

化學蒸着(CVD)法에 의한 TiC 蒸着 時 母材가 被覆 超硬合金의 抗折力 및 接着力에 미치는 影響

李健雨, 吳在賢, 李柱完*

연세대학교 공과대학 금속공학과

* 대한중석(주) 중앙연구소

Effects of Composition of Substrate on Transverse Rupture Strength and Bonding Strength of Cemented Carbide Coated with Titanium Carbide by CVD Process.

K. W. Lee, J. H. Oh and J. W. Lee*

Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei University, Seoul, 120-749

* Central R & D, Korea Tungsten Co., Kyungbuk, 711-860

Abstract

To investigate the effects of substrate on transverse-rupture strength(TRS) and bonding strength between substrate and TiC layer coated by CVD, two kinds of substrate (substrate A: WC-9.5wt% Co-MC* [low C], substrate B: WC-6wt% Co-MC* [high C]) were studied in terms of Cobalt and C contents respectively. For preparation of test samples the coating parameters of deposition time, deposition temperature and deposition pressure were varied. The results show that the carbon contents in substrates have greater effects on the TRS of the CVD TiC coated cemented carbide than Co contents in substrates.

* MC:TiC+TaC

1. 緒 論

切削工用具用 超硬合金에 被覆材料를 蒸着시키면 抗折力이 50-60% 水準으로 低下하게 된다. 抗折力이 低下되는 要因으로는 ① CVD 蒸着 後 冷却過程에서 被膜에 熱應力(張力)이 생기기 때문과 1), ② TiC蒸着시 TiC層 아래에 eta相이 生成되어 eta層이 두꺼워질수록 周圍에 生成되는 氣孔(pore)數가 많아지며, 生成된 氣孔은 應力集中(stress concentration) 역할을 하여 破斷(fracture)을 誘發시키는 地點이 되기 때문과 2), ③ TiC 등의 세라믹層은 母材보다 脆弱하므로 이 地點에서 龜裂이 于先적으로 發生하여 應力集中原 역할을 하기 때문2) 等이다. 또한 被膜의 成長이 方向性을 가질 때에는 抗折力값이 더욱더 低下하게 된다3). 그리고 모재중의 C 함량변화에 따라 eta(η)相 두께가 영향을 받는다4). 本 實驗에서는 抗折力에 母材가 어떤 影響을

주는가를 觀察하기 위해, 同一한 硬度를 가지면서 코발트(Co) 및 炭素 含量(健全相 領域內에서 高炭素 또는 低炭素)이 다른 두 種類의 母材(substrate)를 使用하여 蒸着條件에 따른 抗折力 및 母材와 被膜 사이의 接着力에 미치는 影響을 調査하였다.

2. 實驗 方法

實驗裝置 및 實驗

本 實驗에서 使用된 氣는 H₂(純度:99.999%), Ar(99.99%), N₂(99.995%) 및 CH₄(99.9%) 이었다. 각 氣體의 不純物(水分, O₂, CO₂, CO)은 BERNEX사에서 製作된 氣 精製器(molecular-sieve 및 加熱된 Cu-chip 利用)에 의해 除去되었다. 각 氣體의 流量은 flowmeter (BROOKS)를 使用하여 調節하였으며, 加熱爐는 kantal線을 發熱體로 한 電氣爐 (容量:8kw, Max. Temp.:

Table 1. Coating parameters and comparative results for TiC deposition.

Temp (°C)	Total flow rate (CFH)	Pressure (torr)				Time (min)	Subst -rate	* d ₇ (μm)	** d _{TiC} (μm)	TRS (kpsi)	Critical load (kgf)				
		Total	CH ₄	TiCl ₄	H ₂										
1050	22.7	100	2.2	0.9	96.9	5	A	-	0.5	253	-				
								1.0	1.4	222	7				
								2.0	2.2	209	-				
								4.0	3.7	187	10				
								6.5	7.8	150	10				
						30	B	1.0	1.4	250	6				
								1.5	2.3	230	-				
								2.0	3.9	194	9				
2.0	7.2	179	9												
950 1000 1050	22.7	100	2.2	0.9	96.9	120	A	2.0	0.9	246	-				
								3.5	1.6	206	-				
								4.0	3.7	187	-				
							950 1000 1050	B	1.0	1.0	252	-			
									1.5	1.6	228	-			
									2.0	3.9	194	-			
950 1000 1050	22.7	100	2.2	0.9	96.9	120	B	4.0	3.9	187	10				
								300	6.6	2.6	290.8	4.0	3.9	182	9
								760	16.7	6.7	736.6	4.0	3.9	175	9

*d₇ : thickness of eta phase, **d_{TiC}:thickness of TiC layer
 TRS of substrate A:380 kpsi, TRS of substrate B:332 kpsi
 (Error range of critical load: 0.5kgf)

Table 2. The specification of substrates.

