공학석사 학위논문

PVD법에 의해 강판상에 제작한 Al-Mg 코팅막의 내식성

Corrosion Resistance of Al-Mg Coating Films on Steel Sheet
Prepared by PVD Method

지도교수 이 명 훈

2013년 2월

한국해양대학교 대학원

기관시스템공학과

임 경 민

본 논문을 임경민의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 공학박사 김 종 도 (인)

위 원 공학박사 윤 용 섭 (인)

위 원 공학박사 이 명 훈 (인)

2012 년 12 월 14 일

한국해양대학교 대학원

Collection

목 차

List of Tables ····· ii
List of Figures ····· iv
Abstract ····· vi

1. 서 론
1.1 연구 배경 및 목적 ····· 1
1.2 연구 방법 및 범위 ····· 3

2. 이론적 배경
2.1 건식 PVD 프로세스에 의한 표면처리 ····· 6
2.1.1 진공 및 플라즈마의 이용 ····· 6
2.1.2 건식 PVD 프로세스 종류와 특징 ····· 8
2.2 코팅 박막의 형성 ····· 15
2.2.1 박막의 개요와 특징 ····· 15
2.2.2 박막의 형성 메커니즘 ····· 16
2.3 내식성 표면처리강판 ····· 18
2.3.1 전기화학적 부식 ····· 18
2.3.2 내식성 표면처리 강판의 현황 ····· 26

3. 실험 방법
3.1 코팅 막의 제작 ····· 29
3.1.1 실험 장치 ····· 29
3.1.2 시험편의 준비 ····· 31
3.1.3 막의 제작 및 열처리 ····· 31

Collection

3.2 제작 막의 분석 및 내식성 평가 ····· 35
3.2.1 표면 및 단면 모폴로지 분석 ····· 35
3.2.2 조성분포 분석 ····· 36
3.2.3 결정구조 분석 ····· 37
3.2.4 전기화학적 내식성 평가 ····· 37

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 Al과 Mg 막의 두께비 별 구조와 내식특성 ····· 42
4.1.1 Al-Mg 막의 모폴로지 관찰 ····· 42
4.1.2 Al-Mg 막의 조성분포 분석 ····· 45
4.1.3 Al-Mg 막의 결정구조 및 배향성 분석 ····· 49
4.1.4 Al-Mg 막의 두께비 별 구조와 내식특성 관계 ····· 53
4.2 열처리에 따른 Al-Mg 막의 구조와 내식특성 ····· 65
4.2.1 열처리에 따른 막의 모폴로지 및 조성분포 분석 ····· 65
4.2.2 열처리에 따른 막의 결정구조 분석 ····· 67
4.2.3 열처리에 따른 Al-Mg 막의 구조와 내식특성 관계 ····· 69

5. 결 론 ····· 74

참고 문헌 ····· 76

Collection

List of Tables

Table 2.1 Various functions of thin film prepared by dry processes ····· 8
Table 2.2 The rate of capacity for metal and oxide ····· 22
Table 3.1 Chemical compositions of substrate specimen ····· 31
Table 3.2 Preparation conditions of Al-Mg films ····· 32
Table 3.3 Deposition method of Al-Mg multi films ····· 37
Table 3.4 Conditions of salt spray test (KS D 9502) ····· 42
Table 3.5 Condition of electrochemical anodic polarization test ····· 42
Table 4.1 Change of d-value on Al(200) plane of Al/Mg films deposited at different thickness ratios ····· 51
Table 4.2 Relative value of surface free energy of Al ····· 52

KOREA MARITIME UNIVERSITY 1945 한국해양대학교

Collection

List of Figures

Fig. 1.1 Flow diagram of study ····· 5
Fig. 2.1 Relation of pressure and temperature at plasma ····· 7
Fig. 2.2 Relation of temperature and Vapor-pressure in metal ····· 11
Fig. 2.3 Schematic diagram of electron beam evaporation source ····· 14
Fig. 2.4 Illustrations of basic growth modes ····· 17
Fig. 2.5 Electrochemical reaction of corrosion ····· 19
Fig. 2.6 Oxidation of Mg(atmosphere: O_2) ····· 23
Fig. 2.7 Oxidation of metal across the oxide film ····· 24
Fig. 2.8 Concentration of metal ions in the oxide film ····· 24
Fig. 2.9 Oxidation of Cu(atmosphere: air) ····· 25
Fig. 2.10 Schematic diagram of Zn coating process methods ····· 27
Fig. 2.11 Schematic of protection mechanism of Zn coated films ····· 28
Fig. 3.1 Schematic diagram of electron beam evaporation ····· 30
Fig. 3.2 Photographs of vacuum heat treatment for Al-Mg films ····· 34
Fig. 3.3 Condition of heat treatment for Al-Mg films ····· 34
Fig. 3.4 Photograph of FE-SEM(Field emission scanning electron microscope) ·· 35
Fig. 3.5 Photograph of glow discharge atomic emission spectrometer ····· 36
Fig. 3.6 Photograph of salt spray test ····· 38
Fig. 3.7 Photograph of polarization test ····· 40
Fig. 3.8 Schematic diagram of electrochemical polarization system ····· 41
Fig. 4.1 SEM photographs for top surface and cross section of Al/Mg films deposited at different thickness ratios ····· 43
Fig. 4.2 SEM photographs for top surface and cross section of single and Mg/Al films deposited at different thickness ratios ····· 44
Fig. 4.3 GDS graphs of Al/Mg coating films ····· 45
Fig. 4.4 GDS graphs of Mg/Al coating films ····· 48

Collection

Fig. 4.5 X-ray diffraction patterns of Al-Mg coating films ····· 49
Fig. 4.6 Change of d-value on Al(200) plane of Al/Mg films deposited at different thickness ratios ····· 50
Fig. 4.7 Salt spray test of Al-Mg coating films prepared by various thickness ratios ····· 54
Fig. 4.8 Corrosion potential variation of Al-Mg coating films measured in salt spray environment according to thickness ratios ····· 55
Fig. 4.9 Typical corrosion potential variation of Al-Mg coating film according to corrosion stage ····· 57
Fig. 4.10 Time to rust on Al-Mg films at various thickness ratios ····· 59
Fig. 4.11 Schematic diagram for corrosion process of Al-Mg coating films according to coating type ····· 62
Fig. 4.12 Schematic diagram for electrochemical corrosion process of Al/Mg films ····· 64
Fig. 4.13 Effect of Mg solid solution on corrosion process ····· 64
Fig. 4.14 SEM photographs for top surface and cross section of AlM1 coating films according to heat treatment at 400℃ ····· 66
Fig. 4.15 X-ray diffraction pattern of AlM1 coating films according to heat treatment at 400℃ ····· 68
Fig. 4.16 Salt spray test of Al-Mg coating films ····· 70
Fig. 4.17 Corrosion potential variation of AlM1 coating films in salt spray environment according to heat treatment at 400℃ ····· 71
Fig. 4.18 Anodic polarization curves of AlM1 coating films in deaeraed 3% NaCl solution according to heat treatment at 400℃ ····· 73

Collection

Corrosion resistance of Al-Mg coating films on Steel Sheet prepared by PVD Method

Lim, Kyoung Min

Department of Marine System Engineering
Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

The zinc and its alloy coatings for steel have been widely used in various fields of industries, because of its high corrosion resistance and excellent sacrificial ability for base steel. These coatings provide anti-corrosive barrier and offer galvanic protection to steel substrates. However as severe corrosive environments issue come with great attention, development of better corrosion resistant coating method become to be required. Moreover consumption of zinc rapidly increases and it is reported that Reserve Production Ratio of zinc is about 22 years only. Also zinc coated steel is generally produced by electrodeposition or hot-dipping. These wet coating methods have some problems trying to process: the thick zinc coating layer, the high cost of production, deterioration in product quality and ineffective use of resources, environmental pollution

Collection

caused by waste water, etc.. As a result, alternative methods of surface treatment for steel that offers high corrosion resistant properties are demanded for steel production in compliance with wet process method. For this reason, physical vapor deposition(PVD) method which produces the environmentally friendly film is drawing great attention as an alternative to the conventional coating process. Due to their properties, like high hardness, corrosion resistance and high temperature stability, PVD coatings have achieved large industrial application. Also Zn will probably be mined out in about 22 years. Therefore many research institutes start to study aluminum to substitute zinc in coating material for steel and magnesium is considered as an alloying element to add sacrificial ability. Al-Mg alloy is thought to be a potential candidate for their abundance and electrochemical properties.

In this experiment, Al-Mg films were prepared onto steel sheet according to deposition condition by eco-friendly electron beam vacuum evaporation method and heat treatment was carried out in temperature 400℃. It is presented that the basic guidelines for producing coating films of excellent corrosion resistant by controlling thickness ratio of Al-Mg films with PVD method. The changes in thickness ratio of Al-Mg films were investigated using scanning electron microscope(SEM), respectively. And composition of the films was determined by glow discharge atomic emission spectrometer(GDS) and X-ray diffraction(XRD). In addition, the influence of Al-Mg films on corrosion resistance was evaluated by electrochemical anodic polarization tests, measuring corrosion potential in 3% NaCl solution and salt spray test.

Based on the results, among the Al-Mg coating films prepared in various thickness ratio, the 1.5㎛ Al / 1.5㎛ Mg film showed good corrosion resistance. In analysis of XRD and GDS, this film has high potential, enhances the anodic dissolution in active regions and helps to form more

Collection

stable passive film. But the interlayer film of Mg is the thicker, the corrosion resistance is poorer. It may be thought that active magnesium which could not endure severe corrosion environment by galvanic couple is corroded. Al-Mg films obviously indicate good corrosion resistance compare to the 8㎛ electrogalvanizing. Consequently, the structure, composition and crystallographic orientation of coating films affect on corrosion resistance of Al-Mg coating films. And the property of Al-Mg coating films can be improve by controlling thickness ratio and uniform distribution of intermetallic compounds. From the results of this experiments, the basic guideline for practical application of high corrosion resistance coating films can be offered.

Collection

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

국가 기간산업인 조선해양, 자동차, 가전, 건축 산업에 있어서 철강소재는 산업 생산용 제품이나 각종 시설의 기본 구조체를 성형하는 것에서부터 최종제품의 기능과 내구성, 외관에 의한 디자인에 이르기까지 그에 대한 성능 및 안전도와 수명을 결정하는 현대사회의 가장 중요한 핵심 원천소재이다. 최근 이러한 소재를 생산하는 국내외 철강 업계에서는 환경오염 및 CO_2 배출에 의한 지구 온난화 문제를 감소시키고, 고갈되어 가는 자원의 소비를 줄이고자 강재 제품의 효율적인 유지관리 및 내구성 확보를 위한 철강 제품의 장수명화 기술개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 최근 들어서는 심각해지고 있는 환경, 자원 및 에너지 문제와 더불어 강재의 수요가 급격하게 증가함에 따라 그 재료 자체의 성질은 물론 표면처리를 통한 강도, 내열 및 내식성과 같은 성능을 갖춘 새로운 고기능성 표면처리 강재에 대한 요구가 증가하고 있다[1]-[3].

이러한 강재(Fe)는 그 사용 환경조건에 따라 부식(corrosion)이라고 하는 중대한 결함을 가지고 있으므로 부식 방지를 위한 기술 개발은 매우 중요한 과제라고 할 수 있다. 현재 강재에 내식성을 부여하기 위하여 가장 많이 사용되고 있는 방법은 아연(Zn)에 의한 표면처리이다. 기본적으로 도금된 아연은 대기 중에 물 또는 산소와 반응하여 ZnO, $Zn(OH)_2$ 및 $Zn_5(OH)_8Cl_2{\cdot}H_2O$(simonkolleite)와 같은 안정되고 치밀한 부식생성물을 형성하여 외부의 부식 환경을 차단(barrier)하며 강재를 보호한다. 또한 이와 같이 아연이 도금된 강재가 외부의 손상이나 결함에 의해 노출되었을 경우에는 전기화학적으로 강재보다 활성인 아연이 희생양극(sacrificial anode) 역할을 하여 모재인 강재를 보호하는 특성을 가지고 있다. 따라서 이러한 아연의 부식특성 때문에 선박, 자동차, 건축자재 등 다양한 분야에서 내식성을 목적으로 널리 사용되고 있다[4].

일반적으로 아연(Zn)에 의한 표면처리는 주로 전기도금 또는 용융도금으로 대별되는 습식공정(wet process)에 의해 생산되고 있다. 여기서 전기도금법은 아연이온을 포함하는 도금액 중에 강재를 넣고 전압을 인가하여 아연을 석출시키는 방법이며,

Collection

용융도금법은 용융한 아연 욕조에 강재를 침지 디핑(dipping)하여 아연을 부착시키는 방법이다. 한편, 전기도금법은 표면이 균일-미려하고 가공성이 양호하여 널리 사용되나, 도금 석출량 증가에 수반되는 전력소비량의 증가와 제조비용의 상승 및 용접성 또는 성형성 열화 등의 문제점을 안고 있다. 또한 용융도금의 경우에는 저비용으로 두껍게 도금화 된다는 이점에 있어서 방청용도로 널리 사용되고 있으나, 프로세스 특성상 양면으로 도금되어 자원 낭비의 문제와 용탕 내부에 잔존하는 이물질의 부착에 따른 품질저하 문제를 안고 있다. 또한 이러한 프로세스 방법들은 지난 수십 년간의 기술개발에 의해 거의 포화단계의 기술적 수준에 도달되어 있는 반면, 도금된 강재가 사용되는 환경은 더욱 다양해지고 가혹화 됨에 따라 고 내식성에 대한 요구가 점점 증가하고 있다. 그리고 이와 같은 방법들은 습식공정 중 발생하는 폐수와 유해성 화학물질로 인한 환경오염, 낮은 에너지 효율에 따른 탄소 발생과 높은 에너지 비용, 과다한 부착량 및 부산물 발생으로 인한 고가의 도금물질 자원 고갈, 도금 불량 및 고내구·내식성 용도의 박막화 추세에 따른 경제성 확보의 어려움 등의 문제점을 안고 있는 실정이다. 그러므로 현재 환경 친화형 고내식성 박막 소재의 개발이 절실히 필요한 상황이다[3]-[4].

따라서 최근 유럽, 일본 및 미국 등의 선진 연구기관과 학계 그리고 철강업체에서는 기존의 습식 프로세스를 대체하기 위하여 다양한 노력이 시도되고 있으며, 새로운 코팅물질과 친환경 고속 프로세스를 연구 개발 중에 있다. 그 가운데 친환경적인 방법으로는 원자상 입자의 제어를 통해 고성능의 박막 제작이 가능한 물리증착법(PVD, physical vapor deposition)이 주목을 받고 있다. 물리증착법은 기존의 습식법과 비교하여 세공이 적고, 고밀도 양질의 막은 물론 다양한 고기능성의 합금막 제작이 용이하여 다양한 분야에서 응용되고 있다. 최근에는 고내식성 합금도금계로서 물리증착법에 의한 Zn-Mg 합금 도금강판이 활발히 연구되고 있으며, 그것의 실용적 적용이 검토되고 있다[5]-[7].

한편, 코팅재료와 관련하여 기존에 주로 사용되는 아연의 경우에는 그 수요가 급증함에 따라 가채연수(reserve production ratio)가 불과 22년 밖에 남지 않은 것으로 알려져 있으며, 앞으로 그 수요가 더욱 증가할 것으로 예상됨에 따라 이를 대체할 수 있는 재료의 개발 및 선정이 요구된다[8].

따라서 본 연구에서는 환경-에너지-자원을 종합적으로 검토하여 기존의 아연과 습식프로세스를 대체하기 위해 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)을 적용하여 친환경 표면

Collection

처리 프로세스에 의한 고내식 특성의 막 제작을 시도하였다. 즉, 여기서 코팅재료로 선정한 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)은 전기화학적 활성도가 높은 금속으로 강재에 코팅되어 모재(Fe)가 노출 될 경우에 아연(Zn)과 유사하게 우수한 희생양극적 역할이 기대된다. 또한 대기환경 중 노출되었을 때 알루미늄(Al)은 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 마그네슘(Mg)은 산화마그네슘(MgO) 및 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)과 같은 치밀한 보호성 산화피막(oxide film)이 형성되어 배리어(barrier) 효과에 의한 내식성이 기대된다[16]. 그러므로 여기서는 이와 같은 방식 특성이 기대되는 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)을 이용하여 막의 두께비율과 성분 분포를 고려하여 Al-Mg 다층막을 제작하였다. 이와 같이 제작된 막에 대해서는 모폴로지(morphology), 조직(structure), 조성분포(composition distribution) 및 결정학적 구조(crystal structure)를 분석함은 물론 염수분무-내식성 평가(salt spray test)를 실시함으로서, 제작조건에 따른 막의 재료특성과 내식성과의 상관관계를 해명하고자 하였다. 그리고 일부 선정된 코팅막에 대해서는 일정온도 조건 중 열처리를 실시함으로서, 금속간화합물(intermetallic compound)의 형성에 따른 내식성도 비교 검토하였다.

이상의 연구를 통하여 본 연구에서는 고내식 특성을 갖는 환경 친화적인 Al-Mg 코팅막 재료 설계에 대한 기초적인 응용 지침을 제시하고자 하였다.

1.2 연구 방법 및 범위

본 연구에서는 고내식 Al-Mg 막의 설계를 목적으로 환경 친화적인 PVD 진공증착법을 이용하여 강판상에 3 ㎛ 두께의 Al/Mg 다층막을 Al과 Mg의 두께비를 달리하여 제작하였다. 또한 제작된 막에 대해서는 표면 및 단면 모폴로지 관찰과 단면 깊이 별 원소조성 그리고 결정구조 분석을 시행하고, 염수분무시험 등을 통하여 내식성을 비교 평가하였다. 또한 본 실험에서 제작한 막들 중 내식성이 양호한 일부 조건의 막에 대해서는 더욱더 내식성 향상을 고려하여 400 ℃ 온도 중 여러 가지 시간 별로 열처리를 실시하고, 이에 따라 형성된 금속간화합물이 내식성에 미치는 관계도 고찰하였다. 본 논문의 연구 방법 및 범위에 대한 주요 내용은 다음과 같다.

Collection

- 건식 PVD 프로세스에 의한 박막제작 기본이론 및 내식성 평가 기술
  2장에서는 건식 PVD 프로세스에 의한 박막의 제작 기술과 기초이론, 박막형성 메커니즘 및 내식성 평가를 위한 기본적인 부식 이론을 정리하여 기술하였다.

- 진공증착법에 의해 제작된 코팅막의 분석 및 평가 방법 설명
  3장에서는 전자빔 증발원 방식의 진공증착법을 이용하여 제작한 Al-Mg 막에 대한 내식성을 평가하기 위한 시험편을 다음과 같은 시험 종류 별로 제작하고 각각에 대한 내식성 평가 방법을 설명하였다.
  - 염수분무 시험(KS D 9502)
  - 염수분무 환경 중 침지 자연전위 측정
  - 전기화학적 양극 분극

  또한 본 실험에서 제작한 코팅막의 조성과 조직 및 결정구조를 SEM(scanning electron microscope), GDS(glow discharge spectroscope), XRD(x-ray diffraction) 등의 분석 장비를 이용하여 막 재료의 모폴로지 관찰, 성분분포 및 결정배향성을 분석하는 방법을 기술하였다.

- Al-Mg 코팅막의 재료구조 분석 및 내식성 평가 결과 고찰
  4장에서는 코팅막의 종류에 따른 재료구조 분석 및 내식성 평가 결과를 기술하고 그 방식 메커니즘에 대하여 고찰하였다.

- Al-Mg 코팅막의 내식성에 대한 종합결론 제시
  5장에서는 이상에서 실험 연구한 결과들을 정리하고, 고내식 Al-Mg 코팅막 제작에 관한 기초적인 설계 지침을 제시하였다.

Fig. 1.1에서는 본 연구의 흐름도를 나타낸다.

Collection

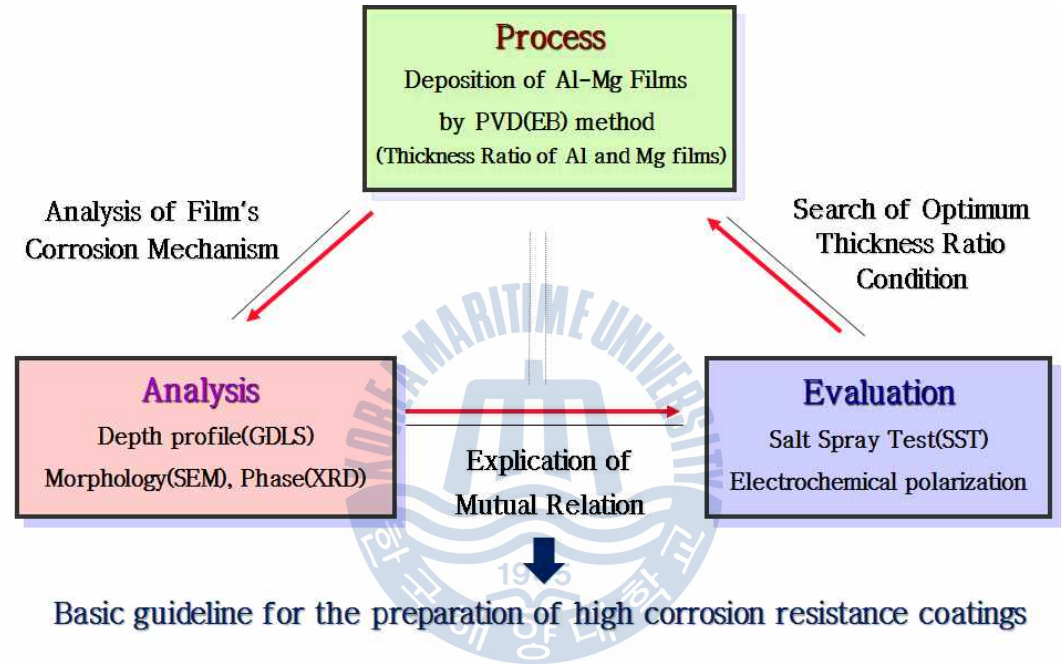


Fig. 1.1 Flow diagram of this study

Collection

제 2 장 이론적 배경

2.1 건식 PVD 프로세스에 의한 표면처리

2.1.1 진공 및 플라즈마의 이용

표면처리(surface treatment)에 이용되는 플라즈마(plasma)는 불활성 기체 가스와 반응성 가스를 일정한 진공상태로 유지한 금속 혹은 유리 용기(진공용기, 챔버) 내에 유도된 방전가스 플라즈마이다. 플라즈마는 용기 내에 설치한 전극 사이에 인가되는 직류전계, 고주파 및 마이크로파 전력 등에 의해 가속된 전자와 가스 분자의 충돌전리에 의해 생성된다. 또한 플라즈마 생성 방식에 따라 고주파 플라즈마, 마이크로파 플라즈마 등으로 구분된다. 플라즈마 내에는 이온, 전자 외에 여기상태의 원자, 분자 혹은 분자의 해리에 의해 발생한 중성의 활성종(radical) 등이 존재하고 있고, 전리와 재결합이 평형상태로 있는 입자집단이다. 생성된 플라즈마 내 입자의 온도는 Fig. 2.1에 나타난 것과 같이 방전기체의 압력에 따라 변화한다. 이 중에서 표면원자의 방전이나 화학반응의 촉진 등에 이용할 수 있는 것은 저온 플라즈마 또는 비평형 플라즈마라고 하는 100 Pa보다 낮은 압력에서 발생하는 플라즈마이다. 이 저온 플라즈마 내에서 이온의 온도는 주위의 온도와 가까운 반면에 전자의 온도는 상당히 높은 상태로 있다.

