

AIP-TiN/WC-Co계에서 WC입자크기와 Co함량이 밀착력에 미치는 영향

한대석, 류정민, 권식철*, 김광호

부산대학교 재료공학부, *한국기계연구원 표면기술연구부

Effect of the WC particle size and Co content on the adhesion property between AIP-TiN coating and WC-Co substrate

D. S. Han, J. M. Yoo, S. C. Kwon*, K. H. Kim

School of material science and engineering, Pusan National University,
Busan 609-735, Korea

*Surface Technology Department, Korea Institute of Machinery & Materials,
Changwon 641-010, Korea

Abstract

TiN coating were deposited onto different WC-Co substrates using arc ion plating (AIP) technique. The structure and morphology for the deposited coating were characterized by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The adhesion behavior of the deposited TiN coating was investigated with a conventional scratch test. Effects of WC particle size and Co content on the adhesion strength between the deposited TiN coating and substrate were studied. During the scratch test, the value of critical load was dependent of WC particle size and Co content on substrate. As the WC particle size and Co content on substrate decreased, the critical load increased. The highest critical load, approximately 110 N, was obtained at WC particle size of 1 μ m and Co content of 10 wt. %.

Key words : Adhesion, scratch test, Arc ion plating technique

1. 서 론

초경합금은 일반적으로 상온에서는 물론 고온에서도 경도가 높고 내마모성이 우수하여, 주로 내마모공구, 내충격공구 등으로 널리 사용되어 지고 있다. 그 중에서도 비교적 기계적 성질이 뛰어난 WC-Co 초경합금은 여러 산업분야에 광범위하게 활용되어 지고 있는 실정이다. 한편, 공구의 성능과 수명을

향상시키기 위해서 공구 표면에 보호피막을 코팅하는 방법에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁾ 현재까지는 공구의 보호피막을 위하여 높은 용점, 뛰어난 기계적 성질들 (경도, 내마모성 등) 및 화학적 안정성을 가진 TiN 박막이 경질박막 재료로서 널리 사용되어 지고 있다.²⁾ 특히, 코팅된 공구의 수명은 코팅박막의 내마모성뿐만 아니라, 코팅된 박막과 모재와의 계면에서의 밀착력에 의해 많은 영향을 받는

것으로 보고 되고 있다.³⁻⁵⁾ 즉, 모재와 코팅박막사이의 밀착력이 공구의 수명과 밀접한 관계를 가지게 된다. 좋은 밀착력을 얻기 위해서 모재의 전처리,⁶⁾ 중간층의 삽입,⁷⁾ 다층박막 및 농도구배⁸⁾ 등과 같은 다양한 방법에 대하여 연구가 진행되고 있다. 하지만, 모재특성의 변화에 대한 코팅막과의 밀착력에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

한편, 경질박막 재료로 TiN 박막을 증착시키기 위한 증착방법으로는 일반적으로 물리증착법 (physical vapor deposition, PVD)⁹⁾과 화학증착법 (chemical vapor deposition, CVD)¹⁰⁾이 이용되어 왔다. 하지만, 최근 보다 낮은 온도에서 코팅이 가능하며, 증착률이 높고, 모재와의 밀착력이 뛰어난 박막을 얻을 수 있는 코팅방법인 arc ion plating (AIP) 방법이 소개되어졌으며, 이 방법이 경질박막을 위한 새로운 코팅방법으로 주목을 받고있는 실정이다.¹¹⁻¹³⁾

본 연구에서는 고속절삭공구로 많이 사용되고 있는 WC-Co 초경합금을 모재로 하여 AIP방법을 사용하여 TiN 코팅막을 증착시켰으며, 증착시 모재의 특성 (WC 입자크기와 Co의 함량)을 변화시켜 TiN 코팅막과 모재와의 밀착력에 모재의 특성이 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

