭재가 직접닿는 부분에서 생성되며 이때 생성된 flank wear는 wear land의 길이로서 표시된다.

crater wear는 chip이 닿는 부분에서 생성되며 이때 생성된 crater wear의 양을 maximum crater depth로 표시한다. 본 실험에서는 마모저

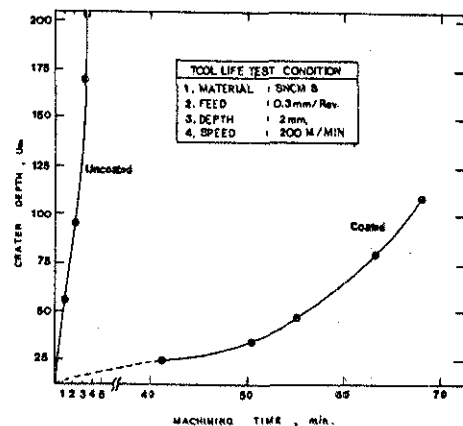


Fig. 12. Comparative Machining Data on Coated & Uncoated Carbide Tool

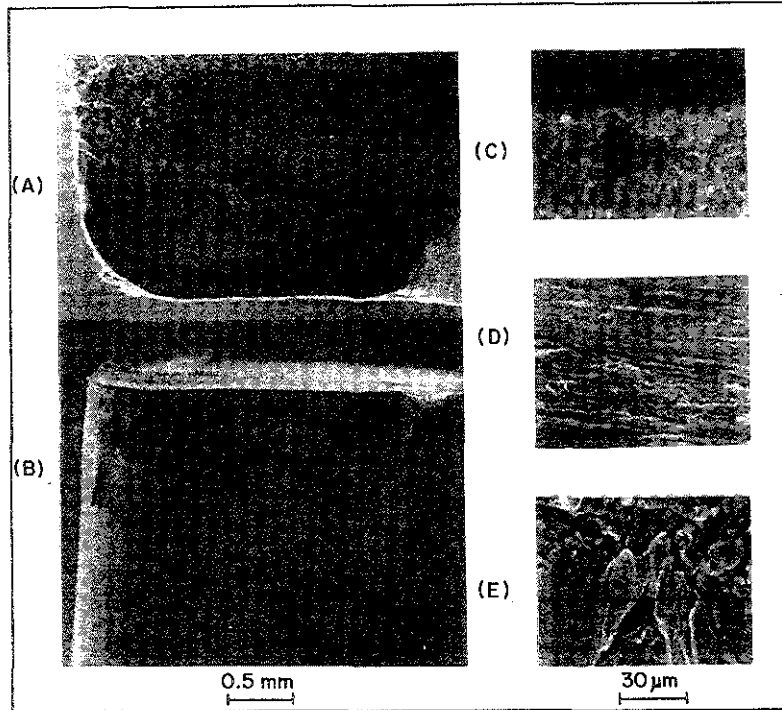


Fig. 13. Crater & Flank Wear of Coated Tool After Cutting for 68.5 Minutes at a Speed of 200 m/min.

(Feed; 0.3 mm/rev., D-C: 2 mm)

○Depth of Crater: 110 μm

○Width of Wear Land: 0.55 mm

항 시험을 1030 °C에서 3 시간 coating 한 시편에 대해서만 조사하였다.

Fig.12는 uncoated와 coated tool의 comparative machining data로서 cutting time 변화에 따른 crater wear 양을 나타내고 있으며 uncoated tool의 crater wear는 급격히 증가하며 cutting time이 2분 경과하였을때 95 μm에 도달하게 되며 3분 40초 경과하였을때는 205 μm에 도달하였다. coated tool의 crater wear는 처음에는 거의 생성되지 않고 34분이 경과한 후부터 생성되기 시작하여 68.5분이 경과한 후에는 110 μm에 도달하게 되어 공구수명을 다하게 된다.

