

## AISI 304 스테인리스강에 코팅된 Ti/TiN film의 공식거동

박지윤, 최한철\*, 김관휴

전남대학교 공과대학 금속공학과  
\* 광양대학 제철금속과

### Pitting Behavior of Ti/TiN Film Coated onto AISI 304 Stainless Steel

J. Y. Park, H. C. Choe\* and K. H. Kim

Dept. of Met. Eng., Chonnam Nat. Univ., Kwangju 500-757, Korea

\* Dept. of Met. Eng. Kwangyang College, Kwangyang City, Chonnam 545-800, Korea

#### Abstract

Effects of Ti content and Ti underlayer on the pitting behavior of TiN coated AISI 304 stainless steel have been studied. The stainless steel containing 0.1~1.0wt% Ti were melted with a vacuum melting furnace and heat treated at 1050°C for 1hr for solutionization. The specimen were coated with 1 $\mu$ m and 2 $\mu$ m thickness of Ti and TiN by E-beam PVD method. The microstructure and phase analysis were conducted by using XRD, XPS and SEM with these specimen.

XRD patterns shows that in TiN single-layer only the TiN(111) peak is major and the other peaks are very weak, but in Ti/TiN double-layer TiN(220) and TiN(200) peaks are developed. It is observed that the surface of coating is covered with titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) and titanium oxynitride (TiO<sub>2</sub>N) as well as TiN.

Corrosion potential on the anodic polarization curve measured in HCl solution increase in proportion to the Ti content of substrate and by a presence of the Ti underlayer, whereas corrosion and passivation current densities are not affected by either of them. The number and size of pits decrease with increasing Ti content and a presence of the coated Ti film as underlayer in the TiN coated stainless steel.

#### 1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 우수한 내식성을 가지고 있어 각종 산업의 설비용 재료로 이용

되고 있으나 예민화구간에서 장시간 사용될 경우 석출탄화물의 형성으로 내식성이 저하<sup>1-2)</sup>되는 단점이 있어 이의 보완을 위해 여러 가지 개선책이 모색되어 왔으며 표면에 보호피막을 코팅하는 방

법에 대하여 많은 연구<sup>3-8)</sup>가 진행되고 있다. 그 중에서 천이 금속의 화합물인 TiN은 용점과 경도가 높을 뿐만 아니라 화학적 성질도 안정하여 경질 보호피막재료<sup>3-8)</sup>로 널리 사용되고 있다.

이러한 TiN코팅층의 내식성을 향상시키기 위해서 모재와 TiN 코팅층 사이에 내식성이 우수한 Al, Cr, TiC, Ni, Ti등의 금속중간층을 형성시키고 있는데 그중 Ti는 TiN 박막의 결정구조를 개선하며 산소나 탄소같은 계면오염물질을 용해시켜 접착성을 향상<sup>7)</sup>시킨다. Ti는 표준환원전위 E<sup>0</sup>가 -1.63V의 활성금속으로서 산화물을 형성<sup>9-12)</sup>하려는 경향이 매우 강해 기판표면에 흡착된 산소 또는 전해액내의 산소와 결합하여 산화피막(TiO<sub>2</sub>)을 형성하고 이로 인한 부피팽창으로 TiN 박막의 결합부위를 막아 내식성을 향상<sup>13-14)</sup>시키는 것으로 보고되어 있다.

하지만 내식성이 우수한 금속을 중간층으로 사용하더라도 코팅층내에 존재할 우려가 있는 편홀이나 미소균열등의 결함<sup>3-7)</sup>으로 인해 부식환경에서 강을 완벽하게 보호하지 못하기 때문에 모재의 조성 또한 중요하다. Y. Missiani<sup>13)</sup>는 고속도강과 304스테인리스강에 TiN, Ti/TiN 코팅층을 형성시켜 비교, 관찰한 결과 스테인리스강이 훨씬 우수한 내식성을 나타내어 Ti 중간층 뿐만아니라 모재의 조성이 코팅층의 내식성에 큰 영향을 미친다고 하였다. 내식성 모재로 많이 사용되는 스테인리스강은 주위환경에 Cl<sup>-</sup>이 존재할 경우 공식을 유발하므로 이를 방지하기 위해 모재에 여러 금속을 합금화 처리하여 사용하는데 그러한 합금원소들중 Ti는 Cr보다 탄소에 대한 친화력이 우수하므로 탄

