

PVD법에 의해 Zn 전기도금강판에 제작한 Mg막의 내식 메카니즘 Anti-Corrosive Mechanism of Mg Thin Films Prepared by PVD Method on Electroplated Zn Steel Substrates

백상민*, 배일용*, 문경만**, 김기준*, 이명훈*
한국해양대학교 기관시스템공학부*, 기계소재공학부**

초 록 : Mg thin films were prepared by PVD method on electroplated Zn steel substrate. And the influence of gas pressure on their morphology and crystal orientation of the deposited films were investigated by scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD), respectively. In addition, the effect of corrosion resistance of these films as a function of morphology and crystal orientation was evaluated by anodic polarization test. From the measured results, it is investigated that the film of granular structure which deposited in condition of high gas pressure had the highest corrosion resistance.

Oreintation)와의 관계로써 이해를 시도하였다.

2. 본 론

2.1 Mg박막의 표면 물포로지 관찰(SEM)

주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 제작한 Mg 박막의 표면 물포로지 관찰을 실시하였으며, 그 결과를 그림 1.에서 나타내고 있다. 증발물질은 동일한 99.99% Mg을 사용하였지만 각 조건마다 다른 결정립 크기를 가지는 Mg박막이 형성되었으며, Ar 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 결정립의 크기가 미세해지는 경향을 나타내었다.

1. 서 론

현대사회가 점점 복잡해지고 다양해짐에 따라 금속재료의 수요가 날이 증가하고 있다. 하지만 금속재료의 매장량은 한정되어 있기 때문에 시간이 지남에 따라 자원고갈의 문제가 대두되고 있으며, 또한 사용되어지는 금속재료를 적절히 보호하지 않으면 대부분이 부식에 의해 소모되어지므로 원재료 → 가공 → 사용 → 폐기의 공해 사이클이 다시 발생하게 되면서 우리가 속해있는 지구에 환경문제를 추가적으로 발생시키게 된다. 따라서 인류에게 이 문제는 반드시 해결해야 하는 중요한 과제로 되고 있다.

한편 이러한 문제들을 해결하고, 지속가능한 발전을 이루기 위한 한 방법으로써 금속재료에 표면처리를 실시하여 내식특성을 부여하고, 그 사용수명을 증가시킴으로써 자원을 절약하고 그 생산에 소모되는 에너지를 줄임으로써 환경보호에 기여하는 방법이 있다.

금속재료에 내식성을 부여하기 위하여 PVD법을 사용하여 TiN 및 AlN 등의 세라믹 계통이나 Cu, Ti 및 Au 등의 귀(貴)금속계통의 재료를 이용한 연구가 일부 보고 되고 있다. 이들 재료는 기본적으로 코팅막 자체가 부식에 강한 특성 등을 나타내지만 필연적으로 코팅막에 결함이나 손상이 발생시 모재인 철을 더 이상 보호하지 못하거나, 모재와의 갈바닉 부식전지의 형성으로 오히려 모재의 부식을 촉진시키는 결과를 초래할 수도 있다. 또한 코팅막의 두께가 얇을수록 결함이 많이 존재하는 데서 환경차단 효과를 크게 하기 위해 두꺼운막을 형성시키게 되면, 코팅시간의 연장과 잔류응력에 의한 코팅막의 균열 및 박리 등의 문제를 가지게 된다.

따라서 재료의 내식성 향상을 위해서는 막두께가 얇으면서 충분한 환경차단성을 가질 수 있는 코팅막이 필요하게 되므로 본 연구에서는 환경 친화적 프로세스인 PVD법 중 열전자 활성화형 이온플레이팅법을 이용하여 Mg 박막의 형성을 시도하였으며, 제작된 Mg 코팅막의 내식특성에 미치는 영향을 바이어스 전압 및 분위기 가스압의 조건에 따라 변화되는 생성막의 물포로지(Morphology)나 결정구조(Crystal

