

하지코팅물질 변화에 따른 TiN 코팅 탄소 공구강의 부식거동

신성호, 박정일, 박광자

국립공업기술원 무기화학과 표면처리실

1. 서론

세라믹의 일종인 TiN박막은 황금색으로 색상이 미려하고 고경도, 고용점(2950℃)를 가진 화학적으로 매우 안정한 물질이다. 그 때문에 내마모성, 내열성 피막으로서 각종금형, 공구, 기계부품등의 내마모성, 내식성 코팅재료및 장식용코팅에 관한 연구가 많이 행해지고 있다. 또한, 의용생체 재료로서 항혈전 향상에 관한 연구도 행해지고 있다.

우수한 물성및 화학적 안정성에도 불구하고 피막중에 많은 결함이 있기때문에 환경차폐효과가 나빠 소지금속의 내식성을 개선하는 것은 용이하지 않다. Plasma CVD법에 의한 TiN피막으로 소지금속 sus강의 내식성을 개선하기 위하여는 12 μ m이상의 두께가 필요하다는 보고가 있다. 또한 내식성 개선을 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에 있어서는 탄소공구강의 내식성을 향상시키기위하여 Ti, Ni등을 Evaporation법으로 하지코팅한후 TiN층을 Sputtering법으로 코팅하였다. 내식성의 측정은 황산수용액 중에서 동전위 분극실험과 impedance법을 이용하여 시편의 부식상태를 동역학적으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

시편은 200 - 1500번까지 emery paper와 연마포를 사용하여 기계적 연마 한 후 시편표면에 묻은 유기 및 무기오염물질을 제거하기 위하여 알칼리 탈지, 산세 및 초음파세척을 한 후 이온교환수로 세척 건조하였다. 본 실험에서 시편의 제조를 위해서 L-560 Universal coating system을 이용하였다. 타겟트는 LEYBOLD사에서 구입한 Ti 80%, Ni 20%로 구성된 순도 99%의 Titanium Nitride composit 타겟트로서 ϕ 150x6 mm이다. 먼저 EB(Electron Beam)Gun을 이용한 evaporation방법으로 Ti와 Ni 하지층을 2 μ m를 증착한 후 sputtering법으로 공급전력 500W, Ar 분압 5x10³ mbar인 조건에서 TiN을 2 μ m를 다시 증착시켰다. 이와같은 방법으로 제조된 TiN/Ni, TiN/Ti시편과 동일조건에서 sputtering법으로 증착된 TiN(4 μ m)의 내식성을 1N H₂SO₄ 용액에서 동전위분극특성과 교류임피던스법을 이용하여 분석하였다. 기준전극으로 포화 카로멜 전극(SCE)을, 상대전극으로는 탄소전극을 사용하였다. 모든 전기화학적 측정은 EG&G사의 model 273A Potentiostat/Galvanostat와 Schlumberger사의 SI 1255 FRA (Frequency Response Analyzer)를 연결하여 사용하였으며 GPIB(General Purpose Interface Bus)를 이용하여 컴퓨터로 모든 실험을 제어하였다. 시편과 1N H₂SO₄용액의 접촉방법은 EG&G사의 corrosion kit를 사용하였으며 노출면적은 0.758cm²이었다.

