

化學蒸着(CVD)法에 의한 TiC 蒸着時 下部層(TiN, TiCN)이 被覆 超硬合金의 抗折力, 接着力 및 工具壽命에 미치는 影響

李健雨, 吳在賢, 李柱完*

연세대학교 공과대학 금속공학과

* 대한중석(주) 중앙연구소

Effects of Underlayer (TiN, TiCN) on Transverse Rupture Strength, Bonding Strength and Cutting Tool Life 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

Generally brittle eta phase produced during TiC deposition has a bad effect on the TRS (transverse rupture strength ; toughness). Therefore it is necessary to reduce eta(η) phase for the improvement of tool life. At this experiment some properties (TRS, bonding strength, tool life, eta phase) have been investigated by inserting TiN or TiCN underlayer between TiC layer and substrate. The results obtained were as follows;

1. by inserting underlayer eta phase was decreased and TRS was increased, but the bonding strength was decreased.
2. the diffusion of W, Co from the substrate was hindered by the underlayer.
3. TiC layer with TiCN underlayer had the finest grain size.
4. by inserting underlayer (TiCN or TiN) the tool life was improved and especially notch and crater wear resistance was greatly improved.

1. 緒 論

一般的으로 超硬母材 위에 TiC를 蒸着시키면 母材와 蒸着層 사이에 脆弱한 eta(η) phase 가 생기고 그로 인하여 抗折力 等 韌性에 나쁜 影響을 준다. 이 eta phase를 減少시키기 위한 방법으로는 昇溫 時 CH₄를 添加하든지, 증착溫度에서 CH₄를 注入하여 一定時間 維持하는 等이 提示되어져 왔다. 그러나 本 實驗에서는 위의 方法과는 달리 TiC 層 밑에 TiN, TiCN과 같은 TiC보다 比較的 낮은 溫度에서 蒸着되는 層을 1-2 μ m 挿入하여, eta(η) 相 生成 및 諸結果 (抗折力, 接着力, 切削性能試驗, 組織觀察)를 서로 比較하였다.

2. 實驗 方法

實驗裝置 및 實驗

本 實驗에서 使用된 가스는 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 가스 精製器(molecular-sieve 및 加熱된 Cu-chip 利用)에 의해 除去되었다. 各 氣體의 流量은 Flowmeter(ROTA)를 使用하여 調節하였으며, 加熱爐는 kantal線을 發熱體로 한 電氣爐(容量:20kw, Max.Temp.:1100C)이며, 內徑 240mm의 Stainless steel tube 로된 垂直型의 Chamber內로 反應가스를 通過시키고, 試片은 구멍이 있는 Stainless steel tray 구멍에 끼워 裝入하였다. 爐內 壓力은 liquid ring vacuum pump를 使用 調節하였다. 蒸着方法은 一般의인 CVD 方法과 同一 하였으며, 表 1에 蒸着條件과 結果를 나타내었다.

試 片

抗折力 test用 試片은 5.4×6.7×19.7mm 長方

Table 1. Coating parameters and comparative results

Coat layer	Temp °C	Total flow CFH	Pressure (torr)					Time min	Substrate	** d _T	** du	** dr	TRS kpsi	Critical load kgf
			Tot.	CH ₄	TiCl ₄	H ₂	N ₂							
TiC	1050	16.2	60	3.5	2.0	54.5	-	240	A	7.0	-	5.4	153	10
									B	2.5	-	5.7	190	9
TiN*	900-1050	30.0	220	-	4.0	101.0	115.0	30	A	2.0	1.5	5.1	175	6
TiC	1050	30.0	220	-	4.0	101.0	11.50	30	B	#	1.9	5.6	210	5
	1050	16.2	60	3.5	2.0	54.5	-	210						
TiCN	900-1050	31.0	220	7.3	3.8	97.7	111.2	30	A	4.0	1.8	5.2	168	7
	TiC	1050	31.0	220	7.3	3.8	97.7	111.2	30	B	#	1.6	5.6	205
1050	16.2	60	3.5	2.0	54.5	-	210							

* underlayer

** d_T : thickness of eta phase (μm), du : thickness of under layer (μm)

d_T : du + d_{TiC} (μm)

: discontinuous layer of eta phase

TRS of substrate A:380 kpsi, TRS of substrate B:332 kpsi

Table 2. The specification of substrates.