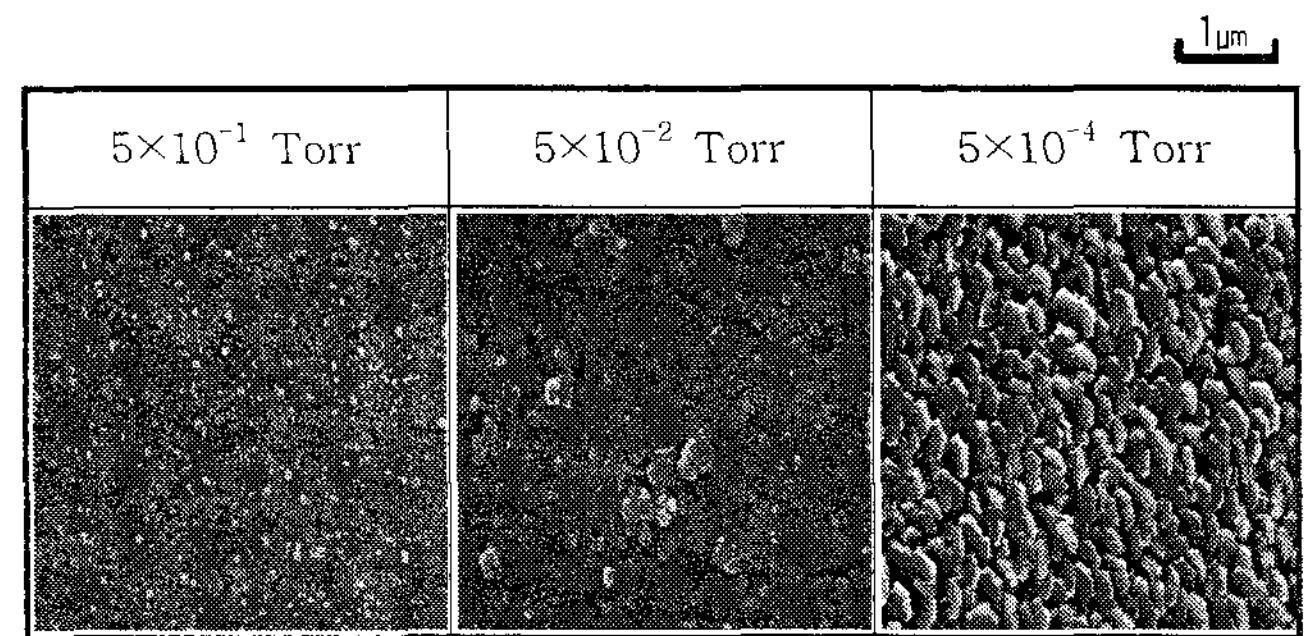


그림 1. Mg박막의 표면 물포로지 관찰

2.2 Mg박막의 결정구조 관찰(XRD)

본 실험에서 제작한 Mg 박막의 결정구조를 XRD (X-Ray Diffraction)를 통해 관찰하였다.

제작된 모든 Mg 코팅막에서 모재인 아연(Zn)코팅막의 영향으로 인해 아연(Zn)의 결정구조가 관찰되었다. 또한 Ar 가스압이 높은 조건에서 제작된 코팅막일수록 X-선의 상대강도(Intensity) 크기가 전체적으로 작아지는 즉, 결정립의 크기가 미세해지는 결과를 나타내었다.

