

절삭공구용 Ti(C, N) 피막의 HCD식 이온도금시 공정변수의 영향

강형호, 고경현, 안재환

아주대학교 재료공학과

HCD Ion Plating of Ti(C, N) Films for Cutting Tools

H. H. Kang, K. H. Ko, and J. H. Ahn

Dept. of Materials Science and Engineering, Ajou University

Abstract

Effects of process variables of HCD ion plating on the film composition of Ti(C, N) were analyzed. The mole ratio of carbon to nitrogen and that of non-metal to titanium in the film primarily depend on the partial pressure ratio of (C_2H_2 / N_2) and total reactive gas pressure, respectively. The amount of nonmetallic components increases in nonlinear fashion as the total gas pressure increases due to the different reactivity of C_2H_2 and N_2 gases with Ti. The nonmetallic components was saturated with nitrogen when the nitrogen gas was more than 60% of total reactive gas. These two process variables could be related systematically using the concept of effective pressure in which the difference of reactivity of each gas was normalized.

1. 서 론

고속도 공구강에 TiN 등의 초경 피막을 코팅하여 가공 능력 및 공구의 수명을 향상시킬 수 있다는 연구 결과는 이미 상용화되어 국내, 외에서 일반화된 기술이 되었다.^{1~3)} 초경피막을 고속도강 등의 강재에 코팅하는 경우에는 우선 코팅 방법의 선택이 중요하게 되는데 현재까지 연구된 많은 방법 중에서 비교적 저온에서 작업하며 우수한 생산성을 가질 뿐만 아니라 플라즈마 내의 이온을 이용한 모재의 in-situ 세척이 가능하므로 코팅층의 부착력 향상도 꾀할 수 있다는 장점도 가지고 있는 반응성 가스를 이용한 이온 도금법이 대표적으로 제시되고 있다.^{4, 5)} 이 중에서 Hollow Cathode Discharge (HCD) gun을 이용한 반응식 이온 도금법

은 이온화율이 높고 증발속도가 크면서도 코팅 표면이 매끄러운 장점을 가지고 있어서 초경피막이 코팅된 공구의 상업적 생산에 큰 활용이 기대되고 있다.⁶⁾

피막의 조성은 공구의 성능에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있어서 최근에는 초경피막의 조성을 변화하여 좀더 고경도이면서도 부착력이 우수한 고 내마모성 공구 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁾ 이러한 연구는 복합 재료에서와 같이 다양한 세라믹의 물성을 종합하고 극대화하려는 노력에서 시작된다. 예로, TiC는 TiN보다는 고경도를 가지지만 고속도강 모재에의 부착력이나 절삭시의 윤활성 등은 떨어지는 것으로 알려져 있고 일부의 연구에서는 이러한 두 가지 세라믹 코팅의 장점을 모두 이용하기 위하여 TiN과 TiC가 교대로

코팅된 다층피막을 제조한 바도 있었다.^{9, 10)} 그러나 다층 박막의 제조는 그 적정 두께 및 전체 층수의 선정이 어렵고 제조시 공정 변수의 조절이 복잡해지는 단점이 있으므로 적절한 탄소/질소의 조성을 가진 Ti(C, N) 피막을 코팅하는 것이 보다 나은 대안이 될 수도 있을 것이다.

HCD식 이온도금장비를 이용하여 고속도강 모재에 Ti(C, N) 피막을 증착할 때 피막의 경도나 내마모성 등의 물성은 코팅층의 구성에 큰 영향을 받게 되므로 주어진 코팅 공정의 변수를 조절하여 코팅층의 구성을 정확히 제어하는 연구는 장비의 실용화에 있어서 우선적으로 선행되어야 할 과제이다. 따라서 본 연구에서는 상업적 생산이 가능한 크기의 장비를 이용한 코팅 공정시 코팅층의 구성을 결정하는 공정 변수의 효과에 대하여 집중적으로 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 모재 금속은 엔드밀이나 드릴등에 많이 사용되는 M42 고속도강(1.1 w/o C-3.9 w/o Cr-9.4 w/o Mo-1.5 w/o W-8 w/o Co-1.2 w/o V)을 직경 26mm, 두께 3mm로 절단하여 사용하였다. 이 때 모재의 초기 미세조직을 실제로 사용되는 공구와 일치시키기 위하여 절단하기 전에 공구의 열처리 조건과 동일하게 560°C와 850°C 및 1,180°C에서 연속적으로 각각 25분, 25분, 18분씩 열처리후 oil quenching한 뒤에 565°C에서 90분동안 가열 후 냉각하는 과정을 3회 반복하는 tempering을 실시하였다.

