

졸-겔법에 의한 유·무기 TiO₂-SiO₂ 혼성(Hybrid)코팅재료의 제조 및 부식 특성 평가

노 정 준¹ · 맹 완 영^{2,†}

¹충청남도 천안시 병천면 충절로 330-708, 한국기술교육대학교 신소재공학과

²대전광역시 유성구 대덕대로 305-353, 한국원자력연구원 원자력재료개발부

(2015년 1월 30일 접수, 2015년 4월 28일 수정, 2015년 4월 29일 채택)

Preparation of TiO₂-SiO₂ Organic-Inorganic Hybrid Coating Material by Sol-gel Method and Evaluation of Corrosion Characteristics

J. J. Noh¹, and W. Y. Maeng^{2,†}

¹Department of Material Engineering, Korea University of Technology and Education
330-708 Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Choeran, Korea

²Department of Nuclear Material, Korea Atomic Energy Research Institute,
305-353 Daedeok-daero, Yuseong, Daejeon, Korea

(Received January 30, 2015; Revised April 28, 2015; Accepted April 29, 2015)

Single TiO₂ coating prepared by sol-gel process usually experiences cracks in coating layer. In order to prevent cracks, an inorganic-organic hybrid TiO₂-SiO₂ coating was synthesized by combining precursors with an organic functional group. Five different coatings with various ratios of (1:8, 1:4, 1:1, 1:0.25 and 1:0.125) titanium alkoxide (TBOT, Tetrabutylorthotitanate) to organo-alkoxysilane (MAPTS, γ -Methacryloxy propyltrimethoxysilane) on carbon steel substrate were made by sol-gel dip coating. The prepared coatings were analyzed to study the coating properties (surface crack, thickness, composition) by scanning electron microscope (SEM), focused ion beam (FIB), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were also performed to evaluate the corrosion characteristics of the coatings. Crack free TiO₂-SiO₂ hybrid coatings were prepared with the optimization of the ratio of TBOT to MAPTS. The corrosion rates were significantly decreased in the coatings for the optimized precursor ratio without cracks.

Keywords : TiO₂, SiO₂, Sol-Gel, Dip-coating, Inorganic-Organic Hybrid Material

1. 서 론

졸-겔 공정은 금속 알콕사이드 (alkoxide, M(OR)_n, M: 금속원자, OR: 알콕사이드 그룹)의 가수분해 및 축합반응을 이용해서 비교적 저온에서 세라믹을 제조하는 공정으로, 낮은 온도에서 반응시킴으로 열에 약한 유기 고분자의 변성을 막을 수 있을 뿐 만 아니라, 다 성분계의 세라믹 제조에 있어서도 액상 상태에서 혼합됨에 따라 높은 화학적 균일성을 가질 수 있는 장점이 있다. 이와 같은 장점을 가진 반면, 코팅 후 건조과정에서 사용된 물과 용매가 휘발되면서 발생하는 모세관 압력 및 수축으로 인해 일정두께(약 1 μ m)

이상 코팅 시 표면 균열이 발생한다. 이러한 균열을 방지하는 방법으로는 초임계 건조법, 냉동건조법, 계면활성제를 첨가하는 방법 등이 있으나 근원적으로 균열을 방지하기에는 미흡하다. 최근 졸-겔 합성 기술을 이용하여 무기 세라믹 재료와 유연성을 갖는 유기 고분자 재료를 혼성한 유무기 혼성(hybrid) 재료를 합성하여 상기의 문제점을 해결하고자 하는 연구가 수행 중이다¹⁻⁴⁾.

이러한 유·무기 혼성 합성 방법은 전구체 알콕사이드 종류, 합성방법, 촉매의 종류, 경화 방법 등에 따라 여러 가지가 있다. 유기분자 (vinyl, epoxy, acrylic 등)의 반응특성에 따라 다양한 유기 망목구조를 형성할 수 있으며 졸-겔 반응을 통해 유기 올리고머 (oligomer)를 형성한 후, 나노 입자들의 유기관능기를 가교하는 경화과정을 통해 유·무기

[†] Corresponding author: wymaeng@kaeri.re.kr

혼성 재료를 제조할 수 있다. 유무기 혼성 재료는 유무기 구조, 유무기 간의 공유결합 정도에 따라 탄성체에서 고강성 소재에 이르기까지 다양하게 얻어진다. 졸 제조 시 분산상의 크기가 일반적으로 나노미터(nm) 수준이거나 분자 레벨이므로, 구성조직이 미세한 균일조직을 얻을 수 있다. 따라서 다양한 성능을 갖는 내마모성 하드코팅, 유리표면의 기능성 코팅, 정전기 방지 코팅, 기체 차단성 코팅 및 금속의 내식성 코팅에 폭넓게 개발되고 있다⁵⁻⁸⁾.

유무기 혼성 재료를 제조하는데 있어서 유·무기 실리콘(Si) 혼성 산화물 코팅재료 제조에 대한 연구가 많이 진행되고 있으나, Ti-Si 복합 혼성 코팅재료의 대한 연구는 미흡하다. 따라서 본 연구에서는 단일 조성 TiO₂ 코팅의 단점을 보완하고, 코팅특성을 향상시키기 위해 티타늄 알콕사이드인 TBOT (Ti(OBu)₄, tetrabutylorthotitanate)와 기계적 물성, 내수성, 내화학성이 좋을 뿐만 아니라 열 또는 UV에 의해 쉽게 유기 망목구조를 형성할 수 있는 유기 실리콘 알콕사이

드 MAPTS (γ -methacryloxy propyltrimethoxysilane)를 1:8, 1:4, 1:1, 1:0.25, 1:0.125 비율로 총 5 종류의 Ti-Si 혼성코팅을 제조하고 두 물질 사이의 합성비율에 따른 코팅 물성의 변화를 분석하고자 하였다. 그리고 전기화학적 부식속도 평가를 통해 제조된 코팅시편의 부식 저항성을 평가하였다.

2. 시약 및 시험 방법

2.1 시약

유무기 혼성 코팅제를 제조하기 위해 전구체로는 TBOT (분자량:340.32g/mol, Sigma Aldrich)와 유기관능기가 포함되어있는 MAPTS (분자량: 248.35 g/mol, Sigma Aldrich)을 사용하였다. 용매로는 순도 99.9% 에탄올 (분자량: 46.07 g/mol, Merck)을 사용하였고, 촉매로는 염산 (분자량: 36.5 g/mol, Showa)을 사용하였다. 또한 내부식

