



## EIS 분석을 통한 Mg 함량에 따른 Zn-Mg 박막의 부식 특성에 관한 연구

배기태, 라정현, 김광배, 이상율\*  
한국항공대학교 표면기술응용연구센터

### The Study on the Corrosion Property of the Zn-Mg Alloy Coatings with Various Mg Contents using EIS Measurement

Ki-Tae Bae, Jung-Hyun La, Kwang-Bae Kim, Sang-Yul Lee\*

Center for Surface Technology and Applications, Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University, 76 Hanggongdae-ro, Deogyang-gu, Goyang-si, Gyeonggi-do, 412-791, Korea

(Received October 17, 2014 ; revised December 22, 2014 ; accepted December 26, 2014)

#### Abstract

In this study, the Zn-Mg alloy coatings with various Mg contents were deposited using an unbalanced magnetron sputtering process. Their surface microstructure, chemical composition, phase, and corrosion property were investigated. The microstructure of the Zn-Mg coatings changed from porous microstructure to dense one with increasing Mg contents in the coatings. As Mg contents in coatings increased, intermetallic phases such as  $Mg_2Zn_{11}$  and  $MgZn_2$  were detected from X-ray diffraction (XRD) results. The corrosion resistance of the Zn-Mg alloy coatings was investigated quantitatively using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement with 3.5% NaCl solution. The results of EIS measurement showed that the charge transfer resistance and the phase angle of the Zn-Mg alloy coatings were increased from  $162.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to  $558.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  and from  $40^\circ$  to  $60^\circ$  with increasing Mg contents from 5.1 wt.% to 15.5 wt.% in the coatings. These results demonstrate that the Zn-Mg coatings with increasing Mg contents showed an enhanced corrosion resistance.

**Keywords** : Zn-Mg coating, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), corrosion resistance

## 1. 서 론

아연 도금 강판은 일반 강판의 장점인 강성과 경제성을 유지하는 동시에 우수한 내식성을 나타내기 때문에 자동차, 전자기기, 가전제품 등 다양한 분야에서 사용되고 있으며 그 수요가 증가하는 추세이다. 아연 도금 강판의 박막이 우수한 내식성을 갖는 이유는 아연 도금 표면에 형성되는  $Zn(OH)_2$  또는  $ZnO$ 와 같은 부동태 산화피막에 의해 모재인 강

판을 보호하는 특성뿐만 아니라, 도금강판의 표면에 결함이 발생 할 경우, 철보다 이온화 경향이 큰 아연이 희생부식 역할을 하기 때문이다. 또한 부식이 진행되면서 생성되는 시몬콜라이트(simonkolleite) 상도 아연 도금 강판의 부식억제에 중요한 역할을 담당하고 있다<sup>1)</sup>.

그러나 아연의 지속적인 가격 상승 및 자원 고갈 문제로 인해 최근 아연의 사용량을 줄이기 위한 연구가 활발히 진행 중 이다. 이와 관련하여 Prosek 등<sup>2)</sup>은 Zn-Mg, Zn-Al, Zn-Mg-Al 등 다양한 아연계 합금 박막들을 연구한 결과 Zn-Mg 박막이 가장 우수한 내식성을 나타내는 것을 보고하였다. 아연 박막에 비해 Zn-Mg 박막이 우수한 내식성을 갖는 이

\*Corresponding Author : Sang-Yul Lee

Center for Surface Technology and Applications, Department of Materials Engineering, Korea Aerospace University  
E-mail : sylee@kau.ac.kr

유는 부식이 진행되면서 생성되는 시몬콜라이트 상이 안정하게 생성되기 때문이다. 시몬콜라이트 상은 중성(pH 7) 이외의 분위기에서는 불안정하기 때문에 장시간 유지가 불가능 하지만, Zn-Mg 박막 내의 Mg이 부식이 진행되는 동안 중성 분위기를 유지시켜 시몬콜라이트 상을 안정하게 만들기 때문에 더 우수한 내식성을 갖는 것으로 알려져 있다<sup>1,3)</sup>.