Substrate	Composition	Physical properties		(Co)+ carbide zone (Cr wt%)	Total carbon (Cr wt%)
		Density (g/cm ³)	Hardness (HRA)		
A	WC-9.5wt%Co-MC*	12.49	91.9	6.49-6.79	6.61 (low C)
B	WC-9.5wt%Co-MC*	14.17	14.17	5.94-6.14	6.12 (low C)

* MC: TiC+TaC

形의 것을, 組織觀察 및 切削性能 試驗用 試片은 SNUN120408 (4.7×12.5×12.5 mm)을 使用하였다. 그리고 表 2에 나타난 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하였다. 被服層과의 結合력을 좋게하기 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 및 諸性質 觀察

被覆層의 두께 測定은 calotte grinding 方法을 使用하였다. 또한 蒸着層의 組織을 觀察하기 위하여 走査電子顯微鏡(SEM)과 光學顯微鏡을 使用하였으며, 被覆 超硬工具의 強度를 測定하기 위하여서는

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할때의 臨界 荷重을 調査하였다. 蒸着層의 成分分析은 EDS를 利用하였고, 試驗片의 工具壽命을 確認하기 위해서는 切削性能試驗機(Lathe with variable speed: JIS-EPG)를 利用하였다.

3. 實驗結果 및 考察

母材組成 變化에 따른 影響

두 種類의 母材를 利用하여 下部層을 變化했을 때의 組織變化 및 機械의 性質에 대해 實驗을 實施하였다. 그림 1은 下部層을 TiN, TiCN으로 했을 때와 TiC 單一層일 때의 蒸着層 두께와 eta相 [Co6W6C] 두께를 比較한 것으로 母材에 關係없이 TiC, TiCN/TiC, TiN/TiC 順으로 相 두께가 減少하였으며 蒸着層 두께變化는 거의 없었다.

사진 1은 母材-A 및 母材-B의 下部層 變化에 대한 組織寫眞으로서, 相 두께가 TiC, TiCN/TiC, TiN/TiC 順으로 줄어든 것을 알 수 있다. 두 母材 比較시는 母材-A가 母材-B보다 下部層 挿入 時 相 兩께가 減少하는 程度가 더 컸다. 본 實驗에서 相 兩께가 減少하는 原因은 相對的으로 低溫인 900℃ 에서부터 TiN, TiCN층을 蒸着시키므로써 TiC 蒸着시에는 substrate reaction을 防止하여 母材 表面部 위의 炭素(C)가 코팅層內로의 擴散을 減少시키 기 때문에 母材表面에서 炭素量 不足으로 因해서 생기는 相의 生成이 抑制되었기 때문이다. 한편 母材-A가 母材-B보다 下部層 變化에 따라 더 敏感하

게 層 兩께가 減少했는데 이는 母材-A가 母材-B보 다 相對的으로 炭素量이 적기때문에 TiC 증착시 相이 생기기 쉽고 相의 量도 많아지게 된다. 그러나 TiN, TiCN 下部層을 미리 形成시키므로써 炭 素 不足으로 생기는 相의 生成 可能性을 줄였기 때 문이다. 그림 2는 下部層과 抗折力과의 關係를 나타 낸 것으로 下部層이 TiN일 때가 抗折力값이 가장 높으며 TiCN/TiC, TiC 단일층 順으로 감소한다. 이는 그림 1에서처럼 相 兩께가 TiN/TiC, TiCN/ TiC, TiC 順으로 얇기 때문인 것으로 생각된다.

