

TiN 코팅층 집합조직의 변화에 따른 마찰, 마멸과 내부식 특성

김희동, 김인수*, 성동영, 이민구

(The Characteristics of Frictional Behavior, Wear and Corrosion Resistance of Textured TiN Coated Layer)

INSOO KIM, HEE-DONG KIM, DONG YOUNG SUNG, AND MIN GU LEE

Abstract

TiN coated films show a good mechanical properties, high thermal properties and wear, erosion and corrosion resistance and are widely used as a coating materials in tools, ornaments, parts and semiconductors. In spite of these good properties, the fracture of TiN coated films occur during use. The fracture of TiN thin films is related to their microstructure. Especially, the life of TiN coated layer is related to the texture of the TiN films. One researcher suggested that the corrosion and erosion resistance of the TiN thin films is related to a uniform and dense structure of films.

In this study, we studied the relationships between textures and friction coefficient, erosion and corrosion in TiN coated films. The flatness of (115) texture surface of TiN thin films is flatter than that of (111) texture surface. The friction coefficient of (115) texture surface of TiN thin films is similar with that of (111) texture surface. The wear resistance of (115) texture surface of TiN thin films is better than that of (111) texture surface. The erosion and corrosion resistance of (115) texture surface of TiN thin films is better than that of (111) texture surface.

As well as texture, the wear, erosion and corrosion of TiN thin films has to consider defects such as pinholes, cracks, surface roughness and open columnar structure. The life of TiN coated products is influenced by the properties of wear, erosion, and corrosion resistance of TiN thin films and is related to texture of TiN coated films, density of pinholes and cracks, density of structure, and surface flatness.

Key Words : TiN, Texture, Friction, Wear, Corrosion

1. 서 론

TiN은 화학적으로 안정하고, 높은 경도와 낮은 마찰계수, 높은 열안정성과 낮은 비저

* 금오공과대학교 신소재시스템공학부

항등으로 이용 분야가 점차 확대되고 있다^{1,2)}. 여러 가지 우수한 특성을 가졌음에도 불구하고, TiN으로 코팅한 터빈 블레이드 파괴의 약 40%가 사용 중에 코팅층의 파괴로부터 기인한다고 알려졌다³⁾. 이에 따라 TiN 코팅한 부품은 저주기 피로, 고주기 피로, 열적 피로, 부식 환경 하에서 황화 또는 산화, 크리프의 의한 손실, 마모, 과하 중에 의한 충격, 열적 시효 및 다양한 복합적인 파괴원인 등을 고려하여야한다³⁾.

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

TiN 코팅층의 미세구조는 기상증착 시 기판 온도, 증착 속도, 기체유량, 기판 바이어스, 기판 표면구조 등 공정조건에 따라 변 한다⁴⁾. 미세구조가 변한 TiN 코팅층은 특정한 우선방위를 갖고 성장하는 경향이 있다. 따라서 TiN 코팅층의 특성 향상을 위해 공정변수에 의한 미세구조와 우선방위의 변화와 각종 성질과의 관계를 규명하기 위한 연구를 행하였다.^{5,6)}

Matthews와 Sundquist⁷⁾는 reactive ion plating을 이용하여 TiN의 내마모성을 연구하였다. TiN막의 경도의 증가는 내마모성을 증가시키고, 같은 경도에서는 강한 (200) 집합조직이 (111)집합조직보다 내마모성이 우수하다. 이는 높은 이온충돌 조건 과 (200)집합조직발달은 코팅층 원자밀도의 증가 때문에 내마모성이 향상된다고 설명하였다.

그러나 Kobayashi와 Doi⁸⁾는 TiN 코팅층의 우선방위에 따라 내마모성이 증가한다고 연구하였다. Kobayashi와 Doi⁸⁾는 (111)집합조직을 갖는 TiN 코팅층이 내마모성이 우수하다고 주장하였다. 그 후로 또한 강한 (200)집합조직도 좋은 내마모성을 가진다고 하였다⁹⁾.

Korhonen¹⁰⁾는 TiN 코팅층의 내부식성이 균일성과 밀집한 구조와 연관이 있다고 하였다.

Lee등¹¹⁾은 TiN 코팅층의 부식은 석출물의 입계 균열에 의해 영향을 받는다는 연구결과를 얻었고 또한 TiN 코팅층의 부식은 기판재료의 기계적 특성과 관련 있다고 제안하였다¹²⁾.

