한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 30, No. 3, Jun. 1997
<연구논문>

초경합금의 플라즈마 질화처리에 의한 표면물성 변화

김 기 호

충북대학교 재료공학과

Change of Surface Characteristics of Cemented Carbide by Plasma Nitriding

K. H. Kim

Department of Materials Engineering Chungbuk National University

Abstract

WC-Co base cemented carbides were plasma nitrided to obtain more hardened surface layer. The surface hardness of Hv1338 which is higher than a non-treated one by 30%, and the hardened layer thickness of about 50㎛ were obtained by the treatment of 3hrs under the conditions of 550℃, and 5torr of gas pressure of which composition was 1:1 of N_2:H_2.

The nitrided surfaces had WN and W_2N phases in the non-coated samples and AlN phase in the alumina coated samples as the results of X-ray results, and showed surface roughness of 5㎛ which were caused by the sputtering action of the plasma gases. The hardened layer exihibits an enhanced wear resistance during the cuttability test.

1. 서 론

질화물은 높은 융점 및 경도, 전기적 특성, 화학적 안정성 등의 면에서 재료의 표면처리 피막으로서 매력을 끌고 있다. 일반적으로 질화층은 두가지 방법으로 얻어지고 있다. 그 하나인 가스질화법에서는 고온도의 암모니아분위기 중에 물체를 두어서 암모니아 분해로 생기는 질소의 내부확산으로 질화막이 얻어진다. 다른 한가지 방법인 플라즈마 이온질화에서는 질소함유가스를 플라즈마 상태로 만들고 이 플라즈마 내에 물체를 두어, 반응성이 강한 질소이온과 물체사이에 반응을 일으켜 질화물층을 형성시키는 것이다.

이 방법은 1963년경 미국의 D. M. Mattox[1]에 의해 처음으로 제안된 것으로, 그 후 고주파 방전법, 아크방전법, 중공음극방전법 등의 개량이 이루어졌다[2, 3]. 플라즈마 이온질화의 특징으로서는 무공해처리를 할 수 있다는 점과 질화속도가 신속하다는 것이다.

이와같이 다양한 장점을 갖춘 플라즈마 질화를 이용하여 공구강, 스텐리스강, Ti, Zr, Nb 등 여러가지 금속재료들에 대하여 표면에 질화물을 형성시켰다는 보고서[4-6]는 있으나 초경합금에 대하여 처리하였다는 보고서는 찾아볼 수 없었다.

초경합금 표면의 경도를 높여 절삭능력을 향상시켜주기 위하여 현재는 CVD나 PVD에 의해 Al_2O_3,

TiN 등을 피복시키는 방법이 이용되고 있으나, 직접적인 피복으로는 기지조직과의 열팽창계수 차이가 커서 피복 박막이 벗겨지거나 일부분이 떨어져 나가는 peeling현상이 나타난다.

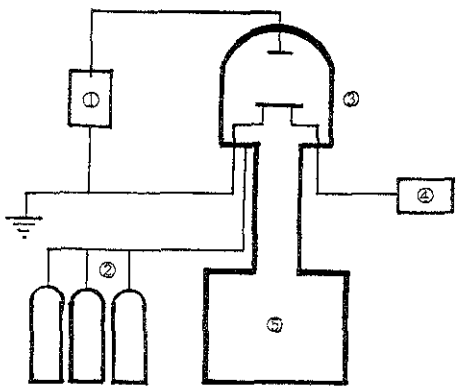
이를 방지하기 위하여 중간에 ZrN, TiN, TiCN 층을 피복시키는 등의 완충층처리를 해야 하므로 처리과정이 복잡하게 된다.

