

TiCrN 박막의 고온 산화시 생성되는 산화막 분석

이동복, 이영찬, 김성훈, 권식철*

성균관대학교 플라즈마 응용표면기술 연구센터
* 한국기계연구원

Analyses of Oxide Scales Formed on TiCrN Coatings

D. B. Lee, Y. C. Lee, S. H. Kim, S. C. Kwon

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746
*Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-010

Abstract

The TiCrN coatings having three kinds of compositions of $Ti_{36}Cr_{26}N_{38}$, $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ and $Ti_{14}Cr_{52}N_{34}$ were deposited on STD 61 steel substrate by arc ion plating and were oxidized between 700 and 1000 °C to identify the oxide scales formed on the coatings. The oxide scales were then analyzed using EPMA, XRD and GAXRD. During oxidation, the coatings consisting of TiN and CrN phases were reduced to TiO_2 and Cr_2O_3 respectively. Titania tended to form at the outer oxide layer, whereas chromia tended to form at the inner oxide layer, owing to the different oxygen affinity. The substrate elements as well as coating elements diffused outwardly toward the oxide layer due to the concentration gradient. The growth of oxide from the TiCrN coatings was schematically expressed on the basis of thickness measurement of the reacted and unreacted coatings. The Cr element showed its stronger role to keep the TiCrN coatings from oxidation, when compared with Ni.

1. 서 론

최근 TiN, CrN, TiCrN, AlN, TiAlN, ZrN, Si₃N₄ 등의 각종 질화물은 기계적, 화학적, 열적, 전기적, 광학적 박막재료로서 광범위하게 이용되고 있으며, 경제성과 제조의 용이성 때문에 물리 증착법(PVD) 또는 화학 증착법(CVD)에 의해 철, 비철, 플라스틱, 요업체 등의 각종 기판위에 합성 증착되고 있다. 특

히, TiN과 TiCrN 박막은 공구용 재료 및 일반 기계 부품에, CrN 박막은 습식 Cr도금 대체용으로 비철 성형금형 및 자동차 피스톤 링에 활발히 적용되고 있다. 본 연구의 대상인 TiCrN 박막은 TiN과 CrN의 균질 혼합물로 구성되어 있으며, 우수한 내마모성, 높은 경도 및 고융점을 지니고 있어 내열 박막으로의 적용도 기대되고 있다¹⁻¹⁰⁾.

TiN 박막의 경우, 고온의 산화성 분위기하에서

TiO₂/TiN/기판의 구조를 가지지만, TiO₂는 본질적으로 내부에 침입형 Ti 이온 또는 산소이온 공동(vacancy) 등과 같은 많은 미세 결정 결함을 지닌 비양론적 화합물¹⁾ 이어서 성장속도가 빨라 기판을 산화로부터 완전히 보호할 수 없기 때문에, 산화개시온도인 500°C 이상에서는 내산화성은 급속히 감소하게 된다. Ichimura와 Kawana²⁾의 연구에 의하면 TiN 박막은 고온 산화시 초기에는 계면반응이 지배하여 선형적 산화거동을 보이지만, 곧 양이온 또는 산소의 확산에 의해 반응이 지배되는 포물선적 거동을 나타낸다. CrN 박막의 경우, 고온 산화시 Cr₂O₃/CrN/기판의 구조를 가지며, 내부 미세 결정 결함이 거의 없는 양론적 화합물인 Cr₂O₃가 무척 느린 성장속도³⁾를 가지기 때문에 산화 개시온도는 750°C 정도로 비교적 높은 우수한 내산화성을 나타낸다⁴⁾. TiCrN 박막의 산화거동은 Ti/Cr/N의 조성비에 크게 의존하며, 고온산화시 TiO₂/Cr₂O₃/TiCrN/기판의 구조를 지니며, 내산화성은 TiN 또는 CrN보다 우수한 것으로 알려져 있다^{6, 7)}. Otani와 Hofmann⁷⁾의 연구에 의하면 700°C까지는 산소의 내부확산, Cr 이온의 외부확산 및 Ti 이온의 내부확산에 의해 Ti-CrN 박막의 산화반응이 지배되어 포물선적 산화거동을 나타내며, 700°C 이상에서는 산화속도가 빨라져 상대적으로 두터운 산화막이 생성되었다.

본 연구의 목적은 철 기판 위에 아크 이온 플레이팅법으로 제조된 TiCrN 박막을 700-1000°C의 대기 중에서 산화시켰을 때 형성되는 산화막을 분석하고, 분석 결과를 이용하여 기존에 발표된 TiCrN 박막의 산화에 관한 연구결과^{6, 7)}를 검증함에 있다.

