

초경량성 박용기관을 위한 마그네슘 표면처리

윤 용 섭†

(원고접수일 : 2011년 1월 26일, 원고수정일 : 2011년 3월 10일, 심사완료일 : 2011년 3월 18일)

A Study on the Surface Treatment of Magnesium for marine engine systems

Yong-Sup Yun†

요 약 : 본 연구에서는 초경량성 마그네슘 재료를 엔진 블록, 실린더 헤드커버 등과 같은 박용기관에 적용하기 위한 환경 친화적 표면처리의 개발에 대하여 고찰하였다. 또한 이온플레이팅법에 의해 마그네슘 박막을 제작하고, 그 제작조건에 따라 변화하는 막의 결정배향성과 몰포로지가 경도특성에 미치는 영향을 해명하고자 하였다. 마그네슘 박막의 경도측정 결과, 아르곤 가스압의 증가에 따라 그 경도값이 상승하였는데, 그 원인은 결정립계에 의한 강화와 성분 외 가스입자의 흡장효과에 의한 것으로 사료된다.

주제어 : 마그네슘 박막, 경도특성, 결정배향성, 몰포로지, Ar가스 의존성

Abstract: Magnesium thin films for marine engine parts such as the engine block and the cylinder head cover etc. were prepared on the magnesium alloy(AZ91D) substrate by Thermo-electron activated Ion-plating method. The influence of gas pressure and substrate bias voltages on the crystal orientation and morphology of the films was investigated with X-ray diffraction and field emission scanning electron microscope (FE-SEM), respectively. Moreover, the effect of crystal orientation and morphology of the magnesium films on the its hardness property was investigated as well. From the results, the hardness of the films was increased in Ar gas pressure due to the grain boundary strengthening and occlusion effects.

Key words: Magnesium thin films, Hardness, Crystal orientation, Morphology, Ar gas dependence

1. 서 론

최근 전 세계적으로 온실 가스에 의한 지구 온난화, 엘니뇨 및 라니냐 등과 같은 기상이변뿐만 아니라, 석유, 천연가스 등과 같은 천연 에너지자원의 고갈로 인하여 선진국을 중심으로 세계 각국은 각종 산업분야에서 새로운 대체 에너지자원의 개발, 에너지자원의 효율적인 사용을 위한 각종 노력을 기울이고 있다. 특히, 점점 고갈되는 화석연료에 대한 보다 효율적인 사용이 중요시되면서, 자동차, 항공기뿐만 아니라 선박에서도 연비향상에 대한 요구가 증대되었다. 이러한 연비향상의 방안으

로 저밀도 경량재료 즉, 마그네슘(magnesium, 이하 Mg)과 같은 새로운 대체재료에 대한 연구가 활발히 진행되었다[1-4].

Mg은 비중이 1.74g/cm³(Al의 2/3, Fe의 1/4, 아연의 1/3)로 실용금속 중 가장경량인 은백색의 금속으로 비강도(Fe의 약 1.5배), 내력, 치수안정성, 절삭가공성(Al의 2/3, Fe의 1/10), 내찍힘성, 방진성, 전자파 차폐성 등의 우수한 특성을 갖고 있고, 저렴한 비용으로 100% 재활용이 가능한 미래의 환경 친화적인 소재로 알려져 있다. 더구나 Mg은 지각내 존재 비중량이 약 1.93 mass%이

† 교신저자(한국해양대학교 선박전자기계공학부, E-mail:ysyun@hhu.ac.kr, Tel: 051-410-4529)

고, 해수 중에는 가용성 염류로서 금속원소로서는 나트륨 다음으로 많이 함유되어 그 양은 약 1,300mg/L에 이를 정도로 그 매장량은 매우 풍부하다[5-8].

따라서, Mg은 이러한 장점으로 인해 미국, 독일, 일본 등 기술 선진국에서는 인스트루먼트 패널(Instrument panel, IP)을 비롯하여 스티어링 휠 코어(Steering wheel core), 좌석 프레임(Seat frame), 실린더 헤드 커버(Cylinder head cover), 트랜스미션 하우징(Transmission housing), 브레이크 페달 브라켓(Brake pedal bracket), 자동차용 에어 백 하우징(Air bag housing), 디지털 카메라 케이스, 무전기 케이스, 낚시용, 핸드폰 케이스, 노트북 케이스 등에 이르기까지 매우 다양한 산업에 이미 적용하여 경량화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 이러한 경량화에 대한 연구가 선행분야를 필두로 박용기관에서도 이루어져야 할 것으로 사료된다.

