

TiN 이온 플레이팅한 강판의 내식성에 관한 연구(I)

- Ti 하지 코팅 및 TiN 코팅 두께의 영향 -

연윤모*, 한전건**, 김대진**, 배은현***

*수원전문대학 용접공학과

**성균관대학교 금속공학과

***법진금속화학 연구소

Corrosion Behavior of TiN Ion Plated Steel Plate(I)

-Effects of Ti interlayer and TiN coating thickness-

Yun M. Yeon*, Jeon G. Han**, Dae J. Kim**, Eun H. Bae***

*Suwon Industrial College

**Sung Kyun Kwan University

***Bum Jin Chemistry and Metal Research Laboratory

Abstract

Corrosion behavior of TiN coated steel was studied in terms of thickness of interlayer Ti and TiN coating. TiN was arc ion plated to a thickness of $1\mu\text{m}$ and $2\mu\text{m}$ respectively with interlayer coating of Ti of $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ and $3\mu\text{m}$. Corrosion resistance of TiN coated steel was evaluated by anodic polarization test in 1N H_2SO_4 as well as salt spray test. Porosity of each coating was also tested by using SO_2 test method. Corrosion current density decreased with increasing TiN coating thickness and Ti interlayer coating markedly enhanced the corrosion resistance. Ti interlayer coating of $2\mu\text{m}$ and $3\mu\text{m}$ prior to $2\mu\text{m}$ TiN coating decreased the corrosion current density of active range by an order of 4 and that of passive range by an order of 2. This improvement was associated with the retardation of corrosive agent penetration with increasing coating thickness and inherent corrosion resistance of Ti interlayer. Ti interlayer coating was also very effective in improvement of corrosion resistance under salt atmosphere.

1. 서 론

TiN 코팅은 높은 경도, 화학적안정성 및 미려한 황금색상으로 각종 공구 및 금형의 내마모성 향상을 위한 표면처리는 물론 건축용 유리, 장신구 등 내마모성 및 내식성이 요구되는 장식용 표면처리로 각광 받고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 이온 플레이팅에 의해 코팅된 TiN 피막은 미세 pin-hole과 같은 결함이 존재하게 되어 내식성 향상에 문제가 되고 있으며⁴⁾ 부식 전위가 낮은 모재상에 코팅된 경우 부식환경에서 갈바니 접합이 이루어져 pin-hole을 통한 모재의 부식을 국부적으로 촉진하게 되는 문제점이 야기된다. 이러한 코팅 피막의 문제점을 감소하기 위해서는 코팅 공정의 개선을 통한 피막의 밀도를 향상시키는 공정개발이 요구되나 수 μm 두께의 박막으로 pin-hole이 없는 코팅은 상당한 어려움이 있으므로 모재

표면에 내식성이 우수한 Ni, Cr 등을 1차적으로 하지 코팅하거나 또는 플라즈마처리에 의한 표면 부동태화 후 최종적으로 TiN 코팅을 수행함으로써 갈바니 부식을 억제하는 공정등이 제안되고 있다.⁵⁻⁶⁾ Park⁵⁾ 등의 연구에 따르면 304 스테인레스 강판에 중간 코팅층으로 Ni을 1차 코팅한 경우 TiN만을 코팅한 경우보다 내식성은 약 3배 향상된다고 보고하고 있다. 또한 Massiani 등⁷⁾은 Ti만을 이온 플레이팅함으로써 TiN 코팅에 비해 강판의 내식성을 보다 우수하게 향상시킬 수 있다고 제안하고 있다. 따라서 본 연구에서는 강판의 내식성 및 외장성을 향상시키기 위한 연구의 일환으로 내식성이 우수한 Ti을 중간층으로 1차 코팅한 후 TiN 코팅하여 하지 Ti 및 TiN 코팅층의 두께를 변수로 TiN 코팅 강판의 내식성을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 강판소재는 국내에서 제조판매되고 있는 두께 0.3mm의 냉연강판이었으며, 소재의 화학적 조성은 표 1 과 같다.