2. 실험방법

STD61강 기판 (Fe-4.49Cr-1.31Mo-1.10Si-0.96V-0.42Mn-0.37C-0.03P-0.03S, wt%) 위에 표 1의 조건하에서 Ti₃₆Cr₂₆N₃₈, Ti₃₁Cr₃₅N₃₄ 및 Ti₁₄Cr₅₂N₃₄의 조성을 가진 3종류의 TiCrN 박막을 준비하였다. 이들 박막의 두께는 각각 7.8, 11.9 및 7.7 μm 이었으며,

Table 1. Deposition condition of TiCrN coatings by arc ion plating

	Variables	Experimental conditions
Bombardment	Temperature Bias voltage	250°C 1000V
Coating	Target Substrate Substrate-target distance Substrate heater Thermocouple Gas pressure Bias voltage Deposition temperature Deposition time	Cr (>99.5%), Ti (>99.5%) STD61 (10×4×2mm ³) 200mm graphite K type 5×10 ⁻⁴ torr of 100% N ₂ 100V 350°C 1 hr

박막의 조성은 Ti-Lα spectrum과 N-Kα spectrum이 겹치기 때문에 AES (Auger electron spectroscopy)를 이용하여 Hofmann 방법⁸⁾으로 분석하였다. STD61강은 Al 다이캐스팅금형, Cu 압출금형, 유리금형 등에 사용되는 대표적인 열간금형강으로서 상업적으로 기판으로 이용되는 재료이기 때문에 선정하였다.

산화실험을 위하여 1기압의 대기중에서 700-1000°C의 실험온도 구간에서 전기로를 이용하여 3종류의 시편을 노내로 장입한 후 일정온도에서 일정 시간 동안씩 등온산화(isothermal oxidation)시키는 방법을 선택하였다. 생성된 표면산화물의 미세조직과 성분은 EPMA (electron probe microanalyzer)를 이용하여 분석하였으며, 산화물의 구조는 X선 분석기(XRD, X-ray diffractometer)와 무척 얇은 산화피막을 조사할 필요가 있는 경우에는 입사각을 1°로 하는 GAXRD (glancing angle X-ray diffractometer)를 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1a는 800°C, 8시간 대기중 산화시켰을 때의 GAXRD 회절 패턴으로서 CrN과 TiN으로 이루어진 TiCrN 코팅 표면에는 TiO₂와 Cr₂O₃ 산화막이 생성되었음을 알 수 있다. Fig. 1b는 800°C, 100시간 대기중 산화시켰을 때의 XRD 회절 패턴이다. 이와같이, 산화막은 산화시간과 온도에 무관하게 항상 TiO₂

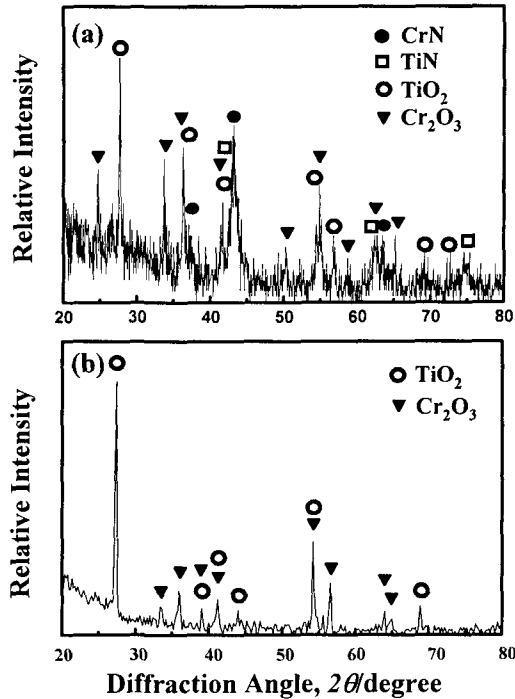


Fig. 1. Gancing angle X-ray diffraction patterns of $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ coating after oxidation in air. (a) 800°C for 8 hr, and (b) 800°C for 100 hr.

