한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 25, no. 2 May, 1992
〈연구논문〉

TiN 이온 플레이팅한 강판의 내식성에 관한 연구(Ⅱ)

-Ni 및 Ni/Ti 하지코팅의 영향 -

한전건*, 연윤모**, 홍준희*
*성균관대학교 금속공학과
**수원전문대학 용접과
***범진금속화학연구소

Corrosion Behavior of TiN Ion Plated Steel Plate(Ⅱ)

-Effects of Ni and Ni/Ti interlayers-

Jeon G. Han*, Yoon M. Youn**, Joon H. Hong***
*Dept.of Metallurgical Engineering,Sung Kyun Kwan University
**Dept.of Welding,Suwon Technical College
***Bum Jin Metal and Chemistry Research Center

Abstract

The effect of interlayer coating of Ni and Ti on corrosion behavior was studied in TiN ion plated steel plate. Interlayer coating was carrried out in a single and bi-layer to a various thickness combination prior to final TiN coating of 2 μm.

Corrosion behavior was evaluated by anodic polarization test in 1N H_2SO_4 as well as salt spray test. Porosity of each coating was also tested by using SO_2 test. Corrosion resistance was improved with increasing the thickness of Ni interlayer coating and Ni/Ti interlayer coating markedly enhanced the corrosion resistance. Ni/Ti interlayer coating of 2 μm/2 μm prior to 2 μm TiN coating decreased the corrosion current density of active range by an order of 4 and that of passive range by an order of 1. This improvement was associated with the retardation of corrosive agent penetration with increasing coating thickness and inherent corrosion resistance of Ni and Ti interlayers. Ni/Ti interlayers coating were also very effective in improvement of corrosion resistance under salt atmosphere.

1. 서 론

TiN은 경도가 높고 화학적으로 안정하며 미려한 황금색을 띠므로 내마모성, 내식성 및 외장성이 요구되는 코팅분야에 폭 넓게 응용되고 있다.[1-3] 그러나 TiN피막에는 pin-hole과 같은 미세한 결함등이 있어 내식성 향상에 문제가 되고 있으며[4] 부식전위가 낮은 소재강판에 코팅된 경우, 부식환경에서 galvanic corrosion이 이루어져 미세한 pin-hole 등을 통해 소재강판이 국부적으로 부식되는 문제점이 야기되고 있다. 이러한 TiN 피막의 미세한 결함들을 줄이는 데는 공정상 상당한 어려움이 있다. 그래서 최근에는 TiN 코팅층과 소재강판사이에 interlayer로서 내식성이 우수한 금속등을 하지코팅하여 내식성향상을 시도하고 있으며[5,6] 저자들의 최근연구[7]에서도 Ti 하지코팅한 TiN강판의 내식성이 TiN만을 코팅한 경우에 비해 현저히 증가됨을 보고했다. 한편, 일정한 두께의 Ni[5]및 Ti[4,8]하지코팅의 영향에 관한 연구는 있지만 2중 하지코팅(Ni/Ti)의 영향에 관해서는 거의 보고되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 강판의 내식성을 향상시키기 위한 목적으로 내식성이 우수한 Ni를 하지코팅한 후, TiN 이온 플레이팅하여 Ni층의 두께변화에 따른 내식성을 조사하였고 Ni/Ti 를 2중하지코팅한 TiN 코팅강판의 경우와 비교, 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 강판소재는 국내에서 제조판매되고 있는 두께 0.3mm의 냉연강판을 사용하였으며 화학적 조성은 표 1과 같다.

TiN 코팅 및 Ti 하지코팅은 as-received 상태의 소재 표면을 Aceton 및 Freon을 이용하여 초음파세정후, 진공하에서 Ar스퍼터링 세정하여 아크

Table 1. Chemical composition of cold rolled sheet steel(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.08	0.03	0.24	0.05	0.01	Balance

이온 플레이팅방법으로 행하였고 Ni하지코팅에는 전기 도금방법을 사용하였다. Ni하지코팅의 영향을 조사하기 위하여 Ni코팅두께를 1, 2, 3μm 으로 각각 코팅 후 TiN을 2μm 두께로 코팅하였다. 또한 Ti하지코팅두께는 2μm, Ni/Ti 2중하지코팅두께는 각각 2μm으로 하였다. 아크 이온플레이팅시, 코팅층의 밀착력 및 밀도를 향상시키기 위해 바이어스 전압을 -100V로 인가하였다.