플라즈마 내의 이온은 물질고유의 성질과 함께 운동에너지, 운동량 및 전하를 기판에 가속시킨다. 따라서 막 형성을 행하는 이온이 갖는 운동에너지는 막 형성의 초기 단계에서 핵 생성, 핵 성장 및 핵의 응집작용을 촉진하는 효과가 있다. 이것은 어느 정도까지 가속전압을 증가시키면, 기판 상에서 핵 밀도가 증가하는 효과가 크게 된다. 또한 이것은 이온 운동에너지의 효과로써 표면청정, 에칭, 부착력 증가와 결정성, 결정배향성 및 모폴로지를 변화-개선시키는 스퍼터(sputter)효과가 있다. 이것은 보통 물리증착(0.1~0.5 eV)이나 화학적 흡착(1~8 eV)이 되는 표면에 적당한 입사 에너지를 선정하여 표면의 손상을 적게 하면서 청정화하는 것이

Collection

가능한 특징을 갖는다. 이와 같은 적당한 이온 충돌은 결정핵 생성 및 성장을 촉진하고, 막 생성의 초기단계에 효과적으로 작용한다. 즉, 이것은 핵의 생성과 성장에 있어서 막의 모폴로지 및 결정 배향성 등의 변화는 물론 이동 확산성 향상에 영향을 주는 이온주입효과, 가열효과 및 이동효과가 있다. 특히, 여기서 이온은 성막 중 저온상태에서 화학반응을 촉진시키는 결과가 있고, 높은 온도의 전자는 약한 표면에서 전자효과에 의한 반응 및 활성화 석출 막 제작에 따른 양극반응 촉진 등의 효과가 있다.

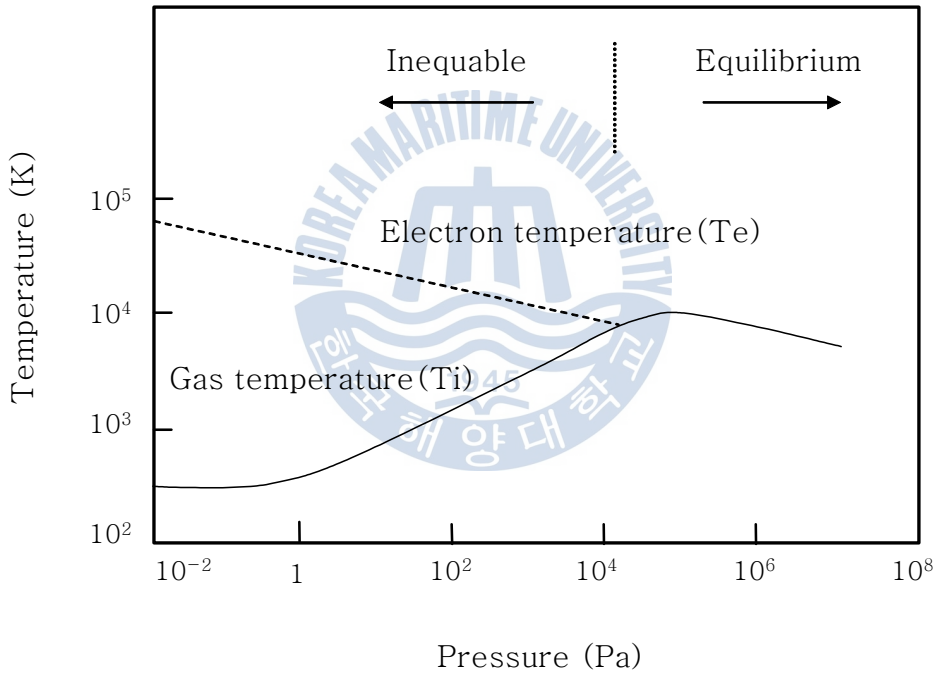


Fig. 2.1 Relation of pressure and temperature at plasma

Collection

2.1.2 건식 PVD 프로세스의 종류와 특징

건식 프로세스(dry process)는 습식 프로세스(wet process)와 대비되는 것으로 진공 또는 특정한 기체 분위기에서 물질을 증발시키거나 원자 단위의 입자를 이동시켜 막을 제작하는 기술이다. 이 중 물리적 증착(PVD, Physical Vapor Deposition)은 진공증착(vacuum evaporation), 이온 플레이팅(ion-plating), 스퍼터링(sputtering) 및 이온빔 증착으로 구분된다. 진공증착의 증기는 직접저항, 복사, 전자빔, 레이저 빔 또는 아크방전에 의해 가열된 소스(source)에 있는 재료에서 만들어 진다. 일반적으로 이러한 공정은 증발 기화된 원자들이 기판에 응축되기에 앞서 충돌 없는 이동을 할 수 있도록 진공상태(10^{-5} ~ 10^{-6} torr)에서 이루어진다. 또한 이온 플레이팅은 일반적인 증발법과 유사한 방식으로 기화되지만, 기판으로 가는 도중에 기체의 글로우 방전(glow discharge)을 통과하므로 기화된 원자들의 일부가 이온화(ionization)된다. 그리고 스퍼터링 공정은 방전에서 생성된 양의 기체이온들이 타깃(target)을 두들겨서 원자들을 기상으로 보낸 다음에 기판에 증착하는 방법이다.

Table 2.1 Various functions of thin film prepared by dry processes

Dry process	Physical vapour deposition (PVD)	Vacuum evaporation
		Sputtering
		Ion plating
		Ion beam implantation
	Thermal spray	Atmosphere
		Vacuum
	Chemical vapour deposition (CVD)	Thermal CVD
		Plasma CVD
		Photo CVD

Collection

이러한 PVD 공정은 코팅막의 두께가 수 ㎛정도 일지라도 막의 조성에 있어서 금속이나 합금, 화합물, 세라믹 및 유기고분자 등의 다양한 종류의 피막을 용이하게 제작할 수 있으며, 폐수나 유해가스를 배출하지 않는 환경 친화적인 프로세스이다. 진공증착, 스퍼터링, 이온플레이팅의 세 가지 코팅 프로세스는 목적에 맞는 성막조건을 얻기 위해 각각의 특징을 개선하거나 보충하는 방법을 사용한다. 최근에는 간단한 진공증착 중 특정 반응성 기체와 금속성기체를 반응시켜 합금과 화합물을 증착시키는 반응성 PVD 프로세스 등 여러 가지 프로세스가 개발되어 있으며, 진공증착법을 제외한 대부분의 PVD법에서는 모재와의 밀착력 향상 등 코팅막의 성능 향상을 위해 플라즈마를 적극 이용한다.

가) 진공과 PVD 장치

증착 프로세스는 10^{-4} ㎩까지 낮은 압력의 저진공 중에서 행하는 것이 일반적이고, 이것을 진공증착이라고 부른다. 여기서 ㎩(파스칼)는 SI계 압력의 단위로써, N/㎡의 것이다. 기상정보 등에서 사용되는 1013 ㎬ = 1.013 × 10^5 ㎩ 기압이라는 용어는 우리의 생활환경에는 물체표면의 1 cm^2 정도에 약 1 킬로그램 중의 힘이 작용하고 있다는 것을 의미한다. 그러므로 10^{-4} ㎩의 진공에는 대기의 기체가 1 ppb(10 억분의 1)로 되는 상태로 있는 것이다. 옛날에 사용한 진공의 압력은 수은주의 높이를 표준으로 하여 측정하는 것이 많았기 때문에 Torr라는 단위를 많이 사용하였다. 이 경우에 대기압은 760 Torr로 되며, 이들 압력은 1 ㎩ = 0.0075 Torr(1 Torr = 133 ㎩)로써 환산한다.

증착을 진공환경에서 하는 첫 번째 이유는 대기에 포함된 산소나 물 등의 불순물이 막에 침입하는 것을 방지하기 위해서이다. 기체분자가 단위면적의 표면에 단위시간 동안 입사하는 개수는 기체분자의 공간밀도와 속도의 크기에 비례한다. 기체분자의 질량수를 M, 압력을 P, 온도를 T 로 한다면 물체표면에의 입사속도 J 는

$$J(m^{-2}s^{-1}) = \frac{2.6 \times 10^{24} \times p(Pa)}{\sqrt{M \times T(K)}} \quad \text{---------- (2.1)}$$

Collection

로 나타난다. 이 식에 의하면 실온에서 10^{-4} ㎩의 진공에는 물체표면에 2.8 × 10^{18} 개/㎡의 밀도로 공기의 분자가 입사하는 환경, 즉 물체의 표면원자 1개의 주위에 매초 1개 정도의 산소 또는 질소분자가 도달하는 환경에 있는 것을 알 수 있다. 코팅막에 불순물이 침입하는 경우를 생각하면, 오염원으로 되는 기체분자의 입사빈도와 막의 퇴적속도와의 비율이 중요하다. 예를 들면 99% 이상의 순도의 알루미늄 박막을 0.2 ㎚/s (매초 약 1원자 층이 성장하는 속도)로 증착하기 위해서는 산소의 분압(성분별 압력)은 10^{-6} ㎩이하로 하지 않으면 안 된다.

증착을 진공 환경에서 하는 두 번째 이유는 증발원자가 기판에 이동하는 도중에 기상의 분자에 의해 방해받지 않기 위해서이다. 증발원자가 공간을 충돌하지 않는 이동거리(평균자유행정:λ)는 기상분자의 공간밀도에 반비례한다. 즉, 압력에 반비례한다. 실온부근의 질소분자의 평균자유행정을 예로 들면 다음과 같다.

$$\lambda(m) = \frac{7 \times 10^{-3}}{p(Pa)} \quad \text{----------(2.2)}$$

즉, 압력이 10^{-4} ㎩로 되면 분자는 평균적으로 70 m는 충돌하지 않고 비행할 수 있다. 증발원과 기판과의 거리가 λ의 1/100정도라면, 증발한 원자의 99%는 도중에 산란되지 않고 기판에 도달한다. 보통의 진공증착에서는 이 압력의 조건을 충분히 만족하지만 스퍼터링, 이온 플레이팅 및 반응성 증착 등 압력이 높은 경우에는 증발물질이 기판에 도달하게 되는 확률이 낮아지고, 합금이나 화합물의 구성원소비가 변하는 등의 영향이 있다. 또한, 증발원자의 운동에너지가 기상분자와의 충돌에 의해서 도중에 손실되기 때문에 기판표면에 도달하기까지 운동에너지가 낮아지게 된다. 따라서 압력이 높게 되면 증발원자 상호간에 기상중에서 충돌하는 것에 의해 미립자나 클러스터(cluster)가 형성된다.

일반적으로 진공증착장치의 구성은 진공용기 내에 증발원, 기판전압, 증착모니터 등이 배치된다. 진공용기의 체적은 실험실 수준에서는 수십 리터(ℓ)정도로 있지만, 산업설비에는 작은집 정도의 크기인 1만 리터(ℓ)를 넘는 것도 있다. 진공환경의 모니터링은 전리진공계나 질량분석계가 사용된다. 기체분자를 이온화하여 전류를 측정하는 것에서 분자의 공간밀도를 알게 되고 이것을 압력으로 계산할 수 있다. 증발원에는 수냉하는 허스(hearth)위의 증발재료에 3~10 eV에

Collection

가속한 전자선을 집속시키는 전자빔 증발법이 주로 사용된다. 전자의 운동에너지는 직경 1 ㎜ 정도에 집중된 초점이 증발재료 위에서 모두 열로 변화한다. 증착을 하기 위해서는 Fig. 2.2에 나타난 바와 같이 증발재료를 1 ㎩정도의 증기압을 나타내는 온도(증발온도)까지 가열한다. 전자빔을 집속시키면 대단히 높은 온도가 쉽게 얻어지므로, 고융점의 금속이나 세라믹 등의 증기압이 낮은 물질도 증발시킬 수 있다. 따라서 녹기 어려운 재료에는 빔(beam)의 과도한 집중으로 전자빔이 닿는 부분만이 증발해서 구멍이 생기기 때문에 초점위치를 이동시키면서 증착한다.

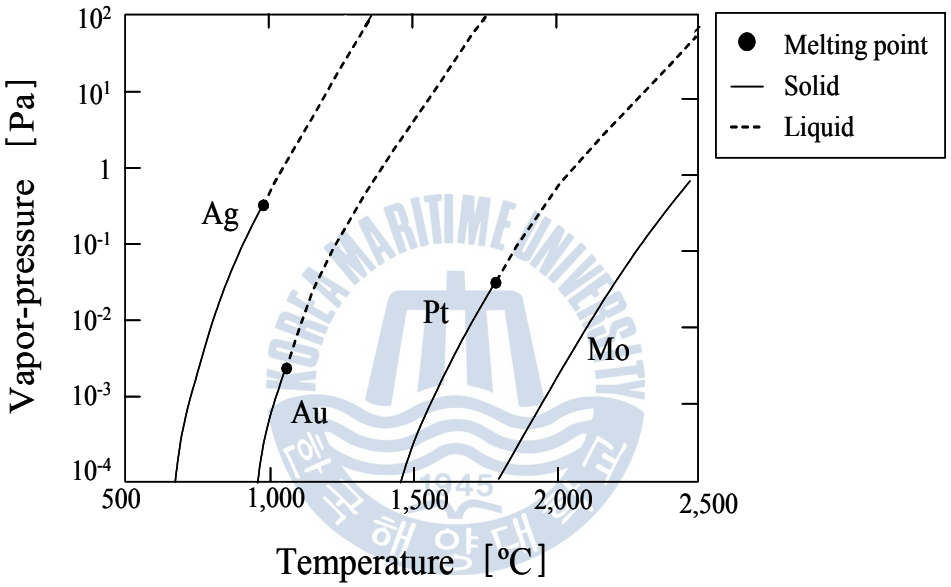


Fig. 2.2 Relation of temperature and Vapor-pressure in metal

특히 증발방법 중에는 증기압이 낮은 재료에는 사용하지 않지만 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta) 등의 고융점 금속보트 위에 모아서 통전 · 가열시키는 방법도 있다. 그러므로 증발재료에 따라서는 코일금속과 합금화해서 녹는 경우도 있다. 알루미늄, 탄소(graphite), 질화붕소(BN) 등을 발열체에 셋팅(setting)하는 소량의 증착인 경우에는 큰 선재의 필라멘트나 코일을 사용하는 등의 방법도 다소 필요하게 된다. 또한 증발재료를 석영이나 질화붕소(BN)로 된 도가니에 넣어서 가열시키는 방법도 있다. 그리고 증발방법 중에는 도가니의 구멍을 모은

Collection

Knudsen · Sell 이라고 칭하는 방식이 있는데 이것은 증발속도가 안정하고 제어성이 좋기 때문에 분자선 기술에 주로 사용된다.

또한 진공 중 증착하는 분야에서는 단위시간 동안 기판 상에 증착되는 원자의 양을 증착속도(deposition rate)라고 한다. 이 증착속도의 측정에는 수정으로 된 얇은 판을 검출기로써 사용하는 막 두께 측정기를 사용한다. 이 방법은 수정의 표면에 누적된 막의 두께(단위면적 당 질량)에 비례하여 수정판의 발진주파수가 내려가는 원리를 이용하고 있다. 또한 질량분석기는 기상원자의 공간밀도를 측정함으로서 원자의 속도(velocity)가 떨어지는 원리를 통해 증착속도를 구할 수 있다. 이 질량분석기는 다수의 원자종이 동시에 증착하는 경우에 주로 사용된다.

증착을 하는 순서는 우선 증착속도를 일정하게 만들기 위해 증발원의 온도를 조정한다. 온도가 일정하게 되면 셔터(shutter)를 열고 목적하는 막 두께가 되기까지 진행한다. 양산용 증착장치에는 여러 개의 펌프가 구분 설치된 다수의 진공용기를 사용하며, 기판의 세팅, 진공배기, 이송, 증착, 꺼냄의 과정이 연속적으로 진행된다.

나) 막의 형성과정

박막이라고 하면, 단순히 벌크(bulk)재료를 코팅한 것을 많이 상상하지만 PVD법에서는 열적인 비평형 상태에서 기상원자가 응축하므로 열평형 상태에서 존재하지 않는 구조나 조성을 가지는 물질도 제작할 수 있다. 코팅의 상태를 평가-구별하기 위해 증착한 막을 분석하여 보면, 그 막들은 진공환경, 증착속도 및 기판온도 등의 증착조건에 따라서 다양한 구조나 물성을 나타낸다. 목적으로 하는 막을 정도 높게 제작하기 위해서는 증착하는 도중에 막의 특성을 모니터할 필요가 있다. 연구용도로서 막의 결정성이나 배향성을 분석하기 위해서는 XRD(X-ray diffraction) 분석방법이 많이 이용되고, 물성평가방법으로서는 그 목적에 따라 전기저항, 광흡수(혹은 반사) 스펙트럼 및 편광해석 방법 등이 사용된다.

일반적으로 기판 표면에 도달한 원자는 처음에 큰 운동 에너지를 가지고 있고, 기판표면에 완만하게 도달해서 모재표면 위를 어느 정도 충돌한다. 이것을 표면이동(migration)이라고 부른다. 도달한 원자는 모재 위를 이동하면서 대부분의 에너지를 소실하고, 일정시간이 지난 후 고정된다. 원자 에너지가 큰 경우 또는

Collection

기판온도가 높은 경우에는 모재원자와의 밀착-속박은 작게 된다. 즉, 이 경우에는 긴 거리를 이동할 수 있어서 안정한 위치에 도달할 가능성이 높기 때문에 결정성이 좋은 피막을 형성할 수 있다. 그러나 기판온도가 지나치게 높은 것은 좋지 않다. 이와 같은 경우에는 도달한 원자끼리 계속 응집해서 큰 입상으로 되고, 기판원자가 산란할 수 있으므로 구조적인 결함이 될 수가 있다. 그러므로 목적하는 양질의 막을 제작하기 위해서는 보다 좋은 성막조건을 예비실험하며 시행착오도 주지-확인해야 할 필요가 있다.

또한, 증착은 처음부터 마지막까지 성막조건을 일정하게 유지하는 것이 기본이다. 그러나 막 형성 초기에 있어서의 이종금속기판 상 증착입자의 거동과 막 두께가 1 ~ 10 ㎚ 이상의 동종증착입자가 막으로 된 상태에서 증착입자의 거동은 같지 않다. 증착 막의 성장과정에서 적절히 성막조건을 조절하는 것도 가능하지만, 가능한 증착 조건을 일정하게 유지하는 것이 이상적이다.

다) 진공증착(vacuum evaporation)

물질을 가열-증발시켜 박막을 제조하는 방법을 증발법 또는 진공증착(vacumm evaporation)이라고 하며, 증발법에 사용되는 증발원에는 저항가열 증발원, 전자빔 증발원 및 유도가열 증발원 등이 이용되고 있다. 증발원이란 물리적증착 공정에서 증발물질을 증기화 시키기 위한 소스(source)를 칭한다. 여기서는 크게 가열을 이용한 열 증발원, 운동량 전달에 의해 증기화시키는 스퍼터링 증발원 및 아크에 의해 증기를 발생시키는 아크 증발원으로 구분할 수 있다. 여기서 열 증발원은 직접 또는 간접적인 방법으로 증발 물질을 고온으로 가열하여 증기화시키는 방법을 말한다. 이러한 열 증발원에는 저항가열 증발법, 전자빔 증발원 및 유도가열 증발법 등이 있다. 실험실에서 주로 사용되는 저항가열 증발법과 전자빔 증발법의 원리에 대하여 간략히 살펴보면 다음과 같다.

우선, 저항가열 증발(resistance heated evaporation)은 융점이 높은 내화물 금속 등을 통전 가열하여 그 안에 담긴 증발물질을 증기화 시키는 방법이다. 이 방법은 융점 또는 반응성이 낮은 금속의 경우에는 용이하게 증발이 가능한 반면에 반응성이 높은 물질을 증발할 경우에는 증발원이 쉽게 파손되거나 증발량이 일정하지 않아서 박막의 정밀한 제어가 어렵다. 또한 이것은 증발원 전체가 가열되기 때문에 피막층의

Collection

오염이나 고융점 물질의 증발이 곤란하다. 한편, 전자빔 증발원은 상기와 같은 저항가열 증발원의 문제를 고려하여 현재 가장 널리 이용되고 있는 증발법 중의 하나이다. 이 전자빔 증발(electron beam evaporation)은 냉각이 가능한 도가니(crucible)에 증발물질을 담고 고전압의 전자빔 또는 전자총이라 부르는 전자발생원에 의하여 물질을 가열시켜 증발시키는 방법이다. 이것은 고순도의 막 제작이 가능하고 증발물질의 교체가 용이하며, 고속으로 증발이 가능함은 물론 다층막의 제작이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 또한 이러한 전자빔 증발원은 거의 모든 종류의 물질에 대하여 증발이 가능하며, 증발물을 담는 용기가 냉각이 되고 있으므로 용기가 가열되지 않아 순도가 높은 피막 제작이 용이하다. Fig. 2.3은 전자빔 증발원의 개략도를 나타낸 것이다. 여기서 전자빔은 열전자 방출을 위한 필라멘트와 방출된 전자를 집속하고, 도가니에 위치하도록 제어하는 영구자석, 전자빔의 위치와 스캔(scan) 범위를 제어하는 전자석 및 냉각이 가능한 도가니로 구성되어 있다. 필라멘트에는 수 kV 이상의 음전압이 인가되어 전자를 가속시키며, 이 가속전압과 전류가 증발물질을 가열하는 에너지로 작용한다.

