

Mo함유 오스테나이트계 스테인리스강의 공식특성에 미치는 이온질화의 영향

趙容奭 · 崔漢喆* · 金官杰

*전남대학교 공업기술연구소, 전남대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Ion-Nitriding on the Pitting Behavior of Austenitic Stainless Steels Containing Mo

Yong-Seok Cho, Han-Cheol Choe* and Kwan-Hyu Kim

*Engineering Research Institute Chonnam National University

Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757

Austenitic stainless steels(ASS) containing 1~4wt% Mo were ion-nitrided at 550°C for 20hrs and 30hrs, and their pitting behavior was examined by the electrochemical measurements. The formation of multiphase surface layers composed of the ϵ -{(Fe, Cr)₂₋₃N} and the γ' -{(Fe, Cr)₄N} phases was observed after ion-nitriding. The compound layers were approximately 50 μ m thick after nitriding for 20hrs and 70 μ m thick after 30hrs. Anodic polarization curves indicated that passive current density(I_p) and critical current density(I_c) increased, and corrosion potential(E_{corr}) decreased as a results of ion-nitriding. As the Mo content in the ion-nitrided ASS increased, passivation breakdown potential(E_b) and repassivation potential(E_r) increased, whereas I_c and I_p decreased. The pit nucleation time of the ASS nitrided for 20hrs was 10 minutes, while that of the 30hr nitrided samples was 3 minutes. The nucleation and growth of pits were significantly increased with the decreasing of Mo content as well as the increasing of ion-nitriding time.

1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강에 Mo를 첨가함에 따르는 기계적 성질과 내식성 향상 기구는 많이 보고^{1~7)}되어 있으며 이 강이 항공기 등의 기계부품 재료에 요구되는 내마모성이나 괴로강도 등을 갖게하기 위해서는 이온질화처리가 효과적이다.⁸⁾ 이온질화는 질소-수소의 혼합 가스를 저압하에서 글로우 방전시켜 질소를 표면으로 침

투·확산시키는 방법으로^{9,10)} 표면의 화합물층 [γ' 상인 (Fe, Cr)₄N 또는 ϵ 상인 (Fe, Cr)₂₋₃N]을 자유로이 조절할 수 있고 열처리시의 변형 방지가 용이한 장점이 있다. 이온질화한 오스테나이트계 스테인리스강 제품은 침식과 마모에 대한 저항성이 뛰어난 반면 내식성이 저하되는 문제점이 있다. 이온질화 결과 재료의 표면에 형성된 질화물 중 500°C 이상의 온도에서 형성되는 M₂₋₃N형의 ϵ 상은 다수의 기공을 포함하

고 있어 내식성을 현저하게 저하시키며^{11~14)} CrN, Cr₂N 및 Cr₂₃C₆ 등의 질화물과 탄화물은 할로겐이온이 존재하는 분위기에서 공식저항을 크게 감소시키는 것으로 알려져 있으나,¹³⁾ 이를 전기화학적 방법으로 확인한 보고는 없는 편이다.

따라서 본 연구에서는 STS 304 스테인리스강에 Mo를 1~4wt%의 범위로 첨가한 후 550°C에서 각각 20시간 및 30시간 동안 이온질화하고 질화시간에 따른 질화층의 변화를 주사전자현미경 및 전기화학적 방법으로 분석하여 Mo함유 오스테나이트계 스테인리스강의 공식특성에 미치는 이온질화의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 시편은 Mo함량을 1~4wt% 까지 달리하여 제작한 1.0 mm 두께의 오스테나이트계 스테인리스강으로서 화학적성분과 조성은 Table 1과 같으며, 이를 직경 13 mm로 가공한 후 1050°C의 Ar 가스 분위기에서 1시간동안 가열한 다음 0°C의 물에 급랭하여 균질화처리 하였다. 균질화처리된 시편은 600 grit의 SiC 폐이퍼로 연마하여 표면상태를 균일하게 한 다음, 550°C의 6 torr 진공상태에서 20시간 및 30시간동안 N₂ + H₂ (1:1) 혼합가스를 사용하여 Table 2와 같이 Mo 함량과 이온질화처리 시간에 따라 시편에 기호를 부여하였다. 이온질화된 시편의 표면은 주사전자현미경과 XRD로 관찰하였으며 질화층의 단면은 Marbles reagent¹³⁾에서 에칭한 후, SEM 및 EDX를 통하여 질화

Table 1. Chemical composition of the samples

Elements	Mo	Cr	Ni	C	Si	Mn	S	P	Fe
Chemical composition (wt%)	0.09	18.24	9.55	0.060	0.057	1.07	0.002	0.025	
	1.28	16.89	10.04	0.060	0.808	1.35	0.005	0.023	Bal.
	2.22	16.71	10.09	0.059	0.630	1.13	0.006	0.027	
	4.05	16.16	10.81	0.063	0.867	1.25	0.006	0.032	

Table 2. Samples and conditions of the ion-nitriding treatment

Samples	Mo (wt%)	Condition of ion-nitriding
M0S	0.09	Solution treatment for 1hr, at 1050°C
M4S	4.05	Solution treatment for 1hr, at 1050°C
M0N2	0.09	Ion-nitriding for 20hr, at 550°C
M0N3	0.09	Ion-nitriding for 30hr, at 550°C
M1N2	1.28	Ion-nitriding for 20hr, at 550°C
M1N3	1.28	Ion-nitriding for 30hr, at 550°C
M2N2	2.22	Ion-nitriding for 20hr, at 550°C
M2N3	2.22	Ion-nitriding for 30hr, at 550°C
M4N2	4.05	Ion-nitriding for 20hr, at 550°C
M4N3	4.05	Ion-nitriding for 30hr, at 550°C

시간에 따른 질화층의 두께와 단면을 관찰하고, 질화깊이에 따른 Fe와 질소의 농도변화는 WDX를 사용하여 조사하였다.