WC-Co모재에 TiN 코팅막을 증착하기 위한 AIP 장치 개략도는 그림 1에 나타나있다. 지름이 30mm, 두께가 3mm인 디스크 형태로 제작된 모재를 아세톤과 알콜을 사용하여 초음파 세척기로 깨끗하게 세척하여 시편표면에 존재하는 잔류 유기물 및 불순물들을 제거하여 장입하였다. 사용된 Ar과 N₂ 가스의 순도는 99.999%, 그리고 Ti target의 순도는 99.99%이었다. 증착에 앞서 모재를 10분동안 Ar가스로 스퍼터 에칭을 행하였다. 그리고 난 후, TiN 코팅막과 WC-Co모재의 밀착력을 향상시키기 위해서 얇은 Ti 중간층 (~30 nm)를 먼저 증착한 후, 질소가스를 주입시켜 조성구배의 TiN 코팅막을 증착하였다. 본

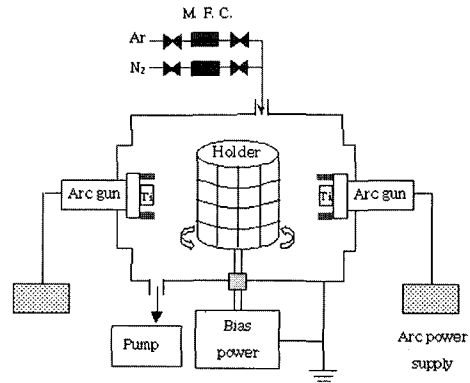


Fig. 1 Schematic diagram of the AIP apparatus for TiN coatings.

연구의 TiN 코팅막을 얻기 위한 전형적인 증착조건은 표 1에 요약되어 있다.

AIP 방법을 이용하여 얻어진 코팅막의 결정성은 CuK α 선 (25kV and 10mA)을 사용한 X선 회절법 (Rigaku, D/Max-2400 diffractometer)으로 분석하였다. 코팅막의 파괴단면형상은 주사전자현미경 (Hitachi, S-4200)을 이용하여 관찰하였으며, 코팅막의 두께는 Stylus (α -STEP)를 이용하여 측정하였다.

TiN 코팅막과 WC-Co모재의 밀착력에 관한 모재의 WC입자크기의 영향을 알아보기 위해서 4개의 다른 WC 입자크기를 가진 시편을 제작하였으며, 시편을 무라카미 (Murakami) 용액 (수산화칼륨+페

Table 1 Deposition conditions for TiN coating by arc ion plating method

Process	Variable	TiN
Ion Bombardment	Temperature	350°C
	Bias voltage	- 800V
	Pressure	2×10^{-4} torr
	Time	10min
Coating	Target	Ti (>99.99%)
	Substrate	WC-Co
	Substrate-target distance	150mm
	Working pressure	8×10^{-4} torr
	Bias voltage	- 100V
	Base pressure	5×10^{-6} torr
	Deposition temperature	400°C
Deposition time	60min	

르시안화칼륨)에 약 2분간 부식한 후 광학현미경 (OLYMPUS, PMG3-613U W/Acc)을 이용하여 표면형상을 관찰하였다. 모재의 미세경도는 Knoop indenter (Matsuzawa, MMT-7)를 사용해 25gf로 측정하였다.

TiN 코팅막의 밀착력 거동은 반지름이 200 μ m인 Rockwell C형태의 tip을 사용한 스크래치 시험기 (scratch tester)를 이용하여 조사하였다. 스크래치 시험시 탐침을 100N/min의 하중비와 10mm/min의 변형속도비로 연속적으로 150N까지 증가시켰으며, 시험동안 마찰력과 음성과 방출 (acoustic emission)은 장치에 연결된 컴퓨터에 동시 기록되었다. WC-Co 모재와 코팅막간의 밀착력과 코팅막의 파괴양상 (failure mode)는 광학현미경과 음성과 방출을 이용하여 알 수 있는데, 본 실험에서는 음성과 방출 그래프의 음파신호의 급격한 증가시점이 모재표면으로부터 코팅막을 분리시키는 스크래치 임계하중 (L_c)과 일치하였으며, 이 값을 WC-Co 모재와 코팅막간의 밀착력으로 하였다. 한편, 임계하중인 L_c 값은 각각의 시편에 여러 번의 스크래치 시험을 행하여 평균값을 채택했다.

