

Ti가 함유된 스테인리스강에서 Ti, Ti/Cr코팅표면과 플라즈마질화표면의 부식특성

최한철* 이승훈 김관휴

* 광양보건대학 치기공과, 전남대학교 금속공학과

Corrosion Characteristics of Ti, Ti/Cr Coated and Plasma-Nitrided Surface for Stainless Steel Containing Ti

H. C. Choe* , S. H. Lee and K. H. Kim

*Department of Dental Engineering & Materials Science, Kwangyang Health College,
Kwangyang, Chonnam 545-800, Korea
Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University,
Kwangju 500-757, Korea

Abstract

Corrosion characteristics of Ti, Ti/Cr coated and plasma-nitrided surface for stainless steel containing Ti have been studied. Stainless steels containing 0.09-0.92wt% Ti were fabricated by using vacuum furnace and solutionized for 1hr at 1050°C. Ti and Cr coatings were done on solutionized stainless steel surface by EB-PVD. The Ti coated specimen were coated by Cr and were nitrided by plasma at 450°C for 5hr. Microstructure and phase analysis were performed using SEM, OM and EDX. Corrosion behavior of the coated specimen was investigated by electrochemical test. The coated surface was of fine columnar structure. The Ti/Cr coated surface was denser than the Ti coated and the Ti coated-nitrided surfaces.

The corrosion and pitting potential increased in proportion to the Ti content, coating temperature, coating thickness and formation of stable oxide film. The current density in active and passive region decreased in the case of Ti/Cr coated sample and Ti coated-nitrided samples. Especially the plasma nitrided specimen after Ti coating have a good corrosion resistance compared with the Ti coated specimen. The number and size of pits decreased as Ti content of matrix increased.

Keywords : Oxidation, lolor-titanium products, anodizing oxidation process.

1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 내산화 및 내열 강으로서 각종 산업 설비재로 사용되고 있으나 예민

화 온도구간인 400~900°C에서 장시간 노출되면 석출탄화물의 형성으로 기계적 성질과 내식성이 저하 되는 단점^{1,2)}이 있어 이의 보완을 위해 합금원소를 첨가하여 미세조직을 변화시키는 방법이 연구³⁾되고

있는데 재료에 Ti를 첨가하면 내식성의 향상뿐만 아니라 기계적 성질의 개선에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

즉, 스테인리스강에 Ti를 첨가하게 되면 표면에 TiO_2 의 부동태피막을 형성하여 내식성을 크게 증가시키며 기지내에서 TiC등을 형성함으로써 입계에서의 $Cr_{23}C_6$ 석출을 억제하기 때문에 입계부식이 크게 감소⁴⁾하게 된다. 특히 내산화와 내식성을 증가시키기 위해서 스테인리스강의 표면에 Ti나 Cr과 같은 금속을 보호피막으로 코팅하거나 표면에 질화를 하여 상승효과를 얻어내는 연구⁵⁾가 진행되고 있다. Ti나 Cr을 코팅하는 방법에는 주로 물리적인 증착법(PVD: physical vapor deposition)을 사용하며 질화처리는 플라즈마질화처리를 행하고 있다. 특히 EB-PVD증착법은 고진공하에서 작업을 하기 때문에 비교적 순수한 박막을 얻을 수 있고 공정변수가 적으며 금속이나 복합재료 뿐 아니라 고융점의 무기재료 증착에도 이용할 수 있는 장점⁶⁾이 있어 최근에 많은 연구가 진행되고 있다. 이와 같이 코팅된 표면의 내식성은 표면의 결합이나 결정구조에 크게 영향받으며 결합부에서 주로 부식이 발생⁴⁾하게 되므로 코팅층의 결합부위를 최소화하는 것이 중요하다.

Cr증착은 코팅막이 조밀한 구조를 가지고 있고 전기화학적으로 탄소강보다 활성금속이며 Ti와 마찬가지로 대부분의 부식환경에 대하여 강한 저항성을 가지기 때문에 고온에서 내식성과 기계적성질 향상에 널리 사용되고 있으나, 다층막이 형성되었을 때 표면의 내식성에 관한 연구는 많지 않으며 Ti를 증착한 표면에 플라즈마질화처리를 행하여 내식성을 조사한 연구는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 304스테인리스강에 Ti를 0.1-0.9wt% 범위로 첨가하여 시편을 제조하고, EB-PVD법을 이용하여 200°C에서 Ti 및 Ti/Cr다층을 증착하고 Ti가 증착된 표면에 플라즈마질화처리한 후 내식성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시편은 AISI 304 스테인리스강을 기본조성으로 하고 여기에 Ti를 0.09, 0.42 및 0.92wt%의 범위로 첨가하여 진공유도로에서 용해하고 금형에 주입하여 주괴를 제작한 후 다시 1100°C로 가열하여 열간 압연하였으며 이와 같이 제조된 시편의 화학적 조성과 그에 따른 시편번호는 Table 1과 같다.

