

化學蒸着法에 의한 TiN被覆 超硬 合金 切削工具에 관한 研究 (第一報)

鄭 堃

재료공학과

(1980. 6. 10 접수)

<요 약>

超硬合金 위에 化學蒸着法으로 TiN을 증착시켰을 때 蒸着因子인 Gas의 조성(H_2/N_2 流量比), 蒸着時間, 蒸着溫度가 TiN의 Deposition Rate에 미치는 影響에 대해서 研究하였다. 본 研究에서 얻어진 結果는 다음과 같다.

1. TiN증착시 H_2/N_2 Flow比가 2일때 최적 조건이며 Tool의 색상은 Golden Yellow를 띤다.
2. TiN증착은 蒸着時間의 平方근에 비례하며
3. 蒸着溫度가 增加할수록 TiN층의 두께는 增加하며 이에 活性化에나지는 46.5kcal/mole이었다.

The Chemical Vapor Deposition of TiN on Cemented Tungsten Carbide Cutting Tools(Part I)

Eun Chung

Department of Materials Science

(Received June 10, 1980)

<Abstract>

The effects of the ratio of feed gas (H_2/N_2 Flow ratio), deposition time and temperature on the deposition rate of the TiN Coated Cemented Tungsten Carbide Tools were investigated.

The results obtained are as follows

1. The Hydrogen to Nitrogen flow ratio of 2 is optimal and gives golden yellow deposits.
2. The deposition of TiN increased linearly with the square root of the desposition time.
3. The deposition temperature had pronounced effect on the deposition of TiN Coating thickness and an Activation Energy of 46.5Kcal/mole can be calculated.

I. 緒 論

탄화텨스텐(WC), 코발트(Co)를 주성분으로 하는 超硬合金은 1929年 독일의 K. Schröter⁽¹⁾가 開發이래 약 반세기를 경과 했으며 여러가지 개량이 加해서 切削工具, 耐磨耗工具로서 넓게 使用되고 있다. 그러나 近年의 切削加工의 高能率化의 움직임은 大量加工 專用機인 Transfer Machine, NC선반의 出現을 逼고 이와함께 切削工具에도 보다 고도의 성능이 要求되고 있다. 이러한 요구에 응하여 개발된 것

이 被覆超硬合金이다. 切削工具의 壽命을 延長시키는 데 重要한 役割을 하는 被覆材料로서는 TiN^(2,3,4,5,6,7,8,9,10), TiC^(11,12,13), Al_2O_3 ^(14,15,16), Ti(CN)^(17,18,19), HfN⁽²⁰⁾, HfC⁽²¹⁾, Ti(OC)⁽²²⁾ 등이 있으며 이 중에서 TiN Coating은 主로 材料의 마모저항과 확산방지 效果를 증대시키기 위해 超硬合金 工具에 많이 使用되고 있다. 일반적으로 피복층을 얻는 방법으로는 부착강도가 높고 結晶性이 좋은 化合物을 얻을수 있고, 量生에 적합한 이점을 갖고 있는 化學 蒸着法을 많이 이용하고 있다. 化學 蒸着法으로 여러가지 材料에 TiN을 蒸着시킬 수 있는 可能性은

Arkel과 Boer⁽²⁾에 의해서 研究, 發表된 이래 여러 研究者들에 의하여 수행되어 TiN蒸着에 큰 공헌을 하였으며 활발한 研究 활동은 1970年代 初부터 시작되었다. Synielnikowa⁽⁹⁾는 TiN증착층의 微小硬度和 靑학성질 中の 하나인 Reflection Coefficient를 調査하여 發表하였으며 R.Kieffer와 그의 동료들⁽⁷⁾과 W.Schintlmeister⁽²³⁾는 超硬合金 切削工具에 주기율표 상의 IV-A, V-A族의 Nitride와 Carbonitride를 증착 시킬 때의 조건과 微小硬度和 Machinability를 比較 檢討 하였다.

Peterson⁽⁸⁾은 WC, TaC, TiC를 含有한 超硬合金을 (H₂+N₂)분위기에서 TiN을 증착시킬 때 TiCl₄의 分壓에 따른 TiN증착의 影響에 대한 研究를 수행하였으며 Takeshi와 그의 동료들은⁽⁶⁾ 蒸着溫度, 蒸着時間, Gas유량, TiCl₄소모량이 Deposition rate에 미치는 影響을 研究하였다.

Naik⁽¹⁰⁾도 증착인자인 Gas Flow ratio(H₂/N₂), Gas Flow rate, TiCl₄의 分壓, 蒸着溫度 變化에 따른 Deposition rate와 耐磨耗性에 대한 影響에 관하여 幅 넓은 研究를 수행하였다. 현재 TiN被覆 超硬合金은 工具의 磨耗抵抗과 擴散防止 效果를 위해 先進國에서는 研究활동이 進行되고 있지만 國內에

서는 活潑치 못한 실정이다. 본 연구에서는 蒸着因子인 증착온도, 증착시간, Gas Flow Ratio(H₂/N₂)가 Deposition rate에 미치는 影響을 조사 하였다.

