

## 천연 및 인공해수를 이용하여 제작한 환경친화적인 전착코팅막의 형성 특성

이찬식† · 이명훈\*

(원고접수일 : 2004년 6월 3일, 심사완료일 : 2004년 8월 9일)

### Formation Characteristics of Environment Friendly Electrodeposit Films Formed in Natural and Synthetic Seawater Conditions

Chan-Sik Lee† · Myeong-Hoon Lee\*

**Abstract** : The environment friendly calcareous deposit films were formed on steel plates by electrodeposition technique in natural seawater and synthetic solutions such as dissolved  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  ions at various potential conditions. The influence of potential conditions on composition ratio, structure and morphology of the electrodeposited films were investigated by scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive spectroscopy(EDS) and X-ray diffractor (XRD).

Accordingly, this study was provided a better understanding of the composition between the growth of  $Mg(OH)_2$  and that of  $CaCO_3$  during the formation of calcareous deposit films on steel substrate under cathodically electrodeposition in synthetic and natural seawater. The results showed that the formation of good overall calcareous deposited film in seawater can be achieved by controlling the Ca/Mg ratio according to interfacial pH with the effective use of the electro deposition technique.

**Key words** : Environment friendly calcareous deposit films, Electrodeposition technique, Natural seawater, Synthetic solution,  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$

#### 1. 서 론

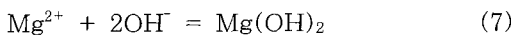
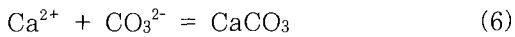
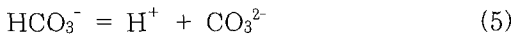
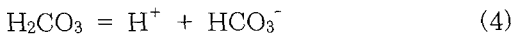
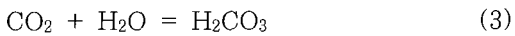
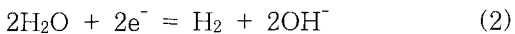
일반적으로 수중의 항만이나 해양 구조물에 가장 많이 사용되고 있는 방식방법으로는 음극방식법이 있다. 이것은 피방식체가 일정 전위로 음극분극이 되도록 외부전원을 인가하거나 비전위의

금속을 희생양극으로 연결하여 방식하는 방법이다. 한편, 해수 중 이와 같은 원리로 음극방식을 적용할 경우에는 부분적으로 피방식체인 강재표면에 칼슘 또는 마그네슘 화합물 등과 같은 생성물들이 부착하게 되는데 이것을 석회질 피막(Calcareous deposit)이라고 한다. 해수 중 강에 음극방식을

† 책임저자(한국해양대학교 대학원 기관시스템공학과), E-mail : cslee@krs.co.kr, T : 051)552-9005

\* 한국해양대학교 기관시스템공학부

적용할 경우 그 음극표면에서는 (1)식(용존산소 환원반응)과 (2)식(수소 발생반응)에 의한 OH<sup>-</sup>이온으로 인하여 pH가 증가하게 된다. 대기 중의 CO<sub>2</sub>는 (3)식과 같이 해수 중의 H<sub>2</sub>O와 반응하여 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 형성하게 되며, 이는 (4), (5)식과 같이 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 분해된다. 해수 중에 용존하고 있는 Ca, Mg이온들은 (6), (7)식과 같은 반응에 의하여 Mg(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 등의 화합물로 음극표면에 석출하게 된다<sup>(1,2)</sup>.



이와 같이 Mg(OH)<sub>2</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>를 주성분으로 하여 석출된 석회질 피막은 피방식체에 유입되는 음극방식 전류를 감소시키거나 부식환경을 차단시키는 역할을 하게 된다<sup>(3)</sup>. 최근, 선진국을 중심으로 항만 강구조물 또는 콘크리트구조물 표면에 이와 같은 원리를 응용하여 균일한 석회질 피막을 형성시키고, 이 피막 자체가 일종의 피복방식과 같이 장시간 방식효과 및 내구성을 갖게 하려는 연구가 진행되고 있다<sup>(4,5)</sup>. 반면 아직까지 해수 환경 분위기 중에 생성되는 석회질 피막의 형성 메카니즘에

관한 해명이나 그 실용적 응용설계에 있어서는 해결해야 하는 과제가 많이 남아 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Table 1에서 나타내는 바와 같이 여러 가지 광물이온이 존재하고 있는 천연 및 인공해수 용액 중 여러 가지 전착조건에서 석회질 등의 화합물 피막의 형성을 시도하였다. 또한, 이와 같은 전착조건에서 생성한 코팅막의 성분, 결정구조 및 Morphology의 변화 특성을 분석 평가함으로써 석회질 코팅막에 대한 형성 메카니즘을 해명함은 물론 균일하고 치밀한 환경친화적인 방식 코팅막 개발에 대한 기초적인 설계 지침을 제공하고, 그 실용적인 응용범위를 확대시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 전착코팅을 위한 시험용 기관(Substrate)은 일반적으로 항만구조물에서 많이 사용하고 있는 92.481(wt.%)의 Fe와 C, Si 및 미량의 Mn, Cu, Mg, P, S 등을 함유하고 있는 연강판(SPCC)을 사용하였다<sup>(2)</sup>. 즉, 두께 0.3mm, 면적 2cm×3cm로 절단한 연강기관은 5%의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액중 10분간 침적시켜서 밀 스케일(mill scale) 및 녹층을 제거하고, 샌드페이퍼 800번까지 연마한 다음 증류수 및 아세톤으로 세척한 후 건조하였다. 또한 이 연강기관 시험편은 전류밀도의 인가 및 전위의 측정 등을 하기 위하여 기관 상부에 지름 1mm의 구멍을 뚫어 통전용 구리전선으로 연결한 다음 에폭시 계통의 수지를 이용하여 절연 피복하였다. 앞, 뒷면의 노출시킨 면적

