

〈 연구논문 〉

질소이온주입에 의한 AI 합금의 조직변화 및 내식성 향상에 관한 연구

엄기원 · 윤주선 · 한전건 · 연운모*

성균관대학교 금속공학과
*수원전문대학교 용접기술과
(1995년 5월 15일 접수)

The Study on the Micro Structure Change and Corrosion Resistance Improvement of Al Alloy by Nitrogen Ion Implantation

Khey W. Urm, Joo S. Yoon, Jeon G. Han and Yun M. Yeon*

Department of Metallurgical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 400-746, Korea

*Suwon Industrial College

(Received May 15, 1995)

요 약— 고에너지(50~200 keV)로 가속된 이온을 모재표면에 물리적으로 투입함으로써 표면의 조성 및 조직을 변화시키는 공정인 이온주입기술을 이용하여 경량고강도소재로 각광받고 있는 AI2218 합금의 내식성 향상을 연구하였다. 질소이온주입은 DuoPIGatron 이온원을 사용하여 가속전압 100 keV, 조사량 1×10^{17} ions/cm²~ 5×10^{17} ions/cm²의 조건으로 행하였으며 AI 합금의 열화를 방지하기 위하여 시편온도를 60℃ 이하로 유지하였다. 질소이온 주입제의 내식성 평가를 위하여 3.5% NaCl 용액에서 양극분극시험 및 5% NaCl 용액에서 염수분무시험을 행하였다. Auger Electron Spectroscopy와 Transmission Electron Microscopy을 이용하여 표면의 질화물형성 여부를 조사하였으며, Scanning Electron Microscopy을 이용하여 부식된 표면을 관찰하였다. AI2218 합금에 질소이온을 주입한 결과 표면에 미세한 AlN 석출물을 형성하였으며 이러한 질화물형성에 의해 공식(pitting) 발생을 억제하고 부식전류밀도를 감소시켜 내식성이 향상되었다.

Abstract—The micro structure change and corrosion behavior of nitrogen implanted AI2218 aluminium alloy has been investigated. Nitrogen implantation was carried out by using Duo-PIGatron ion source at an accelerating energy of 100 keV to total dose of 1×10^{17} ions/cm² and 5×10^{17} ions/cm² with current density of 40 μ A/cm². The temperature of substrate was maintained below 60℃ during implantation. The structure change of implanted layer was analyzed by AES and TEM and the corrosion behavior was evaluated by anodic polarization test in 3.5% NaCl solution and salt spray test in 5% NaCl solution. Nitrogen implantation produced fine precipitates of aluminium nitride and fairly reduced corrosion rate as well as enhanced corrosion potential. The improvement of corrosion resistance becomes effective with increasing total nitrogen ion dose. The enhancement of corrosion resistance was observed to be closely associated with AlN formation as well as irradiation damage which promotes passivation and higher pitting potential.

1. 서 론

AI 합금은 경량고강도 소재로서 우주, 항공용 및 자동차 부품과 더불어 반도체용 소재로 활용되고 있으며, AI 합금의 내마모성 및 내식성 향상을 위한 표면

처리 공정으로 PVD 코팅 및 양극 산화법이 주류를 이루고 있다. 그러나 AI 합금의 경우 석출경화를 위한 시효 온도가 200℃ 미만의 저온이며 전자제품용 부품의 경우 정밀한 치수공차 제어로 인해 높은 온도를 요하는 PVD 코팅이나 표면정밀도 변화가 심한 양극산

화법 등의 경우 그 응용에 한계가 있다. 이에 반해 이온 주입 기술은 고에너지(50~200 keV)로 가속된 이온을 모재표면에 물리적으로 투입하므로써 표면의 조성 및 조직을 임의로 조절할 수 있는 공정으로, 고진공 및 200 °C 이하의 저온에서 치수변화없이 표면의 물성만을 변화시킬 수 있는 특성으로 인해 초정밀 부품의 내마모성 및 내식성 향상을 위한 표면처리 기술로써 활발히 연구되고 있다[1-3].

