다이아몬드 입자에 형성된 중간층이 다이아몬드 공구 성능에 미치는 영향

손경식^a, 이정훈^a, 최용제^a, 정우창^b, 정원섭^{a*}

^a부산대학교 재료공학과, ^b한국생산기술연구원

Effect of Intermediate Layer Coated Diamond Particles on Performance of Diamond Tool

Kyung-Sik Son^a, Jung-Hoon Lee^a, Yong-Je Choi^a, Uoo-Chang Jung^b,
Won-Sub Chung^{a*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^bKorea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

(Received September 13, 2013 ; revised October 17, 2013 ; accepted October 19, 2013)

Abstract

In order to improve the performance of electrodeposited diamond-nickel composite, surface modification of diamond particles was carried out using powder immersion reaction assisted coating (PIRAC). Titanium and chromium were selected as coating elements, which are known as carbide former. With respect to the powder elements, various phases were formed on diamond; metallic Ti and TiC for Ti powder, Cr₃C₂ for Cr powder, and TiC and Cr₃C₂ for Ti-Cr mixed powder. Surface modified diamond particle showed higher specific surface area, especially Ti coating induced considerable increase of specific surface area. The increase of specific surface area suggests increase of surface roughness, and that was confirmed by surface observation using FE-SEM. In addition, wear properties of diamond-nickel composite including surface modified diamonds were improved, and Ti coated diamond showed the highest performance. The wear property of diamond-nickel composite is dependent on adhesion strength between diamond particle and nickel layer. Therefore, surface modification of diamond particle by PIRAC increasing surface roughness is effective to improve the properties of diamond-nickel composite.

Keywords : Diamond, Intermediate layer, PIRAC, Wear

1. 서 론

다이아몬드는 경도가 높은 대표적인 물질로서 기계적 특성이 우수하여 sawing, drilling, grinding 등에 널리 이용된다. 산업적 발전에 따라 다이아몬드 톱, 휠 등 절삭용 공구의 정밀화와 고성능화가 요구되고 있으며 이를 충족하기 위하여 절삭용 공구 표면에 니켈, 구리 등의 금속 바인더와 함께 다이아몬드 입자를 분산 도금하는 복합도금 공정이 적용되고 있다¹⁻³⁾. 이러한 복합도금을 위해 주로 무전해 니켈 도금된 다이아몬드를 사용한다⁴⁾. 무전해 니

켈 도금된 다이아몬드는 복합 도금 시 복합재에 입자가 균일하게 분포될 수 있게 할 뿐만 아니라 다이아몬드와 금속 바인더 사이 밀착 특성을 개선하여 공구의 절삭성능을 향상시키는 역할을 한다⁵⁾.

절삭이 진행될 때 복합재의 다이아몬드 입자는 바인더에 고정되어 있거나 또는 이로부터 탈락된다. 상대재의 절삭은 주로 복합재 내에 고정되어 있는 다이아몬드 입자에 의해 일어나는 반면 탈락된 다이아몬드는 상대재 절삭에 거의 기여하지 못한다⁶⁻⁸⁾. 또한 탈락된 다이아몬드는 복합재의 니켈과 고정된 다이아몬드를 마모, 파괴함으로써 상대재 절삭에 이바지하는 다이아몬드 수를 감소시켜 절삭 성능에 악영향을 끼친다. 따라서 다이아몬드/니켈 복합재의

*Corresponding author. E-mail : wschung1@pusan.ac.kr

절삭 성능은 금속 바인더인 니켈과 다이아몬드 사이 밀착 특성에 큰 영향을 받는다.

다이아몬드의 밀착 특성을 개선하여 절삭 시 다이아몬드 탈락을 억제하고 복합재의 절삭 성능을 향상하는 여러 연구가 진행되었다. 다이아몬드 열처리를 통해 비표면적을 증가시킨 연구에 따르면 열처리 이후 다이아몬드의 밀착 특성은 물론 나아가 절삭 성능 또한 향상되었다⁹⁾. 다이아몬드의 밀착 특성을 향상시킨 또 다른 시도로는 카바이드 형성 물질을 다이아몬드 표면에 코팅하는 방법이 있다. 코팅 방법으로는 molten salt reaction, vacuum slow vapor deposition 법 등이 제시되어 있으며 코팅된 다이아몬드로 제작된 복합재의 경우 절삭 성능이 향상됨이 보고되었다¹⁰⁻¹³⁾.