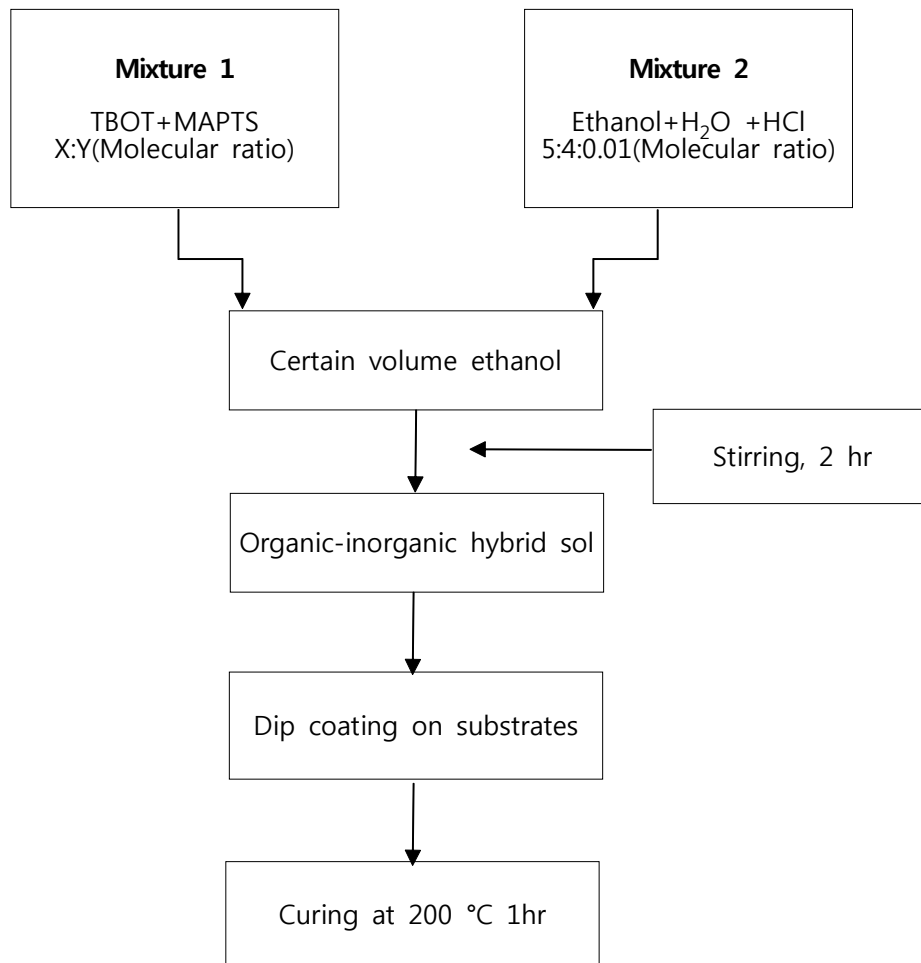


Fig. 1. Schematic procedure of the hybrid coating by sol-gel method.

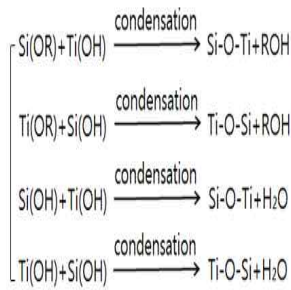


Fig. 2. Mechanism of sol-gel reaction.

성을 평가하기 위해 붕소 10,000ppm 농도의 전해액을 제조하는데 붕산 (분자량: 61.84 g/mol, Tomiyama)을 사용하였다.

2.2 졸-겔 법에 의한 유무기 혼성 졸의 합성 및 코팅 방법

졸-겔 법을 이용한 혼성 코팅제의 합성과정과 메커니즘을 Fig. 1와 Fig. 2에 나타내었다. 혼합용액 1 (mixture 1)의 제조는 Table 1에 나타난 비율에 맞춰 티타늄 알콕사이드 TBOT와 유기관능기가 포함되어있는 MAPTS를 30 ml의 에탄올에 넣어 1시간 교반시켜 주었다.

그리고 혼합용액 2 (mixture 2)는 증류수와 에탄올, 염산을 4:5:0.01의 몰 비율로 제조하였다. 제조된 두 개의 혼합용액을 70 ml 에탄올에 동시에 한 방울씩 첨가하여 2시간 교반시켜 유무기 혼성 졸을 합성하였다. 본 연구에서는 TBOT만을 이용한 단일 TiO_2 졸과 TBOT, MAPTS의 합성비율을 1:8, 1:4, 1:1, 1:0.25, 1:0.125로 총 5 종류의 유무기 혼성 졸을 합성하였다. 혼합용액 1의 경우, TBOT 0.01몰에 대한 상대비율로 MAPTS의 농도를 결정하였고, 혼합용액 2의 경우는 증류수 0.01몰에 대한 상대비율로 첨가제 농도를 결정하였다.

각 조건별로 합성된 졸을 두께 1mm의 20 mm × 5 mm 크기로 절단한 탄소강 (SA106 Gr.B) 시편에 코팅하였다. 가공에 의한 표면 영향을 배제하기 위해 입도 #100에서 #2000까지의 연마지를 사용하여 표면을 연마하였으며,

1.0 μm 의 알루미나 (Al_2O_3) 분말을 사용하여 정밀연마 하였다. 코팅 전 시편의 잔류 유기물 및 불순물 제거를 위해 에탄올 용액에서 10분간 초음파 세척 하였다. 코팅방법은 침지코팅 (dip-coating)을 이용하여 15분간 혼성 졸에 침지하였으며 dip-coater의 하강-상승속도는 4.0 mm/sec로 하였다. 코팅된 시편은 50°C에서 15분간 건조시켰으며, 이 과정을 3회 반복하여 코팅하였다. 코팅이 완료된 시편은 200 °C에서 1 시간 가열경화 하였다.

2.3 코팅 특성 분석

1) 코팅 구조 분석

Table 1에 명시된 TBOT 와 MAPTS 의 배합비율로 제조된 6종류의 졸을 탄소강 시편에 dip-coating method을 이용하여 코팅하였다. 코팅 후 배합비율에 따른 유무기 혼성 코팅층의 표면 균열 유·무, 코팅층의 단면 구조 및 두께를 분석하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, FEI사) 및 Focused Ion Beam (FIB)을 이용하였다. 또한 코팅층의 원자간 결합 (Si-O-Si, Ti-O-Ti, Si-O-Ti) 유·무를 확인하기 위해 Bruker optic GmbH사의 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)의 attenuated total reflectance (ATR) 모드를 사용하였다.

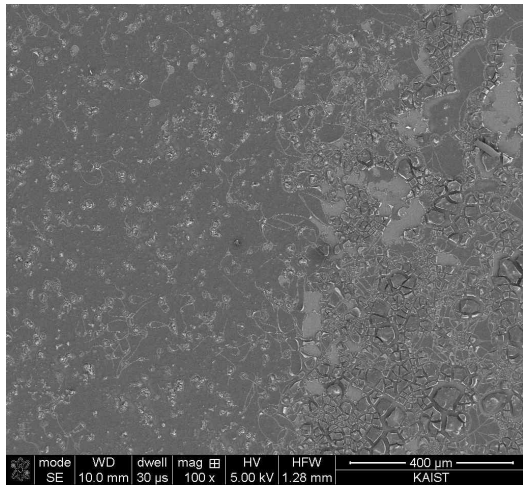
2) 내부식성 평가

코팅제에 의한 시편의 내부식성을 평가하기 위해 동 전위 분극 시험 (potentiodynamic test)과 전기화학적 임피던스 분광법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 수행하였다. 시험 장비는 GAMRY 사의 Reference 600™ 장비를 사용하였으며, 기준전극 (Ag/AgCl 1M KCl)과 고밀도 탄소봉을 보조전극으로, 코팅된 탄소강을 작업전극으로 구성된 3전극 시스템을 사용하였다.

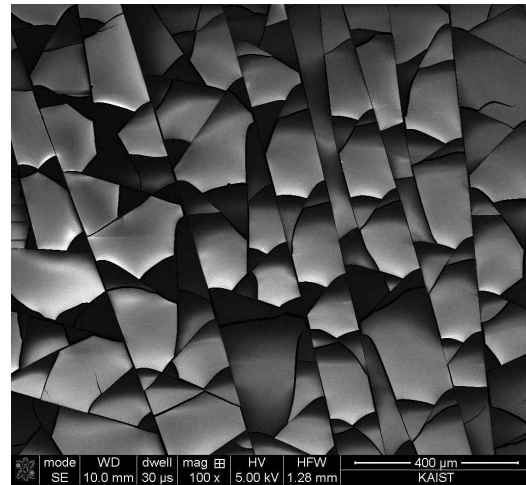
동전위 분극실험을 위해 20°C의 pH 3.5, 10,000 ppm의 붕산 (boric acid) 용액과 3mm²의 노출면적을 가진 탄소강 시편(노출면적 = 3 mm²)이 준비되었다. 분극실험 전 30분간 cathodic charging을 실시하였으며, 전위주사속도 (scan rate)와 주사 범위는 각각 0.5 mV/s, -1000 mV

Table 1. The conditions for single coating and hybrid coatings used in these tests