와 Cr_2O_3 로 이루어져 있음을 알 수 있었다. TiCrN 코팅의 산화시 활성 금속인 Ti가 먼저 산화되어 최 외각에 TiO_2 층을 형성하고, 상대적으로 귀한 금속인 Cr은 TiO_2 층 직하에 형성됨은 잘 알려진 사실이다.^{6, 7, 9)}

Fig. 2는 800°C, 50시간 대기중 산화시켰을 때의 $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ 코팅 시편에 대한 EPMA 분석결과이다. 산화막의 바깥쪽은 TiO_2 가 더 많은 ($TiO_2+Cr_2O_3$) 영역이고, 안쪽은 Cr_2O_3 가 더 많은 ($Cr_2O_3+TiO_2$) 영역임을 알 수 있다. 산화되지 않고 남아 있는 코팅에는 여전히 Ti와 Cr이 다량 함유되어 있다. 여기서, N의 농도 분포는 앞에서 설명한 바와 같이 Ti와의 에너지 중첩으로 인해 조사가 불가능하였다. 코팅-기판 계면에서는, 코팅성분인 Ti와 Cr은 기판쪽으로, 기판성분인 Fe, Mo, Si는 코팅쪽으로 농도구배에 의해 확산하였음을 알 수 있다. TiN 박막은 Si의 확산장벽(diffusion barrier) 역할을 하지만, CrN은

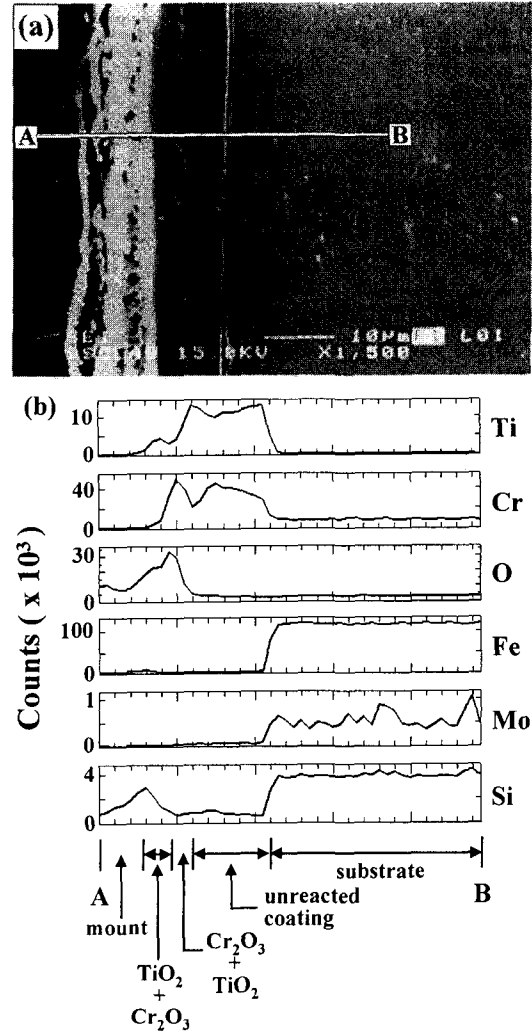


Fig. 2. $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ coating after oxidation at 800°C for 50 hr. (a) EPMA cross-sectional image, and (b) EPMA line profiles across A-B of (a).

그렇지 못하기 때문에 TiN과 CrN의 균질 혼합물인 TiCrN 박막을 Si는 통과한 것으로 사료된다.

Fig. 3은 900°C, 50시간 대기중 산화시켰을 때의 $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ 코팅 시편에 대한 EPMA 분석 결과이다. 산화막의 바깥쪽은 TiO_2 가 훨씬 많은 ($TiO_2+Cr_2O_3$) 영역이고, 안쪽은 Cr_2O_3 가 훨씬 많은 ($Cr_2O_3+TiO_2$) 영역임을 알 수 있다. 산화되지 않고 남아 있는 코팅 층에는 Ti는 여전히 많지만 Cr은 상당히 적어졌음을