Kim 등¹³⁾은 TiN 코팅층의 수명과 집합조직과의 관계를 연구한 결과 무질서한 집합조직에 가까운 (210)집합조직이 평평한 표면층을 보였으며, 아울러 TiN 코팅층의 수명은 열린 주상조직과 핀 홀 및 미세균열과의 관계를 고려해야 한다고 주장하였다.

이상과 같이 TiN 코팅층의 수명에 연관성이 있는 공정변수에 따른 집합조직의 변화와 내마모성, 내이온전성 및 내부식성의 특성과의 관계를 아는 것은 매우 어렵고

복합하여 아직도 그 이론을 정립하지 못하고 있다.

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

2. 실험 방법

2.1 시편제작과 실험

본 실험에 사용한 시편은 reactive ion physical vapor deposition 공정 시스템을 이용하여 증착온도 475°C 에서 제조한 TiN 코팅층이다. 기판소재는 Ti-6Al-4V 합금, AISI 316 스테인리스 강-1 및 AISI 316 스테인리스 강-2 등의 세 종류의 금속판을 사용하였다.

이 TiN 코팅층은 표면거칠기에 따른 각종 기계적 성질에 미치는 영향을 감소하기 위하여 한 면은 직경 1 μ m의 diamond paste로 미세 연마한 후 실험을 하였다. 표면을 연마한 시편은 집합조직 측정, 마찰계수, 에로전 과 내부식 및 분극곡선 등의 실험에 사용하였고 연마하지 않은 시편의 실험결과와 비교하여 보았다.

본 실험에 사용한 마모시험기는 왕복동 ball on plate 형식을 사용하여 상온, 대기 중에서 행 하였으며 마모시험 중에 변화하는 마찰계수를 마멸 거리의 함수로 측정하였다. TiN 코팅층에 대한 마멸 상대재료로는 강구와 알루미늄아 볼 두 종류를 사용하여 일정한 미끄럼 속도 (0.045m/sec)로 하중을 100g, 200g로 변화시키며 측정하였고 마멸 상대재료와 하중에 따른 각 시편의 마찰계수를 측정하였다.

TiN 코팅층의 연마하지 않은 시편인 Sample A, Sample B 및 Sample C 의 부식 및 에로전 특성을 동시에 평가를 위해서 10 vol% H₂SO₄용액에 2N의 NaCl과 직경 5 μ m의 알루미늄아 분말 15g/l을 희석한 혼합 화학용액으로 12 l/min의 용량을 가진 magnetic pump로 24시간으로부터 96시간 까지 노출한 후 주사전자현미경을 이용하여 부식 및 에로전이 일어난 표면을 관찰하였다.

본 실험에서 사용한 부식실험만을 위한 분극곡선 측정 EG&G, model 273을 이용하여 표면을 연마하지 않은 Sample A, Sample B 및 Sample C 시편의 분극곡선을 측정하였다. 분극곡선 측적을 위한 용액분위기는 0.5M H₂SO₄ 와 0.5M NaCl을 혼합하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiN 박막의 집합조직

그림 1, 2 및 3에는 각각 연마하지 않은 TiN 코팅층의 Sample A, Sample B 및 Sample C의 극점도를 측정하고 방위분포함수를 계산하여 역극점도를 구한 결과를 정리하였다.

그림 1에서 Sample A 시편은 (111)집합조직이 잘 발달되어 있다. 그림 1에서 (111)집합조직의 최대강도는 4.96 이었다. 그림 2에서 Sample B 시편은 Sample A와 유사한 집합조직을 가지고 있으며 (111)집합조직의 최대강도가 5.10 임을 알 수 있었다. 그러나 그림 3의 Sample C 시편은 Sample A 와 B 시편과 달리 (115)집합조직이 발달하였으며, 최대강도는 4.04 이었다.

