

강 기판위에 이온 플레이팅된 TiCrN 박막의 산화기구

이동복[†] · 김기영

성균관대학교 플라즈마 응용표면기술 연구센터

Oxidation Mechanism of TiCrN Coatings Ion-plated on Steel Substrate

Dong-Bok Lee[†] and Gi-Young Kim

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(2003년 6월 5일 받음, 2003년 7월 7일 최종수정본 받음)

Abstract Coatings of TiCrN ion-plated on a steel substrate was oxidized at 800°C in air, and their oxidation mechanism was presented. During oxidation, substrate elements and Ti and Cr in the coating always diffused outwardly to form the oxide scale. Simultaneously, oxygen from the atmosphere diffused inwardly to react with Ti and Cr to form TiO₂ and Cr₂O₃, respectively. Also, the counter-diffusion of cations and oxygen resulted in some oxygen dissolution in the unoxidized TiCrN coating, and Fe dissolution in the oxide scale. When the Ti content in the coating was high, the TiO₂-forming tendency was strong, while when the Cr content was high, the Cr₂O₃-forming tendency was strong.

Key words TiCrN Coating, ion plating, oxidation

1. 서 론

TiCrN은 절삭공구, 금형 등에 경질 내마모 박막으로 널리 사용되고 있다. 그러나, TiCrN 박막은 고온에서 사용중 산화에 의해 손상을 받기 때문에 고온 산화성질과 산화기구를 규명하는 중요하다. Otani 등¹⁾은 Ti_{1-x}Cr_xN (x = 0.2, 0.4, 0.7) 박막에 대한 대기중, 350~800°C에서 10분~5시간동안의 산화실험으로부터 산화물은 TiO₂ 외부층과 Cr₂O₃ 내부층으로 구성되며, x = 0.4 일때 내산화성이 최고이고 산화과정은 Cr의 외부확산과 산소의 내부확산에 의해 지배됨을 주장하였다. 이러한 산화기구는 TiCrN은 TiN과 CrN으로 구성되어 있는데, TiN의 산화는 산소의 내부확산에 의해 지배되고^{2,3)} CrN의 산화는 Cr의 외부확산에 의해 지배됨에^{4,5)} 근거하고 있다. 그런데, 저자 등⁶⁾은 대기중, 700~1000°C에서의 산화실험으로부터 TiCrN 박막내의 Ti가 적을수록, 즉 Cr이 많을수록 TiO₂ 형성 경향이 약해지고 Cr₂O₃ 형성 경향이 강해져 내산화성이 증대되며, TiCrN은 TiN과 CrN의 단순한 조합이 아니고 균질 혼합물이기 때문에 TiN의 산화는 CrN의 산화에 의해 영향을 받아서 TiCrN 박막의 산화기구는 산소의 내부확산, Cr과 Ti의 외부확산에 의해 지배됨을 주장하였다. 또한 산화막도 반드시 2층 구조로 되는 것은 아니고, 박막 내의 Ti/Cr비와 산화조건에 따라 (TiO₂+Cr₂O₃) 혼합단일층, (Cr₂O₃+TiO₂) 혼합단일층, 또는 표면으로부터 TiO₂/Cr₂O₃/(TiO₂+Cr₂O₃) 3층막도 생

성됨을 설명하였다.

Lee 등⁷⁾의 실험 결과인 Fig. 1(a)는 (Ti_{0.6}Cr_{0.4})N 박막을 대기중 900°C에서 20분 동안 산화시켰을 때의 횡단면 사진이다. Lee 등은 Fig. 1(a)를 '치밀한 Cr₂O₃ 내부층위에 다공질 TiO₂ 외부층이 형성되었다'라고 설명하였다. Fig. 1(b)는 동일 시편에 대해 Pt-marker 실험한 결과로서, 산화된 박막표면 위에 5 nm 두께로 증착된 Pt가 산화후 외부 Ti-잉여 산화물과 Cr-잉여 산화물 사이에 위치하고 있으므로 'TiCrN 박막의 산화는 Ti의 외부 확산과 O의 내부 확산에 의해 지배됨'을 주장하였다. 그리고, Lee 등⁷⁾은 TiO₂ 외부층이 형성되었으므로, Otani 등¹⁾과 저자 등⁶⁾이 주장하였던 Cr의 외부 확산은 발생하지 않음을 주장하였으나, Fig. 1(b)에서 Pt 위쪽에도 Cr이 어느 정도 존재하고 있어 Cr의 외부 확산도 일부 일어났는데도 불구하고, Lee 등⁷⁾은 실험 결과를 잘못 해석하였다고 사료된다. 만약, TiCrN 박막의 산화가 Ti의 외부 확산과 O의 내부 확산에 의해서만 지배된다면 산화막이 주로 Cr₂O₃층으로 되어있고 Ti도 일부 존재하고 있는 Fig. 2⁸⁾를 설명할 수 없게 된다.