준비된 시편은 재료의 균질화를 위해 1050°C의 고온도 Ar가스 분위기에서 1시간동안 가열한 후 0°C의 물에 급랭하였고 SiC연마지로 2000grit까지 연마한 다음 0.1 μ m의 알루미나 분말로 마무리 정연마하여 옥살산에서 에칭후 조직을 관찰하였다. 준비된 시편을 증착장비의 기판에 장착하고 chamber내의 진공도를 1×10^{-3} torr이상으로 유지한 후 4.5KV의 전압과 120mA의 전류를 가할 때 텅스텐 필라멘트에서 방출되는 열전자를 수냉식 구리도가니에 장입된 증발원에 접속하여 용융 증발시켜 25°C와 200°C에서 Ti와 Cr을 증착하였다. 플라즈마질화는 용체화처리된 시편과 Ti가 증착된 시편을 플라즈마질화장치의 음극에 설치하고 10^{-3} torr로 진공을 유지한 후 가스유입장치를 통하여 질소와 Ar을 1:1의 비율로 주입하고 약 450°C의 고온에서 5시간동안

Table 1. Chemical composition of samples.

Alloy	Elements (wt%)								
	C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	Ti	Fe
T 1	0.072	19.26	9.460	0.854	1.740	0.017	0.032	0.093	bal.
T 3	0.070	19.09	9.210	0.871	1.730	0.031	0.031	0.423	bal.
T 5	0.074	18.93	9.270	1.030	1.760	0.032	0.032	0.921	bal.

플라즈마질화를 행하였다. 증착공정과 플라즈마질화를 통한 시편의 기호는 Table 2와 같이 나타내었다.

Table 2. Composition and coating treatment of samples.

Sample	Ti (wt%)	Coating condition
T1	0.09	Non-coated
T3	0.42	Non-coated
T5	0.92	Non-coated
Ti1	0.09	Ti coating
Ti3	0.42	Ti coating
Ti5	0.92	Ti coating
Ti1Cr	0.09	Cr coating after Ti coating
Ti3Cr	0.42	Cr coating after Ti coating
Ti5Cr	0.92	Cr coating after Ti coating
Ti1N	0.09	Nitriding after Ti coating
Ti3N	0.42	Nitriding after Ti coating
Ti5N	0.92	Nitriding after Ti coating

증착과 플라즈마질화된 시편의 부식특성을 알아보기 위하여 전기화학적 부식시험은 EG & G사의 273A Potentiostat을 사용하였고 전해액은 실험이 시작되기 30분전부터 실험종료 때 까지 고순도의 아르곤가스를 유입시켜 용존산소를 충분히 제거하였으며 상온에서 교반기와 온도계를 이용하여 전해액을 일정한 조건으로 맞추어 주었다. 이 실험에 사용된 corrosion cell은 기준전극으로 포화칼로멜전극(SCE : saturated calomel electrode)을, 보조전극은 고밀도 탄소전극을, 작업전극은 준비된 시편을 사용하였다. 양극분극시험은 25°C의 0.5M H₂SO₄ 용액에서 60mV/min의 주사속도로 조사하였다. 증착된 Ti나 Cr층이 스테인리스강의 공식거동에 미치는 영향을 조사하기 위해 25°C의 0.1M HCl용액에서 순환전위 시험을 행하였으며 60mV/min의 전위속도로 인가전위를 650mV 전위까지 정방향주사후 다시 같은 전위주사속도로 부동태영역과 만날 때까지 역방향주사를 하여 공식전위(Epit ; pitting potential)와 재부동태화전위(Erep ; repassivation potential)를 측정함으로써 공식에 대한 저항성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착층의 미세구조

Fig. 1은 스테인리스강의 표면에 EB-PVD장치를 사용하여 상온과 200°C에서 Ti와 Cr을 증착한 시편의 표면과 이온질화한 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로 (a)와 (b)는 Ti를 상온과 200°C에서 코팅한 것이고, (c)는 Cr과 Ti를, (d)는 Ti코팅표면에 플라즈마질화처리를 행한 시편이다. 모두 미세조직이 각각 달리 나타나고 있으며 결함이 없이 균일하게 코팅되어 있음을 나타내고 있으나 (b)가 (a)에 비하여 같은 배율이라도 전체적인 입자의 크기가 상온보다 200°C에서의 증착층이 성장된 양상을 보여준다. 이것은 200°C에서 증착하게 되면 상온에서 코팅한 증착층에 비하여 온도가 높아짐에 따라 기판 표면위에 자리하고 있는 Ti원자들의 이동이 빨라져 표면확산이 활발히 이루어지므로 조직의 결함 부위를 원자들이 채우게 되어 박막조직이 치밀해 진다는 보고⁶⁾와 일치된 결과를 보여주며 Mochvan과 Demchism⁷⁾이 주장한 T_s/T_m 값이 200°C증착의 경우 0.119로 상온 때의 값에 비해 8배정도 크기 때문에 입자가 성장된 형태를 보인다. 또 (c)는 Ti코팅 후 Cr을 증착시킨 시편의 표면으로 앞의 사진들에 비하여 입자가 구상에서 불규칙한 형태로 성장됨을 보여주고 있으며 기다랗게 늘어진 입자들이 타원형태로 균집되면서 전체적으로 치밀하게 형성되어 전형적인 Cr층의 조직을 보여준다. (d)는 EB-PVD를 이용하여 Ti를 증착시킨후 그 위에 다시 플라즈마질화장치를 통하여 450°C에서 5시간 질화시킨 표면의 주사전자현미경 사진으로 Ti가 0.42wt% 첨가된 것으로 플라즈마에 의해 질화처리된 전형적인 표면형상을 나타내고 있다.⁸⁾ 즉 조직의 형태는 둥근 원형의 미세한 알갱이 모양을 하고 있으며 시편 표면에 전체적으로 균일하게 분포되어있음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 질화시 질화조건에 따라 다르게 나타날 수 있는데 본 실험에서는 450°C에서 5시간 동안 질화처리한 결과 구형의 질화물이 표면에 형성

