

Ti(C, N) 피막의 내마모 특성에 대한 조성의 영향

고경현 · 안재환 · 배종수* · 정형식*

아주대학교 재료공학과

*한국기계연구원 재료공정 연구부

Effects of Composition on the Wear Characteristics of Ti(C, N) Films

Kyung H. Ko, Jae H. Ahn, J.S. Bae* and H.S. Chung*

Dept. of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon

*Dept. of Materials Processing, Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon

초 록 반응 가스 분압의 조절에 의한 HCD식 이온 도금법으로 다양한 조성의 Ti(C, N) 경질 피막을 ASP30 공구강에 도금하였고 이 피막의 내마모성에 대한 조성의 영향을 경도, 밀착력 및 마모 기구의 변화 등의 관점에서 고찰하였다. 경도는 질소나 탄소와 같은 비금속 성분량의 증가에 비례하지만 탄소함유량의 증가는 밀착력을 오히려 감소시켰다. 이 경향은 피막 밀도가 비교적 작은 정량적 비 이하인 구간($[(C+N)/Ti] < 1$)에서 보다 그 이상인 조성에서 영향이 뚜렷하였다. 따라서 피막의 내마모 특성은 높은 경도를 유지할 수 있는 ($[(C+N)/Ti] > 1$)인 구역 내에서 밀착력 저하에 의한 adhesive 형태로의 마모 기구 변이를 억제할 수 있는 저 탄소 조성을 가질 때 최대로 된다.

Abstract Hard Ti(C, N) layers of various compositions were coated on ASP30 tool steel employing a reactive HCD ion plating technique. The effect of film composition on the wear characteristics were investigated in lights of hardness, adhesion and wear mechanism. With an increase in the amount of non-metallic component (N, C), the hardness of films increased, but the increase in carbon content resulted in poor adhesion. Within the concentration range of ($[(C+N)/Ti] > 1$), these trends became more clear than in the concentration below stoichiometry. Therefore, the wear resistance could be maximized when the film is deposited with the concentration of ($[(C+N)/Ti] > 1$) for high microhardness and, at the same time, with the low carbon contents not to wear out in adhesive mode.

1. 서 론

질화 티타늄 계열의 경질 재료가 도금된 공구강은 고속도강을 사용하는 경우에 비교하여 3배~10배 까지의 수명 증가는 물론이고 절삭 속도의 향상을 통하여 생산력의 증가를 가져올 수 있다^{1,2)}. 이러한 공구 특성의 향상은 도금 층이 뛰어난 내마모성에 기인하는 것이므로 기본적으로는 경질 피막의 마모 기구에 대한 고찰이 필요하며 나아가 피막 특성에 따른 마모 현상의 변화를 체계적으로 분석하여야 한다. 이러한 관점에서 현재 국내, 외적으로 질화 티타늄계 피막의 조직이나 조성 또는 물성 등과 같은 피막 특성들의 내마모 성질에

대한 영향을 분석, 평가하는 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

피막 특성 중, 내마모성 도금과 같이 경도와 인성이 요구되는 도금 층의 조직은 수 μm 의 두께를 가진 치밀한 도금 층의 요구되므로 이에 적절한 도금 방법이 요구된다. 현재까지 연구된 많은 방법 중에서 Hollow Cathode Discharge (HCD) gun을 이용한 반응식 이온 도금 법은 이온화율이 높고 증발속도가 커서 우수한 생산성을 가질 뿐만이 아니라 플라즈마 내의 이온을 이용한 모재의 in-situ 세척이 가능하므로 코팅 층의 부착력 향상도 꾀할 수 있고 코팅 표면이 매끄러운 장점을 가지고 있어서 경질 재료가 도금된 공구의 상업적 생산

Table 1. Chemical Composition of ASP30 Steel Substrate. (wt%)

성분	C	Cr	Mo	W	V	Co	Fe
함량	1.3	4.2	5.0	6.4	3.1	8.5	bal.

Table 2. Operational Conditions for Ti(C, N) Ion Plating.