Table 1. Chemical compositions of cold rolled sheet steel(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Fe
0.08	0.03	0.24	0.05	0.01	Balance

Ti 및 TiN 코팅은 1차적으로 소재표면을 Acetone 및 Freon을 이용하여 초음파 세정 후 진공하에서 Ar 스퍼터링 세정하여 아크이온 플레이팅 방법으로 수행하였다. Ti 하지 코팅의 영향을 연구하기 위하여 Ti 코팅 두께를 1 μ m, 2 μ m, 3 μ m로 각각 코팅 후 TiN을 1 μ m 및 2 μ m 두가지 두께로 코팅하였으며 코팅층의 밀착력 및 밀도를 향상시키기 위해 코팅시 바이어스 전압을 -100V 인가하였다. 코팅한 시편의 내식성은 염수분무시험 및 양극 분극시험을 통해 평가하였으며, 아황산 시험(SO₂시험)을 통해 코팅층의 기공도를 비교 분석하였다. 양극 분극 시험은 30분간 Ar 가스로 탈기한 1N H₂SO₄ 용액에서 Ag/AgCl 보조전극을 사용하여 30℃의 일정 온도에서 Scan, Speed 40mV/min 으로 수행하였다. 염수분무시험은 ASTM 표준방법⁸⁾에 따라 5% NaCl 용액으로 35℃에서 24시간 실시 하였으며, 아황산 시험은 SO₂ 및 H₂O 혼합용액으로 ASTM B735방법⁹⁾에 따라 10% SO₂가스를 발생시켜 온도 23±3℃, 상대습도 86±3%로 유지시키며 6시간 수행하였다. 이상의 각 시험 후 코팅층의 표면 특성 변화를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Ti 하지코팅 후 1 μ m 두께를 TiN 코팅한 강판의 양극분극곡선을 나타낸 것이다. Ti 하지도금하지 않고 TiN 만을 코팅한 경우 활성화 영역의 임계전류밀도는 코팅하지 않은 강판에 비해 크게 변화하지 않았으나 활성화 영역이 좁혀지고 부동태 전류밀도도 다소 감소하였다. TiN 피막 자체는 활성화 영역이 거의 나타나지 않음⁴⁾에도 불구하고 본 연구결과 활성화가 나타나는 것은 TiN 코팅층에 pin-hole 등의 피막결합등을 통해 소지강판의 용해가 일어난 것으로 판단된다. Ti을 1 μ m 하지코팅한 후 TiN코팅한 시편은 활성화 영역의 임계전류

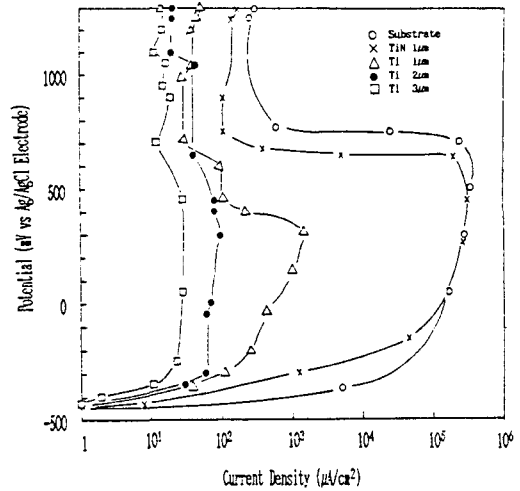


Fig.1. Anodic polarization curves of arc ion plated TiN(1 μ m) with Ti interlayers of various thickness and steel substrate

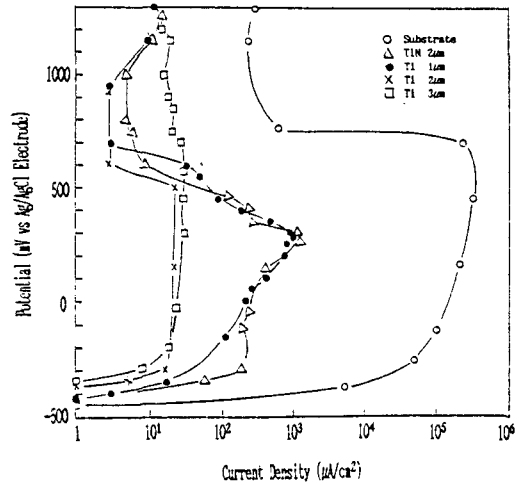


Fig.2. Anodic polarization curves of arc ion plated TiN(2 μ m) with Ti interlayers of various thickness and steel substrate

밀도가 현저히 감소하였으며 활성화 영역도 매우 좁혀지고 부동태전류밀도도 크게 감소하였다. Ti 하지코팅 두께가 2 μ m, 3 μ m 로 증가함에 따라 활성화 영역의 임계전류밀도 및 부동태전류밀도는 더욱 감소하여 3 μ m Ti코팅의 경우 활성화역은 부동태역과 거의 유사한 전류밀도를 나타내며 활성화역 및 부동태

역의 전류밀도는 강판 모재에 비해 약 4 order 및 1 order 이상 감소하였다.

