

酸化物被覆鋼材의 밀착성과 내식성에 관한 연구(I)

李 鍾 樂 · 林 祐 助

釜山水產大學校

(1996년 4월 15일 접수)

Studies on the Adherence and Corrosion Resistance of Oxide Coated Materials(I)

Jong - Rark LEE and Uh - Joh LIM

National Fisheries University of Pusan

(Received April 15, 1996)

Abstract

To ceramic film, SiO₂ and Al₂O₃, coated on pure Fe and stainless steel(SUS410) by RF magnetron sputtering, the adherence between film and substrate was studied. The adherence index (χ) was determined by the measure of micro hardness test. Also, the corrosion resistance on oxide coatings was studied using electrochemical measurement.

The main results obtained are as the following:

- 1) In the micro-hardness test, with 1 μ m thickness film, it has only one the value of χ . Above 2 μ m thickness film, however, get another value of χ as the cracks in film.
- 2) The oxide film adhere well on the mild materials such as pure steel than high intensity materials like stainless.
- 3) Alumina(Al₂O₃) coated materials have better corrosion resistance than silica(SiO₂) coated materials

1. 序 論

각종 산업의 발전과 더불어 그 기초를 지탱하는 재료에 대한 연구는 점점 더 증가하는 추세에 있다. 종래에는 내식성 재료의 개발이라고 하면 새로운 합금의 개발에 제한된 것처럼 간주되어 왔으나, 최근에는 재료의 표면만을 내식성 재료로 개질시키는 표면개질법이 주목을 받고 있다.

특히, 금속재료의 사용환경이 다양화 및 가혹화됨에 따라 내열, 내식 및 내마멸성에 우수한 세라믹피복에 의해, 재료의 물리적 및 화학적 특성을

향상시키기 위한 시도가 많이 이루어지고 있으며, 또한 점차적으로 실용화되고 있다.

금속재료의 우수한 표면처리 특성을 보유하고 있는 CVD(Chemical Vapour Deposition) 혹은 PVD(Physical Vapour Deposition)등과 같은 박막형성기술을 이용한 세라믹코팅이 연구되고 있다¹⁻³⁾. 그러나 매우 고성능인 세라믹일지라도 피막과 모재와의 밀착성이 좋지 않아 剝離한다고 하면, 내식성을 증가시키기보다는 오히려 부식을 가속시킬 수 있다. 그러므로 세라믹재료의 특성을 발휘시키기 위해서는, 피막재와 모재와의 밀착성을 높이는

것이 중요한 인자로 된다.

이러한 피막재와 모재와의 밀착성평가법⁴⁾으로서는 스크래치법(Scratch Test), 인장법(Pull Test), 박리법(Peel Test), 마찰법(Abrasion Test), 초음파법(Ultrasonic Test), 원심력법(Centrifugal Test) 및 미소경도법(Micro-hardness Test)등이 일반적으로 이용되어 지고 있다. 이와 같이 많은 측정법이 있는 것은, 밀착력이나 부착력을 평가하는 방법이 현재까지 확실하게 확립되어 있지 않을 뿐더러, 어느 수법도 측정되어 있는 현상을 이론적으로 해석하는 것은 곤란하다.

그러나 피막재와 모재와의 여러가지 밀착성평가법중 미소경도시험법⁵⁾은 특수한 측정장치를 필요로 하지 않고, 접착제 등의 개재물을 필요로 하지 않으며, 탄성적 이론에 의한 해석이 용이한 특징을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 순철과 스테레스강위에 여러 가지 산화물을 RF마그네트론 스파터링(RF Magnetron Sputtering)법으로 피복시켜, 미소경도시험계를 이용하여 경도시험을 실시하여, 피막재와 모재와의 밀착성을 평가함과 더불어, 피복강재에 대한 전기화학적 내식특성을 究明하였다.

2. 실험방법

2-1 피복강재의 제작

전원주파수 13.56MHz의 3원RF 마그네트론스파터링장치에 의해 Table 1에 나타난 산화물성피

Table 1. Deposition conditions of RF magnetron sputtering used on oxides.

