

산화물 피복강재의 부식거동 및 밀착성 평가

이 종 략

한국가스안전공사 연구개발실
(1998년 11월 16일 접수, 1998년 12월 23일 채택)

Evaluation on Corrosion Behaviour and Adhensivity of Oxide Coated Materials

Jong-Rark Lee

Korea Gas Safety Corporation, R&D Center
(Received 16 November 1998; Accepted 23 December 1998)

요 약

순철과 스테인리스강 위에 Al_2O_3 , Ta_2O_5 및 ZrO_2 의 산화물을 RF스파터링법으로 피복시켜, 피막과 모재와의 밀착성 평가, 피복강에 대한 부식거동 및 피막결합률에 대하여 고찰을 실시하였다. 미소경도시험에서 밀착성지수 χ 를 이용하여 산화물피막의 밀착성을 평가할 수 있었다. 임계부동화전류밀도법은 세라믹피복강재의 결합률을 평가하는데 유용한 수단임을 알 수 있었다.

Abstract - To oxide film, Al_2O_3 , Ta_2O_5 and ZrO_2 , coated on stainless steel (SUS410, SUS304) and pure Fe using RF magnetron sputtering method, the corrosion resistance on oxide coatings was studied using electrochemical measurement. Also, the adherence between film and substrate was studied. The adherence index (χ) was determined by the measure of micro hardness test.

In this paper, we know that oxide film coated on SUS304 have better corrosion resistance than that coated on SUS410. In oxide film, the difference of corrosion resistance due to crystal structure have not been showed. In evaluating defect area rate of ceramic coated materials, CPCD method can be used effectively. In the micro-hardness test, with $1\mu m$ thickness film, it has only one the value of χ . Above $2\mu m$ thickness film, however, get another value of χ as the cracks in film. The oxide film adhere well on the mild materials such as pure steel than high intensity materials like stainless.

Key words : Ceramic film, RF magnetron Sputtering, adherence index, Corrosion

1. 서 론

최근 내열성, 내식성 및 내마모성에 우수한 세라믹으로 금속표면을 박막으로 코팅을 행하여 금속재료의 물리적, 화학적 특성을 향상시키기 위한 시도가 많이 이루어지고 있으며, 주목을 받고 있다. 특히, 여러 가지 박막처리법중 CVD(Cheical Vapour Deposition) 혹은 PVD

(Physical Vapour Deposition)등과 같은 기상합성이 이용되고 있다[1-4]. 이중 PVD에는 진공증착, 스파터링(sputtering), MBE 등이 있으며, 일반적으로 성장속도는 CVD가 우수하지만, 미세구조를 제어할 수 있는 점에서는 MBE가, 재료선택의 범위로는 스파터링법이 유리하다.

그러나, 세라믹코팅은 열팽창률 및 탄성률 등 기본적인 특성이 다른 재료들의 조합이기 때문에

세라믹과 금속의 밀착성이 좋지 않아 용이하게 깨어지거나 박리(剝離)하는 결함을 지니고 있으므로, 세라믹 본래의 성능을 발휘하는 것은 불가능하다. 그러므로, 세라믹재료의 특성을 발휘시키기 위해서, 피막과 모재와의 밀착성을 높이는 것이 중요한 인자로 된다. 그리고 세라믹과 모재와의 밀착성은 사용되는 금속재료, 증착방법, 증착조건에 따라 변하며, 이 원인으로서는 피막과 모재계면의 평활성, 윤활성, 피막의 내부 응력, 결정립경, 부착물 및 핀-홀 등의 결함을 들 수 있다. 따라서 세라믹피복강의 내식성을 향상시키기 위해서는, 성장조건을 최적화시켜 피복재의 내식성에 영향을 미치는 것으로 알려진 피막내에 존재하는 여러 가지 결함을 줄이는 것이 필요하며, 또한 이들 결함을 정량적으로 평가하는 것이 중요하다고 생각된다.

본 연구에서 사용되는 산화물피복강재의 피막내의 미소결함평가법으로서 전기화학적측정에 의해 활성태피크전류를 평가에 사용하는 임계부동태화전류밀도법(Critical Passivation Current Density Method ; 이하 CPCD법으로 칭함)은, ① 부식환경과 유사한 환경중에서 측정 평가할 수 있다, ② 정량적인 평가가 가능하다 등의 특징을 지니고 있기 때문에, 널리 사용되고 있다.

그리고, 피막과 모재와의 밀착성평가법[6,7]에는 스크래치법, 인장법, 박리법, 마찰법, 초음파법, 원심력법 및 미소경도법 등이 일반적으로 이용되며, 이중 미소경도시험법[7]은, ① 특수한 측정장치를 필요로 하지 않고, ② 접착제 등의 개제물을 필요로 하지 않으며, ③ 탄성적 이론에 의한 해석이 용이하다, 등의 특징을 지니고 있다.

