

## 건습환경중 순 Mg박막의 EIS부식 모니터링 특성 관찰

배일용<sup>+</sup>·이경희<sup>+</sup>·김기준<sup>+</sup>·문경만<sup>+</sup>·이명훈<sup>+</sup>

### Properties Investigation of Corrosion Monitoring for Pure Mg Thin Films under Wet-Dry Cyclic Conditions by Using Electrochemical Impedance Spectroscopy Method

I-Y Bae<sup>+</sup>, K-H Lee<sup>+</sup>, K-J Kim<sup>+</sup>, K-M Moon<sup>+</sup> and M-H Lee<sup>+</sup>

**Abstract** : Magnesium thin films were prepared on cold-rolled steel substrates by RF(Radio Frequency) magnetron sputtering technique.<sup>1)</sup> The crystal orientation and monitoring of the deposited films were investigated by using XRD(X-ray Diffraction) and EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy), respectively. The corrosion rates of Mg thin films deposited with different argon gas pressure and substrate bias voltage were monitored by AC impedance method under a cyclic wet-dry condition, which was conducted by exposure to alternate conditions of 1h immersion in 3%NaCl solution and 5h drying at 60% RH and 25°C. The result of corrosion rate of Mg thin films deposited at various Ar gas pressures and substrate bias voltage under wet-dry cyclic exposure in chloride-containing solutions was showed the following conclusions. At the region I during the onset of the wet cycle, corrosion rate showed relatively low value. The increase in the Corrosion rate of region II during the onset of the cycle zero and III during the onset of the cycle and salt crystals remain on the metal surface.<sup>2)</sup>

**Key words** : IS(Electrochemical Impedance Spectroscopy, 전기화학적 임피던스 분광법), RF(Radio Frequency) magnetron sputtering(고주파 마그네트론 스퍼터링법), Corrosion rate(부식률), Mg thin films(Mg 박막)

#### 1. 서론

최근, 우주항공, 선박, 자동차, 전자산업분야 등에서 경박단소(輕薄短小)의 경향에 의해서 기본적으로 경량화가 요구되어진다. 실용금속 중에서 가장 가벼운 Mg은 비중이 1.74g/cm<sup>3</sup>로서 Al의 2/3, Fe의 1/5이고, 비강도, 치수안정성, 기계가공성, 진동흡수성 등이 우수한 특성을 가지고 있다. 그러나 거의 모든 환경에서 내식성이 취약하다는 단점을 가지고 있어서 단독의 Mg금속 또는 그 합금만으로 활용되기가 어렵다. 따라서 최근에는 Mg의 내식성 향상을 위해서 여러 가지 금속을 습식도금하여 사용하고 있는 실정이다. 그러나 이와 같은 표면처리를 한 막은 불균일하고, 치밀하지 않기 때문에 내구성이 충분하지 않다. 더구나 이러한 습식 프로세스(Wet process)에 의한 막제작 방식으로는 환경오염 등의 근본적인 문제점을 갖고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 실용금속 중 가장 가볍고, 비강도나 비강성이 가장 큰 99.99%의 순 Mg을 증발금속으로 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링법(RF Magnetron Sputtering)에 의해 그 박막의 제작을 시도하였다. 또한 이렇게 제작한 박막들에 대해서는 물포로지(Morphology) 및 결정배향성 등을 분석함은 물론, EIS(Electrochemical impedance spectroscopy)법에 의해서 부식 Monitoring을 평가 하므로써 고내식성 Mg표면 코팅재료의 설계 지침을 제시하고자 한다.

#### 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 시편은 99.99% 순 Mg을 RF Magnetron Sputtering법에 의해 SPCC(Cold-Rolled Steel) 강판위에 각각의 전압(0V, -150V, -300V)과 압력(1×10<sup>-2</sup>Torr, 5×10<sup>-3</sup>Torr, 1×10<sup>-3</sup>Torr)에 따라 제작한 9종류의 Mg박막을 사용하였다. Mg 박막은 10mm×2mm×1mm으로 절단하여 Fig. 1과 같이 1mm의 간

