

〈研究論文〉

이온注入에 의해 形成된 非結晶質 表面層의 腐蝕學動 研究

金 惠 載

陸軍士官學校 兵器工學科

Corrosion Behavior of an Amorphous Surface Film Produced by Ion Implantation

Hee Jae Kim

Department of Ordnance Engineering, Korea Military Academy

ABSTRACT

Boron ions (2×10^{17} ions/cm², 40 KeV) were implanted into 440C martensitic stainless steel. The composition and structure of the implanted layer were examined using Auger electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy. The effect of boron ion implantation on the corrosion behavior of the 440C steel was studied using a potentiodynamic polarization technique. Tests were performed in deaerated 1N H₂SO₄ and 0.1M NaCl solutions. The implanted layer turned out to be an amorphous structure and showed an excellent resistance to corrosion in the solutions tested.

1. 緒 論

이온注入 (ion implantation) 方法은 在來式 金屬製造技術로서는 얻기가 힘들거나 불가능한, 다양한 合金을 材料의 表面附近에 形成시키는 非平衡 合金製造技術이다. 이 方法은 高眞空中에서 注入하고자 하는 元素를 이온화시키고, 이를 加速시켜 材料表面層에 강제로 注入시킴으로서, 合金元素간의 固溶度條件에 關係없이 廣範圍한 化學的 組成과 다양한 組織을 가진 表面合金層을 形成시킬 수가 있다. 이러한 技術은 반도체의 製造産業에 成功으로 活用되어 왔으며¹⁾, 最近들어 金屬 또는 合金의 化學的, 物理的 및 機械的 性質 등을 改善시킬 目的으로 金屬加工過程에의 應用이 研究 開發되고 있는 實情이다²⁻⁵⁾. 이온注入技術이 材料表面層의 化學的 組成과

組織을 願하는 데로 變化시킬 수 있다는 事實은, 材料의 耐蝕性을 增加시키는 分野에의 適用이 可能하게 생각되어 이에 대한 많은 研究가 最近來에 行하여 發表되고 있다⁶⁻¹²⁾. 選擇된 이온을 注入하여 材料의 耐蝕性을 增加시키는 方法으로는,

(1) 귀금속 元素(noble element)를 注入하여 材料의 高貴性(nobility)을 增加시키는 方法¹²⁾,

(2) 材料表面에 不動態皮膜이 形成되도록 하거나, 形成을 促進시키는 方法^{6, 8-11)}과,

(3) 腐蝕反應을 지배하는 陰極反應 進行速度를 增加 혹은 抑制시키는 方法⁷⁾

등이 있는 데, 특히, (2)의 方法은 지금까지 發表된 대부분의 이온注入에 의한 耐蝕性 增加方法으로 많은 研究가 進行되어 왔다.

이러한 方法 이외에도 非結晶質 材料가 一般적으로 耐蝕性이 우수하다는 점을 着眼하여, 特殊이온을 特殊한 條件에서 注入시킴으로서 表面層의 組織을 非結晶質化시키어, 耐蝕性을 增加시키는 方法도 最近 研究되어 오고 있다^{13,14)}. 그러나 아직도 이온주입에 의한 非結晶質 形成條件과 非結晶質化 表面의 腐蝕特性을 決定하는 機構에 대해서는 研究 및 理解가 불충분한 實情이다.

本 實驗은, 주로 볼베어링 또는 음식 貯藏用 容器的 切斷機 製作材料로 使用되며, 우수한 耐蝕性이 要求되는 마르텐사이트 基地의 440C의 스테인레스 鋼을 母材로 하여, 表面層을 非結晶化시키는 이온주입條件을 實驗적으로 求하고, 選定된 實驗條件으로 非結晶化한 鋼表面層의 水溶液內에서의 腐蝕特性을 觀察하며, 腐蝕學動을 究明하고자 하였다.

2. 實驗過程

本 實驗에서 使用한 母材는 AISI 440C 마르텐사이트 基地의 스테인레스 鋼으로서, 이의 化學的 組成, 열처리 過程 및 顯微鏡 組織은 이미 發表한 實驗때와¹³⁾ 同一하였다. 이온주입過程은 鋼表面을 非結晶質化를 시킬 目的으로 보론이온을 選擇하여 特殊주입條件인 이온濃度 2×10^{17} 이온/cm², 가속에너지 40KeV, 母材溫度를 室溫을 유지하면서 이온주입하였다.

