[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 13, No. 9 (2003)

이온빔 보조 증착법을 이용한 STS 316L 박막 합성에 관한 연구

이준희† · 송요승 · 이건환* · 이구현* · 이득용** · 윤종구***

한국항공대학교 재료공학과
*한국기계연구원 표면연구부
**대림대학교 정보재료공학과
***기술표준원 전자거래표준과

A Study on the Fabrication of STS 316L Films by Ion Beam Deposition with Ion Source

J. H. Lee†, Y, S, Song, K. H. Lee*, K. H. Lee*, D. Y. Lee** and J. K. Yoon***

Department of materials engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 412-791, Korea
*Surface Engineering Department, KIMM, Changwon 440-746, Korea
**Department of materials information, Daelim college 431-715, Korea
***Department of electronic technology and standards, ATS 427-716, Korea

(2003년 7월 14일 받음, 2003년 9월 3일 최종수정본 받음)

Abstract The thin films of 316L stainless steel were made on glass and S45C substrate by Ion beam assisted deposition with reactive atmosphere of argon and nitrogen. The films were deposited at the various conditions of ion beam power and the ratios of Ar/N_2 gas. Properties of these films were analyzed by glancing x-ray diffraction method(GXRD), AES, potentiodynamic test, and salt spray test. The results of GXRD showed that austenite phase could be appeared by N_2 ion beam treatment and the amount of austenite phase increased with the amount of nitrogen gas. The films without plasma ion source treatment had the weak diffraction peak of ferrite phase. But under the Ar plasma ion beam treatment, the strong diffraction peaks of ferrite phase were appeared and the grain size was increased from 12 to 16 nm. Potentiodynamic polarization test and salt spray test indicated that the corrosion properties of the STS 316L films with nitrogen ion source treatment were better than bulk STS 316L steel and STS 316L films with Ar ion source treatment.

Key words ion beam assisted deposition, ion source, stainless steel coating, potentiodynamic, salt spray

1. 서 론

이온 플레이팅 공정은 1960년대 중반 Mattox[1]에 의해 개발되어진 것으로 박막의 코팅 증착시 기판으로의 연속적인 이온 충돌이 코팅막의 물성에 미치는 영향이 연구되어 왔다. 특히 IBAD공정은 비싼 장비문제, 균일한 증착막 형성의 어려움에도 불구하고 입사 이온의 운동에너지와 이온 Flux, 입사각 등을 독립적으로 조절할 수 있어 코팅막의 성장 기구를 해석하고 규명하는데 유리하며 저압 공정이 가능하다는 장점으로 인해 그 가치를 인정받고 있다.

상온에서 코팅 처리된 Stainless steel 박막은 고유의 오스테나이트 구조(fcc)를 갖지 못하고 페라이트 구조(bcc)를 갖는다.[2-5] 이런 페라이트 코팅의 내식성은 bulk 스테인리스에 비해 특성이 떨어지므로 내식성 향상을 위해서는 오스테나이트 구조를 이루는 것이 바람직하다. 페라이트 구조를 오스테나이트 구조로 바꾸기 위해서는 500°C 이상[2]의 고온에서 박막을 합성하거나 오스테나이트 모재를 이용하여 에피탁시 성장을 시켜야 한다고 보고 되고 있으나 이는 기판재료의 제한이 따르게 되는 문제점을 가지고 있다. 최근 오스테나이트 구조를 만들기 위한 가장 이상적인 방법으로는 Argon/Nitrogen gas mixture에 의한 Stainless steel 박막 합성이 유효하다고 알려지고 있다.[6] A. Rechsreiner[7]에 의하면 이런 nitrogen이 함유된 ion beam을 사용하여 합성된 stainless steel은 부식특성의 약화 없이 높은 강도와 우수 한 마모특성을 갖는다고 한다. 현재 stainless steel의 박막 합성시 nitrogen 효과에 대한 정확한 매카니즘은 아직 밝혀지지 않고 있으며, 최근 많은 연구들이 진행중에 있다.

본 연구에서는 IBAD 공정을 이용하여 Ar/N_2 gas 비율에 따라STS 316L 박막을 합성하여 각 시편의 결정구조 및 조성 변화를 알아보았고, 질소 첨가에 따른 내식성 평가를 하였다.

