

음극아크증착법으로 합성한 다층박막의 국부부식 기구에 관한 연구

김호건, 안승호, 이정호, 김정구*, 한전건

성균관대학교 신소재공학과

A Study of Localized Corrosion Mechanisms in the Multilayered Coatings by Cathodic Arc Deposition

Ho-Gun Kim, Seung-Ho Ahn, Jeong-Ho Lee, Jung-Gu Kim*, Jeon-Gun Han

Department of Advanced Materials Engineering, SungKyunKwan University,
 300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon 440-746, Korea.

(Received 7 August 2003 ; accepted 18 August 2003)

Abstract

Multilayered WC-Ti_{1-x}Al_xN coatings were deposited on AISI D2 steel using cathodic arc deposition (CAD) method. These coatings contain structural defects such as pores or droplets. Thus, the substrate is not completely isolated from the corrosive environment. The growth defects (pores, pinholes) in the coatings are detrimental to corrosion resistance of the coatings used in severe corrosion environments. The localized corrosion behavior of the coatings was studied in deaerated 3.5 wt.% NaCl solution using electrochemical techniques (potentiodynamic polarization test) and surface analyses (GDOES, SEM, AES, TEM). The porosity was calculated from the result of potentiodynamic polarization test of the uncoated and coated specimens. The calculated porosity is higher in the WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N than others, which is closely related to the packing factor. The positive effects of greater packing factor act on inhibiting the passage of the corrosive electrolyte to the substrate and lowering the localized corrosion kinetics. From the electrochemical tests and surface analyses, the major corrosion mechanisms can be classified into two basic categories: localized corrosion and galvanic corrosion.

Keywords : Porosity, Packing factor, Galvanic corrosion, Localized corrosion, Droplet

1. 서 론

최근 환경문제가 대두되면서 습식도금을 대체하는 청정기술의 발전이 절실히 요구되고 있다. 따라서, 건식코팅 기술은 습식도금에 비해 경제적으로 한계를 갖고 있다는 생각은 더 이상 유효하지 않으며 습식도금을 대체하면서 내식성 및 내마모성을 향상시킬 수 있는 건식코팅 증착법은 날로 발전되고 있다¹⁾.

특히, 본 연구에 사용된 WC-Ti_{1-x}Al_xN 코팅의 기본 개념은 WC가 갖는 화학적 안정성, 고경도 및 윤활특성, TiAlN이 갖는 고경도, 화학적 안정성, 내산화성 등의 특성을 결합한 것으로 음극아크 증착

법(cathodic arc deposition, CAD)으로 제조하였다²⁾. 이런 다층 박막은 일반 박막에 비해 고경도와 내마모성이 우수한 것으로 보고되었다³⁾. 그러나, 이런 증착법으로 합성된 다층박막은 아크원(arc source)에서 국부적으로 용해된 molten globules(macroparticle)이 코팅 박막에 증착됨으로 인해 코팅층의 특성을 저하시킨다. Droplet형성은 기공(pore), 핀홀(pinhole)을 유발하며 주위 코팅층과의 화학성분, 결합에너지의 차이로 부식 환경에 노출될 경우 국부부식이 발생할 장소를 제공하게 된다⁴⁻⁸⁾.

최근에 많은 연구자들은 다층 박막의 기계적 특성에 대해 폭넓은 연구를 해오고 있으나 전기화학적 특성에 대한 연구와 명확한 부식기구에 대한 보고는 제한적으로 알려져 왔다⁹⁾.