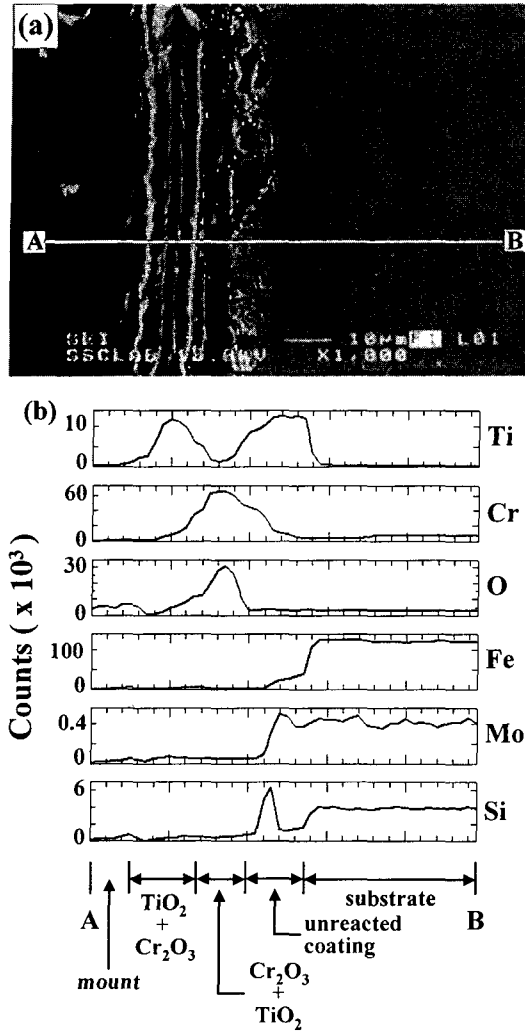


Fig. 3. $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ coating after oxidation at $900^{\circ}C$ for 50 hr. (a) EPMA cross-sectional image, and (b) EPMA line profiles across A-B of (a).

알 수 있다. 이는 $TiCrN$ 의 산화과정 중 Ti 와 Cr 의 외부확산이 일어나는 데, 특히 Cr 의 외부확산이 많이 일어나기 때문에 사료된다. 한편, 순수한 TiN 의 산화는 산소의 내부확산에 의해 반응이 지배되고²⁾, 순수한 CrN 의 산화는 Cr 의 외부확산에 의해 반응이 지배되므로^{7, 10)} TiN 과 CrN 으로 구성되어 있는 $TiCrN$ 에서도 TiO_2 가 형성될 때는 산소의 내부확산에 의해, Cr_2O_3 가 형성될 때는 Cr 의 외부확산에 의해

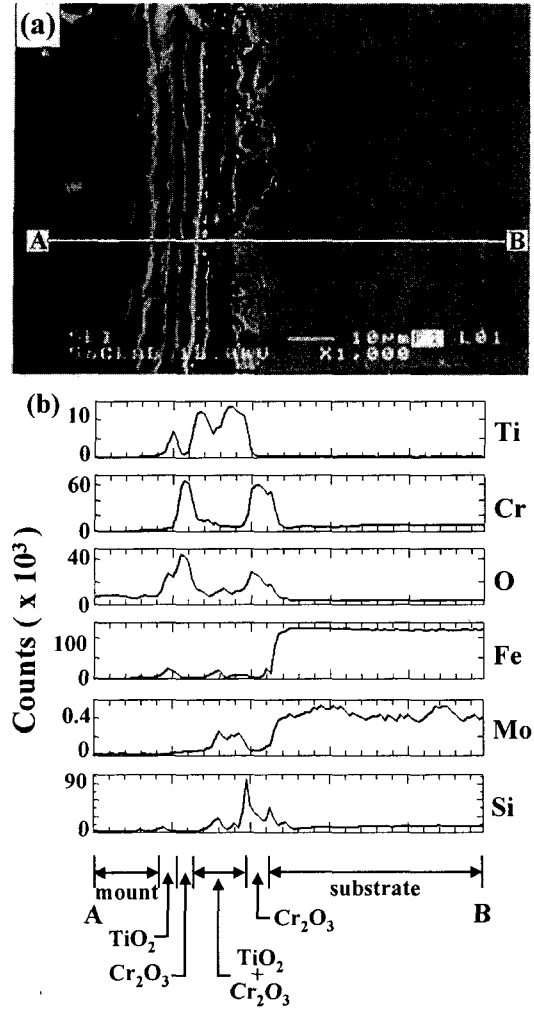


Fig. 4. $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ coating after oxidation at $1000^{\circ}C$ for 50 hr. (a) EPMA cross-sectional image, and (b) EPMA line profiles across A-B of (a).

