

EB-PVD법에 의한 Ti/TiN film 코팅된 스테인리스강 소결체의 표면특성

崔 漢 喆

光陽大學 製鐵金屬學科

The Surface Characteristics of Ti/TiN Film Coated Sintered Stainless Steels by EB-PVD Method

Han-Cheol Choe

Department of Iron Manufacture and Metallurgical Eng., Gwang Yang College,
Gwang Yang City, Chonnam 545-800, Korea

Abstract

The surface characteristics of Ti/TiN films coated on sintered stainless steels (SSS) by electron-beam physical vapour deposition (EB-PVD) were investigated. Stainless steel compacts containing 2, 4, and 10 wt%Cu were prepared by the electroless Cu-plating method, which results in increased homogenization in the alloying powder. The specimens were coated with Ti and TiN with a 1.0 μm thickness respectively by EB-PVD. The microstructures were investigated using scanning electron microscopy (SEM). The corrosion behaviors were investigated using a potentiostat in 0.1 M H_2SO_4 and 0.1M HCl solutions and the corrosion surface was observed using SEM and XPS.

The Ti coated specimens showed rough surface compared to Ti/TiN coated specimens. Ti and Ti/TiN coated SSS revealed a higher corrosion and pitting potential from anodic polarization curves than that of Ti and Ti/TiN uncoated SSS. In addition, Ti/TiN coated SSS containing 10wt% Cu exhibited good resistance to pitting corrosion due to the formation of a dense film on the surface and the decrease in interconnected porosity by electroless coated Cu.

1. 서 론

산업사회가 점점 고도화됨에 따라 특정산업이나 정밀산업에서 필요로 하는 기능성구조 및 성능향상을 위하여 필요한 표면처리공정개발이 활발히 진행되고 있다. 물리적인 표면처리기술(PVD : physical vapor deposition)은 Ion Plating, IBED (ion beam

enhanced deposition), Ion Implantation, EB-PVD (electron beam PVD) 기술 등¹⁾이 있으며 각종 소재의 기능성, 내마모성, 내식성 및 내산화성 향상에 응용되고 있다. 스테인리스강 소결체는 특정산업용 및 의용분야에서 사용될 때 내식성과 내산화성 및 내마모성을 요구하는 경우가 있어 이에 맞는 표면코팅법의 개선이 필요하다. 예를 들면 치과용 임플란트재

료나 그외 신체의 골유착을 필요로 하는 재료의 경우는 표면에 hydroxyapatite를 코팅하며 내마모성의 개선을 요구하는 경우에는 TiN필름을 코팅한다²⁾. 이와 같이 주기술표상의 금속원소와 비금속원소(세라믹재료코팅)를 코팅하는 방법으로 EB-PVD를 사용해 오고 있으며 이에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다. 전자빔진공증착(EB-PVD)³⁾은 재료의 코팅에 매우 중요한 공정이며 이 방법은 전자빔을 이용해서 증발한 물질층을 기판위에 코팅하는 것이며 고순도의 피막을 얻을 수 있고 매우 높은 출력의 밀도와 증착속도조절이 매우 낮은 곳부터 높은 곳까지 가능하고 반응가스로부터 오염이 없어 최근 널리 사용되고 있다. 전자빔을 이용하는 증착의 가장 큰 특징은 인가전력만 크게 하면 다른 방법으로 할 수 없는 높은 용점의 금속이나 세라믹 또는 화합물이라도 증착시킬 수 있는 장점 등이 대표적이다. 본 연구자와 몇몇 연구자는 스테인리스강에 경한 TiN film과 연한 Ti를 다층구조로 코팅하면 Ti층이 균열선단에서 소성변형을 발생시키며 TiN에 비해 낮은 탄성계수 때문에 코팅막 내부로 크랙이 전파되는 것을 막게 되는데 이 때문에 다층의 Ti/TiN 코팅은 균일한 TiN코팅막보다 높은 파괴저항성을 나타내어 내부로 전파된 균열의 저지로 PVD코팅한 표면경도와 마모감소를 방지할 수 있다고 보고하였으며 내식성도 Ti/TiN multilayer의 코팅은 대단히 우수한 것으로 보고되었다^{4, 5)}. 그러나 항공우주재료 및 잠수함, 식품제조기기, 의료재료 등에서 사용되는 스테인리스강에 전자빔진공증착에 의한 Ti/TiN 코팅막의 표면특성에 대한 연구는 국내외적으로 미미하고 특히 스테인리스강 소결체에 Ti/TiN을 전자빔진공증착 방법으로 코팅한 경우의 표면특성에 관한 연구는 행해지고 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 전자빔진공증착법의 우수한 장점을 이용하여 구리가 함유된 스테인리스강 소결체의 표면에 목적하는 기능성 물질인 Ti와 TiN을 다층으로 코팅하여 전기화학적 방법을 이용하여 코팅막의 표면특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 시편의 화학적조성은 Table 1과 같으며 물분사법으로 제조(SCM Co.,USA)된 불규칙형 AISI 316L 스테인리스강 분말로 무전해도금법을 사용하여 구리를 2 wt%에서 10 wt% 까지 Cahill액⁶⁾에서 도금하였다. 도금된 분말은 수소가스 분위기에서 환원시킨 후 800MPa의 압력으로 압분체밀도가 6.8 gr/cm³이 되도록 13 mm ϕ 의 원통형 압분체를 제작하였으며 압분체는 Ar gas분위기의 1150 $^{\circ}$ C에서 30 min동안 소결한 후, 0 $^{\circ}$ C물에 급랭하였다.

Table 1. Chemical composition of the 316L stainless steel powder

Material	Element (wt%)							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	Fe
316LSS	0.021	0.700	0.140	16.62	13.53	2.110	0.021	bal.