소를 안정한 화합물로 고정하여 탄화물 석출을 막아 입계부식을 방지함은 물론 Cl<sup>-</sup>을 함유하는 분위기에서 공식전위를 상승시켜 강의 내식성을 향상<sup>14-15)</sup>시키는 것으로 알려져있다. 그러므로 모재의 내식성이 피복층의 부식특성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되나 스테인리스강의 Ti 함량변화가 TiN, Ti/TiN 코팅층의 내식성에 미치는 영향에 대해서는 거의 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 모재 내부의 탄화물 석출을 억제<sup>2)</sup>하기 위해 304 스테인리스강에 Ti를 0.1~1.0wt% 범위로 첨가하고 EB-PVD법을 이용하여 표면에 TiN 단층박막과 Ti/TiN 이중층을 형성시킨 후 박막의 공식특성을 조사함으로써 모재의 Ti함량과 Ti 중간층이 공식에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료준비 및 증착공정

본 실험에 사용한 시편은 AISI 304 스테인리스강을 기본조성으로 하고 여기에 Ti를 0.1~1.0wt%의 범위로 첨가하여 진공유도로에서 용해하고 금형에 주입하여 잉곳을 제작한 후 다시 1100℃로 가열하여 열간압연하였으며 이렇게 제조된 시편의 화학적 조성과 시편번호는 표 1과 같다.

제조된 시편은 재료의 균질화를 위해 1050℃의 고순도 Ar가스 분위기에서 1시간동안 용체화처리 후 수행하였고 약 13mm의 disk 형태로 절단하여 1μm의 알루미늄분말로 습식연마한 후 에탄올과 아세톤에서 약 30분동안 초음파세척하였다.

Table 1. Chemical composition of samples.

Alloy	Cr	Ni	Mn	Si	C	Ti	P	S	Fe
1	19.03	9.46	1.74	0.854	0.070	0.094	0.032	0.017	bal.
4	19.09	9.21	1.73	0.871	0.070	0.423	0.031	0.031	bal.
7	19.00	9.24	1.76	1.010	0.070	0.710	0.030	0.030	bal.
9	18.93	9.27	1.76	1.030	0.074	0.921	0.032	0.032	bal.

Table 2. Samples and their coating treatment.

Samples	Ti (wt%)	Condition of Coating
SS1	0.09	Non-coated
SS4	0.42	Non-coated
SS7	0.71	Non-coated
SS9	0.92	Non-coated
TiN1	0.09	TiN coated
TiN4	0.42	TiN coated
TiN7	0.71	TiN coated
TiN9	0.92	TiN coated
TiTiN1	0.09	Ti/TiN coated
TiTiN4	0.42	Ti/TiN coated
TiTiN7	0.71	Ti/TiN coated
TiTiN9	0.92	Ti/TiN coated

본 연구에서 사용한 증착장치는 Telemark사의 TT-3 Electron Gun이다. 본 장치의 기관과 도가니 사이의 거리 (h)는 약 39.2cm이므로 약 12cm 이내의 범위에서 작업함으로써 기관의 위치에 따른 두께오차를  $\pm 8\%$  이내로 최소화하였다. 증착조건은 텅스텐 필라멘트에서 방출된 열전자를 4.5KV의 전압으로 가속하고 방사전류는 Ti의 경우 80mA, TiN의 경우 100mA로하여 수냉식 구리도가니에 미리 장입되어 있는 증발원에 집속하여 증발시켰다. 증착공정전에 모재는 Ar gas를 45sccm의 유량으로 유입하여  $3 \times 10^{-1}$  torr의 분압에서 -600V, 100mA로 20분동안 pre-sputtering을 하였다.

기관은 약 350°C가 유지되도록 하였으며 진공 챔버내의 최종 압력은 Ti 코팅시  $1 \times 10^{-5}$  torr, TiN 증착시에는 Ti와 N의 조성비를 높이기 위해 약  $5 \times 10^{-4}$  torr의  $N_2$ 분위기<sup>(7)</sup>하에서 실험을 수행하였다.

