

졸-겔 세라믹 코팅에 의한 스테인레스강의 내산화 및  
내식성 향상에 관한 연구 (II);  
CeO<sub>2</sub> 안정화 지르코니아 박막의 내산화 및 내식성 효과

홍 권·우일기·김병호  
고려대학교 재료공학과  
(1994년 8월 11일 접수)

A Study on the Improvement of Oxidation and Corrosion  
Resistance of Stainless Steel by Sol-Gel Ceramic Coating (II);  
Effect on Oxidation and Corrosion Resistance of CeO<sub>2</sub>  
Stabilized Zirconia Thin Film

Kwon Hong, Il Ki Woo and Byong Ho Kim  
Dept. of Materials Science and Eng., Korea University  
(Received August 11, 1994)

요 약

출발물질로서 지르코늄 부톡사이드(Zirconium n-butoxide)와 Cerium nitrate hexahydrate를 사용하고, 킬레이팅 에이전트로 ethylacetoacetate(EAcAc)를 사용하여 대기중에서 코팅에 적합한 Ceria stabilized zirconia(CeSZ) 졸을 졸-겔법으로 합성하였다. 제조된 CeSZ 코팅용액을 딥-코팅에 의해 AISI 304 스테인레스 강판위에 박막을 제조하고, XRD, Ellipsometry, Scratch test, SEM 등을 이용하여 박막의 특성을 조사하였다. 안정화제로 16 mol% CeO<sub>2</sub>를 첨가하여 코팅된 CeSZ 박막은 400°C에서 정방정상으로 결정화되기 시작하며, 1000°C까지 단사정으로서 상전이를 억제할 수 있었다. 코팅용 졸제조시 킬레이팅 에이전트의 양과 졸용액의 농도를 변화시키며 코팅한 후, Ellipsometry를 이용하여 박막의 두께와 굴절률을 측정된 결과, 킬레이팅 에이전트의 양과 코팅용 졸용액의 농도가 CeSZ 박막의 치밀화 과정에 유효한 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 0.4M CeSZ 졸로 스테인레스 강판위에 코팅하여 600°C에서 10분간 열처리한 CeSZ 박막의 두께는 약 50 nm이었으며, 17%의 기공률을 갖고 있었다. 또한 CeSZ 박막은 800°C까지 내산화 효과를, 25% 황산용액내에서 4.5시간까지 우수한 내부식 효과를 나타내었다.

ABSTRACT

Ceria(CeO<sub>2</sub>) stabilized zirconia(CeSZ) sol was synthesized with zirconium n-butoxide Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> and cerium nitrate hexahydrate Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O as precursors and ethylacetoacetate(EAcAc) as a chelating agent under atmosphere. CeSZ films were deposited on AISI 304 stainless steel using the prepared polymeric sol by dip-coating and the coating characteristics were investigated by XRD, ellipsometry, scratch test and SEM. The CeSZ film began to crystallize from amorphous to tetragonal phase at 400°C and it was not converted into monoclinic phase up to 1000°C by the addition of 16 mol% CeO<sub>2</sub> as a stabilizer which could suppress phase transformation of zirconia. The CeSZ films were prepared by varying the EAcAc contents and the concentration of CeSZ sol and measured the thickness and refractive index. From these results, it was found that the EAcAc contents and concentration of CeSZ coating sol evidently affect the densification of CeSZ film. The CeSZ film coated with 0.4M CeSZ sol and heat-treated at 600°C for 10 min had thickness of 50 nm and 17% porosity. The CeSZ film on 304 stainless steel effectively acted as a protective layer against oxidation up to 800°C and had superior corrosion resistance in 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for 4.5 hrs.

**Key words:** Sol-gel, CeSZ (Ceria Stabilized Zirconia) film, 304 stainless steel, Oxidation, Corrosion

1. 서 론

일반적으로 세라믹스는 내식성, 내열성 및 내마모성 등의 우수한 성질을 갖고 있지만 가공성이 떨어진다. 반면에 금속은 우수한 가공성을 갖고 있지만, 내식성, 내마모성 및 고온에서의 내산화성이 약한 단점을 지니고 있다<sup>1)</sup>. 따라서 이와같은 금속과 세라믹스의 단점을 보완하기 위하여 내열합금 표면에 세라믹을 코팅하여 내산화, 내부식 및 내마모성을 향상시킬 수 있는 금속/세라믹스 접합에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며<sup>2-6)</sup>, 최근에는 금속표면에 고온 안정성이 뛰어난 세라믹 물질을 스퍼터링<sup>7)</sup>, 플라즈마 스프레이<sup>8)</sup> 및 졸-겔법 등의 방법으로 코팅을 행하고 있다. 이 중 졸-겔 코팅방법은 원료물질이 액체상태에서 혼합되므로 고순도의 균질한 코팅막을 얻을 수 있으며, 박막 형성온도가 낮고, 스퍼터링이나 화학증착법(CVD) 등에 비해서 상대적으로 넓은 면적의 기판위에 코팅이 가능하며, 진공의 유지가 필요없으므로 장치가 간단하고, 유지비용이 적게 드는 장점을 지니고 있다<sup>9-11)</sup>. 그러나 졸-겔법으로 CeSZ 박막을 제조할 때에는 사용되는 지르코늄 알콕사이드가 대기중의 수분에 매우 민감하여 침전이 생기는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위하여 건조질소 분위기에서 졸을 제조하는 방법을 이용하거나, 킬레이팅 에이전트를 첨가하여 대기중에서 안정한 졸을 제조하는 방법이 시도되고 있다. 일반적으로 킬레이팅 에이전트는 금속 알콕사이드와 쉽게 반응하여 수분에 대해 안정한 구조인 metal complex를 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 지르코늄 알콕사이드에 킬레이팅 에이전트를 첨가함으로써 대기중에서도 안정한 코팅용 졸을 제조할 수 있으리라 예상할 수 있다.

본 연구에서는 킬레이팅 에이전트로  $\beta$ -diketone의 일종인 ethylacetoacetate(EAcAc)를 지르코늄 알콕사이드에 첨가하여 대기중에서 안정한 CeSZ 졸용액 합성조건을 확립하고, 염화물(제설용 :  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ )을 함유하는 고온수에 부식 손상되기 쉽고<sup>12)</sup> 고온 산화에 약한 AISI 304 스테인레스 강판위에 내열성, 내식성 및 내산화성 등이 우수한 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )에 세리아( $\text{CeO}_2$ )를 안정화제로서 첨가하여 정방정에서 단사정으로의 상전이중 일어날 수 있는 균열을 방지할 수 있는 CeSZ 박막을 졸-겔 딥-코팅법으로 치밀하게 형성하여 AISI 304 스테인레스 강판의 내산화 및 내식성을 효과적으로 향상시키코자 하였다.