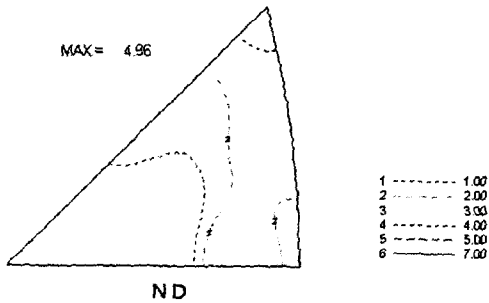


Fig 1. The inverse pole figures of TiN coated layer on Sample A

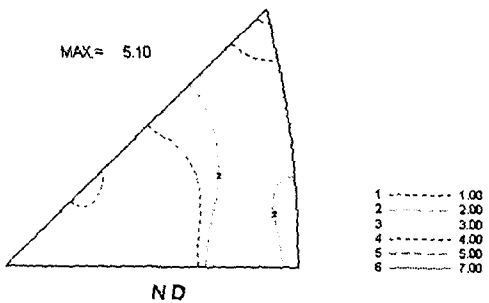


Fig 2. The inverse pole figures of TiN coated layer on Sample B

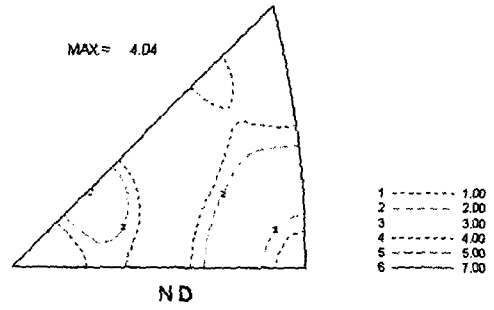


Fig 3. The inverse pole figures of TiN coated layer on Sample C

3.2 TiN 박막의 topography

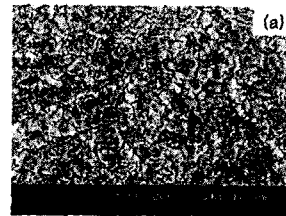
그림 4은 Sample A, Sample B 및 Sample C 기판에 코팅한 TiN의 표면조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.

그림 4의 (a)와 (b)는 (c)보다 매우 거친 표면임을 알 수 있다. 또 그림 4의 (a)와 (b)는 (111)집합조직을 가진 시편이나 결정립의 크기와 표면조직이 약간 다르다는 것을 알 수 있다.

그림 4의 (c)는 (115)집합조직으로 TiN 코팅층으로 그림 4의 (a)와 (b)보다 평평한 표면임을 알 수 있다.

이상의 그림 4에서 알 수 있듯이 (111)집합조직을 갖는 코팅층은 (115)집합조직을 갖는 코팅층의 표면조직 보다 평평한 면임을 알 수 있다. 또 그림 4 (a)와 (b)의 (111) 집합조직을 갖는 코팅층은 열린 주상정(open columnar) 틈이 결정립 경계에서 발생하였음을 알 수 있다. 그림 4 (c)의 (115)집합조직을 갖는 시편에서도 일부의 표면결함을 볼 수 있다.

이와 같은 열린 주상정과 표면결함이 사용 중 파괴를 일으키는 원인을 제공하여 TiN 코팅층의 수명에 영향을 줄 수 있을 것이다.



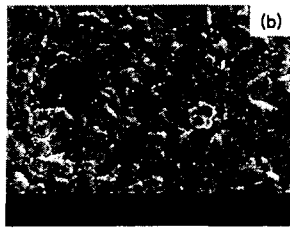


Fig 4. The surface topographies of TiN coated layers on (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C

3.3 TiN 박막의 마찰 및 마멸거동

Sample A와 Sample B의 표면 거칠기 값은 $5.2\mu\text{m}$ - $5.3\mu\text{m}$ 로 유사하였으며 Sample C의 거칠기는 Sample A, Sample B에 비하여 낮은 $0.6\mu\text{m}$ 인데 이 결과는 정성적으로 측정된 주사전자현미경과 AFM의 측정결과와 일치하였다. 또 연마한 후의 표면 거칠기로 측정하였는데 연마 후 표면 거칠기 값이 감소하였으나 연마하여도 열린 주상정이나 코팅할 때 발생한 깊은 표면 결함 등을 제거하기 어려워 집합조직 변화에 따른 표면 거칠기를 완전히 동일하게 만들 수 없었다.

그림 5는 연마한 TiN 코팅층의 마찰 미끄럼 거리에 따른 마찰계수의 변화를 정리한 것이다. 그림 5에서 연마한 TiN 코팅층의 마찰계수가 강구와 알루미나 상대 마찰재료에서 약간 감소하고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 연마로 인하여 TiN 코팅층의 돌기가 감소하여 마찰 면적이 증가하는 등 표면상태가 변하였기 때문에 일어난 것으로 생각한다. 그림 5에서 상대 마찰재료가 단단한 알루미나가 강구 보다 더 낮은 마찰계수를 나타냈다. 또 그림 5에서 상대 마찰재료가 단단한 알루미나가 강구 보다 더 마찰거리에 따른 마찰계수의 변화가 크게 나타났다. 그 이유 역시 상대 마찰재료의 변화, 표면 거칠기의 변화, 코팅층의 조직 변화 등 다양한 마찰계수 변화 영향 요소에 의하여 일어난 것으로 생각되며 자세한 원인을 규명 하는데 보다 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