한편 TiN 코팅 두께를 2 μ m로 증가시킨 시편의 양극분극곡선은 그림 2에 보여지는 바와 같이 Ti 하지코팅하지 않은 경우 활성화역 및 부동태역의 전류밀도가 약 20배 이상 감소하였으며, 활성화역도 크게 좁아졌다. 이는 TiN을 1 μ m 두께로 코팅한 시편의 부식거동(그림1)과 비교할 때 현격한 차이를 보여주는 것으로 TiN 두께가 2 μ m으로 증가함에 따라 코팅층을 통한 소지강 판기지의 부식 반응물들의 이동이 억제된 결과로 사료된다. 또한 Ti을 1 μ m 하지 코팅한 시편의 부식 거동은 TiN 두께의 영향은 거의 없으며, 2 μ m으로 Ti 하지코팅두께를 증가 한 경우 TiN 두께 1 μ m에 비해 활성화역 및 부동태역 전류밀도는 현저히 감소한 반면 3 μ m Ti 하지도금 시편은 거의 유사한 경향을 나타낸다.

그림3 은 1N H₂SO₄ 용액에서 분극시험 후 대표적인 표면 형상을 SEM 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에 보여지는 바와 같이 강판에 TiN만을 1 μ m 코팅한 경우 TiN 피막의 부식거동은 소지강판의 결정입계를 따라 선택적으로 TiN피

막의 용해가 진행되었음을 알 수 있다. 이는 TiN 피막의 pin-hole 등의 결함을 통해 침투한 부식 용해물이 모재의 결정입계와 같은 불균질한 활성화 영역에서 부식 반응을 촉진하여 TiN피막과 강판의 입계와 의 접촉부위에서 선택적으로 부식이 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 TiN 코팅 두께를 2 μ m 로 증가시킨 경우 그림 3(b)에 보여지는 바와 같이 TiN 1 μ m 에서 관찰된 입계부식거동은 나타나지 않고 국부적인 부위에서 원형의 피막파괴가 관찰되었다. 이는 TiN 피막의 두께가 증가함에 따라 pin-hole 및 입계와 같은 코팅층의 결함을 통한 부식매체의 침투가 상당히 억제된 결과에 기인한 것으로 판단된다. 즉 이온 플레이팅시 코팅 두께가 증가함에 따라 미세 주상구조로 성장하는 결정립들이 상호교차 성장하게 되어 부식매체의 이동 차폐효과가 증대되어 내식성이 증가하게 된다. 또한 그림 3(c) 및 3(d) 는 3 μ m 두께로 Ti하지 코팅한 경우의 부식표면을 나타낸 것으로 TiN 1 μ m 두께에 대해서는 pitting에 의한 피막파괴가 극소수 관찰된 반면 TiN 2 μ m 에 대해서는 부식파괴가 거의 관찰되지 않았다. 한편 Ti 하지 코팅 및 TiN 코팅의 두께에