Mo 함량과 질화처리에 따른 양극분극특성은 0.5M H₂SO₄ 용액에서 동전위법에 의해 75 mV/min.의 주사속도로 조사하였다. 이온질화된 시편의 공식거동은 0.1M HCl 전해액에서 CPPT(cyclic potentiodynamic polarization test)방법^{15,16)}을 사용하여 75mV/min.의 전위주사속도로 활성태 영역에서의 최대전류밀도와 비슷한 범위의 전위(E_{Max})까지 정방향 주사¹⁷⁾를 행한 후 같은 속도로 역주사시키면서 부동태 영역과 만나는 점에서 부식실험을 중지하였다. 이로부터 부동태파괴전위(E_b)와 재부동태화전위(E_r)의 변화에 의해 공식에 미치는 Mo함량 및 이온질화의 영향을 조사하였고, 공식의 성장은 정전위법 및 정전류법을 사용하여 조사하였다. 정전위법에서는 0.5M H₂SO₄ 용액에서 600 mV의 전위로 45분간 부동태피막을 형성한 후 0.1 M HCl을 첨가하여 전류-시간 곡선을 구하였으며 Cl⁻을 첨가한 후 100분이 지난 다음에 시편을 꺼내어 공식거동을 관찰하였다. 정전류법에서는 0.5M H₂SO₄ 용액에서 600 mV의 전위로 45분간 부동태 피막을 형성한 후, 0.1 M HCl을 첨가하여 전류밀도를 1.0 mA/cm²로 일정하게 유지하면서

전위-시간 곡선을 측정하여 부동태 피막의 안정성에 미치는 Mo의 영향을 조사하였고 공식형태는 부식시험이 끝난 시편에 대해 주사전자현미경과 WDX를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이온질화층과 표면분석

Photo 1은 M4N3 시편 표면의 SEM 사진으로 전형적인 이온질화표면을 나타내고 있어 이온질화가 이루어 졌음을 확인할 수 있고, Fig. 1은 Photo 1에 표시된 a, b 부분의 EDX 스펙트럼으로부터 표면에 $M_{2-3}N$ 형의 ϵ 상 질화물 및 Fe-rich인 $[(Fe, Cr, Ni)_4 N]$ 의 γ' 질화물이 형성되었음을 예측할 수^{12,14)} 있으며 또한 이온질화

전 시편의 광택(shiny)이 질화 후에는 회색(gray)으로 변화함이 관찰되었다.

Fig. 2는 M4N3 시편에 대해 Cu 타겟트를 사용하여 조사한 X-선 회절시험 결과로 M_4N 과 $M_{2-3}N$ 이 시편의 표면에 형성되었음을 확인할 수 있다.

Photo 2는 M4N2의 질화층 깊이에 따른 성분변화를 SEM과 WDX로 분석한 결과로서 20

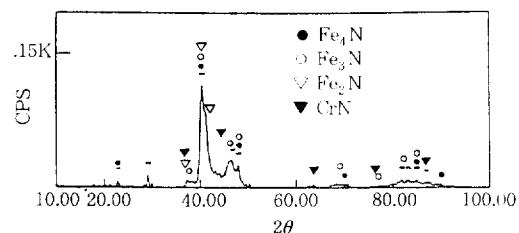


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of M4N3 sample.



Photo. 1. SEM micrographs showing ion-nitrided surface of M4N3 sample.

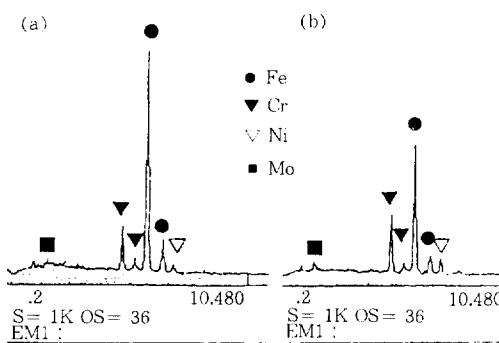


Fig. 1. EDX spectra of M4N3 sample at point a and b of photo. 1.