## 2. 2. 부식시험

결정구조와 성분은 XRD (x-ray diffractometer), XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)를 통하여 조사하였고 전기화학적 부식시험은 EG&G

273A 포텐쇼스타트 (potentiostat)를 사용하였다. 실험에 사용된 전해액은 실험이 시작되기 60분 전부터 실험종료때까지 아르곤 가스를 유입시켜 용존산소를 충분히 제거하였으며 기준전극은 포화칼로멜전극 (SCE : saturated calomel electrode), 보조전극은 고밀도 탄소전극, 작업전극은 코팅된 시편을 사용하였다. 스테인리스강에 Ti/TiN 코팅한 시편의 Ti 중간층과 모재내의 Ti 함유량이 부식특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 0.1M HCl 전해액에서 양극분극실험 (potentiodynamic test)을 행하였으며 전위주사속도는 60mV/min, 전해액의 온도는 상온으로 하였다. 또 분극곡선상의 정확한 부식전위와 전류밀도를 알기위해 Tafel 외삽법을 통하여 상대비교하였다. 부식시험이 끝난 시편은 광학현미경과 SEM을 사용하여 morphology를 관찰하였고 1번과 9번 시편에 대해서 Ti의 함량과 Ti/TiN 증착에 따른 영향을 확인하기 위해 XPS 분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. 미세조직

그림 1은 코팅된 시편의 결정구조를 조사하기 위한 XRD 패턴으로 모든 시편에서 TiN peak가 나타나고 있어 균일하게 코팅되었음을 알 수 있다. 이 때 TiN, Ti/TiN의 피크가 약간의 차이를 나타내는데 단층박막에서는 TiN (111)이 주로 성장하지만 Ti를 중간층으로 코팅할 경우 TiN (200)과 TiN (220)이 성장하는 것을 볼 수 있으며 여러 연구자들<sup>16-17)</sup>에 따르면 후자의 결정조직이 더 균일하고 치밀하다고 보고되어 있다. 또한 각 시편에서 회절피크의 반가폭 (FWHM : full width of half maximum)이 비교적 넓게 나타나는데 이는 박막에서 흔히 나타나는 양상으로 증착시 발생하는 결함, 미세응력 및 미세결정립 때문<sup>18)</sup>이라고 알려져 있다.

그림 2는 코팅된 각 시편의 표면조성을 조사하

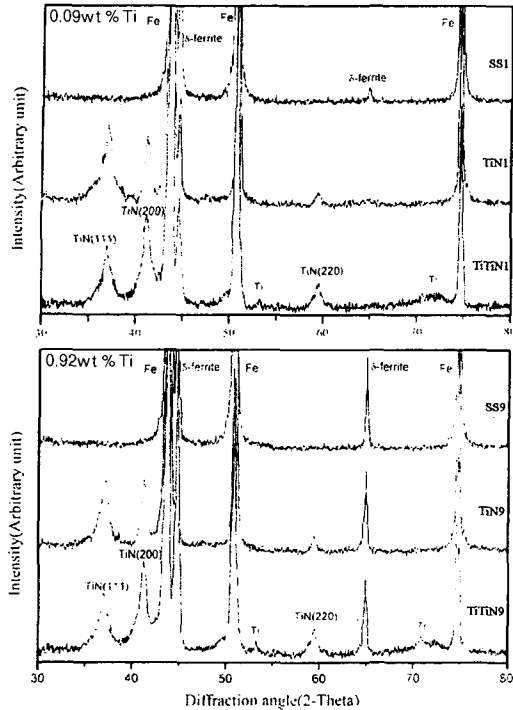


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiN coated SSs containing 0.09wt%Ti and 0.92wt%Ti.

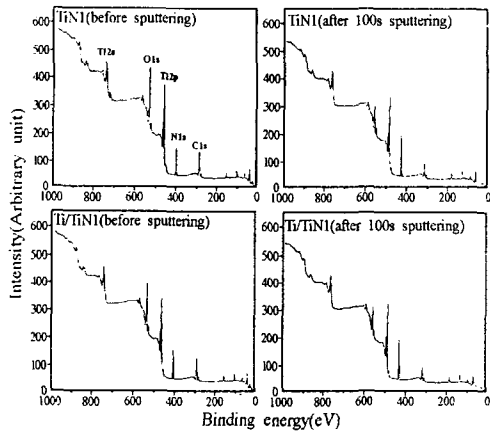


Fig. 2. XPS spectra for TiN1, TiTiN1 after titanium nitride coating onto SSs.