II. 實驗方法

1. 蒸着裝置 및 方法

本 實驗에서 超硬合金工具에 TiN을 蒸着시키기 위하여 사용된 증착장치를 Fig(1)에 圖示하였다. 실험에 사용된 Gas종류는 H₂ Gas (Dew Point : -60°F), N₂Gas(99.95%), Ar Gas(99.95%)등이 있으며 사용한 TiCl₄용액의 純度는 99.5%이었다. TiCl₄의 分壓을 조절시키는 Vaporizer는 3口 flask (500mL)를 使用하였으며 Vaporizer에서 기화된 TiCl₄ gas의 응축을 방지하기 위해서 반응관까지 Heater를 使用하였다. 사용한 爐는 Siliconit[®] 발열체를 사용한 Lindberg[®] 社(용량; 7.2kW, 500~1500°C) 제품이었으며 반응관 (φ57.2m/mL.D. × 1200m/mL)은 Stainless鋼管 (SUS27종)을 使用하였다. Fig(2)는 반응 Gas의 혼합 효과와 수평형 반응관에 적합한 Gas흐름을 조건하기 위하여 Gas혼합기를 도시한 것이다. 배기부의 Trap으로서의 생성

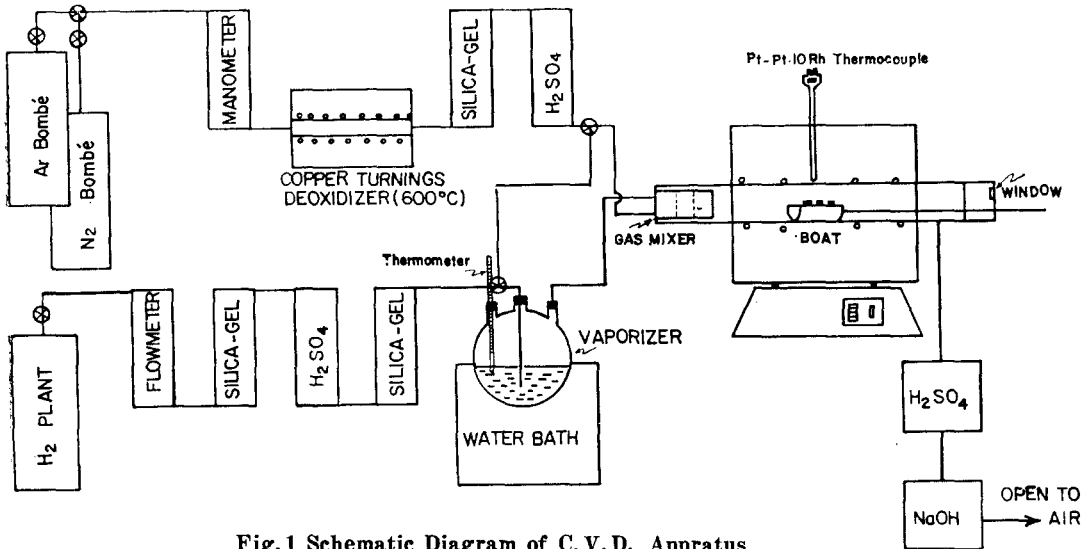


Fig.1 Schematic Diagram of C.V.D. Apparatus

Gas인 HCl Gas제거를 위해 NaOH용액을 사용하였다. 증착방법은 처음에 반응관 內的 水分을 除去시킨 후 反應관 內的 분위기를 非活性 분위기로 유지한 후 증착온도에 到達할때까지 加熱하였다. 증착온도에 도달하면 Ar Gas를 中止시키고 Carrier역

할과 還元役割을 하는 H₂ Gas만을 Vaporizer에 흘러보내고 N₂ Gas는 別途의 管을 통해서 反應관 內로 유입시켰다. TiN蒸着은 대기압에서 行하였으며 증착온도에서 反應 Gas인 H₂, N₂, TiCl₄ Gas와 Substrate가 反應하여 TiN을 蒸着시킨 후 H₂, N₂,

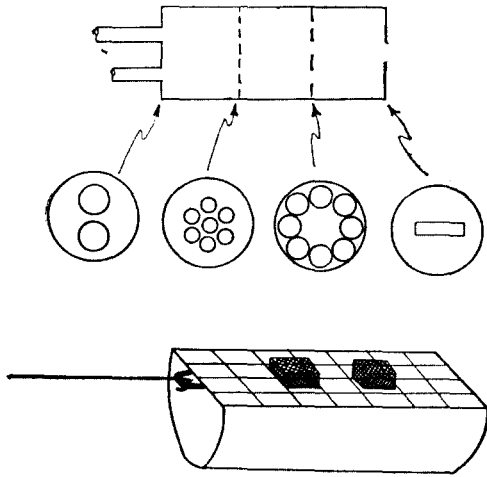


Fig. 2 Gas Mixer, Boat and Sample.