腐蝕實驗은 공기를 제거한 1N H₂SO₄와 0.1M NaCl 水溶液을 實驗液으로 이용하여 動電位 分極 實驗方法에 의해 遂行하였으며, 腐蝕實驗過程, 이온주입前과 後 및 腐蝕實驗後의 試片의 各種 分析方法은 앞서 發表한 內容과^{10,13)} 同一하게 實施하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 表面의 組成 및 組織 分析

LSS理論을 基本으로 하여¹⁵⁾, 定해진 注入條件에서 母材表面으로부터의 最大이온浸透깊이(R_{tot}), 透射깊이(R_p) 및 最大이온濃度(N_{max}) 등을 計算할 수가 있는데, 本 實驗에서 選擇한 이온주입條件에서의 母材를, 純粹한 鐵로 假定하여 理論적으로 計算한 結果를 Table 1에서 보이고 있다.

Table 1. Theoretically calculated implantation parameters.

Implanted condition	R_{tot} (Å)	R_p (Å)	N_{max} (at.%)
2×10^{17} B ⁺ /cm ² , 40KeV	1,262	469	30.9

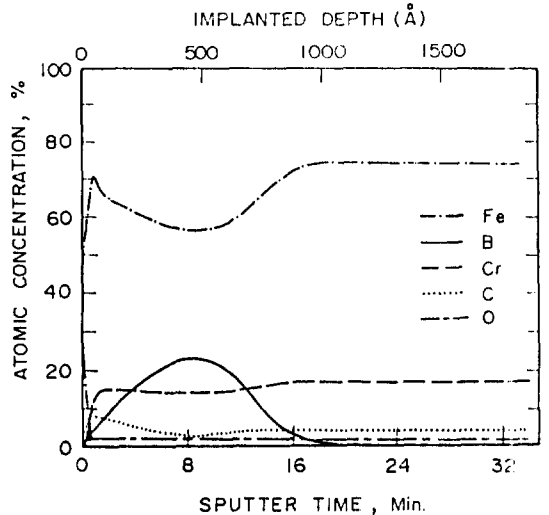


Fig. 1 Auger electron depth profile of the near-surface region of boron-implanted 440C steel.

보론을 이온농도 2×10^{17} B⁺/cm² 가속에너지 40 KeV로 注入한 후, 注入試片을 Auger 電子顯微鏡으로 分析한 結果, Fig. 1과 같은 表面層의 化學的 組成 變化를 보여 주었다. 그림에서 보이는바 처럼, 注入된 보론이온은 거의 Gaussian 分布를 이루고 있었다. 最大보론濃度は 약 24at.%이고, 表面으로부터 약 450Å 깊이에 위치하였으며 最大注入깊이는 약 900Å이었다. 440C 鋼의 主要 合金成分인 Fe, Cr과 C는 보론이온이 增加할수록 減少함이 나타났다. Auger에 의해 測定한 浸透깊이, 投射깊이 및 最大보론濃度は Table 1에서 보인 計算值보다 적게 나타났다. 이것은 440C 鋼에서 보론의 浸透는 鋼에 포함된 析出物인 炭化物和 微細한 非平衡相인 마르텐사이트 組織때문에 浸透가 妨害되었기 때문이다. Fig. 2는 보론이온주입한 440C 鋼으로부터 X-線 光電子 顯微鏡으로 구한 B 1s 및 Cr 2p_{1/2} 電子 스펙트럼을 나타낸 것이다. 電子綜

