

질소이온주입된 AISI 316L 스테인리스강 소결체의 공식거동

崔漢喆

光陽大學 製鐵金屬學科

Pitting Corrosion Behavior of N_2^+ Ion Implanted AISI 316L Stainless Steel Compacts

H. C. Choe

Department of Iron Manufacture and Metallurgical Eng., Kwang Yang College,
Kwang Yang City, Chonnam 545-800, Korea

Abstract

The aim of this study is to develop sintered stainless steels (SSS) with good mechanical strength, wear resistance, and corrosion resistance by nitrogen ion implantation on the Cu-plated SSS surface. Stainless steel compacts containing Cu (2-10 wt%) were prepared by electroless Cu-plating method which results in the increased homogenization in alloying powder. Nitrogen ion implantation was carried out by using N_2 gas as the ion source. Nitrogen ions were embedded by an accelerator of 130keV with doses 3.0×10^{17} ions/cm² on the SSS at 25°C in 2×10^{-6} torr vacuum.

The nitrogen ion implanted SSS obtained from anodic polarization curves revealed higher corrosion potential than that of nitrogen ion unimplanted one. And nitrogen ion implanted 316LSSS had good resistance to pitting corrosion due to the synergistic effect of Mo and N, and the inhibition of NH_4^+ against Cl^- .

1. 서 론

스테인리스강 분말 소결제품은 성형성, 소결성 등과 같은 좋은 기계적성질과 내식성이 우수하여 최근에 그 수요가 크게 증가하고 있다¹⁻²⁾. 또한 스테인리스강의 분말야금기술은 재료의 절약, 치수의 정확성 및 마무리가공의 불필요 등을 제공하기 때문에 더 관심이 집중되고 있으며 이러한 장점을 이용하여 기어나 캠과 같은 자동차용 부품,

잠수함부품, 식품가공산업부품 및 필터 등에서 응용되고 있다. 그러나 스테인리스강의 분말 소결체가 부식환경에 노출된 잠수함부품이나 식품제조장비의 부품으로 사용될 때 내마모성과 내식성을 동시에 갖는 소결체가 필요하지만 스테인리스강보다 낮은 내마모성과 내식성 때문에 이를 개선하기 위한 노력이 진행되고 있다. 소결체의 내식성은 입계에 석출된 Cr_2N 및 Cr_7C_3 과 같은 2차상과³⁻⁴⁾ 연결기공(interconnected porosity)⁵⁻⁶⁾에 크게 좌우

된다. 즉 연결기공은 국부전지의 형성을 촉진⁵⁾하고 부동태화를 저지하여 전기화학적 반응면적을 증가시키기 때문에 내식성이 크게 감소된다.

기존의 연구자들은⁷⁻¹²⁾ 구리분말을 스테인리스 분말에 첨가하여 제조한 소결체의 내식성이 증가한다고 보고하였는데, 그 이유는⁸⁻¹¹⁾ 구리가 연결기공의 크기와 수를 감소시키고 Ag, Au, Ni 및 Pt 등의 귀한 금속과 같이 산소의 환원과 수소가스방출¹⁰⁾에 의한 음극탈분극(cathodic depolarization effect)의 영향이며 소결과정중에 Cr₂N, CrN 및 Cr₂₃C₆ 등의 석출물의 형성을 억제하는 것이다. 또 Fe-drizzi 등¹³⁾은 스테인리스강 분말소결체에 구리의 첨가는 Cl⁻을 함유한 용액에서 공식전위를 증가시키며 Cu가 2 wt% 및 4 wt% 첨가된 경우 기공의 수와 크기가 감소하나 9 wt% 첨가되면 swelling effect에 의해 기공의 크기가 다시 증가하여 산에서 내식성이 감소하는 결과를 얻었다. 그러나 대부분의 연구가 구리를 분말로 첨가한 연구이고 본 저자¹⁴⁾는 스테인리스강 분말에 무전해도금법으로 Cu를 10wt%까지 첨가하여 내식성을 개선하였다.