그림 3은 下部層과 接着力과의 關係를 나타낸 것 으로 TiC 單一層일 때가 가장 優秀하였으며, 相 이 더 두꺼운 母材-A의 接着力이 좋았다. 相과 接着 力과의 관계는 V.K. Sarin 등은⁶⁾ 相이 接着 力에 影響을 많이 미친다고 報告하고 있는데 본 實 驗 結果와 잘 一致한다. 또한 접착력에 影響을 미치 는 또 한가지 要因(factor)은 熱膨脹係數를 들 수

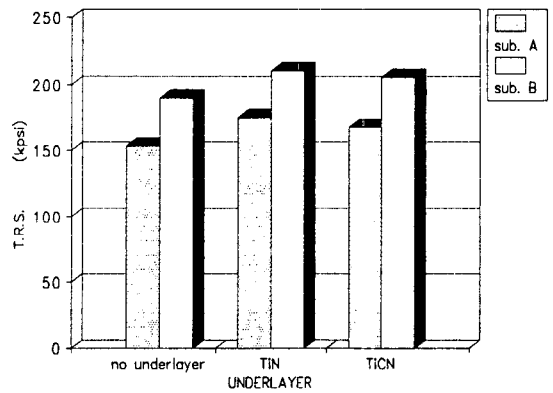


Fig.2. The effects of underlayer on TRS.

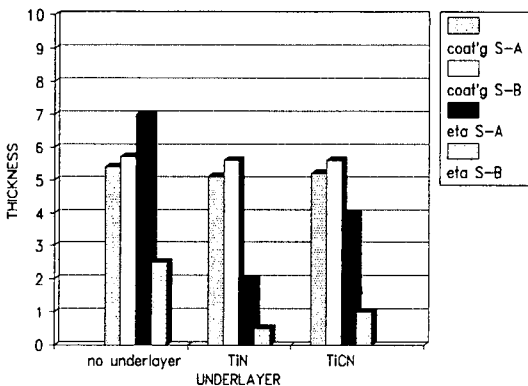


Fig.1. The effects of underlayer on thickness of coated layer.

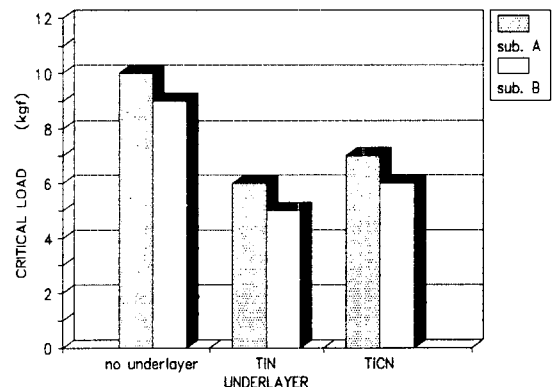


Fig.3. The effects of underlayer on bonding strength.

