

DC Magnetron Sputtering 방법으로 제작한 Ti_xN 박막의 부식특성에 미치는 코팅조건과 첨가원소의 영향

김학동*, 이봉상, 조성석

*동양몰산(주) 중앙기술연구소, 충남대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Coating Condition and Additive Gases on the Corrosion Properties of Ti_xN Films Prepared with DC Magnetron Sputtering Method

*H. D. Kim, B. S. Lee, S. S. Cho

*R & D Institute, Tong Yang Moolsan Co., Maeng Ri 378-1,
 Wonsam Myeon, Yongin Si, Kyeonggi Do, 449-870, Korea
 Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering, Chungnam
 National University, Gung Dong 220, Yusong Gu, Taejon 305-764, Korea

Abstract

Stainless steel is being used widely for various purposes due to its good corrosion resistance. There have been many researches to produce colored stainless steel by several methods such as anodizing and ion-plating. In this experiment, we deposited $Ti_xN(C,O)$ films on the SUS304, aluminium, and glass substrates with DC magnetron sputtering system made by Leybold Heraeus, and studied the structure, corrosion and pit characteristics of the films depending on their coating conditions and additive gases. The structure of the Ti_xN observed by TEM image was black and white columnar and had a very fine (200 Å) dense structure, and the diffraction pattern was scattered due to its fine crystal. Good pit resistance and good corrosion resistance at the $3 \times 10^{-6} A/cm^2$ and $10^{-10} A/cm^2$ current density were obtained in the under-stoichiometry Ti_xN compound of Ar/N_2 ($Ar : N_2 = 100 : 6$, titanium-rich compound) and the over-stoichiometry compound of Ar/N_2 ($Ar : N_2 = 60 : 15$) respectively. When the thickness was over $1.64 \mu m$, good pit resistance could be obtained and its improvement was especially affected by perfect surface. Typical TiN anodic polarization curves of very unstable corrosion potential were observed by Ti_xN film on the glass and perfect film of $3.28 \mu m$ thickness.

1. 서 론

많은 분야에서 사용되고 있는 TiN코팅층은 내마모성과 함께 내식성을 필요로 하고 있다. 현재까지 TiN코팅층의 내마모 특성에 관한 연구는 많이 있었지만, 중간층의 삽입에 의한 TiN층의 부식 특성의 개선에 관한 연구를 제외하면 기초적인 TiN의 부식특성에 관한 연구는 거의 없었다. 특히 스테인레스강의 내피트 특성에 관한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 기판위에 중간층을 삽입하지 않고, 코팅조건과 첨가원소에 따른 Ti_xN 의 내식 및 내피트특성의 향상에 관한 연구를 수행하였다. TiN은 화학적으로 매우 안정하여 대부분의 부식조건에서 강의 내식성을 개선시킨다. 그러나 이러한 내식성은 코팅층이 치밀한 경우에만 기대할 수 있다. 만일 코팅층에 미세한 기공들이 존재한다면 여러 가지 부식기구가 작용하여 부식을 가속화 시킨다. TiN은 전기적으로 전도체이고 철보다는 전기화학적으로 귀(noble)하기 때문에 피막층의 작은 기공은 급속한 부식을 유발한다. 이러한 갈바닉부식 이외에도 크레비스, 피팅에 의해 부식이 일어난다. 소지중의 기공에서는 전해질의 산도(acidity)가 증가하고 침식(aggressive)이온인 Cl^- 의 농도가 증가하여 전해질이 더욱 강한 침식작용을 하게된다. 또한 모세관(capillary)기구에 의해 전해질이 기공에 농축된다. 따라서 TiN과 같은 귀한 재료의 피막형성에 의해서 모재의 내식성을 증가시키기 위해서는 피막은 전해질이 침투하지 못하도록 치밀한 조직을 가져야한다.¹⁾ 다른 연구자들은 수 μm 두께의 박막으로 결함이 없는 상태로 코팅하는 것은 상당한 어려움이 있으므로 코팅 피막의 문제점을 감소시키기 위해서 a) 중간층의 삽입, b) Film조직의 제어 등의 공정개선을 시도하였다. 본 연구에서는 TiN코팅층의 부식특성에 미치는 코팅조건과 첨가원소의 영향에 대한 기초연구를 위해 SUS304와 aluminium, glass시편을 DC magnetron sputter-

ing system을 이용하여 Ti_xN 박막과 아세틸렌 및 산소를 첨가한 박막을 코팅한 다음, 코팅조건과 첨가원소에 따른 박막의 미세조직을 TEM을 사용하여 분석하였고, potentiostat를 사용하여 박막의 내식 및 내피트특성에 미치는 코팅조건과 첨가원소의 영향을 40°C의 1M-NaCl용액에서 실시하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 코팅용 기판은 SUS304와 알루미늄, 유리의 3종류이었으며, SUS304와 알루미늄의 경우는 기판의 표면에 형성된 표면산화물층을 제거하기 위하여 sand paper로 #200에서 #1200까지 연마한 후, 0.1 μm 의 diamond paste를 사용하여 polishing하였다. 코팅을 위하여 챔버($\phi 400mm \times h200mm$)에 장입하기 전에 시편표면의 유기 및 무기물을 제거하기 위해서, acetone과 methyl alcohol의 용액 중에서 각각 10분간 초음파 세척을 실시한 후 건조하였다. 건조된 시편(SUS304, 알루미늄, 유리)을 Fig. 1에 나타낸 코팅장비의 시편지지대 위에 함께 위치시키고, 코팅 챔버($\phi 400mm \times h200mm$)의 덮개를 닫아 기밀을 유지시킨 다음, 불순기체에 의한 TiN피막층의 내부에 불순물이 혼입되는 것을 방지하기 위하여, 코