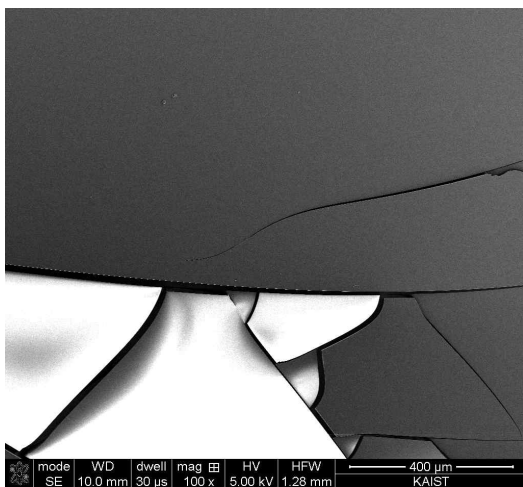
Test No.	Synthesize ratio	Viscosity (mPas)	Density(g/ml)
H-1	TiO ₂ Sol Single TBOT	1.83	0.84
H-2	Hybrid Sol TBOT(1)+MAPTS (8)	2.71	0.86
H-3	Hybrid Sol TBOT(1)+MAPTS (4)	1.96	0.85
H-4	Hybrid Sol TBOT(1)+MAPTS (1)	2.45	0.86
H-5	Hybrid Sol TBOT(1)+MAPTS(0.250)	2.02	0.84
H-6	Hybrid Sol TBOT(1)+MAPTS(0.125)	2.02	0.84



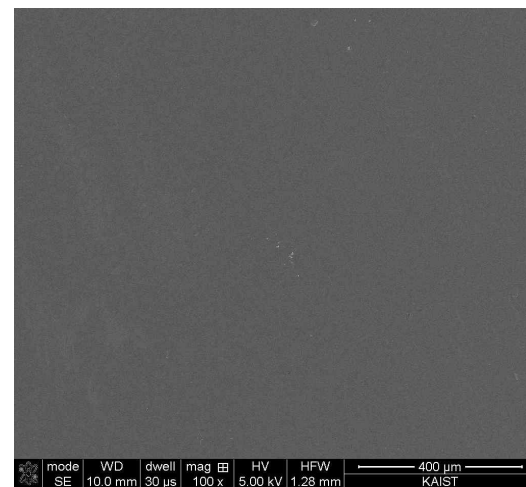
(a) Test H-1



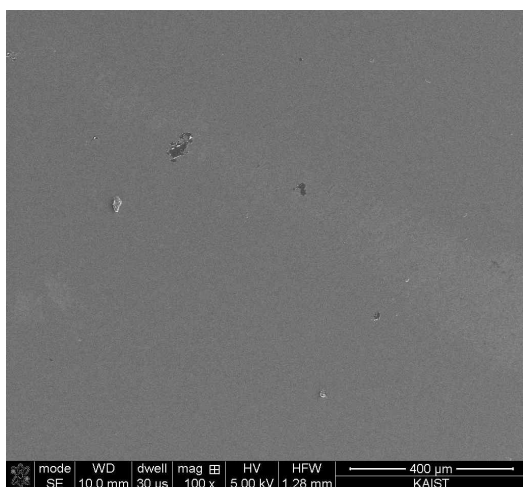
(b) Test H-2



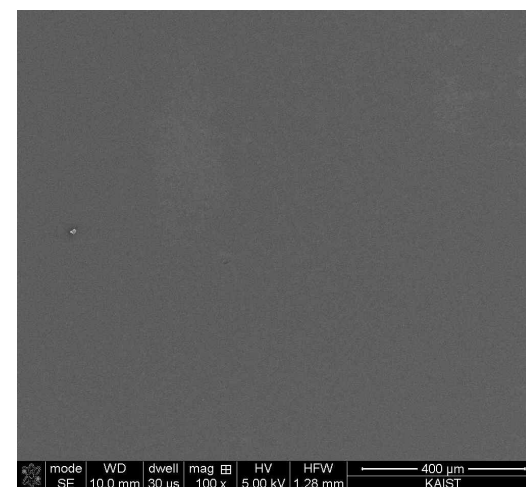
(c) Test H-3



(d) Test H-4

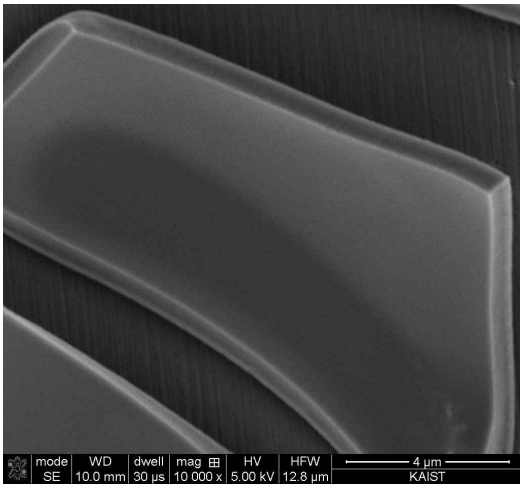


(e) Test H-5

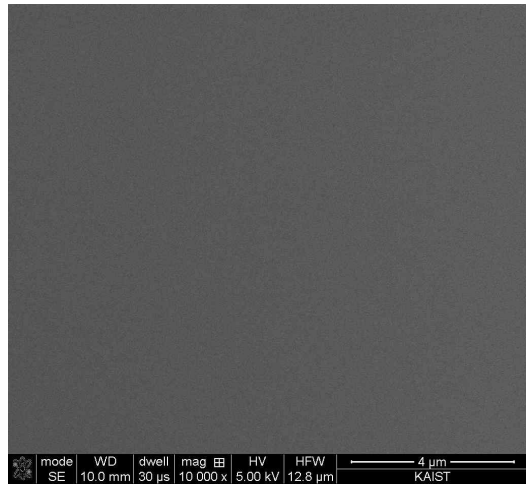


(f) Test H-6

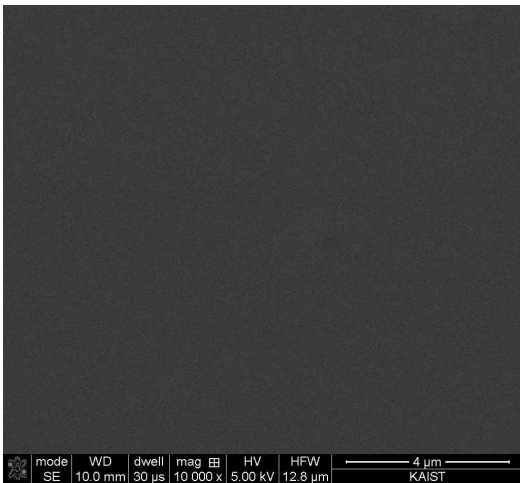
Fig. 3. Surface morphology of various hybrid coatings ($\times 100$, Fe-SEM): (a) Test H-1, (b) Test H-2, (c) Test H-3, (d) Test H-4, (e) Test H-5 and (f) Test H-6.