Target	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
Substrate	SUS410, Pure Fe	
Deposition conditions	Atmosphere	Ar
	Temperature	Ambient
	RF power	150W
	Pressure	1.33 × 10 ⁻¹ Pa
	Pre-sputtering	5min
	Film thickness	1μm
	Base pressure	< 1.33 × 10 ⁻³ Pa
	Distance to substrate from target	60mm

막시의 증착조건으로 피복하였다. 증착조건은 분위기가스는 Ar gas이며, 가스압력은 0.133Pa이다. 타겟으로는 Al₂O₃ 및 SiO₂(일본 ULVAC社製)등을 이용하였으며, 피막의 두께는 1~3μm이다. 모재는 순철(순도 99.99%)과 SUS410(화학조성 C : 0.006, Si : 0.51, Mn : 0.82, P : 0.021, S : 0.003, Cr : 21.03, N : 0.045, Fe : bal. [mass %])를 사용하였다. 모재는 사포 #2000 까지 연마한 후, 연마용 알루미나 懸濁液(평균입경 : 0.3μm)을 사용하여 buffer연마한 후 아세톤으로 탈지하여 스파터링에 이용하였다. 그리고, 막두께의 제어는 각 타겟트에 따라서 스파터링 시간을 조정하는 것으로 하였으며, 피막의 두께의 측정은 觸針式 皮膜두께測定裝置를 이용하였다. 그리고 성막중의 기반온도제어는 실시하지 않았다.

2-2 경도측정 및 밀착성 평가

박막을 피복한 재료의 경도는, 超微小硬度測定裝置(島製社, DUH-200)로 측정하였다. 시험하중을 2g이하로 하고, 동일하중에서의 계측을 10회 실시했을 때의 평균치를 그 하중에서의 경도로 하였다. 본 장치에서는 통상의 압흔의 대각선 길이를 계측하는 방법이 아니라, 압자의 침입깊이와 하중을 Real-Time으로 계측하여, 경도를 산출하는 방법을 채용하고 있다. 그리고, 최소인가하중은 10mg이다.

또한 피막 및 모재에 대한 밀착성 평가는, 밀착성지수를 나타내는 파라메타 χ를 도입한 다음식을 이용하였다⁵⁻¹²⁾.

$$H = \frac{2\chi^3 b_s^3 - 3\chi^3 b_s^2 t + t^3}{2\chi^3 b_s^3} H_s + \frac{3\chi^3 b_s^2 t - t^3}{2\chi^3 b_s^3} H_f$$

여기서, H : 모재와 피막의 복합경도(kg/mm²),
 H_s : 모재의 경도(kg/mm²),
 H_f : 피막의 경도(kg/mm²),
 b_s : 압자의 소성변형의 반경(μm),
 t : 피막의 두께(μm)

2-3 피복강에 대한 내식성평가

세라믹피복강의 내식성은 0.5kmol/m³H₂SO₄ 용액중에서 전위제어 양극분극을 실시하여, 그때의

부동태영역에서 최소로 되는 전류밀도, 즉 부동태 유지전류밀도(Ip)를 구하는 것에 의해 평가하였다. 시료는 스폿용접으로 리드선을 만들고, 면적을 1cm²를 남기고, 에폭시수지로 고정한 후 실리콘으로 절연피복하여 전극으로서 사용하였다. 또한, 대극으로서는 Pt를, 기준전극으로는 포화Ag/AgCl전극을 이용하였다. 분극측정은 시료를 전해액에 침지한 후, 30분간 유지하여, 그때의 자연전극전위에서 100mV/s의 전위속도로 -5mV/s의 전위속도로 -800mV까지 掃引한 후, -800mV에서 +1000mV까지 100mV/s의 전위속도로 掃引속도로 측정하였다. 분극측정은 전부 대기개방하에서 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 피막두께의 변화에 따른 밀착성평가

대부분의 피막에서는 피막의 두께가 두껍게 될수록 밀착성은 저하하는 것으로 알려져 있다. 이것은 피막의 성장과 함께 피막내부에 여러가지 결함이 많이 도입되어지기 때문이라고 생각된다. 그러나 역으로 증착시의 온도상승에 의한 내부결합의 완화, 혹은 피막성장예 의한 결함의 補修에 의해 밀착성이 증가할 것으로 생각되어진다. 그리고, 피막의 경도는 피막내부에서의 轉位이동이 곤란하기 때문에 발크(bulk)재료보다도 극히 큰 값으로서 측정된다.

