

집합조직이 존재하는 TiN 코팅 층의 마찰, 마멸, 내부식 특성에 관한 연구

김희동* · 김인수* · 성동영* · 이민구*

(2003년 5월 15일 접수)

Study on the Frictional Behavior, Wear and Corrosion Resistance of Textured TiN Coated Layers

H. D. Kim, I. S. Kim, D. Y. Sung and M. G. Lee

Abstract

TiN coated films exhibit excellent mechanical properties such as high wear, erosion and corrosion resistances and a high thermal stability. Therefore, they are widely applied to a coating material in tools, ornaments, parts and semiconductors. However, the fracture of TiN coated films frequently occurs. The distribution of preferred orientations, i.e., texture, of TiN coated films strongly influences the fracture behavior of these films. In the present study, various TiN coating layers having different textures were prepared by the reactive ion physical vapor deposition and the texture dependence of friction coefficient, erosion and corrosion in these coating layers was investigated. The sample depicting the (115) texture parallel to the coating layer normal displayed a flatter surface than that observed from the sample having the (111) texture. The friction coefficient of TiN thin films was hardly dependent on the texture of coated samples. The samples having (115) texture displayed higher wear, erosion and corrosion resistances than the samples having (111) texture.

Key Words : TiN Films, Texture, Flatness, Friction Coefficient, Wear, Erosion, Corrosion, Polarization

1. 서 론

TiN 은 화학적으로 안정하고, 높은 경도와 낮은 마찰계수, 높은 열안정성과 낮은 비저항 등으로 이용 분야가 점차 확대되고 있다.⁽¹⁻²⁾ 여러 가지 우수한 특성을 가졌음에도 불구하고, TiN 으로 코팅한 터빈 블레이드 파괴의 약 40%가 사용 중에 코팅층의 파괴로부터 기인한다고 알려졌다.⁽³⁾ 이에 따라 TiN 코팅한 부품은 저주기 피로, 고주기

피로, 열적 피로, 부식 환경하에서 황화 또는 산화, 크리프의 의한 손실, 마모, 과하중에 의한 충격, 열적 시효 및 크리프와 피로, 부식과 피로, 산화와 에로전 등 다양하고 복합적인 파괴원인을 고려하여야 한다.⁽³⁾

TiN 코팅층의 수명과 특성향상을 위해서 위에 열거한 파괴원인 등을 고려하여야 할 뿐만 아니라 TiN 코팅층의 미세구조를 알아야 한다.

TiN 코팅층의 미세구조는 여러가지 공정조건

* 금오공과대학교 신소재시스템공학부

및 제조변수에 따라 변화한다.⁽⁴⁻⁷⁾ 미세구조가 상이한 TiN 코팅층은 특정한 우선방위를 갖고 성장하는 경향이 있다. 따라서 TiN 코팅층의 특성 향상을 위해 공정변수에 변화에 의한 미세구조 및 우선방위의 변화와 각종 성질과의 관계를 규명하기 위한 연구가 수행된 바 있다.⁽⁸⁻⁹⁾

Matthews 와 Sundquist⁽¹⁰⁾는 reactive ion plating 을 이용하여 TiN 의 내마모성을 연구하였다. TiN 막의 경도의 증가는 내마모성을 증가시키고, 같은 경도에서는 강한 (200) 집합조직이 (111) 집합조직보다 내마모성이 우수함을 보였는데, 이는 높은 이온충돌 조건 과 (200)집합조직발달은 코팅층 원자밀도의 증가 때문에 내마모성이 향상된다고 설명하였다.

그러나 Kobayashi 와 Doi⁽¹¹⁾는 TiN 코팅층의 우선방위에 따라 내마모성이 증가한다고 연구하였다. Kobayashi 와 Doi⁽¹¹⁾는 (111)집합조직을 갖는 TiN 코팅층이 내마모성이 우수하다고 주장하였다. 그 후로 또한 강한 (200)집합조직도 좋은 내마모성을 가진다고 하였다.⁽¹²⁾

Korhonen⁽¹³⁾는 TiN 코팅층의 내부식성이 균일성과 밀집한 구조와 연관이 있다고 하였다.

