



천연해수 중 전류밀도 변화에 따라 형성된 환경친화적인 전착 코팅막의 특성 분석

이찬식, 배일용, 김기준, 문경만, 이명훈*

한국해양대학교 기관시스템공학부

Properties Analysis of Environment Friendly Electrodeposit Films Formed at Various Current Density Conditions in Natural Seawater

Chan-Sik Lee, Il-Yong Bae, Ki-Joon Kim, Kyung-Man Moon, Myeong-Hoon Lee*

Div. of Marine System Engineering, Korea Maritime University,
 # 1 Dongsam-Dong Yeongdo-Gu, Busan 606-791, Korea

(Received 4 October 2004 ; accepted 22 October 2004)

Abstract

Calcareous deposits are the consequence of pH increase of the electrolyte adjacent to metal surface affected by cathodic current in seawater. It obviously has several advantages over conventional coatings, since the calcareous deposit coating is formed from coating (Mg^{2+} , Ca^{2+}) naturally existing in seawater. In consideration of this respect, environment friendly calcareous deposit films were formed by an electro deposition technique on steel substrates submerged in 48°C natural seawater. And the influence of current density, coating time and attachment of steel mesh on composition ratio, structure and morphology of the electrodeposit films were investigated by Scanning Electron Microscopy(SEM), Energy Dispersive Spectroscopy(EDS) and X-Ray Diffractor(XRD), respectively. Accordingly, this study provides a better understanding of the composition between the growth of $Mg(OH)_2$ and $CaCO_3$ during the formation of electro deposit films on steel substrate under cathodically electrodeposition in 48°C natural seawater. The Mg compositions, in general, are getting decreased regardless of current density but Ca compositions are getting increased as electrodeposition time runs. That is, $Mg(OH)_2$ compounds of brucite structure shaped as flat type is formed at the initial stage of electrodeposition, but $CaCO_3$ compounds of aragonite structure shaped as flower type is formed in large scale. Besides, $Mg(OH)_2$ compounds were much formed at 5 A/m² environment condition compared to the 3 A/m² and 4 A/m² environment conditions. This is because that OH^- which was comparatively largely generated at the metal surface is preferably combined with Mg^{2+} .

keywords : Electrodeposit films, Electrodeposition technique, Natural seawater, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, Aragonite, Brucite, Calcite

1. 서 론

해양은 지구표면적의 70%를 차지하고 있으며 해수에는 지구상의 거의 모든 광물이 이온상태로 용해되어 있고 육상의 자원은 고갈되어 가고 있으며

로 점점 해양에서 채굴되는 자원의 양도 증가하고 있는 실정이다. 이러한 해양산업분야 또는 항만구조물에는 주로 탄소를 0.5% 이하 함유하고 있는 저탄소강이 사용되고 있다. 저탄소강의 경우는 해수 환경 중에 부식이 심하기 때문에 적절한 방식대책이 수립되어야 한다. 현재 수중의 항만 및 해양구조물에 가장 적절하게 사용하고 있는 방식방법으로

*Corresponding author. E-mail : leemh@mail.hhu.ac.kr

는 음극방식법이 사용되고 있다. 한편, 이와 같이 해수 중에서 음극방식을 할 경우 해수 중에 용존하는 많은 이온 성분들 중에 주로 Ca, Mg 이온 등의 양이온이 CaCO_3 나 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 주성분으로 하는 석출물이 음극금속표면에 형성하게 된다^{1,2)}. 이것을 석회질 피막(Calcareous deposits)이라고 하며, 이러한 석회질 피막은 부식방지를 하는 일종의 물리적인 장벽역할을 함은 물론 용존산소의 확산-이동을 억제시키며 또한 음극방식을 할 경우 요구되는 전류 밀도의 감소 등의 다양한 효과를 갖는다³⁾. 최근 일부 보고된 바에 의하면, 해수 중 사용되는 항만강 구조물 또는 콘크리트구조물 등의 피방식체 표면에 필요로 하는 목적에 따라 전착 석출물을 형성시켜서 장기간 방식효과 및 내구성을 갖게 하려는 실용적인 연구가 진행되고 있다^{4,5)}. 반면 아직까지 해수 중 여러 가지 전착조건에 따른 코팅막의 성분 및 조직에 대한 형성관계 해명은 물론 그 실용적 응용 설계를 위한 최적 전착 조건 정립 등 해결해야 할 과제가 많이 남아 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 코팅피막의 형성관계 파악 및 최적 응용설계를 위한 목적으로 천연해수 중 시험편의 인가 전류밀도 및 가설 메쉬 처리 등의 전착코팅 조건에 의해 석회질 코팅피막을 형성시켰다. 즉, 이들 전착코팅조건에 따라 변화하는 코팅피막의 생성성분, 결정구조 및 표면형상의 형성관계 및 최적상태의 전착조건을 해석 하므로써 균일하고 치밀한 환경친화적인 코팅막의 개발에 대한 응용적인 설계지침을 제공하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시험용 기관(Substrate)은 일반적으로 해수 분위기에서 많이 이용하는 냉간 압연 강판(KS D 3512)으로 하였다. 기관의 크기는 1 mm(t)×60 mm(l)×50 mm(w)로 절단한 다음 전류

