



## Nb함유 스테인리스강의 표면특성에 미치는 플라즈마질화의 영향

최 한 철\*

조선대학교 치과대학 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

### Effects of Plasma-Nitriding on the Surface Characteristics of Stainless Steels Containing Nb

Han-Cheol Choe\*

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,  
 College of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, South Korea

(Received 19 February 2004 ; accepted 3 April 2004)

#### Abstract

In order to develop the corrosion and wear resistance of stainless steels, effects of plasma-nitriding on the surface characteristics of stainless steels containing Nb were investigated by utilizing a potentiostat. It was found that plasma nitriding at 350°C, compared with 500°C, produced a good corrosion resistance as nitriding time increased, whereas stainless steel containing low Nb content showed that pitting potential and corrosion potential decreased.

*Keywords : Plasma-nitriding, Corrosion and Wear Resistance, Pitting Potential*

## 1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 우수한 내식특성과 기계적 성질 때문에 그 수요가 증가하는 추세에 있으며 특히 화학공장, 핵발전소 및 식품가공 공장 등의 설비로 널리 사용되고 있다. 그러나 고온가공이나 고온 수 등에서 사용될 경우 석출탄화물의 형성으로 부식이 쉽게 발생되어 내식성이 급격히 감소되기 때문에<sup>1)</sup> 여러 가지방법으로 이를 개선해 오고 있다. 이는 주로 열처리 및 합금원소 첨가법등<sup>2,3)</sup>이며 합금원소 첨가 법 중에서 오스테나이트계 스테인리스강에 Ti나 Nb를 첨가하면 Ti가 기지내의 탄소와 결합하여 TiC를 형성함으로써 입계부식에 대한 저항성이 증가<sup>4)</sup>하고 고온 내식성 및 내열강도가 우수하기 때문에 이러한 장점을 이용하여 고온수에서 사용되는 파이프나 열교환기, 보일러 덮개 등에 이르기까지 많이 사용되고 있다. Ti와 같이

Nb는 입계부식의 방지 측면에서 주로 첨가되며 Nb가 탄소와 결합하기 위해서는 각각의 탄소함유량에 대하여 이론적으로는 중량비로 약 4배면 되지만 실제적으로 이용되는 것은 질소, 탄소와의 결합을 고려하여 약 5배 이상으로 하고 있다<sup>5)</sup>. 용고 중에 Ti 산화물, 질화물 및 탄화물이 다량 발생하게 되면 열연 및 냉연강판의 표면에서 선상의 결함을 발생시키므로 적당한 Nb/C비가 요구된다<sup>6,7)</sup>. 또한 내마모성과 내식성이 동시에 요구되는 경우에는 오래 전부터 암모니아 가스에서 질화처리를 행해 오고 있다. 스테인리스강에 이 처리를 하려면 표면에 형성되어 있는 산화피막을 미리 제거하여야 하는 단점이 있으나 플라즈마질화법<sup>7,8)</sup>은 표면의 산화피막을 제거할 필요가 없고 질화처리의 온도와 질화층의 두께를 쉽게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 침식과 마모에 대한 저항성이 강한 표면을 얻을 수 있으며 이 방법은 특히 가스나 액체질화 보다 훨씬 경제적이다. 지금까지의 대표적인 연구를 보면 Staines 등<sup>9)</sup>은 500°C이상의 고온에서 플라즈마질화를 행할 경

\*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

우, 질화층 내에 기공이 많은  $M_{2,3}N$ 형의  $\epsilon$ 상을 형성하여 내식성을 크게 감소시키며 CrN,  $Cr_2N$  및  $Cr_{23}C_6$ 등의 질·탄화물이 형성되어 할로겐이온이 존재하는 분위기에서 공식저항을 크게 감소시킨다고 보고하였다. 이에 반해 Zhang 등<sup>9)</sup>은 400°C의 온도 범위에서 플라즈마질화를 행하면 질·탄화물의 형성이 억제되어 내식성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 그러나 이들은 스테인리스강을 플라즈마 질화하는 경우의 입계부식을 포함한 공식특성에 대해서 자세히 조사하지 않았을 뿐만 아니라 플라즈마 질화처리시간에 따른 표면과 내식성의 변화에 대한 고찰이 거의 언급되어 있지 않다. 또한 플라즈마 질화층은 화합물층[ $\epsilon(M_{2,3}N)$ 형 과  $\gamma(M_4N)$ 형으로 구성], 확산층[CrN,  $Cr_2N$  및  $Cr_{23}C_6$ 의 혼합물로 구성] 및 질소고용층 등으로 구성된다고 알려져 있고 500°C 이상에서 형성되는  $M_{2,3}N$ 형의 질화물은 내식성을 현저하게 저하시키고 확산층인 질화크롬이나 탄화크롬은 할로겐이온이 존재하는 분위기에서 공식저항을 크게 감소시키는 것으로 보고 되어 있으나 이를 방지하기 위한 연구는 아주 미미하다.

따라서 본 연구에서는 스테인리스강에 내식성과 동시에 내마모성을 부여하기 위하여 오스테나이트계 스테인리스강에 Nb를 0.3-0.7 wt.%의 범위로 첨가하여 합금을 제조한 후, 이를 고온과 저온에서 플라즈마 질화처리하여 질화시간에 따른 표면의 성질 변화와 부식특성 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편준비

본 실험에 사용한 시편은 AISI 304 스테인리스강과 Nb(99.9%)를 시료로 사용하여 Nb함량을 0.3-0.7 wt.%가 되도록 조정하여 진공용해한 후 금형에 주입하여 10 kg 중량의 Ingot를 만들었으며 이를 다시 1100°C에서 열간 압연하였다. 열간 압연된 재료는 산제하여 산화스케일을 제거하고 두께가 2.0 mm가 되도록 냉간 압연하였다. 이렇게 하여 제조된 시편의 화학적 조성은 표 1과 같다.