본 연구에선 음극아크 증착법으로 제조된 다층박

*Corresponding author. E-mail : kimjg@yurim.skku.ac.kr

막 WC-Ti_{1-x}Al_xN이 부식 환경에 노출되었을 때 코팅 결합이 국부부식에 미치는 영향과 국부부식에 대한 기구 및 형태를 명확히 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 준비

본 연구에 사용된 모재는 기계구조용 부품 및 공구강 등 상업적으로 널리 사용되는 AISI D2 강으로서 화학적 조성(wt.%)은 5.0 Cr, 1.3 Mo, 1.0 V, 1.0 Si, 0.5 Mn, 0.37 C, 0.03 P, 0.03 S, 90.77 Fe 이다. 시편은 직경 12 mm, 두께 4 mm의 디스크 형태로 제작하여 표면은 SiC 연마지 #2000까지 연마한 후, 초음파 세척기를 사용하여 5분간 세정하고 진공 챔버에 장입하였다.

본 연구에 사용된 복합 코팅장치는 8개의 음극아크 원으로 구성되어 있고 3개의 WC, 3개의 Ti, 2개의 Al의 타겟을 사용하였다. 균일한 다층 박막을 합성하기 위해 챔버내부 시편을 부착한 고정대는 지그(jig)를 통해 일정한 속도로 회전하도록 하였다.

본 연구에 사용된 시편은 WC, Ti 타겟에 인가되는 전압과 전류를 일정하게 유지하고 Al 타겟의 전류(65, 75, 80, 85 A)를 변화시키면서 박막을 합성하였다. 모재와 박막 사이의 밀착력을 향상시키기 위해 시편에 바이어스 전압을 -700 V 인가한 상태에서 표면에 Ti 이온세정을 5분간 실시하고 약 100 nm의 두께로 Ti/TiN 중간층(interlayer)을 합성하였다. 바이어스 전압을 -200 V 인가한 상태에서 buffer layer인 WC-Ti는 WC와 Ti를 교대로 10 nm이하로 증착하여 대략 20 nm로 제어하고 WC-Ti_{1-x}Al_xN는 WC와 Ti_{1-x}Al_xN를 두께 10 nm로 제어하여 180 nm로 증착하였다. 이런 WC-Ti/WC-Ti_{1-x}Al_xN은 one pair로서 200 nm로 제어되어 총 10개 층이 적층되는 구조를 갖는다. 이에 대한 구조는 그림 1에 자

세히 나타내었다. 박막의 잔류응력을 제어하기 위해서 다층 박막의 반복 주기는 10 nm로 유지하여 WC-Ti/WC-Ti_{1-x}Al_xN을 합성하였다¹⁾. 증착된 박막의 두께는 2.1 μm로 유지하였고 두께 측정은 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다.

2.2 박막의 특성 분석

합성된 박막의 성분 분석은 LECO model DS-850 장비의 GDOES(glow discharge optical emission spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. 합성된 박막의 표면 및 단면, 부식된 코팅의 단면부를 전자현미경으로 관찰하였다. Droplet의 화학조성 분포를 알아보기 위해 Perkin-Elmer Physical Electronics사 model Φ670의 AES(Auger electron spectroscopy)를 이용하고 droplet과 코팅층 사이의 조직 및 결합상태를 살펴보기 위해 투과전자현미경(transmission electron spectroscopy)을 사용하였다.

전기화학 시험에서 PYREX 1,000 ml 부식 셀을 전기화학 장치와 연결하였으며 작업전극(working electrode)을 모재와 코팅된 박막에 연결하였고, 상대전극(counter electrode)으로 고순도 탄소봉을, 그리고 기준전극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. 부식 용액은 3.5% NaCl 용액이며 시험전 질소가스로 1시간 탈기한 후 용존 산소를 제거한 상태에서 수행하였다.

동전위 분극시험은 분극시험에 앞서 개방 회로 전위(open-circuit potential)를 측정하였으며 개방 회로 전위의 안정화에 소요된 시간은 2시간이었다. 이를 근거로 동전위 분극시험은 부식전위의 안정화후에 0.166 mV/sec의 속도로 개방 회로 전위 아래 250 mV에서 1000 mV까지 전위를 변화시키며 이에 대한 부식전류밀도의 변화를 관찰하였다. 시험은 EG&G 273A Potentiostat장비를 이용하였고 부식전류밀도 및 Tafel 기울기는 M352의 PARCALC 소프트웨어를 이용하였다.