스테인리스강에 내마모성과 내식성을 부여하기 위하여 표면에 이온질화를 행하며 이온질화는 시편의 온도를 500°C 이상으로 하여 행하기 때문에 Cr탄화물 등의 이차상의 형성으로 인하여 내식성을 저하시키는 보고¹⁵⁻¹⁷⁾가 있다. 그러나 이온주입은 기판의 온도를 상온으로 유지함으로써 Cr₂₃C₆ 등의 석출물이 형성되지 않아 내식성의 감소는 없고, 질소이온주입된 질소가 용출되어 NH₄⁺로 되며 이는 핏트내에서 Cl⁻에 대한 중화제로(neutralizer) 작용하여 내식성을 크게 개선^{6, 18)}하며, 316 스테인리스강에 질소이온주입될 경우 Mo와 N의 상승효과로 내식성과 동시에 내마모성을 크게 증가시킬 수 있으나 이에 대한 연구는 미미하다¹⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 AISI 316 스테인리스강 분말에 구리를 10 wt%까지 무전해도금하여 소결체를 제조하여 표면에 질소를 이온주입하여 부식거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

질소 이온주입된 AISI 316 스테인리스강의 부식거동을 조사하기 위하여 물분사법으로 제조(SCM Co., USA)된 불규칙형 분말로 그 화학적 조성은 Table 1과 같다.

스테인리스강 분말은 무전해도금법을 사용하여 구리를 2 wt%에서 10 wt%까지 Cahill액²⁰⁾에서 도금하였다. 도금된 분말은 수소가스 분위기에서 환원시킨 후 800MPa의 압력으로 압분체밀도가 6.8 gr/cm²이 되도록 13 mm ϕ 의 원통형 압분체를 제작하였으며 압분체는 Ar gas분위기의 1150°C에서 30 min 동안 소결한 후, 0°C 물에 급랭하였다.

N₂⁺ 주입은 Ulvac Japan Ltd.사의 IM-200을 사용하여 2.0 × 10⁻⁶ torr에서 130 keV의 가속에너지로 3.0 × 10¹⁷ ions/cm²의 dose로 하였으며, 이때의 기판의 온도는 25°C였다. 여기서 부여된 시편의 명칭은 6C7, N6C10 등과 같이 하였으며 질소이온주입된 경우는 N을, 6은 316LSSS을 그리고 그 뒤의 숫자는 도금된 Cu의 함량을 각각 나타낸다.

이온주입된 시편은 전기화학시험의 작업전극으로 사용하였으며 기준전극은 포화칼로멜전극을 보조전극은 고밀도탄소전극을 각각 사용하였다. Potentiostat (EG & G Instruments Model 273)을 사용하여 전위주사속도는 75 mV/min로 하여 모든 데이터는 컴퓨터에 연결하여 자동으로 기록하였다. 전해액은 25°C의 0.1M H₂SO₄, 0.1M H₂SO₄ + 0.1M HCl 및 0.1M HCl를 사용하였고 Ar가스를 흘려보내 비산화성분위기에 시험하였다. 전기화학측정이 끝난 시편의 표면은 SEM 및 XPS를 사용하여 관찰하였다.

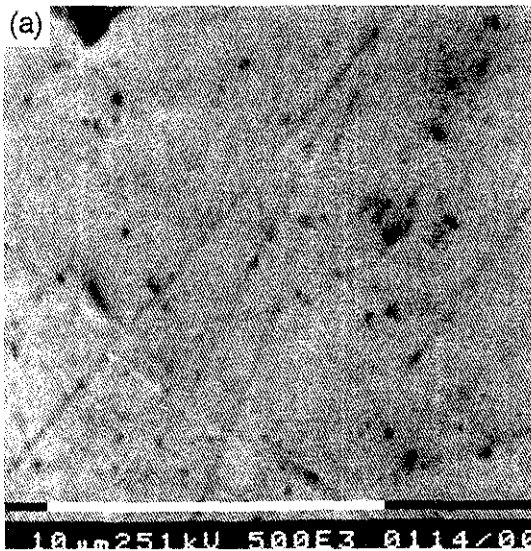
Table 1. Chemical composition of the 316L stainless steel powder

Material	Element (wt%)							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	Fe
316LSS	0.021	0.700	0.140	16.62	13.53	2.110	0.021	bal.