Process	Conditions
EBH	$V_{arc} : 27V$ $P_{work} : 0.04 \sim 0.05Pa$ Time : 15min
Ion etching	$V_{sub} : -300V$ $V_{arc} : 38V$ $P_{work} : 0.05 \sim 0.06Pa$ T : 5min
TiN/Ti interlayer coating	Time : 5min $P_{N_2} : 1000Pa$
Ti(C, N) coating	$V_{arc} : 41V$ $I_{sub} : 300mA$ $P_{work} : 0.2 \sim 0.3Pa$ $P_{tot} : 833Pa, 1000Pa, 1833Pa$ $P_{C_2H_2}/P_{N_2} : 0/1 \sim 1/0$ Time : 70min

에 큰 활용이 기대되고 있다³⁾.

공구의 내마모성의 향상을 위한 피막의 도금에 대한 연구는 다양한 경질 피막 재료와 공구소재의 물성을 종합하고 극대화하려는 노력에서 시작된다. 예로, TiC는 TiN보다는 고경도를 가지지만 고속도강 소재에의 부착력이나 절삭시의 윤활성 등은 떨어지는 것으로 알려져 있다. 따라서 일부의 연구에서는 이러한 두 가지 세라믹 코팅의 장점을 모두 이용하기 위하여 TiN과 TiC가 교대로 코팅된 다층피막을 제조한 바도 있었다^{4, 5)}. 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. 그러나 탄소나 질소의 농도에 따라 경도와 같은 피막의 물성이 영향을 받게 되며 결과적으로 내마

모 특성이 변화되게 된다. 본 연구에서는 이와 같은 관점에서 반응식 HCD 이온 도금 법으로 증착된 Ti(C, N) 피막 조성에 따른 내마모 특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 소재로는 endmill이나 drill용으로 주로 사용되는 고속도강 중 미세하고 균일한 탄화물 분포를 가진 ASP30강을 사용하였으며 화학적 조성은 Table. 1에 나타내었다. 소재는 공구용으로 사용되는 경우와 동일한 조직과 경도 값 등의 물성을 부여하기 위하여 560°C/850°C/1180°C의 3단계로 계속적으로 승온하면서 각각 25분/25분/18분 동안 가열 후 oil quenching한 뒤에 565°C에서 90분간 유지한 후 냉각시키는 tempering과정을 3회 반복하여 열처리하였다. 물성 분석용 시편의 크기는 지름 26mm, 두께 3mm의 원판형상을 사용하였는데 이는 피막 층의 특성분석을 용이하게 하고 전처리 공정의 EBH(Electron Beam Heating)시 전자 beam의 조사 면적과 체적의 비를 endmill과 동일하게 하여 실제 endmill의 코팅시 공구가 받는 열에 의한 영향과 유사하게 되도록 고려한 것이다. 준비된 원판형상의 시료는 100, 400, 600, 800, 1000, 1200 mesh SiC 사포를 사용하여 연속적으로 수연마하여 표면조도를 0.3 μ m 정도로 일정하게 하였다.

준비된 시편은 화학세척을 거쳐서 chamber에 장입된 후 전처리를 거쳐서 도금되었다. HCD gun은 crucible에 대하여 전자빔이 60° 굴절에 의하여 조사되도록 설계되었고 이 경우 약간의 굴절 각도의 변화만으로도 jig전반에 걸친 EBH가 비교적 용이하게 이루어질 수 있다. HCD gun으로부터의 전류밀도(300 mA)를 일정하게 유지함으로써 Ti의 증발량을 고정시키고 플라즈마의 total 가스압을 조절하여 비금속/금속의 조성의 비를 0.5~2.5가 되도록 하였다. 또 비금속 성분중 탄소와 질소의 성분비는 아세틸렌과 질소의 분압비를 0~100%로 바꾸면서 실험하였다. 다만 코팅 공정의 초기에 있어서 약 5분간 먼저 1000pa의 압력의 질소를 먼저 공급하여 모재위에 TiN층의 interlayer층을 먼저 형성시킨 후에 다시 질소와 아세틸렌의 분압을 조정하고 공