기 위해 XPS 분석한 결과로 모든 시편에서 Ti와 N외에도 O와 C의 peak가 검출되었으며 이를 다시 100초 동안 스퍼터링한 후 관찰한 결과 O와 C

의 강도가 스퍼터링전보다는 다소 감소하지만 여전히 많은 양의 산소가 검출되는데 이는 산소와 친화력이 강한 Ti의 특성 때문에 Ti가 증착도중 기판에서 확산하는 산소나 챔버내의 잔류 산소, 또는 증착후에 대기중의 산소와 반응으로 인해 표면에 다량의 Ti 산화물(TiO, TiO<sub>2</sub>)을 형성<sup>9-11)</sup>하였기 때문일 것으로 생각되며 이를 확인하기 위해 O1s와 N1s 및 Ti2p peak를 450~470eV 구간에서 미세분석한 그림 3에서 순수한 Ti는 약 454.1eV의 결합에너지를 가지고 있으나 본 실험에서는 스퍼터링공정을 행하지 않은 경우 Ti2p의 피크가 약 459.0eV로 이동하여 TiO<sub>2</sub>가 생성되어 있음을 알 수 있으며 O1s와 N1s의 경우 모든 시편에서 약 530.80eV와 399.8eV의 결합에너지를 나타내는데 A. D. Bauer 등<sup>17,19-20)</sup>은 이 결합에너지가 titanium oxynitride (TiO<sub>2</sub>N)의 영역에 해당하는 것으로 보고하였다. 또한 100초동안의 스퍼터링 후에는 Ti의 결합에너지가 456.2eV로 이동하여 TiN을 형성함을 확인할 수 있다. 따라서 증착막은 TiN 뿐만 아니라 다량의 Ti 산화물(TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>N)이 형성되어 있음을 알 수 있다.

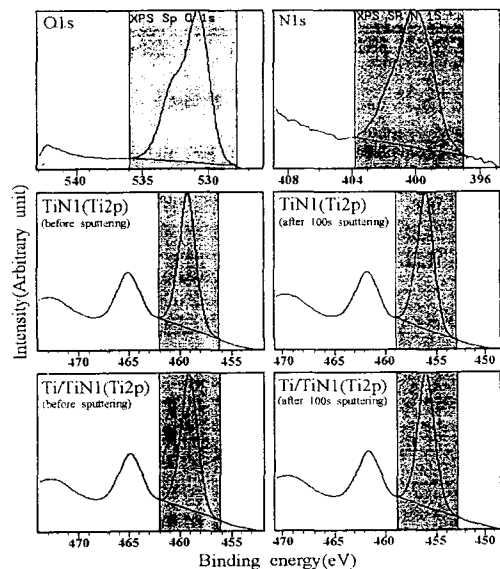


Fig. 3. XPS spectra of O1s, N1s, Ti2p in TiN1, TiTiN1 after titanium nitride coating onto SSs.

3. 2. 부식특성

그림 4와 5는 304스테인리스강과 TiN, Ti/TiN 이 코팅된 시편을 0.1M HCl 수용액에서 측정하여 나타낸 양극분극곡선이다. 여기에서보면 전체적인 부식특성은 TiN 박막과 스테인리스강 사이에 Ti를 중간층으로 증착시킨 시편의 부식전위는 본 실험에서의 모재, 즉 코팅되지 않은 304 스테인리스강보다 약 350~500mV 상승하며 TiN이 단일박막으로 증착된 경우에 비해서는 부식전위가 160~350mV 정도 높은 경향을 나타낸다. 또한 부동태 구간의 전류밀도에 있어서도 코팅된 모든 시편이 코팅되지 않은 304 스테인리스강보다 약 1/100 정도 낮은 값을 나타내고 TiN 단일층에 비해서도 전반적으로 낮은 전류밀도를 보임을 알 수 있다.

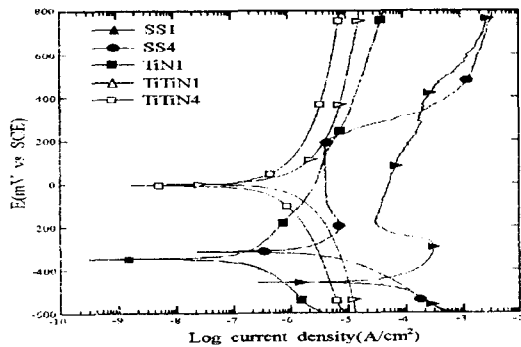


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves for SS1, SS4, TiN1, Ti/TiN1, Ti/TiN4 samples in 0.1M HCl solution at 25°C.

