

# 해수환경중 전착원리에 의해 형성시킨 환경친화적인 코팅막의 특성 분석

백상민<sup>+</sup>·이찬식<sup>+</sup>·김기준<sup>+</sup>·문경만<sup>+</sup>·이명훈<sup>+</sup>

## Properties Analysis of Environment Friendly Coating Films Formed by Using Electrodeposition Principle in Seawater

S-M Baek<sup>+</sup>, C-S Lee<sup>+</sup>, K-J Kim<sup>+</sup>, K-M Moon<sup>+</sup> and M-H Lee<sup>+</sup>

Abstract : Cathodic protection is one of the successful ways to prevent corrosion of steel structures in marine environments. The unique feature of cathodic protection in seawater is the formation of calcareous deposits on cathodic metal surface. The formation principles of calcareous deposit seawater had been known for a long time. That is, cathodic reduction reactions associated with cathodic protection in seawater generate OH<sup>-</sup> at the metal surface in accordance with the formular ;  $1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$  and  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ . These reactions increase the pH at the metal / seawater interface. The high pH causes precipitation of Mg(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> in accordance with the formular ;  $Mg^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Mg(OH)_2$  and  $Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow H_2O + CaCO_3$ . These are typically the main compounds in calcareous deposits. It obviously has several advantages compared to the conventional coatings, since the environment-friendly calcareous deposit coating is formed by the elements(Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) naturally present in seawater. In this study, environmental friendly calcareous deposit films were prepared on steel plates by electro plating technic in natural seawater. The influence of current density on composition ratio, structure and morphology of the coated films were investigated by scanning electron microscopy formation process of calcareous deposits films in natural seawater. And we confirmed the properties of all the films can be improved greatly by controlling the material structure and morphology with effective use of the electroplating method in natural seawater.

**Key words** : Cathodic protection(음극방식), Calcium carbonate(CaCO<sub>3</sub>, 탄산칼슘), Magnesium hydroxide(Mg(OH)<sub>2</sub>, 수산화마그네슘), Calcareous Deposit Coating(전착코팅막), Mg-Free Solution(Mg-Free 용액)

### 1. 서론

일반적으로 부식현상은 금속구조물을 포함한 각종 구조물, 기계류, 지하매설물 및 화공장치 등 일어나지 않는 부분이 거의 없을 정도이며, 이로 인한 작간접적인 경제적 손실은 실로 막대하다. 직접적인 손실은 부식된 구조물이나 기계의 신품 교환비용 등이 있으며, 또한 간접적인 손실로는 보수기간중의 조업중단, 기계류의 효율저하 및 제품의 오염 등이 이에 해당된다. 부식을 방지하는 방법 중에는 부식 환경 인자를 차단하는 코팅방법이 가장 많이 사용되어지고 있다. 특히, 선박, 항만 및 해양 구조물 등의 해수 환경 중 사용되는 재료의 경우에는 그 환경 부위에 따라 표면피복 코팅이나 음극 방식 방법 등에 의해 방지하는 경우가 많다. 한편, 이들 방법은 시공 등은 간편하나, 경우에 따라서는 장기간 방식을 하는 데에 충분한 효과를 보지 못하는 경우가 있으므로, 이들 방법 외에 새로운 방식 방법에 대한 개발도 요구되고 있는 실정이다.

즉, 바닷물 속에서의 석출막 형성 메카니즘에 대한 해명과 더불어 실질적인 응용 프로세스 목적을 위한 전착코팅 프로세스의 설계가 매우 중요하다고 생각된다. 자연해수 환경의 미네랄 성분 중 주로 Ca이나 Mg등에 의한 무기화합물질로 생성되는 이 석회질(Calcareous deposits) 재료는 프로세스 공정 중은 물론 사용 중에 환경오염문제가 발생하지 않기 때문에 향후 적절한 프로세스 방법의 개발을 도모한다면 해양환경 중 방식은 물론 표면코팅 등 관련분야의 응용에 확산 가능할 것으로 기대된다.<sup>1)</sup>