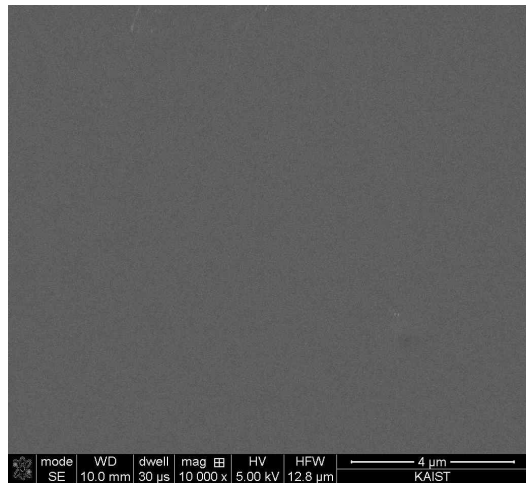
(a) Test H-1



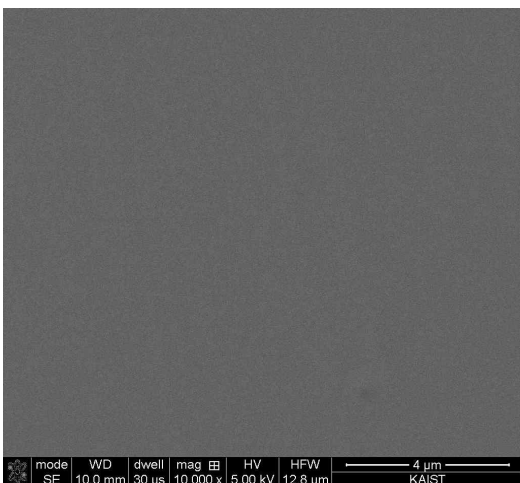
(b) Test H-2



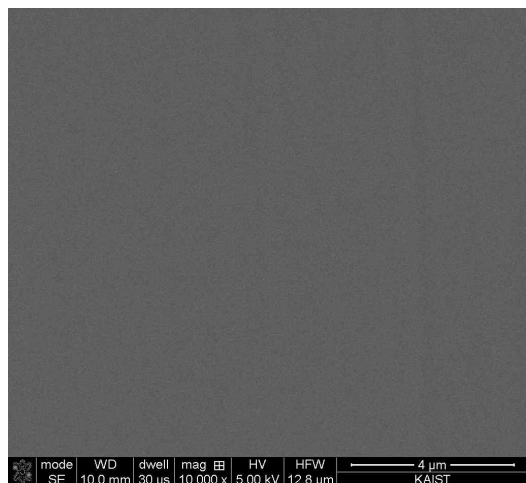
(c) Test H-3



(d) Test H-4



(e) Test H-5



(f) Test H-6

Fig. 4. Surface morphology of various hybrid coatings ($\times 10,000$, Fe-SEM): (a) Test H-1, (b) Test H-2, (c) Test H-3, (d) Test H-4, (e) Test H-5 and (f) Test H-6.

~ +1000 mV이었다. 측정된 동 전위 분극 곡선으로부터 선형분극법 (linear polarization method)을 이용하여 분극저항 (Rp) 및 부식전류밀도를 산출하였으며 산출된 부식전류밀도로부터 식 (1)을 이용하여 부식속도로 환산하였다. 이들 실험결과와 신뢰도를 위해서 각 시편에 대해 동전위 분극시험을 최소 3회 이상 실시하여 평균값을 취하였다.

$$Corrosionrate(mm/yr) = \frac{0.00327 \times i_{corr} (\mu A/cm^2) \times E.W}{Density(g/cm^3)} \quad (1)$$

$E.W. (= \text{alent weight}) = \Sigma f_i M_i / n_i$
 f_i : 원자분율, M_i : 원자량, n_i : 원자가

교류임피던스시험(EIS) 동전위 분극시험과 동일하게 시편과 용액이 준비되었을 뿐만 아니라 전기화학적 전처리도 동일하기 실시되었다. 임피던스 측정을 위해 10 mHz - 100 kHz의 주파수 영역과 ±5mV의 전압 진폭이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코팅 물성

1) 표면 조직

각 조건별로 합성된 졸을 코팅한 시편의 표면 조직(균열, 균일성)을 확인하기 위해 표면의 저배율(100배율) 사진과 고배율(10,000배율) 사진을 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3의 (a)는 단일 조성 TiO₂ 졸을 코팅한 Test H-1의 코팅 표면 상태를 나타내었다. 시편 위에 형성된 코팅층은 불균일한 판형 형태로 폭이 약 10 μm~30 μm 크기의 균열조각들로 형성되었으며 이로 인한 심한 균열로 인해 불균일한 상태를 보인다. Fig. 3의 (b)는 TBOT:MAPTS의 비율이 1:8로 합성한 Test H-2 졸을 코팅한 시편의 표면 상태로 단일 세라믹 코팅제인 Test H-1과 비교하였을 때, 상대적으로 균열이 감소하여 폭이 약 100 μm~250 μm 크기의 균열 조각으로 구성된 코팅표면이 형성되었다. Fig. 3의 (c)는 TBOT:MAPTS의 비율이 1:4로 합성한 Test H-3 졸을 이용하여 코팅한 시편의 표면 상태를 나타낸다. 전체적으로는 균열이 감소하여 표면 균일성이 증가하였고, 국부적으로 약 400 μm 내외 크기의 균열조각들이 형성되었다. Fig. 3의 (d)는 TBOT: MAPTS의 비율이 1:1로 합성된 Test H-4 졸로 코팅한 시편의 표면 상태를 나타낸다. TBOT 대비 MAPTS 함량이 많은 Test H-2, Test H-3 와 비교하여 매우 균일한 코팅 표면을 형성하고 있다. Fig. 3의 (e)와 Fig. 3의 (f)는 TBOT: MAPTS의 비율이 각각 1:0.25와

1:0.125로 합성한 Test H-5 졸과 Test H-6 졸로 코팅한 시편의 표면 상태를 나타낸다. Test H-5, Test H-6 모두 Test H-4와 같이 전체적으로 균열이 발생하지 않은 균일한 코팅 표면이 형성되었으며 또한 고배율(10,000배율) 사진(Fig. 4)을 통하여 미세균열의 미발생도 확인하였다. Fig. 3에 보인바와 같이 단일 조성 산화물 코팅인 Test H-1의 경우 표면에 균열이 다수 발생하고 작은 균열 조각들로 구성된 불균일한 표면을 형성하였다. 이는 gel의 3차원 망목구조가 건조됨에 따라 수축이 일어나고 용매가 휘발되면서 발생하는 모세관 압력 및 불완전한 축합반응으로 인한 하이드록시기(-OH)가 존재하여 표면균열이 발생하고, 불균일한 판형의 코팅층이 형성된 것으로 보인다^{2,9,12)}. MAPTS가 적절히 첨가됨으로서 단일 조성 코팅인 H-1과 비교하여 균열은 상대적으로 줄어드는 경향을 보였으나 (H-4, H-5, H-6), MAPTS 함량이 과다(H-2, H-3)하게 첨가되면 균열이 다시 형성되는 경향을 보인다. 균열의 감소는 MAPTS에 포함되어 있는 유기 관능기(methacrylate)에 의해 유기물-무기물(Ti, Si) 망목구조를 형성하기 때문으로, MAPTS의 알콕시기와 가수분해를 통해 형성된 콜로이드 Ti 입자표면의 하이드록시기(-OH)와 축합반응에 의해 결합하고, 다른 한쪽의 탄소 이중결합은 다른 올리고머와 공유결합하여 망목 구조를 형성하는 것으로 사료된다. 그러나 MAPTS의 첨가량이 많아지면 열처리 시 MAPTS에 포함 되어있는 유기물의 열분해에 의한 기공의 형성 및 두께 증가에 따른 인장응력 형성으로 균열이 다시 증가하는 것으로 판단된다. Test H-2 와 Test H-3의 경우 평균 코팅 두께가 다른 혼성 코팅(Test H-4, Test H-5, Test H-6)에 비해 약 10~30배정도 두껍게 형성되었다 (Fig. 5). 구속되지 않은 표면 코팅층에 비해 지지금속(탄소강)에 의해 구속된 코팅-금속 계면의 수축거동이 다르게 작용하기 때문에, 코팅막이 두꺼울수록 열처리에 의한 수축으로 막의 수평방향 인장응력이 작용하여 코팅층에 균열형성이 심화된다¹⁰⁾. 따라서 H-2와 H-3의 경우 코팅 층이 두꺼워 균열이 증가한 것으로 판단된다.

요약하면, 단일 조성 TiO₂코팅에 비해 TBOT와 MAPTS 유기물 혼성코팅은 표면 균열 억제 효과를 얻을 수 있으며, TBOT와 MAPTS의 합성비율을 적절히 조절하면 균열이 발생하지 않는 균일한 코팅을 얻을 수 있는 것으로 사료된다.