Substrate	Composition	Physical properties		γ (Co)+ carbide zone (C _T wt%)	Total carbon (C _T wt%)
		Density (g/cm ³)	Hardness (H _{RA})		
A	WC-9.5wt%Co-MC	12.49	91.9	6.49-6.79	6.61 (low C)
B	WC-6.0Wt%Co-MC	14.17	91.9	5.94-6.14	6.12 (high C)

* MC : TiC+TaC

1100°C)이며, 內徑 150mm의 stainless steel tube로 된 垂直型의 chamber 內로 反應가스를 위에서 아래로 通過시키고, 試片은 黑鉛판 (graphite tray) 위에 裝入하였다. 爐內 壓力은 진공 펌프를 使用 調節하였다. 蒸着方法은 一般의 CVD 方法과 同一 하였으며, 表 1에 蒸着條件과 結果를 나타내었다.

試片

使用된 試片은 WC-Co-MC 合金(表 2)으로서 抗折力 시험 ASTM 規格(B406-76)인 5.4×6.7×19.7mm 長方形이었다. 그리고 表 2에 나타낸 것처럼 母材-A는 Co 含量이 많은 反面 炭素 含量이 적으며(低炭素), 母材-B는 Co 含量이 적은 反面 炭素 含量이 많으며(高炭素), 硬度는 서로 同一하

었다. 被覆層과의 結合力을 좋게 하기 위하여 試片을 알코올과 超音波 洗滌器로 洗滌 乾燥한 後 蒸着하였다.

蒸着層 두께, 強度 및 接着力 觀察

被覆層의 두께 測定은 calotte grinding 方法으로 하고, 蒸着層의 組織 觀察은 光學顯微鏡과 走査電子顯微鏡(SEM)을 使用하였으며, 被覆 超硬工具의 強度를 測定하기 위해서는 抗折力 試驗을 行하였다. 抗折力 試驗時 7個씩의 試片을 測定하여 그 平均값을 取하였다. 그리고 被膜과 母材와의 接着力을 測定하기 위하여 scratch tester(TOSHIBA Tsu-11)를 使用하여 荷重을 增加시켜 가며 코팅層이 脫落할 때의 臨界荷重을 調査하였다. 또한 母材表面의 成分分析은 EDS를 利用하였으며 XRD로 蒸着層의 相들을 確認하였다.

3. 實驗結果 및 考察

蒸着 時間이 蒸着層 두께 및 抗折力에 미치는 影響

그림 1에 蒸着時間이 蒸着層 두께에 미치는 影響을 圖示하였다. 두 母材 모두 類似한 蒸着速度를 나타내었다. 이는 Co만 고려했을 때는 Co가 모재중 C의 mobility(이동성)를 증대시켜 TiC의 핵생성(nucleation)에 큰 影響을 미치므로, 母材-A의 蒸着速度가 빨라져야 한다⁵⁾. 그러나 母材-A는

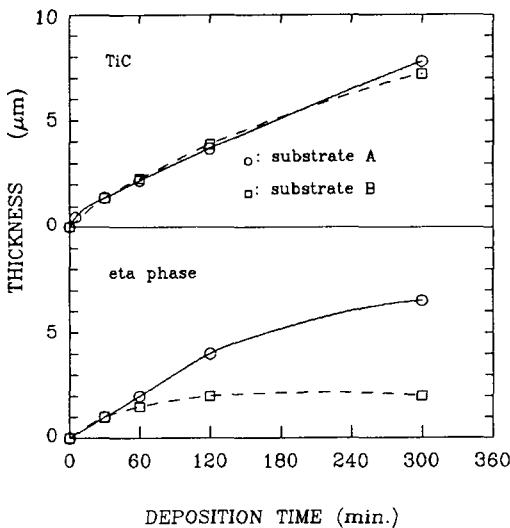


Fig.1. The effects of deposition time on the thickness of TiC layers and eta phase.