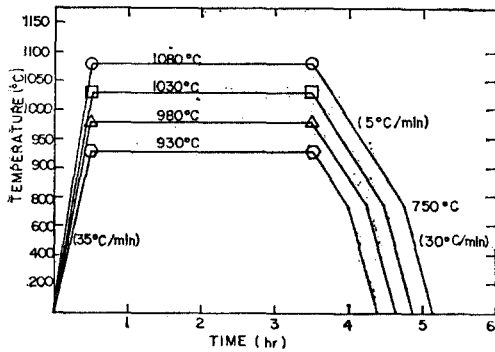


Fig. 3 Heating up & Coolingdown Cycle during the Deposition Process

TiCl₄ Gas를 증지시키고, Ar Gas 분위기에서 냉각을 시켰다. 냉각시에는 Substrate와 Coating층과의 열팽창계수 차이 (TiN; $9.35 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Substrate; $5.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)에서 생기는 잔류응력 때문에 750°C까지는 냉각속도를 5°C/min로 시냉시키고 그 온도 이하에서는 냉각 속도를 30°C/min로 냉각시켰다. Fig(3)에 加熱 및 冷却 Cycle을 圖示하였다.

2. 試片의 準備

本 實驗에서 使用한 Substrate는 大韓重石(株)의 製品으로 試片의 規格은 Table(1)과 같다. 증착하기 전에 試片을 SiC연마지 (#1000)로 Hand Honing

Table 1. Chemical Composition of Substrate used in this Study.

Grade	Style	Compositions(W/O)			
		WC	Co	TaC	TiC
P30	SNGN 432	70-73	8-9	11-12	8-9

한 후 試片의 不純物 除去를 爲해 Ultrasonic Cleaner를 使用 하였으며 湯은 鹽산과 벤젠으로 세척, 건조하였다.

3. 蒸着機構

TiN의 증착기구는 式(1)과 같다.

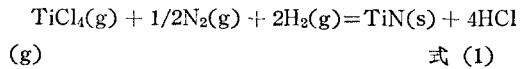


Table 2. Constant Deposition Conditions for TiN

- A. Substrate: P30(SNGN 432)
- B. Size of Vaporizer: 500ml
- C. Size of the Reaction Chamber: $\phi 5.72\text{cm} \times 120\text{cmL}$.
- D. Total pressure, P, in reaction chamber: 1atm.
- E. Substrate Surface Area: 5.56cm^2

式(1)에서 알 수 있듯이 증착시 독립된 인자로서는 移送 gas의 Stoichiometry, 移送 gsa의 流量, TiCl₄ Vapor의 分壓, 蒸着溫度, 蒸着時間 등이 있으며 본 실험에서 적용한 조건을 Table (2)(3)에 나타내었다.

4. 試片의 試驗

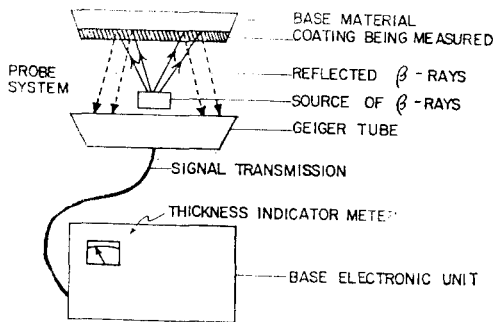
증착인자를 變化시켰을 때 얻은 試片의 Coating 층은 Microderm® (Model MD-4)에 의해서 측정하였다. Fig(4)은 Microderm®의 原理를 圖示한 것으로 原理는 β -rays를 利用하여 測定하고자 하는 製品의 表面에 β -rays를 투사, 反射되어온 波長으로 Coating층을 결정한다. Deposition Rate는 Substrate의 表面積을 計算하고 증착이 끝난 후 單位時間 當 무게 증가를 Balance에 의해 구하였다. 또한 증착후의 Coating층의 成長과 破斷面은 走査電子顯微鏡(日立-明石社, Model MSM 4CT-102)으로 관찰하였다. 電子顯微鏡에 의한 무게 測定시 Coating층과 Substrate를 區別하기 위해 증착층은

