

工學碩士 學位論文

PVD 응용 프로세스에 의한 고내식 Zn-Mg 합금박막의
최적 제작 조건 도출 연구

A Study on Optimal Preparation Conditions for Higher
Corrosion Resistance of Zn-Mg Alloy Thin Films
by PVD Application Process

指導教授 李 明 勳

2009年 8月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

金 淵 元

本 論文을 金淵元의 工學碩士 學位論文으로 認准함

主審 工學博士 金基俊 印

副審 工學博士 金鍾道 印

副審 工學博士 李明勳 印



2009年 6月 22日

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

金 淵 元

목 차

Abstract

제 1 장 서론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 연구 목적	3
1.3 연구 방법 및 범위	3
제 2 장 기본 이론	6
2.1 진공 및 플라즈마를 이용한 표면처리	6
2.1.1 플라즈마의 이용	6
2.1.2 건식법의 종류	8
2.1.3 PVD법	9
2.2 박막의 정의 및 형성	13
2.2.1 박막의 정의	13
2.2.2 박막의 특징	14
2.2.3 박막의 형성	15
2.3 내식성 코팅막	19
2.3.1 부식의 전기화학적 반응	19
2.3.2 산화와 환원	21
2.3.3 코팅막의 내식성과 환경차단성	27
제 3 장 실험 방법	29
3.1 실험 장치 및 박막의 제작 조건	29
3.1.1 실험장치	29
3.1.2 시험편의 준비	29
3.1.3 Zn-Mg 합금 박막의 제작 조건	31

3.2 Zn-Mg 합금 박막의 구조 및 특성 분석	33
3.2.1 조성원소 분석	33
3.2.2 성분분포 분석	33
3.2.3 몰포로지 관찰	34
3.2.4 성분 분석	34
3.2.5 전기 화학적 내식 특성 평가	35
 제 4 장 실험 결과 및 고찰	40
4.1 EG+PVD(Mg) + 열처리 Process에 의해 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 내식 특성	40
4.1.1 재료 구조 변화 분석	40
4.1.2 내식특성 평가 분석	50
4.2 PVD(Zn+Mg)에 의해 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 내식 특성	65
4.2.1 재료 구조 변화 분석	65
4.2.2 내식성 평가 분석	69
4.3 EG+PVD(Zn+Mg)에 의해 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 내식 특성	79
 제 5 장 결론	91
 참고 문헌	93

A Study on Optimal Preparation Conditions for Higher Corrosion Resistance of Zn-Mg Alloy Thin Films by PVD Application Process

Yeon-Won Kim

**Department of Marine System Engineering
Graduate School of Korea Maritime University**

Abstract

The zinc coatings have been well known as the effective way to protect steel product from corrosive environment. There are two reasons why zinc coated steel is widely used in various fields of industries. First, When zinc film coated on steel is exposed to corrosive environment, the active zinc tends to produce corrosion products like ZnO or Zn(OH)_2 . These low conductive corrosion products can play a role of anticorrosive barrier against corrosive environment. Second, the zinc can play a role as sacrificial anode to protect steel even if bare steel is exposed to corrosive environment when zinc coating is damaged. However as severe corrosive environments issue came with great attention, development of better corrosion resistant Zn coating method became to be required. That is, the Zn coatings have occasionally some limitations which restrict their applications. Although undamaged Zn coating on steel has a good corrosion resistance, the good protection can not be expected. Because the corrosion can occur at an accelerated rate if the coatings are scratched or

otherwise damaged. Thus coatings offering a better galvanic or sacrificial protection for steel are desired without increasing Zinc coating thickness. To this end, Zn-Mg alloy coating films were studied.

On the other hand, Zinc-coated steel is usually produced by electrodeposition or hot-dipping. Both coating methods inevitably lend themselves to high volume and continuous production. And also that is the preferred reality as it is cheap producing method. But, in more corrosion-sensitive areas, coatings with superior corrosion resistance compared to zinc-coated steel came to be issue. Magnesium-added zinc alloy coatings on steel material have been strongly recognized as a next generation of anti corrosive coating, offering enhanced corrosion resistance without increased coating thickness.

In this study, Zn-Mg alloy thin films were prepared by two methods. First way to prepare Zn-Mg alloy films was to deposit magnesium onto the EG(electro galvanized Steel) substrate by PVD method and heat treatment was carried out in temperature range 250 to 330°C. and second , depositing both zinc and magnesium onto steel plate and EG(electro galvanized) steel substrate with changing magnesium contents. After that their morphology, and intermetallic compound, depth composition of films were investigated by scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD) and glow discharge spectroscopy(GDS), respectively. In addition, the influence of Zn-Mg alloy on corrosion resistance was evaluated by electro-chemical anodic polarization tests, measuring corrosion potential in 3% NaCl solution and salt spray test.

From the result, Among the Zn-Mg alloy thin film prepared in various heat treatment temperatures, the film heat-treated in range from 270 to 310°C showed good corrosion resistance. In analysis of XRD and GDS, $MgZn_2$ intermetallic compounds were found out in coated film. It is thought that $MgZn_2$, which has high potential, enhance the anodic dissolution in active regions and helps to

form more stable passive film of zinc compared to 250°C. But $\text{Mg}_2\text{Zn}_{14}$ in addition to ZnMg_2 were found out at 330°C. Such a kind of intermetallic compound may hinder formation of dense passive film of zinc.

In addition, Zn-Mg alloy thin films prepared on steel plate by changing Mg contents showed different corrosion resistance according to magnesium contents. The coating film contained 15~20 wt.% of magnesium showed good corrosion resistance, however, the film containing magnesium content over 20 wt.% showed poor corrosion resistance. It may be thought that active magnesium which could not create Zn-Mg alloy accelerate corrosion by reacting actively in electrolyte but Zn-Mg alloy thin films prepared on EG(electro galvanized) steel showed good corrosion resistance at 30 wt.%. It is, therefore, considered that rich zinc on EG steel substrate can help to create more Zn-Mg alloy easily than steel substrate.

Consequently, the quantity of Mg elements affects on corrosion resistance of Zn-Mg alloy coating films. and the property of Zn-Mg alloy thin films can be improved by controlling Mg content and temperature of heat treatment.

제 1 장 서론

1.1 연구 배경

최근 국내외 조선 및 자동차 제조업계에서는 철강 제품의 효율적인 유지관리 및 내구성 확보를 위해 철강 제품의 장수명화 기술개발을 활발히 진행하고 있다. 이것은 지구의 자원 및 환경 보호는 물론 에너지 절약 이라고 하는 전 세계적 추세에 따라 미래에도 지속 가능해야 할 녹색성장 중의 하나라고 사료된다. 인류가 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 모든 산업 분야에서 근간이 되고 있는 각종 재료의 성능향상을 통한 제품의 성능향상을 도모해야 함은 필연적인 일이다. 특히, 이 지구상에서 가장 많이 사용되고 있는 금속인 철강 재료는 우리 지구의 소중한 유한한 자원이나 그 사용 환경조건에 따라 부식이라고 하는 커다란 결함을 가지고 있어서 이들의 부식 방지를 위한 기술 개발은 늘 매우 중요한 과제로 대두된다.

한편 이러한 철강 재료에 대한 부식문제를 해결하기 위한 방법으로서 현재 가장 많이 성행되고 있는 것은 아연도금에 의한 표면처리이다. 이것은 선박의 여러 구성 부분이나 자동차, 건축자재, 전기기기, 강재기구 및 주방기기 등 다양한 분야에서 내구성이나 내식성을 목적으로 널리 사용되고 있다. 아연은 그 자체가 보유하고 있는 내식성은 물론 우수한 희생양극 방식효과에 의해 강재기재를 보호하는 특성이 있다. 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 최근에는 아연 도금된 철강 제품이 사용되는 환경이 더욱 더 다양해지고 점점 가혹해짐에 따라 내식성 향상을 위한 여러 가지 방안이 고려-검토되고 있다^{[1]-[6]}.

일반적으로 도금의 내식성을 향상시키기 위해서는 도금량을 증가시키는 것이 가장 용이하겠지만 자원 및 에너지 절약의 관점은 물론 가공이나 용접성 등의 관점에서 볼 때 적절한 대안이 되지 못한다. 이에 따라 최근에는 내식성 향상과 도금량의 감소를 위한 합금도금의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 현재 대표적인 아연계

합금 도금으로는 Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Al 등이 있으며 실용화도 되어 있는 상태이다. 특히 아연의 용융합금도금 중 Zn-Al계에서는 2차 합금원소로써 Mg의 첨가에 의해 내식성 향상을 시도하는 보고도 있다. 여기서 마그네슘은 입계부식에 의한 도금 막의 열화방지 또는 도금의 결정립 미세화에 효과가 있는 것으로 기술되어 있다. 또한 이 Mg은 그 고유성분 자체로써 부식전위(E_{corr})가 매우 비(active)한 활성적 특성을 갖고 있기 때문에 Zn 또는 Al 내에 적절한 양을 합금하여 사용하게 되면 그 합금자체의 내식성은 물론 철강 모재에 대한 희생양극적 특성이 우수한 것으로 보고되고 있다. 따라서 Mg 합금 막을 제작을 원활하게 제어 할 수 있는 프로세스가 가능하다면 신 내식성막 재료의 개발이 용이해질 것이라고 사료된다.

한편 현재 내식성을 위한 표면처리 강판으로는 용융 도금이나 전기 도금이 많이 사용되고 있다. 사용하는 목적에 따라서 한쪽 면만 표면처리를 필요로 하는 경우에는 프로세스 특성상 양면 도금 되는 용융도금이 자원과잉낭비로 불필요하므로 한쪽 면만 가능한 전기도금 방법을 채택-제작한다. 그러나 이 전기도금 방법은 그 경제 효율적 측면은 물론 고내식 향상 기능을 위한 Mg와 같은 기대 원소를 임의로 용이하게 선정 합금도금 하기 어려운 전기 화학적 한계를 갖고 있다. 또한 도금액의 폐기 또는 도금 후 부산물 처리 등의 환경문제로 인해 국제적으로 그 사용에 관한 규제가 점차 강화되고 있다. 그러므로 환경오염 및 자원 고갈의 문제로 인해 국제적으로 그 사용에 관한 규제가 점차 강화 되고 있다. 그러므로 환경오염 및 자원 고갈의 문제와 재료 내식성 향상의 문제를 포괄적으로 충족시키기 위해서는 현재까지의 도금 방법을 개선하기 위한 연구가 필요한 실정이다.

이와 같은 관점에서 건식 프로세스(dry process)인 PVD(물리증착법; Physical Vapour Deposition)법은 무공해 진공 프로세스임은 물론 제작할 코팅막 성분의 종류에 대해 제한이 없어서 이상에서 전술한 사항에 대한 요구를 충족시킬 수 있는 조건을 가진다고 사료된다. 더구나 이것은 코팅막 내 세공(porosity)이 적고 고밀도의 양질막이 생성 가능하다는 장점을 가지고 있다^{[7]-[10]}. 따라서 철강 재료의 내식성 향상을 위해서 환경 친화적인 PVD법에 의한 아연 및 마그네슘 합금 코팅에 대한 연구를 시도하는 것은 매우 중요한 의미를 갖는다고 사료된다.

1.2 연구 목적

본 연구에서는 환경 친화적 프로세스인 PVD법을 이용하여 아연과 마그네슘의 합금 박막을 프로세스 방법에 따라 제작한 후 각각의 프로세스에 따른 우수 내식성을 나타내는 최적 조건을 도출하는 것을 목적으로 하였다. 또한 이를 위해 제작조건에 따른 각종 시험재의 물포로지의 변화, 합금상의 존재를 여러 가지 분석을 통해 고찰한 후 전기화학적 실험을 통해 부식 기구 및 특성관계를 해명하고자 하였다.

1.3 연구 방법 및 범위

본 연구에서는 PVD법을 이용하여 제작한 아연계 박막의 성능향상을 목적으로, 마그네슘 첨가에 의한 내식성 평가와 메커니즘 규명을 중심으로 연구를 수행하였다. 연구 방법은 기존의 문헌조사를 통하여 Zn-Mg 합금 박막의 제작 및 내식성 평가를 위한 부식 기구에 대한 기본적 이론 고찰 후 이를 바탕으로 하여 시험편을 제작하여 재료구조 분석 및 내식성 평가를 실시하였으며 주요 본 논문의 주요 내용은 다음과 같다.

1) PVD 프로세스와 성막 메커니즘에 대한 기본이론 및 부식 이론

2장에서는 본 연구와 관련된 PVD법 도금 기술, 성막 메커니즘 및 부식이론 등 기본적 이론을 정리하여 기술하였다.

2) PVD 방법에 의해 제작된 시험편의 종류 및 평가 분석 방법

3장에서는 다양한 PVD 프로세스 방법으로 제작한 Zn-Mg 합금 박막을 각각 열처리 온도, 마그네슘 조성비, 중간층 유무에 따라 시험편의 종류를 나열하고 그에 따른 내식성 변화의 비교 평가방법을 기술하였다. 평가를 위한 방법은 다

음과 같다.

- 염수분무 시험(KS D 9502, 2008년 1~12월),
- 전기화학적 양극 분극 시험(KS D ISD 17475, 2008년 1~12월)
- 자연 침지 실험

위와 같은 실험을 실시하여 내식성의 비교 평가를 명확히 하고 SEM, XRD 등의 분석장비를 통하여 표면의 물포로지, 합금 성분 등을 분석하여 그 메커니즘을 정리하였다.

4) Zn-Mg 합금 박막의 재료구조 분석 및 내식성 비교 평가

4장에서는 시험편의 종류에 따른 재료 구조 분석 및 내식성 실험 결과를 기술하고 그 메커니즘에 대하여 분석하였다.

3) Zn-Mg 합금 강판의 내식성에 관한 종합 결론

5장에서는 실험 결과를 정리하여 우수한 Zn-Mg 합금 박막의 설계 지침을 제시하였다.

전체적인 연구 흐름도는 Fig. 1.1과 같다

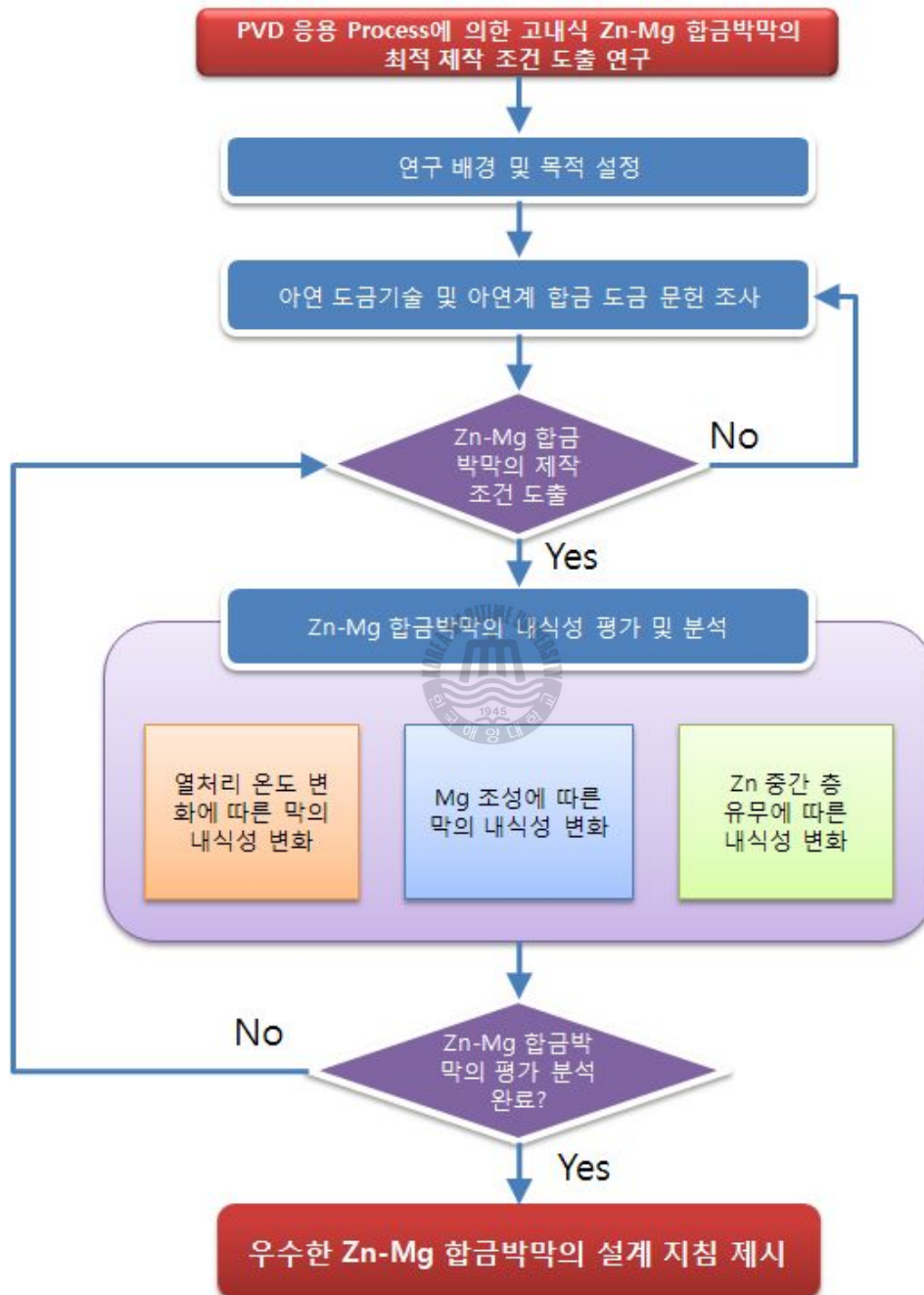


Fig. 1.1 Flow diagram of this study

제 2장 기본 이론

2.1 플라즈마를 이용한 표면처리

2.1.1 진공 및 플라즈마의 이용

박막이라 하면 우리들의 일상생활과 관계가 적은 것처럼 느껴지지만, 주위를 살펴보면 의외로 관계가 깊은 점이 많다. 그 예로서, 안경과 카메라 렌즈의 반사방지막, 장식물과 완구의 표면피복 등 일상의 소지품에 넓게 실용화되고 있으며, 또한 반도체 장치를 시작으로 각종 전자 재료에 상당한 주목을 끌고 있다. 그 결과 박막기술은 현재 전자 분야에서도 넓게 이용되고 있다^{[19]-[20]}.

박막기술에 이용하는 플라즈마(plasma)는 불활성 기체 가스와 반응성 가스를 일정한 진공상태로 유지한 금속 혹은 유리 용기(진공용기, 챔버) 내에 유도된 방전가스 플라즈마이다. 플라즈마는 용기 내에 설치한 전극 사이에 인가되는 직류전계, 고주파 및 마이크로파 전력 등에 의해 가속된 전자와 가스분자의 충돌전리에 의해 생성된다. 플라즈마 생성 방식에 따라 고주파 플라즈마, 마이크로파 플라즈마 등으로도 불린다. 플라즈마 내에는 이온, 전자 외에 여기상태의 원자, 분자 혹은 분자의 해리에 의해 생긴 중성의 활성종(라디칼, radical) 등이 존재하고 있다. 플라즈마는 전리와 재결합이 평형상태로 있는 입자집단으로 되어있다. 생성된 플라즈마 내 입자의 온도는 Fig. 2.1에 나타난 것과 같이 방전기체의 압력에 따라 변화한다. 이중에서 표면원자의 방전이나 화학반응의 촉진 등에 이용할 수 있는 것은 저온 플라즈마 또는 비평형 플라즈마라고 하는 100 Pa보다 낮은 압력에서 생기는 플라즈마이다. 이 저온 플라즈마 내에서 이온의 온도는 주위의 온도에 가까운 반면, 전자의 온도는 상당히 높은 상태로 있다.

플라즈마 내의 이온은 물질고유의 성질과 함께 운동에너지, 운동량, 전하를 기판에 가속시킨다. 따라서 막형성을 행하는 이온이 갖는 운동에너지는 막형성의 초기 단계에서 핵생성, 핵성장, 핵의 응집작용을 촉진하는 효과가 있다. 어느 정도까지

가속전압을 증가하면, 기판상에서 핵밀도가 증가하는 효과가 크게 된다. 또한, 이온 운동에너지의 효과로써 스퍼터효과 (표면청정효과, 에칭효과, 부착력증가와 결정성, 배향성, 물폴로지의 변화개선)로 물리적 증착(0.1~0.5 eV)이나 화학적 흡착(1~8 eV)이 되는 표면에 적당한 입사 에너지를 선정하여 표면의 손상을 적게하고 청정화하는 것이 가능하다. 이와 같은 적당한 이온 충돌은 결정핵생성 및 성장을 촉진하고, 막생성의 초기단계에 효과적으로 작용한다. 즉, 핵생성과 성장에 주는 효과 (핵생성, 핵성장, 핵의 응집, 성장 배향성, 물포로지)로써 이온주입효과가 있고, 가열효과(결정배향성, 물포로지, 화학반응의 촉진, 확산성)로는 이동효과(표면이동, 확산효과, 결정성효과)가 가능하게 된다. 이온의 효과로는 화학반응의 촉진(산화막, 질화막, 탄화막, 붕화막, 실리사이드막, 성막의 저온화)등이 있고, 높은 전자 온도의 효과는 약한 표면에서 전자효과에 의해 반응, 석출, 막 제작에 양극의 효과가 있다.

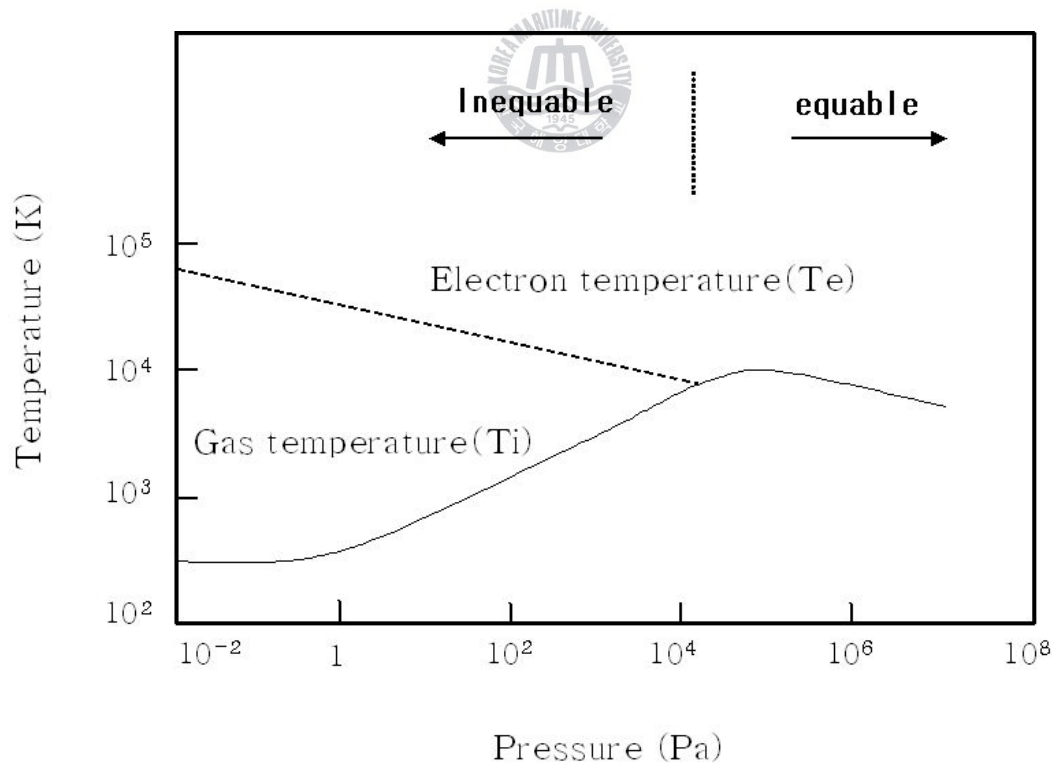


Fig. 2.1 Relation of pressure and temperature at plasma

2.1.2 건식법의 종류

건식법(dry process)은 용액을 사용하지 않고 코팅막을 형성하는 기술로써 도금 등의 습식법(wet process)과는 대조되는 명칭이다. 이중에서도 특히 증착(evaporation)이라고 불렸던 기술이 오늘날의 건식법으로 된다^[21].

고성능 재료의 표면개질기술인 건식법은 Table 2.1에 나타내는 것과 같이 크게 분류 할 수 있다.

Table 2.1 Classification of dry process

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

2.1.3 PVD법

PVD법(Physical Vapour Deposition, 물리 증착법)의 특징은 코팅막의 두께가 수 μm 정도 일지라도 금속에서 합금, 화합물, 세라믹 및 유기고분자 등의 다양한 종류의 피막을 용이하게 생성시킬 수 있으며, 습식도금 방식에 비해 환경문제가 발생하지 않는다는 장점이 있다^{[22]-[24]}.

일반적으로 PVD법은 진공증착법(Vacuum evaporation), 스퍼터링법(Sputtering), 이온 플레이팅법(Ion plating)의 세 종류의 코팅방법으로 분류된다. 이 세 가지 코팅법은 목적에 맞는 성막조건을 얻기 위해 각각의 특징을 개선하거나, 보충하는 방법을 사용한다. 간단한 진공증착에서 특정의 가스(반응성 가스와 금속성가스)를 반응시켜 합금과 화합물을 증착시키는 반응성 PVD 프로세스 등 여러 가지 프로세스가 개발되어 있으며, 진공증착법 이외의 PVD법에서는 모재와의 밀착력 향상 등 코팅막의 성능 향상을 위해 플라즈마를 적극적으로 이용한다.

PVD법의 기초 프로세스는 증발과 증착에 있고, 이 프로세스의 공정 등에 대하여 각종 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, 스퍼터 증발법이나 이온화(플라즈마화), 바이어스 전압 인가 등을 통해 박막의 성질을 개선하는 것이다.

(1) 진공과 PVD 장치

증착 프로세스는 10^{-4} Pa까지 낮은 압력의 저진공 중에서 행하는 것이 일반적이고, 진공증착이라고 부른다. 여기서 Pa(파스칼)는 SI계 압력의 단위으로써, N/m^2 의 것이다. 기상정보 등에서 사용되는 $1,013 \text{ hPa} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 기압이라는 용어는, 우리의 생활환경에는 물체표면의 1 cm^2 정도에 약 1 kgf 의 힘이 작용하고 있다는 것을 의미한다. 따라서 10^{-4} Pa의 진공에는, 대기의 기체가 1 ppb(10 억분의 1)로 되는 상태로 있는 것이다. 옛날에 사용한 진공의 압력은 수은주의 높이를 표준으로하여 측정하는 것이 많았기 때문에 Torr라는 단위를 많이 사용하였다. 이 경우 대기압은 760 torr로 되며, 이들 압력은 $1 \text{ Pa} = 0.0075 \text{ torr}$ ($1 \text{ torr} = 133 \text{ Pa}$)로써 환산한다.

증착에 있어서 진공환경을 사용하는 일반적인 이유는 대기에 포함된 산소나 물

이 불순물로써 막에 침입하는 것을 방지하기 위해서이다. 기체분자가 단위면적의 표면에 단위시간 동안 입사하는 개수는 기체분자의 공간밀도와 속도의 크기에 비례한다. 기체분자의 질량수를 M , 압력을 P , 온도를 T 로 한다면 물체표면에서의 입사 속도 J 는

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

로 나타난다. 이 식에 의하면 실온에서 10^{-4} Pa의 진공에는 물체표면에 2.8×10^{18} 개/ m^2 의 밀도로 공기의 분자가 입사하는 환경, 즉 물체의 표면원자 1개 근처에(주위에) 매초 1개 정도의 산소 또는 질소분자가 도달하는 환경에 있는 것을 알 수 있다. 코팅막에 불순물이 침입하는 경우를 생각하면, 오염원으로 되는 기체분자의 입사빈도와 막의 퇴적속도와의 비율이 중요하다. 예를 들면 99%이상의 순도의 알루미늄 박막을 ~ 0.2 nm/s (매초 약 1원자 층이 성장하는 속도)로 증착하기 위해서는 산소의 분압(성분별 압력)은 10^{-6} Pa이하로 하지 않으면 안된다.

증착에서 진공을 사용하는 두 번째의 이유는, 증발원자가 기판에 이동하는 도중에 기상의 분자에 의해 방해받지 않기 위해서이다. 증발원자가 공간을 충돌하지 않는 이동거리(평균자유행정 : λ)는 기상분자의 공간밀도에 반비례한다. 즉, 압력에 반비례한다. 실온부근의 질소분자의 평균자유행정을 예로 들면

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

으로 된다. 즉, 압력이 10^{-4} Pa로 되면 분자는 평균적으로 70 m는 충돌하지 않고 비행할 수 있다. 증발원과 기판과의 거리가 λ 의 1/100정도라면, 증발한 원자의 99%는 도중에 산란되지 않고 기판에 도달한다. 보통의 진공증착에서는 이 압력의 조건을 충분히 만족하지만 스퍼터링, 이온플레이팅, 반응성 증착 등 압력이 높은 경

우에는 증발물질이 기판에 도달하게 되는 확률이 낮아지고, 합금이나 화합물의 구성원소비가 변하는 등의 영향이 있다. 또한, 증발원자의 운동에너지가 기상분자와의 충돌에 의해서 도중에 손실되기 때문에 기판표면에 도달하기 까지 운동에너지가 낮아지게 된다. 따라서 압력이 높게 되면 증발원자끼리 기상 중에서 충돌하는 것에 의해 미립자나 클러스터가 형성된다.