carbon 含量이 健全相 領域(WC+Co 계에서 遊離炭素 및 eta相이 존재하지 않는 WC와 Co의 2相 영역)에서 low carbon 領域으로 carbon source가 母材-B보다 적으므로 TiC 蒸着時 eta相 生成速度가 母材-B보다 더 빨라지고, 初期의 substrate reaction에 의한 TiC層 蒸着速度가 eta相(Co₆W₆C)〔그림 2參照〕生成으로 因해 늦어져 結果의 類似한 TiC層 두께를 나타내었다. 또한 eta相 生成速度는 Co含量이 많고 C이 적은(健全相 領域內) 母材-A가 母材-B보다 더 빨랐다. 이와 같은 現象은 寫眞 1에서도 잘 알 수 있다. 寫眞 2는 蒸着層 表面 SEM寫眞으로 蒸着時間이 增加할수록 結晶粒 크기(size)가 增加함을 알 수 있다. 蒸着時間에 따른 抗折力 變化를 그림 2에 나타내었다. 蒸着時間이 增加할수록 두 母材 모두 抗折力값이 減少하고 있는데, 이는 寫眞 1에서 잘 알 수 있는 것처럼

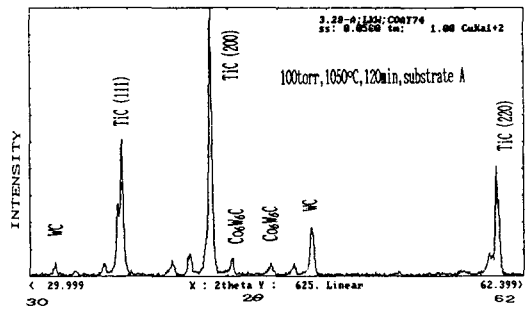


Fig.2. X-ray diffraction patterns of TiC layer. (1050°C, 120min, 100torr, substrate A.)

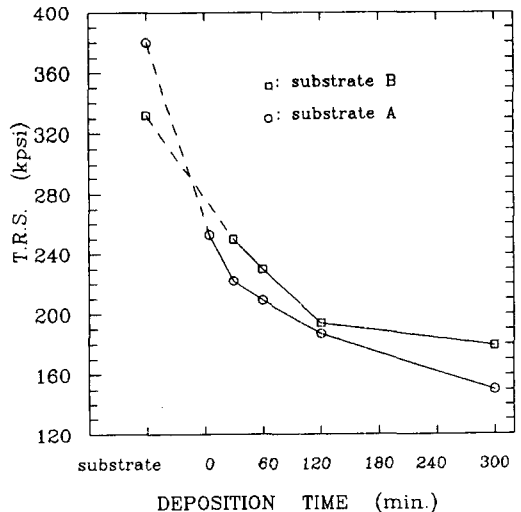


Fig.3. The effects of deposition time on TRS.