본 연구의 목적은 저자 등의 기존 실험 결과⁶⁾를 바탕으로 Lee 등⁷⁾의 결과해석 오류를 수정하고, 정확한 TiCrN 박막의 산화기구를 제시하기 위함이다. 또한, 본 연구에서는 Otani 등¹⁾과 Lee 등⁷⁾은 언급하지 않았던 고온 산화시 기판원소의 거동도 설명하였다. 본 연구에서는 TEM 분석시 3 nm EDS 초점을 지닌 전자 현미경(300 kV)을 사용하였기 때문에 극소점의 화학 조성을 세밀히 분석할 수 있었으며, 상 관찰을 통해 산화막의 구조도 조

[†]E-Mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

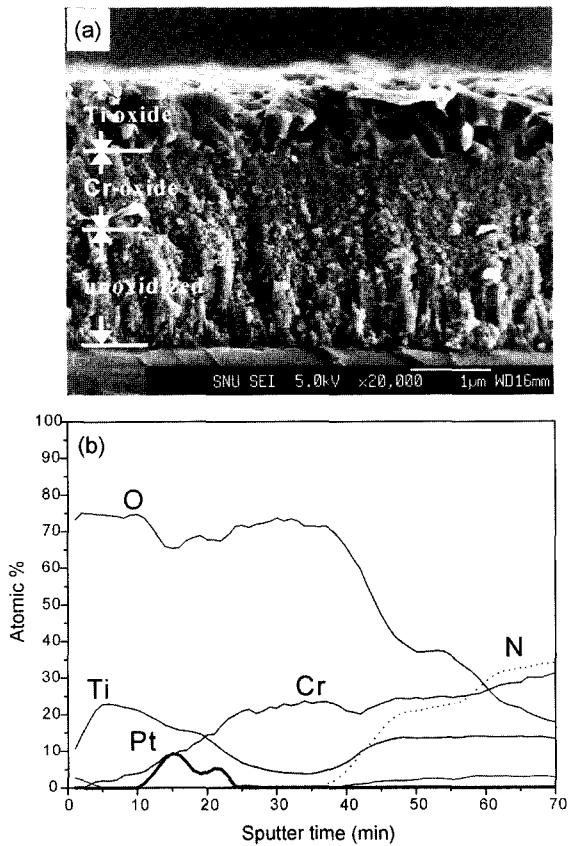


Fig. 1. $(Ti_{0.6}Cr_{0.4})N$ coating after oxidation at $900^{\circ}C$ for 20 min in air. (a) cross-sectional SEM image, (b) AES depth profile showing the location the Pt marker.⁷⁾

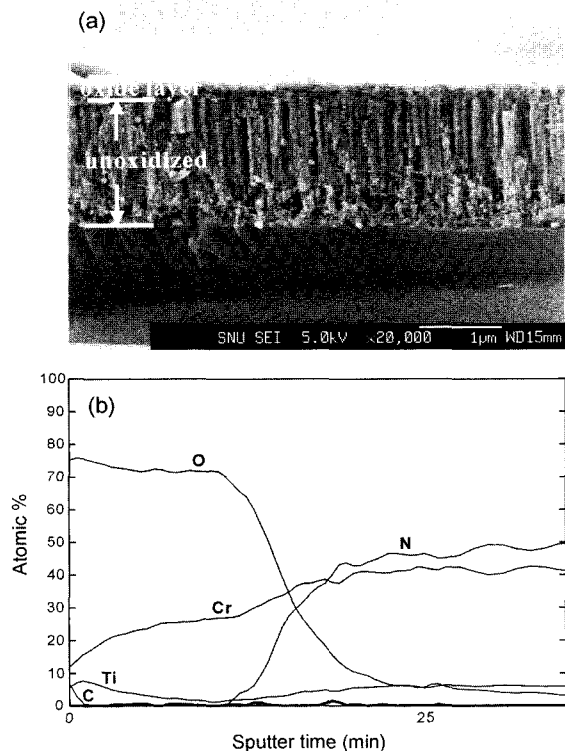


Fig. 2. Cross-sectional FE-SEM image and AES depth profiles of $(Ti_{0.2}Cr_{0.8})N$ coating after oxidation at $900^{\circ}C$ for 20 min in air.⁸⁾

사할 수 있었다.