본 연구에서는 다이아몬드 표면에 이중 물질을 도입, 다이아몬드와 무전해 니켈 층 사이 중간층을 형성 함으로써 복합재의 절삭 성능을 향상시키고자 하였다. 카바이드 형성물질로 알려진 Ti 및 Cr을 Powder Immersion Reaction Assisted Coating(PIRAC) 법을 통해 다이아몬드 표면에 무전해 니켈 도금 전에 중간층을 형성하였다. 무전해 니켈 도금된 각 다이아몬드로 제작된 다이아몬드/니켈 복합재의 마모 특성을 분석하였으며, 중간층이 이에 미치는 영향에 대하여 논의하였다.

2. 실험 방법

다이아몬드(6-12 μm), Ti(<38 μm), Cr(<38 μm), 요오드 분말을 표 1과 같이 혼합하여 가스 분위기 튜브 로에서 1173 K에서 2시간 동안 가열하였다. 산소 및 수분에 의한 산화를 방지하기 위해 Ar gas 분위기를 유지하였다. 반응이 완료된 혼합 분말은 로냉하여 산화 및 열 충격을 방지하였으며 #500 Sieve(간격 25 μm)로 걸러 코팅된 다이아몬드 분말을 회수하였다.

시편에 다이아몬드를 복합도금하기 위하여 중간층이 코팅되지 않은 다이아몬드(ND), 티타늄 코팅

Table 1. The composition of powder mixture for PIRAC process

	Diamond (g)	Titanium (g)	Chromium (g)	Iodine (g)
TD	8	2	-	5.4
CD	8	-	2	5.4
TCD	8	1	1	5.4

TD : Ti coated diamond

CD : Cr coated diamond

TCD : Ti and Cr mixture coated diamond

Table 2. Electroless nickel plating bath condition

Process	Composite	Temp.	Time
Pre-dip	HCl (200 ml/l)	25°C	1 min
Catalysis	PdCl ₂ (0.35 g/l) SnCl ₂ (10 g/l) HCl 200 ml/l	35~40°C	30 min
Activation	H ₂ SO ₄ (100 ml/l)	50~60°C	1 min
EN Coat	NiSO ₄ ·6H ₂ O (125 g/l) Na ₂ HP ₃ (100 g/l) NH ₄ OH (12.5 g/l)	40~50°C	10 min

Table 3. Composition of bath and plating condition

Strike Plating	Nickel chloride (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	240 g/l
	Hydrogen chloride (HCl)	120 g/l
Complex plating	Nickel sulfamate (Ni(NH ₂ SO ₂) ₂ ·H ₂ O)	450 g/l
	Nickel chloride (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	5 g/l
	Boric acid (H ₃ BO ₄)	40 g/l
	Abrasives (grain size : 6-12 μm)	1 g/l
Post plating	Nickel sulfamate (Ni(NH ₂ SO ₂) ₂ ·H ₂ O)	450 g/l
	Nickel chloride (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	5 g/l
	Boric acid (H ₃ BO ₄)	40 g/l

된 다이아몬드(TD), 크롬 코팅된 다이아몬드(CD) 그리고 티타늄-크롬 혼합물 코팅된 다이아몬드(TCD) 총 4종에 무전해 니켈 도금을 실시하였다. 무전해 니켈 도금 조건은 표 2에 나타내었다. 도금 진행 시 응집을 방지하기 위해 임펠러 교반과 초음파 교반을 동시에 실시하였다.

코팅된 다이아몬드 입자는 FESEM과 XRD를 통해 중간층 형상과 구성 상에 대하여 분석하였다. 또한 BET(Brunauer, Emmet & Teller) 분석으로부터 중간층 코팅된 다이아몬드의 비표면적을 측정하였다.

