



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

PVD법에 의해 강판상에 제작한 Al-Mg 코팅막
표면 및 단면의 내식특성 평가

Corrosion Resistance of Surface and Cross Section of Al-Mg Films
on Steel Sheet Prepared by PVD Method



지도교수 이명훈

2014년 2월

한국해양대학교 대학원

기관공학과

이슬기

본 논문을 이슬기의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 공학박사 김 중 도 (인)

위 원 공학박사 윤 용 섭 (인)

위 원 공학박사 이 명 훈 (인)

2013년 12월 13일

한국해양대학교 대학원

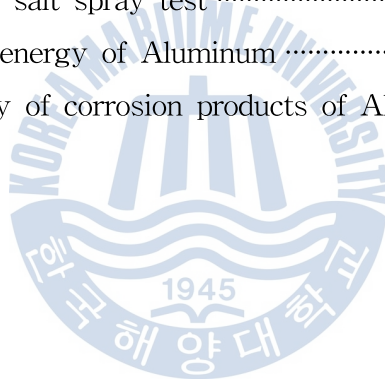
목 차

List of tables	iii
List of figures	iv
Abstract	vi
제 1 장 서론	
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구 진행 내용	3
제 2 장 이론적 배경	
2.1 진공 및 플라즈마를 이용한 표면처리	5
2.1.1 플라즈마의 정의 및 이용	5
2.1.2 플라즈마를 이용한 표면처리	7
2.1.3 PVD법	9
2.2 박막의 정의 및 형성	15
2.2.1 박막의 정의 및 특징	15
2.2.2 박막의 형성	16
2.3 내식성 코팅막	18
2.3.1 부식의 전기화학적 반응	18
2.3.2 내식성을 위한 금속피복의 분류	26
제 3 장 실험 방법	
3.1 실험 장치 및 박막의 제작 조건	28
3.1.1 실험 장치	28
3.1.2 시험편의 준비	30
3.1.3 막의 제작 및 열처리	31

3.2 제작 막의 분석 및 내식성 평가	35
3.2.1 표면 및 단면의 몰포로지 분석	35
3.2.2 조성분포 분석	35
3.2.3 성분 상 및 결정구조 분석	35
3.2.4 전기화학적 내식성 평가	36
제 4 장 실험 결과 및 고찰	
4.1 프로세스 조건에 따른 Al-Mg 막의 재료특성 분석	38
4.1.1 막의 몰포로지 및 조성분포 분석	38
4.1.2 성분 상 및 결정구조 분석	43
4.2 프로세스 조건에 따른 Al-Mg 막의 내식성 평가	48
4.2.1 Al-Mg 막 표면의 전기화학적 내식성 평가	48
4.2.2 Al-Mg 막 단면의 전기화학적 내식성 평가	65
4.3 Al-Mg 막의 부식방식 특성 관계 고찰	69
4.3.1 Al-Mg 막의 재료특성과 내식성 관계 고찰	70
4.3.2 방식전위에서 철의 적록발생 원인 고찰	73
제 5 장 결 론	
참고 문헌	76

List of Tables

Table 2.1 Various functions of thin films prepared by dry processes	8
Table 2.2 The rate of capacity for metal and oxide	22
Table 3.1 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen	30
Table 3.2 Preparation conditions of Al-Mg films	32
Table 3.3 Deposition method of Al-Mg films	33
Table 3.4 Conditions of salt spray test	36
Table 4.1 Surface free energy of Aluminum	46
Table 4.2 The summary of corrosion products of Al-Mg films	59



List of Figures

Fig. 1.1 Flow diagram of this study	4
Fig. 2.1 Relation of pressure and temperature at plasma	7
Fig. 2.2 Relation of temperature and vapor-pressure in metal	11
Fig. 2.3 Illustrations of basic growth modes	17
Fig. 2.4 Electrochemical reaction of corrosion	19
Fig. 2.5 Oxidation of Mg(atmosphere : O ₂)	23
Fig. 2.6 Oxidation of metal across the oxide film	24
Fig. 2.7 Concentration of metal ions in the oxide film	24
Fig. 2.8 Oxidation of Cu(atmosphere : air)	25
Fig. 2.9 The type of surface coating	27
Fig. 3.1 Schematic diagram of sputtering equipment	29
Fig. 3.2 Deposition rate of Aluminum and Magnesium	32
Fig. 3.3 Photographs of vacuum heat treatment for Al-Mg films	34
Fig. 3.4 Condition of heat treatment for Al-Mg films	34
Fig. 3.5 Schematic diagram of cross section's potential measurement	37
Fig. 4.1 SEM images and GDS graphs of non heat-treated Al-Mg films deposited at different Mg contents	40
Fig. 4.2 SEM images and GDS graphs of heat-treated Al-Mg films deposited at different Mg contents	41
Fig. 4.3 SEM images and XRD graphs of single layer films	42
Fig. 4.4 X-ray diffraction patterns of Al-Mg films	44
Fig. 4.5 The FWHM value of Al(111) plane on non heat-treated Al-Mg films deposited at different Mg contents	45
Fig. 4.6 Relative intensity of Al-Mg films	47

Fig. 4.7 Digital images of Al-Mg film's surface after salt spray test	49
Fig. 4.8 Corrosion potential variation of Al-Mg films measured in salt spray environment	50
Fig. 4.9 Typical corrosion potential variation of Al-Mg films according to corrosion stage	52
Fig. 4.10 Time to red rust and corrosion potential variation of Al-Mg films in salt spray test	54
Fig. 4.11 The SEM images of corrosion products on Al-Mg films	55
Fig. 4.12 XRD analysis results of corrosion products on Al-Mg films at the beginning of the salt spray test	56
Fig. 4.13 XRD analysis results of corrosion products on Al-Mg films at the middle of the salt spray test	57
Fig. 4.14 XRD analysis results of corrosion products on Al-Mg films at the end of the salt spray test.	58
Fig. 4.15 Digital images of Al-Mg film's surface after immersion test ...	61
Fig. 4.16 Corrosion potential variation of Al-Mg films measured in 3% NaCl solution	62
Fig. 4.17 Time to red rust and corrosion potential variation of Al-Mg films in 3% NaCl solution	62
Fig. 4.18 Corrosion mechanism of the surface on Al-Mg films	64
Fig. 4.19 Digital images of Al-Mg film's cross section in 3% NaCl solution ...	66
Fig. 4.20 Corrosion potential variation of Al-Mg film's cross section in 3% NaCl solution	67
Fig. 4.21 Time to red rust and corrosion potential variation of Al-Mg film's cross section	67
Fig. 4.22 Corrosion mechanism of Al-Mg film's cross section	68
Fig. 4.23 The summary of corrosion resistance test results	69
Fig. 4.24 The process of red rust start at the protection potential	73

Corrosion Resistance of Surface and Cross Section of Al-Mg Films on Steel Sheet Prepared by PVD Method

Lee, Seul Gee

Department of Marine System Engineering
Graduate School of Korea Maritime & Ocean University

Abstract

Steel is one of widely used materials in various industries because of its excellent mechanical properties and low manufacturing costs. However it is highly susceptible to aggressive corrosion environments such as seawater, thus surface protection as coatings is necessary when using it properly.

Aluminium coatings are used for the corrosion protection of ferrous metal for two main reasons. Firstly, aluminium, with its air-formed passive oxide film, forms an effective barrier layer against attacking materials. Secondly, if the underlying substrate is exposed at, for example, the base of pre-existing defects or corrosion pits, the aluminium coating will afford a degree of sacrificial protection to the substrate.

A drawback of pure aluminium is, nevertheless, that since its corrosion potential is not far removed from that of many steels, it is unable to provide

adequate levels of sacrificial protection, particularly under natural exposure conditions. If aluminium is alloyed with small amounts of active metals such as magnesium, its corrosion potential can be reduced, leading to a significant improvement in sacrificial properties. Therefore, Al-Mg alloy coating was studied and Al-Mg films using the physical vapor deposition (PVD) method that is drawing great attention as an alternative to the conventional coating process were also examined. In addition, cutting section is inevitable when using the surface-treated steel sheet, thus galvanic corrosion properties of Al-Mg films were also studied.

In this experiment, Al-Mg films were deposited onto steel substrates using the eco-friendly PVD method under 10 ~ 31 wt.% Mg contents. The total thickness of every specimen was equal to 5 μm . And then heat treatment was conducted at temperature of 400°C for 10 minutes. The material properties of Al-Mg films were investigated by using SEM, GDS and XRD. The corrosion behaviour of the Al-Mg films determined using neutral salt fog test and electrochemical techniques. After the salt spray test, corrosion products were analyzed by SEM, EDS and XRD at the beginning, middle, and end of the test. Non heat treated Al-Mg specimens were analyzed after 48h, 96h, 168h, and heat treated Al-Mg specimens were analyzed after 72h, 168h, 240h.

Based on the results of the immersion and salt spray tests, heat treated Al-Mg films obviously showed good corrosion resistance compared to non-heat treated Al-Mg films. In the salt spray test in a 5% NaCl environment, Al-Mg films containing 31 wt.% Mg had the most excellent corrosion resistance. In case of the immersion test in a 3% NaCl solution, Al-Mg films ranging from 18 to 22 wt.% Mg had the most excellent corrosion resistance. Also the mechanism of anti-corrosion can be obtained by the analysis of Al-Mg film's corrosion products at each stage.

Consequently, the results of these experiments obtained were as follows;

- The difference in corrosion properties between the salt spray test and immersion test is considered the density of corrosion products by the difference of oxygen concentration. Therefore, it is needed to apply the method of estimating the corrosion resistance considering the differences according to environmental conditions.

- It is thought therefore that the property of Al-Mg films can be improved by heat treatment and uniform distribution of intermetallic compounds.



KEY WORDS: Physical Vapor Deposition, 물리증착 ;
Aluminum-Magnesium films Al - Mg 막 ;
Morphology morphology ;
Corrosion-resistance 내식성 ;

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

철강은 대량 생산에 의해 경제성이 뛰어나고, 우수한 성형성 및 고강도 등의 장점을 가지는 재료로서 제반 산업 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나 이런 여러 가지 장점을 가지는 철강은 부식 환경에 취약하다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 최근에는 이와 같은 철강의 단점을 해결하고, 기초 소재로써 강판의 용도를 증대하기 위해 각종 표면처리 기술이 활용되고 있다. 일반적으로 표면 처리는 재료표면에 요구되는 기능이나 특성을 부여하기 위한 물리적 또는 화학적 방법으로 재료표면의 조직이나 성분을 조정하는 재료기술이다. 종래의 표면처리는 주로 부식방지를 위한 수단으로 인식되어 왔으나 최근의 표면 처리는 재료의 고기능화, 장수명화, 고부가치화, 고안정화 등의 측면에서 중요한 재료기술의 하나가 되고 있다^[1]. 이러한 표면처리는 그 처리기술 방법에 따라서 크게 도금과 같이 용액 분위기 중에 피막을 제작하는 습식 프로세스(wet process) 분야와 PVD(Physical Vapor Deposition, 물리증착), CVD(Chemical Vapor Deposition, 화학증착)와 같이 진공 또는 대기 분위기 중에 표면 피막을 제작하는 건식 프로세스(dry process) 분야로 분류할 수 있다. 이 중에서 철강의 녹을 방지하기 위해 가장 많이 이용되는 방법은 습식 프로세스인 용융도금이나 전기도금이다.

일반적으로 내식성을 목적으로 하는 도금 표면처리에는 알루미늄 계와 아연 계 도금이 많이 이용되고 있다. 이 중 알루미늄 도금강재는 우수한 내식성 때문에 아연 도금강재와 함께 중요한 구조용 철강 소재로 이용되고 있다. 이와 같은 알루미늄과 아연 도금강재는 표면층에서의 치밀한 산화피막에 의한 차폐(barrier) 효과와 희생양극(sacrificial anode) 방식효과에 의해 강재를 보호하는 특성이 있기 때문에 우수한 내식성을 인정받고 있다. 특히 용융알루미늄 도금은 용융아연 도금과 비교하여 내식성과 내열성이 우수한 장점을 가지며 자동차 머플러, 가전제품, 내열소재 등에도 많이 적용되고 있다^[2,3].

알루미늄으로 완전히 피복된 상태의 표면처리 강판은 부식성 환경에 노출된다 하더라도 순수 알루미늄 금속과 거의 유사한 내식성을 갖는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로 알루미늄 표면처리 강판은 동일 두께의 알루미늄 판에 비교하여 강도 및 경제성 등의 이점이 있으므로 그 수요는 점차 확대될 것으로 전망하고 있다. 그러나 이와 같이 알루미늄으로 표면처리된 강판은 우수한 차폐(barrier) 특성의 내식성을 가지는 반면 피막에 결함이 발생하면 그 부위에서 집중적으로 부식이 발생하는 경우가 많다. 즉, 이것은 알루미늄의 자연전위(natural potential, corrosion potential, E_{cor})가 철의 전위에 비해 전위차가 크지 않으므로 인해 철소지가 노출되는 경우 희생양극(sacrificial anode)적 역할을 충분히 제공하지 못하기 때문이다. 따라서 최근에는 알루미늄에 희생방식성이 우수한 마그네슘과 같은 성분을 첨가하여 그러한 단점을 해결하려는 노력이 진행되고 있다. 근본적으로 비한 전위(active potential)의 마그네슘은 단위 질량당 높은 전류값을 가지므로 희생양극적인 측면에서는 매우 효과적인 금속으로 생각할 수 있다. 따라서 알루미늄에 마그네슘과 같은 활성 금속을 적절히 첨가한 Al-Mg 코팅 강판을 제작-사용할 경우에는 자연전위가 비하하여 알루미늄의 희생양극적인 특성도 상당히 향상될 것으로 추정하고 있다^[4-6].

한편, 최근에는 환경개선과 지구온난화 방지, 에너지 자원 절약에 대한 관심이 고조되면서 친환경 표면처리의 필요성이 증가하고 있다. 일반적으로 물리증착(PVD)법은 기존의 표면처리강판 제조기술인 용융도금과 전기도금법에 비해서 다양한 물질을 피복 코팅할 수 있음은 물론 그 코팅 부착량 제어가 용이하고 다양한 합금 및 다층코팅을 적용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 이것은 설비 구성에 따라 월등히 높은 생산성 구현이 가능하며 본질적으로 무공해 공정이다^[7,8]. 따라서 철강 재료의 내식성 향상을 위해서 환경 친화적인 PVD법으로 Al-Mg 박막의 제작에 대한 연구를 시도하는 것은 매우 중요한 의미를 갖는 것으로 사료된다.

본 논문에서는 PVD법 중의 하나인 스퍼터링(sputtering) 기술을 이용하여 강제 상에 차폐 및 희생양극적 특성을 가지는 Al-Mg 합금막의 제작을 시도하였다. 즉, 여기서는 마그네슘(Mg) 함량 및 열처리 유무별로 제작한 Al-Mg 막 표면 및 단면에 대한 부식특성을 평가한 후, 그 Al-Mg 막의 부식 및 방식

메커니즘을 규명하는 연구를 수행하였다. 이것을 위해 제작조건에 따른 각종 시험체의 물포로지, 조직, 조성분포 및 결정학적 구조를 분석함은 물론 전기 화학적 내식성 평가를 실시함으로써 그 제작막 재료에 대한 내식특성 상관관계를 해명하고자 하였다.

이상의 연구를 통하여 환경 친화적인 고내식 특성의 Al-Mg 막 재료 설계에 대한 기초적인 응용 지침을 제시하고자 하였다.

1.2 연구 진행 내용

본 연구에서는 PVD 방법 중의 하나인 스퍼터링(sputtering)법을 이용하여 10 ~ 31 wt.% 마그네슘(Mg) 함량을 중심으로 한 Al-Mg 막을 5 μ m 두께로 제작한 후, 금속간 화합물이 내식성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 400 °C 온도에서 10 분간 열처리를 실시하였다. 이렇게 제작된 막에 대해서 표면 및 단면의 물포로지 관찰, 단면 깊이 별 원소조성, 그리고 결정구조 분석을 시행하였다. 또한 염수분무, 자연침지 시험 등을 통해 내식특성을 비교 평가하였다. 이것을 통해 마그네슘 함량 및 열처리 유무에 따른 표면 및 단면의 내식성 평가와 부식 메커니즘을 고찰하였다.

본 논문의 연구 방법 및 범위에 대한 주요 내용은 다음과 같다.

- PVD 프로세스와 성막 메커니즘에 대한 기본이론 및 부식 이론;

2장에서는 본 연구와 관련된 PVD 프로세스 기술, 박막형성 메커니즘 및 부식 이론 등 기본적 이론을 정리하여 기술하였다.

- PVD 방법에 의해 제작된 시험편의 종류 및 평가 분석 방법;

3장에서는 DC 스퍼터링법으로 강판 상에 제작한 Al-Mg 막을 각각 마그네슘 조성비, 열처리 유무에 따라 시험편의 종류를 나열하고 그에 따른 내식성 변화를 비교재와 비교 및 평가하는 방법을 기술하였다. 평가를 위한 방법은 다음과 같다.

- 염수분무 시험(KSD 9502)
- 염수분무 환경 중 침지 자연전위 측정
- 자연 침지 시험

위와 같은 실험을 실시하여 내식성의 비교 평가를 명확히 하고 SEM(Scanning Electron Microscope), EDS(Energy Dispersive Spectroscopy), GDS(Glow Discharge Spectroscopy), XRD(X-ray Diffraction) 등의 분석 장비를 통하여 표면의 몰포로지, 성분분포, 결정구조 등을 분석하는 방법을 기술하였다.

- Al-Mg 막의 재료구조 분석 및 내식성 비교 평가;

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

- Al-Mg합금 박막의 내식성에 관한 종합 결과 요약;

5장에서는 실험 결과를 정리하고, 고내식 Al-Mg 막의 설계 지침을 제시하였다.

전체적인 연구 흐름도는 Fig. 1.1과 같다.

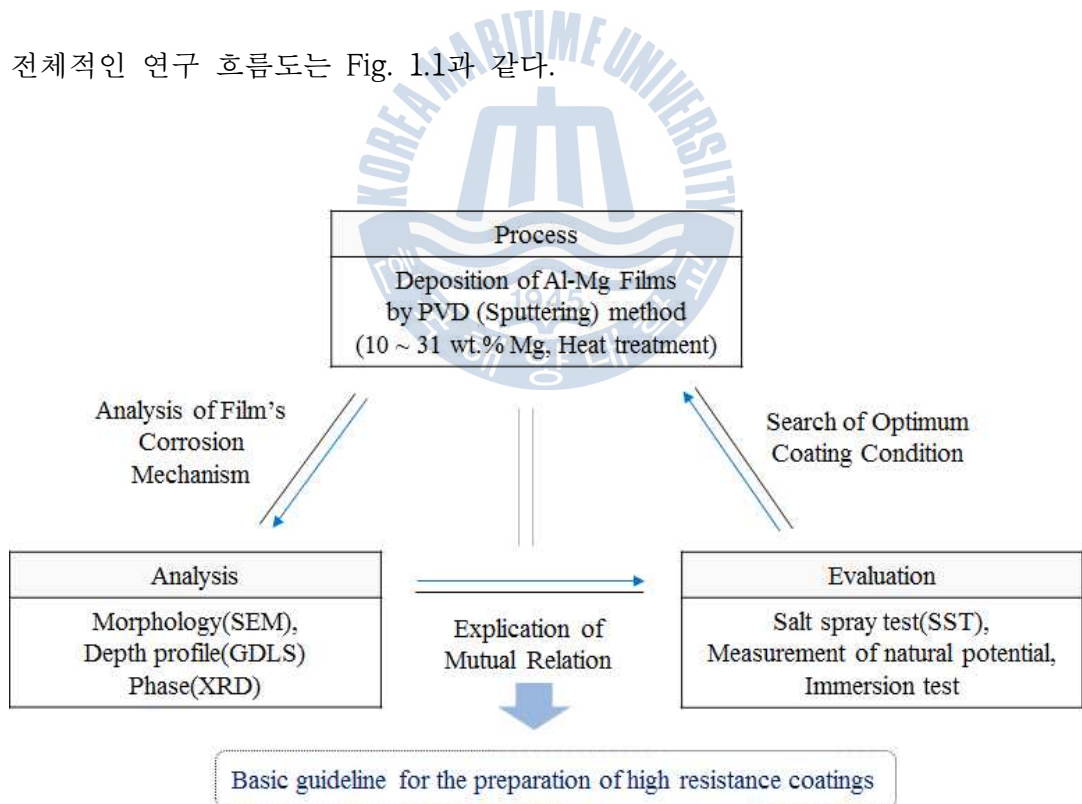


Fig. 1.1 Flow diagram of this study

제 2 장 이론적 배경

2.1 진공 및 플라즈마를 이용한 표면처리

2.1.1 플라즈마의 정의 및 이용

얼음에 열을 가하면 0 °C에 도달한 후에 물이 되고, 더욱 온도를 올려 100 °C에 이르면 물은 끓어서 수증기가 된다. 이와 같이 물질에 열을 가하면 고체-액체-기체로 상전이를 일으켜 물질의 상태가 변화한다. 이렇게 기본적인 세 가지의 물질 상태를 물질의 3태라 한다. 여기서 가열하는 온도를 더욱 증가시켜서 수천 ~ 수만 도 이상이 되면 그 물질은 분자나 원자로 해리(dissociation)된 기체 상태를 지나 그 속의 기체 원자들끼리 격렬하게 충돌하여 이온화(ionization)가 일어나서 다수의 양이온과 전자가 발생하고 이것들이 움직여 떠돌아다니는 상태에 이르게 된다. 이 상태를 물질의 제 4의 상태, 즉 플라즈마(plasma)라고 부른다. 기체 분자나 원자가 이온화 될 때 양이온과 전자는 반드시 쌍으로 발생하므로 플라즈마 안의 양이온의 수와 전자의 수는 거의 같아서 전체적으로 전기적인 준중성(準中性, Quas-neutral) 상태를 유지한다고 할 수 있다. 다시 말해 양이온과 전자의 밀도가 거의 같게 이온화된 상태의 기체를 플라즈마라고 정의할 수 있다^[9].

박막기술에 이용하는 플라즈마는 불활성 기체 가스와 반응성 가스를 일정한 진공상태로 유지한 금속 혹은 유리 용기(진공용기, chamber) 내에 유도된 방전 가스 플라즈마이다. 플라즈마는 용기 내에 설치한 전극 사이에 인가되는 직류 전계, 고주파 및 마이크로파 전력 등에 의해 가속된 전자와 가스분자의 충돌 전리에 의해 생성된다. 플라즈마는 그 생성 방식에 따라 고주파 플라즈마, 마이크로파 플라즈마 등으로도 불린다. 플라즈마 내에는 이온, 전자 외에 여기 상태의 원자, 분자 혹은 분자의 해리에 의해 생긴 중성의 활성종(라디칼, radical) 등이 존재하고 있다. 플라즈마는 전리와 재결합이 평형상태로 있는 입자집단으로 되어 있다. 생성된 플라즈마 내 입자의 온도는 Fig. 2.1에 나타난 것과 같이 방전기체의 압력에 따라 변화한다.