Table 1. Chemical composition of natural seawater

+Ion	Free-Ion (%)	Weight Ratio	-Ion	Free-Ion (%)	Weight Ratio
Na <sup>+</sup>	99	30.62	Cl <sup>-</sup>	100	55.07
Mg <sup>2+</sup>	87	3.68	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	7.72
Ca <sup>2+</sup>	91	1.18	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	67	0.70
K <sup>+</sup>	99	1.10	Br <sup>-</sup>	100*	0.19
Sr <sup>2+</sup>	90	0.02	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10*	0.01
			F <sup>-</sup>	100*	0.01

\* Estimated

**Table 2. Chemical composition of synthetic solutions**

No.	Solution	Mol. Concentration
1	Mg-free Solution	0.07M NaCl + 0.0025M NaHCO <sub>3</sub> + 0.01M CaCl <sub>2</sub>
2	Ca-free Solution	0.07M NaCl + 0.0025M NaHCO <sub>3</sub> + 0.055M MgCl <sub>2</sub>
3	Ca + Mg Solution	0.07M NaCl + 0.0025M NaHCO <sub>3</sub> + 0.01M CaCl <sub>2</sub> + 0.055M MgCl <sub>2</sub>
4	Sea water	Natural

**Table 3. Experimental condition of electro-deposition method at various potentials**

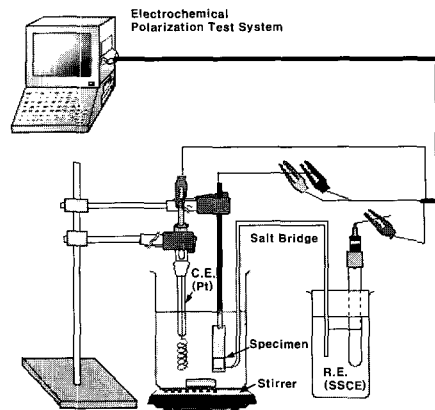
	Potential	Time for deposition	Solution
Experimental conditions	-800 mV(Ag/AgCl)	10 ~ 20 hrs	Mg-free Solution Ca-free Solution Ca + Mg Solution Natural Seawater
	-900 mV(Ag/AgCl)		
	-1000 mV(Ag/AgCl)		
	-1200 mV(Ag/AgCl)		

은 각각 4cm<sup>2</sup>(총 8cm<sup>2</sup>)이었다.

본 실험에서 전착코팅을 하기 위하여 사용한 용액은 천연해수(비저항 : 21.2 Ω · cm, pH : 7.95, 염분농도 : 2.95%) 그리고 인공적으로 제조한 세 종류의 용액을 사용하였다. 인공해수 용액은 초순수(비저항이 약 6 MΩ · cm)로 ASTM D-1141-52 (인공해수 제조방법)기준에 의거하여 제조하였다. 이것은 특정성분의 전착물을 석출할 목적으로 NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> 이외의 원소는 넣지 않았다. Table 2는 전착코팅에 사용한 용액의 구성성분 조건을 나타내고 있다. 여기서 pH 초기 값은 NaOH 용액의 첨가에 의하여 8.0~8.3의 pH로 유지시켰다. Table 3은 각각의 용액 중 전착한 실험 조건을 나타내고 있다.

또한 Fig. 1은 전착코팅을 위한 실험장치의 모식도를 나타내고 있다. 즉, 용량 1000ml의 비이커 속에서 용액의 CO<sub>2</sub> 농도 및 순환을 위하여 공기펌프 및 교반기를 사용하고, 기관시험편에 전착물을 석출할 목적으로 Hokudo사의 HB-105B Potentiostat에 의해 음극전류를 공급하였다. 즉 SSCE 기준전극(Ag/AgCl Reference Electrode)으로 시험편의 전위변화 측정 및 백금 대전극(Pt Counter Electrode)을 사용하여 각각의 용액 중 -800, -900, -1000, -1200mV의 정전

위 조건에서 10시간 동안 실험을 실시하였다. 이때 용액의 종류에 따른 전류밀도의 변화를 살펴보기 위해 -1000mV(Ag/AgCl)에서 정전위 분극을 시켜서 비교·분석하였다. 그리고 각각의 전착 조건에서 석출된 석회질 피막은 SEM(Scanning Electron Microscopy), EDX(Energy Dispersive Spectroscopy) 및 XRD(X-Ray Diffractor)를 이용하여 표면의 morphology, 성분 및 구조 등을 각각 분석하였다.



