

## 광기능성 재료 TiO<sub>2</sub> 피막에 의한 STS304강의 방식

이승연\* · 남기우\*\* · 안석환\*\* · 김종순\*\*\*

\*부경대학교 대학원 재료공학과

\*\*부경대학교 공과대학

\*\*\* (주)나눅스

## Corrosion Protection of STS304 Steel with Photo-Functional Material TiO<sub>2</sub> Coating

SUNG-YEON LEE\*, KI-WOO NAM\*\*, SEOK-HWAN AHN\*\* AND JONG-SOON KIM\*\*\*

\*Graduate School, Pukyong National University, Busan, Korea

\*\*College of Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

\*\*\*Nanux Inc., Gimhae, Korea

**KEY WORDS:** TiO<sub>2</sub> Coating 이산화타이타늄 피막, Sol-Gel Method 졸-겔법, STS304 Steel 304스테인리스강, Photo-Effect 광효과, Photopotential 광전위, Cathodic Protection 음극방식, Self-Cleaning 자정작용

**ABSTRACT:** This study investigates the photoelectrochemical behavior of STS304 steel with TiO<sub>2</sub> thin films coating, applied by sol-gel method, for the purpose of cathodic photoprotection of the steel corrosion. One time TiO<sub>2</sub>-coated STS304 steel, adapted with two kinds of TiO<sub>2</sub> sol solution, has the most dominant photopotential abilities, which was -200mV vs. SCE and -500mV vs. SCE under illumination with 40W fluorescent lamp, respectively. That had yielded more negative values than the corrosion potential of the bare metal(-130mV vs.SCE). The bleaching of TCE was confirmed on TiO<sub>2</sub>-coated STS304 steel under UV-illumination with 20W Black-light. This Study concluded that TiO<sub>2</sub>-coated STS304 exhibited both a cathodic photoprotection effect against corrosion and a photocatalytic self-cleaning effect.

### 1. 서 론

일반적으로 스테인리스강은 내식성을 목적으로 개발되어 별도의 방식처리 없이 사용되어왔으나, 해양구조물에 사용성을 높이기 위하여 무기재료의 피막(Hara et al., 1995; Huang et al., 1997) 및 전기화학적 방식법이 연구되어 왔다. 일반적으로 금속의 부식은 양극반응( $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ )과 음극반응( $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$  또는  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ )의 조합에 의하여 전기화학적으로 진행된다(Uhlig, 1963; Parkins, 1982). 전기화학적 방식법 중 음극방식법(Cathodic protection)은 피방식체인 금속을 음극으로 해서 그 전위를 낮추어 방식하는 방법으로 유전양극법(Galvanic anode method)과 외부전원법(Impressed current method)의 두가지가 있다. 여기서 유전양극법은 피방식체에 이보다 전위가 낮은 Al, Zn, Mg 등의 합금을 희생양극으로 취부해서 그 사이에 흐르는 전류를 방식전류로 이용하는 방법이며, 주기적으로 소모된 양극을 교환해야 하는 불편이 있다. 또한 외부전원법은 교류전원에서 직류를 얻어서 백금 등의 불용성양극을 통하여 방식전류를 피방식체에 유입하는 방법이며, 시설비가 다소 많이 소요되는 등의 단점이

있다. 그러나 희생양극으로 광촉매반응을 이용하는 경우는 비교적 간단한 시설로써 반영구적으로 사용이 가능하므로 음극 방식에 매우 유효할 것으로 판단된다. Fig.1은 기능성재료인 TiO<sub>2</sub>에 대한 광전기화학적 방식효과의 모식도를 나타낸다.