코팅에 사용된 HCD식 이온 도금 장치는 코팅 chamber의 크기가 1400 mm(L)×1640mm(W)×2300mm(H)의 용량을 가지는 상업용 장비이었다. 모든 모재는 유기용매를 이용한 화학 세척 과정을 거쳐서 이온 도금 장비에 장입하였다. Chamber의 기초 압력이 1×10^{-3} Pa 정도 되었을 때 HCD gun에서 발생된 아르곤 플라즈마를 이용하여 모재의 전처리를 실시하였다. 전처리 과정은 모재의 가열과정과 이온 세척의 두 부분으로 나뉘어 연속적

으로 실시하였는데 모재의 가열은 플라즈마 중의 전자빔의 방향을 전자석으로 조절하여 모재에 조사 시킴으로서 진행되는 전자빔 가열 방식 (Electron Beam Heating, EBH)을 택하였다. 이 방식은 자전 및 공전이 부여되는 복잡한 jig의 회전시 저항체 가열 등의 다른 방법에 비하여 장비 구성과 작업 진행상에 커다란 이점을 가진다. 이온 세척은 음전위가 가해진 모재에 아르곤 이온을 조사하여 이루어졌다.

코팅은 티타늄 source(cathode) 바로 위에서 질소 gas와 아세틸렌 가스를 각각 질소와 탄소원으로 분사시키면서 진행되므로 코팅층의 구성은 질소와 아세틸렌의 분압 및 전체 가스 압력에 의하여 조절할 수 있었다. 표 1에는 전처리와 코팅 공정에서 사용된 공정 조건을 나타내었다. 또한 코팅층의 조성은 Auger spectroscopy를 이용하여 금속(Ti)/비금속(C+N)과 비금속 중의 탄소와 질소의 양을 상대적 값으로 구하였다.

Table 1. Coating Conditions

Process	Condition
EBH	Gas : Ar 99.999%
	P_{work} : 0.04~0.05 Pa
	V_{arc} : 27 V
	Time : 15 min
Ion Etching	Gas : Ar 99.999%
	P_{work} : 0.05~0.06 Pa
	V_{sub} : -300 V
	V_{arc} : 38 V
Time : 5 min	
Coating	Gas : N_2, C_2H_2
	P_{tot} : 800~2,000 Pa
	$P_{C_2H_2}/P_{N_2}$: 0/1, 0.35/0.65, 0.56/0.44, 0.75/0.25, 1/0
	V_{arc} : 41 V
	I_{sub} : 300 mA
Time : 75 min	

3. 결과 및 고찰

피막의 조성 분석 결과를 그림 1에 나타내었는데, 코팅의 전 두께에 걸쳐서 균일한 탄소와 질소 및 티타늄의 농도 분포를 나타내고 있어서 코팅이 균일하게 이루어 졌음을 알 수 있었고 XRD 결과로 부터 Ti(C, N) 단상에 의한 sharp한 peak을 확인하였다. 코팅층과 모재의 계면에 형성된 수백 Å 두께의 티타늄 층과 TiN층 interlayer는 Ti(C, N) 피막의 부착력을 증가시키기 위한 것이었다. 절삭 소지의 코팅시 부착력에 영향을 줄 수 있는 표면의 산화물 층이나 기타 오염물은 각각 전처리시의 이온 세척과 모재 가열에 의하여 제거되었음을 산소나 탄소의 분포 등에서 확인할 수 있었다.

