Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 19, No. 6 pp. 98-103, 2018

https://doi.org/10.5762/KAIS.2018.19.6.98
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

산업 설비 재료에 CCO박막의 적용을 위한 부식성 분석

백민숙
순천대학교 희유자원실용화센터

Corrosion analysis for application of CCO thin films to industrial equipment materials

Baek Min Sook
Center for practical use of Rare Materials, Sunchon University

요 약 산업의 발전에 따라 설비 및 재료 등 따라서 재료 표면의 특성을 내식성 및 고강도, 내마모성 등을 향상 시키기 위하여 지금까지 많은 코팅 기술들이 발전해 왔다. 그 중 CCO(CaCoO, 이후 CCO) 박막 형성은 전자재료 영역에서 연구, 사용이 되어오고 있는데, 이 CCO 박막의 특징 중 하나가 고온의 열에 강하다는 것이 있다. 특히 CCO 박막을 형성 시키는 방법 또한 비교적 간단하여 고온의 산화 분위기에 도입이 가능 할 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서는 이 CCO 박막의 코팅이 용융 아연 도금 설비에 적용을 하기 전에, 고온 및 Zn fume에 대한 부식성을 파악하여 용융 아연 도금 설비에 적용이 가능한지를 파악하기 위한 실험 및 분석을 실시 하였다. 우선 기본 소재 STS304 표면에 CCO 박막을 형성 시키고, 650도의 대기로에서 Zn fume의 분위기 내에서 산화 시킨 후 CCO 박막의 부식 정도를 확인 및 측정 하였다. 산화는 30일간 진행되었고, 30일 후 SEM을 이용하여 CCO박막의 형상을 확인 하였으며 동전위분극 실험을 통하여 부식성을 분석하였다.

Abstract Many coating technologies have been developed so far to improve the corrosion resistance, strength, abrasion resistance and other surface properties of materials and equipment. Among them, the formation of CCO (CaCoO, then CCO) thin films has been studied and used in the electronic material field. One of the characteristics of CCO thin films is that it is resistant to high temperature heat. Particularly, the method of forming the CCO thin film is relatively simple, and it was judged that it could be introduced into the existing equipment. Therefore, in this study, an experiment and analysis were carried out to determine whether the coating of CCO thin films can be applied to hot dip galvanizing facilities. A CCO thin film was formed on the surface of STS304 base material and oxidized in a Zn fume atmosphere in a 650℃ furnace with an air atmosphere. Oxidation was carried out for 30 days, after which the shape of the CCO thin film was confirmed by SEM and its corrosivity was analyzed through a potentiodynamic polarization experiment.

Keywords : CCO thin film, Potentiodynamic polarization test, High-temperature Corrosion, hot dip galvanizing facilities, STS304

1. 서론

산업의 발전으로 인해 다양한 재료들을 사용하면서 각 재료들에 대한 특성에 대해 많은 연구들이 진행되어 왔으며, 현재에도 발전되어 가고 있다. 새로운 소재 개발에 대한 연구들 또한 활발히 진행되고 있지만 개발된 소재의 표면 처리 또한 활발한 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 꾸준히 연구되고 있는 분야가 바로 코팅 분야

본 논문은 순천대학교 연구과제(RIC, ATC)로 수행되었음.
*Corresponding Author : Min-Sook Baek(Sunchon National Univ.)
Tel: +82-61-727-8075 email: bms45@scnu.ac.kr
Received March 8, 2018 Accepted March 28, 2018
Accepted June 1, 2018 Published June 30, 2018

이다[1]. 코팅 분야는 사용 목적에 따라 다양한 코팅으로 나누어져 있으며 그 특성 또한 모두 다르다[2]. 이러한 다양한 코팅 중 용융 아연 도금은 안정성과 경제적 측면으로 이점을 가지고 있지만 오픈된 공간에서 용융된 아연을 사용하기 때문에 Zn fume에 의한 고온 산화로 인해 설비의 보수보강 및 유지관리의 번거로움이 있다[3]. 실제로 용융 아연 도금 강판을 제조하는 환경에서 고온과 Zn fume에 의한 설비들의 고온 부식의 발생으로 설비의 교체를 위해 많은 시간과 노동, 비용 등을 투자하고 있다. 이러한 문제점을 보완 하기 위하여 설비들을 고온과 Zn fume에 의한 내식성이 좋은 소재로 변경함으로써 수명을 향상시켜 설비 교체 주기를 늘려 장기적으로 산업 경제에 도움이 되는 연구들[4-7] 또한 이어져 왔다. 특히 니켈과 코발트 합금의 경우 내열 및 내식 특성이 좋아 열교환기나 보일러 설비에 많이 사용[5-7]되고 있지만 고가격과 고융점, 그리고 난 가공성[7]을 가지고 있어 규모가 큰 설비를 갖추어 사용 하는 데에는 무리가 있다고 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 많이 사용되고 있는 재료에 내열, 내식에 대한 코팅을 진행하여 용융 아연 도금 설비에 대한 적용 가능성에 대한 연구를 진행하였다.