Table 3. Variable Deposition Conditions for TiN

Exp. No.	Grade	H ₂ Flow Rate (ml/min)	N ₂ Flow Rate (ml/min)	P _{TiCl₄} (Atm.)	Deposition Temp. (°C)	Deposition Time (hr)	Coating Thickness (um)	Deposition Rate (mg/cm ² · hr)
1	P30	1000	630	0.08	1030	3	10.5	—
2	P30	1000	500	0.08	1030	3	14.3	2.53
3	P30	1000	250	0.08	1030	3	10.2	1.92
4	P30	1000	170	0.08	1030	3	9.6	1.72
5	P30	1000	500	0.08	1030	0.5	1.2	3.11
6	P30	1000	500	0.08	1030	1	5.2	2.87
7	P30	1000	500	0.08	1030	2	10.2	2.71
8	P30	1000	500	0.08	1030	4	15.5	2.21
9	P30	1000	500	0.08	1030	7.5	20.5	1.78
10	P30	1000	500	0.08	930	3	3.2	0.60
11	P30	1000	500	0.08	980	3	8.9	1.49
12	P30	1000	500	0.08	1030	3	14.3	2.56
13	P30	1000	500	0.08	1080	3	19.3	3.34

HF와 HNO₃의 혼합용액으로 Substrate는 Murakami 용액으로 Dual Etching을 시도하였다.

1. Manufacturer: Unit Process Assemblies, Inc.
2. Name: Micro-Derm[®] (Model MD-4)
3. Principle: Beta-Ray Backscatter Principle.

Fig. 4 Basic Micro-Derm[®] Operation.

III. 實驗結果 및 檢討

1. Gas Flow Rate變化에 따른 Deposition Rate의 影響

Exp. No. (1~4)는 환원역할과 Carrier역할을 하는 H₂ Gas의 Flow Rate를 1000ml/min., 증착 온도를 1030°C, P_{TiCl₄} = 0.0819atm, 증착시간을 3시간으로 일정하게 유지시키고 H₂/N₂의 비를 1.5, 2, 4, 6으로變化시켰을 때의 Deposition Rate를 調査한 것으로 결과를 Fig(5)에 도시하였다.

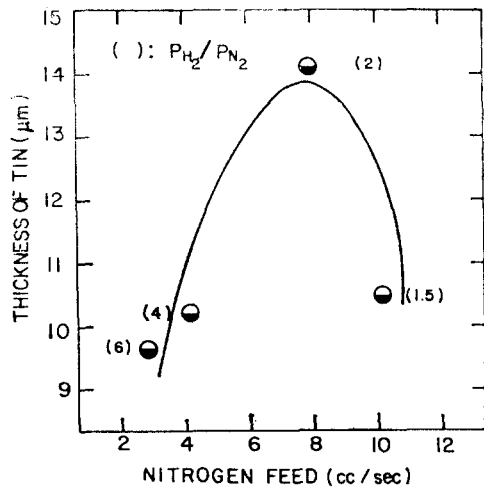
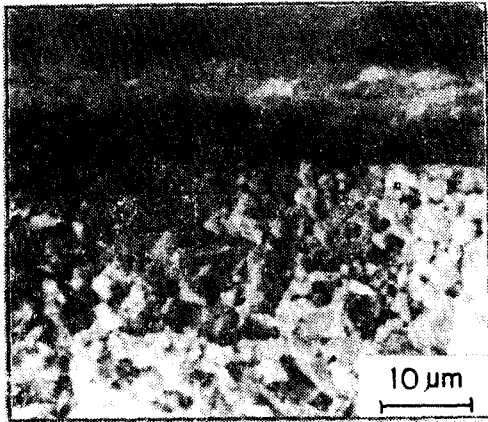
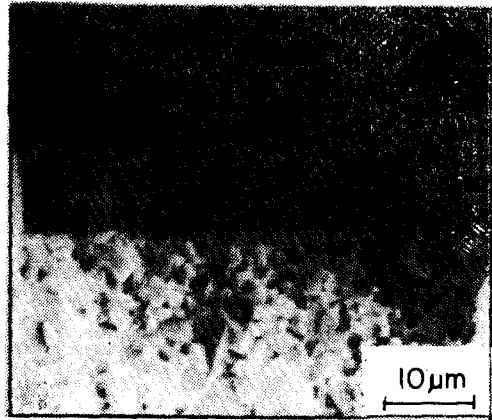


Fig. 5 Effect of N₂ Feed Rate on the Thickness of Coating. (Temp.: 1030°C, Time: 3hrs, P_{TiCl₄} = 0.0819atm)