†E-Mail : joonhee200@hotmail.com

2. 실험 방법

본 실험에서는 가로 7.5 cm, 세로 2.5 cm, 두께 1 cm인 glass를 기판으로 사용 하였으며, 모든 시편은 모재 표면의 유기물 제거를 위해 아세톤으로 약 20분간 세척 후 건조하여 사용하였다. 염수분무 시험용 시편은 직경 18 mm, 두께 8 mm인 원통형의 S45C강을 사용하였다. S45C강은 3 μm 다이아몬드 페이스트로 경면연마한 후 세척하여 건조시킨 것으로 화학 조성표는 Table 1에 나타내었다. 건조된 시편들은 내열테입을 이용하여 기판에 부착한 후 기판을 챔버내에 장착하여 1×10^{-5} torr 이하가 되도록 진공배기 처리 하였다. 실험은 Table 2에서와 같이 (a) ion beam power와 (b) Ar/N_2 gas의 합성비를 공정변수로 하여 코팅처리 하였다. 본 실험에 사용된 공정은 Kaufman ion source를 이용하여 Ar/N_2 gas를 bombarding 처리하며 Thermal evaporation 방법에 의해 코팅하는 IBAD 방식에 따라 실행하였으며 그 모형을

Table 1. Chemical composition of S45C (in wt.%)

조성	C	Si	Mn	P	S	Fe
(wt %)	0.45	0.25	0.75	0.03	0.03	balance

Table 2. Process condition of the STS 316L films with varing amount of Ar ion beam power and Ar/N_2 gas ratio.

(a) ion beam power (Ar gas)

Parameter	Ion beam power (W)	Vacuum pressure(torr)	Thickness (nm)
No IBAD	0	1×10^{-5}	500±10
IBAD (Ar gas)	108	2.5×10^{-4}	160±5
	144		
	164		
	306		

(b) Ar/N_2 gas ratio (Ion beam power : 144W)

Parameter	Processing gas gas	Gas flow (sccm)	Thickness (nm)
IBAD (Ar/N_2 gas)	Ar	40	160±5
	Ar + N_2 (10 : 1)	Ar : 40 N_2 : 4	
	Ar + N_2 (10 : 2)	Ar : 40 N_2 : 8	
	Ar + N_2 (10 : 3)	Ar : 40 N_2 : 12	
	Ar + N_2 (10 : 4)	Ar : 40 N_2 : 16	
	Ar + N_2 (10 : 5)	Ar : 40 N_2 : 20	
	Ar + N_2 (10 : 7)	Ar : 40 N_2 : 21	
	Ar + N_2 (10 : 10)	Ar : 30 N_2 : 30	

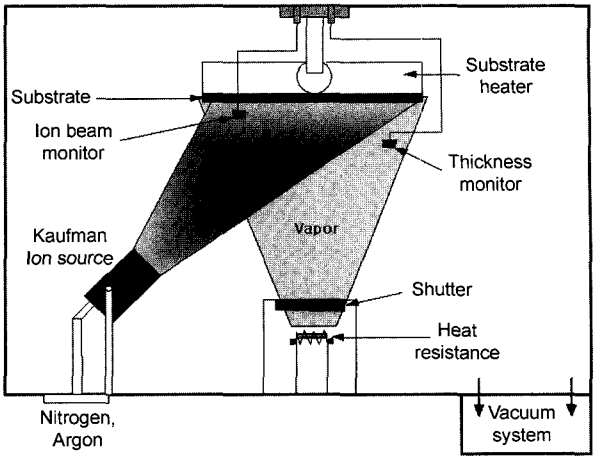

Fig. 1. Schematic diagram of the deposition by IBAD method.

Fig. 1에 나타내었다. 코팅 전 기판 표면의 먼지나 이물질을 제거하기 위해 40 sccm의 Ar gas를 이용하여 20분 동안 bombarding 처리하였다.

시편의 결정구조 분석은 독일의 Rich. SEIFERT & CO.사의 XRD 장비를 이용하여 입사각 고정식의 GXRD (Glancing X-Ray Diffraction)을 측정하였다. 코팅 처리시 원 시료인 bulk stainless steel 316L과의 결정구조 차이를 비교하였고, Ar/N_2 gas를 이용한 ion beam 처리시 gas 합성비에 따른 결정구조 변화를 알아보았다. 그리고 코팅막의 두께에 따른 성분조성을 AES 분석을 통해 알아보았다.