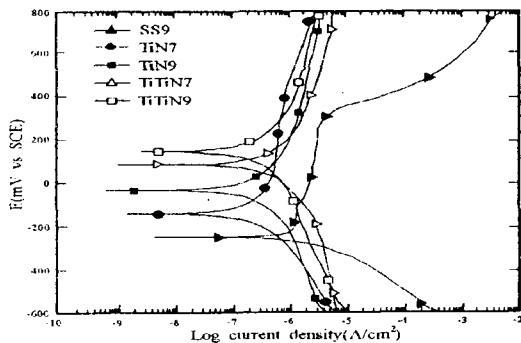


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves for SS9, TiN7, TiN9, Ti/TiN7, Ti/TiN9 samples in 0.1M HCl solution at 25°C.

또한 분극곡선상에서 Ti 중간층과 TiN 단일층 모두 모재내의 Ti 함량차이가 부식전류밀도나 부동태전류밀도에는 큰 영향을 미치지 않으나 부식전위는 크게 증가함을 알 수 있다. 특히 TiN이 단층 박막으로 코팅된 시편중에서 모재에 Ti가 다량 함유되어 있는 TiN9의 경우 약 -20mV의 부식전위를 나타내 TiN1의 -365mV, TiN7의 -114mV보다 크게 상승하였으며 이는 다층박막으로 코팅되었지만 모재에 Ti를 소량 함유한 TiTiN1과 비슷한 값을 보이고 부동태전류밀도 또한 큰 차이를 보이지 않아 모재의 Ti 함량이 내식성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 스테인리스강의 공식전위는 약 200mV 정도의 값을 나타내나 코팅된 시편의 경우 공식전위가 나타나지 않는데 이는 코팅층에서 TiO<sub>2</sub>가 형성되어 pit가 핵생성하고 성장하는 것을 방해하였기 때문일 것으로 생각된다. 또한 bulk 상태의 TiN은 약 6000~8000mV 정도의 공식전위 (pitting potential)를 나타내는 것으로 보고<sup>14-15, 21)</sup>되어 있는데 본 연구에서는 -500~800mV의 범위의 전위를 사용하였기 때문에 공식전위가 나타나지 않았을 것이다.

그림 6은 HCl 용액에서 측정한 양극분극곡선을 좀더 정확하게 비교하기 위해 Tafel 외삽법을 이용하여 구한 부식전류와 부식전위에 대한 그래프로 TiN, Ti/TiN 시편 모두 모재내의 Ti함량증가에 따라 부식전위가 크게 증가하는 경향을 보이나 부식전류밀도는 SS1 시편을 제외하고는 큰 차이를 보이지 않는다. 표준환원전위로 볼 때 Fe(E<sup>0</sup>=-0.440V)에 비해 Ti가 훨씬 활성<sup>22)</sup>인데도 불구하고 내식성이 향상되는 이유는 앞에서 언급한바와 같이 Ti는 산화물을 형성하려는 경향이 매우 강해 TiO<sub>2</sub>의 형성으로 내식성 증대효과<sup>9-13)</sup>를 나타낸 것으로 판단된다.

그림 7은 HCl 수용액에서 양극분극시험한 후의 표면을 광학현미경으로 관찰한 사진으로 TiN과 Ti/TiN 코팅 시편 모두 pit를 관찰할 수 있는데 이는 코팅층의 결함부위로서 이곳에서 부식이 가속화<sup>7)</sup>되었기 때문으로 생각된다. 그러나 Ti를 중간

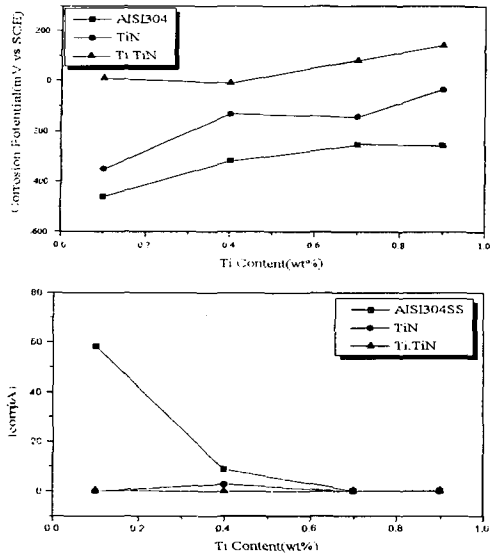


Fig. 6. Corrosion potential and corrosion current density for the TiN, Ti/TiN coated samples and SSs as a function of Ti content in 0.1M HCl solution at 25°C.