3. 결과 및 고찰

본 AIP 방법으로 증착된 TiN 코팅막의 결정성을 분석한 XRD 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 그림

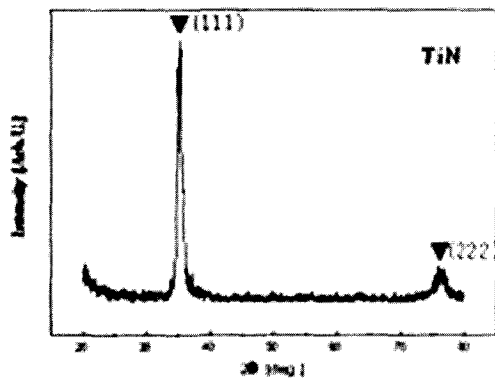


Fig. 2 XRD pattern for TiN coating layers.

2에서 볼 수 있는 바와 같이, NaCl 구조의 TiN 코팅막이 강한 (111) 방향의 우선배향성을 가지고 성장되어 있다. 이는 PVD방법으로 TiN을 코팅시 일반적으로 (111) 방향으로 우선배향되는 현상과 일치하는 결과라 보여진다.¹⁴⁾ 한편, 그림 3은 코팅막의 표면형상을 관찰 하기 위해 코팅막의 파괴단면을 전자현미경으로 관찰한 사진으로, 본 실험에서 얻어진 TiN 코팅막은 비교적 치밀한 미세구조를 가지고 있었으며, 두께는 대략 2 μ m정도이었다.

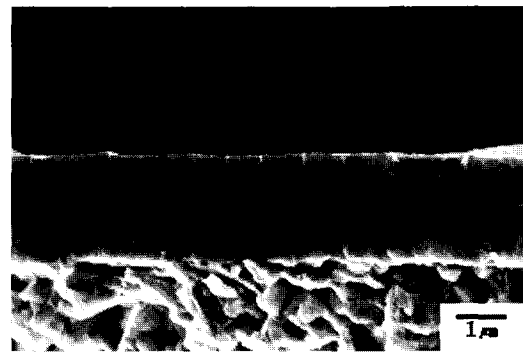


Fig. 3 Cross-sectional SEM micrograph for TiN coating layer prepared by AIP technique.

WC입자크기에 따른 밀착력의 영향을 알아보기 위해서 각 시편의 WC입자크기를 광학현미경으로 관찰하였다(그림 4). 이러한 시편을 가지고 스크래치 시험을 했다. 그림 5는 WC 입자크기가 다른 시편에 증착된 코팅막의 스크래치 시험 동안 얻어진 음성과 방출을 나타낸다. 그림 5 (a)-(d)의 그래프를 보면, 음파신호의 급격한 증가시점 (임계하중)이 차이가 남을 볼 수 있다. 이는 스크래치 임계하중 값이 WC입자크기에 강하게 의존한다는 것을 알 수 있었다. WC입자크기가 1 μ m에서 6 μ m까지 증가함에 따라 L_c 값은 110N에서 75N으로 감소되었다. 일반적으로 스크래치 임계하중에 영향을 끼치는 외부적인 요인으로는 모재의 경도, 코팅막 두께, 코팅막의 경도와 표면조도등이 있다. 이 외부적인 요인들중 모재의 경도는 코팅막과 모재 결합체의 변형정도에 영향을 끼치는 중요한 요인으로 알려져 있으며,¹⁵⁾

