

화학증착법에 의한 강에의 알루미나 피복에서 구조-성질-과정에 관한 연구

최진일
단국대학교 재료공학과

The Study of Structure-Property-Process in Alumina Coating of Steel by Chemical Vapour Deposition Process

Jean Il Choi

Dep't of materials engineering, Dan Kook University,
Cheon-An 330-180

Aluminium Oxide was deposited with a C.V.D. - technique on various substrates. The effects of various treating condition such as temperature, time, heat resistance and composition of substrates were investigated in order to understand the relationship of structure, property and process.

Grain size depends upon the activity of adsorption site and coarsened with increasing temperature and time.

Deposition rate decreases in order of electrolytic iron, carbon steel, STS430 and STS304, since the active site for adsorption of reactant was more decreased for Cr and Ni than Fe.

Oxidation resistance of alumina coated specimens improved markedly and that of stainless steel was prominent.

1. 서론

반응물인 물분자의 평균자유행로를 lengthen하게 함으로써¹⁾ 다양한 종류의 thin film을 균일하게 피복시킬 수 있는 Chemical Vapour Deposition Process는 현대산업의 여러분야에서 실용²⁾되고 있는데 이중 $AlCl_3-H_2-CO_2$ 계에 의해 얻어지는 Alumina는 화학적으로 안정하고 내열, 내마멸성이 우수하므로 금형이나 Turbine blade 같은 내열합금제조에 이용³⁾되고 있다.

그런데 C.V.D Process는 일반적으로 고상생성물

과 가스적인 반응산물의 연속적인 반응을 포함하는 chemical Process와 흡착, 표면확산, 핵생성, 성장을 일으키는 Physical process의 두 평행한 Process가 동시에 진행되는 것으로 고려되므로 온도, 시간, 과포화도, 기재성분등의 매개변수들이 증착층과 증착층의 성질 및 구조에 미치는 영향이 매우 크므로 Structure-Property-Process의 관계를 증기상으로부터 응축에서 핵생성과 성장기구의 고려로부터 접근하여 이해하는 것은 중요하다.

따라서 본 연구에서는 전해철, 탄소강, stainless 강 등을 기체로 하여 화학증착법으로 Alumina를

피복시킬때 각종증착조건(온도, 시간, 기체성분, 과포화도)의 변화가 증착층의 성장속도와 조직에 미치는 영향과 이들의 기계적성질을 조사하여 Structure-Property-Process 관계를 이해하고 증착과정에서의 반응기구를 구명하고자 한다.

2. 이론적 배경

증착층의 평균두께에 대한 불연속적인 증착현상은 석출물이 핵생성과 성장과정에 의해 형성되는 것으로 알려져 있으며⁴⁾ 그 과정은 임계크기의 Cluster가 Super-Critical한 상태가 되어 안정한 핵이 되는데 이 안정한 핵이 Substrate표면의 결점결함같은 곳에 우선적으로 형성되고 여기에 표면의 Kink와 Ledge에 흡착된 개개원자의 첨가에 의해 성장되는데⁵⁾ 성장에서 핵의 합체, misorient에 따른 결정구조결함, 우선성장 habit에 따른 texture등의 정보가 중요하므로 부착물질의 최종구조에서 재핵생성, 재결정, 2차상물질의 상호부착이 고려되어야 한다.

이상과 같이 석출물의 구조는 온도, 압력, 기체성분과 같은 성장 System과 조건에 따라서 다결정, 단결정, 분말, whisker, 비정질, 이방정 등의 각종구조를 나타내므로 여기서는 각종기체에 Alumina를 피복시킬 때 몇개의 특징있는 curve와 조직을 구조론적 관점에서 분류하고 최종구조의 기계적 성질을 조사하여 Structure-Property-Process 관계를 이해하고자 한다.

2-1 증착구조에 미치는 과포화도와 온도의 영향

Blocher 등⁶⁾이 P.V.D법에서 핵생성과 성장구조를 기초로한 증착구조를 과포화도와 온도에 따라 도시한 것이 Fig. 1 인데 이런 경향은 C.V.D 증착물에 대해서도 적용될 수 있다. 그런데 C.V.D에서의 과포화도는 반응성분의 input분압에 대한 평형분압의 비이므로⁷⁾ 다음과 같이 나타낼 수 있다.

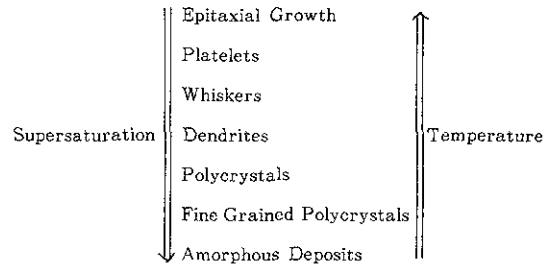


Fig. 1 The effects of supersaturation and temperature on the structure of codensed materials

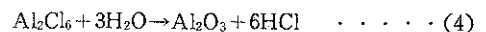
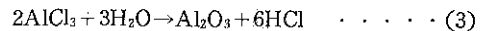
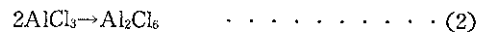
$$\Sigma = P_i, \text{ in}/eq P_i$$

Σ_i : 성분 i 에서의 과포화도

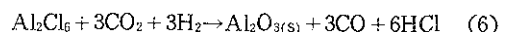
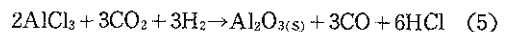
$P_i, \text{ in}$: i 성분의 input분압

$eq P_i$: i 성분에서의 평형분압

또 AlCl₃-H₂-CO₂계에서의 Al₂O₃ 화학증착의 기초반응은 다음과 같다.



