

Plasma-PVD법에 의해 제작한 Zn-Mg합금 박막의 특성 분석

이경희⁺·배일용⁺·김여중⁺·문경만⁺·이명훈⁺

Properties Analysis of Zn-Mg Alloy Thin Films Prepared by Plasma Enhanced PVD Method

K. H. Lee⁺, I. Y. Bae⁺, Y. J. Kim⁺, K. M. Moon⁺ and M. H. Lee⁺

Abstract : (100-x)Zn · Mg alloy films are prepared onto cold-rolled steel substrates; where x ranged from 0 to about 38 atomic %. The alloy films show microcrystalline and grain structures respectively, according to preparation conditions such as composition ratio of zinc and magnesium or gas pressures etc.. And X-ray diffraction analysis indicates not only the presence of Zn-Mg thin films with forced solid solution but also the one of MgZn₂ alloy films partly. In addition the influence of Mg/Zn composition ratio and morphology of the Zn-Mg alloy films on corrosion behavior is evaluated by electro-chemical anodic polarization tests in deaerated 3% NaCl solution. From this experimental results, all the prepared Zn-Mg alloy films showed obviously good corrosion resistance to compare with 99.99% Zn and 99.99% Mg Ingots for evaporation metal. It is thought that the Zn-Mg films with effective forced solid solution prepared by plasma enhanced PVD method, produces smaller and denser grain structure so that may improve the formation of homogeneous passive layer in corrosion environment.

Key words : n-Mg alloy films, Composition ratio, Morphology, Forced solid solution, Corrosion resistance

1. 서 론

최근 건축자재, 전기기기, 주방기기, 강제관련 제품 등 다양한 분야에서 내구, 내식을 목적으로 아연도금이 널리 행해지고 있다. 반면 최근에는 이들 제품이 사용되는 환경조건이 점점 가혹해지는 것은 물론 수요자의 강력한 요구 추세에 따라 아연도금의 내식성 향상을 위한 노력은 계속적으로 증가해가고 있다. 이것을 개선하기 위해 가장 간단하고 확실한 방법은 도금 부착량의 증가이다. 그러나 이 방법은 자원·에너지적인 관점은 물론 용접 가공성 등의 측면에서 볼 때 비효율적이며 그다지 적합하지 못하다. 이 때문에 내식성 향상 및 도금량의 감소를 위한 합금 도금의 연구가 활발히 진행 중에 있다. 현재로는 Zn-Al계, Zn-Fe계 등이 대표적으로 많이 개발되어 실용화되어 있으며, 특히 Zn-Al계에 2차 합금원소로서 Mg를 첨가하여 내식성의 향상을 도모시키는 보고도 있다.¹⁻²⁾ 한편, 이와 같은 도금막들의 경우는 일반적으로 생산성이 양호하나 공정상의 어려움으로 인해 다소 불균일한 막의 생성 등 고내식성 개발에 한계가 있는 것이 사실이다. 또한 이러한 습식 표면처리에 의한 막의 제작 방식은 환경 오염 등에 의한 근본적인 문제점을 극복해야할 현실에 놓여있다. 따라서 본 연구에서는 환경 친화적이며 고성능막 제작이 가능한 프로세스 방법 중의 하나로 주목받고 있는 Plasma-PVD법을 이용하여 내식성 향상을 목적으로 Zn-Mg 합금 박막을 제작하고, 그 특성을 분석함으로써 새로운 고성능 코팅막 제작 응용에 대한 기초적인 지침을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Zn-Mg 합금 박막을 제작하기 위하여 Fig. 1에 보이는 바와 같은 Plasma-PVD법 이용하였다. 증발 물질로는 순도 99.99%의 증발용 Zn과 역시 순도 99.99%의

증발용 Mg를 사용하였으며 기관으로는 현재 여러 분야에서 널리 이용되고 있는 냉간압연강판(SPCC)을 사용하여 Table. 1에 나타낸 것과 같은 여러 조건으로 Zn-Mg 합금 박막을 제작하였다.

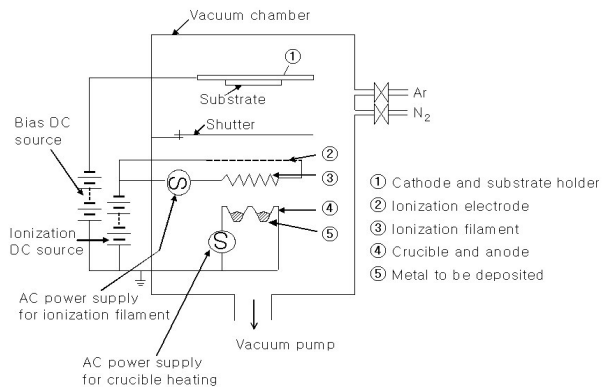


Fig. 1 Schematic diagram of Ion Plating apparatus.

Table. 1 Deposition conditions of Zn-Mg Alloy thin films.