광촉매반응은 1970년대 초 광기능성 재료 TiO<sub>2</sub>에 의한 광전기화학적 물 분해 능력이 밝혀진 이래(Fujishima and Honda, 1972), TiO<sub>2</sub>표면의 강력한 산화반응에 의한 오염물질 제거 등의 환경정화 분야에 연구되고 있다(Hoffmann et al., 1995; Watanabe et al., 1993; Fujishima et al., 1999; Kim et al., 1998). 그리고, TiO<sub>2</sub>표면의 광여기된 정공과 전자에 의한 반응이 전위변화를 야기시킬 수 있다는 점에 착안하여 부식영역으로 도입되었다(Yuan and Tsujikawa, 1995; Imokawa et al., 1994; Konishi and Tsujikawa, 1997). TiO<sub>2</sub>는 n-type 반도체의 일종으로 388nm이하 자외선 영역의 광원조사에 의해 반도체 표면에서 전자와 정공이 작용하여 광기전력을 생성한다(Pruden and Ollis, 1983). 따라서, 금속과의 접합에 의하여 광전지를 조합할 수 있고, 이때 반도체 표면은 산화반응, 금속은 환원반응을 일으킨다. 즉, TiO<sub>2</sub>표면에서 생성된 정공은 반도체 표면으로, 분리된 전자는 접촉된 금속으로 이동하여 금속의 전위변화 및 표면의 산화반응에 의한 self-cleaning 효과를 야기한다(Fujishima et al., 1998).

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 STS304에 광기능성 재

료인 TiO<sub>2</sub>를 피막하고, 두께(피막횟수)변화에 따른 분극거동 및 부식전위변화를 관찰하여 광촉매의 방식에 대한 적용성을 검토하였다. 그리고 발암물질인 유기용매 트리클로로에틸렌 (trichloroethylene; TCE)의 대기중 self-cleaning 효과를 관찰하였다.

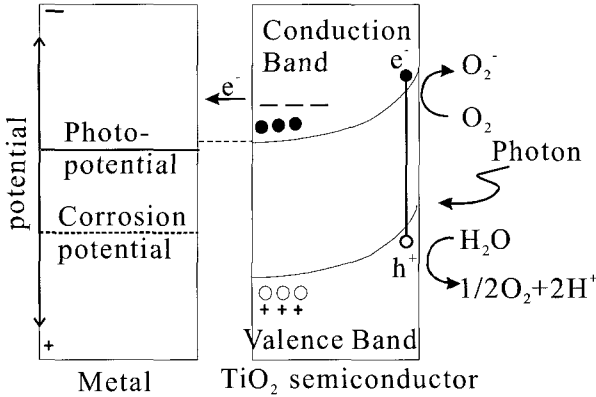


Fig. 1 Mechanism of the photoelectrochemical anticorrosion effect of TiO<sub>2</sub> for metal

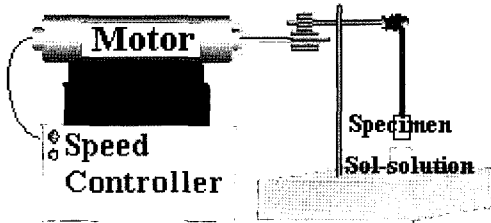


Fig. 2 Apparatus for dip-coating

## 2. 실험방법

### 2.1 시험편 제작

본 연구에서 사용한 시험편은 1.5mm 두께의 STS304 평판으로, 60mm x 15mm의 크기이다. 시험편의 피막할 측면은 0.05μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 이용하여 경면 연마 후 아세톤으로 세척한 후, 드라이어로 건조시켰다.

TiO<sub>2</sub>졸 용액은 Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 0.1mol을 100mL의 무수에탄올에 첨가 후 교반하면서 2N염산 2.7mL를 100mL무수에탄올에 희석시킨 용액을 적하하여 투명한 고정 sol용액을 얻어 30분간 충분히 가수분해시킨 후 사용하였다(Kim et al., 1996). 준비된 고정용액에 Fig. 2의 장치를 이용하여 시험편을 침지시켰다. 침지 후 충분한 반응을 위하여 10분간 유지한 후, 0.0042%로 끌어올렸다. STS304에 졸의 건조 및 피막을 위하여 10분간 공기 중에서 건조시켰다. 2회 이상의 피막은 이와 같은 과정을 반복하였다. 그 후, TiO<sub>2</sub>의 anatase 결정구조를 얻기 위하여 500℃ 이상 유지된 전기로(electronic furnace KH-10)속에서 20분간 열처리하였다. Fig. 3은 TiO<sub>2</sub> 고정용액의 제조 방법 및 피막 형성 과정을 나타낸 모식도이다.