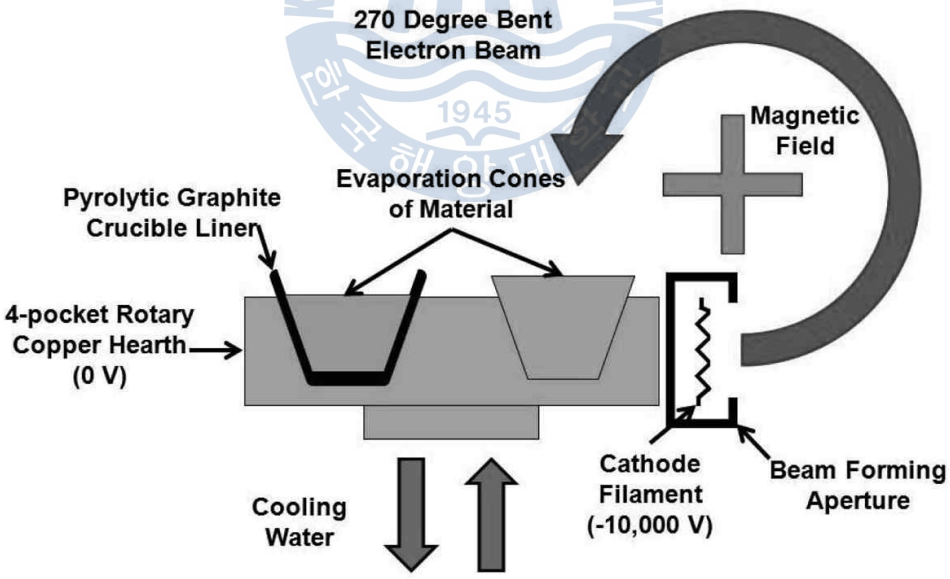


Fig. 2.3 Schematic diagram of electron beam evaporation source

Collection

2.2 코팅 박막의 형성

2.2.1 박막의 개요와 특징

박막은 통상 두께가 수 마이크로(μ) 이하의 피막을 가리킨다. 박막은 수면에 뜨는 유막과 같은 액체 박막(thin liquid films)과 고체 박막(thin solid films)으로 구별된다. 액체 박막은 벤저민 프랭클린(Benjamin Franklin)이 유막 상에서 발견하였고, 고체 박막은 액체박막보다 그 역사가 짧다. 고체박막은 1852년에 R. W. Bunsen과 W. R. Grove가 각각 화학반응 및 글로우 방전(glow discharge)으로 형성된 고체 박막을 발견하면서 그 역사가 시작된다. 고체박막은 통상 원자 혹은 분자상의 증발입자를 평면이 평활한 기판 위에 침착되는 소위 증착(deposition)이라 고하는 원자적 과정을 거쳐 형성된다. 이 고체박막을 보통 박막이라고 부른다. 박막에는 아직 미지의 연구 분야도 다수 남아 있으며 박막 혹은 박막화 기술은 이들 재료 혹은 장치의 개발과 불가분의 관계가 되었다.

최근에는 초고압, 초고온의 극한 상태나 우주공간의 무중력 상태와 같은 특별한 환경에서 새로운 재료를 합성하거나 재료를 가공하는 것에 의해 종래의 재료 프로세스 기술에서는 얻어지지 않았던 특별한 재료를 합성하고 그것을 전자 장치에 응용하는 시도가 왕성하게 진행되고 있다. 재료를 박막화함으로서 재료 응용면에서 기대되는 내용으로는 박막을 형성하는 과정에 있어서 벌크(bulk)와는 다른 박막 고유의 특성과 벌크 재료를 박막화하는 것에 의해 발생하는 형태효과, 전자 크기효과 등이 있다. 이러한 벌크재료의 합성에 사용하는 원재료의 입자 크기는 최소한 0.1 ~ 1 ㎛ 정도에 해당한다. 한편, 일반적으로 박막은 그 크기가 1 Å (1Å = 10^{-4}㎛)정도의 원자 혹은 분자의 초미립자로부터 성장한다.

박막은 기계적 특성, 초전도, 자성 및 광학적 특성이 벌크와는 다른 특성을 나타낸다. 예를 들면, 박막은 10^{9} ~ 10^{10} dyne/㎠ 이라는 내부응력과 고밀도의 격자결함을 함유하고 있다. 이 격자결함의 밀도는 결함이 가장 작은 단결정막에서도 10^{11} dyne/㎠ 정도이다. 이와 같은 고밀도의 결함이 박막 중에 고정되어 있기 때문에 박막의 저항력은 벌크의 약 200배에 달한다. 이와 같은 박막 중의 격자결함은 박막 내의 전자 이동도를 현저하게 감소시킨다. 또한 박막은 통상 기판상에 형성되기 시작하면서 기판과 박막의 열팽창 차이에 의해 열이 가해질 때 박막에 큰

Collection

응력이 발생된다. 이 응력 때문에 박막에서는 전이온도가 벌크보다 상승한다.

지구 재생계획에 일환으로 생각해보면 재료의 박막화는 반드시 필요한 내용이다. 즉, 우리들 주변의 생활물자를 보면, 그 구성 재료 특성이 그 모체의 구조재료보다도 표면의 재료특성으로 결정되는 경우가 많다. 따라서 특성상 유해 혹은 자원이 부족한 재료가 필요한 경우는 이들 재료의 사용을 표면 피복만으로 한정하고, 모재는 무공해로 더욱 자원이 풍부한 재료를 사용한다면 원재료 → 가공 → 사용 → 폐기라고 하는 제품의 라이프 사이클(life cycle)에 있어서 지구상의 자원 소비가 최소로 될 것임은 물론, 이들의 사이클에 부수하여 발생하는 공해도 최소가 될 것으로 예상된다.

2.2.2 박막의 형성 메커니즘

가) 종래의 이론

박막 형성과정의 3가지 단계는 기체상태의 형성, 증발원으로부터 발생한 기체의 기판 상 이동, 기판 상 박막의 성장으로 나누어진다. 여기서 막 형성 초기 과정에서는 기판에 도달한 원자와 이온이 기판 표면상에 평균체류시간 동안 표면확산(surface diffusion) 혹은 표면이동(surface migration)을 하며 움직이고 일부 입자는 다시 챔버 내로 재증발 한다. 여기서 원자나 이온은 기판 표면에 머무르는 동안 다른 원자 혹은 원자집단과 충돌, 합체(coalescence)하여 막이 성장 축적된다. 일반적으로 박막의 초기형성 과정은 다음의 3가지 기본형으로 분류되며, 그 모식도를 Fig. 2.4에 나타내었다. 각각의 형성 과정에 대하여 간단히 살펴보면 다음과 같다.

(1) 3차원 핵생성(도상성장) : Volmer - Weber형

기판상 여러개의 원자나 이온이 모여 핵으로 성장하고, 점점 많은 원자나 이온이 모여 서로 접촉, 융합하여 곧바로 연속적인 막으로 성장한다. 형성 초기 막의 결정성은 3차원 핵으로 성장하여 3차원 핵생성이라고도 한다. 대부분의 증착막은 이 양식에 의거하여 형성된다. 증착원자와 기판 원자보다 증착원자끼리 상호작용이 강한 경우에는 이러한 성장양식을 취하게 된다.

Collection

(2) 단층상핵형성 : Stranski - Kratanov형

초기에 증발원으로부터 이동해온 원자나 이온이 동시에 기판표면에 단원자층(2차원)을 형성하고, 그 위에 3차원적으로 핵이 성장하여 연속막으로 형성된다. 반도체표면 상에 금속원자의 흡착을 시작하는 많은 경우가 이 양식에 의거하여 형성된다.

(3) 단층성장 : Frank-Van der Merwe형

초기부터 단원자 층의 막이 형성되고, 단원자층이 중첩되어 형성된다. 이 형성양식은 기판과 증착원자간의 상호작용이 강한 경우에 일어나기 쉽다. 따라서 금속이나 반도체 기판상에 금속 이나 반도체의 에피택시얼(epitaxial) 성장 경우가 이 양식에 의거하여 형성된다.

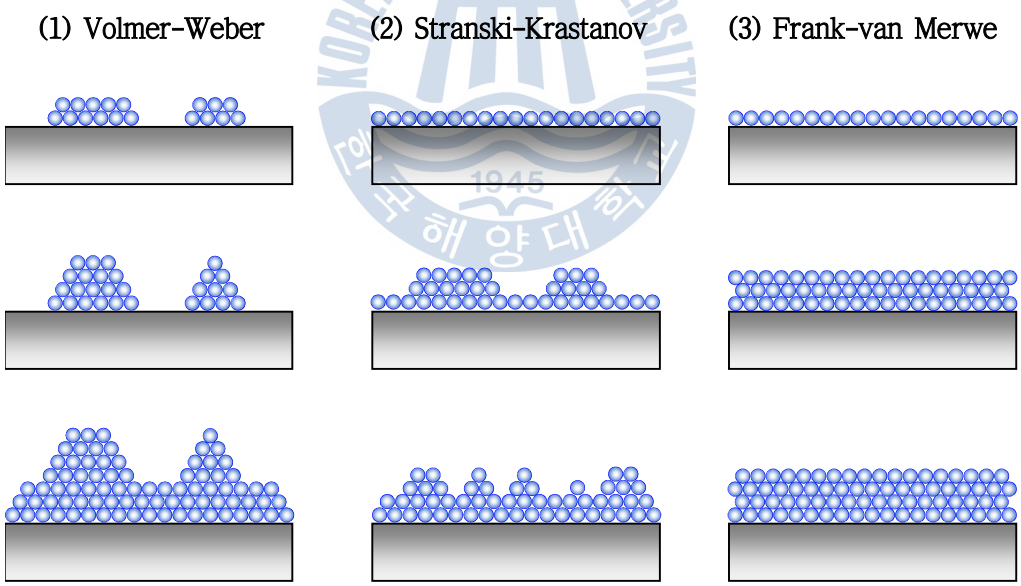


Fig. 2.4 Illustrations of basic growth modes including (a) Volmer-Weber(island), (b) Stranski-Krastanov, (c) Frank-van Merwe(layer-by layer)

Collection

2.3 내식성 표면처리강판

'녹' 은 금속의 부식생성물(corrosion products)로써 우리의 일상생활에서 흔하게 볼 수 있다. 대표적으로 철의 경우, 대기나 물 등의 부식 환경에 의해 쉽게 부식되어 녹이 발생하는 것을 흔히 볼 수 있다. 일반적으로 부식에서 금속을 보호하기 위해서는 부식성의 환경에서 금속을 격리(피복)하는 것이 간단하고, 일반적인 방법이다. 자동차의 도장, 수도관의 도금 등이 그 예이고 오래전부터 사용되어진 방식방법이다. 따라서 최근에 있어서는 플라즈마나 이온 및 레이저를 이용한 박막형성기술 즉, dry Processes가 재료의 내식성을 보호 · 개선하기 위한 새로운 표면 피복법으로 주목받고 있다.

한편, dry Processes에 의해 금속을 부식에서 보호하는 방법 중에서도 물리적인 방법을 사용하는 PVD법에 의한 피복처리는 비교적 저온에서 행할 수 있고, 동시에 내식성이 우수한 각종의 막을 용이하게 형성할 수 있는 특징을 가지고 있다. 화학적 방법을 사용한 CVD법에 있어서도, PVD법에 비해서 일반적으로 처리온도가 높은 결점이 있지만, 피처리재의 종류에 따라서는 용이하게 내식성(환경차단성)이 우수한 피막을 형성하는 것이 가능하게 된다.

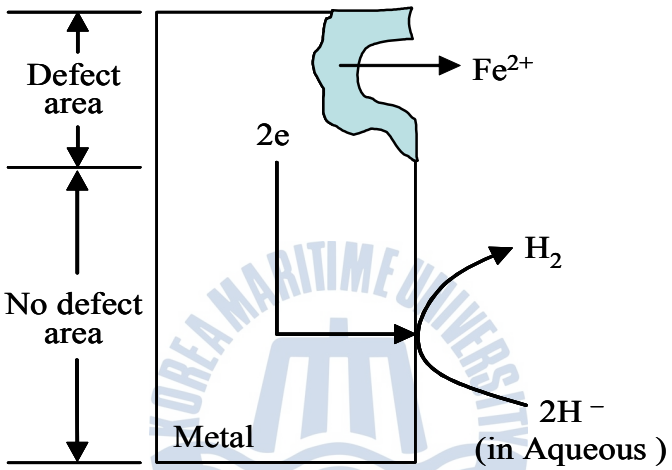
2.3.1 전기화학적 부식

녹(rust)은 금속이 부식하는 것이고, 부식(corrosion)은 결정격자의 금속이온이 수용액 중에 수화이온으로 이동하는 것에 의해 발생한다. 예를 들어 전해질 용액에 2개의 전도체금속(전극)을 연결하여 침지시키면, 하나의 전극에는 화학적인 산화반응(anode reaction)이 일어나고, 다른 전극에는 환원반응(cathode reaction)이 일어난다. 여기서는 산화반응이 일어나는 전극을 양극(anode), 환원반응이 일어나는 전극을 음극(cathode)이라고 하며 전기화학적으로 구별한다. 여기서 금속의 부식은 양극에서 발생한다. 즉, 양극반응에서 발생한 금속의 부식생성물이 녹이 되는 것이다.

1개의 금속을 전해질 용액에 침적한다고 해도 부식은 동일하게 일어난다. 일반적으로 금속의 표면에는 많은 불순물이나 결함이 존재하고 있다. 이 불순물이나 격자결함이 존재하는 불균질부와 이 이외의 다른 균질부 사이에 양극과 음극의 국부전지가 형성된다. 이때 이와 같은 경우의 금속표면이 건조하게 있을 때에는

Collection

국부전류가 흐르지 않고 부식반응이 진행되지 않지만, 표면이 젖어서 양극과 음극 사이에 전류가 흐르는 조건이 만족된다면 이에 동반하는 화학반응에 의해 금속은 부식된다. 예를 들어 염산(HCl)이나 황산(H_2SO_4)과 같은 산성의 수용액에 철(Fe)을 침적시키면, Fig. 2.5와 같이 철은 수소가스(H_2)를 발생시키고 Fe^{2+}이온으로 용출해서 결국 손실된다.



Anode reaction : $[Fe^{2+} + 2e]_{metal} \rightarrow Fe^{2+}_{aq} + [2e]_{metal}$

Cathode reaction : $2H^{2+}_{aq} + [2e]_{metal} \rightarrow H_{2aq}$

Fig. 2.5 Electrochemical reaction of corrosion

Collection

이 현상은 다음과 같은 두 가지 반응으로서 진행된다.

$$〔Fe^{2+} + 2e〕_{metal} \rightarrow Fe^{2+}_{aq} + 〔2e〕_{metal} \text{ ------- (2.3)}$$

$$2H^{2+}_{aq} + 〔2e〕_{metal} \rightarrow H_{2aq} \text{ ---------- (2.4)}$$

여기서 (2.3)식과 같이 금속내에 전자를 잔류시키는 반응이 양극반응(산화반응)이고, (2.4)식과 같이 전자를 소비하는 반응이 음극반응(환원반응)이다. 음극반응으로서는 H^+ 이온의 환원 이외에 (2.5)식과 같은 O_2의 환원반응(2.5)이 일어날 수 있다.

$$1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-_{aq} \text{ ---------- (2.5)}$$

그 외의 산화제가 존재하는 경우에는 그것에 의한 환원반응이 일어난다. 양극반응에 의해 용출한 Fe^{2+} 는 용액의 pH에 따라 적정량으로 수화이온 Fe^{2+}_{aq} 로서 안정화해서 $Fe(OH)_2$ 또는 Fe_2O_3 등과 같은 녹(rust) 으로 변화한다. 또한 어느 물질의 표면에서 산소(O)와 혼합하는 과정을 산화(oxidation)라고 하고, 반대로 산화물에서 산소(O)를 빼앗아 가는 과정을 환원(reduction)이라고 한다.

$Zn + O \rightarrow ZnO$ ..... 산화
$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$ ..... 환원

그러나 더욱 일반적으로는 다음 식에서 나타나는 바와 같이 산소(O) 이외에 비금속원소와의 결합이나 H의 이탈도 '산화' 의 범위에 포함시키고 있다.

$Fe + S \rightarrow FeS$ ..... 철의 황화
$2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$ ..... 요오드화수소의 환원

이것은 일반적으로 설명하면 그 원소의 원자가 증가를 의미한다. 여기서 산화된

Collection

원소가 이온결합 하는 경우를 보면 원자가의 증가라는 것은 그 원소의 원자에서 빼앗기는 전자의 수가 증가되는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 여기서 산화는 원자에서 전자를 빼앗기는 과정이라고도 볼 수 있다. 또한 여기서 환원은 그 반대의 과정이라고 할 수 있다.

일반적으로 금속표면에 흡착한 산소분자의 피복율이 높아지게 되면 그 금속원자와 산소원자 사이에 명확한 결합으로 금속의 산화가 생성된다. 이러한 표면산화에 관한 반응 기구는 우선, 제 1 원자층의 산화가 끝나면 거의 흡착한 산소가 금속 안의 자유전자(free electron)를 양자역학적 터널링(tunneling) 효과에 의해서 받아들여 산소는 음이온이 되고, 이 음이온에 의한 강한 국부 전기장에 의해 금속 양이온이 금속 안에서 표면으로 빠져나와 산소원자와 결합한다. 즉, 2층의 산화층이 생성된다. 이와 같은 반응이 연속적으로 발생하여 산화층이 점차 두꺼워지게 되면 그 이후에는 산화를 방해하는 작용을 할 때가 있는데, 이와 같은 경우의 산화물을 보호적(protective)이라고 표현한다. 또한 산화에 의해 금속 표면에 생긴 산화물 층은 스케일(scale)이라고 하나 일반적으로 약 3,000 Å 이하 두께의 산화물 층은 산화막(oxide film)이라고 한다.

금속의 산화현상은 산화로 생긴 산화물의 성질에 따라 상당히 달라진다. 산화물이 금속에 밀착하지 않고 이탈할 때나 금속에 생성된 산화물로 인해 용적이 감소할 때에는 그 산화물이 금속표면을 완전히 덮을 수가 없으므로 그 금속표면은 계속하여 산화가 진행하게 된다.

금속에 산화물이 형성될 때의 용적변화는 다음과 같은 식으로 결정된다.

$$\text{용적비} = \frac{\frac{M}{D}}{\frac{m}{d}} = \frac{Md}{mD} \quad \text{---------- (2.6)}$$

M : 산화물의 분자량

D : 산화물의 밀도

m : 금속의 원자량 (산화물 1분자 중에 2개 이상의 금속원자를 품을 때의 합)

d : 금속의 밀도

Collection

Table 2.2는 금속이 산화할 때의 용적비이다. 이 값이 1보다 작을 때는 산화물 층이 다공질 상태로 되어 금속표면을 완전히 덮을 수는 없다. 이와 같이 산화막이 보호적이 아닐 때 산화막의 성장속도는 금속표면에서의 산화반응속도에 따라 결정된다. 따라서 일정온도에서는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dx}{dt} = A \qquad \therefore \ \chi = A \qquad \text{---------- (2.7)}$$

χ : 산화막의 두께, t : 시간, A : 상수

산화의 진행도는 시험편의 중량증가를 측정하여 단위면적당의 중량증가로 표시하는 일이 많다. 그 값은 산화막 두께의 증가에 따라 비례하므로 산화증가량을 W라 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$W = A't \qquad \text{---------- (2.8)}$$

Table 2.2 The rate of capacity for metal and oxide

Metal	Oxide	Md/mD	Metal	Oxide	Md/mD
Mg	MgO	0.85	Mn	Mn_2O_3	1.75
Al	Al_2O_3	1.38	Fe	Fe_3O_4	2.10
Zn	ZnO	1.41	Fe	Fe_2O_3	2.16
Ni	NiO	1.64	Mo	MoO_3	3.01
Cu	Cu_2O	1.71	W	WO_2	3.50

Collection

결국, 산화는 시간에 대하여 직선적 관계가 된다. 이것을 산화의 직선법칙이라고 한다. Fig. 2.6에서는 이러한 형태로 산화가 진행하는 Mg이나 알칼리금속 중 Mg의 산화시간에 따른 중량변화 그래프의 예를 나타내었다.

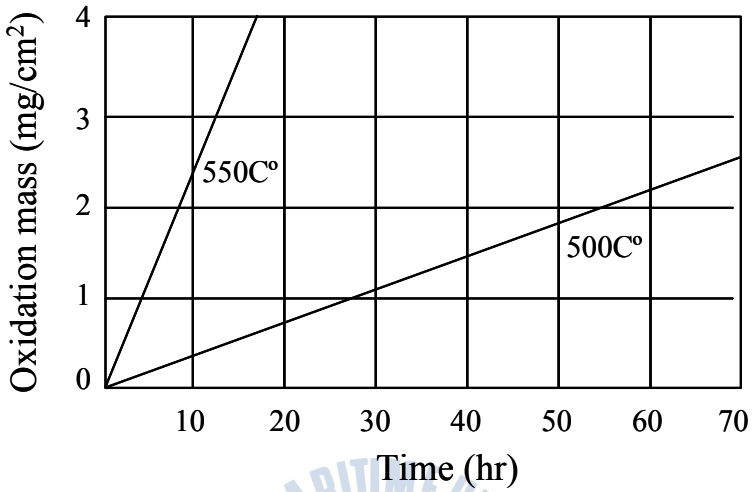


Fig. 2.6 Oxidation of Mg(atmosphere : O_2)

다음에 산화막이 보호적인 경우에는 산소(O)와 금속의 원자가 이 산화물 층을 확산하지 않으면 서로 접촉할 수 없다. 이때의 반응은 Fig. 2.7에 나타낸 바와 같이 금속원자는 산화물과 금속의 계면에서 전자를 잃어 이온화되고 산화물 층을 통하여 표면으로 확산한다. 한편, 이온화로 유리된 전자는 산화물 층을 통하여 표면에 이르고 여기에서 산소원자의 이온화를 돕는다. 이 산소이온은 산화물 층의 표면 근방에서 확산-도달한 금속이온과 결합하여 산화물을 형성한다.

이때의 산화막 성장속도는 산화물 층 내의 금속 또는 산소이온의 확산속도에 의하여 지배된다. 이온의 확산은 층 내의 이온 농도구배에 비례한다. 평형상태에서는 산화막 양측의 계면에서 이온의 농도 차는 일정하다. 여기서 산화막 내의 이온농도변화를 직선적으로 생각하면 Fig. 2.8에 나타낸 바와 같이 층 내의 이온 농도구배는 양계면에서의 이온농도차를 막의 두께로 나눈 것이 된다.

Collection

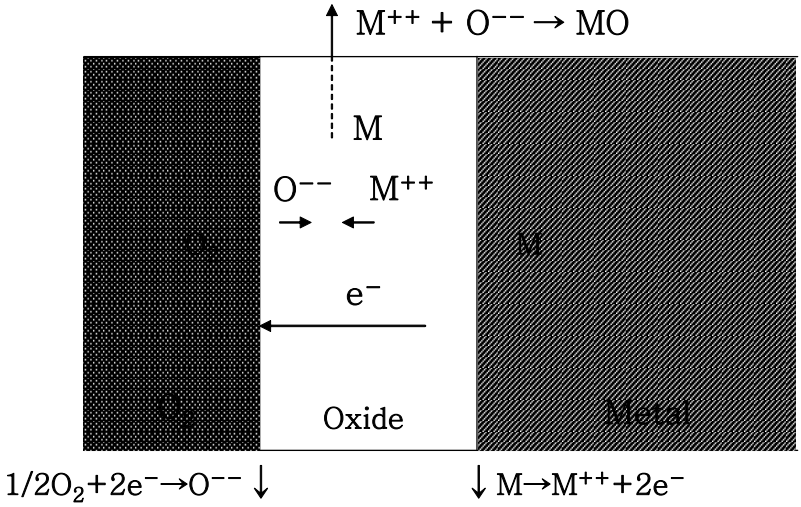


Fig. 2.7 Oxidation of metal across the oxide film

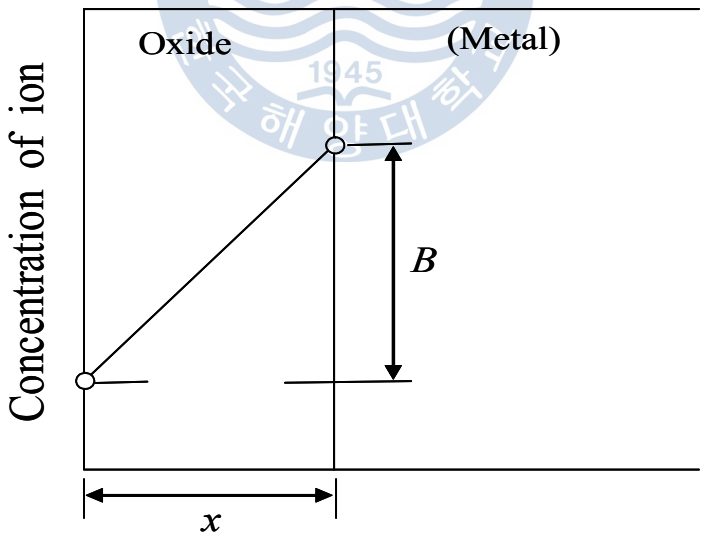


Fig. 2.8 Concentration of metal ions in the oxide film

Collection

즉, 산화는 시간의 평방근에 비례하는 관계가 된다. 이것을 산화의 포물선법칙이라 부른다. 대개의 금속은 고온에서 이러한 형태의 산화를 한다. Fig. 2.9는 Cu의 산화의 시간에 따른 중량변화를 나타낸 것이다.