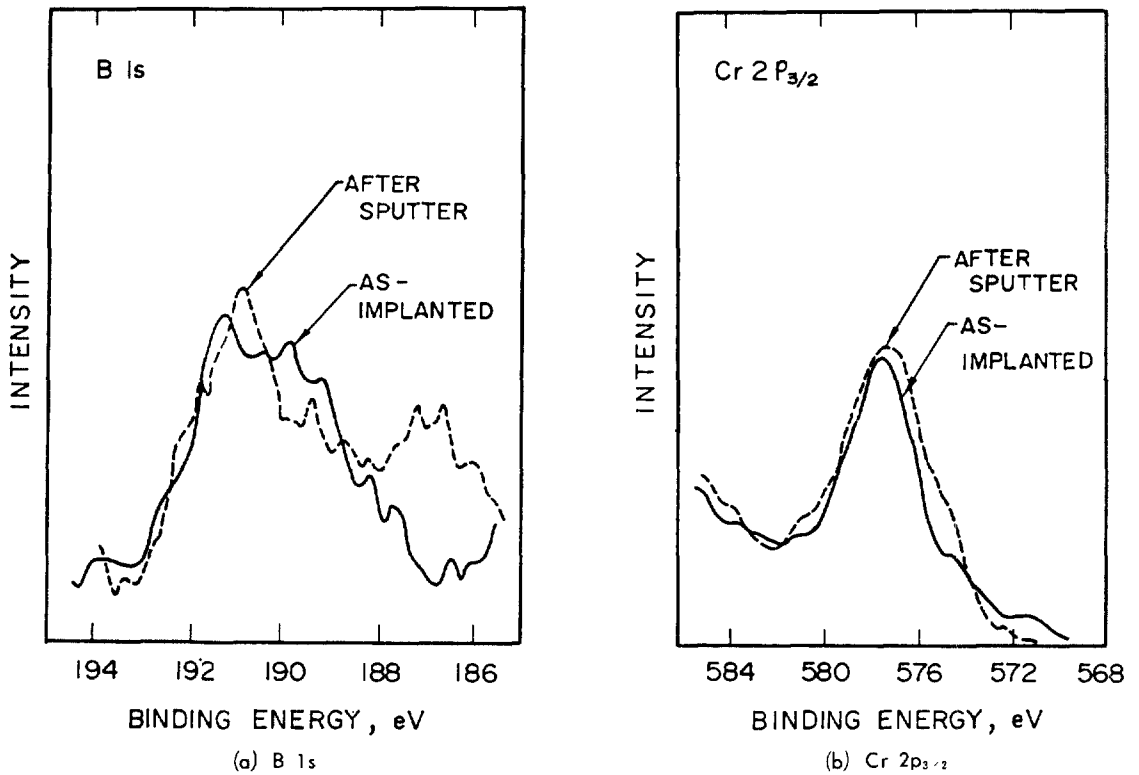


Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of (a) B 1s and (b) Cr 2p_{3/2} electrons in boron-implanted 440C steel.

습에너지가 191.0eV인 B 1s 頂點은 鐵과 보론의 化合物로부터¹⁶⁾, 191.4eV의 線은 非結晶質 鐵-보론 合金으로부터 나온 것으로 推測된다¹⁶⁾. Cr 2p_{3/2} 스펙트럼은 두 成分으로 構成되어 있으며, 하나는 574.2eV의 酸化되지 않은 크롬-보론 化合物이고¹⁷⁾ 576.6eV는 酸化된 크롬-보론 化合物로 여겨진다¹⁶⁾. 아르곤으로 이온스퍼터링시킨 후는 보론 化合物이 分解된 結果로 純粹보론 頂點의 높이가 커졌으나, 다른 結合에너지의 變動은 發見되지 않았다. 非結晶質 보론合金으로 看做되는 192.3eV 근방의 B 1s 頂點은 아직도 존재하였다.

Fig. 3은 뜨임처리한 440C 鋼의 透過 電子 顯微鏡 組織圖를 나타낸 것이다. 觀察된 組織은 뜨임처리된 마르텐 사이트 基地에 수 많은 球狀의 鐵-크롬 炭化物의 析出과 작은 양의 殘留 오스테나이트로 構成되어 있다. 뜨임처리된 組織은 마르텐사이트 片狀組織에 심하게 엉킨 轉位들로 이루어져 있

음이 觀察되었다. 殘留 오스테나이트의 양은 X-線 回折試驗 結果 약 5-7vol.%로 判明되었다.

Fig. 4는 보론注入한 440C 鋼의 透過 電子 顯微鏡 組織圖를 보여준 것이다. 보론注入은 鋼의 基地 組織에 큰 變化를 준 것이 觀察되었는데, 注入層 組織은 直徑이 약 30Å, 長이가 약 400Å 정도인 코그만 針狀모양으로 構成되어 있음이 觀察됐다. 그리고 이온注入前 보인 轉位, 마르텐사이트 片狀組織 또는 結晶粒界는 전혀 觀察되지 않았다. 이 組織의 電子回折圖는 2개의 擴散된 圓狀의 形狀을 보여주었는데, 첫번째 圓은 두번째보다 강하게 나타났다. 이러한 電子回折은 基地表面이 보론注入으로 非結晶質化 되었음을 보여 주고 있다. 이런 觀察結果는 光電子 顯微鏡 分析에서 發見한 바와 같이 非結晶質 鐵-보론 合金이 存在함을 證明해 주고 있다. 그러나, B 1s 電子의 스펙트럼에서 나타난 鐵-보론 化合物은 아주 작은 크기의 化合物로 推測