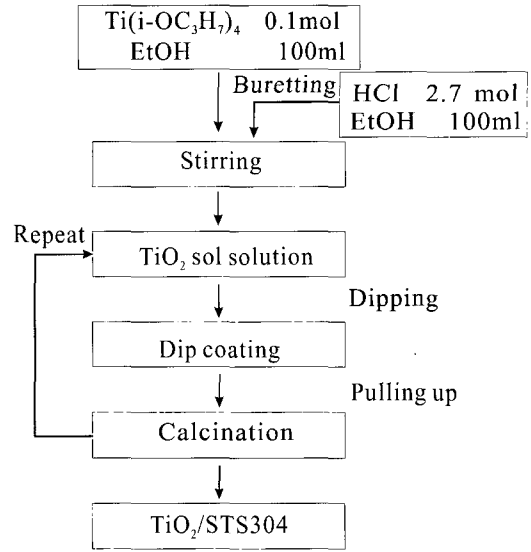


Fig. 3 Schematic diagram of TiO<sub>2</sub> thin film process

그리고, 위에 사용한 용액의 분극거동과 비교하기 위하여 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.에서 제조된 중성의 졸용액 (Patitan6200)을 사용하여 상기와 같은 방법으로 시험편을 만들었다. 단, 열처리 160℃에서 10분간 하였다.

### 2.2 실험방법

졸-겔법으로 만들어진 시험편은 SEM(scannig electron microscopy)과 FESEM(field emission scannig electron microscopy)에 의하여 막의 표면 물포로지(Morphology)를, AFM(atomic force microscopy)에 의하여 3차원형상을 관찰하였다.

분극시험편의 측정면은 10 x 10mm로 균일하게 하였으며, 나머지는 실리콘으로 절연 피복하였다. 일반적으로 광촉매TiO<sub>2</sub>는 광전효과를 얻기 위하여 388nm이하 파장을 가진 빛이 필요하므로, 본 연구에서는 형광등(fluorescent lamp)을 사용하였다. 분극거동을 측정하기 위해서는 Potentiostat/Galvanostat와 PC를 사용했으며 corrosion software를 사용하여 분극실험을 실시했다. scan rate는 1.5mV/sec이고, 기준전극은 SCE (saturated calomel electrode)이다. 광조사하의 침지시험으로부터 부식전위변화는 SCE (saturated calomel electrode)를 기준전극으로 전위차를 48시간 동안 약 2시간 간격으로 측정했다. 이 때 사용한 수용액은 pH7.5의 천연해수이며, 온도조건은 실온(room temperature) 대기개방으로 했다.

발암성물질인 TCE의 분해 측정에는 FTIR(Nicolet 800) 분광기를 사용하였으며, Batch식 반응기(125mL)에 TCE를 940ppm 주입하고, 광원은 Black-light(최대 파장 352nm, 20w) 형광등을 사용하였다. TCE분해반응은 반응기 안에 STS304에 피막된 TiO<sub>2</sub>를 넣고 실험한 후 TCE분해가 끝나면 반응기 내부를 건조공기로 치환하여 20분간 자외선 전 조사를 실시한다. 이 과정의 반복으로 시료 당 3회까지의 연속반응을 실시하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 4는 STS304에 피막된 TiO<sub>2</sub>의 대표적인 외관과 3차원형상을 나타낸다. Fig. 4(a), (b) 및 (c)는 각각 1회, 2회, 6회 피막한 것이다. Fig. 4의 좌측 그림에서 (a)와 (b)의 외관은 FESEM으로, (c)는 SEM으로, 우측 그림 (a), (b) 및 (c)는 AFM으로 관찰하였다. Fig. 4(a)는 TiO<sub>2</sub>가 균일하게 피막된 외관을 나타내고 있으며, 3차원형상은 약 2~10nm 두께로 피막된 것을 나타내고 있다. Fig. 4(b)는 피막된 TiO<sub>2</sub>가 (a)보다 거친 외관을 나타내고 있으며, 피막층에 많은 균열이 발생한 것을 볼 수 있다. 이것은 피막층이 두꺼워짐에 따라서 열처리시 STS304와의 열팽창이 다른 것에 기인한다고 판단된다. 이러한 균열은 지면관계상 나타내지 않았지만, 피막횟수가 많아짐에 따라 증가하였다. 그리고 3차원형상은 (a)보다 균일하게 피막되었지만, 약 15~50 nm 두께로 (a)보다 훨씬 두껍게 피막된 것을 나타내고 있다. SEM으로 관찰한 Fig. 4(c)는 피막횟수가 증가함에 따라 피막층이 겹침으로서 외관이 울퉁불퉁하게 형성되어 있는 것을 볼 수 있으며, 3차원형상은 둥글게 형성되어 있다.

