



이 종 훈

금속공학과

부경대학교 대학원

2023년 2월

유기용매를 이용한 CeO₂가 코팅된 알루미늄 양극산화막 표면에 빠른 소 수성 구현 및 내식성에 대한 연구

공학석사 학위논문

공학석사 학위논문

유기용매를 이용한 CeO₂가 코팅된 알루미늄 양국산화막 표면에 빠른 소 수성 구현 및 내식성에 대한 연구 _{지도교수} 이정훈

이 논문을 석사학위논문으로 제출함.

2023년 2월

부경대학교 대학원

금속공학과

이 종 훈

이종훈의 공학석사 학위논문을 인준함.

2023년 2월 17일 위원장 공학박사왕제필(인) 위원장공학박사이정훈(인) 위원 공학박사고민성(인)

ATIONAL	
표 목 차	iv
그 림 목 차	iv
I. 서론	1
II. 이론적 배경	5
2.1. 희토류 금속 산화물	5
2.1.1. 희토류 금속의 특징	5
2.2. 알루미늄 합금	9
2.2.1. 알루미늄 합금의 특징	9
2.2.2. 알루미늄 합금의 양극 산화	11
2.3. 젖음성(wettability)	15
2.3.1. 젖음성 이론	

2.3.2.	소수성 표면18
2.4. 부	식21
2.4.1.	부식의 전기화학적 측정21
III. 실험	방법26
3.1. 시	편제작26
3.1.1.	양극 산화
3.1.2.	CeO ₂ 코팅
3.1.3.	유기용매 침지
3.2. 특-	성평가29
IV. 결과	및 고찰
4.1. Ce	O2 코팅에 따른 알루미늄 양극산화 피막의 형상 변화30
4.1.1.	알루미늄 양극산화 피막의 형상30
4.1.2.	CeO2 코팅 후 알루미늄 양극산화 피막의 형상의 변화31
4.1.3.	CeO2 코팅 후 알루미늄 양극산화 피막의 형상 변화 및 젖음성
4.2. 희	토류 금속 산화물의 소수성 거동35
4.2.1.	대기노출에 따른 CeO2가 코팅된 양극산화 알루미늄의 젖음 특
성	

4.2.2. 유기용매 침지에 따른 CeO2가 코팅된 양극산화 알루미늄의 젖
음 특성
4.2.3. 표면의 화학적 변화
4.2.4. 희토류 금속산화물의 소수성 소실과 재 구현
4.3. 소수성 구현에 따른 알루미늄 양극산화 피막의 내식성46
4.3.1. 알루미늄 양극산화 피막의 내식성
4.3.2. CeO2의 소수성 구현에 따른 알루미늄 양극산화 피막의 내식성
V. 결론
참고문헌
A HOLIN

표목차

Table 1. Physical properties of rare earth elements and iron
Table 2. Physical and chemical properties of aluminum10
Table 3. Surface constitution and their critical surface tension20
Table 4. Experimental conditions for the Surface functionalizing of
anodic Al oxide
Table 5. Estimated corrosion current density (I_{corr}) and corrosion
potential (E _{corr})
그림목차

Figure 1. Schematic of the rare earth oxide hydrocarbon adsorption. ...8Figure 2. Classification of anodic oxide films......13Figure 3. Schematic of three different types of anodic oxide films.14

Figure 4. Wetting models.....17

Figure 5. Schematic of a three-electrode system for electrochemical

corrosion test......24

Figure 7. SEM images: top (i) and cross-sectional (ii and iii) views of (a) anodized Al oxide (AO), (b) anodized Al oxide treated with NiF₂ sealing (AOS), (c) anodized Al oxide coated with CeO₂ (AOC), and (d) anodized Al oxide treated with NiF₂ sealing and CeO₂ coating (AOSC).

Figure 10. The relationship between hydrocarbon adsorption and surface

chemistry......42



A study on fast Hydrophobization using organic solvent and corrosion resistance on the surface of CeO₂-coated anodized aluminum

Jong Hun Lee

Department of Metallurgy, The Graduate School,

Pukyong National University

Abstract

oxides, which provide favorable sites for adsorption of Rare-earth hydrocarbons in ambient, are well-known to shows an intrinsic hydrophobicity. Such rare-earth oxides are chemically stable at high temperature and under UV irradiation, so that the coating with rare-earth oxides is considered to be a promising alternative for hydrocarbon or fluorocarbon-based materials for realization of hydrophobicity. However, the adsorption of hydrophobic hydrocarbon molecules is dependent on the ambient condition, thus the hydrophobicity of rare-earth oxide surface cannot show reliable reproductivity. To solve such limitations, we introduce a new method to realize hydrophobicity on rare-earth oxide by immersing the oxide in immiscible solvents (e.g., hexane and toluene). The immersion of cerium oxide coated surface in immiscible solvents significantly promotes the adsorption of hydrocarbons, so that the surface shows hydrophobicity less than 24 hours. In addition, the hydrocarbon on cerium oxide can be removed at high temperature, but the hydrophobicity can be also recovered by immersing in immiscible solvents. Therefore, if the surface of cerium oxide layer exists on the surface, the desorbed hydrocarbons on the cerium oxide layer can be restored by immersing in hexane or toluene. Due to the adsorption of hydrocarbons on cerium oxide layer, the anodic oxide surface with cerium oxide coating shows hydrophobicity so that the surface is not wetted well. Therefore, the corrosion resistance can be also improved.

I. 서론

상용 금속 소재의 표면에 소수성표면을 구현하게 되면 표면에서 물방울 의 이동성이 높아지게 되어 표면이 물에 젖지 않게 된다. 그로 인해 수분 에 의해 발생할 수 있는 금속 소재 표면의 손상 또는 오염을 억제할 수 있 어 방식, 방오, 방빙, 자가세척 및 제빙 등 다양한 기능을 갖출 수 있다. 16 이러한 소수성 표면은 자연에서 연꽃 잎, 매미날개, 나비날개, 사막 딱정벌 레 등에서 찾아볼 수 있다. 소수성 표면을 상용소재에 구현하기 위해 소재 표면에 물리적 구조와 표면에너지를 제어하여 표면에 물이 접촉하는 면적 을 줄이는 다양한 기술들이 연구되고 있으며 그 응용분야들이 점차 확대되 어가고 있다⁶⁻¹⁰. 소수성표면을 구현하기 위해서는 표면의 형상을 제어하는 기술과 표면에너지가 낮은 물질을 코팅하는 기술이 대표적이다¹¹⁻¹³. 특히 표면에너지가 낮은 물질을 소재 표면에 코팅하는 기술은 본질적으로 친수 성을 가지는 물질의 표면에 소수성을 구현하기 위해 필수적이다. 따라서 알루미늄 (Al), 스테인리스 스틸 (SS) 등과 같이 친수성을 띠는 금속 소재 표면에 소수성을 구현하기위해서는 anodizing, chemical etching, chemical roughing, sand blasting 등의 형상을 제어하는 표면처리를 실시한 후에 표면에너지가 낮은 물질들이 코팅되며, 그 결과 소수성 또는 초소수성으로 인하여 다양한 성능들이 구현된다.

표면에너지를 줄이기 위해 코팅하는 물질은 -CF₃, -CF₂H, -CH₃, -CH₂ 등 주로 탄소화합물이 많이 사용한다¹⁴. 그 예로는

polytetrafluoroethylene (PTFE, known under the trade as Teflon)코팅, perfluorodecyltrichlorosilane(FDTS)코팅, heptadecafluoro-1,1,2,2tetrahydrodecyltrimethoxysilane (HSDF)코팅, myristic acid를 표면에 코 팅하는 방법들이 있다. Jafari et al. ⁴ 는 양극산화 처리한 Al에 테플론 코 팅한 결과 12°의 접촉각을 가지는 양극산화 표면이 165°의 접촉각, 3°의 hysteresis를 가지는 초소수성 표면을 만들어 방빙효과를 가짐을 보고했 다. Joo. et al.¹⁵ 은 plasma electrolytic oxidation(PEO) 처리한 마그네슘 AZ31B alloy에 FDTS 코팅하여 접촉각 161.8°의 초소수성 표면을 제작하 여 소수성 처리된 PEO 마그네슘 합금 표면에 오일을 함침 시킴으로써 내구성과 방식효과를 가진다고 보고하였다. Ohkubo et al.¹⁶ 는 sand blasting과 electrolytic chemical etching한 알루미늄 모재에 HSDF코팅을 하여 접촉각 158.9°의 초소수성 표면을 제작하여 접촉각 및 표면에너지를 이용하여 초소수성 및 초소유성표면의 젖음성을 평가했다고 보고하였다. Liu et al.¹⁷ 은 양극산화 처리된 Al 합금에 녹인 myristic acid (CH₃(CH₂)₁₂COOH)을 코팅해 접촉각 152°를 가지는 초소수성 표면을 제 작하여 표면 세균접착을 감소시킨다고 보고하였다. 그러나 이러한 물질들 은 본질적으로 기계적 내구성이 약하고 열에 취약하며 자외선에 의해 열화 되기 때문에 외부 자극에 의해 발생되는 표면 손상으로 인해 표면 소수성 을 잃어버리게 되면 회복할 수 없게 된다.¹⁸⁻²¹. 이러한 한계를 극복하기 위 해서 희토류금속 산화물 (REO)을 이용한 표면 소수성 구현 기술이 개발되 었다. 희토류금속 산화물은 대기중에 탄화수소계의 분자를 쉽게 흡착함으