따라서 본 연구에서는 천연 및 Mg-Free용액, 시험편의 전류밀도 및 전착 기간 등의 여러 가지 표면코팅조건에 따라 전착코팅막의 형성을 시도하였다. 또한 이렇게 형성시킨 피막에 대해서는 그 전착량, 생성성분, 결정구조 및 물포로지(Morphology) 등의 분석과 더불어 기본적인 내식성 등의 특성 평가를 하였다. 그리고 이상의 분석 및 평가 연구를 통하여 전착피막의 형성 메카니즘의 이해는 물론 해수 중 환경친화적인 전착코팅 프로세스의 응용을 위한 핵심적인 설계 지침을 제시하고자 하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서 전착코팅을 위한 시험용 기관(substrate)은 일반적으로 항만구조물에서 많이 사용하고 있는 92.481 wt.%의 Fe와 C, Mn, P, S 등을 함유하고 있는 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용하였다. 즉, 두께 1mm, 면적 20 mm × 30 mm로 절단한 기관은 5%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액중 10분간 침지시켜 밀 스케일(mill scale) 및 녹을 제거하고, 샌드페이퍼 800번까지 연마한 다음 증류수 및 아세톤으로 세척한 후 건조하였다. 또한 이 연강기관 시험편은 전류밀도의 인가 및 전위의 측정 등을 위하여 기관상부에 지름 1 mm의 구멍을 뚫어 통전용 구리선으로 연결한 다음 에폭시 수지로 절연 피복하였다. 앞과 뒷면의 노출시킨 면적은 각각 4 cm<sup>2</sup>(총 8cm<sup>2</sup>)이었다. Fig. 1은 이 시험편의 상세도이다. Fig. 2는 실험 장치의 개략도를 나타내고 있다. 천연해수 와 Mg-Free용액을 수조에 공급하여 12시간, 24시간, 48시간동안 양극과 각각의 음

+ 백상민, 김기준, 문경만, 이명훈(한국해양대학교 기관공학과), E-mail: leemh@mail.hhu.ac.kr, Tel: 051)410-4264  
++ 이찬식 (한국선급협회)

극 시험편에  $4A/m^2$  전류밀도를 흘려주어 전착막을 형성시켰다.

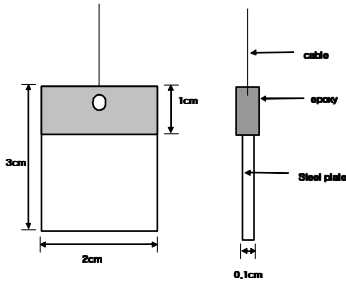


Fig. 1 Schematic diagram of a specimen

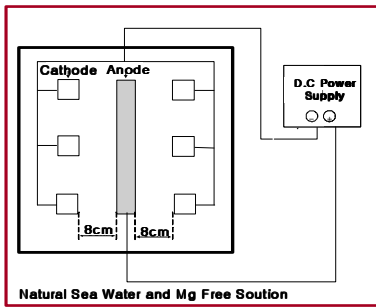


Fig. 2 Schematic diagram of electrodeposition experiment in natural seawater and Mg-free solution

### 3. 실험결과

#### 3.1 Mg-Free 용액 및 천연해수 중 전착시간 변화에 따라 형성한 전착 코팅막의 석출량 분석

Fig. 3은 Mg-Free 용액 및 천연해수 중  $4A/m^2$ 의 전류밀도 조건에서 전착시간 조건에 따른 코팅막의 석출량 증가의 변화를 나타내고 있다. 즉, 전착 코팅막의 석출량은 전착시간의 경과에 따라서 비례하여 전착량이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 일반적으로 전착물의 석출량이 전류밀도가 일정할 경우에 시간에 대하여 선형적인 관계를 나타내고 있는 패러데이 법칙과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다.<sup>2)</sup>