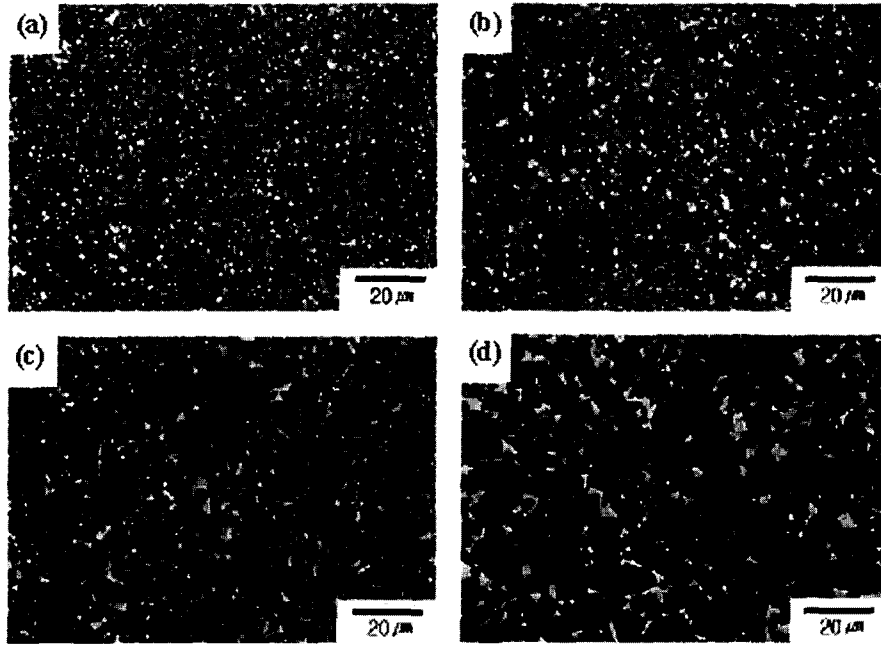


Fig. 4 Optical microscope images of different WC particle sizes.
 (a) 1 μ m, (b) 1.8 μ m, (c) 3 μ m, (d) 6 μ m

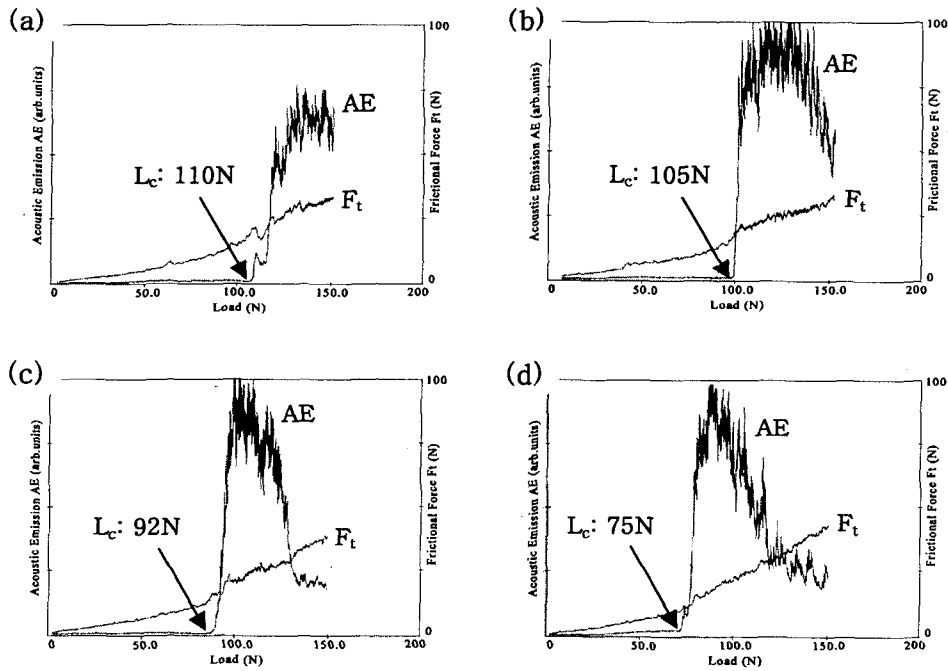


Fig. 5 The acoustic emission and frictional force at different particle sizes of WC on substrate.
 (a) 1 μ m, (b) 1.8 μ m, (c) 3 μ m, (d) 6 μ m