3. 실험결과 및 고찰

코팅하기 전의 탄소강 시편과 TiN-Ti, TiN-Ni, TiN 을 코팅한 시편의 동전위 분극 곡선을 측정하였다. 전반적으로 코팅시편들의 활성화 영역에서의 부식전류밀도는 탄소강소지에 비하여 억제되었다. 활성화 영역에서의 부식전류밀도는 탄소강 소지와 거의 비슷한 경향을 나타내었으나 활성화 후반 전위영역 및 부동태 전위영역에서의 부식전류밀도는 약간 감소하였다. Ti를 하지코팅한 경우에는 활성화 전위영역에서의 부식전류밀도는 1 order 정도 감소하였고 부동태전위영역에서의 전류감소는 보이지 않고 불안정한 전류값을 나타내었다. Ni를 하지코팅한 경우에는 활성화 전위영역에서 부식전류밀도가 2-3 order 정도 감소하였고 부동태 전위영역 이후에서 급격히 전류가 상승하였다. 분극곡선으로 부터 부식전위, 분극저항, Tafel 상수, 부식전류를 결정하였다. 부식전위는 탄소강 소지에 비하여 코팅한 시료들이 Ni하지코팅 > Ti하지코팅 > TiN코팅 순으로 貴전위로 이동하였다. 부식전류의 경우는 TiN/Ni이 가장 낮은 값을 나타내었다. 이상의 동전위 분극곡선을 분석한 결과 TiN/Ni가 내식성이 가장 우수함을 알 수 있었다. 교류 임피던스 법을 이용하여 각 시편의 교류 임피던스 특성을 매시간 별로 측정하였으며 이 결과를 동전위 분극곡선에서 얻은 결과와 비교 검토하였다.

코팅된 탄소강 시편의 부식경향을 정량적으로 분석하기 위하여 각 시편의 교류 임피던스를 측정하였다. 먼저 실험에 앞서 1N H₂SO₄ 용액에서 코팅층을 침투하여 탄소강의 부식이 진행될 경우 등가회로를 설정하였다. 등가회로의 설정시 회로가 복잡해지는 것을 피하기 위하여 모델을 단순화 시켰다.

탄소공구강 시편의 임피던스 특성으로 전형적인 전하전달반응을 나타내는 반원형의 궤적을 나타내었는데 저주파 영역에 있어서 약간의 유도성분(inductance)이 보였다.

TiN, TiN/Ti, TiN/Ni의 임피던스 특성으로 탄소강 소지와 전반적인 모양은 같은 경향이나 TiN 및 TiN/Ti의 경우에 있어서는 침적시간이 경과함에 따라 임피던스 궤적의 반원이 축소되었다. 실수축과 반원궤적의 연장선과의 교점에서 얻어지는 값 R_{ct}는 TiN/Ni > TiN/Ti > TiN > 탄소강의 순으로 얻어진다. 이는 부식 난이도의 척도로서 R_{ct} 값이 클수록 Fe가 Fe³⁺로 용해될 때 전하전달이 어려워짐을 의미한다. 따라서 TiN/Ni가 가장 내식성이 우수한 것임을 알 수 있다.

Cd값의 경우 TiN/Ni는 시간변화에 거의 무관하게 일정한 값을 나타내었는데 이는 코팅층이 안정함으로서 표면변화가 거의 없기때문에 계면의 전기용량 변화가 없으며 TiN/Ti 및 TiN의 경우는 모두 침적시간이 길어짐에 따라 Cd값이 증가하는데 이는 부식이 진행됨에 따라 표면의 변화가 심하여 이에 따른 이중층 전기용량이 증가하는 것으로 볼 수 있다.

4. 결론

Evaporation 및 sputtering 방법으로 제조된 TiN-Ti, TiN-Ni, TiN 시편을 1N H₂SO₄ 용액에서 동전위 분극특성과 교류 임피던스 특성을 통한 내식성 및 표면경도 측정을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 각 시편들의 동전위 분극특성을 분석한 결과 TiN 만 코팅한 시편은 탄소강 시편에 비하여 활성화 전위영역 후반 및 부동태 영역에서 약간의 부식전류의 감소가 나타났으나 부식 억제 효과는 거의 없었다.

(2) TiN/Ti는 활성화 전위영역에서 1 order 정도, TiN/Ni의 경우는 2-3 order 정도의 부식전류 감소가 관측되었다.

(3) 교류 임피던스 법을 이용하여 분석하였을 경우 부식에 관여하는 전하전달 저항값이 TiN 및 TiN/Ti의 경우는 TiN/Ti가 약간 높았으나 약 10 Ω 정도였다. 그러나 TiN/Ni의 경우는 2000 이상의 높은 값을 나타내었다.

(4) 동전위 분극실험과 교류 임피던스 측정결과가 잘 일치하였으며 교류 임피던스법을 통하여 부식거동시 계면현상을 정확히 파악할 수 있었다.