2. 실험 방법

아크 이온 플레이팅법을 이용하여 $10 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$ 크기의 강기관(Fe-4.49Cr-1.31Mo-1.10Si-0.96V-0.42Mn-0.37C-0.03P-0.03S, wt%)의 양면에 $Ti_{31}Cr_{35}N_{34}$, $Ti_{14}Cr_{52}N_{34}$ 조성의 2종류 박막을 8~12 μm 두께로 증착시켰다. 시편 준비과정과 증착방법은 다른 논문⁶⁾에 상술되어 있다. 준비된 시편은 대기중, $800^{\circ}C$ 에서 50시간 동안 산화시킨 후 전자 현미경(TEM, Jeol), EPMA, X선 회절기(XRD)를 이용하여 분석하였다. TEM 시편은 산화막을 보존하기 위하여 Si dummy 관을 에폭시를 이용하여 접착시키고 약 30 μm 두께까지 연마한 후, 이온 밀링하였다.

3. 결과 및 고찰

앞으로 TEM/EDS 분석을 통해 증명될 바와 같이, Fig. 1에 대한 정확한 설명은 Ti의 외부확산이 일어나서 TiO_2 외부층이 형성되었고 일부 Cr도 외부확산하여 TiO_2 내에 고용되어 있었다로 수정되어야 하며, Fig. 2에 대한 정확한 설명은 Cr의 외부확산이 일어나서 Cr_2O_3 외부층이 형성되었고 일부 Ti도 외부확산하여 Cr_2O_3 내에 고용되어 있었다로 수정되어야 한다. 즉, 본 논문을 통하여 TiCrN의 산화기구는 Ti와 Cr의 외부 확산, O의 내부 확산에 의해 지배됨이 증명될 것이다.

Fig. 1(a)와 유사한 파단면 형상은 TiAl합금의 경우에서도 관찰된다. Fig. 3에서 산화막은 외부 조대한 TiO_2 결정립, Al_2O_3 중간층 및 내부의 미세한 (TiO_2, Al_2O_3) 결정립들로 구성되어있다. 이들 산화물 구성원인을 설명하는 TiAl합금의 산화기구는 다음과 같다.⁹⁾ 합금이 산소와 만나면 활성원소인 Ti가 먼저 산화되어 외부 TiO_2 산화막이 형성되고, 그 직하에는 Ti소모에 따라 Al의 농도가 높아져 Al_2O_3 중간층이 형성되고, 내부에는 $(TiO_2 +$

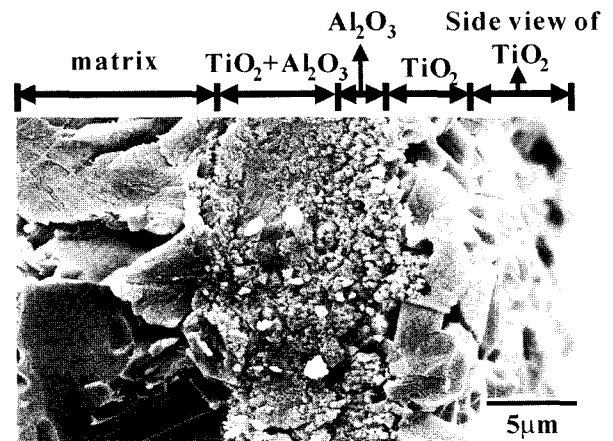


Fig. 3. Cross-sectional SEM image of the oxide scale formed on TiAl after oxidation at $900^{\circ}C$ for 60 hr in air.

Al_2O_3) 혼합층이 형성된다. Pt marker 시험 등에 의하면, 외부확산한 Ti에 의해 형성되는 TiO_2 외부층은 조대한 TiO_2 입자들로, 내부확산한 산소가 Ti, Al과 만남에 의해 형성되는 내부혼합층은 미세한 혼합 (TiO_2 , Al_2O_3) 산화물입자들로 구성된다. 그리고, Ti가 외부확산함에 따라 TiO_2 외부층 직하에는 Kirkendall 기공이 형성되고, (TiO_2 + Al_2O_3) 내부혼합층에는 상이한 산화물 부피팽창 등의 이유로 미세기공이 형성됨은 잘 알려진 사실이다. TiAl 합금의 산화기구는 다음과 같이 TiCrN 박막에도 적용할 수 있다.

