CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.20, No.5(2021), pp.256~265 [Research Paper]

# 내식성 향상을 위한 기능성 타이타늄 표면 개질

박영주 · 정찬영<sup>†</sup>

동의대학교 신소재공학과, 부산광역시 부산진구엄광로 176 (2021년 8월 26일 접수, 2021년 9월 3일 수정, 2021년 9월 4일 채택)

## Surface Modification of Functional Titanium Oxide to Improve Corrosion Resistance

#### Youngju Park and Chanyoung Jeong<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-eui University, Busan 47340, Korea (Received August 26, 2021; Revised September 03, 2021; Accepted September 04, 2021)

Titanium is applied in various industries due to its valuable properties and abundant reserves. Generally, if a highly uniform oxide structure and a high-density oxide film is formed on the surface through anodization treatment, the utility value such as color appearance and corrosion inhibition efficiency is further increased. The objective of this study was to determine improvement of water-repellent property by controlling titanium oxide parameters such as pore size and inter-pore distance to improve corrosion resistance. Oxide film structures of different shapes were prepared by controlling the anodization processing time and voltage. These oxide structures were then analyzed using a Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM). Afterwards, a Self-Assembled Monolayer (SAM) coating was performed for the oxide structure. The contact angle was measured to determine the relationship between the shape of the oxide film and the water-repellency. The smaller the solid fraction of the surface, the higher the waterrepellent effect. The surface with excellent hydrophobic properties showed improved corrosion resistance. Such water-repellent surface has various applications. It is not only useful for corrosion prevention, but also useful for self-cleaning. In addition, a hydrophobic titanium may open up a new world of biomaterials to remove bacteria from the surface.

Keywords: Titanium Oxide Nanostructure, Anodization, Water-Repellent Property, Anti-Corrosion

#### 1. 서론

타이타늄(Ti)은 지각을 구성하는 금속원소 중 4번째로 매장량이 풍부하고, 흔히 사용되는 스테인리스 강에 비 해 내식성과 항복강도가 우수한 경량금속이다. 다량의 이온이 존재하는 해수 환경에서 뛰어난 내식성을 가져 선박의 스크루 프로펠러, 해수 담수시설, 잠수장비 등에 사용되고 생체친화 성질을 가져 안경테나 임플란트, 인 공 뼈 등의 소재로도 사용된다[1-4]. 사회의 전 산업 분 야에 걸쳐 활용영역이 확대되고 있는 타이타늄은 자연 계에서 안정한 상태의 산화물로 존재하는데 이는 안정 상(Stable Phase)이다. 이것을 가공한 금속 상태의 타이 타늄은 준 안정상(Metastable Phase)으로 존재한다. 준 안정상인 타이타늄은 안정적인 상태로 존재하기 위해서 자연적으로 표면에 산화막을 형성하여 부식을 방지한다 [5]. 하지만 타이타늄의 자연 산화막은 얇고 불균일해서 장기간에 걸친 완전한 부식 방지는 불가능하다. 부식 방 지능력 향상을 위해서는 산화막이 재료의 모든 표면에 균일하게 분포해야 한다. 해양, 오염 환경 등의 혹독한 분위기에서도 산화피막 아래의 금속을 보호하기 위해서 는 산화물 형상을 인위적으로 조절하는데, 가장 적합한 공정은 양극산화이다. 양극산화란 전기화학적인 방식으 로 금속 표면에 두껍고 단단한 산화피막을 형성시키는 공정과정이다[5-10]. 양극산화 방식은 Lithography와 같 은 공정보다 간단하며, 금속 표면에 나노 구조물의 제 어가 용이하다[8,11,12]. 처리하는 금속 표면의 면적에 비해 소모되는 비용이 적어 각종 산업 분야에 적용할

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Corresponding author: cjeong@deu.ac.kr These authors contributed equally to this work as the first author. 박영주: 연구원, 정찬영: 교수