이러한 반응들은 다음의 복합반응으로 요약할 수 있다.



1) 반응에 대한 과포화도는 $\Sigma H_2O = P_{CO_2, \text{ in}}/eq P_{CO_2}$.

2) 반응에 대한 것은 ΣAl_2Cl_6 와 ΣAl_2Cl_6 가 동일한 것으로 고려하고 또 H₂는 과잉으로 존재한다고 하면 전체적인 과포화도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Sigma = \frac{P_{AlCl_3, \text{ in}}^2 \cdot P_{CO_2, \text{ in}}^3 \cdot P_{H_2, \text{ in}}^3 \cdot eq P_{CO}^3 \cdot eq P_{HCl}^6}{eq P_{AlCl_3}^3 \cdot eq P_{CO_2}^3 \cdot eq P_{H_2}^3 \cdot P_{CO, \text{ in}}^3 \cdot P_{HCl, \text{ in}}^6}$$

$$= K_p \frac{P_{CO_2, \text{ in}}^2 \cdot P_{AlCl_3, \text{ in}}^2 \cdot P_{H_2, \text{ in}}^3}{P_{CO_2, \text{ in}}^3 \cdot P_{HCl, \text{ in}}^6}$$

평형상수를 자유에너지함수로 바꾸어 쓰면

$$\Sigma_{\text{total}} = \frac{\Delta G}{eRT} \cdot \frac{P_{AlCl_3, \text{ in}}^2 \cdot P_{CO_2, \text{ in}}^3 \cdot P_{H_2, \text{ in}}^3}{P_{CO, \text{ in}}^3 \cdot P_{HCl, \text{ in}}^6}$$

즉 일정한 온도에서 어떤 특정반응의 경우 ΔG 는

일정한 값을 나타내므로 각 성분에서의 input분압은 일정하게 된다. 따라서 과포화도는 평형상수 K_p 에 의존하는데 위 반응의 ΔG 는 부의 값을 가지므로 평형상수값이 증대할 수록 온도는 감소한다. Fig 2는 Al_2O_3 증착반응들의 ΔG 로부터 K_p 를 구하여 온도에 따라 나타낸 것으로 온도증가에 따라 평형상수는 감소하므로 온도와 과포화도는 반비례함을 알 수 있다.

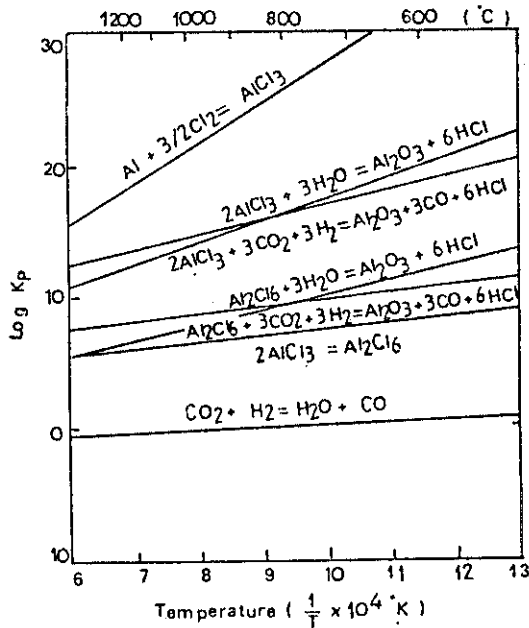


Fig. 2 Plot of $\log K_p$ vs temperature in basic reaction

2-2 구조와 물성과의 관계

C.V.D. Process에서 Structure-Property-Process의 관계는 P.V.D. Process에서의 Gas상 응축에 의한 핵생성과 성장기구를 고려함으로써 잘 이해되는데 이는 많은 증착과정이 mobile원자의 흡착이나 시편에의 monomer 또는 안정한 핵을 형성하는 입체크기의 embryo를 형성하는 원자들의 이동 그리고 표면의 Terrace, Ledge와 Kink에 흡착된 monomer의 첨가에 의한 선점적인 성장 등을 포함하기 때문이다. Fig. 3은 Mobchan과 Demchishin⁹⁾에

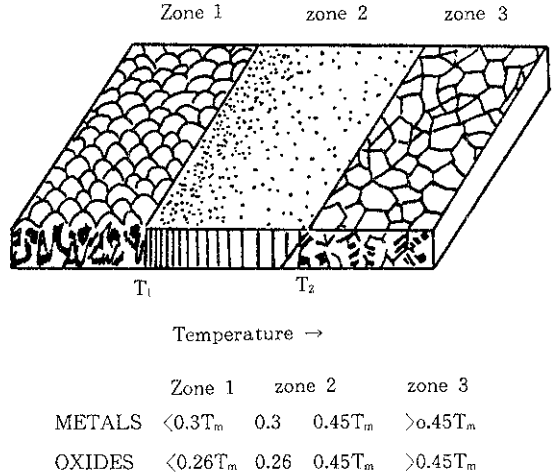


Fig. 3 Structure zones in condensates at various substrate temperature.

