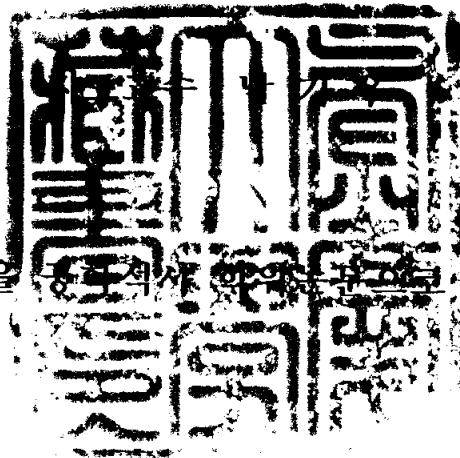


공학석사 학위논문

탄화규소 균열 치유재의 고온강도 특성



이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2004년 2 월

부경대학교 대학원

재료공학과

이 승 연

이승연의 공학석사 학위논문을 인준함

2003년 12월 26일

주	심	공학박사	최 희 락	(인)
위	원	공학박사	박 성 수	(인)
위	원	공학박사	남 기 우	(인)

목 차

Abstract

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 기재적 성질	3
2.2 강도의 향상	4
2.2.1 재료내의 결함의 제한	4
2.2.2 재료 자체의 고인성화	4
2.3 균열의 도입	7
2.3.1 비커스경도	7
2.3.2 인덴테이션법 (Indentation method)	7
2.4 굽힘강도 (Bending strength)	10
2.5 정피로강도(Static fatigue strength)	13
2.6 균열치유현상	16
3. 재료 및 실험 방법	18
3.1 재료	18
3.2 예균열의 도입	20
3.3 열처리 조건	20
3.4 굽힘 강도 시험 및 정피로 시험	20
4 실험 결과 및 고찰	24
4.1 균열 치유재의 치유거동과 치유시간 의존성	24
4.2 치유가능한 최대균열치수	26
4.3 균열 치유재의 고온강도 특성	28
4.4 균열 치유재의 정피로강도특성	31
4.5 시험편 표면관찰	34
5. 결 론	38
참고문헌	39

< 부 록 >

광기능성 재료 TiO_2 피막에 의한 STS304강의 방식

Abstract

1. 서 론	43
2. 실험방법	45
2.1 시험편 제작	45
2.2 실험방법	48
3. 실험결과 및 고찰	49
4. 결 론	56
참고문헌	57

Crack Healing Behavior and Strength Properties of Silicon carbide

Seung-Yeon Lee

***Department of Materials Science & Engineering
Graduate School of
Pukyong National University***

Abstract

Engineering ceramics have superior heat resistance, corrosion resistance, and wear resistance. Consequently, these are significant candidates for hot-section structural components of heat engine and the inner containment of nuclear fusion reactor. Besides, some of them have the ability to heal cracks and great benefit can be anticipated with great benefit the structural engineering field. Especially, low fracture toughness of ceramics supplement with self-healing ability. In the present study, we have been noticed some practically important points for the healing behavior of silicon nitride, alumina, mullite with SiC particle and whisker. The presence of silicon carbide (SiC) in ceramic compound is very important for crack-healing behavior. However, self-healing of SiC has not been investigated well in detail yet. In this study, commercial SiC was selected as sample, which can be anticipated in the excellent crack healing ability. The specimens were produced three-point bending specimen with a critical semi-circular crack of which size that is about 50-700 μ m. Three-point bending test and static fatigue test were

performed cracked and healed SiC specimens. A monotonic bending load was applied to cracked specimens by three-point loading at different temperature.

The purpose of this thesis is to report the effect of crack healed SiC in high temperature strength, static fatigue property, optimized crack healing condition and the maximum crack size in the range of healing.

1. 서 론

세라믹스재료는 주로 원자간 결합력이 강한 공유결합으로 구성되어 있고, 이러한 강한 원자간 결합을 하고 있기 때문에 금속재료에 비하여 내열성, 내마모성, 내식성, 비강도 등이 우수하다. 특히, 고온에서 고강도를 요구하는 가스터빈, 베어링, 노즐, 고온절삭공구 등 엔지니어링 영역을 포함하는 다양한 분야에서 각광을 받고 있다^{1,2)}. 그러나 세라믹스는 전형적인 취성재료의 특성을 나타내며, 금속에 비하여 인성이 매우 낮다. 따라서, 가공이 어려운 것은 물론이고, 가공 시 결함 발생률이 높은 단점이 있다. 또한 이와 더불어 소결 중 생성된 내부결함 때문에 세라믹스의 신뢰성이 떨어지고, 실제의 이용에는 한계가 있다. 이러한 문제를 극복하기 위한 수단으로 (1) 미세조직제어나 섬유·입자분산에 의한 고인성화, (2) 비파괴검사(NDT : Non-destructive Testing)에 의한 결함 검출 및 보수, (3) 재료에 치유(Crack Healing)능력을 부여하여 균열을 치유하는 방법이 제안되어 있다. (1), (2)는 이미 상당한 연구·개발이 진행되어 있지만, (3)의 방법은 아직 개발단계에 있는 실정이다³⁻⁷⁾.

일반적으로 구조용 세라믹스는 균열의 발생이 가공 및 제조 시 뿐만 아니라, 사용 중에도 발생가능하며 결함부에 응력이 작용하기 때문에 부재가 파괴할 가능성이 높아 건전성에 큰 문제가 된다. 그러나 (3)과 같은 방법을 이용한다면 사용 중에 발생한 균열을 사용 중에 치유하는 것이 가능하고, 더욱이 그 치유한 온도에서 충분한 강도로 회복하는 것이 가능하다면 사용 전부터 사용 중에 이르는 신뢰성 향상을 기대할 수 있을 것이다. 이와 같은 치유현상을 공학적으로 이용하기 위해서, 다음과 같은 과제의 체계적인 연구가 이루어져야 한다.

- (1) 균열치유거동
- (2) 온도와 시간의존성
- (3) 완전히 치유 가능한 균열치수
- (4) 균열 치유부의 고온강도특성
- (5) 균열 치유부의 정피로특성

지금까지의 연구에서 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}^{(8-10)}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}^{(11,12)}$, $3\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{SiC}^{(13,14)}$ 등의 복합 세라믹스에서 표면균열은 치유에 의하여 실온 및 고온에서 강도 회복이 가능하였다. 이와 같은 복합 세라믹스는 첨가된 SiC에 의하여 치유 현상이 나타났다. 예를 들어 alumina와 mullite는 치유거동이 나타나지 않았지만, 15 - 20%의 SiC를 첨가함에 따라 치유능력을 발휘하였다. SiC는 구조용 세라믹스분야에서 중요한 재료이며, 또한 우수한 치유능력을 가진 것으로 예상된다. 그러나 SiC의 치유능력에 관해서는 연구가 거의 진행되어 있지 않기 때문에, 이에 관한 검토가 이루어져야 한다⁶⁾.

따라서, 본 논문은 탄화규소(SiC)에 비커스 경도기를 이용하여 균열을 도입하고, 균열치유거동과 강도특성에 관하여 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 기계적 성질⁸⁾

어떤 물체가 외력 또는 내부의 힘에 의하여 변형이나 파괴가 일어나게 되면 재료 내부에 축적되어 있던 변형에너지(strain energy)는 파면형성 에너지, 열 에너지, 격자변형 에너지 그리고 탄성파와 같은 여러 형태의 에너지로 변환되어 기계적 성질에 영향을 미친다. 이러한 기계적 성질 중에서 탄성변형은 가역적 변화이고, 소성변형, 피로 및 파괴 등은 비가역적 변화로 취급하고 있다.

일반적인 세라믹스는, 금속재료에 비해 내열성, 내식성, 경도, 비강도가 우수하여 금속재료가 사용되기 곤란한 고온이나 부식환경 등과 같은 극한 조건에서 구조재료 및 기반재료로 사용이 기대되어 왔다. 특히 세라믹스는 강한 원자결합을 하고 있어 고온강도재료로 이용성이 크다. 그러나 세라믹스는 다결정체로 제작되기 때문에, 입자, 입계, 기공, 표면 등에 관한 이하의 인자에 의해 크게 영향을 받으므로 충격이나 응력 집중에 상당히 민감하다.

- (1) 입자 (조성, 결정상, 양, 입경과 분포, 배향성, 내부변형, 불순물과 결합, 전위 등)
- (2) 입계 (소성, 구조, 변형, 불순물 등)
- (3) 기공 및 균열 (양, 위치분포, 형상과 분포, 배향성, 기체조성 등)
- (4) 계면 (요철, 응력·변형, 흡착기체, 화학친화성 등)

이러한 인자의 영향은 대상이 되는 기계적 성질에 따라 다르다. 예를 들면, 경도는 입자 조성의 영향이 가장 크고, 기공의 양과 분포 이외의 인자에서는 거의 영향을 받지 않는다. 그러나, 인장강도는 균열의 형상이나 분포가 전체의 강도를 지배한다. 즉, 이들 인자는 제조 프로세스에 의해 크게

변하며, 사용 분위기의 영향을 받기 때문에 각각의 인자와 기계적 성질과의 관계는 아직 정확히 파악되지 않았다.

2.2 강도의 향상

세라믹스의 강도향상을 위해서는 아래와 같은 방법을 생각할 수 있다.

2.2.1 재료내의 결함의 제한

1960년대부터 파괴역학의 발달에 의하여 재료의 강도를 저하시키는 것은 재료내의 각종 결함과 균열이라는 것이 밝혀짐에 따라 균열의 거동에 관한 연구가 활발하게 이루어졌다. 그리고 세라믹스에 있어서도 동일한 개념이 적용되어 소결체 내에 결함을 최대한으로 제어한 고강도 파인세라믹스가 탄생하게 되었다. 그러나 이 방법으로도 세라믹스의 취성이라는 성질은 그대로 남아 강도의 향상은 가능하지만, 취성의 원인이 되는 낮은 파괴인성을 개선 할 수는 없다.

2.2.2 재료 자체의 고인성화

취성재료인 세라믹스의 경우 고인성화를 통한 강도 향상의 연구가 이루어져 왔다. 강도 변화에서 크게 몇 가지 기본적인 방식으로 대별되며, 그 방법은 다음과 같다.

1) 화학적 표면연마

세라믹스의 표면을 가열하거나 화학용액으로 에칭하여 표면균열을 둔화시키는 방법이다. 이러한 방법을 이용하는 경우, 약 3배이상의 강도를 증가시킬 수 있다.

2) 기계적 표면연마

파괴의 개시점이 시편의 표면에 있을 경우, 세라믹스의 강도나 인성의 향상을 위해 실시하는 방법이다. 특히, 세라믹스 제품은 마지막 기계가공에 의하여 형성된 표면 균열이 세라믹스제품의 강도에 크게 영향을 미치므로 적절한 표면 연마로 이를 제어할 수 있다.

3) 결정립 크기의 제어

세라믹스에서 결정립의 크기에 관한 영향은 금속계에서와 같이 명확하게 밝혀져 있지 않다. 그러나 일반적으로 결정립이 미세할수록 성형밀도가 높고 우수한 기계적 특성을 얻을 수 있다. 결정립 크기가 미세할수록 소결시 치밀도가 높아 초기 기공과 같은 결함을 배제할 수 있으며, 치밀화 과정이 완료된 후 그 결정립 크기에 따라 재료 특성이 결정된다.

결정립의 크기 d 가 강도에 미치는 영향은 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_B = \sigma_0 + \frac{K_{IC}}{\sqrt{d}} \quad (2.1)$$

여기서 σ_B ; 강도, d ; 평균입경이다. 결정립의 크기가 크면 클수록 그 재료의 강도가 감소되는 이와 같은 관계는 세라믹스에서 파괴의 양상이 주로 결함의 크기에 좌우되는 취성파괴이며 결함의 최대크기는 결정립 크기로 제한된다는 점에서 설명이 가능하다. 또한 균열의 크기는 결정립 크기에 의해 제한되고, 균열의 크기에 좌우되는 파괴강도도 결국에는 결정립 크기에 영향을 받게 되는 것이다. 결정립이 미세할수록 재료의 인성도 증가하게 되는데, 주어진 응력에 의하여 진행하던 균열이 입계를 지나 다음 결정립으로 진행하기 위해서는 가장 파괴가 쉬운 결정면으로 진행하게 된다. 이때는 큰 응력이 요구되어 균열이 입계를 따라서 진행되는 경우, 입계가 많을수록

균열의 꺾임이 많아져서 재료의 파괴를 위한 파괴표면이 더 많이 요구되기 때문이다.