### 2.2 시편의 플라즈마질화처리 및 질화표면분석

스테인리스강을 가공 후 균질화시키기 위하여

Table 2. Samples and condition of the plasma-nitriding

Samples	Nb content (wt.%)	Condition of Plasma Nitriding
35310	0.3	Plasma Nitriding for 10 hr at 350°C
35330	0.3	Plasma Nitriding for 30 hr at 350°C
35510	0.5	Plasma Nitriding for 10 hr at 350°C
35530	0.5	Plasma Nitriding for 30 hr at 350°C
35710	0.7	Plasma Nitriding for 10 hr at 350°C
35730	0.7	Plasma Nitriding for 30 hr at 350°C
50310	0.3	Plasma Nitriding for 10 hr at 500°C
50330	0.3	Plasma Nitriding for 30 hr at 500°C
50510	0.5	Plasma Nitriding for 10 hr at 500°C
50530	0.5	Plasma Nitriding for 30 hr at 500°C
50710	0.7	Plasma Nitriding for 10 hr at 500°C
50730	0.7	Plasma Nitriding for 30 hr at 500°C

1050°C의 아르곤 가스분위기에서 1시간 동안 유지한 후 0°C의 얼음물에 급랭하였다. 표면특성에 미치는 플라즈마 질화의 영향을 조사하기 위하여 균질화처리한 시편을 1000 grit의 에머리 페이퍼로 연마하고 초음파세척기로 알코올용액 내에서 깨끗이 세척한 후, 플라즈마질화장치의 음극에 설치하고  $N_2 + H_2(1:1)$ 의 혼합가스를 6 torr의 압력으로 유지시켜 350 및 500°C에서 10 및 30시간동안 표 2와 같이 플라즈마 질화하였다. 표 2에 나타난 시편의 기호를 설명하면 35310에서 35는 저온질화인 350°C를, 3은 Nb의 함량이 0.30 wt.%의 것을, 끝 두 자리의 10은 질화처리시간이 10시간을 나타내는 시편을 뜻한다. 플라즈마질화된 시편 표면의 morphology는 SEM과 광학현미경을 사용하여 관찰하였고 표면의 성분은 XRD를 사용하여 분석하였으며 질화층의 단면은 Marbles reagent(10 g  $CuSO_4 + 50 ml HCl + distilled water$ )<sup>10)</sup>에서 에칭한 후 광학현미경과 SEM을 사용하여 조사하였다.

### 2.3 플라즈마질화시편의 부식특성 시험

전기화학적 실험에 사용된 cell내의 전해액은 실험이 시작되기 60분전부터 끝날 때까지 Ar가스를 흘려보내 탈공기된 분위기를 유지하였으며 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE: saturated calomel electrode)을, 보조전극은 고밀도 탄소전극을, 작업전극은 시

Table 1. Chemical composition of samples

Elements	C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	Nb	Fe
Chemical Composition (wt.%)	0.065	19.03	9.34	0.863	1.73	0.018	0.0312	0.3	bal.
	0.066	18.94	9.40	0.871	1.72	0.020	0.0332	0.5	bal.
	0.064	18.87	9.23	0.842	1.70	0.021	0.0290	0.7	bal.

편을 각각 사용하였다.

플라즈마질화온도와 시간에 따른 Nb함유 스테인리스강의 양극분극특성은 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 75 mV/min.의 전위주사속도(potential scan rate)로 조사하였다. 또 Nb함량, 질화처리온도 및 질화처리 시간이 스테인리스강의 공식거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 CPPT(cyclic potentiodynamic polarization test)방법<sup>10)</sup>을 사용하였다. 즉 0.1 M HCl 전해액에서 75 mV/min.의 전위주사속도로 정방향주사를 활성태 영역에서의 최대전류밀도( $I_p$ : current density for passive film formation)와 비슷한 범위 값인 약 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup>일 때의 전위 E<sub>max</sub>까지 행한 후 같은 전위주사속도로 역방향주사시킨 다음 부동태영역과 만나는 점에서 부식실험을 중지하였을 때 공식전위(pitting potential) 또는 부동태과괴전위(passive film breakdown potential)와 재부동태화전위(repassivation potential)로 공식저항에 미치는 Nb함량, 질화처리온도 및 질화처리 시간의 영향을 조사하였으며 CPPT가 끝난 시편은 SEM과 광학현미경을 사용하여 부식된 표면을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 플라즈마질화표면과 질화층

그림 1은 Nb가 0.50 wt.%첨가된 시편을 350°C와

500°C에서 10시간과 30시간 동안 플라즈마질화한 시편 표면의 광학현미경 사진으로 표면에 플라즈마 질화가 균일하게 이루어졌음을 확인할 수 있으며, (a)와 (b)의 사진에서 알 수 있는 바와 같이 저온에서 처리한 경우라고 할지라도 표면의 질화물형성이 질화시간의 증가에 따라서 달리 나타나고 있음을 보인다. (a)에서는 표면에 요철이 존재한 상태에서 플라즈마 질화를 행하였기 때문에 Nb의 첨가로 인해 δ-ferrite 상의 형성<sup>4)</sup>방향으로 거친 상태의 표면을 보이고 있다. 그러나 질화시간이 30시간으로 길어지면 질화물의 형성에 의하여 δ-ferrite 상은 보이지 않고 저온질화에서 관찰되는 γ[(Fe,Cr,Ni,Ti)<sub>4</sub>N]형의 질화물이 형성된 것으로 보인다. 또 Nb가 0.50 wt.%첨가된 시편을 500°C에서 10시간(c)과 30시간(d)동안 플라즈마질화한 시편 표면의 광학현미경 사진으로 고온에서 질화한 경우에 나타나는 Fe<sub>2</sub>3N형의 ε상으로 보이는 질화물이 다량 형성되어 표면형상이 저온질화한 경우와는 달리 나타남을 볼 수 있다. 이는 고온질화 시 형성되는 질화물을 고배율로 관찰한 결과 질화상이 많은 기공과 함께 균열을 포함한 표면양상을 보인다는 보고<sup>11)</sup>와 일치하는 내용이다.