의한 증착온도에 따른 형태변화의 model로서 표면조직은 열적활성화 기구에 의해 3영역으로 나누어진다. 즉 표면확산이 잘 진행되지 않고 단지 성장하는 "three dimensional islands"의 층들이 일어나며¹⁰⁾ 표면상태가 수백 Å의 기공이 있는 tapered crystallite와 Cone형태인 1영역과 표면재결정이 일어나고 우선방위를 갖는¹¹⁾ 주상조직을 나타내는 2영역 그리고 표면확산외에 체적확산이 잘 발달되어 등축구조를 이루는 3영역으로 구분된다.

이상과 같은 것을 고려할 때 흡착하는 원자의 Kinetic energy와 증착온도의 변수는 증착층의 미시조직에 영향을 미칠 것으로 예견되며 더우기 Bunshah등¹²⁾이 evaporate법에 의해 Ni, Ni-20Cr등을 2영역과 3영역에서 흡착시킨후 인장강도, grain size, 경도에 따른 흡착온도의 영향을 조사하였을때 흡착온도가 증가할 수록 Grain size와 전연성은 커지고 강도와 경도는 높아졌다.

따라서 C.V.D. Process에 의해 증착된 물질에 대해서도 Fig 3과 같은 model을 적용하여 mechanical Property를 고려하는 것은 Structure-Property-Process관계를 설명하는데 많은 도움을 줄 것이다.

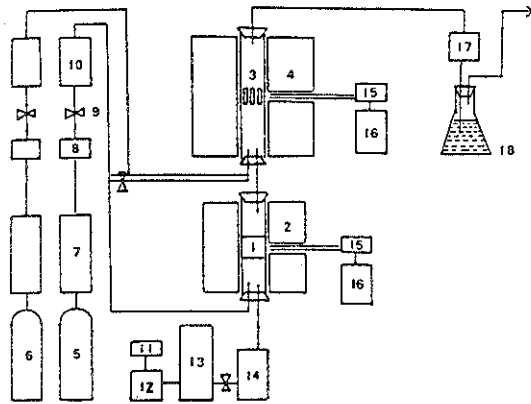
3. 실험 방법

3-1 재료 및 증착방법

사용된 기재는 Table 1에 나타난 바와같이 전해철, 탄소강, Ferrite계 Stainless Steel(STS 430), Austenite계 Stainless Steel(STS 304)로서 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 정도로 절단한 후 Alumina연마제로 정밀연마하고 Supersonic Cleaner로 불순물 및 유지성분을 제거한후 반응실에 장입하였다. Fig. 4는 실험장치의 개략을 나타낸 것으로 금속 Al분말 (1)과 HCl

Table. 1 Chemical composition of specimens(w/o)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
Electrolytic iron	0.005	0.006	0.006	0.003	0.005	-	-	bal
car bon steel	0.14	0.25	0.45	0.027	0.0047	-	-	bal
STS 430	0.12	0.75	1.00	0.04	0.03	16-18	0.69	bal
STS 304	0.08	1.00	2.00	0.04	0.03	18-20	8-10.5	bal



1. Al chip
2. Vapourizing chamber
3. Sutsirate
4. Deposition chamber
5. H₂ bamb
6. CO₂ bamb
7. Gas reservoir
8. Moisture absorbent
9. Cock
10. Flow meter
11. H₂SO₄
12. NaCl
13. Gas reservoir
14. folw meter
15. Themocouple
16. Temperature controller
17. Trap
18. Gas absorbent

Fig. 4 Schematic diagram of C. V. D apparatus.

Gas 발생장치^{11, 12, 13, 14)}에서 생성된 HCl Gas가 기화실에서 반응하여 생성된 AlCl₃ gas는 반응실로 유도되는 한편 흡습기를 통하여 반응실에 흡입되는 CO₂, H₂ Gas와 기재표면에 Alumina층을 형성하는데 사용된 Gas는 99.99%이상의 것을 사용하였고 예비실험결과 증착조건은 HCl gas : 10ml/min, CO₂ gas : 50ml/min, H₂ gas : 50ml/min(carrier H₂ gas : 10ml/min)였다.

3-2 조직검사 및 경도측정

시편의 단면을 관찰하기 위하여 전해철의 경우 5% nital, 탄소강은 2% nital, 특수강은 aqua regia (HCl 25cc, HNO₃ 25cc)등으로 etching하여 광학현미경과 전자현미경으로 관찰하였으며 성분 및 방향성을 조사하기 위하여 X-선회절분석을 하였다. (target : Cu, filter : Ni) 또 경도측정에는 microickers hardness tester를 사용하였으며 하중은 200gr으로 하고 측정하였다.