Fig.1은 SUS410위에 피막의 두께를 1 μ m, 2 μ m 및 3 μ m로 피복한 SiO₂피막에 대한 미소경도와 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 여기서 그림중의 파선은 모재와 사용한 세라믹의 이론적인 경도를, 실선은 실측치의 경도를 나타낸다. 그리고 모재의 경도직선은, 피복을 하지 않은 기반의 경도에서 결정된 것이다. 피막의 두께가 1 μ m인 경우(Fig.1의(a))는 피막의 두께가 1 μ m임에도 불구하고, 압자의 침입깊이가 10 μ m부근까지는 $\chi=0.46$ 의 이론경도값에 일치하고 있다. 그러나 피막의 두께를 2 μ m(Fig.1의(b)) 및 3 μ m(Fig.1의(c))로 피복한 경우에는, 저하중영역에서는 피막의 경도직선에 일치하고 있지만, 압자의 앞입깊이가 1 μ m를 기준으로 불연속으로 되고 있음을 보이고 있다. 즉,

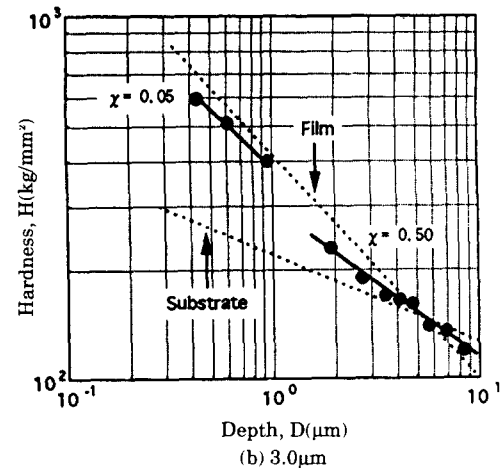
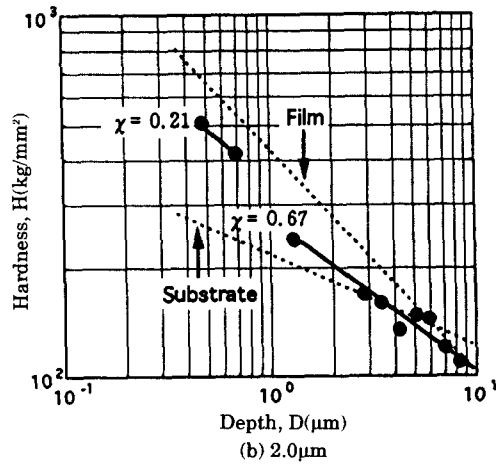
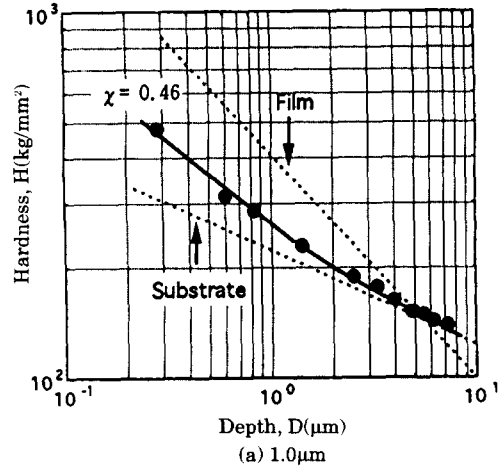


Fig. 1 Relation between hardness and indentation depth according to the film thickness of SiO₂ coated on SUS410.