대기압에 가까운 고기압에서 방전을 하면 전자와 이온, 중성입자 간의 충돌이 격렬해지며 입자간의 운동 에너지 교환이 충분히 이루어져서 열평형 상태가 된다. 전자, 이온, 중성입자의 온도를 각각 T_e , T_i , T_n 이라고 했을 때, 이들 세 종류의 입자온도가 거의 같아지는데($T_e = T_i = T_n$) 이와 같은 열평형 플라즈마를 열 플라즈마(thermal plasma)라고 한다. 한편, 수백 Pa 이하의 낮은 압력의 플라즈마는 열적으로 비평형 상태가 된다. 즉, 전자는 충돌에 의해 그다지 많은 운동 에너지를 잃지 않으므로 $T_e \gg T_i, T_n$ 이 된다. 이와 같은 플라즈마를 저온 플라즈마(cold Plasma)라고 한다. 따라서 높은 압력에서라도 열적 평형이 형성되기 전의 짧은 펄스 플라즈마가 반복해서 생성되는 방전모드의 경우에도 저온 플라즈마의 형성이 가능하다. 이 중에서 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 기관에 가속시킨다. 따라서 막 형성을 행하는 이온이 갖는 운동에너지는 막 형성의 초기 단계에서 핵생성, 핵성장, 핵의 응집작용을 촉진하는 효과가 있다. 어느 정도까지 가속전압을 증가하면, 기관 상에서 핵밀도가 증가하는 효과가 크게 된다. 또한 이온 운동에너지의 효과로써 스퍼터 효과(표면청정 효과, 에칭효과, 부착력증가와 결정성, 배향성, 몰폴로지의 변화개선)로 물리적 증착(0.1 ~ 0.5 eV)이나 화학적 흡착(1 ~ 8 eV)이 되는 표면에 적당한 입사 에너지를 선정하여 표면의 손상을 적게 하고 청정화 하는 것이 가능하다.

이와 같은 적당한 이온 충돌은 결정핵생성 및 성장을 촉진하고, 막 생성의 초기단계에 효과적으로 작용한다. 즉, 핵생성과 성장에 주는 효과(핵생성, 핵성장, 핵의 응집, 성장 배향성, 몰폴로지)로써 이온주입효과가 있고, 가열효과(결정배향성, 몰폴로지, 화학반응의 촉진, 확산성)로는 이동효과(표면이동, 확산 효과, 결정성 효과)가 가능하게 된다. 이온의 효과로는 화학반응의 촉진(산화막, 질화막, 탄화막, 실리사이드막, 성막의 저온화) 등이 있고, 높은 전자 온도의 효과는 약한 표면에서 전자효과에 의해 반응, 석출, 막 제작에 양극의

효과가 있다.

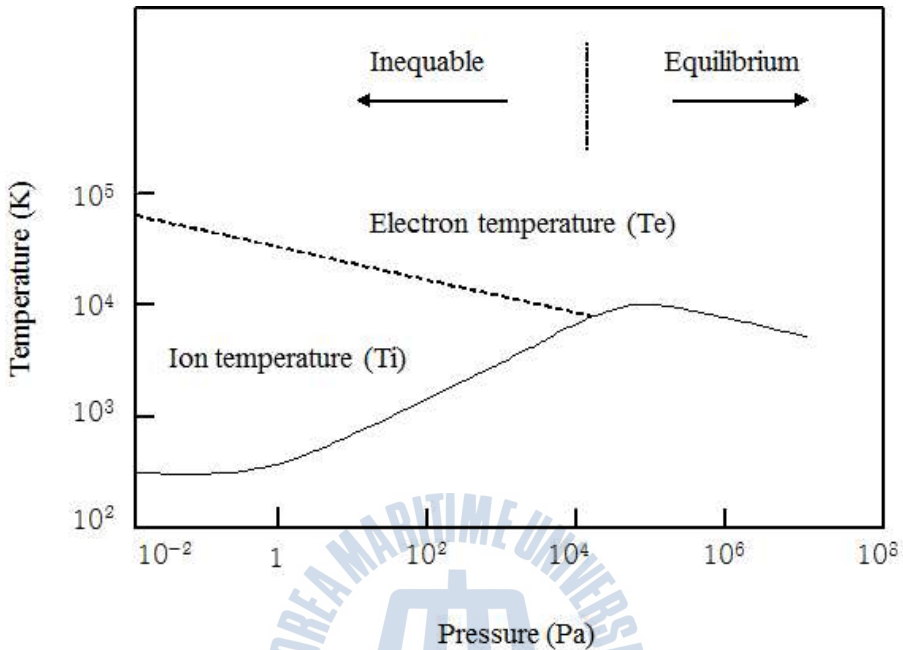


Fig. 2.1 Relation of pressure and temperature at plasma

2.1.2 플라즈마를 이용한 표면처리

플라즈마를 이용하는 박막 공정은 통상의 액체를 이용하는 습식 프로세스 (wet process)에 비하여 여러 가지 이점이 있다. 첫째, 기체를 이용하는 건식 프로세스(dry process)이기 때문에 폐액처리가 필요하지 않고 배기가스 처리 등의 공해 대책이 용이하다. 둘째, 액체를 이용하는 습식 공정과 같이 반응 용기를 가열하여 고온으로 할 필요가 없고 저온에서 높은 반응속도를 얻을 수 있다. 왜냐하면 플라즈마 내의 고 에너지 전자가 가스를 분해하여 활성종을 대량으로 만들기 때문이다^[9].

이러한 고성능 재료의 표면개질기술인 건식법은 Table 2.1에 나타내는 것과 같이 크게 분류된다^[19].

Table 2.1 Various functions of thin films prepared by dry processes

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

2.1.3 PVD법

PVD법(Physical Vapour Deposition, 물리증착)법은 매우 광범위한 산업상의 응용분야를 가지고 있을 뿐만 아니라 금속, 세라믹스, 고분자재료, 반도체재료 등 다양한 종류의 피막을 용이하게 생성시킬 수 있으며, 이종재료의 복합화가 용이하다^[20-22].

일반적으로 PVD법은 진공증착법(vacuum evaporation), 스퍼터링법(sputtering), 이온 플레이팅법(ion plating)의 세 종류의 코팅방법으로 분류된다.

진공증착이란 증발원으로부터 증발 물질의 분자가 증발하여 기판 표면에 응축하여 퇴적하여 이루어진다. 금속 등의 고체원료를 전자빔 증발법을 이용하여 플라즈마 속으로 증발·주입하면 전리되어 이온이 만들어지고, 이것을 기판으로 가속하여 표면을 개질하거나 박막을 성장시킬 수 있다. 이런 방법을 이온 플레이팅(ion plating)이라 한다. 스퍼터링(sputtering)은 이온을 수백 eV 이상의 높은 에너지로 가속하여 고체 재료에 충돌시키면, 재료를 구성하는 원자가 밖으로 떨어져 나오는 현상을 이용한다. 이와 같은 방법으로 스퍼터링된 입자를 따로 기판 상에 퇴적시켜 박막을 만드는 방법도 널리 활용되고 있다.

(1) 진공과 PVD 장치

증착 프로세스는 10^{-4} Pa까지 낮은 압력의 저진공 중에서 행하는 것이 일반적이고, 이것을 진공증착이라고 부른다. 여기서 Pa(파스칼)는 SI계 압력 단위로써, N/m^2 의 것이다. 기상정보 등에서 사용되는 1013 hPa = 1.013×10^5 Pa 기압이라는 용어는 우리의 생활환경에는 물체표면의 1 cm^2 정도에 약 1 킬로그램 중의 힘이 작용하고 있다는 것을 의미한다. 그러므로 10^{-4} Pa의 진공에는 대기의 기체가 1 ppb(10 억분의 1)로 되는 상태로 있는 것이다. 옛날에 사용한 진공의 압력은 수은주의 높이를 표준으로 하여 측정하는 것이 많았기 때문에 Torr라는 단위를 많이 사용하였다. 이 경우에 대기압은 760 Torr로 되며, 이들 압력은 $1\text{ Pa} = 0.0075\text{ Torr}$ ($1\text{ Torr} = 133\text{ Pa}$)로써 환산한다.

진공환경에서 증착을 하는 첫 번째 이유는 대기에 포함된 산소나 물 등의 불순물이 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 입사속도 J 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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 1개의 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 안 된다. 또한 증착을 진공 환경에서 하는 두 번째 이유는 증발원자가 기판에 이동하는 도중에 기상의 분자에 의해 방해받지 않기 위해서이다. 증발원자가 공간을 충돌하지 않는 이동거리(평균자유행정: λ)는 기상분자의 공간밀도에 반비례한다. 즉, 이것은 압력에 반비례한다. 예를 들어 실온부근에 있어서 질소 분자에 대한 평균자유행정을 나타내면 다음과 같다.

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

즉, 압력이 10^{-4} Pa로 되면 분자는 평균적으로 70 m는 충돌하지 않고 비행할 수 있다. 증발원과 기판과의 거리가 λ 의 1/100 정도라면, 증발한 원자의 99%는 도중에 산란되지 않고 기판에 도달한다. 보통의 진공증착에서는 이 압력의 조건을 충분히 만족하지만 스퍼터링, 이온 플레이팅 및 반응성 증착 등 압력이 높은 경우에는 증발물질이 기판에 도달하게 되는 확률이 낮아지고, 합금이나 화합물의 구성원소비가 변하는 등의 영향이 있다. 또한 증발원자의 운동에너지가

기상분자와의 충돌에 의해서 도중에 손실되기 때문에 기판표면에 도달하기까지 운동에너지가 낮아지게 된다. 따라서 압력이 높게 되면 증발원자 상호간에 기상 중에서 충돌하는 것에 의해 미립자나 클러스터(cluster)가 형성된다.

일반적으로 진공증착장치의 구성은 진공용기 내에 증발원, 기판전압, 증착 모니터 등이 배치된다. 진공용기의 체적은 실험실 수준에서는 수십 리터(l) 정도로 있지만, 산업설비에는 작은집 정도의 크기인 1만 리터(l)를 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 주로 사용된다. 전자의 운동 에너지는 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(증발온도)까지 가열한다. 전자빔을 집속시키면 대단히 높은 온도가 쉽게 얻어지므로, 고융점의 금속이나 세라믹 등의 증기압이 낮은 물질도 증발시킬 수 있다. 따라서 녹기 어려운 재료에는 빔(beam)의 과도한 집중으로 전자빔이 닿는 부분만이 증발해서 구멍이 생기기 때문에 초점위치를 이동시키면서 증착한다.

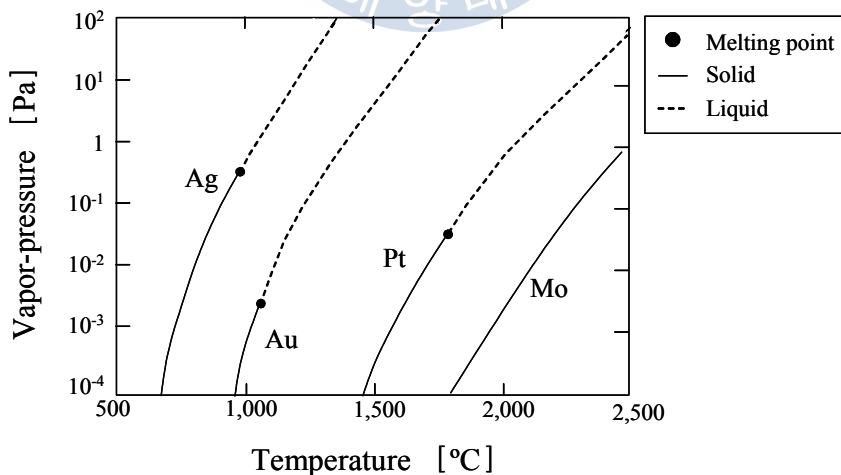


Fig. 2.2 Relation of temperature and vapor-pressure in metal

또한 증발법에는 증기압이 낮은 재료에는 사용하지 않지만 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta) 등의 고융점 금속보트 위에 모아서 통전·가열시키는 방법도 있다. 그러므로 증발재료에 따라서는 코일금속과 합금화해서 녹는 경우도 있다. 알루미늄, 흑연(graphite), 질화붕소(BN) 등을 발열체에 셋팅(setting)하는 소량의 증착인 경우에는 큰 선재의 필라멘트나 코일을 사용하는 등의 방법도 다소 필요하게 된다. 또한 증발재료를 석영이나 질화붕소(BN)로 된 도가니에 넣어서 가열시키는 방법도 있다. 그리고 증발방법 중에는 도가니의 구멍을 모은 Knudsen·Sell 이라고 칭하는 방식도 있다. 이것은 증발속도가 안정하고 제어성이 좋기 때문에 분자선 기술에 주로 사용된다.

또한 진공 중 증착하는 분야에서는 단위시간 동안 기판 상에 증착되는 원자의 양을 증착속도(deposition rate)라고 한다. 이 증착속도의 측정에는 수정으로 된 얇은 판을 검출기로써 사용하는 막 두께 측정기를 사용한다. 이 방법은 수정의 표면에 누적된 막의 두께(단위면적 당 질량)에 비례하여 수정판의 발진주파수가 내려가는 원리를 이용하고 있다. 또한 질량분석기는 기상원자의 공간밀도를 측정함으로써 원자의 속도(velocity)가 떨어지는 원리를 통해 증착속도를 구할 수 있다. 이 질량분석기는 다수의 원자종이 동시에 증착하는 경우에 주로 사용된다.

증착을 하는 순서는 우선 증착속도를 일정하게 만들기 위해 증발원의 온도를 조정한다. 온도가 일정하게 되면 셔터(shutter)를 열고 목적하는 막 두께가 되기까지 진행한다. 양산용 증착장치에는 여러 개의 펌프가 구분 설치된 다수의 진공용기를 사용하며, 기판의 세팅, 진공배기, 이송, 증착, 꺼냄의 과정이 연속적으로 진행된다.

(2) 막의 형성과정

박막이라고 하면, 단순히 벌크(bulk)재료를 코팅한 것을 많이 상상하지만 PVD 법에서는 열적인 비평형 상태에서 기상원자가 응축하므로 열평형 상태에서 존재하지 않는 구조나 조성을 가지는 물질도 제작할 수 있다. 코팅의 상태를 평가·구별하기 위해 증착한 막을 분석하여 보면, 그 막들은 진공환경, 증착속도 및 기판온도 등의 증착조건에 따라서 다양한 구조나 물성을 나타낸다. 목적하는

막을 고정도로 제작-제어하기 위해서는 증착하는 도중에 막의 특성을 모니터링할 필요가 있다. 연구용도로써 막의 결정성이나 배향성을 분석하기 위해서는 XRD(X-ray diffraction) 분석방법이 많이 이용되고, 물성 평가 방법으로서는 그 목적에 따라 전기저항, 광흡수(혹은 반사) 스펙트럼 및 편광 해석 방법 등이 사용된다.

기판 표면에 도달한 원자는 처음에 큰 운동 에너지를 가지고 있고, 기판표면에 완만하게 도달해서 모재표면 위를 어느 정도 충돌한다. 이것을 표면이동(migration)이라고 부른다. 도달한 원자는 모재 위를 이동하면서 대부분의 에너지를 소실하고, 일정시간이 지난 후 고정된다. 원자 에너지가 큰 경우 또는 기판온도가 높은 경우에는 모재원자와의 밀착-속박은 작게 된다. 즉, 이 경우에는 긴 거리를 이동할 수 있어서 안정한 위치에 도달할 가능성이 높기 때문에 결정성이 좋은 피막을 형성할 수 있다. 그러나 기판온도가 지나치게 높은 것은 좋지 않다. 이와 같은 경우에는 도달한 원자끼리 계속 응집해서 큰 입상으로 되고, 기판원자가 산란할 수 있으므로 구조적인 결함이 될 수가 있다. 그러므로 목적하는 양질의 막을 제작하기 위해서는 보다 좋은 성막조건을 경험과 시행착오로 확인해야할 필요가 있다.

또한, 증착은 처음부터 마지막까지 성막조건을 일정하게 유지하는 것이 기본이다. 그러나 막 형성 초기에 있어서의 이중금속기판 상 증착입자의 거동과 막 두께가 1 ~ 10 nm 이상의 동종증착입자가 막으로 된 상태에서 증착입자의 거동은 같지 않다. 증착 막의 성장과정에서 적절히 성막조건을 조절하는 것도 가능하나, 가능한 증착 조건을 일정하게 유지하는 것이 이상적이다.

(3) 진공증착과 스퍼터링

스퍼터링(sputtering) 현상은 플라즈마 상태에서 음극 표면상으로 양이온과 함께 고속 중성입자가 비산하고 충돌하면서 시작한다. 여기서 전하를 가진 상태의 양이온의 경우는 음극 표면으로 들어갈 수 없다. 즉, 그 이온은 표면에 도달하게 되면 그 음극의 표면에 있던 자유전자가 이온으로 옮겨가서 이온을 중화시킨다. 여기서는 이온뿐 아니라 고속 중성 입자가 가지고 있는 운동 에너지가 스퍼터링에 관계하며, 음극 표면 근처에서는 수천 개의 격자 원자가

격렬하게 충돌하며 표면을 향해 에너지가 전달된다.

그리고 이 표면 방향으로 전도되어 간 에너지는 표면의 제 1층 또는 제 2층에 있는 원자의 어떤 것을 고체 격자(solid lattice)로부터 뜯어내어 공간을 튀어나가게 한다. 이것이 스퍼터링 현상이다.

진공증착에서 승화(sublimation)는 고체 격자 중의 원자가 격자에서 묶여 있는 속박을 벗어나서 공간으로 튀어나가는 것이다. 이것은 스퍼터링 현상과 유사한 것 같지만 크게 다른 점이 있다.

즉, 승화에서는 튀어나가는 원자가 가지고 있는 에너지가 0.1 eV 정도에 불과한데 비해서, 스퍼터링으로 튀어나간 원자가 가지고 있는 에너지는 2 또는 4 eV라는 20 ~ 40 배나 높은 에너지를 가지고 있다. 이것이 막을 제작할 때에 응용되는 특징이라고 할 수 있다. 즉, 스퍼터에 의한 증착막은 승화에 비해서 20 배 이상 높은 에너지를 가진 원자가 표면에 뛰어들기 때문에 같은 표면 온도라도 진공 증착에 비해 치밀한 막이 만들어 지게 된다^[23].



2.2 박막의 정의 및 형성

2.2.1 박막의 정의 및 특징

박막은 통상 두께 수 마이크로 이하의 피막을 가리킨다. 박막은 수면에 부유되는 유막과 같은 액체 박막(thin liquid films)과 고체 박막(thin solid films)으로 구별된다. 액체 박막은 벤저민 프랭클린(Benjamin Franklin, 1773)이 유막상의 액체 박막을 발견하였다.

고체 박막은 액체박막보다 그 역사가 짧다. 즉, 고체박막의 역사는 1852년에 R.W. Bunsen과 Grove가 각각 화학반응 및 글로(glow)방전으로 형성된 고체 박막을 발견하면서 시작된다. 고체박막은 통상 원자 혹은 분자상의 증발 입자를 평면이 평활한 기판 위에 침적되는 소위 증착(deposition)이라는 원자적 과정을 거쳐 형성된다. 이 고체박막을 일반적으로는 박막(thin film)이라고 부른다. 박막에는 아직 미지의 연구 분야도 다수 남아 있으며 박막 혹은 박막화 기술은 이들 재료 혹은 장치의 개발과 불가분의 관계가 되었다.

최근에는 초고압, 초고온의 극한 상태나 우주공간의 무중력 상태와 같은 특별한 환경에서 새로운 재료를 합성하거나 재료를 가공하는 것에 의해 종래의 재료 프로세스 기술에서는 얻어지지 않았던 특별한 재료를 합성하고 그것을 전자 장치에 응용하는 시도가 왕성하게 진행되고 있다. 재료를 박막화 함으로서 재료 응용 면에서 기대되는 내용으로는 박막을 형성하는 과정에 있어서 벌크(bulk)와는 다른 박막 고유의 특성과 벌크 재료를 박막화 하는 것에 의해 발생하는 형태효과, 전자크기효과 등이 있다. 이러한 벌크재료의 합성에 사용하는 원재료의 입자 크기는 최소한 0.1 ~ 1 μm 정도에 해당한다. 한편, 일반적으로 박막은 그 크기가 1 \AA (1 \AA = 10^{-4} μm)정도의 원자 혹은 분자의 초미립자로부터 성장한다^[24].

박막은 기계적 특성, 초전도, 자성 및 광학적 특성이 벌크와는 다른 특성을 나타낸다. 예를 들면, 박막은 $10^9 \sim 10^{10}$ dyne/cm² 이라는 내부응력과 고밀도의 격자결함을 함유하고 있다. 이 격자결함의 밀도는 결함이 가장 작은 단결정막에서도 10^{11} dyne/cm² 정도이다. 이와 같은 고밀도의 결함이 박막 중에 고정되어

있기 때문에 박막의 저항력은 벌크의 약 200배에 달한다. 이와 같은 박막 중의 격자결함은 박막 내의 전자 이동도를 현저하게 감소시킨다. 또한 박막은 통상 기판 상에 형성되기 시작하면서 기판과 박막의 열팽창 차이에 의해 열이 가해질 때 박막에 큰 응력이 발생된다. 이 응력 때문에 박막에서는 전이온도가 벌크보다 상승한다.

지구 재생계획에 일환으로 생각해보면 재료의 박막화는 반드시 필요하다. 즉, 우리들 주변의 생활물자를 보면, 그 구성 재료 특성이 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 재료의 자원 및 에너지 절약 차원에서 소량 사용으로 종래의 막대한 재료 소비를 줄일 가능성이 크다.

2.2.2 박막의 형성

박막 형성과정의 3가지 단계는 기체상태의 형성, 증발원으로부터 발생한 기체의 기판 상 이동, 기판 상 박막의 성장으로 나누어진다. 여기서 막 형성 초기 과정에서는 기판에 도달한 원자와 이온이 기판 표면상에 평균체류시간 동안 표면확산(surface diffusion) 혹은 표면이동(surface migration)을 하며 움직이고, 일부는 다시 챔버 내로 재증발 한다. 여기서 원자나 이온은 기판 표면에 머무르는 동안 다른 원자 혹은 원자집단과 충돌, 합체(coalescence)하여 막이 성장 축적된다. 일반적으로 박막의 초기형성 과정은 다음의 3가지 기본형으로 분류되며, 그 모식도를 Fig. 2.3에 나타내었다. 각각의 형성 과정에 대하여 간단히 살펴보면 다음과 같다^[25].