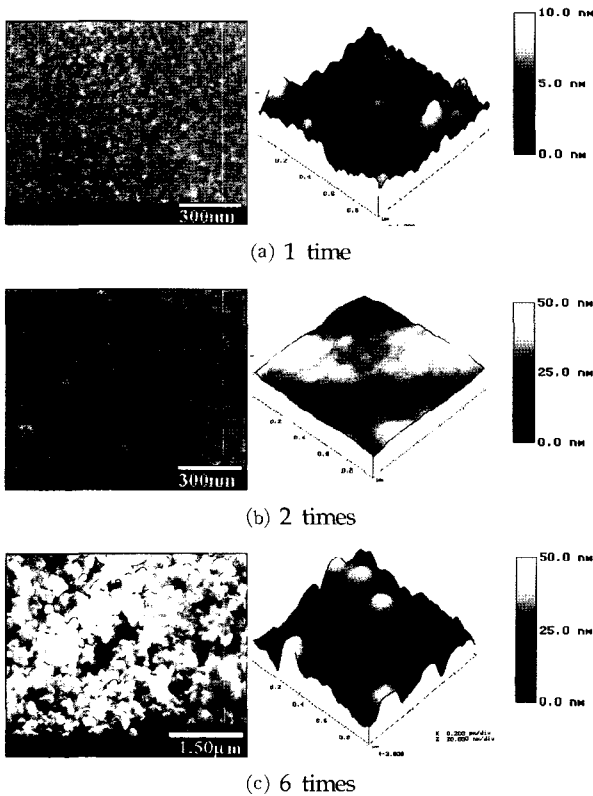
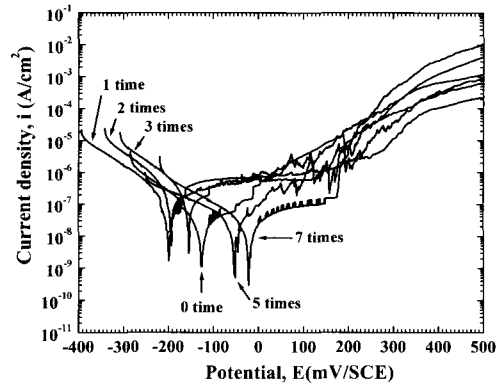


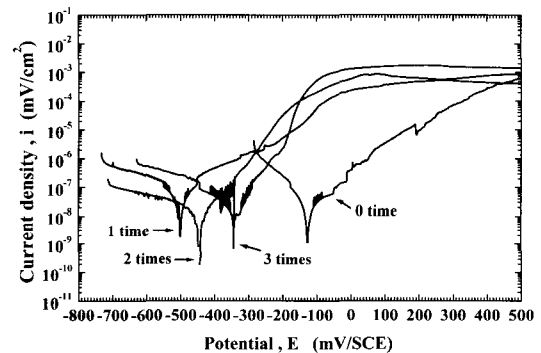
Fig. 4 The appearance from microscopy of dip-coated STS304 with TiO<sub>2</sub> sol-solution

Fig. 5(a)와 (b)는 형광등 광조사하에서 TiO<sub>2</sub>/STS304의 방식거동을 알아보기 위하여 pH 7.5의 천연해수중 분극실험에서 얻은 분극곡선을 나타낸다. Fig. 5(a)는 줄용액으로서 Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> 용액에 2N염산을 혼합한 산성이고, Fig. 5(b)는 Ishihara

Sangyo Kaisha Ltd.에서 제조된 중성의 줄용액(Patitan6200)이다. Fig. 5의 가로축은 전위를, 세로축은 전류밀도를 나타낸다. 이들 그림에서 피막횟수의 변화에 따른 분극거동의 차이를 확인할 수 있다.