코팅한 강판의 내식성을 평가하기 위해 양극분극시험 및 염수분무시험을 사용하였고 코팅층의 기공도는 아황산가스시험(SO_2 가스시험)에 의해 비교평가하였다. 양극분극시험은 30분간 Ar가스로 탈기한 1N H_2SO_4 용액에서 Ag/AgCl 보조전극을 사용하여 30℃의 일정온도에서 scanning speed 40mV/min으로 행하였다. 염수분무시험은 ASTM 표준방법[9]에 따라 5% NaCl용액으로 35℃에서 24시간 행하였으며, 아황산 가스시험은 SO_2및 H_2O 혼합용액으로ASTM B735방법[10]에 따라 10% SO_2가스를 발생시켜 온도 23±3℃, 상대습도 86±3%로 유지시키며 6시간 행하였다. 이상의 각 시험 후, 코팅층의 표면 특성변화를 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 상세히 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig 1은 소지강판및 Ni하지코팅층 두께의 변화에 따른 TiN코팅강판의 양극분극곡선을 나타낸다. Ni을 하지코팅하지 않고 TiN만을 2μm 코팅한 경우의 분극거동은 Substrate의 경우와 거의 비슷하지만 약 600 mV이상에서 활성화 역이 약간 넓어지고 부동태 영역에서의 전류밀도는 오히려 감소하였다. TiN 피막자체는 활성화영역이 거의 나타나지 않음[4]에도 불구하고 이처럼 소지강판과 비슷하게 활성화가 나타나는 것은 TiN코팅층의 pin-hole 등의 미세한 피막결함등을 통해 소지강판의 용해가 일어난것으로 생각된다. 특히 이는 소지강판의 표면이 Buff연마를 하지않은 상태이므로 소지강판의 표면의 작은 요철들이 있어 불균질한 TiN층 및 pin-hole 등으로 부식매체가 침투하여 소지강판의 여러 곳에서 많은 용해가 일어남을 시사한다.

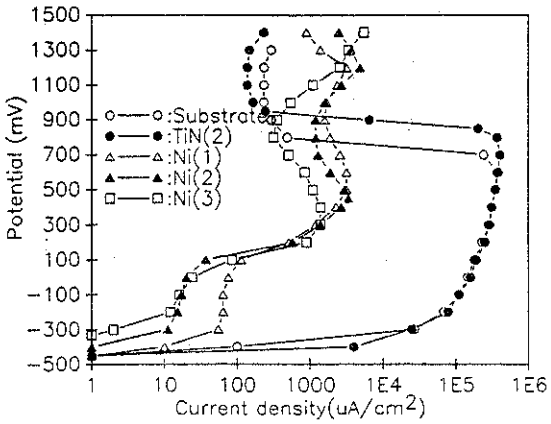

Fig 1. Anodic polarization curves of arc ion plated TiN(2μm) with Ni interlayers of various thickness and steel substrate.

Ni을 1 m하지코팅한 후, TiN을 2μm 코팅하면 활성화영역에서의 부식전류밀도가 2-3 orders 로 감소하였고, Ni하지코팅두께가 2, 3μm으로 증가할수록 이러한 경향은 더욱 뚜렷하였다. 이는 Ni하지코팅함으로서 TiN강판의 내식성이 향상됨을 시사한다. 즉 이는 Ni를 하지코팅함에 의해 소지강판의 작은 요철등을 감소시켜 불균질한 TiN층이 크게 줄어들어 TiN층의 pin-hole과 같은 미세한 결함을 통해 부식매체가 침투하더라도 passive한 Ni이 있어 소지강판을 보호해 주는데 기인된다고 생각된다.

Fig 2는 Ni하지 코팅한 TiN강판, Ti 하지코팅한 경우 및 Ni/Ti 2중하지코팅한 경우의 양극분극곡선을 나타낸다. TiN만을 2μm 코팅한 경우에 비

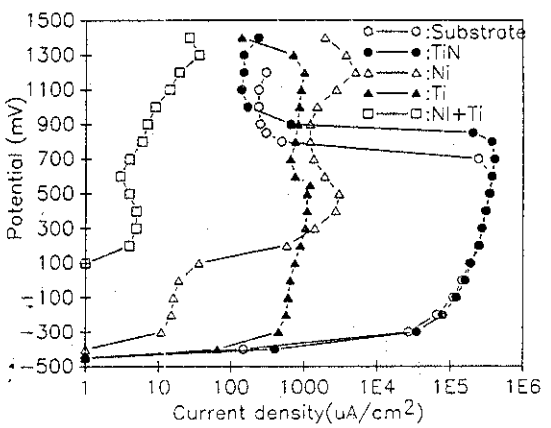

Fig 1. Anodic polarization curves of arc ion plated TiN(2μm) with Ni, Ti, Ni+Ti interlayers and steel substrate.

해 Ni 및 Ti를 각각 2μm씩 하지코팅한 경우는 활성화역에서의 부식전류밀도가 약 2-4 orders로 급격히 감소하였다. 특히 Ti를하지코팅한 경우는 Ni를 하지코팅한 경우에 비해 300mV이상의 전위 영역에서 부식전류밀도가 감소하였다.