층으로 증착한 시편이나 또는 모재의 Ti 함량이 많은 시편에서 pit의 크기와 수가 감소되는 경향을 보여 이들이 공식특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있으며 이는 그림 4와 5의 분극곡선의 결과와 일치한다.

그림 8은 HCl 수용액에서 양극분극시험한 후 TiN1 시편을 SEM으로 관찰한 사진으로 여기에서 보면 코팅층이 원형으로 파괴되어 있는데 이는 균열이나 결함부위로 침투한 Cl<sup>-</sup>에 의해 TiN코팅층 내부에서 조대한 pit가 핵생성되어 성장하였기 때문으로 판단되며 거기에서 pit 내에서 수소의 발생에 따라 야기된 pH의 감소로 인한 상승작용의 결과<sup>11)</sup>로 생각된다. 또한 기계적으로 습식연마하여 코팅층을 제거하였더니 모재 내부까지 심한 pit가 존재함이 확인되었는데 이는 결함이 존재하는 부위로 Cl<sup>-</sup>이 침투하여 기지를 용출시킴으로써 빠른 시간내에 대음극(TiN)과 소양극(304SS) 현

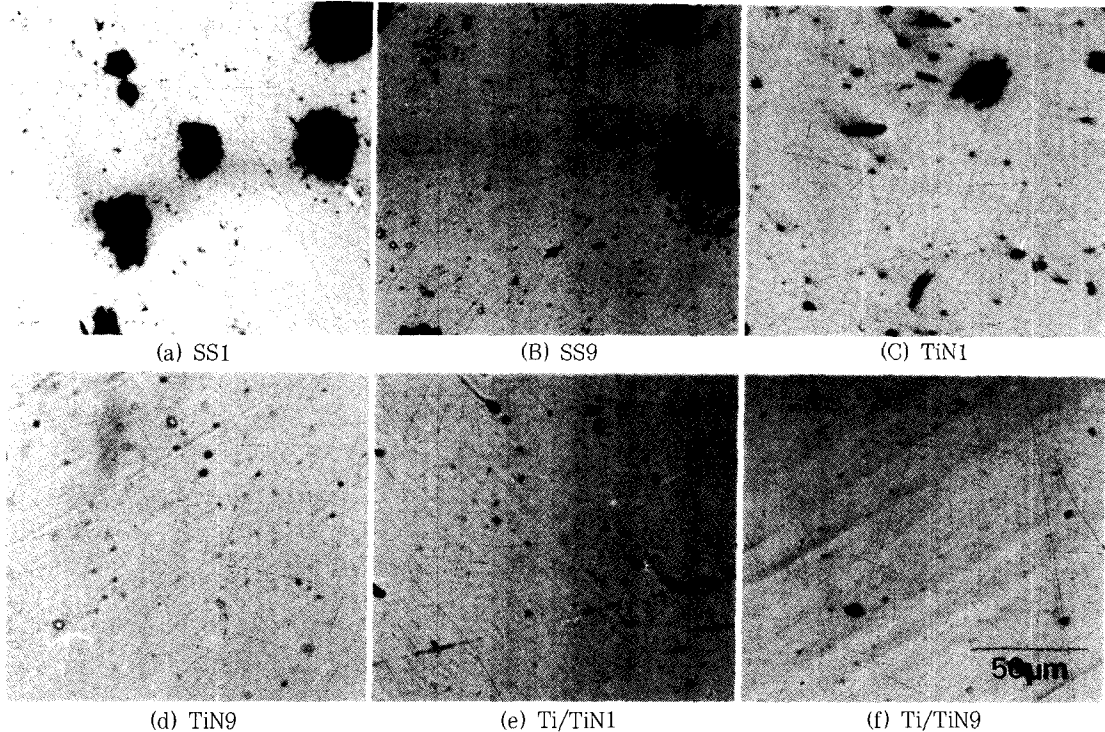


Fig. 7. Optical micrographs showing pitting corrosion behavior of SS1(a), SS9(b), TiN1(c), TiN9(d), Ti/TiN1(e), Ti/TiN9(f) after potentiodynamic test in 0.1M HCl solution.