#### 3.2 Mg-Free 용액 및 천연해수 중 전착시간 변화에 따라 형성한 전착 코팅막의 관찰

Fig. 4는 천연해수와 Mg-free 용액중에서 전착 코팅된 사진을 나타내고 있다. 시간이 경과함에 따라 전착 코팅된 양은

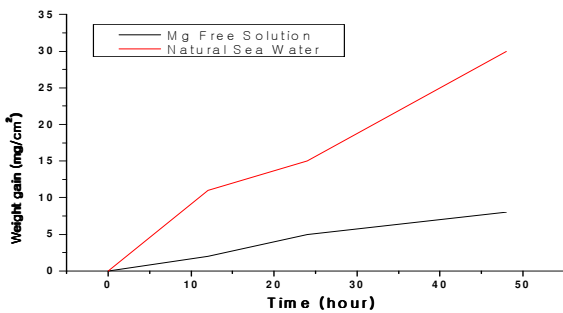


Fig. 3 Variation of weight gain with time for electrodeposit films formed at Mg-free solution and natural seawater 점점 늘어난다. Mg-free 용액에서 코팅된 사진을 보면 표면에

부식이 생성된 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 Mg이 용액에 거의 없기 때문에 초기 증착막인 Brucite 구조인 판상의  $Mg(OH)_2$  막이 거의 형성되지 않은 상태에서  $CaCO_3$ 막이 드문드문 형태로 생겼기 때문이다. 또한 증착된 막의 시간이 짧은 것도 원인이다.

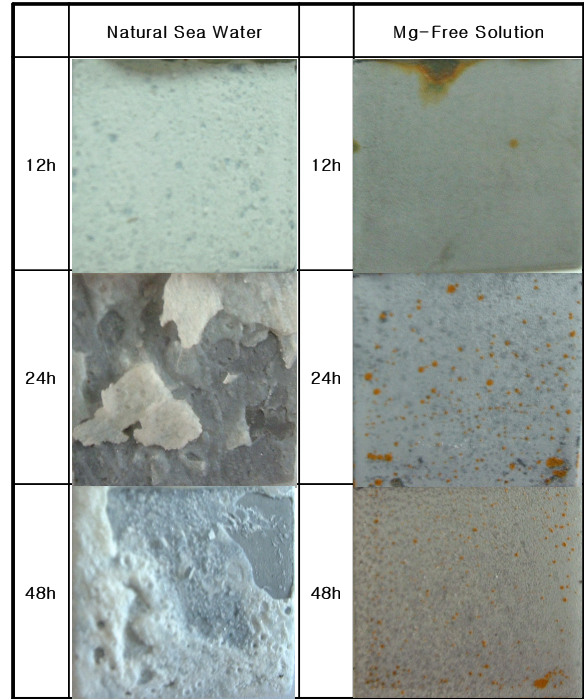


Fig. 4 Photographs of electrodeposit films formed at various times in natural seawater and Mg-free solution

### 4. 결론

전착물의 석출량은 용액에 관계없이 전착시간의 경과에 따라서 비례하여 전착량이 증가하는 경향을 나타냈다. 즉, 천연해수 중에서는 초기의 Brucite 구조의  $Mg(OH)_2$ 가 생성되었고, 그 후 부분적으로 Aragonite 구조의  $CaCO_3$ 가 형성되고 있었다. 또한 Mg-Free 용액의 경우에는 주로 Aragonite 및 Calcite 구조의  $CaCO_3$ 가 형성되고 있음을 관찰할 수 있었다.

이상의 실험결과를 통하여, 향후에는 천연해수를 이용한 환경친화적인 코팅박막의 제작응용에 기초적인 설계지침을 제공할 것으로 기대된다.

### 5. 참고문헌

- [1] 류한진, 이명훈 "해수중 메쉬 전착 기술에 의해 강판표면에 형성한 전착물과 방식 효과", 한국부식방식학회지, Vol, No.4, pp.240-250, 2000.8
- [2] M.H.Lee, C.S.Lee, K.M.Moon, J.S.Oh and K.H.Lee, "CALCAREOUS DEPOSIT FILMS FORMED AT VARIOUS CURRENT DENSITIES AND ELECTRODEPOSITION TIMES IN NATURAL SEAWATER", BMMP-5, pp.54, 2005.1