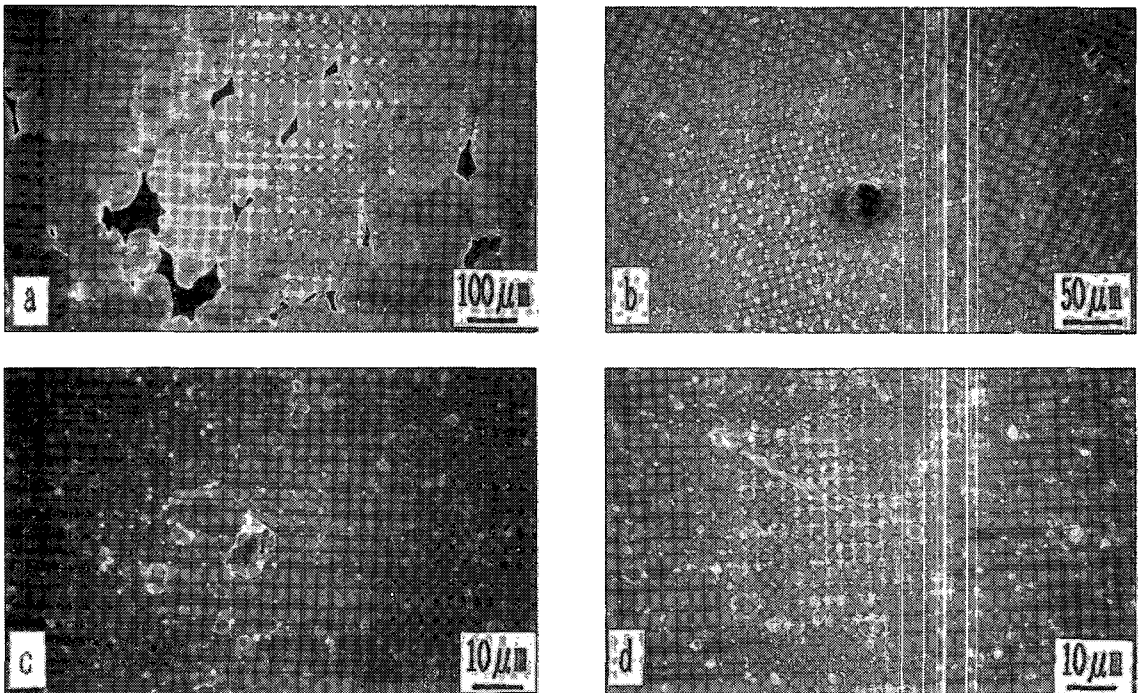


Fig.3. SEM surface morphology after anodic polarization tests

- a) TiN(1 μ m)/substrate b) TiN(2 μ m)/substrate c) TiN(1 μ m)/Ti(3 μ m)/substrate
- d) TiN(2 μ m)/Ti(3 μ m)/substrate

따른 부식매체의 침투현상을 평가하기 위해 SO_2 시험한 결과를 그림 4에 나타냈다. 그림 4(a)에 보여지는 바와 같이 TiN 만을 $1\mu\text{m}$ 코팅한 경우 SO_2 침투에 의한 부식생성물 형성에 의해 많은 피막파괴 현상이 관찰되었으며 TiN $2\mu\text{m}$ 에서는 그림 4(b)에 나타내듯이 부식현상이 상당히 감소한 동시에 부분적으로 피막균열(\uparrow)현상이 관찰되었다. 이는 SO_2 분위기에 노출시 SO_2 가 TiN 코팅층의 pin-hole 이나 입계로 침투하여 Fe와 반응하게 됨에 따라 부식반응물 생성에 의한 내부응력 증가로 TiN 층의 균열이 1차적으로 생성되게 되며, 이러한 균열 부위로 SO_2 의 침투가 용이해져 점진적으로 부식이 촉진되는 것으로 사료된다. 그러나 Ti 하지 코팅을 $3\mu\text{m}$ 한 경우 그림 4(c) 및 4(d)에 나타난 바와 같이 SO_2 와의 반응에 의한 부식생성물은 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 Ti $3\mu\text{m}$ 하지코팅에 의해 TiN코팅 표면으로 부터 강판까지 부식매체의 침투가 거의 완전히 차폐됨을 알 수 있으며, 이는 그림 1 및 그림 2에서 보여진 바와 같은 1N H_2SO_4 용액에서 Ti하지 코팅에 의한 내식성 향상 결과를

잘 뒷받침 해 준다. 그림 5는 염수 분위기에서의 부식성을 관찰한 결과로 그림 5(a)에 보여지는 바와 같이 TiN만을 $1\mu\text{m}$ 코팅한 경우 상당히 많은 부식공이 관찰되고 있으며 부식형태도 TiN 피막의 부풀림에 의한 파괴가 현저히 일어남을 알 수 있다. 그러나 TiN 코팅 두께가 $2\mu\text{m}$ 로 증가함에 따라 부식공의 크기 및 수가 현저히 감소하였다. (그림5(b))