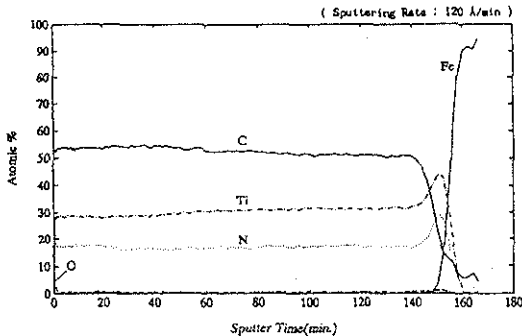


Fig. 1. A typical Auger concentration depth profile of Ti(C, N) film. ((C+N)/Ti=2.2, and N/(C+N)=0.26)

전체 반응 가스 압력이 증가할수록 코팅층의 비금속 성분의 분율이 증가하는 결과를 그림 2에 나타내었다. 이 결과에서 비금속 성분의 source인 가스의 압력에 따라 비금속 성분이 증가하지만 압력이 1,500 Pa 이상 될 경우에 그 증가율이 감소함을 알 수 있다. 이는 Kajioka 등¹¹⁾이 주장한 바와 같이 전체 가스의 압력이 작은 경우에는 티타늄에 반응 가스의 흡착이 작고 이 경우 질소의 반응도가 아세틸렌 가스에 비하여 커서 질소 가스량의 증가가 비금속 성분의 함유량에 큰 영향을 주는 반면에 탄소 성분은 아세틸렌 가스에 의하여 증가하지만 그 양은 비금속 성분의 전체량에 영향이 적은 것

로 생각된다. 그러나 전체 압력이 1,500 Pa 이상이 되면 반응 가스의 흡착이 증가하고 질소와 아세틸렌의 반응도의 크기도 바뀌게 될 것이다. 이 때 코팅층 내의 탄소의 함유량은 아세틸렌 가스의 양에 민감하게 증가하지만 질소의 함유량은 아세틸렌과는 달리 질소 가스의 반응도가 작아지면 가스 압력이 증가함에 따라 오히려 감소하기 때문에 전체 가스의 압력 증가에 따른 비금속 성분의 증가율은 둔화되는 것으로 생각된다.¹¹⁾

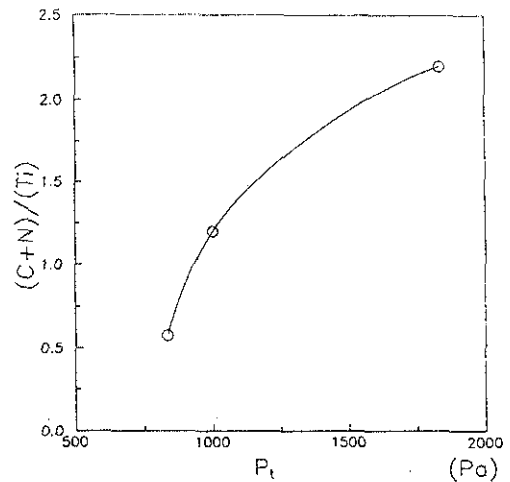


Fig. 2. Effects of total gas pressure on the concentrations of non-metallic components of Ti(C, N) films. ($P_{C_2H_2}/P_{N_2} = 3$)

코팅시 사용된 질소의 분압과 코팅층 내의 비금속 성분중의 질소량과의 관계를 그림3에 나타내었다. 반응 가스 중에서 질소의 분압이 증가할수록 코팅층 내의 질소량은 증가하였으나 그 관계는 직선적이지 않았다. 즉, 분압 증가에 대하여 코팅층의 질소량이 증가한 후 질소가 전체 가스중 60% 이상이 되면 코팅층의 비금속 성분은 거의 질소로 되어있음을 알 수 있다. 이 결과는 질소 가스의 분압이 60% 이상으로 증가하면 증발된 티타늄의 표면은 질소 흡착에 의하여 거의 포화 되기 때문일 것으로 추정된다.¹¹⁾