밀도의 인가를 하기 위하여 기관 상부에 지름 1 mm의 구멍을 뚫어 통전용 구리 전선을 연결한 후, 한쪽 면만을 25 cm²로 노출하였으며 그 외의 부분은 에폭시 계통의 수지를 이용하여 절연 피복하였다. 이때 시험편의 종류는 강 메쉬(0.18 mmφ, 1 mm×1 mm)를 부착한 것과 부착하지 않은 것 두 종류로 제작하였다. 그림 1은 이들 시험편의 개략도를 나타낸다.

그림 2는 전착코팅을 위한 실험장치의 모식도를 나타내고 있다. 즉, 천연해수(비저항 : 21.2 Ω·cm, pH : 7.95, 염분농도 : 2.95%)는 열교환기를 통하여 48°C의 온도 조건으로 실험 수조 내에 일정하게 유입되도록 하였고, 이 수조 내에는 양극 그리고 각각의 음극 시험편을 정류기와 가변저항기에 연결하였다. 여기서 전착코팅은 3 A/m², 4 A/m² 및 5 A/m²의 전류밀도에서 각각 24시간, 48시간, 72시간, 168시간 및 336시간 동안의 전착실험 조건으로 진행하였다. 이와 같은 전착조건에서 형성한 석회질 코팅피막은 석출량 변화를 분석함은 물론, SEM (Scanning Electron Microscopy), EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 및 XRD(X-Ray Diffractor)에 의해 표면의 형상, 성분 및 구조 등을 분석하였다.

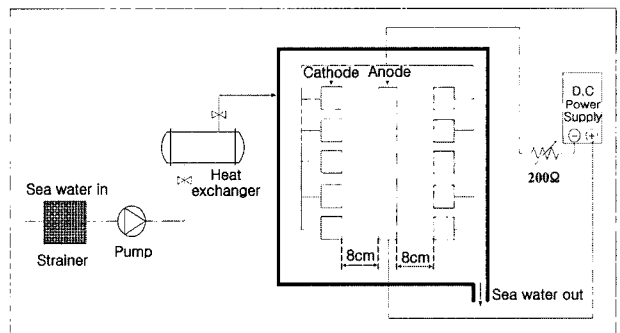


Fig. 2. Schematic diagram of electro-deposition experimental method in 48°C natural seawater.

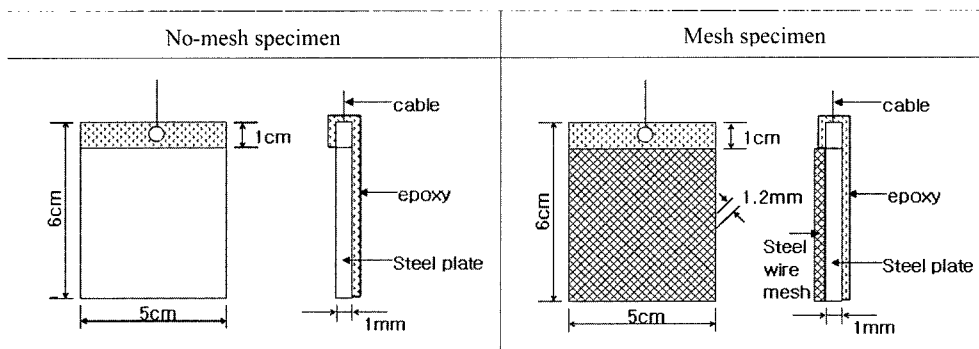


Fig. 1. Schematic diagram of no-mesh and mesh specimens.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 천연해수 중 전류밀도 및 전착시간 변화에 따라 형성한 전착 코팅막의 석출량 분석