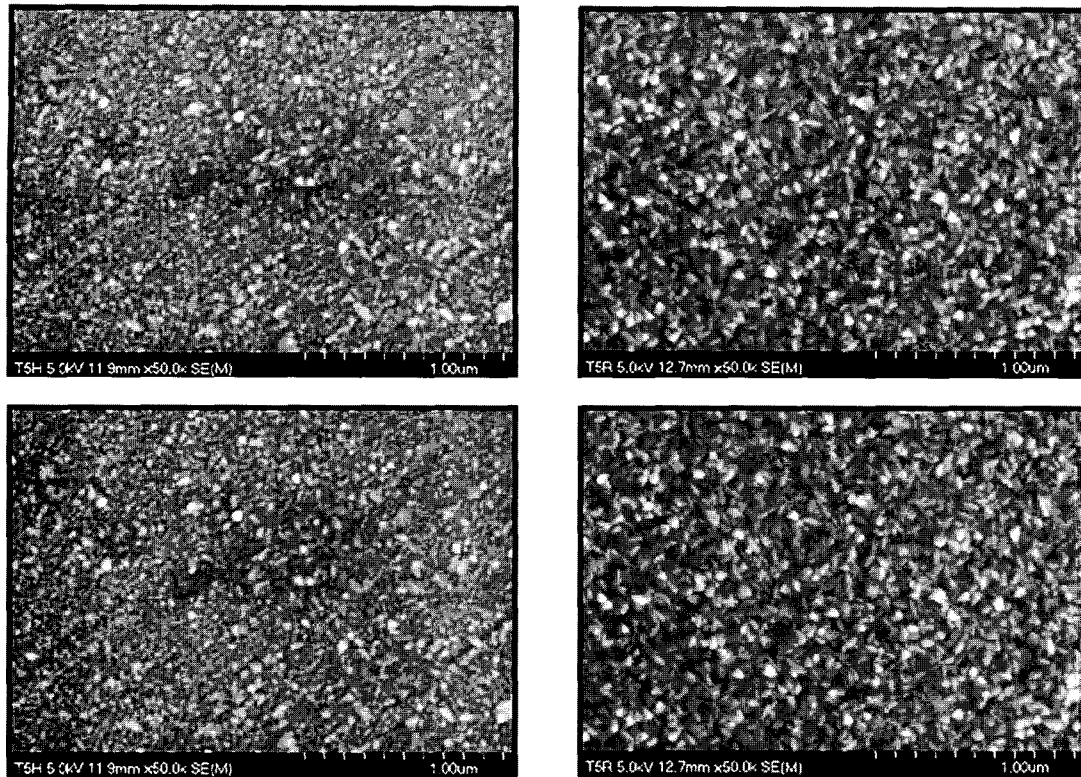


Fig. 1 Surface morphologies of Ti (a,b), Cr (c), and Ti/N(d) coated samples.

된 것으로 생각되며 이는 선행연구자의 연구결과⁸⁾와 일치하는 내용이다. 이때 조직의 입자변화에는 큰 차이가 없는 것으로 보아 시편에 첨가된 Ti함량에 따른 영향은 없는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 증착층의 미세구조를 조사하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 코팅표면의 사진으로 (a)는 스테인리스강 표면에 Ti를, (b)는 Cr을, (c)는 Ti/Cr을 각각 코팅한 것으로 코팅층은 약 10에서 20 μm 의 두께로 코팅이 잘 되었으며 코팅층은 주상정 조직처럼 기다랗게 코팅층에 수직방향으로 치밀하게 성장되고 있음을 보여준다.

Fig. 3은 증착된 시편의 표면성분을 조사하기 위해 EDX와 XRD분석결과를 나타낸 것으로 Ti가 증착된 (a)의 경우 코팅된 부분과 되지 않은 부분에서 Ti, Cr의 피크가 확연히 검출되고 있어 시료의 표면에 Ti층이 형성되었음을 확인할 수 있으며 (b)는

XRD결과로 코팅되지 않은 경우는 전형적인 스테인리스강의 피크를 나타내는데 Ti와 Cr을 코팅한 경우는 Ti와 Cr의 피크를 보이고 있고 Ti증착후 질화처리한 시편의 성분피크로 Fe, Ni외에 Ti나 N의 피크가 검출되는 것으로 보아 표면에 Ti층에 질화가 이루어졌음을 알 수 있다.

3. 2 H₂SO₄ 용액에서의 양극분극거동

Fig. 4는 Ti를 증착하지 않은 시편 (a), 상온 및 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Ti증착을 행한 시편 (b)들의 양극분극곡선을 나타낸 그래프로 Ti가 증착되지 않은 경우보다는 Ti가 증착된 경우의 시편이 활성태구간에서의 전류밀도나 부동태를 형성할 때의 전류밀도가 낮고 부식전위는 높아 부식저항성이 크게 개선되었고 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 증착한 경우가 상온에서 증착한 경우보다는 내식성이 더욱 향상되었다. 즉 Ti가 증착되지 않은