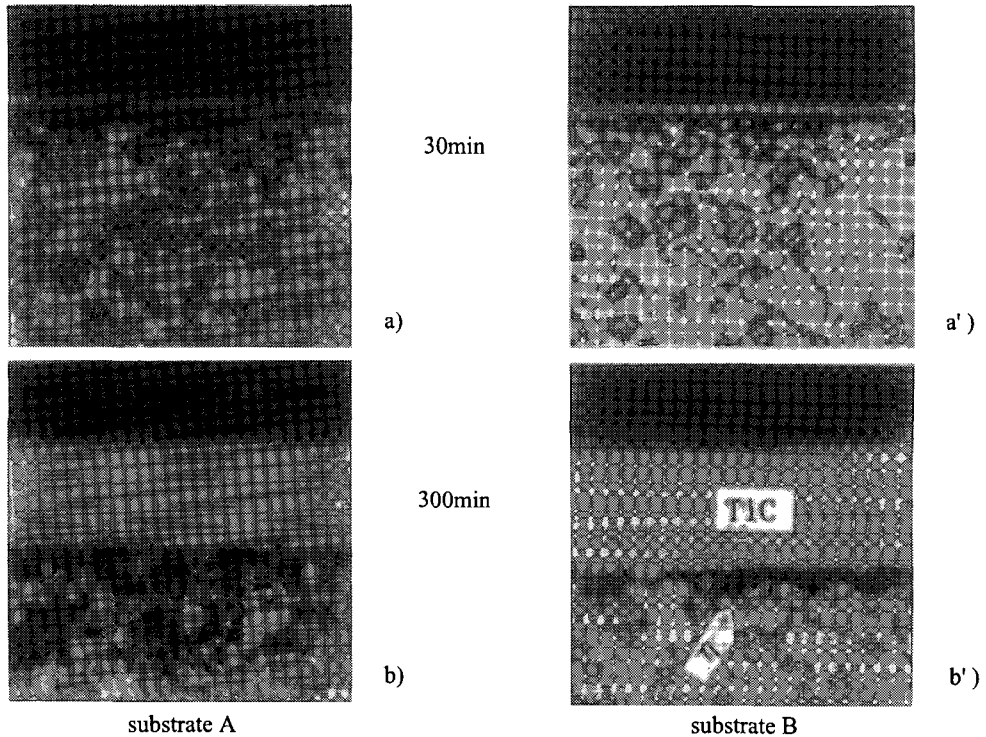


Photo 1. Optical micrographs of TiC layer. (Deposition time : 30 and 300 min., black phase:eta phase)

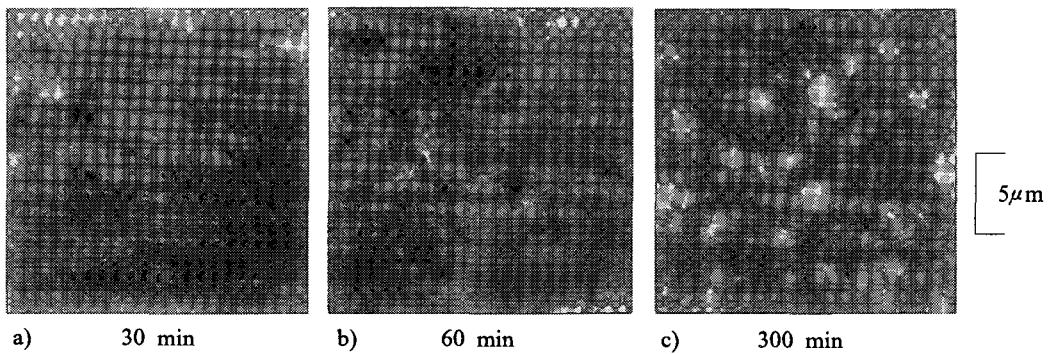


Photo 2. SEM micrographs of TiC layer of substrate A. (Deposition time : 30, 60 and 300 min.)

림 蒸着時間이 增加할수록 TiC層 두께가 增加하고 脆弱한 eta相 生成速度가 增加하기 때문이라 생각된다. 한편 蒸着前에는 抗折力값이 母材-A가 母材-B 보다 Co량이 많기 때문에 항절력 값이 높지만¹⁾, 蒸着後에는 母材-A가 母材-B보다 相對的으로 抗折力값이 떨어지는 것은 母材內의 炭素量이 적어서 蒸着 時에 脆性이 높은 eta相의 量이 많이 생겼기 때문이다.

蒸着 溫度가 蒸着層 두께 및 抗折力에 미치는 影響

그림 4와 사진 3에서 보듯이 蒸着溫度 增加 時 TiC와 eta層의 두께가 增加한다. 그런데 蒸着溫度가 增加할수록 TiC層의 蒸着速度가 eta相 生成速度에 비해 빠른 것은 Hydrocarbon의 熱分解가 溫度 增加에 따라 活性化된 反面, eta層은 母材 內部로부터의 C擴散으로 因해 그 生成速度가 鈍感되었