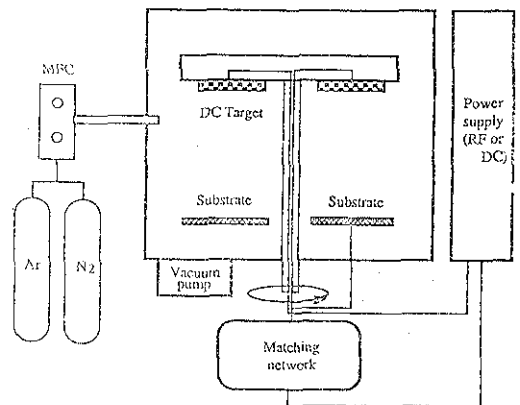


Fig. 1 Schematic diagram of sputtering system.

링챔버의 최초 압력을 rotary vane pump와 turbo-molecular pump를 가동하여, 약 2×10^{-5} torr까지 배기하였다. 이 때 진공배기에 소요되는 시간은 약 60~80분이었다. Ar과 N_2 기체는 MFC를 통하여 목적하는 만큼 주입하여 $4, 6 \times 10^{-3}$ torr의 작업압력으로 하였다. DC power의 공급장치로부터 타겟($\phi 3$ inch)을 양극, 시편을 음극으로 연결한 후, 밀착력의 향상을 위하여 코팅 전에 이온 에칭을 1.5kV에서 10분간 행하였다. Ion etching된 시편에, 공급되는 전원의 극성을 전환하여 430, 500W ($9.4, 11W/cm^2$)에서, 5~20분 동안 Ti_xN 박막을 코팅하였다. 이때, TiN코팅층의 부식특성에 미치는 코팅조건과 첨가원소의 영향을 연구하기 위하여, 접지된 상태와 -300V의 RF-bias에서 TiN박막을 코팅하면서 산소와 아세틸렌가스를 첨가하였다. $Ti_xN(C,O)$ 코팅층의 미세구조를 조사하기 위하여 투과전자현미경 분석을 행하였다. 먼저 코팅층의 모재를 기계연마하여 약 $100\mu m$ 의 두께로 만든 후에 slurry disk cutter를 사용하여 직경 3 mm로 만들었다. 박막의 뒷면을 dimple연마하여 약 $10 \sim 20\mu m$ 로 두께를 줄인 후, 이 시편을 Ar이온 밀링머신을 사용하여 막막의 두께를 수백 Å 정도로 가공한 후에 투과전자현미경으로 관찰하였다. 전자현미경은 JEOL사의 모델 JEM-200CX장비를 사용하여 가속전압 200kV에서 image와 diffraction pattern을 얻었다. 박막두께의 측정은 간단하면서도 빠르게 측정할 수 있는 파괴식 두께측정법인 스위스 CSEM사의 Calotester를 사용하였다. 15분동안 코팅한 시편에 일정시간 동안 직경이 10mm인 구를 사용하여 마모흔을 형성시키고, 현미경을 이용하여 Photo. 1과 같이 투영된 필름과 모재의 마모길이로부터 마모흔의 코팅층의 길이, $X = 0.03mm$, 마모흔의 소재부분의 길이에 X 를 더한 값인 $Y = 0.82mm$ 를 측정하고 다음식에 따라 두께를 환산하였다. 여기서 R 은 마모시험에 사용한 세라믹구의 반경을 나타낸다.

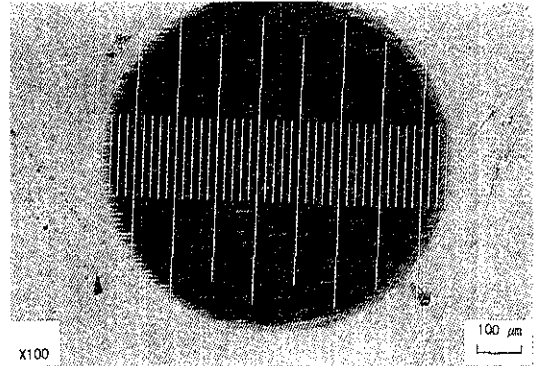


Photo. 1 Optical micrograph of Calotest sample.

$$\begin{aligned} E &= XY/2R \\ &= (0.03 \times 0.82) / (2 \times 5) \\ &= 2.46 \times 10^{-3} mm \end{aligned}$$