(a) acid solution



(b) neutral solution

Fig. 5 Polarization curves of TiO<sub>2</sub>-coated STS304

Fig. 5(a)에서 1, 2회 피막을 형성한 경우의 개로광전위(open-circuit photopotential)는 각각 -200mV/SCE, -190mV/SCE로서, 피막하지 않은 모재(0 time)의 개로광전위인 -130mV/SCE보다도 더 비환(active)방향에 위치하고 있다. 이것은 TiO<sub>2</sub>의 광여기 정공 산화에 의한 비환 양극 거동에 의하여 스테인리스강 모재의 부식전위보다도 더 (-)측으로 이동시켜 불활성영역에 위치시킴으로서 TiO<sub>2</sub>피막이 양극화되어 스테인리스강이 부식으로부터 음극보호 되고 있는 것으로 판단된다. 3회 피막의 경우는 -150mV/SCE이며, 오히려 1회 피막한

경우보다도 부식전위가 다소 덜 배류되고 있지만 모재와 거의 비슷한 개로광전위를 보이며 원하는 광효과를 얻을 수 없는 것으로 보여진다. 또한, 5회 및 7회 피막의 경우는 개로광전위가 -25 및 -50mV/SCE로서 모재보다 오히려 귀한(noble) 방향에 나타나고 있는 것을 관찰 할 수 있다. 이것은 피막횟수가 증가하여 피막층의 두께가 두꺼워짐으로서 광조사에 효과를 얻을 수 없는 것으로 판단된다.

1, 2 및 3회 TiO<sub>2</sub> 피막시킨 경우에는 부동태영역이 다소 명확한 형태를 보이고 있고, 1, 2회 피막의 경우에는 부동태전위가 거의 동일한 값을 나타내며 3회의 경우보다도 약간 빨리 부동태가 형성되고 있음을 알 수 있다. 이에 반해, 모재 및 5, 7회 피막한 경우에 있어서는 부동태의 형성이 불명확하게 나타나고 있다. 이것은 전술에 언급했듯이 피막횟수가 증가함에 따라 피막층이 겹침으로서 외관이 요철의 형태로 형성되어졌기 때문이다. 전반적으로 과부동태의 영역이 명확하지는 않지만, 피막횟수가 많은 5, 7회의 경우에 있어서 광전위의 귀방향으로의 증가와 함께 전류의 배류가 더 크게 되고 있음을 알 수 있다.

산성용액의 경우 가수분해에 의한 반응으로 원하는 결정구조를 얻기 위해 비교적 고온 열처리를 요구하지만, 중성용액의 경우 집착력을 높이기 위한 primer처리 후 160°C 정도에서 열처리로 STS304위에 피막이 가능하다.

중성용액을 사용한 Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)와 비슷하게 개로광전위가 피막시키지 않은 스테인리스강 모재보다도 비방향에 위치해 있고, Fig. 5(b)의 1, 2 및 3회 피막한 경우의 개로광전위는 Fig. 5(a)의 그것보다도 더 비한 방향으로 이동하여 있으며, 분극곡선의 형태도 Fig. 5(a)에 비해 다소 안정적인 경향을 나타내고 있다. 이것은 Fig. 5(b)의 경우 중성의 줄용액으로 피막이 형성되어졌고 pH 7.5의 부식분위기와의 pH의 차가 적기 때문이라고 생각한다. 즉, 피막할 때 사용한 줄용액의 pH에 의한 영향이라고 판단된다.

그리고 전체적으로 피막횟수가 3회 보다도 많아짐에 따라서 광전위가 귀방향으로 이동하는 것은 피막간의 간섭효과에 의한 광효과의 저하, 피막과정중의 열처리 반복으로 피막의 손상 및 급속의 열화에 의한 영향으로 판단된다. Fig. 5(a)의 1, 2회와 Fig. 5(b)의 1, 2, 3회의 경우, TiO<sub>2</sub>/STS304의 광전위는 불활성영역으로 이동되어 음극방식에 효과가 있는 것으로 판단된다(Ohko et al., 2001).