(1) 3차원 핵생성 (island growth) : Volmer - Weber형

기판상 여러 개의 원자나 이온이 모여 핵으로 성장하고, 점점 많은 원자나 이온이 모여 서로 접촉, 융합하여 곧바로 연속적인 막으로 성장한다. 형성 초기 막의 결정성은 3차원 핵으로 성장하여 3차원 핵생성이라고도 한다. 대부분의 증착막은 이 양식에 의거하여 형성된다. 증착원자와 기판 원자보다 증착원자끼리 상호작용이 강한 경우에는 이러한 성장양식을 취하게 된다. 이 성장 모드는

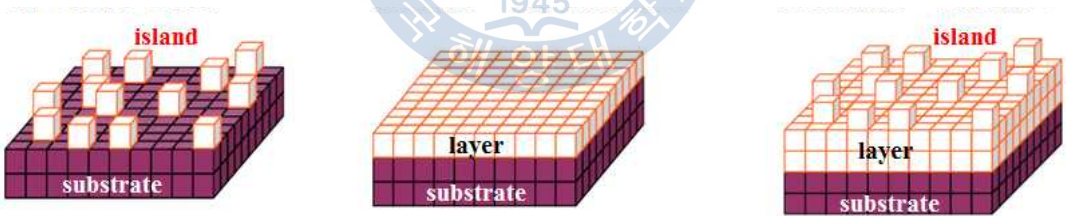
형성 초기의 3차원 핵형 혹은 성장의 밀도, 방위에 크게 의존하며, 따라서 초기 형성 과정을 제어하는 것이 박막의 제어에 대단히 중요하다.

(2) 단층상핵형성 (layer + island growth) : Stranski - Kratanov형

초기에 증발원으로부터 이동해온 원자나 이온이 동시에 기판표면에 단원자층(2차원)을 형성하고, 그 위에 3차원적으로 핵이 성장하여 연속막으로 형성된다. 반도체표면 상에 금속원자의 흡착을 시작하는 많은 경우가 이 양식에 의거하여 형성된다.

(3) 단층성장 (layer growth) : Frank-Van der Merwe형

초기부터 단원자 층의 막이 형성되고, 단원자층이 중첩되어 형성된다. 이 형성양식은 기판과 증착원자 간의 상호작용이 강한 경우에 일어나기 쉽다. 따라서 금속이나 반도체 기판상에 금속이나 반도체의 에피택시얼(epitaxial) 성장 경우가 이 양식에 의거하여 형성된다. 이 성장 모드는 하층의 영향이 커 기판으로서 결정성이 양호한 것을 사용하면, 형성되는 박막의 결정성도 양호하게 되고, 실용적으로 사용이 가능하다.



(a) Volmer-Weber (b) Frank - Van der Merwe (c) Stanski - Krastanov

Fig. 2.3 Illustrations of basic growth modes

2.3 내식성 코팅막

‘녹’은 금속의 부식생성물(corrosion products)으로써 우리의 일상생활에서 흔하게 볼 수 있다. 대표적으로 철의 경우, 대기나 물 등의 부식 환경에 의해 쉽게 부식되어 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, 건식 프로세스(dry process)가 재료의 내식성을 보호·개선하기 위한 새로운 표면 피복법으로 주목받고 있다.

한편, 건식 프로세스(dry process)에 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. 또한 CVD 법의 경우는 일반적으로 PVD법에 비해서 처리온도가 높은 결점이 있지만, 피처리재의 종류에 따라서는 용이하게 내식성(환경차단성)이 우수한 피막을 형성하는 것이 가능하다.

2.3.1 부식의 전기화학적 반응

녹(rust)은 금속이 부식하는 것이고, 부식(corrosion)은 결정격자의 금속이온이 수용액 중에 수화이온으로 이동하는 것에 의해 발생한다. 예를 들어 전해질 용액에 2개의 전도체 금속(전극)을 연결하여 침지시키면, 하나의 전극에는 화학적인 산화반응(anode reaction)이 일어나고, 다른 전극에는 환원반응(cathode reaction)이 일어난다. 여기서는 산화반응이 일어나는 전극을 양극(anode), 환원반응이 일어나는 전극을 음극(cathode)이라고 하며 전기화학적으로 구별한다. 여기서 금속의 부식은 양극에서 발생한다. 즉, 양극반응에서 발생한 금속의 부식생성물이 녹이 되는 것이다.

1개의 금속을 전해질 용액에 침적한다고 해도 부식은 동일하게 일어난다. 일반적으로 금속의 표면에는 많은 불순물이나 결함이 존재하고 있다. 이 불순물이나 격자결함이 존재하는 불균질부와 이외의 다른 균질부 사이에 양극과 음극의

국부전지가 형성된다. 이때 이와 같은 경우의 금속표면이 건조하게 있을 때에는 국부전류가 흐르지 않고 부식반응이 진행되지 않지만, 표면이 젖어서 양극과 음극 사이에 전류가 흐르는 조건이 만족된다면 이에 동반하는 화학반응에 의해 금속은 부식된다. 예를 들어 염산(HCl)이나 황산(H₂SO₄)과 같은 산성의 수용액에 철(Fe)을 침적시키면, Fig. 2.4와 같이 철은 수소가스(H₂)를 발생시키고 Fe²⁺ 이온으로 용출해서 결국 손실된다.

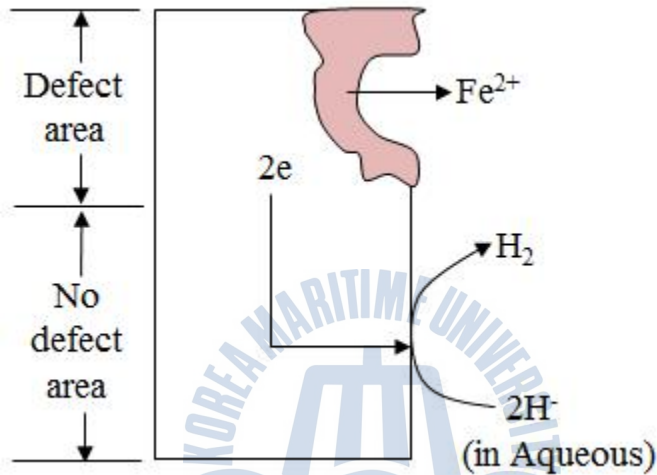
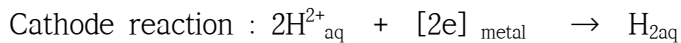
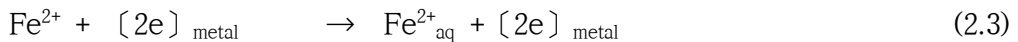


Fig. 2.4 Electrochemical reaction of corrosion



이 현상은 다음과 같은 두 가지 반응으로서 진행된다.



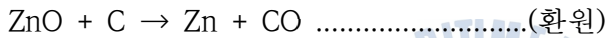
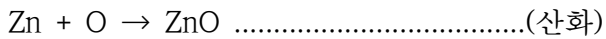
여기서 (2.3)식과 같이 금속내에 전자를 잔류시키는 반응이 양극반응 (산화 반응)이고, (2.4)식과 같이 전자를 소비하는 반응이 음극반응(환원반응)이다.

음극반응으로서는 H⁺ 이온의 환원 이외에 (2.5)식과 같은 O₂의 환원반응(2.5)이

일어날 수 있다.



그 외의 산화제가 존재하는 경우에는 그것에 의한 환원반응이 일어난다. 양극 반응에 의해 용출한 Fe^{2+} 는 용액의 pH에 따라 적정량으로 수화이온 Fe^{2+}_{aq} 로서 안정화해서 $Fe(OH)_2$ 또는 Fe_2O_3 등과 같은 녹(rust)으로 변화한다. 또한 어느 물질의 표면에서 산소(O)와 혼합하는 과정을 산화(oxidation)라고 하고, 반대로 산화물에서 산소(O)를 빼앗아 가는 과정을 환원(reduction)이라고 한다.



그러나 더욱 일반적으로는 다음 식에서 나타나는 바와 같이 산소(O) 이외에 비금속원소와의 결합이나 H의 이탈도 ‘산화’의 범위에 포함시키고 있다.



이것은 일반적으로 설명하면 그 원소의 원자가 증가를 의미한다. 여기서 산화된 원소가 이온결합 하는 경우를 보면 원자가의 증가라는 것은 그 원소의 원자에서 빼앗기는 전자의 수가 증가되는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 여기서 산화는 원자에서 전자를 빼앗기는 과정이라고도 볼 수 있다. 또한 여기서 환원은 그 반대의 과정이라고 할 수 있다.

일반적으로 금속표면에 흡착한 산소분자의 피복율이 높아지게 되면 그 금속 원자와 산소원자 사이에 명확한 결합으로 금속의 산화가 생성된다. 이러한 표면 산화에 관한 반응 기구는 우선, 제 1 원자층의 산화가 끝나면 거의 흡착한 산소가 금속 안의 자유전자(free electron)를 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, 2층의 산화층이 생성된다. 이와 같은 반응이 연속적으로 발생하여 산화층이 점차 두꺼워지게 되면 그 이후에는 산화를 방해하는 작용을 할 때가 있는데, 이와 같은 경우의 산화물을 보호적(protective)이라고 표현한다. 또한 산화에 의해 금속표면에 생긴 산화물 층은 스케일(scale)이라고 하나 일반적으로 약 3,000 Å 이하 두께의 산화물 층은 산화막(oxide film)이라고 한다.

금속의 산화현상은 산화로 생긴 산화물의 성질에 따라 상당히 달라진다. 산화물이 금속에 밀착하지 않고 이탈할 때나 금속에 생성된 산화물로 인해 용적이 감소할 때에는 그 산화물이 금속표면을 완전히 덮을 수가 없으므로 그 금속표면은 계속하여 산화가 진행하게 된다.

금속에 산화물이 형성될 때의 용적변화는 다음과 같은 식으로 결정된다.

$$\text{용적비} = \frac{\frac{M}{D}}{\frac{m}{d}} = \frac{Md}{mD} \quad (2.6)$$

M : 산화물의 분자량

D : 산화물의 밀도

m : 금속의 원자량 (산화물 1분자 중에 2개 이상의 금속원자를 품을 때의 합)

d : 금속의 밀도

Table 2.2는 금속이 산화할 때의 용적비이다. 이 값이 1보다 작을 때는 산화물 층이 다공질 상태로 되어 금속표면을 완전히 덮을 수는 없다. 이와 같이 산화막이 보호적이 아닐 때 산화막의 성장속도는 금속표면에서의 산화반응속도에 따라 결정된다. 따라서 일정온도에서는 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{dx}{dt} = A \quad \therefore \chi = A \quad (2.7)$$

χ : 산화막의 두께, t : 시간, A : 상수

산화의 진행도는 시험편의 중량증가를 측정하여 단위면적당의 중량증가로 표시하는 일이 많다. 그 값은 산화막 두께의 증가에 따라 비례하므로 산화증가량을 W라고 하면 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$W = A't \tag{2.8}$$

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

결국, 산화는 시간에 대하여 직선적 관계가 된다. 이것을 산화의 직선법칙이라고 한다. Fig. 2.5에서는 이러한 형태로 산화가 진행되는 마그네슘(Mg)이나 알칼리금속 중 마그네슘(Mg)의 산화 시간에 따른 중량변화 그래프의 예를 나타내었다.

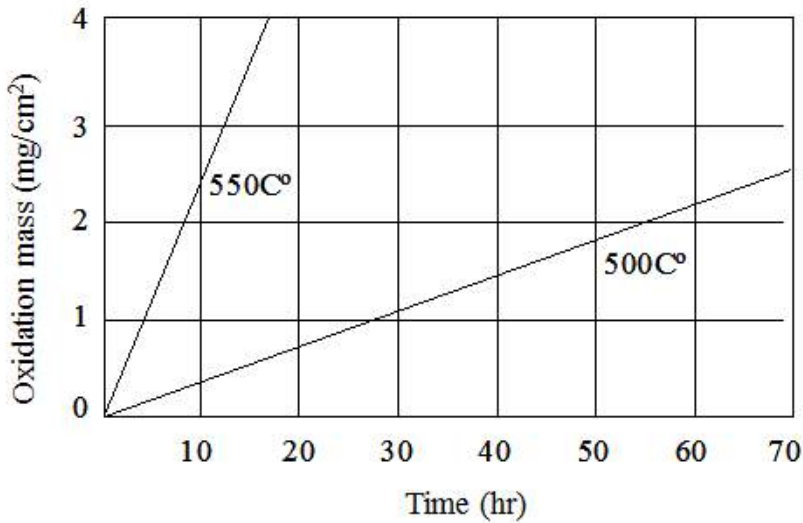


Fig. 2.5 Oxidation of Mg(atmosphere : O₂)

다음에 산화막이 보호적인 경우에는 산소(O)와 금속의 원자가 이 산화물 층을 확산하지 않으면 서로 접촉할 수 없다. 이때의 반응은 Fig. 2.6에 나타낸 바와 같이 금속원자는 산화물과 금속의 계면에서 전자를 잃어 이온화되고 산화물 층을 통하여 표면으로 확산한다. 한편, 이온화로 유리된 전자는 산화물 층을 통하여 표면에 이르고 여기에서 산소원자의 이온화를 돕는다. 이 산소이온은 산화물 층의 표면근방에서 확산-도달한 금속이온과 결합하여 산화물을 형성한다.

이때의 산화막 성장속도는 산화물 층 내의 금속 또는 산소이온의 확산속도에 의하여 지배된다. 이온의 확산은 층 내의 이온 농도구배에 비례한다. 평형 상태에서는 산화막 양측의 계면에서 이온의 농도 차는 일정하다. 여기서 산화막 내의 이온농도변화를 직선적으로 생각하면 Fig. 2.7에 나타낸 바와 같이 층 내의 이온농도구배는 양계면에서의 이온농도차를 막의 두께로 나눈 것이 된다.

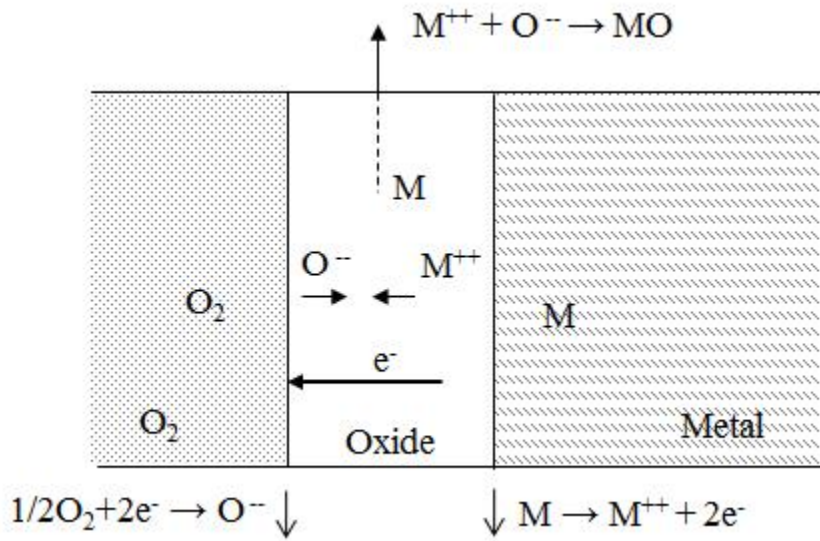


Fig. 2.6 Oxidation of metal across the oxide film

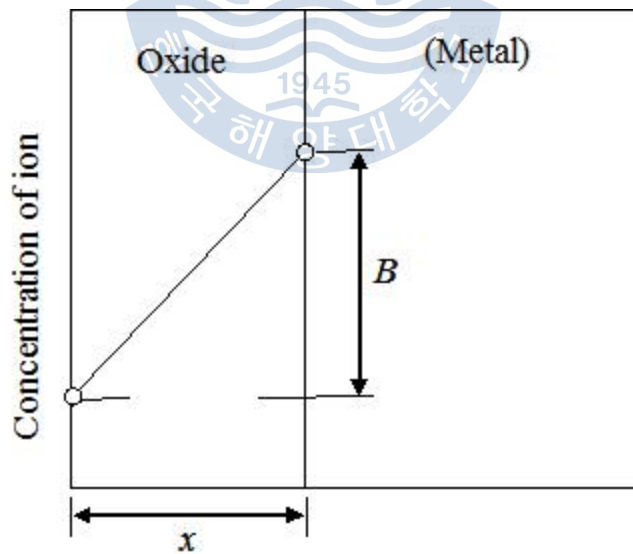


Fig. 2.7 Concentration of metal ions in the oxide film

즉, 산화는 시간의 평방근에 비례하는 관계가 된다. 이것을 산화의 포물선 법칙이라 부른다. 대개의 금속은 고온에서 이러한 형태의 산화를 한다.

Fig. 2.8은 구리(Cu)의 산화의 시간에 따른 중량변화를 나타낸 것이다.

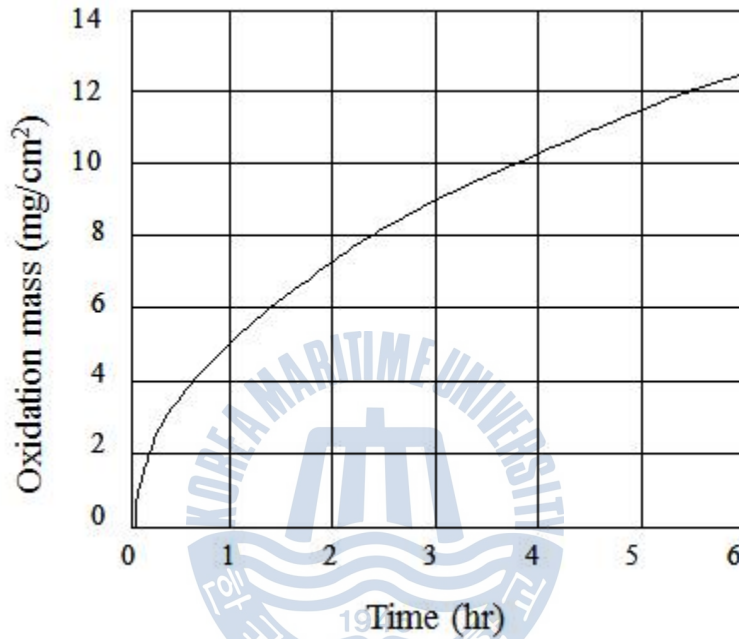


Fig. 2.8 Oxidation of Cu(atmosphere : air)

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

$$\chi^2 = Ct \tag{2.9}$$

χ : 산화막의 두께, t : 시간, B, C : 상수

산화증가량으로 나타내면,

$$W^2 = C't \tag{2.10}$$

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 (2.9), (2.10)의 상수 C 및 C'는 온도에 따라 변화한다. 그 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$C = De^{-Q/RT} \quad (2.11)$$

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

이것은 상기한 변화가 확산으로 지배되고 있다는 것을 생각하면 이 식으로 나타내는 것이 타당하다고 할 수 있다.

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

2.3.2 내식성을 위한 금속피복의 분류

대부분의 금속피복은 어느 정도 다공성이다. 또한 피복은 수송 및 사용과정에서 손상을 입게 된다. 기공(porosity) 또는 스크래치(scratch)에서 발생하는 소지금속-피복금속 사이의 갈바닉작용(galvanic action)은 피복을 결정하는데 있어서 대단히 중요하다.

부식 문제의 관점에서 금속피복은 Fig. 2.9에 나타난 바와 같이 2가지 형태, 즉 양극피복(anodic or sacrificial coating)과 음극피복(cathodic or noble coating)으로 나누어진다^[28].

(1) 양극피복 (anodic or sacrificial coating)

소지금속보다 낮은 전위를 갖는 양극피복을 한 경우에 그 피복에 결함이 생기게 되면, 양극피복에서는 전해액을 통한 갈바닉 전류(galvanic current)가 Fig. 2.9(a)와 같이 피복에서 소지 금속으로 흐른다. 즉, 이 경우에는 상대적으로 낮은 전위의 피복금속이 이온화하는 양극으로 작용하며 소지금속을 음극 보호하게 된다. 강 표면에 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 알루미늄(Al) 등에 의한 금속 피복이 이에 해당된다. 이와 같은 관계의 금속으로 피복한 경우에는 피복층의 결함으로 소지금속이 노출된다 하더라도 전기적으로 접촉된 피복금속에 의해 적당한 전류를 공급받으므로 우리가 궁극적으로 보호하고자 하는 소지금속의 부식은 발생하지 않는다. 따라서 양극피복에 있어서 다공성의 정도는 중요한 문제가 되지 못한다. 피복이 두꺼울수록 음극방식(cathodic protection)은 더 오래 지속된다.

(2) 음극피복 (cathodic or noble coating)

Fig. 2.9(b)와 같이 음극피복에서는 피복금속이 소지금속에 비해서 더 귀전위를 가지고 있다. 따라서 기공(porosity)이나 스크래치(scratch)가 생길 경우에는 피복금속에 의해 발생된 갈바닉 전류가 소지금속의 부식을 오히려 촉진시키게 되며 결국은 피복의 밑을 파고 들어가게 된다. 강 표면에 피복시킨 니켈(Ni), 은(Ag), 구리(Cu), 납(Pb), 크롬(Cr) 등은 음극피복에 해당된다. 따라서 음극피복의 경우에는 양극피복과는 달리 피복이 완전히 연속적이고 기공이 최소한으로 적어야 하며 기공이 있을 경우에도 그 폭이 좁을수록 좋다.

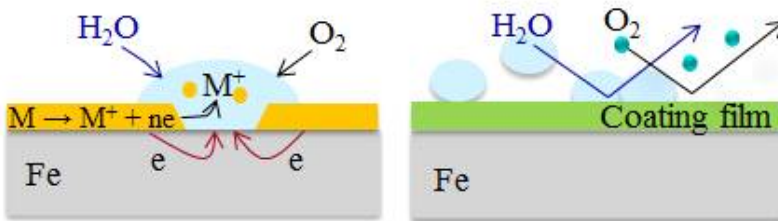


Fig. 2.9 The type of surface coating

제 3 장 실험 방법

3.1 실험장치 및 박막 제작 조건

3.1.1 실험 장치

본 실험에서는 10 ~ 31 wt.%의 마그네슘(Mg) 함량을 가지는 Al-Mg 막을 제작 및 열처리한 후 각각의 마그네슘(Mg) 함량별, 열처리 유무별 내식성을 비교-평가하여 고내식성의 Al-Mg 막을 최적화하고자 하였다. 본 실험 전에는 넓은 범위로 예비실험을 하였고, 그 결과를 토대로 상기와 같은 범위의 마그네슘(Mg) 함량 조건을 설정하였다.

코팅막은 PVD(Physical Vapor Deposition, 물리증착)법 방법 중에 하나인 스퍼터링(sputtering)법에 의하여 제작되었다. Fig. 3.1은 본 연구에서 사용된 DC 스퍼터링 장비의 개략도를 나타낸다.

스퍼터링 장치는 진공챔버, 로터리 펌프, 확산펌프, 타겟 지지대, DC 전력공급 및 제어계통, 과열 방지용 냉각계통, Ar, N₂ 가스도입 장치 및 기판지지대 등으로 구성되어 있고, 기판은 필요에 따라 회전할 수 있도록 설계되었다.