3-3 내고온산화시험 및 scratch test

시편의 내고온산화성을 조사하기 위하여 Alumina 피복처리된 시편들을 도가니로에 넣고 700~1000°C의 대기중에서 5시간동안 등온가열한 후 로내에서 서냉하였으며 시편의 단위면적당 산화증량으로 내고온산화성을 측정하였다. 또 증착층의 접착성을 조사하기 위해 scratch test를 하였는데 각 시편에 대한 시험방법은 하중 40kg, 1mmφ의 강구를 사용하고 압흔면에서 절단하여 깊이를 측정하였다.

4. 결론 및 고찰

4-1 온도와 시간에 따른 증착효율

Fig 5는 온도에 따른 증착량변화를 나타낸 것인데 그림에서 나타난 바와 같이 약 930~950°C 이상에서 급격히 감소하는 것은 저온구역에서는 화학반응에 의한 생성물의 형성보다는 bulk gas로부터 기재표면에서의 물질이동이 더 빨라서 반응농도가 기재표면에서 증가하여 bulk 농도값에 접근하므로⁷⁾ 온도가 상승함에 따라 화학반응이 촉진되어 급격한 증가를 보이는 것으로서 표면반응물속과정으로 고려되며 930~950°C이상에서 완만히 증가하는 것은

표면에서의 반응물의 확산과 Gas상 생성물의 확산이 증착반응속도를 지배하게 되어 완만한 증가를 보이며 이 구역은 물질이동률속도과정으로 고려된다.

또 증착반응에 요하는 결보기 활성화에너지는 전해철 50.69Kcal/mole, 탄소강 48.58Kcal/mole, STS430 39.6Kcal/mole, STS304 34.85Kcal/mole로 나타났다. Fig. 6은 시간에 따른 증착량변화를 조사한 것인데 증착량변화를 조사한 것인데 증착시간이 증가함에 따라 각종시편 모두 증착량이 일정하게 증가하고 있는데 이것은 반응로내에 유입되는 반응기체와 배출되는 생성기체의 양이 일정하게 생성되어 부착되는 것이므로 증착속도에 시간이 특별한 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

4-2 피복층의 단면조직

증착기구를 Capillarity theory¹³⁾와 atomistic

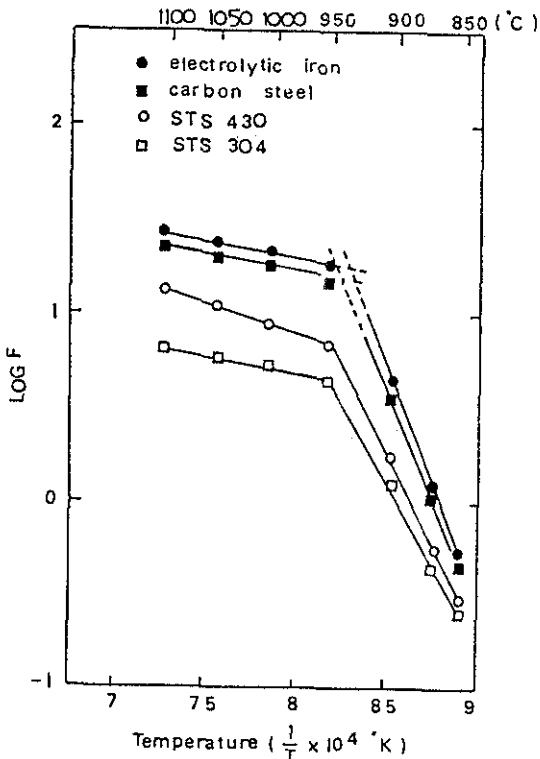


Fig. 5 Arrhenius plot for temperature dependence of deposition rate. (H₂/CO₂ : 1, AlCl₃ mole fraction : 0.03)

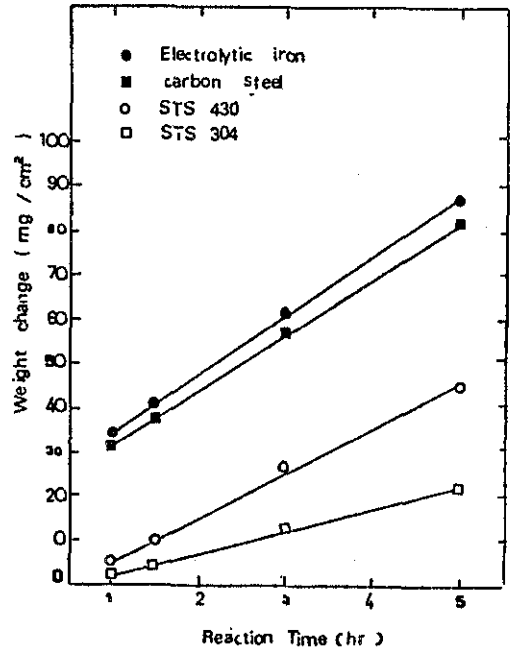


Fig. 6 Effects of reaction time on weight change. (1000°C, H₂/CO₂ : 1, AlCl₃ mole fraction : 0.03)

theory¹³⁾에 따라 핵생성과 성장기구로 설명하면 수 개의 원자로 구성된 안정한 핵이 Substrate표면의 결정결함같은 곳에 흡착되어 이것에 bulk gas로부터 또는 Substrate에서의 표면확산으로 원자가 첨가되어 성장하면서 작은 결정체를 형성한다. 그런데 이 작은 island형태의 결정체는 점차 성장하여 큰 결정을 이루게 되는데 그 결정형태는 성장 system과 증착조건에 따라 변화하는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