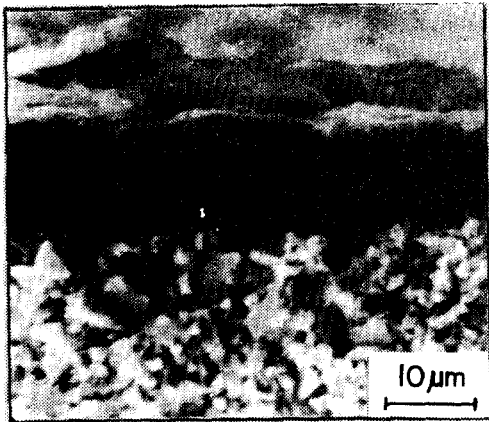
Fig(5)에서 보는 바와 같이 H₂/N₂의 비가 2일때 Coated Tool의 Color는 TiN Coating의 特徵인 Golden Yellow 색갈을 가지며 Deposition Rate와 Thickness가 가장 큰 값을 갖는다. Naik⁽¹⁰⁾ 研究에 依하면 H₂/N₂의 비가 2일때 Substrate 위에서의 좋지않은 Surface Reaction이 防止되고 Coating층의 組織이 微細하고 치밀하기 때문에 切削能 면에서도 우수하다고 報告하고 있다. Fig(6)은 Gas Flow Rate變化에 따른 Coating층의 走査電子顯



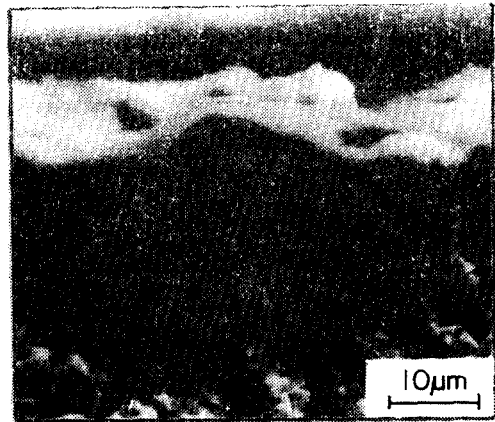
(A)



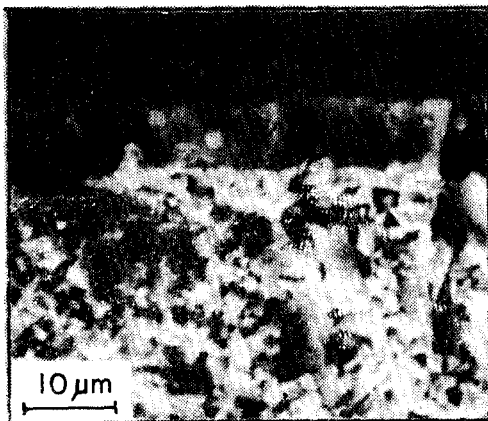
(B)



(C)



(D)



(E)

Fig.6 Scanning Electron Micrographs of TiN Layer.

(1030°C, 3hr, $H_2=1000\text{ml}/\text{min}$, $P_{TiCl_4}=0.0819\text{atm.}$)

- (A) $H_2/N_2=1$
- (B) $H_2/N_2=1.5$
- (C) $H_2/N_2=2$
- (D) $H_2/N_2=4$
- (E) $H_2/N_2=6$

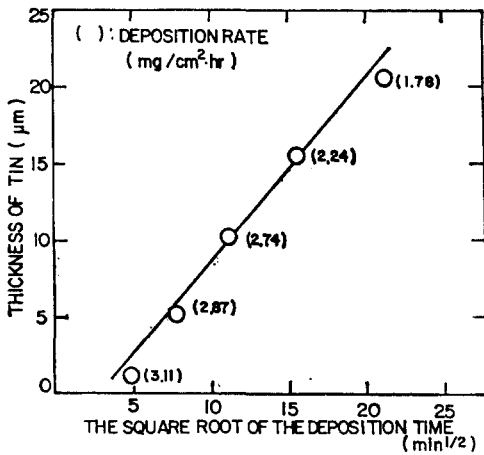


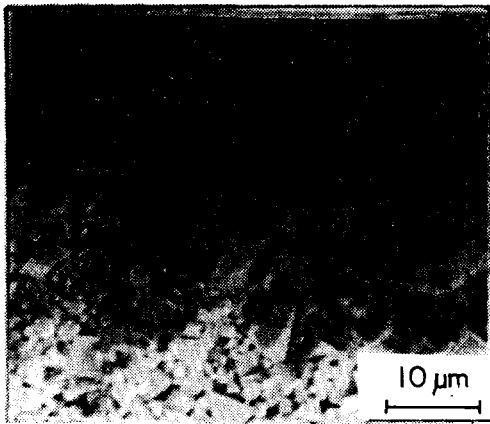
Fig.7 Relation Between the Thickness of Coating and the Square Root of Deposition Time. (TEMP. : 1030°C, $P_{H_2}/P_{N_2}=2 P_{TiCl_4}=0.0819\text{atm.}$)

微鏡 사진이다.