Lee 등⁽¹⁴⁾은 TiN 코팅층의 부식은 석출물의 입계 균열에 의해 영향을 받는다는 연구결과를 얻었다.

Kim 등⁽¹⁵⁾은 TiN 코팅층의 수명과 집합조직과의 관계를 연구한 결과 무질서한 집합조직에 가까운 (210)집합조직이 평평한 표면층을 보였으며, 아울러 TiN 코팅층의 수명은 열린 주상조직과 핀홀 및 미세균열과의 관계를 고려해야 한다고 주장하였다.

이상과 같이 TiN 코팅층의 수명에 연관성이 있는 공정변수에 따른 집합조직의 변화와 내마모성, 내에로전성 및 내부식성의 특성과의 관계를 아는 것은 매우 어렵고 복잡하여 아직도 그 이론을 정립하지 못하고 있다.

본 연구에서는 TiN 코팅층의 수명의 변화를 알아보기 위하여 집합조직의 변화에 따른 표면 미세구조를 알아보고 알아보고 또한 마찰계수의 변화, 내마모성, 내에로전성 및 내부식성의 관계에 대하여 실험을 행하고 그 결과를 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 시편은 reactive ion physical vapor deposition 공정 시스템을 이용하여 증착하였다. 증착 온도 475°C 에서 기판소재는 Ti-6Al-4V 합금(Sample A), AISI 316 스테인리스 강(Sample B) 및 AISI 316 스테인리스 강(Sample C) 등의 금속판을 사용하여 Sample A 와 B 는 증착 조건을 같이 하였으며 Sample B 와 C 는 증착 조건을 달리하여 TiN 코팅층을 얻었다.

이 TiN 코팅한 시편은 집합조직 측정, 마찰계수, 에로전 과 내부식 및 분극곡선 등의 실험을 행하여 코팅층의 집합조직 변화에 따른 실험결과를 비교하여 보았다.

마찰계수 측정장치는 pin on disc 방식을 이용하였으며 측정속도 0.045m/sec 로 하여 하중을 변화하며 측정하였고 마멸 상대재료를 강구와 알루미늄구로 하여 각 시편의 마찰계수를 구하고 표면의 마멸현상을 관찰하였다.

TiN 코팅한 시편인 Sample A, Sample B 및 Sample C 의 내부식 및 내에로전 특성을 동시에 평가를 위해서 10 vol% H₂SO₄ 용액에 2N 의 NaCl 과 직경 5 μm의 알루미늄 분말 15g/l 을 희석한 혼합 화학용액으로 12l /min 의 용량을 가진 magnetic pump 로 96 시간 까지 시편표면에 흘려서 부식 및 에로전을 일으킨 후 주사전자현미경을 이용하여 부식 및 에로전이 일어난 표면을 관찰하였다.

본 실험에서 TiN 코팅한 시편의 부식 특성을 알아 보기 위하여 분극곡선 측정장치로 EG&G model 273 을 이용하여 분극곡선을 측정하였다. 분극곡선 측정을 위한 용액분위기는 0.5M H₂SO₄ 와 0.5M NaCl 을 혼합하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiN 박막의 집합조직

Fig. 1 에는 각각 TiN 코팅층한 Sample A, Sample B 및 Sample C 의 극점도를 측정하고 방위분포함수를 계산하여 역극점도를 구한 결과를 정리하였다.