부식분위기 속에서의 광조사하의 부식전위 측정을 위해 천연해수에 침지한 TiO<sub>2</sub>/STS304의 부식전위변화를 측정하였다. 자연상태의 부식환경을 만들고자 시험용액으로 pH 7.5의 천연해수를 사용하였고, Multimeter(디지털전위차측정기)를 이용하여 48시간 침지하는 동안 약 2시간마다 광조사하의 부식전위를 측정하였다. Fig. 6은 피막횟수가 부식전위에 미치는 거동을 조사하여 나타낸 것이다. 1, 2, 3회 피막의 경우는 광조사정중간의 저항, 촉매 입자에 의하여 빛의 산란이 증가, 초기에 급격하게 비방향으로 부식전위가 이동하나, 시간이 경과되면서 부식전위는 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 본 연구에서의 분극곡선의 결과와 동일하게 피막횟수 3회까지는 전위가 비방향으로 이동한 것을 관찰 할 수 있었으나, 그 이상의

피막 횟수 증가는 오히려 Steel의 부식전위보다 더귀방향으로 변화한 것을 알 수 있다.

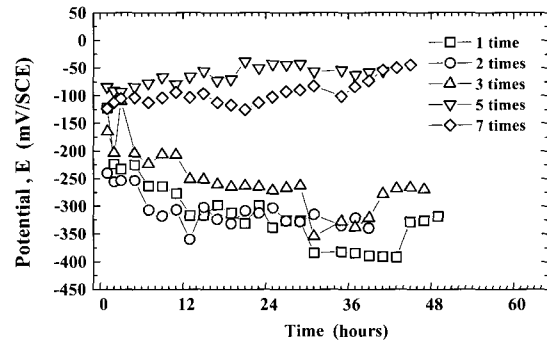


Fig. 6 Potentials under fluorescene light of TiO<sub>2</sub>-coated STS304 as a function of coating time

Fig. 7은 TiO<sub>2</sub>를 1회 피막한 시험편의 TCE 분해 결과를 나타낸다. 여기서 C<sub>0</sub>는 분해에 사용된 TCE의 초기값, C는 시간에 따라 분해된 값을 나타낸다. 연속반응과정의 초기는 시료 표면에 흡착된 불순물의 영향으로 촉매활성이 저하되어 피막 횟수에 관계없이 초기 TCE분해 반응속도가 낮았으며, 3회째의 연속반응에서 급격한 광촉매 활성으로 활발한 TCE분해 반응이 일어났다. 이것은 3회 이상의 광촉매 반응으로 촉매표면의 불순물이 광촉매 분해되어 촉매의 활성점(active site)이 증가되었기 때문이라고 판단된다.

각각의 피막횟수에 대한 3번째 반응결과를 Fig. 8에 나타낸다. 이 그림에서 피막횟수가 증가함에 따라서 TCE분해 반응속도는 점차 증가하며, 8회 피막의 경우가 가장 TCE분해 속도가 빨랐다. 이것은 피막횟수에 따라서 TiO<sub>2</sub> 표면적이 증가하였기 때문이라고 판단된다. 그리고 TiO<sub>2</sub>피막의 적정두께에서는 생성된 전자와 정공의 분리가 높아져 반응에 이용될 수 있는 활성종(active species)의 영향이 높아졌기 때문이라고 판단된다.

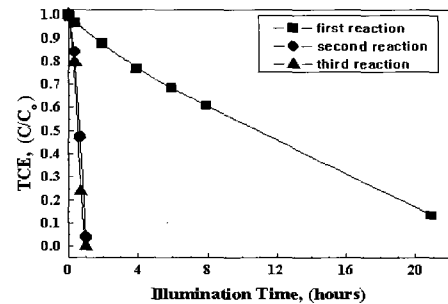


Fig. 7 Effect of reaction time on the gas-phase photocatalysis of TCE in air under UV illumination. The test specimen was coated by 1 time.

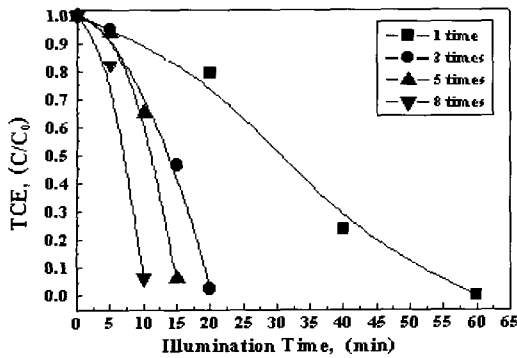


Fig. 8 Effect of TiO<sub>2</sub>-coated time on the gas-phase photocatalysis of TCE in air under UV illumination. The data is that of third reaction.