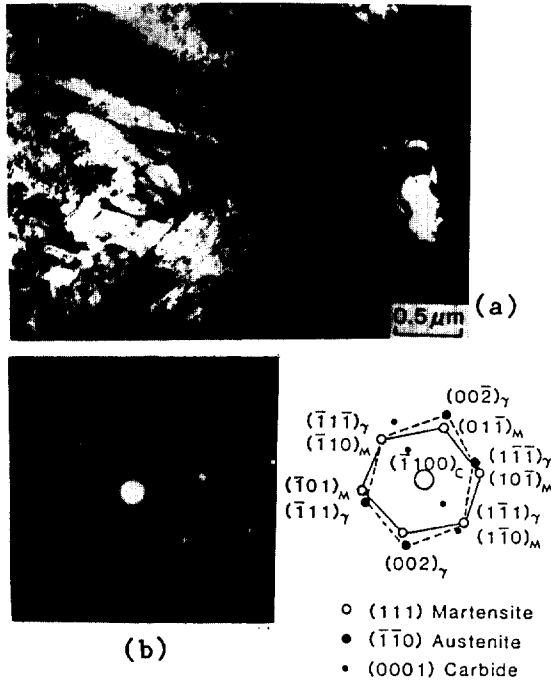


Fig. 3 (a) Transmission electron micrograph of tempered 440C steel and (b) selected area diffraction pattern from area (a).

되며 電子回折形狀에서는 전혀 觀察되지 않았다. 이것은 Fig. 4(b)에서 보인 電子回折形狀에서는 아주 작은 크기의 이들 析出物에서 나오는 回折點은 극히 稠密하게 擴散된 圓에 重複되었기 때문에 思料된다.

3 - 2. 腐蝕 挙動 調査

Fig. 5는 공기를 제거한 1N H₂SO₄ 溶液內에서 實驗한 이온注入前 및 後의 440C 鋼의 動電位 分極曲線을 나타낸 것이다. 그림에서 보이는 바 처럼, 보론이온은 實驗範圍內의 모든 電位區間에서 電流密度를 減少시켰으며 開放回路電位를 170mV 낮추었다. 電位가 -0.4V(SCE) 및 0.1V(SCE)에서 電流密度가 減少한 것은 注入表面의 1次 및 2次 不動態 形成 때문에 看做된다. 1次 不動態 生成電位는 이온注入前의 440C 鋼의 그 값과 一致하였다. 뿐만 아니라, 이온注入前의 鋼이 보인 不動態皮膜 破壞 電位는 測定電位 範圍內에서는 觀察되지 않았다. 腐蝕實驗 後 腐蝕된 表面의 走射 電子 顯微鏡 組織圖

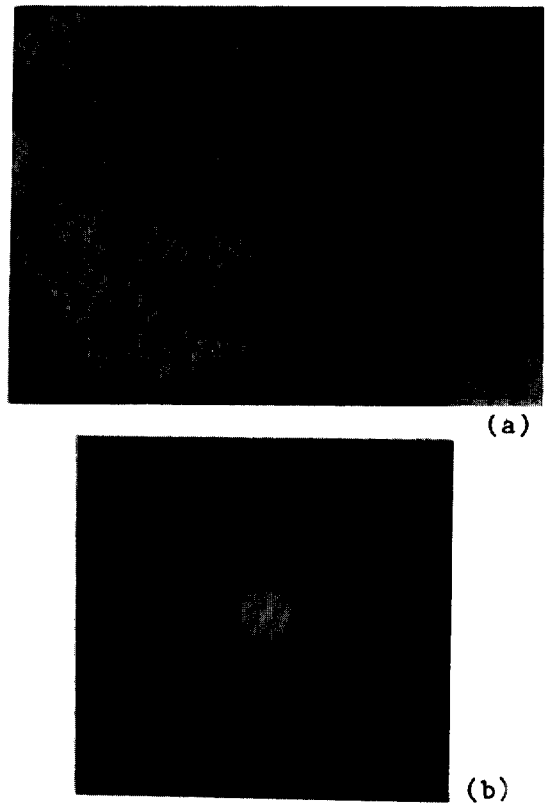


Fig. 4 (a) Transmission electron micrograph of boron-implanted 440C steel and (b) selected area diffraction pattern from area (a).