이온 주입에 의해 침투된 이온은 소재표면에 이온의 크기에 따라 치환형 또는 침입형 격자 위치에 정지하면서 다양한 조성의 화합물을 형성한다. 이러한 화합물은 준안정상으로 일반적으로 알려진 고용체 합금 형성법칙인 Hume-Rothery 법칙과는 다른, 보다 광범위한 조건에서 이루어진다[4, 5]. 이러한 고용체 형성 기구는 크게 충돌이론(replacement collision theory)과 열혼합이론(thermal spike by collision cascade) 두 가지로 대별되는데 주입된 이온이 모재원자와의 충돌에 의해 모재원자 자리를 차지하거나 연쇄 충돌시 국부적으로 약 10~11 sec 이내의 순간에 1000 K의 온도 상승 후 냉각하는 동안 이온과 원자의 열적혼합이 일어나 고용체 합금이 형성된다고 보고되고 있다[6, 7]. 이상과 같은 조직변화를 통해 내식성 향상을 위한 이온 주입기술에 관한 연구로 Cr, Pd, Ti, Te 등 귀한 금속 이온주입을 통한 표면 부식전위를 향상시키거나 질소 이온주입을 통하여 M_nN_x 화합물을 형성시켜 내식성을 향상시키는 연구 등이 진행되고 있다[8, 12]. 그러나 현재까지의 연구는 Fe계 합금 및 생체재료용 Ti-6Al-4V 합금 등에 주로 집중되어 왔으며 Al계 합금에 관한 연구는 거의 보고된 바 없다[1-3].

따라서 본 연구에서는 VTR head drum용 Al 소재인 Al2218 합금에 조사량을 변화시키며 질소이온을 주입하여 이온주입에 따른 미세조직 변화 및 내식성 변화 거동에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 현재 video head drum 소재로 사용하고 있는 Al2218 합금을 사용하였으며 화학적 조성은 Table 1과 같다. 본 합금의 열처리에는 Al 합금 모재를 균질화 및 연화처리 후 지름 60 mm, 두께 15 mm의 disc 형태로 절단한 후 1차 냉간단조, 열처리 및 2차

Table 1. Chemical composition of Al2218 alloy in weight percent

Element	Cu	Ni	Mg	Al
wt. (%)	4	2	1.5	balance

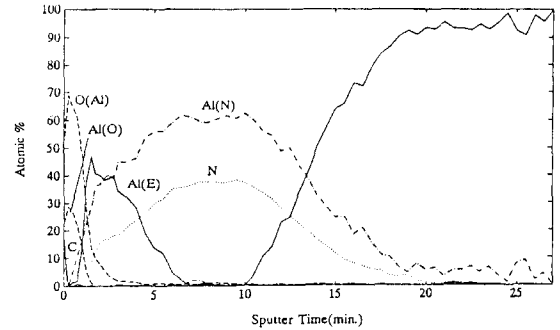


Fig. 1. AES depth profile of N⁺ implanted Al2218 at 300 °K (100 keV, 11 μm/cm², 5 × 10¹⁷ ions/cm², sputtering rate: 240 Å/min).

냉간단조하여 T6 처리하여 최종적으로 지름 50 mm, 두께 10 mm의 시편을 정밀 가공연마한 후 질소이온 주입을 행하였으며 acetone을 이용하여 초음파 세척한 후 건조시킨 시편을 진공하에서 가속전압 100 keV, 1 × 10¹⁷ ions/cm²~5 × 10¹⁷ ions/cm²의 조사량으로 질소 이온을 주입하였다.

이온주입된 시편의 표면농도분포와 AlN의 형성거동분석을 위하여 AES분석과 투과전자현미경법(TEM)을 행하였는데 AES분석은 330 K 온도하에서 100 keV, 11 μA/cm², 5 × 10¹⁷ ions/cm²의 조건으로 이온주입한 시편을 Ep 5 keV, Ip 0.0239 μA의 조건으로 행하였고, 투과전자현미경(TEM)은 33% 나이탈(메탄올 + 40% 질산) 용액으로 twin jet thinning하여 준비된 시편을 -23 °C에서 가속전압 120 keV로 관찰하였다. 질소이온주입재의 내식성 평가를 위하여 양극분극실험 및 염수분무실험을 행하였다. 양극분극실험은 30분간 Ar 가스로 탈기한 3.5% NaCl 용액에서 Ag/AgCl 보조전극을 이용하여 30 °C의 일정온도에서 scan speed 40 mV/min으로 행하였으며, 염수분무 시험은 ASTM 표준방법에 따라 5% NaCl 용액에서 48시간 행하였다(35 °C). 그리고 시편 표면의 부식거동 관찰을 위해 부식실험한 시편표면을 질소이온주입 조사량에 따라 주