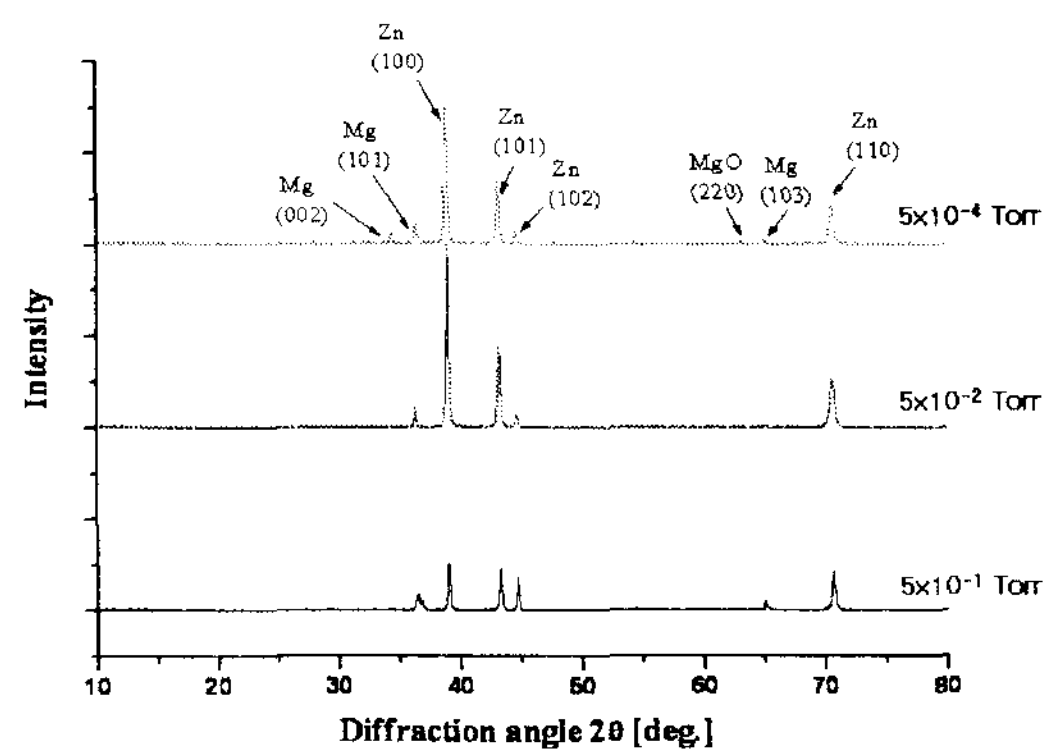


그림 2. Mg코팅막의 결정구조분석

2.3 전기화학적 내식특성 평가

Mg박막의 전기화학적 양분극시험 측정결과를 그림 3.에서 나타내고 있다. Mg 코팅을 실시한 시험편은 99.99% Mg Ingot는 물론 냉간압연강판(SPCC 1) 및 기관으로 사용한 전기아연도금 강보다 우수한 내식특성을 나타내었다. 따라서 Mg 코팅막에 의해 내식성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한 Mg 박막 중에서도 Ar 가스압이 높은 조건에서 제작된 미세한 결정립의 구조를 가진 코팅막일 수록 내식성이 더 우수하였다.

정전위측정 실험결과에서도 양분극시험 측정결과와 같은 경향을 나타내었으며, Ar 가스압이 높은 조건에서 제작된 Mg 박막에서 더 양호한 내식특성을 나타내었다.