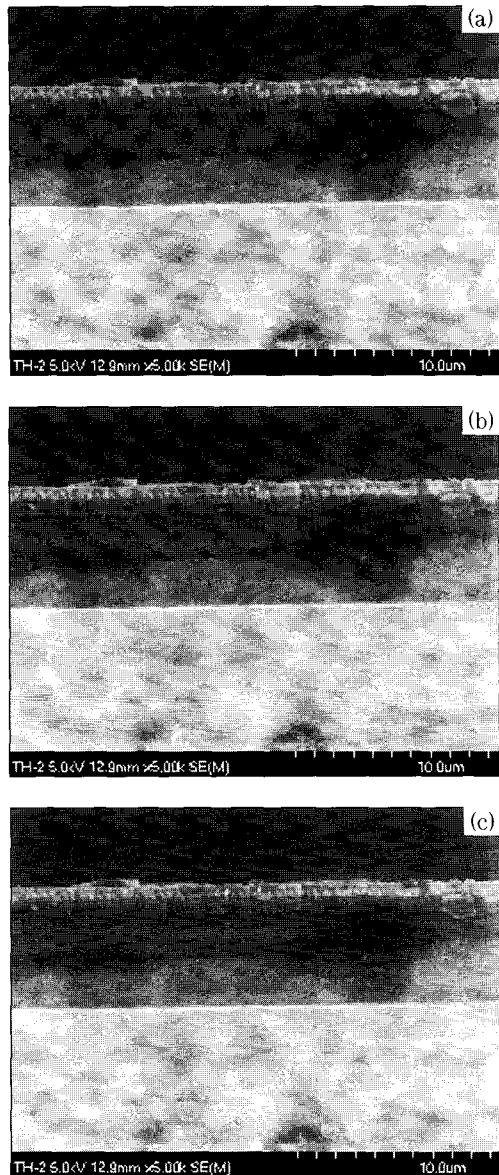


Fig. 2 SEM micrographs showing coated layer of Ti (a), Cr (b) and Ti/Cr (c) samples.

곡선인 (a)의 경우 부동태영역에서 불안정한 형태를 보이지만 Ti가 증착된 시편은 넓은 부동태영역을 형성하여 전형적인 Ti의 분극곡선 형태를 나타낸다.

이로부터 같은 함량의 Ti를 함유한 시편의 경우 표면에 Ti코팅층을 형성시켰을 때 내식성이 향상됨을 확인할 수 있다. 또한 상온보다는 200°C에서 증

착한 경우의 내식성이 더 우수하게 나타났는데 그 이유는 코팅층이 형성될 때 기판온도에 의해 Ti원자들의 이동이 활발해져 유동성이 커지고 이로 인한 원자들의 활발한 확산운동으로 기지의 크랙과 같은 결점과 코팅층이 가지고 있는 자체의 결함을 보완하여 결국 조직이 치밀해지기 때문에 부식환경에 노출되더라도 우수한 성질을 가지는 것으로 생각된다.

Fig. 5의 (a)는 상온보다 코팅층의 성질이 우수하였던 200°C에서 Ti코팅층을 형성시킨 시편을 0.5M H₂SO₄용액에서 시험한 양극분극곡선이다. 여기에서 보면 앞에서 고찰한 분극곡선과 유사하게 Ti함량이 증가할수록 전류밀도는 낮아지고 부식전위는 높아지는 경향을 보이며 Ti₃이 Ti₅보다 부식전위가 약 20mV정도 높은 것으로 나타났지만 부동태영역에서의 전류밀도를 비교해보면 Ti₅의 경우 내식성이 더 우수하게 나타났다. 세 곡선 모두 안정한 부동태 피막을 형성하고 있으며 이 부동태 피막은 Ti의 산화물 형태인 TiO₂/Ti₂O₃⁹⁾를 형성하기 때문으로 생각된다. Fig. 5는 전반적으로 Fig. 4와 유사하며 전형적인 Ti함유 스테인리스강의 분극곡선을 잘 나타내고 있지만 Fig. 4의 곡선과 비교해 보면 부식전위를 통과한 후 활성태영역을 거치지 않고 바로 부동태영역을 통과하는 Ti의 특성을 볼 수 있다.

Fig. 5의 (b)는 0.9wt% Ti를 함유한 시편의 Ti증착 시편, Ti증착 후 질화처리한 시편 및 Ti증착 후 Cr증착시편에 대한 양극분극곡선으로 증착층을 비롯한 여러 처리조건에 따른 시편의 부식특성을 알아보기 위한 시험결과이다. 여기에서 보면 활성태구간과 부동태영역에서의 전류밀도는 Ti증착 후 질화처리한 시편과 Ti/Cr이중 증착한 시편은 거의 차이가 없이 유사하고 Ti증착, 증착하지 않은 시편의 순으로 부동태영역의 전류밀도가 증가하고 있으며 Ti만 증착된 시편보다 Ti/Cr 증착된 시편의 부식저항성이 더 높게 나타났는데 이는 다층 증착으로 인해 코팅층의 두께가 두꺼워져 기지의 보호력이 더 증가되었을 뿐 아니라 Ti층의 결합을 Cr층이 보완해주며 최외각에서 Cr₂O₃등과 같은 산화