많은 종류의 코팅 중에서도 본 연구에서 선택한 코팅은 졸-겔법의 하나로 현재 전자재료 분야에서 활발히 연구 되고 있는 $Ca_xCo_yO_z$ 박막(이후 CCO) 형성 이다. 이 CCO 박막의 특징으로 무독성이며, 전기적, 광학적, 자기적 성질이 좋고, 고열에도 강한편이며, 무엇보다도 박막 형성의 공정이 비교적 간단하다는 것이다[8-11]. 특히 약 800℃까지 견디는 내열적 특성을 가지고 있어 내열재로 적합하다고 판단하여 직접 박막을 형성하고 부식 실험까지 진행 하였다.

부식 실험까지 진행한 시험편은 부식 정도를 SEM과 동전위분극을 이용하여 비교 분석해 보았다.

2. 본론

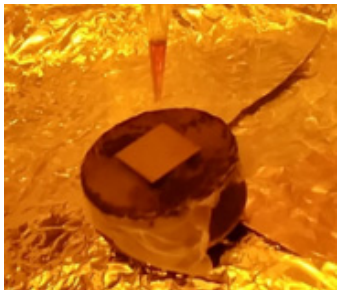
2.1 실험방법

2.1.1 CCO박막 코팅 및 소재 준비

부식 테스트에 이용할 기본 소재는 STS304으로 판재를 구입하여 20×20mm 사이즈로 절단하여 sand paper 300, 600, 1200, 2000의 연마지를 이용하여 연마하여 사용하였으며, 알콜 세척 후 모든 실험을 실시하였다.

CCO박막 형성을 위해 Ca acetate와 Co acetate(Alfa Aesar,>99.9%)를 이용하였으며 70℃에서 20분간 propionic acid에 녹인 (모든 용액의 농도는 0.1M)후 실온에서 10시간이상 교반 하여 CCO박막 용액을 만들었다.

에탄올로 초음파 세척한 STS304판 위에 스핀 코팅 방식(4000rpm, 60s)으로 증착을 하였으며, 300℃의 hotplate에서 3분간 굽는 과정을 6번, 18번 진행하여 각 6 layer, 18 layer를 형성시킨 CCO6, CCO18 Sample을 만들었다. 마지막으로 850℃에서 열처리 하여 CCO 박막을 형성 시켰다. Fig.1에 CCO 박막을 형성시키는 모습(a)과 각 6 layer, 18 layer를 형성시키고 열처리된 Sample의 모습을 나타내었다.



(a)

(b)

Fig. 1. CCO film formation (a) Deposited by Spin coating method (b) CCO6 layer and CCO18 layer samples

2.1.2 Zn Fume에 의한 고온 산화 실험 및 평가

furnace내 온도 650℃를 유지, 알루미나 도가니에 Zn를 20kg 녹여서 해당 용탕에 Ar gas 를 주입하여 Zn fume을 계속해서 발생 시켰다. Zn 용탕과 Sample 홀더의 간격은 약 50cm 이며, Samples(STS 304, CCO6, CCO18)을 모두 홀더 위에 올려 놓고 30day 후 꺼내어 분석을 실시 하였다. Fig.2에 실시한 실험 개략도를 간단히 나타내었다.

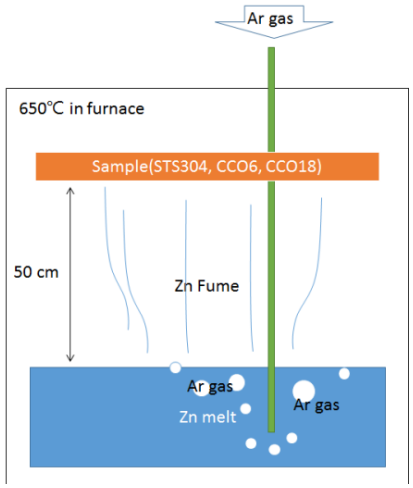


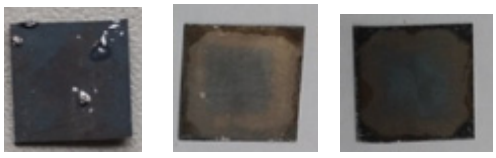
Fig. 2. Zn fume corrosion test device

각 시험편은 부식 정도를 SEM을 이용하여 표면 분석을, 동전위분극을 이용하여 내식성 특성 분석을 실시하였다.