이에 본 연구에서도 내식용 강판의 성능을 향상시키기 위하여 Zn-Mg 박막의 부식 특성에 관한 연구를 진행하였다. 다양한 원소의 첨가를 통한 합금 박막의 형성의 어려움과, 도금층의 조성적 불균일에 의한 물성 불량, 환경오염 등의 문제가 대두되고 있는 습식공정을 대체하기 위하여 건식공정 중 하나인 비대칭 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering) 공정을 활용하여 Zn-Mg 박막을 합성하였다. 또한 기존의 많은 연구에서 박막의 내식성을 평가하기 위한 방법으로 염수분무시험(salt spray test)이나 침지시험(immersion test)을 실시하였으나, 이러한 시험들은 결과를 도출하는데 많은 시간이 소요되며 평가 방법 또한 정성적인 것에 의존한다. 반면 임피던스 분광법(EIS) 분석은 단시간에 박막의 정량적인 내식성 결과 도출과 부식 과정의 특징에 관한 연구가 가능하기 때문에<sup>4)</sup> 본 연구에서는 EIS 분석을 통해 비대칭 마그네트론 스퍼터링 공정을 활용하여 합성된 Zn-Mg 박막의 내식성을 정량적으로 평가하였으며, 다양한 Mg 함량을 갖는 Zn-Mg 박막들의 내식성을 비교 분석을 통하여 가장 우수한 내식성을 나타내는 Zn-Mg 박막을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 두께 0.4 mm의 15 × 15 mm<sup>2</sup> 냉연강판을 모재로 사용하였고, 알코올 분위기에서 30분간 초음파 세척과 건조 실시 후, 비대칭 마그네트론 스퍼터링 공정을 활용하여 Zn-Mg 합금 박막을 합성하였다. 타겟과 시편의 거리는 90 mm로 고정하였으며, 챔버의 초기 진공도는 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 6.7 × 10<sup>-3</sup> Pa이하까지 배기시켰다. Zn-Mg 박막을 합성하기 전 챔버 내에 잔존하는 수분 및 불순물 제거를 위하여 챔버 내부 온도 150°C에서 1시간 유지 후 실험을 진행하였다. 또한 모재 표면의 오염물질 제거를 위해 에칭 건을 이용하여 표면의 산화막을 약 20 nm 제거 하였으며, 합성을 위해 사용된 합금 타겟의 표면 세척을 위하여 5분 동안 예비 스퍼터링을 수행하였고, 그 후에 본 스퍼터링을 실시하였다. Zn-Mg 박막의 합성은 모재의

온도 100°C로 유지 하면서, 다양한 조성의 Zn-Mg 합금 타겟을 사용하여, 공정 압력 6.7 × 10<sup>-1</sup> Pa에서 타겟 전력 0.3 kW를 인가하여 약 3 μm 두께의 박막을 합성하였다.

Zn-Mg 합금 박막들은 주사전자현미경(FE-SEM)을 활용하여 20.0 kV 전자빔을 주사하여 박막 표면의 형상을 분석하였고, 박막 표면의 화학적 조성을 분석하기 위해 에너지분산분광기(EDS) 분석을 실시하였다. X-선 회절(XRD)을 통하여 합성된 박막의 결정 상과 그 변화를 알아보기 위한 분석을 실시 하였으며, 분석은 Cu Kα 선(λ = 0.15456 nm)을 이용하여 전압 30.0 kV, 주사속도 10 deg/min에서 실시하였다. Mg 함량에 따른 Zn-Mg 박막들의 임피던스 측정을 위해 EIS분석을 실시하였고, 이를 위해 상온 25°C의 3.5% NaCl 100 ml 수용액에서 시험 시편을 작업전극(working electrode)과 구리 도선을 통해 연결하였고, 노출 면적은 1 cm<sup>2</sup>로 일정하게 유지 하였으며, 상대전극(counter electrode)으로 백금 로드, 기준 전극(reference electrode)으로 포화감응전극(saturated calomel electrode)을 사용하여 측정하였다. 시편은 안정화된 개방회로전위(open circuit potential)에 도달 할 때까지 수용액에 침전 후, 100 kHz에서 10 mHz의 주파수 범위에서 교류 전압 10 mV를 인가하여 실험을 진행하였다. EIS 분석 결과는 박막의 내식성에 관련된 정량적 데이터 도출을 위해 상용 소프트웨어 ZSimpWin을 사용하여 등가회로 피팅(fitting)과 시뮬레이션을 실시하였다. 시뮬레이션은 100 kHz에서 10 μHz의 주파수 범위에서 실시 하였다. EIS 분석 결과의 피팅과 시뮬레이션을 위한 등가 회로는 그림 1의 회로를 사용하였으며, 회로에서 R은 저항, Q는 비이상적인 캐패시턴스의 거동을 설명하기 위한 CPE (constant phase element)를 나타낸다. R<sub>c</sub>는 수용액의 저항, R<sub>p</sub>는 부식이 진행되는 동안 발생하는 다공층(porous layer)에서의 부식 생성물의 종류나 이온의 발생 등