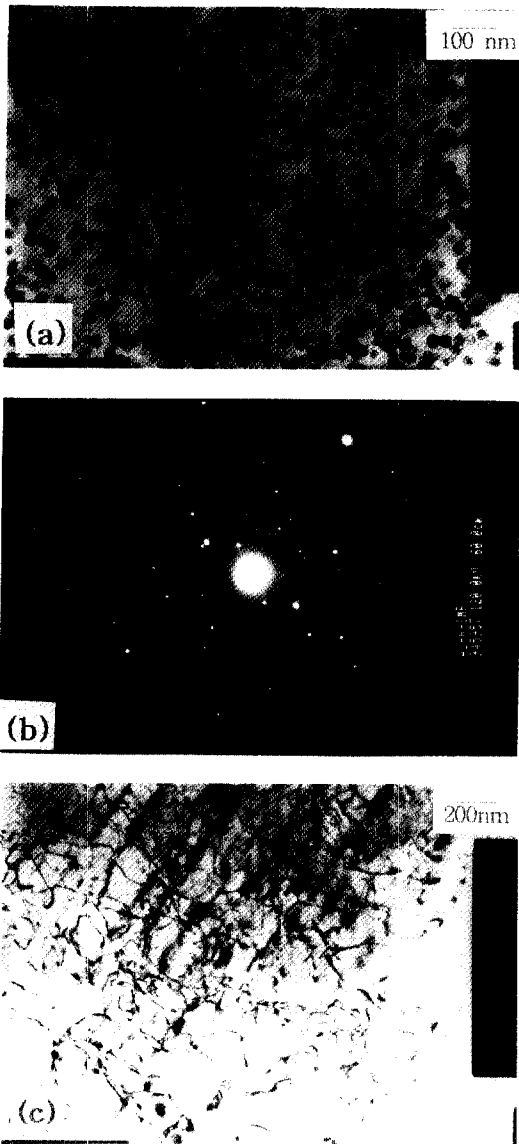


Photo 1. TEM image and diffraction pattern for surface of nitrogen ion implanted Al2218 (diffraction energy 120 keV). (a) Fine precipitates of aluminium nitride formation, (b) Diffraction pattern, (c) Dislocation structure.

사진자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Al 합금에 질소이온을 5×10^{17} ions/cm² 주입한 시편의 AES분석을 통해 깊이에 따른 농도분포

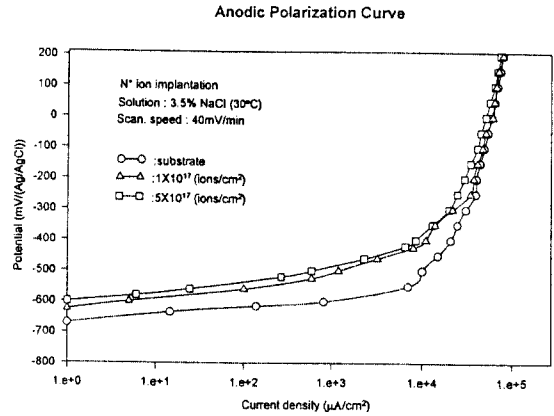


Fig. 2. Anodic polarization curves of substrate (Al 2218) and N⁺ implanted Al2218 (1×10^{17} , 5×10^{17} ions/cm²).

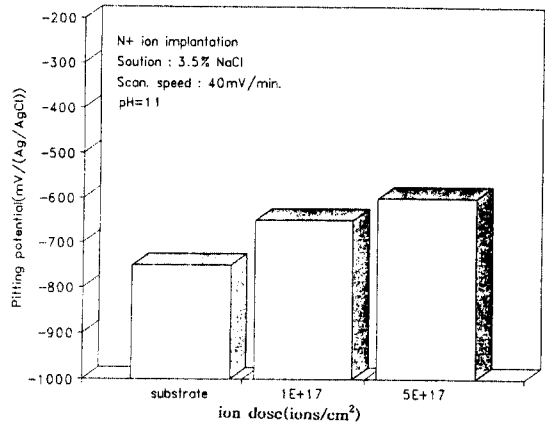


Fig. 3. Pitting potential of substrate (Al2218) and N⁺ implanted Al2218 (1×10^{17} , 5×10^{17} ions/cm²) in 3.5% NaCl solution.