\* C.E. : Counter Electrode, R.E. : Reference Electrode

**Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus**

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 여러 가지 용액 중 일정 전위조건에 따라 형성한 화합물과 전류밀도의 관계

Fig. 2는 천연해수와 Ca-free, Mg-free 및 Ca+Mg 용액에 대하여 72000초 동안 -1000mV(Ag/AgCl)에서 정전위 분극시켰을 경우에 대한 전류밀도의 변화를 나타내고 있다. 이 모식도에서 보이는 바와 같이, 초기에는 각각의 용액조건에서  $-3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 거의 유사한 전류밀도를 나타내고 있으나, 시간 경과와 더불어 용액 조건에 따른 전류밀도의 변화가 현저히 달라지고 있음을 알 수 있다.

우선, Ca-free 용액 조건의 경우는  $\text{Mg}^{2+}$ 이온의 존재로 인해  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 형성되는데도 불구하고 다른 용액과 비교해서 상대적으로 전류밀도가 가장 높은 값을 나타내며, 시간 경과와 더불어 점점 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉 여기서 전류밀도가 크게 나타나는 것은 이 조건에서 형성된  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  피막이 부분적으로 노출된 기공(Porosity) 구조의 영향이거나 형성된  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  피막 자체가  $\text{CaCO}_3$ 에 비해서 상대적으로 큰 활성으로 피막저항이 적기 때문이라고 생각된다.

또한 Ca+Mg 용액에서는 Mg-free 용액과 비교하면 전류밀도 값의 변화가 중간정도로 나타나고 있다. 이것은 용액 중에 존재하고 있는  $\text{Mg}^{2+}$  이온의 영향인 것으로 생각된다. 즉, Ca+Mg 용액 중 존재하는  $\text{Mg}^{2+}$  이온은 음극전류의 공급으로 인해 음극표면에서 발생한 OH 이온과 결합하여  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  화합물을 형성하면서  $\text{CaCO}_3$ 의 원활한 형성을 어렵게 만들며, 결국  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 같이 생성되어 공존하게 된다. 이것을 Ca의 관점에서 보면,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  화합물의 존재는  $\text{CaCO}_3$  화합물의 형성·성장 및 축진을 억제하기 때문이라고 생각된다. 그리고 천연해수의 경우는  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{Mg}^{2+}$ 이온이 존재하고 있는 Ca+Mg 용액과 비교하여 보면 전류밀도가 낮은 경향을 나타내고 있다. 이것은 Table 1에서 나타낸 바와 같이, 해수중에는  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온이 7.7% 이상 존재하므로 인해 천연해수 중에는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,

$\text{CaCO}_3$  이외에도  $\text{MgSO}_4$ 와 같은 화합물이 석출 형성되기 때문이다<sup>[6]</sup>. 더구나 해수 중에는 Marine Bacteria의 존재로 인해 음극표면에 석출물의 성장 및 밀착력을 증가시키는 것으로 알려져 있어서 피막저항이 커지므로 상대적으로

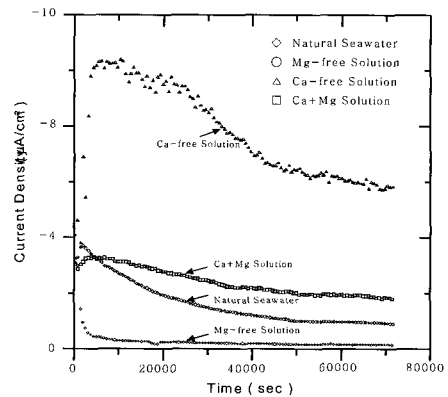


Fig. 2 Current density decay in natural seawater, Mg-free, Ca-free and Ca+Mg solutions at -1000mV (Ag/AgCl)

Ca+Mg 용액에 비해서 전류밀도가 낮은 결과를 갖는 것으로 사료된다<sup>[7]</sup>.

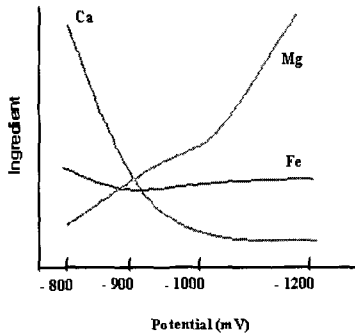
한편, Mg-free 용액의 경우는 Ca-free 용액에 비해서 전류밀도가 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은  $\text{Ca}^{2+}$ 이온은 용액 중에 용존하고 있는  $\text{CO}_3^{2-}$  이온과 반응하여  $\text{CaCO}_3$ 가 형성하여 Ca-free 용액에서 형성된  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 에 비해서 피막저항이 크기 때문에 낮은 전류밀도 값을 나타내고 있으며, 또한 표면의 노출도 적기 때문인 것으로 생각된다.

#### 3.2 천연해수 중 여러 가지 전위조건에 따라 형성한 화합물의 조성원소 분석

Table 4는 천연해수 중에서 각각의 전위에 따라서 10시간동안 석출한 석회질 피막의 EDX 성분분석 결과를 보여주고 있다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 주성분으로 나타나고 있는 것은 O, Mg, Ca원소이고, 불순물 원소로는 Cl, Fe, Rb이 석출되고 있다<sup>[8]</sup>. 특히, 여기서 -800mV보다 비(卑)한 전위일수록 Ca보다는 Mg성분이 많이 석출되고 있음을 알 수 있다. 이것은 결국 전류밀