그림 3은 48°C의 천연 해수 중 3 A/m², 4 A/m², 5 A/m²의 전류밀도 조건에서, 여러 가지의 전착 시간에 따른 전착 코팅막의 석출량 증가의 변화를 나타내고 있다. 즉, 전착 코팅막의 석출량은 전착시간의 경과에 따라서 비례하여 전착량이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한 전류밀도의 증가에 따라서 시편에 형성된 전착 코팅막의 석출량은 전체적으로 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. 한편, Mesh를 하지 않은 시편에 형성된 막의 경우, 4 A/m²보다 5 A/m²의 경우가 작아지는 것은 구조적으로 평이한 기판에서 막두께 증가에 따라 밀착성이 저하되며, 또한 핵이 생성·성장되어 부

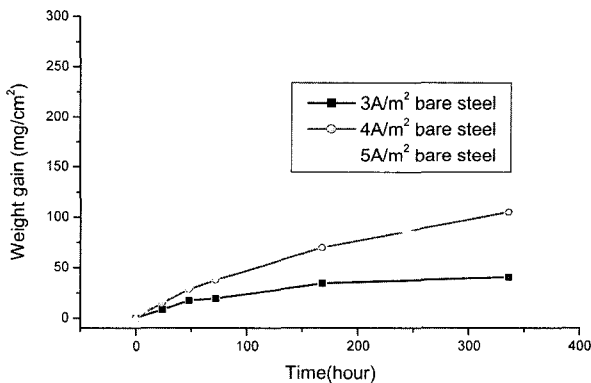


Fig. 3. Variation of weight gain with time for electro deposit films formed at various current densities in 48°C natural seawater (No-mesh specimen).

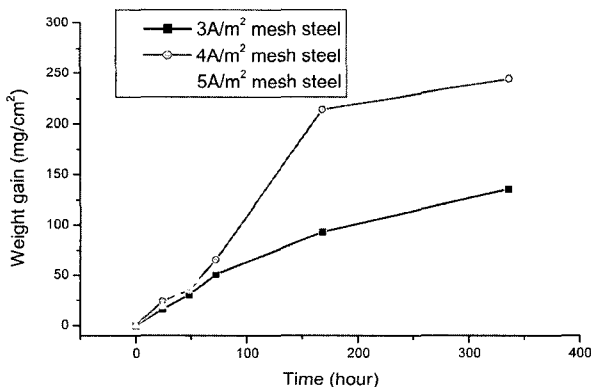


Fig. 4. Variation of weight gain with time for electro deposit films formed at various current densities in 48°C natural seawater (Mesh specimen).

분적으로 막층이 형성되는 과정에서 전착표면에서의 수소가스의 발생으로 인해 부분적으로 박리된 결과라고 보여진다.

그림 4는 시험편 표면에서의 전착 코팅막의 부착력 증가를 위해 강 메쉬를 설치한 시험편의 전착시간 경과에 따라 형성된 석출량 변화를 보이고 있다.

전체적으로 그림 3의 경우와 유사한 경향을 보이고 있으나, Mesh 부착으로 인해 메쉬를 설치하지 않은 시험편에 비해 표면적이 증가하고 기판 표면의 굴곡구조에 의해서 밀착성이 좋아지면서 피막의 석출량은 전착시간 경과와 더불어 상대적으로 증가하는 경향을 갖고 있다. 한편, 5 A/m²의 전류밀도 조건에서 4 A/m² 조건보다 전착물이 적게 형성되는 것은 핵이 생성후 막으로 성장되어 가는 과정에서 4 A/m²조건 보다 상대적으로 전류밀도가 높은 5 A/m² 시험편의 경우에는 전착표면에서의 수소 발생 반응(2H₂O + 2e⁻ = H₂ ↑ + 2OH⁻)이 활발하게 진행되어 수소 가스의 발생하는 양이 증가되어 부분적으로 박리됨으로 인해 전착되어 석출되는 막의 생성이 작아지게 되는 것으로 생각된다.