본 연구에서는 순철과 스테인리스강 위에 여러 가지 세라믹(산화물계)을 RF마그네트론 스파터링(RF Magnetron Sputtering)법으로 피복시켜, 피복한 피막의 결정구조관찰, 전기화학적인 방법에 의해 피복강재의 피막결함의 평가, 미소경도시험계를 이용하여 경도시험을 행하여 모재와 박막과의 밀착성지수를 나타내는 파라미터 χ 를 도입하여 밀착성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 피복강재의 제작

산화물피막의 증착에 사용된 전원주파수 13.56 MHz의 RF마그네트론 스파터링장치(일본진공기술(주), BC2227)의 계통도는 Fig. 1과 같다. 그리고 증착시 분위기가스는 Ar이며, 가스압력은 0.4 Pa이다. 사용된 산화물 타겟으로는 Al_2O_3 , Ta_2O_5 및 ZrO_2 (일본 ULVAC사)등을 이용하였

으며, 피막의 두께는 1~3 μm 이다. 모재는 순철(순도 99.99%), SUS304 및 SUS410을 사용하였다. 스파터링에 사용한 기판의 크기는 $15 \times 15 \times 1(mm)$ 이다. 모재는 샌드페이퍼 #2000까지 연마한 후, 연마용 알루미나 현탁액(평균입경 0.3 μm)을 사용하여 buffer연마한 후 아세톤으로 탈지하여 스파터링에 이용하였다. 그리고, 피막두께의 제어는 각 타겟트에 따라서 스파터링 시간을 조정하는 것으로 하여 소정의 피막두께를 얻었으며, 피막의 두께의 측정은 각침식(觸針式)피막두께 측정장치를 이용하였다. 그리고, 성장중의 기판 온도제어는 행하지 않았다.

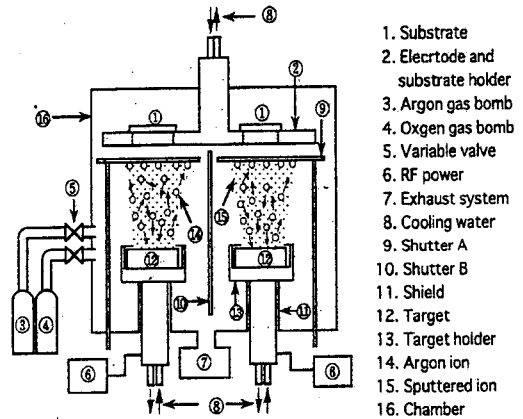


Fig. 1. Schematic representation of RF magnetron sputtering

2.2. 피복강재의 결정구조관찰

산화물피복강재는 X선 회절(XRD)을 행하여 산화물피막의 相의 구조를 관찰하였다. 측정장치는 Rota-Flux(RU-200, 日本理學電氣製)이다. 측정조건으로는, X선管球는 $Co(K\alpha)$, X선발생의 가속전압 및 전류는 각각 40kV, 60mA이며, 발산슬리터(slitter) 및 검출슬리트는 각각 0.6mm, 0.8mm이다. 주요 주사조건으로는 구동축은 $\theta/2$, 주사레인지는 100cps, 시정수(time constant)는 5sec, 입사각은 2deg이다.

2.3. 경도측정 및 밀착성 평가

박막을 피복한 재료의 경도는, 초미소경도 측정장치(島製社, DUH-200)로 측정하였다. 시험하중을 2g이하로 하고, 동일하중에서의 계측을 10회 실시했을 때의 평균치를 그 하중에서의 경도로 하였다. 본 장치에서는 통상의 압흔의 대각선 길이를 계측하는 방법이 아니라, 압자의 침

입깊이와 하중을 Real-Time으로 계측하여 경도를 산출하였다. 최소인가하중은 10mg이다.

또한 피막재와 모재사이에 대한 밀착성 평가는, 미소경도시험을 행하여, 특히 박막 및 모재와의 소성변형영역의 체적을 고려한 식에, 박막과 모재의 계면의 존재로 인한 소성변형영역의 벌크(bulk)의 경우에서의 차를 보정하는 밀착성 지수를 나타내는 파라미터 χ 를 도입한 다음 식 [8-15]을 이용하였다.

$$H = \frac{2\chi^3 b_s^3 - 3\chi^3 b_s^2 t + t^3}{2\chi^3 b_s^3} H_s + \frac{3\chi^3 b_s^2 t - t^3}{2\chi^3 b_s^3} H_f \quad (1)$$

여기서, H는 모재와 피막의 복합경도(kg/mm²)
 H_s는 모재의 경도(kg/mm²)
 H_f는 피막의 경도(kg/mm²)
 b_s는 압자의 소성변형의 반경(μm)
 t는 피막의 두께(μm)

이 파라미터 χ 는 피막과 기반과의 계면의 부착력에 의해 기반의 소성변형영역이 어느 정도 구속되어 있는가를 나타내는 변수이다. Fig. 2에 압흔깊이와 경도와의 관계를 모식적으로 나타내었다. 그림에 나타난 것처럼 χ 가 적을수록 기반에 강하게 구속되며, 결국 이는 밀착성이 우수한 것을 의미한다.