본 플라즈마 질화에 의하면, 질소이온이 침투하여 표면 경화층이 얻어지므로 침투 깊이에 따라 농도구배가 생겨 경사기능재료의 역할을 하게 되므로 표면박리 문제가 없을 것이며, 표면에서는 질화물의 높은 경도가 얻어지게 되므로 초경합금 본래의 목적인 절삭가공의 극한 조건하에서의 내마모성을 향상시킬 것으로 예상된다. 여기서는 처리과정에 영향을 미치는 각 인자들의 변화가 얻어지는 질화막의 특성에 미치는 영향을 조사하여 보고하는 것이다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 플라즈마를 얻기 위하여 직류고전압을 가해주는 방법을 이용하였다. 방전실 벽(+)과 시료(−)에 직류전압 100～1500V를 연결하면 전위차에 의거 방전실내 가스의 분자 또는 원자가 전리되어 이온화되고, glow방전에 의한 발광현상을 나타낸다. 이때, 처리가스로서 질소를 사용할 때, 그 양이온은 가속되어 큰 운동에너지를 갖고 음극측 시료표면에 충돌하여 이온은 표면에 흡착되고 시료는 가열되며, 350～400℃의 저온에서도 그 표면에 질소가 포화되는 것으로 보고되어 있다[7]. 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

시편은 H사에서 만들어진 일반적 조성의 초경합금 및 CVD에 의한 알루미나피복 초경합금으로 하였으며, 그 기본조성은 탄화텅스텐(WC) 95wt.%와 코발트(Co) 5wt.%로 되어 있다. 시편의 표면을 알코올로 세척하여 이온질화 방전실 내에 설치하고 1torr 이하로 배기한 후 알곤 및 수소 flash를 3회 가하여 로내를 완전히 수소로 치환시켰다.



① power supply
② gas bomb and mass flowmeter
③ reaction chamber
④ thermocouple and pyrometer
⑤ vacuum system and gauge

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for plama ion-nitriding

여기에 1～5torr의 범위에서 약 700V의 직류전압을 가하여 수소충격에 의한 시편 표면의 불순물 제거 및 산화물의 환원에 의한 활성화를 도모하였다. 그 후 10^{-5}torr이하로 진공시킨 후 질화를 위한 1～5torr의 질소 및 수소의 혼합가스로 치환시킨 후 1～6시간에 걸쳐 이온질화를 하였으며, 이때 전류의 크기를 조절하여 시편의 온도를 550～650±10℃범위에 있도록 하였다. 온도측정은 시편 바로 밑에 설치한 K-type열전대로 하였다. 이온질화 처리가 끝난 후 시편은 진공 중에서 자연냉각시켰으며, 표면경도, X-선 회절시험, 절삭시험 및 전자현미경 사진촬영 등을 통하여 물성 및 표면의 변화상태를 알아보았다. 경도측정 조건은 50g의 하중으로 30초간 가하여 10회 측정한 결과를 평균하여 구하고, 절삭시험은 일반탄소강봉의 각속도를 약 0.15㎞/min., 절삭깊이 0.5㎜로 절삭한 후 절삭거리에 따른 시편의 중량감소를 측정하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

이온질화처리에는 질소, 알곤 및 수소를 사용하였다. 알곤은 분위기 치환을 위한 것이며, 수소는 질화처리의 활성화를 도모하는 원소이다.

가스조성에 따른 이온질화 효과, 즉 경도 변화는 <표1>과 같았다.

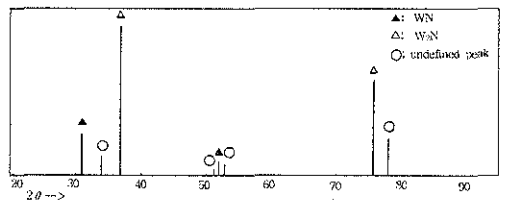
표에서 알 수 있듯이 알루미나막이 피복되지 않은 일반 시편에 대한 경도는 플라즈마 이온질화로 최대 Hv1338을 나타냈으며, 처리하지 않은 시편의 Hv1021보다 약 30%의 증가를 나타냈으며, 질소:수소의 비율이 5:5에서 최대의 경도증가 효과가 얻어졌다. 또한 질소 : 수소의 비율이 9:1이상으로 질소의 비율이 너무 많아지면 경도의 증가율은 도리어 감소되는 것으로 나타났다. 특히 전부 질소로만 되어있는 분위기하에서 처리된 경우에는 기지조직의 경도 Hv1021보다 훨씬 낮은 Hv800의

Table 1 The effect of treatment conditions on the micro-Vickers hardness of the samples.