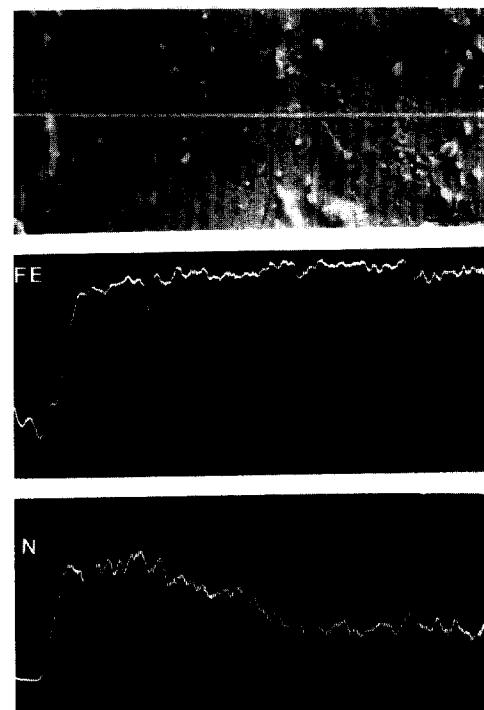


Photo. 2. SEM micrographs of ion-nitrided layer and WDX of M4N2 sample.

시간동안 이온질화한 경우 화합물층 두께가 50 μm 정도로 나타나며 질소는 표면에서 높은 값을 보이다가 점차 감소되는데 이는 화합물층 중의 질소에 의한 것으로 생각된다. 이 범위 이상에서는 확산층에서 CrN의 형성에 참여 하였던 질소가 계속해서 나온 것으로 판단되며 그 이후의 것은 고용상태의 질소로 생각된다.

Photo 3은 M4N3을 질화층 깊이에 따라 WDX 분석한 결과로서 30 시간동안 이온질화한 경우의 화합물층 두께는 20 시간동안 질화한 경우에 비해 약 20 μm 정도 더 두꺼운 약 70 μm 를 보이고 있음을 질소원소의 분포를 통해 확인할 수 있으며 질화층의 두께가 질화시간이 길어짐에 따라 두께워짐을 알 수 있다. 또한 20 시간 질화한 Photo 2의 피크와는 달리 질소가 화합물층에서 높은 값을 보이다가 확산층에서부터 점점 감소하는 경향을 보임을 알 수 있으며 Fe

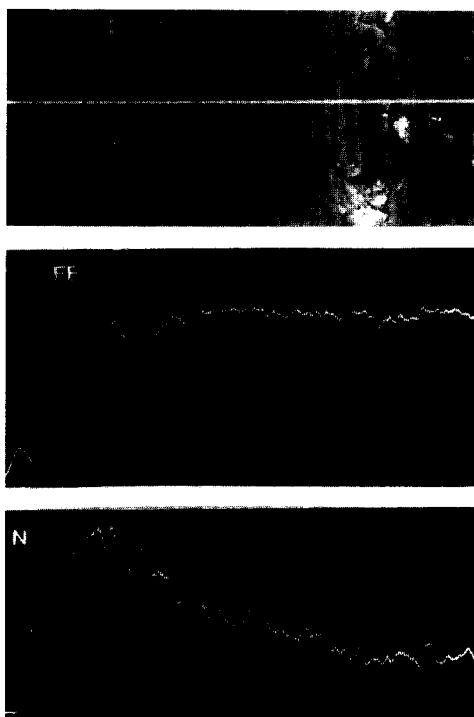


Photo. 3. SEM micrographs of ion-nitrided layer and WDX of M4N3 sample.

는 질화시간이 길어짐에 따라 표면에 γ' 및 ϵ 상 형성량의 증가로 인해 불균일한 피크를 나타내는 것으로 생각된다.

3.2 이온질화 표면의 양극분극특성

Fig. 3은 Mo 함량을 달리하여 550°C에서 20 시간 이온질화를 행한 후 0.5M H_2SO_4 용액에서 측정한 양극분극곡선이다. 여기에서 보면 스베인리스강의 부식전위는 전반적으로 Mo 함량이 증가할 수록 높게 나타나고, 활성태에서 임계전류밀도는 낮음을 보인다. 또 I_c 와 I_p 값은 Mo 함량이 증가할 수록 낮아지는 경향을 보인다. 이는 시편에 존재한 질소가 OH^- 와 반응하여 생성된 NO_3^{18-} 가 피막의 양이온선택층을 증가시킴과 동시에 MoO_4^{2-} 의 형성을 촉진시킨 결과 Mo와 질소와의 상승효과^{12,19,20)} 때문에 내식성이 향상된 것으로 생각된다. 또 이온질화된 시편은 확산용액에서 $\text{N} + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+$ 의 반응²¹⁾으로 인해 회색의 질화층이 검은색으로 변하면서 표

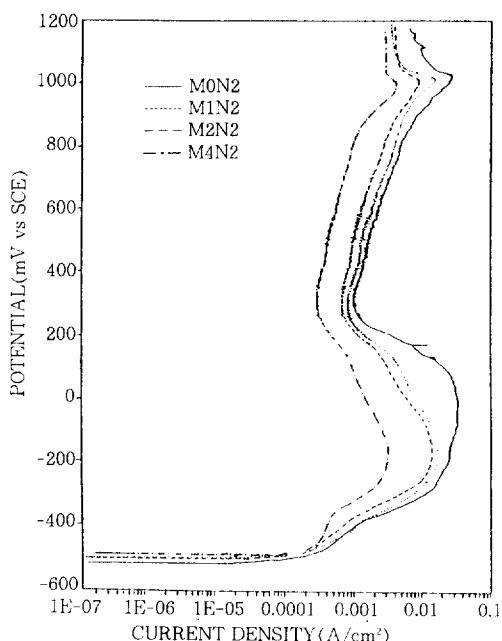


Fig. 3. Anodic polarization curves of M0N2, M1N2, M2N2 and M4N2 samples in 0.5M H_2SO_4 at 25°C.