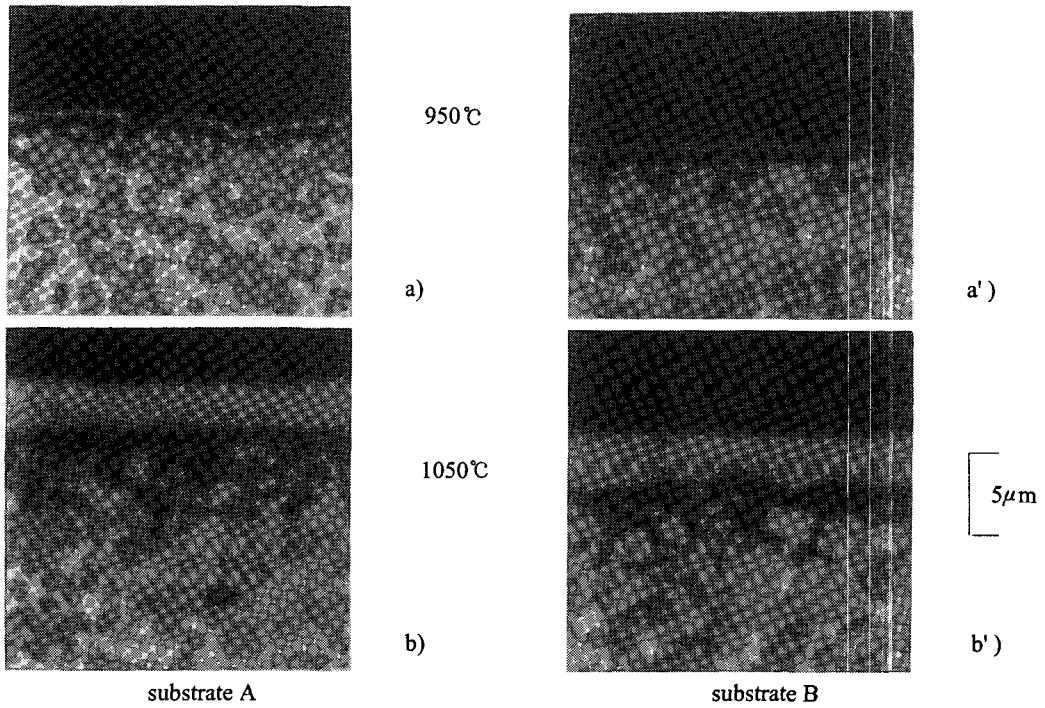


Photo 3. Optical micrographs of TiC layer. (Deposition temperature : 950 and 1050°C)

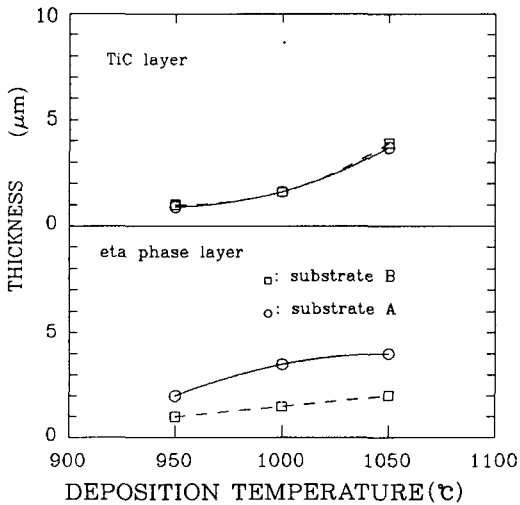


Fig. 4. The effects of deposition temperature on the thickness of TiC layers and eta phase.

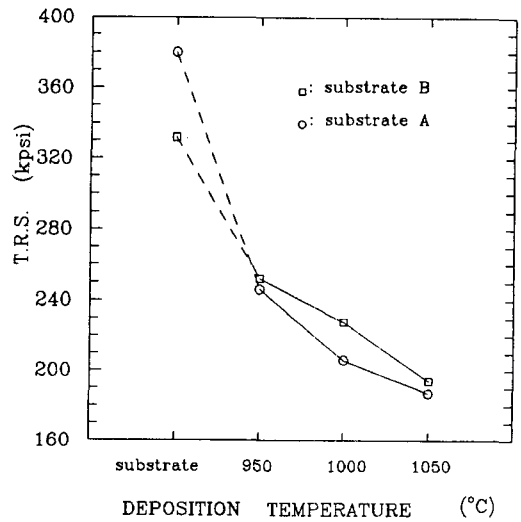


Fig. 5. The effects of deposition temperature on TRS.

기 때문이라 생각한다. 또한, 母材-A의 eta層이 母材-B보다 두꺼운 것은 역시 high Co-low carbon의 影響 때문이다⁴⁾. 그림 5는 蒸着溫度에 따른 抗折力값과의 關係를 나타낸 것으로 그 樣相은

앞서 蒸着時間에 따른 結果와 類似한 것으로 나타났다.

