



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

PVD 법에 의해 용융 알루미늄 도금 강판 상에 형성한 Mg 막의 열처리와 그 내식 특성

Heat Treatment of Mg Films Formed on Hot-Dip Aluminized Steel Substrate
by PVD Method and Their Corrosion Resistances



지도교수 이 명 훈

2019 년 2월

한국해양대학교 대학원

기 관 공 학 과

김 순 호

본 논문을 김순호의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 김 종 도



위원 윤 용 섭



위원 이 명 훈



2018년 12월 20일

한국해양대학교 대학원

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract(영문)	vi
Abstract(국문)	viii

1. 서 론

1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구 내용	4

2. 이론적 배경

2.1 PVD 법에 의한 증착 공정	6
2.1.1 표면처리 기술의 분류	6
2.1.2 플라즈마의 이용	7
2.1.3 PVD 법	9
2.2 금속의 박막 형성	12
2.2.1 박막의 정의 및 형성 기구	12
2.2.2 박막의 형성 과정 중 흡착 인히비터 이론	14
2.3 금속 막의 내식성	17
2.3.1 부식의 정의	17
2.3.2 부식의 전기화학적 반응	18
2.3.3 내식성 피복의 종류	21
2.3.4 금속간화합물	24

3. 실험 방법

3.1 실험 장치 및 금속 막 제작	26
3.1.1 실험 장치	26
3.1.2 시험편 준비	26
3.1.3 막의 제작 및 열처리	27

3.2 막의 재료 특성 분석	30
3.2.1 모폴로지 분석	30
3.2.2 원소조성 분석	31
3.2.3 결정구조 분석	31
3.3 막의 내식 특성 평가	31
3.3.1 염수분무 및 복합부식시험	31
3.3.2 자연침지시험	35
3.3.3 전기화학적 양극분극시험	35
3.3.4 전기화학적 EIS시험	37
3.3.5 갈바닉 부식시험	38
 4. 실험 결과 및 고찰	
4.1 HDA 강판 상 제작한 Mg-열처리 막의 재료 특성 분석	39
4.1.1 막의 모폴로지 관찰 결과	39
4.1.2 막의 원소조성 분석 결과	41
4.1.3 막의 결정구조 및 결정배향성 분석 결과	48
4.2 HDA 강판 상 제작한 Mg-열처리 막의 내식 특성 평가	54
4.2.1 막의 염수분무 및 복합부식 시험 결과	54
4.2.2 막의 전기화학적 내식성 평가 결과	59
4.2.3 막의 부식생성물 분석 결과	76
4.3 HDA 강판 상 제작한 Mg-열처리 막의 내식 메커니즘 해석 및 고찰 ..	86
4.3.1 열처리 막의 내식 요인 분석	86
4.3.2 열처리 막의 내식 메커니즘 고찰	90
 5. 결 론	92
 참고 문헌	94
 감사의 글	99

List of Tables

Table 2.1	Classification of surface treatment methods	7
Table 3.1	Chemical composition of sputtering Mg target and hot dipped Al ..	27
Table 3.2	Deposition conditions of Mg films on HDA	28
Table 3.3	Heat treatment condition of Mg films on HDA	28
Table 3.4	Preparation conditions and schematic diagrams of Mg films on HDA and comparative specimens	29
Table 3.5	Conditions of salt spray corrosion test	33
Table 3.6	Conditions of cyclic corrosion test	34
Table 3.7	Conditions of electrochemical anodic polarization test	36
Table 3.8	Conditions of electrochemical impedance spectroscopy test	37
Table 4.1	Schematic diagram, 2-theta(θ) and d-value($\text{\AA}$) of Al crystallographic planes	51
Table 4.2	Relative value of surface free energy of Al	53
Table 4.3	The fitting results obtained from equivalent circuit for Mg films on HDA	69
Table 4.4	The fitting results obtained from equivalent circuit for Mg films on HDA after 200 hours of SST test in	72
Table 4.5	The fitting results obtained from equivalent circuit for Mg films on HDA after 500 hours of SST test	72

List of Figures

Fig. 1.1	Flow diagram of this study	5
Fig. 2.1	Classification of PVD methods	11
Fig. 2.2	Illustration of basic growth models of thin film (a) Frank-van Merwe, (b) Volmer-Weber and (c) Stranski-Krastanov	13
Fig. 2.3	Inhibitor models of crystal growth by PVD	16
Fig. 2.4	Electrochemical corrosion reaction of iron in corrosion atmosphere ·	18
Fig. 2.5	Activation polarization showing Tafel behavior	19
Fig. 2.6	Concentration polarization due to concentration gradient of H^+ ion near the electrode surface	21
Fig. 2.7	Schematic diagram of metallic coating methods	23
Fig. 3.1	Photograph of vacuum heat treatment equipment for Mg films on HDA ·	28
Fig. 3.2	Photographs of (a) FE-SEM and (b) Dual Beam FIB-SEM	30
Fig. 3.3	Photograph of salt spray corrosion tester	32
Fig. 3.4	Photograph of cyclic corrosion tester	34
Fig. 3.5	Comparison of corrosion test condition between (a) salt spray test and (b) cyclic corrosion test	34
Fig. 3.6	Photograph of immersion tester	35
Fig. 3.7	Photograph of (a) anodic polarization test and (b) 3-electrode corrosion cell	36
Fig. 3.8	Conceptual diagram of galvanic corrosion test	38
Fig. 4.1	SEM images of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA ·	40
Fig. 4.2	Phase diagram of Al-Si	41
Fig. 4.3	EDS mapping analysis of Mg films on HDA	42
Fig. 4.4	Result of EDS analysis of Mg films on HDA	44
Fig. 4.5	EPMA mapping analysis of cross section for Mg films on HDA ·	46
Fig. 4.6	GDLS analysis of cross section for Mg films on HDA	47
Fig. 4.7	XRD patterns of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA ·	49
Fig. 4.8	Change of d-value on Al(111), (200) and (220) planes of Mg films on HDA ·	51
Fig. 4.9	Relative intensity ratio of Al crystal planes of Mg films on HDA ·	53

Fig. 4.10	Photographs of surface for Mg films on HDA and comparative specimens during salt spray corrosion test	56
Fig. 4.11	Photographs of cross section for Mg films on HDA and comparative specimens during salt spray corrosion test	57
Fig. 4.12	Photographs of cross section for Mg films on HDA and comparative specimens during cyclic corrosion test	58
Fig. 4.13	Result of immersion test for Mg films on HDA and comparative specimens	59
Fig. 4.14	Anodic polarization curves of Mg films on HDA and comparative specimens	61
Fig. 4.15	Anodic polarization curves of Mg films on HDA (a) after 200 hours and (b) 500 hours SST test	64
Fig. 4.16	Result of anodic polarization test of Mg films on HDA after various salt spray test times	65
Fig. 4.17	Nyquist plot of Mg films on HDA and comparative specimens ..	68
Fig. 4.18	Equivalent electrical circuit model for fitting the impedance of Mg films on HDA and comparative specimens	68
Fig. 4.19	Nyquist plot of Mg films on HDA (a) after 200 hours and (b) 500 hours of SST test	71
Fig. 4.20	Result of galvanic corrosion for (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA	75
Fig. 4.21	XRD patterns of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA after 200 hours of SST test	77
Fig. 4.22	XRD patterns of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA after 500 hours of SST test	79
Fig. 4.23	XRD patterns of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA after 1,000 hours of SST test	81
Fig. 4.24	SEM morphology and EDS analysis results of (a) non heat-treated Mg films and (b) heat-treated Mg films on HDA after 200 hours of SST test ...	83
Fig. 4.25	SEM morphology and EDS mapping analysis of cross section in Mg 1.0 μ m films on HDA after 200 hours of SST test	85
Fig. 4.26	Potential-pH diagram for magnesium	87
Fig. 4.27	The formation mechanism of $MgAl_2O_4$	89
Fig. 4.28	Corrosion mechanism of heat-treated Mg films on HDA	91

Heat Treatment of Mg Films Formed on Hot-Dip Aluminized Steel Substrate by PVD Method and Their Corrosion Resistances

Kim, Soon Ho

Department of Marine Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Steel in metallic materials is widely used in various industrial fields such as automobiles, machinery, construction and shipbuilding, etc. because it is rich in resources, excellent in mechanical properties and processability, and capable of mass production. However, this steel has a disadvantage that it is poor in corrosion resistance in environment in which it is used. Therefore, in general, various surface treatments for imparting corrosion resistance to steel are widely applied. One of the most widely used methods is hot dip process or electroplating using metals with excellent corrosion barrier properties or sacrificial anode effects such as Zn(zinc) and Al(aluminum). However, such surface treatments by the wet process may cause environmental problems such as resource consumption and wastewater treatment, as well as limitations in the improvement of properties due to limitations of available plating components. therefore, in recent years, various methods for solving these drawbacks have been progressing in various directions, and various researches about surface treatment and environment-friendly coating method that can replace them have been actively attempted.

In this study, magnesium(Mg) metal, which is supposed to improve the effect of aluminum sacrifice anode effects, is deposited on the hot-dip aluminized steel(HDA) containing 9 % silicon(Si) with 0.5, 1.0 and 1.5 μm thickness by the sputtering in physical vapor deposition method which is an non-pollution process. In addition, heat treatment was also performed to attempt alloying by diffusion between the Al-Si layer and the Mg deposited film component.

And in order to investigate the correlation between the material properties and the corrosion resistance of the produced films in this study, the corrosion resistance characteristics relations were evaluated by various accelerated corrosion and electrochemical corrosion tests, including analysis of the composition, phase, morphology and crystal structure of the film .

- As a result of the analysis of the constituents in the films prepared in this experiment, it was confirmed that the Mg detection amount was increased and the surface was densely deposited as the Mg thickness was increased in all non heat-treated films. On the other hand, in the heat-treated film, the detected content increased as the Mg thickness increased, but the increase degree was relatively small and the aluminum content was high. And, unlike the non heat-treated film, the single phase Mg phase was not detected and various intermetallic compound(IMC) phases including Al were observed in this heat-treated film. That is, this is considered to be the result of mutual diffusion of the Mg film and the underlying Al layer by heat treatment.

- The results of the surface morphology show that the Mg crystal grains on the surface which were diffused and grown as the Mg thickness increased, showed a smooth and dense pattern in the non heat-treated film. On the other hand, in the case of the heat-treated film, unlike the non heat-treated film, a rough surface was exhibited. The cross section morphology of these films showed that the non heat-treated films had a clear interlayer structure, whereas the heat-treated films formed a single layer by the interdiffusion of Mg and Al.

- As a result of the crystal structure analysis, The heat-treated films are oriented to Al (200) surface with high surface energy on the surface compared with the non-heated film and the interplanar spacing also tended to increase. It is thought that this is the result of the adsorption of Mg or Si or intermetallic compounds diffused by heat treatment on Al (200) surface with high surface energy formed during crystal growth of Al atom occupying main component. These characteristics are considered to be the cause of the formation of various corrosion products of Mg, Al and O in a short period of time during the corrosion process, and the shielding function further enhances the corrosion resistance.

- According to results of various accelerated corrosion(salt spray, complex corrosion) and electrochemical corrosion tests for corrosion resistance evaluation, the corrosion resistance was improved by increasing the Mg thickness as well as the heat treatment. The results were also confirmed by the EIS test as well as the immersion test. In other words, the heat-treated films showed better shielding effect due to passivation film formation than the non heat-treated films. And it can be reconfirmed that the galvanic corrosion test result shows that the corrosion is delayed due to the increase of Mg thickness and the heat treatment. Also, the corrosion mechanism of the films prepared in this experiment was analyzed and discussed.

we confirmed that the Mg film formed on the hot-dip aluminized steel(HDA) by PVD method has excellent corrosion resistance by heat treatment and we could prove the validity of the application of films prepared by this study.

KEY WORDS: Physical vapor deposition; Magnesium(Mg); Heat treatment; Intermetallic compounds(IMCs); Corrosion products;

PVD 법에 의해 용융 알루미늄 도금 강판 상에 형성한 Mg 막의 열처리와 그 내식 특성

김 순 호

한국해양대학교 대학원
기관공학과

초 록

금속 재료 중 철강재는 풍부한 자원과 더불어 기계적 특성 및 가공성이 우수하고 대량 생산이 가능하기 때문에 자동차, 기계, 건설 및 조선 등의 다양한 산업 분야에 폭 넓게 사용되는 소재이다. 그러나 이 철강재는 사용 환경 중 취약한 내식성을 갖는 단점이 있다. 그러므로 일반적으로 철강재는 내식성 부여를 위한 다양한 표면처리가 널리 적용되고 있다. 그 중 많이 사용되고 있는 방법은 철강 소재 상에 Zn(아연)이나 Al(알루미늄) 등과 같이 부식 환경 인자 차단(barrier)이나 희생양극(sacrificial anode) 효과가 우수한 금속들을 그 재료로 사용한 용융 도금이나 전기 도금과 같은 습식 공정에 의한 표면처리이다. 그러나 이와 같은 습식공정에 의한 표면처리는 활용 가능한 도금 성분의 제한에 따른 특성 향상의 한계는 물론 자원 소모 및 폐수 처리와 같은 환경 문제를 야기하기도 한다. 따라서 최근에는 이러한 단점을 해결하기 위한 방법들이 다각도로 진행되고 있는 가운데 이를 대체할 수 있는 표면처리나 친환경적인 코팅 방법에 대한 다양한 연구도 활발히 시도되고 있다.

본 연구에서는 무공해 프로세스인 물리기상증착(PVD)법 중 스퍼터링(sputtering)법에 의해 규소(Si)가 포함된 용융 Al(알루미늄) 도금 강판 상에 그 희생방식효과를 향상시킬 수 있다고 추정되는 Mg(마그네슘) 금속을 0.5, 1.0 및 1.5 μm 두께로 증착하였다. 또한 여기서는 열처리도 실시하여 Al-Si 도금층과 Mg 증착 막 성분 간 확산에 의한 합금화의 형성을 시도하였다. 그리고 이와 같이 제작된 막들에 대해서는 그 재료특성과 내식성의 상관관계를 파악하기 위하여 막의 성분, 상, 모폴로지 및 결정구조의 분석은 물론 다양한 가속 부식 및 전기화학적 부식시험에 의해 내식특성 관계를 평가하였다.

- 본 실험에서 제작한 막들의 성분 분석 결과에 의하면, 모든 비열처리 막은 Mg 두께가 증가함에 따라 Mg 검출 함량도 높아지며 그 표면이 치밀하게 증착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 열처리 막에서는 비열처리 막들과 마찬가지로 Mg 두께가 증가함에 따라 그 검출 함량이 증가되었지만 그 증가 정도는 상대적으로 작았고 알루미늄의 함량이 높게 나타났다. 또한 열처리 막은 비열처리 막과 달리 단일상의 Mg 상은 검출되지 않았고 Al을 포함한 다양한 금속간화합물 상이 나타났다. 즉, 이것은 Mg 막과 그 하부층의 Al이 열처리에 의해 상호 이동 확산에 의한 결과라고 사료된다.

- 표면 모폴로지 관찰 결과에 의하면, 비열처리 막의 경우에는 Mg 두께가 증가함에 따라 확산 성장되며 나타난 표면의 Mg 결정 입자가 커졌고, 매끄럽고 치밀한 양상을 나타냈다. 한편, 열처리 막의 경우에는 비열처리 막과는 달리 거친 표면을 나타냈다. 또한 이 막들에 대한 단면 모폴로지 관찰 결과에 의하면 비열처리 막들은 선명한 층 간 구조를 나타낸 반면, 열처리 막들은 Mg, Al의 상호 확산에 의해 단일 층이 형성된 것을 관찰하였다.

- 제작막에 대한 결정구조 분석 결과에 의하면, 열처리 막들은 비열처리 막과 비교하여 다량의 주성분인 Al이 표면상 높은 표면에너지의 Al (200)면으로 배향되고 그 면 간격도 증가하는 경향이 있었음을 확인하였다. 이것은 열처리에 의해 확산 이동된 Mg이나 Si 또는 금속간화합물의 성분들이 Al 원자가 결정 성장되는 중 형성된 표면에너지 높은 Al (200)면에 우선 흡착되며 나타난 결과라고 사료된다. 이러한 특성은 부식과정 중 Mg, Al 및 O계의 다양한 부식생성물을 단시간에 형성시키고 그 차폐역할을 통해 내식성을 더욱 향상시키는 요인으로 사료된다.

- 내식성 평가를 위한 다양한 가속 부식(염수분무, 복합부식) 및 전기화학적 부식시험 결과에 의하면, Mg 두께의 증가는 물론 열처리에 따라 내식성이 향상되는 경향을 나타냈다. 또한 이 결과는 자연침지시험은 물론 EIS시험 등을 통해서도 확인되었다. 즉, 열처리 막들은 비열처리 막들과 비교하여 부동태 피막 형성에 의한 차폐효과가 우수하게 나타났다. 그리고 이것은 갈바닉 부식시험 결과를 통해서도 Mg 두께 증가와 열처리에 따라 부식이 지연되는 것을 재확인할 수 있었다. 또한 여기서는 이상의 내용을 종합하여 본 실험에서 제작한 막에 대한 내식 메커니즘을 해석 및 고찰하였다.

본 PVD법에 의해 용융 알루미늄 도금 강판 상에 형성한 Mg 막은 열처리에 따라 우수한 내식성을 가진다는 것이 확인되었고, 이를 통해 본 연구에 의거하여 제작한 막들의 응용에 관한 유효성을 제시할 수 있었다.

KEY WORDS : 물리기상증착; 마그네슘; 열처리; 금속간화합물; 부식생성물;

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

철강재는 풍부한 매장량과 저렴한 가격은 물론 고강도 및 가공성 등의 기계적 특성뿐만 아니라 대량 생산으로 인한 경제성도 우수하기 때문에 육·해상 등의 다양한 산업 분야에서 폭 넓게 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 우수한 장점들에도 불구하고 철강재는 사용 환경 중 취약한 내식성을 갖고 있다. 이로 인해 발생하는 부식은 사용 중 안전과 함께 직·간접 손실은 물론 각종 환경·산업 문제가 파생되며, 그에 따라 막대한 비용도 소모된다^[1]. 그러므로 철강재의 사용에는 내식성 확보가 필수적이고 통상적으로 그 용도 목적에 맞는 각종 부식방식법이 선행되고 있다. 그중 가장 많이 적용되고 있는 부식방식법은 표면처리 방식으로써 최근 그 적용이 더욱더 증가하고 있다^[2]. 일반적으로 표면처리라고 하는 것은 소재의 표면을 변화시켜 궁극적으로 소재의 특성을 향상시키거나 소재에 부가적인 특성을 부여하는 기술을 총칭한다. 이 표면처리는 크게 표면성막과 표면개질로 구분되는데 표면성막은 소재의 표면에 다른 물질을 코팅하는 것을 의미하고, 표면개질은 질화나 이온빔 조사 등을 통해 소재의 표면을 변화시켜 성능을 향상시키는 기술을 의미한다^[3]. 이들 방법 중 철강재의 방식을 위해 널리 사용되는 방법은 표면성막 기술로서, 크게 습식(wet process)과 건식(dry process) 표면처리법으로 분류한다. 특히, 이러한 표면처리법 중에는 아연(Zn) 및 알루미늄(Al) 금속을 그 재료로 한 용융 도금 방식의 습식 표면처리법이 선박, 자동차 및 가전기기 부품 등 다양한 산업분야에서 적용되고 있다. 여기서 아연은 전기화학적인 전위(potential)가 낮아 철(Fe)에 대한 희생방식성이 우수한 특성을 갖고 있다. 즉, 부식 환경 중 철의 노출 발생 시 철 보다 우선적으로 부식하여 모재인 철을 보호하는 기능을 한다. 또한 이것은 부식 진행에 따라 각종 환경의 부식인자 중 물(H₂O)과 산소(O₂)와 반응하여 형성되는 ZnO 및 Zn(OH)₂ 등의 부식생성물(corrosion products)들에 의해 철의 표면을 피복하여 부식지연효과를 발휘한다. 한편, 이 아연은 철에 대한

희생양극효과나 피복 특성이 우수하지만 그 사용 중 부식 환경에 따라서는 지속 노출되면 그 도금층의 열화가 급속히 진행되는 경우도 종종 발생한다. 또한 이 아연은 현재 지구상 매장량이 약 19억 톤 정도로 추정되고 있어서 약 20년 이내의 고갈 우려에 따른 준비가 필요하다고 보고되고 있다. 이에 따라 현재 철강재에 가장 많이 적용되고 있는 아연 도금은 자원이 풍부한 알루미늄계 도금으로 대체하려는 연구나 시도가 커지고 있는 실정이다. 그중 가장 주목을 받고 있는 것은 이 알루미늄에 마그네슘(Mg)과 같이 활성이 높은 금속을 첨가시켜 표면처리 하는 방법이다. 이것은 알루미늄이 부식 환경 차단성이 우수한 반면 기판 모재인 철(Fe)에 대한 희생방식성이 약하기 때문에 이를 보완하는 효과가 있기 때문이다. 우선 알루미늄은 일반적으로 사용 환경 중 특히 대기과 접촉하면서 표면에 수 nm 두께의 Al_2O_3 라는 자연산화피막을 형성하여 외부 환경에 대한 차폐(barrier) 역할을 용이하게 한다. 이 산화피막은 부식 환경에 지속 노출 및 제거되어도 즉시 새로운 산화막을 형성하여 부식이 진행되는 것을 방지한다. 즉, 이것은 부식 과정 중에는 Al_2O_3 와 더불어 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 라는 부식생성물을 생성함으로써 외부 부식 인자에 대한 그 차폐역할이 강력하다. 더구나 이 알루미늄은 자연계에 존재하는 원소 중 산소(O_2) 및 규소(Si)에 이어 3번째로 풍부한 원소로서 그 매장량은 현재 전세계 550~750 억 톤으로 추정되고 있어서 미래의 금속에 대한 수요를 충족시키기에 충분하다^[4,5]. 또한 최근에는 자동차, 가전기기 등 사용 소재들의 경량화 연구에 따른 기술 개발 측면에서 아연의 밀도인 7.14 g/cm^3 에 반해, 알루미늄의 밀도는 2.7 g/cm^3 로서 그 경량화 추세에 금속 산업에 대한 수요를 충족시키는데 각광받고 있다. 한편, 이상과 같은 습식에 의한 표면처리법은 그 내식성 향상을 위해서 기본적으로 도금층의 두께를 증가시켜야한다. 이것은 그 사용 도금소재의 중량 증가는 물론 원가 상승 요인으로 작용하게 된다. 또한 이러한 습식 공정 중 사용하는 유해성 화학물질 및 발생 폐수로 인한 환경오염은 물론 고성능 특성 향상에는 한계가 있는 것이 실정이다. 이에 따라 최근에는 이상에 따른 어려움을 근본적으로 극복하기 위한 친환경적이고 고성능 특성을 발휘할 수 있는 새로운 표면처리 기술에 대한 개발이 시급히 필요한 상황이다^[6-8]. 이런 상황에 발맞춰 최근에는 습식 공정에 의한 문제를 개선하기 위해 친환경적인 건식 표면처리법이 주목을 받고 있다.

그중에는 전술한 내용과 관련하여 물리기상증착(PVD, physical vapor deposition)법에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이 방법은 진공(vacuum) 환경 중에 금속 코팅막을 증착(deposition)함으로써 친환경적이며 균일한 코팅막 두께의 제어가 용이하다. 또한 기존의 습식법과 비교하여 세공이 적고 고밀도 양질의 박막은 물론 고내식성의 합금막 제작에 널리 사용되고 있다^[9-11]. 특히, 이 건식 프로세스 방식은 사용 금속이 제한적인 습식 프로세스와는 달리 그 종류에 제한이 없다는 큰 장점이 있다. 이 중에는 높은 반응성으로 인해 습식법에는 제한이 있지만 아연 및 알루미늄 보다 낮은 부식 전위를 나타내며 철에 대한 희생방식성이 아주 뛰어나 철의 부식을 장시간 지연시킬 수 있는 마그네슘이 그 응용 금속재료로서 주목을 받고 있다. 특히, 이와 같이 활성이 큰 마그네슘은 알루미늄과의 상호 화학적 반응을 통해 알루미늄의 희생방식효과를 향상시키고, Mg-Al계의 치밀한 부식생성물을 형성할 수 있다는 것이 기대되고 있다. 또한 재료 특성상 마그네슘은 지구에서 8번째로 많은 원소이고 밀도가 1.74 g/cm³로 가장 가벼운 금속으로서 비강도와 주조성이 우수하다. 또한 대기 중에서 MgO라는 치밀한 보호성 산화피막을 형성하여 고내식성 코팅막 제작에 유효한 금속재료로서 다양한 연구가 시도되고 있다^[12,13].

따라서 본 논문에서는 습식 표면처리법과 건식 표면처리법 각각의 장점을 융합(fusion)한 프로세스를 통해 고내식성의 코팅막을 형성하고자 하였다. 즉, PVD법 중 스퍼터링 기술을 이용하여 용융 알루미늄 도금 강판(hot-dip aluminized steel) 상에 다양한 두께의 마그네슘 코팅막 제작을 시도하였다. 또한 열처리를 실시하여 내식성의 주요인으로 사료되는 다양한 금속간화합물의 형성을 시도하였다^[14]. 이상과 같이 열처리 유무에 따라 제작한 코팅막들에 대해 성분과 상을 포함한 모폴로지, 결정구조 및 결정배향성 등의 재료 기초 분석은 물론 가속 부식시험 및 전기화학적 부식 시험을 통해 열처리 조건에 따른 우수한 내식특성 조건 및 내식 메커니즘을 해명하고자 하였다.

1.2 연구 내용

본 연구에서는 철의 내식성 향상을 위해 PVD법 중 한 종류인 스퍼터링 기술을 이용하여 9%의 규소(Si)를 포함한 알루미늄의 도금층 두께가 $5.5\mu\text{m}$ 인 용융 알루미늄 도금 강판 상에 마그네슘 막을 각각 0.5, 1.0 및 $1.5\mu\text{m}$ 의 총 3가지 두께로 제작하였다. 또한 상기 제작한 다양한 두께의 마그네슘 막에 대하여 350°C 에서 4분간 열처리를 실시하여 다종의 금속간화합물 형성을 시도하였다. 이상과 같이 마그네슘 막 두께와 열처리 유무에 따라 제작한 막의 기초 재료 특성, 결정구조, 결정배향성 분석 및 전기화학적 내식 특성 평가를 통해 그 내식성을 비교 및 분석하였다. 또한 부식 과정 중 내식성 향상에 기여하는 부식생성물을 분석하고 이를 통해 용융 알루미늄 도금 강판 상 제작한 마그네슘 막의 내식 메커니즘을 규명함으로써 최종적으로 그 유효성을 입증하고자 하였다. 상기와 같은 고내식 막 제작을 연구를 위한 내용은 다음과 같다.

- 1장에서는 본 연구의 연구배경 및 내용을 제시하였다.
- 2장에서는 철강의 내식성 표면처리 방법 중 하나인 PVD 공정, 플라즈마 및 박막 형성에 관한 기본 원리에 대해 설명하였다.
- 3장에서는 스퍼터링법을 이용하여 막의 재료특성 분석 및 내식성 평가 방법 등 실험 방법을 기술하였다.
- 4장에서는 막의 성분, 상은 물론 모폴로지 및 결정구조 분석, 내식성 평가 및 부식생성물 분석에 대한 결과를 기술하였다. 그리고 마그네슘 코팅 두께 및 열처리 유무에 따른 내식특성 및 내식 메커니즘을 해석-고찰하였다.
- 5장에서는 본 연구의 결론으로서 용융 알루미늄 도금 강판 상에 제작한 마그네슘 막의 열처리에 따른 실험 결과를 종합하였다.

Fig. 1.1은 본 연구의 흐름도를 나타낸다.

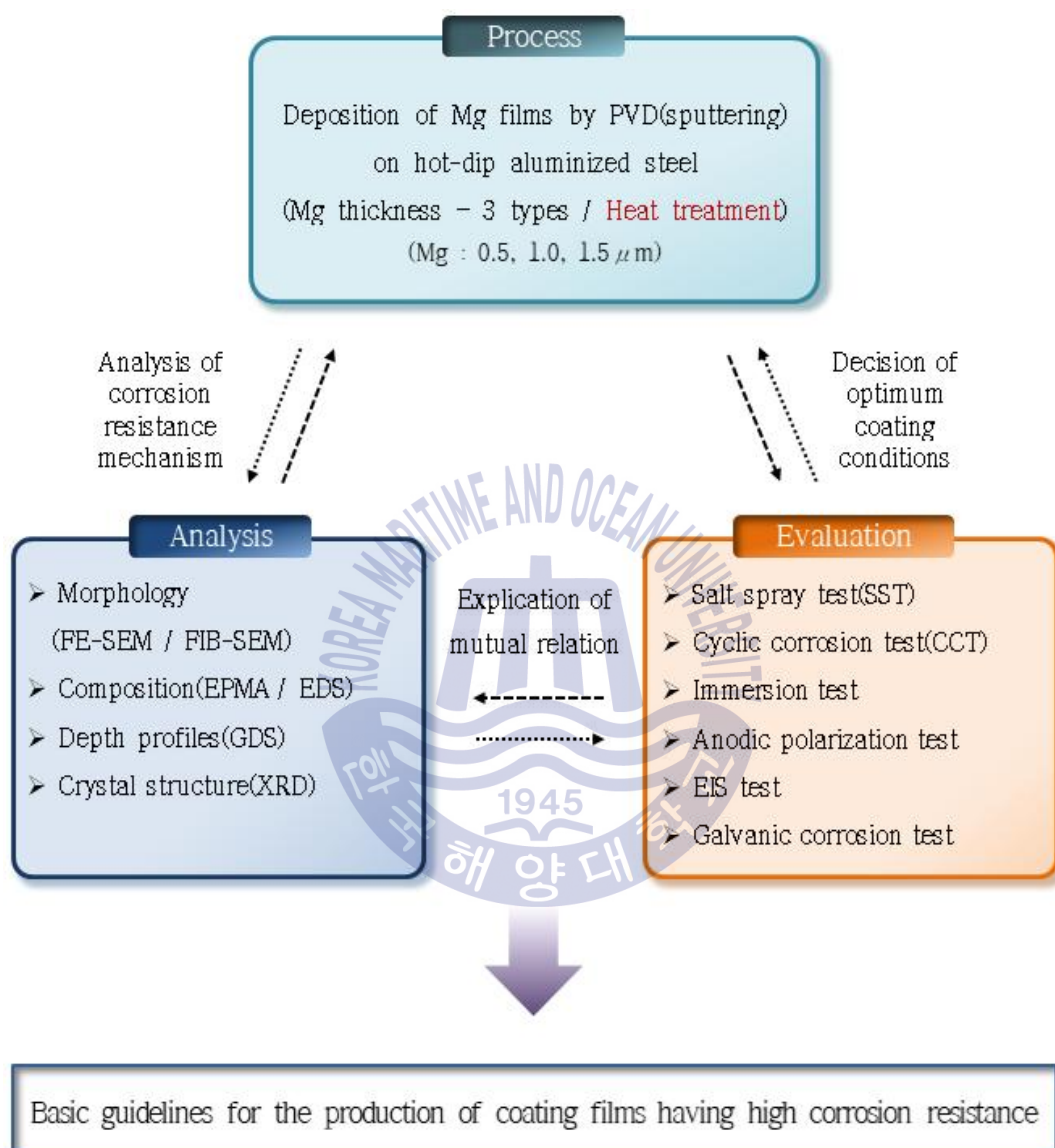


Fig. 1.1 Flow diagram of this study

제 2 장 이론적 배경

2.1 PVD 법에 의한 증착 공정

2.1.1 표면처리 기술의 분류

소재의 표면을 변화시켜 궁극적으로 소재의 특성을 향상시키거나 소재에 부가적인 특성을 부여하는 기술을 총칭하여 표면처리 기술이라 부른다. 표면처리의 발달은 1950년 후반에 각종 장식코팅으로 시작되었다. 그 이후 많은 분야에서 증착기술의 적용이 급격히 확대되고 성장되었다. 1989년에 전 세계적으로 표면증착 기술이 적용된 장비는 약 60억불로 산정되며, 이 시기에 60억불의 장비들로 600억불의 부품이 생산되었고, 이 부품이 사용된 최종 제품이 6000억불에 달하였다. 이와 같이 표면처리 산업의 연구 개발에는 대단히 많은 비용이 투입되고 있다. 일본은 특히 DLC(diamond-like carbon) 코팅 연구개발비로 1억 5천만 불이 사용되었다. 전세계적으로 내마모코팅 분야에는 1천만 불 이상이 개발비로 사용되는 등 매년 증가하고 있다^[15].

표면처리는 소재의 표면에 특성이 다른 물질을 코팅하는 표면성막(surface deposition) 기술과 표면의 성분이나 조직을 변화시켜 새로운 특성을 부여하는 표면개질(surface modification) 기술로 크게 분류할 수 있다. Table 2.1은 표면처리 기술을 표면성막과 표면개질 기술로 분류하여 나타낸 것이다. 표면성막 기술은 진공증착과 플라즈마 중합 및 용사와 도금 등의 기술이 있고, 표면개질 기술은 질화, 탄화 또는 플라즈마 열처리 등으로 대별되는 열화학적 공정과 이온빔 및 레이저 그리고 전자빔에 의한 표면개질 기술과 도핑 등이 포함된다^[16].

Table 2.1 Classification of surface treatment methods

Item	Process
Surface deposition	Vapor deposition : PVD, CVD
	Plasma polymerization
	Spray
	Plating
Surface modification	Thermochemistry process : Nitrification, Plasma heat treatment
	Ion beam : Implantation, Mixing
	Laser, Electron beam
	Doping

표면성막 기술은 전통적으로 습식법과 건식법이 있으며 습식법은 전해법과 무전해법으로 구분되고 건식법은 PVD와 CVD 그리고 용사법으로 구분된다. PVD는 다시 증발법과 스퍼터링 그리고 이온플레이팅으로 나뉘고 CVD는 열 CVD 및 플라즈마 CVD로 나뉜다.

2.1.2 플라즈마의 이용

플라즈마(plasma)란 전기적인 방전으로 인하여 발생한 전하를 띤 양이온과 전자들의 집단을 의미한다. 물질의 상태는 네 가지 상태로 나눌 수 있는데 고체, 액체, 기체 그리고 플라즈마이다. 기체 상태에 있던 물질에 충분한 에너지가 공급되면 기체들이 매우 높은 에너지를 가지고 서로 충돌하게 된다. 이때 공급되는 에너지가 이온화 에너지보다 더 높아지면 원자/분자의 전자가 원자로부터 떨어져 나오게 된다. 전자가 떨어진 원자/분자는 이온이 되고 이를 이온화(ionization)라고 한다. 이렇게 전자와 이온이 서로 분리되어 있는 상태가 바로 플라즈마 상태이다^[17]. 즉, 최외각 전자가 궤도를 이탈함으로써 자유전자가 되어 양전하를 띠게 되며 분자 혹은 원자와 음전하를 갖는 전자가 생성되어 이러한 양전하의 이온과 전자들이 다수가 모여 전체적으로 전기적인 중성을 가지며 이렇게 구성된 입자들의 상호작용에 의해서 독특한 빛을 방출하며 입자들의 활발한 운동 때문에 높은 반응성을 갖게 되는데 이러한 상태를 이온화한 기체 또는 플라즈마라고 부르는 것이다. 전자를 어떻게 가속 시키느냐 또는 플라즈마가 형성되는 상황의 전자밀도나 그 때의 온도에 의해서 다양한 플라즈마가 형성된다.