그림 2는 고온과 저온에서 플라즈마질화 한 표면에 대해 Cu target을 사용하여 조사한 XRD 피크를 JCPDS 카드색인으로 확인한 결과이다. 여기에서 볼

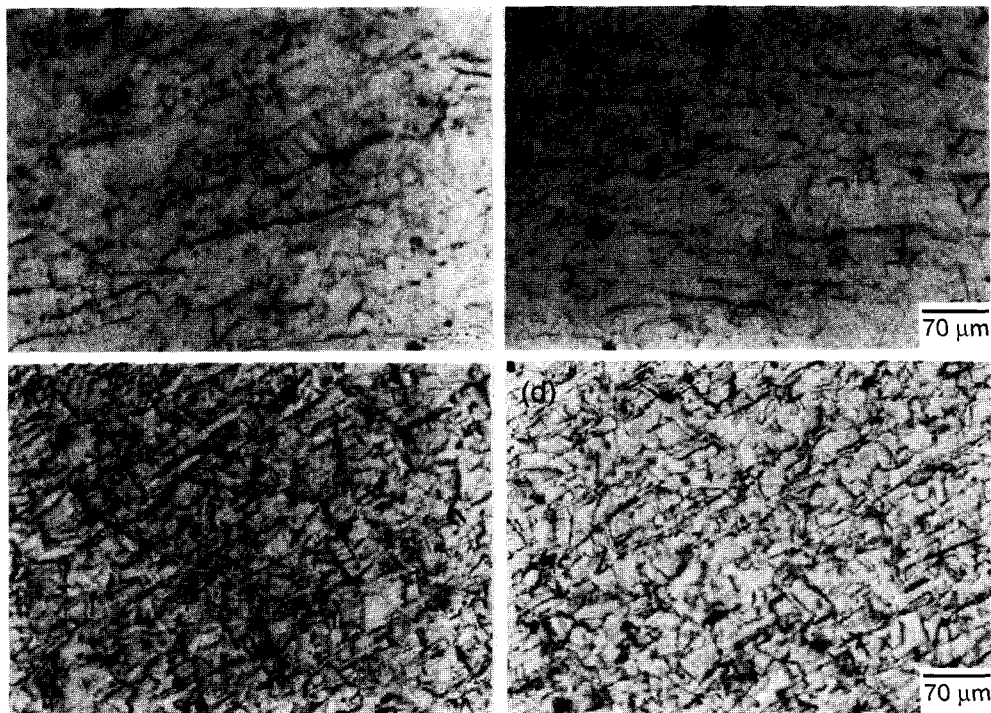


Fig. 1. Optical micrograph of plasma nitrided samples (a) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 350°C (b) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 350°C (c) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 500°C (d) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 500°C.

때 350°C에서 질화시간이 30시간으로 길어짐에 따라  $M_4N$ 과  $M_{2,3}N$ 의 피크가 주를 이루며 기지의 Nb 함량의 차이가 피크의 변화에 큰 영향을 미치지 않는다. 그러나 질화온도가 500°C로 높아지면 10시간 질화처리 시에  $Fe_{2,3}N$ 의 peak가 현저하며 Nb가 0.3 wt.%일 때는 CrN의 피크가 뚜렷이 나오나 질화시

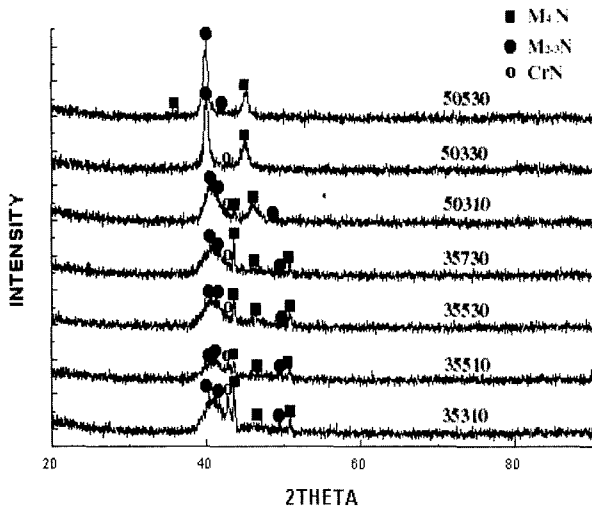


Fig. 2. XRD patterns for plasma nitrided stainless steels.

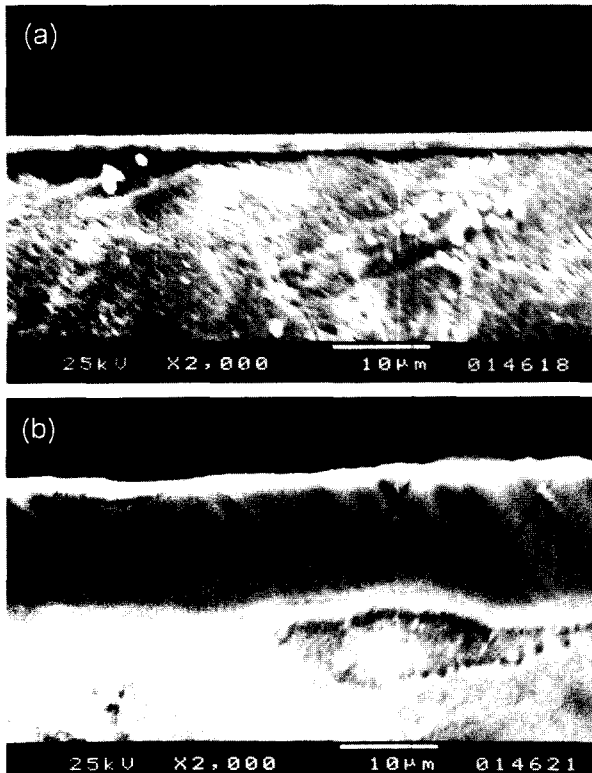


Fig. 3. SEM micrograph showing the cross section of the plasma nitrided layer thickness of sample after etching in Marbles reagent (a) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 350°C (b) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 500°C.