코팅막의 내식특성은 SI 1286, WMPG1000 Multi Pot/Gal Potentiostat 장비를 이용한 동전위 분극시험(Potentiodynamic test)과 일본 SUGA사의 Salt spray tester 장비 (Model ST90)를 이용한 염수분무 시험을 하였다. 동전위 분극시험은 포화칼로멜 전극(Saturated calomal electrode, SCE)을 기준전극으로 사용하였고, 상대전극은 Ag/AgCl을 사용하였다. 분극 실험에 사용된 용액은 3.5% NaCl, 0.1 M H_2SO_4를 사용 하여 상온(25°C)에서 실시하였다. 실험 실시 전에 용액내의 용존산소를 제거하기 위해 1시간동안 질소 가스로 탈기처리 하였으며, 부식전위의 안정화 처리를 30분간 실시하였다. 염수분무 시험은 5% NaCl용액으로 S45C와 Glass 기판에 따라 처리 조건을 달리 하여 ASTM B 117에 따른 실험 방법에 따라 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Stainless steel 316L 박막의 결정구조 및 조성 분석

3.1.1. Ar gas를 이용한 Ion beam 처리시 결정구조 분석

Thermal evaporation에 의해 코팅된 Stainless steel 316L 피막과 bulk Stainless steel 316L과의 결정구조의 차이를 Fig. 2에 나타내었다. (a)의 Coated 316L film은

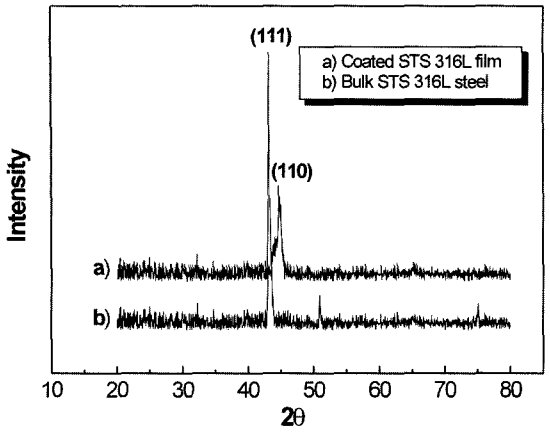

Fig. 2. GXRD spectra of the STS 316L bulk and film.

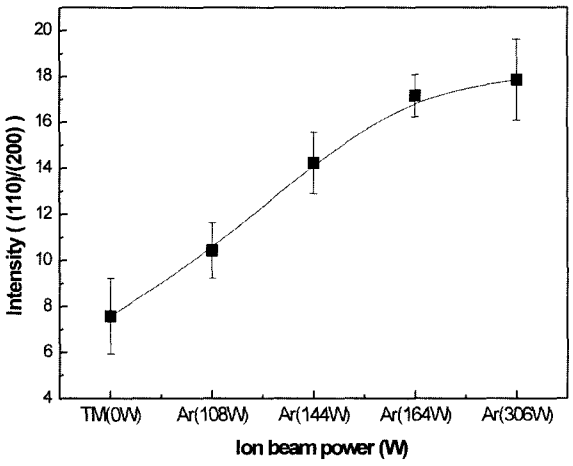

Fig. 3. Variation of ((110)/(200)) as a function of the Ar ion beam power.

(110) 방향의 α-페라이트 구조(bcc)를 갖는 반면 (b)의 Bulk 316L stainless steel은 (111) 방향의 γ-오스테나이트 구조(fcc)를 가지고 있다. 이것은 기존의 다른 증착 방식에 의한 Stainless steel 박막 코팅 연구[2-5] 결과에서와 동일한 결과를 나타낸 것으로 상온에서의 코팅막 형성시 $\gamma > \alpha$ 상으로의 변태가 열역학적으로 안정한 것으로 알려져 있다. Fig. 3은 Ar gas를 이용한 ion beam 처리시 ion beam power에 따른 (110)/(200)의 비율값을 나타낸 것이다. Y. J. Mao[8]에 의하면 Ar Ion beam의 bombardment energy를 증가시키면 주 결정방향으로의 결정화도가 증가하다가 일정 energy가 넘어서면 감소한다고 하였다. 본 연구에서도 ion beam의 power 를 증가시킴에 따라 (110) 방향으로의 결정화가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4는 Ion beam power에 따른 grain size를 Scherrer 공식을 이용하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. 기존 W. Ensinger[9]에 의한 연구결과 Ar gas를 이용한 ion beam 처리시 ion beam 처리하지 않은 시편에 비해 grain size가 증가하게 되고 ion beam의 세기를 증가시킬수록 grain size가 증가한다는 연구결과