도의 증가에 따라서 Mg성분은 증가하고 Ca성분은 감소하는 경향을 나타내는 것으로 생각할 수 있다<sup>(9)</sup>. 즉, -800mV조건에서 Ca이 주로 석출된 것은 CaCO<sub>3</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub>의 석출조건 차이로 생각된다. 일반적으로 음극전류를 공급하면, 금속과 용액 계면사이의 확산층에서는 OH<sup>-</sup>의 발생으로 인하여 pH가 증가하게 된다. 이때 금속과 용액계면사이의 확산층의 pH가 9.5 이상이 되면 CaCO<sub>3</sub>보다는 Mg(OH)<sub>2</sub>를 상대적으로 석출하기 용이한 조건이 된다<sup>(10)</sup>. 그러나 -800mV의 조건의 경우는 철강기판에 공급한 전류가 다른 조건에 비하여 상대적으로 작아서 pH가 9.5미만일 가능성이 높기 때문에 주로 Ca<sup>2+</sup>의 화합물이 석출되는 것으로 사료된다.

또한, 사용기판인 연강판에서 용출될 수 있는 Fe성분은 비전위 조건의 경우일수록 감소하는 경향을 가진다. 이것은 비전위의 조건일수록 음극 전류밀도가 비례적으로 증가하는 패러데이 법칙에 따라서 단위시간당 전착물의 석출이 증가하는 것과 관계가 있다. 따라서 비전위 조건일수록 Fe 성분이 나타날 가능성은 적어지게 된다고 생각한다.



한편, 산소의 성분은 전위 값에 상관없이 거의 일정한 조성비율을 나타내고 있다. 이것은 천연해수 중의 용존산소량을 일정하게 유지시킬 목적으로 산소를 공기 펌프로 일정하게 공급한 결과라고 생각된다.

이상에서 기술한 원소조성분석 결과를 요약하여 보면 다음과 같다. 즉, 전위차가 크면 전류밀도가 높다는 것을 의미하므로, 전류밀도가 높으면 금속 표면에서 전자의 발생이 활발하게 되어 음극표면에서는 OH<sup>-</sup>이온이 많이 발생하여 pH가 높게 된다. 이때 발생한 OH<sup>-</sup>이온은 용액 중에 존재하는 Mg<sup>2+</sup>이온과 결합하여 Mg(OH)<sub>2</sub>의 화합물을 많이 형성하게 되므로 Ca<sup>2+</sup>성분에 비해 Mg<sup>2+</sup>성분이 상대적으로 많이 나타낸다는 것을 알 수 있다.

### 3.3 여러 가지 용액 및 전위 조건에서 형성된 화합물의 물포로지 관찰

여기서는 천연 해수 중 여러 가지 전위 조건에서 형성한 석회질 전착피막의 변화를 관찰함으로써 그 형성 화합물 및 구조에 관한 이해를 하고자 했다. 또한 이 천연 해수 중 형성한 막들은 같은 전위 조건 중 Ca-free, Mg-free 및 Ca+Mg 용액의 인공해수 조건 중에 제작한 막들의 물포로지(morphology)와 비교하여 분석해 보았다.

Fig. 3은 천연해수 중에서 -800, -900, -1000 및 -1200mV(Ag/AgCl) 조건하에서 10시간 경과 이후의 표면의 물포로지를 나타내고 있다. 즉, -800mV조건에서는 Ca를 주성분으로 하는 CaCO<sub>3</sub>가 전체적으로 치밀하게 석출된 바탕위에 부분적으로 판상의 균열(Crack)이 나타나고 있

**Table 4. Result of EDX analysis of calcareous deposit formed at different potentials in natural seawater**

	-800 mV	-900 mV	-1000 mV	-1200 mV
O	47.91	45.44	48.48	48.59
Mg	0.94	34.39	39.05	34.79
Cl	1.29	0.93	0.79	0.32
Ca	32.60	2.76	2.77	5.50
Fe	4.87	0.74	0.23	-
Nb	12.38	12.83	8.69	10.80
Rb	-	2.90	-	-

있다. 또한, -900mV에서는 Mg성분의 피막 위에 환상의  $\text{CaCO}_3$  성분이 석출되어있다. -900mV의 표면 물포로지의 특성을 보면 -900mV에서는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  성분이 꼬인 형태가 발견하여 전체적으로는 다공성의 망상형구조로 되고 있다. 그러나 -1000mV에서는 -900mV 보다는 꼬인 (tortuous) 형태가 많이 파괴 되어 있으며 크기도 크게 나타나고 있다. 이때 다공성(porous)구조는 거의 나타나지 않고 있으나  $\text{Ca}^{2+}$  성분 및  $\text{Mg}^{2+}$  성분이 공존하고 있음을 알 수 있다. -1200mV에서는 핵이 확산·성장하지 못하여 층

상(layer)으로 되어있는 것처럼 보이고 있으나 상세히 관찰하여 보면 판상의 Mg화합물 바탕위에  $\text{Ca}^{2+}$  성분에 의한 화합물이 전체적으로 석출되어 있음을 알 수 있다. 즉, 초기에 형성되는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  막들은 핵을 중심으로 하여 꼬인 형태로 성장하게 되나 -1000mV부터 수소의 발생으로 인해 꼬인 형태가 성장하여 층상(layer)으로 되기 보다는 핵 위주로 석출되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Ca-free 용액에 대한 각각의 전위에 대한 표면 물포로지를 나타내고 있다. 전체적으로 석출된 막들은 층상(layer) 및 판상 형태의