면에 암모니아 이온을 함유한 부식생성물의 괴막을 형성하였으며¹²⁾ 부동태영역에서 NH_4^+ 함유 괴막이 SO_4^{2-} 에 의해 불안정한 분극의 양상을 보임으로서 불규칙한 분극곡선을 나타낸 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Mo 함량을 달리하여 제작한 시편을 550°C에서 30시간 이온질화처리한 후 0.5M H_2SO_4 용액에서 측정한 양극분극곡선으로 20시간 이온질화처리한 경우의 I_c 와 I_p 값이 $3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 와 $3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 및 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 와 $3 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 인 것에 비해 I_c 와 I_p 값이 $6 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 와 $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 및 $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 와 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 로 증가함을 보여주고 있는데 이는 500°C 이상의 고온에서 장시간의 이온질화로 기공이 많은 ϵ 상의 질화물과 CrN등이 많이 형성되어 내식성을 크게 감소시켰기 때문으로 생각된다. 이때 I_c 와 I_p 값의 변화는 20시간동안 이온질화한 경우에 비해 그 변화가 크지 않았지만 Mo가 증가할 수록 질소와 Mo의 상승효과에

의해 I_c 와 I_p 값이 조금씩 감소함을 보이며 이로부터 내식성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

3.3 이온질화 표면의 공식특성

Fig. 5는 Mo 함량이 상이한 시편을 550°C에서 20시간 이온질화를 행한 후 0.1M HCl 용액에서 측정한 CPPT곡선으로 Mo 함량이 많은 M4N2는 M0N2의 경우에 비해 E_b 값은 20mV에서 75mV로, E_t 값은 -120mV에서 -40mV로 크게 증가되었으며, I_c 및 I_p 는 각각 $8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 에서 $4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 로, $6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 에서 $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 로 낮아지는 경향을 보이는데 이는 Mo와 이온질화시 고용된 질소와의 상승효과에 표면에 형성된 부식생성물 중 NH_4^+ 가 Cl^- 에 의해 공식억제제로 작용하였을 뿐만 아니라 석출탄화물 형성의 억제효과도 커기 때문일 것으로 생각된다.

Fig. 6은 Mo 함량을 달리한 시편을 550°C에서 30시간 이온질화를 행한 후 0.1M HCl 용액에서 측정한 CPPT곡선으로 20시간 질화처리한 경우에 비해 부동태피막 형성영역이 좁아지고 또 M0N3는 M0N2에 비해 E_b 는 20mV에서 -12mV로, E_t 은 -120mV에서 -170mV로 감소함을 볼 수 있는데 이는 표면에 기공이 많은 질화물이 형성됨과 동시에 예민화효과도 함께 나타남으로서 내공식성이 크게 감소한 결과일 것

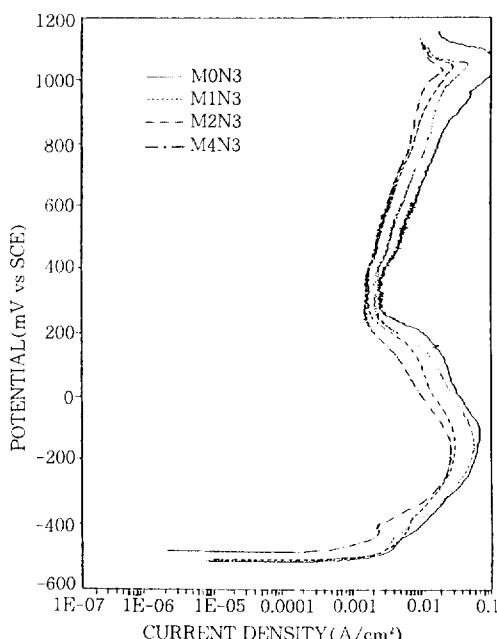


Fig. 4. Anodic polarization curves of M0N3, M1N3, M2N3 and M4N3 samples in 0.5M H_2SO_4 at 25°C.

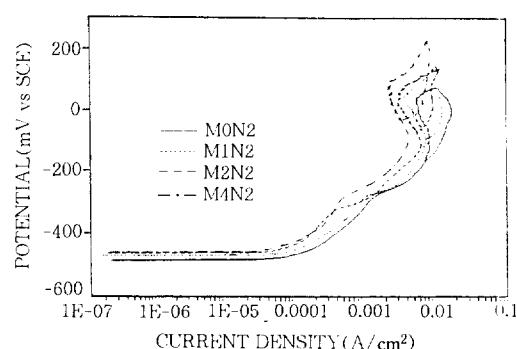


Fig. 5. CPPT curves of M0N2, M1N2, M2N2 and M4N2 samples in 0.1M HCl at 25°C.

이며 또 질화시간이 길어짐에 따라 Mo 침가효과가 크게 나타났기 때문일 것으로 판단된다.