진공증착장치의 구성은 진공용기 내에 증발원, 기판전압, 증착 모니터 등이 배치된다. 진공용기의 체적은 연구실 수준에서는 수십 ℓ 정도로 있지만, 산업설비에는 작은집 정도의 크기인 1만 ℓ를 넘는 것도 있다. 진공환경의 모니터링은 전리진공계나 질량분석계가 사용된다. 기체분자를 이온화하여 전류를 측정하는 것에서, 분자의 공간밀도를 알게 되고 이것을 압력으로 계산할 수 있다.

증발원에는 수냉하는 허스(hearth)위의 증발재료에 3 ~ 10 eV에 가속한 전자선을 집속시키는 전자빔 증발법이 많이 사용된다. 전자의 운동에너지는 직경 1 mm 정도에 집중된 초점이 증발재료 위에서 모두 열로 변화한다. 증착을 하기 위해서는 Fig. 2.2에 나타난 바와 같이 증발재료를 1 Pa 정도의 증기압을 나타내는 온도(증발 온도)까지 가열한다. 전자빔을 집속시키면 대단히 높은 온도가 쉽게 얻어지는데서, 고용점의 금속이나 세라믹 등 증기압이 낮은 물질도 증발시킬 수 있다. 따라서 녹기 어려운 재료에는 빔의 과도한 집중으로 전자빔 닿는 부분만이 증발해서 구멍이 생기기 때문에 초점위치를 이동시키면서 증착을 실시한다.

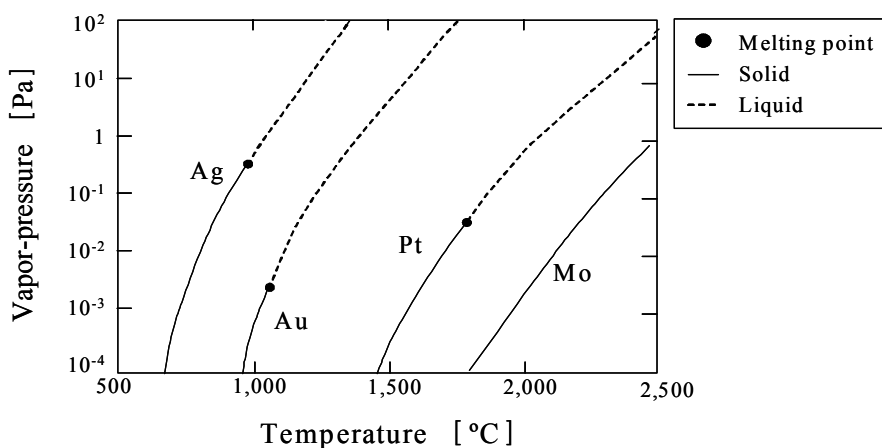


Fig. 2.2 Relation of temperature and vapor-pressure in metal

특히 증기압이 낮은 재료에는 사용하지 않지만 W, Mo, Ta 등의 고융점 금속보트 위에 모아서, 통전·가열시키는 방법도 할 수 있다(저항가열법). 따라서 증발재료에 따라서는 코일금속과 합금화해서 녹는 것이 있다. 알루미늄, 탄소(graphite), 질화붕소(BN) 등을 발열체에 설팅하는 소량의 증착이면 큰 선재의 필라멘트나 코일을 사용하는 등 연구가 다소 필요하게 된다. 증발재료를 석영이나 질화붕소(BN)로 된 도가니에 넣어서 가열시키는 방법도 있다. 도가니의 구멍을 모은 것을 Knudsen·Sell이라 부르고, 증발속도가 안정하고 제어성이 좋기 때문에 분자선 기술에 사용된다.

단위시간 동안 기관상에 쏟아지는 원자의 양을 증착속도(deposition rate)라고 한다. 증착속도의 측정에는 수정으로 된 얇은 판을 검출기로써 사용하는 막두께 측정기를 사용한다. 수정의 표면에 누적된 막의 두께(단위면적 당 질량)에 비례해서 수정판의 발진주파수가 내려가는 것을 사용하고 있다. 또한, 질량분석기는 기상원자의 공간밀도를 측정할 수 있는 것에서, 원자의 속도(velocity)를 떨어뜨리는 것에 의해 증착속도가 구해진다. 질량분석기는 다수의 원자종이 동시에 증착하는 경우에 사용된다.

증착의 순서로써 먼저, 증착속도가 일정하게 되기 위해 증발원의 온도를 조정한다. 온도가 일정하게 되면 셔터를 열고, 소정의 막두께로 되기까지 기다린다. 양산용 증착장치에는 펄프로 구분한 다수의 진공용기를 사용하며, 기관의 설팅, 진공배기, 이송, 증착, 꺼냄의 과정이 연속적으로 진행된다.

(2) 막의 형성과정

박막이라고 하면, 단순히 벌크재료를 코팅한 것을 많이 상상하지만, PVD법에는 열적인 비평형 상태에서 기상원자가 응축하므로 열평형 상태에서 존재하지 않는 구조나 조성을 가지는 물질을 제작할 수 있다. 코팅의 좋고 나쁨을 구별하기 위해 증착한 막을 분석해보면 진공환경, 증착속도, 기관온도 등의 증착조건에 따라서 막은 실제로 다양한 구조나 물성을 나타낸다. 목적으로 하는 막을 확실히 제작하기 위해서는 증착하는 도중에 막의 특성을 모니터할 필요가 있다. 주로 연구용이지만

막의 결정성이나 배향에 대해서는 반사고속전자회절(Rheed), 물성평가로써는 전기저항, 광흡수(혹은 반사) 스펙트럼, 편광해석 등이 사용된다.

기관 표면에 도달한 원자는 처음에 큰 운동 에너지를 가지고 있고, 기관표면에 완만하게 도달해서 모재표면 위를 어느 정도 충돌한다. 이것은 표면이동(surface migration)이라고 부른다. 도달한 원자는 모재 위를 이동하면서 대부분의 에너지를 소실하고, 일정시간이 지난 후 고정된다. 원자의 에너지가 큰 경우, 혹은 기관온도가 높은 경우, 모재원자와의 속박은 완만하고, 긴 거리를 이동할 수 있는데서 보다 안정한 장소에 도달하는 가능성이 높다. 결국, 결정성이 좋은 피막이 형성될 수 있다. 그러나 기관온도는 지나치게 높은 것은 좋지 않다. 왜냐하면 도달한 원자끼리 계속 응집해서 큰 입상으로 되고, 기관원자가 산란할 수 있어 구조결함으로 될 수 있다. 양질의 막을 제작하기 위해서는 보다 좋은 성막조건을 경험과 시행착오로 확인해야 할 필요가 있다.

증착은 처음부터 마지막까지 성막조건을 일정하게 유지하는 것이 기본이다. 그러나 막형성의 초기에 있어서 기관(이종) 원자 위에서 증착입자의 거동과 막 두께가 1~10 nm 이상으로 된 상태에서 같은 종류의 원자위에서의 증착입자의 거동은 같지 않다. 성장단계에 대해 적절히 성막조건을 변하는 것도 할 수 있지만, 조건을 일정하게 유지하는 것이 이상적이다.

2.2 박막의 정의 및 형성

2.2.1 박막의 정의

박막은 통상 두께 수 마이크로 이하의 피막을 가리킨다. 박막은 수면에 뜨는 유막과 같은 액체 박막(thin liquid films)과 고체 박막(thin solid films)으로 구별된다. 액체 박막은 Benjamin Franklin이 유막상의 액체 박막을 발견하였다. 고체 박막은 액체박막보다 그 역사는 짧다. 즉, 1852년에 Bunsen과 Grove가 각각 화학반응 및 글로(glow)방전으로 형성된 고체박막을 발견하면서 그 역사는 시작된다. 고체박막은 통상 원자 혹은 분자상의 증발입자를 평면이 평활한 기관 위에 침착되는 소위 증

착(deposition)이라는 원자적 과정을 거쳐 형성된다. 이 고체박막을 일반적으로는 박막이라고 부른다.

박막에는 아직 미지의 연구 분야도 다수 남아 있으며 박막 혹은 박막화 기술은 이들 재료 혹은 장치의 개발과 불가분의 관계가 되었다.

2.2.2 박막의 특징

최근에 초고압, 초고온의 극한 상태와 우주공간의 무중력 상태와 같은 특별한 환경에서 새로운 재료를 합성하거나 혹은 재료를 가공하는 것에 의해 종래의 재료 기술에서는 얻어지지 않는 특별한 재료를 합성하고 그것을 전자 장치에 응용하는 시험이 왕성하게 진행되고 있다. 재료를 박막화 함으로써 재료 응용면에서 기대되는 내용으로는 박막을 형성하는 과정에 있어서 벌크(bulk)와는 다른 박막 고유의 특성과 벌크 재료를 박막화하는 것에 의해 발생하는 형태효과, 전자크기효과 등이 있다. 이러한 벌크재료의 합성에 사용하는 원재료의 입자 크기는 적어도 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 이다. 일반적으로 박막은 크기가 $1 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-4} \mu\text{m}$) 정도의 원자 혹은 분자의 초미립자로부터 성장한다.

박막은 기계적특성, 초전도, 자성, 광학적 특성이 벌크와 다른 특징을 나타낸다. 예를 들면, 박막은 $10^9 \sim 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ 이라는 내부응력과 고밀도의 격자결합을 함유하고 있다. 이 격자결합의 밀도는 결합이 가장 작은 단결정막에서도 $10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ 정도이다. 이와 같은 고밀도의 결합이 박막중에 고정되어 있기 때문에 박막의 저항력은 벌크의 200배에 달한다. 이 박막중의 격자결합은 박막중에서 전자의 이동도를 현저하게 감소시킨다. 또한 박막은 통상 기판상에 형성되기 시작부터 기판과 박막의 열팽창 차에 의해 열을 가할때에 큰 응력이 박막에 가해진다. 이 응력 때문에 박막에서는 전이온도가 벌크보다 상승한다.

지구 재생계획으로서 재료의 박막화는 반드시 필요하다. 즉, 우리들 주변의 생활 물자를 보면, 그 구성재료 특성이 그 모체의 구조재료 보다도 표면의 재료특성으로 결정되는 경우가 많다. 따라서 특성상 유해 혹은 자원이 부족한 재료가 필요한 경우는 이들 재료의 사용을 표면 피복만으로 한정하고, 모체는 무공해로 더욱 자원이

풍부한 재료를 사용한다면 원재료→가공→사용→폐기라는 제품의 라이프 싸이클에 있어서 지구상의 자원 소비가 최소로 될 것이며, 이들의 싸이클에 부수하여 발생하는 공해도 최소가 된다.

2.2.3 박막의 형성

(1) 종래의 이론

박막의 형성과정은 3가지 단계는 기체상태의 형성, 증발원으로부터 발생한 기체의 기판에 이동, 기판에 박막의 성장으로 나누어진다. 이러한 막 형성 초기 과정에서 기판에 도달한 원자와 이온은 기판 표면에 평균체류시간 동안 표면확산(surface diffusion) 혹은 표면이동(surface migration)을 하며 움직이고, 일부는 다시 챔버 내로 재증발 한다. 기판 표면에 머무르는 동안 원자나 이온은 다른 원자 혹은 원자집단과 충돌, 합체(coalescence)하여 막이 성장 축적된다. 박막의 초기형성과정은 다음의 3가지 기본형으로 분류된다^[25].

가) 3차원 핵생성(도상성장) : Volmer-Weber형

기판상의 여러개의 원자나 이온이 모여 핵(効)으로 성장하고, 점점 많은 원자나 이온이 모여 서로 접촉, 융합하여 곧바로 연속적인 막으로 성장한다. 형성초기 막의 결정성은 3차원 핵으로 성장하여 3차원 핵생성이라고도 한다. 대부분의 증착막은 이 양식으로 박막이 형성된다. 증착원자와 기판원자보다 증착원자끼리 상호작용이 강한 경우 이 성장양식을 취하게 된다.

나) 단층상핵형성 : Stranski-Kratanov형

초기에 증발원으로부터 이동해온 원자나 이온이 동시에 기판표면에 단원자층(2차원)을 형성하고, 그 위에 3차원적으로 핵이 성장하여 연속막으로 형성되어진다. 반도체표면상에 금속원자의 흡착을 시작하는 많은 계가 이양식으로 형성한다.

다) 단층성장 : Frank-Van der Merwe형

초기부터 단원자층의 막이 형성되고, 단원자층이 중첩되어 형성된다. 이 형성양식은 기판과 증착원자간의 상호작용이 강한 경우에 일어나기 쉽다. 따라서, 금속 기판위에 금속과 반도체 기판위에 반도체의 에피택시얼 성장의 경우에 이 성장 형식으로 형성된다. 일반적으로 PVD법에 의한 증착막 성장은 Volmer-Weber형에 해당한다. 그러나 이것들의 막성장 모델은 박막의 구조를 설명한 것이 아니고, 막형성시 초기의 형성과정을 분류한 것인데, 박막의 형성과정과 박막의 물포로지 및 결정배향성을 통일해서 설명하는 것은 불가능하다.

(2) 흡착인히비터 이론

Fig. 2.4 (a), (b), (c)는 흡착 인히비터이론을 제시한 모델이다. Fig. 2.4(a)는 증착물질의 비흡착상태, Fig. 2.4(b)는 증착물질의 부분흡착상태, Fig. 2.4(c)는 증착물질의 전 흡착상태를 나타내고 있다. 기판상에 표면에너지의 높은 면과 낮은 면이 각각 표면에 노출되어 성막초기에 발생된 결정핵이 랜덤(random)하게 발생한다. 이러한 경우에 형성되는 결정핵은 가지각색 형태를 취하고 있지만, 여기에서는 현상을 간단하게 설명하기 위해서 정방형으로 가정한다. Fig. 2.4(a)는 비흡착상태(non-adsorption)로서 진공도가 높고 가스 흡착분자의 존재가 적은 경우 즉, 증착원자 이외의 흡착 인히비터가 거의 없는 상태로서 표면에너지가 높은 면은 표면에너지가 낮은 면보다도 성장이 쉽게 된다. 따라서 결정핵이 성장함으로써 표면에너지가 낮은 면이 표면에너지가 높은 면보다도 막표면에 있어서 면적 점유율을 증대시켜 간다. 결정핵의 기판과 평행한 방향으로의 성장은 다르게 성장하고 있는 결정핵과 충돌할 때 까지 성장하고, 그곳에서 그 성장은 정지한다. 일반적으로 기판과 수직인 방향의 성장은 표면에너지가 낮은 면의 면적 점유율이 크게 되고 역으로 표면에너지가 높은 면의 면적점유율이 작게 된다. 이와 같이 표면에너지가 높은 면이 핵성장하기 때문에 막 표면에서 관찰되는 결정은 표면에너지가 낮은 면이 상대적으로 많이 된다. 결국 표면에너지가 낮은 면이 높은 배향성을 나타내는 박막이 된다. 이 때 박막의 단면 물포로지를 고려해 보면 증착원자가 기판 표면에 수직방향으로 입사 증착하기 때문에 성장한 결정형태는 주상정으로 되는 경향이 강하다.

Fig. 2.4(a)에서 흡착 인히비터가 거의 없고 원자이동이 가능한 경우에는, 표면에너지가 높은 면은 물론 낮은 면도 그 면에 증착원자 및 입자를 충분히 받아들여 한쪽 방향 성장이 기판에 수직인 방향으로 일어나고, 결정형도 뚜렷하고 확실한 주상정이 된다.

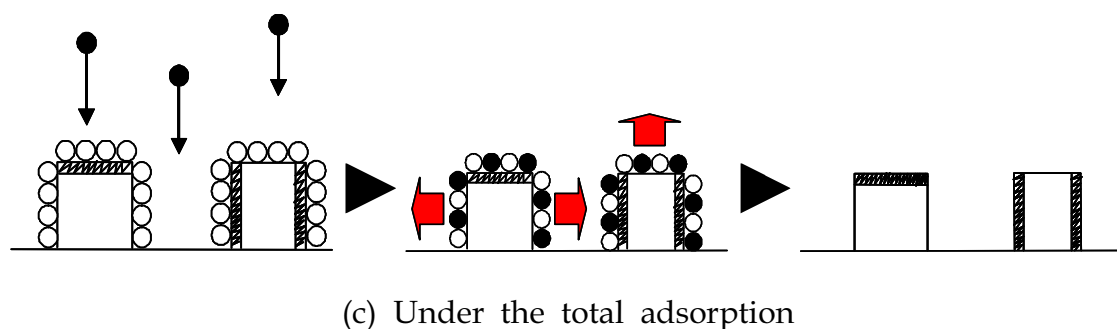
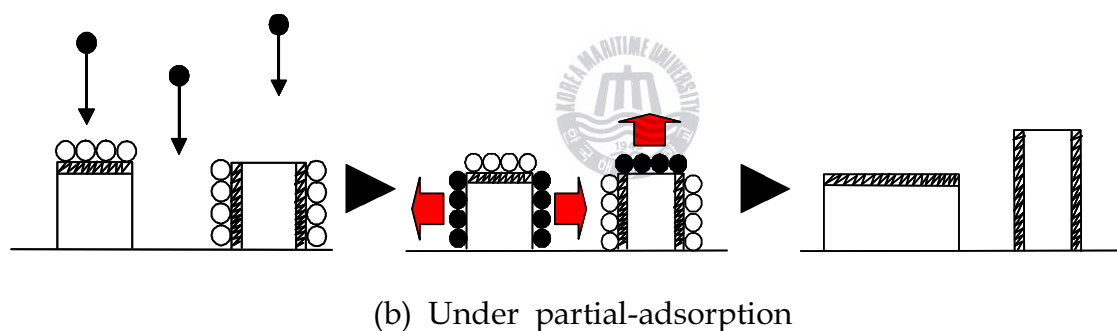
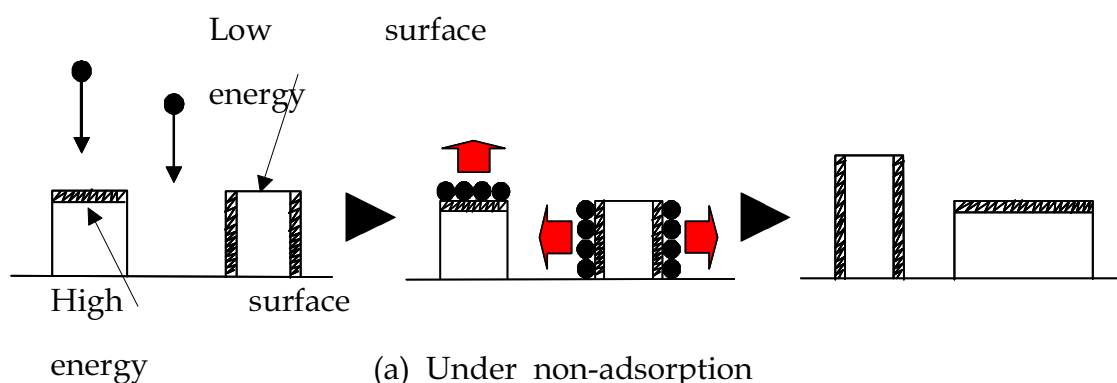


Fig. 2.4 Model of crystal growth of Mg film

Fig. 2.4(b)는 부분 흡착상태(partial-adsorption)로서 잔류가스의 존재와 진공도 조절을 위해 분위기 가스를 도입하고 핵성장 표면에 흡착 인히비터의 영향이 나타난 경우, 먼저 진술한 것과 같이 흡착 인히비터는 표면에너지가 높은 결정면에 우선적으로 흡착된다. 따라서 증착물질이 표면에너지가 낮은 면에 우선적으로 흡착하여 그 면의 핵성장이 이루어지게 된다.

이러한 예는 다음과 같다. 단결정의 구리(FCC)표면에서 아르곤 원자의(111)면에 있는 흡착혼입 확률은 0.14이고, 그것에 대해서 (100)면에 있어서 흡착혼입 확률은 0.22이다. 표면에너지의 높고 낮음은 $\gamma(111) < \gamma(100)$ 이기 때문에 표면에너지가 높은 쪽이 Ar원자를 흡착혼입하기 쉽다는 것을 이 연구에서 알 수 있다. 이 흡착 인히비터의 존재에 의해 표면에너지가 높은 면의 성장속도는 표면에너지가 낮은 면의 성장속도보다 상대적으로 작게 되는 현상이 일어남을 알 수 있다. 따라서 막 표면에 있는 표면에너지가 높은 면의 면적점유율은 표면에너지가 낮은 면의 면적 점유율보다 상대적으로 크게 되고, 표면에너지가 높은 면의 배향성이 높게 된다. 또한 이와 같이 흡착 인히비터가 존재하는 경우 앞의 Fig. 2.4(a)와 비교하여 결정 핵의 발생수가 많게 된다. 이것은 기판표면에 흡착물이 존재하여 결정핵 형성시 표면에너지의 차이가 감소하기 때문에, 결정핵의 생성 자유에너지가 작게 되고, 불균일 핵생성이 일어나기 쉽게 되기 때문이다. 이와 같이 단위면적당 핵생성 밀도가 크게되는 것에 의해 박막의 단면 물포로지도 흡착 인히비터가 없는 경우에 비해서 주상정의 폭이 작게 되고, 수지상의 양상을 보이게 된다. 또한 Fig. 2.4(b)에서처럼 흡착 인히비터가 많기 때문에 결정은 수직으로 성장될 수 없고, 표면에너지가 높은 면을 중심으로 그 면에 새로운 핵발생을 일으키는 핵성장을 시작한다. 이 과정의 반복에 의해 입상정이 되는 경우도 있다. 또한 이들의 결과는 수증기 가스압에 의한 진공증착 알루미늄 박막의 결정배향성과 물포로지의 관계를 조사한 결과와 잘 일치되고 있다. Fig. 2.4(c)는 전흡착상태(total-adsorption)로서 흡착 인히비터의 양이 더욱 증가하고, 불균일 핵생성에 의해 핵생성 밀도가 더욱 증가한 경우이다. 이것은 표면에너지의 이방성에 관계없이 흡착 인히비터량이 각 결정면에 있어서 증대되고, 결정면의 성장이 전부 억제된다. Fig. 2.4 (a) 및 (b)는 결정핵의 성장이 흡

착 인히비터를 흡착 혼입되면서 성장한다. Fig. 2.4(c)는 핵성장하는 에너지보다 핵 발생하는 에너지가 크기 때문에 핵성장은 어렵고 핵 발생이 활발히 진행되어 미립자가 겹쳐진 상태로 된다. 따라서 단면 몰포로지는 미립결정 또는 아몰포스적인 미결정이 되고, X선 회절 피크는 예리하지 않고 부드럽게 된다.

이상 예시한 바와 같이 박막의 성장과정은 열에너지에 의한 원자 이동도와 흡착 인히비터의 영향을 고려하여 결정배향성과 몰포로지의 변화를 통일적으로 평가할 수 있다.

2.3 내식성 코팅막

녹(rust)은 금속의 부식생성물으로써 우리의 일상생활에서 흔하게 볼 수 있다. 대표적으로 철의 경우, 대기나 물 등의 부식환경에 의해 간단히 부식하여 녹이 발생하는 것을 흔히 볼 수 있다. 일반적으로 부식에서 금속을 보호하기 위해서는 부식성의 환경에서 금속을 격리(피복)하는 것이 간단하고, 일반적인 방법이다. 자동차의 도장, 수도관의 도금 등이 그 예이고 오래전부터 사용되어진 방식방법이다. 따라서 최근에 있어서는 플라즈마나 이온 및 레이저를 이용한 박막형성기술 즉, 건식프로세스법이 재료의 내식성을 보호·개선하기 위한 새로운 표면피복법으로 주목받고 있다 [27]-[28].

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

2.3.1 부식의 전기화학적 반응

녹(rust)은 금속이 부식하는 것이고, 부식은 결정격자의 금속이온이 수용액중에

수화이온으로 이동하는 것에 의해 발생한다. 예를 들면 전해질용액에 2개의 전도체 금속(전극)을 연결하여 침지시키면, 하나의 전극에는 화학적인 산화반응이 일어나고, 다른 전극에는 환원반응이 일어난다. 산화반응이 일어나는 전극을 양극, 환원반응이 일어나는 전극을 음극라고하며 전기화학적으로 구별한다. 금속의 부식은 양극에서 발생한다. 즉, 양극반응에서 발생한 금속의 부식생성물이 녹(rust)이 된다.

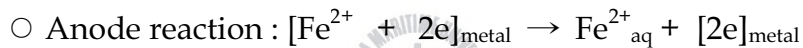
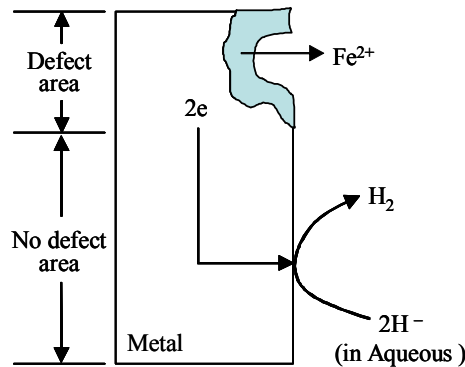
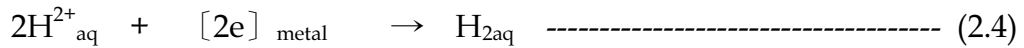
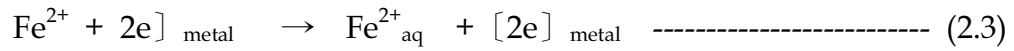


Fig. 2.5 Electrochemical reactions of corrosion

1개의 금속을 전해질 용액에 침적한다고 해도 부식은 동일하게 일어난다. 보통, 금속의 표면에는 많은 불순물이나 결함이 존재하고 있다. 이 불순물이나 격자결함의 부분(불균질부)과 이 이외의 부분(균질부)과의 사이에 양극/음극의 국부전지가 형성된다. 금속표면이 건조하게 있을 때에는 국부전류가 흐르지 않고, 부식도 일어나지 않지만, 표면이 젖어서 양극/음극 사이에 전류가 흐르는 조건이 만족된다면, 이에 동반하는 화학반응에 의해 금속은 부식한다. 예를 들면 염산이나 황산과 같은 산성의 수용액에 철(Fe)을 침지시키면, Fig. 2.와 같이 철은 수소가스를 발생시키고 Fe^{2+} 이온으로써 용출해서, 결국 손실된다. 이 현상은 다음과 같은 두 가지 반응으로써 나타난다.



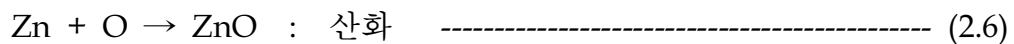
금속내에 전자를 잔류시키는 반응(2.3)이 양극반응(산화반응), 전자를 소비하는 반응식 (2.4)가 음극반응(환원반응)이다. 음극반응으로써는 H^+ 이온의 환원 이외에 O_2 의 환원반응(2.5)이 있다.



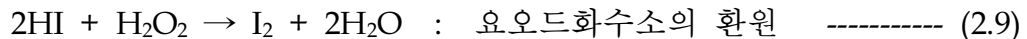
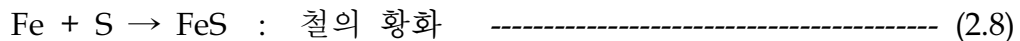
또한 그 외의 산화제가 존재하는 경우는 이들의 환원반응이 일어난다. 양극반응에 의해 용출한 Fe^{2+} 는 용액의 pH에 따라 적정량으로 수화이온 $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ 로써 안정화해서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 등의 이른바 녹(rust)으로 변화한다.

2.3.2 산화와 환원

어느 물질의 표면에서 O와 혼합하는 과정을 산화라고 하고, 반대로 산화물에서 O를 빼앗아 가는 과정을 환원이라 한다^[29].



그러나, 더욱 일반적으로는



등의 O이외의 비금속원소와의 결합이나 H의 이탈도 산화 중에 포함시키고 있다. 이것은 일반적으로 말하면 그 원소의 원자가의 증가이다. 산화된 원소가 이온결합을

하는 경우를 보면 원자가의 증가라는 것은 그 원소의 원자에서 빼앗기는 전자의 수가 증가하는 것이 된다. 따라서 산화는 원자에서 전자를 빼앗기는 과정이라고 볼 수도 있다. 또 환원은 그 반대의 과정이라고 볼 수가 있다.

