

플라즈마 산질화처리된 AISI 420 마르텐사이트 스테인레스 강재의 표면 경도 및 부식 거동

김진한 · 이광민[†]

전남대학교 공과대학 신소재공학부

Surface Hardness and Corrosion Behavior of AISI 420 Martensitic Stainless Steels Treated by Plasma Oxy-Nitriding Processing

Jinhan Kim and Kwangmin Lee[†]

School of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Republic of Korea

(Received June 14, 2023 : Revised July 19, 2023 : Accepted July 20, 2023)

Abstract This study aimed to address the limitations of traditional plasma nitriding methods by implementing a short-term plasma oxy-nitriding treatment on the surface of AISI 420 martensitic stainless steel. This treatment involved the sequential formation of nitride and oxide layers, to enhance surface hardness and corrosion resistance, respectively. The process resulted in the formation of a 20 μm -thick nitride layer and a 3 μm -thick oxide layer on the steel surface. Initially, the hardness increased by 2.2 times after nitriding, followed by a subsequent decrease of approximately 31 % after oxidation. While the nitriding process reduced corrosion resistance, the subsequent oxidation process led to the formation of a passive oxide film, effectively resolving this issue. The pitting corrosion of the oxide passive film started at 82.6 mV_{SSC}, providing better corrosion resistance characteristics than the nitride layer. Consequently, the trade-off between surface hardness and corrosion resistance in plasma oxy-nitrided AISI 420 martensitic stainless steel is anticipated to be recognized as an innovative and comprehensive surface treatment process for biomedical components.

Key words AISI 420, plasma oxy-nitriding, micro-vickers hardness, potentiodynamic polarization test.

1. 서 론

스테인리스강(stainless steel, STS)은 화학조성 및 구성 성분 상에 따라 Cr계(페라이트계, 마르텐사이트계) 및 Cr-Ni계(오스테나이트계)로 구분할 수 있다. 이 두 종류의 스테인리스강은 서로 다른 합금 조성 차이에 따라 기계적 성질과 내식성이 서로 상반되는 특성을 나타낸다.¹⁾ 예를 들어 마르텐사이트계 AISI (American Iron and Steel Institute) 420 강재의 경우 12%의 비교적 낮은 크롬 함량임에도 불구하고, 마르텐사이트 구조로 인한 높은 기계적 특성으로 인해 고강도, 고 내마모성이 요구되는 자동차 및 기계 공

구, 금형과 칼날, 수술기구 등의 생체 의료용 부품 등에도 많이 이용되고 있다.²⁻⁴⁾ 현재 국내 혹은 유럽 치과용 임플란트 드릴 제조업체들은 마르텐사이트계 스테인리스강인 AISI 420을 치과용 드릴의 주 소재로 사용하고 있지만 시술시 혈액과 접촉으로 인한 드릴 표면에 부식이 발생하고, 뼈와 마찰에 의한 마모로 시술기구의 사용 주기가 떨어지는 단점이 존재한다.⁵⁾

특히 고강도와 고내식 특성을 겸비해야 하는 생체 의료용 부품의 경우 성분의 함량 조절 및 조직상의 변태, 열처리 방법 등을 통해 양립되는 두가지 특성을 향상시키는 방법을 연구하고 있지만, 최근에는 고강도와 고내식 특성 향

[†]Corresponding author

E-Mail : kmlee@jnu.ac.kr (K. Lee, Chonnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

상을 위한 표면처리 부분에서 활발한 연구가 진행되고 있다.⁶⁾ 특히 표면 코팅과 관련하여 대부분의 공구 또는 의료용 도구로서 사용함에 있어 다른 소재와의 마찰이 불가피하다. 현재 가장 활발히 연구되는 STS강 표면처리 방법은 질화처리방법으로, 가스 주입을 통해 STS강 표면에 질화층을 형성시킴으로써 기계적 특성을 크게 향상시키는 방법이다.⁷⁾ 또한 내식성 향상을 위해서도 플라즈마 질화처리를 행하는데, 이 방법의 공정 시간, 온도, 압력, 공정 변수 등에 따른 연구도 활발히 진행되고 있다.^{8,9)}