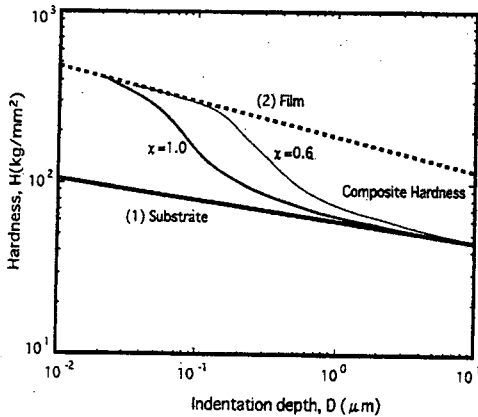


Fig. 2. Schematic diagram on showing hardness to indentation depth

2.4. 피복강에 대한 내식성 및 결합률 평가

2.4.1. 세라믹피복강의 내식성평가

세라믹피복강의 내식성은, 0.5kmol/m³H₂SO₄용액중에서 전위제어양극분극을 행하여, 그때의 부동태영역에서 최소로 되는 전류밀도, 즉 부동태유지전류밀도(I_p)를 구하는 것에 의해 평가하

였다. 시료는 스폿용접으로 리드선을 만들고, 면적을 1cm²를 남기고, 예폭시수지로 고정된 후 실리콘으로 절연피복하여 전극으로서 사용하였다. 또한, 대극으로서는 Pt를, 참조전극으로는 포화 Ag/AgCl(포화KCl)전극을 이용하였다. 분극측정은 시료를 전해액에 침지한 후, 30분간 유지하여, 그때의 자연전극전위에서 저방향으로 -5 mV/s의 전위속도로 -800 mV까지 소인(掃引)한 후, -800 mV에서 +1000 mV까지 費방향으로 +5 mV/s의 소인속도로 측정하였다. 분극측정은 전부 대기개방하에서 행하였다.

2.4.2. 세라믹피막의 결합률평가

산화물피복강재의 피막결합률은 표준적 방법으로서 임계부동태화전류밀도법을 이용하였다. 이 방법은 0.5kmol/m³H₂SO₄+0.01kmol/m³ KSCN 용액중에서, -600mV에서 +600mV까지 높은 방향으로 20mV/s의 소인속도로 분극했을 때의 활성영역에서 최대치로 되는 전류밀도인 임계부동태화전류밀도(I_a)로 피막의 결합면적률을 계산하였다. 여기서 분극후의 용액을 ICP분석한 결과, 용액중의 이온종으로서, Fe, Cr 등 강재의 원소만 검출되어 분석정도범위내에서, 피복한 산화물피막의 용액으로서 용출은 없는 것으로 간주하였다.

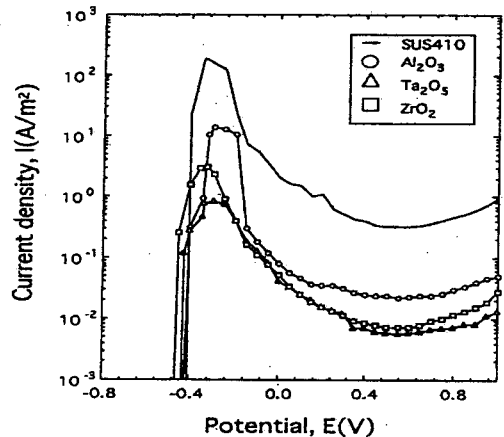


Fig. 3. Anodic polarization curves of noncoated base metal and various oxide coated steels on SUS410 measured in the solution of Kmon/m' H₂SO₄

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 세라믹피막의 결정구조

XRD에 의해 측정된 스테인리스강 위에 피막

두께를 1 μ m, 2 μ m 및 3 μ m로 피복한 산화물피막의 구조를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Al₂O₃피막의 경우는 피막의 두께변화에 관계없이 명확한 피크가 나타나지 않았으며 따라서 비정질(Amorphous)구조라고 생각된다. Ta₂O₅피막은 명확한 피크를 보이지 않으나, 20~45° 사이에 넓은 폭을 가지는 비결정구조로 되고 있음을 관찰할 수 있었다. 그리고 ZrO₂피막은 피막의 두께에 관계없이 (111)면이 우선 배향하고 있으며, (200), (220), (011), (022)면이 관찰되었다.