곡선을 나타낸 것으로, 이는 Ar 가스로 SiO₂를 같은 에너지로 sputtering할 때 그 sputtering rate가 160Å/min임을 감안하여 이를 기준으로 Al의 number density(6.023)와 Al의 sputtering yield(4.09), 또한 SiO₂의 number density(7.222)와 SiO₂의 sputtering yield(3.28)를 감안하여 Al의 sputtering rate인 239Å/min를 구하였고 이를 바탕으로 시편내부의 질소농도 분포는 약 1900Å의 깊이에서 최고점을 나타내는 Gaussian분포를 보여주고 있음을 알 수 있으며, 최대 농도는 약 40 at%까지 분포되었음을 알 수 있었다. 한편 AES분석시 AlN 및 O의 에너지 분석결과 약 200Å 깊이까지 Al 산화층이 형성되었으며 이는 이온주입시 진공내의 잔

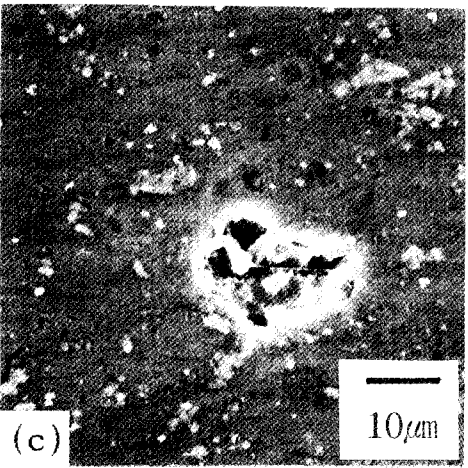
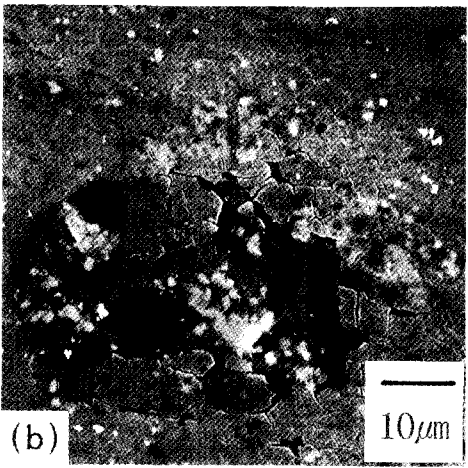
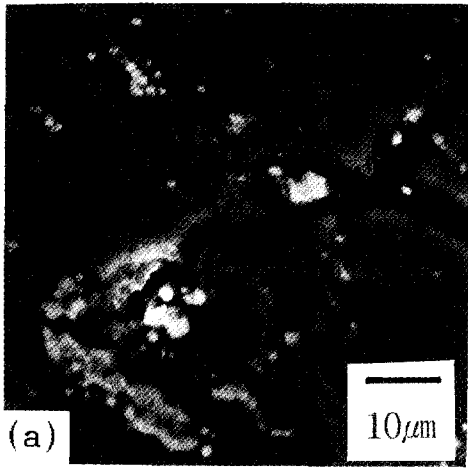


Photo 2. SEM surface morphology of N⁻ implanted Al2218 alloy after anodic polarization test. (a) Substrate, (b) 1 × 10¹⁷ ions/cm², (c) 5 × 10¹⁷ ions/cm².

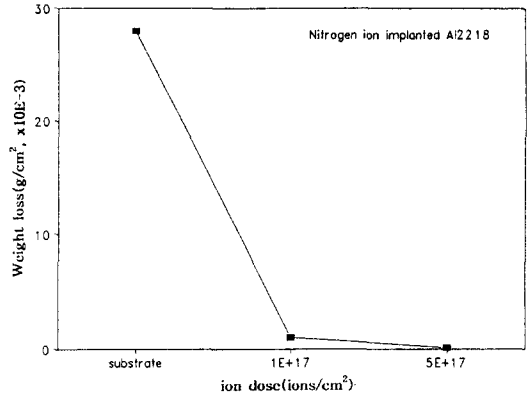


Fig. 4. Weight loss after salt spray test of substrate (Al2218) and N⁻ implanted Al2218 (1 × 10¹⁷, 5 × 10¹⁷ ions/cm²) in 5% NaCl solution (48 hr).