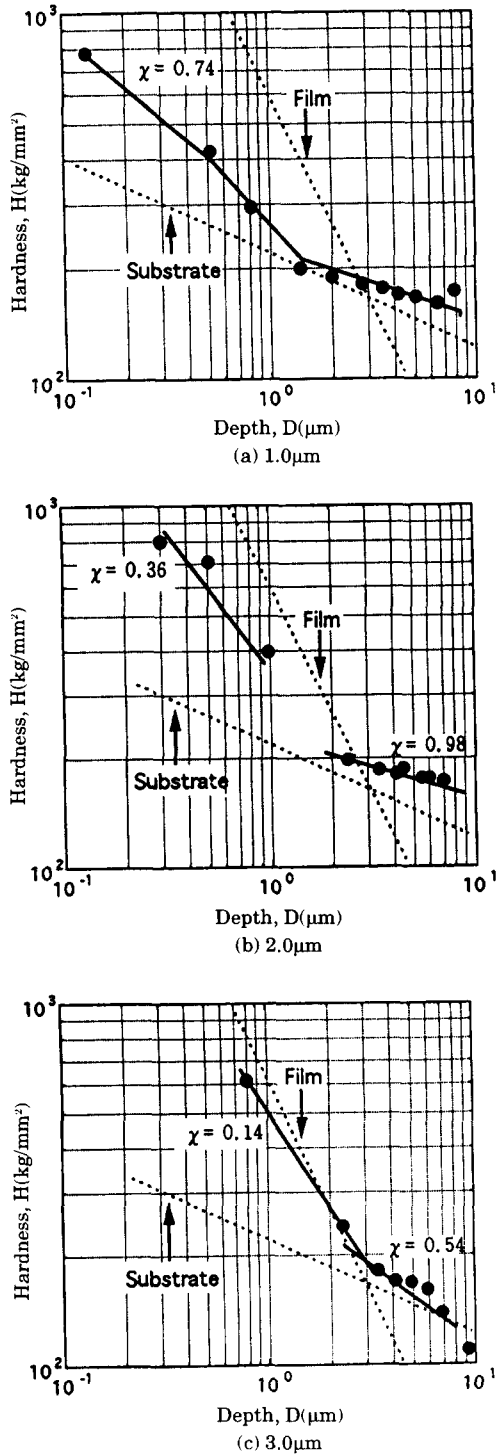


Fig. 2 Relation between hardness and indentation depth for various film thickness of Al_2O_3 coated on SUS410.

피막의 두께가 $2\mu m$ 경우는 파라메트 χ 의 값은 각각 0.21, 0.67이며, 피막의 두께가 $3\mu m$ 인 경우에는 각각 0.05 및 0.50이다. 압자의 앞입깊이가 $1\mu m$ 를 기준으로 불연속으로 되고 있는 것은 앞입 하중중에 의해 피막내에 균열이 생겼기 때문이라고 생각된다.

Fig.2는 SUS410위에 피막을 $1\mu m$, $2\mu m$ 및 $3\mu m$ 의 두께로 피복한 Al_2O_3 피막에 대한 미소경도와 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 이 경우에도 SiO_2 피막의 결과와 같이, 압자의 앞입깊이가 $2\mu m$ 이상의 영역에서는 불연속인 기울기로 되고, 이론경도곡선까지는 회복불가능함을 알 수 있다.

Fig.1과 Fig.2의 결과에서 $1\mu m$ 의 피막의 두께에서는 균열이 생기지 않았지만, $2\mu m$ 이상의 피막 두께에서는 압자의 앞입깊이가 $1\mu m$ 전후의 영역에서 균열이 생기는 것을 알 수 있다. 増田⁵⁾에 의하면, 이론경도와 측정된 복합경도와의 사이에 큰 오차가 생기는 경우에 하중을 증가시켰을 때, 피막에 모재와의 박리 혹은 균열이 생긴다고 하였으며, 이 경우에는 측정전역에서 한 개의 χ 치로 평가하는 것뿐만 아니라, 박리 혹은 균열이 생기는 전후의 영역에서 별도의 χ 값을 이용하여 최적치를 검토하여야 한다고 보고하였다. 이 χ 값이 변화하는 현상은 피막이 박리 또는 균열이 생기는 한계의 하중을 결정하는 것으로 되며, 밀착성뿐만 아니라 피막의 피복재로서 韌性도 평가할 수 있다고 보고하고 있다.