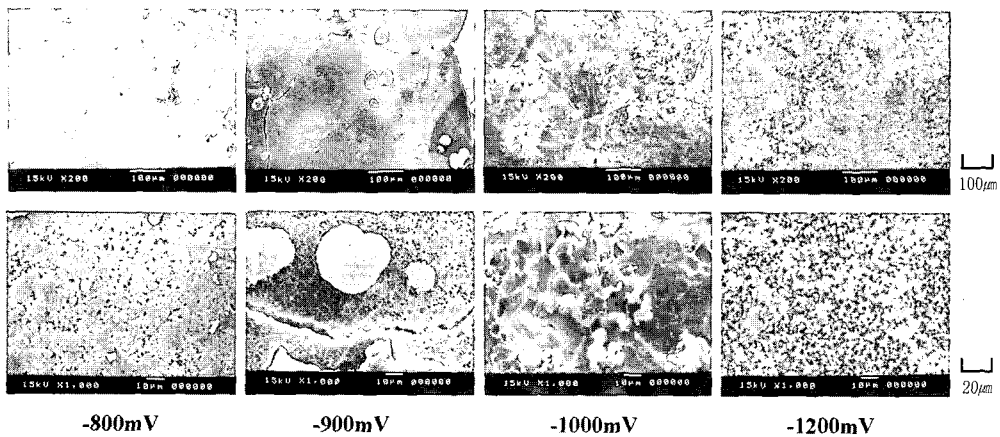


Fig. 3 SEM photographs of the deposits formed in seawater at various potentials

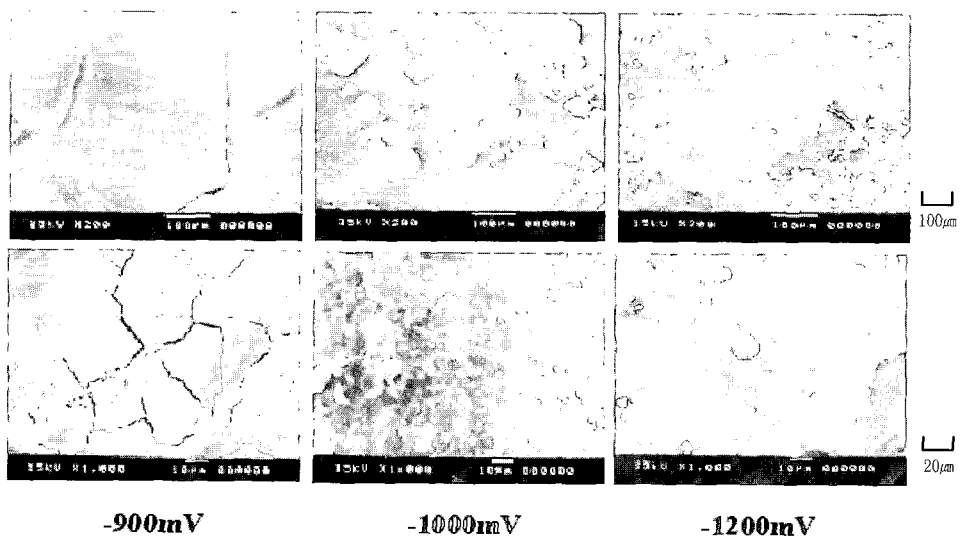


Fig. 4 SEM photographs of deposits formed in Ca-free solution at various potentials

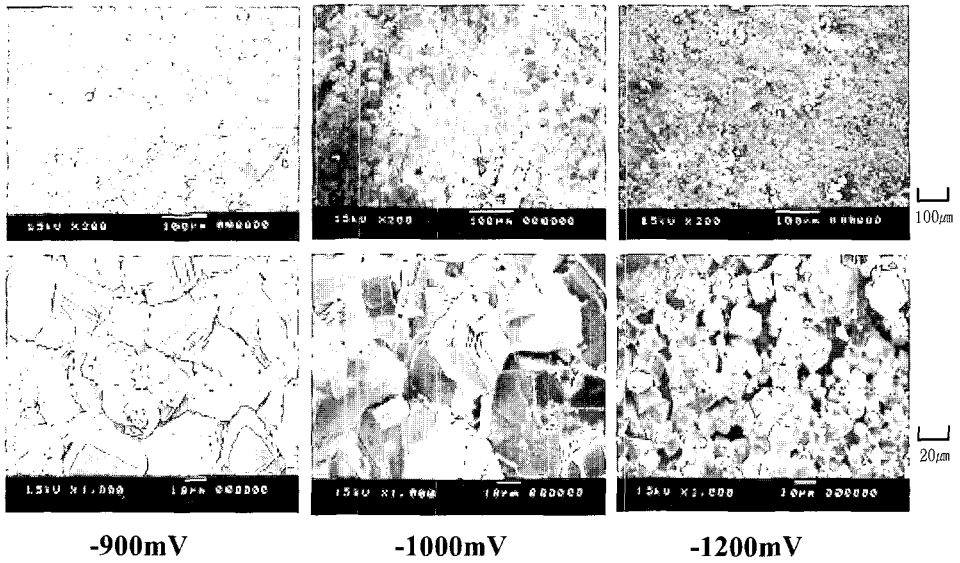
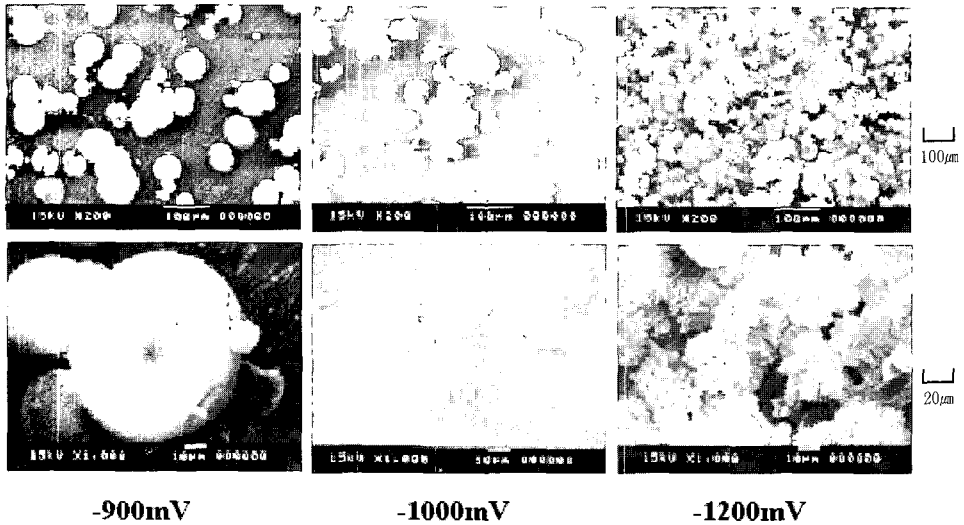