진공챔버는 로터리 펌프(rotary pump)를 이용하여 대기압 1×10^{-3} Torr까지 배기할 수 있고, 확산 펌프(diffusion pump)를 이용하여 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr까지 진공배기가 가능하였다. 진공계이지는 1×10^{-4} 까지 측정이 가능한 컨벡트론 게이지(convectron gauge)와 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-9}$ Torr까지 측정이 가능한 이온 게이지(ion gauge)를 사용하였다. 챔버 내부로의 가스 도입은 MFC(mass flow controller) 및 GFC(gas flow controller)를 사용하였고, 도입되는 가스 유량은 0.1 sccm(standard cc per minute) 단위까지 측정이 가능하였다.

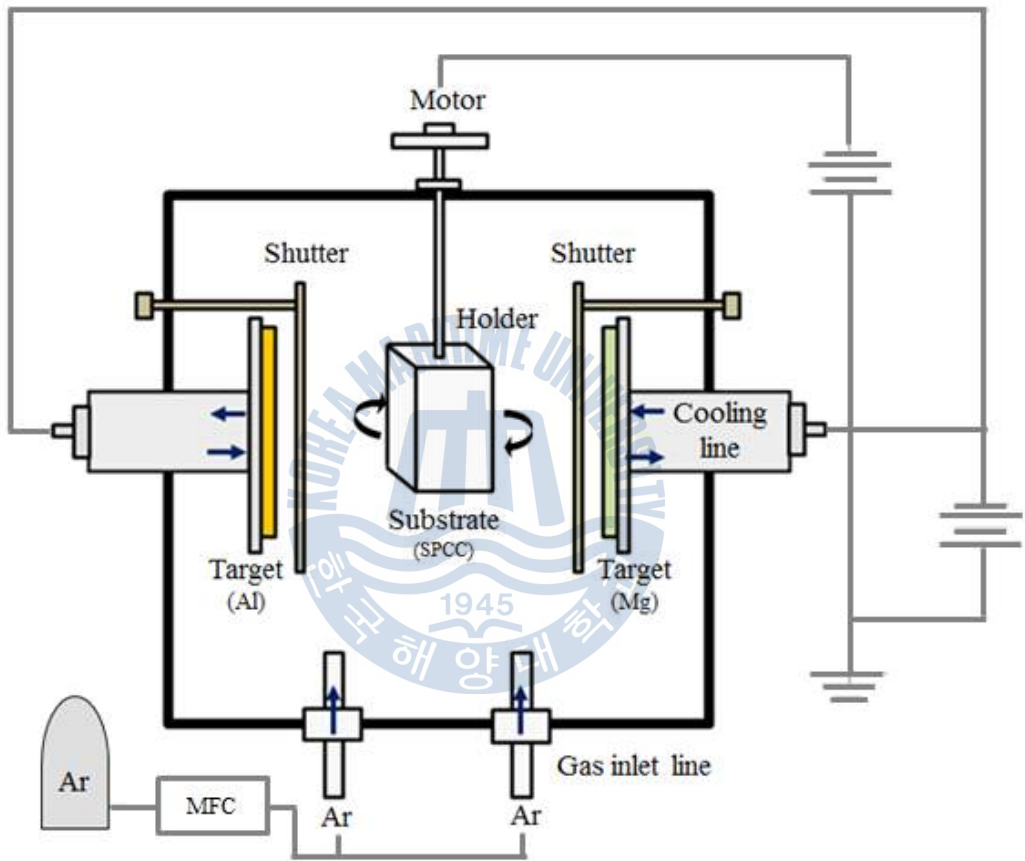


Fig. 3.1 Schematic diagram of sputtering equipment

3.1.2 시험편의 준비

본 실험에서 Al-Mg 막의 제작을 위해 사용된 증발금속은 순도 99.999% 알루미늄(Al)과 순도 99.99% 마그네슘(Mg)인 증발용 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)을 사용하였으며, 기판(substrate)은 두께가 0.8 mm인 냉간압연강판(cold rolled steel sheet)을 사용하였다. 증발금속으로 사용한 증발용 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 및 기판으로 이용된 Fe의 화학조성을 Table 3.1에 나타내었다. Al-Mg 막 제작에 사용된 냉연강판은 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 탈지를 실시한 뒤 아세톤으로 10분, 알코올로 10분간 초음파 세척을 실시하였다. 전처리를 실시한 기판은 진공 용기에 세팅(setting)한 후, 초기에 6×10^{-6} Torr까지 진공 배기한 상태에서 6×10^{-2} Torr 까지 주입된 Ar 분위기에서 800 V로 인가한 바이어스(bias) 전압 조건에서 30분간 플라즈마 청정(bombardment cleaning)을 실시하여, 기판 표면의 산화물을 제거하였다. 기판은 별도의 가열은 실시하지 않았으며, 청정이 완료된 후 바로 코팅막을 제작하였다.

Table 3.1 Chemical compositions of evaporation metal and substrate specimen

(a) Evaporation metal : 99.999% Al

Element	C	Fe	N	O	Si	Ce	Al
PPM	< 20	< 5	< 10	< 25	< 5	< 5	Balance

(b) Evaporation metal : 99.99% Mg

Element	Al	Ca	Zn	Fe	Mn	Si	Mg
Wt.%	0.003	0.001	0.004	0.0003	0.0008	0.002	Balance

(C) Substrate specimen : Fe

Element	C	Si	Mn	P	S
mass %	≤ 0.12	-	≤ 0.50	≤ 0.04	≤ 0.045

3.1.3 막의 제작 및 열처리

Al-Mg 막을 제작하기 위하여 사용된 증발금속은 순도 99.999%의 증발용 알루미늄(Al)과 순도 99.99%의 증발용 마그네슘(Mg)이 사용되었다.

알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 타겟에 인가된 전압과 전류는 아르곤(Ar) 가스에 대한 알루미늄, 마그네슘의 스퍼터율을 고려하여 인가하였다. 알루미늄은 8 kW의 전력을 투입하여 분당 0.1 ~ 0.15 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 증착하였으며, 마그네슘은 0.7~2.5 kW의 전력에서 분당 약 0.15 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 증착하였다. Fig. 3.2는 인가 전력에 따른 두께 즉 증착률을 측정하여 나타낸 그래프이다. 이때 증발원과 시험편 간의 거리는 7 cm이었고, 코팅 두께는 증착 시스템 내부에 장착된 두께 측정기를 이용하여 측정한 후 중량법으로 보정하는 방식으로 제어하였다. 증발은 5×10^{-5} Torr의 진공도에서 이루어졌다.

Table 3.2는 본 실험에서 제작한 막의 제작 조건을 나타내며, Table 3.3은 이 조건에 따라 제작한 Al-Mg 막 및 비교재의 종류를 나타낸다. 즉, Table 3.3은 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)을 5 μm 두께로 제작한 Al-Mg계 코팅막과 내식성 비교를 위한 비교재로서 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 전기아연도금(EG) 단층 코팅막을 나타냈다. 충분한 예비 실험을 통해 가장 우수한 내식성을 가지는 10 ~ 31 wt.%의 마그네슘(Mg) 조성을 갖는 4 종류의 시편을 제작하였으며 시편의 마그네슘(Mg) 조성은 EDS로 분석하여 요약하였다.

또한 여기서 제작된 막은 진공 중에서 열처리를 통해 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 합금화를 실시하였다. 제작된 막에 대한 열처리는 N_2 분위기 중 400°C 온도에서 10분간 실시하였다. Fig. 3.2는 열처리 장치의 사진을 나타내고, Fig. 3.3에서는 열처리 조건을 나타낸다.

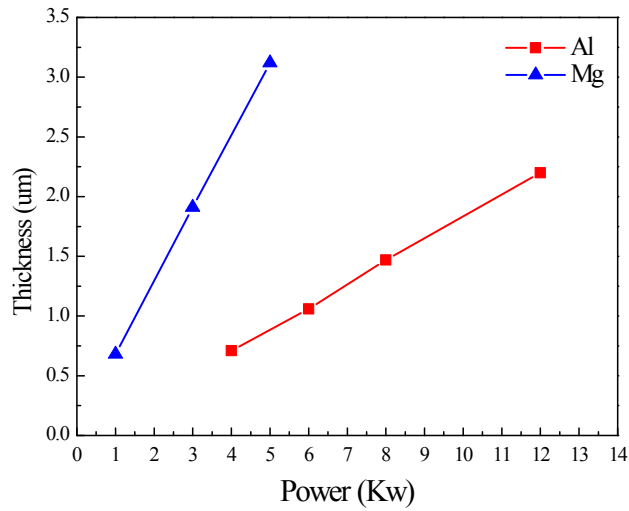
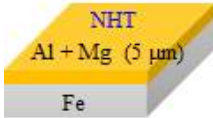
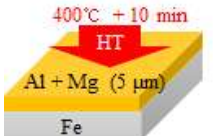
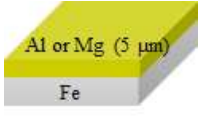
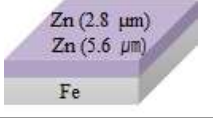


Fig. 3.2 Deposition rate of Aluminum and Magnesium

Table 3.2 Preparation conditions of Al-Mg films

Coating Method	Sputtering	
Substrate	Cold Rolled Steel Sheet	
Substrate Cleaning	Ion bombardment cleaning (5×10^{-2} Torr) / 30 minutes	
Evaporation Material	99.999 % Al	99.99 % Mg
Process pressures	10 mTorr (Ar 80 SCCM)	
Substrate distance	7 cm	

Table 3.3 Deposition method of Al-Mg films

	Type	Name	Mg contents (wt.%)	Al Power	Mg Power	Thickness (μm)
N H T	 NHT Al + Mg (5 μm) Fe	Mg 10_N	10.0	8.0	0.7	5
		Mg 18_N	18.3	8.0	1.1	5
		Mg 22_N	21.9	8.0	1.3	5
		Mg 31_N	31.0	8.0	1.9	5
H T	 400°C + 10 min HT Al + Mg (5 μm) Fe	Mg 10_H	10.0	8.0	0.7	5
		Mg 18_H	18.3	8.0	1.1	5
		Mg 22_H	21.9	8.0	1.3	5
		Mg 31_H	31.0	8.0	1.9	5
Single layer	 Al or Mg (5 μm) Fe	Pure Al	0	8.0	0	5
		Pure Mg	100	0	2.5	5
	 Zn (2.8 μm) Zn (3.6 μm) Fe	EG 20	-	-	-	2.8
		EG 40	-	-	-	5.61

- NHT : Non Heat Treatment, HT : Heat Treatment

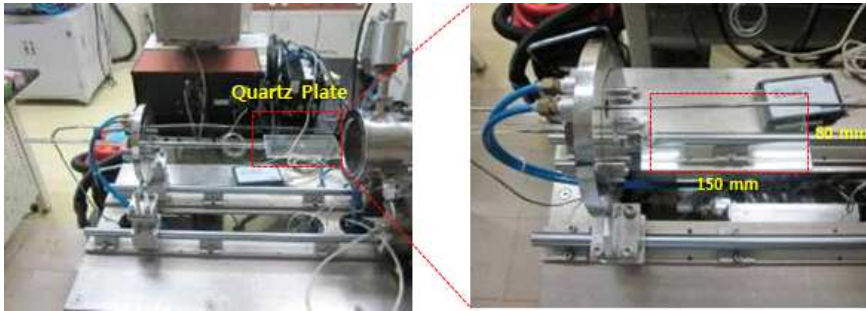
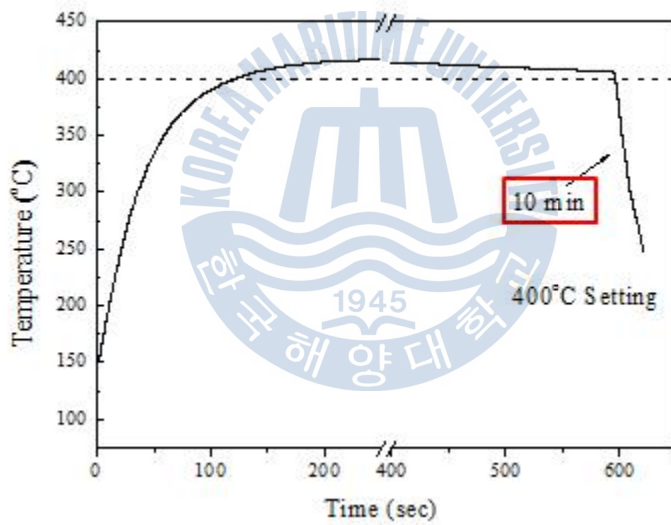


Fig. 3.3 Photographs of vacuum heat treatment for Al-Mg films



Temperature (°C)	Atmosphere	Time (min)
400	N ₂	10

Fig. 3.4 Condition of heat treatment for Al-Mg films

3.2 제작 막의 분석 및 내식성 평가

3.2.1 표면 및 단면의 몰포로지 분석

진공증착법에 의해 제작한 Al-Mg 막의 표·단면 몰포로지(morphology)를 관찰하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, Field emission scanning electron microscope, MIRA 3, Tescan Czech)을 사용하였다. 이때 막 시험편은 15 kV의 가속전압을 주사하여 미세조직을 관찰하였다.

3.2.2 조성분포 분석

여기서는 제작된 Al-Mg 막의 표면으로부터 깊이 방향으로 원소의 분포 및 열처리에 따른 확산 정도를 확인하기 위하여 GDS(glow discharge atomic emission spectrometer) 분석법을 사용하였다. GDS 분석법은 진공 중에 아르곤(Ar) 이온을 글로우 방전(glow discharge)시키면 아르곤이온(Ar+)이 시험편 표면에 충돌하여 상당한 에너지가 시료를 구성하고 있는 원자에게 전달되어 들뜬 상태의 원자와 이온들이 방출하게 된다. 이와 같이 들뜬 상태의 원자에서 발생하는 빛을 분광기로 분석하는 방법을 GDS 분석법이라 한다. 이러한 분석법은 주로 코팅된 표면처리 강판의 조성분포와 깊이 방향으로의 분석에 매우 유용한 방법으로 이용되고 있다.

3.2.3 성분 상 및 결정구조 분석

제작된 Al-Mg 막의 결정구조 및 결정배향성을 분석하기 위하여 고분해능 X-ray 회절 분석장치(high resolution x-ray diffractometer, Smartlap, Rikaku, Japan)를 이용하였다. X-선 회절에 사용된 X선은 Cu $k\alpha$ 로 측정하였으며, X선관(X-ray tube)의 전압과 전류는 각각 40 kV와 30mA로 설정하였다. 또한 필터는 K- β 를 이용하였으며, 2θ 값의 범위는 10~80°로 하였다. 제작된 막의 X-ray 회절 분석을 통하여 제작 조건에 따른 막의 격자정수(lattice constant), 즉 그 결정면의 결정학적 활성도를 나타내는 표면에너지(surface energy)의 관계도 비교 분석하였다.

3.2.4 전기화학적 내식성 평가

(1) 염수분무 시험

본 연구에서는 강판의 부식촉진 성능평가 시험방법 중 비교적 단기간에 강판의 내식성을 평가할 수 있는 염수분무 시험(salt spray test)을 적용하였다. Table 3.4에 나타내는 바와 같이 KS D 9502에 의한 염수분무 시험조건은 KS D 9502 (도금의 내식성 시험방법)에 의거하여 염수분무 시험조의 내부 온도는 35℃로 유지하며 염수는 5% NaCl 수용액을 사용하는 것이다.

여기서는 제작된 코팅막과 소지 강재와의 갈바닉 부식 영향을 막기 위하여 표면 시험재의 일정한 노출면 이외에는 절연피복 하였다. 이 염수분무 시험에 의한 코팅막의 내식성 평가는 시험 중 주기적으로 그 막의 표면 상태를 육안 관찰하고 사진 촬영하여 실시하였다. 또한 본 연구에서는 육안관찰을 실시할 때마다 별도의 염수분무 시험편을 이용하여 3% NaCl 용액 중에 침지 자연 전위를 측정하여 염수분무 공시시간에 따른 부식전위(E_{cor})의 변화 거동을 병행 분석하였다.

Table 3.4 Conditions of salt spray test

Item	Unit	Conditions
Salinity	w/v %	5.0
Temp. range in chamber	℃	35 ± 2
pH	-	6.5 ~ 7.5
Spray pressure	kgf/cm ²	0.8 ~ 1.0
Spray amount	ml/80cm ² /h	1.0 ~ 2.0

(2) 자연침지 시험

합금 박막의 희생양극적 내식 특성을 연구하기 위해 3% NaCl 용액에 침지시켜 자연전위(부식전위, E_{cor})을 측정하였다. 자연 침지 시험을 위한 시험편은 적당한 크기(20×20 mm)로 절단 된 시험편에 구리전선을 연결하고, 1 cm²을 제외한 나머지 표면을 에폭시 수지로 마스킹(masking)하여 전기적으로 차단하여 시험편을 제작하였다. 이와 같이 제작된 각 코팅 시험편은 상온 20 °C에서 3% NaCl 용액 중 박막 표면의 1 cm² 면적을 노출시켜서 침지시간에 따른 부식전위 (E_{cor})의 변화 거동을 측정하였다. 측정을 위한 기준 전극(reference electrode)에는 은-염화은 전극(silver-silver chloride electrode; Ag/AgCl, SSCE)이 사용되었다. 3% NaCl 용액 중 침지 시간에 따른 전위 거동을 관찰함으로써 Al-Mg합금 박막의 부식거동을 실험적으로 분석하였다.

(3) 혼합전위 측정 시험

시험에서는 Al-Mg계 막의 단면 내식특성을 평가 및 희생양극 특성을 확인하기 위하여 혼합전위 측정 시험을 실시하였다. 먼저, Al-Mg 막 단면의 혼합전위를 측정하기 위하여 시험재를 구리선으로 전기적으로 연결시킨 후 마운팅하여 3% NaCl 용액 중 자연전위(E_{cor})을 측정하였다. Fig. 3.5는 시험재와 혼합전위 측정 모식도를 나타낸다.

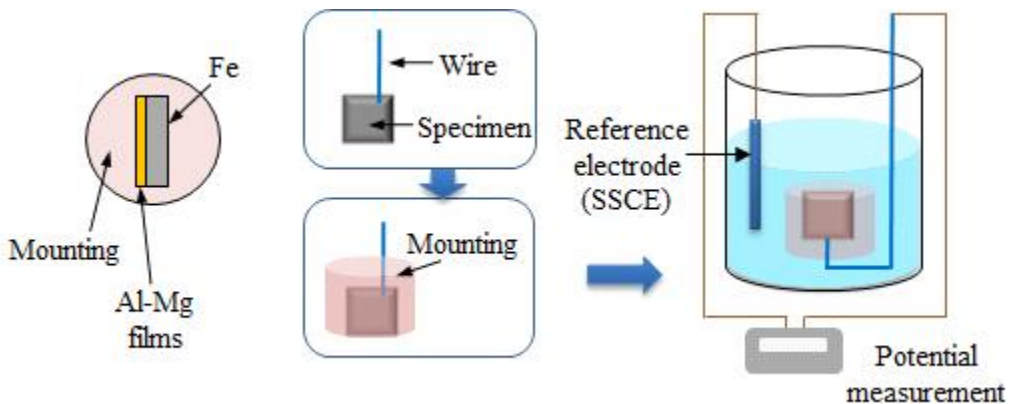


Fig. 3.5 Schematic diagram of cross section's potential measurement

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 프로세스 조건에 따른 Al-Mg 막의 재료특성 분석

4.1.1 막의 몰포로지 및 조성분포 분석

Fig. 4.1은 비열처리한 5 μm 두께의 Al-Mg 합금 박막에 대한 표면 및 단면 몰포로지 관찰과 GDS를 이용한 조성분포 분석 결과를 나타낸다. 이 결과에 의하면, 표면은 미세한 결정입(smooth grainy) 구조를 나타내며, 단면은 치밀한 무형태(featureless dense) 구조를 나타내는 것을 알 수 있다.

GDS에 의한 조성분포 분석결과에 의하면, 알루미늄(Al)에 대한 마그네슘(Mg)의 함량비가 증가함에 따라 마그네슘(Mg)의 분포 또한 증가함을 나타냄을 알 수 있다. 또한 이들 결과에서는 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 성분 분포가 코팅 상부의 표면에서부터 상호 균일하게 혼재하여 존재하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 경향으로 구성 제작된 Al-Mg 막들의 조직과 결정학적인 분포는 막의 특성에 영향을 주게 될 것으로 사료된다.

Fig. 4.2는 전술한 Fig. 4.1에서와 동일한 두께 및 함량으로 열처리한 Al-Mg 합금 박막에 대한 표면 및 단면 몰포로지의 SEM 관찰과 GDS를 이용한 조성분포 분석 결과를 나타낸다. 이 결과에 의하면, 열처리 전/후 표면 형상에 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 열처리 전/후 변화가 없는 표면과는 달리 Al-Mg 코팅층의 단면은 열처리 전/후 주목할 만한 변화가 나타났다. 비열처리 막의 단면은 치밀한 무형태(featureless dense) 구조를 나타내며, 열처리 막의 단면은 열처리 전에는 보이지 않았던 주상정 구조가 선명해지거나 입계 구조(grainy structure)가 발달함을 관찰할 수 있었다.

즉, Mg 10 wt.% Al-Mg 막의 경우에는 기둥모양으로 성장된 형태의 주상정 구조(columnar structure)를 나타내었고, Mg 18 wt.% Al-Mg 막의 경우에는 입상정 구조를 나타냈다. 여기서 입자의 크기는 마그네슘(Mg) 함량이 증가한 막일수록 감소하여 Mg 31 wt.% Al-Mg 막의 경우에는 가장 치밀한 막의 구조를

나타났다. 그리고 여기서 단면 SEM 사진에서 나타나는 입상정 형태의 몰포로지는 열처리의 영향으로 인해 Al-Mg 합금상이 생성되며 나타난 것으로 판단된다.

또한 이때의 GDS에 의한 조성분포 측정결과를 통해 단면의 깊이별 성분비 분포를 분석하여 보면, 비열처리한 막과 열처리한 막 모두 마그네슘(Mg)의 함량비가 증가함에 따라 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 성분비가 유사해지는 경향을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 이것은 마그네슘(Mg)이 알루미늄(Al)에 균일분산 분포하고 있기 때문이라고 사료된다.

Fig. 4.3은 본 실험에서 제작한 Al-Mg 막의 비교재로 사용한 5 μm 두께의 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 단층막과 2 μm 및 5.61 μm 두께의 전기아연도금(EG) 막에 대한 주사전자현미경에 의한 표면 몰포로지 관찰 및 X-선 회절 분석 결과를 나타낸다. 여기서 알루미늄(Al) 단층막은 조약돌 모양(pebble-like)의 표면형상을 하고 있었으며, 마그네슘(Mg) 단층막의 경우에는 비정형의 판상(disk 또는 plate)의 조직이 겹쳐진 형태의 표면을 나타내었다. 전기아연도금(EG) 막의 경우에는 그 크기가 5 μm 미만인 다각형 형상의 상이 전체적으로 균일하게 분포하는 것을 관찰할 수 있었다.