2. 실험방법

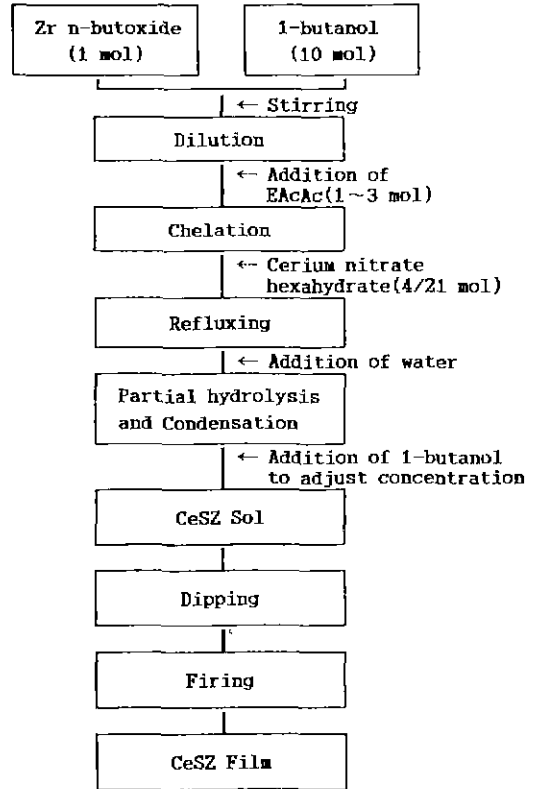


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of CeSZ sol and film.

2.1. Ceria stabilized zirconia(CeSZ) 졸의 합성

지르코늄 부톡사이드(Zirconium n-butoxide) 1몰에 대하여 10몰의 부탄올로 희석하고, 대기중의 수분에 안정성을 갖는 졸을 합성하기 위하여 킬레이팅 에이전트로 EAcAc를 1, 1.5, 2, 2.5, 3몰로 각각 변화시키면서 용액에 첨가한 후, 30분 동안 교반하고, 지르코늄 부톡사이드 1몰에 대하여 몰비로 4/21몰의 cerium nitrate hexahydrate를 첨가하고 Zr-O-Ce 결합이 용액 안에서 균질하게 존재하는 복합 알콕사이드를 합성하고자 상온에서 30분간 refluxing하였다. 이 용액에 증류수 2몰과 10몰의 부탄올 혼합용액을 방울로 적하하고, 30분간 교반하여 부분 가수분해와 중합반응을 일으켰다. 또한 부탄올을 추가로 첨가하여 최종 코팅 용액의 농도를 조절하였으며, 30분간 교반하여 대기중에서 장기간 안정한 polymeric CeSZ 졸을 합성하였다(Fig. 1).

2.2. CeSZ 박막의 제조

기판으로는 AISI 304 스테인레스 강판과 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼는 p형의 (100) 결정

면을 갖는 것으로, 박막의 두께와 굴절률 측정을 위하여 사용하였다. 기판은 모두 아세톤과 에탄올로 세척하여 건조 후 사용하였다. 합성한 졸을 사용하여 인상 속도를 4 cm/min.로 고정하여 딥-코팅하였으며, 코팅된 박막은 상온에서 건조시킨 후 열처리부로 이동시켜 400~1000 °C 의 온도범위에서 어닐링하였다.

### 2.3. 특성평가

#### 2.3.1. 겔분말의 분석

박막의 열적 거동을 간접적으로 유추하기 위하여 합성한 졸을 110~120°C 의 오븐내에서 건조시켜 얻은 겔 분말을 10°C /min.의 승온속도로 1000°C 까지 시차 열분석 (Rigaku, Model No. 881H)하였다. 또한 열처리시 박막에서의 상변화를 유추하기 위하여 겔분말을 각 온도(400~1000°C)에서 30분간 열처리한 후, XRD 분석 (CuK $\alpha$ , 30 kV, 10 mA, Scan Speed 4°/min., Rigaku, Model No. D/Max-2A)을 하였다.

#### 2.3.2. CeSZ 박막의 특성 분석

열처리 온도에 따른 박막의 상변화를 확인하기 위하여 AISI 304 스테인레스 강판위에 0.4몰의 CeSZ 졸로 딥-코팅한 CeSZ 박막을 각 온도(400~1000°C)에서 열처리하여 XRD분석을 하였다. 또한, 600°C 에서 10분간 열처리한 CeSZ 박막은 800°C 와 900°C 에서 산화실험을 수행한 후에 XRD 분석을 통하여 기판의 산화 정도를 확인하였다. 종합성 단계에서 최종 코팅용 졸용액의 농도와 킬레이팅 에이전트의 양에 따른 박막의 치밀화 정도를 알아보기 위하여 동일한 열처리 조건(600°C, 10분)에서 제조한 박막을 Ellipsometry(Auto El-II, part No. A9819)를 사용하여 두께와 굴절률을 측정하였다. 굴절률 결과를 이용하여 다음의 식<sup>1)</sup>으로 박막의 기공율을 계산하였고, 이 결과로부터 박막의 치밀화 정도를 유추하였다.

$$\frac{n_p^2 - 1}{n^2 - 1} = 1 - \frac{P}{100}$$

$$P = \left(1 - \left(\frac{n_p^2 - 1}{n^2 - 1}\right)\right) \times 100(\%)$$

n : 기공이 없는 CeSZ의 굴절률(2.35)

n<sub>p</sub> : 기공이 있는 CeSZ의 굴절률(측정값)

P : 기공이 있는 CeSZ의 기공율

CeSZ 박막과 AISI 304 스테인레스 강판사이의 접착 강도를 알아보기 위하여 0.4M의 CeSZ 졸을 이용하여 딥-코팅한 후, 각 온도(300~900°C)에서 열처리하여 Scratch test(CSEM LEVETEST automatic scratch test)를

실시하였다. 600°C 에서 10분간 열처리하여 제조한 CeSZ 박막을 800°C 에서 ASTM G 54에 규정된 방법으로 산화실험 후, 단위면적당 무게증가로써 CeSZ 박막에 의한 스테인레스강의 내산화 효과를 측정하였으며, 상온에서 25% 황산용액내에 넣어 부식시간에 따른 부식감량(weight loss)을 측정하여 기판의 부식도를 측정하였다. 또한 시편을 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 넣고 전기화학적 방법중 Potentiodynamic method(Zahner 1M5d)를 사용하여 기판의 부식도를 비교하였다. 졸용액의 몰수에 따른 CeSZ 박막의 코팅상태, 산화와 부식에 따른 박막과 기판의 상태, 그리고 기판의 scratch된 부분의 산화상태와 치밀화를 관찰하기 위하여 SEM(ISI Inc. SX-40) 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 코팅용 졸의 특성