또한 Ni/Ti를 2중으로 하지코팅한 경우는 TiN만을 코팅한 경우에 비해 부식 전류밀도가 더욱 현저히 감소하였고 Ni, Ti를 각각 하지코팅한 경우에 비해 더욱 낮은 부식전류밀도를 나타내었다. 이로써 TiN층 밑에 Ni/Ti하지코팅하면 TiN 코팅강판의 내식성이 현저히 향상됨을 알 수 있다. Fig3은 1 N H_2SO_4용액에서 양극분극시험후의 대표적인 표면형상을 나타낸 것이다. Fig 3(a)에 나타내듯이 TiN만을 2μm코팅한 경우, TiN피막의 용해가 진행되었음을 보여주고있다. 이는 TiN피막의 pin-hole 등의 미소한 결함을 통해 침투한 부식매체가 소재강판의 결정입계와 같은 불균질한 활성화역에서 부식반응을 촉진하여 TiN 피막과 소지강판의 결정입계와의 접촉부위에서 선택적으로 부식이 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 TiN 층 밑에 Ti를 2μm 하지코팅한 경우는 Fig 3(b)에 나타내듯이 TiN만을 2 m코팅한 경우 Fig 3(a)에서 관찰된 입계부식거동은 나타나지 않고 원형의 피막파괴가 부분적으로 관찰되었다. 이는 Ti하지코팅에 의해 TiN 피막상의 pin-hole및 입계와 같은 피막결함을 통해 부식매체가 침투하더라도 passive한 Ti막이 있어 소지강판으로의 부식매체의 침투를 억제하는 효과와 관련있다고 생각된다. Fig 3(c)는 Ni/Ti를 2μm씩 2중하지코팅한 경우의 부식표면형상으로 TiN피막의 부식현상이 거의 관찰되지 않았다. 이처럼 Ni/Ti하지코팅한 경우, 내식성이 좋은 것은 Fig 2의 양극분극곡선거동과도 잘 대응되고 있다.

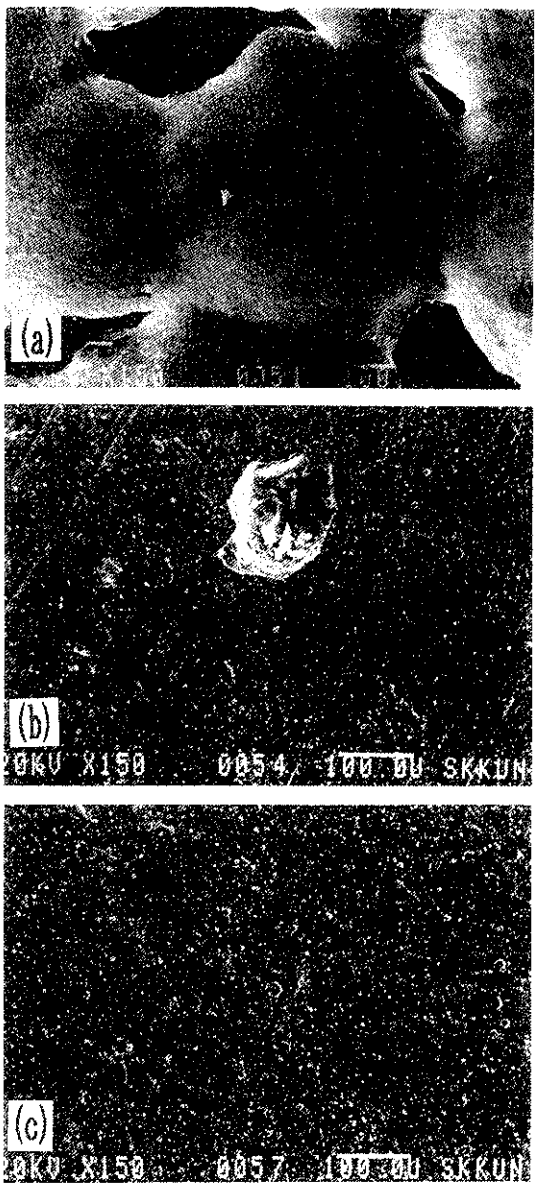

Fig 3. SEM surface morphology after anodic polarization tests. (a) TiN (2 μm)/subatrate (b) TiN(2 μm)/Ti(2 μm)/substrate (c) TiN(2 μm)/Ti(2 μm)Ni(2 μm)/substrate

양극분극시험은 활성화역, 부동태역 및 과부동태역등 넓은 전위역의 부식거동을 비교적 단시간에 평가할 수 있는 방법이지만 動전위법이므로 pin-hole과 같은 미소한 피막결함등을 충분히 검출할 수 없는 경우가 있다. 그래서 1N H_2SO_4와 같은 부식매체가 pin-hole과 같은 미소한 피막결함을 침투하여 소지강판표면과 부식반응이 일어나기 까지의 충분한시간을 고려할 필요가 있다.