격으로 냉간 경화형 에폭시 수지로 평행하게 고정시키고, 표면을 탈지유, 아세톤, 알콜에 넣어서 초음파 세척을 각각 20분간 하였다. 또한, 전위 측정을 위해서 시편(Epoxy Resin)의 중간 부분에 1.5mm 직경의 구멍을 드릴로 뚫어 염다리(Salt Bridge)를 만들었다.<sup>3), 4)</sup>

대기에서 금속의 부식율은 전해질 층의 두께에 의존한다. 이와 같이 일정 두께의 전해질 층을 만들기 위해서 시편 표면에 0.5mm 두께의 마이어 벽(Malar Wall)을 만들어 아교로 붙였다. 이것은 건조과정(Dry Cycle)에서 전극표면에 남아 있는 용액의

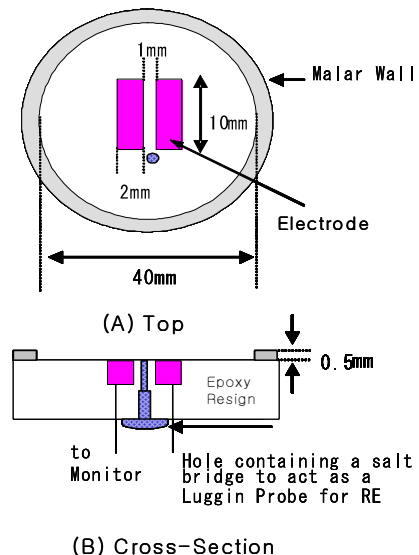


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental cell 양을 제어하기 위해서 만들었다.<sup>5)</sup> Fig. 2는 AC 임피던스와 부식 전위를 측정하기 위한 건습장치도이다. 25°C의 온도, 60%의 온

도에 제어한 항온항습챔버에서 시료표면이 진상을 향하게 고정하고, 3% NaCl 중성수용액에서 5시간 침적, 1시간 건조를 1사이클로해서 10일간 건습반복을 행하였다. 건조시에는 3% NaCl 중성 수용액을 완전히 버리지 않고, Epoxy Resin의 중간지점까지 수위를 조절하였다. 이와 같은 이유는 기준전극과 전지 사이에 전기적인 접촉을 유지하기 위해서이고, 시편사이에는 염다리를 깊숙이 넣어 두었다. 또한, 챔버 뒤쪽에 팬을 설치하여 습도를 일정하게 유지하였다. 부식모니터링은 OFI Type Corrosion Monitor(Model CT-3, Riken Shi 형)로 하였다.

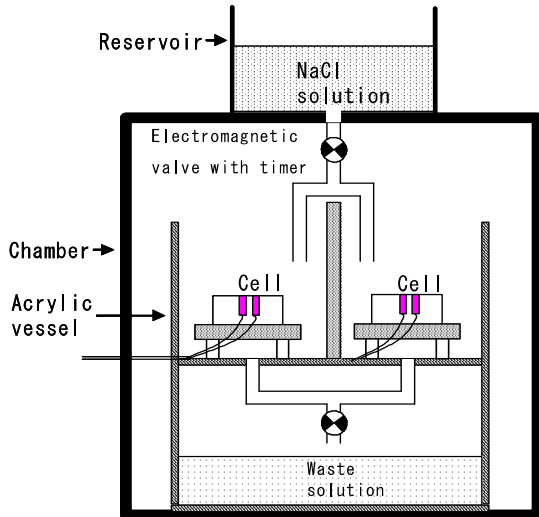


Fig. 2. Schematic Diagram of the experimental set up employed, including the equipment used for simultaneous AC impedance and corrosion potential monitoring

### 3. 실험결과

Fig.3은 바이아스 전압이 -300V이고, Ar가스압이  $5 \times 10^{-3}$ Torr 일 때의 부식모니터링 결과이다. 부식속도는 침적, 건조에 의해서 가속되어 지는 것을 알 수 있다. 침적구간은 영역 I 이고, 건조 후의 침적 초기과정에서는 부식속도가 크게 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 실험 개시 직후에는 보이지 않지만 표면에 부식생성물이 축적하기 시작하면서 나타난다. 또한, 이것은 침적 직후에 캐소드 반응( $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$ )이 시간의 증가에 더불어 작게 되어 진다. 즉, 산화제의 감소에 의한 결과라고 생각되어 진다. 여기서 초기에 비교해서 산화피막층이 두껍게 성장한 후반에서 이러한 감소현상이 현저히 나타나므로, 공기산화에 의해 생성된 MgO 및 다공질 산화피막의 결합부분에서 건조중에 혼입된 산소가 여기서 주된 산화제라고 생각되어 진다.