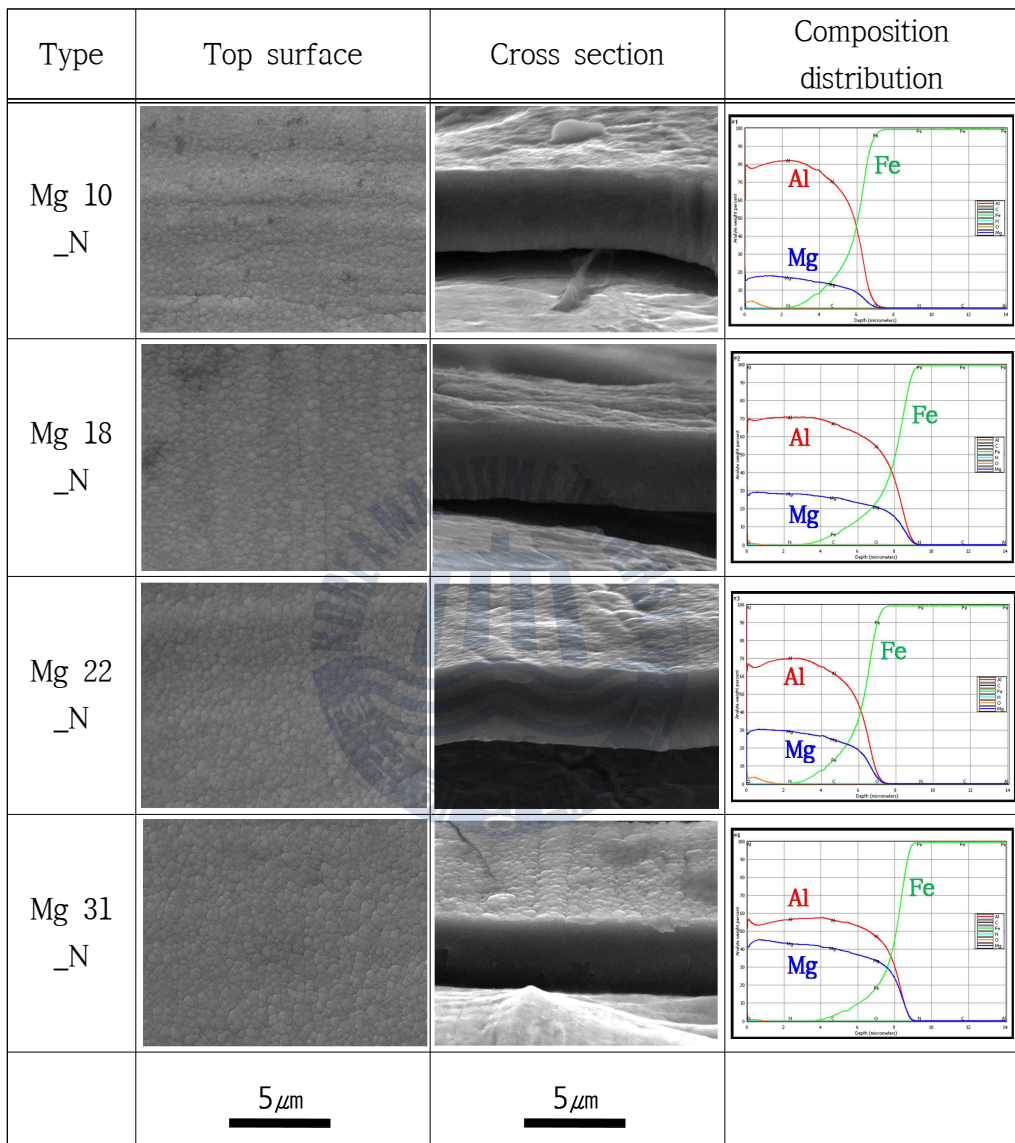


Fig. 4.1 SEM images and GDS graphs of non heat-treated Al-Mg films deposited at different Mg contents

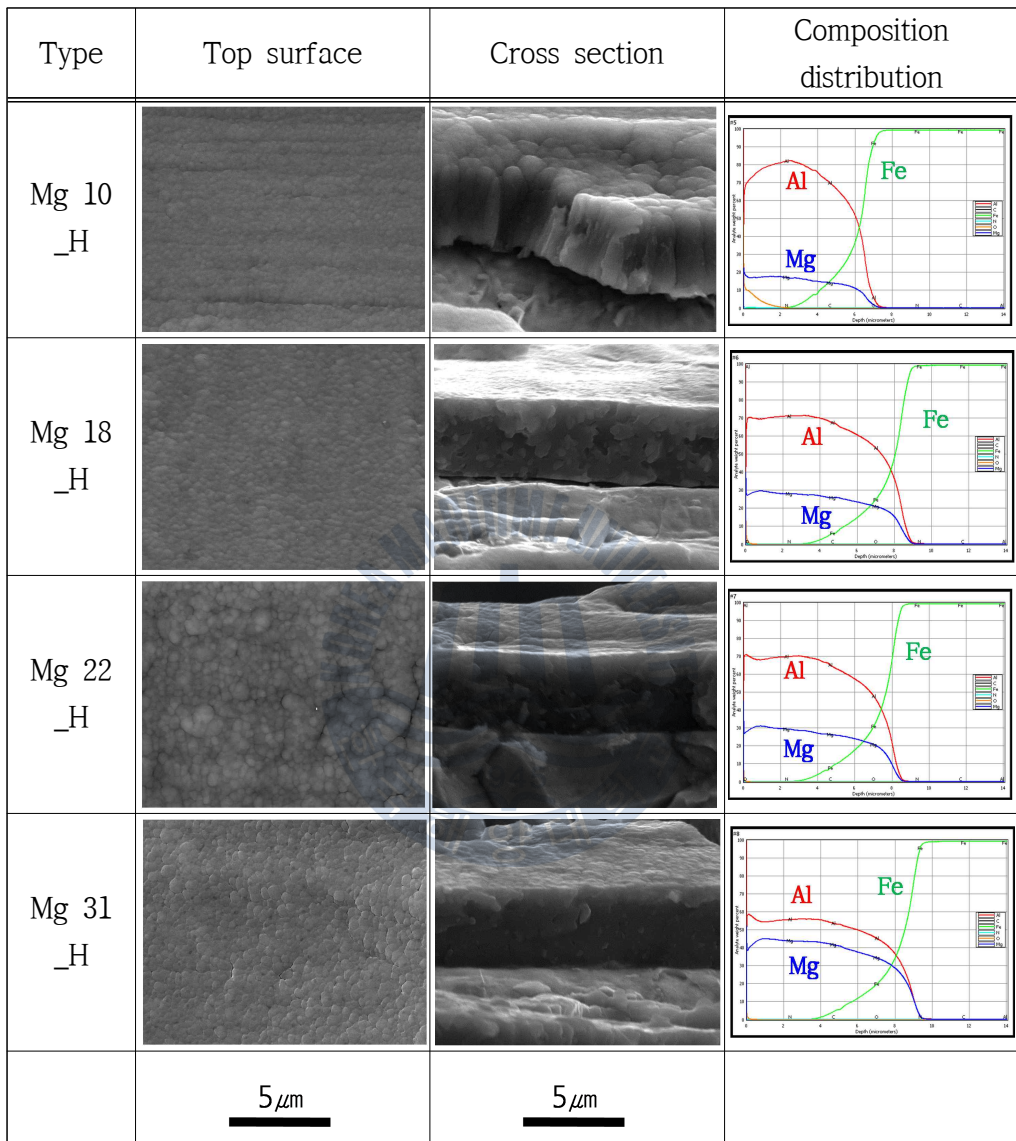


Fig. 4.2 SEM images and GDS graphs of heat-treated Al-Mg films deposited at different Mg contents

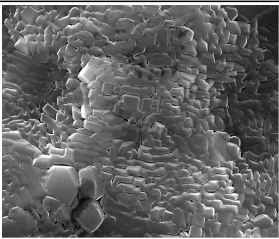
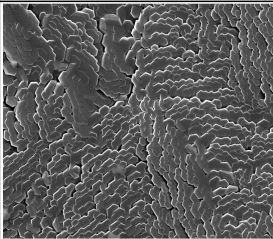
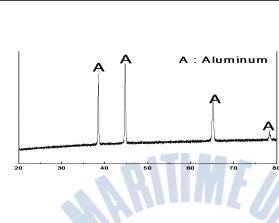
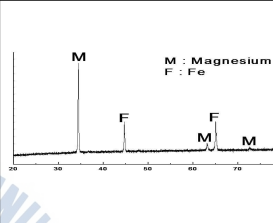
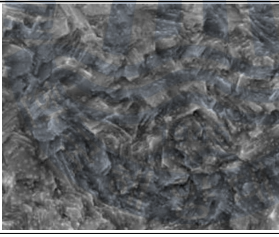
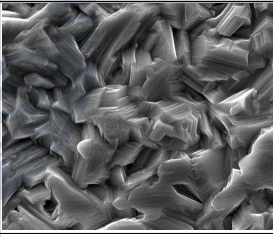
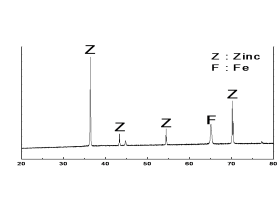
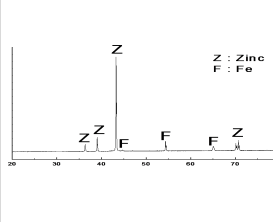
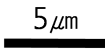
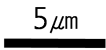
Type	Pure Al	Pure Mg
SEM		
XRD		
Type	EG 20	EG 40
SEM		
XRD		
		

Fig. 4.3 SEM images and XRD graphs of single layer films

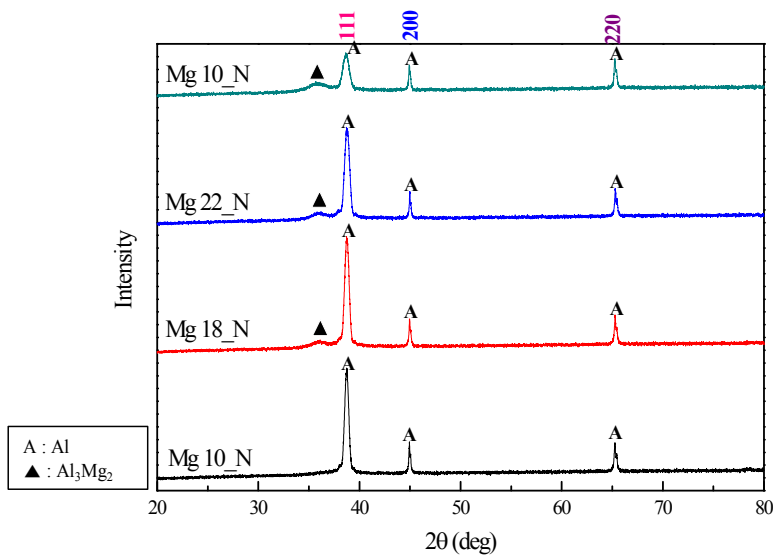
4.1.2 성분 상 및 결정구조 분석

여기서는 X선 회절을 이용하여 Al-Mg 막에 대한 결정구조와 결정배향성을 분석하였다. GDS를 통한 막의 조성분포 분석 결과만으로는 금속간화합물의 형성 여부를 확인할 수 없으므로 여기서는 제작한 합금막의 마그네슘 함량별 및 열처리 유무에 따른 결정학적 조직과 성분 상(phase)을 분석하였다.

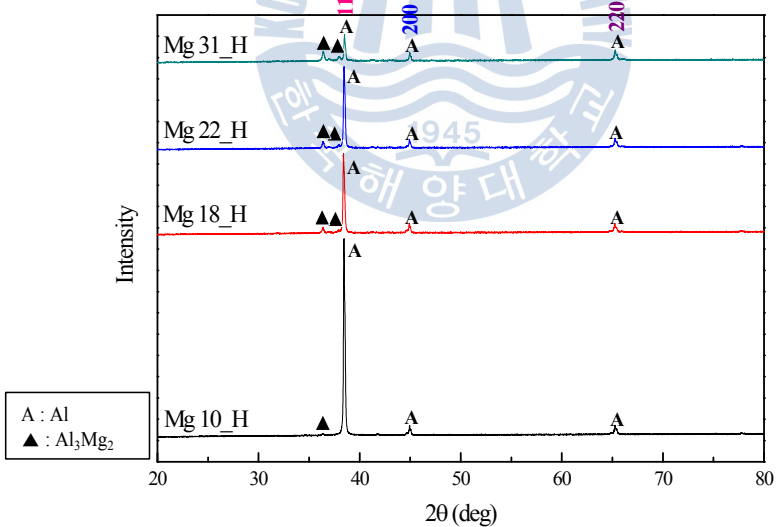
Fig. 4.4는 10 ~ 31 wt.%의 마그네슘(Mg) 함량을 가지는 Al-Mg 막의 비열처리 및 열처리한 막의 X-선 회절 패턴(pattern) 결과를 나타내었다. 여기서 비열처리한 막의 경우에는 주로 알루미늄(Al) 상이 분석되었고, 마그네슘(Mg) 18 wt.% 이상의 조성을 가지는 Al-Mg 막의 경우에는 희미한 Al_3Mg_2 상이 분석되었다. 이와 같은 원인은 본 실험제작을 위한 스퍼터링 공정에서 발생한 열에 의해 소량의 합금상이 생성된 것으로 추정된다. 한편, 열처리한 막의 경우에는 열처리로 인해 상의 변화가 일어나 Al_3Mg_2 와 같은 금속간 화합물 상이 뚜렷하게 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이때 Al-Mg 합금막의 마그네슘(Mg) 함량이 증가할수록 합금상의 XRD 강도가 증가하며 그 양도 증가해 간다는 것을 알 수 있다.

그리고 여기서는 열처리 및 비열처리한 막 모두가 마그네슘(Mg) 함량비가 증가함에도 불구하고 XRD상의 마그네슘(Mg) 피크는 검출되지 않았다. 이것은 원자상의 입자를 제어-제작하는 PVD 공정으로 인해 마그네슘(Mg)이 알루미늄(Al)에 고용되어 분포하고 있기 때문이라고 사료된다.

여기서 알루미늄(Al)의 피크는 Al(111)면과 Al(200)면의 피크가 주로 확인되었다. 이때 이 막들은 알루미늄(Al)에 대한 마그네슘(Mg)의 함량비가 상대적으로 증가함에 따라 Al(200)면에 대해 Al(111)면의 피크 강도가 감소하는 경향을 나타내었다.



(a) Non heat-treated Al-Mg films



(b) Heat treated Al-Mg films

Fig. 4.4 X-ray diffraction patterns of Al-Mg films

또한 본 연구에서는 막의 제작과정 중 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 결정입 크기(grain size) 및 균일분포가 결정구조(crystal structure)의 변태에 영향을 미칠 것으로 추정되어 각 결정면에서의 반치폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)을 조사·분석하였다.

여기서는 결정구조학적으로 표면상에 용이하게 나타나는 알루미늄(Al)의 Al(111)면을 중심으로 Al-Mg 막의 입자 크기 및 균일 분포 정도를 추정하게 하는 반치폭(FWHM)을 비교 분석하였다. 여기서는 회절피크의 반치폭(FWHM)이 증가할수록 결정립 크기가 감소하는 것으로 비교 추정할 수 있다. 이것을 측정 비교한 결과는 Fig. 4.5에 나타내었다. 비열처리 막의 경우에 Al(111)면에서의 반치폭 증가량을 비교한 결과에 의하면, 마그네슘(Mg) 함량이 증가함에 따라 반치폭(FWHM)이 증가하는 경향을 보였다. 여기서는 Mg 31 wt.%의 Al-Mg 막에서 반치폭(FWHM)이 가장 많이 증가함을 확인할 수 있었다. 이것은 마그네슘(Mg)이 알루미늄(Al)에 고용됨에 따라 결정립 크기가 감소하며 성장한 것으로서 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 혼재하는 영역에 있어서 마그네슘(Mg)이 고용된 알루미늄(Al)이 균일 분산 분포하는 것으로 사료된다.

한편, 열처리한 Al-Mg 막의 경우에는 마그네슘(Mg) 함량에 따른 Al(111)면에 대한 반치폭의 변화가 큰 차이 없이 유사한 값을 나타내었다.

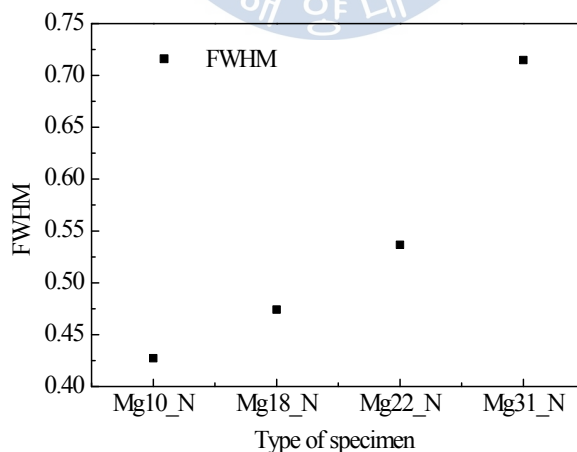


Fig. 4.5 The FWHM value of Al(111) plane on non heat-treated Al-Mg films deposited at different Mg contents

또한 여기서는 Al-Mg 막의 표면에 결정구조학적으로 생성이 용이한 알루미늄 (Al)의 Al(200) 및 Al(111) 결정면에 대한 XRD 피크를 조사하여 그 막 표면의 결정학적 활성도를 분석하였다. Table. 4.1은 이 알루미늄(Al) 결정면에 대한 표면에너지 상대값을 나타낸다. 이때 Al(111)면의 표면에너지를 1로 하였을 때, Al(200)면의 상대적인 표면에너지는 1.154로 Al(111)면과 비교하여 표면에너지가 상대적으로 큰 활성도가 높은 면임을 확인 할 수 있었다. 또한 여기서 Al-Mg 막의 X-선 회절 분석 결과에 의하면, 표면 에너지가 가장 높은 (200)면의 피크 값은 일정하므로 (111)면의 피크 값이 증가할수록 표면 (111)면에 대한 (200)면의 상대강도 비가 상대적으로 높은 경향임을 알 수 있었다.

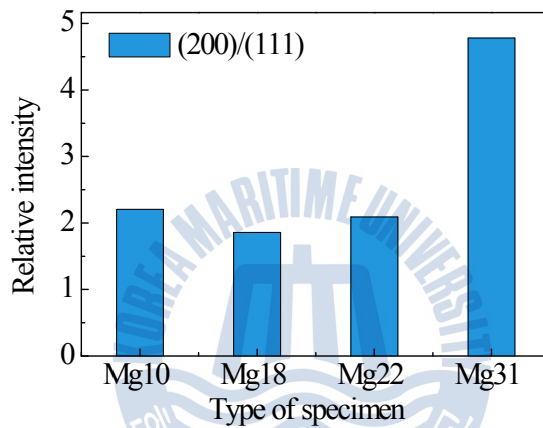
Table 4.1 Surface free energy of Aluminum

Crystal face	γ (erg/cm ²)	Relative value of surface free energy (J/m ²)
(111)	1917	1.000
(200)	2212	1.154
(220)	2344	1.223
(311)	2344	1.223

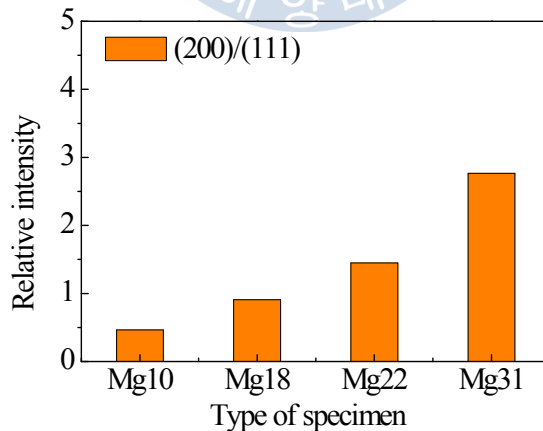
$\gamma = P \cdot U_c / Z \cdot N \cdot \Delta S$
 γ : Surface free energy
 N : 6.02×10^{23} number/mol (Avogadro number)
 P : Number of the bond
 U_c : Cohesive energy
 Z : Coordination number
 ΔS : Mean surface area of an atom

Fig. 4.6은 비열처리 및 열처리한 Al-Mg 막 각각에 대한 Al(111)면에 대한 Al(200)면의 상대 강도 비를 나타낸 것이다. 여기서는 Al(200)/(111)면의 상대 강도 비가 클수록 즉, 활성면의 표면에너지가 높은 Al-Mg 막일수록 그 부식이 활성화적으로 되며, 생성된 부식화합물이 견고히 표면을 피복할 가능성이 높을 것으로 사료된다.

여기서는 비열처리한 막과 열처리한 막 모두가 Mg 31 wt.%의 Al-Mg 막에서 표면에너지가 높은 Al(200)면에 대해 표면에너지가 낮은 Al(111)면의 상대강도가 상대적으로 높은 경향임을 알 수 있었다.



(a) Non heat-treated Al-Mg films



(b) Heat-treated Al-Mg films

Fig. 4.6 Relative intensity of Al-Mg films

4.2 프로세스 조건에 따른 Al-Mg 막의 내식성 평가

4.2.1 Al-Mg 막 표면의 전기화학적 내식성 평가

(1) 염수분무 시험 결과 분석

본 연구에서는 Al-Mg 막의 내식성을 비교-평가하기 위해 KS D 9502 기준에 따라 염수분무 시험(salt spray test)을 실시하였다. 여기서는 매일 주기적으로 1 ~ 2회 코팅막 표면의 상태를 육안 관찰 및 사진촬영 하면서 동일 조건 중 염수분무한 별도의 시험편을 이용하여 3% NaCl 용액 중에 침지 자연전위(E_{cor})도 측정하였다.

Fig. 4.7은 염수분무 환경 중 노출시간에 따른 Al-Mg 막의 외관 변화를 관찰한 것이다. 이에 따른 Al-Mg 막의 전체적인 부식경향을 살펴보면 다음과 같다. 즉, 본 실험에서 제작한 5 μm 두께의 모든 Al-Mg 막들은 기준에 상용되고 있는 동일 두께의 전기아연도금(EG) 막과 비교하여 우수한 내식성을 나타냈다.

또한 마그네슘(Mg) 31 wt.% 함량을 가지는 비열처리 및 열처리한 Al-Mg 막의 경우에는 각각 240 시간, 350 시간까지도 적록이 관찰되지 않는 가장 양호한 내식성을 나타냈다. 그러나 Mg 18 wt.% 및 Mg 22 wt.%인 Al-Mg 막의 경우에는 Mg 10 wt.%인 막보다 오히려 내식성이 감소하는 결과를 나타낸다. 이것은 마그네슘(Mg) 함량에 따라 생성되는 합금상의 성분의 존재 및 분포가 내식성에 영향을 준 것으로 추정된다. 또한 본 실험조건 중에서는 비열처리 한 Al-Mg 막 보다는 열처리 한 Al-Mg 막의 내식성이 양호한 결과를 보였다. 이것은 열처리에 의한 합금상의 생성 및 분포가 상대적으로 균일하게 되며 내식성에 좋은 영향을 준 것으로 사료된다.