4) R-곡선

재료의 취성파괴는 결함의 크기가 크면 강도는 낮아지며, 그 재료의 파괴 인성은 재료상수로써 일정하다는 것이다. 그러나 일반적인 재료의 경우, 결정구조는 열팽창 방향에 따라 다른 이방성을 나타내고, 파괴인성값 K_{Ic} 는 재료상수로서 일정한 값을 가지는 것이 아니라 어느 범위까지 균열의 크기가 커짐에 따라 증가하게 된다. 따라서, 이러한 재료는 파괴강도가 균열의 크기가 커짐에 따라 낮아지지 않고 거의 일정한 값을 나타낸다. 따라서, 결정립 연결에 의한 R곡선은 결정립의 크기, 잔류응력의 크기, 결정립과 결정립 사이의 마찰계수 등에 의하여 좌우하게 된다.

5) 2상입자의 분산

취성재료인 세라믹스의 모재에 제2상 입자를 분산시킨 경우에 생기는 강도 변화에 대한 2가지의 기본적인 방식이 있다.

- ① 분산입자에 의하여 재료고유의 균열의 크기가 변화한다.
- ② 분산입자가 균열의 전파를 지지하거나, 전진방향을 변화시키거나 하여 파괴에너지를 변화시킨다.

①은 Hasselman 등에 의하여 제안되어, 분산입자의 체적변화가 크고 분산 입자간의 거리가 재료의 고유한 균열보다도 작게 되면 재료 내의 균열의 크기가 그 입자간 거리에 의해 제한되어 강도가 증가한다는 것이다. ②는 Lange에 의한 것으로 분산입자와 진전하는 균열의 상호작용에 의하여 파괴 에너지가 상승하고 강도가 증가한다는 것이다. 실제로 위에서 언급한 ①,

②의 중복 발생이 예상된다.

2.3 균열의 도입

2.3.1 비커스경도⁹⁾

세라믹스의 경도는 국부적인 압축응력에 대한 재료의 소성적 변형저항으로 측정되는 물성치이다. 비커스 경도시험은 대면각 136°의 다이아몬드 압자를 이용하여 시험하중(1 - 50kgf)을 가하고, 시험편에 압흔을 형성시켜 그 대각선의 길이에서 산출되는 표면적과 시험 하중에서 얻어지는 시험편 표면의 응력에 의해 경도를 표시하는 시험방법이다. 그 산출식은 다음의 식 (2.2)과 같다(JIS Z2244).

$$H_v = \frac{P_v}{S} = \frac{P_v \sin(\theta/2)}{d^2} = \frac{1.8544 P_v}{d^2} \quad (2.2)$$

여기서, H_v : 비커스경도, P_v : 시험하중(kgf), S : 압흔의 표면적(mm^2), θ : 다이아몬드 압자의 대면각, d : 대각선길이의 평균(mm)이다. 비커스 경도시험에서 시험하중의 선택은 세라믹스 시료의 경우, 얻어지는 측정치의 하중의 존성이 비교적 작으므로 경도측정상의 편의에서 압흔의 각에서 대각선의 연장방향으로 성장한 median crack의 길이를 보아 결정하는 것이 일반적이다.

2.3.2 인텐테이션법 (Indentation method)

취성체 표면에 비커스 압자를 압입하면, 압자 바로 아래 비탄성적인 변형영역이 생긴다. 비커스 균열의 발생기구의 모식도를 Fig. 1에 나타낸다. 하중이 증가하고, 어떤 한계치에 도달하면 변형영역의 선단부터 원형수직균열

이 급속히 생성된다 (Fig. 1(a)). 더욱더 하중이 증가하면 균열은 성장하여 표면에 도달하고 (Fig. 1(b)), 더욱 진전하여 반원형 또는 반타원형 균열을 형성한다 (Fig. 1(c)). 이러한 상태의 median crack은 제하 시에도 표면 부근에 발생하는 잔류 인장응력장에 의하여 성장하고, 이 때 표면에 평행한 lateral crack이 발생하는 경우도 많다. Fig. 2는 충분히 성장한 median crack이다. 이러한 비커스 압자의 압입시험에 의하여 압흔 주위에 형성된 균열 크기를 근거로 K_{IC} 를 평가하는 방법을 인덴테이션법이라 한다.

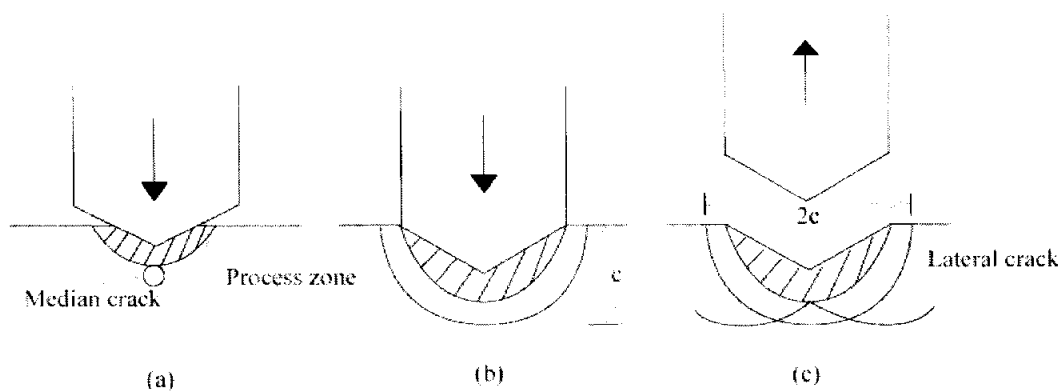


Fig. 1. Formation mechanism of median crack.

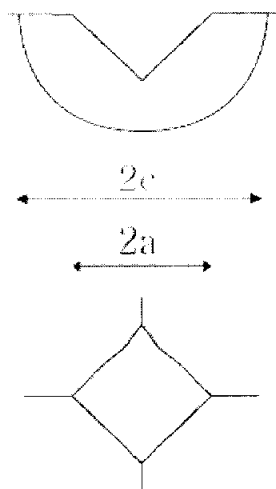


Fig. 2. Shape of median crack.

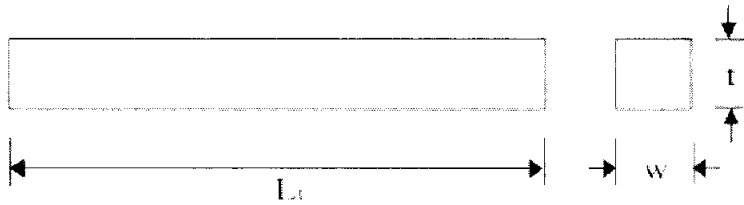
2.4 굽힘강도 (Bending strength)⁹⁾

세라믹스의 강도시험은 이론바 금속파괴의 정적강도시험으로써, 굽힘시험, 인장시험, 압축시험, 비틀림시험, 회전시험 및 파괴인성시험 등이 있다. 여기에서는, 본 연구에서 이용한 굽힘시험에 대하여 설명한다.

굽힘시험은 세라믹스의 강도시험으로 가장 일반적이다. 이 시험은 비교적 간단하기 때문에 개발단계에 있는 재료간의 비교를 실시할 때 편리하다. 굽힘시험편은 보통 사각형단면의 시험편이 사용된다. JIS규격은 Fig. 3에 나타내는 길이 36 ~ 40 mm, 폭 4.0 mm, 두께 3.0 mm의 시험편 10개 이상 실험을 실시할 것을 규정하고 있다. 지지점이나 하중점의 지그는 상온에서는 켄칭강이나 초경공구강이 이용된다. 고온에서는 시료와 지그재료가 반응하기 쉬운 것을 고려하여 대기 중의 시험은 알루미늄 및 탄화규소 등이, 진공 중이나 불활성 분위기 등에서는 티탄합금이나 흑연질이 이용된다. 사용하는 시험기는 cross head speed가 일정하게 유지되고, 하중 지시정밀도는 1%이하가 바람직하다. 3점 굽힘시험은 Fig. 4에 나타내고, 굽힘강도 σ_B 는 다음 식(2.3)에 의하여 산출한다.

$$\sigma_B = \frac{3PL}{2wt^2} \quad (2.3)$$

여기서 P: 파괴 시의 하중(kgf), L: 지지점간거리(mm), w: 시험편의 폭(mm), t: 시험편의 두께(mm)이다.



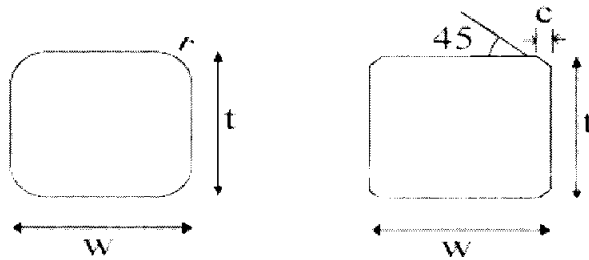
L_t : less than 36mm

w : $4.0 \pm 0.1\text{mm}$

t : $3.0 \pm 0.1\text{mm}$

Parallelism of upper and surface : less than 0.02mm

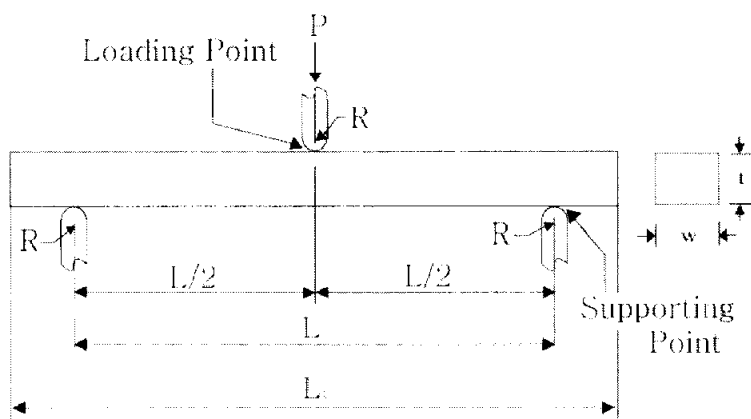
(a) Shapes and dimensions



r and c : 0.1 - 0.3mm

(b) Rounding up or chamfer of edge

Fig. 3. The shape and size of bending specimen.



$R : 2.0 - 3.0 \quad L : 30 \pm 0.5\text{mm}$

Fig. 4. The distance between supporting point and loading point of bending test and the curvature radius of supporter.

2.5 정 피로강도(Static fatigue strength)¹⁰⁾

피로파괴(fatigue fracture)는 반복 응력이나 변동 하중을 받은 재료가 단일 하중에 의하여 파괴가 일어나는 응력보다 훨씬 작은 응력에서 파괴가 일어나는 현상이다. 이러한 피로파괴는 역학적인 원인에 의한 파괴의 90% 이상을 차지하게 되었다. 금속의 피로파괴와 달리 세라믹스의 피로파괴는 환경에서 하중의 부하에 의하여 균열선단의 응력부식균열로부터 느린 균열성장을 동반하여 불안정파괴에 이르는 형태를 보인다. 즉, 일정하중에 의한 정피로 파괴는 유리상의 SiO₂가 대기중의 수분에 의하여 원자결합이 인장되고, 그곳에서 화학반응에 의한 응력부식균열을 일으키고 느린균열 성장을 거쳐 지연파괴를 일으킨다. 실험에 의한 세라믹재료의 피로파괴는, 균열진전속도 da/dt 는 수명의 대부분에 있어서 응력확대계수에 K_I^n 비례한다.

$$\frac{da}{dt} = AK_I^n, \quad K_I = Y\sigma\sqrt{a} \quad (2.4)$$

여기서, A , n , Y 는 환경에 의존하는 정수, σ 는 무한원응력이다.

정피로의 경우, 부하응력이 시간에 대해 일정(σ_s)하다고 생각한다.

여기에서 (2.4)식의 우측식을 시간 t 에 대해 미분하면,

$$\frac{dK_I}{dt} = \frac{\sigma_s^2}{2K_I} \cdot \frac{da}{dt} \quad (2.5)$$

식 (2.5)를 정리하여 적분하면, 정피로수명 t_f 는,

$$t_f = \frac{2}{\sigma_s^2 Y^2} \int_{K_{li}}^{K_{ic}} \frac{K_I}{da/dt} dK_I \quad (2.6)$$

여기서, K_{li} 는 가장 위험한 균열의 초기응력확대계수, K_{ic} 는 파괴인성치이다. 식(2.4)을 식(2.6)에 대입하고 적분하면,

$$t_f = \frac{2}{\sigma_s^2 Y^2 (n-2) \sigma_s^2} (K_{li}^{2-n} - K_{ic}^{2-n}) \quad (2.7)$$

통상 $n > 10$, $K_{li} < 0.9K_{ic}$ 이기 때문에, $K_{ic}^{2-n} \ll K_{li}^{2-n}$ 이고, 따라서 $K_{ic}^{2-n} \simeq 0$ 으로 놓을 수 있다.

$$t_f = \frac{2K_{li}^{2-n}}{AY^2 (n-2) \sigma_s^2} \quad (2.8)$$

여기서 K_{li} 는 길이 a_i 의 균열 선단에서 초기 응력확대계수이다. 어떤 재료에 대하여 파괴에 달하는 임계응력 σ_p 가 가해지면, 이 때의 응력확대계수 K_{li} 는 K_{ic} 보다 작기 때문에

$$K_{li} = \sigma_p Y \sqrt{a_i} < K_{ic} \quad (2.9)$$

이 성립한다.