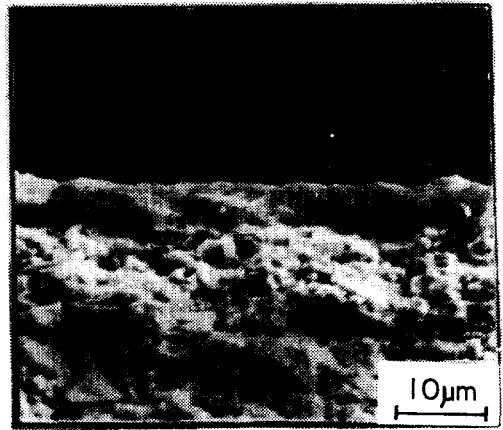
2. 蒸着時間 變化에 따른 Deposition Rate의 영향

Exp. No. (5-9)는 H_2, N_2 Gas의 유량을 각각 1000ml/min, 500ml/min.로 $P_{TiCl_4}=0.0819\text{atm.}$ 으로 일정하게 유지시키고 증착시간을 30분, 60분, 120분, 240분, 450분으로 變化시켰을 때 Deposition Rate를 調査한 것으로 결과를 Fig(7)에 圖示하였다. Fig.(7)는 (증착시간)^{1/2} 對 (TiN Coating Thickness)를 plot한 것으로 Coating Thickness는 증착시간의 제곱근에 比例하는 것을 알 수 있으며 이 관계로부터 TiN증착의 Rate Determining Process는 Surface Reaction이 아닌 Diffusion Process를 따른다고 설명할 수 있다.

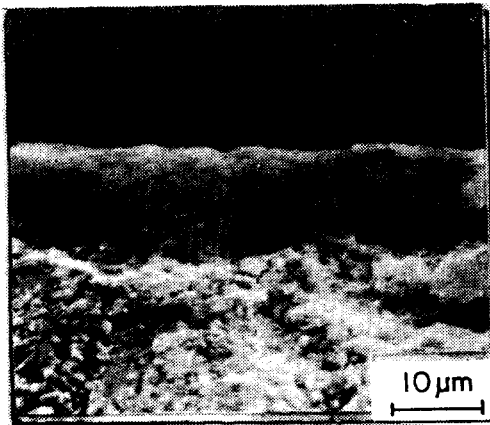
Fig(8)는 증착시간 變化에 따른 Coating층의 주사전자 현미경 사진으로 증착시간이 증가함에 따라 Coating층이 증가하는 것을 알 수 있다.



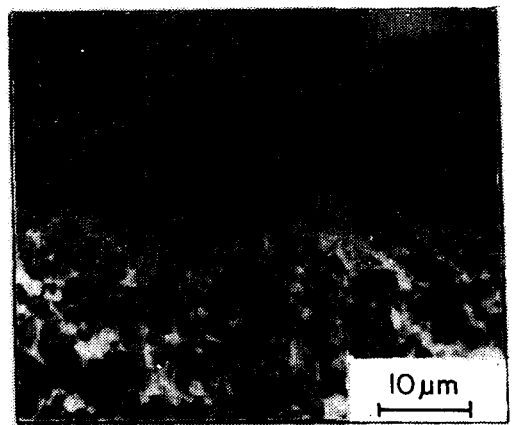
(A)



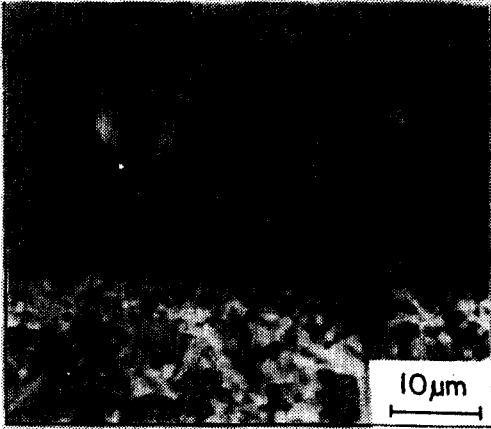
(B)



(C)



(D)



(E)

Fig. 8 Scanning Electron Micrographs of TiN Layer. ($H_2/N_2=1000/500\text{ml/min}$, 1030°C $P_{TiCl_4}=0.0819\text{atm}$.)

- (A) 30 (B) 60 (C) 120 (D) 240
(E) 450min.