2.3 기공률 및 충전율

건식코팅 방법의 주요 문제점은 증착 전, 후에 기공(pore)이나 핀홀(pinhole)이 존재한다는 것이다. 특히, 증착간에 형성된 droplet이나 macroparticle의 형성은 박막의 특성을 저하시키고 기공율을 높임으로써 코팅층과 모재 사이에 갈바니 부식에 대한 중요한 인자로서 작용을 한다. 코팅층의 기공율은 전기화학적 방법을 이용해서 정량적으로 구할 수 있다.

현재까지 전기화학적 측정을 통해 기공율을 산출하는 여러가지 방법들이 제안되고 있으나 신뢰성 측

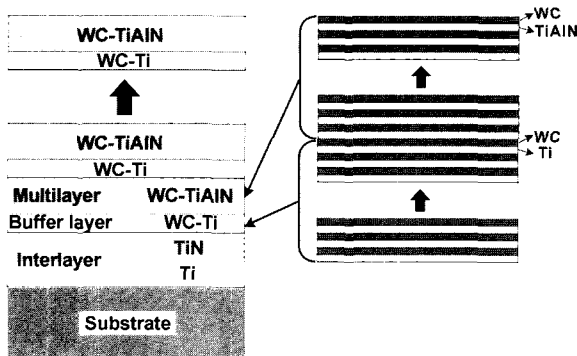


Fig. 1. Schematic diagram of the structure of multilayered WC-Ti_{1-x}Al_xN coating.

면에서 A. Matthews가 제안한 식을 주로 이용한다¹⁰⁾.

기공율(F)의 산출방법은 다음과 같다.

$$F = \frac{R_{pm}(\text{substrate})}{R_p(\text{coating} - \text{substrate})} \times 10^{-|\Delta E_{corr}/\beta_a|} \quad (1)$$

여기서, F 는 전체 기공율, R_{pm} 는 모재의 분극저항, R_p 는 코팅된 시편의 분극저항을 나타낸다. ΔE_{corr} 는 모재와 코팅사이의 부식전위 차이를 나타내고 β_a 는 모재의 양극 Tafel 상수를 나타낸다.

기공율은 코팅의 충진율과 밀접한 관계가 있다. 코팅에서 충진율이 높을수록 기공율은 상대적으로 낮아진다. 기공율이 존재하는 박막의 충진율은 다음과 같은 식에 의해 구할 수 있다¹¹⁾.

$$P = \frac{\text{volume of solid}}{\text{total volume of coating (solid + pores)}} \quad (2)$$

여기서, 분모는 부식환경에 노출된 시편의 면적에 코팅층 두께를 곱한 부피이고 분자는 기공율을 고려했을 때 부식환경에 노출된 순수 부피(분모에 기공율을 곱해 기공율의 부피를 제외)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기공율과 충진율 측정

합성된 다층 박막의 조성은 GDOES를 이용해서 분석하였으며, 본 실험에 사용된 시편은 WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N (C1), WC-Ti_{0.53}Al_{0.47}N (C2), WC-Ti_{0.5}Al_{0.5}N (C3), WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N (C4) 등 총 4종류이다. 동전위 분극시험을 통해 산출된 기공율을 표 1에 나타내었다.