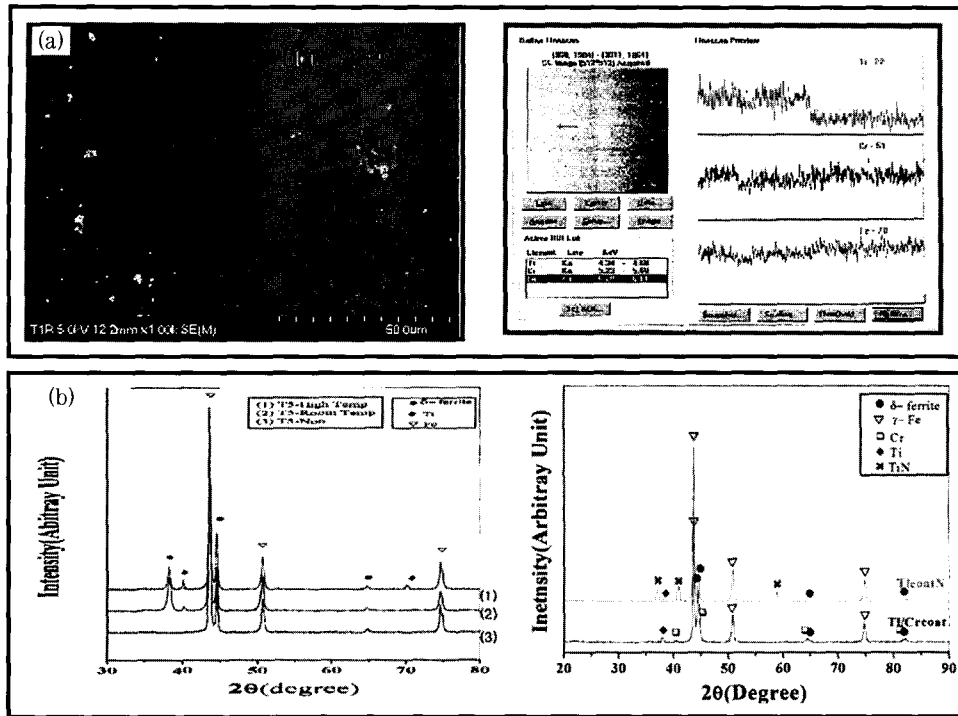


Fig. 3 SEM micrographs and EDX line scan of Ti coated sample (a) and XRD results of coated and non-coated samples (b).

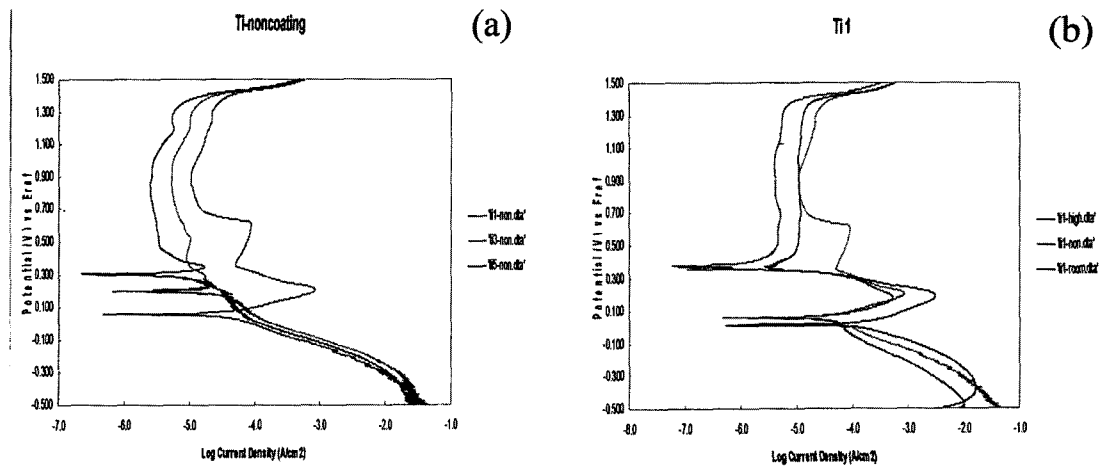


Fig. 4 Anodic polarization curves for non-coated and coated samples in 0.5M H₂SO₄ solution at 25°C.