그러나 내식성이 취약한 기존의 Mg은, 염분과 수분 등과 같은 해양환경에 노출될 경우 그 내구성에 심각한 문제를 초래할 위험성이 존재한다. 따라서 기존의 마그네슘 표면처리 방법인 크로메이트 화성처리나 양극산화 습식표면처리 이상의 효과를 발휘하는 새로운 표면처리법의 필요성이 대두되었다. 또한 이와 같은 크롬 습식 표면처리는 근본적으로 인체에 유해성 및 환경오염 문제를 안고 있어 최근에는 자동차산업을 중심으로 6가크롬 사용에 대하여 대기방출규제(Maximum achievable control technology (MACT), National emission standard for hazardous air pollutants (NESHAP), OSHA air standard Permissible exposure limit(PEL)), 폐수규제(Clean water act(CWA), Resource conservation and recovery act, Metal finishing category standard(CFR 40, Part 433)) 및 사용규제(Directive 2000(폐차지령, EU))를 통해 규제를 시행하고 있다[9]. 더우기 재활용시 크롬을 함유하고 있는 Mg 합금을 재용해하여 사용하면 불순물의 혼입을 야기시킬 수 있고 [10], 크롬 습식 표면처리는 마그네슘 고유의 활성

특성으로 인하여 목적하는 내식성이나 밀착 균질성을 확보하는데 많은 공정을 거쳐 표면처리를 해야 하는 어려움이 있는 실정이다. 그리하여 Mg의 내식성 향상을 위한 표면처리로서 보다 환경 친화적이고 우수한 재활용 특성의 요구에 충족할 수 있는 방법이 요구하게 되었다.

따라서 본 연구에서는 엔진 블록, 실린더 헤드커버 등과 같은 초경량성 박용기관을 위한 새로운 환경 친화적 마그네슘 표면처리법을 제시하고, 친환경적 물리증착법인 이온플레이팅법에 의하여 Mg 박막을 제작하였다. 또한 Ar 가스압, 바이어스 전압과 같은 제작조건에 따라 변화되는 생성막의 morphology나 결정배향성(Crystal orientation)으로의 형성관계를 증착 열에너지에 의한 확산이동도(migration) 뿐만 아니라, 증착 성분 외 가스입자에 의한 흡착 인히비션(Adsorption inhibition) 효과 및 흡착(occlusion)의 관점에서 관찰하였다. 그리고 이들 Mg 박막의 Morphology나 결정배향성의 변화가 내식특성 및 경도에 미치는 영향을 고찰함으로써 그 박막의 형성기구 및 특성관계를 해명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Mg 박막을 제작하기 위해 진공증착법 및 열전자 활성화형 이온플레이팅(Thermoelectron activated ion plating)법을 사용하였다. Mg 박막을 제작하기 위해 사용한 증발금속은 순도 99.99%의 증발용 마그네슘을 사용하였고, 기판은 Mg 합금 중에서 내식특성이 가장 우수한 AZ91D를 이용하였다. 진공의 형성은 $\sim 10^{-3}$ Torr까지 우선 rotary pump를 이용하여 배기하고, 충분히 예열된 oil diffusion pump를 이용하여 $\sim 10^{-6}$ Torr 까지 용기 내를 충분히 배기하였다. 이때 Ar 가스를 약 1Pa까지 도입시키고, 기판과 증발원 사이에 -500V의 Bias전압, -150V의 이온화 가속전압, 20A의 이온화 필라멘트 전류를 인가함으로써 Ion bombardment cleaning을 20분간 실시하였다. 그리고 기판 및 증발금속의 Ion bombardment cleaning이 끝난 후에는 다

시 진공용기를 $\sim 10^{-6}$ Torr까지 충분히 배기시킨 후, 설정한 Bias 전압 및 진공도 조건을 변화시키며 Mg 박막을 제작하였다. 여기에서 전 조건 증착시 증발원 가열 전압은 -100V, 이온화 가속전압은 150V, 이온화 필라멘트 전류는 20A, Bias 전압은 -200V로 일정하게 하여 증착시켰다. 이와 같이 제작한 Mg 박막은 X선회절(X-Ray Diffraction, XRD) 및 주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)에 의해 결정배향성 분석 및 물포로지 관찰을 하였다. 그리고 이들 코팅막에 대한 경도는 knoop 경도측정기를 이용하여 모재의 영향을 받지않는 최소하중 5g을 10초간 인가하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.2 Mg 박막의 결정배향성 분석