Ti 하지 코팅의 영향을 보면 그림 5(c)에 나타내듯이 Ti $1\mu\text{m}$ 하지코팅시 관찰된 부풀림에 의한 피막파괴현상 그림5(a)은 억제되는 반면 일정방향으로 퍼져 나가는 부식양상을 보여준다. 이는 Ti 하지 코팅에 의해 강판과 TiN 피막과의 밀착력 향상에 기인한 것으로 판단된다. Ti 코팅두께 및 TiN 코팅두께가 증가함에 따라 그림 5(d) 및 (e)에서 볼수 있는 바와 같이 염수분위기에서의 내식성도 현저히 향상되며 $3\mu\text{m}$ Ti 하지코팅 후 $2\mu\text{m}$ TiN 코팅시 그림 5(f)에 보여지는 바와 같이 가장 안정한 내식거동을 나타내었다. 그림 6은 염수분위기에서 이러한 Ti 하지 코팅 및 TiN 코팅 두께 변화에 따른 부식거동을 분석하기 위해 단위면적 ($15\text{mm} \times$

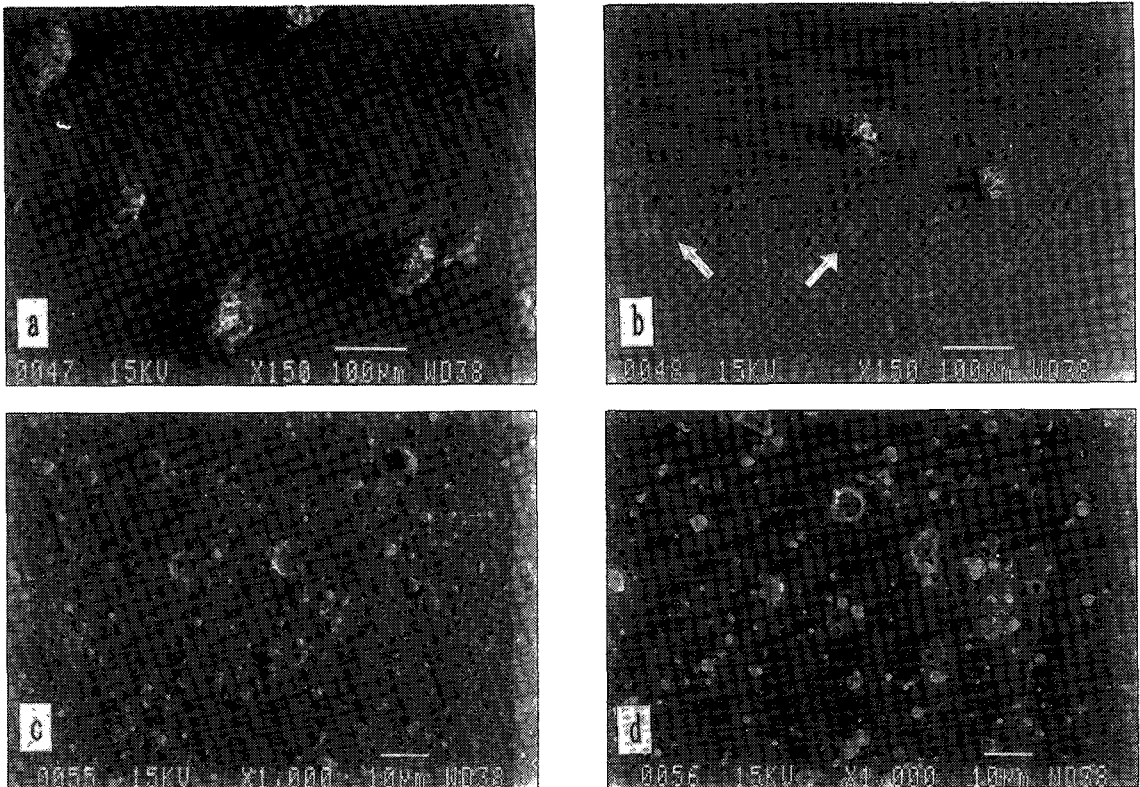


Fig.4. SEM surface morphology after SO_2 tests

a) TiN($1\mu\text{m}$)/substrate b) TiN($2\mu\text{m}$)/substrate c) TiN($1\mu\text{m}$)/Ti($3\mu\text{m}$)/substrate d) TiN($2\mu\text{m}$)/Ti($3\mu\text{m}$)