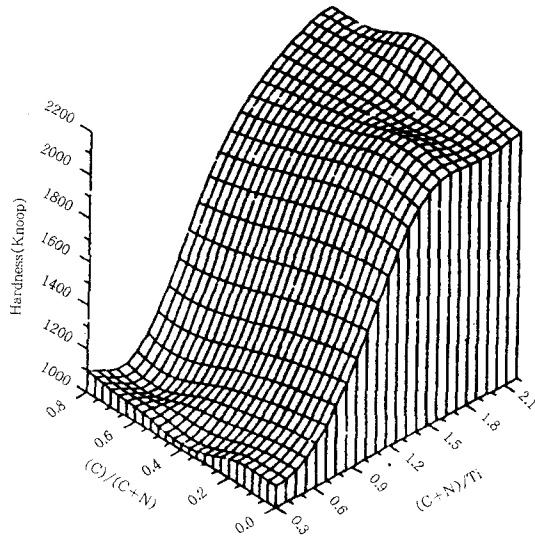


Fig. 1. Effects of concentration on the microhardness of Ti(C, N) films.

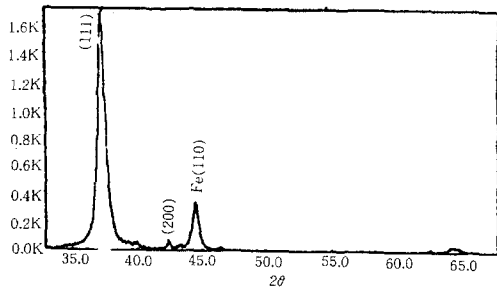


Fig. 2. Typical XRD pattern of ion plated Ti(C, N) film in this study.

정이 끝날 때까지 일정하게 유지하여 목표 조성을 가진 피막이 형성되도록 하였다.(Table. 2) 또한 코팅 공정에 소요되는 전체 시간을 75분으로 고정하여 모든 시편에 대하여 두께의 효과를 분리하였고 본 장비의 증착 속도를 감안하여 일반적인 공구강에 적용되는 2μm 정도의 두께로 코팅하였다.

도금된 피막의 조성의 상대적인 비는 AES 분석 (Perkin Elmer Model TH1-670 Scanning Auger-Nano Probe) 결과를 기준으로 하여 분석하였다. 미소경도는 Knoop 경도 (Wilson, Micro-Hardness Tester)로서 측정하였고 밀착성은 scratch test 기법 (CSEM, REVETEST)을 사용하여 임계하중 (critical load)의 크기로 판단하였으며 정확한 파괴 시점을 구하기 위하여 acoustic emission signal의 위치확인파 주사전자현미경에 의한 직접 관찰을 병행하였