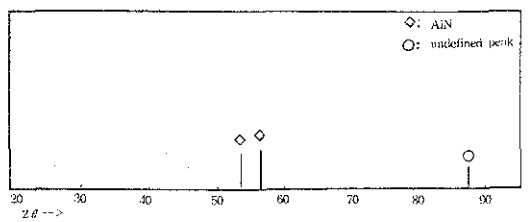
Sample	Treatment conditions	Hardness(Hv)
Non-coated	Not treated	1021
〃	550℃,5torr,3hr $N_2 : H_2 = 3 : 7$	1258
〃	〃 $N_2 : H_2 = 5 : 5$	1338
〃	〃 $N_2 : H_2 = 7 : 3$	1273
〃	〃 $N_2 : H_2 = 9 : 1$	1115
〃	〃 $N_2 : H_2 = 10 : 0$	800
Al_2O_3 coated	Not treated	1448
〃	550℃,5torr,3hr $N_2 : H_2 = 3 : 7$	1575
〃	〃 $N_2 : H_2 = 5 : 5$	1962

값을 나타내었는데, 이것은 질소의 sputtering작용으로 시편 표면이 비산되고, 내부의 밀도가 낮은 부분이 노출되므로 경도가 낮게 나타나는 것으로 판단되었다. 이를 뒷받침하는 근거로서 曾根 등[8]이 순철의 이온질화에서 분위기 가스중 수소의 존재로 산화물, 수산기, 불순물 등의 제거 가능함을 주장하였으며, 수소를 포함하지 않은 가스에 의한 처리로서는 질소이온의 sputtering에 의한 시편의 중량감소가 일어나고, 수소와의 혼합가스에 의해서 비로소 질화작용이 나타나고 중량 증가가 있음을 주장하였다. 또한, 南部 등[6]에 의하면 (수소+질소) 플라즈마 중에서 $N_2^+ + H_2 \rightarrow (N_2H)^+ + H$ 등의 이온 반응으로 N_2^+가 감소하고 N_2^+에 의한 기판의 sputtering은 제어되고 질화는 가속화 된다고 주장하였다. 수소는 원자크기가 작아 쉽게 초경표면에 침입해 들어갔다가 포화농도 이상이 되면 다시 빠져 나오며 이로인해 초경표면은 활성화 상태를 유지하며 수소에 대신하여 질소가 쉽게 내부로 확산해 들어갈 수 있도록 조장하는 역할을 할 것으로 생각된다. 高瀬 등[9]에 의하면 질소와 수소의 혼합가스에 의한 특수강의 이온질화에서 질소의 함유량이 0.01%정도로 매우 적더라도 이온질화 처리시간이 길어지면 질화효과가 나타나는 것으로 주장하였다. 이와같이 경도증가가 나타나는 이유는 반응성이 큰 질소이온의 침투로 소재가 질화되어 W나 Co의 질화물이 생성되거나 결정내에 질소원자의 침입으로 인한 것으로 판단되었으며, Fig. 2에서 나타낸 바와같이 X-선 회절선에 질화텅스텐의 피크가 있음을 확인할 수 있었다. 회절상에서 WC 및 WN, W_2N의 피크의 위치는 유사하여 구분짓기 곤란한 부분이 있으므로 질화처리전 시편에서 나타나지 않았던 피크만을 표시하였다.

한편, 알루미나 피복 시편의 경우에는 이온질화처리로 경도가 최대 Hv1962로서 미처리 시편의 Hv1448보다 약 35%의 높은 증가율을 나타내었다. 이것은 AlN의 생성에 기인한 것으로 생각되



(a)non-coated sample



(b)Al_2O_3 coated sample

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the plasma nitrided samples.

었으며 X-선 회절상에 AlN피크가 있음을 확인할 수 있었다. Al은 특히 질화 촉진원소로 작용하는 것으로 알려져 있다[10]. 그러나, 나중에 표면사진(Fig. 6)에서 보여 주듯이, 알루미나 피복시편에서는 이온질화 처리로 표면상태가 거칠어지는 문제가 발생함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 처리온도 550℃, 가스압력 5torr, 가스조성 수소 : 질소=1 : 1의 조건에서 3시간 이온질화 처리하였을 때의 시편 표면으로부터의 깊이에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. 표면으로부터 50 ㎛까지는 경도 증가가 두드러졌으나, 그 이상의 깊이에서는 경도가 급감하여 약 70㎛에 다달으면 경도는 거의 소재의 값으로 환원됨을 알 수 있다. 알루미나 피복 시편에서는 경도값의 편차가 컸었는데, 이는 뒤의 Fig. 6에서 보여주는 바와 같이 이온질화 처리로 부분에 따라 피막이 뭉쳐지기 때문인 것으로 판단 되었다.