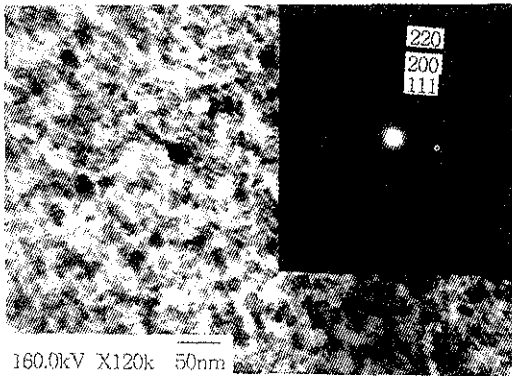
코팅속도는 $0.164\mu m/min$ 이며, 코팅시간에 따른 두께는 5min : $0.82\mu m$, 10min : $1.64\mu m$, 15min : $2.46\mu m$, 20min : $3.28\mu m$ 로 예상된다. Ti_xN 코팅층의 부식특성을 연구하기 위하여 EG & G PARC사의 model 273A장비를 사용하여 양극분극실험을 하였다. 코팅된 시편을 마스크용 테이프로 $10mm \times 10mm$ 의 동일 규격으로 마스크 하였다. 분극시험은 potentiostat mode에서 시편을 working electrode로 하고 counter electrode로 흑연을 사용하였으며, Calomel전극을 reference electrode로 하여 실험하였다. 분극거동은 scanning speed를 $0.7mV/s$ 로 일정하게 부가하며, 30분간 Ar가스로 탈기한 $40^\circ C$ 의 $1M-NaCl$ 용액에서 분극실험을 행하였다. 시험을 행한 후, 코팅층의 표면 특성변화를 입체광학현미경 (stereo-microscope)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

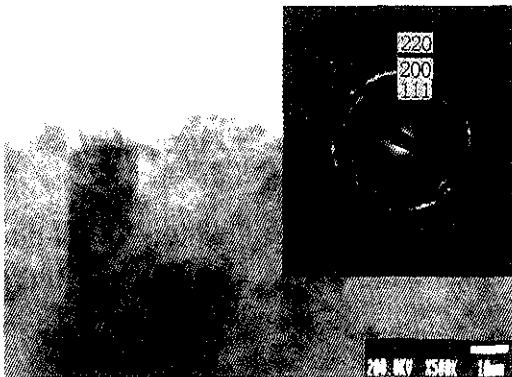
3.1 TiN박막의 조직과 부식특성

DC Magnetron Sputtering법으로 코팅한 Ti_xN 박막의 표면 (A) 및 단면 (B)의 조직을 투과전자현

미경으로 관찰하여 Photo. 2에 나타내었다. 사진에서 보듯이 Ti_xN 피막은 주상정조직으로 치밀한 조직이 관찰되었다. 일반적으로 $300\sim 600^\circ C$ 에서 성장한 TiN 의 결정립의 크기는 약 1000Å 정도이지만 본 연구에서 관찰된 결정립은 200Å 정도의 아주 미세한 조직이 관찰되었다. 이러한 미세조직은 기판을 가열하지 않고 저온에서 코팅을 수행하여 결정립의 성장보다는 핵생성의 자유에너지가 낮게 되었음을 의미한다. Image에서 흑색과 백색



(A)



(B)

Photo. 2 TEM micrographs of Ti_xN film deposited at working pressure : 4×10^{-4} torr ($P_{k2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density : $(9.4W/cm^2)$, coating time : 5min.

(A) Plane-view

(B) Cross section

의 주상정이 잘 발달한 전형적인 TiN 의 미세한 결정립이 나타나 있으며 회절상이 scatter되어 이를 뒤받침하고 있다. 코팅층내에 미세 pin-hole과 같은 결함은 확인할 수 없었으나, 부식실험결과 소지금속에 따라서 내식성이 큰 차이를 나타내어 주상정으로 인한 입계결함에 의해 기판과 전해액간의 전하이동이 발생하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 주상정으로 발달한 조직의 부식특성은 등축정보다 좋지 않다는 연구결과와 일치하는 것으로 분석된다. A. Erdemir 등은 M50 베어링강에 TiN 을 ion plating과 sputtering법, Ti에 N^+ 주입법으로 코팅하여 $1N-H_2SO_4$ 수용액 중에서 내식특성을 연구하였다. 실험결과 sputtering 법은 주상정 조직 때문에 좋은 내식성을 얻을 수 없었으며, ion plating법은 등축정의 조직으로 부식전류밀도가 10^5 정도 더 낮은 매우 우수한 내식성을 얻을 수 있었다.²⁾ PVD법에 의해 비평형 응축과정으로 형성된 피막은 주상조직을 이루고 있어서 소지금속까지 이어지는 결함을 포함하기 쉽다. 특히, 기판의 표면에 존재하는 미세한 결함들은 코팅층을 형성시킨 후에도 개선되지 않으므로 갈바닉 전지의 구성으로 모재의 부식전위보다 낮은 전위를 나타내었다. 코팅층의 결함을 감소시키기 위해서는 기판온도와 바이어스전압을 올리는 방법들이 효과적이다.³⁻⁵⁾ 바이어스전압의 효과는 결정립을 미세화하여 코팅층의 불순물을 감소시키고 코팅층을 평활화 및 치밀화한다.⁶⁾ Fig. 2와 Fig. 3에 양극분극 실험결과를 나타내었다. Fig. 2에는 glass기판에서의 bias와 아세틸렌의 농도에 따른 부식특성과 SUS304에서의 TiN 에 산소를 첨가한 경우와 20분 동안 코팅한 TiN 시편의 재분극실험 결과를 나타내었고, Fig. 3에는 SUS304 기판에서 질소 및 아세틸렌의 첨가에 따른 부식특성과 SUS304의 NaCl농도에 따른 부식특성을 나타내었다. Fig. 2의 A와 B에서 알 수 있듯이 bias가 0V와 -300V의 sample의 비교에서 부식전압은 동일하였으나 전류밀도는 0V의 bias(접지)의 경우가 크게 나타