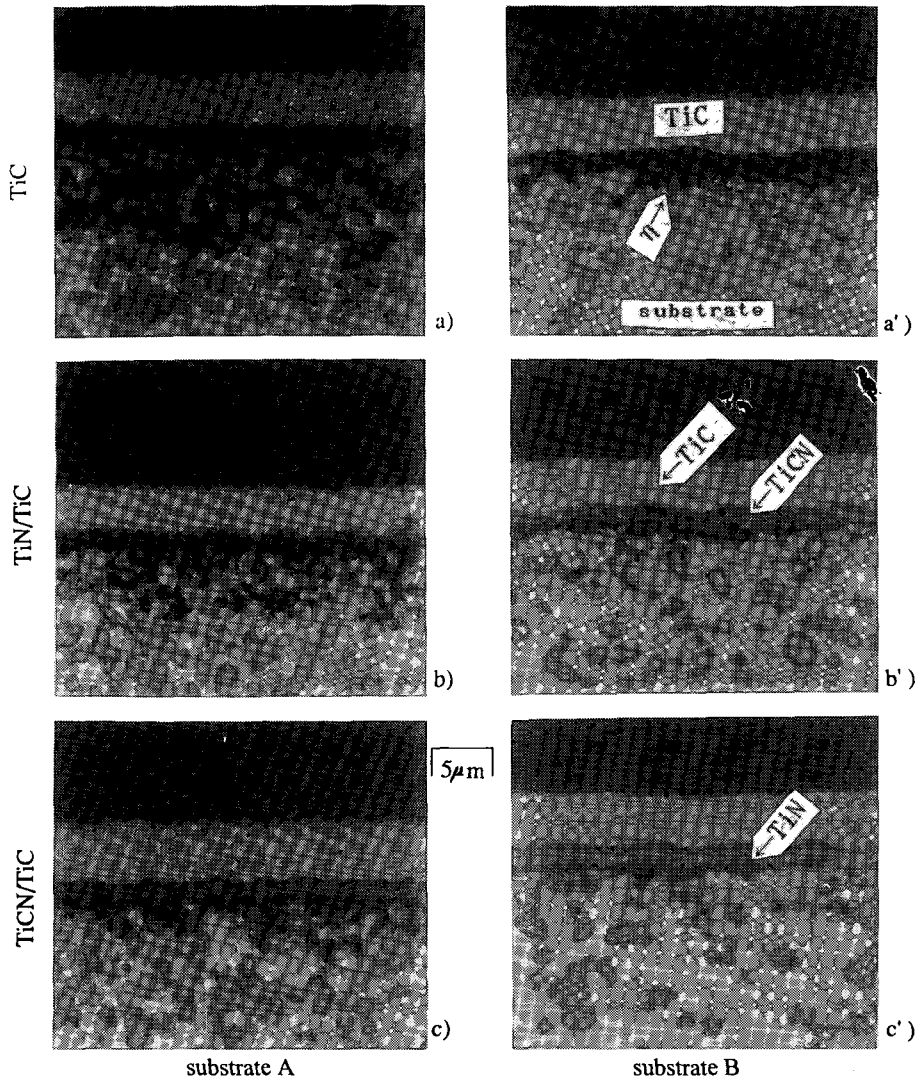


Photo. 1. The microstructures of TiC, TiCN/TiC, TiN/TiC coated layers of substrate A and B.

있다. 熱膨脹계수가 母材 (약 $5.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)와 가까운 TiC($7.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)인 경우가 TiCN, TiN ($9.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)³보다 接着力이 좋게 나타나는데 이는 熱膨脹係數 차이가 날수록 蒸着后 常溫까지 冷却후에는 코팅層과 母材 사이에 應力이 增大되어 接着力에 나쁜 影響을 미친다고 생각된다. TiC 被覆超硬合金(母材-B)의 scratch test시 荷重과 AE(acoustic emission) level과의 關係를 그림 4에 나타내었다. AE level이 7kg 荷重부터 變動이 심하였고, 9kg 荷重에서는 薄利된 것을 나타내고 있다. 같은 實驗方法으로 TiCN/TiC의 境遇 6kg 荷重에서, TiN/TiC에서는 5kg 荷重에서 薄

利가 보이기 始作하였다.

下部層이 工具壽命에 미치는 影響

切削工具로 被削材 加工時 切削工具에 生成되는 摩耗(wear)의 樣相은 그림 5와 같다. Flank wear는 切削時 被削材와의 摩擦에 의해서 工具의 側面部에 生成되는 摩耗이며, 被削材의 高溫(700-1000 $^{\circ}\text{C}$)의 칩(chip)이 切削工具의 上面으로 미끌어져 지나갈때 化學的 反應에 의해 工具의 上面에 生成되는 噴火口 모양의 摩耗를 crater wear라 한다. 그리고 被削材의 最外面과 切削工具가 接觸하는 부분에서 生成되는 摩耗를 notch wear라 하

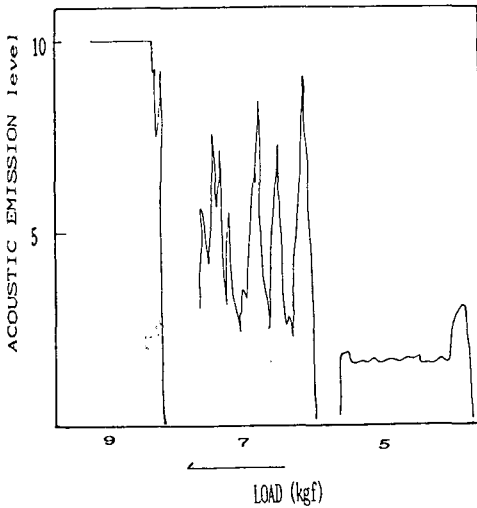


Fig.4. The effects of weight for scratch test on AE (acoustic emission) level in the TiC single coating.