2.2 결과 및 고찰

산화 후 Sample위에 Zn Fume의 하얀 가루가 수북이 쌓여 있는데, 가루는 가볍게 날린 후 모든 분석 실험을 실시하였다.

Fig.3에 산화 후 육안으로 Sample을 확인해 보면, Sample들 표면에 산화물로 추측되는 물질들이 확인이 되었으며 STS304의 경우 표면에 ZnO로 추측되는 알갱이 같은 산화물이 형성되어 있음을 확인 했고, 그에 반해 CCO6와 CCO18은 비교적 매끈한 형태를 유지 하고 있었다.



(a) (b) (c)

Fig. 3. Samples after corrosion experiment (a)baer (b)CCO6 (c)CCO18 in 650℃ Zn fume

CCO6와 CCO18의 자세한 표면의 산화를 알아보기 위하여 Fig. 4에 산화된 시험편 단면을 SEM 이미지로 나타내었다.

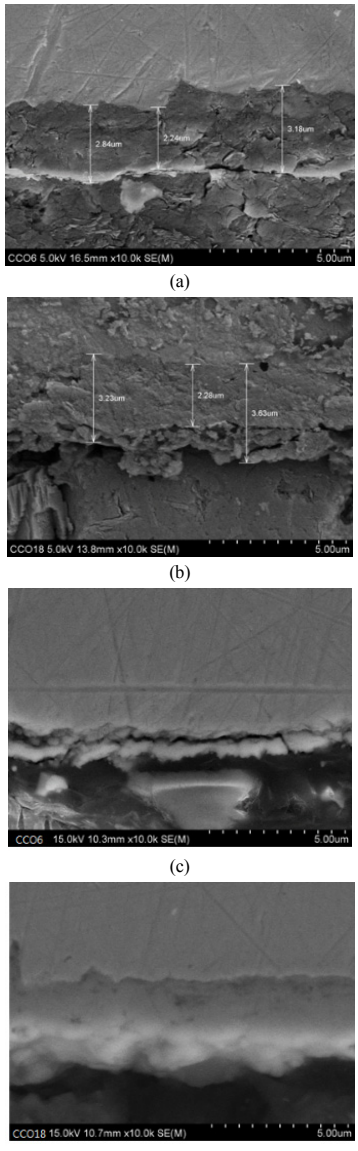


Fig. 4. Samples of SEM images, x10000 (a)CCO6 before corrosion experiment (b)CCO18 before corrosion experiment (c) CCO6 after corrosion experiment (d)CCO18 after corrosion experiment

Fig. 4에 (a)와 (b)는 표면에 증착된 CCO Layer 두께로 산화 실험 하기 전의 두께이며 (c)와(d) 는 산화 실험 후의 형상이다. 우선 산화 실험 하기 전의 CCO두께는 각각 CCO6의 경우 얇은 부분은 약 2.2㎛, 두꺼운 부분은 3.1㎛의 두께를 보였으며, CCO18의 경우 얇은 부분

은 약 2.2㎛, 두꺼운 부분은 3.6㎛의 두께를 보이며 큰 차이가 없었다. layer 수를 높였지만 CCO6와 CCO18의 두께는 거의 비슷하였지만 육안으로 보았을 때 색깔의 차이가 있어, 두 Sample은 농도 및 치밀도의 차이가 있었을 것으로 판단된다.

산화 후의 이미지인 (c)와 (d)를 확인해 보면 확실한 차이를 볼 수 있는데, CCO6는 박막이 거의 보이지 않을 정도로 남아 있었고, CCO18는 거의 그 두께를 유지 하고 있었다. 이 또한 CCO용액의 치밀도가 높아져 이러한 결과가 나온 것으로 판단되며, 마지막으로 각 Sample의 부식성 특성을 알아보기 위하여 동전위분극 시험을 실시하였다.

동전위분극 시험 장치 제조사는 Gamry Instruments 이며, Current Ranges(with internal gain applied)는 11(30pA~300mA)를 사용하고 있다. 분석 조건으로 전해질 용액은 식염수 (0.9% NaCl), Scan Rate (mV/s) 는 10으로 하였다.

부식률의 정확한 파악과 비교분석을 위해 부식 실험을 하지 않은 원소재(bare)를 측정한 후에 고온, Zn fume의 분위기에서 30일간 강제 부식한 소재들도 같은 조건으로 동전위분극 실험을 실시하였다. 다음 Fig.5와 Table 1에 결과를 자세히 나타내었다.