본 연구에서는 Telemark사의 TT-3 electron gun을 사용하여 Ti와 Ti/TiN 층을 각각 증착하였으며 작업 전에 증착챔버의 압력이 3×10^{-1} torr가 되도록 Ar gas를 유입하고 -600V의 전압과 100mA의 전류로 20분동안 pre-sputtering을 하였다. 그 후 텅스텐 필라멘트에서 방출된 열전자를 4.5KV의 전압으로 가속하고 Ti는 120mA, TiN은 80mA의 방사 전류로 수냉식 구리 도가니에 장입된 증발원에 집속하여 증발시켰다. 증착용 기판의 온도는 약 197 $^{\circ}$ C로 유지하였으며 챔버 내의 최종 압력은 Ti 증착시 1.0×10^{-5} torr이하의 진공도를 유지하였고 TiN 증착시에는 1.0×10^{-4} torr의 N₂분위기하에서 실험을 수행하였다. 시편의 표면처리조건은 Table 2와 같으며 소재에 Cu가 2.0wt% 코팅된 시편은 3162, 동일 시편에 TiN 단일층을 코팅한 경우는 Ti3162, 또 Ti와 TiN을 이중층으로 코팅한 시편은 TiTiN3162와 같이 소재의 Cu함량과 코팅처리조건에 따라 시편번호를 부여하였다. 증착표면과 증착층은 SEM 및 XPS를 통하여 조사하였고 전기화학적 부식시험은 EG

Table 2. Samples and their coating treatment conditions

Sample	Cu (wt%)	Condition of Coating
3162	2.0	Non-Coated
3164	4.0	Non-Coated
31610	10.0	Non-Coated
Ti3162	2.0	Ti Coating
Ti3164	4.0	Ti Coating
Ti31610	10.0	Ti Coating
TTN3162	2.0	TiN Coating After Ti Coating
TTN3164	4.0	TiN Coating After Ti Coating
TTN31610	10.0	TiN Coating After Ti Coating

&G사의 273A potentiostat을 사용하여 수행하였다. 실험에 사용된 전해액은 실험이 시작되기 60분 전부터 실험종료 때까지 아르곤 가스를 유입시켜 cell 내에 잔류하는 용존산소를 충분히 제거하고 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE : saturated calomel electrode), 보조전극은 고밀도 탄소전극, 시험전극은 코팅된 시편을 사용하였다. 스테인리스강 소결체 표면의 부식특성에 미치는 Ti 및 Ti/TiN 박막코팅 효과를 조사하기 위해서 0.1M H₂SO₄ 전해액에서 양극분극실험(potentiodynamic test)을 -500~+1300mV까지 행하였으며 전위주사속도는 100mV/min, 전해액의 온도는 25℃로 하였다. 0.1M HCl용액에서 코팅층의 공식특성을 조사하기 위해 -500~+500mV의 전위까지 정방향 주사하고 다시 -100mV까지 역방향 주사시켜 공식전위와 재부동태화 정도를 순환동전위법(CPP : cyclic potentiodynamic polarization method)을 이용하여 조사하였다. 부식시험이 끝난 시편은 SEM과 XPS를 사용하여 morphology를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. Ti 및 TiN film코팅된 스테인리스강 분말 소결체의 코팅표면과 코팅층

Fig. 1은 Cu를 10wt%첨가하여 제조한 스테인리스강 소결체의 표면에 전자빔 진공증착방법으로 Ti

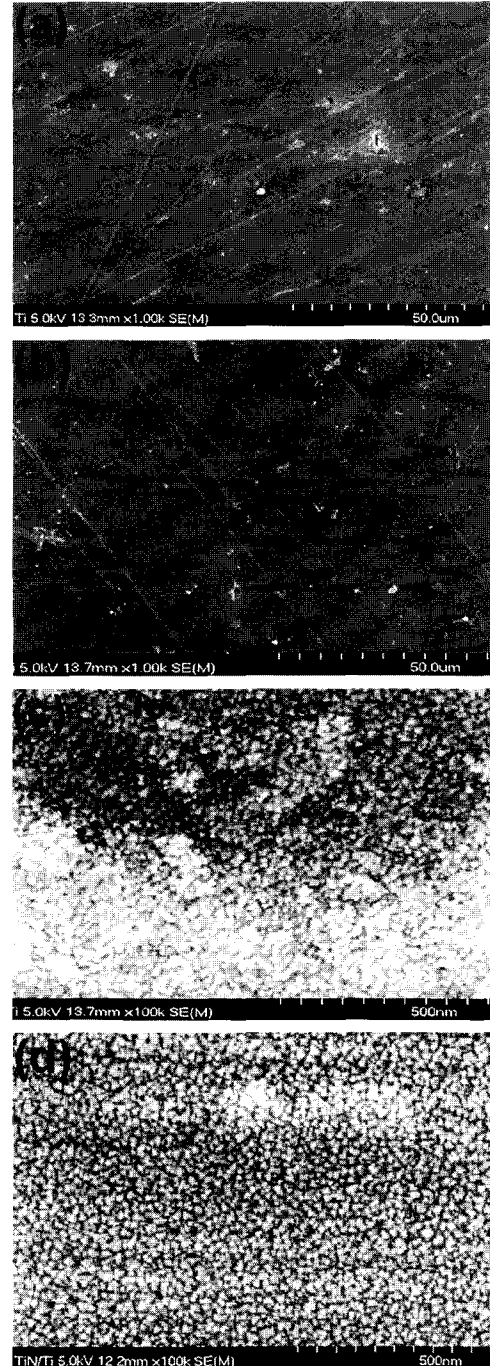


Fig. 1. SEM micrographs showing surface morphology of Ti and Ti/TiN coated SSS containing 10 wt% Cu (a) Ti coated SSS, (b) Ti/TiN coated SSS, (c) high magnification of (a), and (d) high magnification of (b)