Fig 13은 Cutting Speed 200 m/min, feed 0.3 mm/rev. Depth of cut 분 2mm의 條件으로 Normal Cutting時 68.5分 경과후의 Coated tool의 Depth of Crater

(Photo A), Width of Wear land (Photo B)를 도시한 것으로 이때의 Crater Wear는 110 μm, flank Wear는 0.55mm이었다.

Photo (C), (D)는 crater의 바깥부분과 中央부분으로서 work piece와 tool의 welding 현상을 확인할 수 있으며 Photo (E)에서는 coating층과 welding한 현상이 공존하는 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 일정한 H<sub>2</sub> flow rate에서 N<sub>2</sub> flow rate를 변화시켰을 때와 일정한 total rate에서 PH<sub>2</sub> / PN<sub>2</sub>를 변화시켰을때 deposition rate는 P<sub>H2</sub>/P<sub>N2</sub> = 2일때 가장 큰 값을 가지며, tool color는 golden yellow를 띄운다.

2)  $PH_2/PN_2 = 2$  일때 gas total flow rate의 증가는 TiN coating thickness를 증가시킨다.

3) 증착온도, 증착시간,  $P_{TiCl_4}$ , tool의 Co 함량의 증가는 coating thickness를 증가시키며 coating 층의 두께는 증착시간의 제곱근에 비례하는 것으로 보아 rate determining process는 diffusion process를 따른다. TiN coating은  $930^\circ C \sim 1080^\circ C$ 에서 가능하였으며 증착온도를 변화시켜 Arrhenius plot 한 결과 TiN coating의 activation energy는  $46.5 Kcal/mole$ 로 나타났다.

4) Coating thickness가 증가함에 따라 coated tool의 T.R.S는 감소하며 Co 함량 증가에 따라 감소되는 속도는 현저히 둔화된다.

5) TiN coating층의 microhardness는  $1700 \sim 2000 kg/mm^2$ 의 값을 갖는다.

6) TiN coating을 함으로써 crater wear resistance와 flank wear resistance는 uncoated tool에 비해 현저히 증가한다.

## 5. 참고문헌

1. S.K. Naik ; "Plansebericht fur Pulvermetallurgie" Bd (1977) p 32~43
2. Takeshi Sadahiro, Toshiati Cho and Susumu Yamaya; "Chemical Vapor Deposition of TiN on Cemented Carbi-

des"  
일본금속학회지 41 (1977) 542

3. H.Mantle et al; Proceedings of 5th International Conference on CVD (1975) p540
4. R.Takahashi et al; J. Electrochem. Soc. (1972), 119, 1406
5. C.K. Jun; "Coated Carbide Tools", Tooling Applications and Materials for the 80's, Soc. of Carbide and Tool Engineers. (1980)
6. H.Gass, H.Mantle and H.E. Hintermann; The 5th Int. Conf. on CVD(1975), 99-109
7. M.H. Richman and M. Lee. "Some Properties of TiC Coated Cemented Tungsten Carbides", Metals Technology Vol. Part 12 (1974)
8. H. E. Hintermann and H. Gass, Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Tech. 33 (No.6) 6. (1967)
9. K.D. Kennedy and G.R. Scheuerman; U.S. Patent, No.3900, 592 (1975)
10. Nam. P. Suh; "Coated Carbides - Past, Present and Future" Carbide Journal Vol.9 No.1 (1977) p 3~9

## 질 의 응 답

㉠ 마이크로 포러스 크롬도금층의 내식성을 크게 하기 위한 현상에서의 주의사항이 있으면 알고 싶다.

㉡ 주의사항은

① 도금면의 니켈노출면적을  $15,000 \sim 25,000$  pores/cm<sup>2</sup> 이상으로 유지하도록 관리할것.

② 유효도금면에 입자를 균일히 공석시킬수 있도록 탱크내의 도금물 배치 및 도금욕의 교반을 할 것.

③ 크롬도금층의 두께가  $0.3\mu m$  이상의 되면 내식성이 나쁘게 됨으로 유효면의 크롬도금 분포에 차별히 주의할것.