로써 소수성을 구현할 수 있다²²⁻²⁸. 뿐만 아니라 기존의 탄소화합물계의 물 질보다 기계적, 화학적으로 안정하기 때문에 더 높은 표면 내구성을 보여 줄 수 있다. Zhu et al. ²⁹ 는 cerium oxide (CeO₂)가 face-centered cubic(fcc) 구조 때문에 높은 경도를 가지며, 유리위에 CeO₂ 를 magnetron sputtering한 표면이 100 g 하중의 800 grit 연마지로 시행한 마모테스트와 10.5 kP의 박리테스트에도 접촉각이 변하지 않는 기계적 안 정성을 보인다고 보고하였다. Rahman et al. ²⁸ 은 CeO₂를 플라즈마 스프레 이 코팅한 표면이 14 시간 동안 200 °C의 온도로 시행한 열안정성 테스 트와 50 g 하중의 800 grit 연마지로 시행한 마모테스트에서도 열적, 기계 적 안정성을 보여준다고 보고하였다. 이처럼 본질적으로 외부환경에 취약 한 탄화수소계 물질을 대체하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

회토류금속 산화물은 자연적으로 친수성을 띄지만, 탄화수소가 표면에 흡착됨으로써 소수성을 가지게 된다. 탄화수소의 희토류금속 산화물 표면 흡착은 희토류금속 산화물을 이용해서 소수성을 구현하는 가장 중요한 인 자이며 관련 연구가 많이 보고되고 있다. Preston at al.²⁶ 은 희토류 산화

물 세라믹의 습윤성에 대한 탄화수소 흡착의 영향에 대한 연구에서 Holminium oxide (Ho₂O₃)와 CeO₂를 대기중에 노출시켰을 때 2,448시간 후, Ho₂O₃는 103°까지, CeO₂는 95°까지 접촉각이 증가했다고 보고하였다. Fu et al. ³⁰ 는 pulsed laser deposition 증착으로 성장한 CeO₂ 박막의 습 윤 거동에 대한 연구에서 증착된 CeO₂ thin films을 대기중에 노출시켰을 때 표면 접촉각이 약 20°에서 95°~100°까지 24~48시간 내에 증가하며 CeO₂ 습윤 거동이 탄화수소의 흡착에 의해 조절된다고 보고하였으며, Külah et al.²² 은 상온의 대기 분위기에서 희토류금속 산화물 표면의 표면 화학에 대한 연구에서 magnetron sputtering으로 증착된 CeO₂, Ho₂O₃, Gadolinium oxide (Gd₂O₃)를 대기중에 노출시켰을 때 CeO₂는 20일, Ho₂O₃는 30일, Gd₂O₃는 15일 경과 후 접촉각이 90~100°까지 증가한다고 보고했다. 하지만 이러한 희토류금속 산화물의 소수성에도 불구하고 대기 중에서의 희토류금속 산화물의 소수성 구현은 많은 시간이 필요하고 그 거 동 또한 일반화되기 어렵다. 따라서 소수성 구현에 있어서 신뢰성이 확보 된 탄화수소의 희토류금속 산화물 표면 흡착 기술이 필요하다.

본 연구에서는 대기노출 환경에서 탄화수소가 CeO₂ 표면에 흡착되는 기 간을 앞당기기 위해 물과 섞이지 않는 탄화수소계의 용매인 hexane과 toluene를 이용하여 소수성을 띠는 CeO₂ 표면을 구현하고자 하였다. 소재 의 표면에 CeO₂를 코팅 시킨 후 CeO₂ 표면에 탄화수소가 더 잘 흡착될 수 있는 환경을 제공함으로써 CeO₂를 이용하여 표면 소수성을 구현하는 신뢰성이 향상된 방법에 대해 연구했다. 이를 통해 nano particle CeO₂를 알루미늄 양극산화 피막에 코팅하고 소수성을 구현함으로써 알루미늄의 내 식성을 크게 증가시키고자 하였다.

II. 이론적 배경

2.1. 희토류 금속 산화물

2.1.1. 희토류 금속의 특징

라타 (lanthanum)계열 15 개 원소(란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메륨(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르붐(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르붐(Er), 툴류(Tm), 이테르붐(Yb), 루테륚(Lu) 등)와 스칸듐(scandium). 이트륨(yttrium)을 합친 17개 원소를 지칭한다. 희토류 금속은 매우 유사한 물리적 및 화학적 특성을 나타내어 다른 원소와 별도로 분류된다. 희토류 금속은 자연에서 순수한 금속이 아닌 산화물의 형태로 존재한다. 희토류 원소의 물리적 성질의 차이는 4f 궤도 전자가 원자번호의 증가에 따라 규칙적으로 증가하는 데에 기인하며. 광학적 성질이나 자기적 성질 등 희토류 이온의 특성은 모두 이 4f 전자의 거동에 의존한다 ³¹. 희토류 원소는 모두 이 불안전한 4f 궤도가 안쪽에 있고 외각전자배치가 같기 때문에 희토류 이온의 전자에너지 준위는 거의 변화하지 않는다 ³². 따라서 4f 궤도 전자는 다른 주변 원소의 영향을 받기 어려우므로 독특한 광학적 성질이나 자기적 성질을 나타낸다 ³¹. 희토류 금속만이 가지고 있는 독특한 화학적, 물리적 성질을 이용해서 많은 분야에 응용되고 있으며 특히, 합금이나 촉매제, 영구자석, 레이저 소자 등을 만드는 데 사용된다. 주요

회토류 금속의 녹는점, 끓는점, 밀도 등의 물성은 철의 물성과 비교하여 table 1 과 같다. 또한 희토류 금속 산화물은 대기중의 탄화수소를 흡착해 소수성을 가진다. 이를 Figure 1 에 나타내었다. Preston et al. ²⁶ 는 희토류금속 산화물이 친수성이며, 오랜 기간 동안 주변 공기에 노출될 때 희토류금속 산화물의 소수성이 관찰된다고 설명했다. 이 연구는 관찰된 소수성이 주로 희토류금속 산화물 표면의 주변 대기로부터 낮은 표면 에너지의 탄화수소 흡착에 기인한다고 결론지었다. 탄화수소의 흡착이 희토류금속 산화물의 습윤성을 감소시킨다는 유사한 결과를 보고한 다른 연구도 있다.

Element	Melting Point ℃	Boiling Point ℃	Density ³ Kg/m	Heat of fusion KJ/mol
Fe	1536	2859	7860	15.5
Ce	804	3599	6800	9.2
La	920	4516	6200	10.0
Nd	1024	3299	7000	10.9
Pr	935	3449	6800	10.0

CH OY JU

E the P

Table 1. Physical properties of rare earth elements and iron³³.



Figure 1. Schematic of the rare earth oxide hydrocarbon adsorption



2.2. 알루미늄 합금

2.2.1. 알루미늄 합금의 특징

알루미늄은 원소기호 13번, 원자량이 26.9815 g/mol이며, 비중이 2.7로 비중 7.85 를 갖는 철의 1/3 정도로 비중이 낮고, 강도가 우수하여 구조재료로 많이 적용된다. 또한 경량재료의 이점과 함께 가공성이 좋아 압출재로 제조하는 것이 용이하여 자동차, 철도차량, 항공기, 선박, 우주선 등 각종 수송기기의 효율 증대와 배기가스에 의한 환경오염 및 지구온난화 억제를 위한 전 세계적인 각종 규제에 대응하기 위해 각광받고 있다. 알루미늄의 물리적, 화학적 성질은 table 2 와 같다. 알루미늄의 표준 환원 전위는 -1.667V 로 대기 중의 산소와의 높은 반응성을 보이는 활성 금속이다. 자연상태에서 표면에 약 2-3 nm 의 산화 피막층이 형성되지만 자연적으로 생성된 산화피막의 경우 두께가 너무 얇아 부식 환경에 노출되었을 때 알루미늄 표면의 열화 및 부식을 유발한다. 따라서 알루미늄 표면에 산화피막을 형성하는 표면 처리 기술을 이용하여 부식 환경에서 알루미늄의 낮은 전기화학적 특성을 보완하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

	성질	값
1	원자번호	13
2	원자량	26.97
3	격자정수(면심입방격자) 20℃ <a>	a= 4.0413
4	비 중 20℃ (g/cm)	2.698
5	용융점 (℃)	660.2
6	비점(℃)	2427
7	비열 100℃ (cal/ℓ)	0.2226
8	용융잠열 (cal/l)	94.6
9	연소열 (cal/ℓ)	7.389
10	전기전도도(표준강에 대해)(%)	64.94
11	비저항 20℃ (Ω cm)	2.6548
12	자기계수 (cgs)	0.677

Table 2. Physical and chemical properties of aluminum.