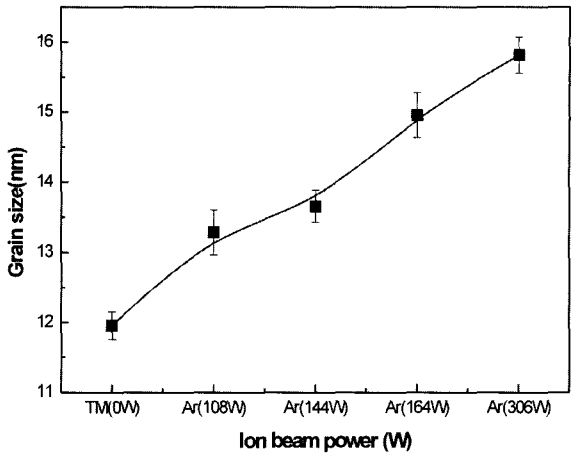

Fig. 4. Grain size of the STS 316L film with varied Ar ion beam power.

가 보고 되고 있다. 본 연구에서도 초기 TM(Thermal evaporation)방식에 의해 코팅된 시편에서는 11.9 nm의 입자 크기를 가진 반면, Ion beam을 이용한 시편에서는 TM 시편에 비해 grain size가 증가하여 306 W의 ion beam 처리시 15.8 nm까지 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.2.2. N_2 gas를 이용한 Ion beam 처리시 결정구조 분석

Ar gas를 이용한 ion beam 처리시 결정구조의 변화는 일어나지 않았다. 그러나 N_2 gas가 합성된 시편은 결정구조의 변화가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 5는 Ar gas와 N_2 gas 비율에 따른 결정구조의 변화를 나타낸 것이다. N_2 gas의 비율이 10%까지는 어떠한 결정구조의 변화도 관찰되지 않았으며, (b) N_2 gas의 비율이 30% 이상이 되면 (111)방향의 오스테나이트 구조(fcc)가 나타나는 것을 알 수 있었다. N_2 gas의 비율을 점차적으로 증가시키면 (111)방향의 fcc 구조가 점차적으로 성

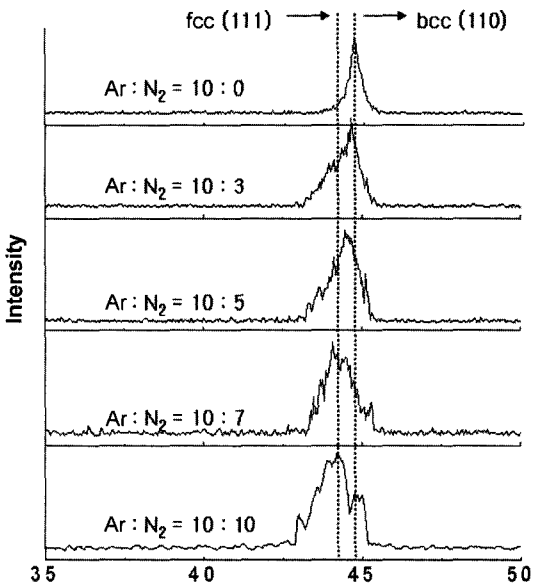

Fig. 5. GXRD spectra of the STS 316L film with various Ar/N_2 gas contents.

장하는 것을 알 수 있었는데 이것은 질소 원자가 원자 내에 침입형 고용체로 존재하게 되어 이것이 bcc인 페라이트 구조 보다는 fcc인 오스테나이트 구조의 오스테나이트를 안정화시키는 결과를 가져오기 때문이다. 따라서 N_2 gas가 첨가된 시편은 TM 시편이나 Ar gas만을 이용하여 합성된 시편에 비해 원시료인 bulk Stainless steel 316L과 유사한 결정구조를 가지게 되며, 이런 오스테나이트 구조의 생성은 부식특성[10,11] 및 마모 특성[12,13] 향상을 이끌어 낼 수 있다고 알려져 있다.

Ar gas와 N_2 gas를 이용한 ion beam 처리시 코팅막의 깊이에 따른 AES 분석을 Fig. 6에 나타내었다. (a)는 Ar gas를 이용한 시편의 depth profile을 나타낸 것이고 (b)는 Ar과 N_2 gas의 비율을 1:1로 코팅 처리한 시편의 분석 결과를 나타낸 것이다. (a) Ar을 이용한 ion beam 처리 시편에 비해 (b) Ar/N_2 합성에 의한 시편이 깊이에 따른 조성 변화가 심하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이것은 침입형 원소인 질소 원자들이 코팅막으로 불균일하게 침투하였기 때문이라 사료되며, 이런 박막 내부의 많은 질소 함량에 의해서 코팅막의 결정구조가 페라이트 구조에서 오스테 나이트 구조로 변한 것으로 여겨진다.