Photo 4는 30시간동안 이온질화한 각시편에

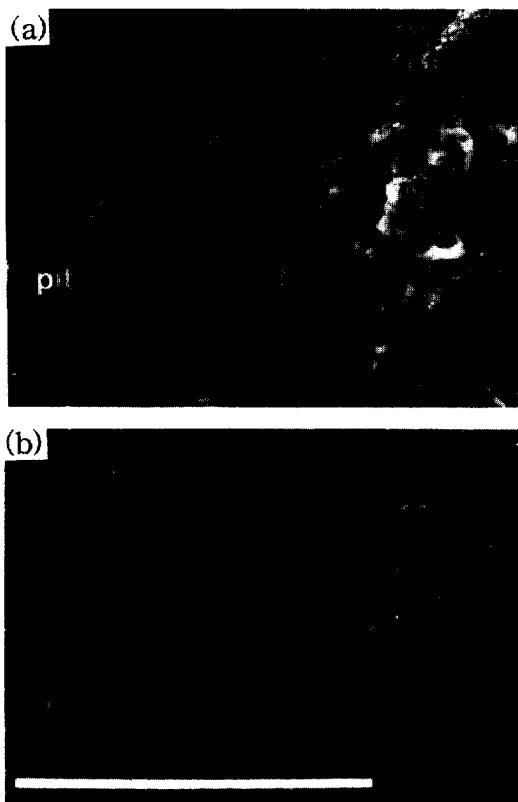


Photo. 4. SEM micrographs showing pitting behavior of M2N3(a) and M4N3(b) samples after CPPT in 0.1M HCl at 25°C.

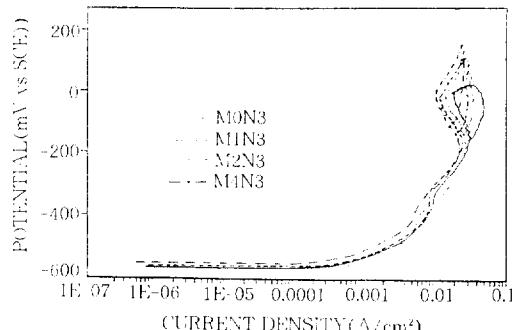


Fig. 6. CPPT curves of M0N3, M1N3, M2N3 and M4N3 samples in 0.1M HCl at 25°C.

대해 Fig. 6와 같은 CPPT를 행한 후의 공식거동을 조사하기 위하여 SEM으로 관찰한 공식사진으로 M2N3 시편의 공식상태인 (a)에서는 부식 생성물 사이로 펫트(검은 부분)가 보이고 있다. 또 Mo가 많은 M4N3 시편의 공식사진인 (b)는 부식 생성물이 부풀어진 상태로 덮여져 있으며 여기에서는 공식의 발생수와 자리가 많지 않음을 볼 수 있다. 그러나 부식 생성물을 제거한 후의 관찰에서는 많은 수의 큰 펫트가 발견¹²되었다.

Photo 5는 M4N3 시편표면에 형성되고 있는 펫트의 상태와 성분을 SEM과 WDX를 사용하여 조사한 결과로서 Cl⁻의 침투를 억제할 수 있는 Mo와 질소의 함량이 중앙부위에서 급격히 저하되었으며 또한 부동태피막을 형성하는 Cr의 함량도 감소하여 큰 펫트의 형성을 유발한 것임을 확인할 수 있다.

Photo 6은 M4N3 시편의 표면깊이에 따른 이온질화층의 공식거동을 조사하기 위하여 0.1M

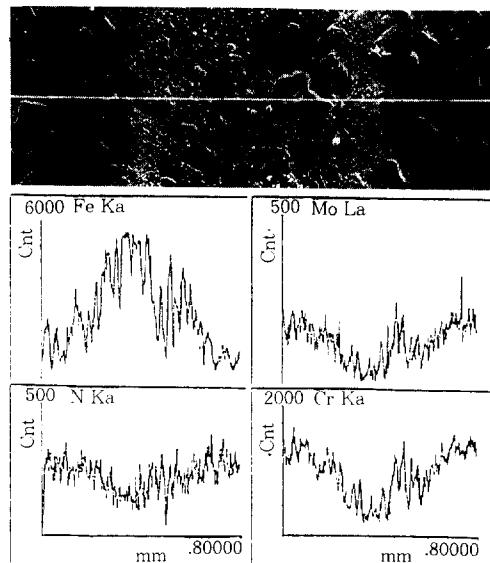


Photo. 5. SEM micrographs showing pitting behavior and WDX results of M4N3 sample after CPPT in 0.1M HCl at 25°C.