또한, 앞자깊이 $1\mu m$ 이내의 저하중영역에서 파라메터 χ 의 값을 비교하면, 피막의 두께가 두꺼울수록, χ 의 값이 적어지는 것으로 나타나고 있지만, 이는 막의 두께가 얇을수록 피막의 강도보다 기반의 강도의 값에 영향을 많이 받기 때문이라고 생각되어 진다. 그리고, 피막의 박리가 생기면, 피막에 의한 구속이 없어지기 때문에 복합경도는 모재의 경도에 급속히 접근하며, χ 의 값은 거의 1로 된다. 따라서, 피막에 균열이 생겼을 뿐인지, 박리까지 생겼는지에 대해서는 이 χ 의 값으로 평가할 수 있다.

3-2 기반의 차이에 의한 밀착성의 평가

Fig.3은 순철위에 $1\mu m$ 의 두께로 피복한 SiO_2 피

막에 대하여, 미소경도와 압자의 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 그림중의 파선은 모재와 사용한 세라믹의 이론적인 경도를, 실선은 실측의 경도를 나타낸다. 이 그림과 SUS410강위에 1 μ m의 두께로 피복한 SiO₂피막에 대한 결과(Fig.1(a))를 비교하여 보면, 밀착성을 평가하는 파라메타 χ 의 값은, 순철위에 피복한 경우($\chi=0.19$)가 스테레스강위에 피복한 경우($\chi=0.46$)보다 적게 나타나고 있다.

Fig.4는 순철위에 1 μ m의 두께로 피복한 Al₂O₃ 피막에 대하여, 미소경도와 압자의 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 이 경우에도 Fig.3의 결과와 마찬가지로, 순철위에 피복한 경우($\chi=0.33$)가 스테레스강위에 피복한 경우($\chi=0.74$)보다 적게 나타나고 있다.

Fig.3과 Fig.4의 결과로부터, 산화물피막은 스테레스와 같은 고강도재질의 기반보다도 순철과 같은 연한 재질일 수록 잘 밀착하는 것으로 생각된다. 그리고 이들 복합경도의 χ 값은, 이론적으로 피막의 경도치와 모재의 경도치 사이에 존재할 것으로 생각되지만(Fig.5참조), 순철위에 피복한 경우에는 앞입깊이 1 μ m이상의 데이터는 모재의 경도 값보다 적은 값을 보이고 있다. 이는 피막피복에 의한 표면윤활의 결보기 경도의 저하에 의한 영향¹³⁾으로 생각된다. 또한, 피막의 밀착성은 모재의 영향이외에 증착방법, 성막조건등에 의해 변하는 것으로 알려져 있지만, 이 원인으로는 피막과 모재 계면의 평활성, 피막의 윤활성, 피막의 내부응력,

결정의 우선배향성, 결정립경, 피막의 컬럼(Column)구조, 부착물, 핀-홀(Pinhole)등의 결함등이 생각되어 진다. 하나의 측정결과로부터, 각각의 피막과 모재의 절대적인 신뢰성을 단언하는 것은 가능하지 않으며, 본 연구에서도 고정된 성막조건에서의 밀착성을 평가한 것 뿐이다. 그렇지만, 이와 같은 측정결과를 축척하는 것에 의해, 고밀착성의 피막을 작성하기 위하여 중요한 정보를 얻을 수 있을 것이라고 생각한다.