3.2. Stainless steel 316L 박막의 내식성 평가

3.2.1. Potentiodynamic test (동전위 분극 시험)

코팅처리 조건에 따른 코팅막 자체의 부식특성을 평가

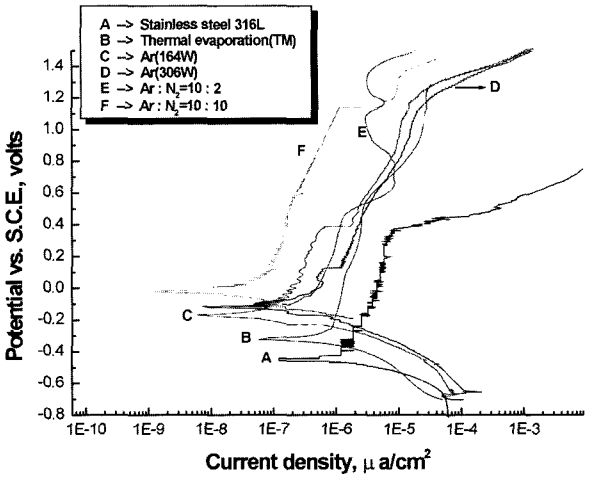

Fig. 7. Polarization curves of STS 316L films on glass substrate with various deposition conditions in 3.5% NaCl solution.

하기 위하여Glass를 기판 으로하여 동전위 분극실험을 하였다. Fig. 7은 3.5% NaCl 용액에서의 동전위 분극 곡선을 나타낸 것이다. 일반적으로 코팅 처리된 Stainless steel films은 원시료인 bulk stainless steel 316L 보다 우수한 부식특성을 나타냈다. 이는 Ar/N_2 gas가 합성된 Stainless steel 박막은 일반적인 Stainless steel보다 3.5% NaCl 용액에서Pitting corrosion resistance가 우수하다는 결과[14,15]와 일치하는 것으로 원시료가 -0.52 V의 부식 전

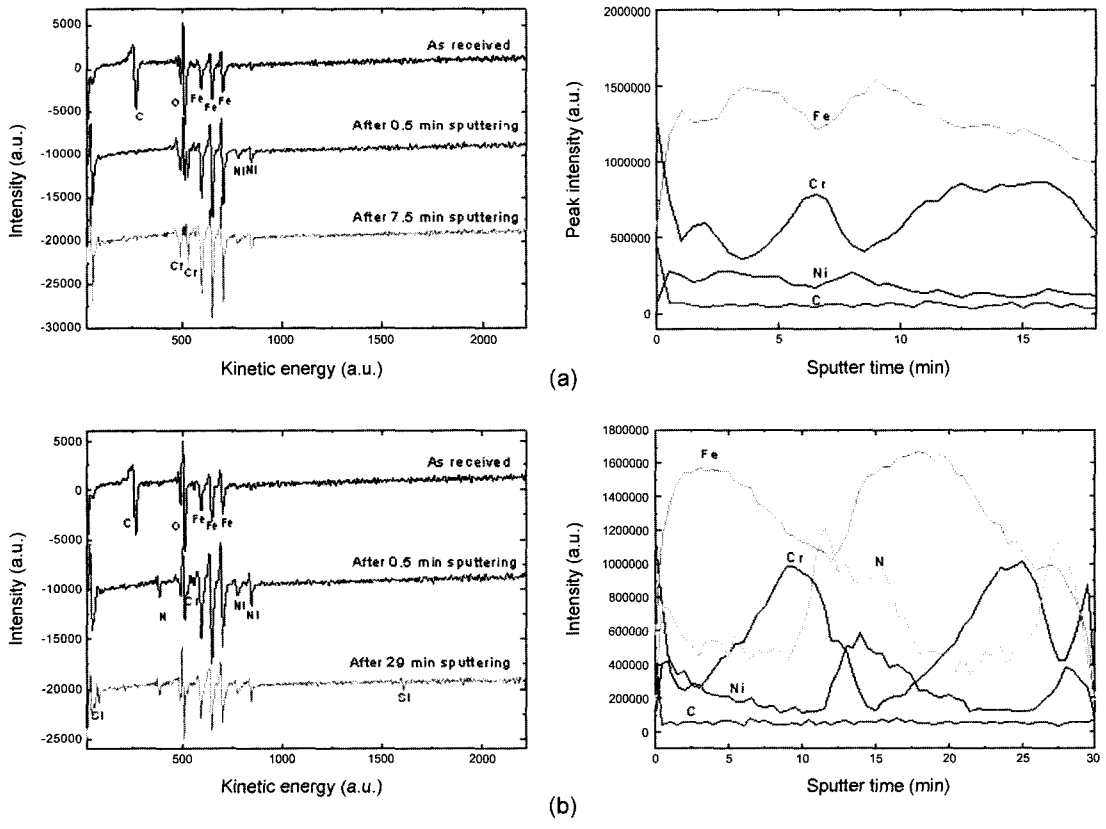

Fig. 6. Results from AES analysis in STS 316L films. (a) Ar ion beam($Ar:N_2=1:0$) (b) N_2 ion beam($Ar:N_2=1:1$)