3. 결과 및 고찰

3.1 질소이온주입된 316L 스테인리스강 분말 소결체의 표면관찰

Fig. 1의 (a)는 N_2^+ 주입된 316LSSS의 표면을 SEM으로 촬영한 사진이며 표면이 약간 거친 모



습을 보이는데 이는 high dose implantation에 의한 것²¹⁾으로 생각되며 표면에서는 이온주입된 질소가 M[Cr,Fe,Cu,Ni]과 결합하여 MN이나 M_2N 등의 준안정 상태인 $Fe_{16}N_2$ ²²⁾나 CrN(396.8 eV) 및 Cr_2N (397.4 eV)²¹⁾등이 형성된 것으로 보이며 이는 Fig. 1의 (b)와 같이 XPS분석에서 확인할 수 있다. 또한 Fig. 1은 316L 스테인리스강 분말에 Cu함량이 10 wt%되도록 무전해 도금하여 제조한 소결체의 표면으로 Cu를 분말로 첨가한 것¹⁴⁾에 비하여 기공의 수가 작고, 작은 기공이 존재하고 있음을 알 수 있는데 이것은 Cu를 분말로 첨가한 경우에 Cu가 존재하였던 자리가 capillary action으로 인해 형성되는 기공²³⁾이 많지만 스테인리스강에 Cu도금된 분말을 사용할 경우 이러한 기공의 수와 크기를 감소시킬 수 있다. Cu를 분말로 첨가할 경우 Cu의 함량이 7 wt%이상 되면 Fe-Cu상태도²⁴⁾에서의와 같이 액상이 존재하여 아주 미세한 기공을 채워 기공의 수가 감소되고 큰 기공 수는 증가¹⁵⁾한다. 그러나 도금한 경우는 Cu를 분말로 첨가한 경우와 같은 큰 기공은 보이지 않아 큰 기공의 수가 감소되는 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

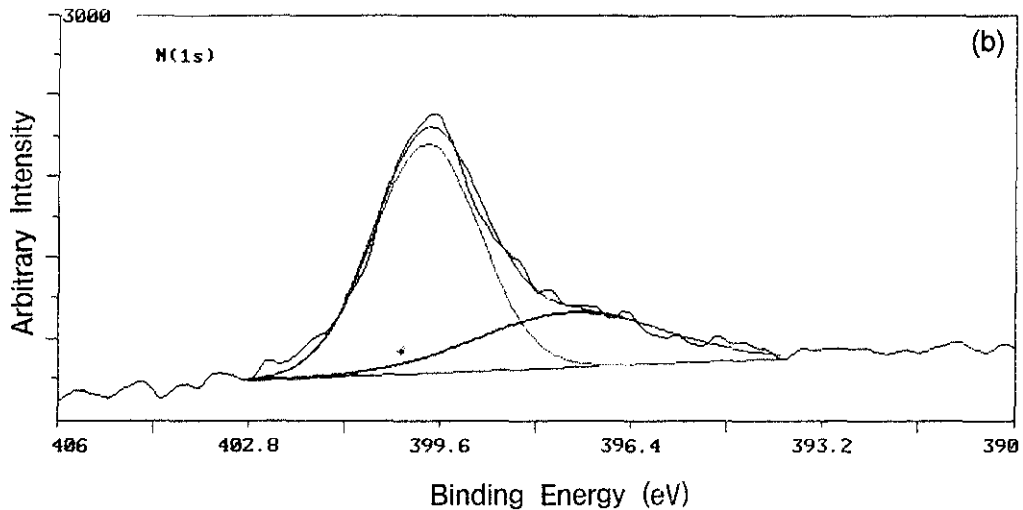


Fig. 1. SEM micrographs showing N_2^+ implanted 316LSSS coated 10 wt% Cu (a) and XPS spectra of nitrogen on ion implanted surface (b).

3. 2 질소이온주입된 316L 스테인리스강 분말 소결체의 양극분극특성

Fig. 2는 N_2^+ 주입된 경우와 주입되지 않은 316LSSS의 0.1M H_2SO_4 에서 양극분극곡선이며 무전해 Cu도금된 316LSSS 경우 N_2^+ 주입을 하면 부식전위가 높고 부동태전류밀도가 낮아짐을 알 수 있는데, 이는 N_2^+ 주입시에 표면에 주입된 질소가 크롬과 결합하여 질화물인 CrN을 형성하고 이는 다시 다음 식과 같이 Cr^{3+} 에 의해 부동태피막을 형성²⁵⁾하기 때문이다.