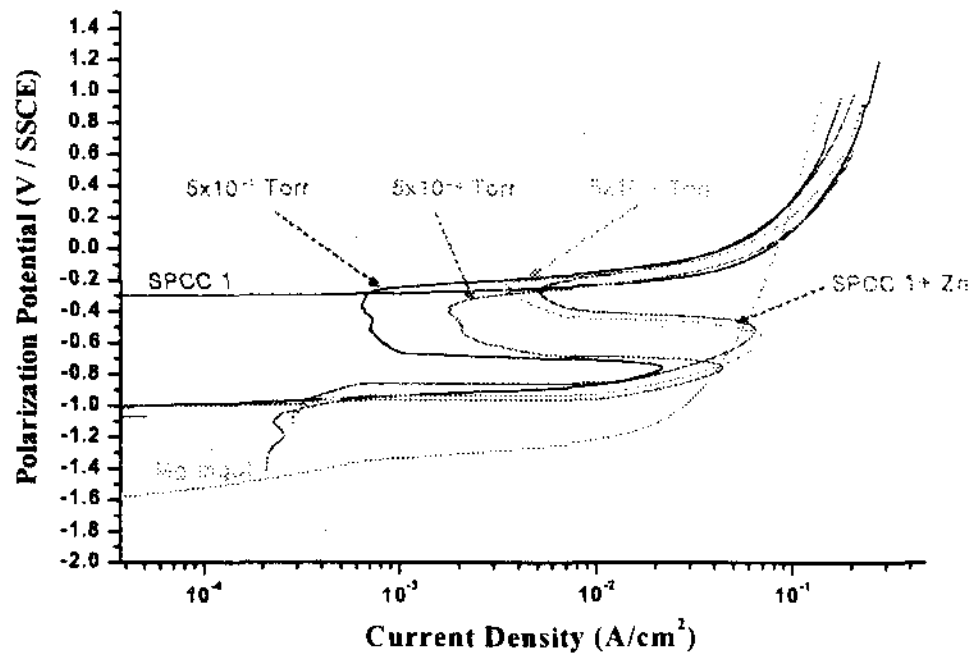


그림 3. 탈기한 3%NaCl 용액 중 실시한 Mg박막의 전기화학적 양분극시험 결과

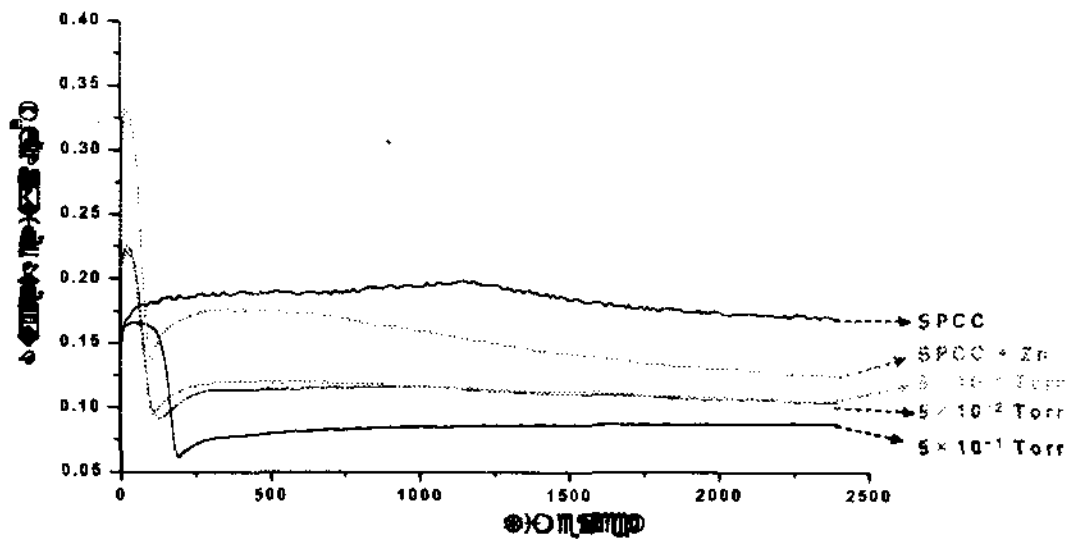


그림 4. 3%NaCl 용액 중 실시한 Mg박막의 정전위시험 측정결과

2.4 Mg코팅막이 부식과정에 미치는 영향

전기화학적 내식특성 평가를 통하여 Mg코팅막에 의해 전기아연도금 강판의 내식성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 부식과정 중 Mg 코팅막에 의한 영향으로 사료되며, 그 메카니즘은 다음과 같이 생각된다.

우선 냉간압연강판에 아연(Zn)을 전기도금하였을 경우의 부식과정은 부식환경에서 모재인 철(Fe)보다 자연전위(E_{corr})가 낮은 아연(Zn)이 먼저 희생적으로 산화하면서 모재인 철을 보호하게 되어 철의 부식을 지연시키게 된다. 여기에 Mg를 코팅한 경우 그림. 4에서 나타나는 바와 같이 아연보다 더 자연전위(E_{corr})가 비(卑)한 Mg이 먼저 희생적으로 산화되면서 부식생성물을 생성하게 되고, 아연 및 철의 부식을 지연시키게 됨으로써 내식성을 향상시키게 되는 것으로 생각된다.

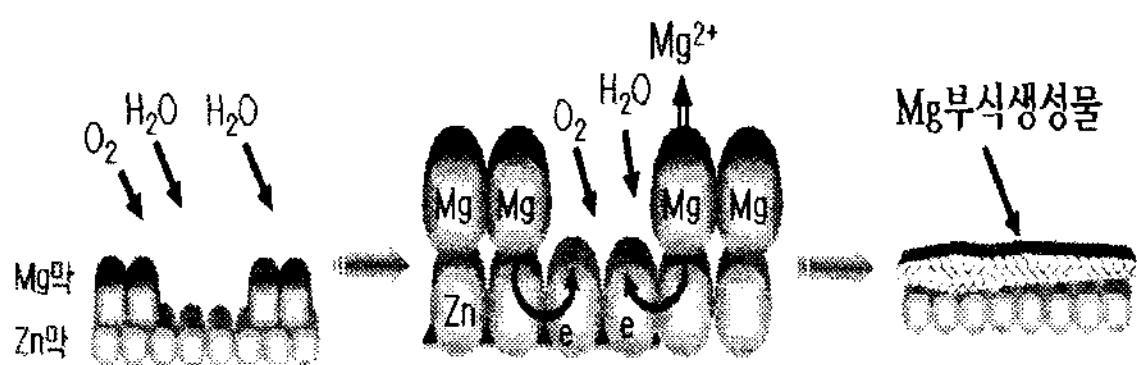


그림 5. Mg코팅막의 부식과정

2.5 내식특성에 미치는 물포로지의 영향

본 실험에서는 이미 서술한 바와 같이 증발물질로써 동일한 99.99% Mg을 사용하였지만 Ar 가스압의 조건에 따라 결정립의 크기가 다른 Mg박막이 형성되었으며, 결정립의 크기에 따라 코팅막의 내식특성이 달라지는 경향을 나타내었다. 이는 증착된 Mg막의 결정립 크기에 의해 Mg코팅막의 내식특성이 결정되는 것을 의미하며, 그 메카니즘을 살펴보면 다음과 같이 사료된다.