최근 가스 질화법에 비해 플라즈마 질화법이 선호되는 이유는 단시간에 친환경적으로 질화층을 형성시킬 수 있다는 것이다. 하지만 가스 질화법에 비해 설비 비용이 비싸고 대량 생산이 어렵다는 단점도 가지고 있다. Scheuer et al.¹⁰⁾은 저온 플라즈마 침탄을 통한 AISI 420 합금의 내식성과 크롬 카바이드 석출과의 관계를 제어함으로써 내식성이 증가한다고 보고하였다. 이와 같은 질화 표면처리의 단점은 산화크롬(Cr_2O_3) 및 산화철(Fe_3O_4)의 산화물 피막 감소에 따른 부식에 취약하다는 점인데,¹¹⁾ 이를 보완한 표면처리 방법이 바로 플라즈마 산질화 열처리 방법이다.¹²⁾ 이는 질화물 층 위에 산화물 층을 추가적으로 형성시킴으로써 부식 저항성의 향상을 가져올 수 있다.

따라서 본 연구에서는 기존 플라즈마 질화 처리 방법의 단점을 보완하기 위해 단시간 플라즈마 산질화 열처리 방법을 통하여 AISI 420 마르텐사이트 스테인리스 강재 표면에 질화물층과 산화물층을 차례로 형성시킴으로써 표면 경도 및 내식성의 향상을 도모하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. AISI 420 시편

본 연구에서는 마르텐사이트계 스테인리스강(AISI 420)을 주 시편으로 사용하였으며, 지름이 15 ϕ 이고 두께가 1 mm인 디스크 시편을 사용하여 열처리를 하였다. AISI 420

Table 1. Chemical composition of AISI 420 stainless steels (unit: wt%).

Type	Cr	C	Mn	P	S	Si
AISI 420	12~14	0.15~0.2	1	0.04	0.03	1

시편은 열처리 전 sand paper를 이용하여 #400-#2000 순으로 순차적으로 연마를 진행하였다. 또한 경도 및 부식 시험을 위해서 1 μ m 크기의 알루미늄 분말을 사용하여 미세 연마 후 아세톤, 알코올, 증류수 순서로 초음파세척을 하였다. Table 1은 실험에 사용된 AISI 420 소재의 화학조성을 나타내었다.

2.2. 용체화 및 템퍼링 처리

AISI 420 시편의 플라즈마 산질화 열처리를 진행하기에 앞서 디스크 시편은 진공 열처리로(에이스진공, AV 6040 60-13H)를 사용하여 1,100 °C의 온도에서 1시간 동안 용체화 처리 후 질소 켄칭을 행하였다. 용체화 처리를 마친 시편은 켄칭으로 인해 내부의 잔류응력이 생기게 된다. 이러한 잔류응력을 제거하고, 조직을 안정화시키기 위한 AISI 420 스테인리스강의 템퍼링은 400 °C의 온도에서 1시간 동안 열처리한 후 노냉시켰다.

2.3. 플라즈마 산질화 처리

플라즈마 산질화는 PE-CVD(제4기한국, JSPNS-700)장비를 이용하여 실시하였다. Table 2는 AISI 420 강 of 산질화 처리 공정 조건이다. 플라즈마 질화처리는 총 4단계로 이루어져있다. 첫 번째 단계에서는 표면 정화 전에 분위기를 설정하였다. 26.7 Pa의 진공도에서 8.3 °C/min의 속도로 약 30분 동안 250 °C까지 승온시킨 후, 두 번째 단계에서 플라즈마를 이용한 표면의 이물질 제거 및 표면 정화를 하였다. 이때 플라즈마 형성을 위해 1.6 kW의 파워와 진공도는 66.7 Pa로 유지하였으며, 아르곤과 수소 가스 비를 4:1의 비율로 주입시킨 후 1시간 동안 유지시켰다. 세 번째

Table 2. Representative oxy-nitriding treatment conditions for AISI 420 stainless steels.

Stage	Time (min)	Degree of vacuum (Pa)	Temp. (°C)	Power (kW)	Gas volume ratio			
					H ₂	Ar	N ₂	O ₂
1. Preparing	30	26.7	250 (8.3 °C/min)	0	0	0	0	0
2. Cleaning	60	106.7	250	1.6	1	4	0	0
3. Pre-nitriding	60	133.3	400 (2.5 °C/min)	1.6	3	0	1	0
4. Nitriding	300	600	400	2.0	3	0	1	0
5. Pre-Oxidation	30	600	400	2.0	3	0	0	1
6. Oxidation	60	600	400	2.0	3	0	0	1

단계는 질화 전처리 과정으로 수소와 질소 가스비를 3:1의 비율로 주입하였으며, 파워는 1.6 kW로 유지시키고, 400 °C의 온도까지 승온시켰다. 이 과정은 133 Pa의 진공도로 1시간 동안 지속하였으며, 최종적으로 600 Pa의 진공도와 가스 조성을 유지한 상태로 2.0 kW의 파워를 인가해주고, 400 °C에서 약 5시간 동안 질화처리를 행하였다.