AISI 스테인레스(25×25×1 mm)에 층간 밀착 특성을 향상시키기 위해 예비 도금(strike 도금)을 한 후 복합도금 조에서 니켈과 함께 각각의 니켈 코팅된 다이아몬드를 균일하게 판에 부착하였다. 복합도금 조에서 부착된 다이아몬드 입자는 니켈도금 조에서의 후도금 과정을 통해 시편 표면에 고정시켜 다이아몬드/니켈 복합재를 제작하였다. 구체적인 도금 조의 조건은 표 3에 나타내었다.

복합재의 절삭 성능을 비교하기 위해 Ball on Disk 타입의 Tribo meter를 이용하여 마모 실험을 실시하였다. 상대재로는 직경 6 mm(0.44 g)의 알루미늄아 불을 사용하였고, 20 N의 하중, 100 mm/s의 속도로 75분간 마모하였다. 테스트 전후의 알루미늄아 불의 무게 변화로부터 중간층 종류에 따른 다이아몬드의 절삭 성능을 비교하였다. 마모된 시편의 트랙 단면 형상으로부터 잔류 다이아몬드의 양과 복합도금 층

의 상태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

각 중간층이 코팅된 다이아몬드 분말의 XRD pattern을 그림 1에 나타내었다. XRD 분석 결과 코팅을 실시한 3가지 경우 모두 Ti와 Cr의 카바이드상이 검출된다. 그림 1(a)에 금속상 Ti와 TiC가 검출된다. TiC는 Ti와 다이아몬드가 서로 반응하여 형성된 것으로 판단된다. 그림 1(b)의 경우 역시 카바이드 상인 Cr_3C_2 가 검출된다. 하지만 TD의 경우와 달리 금속상의 Cr은 존재하지 않는다. 이는 다이아몬드 표면으로 이동한 Cr 원자의 양이 적어 모두 카바이드 상이 되었거나 확산 과정에서 잔류한 금속상 Cr 층이 고온에서 휘발되었기 때문으로 판단된다. 그림 1(c)의 경우 TiC, Cr_3C_2 의 금속 카바이드상이 각각 검출되지만 Ti와 Cr의 금속간 화합물은 존재하지 않는다.

PIRAC 과정은 “이동”과 “반응” 단계로 구분할 수 있다¹⁴⁻¹⁸. “이동” 단계에서는 금속 원자가 분말에서 다이아몬드 표면으로의 이동이 일어난다. 금속 원자의 이동은 분말과 다이아몬드가 접한 부분에서의 확산 방법뿐만 아니라 증기화된 금속이 다이아몬드 표면에 응결되는 방식으로 진행된다. 이웃하는 분말 사이에 접촉하는 면적은 제한되어 있기 때문에, 접점에서의 확산만을 통해서 금속 원자가 이동할 경우 균일한 코팅 층을 형성할 수 없다¹⁴. 따라서 금속이 증기화되어 응결되는 방법이 균일한 코팅 층을 얻는데 유리하다. Cr과 같이 평형 증기압이 높은 원소의 경우 코팅 공정 시 기화하여 금속 증기를 형성할 수 있어 원자의 이동이 용이하다¹⁵. 반면, Ti의 경우 평형증기압이 낮기 때문에 1173 K의

PIRAC 과정에서 증기화 되지 않는다. Ti를 증기화시켜 균일하게 코팅하기 위해 요오드를 첨가된다. PIRAC 과정에서 요오드를 첨가할 경우 Cr 뿐만 아니라 Ti 또한 금속 아이오딘 화합물 형태로 증기화되어 다이아몬드 표면에 균일한 코팅 층을 형성할 수 있다¹⁷.

Ti의 경우 500-700 K 범위에서 요오드와 반응하여 요오드화 티타늄인 TiI_4 를 형성한다. 형성된 기상 TiI_4 는 다이아몬드 표면에 균일하게 분포할 수 있다. 800 K 이상에서 TiI_4 는 다이아몬드 표면에서 금속 Ti와 요오드로 열분해 된다¹⁹. 이러한 과정을 통해 Ti은 분말로부터 다이아몬드 표면으로 이동한다.