Potential(Ecorr,V)은 open circuit 조건에서 표준전극에 대하여 부식되는 시편의 표면에서 발생하는 전위를 말하며 전체의 전위영역에서 전류밀도 (Icorr,A)가 낮을수록 내식성이 우수함을 나타낸다[12],[13].

Fig. 5와 Table 1에 bare 값을 먼저 보면 알 수 있듯이 bare 상태에서는 STS304가 약간의 부동태 영역을 가지는 것이 확인 되었고 나머지 CCO6와 CCO18은 비슷한 형상으로 그래프를 그리고 있었다. Ecorr 값과 Icorr값의 거의 비슷한 수치를 가지고 있었는데 STS304의 경우에 부동태 영역을 가지고 있어 결과적으로 부식전의 Sample에서는 STS304가 CCO6와 CCO18에 비해 더 좋은 내식성을 가진다고 판단 할 수 있었다.

하지만, 산화 실험을 실시한 후의 동전위 그래프의 결과(Zn fume 30day)를 인해 보면 한 눈에 보아도 CCO18의 그래프가 눈에 띄는 것을 확인 할 수 있었으며 나머지 STS304와 CCO6의 두 가지 그래프는 거의 비슷한 형태를 가졌으며 Ecorr 값과 Icorr값 또한 거의 비슷한 수치를 가지는 것을 확인 하였다. Fig. 4에서 확인 하였듯이 CCO6의 경우 박막층이 모두 산화 되어 결국 STS304와 거의 비슷한 부식성을 가진 것으로 판단된다. 박막층이 거의 그대로 남아 있었던 CCO18는 낮은 수치의 Ecorr 값과 Icorr값을 가지며 내식성이 확실히 좋은 것을 확인 할 수 있었다.

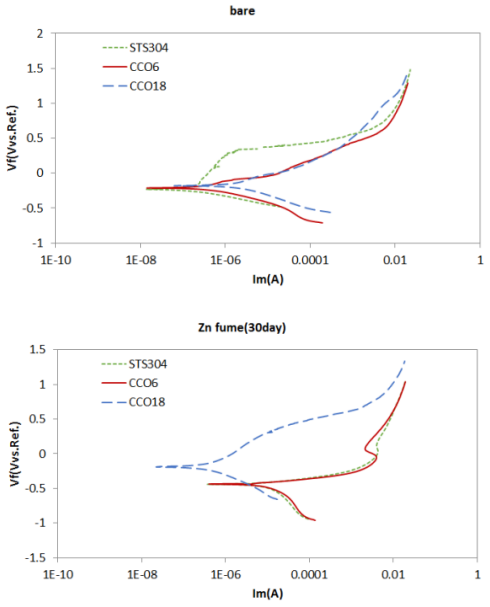


Fig. 5. Potentiodynamic polarization graph

Table 1. Ecorr(V) and Icorr(A) of alloys

Spec.		Ecorr(V)	Icorr(A)
bare	STS304	-0.224	2.06×10^{-7}
	CCO6	-0.211	5.44×10^{-7}
	CCO18	-0.18	1.59×10^{-6}
Zn fume (30day)	STS304	-0.441	2.79×10^{-5}
	CCO6	-0.438	1.84×10^{-5}
	CCO18	-0.189	6.24×10^{-7}

각 Sample의 부식률을 Table 2에 나타내었으며, 부식률은 앞서 나타내었던 Ecorr(V) 과 Icorr(A)값에 의한 것으로 mpy(mils per year, 1mil=0.001in)라는 단위를 이용하여 수치적으로 나타내었다.

우선 bare 상태에서의 결과는 Ecorr(V) 과 Icorr(A)값과 마찬가지로, STS304가 가장 좋은 부식률을 가졌다. 이는 앞서 말한 부동태 영역의 한 이유이기도 하지만, CCO6와 CCO18는 박막의 특성상 전기적 성질이 좋기 때문에[8-11] 이러한 결과가 나온 것으로 추측된다.

산화 실험 후 부식률은 예상대로 CCO18가 0.201로 가장 좋은 값을 나타냈으며, CCO6도 CCO18보다 떨어지긴 하지만 STS304보다 좋은 값을 나타내었다. 결국 CCO박막은 어느 정도 열과 부식에 내식성을 가지고 있었지만 18 layer 이상은 증착을 시켜야 안정적으로 내식성을 유지 할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2. Corrosion Rate(mpy) of alloys

Spec.		Corrosion Rate(mpy)
bare	STS304	0.066
	CCO6	0.175
	CCO18	0.512
Zn fume (30day)	STS304	9.001
	CCO6	5.939
	CCO18	0.201

졸-겔 법 중의 하나인 CCO박막 코팅은 코팅 방법이 쉽고 간단하여 용융 아연 도금 설비의 재료에 적용된다면 설비의 수명과 성능 향상에 도움이 될 수 있을 것 이라고 판단된다.