Photo. 1은 각종기체에 동일조건 (AlCl₃ 몰분율 : 0.03, CO₂/H₂ 비 : 1, 3hr)에서 온도만을 달리하여 얻은 증착중단면의 현미경조직을 나타낸 것인데 온도가 증가할 수록 피복층은 증가하고 있으며 기체는 전해철, 탄소강, STS 304순으로 피복층 두께는 감소하고 있는데 이것은 강종의 Carbon이 Fe₃C로 존재하며 Cr, Ni은 약산화성분위기하에서는 Al₂O₃와 직접 결합하지 않기 때문인 것으로 고려된다¹⁵⁾ 그런데 1100°C에서 증착된 전해철의 경우는 증착층

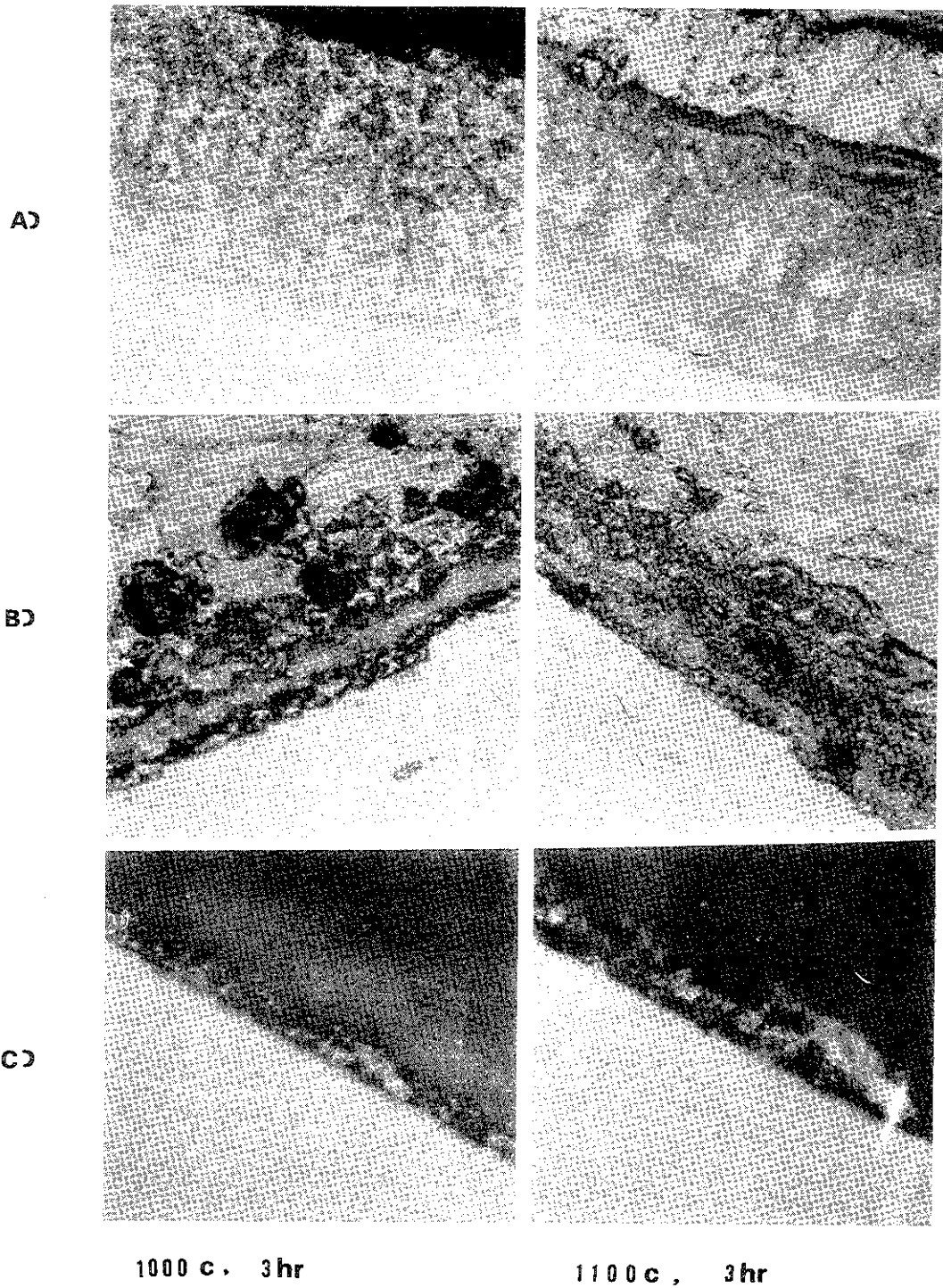


Photo. 1 Micro-Structure of fractured cross section A) electrolytic iron B) Carbon steel C) STS304