Cu가 10 wt%로 증가한 경우도 N_2^+ 주입된 경우의 부동태전류밀도가 약간 낮지만 분극곡선이 오른쪽으로 이동되어 전류밀도가 크게 증가하고 부식전위는 크게 높아짐을 알 수 있다. 316LSSS에 N_2^+ 주입을 한 경우에 부식전위가 높음을 알 수 있고 Cu함량증가에 따라 높아지는 경향이다. 특히 316LSSS에 질소가 주입된 경우 부식전위가 증가한 이유는 이온주입층에 있던 질소가 $N + 6OH^- \rightarrow NO_3^- + 3H_2O + 5e^-$ 과 같이 반응할 때 NO_3^- 가 피막에 양이온선택층을 증가시키고 동시에 MoO_4^{2-} 의 형성^{22, 25)}을 촉진시킨 결과, 즉 Mo과 질소의 상승효

Table 2. The corrosion potential (E_{corr}) of N_2^+ implanted (N316LSSS) and unimplanted (316LSSS) specimens in 0.1M H_2SO_4 solution

Material	Cu (wt.%)	E_{corr} (mV vs SCE)			
		2	4	7	10
316LSSS	(mV : SCE)	-260	-210	-110	-100
N316LSSS	(mV : SCE)	-130	-120	-20	-10

과에 의해 내식성이 향상되는 것으로 생각된다. Table 2는 Cu함량에 따른 부식전위의 변화를 이온주입한 시편과 주입하지 않은 시편의 결과를 정리한 것이다.

3. 3 질소이온주입된 316L 스테인리스강 분말 소결체의 공식특성

Fig. 3은 N_2^+ 주입된 경우와 주입되지 않은 316LSSS의 CPPT곡선으로 316LSSS에 N_2^+ 주입한 경우가 주입하지 않은 경우보다 공식전위가 크게 증가하고 CPPT 곡선이 왼쪽과 오른쪽으로 크게 이동하여 공식저항이 우수함을 보인다. 이와 같이 N_2^+ 주입된 316LSSS가 주입되지 않은 것에 비하여 우수한 이유는 첫째, Mo와 주입된 질소의 상승효과²⁵⁾로 생각할 수 있고 둘째, 표면에 형성된 부식생성물중 NH_4^+ 가 Cl^- 에 대해 공식억제제¹⁶⁾로 작용하기 때문일 것으로 생각된다.

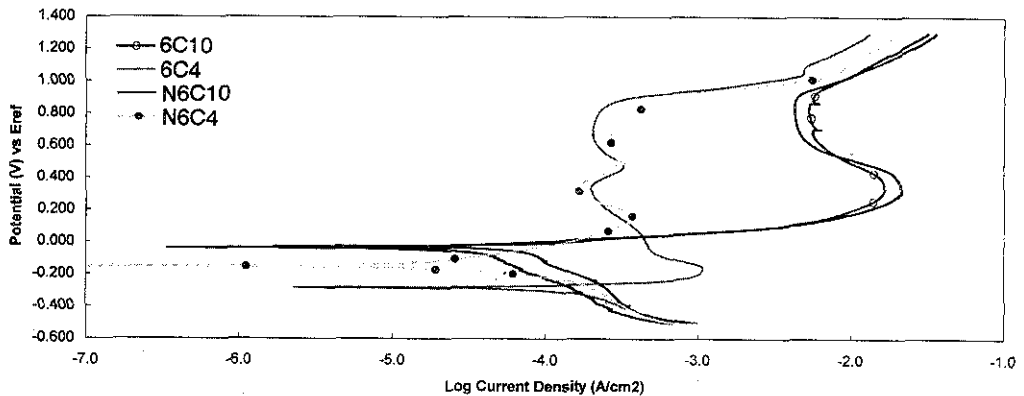


Fig. 2. Anodic polarization curves of N_2^+ implanted 316LSSS (N6C4, N6C10) and unimplanted 316LSSS (6C4, 6C10) in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C.