지배된다고 종래에는 설명되었지만⁷⁾, 최근 저자등⁹⁾은 $TiCrN$ 의 산화시 TiN 의 산화가 CrN 의 산화에 영향을 받아 과도한 Cr 의 외부확산이 일어남에 따라 Ti 가 내부확산하지 않고 외부확산됨을 설명한 바 있다. 만약, TiN 이 내부확산에 의해 산화된다면, Fig. 2와 3의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, 산화가 진행될수록 최외각에 있는 TiO_2 층이 뚜렷해지는 경향은 나타나지 않고 거의 일정 농도로 TiO_2 가 유지

되어야 한다. 산화되지 않고 남아있는 코팅-기판 계면을 중심으로 살펴보면, 기판원소인 Fe와 특히, Mo, Si의 외부확산이 Fig. 3에서 Fig. 2보다 뚜렷이 나타나 있다. Fig. 4는 1000°C, 50시간 대기중 산화시켰을 때의 $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ 코팅 시편에 대한 EPMA 분석결과이다. EPMA 사진과 산소농도 profile로부터 코팅층은 다층막으로 완전히 산화되었고, 기판까지 일부 산화되어 있음을 알 수 있다. 따라서, TiCrN 박막은 1000°C에서는 내산화성이 매우 열악함을 알 수 있다. 온도 증가에 따라 기판 원소의 확산이 용이해져, Fe와 Mo는 산화막 최외각쪽으로 일부 확산해 나갔으며, 특히, Si는 Fig. 3과 4의 Si 농도분포곡선의 비교로부터, 매우 심각하게 모재로부터 산화막쪽으로 확산해 나갔음을 알 수 있다. 한편, 다층 산화막은 외부로부터 TiO_2 층/ Cr_2O_3 층/ $(TiO_2+Cr_2O_3)$ 층/ Cr_2O_3 층으로 되어 있다. 이는 TiO_2 층이 먼저 형성됨에 따라 직하에는 Ti가 결핍되고 Cr이 농축되어 Cr_2O_3 층이 생기고, 다시 Cr_2O_3 층 아래에는 Cr이 결핍되고 Ti가 농축되어 $(TiO_2+Cr_2O_3)$ 층이 생기는 과정이 반복되었기 때문으로 사료된다.

본 실험에서 준비한 시편들에 대한 EPMA 분석결과로부터, 산화물과 남아있는 코팅층의 평균 두께를 Fig. 5에 도시하였다. EPMA 분석방법은 입사 광선에 의한 피조사체에서의 상호반응 분량(interaction volume) 발생, 마운팅(mounting)된 시편의 연마시 산화막 모서리의 곡면(rounding) 현상 및 미세적으로 불균일한 두께의 산화막 형성 등으로 인해 두께 측정 시 오차가 발생하기 때문에 Fig. 5의 결과는 전반적인 산화막의 성장 경향을 나타내는 것으로 해석되어야 한다. 그러나, 산화막 뿐만 아니라 TiCrN 박막의 산화시 남아 있는 코팅층의 두께도 본 연구에서와 같이 조사한 것은 처음이다. 전반적으로, 산화가 진행될수록 산화막의 두께는 두꺼워졌지만, 남아있는 코팅층의 두께는 비례하여 얇아지지는 않았다. 준비한 시편중 Ti가 가장 많아 내산화성이 가장 나쁜 $Ti_{36}Cr_{26}N_{38}$ 박막⁹⁾은 산화가 진행됨에 따라 코팅층의 두께는 감소하지만, 내산화성 증진 원소인

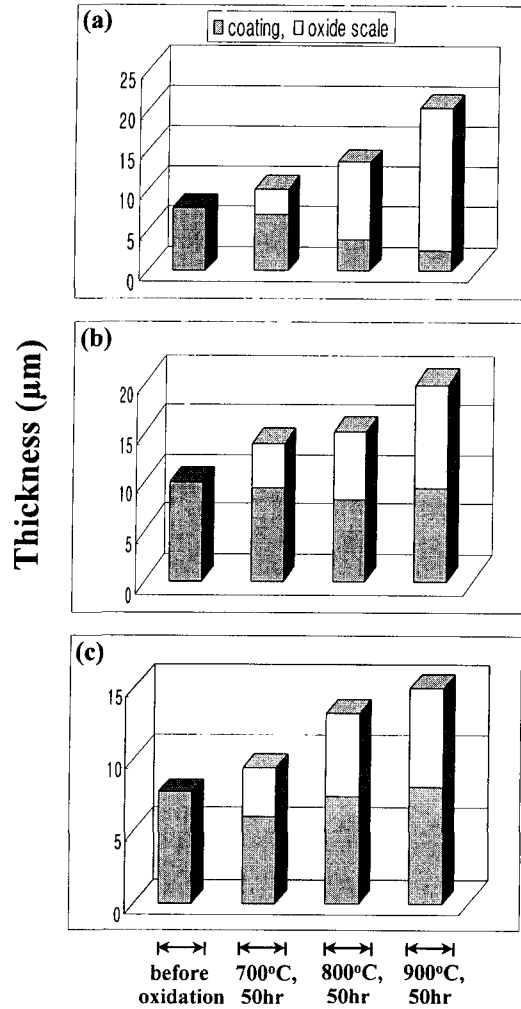


Fig. 5. Average thickness of oxide layers and unreacted layer in coatings.