비금속 성분이 티타늄양 이상이 되면 코팅층의 조성이 상태도상의 단상 구역을 초과할 가능성이

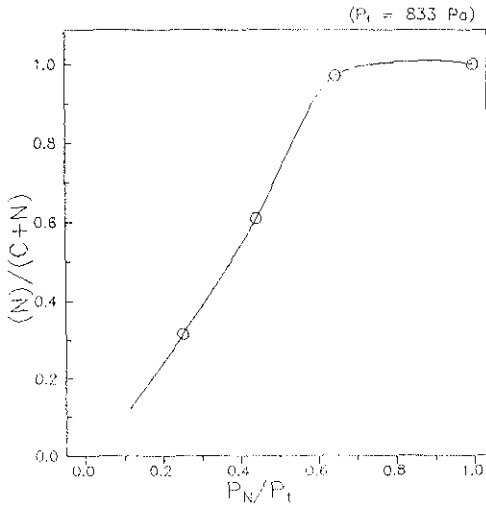


Fig. 3. Effects of nitrogen partial pressure on the nitrogen concentrations of Ti(C, N) films. (total pressure=833 Pa)

있다는 것을 의미하므로 코팅층의 물성에 있어서 중요한 의미를 가진다. Ti-N과 Ti-C의 이성분계 상태도에서 추정하여 보면 Sundgren 등이 보고한 바와 같이¹²⁾ Ti-N의 경우에는 비금속/티타늄의 조성비가 정량적 조성에서 최대의 경도를 나타내지만 1 이상일 경우 감소하며 반면에 Ti-C의 경우에는 정량적 조성보다 탄소가 많을 경우 잉여 탄소가 diamond like carbon의 형태로 형성될 가능성이 있어서 탄소 함유량의 증가는 미소 정도의 계속적인 증가로 나타날 수 있다. 따라서 코팅의 중요한 물성인 미소 경도는 비금속 중 탄소/질소의 함유량비 뿐만이 아니라 비금속/금속의 성분비의 함수가 된다.

따라서 그림 2와 3에서 나타난 결과로부터 폭포로 하는 코팅층의 물성을 재현하기 위하여는 아세틸렌/질소 가스의 분압비 뿐만이 아니라 반응가스의 전체 압력을 코팅전에 결정해야 함을 알 수 있는데 각 반응 가스의 반응도를 고려한 유효 가스 압력의 개념을 도입하면 이 관계를 보다 쉽게 정립할 수 있다. 즉 가스의 분압(P_g)은 일정한 온도와 부피하에서 가스중의 농도(C_g)와 비례하고 이 중의 일부분이 티타늄과 반응하여 코팅층을 형성한다

고 할 때, 가스분압과 코팅층에서의 조성과의 관계식은 다음과 같다.

$$P_g \times r = C, \dots\dots\dots (1)$$

여기서 r 은 반응가스와 증발된 티타늄과의 반응도이며 C_g 는 코팅층 내부에서의 조성이다. 가스의 반응도는 온도, 반응 가스의 전체 압력, 반응 가스의 조성 및 기판에 가해진 bias 전압의 함수로 알려져 있으나¹¹⁾ 본 연구와 같이 일정한 온도를 사용하고 코팅시에 bias를 사용하지 않는 경우에는 반응 가스의 압력과 조성의 영향만을 고려하면 될 것이다.