깊이에 따라 경도 구배가 있다는 것은 질화정도에 차이가 있는 것을 의미하며, 깊이가 깊어질수록 표면으로부터의 확산거리가 멀어지므로 질화정도가 낮아진다고 볼 수 있다. 그럼에서 보는 바와

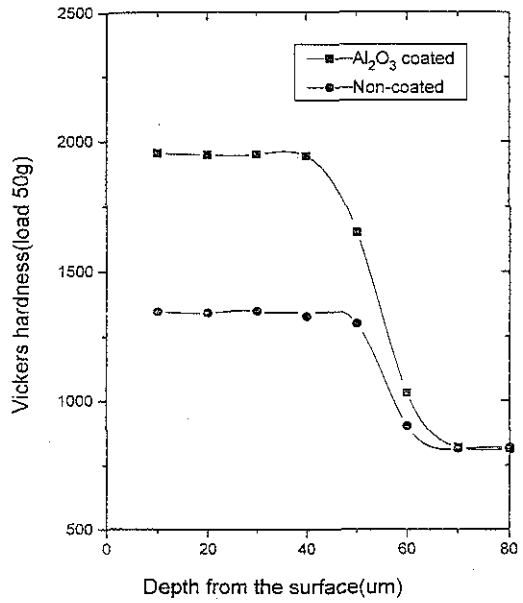


Fig. 3 Hardness curves for the samples ionnitrided at 550℃, 3h and 5torr of which composition was 1:1 of H_2:N_2.

같이 약 20~30㎛에 걸쳐서 경도구배가 있으므로, 피복질화막에서와 같은 층간에 급격한 조성변화에 따른 열팽창계수의 차이로 인한 표면박리현상은 훨씬 적어질 것으로 예상된다.

처리가스압력 5torr, 처리온도 550℃ 및 650℃, 가스조성 수소 : 질소=1 : 1의 조건에서 처리시간에 따른 경도 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

초기에는 처리시간에 비례하는 경도증가를 나타내다가 일정시간 후에는 포화값에 이르는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 표면의 질화가 이루어 짐에 따라 질소농도가 포화상태에 이르고, 내부로의 침투확산이 늦어지기 때문이라고 생각된다. 즉, 질소의 시편 내부로의 확산이 율속단계로서 질소의 존재량은 확산거리에 반비례하게 된다. 南部 등[6]에 의하면, 티타늄의 이온질화에 따른 단위표면적당 중량증가에 근거하여 계산된 질화속도 상수는 처리온도와 더불어 증가하며 가스에 의한 열질화보다 약 20배정도 큰 것으로 보고하였다.