Fig. 1 (a) 에서 Sample A 시편은 (111)집합조직이 잘 발달되어 있다. Fig. 1 (a) 에서 (111)집합조직의 최대강도는 4.96 이었다. Fig. 1 (a) 와 (b) 에서 Sample B 시편은 Sample A 와 유사한 집합조직을 가지고 있으며 (111)집합조직의 최대강도가 5.10 임을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 1 (c) 의 sam

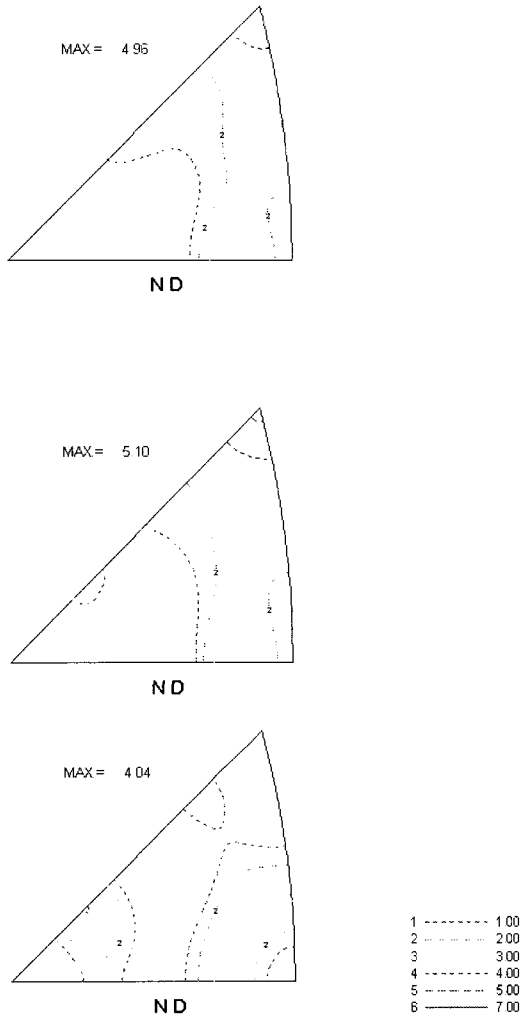


Fig. 1 Inverse pole figures of TiN coated layer on (a) Ti-6Al-4V substrate(Sample A), (b) AISI 316 stainless steel substrate(Sample B), (c) AISI 316 stainless steel substrate(Sample C)

Sample C 시편은 Sample A 와 Sample B 시편과 달리 (115)집합조직이 발달하였으며, 최대강도는 4.04 이었다. 즉 Fig. 1 (a) 와 (b) 에서 기판소재는 Ti 6Al-4V 합금과 AISI 316 스테인리스 강으로 다르지만 (111)집합조직을 갖는 시편을 만들었고 (c) 는 (b) 와 기판소재는 AISI 316 스테인리스 강으로 같지만 각각 (115) 집합조직과 (111) 집합조직

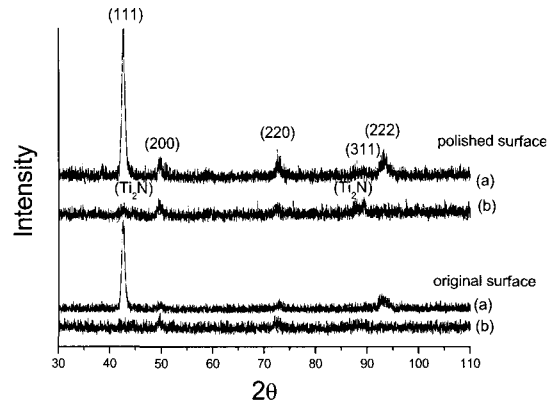


Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of original surface, polished surface of TiN thin films. (a) Sample B, (b) Sample C

을 갖는 시편임을 알 수 있다.

Fig. 2 에는 각각 TiN 코팅층한 시편의 X-Ray 회절강도를 나타낸 그림이다. Fig. 2 에서 Sample B 는 연마 전후 X-Ray 회절강도의 변화가 없었으나 Sample C 는 연마 전보다 연마 후에 Ti_2N 화합물이 생겼음을 알 수 있다. Sample C 의 Ti_2N 화합물은 제조변수에 따라 증착조건이 달라져 발생한 것으로 판단된다.