그림 6은 연마하지 않은 Sample A와 Sample B를 알루미나를 상대 마찰재료로 하여 마찰시험 후 TiN 코팅층의 마멸 정도를 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 상대 마찰재료로 강구를 사용하였을 때 TiN의 높은 경도로 인하여 마멸 흔적을 찾을 수 없었으나 TiN 코팅층과 경도가 유사한 알루미나 볼을 사용하였을 때는 미끄럼 방향으로의 하중의 증가에 따라 마멸 흔적을 찾을 수 있었다. 또한 마멸 흔적은 마찰하중이 증가함에 따라 더 확실히 나타났다.

TiN 코팅 후 연마하지 않은 Sample C와 연마한 시편에서 마찰시험 후 마멸흔적을 찾을 수 없었다. 그 이유는 표면 거칠기가 큰 연마한 Sample A와 Sample B시편은 마찰 시험 후 돌기가 마찰로 인하여 떨어져 나갔기 때문이며 표면 거칠기가 낮은 시편에서는 돌기가 떨어져 나간 흔적을 관찰할 수 없었기 때문으로 판단된다.

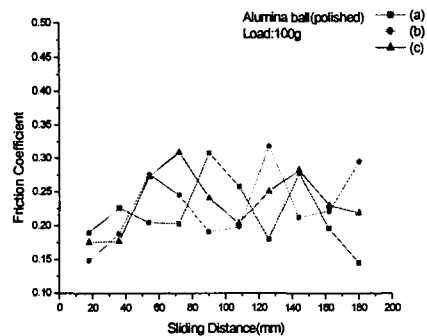
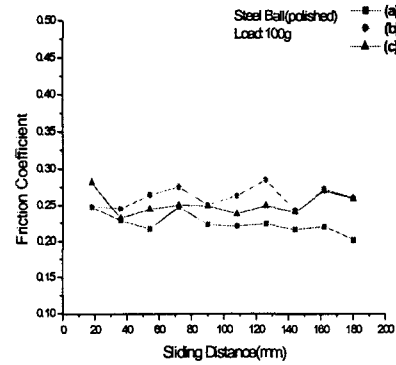
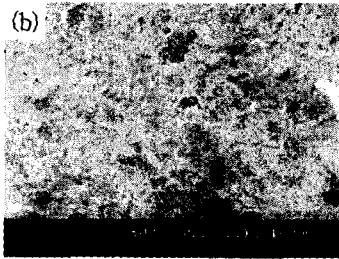
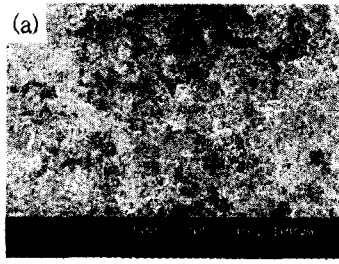


Fig 5. Variation of the friction coefficient according to two different counterparts of polished TiN coated layers on (a) Sample A-p, (b) Sample B-p, (c) Sample C-p



6. The surface topographies of worn surface of TiN coated layer at 120 second and 200g load
(a) Sample A, (b) Sample B

3.4 TiN 박막의 에로전 및 부식특성

TiN 박막의 에로전 및 부식특성을 동시에 알아보기 위하여 2N의 NaCl과 10Vol.% H₂SO₄ 용액을 혼합한 후 5 μm 크기의 알루미나 분말을 첨가하여 Sample A, Sample B 및 Sample C시편의 에로전 및 부식 시간에 따른 표면조직의 주사전자현미경 사진을 정리하여 보았다. 주사전자현미경 사진 비교 결과 그림 7에 보인바와 같이 (111)집합조직이 잘 발달한 Sample A, Sample B 시편의 에로전 및 부식실험 결과로서 24시간에서 표면상태가 실험전과 큰 차이는 없으나 48시간, 72시간으로 갈수록 에로전 및 부식상태가 더욱 심화되었다.

반면에 그림 7에서 (c)는 (115) 집합조직이 잘 발달한 Sample C로서 시간이 경과와 상관없이 초기의 표면상태를 잘 유지하고 있어 강한 내에로전 및 내부식성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그 이유는 그림 4의 (a)와 (b)의 주사전자현미경 표면 관찰에서 알 수 있듯이 Sample A, Sample B표면의 열린 주상정 틈으로 인하여 알루미나 분말에 의한 에로전과 부식이 촉진되었다고 판단된다. 반면에 그림 4의 (c)에 보인 바와 같이 Sample C는 표면 거칠기가 낮고 평평하여 열린 주상정 틈과 같은 결함이 적어 내에로전과 내부식이 좋아졌다고 생각할 수 있다.