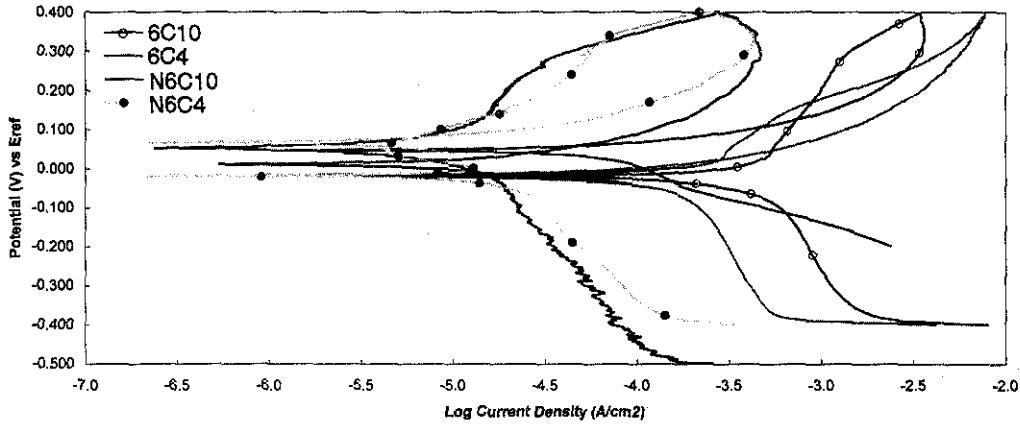


Fig. 3. CPPT curves for N_2^+ implanted 316LSSS (N6C4, N6C10) and unimplanted 316LSSS (6C4, 6C10) in 0.1M HCl solution at 25°C.

Cu가 증가되면 공식저항이 증가하는데 이는 활성영역에서 용출된 Cu가 HCl용액에서 $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ^{26,27)}, CuO 및 Cu_2O 와 같은 부식생성물을 표면에 형성하기 때문이며 재부동태화전위도 Cu함량에 따라 증가하여 높은 전위에서도 쉽게 재부동태화를 이루고 있음을 알 수 있다. Table 3은 Cu함량에 따른 공식전위의 변화를 이온주입한 시편과 주입하지 않은 시편의 결과를 정리한 것이다. N_2^+ 주입된 316LSSS의 $E_{Hys} | E_{pit} - E_{corr} |$ 값은 Table 4와 같이 Cu함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 이는 E_{Hys} 값이 기공의 크기가 크면 낮

고 기공의 크기가 작으면 높다고한 Raghu²⁸⁾의 보고와 잘 일치한다.

Fig. 4는 N_2^+ 주입된 316LSSS의 CPPT후 SEM을 통하여 관찰한 사진으로 (a)는 4 wt%Cu를 무전해 도금한 경우이고 (b)는 7 wt% 및 (c)는 10 wt%Cu를 무전해 도금한 경우의 부식표면이다. Cu가 4 wt%도금된 경우는 미세한 기공이 많이 존재한 자리에서 핏트가 발생되지만 7 wt%에서 10 wt%로 증가하면 미세한 기공보다는 큰 기공이 핏트로 작용하였음을 알 수 있는데 이는 Cu가 7 wt%이상 증가한 경우 액상이 존재하여 아주 미세한 기공을 채워 기공이 감소되고 큰 기공은 증가¹³⁾ 한다는 것과 잘 일치함을 알 수 있다.

기공이 존재한 부위가 침식을 받아 공식자리로 작용하였음을 알 수 있으며 또 Cu가 10 wt% 도금된 경우는 액상 Cu의 존재부위가 먼저 파괴되어 표면에 $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ^{26,27)} 등을 형성하는데 기여하였을 것으로 생각되며 그 기구는²⁷⁾ 표면에 형성된 산화막(Cu_2O)을 기준으로 안쪽에는 $Cu^+ - e \rightarrow Cu^{2+}$ 양극반응이 일어나고 Cu_2O 바깥 쪽에서는 $Cu^{2+} + e \rightarrow Cu^+$ 와 같은 음극반응이 일어난다. 핏트내의 Cu와 양극생성물사이에 $Cu + Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^+$ 와 같은 반응이 일어나며, Cu_2O 아래부분과

Table 3. The pitting potential (E_{pit}) of N_2^+ implanted (N316LSSS) and unimplanted (316LSSS) in 0.1M HCl solution