한편, 실제로 재료가 사용되는 응력 σ 에서 초기 응력확대계수는, 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$K_{li} = \sigma Y a_i^{1/2} \quad (2.10)$$

식 (2.9), (2.10)에 의하여

$$K_{li} < \left(\frac{\sigma}{\sigma_p} \right) K_{IC} \quad (2.11)$$

의 관계가 성립된다.

식(2.8)과 식(2.11)를 이용하고, 또 실험적으로 $n > 2$ 이기 때문에 응력 σ 아래에서 재료의 수명 t_f 는,

$$t_f > \frac{2(\sigma/\sigma_p)^{2-n} K_{IC}^{2-n}}{A \sigma^2 Y^2 (n-2)} \quad (2.12)$$

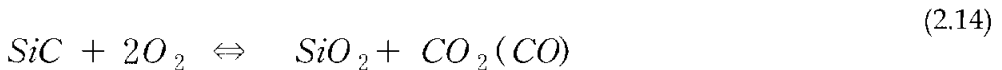
과 같이 얻어진다.

일반적으로 예측되는 수명은 안전한 측으로 설정하기 때문에 재료의 최저 수명은 다음 식 (2.13)과 같이 얻어진다.

$$t_{\min} = \frac{2 K_{IC}^{2-n} (\sigma/\sigma_p)^{2-n}}{A \sigma^2 Y^2 (n-2)} \quad (2.13)$$

2.6 균열치유현상

현재까지 실시된 많은 연구에 의하여 치유특성이 우수한 세라믹스 재료 (mullite, alumina, silicon nitride)들이 개발되어 있다¹¹⁻¹⁴⁾. 이들은 대기 중에서 적당한 열처리를 실시함으로써 균열이 치유되어 강도를 회복하였다. 이러한 현상을 균열치유현상이라고 부르고 있다¹⁵⁾. 이와 같은 세라믹스 재료는 자체가 치유능력을 갖기도 하지만, SiC 분말이나 whisker를 첨가하는 것으로 우수한 치유능력을 발휘한다는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라 균열치유기구에는 주로 산소와 시료 내부 SiC와의 반응에 기인한다고 판단된다. 특히 Fig. 5에 나타내는 것과 같이 Si₃N₄ /SiC의 경우, 치유한 균열재가 고온에서도 우수한 강도특성을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 SiC의 경우, 균열치유기구는 다음 식과 같은 반응이 발생하여 표면 및 산소와 접하는 균열에 산화물을 형성하여 균열이 치유된다고 판단된다.



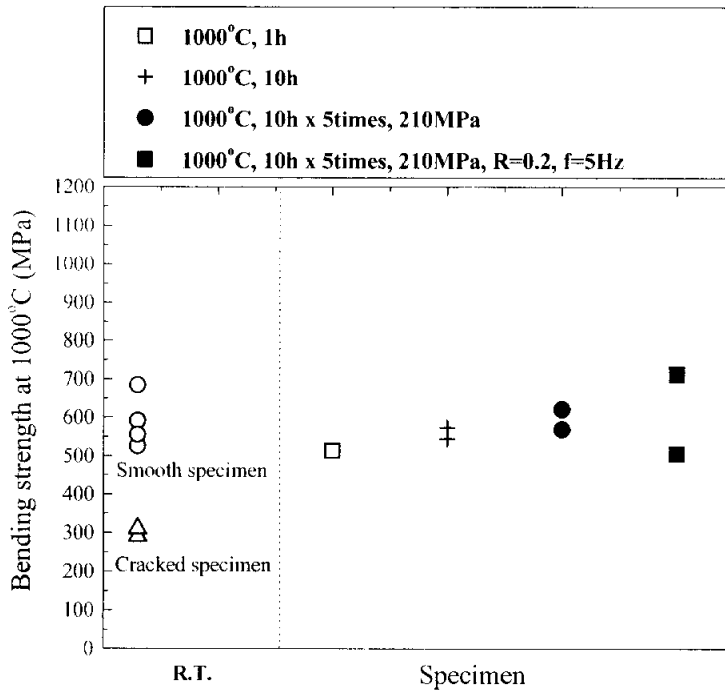


Fig. 5. Effect of crack-healing conditions on bending strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite ceramics at 1000°C.

3. 재료 및 실험 방법

3.1 재료

본 실험에서 사용한 시험편은 시판중인 $100 \times 100 \times 5$ mm규격의 판재형 탄화규소(SiC, SC-221)이다. 본 실험에서 사용한 시험편의 기계적 특성을 Table. 1에 나타내며, 시험편의 형상은 Fig. 6에 나타낸다. 시험편의 규격은 $3 \times 4 \times 22$ mm로 제작하였고, 굽힘 시험시의 스패 길이는 16 mm로 하였다. 여기서, 굽힘 스패 길이를 JIS규격인 30 mm보다 작게 한 이유는 스패 길이가 길면 파단 시의 큰 흡수에너지로 인하여 많은 파편을 형성하기 때문에, 균열 발생 위치 추적이 곤란하며 균열 치유능력이 우수한 재료의 경우, Fig. 7에 나타내는 것처럼 모재부에서 파단이 빈번하게 나타났다. 따라서, 균열 치유부의 특성 평가를 목적으로 하는 본 연구에서는 모재부의 유효면적을 감소시켜 모재부가 아닌 균열 치유부에서 파단하도록 하였다.

Table. 1. Mechanical properties of SiC

Young's modulus (GPa)	Fracture toughness (MPa · m ^{1/2})	Density (g · cm ⁻³)
390	2.89	3.18

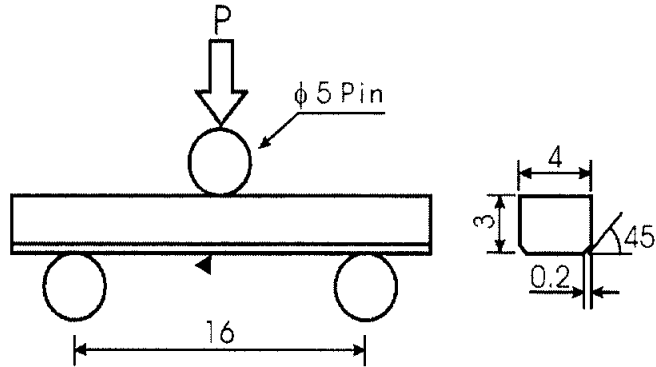
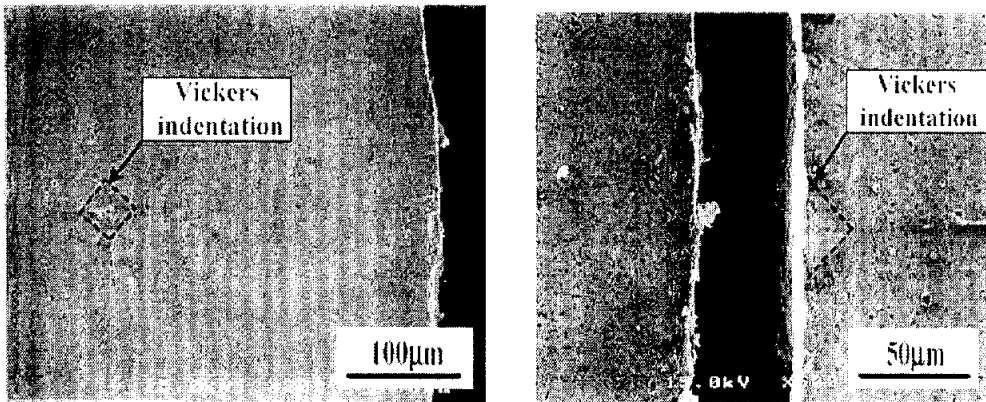


Fig. 6. Three point bending specimen and rough scheme of test system. (unit: mm)



(a)

(b)

Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface; (a) occurred outside the healed zone and (b) across the healed zone.

3.2 예균열의 도입

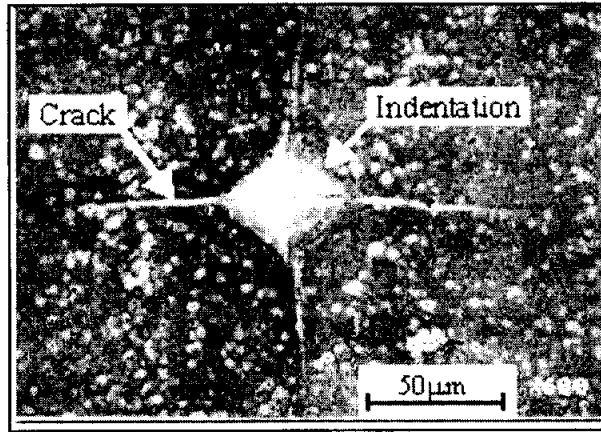
이와 같이 제작된 시험편은 표면 연삭 및 경면 연마를 실시한 후, 시험편의 균열 치유현상 및 강도 특성을 조사하기 위하여 시험편 표면에 비커스 경도기를 이용한 Indentation법으로 균열을 도입하였다. 표면 균열은 압입 하중 조절에 의하여 균열 길이가 $2C \approx 50 \sim 700 \mu m$ 가 되도록 하고, 안정한 균열을 형성시키기 위하여 20초 정도 하중을 유지했다. Fig. 8은 도입된 표면 균열의 SEM사진이다. Fig. 8(a)는 도입된 균열이 $2C \approx 200 \mu m$ 인 경우, 압흔과 균열을 보였다. 그리고 (b)에 나타내는 것은 반타원형(종횡비: 약 0.9)으로 형성된 표면 균열의 형상이다. Fig. 9는 본 실험에서 사용한 비커스 경도기이다.

3.3 열처리 조건

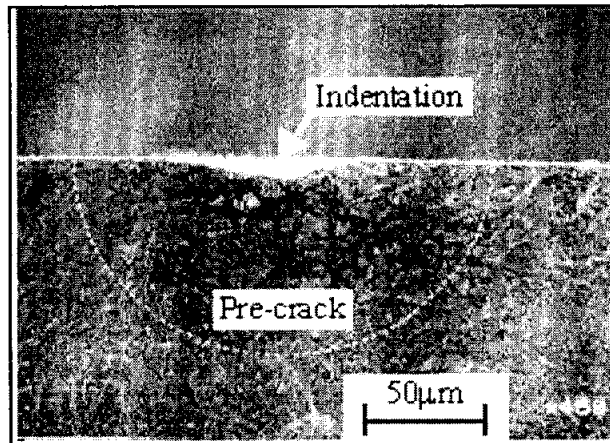
균열의 치유를 위한 기본적인 열처리 조건은 $1500^{\circ}C$, 대기 중에서 1시간이다. 본 연구에서 이용한 균열 치유공정(Healing Process)을 Fig. 10에 나타낸다. 균열 치유의 승온속도 제어는 $10^{\circ}C/min$ 로 하였다. 한편, 치유시간에 따른 강도변화를 조사하는 실험은 치유시간을 40분에서 40시간까지로 하여, 균열 치유시간이 균열치유재의 실온 굽힘 강도에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 치유 후, 시험편 표면의 상태는 SEM으로 관찰하고, 표면에 생성된 물질은 X선 회절 및 EPMA에 의하여 조사하였다.

3.4 굽힘 강도 시험 및 정피로 시험

$1500^{\circ}C$ 에서 1시간 열처리한 균열 치유재의 굽힘강도 특성을 조사하기 위하여 실온에서 $1400^{\circ}C$ 까지 3점 굽힘강도 시험을 실시하였다. 굽힘 강도 평가 시, cross head speed는 $0.5 mm/min$ 이었다. 그리고 균열 치유재의 정피로강도는 실온에서 평가하였다. Fig. 11에 실험에 사용한 굽힘강도 시험기와 피로강도 시험기를 나타낸다.



(a)



(b)

Fig. 8. SEM micrographs of (a) vickers indentation and the crack obtained and (b) crack shape by vickers indentation.