간이 길어지고 Nb가 0.5 wt.%로 증가함에 따라 CrN의 피크가 거의 없어짐을 나타내어 고온에서 질화 시 Nb의 함량이 증가함에 따라 Cr탄화물이나 질화물의 형성이 감소됨을 알 수 있는데 이는 기지에 존재하는 Nb가 이들의 형성을 억제하기 때문이라는 보고와 일치하는 결과이다.

그림 3은 Nb가 함유된 시편에 고온과 저온질화를 행한 후 질화층의 두께를 조사하기 위하여 각각의 시편을 Marbles Reagent에서 에칭한 후, 주사전자 현미경을 사용하여 촬영한 사진이다. (a)는 Nb가 0.5 wt.%함유된 시편을 350°C에서 10시간 질화한 후의 질화층을 보이는데 이때는 표면에 질화층이 약 2 µm정도로 얇게 형성된 반면 (b)와 같이 질화온도를 500°C로 높여 10시간 질화하면 질화층의 두께가 13 µm정도로 크게 증가함을 보인다. 이에 관하여 저온질화층은 주로  $\gamma(M_4N)$ 상의 화합물층으로 구성되고 고온질화시 형성된 질화층은 표면으로부터  $\epsilon(M_{2,3}N)$ 상 및  $\gamma(M_4N)$ 상으로된 화합물층과 확산층 및 질소고용층으로 구성된다고 보고<sup>10)</sup>되어 있으며, 화합물층의 두께는 표면으로부터 경계까지의 두께로 나타낼 수 있다. 화합물층의 아래인 기지에서는 저온과 고온질화에서 모두 스테인리스강에 Nb의 첨가로 형성된  $\delta$ -ferrite상이 나타나며<sup>4)</sup>  $\delta$ 상이 존재한 부위의 질화는 불규칙한 형태의 층을 보이고 있다.

3.2 플라즈마질화표면의 양극분극특성

그림 4와 5는 350°C에서 플라즈마질화한 35310-35710 및 35330-35730 시편에 대한 0.1 M  $H_2SO_4$  용액에서의 양극분극곡선이다. 여기에서 보면 350°C에서 10시간 플라즈마질화처리한 경우 Nb함량이 증가함에 따라 황산용액에서 내식성이 감소함을 알 수 있다. 이는 활성태전류밀도와 부동태전류밀도가 증가하는 경향을 보인 분극거동에서 확인할 수 있는데 그 이유는 Nb의 함유량이 증가하므로 기지 내에  $\delta$ -ferrite상이 다량 존재하였기 때문으로 판단된다. 질화시간을 30시간으로 길게 하면 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 내식성이 그림 4와 큰 차이는 없으나 기지의 Nb 함량 증가에 따라 내식성이 향상됨을 알 수 있다. 이는 질화층의 증가에 따라 기지에 형성된  $\delta$ -ferrite상의 영향보다는  $M_4N$ 등의 질화물이 표면에 다량 형성되어 내식효과가 크게 나타나지 않는 것으로 생각된다. 즉 질화층에 존재하는 다량의 질소가  $N + 6OH^- \rightarrow NO_3^- + 3H_2O + 5e^-$ 과 같이 반응할 때  $NO_3^-$ 가 피막에 양이온 선택층을 증가시켜  $SO_4^{2-}$ 에 대한 부식억제효과를 나타내기 때문이고<sup>10)</sup> 표면에 치밀한  $\gamma$ 상의  $M_4N$ 을 형성

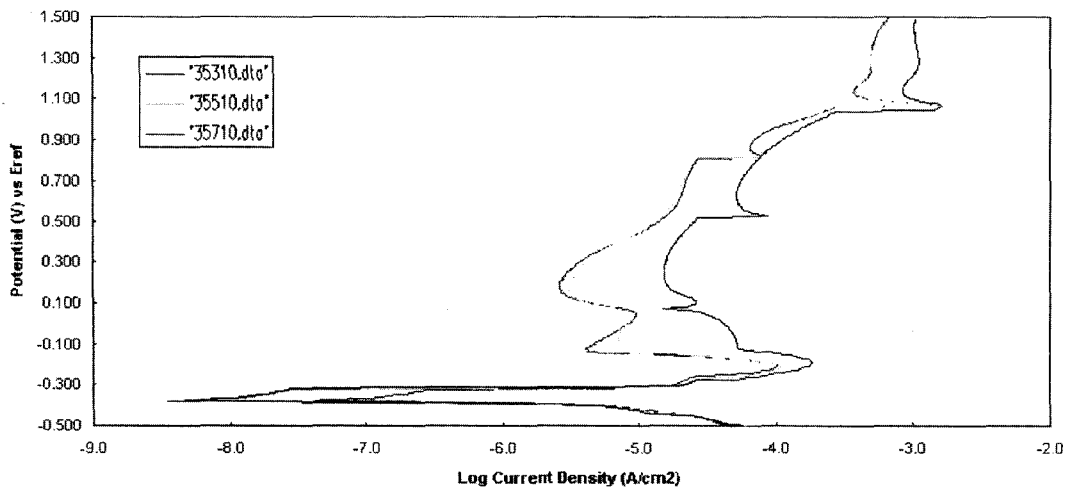


Fig. 4. Anodic polarization curves for 35310(0.3 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 350°C), 35510 (0.5 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 350°C), and 35710 (0.7 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 350°C) samples in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C.