일반적으로 천체 플라즈마, 핵융합 플라즈마는 고온 플라즈마로, 공업적인 증착처리에 사용이 되는 것은 저온 플라즈마로 분류된다. 고온 플라즈마에서는 완전해리에 가깝고, 저온 플라즈마에서는 불완전 상태가 된다. 플라즈마 중에서 원자의 방전이나 화학반응에 이용할 수 있는 영역은 저온 플라즈마 또는 비평형 플라즈마라고 하는 100 Pa 보다 낮은 압력에서 발생하는 플라즈마이다.

증착 공정에서 사용되는 글로우 방전 플라즈마(glow discharge plasma)는 부분적으로 이온화되고 대략적으로 +, - 입자가 비슷하게 포함된 낮은 압력의 기체이다. 이러한 플라즈마의 특성은 전자와 이온 사이의 질량 차이에 의한 결과인데, 전기장이 이온화된 가스에 가해졌을 때 에너지는 이온보다 전자로 더 빠르게 전달된다. 더군다나 탄성 충돌에서 전자로부터 무거운 입자(원자, 분자, 이온)로의 운동에너지의 전달은, 전자와 무거운 입자의 질량비에 비례함으로 대단히 작다(약 10^{-5} J 정도). 결과적으로 낮은 압력에서 전자는 무거운 입자와의 충돌 중에 이온화가 될 높은 가능성을 지닌 충분한 운동 에너지를 축적할 수 있다. 이런 여기(excitation) 된 원자나 이온의 생성 그리고 표면과 성장하는 막과의 상호작용은 재료 처리 공정에서 낮은 압력의 글로우 방전이 중요한 역할을 하는 이유 중의 하나이다.

플라즈마 내의 이온은 물질 고유의 성질과 함께 운동에너지, 운동량, 전하를 기판(substrate)에 가속시키는데 막 형성을 행하는 이온이 갖는 운동에너지는 막 형성의 초기 단계에서 핵생성, 핵성장, 핵의 응집작용을 촉진하는 효과를 가진다. 또한 이는 가속전압에 따라 기판 상태에서 핵 밀도가 증가하는 효과를 낼 수 있음은 물론 이온의 운동에너지로부터 스퍼터링 효과(표면청정 효과, 에칭효과, 부착력 증가 등)를 가지므로 물리적 증착이나 화학적 흡착이 되는 표면에 적당한 입사 에너지를 선정하여 표면의 손상을 최소화 하면서 청정화 하는 것이 가능하다. 이처럼 적절한 이온 충돌은 막 생성 초기단계에 결정핵 생성 및 성장을 촉진하여 막의 모폴로지 및 결정배향성 등의 변화는 물론 이온 주입(ion-implantation), 이온 이동(ion migration) 등의 효과를 가진다. 실생활에서 우리 주변에 가까운 곳에 있는 형광등 빛의 발생 원리가 플라즈마이다. 이 형광등 내부에는 수은(Hg) 가스로 채워져 있으며 전기를 가하면 형광등

양쪽에서 열에 의한 열전자가 방출된다. 이 열전자는 전기장에 의해 가속이 되어 중성원자인 수은 가스를 이온화시킨다. 이어서 이를 여기 시키며 이온화되어 발생된 이온과 전자는 다시 벽으로 확산해서 중성화되고 여기 된 원자나 분자는 기저상태로 돌아가면서 빛을 내게 된다.

2.1.3 PVD 법

물리기상증착(PVD)법은 고진공 분위기에서 고체상태의 물질을 열 또는 운동에너지에 의해 증기로 만들어 기판에 피막을 형성하는 방법이다. 플라즈마를 통해 생성된 증기의 반응성을 향상시켜 피막의 특성을 향상시키는 것이 가능하다. PVD법은 알루미늄, 티탄이나 고융점(high melting point) 재료의 도금이 가능하고, 진공 중에 금속과 비금속 원자를 이온화하여 반응시키면, 탄화 티탄, 질화 티탄, 질화알루미늄, 탄화규소 등의 내마모성, 내열성 및 기타 기능성이 있는 화합물 피막을 도금할 수 있다^[18].

증발법은 10^{-4} Torr 이하의 진공 중에서 증착하고자 하는 물질을 증발 및 스퍼터 하여 기체로 만들었을 때, 기화된 물질이 원자 또는 분자 상태로 증발하여 증착되도록 한다. 이와 같은 박막 제조 공정은 다음과 같은 물리적 단계로 구성된다.

- (1) 증발 및 승화에 의한 증발 대상 물질의 기체화
- (2) 기화된 원자 또는 분자를 증발원으로부터 기판까지의 이송(transfer)
- (3) 상기 입자들의 기판으로의 증착(deposition)
- (4) 기판 표면상에서의 증착입자들의 재배열(rearrangement) 및 결합상태 변화(modification)

액체가 증기로 되어 수송되고 성막 되는 과정을 증착이라 하고, 고체가 바로 증기가 되어 수송되는 것을 승화(sublimation)라고 하며, 이것이 박막이 되는 기본 구조다.

Fig. 2.1은 PVD법의 분류를 나타낸다. PVD 법은 크게 진공증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅(ion plating)법으로 분류가 가능하다.

진공증착법은 열 증착이라고도 불리는데 이는 작은 도가니에 시료를 넣고 고온으로 가열하여 증발시킴으로써 얇은 박막을 제작하는 방법이다. 이 도가니는 보통 내열성 금속인 텅스텐(tungsten) 또는 탄탈럼(tantalum) 등으로 제작하며 시료를 담을 수 있다. 전류를 높게 흘려주면 도가니의 저항에서 열이 발생하여 시료가 녹게 되고 결국은 끓게 된다. 이러한 진공증착은 매우 간단하고 값이 저렴하여 많이 사용되고 있다.

스퍼터링법은 고체의 표면에 고에너지의 입자를 충돌시키면 금속 타겟(target)의 원자가 완전탄성 충돌에 의해 운동량을 교환하여 표면에서 밖으로 튀어나는 원리를 이용한 방법이다. 진공 챔버 내 불활성 가스를 주입하고 타겟에 음전압을 인가하여 발생한 글로우 방전 현상을 이용한다. 이온(ion)이 물질의 원자간 결합에너지 보다 큰 운동에너지로 충돌할 경우, 이 이온 충격에 의해 물질의 격자 간 원자가 다른 위치로 밀리게 되며 원자의 표면 탈출이 발생하는 현상을 물리학에서 스퍼터링이라고 한다. 박막 증착에서 스퍼터링이란 타겟 원자의 방출과 기판으로의 부착이라는 2가지 과정을 포함하는 개념으로 볼 수 있다. 스퍼터링법의 가장 우수한 특성은 증착된 물질의 기상으로의 이동이 화학적, 열 공정이 아니라 물리적인 운동량 교환 공정이므로 거의 모든 물질을 타겟으로 사용할 수 있다는 점이다.

이온 플레이팅법은 증발원에서 증발된 원자나 분자상태의 증기를 글로우 방전 또는 RF 플라즈마를 이용하여 부분적으로 이온화시켜 음극의 바이어스 전압이 인가된 기판에 증착시키는 방법이다. 이렇게 일부 이온화된 금속증기가 박막과 기판 사이의 밀착력을 증가시키는 것으로써, 증착 중에 모재의 표면과 증착되고 있는 박막이 고 에너지의 이온유동(ion flux)과 중성자의 영향을 받는다. 즉, 진공($10^{-2} \sim 10^{-6}$ Torr) 중 증발원으로 부터 금속을 증발시키고 진공 용기 내 불활성가스와 반응가스를 장입하고 시편에 음극전압을 인가하여 증발된 금속과 반응가스, 불활성 가스 등이 플라즈마 상태로 이온화되거나 여기 상태가 되어 기판 표면에 박막을 형성하게 된다^[19].

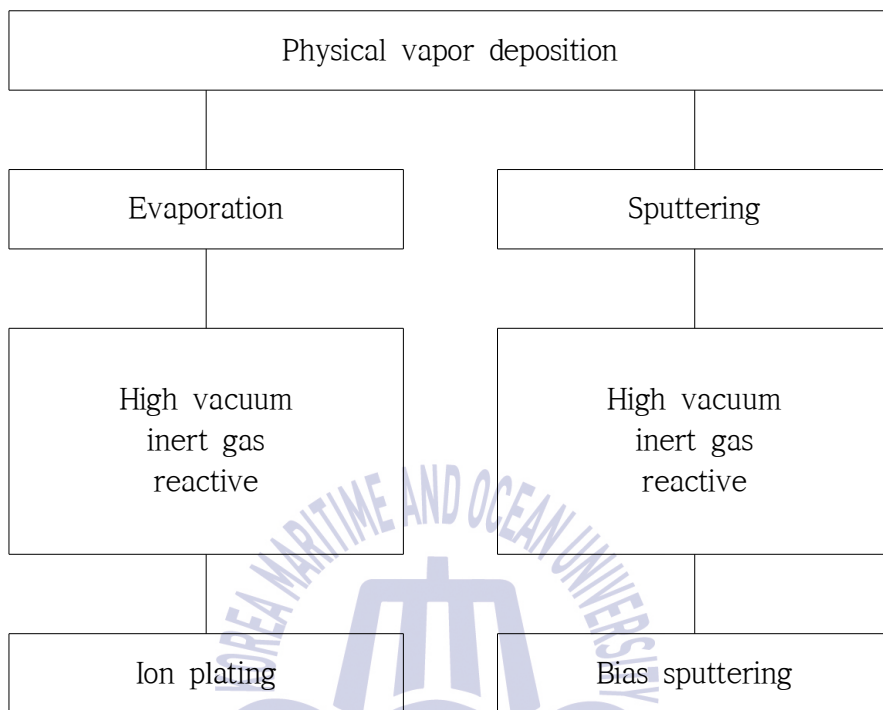


Fig. 2.1 Classification of PVD methods

2.2 금속의 박막 형성

2.2.1 박막의 정의 및 형성 기구

피막은 통상 그 두께에 따라 박막(thin film)과 후막(thick film)으로 구별한다. 여기서 기준이 되는 두께는 통상적으로 $1\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 박막으로 분류하고 $10\mu\text{m}$ 이상은 후막으로 분류한다. 이 중 박막은 그 기계적인 성질이 3차원 물체의 성질과는 판이하게 다르다. 예를 들어, 박막의 강도는 열처리가 잘된 3차원 물체인 벌크(bulk)에 비해 200 배 이상으로 나타난다. 이와 같이 박막은 표면에 대한 체적의 비를 보면 표면이 아주 크기 때문에 여러 가지 측면에서 체적의 특성과는 다르다.

박막의 형성과정을 살펴보면, 증착 물질인 기체 상태의 형성, 기판으로의 이동, 기판 상에서 박막으로의 성장의 과정을 거치게 된다. 막 형성 초기 과정에서는 기판에 도달한 원자와 이온이 표면확산(surface diffusion) 또는 표면이동(surface migration)을 하게 되고, 일부는 다시 챔버 내로 재증발(re-evaporation)한다. 여기서 원자나 이온은 기판 표면에 머무르는 동안 다른 원자 혹은 원자집단과 충돌, 합체(coalescence)하여 막이 성장·축적된다. 또한 박막의 초기형성 과정은 다음의 3가지 기본형으로 분류되며, 그 모식도를 Fig. 2.2에 나타내었다. 각각의 형성 과정에 대하여 간단히 살펴보면 다음과 같다^[20].

(1) Frank-van der Merwem 성장 모델 : 단층성장(layer growth)

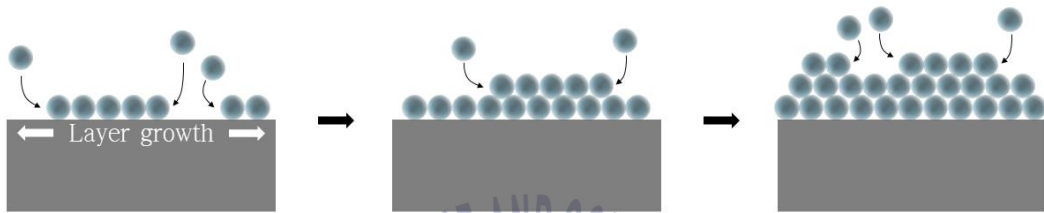
2차원적인 성장을 하며 초기부터 단원자 층의 막이 형성되고 이러한 층들이 중첩되어 막이 성장한다. 이 형성 모델은 기판과 증착 원자 간의 상호작용이 강한 경우에 일어나기 쉬우며 금속이나 반도체 기판 상에 금속이나 반도체의 에피택시얼(epitaxial) 성장의 경우가 이러한 성장 모델에 해당한다.

(2) Volmer-Weber 성장 모델 : 3차원 핵생성 (island growth)

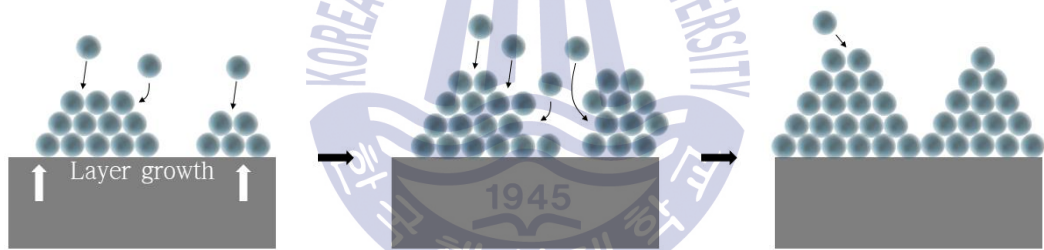
3차원적인 성장을 하며 기판상의 입자들이 모여 핵으로 성장하고, 여러 군데에서 동시다발적으로 성장하고 서로 합쳐져 박막이 형성되는 모델이다. 대부분의 박막 형성 시에 나타나는 형태로서 증착원자와 기판 원자보다 증착원자끼리 상호작용이 강한 경우에는 이러한 성장형태를 나타내게 된다.

(3) Stranski-Krastanov 성장 모델 : 단층상핵형성 (layer + island growth)

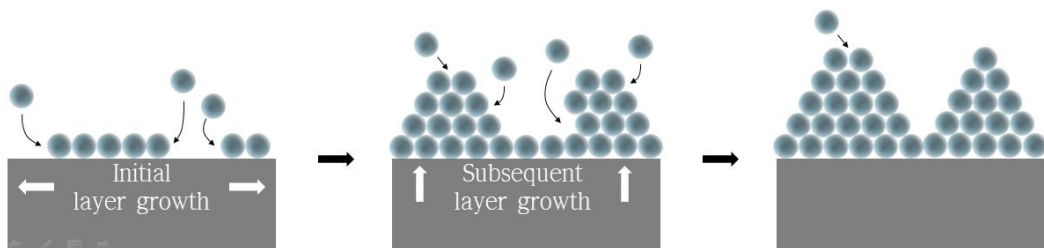
초기에 증발원으로부터 이동해온 원자나 이온이 2차원적으로 기판표면에 단원자층을 형성하고, 그 위에 3차원적으로 핵이 성장하여 연속막으로 형성된다는 모델로써 반도체 표면상에 금속원자의 흡착을 시작하는 경우가 이러한 모델에 따르게 된다.



(a) Frank-van Merwe(layer growth)



(b) Volmer-Weber(island growth)



(c) Stranski-Krastanov(layer+island growth)

Fig. 2.2 Illustration of basic growth models of thin film (a) Frank-van Merwe, (b) Volmer-Weber and (c) Stranski-Krastanov

2.2.2 박막의 형성 과정 중 흡착 인히비터 이론

박막의 결정배향성이나 모폴로지는 초기 결정핵이 어떤 조건에서 성장하는지에 따라 변화한다. 본 실험과 같은 PVD법에 의한 박막 형성의 경우 조온, 과포화 상태의 기상으로 날아온 입자에 의해 비평형 상태의 결정이 성장하게 된다. 이와 같은 성장과정에서 형성되는 박막의 형태는 제작 조건 및 주변 환경 변화에 따라 크게 변한다. 가장 큰 변화 요인은 진공도이다.

챔버 내가 진공중이라 할지라도 다양한 잔류가스(O_2 , Ar, H_2O , N_2 , CO_2 등)가 남아있다. 박막 형성 시 이러한 잔류가스에 의한 기판 충돌 빈도는 대략 4×10^{20} 개/ $cm^2 \cdot sec$ 이며, PVD법에 의한 증착 속도가 일반적으로 $5 \sim 10 \times 10^{15}$ 개/ $cm^2 \cdot sec$ 인 것을 고려하면, 증착 시 진공도가 1×10^{-3} Pa인 경우 기판에 충돌하는 잔류 가스 원자량은 증착 원자량과 비슷한 양이 된다. 특히 본 연구에서 사용한 스퍼터링법의 경우 성장 시에 분위기 가스로 아르곤(Ar) 가스를 유입하여 진공도를 조절하기 때문에 증착금속 외에 아르곤 가스입자가 상당량 기판에 도달하게 된다. 따라서 증착물질 이외의 가스입자가 증착막의 형성 과정에 다양한 영향을 미치게 되며 특히 금속 결정핵에 흡착하여 결정성장을 방해하는 불순물 입자인 흡착 인히비터로 작용할 수 있다. 따라서 박막의 모폴로지와 결정배향성을 설명하는 경우, 증착원자와 이온의 열에너지에 의한 원자 이동뿐만 아니라 흡착 인히비터 효과를 고려할 필요가 있다.

일반적으로 박막의 형성 과정에서 기판이 다결정인 경우 박막의 결정배향성은 기판의 영향보다 오히려 성막조건에 큰 영향을 받는다. PVD 법에 의한 박막의 결정성장의 경우도 마찬가지로 기판이 다결정체인 경우 기판표면에 발생한 결정의 방위는 다양하므로 박막의 결정배향성과 모폴로지는 이들 결정핵이 어떤 모양으로 성장하는가에 따라 달라진다. 성장표면에 있어서 흡착원자 또는 입자가 존재하는 조건에서 결정핵의 성장은 각 결정면의 표면에너지의 이방성에 의해 결정면의 성장속도가 달라진다. 표면에너지가 높은 결정면은 불안정한 결정면의 단위면적에서 원자 하나당 잘리는 입자수가 많기 때문에 원자를 흡착하는 능력이 클 것으로 생각할 수 있다. 따라서 진공도가 높은 조건에서는 흡착 인히비터가 적으므로 표면에너지가 높은 면의 성장속도가 커지고, 표면에너지(surface energy)가 낮은 면의 성장속도가 상대적으로 작아진다.

흡착 인히비터 이론에 따른 막의 결정 성장 모델은 Fig. 2.3과 같이 나타낸다^[21]. 기판 상 초기 성장한 결정핵의 결정면 중 표면에너지가 높은 면과 표면에너지가 낮은 면이 각각 존재할 때 결정면의 성장은 일반적으로 표면에너지가 높은 면에서 우선적으로 성장하게 되는데, 이 때 금속원자의 증착 및 성장뿐만 아니라 내부 잔존 가스입자 또한 흡착(adsorption)하게 된다. 이러한 과정을 내부 인히비터의 양에 따라 비흡착 상태, 부분흡착 상태, 전흡착 상태로 분류할 수 있으며 그 정도에 따라 다양한 결정배향 및 결정성이 나타나게 되며 각 상태에 대한 설명은 다음과 같다.

(1) 비흡착상태

박막 형성 시 진공도가 높고 가스 흡착분자의 존재가 적은 경우로 증착원자 이외의 흡착 인히비터가 거의 존재하지 않는 상태로써 표면에너지가 높은 면은 표면에너지가 낮은 면보다 우선적으로 성장하게 된다. 따라서 결정핵이 성장함으로써 표면에너지가 낮은 면이 표면에너지가 높은 면에 비해 표면 점유율이 증가한다. 결정핵의 성장은 결정핵이 기판과 평행한 방향으로의 성장함에 따라 결정핵 간 상호 충돌할 때까지 지속된다. 이러한 성장과정에 의하여 최종적으로 표면에너지가 낮은 면이 크게 배향 하게 되는 구조의 박막이 된다. 이에 따라 박막의 모폴로지를 관찰해 보면 기판 표면에 수직적으로 성장하여 주상정 구조(columnar structure)가 되는 경향이 강하게 나타나며 X선 회절에 의한 박막의 배향성을 분석하면 표면에너지가 작은 면에 배향한 막으로 구성된다.

(2) 부분흡착상태

진공도가 감소하고 흡착 인히비터들이 적당량 존재하는 경우로써 흡착 인히비터들은 표면에너지가 높은 면에 우선적으로 흡착하게 된다. 그 결과 표면에너지가 큰 면 보다 낮은 면이 우선적으로 배향하여 성장하게 되어 최종적으로 막 표면에는 표면에너지가 높은 면의 점유율이 높게 된다. 또한 비흡착 상태에 비하여 결정핵의 형성 양이 많아지게 되는데 이는 기판 표면에 흡착물이 존재함에 따라 결정핵 생성 자유에너지가 낮아져 불균일 핵생성이 일어나기 쉽게 되기 때문이다. 결정구조 또한 흡착 인히비터에 의해 결정성장을 방해받아 비흡착 상태의 주상정 구조에서 입상정의 구조가 혼합된 구조가 나타나게 된다.

(3) 전흡착상태

흡착 인히비터의 양이 더욱 증가하여 전흡착상태가 되면 불균일 핵생성에 의해 핵 생성 밀도가 더욱 증가하는 경향이 나타난다. 결정성장 시 흡착 인히비터들이 표면 에너지가 높은 면과 낮은 면에 모두 흡착한 상태로 결정성장이 억제됨에 따라 결정의 크기가 작아지고 핵 생성이 활발해짐에 따라 입상정 구조(granular structure) 또는 미립결정, 비정질 같은 구조의 결정형태를 나타내게 되며 X선 회절 피크는 결정질 보다는 부드러운 비정질의 경향으로 나타나게 된다.

이러한 흡착 인히비터 이론에 따라 성장하는 박막의 결정배향성을 분석할 때, 프로세스의 종류, 장비의 성능, 코팅 조건 등 다양한 변수와 요인에 따라 각각의 흡착상태의 범위는 다소 달라질 수 있으나 위의 인히비터 모델에 따라 금속의 표면자유에너지 및 내부 가스입자에 의한 공정압력에 따른 결정성장 모델을 제시할 수 있다.

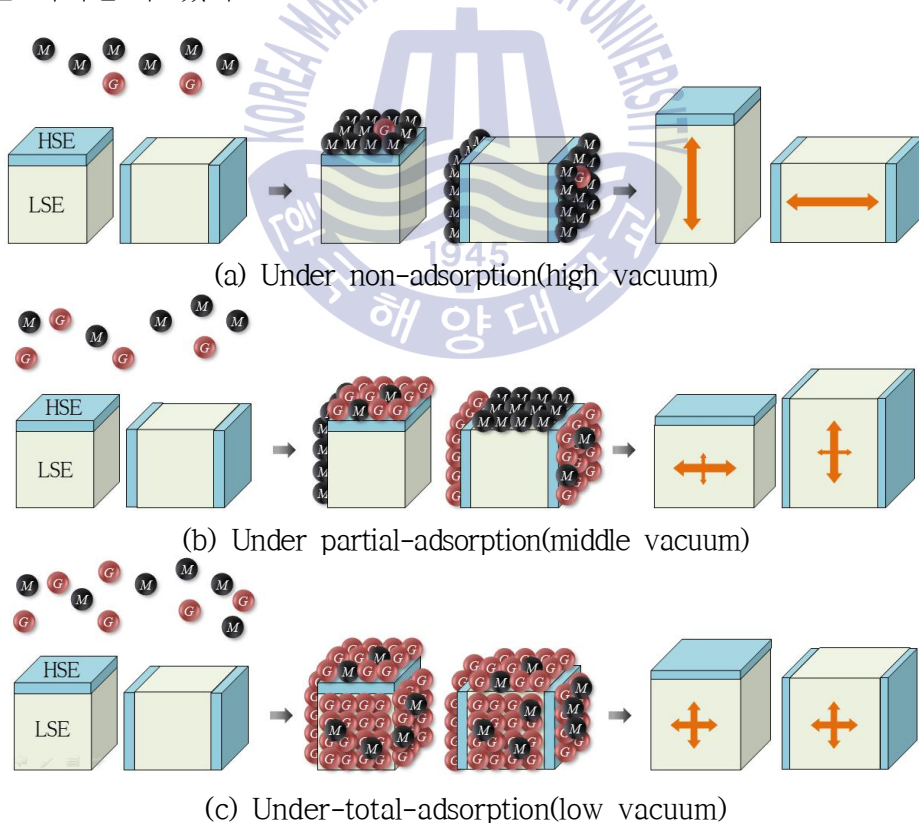


Fig. 2.3 Inhibitor models of crystal growth by PVD

2.3 금속 막의 내식성

2.3.1 부식의 정의

부식(corrosion)이란 금속이 주위 환경과 화학적 또는 전기화학적 반응하여 금속 표면의 원자가 본래의 결정격자에서 이탈하는 현상으로 금속 재료가 인위적으로 가공된 상태에서 안정한 자연 상태로 되돌아가려는 성질에 의해 발생한다. 즉, 금속재료가 주위환경과 화학적 혹은 전기화학적 반응을 일으켜 재료물성의 훼손 및 유효수명의 단축을 초래하는 현상으로 정의된다. 이러한 부식이 발생하기 위해서는 양극(anode), 음극(cathode), 전해질(electrolyte)의 3가지 요소가 갖추어져야 하며 이 때 이온화 경향이 상대적으로 높아 산화(oxidation)반응이 일어나는 전극을 양극, 반대로 환원(reduction) 반응이 일어나는 전극을 음극으로 정의한다. 철의 부식을 예로 들면 양극은 철, 음극은 철이 물(H₂O)과 산소(O₂)가 접촉된 부분이며 전해질은 전자가 이동할 수 있도록 습식 조건에서의 물과 같은 수용액이다. Fig. 2.4는 철의 전기화학적 부식 과정을 나타내며 식 (2.1)과 같이 철은 전자를 내어놓고 철 이온이 되며, 전자는 물, 산소와 반응하여 음극반응인 식 (2.2)에 따라 수산화이온을 형성한다. 이와 같이 모든 부식반응은 금속의 산화반응과 수용액의 환원반응과 같은 두 개의 반전지(half cell) 반응의 조합에 의해 이루어진다.



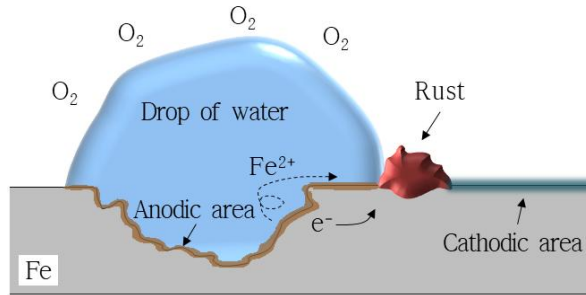


Fig. 2.4 Electrochemical corrosion reaction of iron in corrosion atmosphere

이 두 반응에 의해 식 (2.3)과 같이 초기 녹(rust)인 수산화 제1철을 형성하는데 철의 부식생성물인 녹은 다공성의 구조로써 표면에 산화물인 녹이 존재하더라도 내부 철은 지속적으로 부식되며 수산화 제1철은 지속적인 수화 및 산화반응에 의해 식 (2.4)의 수산화 제2철로 변한다. 이후 수산화 제 2철은 산소의 양에 따라 식 (2.5)의 적철 또는 식 (2.6)의 흑철로 변하게 된다.



2.3.2 부식의 전기화학적 반응

(1) 분극(polarization)

부식 과정에서 산화와 환원반응이 가역적으로 평형을 이루고 있을 때 이 반전지는 평형전위를 갖는다. 그러나 조건의 변화에 의하여 평형이 깨어지게 되면 반전지가 갖는 전위는 평형전위로부터 벗어나게 되며 이에 따라 전류의 세기도 변화하게 된다. 전극전위가 평형전위로부터 벗어나는 현상을 분극이라고 정의한다. 이 분극의 정도를 과전압(overvoltage)이라고 하며, 과전압은 일반적으로 η 로 표기한다. 금속부식을 이해하는데 주요한 분극현상은 활성화분극(activation polarization)과 농도분극(concentration polarization)이다.

반전지 반응이 금속표면과 용액의 계면에서 전하의 교환에 의하여 지배적으로 일어날 때 이러한 전극반응을 활성화분극이라고 한다. 일반적으로 금속부식 과정에서 초기에 금속이 이온화하여 용해되거나, 혹은 수용액에서 음극반응을 일으키는 수소의 환원과정에서 수소기체의 생성과정을 예로서 들 수 있다. 활성화분극 과전압과 반응속도 사이에는 식 (2.7)과 같은 관계가 있다^[22].

$$\eta = \beta \log(i/i_o) \quad (2.7)$$

여기서 η 는 양극 활성화과전압, β 는 Tafel 상수, i 는 전류밀도로 표현된 반응속도 그리고 i_o 는 교환전류밀도라고 한다. 수소전극의 산화-환원 반응은 전형적 활성화분극 반응으로서 상기 공식을 이용한 계산치를 도식해보면 Fig. 2.5와 같다. 그림에서 보여 주듯이 전류밀도 $\log i$ 값과 과전압 η 는 활성화분극 반응의 특성인 직선관계를 가진다. 부식반응에서 Tafel constant, β 값은 일반적으로 0.1 V/decade 값을 가지는데, 이는 과전압이 0.1V 바뀔때 따라 전류밀도, 즉 반응속도는 1 decade 씩이나 크게 변함을 알 수 있다. 이와 같이 과전압은 전극반응에 대단히 민감한 영향을 준다.

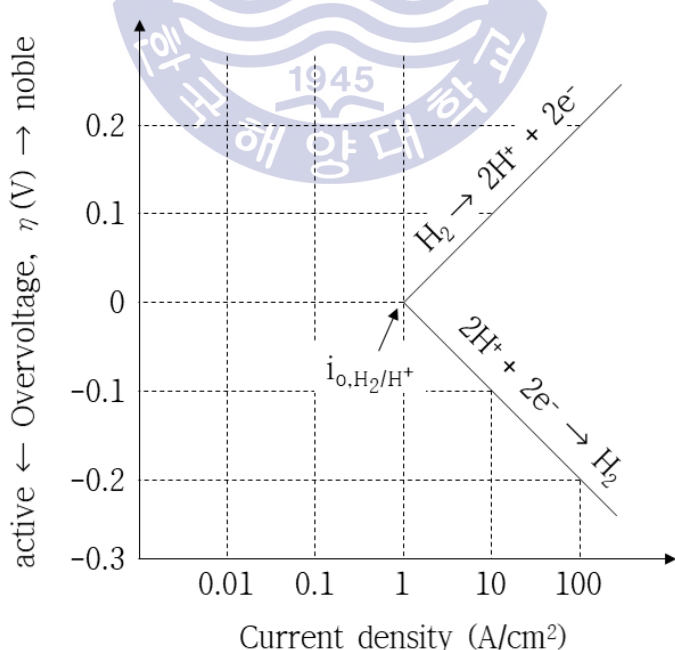


Fig. 2.5 Activation polarization showing Tafel behavior

과전압이 비교적 낮은 전위에서는 전극반응에 참여하는 이온의 분포가 이온의 확산정도에 관계없이 전극에서 가까운 곳이나 먼 곳에 균일하게 분포되기 때문에 이온의 농도가 과전압에 직접적 영향을 미치지 않는다. 그러나 과전압이 증가하여 반응속도가 빨라지면 이온의 확산정도에 따라 전극에서 가까운 곳과 먼 곳에 농도구배(concentration gradient)가 형성되어 과전압에 직접적 영향을 미친다. 이처럼 이온의 농도 차에 의해 생기는 분극을 농도분극이라고 한다. 수소 환원반응에 있어서 환원속도가 빨라지면 전극주변에서 수소기체로 환원되어 수소이온이 감소되는 속도만큼 빠른 속도로 수소이온이 전해액 중에서 확산해 오지 못하기 때문에 전해액중 수소이온 농도가 전극주변보다 상대적으로 높다. 만약 환원속도가 더욱 증가하여 수소이온이 전극표면으로 확산하여 오는 즉시 수소기체로 환원되고 전극 주변에는 수소이온이 전혀 없게 되는 한계점에 달하게 될 것이다. 이때의 한계속도를 한계확산전류밀도(limiting diffusion current density), i_L 라고 하며 아래의 식 (2.8)과 같은 함수에 의하여 지배된다.

$$i_L = \frac{DnFC_B}{\delta} \quad (2.8)$$

여기서 D 는 반응이온의 확산계수, C_B 는 용액중의 반응이온 농도, 그리고 δ 는 전극표면에 형성되는 확산층의 두께이다. 만약 전극반응이 활성화분극 반응은 없고 농도분극 반응만에 의해 지배된다면 과전압(η_c) 은 식 (2.9)와 같은 관계식에 의하여 결정된다.

$$\eta_c = 2.3 \frac{RT}{nF} \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (2.9)$$

이 관계를 도표로 나타내면 Fig. 2.6과 같다. 농도분극은 환원전류의 값이 한계확산전류밀도에 접근하면서 분명히 나타나기 시작한다. 한계확산전류밀도 값에 접근하면 전극의 과전압은 무한대에 이르게 됨을 알 수 있다. 이 값은 교반속도, 용액의 농도, 및 온도가 증가함에 따라 증가한다.

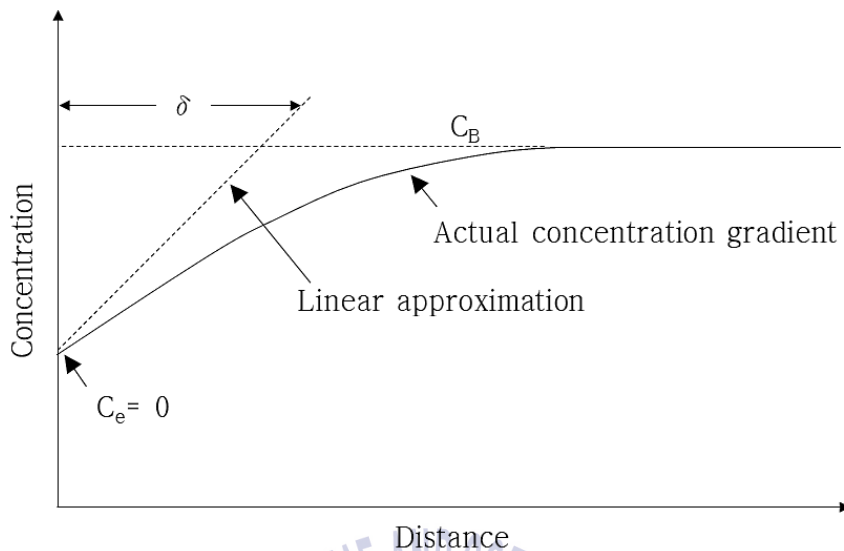


Fig. 2.6 Concentration polarization due to concentration gradient of H^+ ion near the electrode surface

이처럼 전기화학반응에서 전극의 전체 분극은 활성화분극과 농도분극의 합으로 나타난다. 즉, 혼합분극(combined polarization) 형태로 나타나며 반응속도가 낮을 때는 활성화분극 반응이 지배적인 반면, 반응속도가 증가함에 따라 농도분극 반응이 지배하게 된다. 전체분극반응은 이 두 분극반응의 조합으로 표시할 수 있다.

