

코팅공구의 제조에서 공정인자가 증착특성에 미치는 영향

김 종 회

쌍용중앙연구소

Effect of Process Parameters on Deposition Characteristics in Fabrication of Coated Tools

J. H. Kim

SsangYong Research Center, P.O. Box 12, Yuseong, Taejeon, 305-345, Korea

Abstract

Thermal CVD method is in general used for the fabrication of TiC/Al₂O₃-coated carbide tools. The growth of TiC layer and the coating morphology depended on the chemical composition of the hard metal substrate on which the tool properties were strongly influenced. TiC-coated layer was grown by the diffusion of carbon from the substrate, whereas the growth of Al₂O₃ layer was unrelated to the composition of substrate. In the nitride hard coatings of Zr, Nb and Mo metals deposited on high speed steel substrate by magnetron sputtering, the reactivity of the metal elements was decreased with increasing group number in one period of the periodic system. The hard material films exhibited the highest adhesion with the chemical composition of stoichiometry or substoichiometry. The critical load as a measure of adhesion was evaluated using scratch tester. The CVD tools indicated the values of 80 and 40N in the coated layers with proper bonding to the substrate and with η phase of 1 μ m in the interface respectively, but the nitride films prepared by sputtering of PVD showed only the values between 10 and 20N.

1. 서 론

경질재료의 선택에서 주로 두개의 성질, 즉 인성과 내마모성이 매우 중요하다. Fig. 1은 여러 내마모재료들에 있어서, 경도에 따른 재료의 굽힘강도를 보여주고 있다¹⁾. 여기에서 강도는 약하지만 다이아몬드처럼 매우 단단한 재료가 있는가 하면, 고속도강과 같이 인성이 큰 재료는 어떠한 큰 경도를 나타내고 있지 않다. 공구제품에서는 이러한 양쪽 성질의 결합이 가능한 바람직스러운데, 그것은 이

미 초경재료 (hard metal)로부터 열화학기상증착 (thermal CVD)법에 의하여 일반적으로 제조되어 왔다. 초경모재의 코팅은 TiC, TiN 및 Al₂O₃와 같은 세라믹재료들을 가지고 높은 경도 뿐만 아니라 비교적 높은 강도를 얻는 것도 가능하게 한다. 또한 이들의 다층코팅은 각 층이 공구에 특징적인 성질을 가지기 때문에 단층코팅에 비하여 높은 절삭 속도에서 더 좋은 성능을 발휘한다²⁾. 즉 어떤 층은 경도를 증가시키고 다른 층은 마찰을 감소시킴으로써, 서로 다른 코팅 조합은 각 응용에 바람직한 성

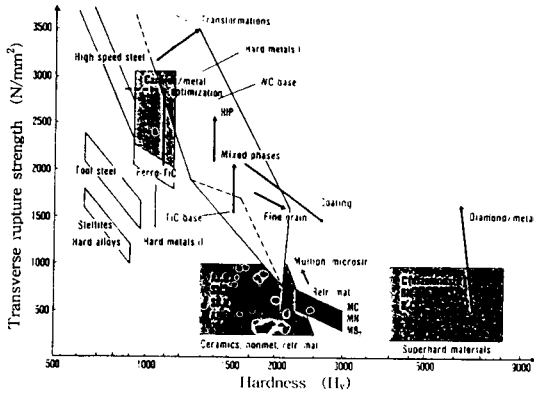


Fig. 1. Development lines in the field of highly wear resistant materials¹⁾.

능을 주게 된다.

그러나 thermal CVD 공정에서는 약 1000℃의 반응온도가 요구되므로, 고속도강 모재의 기관에 있어서는 코팅 후 열처리가 필요하다³⁾. 따라서 공구강의 코팅은 대개 저온증착이 가능한 물리 기상 증착 (PVD)의 방법으로 수행된다. 이러한 박막은 CVD에 의한 확산막과는 달리 비평형막으로, 기관 물질을 포함하지 않고 매끈한 표면상태를 유지함으로써, 비교적 높은 열역학적 안정성과 낮은 마찰계수를 나타낸다.