금속표면에 흡착한 산소분자의 피복율이 높아지면 금속원자와 산소원자 사이에 명확한 결합 즉, 금속의 산화가 생성된다. 이러한 표면산화에 관한 반응기구는 우선, 제 1 원자층의 산화가 끝나면 거의 흡착한 산소가 금속 안의 자유전자를 양자역학적 터널링(tunneling) 효과에 의해서 받아들여 산소는 음이온이 되고, 이 음이온에 의한 강한 국부 전기장에 의해 금속 양이온이 금속 안에서 표면으로 빠져나와 산소원자와 결합한다. 즉, 2층째의 산화층이 생성된다. 이와 같은 반응이 연속적으로 발생하여 산화층이 점차 두꺼워져 그 이후의 산화를 방해하는 작용을 할 때가 있는데, 이와 같은 경우 산화물은 보호적(protective)이라 한다. 산화에 의하여 금속표면에 생긴 산화물층을 스케일(scale)이라 부르나 약 3,000 Å 이하 두께의 산화물층은 산화막(oxide film)이라 부르고 있다.

금속의 산화현상은 산화로 생긴 산화물의 성질에 따라 대단히 다르다. 산화물이 금속에 밀착하지 않고 이탈할 때나 금속에 산화물이 생길 때 용적이 감소할 때는 산화물은 금속표면을 완전히 덮을 수가 없으므로 금속표면은 계속하여 산화가 진행하게 된다.

금속에 산화물이 형성될 때의 용적변화는 다음 식으로 결정된다.

$$\text{용적비} = \frac{\frac{M}{D}}{\frac{m}{d}} = \frac{Md}{mD} \quad \text{-----} \quad (2.10)$$

• M : 산화물의 분자량

• D : 산화물의 밀도

• m : 금속의 원자량

(산화물 1분자 중에 2개 이상의 금속원자를 품을 때는 그 합)

• d : 금속의 밀도

Table 2.2는 금속이 산화할 때의 용적비이다. 이 값이 1보다 작을 때는 산화물 층은 다공질의 것이 되어 금속표면을 완전히 덮을 수는 없다.

Table 2.2 The rate of capacity for metal and oxide

Metal	Oxide	Md/mD	Metal	Oxide	Md/mD
Mg	MgO	0.85	Mn	Mn ₂ O ₃	1.75
Al	Al ₂ O ₃	1.38	Fe	Fe ₃ O ₄	2.10
Zn	ZnO	1.41	Fe	Fe ₂ O ₃	2.16
Ni	NiO	1.64	Mo	MoO ₃	3.01
Cu	Cu ₂ O	1.71	W	WO ₂	3.50

이와 같이 산화막이 보호적이 아닐 때는 산화막의 성장속도는 금속표면에서의 산화반응속도에 따라 결정된다. 따라서 일정온도에서는 다음과 같이 표시된다.

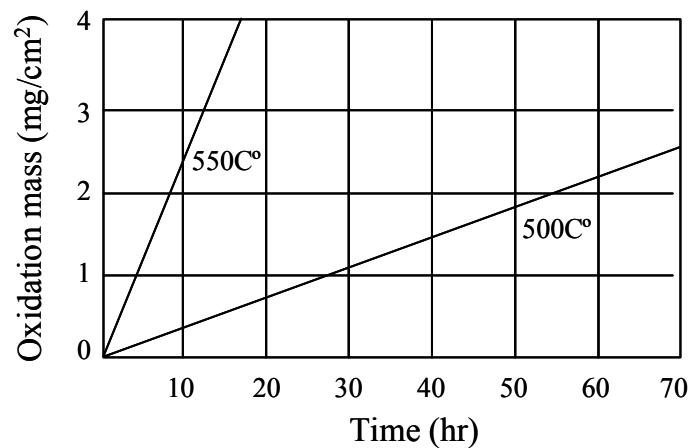


Fig. 2.6 Oxidation of Mg(atmosphere : O₂)

$$\frac{dx}{dt} = A \quad \therefore x = A t \quad \text{-----} \quad (2.11)$$

· x : 산화막의 두께, t : 시간, A : 상수

산화의 진행도는 시험편의 중량증가를 측정하여 단위면적당의 중량증가로 표시하는 일이 많다. 그 값은 산화막의 두께의 증가에 비례하므로 산화증가량을 W 라 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$W = A' t \quad \text{-----} \quad (2.12)$$

결국 산화는 시간에 대하여 직선적 관계가 된다. 이것을 산화의 직선법칙이라 한다. Fig. 2.6에 이러한 형태로 산화가 진행되는 Mg이나 알칼리금속 중 Mg의 산화 시간에 따른 중량변화 그래프의 예를 나타내었다.

다음에 산화막이 보호적인 경우에는 O와 금속의 원자가 이 산화물층을 확산하지 않으면 서로 접촉할 수 없다. 이 때의 반응은 Fig. 2.7에 나타낸 바와

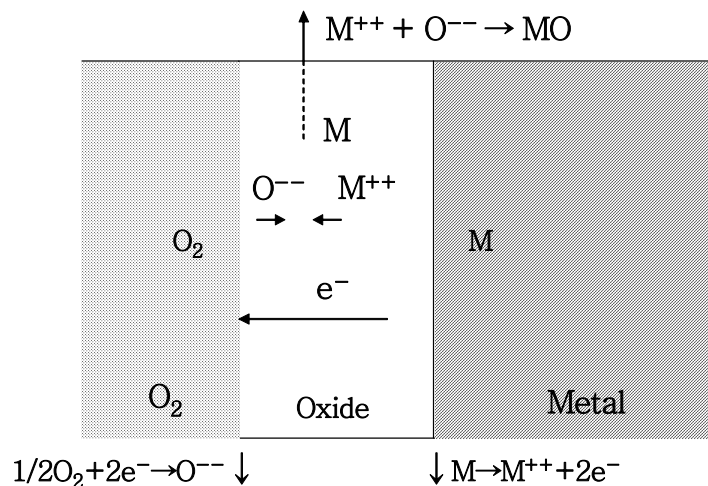


Fig. 2.7 Oxidation of metal across the oxide film

같이 산화물과 금속의 계면에서 금속원자는 전자를 잃어 이온화되고 산화물층은 통하여 표면으로 확산한다. 한편 이온화로 유리된 전자는 산화물층을 통하여 표면에 이르고 여기에서 산소원자의 이온화를 돕는다. 이 산소이온은 산화물층의 표면근방에서 확산하여 온 금속이온과 결합하여 산화물을 형성한다.

이때에 산화막의 성장속도는 산화물층 내의 금속 또는 산소이온의 확산속도에 의하여 지배된다. 이온의 확산은 층내의 이온의 농도구배에 비례한다. 평형상태에서는 산화막 양측의 계면에서 이온의 농도차는 일정하다. 산화막 내의 이온농도변화를 직선적으로 생각하면 층내의 이온농도구배는 양계면에서의 이온농도차를 막의 두께로 나눈 것이 된다(Fig. 2.8 참조). 따라서 다음과 같이 표시할 수 있다.

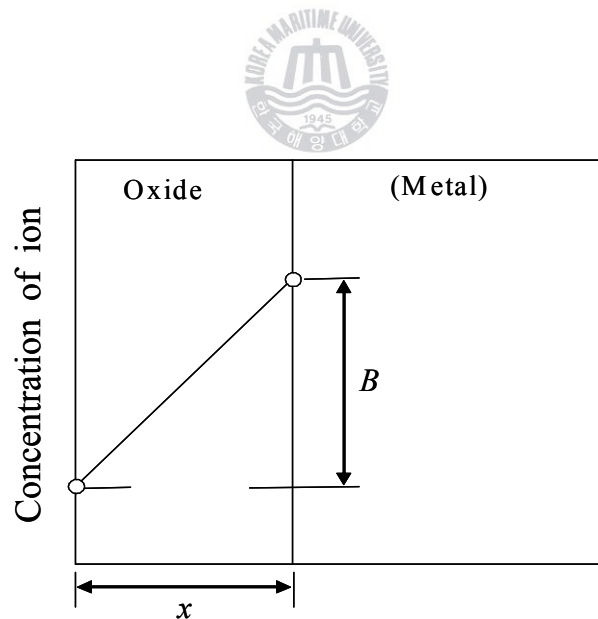


Fig. 2.8 Concentration of metal ions in the oxide film

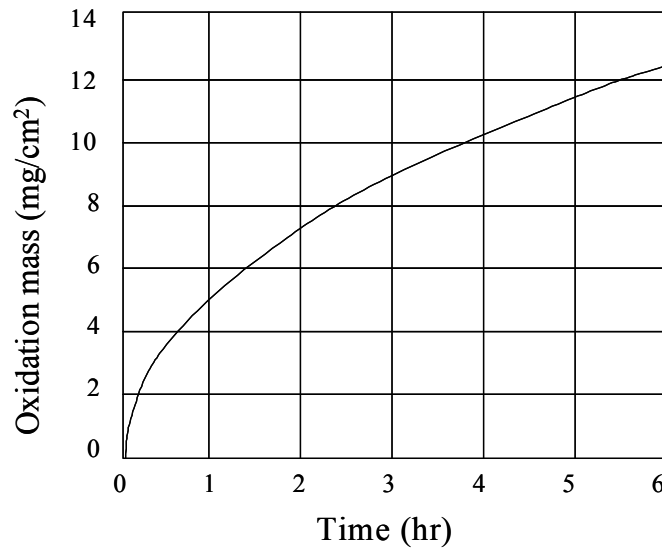


Fig. 2.9 Oxidation of Cu (atmosphere : air)

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

$$x^2 = Ct \quad \text{-----} (2.13)$$

x : 산화막의 두께, t : 시간, B, C : 상수

산화증가량으로 나타내면

$$W^2 = C't \quad \text{-----} (2.14)$$

즉, 산화는 시간의 평방근에 비례하는 관계가 된다. 이것을 산화의 포물선법칙이라 부른다. 대개의 금속은 고온에서 이러한 형태의 산화를 한다. Fig. 2.9는 Cu의 산화의 시간에 따른 중량변화를 나타낸 것이다. 그러나 이러한 형태의 산화에 속하는 경우라도 계면의 반응속도가 확산속도보다 늦을 때 또는 산화물이 취약하여 산화물 형성 때의 체적변화로 생기는 응력에 견디지 못하고 산화막이 위의 식 (2.13), (2.14)의 상수 C 및 C' 는 온도에 따라 변화한다. 그 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$C = De^{-Q/RT} \quad \text{-----} \quad (2.15)$$

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

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

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



2.3.3 코팅막의 내식성과 환경차단성

TiN, TiC 등의 비산화물 세라믹에 대해 가장 부식성이 강한 산은 HNO₃와 같은 산화능력이 큰 산이다. 예를 들면 TiN의 경우, HCl에 대해서는 비등점까지 견디지만, HNO₃에 대해서는 실온에서도 내식성을 나타내지 않는다. 따라서 실사용 환경에 적합한 코팅막의 선택이 중요하다는 것을 알 수 있다^{[30]-[31]}.

피막자체의 내식성이 아무리 우수하다고 해도 피막의 결함이 존재하므로 그 결함부를 통해 부식매체가 소지에까지 도달한다면, 결함부를 양극로써 부식이 발생한다. 부식반응에 대해서 양극반응과 음극반응은 보통 균형을 이루는 상태에 있다. 따라서 피복막이 캐소드로써 반응하는 경우, Fig 2.10에서 나타나는 바와 같이 결함부의 부식(양극반응)속도는 일반적으로 양극부에 비해서 면적이 큰 음극부에 의해 가속되는 즉, 음극/양극 면적비에 대응하여 가속된다. 전도성피막을 사용한 방

식의 어려움이 여기에 있다.

또한 피막은 CVD법에는 열평형 혹은 이것에 가까운 상태로 형성되는 것이 많지만, PVD법에 의해 형성한 피막은 다수의 결함을 가지며, 내식성(환경차단성)을 나타내지 않는 것이 많다. 그러나 막의 적층화나 형성 조건 등을 연구하는 것에 의해, 환경차단성이 우수한 PVD막을 얻는 것은 가능하다.

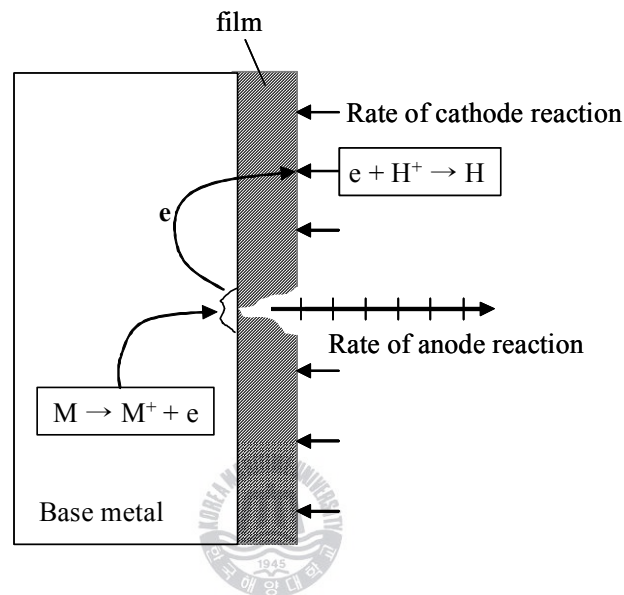


Fig. 2.10 Schematic of corrosion reaction of coating film's defect

보통, 드라이 코팅막은 얇을수록 모재에 이르는 결함을 많이 함유하는 것에서, 환경차단효과를 상승시키기 위해서는 두꺼운 막이 필요하다. 그러나 피막을 두껍게 한다면 처리시간의 연장, 피막의 균열, 박리 등의 문제를 남기는 것에서 보통 $1 \sim 3 \mu m$ 혹은 그 이하의 얇은 막으로써 충분한 환경차단성을 가질 필요가 있다.

제 3 장 실험 방법

3.1 실험장치 및 박막 제작 조건

3.1.1 실험 장치

본 실험에서는 PVD 방법을 이용하여 Zn-Mg 합금 박막을 제작하였다. 진공 챔버(chamber)내를 진공펌프를 사용하여 배기한 후 저항가열코일을 가열하여 증착하고자 하는 금속을 증발시켜 기판상에 증착시키는 방법이다.

Fig. 3.1에 진공증착 장치의 개요도를 나타내고 있다. 장치의 구성은 크게 진공형성 장치, 증발원, 기판홀더 등으로 구성되어 있다. 먼저, 진공 형성 장치에는 진공 챔버 내를 10^{-3} Torr까지 배기시킬 수 있는 로터리 펌프(rotary pump)와 10^{-6} Torr까지 배기할 수 있는 오일 확산 펌프(oil diffusion pump)를 갖추고 있다. 진공형성 시 진공계측 게이지는 대류게이지(convectron gauge, 10^{-3} Torr)와 이온게이지(ionization gauge, $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torr)로 구성되어 있다. 증발장치로는 Ta(탄탈) 필라멘트에 의한 전기저항 가열방식을 사용하며, 가열전원은 0~300 V의 전압을 공급할 수 있게 설계되었다.

3.1.2 시험편의 준비

본 실험에서 Zn-Mg 합금 박막을 제작하기 위해 사용한 증발금속은 순도 99.99%의 증발용 Zn과 Mg을 사용하였다. 기판은 자동차, 가전기기, 가구, 사무용품, 차량, 건축 등에 직접 사용되거나 아연, 알루미늄, 주석, 크롬 등의 도금용 원판으로 널리 이용되는 냉간압연강판(SPCC : JIS G3141)을 이용하였다. Table 3.1에 증발금속으로 사용한 증발용 Zn, Mg 및 기판으로 이용된 Fe의 화학조성을 나타내었다.

모든 조건에서 사용된 기판은 연마지(emery paper) #400, #600, #800, #1,200, #1,500 및 #2,000번을 이용하여 순차적으로 표면을 연마하고, $0.3 \mu\text{m}$ 알루미늄 파우더(Al_2O_3)로 경면연마를 실시하였다. 그리고 이 경면 연마한 시험편들을 진공 챔버에 장착하기 전, 표면에 흡착된 유분 및 이물질의 제거를 위해 아세톤에서 20분

간 초음파세척을 행하였다. 그 후 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)으로 표면을 세정한 후 습기를 제거하여 진공 챔버 내에 설치하였다.

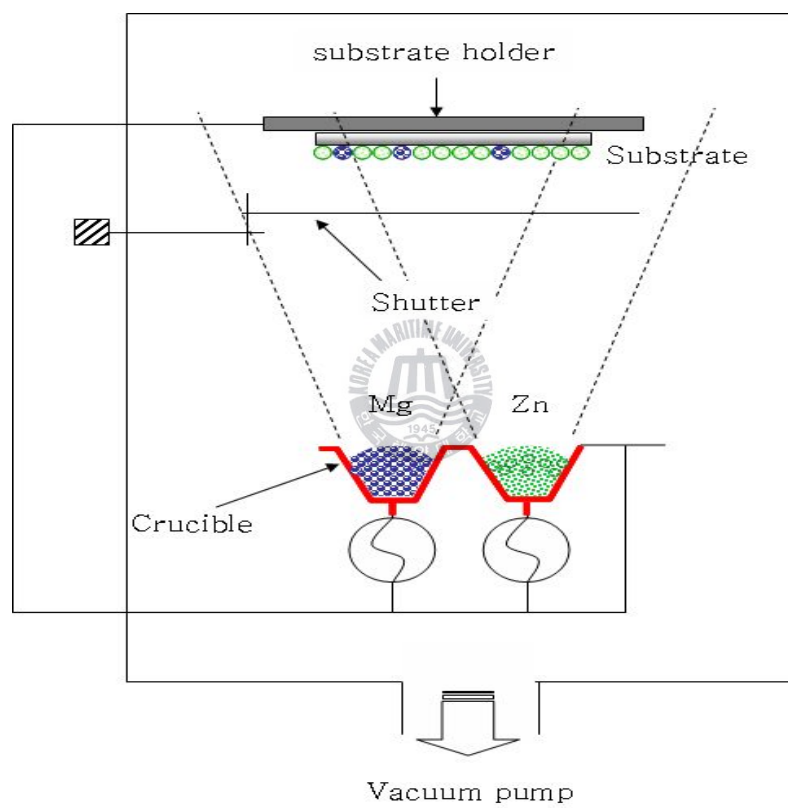


Fig. 3.1 Schematic diagram of vacuum evaporation apparatus

Table 3.1 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen

(a) Evaporation metal : 99.99 % Zn

Element	Cd	Fe	Pb	Sn	Zn
PPM	<20	<5	<30	<10	Balance

(b) Evaporation metal : 99.99 % Mg

Element	Mn	Al	Fe	Si	Ca	Cu	Na	Mg
PPM	<20	<10	<5	<5	<5	<5	<5	Balance

(c) Substrate specimen : Fe

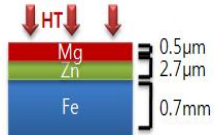
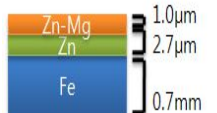
Element	C	Si	Mn	P	S
mass %	0.0001	0.001	0.001	0.0001	0.0001

3.1.3 Zn-Mg 합금 박막의 제작 조건

3.1.2절과 같이 준비된 시험편을 진공 챔버 내에 장착하고, 증발 금속을 도가니에 채워 가열코일 내에 설치한다. 그 후 진공 챔버를 밀폐하고 진공형성을 위한 배기를 시작하였다. 진공의 형성은 2×10^{-3} Torr까지 우선 로터리 펌프를 이용하여 배기한 후, 약 40분 이상 충분히 예열된 오일 확산 펌프를 이용하여 2×10^{-6} Torr 까지 용기 내를 충분히 배기하였다. 이때 아르곤 가스를 약 7.0×10^{-1} Torr까지 도입시키고, 기판과 증발원 사이에 - 400V의 바이어스 전압, -150 V의 이온화 가속전압, 20 A의 이온화 필라멘트 전류를 인가함으로써 아르곤 원자의 이온화를 촉진시켰다. 이때 형성되는 Ar^+ 이온을 이용해 이온 붐바드먼트 클리닝(ion bombardment cleaning)을 20분간 실시하였다. 이온 붐바드먼트 클리닝이 끝난 후에는 다시 진공 용기를 2×10^{-6} Torr까지 충분히 배기시켜 이온 붐바드먼트 클리닝에 의해 기판에서

떨어져 나온 이물질과 이온 아르곤 가스를 제거해 주었다. 그 후, 제작 조건에 따라 Zn-Mg 합금 박막 코팅을 실시하였다. 여기에서 전 조건 증착 시 증발원 가열 전압은 100V, 이온화 가속전압은 -150V, 이온화 필라멘트 전류는 20A로 일정하게 하였으며 제작 후 연속 소둔 모사장치(복사가열 방식)를 사용 하여 조건 온도에서 약 3초간 합금화 열처리를 실시하였다. Table 3.2에 Zn-Mg 합금 박막의 제작조건을 나타내었다.

Table 3.2 Deposition conditions of Zn-Mg alloy thin films

Conditions Substrates	Deposition Material	Mg contents (wt.%)	Temperature of heattreatment(°C)	Gas	Gas press.	Schematic diagram
Fe+EG steel (electro galvanized steel) (Zn:2.7μm)	Mg (0.5μm)	-	250	Ar	5×10 ⁻²	
			270			
			290			
			310			
			330			
Fe	Zn+Mg (1μm)	5		Ar	5×10 ⁻²	
		10				
		15				
		20				
		25				
		30				
Fe+Zn (electro galvanized steel) (Zn:2.7μm)	Zn, Mg (1μm)	5		Ar	5×10 ⁻²	
		10				
		15				
		20				
		30				

3.2 Zn-Mg 합금 박막의 특성 분석 및 평가

3.2.1 조성원소 분석

본 실험에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 조성원소를 분석은 주사형 전자현미경 (SEM, Scanning electron micro-scope, HITACH S-4200)에 부착된 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy) 에 의해 실시하였다.

3.2.2 GDLS 성분 분포 분석

제작된 Zn-Mg 합금 코팅막의 깊이 별 각 원소의 분포(profile)에 대해서는 GDLS(GDS) 분석법을 사용하였다. GDLS 분석법이란 진공중 아르곤 이온을 글루 방전 시키면 아르곤 이온이 시험편 표면에 충돌하여 상당한 에너지가 시료를 구성 하고 있는 원자에게 전달되어 들뜬 상태의 원자와 이온들이 방출하게 된다. 이와 같이 들뜬 상태의 원자에서 발생하는 빛을 분광기로 분석하는 방법이 GDLS 분석 법이다. 이 분석법은 주로 코팅된 표면처리 강판의 조성 성분과 깊이 방향으로의 분석에 매우 유용한 방법으로 사용되고 있다.



Fig. 3.2 Photograph of glow discharge atomic emission spectrometer

3.2.3 몰포로지 분석

본 실험에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 표면 몰포로지(morphology) 관찰을 위해 **Fig. 3.2**에 나타낸 바와 같이 주사형 전자현미경(HITACH : S-4200)을 사용하였다. 20 kV의 가속전압을 주사하여 여러 가지 배율로 확대하며 조직관찰을 하였다.



Fig. 3.2 Photograph of scanning electron microscope apparatus

3.2.4 합금막의 결정 구조 분석

본 실험에서 제작한 박막의 표면 합금 성분을 검출하기 위해서 X선 회절장치를 이용하였다. X선 회절장치로는 **Fig. 3.3**에 나타낸 바와 같이 Bruker AXS D8 Advance를 사용하였고, 회절에 사용된 X선은 Cu $\text{K}\alpha$ 로 측정하였으며, X-ray 관의 전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였다. 또한 필터는 K- β 를 이용하였고, 주사속도는 0.02 deg./min, 2θ 값의 범위는 20° 에서 80° 로 측정하였다.



Fig. 3.3 Photograph of x-ray diffraction apparatus

3.2.5 전기화학적 내식 특성 평가



1) 전기화학적 분극 시험

Zn-Mg 합금 박막의 시험편 등은 전기화학적 가속부식시험방법의 하나인 양극분극특성평가를 실시하였다. 측정용 Potentio-stat는 미국 Gamry instrument사의 CMS 100 종합 부식시험시스템을 사용하였다. Fig. 3.4와 Fig. 3.5는 각각 본 실험에 사용한 분극장치의 모식도와 실물도를 보이고 있다. 분극전지(polarization cell)는 Fig. 3.5에 나타내는 바와 같이 시험편인 작동전극(working electrode)과 백금 대전극(counter electrode)이 서로 양극과 음극이 되고 은/염화은 기준전극(SSCE)이 연결되는 3전극계로 구성하였다. 이때의 주사속도(scan rate)는 1.0 mV/sec로 하였고, 인가 전압은 -0.02 V에서 1.2 V까지하여 측정하였다. 분극용 시험편은 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 를 노출시키고, 그 외의 부분은 수지로 피복-절연시켜 제작하였다.

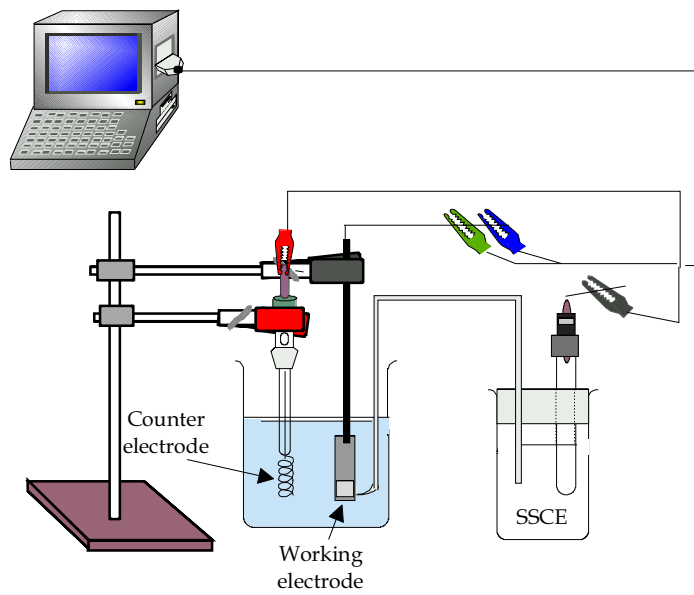


Fig. 3.4 Schematic diagram of potentiostat apparatus

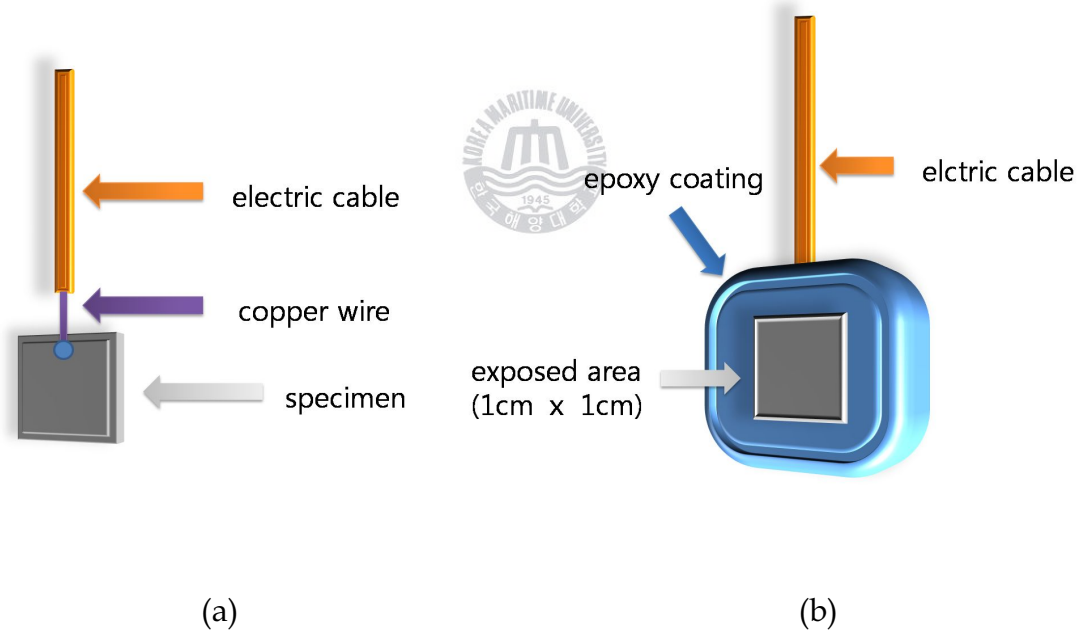


Fig. 3.5 Photograph of potentiostat apparatus

2) 침지 자연 전위 실험

합금 박막의 희생양극적 내식 특성을 연구하기 위해 3% NaCl 용액에 침지시켜 자연전위(부식전위, E_{corr})를 측정하였다. Fig. 3.6은 자연 침지 실험을 위한 시험편 제작 모식도를 나타낸다. 그림과 같이 적당한 크기($20 \times 20 \text{ mm}$)로 절단 된 시험편에

구리전선을 연결하고, 1cm^2 을 제외한 나머지 표면을 에폭시 수지로 마스킹(masking)하여 전기적으로 차단하여 시험편을 제작하였다. 이와 같이 제작된 각 코팅 시험편은 Fig. 3.5와 같이 상온 20°C 에서 3% NaCl 용액 중 박막 표면의 1cm^2 면적을 노출시켜서 침지시간에 따른 부식전위(E_{corr})의 변화 거동을 측정하였다. 측정을 위한 기준 전극(reference electrode)에는 은-염화은 전극(silver-silver chloride electrode ; Ag/AgCl, SSCE)이 사용되었다. 염수 중 침지 시간에 따른 전위 거동을 관찰함으로써 Zn-Mg 합금 박막의 부식거동을 실험적으로 분석하였다.