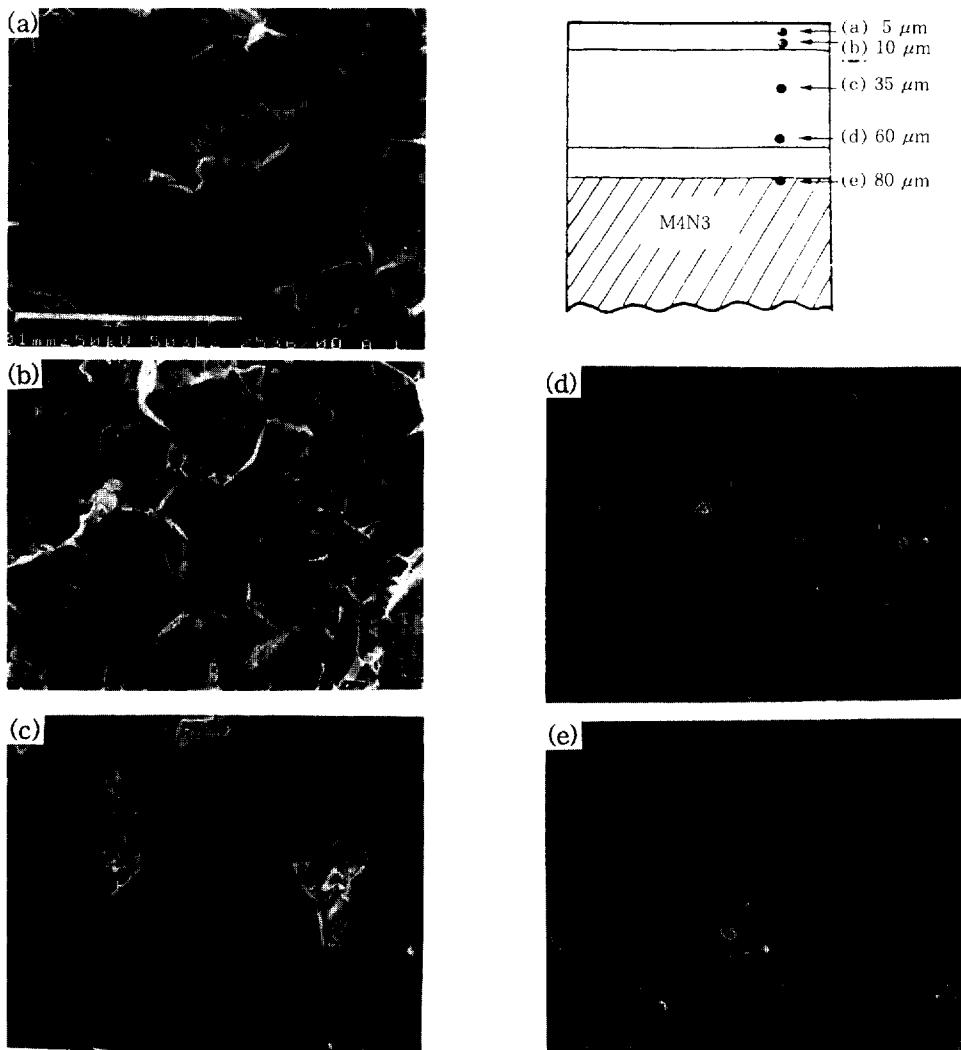


Photo. 6. SEM micrographs showing pitting behavior with depth of M4N3 sample after CPPT in 0.1M HCl at 25°C.

HCl에서 CPPT 후의 SEM 사진이다. 여기에서 (a)와 (b)는 ϵ 상($Fe_{2-3}N$)이 존재하는 화합물층의 부식상태로서 공식이 매우 심하며 이때 핏트는 질화물의 기공이 존재한 부위에서 형성된 것이고 (c)는 γ 상(M_4N)이 존재한 화합물층에서의 부식형태이며 핏트가 크게 감소하였다. (d)의 경우는 확산층에 근접한 곳의 부식상태로 생각되며 탄화물이나 질화물이 존재한 부위에서 심한 침식을 받았음을 보여주고 있다. 그러나

(e)의 질소고용층에서는 Mo와 질소의 상승효과에 의해 좋은 내공식성을 보인다.

Photo 7은 이온질화한 시편에 대하여 Mo를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때의 공식 형상을 알아보기 위한 CPPT 후의 광학현미경 사진으로 20시간 이온질화한 경우인 (a), (b)에 비해 30시간 이온질화한 (c), (d)에서 공식이 심하게 발생하였음을 보여주고 있으며 이로부터 Mo가 첨가됨으로써 공식의 성장이 억제되었음

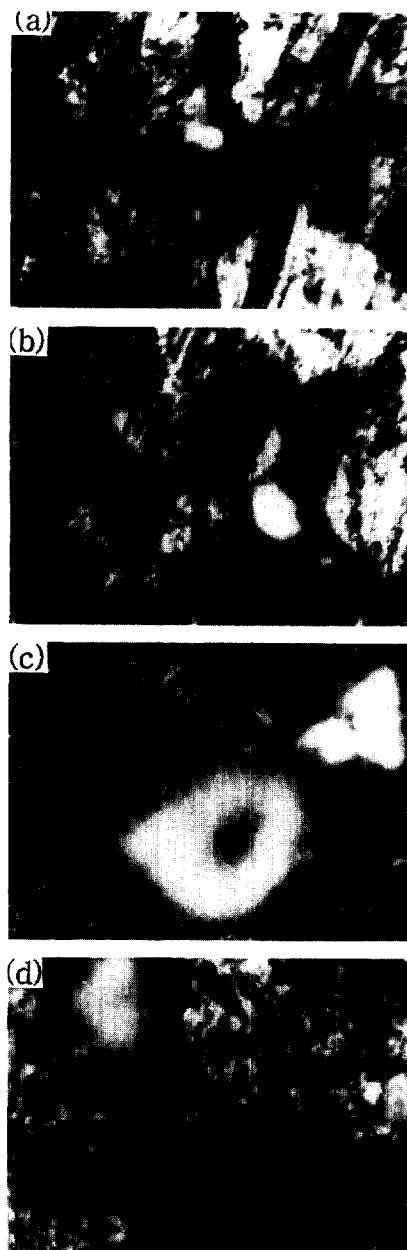


Photo. 7. Optical micrographs(Normalski) showing pitting behavior of M0N2(a), M4N2(b), M0N3(c), and M4N3(d) samples.