지르코늄 부톡사이드는 대기중의 수분과 격렬한 반응성을 갖고 있어 가수분해 반응을 일으켜 침전이 생기기 쉽다. 본 실험에서는 대기중에서 장기간 안정한 polymeric 졸을 합성하기 위하여 지르코늄 부톡사이드를 킬레이팅 에이전트의 일종인 EAcAc를 첨가하여 킬레이션시키는 방법을 사용하였다. 지르코늄 부톡사이드 1몰에 대해 EAcAc를 1몰이상 첨가하였을 때 대기중에서 침전이 생기지 않는 안정한 졸용액을 제조할 수 있었다. 제조된 코팅용 졸의 유동학적 특성은 EAcAc 첨가량(EAcAc/Alkoxide=1~3 mol ratio)에 따른 점도의 변화는 거의 없었고, 최종 코팅용 졸용액의 농도(0.1~0.4 M)가 증가함에 따라 점도는 증가하였으며, 전체적으로 뉴토니안(Newtonian) 거동을 나타냈다. 따라서 본 실험에서 제조한 코팅용 CeSZ졸은 딥-코팅에 적합한 유동학적 특성을 나타냈으며, 그 점도범위는 2.9~4.2 cP였다.

### 3.2. 겔 분말과 박막의 결정화 및 열적거동

16 mol% CeO<sub>2</sub>가 첨가된 CeSZ 겔분말을 각각의 열처리온도(400~1000°C)에서 30분간 열처리한 분말의 XRD 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 400~1000°C 의 범위에서 고온 안정상인 정방정 지르코니아로 존재함을 확인할 수 있었다. AISI 304 스테인레스 강판위에 0.4 몰의 CeSZ 졸로 3회 코팅한 후, 각 온도(400~1000°C)에서 열처리한 박막의 XRD 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 겔분말과 동일한 결과를 나타냈으며, 박막상태에서도 안정화제인 세리아(CeO<sub>2</sub>)의 mol%를 조절하여 정방정으로 안정화시킬 수 있었고, 400°C 와 1000°C 사이에

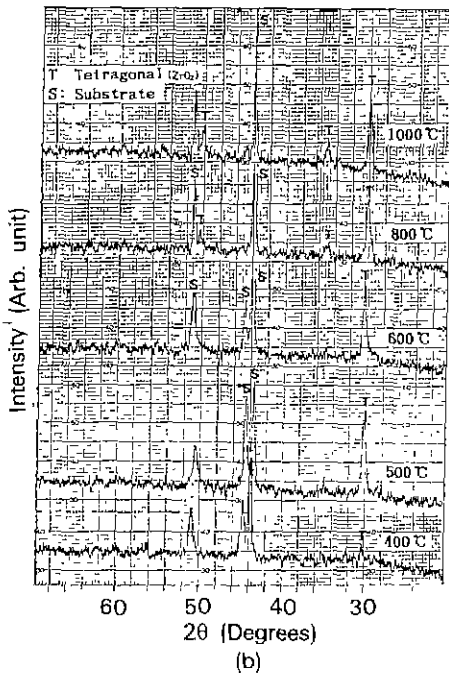
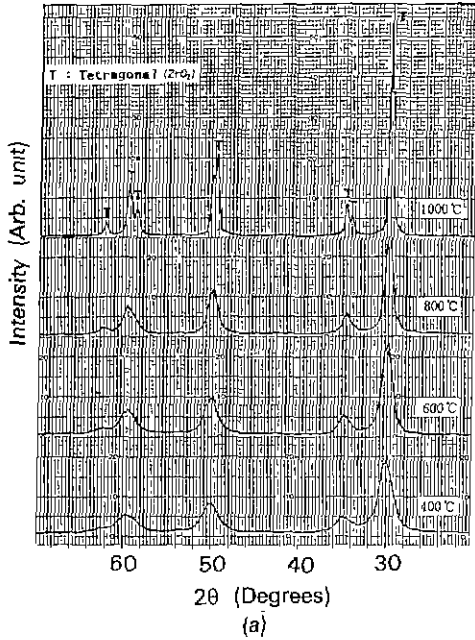


Fig. 2. XRD patterns of 16 mol% CeSZ (a) gel powder and (b) film heat-treated at various temperatures.

서 단사정으로서의 상전이를 억제할 수 있었다. Fig. 3은 EAcAc 첨가량에 따른 CeSZ 겔 분말의 시차 열분석 결과이다. 310°C 및 360°C 부근의 발열피크는 건조겔

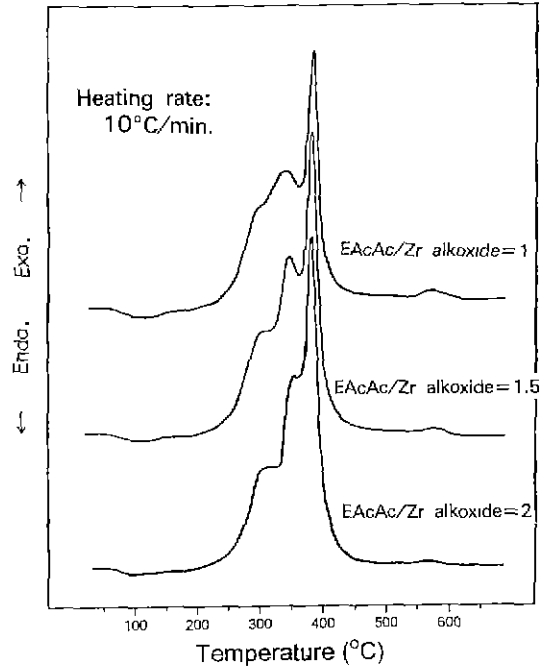


Fig. 3. DTA curves of 16 mol% CeSZ gel powder according to contents of chelating agent EAcAc.

구조내 부특시 그룹과 Ce 원료로 사용한 Ce nitrate기의 열분해에 관련된 것이며, 390°C 부근의 발열피크는 비정질 겔 분말의 결정화를 나타내는 발열반응이다. 첨가되는 EAcAc의 양이 증가할수록 졸 구조내 존재하는 금속-산소결합의 증가로 결정화 피크는 커지고 있으며, 다소 저온쪽으로 이동하고 있다. 또한 580°C 부근의 약한 발열반응은 결정화 이후 겔내에 잔존하는 킬레이팅 에이전트의 열분해에 관련된 피크로 생각된다.