(a) Before epoxy coating,

(b) After epoxy coating

Fig. 3.6 Schematic diagram of specimen for corrosion potential measuring in 3% NaCl solution



Fig. 3.7 Experimental photographs of corrosion potential measuring in 3% NaCl solution



3) 염수 분무 시험

본 연구에서는 전술한 분극 및 자연전위 실험과 더불어 도금 강판 및 강구조물의 내식성 시험으로서 일반적으로 많이 사용되고 있는 염수 분무 시험에 의해서도 Zn-Mg 합금 박막의 내식성을 확인-검토하였다. 염수분무 시험의 공시기간은 1, 4, 7, 8, 9, 10일을 기본으로 하고 각 공시시간에서 표면상태를 육안 관찰하고 사진 촬영을 실시하여 공시시간 별 시험재의 내식성을 파악하였다.

또한 $30 \times 70 \times 1.0(t)$ mm 강판에 열처리 Zn-Mg 합금 박막 시험편을 제작한 후 염수 분무기 내에 안착시켜 적녹 발생 시기 및 상태를 관찰 조사하였다. Fig. 3.9는 염수분무 시험재의 크기 및 형상을 나타낸다. 여기서는 강판의 부식촉진 성능 평가 시험방법 중 단기간에 강판의 내식성을 평가할 수 있는 염수분무 시험방법(KS D 9502, 도금의 내식성 시험방법)을 적용하였다. Table 3.3 은 KS D9502에 의한 염수 분무 시험조건을 나타낸다. 시험은 2개월간 실시하였다.

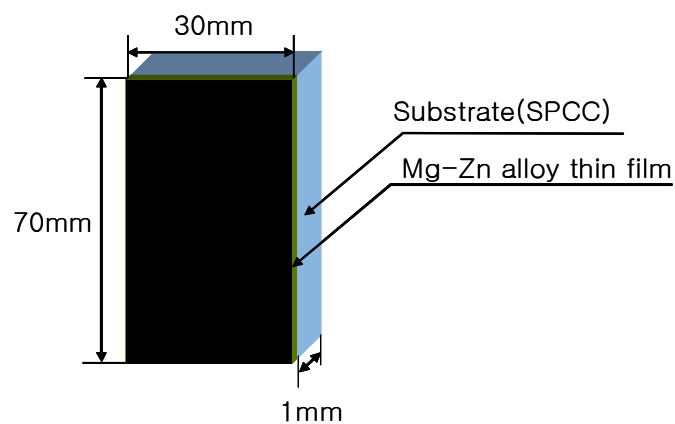


Fig. 3.8 Schematic diagram of Zn-Mg thin film specimen for salt spray test

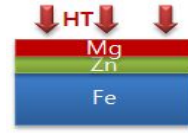


Table. 3.3 Conditions of Salt spray test (KS D 9502)

Items	Unit	Conditions
Salinity	w/v %	5.0
Temp Range in chamber	℃	35±2
pH		6.5~7.5
spray pressure	kgf/cm ²	0.7~1.8
spray amount	ml/80cm ² /h	1.0~2.0

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 EG+PVD(Mg) +열처리 Process에 의해 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 내식특성

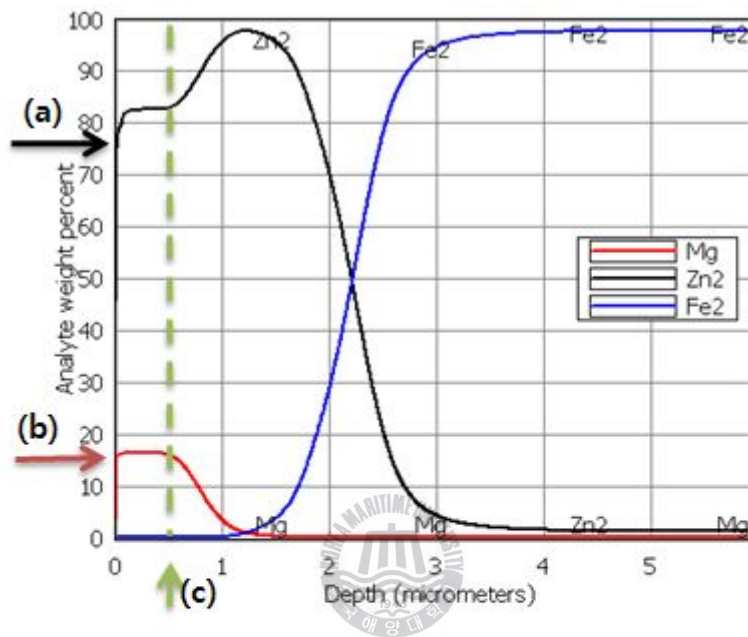


열처리 온도가 표면 물포로지(morphology)에 미치는 영향을 관찰하기 위해 일반적으로 사용되고 있는 주사형 전자현미경(SEM, Scanning electron micro-scope, HITACH S-4200) 장비를 사용하여 관찰하였다. 열처리 온도에 따른 표면의 합금 성분의 검출 및 단면 깊이에 따른 Zn, Mg의 성분 분포 변화를 알기 위해 각각 XRD 및 GDLS 분석장비를 통하여 관찰 하였다. 그 결과는 다음과 같다.

4.1.1 재료 구조 변화 분석

1) 성분 분포 분석(GDLS) 결과

Zn-Mg 합금박막의 깊이에 따른 성분 분포 및 합금화 정도를 파악하기 위해 GDLS 분석을 실시하였다. Fig. 4.1 은 GDLS분석에 의해 표시된 예이며 Zn-Mg 시험재에 대한 정보를 나타냈다. (a)흑선과 (b)적선은 각각 표면에서부터 깊이 방향으로의 Zn 및 Mg원소 함량을 나타낸다. 열처리하기 전 소재 표면에 다량 존재하던 Mg이 열처리 후 합금화 및 고용화 되는 과정을 거쳐 깊이 방향으로의 침투정도를 알 수 있다.



(a) Zn contents on surface

(b) Mg contents on surface

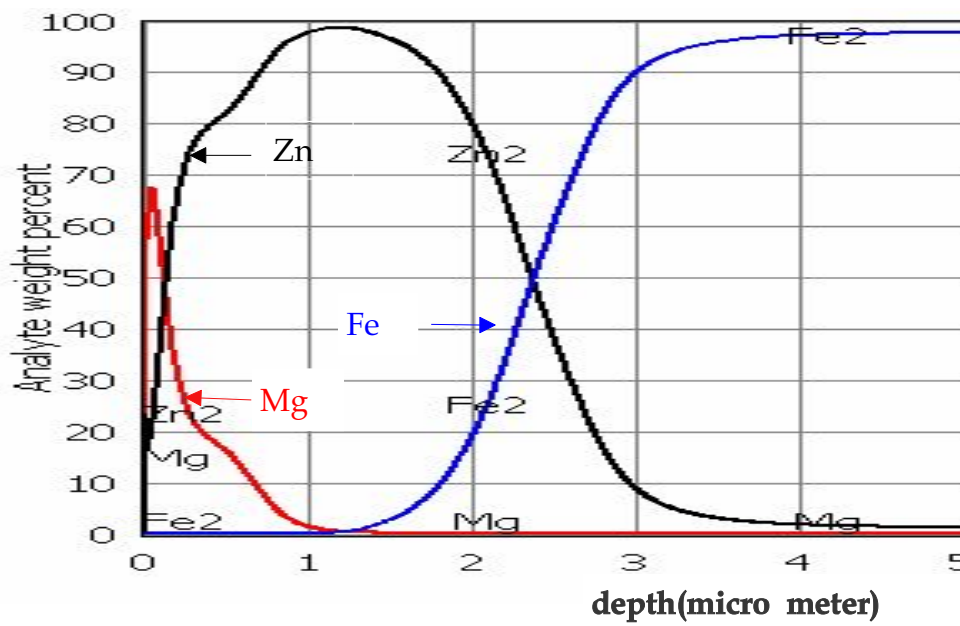
(c) Depth of Mg penetration
before decreasing

Fig. 4.1 Sample of GDLS analysis

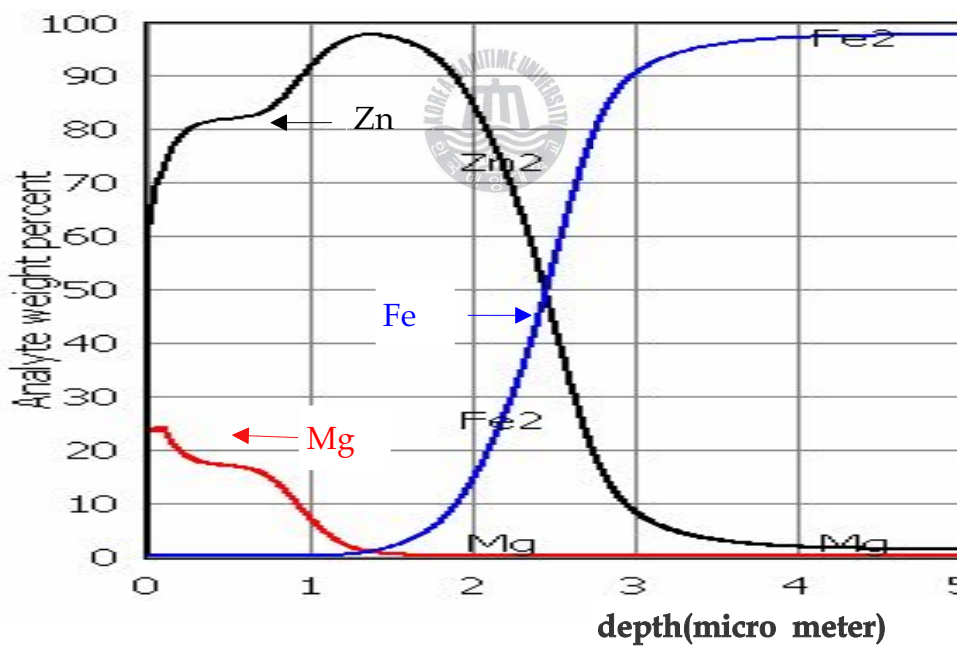
Fig. 4.2는 열처리 온도 250~330℃에서의 Zn-Mg 합금 박막의 GDLS 분석 결과를 나타낸다. 이 그래프를 바탕으로 각각의 표면 Mg, Zn 함량, 감소 전까지의 Mg 침투 깊이를 Fig. 4.3, 4.4 및 4.5에 각각 정리하였다.

Fig. 4.2의 열처리 온도 250℃ 경우의 그래프를 보면, 표면에서의 Mg 함량(적색 실선)이 약 68%로 높게 나타난 반면 Zn 함량(흑색 실선)이 약 17%로 낮게 나타났다. 반면 열처리 온도 270, 290, 310 및 330℃ 그래프의 경우는 상대적으로 250℃ 그래프에 비해 표면 Mg 함량은 15~25%로 낮게 Zn의 함량은 65~80%로 높게 나타났다. 이것은 Fig. 3.4와 Fig. 3.5를 통해 보다 명확히 알 수 있다. 열처리 온도가 의한 표면 Mg의 깊이 방향으로 합금화 및 고용화를 통해 깊이 방향으로 침투 확산에 영향을 주고 있음을 의미한다. 여기서 열처리 온도 250℃의 경우는 상대적으로 낮은 열처리 온도로 인해 표면의 Mg 깊이 방향으로 침투하지 못하고 표면에 다량 존재하게 된다. 반면 그 이상의 온도 270~330℃의 경우의 막에서는 Mg이 충분히 깊이 방향으로 침투 하여 하부에 있는 Zn 성분과 더불어 합금화 및 고용화가 이루어진 것으로 사료된다.

한편, 깊이 방향으로 침투한 Mg이 합금화 및 고용화를 이루며 일정비율 존재하는 영역의 두께 즉, Fig. 4.1의 (C) 점까지의 두께가 합금 박막으로서의 기능을 충분히 수행할 수 있는 영역이라 사료된다. 그 온도 영향에 따른 Mg 침투 깊이는 Fig. 4.5에 정리하였다. 이 그래프에서 나타낸 바와 같이 열처리 온도 230℃에서는 합금화가 이루어지지 않아 아주 좁게 나타났지만, 270, 290, 310℃는 충분한 열처리 효과로 깊게 나타났다. 그러나 열처리 온도 330℃에서는 좁게 나타났다는 것을 알 수 있다. 이것은 새로운 합금상의 출현이 합금화 및 고용화에 특수한 영향을 주었기 때문이라고 사료된다. 이것은 다음 2) Zn-Mg 합금박막의 성분분석 결과를 통해서 확인가능 하였다.

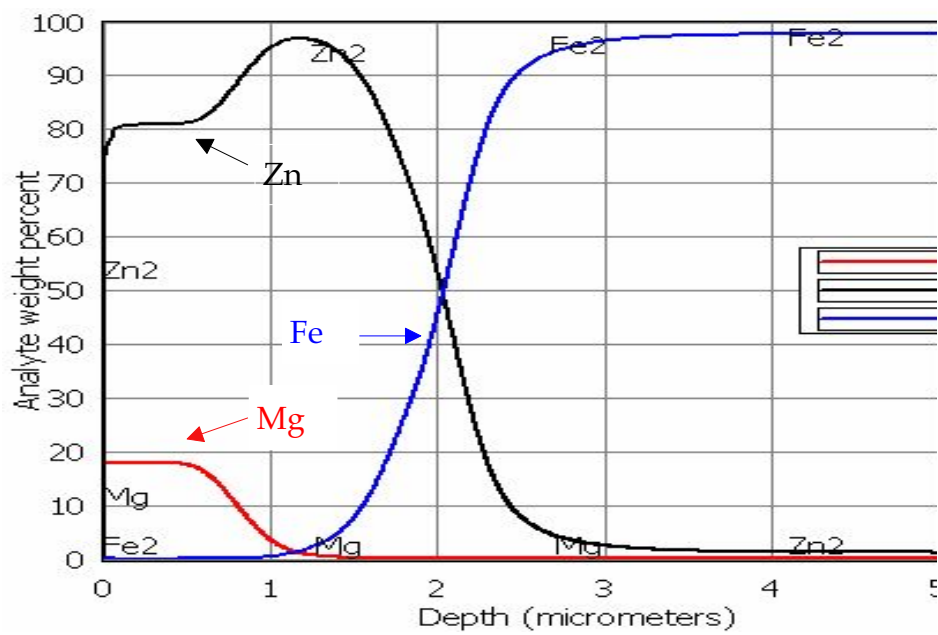


(a) Temperature of heat treatment : 250°C

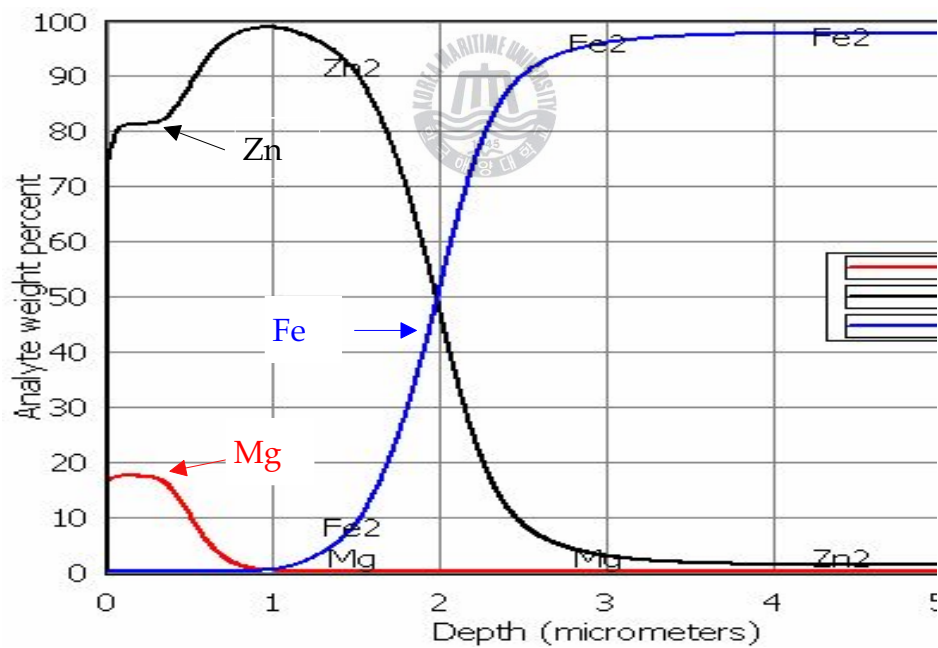


(b) Temperature of heat treatment : 270°C

Fig. 4.2 GDLS graphs of Zn-Mg thin film

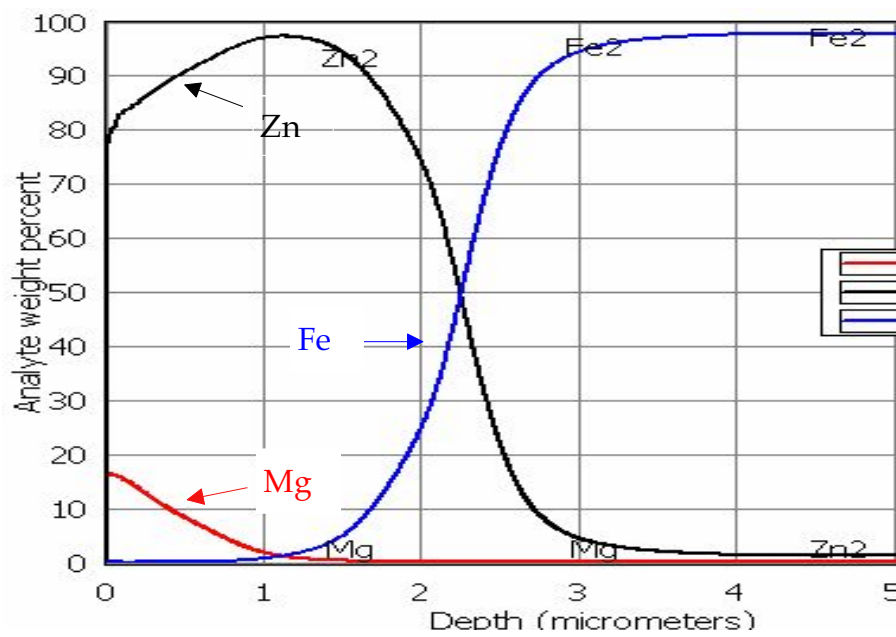


(c) Temperature of heat treatment: 290°C



(d) Temperature of heat treatment : 310°C

Fig. 4.2 (To be continued)



(e) Temperature of heat treatment: 330°C

Fig. 4.2 (To be continued)



Fig. 4.3 Mg contents on surface of Zn-Mg thin film by GDLS analysis

Fig. 4.4 Zn contents on surface of Zn-Mg thin film by GDLS analysis



Fig. 4.5 Depth of Mg penetration before decreasing

2) 성분 분석(XRD) 결과 분석

열처리 온도에 따른 Zn-Mg 합금 박막의 성분 분석을 위해 X선 회절 장치인 Bruker AXS D8 Advance 를 사용하여 측정하였다. 4.1.1의 1)에서 서술 한 것과 같이 GDLS를 통한 성분분석으로는 어떠한 합금상이 생성 되었는지 알 수 없다. 그러므로 여기서는 X선 회절 장치를 통해 열처리 온도로 인해 생성되는 합금 성분을 조사하여 보았다.

Fig. 4.6에서 열처리 온도에 따른 합금 박막의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 열처리 온도 250~310°C 조건에서 제작한 Zn-Mg 합금박막에서는 주로 $MgZn_2$ 의 합금상이 나타났다. 한편, 열처리 온도 330°C 경우에는 $MgZn_2$ 는 물론 Zn과 Fe의 합금상인 $FeZn_2$, $FeZn_{8.87}$ 과 Mg과 Zn의 합금상인 Mg_2Zn_{11} 이 추가로 형성됨을 확인 하였다. 여기서 Mg_2Zn_{11} 합금 상의 존재는 GDLS 분석 시 박막의 깊이 방향으로의 균일한 분산-분포를 저해시킨 요인으로 생각된다. 본 실험조건에서는 단지 표면에서만 열처리 온도에 의해 Mg, Zn의 합금화를 촉진된 것으로 사료된다.



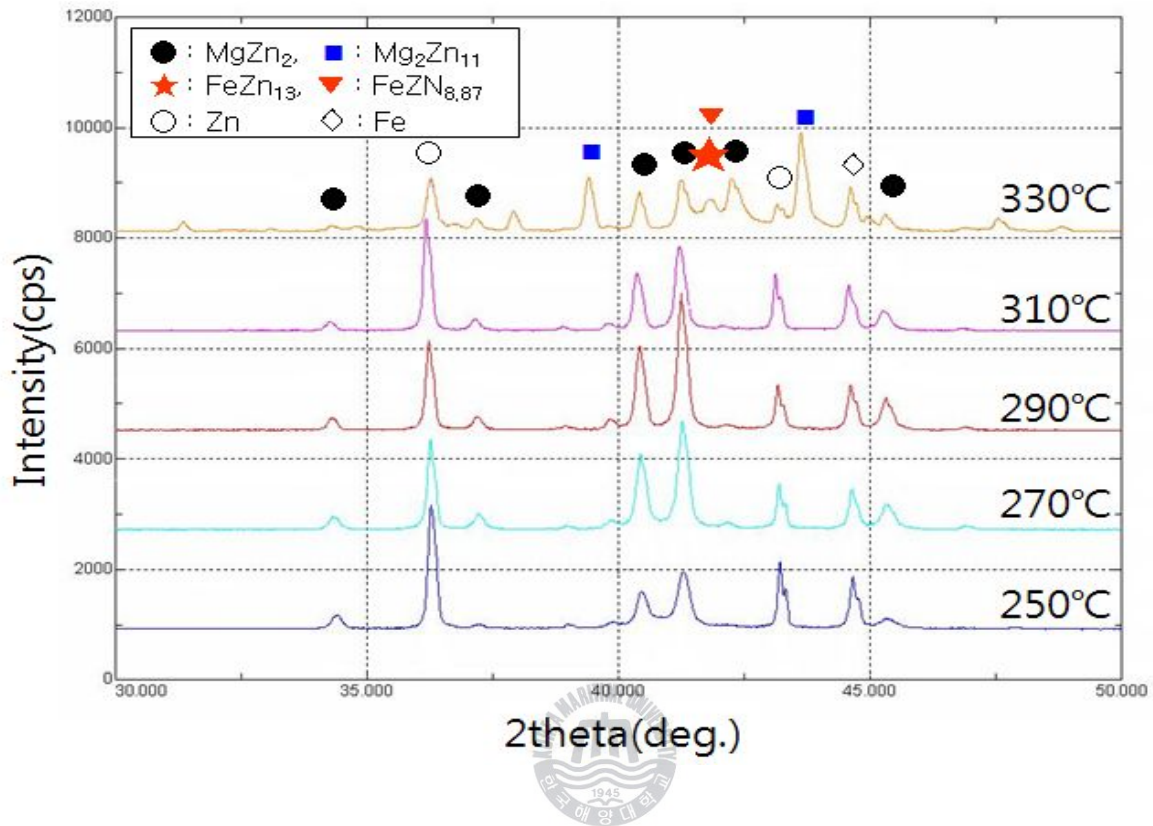


Fig. 4.6 X-ray diffraction patterns of Zn-Mg thin films at various heat-treatment temperatures

3) 몰포로지(Morphology) 분석 결과

Fig. 4.7은 전술한 바와 같이 여러 가지 열처리 온도조건에 따라 제작한 Zn-Mg 합금 박막 표면 몰포로지에 대한 주사현미경 관찰 사진을 나타낸다. 열처리 온도 250°C에서 제작한 박막의 경우에는 합금화 현상이 적어 박막 표면이 전체적으로 굴곡이 작고 다소 평평한 형상을 나타냈다. 또한, 270~310°C에서 제작한 막의 경우는 일정 합금 성분이 성장하여 전체적으로 유사한 결정립 크기와 거칠기를 갖고 전체적으로 균일하게 성장한 것처럼 관찰되었다. 그리고 열처리 온도 330°C에서 제작한 박막의 경우에는 다른 막의 경우와 달리 결정립이 크고 조대하며 다소 불균일하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다.

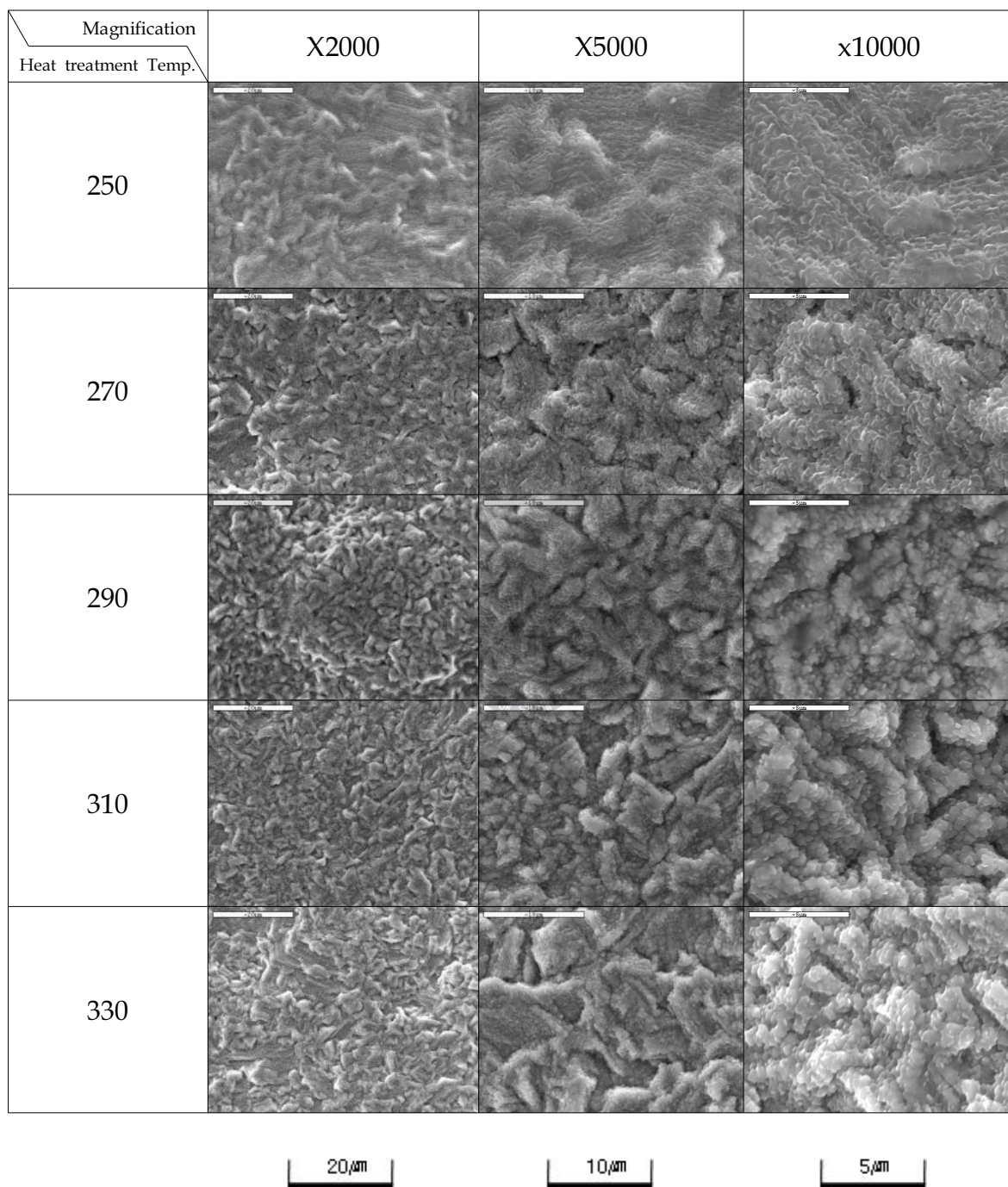


Fig. 4.7 SEM photographs for top surface of Zn-Mg alloy thin films prepared at various heat-treatment temperatures

4.1.2 내식특성 평가 분석

열처리 온도에 따른 Zn-Mg 합금박막의 내식성 평가를 위해 양극 분극 시험, 침지 자연전위 실험 및 염수 분무 시험을 실시하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1) 양극 분극 시험 결과 및 분석

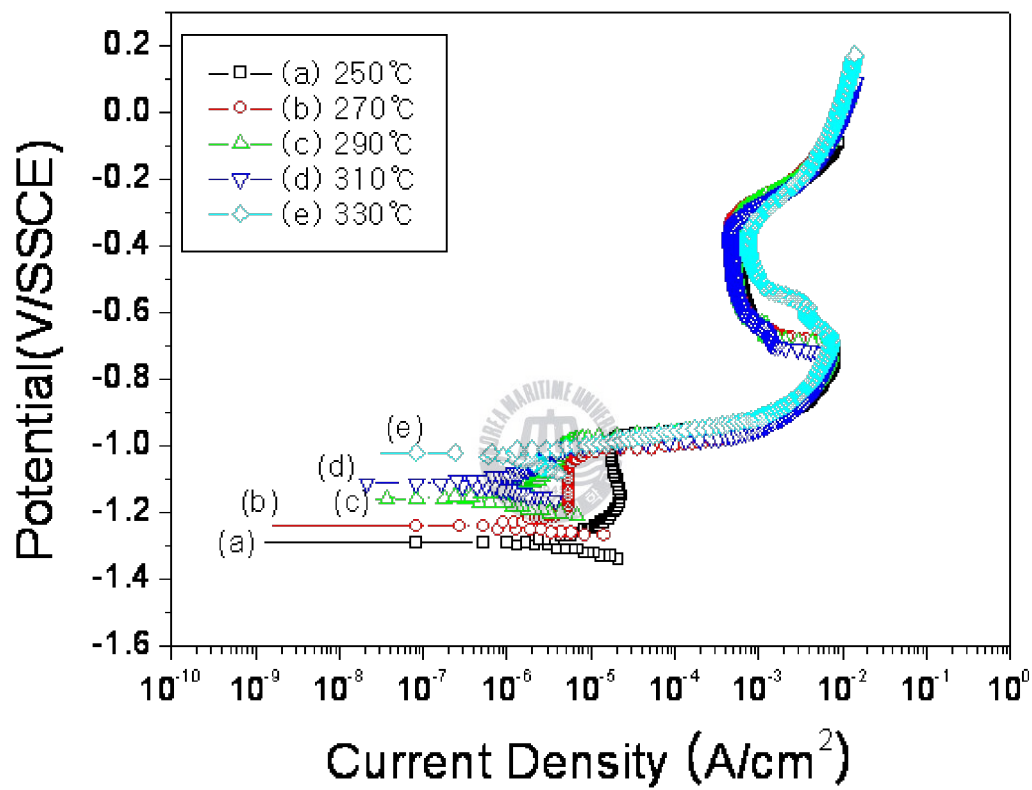
Fig. 4.8의 (a)와 (b)는 Zn-Mg 합금 박막의 양극분극 시험 결과를 나타낸 것이다. 전체적인 양극분극 그래프의 형태는 Fig. 4.8의 (a)와 같이 열처리 온도에 따라 각각 다른 부식전위를 가지며 또한 부식전위로부터 약 $-1.0\text{V}/\text{SSCE}$ 까지 전류밀도가 완만히 증가하거나 거의 증가하지 않는 경향을 보인다. 그 후 계속 해서 약 양극 과전압을 지속적으로 인가하게 되면 약 $-0.6 \sim -0.3 \text{ V}/\text{SSCE}$ 에서 부식전류가 급격히 형성되는 특징을 타낸다. 이와 같은 경향은 Zn-Mg 합금박막의 깊이에 따른 성분의 차이 때문에 발생하는 현상이라고 생각된다. 이것은 Zn-Mg 합금 박막의 깊이에 따른 GDLS 성분 분포 분석결과와도 밀접한 관련이 있다고 사료된다. 이에 대한 원인을 설명하기 위해서 먼저 실험 초기에 낮은 부식전위를 형성하며 인가전압에도 부식속도가 활성적으로 증가하지 않는 열처리 온도 250, 270, 290, 310 °C에서 제작한 막의 분극측정 결과와 상대적으로 귀전위(noble potential)를 형성하며 활성적인 거동을 나타내는 330°C 조건경우에 대한 분극측정 결과를 구분하여 살펴보았다.