정밀절삭 또는 연질합금의 가공을 위해서는 매우 예리한 절삭날 (cutting edge)이 요구되고, 그러한 코팅은 PVD 방법이 방향성 증착으로 인한 절삭모서리의 날카로움을 유지할 수 있기 때문에 효과적이다. 현재 PVD 공구의 대부분은 고속도공구강에 TiN과 같은 천이금속 질화물을 코팅함으로써 제조되고 있다. PVD 공정은 또한 CVD와 달리 유해가스를 사용하지 않으므로 환경문제 및 에너지절약 측면에서 바람직스럽지만, 적합한 코팅장비의 개량이 까다롭기 때문에 복잡한 형상을 가진 제품의 대량생산을 위해서는 높은 제조비용이 요구된다. 이러한 PVD 경질막의 제조를 위한 가장 일반적인 양산설비들 중에 magnetron sputtering 장치가 있다.

여러가지 관점에서 모재는 코팅과 마찬가지로

중요한데, 모재의 임계성질은 파괴인성, 탄성률, 열적 변형 및 기계적 마모에 대한 저항성 그리고 열팽창계수 등이다. 어떤 공구제조업체에서는 공구특성이 표면과 내부 모두에 적합하고 코팅층에 균열이나 파괴가 일어나지 않도록 경사조성을 가진 insert⁴⁾를 제조하고 있다.

Fig. 2는 여러 공구재료들의 절삭성능을 나타낸다⁵⁾. 여기에서 초경탄화물 공구는 코팅을 행함으로써 가공시간을 약 5배로 단축시킬 수 있으며, 이것은 가공속도를 75에서 365m/min으로 증가시키는 것과 같다. 그러나 고속도강은 일반적으로 초경처럼 코팅에 의하여 급격한 절삭성능의 향상을 주지 못한다. 이것은 고속도강의 모재가 초경에 비하여 높은 가공속도에서 일어나는 응력을 견디는데 덜 단단하기 때문으로 단지 10~20%의 속도증가만이 기대될 수 있다⁵⁾.

이 연구에서 공구제조를 위한 경질막 코팅의 공정방법으로 thermal CVD 및 반응성 sputtering 방법이 사용되었다. CVD에서는 서로 다른 조성을 가진 초경공구에 TiC/Al₂O₃ 2층막을 코팅함으로써 모재조성에 따른 코팅특성을 조사하고, sputtering에서는 고속도강 기관에 ZrN_x, NbN_x 및 MoN_x의 질화물을 증착시켜 박막의 화학조성에 대한 밀착성을 평가하였다.

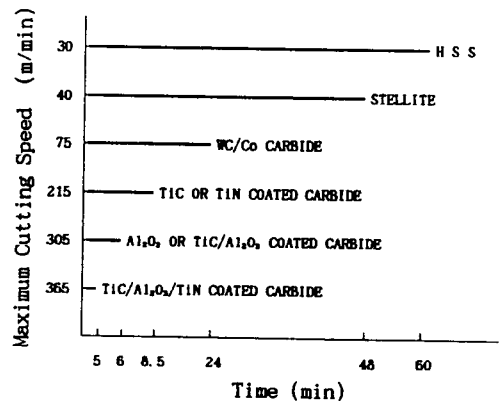


Fig. 2. Time required to remove a unit volume of workpiece at maximum cutting speed using various tool materials⁵⁾.

2. 코팅 공정

2. 1. Thermal CVD

Thermal CVD 법은 저온에서 기화하는 금속염을 고온으로 가열된 기판에 접촉시킴으로써 일어나는 화학반응에 기초한 것으로, 금속이나 화합물을 피증착물의 표면에 석출시켜 피막을 얻는 공정 방법이다. CVD에 의하여 얻어지는 대표적인 경질피막의 종류와 반응식은 Table 1과 같다.

Table 1. Typical chemical reactions by thermal CVD method⁶⁾

Coating	Chemical reaction process
TiC	$TiCl_4(g) + CH_4(g) \rightarrow TiC(s) + 4HCl(g)$
TiN	$TiCl_4(g) + 1/2N_2(g) \rightarrow TiN(s) + 4HCl(g)$
TiCN	$TiCl_4(g) + xCH_4(g) + y/2N_2 \rightarrow TiC_xN_y(s) + 4HCl(g)$
Al ₂ O ₃	$2AlCl_3(g) + 3CO_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s) + 3CO(g) + 6HCl(g)$

Remark) H₂ is introduced in all processes and H₂S gas is also used for rapid growth of Al₂O₃ layer.