Fig. 5 SEM photographs of deposits formed in Mg-free solution at various potentials



Mg<sup>2+</sup>성분이 석출되어 있다<sup>(11)</sup>. 특히 -1000mV 및 -1200mV에서는 Mg<sup>2+</sup>성분의 판상형태로 넓게 분포하고 있음을 알 수 있다. 천연해수에서와 같이 층상의 결정은 전위가 비하게 됨에 따라 크기가 증가하고, 반대로 귀(貴)한 전위로 변화하면 그 크기는 작은 경향을 나타냈다.

Fig. 5는 Mg-free 용액에서 형성된 표면의 morphology를 보여주고 있다. 전체적으로 입방형태

(Cubic)를 바탕으로 하여 Ca<sup>2+</sup>성분이 성장되어 있으며 -900mV, -1000mV에서의 입방형태는 여러 층이 겹쳐서 하나의 입방형태의 결정을 이루고 있는 반면에 -1200mV에서는 결정자체가 하나의 입방형태로 되어 있다.

또한 -900mV에서는 -1000mV보다 입방형태가 판상형태로 발전되어 있다. 각각의 전위조건에 대하여 결정입자의 크기를 비교하여 보면,

-900mV, -1000mV에서는 전체적으로 층상인 입방형태로 아주 치밀하게 구성되어 있으나, -1200mV 정도로 비하게 됨에 따라서 입방 결정 입자들의 크기가 작은 경향을 가지며 부분적으로는 치밀하지 않은 부분이 나타나고 있다.

Fig. 6은 Ca+Mg 용액에 대한 몰포지지를 나타내고 있다. -900mV에서는 환상의  $\text{CaCO}_3$ 가 석출되어 있는 반면에 -1000, -1200mV에서는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 층을 기반으로 한 판상위에 꽃무늬형태의 수직구조로  $\text{CaCO}_3$ 의 화합물이 석출되어 있다. 이것은  $\text{Mg}^{2+}$ 성분의 화합물이 판상으로 성장하기 때문이다.  $\text{CaCO}_3$ 의 몰포지지를 보면 -900mV에서는 치밀한 환상의  $\text{CaCO}_3$ 로 되어 있으나, -1000mV에서는 꽃모양과 같은  $\text{CaCO}_3$  또한, -1200mV에서는  $\text{CaCO}_3$  구조가 꽃모양이 많이 성장한 기둥모양을 보여주고 있다. 이것은 전류밀도의 증가에 따른  $\text{CaCO}_3$  입자의 성장으로 생각된다. 또한, -900mV조건이 초기에  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 형성되지 않는 것은 금속표면과 용액이 접하는 확산층 내부의 pH가  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 형성하기 위한 9.5 이상이 아니기 때문에  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  보다는 부분적으로  $\text{CaCO}_3$ 가 형성된다. 반면에 -1000, -1200mV 조건에서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 층 위에 형성된  $\text{CaCO}_3$ 가 전위가 아주 비한 -1200mV에서도 석출되는 것은 다음과 같이 생각할 수 있다. 즉, Mg이온은 초기에  $\text{CaCO}_3$ 의 형성을 억제하는 영향을 나타내면서 금속표면에 전체적으로  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 형성된다. 그러나 그 후에는 이로 인한 막 저항이 커져 귀전위가 되면서 전류밀도가 낮게 되어 pH가 낮게 되는 결과를 갖는다. 따라서 -1200mV 조건의 경우, 초기에 어느 정도의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  화합물이 형성된 이후에는  $\text{CaCO}_3$  화합물이 형성되는 것으로 생각된다. 즉 이 조건에서 형성된  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  층은 결국  $\text{CaCO}_3$  형성을 위한 핵형성의 장소를 제공하고 있는 것으로 생각된다.