2.2.2. 알루미늄 합금의 양극 산화

양극 산화는 알루미늄의 대표적인 표면 처리 공정이다. 알루미늄 혹은 알루미 늄 합금은 공기 중에 노출될 경우 산소에 대한 친화력이 높기 때문에 얇은 산화 막을 가지고 있다. 이렇게 생성된 알루미늄 산화피막(Al₂O₃)은 일반적으로 알루미 나(Alumina)라 부르기도 한다. 자연적으로 산화되어 생성된 산화알루미늄 피막의 경우는 얇고 균일하지 못해 산업용으로 활용이 제한적이다. 양극산화(Anodizing) 란 양극(anode)과 산화(Oxidizing)의 합성어이며, 인산, 옥살산 또는 황산의 전해 질 용액에서 양극과 음극을 두고 전압을 인가하여 양극에 피막을 생성하는 전기 화학적 공정으로 전기도금에서 부품을 음극에 걸고 도금하는 것과는 차이가 있다. 양극산화의 가장 대표적인 소재는 알루미늄이고 주로 산용액에서 이온을 형성 하는 마그네슘, 알루미늄, 티타늄 등의 금속에 적용되고 있다. 알루미늄 표면에서 일어날 수 있는 양극산화반응은 식(2.2.1)의 산화물 형성반응 뿐만 아니라 식 (2.2.2)의 산소 가스 발생 반응과 식(2.2.3)의 금속용해반응을 포함한다.

 $2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6e (2.2.1)$

 $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e (2.2.2)$

Al=
$$Al_{aq}^{3+}$$
 + 3e (2.2.3)

식(2.2.1) ~ (2.2.3)의 양극산화반응은 전자를 생성시키는 반응들이다. 전기화학에 서 산화반응은 식(2.2.1) ~ (2.2.3)과 같이 전자를 생성하는 화학반응으로 정의된 다. 즉 양의 전위 (anodic voltage)를 금속에 인가하면 음의 전기를 띠는 전자를 생성하는 식 (2.2.1 ~ 2.2.3)의 양극산화반응들이 일어나게 된다. 양극산화피막의 형성에 있어서 식(2.2.2)의 산소발생반응과 식(2.2.3)의 금속 용해반응은 양극산화 피막의 형성 효율을 저하시키는 원인이 된다. 따라서 합금원소 중 산화피막 내부 에 잔존하여 산소발생을 돕거나 혹은 용액 중으로 쉽게 녹아 들어가는 원소들이 있으면 전류효율이 낮아지게 된다³⁴. 양극산화처리의 공정조건을 선정에 있어서 식(2.2.2)와 (2.2.3)의 반응들을 고려해야 한다. 양극산화에 의해 형성된 피막은 Figure 2 와 같이 장벽형 피막(barrier type film)과 기공형 피막 (porous type film) 으로 나뉜다. 일반적으로 산화피막의 저항은 매우 크기 때문에 높은 전기장이 인 가되지 않으면 이온의 이동이 느려서 피막의 성장이 일어나기 어렵다. 따라서 Figure 3(a)의 장벽형 피막과 같이 치밀한 피막은 높은 전압을 인가하지 않으면 두껍게 성장시키기 어렵다. 한편 높은 전기장 하에서 산화피막의 일부가 국부적으 로 용해되어 기공(pore)을 형성할 경우 Figure 3(b)에서 보는 것처럼 기공의 바닥 에서 금속까지의 짧은 장벽층을 통과하여 이온이 이동함으로써 피막의 성장이 일 어나기 때문에 상대적으로 낮은 전압에서 빠르게 성장한다. 이처럼 산화피막 내부 에 국부적으로 기공을 형성시킴으로써 두껍게 형성되는 피막을 다공성 양극산화 피막 (porous anodic oxide film)이라 한다. 양극산화된 알루미늄 표면은 수많은 육각모형의 셀로 구성되는데, 셀은 가운데 부분이 비어 있는 공극의 형태이기 때 문에 여전히 수분 또는 부식성 물질이 침투할 수 있다. 결과적으로 알루미늄 합금 의 높은 내식성과 내구성을 위해서, 양극산화 처리 이후 봉공처리와 같은 생성된 금속 표면의 미세공극을 막는 과정이 필요하다.



Figure 2. Classification of anodic oxide films³⁴.





Figure 3. Schematic of three different types of anodic oxide films (a) barrier type anodic oxide film, (b) porous type anodic oxide film, (c) PEO (plasma electrolytic oxidation) film³⁴.



2.3. 젖음성(wettability)

2.3.1. 젖음성 이론

액적이 고체의 표면에 닿게 되면, 액체는 물방울의 형상을 유지하려 하거나 혹은 고체의 표면에 퍼져 얇은 막을 이루려고 한다. 표면 젖음성은 고체 표면의 화학적 성분과 물리적 형태에 의해 달라지며, 고체의 표면 에너지와 표면 거칠기 가 주된 결정 요인이다. 그 중 표면 거칠기에 따라 표면 젖음성을 설명하는 이론 은 크게 3가지 모델로, Young's model³⁵과, Wenzel model³⁶, 그리고 Cassie-Baxter model³⁷이다. 이를 각각 Figure 4에 나타내었다.

Young's model은 이상적으로 매끈한 표면에서 표면 거칠기 없을 경우의 젖음성을 나타내는 모델로 Young's equation을 통해 표면 젖음성을 접촉각으로 나타낼 수 있다.

$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cdot cos\theta$

¥SA, ¥SL, ¥LA은 각각 고체-기체, 고체-액체, 액체-기체 사이의 계면 자유 에너지 (interfacial free energy)이다. Young's equation에 따르면, 고체의 표면에너지가 낮을수록 물방울이 고체 표면에서 형성하는 접촉각은 증가한다. 그러나 실제 상용 소재에서는 이상적인 매끄럽고 균일한 표면을 찾을 수 없기 때문에 표면의 거칠 기는 접촉각을 설명하기 위해서 반드시 고려해야 한다. Wenzel model이란 고체가 표면에 거칠기를 가질 때 물이 거칠기 사이의 공기층 에 스며들어 완전히 접촉하고 있는 경우를 가정한 것이다. 이때의 접촉각(θw)은 표면의 거칠기(roughness)와 Young의 접촉각(θv)에 따라 달라진다.

$cos\theta_W = r \cdot cos\theta_{\gamma}$

θw는 Wenzel 모델에서의 접촉각이며, r은 거칠기 인자로 실제 표면적과 투사된 면적의 비를 의미한다. 거칠기가 없이 평평한 표면에서는 r=1이 되며, 거칠기가 존재하는 경우 r>1이 된다. 친수성 표면의 경우 주로 Wenzel 모델로 물이 젖으며 표면이 거칠어질수록 접촉각이 감소한다.

Cassie-Baxter model이란 표면의 물리적 형상인 거칠기에 의해서 고체 표면에서 물이 거칠기 사이로 침투되지 않아 물과 고체 사이에 공기층이 존재하여 고체-액 체-기체의 계면이 모두 존재하는 복합 계면이 형성된다.

$\cos\theta_{C-B} = f_1 \cdot \left(\cos\theta_{\gamma} + 1\right) - 1$

f₁(solid fraction)은 투영된 면적에 대해 액적이 고체표면에 접촉한 면적의 비를 나타낸다. 따라서 f₁의 최대 값은 1이 되며,0이 될수록 고체와 액체 사이의 접촉 면적이 감소하여 접촉각이 180°에 근접하게 된다. 따라서 표면의 물리적 형상 제 어에 의해 구현되는 더 작은 값의 f₁ 로 인하여 더 큰 물방울의 접촉각이 형성된 다는 것을 알 수 있다. 발수 표면에서의 물의 젖음은 Cassie-Baxter model을 따 르며 표면이 거칠어질 수록 더 높은 접촉각을 보인다.