Lee 등⁷⁾은 '다공질 TiO_2 외부층 아래에 치밀한 Cr_2O_3 내부층이 형성되었다'라고 Fig. 1(a)를 설명하였는데, TiO_2 외부층 자체가 다공질이 아니고, ' TiO_2 외부층 직하에 Kirkendall 기공이 생겼다.'라고 설명되어야 하며, 앞으로

TEM 사진에서 증명될 바와 같이 치밀한 Cr_2O_3 내부층이 형성되는 것이 아니고 '미세 기공을 지닌 (Cr_2O_3 + TiO_2) 내부 혼합층이 형성되었다'라고 설명을 수정하여야 한다. 또한 Fig. 1(a)에서 TiO_2 외부층의 결정립이 조대한 이유는 TiO_2 는 비양론적 화합물이어서 성장속도가 무척 빠르기 때문이며, (TiO_2 + Al_2O_3) 내부혼합층의 결정립이 무척 미세한 이유는 Ti와 Al이 한정된 좁은 지역에서 내부확산한 산소에 의해 경쟁적으로 산화됨이 주 원인으로 사료된다.

Fig. 4에 산화된 $\text{Ti}_{31}\text{Cr}_{35}\text{N}_{34}$ 박막에 대한 XRD, EPMA 및 TEM 분석결과를 나타내었는데, 본 결과는 Fig. 1⁷⁾과 대응된다. Fig. 4(a)에서 산화물은 다량의 TiO_2 와 소량의 Cr_2O_3 이고, 박막은 TiN과 CrN으로 구성되어 있음을 알 수 있다. EPMA 횡단면 분석결과인 Fig. 4(b)