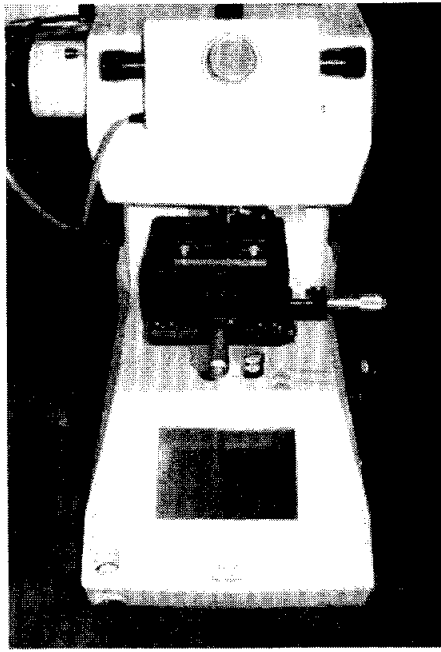


Fig. 9. Vickers hardness tester.

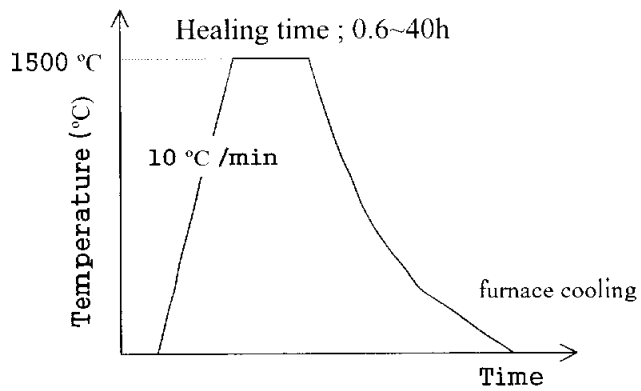
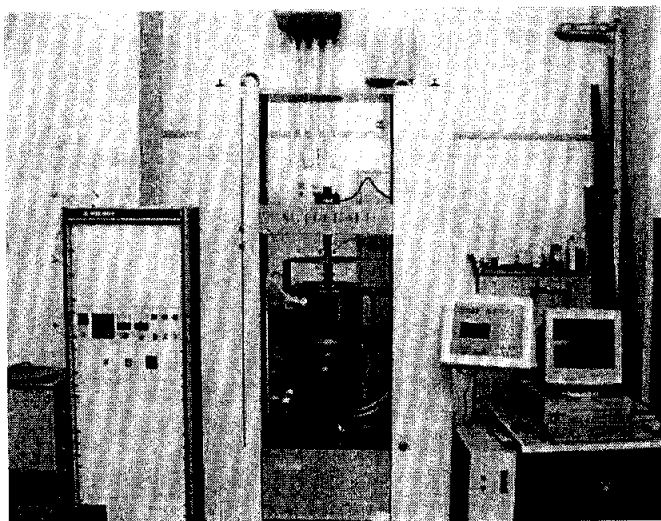
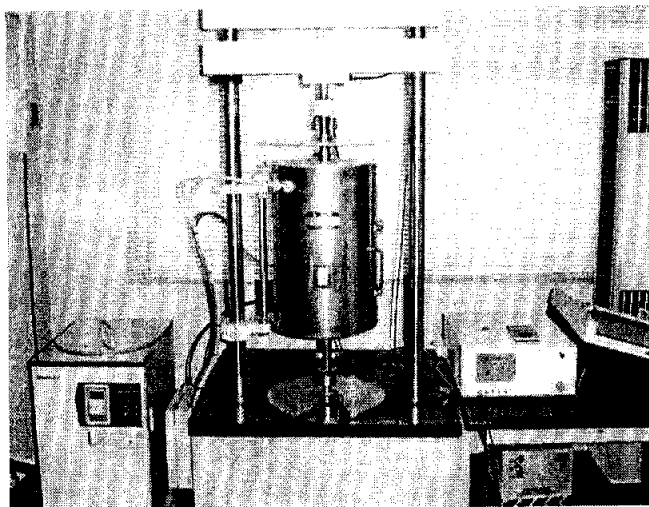


Fig. 10. Schematic diagram of crack-healing process in air environment.



(a)



(b)

Fig. 11. (a) three-point bending tester and (b) fatigue tester.

4 실험 결과 및 고찰

4.1 균열 치유재의 치유거동과 치유시간 의존성

본 연구에 사용된 탄화규소(SiC) 시험편에서 치유거동을 보이기 시작하는 치유온도는 1500℃였고, 이에 대한 치유시간과 치유거동의 관계를 명확히 할 필요가 있어 치유시간에 따른 치유재의 실온 강도 특성을 조사하였다¹⁸⁾. 그 결과를 Fig. 12에 나타낸다. Fig. 12에서 ○, △, ● 및 ■의 기호는 평활재, 균열재, 열처리재 및 균열치유재의 굽힘강도(σ_B)를 나타내며, 굽힘 강도시험편(단, 스팬길이 16 mm)은 JIS규격에 따라 제작하였다. 본 연구에서는 균열길이 2C $\approx$ 200 μ m의 시험편을 이용하여 40분에서 40시간까지 치유시간을 변화시켜 굽힘시험 실시하였다. 그림에서 *표시로 나타낸 실험결과는 균열이 완전하게 치유된 경우로 균열 치유부 이외에서 파단을 일으킨 것이다(Fig 7(a)). Fig. 12에 나타내는 균열이 없는 평활재의 경우 평균 굽힘응력(σ_B)은 약 560 MPa이었으며, 균열의 도입에 의하여 평균 σ_B 는 약 140 MPa까지 저하하였다. 이 균열재를 대기 중 1500℃에서 1시간 치유처리 한 후 치유재의 σ_B 는 약 560 MPa까지 강도가 회복한 것을 알 수 있다. 그러나 1시간 이상 치유한 경우, 시간증가와 함께 평균 σ_B 가 저하하기 시작하였고, 10시간 이상의 치유에 의하여 약 310 MPa정도의 낮은 σ_B 를 보였다. 이 결과에 의하여 본 연구의 최적 치유조건은 1500℃, 1시간이라고 판단된다. 이러한 치유거동의 원인을 조사하기 위하여 치유재의 균열부 주변을 EPMA와 X선 회절에 의하여 관찰한 결과, 치유재의 표면에서 산화물이 관찰되었고, 이 산화물이 강도를 회복시키는 치유물질로 추정된다. 또한 시간증가에 따라 산화물 생성이 현저함에도 불구하고 강도가 저하하는 원인은 열 노화나 과도한 산화물의 생성에 의한 시험편의 손실, 균열의 확장에 의한다고 판단된다.

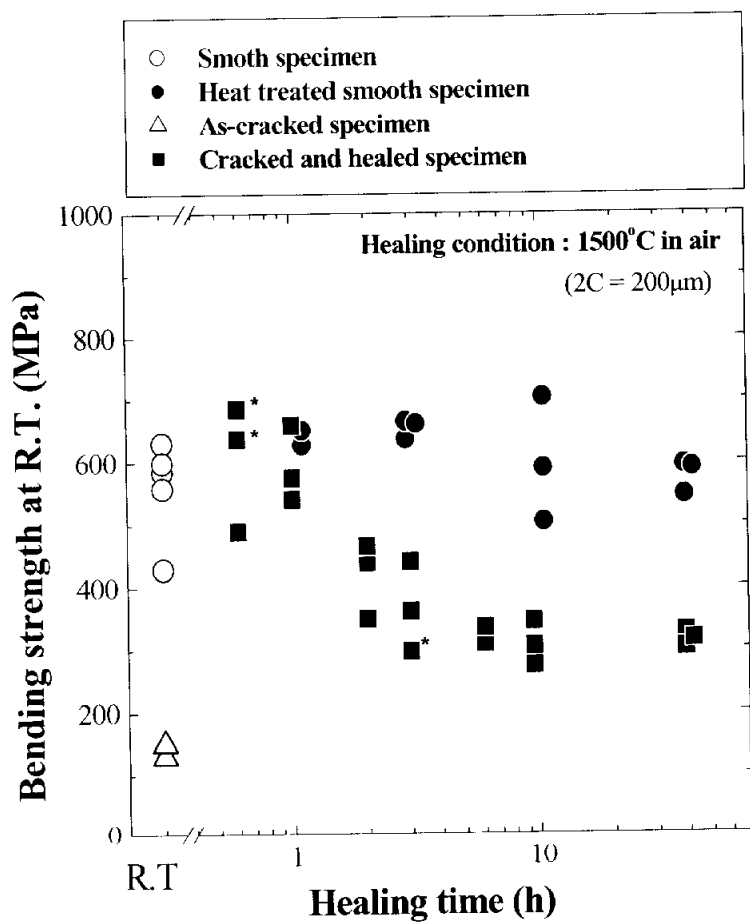


Fig. 12. The relationship between healing time and bending strength at room temperature.

4.2 치유가능한 최대균열치수

완전히 치유 가능한 균열 치수는 허용 결함치수를 결정하고 실제로 재료의 사용성 여부를 결정하기 때문에 이에 대한 평가는 필수불가결한 것이다. 부여된 균열 치수가 크면, 균열 내 대기 공급이 불충분하여 균열이 완전히 치유되지 않을 가능성이 있다. 그래서 균열 길이를 50 ~ 700 μm 까지 변화시켜 치유하여 완전히 강도를 회복할 수 있는 균열 치수를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 13에 나타낸다. 그림 중에 ○와 △은 앞절에서와 같이 각각 평활재와 2C 는 50 ~ 700 μm 균열을 도입한 균열재의 실온 굽힘 강도(σ_B)를 나타낸 것이다. 평활재의 σ_B 는 약 560 MPa이다. 균열 도입에 의해 σ_B 는 약 230 ~ 100 MPa까지 저하하였다. 임계균열길이 이상의 균열을 도입한 경우, 균열 길이에 무관한 강도값을 보이고 있다. 이 균열재를 대기 중 1500℃, 1시간 치유한 결과를 ▲으로 나타내었고, ●는 평활재를 같은 조건으로 치유한 결과이다. 그림에서 균열재의 σ_B 는 2C가 약 450 μm 까지는 강도를 완전히 회복하여 평활재에 상당하는 σ_B 를 보이고 있다. 이러한 결과는 본 시료가 최대 약 450 μm 까지의 균열은 완전히 치유할 수 있다고 판단된다. 이것은 silicon nitride 및 mullite 등 개발된 다른 균열치유재에 비해 상당히 크다^{14,19-23)}.

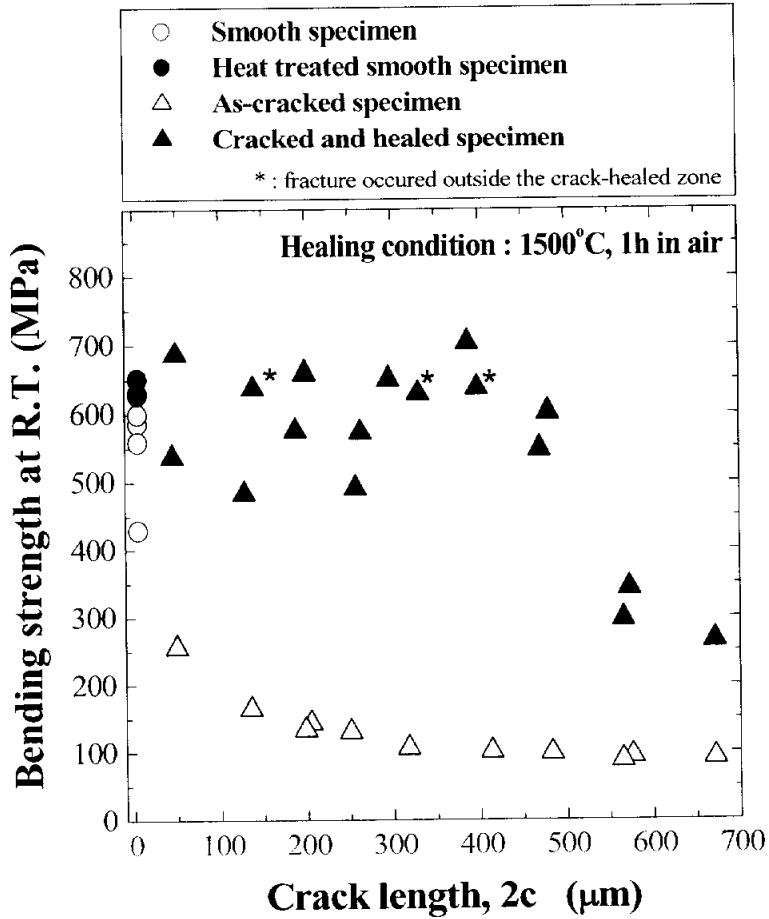


Fig. 13. The relationship between bending strength and pre-crack size of crack healed specimen at room temperature.