Material	Cu(wt%)	E_{pit} (mV vs SCE)			
		2	4	7	10
316LSSS (mV : SCE)		70	120	150	240
N316LSSS (mV : SCE)		150	170	270	300

Table 4. $E_{Hys} | E_{pit} - E_{corr} |$ of N_2^+ implanted 316LSSS from CPPT curves

Material	Cu(wt%)	$E_{Hys} E_{pit} - E_{corr} $ (mV vs SCE)			
		2	4	7	10
N316LSSS (mV : SCE)		110	190	230	250

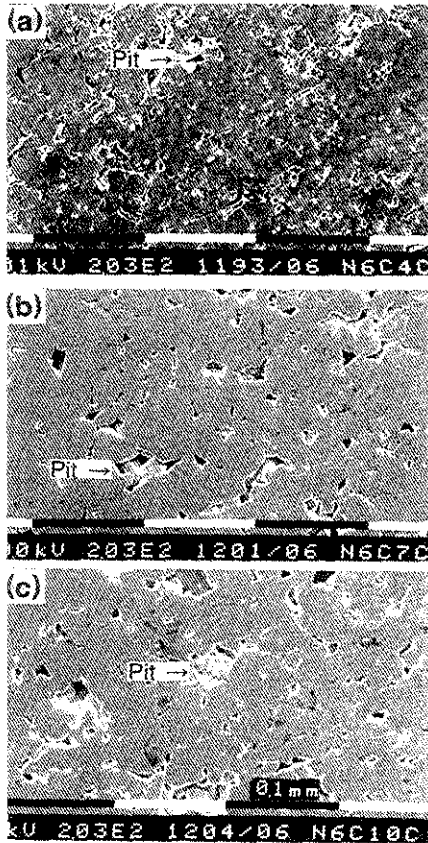


Fig. 4. SEM micrographs showing pitting corrosion of N_2^+ implanted 316LSSS after CPPT in 0.1M HCl solution at 25°C : (a) N6C4 (b) N6C7 (c) N6C10

핏트바닥 부분은 $CuCl_2 + 3Cu_2O + 3H_2O \rightarrow CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + 3Cu$ 같은 반응을 하여 안정한 부식생성물을 형성하므로써 내공식성을 보인다.

Fig. 5는 전류-시간곡선으로 전류밀도가 시간에 따라 질소이온주입된 경우는 되지 않은 경우에 비하여 감소함을 보여 핏트의 성장이 이루어지지 않음을 보여 내공식성이 증가함을 보여 준다.

Fig. 6은 전위-시간곡선으로 질소이온주입된 경우가 시간이 길어짐에 따라 크게 증가하고 있음을 알 수 있는데 이는 상승효과로 표면에 안정된 부동태피막을 형성하기 때문이다.

Fig. 7은 정전류 방법에 의한 공식시험을 행한 후 표면의 부식사진으로 (a)는 2 wt%Cu가 도금된 시편에 질소이온주입을 한 경우이고 (b)는 10 wt%Cu가 도금된 경우이다. 여기에서 Cu가 적은 경우는 미세한 기공이 많은 반면 Cu가 많이 함유된 경우는 미세한 기공의 수가 크게 감소함으로써 인하여 안정된 피막을 유지하였음을 보인다.

4. 결 론

316L 스테인리스강 분말에 Cu를 2-10 wt% 무전해도금하여 제조한 소결체의 표면에 질소 이온주입을 행하고 그 표면의 공식특성을 조사한 결과