실험 초기 가장 비한 전위를 형성하며 약 $-1.0\text{V}/\text{SSCE}$ 까지 낮은 가장 전류밀도 상승률을 나타냈던 열처리 온도 250°C 조건에서 제작한 합금박막의 경우는 GDLS 분석결과를 통해서 막 표면에 Mg이 다량 존재함을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 결과가 양극분극시험 중 가장 비한 부식전위(E_{corr})가 측정된 이유라고 사료된다. 또한 본 실험에 따라 제작한 막 표면상의 Mg은 대기 중의 산소와 결합하여 MgO 막을 형성하는데 이 보호피막은 초기 전류밀도의 증가를 막는 역할을 하는 것으로 사료 된다. 이와 같은 현상은 열처리 온도 270, 290, 310°C 까지 잘 나타나고 있다. 그러나 상대적으로 열처리 온도가 증가할수록 표면의 합금상은 증가하고 Mg함량은 적어짐에 따라 부식전위 역시 점점 귀전위(noble potential)로 상승 하게 된다. 또한 이와 같이 표면에 Mg 함량이 적기 때문에 MgO 보호 피막도 상대적으로 적

게 존재하게 되며 전류밀도 상승률도 커지게 된 것으로 사료 된다. 또한 침지 초기부터 활성적인 거동을 나타냈던 열처리 온도 330℃ 조건 막의 경우도 같은 관점에서 설명하는 것이 가능 하다. 즉, 이 시험편의 경우는 높은 열처리 온도로 인해 표면의 Mg이 거의 합금화 된 상태이므로 상대적으로 Mg은 거의 존재하지 않게 된다. 따라서 상대적으로 가장 귀한 부식 전위(E_{corr})를 형성하게 되며, 이에 따라 MgO 산화막도 생성되지 않는 것으로 사료된다.

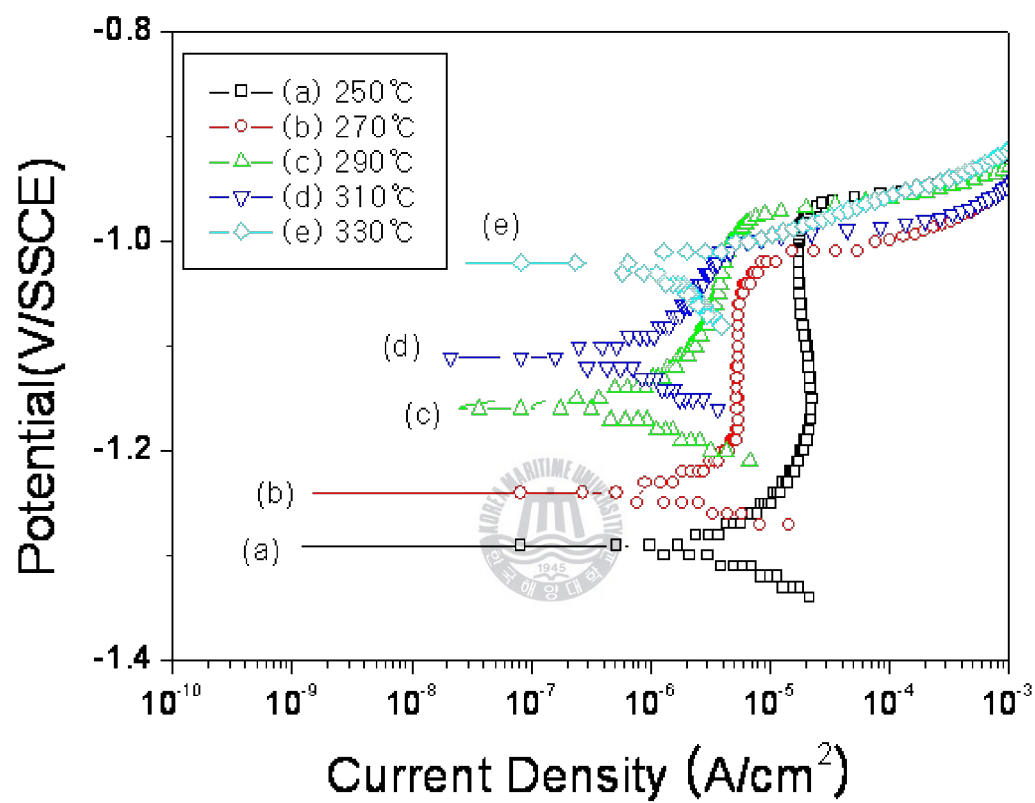
다음에서는 열처리 온도에 따른 각각의 합금박막에 대한 내식성을 비교 판단하기 위하여 타펠 외삽법에 의해 전류 밀도 측정 후 상기 부식 전위 분석을 실시하였다. Table 4.1은 합금 박막 시험편의 부식전위(E_{corr})와 부식전류밀도(I_{corr})을 나타낸다. Fig. 4.9에서는 Table. 4.1의 결과를 그래프로 나타냈다. 그래프에 나타낸 바와 같이 열처리 온도 250℃에서 310℃ 조건에서 제작한 막에서는 부식 전류 밀도(I_{corr})는 낮아지나 열처리 온도 330℃의 경우에는 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 상기 부식전위 변화에 대한 메커니즘과 연관하여 설명할 수 있다. 열처리 온도 250℃부터 열처리 온도가 증가함에 따라 부식전류 밀도(I_{corr})가 감소하는 이유는 박막 상에 전도도가 낮은 합금상의 존재로 인해 전체적으로 음분극 저항이 증가하였기 때문으로 생각된다. 즉, 용액내의 산화제역할을 하는 이온의 환원력이 감소함으로써 부식을 억제시키는 역할을 했다고 판단된다. 이것은 합금 박막 표면에서의 음극 환원반응이 낮은 전도도를 가진 합금상에 의하여 감소되므로 인해 부식 전류 밀도의 감소로 이어진다고 생각 할 수 있다. 그러나 330℃ 열처리 온도조건의 경우는 다량 존재하는 합금상이 음극분극 저항을 감소시킬 수 있으나 Mg에 의한 MgO 보호 피막이 생성되지 않았기 때문이다. 또한 이것은 XRD 분석을 통해 확인한 Mg_2Zn_{11} 합금상의 존재가 금속의 용출을 쉽게 하여 양분극 저항을 감소시켜 오히려 부식 전류 밀도(I_{corr})를 증가시키는 역할을 했다고 추정된다. Fig. 4.10 에서는 이와 같은 조건에서 제작한 합금박막에 미치는 온도의 영향에 대한 개념도를 나타낸다. 또한 이들 막에 대한 부동태 전류 밀도 측정 결과를 통해서는 열처리 온도 270, 290 및 310 ℃ 조건에서 제작한 막의 경우가 낮게 나타나 우수한 부동태막 특성을 갖는 것으로 생각됐다. 이와 같은 경우의 부동태에 대해서는 4.3.1 절에서

보다 상세히 설명 할 것이다.



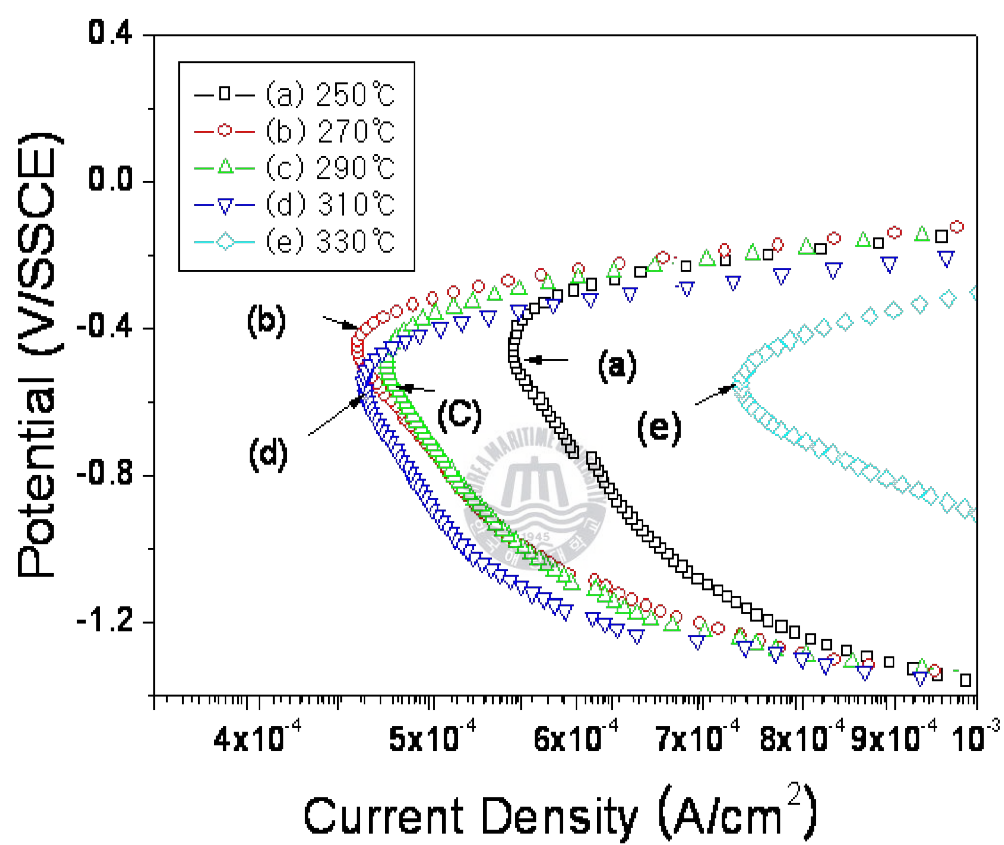
(a) Range : - 1.6 ~ - 0.1 V/SSCE

Fig. 4.8 Anodic polarization curve for Zn-Mg thin films
at various heat treatment temperatures



(b) Range : - 1.6 ~ - 0.1 V/SSCE

Fig. 4.8 (To be continued)



(c) passivity

Fig. 4.8 (To be continued)

Table 4.1 Corrosion potential and corrosion current density of Zn-Mg thin films at various heat treatment temperatures

Items Heat treat, temp.	$E_{corr}(V/SSCE)$	$I_{corr}(\mu A/cm^2)$
250 °C	-1.29	1.282
270 °C	-1.24	0.623
290 °C	-1.16	0.236
310 °C	-1.11	0.206
330 °C	-1.021	0.802

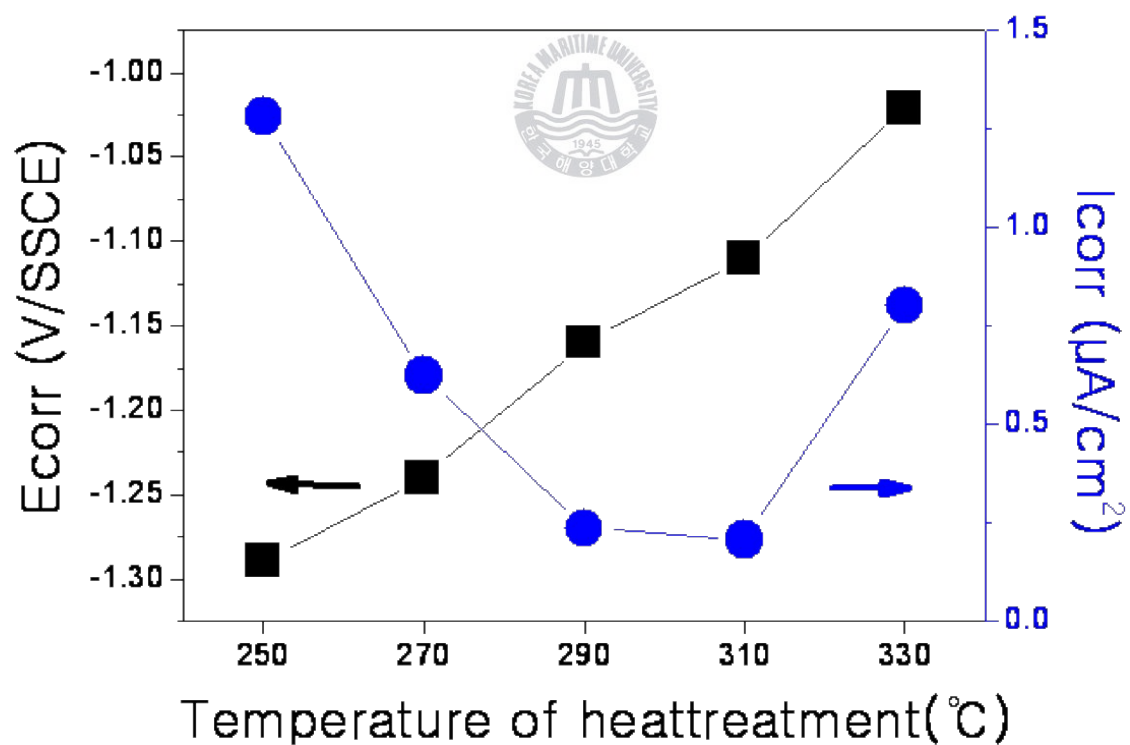


Fig. 4.9 Comparison of corrosion potential(E_{corr}) and corrosion current density(I_{corr}) of Zn-Mg alloy films prepared by increasing at various heat treatment temperatures

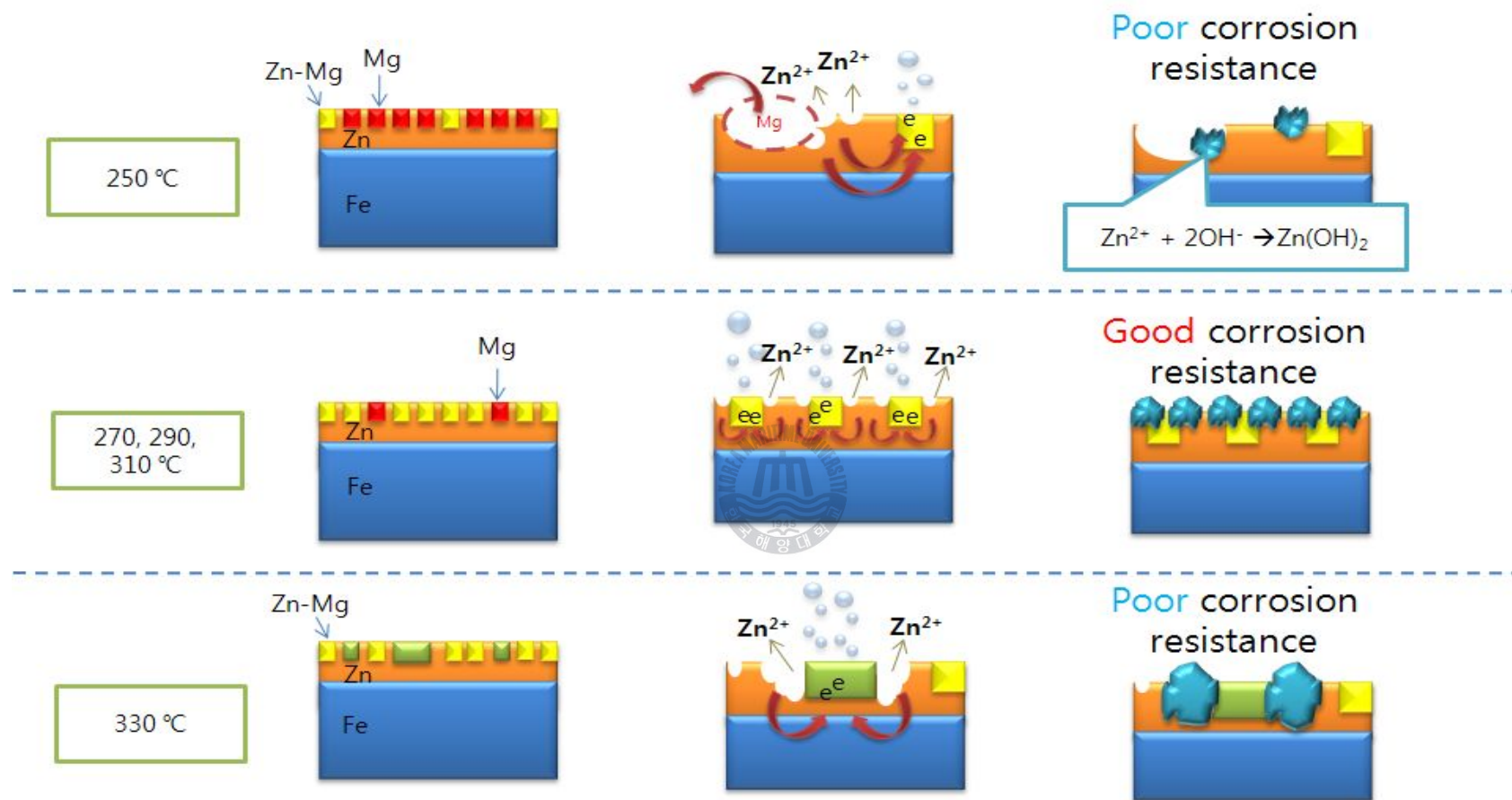


Fig. 4.10 Effect of heat treatment temperature on corrosion resistance of Zn-Mg thin film

2) 염수분무 시험(Salt spray test)결과 분석

Fig. 4.11은 전술한 바와 같이 열처리 온도를 달리 하여 제작한 각종 Zn-Mg 합금 박막 시험재를 대상으로 실시한 염수분무시험 결과이다. 이 실험 결과에 의거하여 열처리 온도에 따른 Zn-Mg 합금 박막의 녹발생 시기를 Fig. 4.12에 정리하였다. 여기서 표시한 바와 같이 하지 기판금속인 철의 부식에 발생하게 되는 적녹은 열처리 온도 250, 330℃에서 각각 6일, 5일 경과 후 발생하였고 270, 290 및 310℃ 조건에서 제작한 막의 경우는 8일 경과 후에 적녹이 발생하였다. 이와 같은 내식성 경향은 양극 분극 결과와 거의 유사한 경향을 나타내었다.

Time Temp.	24hrs (1day)	96hrs (4days)	168hrs (7days)	192hrs (8days)	216hrs (9days)	240hrs (10days)
250℃						
270℃						

Fig. 4.11 Salt stray test of Zn-Mg alloy thin films

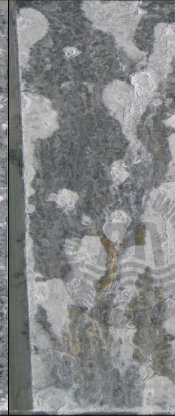
Time Temp.	24hrs (1day)	96hrs (4days)	168hrs (7days)	192hrs (8days)	216hrs (9days)	240hrs (10days)
290 °C						
310 °C						
330 °C						

Fig. 4.11 (To be continued)

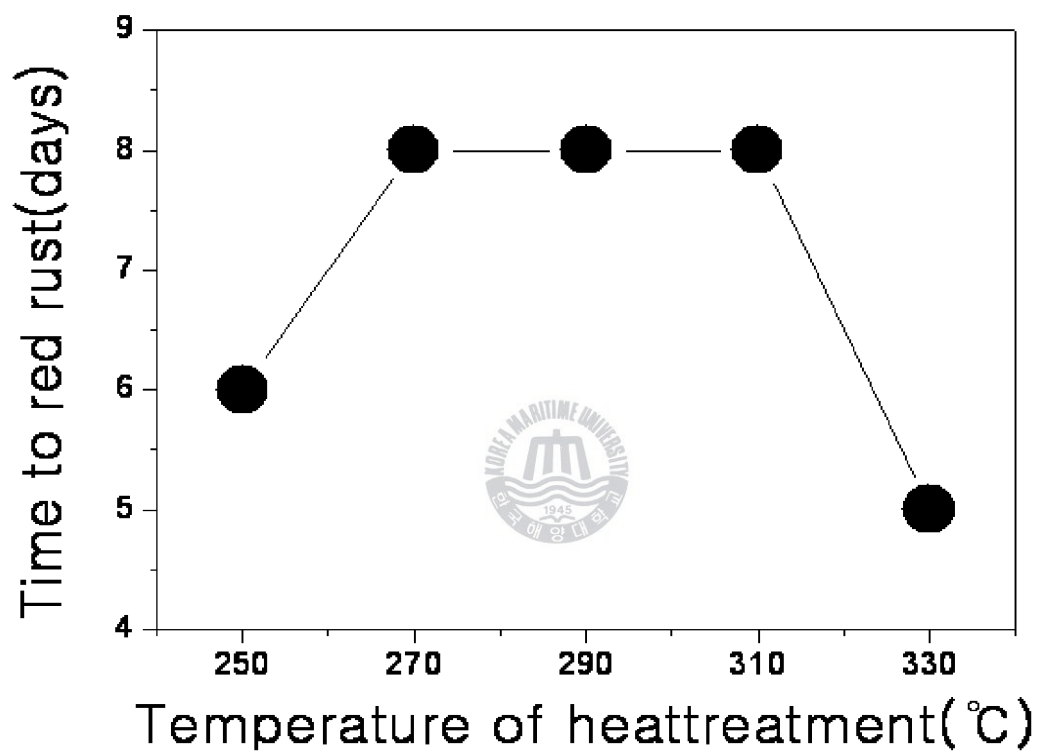


Fig. 4.12 Time to red rust on Zn-Mg alloy thin films at various heat treatment temperatures

3) 침지 자연전위 실험 결과 분석

본 절에서는 시간에 따른 부식전위(E_{corr}) 측정 관찰을 통해 전위의 변화 거동을 분석하고 부식 메커니즘 해석을 통해 Zn-Mg 합금 박막의 내식특성을 비교 평가하고자 한다.

Fig. 4.13은 Zn-Mg 합금박막의 시간에 따른 전위 변화 거동을 나타낸 그래프이다. 여기에서는 침지 후 열처리 온도 250°C 의 Zn-Mg 합금 박막 시험편이 가장 먼저 귀전위(noble potential)로 상승 거동을 보이며 30시간 경과 후 기판의 철(Fe) 전위를 나타냈다. 다음으로 열처리 온도 330°C 합금박막 시험편이 침지 후 45시간 경과 후 철 전위를 나타냈다. 반면, 열처리 온도 $270, 290, 310^{\circ}\text{C}$ 합금 박막 시험편은 침지 후 60~70시간 경과 후 철(Fe)의 전위 거동을 나타냈다.

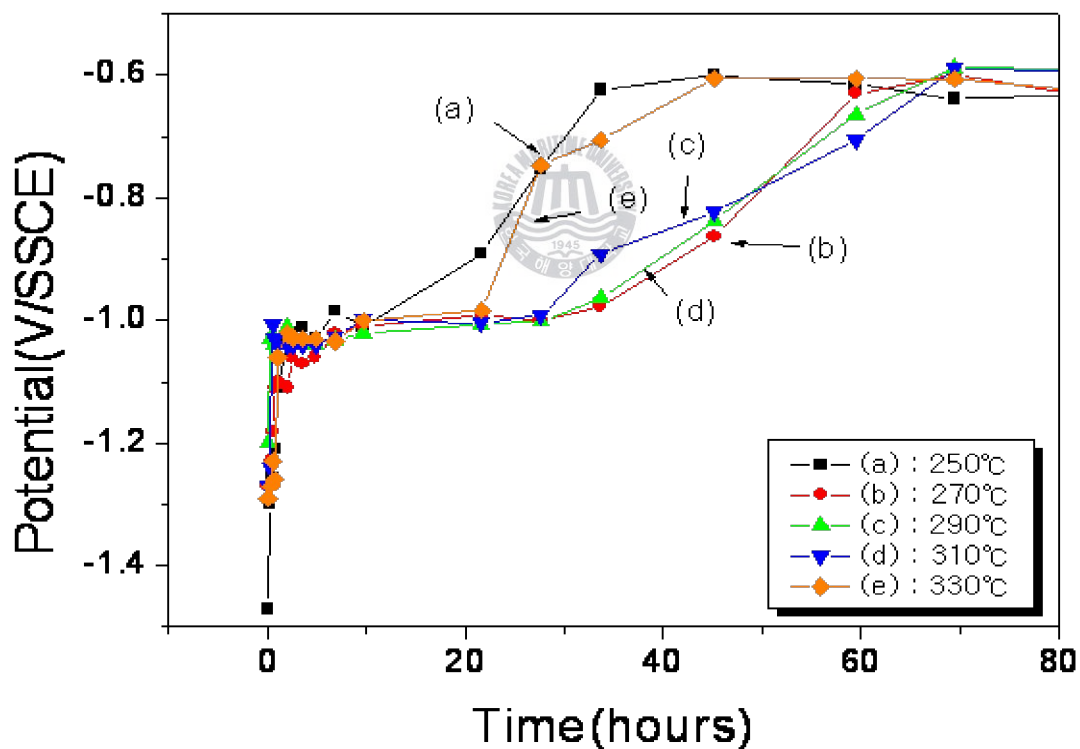
상기 설명한 바와 같은 Zn-Mg 합금 박막의 부식 방식 메커니즘을 해석하기 위해 Zn-Mg 합금 박막의 부식전위 변화거동을 Fig. 4.14와 같이 3부분의 단계로 구분 했다.