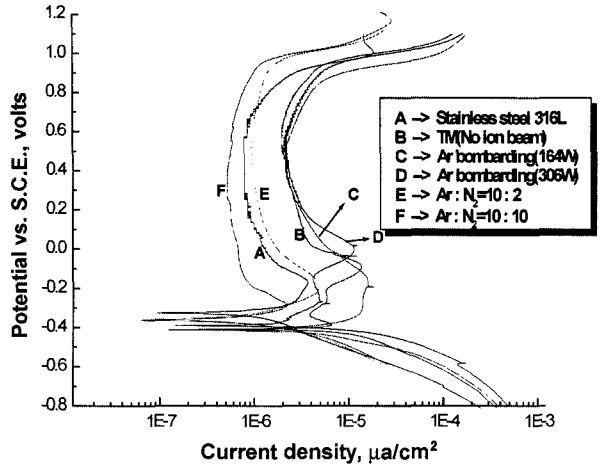

Fig. 8. Polarization curves of STS 316L films on glass substrate with various deposition conditions in 0.1M H_2SO_4 solution.

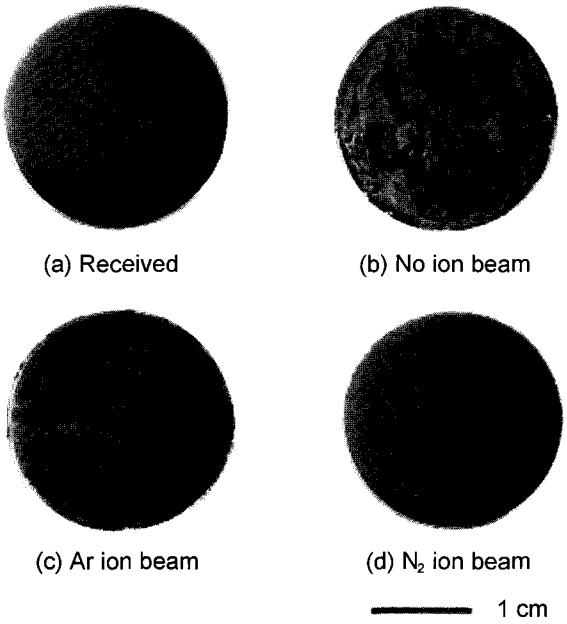

Fig. 9. Images of stereoscopic microscope after salt spray test.

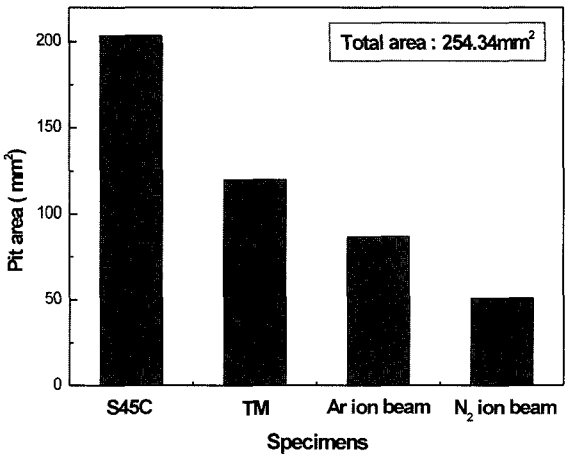

Fig. 10. Image analysis results for all types of sample shown as total pitted area.