3. 蒸着溫度 變化에 Deposition Rate 따른의 영향

Exp. No. (10~13)은 H_2/N_2 Gas 의 유량을 각각 1000ml/min , 500ml/min $P_{TiCl_4}=0.0819\text{atm}$. 증착 시간을 3시간으로 일정하게 유지하고 증착온도를 930°C , 980°C , 1030°C , 1080°C , 로 變化시켰을 때 Deposition Rate와 Coating층의 두께를 조사한 것

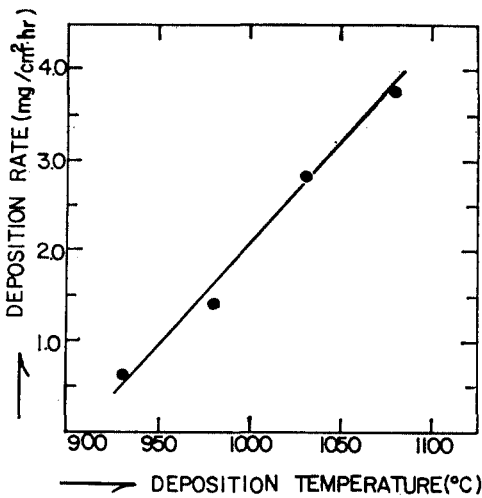


Fig. 9 Effect of Deposition Temp. on Deposition Rate.

으로 결과를 Fig(9)에 도시하였다. Fig.(9)에서 알 수 있듯이 증착온도를 증가시키에 따라 Deposition Rate가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 TiN Coating 층의 Rate Determining Process는 Diffusion Process를 따르므로 일반적인 擴散式에서 $[D \propto \text{Exp}(-1/T)]$ 알 수 있듯이 溫度의 微小量 增加는 확산속도를 크게 증가시키기 때문이다. TiN Coating의

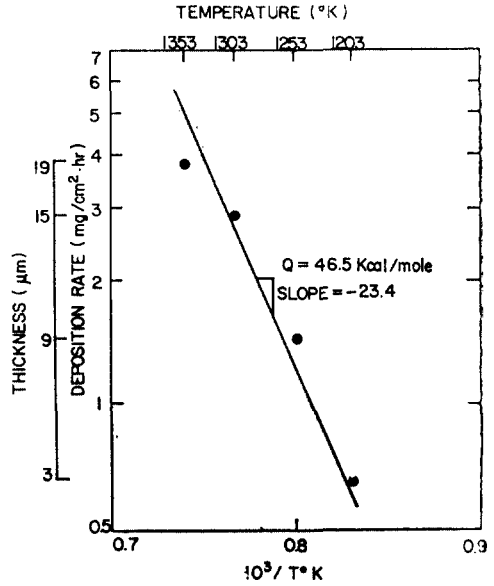
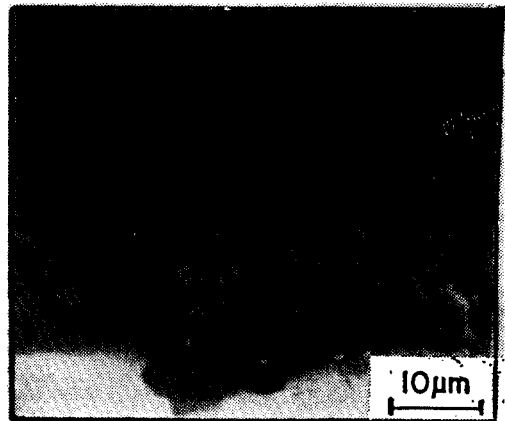
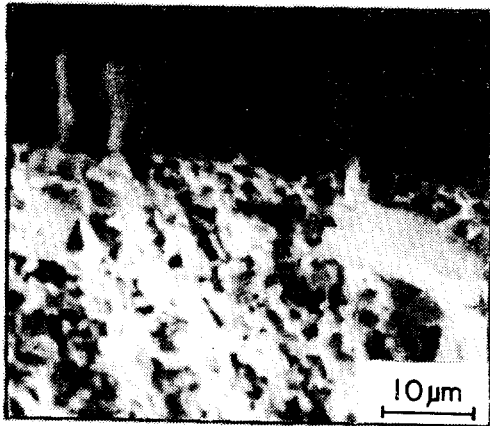


Fig. 10 Arrhenius Plot of Deposition Rate of TiN Coating.

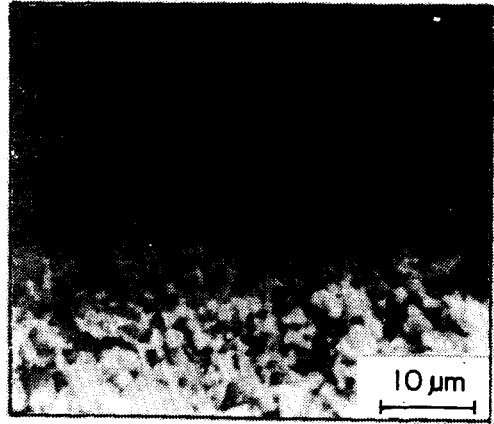
Deposition rate의 Arrhenius plot를 Fig(10)에 圖示하였다. 증착온도에 따라 Arrhenius plot한 결과