3-3 세라믹피복강의 내식성평가

Fig.6과 Fig.7은 피복하지 않은 모재 SUS410와 SUS410강위에 각각 SiO₂ 및 Al₂O₃로 1~3 μ m의

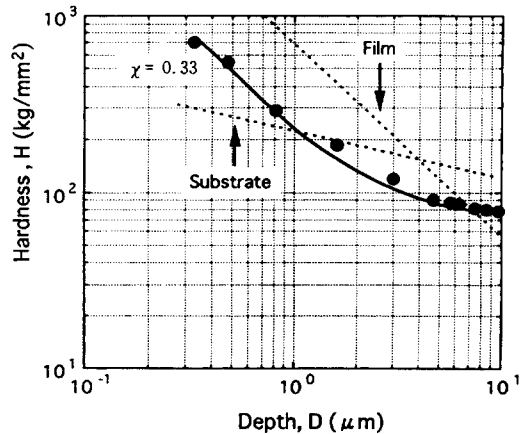


Fig. 4 Relation between hardness and indentation depth.(Al₂O₃ on pure Fe, film thickness=1 μ m)

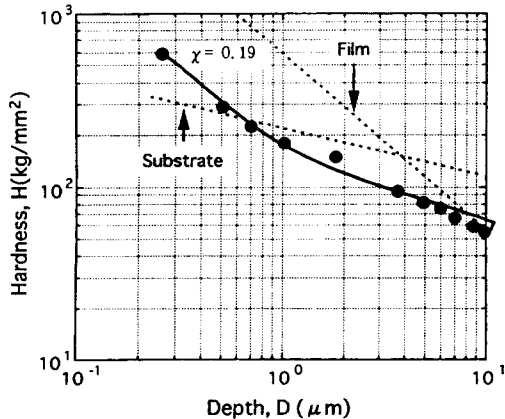


Fig. 3. Relation between hardness and indentation depth.(SiO₂ on pure Fe, film thickness=1 μ m)

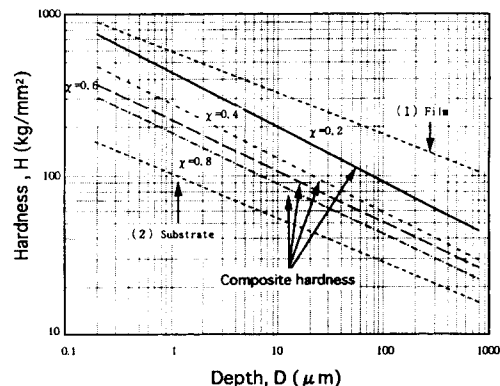


Fig. 5 Schematic diagram of relation between hardness and indentation depth.

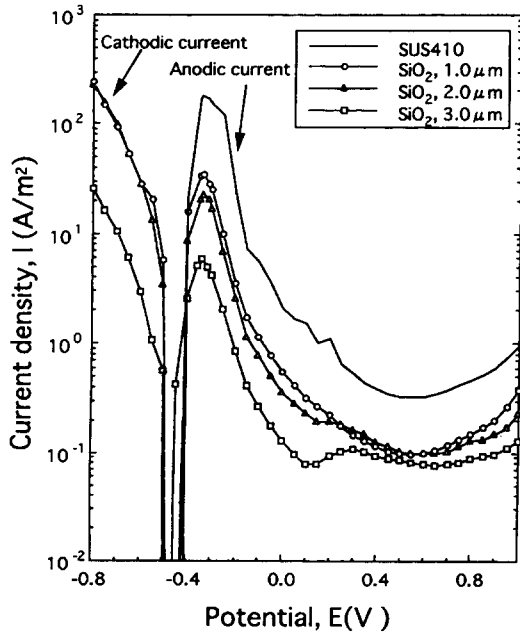


Fig. 6 Anodic and cathodic polarization curves for the substrate and various film thickness of SiO₂ on SUS410 measured in the solution of 0.5kmol/m³ H₂SO₄.