물이 형성되었기 때문으로 생각된다. 일반적으로 질화처리를 하게되면 질화온도 구간이 스테인리스강의 예민화온도에 해당되기 때문에 예민화되어 입계

에 크롬탄화물의 형성으로 입계근처에 심한 부식이 발생하게 되는데도 불구하고 부식특성이 우수하게 나타나는 이유는 기지내의 Ti가 예민화를 억제하는

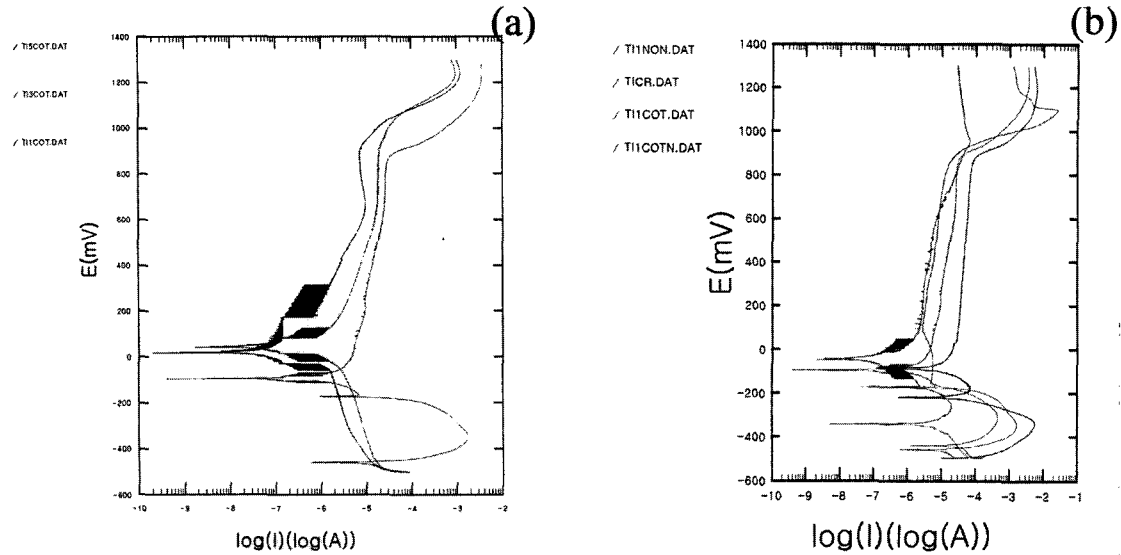


Fig. 5 Anodic polarization curves for the Ti coated sample (T1, T3, T5) as a function of Ti content of matrix (a) and samples (Ti/Cr, TiN, Ti, noncoated) in 0.5M H₂SO₄ solution (b)

효과⁴⁾와 질화처리 하기전의 Ti증착층이 내식성을 잃지 않고 유지하고 있기 때문이며 Ti증착시 발생하는 표면결합 영역이 질화층으로 인해 감소하였기 때문인 것으로 생각된다. 이 실험후의 광학현미경 표면사진을 Fig. 6에 나타내었는데 (a)는 0.09wt%의 Ti를 함유한 시편의 부식시험후 사진으로 페라이트상과 함께 부식에 의해 표면에 많은 손상을 입은 상태를 나타내고 있는 반면 (b)는 (a)의 시편에 Ti를 증착한 경우로 (a)와 비교해볼 때 Ti코팅층에 의해 부식영향을 덜 받은 형상을 보이고 있다. (c)는 (b)에 Cr을 증착한 시편의 사진으로 왼쪽에 Cr증착층이 용출되어 부분적으로 남아있고 그 아래에 Ti층이 전체적으로 시편을 덮고 있으며 오른쪽 부분에 Cr과 Ti증착층이 부식되어 약간의 손상을 입은 것을 알 수 있으나 이 영역은 시편 전체에 비하여 아주 미세한 부분으로 전체적으로는 넓은 영역의 안정한 표면을 가지고 있다. (d)는 (b)의 시편에 질화처리를 한 것으로 전체적으로 부식의 영향을 받은 부분은 미미하게 나타났으며 (c)와 마찬가지로 넓은 영역에 걸쳐 비교적 안정한 표면을 가지고 있다.

3.3 HCl 용액에서의 부식거동

Fig. 7은 0.92wt%의 Ti를 함유하고 있는 시편의 공식특성을 알아보기 위해 0.1M HCl용액에서 순환정전위(CPP)시험을 행하여 측정한 분극곡선이다. 이 곡선에서 공식전위(E_{pit})는 Ti를 증착한 시편은 365mV, Ti를 증착한 후에 다시 Cr를 증착한 시편은 380mV로 공식전위가 높아진 반면 Ti증착 후에 질화처리를 한 시편의 경우는 공식전위(E_{pit})가 370mV로 Ti만을 증착한 시편과 비슷한 공식전위를 보인다. 대체적으로 공식전위는 큰 차이를 나타내지 않지만 부식전위는 Ti/Cr코팅한 시편이나 Ti증착후 질화처리된 시편에 비하여 Ti만 코팅된 시편이 약 200~280mV정도 낮게 나타났으며 공식전위에서의 전류밀도를 측정해 보면 Ti증착 후 Cr을 증착한 시편이 가장 낮은 값으로 나타났고 Ti만을 증착한 시편과 Ti증착 후 질화처리한 시편은 비슷한 전류밀도를 나타내었으며 재부동태화 전위 또한 Ti/Cr 코팅한 시편이 -50mV로 가장 높은 값을 보여 가장 우수한 공식 저항성을 나타내는데 이는 Ti/Cr이 증착된 시편의 표면에 우수한 부동태피막을 형성하여 공식