값을 가졌다. 또한 Stainless steel 316L은 Pitting potential이 0.4 V에서 발생하였지만, TM 시편은 1.2 V의 높은 전압에서도 부동태 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 그리고 Ar gas나 N_2 gas에 의한 ion bombarding 처리시 TM 시편보다 더 우수한 부식 특성을 가졌다. 특히 Ar gas와 N_2 gas의 비율이 1:1로 합성된 시편은 거의 0 V의 높은 부식전위값을 가졌다. Fig. 8은 0.1 M H_2SO4 용액에서의 동전위 분극곡선을 나타내었다. 0.1 M H_2SO4에서는 NaCl 분위기에서와는 달리 코팅처리된 시편들에 비해 원시료인 Stainless steel 316L이 일반적으로 더 우수한 부식 특성을 나타내었다. 코팅시편들은 TM이나 Ion beam 처리한 시편의 특별한 차이가 나타나지 않았으며, 원시료가 -0.3 V의 부식전위로 코팅시편들보다 높은 값을 나타났고, 부동태 영역도 1×10^{-6} mA의 낮은 전류값에서 나타나는 것을 알 수 있었다. 하지만 N_2 gas가 합성된 시편은 거의 원시료인 bulk STS 316L과 유사한 거동을 보였으며 특히 Ar gas와 N_2 gas가 1:1로 합성된 시편은 원시료보다 더 우수한 부식 특성을 나타내었다.

3.2.2. Salt spray test(염수분무 시험)

염수분무 실험은 5% NaCl 용액에서 12시간동안 분무시킨 것으로 Fig. 9에 염수분무 시험후 실체현미경 관찰 결과를 나타낸 것이다. (b) TM 시편은 심한 녹발생 으로 인해 녹이 흘러내린 자국이 육안으로 관찰되었다. 시편의 외곽부나 중앙부 모두 심한 pitting으로 인해 넓은 면형태로 부식이 일어났다. 반면 Ion beam 처리된 시편은 TM 시편에 비해 우수한 특성을 나타난 것을 알 수 있었다. (c) Ar gas ion beam 처리된 시편에서는 시편 외부에 pitting이 발생한 반면 내부에서는 TM 시편에 비해 양호한 표면 상태를 나타내었고 (d) N_2 gas ion beam 처리된 시편은 가장 양호한 특성을 나타낸 것을 알 수 있었으며 특히 시편 내부에서는 pitting의 발생이 거의 일어나지 않은 것을 관찰 할 수 있었다. 염수분무 시험 후 Image analysis를 통한pitting area의 측정은 Fig. 10에 나타내었다. TM 시편은 전체 면적의 약 50% 가까이 pitting이 일어났으며, Ion beam 처리된 시편들은 TM 시편에 비해 비교적 표면 pitting이 적게 형성된 것을 알 수 있었다. 특히 N_2 gas가 첨가된 Ion beam 처리시 TM 시편에 비해 절반 정도의 pitting 면적을 가지는 가장 양호한 상태를 나타내었다. Fig. 11은 염수분무 시험 후 각 시편의 SEM 관찰 결과를 나타낸 것이다. TM시편은 표면의 심한 pitting으로 인하여 코팅층 뿐만 아니라 기판인 S45C도 심하게 부식되어 (a)의 S45C강과 유사한 부식형태를 보였다. 반면, Ar Ion beam 처리된 시편 (c)는 TM 시편에 비해 양호한 표면 상태를 나타냈으며 특히 (d)의 N_2 gas가 첨가된 ion beam 처리시 가장 양호한 상태를 나타내었다.