Figure 1은 Ar 가스압의 변화에 의한 진공도를 파라메타로 하여 제작한 Mg 박막의 표면 및 단면의 SEM사진을 나타내고 있다. 표면의 형상은 전체적으로 HCP 구조인 육각형의 모양을 하고 있고, Ar 가스압이 증가할수록 Grain size는 점차로 작아지는 경향을 나타내어 Grain size가 가장 작은 조건 즉, Ar 가스압이 5×10^{-1} Torr인 경우에 Grain size는 약 700nm를 나타내고 있다. 또한, 단면의 경우에는 Ar 가스압이 증가할수록 Mg 박막의 두께는 점차로 작아지고 있고, 그때의 형상은 기둥모양의 주상정(columnar structure)에서 입상정(granular structure)으로 변화하고 있다. 그리고 Ar 가스압이 5×10^{-4} Torr의 경우에는 다른 Ar 가스압에서 보여주었던 육각형 모양과는 달리 여러 개의 육각형이 군집한 꽃모양을 나타내고 있다. 이것은 핵형성보다 핵성장이 두드러지게 일어나 증착입자의 이동 및 확산의 영향으로 생각한다. 이러한 표면 및 단면의 Morphology에 대한 Ar 가스압의 영향을 토대로 그 형성 메카니즘에 대하여 고찰하여 보면 다음과 같다. 먼저 가스압의 경우를 보면, 가스압이 증가할수록 기판에서는 Ar 가스의 흡착(adsorption) 및 흡장(occlusion)이 증가하게 된다. 이렇게 흡착 및 흡장된 가스입자는 표면의 확산을 방해함은 물론, 표면의 자유에너지

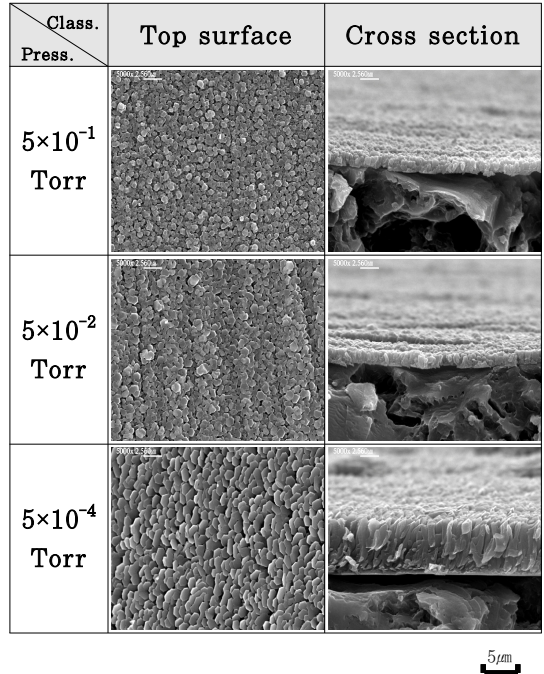


Figure 1: SEM photographs for top surface and crss section of Mg thin films deposited at different Ar gas pressures

도 감소하게 하여 핵이 성장하기보다는 새로운 핵의 형성이 일어나게 한다. 따라서 결정의 Grain size는 작아지고, 구조는 입상정으로 변하게 된다. 그리고 가스압의 증가에 따라 막두께가 감소하는 것은 Mg의 증발시 높은 가스압에 의해 증발량의 감소와 더불어, 증발한 증착금속과 가스입자와의 충돌에 의해 증착되는 금속의 양이 감소하기 때문이다.

3.2 Mg 박막의 결정배향성 분석

Figure 2에는 진공도 변화에 따른 결정배향성의 영향을 조사하기 위해 Ar 가스압의 변화에 의해 제작한 Mg 박막에 대한 X선회절 결과를 나타내었다. 그리고 X선회절 결과를 효과적으로 분석하기 위해 Figure 3에는 결정구조학적으로 표면에 배향하기 용이한 (101)면 및 (002)면을 기준으로 Mg박막의 (101)면에 대한 (002)면의 상대 강도비를 나타내었다. 그래프에서 나타난 바와 같이 각각의 결정면의 피크는 전형적인 ASTM의 Mg 피