### 3.3. 박막의 치밀화 거동

Fig. 4는 박막의 치밀화 거동을 살펴보기 위하여 킬레이팅 에이전트(EAcAc)의 양과 졸용액의 농도에 따른 두께와 굴절률 변화를 위한 배치 실험계획법을 사용하여 ellipsometry로 측정된 결과이며, 이 결과를 분산분석 (analysis of variance)하여 Table 1과 2에 나타내었다. 분산분석표로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- ① EAcAc의 첨가량(A)과 코팅용 졸 용액의 농도(B)에 따른 박막의 굴절률과 두께의 변화가 뚜렷하다. 즉 인자 A와 인자 B의 처리효과에 의한 두께와 굴절률의 변화가 나타났으며, 인자 A보다는 인자 B, 즉 코팅용 졸 용액에 의한 처리효과가 더 크며, A 인자와 B 인자간의 A×B 상호작용도 매우 크게 나타났다.
- ② 굴절률(또는 박막

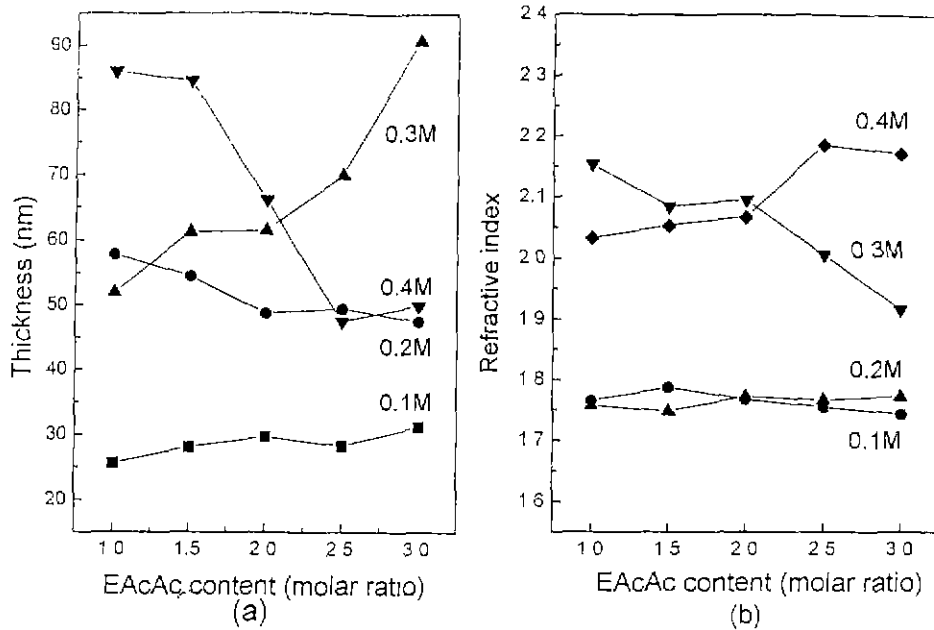


Fig. 4. Changes in (a) thickness, and (b) refractive index of CeSZ film annealed at 600°C for 10 min. according to EAcAc content and concentration of CeSZ coating sol.

Table 1. ANOVA Table for Refractive Index

F	T.S.S	D.F	S.M.S	F <sub>0</sub>	F(0.1)	F(0.05)
A	S <sub>A</sub> =0.000762	3	0.000254	10.16**	2.27	2.91
B	S <sub>B</sub> =1.231386	3	0.410462	16418.48**	2.27	2.91
A×B	S <sub>A×B</sub> =0.077178	9	0.008575	343.00**	1.84	2.20
E	S <sub>E</sub> =0.000801	32	0.000025			
T	S <sub>T</sub> =1.310127	47				

Table 2. ANOVA Table for Thickness

F	T.S.S	D.F	S.M.S	F <sub>0</sub>	F(0.1)	F(0.05)
A	S <sub>A</sub> =52094	3	17364	55.36**	2.27	2.91
B	S <sub>B</sub> =1202232	3	400744	1277.64**	2.27	2.91
A×B	S <sub>A×B</sub> =407597	9	34177	108.96**	1.84	2.20
E	S <sub>E</sub> =10037	32	314			
T	S <sub>T</sub> =1571960	47				

A: EAcAc content/Alkoxide (1, 1.5, 2, 2.5 mol)  
 B: Concentration of Coating Solution (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 M)  
 A×B: Interact between A and B  
 E: Residual (Error)  
 T: total  
 T.S.S: Total Sum of Square  
 D.F: Degree of Freedom  
 S.M.S: Sum of Mean Square  
 F(α): Critical Point at α Level of Significance  
 F<sub>0</sub>: Statistic

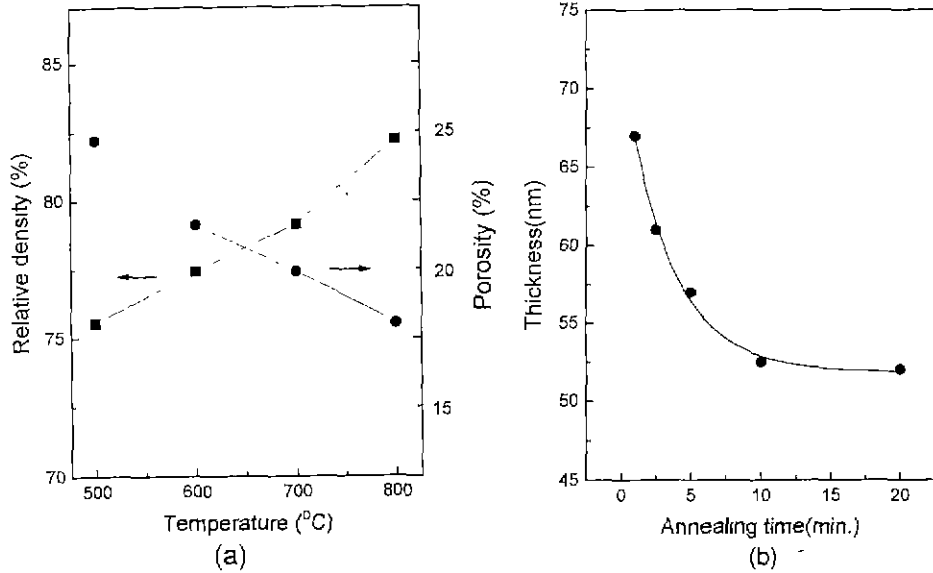


Fig. 5. (a) Relative density of CeSZ film using 0.4 M CeSZ sol vs. various annealing temperatures. (b) Thickness changes of CeSZ film using 0.4 M CeSZ sol vs. annealing time at 600°C.