2) 코팅층 구조 및 두께

FE-SEM 장비를 사용하여 표면분석을 시행한 동일시편에 대하여 FIB를 사용하여 단면분석을 진행하였다. 시험결과와 재현성을 위해서 각 조건별 서로 다른 시편 3개 이상을 선정하여 코팅층 두께를 분석하여 Table 2에 요약하였고 3번의 측정 결과중 첫 번째로 두께를 측정에 사용된 사진은

Table 2. The thickness of various hybrid coatings

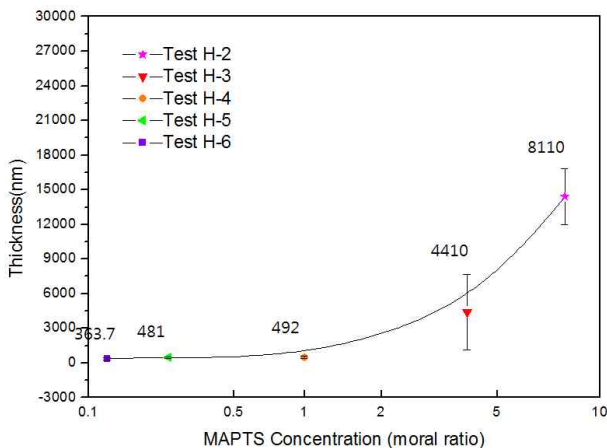
Test No.	Thickness(nm)					
	H-1 (TBOT)	H-2 (1:8)	H-3 (1:4)	H-4 (1:1)	H-5 (1:0.25)	H-6 (1:0.125)
1	300.5	5380	3910	418.7	361.6	253.8
2	342.6	10100	7920	640	520	488.5
3	260	8850	1400	539	444	349
Average	301	8110	4410	532	441	363

Fig. 6에 나타내었다. 각 조건별 시편의 두께측정 결과 단일 TiO₂ 코팅층인 Test H-1의 경우 두께가 각각 300.5 nm, 342.6 nm, 260 nm로 측정되었으며, 3회 평균값은 약 301 nm로 확인되었다. 혼성 코팅층의 경우도 마찬가지로 선정된 3개의 시편에 따라 각기 다른 두께의 코팅층을 형성하였으며, 평균두께가 각각 14.39 μm (Test H-2), 4.4 μm (Test H-3), 492.6 nm (Test H-4), 481.8 nm (Test H-5), 363.7 nm (Test H-6)였다. 이들 두께 측정을 통해 TBOT 대비 MAPTS 함량이 많아질수록 코팅두께가 두꺼워지는 경향을 확인하였다.

일반적으로 침지코팅방법에 의한 코팅층의 두께는 아래의 식(2)에 따라 용액의 점도와 밀도 그리고 시편을 끌어올리는 인상속도, 코팅 횟수를 조절함으로써 코팅층의 두께가 결정된다¹²⁾.

$$h = c_1 (\eta U / pg)^{1/2} \quad (2)$$

- c_1 : 상수, η : 용액의 점도,
 U : 기관의 속도, p : 용액의 밀도,
 g : 중력가속도,

**Fig. 5. Thickness of various hybrid coatings.**

S. K. Oh¹¹⁾는 실란커플링제인 Glycidoxypopyl Trimethoxysilane (GPTMS)과 MAPTS를 다양한 몰 비로 혼합하여 코팅용액을 제조하였고 MAPTS 첨가량이 많아질수록 용액의 점도가 증가하였다. 점도 증가에 따라 코팅두께가 증가하는 결과를 얻었다.

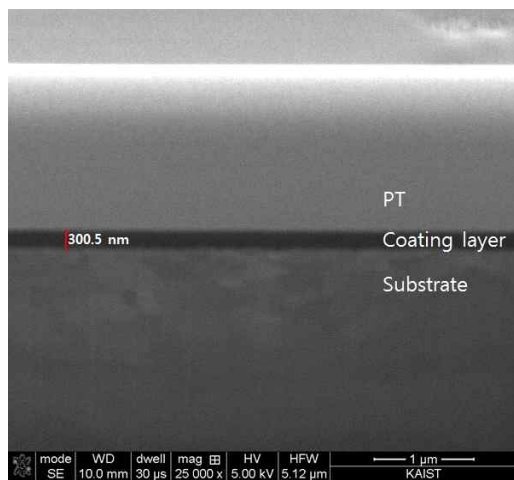
따라서 본 연구에서도 점도가 코팅두께에 미치는 영향을 확인하기 위해 각 조건별 혼성 졸의 점도 측정하였고 그 결과 (Table 1) 모든 혼성 졸의 점도는 1.96 ~ 2.71 mPas 값으로 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 용액의 밀도 측정결과 (Table 1) 0.84 ~ 0.86 g/ml으로 나타났다. 그리고 모든 실험조건에서 4.0 mm/sec의 인상속도로 진행하였으며, 코팅횟수를 3회로 동일하게 진행하였다. 따라서 MAPTS 함량 증가에 따른 두께 변화는 위의 딥코팅 공정 변수에 기인한 것이 아닌 것으로 판단된다.

본 연구에서 평균적으로 MAPTS 함량이 많아질수록 코팅층의 두께가 점점 두꺼워지는 경향을 보였다. 이는 MAPTS의 methacrylate기의 부피가 크기 때문에 합성 시 MAPTS의 비율이 늘어날수록 크기가 큰 하이브리드 졸 입자가 많이 생성되고 크기가 큰 메타크릴레이트 (methacrylate)기의 탄소 이중결합이 열처리 시 개시되어 개시된 탄소 이중결합끼리 공유 결합하여 3차원 망목구조형성에 따른 네트워크 반응도가 커짐에 기인한다^{13,14)}. 본 연구에서도 위와 같은 원인에 의해 MAPTS함량이 증가함에 따라 코팅층이 두꺼워진다고 사료된다.

3) 코팅층 원소결합

Fig. 7은 FT-IR의 분석방법 중 ATR모드를 사용하여 분석한 FT-IR spectra 결과이다. Fig. 7 (a)는 단일 TiO₂ 코팅막 Test H-1의 FT-IR 결과로 750 cm⁻¹, 880 cm⁻¹ 부근에서 Ti-O-Ti에 해당하는 흡수띠 (peak)의 관찰을 통해 코팅층에 Ti-O-Ti 결합을 확인하였다^{15,16)}. 이는 Ti 알콕사이드 (-OR)기가 가수분해 반응에 의해 하이드록시기 (-OH)기를 형성하고 형성된 하이드록시기의 축합반응에 의해 Ti-O-Ti 결합이 형성되었다고 판단된다.

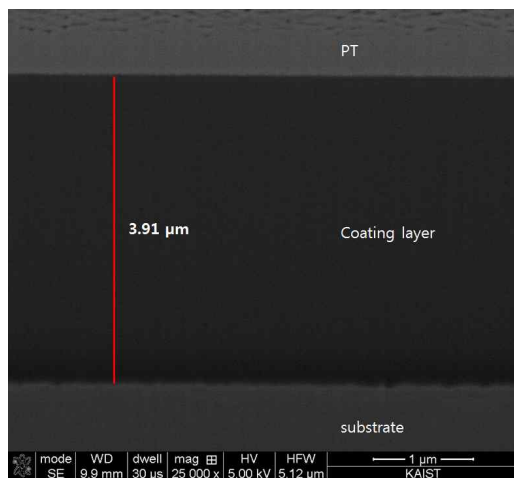
TBOT와 MAPTS의 혼성 코팅층인 Test H-2~Test



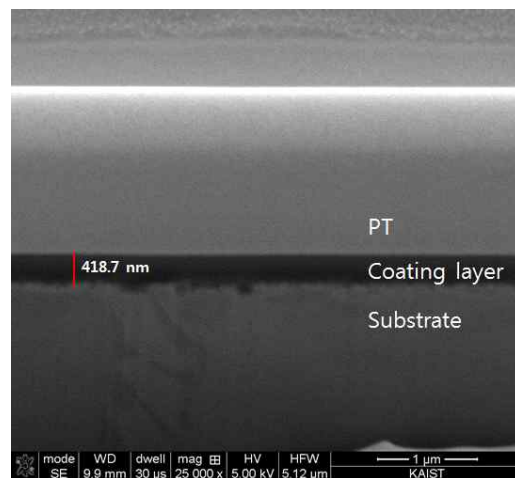
(a) Test H-1 (single TBOT)



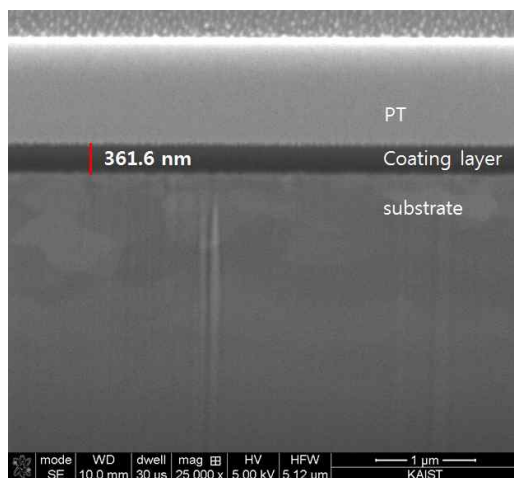
(b) Test H-2 (TBOT:MAPTS=1:8)