3.2 TiN 박막의 topography

Fig. 3 은 Sample A, Sample B 및 Sample C 기판에 코팅한 TiN 의 표면조직을 주사전사현미경으로 관찰한 결과이다.

Fig. 3 의 (a)와 (b)는 (c)보다 매우 거친 표면임을 알 수 있다. 또 Fig. 3 의 (a) 와 (b)는 동일한 (111)집합조직을 가진 시편이나 결정립의 크기와 표면조직이 약간 다르다는 것을 알 수 있다. Fig. 3 의 (c)는 (115)집합조직으로 TiN 코팅층으로 Fig. 3 의 (a)와 (b) 보다 평평한 표면임을 알 수 있다.

이상의 Fig. 3 에서 알 수 있듯이 (111)집합조직을 갖는 코팅층은 (115)집합조직을 갖는 코팅층의 표면조직 보다 거친 표면임을 알 수 있다. 또 Fig. 3 (a) 와 (b)의 (111)집합조직을 갖는 코팅층은 열린 주상정(open columnar) 틈이 결정립 경계에서 발생하였음을 알 수 있다. Fig. 3 (c)의 (115)집합조직을 갖는 시편에서도 일부의 표면결함을 볼 수 있다. 이와 같은 열린 주상정과 표면결함이 사용 중 파괴를 일으키는 원인을 제공하여 TiN

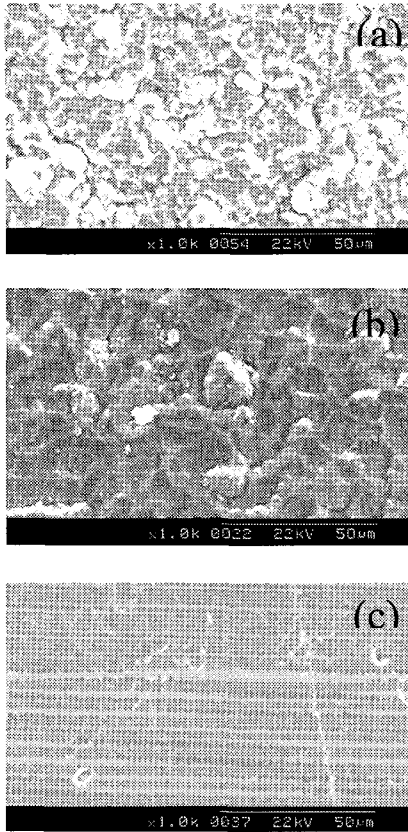


Fig. 3 Surface topographies of TiN coated layers on (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C

코팅층의 수명에 영향을 줄 수 있을 것이다.

실제로 표면거칠기를 측정한 결과 Sample A 와 Sample B 의 표면 거칠기 값은 $5.2 \mu\text{m}$ - $5.3 \mu\text{m}$ 로 두 시편에서 유사하였으며 Sample C 의 거칠기는 Sample A, Sample B 에 비하여 낮은 $0.6 \mu\text{m}$ 이었다.

3.3 TiN 박막의 마찰 및 마멸거동

Fig. 4 는 상대마찰체를 강구로 할 때 TiN 코팅층 표면의 마찰 미끄럼 거리에 따른 마찰계수의 변화를 측정한 결과이다. Fig. 4 에서 TiN 코팅층의 마찰계수가 (111)집합조직을 갖는 Sample A 와 Sample B 에서는 마찰 상대 미끄럼 거리에 따른 마찰계수의 변화가 없으나 Sample C 는 마찰 상대 미끄럼 거리에 따라 마찰계수가 증가함을 알 수 있다. 그 이유는 Fig. 2 와 같이 TiN 의

증착층 두께에 따라 생성된 Ti_2N 화합물의 발생으로 인하여 마찰계수계수에 영향을 주어 일어난 것으로 판단 된다.⁽¹⁶⁾ 뿐만 아니라 Fig. 3 에서 보인 바와 같이 집합조직의 변화에 따라 표면상태가 변하고 TiN 코팅층의 표면에 돌기가 발생하여 표면거칠기가 변하여 복합적으로 마찰계수 변화에 영향을 미쳤으리라 판단된다.