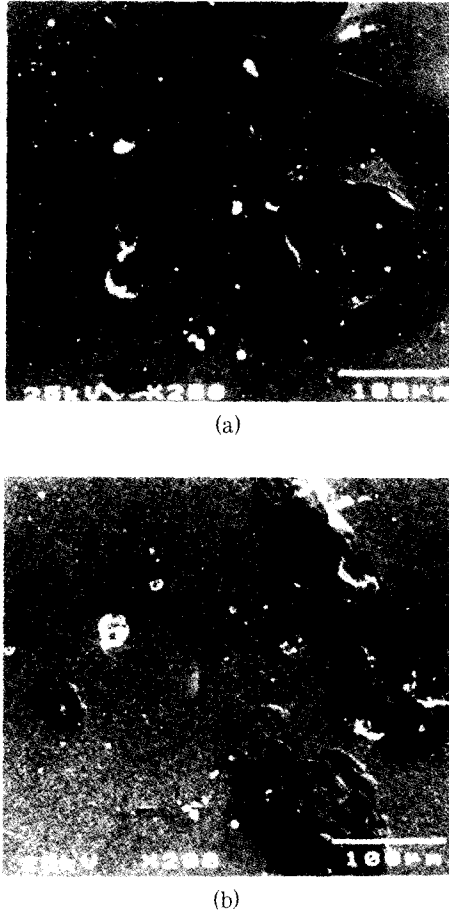


Fig. 8. SEM micrographs showing pitting corrosion behavior of TiN1 after potentiodynamic test in 0.1M HCl solution.

상이 발생하여 모재내에 큰 pit가 형성되었을 것으로 생각된다. 따라서 스테인리스강에 TiN이 코팅된 경우 코팅층내에 존재하는 결함이나 불균일한 코팅부위가 Cl<sup>-</sup>에 노출되면 스테인리스강의 특성을 쉽게 잃어버리게 됨을 알 수 있다.

그림 9는 부식시험후의 각 시편표면을 XPS로 분석한 것으로 부식시험 전보다 Ti2p와 N1s의 상대강도는 감소한 반면 O1s의 상대강도가 더욱 증가하였는데 이는 부식시험중 Ti 산화물의 생성이 더욱 촉진되었기 때문으로 판단되며 좀더 정확한 분석을 위하여 이를 다시 미세분석한 그림 10에서

보면 Ti2p의 결합에너지가 459.2eV로 나타나 다량의 TiO<sub>2</sub>가 형성되어 있음을 알 수 있으며 부식 시험전의 시료와 거의 차이를 보이지 않는데 이는 Ti 산화물이 내식성에 크게 영향을 미친다는 것을 확인시켜 준다.

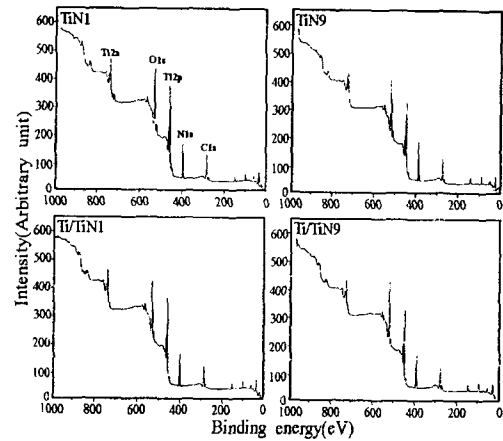


Fig. 9. XPS analysis for TiN1 (a), TiN9 (b), TiTiN1 (c), TiTiN9 (d) after potentiodynamic test in 0.1M HCl solution at 25°C.