에 구멍이 일어난 것이 보이는데 이것은 두께가 증가할 수록 냉각과정에서 잔류응력이 증가할 뿐만 아니라 Substrate와 증착층 사이의 열팽창계수와 열전도계수의 차에 의한 내부응력에 기인하는 것으로 고려된다.¹⁶⁾

Table 2는 1100°C에서 증착된 Al₂O₃ 증착층을 X-선분석하여 각 결정면에 대한 texture coefficient를 나타낸 것인데 Table에서 보는 바와 같이 뚜렷한 선택방위(Preperred Orientation)는 발견할 수 없었으나 Corundum조직임을 알 수 있었다. 또 Photo. 2는 탄소강과 STS 304에의 Al₂O₃증착층의 계면조직을 SEM으로 나타낸 것인데 결합층을 잘 보이고 있다. 그런데 이 결합층은 Al₂O₃와 Substrate중의 각 성분의 산화물들이 확산결합하여 중간층을 이루는 것으로 생각된다.

4-3 피복층의 표면조직

Photo 3은 온도에 따른 각종시편의 표면조직을 나타낸 것인데 각 시편은 온도증가에 따라 Al₂O₃결정립은 조대해지고 있다. 이것은 저온에서는 생성되는 Al₂O₃핵의 크기가 작고 흡착된 Al₂O₃ 분자의 mobility가 느리기 때문에 Al₂O₃결정립은 작아지며 고온이 될수록 Al₂O₃핵은 커지고 Al₂O₃분자의 mobility가 빠르기 때문에 결정립이 조대해지는 것으로 고려된다. 또 일정온도에서 결정립은 전해철, 탄소강, Ferrite계 Stainless Steel, Austenite계 stainless steel순으로 미세한데 이것은 Ni, Cr이 Fe보다 Al₂O₃핵생성에 inactive site로 작용하고 확산 barrier의 역할을 하기 때문에¹⁷⁾ Al₂O₃ 분자의 mobility를 느리게 해서 Al₂O₃결정립이 미세해지는 것으로 고려된다.



A) Carbon Steel x 72
1000 c, 3hr



B) STS 304 x 600
1100 c, 3hr

Photo. 2 Scanning electron micrographs of Al₂O₃ Deposited on steel

Table. 2 X-ray diffraction of Al₂O₃ film

hkl	011̄2	101̄4	112̄0	112̄3	022̄4	112̄6	123̄4	033̄0
2θ	25.6	35.1	37.8	43.4	52.6	57.5	66.6	68.2
I°	75	90	40	100	45	80	30	50
I	100	36	4	55	27	65	13	11
Texture Coefficient	2.4	0.72	0.18	0.79	1.08	1.46	0.77	0.4

$$\left[T.C. = \frac{I}{I_{hkl}^\circ} / \frac{1}{n} \sum \frac{I}{I_{hkl}^\circ} \right]$$