Fig. 5 는 Sample A 와 Sample B 를 알루미늄을 상대 마찰재료로 하여 마찰시험 후 TiN 코팅층의 마멸 정도를 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 상대 마찰재료로 강구를 사용하였을 때 TiN 의 높은 경도로 인하여 마멸 흔적을 찾을 수 없었으나 TiN 코팅층과 경도가 유사한 알루미늄 볼을 사용하였을 때는 마멸 흔적을 찾을 수 있었다 또한 마멸 흔적은 마찰하중이 증가함에 따라 더 확실히 나타났다. 반면에 TiN 코팅 후 Sample C 시편에서 마찰시험 후 마멸흔적을 찾을 수 없었다. 그 이유는 표면 거칠기가 큰 연마한 Sample A 와 Sample B 시편은 마찰 시험 후 돌기가 마찰로 인하여 떨어져 나갔기 때문이며 표면 거칠기가 낮은 Sample C 시편에서는 돌기의 크기가 작아 돌기가 떨어져 나간 흔적을 관찰할 수 없었기 때문으로 판단된다.

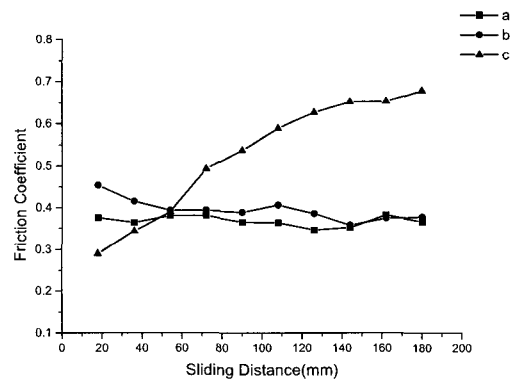


Fig. 4 Variation of the friction coefficient of TiN coated layers by a steel ball counterpart on (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C

3.4 TiN 박막의 에로전 및 부식특성

TiN 박막의 에로전 및 부식특성을 동시에 알아보기 위하여 10Vol.% H_2SO_4 과 2N NaCl 용액을 혼합한 후 $5 \mu\text{m}$ 크기의 알루미늄 분말을 첨가하

여 Sample A, Sample B 및 Sample C 시편의 에로전 및 부식 시간에 따른 표면조직의 주사전자현미경 사진을 정리하여 보았다. 주사전자현미경 사진 비교 결과 Fig. 8 에 보인 바와 같이 (111) 집합조직이 잘 발달한 Sample A, Sample B 시편은 96 시간 동안 에로전 및 부식실험 결과로서 Sample A, Sample B 가 Sample C 시편 보다 에로전 및 부식 현상이 더욱 심하였다.

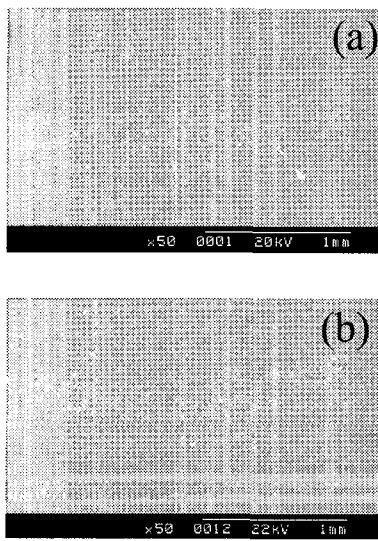


Fig. 5 Worn surface topographies of TiN coated layers after friction test (ball type : alumina, friction time : 40 sec, load : 100 g) on (a) Sample A, (b) Sample B

