

TiAlCrSiN 박막의 고온산화

High temperature oxidation of TiAlCrSiN thin films

황연상*, 김민정, 김슬기, 봉성준, 원성빈, 이동복

*성균관대학교 신소재공학과(E-mail: yeonsang2@hotmail.com)

초 록: 결정질 TiCrN과 AlSiN 나노층이 교대로 구성하는 나노 다층 TiAlCrSiN 박막은 음극 아크 플라즈마 증착법에 의해 증착되었다. 나노 다층 TiAlCrSiN 박막의 산화특성들은 600 ~ 1000°C 사이에서 대기 중 최대 70시간동안 연구 되었다. 형성된 산화물들은 주로 Cr₂O₃, α-Al₂O₃, SiO₂ 그리고 rutile-TiO₂들로 구성되었다. 나노 다층 TiAlCrSiN 박막이 산화하는 동안, 가장 바깥쪽의 TiO₂층은 Ti 이온의 외부확산에 의해, 외부 Al₂O₃층은 Al이온의 외부확산에 의해 형성되었다. 동시에, 내부 (Al₂O₃, Cr₂O₃) 혼합층과 가장 안쪽의 TiO₂층은 산소이온의 내부확산에 의해 형성되었다.

1. 서론

TiN 과 CrN 같은 전이금속 질화막은 높은 경도, 마모와 부식에 대한 우수한 저항성 때문에 절삭공구 또는 금형에 사용되어왔다. 그러나, 전이금속 질화막들의 이 들 우수한 물성은 높은 온도에서 산화에 의해 저하된다. TiN은 TiO₂ 층을 형성하면서 550°C 이상에서 급속히 산화되고, CrN은 700°C 이상에서 급속히 산화된다. 따라서, 산화저항성과 기계적 특성을 더욱 증가시키기 위해 TiAlN, TiCrN, TiSiN, TiAlSiN, CrSiN, CrAlN, CrAlSiN, TiCrAlSiN박막들이 개발되었다.

본 연구에서는 Ti(Cr)N/Al(Si)N 나노 다층구조로 이루어져 있는 TiCrAlSiN박막을 steel 기판에 음극 아크 플라즈마 공정으로 증착시켰다. 나노 다층박막들은 단층박막보다 더 우수한 마찰 특성과 윤활특성으로 인해 최근 활발히 연구되고 있다. 본 연구의 목적은 나노 다층 TiCrAlSiN 박막의 산화 거동을 조사하는 것이다.

2. 본론

TiAlCrSiN박막은 음극 아크 플라즈마 증착법에 의해 면적 10x5x2 mm²의 SKD11 고합금공구강 (1.5%C, 11.5%Cr, 0.8%Mo, 0.9%V)에 증착되었다. 음극으로는 (70 at.%Ti-30 at.%Cr) 합금과 (88 at.% Al-12 at.% Si) 합금이 사용되었다. 기판 홀더는 증착하는 동안 4.55 rpm으로 회전하였다. 나노 다층 TiAlCrSiN박막은 Ti-Cr과 Al-Si 합금의 서로 마주보는 두 음극사이에서 회전하며 증착되었다. steel 기판 위에서 증착된 TiAlCrSiN박막은 TGA를 사용해서 600~1000°C 사이에서 대기 중 최대 70시간동안 산화되었다. TiAlCrSiN박막들은 XRD, XPS, AES, EPMA, TEM으로 분석하였다.

3. 결론

- (1) TiAlCrSiN박막은 결정질 TiCrN과 AlSiN이 나노미터 두께의 층이 교대로 반복되어 있었다. 이 박막은 보호적인 Cr₂O₃, α-Al₂O₃, SiO₂ 와 비보호적인 TiO₂로 산화된다. TiAlCrSiN박막의 전반적인 산화속도는 대략 Cr₂O₃, SiO₂의 형성속도와 유사하였다.
- (2) TiAlCrSiN박막은 Cr₂O₃, α-Al₂O₃, SiO₂의 형성 때문에 좋은 산화 저항성을 보였다. 예를 들어, 박막이 각각의 900°C와 1000°C 대기 중에 70시간동안 산화시켰을 때, 박막 표면에 형성된 스케일의 두께는 대략 0.7~1μm이었다.
- (3) 형성된 산화물 스케일은 4개의 산화물층으로 나누어진다. 가장 바깥쪽의 TiO₂층은 주상형태 또는 등근형태의 결정질로 구성되어있다. 2번째층은 Cr 이온을 소량 함유하는 Al₂O₃층이었는데 이는 Al 이온과 소량의 Cr 이온 외부확산에 의해 형성된 것이다. 3번째층은 소량의 Si를 함유한 (Al₂O₃+Cr₂O₃)혼합층으로서 산소이온의 내부확산에 의해 형성되었다. 가장안쪽의 4번째층은 Cr, Al, Si 이온이 있거나 없는 TiO₂층이었으며, 산소이온의 내부확산에 의해 형성되었다.

감사의 글.

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (에너지인력양성 사업 No. 20114010203020).