A. Matthews가 제안한 식을 통해 WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N (C1)은 0.27907, WC-Ti_{0.53}Al_{0.47}N (C2)는 0.08016, WC-Ti_{0.5}Al_{0.5}N (C3)는 0.04958, WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N (C4)는 0.13503의 기공율을 구하였다. C1 코팅이 다른 코팅에 비해 높은 기공율을 나타내었으며 이는 코팅층의 충진율과 직접적으로 관계된다. 식 (2)를 통해 충진율을 구하면 표 1과 그림 2에서 보는 것

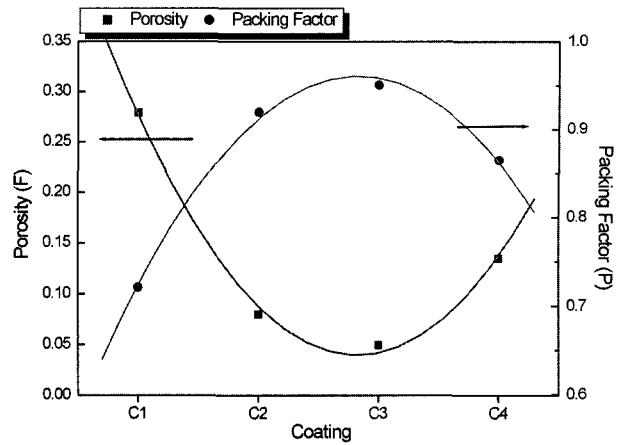


Fig. 2. Correlations of porosity and packing factor.

처럼 0.72093~0.95042 범위이다. 기공율은 C3 코팅에서 가장 낮은 값을 나타내었으며 충진율은 가장 높다. 따라서, 기공이 있는 코팅이 부식환경에 노출되었을 때 기공은 부식환경이 모재까지 침투하는 경로를 제공하기 때문에 기공율이 낮고 충진율이 높을수록 내식성은 향상될 것이며 국부부식에 대한 저항성은 증대될 것이다.

3.2 전기화학적 특성

그림 3에서 보는 것처럼 코팅 표면에 원형의 droplet이나 불규칙적인 형태의 droplet이 널리 분포되어 있음을 알 수 있다. 코팅 표면과 droplet사이의 계면 결합은 상대적으로 약하기 때문에 이러한 국부 결합 부위에서 공식이 발생한다. 부식 환경에 노출된 결합부위는 일반적으로 양극, 코팅된 표면은 음극으로 작용하기 때문에 갈바닉 셀의 형성으로 소양극 대음극을 형성하고 부식 전류가 집중되어 부식은 가속화 된다. 그림 4는 droplet 상단부에서 수직방향으로 AES 분석을 행한 결과로 droplet의 조성은 주로 Ti로 구성되었음을 알 수 있다. 이는 갈바닉 부식을 유발하는 주요인이 된다.

그림 5는 코팅층 내부에 있는 droplet을 나타낸 것이다. Droplet의 상단부는 바깥방향으로 주상정

Table 1. Results of porosity and packing factor obtained from electrochemical experiments

Specimen	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	R_p ($\times 10^3 \Omega cm^2$)	Porosity (F)	Packing Factor (P)
Substrate	-541.9	14.69	0.0961	0.2231	1.988	-	-
C1 (WC-Ti _{0.6} Al _{0.4} N)	-494.5	15.41	0.0918	0.6938	2.288	0.27907	0.72093
C2 (WC-Ti _{0.53} Al _{0.47} N)	-520.3	2.904	0.1317	0.3969	14.805	0.08016	0.91984
C3 (WC-Ti _{0.5} Al _{0.5} N)	-554.9	1.883	0.1274	73.12	29.365	0.04958	0.95042
C4 (WC-Ti _{0.43} Al _{0.57} N)	-529.0	4.753	0.1684	0.396	10.808	0.13503	0.86497

(65A target current of aluminum : WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N, 75A : WC-Ti_{0.53}Al_{0.47}N, 80A : WC-Ti_{0.5}Al_{0.5}N, 85A : WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N)