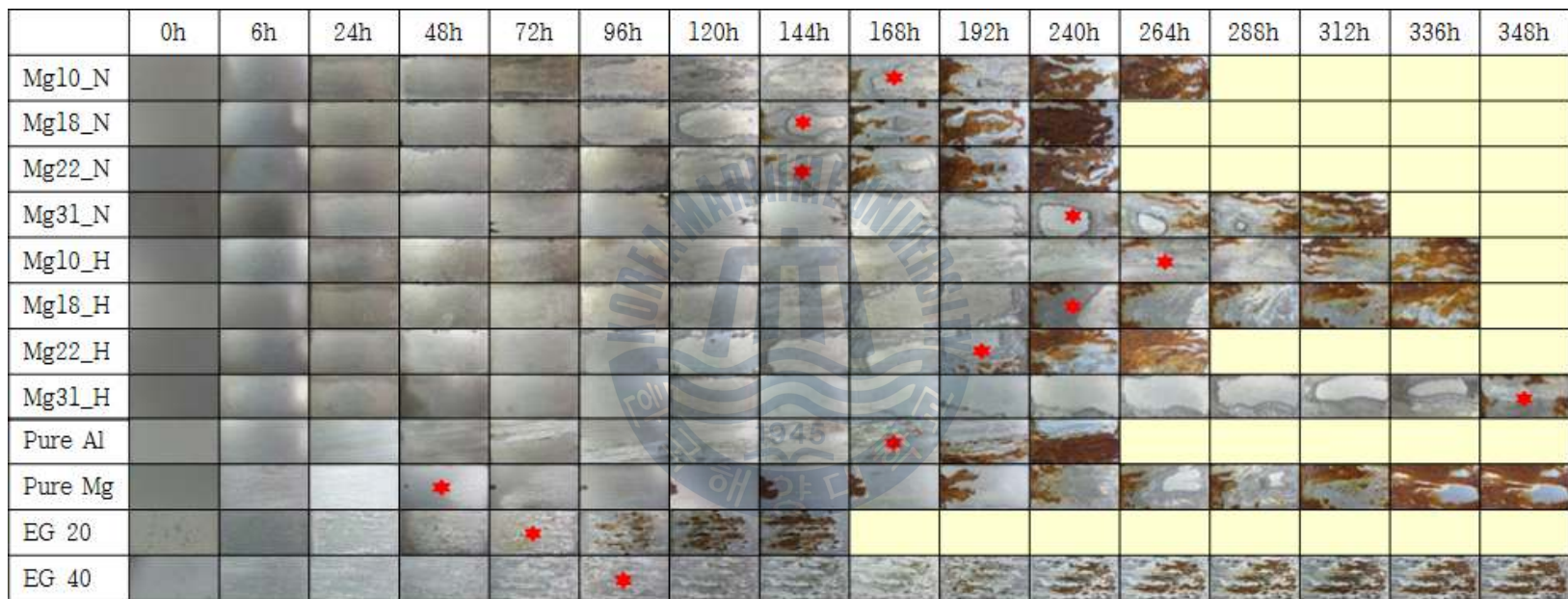


Fig. 4.7 Digital images of Al-Mg film' s surface after salt spray test

Fig. 4.8은 염수분무 환경 중 노출시간에 따른 막의 자연전위(E_{cor}) 변화거동을 3% NaCl 용액 중에 침지하여 측정된 결과를 나타낸 것이다. 여기서는 염수분무 환경 중 노출 시험했던 막의 외관 관찰 결과와 유사하게 측정된 전위 값의 변화거동도 Mg 31 wt.% Al-Mg 막의 내식성이 가장 양호한 경향을 나타냈다. 또한 여기서 열처리한 Mg 31 wt.% Al-Mg 막은 동일두께의 전기아연도금(EG) 막의 경우보다 내식성이 양호한 경향을 나타내었다. 그리고 이 결과에 의하면, 동일 함량 조건의 Al-Mg 막에서 비열처리한 막 보다는 열처리한 막의 경우가 강재(Fe)의 자연전위에 가까운 값(-660 mV/SSCE)에 도달하기까지 소요되는 시간이 길어 내식성이 양호한 경향이 있다는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 여기서 측정된 막들에 대한 자연전위(E_{cor}) 값의 변화거동을 살펴보면 대부분 비(active)한 전위에서 귀 (noble)한 전위 방향으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 이것은 강재 상에 상대적으로 비한 전위 특성을 갖는 코팅막이 부식 환경 중 용해되면서 노출된 기판 강재에 대해 희생양극(sacrificial anode) 역할을 하기 때문이라고 생각할 수 있다.

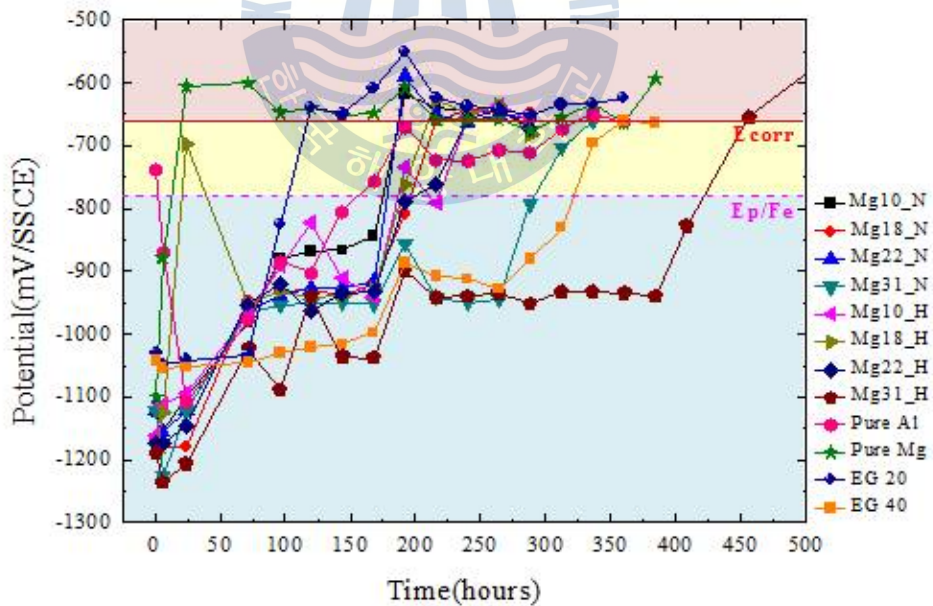
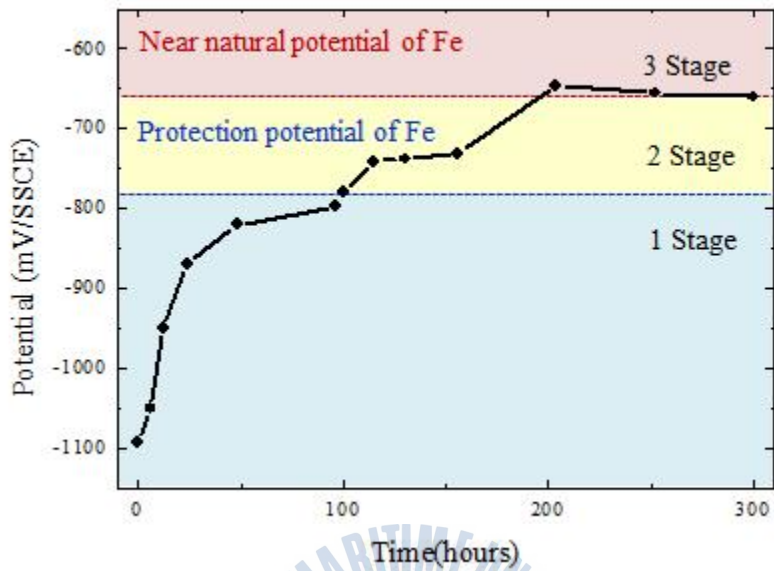


Fig. 4.8 Corrosion potential variation of Al-Mg films measured in salt spray environment

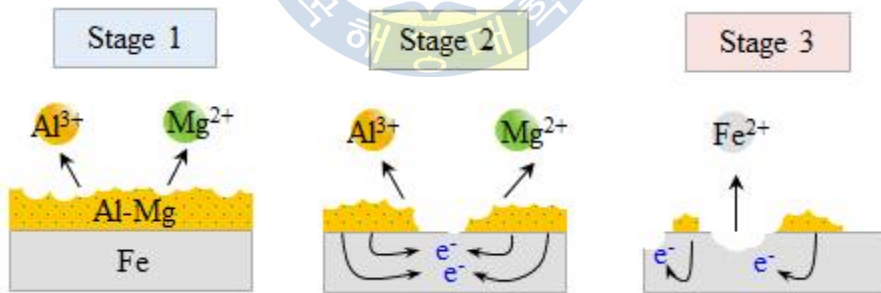
Fig. 4.9는 이와 같은 전기화학적 부식전위 변화거동에 대한 부식과정 구간 별 모식도를 나타낸 것이다. 이 모식도에 의한 각 단계 별 부식과정을 살펴보면 다음과 같이 구분하여 정리할 수 있다.

우선 초기 단계에는 전기화학적으로 모재인 강재(Fe)보다 활성인 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 전해질 환경 중에 노출되면 비(active)한 전위값을 형성한다. 즉, 모재인 강재(Fe) 상에 코팅된 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 Al^{3+} , Mg^{2+} 이온으로 각각 활성적으로 전리(ionization)되고, 이 때 내어놓은 전자는 코팅막 상에서 상대적으로 귀한 상 쪽으로 이동하며, 코팅막내 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg) 상호간 발생한 갈바닉 부식(galvanic corrosion)과 더불어 생성된 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 부식생성물(corrosion products)이 일정기간 동안 부식 환경을 차단(barrier)하는 역할도 하며 모재는 물론 막 자체를 보호한다(1단계).

이때 코팅막이 일부 소모되어 모재(Fe)가 부식 환경에 노출될 경우에는 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 강재와 갈바닉 쌍(galvanic couple)을 형성하여 더욱 활성적으로 소모되면서 강재(Fe)와 혼합전위를 형성하여 비(active)한 전위에서 강재(Fe)에 가까운 전위(-660 mV/SSCE) 방향(noble)으로 상승된다(2단계). 이후 강재(Fe)는 부식되어 적녹의 발생하는 과정으로 진행된다(3단계).



(a) Typical corrosion potential variation



(b) Corrosion stage on Al-Mg films

Fig. 4.9 Typical corrosion potential variation of Al-Mg films according to corrosion stage

Fig. 4.10은 이와 같은 부식과정을 바탕으로 제작된 막의 염수분무 시험 결과와 부식전위 값의 변화 거동을 중심으로 전기화학적인 방식특성을 정리한 결과를 나타낸다. 여기서는 강재(Fe)의 이론적인 완전방식 전위(protection potential of Fe, E_p/Fe)인 -780 mV/SSCE 값과 강재(Fe)의 근접 자연전위(near natural potential of Fe, E_{corr})인 -660 mV/SSCE 값을 구분-정리하였다. 이것을 통해서 각 전위값에 따른 부식과정을 재정리해 보면, Fe 강재의 완전방식 전위(E_p/Fe)까지는 Al-Mg 막 자체에서 형성된 부식생성물에 의한 내식성을 의미한다. 즉, 여기서는 코팅된 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 부식 환경 중 용해됨에 따라 형성된 부식생성물이 차단(barrier) 방식특성을 갖는다. 그러나 결국에는 이와 같이 생성된 표면 보호성 부동태 산화피막이 부식 환경 중 국부적인 파괴와 재생성을 반복하다가 모재(Fe)에 근접한 귀전위(-660 mV/SSCE)로 변화하는 영역이다. 이 영역은 해수 중 강재(Fe)의 자연전위 값에 이르기까지 잔존한 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)의 희생양극 역할에 의한 불완전 방식 구간(zone of incomplete anti-corrosion)으로 정의 할 수 있으며, 막의 구조적 형상이나 환경에 따라서 강재(Fe)가 부식되어 적녹이 발생하는 과정으로 설명할 수 있다.

또한 본 실험에서는 Al-Mg 막의 내식성에 영향을 미치는 부식생성물의 분석을 통해 표면 방식 진행과정에 관한 메커니즘을 도출하고자 염수분무 시험 중 형성되는 부식생성물(corrosion product)을 초기, 중기, 말기로 나누어 SEM 및 X선 회절 (X-ray diffraction, XRD) 분석을 실시하였다.

Fig. 4.11은 염수분무 시험 후 (a) 초기, (b) 중기, (c) 말기 단계에서의 부식생성물을 SEM으로 관찰한 표면 사진을 나타낸 것이다. 초기 부식 생성물은 표면에 갈라진 틈(crevice)이 있는 표면형상이 관찰 되었다. 이것을 통해 염수 환경의 염화나트륨(NaCl)이 갈라진 부식층의 형성에 강하게 영향을 준다는 것을 추정할 수 있었다. 또한 그 이후에 부식 생성물은 더욱 분명하고 치밀해지는 표면 형상을 나타냈고, 이와 같이 치밀하게 형성된 부식생성물은 부식을 지연시키는 역할을 하는 것으로 사료되었다.

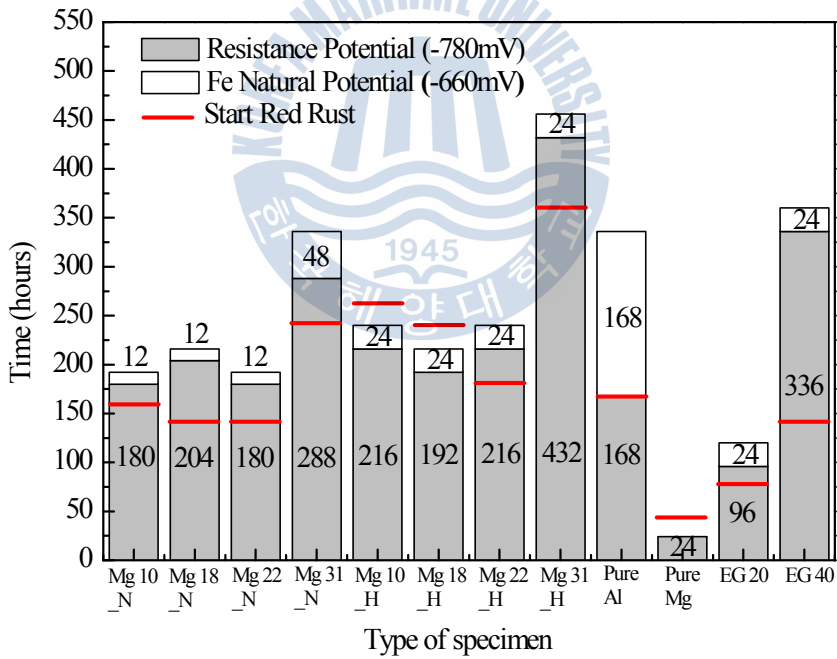
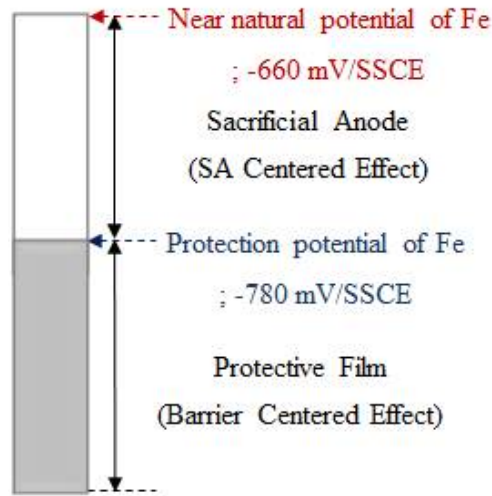
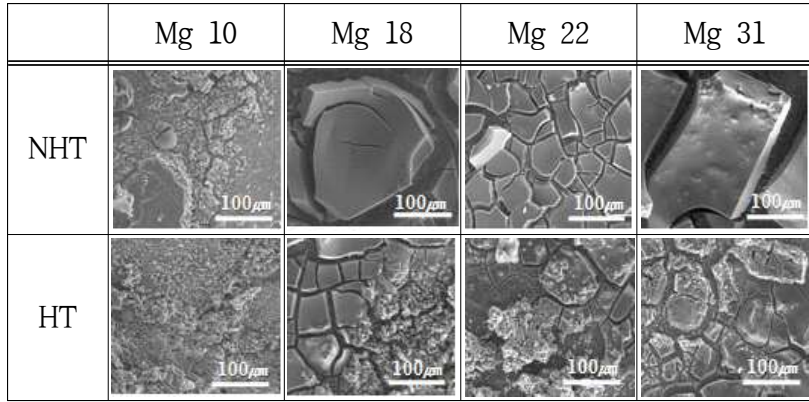
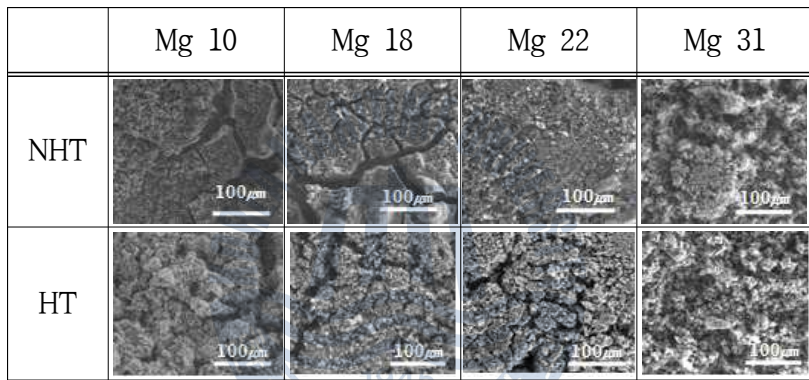


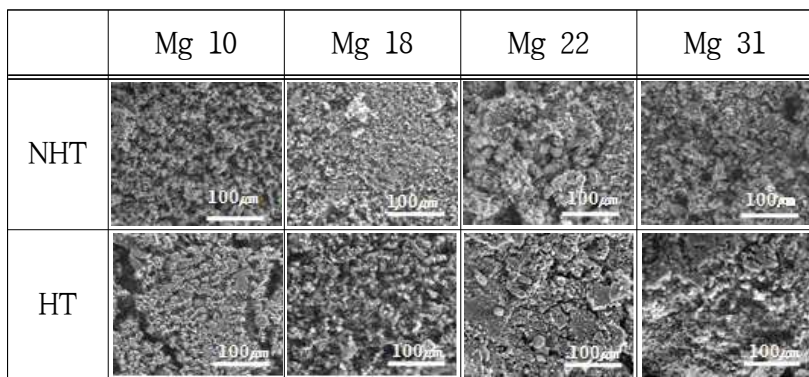
Fig. 4.10 Time to red rust and corrosion potential variation of Al-Mg films in salt spray test



(a) The beginning of the salt spray test



(b) The middle of the salt spray test



(c) The end of the salt spray test

Fig. 4.11 The SEM images of corrosion products on Al-Mg films

가. 초기 부식생성물 분석 (비열처리 막 : 48 시간, 열처리 막 : 72 시간)

Fig. 4.12는 Al-Mg 비열처리 및 열처리한 막의 염수분무 시험 48 시간, 72 시간 후에 생성된 부식생성물의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 여기서 비열처리한 Al-Mg 막의 경우에는 주로 알루미늄(Al)과 산화마그네슘(MgO)이 형성되었고, 열처리한 막의 경우에는 알루미늄(Al), 산화마그네슘(MgO) 및 스피넬(Al_2MgO_4)이 검출되었다.

즉, 초기에는 알루미늄(Al) 및 마그네슘(Mg)의 산화물과 금속간 화합물의 산화물 형태가 존재하고, 여기서 열처리한 막의 경우에는 형성·분포되어 있던 금속간 화합물상이 산화되어 표면에 생성된 것으로 추정된다.

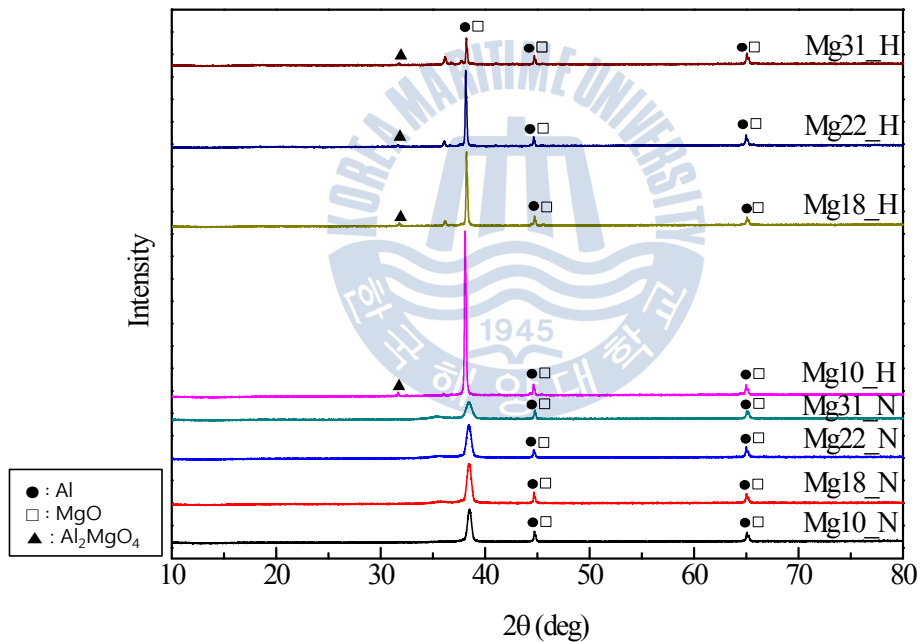


Fig. 4.12 XRD analysis results of corrosion products on Al-Mg films at the beginning of the salt spray test

나. 중기 부식생성물 분석 (비열처리재 : 96시간, 열처리재 : 168시간)

Fig. 4.13은 Al-Mg 비열처리 및 열처리 막의 염수분무 시험 96 시간, 168 시간 후에 생성된 부식생성물의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 여기서 비열처리한 Al-Mg 막의 경우에는 알루미늄(Al), 산화 마그네슘(MgO), 스피넬(Al_2MgO_4) 위주의 산화물 생성물이 나타났고, 열처리한 Al-Mg 막의 경우에는 $Mg(OH)_2$, $Mg_2(OH)_3Cl$ 의 부식생성물이 확인되었다. 그 부식형성 과정을 고찰하여 보면 다음과 같이 사료된다.