반응은 일반적으로 950~1050°C의 온도와 65~930mbar의 압력범위⁵⁾에서 행하여지며, 생산설비로는 감압고온 CVD 장치가 널리 채택되고 있다. 초경모재에서 가장 많이 사용되는 CVD 피막의 종류는 TiC/Al₂O₃의 2층막과 TiC/TiCN/TiN 및 TiC/Al₂O₃/TiN의 3층막이 있으며, 탄화물의 얇은 막이 대개 다른 물질의 표면코팅을 선행한다. 이러한 CVD 처리공정은 피증착물을 탈지한 후 가열로내에 장입하고 소정온도에 달하면 반응가스를 연속적으로 도입하여 피막을 석출시키는 데, 다층코팅은 동일한 노내에서 단지 도입가스를 교환함으로써 얻어진다. 막의 두께는 반응시간으로 조절하며, 절삭공구용인 경우 10μm 정도이다.

2. 2. Sputtering

PVD에서 증착막의 형성은 주로 세 단계, 즉 ①응축상에서 증기상으로의 변화 ②증발원으로부터 기판으로 증기의 이동 ③피막의 핵생성 및 성장을 위한 증기의 응축으로 일어나고, 각 공정단계는 독립적으로 제어될 수 있다. 이러한 방법은 물질이 증기상으로 변화하는 종류와 방식(증발기구 및 이동속도)에 의하여 evaporation, ion plating 및 sputtering으로 구분되며, 화합물증착에서는 추가적인 반응이 일어날 수 있도록 반응가스 성분을 도입한다. sputtering에 있어서 양의 불활성가스(대개 아르곤)이온은 glow discharge에서 생성한다. 가스이온은 음극(cathode)의 target에 충돌하여 그 표면물질이 원자 또는 원자군으로 방사됨으로써 막을 기판위에 증착시킨다. 한편 cathode에 magnetron을 배치한 magnetron sputtering은 평판 diode 공정에 비하여 이온화율의 증가로 증착속도를 한 차수 정도 높일 수 있을 뿐만 아니라 넓은 기판면에 걸쳐 균일한 증착을 가능하게 한다. 또한 잘 고안된 magnetron은 전자와 플라즈마로 인한 기판가열의 영향을 거의 완전히 제거할 수 있다. 경질재료는 직접 또는 반응성으로 증착되며, 이것으로부터 복잡한 화합물이 비교적 쉽게 또한 연속적인 조성변화를 가지고 얻어진다.

증착속도는 여러 방법들에 대하여 각기 다른 크기를 나타낸다. 즉 evaporation에서 속도는 10 nm/min으로부터 특별한 경우 75μm/min까지 이를 수 있으며, ion plating과 sputtering에서 이러한 속도는 각각 10nm/min~25μm/min 및 2.5 nm/min~1μm/min의 범위에 있다⁷⁾. 다른 방법에서와 마찬가지로 또한 sputtering에 대해서도 증착변수들은 주로 경험적으로 평가된다. 가장 중요한 공정인자들은 증착속도, target 전압, 가스종류 및 압력 그리고 기판온도이고, 변수들의 조절범위는 sputter 방법의 종류와 장비의 크기에 따라 다르게 구분된다.

3. 실험 방법

3. 1. Thermal CVD 코팅

코팅은 잘 알려진 생산용 CVD 장치 (Fig. 3)에서 수행하였으며, 공구코팅을 위한 일반적인 공정조건인 1020°C 및 80mbar의 온도와 압력에서 TiC와 Al₂O₃를 차례로 증착시켰다. 모재는 초경 insert (형상 : CNMG 120408)를 사용하였으며, 코팅 전처리를 위하여 차례로 각 10분간 알칼리 용액 및 물에서 초음파세척을 하고 isopropanol 및 freon에서 세척과 건조를 동시에 행하였다.

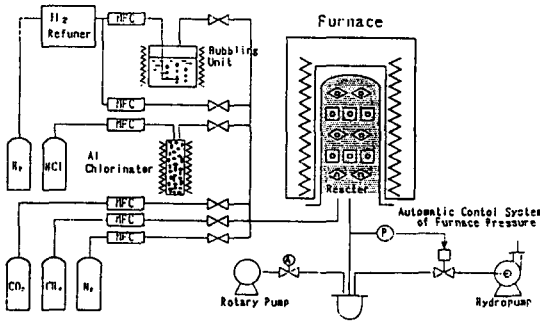


Fig. 3. Schematic display of apparatus for thermal CVD.