Fig 4는 소지강판의 활성화역의 임계부식전위에 해당하는 600mV에서 일정시간 유지한 경우, 시간변화에 따른 부식 전류밀도의 변화를 나타낸다. TiN만을 코팅한 경우는 소지강판의 경우와 비슷하게 시간변화에 따라 부식전류 밀도가 높은 값을 나타냈다. 이는 TiN피막상에 pin-hole과 같은 미소결함이 많아 부식매체가 TiN층의 미소결함등을 침투해 소지강판과 반응하여 소지강판의 용해가 일어남을 시사한다. TiN 밑에 Ni/Ti를 2중으로 하지코팅한 경우는 TiN만을 코팅한 경우에 비해 시간변화에 따른 부식전류밀도가 약 4-5 orders 정도 낮은 값을 나타냈다. 이는 부식매체가 TiN피막의 pin-hole 과 같은 미소결함을 통과하여도 passive한 Ni/Ti의 2중층이 장애물층으로서 작용하여 부식매체가 소지강판에 도달하는 시간을 크게 억제하여 부식전류밀도가 현저히 낮아진다고 생각된다. 이러

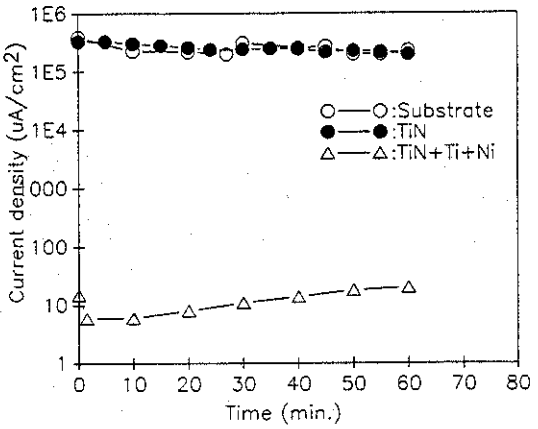

Fig. 4 Change of current density of the specimens held at 600 mV in 1N H_2SO_4 solution.

한 값은 Fig 2의 600mV에서의 부식 전류밀도와 거의 비슷한 값으로 양극 분극시험결과를 뒷받침해 준다.

Ni하지 코팅층의 두께 증가에 따른 가스분위기에서의 부식매체의 침투현상을 조사하기 위하여 SO_2 시험한 후의 표면상태를 Fig 5에 나타냈다. Fig 5에 나타내듯이 TiN만을 2 μm코팅한 경우, SO_2가스 침투에 의한 부식생성물의 형성에 의해 scratch방향으로 피막파괴현상이 현저히 관찰되었다.(↑) 이는 SO_2가스분위기에서 SO_2가 TiN코팅층의 pin-hole이나 입계로 침투하여 소지강판과 반응하게 됨에 따라 부식반응물이 생성하여 내부응력이 증가해 TiN층에 crack이 생성되어 이곳을 통해 SO_2 가스의 침투가 용이해져 부식이 촉진되어 이러한 피막파괴현상이 나타난다고 생각된다. Ni을 1 μm 하지코팅한 경우는 Fig 5(b)에 나타내듯이 피막파괴가 국부적으로 관찰되었을 뿐 Fig 5(a)에서와 같은 피막파괴현상은 보이지 않았다. 또한, Ni을 3 μm 하지코팅한 경우는 Fig 5(c)에 나타내듯이 피막파괴는 거의 보이지 않았다. 이러한 Ni 하지코팅층의 두께변화에 다른 피막의 부식경향은 1N H_2SO_4용액에서의 양극분극곡선의 변화(Fig 1)와 잘 대응되고 있다.

Fig 6은 TiN코팅재 및 Ni, Ti, Ni/Ti를 각각 하지코팅한 후, TiN을 코팅한 경우의 SO_2 가스시험 후의 표면상태를 나타낸다. Ni를 2 μm하지코팅한 경우는 Fig 6(b)에 나타내듯이 피막의 국부적 파괴는 관찰되나 Fig 6(a)에서와 같이 넓은 범위의 피막파괴 현상은 관찰되지 않았다. 또한 Ti 하지코팅하거나 Ni/Ti를 2중하지코팅한 경우는 Fig 6(c) 및 Fig 6(d) 에 나타내듯이 피막의 파괴 및 부식현