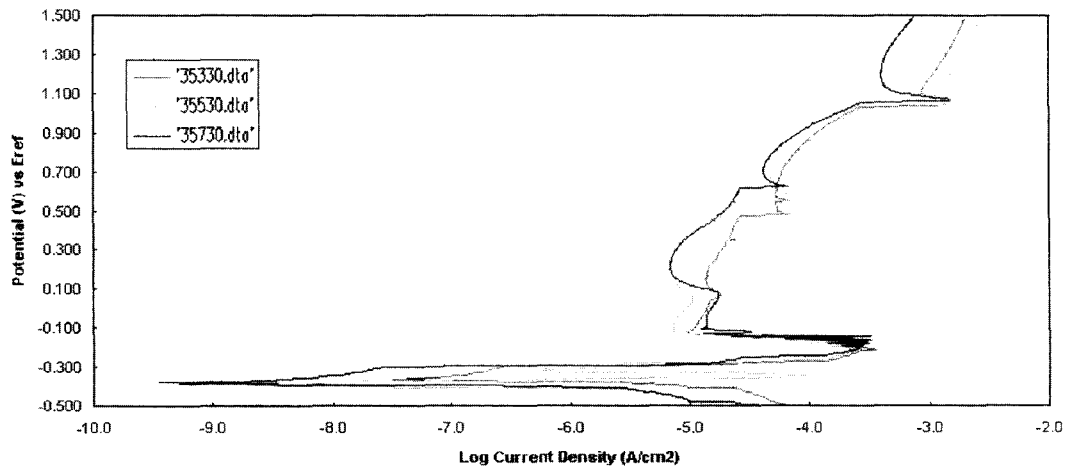


Fig. 5. Anodic polarization curves for 35330(0.3 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 350°C), 35530(0.5 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 350°C), and 35730(0.7 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 350°C) samples in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C.

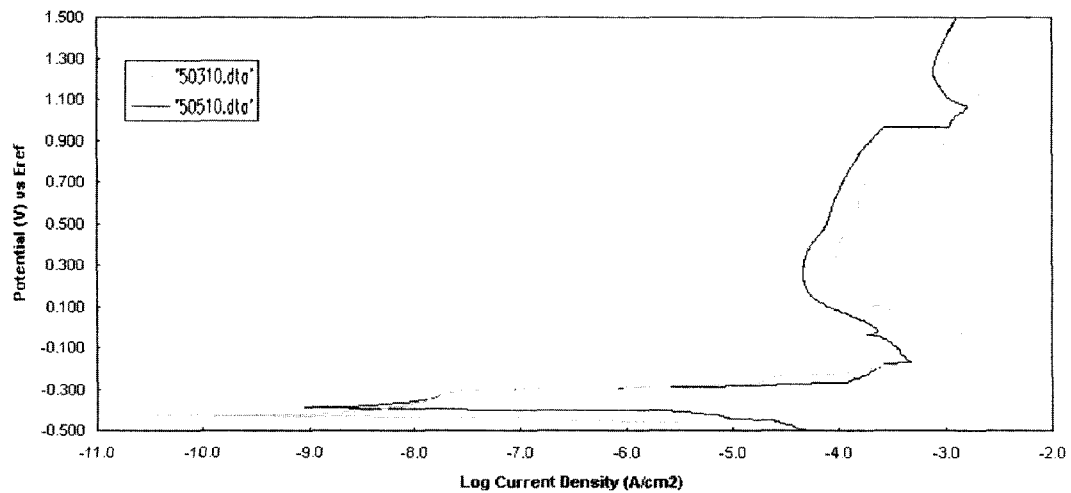


Fig. 6. Anodic polarization curves for 50310(0.3 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 500°C) and 50510 (0.5 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 500°C), samples in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C.

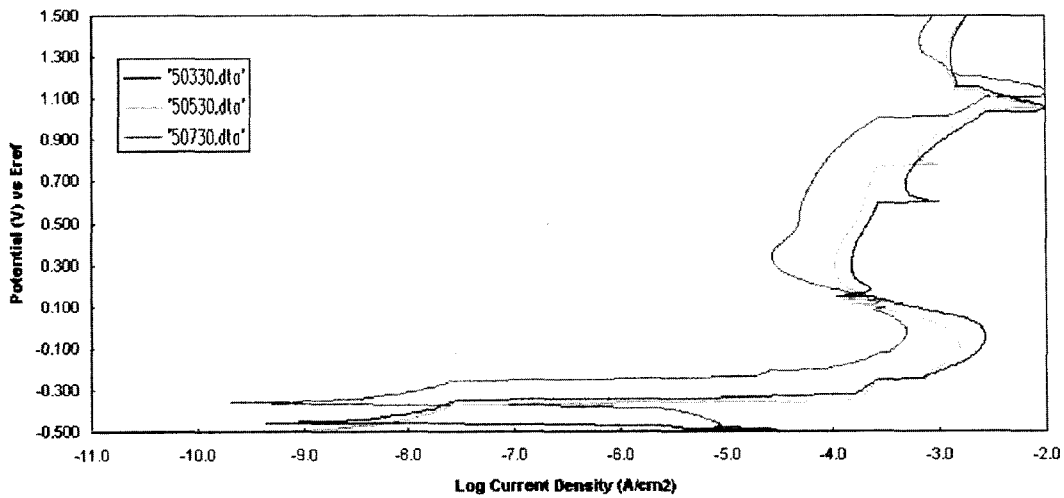


Fig. 7. Anodic polarization curves for 50330(0.3 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 500°C), 50530(0.5 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 500°C) and 50730(0.7 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 500°C) samples in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C.

하는데 기인한 것이며, 또한 그림 2의 XRD곡선에서 알 수 있듯이 CrN의 형성이 감소되어 이러한 영향도 함께 나타난 것으로 판단된다.

그림 6과 7은 500°C에서 플라즈마질화한 50310-50510 및 50330-50730 시편에 대한 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서의 양극분극곡선이다. 여기서 보면 500°C로 질화처리하면 저온 때에 비하여 전반적으로 활성태전류밀도가 크게 증가하고, 부식전위가 약 100 mV정도 감소하며 부동태영역에서 2차 양극거동을 뚜렷이 나타내어 안정한 부동태피막을 형성치 못함을 예측할 수 있다. 하지만 고온인 경우라도 Nb가 증가함에 따라 부동태전류밀도가 크게 감소하여 내식효과가 잘 나타남을 알 수 있다. 이는 고온질화시 Nb가 크롬질탄화물의 형성을 거의 억제하기 때문에 합금성분이 기지의 내식성향상에 크게

기여한 것으로 판단된다.