Ti의 경우와 마찬가지로 Cr 또한 온도가 증가하는 구간에서 요오드와 반응하여 기상인 CrI_2 를 형성하고 950 K 이상에서 열분해 된다²⁰.

로 내에서 승온과 유지 과정에서의 온도 구배 때문에 Ti와 Cr은 금속 분말로부터 다이아몬드 표면으로 이동한다. 이 단계에서 요오드는 운반 매체만의 역할을 한다. 금속 아이오딘 화합물을 형성하는 반응은 승온 구간에서 발생한다. 따라서 열분해된 요오드는 금속과 반응하지 않고 Ar과 함께 외부로 흘러 나간다. 이러한 이유로 그림 1의 XRD 결과에 요오드 또는 요오드화 화합물이 검출되지 않는다.

“반응” 단계에서는 이동된 금속 원자가 확산을 통해 다이아몬드와 반응하여 카바이드를 형성한다. PIRAC 과정은 고온에서 실시되기 때문에 원자의 확산이 활발하게 일어난다. 하지만 활성화 에너지 측면에서 볼 경우, 단순한 가열로는 Ti와 Cr 원자가 다이아몬드 내부로 확산할 수 없다^{21,22}. 따라서 카바이드는 주로 다이아몬드 표면에서 금속 층 방향으로 형성된다. 이러한 메커니즘으로 금속과 금속 카바이드가 다이아몬드 표면에 코팅된다. 그림 1(a)에서 검출된 금속상 Ti는 이 반응 단계에서 확산 시간이 불충분하였기 때문에 표면에 잔류한 것으로 판단된다.

SEM과 BET 분석 결과를 각각 그림 2와 표 4에 각각 나타내었다. 중간층의 종류에 따라 다이아몬드의 표면 형상과 비표면적 사이에 상당한 관계가 있다. 그림 2(a)의 다이아몬드 표면은 상당히 평평하다. 비표면적은 ND의 경우 $0.619 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 Yu 등이 보고한 값과 유사하다²³. 그림 2(b)에 나타난 TD

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of intermediate layer coated diamond particles (a) TD, (b) CD, (c) TCD.

Fig. 2. Surface morphology of diamond particles (a) ND (b) TD, (c) CD, (d) TCD.

Table 4. Specific surface area of each type of diamond particles determined by thermal nitrogen method

Type of diamond particles	Specific surface area (m ² /g)
ND	0.619
TD	1.549
CD	0.713
TCD	1.424

의 경우 표면이 가장 거칠다. 이는 금속 Ti가 다이아몬드 표면에 돌기 형상으로 존재하기 때문이다. 거친 표면으로 인해 TD의 비표면적은 표 4에 나타난 바와 같이 가장 크다. 그림 2(c)에 상대적으로 매끄러운 표면이 관찰된다. 이로부터 코팅 물질인 Cr₃C₂가 다이아몬드 표면에 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있다. ND와 비교한다면 비표면적은 다

Fig. 3. Surface morphology of electroless nickel deposited diamond particles (a) ND (b) TD, (c) CD, (d) TCD.

소 증가하였다. 그림 2(d)는 두 개의 물질이 혼합되어 코팅된 형상이다. 상대적으로 매끄러운 형상의 물질과 (회색) 요철이 있는 물질이 (흰색) 각각 다이아몬드 표면에 존재한다. 혼합된 형상은 TiC와 Cr_3C_2 가 각각 코팅되었기 때문으로 판단된다. 복잡한 표면 형상으로 인해 비표면적은 ND에 비해 2배 이상 크게 측정된다.

복합재에 다이아몬드를 균일하게 분포시키기 위해 중간층이 코팅된 각 다이아몬드에 무전해 니켈 도금을 실시하였다. 그림 3에 무전해 니켈 도금된 다이아몬드 형상을 나타내었다. 무전해 니켈 도금 시 니켈은 모재의 표면을 따라 도금된다. 즉, 무전해 니켈 도금 이후 표면형상은 각 중간층의 종류에 따라 다르다. ND와 CD의 경우 표면이 평평한 반면(그림 3(a), (c)) TD와 TCD의 경우 무전해 니켈 도금 이후에도 표면이 거칠다(그림 3(b), (d)).