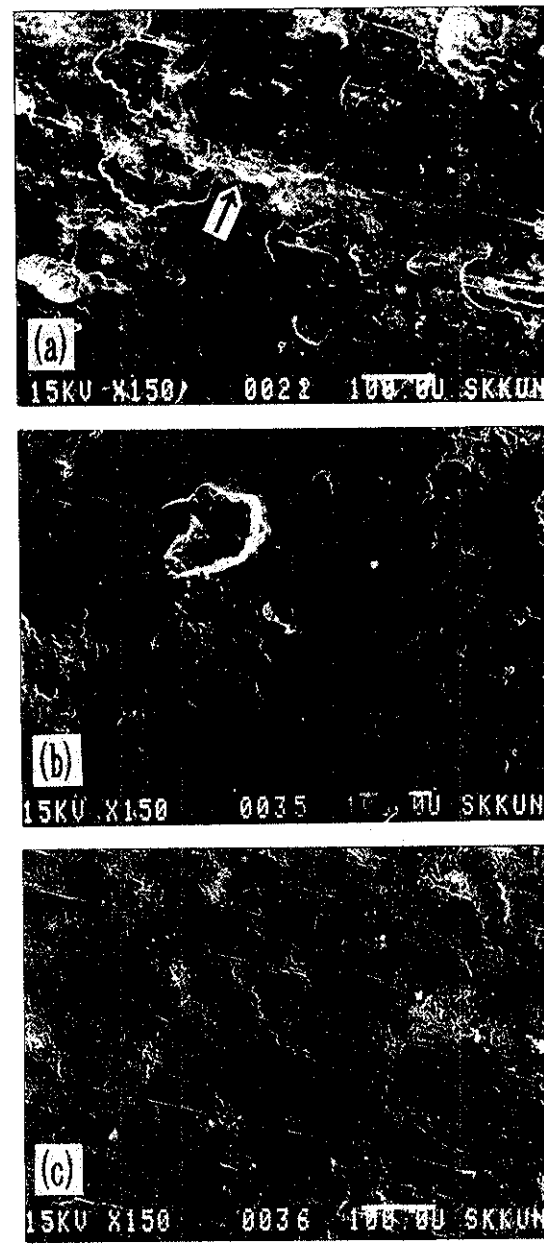

Fig. 5 SEM surface morphology after SO_2 tests.
(a) TiN (2 μm)/subatrate
(b) TiN(2 μm)/Ti(1 μm)/substrate
(c) TiN(2 μm)/Ni(3 μm)/substrate

상은 거의 관찰되지않았다. SO^2가스시험에서 피막표면으로부터의 TiN 피막파괴 및 부식현상을 관찰하기 위하여 단면을 관찰하였다. Fig 7은 TiN만을 2 μm코팅한 경우 및 Ni/Ti 를 2중하지코팅한 경우

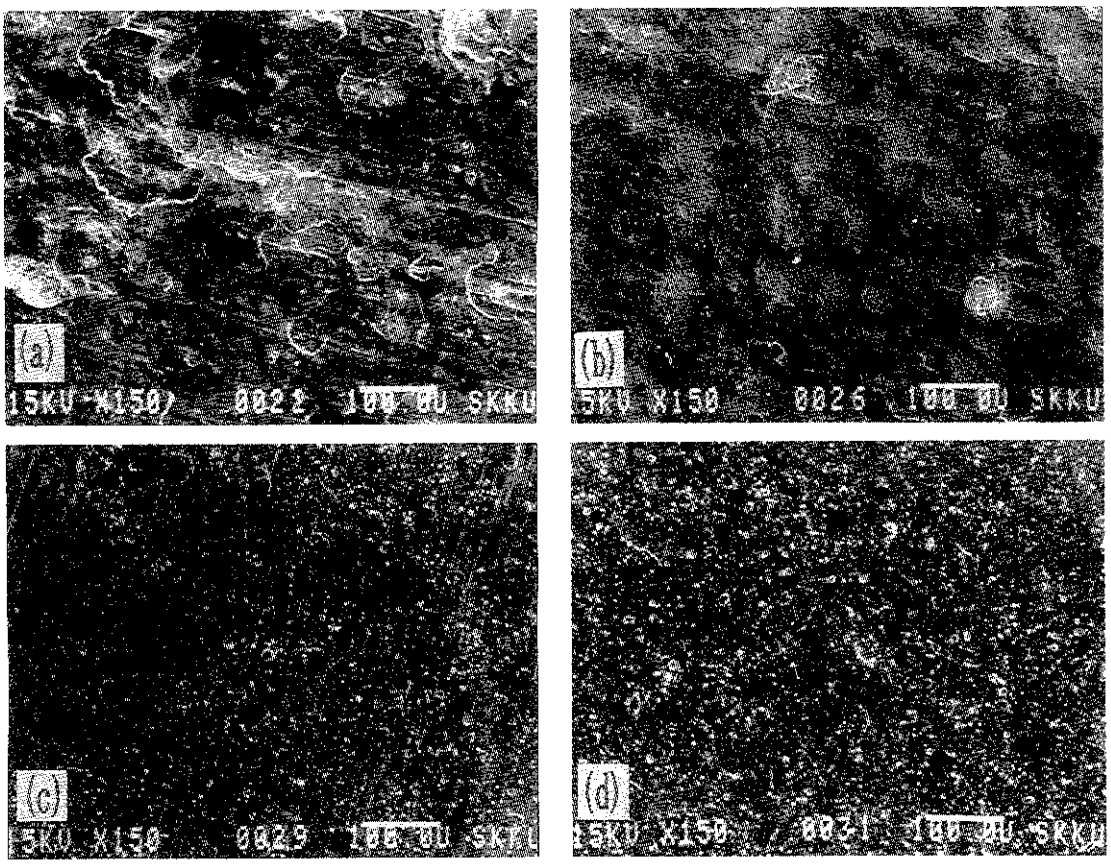

Fig. 6 SEM surface morphology after SO_2 tests. (a) TiN (2 μm)/subatrate (b) TiN(2 μm)/Ti(2 μm)/substrate (c) TiN(2 μm)/Ni(2 μm)/substrate (d) TiN(2 μm)/Ti(2 μm)Ni(2 μm)/substrate