(a) $Ti_{36}Cr_{26}N_{38}$, (b) $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$, and (c) $Ti_{14}Cr_{52}N_{34}$.

Cr이 가장 많아 내산화성이 가장 좋은 $Ti_{14}Cr_{52}N_{34}$ 박막⁹⁾은 산화가 진행됨에 따라 남아있는 코팅층의 두께는 오히려 증가하는 경향을 보였다. 계산된 부피 팽창율은 CrN이 Cr_2O_3 로 될 때는 1.30이고, TiN이 TiO_2 로 될 때는 1.58임을 고려할 때 산화막의 두께는 단순히 TiO_2 와 Cr_2O_3 만 생기는 경우보다 상당히 두껍고, 산화되지 않고 남아 있는 코팅층의 두께도 예상외로 상당히 두꺼움을 알 수 있다. 이 새로운 발

견은 TiO_2 와 Cr_2O_3 가 생성됨에 따른 부피팽창뿐만 아니라 산화에 따른 가열 중 기관 원소가 확산해 나오기 때문에 사료된다. 그러나, 이들 기관 원소 산화물은 TiO_2 , Cr_2O_3 로 이루어진 산화막내에 고용되거나, 분산되어 있어서 X-선 시험에서는 검출되지 않았다. 한편, 코팅구성성분인 Ti와 Cr이 외부확산함에 따라 생성 가능한 기공은 기관원소의 외부확산에 의해 메꾸어져, 코팅층 또는 산화막을 치밀화시키는 경향도 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

아크 이온 플레이팅 법으로 STD 61 강 기관 위에 증착된 $Ti_{36}Cr_{26}N_{38}$, $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$ 및 $Ti_{14}Cr_{52}N_{34}$ 조성의 TiCrN 코팅층에 대한 700-1000°C의 대기중 산화 실험으로부터 다음의 사실을 관찰하였다.

코팅 성분 중 상대적으로 활성 금속인 Ti는 TiO_2 로 산화되며 산화막 외부에 생기려는 경향이 강하고, Cr의 산화물인 Cr_2O_3 는 TiO_2 산화막 직하에 생기려는 경향이 강하였으나, 반드시 뚜렷한 TiO_2/Cr_2O_3 2층 산화막이 생성되지는 않았다. 기관 원소인 Fe, Mo, Si은 산화과정중 산화막쪽으로 외부 확산하여 산화막 내부와 산화되지 않고 남아있는 코팅층 내부에 이들 원소가 존재하는 것으로 확인되었다. TiCrN 코팅층의 산화과정에서 산화 반응층과 미반응층의 두께로부터 산화층의 전반적인 성장이 확인되었고 이중 미반응층의 두께는 Cr 원소 함량이 많은 코팅층이 Ni 원소 함량이 많은 코팅층에 비하여 더욱더 많이 나타나 Cr의 TiCrN코팅층의 산화 억제력을 확인하였다.

감사의 글

본 연구에 사용된 TiCrN 코팅시료의 제작은 엘트론 산업의 백 운승 사장님의 도움으로 이루어진 것으로 협조에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. B. Lee, J. H. Park, Y. H. Park and Y. J. Kim : Mater. Trans. JIM., 38(1997) 306
2. H. Ichimura and A. Kawana : J. Mater. Res., 8 (1993) 1093
3. D. B. Lee, Y. C. Lee and S. C. Kwon : Surf. Coat. Tech., 141 (2001) 227
4. H. Ichimura : J. Surf. Finishing Soc. Jpn., 45 (1994) 1090
5. W. D. M n z and J. G bel : Surf. Eng., 3(1987) 47
6. P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar and I. Milosev : Thin Solid Films, 281 (1996) 298
7. Y. Otani and S. Hofmann : Thin Solid Films, 287(1996) 188
8. S. Hofmann : Thin Solid Films, 193/194 (1990) 648
9. D. B. Lee, M. H. Kim, Y. C. Lee and S. C. Kwon : Surf. Coat. Tech., 141(2001) 232
10. H. Ichimura and A. Kawana : J. Mater. Res., 9 (1994) 151