을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 M4N2 및 M4N3을 0.5M H_2SO_4 + 0.1M HCl의 혼합용액에서 부동태파막의 안정

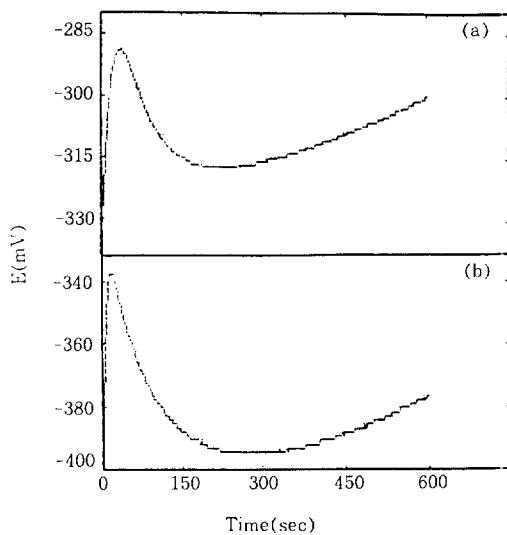


Fig. 7. Potential-time curves of M4N2(a) and M4N3(b) samples in 0.5M H_2SO_4 + 0.1M HCl at 25 °C under constant current density(1.0mA/cm²).

성을 측정하기 위해서 얇은 전위-시간 곡선이다. 여기에서 보면 Mo가 첨가된 경우의 내석성은 모두 처음 약 50초까지는 안정하나, 20시간 처리한 (a)의 경우는 약 150초까지, 또한 30시간 처리한 (b)의 경우 약 200초까지 파괴되는 경향을 보이다가 그 이후부터 안정도가 증가함을 나타내고 있는데 이는 첨가된 Mo의 효과¹²⁾임을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 550°C에서 20시간 및 30시간동안 이온질화를 행한 후 0.5M H_2SO_4 + 0.1M HCl의 혼합용액에서 측정한 전류-시간 곡선이다. 여기에서 보면 20시간 질화한 (a)의 경우 펫트핵생성시간은 약 10분 정도를 보이며 Mo함량이 증가할 수록 낮은 전류밀도를 나타내 내공식성기우수함을 보인다. Mo의 증가에 따라 전류밀도가 감소하는 것은 Mo와 이온질화시 고용된 질소와의 상승효과 뿐만 아니라 표면에 존재한 질소에 의해 형성된 NH_4^+ 가 MoO_4^{2-} 의 형성을 조장하여 Cl^- 에 대한 공식 억제제로 작용하였기 때문으로²²⁾ 생각된다. 30시간 질화한 (b)의 경

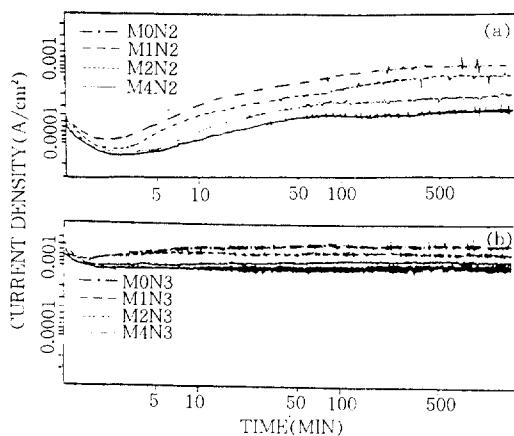


Fig. 8. Current-time curves of M0N2, M1N2, M2N2, M4N2 (a) and M0N3, M1N3, M2N3, M4N3 (b) samples in 0.5M H₂SO₄+0.1M HCl at 25°C under constant potential(600mV).

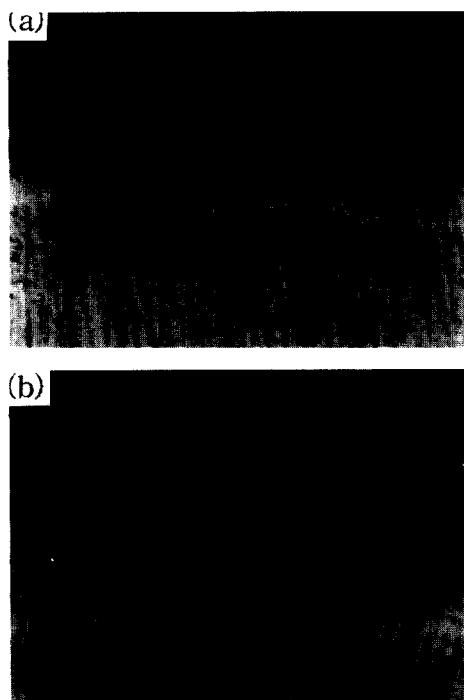


Photo. 8. Optical micrographs showing cross-section of pitting corrosion for M0N2(a, b) and M0N3(c, d) samples after potentiostatic test in 0.5M H₂SO₄+0.1M HCl at 25°C.