즉 Fig. 6 에서 (115) 집합조직이 잘 발달한 Sample C 는 시간이 경과와 상관없이 초기의 표면상태를 잘 유지하고 있었으며 강한 내에로전 및 내부식성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그 이유는 Fig. 3 의 (a)와 (b)의 주사전자현미경 표면 관찰에서 알 수 있듯이 Sample A, Sample B 에서는 표면의 열린 주상정 틈으로 인하여 알루미늄 분말에 의한 에로전과 부식이 촉진되었다고 판단된다. 반면에 Fig. 3 의 (c)에 보인 바와 같이 Sample C 는 표면 거칠기가 낮고 평평하여 열린 주상정 틈과 같은 결함이 적어 내 에로전과 내부식이 좋아졌다고 생각할 수 있다.

Fig. 7 은 각각 Sample A, Sample B 및 Sample C 의 TiN 코팅층의 분극곡선을 측정 한 결과이다.

Fig. 7 의 분극곡선에서 (111) 집합조직이 잘 발달한 Sample A 와 Sample B 시편의 부동태 곡선의 왼쪽에 (115) 집합조직이 잘 발달한 Sample C 시편의 부동태 곡선이 얻어짐을 알 수 있다. 이와 같이 TiN 코팅층에 따라 분극곡선이 달라지는 이유는 여러가지 실험변수와 코팅 조건의 변화에 따라 집합조직과 미세구조가 달라서 일어난 것으로 판단된다. 즉 Sample A 와 Sample B 는 집합조직이 같지만 내부식 특성이 다른 것과 Sample A 와 Sample C 는 집합조직이 다를 뿐만 아니라 내부식 특성이 또한 다른 것은 Sample A 와 B 의 열린 주상정의 틈이 핀홀과 같은 역할을 하여 기판이 내부식 시험 때 영향을 받았기 때문으로 판단된다.

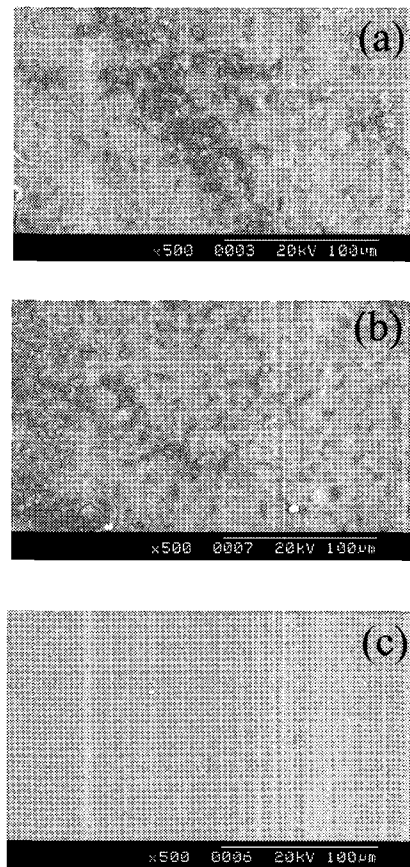


Fig. 6 Surface topographies of TiN coated layers after 96 hours erosion test on (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C

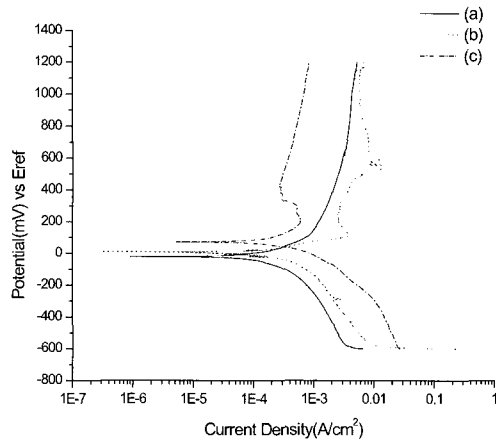


Fig. 7 Polarization curves of TiN coated layers on (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C

4. 결론

(1) (111)집합조직을 갖는 TiN 코팅층은 표면 거칠기가 높아 거친 표면이었으며 (115)집합조직을 갖는 TiN 코팅층은 표면 거칠기가 낮아 평평한 표면이었다.