3.2. 세라믹피복강의 내식성평가

Fig. 4는 피복하지 않은 모재와 SUS410과 SUS410강 위에 각각 Al₂O₃, Ta₂O₅ 및 ZrO₂로 1 μ m의 피막두께로 피복한 시료를 0.5kmol/m³H₂SO₄ 용액 중에서 전위조사분극한 양극분극곡선을 나타낸 것이다. 이들 분극곡선으로부터 피복한 모든 시료는 피복하지 않은 모재의 전류밀도보다 적게 흐르며, 산화물피복에 의하여 내식성은 향상되었음을 알 수 있다. 피복한 모든 시료는 -450mV에서 -400mV의 근처에서 활성용해의 개시전위가 관찰되며, 약 -350mV부근에서 최대가 되며, 이 이후부터는 부동태화가 일어나는 있음을 보이고 있다.

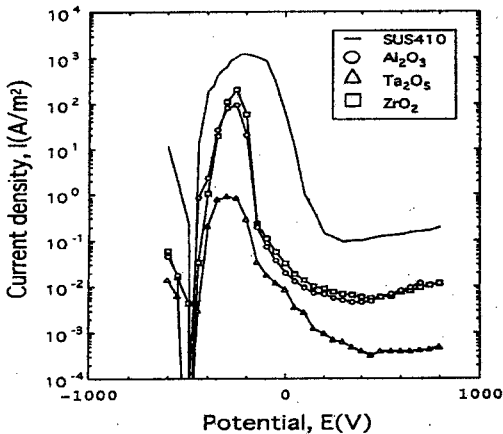


Fig. 4. Anodic polarization curves of noncoated base metal and various oxide coated steels on SUS410 measured in the solution of 0.5 Kmon/m³ H₂SO₄+0.01 Kmol/m³ KSCN

또한, 세라믹으로 피복한 시료의 분극곡선의 형태는 모재인 SUS410의 분극곡선과 거의 유사한 형태를 보여주고 있으며, 이는 Hayashi등[14]이 스테인리스강위에 여러 가지 산화물로 피복

한 강재를 분극한 용액을 ICP질량분석을 행한 결과에서, 용액중의 이온종으로서, Fe, Cr, Ni등의 스테인리스강중의 성분만 검출되었다고 보고한 결과에서, 산화물피막내에 존재하고 있는 결합으로부터 스테인리스의 성분이 용액으로 용해하기 때문이라고 생각된다.

사용한 강에 대하여, Fig. 4와 같은 분극곡선에서 구한 부동태유지전류밀도만을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 이들 결과로부터, 세라믹 피복강의 내식성은 사용되는 세라믹의 종류와 기반에 따라 다음을 알 수 있다. SUS304와 SUS410을 비교해 보면, SUS304강위에 Ta₂O₅로 피복한 세라믹 피복재가 SUS410강위에 피복한 재료보다, 부동태유지전류밀도가 작고, 내식성이 우수한 것을 보여주고 있다. 이는 SUS304강의 경우는 SUS410강보다 Cr함유량이 많기 때문에, 이 원소가 활성태영역을 지나 노출금속표면을 다시 부동태화시켜 흐르는 전류를 감소시키기 때문에 부동태유지전류밀도가 감소하는 것으로 생각된다. 그리고 산화물피막의 경우 피막의 결정구조에 따른 내식성은 큰 차이는 보이지 않고 있다. 이는 산화물피복강재의 내식성에는 산화물피막의 구조가 큰 영향을 미치지 않음을 의미하며, 피막내의 결합종류에 의존하는 것으로 생각된다. 또한, 순철의 경우는 고강도재료인 두 종류의 스테인리스강보다 부동태유지전류밀도가 크며, 내식성이 떨어짐을 보여주고 있으며, 이는 피막증착시 기반의 표면온도증가로 인하여 표면수축이 철의 경우가 스테인리스강보다 빠르기 때문에 피막이 표면에 균일하게 부착되지 않기 때문인 것으로 사료된다.

Table 1. Values of the passive current density of various oxide coated materials.

Material Oxide	SUS304 (A/m ²)	SUS410 (A/m ²)	Pure Fe (A/m ²)
noncoated	0.214	0.375	8.97
Al ₂ O ₃	0.08	0.0198	0.02
Ta ₂ O ₅	0.00045	0.0057	0.025
ZrO ₂	0.00109	0.0082	0.1

3.3 세라믹피복강의 피막결합률 평가

세라믹피막중에는 여러 가지 결합이 존재하고 있으며, 특히 핀홀(pinhole)결합이 내식성에 큰

영향을 주며, 이 결합을 기점으로 하여 부식이 진행되는 것으로 알려져 있다. 핀홀결함량을 결합면적률로서 정량적으로 평가할 수 있는 임계부동태화전류밀도법에 의해 핀홀결함률을 평가하였다. 이 기법은 활성태-부동태전이특성을 나타내는 금속의 임계부동태화전류밀도가 금속의 면적에 비례하여 변화하는 것을 이용하고 있다. 즉, 세라믹피복재의 경우, 활성태전위영역에서 용해하는 것은 코팅을 관통하고 있는 핀홀 저부에 노출되어 있는 금속이므로, 임계전류밀도의 크기가 노출금속의 면적에 비례하여 변화하게 된다. 이때 산화물피복재의 결합면적률(면적률%) Ri는 다음 식으로 구할 수 있다.