3. 결론

본 연구는 CCO박막 코팅이 용융 아연 도금 설비에 적용 되었을 때 설비의 수명과 성능 향상이 가능 한지를 판단하기 위해, CCO박막 코팅을 생성 시키고 그 sample을 고온, Zn fume 환경에서 산화 시켜 CCO박막 코팅 부식성에 대해 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. CCO박막 코팅은 Layer 수에 관계 없이 일정한 높이가 되면 두께는 더 이상 증가하지 않으며 다만 치밀도가 높아 진다.
2. 산화 실험이 진행 되지 않는 Sample들은 부식률이 거의 비슷한 결과가 확인 되었다.
3. 장기간 고온, Zn Fume의 분위기에는 CCO18의 내식성이 가장 좋은 것으로 확인 되었다.

따라서 용융 아연 도금 설비의 소재를 CCO18으로 코팅하여 사용하게 된다면 설비의 수명과 성능 향상에 도움이 될 것으로 판단된다.

References

[1] J.K.Lee, J.H.Woo, “A Wtudy on the High Temperature Osidation of CrN and TiN Thin Film” *Soonchunhyang J. Instit, Technol*, vol. 3, no. 3, pp. 1343-1355, 1997.

[2] D. Dwoson, Coatings Tribology, Tribology series 28, ELSEVIER, pp. 7-31, Amsterdam, 1994.

[3] T. S. Shin, “Cost Comparisons between the Hot-dip Galvanizing and the Paintion for Structural Steel”, *Journal of the Architectural and urban Institute*, vol. 1, pp. 93-100, 2002.

[4] M. S. Baek, “Corrosion Analysis of Ni alloy according to the type of molten metal,” *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, vol. 18, no. 6, pp. 459-463, 2017.
DOI: http://doi.org/10.5762/KAIS.2017.18.6.459

[5] M. Donachie and S. Donachie, Superalloys A Technical Guide, Second Edition, p. 11-39, *ASM International*, U.S.A. 2001.

[6] Kenneth A.Green, Superalloys 2004, pp. 15-115, TMS, U.S.A. 2004.

[7] J.R.Davis, Nickel Cobalt and Their Alloys, p. 3-6, 30, 127-137, ASM International, U.S.A. 2000.

[8] K.Tanabe, R.Okazaki, H.Taniguchi and I.Terasaki, “Optical conductivity of layered calcium cobaltate $Ca_3Co_4O_9$,” *J. Phys.: Condens. Matter,* vol. 28, pp. 85601, 2016.
DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/8/085601

[9] K. Agilandeswari and A. Ruban kumar, “Optical, electrical properties, characterization and synthesis of $Ca_2Co_2O_5$ by sucrose assisted sol gel combustion method,” *Advanced Powder Technology*, vol. 25, pp. 904.909, 2014.

[10] T. Paulauskas and R.F. Klie, “Characterization of Thermoelectric $Ca_3Co_4O_9$ Microstructure Using Transmission Electron Microscopy,” *Journal of Undergraduate Research,* vol. 5, pp. 1-5, 2011.
DOI: https://doi.org/10.5210/jur.v5i1.7511

[11] B. C. Zhao, Y. P. Sun, and W. H. Song, “Mabnetic and transport properties in th Ti doped cobaltite $Ca_3Co_{4-x}Ti_xO_9(0\leq x\leq 0.8)$single crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 73906, 2006.
DOI: https://doi.org/10.1063/1.2190027

[12] K. T. Oh, H. M. Sim, C. J. Hwang, K. N. Kim, “Properties of TiAg alloy for dental application” *J. Korean Soc, Dent. Mater,* vol. 29, no. 3, pp. 221, 2002.

[13] J. H. Han, K. H. Lee, M. C. Shin, “Corrosio Characteristics of Titaniym Alloys for Medical Implant,” *Analytical sci. Technol,* vol. 9, no. 2, pp. 192, 1996.

백 민 숙(Min-Sook Baek) **[정회원]**

- 2008년 2월 : 국립순천대학교 대학원 재료금속공학과 (공학석사)
- 2013년 2월 : 국립순천대학교 대학원 재료금속공학과 (공학박사)
- 2013년 3월 ~ 현재 : 순천대학교 산학협력단 희유자원실용화센터 선임연구원

<관심분야>
합급설계, 금속재료