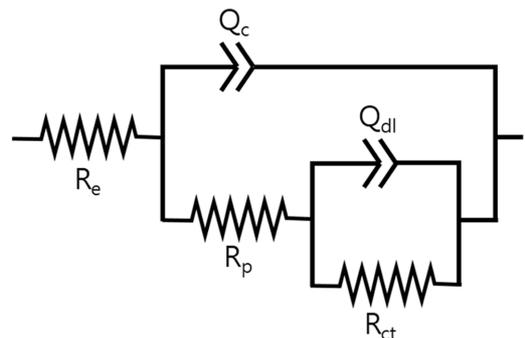


Fig. 1. The fitting equivalent circuit of EIS diagram for impedance parameters for Zn-Mg coatings.

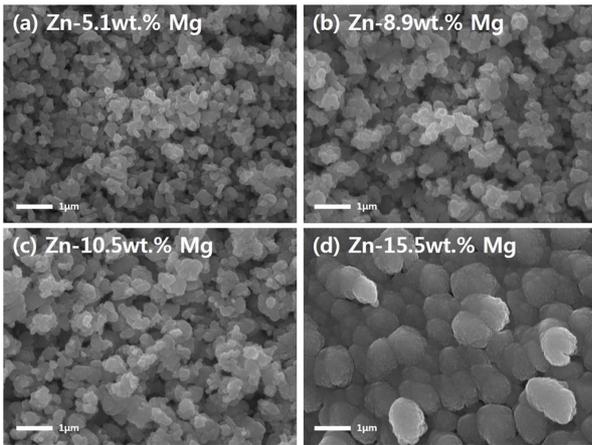


Fig. 2. FE-SEM images showing the surface morphologies of Zn-Mg coating with various Mg contents.

부식거동에 의존하는 저항<sup>5)</sup>,  $R_{ct}$ 는 모재 표면과 수용액 사이의 전하이동저항으로 Zn-Mg 박막의 전체 저항( $R_{total}$ )에서 다공층의 저항 ( $R_p$ )을 제외한 모재 표면과 수용액 사이에 존재하는 Zn-Mg 박막의 전하이동저항<sup>5)</sup>으로 판단 될 수 있다.  $Q_c$ 는 Zn-Mg 박막의 CPE로 박막에 의한 수분흡수 정도에 의한 박막의 캐패시턴스 변화 정도를 의미하며,  $Q_{dl}$ 은 모재 표면과 Zn-Mg 박막에 사이에서 형성되는 전기적 이중층 (electrical double layer)의 CPE로 구성되어 있다.

### 3. 결과 및 고찰

비대칭 마그네트론 스퍼터링 공정을 활용하여 Zn-Mg 박막을 합성하였으며 합성된 Zn-Mg 박막의 표면의 미세조직과 화학적 조성을 그림 2에 나타내었다. Zn-Mg 박막은 사용한 타겟의 조성에 따라 5.1 ~ 15.5 wt.%의 Mg를 함유하는 것으로 나타났으며 표면의 미세조직은 Mg 함량이 증가할수록 입자들의 크기가 증가하는 경향성을 보였다. 특히, Mg 함량이 15.5 wt.%로 증가하면서 그림 2(d)에 나타낸 바와 같이 표면 미세조직이 급격하게 변화하였으며 이는 XRD결과에서 확인된 바와 같이 합금상의 형성에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 XRD를 이용하여 분석한 Zn-Mg 박막의 합금상은 Mg 함량이 증가할수록  $Mg_2Zn_{11}$  (002) 피크가 증가하였고, Mg 함량이 10.5 wt.% 이상으로 증가하면  $Mg_2Zn_{11}$  (400),  $MgZn_2$  (103), (112), (201)이 형성되었다. 특히, Mg 함량이 15.5 wt.%의 박막에서 Zn (101), (102) 피크가 급격하게 감소하고 합금상 피크가 지배적으로 검출되었다.  $Mg_2Zn_{11}$ 과  $MgZn_2$  상은 hcp 구조를 갖는 Zn와 결정구조의 차