- 
- I 단계 : 상대적은 낮은 비(active) 전위 형성
 - II 단계 : 전위의 귀(noble)전위로의 상승
 - III 단계 : 귀 전위 상태의 지속적 유지

구분된 각각의 단계(stage) 에서 부식 진행되는 막의 표면의 변화 거동을 Fig. 4.15의 모식도로 나타내었다. 침지 초기에는 stage I의 모식도와 같이 전해질과 직접 접촉하는 Zn-Mg 합금 박막 및 합금화 되지 않은 Zn, Mg의 혼합 전위가 먼저 형성되어 낮은 전위(active potential)를 형성하게 된다. 그러나 시간이 경과함에 따라 표면의 Zn-Mg 합금 박막의 일부가 손상되면서 stage II와 같이 철(Fe)과 Zn-Mg 합금 박막의 혼합전위를 형성하며 비전위(active potential)로 상승하게 된다. 그 후 stage III와 같이 표면의 Zn-Mg 합금 박막이 대부분 소모하게 되면, 혼합전위 역시 모재 철(Fe)의 전위를 형성하며 더 이상 박막의 희생양극적 효과는 사라지게 된다. Fig. 4.16에서는 Stage II에서 Zn-Mg 합금 박막의 희생양극적 소모와

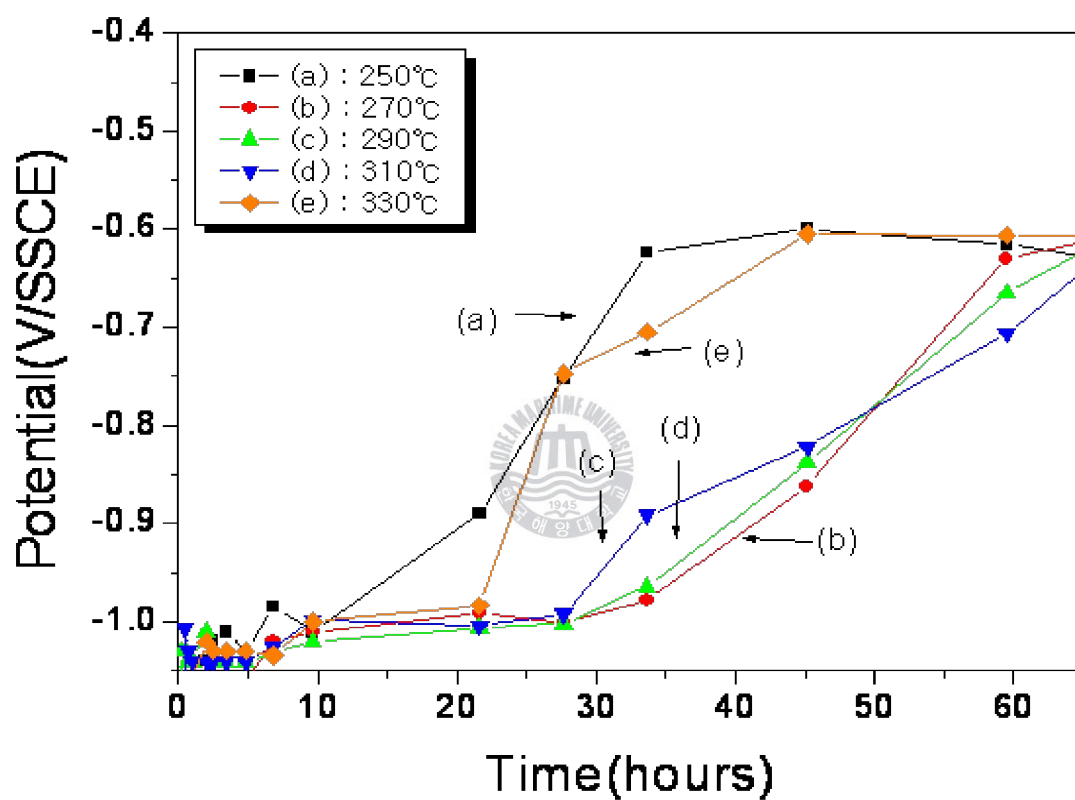
더불어 발생하는 혼합전위 상승(전위 측, No.1 → No.3)과 갈바닉(galvanic) 전류 감소(전류밀도 측, No.1 → No.3)의 감소를 도식적으로 나타내었다.

상기와 같은 부식 메커니즘을 바탕으로 Fig. 4.13에서 나타낸 본 조건에서 제작한 막들에 대한 침지 자연전위 실험 결과를 살펴보면 다음과 같다. 즉, 침지 후 오랫동안 귀 전위(noble potential)를 형성한 합금 박막을 살펴보면, 열처리 온도 270, 290 및 310℃ 합금 박막이 열처리 온도 240과 310℃ 합금 박막과 비교해서 상대적으로 장기간 비한 전위를 유지하며 박막의 희생양극적 특성의 유지한 것으로 사료되어 우수한 내식성을 갖는다고 평가된다.



(a): 0~80 hours, -1.5~-0.45V/SSCE

Fig. 4.13 Corrosion potential variation of Zn-Mg alloy thin films measured in 3% NaCl solution



(b): 0~60 days, -1.1~-0.4V/SSCE

Fig. 4.13 Corrosion potential variation of Zn-Mg alloy thin films measured in 3% NaCl solution

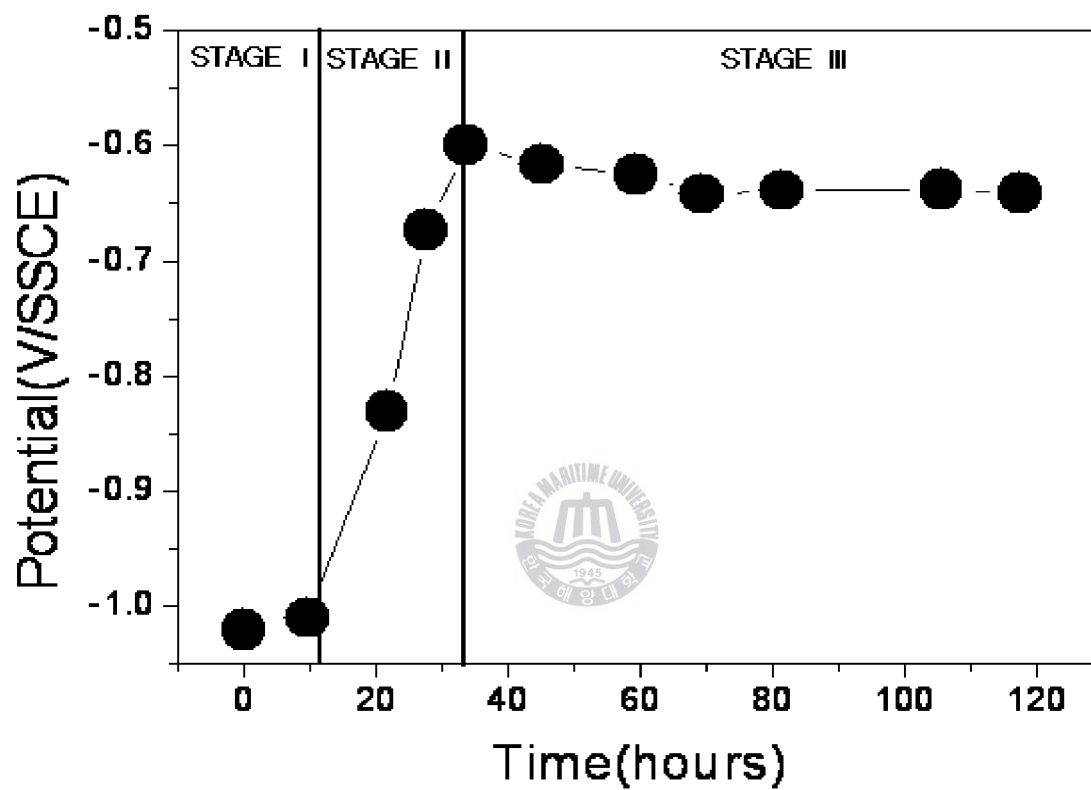


Fig. 4.14 Corrosion potential variation of Zn-Mg thin film according to corrosion stages

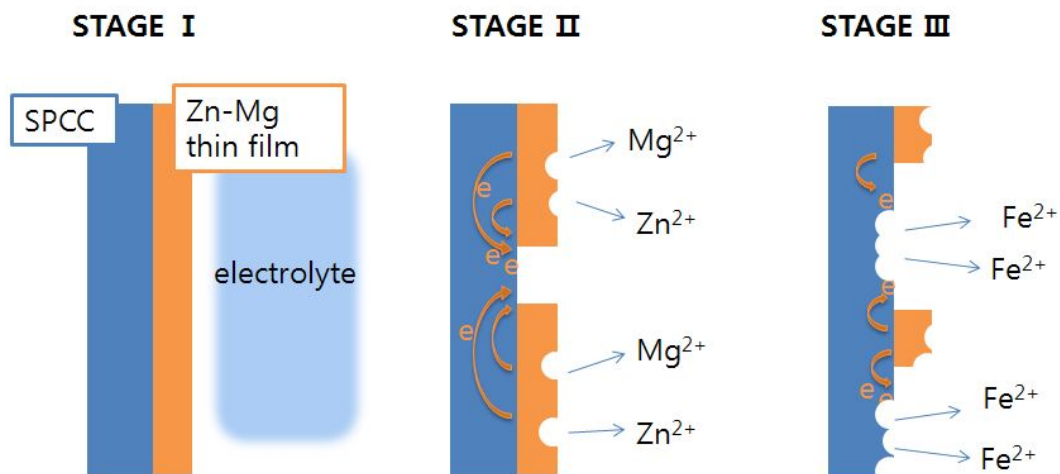


Fig. 4.15 Schematic diagram for corrosion process of Zn-Mg thin film

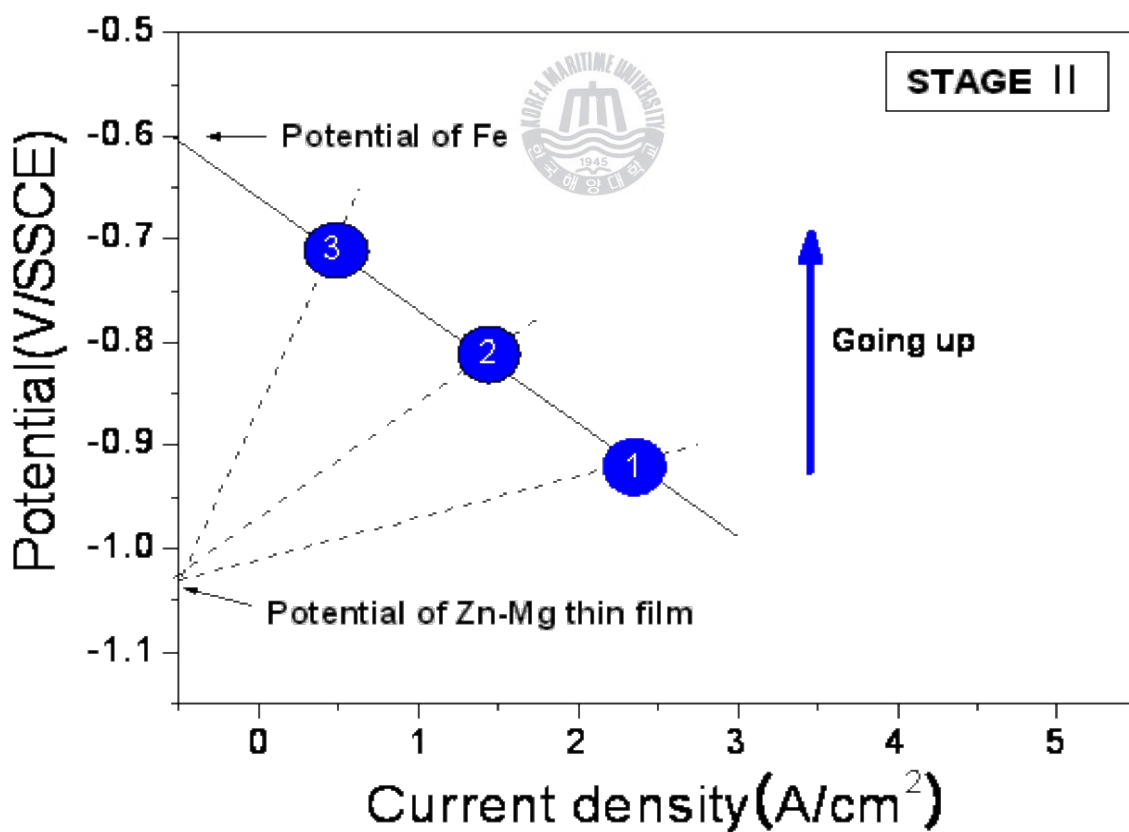
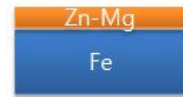


Fig. 4.16 Variation of corrosion potential in Stage II

4.2 PVD(Zn-Mg)에 의해 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 내식 특성



4.2.1 재료 구조변화 분석

1) 조성 성분 분석 (EDS) 결과

본 연구 실험에서는 PVD 진공증착법에 의해 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 조성 원소를 EDS 분석 하였다. Fig. 4.17 에 나타난 Zn-Mg 합금 박막의 성분 분석 결과에 의하면 초기에 증착하고자 했던 조성 Zn-Mg 합금 박막이 근접하게 형성 되었다. 그리고 여기서 EDS 분석 결과 검출된 산소는 챔버 내에 잔존하던 산소 및 대기 중에 노출 시 주위 산소와 반응하여 형성된 산화물의 영향으로 검출된 것으로 사료된다. 또한 탄소의 검출을 확인 할 수 있었는데 이는 대기노출 중 코팅막 표면의 Zn과 Mg 조성이 물과 이산화탄소와 반응하여 생성된 탄산아연 혹은 탄산 마그네슘 종류의 부식생성물에 의한 것으로 사료된다.



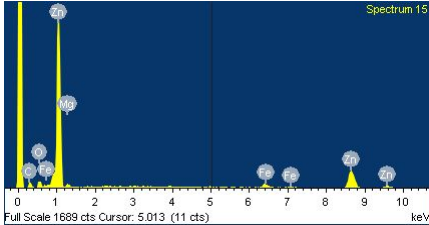
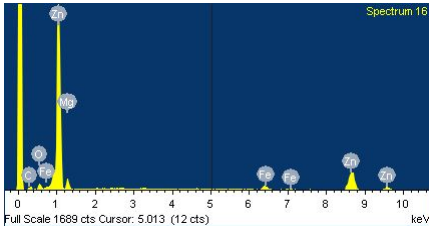
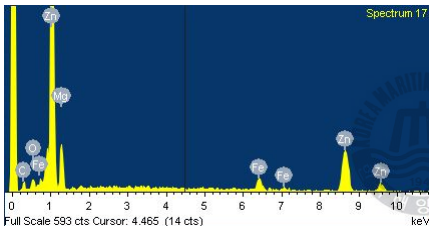
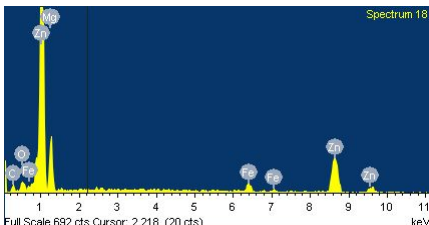
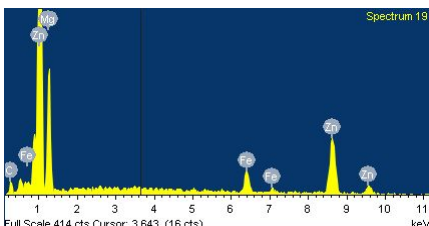
No.	Graph	Element%				
		C	O	Mg	Fe	Zn
1		10.25	4.25	4.40	5.00	76.1
2		6.36	3.37	10.33	6.75	73.19
3		6.77	2.04	14.00	6.01	71.18
4		6.33		19.06	7.57	67.04
5		6.21		23.44	5.25	65.1

Fig. 4.17 EDS analysis for Zn-Mg alloy thin films

2) 몰포로지 관찰 결과

Fig. 4.18은 주사형 전자 현미경으로 관찰 한 Mg 함량 변화에 따른 Zn-Mg 합금 박막의 표면 몰포로지 사진을 나타낸다. 이 사진에 의하면, Mg 함량이 증가할수록 막의 결정립 크기는 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 Mg의 함량이 증가함에 따라 Mg이 Zn의 결정 성장을 방해하는 흡착 억제제로서의 작용을 하여 Zn의 핵이 성장해 가기 보다는 핵 생성을 용이했기 때문으로 사료된다. 또한 이때 막 표면에서의 Zn 중심의 입자 이동(migration)도 곤란하게 되면서 더욱더 핵 성장 보다는 핵 생성위주로 성막 되며 그 결과로 인해 Zn-Mg 합금 박막표면 결정립은 미립화 된다고 생각된다.



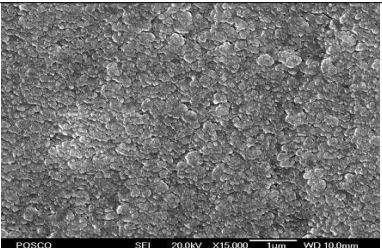
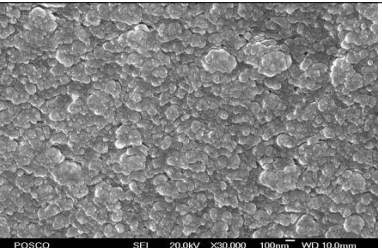
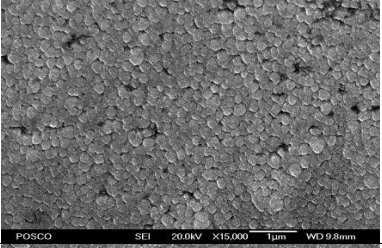
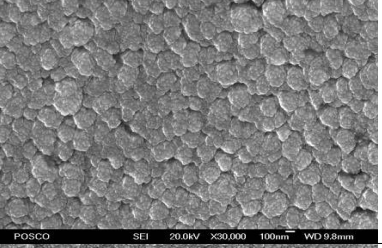
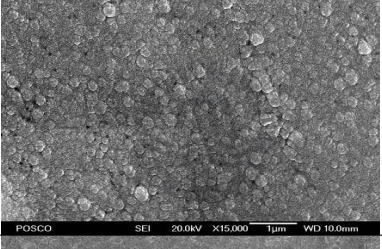
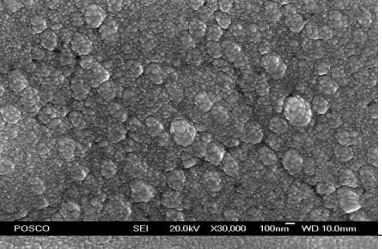
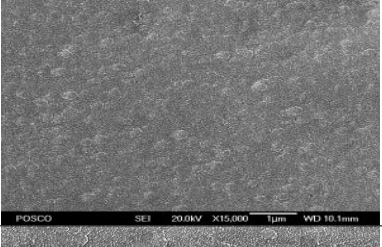
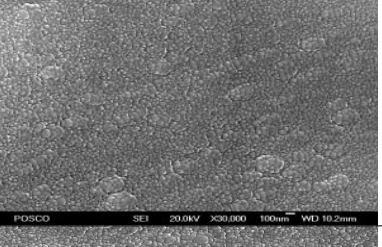
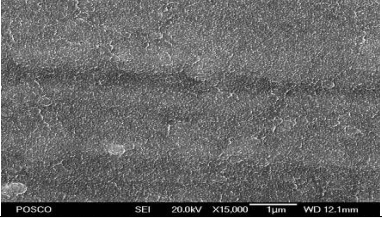
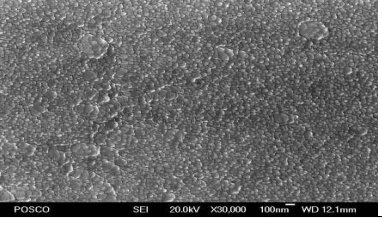
Magnification Mg contents (wt.%)	X 15,000	X 30,000
5		
10		
15		
20		
25		

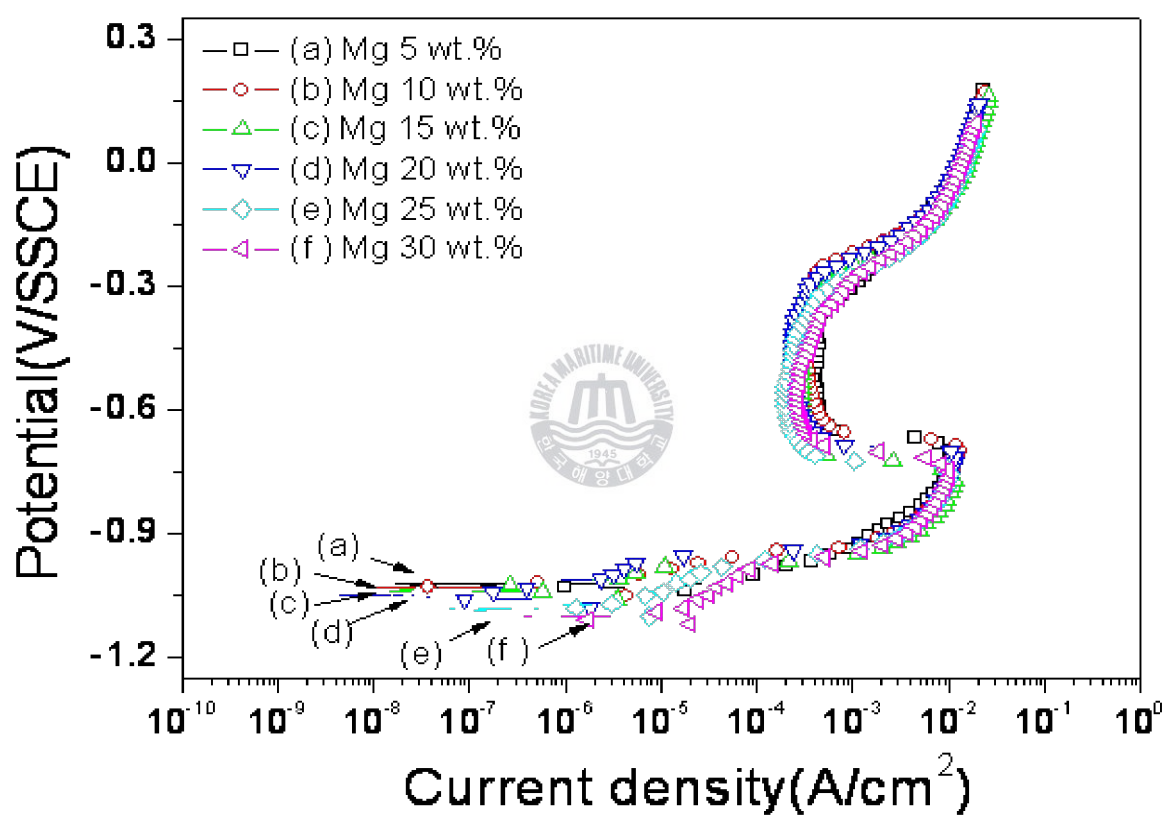


Fig. 4.18 SEM photographs for top surface of Zn-Mg alloy thin films prepared by various Mg contents

4.2.2 내식특성 평가 분석

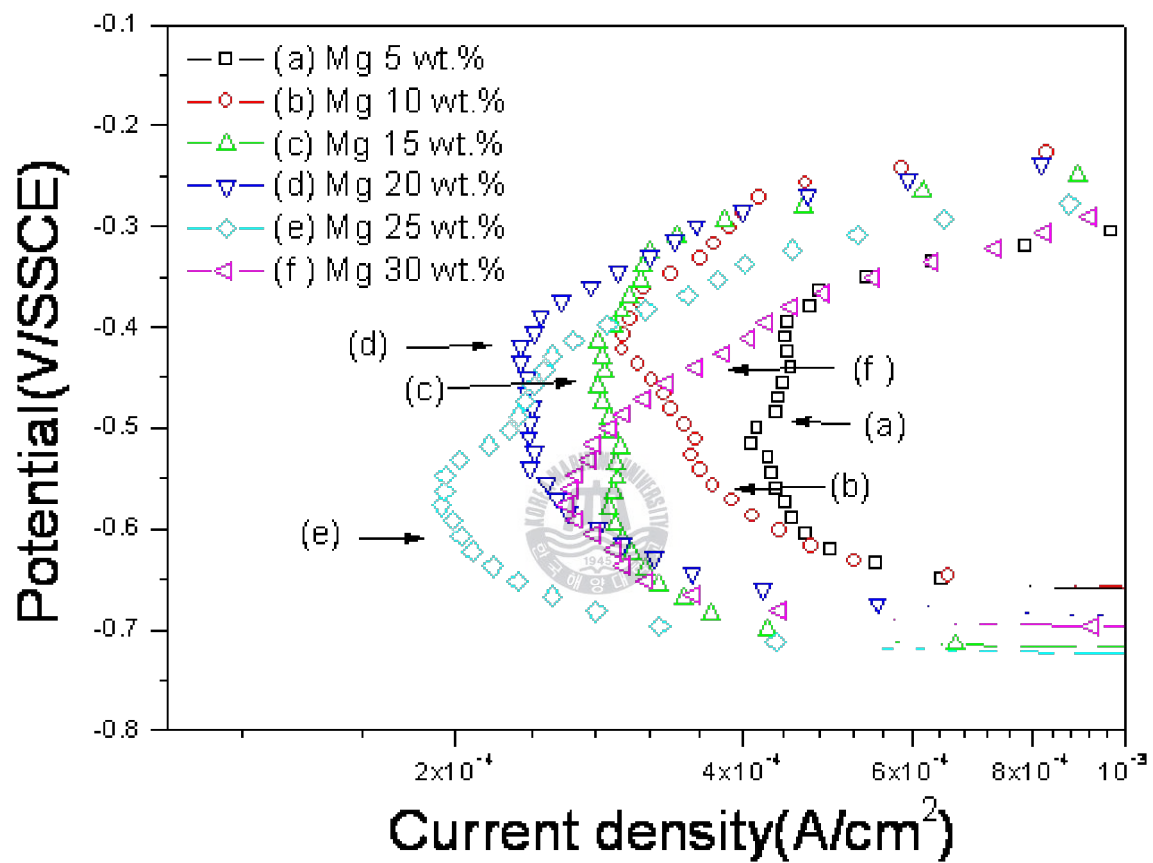
1) 양극 분극 시험 결과

Fig. 4.19 (a) 및 (b)는 Mg 조성 변화에 따른 Zn-Mg 합금 박막의 양극 분극 거동 곡선을 나타낸다. 기본적으로, Zn-Mg 합금 박막의 내식성은 Mg조성에 따른 합금상이 어떻게 되어 있는지 또한 어떻게 분포하고 있는가에 따라 내식성에 큰 영향을 갖는 것으로 사료된다. Fig. 4.19 (b) 그래프는 부식전위와 부식 전류밀도를 확인하기 위해 확대한 그래프이다. 확대한 이 그래프를 바탕으로 Fig. 4.20에서 알기 쉽게 부식전류와 부식전위와의 관계를 표시하였다. 즉, 여기서는 Mg의 함량이 증가한 합금막일 수록 그 부식전위는 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 부식 전류 밀도를 비교해 보면, Mg 25 wt.%이상 에서는 오히려 부식속도를 감소시킨 경향을 나타냈다. 이것은 과도한 Mg 조성에 의해 합금화 되지 못한 Mg이 표면에 존재하여 활성적인 Mg의 용출로 인해 오히려 부식속도를 증가 시킨것으로 사료된다. 즉, Fig. 4.21의 (III)에서 나타낸 바와 같이 합금화 되지 못한 Mg이 존재하면 활성이 강한 Mg은 초기에 빠르게 부식한다. 따라서 이 경우는 희생양극적 역할을 할 수 있는 Zn의 잔존량이 Fig. 4.21 (II)의 Zn-Mg 합금 박막에 비해 상대적으로 적어지게 되기 때문으로 사료된다. 이와 같은 부식방식 원인 과정에 대해서는 Fig. 4.22 의 모식도를 통해 간단히 나타내었다.