2.3.2. 소수성 표면

일반적으로 물방울의 접촉각이 90° 보다 낮은 경우는 친수성(Hydrophilic), 90° 보다 높은 경우 소수성(Hvdrophobic) 표면이라 하다. 기본적으로 소재 표면 의 젖음성은 표면에너지에 의해서 결정되지만 표면의 미세 구조를 마이크로와 나 노 수준의 복합적인 구조로 제어하면 젖음성이 극단적으로 감소하여 물에 대한 표면 접촉각이 150°이상, 접촉각이력 및 구름각이 10°이하인 표면이 형성되며 이를 초소수성(Superhydrophobic) 표면이라 한다. 따라서 소수성 표면은 표면에 너지가 낮은 코팅함으로써 구현될 수 있으며, 표면형상을 제어하여 거친 표면을 구현한다면 접촉각을 증가시킬 수 있다. 대표적인 표면에너지가 낮은 물질들을 table 3에서 나타내었다. 소수성이 구현된 표면에서는 미생물이 부착되기가 어렵 고, 유체가 빠르게 흐를 경우 표면에서 쉽게 떨어져 나가기 때문에 방오 성능을 가진다. 초소수성 표면에서는 유체가 높은 이동성을 보이기 때문에 한쪽 방향으로 움직이는 유체의 저항을 크게 감소시키고 그 표면에서의 난류 형성을 억제할 수 있다. 따라서 이러한 표면은 액체 수송용 배관 혹은 선박에서 활용할 수 있다. 또 한 초소수성 표면은 거친 표면과 낮은 표면에너지를 갖는 물질의 상호작용으로 인해 잔존하고 있는 오염물이 표면에 접착할 수 있는 면적이 감소하고 유체의 이 동성이 높기 때문에 표면에 이물질이 부착되었을 때 물방울이 이동하면서 쉽게 제거되기 때문에 자기 세척 성능을 가진다. 초소수성 표면의 낮은 표면에너지는 방빙 및 응축의 억제에도 기인한다. 표면에너지가 낮으면 기체에서 액체로의 응결 될 때 임계 핵반경이 커지게 되는데, 임계 핵반경이 클 수록 고체 표면에 액체로 형성되는 물방울의 수가 감소한다³⁸. 따라서 저온에서 표면에 얼음이 형성될 때 표면에서의 수증기의 응결을 억제할 수 있으며 수증기가 응결된다 하더라도 초소 수성 표면의 특징으로 응결된 물방울이 쉽게 표면에서 이동하므로 쉽게 제거될 수 있어 방빙 및 응축의 억제 성능을 가진다. 또한 초소수성 표면에서는 물방울은 매우 좁은 면적만 표면에 접촉하여 얼기 때문에 그 밀착력이 매우 낮아 제빙의 효과도 있다. 또한 소수성 표면은 두가지 효과로 인하여 내식성이 향상된다. 첫번 째 소수성 표면을 구현하기 위해 코팅하는 표면에너지가 낮은 물질들은 극성을 가지지 않기 때문에 표면에 물 분자가 흡착되기가 어렵다. 따라서, 물과 함께 움 직이는 부식성 이온들이 이러한 물질이 코팅된 금속 혹은 산화물 표면에서 반응 을 일으키기가 어려워진다³⁸. 그 결과 부식 속도는 현저히 감소한다, 두번째 효과 는 소수성 표면의 형상제어로 인해 표면이 Cassie-Baxter 모델에 따라 부식성 용액에 젖는 현상이다. Cassie-Baxter 모델에 따라 부식성 용액이 표면 구조물에 접촉하면, 그 표면만 접촉하게 되고, 접촉하고 있지 않는 물방울의 아래쪽은 공기 로 채워져 부식성 용액이 표면에 흡수되는 것을 억제하는 역할을 한다. Table 3. Surface constitution and their critical surface tension 39 .

Surface constitution	Critical Surface Tension (dynes/cm)
-CF ₃	6
-CF ₂ H	15
$-CF_3$ and $-CF_2$	TIONAL 17
$-CF_2^-$	18
-CH ₂ -CF ₃ -	20
-CF ₂ -CFH-	22
-CH ₃ (Crystal)	22
-CH ₃ (Monolayer)	24
-CF ₂ -CH ₂ -	25
-CFH-CH ₂ -	28

2.4. 부식

2.4.1. 부식의 전기화학적 측정

부식(corrosion)이란 금속이 그 주위환경의 여러 가지 물질과 화학적 반응이 나 전기 화학적 반응에 의해 발생되는 금속의 파괴 및 유효수명의 단축을 말한다. 즉, 금속의 대부분은 자연 상태에 있는 광석에 많은 에너지를 가해 정련한 불안정 한 물질이므로 금속의 부식에 의해 다시 안정한 자연 상태로 되돌아가려는 성질 을 가지고 있다. 대부분의 금속이 금속 고체보다는 이온(양이온 또는 음이온)으로 서의 형태가 안정적이다. 전기화학적 부식은 화학적 부식반응에 전자의 교환반응 이 추가된 부식반응으로 정의한다. 즉, 산화와 환원반응이 동시에 일어나는 반응

M → M^{z+}+ze 산화반응(양극반응)

zH⁺+ze → H₂ ↑ 환원반응(음극반응)

M+zH⁺ → M^{z+} + H₂ ↑ 전체반응

전체 반응식은 산화반응과 환원반응의 쌍으로 구성되어 있다. 부식반응은 실제 이 와 같이 기본적으로 산화와 환원반응이 맞물려 일어난다. 금속이 부식되어 용해되 면 표면에 전자가 축적되기 때문에 표면이 음전하를 띠게 되며, 이 과정은 양극반 응과 음극반응의 속도가 동일해지는 평형에 도달할 때까지 계속된다. 금속 표면의 과도한 음전하는 용액 내 양이온(수화된 금속 이온)의 과도한 양전하와 균형을 이 룬다. 따라서 금속과 용액 사이에 전위차가 생성되며 표준 조건에서 이 전위차는 금속/용액 계면에서 표준 전극 전위이다.

전기화학적 부식 측정에서 이 전위차는 부식 또는 개방 회로 전위(E_{corr} 또는 E_{ocp}) 에 해당한다. 양극반응에 의해 생성된 전자는 음극으로 분극된 금속 표면에서 수 소 이온의 환원으로 인한 수소가스의 발생에 의해 소모된다.

 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

 $4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O$

부식속도는 워킹 전극과 상대 전극 사이의 전류로 측정할 수 있으며 Figure 5와 같다. 부식 동안 전극에서 제거된 금속의 질량(m)은 패러데이의 법칙에 의해 주어 진다.

$m = A \cdot i \cdot t / (zF)$

여기서 A는 금속의 몰 질량, i는 전류, t는 부식 시간, F는 패러데이 상수(96485 C/mol). 따라서 부식 전류 밀도는 주어진 환경에서 금속 재료의 부식 속도에 대한 유용한 정보를 제공한다. 전기화학 전지에서 과전위의 함수로서의 전류 (E-Eoc, n)는 Butler-Volmer 방정식으로 설명된다.

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{a_a \eta z F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{a_c \eta z F}{RT}\right) \right]$$

여기서 aa와 ac는 각각 양극 및 음극 전하 이동 계수이다. R과 T는 각각 기체 상 수와 절대 온도이다. 전하류의 방향이 반대인 양극 및 음극 반응이 전극 표면에서 동시에 발생하기 때문에 외부 전류계를 사용하여 순 전류(i = |ianode] - |icathode])만 측정할 수 있다. 그러나 부식 전류 밀도(icorr)는 양극 및 음극 전류가 동일한 전류 (|ianode] = |icathode])에 해당하므로 부식 전류 밀도를 직접 전류계로 측정한다. 부식 전류 밀도를 얻기 위해 분극 방법으로 측정한 Figure 6(a)의 i vs n의 plot을 Figure 6(b)의 Tafel plot(log i vs n)으로 변환할 수 있다. 그리고 이 두 선의 교점 은 부식전류밀도(icorr)와 부식전위(Ecorr)에 해당한다. 금속 부식에 대한 전기화학적 분극 시험에서 양극 전류는 적용된 과전위 하에서 금속의 용해를, 음극 전류는 수 소 발생을 나타낸다. 따라서 양극 반응에 대한 선의 기울기는 적용된 과전위에서 반응 속도가 어떻게 급격히 증가하는지 와 같은 유용한 정보도 제공한다.



Figure 5. Schematic of a three-electrode system for electrochemical corrosion test $^{40}.$



Figure 6. (a) A typical i vs. n plot for the Butler-Volmer equation and (b) the Tafel plot(log I vs. n) to obtain corrosion potential(E_{corr}) and



III. 실험 방법

3.1. 시편제작

3.1.1. 양극 산화

Al alloy 1050 (chemical composition; 99.5%Al - 0.24% Fe - 0.15% Si)을 100 × 30 × 1 mm³ 크기로 절단하여 표면처리를 위한 모재로 사용 하였다. 양극산화 처리 전 20 vol.% HClO₄가 용해된 5℃ 에탄올에서 정전 압 20 V 로 10 분간 인가하여 전해연마를 실시하였다. 전해연마된 Al 합 금 시편을 0℃의 0.3 M 옥살산(Oxalic Acid) 전해액에서 정전압 40V를 60 분간 인가하여 표면에 양극산화피막을 형성시킨 후, 흐르는 물에 세척했다. 그 후 양극산화 알루미늄의 내식성을 향상시키기 위한 처리로 잘 알려진 NiF₂ 봉공처리를 실시하였다. 증류수에 NiF₂를 4.35 g/L 첨가하여 25℃에 서 30분간 저온실링을 실시 후 흐르는 물에 세척 후 건조하였다.