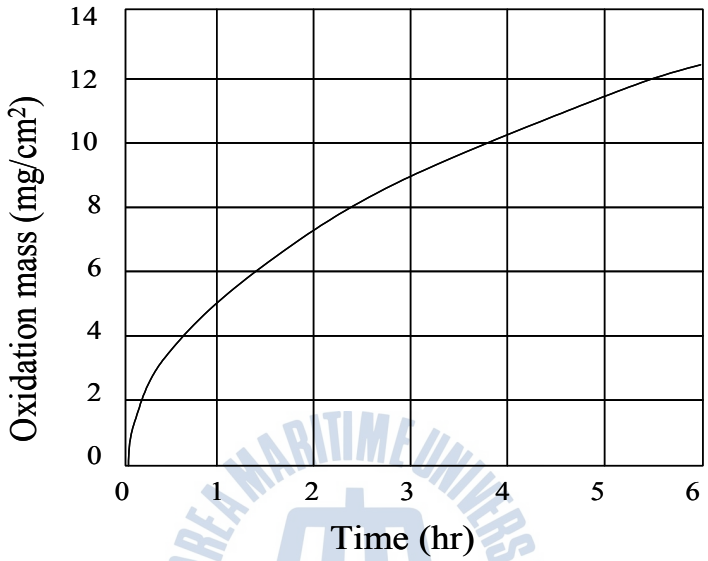


Fig. 2.9 Oxidation of Cu(atmosphere : air)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{B}{x} \quad \therefore \ \chi^2 = 2Bt$$

$$\chi^2 = Ct \qquad \text{---------- (2.9)}$$

χ : 산화막의 두께, t : 시간, B, C : 상수

산화증가량으로 나타내면

$$W^2 = C't \qquad \text{---------- (2.10)}$$

Collection

그러나 이러한 형태의 산화에 속하는 경우라도 계면의 반응속도가 확산속도보다 늦을 때 또는 산화물이 취약하여 산화물 형성 때의 체적변화로 생기는 응력에 견디지 못하고 산화막이 위의 식 (2.9), (2.10)의 상수 C 및 C'는 온도에 따라 변화한다. 그 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$C = De^{-Q/RT} \quad \text{---------- (2.11)}$$

Q : 활성화에너지, R : 기체정수, T : 절대온도, D : 상수

이것은 위의 변화가 확산으로 지배되고 있는 것을 생각하면 이 형식으로 설명되는 것은 당연하다.

순금속에 다른 원소를 첨가하면 산화의 양상이 달라진다. 일반적으로 보다 높은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 빨라지고 보다 낮은 원자가의 원소를 첨가하면 산화속도는 늦어진다. 따라서 적당한 원소를 가함으로써 내산화성을 증가할 수 있다. 또 반대로 특별한 경우로서 산화하기 쉬운 원소를 모체금속 중에 분산시킨 합금에서는 표면에 스케일을 형성하기보다는 금속 내부에서 산화가 진행하는 편이 빠르다. 이것을 내부 산화(internal oxidation)라 한다. 내부 산화를 잘 이용하면 미세한 산화물을 금속 내에 분산시킨 상태로 만들 수 있고 표면경화나 금속재료의 강도증가에 이용할 수가 있다.

2.3.2 내식성 표면처리 강판의 현황

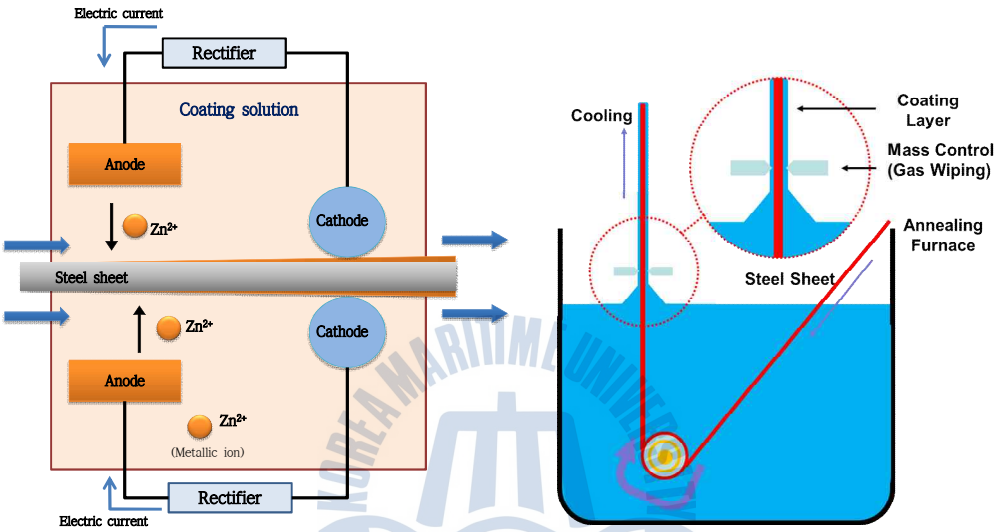
표면처리 강판이란 내부식성(corrosion resistance)과 같은 특성을 향상시키고 기능성을 부여하기 위하여 표면에 금속 또는 비금속을 피복시킨 강판을 말한다. 이러한 표면처리 강판은 철강 소재의 내식성 향상을 목적으로 자동차, 가전, 건축 등을 비롯한 산업 전반의 핵심소재로서 폭넓게 사용되고 있다. 그 중에서도 강판의 표면에 아연(Zn)을 도금하는 아연도금은 가장 대표적인 표면처리 방법으로 널리 사용되고 있다.

아연계 표면처리 강판은 내부식성에 의한 내구성과 미려한 표면 등으로 인해 철강 제품의 최고 부가가치 제품으로서 점차 그 사용량이 증가하는 추세에 있다. 강판의 내식성 확보를 위해 아연(Zn)을 도금하는 방법으로는 아연이온을 포함

Collection

하는 도금액 중에 강판을 넣고 전압을 인가하여 아연을 석출시키는 전기 도금법(electrodeposition)과 용융한 아연조 속에 강판을 넣고 와이핑(wiping)을 실시하여 도금 부착량을 조정하는 용융 도금법(hot-dipping)이 있으며, 대부분 이러한 습식 프로세스(wet process)에 의해 아연계 표면처리 강판이 생산되고 있다.

각 프로세스 종류에 따른 제작방법을 Fig. 2.10에 나타내었다.



(a) Electrodeposition (b) Hot-dipping

Fig. 2.10 Schematic diagram of Zn coating process methods

먼저, 전기아연도금강판(EG)의 경우 용융아연도금강판에 비하여 표면이 균일-미려하고 가공성이 양호하여 널리 사용되고 있으나, 도금 부착량 증가에 수반되는 전력소비량의 증가와 제조비용의 상승 및 용접성이나 성형성 열화 문제가 따른다. 이에 대응하기위하여 적은 도금 부착량으로도 높은 내식성을 얻을 수 있는 합금도금의 개발이 진척되어 최근에는 Zn-Ni 및 Zn-Fe의 2종류의 합금전기도금강판이 개발 적용되고 있다.

용융아연도금강판(GI)은 전기아연도금과 비교하여 저비용으로 두껍게 도금화된다는 이점에 있어서 차체용 내식성강판으로 주목되어 널리 사용되고 있다. 또한 용융아연도금 이후 강판을 가열하여 소지강판의 Fe를 도금층 중에 확산시켜

Collection

Zn-Fe 금속간화합물 층을 형성시키는 합금화 용융아연도금강판(GA)이 생산되어 양호한 도막 밀착성과 도장 후 내식성 및 스팟 용접성 등을 바탕으로 차체용도로 그 적용이 확대되고 있다.

전기도금 또는 용융도금으로 대별되는 기존의 습식 표면처리 프로세스는 제조공정에서 폐액 또는 폐수와 같은 환경오염 물질의 배출과 낮은 에너지 효율 및 고가 도금물질(Zn)의 자원고갈 등의 문제가 발생함에 따라 이를 해결할 친환경 표면처리 강판 소재와 기존의 습식공정을 대체할 수 있는 첨단 제조공정의 개발-적용이 고려되어야한다.

도금물질로 주로 사용되는 아연(Zn)은 우수한 내식성과 철에 대한 희생방식 성능을 갖는다. 아연에 의한 방식기구에 대하여 간단히 살펴보면 우선, 희생방식능력에 있어서 아연(Zn)은 강재(Fe) 보다 전기화학적(electrochemical)으로 용해되기 쉽고, 부식전위(corrosion potential)가 강재(Fe)보다 비(active)하다. 따라서 아연(Zn) 도금층이 손상되거나 파괴되어 소지 강의 일부가 부식 환경 중에 노출된다하더라도, 이온화 경향이 큰 아연(Zn)이 강재(Fe)를 대신하여 희생양극(sacrificial anode)으로 작용하여 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$의 양극반응에 의해 전자를 생성하고, 소지 강재(Fe)와 갈바닉 작용(galvanic effect)으로 전기화학적으로 음극에 해당하는 소지 강재(Fe)에 전자를 공급하여 철을 부식진행으로부터 보호(cathodic protection)한다.

또한 아연(Zn)의 부식생성물의 형성과 기능 및 역할에 주목하면, Zn의 부식생성물로서 산화아연(ZnO), 수산화아연($Zn(OH)_2$) 및 염기성염화아연($ZnCl_2 \cdot [Zn(OH)_2]_4$)) 등이 생성되며 이러한 아연계 부식생성물에 의한 보호 작용에 따라 전기전도성이 낮고, 열역학적 안정성과 치밀성 및 균일 피복성 등에 의하여 용존산소의 환원반응(cathode reaction)을 억제하는 역할을 함으로서 강재를 방식한다.

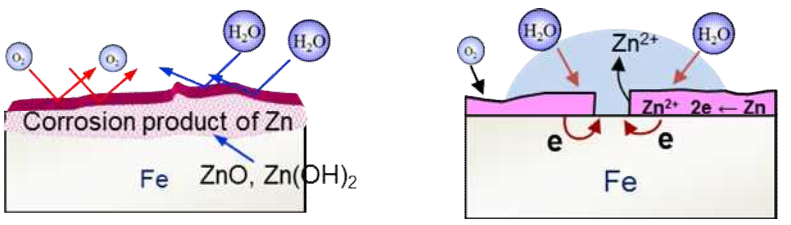


Fig. 2.11 Schematic of protection mechanism of Zn coated films

Collection

제 3 장 실험 방법

3.1 코팅 막의 제작

3.1.1 실험 장치

본 실험에서는 Al/Mg 또는 Mg/Al의 이층형 구조로 코팅막을 제작한 후 각각의 두께비에 따른 내식성을 비교-평가하여 고내식성의 Al-Mg 막을 최적화하고자 하였다. 코팅막은 전자빔 증발원이 장착된 PVD(physical vapor deposition, 물리증착법) 방법중에 하나인 진공증착법에 의하여 제작되었고, Fig. 3.1은 본 연구에서 사용된 진공증착 시스템의 개략도를 나타낸다.

전자빔 증발원은 전자빔(electron beam) 또는 전자총(electron beam gun)이라고 부르는 전자 발생원에 기반을 두고 있는 것으로서, 기본적으로 물질을 고온으로 용융시킨 상태에서 증발되는 원리이다. 또한 이때 증발물 용기는 냉각되고 있으므로 그 용기 자체의 성분이 용해-증발되는 경우는 거의 없다. 그러므로 이 방식은 순도가 높은 피막을 제작하는데 용이하다는 장점이 있다.

진공챔버는 스테인리스강(SUS 304) 재질의 지름 650 ㎜의 원통 형태로 로터리 펌프(rotary pump)와 부스터 펌프(booster pump) 및 액체질소 트랩(trap)이 장착된 확산펌프(diffusion pump)로 이루어진 배기 시스템과 전자빔 증발원을 포함하는 내부 장치 그리고 최고 300 ℃까지 가열 가능한 기판 홀더로 구성되어 있다. 이 진공챔버 내의 도가니(crucible)에는 증발물질을 담는 작은 용기 부분이 있다. 포켓(pocket) 또는 허스(hearth)라고 부르는 이것은 포켓의 개수에 따라 4 포켓(4-pocket) 또는 8 포켓 도가니(8-pocket crucible)이라고 부른다. 본 연구에서 막 제작을 위해 이용된 장치는 6 허스 도가니(6-hearth crucible)가 장착된 180° -벤트(bent) 방식의 전자빔 증발원이며, 최대 10 ㎾(10 ㎸, 1 A)의 출력을 얻을 수 있는 전원 장치가 부착되어 있다.

Collection

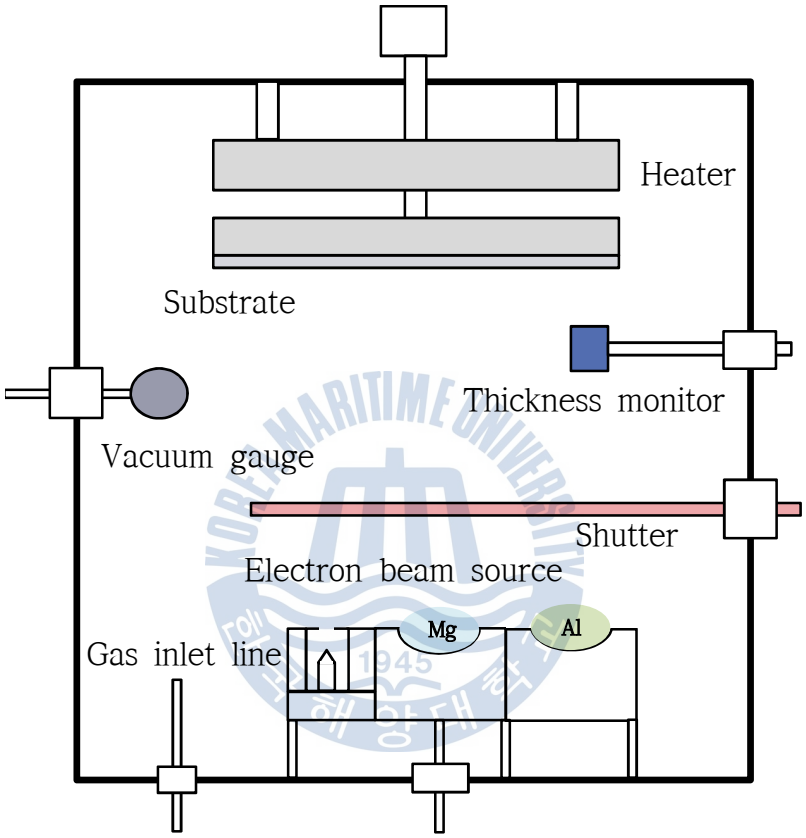


Fig. 3.1 Schematic diagram of electron beam evaporation

Collection

3.1.2 시험편의 준비

막 제작을 위해 이용된 기판(substrate)은 가로 및 세로가 각각 150 ㎜에 두께가 0.8 ㎜인 냉연강판(cold rolled steel sheet)을 사용하였으며, 그 화학적 조성(wt%)은 Table 3.1과 같다. Al-Mg막 제작에 사용된 냉연강판은 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 탈지를 실시한 뒤, 아세톤으로 초음파 세척을 30분간 실시하였다. 전처리를 실시한 기판은 진공 용기에 세팅(setting)한 후, 초기에 6 × 10^{-6} Torr까지 진공 배기한 상태에서 6 × 10^{-2} Torr 까지 주입된 Ar 분위기에서 800 V로 인가한 바이어스(bias) 전압 조건에서 30분간 플라즈마 청정(bombardment cleaning)을 실시하여, 기판 표면의 산화물을 제거하였다. 기판은 별도의 가열은 실시하지 않았으며, 청정이 완료된 후 바로 코팅막을 제작하였다.

Table 3.1 Chemical compositions of substrate specimen

Type	C	Si	Mn	P	S
SPCC	≤ 0.12	-	≤ 0.50	≤ 0.04	≤ 0.045

3.1.3 막의 제작 및 열처리

전자빔을 이용한 물질의 증발은 음의 고전압이 걸린 필라멘트에서 방출된 열전자가 고에너지로 도가니(crucible)에 집속되어 도가니에 담긴 증발물을 가열하여 이루어졌다. Al-Mg 막을 제작하기 위하여 사용된 증발금속은 순도 99.99%의 증발용 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 사용되었다.

알루미늄은 알루미나 도가니 라이너(crucible liner)를 이용하여 증발하였으며, 마그네슘은 동 도가니 라이너(Cu crucible liner)를 이용하였다. 또한 알루미늄은 2~2.5 ㎾의 전력을 투입하여 분당 0.1~0.15 ㎛/min의 속도로 증착하였으며, 마그네슘은 0.05 ㎾의 전력에서 분당 약 0.15 ㎛/min의 속도로 증착하였다. 이때 증발원과 시험편 간의 거리는 17 ㎝이였고, 코팅 두께는 증착 시스템 내부에 장착된 두께측정기를 이용하여 측정한 후 중량법으로 보정하는 방식으로 제어하였다. 증발은 5 × 10^{-5} Torr의 진공도에서 이루어졌다.

Collection

Table 3.2는 본 실험에서 제작하는 막의 제작 조건을 나타내며, Table 3.3은 이 조건에 따라 제작한 Al-Mg 다층막의 종류를 나타낸다. 즉, Table 3.3은 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 을 각각 3㎛ 두께의 단층으로 한 것을 포함하여, 알루미늄(Al)이 상층에 위치한 Al/Mg 막과 마그네슘(Mg)이 상층에 위치한 Mg/Al 막에 대해 각각 그 두께비(thickness ratio)를 달리하여 제작한 Al-Mg계 코팅막을 나타냈다.

또한 여기서는 제작된 막 가운데 일부 조건을 선정하여 진공중에서 열처리를 통해 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 합금화를 실시하였다. 그 코팅막에 대한 열처리는 N_2 분위기 중 400℃ 온도에서 2, 3 및 10분간 실시하였다. Fig. 3.2는 열처리하는 장치의 사진을 나타내고, Fig. 3.3에서는 열처리 조건을 나타낸다.

Table 3.2 Preparation conditions of Al-Mg films

Coating Method	Electron Beam Evaporation	
Substrate	Cold Rolled Steel Sheet	
Temperature	R.T. (No Heating)	
Evaporation Material	99.99 % Al	99.99 % Mg
Crucible Liner	Alumina	Cu
Deposition Beam Current	200 ~ 260 ㎃	10 ~ 15 ㎃
Deposition Rate	10 ~ 15 Å/s	15 ~ 20 Å/s

Collection

Table 3.3 Deposition method of Al-Mg multi films

Type	Process Condition	Mg contents (wt %)
Al	3 ㎛ Al // CR	0
Mg	3 ㎛ Mg // CR	100
A5M1	2.5 ㎛ Al // 0.5 ㎛ Mg // CR	11
A2M1	2.0 ㎛ Al // 1.0 ㎛ Mg // CR	24
A1M1	1.5 ㎛ Al // 1.5 ㎛ Mg // CR	39
A1M2	1.0 ㎛ Al // 2.0 ㎛ Mg // CR	56
A1M5	0.5 ㎛ Al // 2.5 ㎛ Mg // CR	76
M1A1	1.5 ㎛ Mg // 1.5 ㎛ Al // CR	39
M1A2	1.0 ㎛ Mg // 2.0 ㎛ Al // CR	24
M1A5	0.5 ㎛ Mg // 2.5 ㎛ Al // CR	11
EG	Electro Galvanizing (8.4 ㎛ Zn)	-

Collection

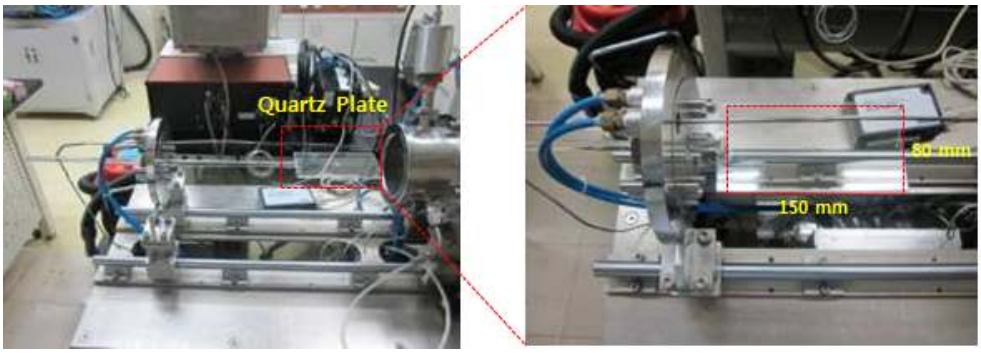
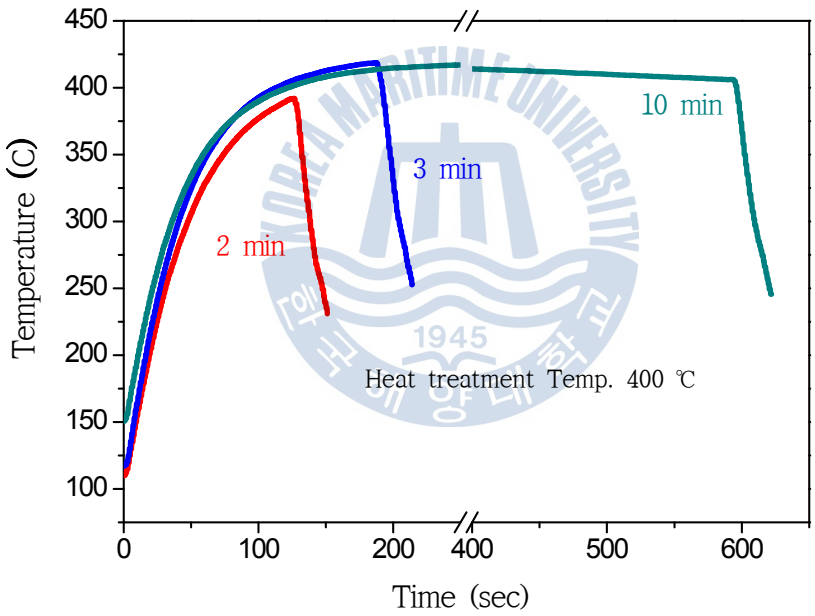


Fig. 3.2 Photographs of vacuum heat treatment for Al-Mg films



Temperature (℃)	Atmosphere	Time (min)
400	N_2	2, 3, 10

Fig. 3.3 Condition of heat treatment for Al-Mg films

Collection

3.2 제작 막의 분석 및 내식성 평가

3.2.1 표면 및 단면 모폴로지 분석

진공증착법에 의해 제작한 Al-Mg 막의 표·단면 모폴로지(morphology)를 관찰하기 위해 전계방출형주사전자현미경(FE-SEM, Field emission scanning electron microscope, MIRA 3, Tescan Czech)을 사용하였다. 이때 막 시험편은 20 ㎸의 가속전압을 주사하여 미세조직을 관찰하였다.