임계부동태화전류밀도(I_a)를 이용하면

$$Ri = (I_a(\text{oxide}/\text{Substrate})/I_a(\text{substrate})) \quad (2)$$

여기서,

I_a(oxide/Substrate) : 산화물피복재의 임계부동태화전류밀도 (A/m²)
 I_a(substrate) : 피복하지 않은 기반의 임계부동태화전류밀도 (A/m²)

이때 핀홀결함위치에 생성한 피트가 반구상일 경우에는, 결합면적률 R은 다음 식(3)에서 구해진다.

$$R = 0.5 \times Ri \times 100 \quad (3)$$

Fig. 5는 피복하지 않은 기반 SUS410과 여러 가지 산화물로 피복한 시료를, 0.5kmol/m³H₂SO₄ + 0.01kmol/m³KSCN용액중에서 전위주사분극을 행한 분극곡선을 나타낸 것이다. 이 분극곡선으로부터, 모든 산화물피복재의 임계부동태화전류밀도는 기반만의 것보다 낮으며, 표면피복의 효과는 보이고 있다. 그리고, 분극곡선은 부동태화 이전에 분명한 활성용해피크를 보여주고 있으며, 이 전류가 피복결함률의 지표로 사용되었다. SUS304 와 SUS410강에 대하여 피복결함률을 식(3)에서 계산하여 정리한 것이 Table 2이다. 이 표로부터, 모든 산화물에 대하여 피복결함률은 SUS304강의 경우가 SUS410강보다 적으며, 이는 SUS304강의 경우 모재표면위에 SUS410강보다 자연적인 산화물(Cr₂O₃)이 많이 형성되어 표면을 보호하고 있기 때문으로 생각된다. 그리고 피막구조에 따른 피복결함률의 차이를 살펴보면, 결정질구조(ZrO₂)보다 비정질(Al₂O₃)구조의 강 피복결함률이 낮게 나타났다.

3.4. 세라믹피복재의 밀착성평가

3.4.1. 피막두께의 변화에 따른 밀착성평가

Fig. 6은 SUS410위에 피막의 두께를 1μm, 2μm 및 3μm로 피복한 Al₂O₃피막에 대한 미소경도와 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 그림중의 파선은 모재와 사용한 세라믹의 이론적인 경도를, 실선은 실측치의 경도를 나타낸다. 모재의 경도직선은, 피복을 하지 않은 기반의 경도에서 결정된 것이다. 피막의 두께가 1μm인 경우(그림의 (a))는 피막의 두께가 1μm임에도 불구하고, 압자의 침입깊이가 10μm부근까지는 x=1.0값을 보이고 있다. 그러나, 피막의 두께를 2μm (그림의 (b)) 및 3μm (그림의 (c))으로 피복한 경우에는, 저하중영역에서는 피막의 경도직선에 일치하고 있지만, 압자의 앞입깊이가 1μm를 기준으로 불연속으로 되고 있음을 보이고 있다. 즉, 피막의 두께가 2μm 경우는 파라미터 x의 값은 각각 0.20, 1.0이며, 피막의 두께가 3μm인 경우에는 각각 0.05 및 0.43이다. 압자의 앞입깊이가 1μm를 기준으로 불연속으로 되고 있는 것은 앞입하중에 의해 피막내에 균열이 생겼기 때문이라고 생각된다.

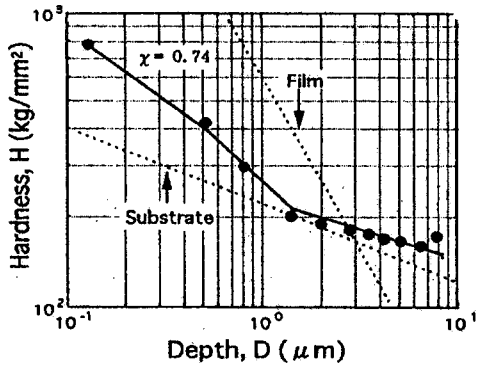
Table 2. Percentage of defect area rate (R) to oxide coated stainless steel.