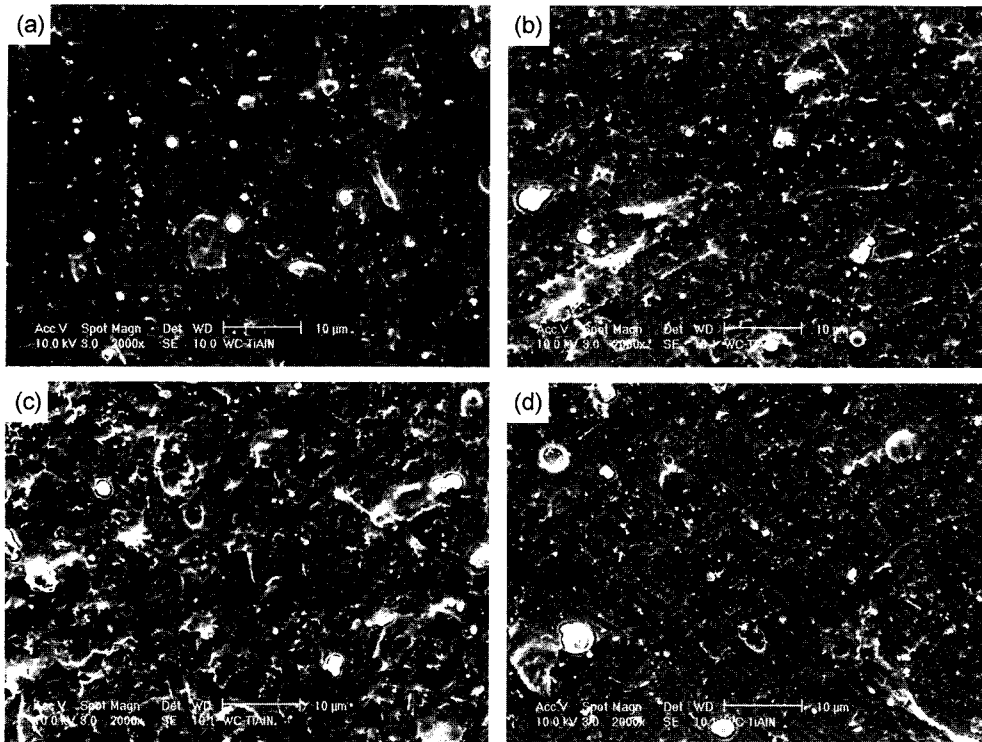


Fig. 3. SEM images showing surface morphologies deposited at various Al contents ; (a) WC-Ti_{0.6}Al_{0.4}N, (b) WC-Ti_{0.53}Al_{0.47}N, (c) WC-Ti_{0.5}Al_{0.5}N, (d) WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N.

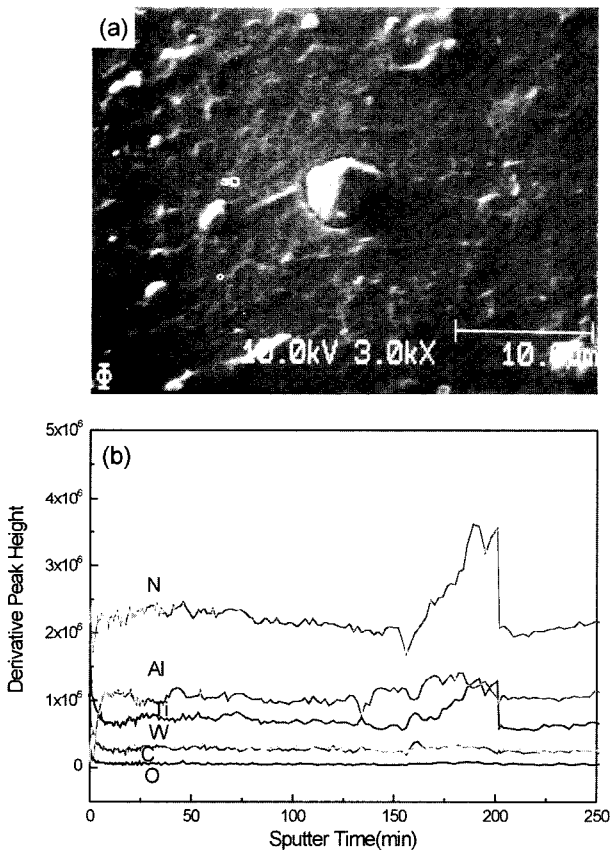


Fig. 4. AES depth profile analysis of droplet in the multilayer coating.