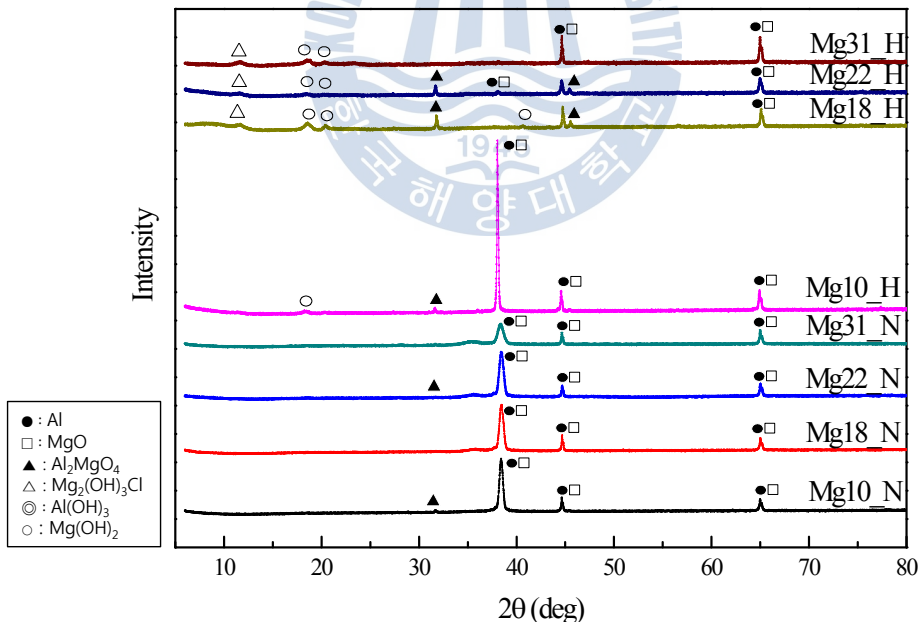
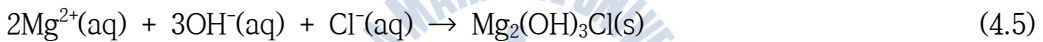


Fig. 4.13 XRD analysis results of corrosion products on Al-Mg films at the middle of the salt spray test

다. 말기 부식생성물 분석 (비열처리재 : 168 시간, 열처리재 : 240 시간)

Fig. 4.14는 Al-Mg계 비열처리 및 열처리한 막의 염수분무 시험 168 시간, 240 시간 후에 생성된 부식생성물의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 이와 같은 부식진행의 말기단계에서는 비열처리한 막과 열처리한 Al-Mg 막의 부식생성물로 주로 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)이 활발히 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 여기서 열처리한 막의 경우에는 Al(OH)₃이 일부 형성되고 있었다. 즉, 열처리한 막의 경우에는 마그네슘(Mg)이 금속간 화합물로 생성되므로 상대적으로 표면에 더 적은 양의 마그네슘(Mg)이 존재하게 된다. 따라서 부식과정 중 상대적으로 Al(OH)₃ 형태의 알루미늄 부식생성물이 생성되는 것으로 추정된다. 그 형성과정은 다음 식과 같다.

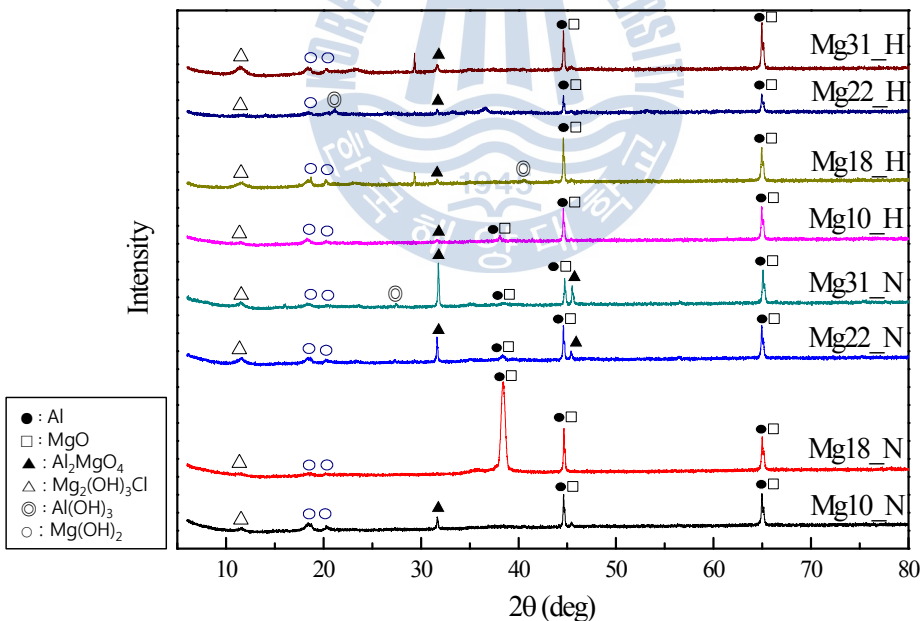


Fig. 4.14 XRD analysis results of corrosion products on Al-Mg films at the end of the salt spray test

상기 결과를 바탕으로 Al-Mg 막의 부식생성물 검출 경향을 표로 정리하면 Table. 4.2와 같다. 즉, 비열처리한 막의 경우에는 금속간 화합물이 거의 포함하고 있지 않으며, 알루미늄(Al)에 마그네슘(Mg)이 고용되어 성분 분포를 하고 있다.

또한 열처리한 막의 경우에는 Al(Mg 고용) + 금속간 화합물(Al_3Mg_2) 중심으로 성분 분포를 하고 있다. 즉, 초기 부식생성물은 산화마그네슘(MgO), 스피넬(Al_2MgO_4)과 같은 산화물 형태로 존재하여 부식 환경과의 차단 역할을 해준다. 중기에는 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$) 중심의 마그네슘 화합물에서 말기에는 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)의 부식생성물이 생성되었다.

이것은 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 혼재하여 존재하는 Al-Mg 막의 경우는 전기화학적으로 활성인 마그네슘(Mg)이 인접한 알루미늄(Al)에 대해 희생양극으로 작용함에 따라 마그네슘계 부식생성물이 먼저 생성되는 것으로 추정할 수 있다.

Table 4.2 The summary of corrosion products of Al-Mg films

Type	Corrosion products		
	I - Initial stage	II - Middle stage	III - Last stage
NHT	Al, MgO	Al_2MgO_4	$Al_2MgO_4 \uparrow$, $Mg(OH)_2$, $Mg_2(OH)_3Cl$
HT	Al, MgO, Al_2MgO_4	$Al_2MgO_4 \uparrow$, $Mg(OH)_2$, $Mg_2(OH)_3Cl$	$Mg(OH)_2 \uparrow$, $Al(OH)_3$

(2) 침지 자연전위 시험 결과 분석

Fig. 4.15는 자연침지 환경 중 노출시간별 Al-Mg 막의 외관 변화를 관찰한 것이다. 이 실험결과를 염수분무 시험 결과와 비교하면 대부분의 Al-Mg 막들이 적녹이 발생되지 않고 오랜 시간 유지되는 양호한 내식 특성을 나타냈다. 즉, 비열처리한 Al-Mg 막의 경우에는 Mg 18 wt.% 및 Mg 22 wt.% Al-Mg 막들이 500시간 이상을 유지하였고, 열처리한 막의 경우에는 Mg 18 wt.% Al-Mg 막이 600 시간까지 적녹이 발생되지 않는 우수한 내식특성을 나타냈다. 특히, 여기서 열처리한 막은 비열처리한 Al-Mg 막의 경우보다도 우수한 내식 특성을 나타냈다. 그리고 여기서 비교재의 경우에는 순수 마그네슘(Pure Mg) 막이 가장 빨리 적청(96h)이 발생하였으나, 전기아연도금(EG) 막의 경우에는 1000 시간 이상까지 적녹이 발생하지 않았으며 Al-Mg 막보다 우수한 내식성을 나타냈다.

Fig. 4.16은 자연 침지 환경 중 Al-Mg 막과 비교재의 자연전위 거동 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4.15의 적녹 발생 시간과 Fig. 4.16의 측정전위 변화 거동을 종합하여 정리하면 Fig 4.17과 같다. 이에 따른 Al-Mg 막의 전체적인 부식 경향을 살펴보면 다음과 같다. 침지 환경에서는 전체적으로 차폐(barrier) 성능의 내식 특성이 우수하였다. 여기서 순수 마그네슘(Pure Mg) 막의 경우에는 침지 환경에서 빠른 속도로 소모되었으나, 순수 알루미늄(Pure Al) 막의 경우에는 상대적으로 차폐 성능이 우수한 것으로 나타났다. 또한 전기아연도금(EG) 막의 경우에는 차폐(barrier) 성능이 1500 시간 이상 유지되는 우수한 내식 특성을 나타냈다.

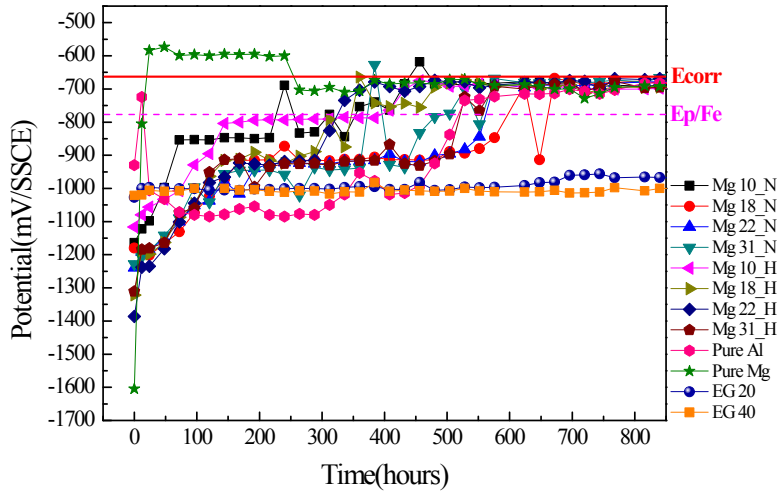


Fig. 4.16 Corrosion potential variation of Al-Mg films measured in 3% NaCl solution

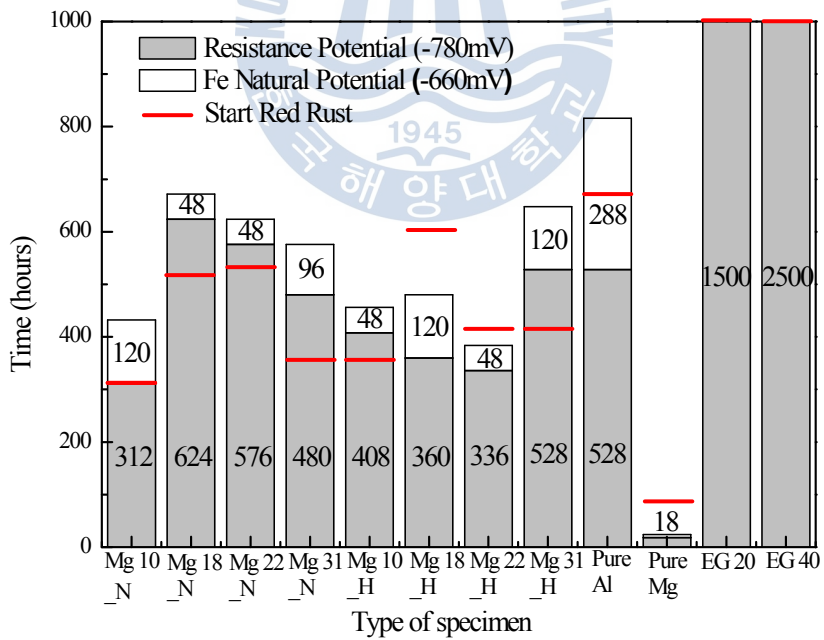


Fig. 4.17 Time to red rust and corrosion potential variation of Al-Mg films in 3% NaCl solution

(3) 표면 부식 메커니즘 고찰

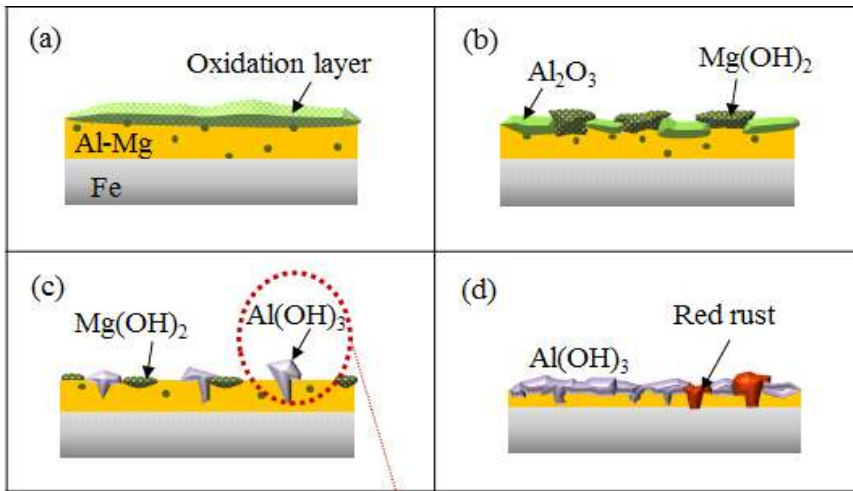
이상에서 서술한 바와 같이 제작된 막의 염수분무 시험에 의한 부식생성물 분석결과를 바탕으로 Al-Mg 막 표면의 부식과정을 고찰하면 다음과 같다.

우선, Al-Mg 막에서 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)은 대기 중에 포함된 산소(O_2)와 반응하여 각각 산화알루미늄(Al_2O_3), 산화마그네슘(MgO), 스피넬(Al_2MgO_4)과 같은 얇은 부동태 산화피막을 형성하여 기본적인 보호 내식특성을 가진다.

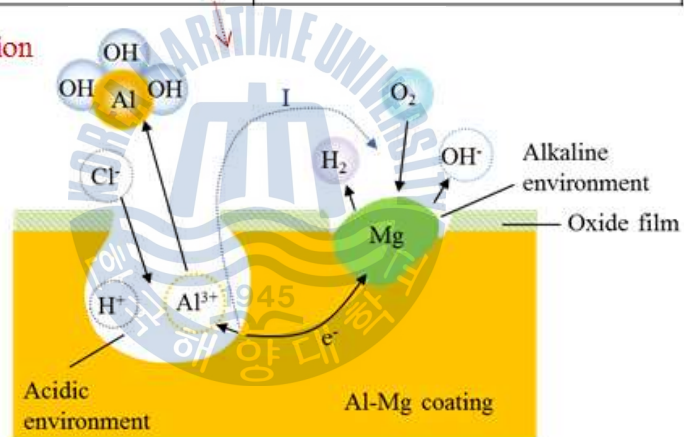
그러나 이때 염수분무환경 중에 포함된 염소이온(Cl^-)은 산소이온(O^{2-}) 또는 수산화이온(OH^-) 등과 경쟁적으로 막 표면에 흡착하여 코팅막의 수화(hydration)를 촉진함에 따라 얇은 부동태 피막이 파괴되는 공식(pitting)이 국부적으로 발생한다. 이와 같이 공식이 발생됨에 따라 전기화학적으로 활성인 마그네슘(Mg)이 희생양극으로 작용함에 따라 인접한 알루미늄(Al)이 방식된다. 시간이 지남에 따라 마그네슘(Mg)이 급격하게 소모되고, 알루미늄(Al)의 공식이 진행된다. 이때 생성된 마그네슘(Mg)계 부식생성물은 알루미늄(Al)계 부식생성물과 함께 이중(double-layers)으로 형성되어 외부 부식 전해질의 공급을 어렵게 한다. 이후 마그네슘(Mg)이 소모되고 더 깊은 알루미늄(Al)의 공식이 진행되면서 모재(Fe)가 노출되면 강재(Fe)의 부식이 진행되는 것으로 추정할 수 있다.

이상의 막 조건에 따른 부식과정 모식도는 Fig. 4.18에 나타내었다.

각각의 과정은 (a) 산화막에 의한 차단(barrier) 역할, (b) 알루미늄(Al)은 노출 즉시 산화되고, 마그네슘(Mg)은 부식환경과 반응하여 $Mg(OH)_2$ 생성, (c) 마그네슘(Mg)이 소모됨에 따라 알루미늄(Al)은 공식되어 $Al(OH)_3$ 발생, (d) 공식이 심화되어 적록이 발생하는 과정으로 진행되는 것으로 생각된다.



Pitting corrosion



- $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 2\text{e}^{-}$
- $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2(\text{OH})^{-}$
- $\text{Al}^{3+} + 3(\text{OH})^{-} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$
- $\text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^{-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$

Fig. 4.18 Corrosion mechanism of the surface on Al-Mg films









4.2.2 Al-Mg 막 단면의 전기화학적 내식성 평가

(1) 단면 자연침지 시험 결과 분석


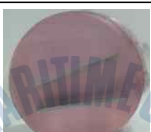


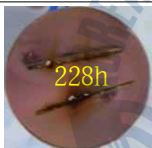
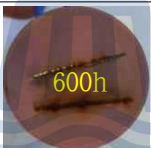


Al-Mg계 막의 표면뿐만 아니라 단면의 내식성 평가를 위해 3% NaCl 용액 중 단면 자연침지 시험을 통해 표면 외관관찰 및 전위변화를 측정하여 내식성을 평가하였다.

Fig. 4.19는 자연침지 환경 중 노출시간에 따른 Al-Mg 막과 비교재 코팅 단면의 외관 변화를 나타낸 것이다. 여기에서는 모재금속(Fe)과 코팅막의 면적비가 160:1이었다. 이 단면의 내식성 시험 결과에 의하면, 열처리 유무에 관계없이 Mg 18 wt.% Al-Mg 막의 경우가 가장 우수한 내식성을 보였다. 이는 표면 자연침지 시험 결과와 유사한 경향을 보였다. 또한 여기서는 비교재인 순수 알루미늄(Pure Al) 막의 경우가 가장 빨리 적청이 발생하였으며, 동일 두께의 아연도금 막은 Al-Mg 막 보다 우수한 단면 내식성을 나타냈다.








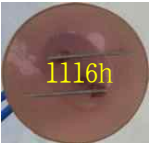
Fig. 4.20은 자연 침지 환경 중 Al-Mg 막과 비교재 단면의 자연전위 거동 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4.19의 적녹 발생 시간과 Fig. 4.20의 측정전위 변화 거동을 종합하여 정리하면 Fig. 4.21과 같다. 이에 따른 Al-Mg 막 단면의 전체적인 부식 경향을 살펴보면 다음과 같다. 단면의 경우에는 모재(Fe)와 노출되어 부식이 시작되기 때문에 희생양극(sacrificial) 성능 중심의 내식성이 오래 유지되었다. 한편, 여기서 동일 두께의 아연도금 막의 경우에는 Al-Mg 막보다 1100시간 이상 유지되는 우수한 차폐(barrier) 성능을 나타냈다.

Hours	Mg 10_N	Mg 18_N	Mg 22_N	Mg 31_N
0 hour				
Start Red Rust	 252h	 552h	 432h	 480h

(a) Non heat-treated Al-Mg films

Hours	Mg 10_H	Mg 18_H	Mg 22_H	Mg 31_H
0 hour				
Start Red Rust	 228h	 600h	 396h	 480h

(b) Heat-treated Al-Mg films

Hours	Pure Al	Pure Mg	EG 20	EG 40
0 hour				
Start Red Rust	 156h	 576h	 300h	 1116h

(c) Single layer films

Fig. 4.19 Digital images of Al-Mg film's cross section in 3% NaCl solution

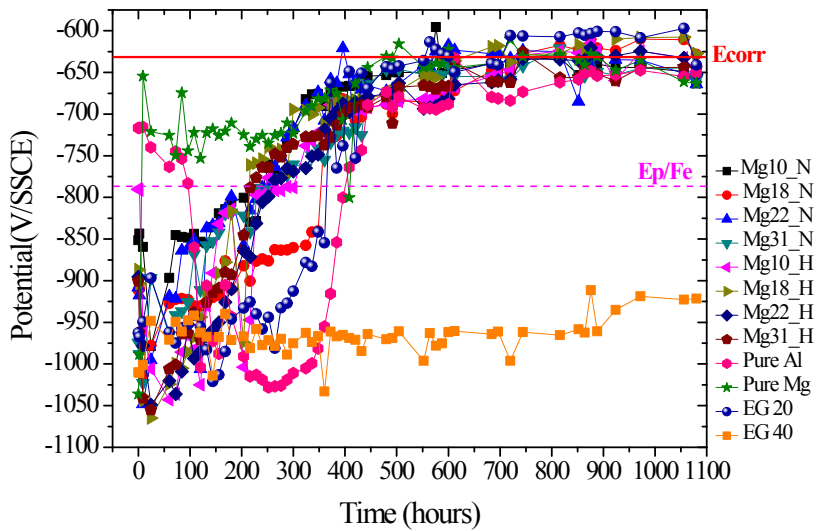


Fig. 4.20 Corrosion potential variation of Al-Mg film's cross section in 3% NaCl solution

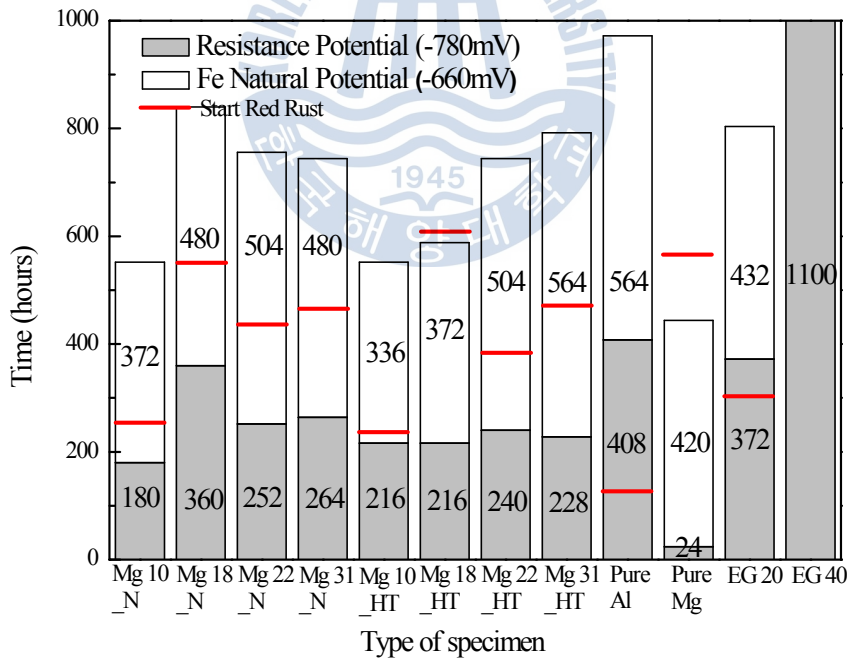
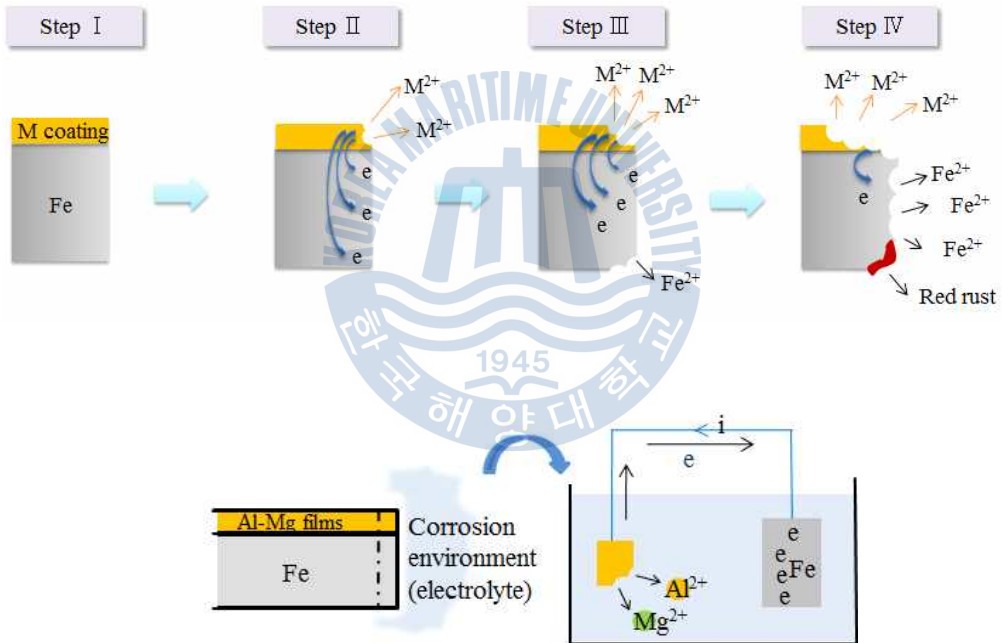


Fig. 4.21 Time to red rust and corrosion potential variation of Al-Mg film's cross section

(2) 단면 부식 메커니즘 고찰

이상에서 서술한 바와 같이 제작된 막 단면의 자연침지 시험에 의한 내식성 실험결과를 바탕으로 Al-Mg 막 단면의 부식과정을 고찰하면 Fig. 4.22와 같이 나타낼 수 있다. 이 단면의 경우는 표면과는 달리 모재(Fe)와 함께 부식환경에 노출되기 때문에 모재(Fe)를 대신해서 Al-Mg 막이 희생양극 역할을 하며 일정 이상 부식하여 소모된다. 즉, 이것은 시간이 지남에 따라 인접한 모재(Fe)에 더 이상 전자를 공급하기 어려운 상황에 놓이게 되면 모재(Fe) 자체의 부식으로 적녹 발생이 시작되는 과정으로 부식이 진행되는 것으로 사료된다.