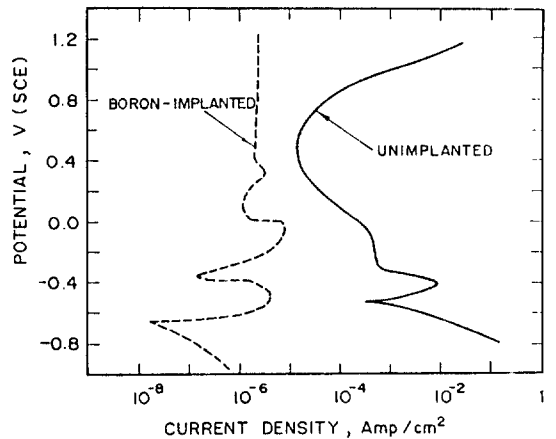
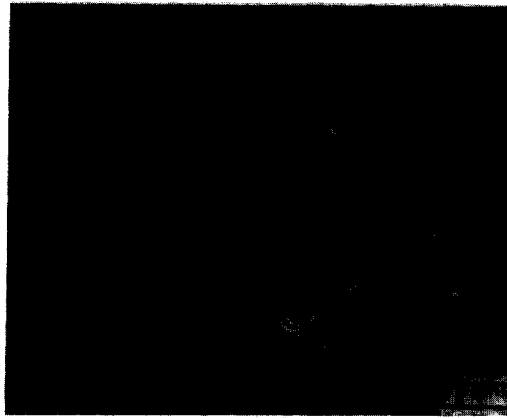
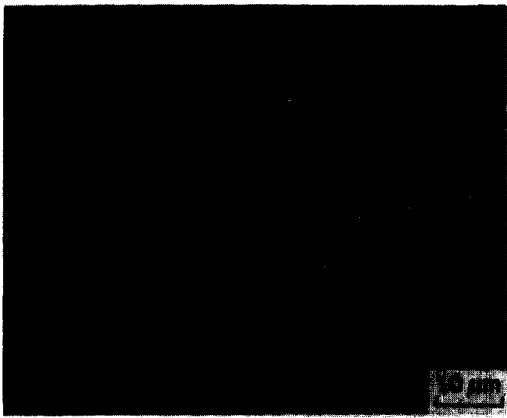


Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of unimplanted and boron-implanted 440C steel in deaerated 1N H₂SO₄ solution.



(a)

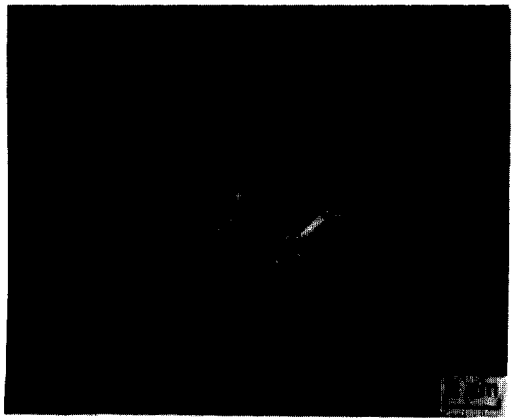


(b)

Fig. 6 Scanning electron micrographs of (a) unimplanted and (b) boron-implanted 440C steel corroded in deaerated 1N H₂SO₄ solution.



(a)



(b)

Fig. 8 Scanning electron micrographs of (a) unimplanted and (b) boron-implanted 440C steel corroded in deaerated 0.1M NaCl solution.

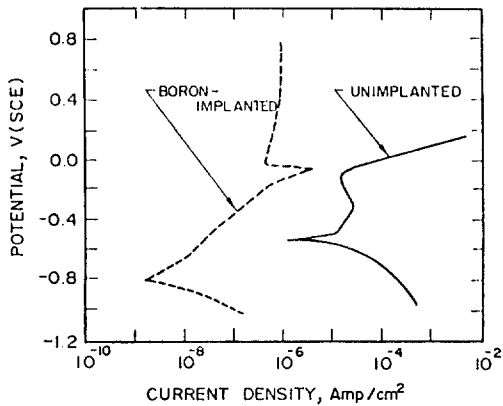


Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of unimplanted and boron-implanted 440C steel in deaerated 0.1M NaCl solution.