또한, 플라즈마 발생 전력을 크게할수록, 또 가

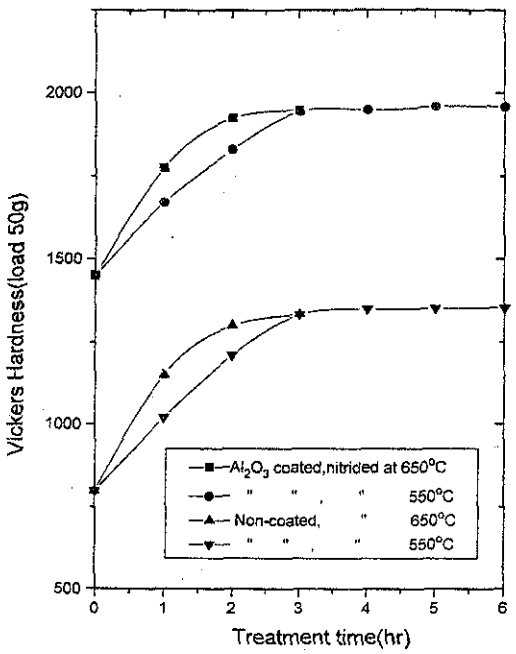


Fig. 4 Variation of hardness with the treatment times and temperatures

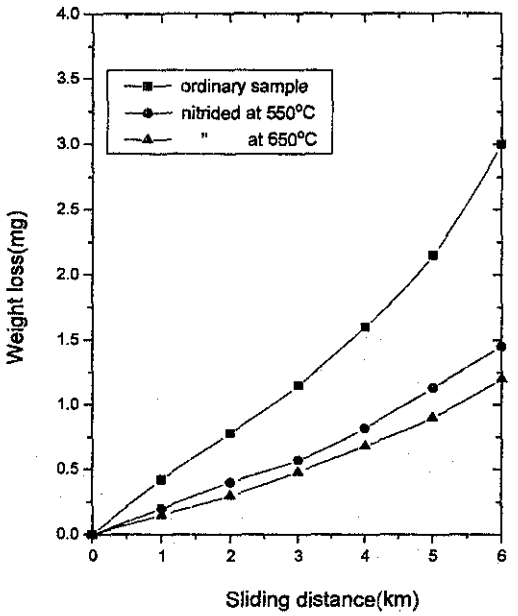


Fig. 5 The effect of sliding distance on the weight loss of the sample in cutting test.

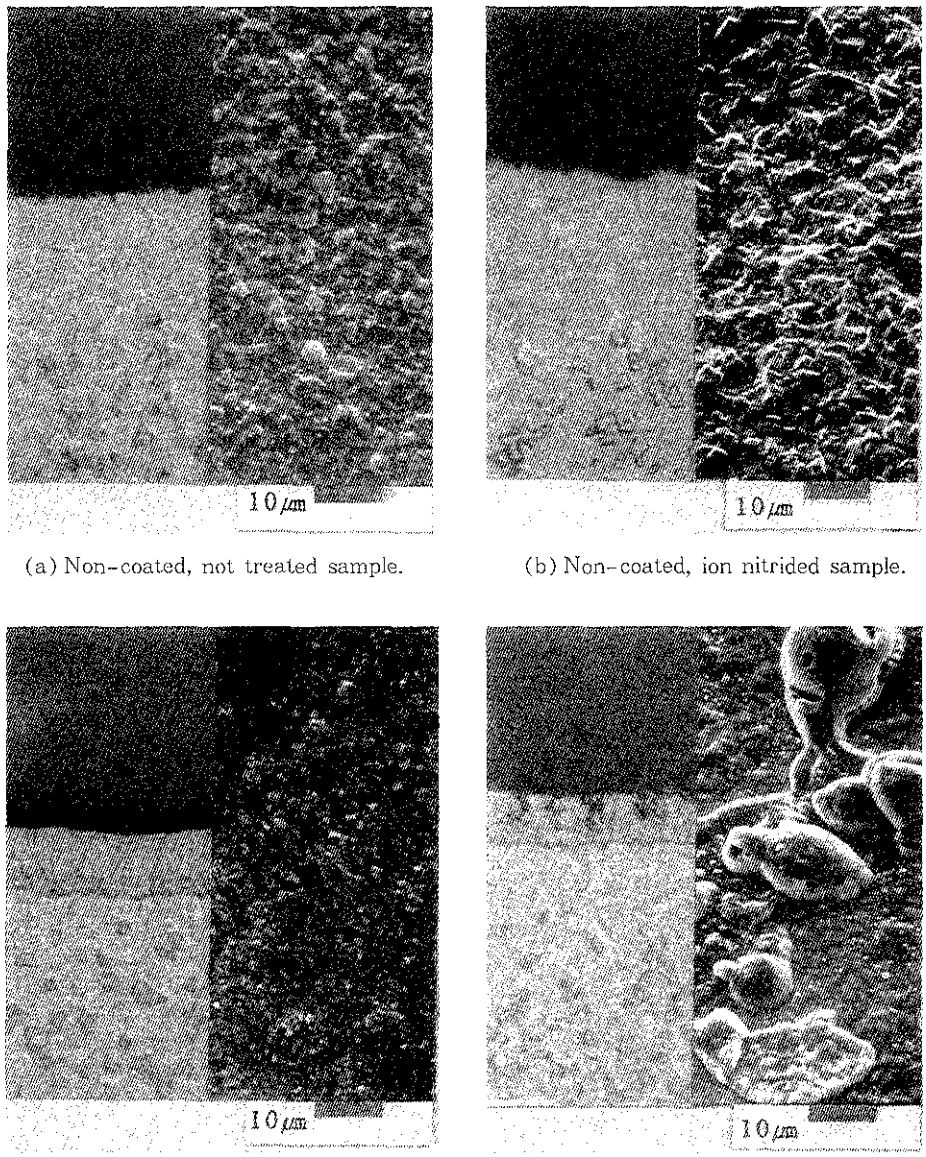
스 압력이 높을수록 질화속도상수는 커진다고 보고하였다. 그림에서 알 수 있듯이 처리온도가 높을수록 3시간 이내의 초기 질화효과는 빨랐고 침투깊이는 깊었다. 한편, 방전실내의 가스압이 커질수록 가스의 이온화율은 작아지는 것으로 되어 있으며, 플라즈마가 발생되기 위하여는 1~5torr범위의 압력이 적당한 것으로 되어 있다[11]. 그 이상의 가스압에서는 반응관내 전체적으로 glow방전이 일어났으며, 5torr이하에서는 음극표면 전면에서 질화처리에 적당한 것으로 알려진 비정상 glow 방전에 의한 플라즈마가 발생하였다. 앞에서 제시한 바와 같이 처리시간에 따른 경도증가의 변화로부터 5torr에서는 온도가 높을수록 이온질화효과는 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 초경합금을 이용하여 절삭시험한 결과로서 절삭거리에 따른 시편의 중량감소를 나타낸다. 이온질화처리 시편의 마모량은 경질층이 없는 시편보다 적었다. 또한 질화 처리 온도가 높을수록 마모량이 적게 나타났다.