3.1.2. CeO₂ 코팅

CeO₂ 코팅을 위하여 CeO₂ 전구체 용액을 제작하여 사용하였다. 120 ° C에서 교반을 하며 cerium nitrate hexahydrate (0.06 M)을 에탄올에 용해 시켰으며, 약 300-400 rpm에서 2시간 동안 수산화나트륨 용액(0.10 M in ethanol)을 점진적으로 추가하며 교반하였다. 얻어진 용액은 상온에서 냉 각시켰다. 하얀색의 침전물이 얻어졌으며 이를 200 mL의 에탄올로 5회 세 척하였다⁴¹. 코팅은 시료의 40 × 30 mm² 면적에서 CeO₂ 용액 500 µL를 떨어트려 시료에 분산 후 건조시켰다. 그 후 300 ℃에서 3시간 열처리하 여 안정적인 CeO₂ 코팅막을 형성하였다.

3.1.3. 유기용매 침지

코팅이 완료된 시편에 소수성을 부여하기 위해 물과 섞이지 않는 탄화 수소계의 용매인 hexane과 toluene에 각각 1-96시간 침지시켜 표면 소수 성을 부여하였다. 또한, 표면에 흡착된 탄화수소의 재흡착 성능을 측정하 기위해 500℃에서 5분간 열처리하여 탄화수소를 제거하고, 유기용매에 재 침지하여 소수성 표면을 반복 구현하였다. 각각의 처리방법에 따른 시편의 명명법을 table 4에 나타내었다.

Table 4. Experimental conditions for the Surface functionalizing of anodic Al oxide. A: anodizing, S: NiF₂ sealing, C: CeO₂ coating, AE: Atmospheric exposure, HI: Hexane immersion, TI: Toluene immersion

	А	S	С	AE	HI	TI
Bare	Х	Х	Х	Х	Х	Х
AO	Ο	Х	Х	Х	Х	Х
AOS	0	0	x	X	Х	Х
AOC	60	X	0	x	х	Х
AOSC	0	0	0	x	X	Х
AOA	0	Х	Х	0	х	Х
АОН	0	Х	Х	Х	0	Х
AOT	0	X	x	x	x	0
AOSA	0	0	X	0	x	Х
AOSH	0	50	x	X	0	Х
AOST	0	Ο	Х	Х	Х	Ο
AOCA	0	Х	Ο	0	Х	Х
AOCH	0	Х	Ο	Х	0	Х
AOCT	0	Х	Ο	Х	Х	О
AOSCA	0	Ο	Ο	0	Х	Х
AOSCH	0	Ο	Ο	Х	Ο	Х
AOSCT	0	Ο	Ο	Х	Х	Ο

3.2. 특성평가

각 시편 표면의 형상 및 화학조성은 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, JSM-7610F, JEOL, Japan)과 transmission electron microscope (TEM, JEM 4010, JEOL, Japan), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS, INCA Energy, Oxford Instruments, UK)를 이 용하여 관찰 및 측정하였다. 물질의 표면 작용기는 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, VERTEX70, BRUKER, USA)를 이용하여 물질의 FTIR 스펙트럼으로 특성화하였고 scanning wave number range는 2500~3400 cm⁻¹ 로 설정하였다. 시편 표면의 물에 대한 젖음성은 5 μL 의 물방울을 이용하여 접촉각측정기 (SmartDrop, Femtobiomed Inc., Korea)으로 측정하였다. 내식성 평가는 0.1 M의 HCI 수용액에서 3전극 Flat cell 과 전위차계 (Versastat3, AMETEK, USA)를 이용하여 측정하였 으며, 기준 전극과 상대 전극으로는 Ag/AgCl와 백금 망(Pt mesh)을 각각 사용하였다. 시편을 20분 동안 0.1 M HCl용액에 침지하여 개방 회로 전위 (OCP)를 안정화한 후, 2 mV/s 속도로 OCP에 대해 - 400 ~ 1,000 mV로 측정되었다. 그 후 Versastudio 소프트웨어를 사용하여 분극 곡선의 Tafel 피팅으로 부식 전위와 전류 밀도가 측정되었다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. CeO₂ 코팅에 따른 알루미늄 양극산화 피막의 형상 변화

4.1.1. 알루미늄 양극산화 피막의 형상

양국산화는 알루미늄 표면에 다공성의 안정적인 산화막을 형성한다. 형 성된 산화막은 외부의 부식성 물질이 알루미늄과 접촉하는 것을 억제함으 로써 내식성을 향상시킬 수 있다. 그러나 양국 산화 과정에서 생겨난 원통 형의 기공은 외부로부터 내부로 물질이 이동하는 경로를 제공하기 때문에 내식성 향상을 위해서는 기공내부로의 부식성 물질이 이동하는 것을 억제 하는 추가적인 처리가 필요하다.

Al합금을 0℃의 0.3 M 옥살산(Oxalic Acid) 전해액에서 정전압 40V를 60분간 인가하여 양극산화 한 결과 기공크기는 12.69 ± 1.5 nm 기공간의 거리 52.38 ± 2.6 nm 피막의 두께는 1.5 µm의 다공성 양극산화 피막이 만들어졌다.Figure 7 (a-iii)처럼 비어 있는 원통형의 기공이 옥사이드를 관 통하고 있다. 이러한 기공은 후처리인 실령과 같은 처리를 통해서 메워질 수 있다. 본 연구에서 사용한 저온의 NiF₂ 실령을 통해서 기공의 벽이 일 부 녹아 있는 것을 Figure 7 (b-iii)에서 확인할 수 있다. 또한, 시편의 표 면도 함께 용해하며 Figure 7 (b-i)처럼 flake 형태의 표면이 형성되는 것 이 관찰된다. 이렇게 NiF₂에 의해 용해되어 생성되는 물질은 Ni(OH)₂, Al(OH)₃, AlF₃같은 물질로 알려져 있으며, 이렇게 생성물에 의해 형성된 flake 형태의 표면은 표면의 거칠기를 증가시킨다 ⁴². 용해되어 생성되는 물질들에 의해 산화 피막에 존재하는 기공이 일부 메워지는 것을 Figure 7 (b-iii)에서 확인할 수 있다.

4.1.2. CeO2 코팅 후 알루미늄 양극산화 피막의 형상의 변화

Figure 7 (c)와(d)에서 보이다시피 양극산화된 표면에 CeO₂를 코팅한 후, 코팅 전후 시편 모두 평면 및 단면 SEM 관찰에서 미세 원통형의 기공 의 특별한 형상학적 변화가 관찰되지 않았다. 이는 CeO₂의 nanoparticle 크기가 너무 작기 때문에 SEM상으로 확인되지 않는 것으로 판단되어 TEM 관찰을 이용하여 코팅된 CeO₂층을 분석하였다. 이를 Figure 8에 나 타내었다.



Figure 7. SEM images: top (i) and cross-sectional (ii and iii) views of
(a) anodized Al oxide (AO), (b) anodized Al oxide treated with NiF₂
sealing (AOS), (c) anodized Al oxide coated with CeO₂ (AOC), and (d)
anodized Al oxide treated with NiF₂ sealing and CeO₂ coating (AOSC).

Black and white scale bars in (a)–(d) indicate 100 nm and 1 $\,\mu\text{m},$

respectively.

4.1.3. CeO2 코팅 후 알루미늄 양극산화 피막의 형상 변화 및 젖

음성

양극산화 된 산화 피막 표면 (Fig. 8 (a) 와 (b))과는 달리 CeO₂가 코 팅된 산화 피막 표면 (Fig. 8 (c) 와 (d))에서는 CeO₂의 얇은 층이 관찰되 며, EDS분석을 통하여 Ce-rich한 layer을 확인할 수 있었다. 이는 CeO₂ nanoparticle이 산화 피막 표면에 코팅되었음을 의미하며, 10 nm 미만의 두께를 가지는 CeO₂ layer를 형성하였음을 Figure 8에서 확인할 수 있다. 양극산화된 알루미늄 표면 및 실링된 표면은 굉장히 친수성을 띄고 표면에 서의 접촉각은 AO의 경우 9.8°, AOS의 경우 10.6°로 높은 친수성을 가진 다. CeO₂로 코팅이 된 표면인 AOC의 경우 45.6°, AOSC의 경우 53.2°로 CeO₂를 코팅하지 않은 시편과 비교하여 접촉각이 약35~43° 상승하였지만 여전히 친수성을 띄는 것을 알 수 있다. 따라서 CeO₂ 코팅만으로는 소수 성을 구현할 수 없다. 이러한 CeO₂ 같은 희토류금속 산화물을 이용하여 표면의 소수성을 구현하기 위한 이전 연구에서는 희토류금속 산화물 코팅 된 시편을 대기중에 노출하여 시간에 따른 접촉각 변화를 보고하였으나^{22,}



Figure 8. TEM image (left) and EDS mapping of Ce (right) of (a) anodized layer (AO), (b) anodized layer with NiF₂ sealing (AOS), (c) anodized layer coated with CeO₂ (AOC), and (d) anodized layer with NiF₂ sealing and CeO₂ coating (AOSC). The top right inset in each figure shows the initial contact angle of a water droplet. Black scale bars in the insets of (a)-(d) indicate 1 mm.