우 20 시간 질화하였을 때에 비해 펫트해생성시간이 3분 이내로 감소되어 부동태피막이 쉽게 파괴됨을 알 수 있으며 5분 이상이 경과한 후 전류밀도가 불규칙하게 나타나는 것으로 보아 부동태피막에 펫트가 성장하고 있음을 예측할 수 있다.

Photo 8은 M0N2 및 M0N3 시편을 0.5M H₂SO₄ 용액에서 부동태피막을 형성시킨 다음 0.1M HCl 용액을 첨가하여 600 mV 전위에서 100분동안 부식시킨 후의 펫트성장을 보여주는 것으로 20시간 질화한 (a)에 비해 질화시간이 30시간으로 길어짐에 따라 (b)에 나타난 바와 같이 펫트가 크게 성장하였고 또한 펫트가 기지 조직으로 진행되지 않고 질화층을 따라 옆으로 진행되는 것을 확인할 수 있는데 이것은 이온질화에 의해 형성된 질화층이 내공식성을 현저하게 저하시켰기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

오스테나이트계 스테인리스강의 내공식성을 향상시킨 목적으로 Mo 함량을 1-4wt% 까지 낸り하여 첨가하고 이를 550°C에서 20시간 및 30시간 이온질화처리하여 공식거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오스테나이트계 스테인리스강을 이온질화 하므로서 표면에 (Fe, Cr)₄N의 γ상 및 (Fe, Cr)₂₋₃N의 ε상 화합물이 형성되며 20시간 질화한 경우에는 약 50 μm, 30시간 질화한 경우에는 약 70 μm 두께의 화합물층이 형성된다.
2. H₂SO₄ 용액에서 측정한 Mo 함유 오스테나이트계 스테인리스강의 양극분극특성은 이온질화 시간이 길어질 수록 부식전위가 감소하고 일계전류밀도와 부동태전류밀도가 증가하며 Mo 함량이 많아질 수록 부식전위가 높아지고 일계전류밀도 및 부동태전류밀도는 낮아진다.
3. 이온질화한 오스테나이트계 스테인리스 강

의 공식특성을 조사한 CPPT 결과 Mo의 함량이 많아진 수록 공식전위와 재부동태전위가 높아지고 임계전류밀도와 부동태전류밀도는 낮아지는 경향을 보이며 질화시간이 30 시간으로 길어짐에 따라 탄화물의 석출과 이온질화에 의한 ϵ 및 CrN 등의 질화물형성이 증가되어 내공식성이 크게 저하된다.

4. 성전위법으로 측정한 Mo 함유 이온질화시 편의 전류밀도는 Mo 함량이 많아질 수록 낮게 나타나며, 펫트핵생성시간은 20 시간 이온질화한 경우 약 10 분정도를 보이다가 30 시간 이온질화한 경우 약 3 분정도로 짧아진다.

5. 펫트의 핵생성과 성장은 Mo 함량이 적을수록 또 이온질화시간이 길어질수록 현저하게 증가한다.

〈후기〉

본 연구는 1993년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원에 의해 수행된 것으로서 이에 감사드립니다. 아울러 시편제작에 도움을 주신 RIST의 이상서 과장님께도 감사드립니다.

참 고 문 현

- R. O. Carson et al, "Handbook of Stainless Steels", D. Peckner and I. M. Bernstein eds., McGraw-Hill Inc., 13-1 (1977).
- R. Goetz et al, *Electrochim. Acta*, **27** 1061 (1984).
- H. Ogawa et al, *Corrosion*, **34** 52 (1978).
- Y. C. Lu and C. R. Crayton, *corrosion sci.*, **29** 8 (1989).
- Ya. M. Kolotyrkin, "Passivity of Metals" R. P. Frankenthal and J. Kruger eds., 740 (1978).
- M. Skashita and N. Sato, *Corros. sci.*, **17** 473 (1977).
- C. R. Crayton and Y. C. Lu, *Corrosion sci.*, **29** 7 (1989).
- A. M. Staines, *Heat Treatment of Metals*, 4 (1990).
- A. M. Staines and S. Hart, *Surface Engineering*, **5** 285 (1989).
- P. C. Jindal, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** 313 (1978).
- E. Rolinski, *Surface Engineering*, **3** 35 (1987).
- 최한철, 김관희, 대한금속학회지, **31** 1052 (1993).
- Z. L. Zhang and Bell, *Surface Engineering*, **1** 131 (1985).
- E. Haruman et al, *Surface Engineering*, **8** 275 (1992).
- D. Choi and G. S. Was, *Corros.*, **48** 292 (1992).
- 최한철, 1991 박사학위연구보고서 (과학재단), **25** (1992).
- 최한철, 김관희, 대한금속학회지, **29** 979 (1991).
- S. D. Chyou and H. C. Shin, *Corrosion*, **47** 31 (1991).
- A. J. Sedriks, *Corrosion*, **42** 376 (1986).
- J. E. Truman, Br. *Corrosion J.*, **12** 236 (1977).
- R. C. Newman and M. A. A. Ajjawi, *Corros. Sci.*, **26** 1057 (1986).
- John M. West et al, "Basic Corrosion and Oxidation" John Wiley and Sons, 126 (1986).