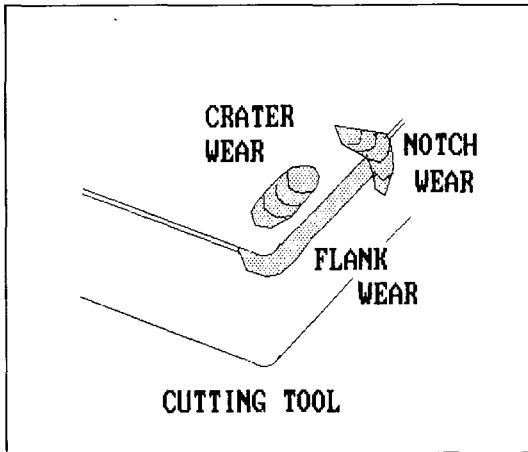


Fig.5. The wear pattern of cutting tool .

며, 이 notch wear의 위치는切削깊이에 따라 달라지게 된다.

TiC 單一層, TiN/TiC, TiCN/TiC 層으로 被覆된 被覆切削工具(母材-B)와 非被覆 切削工具(母材-B)의 flank wear(측면마모)와 notch wear량을 그림 6에 나타내었다. 切削速度 270m/min, 移送量 0.3mm/rev, 切削깊이 1.5mm, 被削材 SM48C, 切削方法으로는 切削油를 使用하지 않고

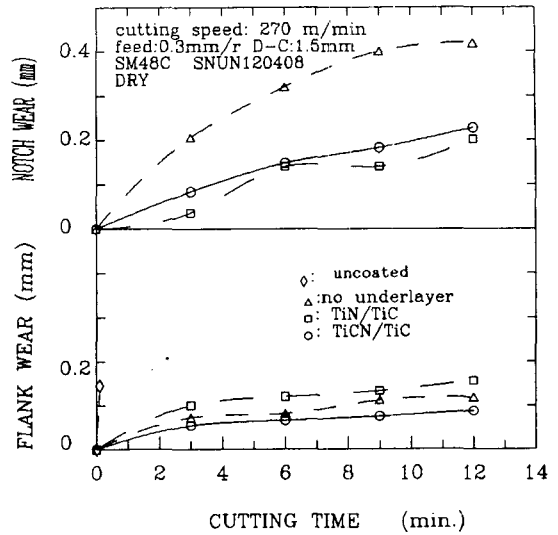


Fig.6. Wear (flank and notch) curves of uncoated, TiC, TiCN/TiC and TiN/TiC coated tools. (substrate B)

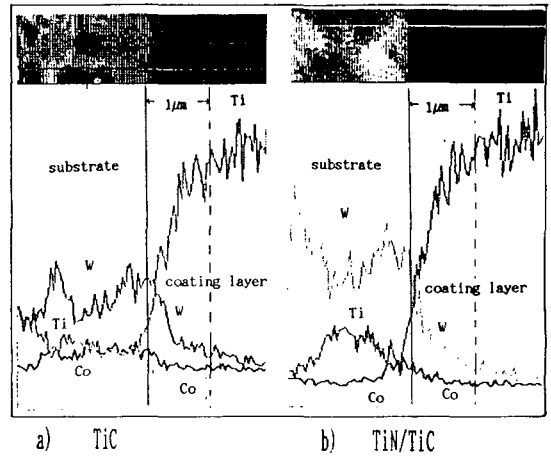


Fig.7. The quantity variation of Ti, W and Co in TiC and TiN/TiC coated layers.

乾式으로 하였으며, 試片은 SNUN120408으로 하였다. 그리고 이 實驗은 各各 한 個씩의 試片을 가지고 2回의 實驗을 行하였으며 類似한 結果를 나타내었다. 이 結果에 의하면 flank wear는 TiCN/TiC, TiC, TiN/TiC 順으로 그 摩耗量이 적었다. Flank wear는 TiCN/TiC가 良好하였는데 이는 寫眞 2에서 보는 것처럼 TiCN 위의 TiC 組