이후의 침적과정에서는 부식속도는 조금씩 감소한다. 건조과정은 2개의 영역(II, III)으로 나누어 진다. 영역II는 건조와 더불어 염화물 이온이 농축하고, 아노드 반응( $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ )이 가속되어 진다. 영역II에서 부식속도가 급격히 감소한 부분은 수막이 극단적으로 얇기 때문에, 아노드 반응이 제어되어 급격히 감소되었다고 생각되어 진다. 영역III은 시료표면에 수막이 없기 때문에 부식이 거의 진행되지 않는다. 그러나 표면에 염분이 농축되어서 다음의 사이클의 침적시, 용액의 농도증가에 원인이 되어 진다. 따라서 다음 사이클의 부식속도는 기존의 부식생성물과 용액의 농도증가에 의해서 급격한 증가를 나타낸다. Fig. 3을 정리해 보면 용액중에 완전하게 침적된 상태의 부식보다 건조과

정에 의한 부식이 가속되어 지는 것이 많다. 이것은 건조과정에서 염이 포화 용액에 포함되어 있고, 얇은 액막의 상태에서 캐소드 반응이 가속되어, 부식생성물의 침전에 의해 부식이 제어되어지는 반면, 이것들의 흡습에 따른 습윤시간이 연장되어 지는 것이 그 주된 이유이다.

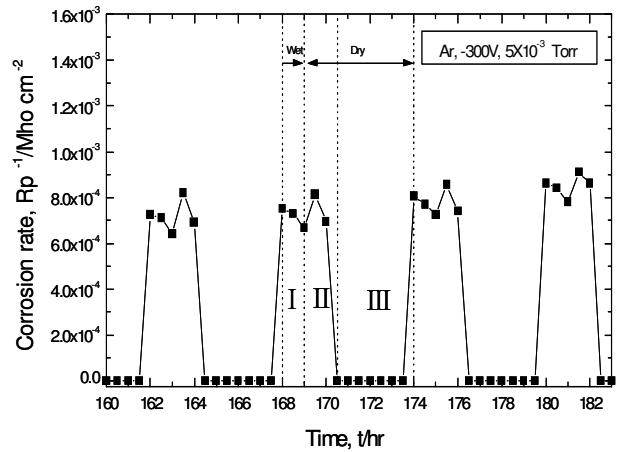


Fig. 3 Monitoring results of corrosion rate Rp-1

### 4. 결론

건조-습윤과정을 통해서 Mg 박막을 부식 모니터링한 결과는 아래와 같다.

Mg박막의 부식속도는 침적, 건조의 반복에 의해서 보다 큰 변화가 있는 것을 알 수 있다. 표면의 물포로지와 단면이 작게 될수록, 결정구조상의 결정배향면은 표면 에너지값이 상대적으로 큰 면이 배향할수록 부식량은 감소하며, 막 두께와는 관계가 없었다. 또한, 이것은 침적 과정중의 경우에 부식속도가 조금씩 작아 졌다. 반면, 건조와 더불어 염화물 이온이 농축하고, 양극 반응이 가속되는 경향을 나타냈다. 부식속도가 급격하게 감소한 부분은 수막이 극단적으로 얇기 때문에 양극 반응이 제어되어 부식속도는 급격히 감소하는 것으로 사료된다.

### 5. 참고문헌

- [1] M. H. Lee, I. Y. Bae, K. J. Kim, K. M. Moon and T.Oki, "Surface and Coatings Technology", pp. 169-170, 2003
- [2] R. P. Vera Cruz, A.Nishikata and T.Tsuru, "Corros. Sci.", Vol. 38, p. 1402, 1996
- [3] N. D. Tomashov, "Corrosion", Vol. 20, p. 76, 1964
- [4] A.Nishikata, Y. Ichihara and T.Tsuru, "Corros. Sci.", Vol. 897, p.37, 1995
- [5] R. P. Vera Cruz, A.Nishikata and T.Tsuru, "Corros. Sci.", p. 127, .Vol. 40, 1998