플라즈마 산화의 경우 플라즈마 질화가 실시된 이후, 400 °C의 온도, 600 Pa의 진공도, 그리고 2.0 kW의 인가 전압의 조건으로 산화 열처리를 실시하였다. AISI 420 강의 표면에 산화물 층 형성을 위해 산소와 수소 가스의 혼합 비율은 3:1로 맞춘 분위기에서 1시간 동안 진행하였다.

2.4. 미세조직 및 결정구조 분석

미세조직을 관찰하기 위하여 광학현미경(optical microscope, OM; Leaci Microsystems Ltd., CH-9435, Germany)을 사용하여 산질화물층의 표면을 관찰하였으며, 에칭 조건은 40 mL HCl + 30 mL distilled water + 25 mL methanol + 5 gr CuCl₂ 에칭 용액에서 50초 동안 유지하였다. 열처리된 AISI 420 시편의 단면 조직은 전계 방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM; S-4700, Hitachi, Japan)에서 가속전압 15 kV으로 행하였다. 또한 산질화 처리에 따른 시편 표면의 상변화를 알아보기 위해 X-ray 회절분석을 실시하였다. 장비는 HR-XRD(high resolution X-ray diffraction; X'Pert Pro, PANalytical, Netherlands)를 사용하였으며, Cu K α radiation의 조건은 45 kV이었다. 질화처리 전인 템퍼링 상태의 시편과 질화 처리된 시편, 산질화 처리된 시편을 각각 분석하여 상의 변화를 파악하였다.

2.5. 경도 측정

열처리된 AISI 420 시편의 경도 측정은 미소 경도계(Shimadzu, DUH-W201)를 이용하여 비커스 경도를 측정하였다. 이때 하중은 100 g으로 10초 동안 유지하였으며, 정확한 값을 얻기 위해 각 시편 당 10회의 시험을 실시하여 평균값을 구하였다.

2.6. 동전위 분극 시험

AISI 420 시편의 부식 거동은 동전위 분극시험(potentiodynamic polarization test)을 할 수 있는 부식시험기(Ametek, PARSTAT 2273, EG&G Princeton Applied Research, USA)를 이용하여 상온의 0.9 % NaCl 수용액 중에서 진행하였다. 전위의 범위는 -2~1.5 V이었으며, 시험 온도는 생체 내 온도인 36.5 °C로 유지하였다. 포화 KCl용액 속에 있는 Ag/AgCl (silver/silverchloride, SSC)의 기준 전극(reference electrode)과 백금 메쉬의 상대 전극(counter electrode)을 이용하였다. 시험전극(working electrode)은 AISI 420 시편으로 하였으며, 측정되는 부식 면적은 1 cm²이었다. 부식 시험은 0.5 V/sec의 스캔 속도로 60분 동안 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 산질화 처리 공정에 따른 미세조직의 변화

Fig. 1은 플라즈마 산질화처리된 AISI 420 시편을 에칭하여 광학 현미경[Fig. 1(a)]과 전계 방사형 주사전자현미경[Fig. 1(b)]으로 관찰한 단면 조직이다. 그림에서 보는 바와 같이 모재 바로 위 층에 약 20 μ m의 질화물층이 형성되