와 Ti/TiN을 코팅한 표면의 사진을 SEM을 이용하여 관찰한 사진으로 (a)는 Ti를 코팅한 경우이고 (b)는 Ti/TiN을 코팅한 표면의 사진이다. 또한 (c)와 (d)는 표면을 고배율로 촬영한 경우의 것이다. 여기에서 보면 저배율로 촬영한 (a)와 (b)에서 표면에서 나타나는 소결체에 존재하는 기공은 많이 보이지 않고 있다. 이는 316L 스테인리스강 분말에 Cu 함량이 10 wt% 되도록 무전해 도금하여 제조한 소결체의 표면으로 Cu를 분말로 첨가한 것⁷⁾에 비하여 기공의 수가 작고, 작은 기공이 존재하고 있음을 알 수 있는데 이것은 Cu를 분말로 첨가한 경우에 Cu가 존재하였던 자리가 capillary action으로 인해 형성되는 기공⁸⁾이 많지만 스테인리스강에 Cu도금된 분말을 사용할 경우 이러한 기공의 수와 크기를 감소시킬 수 있다. Cu를 분말로 첨가할 경우 Cu의 함량이 7 wt% 이상 되면 Fe-Cu상태⁹⁾에서와 같이 액상이 존재하여 아주 미세한 기공을 채워 기공의 수가 감소되고 큰 기공 수는 증가¹⁰⁾한다. 그러나 도금한 경우는 Cu를 분말로 첨가한 경우와 같은 큰 기공은 보이지 않아 큰 기공의 수가 감소되는 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. Ti와 Ti/TiN이 코팅된 표면의 형상은 거의 비슷한 양상을 보여 그 차이를 알 수 없으며 이를 고배율로 확인 한 결과 코팅표면은 구형의 입자들로 구성되어 있어 전형적인 PVD 표면 코팅양상을 보인다. Ti를 코팅한 (c)는 Ti/TiN을 코팅한 (d)에 비하여 코팅표면의 물질이 조대하여 표면이 거칠게 나타났지만 (d)는 표면 물질이 조밀하게 코팅되어 있어 표면의 거칠기가 크게 감소함을 알 수 있다.

Fig. 2는 코팅두께를 조사하기 위하여 AISI 316 소결체에 Ti/TiN을 코팅한 조건과 같도록 Si wafer에 코팅하여 그 두께를 SEM으로 측정된 것으로 1.0 μm 의 내외의 두께로 코팅되었음을 알 수 있다. 두께의 차이는 거의 없으며 약간의 두께 차가 존재한 부분은 증발재의 상대적 양과 증발재와 모재와의 위치, 국부적인 전자빔의 집속등에 의해 영향받았기 때문¹³⁾으로 생각된다. 코팅 층의 구조는 두께의 수

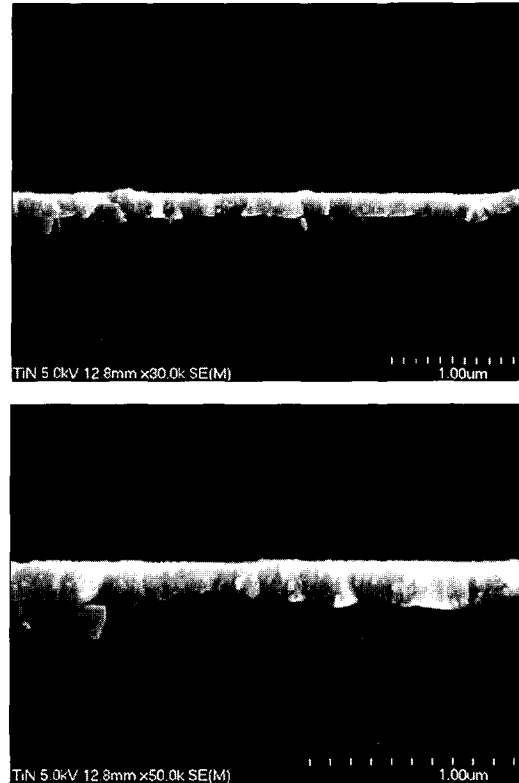


Fig. 2. SEM fractographs for Ti/TiN coated SSS (a) samples and high magnification (b) of (a)

직방향으로 길게 늘어진 양상으로 성장되었음을 보이는데 이는 TiN이 가장 낮은 표면에너지를 갖는 방향으로 성장하였기 때문으로 생각된다¹⁴⁾. 또한 Ti를 중간층으로 코팅할 경우에도 특정한 방향으로 성장한다고 보고되고 있으며 본 연구자 등¹¹⁾이 bulk 스테인리스강의 표면에 코팅한 결과 이 (111), (200) 및 (220) 방향으로의 결정조직이 더 균일하고 치밀^{15, 16)}하게 성장을 한다는 것을 확인하였다. 따라서 Fig. 2에서도 이와 같은 방향으로 성장되었을 것으로 생각된다.

3. 2. Ti 및 Ti/TiN 코팅된 스테인리스강 분말 소결체의 양극분극특성

Fig. 3는 Ti 및 Ti/TiN이 코팅되지 않은 316LSSS의 0.1M H₂SO₄에서 양극분극곡선이며 무전해 Cu도

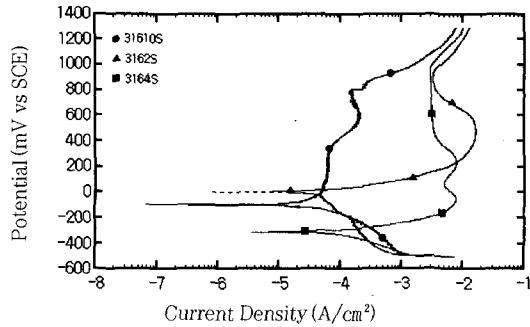


Fig. 3. Anodic polarization curves of uncoated SSS (3162S, 3164S, 31610S) in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C