이는 WC 입자크기에 따른 임계하중의 변화를 모재 경도를 고려하여 설명할 수 있다. WC 입자크기별 모재의 미세경도값은 표 2에 요약되어 있으며, 모재의 미세경도는 WC 입자크기가 증가할수록 감소하였다. 이러한 경향은 일반적으로 경도가 입자크기의 제곱근 (root mean square)에 반비례하여 감소하는 Hall-Petch 이론과 일치하였다.¹⁶⁾ 결과적으로 모재의 경도가 증가할 때 똑같은 소성변형을 일으키기 위해서 더 높은 하중이 필요함으로 인해, 스크래치 시험시 임계하중값이 WC 입자크기가 감소함에 따라 증가하였고, 이와 같은 현상은 다른 연구자들의 결과와 일치했다.^{17, 19)}

하중을 0N에서 최대하중 150N하중까지 변화시킨 스크래치 시험시 코팅막의 전형적인 스크래치 채널 (scratch channel)을 그림 6 (a)에 나타내었다.

Table 2 Knoop microhardness values of WC-Co substrates with various WC particle size and Co content

WC grain size (μm)	Co content (wt.%)	Hardness (kgf/mm^2)
1.0	10	1960
1.8		1850
3.0		1760
6.0		1530
1.0	10	1960
	12	1880
	15	1640

전반적인 스크래치 채널을 통해 코팅막의 파괴 양상을 관찰할 수 있었다. 처음에는 그림 6 (b)에서 볼 수 있는 바와 같이, 균열 (cracking)이 일어난 후 하중이 더 증가됨에 따라, 그림 6 (c)에 나타난 것처럼, chipping이 발생하였고, 그 후 spalling로 파괴됨을 보였다 (그림 6(d)). 모재의 WC 입자크기가 작을수록 스크래치 채널의 관찰결과 이러한 파괴 양상들이 좀 더 높은 하중에서 늦게 발생되어지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 모재의 WC 입자크기가 작아질수록 코팅막과 모재와의 임계하중값이 더 높아짐을 재확인 할 수 있었다.

그림 7은 모재의 WC 입자크기를 $1\mu\text{m}$ 로 고정한 Co 함량별 음성과 방출 그래프이다. Co함량변화에 따라 스크래치 임계하중값이 변화하였으며, 임계하중값은 Co함량이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 Co함량에 따른 WC입자사이의 Co층 두께 (Co의 mean free path) 변화에 기인한 것으로 보여진다. Makhele-Lekala et.al에 의하면, WC-Co모재의 Co 함량과 WC입자사이의 Co층 두께 사이의 관계는, WC입자사이의 Co층 두께가 Co함량에 비례한다고 보고되어있다.¹⁸⁾ 즉, Co가 증가함에 따라 WC입자사이의 Co층 두께가 증가하여 모재의 소성변형이 더 쉽게 일어났을 것이다. 왜냐하면, WC-Co계에서 Co가 WC보다 더 연하기 때문에 전위가 Co에서 더 쉽게 일어나기 때문이다. 이러한 결과는 다른 연구자들의 결과와도 일치하였다.^{17, 19)}

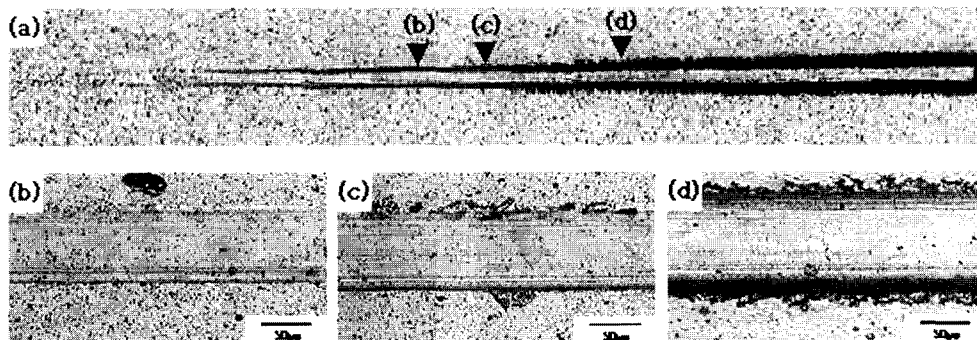


Fig. 6 Optical microscope images of the scratch channel (from 0N to 150N load) at WC particle size of $1\mu\text{m}$ (a), cracking (b), chipping failure (c), spalling failure (d).