(2) (111)집합조직과 (115)집합조직 TiN 코팅층의 마찰계수의 차이는 표면거칠기와 두께층에 따라 조직의 차이에 의해 일어난 것으로 판단된다.

(3) 표면이 거친 (111)집합조직을 갖는 TiN 코팅층 보다 표면이 평평한 (115)집합조직을 갖는 TiN 코팅층이 내어로전 및 내부식 특성이 좋았다.

후 기

이 논문은 한국과학재단 2002년도 지역대학 우수과학자 지원 연구 (과제번호:R05-2002-000-01512-0)사업 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

(1) K.H.Habig, J. Vac. Sci. Technol., 1986, "Chemical vapor deposition and physical vapor deposition coatings: Properties, tribological behavior, and applications", Vol. A4, pp. 2832~2843.

(2) U.Konig, R.Tabersky and H. van den Berg, 1991, "Research, development and performance of cemented carbide tools coated by plasma-activated chemical vapour deposition", Surf. Coat. Technol., Vol. 50, pp. 57~62.

(3) C.B.Meher-Homji, 1995, "Detect, troubleshoot, gas-turbine blade failures", Power, December, pp. 35~38.

(4) U.C.Oh and J.H.Je, 1993, "Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films", J. Appl. Phys., Vol. 74(3), pp. 1692~1696.

(5) Y.-H. Shin and C. Lee, 1997, "Comparison of the properties of Cu films deposited on four different types of TiN substrates", Metals and Mater. Vol. 3(2), pp. 108~112.

(6) D.N.Lee, 1999, "Textures and structures of vapor deposits", J. Mater. Sci. Vol. 34, pp. 2575~2582.

(7) D.N.Lee, 2002, "Texture development in thin films" Mater. Sci. Fourm, Vol. 408-412, pp. 75~94.

(8) T.E. Sundgren, B.O. Johansson, S.E. Karsson and H.T.G Hentzell, 1983, "Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: Morphology and structure", Thin Solid Films, Vol. 105, pp. 367~384.

(9) D.S.Rickerby and P.J. Burnett, 1988, "Correlation of process and system parameters with structure and properties of physically vapour-deposited hard coatings", Thin Solid Films, Vol. 157, pp. 195~222.

(10) A.Matthews, and H.A.Sundquist, 1983, "Tribological studies of Ti-N films formed by reactive ion plating", Proc. International Ion Engineering Congress-ISIAT '83 & IPIAT '83, Kyoto, pp. 1325~1330.

(11) M.Kobayashi and Y.Do, 1978, "TiN and TiC coating on cemented carbides by ion plating", Thin Solid Films, Vol. 54, pp. 67~74.

(12) M.Kobayashi and Y.Do, 1981, UK patent Application GB 2075 068A.

(13) A.S.Korhonen, Vacuum, 1994, "Corrosion of thin hard PVD coatings", Vol. 45, pp. 1031~1034.

(14) M.K.Lee, W.W.Kim, and C.K.Rhee, and W.J.Lee, 1998, "Investigation of liquid impact erosion for 12Cr steel and Stellite 6B", J. Nucl. Mater., Vol. 257, pp. 134~144.

(15) I.Kim, S.Dost, H.W.King, S.Ferguson and

- D.R.Nagy, 2002, "Relationships between the texture and longevity of TiN thin films", Mater. Sci. Forum, Vol. 408-412, pp. 1585~1590.
- (16) A.Molinari, G.Straffelini, B.Tesi, T.Bacci and G.Pradelli, 1997, "Effects of load sliding speed on the tribological behavior of Ti-6Al-4V plasma nitrided at different temperatures", Wear, Vol. 203-204, pp. 447~454.