2.3.3 내식성 피복의 종류

피복 방식은 금속 표면이 부식성 환경과의 접촉을 차단시킴으로써 부식을 막거나 억제하는 방법으로 피복하는 물질에 따라 크게 금속피복(metallic coating), 비금속 피복(non-metallic coating)이 있다. 비금속 피복법에는 유기 피복(organic coating)과 무기피복(inorganic coating)으로 나뉜다.

(1) 금속 피복

대부분의 금속피복은 Fig. 2.7과 같은 전기도금(electroplating)이나 용융도금(hot dipping)이다. 이들 외에도 화학 도금과 용사법이 있으며 화학

도금(chemical plating)은 전기를 이용하지 않고 금속염 수용액 중에서 화학적으로 피복하는 도금으로 무전해 도금이라 부르기도 한다. 용사법(thermal spraying)은 공기 분사에 의해 용융 금속을 금속 표면에 부착시키는 방법이다. 이때 피막은 다공성이지만 대단히 흡착성이 강하고 두께 조절이 가능하므로 이미 설치된 구조물의 피복에 많이 이용된다.

① 전기 도금

전기분해 원리에 의해 양극(anode)에 연결된 금속의 석출을 이용하여 음극(cathode)의 피도금체 표면에 금속 박막을 피복하는 기술을 전기도금이라 한다. 도금하려는 금속의 이온을 포함한 전해액을 이용하여 피도금체를 음극으로 하고 양극에는 도금하고자 하는 금속 또는 백금 등의 불용성 양극을 사용한다. 양, 음극 간에 직류 전원을 인가하면 적당한 전위차에 의해 음극 표면에 금속이온이 환원되어 금속 도금 피막이 형성된다. 전기 도금의 경우 도금 피막이 얇으면 밀바탕을 완전히 피복하지 못하므로 어느 정도로 두껍게 도금하여야 하고 피도금체와 전위 관계도 고려해서 하여야 한다.

② 용융 도금

낮은 용점의 금속을 용융하고 그 안에 피복할 금속을 침지해서 표면에 합금층을 형성시켜서 방식을 하는 도금법이다. 용융 아연(Zn) 도금법이 널리 사용되어 왔으며 최근에는 내식성과 내열성이 우수한 용융 알루미늄(Al) 도금법이 실용화되고 있다.

용융 아연 도금의 경우, 용융점이 420℃ 정도로 대기 중에서 내식성이 양호하고 강재에 대해 양극으로 작용하여 철강의 방식법으로 가장 많이 쓰이고 있다. 부식 과정 중에 아연은 CO_2 , H_2O 와 반응하여 염기성 탄산염 $[\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2]$ 의 피막을 형성하며 이것은 밀착성이 좋고 치밀하므로 내식 피막으로 작용한다. 아연 도금의 내식성은 결함이 없는 한 두께에 의해서 결정되고 내부의 소지철에 녹이 발생하기 시작할 때까지의 피복 수명은 그 피복법에 따라 변하지 않는다.

용융 알루미늄 도금법은 용융 아연 도금에 비해서 내식성, 고온산화성 및 내황화성이 우수하고 알루미늄 비중이 아연의 약 1/2.5이므로 같은 두께로

도금하였을 시 소재는 반 밖에 필요하지 않다. 알루미늄 도금이 철강을 방식하는 것은 알루미늄이 철에 대해서 전위가 낮고 중성~산성 영역에서 안정한 보호 피막을 표면에 형성하기 때문이다. 더불어 4년 동안의 공업 지대에서 대기 노출 시험에 따른 내식성 평가 결과 아연 도금 강 of 부식감량의 1/10이고, 해안 지대에서 1/5이며, 19년 동안 대기 노출 시험에서도 녹이 발생하지 않았다고 보고되고 있다.

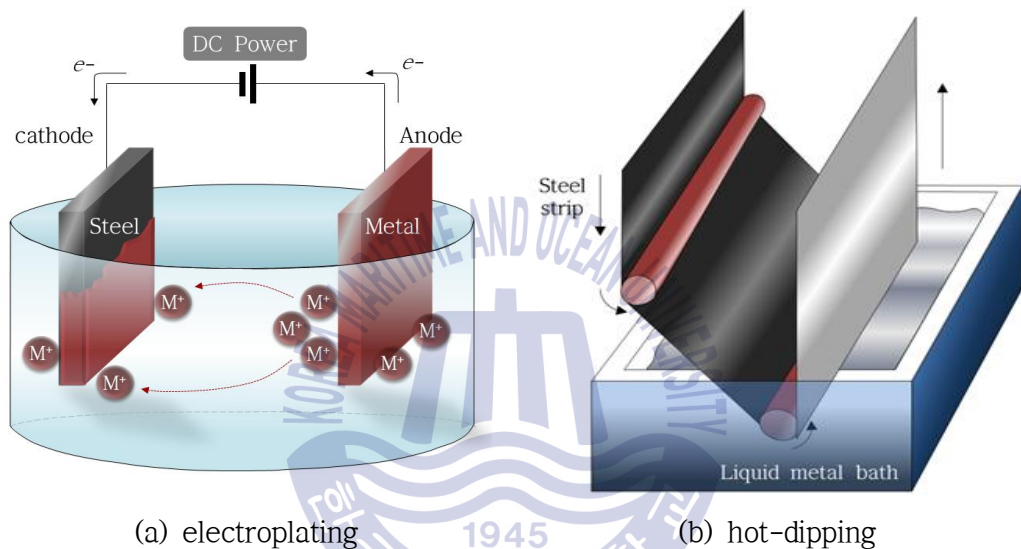


Fig. 2.7 Schematic diagram of metallic plating methods

(2) 비금속 피복

① 유기 피복(organic coating)

유기 피복에 사용되는 도료(paint)와 래커(lacquer)는 금속 부식 방지에 가장 적용하기 쉽고 중요한 방법이며 또한 가장 효과적인 방법이기도 하다. 이러한 유기 피복은 액체상태의 도료를 금속 표면에 바르고 건조 과정을 거치게 되는데 적절한 과정을 거친 도료는 고체로 굳어지면서 금속 표면에 밀착성이 강하고 내식성이 우수한 피복을 형성한다. 도료의 구성성분으로는 결합제, 안료, 용제 및 희석제가 있으며 성분과 용도에 따라 여러 가지로 분류된다.

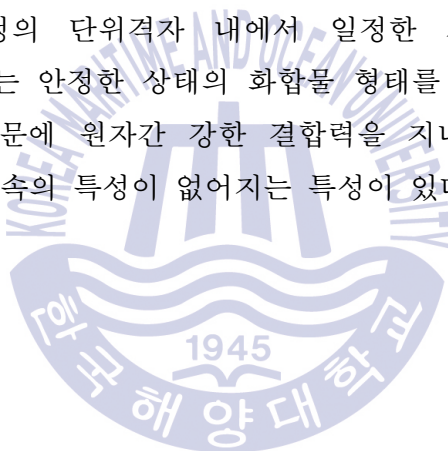
② 무기 피복

무기 피복은 비금속 피복이라고 하며 비금속은 원천적으로 부식되지 않기 때문에 치밀하게 피복하면 금속 표면에 상당히 효과적이다. 이러한 방법에는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 하나는 소지 금속에 관계없이 금속 표면을 피복하는 방법이고 다른 하나는 금속 표면에 부식 생성물을 생성시켜 표면을 피복하는 방법으로서, 전자를 유기질 에나멜 피복이라 하고 후자를 화성 피복이라 한다. 화성 피복은 금속 표면에 화학반응을 일으켜서 물에 불용성의 화합물을 생성시킴으로써 방식 피복되도록 하는 것을 말한다. 인산염, 흑염 및 크로메이트 처리 등이 있다. 인산염 피복은 아연, 알루미늄, 마그네슘 등에도 이용되나 특히 강재에 대한 처리인 파커라이징(parkerizing) 처리가 널리 쓰이고 있다. 이 방법은 도장의 밑바탕처리법으로써 표면에 얇은 Fe, Mn 혹은 Zn의 인산염의 피막을 형성시키는 것이다. 흑염법(blackening)은 철 표면에 사삼산화철(Fe_3O_4)의 흑색 산화 피막을 만들어 그 치밀한 막으로 내부를 보호하는 방법을 말한다. 여러 가지 방법이 있으며 그 중 알칼리 착색법은 약 150 ℃로 가열한 NaOH 35~45 %의 수용액에 철을 침적시켜 피막을 형성시키며 이는 대기 부식에 효과적이다. 크로메이트 처리는 철에 아연 및 카드뮴(Cd) 도금을 한 것을 크롬산과 황산의 혼액인 크로메이트액에 침지시키고 6가 크롬과 3가 크롬 사이에 얇은 막을 형성시키는 처리이다. 수용액 중의 산에 의해 아연 및 카드뮴 피막이 용해함에 따라 액 중의 크롬산이온이 환원되어 생성된 3가 크롬의 수산화물[$\text{Cr}(\text{OH})_3$]을 기본으로 한 피막이 표면에 침착하여 피막을 형성한다.

2.3.4 금속간화합물

금속간화합물(IMCs, intermetallic compounds)은 두 금속 사이의 계면에서 생성되는 중간 화합물로서 결정질 재료이다. 이는 모재 금속(base metal)들과 기계적·전기화학적으로 다른 성질을 가지기 때문에 내식성에 결정적인 효과를 나타낸다^[23]. 일반적으로 금속간화합물은 특정한 화학결합물이거나 화학양론적(stoichiometric)이 된다. 그러나 대부분의 경우에 특정한 비율의 원자

치환은 화학 양론이 잘 맞지 않게 만든다. 거의 대부분의 금속간화합물은 금속-이온 결합성 또는 금속-공유 결합성의 혼합결합 형태를 갖고 있다. 금속간화합물의 이온결합성 또는 공유결합성의 백분율은 함유된 원소들의 전기음성도의 차이에 의해 결정된다. 전기음성도가 뚜렷한 차이를 나타내면 그것은 화합물 내의 전자가 상당량 이동(이온결합)하였을 가능성이 있다. 따라서 어떤 금속간화합물은 금속-이온 혼합결합의 좋은 예가 된다. 전자의 이동은 NaZn_{13} 과 같은 금속간화합물의 경우 특히 중요한 역할을 하고 Al_9Co_3 와 $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ 과 같은 금속간 화합물의 경우 덜 중요한 역할을 하는데 이는 전기음성도의 차이가 후자의 두 화합물이 상대적으로 작기 때문이다. 또한 합금(alloy)의 유형 중 친입형 및 치환형의 고용체를 이루는 것이 아니라 성분 금속의 원자들이 결정의 단위격자 내에서 일정한 자리를 점유하며 모든 원자들이 결합하고 있는 안정한 상태의 화합물 형태를 취한다. 더불어 복잡한 결정구조를 가지기 때문에 원자간 강한 결합력을 지니며 성분 금속들 보다 용점도 높으며 성분 금속의 특성이 없어지는 특성이 있다^[24].



제 3 장 실험방법

3.1 실험 장치 및 금속 막 제작

3.1.1 실험 장치

본 연구에서는 PVD 법에 의해 용융 알루미늄 도금 강판(HDA, hot-dip aluminized steel) 상에 마그네슘(Mg) 막을 형성하였음은 물론 열처리를 실시하였다. 또한 이와 같은 제작 조건에 따라 형성한 막들에 대해서는 그 막 재료 분석과 함께 내식성을 비교-평가하였다.

본 실험에 사용된 PVD 장비는 4-inch 원판형 금속 타겟 및 양쪽 건(dual-gun)을 장착한 DC 마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)로서, 정전력, 정전압 및 정전류 제어는 물론 진공배기 조절에 용이 하도록 구성되어 있다. 즉, 이것은 최대출력 1kW, 바이어스 1 kV, 전류 2A를 인가할 수 있는 DC 전원장치(DC power supply)가 있고, 저진공의 로터리 펌프(rotary pump) 및 고진공의 확산 펌프(diffusion pump)에 의해 최대 1×10^{-6} Torr까지 진공 배기는 물론 회전이 가능한 시편 홀더 및 MFC(mass flow controller) 등으로 구성되어 있다. 실험에 사용한 불활성 가스는 15.8 eV의 이온화 에너지를 가지는 순도 99.999 %의 아르곤(Ar) 가스를 이용하였다.

3.1.2 시험편 준비

본 실험에서는 Mg 막의 제작에는 순도 99.99 %의 Mg 타겟 금속을 사용하였다. 또한 증착 기판(substrate)은 Al 5.5 μ m 도금 두께의 HDA를 사용하였다. Table 3.1은 스퍼터링 타겟으로 사용한 Mg 타겟과 기판 성분인 Al의 화학성분을 나타낸다. Mg 막 제작 전 기판으로 사용한 HDA는 전처리 과정으로서 아세톤 (CH_3COCH_3) 및 알코올 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$)을 이용하여 10분간 초음파 세척과 건조를 거쳐 스퍼터 코팅 장비에 장착되었다. 그리고 5×10^{-6} Torr 까지 진공 배기한 상태에서 Ar 가스를 6×10^{-2} Torr 까지 주입한 분위기

중 이온빔 소스(ion-beam source)에 의해 30분 간 표면 클리닝을 실시하였다. 이어서 Ar 가스를 유입하고 Bias -350 V를 인가하여 글로우 방전 청정 (glow discharge cleaning)을 30분간 실시하여 표면 불순물 및 산화피막을 제거하였다. 이와 같이 기관의 청정 전처리가 완료된 후 막을 증착하였다.

제작 막의 내식 특성을 비교하기 위해 Mg을 무코팅한 HDA-Al 5.5 μm 과 갈바륨 도금 강판(galvalume steel, GL-9.6 μm)도 준비하였다. 여기서 비교 시험편으로 사용한 갈바륨 도금강판의 조성은 55 % Al-43.4 % Zn-1.6 % Si이다.

Table 3.1 Chemical composition of sputtering Mg target and hot-dipped Al

(a) Chemical composition of sputtering Mg target

Element	Al	Ca	Cu	Fe	Si	V	Al
wt. %	15	3	20	10	13	10	Bal.

(b) Chemical composition of hot-dipped Al

Element	C	P	Mn	S	Si	Al
wt. %	0.01	0.012	0.2	0.06	9	Bal.

3.1.3 막의 제작 및 열처리

Mg 타겟에 인가된 전압과 전류는 아르곤 가스에 대한 Mg의 스퍼터율을 고려하여 인가하였다. 200 W의 전력에서 분당 약 0.15 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 증착하였다. 이때 증발원과 시험편 간의 거리는 6 cm이고, 코팅 두께는 증착 시스템 내부에 장착된 두께측정기를 이용하여 측정한 후 중량법으로 보정하는 방식으로 제어하였다. 증발은 30×10^{-3} Torr의 진공도에서 이루어졌다.

여기서 Mg 막의 증착 조건은 Table 3.2에서 나타낸다. 또한 이와 같이 증착된 Mg 막들에 대해서는 Table 3.3에서 나타낸 바와 같이 N₂ 분위기 중 350 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 4분간 열처리를 실시하였다. Fig. 3.1은 열처리 장비의 사진을 나타낸다.

Table 3.4는 이상의 열처리 유무에 따라 제작한 HDA 상 Mg 막 및 비교재의 종류를 나타낸다. 즉, Al 도금 두께 $5.5\ \mu\text{m}$ 인 HDA 상에 Mg을 0.5, 1.0 및 $1.5\ \mu\text{m}$ 두께로 각각 증착한 것과 여기에 열처리한 막의 내식성 비교를 위한 비교재로서는 HDA, GL을 사용하였다. 여기서는 이상의 막들에 대한 모식도도 나타내었다.

Table 3.2 Deposition conditions of Mg films on HDA

Substrate	HDA($5.5\ \mu\text{m}$)		
Target material	99.99 % Mg		
Deposition distance(cm)	6		
Process power(W)	200		
Process pressure(Torr) / Gas	30×10^{-3} / Ar		
Mg coating thickness(μm)	0.5	1.0	1.5
Total coating thickness(μm)	6.0	6.5	7

Table 3.3 Heat treatment condition of Mg films on HDA

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Atmosphere	Time (min)
350	N_2	4

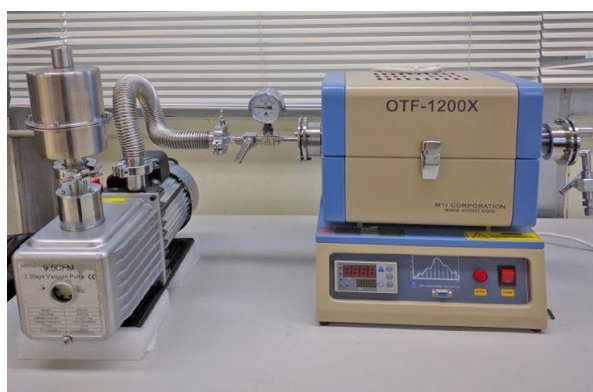
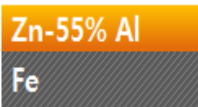


Fig. 3.1 Photograph of vacuum heat treatment equipment for Mg films on HDA

Table 3.4 Preparation conditions and schematic diagrams of Mg films on HDA and comparative specimens

Schematic diagram	Name	Process pressure (Torr)	Al thickness (μm)	Mg thickness (μm)	Steel thickness (mm)	Heat treatment
	M0.5A5.5 NHT	3×10^{-2}	5.5	0.5	0.5	×
	M1.0A5.5 NHT			1.0		
	M1.5A5.5 NHT			1.5		
	M0.5A5.5 HT			0.5		○
	M1.0A5.5 HT			1.0		
	M1.5A5.5 HT			1.5		
	Galvalume ($45 \text{ g/m}^2 \div 9.6 \mu\text{m}$)			-		×
	HDA ($15 \text{ g/m}^2 \div 5.5 \mu\text{m}$)		5.5	-		

※ NHT : non heat-treated, HT : heat-treated

※ HDA : hot-dip aluminized steel

※ M0.5A5.5 NHT : Mg $0.5 \mu\text{m}$ film deposited on HDA with non heat-treated

※ M1.0A5.5 NHT : Mg $1.0 \mu\text{m}$ film deposited on HDA with non heat-treated

※ M1.5A5.5 NHT : Mg $1.5 \mu\text{m}$ film deposited on HDA with non heat-treated

※ M0.5A5.5 HT : Mg $0.5 \mu\text{m}$ film deposited on HDA with heat-treated

※ M1.0A5.5 HT : Mg $1.0 \mu\text{m}$ film deposited on HDA with heat-treated

※ M1.5A5.5 HT : Mg $1.5 \mu\text{m}$ film deposited on HDA with heat-treated

3.2 막의 재료 특성 분석

3.2.1 모폴로지 분석

본 실험에서 제작한 막의 표면 및 단면 모폴로지(morphology)의 관찰은 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope, MIRA 3, Tescan Csrch)을 사용하였다. 여기서는 20 kV의 가속전압을 주사하여 50 k의 배율로 미세조직을 관찰하였다. 공정압력 증가에 따른 Mg 결정크기 및 형상 구조의 변화를 확인하기 위해 단면(cross section) 모폴로지는 집속이온빔(FIB, focused ion beam)으로 가공 후 FIB-SEM(Scios, FEI, USA)을 이용하여 관찰하였다. Fig. 3.2는 본 실험에서 사용한 FE-SEM 및 FIB-SEM 장비의 외관 모습을 각각 나타낸다.

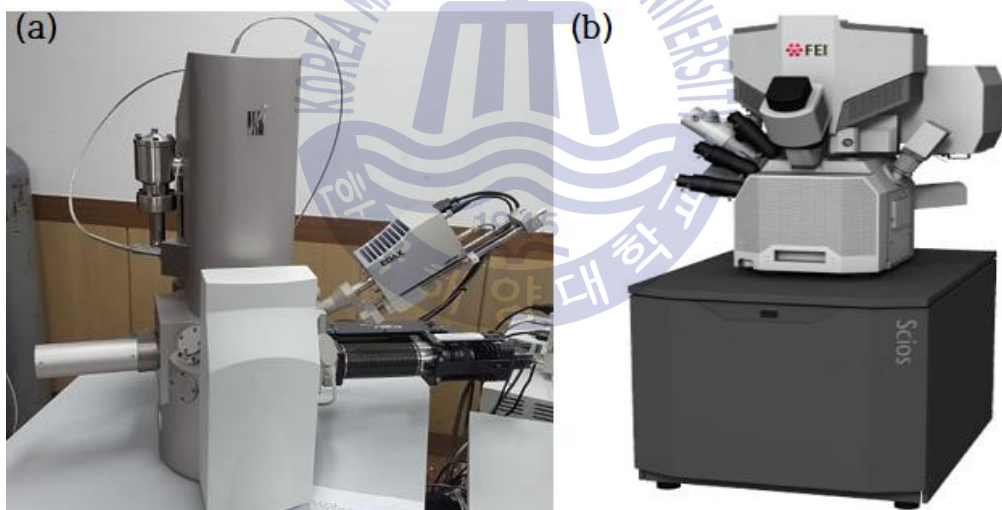


Fig. 3.2 Photographs of (a) FE-SEM and (b) Dual Beam FIB-SEM

3.2.2 원소조성 분석

막의 원소조성의 분석은 주사전자현미경에 장착된 EDS(energy-dispersive x-ray spectroscopy)를 이용해 가속전압 20 kV 및 50 kV 배율에서 표면 및 단면의 원소 조성을 분석하였다. 또한 막의 단면에 대해서는 EPMA(electron probe micro analyzer, JXA-8230, JEOL, Japan) 장비를 병행하여 열처리에 따른 막 단면 층간의 확산 정도를 확인하였다.

3.2.3 결정구조 분석

막의 결정구조 및 결정배향성을 분석하기 위해 고분해능 X-ray 회절 분석장치(high resolution x-ray diffractometer, smartlap, Rikaku, Japan)를 사용하였다. 여기서 X선은 Cu-k α (λ 0.15456 nm)로 측정하였다. 또한 X선관의 전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA로 설정하였고 필터는 K- β 를 이용하였다. 그리고 2θ 값의 범위는 $20 \sim 70^\circ$ 로 설정하였다.

3.3 막의 내식 특성 평가

본 연구에서는 막의 내식성을 평가하기 위하여 가속 부식시험 방법 중 염수분무시험(SST, salt spray corrosion test)과 복합부식시험(CCT, cyclic corrosion test)은 물론 전기화학적 부식 평가 방법인 자연침지, 양극분극, EIS 및 갈바닉 부식시험을 실시하였다. 이들에 대한 방법을 설명하면 다음과 같다.

3.3.1 염수분무 및 복합부식시험

(1) 염수분무시험

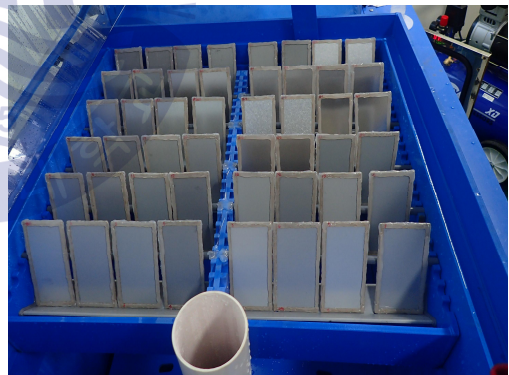
염수분무시험은 금속재료 또는 도금, 무기질 피막 혹은 유기질 피막을 입힌 금속재료의 내식성을 평가하는 중성 염수분무시험 방법으로서 KS D 9502에 의거하여 염수분무시험기(SST, salt spray tester, Vision tec, VT-ST 200, Republic of Korea)를 사용하였다. Table 3.5에 나타난 바와 같이 시험 중 분무실 내의 시험편 각도는 연직선에 대해 $20 \pm 5^\circ$, 내부 온도는 $35 \pm 2^\circ\text{C}$,

pH는 6.5 ~ 7.2의 범위가 되도록 하였고 용액은 5 % 염화나트륨(NaCl) 수용액을 사용하여 지속 분무 되도록 하였다. Fig. 3.3은 본 실험에서 사용한 염수분무시험기의 외관 모습 및 시험 전경을 나타낸다.

제작 막은 표면과 단면 노출 시험편으로 각각 나누어 제작하였다. 표면 노출 시험편의 경우에는 $5 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 면적을 노출시키고 모서리는 고온용 실리콘을 사용하여 절연피복 하여 제작하였다. 단면 노출 시험편의 경우에는 2 cm의 길이로 노출하여 에폭시(epoxy) 마운팅을 하여 제작했다. 또한 이것은 입자 크기 $3.0 \mu\text{m}$ 의 알루미나 파우더(alumina abrasive powder)와 # 100 ~ 2,000 SiC 연마지를 사용하여 경면 연마를 실시한 후 에탄올 용액 중 초음파 세척을 하여 시험 준비하였다. 이와 같이 제작한 막 시험편들은 염수분무시험 중 96시간 간격으로 외관 관찰 및 사진 촬영을 하였고 초기 적철(red rust)의 발생시간을 기록하였다.



(a) salt spray tester



(b) view of test

Fig. 3.3 Photographs of (a) salt spray tester and (b) view of test

Table 3.5 Conditions of salt spray corrosion test

Items	Condition
Degree of specimen(degree)	20±5
Temp. range in chamber(℃)	35±2
pH	6.5 ~ 7.5
Salinity(wt. %)	5.0
Spray pressure(kgf/cm ²)	0.5
Spray amount(ml/80 cm ² /h)	1.0 ~ 2.0

(2) 복합부식시험

일반적으로 단품 또는 부속 부품으로 내식성 평가를 하는 단순 가속 염수분무시험은 가장 광범위하게 사용되어 상호 통일적으로 제시-비교하기 좋으나 실제 현장과 같은 다양한 환경의 부식 조건을 재현하는데 한계가 있다. 그러므로 최근에는 이 방법 이외에도 실제 다양한 부식 환경 조건을 반영한 복합부식시험을 고안하여 시험 검증 적용하고 있다^[25]. 이에 따라서 본 연구에서는 실제 다양한 부식 환경조건을 고려-가속시킬 수 있는 복합부식시험기(CCT, cyclic corrosion tester, Q-Lab, Q-Fog CCT-1100, USA)를 사용하여 KS D ISO 14993에 의거한 시험을 실시하였다. **Table 3.6**에 나타낸 바와 같이, 시험 중 분무실 내의 시험편 각도는 연직선에 대해 20±5°, 내부 온도/시간은 염수 분무 단계에서 35±2℃/2시간, 건조 단계에서 60℃/4시간, 습윤 단계에서 50℃/2시간, pH는 6.5~7.2의 범위가 되도록 하였고 염수 농도는 5% NaCl 수용액을 사용하여 1Cycle이 8시간이 되도록 하였다. **Fig. 3.4**는 본 실험에서 사용한 복합부식시험기의 외관 모습 및 시험 전경을 나타내고 **Fig. 3.5**는 염수분무 및 복합부식시험의 시험환경을 비교하여 나타내었다.

여기서 단면 시험편은 전술한 염수분무시험의 경우와 동일한 방법으로 제작한 것을 사용하였다. 또한 여기서는 내식성 평가를 위해 96시간 간격으로 외관 관찰 및 사진 촬영을 하였고 초기 적청(red rust)의 발생시간을 기록하였다.



(a) cyclic corrosion tester

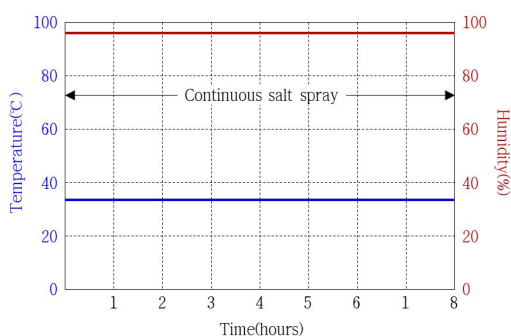


(b) view of test

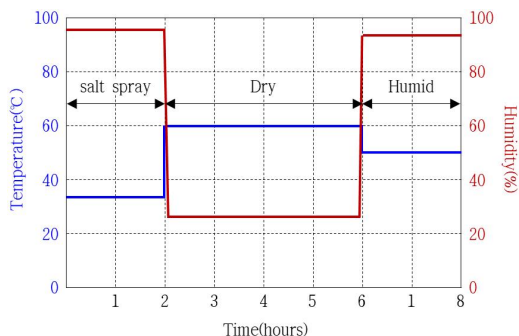
Fig. 3.4 Photograph of cyclic corrosion tester and (b) view of test

Table 3.6 Conditions of cyclic corrosion test

Items		Condition
Degree of specimen(degree)		20 ± 5
Temp. range and time in chamber (°C / hour)	Salt spray	35 / 2
	Dry	60 / 4
	Humid	50 / 2
pH		6.5 ~ 7.5
Salinity(wt. %)		5.0
Spray pressure(kgf/cm ²)		0.5
Spray amount(ml/80 cm ² /h)		1.0 ~ 2.0



(a) salt spray test



(b) cyclic corrosion test

Fig. 3.5 Comparison of corrosion test condition between (a) salt spray test and (b) cyclic corrosion test

3.3.2 자연침지시험

본 연구에서는 제작 막의 해수 용액 내에서의 부식 거동을 알아보기 위해 자연침지시험(immersion test) 및 자연 전위 변화를 측정하였으며 24시간 간격으로 시험편 표면에 대한 자연 전위를 기록하였다. 여기서 용액은 3.5 % NaCl 수용액을 사용하였고 각 시험편은 지름 2 cm의 원형 크기로 노출하였으며 고무로 된 오링(o-ring)을 통해 용액의 노출을 방지하였다. 여기서 전위 측정용 기준전극(reference electrode)은 포화카로멜 전극(SCE, saturated calomel electrode)을 사용하였다. Fig. 3.6은 자연침지시험을 위해 제작한 아크릴 상자의 외관 모습을 나타낸다.

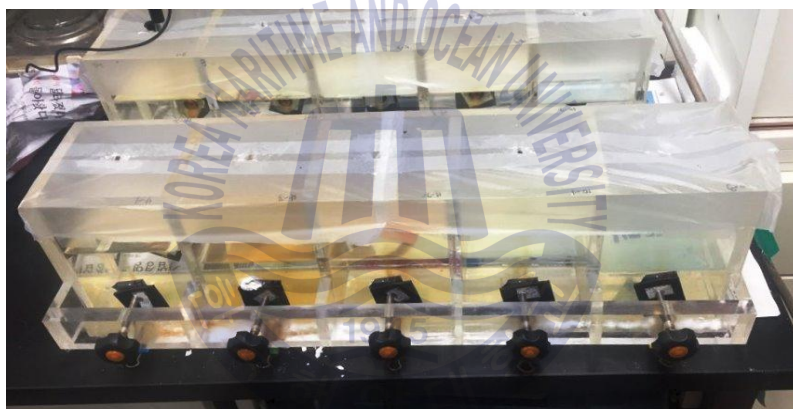


Fig. 3.6 Photograph of immersion tester

3.3.3 전기화학적 양극분극시험

제작 막에 대한 내식성 경향을 비교·분석하기 위해 전기화학적 양극분극 시험(anodic polarization test)을 실시하였다. 전기화학적 양극분극시험 장비는 포텐시오스탯(potentiostat, Gamry, Interface 1010E, USA)을 사용하였다. 양극분극시험을 위한 셀(cell)은 작동전극(working electrode)을 제작 막 시험편, 상대전극(counter electrode)을 백금(Pt)선, 기준전극을 포화카로멜 전극으로 구성한 3전극 셀로 구성하였다. Fig. 3.7은 포텐시오스탯을 사용한 본 시험의 전경 및 3전극을 이용한 양극분극시험의 모식도를 나타낸다.

실험 조건 중 실험 용액은 고순도 질소(N_2) 가스로 10분 동안 탈기한 3.5 % NaCl 수용액을 사용하였으며 막의 노출면적은 지름 1 cm인 원 모양으로 노출하였다. 전위 주사 속도는 0.5 mV/sec, 주사 범위는 0 ~ +1.5 V(vs EOC) 까지 측정하였다. 또한 시험 중 용액의 온도는 25 °C로 유지하였다. Table 3.7은 전기화학적 동전위 분극 시험 조건을 나타낸다.

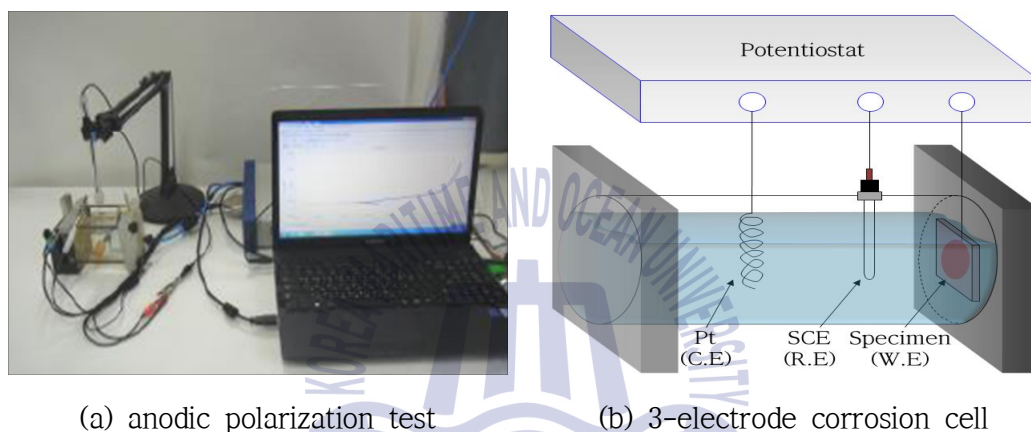


Fig. 3.7 Photograph of (a) anodic polarization test and (b) 3-electrode corrosion cell

Table 3.7 Conditions of electrochemical anodic polarization test

Items	Conditions
Counter electrode	Pt
Reference electrode	SCE
Salinity(wt. %)	3.5
Temp. of solution(°C)	25
Salinity(w/v %)	5.0
Scan rate(mV/s)	0.5
Scan range(V)	0 ~ +1.0

3.3.4 전기화학적 EIS시험

본 연구에서는 반응속도론 측면에서 전기화학 반응이 전자의 이동에 의해서 발생되기 때문에 전자 이동 속도인 전류의 세기가 반응속도를 의미하게 되고 이러한 이유로 전류를 방해하는 정도의 척도인 저항의 개념으로 EIS (electrochemical impedance spectroscopy, 임피던스분광법) 시험을 통해 제작 막의 저항을 측정하고자 하였다^[26]. 전기화학 용액에서의 임피던스의 개념은 전극에서 어떤 화학종이 산화, 환원 반응을 일으킬 때 전자 전달을 방해하는 저항의 크기를 나타낸다.

본 EIS시험에서는 임피던스 측정을 위해 포텐시오스탯을 사용하였으며 작동전극을 제작 막 시험편, 상대전극을 백금선, 기준전극을 포화카로멜 전극으로 사용한 3전극 시스템을 구성하여 실험-진행하였다. 이 실험은 25 °C의 3.5 % NaCl 수용액을 사용하였으며 평형전위(OCP, open circuit potential)에서 $10^{-1} \sim 10^5$ Hz의 범위로 AC 10 mV를 인가하여 실시했다. 그리고 이 실험 결과 분석은 Gamry 사의 Gamry echem analyst를 사용하였다. Table 3.8은 EIS의 실험 조건을 나타낸다.