아세틸렌과 질소의 반응도를 각각 r_N 과 r_C 로 할 때, 보정 계수 $f=r_C/r_N$ 를 이용하여 전체 압력을 질소 당량으로 환산한 압력을 유효 압력으로 정의한다면 유효 압력 (P_{eff})은 다음과 같다.

$$P_{eff} = P_N + (f \times P_C) \dots\dots\dots (2)$$

또 위의 그림 2, 3에 나타난 결과에서 보정 계수 f 는 다음 식에 의하여 실험적으로 구할 수 있다.

$$f = r_C/r_N = (C_C/C_N) \times (P_N/P_C) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 C_C 와 C_N 은 각각 코팅층에서의 탄소와 질소의 농도이다. 따라서 보정계수 f 는 반응도에 대한 반응가스의 압력과 조성의 영향을 실험적으로 구한 값이 되며, 이를 이용하면 아세틸렌의 압력과 반응도를 질소에 해당하는 당량으로 환산하여 보다 간편한 압력, 반응도 및 코팅층 조성간의 상호 관계를 구할 수 있다. 즉,

$$P_{eff} \times r_N = C_{(C+N)} \dots\dots\dots (4)$$

$$P_N/P_{eff} = C_N/C_{(C+N)} \dots\dots\dots (5)$$

와 같이된다. 반응 가스의 조성을 바꾸어 실험하면 그림 2와 유사한 전체 압력과 비금속 성분의 관계에 대한 여러 결과들을 얻을 수 있으며 이 결과들을 잇식(2)~(5)를 이용하여 전체 압력을 유효 압력으로 환산하여 그림 4에 종합하여 나타내었다. 또한 전체 압력의 변화시에도 각각의 압력의 크기에 대하여 반응 가스의 조성과의 비금속 성분 중 질소의

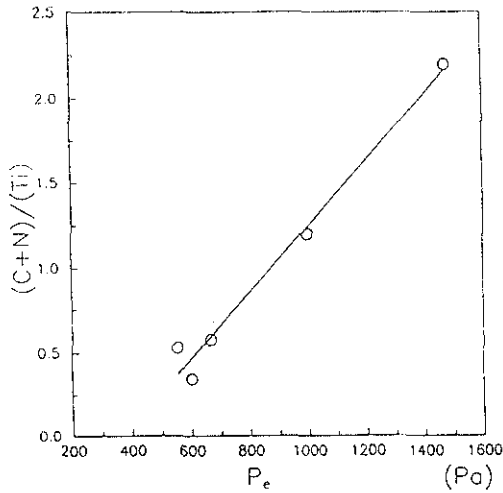


Fig. 4. Effects of effective total gas pressure on the concentrations of non-metallic components of Ti(C, N) films.

함유량에 대한 여러 결과를 얻을 수 있고 위와 같이 유효 압력의 개념을 적용하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

실제 코팅 작업에서 임의의 비금속/금속의 조성비를 선택할 경우, 그림 4로부터 해당하는 유효 전

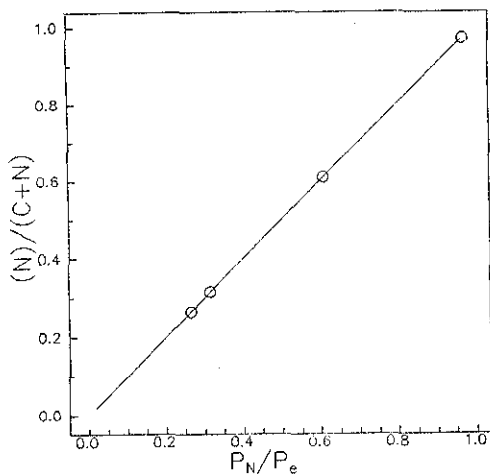


Fig. 5. Effects of nitrogen partial pressure normalized by the effective total gas pressure on the nitrogen concentration among the nonmetallic components of Ti(C, N) films.