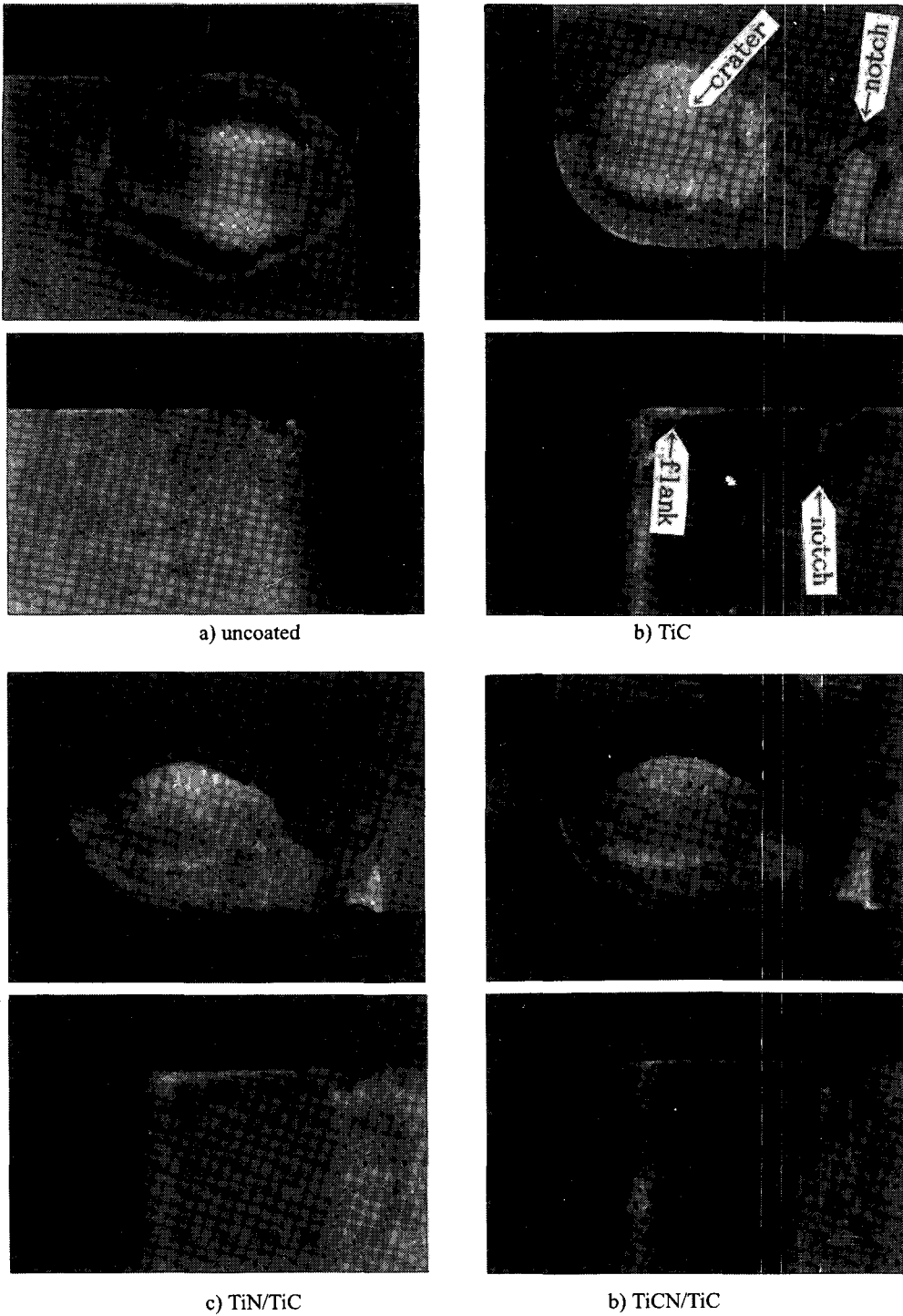


Photo. 3. The photographs of Wear part for uncoated, TiC, TiCN/TiC and TiN/TiC coated tools.(substrate B)