그림 8은 각각 연마하지 않은 시편과 연마한 TiN 코팅층의 분극곡선을 측정된 결과이다. 그림 8의 분극곡선에

서 (111) 집합조직이 잘 발달한 Sample A, Sample B 시편의 부동태 곡선 중간에 (115) 집합조직이 잘 발달한 Sample C 시편의 부동태 곡선이 얻어짐을 알 수 있다. 이 결과는 M.Kobayashi, and Y.Do³⁾가 얻은 결과와 같지 않은 결론으로서 그 이유는 열린 주상정의 상태와 조직의 결합의 정도가 다르기 때문에 일어난 현상으로 판단된다.

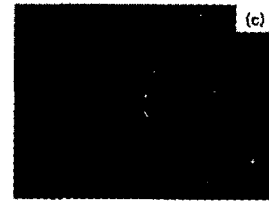
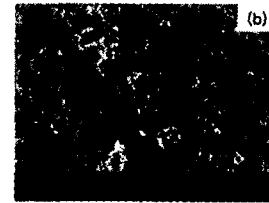
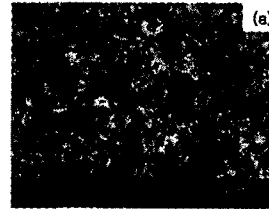


Fig 7. The surface topographies of TiN coated layers after 72hour erosion tested on
(a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C

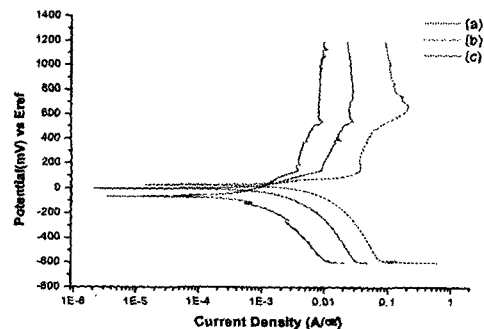


Fig8. Polarization curves of TiN coated layers on
(a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C

3. 결 론

1. (111)집합조직을 갖는 TiN 코팅층은 표면 거칠기가 높아 거친 표면이었으며 (115)집합조직을 갖는 TiN 코팅층은 표면 거칠기가 낮아 평평한 표면이었다.
2. 표면이 거친 (111)집합조직을 갖는 TiN 코팅층은 표면이 평평한 (115)집합조직을 갖는 TiN 코팅층의 마찰계수의 차이를 구분할 수 없었다.
3. 표면이 거친 (111)집합조직을 갖는 TiN 코팅층 보다 표면이 평평한 (115)집합조직을 갖는 TiN 코팅층이 내에로전 및 내부식 특성이 좋았다.

참 고 문 헌

1. K.H.Habig, J. Vac. Sci. Technol., A4, 2832 (1986)
2. U.Konig, R.Tabersky and H. van den Berg, Surf. Coat. Technol., 50, 57 (1991)
3. C.B.Meher-Homji, Power, December, 35-38 (1995)
4. U.C.Oh and J.H.Je, J. Appl. Phys., 74(3), 1692 (1993)
5. T.E. Sundgren, B.O. Johansson, S.E. Karsson and H.T.G Hentzell, Thin Solid Films, 105, 367 (1983)
6. D.S.Rickerby and P.J. Burnett, Thin Solid Films, 157, 195 (1988)
7. A.Matthews, and H.A.Sundquist, Proc. International Ion Engineering Congress-ISIAT '83 & IPIAT '83, Kyoto, 1325-1330 (1983)
8. M.Kobayashi and Y.Do, Thin Solid Films, Vol. 54, 67-74 (1978),
9. M.Kobayashi and Y.Do, UK patent Application GB 2075 068A (1981)
10. A.S.Korhonen, Vacuum, Vol. 45, 1031-1034 (1994)
11. M.K.Lee, W.W.Kim, and C.K.Rhee, and W.J.Lee, J. Nucl. Mater., Vol. 257, 134-144 (1998)
12. M.K.Lee, W.W.Kim, C.K.Rhee, Met. and Mater., Trans., Vol. 30A, 961-968 (1999)
13. I.Kim, S.Dost, H.W.King, S.Ferguson and D.R.Nagy, Mater. Sci. Forum, 408-412, 1585-1590 (2002)