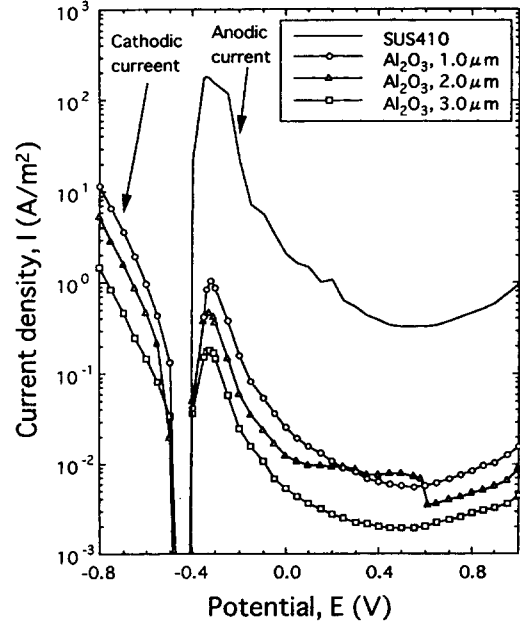


Fig. 7 Anodic and cathodic polarization curves for the substrate and various film thickness of Al₂O₃ on SUS410 measured in the solution of 0.5kmol/m³ H₂SO₄.

피막두께로 피복한 시료를 0.5kmol/m³ H₂SO₄ 용액중에서 전위조사분극한 양극 및 음극의 분극곡선을 나타낸 것이다. 이들 분극곡선으로부터, 피복한 모든 시료는 피복하지 않은 모재의 전류밀도보다 적게 흐르며, 산화물피복에 의하여 내식성은 향상되었음을 알 수 있다. 또한, -450mV 이전의 전류밀도는 음극분극시의 전류밀도이며, 전위가 증가할수록 자연전극전위의 위치로 증가한다. 그리고, 피복한 모든 시료는 -450mV 근처에서 활성용해의 개시전위가 관찰되며, 약 -350mV 부근에서 최대로 되며, 이 이후부터는 부동태화가 일어나고 있음을 보이고 있다. 피막의 두께가 두꺼워질수록, 활성용해피-크전류밀도와 부동태유지전류밀도는 감소하고 있으며, 내식성은 증가하고 있다. 또한 피막두께가 두꺼워질수록 부동태 영역의 범위가 증가하고 있으며, 내식성이 보다 향상되고 있음을 보여 주고 있다.

세라믹으로 피복한 시료의 분극곡선의 형태는 모재인 SUS410의 분극곡선과 거의 유사한 형태를 보여주고 있는 것으로 보아, 산화물피막내에 존

재하고 있는 결합으로부터 스테인레스의 성분이 용액으로 용해하고 있다고 생각된다. 李^{14,15} 등은 스테인레스강위에 여러가지 산화물로 피복한 강재를 분극한 용액을 ICP질량분석을 행한 결과, 용액중의 이온종으로서, Fe, Cr, Ni 등의 스테인레스중의 성분만 검출되었다고 보고하였다. 또한, SiO₂로 피복한 강재보다도 Al₂O₃로 피복한 시료의 경우가, 전류밀도가 적게 나타나고 있으며, 내식성이 좋으며, 피복효과가 뛰어난 것으로 사료된다.

또한 이들의 결과와 Fig. 1~Fig. 7의 결과를 비교한 결과, 산화물피복강의 내식성에는 모재와 피막과의 밀착성이 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나, 피복강재에 있어서, 산화물피막의 내식성에는 증착방법, 증착조건^{16~18} 뿐만 아니라, 피막내의 결합¹⁵ 등에 의존하고 있으며, 모재와 피막과의 밀착성도 영향을 어느정도 미칠 것으로 사료된다. 밀착성이 나쁜 피막은 사용중에 어떤 하중이나 충격 등의 요인에 의하여 피막이 박리하므로서 그 부분을 기점으로 극간부식이 가속될 것으로 생각된다.