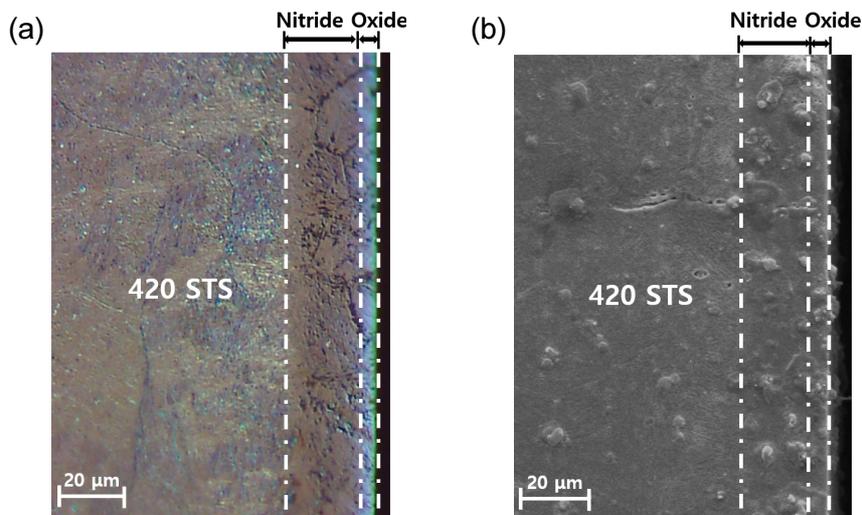


Fig. 1. Cross-sectional microstructure of AISI 420 specimens subjected to oxy-nitriding heat treatment: (a) optical microscopy image and (b) FE-SEM image.

있음을 Fig. 1(a, b)의 조직에서 확인할 수 있었다. AISI 420 시편의 산화물층은 약 3 μm 의 두께를 나타내었으며, 전계 방사형 주사전자현미경의 성분 분석을 통해서도 확인하였다.

3.2. 플라즈마 산질화 처리 공정에 따른 상변태 거동

Fig. 2는 플라즈마 산질화 처리에 따른 AISI 420 강의 표면 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. AISI 420 강재의 400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 템퍼링 처리된 시편의 경우, 마르텐사이트 구조가 페라이트 구조로 상변태되었으며, 이는 α 상의 (110), (200) 면의 X-선 회절피크를 통해 확인할 수 있었다. 질화 처리된 시편의 경우에는 Xi et al.¹³⁾이 보고한 Fe_3C 의 cementite상으로부터 치환된 질화물인 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 상 및 질소 확산에 의한 과포화된 페라이트상(α_{N})을 예상하였으나 실제로는 (111)면의 $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ 상이 형성되었다. 이러한 Fe-N 화합물상 외에도 표면 크롬(Cr)과 질소가 결합하여 생기는 크롬질화물(Cr_2N) 상 또한 (101), (110), (002) 면에서 관찰되었다. 이는 주로 고온 플라즈마 질화처리 또는 장시간의 질화처리에서 관찰되는 상이다. 또한 산질화를 진행하면 표면 산화피막의 형성으로 인해 (104), (110), (112), (024), (116) 면의 Fe_2O_3 상과 (110) 면의 FeO 철산화물 상이 확인되었다. 특히 Cr_2N 피크의 강도는 산질화 열처리 후 많은 감소를 나타내어 확인되지 않았다. 하지만 산화물층의 경우 질화물층에 비해 비교적 얇은 두께로 형성되므로 낮은 X-선 피크 강도를 나타내었다.

3.3. 플라즈마 산질화 처리 공정에 따른 표면 경도

Fig. 3은 AISI 420 시편을 용체화 처리, 템퍼링(tempering) 처리, 플라즈마 질화처리 및 산화 처리를 한 후 시편의 미소 비커스 경도를 측정된 결과를 나타내었다. AISI 420 강은 용체화 처리 후에는 648 $\text{Hv}_{0.1}$ 로 나타났고, 템퍼링 처리가 실시되면 524.3 $\text{Hv}_{0.1}$ 로 약 19% 감소된 값을 나타내었다. 템퍼링 처리는 마르텐사이트의 분해 석출 과정을 통하여 경도가 일정량 감소하게 되지만 인성이 증가하는 경향을 엿볼 수 있다. AISI 420 강 표면에 질화물이 형성되면 경도 값이 2.2배 증가한 1,148 $\text{Hv}_{0.1}$ 로 나타났다. 이는 Son et al.¹⁴⁾이 저온 가스질화처리하여 얻은 AISI 410 강의 표면 경도 값 1,250 $\text{Hv}_{0.1}$ 보다는 약간 낮은 값을 나타내었다. 질화처리 후 플라즈마 산화 처리를 하게 되면 산화물이 형성되어 시편의 경도 값이 약 31% 감소된 789.2 $\text{Hv}_{0.1}$ 를 나타내었다. 특히 플라즈마 질화 처리 전후의 경도 값의 변화가 매우 크게 나타났으며, 산질화 처리 후에는 표면에 추가적으로 산화물층이 형성됨에 따라 경도 값이 다소 감소