Fig. 1. (a): Wenzel model, (b): Cassie-Baxter model

Table 1.	Chemical	compositions	of titanium	grade 4

Component	С	Fe	Н	Ν	0	Ti
wt(%)	0.1	0.5	00.15	0.05	0.4	99

시 경제적 효율성이 뛰어나고 내부식성, 절연성 등의 표 면 특성 향상으로 인한 양질의 재료 생산을 돕기에 다 양한 산업 분야에 사용된다[13-16]. 특히 양극산화로 인 해 금속의 표면에 형성되는 다공성 산화구조물과 발수 코팅액을 이용하여 친수, 발수 기능 구현이 가능한데 이 는 재료의 내식성을 부여하는데 크게 기여한다[11,17-25]. 친수, 발수 표면의 산화 구조물 위에 액적이 접촉 할 때에 그 형상을 Wenzel model, Cassie-Baxter model 로 표현 가능하다. 양극산화 처리로 인해 금속 표면에 기공이 존재하는 산화피막이 형성되고 이 산화피막은 가해지는 전압의 크기와 처리시간 등에 따라 각기 다른 형상을 띈다[23,26]. 형성된 다공성 산화피막은 거칠기 를 가지며 액적의 흡수를 유발한다. 이는 Wenzel model 로 정의하며 액적이 거친 표면의 빈 공간까지 침투하여 퍼지는 현상을 보인다. 양극산화 방식은 타이타늄의 모 든 표면에 기공을 갖는 산화막을 균일하게 형성시켜 젖 음성을 띄게 한다. 친수성인 다공성 산화피막 위에 낮 은 표면에너지를 가지는 물질을 코팅하면 액적이 산화 구조물의 빈 공간을 채우지 못하고 접촉 면적이 최소화 되어 발수기능을 가진다[27]. 이는 Cassie-Baxter Model 로 표현한다. Wenzel Model, Cassie-Baxter Model을 Fig. 1 로 나타냈다. 코팅 처리된 산화 구조물 표면은 금속 과 외부 부식 인자의 접촉을 차단하고 특히, 발수기능 으로 액적의 접촉을 통한 이온 침투를 방지하고 내식성 을 향상시킨다[23]. 본 논문에서는 특정 전압, 처리시간 별로 형성되는 산화피막의 형태와 두께, 기공을 관찰 및 분석하고 친수성을 가지는 산화피막의 표면 위에 FDTS (1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrichlorosilane) 용액을 SAM (Self Assembled Monolaver) 방식으로 코팅하여 발수 성질을 부여한 후 산화피막의 형상과 발수성의 상

관관계를 파악하고[28,29], 3.5 wt % NaCl 용액에 노출 시킨 후, 전기화학적 시험을 통해 내식성을 평가하여 재 료의 우수한 부식특성 구현을 위한 양극산화 처리 조건 을 찾고자 한다.

## 2. 연구방법

실험 전, 전 처리 과정으로 타이타늄 (Ti) Grade 4를 10 mm × 10 mm × 0.5 mm의 부피로 가공 후, 아세톤과 에탄올에 각각 10분간 초음파 세척, 건조하였다. Table 1은 사용된 Ti Grade 4의 성분 조성이다. 아세트산(Acetic Acid 99.7%, Junsei), 황산 (Sulfuric Acid 95.0%, Junsei), 불산 (HF 52%, Duksan)를 혼합한 용액에서 음극에 백 금, 양극에 타이타늄을 두고 1.4 A의 전류를 가해서 전 해연마 하였다. 본 연구에서 양극산화 처리는 Fig. 2의 개략도와 같은 형태로 이루어졌다.

양극산화 시에는 150 mL 에틸렌글리콜(Ethylene Glycol 99.5%, Junsei)과 2 vol % 증류수, 0.25 wt%의 불화암모 늄(Ammonium Fluoride 97.0%, Junsei)을 혼합한 용액을 전해액으로 사용하여 산화물의 효율적 생성을 유도했고 전해액 온도는 이중 비커와 수랭식 냉각기를 이용하여 0℃로 유지했다. 음극에 백금, 양극에 타이타늄 시편을 두고 각 전극의 거리는 3 cm로 유지한 후 직류 전원 공급 장치 (DC Power Supply)를 이용해 20 V, 40 V, 60 V, 80 V, 100 V 의 전압을 각각 3, 6, 9분 동안 인가했다. 처리된 시편 표 면에 FDTS (1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrichlorosilane)용 액을 SAM (Self Assembled Monolayer)방식으로 코팅하 였다. 양극산화 처리된 타이타늄 시편을 절단하여 EDS 분석을 통해 성분을 파악하였고 표면에 생성된 산화피 막의 형상과 특성을 관찰하기 위해 전계 방사형 주사 전

자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)을 이용하여 촬영 및 분석하였다. 이 때 비전 도성을 가지는 산화막을 촬영, 분석하기 위해 전도성을 가지는 백금을 코팅하였다. 이후 타이타늄 표면에 생성 된 산화물이 친수성, 소수성 발현에 어떻게 관여하는지 확인하기 위해 접촉각을 측정했다. 이때 기준 액체는 증 류수, 부피는 3.5 μL이다. 산화피막 위에 낮은 표면에너