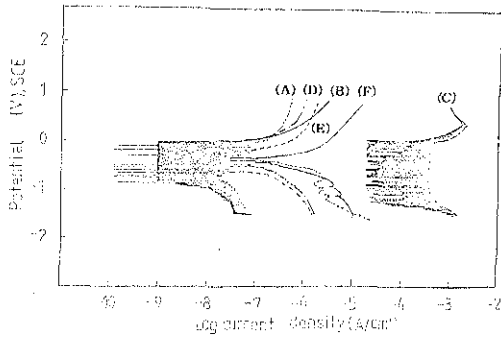


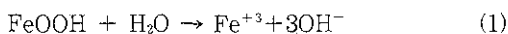
Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves in 1M-NaCl solution of films deposited at working pressure ; 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density : $9.4W/cm^2$, bias 0 or $-300V$.

- (A) Ti_xN film (on glass at bias 0V)
- (B) Ti_xN film (on glass at bias $-300V$)
- (C) Repolarized sample excluded defect area on SUS304 substrate (coating time : 20min.)
- (D) $Ti_xCN(C_2H_2 : 3sccm)$ on glass at bias $-300V$
- (E) $Ti_xCN(C_2H_2 : 4sccm)$ on glass at bias $-300V$
- (F) $Ti_xOyN(O_2 : 5sccm)$ on SUS304 at bias $-300V$

났다. 따라서 bias의 증가에 의한 조직의 치밀화는 내식성을 향상시키는 것으로 판단된다. A. Telama의 연구에서도 바이어스가 $-400V$ 인 시편 ($N_2/Ar = 1.75$)에서 가장 좋은 결과를 얻었다.

3.2 NaCl의 농도의 영향

침식이온인 Cl^- 가 존재하지 않을 때는 부동태 피막이 다음과 같은 반응 (1)으로 서서히 용해하므로 Cl^- 가 존재할 때에 비교하여 부동태전위역이 넓고 부동태 전류밀도도 작으며 과부동태 역에서의 부식속도도 현저하지 않다.



그러나 부식매체가 Cl^- 을 포함하고 있다면 Pitting

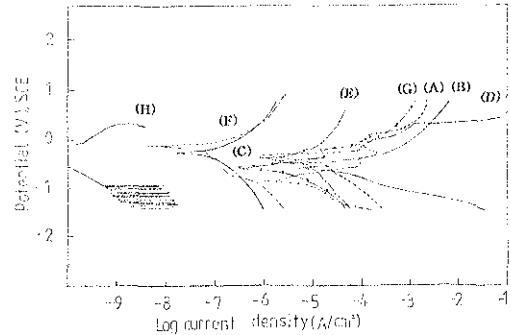
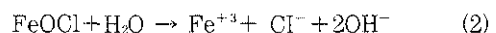
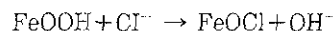


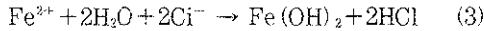
Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves in 0.5 or 1M-NaCl solution of SUS304 and films deposited at working pressure ; 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr), power density : $9.4W/cm^2$, bias $-300V$, etching 1.5kV for 10min., coating time 5min.

- (A) SUS304 in 0.5M-NaCl
- (B) SUS304 in 1M-NaCl
- (C) Ti_xN (on Aluminium)
- (D) Ti_xN (on SUS304, coating time : 20min.)
- (E) $Ti_xOyN(C_2H_2 : 8sccm)$ on SUS304 substrate)
- (F) Heat treatment (SUS304, $600^\circ C$ for 30min.)
- (G) $Ti_xN(Ar60-N_215)$ on SUS304 substrate)
- (H) $Ti_xN(Ar100-N_26, 6 \times 10^{-3}$ torr on SUS304 substrate)

이 일어난다. 부식부분에 금속이온이 발생하게 되고 균형을 위하여 Cl^- 이온이 부식부분에 모이게 된다. 결국 금속염화물이 집중되게 되고 가수분해에 의해 HCl 이 형성되어 부식이 촉진된다. Cl^- 가 존재할 때 전 전위역에서 양극전류밀도가 증가하며 특히 E_{pit} 에서 양극전류밀도가 현저하게 증가하게 되는데 Cl^- 는 다음과 같은 반응 (2)으로 부동태 피막에서 Fe^{+3} 의 방출을 촉진하게되어 부동태 전위역을 좁히고 보다 낮은 전위에서 E_{pit} 로 도달하게 한다.



E_{pit} 에서는 소지금속의 Fe^{2+} 의 (+)전하와 Cl^- 의 (-)전하와의 정전기적 인력때문에 다음반응이 일어나고 E_{pit} 에서 낮은 pH 환경이 형성된다.