절삭시험 후 이온질화 처리시편의 표면을 육안관찰한 결과 균열과 박리상태가 약간 있었으나 정성적인 비교를 위해 별도로 시험한 TiN피복 시편보다 그 정도는 훨씬 적었다. 그 까닭은 이온질화처리 시편에서는 깊이에 따른 농도구배로 경도변화도 구배를 갖게 되지만 TiN피복시편에서는 농도구배 없이 층상조직으로 되어있기 때문이라고 생각되었다.

질화물은 절삭가공시 야기되는 1500℃ 이하의 산화성 분위기에서 탄화물보다 열역학적으로 더 안정한 것으로 보고되어 있다[9]. 따라서 초경합금 표면에의 질화층 형성은 절삭능을 향상시킬 것이다.

Fig. 6(a)는 질화처리전의 경질막이 피복되지 않은 시편의 단면 및 표면 사진으로 비교적 평탄한 모습을 보여준다. 이를 이온질화 처리하였을 때 (b)와 같이 표면이 거칠어지는 것을 알 수 있다. 이것은 이온질화시 플라즈마 이온들의 충격에 의한 sputtering 작용에 의한 것으로 생각되며,



(a) Non-coated, not treated sample.

(b) Non-coated, ion nitrided sample.

(c) Al_2O_3 coated, not treated sample.

(d) Al_2O_3 coated, ion nitrided sample.

Fig. 6 Photographes of cross-section(left side) and surface(right side) of the samples.

결정입들이 잘 노출되어 있는 것을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 玉本 등[11]의 보고에서도 확인할 수 있으며, 강의 이온질화에서 처리시간에 따라 표면조도가 증가하는 것으로 주장하였다. 사진에서 표면 sputtering으로 약 5㎛정도의 요철이 생성되며, 따라서 sputtering에 따른 공구의 치수변화로 가공면의 치수변화가 일어나지 않도록 주의가 필요하다. (c)는 질화처리전의 탄화티탄피복초경합금에 다시 알루미나를 피복시킨 시편의 단면 및 표면사진이다.