4.2. 희토류 금속 산화물의 소수성 거동

4.2.1. 대기노출에 따른 CeO2가 코팅된 양극산화 알루미늄의 젖음 특성

대기노출에서의 표면 소수성 영향을 확인하기 위해 AO, AOS, AOC, AOSC 시편을 대기에 노출시켰으며, 또한 위 시편들을 소수성 표면 구현 을 위한 시간을 단축하기위해 hexane 혹은 toluene에 침지 시켰다. 대기 노출과 침지는 96시간까지 하였으며 접촉각 변화를 시간에 따라 관찰하였 다. 이를 Figure 9에 나타냈다. 또한 FT-IR스펙트럼 분석을 통해 표면의 소수성부여와 매우 밀접한 연관이 있는wavenumber 2800 - 3100 cm⁻¹ 범 위에서 소수성을 가지는 탄화수소계의 표면 홉착을 분석하였으며 이를 Figure 10에 나타내었다. Figure 9 (a)와 Figure 10 (a)에서 관찰되듯이, AOA는 초기 접촉각은 9.8° 이며 96시간 뒤에 14.5°로 큰 변화를 나타내 지 않았고, AOSA는 대기 노출 시간이 6시간까지 접촉각10.6°에서 31.7°로 비교적 가과르게 증가한 이후 96시간까지 31 - 35°로 유지되는 등 대기 노출시 non-coating의 시편에서 비교적 낮은 접촉각을 가지며 친수성을 띈다. 또한 wavenumber 2800 - 3100cm⁻¹ 범위에서의 뚜렷한 피크의 변 화가 없으며, 96시간 대기노출에 의해서 표면에 홉착되는 탄화수소는 극히 적다. 따라서 각 시편 표면에서의 접촉각은 대기 노출 시간이 길어지더라 도 크게 증가하지 않고 친수성을 띈다. 하지만, NiF₂ sealing과정에서 형성 되는 Ni(OH)₂, Al(OH)₃, AlF₃로 개질된 표면을 가지는 AOSA는 nanotextured 된 거친 표면을 가지기 때문에 접촉각이 보다 증가한다. 반면 AOCA and AOSCA는 짧은 대기 노출 시간동안 비교적 가파른 접촉각의 증가가 관찰되었으며, 각 시편의 임계 접촉각 이후로는 접촉각이 더 이상 증가하지 않고 유지되는 경향을 보인다. 대기 노출 96시간까지 AOCA는 약 56 - 57°, AOSCA는 96시간까지 약 67 - 70°로 non-coating의 경우보 다 접촉각이 증가한다. 또한 wavenumber 2800 - 3100cm⁻¹ 범위에서 때 우 미세하게 탄화수소 피크가 관찰된다. 이렇게 표면에 흡착된 탄화수소에 의해서 시편의 표면에너지는 낮아지게 되고 접촉각은 증가한다. 그러나 96 시간의 대기노출로 인해 흡착된 탄화수소는 극히 소량으로 표면을 소수성 으로 만들기에 충분하지 않다. 따라서 CeO₂가 코팅되었다 하더라도 대기 노출에 의해서 얻어진 물방울의 접촉각은 모두 90° 미만으로 친수성을 띈 다.

4.2.2. 유기용매 침지에 따른 CeO₂ 가 코팅된 양극산화 알루미늄의 젖음 특성

4.2.2.1. Hexane 침지에 따른 소수성 거동

그럼에도 불구하고 CeO2가 코팅된 표면에서는 소수성을 가지는 탄화 수소가 흡착될 수 있다. 따라서 충분한 탄화수소 이 흡착된다면 표면은 소 수성을 발현할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 충분한 탄화수소를 흡착시 키기 위해 소수성을 가지는 solvent인 hexane과 toluene에 각 샘플들을 침지 하였으며, 그 결과를 Figure 9 (b) 와 (c)에 나타냈다. hexane에 침지 한 경우, 모든 시편에서 대기노출 경우에 비해 접촉각이 빠르고 크게 증가 했으며, 초기에는 접촉각이 빠르게 증가하다가 각 시편의 접촉각 증가의 임계점 이후로 더 이상 증가하지 않고 유지되는 경향을 보였다. AOH와 AOSH는 접촉각이 약10°에서 시간이 경과함에 따라 각각 61 - 64° 및 77 - 78°로 유지되어 접촉각의 증가가 크지만 여전히 90° 미만으로 친수성의 성질을 가진다. 반면 AOCH와 AOSCH는 접촉각이 각각 45.6° 및 53.2°에 서 시간이 경과함에 따라 각각 102 - 105° 및 115 - 122°로 유지된다. 또 한 AOCH는 24시간 경과 후 102.3°, AOSCH는 12시간 경과 후 91.3°로 CeO₂코팅을 한 경우에는 소수성이 구현되었다. AOCH보다 AOSCH에서 더 큰 접촉각을 가지는데 이는 NiF2 실링에 의해 표면의 거칠기가 증가하였 기 때문에 접촉각이 증가한 것으로 사료된다43.

4.2.2.2. Toluene 침지에 따른 소수성 거동

Toluene에 침지 했을 경우 역시 모든 시편에서 대기노출 경우에 비해 접촉각이 빠르고 크게 증가했으며, 접촉각이 빠르게 증가하다 각 시편의 접촉각 증가의 임계점 이후로 더 이상 증가하지 않고 유지되어 hexane과 비슷한 거동을 보인다. AOT와 AOST는 접촉각이 약 10°에서 시간이 경과 함에 따라 각각 62 - 63° 및 78 - 79°로 유지되어 toluene 조건에서도 접 촉각의 큰 증가가 있는 반면, CeO₂ 코팅을 하지 않는 경우는 여전히 90° 미만으로 친수성의 성질을 가진다. AOCT와 AOSCT는 접촉각이 각각 45.6° 및 53.2°에서 시간이 경과함에 따라 102 - 103° 및 117 - 123°로 유 지된다. hexane 침지 조건과 유사하게 toluene에 침지한 경우에도 대기노 출 조건에 비해 각 시편에서의 접촉각이 침지 초기에 가파르게 증가하여 AOCT는 24시간 경과 후 93.2°, AOSCT는 12시간 경과 후 93.8°로 소수 성이 구현되었다. Hexane 조건과 유사하게 toluene 조건에서 NiF₂ 실링에 의해 표면의 거칠기가 증가하여 AOSCT에서 AOCT 보다 높은 접촉각을 보이는 것으로 사료된다⁴³.

4.2.3. 표면의 화학적 변화

CeO₂가 코팅된 표면에 소수성을 구현하는 것은 대기노출 보다 유기용 매 침지가 더 효과적인 것을 알 수 있으며 이 때 일어나는 표면의 화학적 변화를 FT-IR로 확인할 수 있다. CeO2가 코팅되지 않는 AOH, AOT, AOSH, AOST는 hexane 또는 toluene에 침지 되었다 하더라도 wavenumber 2800 - 3100cm⁻¹ 범위에서 뚜렷한 피크가 나타나지 않는 것 을 Figure 10 (b) and (c)에서 확인할 수 있다. 이는 탄화수소의 표면 흡착 은 거의 발생하지 않는 것을 의미한다. 반면, CeO2가 코팅된 AOCH, AOCT, AOSCH, AOSCT는 대기노출시와 비교해 wavenumber 2800 -3100cm-1에서 매우 강한 탄화수소 피크를 확인할 수 있다. 이러한 탄화 수소의 흡착은 CeO2가 코팅된 표면의 표면에너지를 감소시키는데 기여하 며, 그 결과 표면의 접촉각이 증가하여 소수성을 띄게 만든다. 특히 AOSC 에서 관찰되듯이, NiF2 실링에 의해 nano-texturing된 거친 표면을 가지기 때문에 더 높은 접촉각을 가진다. 또한 AO와 AOS를 유기용매에 침지한 AOH. AOT. AOSH and AOST는 접촉각이 증가하지만 90°는 넘지 않는데. 표면에 친수성의 hydroxyl group이 소수성용액에서 제거되기 때문으로 예 상된다. 이러한 결과들은 CeO2가 소수성을 띄는 근본적인 원인은 탄화수 소의 흡착이라는 것을 의미한다. 따라서 코팅 직후의 CeO2 피막은 소수성 을 띄지 않으며 추가적인 프로세스에 의해서 소수성이 구현되는 것으로 사 료된다. 대기노출과정에서는 이러한 소수성분자의 흡착이 원활한 경우 소

수성이 만들어질 수 있지만, 본 연구와 같이 그렇지 않은 경우 쉽게 소수 성을 가지지 않는다. 이에 본 연구에서 제안한 소수성 분자를 흡착할 수 있는 환경을 제공하는 것은 희토류금속 산화물의 소수성을 만드는데 매우 효과적이다. 특히 탄화수소가 포함된 용매에 침지하는 것은 희토류금속 산 화물 표면을 소수성으로 만드는 시간을 매우 단축할 수 있다.