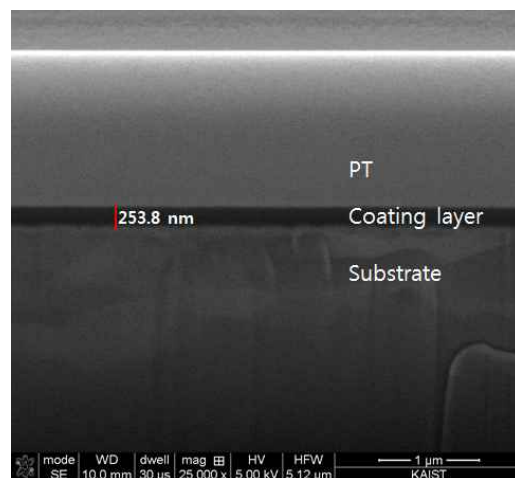
(c)



(d) Test H-4



(e) Test H-5



(f) Test H-6

Fig. 6. Cross-sectional SEM images of variously hybrid coated carbon steel: (a) Test H-1, (b) Test H-2, (c) Test H-3, (d) Test H-4, (e) Test H-5 and (f) Test H-6. (PT: Platinum coating for FIB)

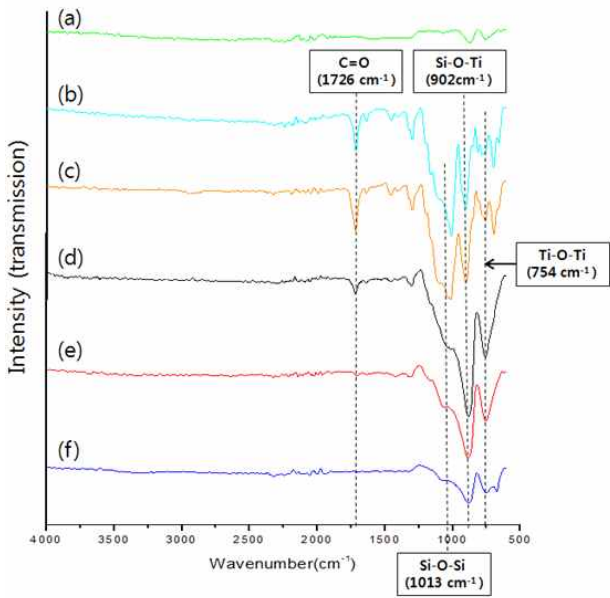


Fig. 7. FT-IR spectra of various coatings on glass substrate: (a) Test H-1, (b) Test H-2, (c) Test H-3 (d) Test H-4, (e) Test H-5 and (f) Test H-6.

H-6 경우 750 cm^{-1} 부근에서 Ti-O-Ti 흡수띠가 관찰되었다. 그리고 Si-O-Si 비대칭 신축진동(asymmetric stretching)과 Si-O-Ti 신축 진동(vibrational mode)이 $1200 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 관찰이 되는데, $1000 \sim 1120\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된 흡수띠는 Si-O-Si 비대칭 신축진

동에 의한 결과이며, $900 \sim 960\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 관찰되는 흡수띠는 Ti-O-Si 신축진동에 대한 흡수띠이다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 이는 MAPTS에서 Si와 결합되어있는 알콕시기에 의한 가수분해와 축합반응에 의해 Si-O-Si 결합 또는 Si-O-Ti 결합이 형성된 것으로 판단된다.

Test H-1 (단일 TBOT)와 비교하여 Test H-2 ~ Test H-6(혼성 코팅층)의 경우 Si-O-Si, Ti-O-Ti, Si-O-Ti 흡수띠가 모두 관찰되었으나 TBOT:MAPTS 합성비율에 따라 흡수띠의 크기는 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있다. TBOT 대비 MAPTS 함량이 많은 Test H-2, Test H-3의 경우 $1000 \sim 1120\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 Si-O-Si 비대칭 신축진동 흡수띠가 다른 혼성 코팅층(Test H-3~Test H-6)에 비해 더 크게 나타났다. 반면 TBOT대비 MAPTS가 작게 포함된 Test H-4, Test H-5의 spectra를 보았을 때 750 cm^{-1} 부근에서 나타나는 Ti-O-Ti 흡수띠가 더 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 1726 cm^{-1} 부근에서 메타크릴레이트 유기관능기에 포함되어있는 카르보닐기(C=O) 흡수띠를 확인할 수 있으며 MAPTS 함량이 작아질수록 카르보닐기 흡수띠 또한 작아지는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 FT-IR 결과를 통해 Test H-1 (single TBOT)의 경우 Ti-O-Ti 결합이 형성되었으며 유·무기 혼성 코팅층인 Test H-2~Test H-6 에서는 TBOT와 MAPTS 첨가 비율에 따라 흡수띠의 크기는 다르게 나타나지만 모두 Ti-O-Ti, Si-O-Si, Si-O-Ti이 형성되었음을 확인하였다.

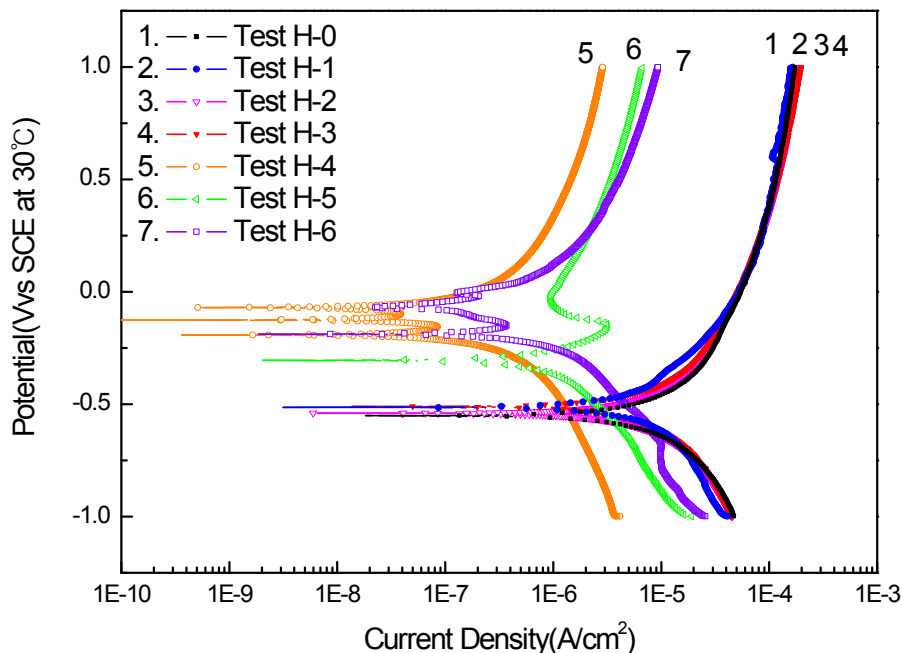


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves for variously hybrid coated carbon steels in 10,000ppm boric acid at 30°C .