이들 몰포지지를 3.4절에서 나타내는 XRD 분석결과와 비교하여 보면, Mg+Ca 용액 및 천연해수에서 나타나는 꽃모양 형태의  $\text{CaCO}_3$ 는 Aragonite 구조이고, Mg-free 용액에서 입방형태의  $\text{CaCO}_3$ 는 Calcite 구조임을 확인할 수 있다. Aragonite는 뾰족 뾰족한 바늘모양(acicular) 구

조를 나타내는 반면에 Calcite는 부드러운 결정 표면을 나타내고 잘 성장된 능면체(rhombohedral)의 특징을 나타낸다. 또한 Ca+Mg용액중 -1200mV 조건에서 Aragonite의 성장이 측면보다는 수직으로 많이 형성되어 있는데 이는 해수중의  $\text{Mg}^{2+}$ 이온이  $\text{CaCO}_3$  결정격자의 측면성장을 억제하는 효과를 가지는 반면에, 연직축방향의 성장을 촉진하는 역할을 갖는 것으로 생각이 된다. 그러므로 몰포지도 측면성장이 억제된 형태의 꽃모양 구조가 나타나게 된다. 즉, Ca+Mg 용액에서  $\text{Mg}^{2+}$ 이온이 측면 성장을 억제하여 전체적으로 주상정 구조를 나타내고 있다.

#### 3.4 여러 가지 용액 및 전위 조건 중 형성한 화합물의 결정구조분석

Fig. 7은 Mg-free 용액에서 형성된 전착물의 XRD분석결과를 나타내고 있다. Mg-free 용액에서는 Na, Ca의 양이온을 포함하고 있으므로 주로 Ca 계통의  $\text{CaCO}_3$  화합물이 석출된다. 해수 중에서는  $\text{Mg}^{2+}$ 이나 유기물 성분으로 인하여  $\text{CaCO}_3$  화합물은 Calcite보다는 Aragonite 구조로 존재한다. 그러나 Mg-free 용액에서는 주로 Calcite 위주로 성장되어 있는 반면에 Aragonite구조는 성장이 많이 되지 않았다.

Fig. 8은  $\text{Mg}^{2+}$ 이온이 존재하는 Ca+Mg 용액에서 석출된 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 주로  $\text{CaCO}_3$  또는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 구성이 되어 있다.  $\text{CaCO}_3$ 는 Mg-free 용액에서는 Calcite로 구성되어 있었으나,  $\text{Mg}^{2+}$ 이온이 첨가된 본 용액에서는 Aragonite 구조로 구성되어 있었다. 이것은 Mg+Ca 용액중의  $\text{Mg}^{2+}$ 이온의 영향으로 인하여 Calcite 핵의 형성 및 성장이 억제되었기 때문인 것으로 생각된다. 즉  $\text{Mg}^{2+}$  및 유기물질은 Calcite 핵의 형성 및 성장을 억제 하는 동시에 Aragonite 성장은 촉진하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 9는 Ca-free 용액에서 석출한 전착물의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 즉, 이것은 전체적으로 Brucite 구조의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  성분이 석출되었고 강도 값의 범위가 넓은 것으로 보아서 결정이 균일하게 분포되어 있는 것으로 판단된다.



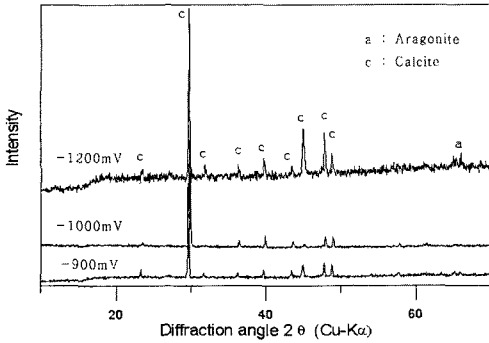


Fig. 7 X-ray powder diffraction peaks of deposits formed in Mg-free solution

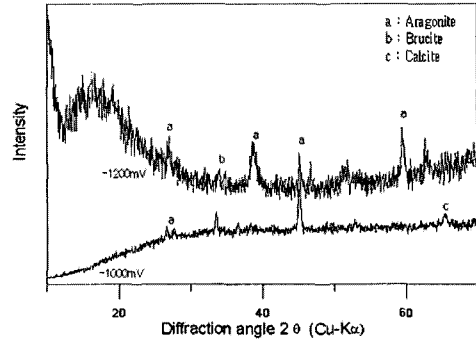


Fig. 10 X-ray powder diffraction peaks of deposits formed in natural seawater

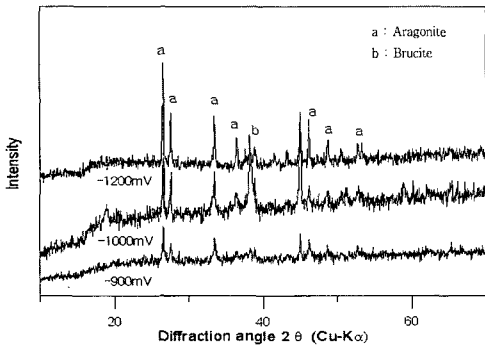


Fig. 8. X-ray powder diffraction peaks of deposits formed in Ca+Mg solution

Fig. 10은 천연해수에서 석출한 전착물의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 이것은 각각의 전위에 관계없이 CaCO<sub>3</sub> 성분의 Aragonite가 형성되고 있으며, 부분적으로는 Calcite도 석출되고 있는 것을 확인할 수 있다.