이러한 환경은 pit의 성장을 가속화시키는 기구로 작용한다. 본 연구에서도 양극분극실험에 사용한 수용액중의 NaCl농도가 0.5M인 Fig. 3의 A에서 피트의 발생은 관찰되지 않고 전압이 증가하여도 전류밀도가 증가하지 않는 부동태화가 진행되었다. 그러나 Fig. 3의 B에서 보는 것처럼 1M-NaCl 수용액인 경우는 부동태가 발생하지 않고, 피트가 발생되었다. 따라서 NaCl의 농도가 스테인레스강의 내피트특성에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었으며, NaCl의 농도가 1M이상인 경우에는 부동태가 발생하지 않고 바로 부식이 진행되었다.

3.3 기판에 따른 부식특성

Fig. 3의 C는 working pressure가 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr)이고, power density가 $9.4W/cm^2$, bias -300V, pre-etching ; 1.5kV에서 10min., coating time ; 10min.인 조건에서 aluminum위에 코팅한 시편을 나타내고, Fig. 3의 B는 working pressure가 6×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 3.4 \times 10^{-4}$ torr)이고, power density가 $9.4W/cm^2$ 인 조건에서 SUS304 위에 코팅한 시편을 나타내고 있다. 알루미늄에 코팅한 Fig. 3의 C는 기판의 특성상 피트가 발생하지 않았고 부식전류밀도의 측면에서 10^3 정도 더 우수한 내식특성을 나타내었다. 그러나 Fig. 3의 B에서는 피트의 발생과 함께 SUS304의 부식 특성을 나타내었다. Fig. 3의 D는 working pressure가 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr)이고, power density가 $9.4W/cm^2$ 인 조건에서 SUS304 기판위에 20분동안 코팅한 Ti_xN 층의 부식실험결과를 나타내었고 Fig. 2의 B에는 working pressure가 4×10^{-3} torr ($P_{N_2} = 4.7 \times 10^{-4}$ torr)이고 power den-

sity가 $9.4W/cm^2$, bias -300, pre-etching ; 1.5kV에서 15min, coating time ; 10min.인 코팅조건에서 glass기판 위에 코팅한 Ti_xN 의 부식실험결과를 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Fig. 3의 D는 피트의 발생과 함께 TiN의 양극분극곡선에서 이탈하여 SUS304의 분극곡선특성에 가깝게 나타났음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 2의 B는 우수한 내피트 특성과 함께 낮은 전류밀도에서 분극곡선의 전류밀도가 매우 불안한 전형적인 TiN의 분극곡선을 나타내고 있다. 이러한 원인은 실험시편에서 양극과 음극반응이 반복되거나 측정장치가 낮은 전류밀도에서 불안정하기 때문이다. Fig. 3의 D 시편을 분극실험 후 피트가 발생하지 않은 부분을 다시 실험한 결과 Fig. 2의 C와 같은 분극곡선을 얻었다. 이렇게 시험한 시편에서는 피트의 발생이 없었으며 glass위에 코팅한 TiN의 분극곡선과 동일한 부식전위를 나타내었다. 따라서 기판의 결합에 의해 코팅층의 부식전위가 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

3.4 코팅층의 두께에 따른 영향

Fig. 2의 C에서 보는 바와 같이 20분 동안 코팅한 시편의 부식전위, Ecor는 -0.05V로 glass에 Ti_xN 을 코팅했을 때와 같은 값이 얻어져 내식성이 우수한 부식전류값을 나타냄을 알 수 있다. Arc법으로 만든 피막에서 micro-particle은 내식성을 현저히 감소시킨다. 또한 표면조도도 기공의 형성에 영향을 미치는데 표면의 조도가 $5\mu m$ 이상일 때, 기공의 수는 직선적으로 증가한다. droplet이나 micro-particle은 피막의 결함을 형성하는데 중요한 인자가 된다. PACVD법으로 Inconel 600에 TiN 코팅을 실시하여 $1\mu m$ 이상의 두께에서 우수한 분극특성이 얻어졌다는 보고가 있었다.⁷⁾