이상의 결과를 통해 볼 때, 일반적으로 전류밀도를 증가시키면 전착 코팅막의 석출량이 증가하지만, 전류밀도의 변화에 따라서 석출량이 달라지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 실험조건에서의 전착속도는 4 A/m²의 전류밀도가 최적의 조건임을 확인할 수 있었다.

3.2 천연 해수 중 전류밀도 및 전착시간 변화에 따라 형성시킨 전착 코팅막의 조성 원소 분석

48°C 천연 해수 중 3 A/m², 4 A/m², 5 A/m² 전류밀도 조건에서 전착시간 경과에 따라서 형성된 전착물의 EDS 분석결과 주성분으로 나타내고 있는

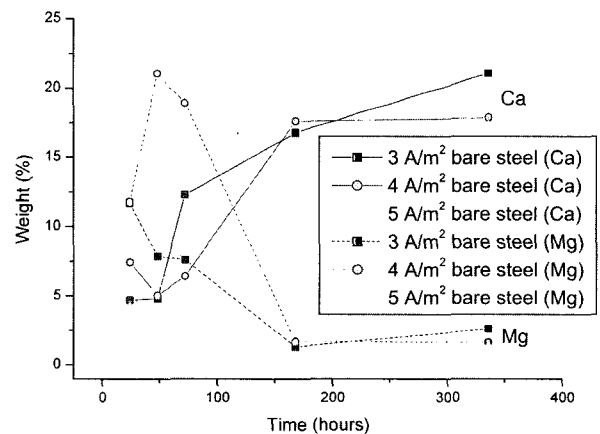


Fig. 5. Result of EDX analysis Ca and Mg of electro deposit films formed at various current densities in 48°C natural seawater (No-mesh specimen).

Table 1. EDX analysis of calcareous deposits formed in 48°C natural seawater at various current densities

	Current Density	Deposition Time	24 hours	48 hours	72 hours	168 hours	336 hours
		Composition					
No-mesh specimens	3 A/m ²	Mg (wt.%)	11.71	7.88	7.61	1.29	2.59
		Ca (wt.%)	4.69	4.80	12.29	16.76	21.05
	4 A/m ²	Mg (wt.%)	11.79	21.04	18.90	1.68	1.61
		Ca (wt.%)	7.44	5.04	6.42	17.60	17.85
	5 A/m ²	Mg (wt.%)	19.68	13.98	13.23	2.95	1.33
		Ca (wt.%)	4.21	5.85	8.33	22.74	17.28
Mesh specimens	3 A/m ²	Mg (wt.%)	10.89	11.37	8.55	6.51	5.10
		Ca (wt.%)	2.59	3.89	5.03	9.91	4.10
	4 A/m ²	Mg (wt.%)	13.28	13.22	11.08	6.81	3.88
		Ca (wt.%)	1.76	3.53	4.35	8.81	9.32
	5 A/m ²	Mg (wt.%)	13.46	12.37	10.37	5.81	4.25
		Ca (wt.%)	2.60	4.99	5.69	10.60	12.87

것은 O, Mg, Ca 원소이고, 기타 원소로는 Si, S, Cl, Fe 등이 석출된다⁶⁾. 표 1은 조성원소분석 결과 중 석회질 피막의 주성분으로 석출되고 있는 Mg과 Ca의 함량을 보여주고 있다. 또한 그림 5는 표 1에서 메쉬를 설치하지 않은 경우의 Ca과 Mg에 대한 조성원소분석 결과를 그래프로 나타낸 것이다.