### 3.3 플라즈마질화표면의 공식특성

그림 8과 9는 35310-35710 및 35330-35730시편을 0.1 M HCl용액에서 측정된 CPPT곡선이다. 여기에서 보면 350°C에서 10시간 질화한 시편의 경우 공식전위는 Nb함량에 따라 큰 차이가 나타나지 않지만 공식전위가 약간씩 증가함을 보인다. 질화시간이 30시간으로 길어지면 공식전위가 증가되는데 이는 표면에 M<sub>4</sub>N의 질화물이 형성되기 때문이며 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 많이 형성되어 공식의 발생을 억제하였기 때문으로 판단된다.

그림 10과 11은 500°C에서 질화한 50310-50710 및 50330-50730시편을 0.1 M HCl용액에서 측정된 CPPT곡선이다. 이를 비교하여 보면 30시간 질화한

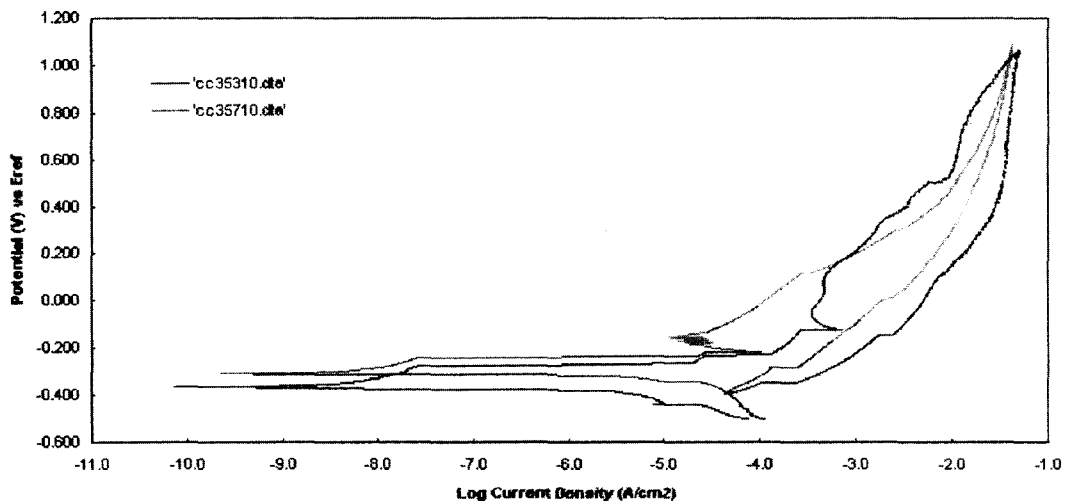


Fig. 8. Cyclic potentiodynamic polarization curves for 35310(0.3 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 350°C) and 35710(0.7 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 350°C) samples in 0.1 M HCl solution at 25°C.

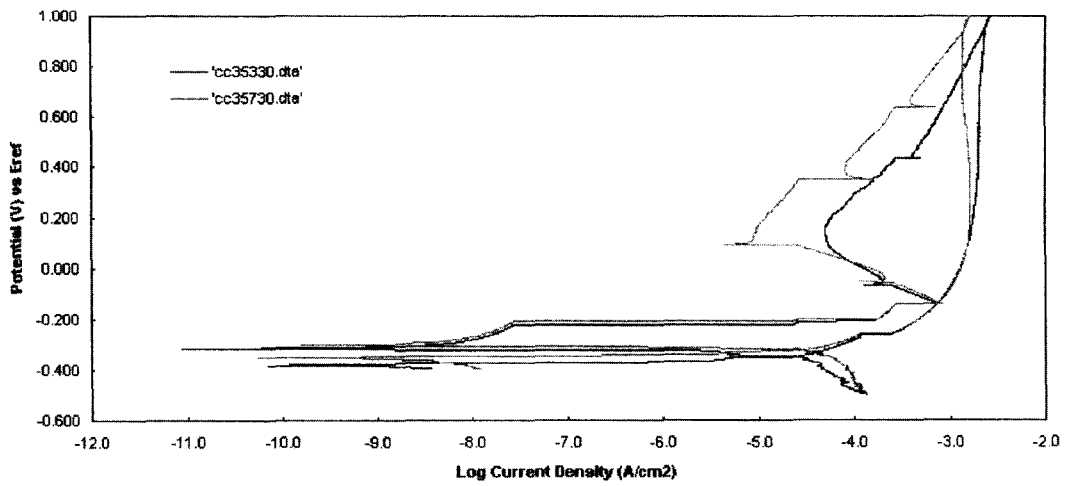


Fig. 9. Cyclic potentiodynamic polarization curves for 35330(0.3 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 350°C) and 35730(0.7 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 350°C) samples in 0.1 M HCl solution at 25°C.

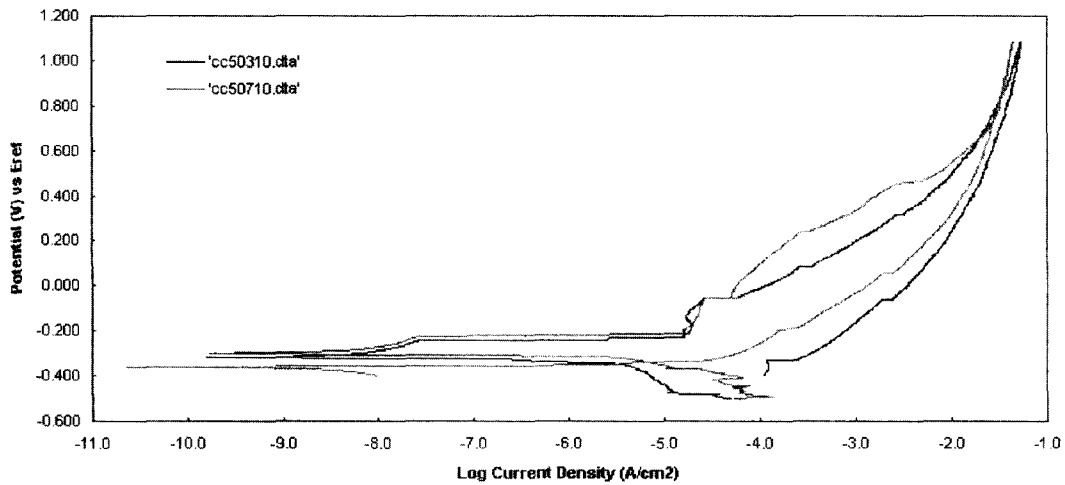


Fig. 10. Cyclic potentiodynamic polarization curves for 50310(0.3 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 500°C) and 50710(0.7 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 500°C) samples in 0.1 M HCl solution at 25°C.