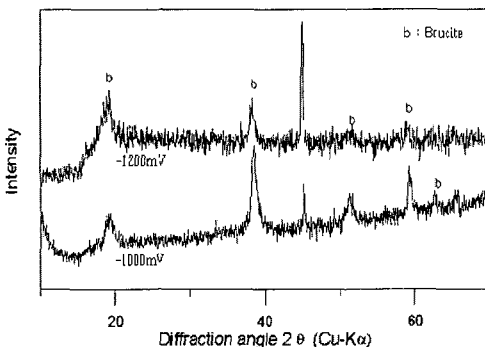


Fig. 9 X-ray powder diffraction peaks of deposits formed in Ca-free solution

### 4. 결 론

1. 천연해수 중 강기판에 인가한 분극 전위가 비전위 조건으로 전착 코팅한 막일수록 Ca<sup>2+</sup>보다는 Mg<sup>2+</sup> 원소 성분이 상대적으로 많이 석출되었다. 이것은 비전위 조건의 기관일수록 그 전위차가 크게 되어 음극전류밀도가 높아지게 되므로 기관 표면에 OH<sup>-</sup>이온이 많이 발생하여 pH가 높게 되고, 상대적으로 Ca<sup>2+</sup>보다는 Mg<sup>2+</sup>이온이 Mg(OH)<sub>2</sub>의 화합물을 많이 형성하게 되기 때문으로 사료된다.

2. 여러 가지 용액 및 전위 조건 중 형성한 화합물의 물포로지 및 결정구조 분석을 통하여, Mg+Ca 용액 및 천연해수에서 나타나는 CaCO<sub>3</sub>는 주로 꽃모양 형태의 Aragonite 구조이고 Mg-free 용액에서 나타나는 CaCO<sub>3</sub>는 입방형태의 Calcite 구조임을 확인할 수 있다. 이것은 용액중에 존재하는 Mg<sup>2+</sup>이온의 영향으로 Calcite 핵의 형성 및 성장이 억제되었기 때문인 것으로 생각이 된다.

한편, Ca-free 용액에서는 전체적으로 균일한 층상 및 판상 형태의 Brucite 구조의 Mg(OH)<sub>2</sub> 화합물이 석출되는 것을 알 수 있다.

3. 이상의 연구를 통하여 전착기술에 의해 제작한 코팅막에 대한 형성특성을 이해함으로써 해수 중 환경친화적인 코팅막 개발을 위한 기초적인 설계 지침의 제시가 가능하게 되었다고 생각한다. 향후에는 좀더 다양한 전착실험 조건을 통한 최적

프로세스의 검토는 물론 그 실용적 응용 범위를 확대할 수 있는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

- [1] M. H. Lee, H. J. Ryu, "Surface Coating Method of Environment-Friendly Calcareous Deposit formed in Natural Seawater", Fourth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, vol. 4, p. 94, 2004
- [2] 류한진, 이명훈, "해수중 메쉬전착기술에 의해 강판표면에 형성한 전착물과 방식효과", 한국부식학회지, 제29권 4호, p. 240~250, 2000
- [3] Kenneth R. Iretthewey & John Chamberlain, "Corrosion for Science and Engineering" Longman Scientific & Technical, p. 375~388, 1995
- [4] D. F. Hassonand C. R. Corwe, "Materials for marine system and structures," vol. 28, Academic press, 1998
- [5] 이찬식, 김영중, 김기준, 이명훈, "해수중 Calcareous 피막의 제작과 특성 분석", 한국표면공학회, 춘계학술발표회 논문초록집, p. 30, 2003
- [6] R. M. Garrels, M. E. Thompson, Am. J. Sci., vol. 260, p. 57, 1962
- [7] S. C. Dexter and S. H. Lin, Material Performance, April, p. 16~21, 1991
- [8] K. P. Fischer and W H. Thomason, paper No. 577, CORROSION 1989, NACE, Houston, TX, 1989
- [9] R. A. Humble, "Cathodic Protection of steel in seawater with magnesium anodes", CORROSION, vol. 4, No. 7, p. 358, 1948
- [10] D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd edition, p. 357~359, 1996
- [11] R. A. Berner, "The Role of Magnesium in the Crystal Growth of Calcite and Aragonite from Sea Water", Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 39, p. 489, 1975

## 저 자 소 개



**이찬식 (李讚植)**

1966년 2월생. 1988년 한국해양대학교 기관학과 졸업(공학사), 2000. 2 한국해양대학교 대학원 기관공학과 졸업(공학석사), 2000. 3 ~ 현재 한국해양대학교 대학원 기관공학과 재료공학 전공 박사과정. 1992~1995 현대중공업 해양사업본부 시스템기술개발부, 1995~현재 (사)한국선급 부산지부 책임검사원.



**이명훈 (李明勳)**

1959년 1월생. 1983년 한국해양대학교 기관학과 졸업. 1987년 한국해양대학교 대학원(재료부식방식공학 전공)기관학과 졸업(석사). 1994년 일본 나고야대학(재료 표면코팅 및 방식공학 전공) 졸업(박사). 2004년 현재 한국해양대학교 기관시스템공학부 교수