부식환경 중에서 Mg막의 산화반응은 자유에너지가 높은 결정립의 입계면에서 우선적으로 발생한다고 생각되며, 산화반응을 입계에서 입내로 확대되어가는 과정으로 생각할 수 있다. 그러므로 그림 6.에서 나타나는 바와 같이 결정립의 크기가 작은 코팅막일 수록 코팅막의 산화반응에 의해 부식생성물을 코팅막 전체에 고르게 생성시키게 되어 환경을 차단시킴으로써 모재의 부식을 지연시키게 되지만, 결정립의 크기가 커질수록 부식생성물이 부분적으로만 생성되면서 부식억제 효과가 상대적으로 낮아지게 되는 것으로 생각된다.

따라서 이와 같은 메카니즘에 의해 본 실험에서 Ar 가스압이 높은 5×10^{-1} torr의 조건에서 제작한 미세한 결정립의 Mg코팅막이 상대적으로 결정립의 크기가 큰 코팅막 보다 우수한 내식특성을 나타낸 것을 이해할 수 있다.

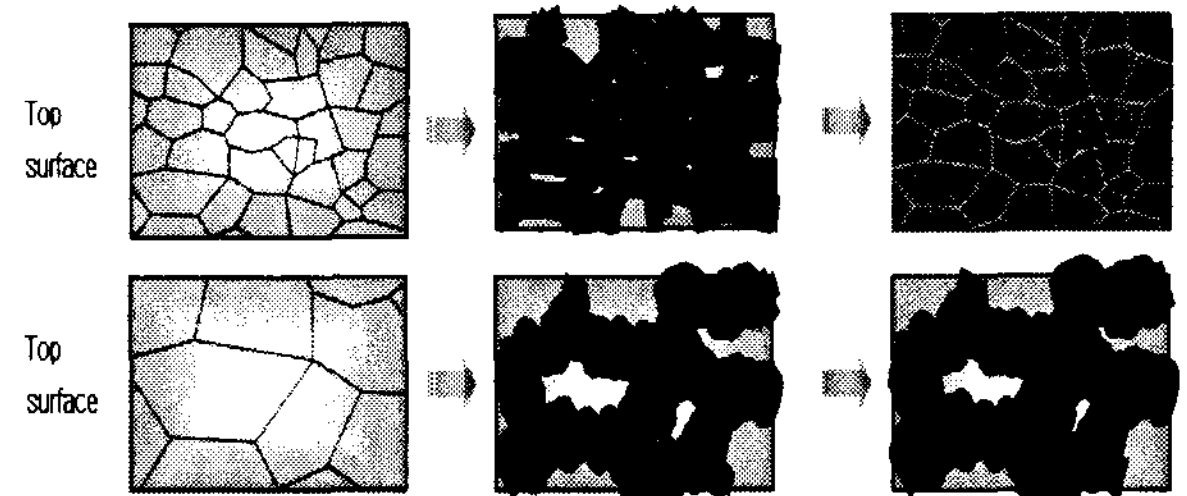


그림 6. 결정립의 크기가 내식특성에 미치는 영향

3. 결 론

금속재료의 내식성을 향상시키기 위해 PVD 이온플레이팅법을 이용하여 전기 아연 도금판 상에 Mg 박막의 형성을 시도하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

제작한 모든 Mg박막은 기관으로 사용한 SPCC 및 전기아연도금 강판보다 우수한 내식특성을 나타냈다. 또한 분위기 가스압력이 높은 조건에서 제작한 코팅막에서 결정립이 미세화 되었으며, 가스압이 낮은 조건에서 제작한 코팅막 보다 내식성이 우수하였다. 본 연구를 통하여 코팅막의 결정립이 미세화 되고 표면에너지가 높은 면이 많이 배향될 수록 내식성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Guosong Wu, Xiaoqin Zeng, Wenbin Ding, Xingwu Guo, Shoushan Yao, "Characterization of ceramic PVD thin films on AZ31 magnesium alloys", Applied Surface Science 252 p. 7422-7429, 2006
- [2] H.W. Wang, M.M. Stack, "Corrosion of PVD TiN coatings under simultaneous erosion in sodium carbonate/bicarbonate buffered slurries", Surface and Coatings Technology 105 141-146, 1998
- [3] P.K. Vencovskya, R. Sancheza, J.R.T. Brancob, M. Galvanoc, "Enhancing corrosion resistance of PVD-coated tools", Surface and Coatings Technology 108-109 p.599-603, 1998
- [4] 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
- [5] 日本腐食防蝕協會, "腐食防食工學概論", pp. 1-37