Condition Substrate	Bias V.(V)	Gas pressure (Ar, Torr)	Deposition Time(min.)	
SPCC	0	5×10 ⁻¹	20	
		5×10 ⁻²		
		5×10 ⁻⁴		
		5×10 ⁻¹		
		5×10 ⁻²		
		5×10 ⁻⁴		
	-200	-400		5×10 ⁻¹
				5×10 ⁻²
				5×10 ⁻⁴
				5×10 ⁻¹
				5×10 ⁻²
				5×10 ⁻⁴

또한 제작된 막은 조성원소와 막의 기하학적 형태(Morphology), 결정학적 구조(Crystal Orientation)의 변화를 관찰·분석

하였다. 그리고 본 연구에서 목적으로 한 내식성을 평가하기 위하여 탈기한 3% NaCl 용액 내에서 전기화학적 가속부식시험방법의 하나인 양극분극실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

박막의 조성원소를 EDX로 분석한 결과 Fig. 2와 같이 Zn이 60% 이상을 차지하였으며 가스압이 증가할수록 그 양이 증가하였다. 이는 Zn의 용점이 Mg 보다 낮아 증착시 우선 Zn이 증발하여 기판에 증착되고 온도가 더욱 높아져서야 Mg이 증발하기 때문으로 생각된다. 반면 가스압에 따른 차이는 본 합금에서 Mg이 증착물질 중 하나이긴 하나 Zn 중심의 관점에서 볼 때 Ar과 같은 흡착 인히비터로 고려할 수 있다. 따라서 가스압이 낮아짐에 따라 Ar의 영향보다는 Mg의 영향이 더욱 커지게 되었기 때문에 나타난 결과로 보여진다. 또한 막의 Morphology를 관찰한 결과 Fig.3과 같이 모든 조건에서 Mg 및 Ar 가스입자의 흡착 인히비션 영향으로 결정립이 미세한 막이 형성되었음을 알 수 있으며 또한 가스압이 감소할수록 막 두께가 두꺼워지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 Ar 가스입자와 부딪혀 주위로 산란되는 양이 줄어들었기 때문으로 생각된다. 한편 XRD 분석결과에서도 Mg에 비해 대부분 Zn 피크가 많이 나타났으며 흡착인히비션의 영향으로 가스압이 증가할수록 표면에너지가 높은 (002)면의 배향이 증가하는 것을 알 수 있었다.

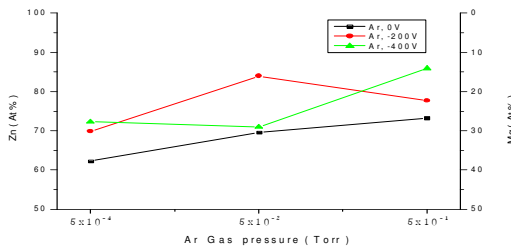


Fig. 2 EDX analysis results for Zn & Mg of Zn-Mg Alloy thin films

Classi-fication Ar gas press.	Top surface	Cross section
5×10^{-1} Torr		
5×10^{-2} Torr		
5×10^{-4} Torr		

10 μ m

Bias Voltage : -400V

Fig. 3 SEM photographs of Zn-Mg Alloy thin films

또한 막의 내식특성을 알아보기 위해 실시한 양극분극 실험 결과 모든 막에서 Fig. 4와 같이 Zn이나 Mg의 Ingot 보다도 훨씬 내식성이 우수하면서 부동태구간을 가지고 있었다. 이 분극 그래프를 분석하기 위하여 각각의 그래프에서 E_{pt} (Pitting Potential)와 E_p (Passive Potential), E_r (Rest Potential)을 비교하여 Fig. 5와 같이 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5를 통해 가스압이 증가할수록 부동태 영역의 교환전류밀도가 낮아지며 E_{pt} 도 높아지는 것을 알 수 있었다. 또한 부동태화가 일어나는 전위 구간($E_{pt}-E_p$)도 가스압의 증가와 더불어 넓어졌다. 이는 결정립이 미세하며 표면에너지가 높은 (002)면의 배향이 많을수록 부식환경에서 양극으로 작용하는 부분이 많아져 표면에 보호피막의 역할을 하는 부식산화피막이 빠르게 생성되는데 이는 결과적으로 부식을 억제하는 작용을 하게 되는 것이다.

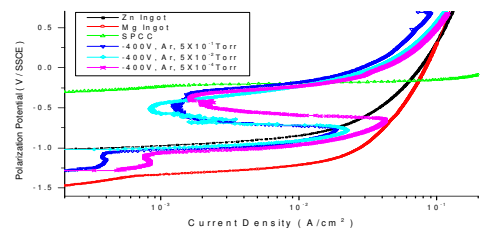


Fig. 4 Anodic Polarization curves of Zn-Mg Alloy films in deaerated 3% NaCl solution

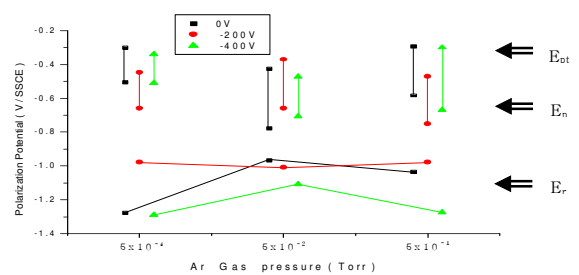


Fig. 5 Corrosion tendency of Zn-Mg Alloy thin films in deaerated 3% NaCl solution with E_{pt} , E_p , E_r

4. 결론

본 연구에서 제작한 Zn-Mg 합금 박막은 Ar 및 Mg의 흡착 인히비션 작용에 의해 Zn 중심의 미세한 결정을 형성하였으며 가스압에 따라 배향되는 결정면의 차이를 보였다. 또한 결정립의 미세화에 따라 모든 막이 양호한 내식 특성을 나타내었으며 표면에너지가 높은 면이 많이 배향될수록 내식성이 더욱 좋아지는 것을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] Kazuhiro TANO, Joji OKA, Minoru KAMADA, Misao OBU, "Zn-Al 합금めっき鋼板", 金属表面技術, Vol133, No10, p516, 1982
- [2] 田尻泰久, 山地隆文ら, "Zn-5%Al+Mg系合金めっき鋼板の皮膜構造と耐蝕性", 材料とプロセス, Vol1, No2, p659, 1988