Fig. 2. Schematic diagram of anodization system

지를 가지는 물질인 FDTS (1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrichlorosilane)용액을 SAM (Self Assembled Monolayer) 방식으로 코팅하여 발수성을 부여한 후 다시 접촉각을 측정하였다. 부식특성은 전기화학적 방식인 동 전위 분 극 시험(Potentio-Dynamic Polarization, PDP)으로 분석 하였다[29,30]. 이 때, 사용된 용액은 3.5 wt% NaCl 용 액이다. 분극 시험은 3 전극 시스템으로 작업 전극에는 양극산화, 코팅 처리된 타이타늄, 상대 전극에는 백금, 기준 전극에는 은/염화은(Ag/AgCl) 전극을 이용했다. 시 험 조건은 -1500 mV~+1000 mV (vs. Ag/AgCl), 1 mV/ sec이다.

### 3. 연구결과 및 고찰

본 연구에서는 Ti Grade 4를 아세트산, 황산, 불소 혼 합 용액에서 전해연마 한 후, 전압을 20 V, 40 V, 60 V, 80 V, 100 V로 각각 3, 6, 9 min 동안 양극산화 하여 각 기 다른 형상의 산화 구조물을 가지는 피막을 형성하고 자 하였고, Fig. 3의 EDS 성분분석 결과를 통해 성분과 조성을 파악하였다. Ti Grade 4의 양극산화 처리 전, 후 성분 조성을 비교하면 처리 후에 산소(O) 성분이 증가 한 것을 알 수 있다. 이는 표면에 산화피막이 형성되며 발생한 성분 구성의 변화로 사료된다.

Fig. 4, 5는 형성된 산화피막의 두께와 기공 직경 및 형상을 시각적으로 분석하기 위해 전계 방사형 주사 전



Fig. 3. EDS analysis before and after anodization of Ti Grade 4; (a) Ti Grade 4, (b) Anodization Ti Grade 4



Fig. 4. SEM images of the thickness growth behavior of titanium dioxide films (Scale bar: 500 nm)

Voltage Time	20V	40V	60V	80V	100V
3min					
6min					
9min					

Fig. 5. SEM images of the pore size growth behavior of titanium dioxide films (Scale bar: 500 nm)

자 현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)을 이용하여 촬영한 형상 이미지다.

Fig. 6, Table 2는 산화피막의 두께를 나타낸 것이다. 20 V로 처리하였을 때 산화피막의 두께를 3, 6, 9 min 순 으로 나타내면 59.78 nm ± 8.98, 77.91 nm ± 7.20, 80.12 nm ± 4.53이고 40 V에서는 97.42 nm ± 4.94, 114.12 nm ± 15.13, 178.24 nm ± 8.39 그리고 60 V에서는 178.33 nm ± 25.42, 213.98 nm ± 11.40, 242.83 nm ± 13.77이고 80 V는 112.87 nm ± 9.69, 312.39 nm ± 18.77, 869.21 nm ± 56.8으로 나타났다. 마지막으로 100 V에서 는 520.62 nm ± 29.47, 1133.28 nm ± 27.5, 1265.35 nm ± 13.09으로 측정되었다. 전압이 높아지거나 처리시간이 길어질수록 산화피막의 두께는 증가했다. 이는 처리 시 석출되는 금속의 양이온은 전해질 용액속의 산소와 만 나 산화물 층을 형성하는데 전압이 높을수록 금속의 양 이온 석출 속도와 그 양이 증가하기 때문이다. 하지만 처리 시간이 길어질수록 두께 성장은 저속화 된다. 이 는 양극산화 처리 시간과 전압이 증가할수록 산화피막 이 두꺼워지고 저항으로 인해 이온의 이동이 어려워 산 화피막의 성장이 저속화 된 것이다[31].

Fig. 7, Table 3은 처리 조건 별 기공 지름의 길이 변 화를 측정한 결과이다. 20 V로 처리하면 기공이 형성되 지 않음을 확인하였고 40 V에서 처리 시 기공의 지름을 3, 6, 9 min 순으로 나타내면 8.00 nm ± 2.56, 8.42 nm ± 1.71, 9.78 nm ± 2.01이고 60 V에서는 9.28 nm ± 1.42, 9.48 nm ± 1.55, 12.75 nm ± 3.17이다. 80 V에서 14.31 nm ± 2.58, 17.42 nm ± 1.80, 19.22 nm ± 4.42이 며 100 V에서는 19.61 nm ± 4.90, 21.98 nm ± 1.36, 22.31 nm ± 2.40로 측정됐다.