寫眞 4는 蒸着溫度에 따른 蒸着層 表面 SEM 寫眞으로 溫度가 增加할수록 TiC 結晶粒이 粗大해 지

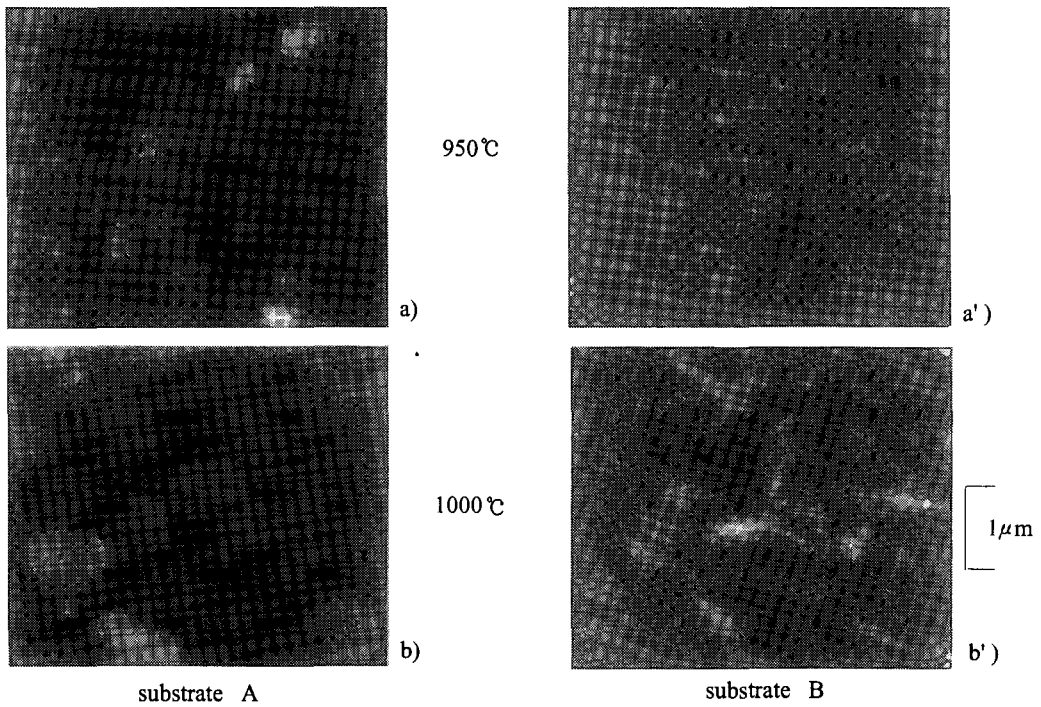


Photo 4. SEM micrographs of TiC layer. (Deposition temperature : 950 and 1000 °C)

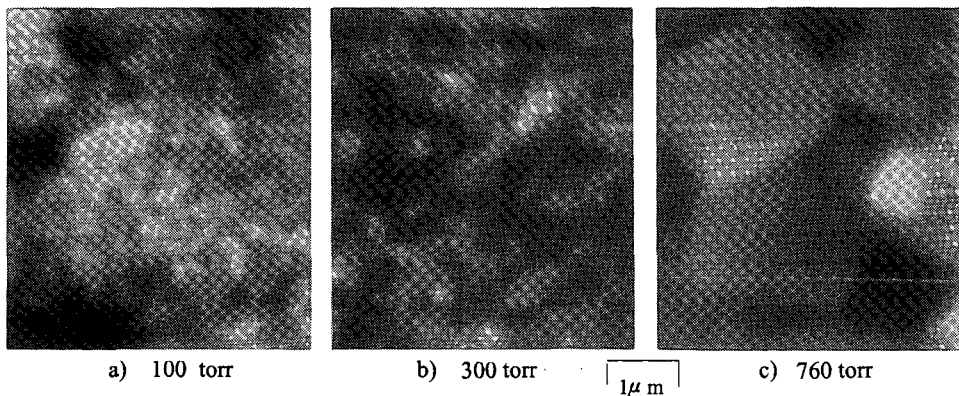


Photo 5. SEM micrographs of TiC layer of substrate A. (Deposition pressure : 100, 300 and 760torr)

고 있는데, 이는 溫度가 增加할수록 TiC의 核生成에 따른 成長이 더 促進되기 때문이라 생각된다. 두 母材 比較時 母材-A가 母材-B보다 結晶粒 크기가 더 粗大 (Coarse)함을 알 수 있는데 이는 母材-A가 健全相域의 低炭素 領域으로 1次反應인 substrate reaction시 $TiCl_4 + C(\text{substrate}) + H_2$ 의 反應에서 母材-B보다 炭素 比率이 낮기 때문에 核生成 率이 相對的으로 적어져 組織이 粗大한

것으로 생각된다. 土屋信 次郎 等⁶⁾은 母材가 低炭素(同一 Co量)일 境遇 粗粒化 程度가 크며 그 理由는 母材가 低炭素일 境遇 CVD에 의한 TiC 증착過程에서 母材로부터 TiC層으로의 C 擴散이 적게 되고 TiC層이 보다 低炭素로 되기 때문이며, 모재가 高炭素 일 경우에는 低炭素 TiC보다도 粒子成長이 抑制된다고 報告하였다. 따라서 母材가 低炭素일 境遇에는 TiC 층 組織이 高炭素 때 보다도 더