Table 3. The results of potentiodynamic polarization test

Test No.	I _{corr} (μA/cm ²)				Corrosion rate(mpy)			
	1 times	2 times	3 times	Average	1 times	2 times	3 times	Average
Non-coating	9.2	9.4	7.3	8.6	4.2	4.3	3.2	3.9
H-1(TBOT)	10.4	11.8	7.3	9.8	4.7	5.4	3.4	4.5
H-2(1:8)	6.9	8.6	8.7	8.1	3.1	3.9	4.0	3.7
H-3(1:4)	9.9	8.2	9.7	9.3	4.5	3.7	4.4	4.2
H-4(1:1)	4.3	2.3	0.3	2.3	2.0	1.1	0.2	1.1
H-5(1:0.25)	1.1	1.7	1.6	1.5	0.5	0.8	0.8	0.7
H-6(1:0.125)	3.9	0.8	1.3	2.0	1.7	0.6	0.4	0.9

4) 내부식성 평가

코팅시편의 동전위 분극시험을 통해 얻은 분극 곡선을 이용하여 분극저항 및 부식전류 값을 구하여 일반부식 저항성에 대한 상대적인 평가를 수행하였다. 전구체 배합비에 따른 코팅 조건별로 각 3개의 시편을 제조하여 3회 분극시험을 수행하여 얻은 동전위 분극곡선(3회차)을 Fig. 8에 보였고 각 시편에 대한 부식 전류 밀도 및 부식 속도 (mils per year)를 Table 3에 나타내었다.

Fig. 8의 동전위 분극곡선을 관찰하면 Test H-0 (-0.55V), Test H-1 (-0.55V), H-2 (-0.54V), H-3 (-0.51V)은 모두 부식전위가 -0.5 V 근처일 뿐만 아니라 분극에 따른 전류가 모두 유사하게 변화한다. 반면, Test H-4 (-0.12V), H-5 (-0.3V), H-6 (-0.18V)의 경우 부식전위가 -0.3V~-0.1V의 범위를 지날 뿐만 아니라 부식전위 (E_{corr})를 기준으로 분극에 따른 전류가 Test H-0에 비해 상대적으로 작다. Test H-5의 경우는 -0.2V 정도에서 부동태가 형성되기 시작하여 양의 방향으로 분극됨에 따라 전류가 감소한다.

Test H-4와 Test H-6의 경우 부식전위 (E_{corr})를 기준으로 양의 방향으로 분극됨에 따라 두 개의 전류 피크 (peak)가 형성되는데 이는 철의 산화반응곡선과 산소의 환원반응곡선이 중첩되어 형성된 것으로 사료된다^{20,21}).

Table 3를 보면, 코팅되지 않은 시편의 평균 부식전류밀도는 8.6 μA/cm²로 부식속도는 3.9 mpy (mills per year) 정도이다. 단일 조성 TiO₂ 코팅인 Test H-1의 부식전류밀도 값도 9.8 μA/cm² (4.5mpy)로 유사한 값을 가졌다. 유·무기 혼성 코팅인 Test H-2 (TBOT:MAPTS = 1:8)의 경우 및 Test H-3(1:4)의 경우도 부식속도가 3.7 ~ 4.2 mpy로 유사한 값을 가졌다.

반면 Test H-4 코팅 시편의 3회 평균 부식전류밀도와

부식율은 2.3 μA/cm², 1.1 mpy, Test H-5는 1.5 μA/cm², 0.7 mpy, Test H-6은 2.0 μA/cm², 0.9 mpy로 나타났다. 코팅되지 않은 시편에 비해 Test H-4, Test H-6의 경우 평균 약 1/4배 정도, Test H-5는 약 1/6배 정도 부식전류밀도가 감소되었다.

단일 TiO₂ 코팅인 Test H-1과 TBOT와 MAPTS 합성 비율이 각각 1:8, 1:4인 Test H-2, Test H-3 코팅은, 코팅되지 않은 탄소강 시편과 비교하여 부식거동에 큰 차이가 없는 반면, TBOT와 MAPTS 합성비율이 각각 1:1, 1:0.25, 1:0.125인 Test H-4, Test H-5 및 Test H-6의 경우는 상당한 부식속도 감소 효과를 보였다. 이는 각 조건 시편의 표면균열 여부에 좌우되는 것으로 판단된다. Fig. 3에 보인 바와 같이 Test H-1, H-2, H-3은 10 μm에서 400 μm 크기의 균열로 코팅층이 훼손된 반면 Test H-4, H-5, H-6의 균열이 없어 코팅층이 잘 보존되어 있다. 코팅표면에 균열이 존재하는 경우, 표면에 존재하는 균열 틈새로 노출된 표면에 부식 환경이 조성되어 코팅이 보호 피막의 역할을 전혀 수행하지 못하는 것으로 보인다. Test H-4, Test H-5, Test H-6의 내부식성 향상 효과는 두께 300 ~ 500nm 정도의 균열 없는 균일한 코팅층 형성에 따른 부식성 용액의 침투를 차단한 결과로 판단된다.

전해질에 의한 코팅 특성변화는 bode plot에서 저 주파수의 임피던스 절대치를 통해 확인할 수 있다. bode plot의 저주파수 영역(주로0.1 Hz이하)에서 주파수 변화 (X축)과 평행한 직선 값은 전해질의 침투에 의한 코팅의 부식저항을 의미한다²²). 본 연구에서는 봉산 전해질이 코팅층의 균열틈새로 침투하여 코팅막과 시편(탄소강)계면의 접촉을 파괴함으로써 부식저항이 변화하는 것으로 해석된다. 유·무기 혼성 코팅의 내부식성을 평가하기 위한 전기화학 임피던스 분광법(EIS: electrochemical impedance spectro-

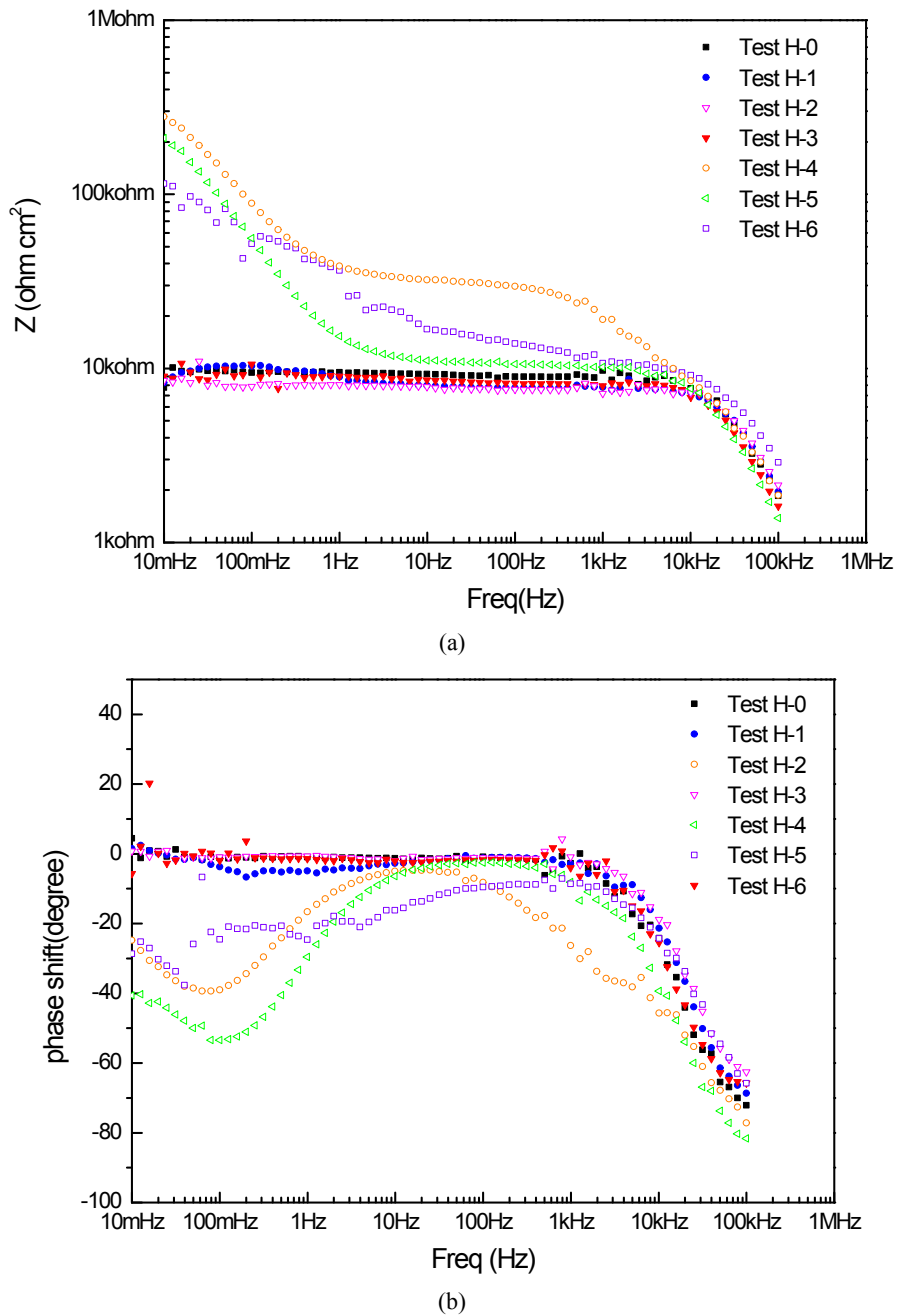


Fig. 9. Bode plot of various hybrid coatings: (a) Impedance and (b) Phase shift.