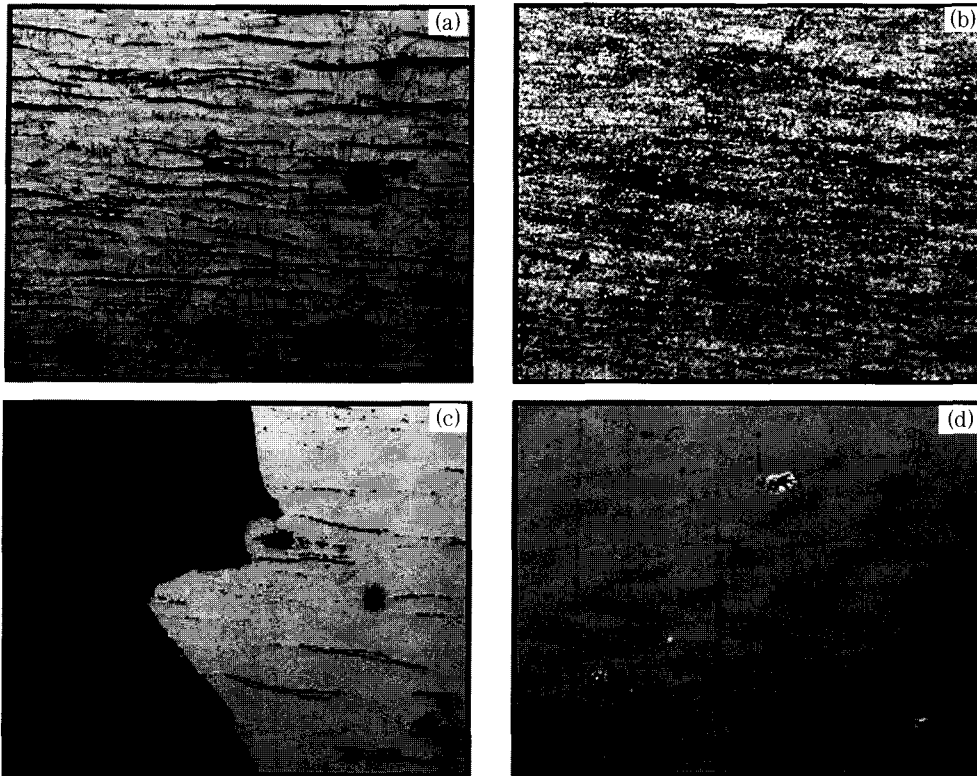


Fig. 6 Optical micrographs of Ti-non coated(a), Ti coated(b), Ti/Cr coated(c) and Ti/N coated (d) samples after potentiodynamic test in 0.5M H_2SO_4 solution at 25°C.

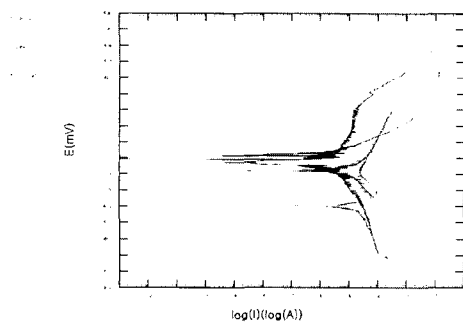


Fig. 7 CPPT curves of Ti5/Cr, Ti5 and Ti5N in 0.1M HCl solution at 25°C

자리로 작용하게 되는 기지표면의 크랙이나 흠같은 결함 등을 침식성분위로부터 보호하였기 때문에 다른 경우의 시편에 비해 공식전위나 재부동태 전위가 높게 나타난 것으로 생각되며 Ti/Cr증착층이 Ti만 증착한 경우보다 공식전위가 더 높게 나타난

이유는 다층의 증착이므로 단일 층에 비해 더 두꺼운 증착층을 형성함으로써 보호성이 증대되었을 뿐만 아니라 자체의 결합이나 혹은 증착층표면에 발생되었을 크랙 등에 Cr증착층이 형성되어 내식성이 우수한 산화피막이 형성되었기 때문일 것이다. Ti증착후 질화처리한 시편의 경우 질화처리시 예민화온도 구간에 장시간 노출되면 입계부근에 크롬 고갈대가 형성되어 내식성을 쉽게 잃게 되지만 Ti증착층과 질화층이 표면에 형성되어 공식저항성을 향상시키고 특히 질소가 전해액에서 NH_4^+ 를 형성하여 Cl^- 에 의한 침식을 억제하며 전해액내에서 산소와 결합하여 NO_3^- 의 공식억제 음이온⁽⁸⁾으로 작용하기 때문에 입계공식전위가 귀방향으로 증가하여 결국 공식발생이 억제됨으로써 내식성이 향상된 것으로 생각된다.

Fig. 8은 0.1M HCl용액에서 공식시험을 하고 난 후의 부식상태를 관찰하기 위하여 광학현미경으로

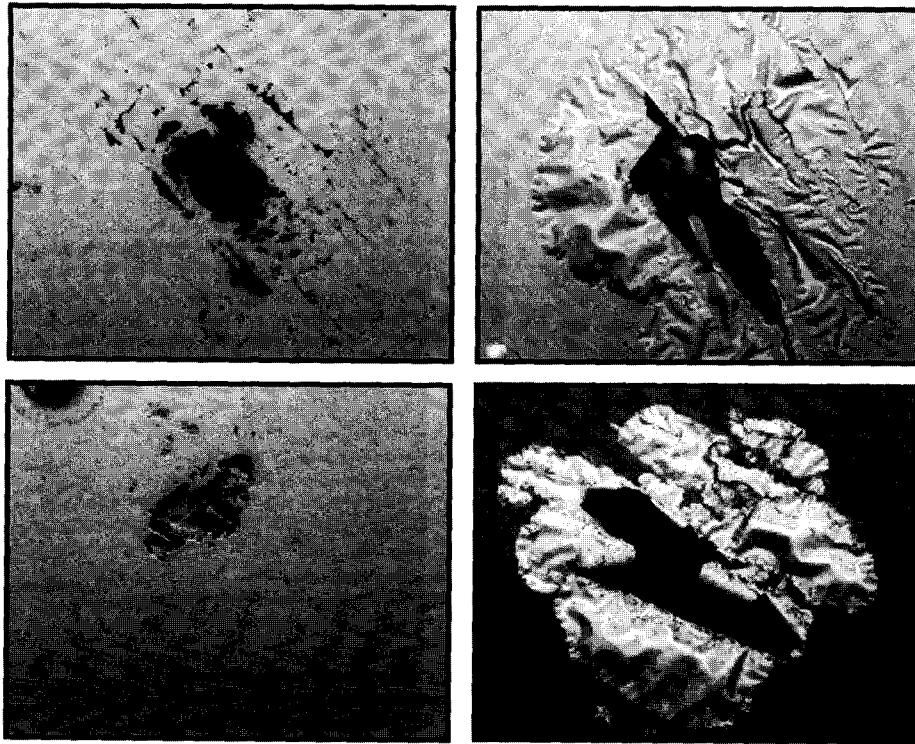


Fig. 8 Optical micrographs showing pitting corrosion behavior of Ti-non coated (a), Ti coated (b), Ti/Cr coated (c) and Ti/N coated (d) samples after CPPT in 0.1M HCl solution at 25 °C.