Table 3.8 Conditions of electrochemical impedance spectroscopy test

Items	Conditions
Counter electrode	Pt
Reference electrode	SCE
Salinity(wt. %)	3.5
Temp. of solution(°C)	25
Frequency range(Hz)	$10^5 \sim 10^{-1}$
AC voltage(mV)	10

3.3.5 갈바닉 부식시험

본 연구에서는 단 시간 내에 제작 막의 내식성을 확인하기 위해 갈바닉 부식시험(galvanic corrosion test)을 하였다. 갈바닉 부식시험 장치는 앞서 동전위 분극 시험에 사용한 포텐시오스탯을 사용하였다. 두 이종 금속이 쌍을 이루어 용액 속에 들어가게 되면 전위차가 존재하게 되고 이들 사이에 전자의 이동이 일어나게 된다. 그리하여 귀전위를 가진 전도체의 부식 속도는 감소되고 활성전위를 가진 전도체의 부식 속도는 촉진된다. 즉, 전자는 음극(cathode)이 되고 후자는 양극(anode)이 된다. 이러한 형태의 부식을 갈바닉 부식(galvanic corrosion)이라고 한다^[27].

갈바닉 부식시험을 위한 셀(cell)은 작동전극을 제작 막 시험편, 상대전극을 탄소봉(carbon rod), 기준전극을 포화카로멜 전극으로 구성된 3전극 셀로 구성하였다. 또한 실험은 3.5 % NaCl 수용액을 사용하였으며 실험 간 온도 영향을 제거하기 위해 항온수조를 이용하여 용액의 온도를 36 °C로 유지하였다. 이때, 36 °C는 염수분무실과 동일한 온도 조건으로서 염수분무시험 결과와의 유사·경향성도 확인하고자 하였다. 여기서 막의 노출면적은 지름 1cm의 원형 모양으로 노출하였다. 또한 탄소봉 전극은 원기둥 모양의 지름 0.5 cm, 높이 5.5 cm로 용액 내에서 노출 면적을 실험 간 일정하게 유지하였다. Fig. 3.8은 갈바닉 부식시험의 개념도를 나타낸다.

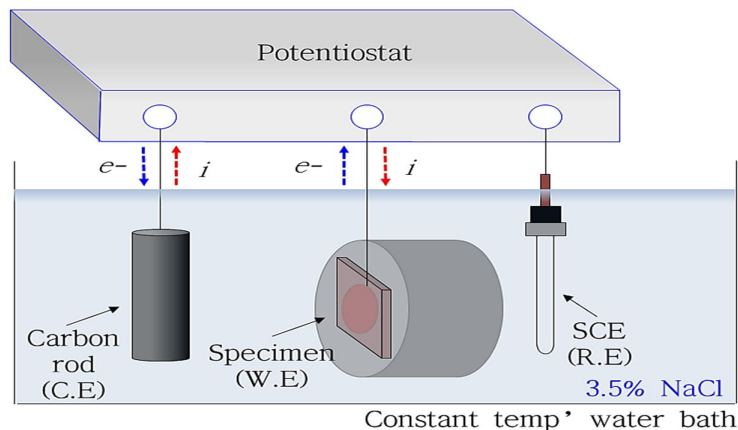


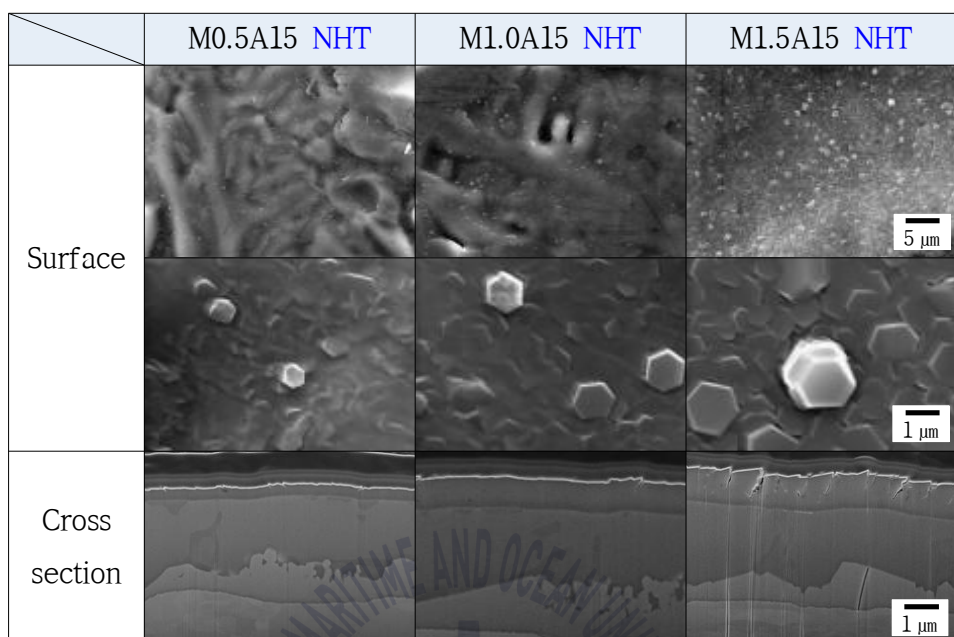
Fig. 3.8 Conceptual diagram of galvanic corrosion test

제 4 장 실험 결과 및 고찰

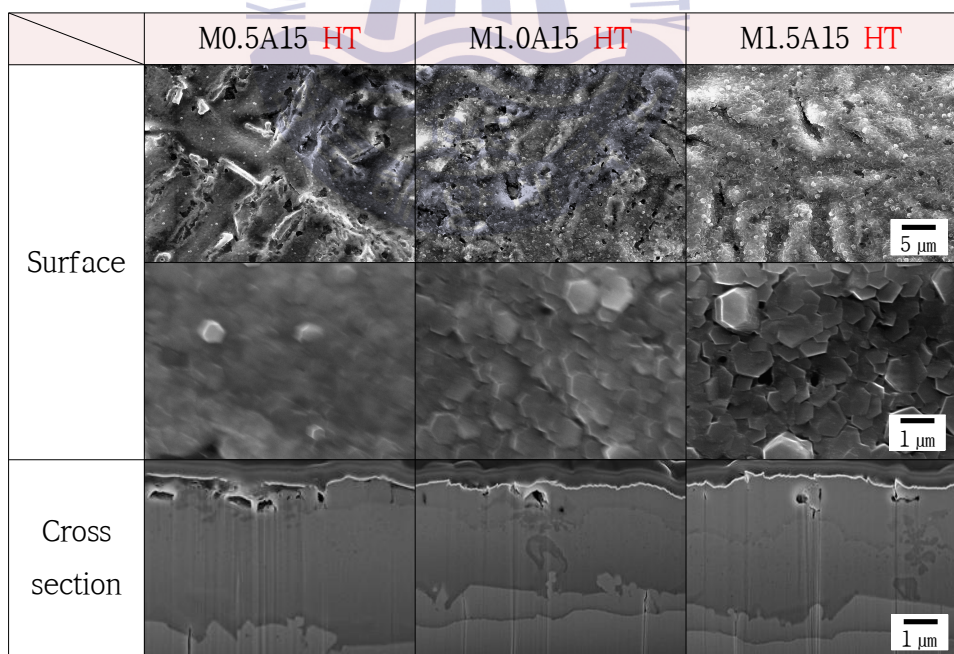
4.1 HDA 강판 상 제작한 Mg-열처리 막의 재료 특성 분석

4.1.1 막의 모폴로지 관찰 결과

Fig. 4.1은 각 프로세스 조건에 따라 HDA 상 제작한 Mg 막의 표면 및 단면에 대한 모폴로지를 나타낸다. 여기서 막의 표면 및 단면의 모폴로지는 Mg 함량 및 열처리 유무에 따라 현저한 차이를 나타냈다. Fig. 4.1(a)의 비열처리(NHT) 막 표면 모폴로지 관찰 결과에 의하면, 육각형 판상의 결정구조를 가진 Mg이 표면에 나타나고 있는 것이 확인되었다. 이때, Mg 두께가 증가하게 되면, 그 육각형 판상의 Mg 입자의 크기는 점점 증가하였고 수지(dendrite)상 조직을 나타내는 Al-Si 표면도 Mg 입자들에 의해 치밀하게 덮여져 있게 된다는 것을 확인할 수 있었다^[28,29]. 또한 이들 막에 대한 단면 모폴로지 관찰 결과에서는 상부부터 Mg, Al-Si, Al-Fe-Si 및 Fe의 순서로 뚜렷한 층간 구조가 확인되었다. 더불어 Mg 두께 증가에 따라 최상부의 Mg 두께가 확연히 증가하는 것을 구분할 수 있었다. 한편, Fig. 4.1(b)의 열처리(HT) 막 표면 모폴로지 관찰 결과에 의하면, Fig. 4.2에서 나타낸 Al-Si의 상태도에서의 공정 조성(eutectic composition) 보다 낮은 9 wt.% Si 원소 첨가에 따른 Al-Si의 아공정(hypoeutectic) 반응에 따라 α 상인 Al의 수지상 조직과 수지상 조직 사이에서 정출된 Si이 만들어지는 Al 도금층 본래의 모폴로지가 뚜렷이 관찰되었다^[30,31]. 이것은 비열처리 막과 달리 열처리함에 따라 원자 진동에 따른 원자간 간격 증가로 열팽창을 일으켜 Mg 입자가 Al 도금층 내로 확산되면서 모재인 용융 알루미늄 도금층의 수지상 조직이 드러난 결과라고 사료된다^[32]. 이것은 단면 모폴로지 결과를 통해서도 상세히 설명할 수 있었다. 즉, 단면 모폴로지 관찰 결과에 의하면, 비열처리 시험편과 달리 열처리 시험편에서 미세한 층간 경계를 나타내었다. 이것은 앞에 설명한 바와 같이 Mg이 하부로 확산한 결과에 의한 것으로 사료된다. 또한 여기서는 이 뿐만 아니라 비열처리 시험편에서 나타났던 매끈한 Mg 막의 표면 조도와 달리 열처리 후 표면 조도가 상당히 거칠어졌다는 것을 확인하였다. 이와 같은 표면 조도의 변화 역시 열처리함에 따라 발생하는 코팅층 간의 상호 확산이 그 원인으로 생각된다.



(a) non heat-treated Mg films on HDA



(b) heat-treated Mg films on HDA

Fig. 4.1 SEM images of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA

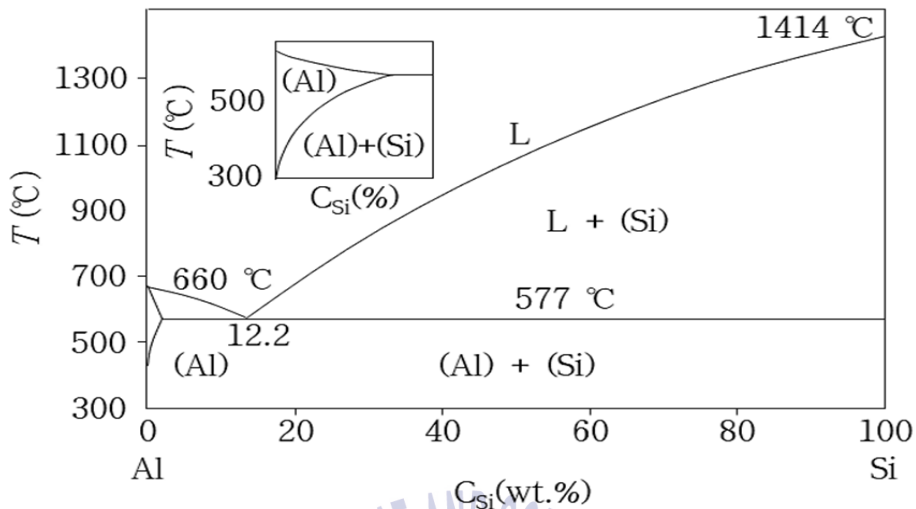


Fig. 4.2 Phase diagram of Al-Si

4.1.2 막의 원소조성 분석 결과

여기서는 막의 제작조건별 표면 및 단면의 원소조성 분석을 각각 실시하였다. 즉, 표면 및 단면의 조성은 EDS(energy-dispersive x-ray spectroscopy) 및 EPMA(electron probe x-ray microanalyzer)를 사용하여 분석하였다. 또한 여기서는 열처리에 따른 막의 상호 확산 거동을 파악하기 위해 GDS(glow discharge atomic emission spectrometer)를 사용하여 시험편 표면에서부터 단면 깊이에 따른 조성 분포를 확인하였다.

(1) EDS 표면 조성원소 분석

Fig. 4.3은 HDA 상 제작한 Mg 막의 비열처리 및 열처리 시험편에 대한 표면 EDS 맵핑(mapping) 분석 결과를 나타낸다. 또한 Fig. 4.4는 EDS 표면 성분 분석 결과를 나타낸다. 여기서 비열처리 시험편의 막은 EDS 성분 분석 결과와 같이 Mg 두께 증가에 따라 그 함량은 증가하는 반면 Al 및 Si의 함량은 상대적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 Mg 두께가 증가됨에 따라 그 표면 하부층의 성분 원소가 검출되기 어려운 영향 때문이라고 사료된다.

한편, 열처리 시험편의 막의 경우에는 비열처리 막과 동일한 Mg 두께에도 불구하고 Mg 함량이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이것은 Mg 두께가 증가함에 따라 표면상에 Mg 함량의 감소 정도가 더 증가된 반면 Al 성분은 비열처리 막의 경우와는 달리 상당히 높은 함량을 나타냈다. 이것은 열처리에 따라 표면 상부층의 Mg이 하부로 확산됨과 동시에 하부층의 Al이 상부로 확산된 결과 때문이라고 사료된다. 또한 이때 열처리한 막의 경우에는 Al-Mg과 Mg-Si가 상당히 일치하는 EDS 분포도를 나타냈다. 이것은 전술한 바와 같은 성분 원소들의 상호 확산에 의한 영향으로서 금속간화합물(IMCs, intermetallic compounds)의 생성 가능성을 나타낸다.



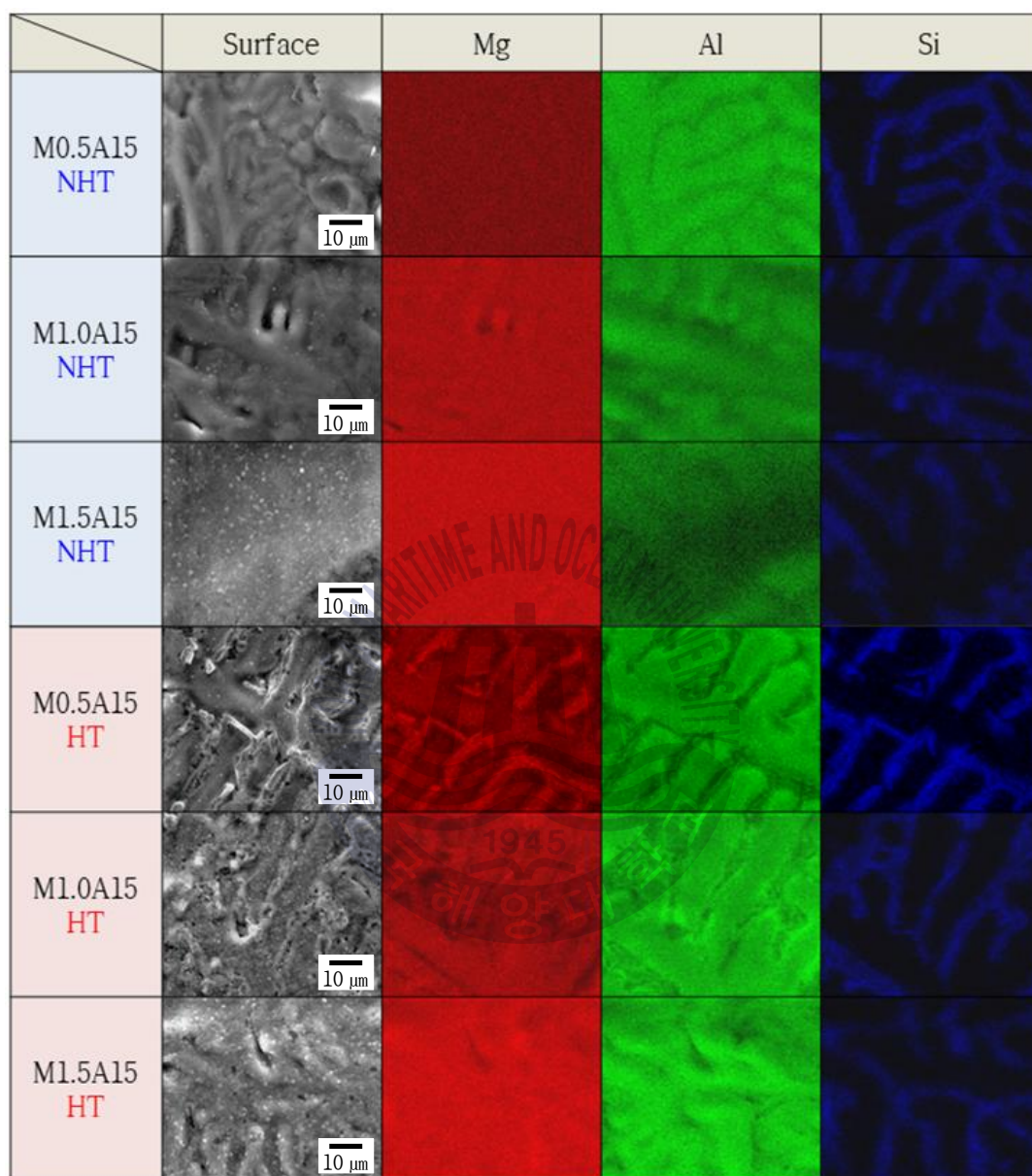


Fig. 4.3 EDS mapping analysis of Mg films on HDA

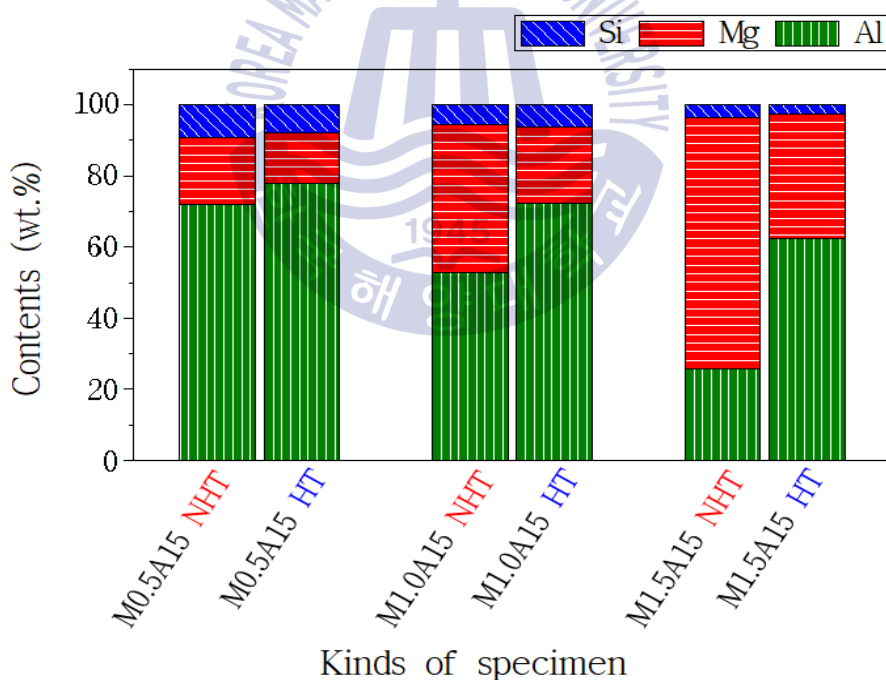
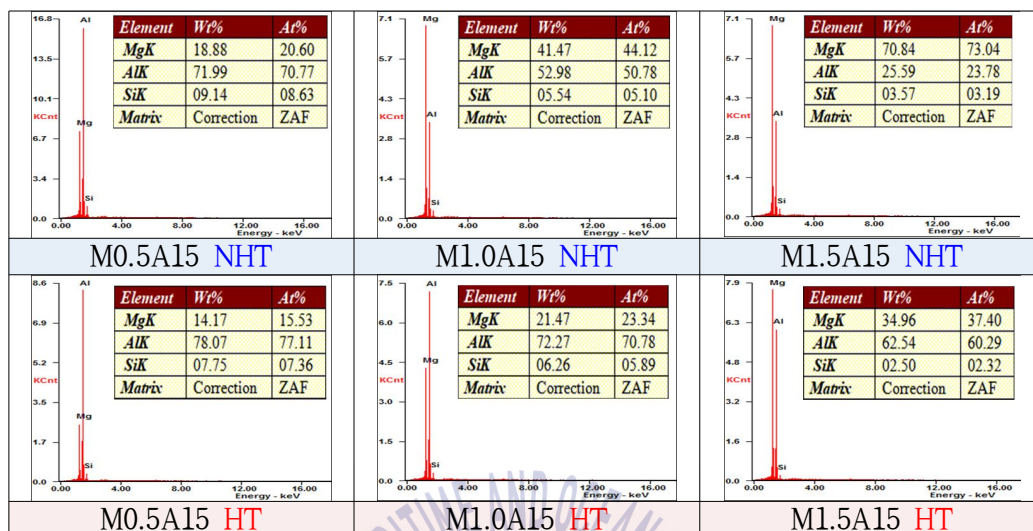
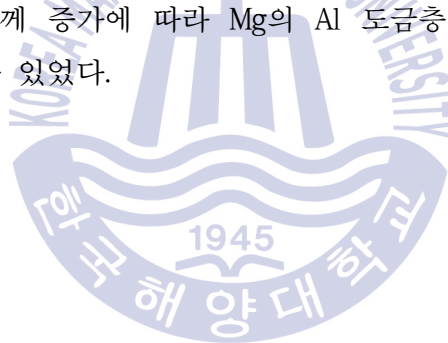


Fig. 4.4 Result of EDS analysis of Mg films on HDA

(2) EPMA 단면 조성원소 분석

본 실험에서는 제작막 단면의 조성 분포를 분석하기 위해 상부 막의 표면부터 Fe 모재 하부까지의 성분을 EPMA 맵핑에 의해 분석하였다. Fig. 4.5은 본 실험에서 제작한 열처리 유무별 Mg 막의 단면에 대한 EPMA 원소조성 분석 결과를 나타낸다.

여기서 알 수 있는 바와 같이 비열처리 막은 Mg과 Al이 각각 붉은색으로서 분리되어 분포하고 있는 것을 확인하였다. 한편, 열처리 막의 경우에는 Mg이 Al 도금층으로 확산하여 Mg-Al의 혼재 영역이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 이때 Si의 경우는 표면 상부까지 확산 이동하여 Mg-Si의 혼재 영역을 형성한 것이 확인되었다. 이것은 열처리에 따른 금속 원자들의 상호확산 과정으로 사료된다. 또한 Mg 두께 증가에 따라 Mg의 Al 도금층으로의 확산 정도가 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.



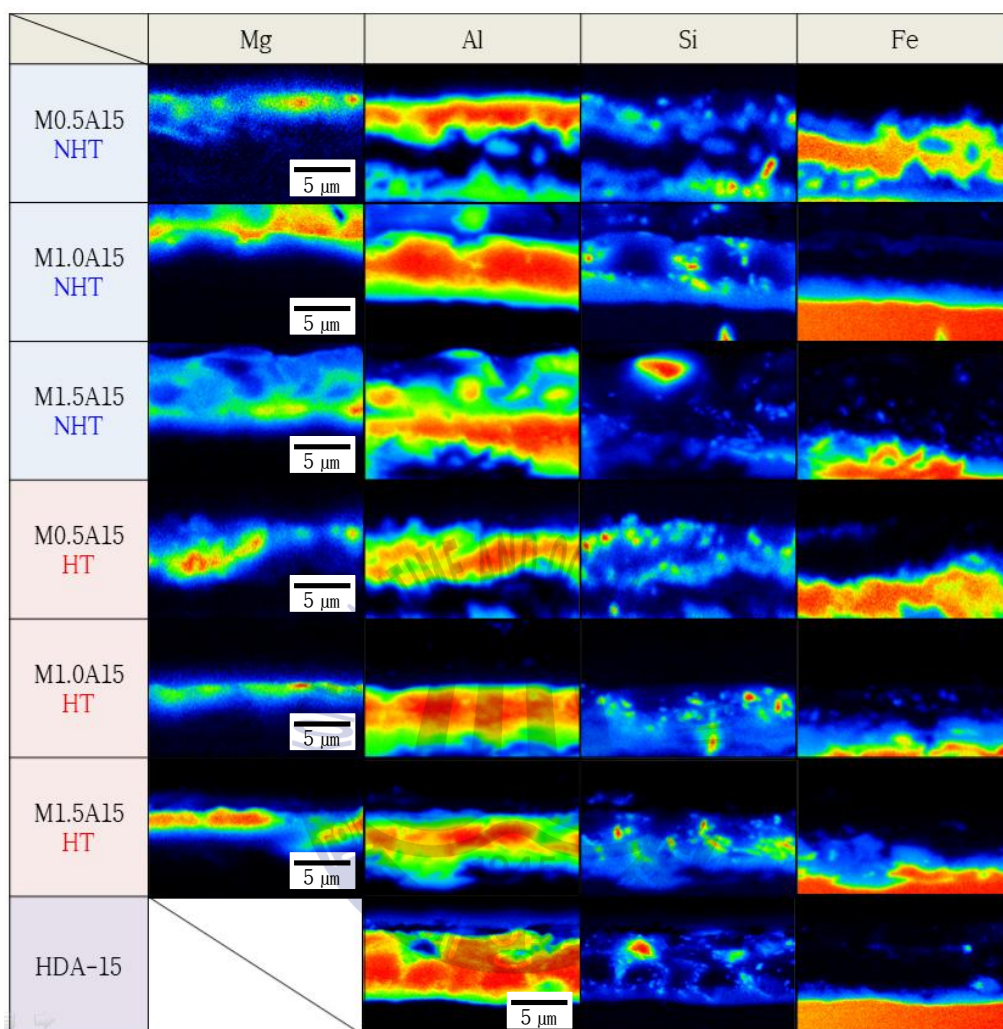


Fig. 4.5 EPMA mapping analysis of cross section for Mg films on HDA

(2) GDS 단면 조성원소 분포 분석

Fig. 4.6은 본 실험에서 제작한 막의 표면부터 Fe 모재로의 깊이 방향에 대한 각 원소조성에 대한 분포를 녹색(Mg), 분홍(Al), 갈색(Si), 청색(Fe) 및 적색(O)을 사용하여 나타내고 있다.

즉, 비열처리 막의 경우에는 Al 및 Si은 상당히 유사한 조성 분포를 보였으며 Mg은 두께에 따라 그 두께가 증가하는 경향을 그대로 나타내었다. 그러나 열처리 막은 비열처리 막의 경우와 달리 상당히 다른 결과를 나타냈다. 우선 Mg의 경우에는 두께 증가에 따라 Fe 모재 방향으로 확산되는 경향을 나타내었다. 이때 Al의 경우는 모든 열처리 막에서 표면까지 확산되어 나타났음은 물론 Mg 두께 증가에 따라 그 확산 정도가 증가하였다. 또한 표면 초반부터 검출이 되었던 Si의 경우는 막의 열처리에 따라 상호 확산되고 Al-Mg과 더불어 Mg-Si 혼재 영역이 현저하게 나타나는 것을 재확인할 수 있었다. 즉, 이상의 GDLS 결과를 통해서 열처리에 따라 Mg은 상부에서 하부로, Al 및 Si은 하부에서 상부로 확산하는 경향을 파악할 수 있었음은 물론 이로 인해 코팅층 간 혼재 영역이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

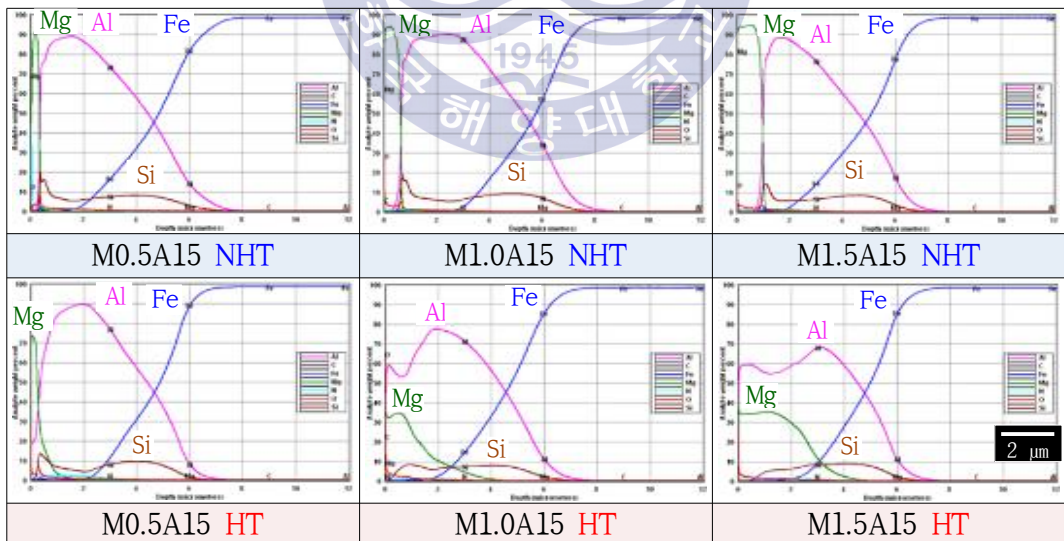


Fig. 4.6 GDLS analysis of cross section for Mg films on HDA

4.1.3 막의 결정구조 및 결정배향성 분석 결과

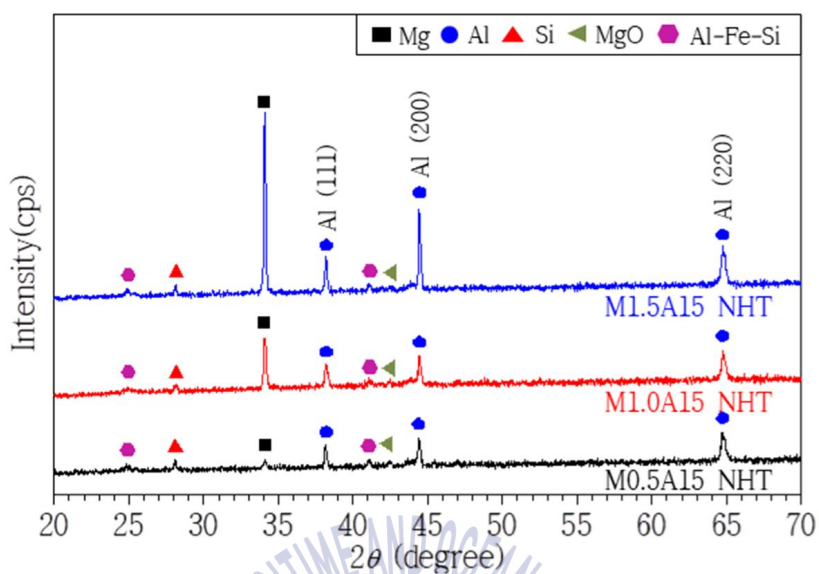
여기서는 본 실험에서 제작한 막의 Mg 두께 및 열처리 조건에 따른 성분, 상(phase)은 물론 그 결정구조 및 결정배향성(crystal orientation)을 X선 회절(XRD) 측정에 의해 비교-분석하였다.

(1) 성분 및 상 분석

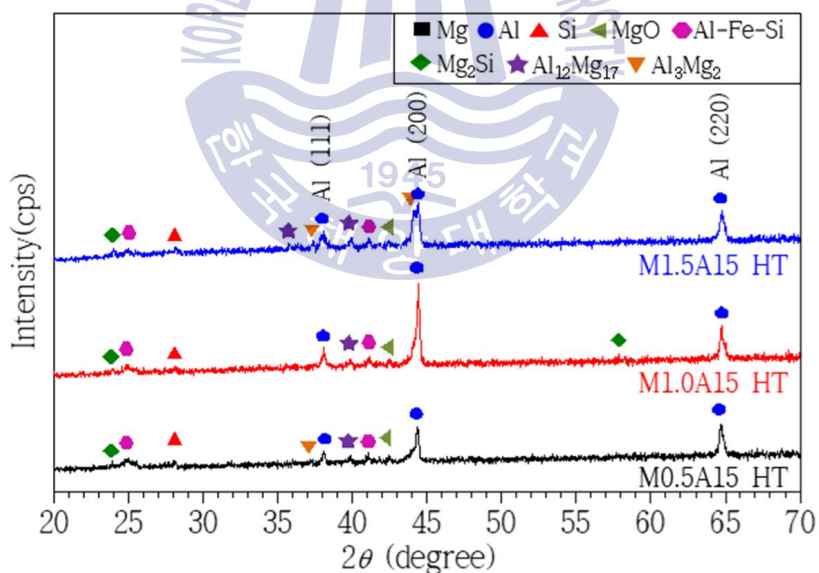
Fig. 4.7은 본 실험에서 제작한 막에 대한 성분, 상 및 결정구조의 X선 회절 패턴 결과를 나타낸다. 여기서 모든 비열처리 막의 경우에는 표면에서 Mg이 검출되었음은 물론 Mg 두께 증가에 따라 Mg 피크 강도가 증가했다. 또한 여기서는 표면 Mg 막 하부의 Al 도금층의 피크도 Mg 두께 증가에 따라 감소하는 경향을 보이며 검출되었다.

반면, 본 실험에서 열처리 막의 경우에는 XRD 상에서 Mg 피크가 검출되지 않았다. 이것은 전술한 조성 분석 결과와 마찬가지로 열처리 단계에서 Mg이 기판인 Al 도금층 내부로 이동·확산되어 일부 고용되거나 Al-Mg 혼재 영역을 구성했기 때문이라고 생각된다. 즉, Mg이 Al 도금층 내부로 확산됨에 따라 Mg_2Si , Al_3Mg_2 및 $Al_{12}Mg_{17}$ 라고 하는 금속간화합물들이 형성되었음을 XRD 피크 검출에 의해 확인하였다. 특히, 여기서는 Mg 두께가 큰 막일수록 이상의 금속간화합물 피크 강도가 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 본 실험의 열처리 조건 중 Mg과 Al의 상호 결합을 위한 정량적인 양에 의거한 결과가 나타난 것으로 사료된다.

참고로 여기서 형성된 금속간화합물들은 부식 환경 중 Mg 및 Al과의 전기화학적 전위차에 의해 상호 보완적으로 전자(electron)의 산화·환원 반응을 단계적으로 지연시켜 부식을 지연하는 효과를 가질 것으로 생각된다. 즉, 여기서 Mg_2Si , $Al_{12}Mg_{17}$ 및 Al_3Mg_2 와 같은 금속간화합물은 낮은 전위로 인해 모재 Fe는 물론 주도금 성분인 Al에 대해 부식 환경 중 희생양극(sacrificial anode) 역할을 하게 된다^[33-38]. 또한 이 금속간화합물들은 부식이 진행됨에 따라 Mg 및 Al의 이온화에 따라 $Mg(OH)_2$ (magnesium hydroxide) 및 $Al(OH)_3$ (aluminium hydroxide)라는 부식생성물들을 만들어 표면 피복 역할을 함으로써 부식지연효과를 갖는 것으로 사료된다. 그러므로 본 실험에서 열처리 조건에 따라 형성된 금속간화합물들에 의해 내식성에 유리할 것으로 기대된다.