scopy) 시험 결과(bode plot 및 bode-phase plot)를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면 코팅하지 않은 시편 및 코팅 층에 균열이 존재하는 Test H-1, H-2, H-3의 경우, 저주파수 영역(0.1Hz)에서 임피던스 값이 약 10k Ω 정도이다. 반면 균일한 코팅막을 형성한 Test H-4, Test H-5, Test H-6의 경우 0.1Hz에서 임피던스 값이 각각 278.5 k Ω , 200 k Ω , 110k Ω 정도이다. 균열이 존재하는 시편에 비해 약 10~30배정도의 분극저항 차이가 나는 것을 확인 할 수 있다.

R. B. Vignesh²³⁾는 유기 및 무기물질의 커플링제로서 메르캡토 실란(3-Mercaptopyrimethoxysilane, MPTS) 전구체의 농도를 다르게 하여 총 5종류의 졸을 합성하여 알루미늄 기판에 코팅하였다. 코팅 후 부식저항성평가 결과 메르캡토 실란 함량이 많아질수록 두께가 증가하였고 두께증가에 따라 부식저항성이 증가하였다. 본 연구에서도 균열없는 코팅막을 형성한 Test H-4 (532 nm), Test H-5 (441 nm), Test H-6(363 nm)에서 MAPTS 함량이 많을수록 두께가 증가하는 거동을 보였고 이에 따라 저주

과 영역(0.1Hz이하)에서 임피던스가 증가 (Test H-6 < Test H-5 < Test H-4)하는 경향을 보였다. 이는 두께효과에 의한 내식성 증가에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 9에서 주파수가 1Hz에서 1kHz 범위에서는 임피던스 값이 점차 일정해 지는데 이 영역의 임피던스 값을 비교 함으로 코팅의 미세기공 등을 통한 코팅층과 기지 금속사이의 계면 박리 정도를 상대적으로 평가할 수 있다²⁴⁾. 이 주파수 범위에서 Test H-4 (1:1)의 경우 35 kΩ 정도로 가장 계면 박리가 적고, Test 6 (15 kΩ), Test 5 (11 kΩ)의 순으로 계면박리가 증가한다. 균열 있는 코팅 시편의 경우는 모두 10 kΩ 정도로 가장 계면 박리가 심한 것으로 평가된다.

동일한 합성비율의 코팅인 경우에도 코팅 제조 변수, 기지재료 표면상태 및 원료물질 균질성에 따라 코팅의 품질이 변화하므로 균열 없는 코팅 시편의 합성비율에 따른 내식성 향상 효과는 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료된다. 또한 균열이 존재하는 시편의 경우에서 인상속도 등 코팅 제조 변수를 제어함으로 균열이 없는 코팅을 제조하여 부식저항성을 높일 수 있으므로 이에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

Ti 알콕사이드인 TBOT와 메타크릴레이트 (methacrylate) 유기관능기가 포함되어 되어있는 Si 알콕사이드 MAPTS를 졸-겔법에 침지코팅 방법으로 합성, 코팅하였다. 표면분석, FT-IR 분석, 전기화학시험(동전위 분극시험, 전기화학적 임피던스 분광법)을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) FE-SEM을 통한 코팅표면 분석을 통해 단일 TiO₂코팅에 비해 유·무기 혼성코팅결과 표면 균열 억제 효과가 향상된 결과를 얻을 수 있으며 본 연구에서는 TBOT 대비 MAPTS 함량 비율이 1~0.125 정도에서 균열이 발생하지 않고 균일한 유·무기 혼성 코팅막을 제조할 수 있었다.
- 2) 유·무기 혼성 코팅층은 Ti-O-Ti, Ti-O-Si, Si-O-Si 원자간 결합을 가진 Ti 및 Si 산화물 층으로 구성되었으며, TBOT 대비 MAPTS 함량이 증가할수록 코팅층의 두께가 증가하는 실험결과를 얻을 수 있었다, 이는 MAPTS의 메타크릴레이트 (methacrylate)기에 의한 3차원 망목구조형성에 따른 네트워크 반응도가 커짐에 기인하는 것으로 판단된다.

- 3) 부식시험결과 MAPTS 대비 TBOT 함량이 1~0.125 정도에서 균열이 없는 유·무기 혼성코팅은 보호막으로 작용하여 코팅하지 않은 시편에 비해 1/6 ~ 1/4 배 정도 부식전류밀도가 감소하였고 10 ~ 30배정도의 분극저항이 증가하였다. 따라서 합성비의 최적화가 이루어 질 때 내 부식성 향상에 큰 효과를 보이는 것으로 판단된다.

References

1. B. S. Bae, *Polym. Sci. Technol.*, **12**, 716 (2001).
2. S. H. Jang, *Polym. Sci. Technol.*, **12**, 676 (2001).
3. M. J. Han, J. Y. Mang and J. Y. Seo, *Polym. Korea*, **34**, 405 (2010).
4. C. M. Whang, C. S. Yeo and Y. H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 1366 (2001).
5. D. Wang and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. coat.*, **64**, 327 (2010).
6. S. Islam, *JSST*, **68**, 162 (2013).
7. M. Nowacka, K. Siwinska-Stefanka and T. Jesionowski, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 603 (2013).
8. L. Jianguo, G. Gaoping and Y. Chuanwei, *Surf. Coating Tech.*, **200**, 4967 (2006).
9. Y. G. Kim, *Master's Thesis*, p. 18, Inha University (2004).
10. K. C. Ahn, J. K. Lee, H. G. Kim and K. S. No, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**, 216 (1992).
11. S. K. Oh, J. S. Chung, B. S. Lee and K. C. Song, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**, 274 (2008).
12. S. H. Lee, *Master's Thesis*, p. 35, Kyung Hee University (2008).
13. D. H. Son, Y. Y. Lee, S. J. Kim, S. S. Hong, G. D. Lee, and S. S. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 691 (2011).
14. D. H. Son, D.-S. Kim, S.-H. Lee, S. H. Kim, G.-D. Lee and S. S. Park, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 53 (2012).
15. J. Strunk, W. C. Vining and A. T. Bell, *J. Phys. chem.*, **114**, 16937 (2010).
16. V. A. Zeitler and C. A. Brown, *J. Phys. chem.*, **61**, 1174 (1957).
17. Y. S. Song, *Master's Thesis*, p. 19, Hanyang University (2003).
18. A. Pirson, A. Mohsine, P. Marchot, B. Michaux, O. V. Cantfort, J. P. Pirard, *JSST*, **4**, 179 (1995).
19. C. F. Song, M. K. Lu, P. Yang, D. Xu, D. R. Yuan, *Thin Solid Films*, **413**, 155 (2002).
20. E. E. Stansbury, *Fundamental of Electrochemical Corrosion*, p. 200, ASM International, OH (2000).
21. B. E. Wilde, F. G. Hodge, *Electrochim. Acta*, **114**, 619 (1969).
22. G. S. L. Gray and R. B. Appleman, *J. Phys. Chem. Lett.*, **20**, 66 (2003).
23. R. B. Vignesh, T. N. J. I. Edison and M. G. Sethuraman, *J. Mater. Sci. Technol.*, **30**, 814 (2014).
24. C. H. Tsai and F. Mansfeld, *Corrosion*, **40**, 726 (1993).