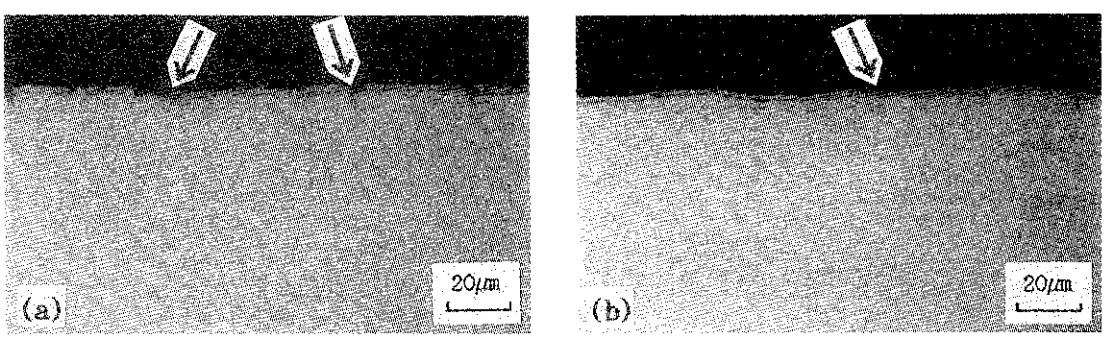

Fig. 7 Micrographs of cross sectional area after SO_2 tests
(a) TiN (2 μm)/subatrate (b) TiN(2 μm)/Ti(2 μm)Ni(2 μm)/substrate

의 단면형상이다. TiN만을 2 μm 코팅한 경우는 Fig 7(a)에 나타내듯이 TiN층이 파괴되어 떨어진 곳 (A↑)및 TiN층이 파괴된 후 소지강판의 내부로 부식된곳(B↑)이 관찰되었다. Ni/Ti를 2중하지코팅한 경우는 Fig 7(b)에 나타내듯이 일부에서 TiN층의 파괴 (↑)는 보이지만 Ni/Ti 층으로의 부식은 거의 보이지 않았다. 이는 TiN층이 파괴되어 부식매체가 침투하더라도 passive한 Ni/Ti층에 막혀 소지강판까지 부식매체의 침투가 거의 완전히 차단되어 내식성이 향상됨을 알 수 있고 이는 Fig 2에

Fig 8. SEM surface morphology after SO_2 tests.
(a) TiN (2 μm)/subatrate
(b) TiN(2 μm)/Ti(1 μm)/substrate
(c) TiN(2 μm)/Ni(3 μm)/substrate

나타낸 1N H_2SO_4용액에서의 양극분극곡선결과를 잘 뒷받침해 준다. Fig 8은 Ni하지코팅두께의 변화에 따른 염수분무분위기에서의 표면의 부식형상을 나타낸다. Ni을 하지코팅하지 않고 TiN만을 2μm 코팅한 경우는 Fig 8(a)에 나타내듯이 부식공의 수가 현저히 감소하고 일부에서 원형상으로 피막파괴가 관찰되었다. Ni층을 3μm으로 하지 코팅한 경우는 Fig 8(c)에 나타내듯이, Fig 8(a), (b)에서의 부식현상은 보이지 않고 단지 표면의 일부에서 피막의 파괴 및 그곳에서 부식생성물만이 관찰되었다. 즉 이는 염수분무 분위기에서도 Ni하지코팅이 TiN 강판의 내식성을 향상시켜준다는 것을 보여준다.