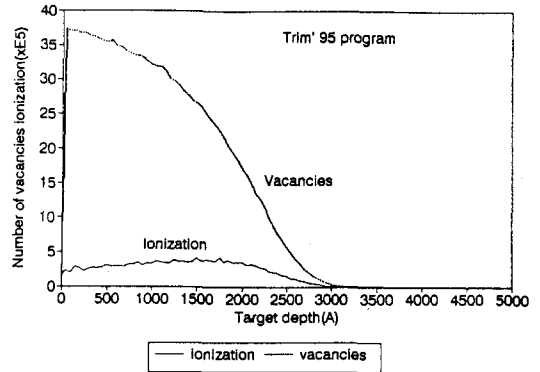


Fig. 5. The formation of vacancies and ionized atoms simulated by Trim'95.

류산소가 이온빔조사에 의해 활성화된 표면의 Al과 반응하여 시편내부로 인입된 것으로 약 30 at%의 농도분포를 나타내고 있다. 한편 Al은 표면부근에서는 금속 Al 형태로 존재하는 반면 깊이가 증가할 수록 AlN 질화물의 형태로 존재함을 알 수 있다. Photo 1은 이온주입층을 cross section TEM분석한 결과 및 전자회절 결과를 나타낸 것으로 질소이온 주입한 Al 합금 표면으로부터 2000 Å 깊이 부근의 내부조직의 경우 Photo 1(a)에 나타난 바와 같이 미세한 석출물이 관찰되었으며 전자회절점 분석결과 Photo 1(b)와 같이 질화물과 같은 화합물에서 나타나는 ring pattern이 나타나고 있으며 격자상수 분석으로부터 AlN이 형성되었음을 확인하였다. 이러한 화합물 형성과 더불어 이온

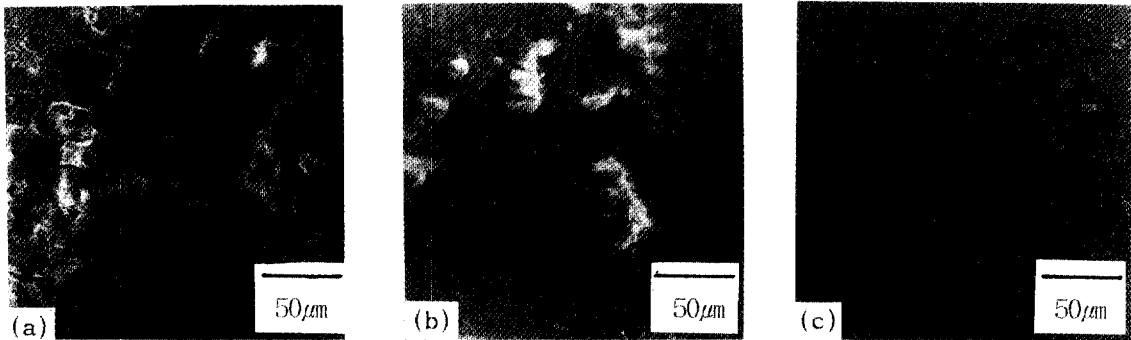


Photo 3. SEM surface morphology of N implanted Al2218 alloy after salt spray test. (a) Substrate, (b) 1×10^{17} ions/cm², (c) 5×10^{17} ions/cm².

범조사에 의한 격자손상에 의해 상당한 전위가 형성되었음을 관찰하였다(Photo 1(c)).