금량을 2wt%, 4wt% 및 10wt%까지 첨가한 경우의 분극곡선이다. 분극곡선에서 보면 Cu가 2wt% 첨가된 경우는 내부에 존재하는 기공들의 영향으로 전류밀도가 크게 증가하고 활성화영역에서 전류밀도가 크게 증가한 모양을 보이고 있지만 4wt% 및 10wt%로 Cu의 함량이 증가하면 내식성이 크게 향상되는 경향을 보인다. 이는 Cu의 첨가로 소결체에서 부식이 발생될 수 있는 자리인 연결기공(interconnected porosity)이 감소¹⁷⁾되고 첨가된 Cu가 액상소결에 의한 스테인리스강 분말 소결체의 알갱이들 사이에 침투하여 미세 기공까지도 감소시켰기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 Ti를 스테인리스강 소결체에 코팅한 경우의 분극곡선으로 Cu를 2wt%, 4wt% 및 10wt%로 증가시킨 경우의 것이다. 전반적으로 Fig. 3에

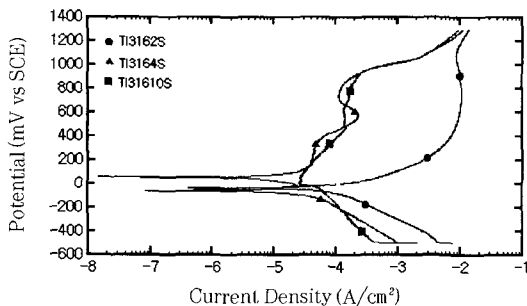


Fig. 4. Anodic polarization curves of Ti coated SSS (Ti3162S, Ti3164S, Ti31610S) in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C

비하여 부식전위가 크게 증가하고 전류밀도가 크게 감소한 양상을 보이고 있다. 이는 표면에 Ti를 코팅함으로써 표면에 노출된 기공을 감소시키고 H_2SO_4 용액에서 표면에 Cu oxide, TiO_2 등과 같은 피막¹⁸⁾을 형성하였기 때문으로 생각된다. 그러나 2wt%첨가된 경우는 시편 표면과 내부에 많은 기공의 존재로 인하여 부동태피막의 영역은 넓게 형성되지만 전류밀도는 코팅되지 않는 경우와 거의 비슷한 양상을 보인다.

Fig. 5는 Ti를 코팅하고 그 위에 TiN을 코팅한 경우의 분극곡선으로 Cu의 함량의 변화에 무관하게 단일막막에 비해 부식전위가 약 10~20mV대로 거의 같게 나타나며 부동태전류밀도가 크게 감소하는 경향을 나타내 더욱 우수한 내식성을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같이 Ti 만을 코팅한 경우에 비하여 안정된 부동태피막을 보이는 이유는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 표면의 코팅막이 조밀할 뿐만아니라 Ti/TiN을 코팅하는 경우에는 부동태피막의 형성에 Ti와 TiN이 동시에 부동태화 역할을 하였기 때문으로 생각된다.

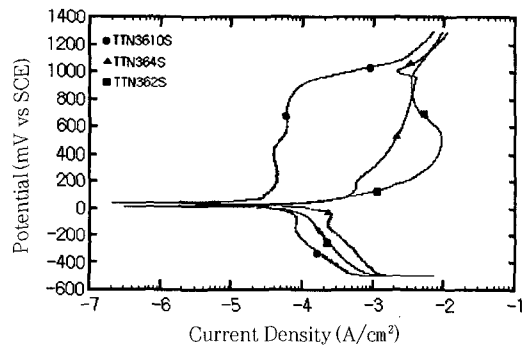


Fig. 5. Anodic polarization curves of Ti/TiN coated SSS (TTN3162S, TTN3164S, TTN31610S) in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C.

Fig. 6은 Cu가 4wt% 및 10wt% 첨가된 스테인리스강 소결체와 Ti를 코팅한 경우 H_2SO_4 에서 부식시험 후 SEM으로 촬영한 부식사진으로 (a)는 4wt% Cu첨가된 경우, (b)는 10wt%, (c)는 4wt%첨가된 소결체 표면에 Ti를 코팅 한 것이며 (d)는 10wt%

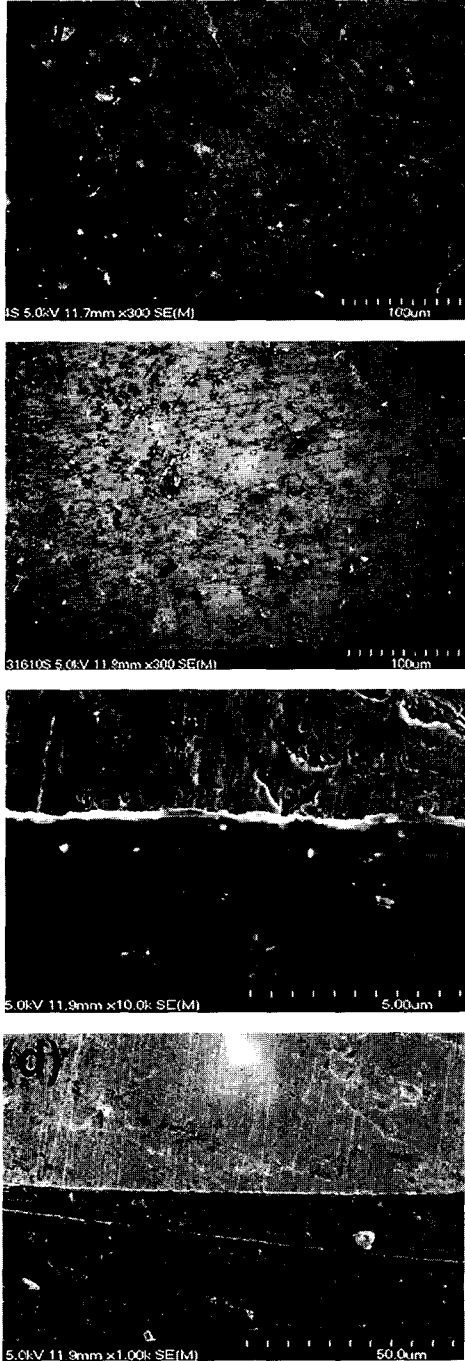


Fig. 6. SEM micrographs showing corrosion behavior of Ti coated and uncoated SSS after potentiodynamic test in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C. (a) 3164 SSS (b) 31610 SSS (c) Ti coated 3164 SSS (d) Ti coated 31610 SSS