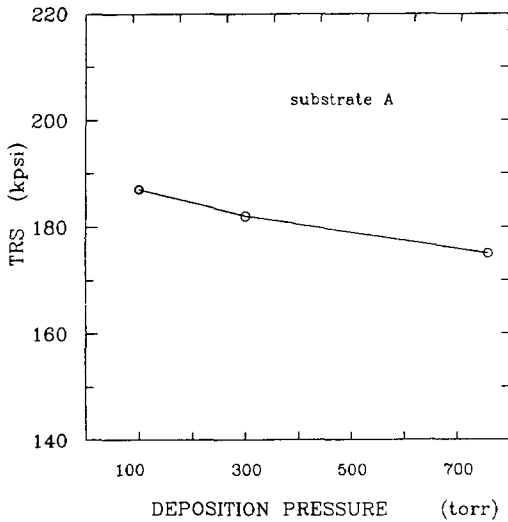


Fig.6. The effects of deposition pressure on TRS.

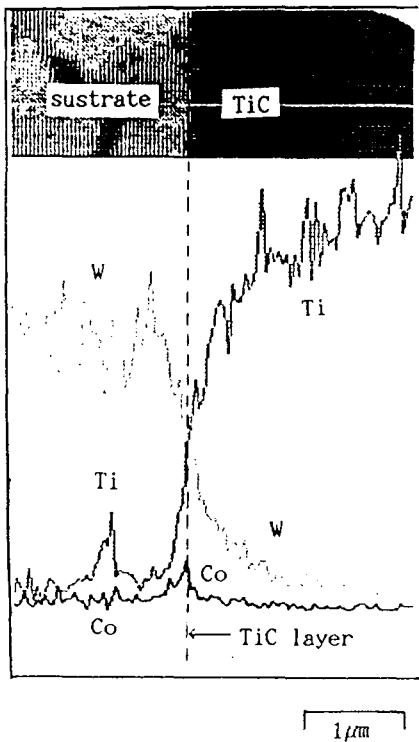


Fig.7. Element analysis in coated layer by EDS.

粗大해진다.

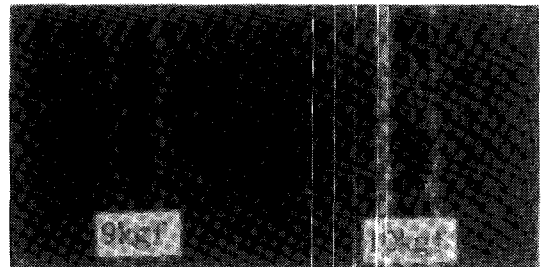
蒸着 壓力이 抗折力에 미치는 影響

母材-A에서의 蒸着壓力과 抗折力(TRS)과의 關係

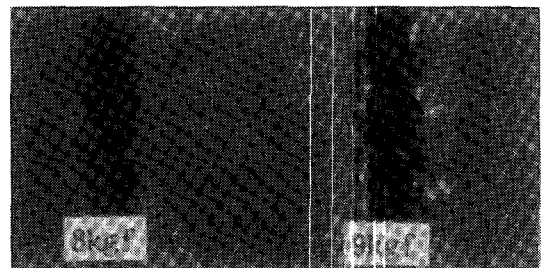
를 그림 6에 나타내었다. 蒸着壓力이 높을수록 TRS가 다소 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 寫眞 5에서 보는 것처럼 壓力增加時 TiC組織이 다소 粗大⁷⁾해지기 때문이라 생각된다 (이때 蒸着層 두께 및 eta層 두께 同一함).

蒸着條件이 母材와 蒸着層 間의 接着力에 미치는 影響

蒸着時間과 蒸着壓力에 따른 接着力(蒸着層과 母材와의 bonding)의 變化를 scratch tester를 利用하여 調査하였다. (表 1 參照) 이 結果에 의하면 母材-A의 境遇 蒸着時間이 120分 以上에서는 10kg 荷重에서 脫落 되었으며, 60分에서는 7kg 荷重에서 層이 脫落되었다. 蒸着時間이 120分, 300分인 境遇 蒸着層이 각각 3.7 μ m, 7.8 μ m이고 60分에서는 2.2 μ m이었다. TiC 蒸着 時에는 母材로부터 W, Co 等의 擴散이 이루어지는데 이 擴散은 코팅層이 增加할수록 그 量이 減少한다. 2 μ m TiC 코팅層에서는 蒸着 時 母材로부터의 Co, W 等이 다소 含有되어 (그림 7 參照), 層 自體의 硬度가 떨어져서 diamond cone의 壓痕이 크므로 scratch test시 抵抗이 크게 되어, 낮은 荷重에서 층이 脫落되는 것으로 判斷되며 이는 母材-B에서도 確認되었다. 한편 TiC層 3.9 μ m가 되면 증착시간에 관계없이 층 剝락이 되는 임계하중치는 동일하였고 이는 코팅층이 3.9 μ m 以上 두꺼워지면 母材로부터의 擴散量이 적어져서 TiC 表面의 硬度가 유사하기 때문이라