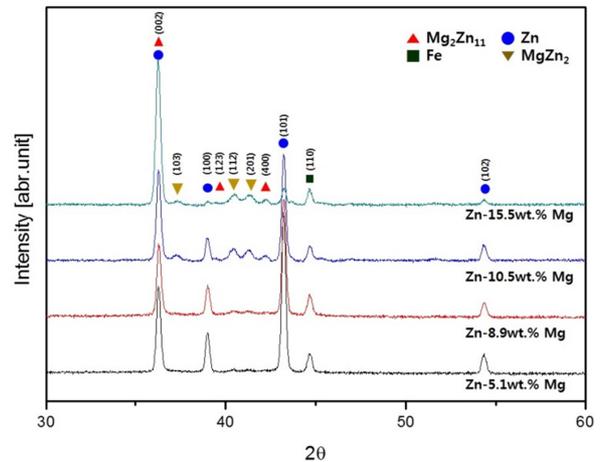


Fig. 3. XRD patterns of Zn-Mg coating with various Mg contents.

이를 보이며<sup>6)</sup>, 이러한 합금상의 형성으로 인한 Zn 기반의 결정구조가 변형되기 때문에 표면의 미세조직 또한 변화한다고 판단된다.

Mg 함량이 약 10 wt.% 이상이 되면 XRD 피크가 사라지는 비정질(amorphous)과 같은 구조를 갖는 결과가 보고된 바 있지만<sup>7)</sup>, 본 연구에서 합성된 Zn-Mg 박막에서는 Mg 함량이 10wt.% 이상인 박막 모두에서 결정질 구조를 유지하는 결과를 XRD 분석 결과를 통해 확인하였다. 스퍼터링 방식을 활용하여 합성된 박막의 결정질 구조의 형성과 성장은 모재의 온도와 타겟에 인가된 전력에 의한 에너지 밀도와 밀접한 관련이 있는 것으로 보고된 바 있다<sup>8)</sup>. 본 연구에서 박막의 Mg 함량이 10wt.% 이상으로 증가해도 결정질 구조가 유지되는 이유는 Zn-Mg 박막을 온도 100°C의 고온에서 유지하며 합성 후 챔버 내부에서 서냉을 실시하였기 때문이다. 그 결과 고온으로 인한 높은 에너지와 이온 들의 충분한 확산으로 결정질의 Zn-Mg 박막으로 성장하였다고 판단된다.

Mg 함량에 따른 Zn-Mg 박막들의 EIS 분석 결과와 그 결과값을 바탕으로 시뮬레이션한 Nyquist plot과 Bode phase angle plot 결과는 그림 4과 5에 각각 나타내었으며, 등가회로 피팅을 통한 정량적으로 도출된 Zn-Mg 박막의 전기화학적 특성은 표 1에 나타냈다. 표 1에서  $Y_0$ 는 CPE에 인가된 전류의 세기와 관련이 있는 어드미턴스 (admittance)이며,  $n$ 은 분산 계수로 0~1 사이의 값을 갖는 무차원의 파라미터로  $n$ 이 1이면 이상적인 캐패시턴스의 거동을 보인다. 그림 4의 Nyquist plot 결과에서 수용액의 저항 ( $R_c$ )은 고주파 측정이 시작되는  $Z_{re}$ 의 x축 절편의 크기로 나타난다. Zn-Mg 박막의 Mg 함량이 증가할수록 반원의 직경이 증가하며, Nyquist

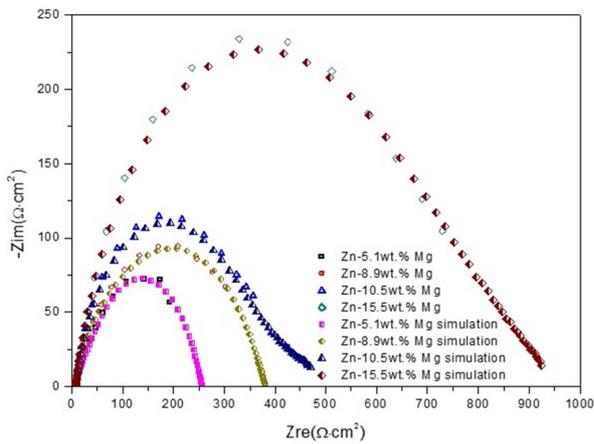


Fig. 4. Nyquist plot of Zn-Mg coating with various Mg contents.