Material / Oxide	SUS304 (A/m ²)	SUS410 (A/m ²)
Al ₂ O ₃	0.019	4.202
Ta ₂ O ₅	0.0248	0.0429
ZrO ₂	0.243	10.43

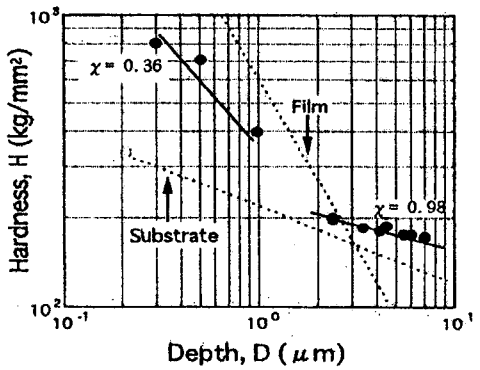
* Defect area rate is calculated by equation (3)

Fig. 7은 SUS410위에 피막의 두께를 1μm, 2μm 및 3μm로 피복한 Al₂O₃피막에 대한 미소경도와 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 이 그림으로부터, 피막의 두께가 1μm인 경우에도 x의 값이 연속이지 않기 때문에 SUS410강에 대한 밀착성이 다른 산화물피막에 비하여 그다지 좋지 않음을 보여주고 있다.

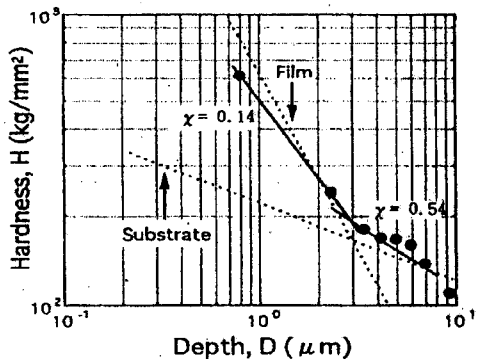
Fig. 8은 SUS410위에 피막을 1μm, 2μm 및 3μm의 두께로 피복한 ZrO₂피막에 대한 미소경도와 앞입깊이와의 관계를 나타낸 것이다. 이 경우에도, 압자의 앞입깊이가 2μm이상의 영역에서는 불연속인 기울기로 되고, 이론경도곡선까지는 회복 불가능함을 알 수 있다. 피막의 두께가 2μm 경우는 파라미터 x의 값은 각각 0.37, 1.0이며, 피막의 두께가 3μm인 경우에는 각각 0.05 및 0.63이다.



(a) 1.0 μm



(b) 2.0 μm



(c) 3.0 μm

Fig. 5. Relation between hardness and indentation depth for various thickness of Alumina(Al_2O_3) film coated on SUS410

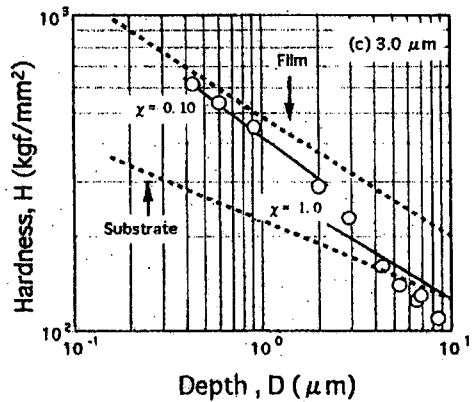
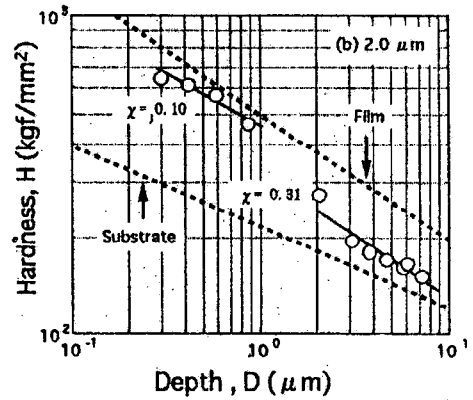
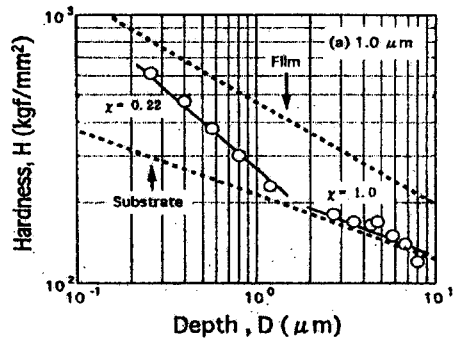


Fig. 6. Relation between hardness and indentation depth for various thickness of Tantania(Ta_2O_5) film coated on SUS410