Cu가 첨가된 것에 Ti를 코팅한 것이다. (a)와 (b)를 보면 코팅이 되지 않은 경우로 미세기공 등에서 부식되었음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Ti를 코팅한 (c)와 (d)에서 확연히 알 수 있는데 사진에서 위 부분은 코팅되지 않은 부분에서 부식된 양상이고 아래 부분은 Ti를 코팅 한 피막의 부식된 양상인데 거의 부식되거나 핏트 등은 관찰되지 않고 있어 내식성이 크게 증가하였던 분극곡선과 잘 일치하고 있다. (d)는 Cu를 10wt%첨가하여 코팅한 경우이며 코팅이되지 않은 부분에서 약간의 미세 기공이 관찰되고 부식도 심하게 되지 않았으며 Ti코팅 부분은 (c)와 같은 양상을 보인다.

Fig. 7은 Cu가 4wt% 및 10wt% 첨가된 스테인리스강 소결체에 Ti/TiN을 코팅한 경우 H_2SO_4 에서 부

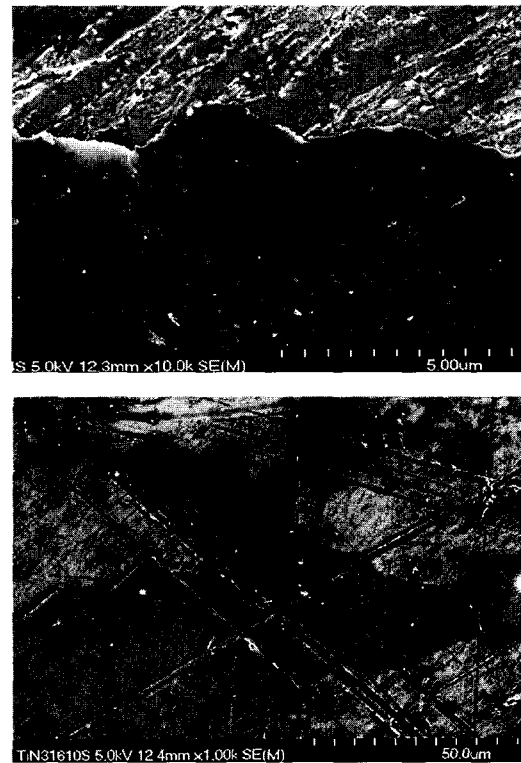


Fig. 7. SEM micrographs showing corrosion behavior of Ti/TiN coated SSS after potentiodynamic test in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C. (a) Ti/TiN coated 3164 SSS (b) Ti/TiN coated 31610 SSS

식시험 후 SEM으로 촬영한 부식사진으로 (a)는 4wt% 첨가된 소결체 표면에 TiN을 코팅 한 것이며 (c)는 10wt% Cu가 첨가된 것에 Ti/TiN을 코팅한 것이다. Cu함량이 낮은 (a)에서 보면 코팅이 되지 않는 부분에서는 부식이 심하지만 Ti/TiN이 코팅된 부분은 부식이 거의 되지 않은 양상이다. (b)의 경우는 코팅된 피막이 박리된 양상을 보이는데 박리된 부분의 표면에서도 부식이 발생되지 않아 10wt% Cu를 첨가한 소결체에 Ti와 TiN을 복합층으로 코팅한 경우가 내식성이 우수함을 알 수 있다.

Fig. 8은 Ti/TiN을 코팅한 소결체를 H_2SO_4 용액에서 부식시킨 후 표면에서 XPS에 의한 분석 결과를 나타내고 있다. (a)는 Ti/TiN을 코팅시킨 경우 Ti가 검출되고 있고 다른 피크들에 비하여 강도가 현저하게 높게 나타나 표면에 TiO_2 등의 산화피막이 형성되었음을 알 수 있다. Cr, Cu, Ni, Fe의 피크는 낮은 강도를 보임을 알 수 있다. Ti만을 코팅한 경우인 시편

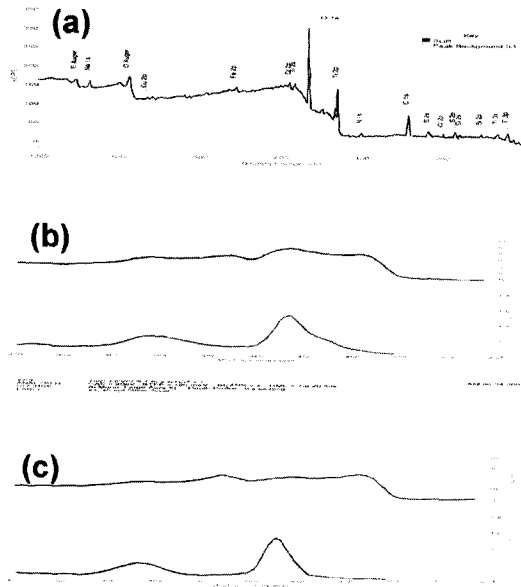


Fig. 8. XPS analysis of Ti coated and Ti/TiN coated 3162 SSS after potentiodynamic test in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C. (a) overall scan of Ti/TiN coated specimen (b) Ti-detail scan of Ti coated specimen (c) Ti-detail scan of Ti/TiN coated specimen

의 표면에 Ti를 detail scan한 (b) 그림을 보면 Ti의 피크가 Ti의 2p가 454.1eV이고 TiO_2 가 458.8eV이므로 검출되는 피크는 Ti 산화피막임을 확인할 수 있으며 Ti/TiN을 코팅한 경우인 (c)의 경우도 같은 경향을 보인다.