다. 피막의 조직과 우선 방위는 각각 주사전자현미경과 XRD회절 시험으로 분석하였다. 피막의 내마모 특성은 미끄럼운동을 대표할 수 있는 Pin-On-Disc 방법을 사용하여 분석하였는데 ASTM G77 규격에 근거하여 시편에 500 g의 하중을 가하면서 0.2m/sec로 50분간 실험하여 전체 마모길이를 600m로 고정하였다. Pin으로는 diamond tip을 사용하였으며 wear trace를 광학현미경 및 SEM으로 관찰하여 상대적인 마모기구를 살펴보았다. 또한 마모량을 알기 위하여 마모시험 전과 후의 시편의 질량을 10⁻⁵ gram 단위까지 측정하여 마모된 질량차이로부터 마모의 정도를 구하였다. 또한 주사전자 현미경과 EDS분석을 병행하여 마모기구의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Ti(C, N) 피막의 조성은 도금층의 정도에 가장 직접적인 영향을 주는 것으로 알려져 있다⁶⁾. Fig. 1에 피막 조성에 따른 미소 경도의 변화를 나타내었다. 비금속/금속 $[(C+N)/Ti]$ 의 비가 증가할수록 경도는 계속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. TiN단상의 경우에는 Sundgren이 보고한 바와⁷⁾같이 비금속의 양이 정량적 조성비가 1이 될 때까지는 피막의 밀도가 증가함에 따라 경도가 증가하여 정량적 조성에서 최대를 이루고 1이상에는 오히려 감소하는 것으로 알려져 있다. 그러나 TiC의 경우에는 탄소량이 정량적 조성 이하인 경우에는 TiN과 유사하지만 그 이상이 되더라도 유리 탄소에 의한 고 경도를 가진 제2의 상이 형성됨으로서 계속적으로 경도가 증가하는 것으로 보고된 바 있다⁷⁾. 본 실험에서 증착된 Ti(C, N) 피막은 rocksalt 구조를 가지는 단상으로 TiN의 질소 위치에 탄소와 질소가 random하게 분포된 구조이었다⁸⁾. (Fig. 2) 따라서 Ti(C, N)의 경우를 TiN과 TiC의 고용체인 관점에서 고찰하면 비금속 중 탄소가 많은 영역에서는 비금속/금속의 비가 정량적 비를 초과하여도 경도는 계속 증가하여 최대 경도 값을 가지지만 질소가 많은 구역에서는 TiN 성분과 TiC성분에 의한 감소 및 증가 효과가 서로 보상적인 관계가 되므로 경도의 급격한 감소나 증가가 나타나지 않았다고 생각된다.

비금속/금속의 비가 일정하고 정량적 조성 이상 $[(C+N)/Ti] > 1$ 에서는 비금속 중 탄소량

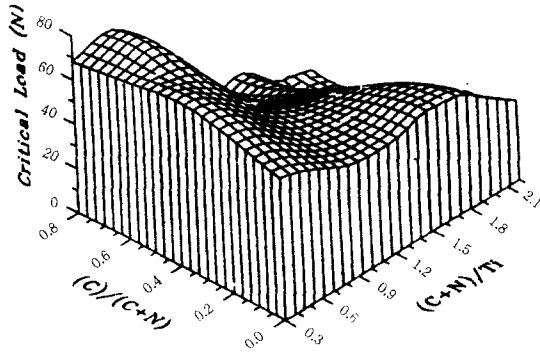


Fig. 3. Effects of concentration on the critical loads of Ti(C, N) films during scratch tests.

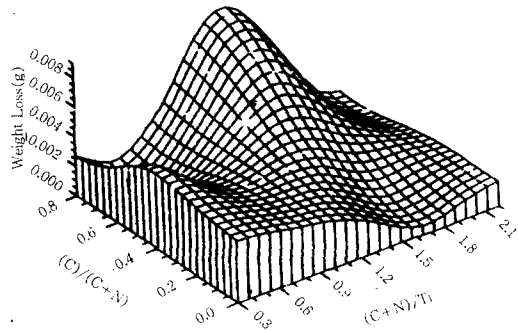


Fig. 4. SEM micrographs and EDS spectrum of wear traces of Ti(C, N) films : ((C+N)/Ti)1 and (a) C/(C+N)=0.05, (b) 0.736, (c) 0.822, respectively.

의 증가에 따라서 경도는 급격히 증가하지만 그 이하 $[(C+N)/Ti] < 1$ 에서는 경도의 뚜렷한 변화를 관찰할 수 없었다. 이 결과는 위와 동일한 관점에서 보면 정량적인 조성보다 작은 경우는 탄소와 질소의 상대적인 비율이 바뀌어도 비금속량이 일정하면 경도에 영향을 주는 밀도에는 큰 변화가 없을 것이며 정량적 조성을 초과할 경우에는 유리 탄소의 효과가 작용하므로 탄소량의 변화에 민감하기 때문인 것으로 추정된다.