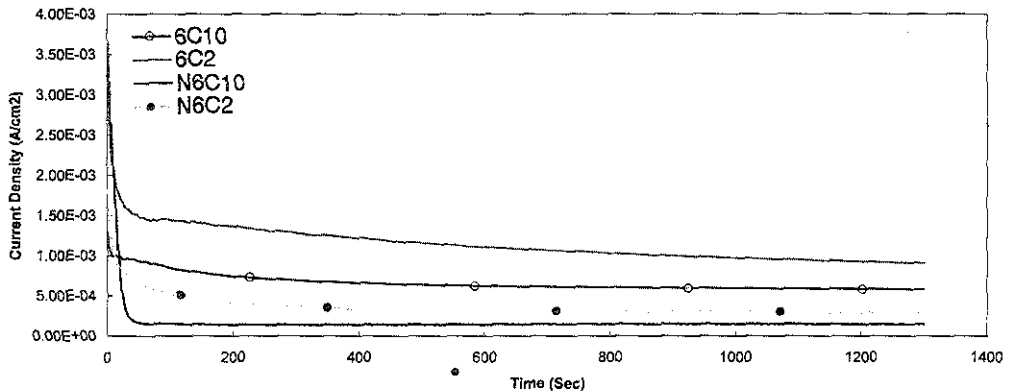


Fig. 5. Current-time curves for N_2^+ implanted 316LSSS (6C2, 6C10) and unimplanted 316LSSS (N6C2, N6C10) at 100mV in 0.1M $H_2SO_4 + 0.1M$ HCl solution at 25°C.

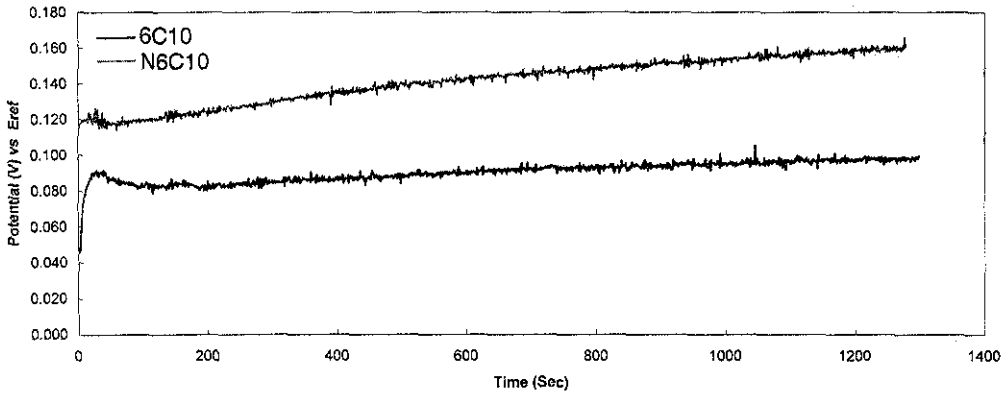


Fig. 6. Potential-time curves for N_2^+ implanted 316LSSS (N6C10) and unimplanted 316LSSS (6C10) at $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ in $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4+0.1\text{M HCl}$ solution at 25°C .

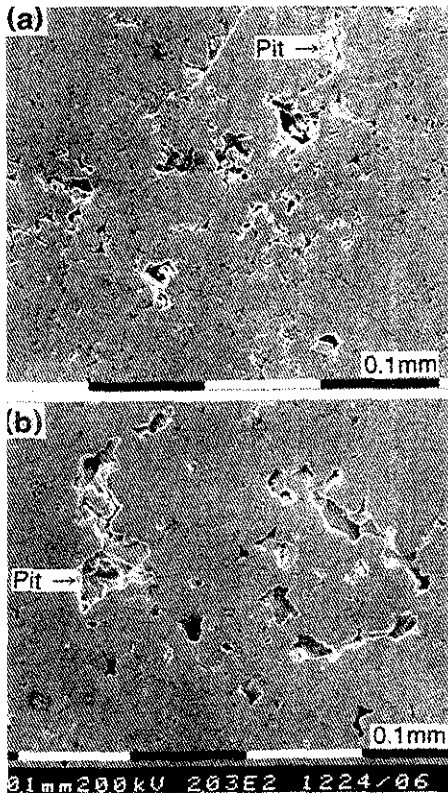


Fig. 7. SEM micrographs showing pitting corrosion of N_2^+ implanted 316LSSS after potential-time test in $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4+0.1\text{M HCl}$ solution at 25°C : (a) N6C2 (b) N6C10

다음과 같은 결론을 얻었다.

1) H_2SO_4 용액에서 측정된 양극분극특성결과, N_2^+ 주입된 316L 스테인리스강 소결체의 부식전위가 높고 부동태전류밀도가 낮았다. Cu가 증가한 경우도 N_2^+ 주입된 경우가 부동태전류밀도가 약간 낮지만 부식전위는 크게 높아졌다.