3. 3. Ti 및 Ti/TiN 코팅된 스테인리스강 분말 소결체의 공식특성

Fig. 9는 HCl 용액에서 Ti와 Ti/TiN을 코팅하지 않은 316L 스테인리스강 소결체의 CPPT곡선으로 2wt%, 4wt% 및 10wt% Cu를 첨가한 경우의 공식특성을 나타내고 있다. Cu가 첨가됨에 따라 공식전위와 부식전위가 크게 증가하고 전류밀도가 크게 감소함을 보인다. 이와 같이 Cu가 증가되면 공식저항이 증가하는데 이는 활성태영역에서 용출된 Cu가 HCl 용액에서 $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ^{20, 21)}, CuO 및 Cu_2O 와 같은 부식생성물을 표면에 형성하기 때문으로 생각된다.

Fig. 10은 Ti를 코팅한 경우의 CPPT곡선으로 코팅하지 않은 Fig. 9에 비하여 전류밀도가 크게 증가된 경향을 보이나 Cu의 함량이 낮은 경우에는 전류밀도는 감소하지만 공식전위에는 크게 증가된 모습은 보이지 않는다. 이 이유는 Ti를 코팅하였다 하더라도 기존에 많은 기공이 존재한 부위에서는 피막의 두께가 1.0 μm 정도이기 때문에 기공내부까지 도금되지 않은 결과 그 부위가 Cl^- 에 의하여 쉽게 파괴

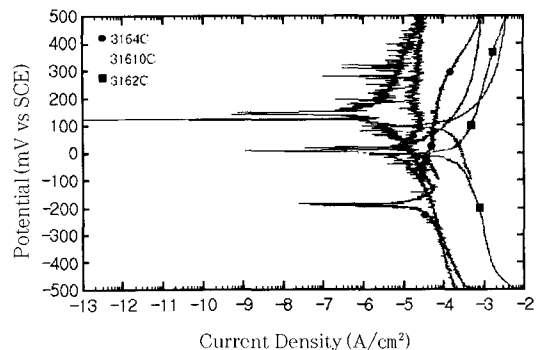


Fig. 9. CPPT curves for uncoated SSS (3162S, 3164S, 31610S) in 0.1M HCl solution at 25°C.

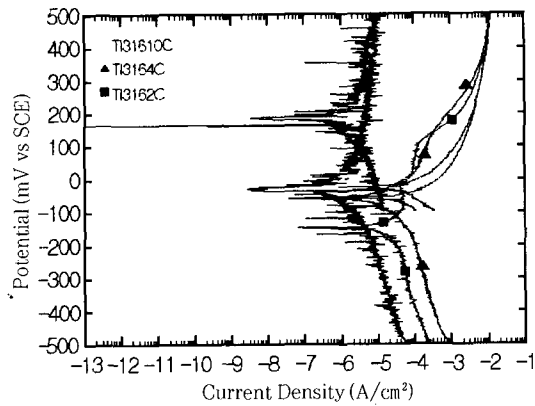


Fig. 10. CPPT curves for Ti coated SSS (Ti3162S, Ti3164S, Ti31610S) in 0.1M HCl solution at 25°C

된 것으로 생각된다. 그러나 10wt%의 Cu가 첨가된 경우에 Ti를 코팅한 경우는 Ti합금에서 나타나는 공식특성 경향을 보여 공식전위가 크게 증가하여 500mV 이상에서도 나타나지 않고 있다.

Fig. 11은 Ti/TiN을 코팅한 경우의 CPPT곡선으로 Ti만을 코팅한 경우에 비하여 전류밀도와 공식전위가 크게 증가함을 보인다. 이는 TiN이 코팅됨으로써 치밀한 도금피막을 형성함으로써¹⁵⁻¹⁶⁾ 용출이 거의 없기 때문이며 또한 Cl⁻은 금속표면의 부동태피막을 파괴하여 치명적인 공식을 유발하지만 Ti/TiN 코팅막은 표면에서 TiO₂등과 같은 치밀한 부동태피막을 형성하고 미세조직 관찰에서 알 수 있었던 바

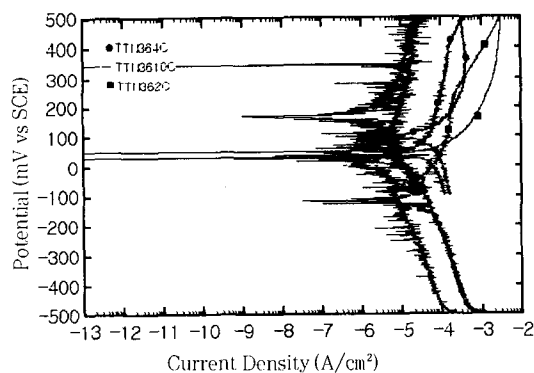


Fig. 11. CPPT curves for Ti/TiN coated SSS (TTN3162S, TTN3164S, TTN31610S) in 0.1 M HCl solution at 25°C

와 같이 Ti를 중간층으로 코팅후 TiN을 코팅하면 TiN(200)과 TiN(220)의 피크가 성장하여 치밀한 코팅막을 얻을 수 있으므로 Cl⁻의 침투를 강하게 저지하는²²⁾ 효과가 동시에 작용하여 Ti/TiN이 Ti단일층보다 더 우수한 내식성을 보이는 것으로 생각된다.