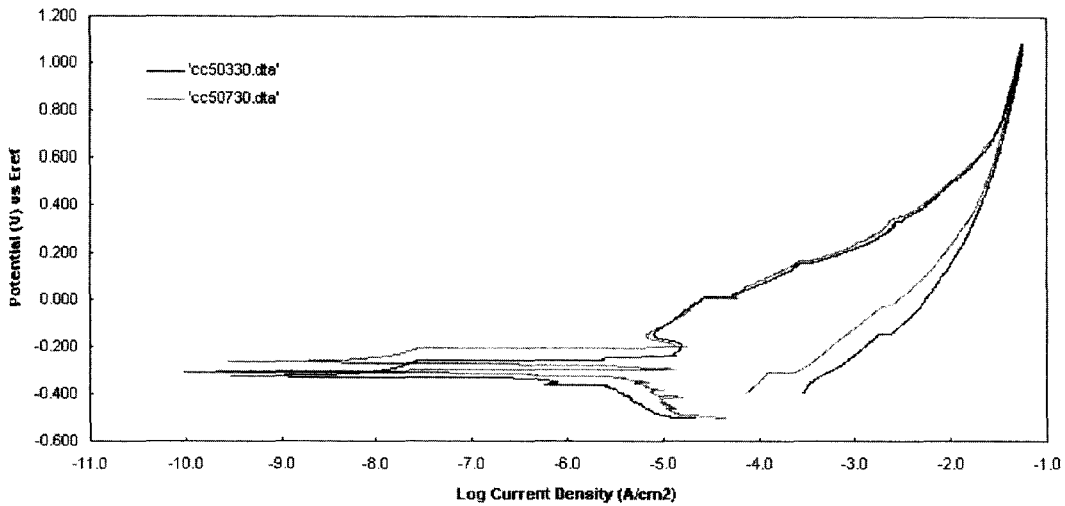


Fig. 11. Cyclic potentiodynamic polarization curves for 50330(0.3 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 500°C) and 50730(0.7 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 500°C) samples in 0.1 M HCl solution at 25°C.

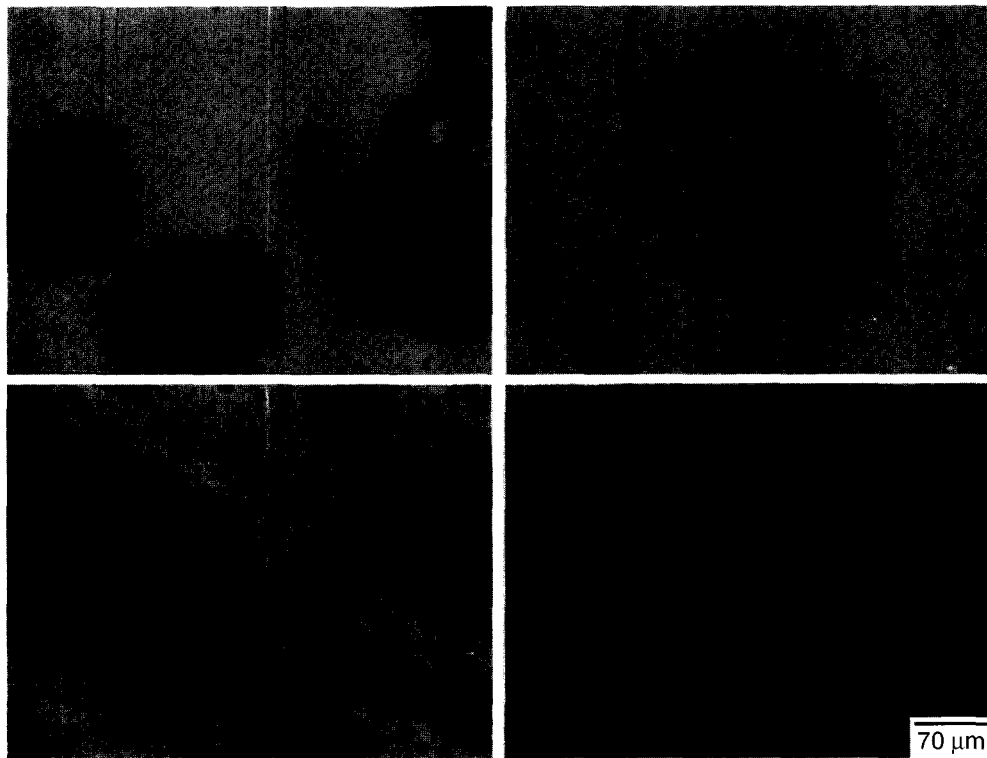


Fig. 12. Optical micrographs showing corrosion behavior of plasma nitrided samples after CPPT in 0.1 M HCl solution at 25°C (a) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 350°C (b) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 350°C (c) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 10 hr at 500°C (d) 0.5 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 500°C.

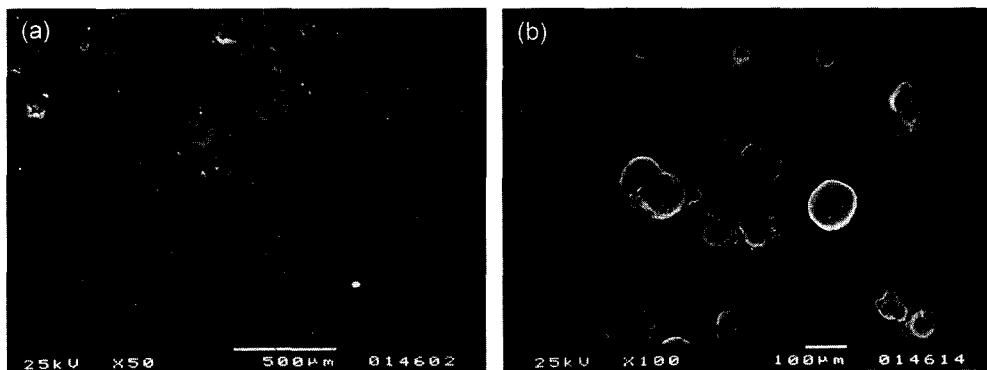


Fig. 13. SEM micrographs showing corrosion behavior of plasma nitrided samples after CPPT in 0.1 M HCl solution at 25°C (a) 0.7 wt.% Nb, nitriding for 30 hr at 500°C (b) polished.