표면에는 알루미나의 미세한 입자들이 균일하게 피복되어 있음을 보여준다. 그러나 이를 질화처리하면 그림(d)와 같이 부분부분이 부풀어 오르고 그 위에 작은 구멍이 있는 것을 볼 수 있다.

이것은 표면의 피복 알루미나층이 접착력 향상을 위하여 처리된 중간의 TiCN층과 반응하여 플라즈마에 의해 용해되고 표면장력으로 응집된 상태로서, 응고시에 포화되었던 가스가 방출되어 구멍이 생긴 것으로 판단된다.

이 부분에 대한 EDAX분석 결과의 일부를 Fig. 7에 나타냈으며, 분석 범위에 따라 그 조성이 크게 차이가 있었으나 주로 Al성분과 Ti성분으로 되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로 볼 때 초경합금의 이온질화처리에는 경질막의 피복처리가 되지 않은 일반 초경합금을 이용하는 것이 더 효과적임을 알 수 있었다.

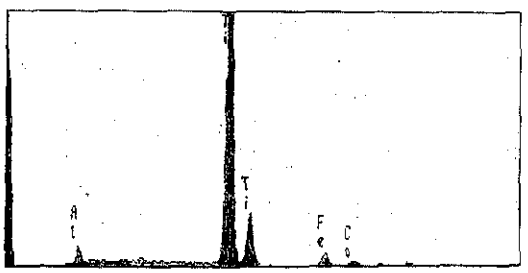


Fig. 7 One of the EDAX results of the ion-nitrided sample coated with Al_2O_3.

4. 결 론

표면경질층을 얻기 위하여 WC-Co 기지의 초경합금을 플라즈마 이온질화 처리하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 경질피막처리가 안된 일반 초경시편을 처리온도 550℃, 가스압 5torr, 가스조성 수소 대 질소의 비가 1 : 1인 조건하에서 3시간 플라즈마 이온질화처리하여 경도는 Hv1338로서 비처리 시편보다 약 30%증가시킬 수 있었다. 이로서 경질층을 얻기위한 복잡한 CVD, PVD처리를 하지 않고도 표면 경도를 증가시킬 수 있는 방안으로 생각되었다. CVD에 의해 알루미나 피복된 초경합금에 플라즈마 이온질화한 결과 표면경도는 Hv1962로서 미처리 시편보다 약 35%증가하였으나 이온질화처리에 의해 알루미나 피복층이 부풀어 올라 뭉쳐지는 현상이 나타났다. 따라서 알루미나 피복 초경합금의 이온질화는 부적당한 것으로 판단되었다.

2) 위와 같은 조건하에서의 처리로 표면 조도가 약 5㎛이 되었고, 약 50㎛의 두께에 걸쳐 경도증가 효과가 얻어졌으며, 그 효과는 처리온도가 높을수록 빨랐다.

3) 절삭시험 결과 절삭거리 6km에서 이온질화처리 시편의 중량감소량은 미처리 시편의 약 1/3 정도인 것으로 나타났으며, 일부분이 떨어져 나가는 peeling현상도 적었다.

후 기

이 논문은 1995년 충북대학교 학술연구재단 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. D. M. Mattox and J. E. McDonald : J. Appl. Phys., 31 (1963) 2493.
2. J. L. Vossen : J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 319.
3. 電氣學會編 : "放電ハンドブック", 電氣學會, (1973).
4. 浦尾亮一, 北川清三 : 表面技術, 41,5 (1990) 106.
5. 前川英明, 明石和夫 : 表面技術, 44,1 (1993) 17.

6. 南部俊和, 竹本幹南：表面技術, 44,5 (1995) 442.
7. 由中久彦："イオン窒化法", 日刊工業新聞社, 東京(1988).
8. 曾根 匠, 綱澤榮二：熱處理, 23,6 (1984) 316.
9. 高瀨孝夫, 藤村候夫,中村康彦：熱處理 21卷6號 (1981) 288.
10. 木下治久：高密度プラズマ應用プロセス技術, リアライズ社, 東京(1993).
11. 竹田博光："セラミックコーテイング", 日刊工業 新聞社, 東京(1988).
12. 玉本圭司, 石井芳朗：表面技術協會, 第88回講演大會要旨集(1993) 117.