Fig. 12는 Ti를 코팅한 316 스테인리스강 소결체의 CPPT후 SEM을 통하여 관찰한 사진으로 (a)는 4 wt%Cu를 무전해 도금한 경우이고 (b)는 10 wt%Cu를 무전해 도금한 경우의 부식표면이며 (c) 및 (d)의 경우는 박리된 부분에서 부식사진이다. Cu가 4 wt%도금된 경우는 미세한 기공이 많이 존재한 자리에서 핏트가 발생되어 기공이 존재한 부위가 침식을 받아 공식자리로 작용하였음을 알 수 있지만 10 wt%로 증가하면 핏트가 거의 발견되지 않고 있다. (a)를 확대하여 (c)에서 관찰해 보면 기공의 자리에서 pit로 작용하였음을 알 수 있다. Cu가 10wt% 이상 증가한 경우는 기공이 거의 발견되지 않고 있어 앞의 CPPT곡선에서 공식전위가 높았던 경우와 잘 일치함을 보인다. (c)나 (d)에서 코팅막이 박리된 현상은 기공이 존재한 부위에서 코팅막이 불안정하여 Cl⁻가 침투되고 따라서 Cu의 존재부위가 파괴되고 표면에 CuCl₂·3Cu(OH)₂^{20, 21)}등을 형성함으로써 그 부위가 부풀음의 현상이 나타나 결국 파괴된 것으로 생각된다. 10wt% Cu가 첨가된 경우 피막의 파괴부분이 존재함에도 공식전위가 증가한 이유는 Cu산화물을 형성하는 것도 하나의 기여원인으로 생각할 수 있으며 그 기구는²¹⁾ 표면에 형성된 산화막(Cu₂O)을 기준으로 안쪽에는 Cu⁺ + e⁻ → Cu²⁺ 양극반응이 일어나고 Cu₂O 바깥 쪽에서는 Cu²⁺ + e⁻ → Cu⁺와 같은 음극반응이 일어난다. 핏트내의 Cu와 양극생성물사이에 Cu + Cu²⁺ → 2 Cu⁺와 같은 반응이 일어나며, Cu₂O 아래부분과 핏트바닥 부분은 CuCl₂ + 3Cu₂O + 3H₂O → CuCl₂·3Cu(OH)₂ + 3Cu 같은 반응을 하여 안정한 부식생성물을 형성함으로써 내공식성을 보인 것으로 생각된다.

Fig. 13은 Ti/TiN을 코팅한 시편의 부식시험 후 공식을 관찰한 경우의 SEM사진으로 (a)는 4wt%

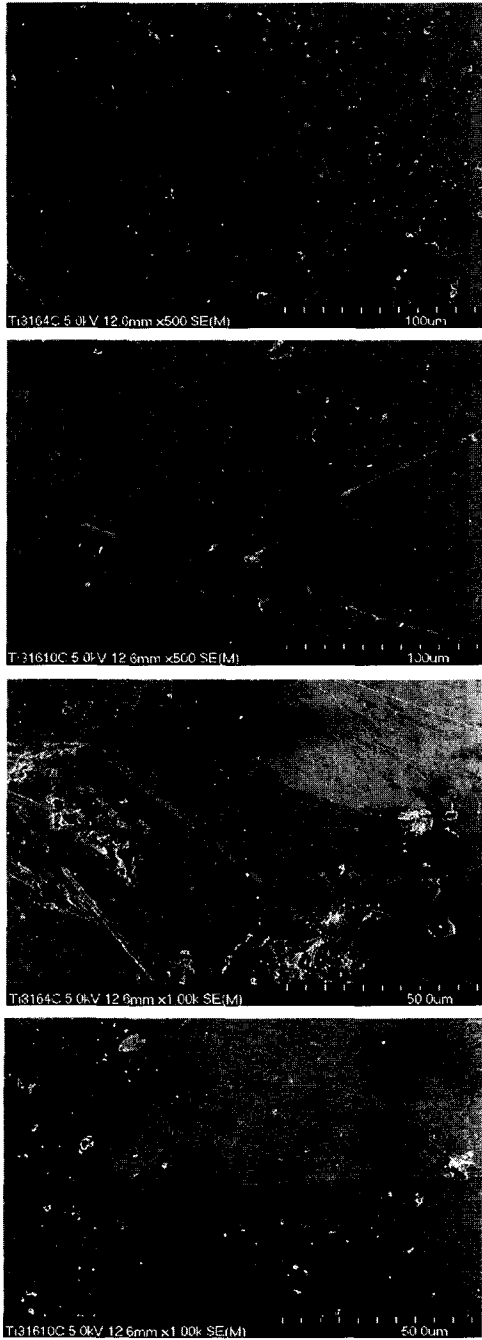


Fig. 12. SEM micrographs showing pitting corrosion of Ti coated SSS after CPPT in 0.1M HCl solution at 25°C.
 (a) Ti3164 SSS (b) Ti31610 SSS (c) high magnification of (a) and (d) high magnification of (b)

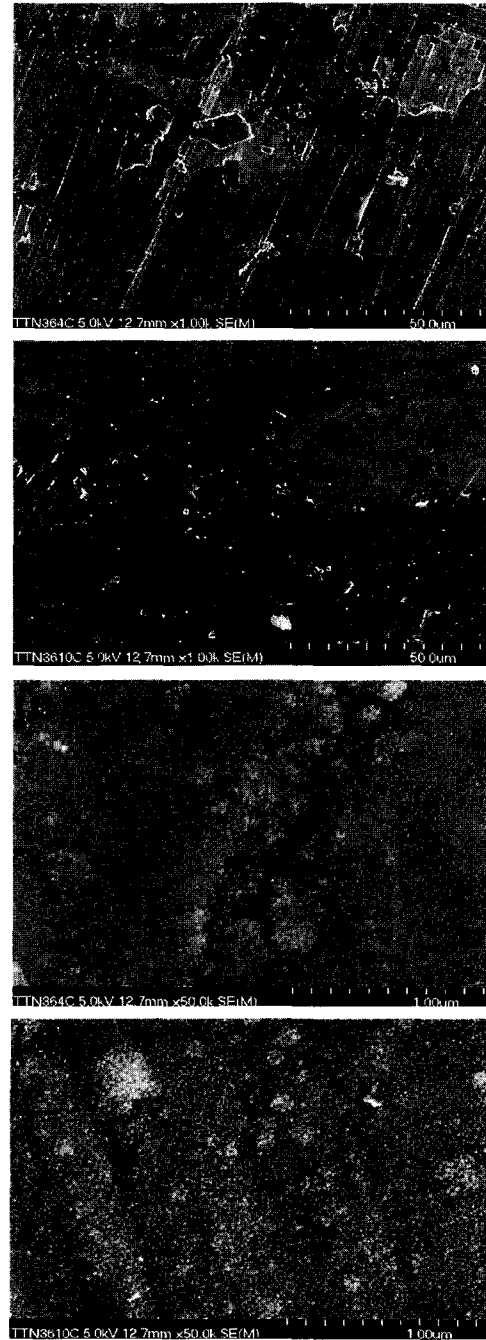


Fig. 13. SEM micrographs showing pitting corrosion of Ti/TiN coated SSS after CPPT in 0.1M HCl solution at 25°C.
 (a) TTN3164 SSS (b) TTN31610 SSS (c) high magnification of (a) and (d) high magnification of (b)