밀도)을 최대로 할 수 있는 최적수준은 코팅용 졸 용액의 농도 0.4몰과 EAcAc 첨가량 2.5몰비 일 때였으며, 이 최적조건에서의 굴절률의 점추정값은 2.185(박막의 상대 밀도 : 83%)이고, 95% 구간추정은 [2.044, 2.326]이었다.

또한, Fig. 5는 EAcAc 1몰을 첨가하여 딥-코팅한 CeSZ 박막의 열처리온도 및 600°C에서 어닐링시간에 따른 상대밀도와 두께를 나타내었다. Fig. 5(a)에서 열처리 온도가 증가할수록 CeSZ 박막의 상대밀도는 증가하였으며, 800°C 까지 계속 치밀화가 진행되고 있음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 5(b)에서 처럼 600°C에서 어닐링 시간 10분까지는 급속히 두께가 감소하였으나 10분 이후에는 두께의 변화가 거의 없이 50 nm로 유지되었다. 이러한 현상은 박막이 벌크와는 달리 약 50nm로 매우 얇아 열처리시 단시간내에 외부의 열이 박막내로 효율적으로 전달되기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 실험에서는 600°C에서 어닐링하여 치밀화를 진행시킬 경우, 기관의 산화문제와 박막의 치밀화 과정중의 에너지 손실문제를 고려하여 어닐링 시간을 10분으로 정하였다.

### 3.4. 박막의 접착강도

열처리 온도에 따른 AISI 304 스테인레스 강판과 CeSZ 박막 사이의 scratch test를 통하여 얻은 임계하중값의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 300°C에서 열처리한 시편의 경우 86N의 높은 임계하중값을 나타내고 있었다.

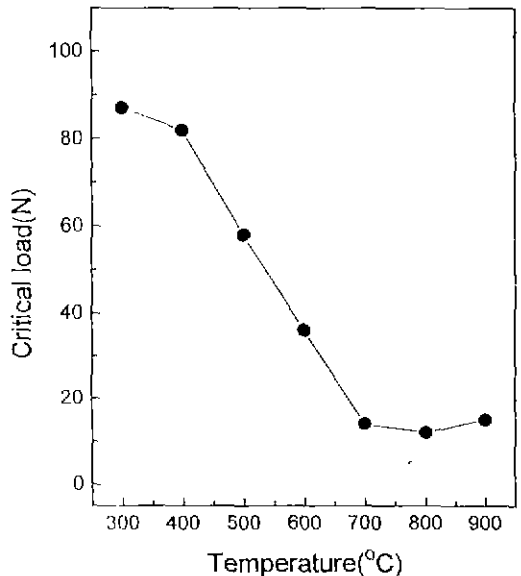


Fig. 6. Critical load of CeSZ film vs. various annealing temperatures for 10 min.

이는 박막에 잔존하는 유기물로 인해 연성(flexibility)이 부여되었기 때문이라고 생각된다. 또한 열처리온도를 700°C까지 높여줌에 따라 임계하중값은 감소하고 있는데, CeSZ 박막내의 유기물이 모두 연소(burn-out)되면서 수축이 일어나 박막의 두께가 감소하고 연성을 잃어

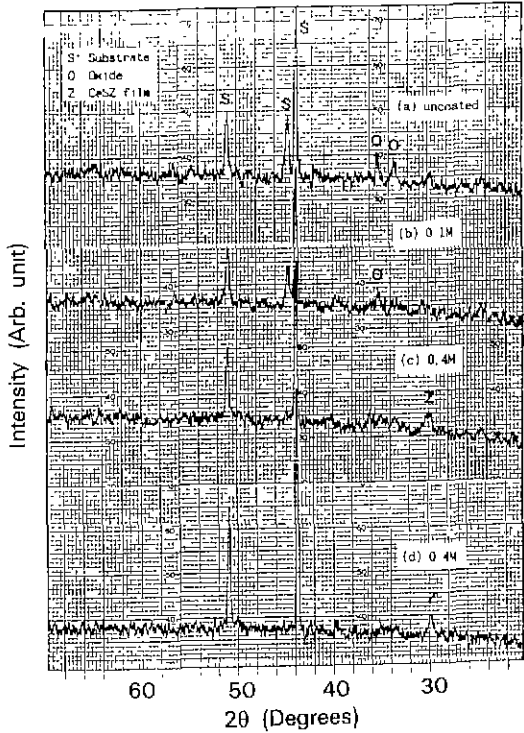


Fig. 7. XRD patterns of CeSZ film on stainless steel after oxidation test at 800°C for (a), (b), (c) 12 hrs. and (d) 3 hrs.

접착력이 떨어지는 일반적인 경향이다<sup>4)</sup>. 한편, 900°C 에서 열처리한 시편의 경우 CeSZ 박막과 기판의 산화물 생성에 기인한 약간의 임계하중값의 증가가 나타났다. 또한 최종 코팅용 용액의 물수에 관계없이 산화시간이 증가함에 따라 임계하중값은 증가하였다.

### 3.5. 박막의 내산화 효과

AISI 304 스테인레스 강판위에 CeSZ 졸로 코팅하고 600°C 에서 10분간 열처리하고 800°C 와 900°C 에서 산화 실험한 시편의 XRD 결과를 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다. Fig. 7을 보면 0.1몰 CeSZ 용액을 사용하여 두께 약 25 nm, 상대밀도 약 45%로 제조한 시편을 800°C 에서 12시간 산화시켰을 때는 미세한 산화물 피크가 나타났으나, 0.4몰 용액으로 두께 약 50 nm, 상대밀도 약 83%로 제조한 시편은 800°C 에서 12시간 산화실험 후에도 산화물 피크는 거의 나타나지 않았다. 이 결과로부터 0.4 몰로 코팅한 시편이 0.1몰로 코팅한 시편보다 800°C 에서 더 좋은 내산화 효과를 나타냄을 알 수 있었다. 즉, 박막의 두께와 밀도가 증가할수록 내산화 효과가 향상됨을 알 수 있다. 900°C 에서 2시간 산화실험 후 XRD 결과를