Fig. 3.4 Photograph of FE-SEM(Field emission scanning electron microscope)

Collection

3.2.2 조성분포 분석

여기서는 제작된 Al-Mg 코팅막의 표면으로부터 깊이 방향으로 원소의 분포 및 열처리에 따른 확산 정도를 확인하기 위하여 GDS(glow discharge atomic emission spectrometer) 분석법을 사용하였다. GDS 분석법은 진공 중에 아르곤(Ar) 이온을 글로우 방전(glow discharge)시키면 아르곤이온(Ar^+)이 시험편 표면에 충돌하여 상당한 에너지가 시료를 구성하고 있는 원자에게 전달되어 들뜬 상태의 원자와 이온들이 방출하게 된다. 이와 같이 들뜬 상태의 원자에서 발생되는 빛을 분광기로 분석하는 방법을 GDS 분석법이라 한다. 이러한 분석법은 주로 코팅된 표면처리 강판의 조성분포와 깊이 방향으로의 분석에 매우 유용한 방법으로 이용되고 있다.

Fig. 3.5 Photograph of glow discharge atomic emission spectrometer

Collection

3.2.3 결정구조 분석

제작된 Al-Mg 코팅막의 결정구조 및 결정배향성을 분석하기 위하여 고분해능 X-ray 회절 분석장치(high resolution x-ray diffractometer, Smartlap, Rikaku, Japan)를 이용하였다. X-선 회절에 사용된 X선은 Cu kα로 측정하였으며, X선관(X-ray tube)의 전압과 전류는 각각 40 ㎸와 40㎃로 설정하였다. 또한 필터는 K-β를 이용하였으며, 2θ 값의 범위는 20~80° 로 하였다. 제작된 막의 X-ray 회절 분석을 통하여 두께비에 따른 막의 격자정수(lattice constant) 즉, 면 간격(d-space)의 변화와 그 결정면의 결정학적 활성도를 나타내는 표면에너지(surface energy)의 관계도 비교 분석하였다.

3.2.4 전기화학적 내식성 평가

1) 염수분무 시험

본 연구에서는 강판의 부식촉진 성능평가 시험방법 중 비교적 단기간에 강판의 내식성을 평가할 수 있는 염수분무 시험(salt spray test)을 적용하였다. Table 3.4에 나타내는 바와 같이 KS D 9502에 의한 염수분무 시험조건은 KS D 9502(도금의 내식성 시험방법)에 의거하여 염수분무 시험조의 내부 온도는 35℃로 유지하며 염수는 5% NaCl 수용액을 사용하는 것이다.

여기서는 제작된 코팅막과 소지 강재와의 갈바닉 부식 영향을 막기 위하여 표면 시험재의 일정한 노출면 이외에는 절연피복 하였다. 이 염수분무 시험에 의한 코팅막의 내식성 평가는 시험 중 주기적으로 그 막의 표면 상태를 육안관찰하고 사진 촬영하여 실시하였다. 또한 본 연구에서는 육안관찰을 실시할 때마다 별도의 염수분무 시험편을 이용하여 3% NaCl 용액 중에 침지 자연전위를 측정하여 염수분무 공시시간에 따른 부식전위(E_{corr})의 변화 거동을 병행 분석하였다. Fig. 3.6는 염수분무시험 전경을 나타낸다.

Collection

Table 3.4 Conditions of salt spray test (KS D 9502)

Item	Unit	Conditions
Salinity	w/v %	5.0
Temp. Range in chamber	℃	35 ± 2
pH	-	6.5 ~ 7.5
Spray pressure	kgf/㎠	0.8 ~ 1.0
Spray amount	㎖/80㎠/h	1.0 ~ 2.0

Fig. 3.6 Photograph of salt spray test

Collection

2) 전기화학적 분극 시험

여기서는 상기 염수분무 시험 방법과 함께 Al-Mg 코팅막의 내식성 경향을 비교하기 위하여 전기화학적 양극분극 거동(electrochemical anodic polarization behavior)을 측정하였다. 이것을 측정하기 위한 장치는 CMS 100 종합 부식시험 시스템(Gamry instrument, 미국)인 포텐시오스탯(potentiostat)을 사용하였다. Fig. 3.7 및 3.8은 본 시험의 분극 측정 전경과 시스템 모식도를 나타내었다. 이것은 시험편인 작동전극(working electrode)과 백금 상대전극(counter electrode)이 각각 양극과 음극으로 하고 기준전극인 은-염화은전극(SSCE, silver-silver chloride electrode; Ag/AgCl)이 연결된 3 전극체로 구성하였다. 이때 양극 분극용 인가전압은 -0.02 V에서 1.2 V 이였고, 1.0 ㎷/sec의 주사속도(scan rate)로 측정하였다. 여기서 분극 측정용 시험편은 1.0 × 1.0 ㎠의 일정 면적만 노출시키고 그 외의 부분은 절연하였다. 이 시험에 사용된 용액은 3 wt% NaCl 이었고, 여기서 용존산소의 영향을 배제하기 위하여 양극분극 측정 이전에 고순도의 아르곤(Ar) 가스로 30분 동안 탈기(deaeration) 처리를 하였다. 또한 양극분극 측정 할 때의 용액 온도는 25℃로 일정하게 유지하였다. Table 3.5는 이상에서 기술한 바와 같이 전기화학적 양분극 측정 조건을 나타낸다.

Collection

Table 3.5 Condition of electrochemical anodic polarization test

Item	Unit	Conditions
Salinity	w/v %	3.0
Temp.	℃	RT
Reference Electrode	-	Ag/AgCl
Counter Electrode	-	Pt
Scan rate	㎷/s	1
Potential Range	V	-0.02 ~ 1.5

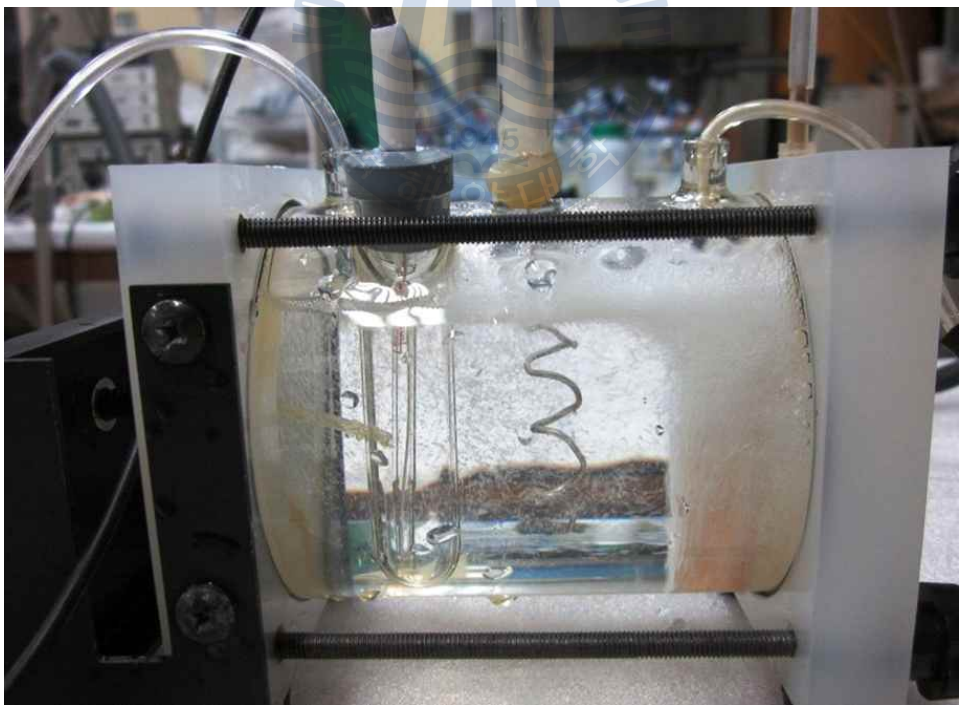


Fig. 3.7 Photograph of polarization test

Collection

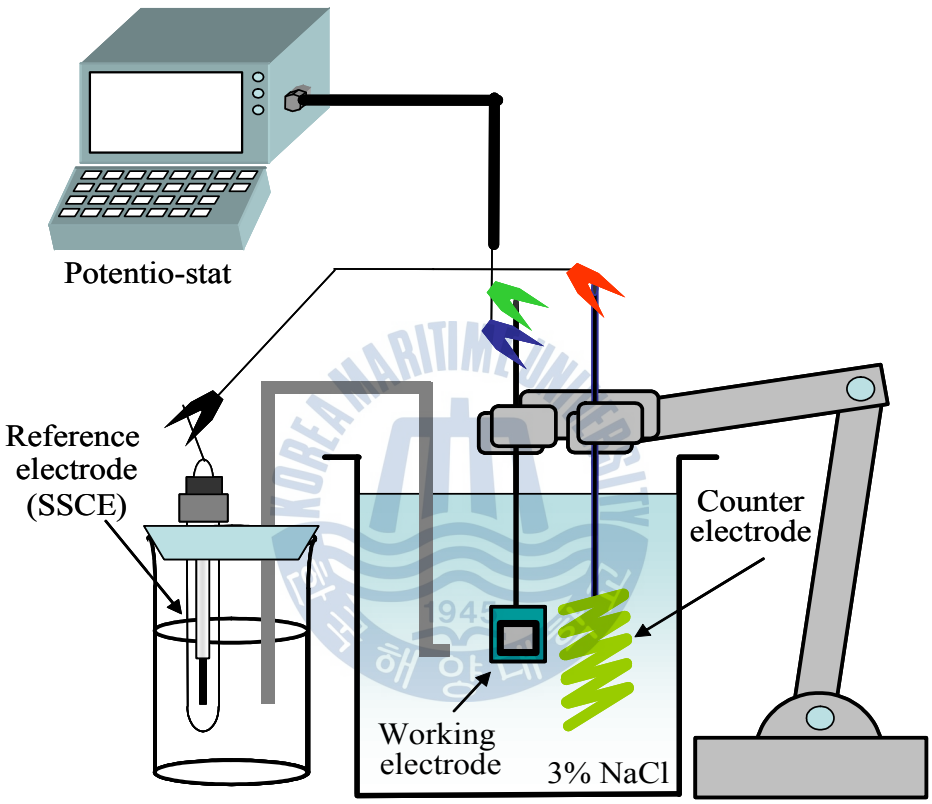


Fig. 3.8 Schematic diagram of electrochemical polarization system

Collection

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 Al-Mg 막의 두께비 별 구조와 내식 특성

4.1.1 Al-Mg 막의 모폴로지 분석

Fig. 4.1 및 4.2는 3 ㎛ 두께의 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 단층 코팅막 그리고 Al-Mg 다층막에 대하여 주사형전자현미경에 의한 표면 및 단면 모폴로지의 관찰결과를 나타낸다. 여기서 알루미늄(Al) 단층 막은 조약돌 모양(pebble-like)의 표면형상을 하고 있었으며 알루미늄(Al)이 상층에 위치한 코팅막의 경우에는 알루미늄(Al) 단층 막과 유사한 형상을 나타내었다. A1M5 막의 경우에는 하면에 위치한 마그네슘(Mg)막의 두께가 상대적으로 증가하여 상부 표면에까지 판상의 마그네슘(Mg) 형상이 관찰되었다. 본 실험에서 제작한 모든 막의 단면은 대부분 기둥모양으로 성장된 형태의 주상정구조(columnar structure)를 나타내었다. 한편, 마그네슘(Mg) 단층막은 비정형의 판상(disk 또는 plate)의 조직이 겹쳐진 형태의 표면을 나타내었으며 마그네슘(Mg)이 상층에 위치한 막의 경우에는 거의 이와 유사한 형상을 나타냈다. 또한 이때 마그네슘(Mg)의 두께비가 상대적으로 증가함에 따라 마그네슘(Mg) 입자의 크기가 증가하는 경향을 나타내었다.

Collection

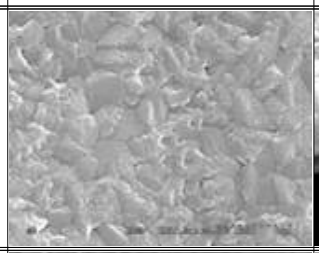
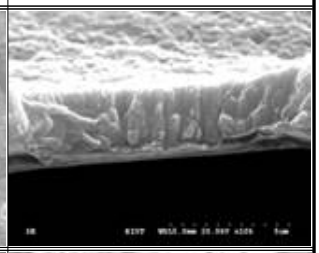
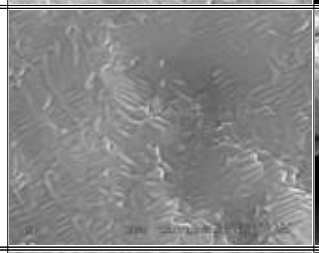
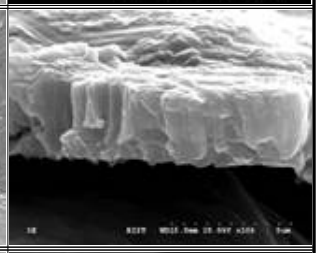
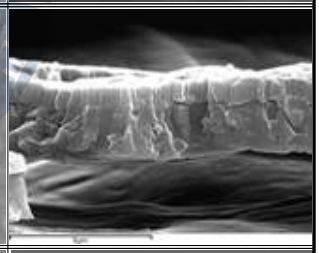
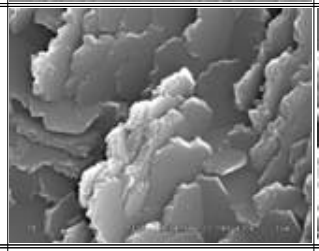
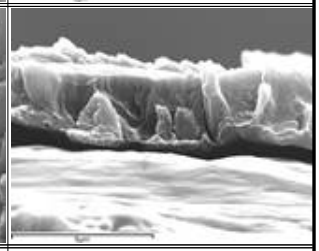
Type	Top surface	Cross section
A5M1 Al (5) Mg (1) Fe		
A2M1 Al (2) Mg (1) Fe		
A1M1 Al (1) Mg (1) Fe		
A1M2 Al (1) Mg (2) Fe		
A1M5 Al (1) Mg (5) Fe		
	1μm	5μm

Fig. 4.1 SEM photographs for top surface and cross section of Al/Mg films deposited at different thickness ratios

Collection

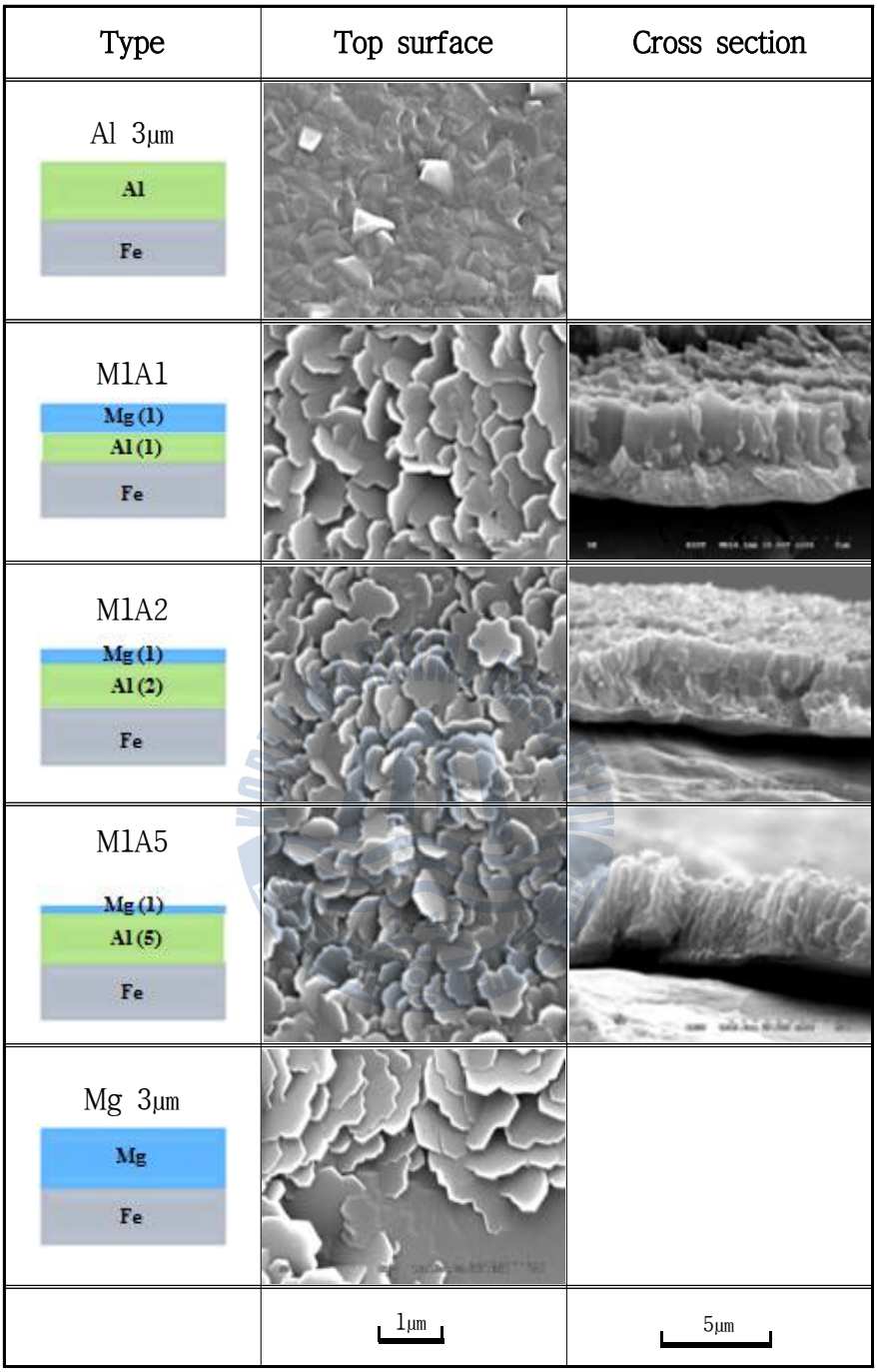
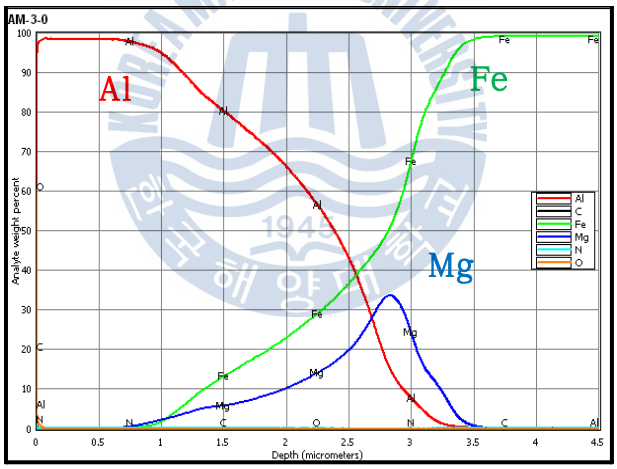


Fig. 4.2 SEM photographs for top surface and cross section of single and Mg/Al films deposited at different thickness ratios

Collection

4.1.2 Al-Mg 막의 조성분포 분석

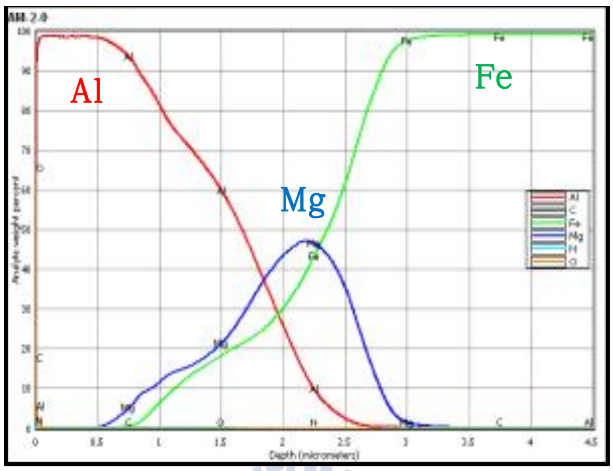
여기서는 Al-Mg 막의 깊이에 따른 조성 분포를 확인하기 위하여 GDS 분석을 실시하였다. Fig. 4.3 및 4.4는 Al-Mg 막의 깊이방향에 대한 GDS 분석결과를 나타낸 것으로, 적색선과 청색 선은 표면에서부터 깊이 방향으로 각각 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 조성 분포를 나타내며, 녹색 선은 강재(Fe)의 조성분포를 나타낸다. 알루미늄(Al)이 상층에 위치한 코팅막의 경우에는 알루미늄(Al)에 대한 마그네슘(Mg)의 두께비가 증가함에 따라 마그네슘(Mg)의 분포 또한 증가함을 나타내었다. 특히, 여기서는 그 코팅막 제작조건에 따라 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 각 성분의 분포가 상호 혼재하는 영역이 확인되었으며, 각 성분의 조직학적이고 결정학적인 분포가 막의 특성에 영향을 주는 것으로 사료된다.