는 Fig. 6에서 보이고 있다. 이온注入前의 鋼은 結晶粒界나 基地에 炭化物 境界에서 심한 腐蝕을 보여 주고 있다. 그러나, 보론注入한 440C 鋼은 이러한 選擇的 腐蝕은 전혀 觀察되지 않았으며, 不動態皮膜이 破壞된 後는 곧 바로 再不動態化하여 保護된 작은 浸蝕 흔적이 均一하게 分布됨이 觀察되었다.

Fig. 7은 공기를 제거한 0.1M NaCl 溶液内에서 腐蝕實驗한 보론注入前 및 後의 440C 鋼의 動電位 分極曲線을 보이고 있다. 보론注入으로 因하여 440C 鋼은 孔蝕에 대해 큰 抵抗을 가졌으며, 걸보기 孔蝕은 測定範圍内에서는 전혀 나타나지 않았다. 그러나 開放回路電位는 약간 낮아졌다.

Fig. 8은 實驗한 440C 鋼의 腐蝕表面의 走射電

子 顯微鏡 組織圖를 보인 것이다. 그림에서 보이는 바 처럼, 이온 주입前的 鋼은 평균직경이 약 40micron인 局部的 孔蝕이 觀察되었는데, 이온주입한 鋼은 극히 적은 수의 孔蝕이 觀察되었으며 그 크기는 직경이 불과 2micron 정도로 매우 작았다. 이러한 實驗結果는 根本적으로 이온주입으로 改質處理한 表面이 孔蝕에 대하여 큰 防護를 가지며, 形成된 孔蝕도 Fig. 8의 (b)에 나타난 바와 같이 쉽게 再不動態化 되었다.

위와 같은 腐蝕實驗의 結果를 볼 때, 440C 鋼에 보론이온을 주입함으로써 공기를 제거한 1N H₂SO₄ 溶液에서 耐蝕性이 현저히 向上되며, 공기를 제거한 0.1M NaCl 溶液에서는 孔蝕抵抗이 큼을 알 수 있다. 또한, 보론주입한 440C 鋼의 表面層이 非結晶質임을 透過 電子 顯微鏡 分析으로 判明되었는데, 이 組織이 우수한 耐蝕性을 보인 이유는, 母材와 잘 接着된 均質한 不動態皮膜을 形成하며, 母材層과 形成된 不動態皮膜層 사이에는 아무런 結晶學的인 關係가 없으므로, 不動態皮膜層에 應力이 극히 적거나 전혀 作用하지 않기 때문으로 여겨진다. 또한, Clayton 研究팀이 提案한 바 처럼¹⁾, 에너지가 높은 이온주입表面에서 鐵成分이 빨리 녹아나서 鋼中の Cr 이 表面에 豊富하게 되어 우수한 不動態皮膜을 빠른 시간내에 形成하는 것도 觀察된 우수한 耐蝕性에 寄與할 것으로 思料된다.

보론주입한 440C 鋼의 分極曲線에 나타난 낮은 電流密度(약 10⁻⁶amp/cm²)와 孔蝕抵抗은, 주입層의 腐蝕特性和 形成된 不動態皮膜의 特性 때문일 것이다. 이러한 현상은 이온주입하지 않은 440C 鋼에서는 觀察되지 않았으나 이온주입한 鋼表面에서는 形成된 孔蝕 가장자리가 연속적이고 均質한 組織임을 보인 Fig. 8(b)가 證明하고 있다.

3 - 3. 보론주입한 440C 鋼이 보인 耐蝕性에 대한假設

보론주입한 440C 鋼에서 觀察된 耐蝕性 向上에 關하여, 그 關聯機構를 다음 두가지로 假定한다.

첫째, 이온주입으로 形成한 非結晶質 表面層은 이온주입하지 않은 表面層과 比較하여 이온주입過程에서 發生한 放射能 被害(radiation damage) 때문에,

보다 더 反應性이 強하고 더 均質한 狀態이다. 그러므로, 腐蝕條件에서는 不動態皮膜이 급속히 形成될 것이고 形成된 皮膜은 母材에 대하여 結晶學的인 關係가 없기 때문에 應力이 거의 없고 接着力이 우수하다고 볼 수 있다. 또한, 形成된 不動態皮膜에서도 應力이 거의 없거나 전혀 없는 狀態이다.

