

2000년도 한국표면공학회 추계 학술발표회 논문 초록집

다구치 실험계획법을 이용한 유기 vehicle 첨가에 대한  
IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 피막의 내식성 향상에 관한 연구

Study On The Improvement Of Resistance Corrosion Of IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> Film  
About The Organic Vehicle's Addition By Taguchi method

안준홍\*, 송요승 : 한국항공대학교 항공재료공학과  
황유진, 채경선, 윤종구, 김동화 : 기술 표준원

1. 서론

IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>은 음극방식에 사용되는 대표적인 피막 재료이며, 이를 이용한 음극방식분야로는 지하 매설관, 가스저장 탱크, 건축 및 토목 구조물, 선박등의 부식환경과 밀접한 곳에 두루두루 사용된다. 또한 거의 반영구적으로 음극방식이 가능하여 장기적인 측면에서 볼 때 경제적인 이윤창출도 가능하다. 이번 연구의 목적은 음극방식에 적용할 IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 피막제조시 유기 vehicle을 첨가하여 이를 통해 전기 화학적인 성능을 향상 시켜 더욱 효과적으로 방식물을 부식환경에서 보호하고자 하였다. 피막 제조공정시 여러 제어인자가 IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>의 전기적성질에 어떠한 영향을 끼치는지를 Taguchi method를 도입하여 그 정도를 가늠하였고, 각각의 제어 변수가 이 피막의 전기적 성질에 어떻게 영향을 끼치는지 미세 구조분석을 통해 연구하였다.

2. 실험방법

허용차 설계를 이용한 Taguchi 실험계획법에 의거하여 실험을 하였다. 허용차 설계란 기존의 공정 변수(97:3, 90:10, 500℃)에서 ±오차 범위 내로 설계한 실험계획법을 말한다. 제조공정변수를 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 직교좌표(orthogonal table)를 선택하였고, 제어변수 A(powder:binder의 비율), B(solvent⇒iso-propa nol:α-terpineol), C(열처리 온도)를 조합하여 3수준으로 정해진 각 위치에 배치하여, 각 실험번호에 맞추어 피막을 제조하였다. 각 실험번호에 해당하는 방식수명 값을 SN비 값으로 변환하고 望大특성을 적용하여 공정의 최적화 및 제어변수가 피막에 미치는 영향을 분석하였다. IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 피막은 다음과 같은 방법으로 얻었다. 50×50×3mm Ti plate를 sand paper(#220)로 polishing 한 후 90℃ 6N HCl용액에 1시간 동안 etching 시킨 후 흐르는 증류수로 세

척하였다. 코팅 액을 만들 때  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ 의 염화 물과 첨가제인 ethyl-cellulose를 각각 녹였다. 그 이유는 서로 solvent가 다르고 그에 따른 작용이 다르기 때문이며, 특히 금속염화물과 첨가제가 solvent에 잘 고용되게 하기 위해서이다. 첨가제와 유기 vehicle을 금속염화물과 함께 코팅하는 목적은 dipping시 시편에 금속염화물을 두껍게 하기 위함이다. 이때 사용한 유기vehicle인 ethyl-cellulose는 100cP를 이용하였다. Ethyl-cellulose를  $\alpha$ -terpineol에 고용시킬 때는 hot plate에서  $60^\circ\text{C}$ 로 가열하고, teflon 수지가 코팅된 마그네틱 바를 이용해 교반하였다. 충분히 가열을 하여야  $\alpha$ -terpineol의 유동성이 증가하여 ethyl-cellulose가 잘 고용되었다. 대략 40분 정도 교반하여 유기vehicle을 얻었다. 코팅 용액은 금속염화물을 Iso-propanol에 녹인 액과 ethyl-cellulose를  $\alpha$ -terpineol에 고용시킨 것을 합하여 다시 1시간동안 상온에서 교반하였다. 이번 실험에 사용할 금속염화물 용액은 Ir:Ru=1:9 비율로 Iso-propanol에 녹여 0.6M이 되도록 하였다. 이러한 코팅 액을 Ti plate에 dipping하여 1차 건조( $130^\circ\text{C}$ , 15분)를 통해 solvent와 염기성 물질을 증발시켜 Ir:Ru=1:9의 비정질 상태를 얻고, 2차 건조 시엔 산소량을 3scm으로 furnace에 주입하여 산화성 분위기를 만들어 준다. 그리하여  $\text{IrO}_2$ 와  $\text{RuO}_2$ 의 금속산화물을 얻는다. 이러한 방법으로 5회 반복과 최종 열처리를 통해 코팅 액이 각 dipping시 생기는 layer의 계면사이에서 확산할 수 있는 충분한 시간을 두었다. 그리하여 비정질로 남아있는 잔류  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ 를 최종 열처리를 통하여 완전하게 금속산화물로 얻고, 각 layer의 계면 형성을 없애주어  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  코팅 층을 얻었다.

### 3. 결과

피막의 수명을 최대 값으로 얻기 위한 최적의 공정제어변수는  $\text{A}_1\text{B}_2\text{C}_3$ 로써 (전도성 powder : ethyl-cellulose의 비율이 95 : 5, isopropanol:  $\alpha$ -terpineol의 비율이 9 : 1, 2차 건조온도 온도  $550^\circ\text{C}$ ) 나타났다. 또한 피막의 전류밀도 값을 얻기 위한 최적의 공정제어변수는  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_2$ 로써 (전도성 powder : ethyl-cellulose의 비율이 99 : 1, isopropanol:  $\alpha$ -terpineol의 비율이 9 : 1, 2차 건조온도 온도  $500^\circ\text{C}$ ) 나타났다. ethyl-cellulose가 5wt%정도 첨가되면,  $\text{IrO}_2$ - $\text{RuO}_2$ 피막이 1차건조 온도에서 염기성 물질, 알콜류 및 기타 휘발성 용제가 증발되거나 비정질화 되면서 shear stress가 감소되어 크랙의 감소 및 피막의 치밀화를 향상시켜준다. 따라서 양극 수명을 1wt%첨가 할 때보다도 훨씬 효과적으로 향상시켜줄 수 있다. 하지만 1wt%의 경우에는  $\text{IrO}_2$ - $\text{RuO}_2$ 피막의 치밀성 및 크랙이 많이 나타나 양극의 수명성능을 감소시키지만, 양극의 전류밀도 측정에서는 1wt%의 경우가 좀더 우수한 것으로 나타났다.