Figure 9. Hydrocarbon adsorption effects on the wetting property of the ceria film. Contact angle of a water droplet on anodized Al oxide before (0 h) and after CeO₂ coating (up to 96 h) (a) at atmospheric exposure, (b) immersed in hexane, and (c) immersed in toluene.
Droplet images indicate the final contact angle. Black scale bars

indicate 1 mm.



Figure 10. The relationship between hydrocarbon adsorption and surface chemistry. FT-IR spectra of the various samples subject to (a) atmospheric exposure for 96 h, (b) immersed in hexane for 96 h, and



4.2.4. 희토류 금속산화물의 소수성 소실과 재 구현

흡착된 탄화수소는 희토류금속 산화물과 강한 결합을 형성하지 않기 때문에 쉽게 제거될 수 있다. 그러나 제거된 표면에 다시 탄화수소가 쉽게 흡착할 수 있다면 일관된 표면 소수성 성능을 유지하는데 효과적이라고 볼 수 있다. 본 연구에서는 이러한 특성을 확인하기 위하여 500℃에서 5 분간 열처리하여 흡착된 탄화수소를 제거하였고, 제거된 표면을 유기용매에 침지하여 다시 소수성 표면을 구현해 보았으며 그 결과를 Figure 11 에 나타냈다. AOSC 의 초기 접촉각은 41.4°이고, hexane 에 24 시간 동안 증가하여 소수성을 침지한결과 접촉각이 118.3°까지 뛰다. 이를 열처리하면 접촉각이 15.6°까지 크게 감소하는데, 이러한 감소는 열에 의해 흡착된 탄화수소가 휘발되어 제거되었기 때문이다. 그러나 탄화수소가 제거된 표면을 다시 24 시간동안 hexane 에 침지하면 접촉각이 113.2°로 증가하여 다시 소수성을 띄게 된다. 이러한 cycle 을 5 회 반복하였을 때 hexane 에 침지한 경우 접촉각은 약 113 - 117°로 유지되어 소수성을 띄며, 열처리한 경우 접촉각은 약 12 - 15°로 유지되어 친수성을 띈다. 또한 AOSC 를 toluene 에 24 시간 침지한결과 접촉각이 약 117.8°까지 증가하여 소수성을 띈다. 이를 열처리하면 접촉각이 16.1°까지 크게 감소하여 친수성을 띈다. cycle 을 5 회 반복하였을 때 toluene 에 침지한 경우 접촉각은 약 114 - 118°로 유지되어 소수성을 띄고 열처리한 경우 접촉각은 약 15 - 17°로 친수성을 띈다. 열처리와 유기용매에 침지하는 것을 반복했을 때 접촉각의 감소와 증가가 관찰이 되며 최초의 소수성을

다시 회복할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해서 CeO₂ 가 표면에 존재하는 한 외부자극에 의해 소수성을 잃더라도 탄화수소계의 유기용매 침지와 같이 탄화수소의 흡착 유도과정을 통해 소수성은 다시 쉽게 회복할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 cycle 이 반복된다고 하여 CeO₂ 표면의 탄화수소 흡착 특성이 변화하지 않음을 알 수 있다.





Figure 11. Reversible wetting behaviors and contact angle changes of



4.3. 소수성 구현에 따른 알루미늄 양극산화 피막의 내식

성

4.3.1. 알루미늄 양극산화 피막의 내식성

양극산화피막은 모재가 직접적으로 부식성 물질과 접촉하는 것을 막아준 다. 추가적으로 실링처리를 하면 양극산화 과정에서 형성된 비어있는 원통 형의 기공이 메워져 부석성 물질이 더욱 모재와 접촉하지 못해 내식성이 크게 향상된다. 이러한 효과를 알아보기위해 동전위분극시험을 수행하여 내식성을 비교하였으며, 그 결과를 Figure 12 와 table 5에 나타내었다. Figure 12(a)에 보이듯이, Bare와 AO의 부식전류밀도는 각각 1.60×10⁻⁴ A/cm² and 3.77×10-6 A/cm²로 두드러지게 감소하였다. AOS의 부식전류 밀도는 6.04×10⁻⁷ A/cm²로 실링에 의해 내식성이 더욱 향상되었음을 알 수 있다.

4.3.2. CeO2의 소수성 구현에 따른 알루미늄 양극산화 피막의 내

식성

이처럼 부식성 물질과 모재의 접촉을 차단시키는 것만으로도 내식성을 향상시킬 수 있다. 무엇보다도, 표면에 소수성을 구현하면 표면이 물에 젖 지 않게 되어 추가적인 내식성 향상을 기대할 수 있다. 소수성 표면 구현 을 위해 nano-texturing된 거친 표면에 CeO₂를 코팅하여 가장 소수성이

크게 향상된 AOSC를 hexane 과 toluene에 각각 침지하여 소수성을 구현 하였으며, 동전위분극곡선을 Figure 12 (b) 와 (c)에 나타냈다. AOSC의 부 식전류밀도는 1.49×10⁻⁷ A/cm²로 다소 감소한 반면, AOSH와 AOST의 부 식전류밀도 각각 6.75×10⁻⁸ A/cm² and 6.88×10⁻⁸ A/cm²이다. 즉, 실링 직 후의 AOS는 접촉각 약 10°의 high 친수성 표면으로 표면이 물에 잘 젖지 만, 실링된 표면에 CeO2를 코팅하거나 유기용매에 (i.e. hexane 및 toluene) 침지하면 접촉각이 증가하여 상대적으로 물에 잘 젖지 않아 내식 성이 향상된 것으로 판단된다. AOSCH, AOSCT는 CeO2의 코팅과 유기용 매 침지의 복합적인 효과로 표면에 소수성이 구현되어 표면이 가장 물에 잘 젖지 않아 부식성 물질과 모재와의 접촉을 억제하기 쉽다. 부식전류밀 도는 각각 6.16×10⁻⁹ A/cm² and 2.14×10⁻⁹ A/cm²로 AOS와 비교하여 전 류밀도가 최소 약100배 감소하여 내식성이 가장 크게 향상되었다. 이는 CeO2코팅 또는 유기용매의 침지 중 한 가지 방법만으로는 알루미늄양극산 화 피막의 내식성을 크게 향상시킬 수 없음을 의미한다. 즉, CeO2가 코팅 된 알루미늄양극산화 피막을 탄화수소계의 유기용매에 침지 함으로써 발현 되는 표면 소수성으로 인해 상당히 내식성을 향상시킬 수 있다.



Figure 12. Hydrophobic effects on corrosion resistance of CeO₂ film.
Potentiodynamic polarization curves of (a) before and after CeO₂
coating, (b) immersed in hexane, and (c) immersed in toluene.

Name	I _{corr} (A/cm ²)	E _{corr} (mV)
Bare	$1.60 imes 10^{-4}$	- 707.34
AO	$3.77 imes 10^{-6}$	- 515.78
AOS	6.04×10^{-7}	- 503.51
AOSH	6.75×10^{-8}	- 555.12
AOST	$6.88 imes 10^{-8}$	- 569.42
AOSC	1.49×10^{-7}	- 562.93
AOSCH	$6.16 imes10^{-9}$	- 440.20
AOSCT	2.14×10^{-9}	- 434.06

Table 5. Estimated corrosion current density $(I_{\rm corr})$ and corrosion potential (E $_{\rm corr}).$

V. 결론

다공성의 양극산화 피막에 졸젤법으로 코팅된 얇은 CeO2층은 탄화수소 분자를 흡착한다. 하지만 대기중에서는 소수성 구현까지 오랜시간이 소요 된다. 이런 탄화수소 분자의 CeO2 표면 흡착은 물에 섞이지 않는 hexane 혹은 toluene에 침지 함으로써 촉진되어 1일 미만의 짧은 시간에 소수성 이 구현된다. CeO2 표면은 열에 의해 탄화수소 분자가 떨어져 나가 소수성 이 사라진다. 하지만 hexane 혹은 toluene에 재침지 함으로써 소수성은 다시 구현된다. CeO2의 소수성 표면 구현은 알루미늄 양극산화 피막이 부 식성 용액에 젖는 것을 방지한다. 따라서 물에 섞이지 않는 hexane 혹은 toluene 등의 유기용매 침지 함으로써 탄화수소 분자가 흡착되는 것은 내 식성을 향상시킨다. 특히 내식성 향상을 위해 알루미늄 양극산화 피막에 적용되는 봉공처리와 함께 CeO2 코팅의 소수성 구현은 양극산화피막의 후 처리 방법으로써 내식성을 크게 증가시킬 수 있는 유망한 방법이다.