3.5 첨가원소에 따른 부식특성

A. Telama의 연구에서 RF sputtering법으로 INCOLOY 800소지 위에 확산장벽으로 TiN을 코

팅한후 MCrAlY을 코팅하여 내식성을 향상시키는 연구로, 이때 TiN은 매우 치밀한 조직일 때, 확산 장벽으로써의 역할을 할 수 있다.⁸⁾ Ion plating법으로 Al6061-T6 및 유리에 TiN을 코팅한 경우의 내식성 연구와⁹⁾ DC sputtering으로 유리 위에 TiN을 코팅한 경우의 내식성 연구가 있었으며,¹⁰⁾ ion plating법으로 유리 위에 TiC를 코팅하고 내식성을 측정한 결과, C₂H₂가 증가함에 따라 내식성은 향상되었다는 연구가 있었다.¹¹⁾ Fig. 2의 D는 아세틸렌이 3sccm첨가된 코팅층을 glass위에 코팅한 경우의 양극분극특성을 나타낸 것이다. 전형적인 TiN의 부식특성을 보이고 있다. Fig. 2의 E에서 아세틸렌이 4sccm으로 증가할 때, 낮은 부식전압과 전류밀도를 형성하여 내식성이 저하함을 알 수 있었다. Fig. 2의 F는 SUS304의 기관위에서 산소의 첨가에 따른 Ti_xN의 양극분극곡선을 나타내는 것으로 SUS304와 비슷한 부식특성을 나타냈으나, 부식실험 후 표면관찰결과 피트의 발생보다는 틈새부식이 진행되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 코팅층의 두께가 0.82 μ m로 얇기 때문에 코팅층의 내식특성이라기 보다는 기관의 변화에 기인할 것이라는 판단하에 SUS304표면의 산화에 의한 부식특성에 미치는 영향을 연구하기 위해 600 $^{\circ}$ C에서 30분간 열처리를 실시한 후 부식특성을 조사하였다. 그 결과, Fig. 3의 F에서 보는 것처럼 내식성 및 내피트특성이 모두 개선되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 기관에 형성된 산화층은 내식 및 내피트특성을 향상시키기 위한 코팅의 전처리로서 매우 유용함을 알 수 있었다. Fig. 3의 G는 Ti_xN필름에 질소의 첨가에 미치는 내피트 특성을 조사한 결과로 질소가 15sccm첨가된 경우는 부식전위는 낮게 형성되었으나 부식전류밀도는 감소하였다. 이러한 전기화학적 분극특성에 미치는 질소의 영향은 정확한 원인이 규명되지 않은 상태지만 A. Telama의 연구에서도 Ti_xN에서 N의 농도가 57~58%인 조건에서 동일한 결과가 보고된 바 있다. Fig. 3의 H에서는 Ar100-N₂6의 경우로

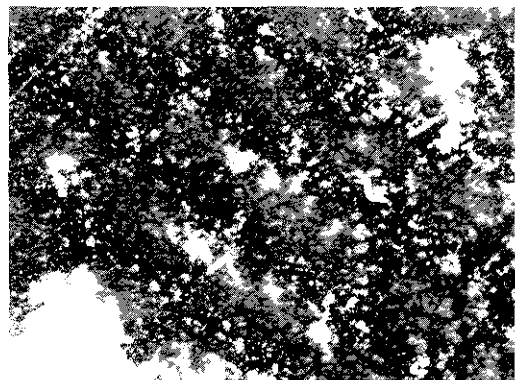
TiN의 부식특성에서 Ti의 부식특성으로 전이하러 다른 TiN층의 부식전류밀도 보다 10⁵ 더 낮은 전류밀도를 나타내었다. 따라서 내식성의 개선을 위해서는 Ti-rich Ti_xN화합물이 요구된다. Ti_xN에 8sccm의 아세틸렌을 첨가한 시편에서는 부식전위는 다소 상승하였으나 전류밀도는 SUS304와 동일하였다. 따라서 아세틸렌의 첨가에 의한 Ti_xN코팅층의 내식성의 향상은 기대되지 않는다. Y. Massiani 등은 Ti만을 이온플레이팅하여 TiN코팅에 비해 강판의 내식성을 보다 우수하게 향상시킬 수 있다고 제안하고 있다.^{12,13)} 피막의 결함으로 부식 매체가 침투해도 피막과 소지금속과의 계면으로의 침투를 방지한다면 그 계면에서의 부식을 억제한다. 전기화학적으로 Ti하지코팅처리에 문제가 없지는 않다. Ti는 수소과전압이 작기 때문에 그것이 밖으로 노출되었을 때 부식반응이 촉진된다¹⁴⁾는 연구결과도 있다. 그러나 실험결과 Ti-rich-TiN에서 우수한 내식성이 얻어졌고, 수소의 과전압도 Ti가 큰 것으로 나타났다.

3.6 내피트특성에 관한 연구

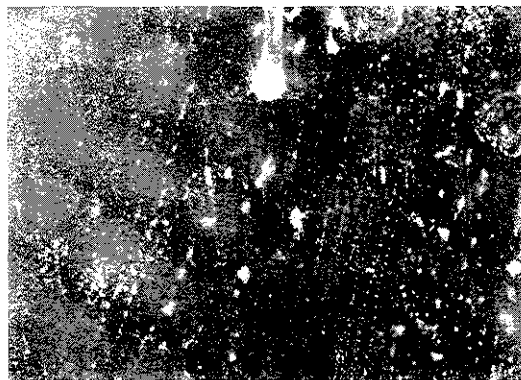
Photo. 3에서 Ti-rich 코팅층과 산화처리한 시편에서는 유리나 aluminium을 기관으로 사용한 경우와 같이 부식실험 후에 관찰한 코팅층의 표면에서 Pit의 발생이 없었다. 따라서 내피트의 특성이 필요한 경우는 Ti-rich Ti_xN화합물을 형성시키거나 표면의 산화처리가 필요함을 알 수 있었다. 모재 표면에 내식성이 우수한 Ni, Cr 등을 1차적으로 하지 코팅하거나 또는 플라즈마처리에 의해 표면을 질화 또는 산화처리하여 부동태화한 후 최종적으로 TiN 코팅을 수행함으로써 갈바닉 부식을 억제하는 공정 등이 제안된 것을 뒷받침한다.¹⁵⁾ 그러나 Photo. 4에서 Ti_xN과 Ti_xCyN의 경우는 SUS304와 같이 많은 피트(1mm크기)들이 부정형의 형태로 발생되었음을 알 수 있다. Photo. 5에서 보는 것처럼 박막이 얇은 경우, 10분과 15분동안 코팅한 시편에서 모두 피트가 발생한 것을 알