(a) non heat-treated Mg films on HDA



(b) heat-treated Mg films on HDA

Fig. 4.7 XRD patterns of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA

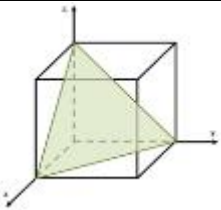
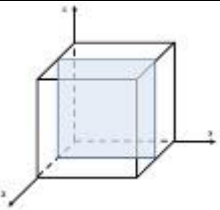
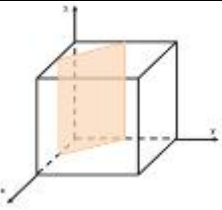
(2) 결정구조 및 결정배향성 분석

본 연구에서는 제작한 막에 따라 형성된 금속원자들의 결정구조에 따른 각면의 표면에너지 및 면 간격의 변화가 내식특성에 영향을 줄 것이라고 사료되어 이들에 대한 비교·분석을 하였다. 즉, 본 XRD 결과에 의해 출현된 각종 성분, 합금상과 더불어 모든 조건의 막에서 공통적으로 나타나고 있는 다량의 Al을 중심으로 그 Al의 결정구조 및 배향성의 변화를 분석하였다.

Table 4.1은 면심 입방정(FCC, face-centered cubic) 구조인 Al 격자의 결정면, X선 회절각(2θ) 및 각 결정면의 면 간격(d-value)을 나타낸다. Fig 4.8은 본 실험에서 제작한 막 표면의 주요 Al 결정면들에 대한 면 간격을 JCPDS 기준 값과 비교하여 분석한 결과를 나타낸다. 제작막 성분 중 가장 주요하게 등장하는 Al 결정면에 대한 피크를 살펴보면, 열처리 막의 경우에는 비열처리 막에 비해 면 간격이 더 크게 증가했다는 것을 알 수 있었다. 이것은 전술한 조성원소 분석에서와 같이 열처리로 인해 원자 반지름 1.5 Å인 Mg 원자가 원자 반지름 1.25 Å인 Al 원자 내부로 확산·이동되며 강제 고용 및 합금화된 분포 상태에 의한 영향으로 추정된다. 즉, 열처리에 의한 Al 원자 간 거리의 증가와 함께 금속간화합물 형성 증가가 면 간격의 증가 결과로 나타난 것으로 판단된다. 또한 여기서 결정구조학적으로 표면 결정배향이 용이하지 않은 Al (220) 면의 경우에는 비열처리 및 열처리 막 사이에는 그 차이가 거의 없지만 Al (111) 및 (200) 면의 경우에는 면 간격이 크게 증가하였다. 이 결과를 통해 Mg이 (111) 및 (200) 면을 따라 배향하고 있는 Al 도금층 내로 더 용이하게 고용될 수 있음을 확인하였다.

그리고 여기서는 본 실험 제작막 조건 중 Mg 1.0 μm 의 열처리 막이 다른 열처리 시험편의 막에 비해 면 간격이 가장 많이 증가하였다. 이것은 Al에 비해 적은 Mg의 양이 상대적으로 다른 열처리 조건의 Mg 양 보다 상호 확산에 의한 고용이 본 실험 제작조건 중 최적의 양으로서 Al 도금층 내로 균일하게 분포-고용된 것으로 사료된다.

Table 4.1 Schematic diagram, 2-theta(θ) and d-value($\text{\AA}$) of Al crystallographic planes

Crystal plane	(1 1 1)	(2 0 0)	(2 2 0)
Schematic diagram			
2-theta(θ)	38.47	44.74	65.13
d-value($\text{\AA}$)	2.338	2.024	1.431

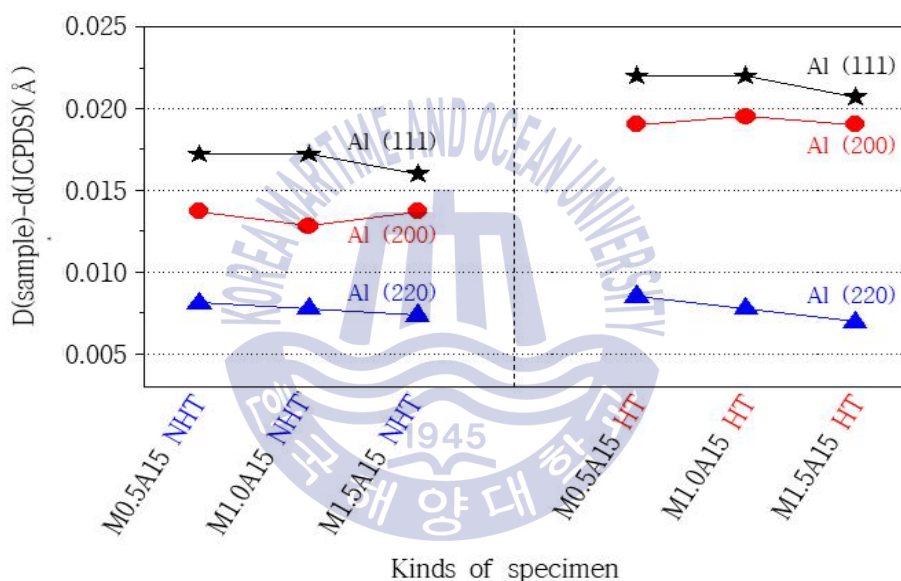


Fig. 4.8 Change of d-value on Al(111), (200) and (220) planes of Mg films on HDA

또한 여기서는 Al의 면 간격에 이어 표면에너지를 확인해보았다. 표면에너지는 계면 특성(interface property)을 지배하는 핵심인자로 평판형 고체 기판에 수용액을 떨어뜨렸을 때 접촉 특성인 친수성(hydrophilicity)과 소수성(hydrophobicity)을 지배하기 때문에 내식 특성과 상당히 밀접한 관계가 있다고 사료된다. 이를테면, 표면에너지가 높은 면의 경우는 친수성에 가까운 성질을 띠며 주변 물질과의 반응성이 활발하여 부식 진행 정도와 관련 있다고 생각한다. 한편, 이것은 부식 진행 중 부식 인자와의 반응성이 높아 내식 특성에 큰 영향을 미치는 부식생성물 생성에 용이하다고 볼 수 있다.

Table 4.2는 본 실험에서 제작한 막 성분 중 가장 많은 성분을 차지하고 있는 Al 결정면에 대한 표면에너지 값과 계산식을 나타낸다. Fig. 4.9에서는 본 실험에서 제작한 막들의 표면의 배향한 Al 면들 중 결정구조학적으로 잘 나타나는 면을 중심으로 그 표면에너지 값을 계산하여 Al (111) 면에 대한 Al (200) 및 (220) 면의 상대 강도 비를 나타냈다. 여기서는 Al (111) 면에 비해 표면에너지가 상대적으로 높은 Al (200) 및 (220) 면의 피크 강도가 Al (111) 면을 기준으로 하여 높을수록 그 막 표면의 반응활성도는 높아 그만큼 치밀한 부식생성물 생성에 의해 외부 부식 환경 인자에 대한 차폐(barrier)역할을 할 가능성이 높다고 생각한다. 따라서 본 연구에서는 Al의 표면에너지의 값이 큰 면을 위주로 분석하였다. 우선, 열처리 막들은 비열처리 막들에 비해 Al (111) 면에 대한 Al (200) 및 (220) 면의 X선 피크 강도가 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 열처리 막의 경우는 전술한 면 간격 증가 경향과 마찬가지로 열처리에 의해 Al과 Mg 원소의 상호 이동 확산 과정 중 Mg 입자가 다수의 Al 격자면 중에 반응활성도가 상대적으로 높은 표면에너지가 큰 면 위주로 흡착함으로써 그 면이 표면에서 배향한다는 것으로 추정하였다. 물론, 이와 같이 Al의 표면에너지가 높은 면에 우선 흡착하게 된 Mg 입자는 그 Al 면의 표면배향성을 증진하기도 하지만 그 면을 중심으로 주변의 Al 입자와도 규칙적인 배열, 결합을 하며 금속간화합물의 핵 형성을 도모하기도 한다고 사료된다. 따라서 그 조건에 따라서는 이 그림에서 나타나는 바와 같이 그 결정배향성이 차이를 갖게 되는 것으로 사료된다. 결과적으로, 동일한 성분, 상 및 조직을 갖는 막일지라도 이와 같이 Al의 표면에너지가 큰 면이 배향된다면 부식과정 중 부식생성물의 생성을 용이하게 하여 내식성을 향상시킬 수 있을 것이라고 생각된다. 즉, 동일 조건의 막이라면 Al의 표면에너지가 높은 면이 표면상에 배향할수록 친수성의 성질을 띠게 되며 빠른 부식반응을 유도하여 다양한 산화 피막의 형성을 촉진한다. 이것은 피복효과 뿐만 아니라 Fe 모재에 대한 희생양극적인 효과도 기대할 수 있을 것이라고 생각된다.

Table 4.2 Relative value of surface free energy of Al

Crystal plane	Surface free energy(J/m ²)	Relative value of surface free energy
(111)	1917	1.000
(200)	2213	1.154
(220)	2344	1.223
(311)	2344	1.223

$\gamma = \frac{P \cdot U_c}{Z \cdot N \cdot \Delta S}$
 γ : Surface free energy(J/m²)
 N : 6.02×10^{23} number/mol(Avogadro number)
 P : Number of the bond
 U_c : Cohesive energy
 Z : Coordination number
 ΔS : Mean surface area of an atom

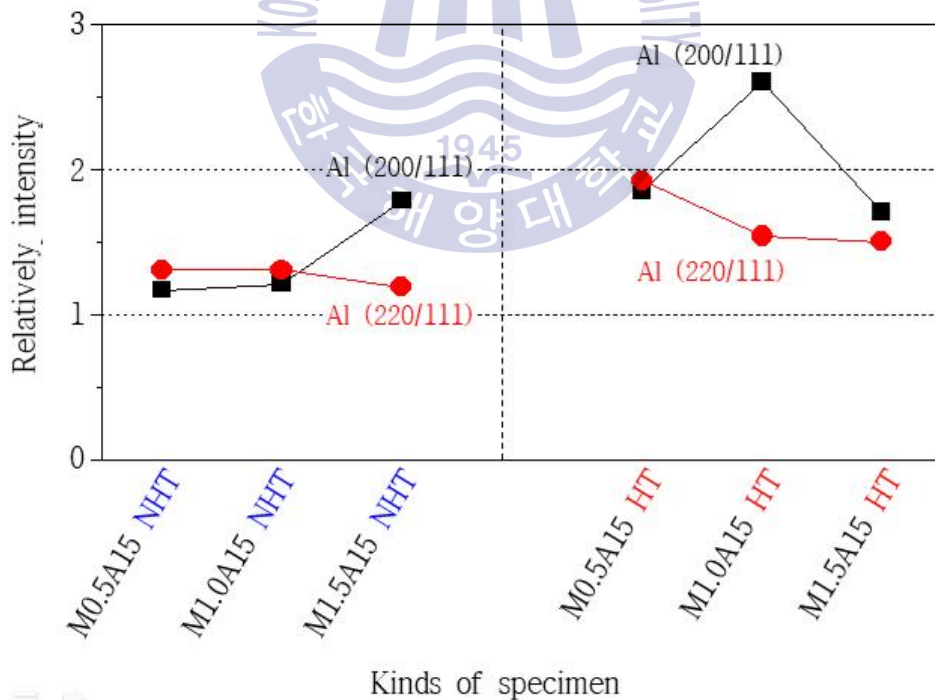


Fig. 4.9 Relative intensity ratio of Al crystal planes of Mg films on HDA

4.2 HDA 강판 상 제작한 Mg-열처리 막의 내식 특성 평가

4.2.1 막의 염수분무 및 복합부식시험 결과

(1) 염수분무시험

Fig. 4.10 및 4.11은 본 실험에서 제작한 막에 대한 표면 및 단면의 염수분무시험 결과를 각각 나타낸다. 또한 여기서는 본 실험의 Mg 막 하부의 모재인 5.5 μm 도금 두께의 용융 알루미늄 도금 강판(HDA) 및 9.6 μm 도금 두께의 갈바륨(galvalume) 도금 강판을 비교재로서 사용하였다. 우선, 본 실험에서 제작한 비열처리 및 열처리 막들은 모두 각종 산업의 고내식용 외부 시설재로 다용되고 있는 갈바륨 도금 강판은 물론 Mg 막 하부 모재인 용융 알루미늄 도금 강판에 비해서도 3~5 배 이상의 우수한 내식성을 나타냈다. 또한 이 막들은 Mg 두께에 따라 열처리 막이 비열처리 막에 비해 적청(rust) 발생이 약 500시간 이상으로 지연되었다. 그리고 본 실험 조건 중에는 Mg 두께가 두꺼울수록 비열처리 및 열처리 막들 모두 내식성이 향상되는 경향을 보였다. 이것은 활성적인 금속인 Mg 성분이 부식인자(H_2O , O_2 , NaCl)와 우선적으로 반응하여 치밀한 산화막 및 부식생성물을 생성함에 따라 차폐역할을 하였을 뿐만 아니라 그 하부 층인 Al계 합금층 및 모재 Fe에 대한 희생양극적 역할을 함으로써 부식을 지연시킨 것으로 사료된다. 또한 본 실험 조건 중에서는 Mg 두께가 두꺼운 경우의 막이 그 역할의 정도가 상승하게 된 것으로 사료된다. 특히, 이들 중 열처리 막의 경우는 Fig. 4.7의 XRD 분석 결과와 마찬가지로 다양하게 형성된 금속간화합물들에 의해 상호 다단계적인 전기화학적 전자 수수반응이 일어나는 과정에서 부식지연 효과가 증가했다고 추정하고 있다.

또한 여기서 단면 염수분무시험 결과에 의하면, 전술한 표면 염수분무시험 결과와 마찬가지로 본 실험에서 제작한 막들이 비교재 시험편들에 비해 우수한 내식성을 보였다. 즉, 갈바륨 도금 강판은 480시간, Mg 막 하부 모재인 용융 알루미늄 도금 강판은 96시간 내에 적청이 발생하였지만, 본 실험에서 제작한

비열처리 및 열처리 막들은 모두 500시간 이상에서 적청이 발생하는 우수한 내식성을 나타냈다. 여기서 갈바륨 도금 강판의 경우에는 초기 Zn 성분이 희생양극적 효과를 발휘하지만 부식생성물인 $Zn(OH)_2$ 가 치밀하지 못한 다공성 구조로서 내식성 저하의 원인이 되었다고 사료된다. 한편, 본 실험의 제작막들은 공통적으로 비한(active) 전위를 가진 Mg이 희생방식효과를 발휘하여 먼저 용출함에 따라 $Mg(OH)_2$ 라는 치밀한 부식생성물 막을 형성하고 또한 $Al(OH)_3$ 와 Mg, Al 및 O가 결합하여 형성된 스핀넬(spinel) 구조의 $MgAl_2O_4$ 가 표면을 치밀하게 덮음으로써 내식성이 향상된 것으로 사료된다. 이것은 앞으로 4.2.3 절의 막의 부식생성물 분석 결과에서 상세하게 설명될 것이다.



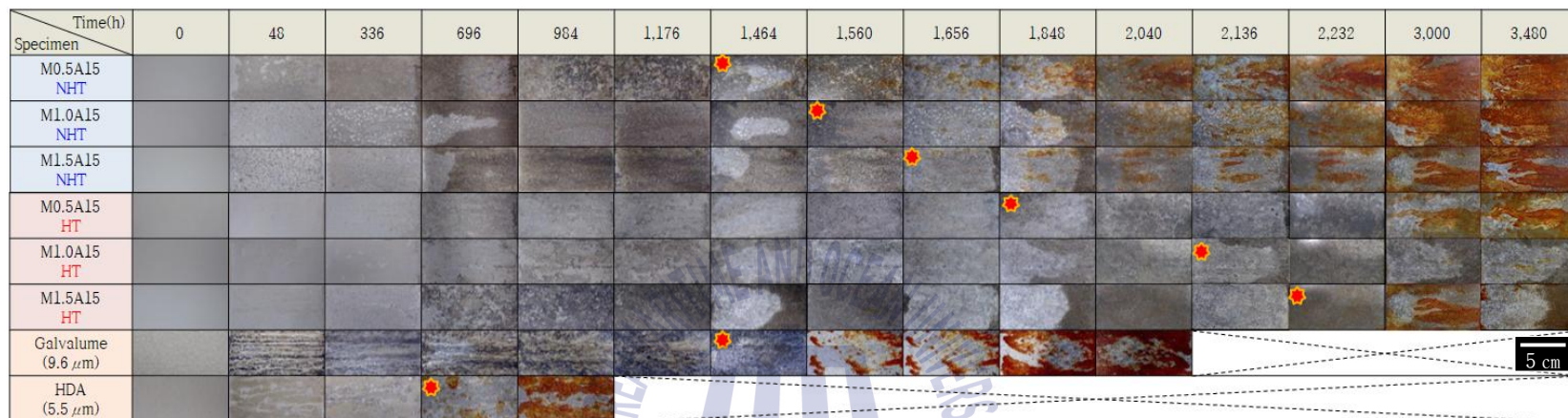
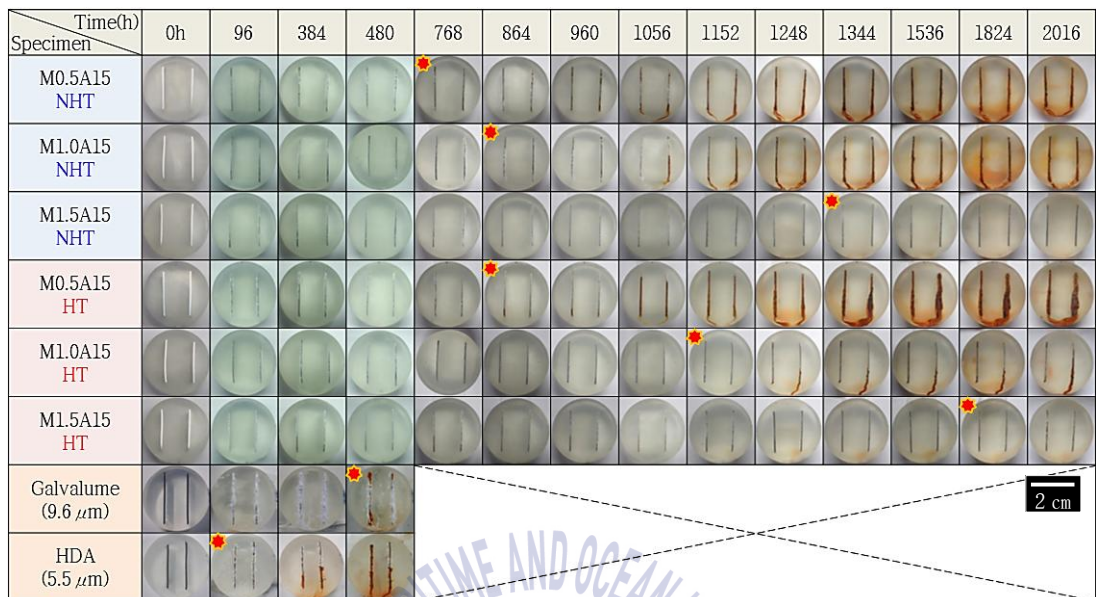


Fig. 4.10 Photographs of surface for Mg films on HDA and comparative specimens during salt spray corrosion test



※ ★ : indication for initial occurrence of red rust

Fig. 4.11 Photographs of cross section for Mg films on HDA and comparative specimens during salt spray corrosion test

(2) 복합부식시험

Fig. 4.12는 본 실험에서 제작한 막 및 비교재에 대한 단면 복합부식시험 결과를 나타낸다. 여기서 확인할 수 있는 바와 같이, 용융 알루미늄 도금 강판의 경우에는 염수분무시험 결과와 유사하게 96시간, 갈바륨 도금 강판의 경우에는 384시간에서 적청이 발생하였다. 반면, 본 실험에서 제작한 막 중 비열처리 막은 500 ~ 900시간, 열처리 막의 경우는 600 ~ 1,200시간 범위에서 적청이 발생하였다. 이것은 전술한 염수분무시험 결과와 유사하게 부식 과정에서 Mg 및 Al계의 부식생성물이 단면을 치밀하게 피복함으로서 나타난 결과로 사료된다. 또한 여기서는 제작막에서 Mg 두께가 큰 경우일수록 적청 발생이 지연되는 경향을 나타냈다. 이렇게 활성도가 큰 Mg이 크게 되면 이에 따라 부식과정 중 그 부식생성물의 양도 증가되어 피복효과를 높이며 내식성 향상에 기여하는 것으로 보인다. 또한 이때 열처리 막의 경우가 비열처리 막에 비해 염수분무시험 결과에서와 유사한 금속간화합물에 의한 영향으로 우수한

내식성을 나타낸 것으로 사료된다. 한편, 복합부식시험의 경우에는 염수분무시험과 비교하여 전반적으로 빠르게 적청이 발생하는 경향을 나타냈다. 이것은 복합부식시험의 경우에는 단순 염수분무 일정 조건과 달리 실제 부식 환경을 더욱 더 가혹하게 모사하여 ‘습윤-건조-염수분무’라고 하는 다양한 조건의 시험 환경 때문이라고 사료된다.

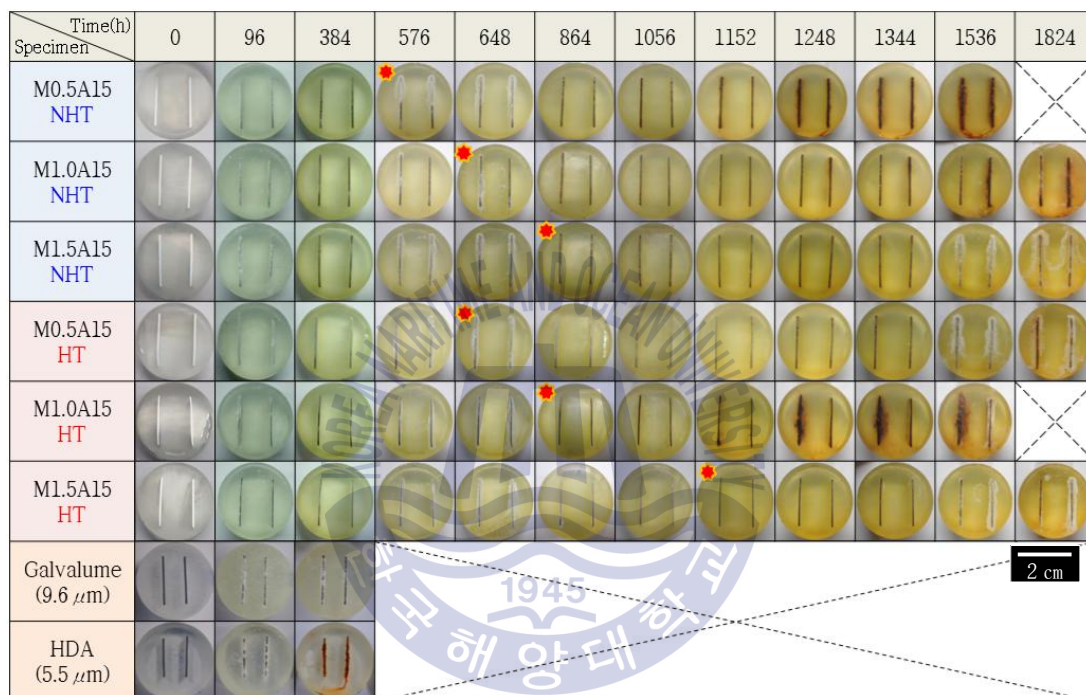


Fig. 4.12 Photographs of cross section for Mg films on HDA and comparative specimens during cyclic corrosion test

4.2.2 막의 전기화학적 내식 특성 평가

(1) 자연침지 시험

본 실험에서는 제작한 막들의 용액 중 전기화학적 전위 측정에 의한 부식 거동 경향을 분석하기 위해 중성 환경 용액 중 자연침지 시험(immersion test)을 실시하였다. Fig. 4.13은 3.5% NaCl 용액 중 자연 침지 시험 결과에 의한 시간별 자연전위(부식전위) 측정 결과를 나타낸다. 이 결과에서는 염수분무 및 복합부식시험 결과와 마찬가지로 본 실험에서 제작한 막들이 비교재 보다 Fe 모재에 도달되는 전위가 지연됨으로써 내식성이 양호한 경향을 나타냈다. 또한 이때 제작막의 Mg 두께가 증가할수록 또한 열처리 막의 경우일수록 그 전위값이 약간씩 상승하는 우수한 내식성 경향을 나타냈다. 특히, 이들 막 중에는 열처리 막이 약 1,200시간 내에서도 Al의 부식전위인 약 -0.74 mV/SCE를 유지하며 모재 Fe가 노출되는 도달 시간이 지연되고 있었다. 즉, 이것은 Mg, Al 및 금속간화합물이 금속의 이온화를 지연하여 동시다발적 상호 다단계적인 반응에 의해 부식을 지연시킨 것으로 사료된다.

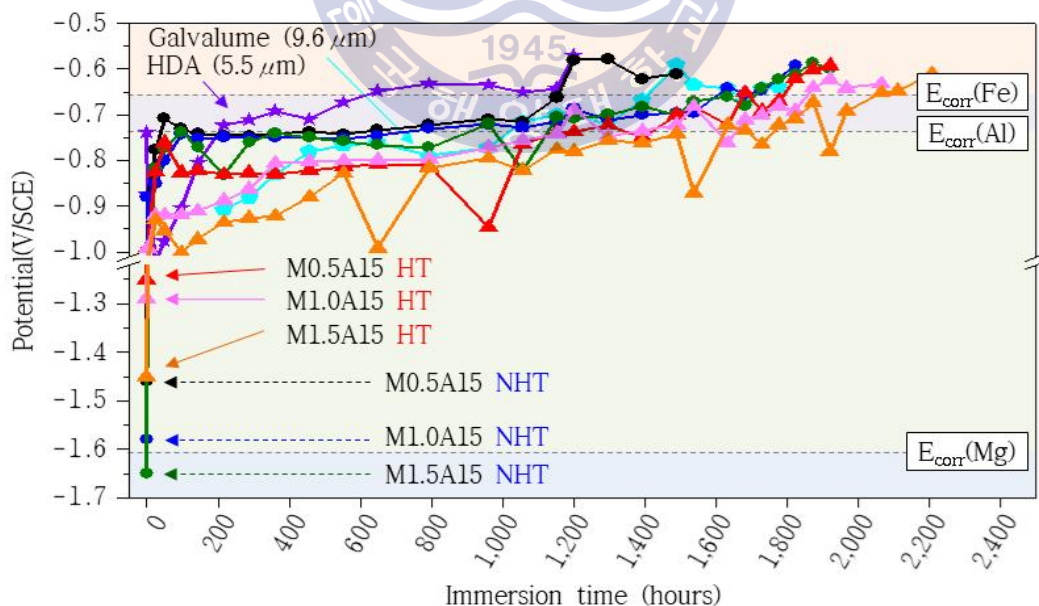


Fig. 4.13 Result of immersion test for Mg films on HDA and comparative specimens

(2) 전기화학적 양극분극시험

여기서는 본 실험에서 제작한 막 및 비교재에 대한 내식성을 전기화학적으로 분석하기 위해 양극분극시험(anodic polarization test)을 실시하였다. 즉, Fig. 4.14는 본 실험에서 제작한 막과 비교재인 갈바륨 및 용융 알루미늄 도금 강판에 대한 3.5 % NaCl 용액 중의 양극분극시험 결과를 나타낸다.

우선 본 실험에서 제작한 막에 대한 양극분극시험 결과를 부식전위의 측면에서 살펴보면, Mg 두께 및 열처리 유무에 따라 부식전위가 달라지는 결과를 나타냈다. 비열처리 막의 경우는 전체적으로 낮은 부식전위(E_{corr})를 나타내었고, 이때 Mg 두께 증가에 따라 그 부식전위가 상대적으로 더 낮아지는 경향을 보였다. 이것은 비한(active) 부식전위의 Mg이 표면을 피복하고 있음으로서 나타난 결과로 사료된다. 그러나 열처리 막의 경우에는 비열처리 막과 달리 Mg 두께 증가에 따라 부식전위가 낮아지지 않았다. 이것은 열처리 영향의 결과로 사료된다. 즉, Mg 두께 0.5 및 1.0 μm 의 경우에는 Fig. 4.1 및 4.7에서의 표면 모폴로지 관찰과 XRD 상 분석 결과에서 알 수 있었듯이, 열처리로 인해 Mg 막이 Al 도금층 내부로 확산되며 형성된 Mg 부식전위 보다 높은 금속간화합물이 표면에 나타난 결과 때문이라고 사료된다. 한편, Mg 두께가 1.5 μm 막의 경우에는 본 실험 열처리 조건 중 Mg 0.5 및 1.0 μm 두께와 달리 상대적으로 많은 함량의 Mg으로 인해 표면에 잔존하게 된 Mg계 성분에 의해 상대적으로 낮은 부식전위를 나타낸 것으로 사료된다.

또한 여기서 부식전류적인 측면에서 본 실험 결과를 살펴보면, 비열처리 막의 경우에는 Mg 두께 증가에 따라 부식전류 값이 증가하는 경향을 나타냈다. 이것은 매우 활성적인 성질의 Mg이 초기에 NaCl 수용액 중 급속히 반응한 결과에 따라 나타난 것으로 사료된다. 그러나 모든 열처리 막의 경우에는 비열처리 막들에 비해 낮은 부식전류 값을 나타냈다. 이것은 열처리에 의해 형성된 각종 금속간화합물들이 Mg 및 Al과의 상호 단계적인 갈바닉 반응에 따라 금속 이온의 용출을 지연시키며 부식을 억제시켜 나타난 결과라고 사료된다.

그리고 양극분극시험 진행 중 시작된 개로전위(OCP, open circuit potential)에서 일정 전위구간 지나며 나타난 전류밀도가 정체되는 부동태 영역이 비열처리 막의 경우에는 -1.2 V/SCE 부근에서 열처리 막에 비해 표면에 축적된 다량의

Mg이 급속한 이온 용출을 하여 넓은 범위의 전위 폭에서 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 Mg 막 하부의 Al 도금층이 노출됨에 따라 $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 및 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 부동태 피막이 생성되었다고 사료된다. 반면, 열처리 막의 경우에는 상대적으로 표면에 적은 함량의 Mg으로 인해 낮은 부식전류밀도에서 짧은 전위 폭의 부동태 피막이 형성된 것으로 사료된다^[39]. 이것은 다층의 단일 Mg 및 Al 금속으로 존재하는 비열처리 막과 다르게 형성된 금속간화합물의 자체 유지-결합 특성 영향으로 Mg 및 Al이 급속하지 않게 적절히 용출되면서 낮은 부식전류밀도에서 치밀한 부동태 피막을 형성했기 때문이라고 사료된다. 또한, 열처리 막의 경우에는 Al의 부식전위인 약 -0.8 V/SCE 부근에서 다시 전류밀도가 부동태화 하는 역전 현상을 나타냈다. 이것은 비열처리 막의 경우에는 높은 환원력(reducing power)의 분극 전위 인가에 Al의 용출이 급속히 이루어지는 반면 열처리 막의 경우는 Al층 내 Al-Mg-Si이 혼재하고 그 금속들의 상호작용에 의해 Al의 용출이 지연됨에 따라 Al 산화피막의 형성과 파괴가 지속적으로 반복되는 과정에서 나타난 것으로 사료된다.