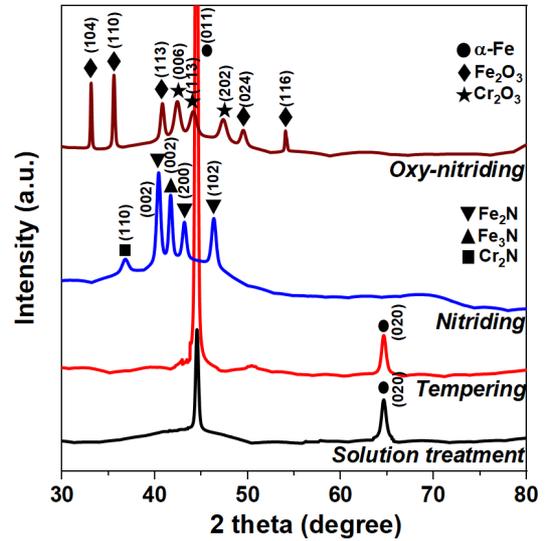


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of AISI 420 samples subjected to tempering, plasma nitriding, and plasma oxidation processes.

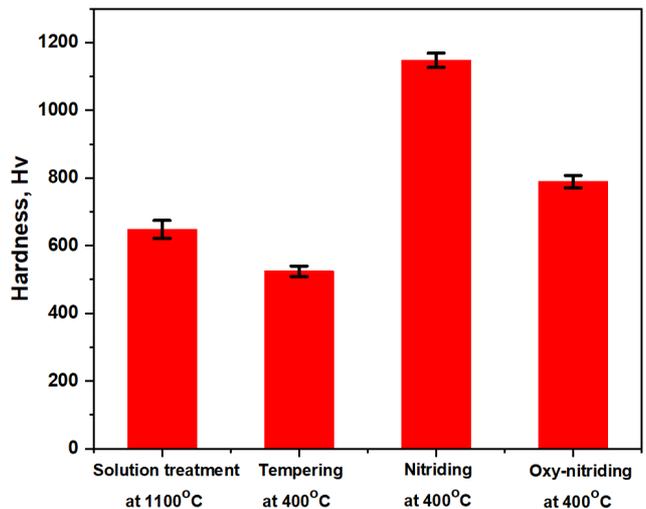


Fig. 3. Micro-Vickers hardness of AISI 420 samples subjected to solution treatment, tempering, plasma nitriding, and plasma oxidation processes.

함을 확인하였다. 이는 질화물 층 위에 형성되는 산화물층이 전반적으로 경도가 낮기 때문이지만 내식성 향성을 위해서는 복합 화합물 층이 필요하다.

3.4. 플라즈마 산질화 처리 공정에 따른 부식 특성 변화

Fig. 4는 AISI 420 시편을 템퍼링(tempering) 처리, 플라즈마 질화처리 및 산화 처리를 한 시편의 동전위 분극 시험 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 템퍼링 후 AISI 420 시편의 경우 비교적 높은 부식 전위와 낮은 부식 전류밀도를 통해 부식 저항성이 높다는 것을 확인하였다.

이에 반해 질화처리를 할 경우 표면의 질화물층(γ' -Fe₄N, Cr₂N)에서 부식이 일어나며 약간의 내식성 피막이 형성. 내부 응력 및 부식에 의해 깨지고 피막의 재형성이 반복적으로 일어나게 된다. 이러한 영역에서는 부식이 억제될 수 있으나, 순간적으로 부식 및 피막 재형성으로 인해 표면에 응력이 집중되며 일정 이상의 전압이 가해지면 부식이 오히려 촉진되어 쉽게 피막이 파괴되는 것으로 사료되었다. Figueroa et al.¹⁵⁾은 ϵ -(Fe·Cr)₃N 상의 출현은 내식성 향상에 기여하나 결정입계에 석출되는 CrN 석출물은 부식 저항성을 감소시키는 것으로 보고하였다. 질화 후 산화처리를 하게 되면 산화물(Fe₂O₃, FeO)의 생성으로 인해 비교적 안정적인 부동태 영역이 생성됨을 확인하였다. 산질화 시편의 부동태 영역이 오히려 템퍼링 시편보다 안정적인데, 이는 일정 영역에서는 오히려 산질화 처리를 진행했을 경우 부식에 대한 저항성이 크다는 것을 의미한다. 다시 말해서 템퍼링 시편은 반응속도가 빠른 편이고 전반적으로 기울기가 일정한 데 반해 산질화 시편의 경우 초기에는 반응속도가 빨라 순간적으로 내식성 피막이 형성, 이후 부식에 안정한 부동태 영역이 나타난다. 따라서 약 -0.4~2.3 V 영역에서는 오히려 산화피막의 영향에 따라 부식에 대한 안정도가 크다고 할 수 있다. 물론 이보다 큰 전압이 가해질 경우(보다 큰 에너지로 부식 반응이 일어날 경우), 내식 피막이 깨지며 순간적으로 빠르게 부식이 일어난다는 단점이 있다. 따라서 Fig. 4의 동전위 분극 곡선 결과로부터 일정 영역을 제외하고는 템퍼링 시편의 내식성이 질화 시편보다 우수하며, 산질화를 통해 내식성을 회복시킬 수 있음을 확인하였다.