4.3 균열 치유제의 고온강도 특성

silicon carbide와 같은 구조용 세라믹스는 고온에서 많이 사용하므로 고온강도의 평가가 매우 중요하다. 통상 세라믹스는 1000℃이상의 고온에서 사용되므로 치유에 의한 내열한계의 증가가 이루어져야 할 것이다¹¹⁾. 이에 따라, 본 절에서는 균열제에 치유처리를 실시하고 치유부의 고온강도특성을 평가하였다. 균열 치유제가 갖는 굽힘 강도의 온도 의존성을 조사한 결과를 Fig. 14에 나타낸다. 고온강도 시험에 사용된 시험편은 2C ≍ 200 μm인 균열을 도입하였고, 최적치유조건(1500℃, 1시간)에서 치유한 뒤 실온에서부터 1400℃까지 온도를 변화시키며 굽힘강도시험을 실시하였다. Fig. 14에 나타내듯이 실온에서 평활제의 굽힘강도는 약 560 MPa이고, 균열의 도입으로 굽힘강도는 약 140 MPa까지 저하하였다. 균열치유제의 경우, 최적 치유조건으로 치유함으로써 약 600 MPa까지 실온의 굽힘강도가 회복하였고, 일부는 평활제보다 더 높은 강도를 보였다. 그러나 실험 온도가 600℃를 넘으면 굽힘강도가 급격히 저하하기 시작하였고, 800℃에서는 300 MPa정도로 낮은 값을 보였다. 그리고, 800℃에서 1400℃사이에서 굽힘 강도는 온도에 크게 의존하지 않고 300 ~ 330 MPa 값을 보이고 있다. 이러한 고온 강도의 회복과 급격한 저하의 이유는 치유물질로 추정되는 유리상의 SiO₂가 실온에서는 비교적 강도를 갖지만, 고온에서는 취약하므로 강도저하의 원인이 되었다고 판단된다. 이상에서 본 시험편의 내열한계 임계점을 600℃로 정의하였다. 특이한 점은 균열을 도입하지 않은 SiC 치유제의 경우, 1400℃까지 강도의 저하를 동반하지 않고 실온의 강도를 유지한다는 점이다. Fig. 15에 나타내듯이 SiC 이외의 구조용 세라믹스 내열한계는 약 1000℃ 이상이지만, SiC의 경우는 상당히 낮은 내열한계를 보인다. 따라서, SiC 치유제의 경우도 고온강도를 향상시킬 수 있다고 판단되며 앞으로의 연구과제라고 생각한다¹²⁻²³⁾.

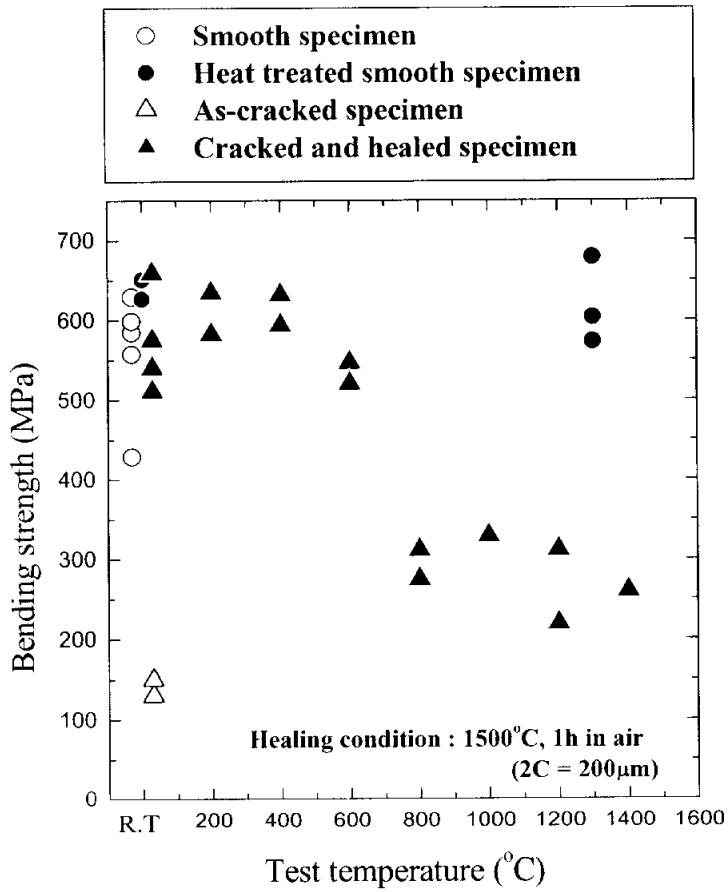


Fig. 14. The relationship between bending strength and testing temperature in the crack-healed specimen.

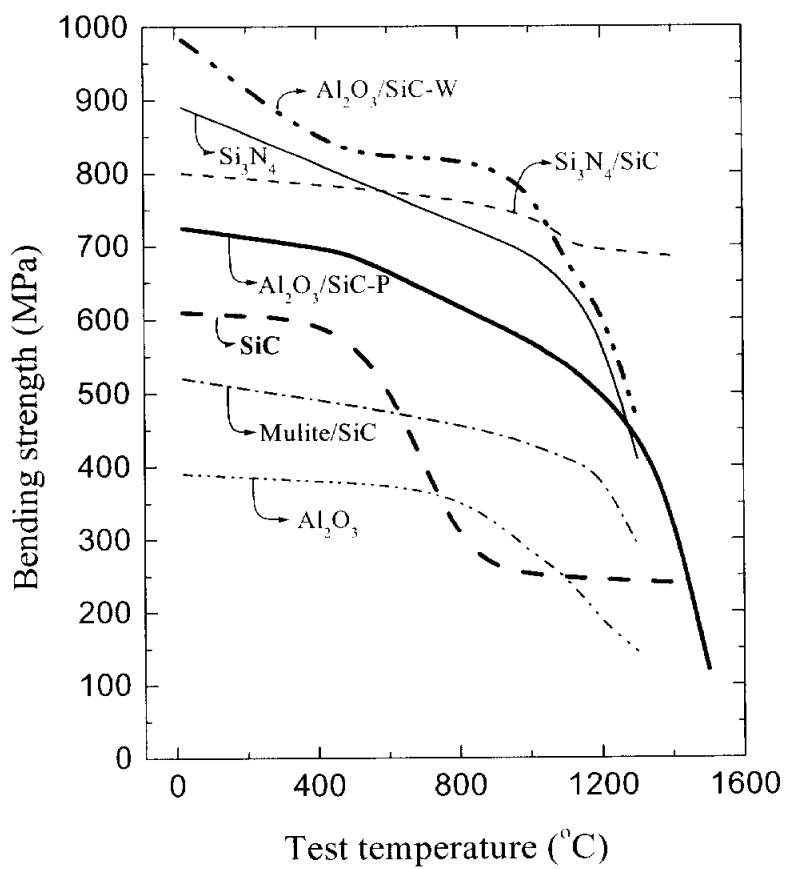


Fig. 15. The limit of heat resistant temperature in the crack healed engineering ceramics.

4.4 균열 치유재의 정피로강도특성

본 절에서는 실온에서 균열재의 정피로 특성을 조사하였다. 시험편 표면에 $2C \approx 200 \mu m$ 의 반타원형 표면균열을 도입하고, 이 균열재(Δ)를 이용하여 대기 중 $1500^{\circ}C$ 에서 1시간 치유를 실시한 후, 균열 치유재의 실온에서 3점 굽힘 시험 및 정피로 시험을 실시하였다. 얻어진 결과를 Fig. 16에 나타낸다. 치유한 평활재($\circ$) 시험편의 평균파단응력은 약 560 MPa이었고, 정피로 시험은 파단응력의 약 90%인 500 MPa 응력에서 5×10^5 초까지 두 개의 평활재 시험편을 실시한 결과 파단하지 않았다. 이것으로부터 5×10^5 초까지 파단되지 않는 최대 응력을 평활재의 피로한도로 정의하고 정피로 시험을 실시하였다. 균열 치유재($\blacktriangle$)의 경우, 대부분의 시험편이 정피로 시험 도중에 파단하였으나, 피로한도인 5×10^5 초까지 파단하지 않는 조건을 만족한 것은 300 MPa의 경우였다. 이로부터 균열치유재의 피로한도를 약 300 MPa로 정의하였다. 이는 모재부보다 낮은 값으로 균열 치유재의 피로감수성이 높은 것을 의미한다. Fig. 17에 5×10^5 초에서 피로 파단한 시험편의 SEM사진을 나타낸다. 균열 치유재의 피로감수성이 예민한 것은 치유물질로 예상되는 유리상 물질(SiO_2)의 입계를 통한 현저한 균열 진전이 발생한 것으로 판단된다.

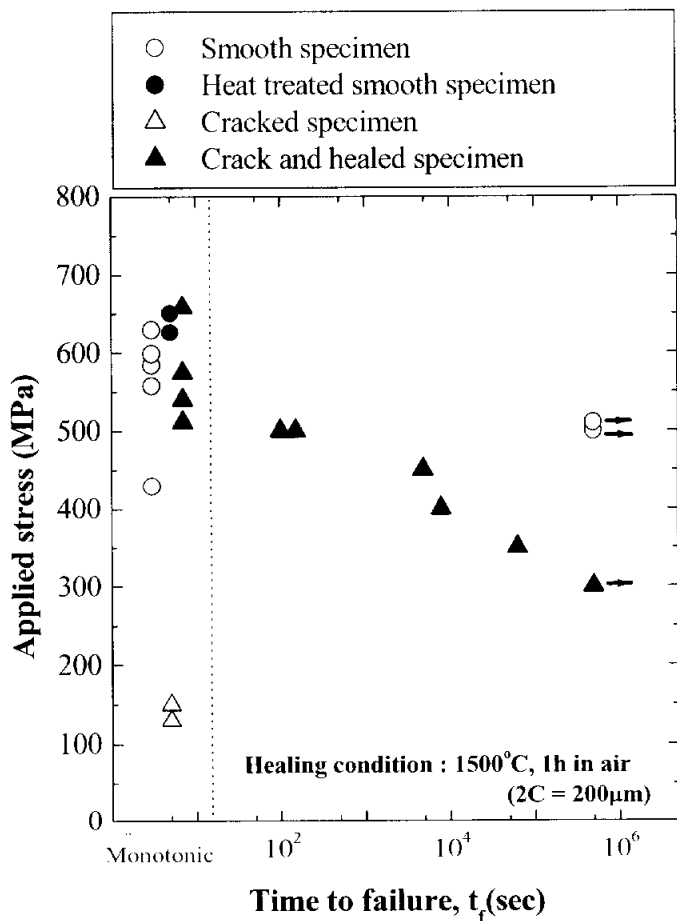


Fig. 16. The result of static fatigue in the smooth and crack-healed specimen at room temperature.

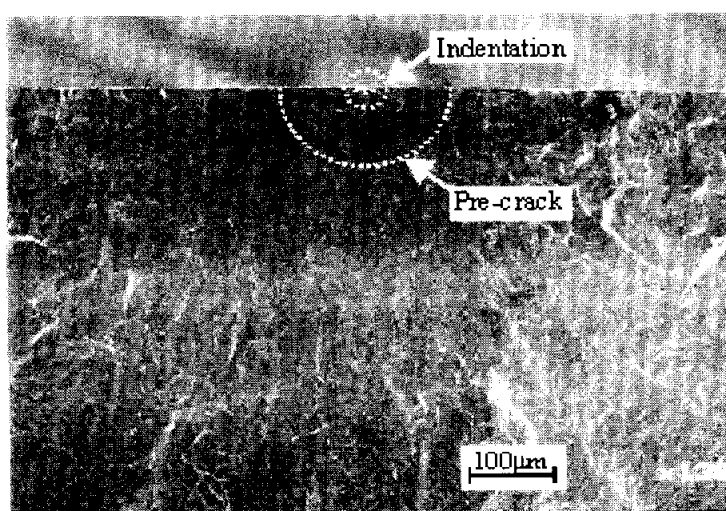


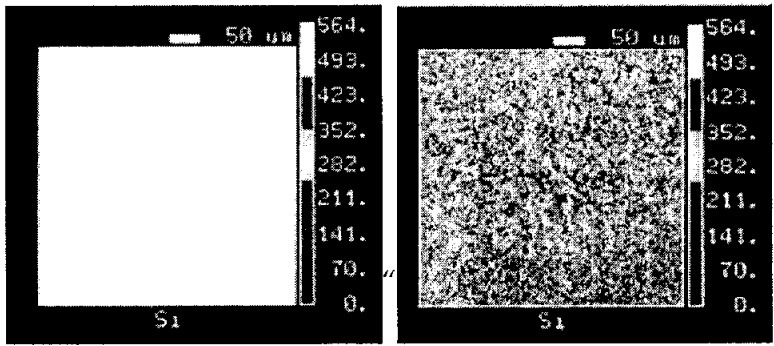
Fig. 17. Fracture surface of crack-healed specimen on static fatigue test.