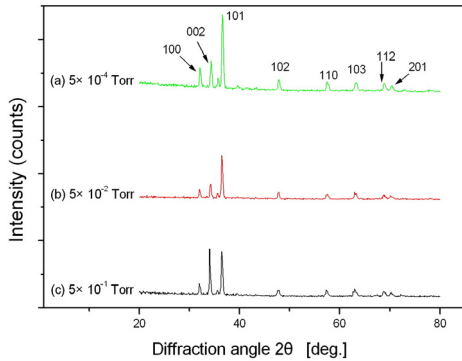


Figure 2: X-ray diffraction patterns of Mg thin films deposited at various Ar gas pressures

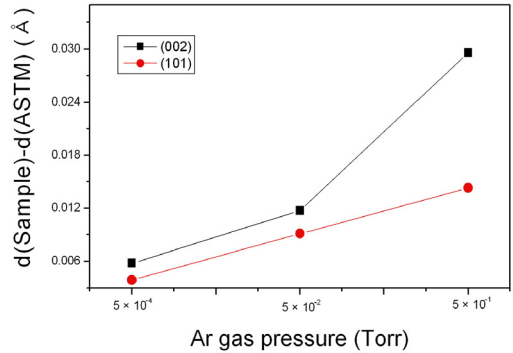


Figure 4: Relation between Ar gas pressures and X-ray peak shift

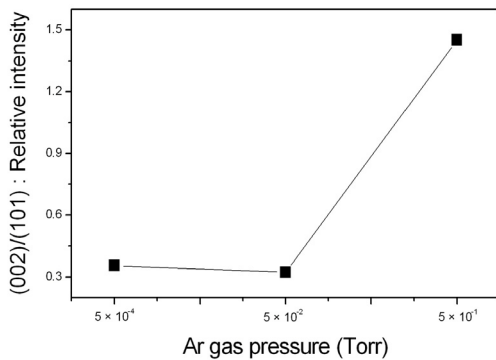


Figure 3: (002)/(101) relative intensity of Mg thin films deposited at various Ar gas pressures

크가 나타나고 있고, 전체적으로 표면에너지가 작은 (101)면이 주로 성장하였다. (101)면의 반값폭 (Full width at half maximum, FWHM)의 경우, 가스압이 증가할수록 반값폭이 증가하는 즉, 브로드닝(broadening)화 되는 경향을 나타냈다. 이것은 가스압이 증가할수록 각 결정핵의 표면에 Ar 가스가 흡착 및 흡장해서 핵성장이 이루어지기 보다는 핵발생이 반복되어서 입자가 미세하게 되었기 때문이다. 또한 Ar 가스압이 증가할수록 (101)면에 대한 (002)면의 비율은 점차로 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경향을 나타내는 것은 진공용기 내에 존재하는 산소, 질소, 물 또는 이온 붐바드먼트(Ion bombardment)한 후의 Ar 가스 등의 잔류가스가 높은 표면에너지를 가진 (002)면에 보다 강하게 흡착하기 때문이다. 따라서 이 면은 증착입자에 의한 결정성장이 방해

받게 되어 상대적으로 표면에너지가 낮은 (101)면 등 보다 성장속도가 늦어지게 된다. 즉, 결과적으로 표면에너지가 높은 면의 면적점유율이 크게 되어 X선회절 강도는 (002)면이 높게 나타나는 것으로 사료된다.

Figure 4는 진공도 변화에 따른 Mg 박막의 (002)와 (101)면간격 증가값을 나타내고 있다. 그림에서 보이는 바와 같이 Ar 가스압이 증가함에 따라 ASTM Mg 면간격보다 점차로 증가하는 경향을 나타냈는데, 이것은 가스압이 증가할수록 Mg과 Mg 원자 사이에 Ar 입자가 흡착 및 흡장되는 양이 증가하여 면간격이 점차로 증가하기 때문이다. 즉, 흡착 및 흡장되는 가스량이 많아질수록 면간격은 증가되면서 Mg 원자 사이에 Ar 입자가 강제고용 된다고 할 수 있다. 그리고 전체적으로 표면에너지가 상대적으로 높은 (002)면에 비해 면간격이 더 많이 증가한 경향을 나타냈다. 이것은 표면에너지가 상대적으로 높은 (002)면에 Ar 가스의 흡착 및 흡장이 더 많이 이루어졌기 때문으로 생각된다. 이것을 표면 및 단면의 Morphology와의 상관관계에 관하여 고찰해보면 다음과 같다. 즉, Ar 가스압이 증가할수록 표면입자의 크기는 작게 나타나고 있다. 이것은 가스압이 증가할수록 기판에서는 Ar 가스입자의 흡착 및 흡장이 증가하게 되고, 이온화된 증착입자와 가스와의 충돌로 인해서 기판 표면에서 표면 확산과 표면 자유 에너지가 감소하게 되므로 핵성장보다는 핵생성이 활발하게 진행되어 입자가 미립화되었기