Fig. 8, Table 4는 각 조건별로 처리된 시편들의 접촉 각을 측정하여 나타낸 것이다. 20 V로 처리 시 측정되 는 접촉각의 값을 3, 6, 9 min 순으로 나타내면 97.15° ± 1.33, 96.73° ± 1.96, 96.27° ± 1.00으로 매우 근소한 차이를 보였다. 40 V로 처리 시에는 91.12° ± 6.42, 88.68° ± 5.58, 76.98° ± 3.12로 측정되었고, 60 V에서는 87.62° ± 2.47, 82.66° ± 1.11, 64.73° ± 4.48 이다. 80 V에서는 52.74° ± 7.03, 39.48° ± 3.27, 18.74° ± 0.59의 측정값을 얻었다. 100 V로 처리 한 시편은 3 min 동안 처리 시 16.81° ± 1.27의 접촉각을 보였고 6 min 에서는 9.4° ± 0.91, 9 min은 7.9° ± 0.70의 값을 보였다.

Fig. 9, Table 5는 타이타늄 시편 위에 FDTS (1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltrichlorosilane)용액을 SAM (Self

Table 2. Summary of the oxide thickness changes with different anodizing processing conditions

(nm)	20 V	40 V	60 V	80 V	100 V
3 min	$59.78\pm8.98$	$97.42\pm4.94$	$178.33 \pm 25.42$	$112.87\pm9.69$	$520.62 \pm 29.47$
6 min	$77.91\pm7.20$	$114.12 \pm 15.13$	$213.98\pm11.40$	$312.39 \pm 18.77$	$1133.28 \pm 27.5$
9 min	$80.12\pm4.53$	$178.24\pm8.39$	$242.83 \pm 13.77$	$869.21 \pm 56.8$	$1265.35 \pm 13.09$





Fig. 6. Graph of the oxide thickness growth behavior by anodizing processing conditions (nm). The anodization condition is at 20, 40, 60, 80 and 100 volts for 3, 6 and 9 minutes, respectively

Fig. 7. Graph of the pore diameter changes with anodizing processing conditions (nm). The anodization condition is at 20, 40, 60, 80 and 100 volts for 3, 6 and 9 minutes, respectively. (N/A: Not available)

Table 3. Summary of the	pore diameter change	es with different ano	dizing processing o	conditions (nm). (N//	A: Not available)

(nm)	20 V	40 V	60 V	80 V	100 V
3 min	N/A	$8.00\pm2.56$	$9.28 \pm 1.42$	$14.31 \pm 2.58$	$19.61 \pm 4.90$
6 min	N/A	$8.42 \pm 1.71$	$9.48 \pm 1.55$	$17.42 \pm 1.80$	$21.98 \pm 1.36$
9 min	N/A	$9.78\pm2.01$	$12.75 \pm 3.17$	$19.22 \pm 4.42$	$22.31 \pm 2.40$

Table 4. S	Summary	of the	contact	angle	values	with	uncoated	titanium	oxide filr	n
------------	---------	--------	---------	-------	--------	------	----------	----------	------------	---

(°)	20 V	40 V	60 V	80 V	100 V
3 min	$97.15 \pm 1.33$	$91.12\pm6.42$	$87.62\pm2.47$	$52.74\pm7.03$	$16.81 \pm 1.27$
6 min	$96.73 \pm 1.96$	$88.68 \pm 5.58$	$82.66 \pm 1.11$	$39.48\pm3.27$	$9.4\pm0.91$
9 min	$96.27 \pm 1.00$	$76.98\pm3.12$	$64.73\pm4.48$	$18.74\pm0.59$	$7.9\pm0.70$



Fig. 8. Contact angle values with uncoated titanium oxide film. The anodization condition is at 20, 40, 60, 80 and 100 volts for 3, 6 and 9 minutes, respectively



Fig. 9. Contact angle values with coated titanium oxide film. The anodization condition is at 20, 40, 60, 80 and 100 volts for 3, 6 and 9 minutes, respectively.