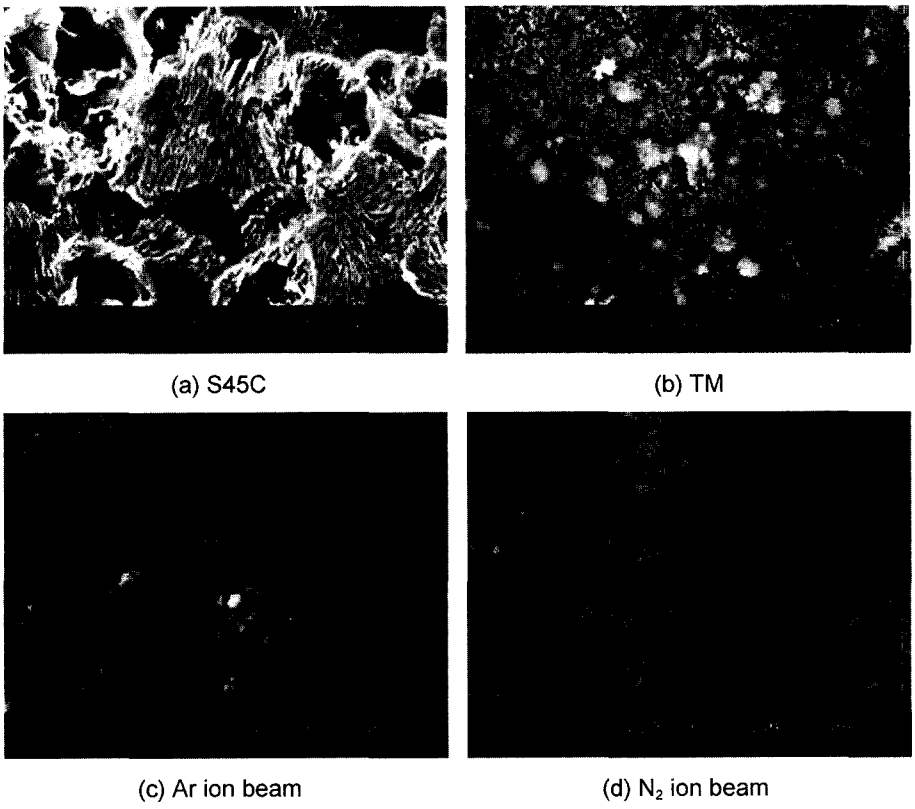

Fig. 11. SEM images of microstructures with various coating condition after salt spray test.

4. 결 론

Thermal evaporation에 의해 증착된 STS 316L 피막은 원시료인 bulk STS 316L의 (111)방향의 오스테나이트 구조를 갖지 못하고 (110)방향의 페라이트 구조를 가졌다. Ar gas에 의한 ion bombarding 처리시 결정구조 변화는 없지만 ion current density의 증가에 따라 결정화도가 증가 하였으며, grain size도 증가하였다. N_2 gas에 의한 ion bombarding 처리시 원시료의 결정구조인 (111) 방향의 오스테나이트 구조가 나타났다. Glass 위에 코팅된 STS 316L film의 경우 3.5% NaCl 용액에서는 bulk STS 316L보다 더 우수한 부식특성을 가졌으며, 0.1 M H_2SO_4 용액에서는 코팅된 시편보다 bulk 316L이 더 우수한 부식특성을 나타내었다. 그러나 두 경우 모두 N_2 gas를 이용한 ion beam 처리시 가장 우수한 부식 특성을 나타내었다. 염수분무 시험 결과 Thermal evaporation에 의한 시편은 심한 pitting으로 인해 면단위로 pitting이 일어나 녹물이 흘러내린 것을 육안으로 관찰 할 수 있었고, ion beam을 이용한 시편은 비교적 양호한 특성을 나타내었다. 특히 N_2 gas를 이용한 ion bombarding 처리시 가장 우수한 부식특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. D. M. Mattox, "Film deposition using accelerated ions", Electrochemical Technology., **2**, 295 (1964).
2. S. D. Dahlgren, Metall. Trans., **1**, 3095 (1970).
3. J. Koskinen, P. Torri, J. ol. P. Hirronen, A. Mahiout and A. Stanishevsky, Surf. & Coat. Technol., **80**, 57 (1997).
4. P. Gutier, A. Darbeida, A. Billard, C. Frantz and J. van Stebut, Surf. & coat. Technol. **114**, 148 (1999).
5. B. A. Shedden, F. N. Kaul, M. Saman and B. Window, Surf. & coat. Techol., **97**, 102 (1997).
6. A. Bourjot. M. Foos, C. Frantz, in Proc. Int. Conf. Plasma Surface Engineering, vol. 2, DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, FRG, (1989) pp.777-784
7. A. Rechsteiner and M. Speidel, Proc. Of the 1st European Stainless Steel Conference, Florence, **2**, 107 (1997).
8. Y. J. Mao, B. Y. Jiang, C. X. Ren, X. H. Liu and S. C. Zou, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B **135**, 492 (1998).
9. W. Ensinger and K. Volz, Materials Science and Engineering, **A253**, 234 (1998).
10. M. Samandi, B. A. Shedden, D. I. Smith, G. A. Collins and R. Hutchings, J. Tendys, Surf. Coat. Technol., **59**, 261 (1993).
11. M. K. Lei and Z. L. Zhang, J. Vac. Sci. Technol., **A15**, 421 (1997).
12. D. L. Williamson, J. A. Davis, P. J. Wilbur, J. J. Vajo, R. Wei and J. N. Matosian, Nucl. Instrum. Methods phys. Res., **B127/128**, 930 (1997), And references therein.
13. W. Moller, S. Parascandola, T. Telbizova, R. Gunzel and E. Richter, Surf. Coat. Technol., **136**, 73 (2001).
14. M. O. Speidel and R. M. Pedrazzoli, Mater. Perform, September, 59 (1992).
15. R. Lagneborg, proc. Int. Conf. on Stainless Steels, China, June, 10-13 (1991), **1**, 11 (1991).