피막의 밀착성은 여러 요인에 의하여 결정되지만 특히 도금층의 잔류응력 및 조직에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 그러나 Ti(C,N)의 경우 모재와 피막사이의 interlayer인 TiN과의 lattice matching 정도는 조성의 함수라는 관점에서 피막의 조성과 밀착성의 연관성을 살펴볼 필요가 있다. Ti(C, N) 피막의 밀착성은 $[(C+N)/Ti] < 1$ 이고 비금속 중 탄소량이 40% 이상인 구역에서는 낮은 값을 보이며 그 외의 조성 구역에서는 거의 유사한

값을 나타내고 있다(Fig. 3). 이러한 결과는 조성이 TiN에 가까운 조성의 경우는 lattice mismatch가 작기 때문이며 $[(C+N)/Ti] < 1$ 인 구역에서는 $[C+N]$ 의 구성비에 따른 격자의 변화가 작으므로 밀착력에 대한 조성의 효과가 거의 나타나지 않기 때문인 것으로 생각된다. 피막 조성에 따른 마모량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 우수한 내마모 성질을 갖는 Ti(C, N) 피막을 얻기 위하여서는 $[(C+N)/Ti]$ 가 1 이상인 경우에는 탄소량이 적어야 하며 1이하인 경우에는 탄소량이 많은 피막을 얻어야 한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5, 6은 각각 $[(C+N)/Ti]$ 의 비가 1 이상인 경우와 이하인 경우에 대하여 비금속 성분 중의 탄소 성분 함량의 변화에 따른 마모 기구의 변화를 관찰한 결과이다. Fig. 5-(a)는 탄소함량이 가장 적은 경우로서 SEM 사진에 나타난 마모 흔적으로부터 전반적인 abrasive 형태의 마모가 일어났음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5-(b)와 (c)의 경우에 있어서는 abrasive 형태의 흔적과 아울러 A부위에서 모재 성분인 Fe가 검출됨으로서 도금층의 탈착이 일어나는 adhesive형의 마모가 혼재하며 이러한 adhesive 형태의 마모 경향은 탄소의 함량이 증가할수록 증가함을 알 수 있다. Ti(C, N)가 같은 경질 세라믹 피막이 고속으로 마모될 때에는 미끄럼 운동에 의한 입자의 탈착이 잔류응력에 기인한 입계균열의 도움으로 촉진되며 이 과정은 모재와 피막의 경계에서부터 피막의 일부가 박리되는 현상으로 진행되는 것으로 보고된바 있다¹⁰⁾. 따라서 Ti(C, N) 피막의 탄소량이 증가할수록 모재와의 interlayer로 형성된 TiN과의 격자 상수의 차이가 커지게 되어서 피막 내부의 잔류응력에 대한 저항력이 감소하게 될 것이며 그 결과가 adhesive 형태로의 마모 기구의 변이가 일어남으로서 미소경도의 증가에도 불구하고 내마모성은 저하되는 것으로 생각된다¹¹⁾. 반면에 $[(C+N)/Ti]$ 의 비가 1 이하인 경우(Fig. 6)에서는 탄소 함량이 변화하여도 마모 형태의 차이는 거의 발견되지 않았다. 즉 모든 경우에 있어서 마모는 abrasive 형태로 발생하였으며 도금층의 탈착은 거의 관찰되지 않았다. 이러한 원인은 위에서 고찰한 바와 같이 비금속량이 정량적 조성 이하인 구역에서는 피막 자체의 밀착력은 위의 Fig. 5에서 고찰