Table 5.	Summary	of the	contact	angle	values	with	coated	titanium	oxide fili	m
	•									

(°)	20 V	40 V	60 V	80 V	100 V
3 min	$105.95\pm0.32$	$107.65\pm0.83$	$109.93\pm1.60$	$117.47\pm0.13$	$135.41\pm0.28$
6 min	$106.07\pm0.36$	$109.34\pm0.37$	$110.23 \pm 1.92$	$122.48\pm0.84$	$139.28\pm0.57$
9 min	$106.44 \pm 0.21$	$111.59\pm0.32$	$115.48\pm0.29$	$131.49\pm1.27$	$139.41 \pm 1.65$



Fig. 10. Comparison of contact angle between coated surface and uncoated one. Left side pictures show the contact angle measured on an uncoated surface after anodizing. The pictures on the right show the contact angle measured on a coated surface after anodizing.

Assembled Monolayer)방식으로 코팅하여 발수성을 부여 한 후 다시 접촉각을 측정하여 측정된 값이다. 이때 20 V 로 처리 시 측정되는 접촉각의 값을 3, 6, 9 min 순으 로 나타내면 105.95° ± 0.32, 106.07° ± 0.36, 106.44° ± 0.21 이고 40 V는 107.65° ± 0.83, 109.34° ± 0.37, 111.59° ± 0.32, 60 V는 109.93° ± 1.60, 110.23° ± 1.92,

115.48° ± 0.29, 80 V에서는117.47° ± 0.13, 122.48° ± 0.84, 131.49° ± 1.27, 100 V는 135.41° ± 0.28, 139.28° ± 0.57, 139.41° ± 1.65°)다.

Fig. 10은 코팅된 시편과 코팅되지 않은 시편들의 각 접촉각을 비교한 것이다. 나타난 코팅 전, 후의 접촉각 을 대조해보면 경향성이 있음을 확인할 수 있다. Table 6은 각 조건별로 차이를 보이는 기공의 직경(Pore diameter,  $D_p$ ), 사이 거리(Interpore Distance,  $D_{int}$ )를 토대 로 고체 분율을 계산한 것이다. 계산 원리는 Equation 1 에 기인한다[13].  $f_{st}$ 은 고체 분율(Solid Fraction), a는 기 공간의 거리(Interpore Distance), r은 기공의 반지름을 나 타낸다.

기공이 존재하지 않는 20 V 조건 하 처리 시편을 제 외하고 Equation 1을 이용하여 각 처리 조건 별 고체 분 율을 계산하면 40 V / 3 min 에서 97.36%, 6 min은 96.85%, 9 min은 95.39%, 60 V / 3 min은 96.56%, 6 min은 96.15%, 9 min은 92.39%, 80 V / 3 min은 89.84%, 6 min은 82.53%, 9 min은 76.37%, 100 V / 3 min은 74.56%, 6 min은 67.83%, 9 min은 66.82%의 고체 분율을 보였다.

$$F_{SL} = 1 - \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{a}\right)^2 \tag{1}$$

나노 단위 크기의 각기 다른 산화 구조물 위에서는 Wenzel, Cassie-Baxter model에 의해 젖음성의 차이를 보 이고 표면의 고체 분율이 친수, 소수 성질 발현에 주로 기여한다. 코팅한 시편의 접촉각과 고체 분율을 대조해 보면 대체로 표면 고체 분율이 낮은 시편은 발수성을 가져 접촉각이 크고, 표면 고체 분율이 높은 시편은 비 교적 친수 성질을 가져 접촉각이 낮게 측정되었다[13,32]. 이를 통해 고체 분율이 친수, 발수 성질 구현의 주요 요 소임을 확인하였다. 이후 재료 표면의 발수 능력과 부 식 특성의 상관관계를 파악하고자 전기화학적 방식인 동 전위 분극 시험(Potentio-Dynamic Polarization, PDP) 으로 분석하였다. Table 7은 부식억제율(IE), 부식전류밀 도(I<sub>corr</sub>), 부식전위(E<sub>corr</sub>) 를 나타낸 것이다. 이 때, 부식 억제율은 Equation 2에 의해 산출된다. 이 때, I<sub>corr</sub>는 처 리되지 않은 Ti grade 4의 부식 전류 밀도이고, Fig. 11 은 동 전위 분극 시험의 결과를 그래프로 시각화 한 것 이다.

$$IE\% = \left(1 - \frac{i}{i_o}\right) \times 100\tag{2}$$

각 처리 전압 별 접촉각이 가장 크게 측정되는 9 min 조건 하에 처리된 시편들과 아무 처리도 하지 않은 Ti Grade 4을 분석한 결과, 무처리 시편의 부식전위(E<sub>cor</sub>)는 -1330 mV이었고, 20 V / 9 min, 40 V / 9 min, 60 V / 9 min, 80 V / 9 min, 100 V / 9 min 은 각각 -1260 mV, -1080 mV, -461 mV, -422 mV, -318 mV 이었다. 고체 분 율이 낮아 접촉각이 클수록 부식전위 값은 양의 방향으 로 증가했다. 부식전류밀도(I<sub>cor</sub>)는 무처리 시편에서 3.48 × 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>, 20 V / 9 min, 40 V / 9 min, 60 V / 9 min, 80 V / 9 min, 100 V / 9 min에서 각각 3.19 × 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>, 3.70 × 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>으로 나타났다. 접촉각이 클수록 부식전류밀도는 감소하였고, 부식전위와 반비례