형태의 조직이 형성되었다¹²⁾. 이런 형태의 droplet은 주위 코팅층과의 결합 상태가 약하며 증착시 shadowing효과로 증착중의 확산을 제한하는 부분이 발생된다. 특히, droplet의 하단부에선 증착이 안된 부분이 나타나기도 한다(그림 5).



Fig. 5. Cross-sectional electron micrograph of droplet embedded in multilayered coatings.

3.3 국부부식 기구

코팅층에서 발생하는 여러 형태의 국부부식 기

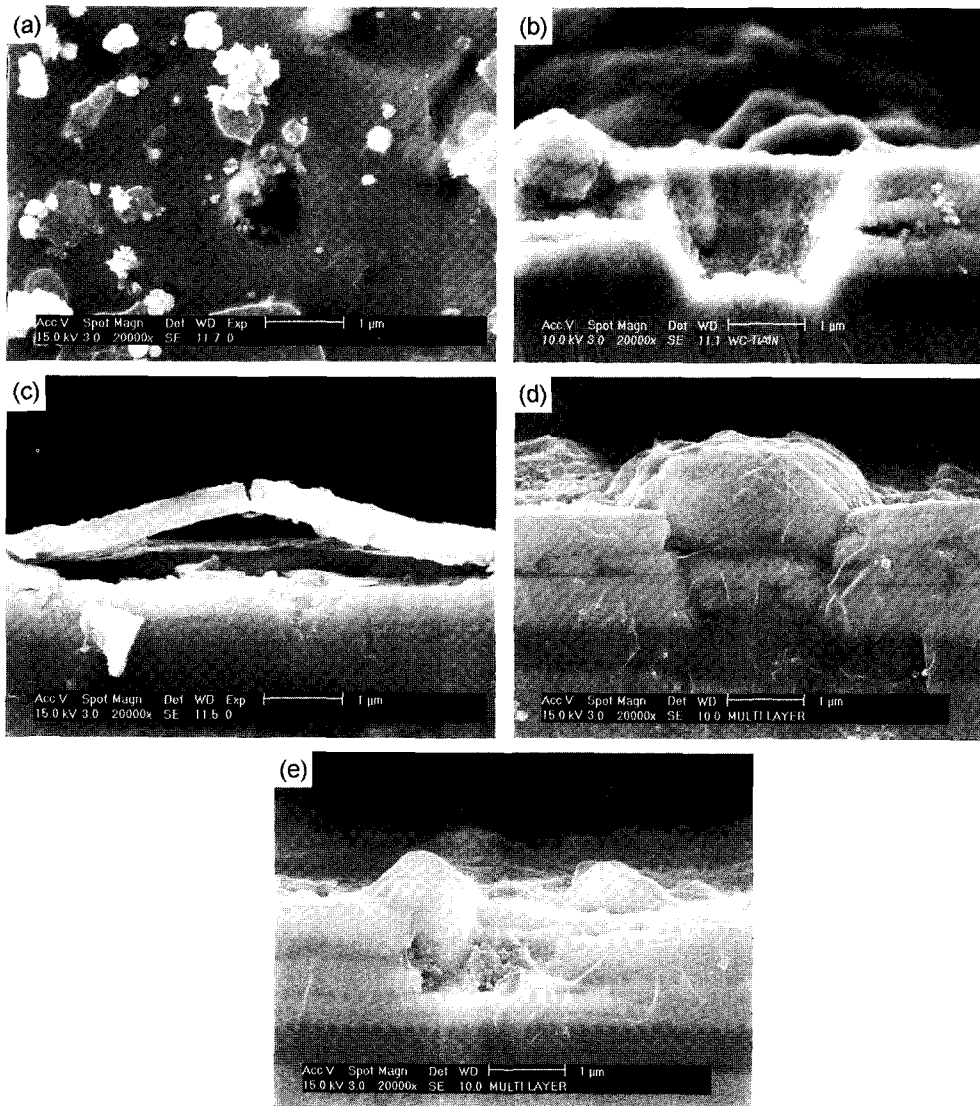


Fig. 6. Pitting patterns of WC-Ti_{1-x}Al_xN coatings after the 240h immersion test in a 3.5 wt.% NaCl electrolyte.

구가 제안되고 있으나 현재까지 체계적인 모델은 보고된 바 없다. 최근에 H.W. Wang⁵⁾은 국부부식 기구에 대해 폭넓은 연구와 모델을 제시하였으나 다층 박막에 적용하기에는 다소 미흡하다. 또한, Maria Nordin³⁾은 다층박막의 부식기구를 모델화 하였으나 실제 코팅에서의 현상을 나타내기엔 부적절하다. 본 연구를 통해 다층 박막에서 나타나는 부식기구에 대해 체계적으로 증명하고 모델화 하였다.

전자현미경(SEM)의 관찰을 기초로 5가지의 부식 기구를 제안하였다. 그림 6(a-e)은 부식된 시편의 단면을 관찰한 것이고 이를 근거로 모델링하여 그림 7에 순서대로 나타내었다.