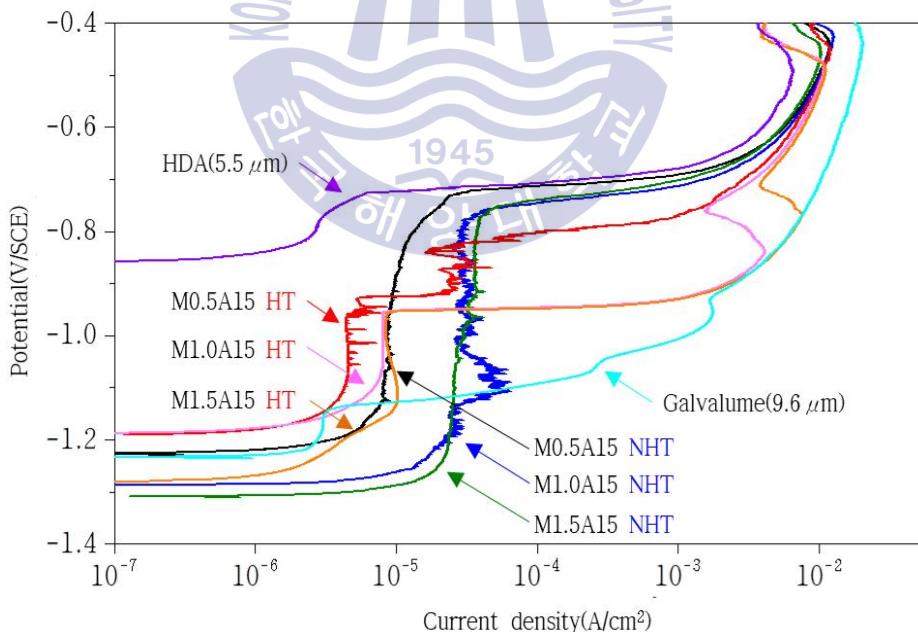
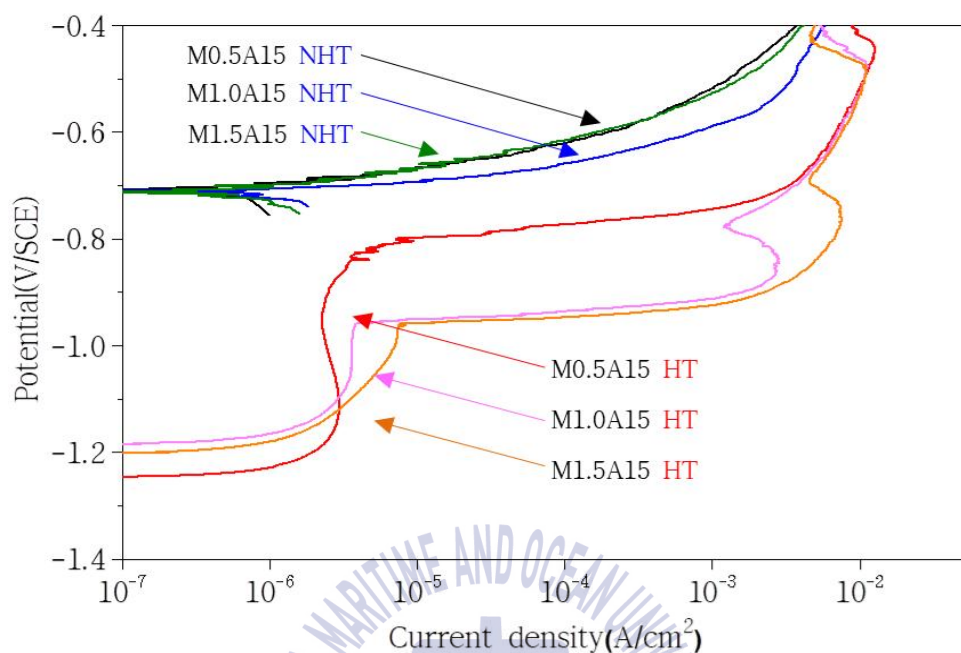


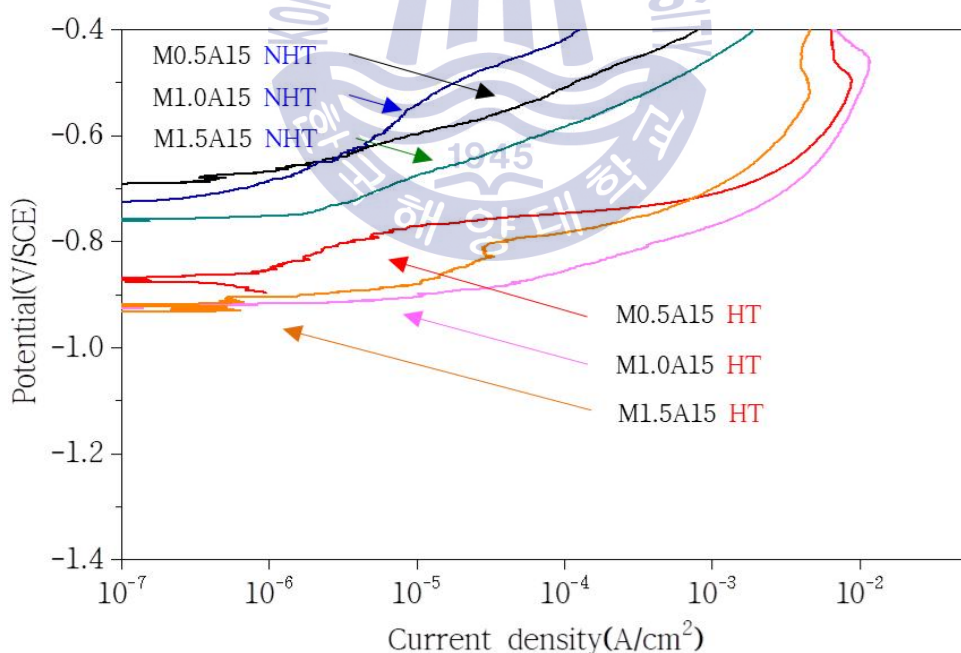
Fig. 4.14 Anodic polarization curves of Mg films on HDA and comparative specimens

이상과 같이 본 실험에서 제작한 막들은 Mg 두께 및 열처리 유무에 따라 상이한 결과를 나타냈다. 이와 더불어 본 실험에서는 추가적으로 부식 과정에 따라 생성된 부식생성물의 영향을 분석하기 위해 앞서 Fig. 4.10에서 실시했던 염수분무시험결과에 따른 양극분극시험을 진행하였다. 즉, Fig. 4.15(a)는 본 실험에서 제작한 막을 염수분무시험 하는 중 200시간 경과한 것에 대한 양극분극시험 결과를 나타낸다. 여기서 알 수 있는 바와 같이, 비열처리 막의 경우는 Mg 두께와 무관하게 모든 시험편에서 유사한 거동 경향을 보였고, 그 부식전위도 Al의 부식전위(약 -0.8 V/SCE)와 유사한 값을 나타냈다. 이것은 비열처리 막의 Mg 성분이 염수분무시험 200시간 내에 모두 소모되어 Al 도금층이 드러났음을 나타낸다. 한편 열처리 막의 경우에는 염수분무시험 200시간 경과에도 불구하고 Fig. 4.15(a)에 나타낸 바와 같이 염수분무시험 전과 상당히 유사한 결과를 나타냈다. 이것은 열처리에 따라 형성된 Mg 및 Mg계 금속간화합물이 표면에 존재함으로써 부식을 지연시켰으며 그 부식과정 중 생성된 Mg 및 Al계의 다양한 부식생성물에 의한 결과라고 사료된다. 또한 이것은 부동태 영역이 비열처리 막들과 달리 부식 중에도 금속간화합물 중 성분의 Mg이 막 내부까지 존재하므로 Mg계의 Mg(OH)_2 및 Al계 등에 의한 부동태 피막이 형성될 수 있었던 것으로 사료된다. 즉, 열처리함에 따라 Al 도금층 내부로 확산한 Mg이 부식이 진행됨에도 내부까지 존재하기 때문에 내부에서 금속간화합물과의 상호작용에 의해 다단계적으로 반응하며 부식을 지연시키는 것으로 판단된다. 또한 본 실험의 부식전류 측면에서 생각하여 보면, 비열처리 막의 경우가 열처리 막에 비해 큰 값을 나타냈다. 이것은 비열처리 막의 경우가 분극 전위 증가에 따라 Al 도금층이 급격히 소모되어 부식 전류밀도가 급격히 증가한 결과로써 확인할 수 있었다. 한편, 열처리 막의 경우는 표면상 존재하는 Al-Mg-Si의 상호작용과 금속간화합물의 영향은 물론 이들에 의한 부식생성물이 차폐 작용을 한 효과에 의해 상대적으로 낮은 부식전류 값을 나타낸 것으로 사료된다. 이상의 결과를 바탕으로 정리하여 보면, 열처리 막 내부에 형성된 금속간화합물이 Mg과 Al 사이에서 이온의 용출을 억제하는 중간 다리 역할을 함에 따라 낮은 부식전위를 유지하며 낮은 부식전류밀도를 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 4.15(b)는 본 실험에서 제작한 막을 염수분무시험 하는 중 500시간 경과한 것에 대한 양극분극시험 결과를 나타낸다. 우선 여기서 부식전위를 보면, 비열처리 막의 경우는 염수분무 200시간 시험 결과와 유사하였으나, 열처리 막의 경우는 이전 시험 결과와 달리 그 부식전위가 상당히 증가한 결과를 보였다. 여기서 열처리 막의 경우는 염수분무 500시간이 경과되면서 Al 도금층의 내부까지 확산했던 Mg이 거의 용출됨에 따라 잔류된 상태의 금속간화합물과 함께 Al계 성분의 도금층이 노출되어 나타난 결과라고 사료된다. 그러나 그 부식전위의 상승 정도가 비열처리 막과 달리 Al의 부식전위까지 도달되지 않았다. 이것은 막의 내부 구조가 Fig. 4.6의 GDS 분석 결과에서와 같이, Al-Mg-Si의 각 원소가 혼재하게 되면서 Mg, 금속간화합물(Mg_2Si , $Al_{12}Mg_{17}$, Al_3Mg_2), Al 및 Si에 의한 혼합 전위가 형성되어 낮은 부식전위를 나타냄은 물론 부식과정 중 각 이온 용출에 따라 생성된 부식생성물이 치밀하게 막을 형성함으로써 커진 피막 저항으로 부식전위가 소폭 증가되어 나타난 것으로 사료된다. 즉, 이것은 염수분무시험 500시간 경과에도 불구하고 여전히 금속간화합물이 잔재하고, 비열처리 막과 달리 Al 도금층의 성분이 일부 노출되었지만 부식생성물이 치밀하게 표면을 피복하여 부식전위가 증가하게 되었다고 생각된다. 또한 여기서는 부동태 영역이 관찰되지 않았다. 이것은 장시간 염소 이온(Cl^-)에 의해 노출되어 부동태 피막이 분극 초기에 파괴되어 나타난 결과로 사료된다. 그리고 부식전류 측면에서는, 염수분무시험 200시간 경과한 시험편들에 대한 양극분극시험 결과와 비교하면 염수분무시험 500시간 경과한 시험편들에서 부식전류밀도가 소폭 증가한 결과를 보였다. 이것은 전술한 부식전위 증가의 결과와 마찬가지로, 부식이 진행됨에 따라 Cl^- 등 부식인자의 막 내부로의 침투와 활발한 부식을 진행시켰기 때문으로 사료된다. Fig. 4.16은 다양한 염수분무시험 시간 후의 양극분극시험에 따른 부식전위 및 부식 전류밀도를 나타낸다.

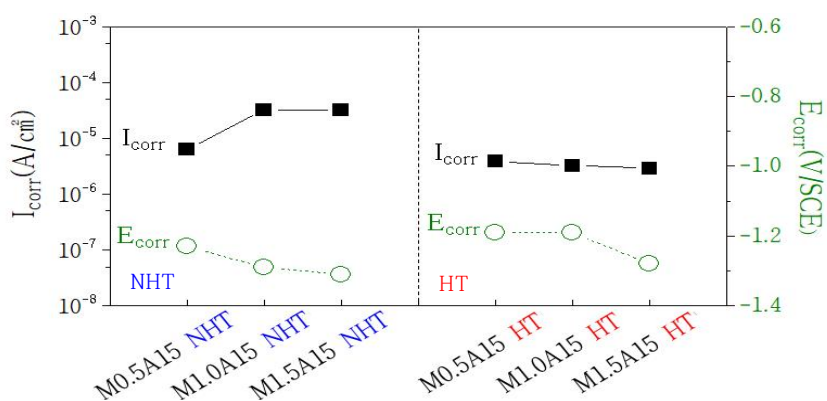


(a) after 200 hours SST test

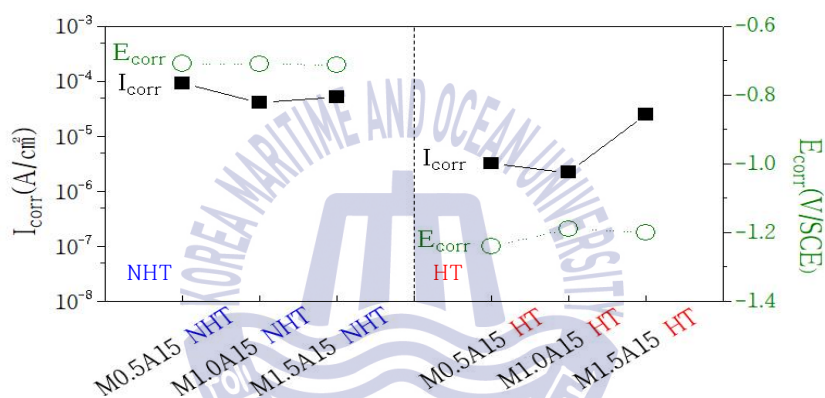


(a) after 500 hours SST test

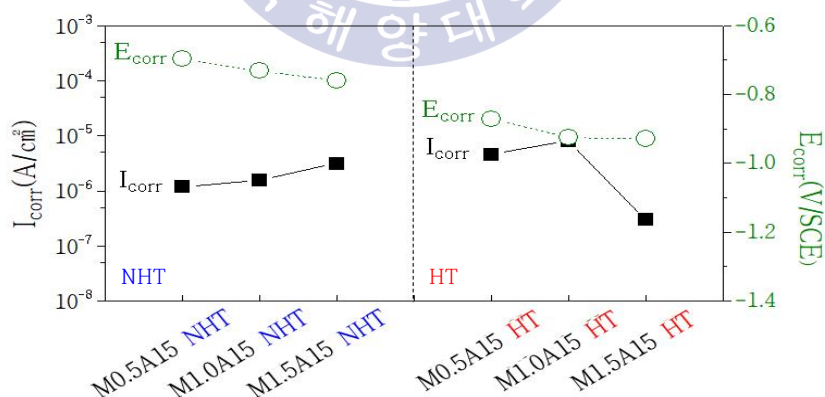
Fig. 4.15 Anodic polarization curves of Mg films on HDA (a) after 200 hours and (b) after 500 hours SST test



(a) After 0 hours



(b) After 200 hours



(c) After 500 hours

※ ■ : I_{corr} , ○ : E_{corr}

Fig. 4.16 Result of anodic polarization test of Mg films on HDA after various salt spray test times

(3) 전기화학적 EIS시험

본 연구에서는 제작막의 종류에 따른 표면-부식특성을 보다 상세히 분석-고찰하기 위해서 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)시험을 진행하였다. Fig. 4.17은 본 실험에서 제작한 막과 비교재 시험편의 교류 임피던스 측정에 의한 실수부와 허수부의 나이퀴스트 플롯(nyquist plot)을 나타낸다. 또한 Fig. 4.18에서는 이상의 측정 결과를 바탕으로 적절한 등가회로 모델(equivalent electrical circuit model)을 이용하여 도식화(fitting) 하였다. 여기서 등가회로는 다양한 금속재료의 막을 EIS 시험 적용 시에 도식화의 오류(error)를 최소한으로 구상한 ' $R_s(Q_c(R_{coat}(Q_{dl} \cdot R_{ct})))$ '을 적용하였다^[40]. 여기서 R_s 는 기준전극과 작업전극 사이의 용액저항, R_{coat} 는 막의 저항으로서 부식생성물이나 막을 통과하는 이온들의 전도 흐름에 따라 저항에서 기인되는 값, Q_c 는 막과 용액 사이의 전기이중층(electrical double-layer)의 비이상적인 커패시턴스(capacitance)의 거동을 설명하기 위한 CPE(constant phase element), Q_{dl} 은 막과 모재 사이의 접촉 계면에서 형성되는 전기이중층의 CPE 그리고 R_{ct} 는 용액 사이에 존재하는 막과 모재와의 계면에서의 발생하는 전하이동저항 (charge transfer resistance)을 나타낸다. 또한 여기서 $R_p(R_{coat}+R_{ct})$ 는 분극저항 (polarization resistance)으로서 막 전체의 저항을 나타낸다^[41].

여기서 Q 는 전기이중층에서 n 이 변하는 비이상적인 커패시턴스인 CPE를 나타내기 위한 요소이며, CPE는 막 표면의 불규칙한 전류 분포의 증가 및 표면의 조도(roughness) 증가의 경우에 일반적으로 사용된다. 또한 CPE의 임피던스는 식 (4.1)과 같이 각주파수의 함수이며 커패시턴스의 임피던스와 관련이 있다^[42].

$$Q = Z_{CPE(\omega)} = [Cj\omega^{-n}]^{-1} \quad (4.1)$$

여기서 $j^2 = -1$ 이며 n 은 0과 1사이의 분산계수이다. $n=1$ 일 때, CPE는 매끈한 표면과 관련된 완전한 용량성 커패시턴스의 동작을 나타내고 $n=0$ 일 때 CPE는 저항을 나타낸다. 또한 $n=0.5$ 일 때의 CPE는 Warburg 임피던스를 나타낸다^[43,44].

본 실험에서 제작한 막에 대한 EIS시험 결과에 의하면 열처리 막들이 비열처리 막들에 비해 우수한 막 저항성을 나타냈다. Table 4.3은 등가회로 도식화를 통해 정량적으로 도출된 제작막들의 전기화학적 특성 값을 나타낸다. 또한 본 Nyquist plot의 그래프 결과에서 반원의 직경은 R_{coat} 값의 크기를 나타내고 반원 끝에서 다시 올라가는 부분은 R_{ct} 값의 크기를 각각 나타낸다. 이것을 바탕으로 알 수 있는 바와 같이 열처리 막에서 R_{coat} 및 R_{ct} 의 모든 저항값이 비열처리 막에서의 값보다 큰 저항값을 나타냈다. 또한 여기서 열처리 막은 Mg의 함량이 증가할수록 반원의 직경이 증가하는 경향을 나타냈다. 즉, 전체 막 저항인 분극저항 R_p 가 높은 결과를 나타냈다.

제작막 표면의 저항인 R_{coat} 측면에서 보면, 비열처리 막은 표면의 Mg이 용액과 활성적인 반응에 따른 급속한 이온 용출로 인해서 막 저항이 낮은 값을 나타낸 것으로 사료된다. 반면, 열처리 막의 경우에는 양극분극시험에서 부식전위가 높았던 결과와 상응하는 결과로서, 표면에 Mg-Al-Si의 혼재 및 금속간화합물로 인해 막 저항이 높은 값을 나타낸 것으로 사료된다. 또한 막 내부 저항인 R_{ct} 관점에서 이 결과를 살펴보면, 위에서 설명한 바와 같이 열처리 막은 표면부터 내부층까지 Al-Mg-Si의 혼재 및 금속간화합물 존재로 인해 내부 저항이 높으므로 전하 이동이 어렵게 되는 결과가 나타난 것으로 사료된다.

그리고 비교재로서 용유 알루미늄 도금 강판의 경우에는 대기 중 알루미늄의 표면이 산소와 반응하여 표면에 치밀한 부동태 피막인 Al_2O_3 막을 형성하기 때문에 우수한 R_{coat} 값을 나타냈다. 그러나 알루미늄은 부식 환경 중 H_2O , O_2 및 Cl^- 이 풍부한 용액 부식 환경 중 표면의 부동태 피막이 파괴되면서 발생되기 때문에 Fig. 4.10의 염수분무시험 결과와 마찬가지로 실제 부식 환경 중에서 내식성이 저하된다는 것을 분별해야할 것이다.

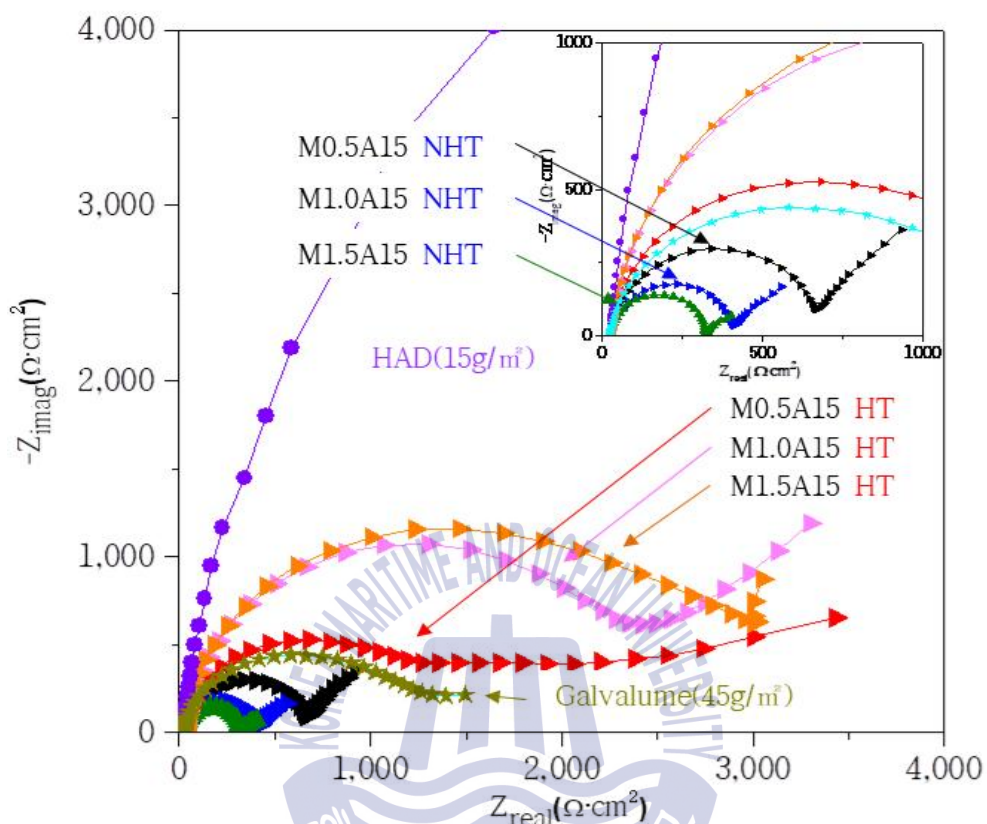


Fig. 4.17 Nyquist plot of Mg films on HDA and comparative specimens

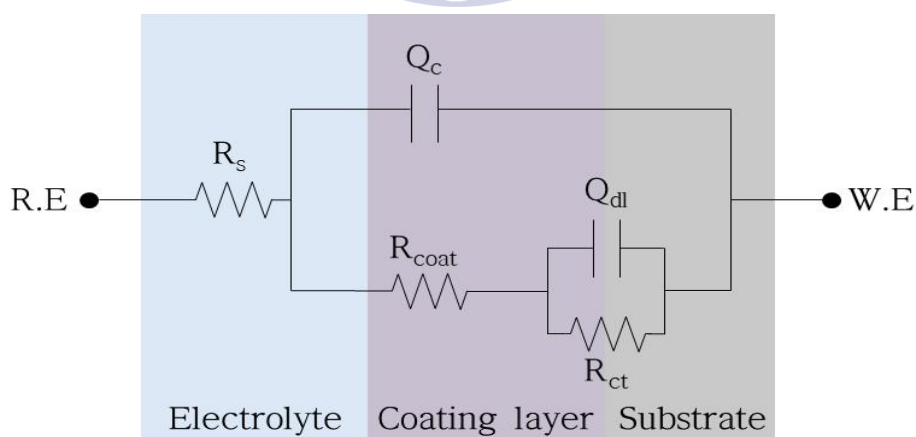


Fig. 4.18 Equivalent electrical circuit model for fitting the impedance of Mg films on HDA and comparative specimens

Table 4.3 The fitting results obtained from equivalent circuit for Mg films on HDA

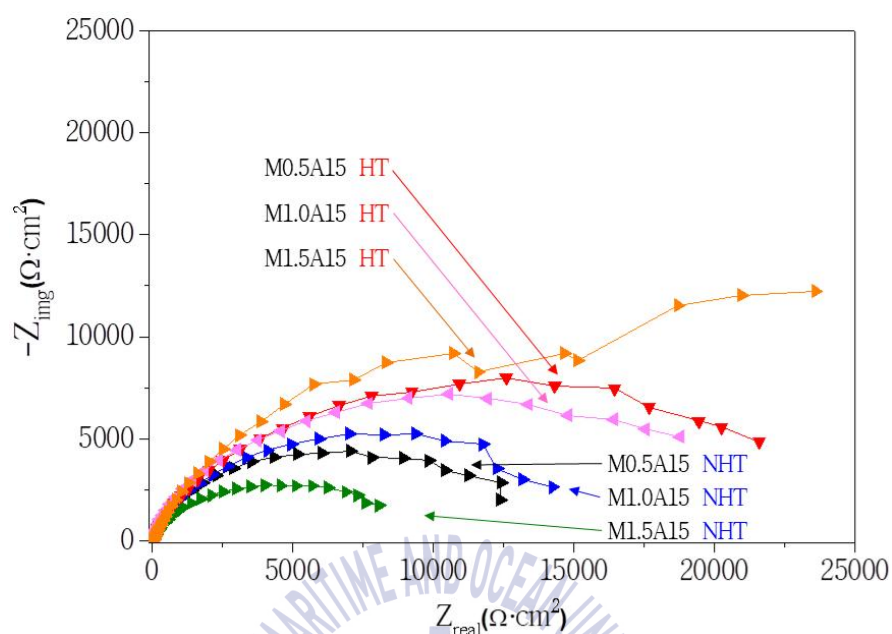
Specimen	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_c		R_{coat} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl}		R_{ct}	$R_p(R_{\text{coat}} + R_{\text{ct}})$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		$Y_{o,c}$ ($10^{-6} \Omega^{-1} \text{sec}^n \text{cm}^{-2}$)	n_c		$Y_{o,dl}$ ($10^{-3} \Omega^{-1} \text{sec}^n \text{cm}^{-2}$)	n_{dl}		
M0.5A15 NHT	25.02	14.58	0.9273	661.0	2.799	0.8965	910.1	1571.1
M1.0A15 NHT	24.60	11.28	0.9285	392.2	4.417	0.9242	342.6	737.8
M1.5A15 NHT	24.57	12.04	0.9535	301.7	12.48	1.000	115.6	417.3
M0.5A15 HT	24.81	14.20	0.9429	1227	0.3124	0.8073	1481	2708
M1.0A15 HT	25.79	15.33	0.9344	2417	0.8352	0.856	2563	4980
M1.5A15 HT	25.46	19.60	0.9380	2474	1.226	0.4342	6730	9204
Galvalume (9.6 μm)	24.41	57.66	0.9297	814	0.6683	0.6114	663.1	1477.1
HDA (5.5 μm)	26.54	2.812	1.000	1231	0.6094E^{-6}	0.9992	9467	10698

또한 여기서는 제작막의 부식거동 특성을 알아보기 위해 부식 진행 과정 중 막 저항에 대한 임피던스 거동을 분석하였다. Fig. 4.19의 그래프는 각각 염수분무시험 200 및 500시간 경과된 막에 대한 임피던스 측정에 따른 Nyquist plot을 나타낸다. 이 Nyquist plot 결과에서 반원의 직경은 R_{coat} 와 R_{ct} 를 합한 값을 나타낸다. 또한 Table 4.4 및 4.5는 각각 등가회로 도식화를 통해 정량적으로 도출된 제작막의 전기화학적 특성 값을 나타낸다.

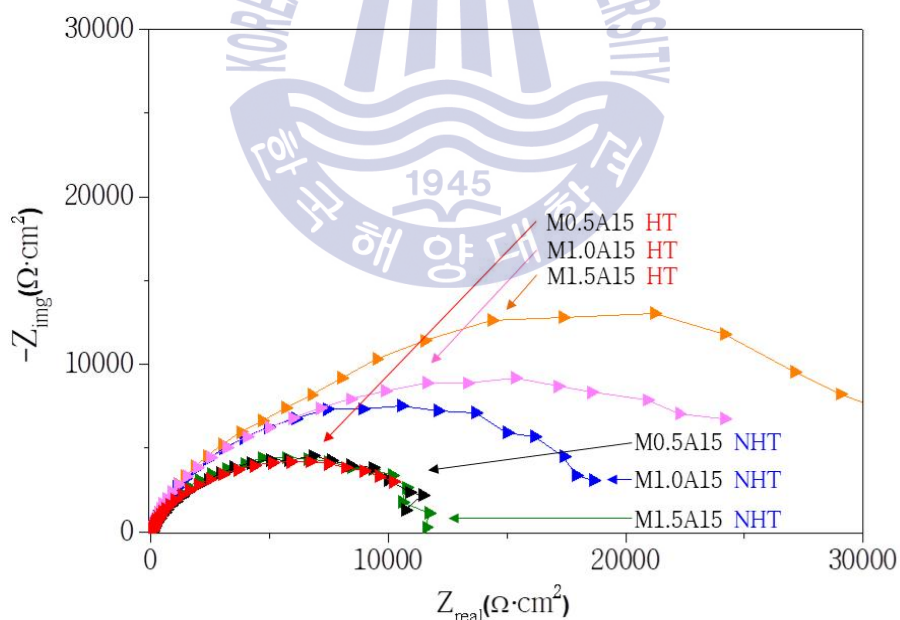
여기서 염수분무시험 200시간 경과된 경우에는 전반적으로 열처리 막이 비열처리 막에 비해 높은 막 저항을 보이는 우수한 내식성을 나타냈다. 우선, 비열처리 막의 경우에는 R_{coat} 값이 Fig. 4.15(a)의 양극분극시험 중 상승한 부식전위 결과와 상응하게 전반적으로 크게 증가하였다. 이것은 표면의 Mg 막의 부식 소모는 물론 그에 따라 부분적으로 노출된 Al 도금층이 Mg과 Al계의 부식생성물로 되면서 그 표면을 피복-차폐역할을 하게 된 결과 때문이라고 사료된다. 한편, 이때 열처리 막의 경우에는 R_{coat} 값이 오히려 낮아지는 경향을 나타냈다. 이것은 부식전위 변화가 거의 없었던 양극분극시험과 마찬가지로

염수분무시험 200시간에도 불구하고 표면에 부식생성물 생성 단계 이전의 상태를 유지한 것으로 추정된다. 즉, 이 시간 경과까지도 부식의 진행 정도가 낮은 것으로 사료된다. 반면, 이때 R_{ct} 의 값은 상당히 높은 값을 나타냈다. 이것은 R_{ct} 값이 클수록 부식전류가 감소하고 이로 인해 부식속도가 더 느려지는 것을 의미하기 때문에 내식성이 우수하다는 것을 의미한다. 또한 이때에는 Mg의 함량이 증가할수록 막의 내식성이 향상되는 경향을 보였다. 이것은 Mg 함량 증가에 따라 그 금속간화합물의 형성도 증가하여 나타난 결과로 판단된다.

그리고 여기서 염수분무시험 500시간 경과된 경우에는 전술한 200시간 경과된 경우와 마찬가지로 열처리 막이 전반적으로 비열처리 막에 비해 우수한 내식성을 보였다. 즉, 비열처리 막의 경우에는 전체적인 R_p 값이 염수분무시험 200시간 경과된 결과와 유사한 값을 나타냈지만 R_{coat} 값은 크게 증가하였다. 이것은 Al 도금층의 노출에 따른 Al계 부식생성물의 영향으로 사료된다. 그러나 이때 R_{ct} 값은 감소하는 경향을 보였다. 이것은 부식이 지속적으로 진행 중 Al계 부식생성물이 Cl^- 에 의해 국부적으로 파괴된 공식(pitting corrosion)으로 인한 것으로 사료된다. 즉, 여기서는 부식생성물의 파괴로 부식인자가 모재 Fe 까지 영향을 미쳐 전하이동저항이 떨어진 것으로 판단된다. 한편, 열처리 막의 경우에는 염수분무시험 200시간 경과된 경우와 비교하여 모든 막에서 R_{coat} 와 R_{ct} 의 값이 증가하는 경향을 보였다. 여기서 R_{coat} 는 XRD 분석결과에서 검출된 $Mg(OH)_2$ 및 $Al(OH)_3$ 는 물론 스피넬형 구조인 $MgAl_2O_4$ 등의 다종의 부식생성물이 어울려져 치밀하게 표면을 피복시켰기 때문에 나타난 결과라고 사료된다. 이것은 부식전류가 증가했던 Fig. 4.15(b)의 열처리 막 양극분극시험과 상응하는 결과로 보여진다. 또한 여기서 내식성에 큰 영향을 미치는 R_{ct} 값의 경우에는 Mg 두께가 증가함에 따라 증가하였다. 이것은 염수분무시험 200시간 경과되었을 때 측정했던 EIS 결과와 마찬가지로 막 내부에 다종 원소의 혼재 및 각 시험편의 금속간화합물 함량의 차이로 인해 나타난 것으로 사료된다.



(a) after 200 hours of SST test



(a) after 500 hours of SST test

Fig. 4.19 Nyquist plot of Mg films on HDA (a) after 200 hours and (b) 500 hours of SST test

Table 4.4 The fitting results obtained from equivalent circuit for Mg films on HDA after 200 hours of SST test

Specimen	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_c		R_{coat} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl}		R_{ct}	$R_p(R_{\text{coat}} + R_{\text{ct}})$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		$Y_{o,c}$ ($10^{-6} \Omega^{-1} \text{sec}^n \text{cm}^{-2}$)	n_c		$Y_{o,dl}$ ($10^{-6} \Omega^{-1} \text{sec}^n \text{cm}^{-2}$)	n_{dl}		
M0.5A15 NHT	33.02	27.11	0.8369	12080	13.89e-6	0.7179e-4	337.1	12417.1
M1.0A15 NHT	32.86	3.026	0.9781	18.15	25.32e-6	0.8088	14360	14378.15
M1.5A15 NHT	32.50	36.98	0.8266	6808	230.5e-6	1.000	1526	8334
M0.5A15 HT	29.16	5.046	0.9483	41.84	15.80e-6	0.6609	24160	28344
M1.0A15 HT	25.36	17.03	0.8582	70.74E ⁻⁶	1.248e-6	990.9e-3	18140	18140
M1.5A15 HT	28.07	24.39	0.7759	224.9	859.1e-9	1.000	29040	29264.9

Table 4.5 The fitting results obtained from equivalent circuit for Mg films on HDA after 500 hours of SST test

Specimen	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_c		R_{coat} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_{dl}		R_{ct}	$R_p(R_{\text{coat}} + R_{\text{ct}})$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
		$Y_{o,c}$ ($10^{-6} \Omega^{-1} \text{sec}^n \text{cm}^{-2}$)	n_c		$Y_{o,dl}$ ($10^{-6} \Omega^{-1} \text{sec}^n \text{cm}^{-2}$)	n_{dl}		
M0.5A15 NHT	26.52	22.43	0.8569	11340	438.1	1.000	244.8	11584.8
M1.0A15 NHT	27.99	16.06	0.8724	15340	33.11	0.7926	3940	19280
M1.5A15 NHT	24.40	8.684	0.9060	9510	21.37	0.7074	2980	12490
M0.5A15 HT	25.80	22.56	0.907	5019.62	26.35	0.5115	8140	13159.62
M1.0A15 HT	9.735	19.13	0.6061	5121.88	4.379	1.000	27230	32351.88
M1.5A15 HT	26.44	3.022	1.000	3237.42	12.02	0.7074	32500	35737.42

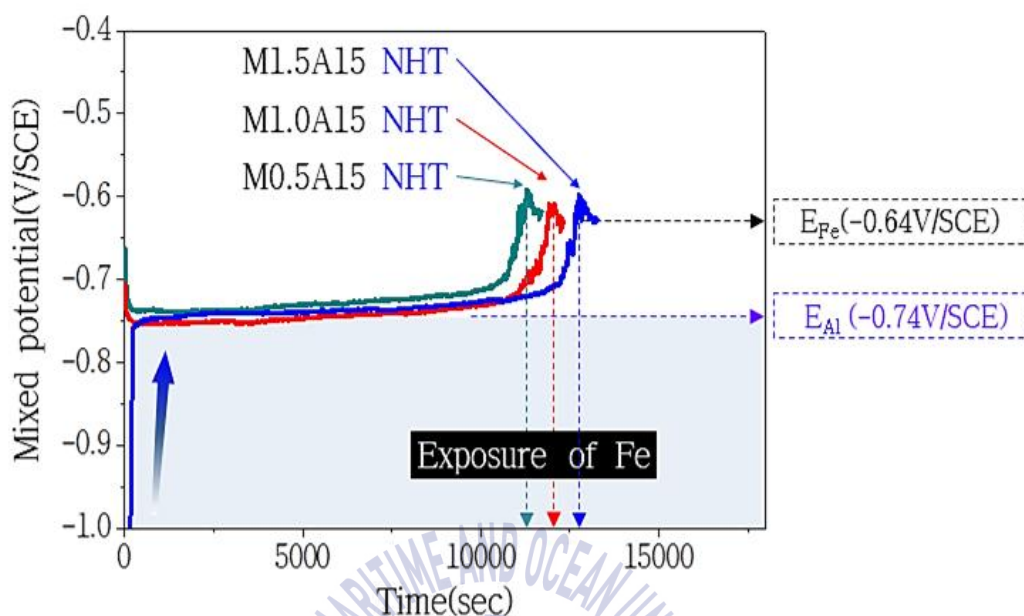
(4) 전기화학적 갈바닉 부식시험

본 연구에서는 전술한 염수분무, 양극분극 및 EIS 시험 결과들을 바탕으로 우수한 내식성을 보인 열처리 막에 대한 차폐 및 희생양극효과 (sacrificial anode effect) 효과를 상세히 확인하기 위해 갈바닉 부식시험(galvanic corrosion test)을 실시하였다. 여기서 진행한 갈바닉 부식시험은 부식 중 표면 부식 진행 정도, 반응 계면에서의 금속 이온의 용출 및 내부 전자(electron)의 이동과 관련된 전기화학적 특성을 파악함은 물론 막의 층간 구조도 구분 가능할 수 있다고 사료된다.