(a) Range : -1.6 ~ -0.1V/SSCE

Fig. 4.19 Anodic polarization curves for Zn-Mg thin films coated on Fe steel in 3% NaCl solution



(b) Range : -1.15 ~ -0.9V/SSCE

Fig. 4.19 (To be continued)

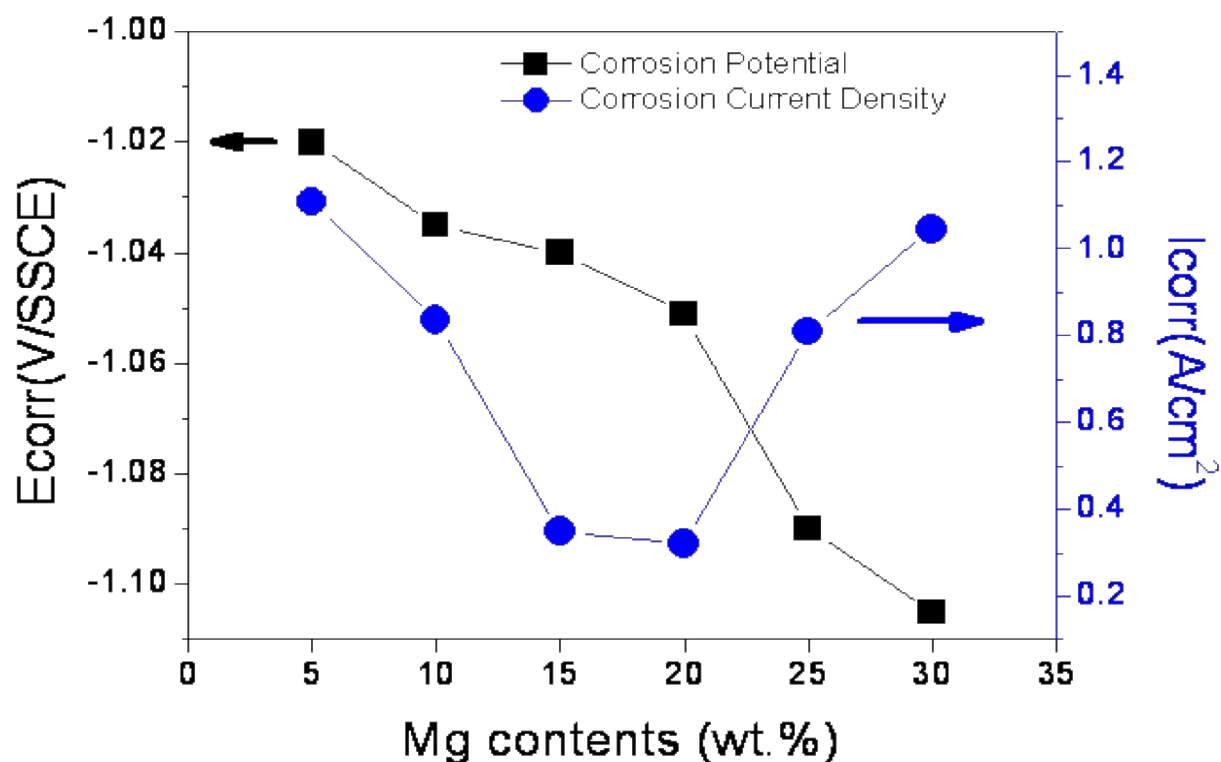


Fig. 4.20 Comparison of corrosion potential(E_{corr}) and corrosion density(I_{corr}) of Zn-Mg alloy films prepared at various Mg contents

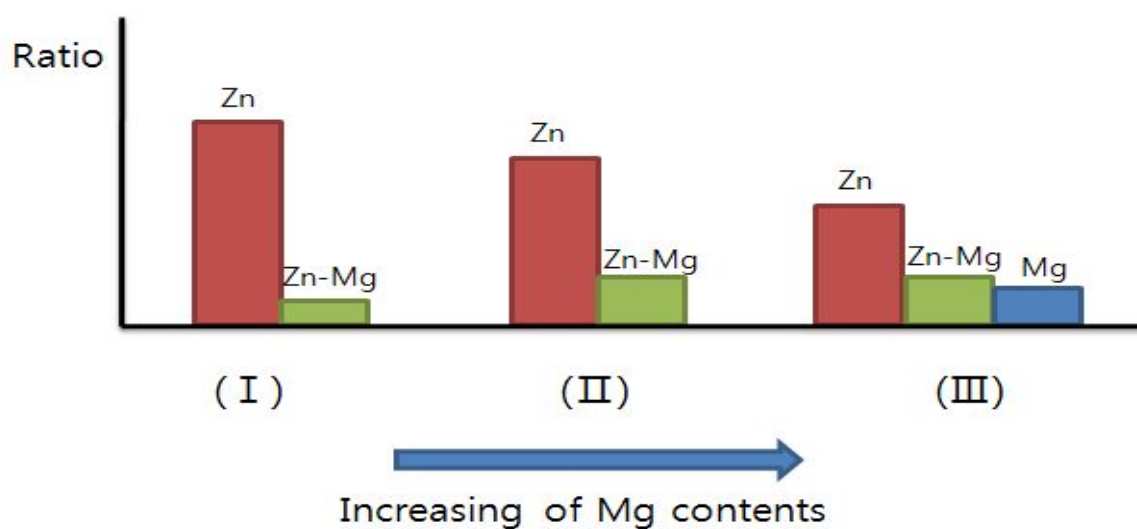


Fig. 4.21 Phase distribution of Zn and Mg in Zn-Mg alloy film according to Mg/Zn ratio

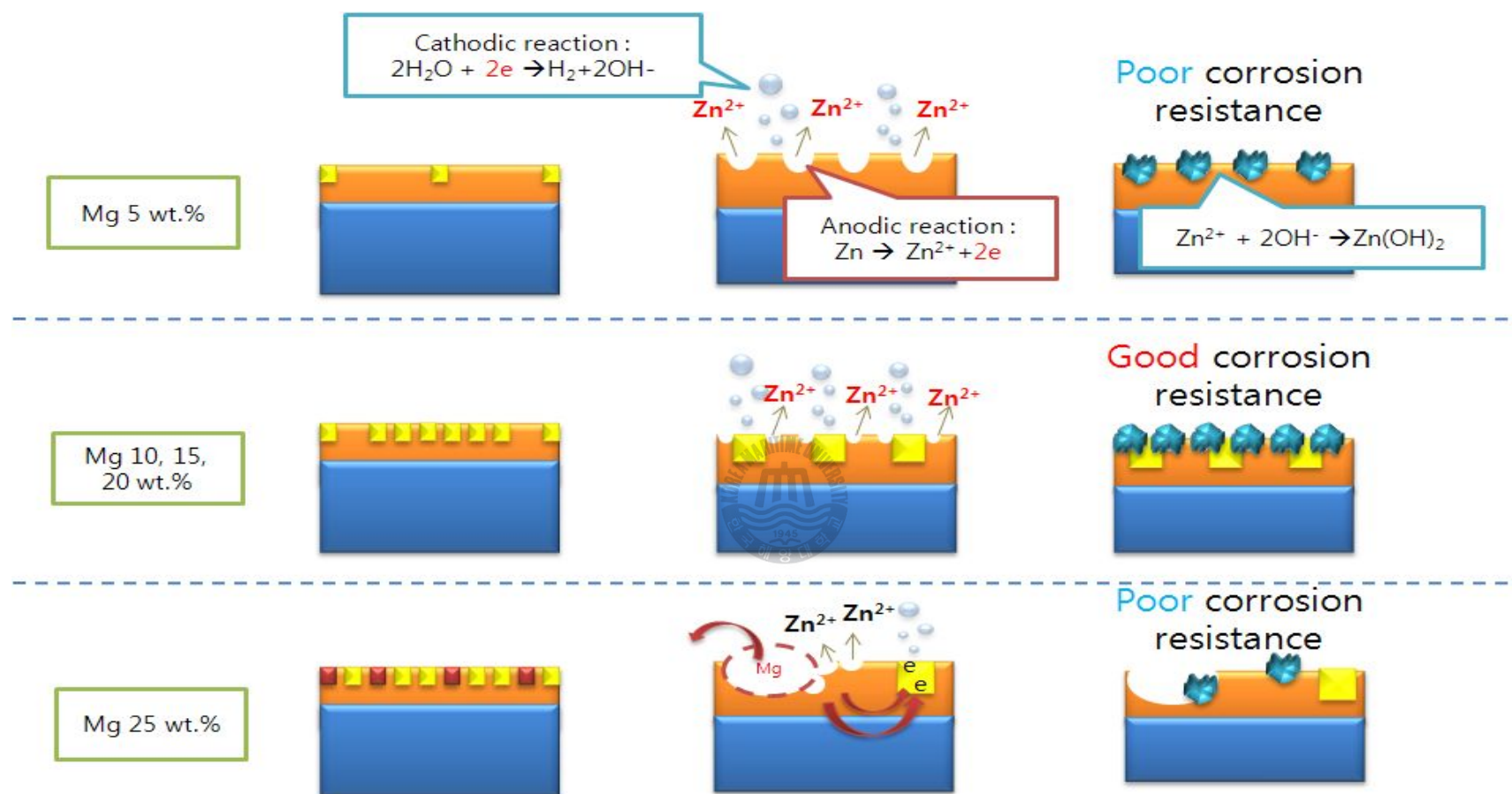


Fig. 4.22 Effect of Zn contents on corrosion protection of Zn-Mg alloy thin film

2) 염수 분무 시험 결과

Fig. 4.23은 열처리 Mg 조성에 따른 각종 Zn-Mg 합금 박막시험재를 대상으로 실시한 염수분무시험 결과이다. 이 실험 결과를 바탕으로 열처리 온도에 따른 Zn-Mg 합금 박막의 녹발생 시기를 Fig. 4.24에 정리하였다. 기판 Fe의 부식에 의한 적녹은 Mg 5 wt.%의 합금막이 본 실험에서 제작한 막들 중에 가장 빠르게 발생하였다. Mg 10, 15 및 20 wt.% 의 합금막은 다른 Mg 함량 조건에 비해 적녹 발생이 늦는 우수한 내식성을 나타냈고 모두 그 부식 경향이 유사하였다. 그러나 Mg 25 wt.% 합금막에서는 Mg 10, 15, 25 wt.% 의 경우보다 다소 빠른 시기에 적녹이 발생하였다. 또한 실험 9일경과 후의 이들 막들을 관찰하면, Mg 5 wt.%와 Mg 25wt.% 시험재는 전체적으로 적녹으로 덮여 있는 반면 Mg 10, 15, 20 wt.% 시험재의 경우 시험편 표면의 50%정도만 적녹 발생 진행된 것을 확인 할 수 있었다.



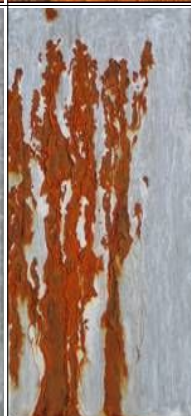
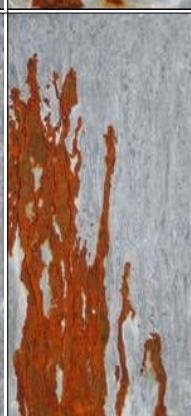
Time Mg contents(wt.%)	48hrs (2days)	96hrs (4days)	120hrs (5days)	168hrs (7days)	216hrs (9days)
5					
10					
15					

Fig. 4.23 Salt stray test of Zn-Mg alloy thin films prepared by various Mg contents

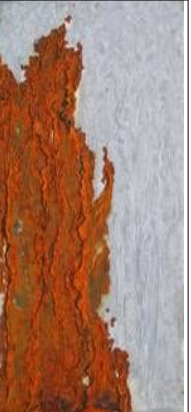
Time Mg contents(wt.%)	48hrs (2days)	96hrs (4days)	120hrs (5days)	168hrs (7days)	216hrs (9days)
20					
25					

Fig. 4.23 (To be continued)

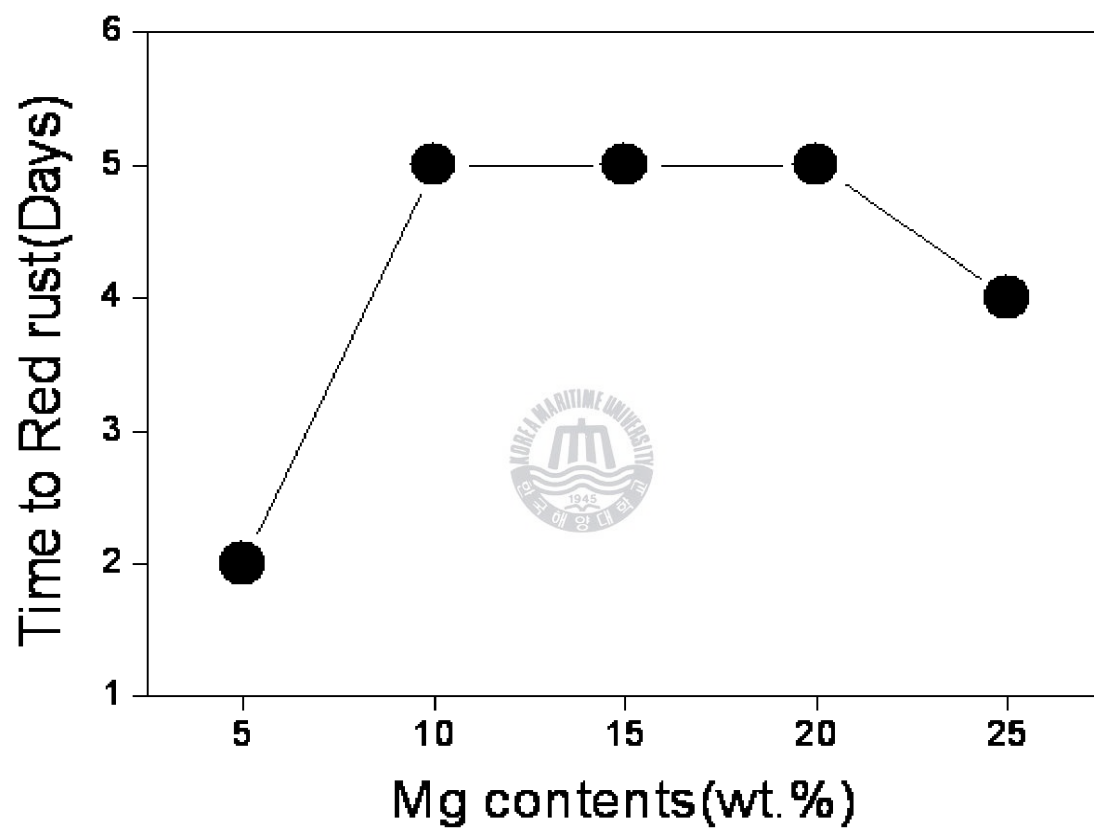


Fig. 4.24 Time to red rust on Zn-Mg alloy thin films at various Mg contents

3) 침지 자연전위 실험 결과

여기서는 전술한 분극측정 및 염수 분무시험과 더불어 3%NaCl 용액 중 침지 자연전위 실험을 통해 본 연구실험에서 제작한 막들의 내식성을 비교 확인 해 보았다. 그 내식성 평가 기준은 4.1.2 절의 열처리 온도에 따른 합금 박막의 부식전위 거동과 동일하게 기판 표면막의 Zn과 Mg 성분 에 의해 비전위(active potential)를 오래 유지하는 합금막의 시험편이 그 막자체의 내식성은 물론 기판 Fe에 대한 희생양극적 내식 특성이 우수하다고 판단하였다. Fig. 4.25는 Mg조성에 따른 각종 Zn-Mg 합금 박막의 부식전위 거동을 나타낸다. 이 결과에 의하면, Mg조성이 증가할수록 내식성이 우수한 경향을 나타냈다. 그러나 Mg 25 wt.%의 막의 경우에는 내식성이 갑자기 저하하는 경향을 나타냈다.

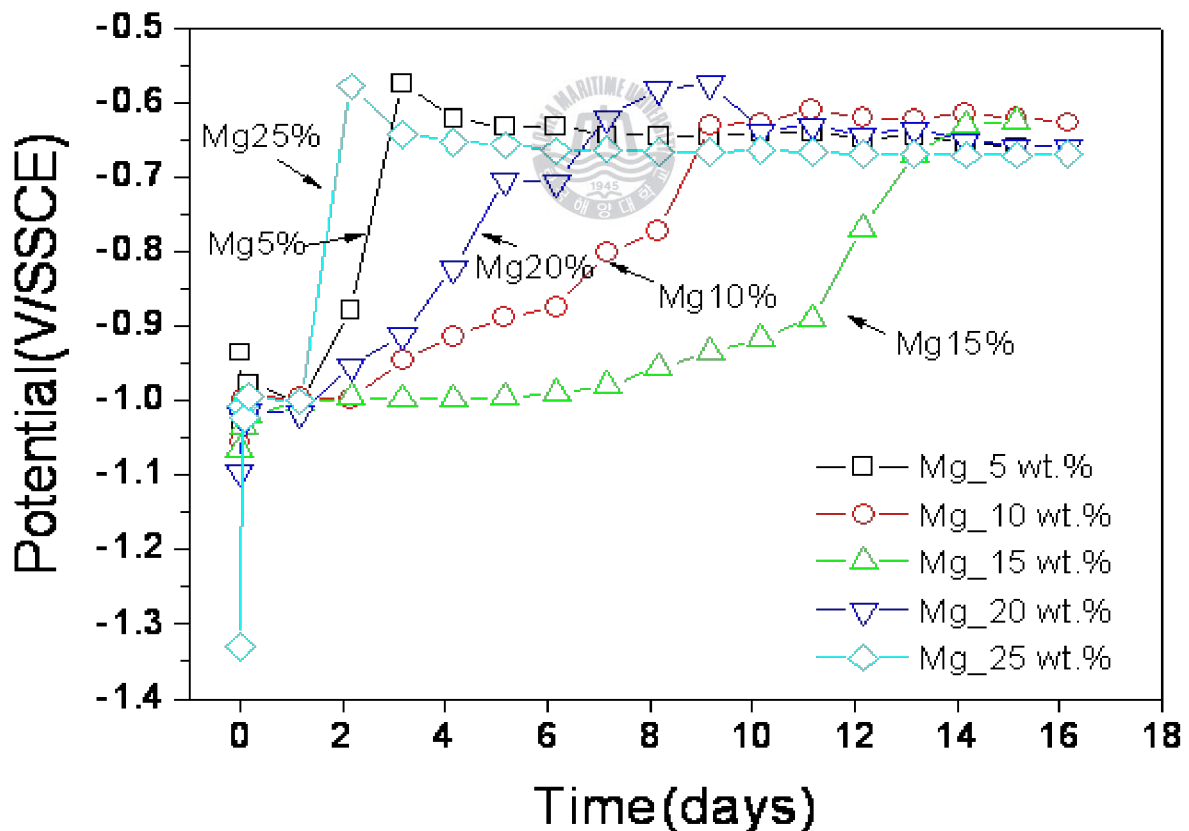
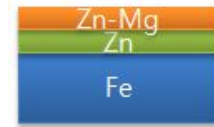


Fig. 4.25 Corrosion potential variation of Zn-Mg alloy thin films prepared at various Mg contents

4.3 EG+PVD(Zn+Mg)에 의해 제작한 Zn-Mg 합금 박막의 구조와 내식 특성



4.3.1 전기화학적 양극 분극 거동 비교 분석

Fig. 4.26은 EG(전기아연 도금 강) PVD 진공 증착법에 의해 제작한 Zn-Mg 합금 박막을 3% NaCl 용액 중 실시한 양극 분극 시험한 결과를 나타낸다. 이 합금 박막들은 Zn-Mg 단일 합금 박막의 양극 분극 거동과 유사한 경향을 시험과 유사한 거동을 나타냈다.

Fig. 4.27은 3% NaCl 용액 중 PVD코팅한 Zn-Mg 합금 박막과 EG 상에 PVD코팅한 Zn-Mg 합금박막의 양극 분극거동을 비교한 그래프이다. 모든 막의 그래프는 초기에 약 -1.25V~1.0 V/SSCE 에서 유사한 부식 전위를 나타냈다. 또한 이들 분극 전위를 인가시킴에 따라 약 -1.0 V/SSCE 까지 부식속도가 감소하는 거동경향을 나타냈다. 이것은 대기 중에서 형성된 MgO 위주의 산화 피막의 영향이라 사료된다. 그 후 이들 막의 표면에 생성된 산화피막은 약 - 1.0 V/SSCE에서 Cl⁻이온에 의해 국부적으로 파괴되고 후 용융아연 도금 강판(GI90) 막과 유사한 활성 거동을 나타냈다. 이것으로 보아 초기 생성된 MgO 위주의 산화 피막이 파괴된 후에는 Zn 위주의 산화피막이 내식성에 영향을 미친다고 사료된다. 그러나 분극 전위를 더욱 인가시키면 단일 용융아연 도금강판(GI90)과 달리 Zn-Mg 합금 박막은 현저한 부동태 거동을 나타냈다. 이것은 인가 분극 전위 상승으로 인한 Zn-Mg 합금 성분이 전해질 내로 용출하며 부동태 막을 형성한 것으로 사료된다. 이것은 용융아연도금 강판(GI90)은 부동태를 형성하지 않음에도 불구하고 Zn-Mg 합금 박막은 부동태를 형성하는 것으로 미루어 보아 용출되는 이온 중 Mg이 부동태를 형성하는 주요한 성분이 된다고 사료된다. 한편 0.05% NaCl 용액에서의 분극 실험결과에 의하면 Zn-Mg 합금 박막은 초기 약 -1.0 V/SSCE 전위까지 3% NaCl 용액에서와 마찬가지로 낮은 부식속도를 나타낸다. 그러나 이 용액의 경우에는 -1.0V/SSCE 전위에서 급격히 부식속도가 상승하는 거동을 나타냈으나 분극 전위가 상승함에 따라 부동태 피막이 형성되지 않는 것을 발견할 수 있었다. 이것은 낮은 Cl⁻ 이온 농도로 인

하여 Zn-Mg 합금 박막의 Zn-Mg 합금상이 부식되어 용출하지 못하였기 때문이라고 생각된다.

이와 같은 결과를 고찰하여 볼 때, Zn-Mg 합금 박막은 초기 이온의 용출에 의한 부식생성물의 역할도 큰 것으로 사료된다. 또한 이것은 단순히 전위가 변하지 않았을 때의 부식속도인 부식 전류밀도만으로 부식속도를 판단하기 어렵다고 사료된다. 따라서 부식 전위와 부식 전류밀도는 표면의 증착 구성에 따라 차이가 나타날 수 있으나 보다 정확한 내식성을 판단하기 위해서는 부동태전류밀도 및 공식전위도 함께 고려하여 판단해야 한다고 사료된다. Fig. 4.28은 Fig. 2.7의 양극 분극곡선 중 나타난 양극 분극 그래프의 부동태 구간을 확대한 것이다. 여기서 보는 바와 같이 Mg 15, 20, 30 wt.%막의 경우가 낮은 부동태 전류밀도의 우수한 내식 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이와 같이 부식전류밀도와 부동태 전류밀도의 경향이 다르게 나오는 이유는 다음과 같이 생각된다. 여기서 부식전류 밀도는 양극 분극 시험 전 침지 초기 막 표면의 합금화 되지 못한 Mg의 영향으로 높게 나타날 수 있다. 그러나 이 막들은 EG 강판상의 풍부한 Zn의 영향으로 인해 보다 많은 Zn-Mg 합금상이 생성되며 부동태의 형성에 영향을 주었기 때문으로 사료된다.

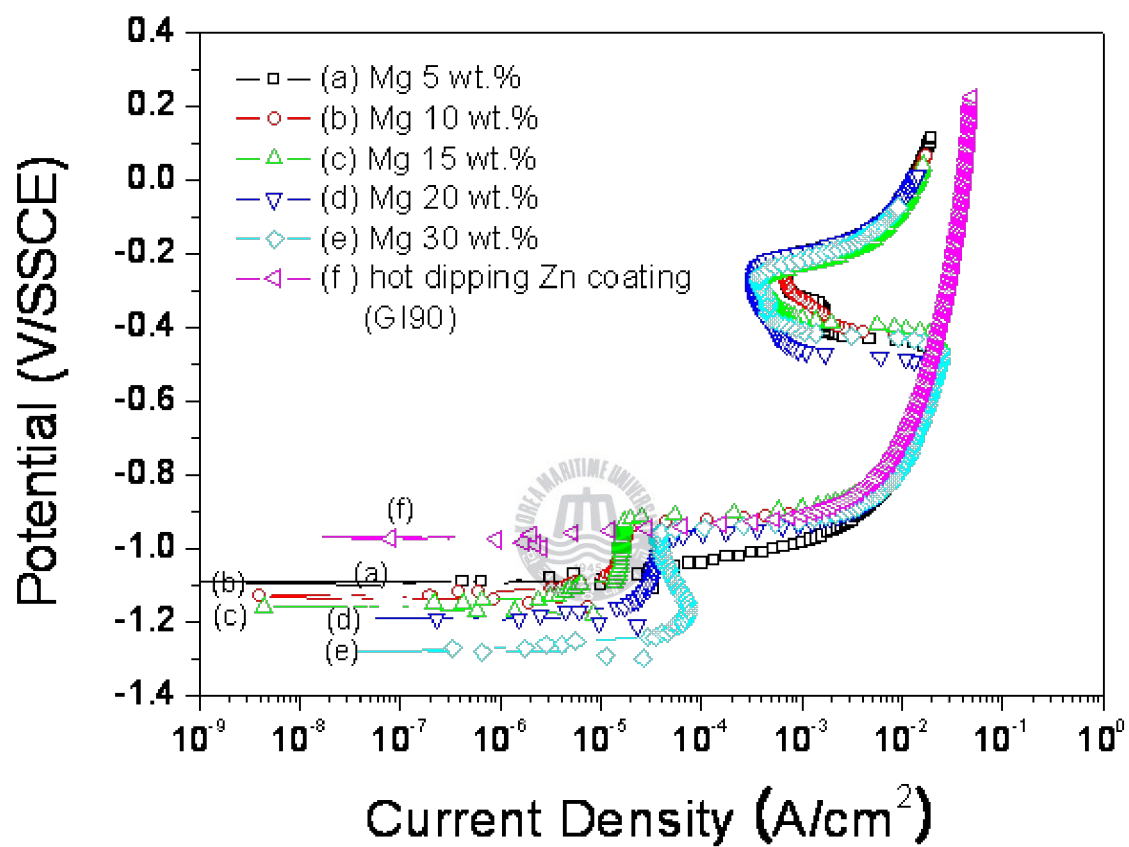


Fig. 4.26 Anodic polarization curves for Zn-Mg thin films coated on EG steel in 3% NaCl solution

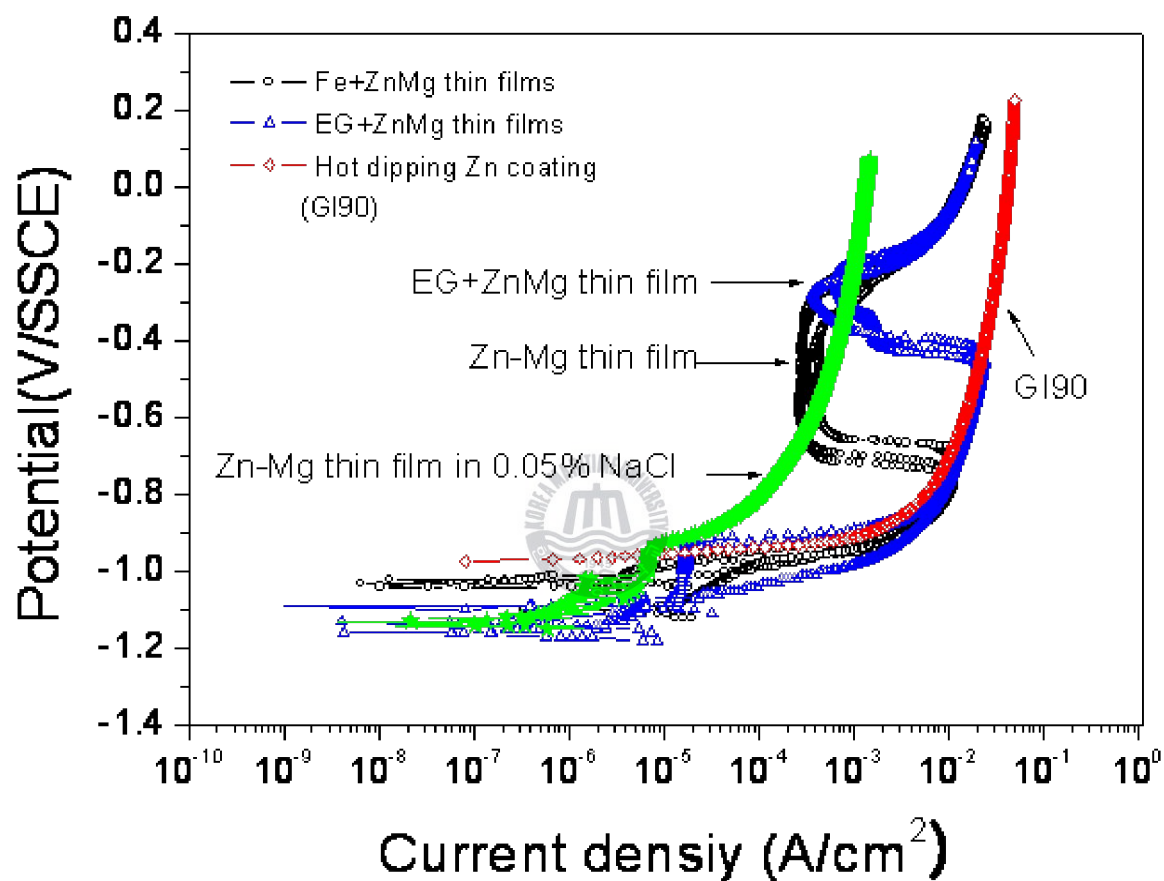


Fig. 4.27 Comparison of anodic polarization curves of Zn-Mg films with Zn-Mg films coated EG steel

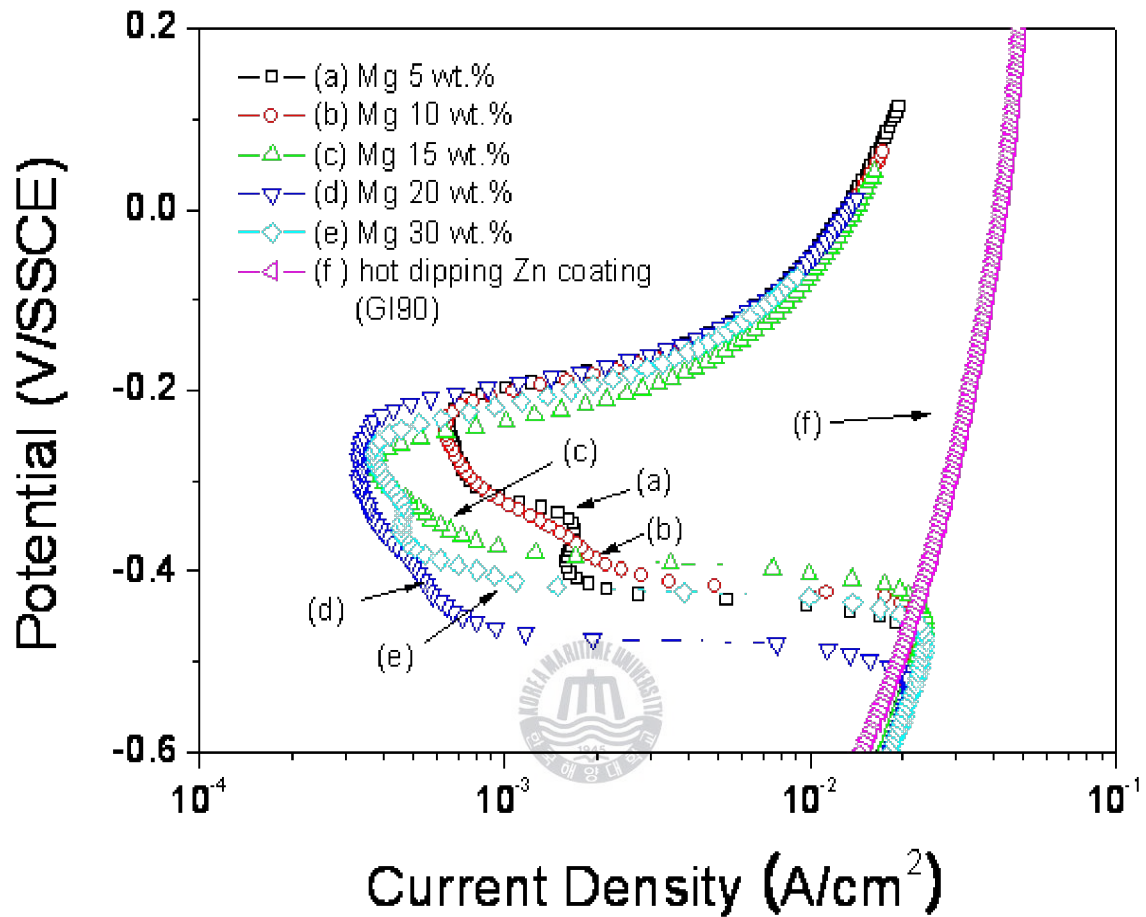


Fig. 4.28 Passivity of Zn-Mg alloy thin films in anodic polarization test

Fig. 4.29에서는 상기와 같은 실험 결과를 바탕으로 Zn-Mg 합금 박막의 부식 생성물의 생성 과정을 모식도로써 정리하였다. 또한 Fig. 4.30에서는 Mg 증가에 따른 부식생성물의 증가 모식도를 나타낸다.