3. 2. Sputter 코팅

최종압력이 3×10^{-6} mbar 이하인 고진공계에서 Ar+N₂ 가스의 전체압력은 4×10^{-3} mbar 그리고 power는 200W (11W/cm²)로 조건을 고정하여 Zr, Nb 및 Mo 금속들의 질화물을 고속도강 (S 6-5-2)에 증착시켰다.

아르곤 및 질소가스의 분압은 각각의 needle valve를 가지고 조절하였으며, 여기에서 질소압력을 2×10^{-4} 와 2×10^{-3} mbar 사이에서 변화시켰다. 그 외의 코팅조건은 이미 다른 문헌⁹⁾에 상세히 기술되어 있으며, 실험용으로 사용된 반응성 dc magnetron sputtering 장치의 개략도⁹⁾가 Fig. 4에 보여진다.

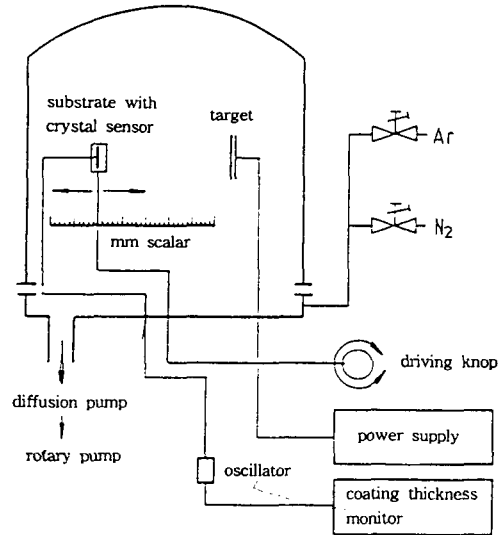


Fig. 4. Schematic diagram of sputter system used for R & D⁹⁾.

3. 3. 특성평가

CVD 코팅층의 미세구조 및 두께는 SEM으로 파단면을 관찰함으로써 확인하였다. sputtering에서 박막조성은 물분을 X_N/X_M의 척도로서 AES (PE SAM 600)에 의하여 Auger peak-to-peak height 비율인 I_N/I_M을 사용함으로써 결정하였다. 이러한 조성값들은 고순도의 platinum foil에 증착된 질화물박막으로 hot extraction gas analysis를 행함으로써 얻은 N의 절대농도값을 가지고 보정하였다¹⁰⁾. 막의 밀착성은 scratch tester (CSEM Model REVETEST)에 의하여 평가하고, 또한 임계하중의 정확한 측정을 위하여 광학현미경으로 scratch 면을 비교 관찰하였다. Scratch test에서 얻어진 이러한 임계하중값은 코팅성능의 척도로서 널리 사용되고 있다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. Thermal CVD에서 초경모재의 영향

조성이 다른 두 종류의 초경모재를 반응로 내의

같은 위치에 장입하여 TiC/Al₂O₃의 2층막을 동시에 증착시킨 코팅시편의 파단면이 Fig. 5에 보여진다. 사용된 초경재료의 구성성분을 중량비로 나타내면, 모재 A는 WC-6%Co이고 (Fig. 5(a)), 모재 B는 tungsten carbide 대신에 약간의 cubic carbide와 excess carbon을 첨가한 WC-3%TiC-5%TaC-6%Co이다 (Fig. 5(b)). 모재 A에 증착된 막은 계면에서 약 1 μ m의 연속적인 η 상 (carbon-deficient tungsten carbide phase)을 보이고 있으며, TiC 및 Al₂O₃ 코팅층에서는 각각 1~3 μ m, 3~5 μ m 범위의 불균일한 두께를 가지고 defect가 나타나고 있다. 그러나 모재 B의 증착막에는 어떠한 defect도 보이지 않으며, TiC 및 Al₂O₃의 피막은 각각 4 μ m 정도의 균일한 두께를 나타낸다. 코팅막 scratch에 의한 밀착성시험의 결과로서 모재 B의 코팅은 임계하중값이 80N을 나타낸 반면, 모재 A의 코팅은 40N에서 막의 박리가 부분적으로 일