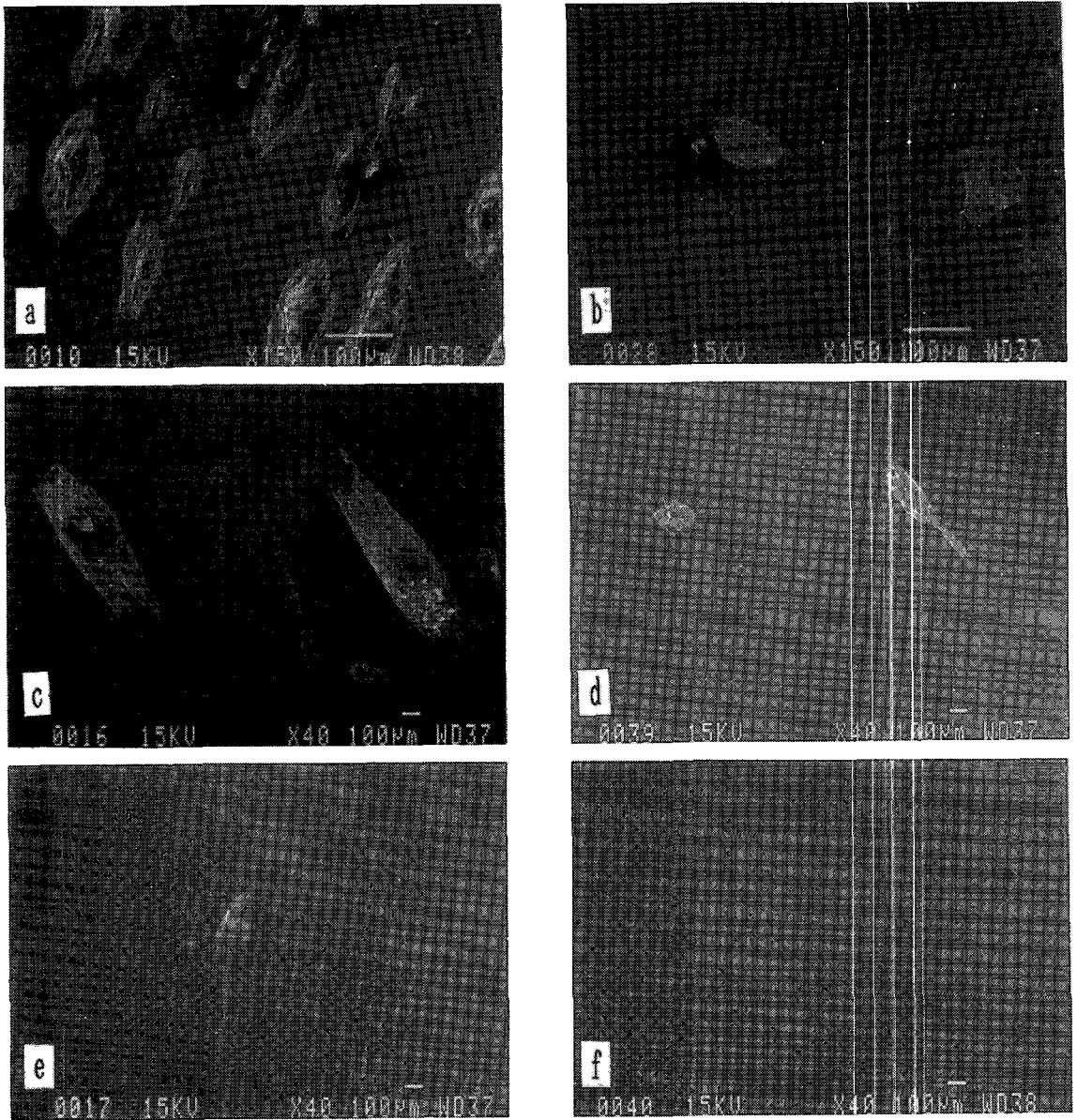


Fig.5.SEM surface morphology after salt spray tests

- a) TiN($1\mu\text{m}$)/substrate b) TiN($2\mu\text{m}$)/substrate c) TiN($1\mu\text{m}$)/Ti($1\mu\text{m}$)/substrate
 d) TiN($2\mu\text{m}$)/Ti($1\mu\text{m}$)/substrate e) TiN($1\mu\text{m}$)/Ti($3\mu\text{m}$)/substrate f) TiN($2\mu\text{m}$)/Ti($3\mu\text{m}$)/substrate