양극에선 금속의 용해가, 음극에선 물의 환원반응이 지배적으로 일어나게 된다. 이에 대한 반응은 다음과 같이 나타내어 진다.

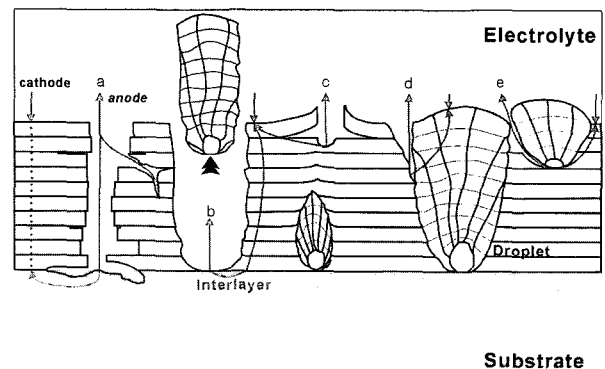
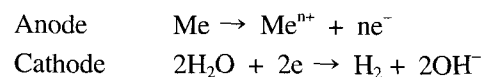


Fig. 7. Schematic diagram outlining the corrosion mechanisms of multilayered coatings with growth defects (↑: anode, ↓: cathode).



제안된 부식기구 모델에 대해 설명하면 다음과 같다.

첫째, 핀홀(pinhole)과 같은 국부결함은 부식환경이 모재에 침투할 수 있는 경로를 제공하게 되며 코팅층과 모재사이에 전위차이로 인한 갈바닉 부식이 유발된다. 그러나, 중간층 자체가 코팅결함을 통한 모재의 직접적인 부식을 억제하는 중요한 역할을 한다. 또한, 다층박막의 각 층은 공식이 코팅층과 수직적인 방향으로 성장하는 것을 억제하고 코팅층에 평행한 길이 방향으로 성장하도록 한다¹³⁾.

둘째, droplet은 코팅층과의 결합이 약하기 때문에 쉽게 떨어져 나가 공공(pore)을 형성한다. 이러한 공공은 부식 매체에 대해 직접적인 확산 경로를 제공하게 된다. 따라서, 갈바닉 셀이 형성되고 국부 부식이 전반적인 부식반응을 지배하게 된다.