어났다. 이러한 현상은 높은 증착온도에 있어서 초경모재로부터 코팅층으로 탄소의 확산에 기인한다.¹¹⁾ 즉 Fig. 5(a)에서는 탄소성분의 이동으로 모재표면에 C가 부족한 η 상이 초기에 형성됨으로써 탄소를 코팅층으로 더 이상 확산시킬 수 없는 반면에, Fig. 5(b)에서는 탄소가 모재에 충분히 존재함으로써 TiC 코팅층이 탄소의 확산반응에 의하여 계속 성장하게 된다. 이들 두 모재에 대하여 Al₂O₃ 코팅막의 두께는 별 차이가 없으며, 단지 Fig. 5(a)에서 Al₂O₃ 층의 거친 표면상태는 이미 TiC 층의 불균일로부터 비롯하고 있다. 그러므로 Al₂O₃ 막의 성장은 확산반응기구를 따르지 않는데, 이것은 fcc 구조의 TiC에 비하여 hexagonal type의 구조를 가진 Al₂O₃에서 탄소확산이 훨씬 더 어렵기 때문일 것이다. 한편 Al₂O₃ 막의 성장 동안 온도변화, 가스오염 등이 상전이를 야기시킴으로써 코팅층의 형상 및 미세구조가 또한 변화될 수 있다.¹²⁾

초경모재의 조성에 있어서 탄소의 함량을 나타내는 포화자화 (magnetic saturation) 값이 대략 90% 미만에서는 TiC 코팅에서 취약한 η 상의 형성 때문에 모재상부에 TiN 중간층의 도입이 필요하며, 그 이상에서는 TiC를 직접 코팅하더라도 η 상이 생성되지 않는다고 알려지고 있다. 포화자화값이 90% 부근인 모재는 공급가스량을 조절하거나 또는 초기 공정온도를 낮춤으로써 η 상의 형성이 통상 1 μ m를 넘지 않도록 제어한다.

그러나 표면탈탄화 (surface decarburization)의 영향은 실제로 공구모재의 날카로운 코너에서 더 현저하여 코팅 전에 모재의 절삭날을 연마 (honing)함으로써 절삭강도를 위해 공구의 geometry를 희생시킨다. 이러한 코팅은 12.7~127 μ m 범위의 절삭날 반경에서 더 잘 성취할 수 있으며⁹⁾, 그 이유 때문에 많은 finishing 공구들이 PVD에 의하여 코팅되고 있다. PVD 코팅막은 일반적으로 같은 물질의 CVD 막에 비하여 저온증착으로 인한 미세입자와 격자결합의 증가로 더 큰 경도값을 나타낸다¹³⁾.

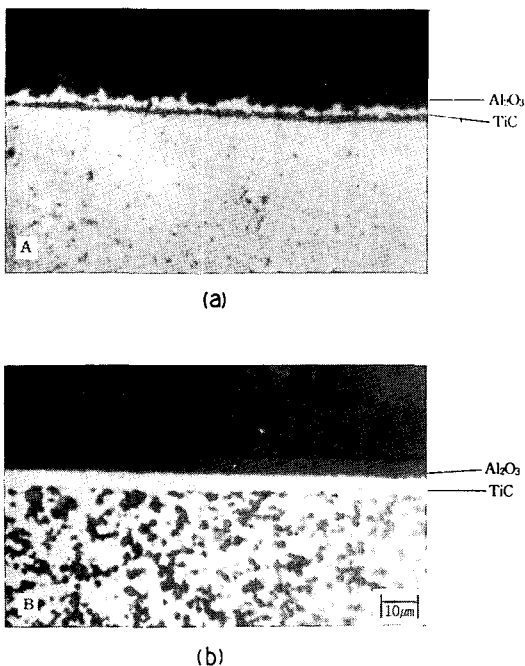


Fig. 5. Cross-sections of TiC/Al₂O₃ double-layer coated onto different hard metal substrates (a) A (WC-6%Co) and (b) B (WC-3%TiC-5%TaC-6%Co).