때문이다. 따라서 증착된 Mg 박막표면에서는 Grain size가 작아지고, 단면의 형상이 주상정에서 입상정으로 변화하는 것으로 생각한다.

3.3 Mg 박막의 경도특성

Figure 5에서는 Ar가스압의 변화에 따른 Mg박막의 경도측정 결과를 나타내고 있다. 그래프에서 나타내는 바와 같이, Ar 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 경도값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 경도값의 증가는 두가지 원인에 의한 것이라고 사료된다. 첫째는 Ar 가스압이 높아질수록 Mg박막의 입자가 미세화 되어 치밀해졌고, 둘째는 성막과정 중 Ar 가스입자가 Mg 원자 사이에 흡장되는 양이 상대적으로 증가함으로 인하여 강제고용 및 결정입의 미세화에 의한 표면강화가 일어났기 때문이다. 즉, 강제고용이 증대되거나 결정입이 미세화 될수록 전위(Dislocation)를 구속시키는 효과가 크게 되므로 경도값이 높게 나타나는 것으로 생각 할 수 있다. 또한, 이러한 경도값의 변화를 이상에서 언급한 물포로지적인 관점 이외에 결정배향성의 관점에서 보면, 일반적으로 HCP 구조를 가지는 금속에서는 (002)면으로 배향된 막의 경우가 탄성, 압전성 등이 우수하여 경도값이 증가한다[11]. 즉, Figure 6에 보이는 바와 같이 (002)면은 c축과 수직인 기저면 상에 있고, 또한 다른 결정면들에 비해 상대적으로 면간격 d가 작아서 Slip 변형이 일어나기 어려운 결정구조학적인 특성을 갖기 때문이라고 생각된다. 본 연구의 경우에는 Figure 3-4에서 보인 바와 같이 Ar 가스압이 높은 조건에서 제작한 막일수록 (002)면의 상대 강도값이 증가하며 배향하는 것으로 나타나고 있었으므로 Figure 5에서 나타난 결과와 같이 표면경도가 증가하는 경향과 일치하는 관계를 갖는 것으로 생각되어진다. 따라서 Mg 박막의 경도특성은 강제고용이나 결정입 미세화 등에 의한 물포로지적인 표면강화효과는 물론 (002)면과 같은 결정배향성의 상관관계를 통하여 해석평가가 가능한 것으로 생각된다. 마지막으로 본 실험에서 제작한 Mg 박막의 경우에는 전체적으로 크로메이트 화성처리한 AZ91D의 경도값(202 Hv)보다 낮은 경도

값을

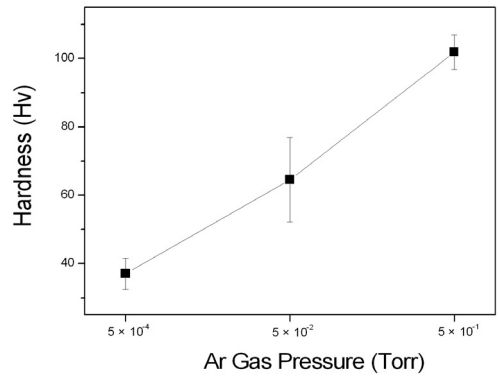


Figure 5: Hardness of Mg thin films

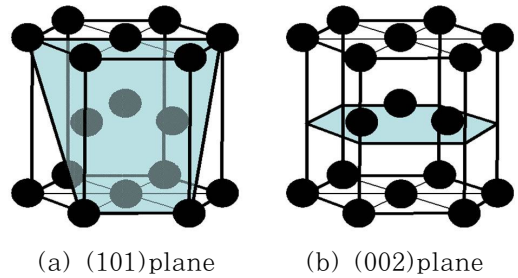


Figure 6: Geometry of crystallographic planes for the hexagonal Mg lattice

나타내었는데, 이러한 결과는 친환경 마그네슘 박막용기관의 제작에 있어서 지속적인 Mg박막 표면처리에 대한 연구의 필요성을 의미한다. 또한 최근 진행되는 크로메이트 표면처리 이상의 내식특성을 갖는 고내식 Mg박막코팅과 기계적 특성이 공존하는 표면처리법의 개발이 우선되어야 한다고 사료된다.