Fig 9은 TiN코팅재 및 Ni, Ti, Ni/Ti 를 각각 하지코팅한 TiN강판의 염수시험후의 표면상태를 나타낸다. TiN만을 2μm코팅한 경우 Fig 9(a)에 비해 Ni를 2μm하지코팅한 경우는 Fig 9(b)에 나타내듯이 부식 된 곳이 많이 감소하였고 일부에서 피막이 부풀려 떨어져 나간 부분 (↑) 및 피막이 원형으로 파괴된 후 소지강판 내부로 부식된 것이 관찰되었다. Ti를 하지코팅한 경우는 Fig 9(c)에 나타내듯이 TiN만을 코팅한 경우 및 Ni를 하지코팅한 경우에서 관찰되는 부식형태 및 피막층의 벗겨짐 현상은 보이지 않고 단지 일부에서 피막의 파괴 및 부식이 관찰된다. 또한 Ni/Ti 를 2중 하지코팅한 경우는 Fig 9(d)에 나타내듯이 Fig 9(a-c)에서와 같은 부식형태 및 피막파괴가 거의 관찰되지 않았다. 즉 passive한 Ni/Ti하지코팅층의 두께증가및 고유내식성에 의해 부식이 억제된다고 판단된다. 염수분무분위기에서 부식이 피막표면으로부터 어느정도까지 진행했는가를 조사하기 위하여 단면을 관찰하였다. Fig 10은 TiN만을 2μm 코팅한 경우 및 Ni/Ti을 이중하지코팅한 경우의 염수분무시험후의 단면형상이다. Fig 10(a)에 나타내듯이 TiN만을 2μm코팅한 경우는 TiN층의 파괴 (↑) 및 TiN층 밑으로의 부식이 크게 관찰되었다. 이는 TiN만을 코팅한 경우는 TiN피막상에 pin-hole과 같은 아주 미소한 결함등을 통해 부식매체가 침투하여 소지강판에 도달해 부식이 되었음을 시사한다. 그러나 Ni/Ti를 2중하지코팅한 경우는 Fig 10(b)에 나타내듯이 일부에서 TiN층의 파괴(↑)는 보여도 부식매체의 침투가 Ni/Ti하지코팅층에 의해 억제되어 소지강판과의 사이에서 부식된곳이 보이지 않았다. 이는 Ni 및 Ti의 고유내식성 효과 뿐만아니라 2중 하지코팅층의 두께증가에 의한 부식매체의 침투억제와 관련된다고 생각된다. 이러한 단면관찰결과는 Fig 2에 나타낸 1N H_2SO_4용액에서의 양극분극곡선결과를 잘 뒷받침해 준다.

이상의 3가지 부식시험결과로부터 Ni 및 Ti 를 하지코팅하면 TiN 이온 플레이팅강판의 내식성을 증가시켜 주며 Ni/Ti를 2중하지코팅한 경우는 하지코팅에 의한 내식성 향상이 더욱 현저함을 알았다.

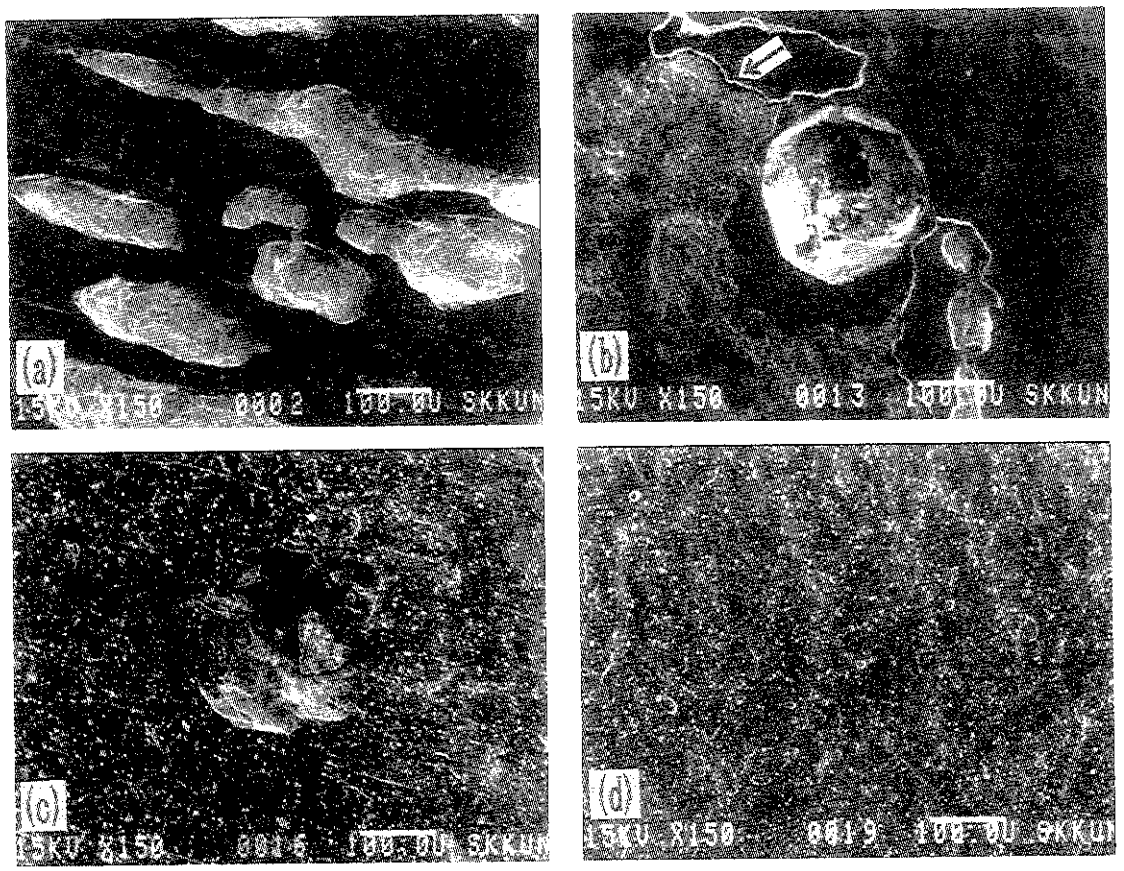

Fig 9 SEM surface morphology after salt spray tests.
(a) TiN (2 μm)/subatrate (b) TiN(2 μm)/Ti(2 μm)/substrate
(c) TiN(2 μm)/Ni(2 μm)/substrate (d) TiN(2 μm)/Ti(2 μm)Ni(2 μm)/substrate