즉, 전착시간의 경과에 따라서 전류밀도에 관계 없이 전체적으로 Mg의 성분은 감소하는 경향 있는 반면에 Ca 성분은 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다⁷⁾. 이것은 전착기판 표면에서의 금속과 용액의 계면사이의 확산 층에서의 pH의 영향에 의한 CaCO₃과 Mg(OH)₂의 석출조건의 차이로 생각된다. 즉, 전착초기에는 음극전류를 공급하면 금속과 용액 계면사이의 확산 층에서는 OH⁻이온의 많은 발생으로 인하여 pH가 증가하게 된다. 이때 금속과 용액계면사이의 확산 층의 pH가 9.5 이상이 되면 CaCO₃ 보다는 Mg(OH)₂를 상대적으로 석출하기 용이한 조건이 된다⁸⁾. 그러나 전착시간이 경과함에 따라 기판 표면은 Mg(OH)₂ 화합물 등의 전착물이 형성하게 되면서 막두께가 증가 되고 기판표면의 피막 저항이 커지게 됨으로 인해 상대적으로 음극전류밀도가 감소하여 결과적으로 OH⁻의 방출이 작아지게 된다. 따라서 전착시간이 증가함에 따라서 Mg(OH)₂ 화합물 보다는 Ca성분에 의한 CaCO₃의 화합물이 많이 석출되는 것으로 사료 된다.

또한, 그림 6에서 보이는 것처럼 시험편 표면에 전착물의 부착성 향상을 위해 강 메쉬를 설치하여 시험한 경우에 있어서도 전착시간이 경과함에 따라 Mg양이 감소하고 Ca양이 상대적으로 증가하는 경향은 그림 5의 경우와 유사하게 나타났다. 다만 전

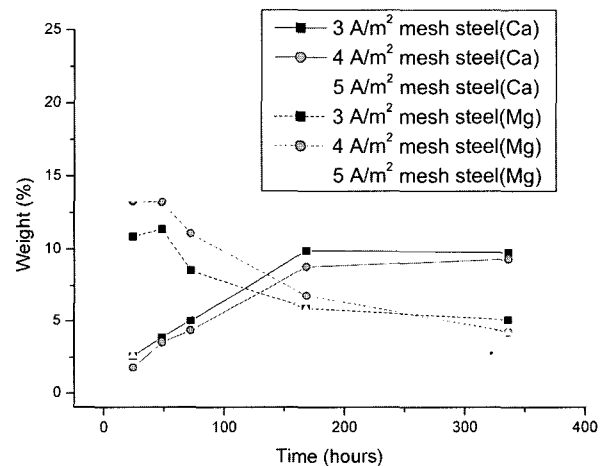


Fig. 6. Result of EDX analysis Ca and Mg of electro deposit films formed at various current densities in 48°C natural seawater (Mesh specimen).

시간에 따라 메쉬를 부착하지 않은 시험편보다 상대적으로 Mg성분에 대한 Ca성분의 함량 비는 감소하는 경향을 보여주고 있었다. 이것은 전착초기에 Mg(OH)₂성분이 표면에 전체적으로 석출되고 나면 CaCO₃ 전착물이 형성하는 피막의 석출 과정과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각 된다.

즉, 메쉬를 부착한 시험편은 메쉬로 인하여 구조적으로 많은 굴곡의 표면상태를 갖고 있으므로 메쉬를 부착하지 않은 시험편의 경우와 동일한 전착시간이 경과되었다고 할지라도 노출하게 되는 표면적이 상대적으로 크게 된다. 또한 이것은 표면이 설상 피복되었다고 하더라도 굴곡된 부분을 중심으로 피복두께가 얇은 부분이 많이 있게 되므로 전착초기에 생성하는 Mg 성분의 Mg(OH)₂화합물이 석출

하는데 상대적으로 긴시간을 필요로 한다. 따라서 메쉬를 설치한 시험편의 경우 전착을 행한 경과시간이 동일한 경우라고 할지라도 Mg에 대한 Ca의 성분비는 적게 되는 것으로 생각된다.