셋째, 다층 박막에서 가장 중요한 것은 층간의 밀착력이다. 약한 밀착력은 화학적 결합이 약하거나 높은 잔류응력에 기인한다. 층간의 약한 결합이 존재할 경우 국부부식이 우선적으로 발생하는 개시점이 된다. 부식환경이 쉽게 코팅층으로 침투하게 되며 코팅층의 부식이 선택적으로 일어나게 된다. 코팅층으로 침투한 염화이온과 물이 내부에서 셀을 형성한다. 이때 수화반응으로 pH는 증가하며 내부에 염화이온의 증가로 전도도는 증가한다. 따라서, 모재는 갈바닉에 의한 부식이 일어나며 소양극-대음극을 형성하기 때문에 부식은 가속화된다¹⁴⁾.

넷째, 갈바닉 부식은 코팅층과 droplet사이의 결합 에너지와 화학조성 차이로 인해 발생한다.

다섯째, droplet은 박막합성간에 증착층의 표면 확산을 제한하는 shadowing 효과를 유발하기 때문에 droplet의 하단부는 상단부에 비해 치밀하지 못한 조직을 형성하게 된다. 따라서, 하단부에 형성된 틈(crevice)을 통해 틈부식이 유발된다.

4. 결 론

1) 코팅층의 공공이나 핀홀의 존재는 내식성을 저하시킨다. 기공율은 박막의 밀도와 밀접한 관계가 있으며 박막의 기공율이 높을수록 충전율은 낮게 된다. 따라서, 기공율이 낮을수록 내식성은 향상될 것이며 국부부식에 대한 저항성은 증대될 것이다.

2) 코팅의 주요 부식기구에는 크게 2가지로 대별될 수 있다. 첫번째는 코팅의 결합 즉, 핀홀, 기공, 틈,

코팅 박리 등을 통한 국부부식이다. 두번째는 droplet과 코팅층 사이의 shadowing effect로 인해 주위 코팅층과 결합 에너지와 화학조성의 차이가 발생한다. 따라서, 용액이 침투할 경우 전위차가 발생하므로 갈바닉 부식이 우선적으로 발생된다.

후 기

이 연구는 한국과학재단 산하 성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터(CAPST)의 연구비 지원으로 이루어진 것으로서 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. B. Navinsek, P. Panjan, I. Milosev, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999) 476.
2. Joo S. Yoon, Hyun S. Myung, Jeon G. Han, J. Musil, Surf. Coat. Technol., 131 (2000) 372.
3. Maria Nordin, Merja Herranen, Sture Hogmark, Thin Solid Films, 348 (1999) 202.
4. G. Bertrand, H. Mahdjoub, C. Meunier, Surf. Coat. Technol., 126 (2000) 199.
5. H. W. Wang, M. M. Stack, S. B. Lyon, P. Hovesepian, W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol., 126 (2000) 279.
6. L. Cunda, M. Andritchky, Surf. Coat. Technol., 111 (1999) 158.
7. Maria Nordin, Merja Herranen, Sture Hogmark, Thin Solid Films, 348 (1999) 202.
8. H. Dong, Y. Sun, T. Bell, Surf. Coat. Technol., 90 (1997) 91.
9. W. Brandl, C. Gendig, Thin Solid Films, 290-291 (1996) 343.
10. B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S. P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, Surf. Coat. Technol., 49 (1991) 489.
11. Milton Ohring, The Materials Science of Thin Films, Academic Press, San Diego, CA, (1992) 233.
12. I. Petrov, P. Losbichler, D. Bergstrom, J. E. Greene, W.-D. Münz, T. Hurkmans, T. Trinh, Thin Solid Films, 302 (1997) 179.
13. N. De Cristofaro, S. Frangint, A. Mignone, Corros. Sci., 38 (1996) 307.
14. P. Marcus, J. Oudar, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Marcel Dekker, Inc., New York, (1995) 582.