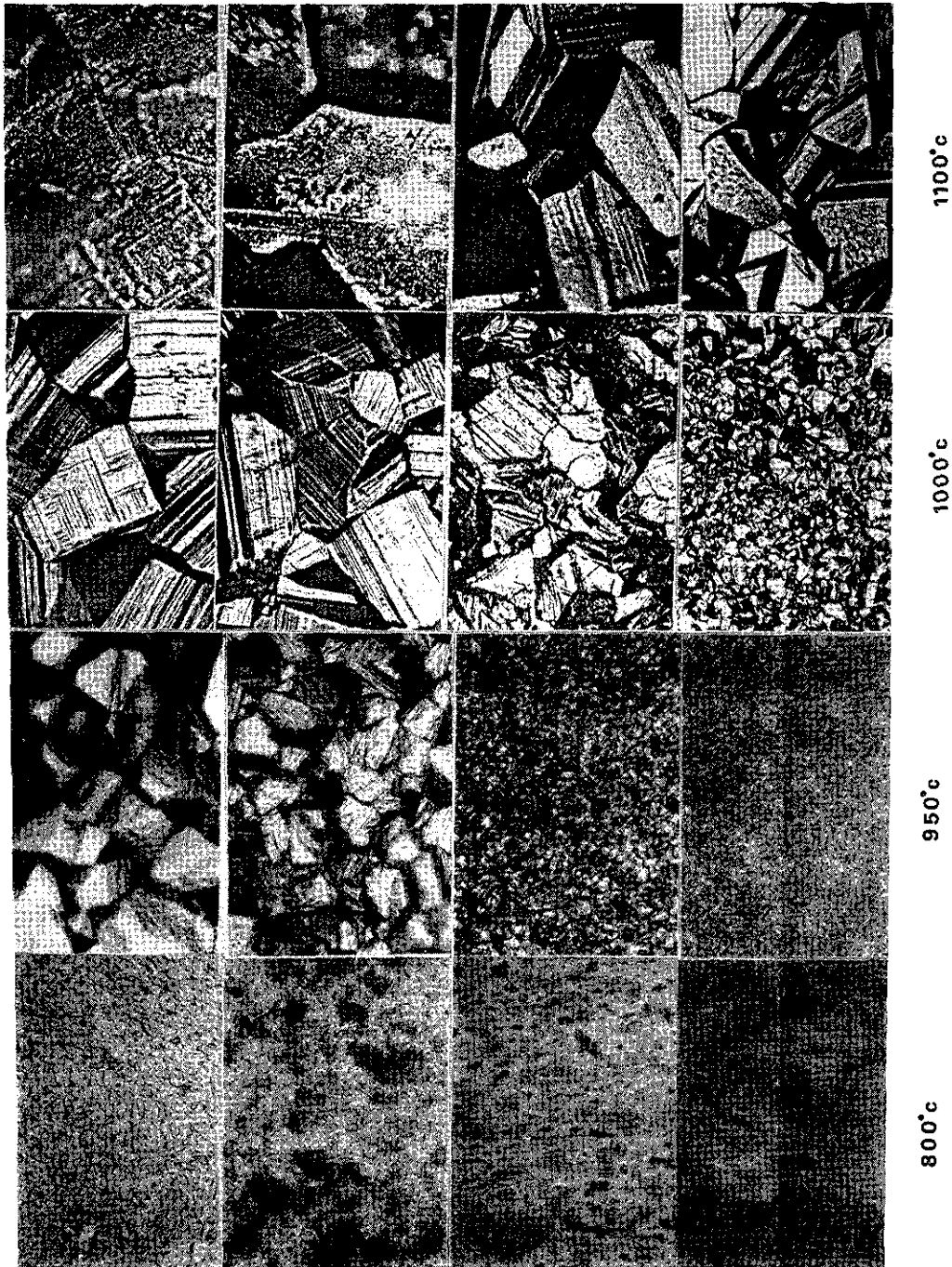


Photo. 3 Micro-structure of alumina deposited at different temperature and substrate.
 (a) electrolitic iron (b) carbon steel (c) STS430 (d) STS 304

4-4 내고온 산화성 및 밀착도

Fig 7은 1,000°C에서 3시간 Al₂O₃증착처리한 시편들과 처리하지 않은 시편들에 대해서 700~1000°C의 대기중에서 5시간 동안 등온가열하여 산화시험을 한 결과인데 가열온도가 높아질 수록 산화량이 증가하며 700°C 및 800°C에서는 증착처리한 시편들의 산화량의 증가는 비교적 적으나 1000°C에서는 산화량이 상당히 증가하고 있음을 알 수 있으며 또 전해질, 탄소강, STS 430, STS 304순으로 적은 산화량을 보인다. 그런데 전해질, 탄소강은 Al₂O₃ 피복을 하였음에도 Stainles Steel보다 산화량의 증가가 더 큰 것은 Cr, Ni이 치밀한 산화막인 Cr₂O₃와 NiO·Cr₂O₃를 형성하여 산소의 확산을 저지하여 내산화

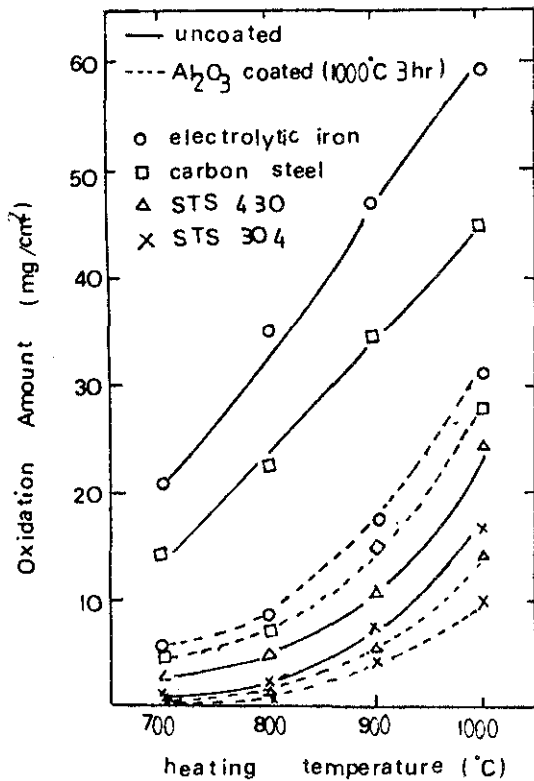
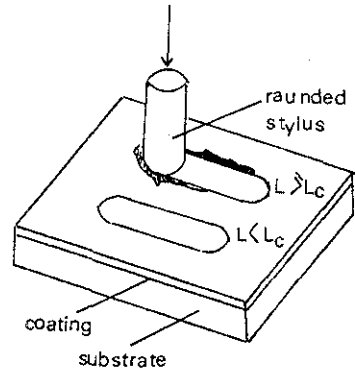
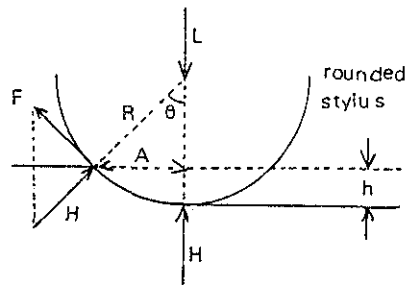