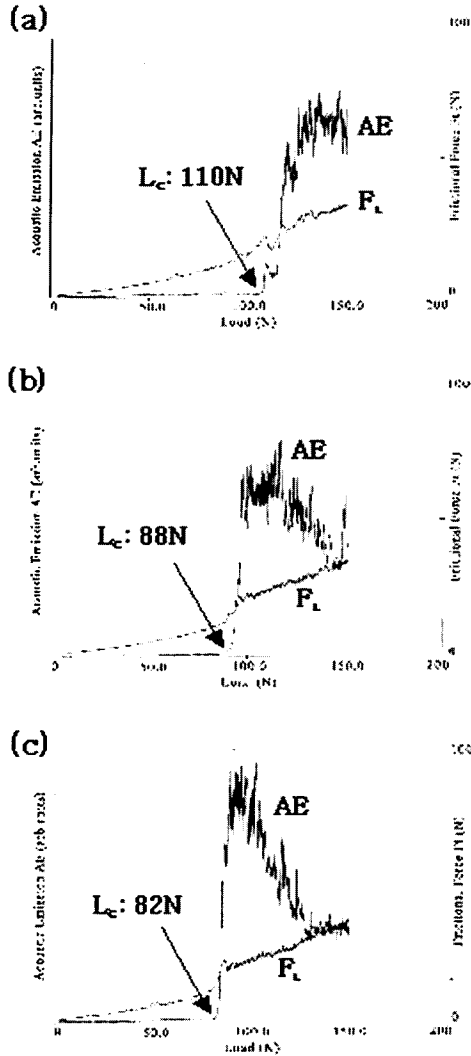


Fig. 7 The acoustic emission and frictional force at different Co contents on substrate. (a) 10 wt.%, (b) 12 wt.%, (c) 15 wt.%

그림 8은 Co함량이 각각 10, 12 및 15 wt.%인 모재에 대한 같은 하중 (약 150N)에서의 스크래치 채널을 보여준다. 그림 8(a)-(c)에서 볼 수 있는 바와 같이, 스크래치 채널의 폭이 Co함량이 증가됨에 따라 커짐을 알 수 있었다. 이는 모재의 Co함량이 증가됨에 따라 소성변형이 더 많이 일어났음을 알 수 있으며, 음성과 방출 그래프 (그림 7)로부터 얻은 Co 함량에 따른 임계하중값의 변화와도 일치한다.

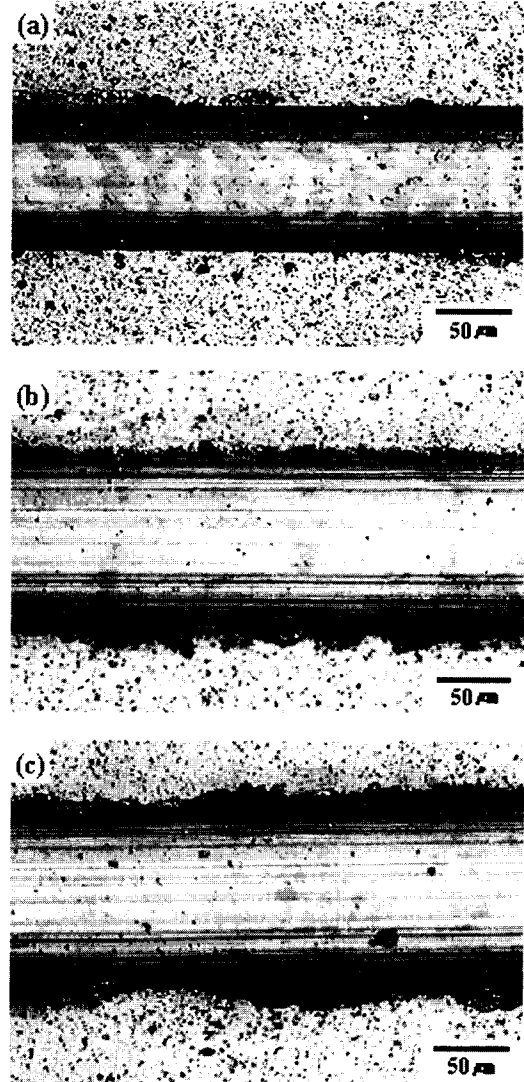


Fig. 8 Optical microscope images of the scratch channel (a point of about 150N load) at different Co content on substrate. (a) 10 wt.%, (b) 12 wt.%, (c) 15 wt.%