15mm)당 0.5mm이상 크기로 부식된 곳의 수를 나타낸 것이다. TiN $1\mu\text{m}$ 두께에 대해 Ti하지코팅 두께가 증가함에 따라 부식된 곳의 수는 현저히 감소하여 $3\mu\text{m}$ 의 경우 거의 1/10로 감소하였다. TiN만을 $2\mu\text{m}$ 코팅한 시편은 TiN $1\mu\text{m}$ 에 비해 부식 생성물의 수가 약 1/2감소하였으며, $2\mu\text{m}$

TiN 두께의 경우 Ti 하지코팅 두께의 증가에 따라 부식생성물의 수가 $1\mu\text{m}$ TiN 두께에 비해 더욱 현저히 감소하여 $3\mu\text{m}$ Ti 하지코팅한 경우 TiN만 $2\mu\text{m}$ 코팅한 시편에 비해 거의 1/20로 감소하였다. 이러한 결과는 그림 5의 표면관찰결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

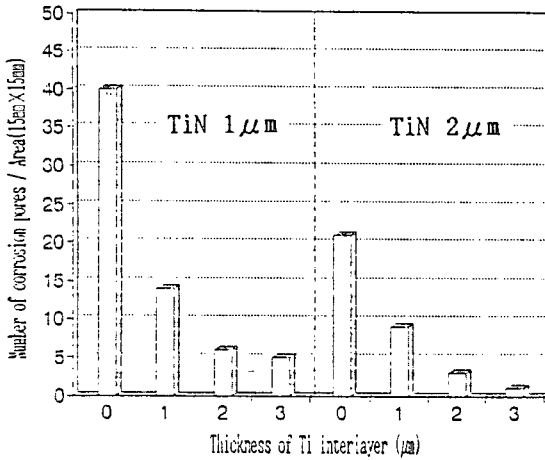


Fig.6. Density profile of corrosion attacked area after salt spray tests for TiN and Ti interlayers of various thickness coated on steel substrate

참고문헌

- 1.H.Jacobs; Surf. Coat. Technol.,29 (1986) 221
- 2.J. Vogel, and E. Bergman; J.Vac.Sci. Technol., A4 (1986) 2731
- 3.A. Matthews; Surf. Eng. 1 (1985) 93
- 4.K.Takizawa, M.Fukushima, K.kurokawa,H.Okada, H.Imai;J.Surf.Finish.Soc. of Japan 42 (1991) 1152
- 5.M.J.Park, A.Leyland and A.Mattews; Surf.Coat. Technol., 43 (1990) 481
6. 한전전; 범진금속화학 연구 보고서, 1990.
- 7.Y.Massiani, J.corousier, L.Fedrizzi, A.Cavalleri, P. L. Bonora; Surf. Coat. Technol., 33 (1987) 309
8. Annual Book of ASTM standard; Vol.02.05, B117-85
9. Annual Book of ASTM standard ; Vol. 03.04, B735-84

4. 결 론

냉연 강판의 내식성에 미치는 TiN 코팅 두께 및 Ti 하지 코팅의 영향에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 1N H₂SO₄ 용액에서 강판의 내식성은 Ti 하지 코팅하지 않은 경우 TiN 두께가 2μm로 증가함에 따라 활성화영역의 부식전류밀도는 약 2 order 이상 감소되었다.
- 2) Ti 하지코팅은 TiN만 코팅한 경우에 비해 내식성을 보다 효과적으로 향상시키며, 2μm 이상 코팅시 활성화영역 및 부동태영역의 부식전류밀도는 각각 약 4 order 및 2 order 이상 감소 시켰다.
- 3) Ti 하지코팅에 의한 현저한 내식성 향상은 Ti 고유의 내식성 및 Ti 코팅 두께 증가에 따른 부식매체의 침투억제에 기인한 것으로 SO₂ 시험결과 판단된다.
- 4) 염수 분위기하에서의 냉연강판의 내식성은 양극분극시험 및 SO₂ 시험 결과와 유사한 경향을 나타내었으며, 2μm 이상 Ti 하지코팅 후 2μm TiN 코팅시 내식성은 상당히 안정화 되었다.