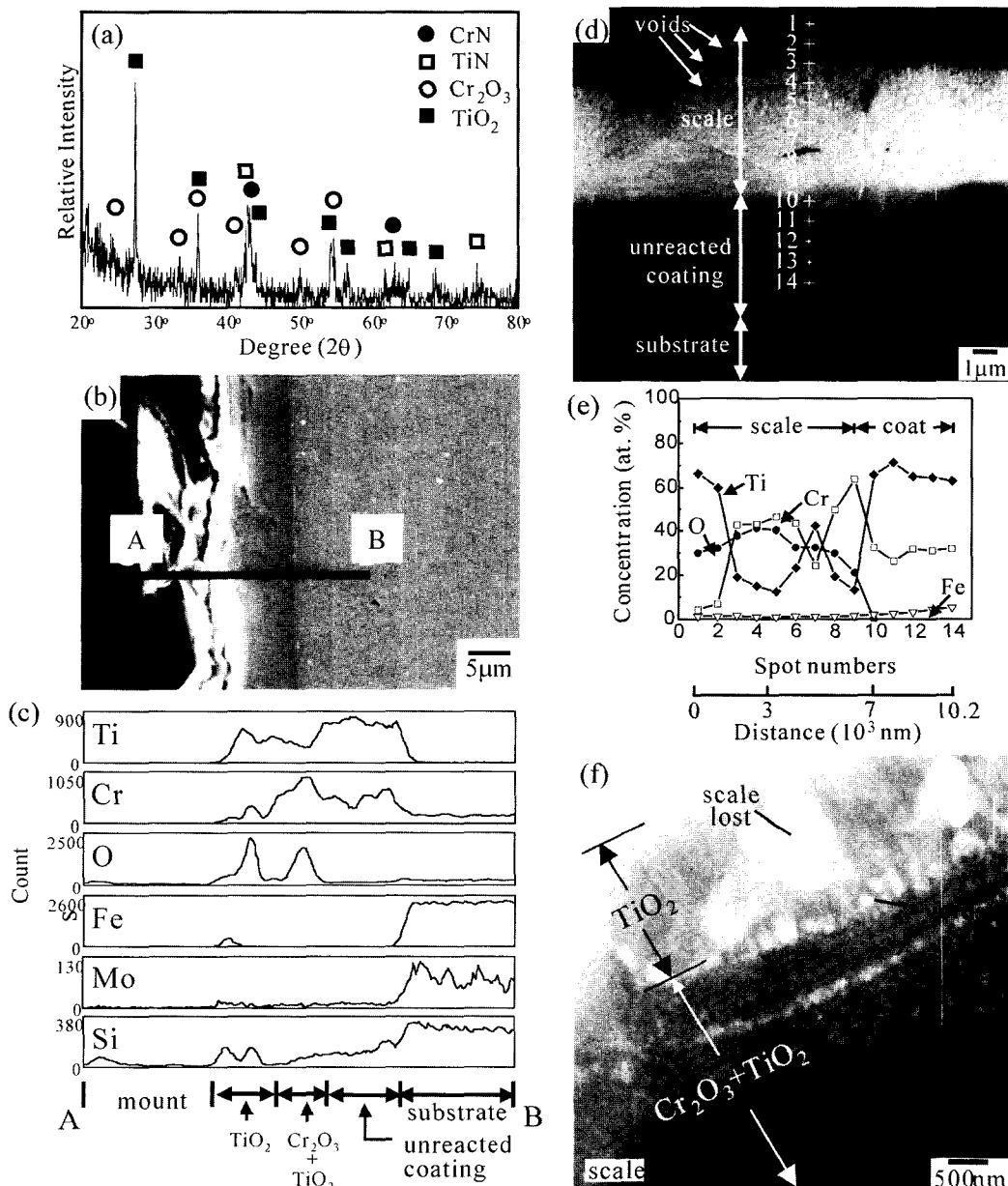


Fig. 4. $\text{Ti}_{31}\text{Cr}_{35}\text{N}_{34}$ coating after oxidation at 800°C for 50 hr. (a) XRD pattern, (b) EPMA image, (c) EPMA line profile across A-B,⁶⁾ (d) TEM image, (e) EDS line profile along 1 to 14, (f) enlarged TEM image.

와 (c)에서 표면으로부터 (TiO₂ 산화막)/(Cr₂O₃+TiO₂ 산화막)/(산화되지 않고 남아있는 TiCrN 박막)/(강기판)이 있음을 알 수 있다. 2층 산화막이 형성된 이유는 Ti가 Cr보다 활성원소이기 때문에 TiO₂ 외부층이 생겼고, 직하에서는 Ti소모에 따라 Cr이 응축되어 Cr₂O₃가 형성가능하여 (Cr₂O₃+TiO₂) 내부층이 생긴 것이다. 또한, 기판 원소 성분인 Fe, Mo, Si는 농도구배에 의해 산화막 쪽으로 확산하였다. TEM사진인 Fig. 4(d)에서 (산화막)/(산화되지 않고 남아있는 TiCrN 박막)/(강기판)이 보인다. 재질에 따라 상이한 이온 밀링속도에 따라 산화막은 밝게 보이고, 기판은 어둡게 보이고 있다. EDS점 분석 결과인 Fig. 4(e)에서 점 1~2는 Cr이온이 고용된 TiO₂ 외부산화막, 점 3~9는 (Cr₂O₃+TiO₂) 내부산화막, 점 10~14는 TiCrN 박막과 대응함을 알 수 있다. Fig. 3(f)는 점 1~6지역의 확대사진으로서, TiO₂ 외부산화막은 굵부적으로 시편준비 과정 중 유실되었고, TiO₂ 결정립은 약간 통통하고 길쭉한 모양을 하고 있으며, (Cr₂O₃+TiO₂) 내부산화막은 무척 미세한 결정립들로 구성되어 있다. TiO₂ 외부산화막과 (Cr₂O₃+TiO₂) 내부산화막 경계에는 Kirkendall 기공이 보이며, 내부 산화막 위쪽에서도 잘 배열된 미세 기공이 보인다.

Fig. 5는 산화된 Ti₁₄Cr₅₂N₃₄ 박막의 횡단면 분석결과로서, 본 결과는 Fig. 2⁸⁾과 대응된다. Ti의 함량이 낮아서 산화막은 비교적 둥근 Cr₂O₃ 결정립으로 구성되어 있고, TiO₂는 독립적으로 존재하지 않고 Cr₂O₃ 내에 고용되어 있다. Cr₂O₃는 Cr이온의 외부 확산에 의해 성장하므로¹⁰⁾ Ti도 Cr과 유사하게 어느 정도 외부확산되어 Cr₂O₃ 내에 고용되었다. 산화되지 않고 남아있는 TiCrN 박막에는 산소의 내부 확산에 의한 산소의 고용이 보이며, 기판 원소 Fe의 산화막 쪽으로 외부확산도 일어났다. Lee 등⁷⁾의 산화기구로는 Fig. 2 또는 5와 같은 Cr₂O₃ 외부산화막의 형성을 설명할 수 없다.