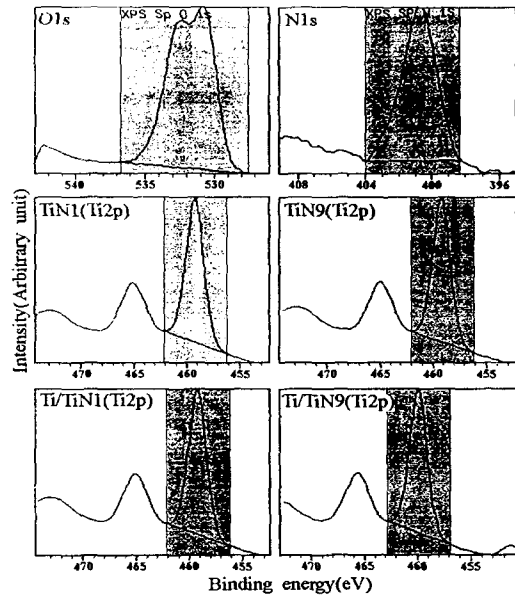


Fig. 10. XPS analysis for O1s, N1s, Ti2p in TiN1, TiN9, TiTiN1, TiTiN9 after potentiodynamic test in 0.1M HCl at 25°C.

#### 4. 결 론

Ti가 0.1~1.0wt% 함유된 304스테인리스강 표면에 EB-PVD방법으로 TiN 단일층과 Ti/TiN 다층박막을 코팅하여 공식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 코팅층의 XRD분석결과 Ti/TiN 이중층으로 코팅될 경우 단층박막에 비해서 (200)과 (220) peak가 성장한다.

2) XPS 분석결과 코팅된 시편 표면에서 TiN 뿐만 아니라 다량의 Ti 산화물이 형성되며 스퍼터링 후 박막의 내부에는 Ti 산화물의 양이 감소한다.

3) 0.1M HCl 수용액에서 양극분극시험결과 TiN 단층박막과 Ti/TiN 다층박막 사이의 부식전류밀도는 큰 차이를 보이지 않으나 Ti/TiN 코팅된 경우의 부식전위가 크게 상승하고 부동태전류밀도가 감소하는 경향을 나타낸다.

4) 모재의 Ti함량증가에 따라 부식전류밀도와 부동태전류밀도는 큰 차이를 보이지 않았으나 부식전위는 크게 높아지는 경향을 보인다.

5) Ti를 중간층으로 코팅하거나 모재내의 Ti 함량이 증가할 경우 pit의 수와 크기가 감소한다.

#### 참 고 문 헌

- E. C. Bain, R. H. Aborn and J. J. B. Rutherford : Trans. Amer. Soc. Steel Treat, 21 (1933) 481
- 차승욱, 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, 36 (1998) 138
- H. Melchoir : J. Appl. Phys., 52 (1981) 5722
- S. Schiller, U. Heisig and S. Panzer : Electron Beam Technology, John Wiley and Sons, Inc (Published by), 1982
- R. Damaschek, I. Leroux Strydom, and H.W. Bergmann : Surf. Eng., 13 (1997) 128
- E. Harju, A. S. Korhonen, Laizhu Jiang, E. Ristolainen : Surf. and Coat. Tech., 85 (1996) 189
- J. Takadoun, H. H. Bennami : Surf. Coat. Tech. 96 (1997) 272
- J. A. Thornton : Ann. Rev. Sci, 7 (1977) 239
- Y. K. Wang, X. Y. Li, X. L. Zwang, H. M. Han : Surf. Coat. Technol., 81 (1996) 159
- S. J. Bull : Vacuum, 43 (5-7) (1992) 517
- Milton Ohring : The Material Science of Thin Films, Academic Press, (1991) 552
- S. J. Bull, P. R. Chalker, C. F. Ayres and D. S. Rickerby : Mat. Sci. Technol., A, 139 (1991) 71
- Y. Massiani, A. Medjajed, P. Gravier and J. P. Crousier : Thin Solid Films, 217 (1992) 31
- L. Troselius : Corr. Sci., 11 (1971) 473
- A. Necel : Int. J. Quantum Chem., 23 (4) (1983) 1317
- J. C. Knight and T. F. Page : Thin Solid Films, 193/194 (1990) 431
- A. Deblanc Bauer, M. Herranen, H. Ljungcrantz, J. O. Carlsson, J. E. Sundgren : Surf. Coat. Technol., 91 (1997) 208
- Y. I. Chen and J. G. Duh : Surf. Coat. Technol., 46 (1991) 371
- B. J. Tan, L. whan, S. L. Suib, F. S. Galasso : J.vac. Sci.Technol. A, 9 (1991) 2196
- L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman and C. Nordling : J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 1835
- Vladmir Cihal : "Intergranular Corrosion of Steels and Alloys" Elsevier, NY, (1984) 138
- M. Poubaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, 1974