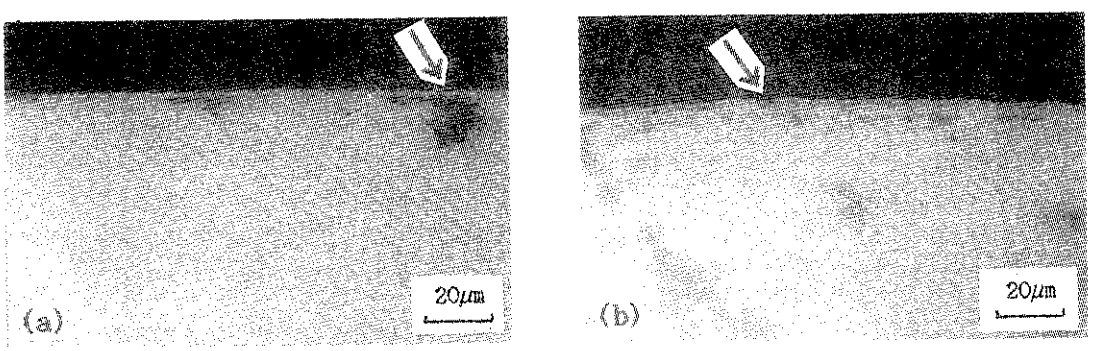

Fig 10 Micrographs of cross sectional area after salt spray tests.
(a) TiN (2 μm)/subatrate (b) TiN(2 μm)/Ti(2 μm)Ni(2 μm)/substrate

4. 결 론

TiN 코팅강판의 내식성에 미치는 Ni하지코팅 및 Ni/Ti하지코팅의 영향을 양극분극시험, 염수분무시험 및 아황산가스시험에 의해 조사한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 1N H_2SO_4용액에서의 TiN만을 코팅한 강판의 양극분극곡선은 소재강판의 경우와 거의 비슷했지만 Ni 하지코팅두께를 증가시킴에 따라 TiN 코팅강판의 활성화역에서의 부식전류밀도는 약 2-3 orders정도로 감소하였다.

(2) TiN만을 코팅한 경우에 비해 Ni 및 Ti를 하지코팅하면 TiN 코팅강판의 부식이 상당히 감소되었다. 또한 Ni/Ti를 2중으로 하지코팅한 TiN코팅강판의 경우, 활성화역의 부식전류밀도가 약 4 orders이상으로 현저히 감소되었고 부동태역에서도 1 order이상으로 감소되었으며 TiN 피막에서의 부식공은 거의 관찰되지 않았다.

(3) SO_2가스시험결과, Ni하지코팅 및 Ni/Ti하지코팅에 의한 TiN 코팅강판의 피막파괴의 현저한 감소는 Ni 및 Ti고유의 내식성 뿐만아니라 하지코팅층의 두께증가에 따른 부식매체의 침투억제에 기인된다고 판단된다.

(4) 염수분무분위기하에서의 TiN코팅강판의 내식성은 1N H_2SO_4에서의 양극분극시험 및 SO_2 가스시험결과와 유사한 경향을 나타내었으며 Ni을 2 μm 하지코팅후 Ti를 2μm 하지코팅(2중하지코팅)하고나서 TiN을 2μm코팅한 경우 내식성이 현저히 증가하였다.

참 고 문 헌

1. H.Jacobs; Surf.Coat.Technol.,29(1986)221
2. J.Vogel,E.Bergman; J.Vac.Sci.Technol.,A4(1986) 2731
3. A.Matthews; Surf.Eng.1(1985) 93
4. K.Takizawa,M.Fukushima,K.Kurokawa,H.Okada, H.Imai;表面技術, 42(1991) 1152
5. M.J.Park, A.Leyland, A. Matthews; Surf.Coat. Technol.,43(1990)481
6. 한전건;범진금속화학연구보고서, 1990
7. 연윤모, 한전건, 김대진, 배은현; 한국표면공학회지, 25 (1992)인쇄중
8. Y.Massiani,J.Corousier,L.Fedrizzi,A.Cavalleri,P.L. Bonora, Surf.Coat,Technol.,33(1987) 309
9. Annual Book of ASTM standard; Vol.02.05, B117-85
10. Annual Book of ASTM standard; Vol.03.04, B735-84