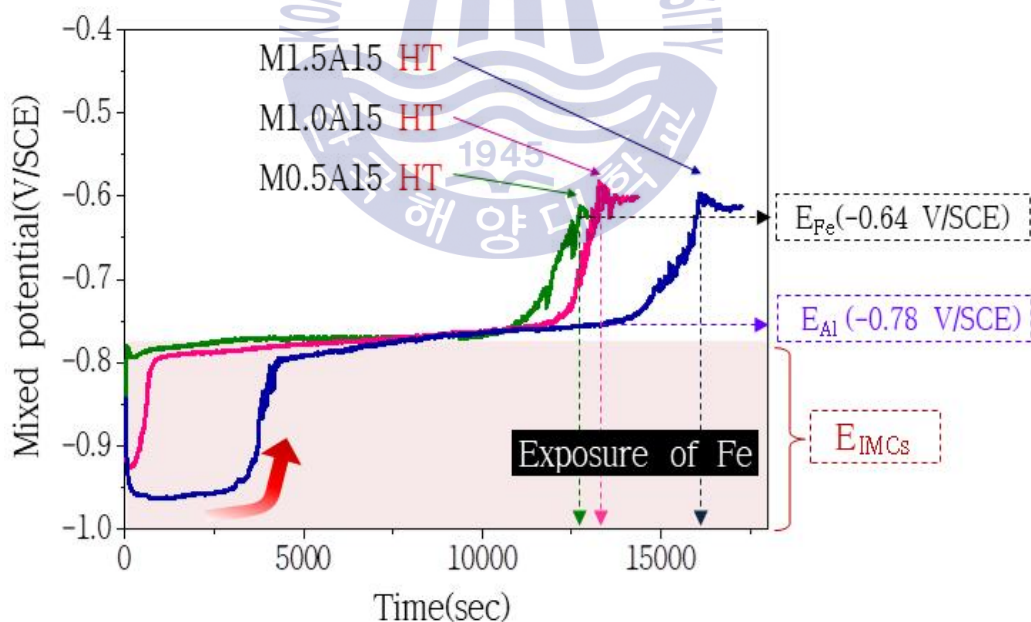
Fig. 4.20(a)는 본 실험에서 제작한 막들 중 비열처리 막의 갈바닉 부식시험 결과를 나타낸다. 이 시험 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 비열처리 막의 경우에는 전술한 염수분무시험 결과와 마찬가지로 제작막의 Mg 두께가 증가함에 따라 모재인 Fe의 전위(약 -0.66 V/SCE) 도달까지의 시간이 늦어지는 경향을 나타냈다. 즉, 전술한 염수분무시험 결과와 상응하게 Mg 두께 증가에 따라 모재 Fe의 노출시간이 지연되었다. 여기서 Mg 두께가 0.5 와 $1.0\ \mu\text{m}$ 인 막의 경우에는 유사한 경향-결과를 보였다. 그러나 Mg $1.5\ \mu\text{m}$ 의 경우에는 시험 초기부터 상당히 낮은 전위인 Mg의 부식전위(약 -1.6 V/SCE)를 나타냈다. 즉, Mg 0.5 및 $1.0\ \mu\text{m}$ 인 막의 경우에는 NaCl 수용액 중 활성적으로 반응하는 Mg의 소모 영향을 보기 어려울 정도로 그 Mg 하부층의 Al 도금층이 빠르게 노출되어 초반부터 약 -0.74 V/SCE의 전위가 측정되었다. 한편 Mg $1.5\ \mu\text{m}$ 의 막의 경우에는 상대적으로 표면상에 다량 축적된 Mg으로 인해 시험 초기 Mg 전위가 선명히 나타났고, 약 250초 경과 후 Al 도금층이 노출되었다. 본 실험 조건 중 이상의 결과에 의하면 비열처리 막은 Mg의 활성적 반응으로 인해 상대적으로 얇은 Mg 0.5 와 $1.0\ \mu\text{m}$ 막은 부식지연의 효과를 보기 어려우나 Mg $1.5\ \mu\text{m}$ 이상의 막에서는 부식지연의 효과를 나타낼 것으로 판단된다.

Fig. 4.20(b)는 본 실험에서 열처리로 제작한 막에 대한 갈바닉 부식시험 결과를 나타낸다. 여기서는 비열처리 막의 갈바닉 부식시험 및 염수분무시험 결과와 마찬가지로 Mg 두께 증가에 따라 모재 Fe의 노출시간이 지연되는 경향을 나타냈다. 한편, 여기서는 비열처리 막과 달리 2가지의 차이점이 존재하였다. 첫번째는 Al 도금층의 부식전위가 비열처리 막들에 비해 낮게 측정되었다. 이것은 막 구조가 2층으로 구분되어 있어 Mg과 Al 도금층이 순서대로 부식되는 비열처리 막의 경우와

달리 열처리 막의 경우에는 Al-Mg-Si의 혼재구역에서 비한(active) 부식전위의 Mg이 지속 잔재하고 다량의 금속간화합물로 인해 Al 도금층 보다 낮은 전위를 나타냈기 때문에 사료된다. 또한 이를 바탕으로 Al 도금층보다 Al-Mg-Si의 층이 Mg 영향에 의해 낮은 전위에서 서서히 부식되어 부식을 지연시키는 것을 알 수 있었다. 또한 두번째로 다른 차이점으로는 시험 초기에 전위가 상승하는 영역에 관한 것이다. 즉, 열처리 막의 경우는 초기 전위 상승 전에 약 1,000~5,000초 이내에서 전위가 약 -0.95 V/SCE로 유지되는 양상을 보였다. 이것은 열처리함에 따라 형성된 Mg_2Si , Al_3Mg_2 및 $Al_{12}Mg_{17}$ 등과 같은 금속간화합물의 영향으로 추정된다. 즉, 여기서는 이들의 전위가 -1.5~-1.15 V/SCE로 형성되어 있고 Mg에 비해 높고 Al 보다 낮기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 또한 일정 시간 낮은 전위가 유지되는 현상에 따라 Al 부식전위까지 도달 시간이 지연되므로 부식지연 효과가 있음을 알 수 있었다. 특히 Mg 1.5 μm 열처리 막은 다른 열처리 막들과 달리 전위 상승이 약 5,000초 까지 지연되는 결과를 보였다. 이것은 앞서 설명한 것과 같이, 금속간화합물이 표면 및 내부에 균일하게 분포-형성되어 있고 Mg 및 Al과의 전위차로 인한 갈바닉 작용을 통해 동시다발적으로 다단계적인 반응을 하면서 Al-Mg-Si 혼재 영역 및 Al에 대해 전자를 공급하고 먼저 해리(dissociation)되어 나타난 결과로 사료된다. 또한 이때 Mg 두께에 따른 열처리 막의 결과를 보면, Mg 두께 0.5 μm 열처리 막의 경우에는 초기 부식지연의 효과를 확인하기 어려웠다. 이것은 적은 Mg 함량에 따라 금속간화합물의 양도 적어 그 효과가 크게 나타나지 않은 것으로 판단된다. 그러나 Mg 1.0 μm 의 열처리 막은 약 1,000초의 부식지연 효과가 있었다. 이것은 함량이 증가된 Mg이 열처리함에 따라 내부로 확산하면서 그 금속간화합물의 양도 증가하였기 때문에 부식지연 효과를 나타낸 것으로 사료된다. 또한 더욱더 함량이 증가된 Mg 1.5 μm 열처리 막은 본 열처리 조건 중 Mg/Al-Si의 비율이 금속간화합물의 형성에 유리한 조건으로 판단된다. 이에 따라 금속간화합물의 생성량이 증가된 이 막의 경우에는 약 5,000초까지도 부식지연 효과가 있었다. 이상의 결과들을 바탕으로 열처리로 제작한 막에서 형성된 금속간화합물은 내식성에 매우 유효하다는 것도 확인할 수 있었고 그 내식 메커니즘 해석에도 상당한 기여가 될 것으로 사료된다.



(a) non heat-treated Mg films on HDA



(b) heat-treated Mg films on HDA

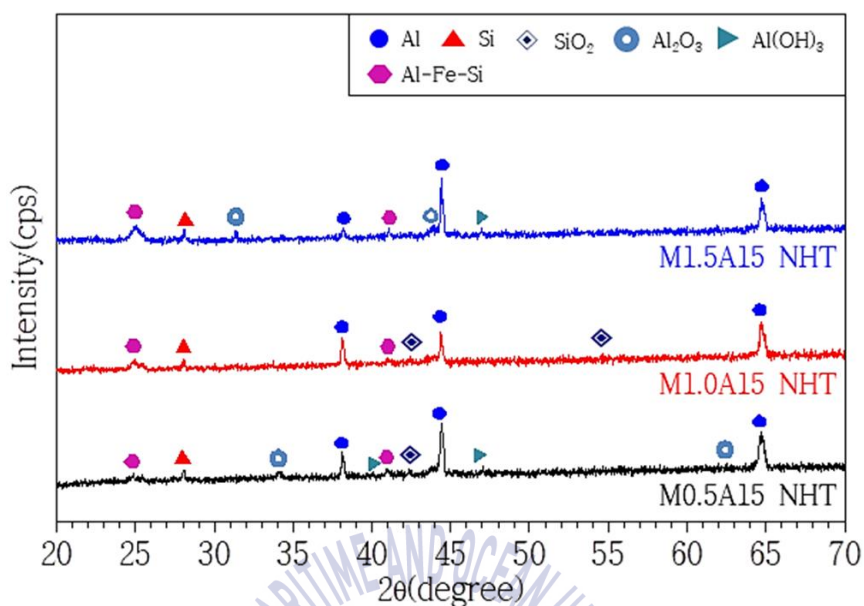
Fig. 4.20 Result of galvanic corrosion for (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA

4.2.3 막의 부식생성물 분석 결과

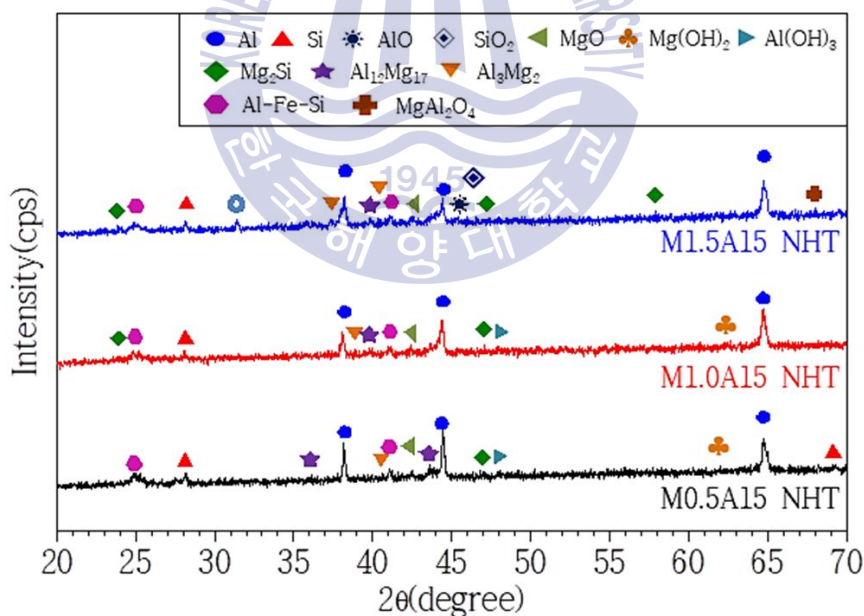
본 연구에서는 지금까지의 실험 결과들을 바탕으로 본 실험에서 제작한 열처리 막들이 어떠한 요인들로 인해 내식성이 향상되었는지 자세히 살펴보기 위하여 부식 과정 중 형성된 부식생성물을 XRD과 SEM에 의한 상 분석 및 표면 모폴로지 관찰을 통해 해석하였다. 즉, 여기서는 XRD를 통해 제작막에 대한 염수분무시험 200, 500 및 1,000시간 후 각각의 성분, 상을 분석하였다. 특히, 여기서 염수분무시험 200시간 후의 막은 표면 및 단면에 대한 모폴로지 관찰과 EDS 조성분석을 실시하였다.

(1) 염수분무시험 중 표면 부식생성물에 대한 성분, 상 분석

Fig. 4.21은 염수분무시험 200시간 경과된 비열처리 및 열처리된 막들의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 여기서 비열처리 막은 염수분무시험 200시간 경과 시 Mg 피크가 검출되지 않았다. 이것은 Mg 막이 우선적인 부식이 되었기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 즉, 여기서는 Mg 막의 소모에 따라 모든 비열처리 막에서 Al계 부식생성물인 AlO 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 피크가 검출되었다. 반면, 열처리 막의 경우에는 다양한 금속간화합물과 각종 부식생성물의 피크가 검출되었다. 특히, 여기서는 XRD 분석 결과에서 알 수 있는 바와 같이 Mg_2Si , Al_3Mg_2 , $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 및 MgO (magnesium oxide), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 같은 금속간화합물이 검출되면서 비열처리 막과 달리 Mg도 표면에 잔존하는 것을 알 수 있었다. 이것은 Si 및 Al과의 강한 결합력으로 형성된 금속간화합물 중 Mg이 부식과정 중에 서서히 용출되면서 부식을 지연하는 것으로 사료된다. 또한 이 Mg은 산소와도 반응하여 비열처리 및 열처리 막에서 MgO 라는 산화막을 지속 형성함으로써 1차적인 차폐역할을 하여 추가적인 부식을 억제하는 효과가 있는 것으로 생각할 수 있었다.



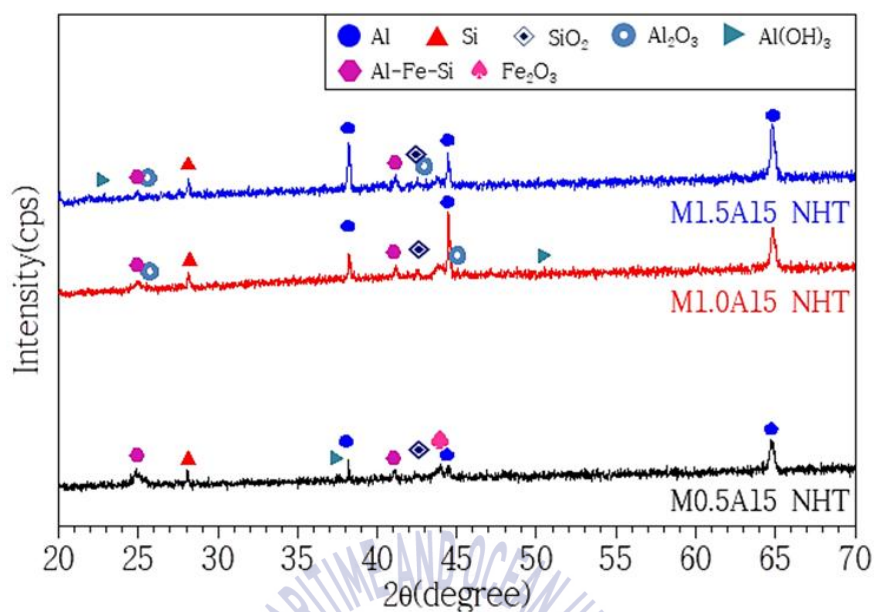
(a) non heat-treated Mg films



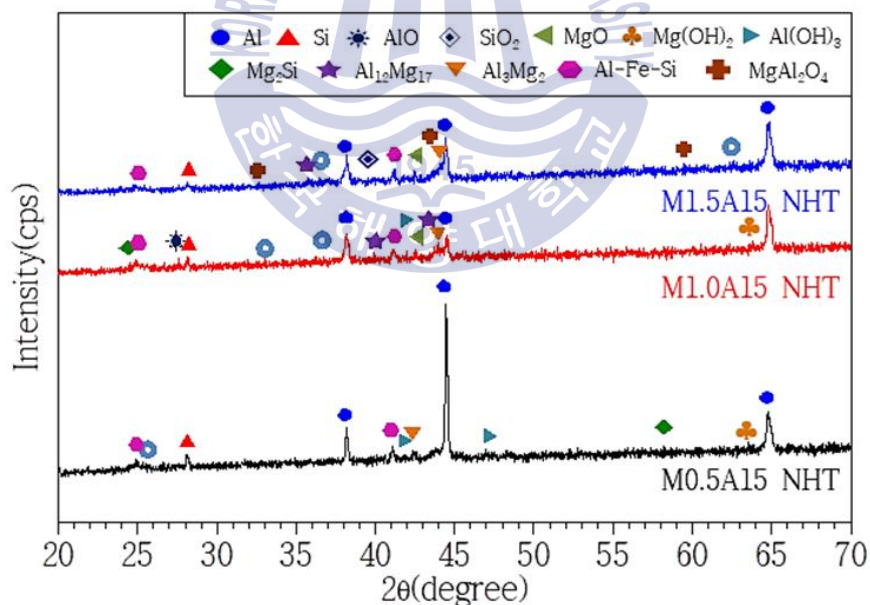
(b) heat-treated Mg films

Fig. 4.21 XRD patterns of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA after 200 hours of SST test

염수분무시험 500시간 후인 비교적 장시간 부식시험 후에도 본 제작막의 부식생성물을 분석하였다. Fig. 4.22는 염수분무시험 500시간 경과된 비열처리 및 열처리 막의 표면 부식 생성물에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸다. 여기서 먼저 비열처리 막들 중 Mg 0.5 μm 막의 경우, Fe_2O_3 의 피크가 검출되었다. 이것은 Al 도금층이 지속적으로 소모됨에 따라 하부의 Al 도금층과 모재 Fe과의 합금층인 Al-Fe-Si 층이 노출됨으로써 검출된 것으로 판단된다. 그 밖에 다른 모든 비열처리 막의 경우에는 지속적으로 부식이 진행됨에 따라 소모된 Al 도금층으로 인해 Al계 부식생성물이 검출되었다. 한편, Mg 0.5 μm 열처리 막의 경우에는 비열처리 막과 달리 Al의 피크 강도가 크게 검출되었다. 즉, 얇은 Mg 두께라도 열처리함에 따라 Al의 소모가 적고 내식성이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 또한, 모든 열처리 막에서 지속적으로 표면에너지가 높은 Al(200) 면의 피크 강도가 더 높게 검출되었으며 이것은 부식이 지속되어도 부식생성물의 생성을 용이하게 하여 결과적으로 부식지연효과를 도모하는 것으로 판단된다. 그리고 이때 나타난 금속간화합물들은 염수분무 200시간 시험 결과와 비교하여 더 다양하였다. 이것은 부식 과정이 진행됨에 따라 부식지연효과를 나타내는 금속간화합물들이 활발하게 부식인자와 반응하며 상호·다단계적으로 적절히 금속 이온을 용출-제어함에 따라 잔존한 결과라고 판단된다. 또한 여기서는 염수분무시험 500시간 경과에도 불구하고 Mg계 금속간화합물과 더불어 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 등의 Mg 부식생성물이 잔존하는 것을 확인했다. 즉, Mg이 다른 금속 원자에 비해 활성적으로 먼저 부식하지만 막 내부까지 균일 확산하여 결합력을 갖는 금속간화합물 상태로 존재하므로 그 소모되는 소요시간이 길어져 지속 잔존함으로써 부식을 지연하는 것으로 판단된다.



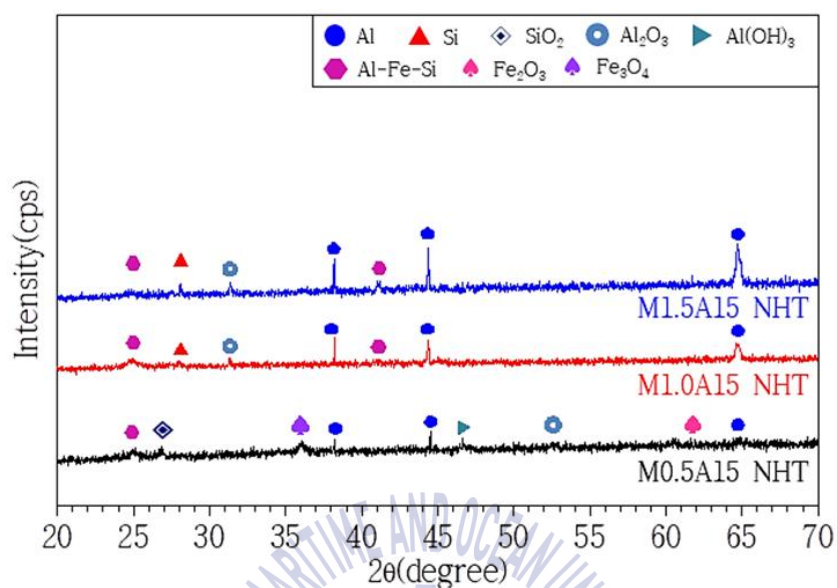
(a) non heat-treated Mg films



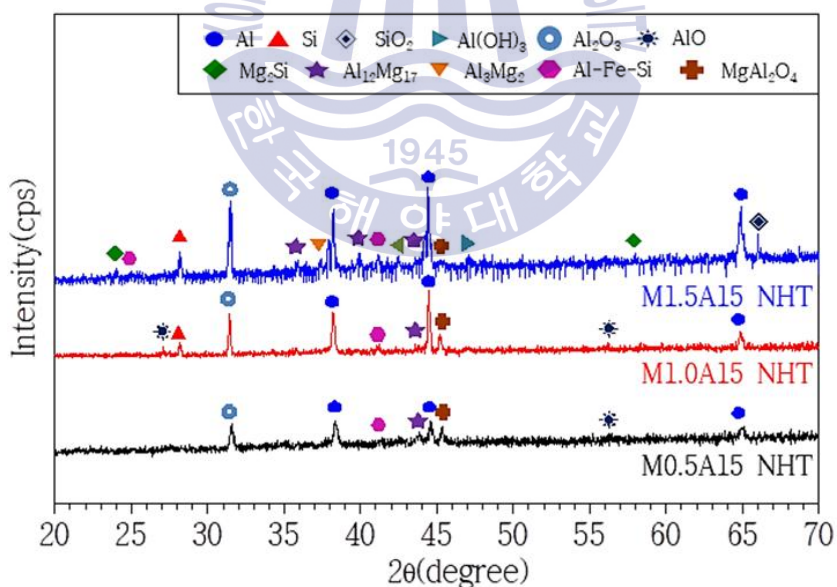
(b) heat-treated Mg films

Fig. 4.22 XRD patterns of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA after 500 hours of SST test

또한 여기서는 부식시험을 더 진행하여 염수분무시험 1,000시간 경과한 부식시험 후에도 제작막의 부식생성물을 분석하였다. Fig. 4.23은 염수분무시험 1,000시간 후의 비열처리 및 열처리 막의 표면에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸다. 우선, 여기서 비열처리 막의 경우에는 XRD 상에 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4 와 같은 산화철 피크가 검출되었다. 이때 염수분무시험에서는 적청이 발생하지 않았지만 이 1,000시간 전후로 적청이 발생하기 쉬운 환경이 조성되었다고 판단된다. 또한 이때에는 Al 피크의 강도가 확연히 감소됨에 따라 Al 도금층의 부식이 가속화되고 있다는 것을 알 수 있었다. 반면, 열처리 막의 경우에는 XRD 상 다종의 금속간화합물 및 Al계 부식생성물의 피크가 확연히 검출되었다. 즉, 여기서는 비열처리 막들과 달리 열처리 막들은 1,000시간의 부식 환경에서도 우수한 내식성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이때의 금속간화합물 피크는 Mg 1.5 μm 열처리 막에서 뚜렷하게 검출되었으나 Mg 1.0 및 0.5 μm 의 막들은 상대적으로 상당히 감소되었음을 알 수 있었다. 그리고 이때에는 모든 열처리 막에서 MgAl_2O_4 라는 부식생성물 상이 검출됨을 확인할 수 있었다. 이 MgAl_2O_4 상은 Al계 부식생성물과 함께 표면에 넓고 치밀한 막을 형성하여 부식을 지연시켰을 것으로 사료된다^[45].



(a) non heat-treated Mg films



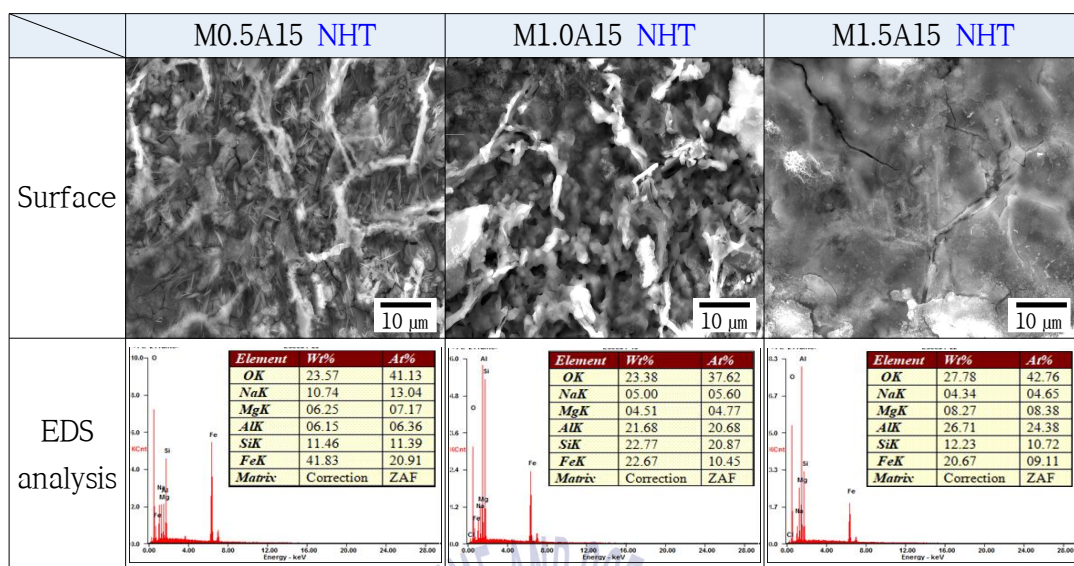
(b) heat-treated Mg films

Fig. 4.23 XRD patterns of (a) non heat-treated and (b) heat-treated Mg films on HDA after 1,000 hours of SST test

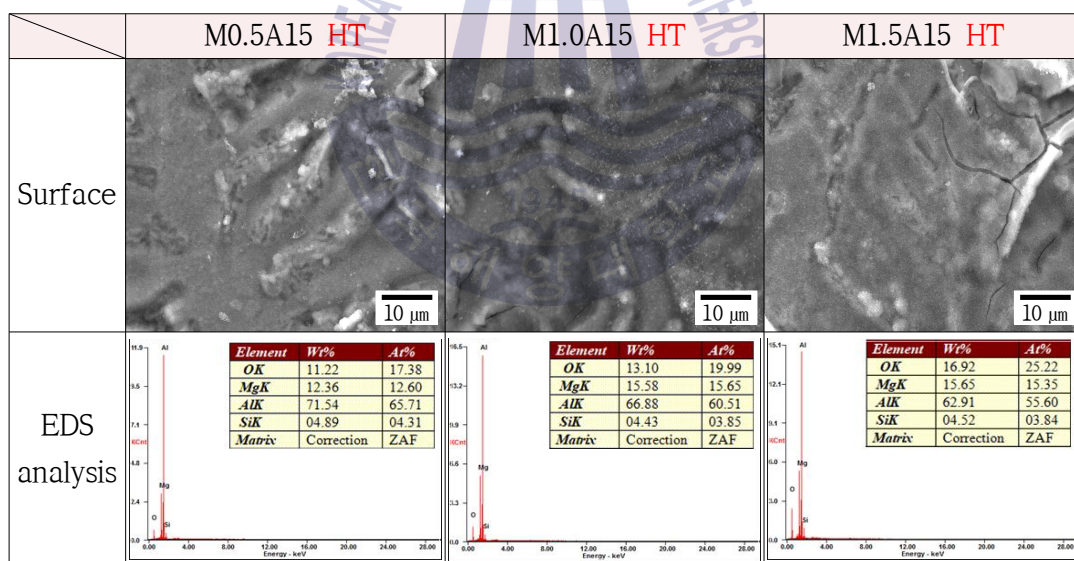
(2) 염수분무시험 200시간 경과된 막의 표면 모폴로지 및 EDS 조성 분석

Fig. 4.24는 염수분무시험 200시간 경과된 본 실험 제작막에 대한 표면 모폴로지 및 EDS 분석결과를 나타낸다. 여기서 비열처리 막들의 경우는 Fig. 4.1에서 관찰했던 초기의 표면 모폴로지의 외관과 달리 다소 부식이 진행된 양상의 모폴로지를 보였다. 즉, 200시간 경과된 경우에는 표면의 Mg이 급격히 부식됨에 따라 Al 도금층의 수지상 구조의 윤곽이 노출됨과 동시에 Si이 표면에 확연히 드러난 것을 확인할 수 있었다. 이 경우는 Mg 0.5 μm 막에서 더욱더 선명하게 나타났다. 즉, EDS 분석 결과에 의거하면, Mg 두께가 증가함에 따라 같은 부식 시간 동안 상대적으로 Mg 및 Al의 소모량이 적었고 Al-Fe-Si의 합금층 노출은 더 지연된 것을 확인할 수 있었다. 또한 이 경우는 산소(O)의 함량은 물론 Al계 부식생성물의 함량에서도 차이가 있음을 나타냈다. 즉, 이것은 Mg 두께의 증가가 상대적으로 Al의 소모를 지연시켰으며, 이때 잔존한 Al이 O와의 급속히 반응하여 생성시킨 산화막에 의해 이와 같은 결과가 나타난 것으로 사료된다. 또한 Mg 0.5 μm 막의 경우는 막 성분 중 가장 귀한 부식전위를 나타내는 Si(부식전위 약 -0.5 V/SCE) 함량이 가장 높게 측정되었다. 이 결과는 결국 Mg에 이어 잔존했던 Al이 Si과의 전기화학적 전위 차이에 의해 부식이 상당히 진전-가속되어 상대적으로 Si이 다량으로 남게 되었기 때문이라고 생각된다.

또한 여기서 열처리 막의 경우에는 비열처리 막들의 경우와 차이는 있으나 Fig. 4.1의 초기의 표면 모폴로지 외관 관찰결과와 상당히 다른 표면 양상을 나타냈다. 이것은 열처리에 따라 형성됐던 Al-Si 수지상 조직 내부의 Mg, Al, Si 및 금속간화합물들이 부식인자와 신속히 반응하고 부식생성물과 산화막을 생성함으로써 치밀하게 피복효과를 나타냈기 때문이라고 판단된다. 이에 대한 EDS 분석 결과를 보면, 이것은 Mg 및 Al 함량이 비열처리 막에 비해 각각 약 2 및 10배 이상 존재하였다. 이것은 Fig. 4.23의 XRD 분석 결과와 마찬가지로 표면상에 존재하는 금속간화합물에 의해 Mg이 지속적으로 잔존함에 따라 부식을 지연시켰고, 그에 따라 MgO와 Al계 부식생성물이 표면을 치밀하게 덮고 있기 때문이라고 판단된다. 이상의 결과를 토대로 MgO와 Al계 부식생성물이 결합하여 넓고 치밀한 형태의 부식생성물인 MgAl_2O_4 형성에도 용이했던 것으로 판단된다. 또한 이 경우는 비열처리 막과 달리 Si의 노출 함량이 적어 Si에 의한 갈바닉 부식 가능성이 낮았음은 물론 Fe 성분도 검출되지 않은 것으로 보아 Al-Si-Fe 층이 노출되지 않았음을 확인할 수 있었다.



(a) non heat-treated Mg films on HDA



(b) heat-treated Mg films on HDA

Fig. 4.24 SEM morphology and EDS analysis results of (a) non heat-treated Mg films and (b) heat-treated Mg films on HDA after 200 hours of SST test

(3) 염수분무시험 200시간 경과된 부식생성물의 단면 모폴로지 및 EDS 조성 분석

본 연구에서는 본 실험의 제작막 단면에 대한 내식특성을 살펴보기 위하여 그 부식 과정에 따라 형성된 부식생성물들을 SEM 및 EDS 맵필에 의해 모폴로지 및 원소조성을 각각 분석하였다. 즉, 여기서는 비열처리 및 열처리 막의 염수분무 200시간 시험 후의 시험편을 사용하였다. Fig. 4.25는 염수분무시험 200시간 경과된 막에 대한 모폴로지 및 원소조성을 나타낸다.

우선, 비열처리 막은 Mg 및 Al 함량이 열처리 막에 비해 상대적으로 적게 측정되었다. 이것은 지금까지의 연구 결과와 마찬가지로 비열처리 막의 특성상 표면의 Mg 막이 급격히 소모되었기 때문에 나타난 것으로 판단된다. 또한 여기서는 낮은 산소(O) 함량이 나타남에 따라 부식생성물 생성량에도 차이가 있을 것으로 사료된다. 즉, 이에 따라 부식지연 효과가 떨어진 것으로도 판단된다. 더구나 여기에 낮은 함량의 Mg, Al 및 O의 국부적인 분포로 인해 형성된 부식생성물 역시 전체적이지 못하고 국부적인 차폐역할만을 하게 되어 부식이 가속화된 것으로 사료된다.

한편, 열처리 막의 경우에는 Na와 Cl 즉, 염분(NaCl)과 무관하게 Al, Mg 및 O가 단면에 전반적으로 분포되어 있었다. 이것은 비열처리와 다르게 우수한 내식성을 나타내는 큰 요인 중 하나로 판단된다. 즉, 이것은 비열처리 막과 같이 확연한 층 구조로 인해 금속원자가 급격히 용출 되는 것이 아니라 금속산화합물 내의 Mg와 Al이 부식 진행에 따라 서서히 제어-용출되면서 표면을 전반적으로 치밀하게 피복시키는 것으로 사료된다. 이것은 EDS 분석 결과에서와 같이, Mg, Al 및 O 모두 비열처리 막들에 비해 검출 함량이 높게 측정된 결과에서 유추할 수 있다. 이로 인해 Mg, Al 및 O가 단면 전반에 분포함으로써 MgO 및 Al_2O_3 와 같은 부식생성물뿐만 아니라 $MgAl_2O_4$ 와 같은 부식생성물도 형성하여 부식인자로부터 우수한 차폐역할을 하게 되었다고 생각된다. 더구나 이 막 성분 중의 Si 역시 표면 전반에 분포함에 따라 O와 반응하여 형성된 SiO_2 (silicon dioxide) 산화막이 부식인자에 대해 2차적인 차폐역할을 함으로서 부식을 장시간 지연하게 된 것으로 판단된다.

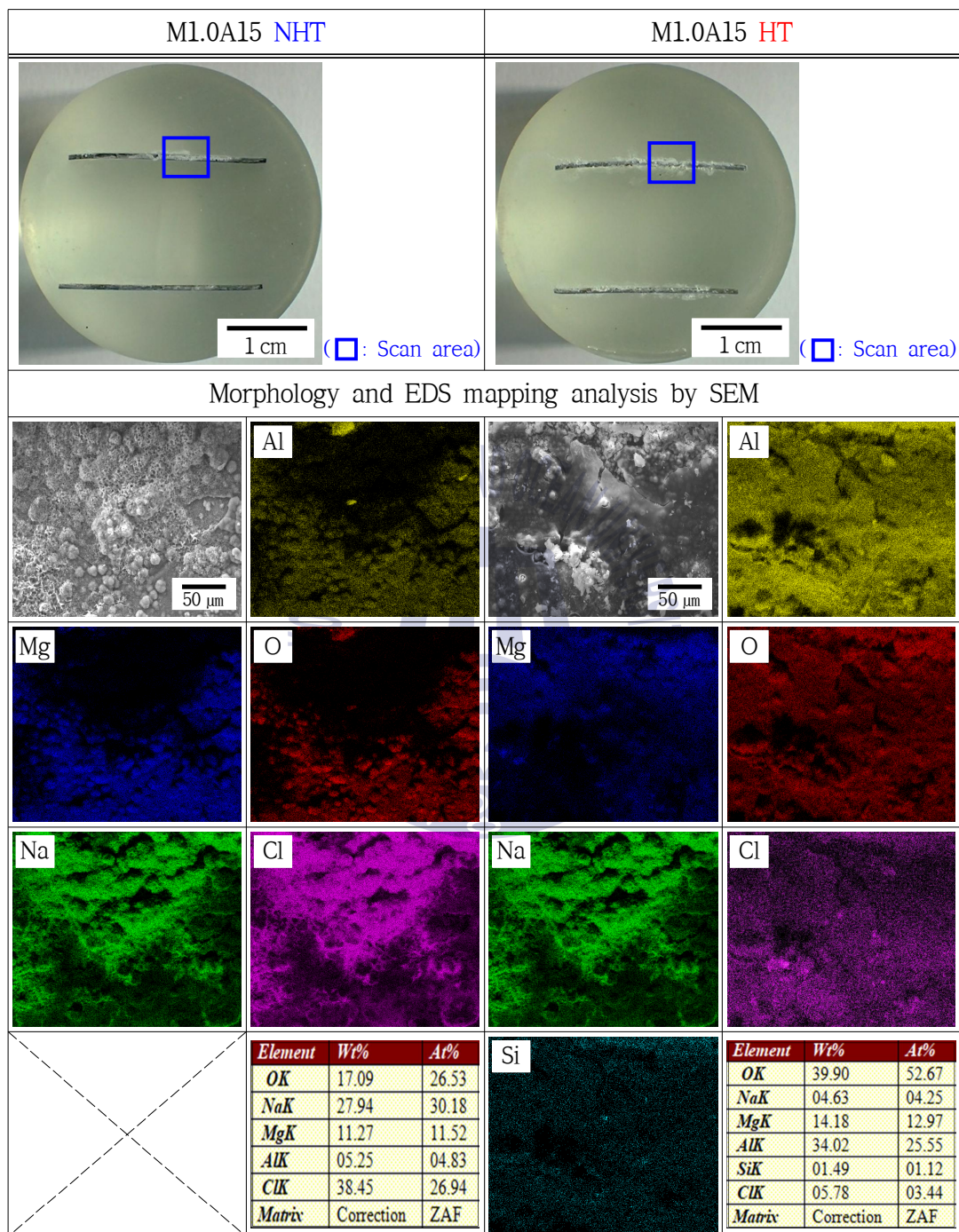


Fig. 4.25 SEM morphology and EDS mapping analysis of cross section in Mg 1.0 μm films on HDA after 200 hours of SST test

4.3 HDA 강판 상 제작한 Mg-열처리 막의 내식 메커니즘 해석 및 고찰

4.3.1 열처리 막의 내식 요인 분석

일반적으로 표면 막의 내식특성은 그 프로세스 조건에 따라 달라지고 막의 고유성분은 물론 막의 기하학적인 모폴로지나 결정구조 등에 의해 크게 영향을 받는다. 따라서 지금까지 본 실험에서 제작한 막의 성분, 상, 모폴로지 및 결정구조(결정배향성, 면 간격) 등이 내식특성에 어떤 영향을 주는지를 실험-연구 분석하였다. 그 결과에 의하면 표면 막 재료의 모든 인자들이 나름대로 중요한 역할-기여를 하지만, 그 중에 가장 지배적인 인자는 성분, 상이라고 생각된다. 그러므로 여기서는 본 실험에서 제작한 열처리 막의 내식 메커니즘을 중심으로 그 특성 및 역할 등에 관해 전기화학적 관점에서 근접-해석 정리하고자 한다.