plot 결과에서 반원의 직경은 다공층의 저항 ( $R_p$ )과 전하이동저항 ( $R_{ct}$ )이 합쳐진 저항 ( $R_{total}$ )으로, 직경이 클수록 박막의 내식성이 더 우수한 것을 의미한다<sup>9)</sup>. 표 1에서 다공층의 저항 ( $R_p$ )은 박막의 Mg 함량이 5.1 wt.%에서 10.5 wt.%까지 증가 하면서는 소폭 변화 하지만, 15.5 wt.%에서 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해 Mg 함량이 10.5 wt.%에서 15.5 wt.%로 증가하면서 부식의 거동이 매우 다른 형태로 변화 하고, 이는 Zn-15.5 wt.% Mg 박막에서 표면 형상 및 합금상의 변화와 밀접한 연관이 있는 것으로 판단된다. 전하이동저항 ( $R_{ct}$ )은 Mg 함량이 증가 할수록 162.1  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 에서 558.8  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 로 점진적으로 증가하는 경향을 볼 수 있다. 전하이동저항 ( $R_{ct}$ )이 더 클수록 Zn-Mg 박막의 부식전류가 감소 하고, 이로 인해 박막의 부식속도가 더 느려지는 것을 의미하기 때문에<sup>10)</sup>, 박막의 Mg 함량이 증가할수록 박막의 내식성이 향상 된다고 판단된다. 또한 합금상인  $\text{MgZn}_2$  상과  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  상이 Zn 상에 비해 월등히 우수한 내식성을 나타내기 때문에<sup>11)</sup> 합금상이 형성될수록 Zn-Mg 박막의 내식성이 증가한다고 판단된다.

그림 5의 Bode phase angle plot 결과에서 위상각은 CPE에 인가된 교류 전압과 전류 사이의 위상차

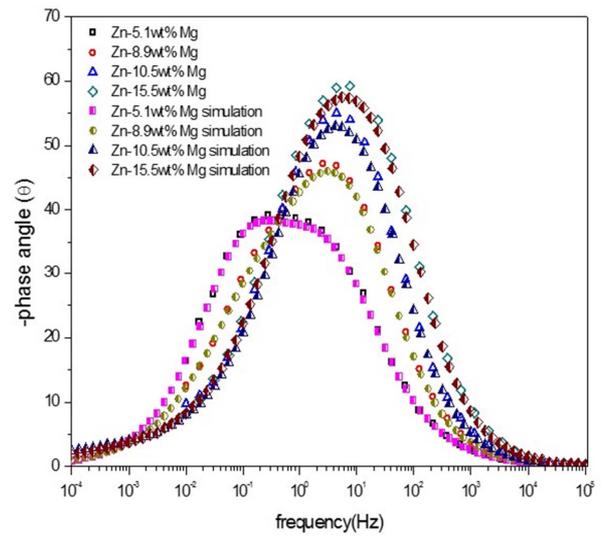


Fig. 5. Bode phase angle plot of Zn-Mg coating with various Mg contents.

를 의미하고, 위상각이 90°를 나타낼 경우 이상적인 캐패시턴스이다. 위상각이 90°에 가까울 수록 더 높은 전하이동저항을 갖게 되고 박막의 내식성이 더 우수한 것을 나타낸다<sup>12)</sup>. 실험 결과에서 Zn-Mg 박막의 Mg 함량이 증가할수록 위상각의 마루가 점차적으로 40° 부근에서 60°로 증가한다. 박막내의 결합에 의해 전하의 이동이 용이할수록 비이상적인 캐패시턴스의 거동을 보이며 90°에서 멀어지게 되기 때문에<sup>13)</sup>, 박막의 Mg 함량이 증가할수록 박막의 내식성이 더 우수해 지는 것으로 판단된다. Mg 함량이 5.1 wt.% 인 박막은 다른 결과와 다르게 넓은 마루를 갖는다. 표 1에서 각 CPE의  $Y_0$  값이 Mg 함량 5.1 wt.%에서 상대적으로 큰 값들을 가지며, 이 때문에 각 CPE에서 전류 세기의 증가로 위상각이 구분되어 나타나기 때문이다<sup>14,15)</sup>. Zn-Mg 박막의 Mg 함량이 증가함에 따라 더 높은 전하이동저항과 90°에 가까운 위상각을 갖는 이유는 표면의 입자 크기의 증가로 인한 부식반응이 발생하는 표면적의 감소<sup>16)</sup>와 우수한 내식성을 나타내는  $\text{MgZn}_2$  상과  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  상의 형성으로 높은 전하이동저항을 갖게 되기 때문이다.