Table 3은 Fig. 4의 동전위 분극 곡선으로 얻어진 AISI 420 시편의 부식 전위, 부식 전류, 부동태 전류, 피팅 전위와 부식 속도의 값을 나타내었다. 템퍼링 후의 AISI 420 시편은 -497 mV_{SSC}의 가장 높은 부식 전위와 0.16 μ A/cm²의 가장 낮은 부식 전류 밀도를 가지며, 질화처리후의 시편에서는 -849 mV_{SSC}의 가장 낮은 부식 전위와 65.6 μ A/cm²의 가장 높은 부식 전류 밀도를 나타내었다. Li et al.¹⁶⁾이 보고한 질화처리된 AISI 420 강재의 부식전류도 -550 mV의 낮은 값을 나타내었다. 즉 AISI 420 시편의 경도 향상을 위해 질화처리를 하게 되면 부식저항성이 크게 감소하게 됨을 알 수 있다. 그러나 질화물층 위에 다시 산화처리를 하게 되면 그 내식성은 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 일부 회복되었다. 즉 산화처리 후의 시편에서는 -661 mV_{SSC}의 부식 전위와 0.91 μ A/cm²의 부식 전류 밀도를 나타내었다. 또한 산화처리후에는 0.29 μ A/cm²의 부식 전류 밀도에서 합금 표면에 안정적이고 밀도 높은 부동태 산화물 층이 형성되었다. 따라서 이러한 부동태 피막의 일반적인 피팅 부

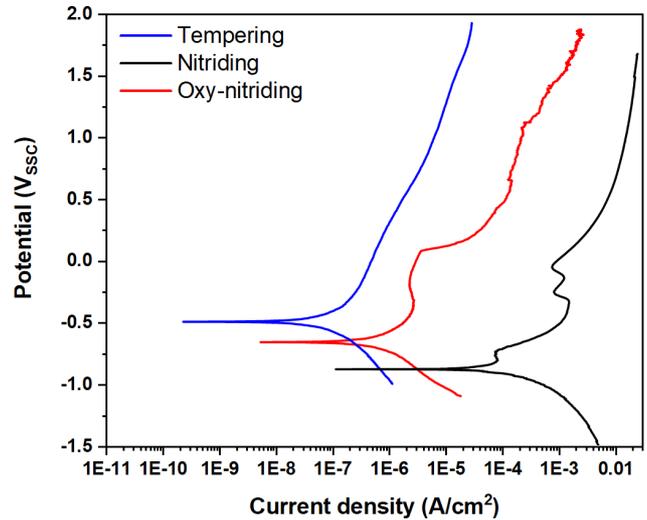


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of AISI 420 specimens subjected to tempering, plasma nitriding, and plasma oxidation processes.

Table 3. Potentiodynamic polarization results of AISI 420 specimens subjected to tempering, plasma nitriding, and plasma oxidation processes.

Alloy	Tempered AISI 420	Nitrided AISI 420	Oxy-nitrided AISI 420
E _{corr} (mV _{SSC})	-497	-849	-661
i _{corr} (μ A/cm ²)	0.16	65.6	0.91
i _{pass} (μ A/cm ²)	-	995	0.29
E _{pit} (mV _{SSC})	-	-21	82.6
Corrosion rate (μ m/y)	0.001835	0.752260	0.010435

식은 82.6 mV_{SSC}에서 시작되었으며, 이는 질화물층의 피팅 부식보다 더 우수한 부식 특성을 나타내었다. 한편 부식 속도 값은 질화처리후의 경우에는 0.75 μ m/y로 크게 증가 하였으나, 산화처리후에는 0.01 μ m/y로 큰 감소를 나타내었다. 따라서 이러한 동전위 분극시험의 연구결과는 AISI 420 마르텐사이트 스테인레스강의 표면 경도는 질화처리를 통해 이를 수 있지만 내식성이 크게 감소되는 문제점을 뒤이은 산화처리를 통해 산화물 부동태 피막을 형성케 함으로써 해결되었음을 의미한다.