a) substrate A



b) substrate B

Photo 6. Optical micrographs of scratches produced on the surface of TiC layer.

생각된다. 蒸着壓力이 接着力에 미치는 影響을 表 1에서 살펴보면, 蒸着壓力이 100torr 일때 10kg, 300torr, 760torr 일때는 9kg로, 100torr 일때가 다소 나은 것으로 나타났는데, 이는 100torr 일때의 組織이 300, 760torr 보다 微細(寫眞 5)한 것에 起因한다고 생각된다. 接着力은 또한 eta相에 影響을 받는 것으로 報告되고 있다. V. K. Sarin 등²⁾은 eta相 生成時 體積收縮으로 因하여 氣孔이 생기는데 이 氣孔을 適正數가 되도록 調整하면 좋은 接着力을 얻을 수 있다고 報告하고있다. 그러나 본 실험에서는 eta相이 接觸력에 미치는 影響은 명확하지 않다. 寫眞 6은 120分 蒸着 時의 母材-A, B에 대한 scratch Test 結果를 나타낸 것으로 同一 TiC層 두께에서 母材-A가 1kg정도 脫落荷重이 더 무거운 것으로 나타났는데, 이는 母材-A의 蒸着層 組織이 母材-B보다는 粗大하지만 eta相이 母材-A 보다 많아서 (表 1 및 그림 1 參照, A : 4 μ m, B : 2 μ m) eta相이 接着力에 影響을 미칠 수가 있다고 볼 수 있다. 그러나 母材-A에서 蒸着溫度 1050 $^{\circ}$ C, 蒸着時間 120분, 300분인 境遇 eta相 두께가 각각 4.0 μ m, 6.5 μ m으로 300분인 境遇가 eta相이 더 두껍지만 코팅층이 脫落되는 臨界荷重値는 同一하여서 eta相이 接着力에 미치는 影響은 더 調査를 必要로 한다.

4. 結 論

化學蒸着法에 의해 超硬合金 工具에 TiC를 被覆시킬 경우, 母材가 被覆層 두께, 接着力 및 抗折力에 미치는 影響을 檢討한 결과, 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 蒸着時間 및 蒸着溫度가 增加할수록 TiC층 두께 및 eta층 두께가 增加하였으며, 高炭素 母材 (母材-B)의 境遇 eta層 두께 增加가 현저히 적었다.
- 2) 蒸着時間 및 蒸着溫度 增加時 抗折力값이 低下하였다. 또한 母材內의 炭素量은 Co량보다 TiC 蒸着後 抗折力에 미치는 影響은 매우 크며 이는 母材內 炭素量이 蒸着時 生成되는 脆性이 높은 eta相의 量에 影響을 미치기 때문이다.
- 3) 蒸着壓力이 低下할수록 TiC層 結晶粒이 微細하였으며, 抗折力값이 약간 增加하는 傾向은 있으나 큰 變化는 없었다.
- 4) 母材와 TiC層 間의 接着力 關係에서는 蒸着時間이 增加할수록 接着力이 增大하나 TiC 層 두께가 3.94 μ m以上일 境遇에는 類似하였다.

參 考 文 獻

1. 鈴木 壽: 超硬合金と燒結硬質材料- 基礎と應用 -, 丸善株式會社, 東京 (1986)
2. V.K.Sarin and J.N. Lindstrom : J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1281
3. M. Lee and M.H. Richman : Met. Technol., 1 (1974) 538
4. 林 宏爾, 鈴木 壽, 土井 良彦 : 粉體および粉末冶金, 31 (1984) 136
5. H.Gass, H.Mantle, H.E.Hintermann: 5th. Int. Conf. on CVD (1975) 99
6. 土屋信次郎, 寺田 壽, 鈴木 壽 : 粉體および粉末冶金, 36 (1989) 134
7. C.W. Lee, J.S. Chun : 8th. Int. Conf. on CVD (1981) 540