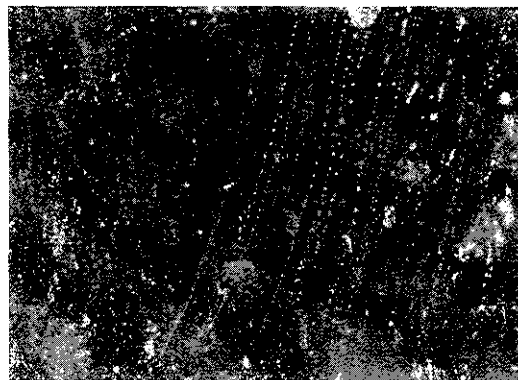
(A)



(A)



(B)



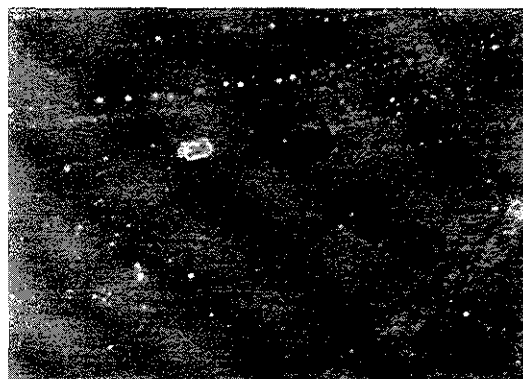
(B)

Photo. 3 Optical micrographs of anodic polarized samples in 1M-NaCl solution.

(A) $Ti_2O_3, N(O_2 : 5sccm, N_2 : 8sccm)$

(B) $Ti_xN(N_2 : 15sccm)$

수 있다. 이러한 결과는 소재에 존재하는 결함이 코팅층에서도 그대로 존재하게 되면 좋은 내피트 특성을 얻을 수 없음을 나타내고 있다. 따라서 TiN 피막으로 소자깍속의 내식성을 개선하기 위해서는 $3.28\mu m$ 이상의 피막 (coating time : 20min.) 이 필요함을 알 수 있었으며, 특히 피코팅체의 표면조도와 결함 등의 상태도 큰 영향을 끼침을 확인하였다. Photo. 6에서 두께가 $2.46 \sim 3.28\mu m$ 인 경우는 피트가 극부적으로 형성되어 두께에 따라서 내피트특성이 개선됨을 알 수 있었다. Park 등



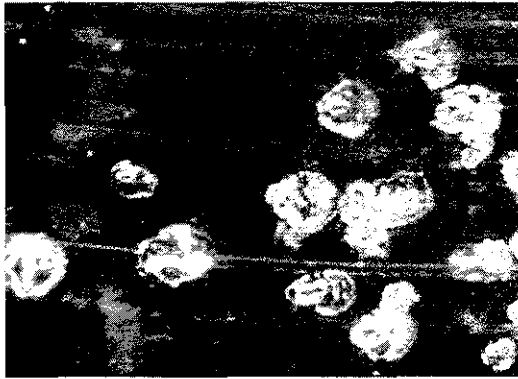
(C)

Photo. 4 Optical micrographs of anodic polarized samples in 1M-NaCl solution.

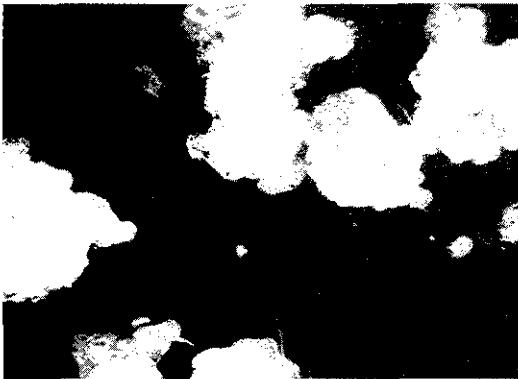
(A) Heat treatment ($600^\circ C \times 30min.$)

(B) Ti_xN (on glass Ar60- N_2)

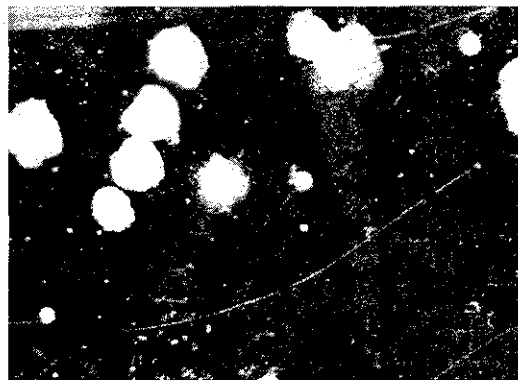
(C) Ti_xN (on SUS304, Ar100- N_2)



(A)



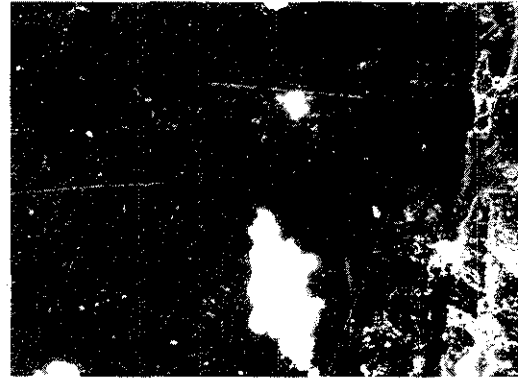
(B)