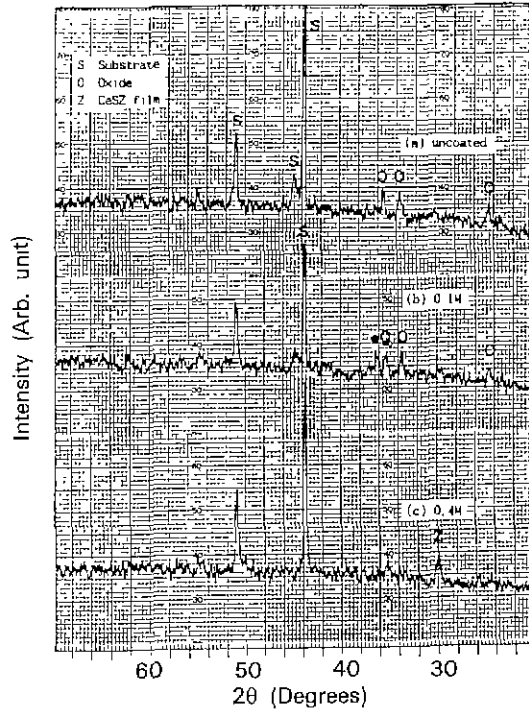


Fig. 8. XRD patterns of CeSZ film on stainless steel after oxidation test at 900°C for 2 hrs; (a) uncoated, (b) 0.1 M CeSZ, and (c) 0.4 M CeSZ.

Fig. 8에 나타내었다. (a)와 (b)를 비교해보면 (a)에서 나타난 산화물(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 피크 이외에 (b)에서는 2θ가 36.3° 부근에 새로운 피크가 나타난 것을 발견할 수 있으며, 이 피크는 기판의 산화물과 CeSZ 박막사이의 중간 생성물의 피크일 것으로 판단된다. 또한 이 결과는 열처리 온도가 증가하면서 임계하중값이 900°C 에서 약간 증가하는 Fig. 6의 scratch test 실험결과와 연관지어 생각될 수 있다. Fig. 9는 CeSZ 코팅한 시편과 코팅하지 않은 기판을 800°C 에서 동시에 산화실험을 한 후, 단위면적당 무게증가(weight gain)로 스테인레스 강판의 산화도를 측정된 결과로, 산화물 피크가 나타난 Fig. 7의 XRD 결과와 잘 일치하고 있었다.

### 3.6. 박막의 내부식 효과

AISI 304 스테인레스 강판위에 0.1몰 또는 0.4몰 CeSZ 졸로 코팅하고, 600°C 에서 10분간 열처리한 시편을 25% 황산용액에 넣은 후, 부식시간에 따른 부식량을 Fig. 10에 나타내었다. 0.4몰 CeSZ 졸을 이용하여 제조한 시편이 0.1몰 CeSZ 졸을 이용하여 제조한 시편보다 황산용액에 더 강한 내식성을 갖고 있음을 알 수 있었고, 이는 0.4몰

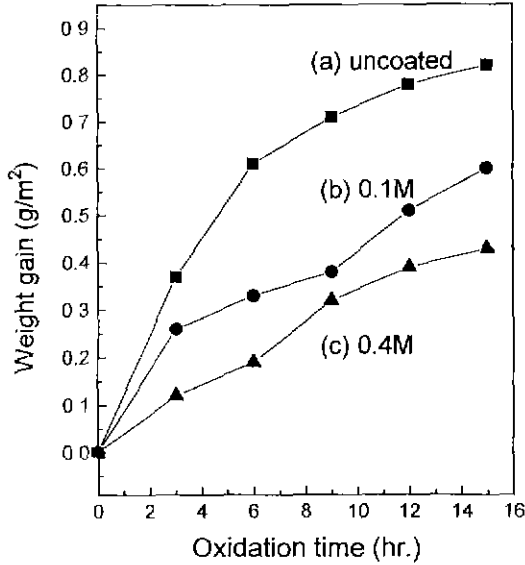


Fig. 9. Weight gain of CeSZ film vs. oxidation time at 800°C; (a) uncoated, (b) 0.1M CeSZ, and (c) 0.4 M CeSZ coated 304 stainless steel substrate.

CeSZ 졸을 이용하여 제조한 CeSZ 박막의 두께와 밀도는 약 50nm와 83%이며, 0.1몰 CeSZ 졸을 이용하여 제조한 경우가 각각 약 25 nm와 45%이므로 박막의 두께와 밀도가 증가할수록 내산화와 마찬가지로 내부식효과도 향상됨을 알 수 있었다. 한편 (b)와 (c)의 부식감량이 증가하기 시작하는 첫번째 구간과 두번째 구간을 비교하면, 두번째 구간에서 갑자기 큰 부식속도를 나타내기 시작하는데 이 이유는 두번째 구간에서 CeSZ 박막이 스테인레스 강판에서 떨어지기 시작하면서 더이상 보호막으로서 작용하지 못하기 때문이라고 생각된다. Fig. 11은 전기화학적 방법 중 potentiodynamic method를 사용하여 부식실험한 결과이다. (a)시편이 부식전위(corrosion potential)가 가장 높아 내식성이 가장 좋음을 확인하였고, 이 결과는 Fig. 10의 결과와 잘 일치하고 있었다.

3.7. 박막의 미세구조 관찰

CeSZ 박막의 scratch된 부분과 산화에 따른 미세구조, 그리고 부식에 따른 미세구조의 SEM사진을 Fig. 12, 13, 14에 나타내었다. Fig. 12를 보면 scratch test로 인하여 박막이 떨어져 나간 기관에서는 산화물이 발견되지 않았고, 800°C 에서 열처리한 박막은 매우 brittle하여 scratch의 흔적 부근에서 깨어진 코팅층을 발견할 수 있었다. 400°C 에서 깨진 코팅층이 보이지 않는 이유는 이 온도에서 완전히 연소되지 못한 유기물로 인하여 박막에

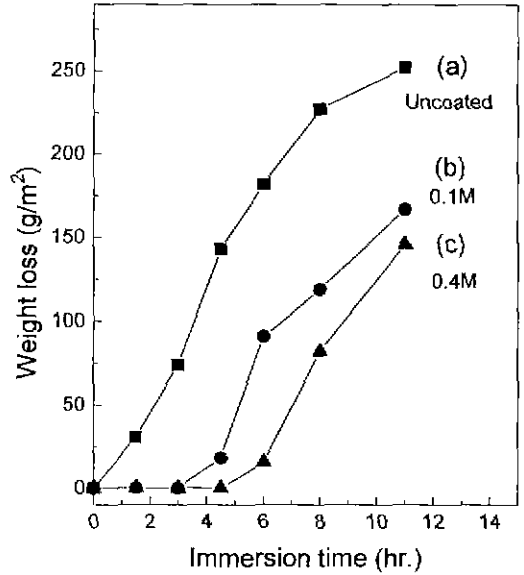


Fig. 10. Weight loss of CeSZ film as a function of immersion time in 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution; (a) uncoated, (b) 25 nm thick, and (c) 50 nm thick CeSZ film.