체 가스 압력이 주어지는데 식(2)를 이용하여 역산하면 선택된 비금속/금속의 조성을 가지기 위한 질소와 실제의 전체 가스 압력과의 관계를 다음 식으로 표현되는 일련의 iso-concentration line에서 구할 수 있다.

$$P_N = -\{f/(1-f)\}P_t \dots\dots\dots (6)$$

즉 질소 가스의 압력과 전체 가스 압력이 동시에 변하여도 유효 가스 압력은 일정하므로 한 직선상의 관계에 있으면 일정한 비금속/금속의 조성비를 가지게 된다. 또한 그림 5로 부터 비금속 중의 질소의 목표량에 따라 P_N/P_{off} 를 정하면 같은 방법으로 이 질소량에 해당하는 질소 가스의 압력(P_N)과 전체 가스 압력(P_t)은 다음과 같이 표현되는 식으로부터 구할 수 있다.

$$P_N = \{(1-fA)/(1+A-fA)\}P_t \dots\dots\dots (7)$$

$$\text{단 } A = P_N/P_t$$

결론적으로 목표로 하는 비금속/금속 및 질소/(탄소+질소)조성비를 가지기 위한 공정 변수의 설정은 위의 두 직선이 교차하는 점이 나타내는 질소 분압과 전체 가스 압력을 설정하면 된다(그림 6). 따라서 전체 가스 압력의 변화와 가스 조성의

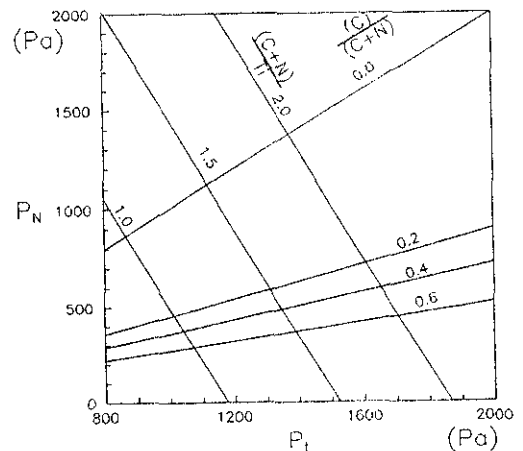


Fig. 6. Iso-concentration lines to set the gas pressures to control Ti(C, N) composition.

변화 등과 같은 복잡한 공정 변수의 효과를 보다 간편하게 해석할 수 있으며 다양한 조성의 코팅시 대단히 편리하게 사용될 수 있다.

4. 결 론

Ti(C, N) 코팅층의 물성은 비금속/탄화합물 조성비와 비금속 성분중 탄소/질소의 조성비에 의하여 결정된다. 이들 조성을 결정하는 공정 변수는 각각 반응 가스 중의 조성비와 전체 가스 압력이다. 그러나 코팅시 이 변수들을 독립적으로 선택하기 보다는 유효 가스 압력의 개념을 도입하여 특정한 임의의 조성을 가지는 코팅층 형성을 위한 공정 변수간의 관계를 정립할 수 있었다.

후 기

본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. D. Munz, D. Hofmann and K.Hartig : Thin Solid Films, 96 (1982) 79
2. R. L. Hatsdchek : American Mechanist, 3 (1983) 129
3. J. P.Chubb and J. Billingham : Wear, 61 (1980) 283
4. J. M. Molaius, A. S. Korhonen, H. Kankaanpaa and M. S. Sulonen : J. Vac. Sci. Tech., A4 (1986) 2686
5. A. Matthews and D. G. Teer : Thin Solid Films, 72 (1980) 541
6. Li Pengxing, Z. Meihua, Qi Zuan, L. Xingfang and Y. Fan : J. Vac. Sci. Tech., A5 (1987) 187
7. C. T. Wan, D.L.Chambers and D. C. Carmichael : J. Vac. Sci. Tech., 8 (1971) VM99
8. H. Holleck : J. Vac. Sci. Tech., A4 (1986) 2661
9. J. P. Chubb, J. Billingham, D. D. Hall and J. M. Walls : Metals Tech., 7 (1980) 293
10. H. Holleck and H. Sultz : Thin Solid Films 153 (1987) 11
11. H. Kajioka, K.Higichi and Y. Kawashimo : Thin Solid Films, 228 (1993) 280
12. J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson and S.-E. Karlsson : Thin Solid Films, 105 (1983) 353