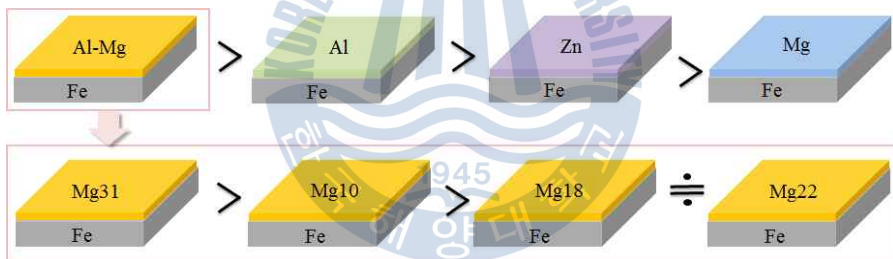
Anode	Cathode
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$ $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$ (neutral)

Fig. 4.22 Corrosion mechanism of Al-Mg film's cross section

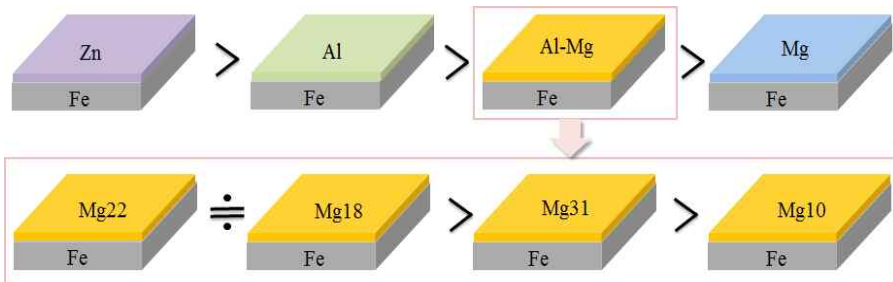
4.3 Al-Mg 막의 부식방식 특성 관계 고찰

Fig. 4.23은 염수분무와 자연침지 시험에서의 Al-Mg 막과 비교재의 내식성 경향을 적칭 발생 시간을 기준으로 비교한 것이다. 동일 함량의 Al-Mg 막임에도 불구하고 5% 염수분무 환경과 3% NaCl 용액 중의 자연침지 환경에서는 서로 다른 내식성 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

즉, 여기서는 염수분무 환경과 자연침지 환경 중에 존재하는 부식인자는 동일 하지만 금속의 환원반응을 주도하는 산소량의 차이가 크기 때문에 알루미늄(Al) 및 마그네슘(Mg) 관련 금속이나 합금의 종류에 따라서 그 표면에 생성되는 산화 또는 수산화 피막의 생성 속도 및 층의 두께 그리고 피막을 치밀 유지도 등에 차이가 있으므로 내식성이 차이가 생기는 것으로 사료된다. 따라서 향후 환경조건에 따른 내식성 차이를 고려하여 사용 용도별 부식평가 기법을 구분하여 적용하는 것이 필요할 것으로 사료된다.



(a) Salt spray test : 5% NaCl / 35 °C / O₂ (21%)



(b) Immersion test : 3% NaCl / 20 °C / O₂ (8~10ppm)

Fig. 4.23 The summary of corrosion resistance test results

4.3.1 Al-Mg 막의 재료특성과 내식성 관계 고찰

(1) 염수분무 시험 결과 고찰

염수분무 시험결과에서는 Al-Mg 막의 내식성이 단일 금속 코팅된 비교재보다 우수한 결과를 나타내었다. 염수분무 환경 중에는 산소가 풍부한 환경(21% O₂)으로 Al-Mg 막의 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 활성적으로 환경 중의 산소와 반응하여 산화피막을 형성하여, 이 산화피막이 차단막으로서 작용하기 때문에 비교재보다 내식성이 우수한 것으로 사료된다.

Al-Mg 막에서는 Mg 31 wt.% Al-Mg 막의 내식성이 가장 우수한 경향을 나타냈다. 이와 관련하여 막의 성분분포와 조직 그리고 결정구조학적인 관점에서 살펴보면 다음과 같이 생각된다. 우선, 막의 성분분포적인 측면에서 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)은 Al-Mg 막 표면에 상호 혼재하여 존재하고 있다. 따라서 마그네슘(Mg)이 고용된 알루미늄(Al)이 균일분산 분포함에 따라 치밀한 부식 생성물이 전체적으로 표면을 균일하게 피복시키는 부식지연효과(corrosion delay effect)에 의해 우수한 내식 경향을 나타낸 것으로 사료된다. 이것은 Fig 4.1과 4.2에서 나타낸 바와 같이 GDS 성분 분포를 통해서 확인할 수 있다. 또한 Fig. 4.5에서 마그네슘(Mg) 함량비에 따른 반치폭(FWHT) 값을 비교한 결과에 의하면, 반치폭의 증가는 결정립 크기의 감소 및 막의 균일 분포를 의미하며, 몰포로지가 치밀하고 결정립 크기가 작을수록 내식성 우수함을 알 수 있다. 비열처리한 Mg 31 wt.% Al-Mg 막의 경우에는 반치폭이 가장 크게 증가하였다. 여기서는 이러한 반치폭의 증가가 내식성에 기여했음을 분석·추정할 수 있다.

그리고 이것은 알루미늄(Al)막의 결정학적 배향성과 관련하여 상대적으로 표면 에너지가 높은 Al(200)면에 대한 Al(111)면의 상대강도 비는 Mg 31 wt.% Al-Mg 막에서 가장 높은 피크의 결정 배향성을 나타냈다. 이것은 일반적으로 입계가 먼저 부식되어 부동태 피막이 형성을 촉진하는 경우와 유사하게 Al(111)면과 비교하여 표면에너지가 높은 Al(200)면 방향으로 성장한 막이 초기에 활성적으로 부식이 진행됨에 따라 안정적인 부동태 피막형성이 촉진되어 우수한 차단 역할을 함으로서 내식성이 향상된 것으로 사료된다.

한편, 열처리한 Al-Mg 막의 경우에는 열처리를 실시함에 따라 Al_3Mg_2 와 같은 금속간화합물이 형성되었다. 여기서 이러한 금속간화합물들이 균일하게 분산 분포하는 경우에는 내식성이 양호하게 되는 것으로 보고되고 있다.

또한, 본 연구에서 제작한 Al-Mg 막들은 열처리한 막이 비열처리한 막의 경우보다 우수한 내식성을 나타냈다. 이것은 열처리로 생성된 금속간 화합물의 영향으로 내식성이 향상된 것으로 사료된다.

일반적으로 마그네슘(Mg)이 알루미늄(Al)에 균일하게 분포할수록 금속간 화합물 또한 균일하게 생성되어 내식성에 좋은 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 염수분무 시험에서 내식성이 가장 우수한 Mg 31 wt.% Al-Mg 막의 경우에는 XRD 회절 결과를 통해서 마그네슘의 균일 분포 및 금속간 화합물 상의 양이 가장 많이 존재함을 알 수 있었다. 이것을 통해 금속간 화합물의 균일 분포가 내식성에 기여한 것으로 사료된다. 따라서 금속간 화합물 상의 균일 분산 분포는 알루미늄(Al) 및 마그네슘(Mg)과 갈바닉 쌍을 이루어 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 같은 부식생성물이 치밀하게 표면을 피복함으로써 내식성이 우수한 것으로 사료된다.

한편, Mg 10 wt.% Al-Mg 막의 경우에는 XRD 회절 결과에서 금속간 화합물이 관찰되지 않았으나, Mg 18 wt.% 및 Mg 22 wt.% Al-Mg 막에서는 금속간 화합물이 소량 존재하고 있었다. 여기서 내식성은 Mg 10 wt.% Al-Mg 막의 내식성이 더 우수하였다. 이것은 생성된 소량의 금속간 화합물의 불균일 분포가 잔존한 알루미늄(Al) 및 마그네슘(Mg)과 갈바닉 쌍을 형성하여 부식의 진행을 가속화한 것으로 사료된다.

(2) 자연침지 시험 결과 요약

산소가 희박(8 ~ 10 ppm, 25 °C)한 3% NaCl 용액 중 자연침지 시험한 결과에 의하면, 단일 금속 코팅된 비교재가 Al-Mg 막보다 우수한 내식성을 나타냈다. 침지 환경 중에서 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)은 자체적으로 갈바닉 쌍을 형성하여 활성적으로 소모되며 부식이 진행되나, 단일 금속 막의 경우에는 용액 중에서 부식을 촉진시키는 다른 금속의 영향 없이 자체적으로 부식 환경과 반응하여 부동태 피막을 형성하기 때문에 내식성이 오랜 시간 유지된 것으로 사료된다.

또한 적청발생 시간 기준에 의하면, Al-Mg 막 내에서는 Mg 18 wt.% 막과 Mg 20 wt.% Al-Mg 막이 가장 양호한 내식 특성을 나타냈다. 일반적으로 코팅막의 내식 성능은 차폐(barrier) 성능과 희생양극(sacrificial anode) 역할이 효과적으로 작용함으로써 발휘된다. 즉, 코팅막과 부식생성물에 의한 차폐(barrier) 역할 이후 희생양극(sacrificial anode) 성능과의 상관관계에 기인하여 내식성에 차이가 생기는 것으로 사료된다. 여기서 마그네슘(Mg)의 함량이 많을 경우에는 마그네슘(Mg)이 활성적으로 소모되어 버리므로 희생양극 성능이 부족하다. 반면, 마그네슘(Mg)의 함량이 적을 경우에는 마그네슘(Mg)이 효과적으로 희생양극으로 작용하여 생성되는 부식생성물에 의한 차폐(barrier) 역할이 저하된다. 따라서 본 침지 시험에서 Mg 18 wt.% 및 Mg 20 wt.% Al-Mg 막의 경우에는 차폐 성능과 희생양극 성능이 적절히 조화를 이룰 수 있는 함량이기 때문에 내식성이 우수하게 유지된 것으로 사료된다.

4.3.2 방식전위에서 철의 적녹발생 원인 고찰

본 논문의 부식전위 값의 변화거동을 나타낸 내식성 실험 결과를 보면 차폐(barrier) 방식 구간에서 적청이 발생되는 경우가 있다. 이 원인을 고찰하여 보면 Fig. 4.24와 같이 나타낼 수 있다.

(a) 부식환경 중에 얇은 부동태 피막이 파괴되는 공식(pitting)이 국부적으로 발생하면 모재(Fe)를 보호하기 위해 알루미늄(Al)과 마그네슘(Mg)이 용출되어 모재(Fe)에 전자를 공급하여 방식이 유지된다.

(b) 이와 같은 과정에서 생성된 마그네슘(Mg)의 부식생성물은 알루미늄(Al)의 부식생성물과 함께 Al-Mg 막 표면을 덮어 모재(Fe)가 방식되는 전자의 공급을 어렵게 한다.

(c) 따라서 노출된 모재(Fe)는 부식환경과 반응하여 용출되어 전자를 내어놓고 적녹이 발생된다.

따라서 전체적으로 방식 전위(-780mV) 유지되고 있더라도 구조적으로 일부 국부 부위에서는 부식생성물에 의한 절연체 역할로 전자 공급이 어려워 적녹이 발생하는 것으로 사료된다.

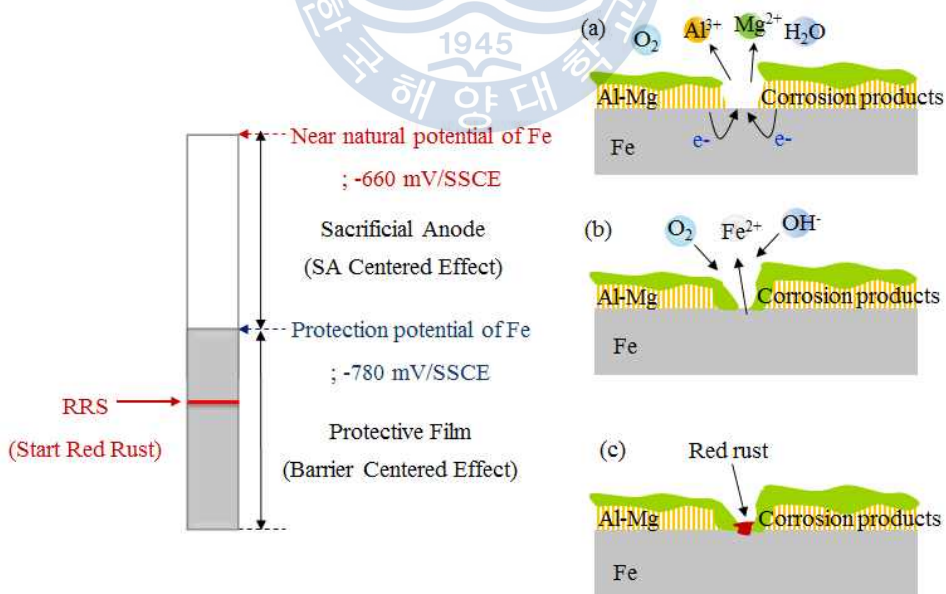


Fig. 4.24 The process of red rust start at the protection potential

제 5 장 결 론

PVD 스퍼터링법을 이용하여 제작한 Al-Mg 막의 재료 및 내식 특성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 본 실험에서 제작한 Al-Mg 막은 마그네슘 함량비 및 열처리 조건에 따라 상이한 조성의 분포와 막의 몰포로지 및 결정구조가 변화한다는 것을 알 수 있었고, 이러한 막의 재료 특성은 내식 특성에 밀접한 영향을 준다는 것을 확인하였다.

- 본 염수분무 시험조건 중에서는 마그네슘(Mg)의 함량이 31 wt.%인 Al-Mg 막의 경우가 가장 우수한 내식 특성을 나타내었다. 이 조건의 막은 작고 치밀한 몰포로지, 활성 높은 Al(200) 표면에너지 면의 배향 및 막의 균일 분산 분포가 더욱더 표면의 부동태 피막을 치밀하고 안정적인 형성을 용이하게 한 것으로 사료된다. 최적상태의 내식성을 갖는 것으로 추정되는 마그네슘(Mg) 31 wt.% Al-Mg 막을 포함하여, 그 이상의 마그네슘(Mg) 함량을 가지는 Al-Mg 막의 추가 내식성 실험을 통해 본 실험 결과의 검토 및 재현성 확인이 필요할 것으로 사료된다.

- 부식형성과정 해석을 위한 부식생성물 분석 결과를 통해 일정시간 이후 부동태 피막이 열화되어 균일 분포하고 있는 마그네슘(Mg) 막이 알루미늄(Al)과 갈바닉 부식에 의해 음극 방식이 됨을 알 수 있다.

- 본 자연침지 시험조건 중에서는 마그네슘(Mg)의 함량이 18 wt.% 내외의 Al-Mg 막이 가장 양호한 내식 특성을 나타내었고, 또한 Al-Mg 막보다 단일 금속 코팅된 비교재의 내식성이 우수하였다.

- 염수분무와 자연침지 시험에서의 내식성 경향 차이는 산소 농도 차이에 의한 산화피막의 생성 치밀도와 관련된 것으로 사료되며, 향후 환경조건에 따른 내식성 차이를 고려하여 사용 용도별 부식평가 기법을 구분하여 적용하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

- 동일 함량비를 가진 Al-Mg 막을 400 °C 온도 중 10분간 열처리를 한 경우에는 Al_3Mg_2 의 금속간 화합물상이 형성되었고, 비열처리 막보다 열처리 막의 내식성이 우수한 경향을 나타냈다. 특히, Mg 31 wt.%인 Al-Mg 막의 경우는 균일 분포하고 있는 마그네슘(Mg) 성분이 금속간 화합물상으로 대부분 형성됨으로 인해 이 상들이 균일하게 분포하여 치밀한 부식생성물이 생성되어 내식성에 기여한 것으로 사료된다.

- 단면 내식시험 결과는 환경조건이 같은 표면 자연침지 시험 결과와 유사한 경향을 보였으며, 마그네슘(Mg) 함량이 18 wt.%인 Al-Mg 막에서 가장 우수한 내식성을 나타내었다.

- 이상의 연구를 통하여 고내식 특성을 갖는 환경 친화적인 Al-Mg 막의 유효성을 확인할 수 있었음은 물론 Al-Mg 막 제작 설계에 대한 기초적인 응용 지침을 제시 할 수 있었다. 한편, 향후에는 추가적 실험을 통하여 금속간화합물 종류에 따른 효과나 역할을 구체적으로 해석함으로써 Al-Mg 막의 부식방식 메커니즘에 관한 재정립이 필요할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. 한국과학기술정보연구원, 2009. *표면처리강판*, 대전: KISTI.
2. 김순창, 2010. *크롬이 첨가된 용융알루미늄 도금 강판의 미세조직 및 내식성에 관한 연구*. 박사학위논문. 순천: 순천대학교.
3. 최의봉, 2012. *열처리에 의해 용융 알루미늄 도금 강재 상에 제작한 확산 피막의 평가 특성*. 석사학위논문. 부산: 한국해양대학교.
4. K.R. BALDWIN, R.I. BATES, R.D. ARNELL and C.J.E. SMITH., 1996. Aluminium-Magnesium alloys as corrosion resistant coatings for steel. *Elsevier Science Ltd*, 38(1), pp.155-156.
5. 정재인 등, 2011. 진공증착을 이용한 Al-Mg 코팅층 제조 기술. *재료마당*, 24(6), pp.28-36.
6. Liming Liu, Rongzheng Xu & Gang Song, 2010. Corrosion behaviour of Mg-rich Al coatings in the protection of Al alloys, 205(2), pp.332-337.
7. 백운승 등, 2006. *항공재료의 표면기술 현황*. 기계와 재료, 6(2), p.140.
8. RIST, 2005. *표면처리강판의 기술 및 시장동향*, 포항: RIST
9. Hideo Sugai et al., 2006. *Plasma Electronics*. Ohmsha, Ltd.: Tokyo.
10. 平尾孝, 吉田哲久, 早川茂 共著, 1998. *薄膜技術の新潮流*. 工業調査会.
11. 堀越源一, 1994. *真空技術*. 3rd Ed. 東京大学出版会.
12. 林泉, 1990. *플라즈마공학*. 朝倉書店.
13. 김동의, 고인용, 1997. *플라즈마 금속학*. 반도출판사: 서울.
14. Milton Ohring, 2001. *The Materials Science of Thin Films*. 2nd Ed. Academic Press.
15. 和佐清孝, 早川 茂, 2002. *薄膜化技術*. 3rd Ed. 共立出版.
16. Brian N.Chapman, 岡本幸雄, 1993. *플라즈마프로세싱의基礎*. 電氣書院.
17. Stephen M. Rossnagel, J. J. Cuomo, William Dickson Westwood, 1991. *Handbook of*

Plasma Processing Technology. Noyes Publications.

18. Rointan F. Bunshah, 1944. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. 2nd Ed. Noyes Publications.
- 19.李明勳, Advanced surface coating techniques using plasma, *韓国船用機関学会誌*, 2000, pp. 393-404.
20. 真下正夫, et al., 1999. *[図解]薄膜技術*. 日本表面科学会.
21. 厚武井, 1994. *身近な機能膜のはなし:ドライプロセステクノロジー*. 日刊工業新聞社.
22. R. V. Stuart, 毛利 衛, 数坂昭夫, 1985. *眞空・薄膜・スパッタリング*. 技報堂出版.
23. 小宮 宗治, 1985. *超高眞空がひらく世界*. 講談社.
24. J. A. Thornton, 1974 *J. Vac. Sci. Technol.*, A11.
25. 和佐清孝, 早川 茂, 2002. *薄膜化 技術*. 3rd Ed. 共立出版株式会社.
26. 李明勳, 1994. *PVD法により作製した金属薄膜の形成機構と評價*. Ph.D. Nagoya: 名古屋大学.
27. 양훈영, 2008. *신금속재료학*. 문운당.
28. 이학렬, 2004. *금속부식공학*. 연경문화사.
29. 이명훈 등, 2013. Corrosion Resistance Behaviour of the Surface on Al-Mg Alloy Films according to Mg Contents Prepared by PVD Method. *The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013)*, pp.618
30. 이명훈 등, 2013. Galvanic Corrosion Behaviors of the Cross-section of Al-Mg coatings on Steel Sheet. *The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013)*, pp.619
31. 김연원, 2009. *PVD 응용 프로세스에 의한 고내식 Zn-Mg 합금박막의 최적 제작 조건 도출 연구*, 석사학위 논문, 부산: 한국해양대학교.
32. 임경민, 2013. *PVD법에 의해 강관상에 제작한 Al-Mg 코팅막의 내식성*, 석사학위 논문, 부산: 한국해양대학교.