4. 결 론

대기 중 800°C, 50시간동안의 산화 실험으로부터 TiCrN 박막의 산화기구에는 다음과 같이 제안된다. 첫째, Ti₃₁Cr₃₅N₃₄ 박막과 같이 Ti의 함량이 비교적 높은 경우는 Ti의 외부확산에 의해 성장하는 TiO₂ 외부층과 산소의 내부확산에 의해 성장하는 (Cr₂O₃+TiO₂) 내부층이 생성된다. 둘째, Ti₁₄Cr₅₂N₃₄ 박막과 같이 Cr의 함량이 높은 경우는 Cr의 외부확산에 의해 성장하는 Cr₂O₃ 층이 생성된다. 어떤 경우에도 Ti, Cr은 항상 외부확산하여 TiO₂ 외부층 또는 Cr₂O₃ 층을 생성시킨다. 동시에 산소는 내부확산하고, 기판 원소는 외부확산한다.

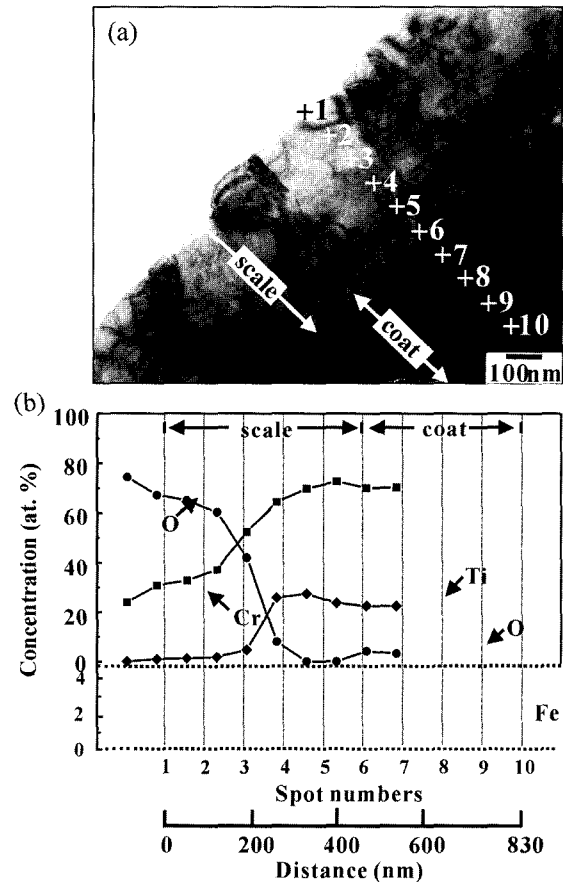


Fig. 5. Ti₁₄Cr₅₂N₃₄ coating after oxidation at 800°C for 50 hr. (a) TEM image, (b) EDS line profile along 1 to 10.

참 고 문 헌

1. Y. Otani and S. Hofmann, *Thin Solid Films*, **287**, 188 (1996).
2. J. J. Nainaparampil, J. S. Zabinski and A. Korenyi-Both, *Thin Solid Films*, **333**, 88 (1998).
3. J. Vetter, H. J. Scholl and O. Knotek, *Surf. Coat. Technol.*, **74/75**, 286 (1995).
4. M. Pakala and R. Y. Lin, *Surf. Coat. Technol.*, **81**, 223 (1996).
5. R. Sara, R. B. Inturi and J. A. Barnard, *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 42 (1996).
6. D. B. Lee, M. H. Kim, Y. C. Lee and S. C. Kwon, *Surf. Coat. Technol.*, **141**, 232 (2001).
7. K. H. Lee, S. J. Jung, J. J. Lee and C. H. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 423 (2002).
8. Kwang Hee Lee, Ph.D thesis, Seoul National University (2002).
9. D. B. Lee, Y. C. Lee, Y. J. Kim and S. W. Park, *Oxid. Met.*, **54**, 575 (2000).
10. D. B. Lee, Y. C. Lee and S. C. Kwon, *Surf. Coat. Technol.*, **141**, 227 (2001).