2) 공식특성은 N_2^+ 주입된 316L 스테인리스강 소결체가 주입되지 않은 스테인리스강 소결체보다 공식전위가 크게 증가하여 Mo와 이온주입된 N과의 상승효과와 NH_4^+ 가 Cl^- 에 공식억제로 작용하여 공식저항이 우수하였다. 또 Cu가 증가되면 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO 및 Cu_2O 와 같은 부식생성물을 표면에 형성하여 내공식성이 증가하였다.

3) 부식후 공식사진관찰 결과, 질소이온 주입된 경우의 핏트 수가 크게 감소하며 Cu함량이 4 wt% 도금된 경우는 미세한 기공이 많이 존재한 자리에서 핏트가 발생되지만 7 wt%에서 10 wt%로 증가하면 미세한 기공보다는 큰 기공이 핏트로 작용하였다.

후 기

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단 연구비

지원으로 수행한 연구(과제명: 무전해구리도금된 스테인리스강 분말 소결체의 부식특성에 미치는 질소이온주입의 영향) 결과중 일부로서 이에 감사드리며 질소이온주입을 할 수 있도록 도움을 준 일본과학기술청 금속재료연구소의 Matsushima 연구관님께 감사드린다.

참 고 문 헌

1. W. E. Jones : Powder Metall., 2 (1981) 101
2. Stanley Mocarski and D. William Hall : Am. Powder Metall. Int., 23 (1987) 109
3. M. Y. Nazmy, W. Karner, and A. A. Al-Gwaiz : J. Metals, 6 (1978) 14
4. D. Itzhak and E. Aghion : Corros. Sci., 24 (1983) 145
5. D. R. Gabe : Powder Metall., 4 (1977) 227
6. T. Raghu, S. N. Malhotra and P. Ramakrishnan : Br. Corros. J., 23 (1988) 109
7. A. Kempster, J. R. Smith and C. C. Hansen : Metal Powder Report 7, (1986) 455
8. S. K. Chatterjee and M. E. Warwick : Mod. Dev. Powder Metall., 16 (1985) 277
9. G. Lei and R. M. German : Mod. Dev. Powder Metall., 16 (1985) 261
10. D. Itzhak and P. Peled : Corros. Sci., 26 (1985) 49
11. A. Molinari, L. Fedrizzi, P. L. Bonora, A. Tiziani and A. Tomasi : Mod. Dev. Powder Metall., 21 (1988) 313
12. Sohan Lal and G. S. Upadhyaya : J. Mater. Sci., 24 (1989) 3069
13. L. Fedrizzi, A. Molinari, F. Deflorian, L. Ciaghi and P. L. Bonora : Corros., 46 (1990) 672
14. Han-Cheol Choe : Ph.D Thesis, Chonnam National Univ., Korea (1993)
15. H. C. Choe and K. H. Kim : J. of the Korean Institute of Metals and Materials, 31 (1993) 1052
16. H. C. Choe and K. H. Kim : J. of the Korean Institute of Metals and Materials, 33 (1995) 475
17. H. C. Choe and K. H. Kim : J. of the Korean Institute of Surface Engineering, 30 (1997) 144
18. Preston P. Smith and R. A. Buchanan : J. Vac. Sci. Technol., B12 (1994) 940
19. Han-Cheol Choe : The 1st Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Seoul, Korea (1997) 114
20. A. E. Cahill : Proc. Am. Electropl. Soc. 44 (1957) 130
21. M. Nikolova, K. Takahashi and M. Iwaki : J. of Appl. Electrochem., 24 (1994) 52
22. W. W. Hu, C. R. Clayton and H. Herman : Materials Science and Engineering, 45 (1980) 263
23. Randall M. German : "Liquid Phase sintering", Plenum press, (1985) 22
24. Eric A Brandes : Smithells Metals Reference Book, 6th Edition, (1983) 11-29
25. P. R. Levey and A. van Bennekom : Corros., 51 (1995) 911
26. L. L. Shreir : "Metal/Environment Reactions" Vol.1 in Corrosion, Newnes-Butterworths Eds., (1979) 4.39
27. Z. Szklarsk-Smialowski : "Pitting Corrosion of Metals", NACE, (1986) 255-261
28. T. Raghu, S. N. Malhotra and P. Ramakrishnan : Corros., 45 (1989) 698