

DC 스퍼터링법에 의해 제작된 Mg막의 morphology와 내식 특성 연구

A study on morphology and corrosion resistance of Mg thin films prepared by DC sputtering method

배일용^a, 윤용섭^a, 이유송^a, 김여중^b, 이명훈^{a*}

^a한국해양대학교 기관공학부(E-mail : leemh@hhu.ac.kr), ^b해군진해기지사령부 군수참모실

초 록 : 본 연구에서는 99.99% Mg를 증착금속으로 하여 DC 스퍼터링법으로 Al, Zn 중간층의 삽입유무에 따라 Mg막을 제작하였다. 또한 제작과정 중 진공도의 조건에 따라 변화하는 기관상의 증착 Mg 입자와 잔존 Ar 가스의 상대적인 함량비가 막의 결정구조학적 결정배향성과 표면 morphology의 형성에 영향을 주는 관계를 열에너지에 의한 표면확산 이동도 관점 뿐만 아니라 흡착 인히비션 및 흡착 효과도 분석-검토하였다. 그리고 Mg막의 물성관계의 해석은 Zn, Al 등의 중간층 유무에 따라 구분 해석함으로써 이들의 morphology와 결정배향성의 차이가 내식성에 미치는 영향에 대해서 비교 및 평가하였다.

1. 서론

Mg은 자원적으로 지상 금속 중 8번째로 풍부함은 물론 그 비중도 1.74로서 실용금속 중 가장 가벼운 금속이어서 지구 환경 오염의 주범이 되고 있는 온난화에 따른 이산화탄소 배출 억제에 기여될 수 있는 금속으로 주목을 받으며, 최근 생활용품, 핸드폰, 우주항공, 자동차 및 선박 분야에 이르기까지 그 재료의 활용이 급격히 확대-증가되고 있다. 또한 이것은 강재의 표면처리에 있어서도 일부 아연이나 알루미늄 등과의 합금에 내식성 향상을 위한 첨가 원소로 사용되며 주목을 받고 있는 실정이다. 한편, Mg은 상당히 높은 활성(Active)의 금속이어서 비저항이 높은 환경 중 Fe 모재를 보호하는 희생양극으로서 활용되는 것 이외에 Bulk재 자체는 물론 표면처리용 단독 도금으로서 사용되기 어려운 것으로 인지되고 있다. 그러나 최근 마그네슘의 제련 공정 중 Flux염에 의한 영향문제 개선이나 Fe 원소 등의 성분을 배제하여 제작된 고 순도의 마그네슘은 비교적 안정적으로 Mg(OH)₂나 MgO와 같은 산화피막 형성이 용이한 것으로 보고되고 있다. 즉, 이것은 막 프로세스 방법의 적절한 선정제어나 복합 처리조건에 따라서 Zn이나 Al과 근사하게 강판의 표면처리도 가능할 것으로 기대되고 있다^(1, 2). 본 연구에서는 나노상의 입자를 제어 할 수 있는 무공해 친환경 프로세스인 스퍼터링법에 의해 Fe 모재의 내식성을 확보하기 위하여 순 Mg금속을 이용한 표면처리 막의 제작을 응용-시도하였다. 또한 여기서는 중간층 유무별 및 각종 제작 조건에 따라 달라지는 제작 막의 morphology나 결정구조학적 결정배향성 등에 대한 형성 과정을 해석하고, 이들이 내식특성에 영향을 주는 상관관계를 정리해 보았다.

2. 본론

본 연구에서는 DC 스퍼터링법을 이용하여 증발금속인 Mg을 진공도와 Mg함량 조건에 따라 제작하였다. Mg막 제작은 로터리 펌프로 1×10⁻³Torr까지 배기시키고, 확산펌프에 의해 1×10⁻⁶Torr까지 충분히 배기시킨 후, 불활성 가스인 Ar을 이용하여 목적하는 진공도를 유지하면서 막을 제작하였다. 제작된 Mg막의 분석은 morphology, 결정배향성, 성분분석을 위해 각각 SEM, XRD, EDS에 의해서 분석하였고, 전기화학적 분석실험은 3% NaCl 용액중에 침지시켜 양분극 실험을 실시하였으며, 측정용 장비는 미국 감리사의 CMS 100 부식시험시스템을 사용하였다.

Mg막의 부식거동에 대해 진공도와 중간층과 관련하여 분석하면 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, Mg막의 내식특성 결과 Ar가스압의 증가와 Al 중간층을 삽입하여 제작된 막일수록 우수한 내식특성을 나타내었다. 이것은 결정립이 표면에 형성된 막이 미세화되어 단위 면적당 차지하는 Mg막의 입계면적이 증가하게 되고, 증가된 입계면적은 불안정 하지만, 활성적이고, 치밀한 부동태 산화피막을 형성하여 내식성이 향상된 것으로 사료된다.

3. 결론

Al중간층을 삽입하여 제작된 Mg/Al 박막이 중간층을 삽입하지 않는 Mg 박막과 Zn 중간층을 삽입하여 제작한 Mg/Zn 박막에 비해 내식성이 가장 우수하게 나타났다. 이것은 Mg 박막 위에 형성된 MgO, Mg(OH)₂와 같은 부동태 산화피막에 의해 부식이 지연되었기 때문으로 사료된다. 그러나 이러한 피막은 두께가 상당히 얇기 때문에 장기간 내식성을 유지하는 데에는 한계가 발생한다. 그리고, Mg²⁺ 이온은 Cl⁻ 이온과 결합하여 MgCl₂라는 부식생성물이 형성되어 2차적으로 Mg박막을 보호하게 된다. 또한, 하지층에 Al 중간층과 O₂와 반응하여 Al₂O₃가 생성되어 3차적으로 Mg 박막의 부식을 방지하게 된다. 마지막으로 Mg/Al 박막은 Mg²⁺ 이온, O₂ 및 Al 중간층 박막과 상호 반응하여 스피넬 구조의 견고하고, 치밀한 MgAl₂O₄의 부동태 피막이 형성되어 내식성이 가장 우수하게 나타나는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 李明勳, "Properties of New Corrosive Resistive Magnesium Coating Films", Korean Society of Marine Engineers, vol. 20, no. 5, p. 104 (1996)
2. 眞下正夫, et al., "[図解]薄膜技術", 日本表面科學會, pp. 10-12