4. 결 론

순철과 스테레스강위에 Al_2O_3 와 SiO_2 의 산화물을 RF마그네트론 스파터링법으로 피복시켜, 미소경도시험계를 이용하여 경도시험을 실시하여, 피막과 모재와의 밀착성을 평가함과 더불어, 피복강에 대한 전기화학적 내식특성에 대하여 고찰을 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 미소경도시험의 결과, $1\mu m$ 의 피막두께의 경우는, 피막의 경도직선에 일치하는 1개의 χ 값을 가지지만, $2\mu m$ 이상의 피막두께인 경우에는 압자의 앞입깊이가 $1\mu m$ 를 기준으로 피막내의 균열로 인하여 불연속인 2개의 χ 값을 취한다.
- 2) 산화물피막은 고강도재질인 스테레스강재보다도 순철과 같은 연성재질일 수록 잘 밀착한다.
- 3) SiO_2 로 피복한 강재보다도 Al_2O_3 로 피복한 시료의 경우가 부동태유지전류밀도가 적게 나타나므로 내식성이 더 좋아진다.

参考文献

- 1) Y. Hara and H. Kanno(1994) : Improvement of Corrosion Resistance by Surface Treatment. Zairyo - to - Kankyo, 43(2), 93 - 101.
- 2) Y. Hyashi, M. Masuda, J. Lee and M. Kojima(1995) : Study on Corrosion Properties of Sputter Coating of Oxides on Stainless Steels. Materials Science and Engineering A, 198(1/2), 71 - 74.
- 3) 表面技術協會(1995) : PVD · CVD皮膜의基礎と應用, 曠書店, p.40 - 102.
- 4) 日本技術情報協會(1991) : 薄膜의材料測定 · 評價, 技術情報社, p.53 - 62.
- 5) 増田 正孝(1995) : 第105回腐蝕防蝕シンポジウム資料. 日本腐蝕防蝕協會, p.29 - 36.
- 6) P. Burnett, T. Page(1984) : Surface Softening in Silicon by Ion Implatation. J. of Material Science, Vol.19, 845 - 860.
- 7) P.Sargent(1985) : Microindentation Techniques

in Materials Science and Engineering. ASTM Spec. Tech. Pub.

- 8) B. Lawn, A. Evans and D. Marshall(1980) : Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics : The Median/Radical Crack system. Vol.63, 575 - 581.
- 9) Y. Murakami, M. Itokazu and K. Tanaka(1993) : Analysis of Triangular Pyramid Indentation by the Finite - Element Method. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers(A), 59(597), 835 - 845.
- 10) M. Itokazu and Y. Murakami(1993) : Elastic - Plastic Analysis of Triangular Pyramidal Indentation. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers(A), 59(567), 2560 - 2568.
- 11) H. Yanai, Y. Murakami, M. Itokazu and N. Kishine(1994) : Elastic Analysis of a Triangular Pyramidal Indentation of a two - layer Thin Film. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers(A), 60(580), 2731 - 2736.
- 12) P. Burnett and D. Rickerby(1987) : The Mechanical Properties of Wear - Resistant Coatings I : Modelling of Hardness Behavior. Thin Solid Films, Vol.148, 41 - 50.
- 13) 日本鐵鋼協會(1995) : 氣相コーティングによる鐵鋼の表面高機能化, 30 - 35.
- 14) 李鍾樂, 小島道明, 増田正孝, 林安德(1994) : 日本鐵鋼協會, CAMP - ISIJ, 7, 536.
- 15) 李鍾樂, 小島道明, 増田正孝, 林安德(1996) : 스파터링による酸化物被覆스테인레스鋼의耐蝕性, 材料と環境, 45(1), 388 - 393.
- 16) K.J.A. Mawella and J.A. Sheward(1990) : Sputtered Alloy Coatings by Codeposition : Effects of Bias Voltage, Vol.193/194, 27 - 33.
- 17) 西田 典秀, 横山 文雄(1985) : RF이온플레이트링によるTiN膜의形成に及ぼすRF電力, バイアスの影響, 表面技術, 36(8), 330 - 334.
- 18) 福島 誠, 龍澤貴久男, 山下 嗣人(1995) : 스파터링法による薄膜의諸特性に及ぼす成膜條件の影響, 表面技術, 46(8), 720 - 723.