Fig. 2는 3.5% NaCl 용액(30 ℃, pH 6.5)에서 소지 Al 합금 및 질소이온주입체의 양극분극거동을 보여주는 것으로 질소이온을 주입하지 않은 Al 합금의 경우는 양극분극이 진행됨에 따라 급격히 부식전류밀도가 증가하다가 -550 mV 이상 증가되면 이러한 증가는 둔화되는 현상을 나타내었다. 반면, 질소이온주입된 Al 합금의 경우는 전반적으로 부식전류밀도가 감소하였으며 부식전위(E_{corr})도 더 귀한 방향으로 이동하였다. 이와같이 부식전류밀도가 감소하는 경향은 질소이온조사량이 많은 5×10^{17} ions/cm²의 경우가 더욱 현저하였다. 이러한 이온주입에 따른 표면 부식거동 변화를 관찰하기 위하여 양극분극시험 중 급격한 부식전류밀도 증가가 일어나는 -550 mV에서 부식전류인가를 중단하고 Al 소지 합금 및 이온주입시편의 표면부식형상을 SEM 관찰한 결과 Photo 2에 보여진 바와 같이 Al 소지 합금은 공식(pitting)의 생성 뿐 아니라 그 주위에서도 입계부식 등에 의해 넓게 부식되었음을 알 수 있다. 이러한 공식은 aggressive 이온인 Cl⁻ 때문에 생기는 국부부식으로 이 경우 전 전위영역에서 양극전류밀도가 증가하며 특히 E_{pu} 에서 양극전류밀도가 현저히 증가하는 현상이다[13]. 그러나 질소이온을 1×10^{17} ions/cm²로 주입한 경우에는 Photo 2(b)에 나타내듯이 결함(pin-hole) 부분에서 공식이 관찰되었으나, 이는 부식이 질화물 형성으로 인하여 더이상 전파되지 않는 밀폐형 공식이 생성되었으며, 이온주입량이 5×10^{17} ions/cm²로 증가된 경우에는 Photo 2(c)에

서 나타내듯이 공식의 크기가 $15 \mu\text{m}$ 정도 감소하였으며, 그 수도 감소하였다. 이처럼 질소이온주입된 Al 합금의 경우 이온조사량이 증가됨에 따라 부식공의 생성이 억제되었으며, 알칼리성 3.5% NaCl 용액(pH 11)에서 양극분극시험 후 공식전위(pitting potential)를 비교측정한 결과 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Al 합금의 공식전위(Pitting potential)에 비해 질소이온을 주입한 Al 합금의 경우는 공식전위가 귀한 방향으로 증가하였다.

한편 이들에 대한 염수분무 시험 후 부식감량을 측정한 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 질소이온을 주입하지 않은 Al 합금의 경우에 비해 질소이온을 1×10^{17} ions/cm² 주입한 경우 부식감량이 1/10 이하로 감소하였고 5×10^{17} ions/cm²인 경우는 부식에 의한 질량감소가 관찰되지 않았다. 소지 Al 합금과 질소이온 주입한 Al 합금의 염수분무 시험(48 hr) 후 각 시편의 표면상태를 Photo 3에 나타내었는데 소지 Al 합금은 Photo 3(a)에 나타내듯이 표면에 부식된 곳이 많이 관찰되었으나 질소이온을 주입한 경우 Photo 3(b)에 나타내듯이 부식된 곳이 적었고 특히 5×10^{17} ions/cm²의 경우는 Photo 3(c)에 나타내듯이 부식된 곳이 거의 관찰되지 않았다.

이상의 부식실험결과들로부터 관찰된 바와 같이 질소이온주입에 의한 Al2218 합금의 부식전위 및 공식전위 상승과 내식성 향상은 이온주입층의 조직분석결과(Photo 1)에서 관찰된 바와 같이 질소이온주입시 Al산화물 및 질화물 형성과 더불어 상당한 공공 및 전위생성에 의한 결과로 판단된다[14, 15]. 고에너지의