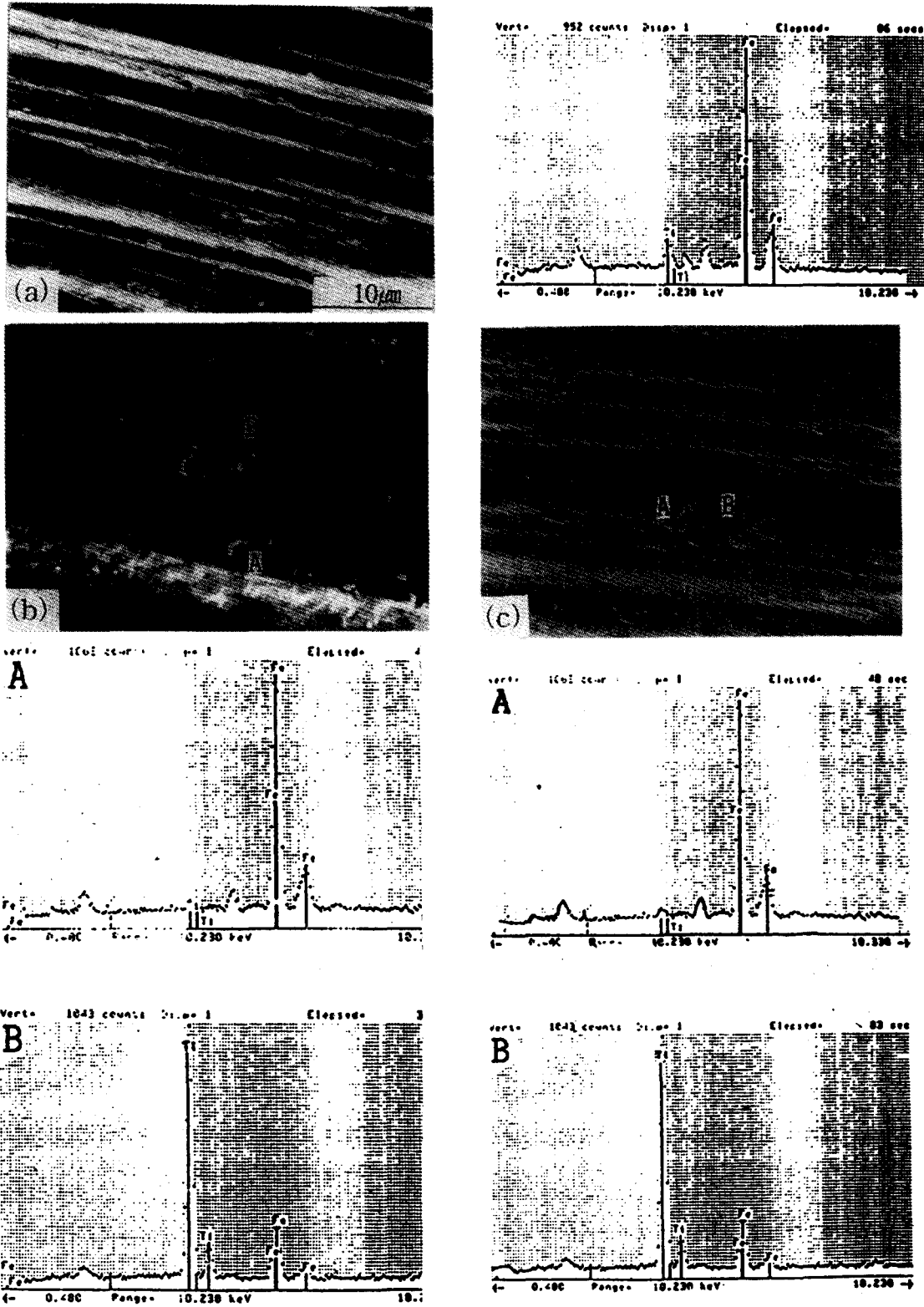


Fig. 5. SEM micrographs of wear traces of Ti(C, N) films : $([C+N]/Ti < 1)$ and (a) $C/[C+N]=0.391$, (b) 0.685 , respectively.