Table 6. Characterization of the oxide film structure of titanium grade 4. (N/A: Not available)

_	3 min			6 min			9 min		
	Pore diameter (nm)	Interpore distance (nm)	Solid Fraction (%)	Pore diameter (nm)	Interpore distance (nm)	Solid Fraction (%)	Pore diameter (nm)	Interpore distance (nm)	Solid Fraction (%)
20 V	N/A	N/A	100	N/A	N/A	100	N/A	N/A	100
40 V	8.00	46.85	97.36	8.42	45.20	96.85	9.78	43.40	95.39
60 V	9.28	47.66	96.56	9.48	46.01	96.15	12.75	44.01	92.39
80 V	14.31	42.75	89.84	17.42	39.69	82.53	19.22	37.65	76.37
100 V	19.61	37.02	74.56	21.98	36.90	67.83	22.31	36.88	66.82

Table 7. Summary of corrosion inhibition efficiency after coating with anodized samples.

	Bare Ti	20 V / 9 min	40 V / 9 min	60 V / 9 min	80 V / 9 min	100 V / 9 min
$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$3.48 \times 10^{-6}$	$3.19 \times 10^{-6}$	$3.70 \times 10^{-7}$	$2.90 \times 10^{-7}$	$2.25 \times 10^{-7}$	$1.49 \times 10^{-7}$
$E_{corr}(mV)$	-1330	-1260	-1080	-461	-422	-318
IE (%)	0	8.3	89.4	91.7	93.5	95.7



Fig. 11. Summary of potentio-dynamic polarization curves with hydrophobic coated titanium surface

하는 것을 확인하였다. 이를 통해 처리 전압이 높을수록 부식특성이 우수한 것을 확인하였다. 발수능이 우수한 재료의 표면이 우수한 부식특성을 갖는 이유는 이온이 다 량 포함 되어있는 3.5 wt % NaCl 용액과의 접촉면적을 최소화하고 Cr 이온의 침투를 억제하기 때문이다. 즉, 발 수능이 우수한 재료일수록 외부의 부식인자들을 차단하 여 부식특성이 우수하게 나타난다[33].

#### 4. 결론

본 논문에서는 타이타늄 양극산화 인가전압 과 처리 시간을 조절하여 표면 구조물형상 변화에 따른 발수성 과 내식성을 분석하였다. 양극산화 인가전압이 크면 산 화피막의 기공이 넓어져 비표면적이 늘어난다. 즉, 높은 전압을 인가하거나 처리 시간이 길수록 산화구조물의 두께와 기공 직경이 증가하고 고체 분율이 낮아져 친수 성질을 가진다 이와 같은 친수 성질의 표면에 표면에너 지가 낮은 발수물질 코팅을 하면 Cassie-Baxter 이론에 의해 물방울과의 접촉 면적이 줄어들어 우수한 접촉각 을 가진다. 이는 코팅 전, 후 시편의 접촉각 측정 분석 에 의해 경향성이 확인되었다. 그 결과로 100 V / 9 min 으로 처리된 시편을 들 수 있다. 코팅 전 시편의 접촉 각은 7.9° ± 0.70 이었고, 코팅 후의 접촉각은 139.41° ± 1.65 였다. 측정된 코팅 전, 후의 접촉각을 대조해보면 경향성이 있음을 확인할 수 있다. 전기화학적 방식인 동 전위 분극 시험 (Potentio-Dynamic Polarization, PDP)으 로 재료를 분석하여 발수기능이 가장 우수한 100 V / 9 min 조건의 처리 시편이 부식특성 또한 우수한 것으 로 나타났다. 이는 양극산화 공정 시 인가전압이 높고 처리 시간이 길수록 산화피막 표면 고체 분율이 낮아지 고 비표면적이 증가되어, 발수 코팅 시 액적과 재료의