4.5 시험편 표면관찰

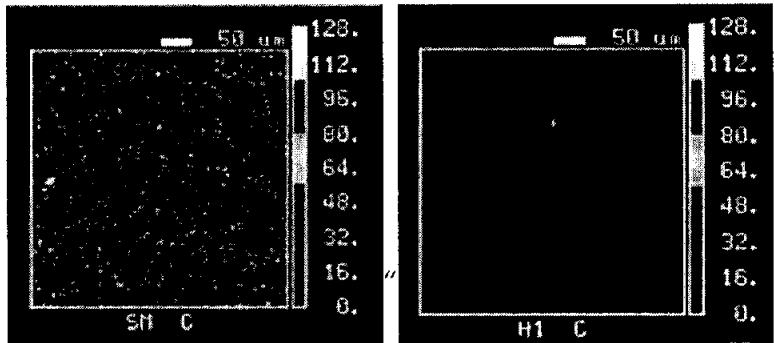
본 절에서는 치유조건에 따른 치유거동의 원인을 규명하기 위하여 압흔부의 변화 및 표면상태를 관찰하였다. Fig. 18은 치유부 강도회복의 원인을 규명하기 위한 EPMA관찰 결과를 나타낸다. 이 결과는 2C $\approx$ 200 μm 의 표면 균열을 도입하고 대기 중 1500 $^{\circ}\text{C}$, 1시간 치유한 시험편을 관찰한 것이다. 이 결과에서 치유처리를 실시한 경우 O의 농도가 약간 높고, C의 농도가 낮은 것을 알 수 있다. 이에 따라 균열 치유부에는 SiO_2 산화물이 생성된 것으로 판단되며, 이것이 치유에 따른 강도 증가의 원인이라고 판단된다.

그리고 Fig. 19는 1500 $^{\circ}\text{C}$, 1시간의 치유를 실시한 경우의 X선 회절 결과이다. 이 그림에서 산화물은 결정상이 아닌 유리상 SiO_2 인 것을 알 수 있다. Fig. 12에 나타낸 균열 치유거동의 시간의존성은 치유시간이 2시간 이상으로 증가한 경우 σ_B 가 급격히 저하하였다. 이러한 강도저하의 원인을 조사하기 위하여 균열 치유재의 균열부를 X선 회절, 레이저 현미경을 이용하여 세밀하게 관찰하였다.

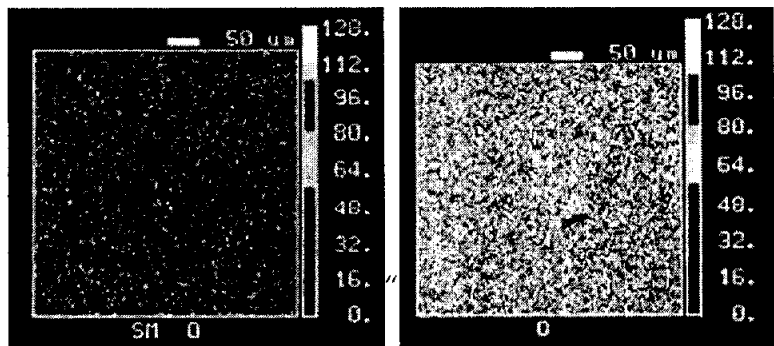
Fig. 20은 치유시간이 각각 1 h, 10 h 및 40 h인 시험편을 레이저 현미경으로 치유부 표면을 관찰한 결과이다. 1 h 치유처리를 실시한 시험편의 경우, 균열부가 얇아져 있고 압흔의 형상도 희미해진 것을 관찰 할 수 있다. 이러한 현상은 균열부의 응력집중을 완화시키는 역할을 하였을 것이라고 판단된다. 그리고 40 h의 경우, X선 회절의 결과에서 결정상의 SiO_2 가 발견됨에 따라 강도의 증가가 예상되었다. 그러나, Fig. 20과 같이 치유부의 압흔이 넓고 깊게 확장되어 있었다. Fig. 19(d)는 10 h 치유한 균열의 깊이를 나타낸다. 또한 10 h와 40 h는 압흔부가 거의 유사한 형태를 보이고 있으며, 이는 일정한 치유시간 이상의 경우 시간에 관계없이 압흔의 크기 증가와 치유물질의 손실에 의해 강도가 저하한다고 판단된다.



(a) Smooth specimen - Si (b) Crack healed for 1h - Si

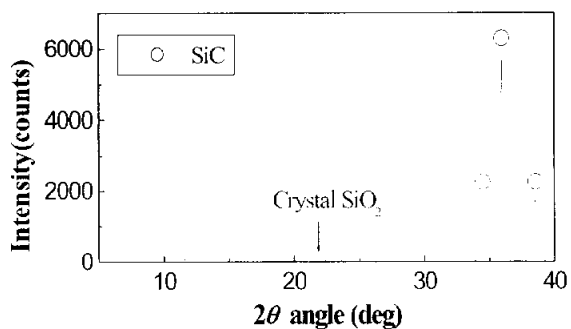


(c) Smooth specimen - C (d) Crack healed for 1h - C

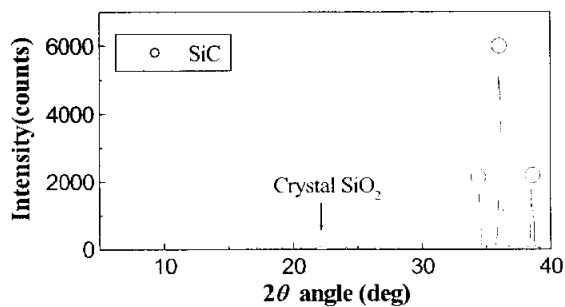


(e) Smooth specimen - O (f) Crack healed for 1h - O

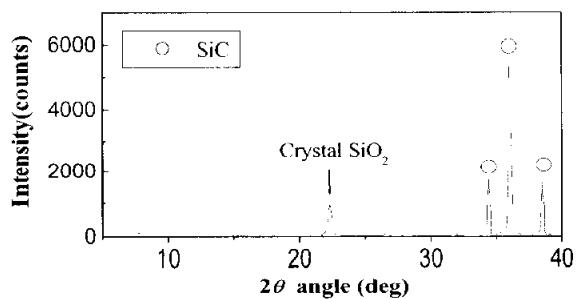
Fig. 18. The elemental mapping of surface after crack-healing by EPMA.



(a)



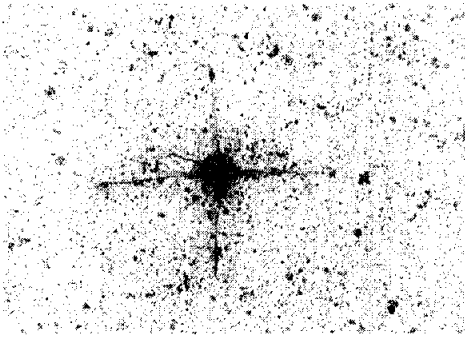
(b)



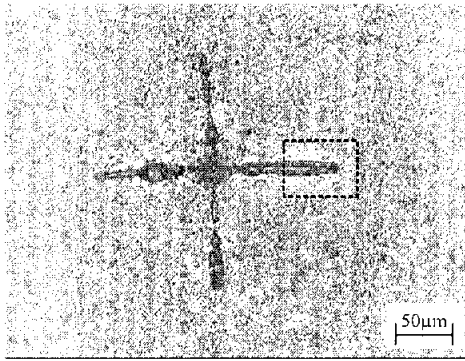
(c)

Fig. 19 Results of X-ray diffraction from sample surfaces :

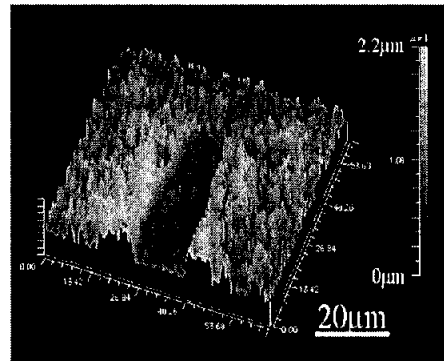
- (a) smooth Specimen, (b) crack healed for 1500°C, 1h
- (c) crack healed for 1500°C, 40h



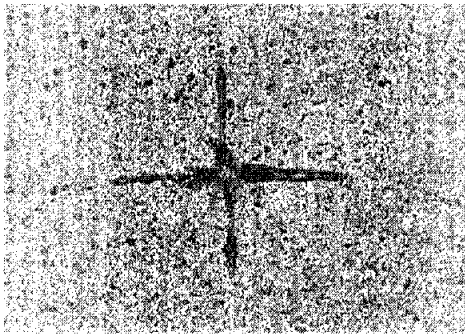
(a)



(b)



Square part of higher magnification



(c)

Fig. 20. Laser microscopic observation from the surface morphology of the samples after crack healed at (a) 1h, (b) 10h, and (c) 40h at 1500℃ in air.

5. 결 론

본 연구는 질화규소(SiC)에 표면균열을 도입하고, 이 균열재를 치유하여 실온 및 고온의 굽힘강도특성과 실온의 정피로 특성을 조사하였다. 그리고 1500℃, 대기 중 1시간 치유조건에서 완전히 치유가능한 균열길이와 치유시간이 치유특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. SiC 치유재를 이용한 본 연구에 의하여 치유거동 및 치유부의 강도특성에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SiC에서 균열 치유물질은 유리상의 SiO_2 라고 판단된다.
- 2) SiC 균열치유재는 1500℃ 대기 중에서 균열을 치유할 경우, 최적의 균열치유시간은 약 1시간이고, 그 이상 치유한 경우는 강도가 저하 하였다.
- 3) SiC 균열치유재의 내열한계는 약 600℃이고, 평활재의 내열한계에 비해서 낮은 값을 보였다.
- 4) SiC 모재부의 실온 정피로한도는 약 500 MPa이지만, 균열치유재의 실온 정피로한도는 약 300 MPa로 모재부에 비하여 피로감수성이 높다.

참 고 문 헌

1. Kurihara, R., Ueda, S., Nishio, S. and Seki, Y., Fracture mechanics evaluation of a crack generated in SiC/SiC composite first wall, Fusion Engineering and Design, 2001, 54, 456-471.
2. Hasegawa, A., Saito, M., Nogami, S., Abe, K., Jones, R. H. and Takahashi, H., Helium-bubble formation behavior of SiC_f/SiC composites after helium implantation, J. Nuclear Materials, 1999, 264, 355-358.
3. Lange, F. F., Healing of surface cracks in SiC by oxidation, J. Am. Ceram. Soc., 1970, 53, 290.
4. Easler, T. E., Bradt, R. C. and Tressler, R. E., Strength distributions of SiC ceramics after oxidation and oxidation under load, J. Am. Ceram. Soc., 1981, 64, 731-734.
5. Jacobson, N. S., Lee, K. N. and Fox, D. S., Reactions of silicon carbide and silicon (IV) oxide at elevated temperatures, J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75, 1603-1611.
6. Koros, Y., Chu, M. C., Nakatani, M., and Ando, K., Crack healing behavior of SiC ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83, 2788-2792.
7. Kim, Y. W., Ando, K. and Chu, M. C., Crack-healing behavior of liquid-phase-sintered silicon carbide ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 2003, 86, 465-70.
8. 日本セラミックス協會編:セラミックス先端材料-強度,微構造, omu社, p.254.
9. 西田俊彦, 安田榮一:セラミックスの力学的特性評価, 日刊工業新聞社, p 15-17, 25-26, 41, 80-82
10. 淡路英夫:セラミックス材料強度學, corona社,(2001) p.41-48, 71-75
11. Ando, K., Houjyou, K., Chu, M. C., Takeshita, S., Takahashi, K., Sakamoto, S. and Sato, S., Crack-healing behavior of Si₃N₄/SiC ceramics under stress and fatigue strength at the temperature of healing (1000°C), J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22, 1339-1346.