5. 결 론

- (1) AISI 420 마르텐사이트 스테인레스 강재의 플라즈마 산질화 처리를 통하여 강재 표면에는 약 20 μ m 두께의 질화물층(γ' -Fe₄N, Cr₂N)과 3 μ m 두께의 산화물층(Fe₂O₃, FeO)이 형성되었다. 산화물층은 질화물층에

비해 비교적 얇게 형성되어 낮은 X-선 피크 강도를 나타내었다.

- (2) AISI 420 강재는 용체화 처리 후에 템퍼링 처리를 통해 약 19%의 경도 감소, 플라즈마 질화처리를 통해 경도가 2.2배로 증가하였고, 이후 산화처리를 통해 경도는 약 31% 감소하였다. 이는 질화물 층 위의 산화물 층 형성이 전체적인 경도 감소를 초래하였다.
- (3) 표면경도 향상을 위해 질화처리된 AISI 420 스테인레스강은 부식 저항성이 크게 감소되었지만, 후속 산화처리를 통해 산화물의 부동태 피막을 형성함으로써 내식성 감소 문제를 해결하였다.
- (4) 본 연구에서 플라즈마 산질화 처리된 AISI 420 마르텐사이트 스테인레스 강재의 표면 경도 및 내식성의 균형(trade-off)은 생체 의료용 부품의 새로운 복합 표면처리 공정으로 인식될 것으로 판단된다.

References

1. K. H. Lo, C. H. Shek and J. K. L. Lai, *Mater. Sci. Eng., R*, **65**, 39 (2009).
2. A. N. Isfahany, H. Saghafian and G. Borhani, *J. Alloys Compd.*, **509**, 3931 (2011).
3. T. Tsuchiyama, J. Tobata, T. Tao, N. Nakada and S. Takaki, *Mater. Sci. Eng., A*, **532**, 585 (2012).
4. H. H. Lu, H. K. Guo, W. G. Zhang and W. Liang, *Mater. Lett.*, **240**, 275 (2019).
5. M. Albertini, M. Herrero-Climent, P. Lázaro, J. V. Rios and F. J. Gil, *Mater. Lett.*, **79**, 163 (2012).
6. A. D. Anjos, C. J. Scheuer, S. F. Brunatto and R. P. Cardoso, *Surf. Coat. Technol.*, **275**, 51 (2015).
7. C. E. Pinedo and W. A. Monteiro, *Surf. Coat. Technol.*, **179**, 119 (2004).
8. L. M. Ferreira, S. F. Brunatto and R. P. Cardoso, *Mater. Res.*, **18**, 622 (2015).
9. B. Larisch, U. Brusky and H. J. Spies, *Surf. Coat. Technol.*, **116-119**, 205 (1999).
10. C. J. Scheuer, F. Possoli, P. C. Borges, R. P. Cardoso and S. F. Brunatto, *Electrochim. Acta*, **317**, 70 (2019).
11. C. X. Li and T. Bell, *Corros. Sci.*, **46**, 1527 (2004).
12. E. E. Granda-Gutiérrez, J. C. Díaz-Guillén, J. A. Díaz-Guillén, M. A. González, F. García-Vázquez and R. Muñoz, *J. Mater. Eng. Perform.*, **23**, 4148 (2014).
13. Y. Xi, D. Liu and D. Han, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 5953 (2008).
14. S. Son and W. Lee, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **51**, 249 (2018).
15. C. A. Figueroa, F. Alvarez, Z. Zhang, G. A. Collins and K. T. Short, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **23**, 693 (2005).
16. C. X. Li and T. Bell, *Mater. Sci. Technol.*, **23**, 355 (2007).

<저자소개>

김진한

전남대학교 공과대학 신소재공학부 대학원생
(주)첨단랩 연구소장

이광민

전남대학교 공과대학 신소재공학부 교수