접촉면적이 최소화되고 발수성능이 구현되는 것이므로, 양극산화 처리된 초발수 표면은 염소 이온과 같은 외부 의 부식인자들과 모재의 접촉을 원천적으로 차단하여 부식 방지 효율을 극대화하는 것으로 사료된다. 이와 같 이 양극산화 기술을 이용하여 스테인리스 스틸, 알루미 늄 및 마그네슘 등과 같은 경량금속합금에 표면처리를 통하여 내부식성 및 초발수성 등의 특성을 부여하면 정 수 및 담수시설, 해양플랜트, 선박, 발전 등의 다양한 산 업 분야에 적용 가능할 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부 및 정보통신기획평가 원의 지역지능화혁신인재양성(Grand ICT연구센터) 사업 의 연구결과로 수행되었음(IITP-2021-2020-0-01791). 박 태인 학부생의 도움에 감사드립니다.

#### References

- C.-W. Chan, H.-C. Man, and T.-M. Yue, Effect of postweld-annealing on the tensile deformation characteristics of laser-welded NiTi thin foil, *Metals and Materials International*, **18**, 691 (2012). Doi: https://doi.org/ 10.1007/s12540-012-4019-6
- S. Sadeghpour, S. Abbasi, and M. Morakabati, Deformation-induced martensitic transformation in a new metastable β titanium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 22 (2015). Doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.263
- M. Tahara, N. Okano, T. Inamura, and H. Hosoda, Plastic deformation behaviour of single-crystalline martensite of Ti-Nb shape memory alloy, *Scientific reports*, 7, 1

(2017). Doi: https://doi.org/10.1038/s41598-017-15877-6

- Y.-T. Sul, The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant, *Biomaterials*, 24, 3893 (2003). Doi: https:// doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00261-8
- S. Moon, Anodic Oxidation Treatment Methods of Metals, Journal of the Korean institute of surface engineering, 51, 1 (2018). Doi: https://doi.org/10.5695/JKISE.2018.51.1.1
- Y.-T. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, and T. Albrektsson, Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition, *Biomaterials*, 23, 491 (2002). Doi: https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00131-4
- E. Byon, S. Moon, S.-B. Cho, C.-Y. Jeong, Y. Jeong, and Y.-T. Sul, Electrochemical property and apatite formation of metal ion implanted titanium for medical implants, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 1018 (2005). Doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.133
- C. Jeong and C.-H. Choi, Three-Dimensional (3D) Anodic Aluminum Surfaces by Modulating Electrochemical Method, *Journal of the Korean institute of surface engineering*, **50**, 427 (2017). Doi: https://doi.org/ 10.5695/JKISE.2017.50.6.427
- H. Ji and C. Jeong, Study on Corrosion and Oxide Growth Behavior of Anodized Aluminum 5052 Alloy, *Journal of the Korean institute of surface engineering*, **51**, 372 (2018). Doi: https://doi.org/10.5695/JKISE.2018.51.6.372
- J. Jeong, F. Laiwalla, J. Lee, R. Ritasalo, M. Pudas, L. Larson, V. Leung, and A. Nurmikko, Conformal Hermetic Sealing of Wireless Microelectronic Implantable Chiplets by Multilayered Atomic Layer Deposition (ALD), *Advanced Functional Materials*, **29**, 1806440 (2019). Doi: https://doi.org/10.1002/adfm.201806440
- C. Jeong and C.-H. Choi, Single-Step Direct Fabrication of Pillar-on-Pore Hybrid Nanostructures in Anodizing Aluminum for Superior Superhydrophobic Efficiency, *ACS applied materials & interfaces*, 4, 842 (2012). Doi: https://doi.org/10.1021/am201514n
- S. Moon, C. Yang, and S. Na, Formation Behavior of Anodic Oxide Films on Al7075 Alloy in Sulfuric Acid Solution, *Journal of the Korean institute of surface engineering*, 47, 155 (2014). Doi: https://doi.org/10.5695/ JKISE.2014.47.4.155