12. Ando, K., Takahashi, K., Nakayama, S. and Saito, S., Crack-healing behavior of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics under cyclic stress and resultant fatigue strength at the healing temperature, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85, 2268-2272.
13. Ando, K., Chu, M. C., Matsushita, S. and Sato, S., Effect of crack-healing and proof-testing procedures on fatigue strength and reliability of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, 23, 997-984.
14. Ando, K., Furusawa, K., Chu, M. C., Hanagata, T. Tuji, K. and Sato, S., Crack-healing behavior under stress of mullite/ silicon carbide ceramics and the resultant fatigue strength, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84, 2073-2078.
15. Ando, K., Tuji, K., Furusawa, K., Hanagata, T., Chu, M. C. and Sato, S., Effect of pre-crack size and testing temperature on fatigue strength properties of crack healed mullite, *J. Soc. Mat. Sic. Jpn.*, 2001, 50, 920-925 .
16. Takahashi, K., Yokouchi, M., Lee, S. K. and Ando, K., Crack-healing behavior of Al_2O_3 toughened by SiC whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.*, be submitted.
17. Lee, S. K., Takahashi, K., Yokouchi, M., Suenaga, H. and Ando, K., High temperature fatigue strength of crack-healed Al_2O_3 toughened by SiC whiskers. *J. Am. Ceram. Soc.*, be submitted.
18. Ando, K., Furusawa, K., Takahashi, K., Chu, M. C. and Sato, S., Crack-healing behavior of structural ceramics under constant and cyclic stress at elevated temperature, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2002, 110, 741-747 .
19. Ando, K., Chu, M. C., Kobayashi, Y., Yao, F. and Sato, S., Crack healing behavior and high temperature strength of silicon nitride ceramics, *J. Soc. Mech. Engng.*, 1999, 65, 1132-1139.
20. Yao, F., Ando, K., Chu, M. C. and Sato, S., Static and cyclic fatigue

- behavior of crack-healed $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composite ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., 2001, 21, 991-997.
21. Kim, B. S., Ando, K., Chu, M. C. and Saito, S., Crack-healing behavior of monolithic alumina and strength of crack-healed member, J. Soc. Mater. Sci. Jpn., 2003, 52, 667-673.
 22. Ando, K., Chu, M. C., Tsuji, K., Hirasawa, T., Kobayashi, Y. and Sato, S., Crack healing behavior and high-temperature strength of mullite/SiC composite ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., 2002, 22, 1313-1319.
 23. Takahashi, K., Kim, B. S., Chu, M. C., Sato, S. and Ando, K., Crack-healing behavior and static fatigue strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics held under stress at temperature (800, 900, 1000°C), J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23, 1971-1978.

< 부 록 >

광기능성 재료 TiO_2 피막에 의한 STS304강의 방식

**Corrosion Protection of STS304 Steel with Photo-Functional
Material TiO_2 Coating**

KEY WORDS: TiO_2 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 investigated the photoelectrochemical behavior of STS304 steel with TiO_2 thin films coating, applied by sol-gel method, for the purpose of cathodic photoprotection of the steel corrosion. One time TiO_2 -coated STS304 steel adopted two kinds of TiO_2 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 was more negative than the corrosion potential of the bare metal(130mV vs.SCE). The bleaching of TCE was confirmed on TiO_2 coated STS304 steel under UV illumination with 20W Black-light. This Study was concluded that TiO_2 coated STS304 exhibited both a cathodic photoprotection effect against corrosion and 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 전기화학적인 방식법이 연구되어 왔다. 일반적으로 금속의 부식은 양극반응($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$)과 음극반응($1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^-$ 또는 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$)의 조합에 의하여 전기화학적으로 진행된다(Uhlig, 1963; Parkins, 1982). 전기화학적인 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 음극방식에 매우 유효할 것으로 판단된다. Fig.1은 기능성재료인 TiO_2 에 대한 광전기화학적 방식효과의 모식도를 나타낸다.

광촉매반응은 1970년대 초 광기능성 재료 TiO_2 에 의한 광전기화학적인 물 분해 능력이 밝혀진 이래(Fujishima and Honda, 1972), TiO_2 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_2 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_2 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_2 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 줄-겔법을 이용하여 STS304에 광기능성 재료인 TiO_2 를 피막하고, 두께(피막횡수)변화에 따른 분극저항 및 부식전위변화를 관찰하여 광촉매의 방식에 대한 적용성을 검토하였다. 그리고 발암물질인 유기용매 트리클로르에틸렌 (trichloroethylene; TCE)의 대기중 self-cleaning 효과를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시험편 제작

본 연구에서 사용한 시험편은 1.5mm 두께의 STS304 평판으로, 60mm x 15mm의 크기이다. 시험편의 피막할 측면은 0.05 μ m Al₂O₃를 이용하여 경면 연마 후 아세톤으로 세척한 후, 드라이어로 건조시켰다.

TiO₂졸 용액은 Ti(i-OC₃H₇)₄ 0.1mol을 100mL의 무수에탄올에 첨가 후 교반하면서 2N염산 2.7mL를 100mL무수에탄올에 희석시킨 용액을 적하하여 투명한 고정 sol-용액을 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, 0.0042m로 끌어올렸다. STS304에 졸의 건조 및 피막을 위하여 10분간 공기중에서 건조시켰다. 2회 이상의 피막은 이와 같은 과정을 반복하였다. 그 후, TiO₂의 anatase 결정구조를 얻기 위하여 500℃ 이상 유지된 전기로 (electronic furnace KH-10)속에서 20분간 열처리하였다. Fig. 3은 TiO₂ 고정용액의 제조 방법 및 피막 형성 과정을 나타낸 모식도이다.

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

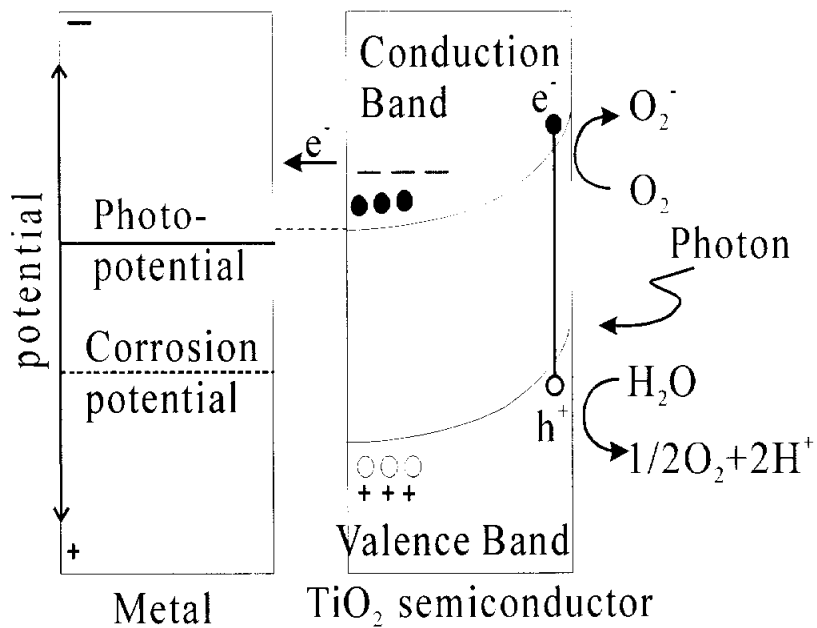


Fig. 1 Mechanism of the photoelectrochemical anticorrosion effect of TiO_2 for metal

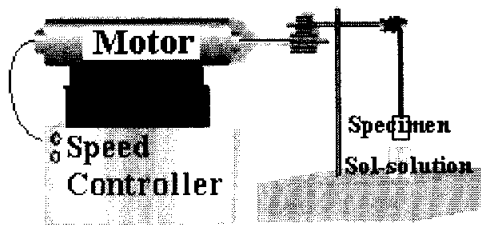


Fig. 2 Appartus for dip-coating

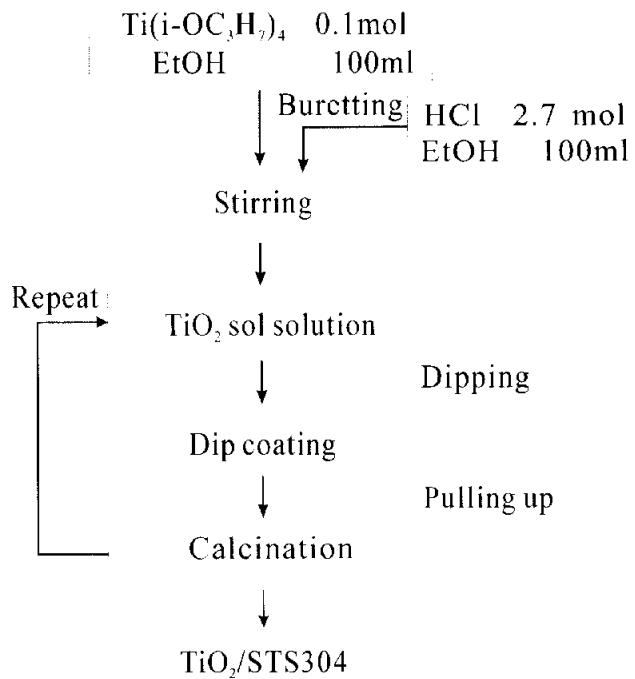


Fig. 3 Schematic diagram of TiO₂ thin film process

2.2 실험방법

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

분극시험편의 측정면은 10 x 10mm로 균일하게 하였으며, 나머지는 실리콘으로 절연 피복하였다. 일반적으로 광촉매TiO₂는 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 TiO₂를 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_2 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_2 가 균일하게 피막된 외관을 나타내고 있으며, 3차원형상은 약 2~10nm 두께로 피막된 것을 나타내고 있다. Fig. 4(b)는 피막된 TiO_2 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 표면관계상 나타내지 않았지만, 피막횟수가 많아짐에 따라서 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. 5(a)와 (b)는 형광등 광조사하에서 $\text{TiO}_2/\text{STS304}$ 의 방식거동을 알아보기 위하여 pH 7.5의 천연해수중 분극실험에서 얻은 분극곡선을 나타낸다. Fig. 5(a)는 졸용액으로서 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ 용액에 2N염산을 혼합한 산성이고, Fig. 5(b)는 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.에서 제조된 중성의 졸용액(Patitan6200)이다. Fig. 5의 가로축은 전위를, 세로축은 전류밀도를 나타낸다. 이들 그림에서 피막횟수의 변화에 따른 분극거동의 차이를 확인 할 수 있다.

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_2 의 광여기 정공 산화에 의한 비희생 양극 거동에 의하여 스테인리스강 모재의 부식전위보다도 더 (-)측으로 이동시켜 불활성영역에 위치시킴으로서 TiO_2 피막이 양극화되어 스테인리스강이 부식으로부터 음극보호 되고 있는 것으로 판단된다. 3회 피막의 경우는 -150mV/SCE이며, 오히려 1회 피막한 경우보다도 부식전류가 다소 덜 배류되

고 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 광조사의 효과를 얻을 수 없는 것으로 판단된다.

1, 2 및 3회 TiO_2 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 접착력을 높이기 위한 primer처리 후 160℃ 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 졸용액으로 피막이 형성되어졌고 pH 7.5의 부식분위기와의 pH의 차가 적기 때문이라고 생각한다. 즉, 피막할 때 사용한 졸용액의 pH에 의한 영향이라고 판단된다.

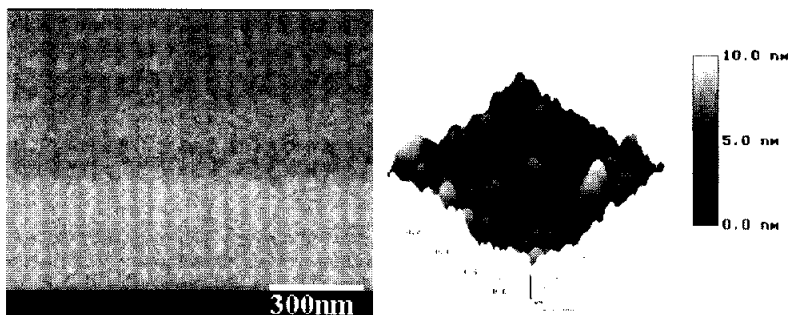
그리고, 전체적으로 피막횟수가 3회 보다도 많아짐에 따라서 광전위가 귀방향으로 이동하는 것은 피막간의 간섭효과에 의한 광효과의 저하, 피막과정중의 열처리 반복으로 피막의 손상 및 금속의 열화에 의한 영향으로 판단된다. Fig. 5(a)의 1, 2회

와 Fig. 5(b)의 1, 2, 3회의 경우, $\text{TiO}_2/\text{STS304}$ 의 광전위는 불활성영역으로 이동되어 음극방식에 효과가 있는 것으로 판단된다(ohko et al, 2001).