4. 결 론

본 연구에서 고속절삭공구로 많이 사용되고 있는 WC-Co 초경합금을 모재로 하여 AIP방법을 사용하여 TiN 코팅막을 증착시 모재의 특성 (WC 입자크기와 Co의 함량)을 변화시켜 TiN 코팅막과 모재와의

밀착력에 모재의 특성이 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

1) WC 입자크기가 1 μ m 에서 비교적 높은 임계하중 (110N)을 얻었으며, 임계하중값은 WC 입자크기가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 WC 입자크기에 따른 모재의 경도변화에 기인된 것으로, 모재의 경도는 WC 입자크기가 증가할수록 감소하였다. 결과적으로 모재의 경도가 증가할 때 똑같은 소성변형을 일으키기 위해서 더 높은 하중이 필요함으로 인해, 스크래치 시험시 임계하중값이 WC 입자크기가 감소함에 따라 증가한 것으로 여겨진다.

2) Co함량에 따라 임계하중값 역시 변화하였으며, 임계하중값은 Co함량이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 Co함량이 증가함에 따라 WC입자사이의 Co층 두께가 증가하여 모재의 소성변형이 더 쉽게 일어난 것으로 여겨진다.

후 기

본 연구는 국가지정연구 (NRL) 사업을 통하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. E. Sundgren and H.T.G. Hentzell : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 2259
2. T. Cselle, A. Barimani : Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 712
3. T. Nsongo, M. Gillet : Int. J. Adhesion Adhesives., 15 (1995) 191
4. Sangeeta Srivastav, Amitabh Jain, D. Kanjilal : Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B 101 (1995) 400
5. P. Richard, J. Thomas, D. Landolt, G. Gremaud : Surf. Coat. Technol., 91 (1997) 83
6. H. Ollendorf, D. Schneider : Surf. Coat. Technol., 113 (1999) 86
7. Naoto Kuratani, Yasuo Murakami, Osamu Imai, Kiyoshi Ogata : Mater. Chem. Phys., 54 (1998) 313
8. Emmanuelle Harry, Andre Rouzaud, Pierre Juliet, Yves Pauleau : Thin Solid Films., 342 (1999) 207
9. N. J. M. Carvalho, A. J. Huis in 't Veld and J. Th. De Hosson : Surf. Coat. Technol., 105 (1998) 109
10. S. Ma, K. Xu and J. He : Surf. Coat. Technol., 142-144 (2001) 1023
11. M. Sakaki, T. Sakakibara : IEEE Trans. Plasma Sci., 22 (1994) 1049
12. Anthony J. Perry, James R. Treglio, Albert F. Tian : Surf. Coat. Technol., 76-77 (1995) 815
13. G.H. Kang, H. Uchida, E.S. Koh : Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 421
14. M. I. Jones, I. R. McColl, D. M. Grant, Surf. Coat. Technol., 132 (2000) 143
15. P.A. Steinmann and H.E. Hintermann : J. Vac. Sci. Technol., A7 (3) (1989) 2267
16. A. Kelly and N.H. MacMillan : "Strong Solids," 3rd. edn., Clarendon, Oxford (1986)
17. H. Engqvist, S. Jacobson, N. Axen : Wear., 9023 (2001) 1
18. L. Makhele-Lekala, S. Luyckx, F.R.N. Naborro : Int. J. Refractory Met. Hard Mater., 19 (2001) 245
19. Binghai Liu, Yue Zhang, Shixi Ouyang : Mater. Chem. Phys., 62 (2000) 35

2002-23

accepted days : 2002. 5.22

received days : 2002. 7.2.