Cu, (b)는 10wt% Cu를 함유한 것의 사진이며 (c)와 (d)는 고배율로 관찰한 부식표면이다. 4wt%Cu의 경우 Ti만을 코팅한 경우에 비하여 내공식성이 우수함을 보이고 있다. 이는 Ti를 코팅한 후 TiN을 코팅하면 치밀한 코팅막을 얻을 수 있어 Cl⁻의 침투를 저지하는²²⁾ 효과때문으로 생각되며 고배율로 관찰한 (c)에서도 표면에 균일한 피막을 형성하고 있음을 알 수 있다. Cu가 증가된 (b)의 경우는 역시 코팅막이 제거된 부위에서도 많은 핏트나 큰 핏트가 관찰되지 않고 있음을 보인다. (d)는 부식생성물을 고배율로 관찰한 것으로 시편 표면에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

스테인리스강 분말에 Cu를 2, 4 및 10 wt% 첨가하여 제조한 소결체의 표면에 EB-PVD법으로 Ti 및 Ti/TiN의 코팅을 하여 표면의 부식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 증착부의 미세조직관찰 결과, Ti 코팅막의 표면은 Ti/TiN다층 코팅막에 비하여 거친 표면을 나타내었다.

2) 0.1M H₂SO₄용액에서 부식거동을 확인한 결과, Cu함량이 증가할수록 부식전위가 높고 부동태전류 밀도가 낮았으며 Ti/TiN이 코팅된 경우가 Ti가 코팅된 경우에 비하여 치밀한 코팅막의 형성으로 부식 전위가 상승하고 전류밀도가 감소하여 넓은 범위의 부동태피막을 형성하였다.

3) 0.1M H₂SO₄용액에서 부식시험 후 부식표면을 관찰한 결과, Cu가 2wt%첨가된 경우는 기공등에서 부식이 심하게 나타나며 10wt%로 증가되면 기공에서의 부식이 크게 감소되었다. Ti를 코팅하지 않은 부분에 코팅된 부분에 비하여 비하여 심하게 기공주위에서 부식이 되며 Ti/TiN을 코팅한 경우는 거의 부식이 발생되지 않았다.

4) 0.1M HCl용액에서 공식거동을 확인한 결과, 공식특성은 Ti 및 Ti/TiN을 코팅한 경우가 코팅되지 않은 스테인리스강 소결체보다 공식전위가 크게 증가하여 소결체에서 Ti/TiN코팅으로 내공식성을 크게 향상시킬 수 있었으며 Cu가 증가되면 소결체의 기공의 감소와 표면에 부식생성물의 형성으로 내공식성이 증가하였다.

5) 0.1M HCl용액에서 부식시험 후 공식표면을 관찰한 결과, Ti/TiN을 코팅한 경우는 핏트 수가 크기가 크게 감소하며 Cu함량이 4 wt%도금된 경우는 기공이 존재한 자리에서 핏트가 주로 발생되지만 10 wt%로 증가하면 핏트가 거의 발견되지 않았다.

후 기

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구된 결과(KRF-1999-003-E00521)로서 지원에 감사드리며 좋은 SEM사진을 촬영할 수 있도록 도와주신 기초과학지원연구소 광주분소에 감사드립니다.

참고문헌

1. H.C.Choe, Y.M.Ko and K.Y.Hwang : J. of the Japan Institute of Metals., 65 (2001) 253
2. H. Melchoir, J. Appl. Phys., 52 (1981) 5277
3. S. Schiller, U. Heisig and S. Panzer : Electron Beam Technology, John Wiley and Sons, Inc. (1982)
4. S.J.Bull, P.R.Chalker, C.F.Ayres and D.S.Rickerby : Mat. Sci. Technol, A1,39, (1991) 71
5. Y. Massiani, A.Medjajed, P.Gravier and J.P. Crousier : Thin Solid Films, 217 (1992) 37
6. A. E. Cahill : Proc. Am. Electropl. Soc. 44 (1957) 130
7. Han-Cheol Choe : Ph.D Thesis, Chonnam National Univ., Korea (1993)

8. Randall M. German : "Liquid Phase sintering", Plenum press, (1985) 22
9. Eric A Brandes : Smithells Metals Reference Book, 6th Edition, (1983) 11
10. L. Fedrizzi, A. Molinari, F. Deflorian, L. Ciaghi and P. L. Bonora : Corros., 46 (1990) 672
11. 박지윤, 최한철, 김관휴 : 대한금속재료학회지, 37 (1999) 1087
12. P.J.Burnett, and Rickerby D. S : Thin Solid Films, 148 (1987) 41
13. W. von Bolton : Z. Electrochem 17 (1911) 971
14. J. C. Knight and T. F. Page : Thin Solid Films, 193/194 (1990) 431
15. A. Deblanc Bauer, M. Herranen, H. Ljungcrantz, J-O.Carlsson, J-E. Sundgren : Surface and Coating Technol., 91 (1997) 208
16. J. Takadoun, H. H. Bennami : Surface and Coating Technol., 96 (1997) 272
17. 최한철 : 한국표면공학회지, 31 (1998) 73
18. M. Poubaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, (1994)
19. John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, and Kenneth D. Bomben : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Co., Minesota, (1992)
20. L. L. Shreir : "Metal/Environment Reactions" Vol.1 in Corrosion, Newnes-Butterworths Eds., (1979) 4.39
21. Z. Szklarsk-Smialowsk : "Pitting Corrosion of Metals", NACE, (1986) 255
22. 최한철, 김관휴 : 대한금속재료학회지, 31 (1993) 1052