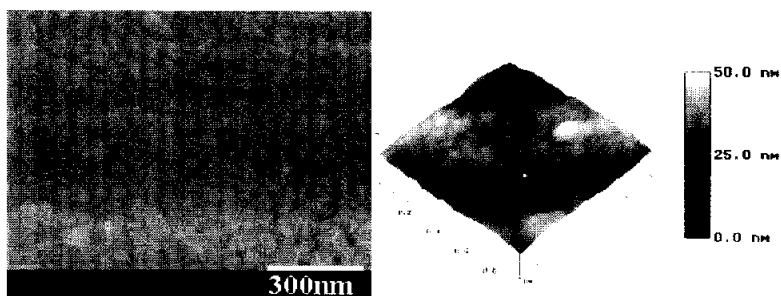
부식분위기 속에서의 광조사하의 부식전위 측정을 위해 천연해수에 침지한 $\text{TiO}_2/\text{STS304}$ 의 부식전위변화를 측정하였다. 자연상태의 부식환경을 만들고자 시험 용액으로 pH 7.5의 천연해수를 사용하였고, Multimeter(디지털전위차측정기)를 이용하여 48시간 침지하는 동안 약 2시간마다 광조사하의 부식전위를 측정하였다. Fig. 6은 피막횟수가 부식전위에 미치는 거동을 조사하여 나타낸 것이다. 1, 2, 3회 피막의 경우는 광조사 정충간의 저항, 촉매 입자에 의하여 빛의 산란이 증가, 초기에 급격하게 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. 7은 TiO_2 를 1회 피막한 시험편의 TCE 분해 결과를 나타낸다. 여기서 Co는 분해에 사용된 TCE의 초기값, C는 시간에 따라 분해된 값을 나타낸다. 연속반응과정의 초기는 시료 표면에 흡착된 불순물의 영향으로 촉매활성이 저하되어 피막횟수에 관계없이 초기 TCE분해 반응속도가 낮았으며, 3회째의 연속반응에서 급격한 광촉매 활성으로 활발한 TCE분해 반응이 일어났다. 이것은 3회 이상의 광촉매 반응으로 촉매표면의 불순물이 광촉매분해 되어 촉매의 활성점(active site)이 증가되었기 때문이라고 판단된다.

각각의 피막횟수에 대한 3번째 반응결과를 Fig. 8에 나타낸다. 이 그림에서 피막 횟수가 증가함에 따라서 TCE분해 반응속도는 점차 증가하며, 8회 피막의 경우가 가장 TCE분해 속도가 빨랐다. 이것은 피막횟수에 따라서 TiO_2 표면적이 증가하였기 때문이라고 판단된다. 그리고 TiO_2 피막의 적정두께에서는 생성된 전자와 정공의 분리가 높아져 반응에 이용될 수 있는 활성종(active species)의 영향이 높아 졌기 때문이라고 판단된다.



(a) 1 time



(b) 2 times

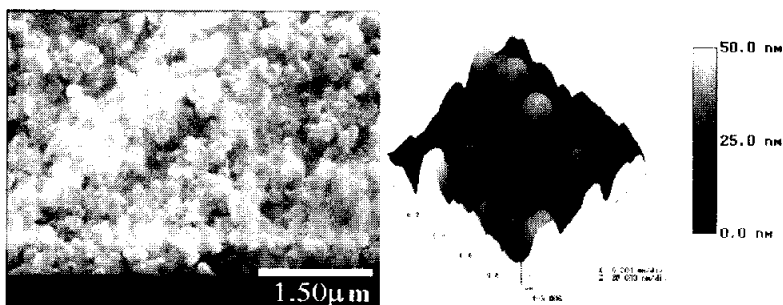
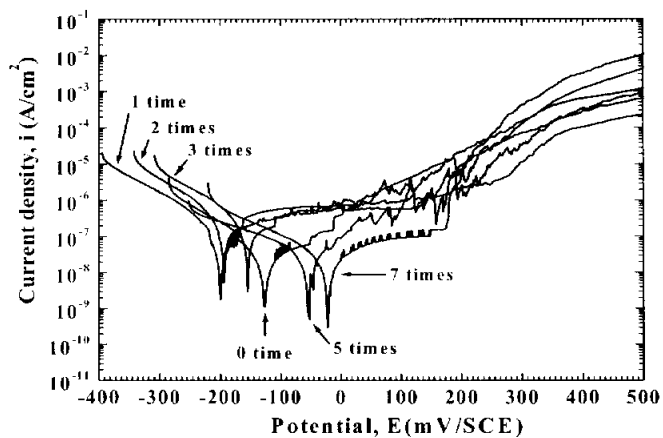
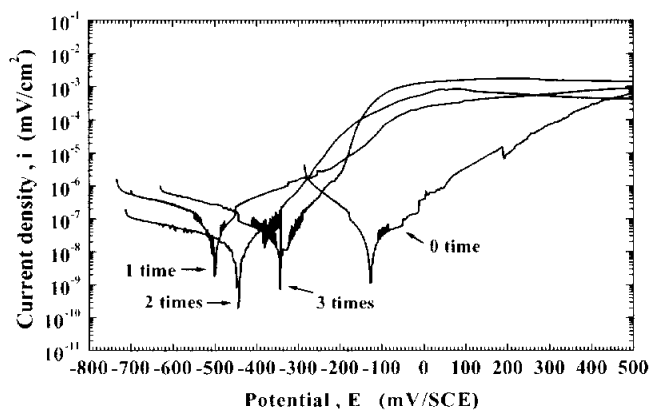


Fig. 4 The appearance from microscopy of dip-coated STS304 with TiO_2 sol-solution



(a) acid solution



(b) neutral solution

Fig. 5 Polarization curves of TiO₂-coated STS304

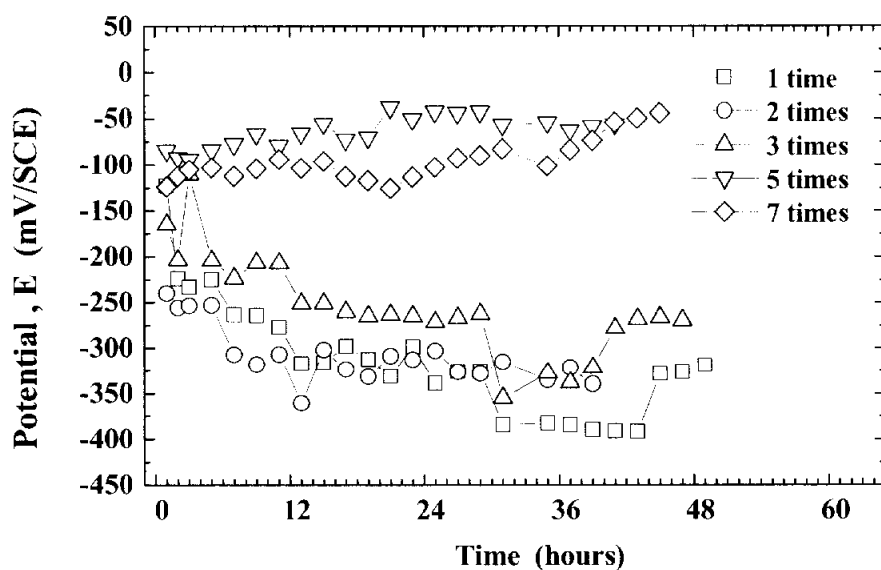


Fig. 6 Potentials under fluorescence light of TiO_2 -coated STS304 as a function of coating time.

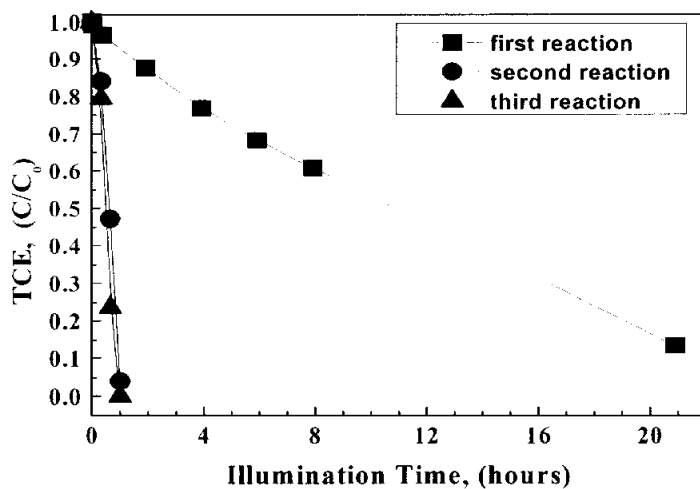


Fig. 7 Effect of reaction time on the gas-phase photocatalysis of TCE in air under UV illumination. The test specimen was coated by 1 time

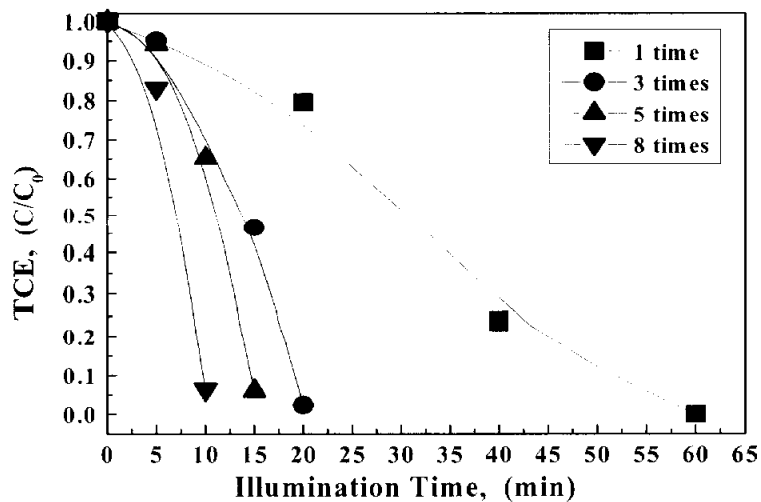


Fig. 8 Effect of TiO₂-coated time on the gas-phase photocatalysis of TCE in air under UV illumination. The data is that of third reaction

4. 결 론

졸-겔법으로 만들어진 TiO_2 피막은 STS304에 대하여 음극방식 활동성을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. 형광등(자외선)을 사용한 TiO_2 /STS304의 광전위는 STS304 모재의 부식전위보다 음의 쪽에 나타났다. 유기물질은 피막횡수에 관계없이 3회째의 반응에서 활발하게 분해되었으며, 피막횡수가 증가함에 따라서 반응속도는 점차 증가하였고 높은 self-cleaning 효과가 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. Fujishima, A., Hashimoto, K. and Watanabe, T. (1999), "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications," BKC, Inc., Tokyo.
2. Fujishima, A. and Honda, K. (1972), "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, Vol 238, pp 37-38.
3. 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.
4. Hara, M., Nakagawa, T., Sato, Y., Yamaguchi, K. and Shinata, Y. (1995), "Effect of Hydrogen Reduction on Photo-Anodic Polarization of TiO₂ Films Formed by High Temperature Oxidation," *J. Japan Inst. Metals*, Vol 59, pp 953-959.
5. 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.
6. Huang, J., Shinohara, T. and Tsujikawa, S. (1997), "Effects of Interfacial Iron Oxides on Corrosion Protection of Carbon Steel by TiO₂ Coating under Illumination," *Zairyo-to-Kankyo*, Vol 46, pp 651-661.
7. Imokawa, T., Fujisawa, R., Suda, A. and Tsujikawa, S. (1994), "Protection of 304 Stainless Steel with TiO₂ Coating," *Zairyo-to-Kankyo*, Vol 43, pp 482-486.
8. Kim, J. S., Itoh, K. and Murabayashi, M. (1996). "Effects of Pretreatment of TiO₂ Thin Films on the Gas-phase Photocatalytic Reaction of Trichloroethylene," *Denki Kagaku*, Vol 64, pp 1200.
9. Kim, j. S., Itoh, K. and Murabayashi, M. (1998), "Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene in the Gas Phase over the TiO₂ Sol-Gel Films," *CHEMOSPHERE*, Vol 36, pp 483.
10. Konishi, T. and Tsujikawa, S. (1997), "Photo-Effect of Sol-Gel Derived TiO₂ Coating on Type 304 Stainless Steel," *Zairyo-to-Kankyo*, Vol 46, pp 709-716.
11. Ohko, Y., Saitoh, S., Tatsuma, T. and Fujishima, A. (2001),

- "Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effects of a TiO₂ Coating for Type 304 Stainless Steel," J. of The Electrochemical Society, Vol 148, pp B24-B28.
12. Parkins, R. N. (1982), "Corrosion Processes," Elsevier Science, New York.
 13. Pruden, A. L. and Ollis, D. F. (1983), "Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water," J. Catal., Vol 82, pp 404-417.
 14. Uhlig, H. H. (1963), "Corrosion and Corrosion Control," J. Wiley & Sons, New York.
 15. 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.
 16. Yuan, J. and Tsujikawa, S. (1995), "Characterization of Sol-Gel-Derived TiO₂ Coatings and Their Photoeffects on Copper Substrates," J. Electrochem. Soc., Vol 142, pp 3444-3450.