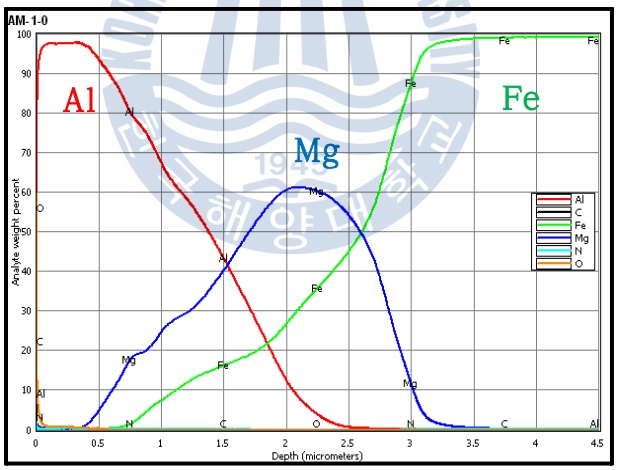
(a) A5M1

Fig. 4.3-1 GDS graphs of Al/Mg coating film: (a) A5M1

Collection



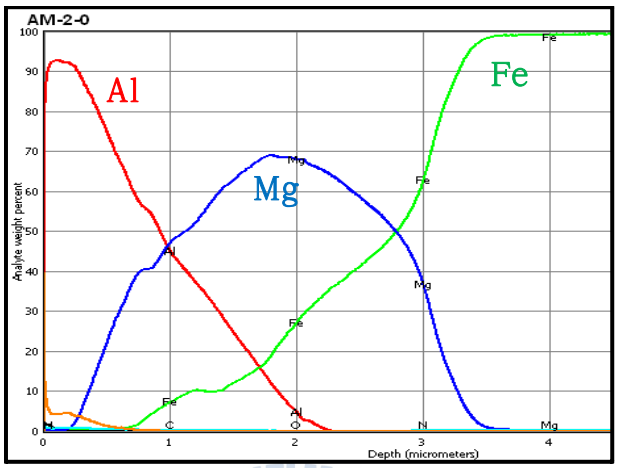
(b) A2M1



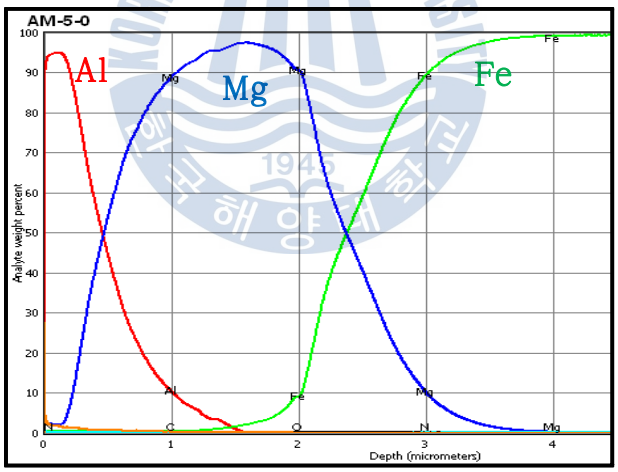
(c) A1M1

Fig. 4.3-2 GDS graphs of Al/Mg coating films : (b) A2M1, (c) A1M1

Collection



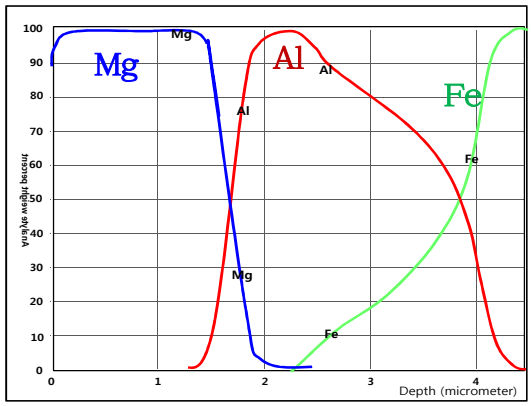
(d) A1M2



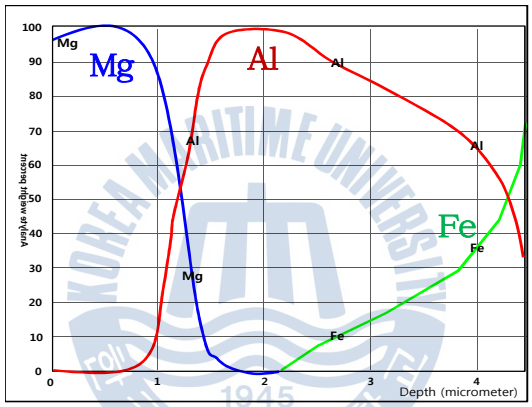
(e) A1M5

Fig. 4.3-3 GDS graphs of Al/Mg coating films : (d) A1M2, (e) A1M5

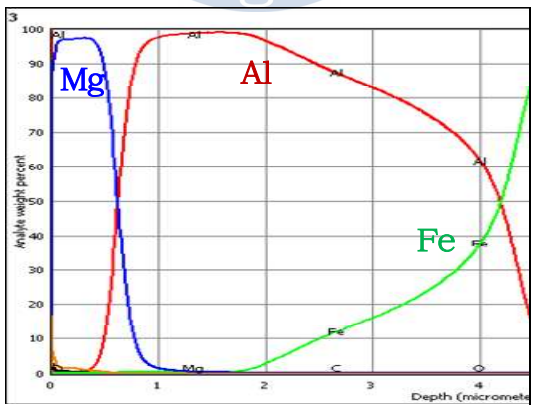
Collection



(a) M1A1



(b) M1A2



(c) M1A5

Fig. 4.4 GDS graphs of Mg/Al coating films : (a) M1A1, (b) M1A2, (c) M1A5

Collection

4.1.3 Al-Mg 막의 결정구조 및 배향성 분석

여기서는 X선 회절을 이용하여 Al/Mg 다층의 두께비에 따라 제작된 막에 대한 결정구조와 결정배향성을 분석하였다. 4.1.2에서 서술한 바와 같이 GDS를 통한 막의 조성분포 분석 결과만으로는 금속간화합물의 형성 여부를 확인할 수 없었으므로 여기서는 제작한 다층막의 두께비 별 결정학적 조직과 성분 상(phase)을 분석하였다. Fig. 4.5는 Al/Mg 다층막의 두께비에 따른 X-선 회절 패턴(pattern) 결과를 나타낸 것으로, Al_3Mg_2 또는 $Al_{12}Mg_{17}$과 같은 Al-Mg 금속간화합물 상은 확인되지 않았으며, 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 상만이 관찰되었다. 이들 Al/Mg 다층막의 XRD 분석결과에 의하면, 다층막의 두께가 3 ㎛로 얇은 영향으로 인하여 상부층 막의 알루미늄(Al) 피크(peak)는 물론 하부층 막의 마그네슘(Mg) 피크도 확인되었다. 이때, 알루미늄(Al)의 경우에는 Al(111)면과 Al(200)면의 피크가 주로 확인되었으며, 마그네슘(Mg)에 대한 알루미늄(Al)의 두께가 상대적으로 증가함에 따라 알루미늄(Al) 피크 강도가 증가하는 경향을 나타내었다. 반면, 이때 알루미늄(Al)에 대한 마그네슘(Mg) 막의 상대적인 두께비가 증가함에 따라 마그네슘(Mg) 피크는 점점 증가하는 경향을 나타내었다.

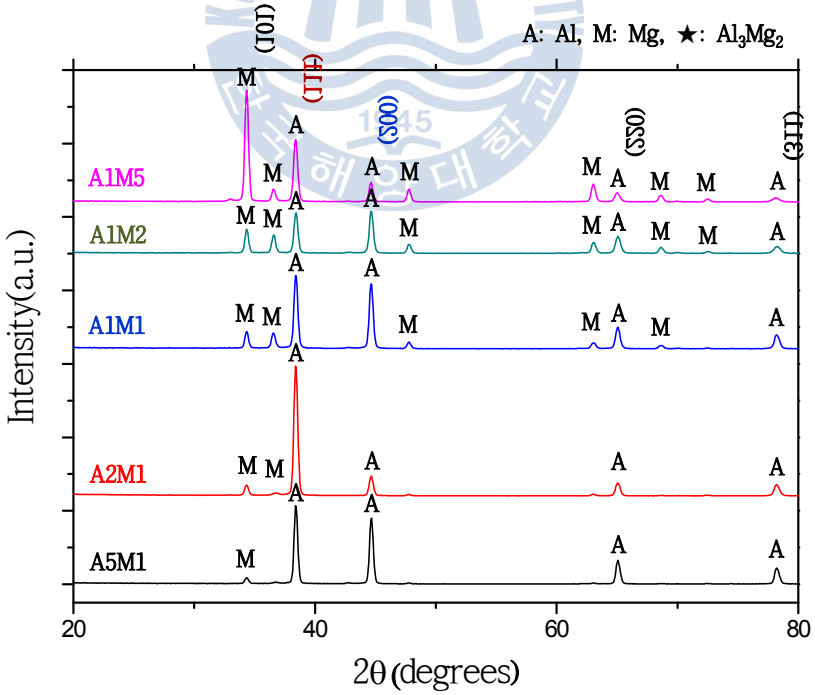


Fig. 4.5 X-ray diffraction patterns of Al/Mg coating films

Collection

또한 본 연구에서는 다층막의 제작과정 중 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 두 막층 사이에 혼입 공존하는 성분분포가 결정구조(crystal structure)의 변태에 영향을 미칠 것으로 추정되어 각 결정면에서의 격자정수(lattice constant)를 조사·분석하였다. 여기서는 결정구조학적으로 표면상에 용이하게 나타나는 알루미늄(Al)의 Al(200)면과 Al(111)면을 중심으로 알루미늄(Al)에 대한 마그네슘(Mg)의 고용정도를 추정하게 하는 각 면에서의 격자정수 즉, 면 간격(d-space)의 ASTM 기준 값과 비교 분석하였다. 즉, 여기서 면 간격(d-space) 값은 결정핵의 성장 및 고용정도에 따라 그 크기가 달라짐으로서 결정핵 사이의 고용 정도를 확인할 수 있다. 이를 비교한 결과를 Fig. 4.6에 나타내었다. 즉, Al(200)면에 대한 면 간격 증가량을 비교한 결과에 의하면, 두께비가 A1M1, A1M2 막의 면 간격이 가장 많이 증가함을 확인하였다. 이것은 원자 반지름이 1.60 Å인 마그네슘(Mg)이 알루미늄(Al)에 고용됨에 따라 알루미늄(Al)의 (200)면의 간격이 증가된 것으로서 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 혼재하는 영역에 있어서 마그네슘(Mg)이 고용된 알루미늄(Al)이 균일 분산 분포하는 것으로 사료된다.

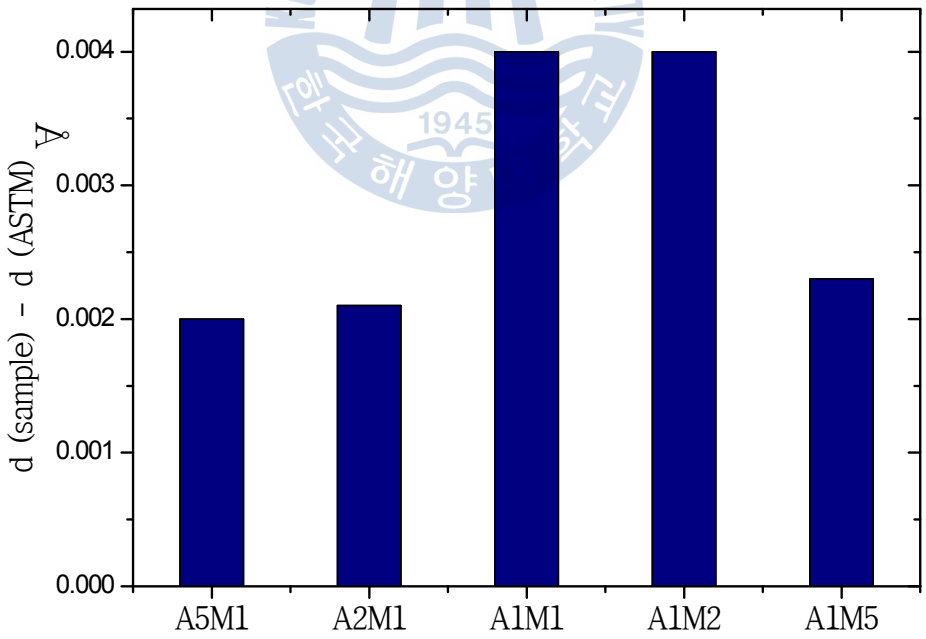


Fig. 4.6 Change of d-value on Al(200) plane of Al/Mg films deposited at different thickness ratios

Collection

Table 4.2 Change of d-value on Al(200) plane of Al/Mg films deposited at different thickness ratios

Type	Plane	d-Value (Å)	
		ASTM	Sample
A5M1	(200)	2.0248	2.0268 (0.0023↑)
	(111)	2.3380	2.3404 (0.00)
A2M1	(200)	2.0248	2.0269 (0.004↑)
	(111)	2.3380	2.3431 (0.00)
A1M1	(200)	2.0248	2.0288 (0.004↑)
	(111)	2.3380	2.3404 (0.002↑)
A1M2	(200)	2.0248	2.0288 (0.004↑)
	(111)	2.3380	2.3403 (0.002↑)
A1M5	(200)	2.0248	2.0271 (0.002↑)
	(111)	2.3380	2.3433 (0.005↑)

Collection

또한, 알루미늄(Al)이 상층에 위치한 막의 표면에 결정구조학적으로 생성이 용이한 알루미늄(Al)의 Al(200) 및 Al(111) 결정면에 대한 결정학적 활성도를 나타내는 표면에너지 값을 Table 4.1과 같은 식에 의거하여 계산하였다. 이때 Al(111)면의 표면에너지를 1로 하였을 때, Al(200)면의 상대적인 표면에너지는 1.154로 Al(111)면과 비교하여 표면에너지 즉, 활성도가 높은 면임을 확인 할 수 있었다. 또한 여기서 두께비에 따른 Al/Mg 막의 X-선 회절 분석 결과에 의하면, A1M1의 막에서 표면에너지가 높은 Al(200)면에 대해 표면에너지가 낮은 Al(111)면의 상대강도가 상대적으로 높은 경향임을 알 수 있었다.

Table 4.1 Relative value of surface free energy of Al

Crystal face	Surface free energy (J/㎡)
(111)	1.000
(200)	1.154
(220)	1.223
(311)	1.223

γ = P·Uc/Z·N·ΔS

γ : Surface free energy

N : 6.02×10^{-23} number/mol (Avogadro number)

P : Number of the bond

Uc : Cohesive energy

Z : Coordination number

ΔS : Mean surface area of an atom

Collection

4.1.4 Al-Mg 막의 두께비 별 구조와 내식특성 관계

본 연구에서는 Al-Mg 코팅막의 내식성을 비교-평가하기 위해 KS D 9502 기준에 따라 염수분무 시험(salt spray test)을 실시하였다. 여기서는 매일 주기적으로 1~2회 코팅막 표면의 상태를 육안 관찰 및 사진촬영 하면서 동일 조건의 별도의 시험편을 이용하여 3% NaCl 용액 중에 침지 자연전위(E_{cor})도 측정하였다.

Fig. 4.7은 염수분무 환경 중 노출시간에 따른 Al-Mg 막의 외관 변화를 관찰한 것이다. 이에 따른 Al-Mg 막의 전체적인 부식경향을 살펴보면 다음과 같다. 즉, 본 실험에서 제작한 모든 Al-Mg 막들은 3 ㎛ 두께임에도 불구하고 기존에 상용되고 있는 8.4 ㎛ 두께의 전기아연도금 강재(EG)와 비교하여 우수한 내식성을 나타내었다. 또한 여기서 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 단층 막보다는 Al/Mg 또는 Mg/Al으로 이루어진 다층막의 내식성이 양호하였다. 그리고 Al/Mg 막의 경우에는 마그네슘(Mg)층의 두께가 상대적으로 증가함에 따라 양호한 내식성 경향을 나타냈다. 이중에서 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 막 두께비가 1:1인 A1M1 막의 경우에는 500 시간까지도 적녹이 관찰되지 않는 가장 우수한 내식성을 나타내었다. 그러나 마그네슘(Mg)의 상대적인 두께가 더욱 증가한 A1M2, A1M5 막의 경우에는 오히려 내식성이 현저하게 감소되었다. 이것은 상층에 위치한 알루미늄(Al)의 상대적인 두께가 감소함에 따라 부식과정 초기에 마그네슘(Mg)이 부식 환경 중에 노출되어 활성적으로 부식이 진행됨에 따라 내식성이 저하되는 것으로 추정된다. 또한 본 실험조건 중에서는 알루미늄(Al)에 대한 마그네슘(Mg)의 두께가 상대적으로 큰 A1M2, A1M5 막을 제외하고 대부분의 Al/Mg 막이 Mg/Al 막보다 양호한 내식 경향을 나타내었다. 이것은 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 성분의 분포와 전기화학적 활성도에 따른 부식과정에 기인한 것으로 사료된다.

Collection

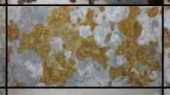
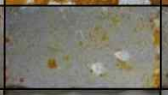
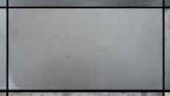
Type	96 h	144 h	168 h	192 h	216 h	264 h	312 h	360 h	408 h
A3									
M3									
A5M1									
A2M1									
A1M1									
A1M2									
A1M5									
M1A1									
M1A2									
M1A5									
EG 8.4									

Fig. 4.7 Salt spray test of Al-Mg coating films prepared by various thickness ratios

Collection

Fig. 4.8는 염수분무 환경 중 노출시간에 따른 막의 자연전위(E_{corr}) 변화거동을 3% NaCl 용액중에 침지하여 측정한 결과를 나타낸 것이다. 여기서는 염수분무 환경 중 노출 시험했던 막의 외관 관찰 결과와 유사하게, 측정된 전위 값의 변화거동 역시 Al/Mg 막의 두께비가 감소함에 따라 내식성이 양호한 경향을 나타내었다. 이 결과를 통해서도 단층 막 보다는 다층막이 강재(Fe)의 자연전위에 가까운 값(-660 ㎷/SSCE)에 도달하기 까지 소요되는 시간이 긴 것을 확인할 수 있었다. 또한 여기서 측정된 막들에 대한 자연전위(E_{corr}) 값의 변화거동을 살펴보면, 대부분 비(active)한 전위에서 귀(noble)한 전위 방향으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이것은 강재 상에 상대적으로 비한 전위 특성을 갖는 코팅막이 부식 환경 중 용해되면서 노출된 기판 강재에 대해 희생양극(sacrificial anode) 역할을 하기 때문이다.

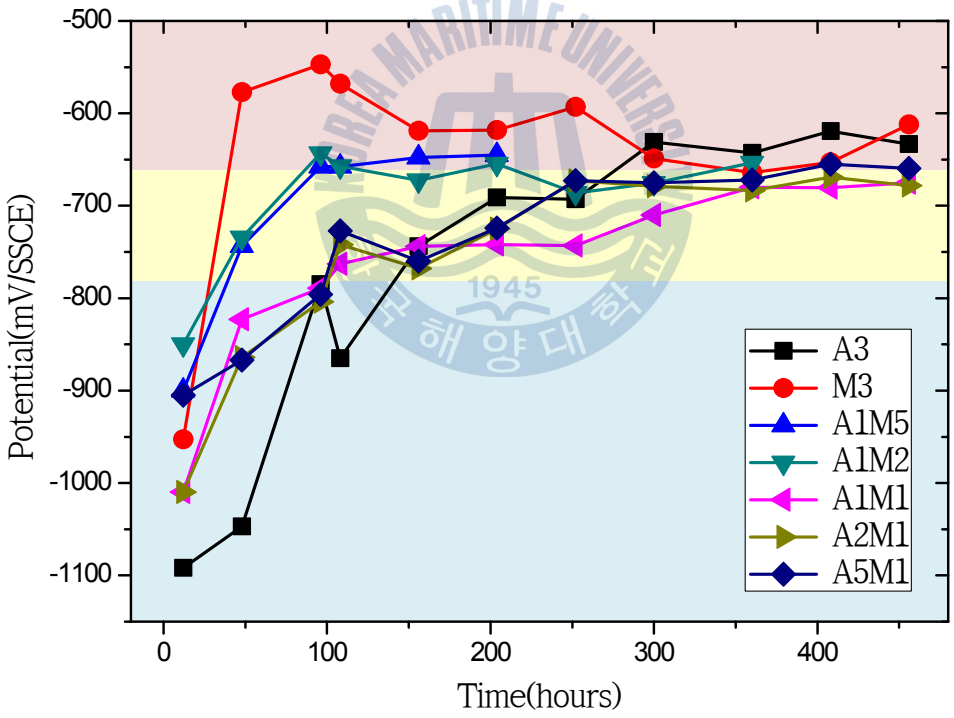


Fig. 4.8 Corrosion potential variation of Al-Mg coating films measured in salt spray environment according to thickness ratios

Collection

Fig. 4.9는 이와 같은 전기화학적 부식전위 변화거동에 대한 부식과정 구간 별 모식도를 나타낸 것이다. 이 모식도에 의한 각 단계 별 부식과정을 살펴보면 다음과 같다.

우선 초기 단계에는 전기화학적으로 모재인 강재(Fe)보다 활성인 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 전해질 환경중에 노출되면 비(active)한 전위값을 형성한다. 즉, 모재인 강재(Fe) 상에 코팅된 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 Al^{3+}, Mg^{2+} 이온으로 각각 활성적으로 전리(ionization)되고, 이때 내어놓은 전자는 코팅막상에서 상대적으로 귀한 상 쪽으로 이동하며, 코팅막내 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 상호간 발생한 갈바닉 부식(galvanic corrosion)과 더불어 생성된 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 부식생성물(corrosion products)이 일정기간 동안 부식 환경을 차단(barrier)하는 역할도 하며 모재는 물론 막 자체를 보호한다(1단계).

이때 코팅막이 일부 소모되어 모재(Fe)가 부식 환경에 노출될 경우에는 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 강재와 갈바닉 쌍(galvanic couple)을 형성하여 더욱 활성적으로 소모되면서 강재(Fe)와 혼합전위를 형성하여 비(active)전위에서 강재(Fe)에 가까운 전위(-660 ㎷/SSCE) 방향(noble)으로 상승된다(2단계).