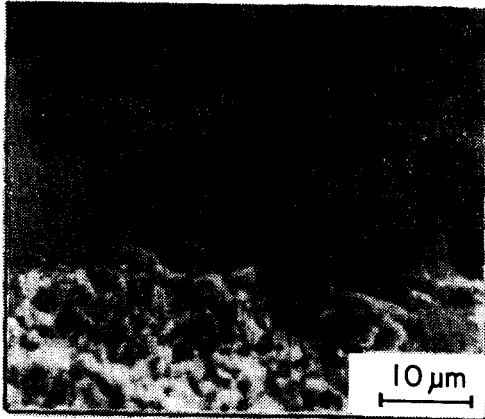
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 11 Scanning Electron Micrographs of TiN Layer ($H_2/N_2=1000/500\text{ml/min}$, $P_{TiCl_4}=0.0819$, 3hrs)

(A) 930°C (B) 980°C (C) 1030°C (D) 1080°C

Activation Energy는 Takeshi와 그의 동료들⁽⁶⁾이 얻은 12.2kcal/mole 값보다 큰 46.5kcal/mole 값을 얻을 수 있었다. 이러한 Activation Energy 차이는 반응관의 Design, Size, Substrate에 따라 변하게 된다. Fig(11)은 증착온도 변화에 따른 Coating층의 주사전자 현미경 사진이다.

IV. 結 論

본 실험에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 一定한 H_2 Flow Rate에서 N_2 Flow Rate를 변화시켰을 때 Deposition Rate는 H_2/N_2 의 비가 2일때 가장 큰값을 가지며 Tool의 색깔은 Golden Yellow를 띠운다.

2) 蒸着溫度, 蒸着時間의 增加는 Coating thickness를 增加시키며 Coating thickness는 蒸着時間의 제곱근에 비례하는 것으로 보아 Rate Determining Process는 Diffusion Process를 따른다. TiN Coating은 930°C~1080°C에서 가능하였으며 蒸着溫度를 變化시켜 Arrhenius plot한 結果 TiN Coating의 活性化 에너지는 46.5kcal/mole이다.

참 고 문 헌

1. K. Schröter, "Hard-Metal Composition," U. S. Patent 1,721,416, Assigned to General Electric Company, July 16, 1929 (Filed April 26, 1929)
2. A. E. Arkel and J. H. de Boer
Z. Anorg. U. Allgem. Chem. 148, 345(1925).
3. K. Moers, Z. Anorg. Allg. Chem. 198(1931), 243.
4. A. Münster and W. Ruppert, Z. Electrochem, 57(1953)564.
5. Takeshi Sadahiro, Toshiaki Cho and Susumu Yamaya; "Chemical Vapor Deposition of TiN on Cemented Carbides" 日本金屬學會誌 41(1977) 542.
6. G. Mah, C. W. Nordin and J. F. Fuller: J. Vac. Sci. Tech. Vol. 11(1974)371.

7. R. Kieffer, D. Fister H. Schoof, K. Mauer : Powder Metallurgy Int. Vol.5 No.4(1973) 188.
8. J. R. Peterson, J. Vac. Sci. Tech. Vol. 11. No. 4(1974)715.
9. W. Synchronikowa and J. Panczyk
J. Less Common Metals 23(1971)1.
10. S. K. Naik, "Planseeberichte für Pulvermetallurgie" Bd(1977)32.
11. C. S. Ekmar, "Carbide-Coated Cemented Metal Carbide" Germany Patent 2,007,427.
12. M. H. Richman and M. Lee, "Some Properties of TiC Coated Cemented Tungsten Carbide" Metals Technology Vol.1. Part 12(1974)538.
13. W. Schintlmeister, K. Packer and K. Pfaffinger, Proc. of the 5th. Int. Conf. on CVD (1975) 523.
14. R. Funk, H. Schachner and C. Triquet Proc. of the 5th. Int. Conf. on CVD (1975).
15. T. E. Hale "Coated Cemented Carbide Product" U. S. Patent 3,736,107 Assigned to G. E. Company Filed May 29(1971).
16. J. N. Lindström and R. T. Johannesson : Proc. of the 5th. Int. Conf. on CVD (1975)453.
17. G. F. Wakefield and J. A. Bloom : Proc. of the 3rd Int. Conf. on CVD (1972)397.
18. G. F. Wakefield and C. L. Yaws "Preparation of Titanium Carbonitride from Mo-, Di-, Tri-Methyl Amines.
19. Carl. L. Yaws and G. G. Wakefield "Scale-up Process for Erosion Resistant Titanium Carbonitride Coating"
20. 菊池, 則文, 三宅一男 "最近의 Coating Tips"
21. Nam. P. Suh "Coated Carbides-Past, Present, and Future" Carbide Journal Vol.9. No.1 (1977) 3
22. W. Carson, C. L. Leung, N. P. Suh : Annals of the CIRP 23(1974)25.