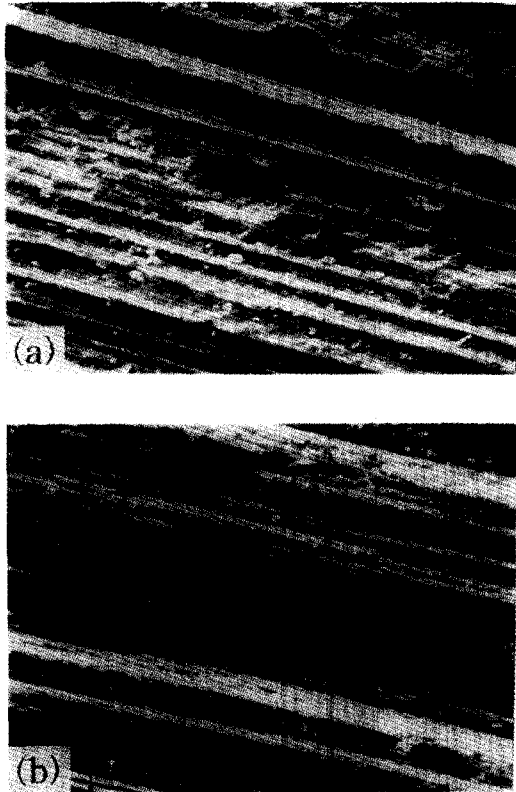


Fig. 6. Effects of concentration on the weight loss of Ti(C, N) films during pin-in-disk tests.

한 시편의 경우보다는 우수한 밀착력을 가지며 탄소 함량에 따라서도 비교적 차이가 작기 때문에 adhesive 형태의 마모는 거의 일어나지 않았다고 생각된다. 결론적으로 피막의 부착력 변화에 의한 마모 기구의 변화는 마모 속도를 크게 증가시킬 수 있기 때문에 Ti(C, N) 피막의 내마모성의 평가는 일반적인 기준인 경도만으로는 부적절함을 알 수 있다.

결과적으로 Ti(C, N) 피막이 도금된 공구의 내마모성을 극대화하기 위하여는 경도를 증가시키는 것과 동시에 높은 밀착력도 유지할 수 있는 $([C+N]/Ti) > 1$ 조성 중의 TiN에 가까운 구역이 가장 적합하지만 경도는 떨어지나 우수한 밀착력에 의하여 abrasive 형태의 낮은 마모속도를 유지할 수 있는 $([C+N]/Ti) < 1$ 조성 중의 탄소 함량이 큰 구역도 가능하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Ti(C, N) 피막 조성중 탄소/질소량의 비는 $([C+N]/Ti)$ 의 비가 1인 정량적 조성보다 클

경우에 피막의 내마모성에 보다 뚜렷한 영향을 주었다. 이 조성 구역에서는 경도를 증가시키는 것보다 밀착력 저하에 의한 adhesive 형태의 마모 기구 변이를 억제할 수 있는 저 탄소 구역이 내마모성을 최대로 유지할 수 있게 된다. 왜냐하면 미끄럼 운동시 피막의 마모는 기본적으로 마찰되는 두 소재 표면의 경도 차에 의한 abrasive 마모 형태로 진행하지만 밀착력이 저하된 경우에는 모재와의 계면으로 시작된 입계 균열에 의하여 마모가 가속화되는 현상이 발생하기 때문이다.

후 기

본 연구는 1994년도 과학기술처 선도기술 개발사업 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Navinšek, J. Brguljan and M. Peternel, *Plasma Surface Engineering*, DGM, Bonn, DFG, 817 (1988)
2. W. Alina, A. Erdemir and R.F. Hochman, Proc. Conf. on The Appl. of Ion Plating and Ion Implantation to Materials, R.F. Hochman ed., ASM, Georgia, (1985) p 169
3. Li Pengxing, z. Meihua, Qi Zuan, L. Xingfang and Y. Fan, *J. Vac. Sci. Tech.*, A5 187 (1987)
4. J.P. Chubb, J. Billingham, D.D. Hall and J. M. Walls, *Metals Tech.*, 7, 293 (1980)
5. H. Holleck and H. Sultz : *Thin Solid Films*, 153 11 (1987)
6. O. Knotek and W. Bosch, *Met. Powder Rep.*, 39(7), 406 (1984)
7. J. -E. Sundgren, *Thin Solid Films*, 105, 367 (1983)
8. Francis S. Galasso, *Structure and Properties of Inorganic Solids*, Pergamon Press Inc., Maxwell House, Fairview Park, pp. 100 (1970)
9. A. Perry, *Thin Solid Film*, 107, 167 (1983)
10. J.P. Chubb, and J. Billingham, *Wear*, 61, 283 (1980)
11. U. Heimersson, *J. Vac. Sci. Tech.*, A3, 308 (1985)