4. 2. Sputtering에서 가스분압의 영향

반응성 dc magnetron sputtering에 의하여 고속 도강 기관에 ZrN_x , NbN_x 및 MoN_x 의 질화물박막을 약 $1\mu m$ 의 두께로 증착시켰다. 여기에서 세종류 금속의 선정이유는 원소의 주기계로부터 같은 주기 내에서 그들의 위치가 각기 다른 족에 속하기 때문이다. 증착막의 밀착성이 질소분압의 함수로서 기관온도 및 bias 효과와 함께 관찰되었으며, Fig. 6에 scratch test에 의한 결과가 보여진다. 이 코팅막들의 임계하중은 대개 $10\sim 20N$ 사이이며, 대부분의 경우에서 온도의 증가와 bias의 적용이 더 높은 값을 가리키고 있다. 그러나 질소압력의 영향은 각 금속원소에 따라 서로 다른 경향을 보이고 있는데, 이러한 임계하중값의 변화는 증착된 질화물의 화학조성에 기인한 것으로 여겨진다.

Table 2에 나타난 바와 같이, ZrN_x 는 2×10^{-4} mbar의 질소압력에서 이미 stoichiometric 조성을 가지고 압력증가에 따라 더 높은 질소함량을 보이고 있으나, NbN_x 는 2×10^{-3} mbar에서 비로소 stoichiometry에 도달한다. MoN_x 에 있어서는 Mo금속의 매우 낮은 반응성으로 인하여 1×10^{-3} mbar의 질소분압에서 substoichiometry를 형성하고, 더 이상의 압력증가에서는 단지 Mo_2N 의 overstoichiometric 조성만이 얻어진다.^{9, 14)} 이 결과를 Fig. 6과 비교하면, 가장 높은 임계하중값은 stoichiometric 또는 substoichiometric 조성의 증착막에서 나타나고 있다. 그러므로 막의 밀착성은 코팅층과 기관 사이의 계면상태¹⁵⁾ 외에도 막조성을 조절함으로써 증가시킬 수가 있다. 또한 ultramicrohardness tester (사용하중 : 1.9cN 이하)에 의하여 측정된 경도값은 최대 임계하중을 가진 ZrN , NbN , Mo_2N 박막에서 각각 1720, 1500 및 1720Hv를 나타내었다. 이 값들은 TiN에 비하여 다소 낮으나, 그들의 bulk 재료의 경도 (ZrN : 1600Hv, NbN : 1400Hv, Mo_2N : 650Hv)^{2, 8)} 보다는 더 높다. 그러나 이러한 박막의 경도측정값은 indentation의 크기와 코팅두께에 의해서 크게 영향을 받게 된다.¹⁶⁾

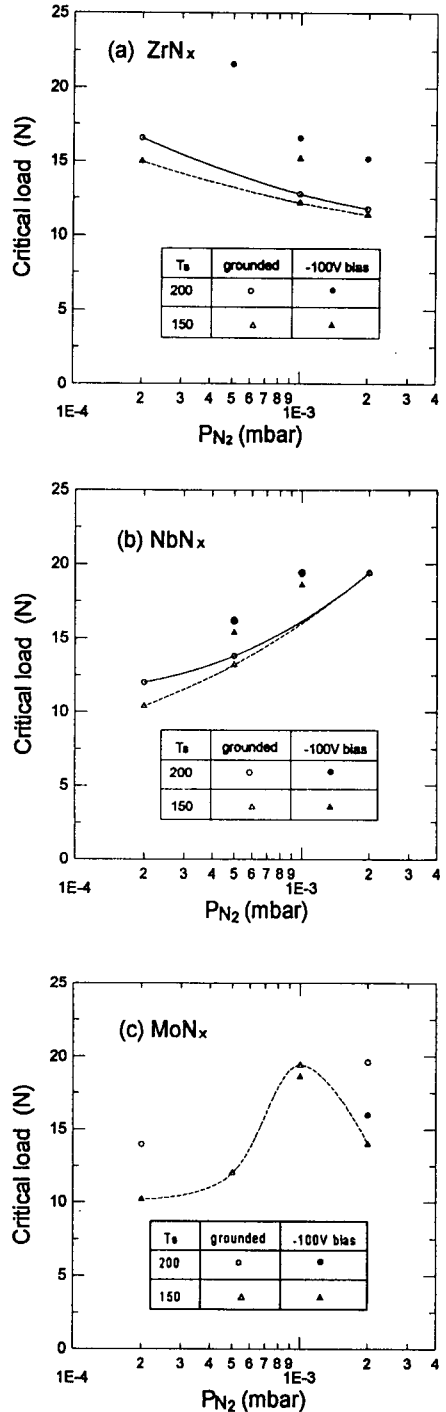


Fig. 6. Critical load for (a) ZrN_x , (b) NbN_x and (c) MoN_x coatings as a function of N_2 partial pressure (T_s : substrate temperature, $^{\circ}C$).