Fig. 7 Comparison of oxidation amount for various specimens with heating temperature. (5hr, in air)

성을 향상시키는데 반하여 전해질, 탄소강에 Al₂O₃ 증착처리한 것은 전자보다 Porous하므로 산화가 내부까지 진행된 것으로 고려된다. 또 TiC, TiN같은 초경합금피복의 경우 900°C 이상에서는 산화막의 보호적 성질이 없어져서 산소가 oxide/metal계면으로 확산해 들어가서 산화를 촉진하고¹⁹⁾ 피복층과 기지와의 열팽창계수의 차이로 인한 피복층의 구별이나 박리가 일어났으나 Alumina피복의 경우 1000°C에서도 구별이나 박리가 일어나지 않으므로 내고온산화성이 매우 우수함을 알 수 있다.



critical load L_c
(A) Scratch test



$$\text{adhesion } F = H \operatorname{tg} \theta_c$$

$$\text{hardness } H = \frac{L}{\pi A^2} = \frac{L}{2\pi R h}$$

$$F = \frac{L_c}{\pi A R} = \sqrt{\frac{H L_c}{\pi R^2}} \text{ if } R \gg A$$

(B) Benjamin And Weavers Model (1960)

Fig. 8 The scratch test with Benjamin and Weavers Model.

Fig 8은 전해철과 STS 304에 대한 Al_2O_3 피복층의 접착력을 조사하기 위하여 시험한 Benjamin과 Weaver의 model²⁰⁾에 따른 scratch test의 개요를 나타낸 것인데 40kg의 하중하에서 직경 1mm의 구가 끝에 장치된 holder로 Alumina피복처리된 시편에 scratch를 내고 압흔의 깊이를 조사하였다. 전해철의 경우 adhesion force는 35.86 kg/mm^2 , STS 304의 경우 58.74 kg/mm^2 로 나타났으므로 전해철보다 STS 304에 더 치밀하게 증착되었음을 알 수 있었다.

5. 결 론

C.V.D법으로 각종 기체에 Alumina를 증착시킬 때 여러 증착조건이 Alumina피복층의 조직 및 성질에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

1. 약 950°C 이상에서는 물질이동률속과정이고 950°C 이하에서는 표면반응률속과정으로 나타난다.
2. 증착층의 표면결정립은 온도, 시간이 증가할수록 조대해 졌으며 일정온도에서 기체는 전해철, 탄소강, STS 430, STS 304순으로 표면결정립이 미세해지고 증착량이 감소하는 것으로 보아 Cr, Ni은 Fe에 비해 Alumina흡착에 inactive site로 작용할 뿐 아니라 흡착된 Alumina분자의 표면확산을 위한 mobility를 느리게 한다.
3. Alumina증착처리된 시편의 내고온산화성은 전해철과 탄소강의 경우 1000°C 까지 우수한 것으로 나타났으며 stainless강의 경우에는 향상되었다.
4. 본 실험조건에서 adhesion force는 전해철의 경우 35.86 kg/mm^2 이고 STS 304의 경우 58.74 kg/mm^2 로 나타났다.

후 기

본 연구는 과학재단에서 지원해준 연구의 일부를 밝히며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Tanikawa: 4th C.V.D. Int. Conf. (1973)

261

2. W.A. Bryant: J. Materials Science, 12 (1977) 1285
3. K.K. Yee: Internatinal Metals Reviews, 1 (1978) 19
4. G. F. Stevenson: J. Materials Science, 6 (1971) 413
5. J. Mercier: J. Crystal Growth, 56 (1982) 235
6. J.M. Blocher: J. Vac. Soc. Technology, 4 (1974) 680
7. Octave Levens Piel: Chemical Reaction Engineering, 2nd editor (1980) 27
8. F.A. Glask: 4th C.V.D. Int. Conf. (1973) 521
9. B.A. Movchan, S.V. Demchishin: Met. Metalloid 28 (1969) 653
10. B. Sewis, D.S. Campbell; J. Vac. Soc. Technology 4 (1967) 209
11. J.A. Thonton; J. Vac. Soc. Technology 4 (1974) 666
12. R.F. Bunshah; Metal Finishing 43 (1976)
13. J.C. Anderson; The Use of thin film in physical investigation, Academic Press, New York, (1966) 187
14. B.A. Joyce; Surface Science 15 (1969) 1
15. J.F. Ritter; J. Trans. Met. Soc., AIME (1967) 21
16. W. Ruppert; 2nd. Int. Conf on C.V.D. (1970) 443
17. S.K. Levine, R.M. Caves; J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1051
18. R.W. Stewart; J. Ame. Ceram, Soc. 50 (1967) 176
19. M. Lee; Metals Technology 12 (1974) 538
20. P. Benjamin, C. Weaver; Proc. Roy. Soc. A254 (1960) 163