참고문헌

1. Koch, K.; Bhushan, B.; Jung, Y. C.; Barthlott, W., Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter* **2009**, *5* (7).

2. Ishizaki, T.; Hieda, J.; Saito, N.; Saito, N.; Takai, O., Corrosion resistance and chemical stability of super-hydrophobic film deposited on magnesium alloy AZ31 by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (23), 7094-7101.

3. Liu, T.; Chen, S.; Cheng, S.; Tian, J.; Chang, X.; Yin, Y., Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (28), 8003-8007.

4. Jafari, R.; Menini, R.; Farzaneh, M. J. A. S. S., Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings. *Applied Surface Science* **2010**, *257* (5), 1540–1543.

 Bruinsma, G.; Van der Mei, H.; Busscher, H. J. B., Bacterial adhesion to surface hydrophilic and hydrophobic contact lenses. *Biomaterials* 2001, *22* (24), 3217-3224.

Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu,
 B.; Jiang, L.; Zhu, D. J. A. m., Super hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced materials* 2002, *14* (24), 1857–1860.

7. Cheng, Y. T.; Rodak, D. E.; Wong, C. A.; Hayden, C. A., Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves.

Nanotechnology 2006, 17 (5), 1359-1362.

8. Jiang, L.; Zhao, Y.; Zhai, J., A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics. *Angew. Chem.* **2004**, *43* (33), 4338-41.

9. Lee, W.; Jin, M.-K.; Yoo, W.-C.; Lee, J.-K. J. L., Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability. *Langmuir* **2004**, *20* (18), 7665–7669.

Byun, D.; Hong, J.; Saputra; Ko, J. H.; Lee, Y. J.; Park, H. C.;
 Byun, B.-K.; Lukes, J. R., Wetting Characteristics of Insect Wing Surfaces.
 Journal of Bionic Engineering 2009, 6 (1), 63-70.

11. Cao, M.; Guo, D.; Yu, C.; Li, K.; Liu, M.; Jiang, L., ACS applied materials & interfacesWater-Repellent Properties of Superhydrophobic and Lubricant-Infused "Slippery" Surfaces: A Brief Study on the Functions and Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (6), 3615–23.

12. Feng, X. J.; Jiang, L., Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. *Advanced Materials* **2006**, *18* (23), 3063–3078.

13. Barthlott, W.; Neinhuis, C. J. P., Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **1997**, *202* (1), 1–8.

14. Steele, A.; Bayer, I.; Loth, E. J. N. I., Inherently superoleophobic nanocomposite coatings by spray atomization. *Nano Lett.* **2009**, *9*(1), 501–505. 15. Joo, J.; Kim, D.; Moon, H.-S.; Kim, K.; Lee, J., Durable anti-corrosive oil-impregnated porous surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation with hydrothermal treatment. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *509*,

145361.

16. Ohkubo, Y.; Tsuji, I.; Onishi, S.; Ogawa, K. J. J. o. m. s., Preparation and characterization of super-hydrophobic and oleophobic surface. *J. Mater. Sci. Technol.* **2010**, *45* (18), 4963–4969.

17. Liu, T.; Dong, L.; Liu, T.; Yin, Y. J. E. A., Investigations on reducing microbiologically-influenced corrosion of aluminum by using superhydrophobic surfaces. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (18), 5281–5285.

Hillborg, H.; Gedde, U. J. I. T. o. D.; insulation, E., Hydrophobicity changes in silicone rubbers. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 1999, 6 (5), 703–717.

19. Contreras, C. B.; Chagas, G.; Strumia, M. C.; Weibel, D. E. J. A. s. s., Permanent superhydrophobic polypropylene nanocomposite coatings by a simple one-step dipping process. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 234-240.

20. Verho, T.; Bower, C.; Andrew, P.; Franssila, S.; Ikkala, O.; Ras, R.
H. J. A. m., Mechanically durable superhydrophobic surfaces. *Adv. Mater.* 2011, 23 (5), 673-678.

21. Lai, Y.; Tang, Y.; Gong, J.; Gong, D.; Chi, L.; Lin, C.; Chen, Z. J. J. o. M. C., Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO2-based coatings for self-cleaning and anti-fogging. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (15), 7420-7426.

22. Külah, E.; Marot, L.; Steiner, R.; Romanyuk, A.; Jung, T. A.; Wäckerlin, A.; Meyer, E. J., Surface chemistry of rare-earth oxide surfaces at ambient conditions: reactions with water and hydrocarbons. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 43369.

23. Tam, J.; Palumbo, G.; Erb, U.; Azimi, G. J. A. M. I., Robust hydrophobic rare earth oxide composite electrodeposits. *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, *4* (24), 1700850.

Wang, Y.; Zhou, Q.; Kang, L.; Yang, L.; Wu, H.; Zhou, Z.; Xiao,
C.; Guo, J.; Yang, F.; Zhang, S. J., Oxide-water interaction and wetting property of ceria surfaces tuned by high-temperature thermal aging. *Appl. Surf. Sci.* 2021, *554*, 149658.

25. Lundy, R.; Byrne, C.; Bogan, J.; Nolan, K.; Collins, M. N.; Dalton, E.; Enright, R. J., Exploring the role of adsorption and surface state on the hydrophobicity of rare earth oxides. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (15), 13751-13760.

26. Preston, D. J.; Miljkovic, N.; Sack, J.; Enright, R.; Queeney, J.; Wang, E. N. J. A. P. L., Effect of hydrocarbon adsorption on the wettability of rare earth oxide ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (1), 011601.

Xu, P.; Meng, G.; Pershin, L.; Mostaghimi, J.; Coyle, T. W. J. J. o.
M. S.; Technology, Control of the hydrophobicity of rare earth oxide coatings deposited by solution precursor plasma spray by hydrocarbon adsorption. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021, *62*, 107-118.

28. Rahman, O. A.; Mukherjee, B.; Priyadershini, S.; Gunjan, M. R.; Raj, R.; Aruna, S.; Keshri, A. K. J. J. o. t. E. C. S., Investigating the wetting phenomena and fabrication of sticky, para-hydrophobic cerium oxide coating. *J.* Eur. Ceram. Soc. 2020, 40 (15), 5749-5757.

29. Zhu, D.; Tan, X.; Ji, L.; Shi, Z.; Zhang, X. J. V., Preparation of transparent and hydrophobic cerium oxide films with stable mechanical properties by magnetron sputtering. *Vacuum* **2021**, *184*, 109888.

30. Fu, S.-P.; Rossero, J.; Chen, C.; Li, D.; Takoudis, C. G.; Abiade, J.
T. J. A. P. L., On the wetting behavior of ceria thin films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2017, *110* (8), 081601.

31. 윤호성; 김성돈; 김철주; 김준수; 한춘, 황산화반응에 의한 불탄산염
 희토류광 (Bastnasite) 의 분해, 침출 및 세륨수산화물의 회수. Journal of the
 Korean Industrial and Engineering Chemistry 1998, 9 (3), 407-412.

32. 황창일; 현성호; 이철태, 국내부존 Monazite 로부터 희토류금속의 추출. Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry **1992**, *3* (3), 440-450.

Waudby, P., Rare earth additions to steel. *International Metals Reviews*1978, 23 (1), 74–98.

34. 문성모, 금속의 양극산화처리 기술. 한국표면공학회지 2018, 51 (1), 1-10.

35. Adam, N., Use of the term 'Young's Equation'for contact angles. *Nature*1957, *180* (4590), 809-810.

Wenzel, R. N., Resistance of solid surfaces to wetting by water.
 Industrial & Engineering Chemistry 1936, 28 (8), 988–994.

 Cassie, A.; Baxter, S., Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday* Society 1944, 40, 546-551.

38. 이정훈, 초발수성 및 발수성 알루미늄 양극산화피막의 최신 연구 동향.

한국표면공학회지 2018, 51 (1), 11-20.

39. Zisman, W. A., Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. ACS Publications: 1964.

40. Lee, J., Superhydrophobic and Hydrophobic Anodic Aluminum Anodic
Oxide Layer: A Review. *Journal of the Korean institute of surface engineering* **2018**, *51* (1), 11–20.

41. Yasmeen, S.; Khan, M. R.; Park, K.; Cho, Y.; Choi, J. W.; Moon, H.-S. J. C. I., Preparation of a hydrophobic cerium oxide nanoparticle coating with polymer binder via a facile solution route. *Ceram. Int.* **2020**, *46* (8), 12209– 12215.

42. Javanpour, B.; Azadbeh, M.; Mozammel, M., Effect of hydrothermal sealing on wettability and electrochemical behavior of TMPSi treated anodized aluminum. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28* (6), 2494–2504.

43. Quéré, D., Wetting and roughness. Annual review of materials research
2008, 38 (1), 71–99.