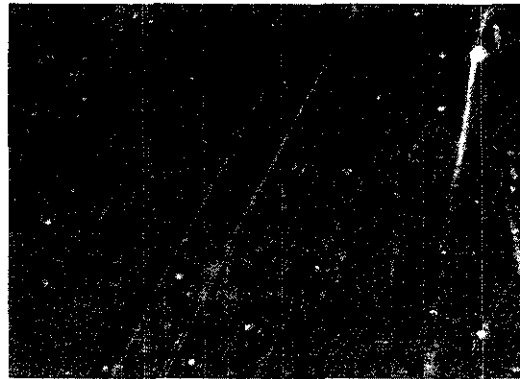
(C)

Photo. 5 Optical micrographs of anodic polarized samples in 1M-NaCl solution.

- (A) SUS304
- (B) Ti_xO_yN (on SUS304, C_2H_2 8sccm)
- (C) Ti_xN (on SUS304, 5min., $0.82\mu m$)



(A)



(B)

Photo. 6 Optical micrographs of anodic polarized samples in 1M-NaCl solution.

- (A) Ti_xN (on SUS304, 15min., $2.46\mu m$)
- (B) Ti_xN (on SUS304, 20min., $3.28\mu m$)

의 연구에 따르면 SUS304 스테인레스 강판에 중간 코팅층으로 Ni을 1차 코팅한 경우 TiN만을 코팅한 경우보다 내식성은 약 3배 향상된다고 보고하고있다.¹⁰⁾

4. 실험결과

SUS304와 glass시편을 연마한 후, DC magnetron sputtering system을 이용하여 코팅조건 및 질소의 첨가량에 따른 Ti_xN 박막과 산소, 아세틸렌의 첨가에 따른 박막의 조직과 내식 및 내피트특

성에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TEM으로 코팅층을 분석한 결과 image상에서는 흑백의 주상정이 혼재하는 전형적인 TiN의 결정립이 나타났으며 회절상이 scatter되었다. 결정립의 크기는 200 Å 정도의 아주 미세한 주상정과 기공이 없는 치밀한 조직이 관찰되었다.

2) 양극분극실험의 결과 Ti-rich 조성에서는 매우 우수한 내식 및 내피트 특성을 나타내었고, Ti_xNy ($Ti_xN_y, x < y$) 조성을 초과하여 투입된 질소는 내피트성의 개선에 기여하였다. 또한, 산소가 첨가된 TiN 코팅층은 기판인 스테인레스강의 표면이 산화처리되어 내식 및 내피트 특성이 개선되었다. 실제 표면산화처리한 시편에서 내식 및 내피트 특성이 개선됨을 확인하였다.

3) glass위에 코팅한 Ti_xN 및 Ti_xCyN 의 corrosion potential은 동일 (0.2V) 하였지만, current density는 Ti_xN 이 낮게 나타나서 내식성이 더 우수하였다.

4) TiN 코팅층의 두께가 증가할수록 전체적인 내피트성은 개선되었으나 소재의 결함에 의한 국부적인 피트의 발생으로 내식성은 악화되었다. 따라서 기판의 표면결함이 코팅층의 내식특성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

5) Al기판에 코팅한 Ti_xN 층은 SUS304보다 낮은 전류밀도를 나타내어 기판에 따라 코팅층의 부식상태가 변화함을 알 수 있었다. 이는 결정이 주상정으로 발달하여 부식액과 기판간의 전하이동이 발생함을 나타낸다.

참고 문헌

1. T. A. Mantyla, P. J. Helevirta, T. T. Lepisto and P. T. Siitonen; *Thin Solid Films*, 126 (1985) 275
2. A. Erdemir; *Materials Science & Engineering*, 69 (1985) 89
3. 福富勝夫,岡田雅年; *金屬表面技術*, 35 (1984) 45
4. D. G. Teer and B. L. Delcea; *Thin Solid Films*, 54 (1978) 295
5. 貴久男; *金屬表面技術*, 35 (1984) 45
6. 貴久男, 福島 誠, 今井 八郎; *金屬表面技術*, 35 (1984) 45
7. Yong-Il Kim; *J. Korean ceramic society*, 32(11) (1995) 1301
8. A. Telama; *J. Vac. Sci. Technol.* A4(6) (1986) 2911
9. J. H. Givens; *Ceramic Transactions*, 11 (1990) 59
10. Y. Massiani, *Thin Solid Films*, 191 (1990) 305
11. M. Taguchi, *ISI International*, 33(9) (1993) 963
12. Y. Massiani, J. Corousier; *Surf. Coat. Technol.*, 33 (1987) 309
13. A. Erdemir, W. B. Carter, R. F. Hochman; *Mat. Sci. Eng.*, 69 (1985) 89-93
14. 貴久男; *金屬表面技術*, 35 (1984) 45
15. K. Takizawa, M. Fukushima and K. Kurokawa; *表面技術*, 42 (1990) 481
16. M. J. Park, A. Leyland and A. Matthews; *Surf. coat. Technol.*, 43 (1990) 481