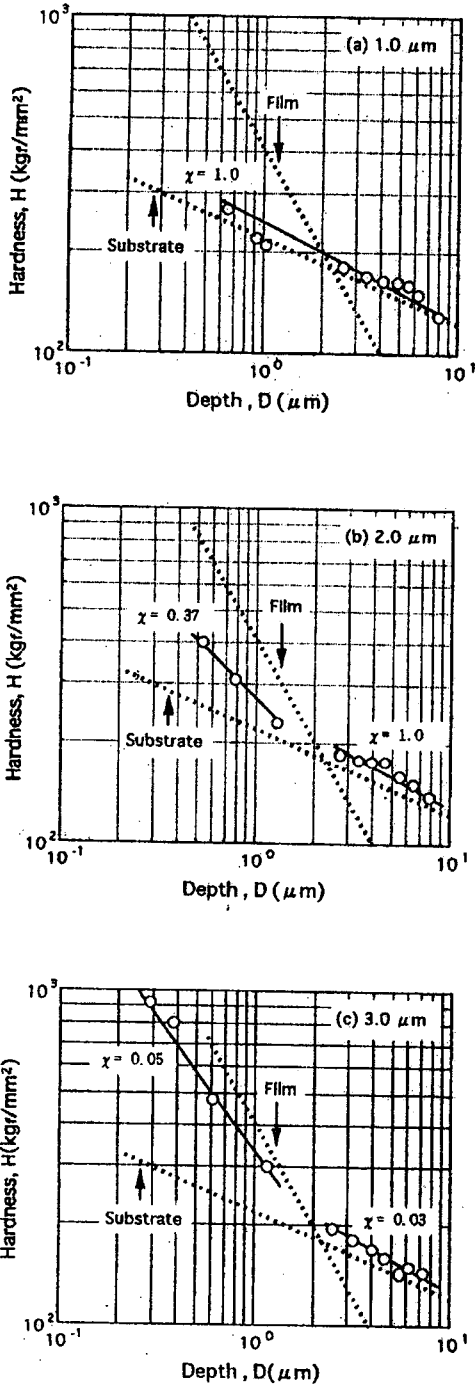


Fig. 7. Relation between hardness and indentation depth for various thickness of Zirconia(ZrO_2) film coated on SUS410

Fig. 5~Fig. 7의 결과로부터, $1\mu m$ 의 피막의 두께에서는 균열이 생기지 않았지만, $2\mu m$ 이상의 피막두께에서는 압자의 앞입깊이가 $1\mu m$ 전후의 영역에서 박리 또는 균열이 생겼다고 생각된다. 따라서 이 χ 값의 변화에 의하여 피막이 박리 또는 균열이 생기는 한계의 하중을 결정하는 것으로 되며, 밀착성뿐만 아니라 피막의 피복재로서 韌性도 평가할 수 있다.

또한, 앞자깊이 $1\mu m$ 이내의 저하중영역에서 파라미터 χ 의 값을 비교하면, 피막의 두께가 두꺼울 수록, χ 의 값이 적어지는 것으로 나타나고 있지만, 이는 막의 두께가 얇을 수록 피막의 강도보다 기판의 강도의 값에 영향을 많이 받기 때문이라고 생각된다. 그리고, 중착시의 온도상승으로 인한 내부결합의 완화, 혹은 피막성장에 의한 결함의 보수에 의해 밀착성이 증가한 것으로 사료된다. 또한, 피막의 박리가 생기면, 피막에 의한 구속이 없어지기 때문에 복합경도는 모재의 경도에 급속히 접근하며, χ 의 값은 거의 1로 된다. 따라서, 피막에 균열이 생겼을 뿐인지, 박리까지 발생한 것인지의 여부도 이 χ 의 값으로 평가할 수 있다. 그리고 피막의 두께의 존재를 살펴보면, 피막두께가 $1.0\mu m$ 인 경우는 χ 값이 연속, $2.0\mu m$ 및 $3.0\mu m$ 인 경우에는 χ 의 값이 불연속인 점에서 피막두께가 $1.0\mu m$ 인 경우가 밀착성이 우수한 것으로 생각된다.

Table 3. Values of the adherence index (χ) of various oxide coated materials.

Material	SUS304	SUS410	Pure Fe
Oxide			
Al_2O_3	0.593	0.74	0.33
Ta_2O_5	0.20, 0.89	0.22, 1.0	0.19, 1.0
ZrO_2	0.476	1.0	0.48

3.4.2 기판의 차이에 의한 밀착성의 평가

Table 3은 여러 가지 산화물을 SUS304, SUS410 및 순철위에 피막두께 $1.0\mu m$ 로 피복한 시료의 밀착성지수를 정리한 것이다. 이 결과로부터, 본 실험에 사용한 모든 산화물피막의 경우, 순철위에 피복한 시료의 경우가 χ 의 값이 적은 경향을 보이고 있으며, 산화물피막은 스테인리스강과 같은 고강도재료의 기판보다도 순철과 같은 연한 재질일 수록 잘 밀착하는 것으로 생각된다. 그리고 이들 복합경도의 χ 값은, 이론적으로 피막의 경도치와 모재의 경도치 사이에 존재할 것으로 생각되지만, 앞입깊이 $1\mu m$ 이상의

메이터는 모재의 경도값보다 적은 값을 보이고 있는 것을 관찰하였으며, 이는 피막피복에 대한 표면윤활의 겉보기 경도의 저하에 의한 영향의 경도와 압입깊이를 측정하여, 그것에 의해 모재의 경도직선을 산출하였기 때문에 그 문제는 계면 파라미터에는 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다.