촬영한 사진이다. (a)는 Ti를 증착하지 않은 시편의 사진으로 전형적인 핏트를 보여주고 있으며 핏트가 성장하여 주변에까지 영향을 미치고 있는 형상을 관찰 할 수 있다. (b)는 Ti를 증착시킨 시편으로 핏트가 성장하고 있으며 증착층의 영향으로 인해 핏트의 주변에 (a)와 같이 미세한 공식은 발견되지 않고 있으며 Ti층이 Cl^- 의 침투로 인하여 부풀어 오른 양상을 보인다. (c)는 Ti/Cr증착층의 것으로 다른 사진에 비해 핏트의 크기나 깊이가 작고 낮게 나타나 Ti/Cr증착층의 우수한 내식성이 입증되었음을 확인할 수 있다. (d)는 Ti증착후 질화처리한 시편의 사진으로 핏트의 크기나 모양은 (b)시편과 비슷하게 보이고 주변의 증착층이 (b)와 같이 Cl^- 에 의하여 침투된 모양을 볼 수 있다. 내식성이 우수한 Ti가 증착되었는데도 이러한 현상이 나타나는 원인은 여러 가지가 있는데 우선은 증착과정에서 발생한 미세한 크랙

이나 δ -ferrite상이 존재하는 부위와 존재하지 않는 부위에서 코팅층사이의 응력차이로 인한 코팅층의 불안정성으로 생각된다. 이런 원인 등으로 인하여 표면에 미세한 결함이 핏트를 발생시키는 요인을 제공하며 Ti증착층이 기지에 대하여 음극(cathode)으로 작용하고 기지는 양극(anode)으로 작용하여 소위 대음극 소양극의 현상이 일어나 pitting이 급속히 성장하게 되어 국부적 부식이 발생한 것으로 생각된다.

4. 결 론

304스테인리스강의 표면특성과 내식성을 향상시키기 위하여 Ti를 0.1-0.9wt% 함유한 304스테인리스강표면에 EB-PVD법과 플라즈마질화법으로 Ti, Ti/Cr코팅과 질화처리를 한 시편에 대하여 부식시험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EB-PVD법으로 Ti를 증착시 상온에서 증착한 경우는 미세한 입자를 갖으며 200°C에서 증착한 경우는 입자가 성장된 형태를 보인다. Ti/Cr다층 증착한 경우는 Ti단일 증착층에 비해 치밀한 증착층과 미세한 증착형상을 나타낸다.

2) 0.5M H₂SO₄ 용액에서 부식시험한 결과, 증착하지 않은 경우 Ti함량이 증가함에 따라 내식성이 향상하고 200°C에서 Ti를 증착한 시편이 상온에서 증착한 시편에 비하여 부식전위가 높고 전류밀도도 더 낮게 나타난다. Ti/Cr 다층 증착한 경우와 Ti증착 후 질화처리한 경우가 Ti만 코팅한 시편보다는 내식성이 우수하다.

3) 0.1M HCl 용액에서 공식시험한 결과, Ti만 증착한 경우나 Ti증착 후 질화처리한 경우보다 Ti/Cr을 다층으로 코팅한 경우의 내식성이 더 우수하다. 또 Ti/Cr증착, Ti증착, Ti증착 후 질화처리한 경우 비슷한 공식전위를 보이지만 공식전위에서의 전류밀도는 Ti/Cr증착의 경우가 가장 낮고 Ti증착층 및 Ti증착후 질화 처리한 시편은 큰 차이를 나타내지 않고 재부동태화 전위는 Ti/Cr층의 것이 가장 높다.

4) 부식시험후의 표면관찰결과 증착하지 않은 경우는 시편전체에서 핏트가 발견 되었고 증착된 시편

은 코팅층의 영향으로 핏트의 크기가 성장하지 못하며 Ti/Cr다층 증착한 경우의 핏트가 가장 작게 나타났다.

참고문헌

1. E.C.bain, R.H.Abrons and j.j.B.Rutherford : *Trans. Amer.Soc. Steel Treat*, 21 (1933) 481
2. 차승옥, 최한철, 김관휴 : *대한금속학회지*, 36 (1998) 138
3. S. O. Cha, H. C. Choe and K. H. Kim : *J. of the Korean Inst. of Met & Mater*, 37 (1999) 137
4. #H. Uno, A. Kimmura and T. Misawa : *Corrosion*, 48 (1992) 467
5. #E.Harju, A.S.Korhonen, Laizhu Jiang, E.Ristolainen : *Surface and Coating Technology*, 856 (1996) 189
6. J. A. Thornton : *Ann. Rev. Sci*, 7 (1977) 239
7. A. Mochvan and A. V. Demchishin : *Fiz. Met. Metalloved.*, 28 (1969) 635
8. 최한철, 김관휴 : *대한금속학회지*, 37 (1995) 475
9. M. Pourbaix : *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston, (1974) 213

received day : 2002.10.30

accepted day : 2002.12. 3