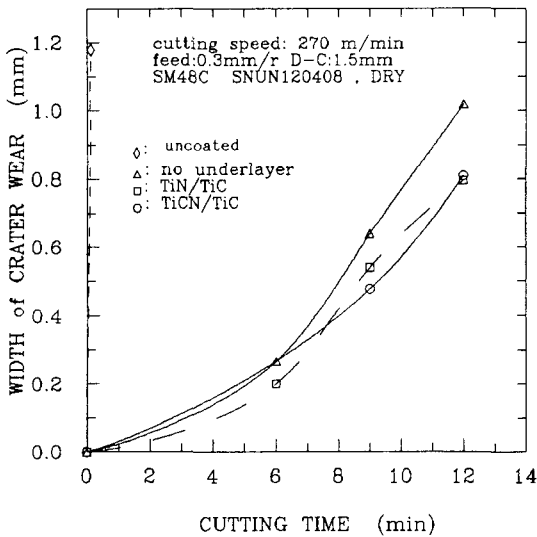


Fig.8. Crater wear curves of uncoated, TiC, TiCN/TiC and TiN/TiC coated tools.(substrate B)

한다고 하였다 ($2\mu\text{m}$ 이하에서는 Co량이 5at% 이하, $7-8\mu\text{m}$ 에서는 1.5-2.0 at% 이하).

Notch wear는 TiN/TiC, TiCN/TiC, TiC 順으로 摩耗량이 적었다. Notch wear는 切削時 被削材와 接하는 部分의 切削날이 壓縮을 받게되고 그 윗부분은 引張을 받게 되어 이 부분에서 微小 Chipping 이 일어나므로써 生成된다. 이러한 Chipping에 대한 抵抗性은 脆弱한 eta phase가 減少하면 增加된다. Notch wear는 主로 工具 酸化에 의해 摩耗가 進行되므로, 耐酸化性이 좋은(化學적으로 安定한) TiN을 下部層으로 했을 때가 가장 좋은 性能을 나타낸다. 따라서 TiN/TiC, TiCN/TiC, TiC 順으로 耐 Notch wear 性이 좋은 것으로 생각된다.

그림 8은 모재-B의 피복 및 非被覆 초경공구의 Crater 摩耗에 대한 結果를 나타낸 것으로 TiC 單一層보다 化學적으로 安定한 TiN, TiCN을 包含하는 層이 耐Crater wear性이 우수하게 나타나있다. 사진 3에 非被覆 超硬工具와, TiC, TiN/TiC, TiCN/TiC 被覆 초경공구의 切削後 摩耗 樣相을 나타 내었다. TiN/TiC, TiCN/TiC 被覆超硬工具의 境遇에 耐 crater wear, 耐 notch wear가 TiC 피복 초경공구보다 더 優秀함을 잘 보여 주고 있다.

4. 結 論

化學蒸着法에 의해 超硬合金 工具에 TiC를 被覆시킬 境遇, 下部層(TiN, TiCN)이 被覆層 두께, 抗折力, 接着力 및 工具壽命에 미치는 影響을 檢討한 結果, 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 下部層을 添加시킬 境遇 TiC 피복층의 두께는 크게 차이가 없으나 相 두께는 TiC, TiCN/TiC, TiN/TiC 順으로 減少하였다.
- 2) 抗折力은 下部層이 存在할 境遇, TiC 單一層, TiCN/TiC, TiN/TiC 順으로 增加하였으며 相의 影響으로 思料된다.
- 3) 接着力은 下部層이 存在할 境遇 減少하였으며, 特히 下部層 TiN의 境遇 가장 低調하였다.
- 4) 切削性能 試驗時 下部層이 存在할 境遇 耐 crater wear 및 耐 notch wear가 向上되어 工具壽命이 增大되었다.

參 考 文 獻

1. J.S. Cho, J.S. Chun: 8th. Int. Conf. on CVD (1981) 573
2. J. Lindstrom, M. Collin, A. Thelin: 9th. Int. Conf. on CVD (1984) 689
3. 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) 206
4. 土屋 信次郎, 寺田 修, 佐々木 章, 鈴木 壽: 粉體および粉末冶金, 37 (1990) 562
5. I. J. Konyashin, Y. M. Korolev, A. I. Anikeev, A. A. Korchagin, A. N. Zarakhani: 12th. Plansee Semi (1989) 119
6. V.K. Sarin and J.N. Lindstrom: J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1281