Collection

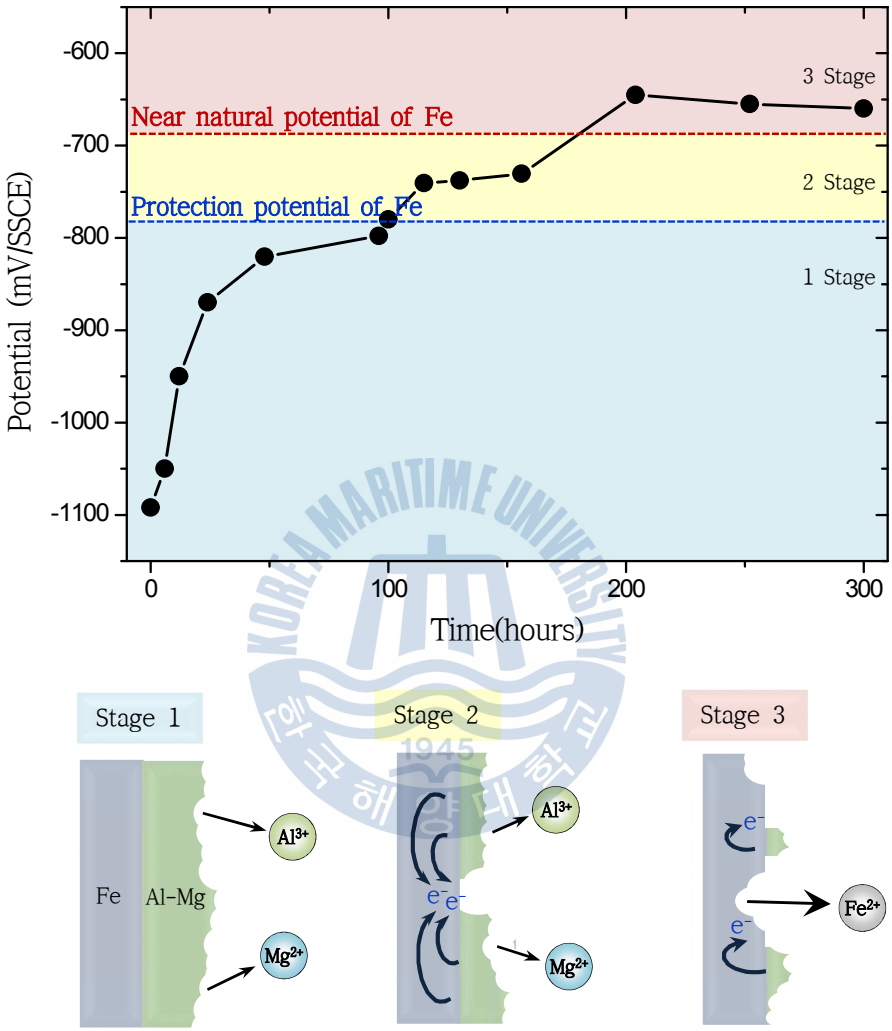


Fig. 4.9 Typical corrosion potential variation of Al-Mg coating film according to corrosion stage

Collection

이러한 부식과정을 바탕으로 제작된 막의 염수분무시험 결과와 부식전위 값의 변화 거동을 중심으로 전기화학적인 방식특성을 정리한 결과는 Fig. 4.10에 나타내었다. 여기서는 강재(Fe)의 이론적인 완전방식 전위(protection potential of Fe, E_p/Fe)인 -780 ㎷/SSCE 값과 강재(Fe)의 근접 자연전위(near natural potential of Fe, E_{corr})인 -660 ㎷/SSCE 값을 구분-정리하였다. 이것을 통해서 각 전위값에 따른 부식과정을 재정리하여보면, Fe 강재의 완전방식 전위(E_p/Fe)까지는 Al-Mg 막 자체에서 형성된 부식생성물에 의한 내식성을 의미한다. 즉, 여기서는 코팅된 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 부식 환경 중 용해됨에 따라 형성된 부식생성물이 차단(barrier) 방식특성을 갖는다. 그러나 결국에는 이와 같이 생성된 표면 보호성 부동태 산화피막이 부식 환경 중 국부적인 파괴와 재생성을 반복하다가 모재(Fe)에 근접한 귀전위(-660 ㎷/SSCE)로 변화하는 영역이다. 이 영역은 해수중 강재(Fe)의 자연전위 값에 이르기 까지 잔존한 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 희생양극 역할에 의한 불완전 방식 구간(zone of incomplete anticorrosion)으로 정의 할 수 있으며, 막의 구조적 형상이나 환경에 따라서 강재(Fe)가 부식되어 적녹이 발생되는 과정으로 설명 할 수 있다.

Collection

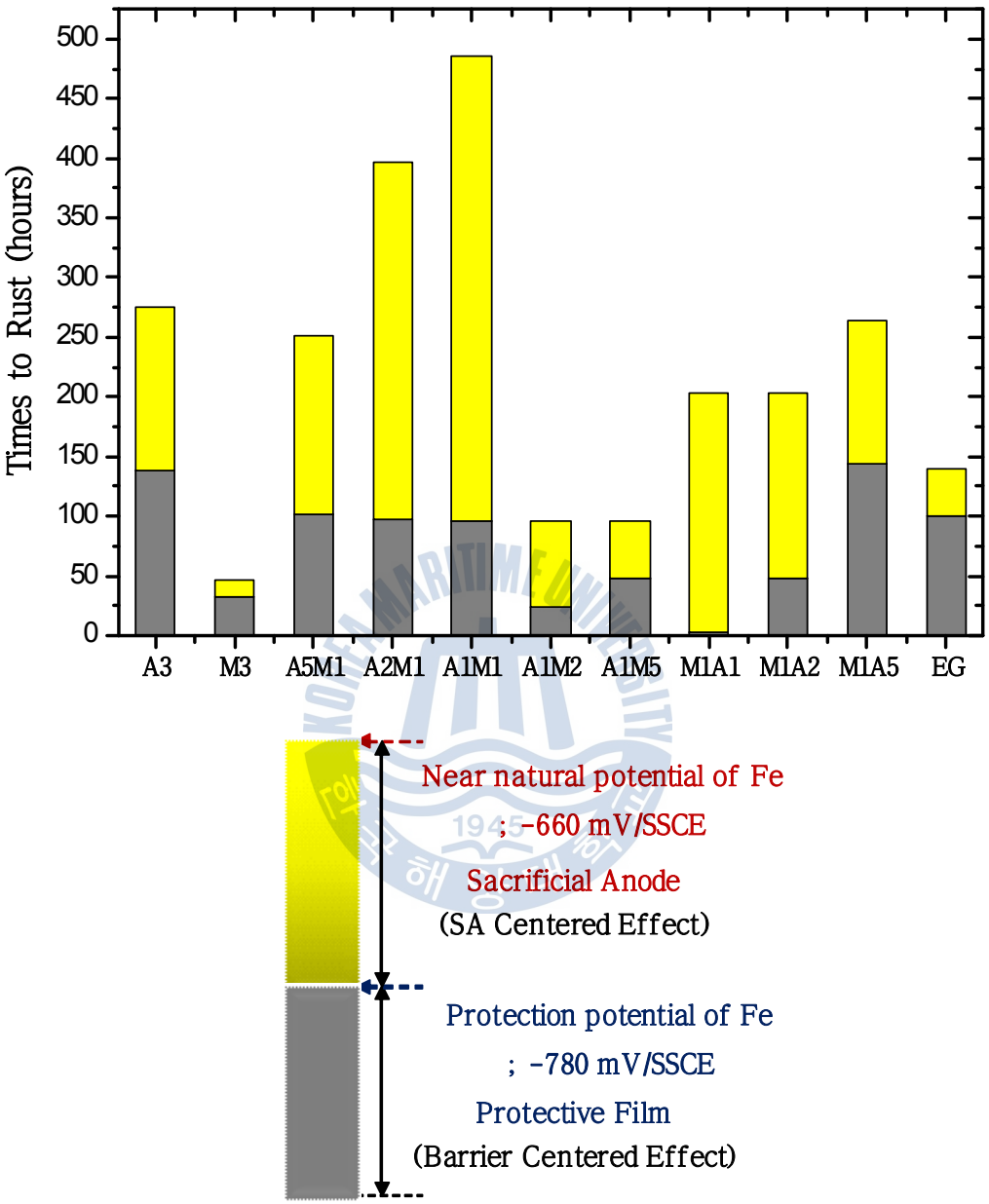


Fig. 4.10 Time to rust on Al-Mg films at various thickness ratios

Collection

이상에서 서술한 바와 같이 제작된 막의 염수분무 시험에 의한 내식성 평가 결과를 바탕으로 막 재료의 조성분포 및 결정학적 조직과의 상관관계를 분석하여 Al-Mg 막의 두께비 조건에 따른 부식과정을 고찰하면 다음과 같다.

우선, 알루미늄(Al) 또는 마그네슘(Mg) 단층 막의 경우에는 대기 중에 포함된 산소(O_2) 또는 물(H_2O)과 반응하여 각각 산화알루미늄(Al_2O_3), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$) 그리고 산화마그네슘(MgO), 수산화마그네슘($MgOH)_2$)와 같은 얇은 부동태 산화피막을 형성하여 기본적인 보호 내식특성을 가진다. 그러나 이때 염수분무환경 중에 포함된 염소이온(Cl^-)은 산소이온(O^{2-}) 또는 수산화이온(OH^-) 등과 경쟁적으로 막 표면에 흡착하여 코팅막의 수화(hydration)를 촉진함에 따라 얇은 부동태 피막이 파괴되는 공식(pitting)이 국부적으로 발생한다. 이와 같이 공식이 발생됨에 따라 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 다시 용출하여 산화피막이 형성되며, 이 같은 과정이 반복되어 코팅막이 소모되었을 경우에 모재(Fe)의 부식이 진행하게 되는 것으로 추정할 수 있다.

또한, 알루미늄(Al)이 상층에 위치한 코팅막의 경우에는 기본적으로 초기의 부식과정은 알루미늄(Al) 단층 막의 경우와 유사하다. 그러나 상부의 알루미늄(Al)이 소모되거나 국부적으로 공식이 발생함에 따라 마그네슘(Mg)이 노출하게 되면 전기화학적으로 활성인 마그네슘(Mg)이 희생양극으로 작용함에 따라 인접한 알루미늄(Al)이 방식된다. 여기서 이와 같은 과정에서 생성된 마그네슘(Mg)계 부식생성물은 알루미늄(Al)계 부식생성물과 함께 이중(double-layers)으로 형성되어 외부 부식 전해질의 공급을 어렵게 한다. 이때 더 깊은 공식이 진행되면서 모재(Fe)가 노출되면 마그네슘(Mg)이 급격하게 소모되면서 강재(Fe)의 부식이 진행된다. 따라서 상대적으로 중간층의 마그네슘(Mg) 두께가 증가할수록 적녹 발생이 지연되어 양호한 내식성의 결과를 갖는 것으로 사료된다. 그러나 마그네슘(Mg)의 상대적인 두께가 알루미늄(Al) 보다 증가할 경우에는 오히려 알루미늄(Al) 자체의 내식성에 의한 차단(barrier) 효과가 감소되면서 상대적으로 활성인 마그네슘(Mg)의 급격한 소모가 진행됨에 따라 막의 내식성이 현저하게 감소되는 것으로 판단된다.

이와 반대로 마그네슘(Mg)이 상층에 위치한 막의 경우에는 초기에 마그네슘(Mg)막의 소모에 따라 산화마그네슘 또는 수산화마그네슘과 같은 부동태 산화피막이 형성되어 강재가 보호된다. 그러나 마그네슘(Mg)의 소모가 지속되어

Collection

알루미늄(Al)막이 일부 노출되더라도 마그네슘(Mg)이 희생보호를 함으로서 완전 소모 이후 알루미늄(Al)막의 부식이 진행된다. 따라서 이것은 중간층의 마그네슘(Mg)에 의한 희생방식능력과 각각의 부식생성물이 안정적으로 형성되는 Al/Mg 막과 비교하여 Mg/Al 막의 내식성이 저하되는 것으로 사료된다. 이상의 막 조건에 따른 부식과정 모식도는 Fig. 4.11에 나타내었다.

Collection

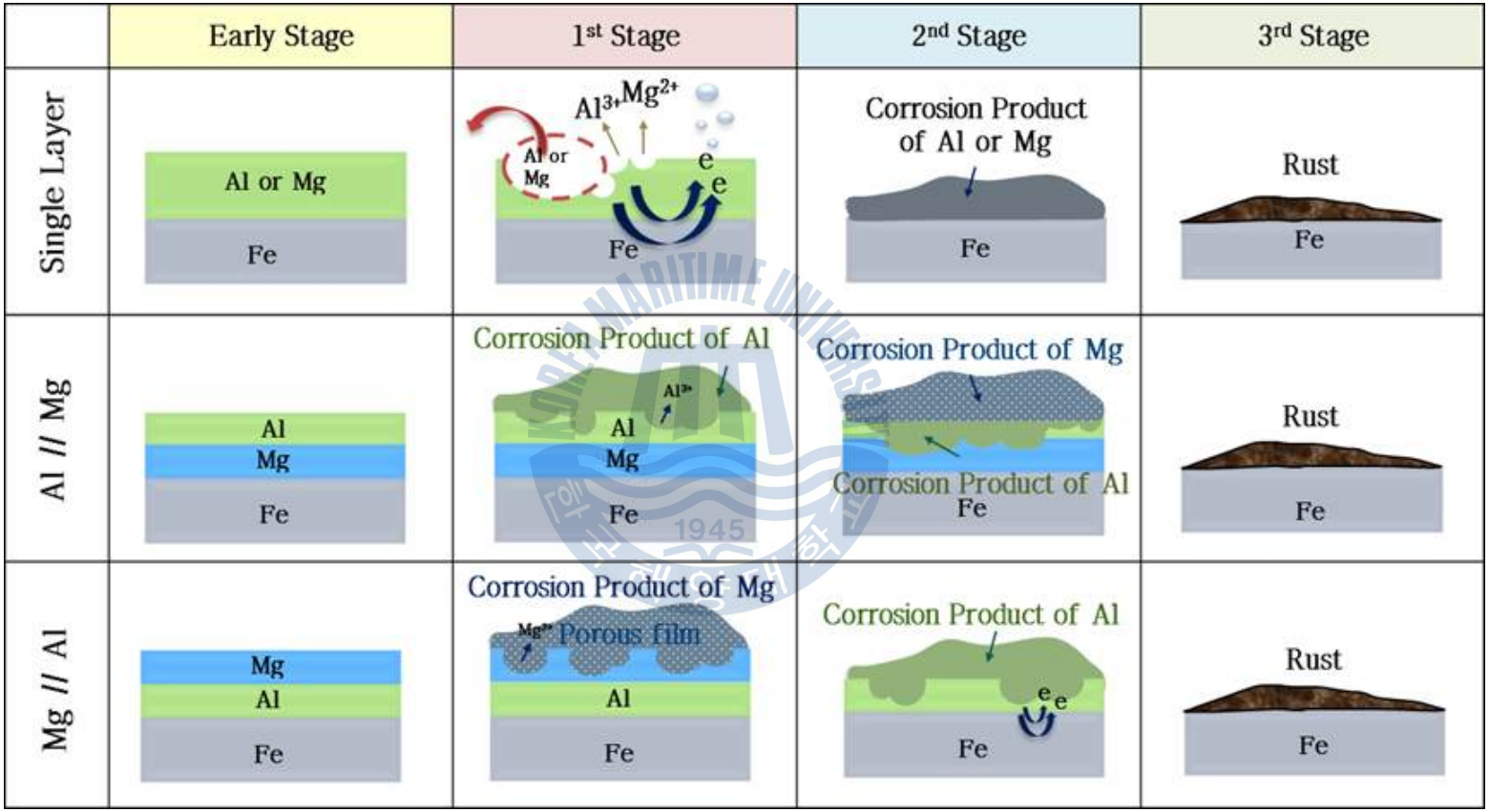


Fig. 4.11 Schematic diagram for corrosion process of Al-Mg coating films according to coating type

Collection

전술한 바와 같이 본 실험조건에서 제작한 막들 중에는 A1M1 막이 내식성이 가장 우수한 경향을 나타내었는데, 이와 관련하여 막의 성분분포와 조직 그리고 결정구조학적인 관점에서 살펴보면 다음과 같다.

우선 막의 성분분포적인 측면에서, 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)막이 1:1의 두께비로 형성됨에 따라 초기에 차단(barrier) 특성이 우수한 알루미늄(Al)막이 안정적으로 Al_2O_3와 $Al(OH)_3$ 등의 부식생성물을 형성한다. 그러나 일정시간 경과되면서 마그네슘(Mg)막이 노출되었을 경우에는 이 마그네슘(Mg)이 희생부식이 되며 알루미늄(Al)과 강재(Fe)를 방식함은 물론 $Mg(OH)_2$와 같은 Mg계 부식생성물을 형성하여 이중으로 부식 환경을 차단함으로서 강재(Fe)의 부식을 보호한다. Fig. 4.12는 이상에서 설명한 바와 같이 막의 성분분포에 따른 부식생성물의 전기화학적 내식경향을 설명하는 모식도를 나타낸다.

또한 이것은 조직학적으로도 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)막 경계부의 상호 혼재 영역에 마그네슘(Mg)이 고용된 알루미늄(Al)이 균일분산 분포함에 따라 치밀한 부식생성물이 전체적으로 표면을 균일하게 피복시키는 부식지연효과(corrosion delay effect)에 의해 우수한 내식 경향을 나타낸 것으로 사료된다. 이것은 Fig. 4.6과 Table 4.2에서 나타낸 바와 같이 제작된 막의 격자정수 즉, 면 간격(d-space) 값의 증가량을 통해서 확인하였다. 여기서 막 두께비에 따른 면 간격(d-space) 값 분석결과에 의하면, 면 간격 값은 마그네슘(Mg)이 고용됨에 따라 증가되어, 본 A1M1 막이 마그네슘(Mg)에 대한 Al의 고용도가 가장 크고, 전체적으로 균일 분산 분포하는 것으로 분석 및 추정되었다. 이와 관련하여 마그네슘(Mg) 고용에 따른 안정적인 부식생성물 형성거동에 대한 모식도는 Fig. 4.13에 나타내었다.

그리고 이것은 알루미늄(Al)막의 결정학적 배향성과 관련하여 상대적으로 표면에너지가 높은 Al(200)면이 A1M1에서 가장 높은 피크의 결정 배향성을 나타내었으며, 이것은 일반적으로 입계가 먼저 부식되어 부동태 피막이 형성을 촉진하는 경우와 유사하게 Al(111)면과 비교하여 표면에너지가 높은 Al(200)면 방향으로 성장한 막이 초기에 활성적으로 부식이 진행됨에 따라 안정적인 부동태 피막형성이 촉진되어 우수한 차단 역할을 함으로서 내식성이 향상된 것으로 사료된다.

Collection

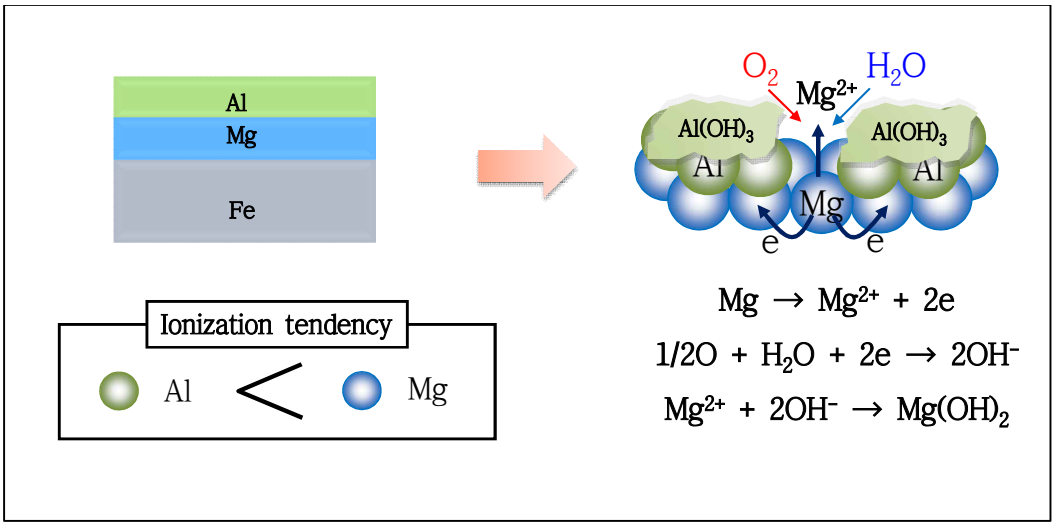


Fig. 4.12 Schematic diagram for electrochemical corrosion process of Al/Mg films

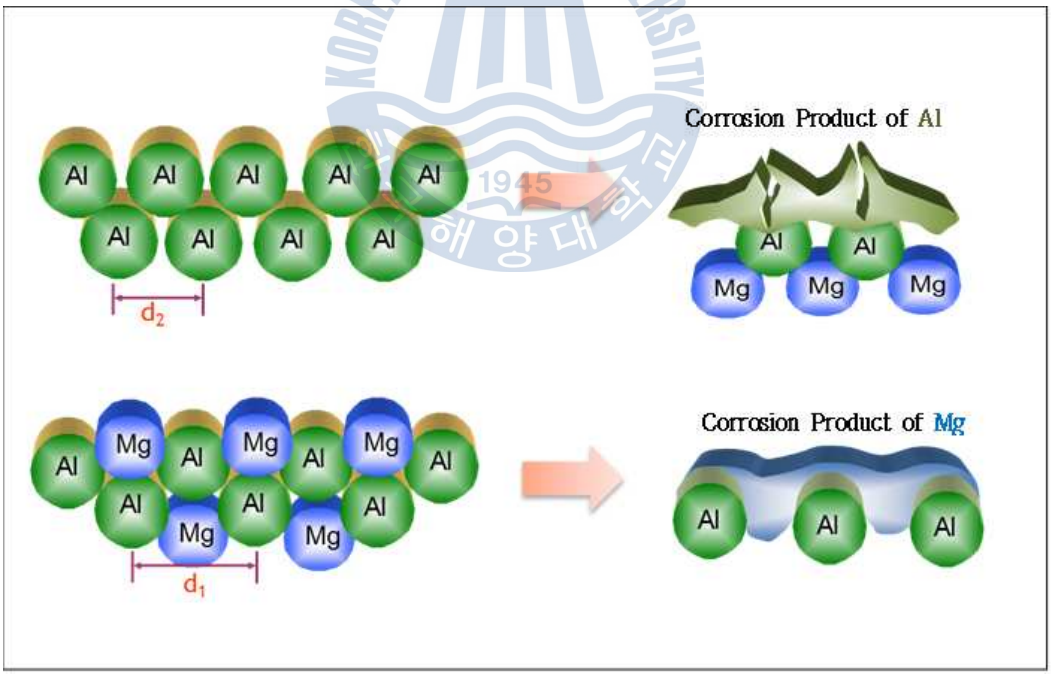


Fig. 4.13 Effect of Mg solid solution on corrosion process

Collection

4.2 열처리에 따른 Al-Mg 막의 구조와 및 내식특성

Al-Mg계 합금의 경우에는 열처리를 실시함에 따라 Al_3Mg_2 또는 $Al_{12}Mg_{17}$과 같은 금속간화합물이 형성되며, 이러한 금속간화합물은 내식성이 양호하고 고강도를 가지는 것으로 보고되고 있다[]. 따라서 본 연구에서는 두께비에 따라 제작된 Al-Mg 막 가운데 염수분무환경 중 내식 경향이 가장 우수했던 A1M1 막 (Al 1.5 ㎛ / Mg 1.5 ㎛)을 선정하여 상기와 같은 내식성 향상을 목적으로 400 ℃ 온도의 아르곤(Ar) 분위기에서 열처리를 2, 3 및 10분간 실시하여 열처리에 따른 코팅막의 성분, 조직 및 결정구조를 분석하며 내식성을 비교-평가하였다.

4.2.1 열처리에 따른 막의 모폴로지 및 조성분포 분석

Fig. 4.14는 A1M1 막의 SEM에 의한 표면 및 단면 모폴로지 관찰과 GDS에 의한 이용한 조성분포 분석 결과를 나타냈다. 이 결과에 의하면 열처리시간이 증가함에 따라 그 표면은 불균일한 형상을 나타내며, 그 단면의 경우에는 기둥모양의 주상정(columnar structure)이 사라지면서 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 막이 재결정화 됨에 따라 작고 치밀한 입상정(granular sturucture)을 나타내었다.

또한 이때, GDS에 의한 조성분포 분석결과에 의하면, 열처리 시간이 증가함에 따라 열확산에 의해 상부 표면층에 있는 알루미늄(Al)이 마그네슘(Mg)이 분포하는 Fe 모재의 계면까지 도달하고 있음을 알 수 있었다. 이에 근거하여 열처리한 A1M1막은 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 분포에 따라 금속간 화합물상이 형성되었음을 추정할 수 있었다.