Table. 1. Impedance spectroscopy parameters fitted by equivalent circuit.

Coating composition (wt.%)	$R_c(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_c$		$R_p(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_{dl}$		$R_{ct}(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
		$Y_{0,c}(\text{S}\cdot\text{sec}^n/\text{cm}^2)$	$n_c$		$Y_{0,dl}(\text{S}\cdot\text{sec}^n/\text{cm}^2)$	$n_{dl}$	
Zn-5.1Mg	7.714	0.0075	0.6633	86.7	0.0098	0.7878	162.1
Zn-8.9Mg	7.989	0.0026	0.7456	126.8	0.0063	0.5577	246.3
Zn-10.5Mg	7.273	0.0015	0.7740	67.2	0.0018	0.1918	445.5
Zn-15.5Mg	7.772	0.0009	0.7777	389.8	0.0022	0.2992	558.8

## 4. 결 론

본 연구에서는 다양한 Mg 함량을 가지는 Zn-Mg 박막을 비대칭 마그네트론 스퍼터링 공정을 활용하여 냉연강판에 합성하였다. FE-SEM과 XRD 분석을 통해 Zn-Mg 박막의 Mg 함량이 증가할수록 입자들의 크기 증가 및 합금상 형성을 확인하였으며, 특히, 박막의 Mg 함량이 10.5wt.% 이상으로 증가하면 MgZn<sub>2</sub> 상이 형성 되는 것을 확인하였다. EIS 분석 결과 Zn-Mg 박막의 Mg 함량이 증가에 따라 전하이동저항이 증가하고 위상각이 90°에 가까워졌으며, 이를 통해 Zn-Mg 박막의 Mg 함량의 증가에 따라 박막의 내식성이 향상 되는 경향성을 도출하였다. 이는 박막의 Mg 함량이 증가에 따른 우수한 내식성의 합금상 형성과 입자 크기의 증가에 의한 부식반응이 발생하는 표면적의 감소로 인해 전하이동저항이 증가하는 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부의 WPM (World premier Materials) 사업을 수행하는 스마트 강판소재 사업단의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

## References

1. N. C. Hosking, M. A. Strom, P. H. Shipway, C. D. Rudd, *Corrosion Science*, 49 (2007) 3669.
2. T. Prosek, D. Persson, J. Stouilil, D. Tehierry, *Corrosion Science*, 86 (2014) 231.
3. P. Volovitch, C. Allely, K. Ogle, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1251.
4. M. Mahdavian, M. M. Attar, *Corrosion Science*, 48 (2006) 4152.
5. G. W. Walter, *Corrosion Science*, 32 (1991) 1041.
6. H. Euchner, ph.D. Thesis, Institute of Theoretical and Applied Physics, University of Stuttgart, (2011).
7. M. H. Lee, I. B, Y. J. Kwak, K. M. M, *Current Applied Physics*, 12 (2012) S2.
8. K. Schluter, C. Zamponi, N. Hort, K. U. Kainer, E. Quandt, *Corrosion science*, 63 (2012) 234.
9. K. R. Sriraman, S. Brahimi, J. A. Szpunar, J. H. Osborne, S. Yue, *Electrochimica Acta*, 105 (2013) 314.
10. V. K. W. Grips, V. E. Selvi, H. C. Barshilia, K. S. Rajam, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 3461.
11. E. Diler, S. Rioual, B. Lescop, D. Thierry, B. Rouvellou, *Corrosion Science*, 65 (2012) 178.
12. C. Yao, Z. Wang, S. L. Tay, T. Zhu, W. Gao, *Journal of Alloys and Compounds*, 602 (2014) 101.
13. M. A. Raj, S. B. Revin, S. A. John, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 87 (2011) 353.
14. J. Zhang, W. Zhang, C. Yan, K. Du, F. Wang, *Electrochimica Acta*, 55 (2009) 560.
15. M. G. Olivier, M. Poelman, M. Demuynck, J. P. Petitjean, *Progress in Organic Coatings*, 52 (2005) 263.
16. M. Yano, S. Suzuki, M. Miyayama, M. Ohgaki, *Nanomaterials*, 3 (2012) 204.