- Y. Park, H. Ji, and C. Jeong, Effect of Shielding Gases on the Wire Arc Additive Manufacturability of 5 Cr–4 Mo Tool Steel for Die Casting Mold Making, *Korean Journal of Metals and Materials*, 58, 97 (2020). Doi: https:// doi.org/10.3365/KJMM.2020.58.12.852
- P. Perillo and D. Rodríguez, The gas sensing properties at room temperature of TiO<sub>2</sub> nanotubes by anodization, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **171**, 639 (2012). Doi: https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.047
- B. O'regan and M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *nature*, **353**, 737 (1991). Doi: https://doi.org/10.1038/ 353737a0
- H. Yoo, G. Lee, and J. Choi, Binder-free SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite anode with high durability for lithium-ion batteries, *RSC advances*, 9, 6589 (2019). Doi: https://doi.org/10.1039/C8RA10358E
- R. Bhaskar and M. Ola, Dispersion Process: Role In The Formulation Of Particulate Disperse System Of Poorly Soluble Drugs, *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 3 (2013). Doi: https://doi.org/10.22270/jddt.v3i1.370
- Y. Chen, Y. Zhang, L. Shi, J. Li, Y. Xin, T. Yang, and Z. Guo, Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging, *Applied Physics Letters*, **101**, 033701 (2012). Doi: https://doi.org/10.1063/1.4737167.
- B. Cortese, S. D'Amone, M. Manca, I. Viola, R. Cingolani, and G. Gigli, Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces, *Langmuir*, 24, 2712 (2008). Doi: https://doi.org/10.1021/la702764x
- Z. Wang, Q. Li, Z. She, F. Chen, and L. Li, Low-cost and large-scale fabrication method for an environmentallyfriendly superhydrophobic coating on magnesium alloy, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 4097 (2012). Doi: https://doi.org/10.1039/C2JM14475A
- L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, A. D. Modestov, A. G. Domantovsky, and K. A. Emelyanenko, Synergistic Effect of Superhydrophobicity and Oxidized Layers on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Surface Textured by Nanosecond Laser Treatment, *ACS applied materials & interfaces*, 7, 19500 (2015). Doi: https:// doi.org/10.1021/acsami.5b06217
- Q. F. Xu, J. N. Wang, and K. D. Sanderson, A general approach for superhydrophobic coating with strong adhesion strength, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 5961 (2010). Doi: https://doi.org/10.1039/C0JM00001A
- 23. C. Jeong, J. Lee, K. Sheppard, and C.-H. Choi, Air-

Impregnated Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Layers for Enhancing the Corrosion Resistance of Aluminum, *Langmuir*, **31**, 11040 (2015). Doi: https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02392

- 24. S. Kim, J. Kim, S. Hong, H. Kim, K. Yoon, and J. Kang, A Study on the Fabrication of Nano Pattern using a Nickel Stamper Replicated from Anodic Aluminum Oxide, *Transactions of Materials Processing*, **20**, 23 (2011). Doi: https://doi.org/10.5228/KSTP.2011.20.1.23
- C. Jeong, Nano-Engineering of superhydrophobic aluminum surfaces for anti-corrosion, Doi: https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2013PhDT......45J/abstract (2013).
- S.-H. Kim and C. Jeong, Feasibility of Machine Learning Algorithms for Predicting the Deformation of Anodic Titanium Films by Modulating Anodization Processes, *Materials*, 14, 1089 (2021). Doi: https://doi.org/10.3390/ ma14051089
- Y. Park and C. Jeong, Study on a Superhydrophobic Stainless Steel (SUS 304) Surface to Enhance Corrosion Resistance, *Korean Journal of Metals and Materials*, **59**, 217 (2021). Doi: http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2021.59.4.217
- 28. C. Jeong and H. Ji, Systematic Control of Anodic Aluminum Oxide Nanostructures for Enhancing the Super-

hydrophobicity of 5052 Aluminum Alloy, *Materials*, **12**, 3231 (2019). Doi: https://doi.org/10.3390/ma12193231

- H. Ji and C. Jeong, Fabrication of Superhydrophobic Aluminum Alloy Surface with Hierarchical Pore Nanostructure for Anti-Corrosion, *Corrosion Science and Technology*, 18, 228 (2019). Doi: https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.6.228
- H. Ma, C. Yang, S. Chen, Y. Jiao, S. Huang, D. Li, and J. Luo, Electrochemical investigation of dynamic interfacial processes at 1-octadecanethiol-modified copper electrodes in halide-containing solutions, *Electrochimica acta*, 48, 4277 (2003). Doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.003
- J. Choi, J. K. Lee, J. H. Lim, and S. J. Kim, Technology Trends in Fabrication of Nanostructures of Metal Oxides by Anodization and Their Applications, *Applied Chemistry for Engineering*, **19**, 249 (2008).
- 32. C. Jeong and C.-H. Choi, Nano-engineered superhydrophobic anti-corrosive aluminum surfaces, *Google Patents*, (2014).
- 33. Y. Park, J. Yu, S. Sim, C. Jeong, Correlation of Surface Oxide Film Growth with Corrosion Resistance of Stainless Steel, *Corrosion Science and Technology*, 18, 1 (2021). Doi: https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.3.152