경우는 10시간 질화한 것에 비하여 활성태전류밀도와 부동태전류밀도가 크게 증가함을 보인다. 이와 같이 고온에서 질화시간이 길어질수록 공식전위가 감소한 이유는 표면에 기공이 많은 질화물이 형성되고 고온에서 장시간 유지됨으로써 석출탄화물의 형성으로 인해 내공식성이 크게 감소하였기 때문으로 판단된다. 또 고온에서 질화시간이 30시간으로 길어졌을 때 Nb함량이 증가함에 따라 활성태전류밀도와 부동태전류밀도가 크게 감소한 이유는 스테인리스강 표면이 Cl<sup>-</sup>에 의해 공식이 발생될 때 Nb가 핏트의 자리로 작용하는 석출물을 감소시켰기

때문으로 생각되며 또한 질화층 표면에서 형성된 부식생성물중 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>가 Cl<sup>-</sup>에 대해 공식억제제<sup>10)</sup>로 작용하였기 때문일 것으로 판단된다.

그림 12는 공식시험을 행한 후 시편들의 부식형태를 광학현미경을 사용하여 관찰한 것으로 (a)는 35510 (b)는 35530, (c)는 50510 및 (d)는 50530의 부식상태를 나타내고 있는데 저온에서 질화처리한 경우는 질화표면에 부식생성물이 거의 발견되지 않고 공식만 보이나 고온에서 처리한 경우는 표면에 부식생성물이 다량 형성되고 공식은 저온질화 때처럼 나타나지 않고 표면에 부식생성물이 심하게 존



재하여 공식의 자리를 확인하기 어렵다. 따라서 공식의 정도를 확인하기 위하여 입계부식에서와 같은 방법으로 0.5  $\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 연마제로 연마하기 전과 후의 SEM사진인 그림 13에서 (a)는 시편50730의 연마전 부식표면이고 (b)는 30초간 연마한 후의 사진이다. 여기서 (a)의 경우는 부식생성물이 거의 덮여 있어 공식의 부위만 나타날 뿐 공식의 형태를 확인하기 어렵지만 부식생성물이 제거된 (b)에서 알 수 있듯이 심한 핏트가 발생되어 있음을 보이고 있다. 이는 고온에서 활성태전류밀도, 부동태전류밀도가 높고 공식전위 및 재부동태화전위가 낮게 나타난 CPPT곡선과 잘 일치하는 경향이다. 핏트가 발견된 부위는 질화층에 기공이 존재한 부위이거나 질화물 및 탄화물이 존재한 부위가 핏트 자리로 제공되어 계속 침식 받았던 부위로 생각된다.

#### 4. 결 론

스테인리스강의 표면특성을 향상시키기 위하여 오스테나이트계 스테인리스강에 Nb를 0.3~0.7 wt.% 첨가하여 시편을 제조하고 이를 각각 350 및 500°C에서 10 및 30시간동안 플라즈마질화처리 후 부식특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 350°C에서 10시간 동안 플라즈마질화한 경우는 약 2  $\mu\text{m}$ 정도의 질화층이 형성된 반면 질화온도를 500°C에서 10시간동안 질화한 경우는 질화층의 두께가 13  $\mu\text{m}$ 정도로 증가하였다. 또 500°C에서 질화한 경우는 기공이 많은  $\epsilon$ 상 $[(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ni},\text{Nb})_{2,3}\text{N}]$ 이 주로 형성되고 350°C에서 질화한 경우는 조밀한  $\gamma[(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ni},\text{Nb})_4\text{N}]$ 의 질화물이 형성되었다.

2) 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 용액에서 부식실험한 결과, 350°C에서 질화시간이 10시간에서 30시간으로 길어지고

Nb함량이 0.3 wt.%에서 0.7 wt.%로 증가하면 부식전위가 증가하고 전류밀도가 감소하였다. 그러나 500°C에서 플라즈마 질화하면 전반적으로 활성태전류밀도가 크게 증가하며 Nb함량이 0.3 wt.%에서 0.7 wt.%로 증가하면 반대로 감소되는 경향이 현저하였다.

3) 0.1 M HCl 용액에서 부식실험한 결과, 500°C에서 질화처리를 10시간 동안하면 공식전위와 재부동태화전위가 높고 질화처리를 30시간 동안하면 공식전위와 재부동태화전위가 낮게 나타났다. 또한 Nb함량이 0.3 wt.%에서 0.7 wt.%로 증가할수록 활성태전류밀도와 부동태전류밀도가 크게 감소하고, 고온에서 공식은 주로 기공이 존재한 부위나 질화물 및 탄화물이 존재한 부위에서 발견되었다.

#### 참고문헌

1. E. C. Bain, R. H. Aborn, J. J. B. Rutherford, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 21 (1933) 481.
2. 최한철, 김관휴 외 1, 한국부식학회지, 19 (1990) 87.
3. 최한철, 김관휴 외 3, 한국부식학회지, 21 (1992) 31.
4. 차승욱, 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, 36 (1998) 138.
5. 차승욱, 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, 37 (1999) 137.
6. Y. Uematsu, T. Fujimura, K. Hoshino, Nippon Steel Tech. Rep, 25 (1982) 47.
7. P. C. Jindal, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978) 313.
8. A. M. Staines, S. Hart, Surface Engineering, 5 (1989) 285.
9. A. M. Staines, Heat Treatment of Metals, (1990) 85.
10. 최한철, 김관휴, 한국표면공학회, 30 (1997) 144.
11. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, 33 (1995) 475.