4. 결 론

열전자 활성화형 이온플레이팅법에 의해 제작한 Mg박막의 형성 메카니즘에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 실험에서 제작한 마그네슘 박막의 표면은 가스압이 증가할수록 Grain size는 작게 되었고, 그 단면은 주상정에서 입상정 조직으로 변화했다. 이러한 변화는 Ar 가스의 흡착 및 흡장으로 인하여 핵형성이 증가했기 때문이며, 이것은 Ar 가스

압의 증가에 따른 원자간 면간격 d값의 증가로 확인 가능했다.

(2) Ar 가스압의 증가에 따라서 Mg박막의 X선 회절 피크의 반값폭은 증가하여 Broadening화되는 경향을 나타내었으며, 이것은 각 결정핵의 표면에 Ar 가스가 흡착해서 핵성장보다 핵형성이 반복되어 입자가 미세하게 되었기 때문으로 생각된다.

(3) Mg 박막의 경도값은 가스압이 증가할수록 높게 나타났다. 이러한 경향은 결정입자의 미세화에 의한 전위구속의 영향 즉, 결정립계에 의한 강화와 성분 외 가스입자의 강제고용에 따른 경화에 의해서 경도가 상승하는 것으로 생각된다.

(4) 이상의 결과를 통하여 무공해 플라즈마 막프로세스 중의 하나인 열전자 활성화형 이온플레이팅법을 이용하여 Mg박막의 제작이 가능하였다. 향후에는 지속적인 연구를 통하여 고내식 및 기계적 특성을 갖는 대면적 표면처리의 고려 및 검토가 필요할 것으로 생각한다.

후 기

본 연구는 한국해양대학교 신진교수정착연구비 지원사업으로 수행된 연구결과임.

참고문헌

[1] Toshihiro Chikada, "Light Alloy Parts for Automobiles", Keikinokoku, vol. 40, no. 12, pp. 944-950, 1990(in Japanese).
 [2] Noguchi M, Fukizawa K. "Alternatate Reduce Weight in Automotives", Advanced Materials and Process, vol. 6, 1993.
 [3] Scot A. Arnold, "Techno-Economic Issues in the Selective of Auto Materials", J. of Materials, June, p. 12, 1993.
 [4] Chan Soon Park and Kwang Seon Sin, "Mg Alloys for Weight Reduction of Automobiles", Korean Inst. of Met. & Mat. vol. 9, no. 2, pp. 160-171, 1996.
 [5] Y. Kojima, "Material property of

Magnesium", Journal of the surface finishing society of Japan, vol. 44, no. 11, p. 866, 1993(in Japanese).

[6] GL Song, "Magnesium Corrosion Mechanism", APCCC2001, The corrosion science society of Korea, vol. 2, p. 499, 2001.
 [7] Matsufumi Takaya, "Surface treatment of magnesium", Journal of the surface finishing society of Japan, vol. 44, no. 11, p. 10, 1993(in Japanese).
 [8] Michael M. Avedesian, et al., "Magnesium and Magnesium Alloys", The Materials Information Societ, pp. 7-11, 1999.
 [9] 하중배, "6가 크롬의 규제동향 및 대응방안", 한국표면공학회 표면기술 Workshop, May 2002.
 [10] 椿野 晴繁, 山本 厚之, "純マグネシウム皮膜による表面處理材", Kinzoku, vol. 71, no. 6, p. 524, 2001.
 [11] 大竹輝徳, et al. "反応性イオンプレーティングによる背向性窒化アルミニウム薄膜の形成", 表面技術, 第42卷, 第5号, pp. 73-78, 1991.

저 자 소 개



윤용섭(尹龍燮)

1999년 한국해양대학교 해양경찰학과(공학사), 2003년 한국해양대학교 기관공학과(공학석사), 2007년 나고야대학 Material Science(공학박사), 2008년-2009년 일본 산업기술종합연구소(특별연구원), 2009년-현재 한국해양대학교 선박전자기계공학부(전임강사). 관심분야: 재료공학, 플라즈마공학, 반도체재료