둘째, 보론을 주입한 關係로 表面層에 보론元素가 豊富하여 鐵과 結合이 잘 된 熱力學的으로 安定한 鐵-보론 化合物이 形成되므로서 溶液內로 녹아나는 鋼成分을 減少시킬 수가 있다. 또한, 鋼中の 鐵이 選擇적으로 녹아나기 때문에 表面에 耐蝕性을 增加시키는 Cr成分이 豊富하게 되어 극히 安定한 不動態皮膜을 形成할 수가 있다.

4. 結 論

1. AISI 440C 鋼에 2×10¹⁷ B⁺/cm³의 이온濃度, 40KeV의 가속에너지로 室溫을 유지하면서 보론이온을 주입한 結果 表面層에 非結晶質相이 形成되었다.

2. 440C 스테인레스 鋼에 보론주입한 表面層은 공기를 제거한 1N H₂SO₄ 및 0.1 NaCl 溶液에서 현저한 腐蝕抵抗의 增加를 보여 주었다.

3. 觀察된 耐蝕性 增加는 一般的으로 다음과 같은 2가지 假設로서 說明이 可能할 것으로 思料된다. 첫째, 이온주입으로 攪爛되며 非結晶質 狀態인 주입表面層이 腐蝕도중 均質하고 應力이 낮은 不動態皮膜을 形成할 것이다.

둘째, 腐蝕도중 주입된 元素나 이미 存在한 合金元素에 의해 表面에 이들 元素들이 豊富하게 되어, 이미 形成된 安定한 이들 表面層이 마치 不動態와 같은 役割을 하므로서 耐蝕性이 增加될 것이다.

5. 參考文獻

1. J. W. Mayer, L. Eriksson and J. A. Davies, "Ion Implantation in Semiconductors," Academic Press, New York, U. S. A. 1970.
2. N. E. W. Hartley, Wear, **34**, 427 (1975).
3. J. C. North, R. Wolf and T. J. Nelson, J. Vac. Sci. Technol., **15**(5), 1675 (1978).

4. C. R. Clayton, Nucl. Instr. Meth., **183/184**, 865 (1981).
5. M. Pons, M. Caillet and A. Galerie, Nucl. Instr. Meth., **209/210**, 1011 (1983).
6. V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant and R. P. M. Procter, Corros. Sci., **17**, 947 (1977).
7. V. Ashworth, W. A. Grant and R. P. M. Procter and E. J. Wright, Corros. Sci., **18**, 681 (1978).
8. B. S. Covino, Jr., P. B. Needham, Jr. and G. R. Conner, J. Electrochem. Soc., **125**, 370 (1978).
9. Y. F. Wang, C. R. Clayton, G. K. Hubler, W. H. Kuke and J. K. Hirvonen, Thin Solid Films, **63**, 11 (1979).
10. H. J. Kim and R. F. Hochman, 본지, **15**, 17 (1986).
11. H. J. Kim and R. F. Hochman, 본지, **15**, 26 (1986).
12. G. K. Hubler and McCafferty, Corros. Sci., **20**, 103 (1980).
13. W. A. Grant, Nucl. Instr. Meth., **182/183**, 809 (1981).
14. G. K. Hubler, P. Trzakoma, E. McCafferty and I. L. Singer, "Ion Implantation into Metals," V. Ashworth W. A. Grant and R. P. M. Procter eds., p. 24, Pergamon press, Oxford, U. K. 1982.
15. J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott, Kgl. Danske Vid. Selsk., Mat. Fys. Medd., **33**, No. 14, (1963).
16. G. Marvel, J. Escard, P. Costa and J. Castaing, Surface Sci., **35**, 109 (1973).
17. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davies, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," p. 72, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, U. S. A. 1979.
18. E. Paparazzo, J. L. Dormann and D. Fiorani, Solid State Comm., **50**, 919 (1984).
19. C. R. Clayton, K. G. K. Doss, Y. F. Wang, J. B. Warren and G. K. Hubler, "Ion Implantation into Metals," V. Ashworth, W. A. Grant and R. P. M. Procter. eds., p. 67, Pergamon Press, Oxford, U. K. 1982.