이온주입시 소재 표면으로 침투되는 이온은 소재원자와 충돌하여 상당한 원자의 이동을 유발함으로써 Fig. 5의 Trim '95 computer simulation 결과에 나타난 바와 같이 소재 표면에 다량의 공공을 생성함과 더불어 전위를 생성하게 되며 동시에 소지금속 원자를 이온화하게 되어 주변의 산소 및 주입된 질소와의 반응성이 향상됨으로써 산화물 및 질화물의 형성이 촉진된다. 이러한 화합물의 형성은 이온주입된 표면의 부식전위를 향상시키게 되며 또한 부식전위 인가시 결합발생 등에 의한 표면활성화에 의해 안정한 부동태 피막을 촉진하게 됨으로써 부식전류를 감소시킴과 동시에 공식전위를 향상시킴으로써 AI 합금의 내식성 향상에 기여하게 되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Al2218 합금을 대상으로 질소이온 주입하여 미세구조 분석 및 내식성 평가를 위한 양극분극시험과 염수 분무 시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Al2218 합금에 5×10^{17} ions/cm²의 조사량으로 질소이온을 주입했을 경우 표면에 30 at%의 Al산화물과 금속 Al 그리고 약 700~3000Å 깊이까지 AlN 화합물이 형성되었다. 그리고 TEM분석 결과 질소이온 주입한 AI 합금표면으로부터 2000Å 깊이부근의 내부조직의 경우 AlN 석출물이 관찰되었으며 이러한 화합물형성과 더불어 이온빔조사에 의한 격자손상에 의해 상당한 전위가 형성되었음이 관찰되었다.

(2) 3.5% NaCl 용액에서 부식전위는 귀한 방향으로 이동하였고 부식전위의 향상 폭은 이온조사량이 많아질수록 증가하는 경향을 나타내었다.

(3) 5% NaCl 용액에서의 염수분무시험결과, 질소이온주입된 Al2218 합금의 경우, 모재에 비해 부식감량이 1/10 이하로 감소하였으며 특히 이온조사량 5×10^{17} ions/cm²인 경우 부식에 의한 질량감소가 거의 관찰되지 않아 이온조사량이 증가됨에 따라 부식감량이 감소되는 경향을 나타내었다.

(4) 질소이온주입에 의해 Al2218 합금의 내식성이 크게 향상되었으며 이는 질소이온주입시 AI 산화물 및 질화물 형성과 더불어 상당한 공공 및 전위생성에 의한 결과로 판단되며, 이러한 화합물의 형성은 이온

주입된 표면의 부식전위를 향상시키고 또한 부식전위 인가시 결합발생 등에 의한 표면활성화에 의해 안정한 부동태 피막을 촉진하게 됨으로써 부식전류 감소와 동시에 공식전위를 향상시키고 AI 합금의 내식성 향상에 기여하게 되는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 추진되었으므로 이에 감사드리며 이온주입에 도움을 주신 원자력연구소측에도 감사의 말을 올립니다.

참고문헌

1. T. Varjoranta, J. Hirvonen and A. Anttila, *Thin Solid Films* **75**, 241 (1981).
2. S. Fayeulle and D. Treheux, *Nucl. Inst. Meth.* **B19/20**, 216 (1987).
3. H. Dimigen, K. Kobs, R. Leuteneker, H. Russel and P. Eichinger, *Mat. Sci. Eng.* **69**, 181 (1985).
4. D. K. Sood, *Phys. Lett.* **68A**, 469 (1978).
5. A. R. Miedema, F. R. Deboer and P. F. Chatel, *J. of Phys. F., Metal Phys.* **31**, 558 (1973).
6. D. K. Brice, *Application of ion beam to materials*, edited by G. Carter, J. S. Colligon and W. A. Grant, *Inst. of Phys. (London, 1976)*, p. 334.
7. J. A. Borders and J. M. Poate, *Phys. Rev.* **B13**, 969 (1976).
8. K. Terashima and K. Matsusaka, *表面技術* **43(12)**, 1103 (1992).
9. M. L. Swanson, M. L. Howe, J. A. Jackman, T. E. Jackman, K. Griffiths and A. F. Quenneville, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B7(8)**, 85 (1985).
10. C. A. Dossantos, M. Behan and J. P. Desouza, *Nucl. Instrum. Meth.* **209(210)**, 907 (1983).
11. K. Hohmuth, B. Ruchenbach, K. Kolitsch and E. Richter, *Nucl. Instrum. Meth.* **209(210)**, 259 (1983).
12. J. L. Witton, G. T. Ewan and M. M. Ferguson, *Mater. Sci.* **69**, 111 (1985).
13. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, p. 198-213.
14. 高橋勝緒, *金屬表面技術* **139(10)**, 579 (1992).
15. 高橋勝緒, *表面技術* **43(12)**, 1114 (1992).