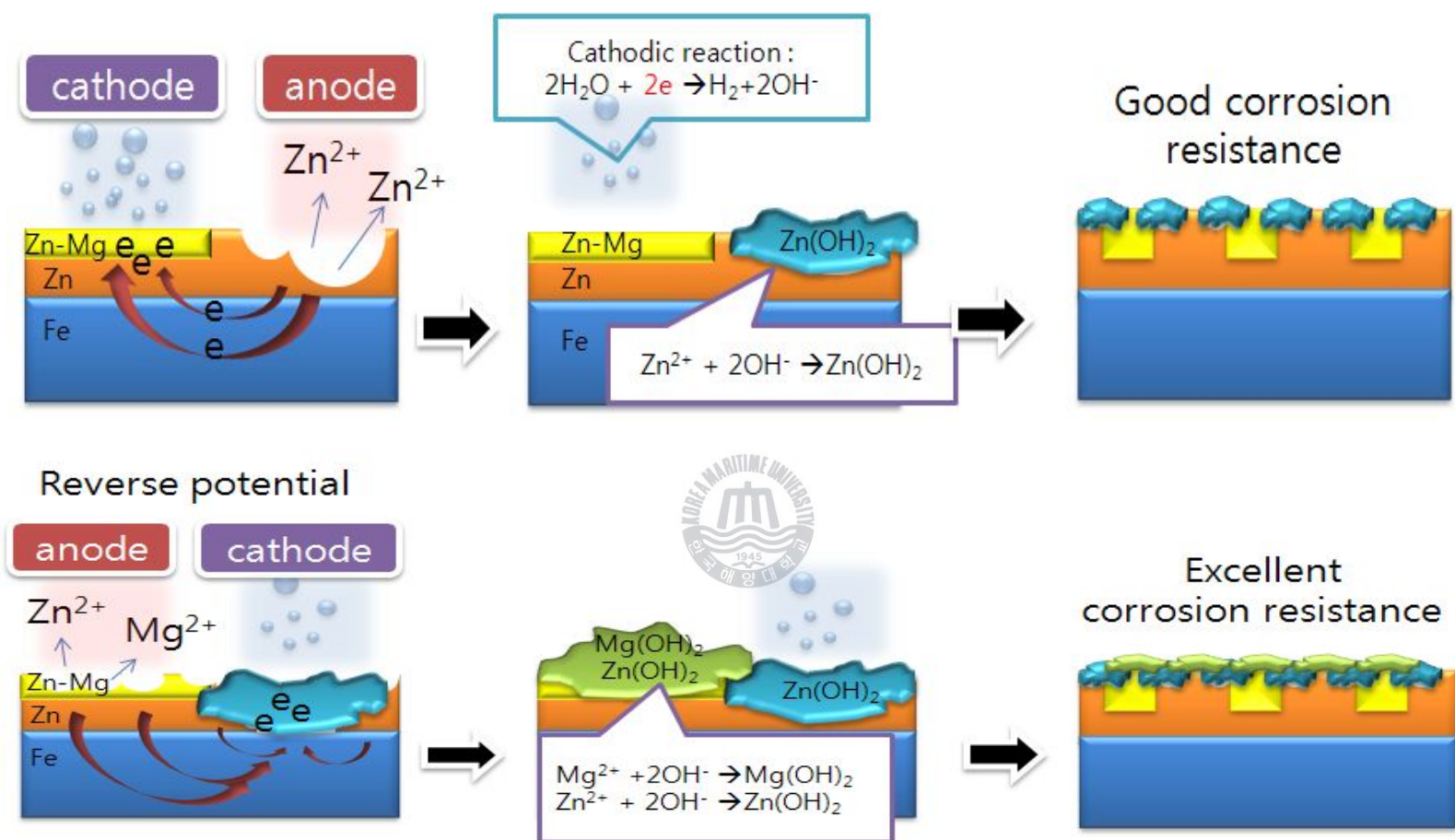


Fig. 4.29 Effect of Zn-Mg alloy intermetallic compounds on corrosion resistance of Zn-Mg alloy thin film

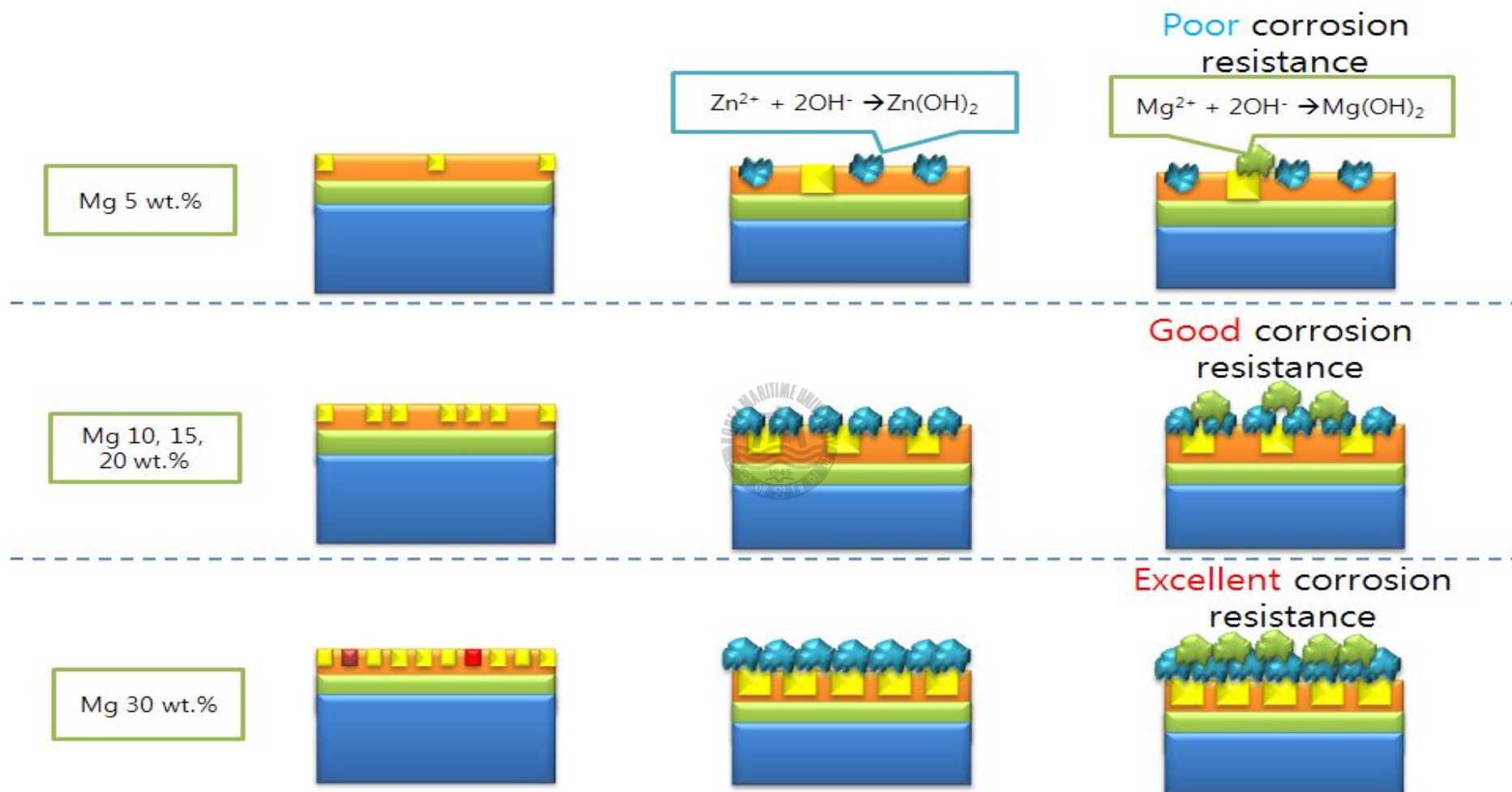


Fig. 4.30 Effect of Mg contents on corrosion resistance of Zn-Mg alloy thin film

4.3.2 염수분무 시험 결과 비교 분석

Fig. 4.31은 EG상에 코팅한 Zn-Mg 합금 박막의 염수 분무 시험 결과이다. Fe상에 코팅한 Zn-Mg 합금박과는 다르게 Mg 조성이 증가 할수록 합금 박막의 내식성은 우수해 지는 경향을 나타냈다. Fig. 4.32는 Zn-Mg 단일 합금 박막과 EG 기판상에 코팅한 Zn-Mg 합금 박막의 염수 분무 중 녹발생 기간을 비교 표시한 그래프이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 Zn-Mg 단일 합금 박막은 Mg 20 wt.%에서 내식성이 감소하는 반면 EG 기판 상에 코팅한 Zn-Mg 합금 박막의 경우에는 Mg 30 wt.% 이상에서도 더욱 우수한 내식성을 나타냈다. 이것은 Zn와 Mg 증착 시 EG 기판 자체에 풍부한 Zn 함량으로 인해 Zn-Mg 합금상이 더욱 잘 형성되었기 때문이라고 사료 된다



Time Mg contents(wt.%)	48hrs (2days)	120hrs (5days)	148hrs (6days)	172hrs (7days)	240hrs (10days)
Mg_0% (GI90)					
Mg_5%					
Mg_10%					

Fig. 4.31 Salt spray test of EG+(Mg+Zn) alloy coatings

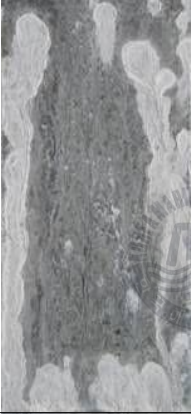
Time Mg contents(wt.%)	48hrs (2days)	120hrs (5days)	148hrs (6days)	172hrs (7days)	240hrs (10days)
Mg_15%					
Mg_20%					
Mg25%					

Fig. 4.31 (To be continued)

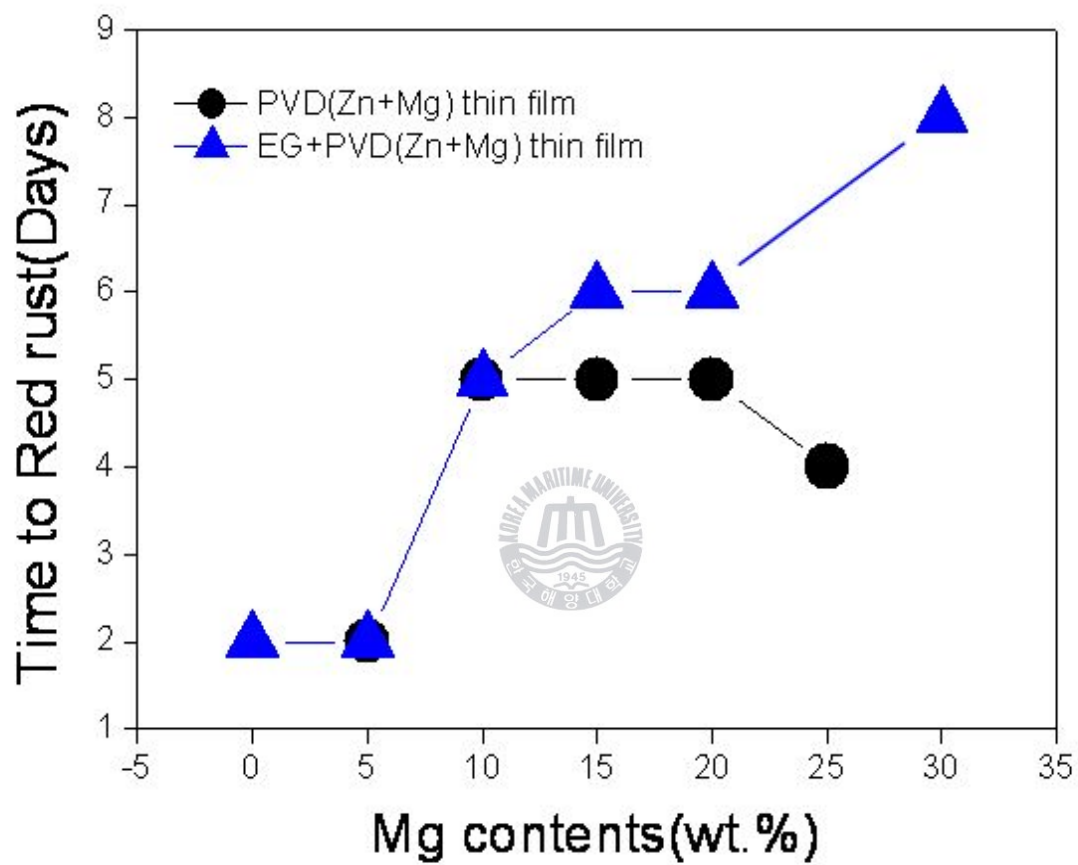


Fig. 4.32 Comparison on corrosion resistance PVD(Zn+Mg) film and EG+(Zn+Mg) film

4.3.3 침지 자연전위 실험 결과 비교 분석

여기서는 본 실험에서 제작한 막들에 대한 내식성 평가 및 비교를 위하여 전술한 분극측정 및 염수 분무시험 결과와 더불어 침지 시간에 따른 자연전위 측정 실험을 하였다. 이에 대한 내식성 평가 기준은 4.1.2 절의 열처리 온도에 따른 합금 박막의 부식전위 거동과 동일하게 비전위(active potential)를 오래 유지하는 시험편이 박막의 희생양극적 내식 특성이 우수하다고 평가하였다. Fig. 4.33은 EG 강판 상에 Mg조성에 따른 각종 합금 박막의 부식전위 거동을 나타낸다. 여기서는 그림과 같이 Mg조성이 증가할수록 내식성이 우수한 경향을 나타내었다.

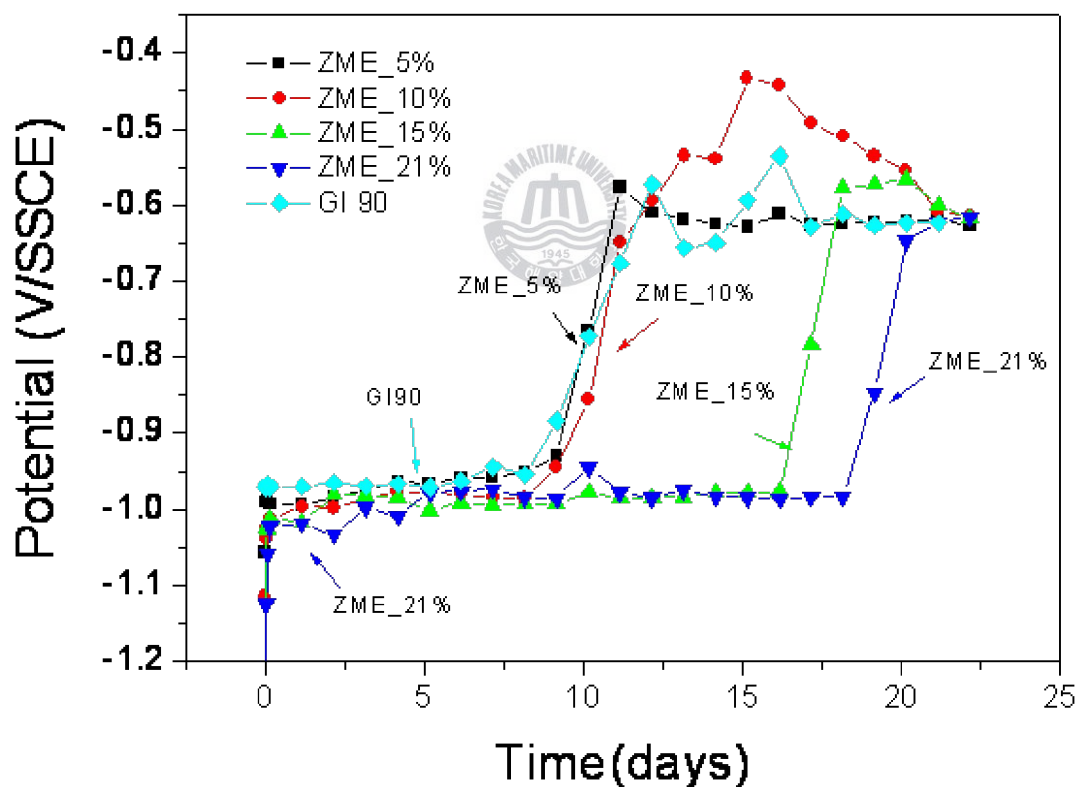


Fig. 4.33 Corrosion potential variation of Zn-Mg alloy thin films prepared on EG steel

제 5 장 결론

본 'PVD 응용 Process에 의한 고내식 Zn-Mg 합금박막의 최적 제작 조건 도출 연구'를 통해서 다음과 같은 연구 결론을 얻었다.

(1) EG+PVD(Mg) process

-열처리 온도에 따른 Zn-Mg 합금박막의 깊이에 따른 Zn과 Mg의 성분 분포 비를 조사해 본 결과 열처리 온도 250℃의 경우 박막 표면에 다량의 Mg이 존재하며 합금화가 이루어 지지 않았다. 반면 열처리온도가 270, 290, 310℃으로 증가한 경우 표면에서부터 약 0.5 ~0.8 μ m 깊이까지 일정 비율의 Mg이 존재하며 합금화 및 고용화 과정을 거치며 깊이방향으로 고른 합금 층을 형성하였다. 반면, 열처리 온도 330℃의 경우, 깊이방향으로 고른 Mg분포 영역을 발견 할 수 없었다.

-XRD 분석결과 열처리 온도 330℃ 합금 박막 시험편에서 Mg_2Zn_{11} , $FeZn_{13}$ 등 다른 열처리 온도의 시험편에서 발견되지 않는 합금상이 발견 되었다. 이 상들의 박막의 깊이방향으로의 분산 분포를 방해 하는 것으로 생각된다.

-내식성 실험 결과 열처리 온도 270, 290, 310℃ 합금 박막의 시험편이 우수한 내식성을 나타냈다. 열처리 온도가 상승 할수록 합금 박막의 경우 표면의 합금상은 증가하며 귀전위(noble potential)로 상승을 나타냈다. 이것은 전기 전도도가 낮은 합금상의 깊이 방향으로의 균일한 분산 분포와 $Mg(OH)_2$ 의 부동태 피막에 의한 음분극 저항 증가로 인한 부식속도 감소로 생각되며, 열처리 온도 330℃에서 부식전류밀도가 상승한 이유는 표면의 Mg_2Zn_{11} 등의 합금상의 존재로 표면의 순 Mg은 남아있지 않으며 이것은 양분극 저항 감소로 나타나며 부식 전류 밀도 상승 시킨 것으로 사료된다.

(2) PVD(Zn+Mg) process

Fe 상에 코팅한 Zn-Mg 합금 박막의 Mg 조성증가에 따른 내식성 평가를 실시해 본 결과 Mg 10wt.%~20wt.%에서 가장 우수한 내식성을 나타냈다. 그러나 Mg의 함량이 20wt.% 이상 높아지면 합금상을 생성하지 못한 비한 Mg이 부식속도를 상승시켰다.

(3) EG+PVD(Zn+Mg) process

-EG상에 코팅한 Zn-Mg 합금박막의 경우 Mg 30wt.%에서도 우수한 내식특성을 나타내었는데 이것은 기판상의 풍부한 Zn으로 인해 보다 많은 합금상이 생성되었기 때문이라고 사료 된다.

(4) Zn-Mg 합금박막의 부식 메카니즘



-Zn-Mg 합금 박막이 우수한 내식성을 나타내는 메카니즘은 다음과 같이 사료된다. Zn-Mg 합금 박막은 부식환경에 노출되면, Zn-Mg 합금상은 음극, Zn 상은 양극으로 작용하여 Zn이 부식되면 주위의 OH와 반응하여 $Zn(OH)_2$ 부식생성물 형성한다. $Zn(OH)_2$ 는 전도도가 낮은 특성을 가지고 있으므로 음극반응을 억제함으로써 부식속도 감소시키는 역할을 하게 된다. 그 후 Zn이 어느 정도 소모 되어 국부적으로 철(Fe)이 드러나거나 도금막의 두께가 얇아지게 되면 철(Fe)과 가까운 곳이 철과의 혼합전위를 형성하며 귀방향으로 상승하게 된다. 국부적으로 상승된 전위가 Zn-Mg 합금 상의 전위 보다 낮아지게 되면 전위 역전 발생하게 된다. 이렇게 되면 Zn-Mg합금상은 양극, Zn은 음극으로 작용하여 Zn-Mg 상의 Mg이 전해질 내로 용출하며 $Mg(OH)_2$ 를 형성하게 된다. 이렇게 형성된 $Mg(OH)_2$ 는 $Zn(OH)_2$ 와 더불어 부식속도를 더욱 감소시키는 역할을 하는 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. 日本腐食防蝕協會, “腐食防食工學概論”, pp. 1-37 (1997).
2. Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, pp. 1-8 (1995).
3. D.L.Piron, "The Electrochemistry of Corrosion", NACE, pp. 245-256 (1991).
4. 橋本 哲, "亜鉛系めっき鋼板上に生成する腐食生成物の構造解析", 表面技術, No. 4, Vol. 49, 表面技術協会, pp. 378-382 (1998).
5. 전대희, “실용방식공학”, 태화출판사, pp. 1-32 (1990).
6. 이명훈, “부식 및 방식의 개요”, 대우종합기계 전문기술교육, pp. 45-63 (2000).
7. 松島 巖, "腐食防蝕の実務知識", pp. 17-22 (2002).
8. 沖 猛雄, "表面機能改質技術の現在と未来", 日本機械学会誌, No. 896, Vol. 96, pp.571~576 (1993).
9. 浅 富士夫, "ドライプロセスとウェットプロセス", 表面技術, No. 1, Vol. 47, pp. 35-36 (1996).
10. 이명훈, “Advanced Surface Coating Techniques Using Plasma”, 한국 박용기 관학회지, pp. 393-404 (2000).
11. Guosong Wu, Xiaoqin Zeng, Wenbin Ding, Xingwu Guo & Shoushan Yao “Characterization of Ceramic PVD Thin Films on AZ31 Magnesium Alloys”, Applied Surface Science, No. 252, pp. 7422-7429 (2006).
12. H.W. Wang & M.M. Stack, "Corrosion of PVD TiN Coatings Under Simultaneous Erosion in Sodium Carbonate/Bicarbonate Buffered Slurries", Surface and Coatings Technology, No. 105, pp. 141-146 (1998).
13. P.K. Vencovskya, R. Sancheza, J.R.T. Brancob, M. Galvanoc, "Enhancing Corrosion Resistance of PVD-Coated Tools", Surface and Coatings Technology, No. 108, p.599-603 (1998).
14. 應用物理學會 “薄膜作製バンドブック”, 共立出版株式會社, pp 171-244 (1991).

15. 이명훈, "Properties of New Corrosive Resistive Magnesium Coating Films", 한국 박용기관학회, No. 5, Vol. 20, pp. 104 (1996).
16. 和佐清孝 & 早川 茂 著, "薄膜化 技術 第 2 版", pp. 77-108 (1992).
17. 岡本 幸雄, "プラズマプロセッシングの 基礎," pp. 71-88 (1993).
18. 平尾 孝, 吉全哲久, 早川 茂 共著, "薄膜技術の新潮流", pp.13-23 (1998).
19. 林泉 著, "プラズマ工学", 朝倉書店, pp. 19-33 (1990).
20. 堀 越源, "真空技術 第 2 版", 東京大学出版会, pp. 9~13 (1992).
21. 浅 富士夫, "ドライプロセスとウエットプロセス", 表面技術, No. 1, Vol. 47, 表面技術協会, pp. 35-36 (1996).
22. 真下正夫, "[図解]薄膜技術, 日本表面科学会", pp. 8-14 (1996).
23. 武井 厚 "身近な機能膜のはなしー", 日刊工業新聞社, pp. 161-176 (1994).
24. R. V. Stuart, 毛利 衛, 数坂小夫 共訳, "真空・薄膜・スパッタリング" pp. 6-17 (1985).
25. R. F. Bunshah: "In Deposition Technologies for Films and Coatings", Edited by R.F Bunshah (Noyes, New JERSEY) (1982)
26. 小塚 巧, "イオンプレーティ法による高純度Mg薄膜コーティングに関する研究", 名古屋大学, pp. 1-22 (1993).
27. 李明勲, "PVD法により作製した金属薄膜の形成機構と評価", 名古屋大学, pp. 40-52 (1993).
28. 武井 厚, "身近な機能膜のはなしー", 日刊工業新聞社, pp. 156-162 (1994).
29. 양훈영, "신금속재료학", 문운당, pp. 163-177 (1996).
30. J. E. Mahan, "Physical Vapor Deposition of Thin Films", A Wiley-Interscience Publication, pp. 153-264 (2000).
31. 山本 兼司, "スパッタ法でAl-Mg合金基板上に成膜したAlN薄膜の防蝕特性および成膜構造に与える成膜時のArガス圧の影響", 表面技術, No. 1, Vol. 48, 表面技術協会, pp. 42-48 (1997).
32. 武井 厚, "真空応用表面処理技術の基礎と応用", pp. 60 (1990).
33. K. D. Leaver and B. N. Chapman, "Thin Films", The Wykehan

Publications, pp. 6-9 (1971).

34. 真下正夫, “[図解]薄膜技術”, 日本表面科学会, pp. 10-12 (1999).
35. M. J. Verkerk and W. A. M. C. Brankaert, “Thin Solid Films”, p. 77 (1986).
36. J. D. Reimer, J. Vac. Sci. Technol., A2, p. 242 (1984).
37. 王東冬, 村田英昭, 沖 猛雄, “表面技術”, p. 382 (1990).
38. R. V. STUART, "Vaccum Technology, Thin Films, and Sputtering", Academic PressS, pp. 61-70 (1983).