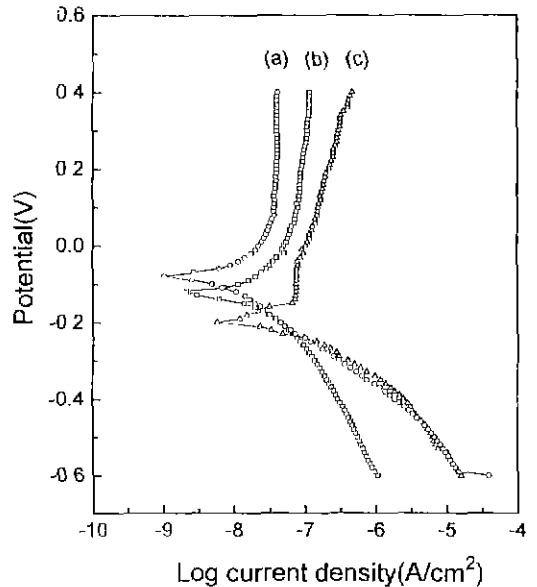


Fig. 11. Current density vs. potential curves of (a) 0.4 M, (b) 0.1 M CeSZ coated, and (c) uncoated 304 stainless steel substrate in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution.

연성이 부여되었기 때문이다. Fig. 13은 열처리에 따른 기관의 미세구조 변화를 나타낸 것이다. (a)와 (b)는 각각



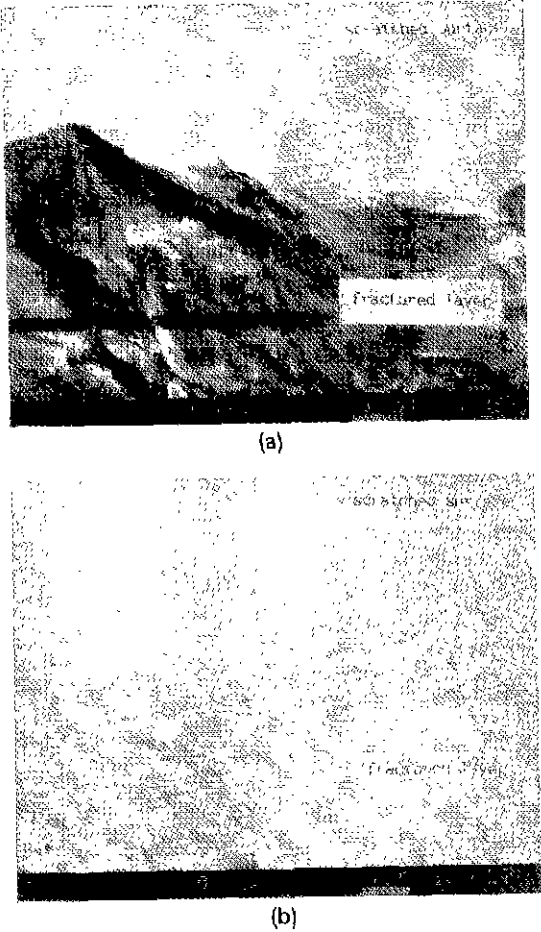


Fig. 12. SEM micrographs of CeSZ coated stainless steel surface heat-treated at (a) 400°C, and (b) 800°C for 10 min. after scratch test.

0.4 및 0.1몰 CeSZ 졸을 이용하여 600°C에서 10분간 열처리한 시편으로, 0.1몰의 경우는 기판이 약간 산화된 것을 확인할 수 있었으나, 0.4몰의 경우는 산화되지 않은 깨끗한 기판을 유지하고 있었다. (c)에서는 CeSZ 코팅층이 소결된 것처럼 기판에 엉겨붙어 있었고, 기판의 산화물 생성을 억제하고 있었으며, (d)에서는 철, 크롬, 니켈의 혼합된 산화물의 결정이 석출된 것으로 생각된다<sup>15)</sup>. 부식실험후 Fig. 14와 같이 코팅되지 않은 스테인레스 기판이 황산용액에 심하게 손상되어 기판 자체가 부식되어 파인 홈이 발견되고, 0.4몰 CeSZ 졸을 이용하여 제조한 시편은 황산용액내에서 6시간 동안까지 CeSZ 박막이 기판위에 코팅된 상태로 전체적으로 잘 입혀져 있었으나, 박막이 국부적으로 심하게 손상되어 떨어져 나간 곳이 발견되었다. 이같은 국부적인 타리가 일어나면

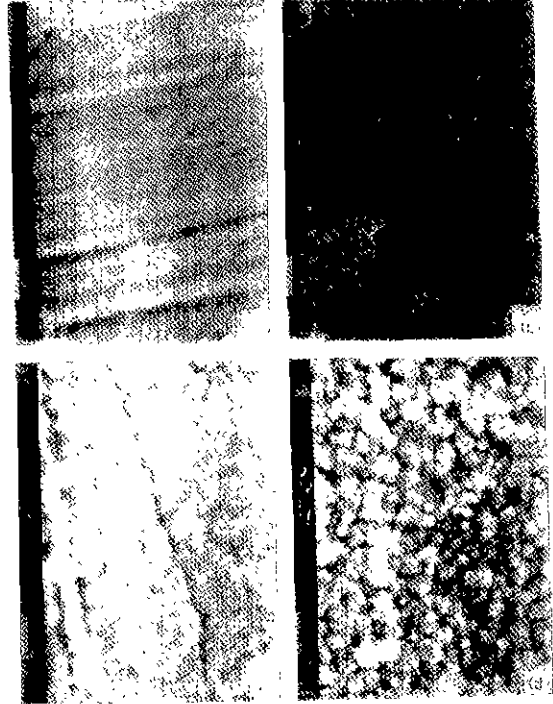


Fig. 13. SEM micrographs of (a) 50 nm thick CeSZ film heat-treated at 600°C for 10 min., (b) 25 nm thick CeSZ film heat-treated at 600°C for 10 min., (c) CeSZ film after oxidation test at 800°C for 12 hrs, and (d) uncoated substrate oxidized at 800°C for 12 hrs.

부식반응은 박리된 곳을 통하여 격렬히 진행될 것으로 생각되며, Fig. 10의 (b)와 (c)에서 부식감량이 증가하는 두번째 구간에서의 큰 부식속도로 설명될 수 있다. 따라서 박막의 내식성을 향상시키기 위해서는 크랙이 없고 균질한 박막을 제조하여 국부적인 박막의 손상을 억제하는 것이 박막을 치밀화 시키는 것 보다 더 중요하다고 생각된다.