각 무전해 니켈 도금된 다이아몬드를 복합도금하여 제작한 다이아몬드/니켈 복합재의 단면 형상을 그림 4에 나타내었다. 복합도금 층의 두께는 다이아몬드 종류와 관계없이 약 $35\ \mu\text{m}$ 이다. 그림 4(a)의 화살표로 나타낸 검은 입자가 복합 도금된 다이아몬드 입자이다. 복합재 내의 다이아몬드는 단층으로 분포하지 않고 여러 층으로 복합 도금층 사이에 분포한다.

그림 5에 마모 테스트 전후의 알루미나 볼의 무게 변화를 중간층의 종류에 따라 나타내었다. 알루

미나 볼의 무게 변화는 상대재의 절삭량을 나타내는 것으로 복합재의 절삭 성능이라 할 수 있다. 중간층이 코팅된 3종의 다이아몬드 모두 ND의 경우보다 알루미나 볼의 무게 변화가 크다. 특히 TD의 경우 알루미나 볼의 무게 변화는 $16.5\ \text{mg}$ 으로 마모량이 가장 많다. TCD 또한 절삭 성능이 향상되었다. 하지만 CD의 경우 알루미나 볼 마모량은 ND에 비해 단지 소폭 상승하였다.

마모 이후 마모트랙의 단면 형상을 그림 5에 나타내었다. ND와 CD의 경우 잔류 복합재 두께는 각각 $26\ \mu\text{m}$ 과 $22\ \mu\text{m}$ 이다(그림 6(a), (c)). 두 경우 마모 이후 복합재 내의 다이아몬드 입자가 상당 수 탈락하였다. 이는 마모 과정에서 다이아몬드가 탈락하고 그것으로 인해 복합재가 마모되었기 때문으로 판단된다. 그러나 TD(그림 6(b))와 TCD(그림

Fig. 5. Weight difference of Alumina ball between before and after the wear test.

Fig. 4. FE-SEM micrograph of cross section of diamond-nickel composite before the wear test (a) ND composite, (b) TD composite, (c) CD composite, (d) TCD composite.

Fig. 6. FE-SEM micrograph of cross section of diamond-nickel composite after the wear test (a) ND composite, (b) TD composite, (c) CD composite, (d) TCD composite.

6(d))의 경우 잔류 복합 도금 층의 두께가 30 μm 이상으로 마모 이전과 큰 차이가 없다. 다이아몬드 입자 또한 마모 이전과 비교하였을 때 유사한 양이 잔류한다. 이로부터 TD와 TCD의 경우 다이아몬드 입자와 전해 도금된 니켈 사이 밀착특성이 향상되었음을 확인할 수 있다. 밀착 특성의 향상으로 인하여 탈락된 다이아몬드 입자에 의한 복합재의 마모를 방지할 수 있을 뿐만 아니라 바인더에 고정된 다이아몬드 수를 유지된다. 따라서 TD와 TCD의 경우 복합재의 마모 특성이 향상된다.

바인더와 입자의 밀착 특성을 향상시킬 수 있는 가장 중요한 요소는 입자의 비표면적이다. 입자의 표면이 거친 경우 복합재에서 갈고리의 역할을 한다⁹⁾. 다이아몬드 입자의 비표면적이 커질수록 입자와 니켈 바인더 사이의 밀착 특성이 향상된다²⁴⁾. TD와 TCD의 경우 비표면적은 ND와 CD의 경우보다 2배 이상 크다. 또한 TD와 TCD 복합재의 마모 특성은 상당히 향상된다. 따라서 Ti와 Ti-Cr 혼합물 코팅된 다이아몬드의 비표면적 증가로 인해 복합재의 절삭 성능이 향상된다.