4. 결 론

순철과 스테인리스강위에 여러 가지 산화물을 RF스파터링법으로 피복시켜, 미소경도시험계를 이용하여 경도시험 및 전기화학적 실험을 행하여, 피복강재에 대하여 피막과 모재와의 밀착성 평가, 부식거동 및 피복결합률을 평가한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) SUS304강위에 피복한 세라믹 피복재의 부동태유지전류밀도치가 SUS410강위에 피복한 재료의 것보다 적으며, 내식성이 우수한 것을 보여주고 있다. 그리고 산화물피막의 경우 피막의 결정구조에 따른 내식성은 큰 차이는 보이지 않았다.
- 2) 핀홀결합률을 결합면적율로서 정량적으로 평가할 수 있는 CPCD법에 의해 핀홀결합률을 평가한 결과, 세라믹피복결합을 정량적으로 평가할 수 있다.
- 3) 미소경도시험의 결과, 1 μ m의 피막두께의 경우는, 피막의 경도직선에 일치하는 1개의 χ 값을 가지지만, 2 μ m이상의 피막두께인 경우에는 압자의 앞입깊이가 1 μ m를 기준으로 피막내의 균열로 인하여 불연속인 2개의 χ 값을 취한다.

참고문헌

1. 日本鐵鋼協會, "氣相코팅에 의한鐵鋼의表面高機能化", 3-5(1995).
2. Y. Hara and H. Kanno, "Improvement of corrosion Resistance by Surface Treatment", Zairyo-to-Kankyo, 43(2), 93-101(1994).
3. Y. Hyashi, M. Masuda, J. Lee and M. Kojima, "Study on corrosion properties of sputter coating of oxides on stainless steels". Materials Science and Engineering A, 198(1/2), 71-74(1995).
4. 表面技術協會, "PVD·CVD皮膜의基礎と應用", 眞書店, 40-102(1995).
5. 李鍾樂, 小島道明, 増田正孝, 林安德, "스

- パッタリングによる酸化物被覆ステンレス鋼の耐蝕性", 材料と環境, 45(1), 388-393(1996).
6. 日本技術情報協會, "薄膜の材料測定・評價", 技術情報社, 53-62(1991).
7. 増田 正孝, "第105回腐蝕防蝕シンポジウム資料", 日本腐蝕防蝕協會, 29-36 (1995).
8. P. Burnett, T. Page, "Surface Softening in Silicon by ion Implantation", J. of Material Science, Vol.19, 845-860 (1984).
9. P.Sargent, "Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering", ASTM Spec. Tech. Pub.(1985)
10. B. Lawn, A. Evans and D. Marshall, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics", The Median/Radical Crack system., Vol.63, 575-581(1980).
11. 村上 敬宣, 絲數 眞哉, 田中 紘一, "有限要素法による三角すい壓子の弾性壓入み解析", 日本機械學會論文集(A), 59(597), 835-845(1993).
12. 絲數 眞哉, 村上 敬宣, "三角すい壓子の弾塑性壓入み解析", 日本機械學會論文集(A), 59(567), 2560-2568 (1993).
13. 柳井 秀敏, 絲數 眞哉, 村上 敬宣, 岸根 延辛, "薄膜の三角すい壓入み弾性解析", 日本機械學會論文集(A), 60(580), 2731-2736 (1994).
14. P. Burnett and D. Rickerby, "The mechanical properties of wear-resistant coatings I, Modelling of Hardness behavior", Thin Solid Films, Vol.148, 41-50 (1987).
15. 日本鐵鋼協會, "氣相코팅에 의한鐵鋼의表面高機能化", 30-35 (1995).
16. 李 鍾樂, 林 祐助, "酸化物被覆鋼材의 밀착성과 내식성에 관한 연구(I)", 韓國漁業技術學會誌, 32(1) (1996).
17. 李鍾樂, 小島道明, 増田正孝, 林安德, "日本鐵鋼協會, CAMP-ISIJ", 7, 536 (1994).
18. K.J.A. Mawella and J.A. Sheward, "Sputtered Alloy Coatings by Codeposition: Effects of Bias Voltage", Vol.193/194, 27-33(1990).