#### 4. 결 론

킬레이팅 에이전트로  $\beta$ -diketone의 일종인 ethylacetoacetate(EAcAc)를 지르코늄 알콕사이드에 첨가하여 CeSZ 졸용액을 제조하고, 졸-겔 딥-코팅법으로 AISI 304 스테인레스 강판위에 16 mol% 세리아 안정화 지르코니아(CeSZ) 박막을 형성하여 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 킬레이팅 에이전트로 EAcAc를 1몰 이상 첨가할 때 코팅에 적합한 CeSZ 졸을 대기중에서 합성할 수 있었다.

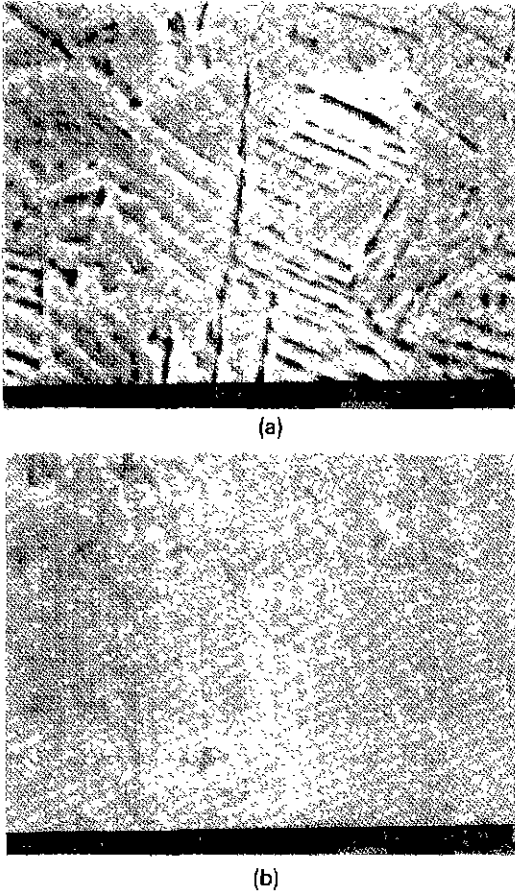


Fig. 14. SEM micrographs of (a) uncoated 304 stainless steel and (b) 50 nm thick CeSZ film on 304 stainless steel after acid attack in 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 20°C for 6 hrs.

(2) 16 mol% CeO<sub>2</sub>가 첨가된 CeSZ 겔분말과 CeSZ 박막을 열처리하면, 400°C 에서 나타나는 준안정상인 정방정상이 1000°C 까지 계속 유지되었다.

(3) 이원배치실험의 결과로부터 킬레이팅 에이전트의 양(인자 : A)과 최종 코팅용 졸용액의 농도(인자 : B)가 박막의 치밀화에 유효한 영향을 미치고 두 인자사이의 상호작용(A×B)이 존재했으며, 박막밀도를 최대로 하는 최적인자조합은 킬레이팅 에이전트의 양이 몰비로 2.5, 코팅용 졸용액의 농도가 0.4 M이었다.

(4) 0.4 M CeSZ 졸을 이용하여 코팅한 후, 600°C 에서 10분간 열처리하면 두께가 50 nm, 기공률이 약 17%인 치밀화된 CeSZ 박막을 제조할 수 있었다.

(5) 0.4 M CeSZ 졸을 이용하여 스테인레스 강판위에 코팅하면, 박막의 열처리온도가 증가함에 따라 임계하

중값은 감소하였다. 또한 800°C 까지 내산화효과를 얻을 수 있었으며, 25% 황산용액내에서 4.5시간까지 우수한 내부식효과를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어졌음.

### REFERMENCES

- O. Desantcis, L. Gomez and N. Pellegri, "Protective Glass Coatings on Metallic Substrates," *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 338-343 (1990).
- M. Atick and M.A. Aegerter, "Corrosion Resistant Sol-Gel ZrO<sub>2</sub> Coating on Stainless Steel," *J. Non-Cryst. Solids*, **147**, 813-819 (1992).
- A. Tomasi and P. Scardi, "Protective Zirconia Thin Films on Metal Substrates," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 477-483 (1992).
- K. Kato, "Enhancement of the Corrosion Resistance of Substrates by Thin SiO<sub>2</sub> Coatings Prepared from Alkoxide Solutions without Catalysts," *J. Mat. Sci.*, **28**, 4033-4036 (1993).
- R.D. Maqqio, P. Scardi and A. Tomasi, "Characterization of Ceria Stabilized Zirconia Coatings on Metal Substrates," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 481-484 (1990).
- D. Kundu and P.K. Biswas, and D. Ganguli, "Alkoxide-Derived Amorphous ZrO<sub>2</sub> Coating," *Thin Solid Films*, **163**, 273-278 (1988).
- A. Tomasi, P. Scardi, and F. Marchetti, "Protective Zirconia Thin Films on Metal Substrates," *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 477-483 (1992).
- G. Geiger, "Ceramic Coatings," *Am. Ceram Soc. Bull*, **71**, 1470-1481 (1992).
- S. Hirano and K. Kato, "Preparation of Crystalline LiNbO<sub>3</sub> Films with Preferred Orientation by Hydrolysis of Metal Alkoxides," *Advanced Ceramic Mat.*, **3**(5), 503-506 (1988).
- T. Murakata and S. Sato, "Control of Pore Size Distribution of Silica Gel through Sol-Gel Process Using Inorganic Salts and Surfactants as Additives", *J. Mat. Sci.*, **27**, 1567-1574 (1992).
- C. Sakurai and T. Fukui, "Preparation of Zirconia Coating by Hydrolysis of Zirconium Alkoxides with Hydrogen Peroxide." *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4), 1061-1064 (1993).
- 김규영, 박정열, "자동차 차체 강판의 부식 및 표면 처

- 리”, 한국부식학회지, 8(2), 103-119 (1993).
13. B.E. Yoldas, “Investigations of Porous Oxides as an Antirefractive Coating for Glass Surfaces,” *Applied Optics*, **19**, 1425-1429 (1980).
  14. K. Izumi, H. Tanka and Y. Uchida, “Influence of Firing Conditions on Adhesion of Methyltrialkoxysilane-De-  
rived Coatings on Steel Sheets,” *J. Non-Cryst. Solids*, **147 & 148**, 483-487 (1992).
  15. K. Izumi, M. Murakami, and A. Morita, “Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **72(8)**, 1465-1468 (1989).