4. 결 론

금속 바인더인 니켈 도금 층과 다이아몬드 사이의 밀착 특성을 향상시키기 위해 다이아몬드 표면에 중간층을 코팅하였다. 코팅된 다이아몬드를 복

합도금을 통해 다이아몬드/니켈 복합재를 제작 하였다. 마모 테스트를 통해 중간층이 니켈 도금 층과 다이아몬드 사이의 밀착 특성과 복합재의 절삭 성능에 미치는 영향에 대하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PIRAC 법을 통해 다이아몬드 표면에 Ti, Cr 그리고 Ti-Cr 혼합물질을 코팅하였고 형성된 코팅 층의 상은 각각 Ti-TiC, Cr_3C_2 , TiC- Cr_3C_2 으로 카바이드 물질이 형성된다.

2. Ti와 Ti-Cr 혼합물을 코팅한 경우 거친 표면으로 인하여 다이아몬드 입자의 비표면적이 증가하고 이에 따라 복합재의 절삭 성능이 향상된다.

3. 4종류 다이아몬드로 제작된 다이아몬드/니켈 복합재의 마모 특성 분석 결과 티타늄 코팅된 다이아몬드의 경우 복합재의 절삭 성능이 가장 우수하다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 수행되었기에 이에 감사를 드립니다.

References

1. C. R. Lin, C. T. Kuo, Surf. Coat. Technol., 110 (1998) 19.
2. L. W. de Resende, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi,

- N. F. Leite, *Diam. Relat. Mater.*, 10 (2001) 332.
3. H. K. Tonshoff, H. Hillmann-Apmann, *Diam. Relat. Mater.*, 11 (2002) 742.
4. E. C. Lee, J. W. Choi, *Surf. Coat. Technol.*, 148 (2001) 234.
5. J. G. Ahn, D. J. Kim, J. R. Lee, H. S. Chung, C. O. Kim, H. T. Hai, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 3793.
6. Y. S. Liao, S. Y. Luo, *Wear*, 157 (1992) 325.
7. T. J. Chen, Y. C. Chiou, R. T. Lee, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 49 (2009) 470.
8. Y. S. Liao, S. Y. Luo, *Wear*, 157 (1992) 325.
9. H. Tokura, M. Yoshikawa, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 2231.
10. E. Breval, J. Cheng, D. K. Agrawal, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 2106.
11. Y. H. Wang, J. B. Zang, M. Z. Wang, Y. Guan, Y. Z. Zheng, *J. Mater. Process. Technol.*, 129 (2002) 369.
12. C. H. Li, H. B. Lu, W. H. Xiong, X. Chen, *Surf. Coat. Technol.*, 150 (2002) 163.
13. X. Xu, X. Tie, H. Wu, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 25 (2007) 244.
14. X. Yin, I. Gotman, L. Klinger, E. Y. Gutmanas, *Mater. Sci. Eng. A* 396 (2005) 107.
15. E. Y. Gutmanas, I. Gotman, *Mater. Sci. Eng. A* 157 (1992) 233.
16. P. Mogilevsky, E. Y. Gutmanas, I. Gotman, R. Telle, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15 (1995) 527.
17. H. Schäfer, *Chemical Transport Reactions*, Sixth ed., Wiley, New York (1964).
18. I. Mashal, L. Klinger, I. Gotman, E. Y. Gutmanas, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3561.
19. X. H. Chen, H. Wang, Y. M. Liu, M. Fang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 19 (2009) 1348.
20. A. R. Castle, D. R. Gabe, *Int. Mater. Rev.*, 44.2 (1999) 37.
21. Y. Zhu, L. Wang, W. Yao, L. Cao, *Appl. Surf. Sci.*, 171 (2001) 143.
22. J. Wan, R. Q. Zhang, H. F. Cheung, *Comput. Mater. Sci.*, 23 (2002) 73.
23. Y. I. Nikitin, G. A. Petasyuk, *Journal of Superhard Materials*, 30.1 (2008) 58.
24. B. Jaúregui-Beloqui, J. C. Fernández-García, A. C. Orgilés-Barceló, M. M. Mahiques-Bujanda, J. M. Martín-Martínez, J. M. Martín-Martínez, J. Adhes. Sci. Technol., 13 (1996) 695.