(1) 금속간화합물에 의한 내식 요인 분석

Mg_2Si (magnesium silicide)는 본 실험에서 제작한 열처리 막에 형성된 금속간화합물 중 한 종류로서, 표면 막 상부의 Mg과 Al 도금층 내의 Si가 상호 확산에 따른 결합을 함으로써 생성되었다. 전기화학적 전위는 약 -1.5 V/SCE 로 Mg 보다 높고 Al 보다 낮은 부식전위에 형성되어 있다^[46-47]. 여기서 Mg_2Si 결정은 Mg과 Si가 주로 공유결합(covalent bonding)을 이루고 있다. 이것은 Mg 및 Si가 각각 단독으로 형성되어 있는 금속결합(metallic bonding)에 비해 그 결합에너지가 상대적으로 크다. 또한 결합 내부에서는 Mg과 Si의 전기음성도(electronegativity) 값이 각각 1.3과 1.8로서 전기음성도 차이로 인해 결합이 방향성을 가지게 되고 Si가 Mg의 최외각전자를 끌어당기게 된다. 이로 인해 Si가 Mg의 용출을 지연시켜 내식성을 향상시킨 것으로 사료된다^[48].

Al_3Mg_2 및 $Al_{12}Mg_{17}$ 는 본 실험에서 제작한 열처리 막에 형성된 또 다른 두 종류의 금속간화합물로서, 표면 막 상부의 Mg과 그 하부의 Al 도금층 내 Al이 상호 확산과 결합을 함으로써 형성되었다. 여기서 Al_3Mg_2 및 $Al_{12}Mg_{17}$ 의 전기화학적 부식전위는 각각 약 -1.2 V/SCE 및 -1.3 V/SCE 로써 Mg과 Mg_2Si 보다 높고 Al 보다 낮은 부식전위에 위치해있다^[49].

이상의 두 금속간화합물이 내식성에 미치는 영향은 아래와 같이 다양한 전기화학적 반응을 거쳐 나타난다. Al_3Mg_2 내의 Mg는 먼저 식 (4.2)와 (4.3)과 같이 Al에 비해 낮은 전위로 인해 Al을 대신하여 Cl^- 을 포함한 부식인자 및 물과 반응하여 빠르게 용해된다. 이때 Fig. 4.26의 Mg 포베도표에 의거하여 Mg는 MgH_2 를 생성하고 이어서 OH^- 와의 반응을 거쳐 $Mg(OH)_2$ 를 형성한다^[50,51]. 이와 같이 Al_3Mg_2 는 부식과정 중 MgH_2 화합물 형성의 단계를 거치게 되고 $Mg(OH)_2$ 의 부식생성물을 신속히 형성함으로써 부식지연효과를 나타낸 것으로 사료된다.

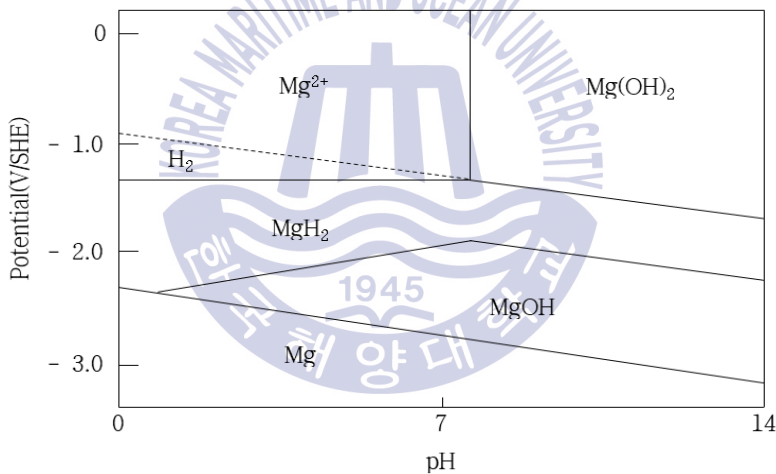
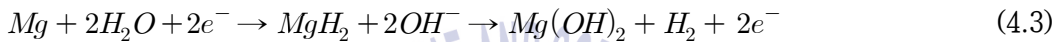


Fig. 4.26 Potential-pH diagram for magnesium

또한 $Al_{12}Mg_{17}$ 의 경우에는, 식 (4.3)에서 발생된 수소(H_2)와 반응하여 식 (4.4)와 같이 Al_3Mg_2 를 형성한다. 이와 같이 $Al_{12}Mg_{17}$ 내부의 부식전위가 낮은 Mg이 먼저 용출되는 동시에 부식 과정 중 부분적으로 발생된 H_2 와의 반응을 거쳐 $Al_{12}Mg_{17}$ 내 Mg의 탈합금이 Al_3Mg_2 의 형성을 유도한 것으로 판단된다. 즉, 이 두 종류의 금속간화합물은 부식과정 중 바로 Mg과 Al으로 분리-이온화가 되는 것이 아니라 상호보완적이고 다단계 반응을 거쳐 부식을 지연시키는 것으로 사료된다.



(2) 부식생성물에 의한 내식 요인 분석

① Mg, Al 및 Si계 부식생성물의 중첩-차폐역할에 의한 부식지연

제작한 열처리 막 최상부와 금속간화합물 내부에 존재하는 Mg은 활성적인 반응성 금속으로서, 대기 중의 O_2 와 반응하여 밀도가 3.58 g/cm^3 로 높은 MgO라는 산화막을 형성한다. 그러나 부식 환경 중 H_2O , O_2 및 Cl^- 등에 의해 산화막이 파괴됨과 동시에 식 (4.5)와 같이 H_2O 과 반응하여 밀도가 2.48 g/cm^3 로 낮은 $Mg(OH)_2$ 의 다공성 구조의 부식생성물을 형성한다. 이와 관련하여 염수분무시험과 같이 수분이 있는 부식 환경에서는 Mg은 대부분 $Mg(OH)_2$ 형태로 존재하는 것으로 판단된다. 따라서 부식 환경에서 Mg계만의 부식생성물은 차폐역할이 상대적으로 떨어져 내식성을 향상시키기 어려운 단점이 있다.



Mg의 소모와 동시에 Al도 부식이 진행됨에 따라 Al계 부식생성물을 형성하는데 그 중에서는, 대기 중 O_2 와 반응하여 Al_2O_3 의 치밀한 부동태 피막을 형성한다. 이것은 3.97 g/cm^3 의 높은 밀도로 그 차폐역할이 우수한 것으로 알려져 있다. 하지만 부식 환경에서의 식 (4.6)과 같이 물과 반응하여 $Al(OH)_3$ 의 부식생성물을 형성하면서 부식이 진행된다.



Al이 부식되면서 Mg_2Si 및 Al 도금층 내부에 존재하는 Si도 부식 과정에서 대기 중의 O_2 와 반응하고 SiO_2 의 산화막을 형성하면서 부식된다. 이것은 부식과정 중에 Mg, Al계 부식생성물과 함께 중첩되면서 부식인자에 대해 지속 차폐역할을 함으로써 부식지연효과를 나타내는 것으로 판단된다.

② $MgAl_2O_4$ 에 의한 부식지연

본 실험에서 제작한 열처리 막들은 Fig. 4.23의 XRD 분석 결과에서 언급한 바와 같이 염수분무시험 1,000시간이 경과되었을 때 Mg, Al 및 Si계 부식생성물과 함께 $MgAl_2O_4$ 가 검출되었다. 이것은 부식 중·후기에 출현된 부식생성물로서 그 차폐역할이 우수한 것으로 사료된다^[52,53]. 그 형성 메커니즘

반응식은 식 (4.7) 및 (4.8)로 사료되며 Fig. 4.27에 그 형성 메커니즘을 나타냈다. 즉, 이것은 부식과정 중 형성된 Al_2O_3 의 부식생성물 하부의 막 내 Mg과 반응하여 형성되거나 Al_2O_3 와 MgO 계면 사이에서 형성되는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 $MgAl_2O_4$ 부식생성물은 부식 중·후기에 부식생성물과 막의 계면 사이에서 이상과 같이 형성되고 이것은 부식인자에 대한 중간 차단막 역할을 함으로써 열처리 시험편의 내식성을 크게 향상시킨 것으로 사료된다.

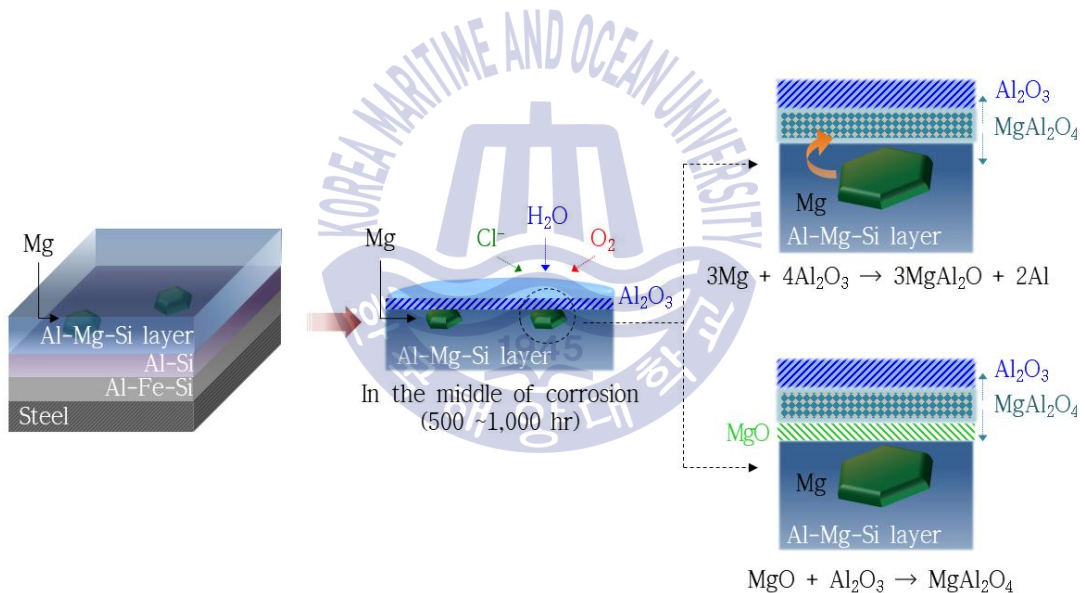


Fig. 4.27 The formation mechanism of $MgAl_2O_4$

4.3.2 열처리 막의 내식 메커니즘 고찰

Fig. 4.28은 본 실험에서 제작한 열처리 막의 내식성 평가 및 분석 결과를 종합하여 해석-고찰한 내식 메커니즘을 나타낸다.

부식 초기 막 상부의 Mg은 대기 중 O_2 와 반응하여 치밀한 MgO 산화피막을 형성한다. 이는 외부 부식인자를 차단하는 초기 차폐역할을 한다. 또한 열처리에 따라 형성된 다종의 금속간화합물들이 막 내부에서 균일하게 존재-배향하고 있다. 부식이 진행됨에 따라 MgO의 산화피막이 파괴가 되고 부식 중·후기까지 금속간화합물들은 자체 결합력에 의해 Mg과 Al을 점진적으로 적절히 이온화시키면서 희생양극효과에 의해 막 내부에 전자를 지속 공급하여 부식을 지연시킨다. 또한 동시에 Mg, Al 및 Si 금속들이 부식되면서 다양한 부식생성물들이 형성되는데, 이것들은 지속 중첩되면서 그물(net)과 같은 부식생성물 막을 형성한다. 또한 표면을 치밀하게 피복함으로써 장시간 부식 인자(H_2O , O_2 , Cl^- 등)로부터 모재(Fe)를 보호하게 된다.

부식 후기에는 $MgAl_2O_4$ 가 부식생성물들과 막 계면에서 형성되고 부식인자에 대해 2중 차단역할을 함으로써 열처리 막의 부식지연효과를 증진하게 된다. 그러나 이후 막은 지속적으로 소모가 되고 부식생성물들은 파괴가 되면서 차폐효과를 잃게 된다. 그리고 막 하부의 Al 도금층이 부식 환경에 노출되면서 Al의 부식 특성인 공식(pitting)이 발생하게 된다. 또한 도금층 내부의 Si는 주변의 Al, Fe과의 전기화학적 전위 차이로 인해 갈바닉 부식을 야기하여 부식을 가속화 시키는 것으로 사료된다. 결국, Al 산화피막의 차폐역할 및 모재에 대한 Al의 희생양극효과가 떨어지면서 모재 상에 적철(red rust)이 발생하게 된다.

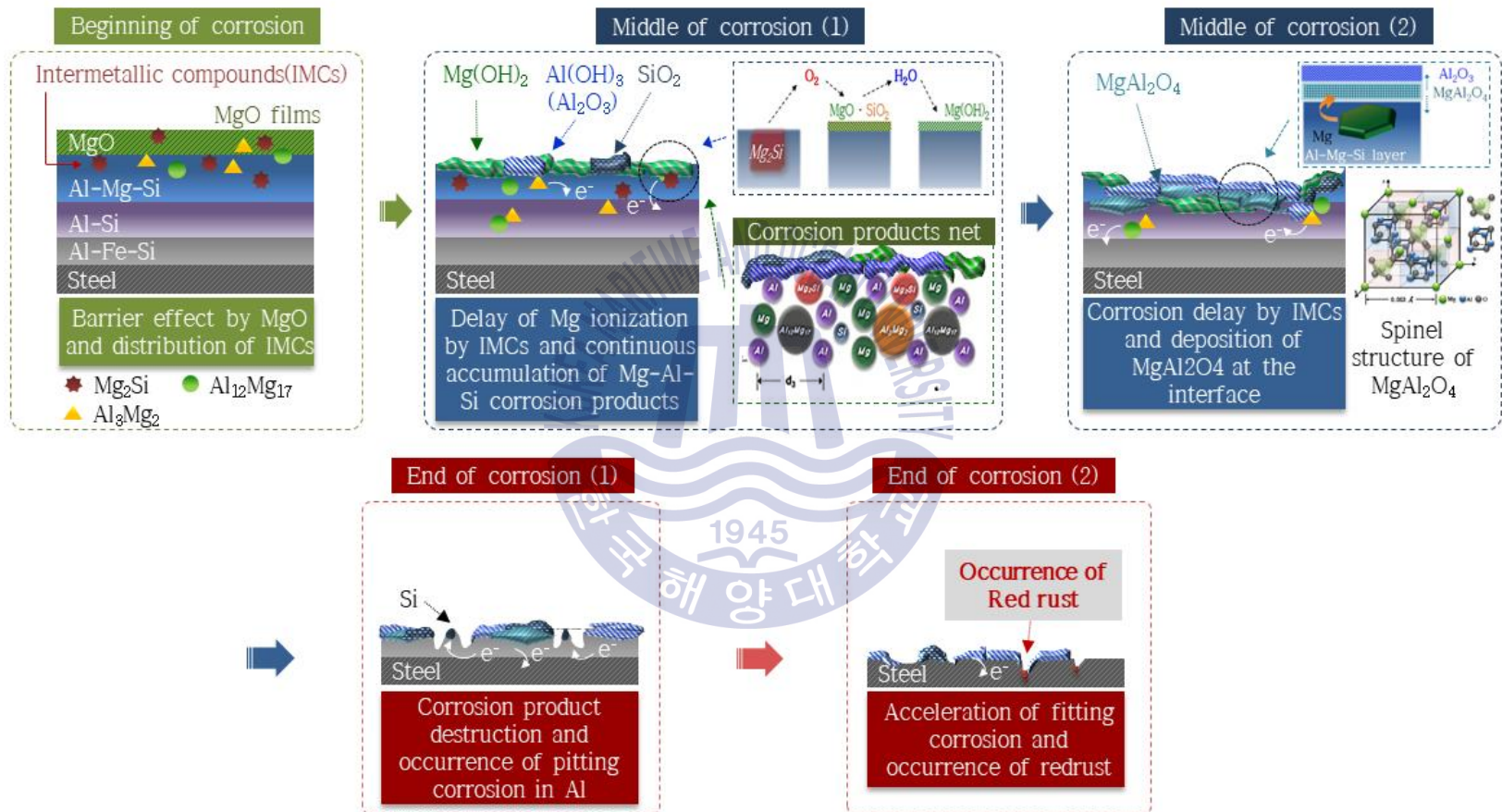


Fig. 4.28 Corrosion mechanism of heat-treated Mg films on HDA

제 5 장 결 론

PVD 법에 의해 용융 알루미늄 도금 강판 상에 제작한 Mg 막의 코팅 두께와 열처리에 따른 재료 및 그 내식 특성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 본 실험의 제작막은 Mg 막 두께 및 열처리 유무에 따라 상이한 성분과 상을 나타냈다. 표면 성분 분석 결과 비열처리 막은 Mg 두께가 증가함에 따라 비례적으로 Mg 함량이 증가하였다. 열처리 막은 Mg 함량 증가와 동시에 상대적으로 Al 검출 함량이 높게 검출되었다. 상 분석 결과 비열처리 막은 Mg과 Al 위주의 상이 검출된 반면 열처리 막은 다양한 금속간화합물과 Al 위주의 상이 검출되었다. 이것은 열처리에 의해 Al 막이 상부로 확산함에 따라 Mg과 Al이 상호 결합 및 고용하여 나타난 것으로 사료된다.

2) 표면 모폴로지 관찰 결과 제작한 모든 막은 Mg 막 두께가 두꺼울수록 Mg 결정크기가 크게 성장하였다. 그 중 비열처리 막은 Mg에 의해 표면이 덮여 있는 반면 열처리 막은 Mg 결정과 함께 Al 수지상 조직의 거친 조도의 표면이 관찰되었다. 단면 관찰 결과 비열처리 막은 Mg, Al 막의 층간 구조가 뚜렷한 반면 열처리 막은 Mg, Al 막이 상호 확산되어 하나의 단일층을 형성한 것을 확인할 수 있었다.

3) 결정구조 및 결정배향성 분석 결과 비열처리 막과 비교하여 열처리 막에서 표면에너지 높은 면의 점유율 및 면 간격의 증가를 확인하였다. 이것은 부식 환경에서 외부 인자와의 신속한 반응에 따라 부식생성물을 치밀하고 안정적으로 안착·형성시킴으로써 내식성을 향상시킨 것으로 사료된다.

4) 가속 부식시험인 염수분무 및 복합부식시험 결과에 의하면 Mg 막 두께 증가 및 열처리에 따라 내식성이 향상되었다. Mg 막 두께 증가에 따라 Mg의 희생방식효과 향상과 Al과의 상호 작용에 따라 부식을 지연시켰으며 열처리 막에서는 결정배향성 요인과 더불어 Mg, Al 및 금속간화합물의 상호 동시 다발적인 반응에 의해 내식성을 향상시킨 것으로 사료된다.

5) 다양한 전기화학적 시험 결과 중 자연침지시험 결과 열처리 막이 비열처리 막과 비교하여 철의 방식전위 이하 구간에서 장시간 존재하였다. 또한 양극 분극시험 결과에서 초기 Mg 막 두께 증가에 따라 부식 전류가 높게 측정되었으며 이는 Mg의 활성적 반응에 의한 결과로 사료된다. 또한 염수분무시험을 일정 시간 거친 열처리 막은 낮은 부식 전위와 부동태 거동을 보였으며 EIS 시험에서는 비열처리 막에 비해 상당히 높은 표면 저항을 나타냈다. 이것은 금속간화합물에 의한 Mg 및 Al의 이온화 지연에 따른 반응성 감소 및 치밀한 산화피막 형성에 따른 결과로 사료된다.

6) 갈바닉 시험 결과에서 비열처리 막과 달리 열처리 막은 초기 Al 도금층 노출까지 정체 구간이 관찰되었다. 이는 금속간화합물에 의한 금속원소들의 이온화 지연 효과로 사료된다. 또한 Mg 막 두께가 증가됨에 따라 철의 노출까지의 시간이 길어지는 것을 확인할 수 있었다.

7) 부식생성물 분석 결과 열처리 막에서 Mg이 오랜 기간 잔존하는 것을 확인함에 따라 부식이 지연되는 것을 알 수 있었다. 또한 부식 중·후반 $MgAl_2O_4$ 상이 검출됨에 따라 이는 부식 인자에 대한 이중 장벽 역할을 하여 내식성을 더욱 향상시켰을 것으로 사료된다.

8) 상기의 연구를 통하여 PVD 법에 의해 용융 알루미늄 도금 강판 상에 형성한 Mg 막의 열처리에 따른 유효성을 확인할 수 있었음은 물론 고내식 막 설계에 대한 기초적인 응용 지침을 제시할 수 있었다. 한편, 향후에는 금속간화합물에 대한 유효성을 실증적으로 입증하기 위해 다양한 변수 조건에 의한 막 제작과 분석-평가는 물론 결정구조화학적 분석도 추가적으로 진행해야할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. Zaki Ahmad., 2006. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. 1st Ed. Elsevier:Boston.
2. 최두열, 김영곤, 2009. 자동차용 강재의 접합기술 동향. *2009년도 대한용접·접합학회지*.
3. 정재인, 양지훈, 2011. 박막제조 기술의 동향과 전망. *2011년도 한국자기학회지*. 21(5), pp.185-191.
4. 포항산업과학연구원, 2005. 용융알루미늄도금의 신뢰성 향상 방안 연구, 포항: 포항산업과학연구원.
5. U.S. Geological Survey, 2017. *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2017*. U.S. Geological Survey:Reston.
6. Kong, G., and White, R., 2010. Toward cleaner production of hot dip galvanizing industry in China. *Journal of Cleaner Production*, 18, pp.1092-1099.
7. 포항산업과학연구원, 2004. 표면처리 강판의 기술진보와 21 세기 전망. RIST, pp.1-3.
8. 포항산업과학연구원, 2004. 아연계 표면처리강판의 최근 기술개발 동향. RIST, pp.1-7.
9. 西方 篤., 2011. 高耐食性表面處理鋼板の開発動向と防蝕機構解明への取り組み. *表面 技術*, 62(1), pp. 2-7.
10. 飛山 洋一., 吉見 直人., 藤旬 榮., 2008. 自動車用表面處理鋼板, 表面外觀に優れた熔融亜鉛のつき鋼板及び高潤滑合金化熔融亜鉛めっき鋼板. *自動車 技術*, 62(4), pp.26-30.
11. P.J. Kelly., R. D. A., and Centre, 2000. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *VACUUM*, 56(2000), pp.159-172
12. 이경희, 배일용, 김기준, 문경만, 이명훈, 2006. 이온 플레이팅법에 의한 내식 박막의 제작과 부식방식 메카니즘. *한국마린엔지니어링학회 학술대회 논문집*.

13. Guang, B., Song, L., & Atrens, A., 1999. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*, 1(1), pp.11-33.
14. Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., Lamaka, S. V., & Ferreira, M. G. S., 2007. Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083. *Electrochimica Acta*, 52(27 SPEC. ISS.), pp.7651-7659.
15. 이수빈, 2016. PVD법을 이용하여 증착한 TiN 박막의 형성 및 내식특성의 분석. 석사학위논문. 부산:한국해양대학교.
16. 정재인, 양지훈, 2011. 박막제조 기술의 동향과 전망. 2011년도 한국자기학회지. 21(5), pp.185-191.
17. 정진욱, 2013. 플라즈마 전자공학. 청문각.
18. 김선규, 2011. 표면공학(Surface Engineering). 두양사.
19. D.M Mattox, *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. 2nd Edition. ELSEVIER:Netherlands.
20. 和佐清孝, 早川 茂, 2002. 薄膜化 技術. 3rd Ed. 共立出版株式会社.
21. 이명훈, 1994. 물리증착법에 의해 제작한 마그네슘 박막의 형성기구와 내식특성. *한국박용기관학회지*, 18(2), pp.178-187.
22. 문경만, 1999. 알기쉬운 문답식 실용전기화학. 효성출판사.
23. LI WANG., YIN WANG., PHILIP PRANGNELL., & JOSEPH ROBSON., 2015. Modeling of Intermetallic Compounds Growth Between Dissimilar Metals. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 46(9), pp.4106-4114.
24. William F. Smith., Javad Hashemi., 2008. *Foundations of Materials science and engineering*, Translated by SciTech : Korea.
25. 류석중, 유윤하, 2018. 부식가속시험 조건에서 자동차강판의 부식 거동 연구. *한국자동차공학회논문집*, 26(2), pp.221-228.

16. 유범진, 이도권, 2010. 임피던스 분광법을 이용한 염료감응 태양전지의 분석. *고분자과학과 기술*, 21(6), pp.557-562.
27. M.G. Fontana, 1987. *Corrosion Engineering*, 3rd ed. McGraw-Hill:USA.
28. S. Schuerz. et al., 2009. Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment. *Corrosion science*, 51(10), pp.2355-2363.
29. Djurdjević, M. B., Manasijević, S., Odanović, Z., & Dolić, N., 2013. Calculation of liquidus temperature for aluminum and magnesium alloys applying method of equivalency. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, pp.1-8.
30. Torabian, H., Pathak, J. P., & Tiwari, S. N., 1994. Wear characteristics of Al-Si alloys. *Wear*, 172(1), pp.49-58.
31. 岡本 篤樹., 津田 哲明., 片桐 望., 2012. 金属の科学. ナツメ:日本.
32. Mizuno, K., Nylund, A., & Olefjord, I., 2001. Surface reactions during pickling of an aluminum-magnesium-silicon alloy in phosphoric acid. *Corrosion Science*, 43(2), pp.381-396.
33. Lunder, O., Lein, J. E., Aune, T. K., & Nisancioglu, K., 1989. The Role of Mg₁₇Al₁₂ Phase in the Corrosion of Mg Alloy AZ91. *Corrosion*, 45(9), pp.741-748.
34. Eckermann, F., Suter, T., Uggowitzer, P. J., Afseth, A., & Schmutz, P., 2008. The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al-Mg-Si alloys. *Electrochimica Acta*, 54(2), pp.844-855.
35. Buchheit, R. G., 1995. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(11), pp.3994 .
36. Liu, M. er al., 2010. Electrochemical reactivity, surface composition and corrosion mechanisms of the complex metallic alloy Al₃Mg₂. *Corrosion Science*, 52(2), pp.562-578.

37. Jones, R. H., Baer, D. R., Danielson, M. J., & Vetrano, J. S., 2001. Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 32(7), PP.1699-1711.
38. Yasakau, K. A., Zheludkevich, M. L., Lamaka, S. V., & Ferreira, M. G. S., 2007. Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083. *Electrochimica Acta*, 52(27 SPEC. ISS.), pp.7651-7659.
39. 박일초, 김성중, 2015. 후처리 적용에 따른 방식용 Al-3%Mg 용사코팅 층의 해수 내 전기화학적 특성. *한국통신학회논문지*. 40(5). pp.974-980.
40. Trdan, U., & Grum, J., 2012. Evaluation of corrosion resistance of AA6082-T651 aluminium alloy after laser shock peening by means of cyclic polarisation and EIS methods. *Corrosion Science*, 59, pp.324-333.
41. 배기태, 라정현, 김광배, 이상을, 2014. EIS 분석을 통한 Mg 함량에 따른 Zn-Mg 박막의 부식 특성에 관한 연구. *한국표면공학회지*. 47(6). pp.330-334.
42. Trdan, U., & Grum, J., 2012. Evaluation of corrosion resistance of AA6082-T651 aluminium alloy after laser shock peening by means of cyclic polarisation and EIS methods. *Corrosion Science*, 59, pp.324-333.
43. Kocijan, A., Merl, D. K., & Jenko, M., 2011. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride. *Corrosion Science*, 53(2), pp.776-783.
44. Evgenij Barsoukov. et al., 2005. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*. 2nd Ed. Wiley-Interscience:New Jersey.
45. Ikeno, S. et al., 2007. The crystallographic orientation relationship between Al₂O₃ and MgAl₂O₄ in the composite material Al₂O₃/Al-Mg-Si alloy. *Journal of Materials Science*, 42(14), pp.5680-5685.
46. Eckermann, F., Suter, T., Uggowitzer, P. J., Afseth, A., & Schmutz, P., 2008. The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al-Mg-Si alloys. *Electrochimica Acta*, 54(2), pp.844-855.

47. Buchheit, R. G., 1995. A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(11), pp.3994
48. TAKAHASHI, A., 2006. Improvement in the Corrosion Protection of Galvanized Steel Sheets. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, 57(1), pp.31-31.
49. Jones, R. H., Baer, D. R., Danielson, M. J., & Vetrano, J. S., 2001. Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 32(7), pp.1699-1711.
50. G.G Perrault, 1974. The potential-pH diagram of the magnesium-water system. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 51(1), pp.107-119.
51. G.G Perrault, 1970. Potentiostatic study of the magnesium electrode in aqueous solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 27(1), pp.47-58.
52. Ikeno, S. et al., 2007. The crystallographic orientation relationship between Al_2O_3 and MgAl_2O_4 in the composite material $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Mg-Si}$ alloy. *Journal of Materials Science*, 42(14), pp.5680-5685.
53. Hui Zou., Linfu Li., and Shuizhou Cai., 2016. Effect of Magnesium-Rich Phase on Oxidation Properties of Atomized Aluminum-Magnesium Powders. *Journal of Propulsion and Power*, 32(1), pp.32-37.

감사의 글

4년간의 학부 과정을 졸업함과 동시에 2년 동안 해군 장교의 길을 걸은 뒤에 대학원이라는 깊은 ‘학문의 길’로 들어서게 된 지도 벌써 2년이라는 세월이 흘러 졸업을 맞이하게 되었습니다. 지난 시간을 돌이켜보면 하루, 일주일, 한 달 그리고 오늘날까지의 2년이란 시간이 정말 눈 깜짝할 사이에 지나간 것 같습니다. 동시에 한편으로는, ‘토끼와 거북이’ 동화에서 나오는 토끼와 같이 자만했던 건 아닌지, 거북이처럼 끊임없이 노력을 하긴 했는지... 감사의 글을 쓰면서 스스로 다시금 많은 반성과 각성을 하게 되는 계기가 되었습니다.

본 연구실에서 보낸 짧지 않은 2년 동안 제가 막내부터 선배 역할을 하기까지 부족한 저를 옆에서 많이 도와주고 즐거운 추억들을 만들어주신 모든 분께 감사한 마음을 전합니다.

항상 멀리서도 제자들을 웃는 얼굴로 맞아주시고 마음의 중요성을 알려주셨으며, 지금 이 순간에도 학문의 길이 얼마나 보람되고 참된 길이라는 것을 몸소 알려주신 이명훈 지도교수님께 감사드립니다. 말씀과 함께 머리 숙여 존경을 표합니다. 항상 늦은 시간까지 학문에 대한 열정을 보여주시고 끝까지 포기하지 말라는 깊은 조언을 늘 해주시는 김종도 교수님께도 감사의 말씀을 올립니다. 또한, 강의시간에 제자들과 같이 친구처럼 공부도 하고 식사도 하면서 넓은 학문적 지식을 공유해주시고 항상 따뜻한 미소로 제자들을 대해주시고 격려해주시는 윤용섭 교수님께도 감사의 인사를 올립니다.

또한 석사과정 동안 학문적 어려움에 대해 항상 따뜻한 조언을 해주신 강준 교수님과 양정현 교수님 그리고 친한 형처럼 대해주시는 임경민 연구원님께도 감사의 인사를 드립니다.

프로젝트를 끝내는 단계에 접어들었음에도 많은 가르침과 참된 연구자의 모습을 알려주신 RIST 정재인 박사님, 양지훈 박사님, 이경환 박사님 그리고 김성환 연구원님께도 감사의 인사를 드립니다.

다음으로, 2년이 넘게 동고동락 하면서 한참 어린 동생의 불평불만을 다 들어주는 착한 동네형 같은 준무형, 일본에서 학문에 정진하고 하고 있는 성화형, 사회에서 커리어를 쌓고 있는 인혜 선배, 대학원 1년 동안 옆에서 많이 도와주고 학문의 길로 안내해준 재혁 선배, 이제 2학년이 되어서 연구실을 이끌어가는 모습이 기대되는 범덕이형과 기동이 그리고 친형처럼 항상 웃으며 맞이해주는 레이저 실험실의 만형 무근이형, 장난기 많아서 별로였지만 없으면 허전한 수한이형 그리고 항상 긍정적인 모습이 보기 좋았던 중범, 한빈 선배를 포함하여 멋진 후배들인 대영이, 지연이에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

서울에서 열심히 사회생활 중인 항상 멋진 재영이와 301 친구들, 만나자는 말만 3년째인 중학교 친구들, 하선하여 직장의 고민을 하고 있는 대학교 동기들에게도 고맙다는 말을 전합니다.

마지막으로, 아들이자 막내 동생으로서 많이 부족하고 때만 쓰는데도 늘 고생하시면서 옆에서 항상 저를 믿고 든든하게 응원해주시는 사랑하는 아버지, 어머니와 슈퍼맨 조카를 선물해주는 늘 고마운 큰누나, 옆에서 묵묵히 잔소리 하면서도 잘 챙겨주는 고마운 작은누나, 그리고 큰누나를 예쁘게 사랑해주시고 항상 한창때라고 고생하시는 매형에게도 머리 숙여 감사의 말씀을 전합니다.

2년간의 결실을 잘 맺게 도와주신 모든 분들께 감사드리고 즐거운 추억을 선물해 주셔서 정말 감사합니다.