Table 2. Nitrogen concentration (at.%) and phases of reactively magnetron-sputtered MN_x coatings as a function of N_2 partial pressure for three M-N systems ($P_{Ar+N_2}=4 \times 10^{-3}$ mbar, $T_s=250^\circ C$)

Coating system	N_2 partial pressure (mbar)			
	2×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	2×10^{-3}
Zr-N	50.2 (ZrN)	52.1 (ZrN)	53.7 (ZrN)	54.2 (ZrN)
Nb-N	32.4 (Nb_2N)	44.2 (NbN)	49.0 (NbN)	50.4 (NbN)
Mo-N	11.2 (Mo(N))	24.5 (Mo(N))*	36.0 (Mo_2N)	48.2 (Mo_2N)

Remark) Mo(N)* includes small quantities of subnitride with nitrogen-containing molybdenum Mo(N).

5. 결 론

1) TiC/ Al_2O_3 의 2층막을 가진 CVD 코팅 초경 공구의 제조에서 TiC 층의 성장과 코팅형상은 모재조성에 크게 의존하였으며, 이것은 코팅밀착성, 결국 공구특성에 큰 영향을 미쳤다. 여기에서 TiC 막은 모재로부터 탄소의 확산반응에 의하여 성장한 반면, Al_2O_3 의 막성장은 이러한 증착기구를 따르지 않고 모재조성에 무관하였다.

2) Sputtering에 의한 Zr, Nb 및 Mo 금속들의 질화물코팅에서 각 금속원소의 반응성은 같은 주기계에서 족의 번호가 증가하는 순으로 감소하였으며, 코팅밀착성은 막막의 화학적 조성이 stoichiometry 또는 substoichiometry에서 가장 양호하게 나타났다.

3) Scratch tester에 의한 밀착강도의 측정에 있어서 CVD 코팅 초경공구의 임계하중값은 모재와 적합하게 결합한 막에서 80N을 가리키고 계면에 $1\mu m$ 의 η 상을 형성한 막에서 약 40N까지 가능하였으나, PVD의 sputter 코팅막에서는 20N 이하로 비교적 낮은 강도를 나타내었다.

참 고 문 헌

- H. Holleck, Ch. Kuel, and H. Schulz : J. Vac. Sci. Technol. A, 3 (1983) 2345
- H. Holleck : J. Vac. Sci. Technol. A, 4 (1986) 2661
- A. Oldewurtel und K. R. Eversberg : HTM, 44 (1989) 25
- H. E. Rebenne, C. D'Angelo, and D. G. Bhat : GTE Journal, (1990) 13
- Al Clavel : Cutting Tool Engineering, 41 (2), Feb. 1989
- Iwatani-Surmetal Co. : Surmetal's Document for CVD Apparatus, Switzerland, 1992
- U. Kopacz und H. Jehn : Arbeitsbericht MPI/83/W5, Max-Planck-Institut fuer Metallforschung, Stuttgart/Germamy, 1984
- H. A. Jehn, J.-H. Kim, and S. Hofmann : Surface and Coatings Technology, 36 (1988) 715
- J.-H. Kim : Dr. Thesis, Univ. of Stuttgart/Germany, 1989
- H. A. Jehn, E. Grallath, I. LeR. Strydom, and S. Hofmann : Surf. Interface Anal., 16 (1990) 540
- A. J. Perry and E. Horvath : Thin Solid Films, 62 (1979) 133
- E. Fredriksson and J.-O. Carlsson : Surface and Coatings Technology, 56 (1993) 165

13. D. T. Quinto, G. J. Wolfe, and P. C. Jindal : Thin Solid Films, 153 (1987) 19
14. J.-H. Kim and H. A. Jehn : J. of Korean Inst. of Met. & Mater., 30 (1992) 75
15. U. Helmersson, B. O. Johansson, J.-E. Sundgren, H. T. G. Hentzell, and P. Billgren : J. Vac. Sci. Technol. A, 3 (1985) 308
16. J.-E. Sundgren and H. T. G. Hentzell : J. Vac. Sci. Technol. A, 4 (1986) 2259