Collection

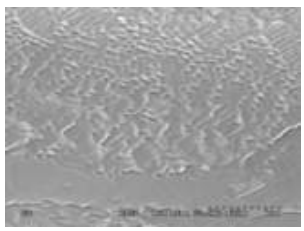
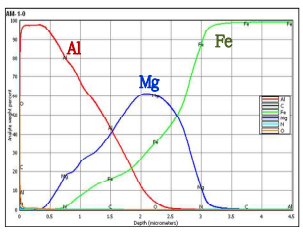
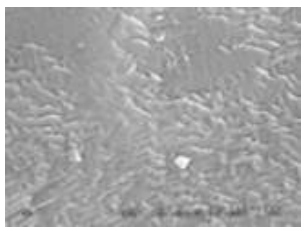
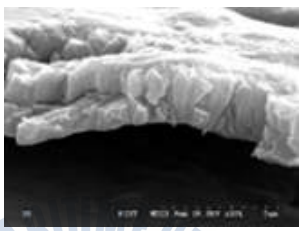
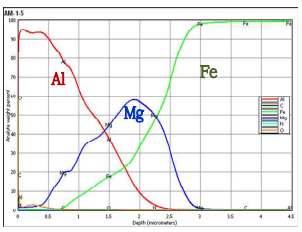
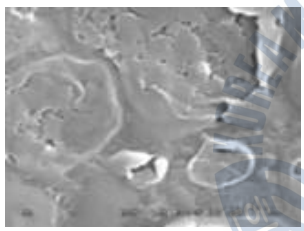
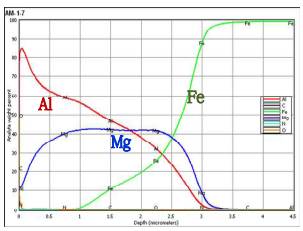
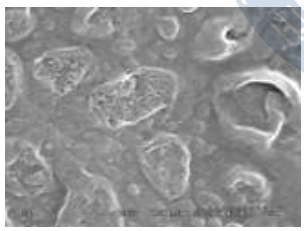
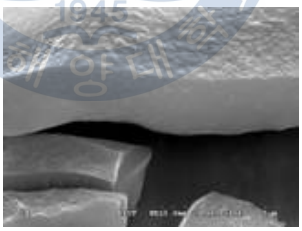
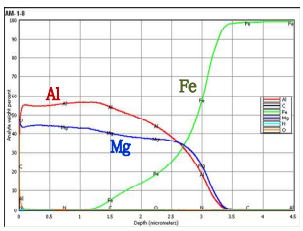
Type	Top surface	Cross section	Composition distribution
No H.T.			
2 Min			
3 Min			
10 Min			
	1μm	5μm	

Fig. 4.14 SEM photographs for top surface and cross section of AlM1 coating films according to heat treatment at 400℃

Collection

4.2.2 열처리에 따른 막의 결정구조 분석

Fig. 4.15는 4.2.1과 동일조건에서의 열처리에 따른 A1/M1 막의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이, 본 실험 조건 중에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 β상인 Al_3Mg_2 금속간 화합물(intermaetallic compound)이 관찰되었다. 즉, 여기서는 열처리 시간이 증가함에 따라 Al(111)면 피크를 중심으로 금속간화합물상인 Al_3Mg_2가 약간 이동(Shift) 되어 나타나는 경향을 보였다.

한편, 여기서 Al(200)면 피크 강도는 일정하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 여기서는 열처리시간이 증가함에 따라 중간층의 마그네슘(Mg)이 열확산 되어 Al(111)면의 알루미늄(Al)을 중심으로 금속간화합물인 Al_3Mg_2을 형성하여 마그네슘(Mg)이 감소되는 거동을 나타내는 반면, 일부 Al(200)면의 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 잔존하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 Fig. 4.16의 Al-Mg 상태도에서 확인할 수 있는 바와 같이 Al/Mg 성분의 농도에 따른 금속간 화합물상과 일치함을 알 수 있었다. 한편 여기서는 일부의 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 잔존함에 따라 이 금속간 화합물상이 불균일하게 분포하는 것으로도 추정되었다.

Collection

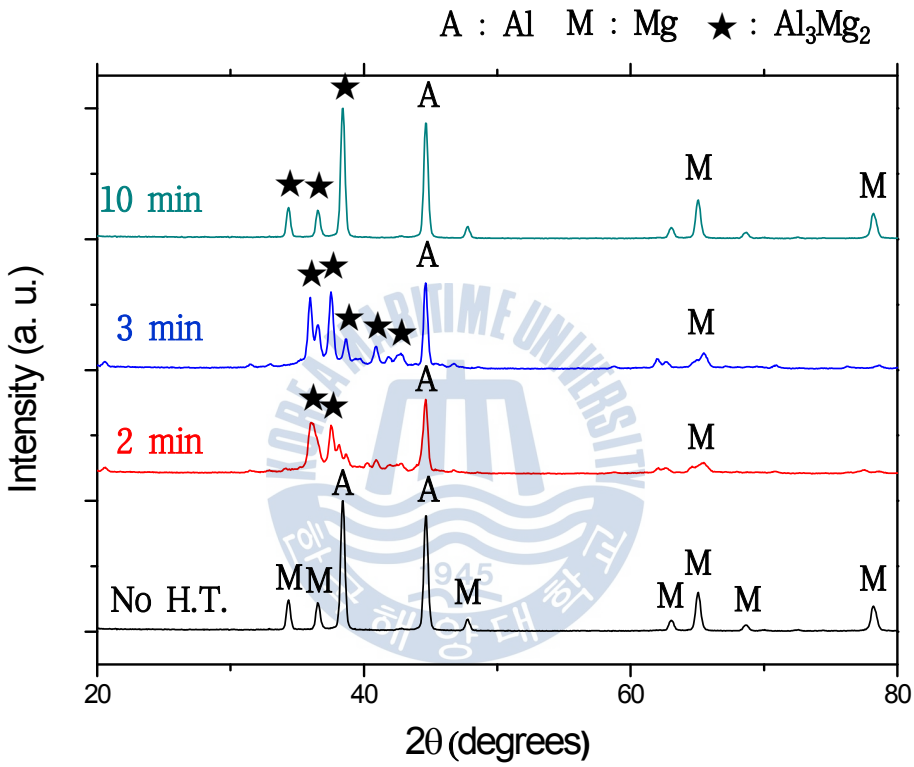


Fig. 4.15 X-ray diffraction pattern of A1M1 coating films according to heat treatment at 400℃

Collection

4.2.3 열처리에 따른 Al-Mg 막의 구조와 내식특성 관계

1) 염수분무 시험(Salt spray test)

Fig. 4.17에서는 A1M1 막의 열처리에 따른 염수분무 부식시험 결과를 나타낸다. 이 염수분무시험 결과에 의하면, A1M1막을 열처리한 대부분의 막들은 약 480이 도달 되어서야 적녹이 발생하는 양호한 내식성 경향을 나타내었다. 반면에 10분간 400℃ 온도에서 열처리한 경우에는 내식성이 현저히 저하되는 경향을 나타내었다. 이것은 염수분무 환경 중 시험했던 별도의 시험편을 동일 시간 조건에서 3% NaCl 용액 중에 측정한 침지자연전위의 거동과도 유사한 경향을 나타내었다.

이상과 같은 결과는 열처리 시간이 증가함에 따라 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 합금화가 진행 되면서 성분 간 내부 응력에 의한 밀착력의 저하는 물론, 생성된 Al-Mg 금속간 화합물상의 불균일한 분포에 따라 전위차에 기인하여 내식성이 저하되는 것으로 사료된다.

Collection

	96 h	144 h	192 h	264 h	312 h	360 h	408 h	516 h	552 h	576 h
No H.T.										
2 Min										
3 Min										
10 Min										

Fig. 4.17 Salt spray test of Al-Mg coating films

Collection

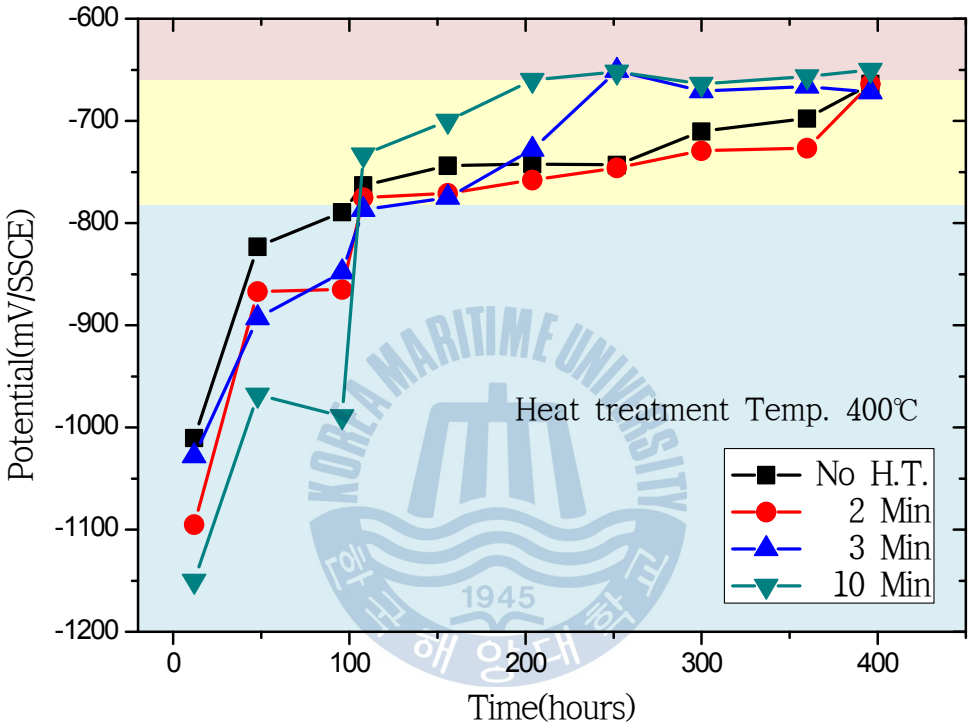


Fig. 4.18 Corrosion potential variation of A1M1 coating films in salt spray environment according to heat treatment at 400℃

Collection

2) 전기화학적 양분극 특성 평가

Fig. 4.19은 열처리를 실시한 A1M1 막을 탈기한 3% NaCl 용액 중에서 측정한 전기화학적 양극분극 거동 결과를 나타낸다. 즉, 여기서는 열처리 시간이 증가함에 따라 부동태 전류밀도 값(passive current density)이 증가하며 내식성이 저하하는 경향을 나타냈다. 이것은 열처리 시간이 증가함에 따라 형성된 금속간화합물상이 잔존하고 있는 알루미늄(Al) 또는 마그네슘(Mg)과 갈바닉쌍(galvanic couple)을 형성하여 부식의 진행이 가속화되는 것과 밀접한 관련이 있다고 사료된다. 특히 여기서 10분간 열처리한 경우에는 염수분무시험 결과와 유사하게 내식성이 가장 저하되는 경향을 나타냈다.

이와 같이 400℃ 온도 조건 중 10분 동안 열처리한 A1M1 막은 2분과 3분 동안 열처리한 조건의 막과 비교하여 볼 때 그 두께가 거의 동일함에도 불구하고 내식성의 현저한 차이는 그 막 자체 및 표면에 분포하는 각 성분과 양의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 여기서는 Fig. 4.14 및 4.15의 GDS에 의한 깊이 별 조성분포 및 XRD에 의한 구조 분석 결과에서 추정한 바와 같이 궁극적으로 표면상에 부동태 피막을 형성하여 내식성 향상에 역할을 하는 표면상에 알루미늄(Al)의 양과 그 분포가 주요한 것으로 사료된다. 한편, 10분 동안 열처리한 조건은 2분 및 3분 조건의 경우와 비교하여 부식 환경 중에 부식에 의한 부동태 피막을 형성하게 될 알루미늄(Al)의 양 또는 표면에서의 분포가 상당히 적고 상대적으로 Al-Mg 금속간 화합물이 대부분을 차지함은 물론 그 화합물과 잔존하는 알루미늄(Al) 및 마그네슘(Mg) 성분 역시 균일하게 분산 분포하지 않기 때문에 발생되는 전위차에 기인하여 내식성이 불량한 것으로 사료된다.

Collection

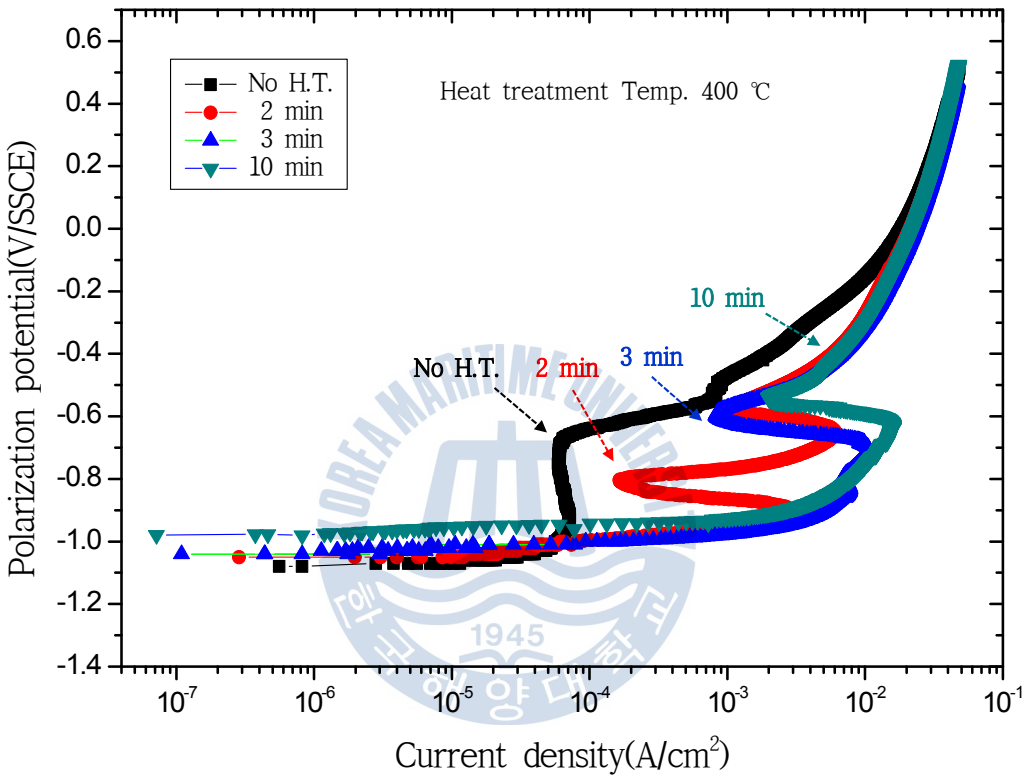


Fig. 4.19 Anodic polarization curves of A1M1 coating films in deaeraed 3% NaCl solution according to heat treatment at 400℃

Collection

제 5 장 결 론

PVD 진공증착법을 이용하여 제작한 Al-Mg 코팅막의 재료 및 내식 특성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 본 실험에서 제작한 Al-Mg 코팅막의 재료특성 분석과 내식성 평가 결과에 의하면, 코팅막의 두께비 조건에 따라 상이한 조성의 분포와 막의 모폴로지 및 결정구조가 변화한다는 것을 알 수 있었고, 이들 코팅막의 재료 특성은 내식 특성에 밀접합 영향을 준다는 것을 확인하였다.

- 본 실험조건 중에서는 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 두께비가 1:1의 비율을 가진 다층 Al/Mg 코팅막의 경우가 가장 우수한 내식 특성을 나타내었다. 이것은 표면 상부 알루미늄(Al) 자체의 부식으로 형성된 부동태 유지 피막이 견고함은 물론 일정시간 이후 부동태 피막이 열화되어 노출된 알루미늄(Al) 하부의 마그네슘(Mg) 층과 갈바닉 부식에 의해 음극 방식되는 정도가 다른 조건들의 막에 비해 적절한 Al/Mg 두께비를 형성했기 때문이다. 또한 이때 이 조건의 막은 작고 치밀한 모폴로지, 활성 높은 Al(200) 표면에너지 면의 배향 및 격자정수가 증가된 것이 더욱더 표면의 부동태 피막을 치밀하고 안정적인 형성이 용이하게 한 것으로 사료된다.

- 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)막의 두께비가 1:1의 비율을 가진 Al/Mg 다층 코팅막을 400 ℃ 온도중 2, 3 및 10분간 열처리를 한 경우에는 모든 조건의 막에서 Al_3Mg_2의 금속간 화합물상이 형성되었고, 그 열처리시간이 증가될수록 특히 10분의 경우에는 가장 내식성이 저하되는 경향을 나타냈다. 특히, 여기서 열처리 10분 조건의 막의 경우는 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 성분이 Al_3Mg_2의 금속간 화합물상으로 대부분 형성됨으로 인해 표면상에 내식성 유지 및 부동태 피막을 형성하게 될 알루미늄(Al) 성분이 감소됨은 물론 이 상들도 불균일하게 분포하기 때문으로 사료된다.

Collection

- 이상의 연구를 통하여 고내식 특성을 갖는 환경 친화적인 Al-Mg 막의 유효성을 확인할 수 있었음은 물론 Al-Mg 막 제작 설계에 대한 기초적인 응용 지침을 제시 할 수 있었다. 한편, 향후에는 Al-Mg 막에 대한 총 두께 및 다양한 막 층과 두께비는 물론 다양한 원소성분 등의 추가적인 제작을 통해서 최적 내식성을 갖는 Al-Mg 막 제작 응용 설계 지침을 확인하는 것이 중요한 과제라고 사료된다.

Collection

참고 문헌

1. 水流 撤, 2005. Zn系表面處理鋼板の防錆機構. 日本鐵鋼協會(表面處理鋼板の技術展開と防錆機構解明の最前線), pp.103-119.
2. 水流 徹, 2008. アルミ合金めっき鋼板の可能性－亞鉛めっきの代替技術, *金屬*, 78(1), pp.14-19
3. 포항산업과학연구원, 2004. *표면처리 강판의 기술진보와 21 세기 전망*. RIST, pp.1.
4. 포항산업과학연구원, 2004. *아연계 표면처리강판의 최근 기술개발 동향*. RIST, pp.1-7.
5. 西方 篤, 2011. 高耐食性表面處理鋼板の開發動向と防蝕機構解明への取り組み. *表面技術*, 62(1), pp.2-7.
6. Zhang X. G., 1996. Corrosion and Electrochemistry of Zinc. Plenum Press, NY, P.180.
7. 飛山 洋一, 吉見 直人, 藤甸 榮, 2008. 自動車用表面處理鋼板, 表面外觀に優れた溶融亞鉛のっき鋼板及び高潤滑合金化溶融亞鉛めっき鋼板. *自動車技術*, 62(4), pp.26-30.
8. U.S. Geological Survey, 2011. Mineral commodity summaries.
9. Denny A. Jones, 1995. *Principle and Prevention of Corrosion*. Prentice Hall, pp.1-8.
10. 日本腐食防蝕協会, 1997. *腐食防食工学概論*, pp. 1-37.
11. 이명훈, 2000. Advanced Surface Coating Techniques Using Plasma. *한국 박용기관학회지*, pp.393-404.
12. 곽영진, 김태엽, 정용화, 2011. Smart Coating 공정을 이용한 건자재용 Zn-Mg 도금강판의 특성. *대한금속재료학회 재료마당*, 24(6), pp.22-27.
13. 이명훈 등, 2012. Effect of interlayer insertion on adhesion properties of Zn-Mg thin films on steel substrate by PVD method. *Current Applied Physics*, pp.52-56.
14. 이명훈, 1994. A Study on Preparation of Aluminum-Magnesium Alloy Coating by Ion-Plation and their Corrosion Resistance. *한국 박용기관학회지*, 18(2), pp.157-164.
15. 이명훈, 2008. Morphology and crystal orientation on corrosion resistance of Mg thin films formed by PVD method onto Zn electroplated substrate. *Surface & Coatings Technology*, pp.5590-5594.

Collection

16. 이명훈, 2008. Influence of interlayers on corrosion resistance of ion-plated Mg thin films. *Surface & Coatings Technology*. pp.5603-5606.

17. 정재인, 정용화, 이명훈, 2011. 진공증착을 이용한 Al-Mg 코팅층 제조 기술. *대한금속재료학회 재료마당*, 24(6) pp.28-36.

18. K.R. BALDWIN, R.I. BATES, R.D. ARNELL, C.J.E. SMITH, 1996. Aluminium-Magnesium Alloys as Corrosion Resistant Coatings for Steel. *Corrosion Science*, 38(1), pp.155-170.

19. Tooru TSURU, 2010. Various Electrochemical Approaches for Corrosion Engineering. *Corrosion Engineering*, 59(11), pp.404-409.

20. Tooru TSURU, 2010. Hot-dipped Al-Mg-Si Coating Steel-Its Structure, Electrochemical and Mechanical Properties. *Corrosion Science and Technology*, 9(6), pp.233-238.

21. 水流 徹, 2008. アルミ合金めっき鋼板の可能性－亞鉛めっきの代替技術. *金屬*, 78(1), pp.14-19.

22. 정재인 양지훈, 2011. 박막제조 기술의 동향과 전망. *한국자기학회지*, 21(5), pp.185-192.

23. 정재인, 양지훈 등, 2011. 전자빔 증발원을 이용한 물질의 증발 특성. *한국표면공학회지*, 44(4), pp.155-164.

24. 최시영, 김진섭, 마대영, 박욱동, 최규만, 김기완, 2007. *박막공학의 기초*. 일진사.

25. 김선규, 2011. *표면공학*. 두양사.

26. 이명훈 등, 2012. Al-Mg 합금막의 부식특성에 미치는 열처리의 영향. *2012년도 한국표면공학회 춘계학술발표회*, pp.276.

27. 임경민 등, 2012. PVD법에 의해 제작된 Al-Mg 다층막의 내식성에 미치는 두께비의 영향. *2012년도 한국표면공학회 춘계학술발표회*, pp.133.

28. 이명훈 등, 2012. Al-Mg 코팅막의 부식특성에 대한 부식생성물의 영향. *2012년도 한국표면공학회 추계총회 및 학술대회 논문집*, pp.190.

29. 이명훈 등, 2011. Optimum post heat treatments on corrosion resistance of magnesium thin films on electro galvanized steel by PVD. *15th International Conference on Thin films 2011(ICTF-15)*, pp.28

30. 이명훈 등, 2011. Electrochemical evaluation of zinc and magnesium alloy coatings deposited on electro galvanized steel by PVD. *2nd International symposium on*

Collection

hybrid materials and processing HyMaP 2011. pp.63

31. N.C. Hosking, M.A. Ström, P.H. Shipway & C.D. Rudd, 2007. Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel. *Corrosion Science*, 49. pp.3669-3695

32. J.E. Gray, B. Luan, 2002. Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 336, pp.88-113.

33. Cheng Zhong et al, 2012. Protective diffusion coatings on magnesium alloys : A review of recent developments. *Journal of Alloys and Compounds*, 520, pp.11-21.

34. J.L. Murray, 1982. Bull. *Alloy Phase Diagrams 3*. pp.60-74.

Collection