#### 4. 결론

졸-겔법으로 만들어진 TiO<sub>2</sub>피막은 STS304에 대하여 음극방식 활성성을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 형광등(자외선)을 사용한 TiO<sub>2</sub>/STS304의 광전위는 STS304 모재의 부식전위보다 음의 쪽에 나타났다. 유기물질은 피막횟수에 관계없이 3회째의 반응에서 활발하게 분해되었으며, 피막횟수가 증가함에 따라 반응속도는 점차 증가하였고 높은 self-cleaning 효과가 관찰되었다.

#### 참고 문헌

- Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T. (1999), TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC Inc., Tokyo.
- Fujishima, A. and Honda, K. (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," Nature, Vol 238, pp 37-38.
- Fujishima, A., Tryk, D.A., Watanabe, T. and Hashimoto, K. (1998), "Titanium Oxide-Coated Glass: Self-Cleaning and Anti-Fogging Properties and Applications," Int. Glass Review Flat Glass Processing, London, pp 114-116.
- Hara, M., Nakagawa, T., Sato, Y., Yamaguchi, K. and Shinata, Y. (1995), "Effect of Hydrogen Reduction on Photo-Anodic Polarization of TiO<sub>2</sub> Films Formed by High Temperature Oxidation," J. Japan Inst. Metals, Vol 59, pp 953-959.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W.Y. and Bahnemann,

D.W. (1995), "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," Chem. Rev., Vol 95, pp 69-96.

- Huang, J., Shinohara, T. and Tsujikawa, S. (1997), "Effects of Interfacial Iron Oxides on Corrosion Protection of Carbon Steel by TiO<sub>2</sub> Coating under Illumination," Zairyo-to-Kankyo, Vol 46, pp 651-661.
- Imokawa, T., Fujisawa, R., Suda, A. and Tsujikawa, S. (1994), "Protection of 304 Stainless Steel with TiO<sub>2</sub> Coating," Zairyo-to-Kankyo, Vol 43, pp 482-486.
- Kim, J.S., Itoh, K. and Murabayashi, M. (1996), "Effects of Pretreatment of TiO<sub>2</sub> Thin Films on the Gas-phase Photocatalytic Reaction of Trichloroethylene," Denki Kagaku, Vol 64, pp 1200.
- Kim, J.S., Itoh, K. and Murabayashi, M. (1998), "Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas Phase over the TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Films," CHEMOSPHERE, Vol 36, pp 483.
- Konishi, T. and Tsujikawa, S. (1997), "Photo-Effect of Sol-Gel Derived TiO<sub>2</sub> Coating on Type 304 Stainless Steel," Zairyo-to-Kankyo, Vol 46, pp 709-716.
- Ohko, Y., Saitoh, S., Tatsuma, T. and Fujishima, A. (2001), "Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effects of a TiO<sub>2</sub> Coating for Type 304 Stainless Steel," J. of The Electrochemical Society, Vol 148, pp B24-B28.
- Parkins, R.N. (1982), Corrosion Processes, Elsevier Science, New York.
- Pruden, A.L. and Ollis, D.F. (1983), "Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water," J. Catal., Vol 82, pp 404-417.
- Uhlig, H.H. (1963), Corrosion and Corrosion Control, Wiley & Sons, New York.
- Watanabe, T., Kitamura, K., Kojima, E., Nakayama, C., Hashimoto, K. and Fujishima, A. (1993), "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air," D.E. Ollis and A. Al-Ekabi, Editors, pp 747, Elsevier Science, Amsterdam.
- Yuan, J. and Tsujikawa, S. (1995), "Characterization of Sol-Gel-Derived TiO<sub>2</sub> Coatings and Their Photoeffects on Copper Substrates," J. Electrochem. Soc., Vol 142, pp 3444-3450.

2003년 3월 19일 원고 접수

2003년 5월 20일 최종 수정본 채택