3.3 천연 해수 중 전류밀도 및 전착시간 변화에 따라 형성시킨 전착 코팅막의 물포로지 관찰

여기서는 48°C 천연 해수 중 여러 가지 전류밀도 조건에서 형성한 전착피막의 변화를 관찰함으로써

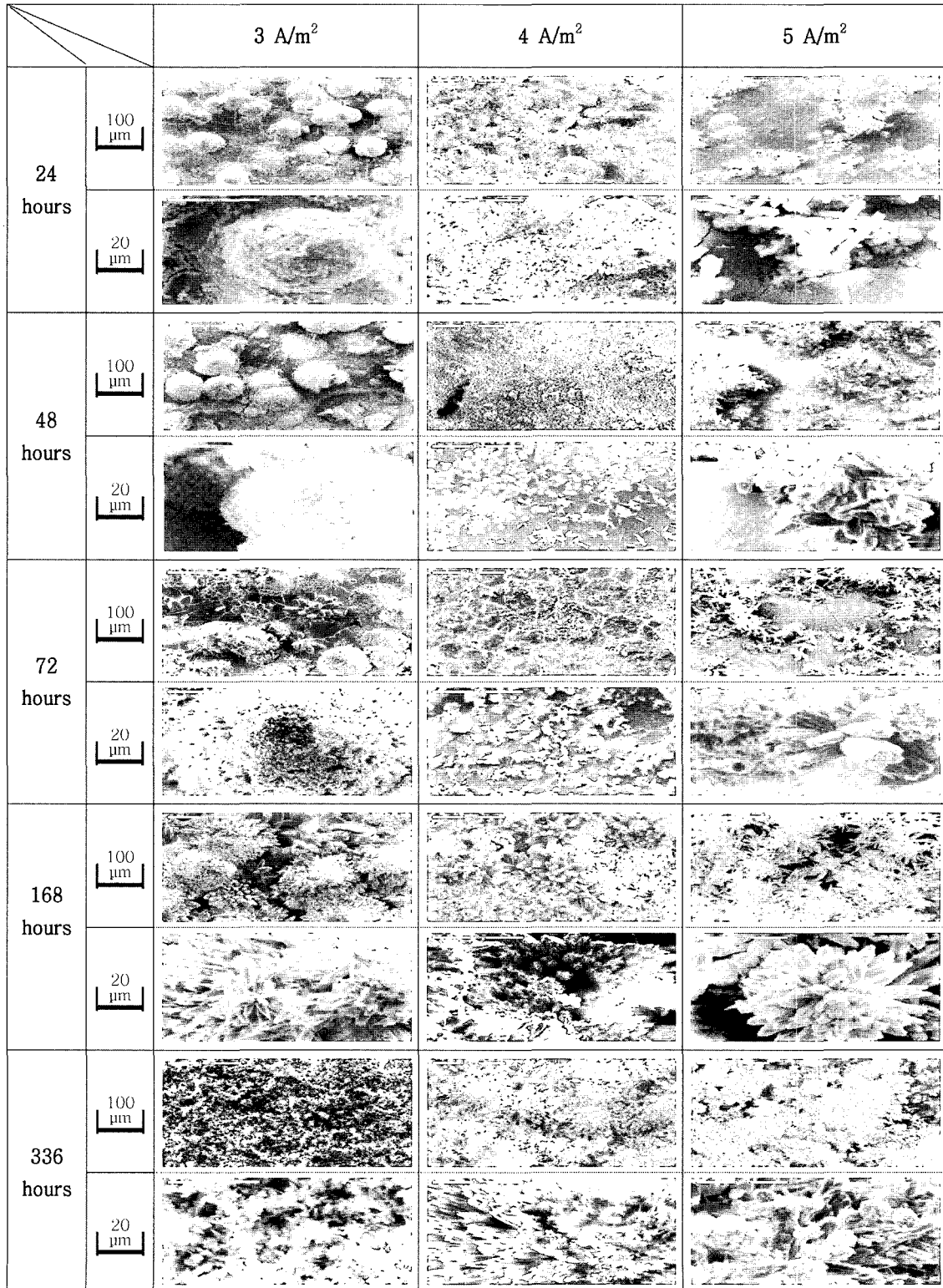


Fig. 7. SEM photographs of electro deposit films formed at various current densities in 48°C natural seawater (No-mesh specimen).

그 형성 화합물 및 구조에 관한 이해를 하고자 했다. 또한 이 천연 해수 중 동일한 전류밀도 조건에서 전착시간에 따라 제작한 막들의 표면형상 (morphology)를 비교하여 분석해 보았다.

그림 7은 전류밀도 조건에 따라 메쉬를 설치하지 않은 시험편에 형성시킨 전착 코팅막의 표면형상을 나타내고 있다. 또한 그림 7에서 물포포지를 확대한 사진을 관찰해 보면 주로 표면에 돌출되고 있는

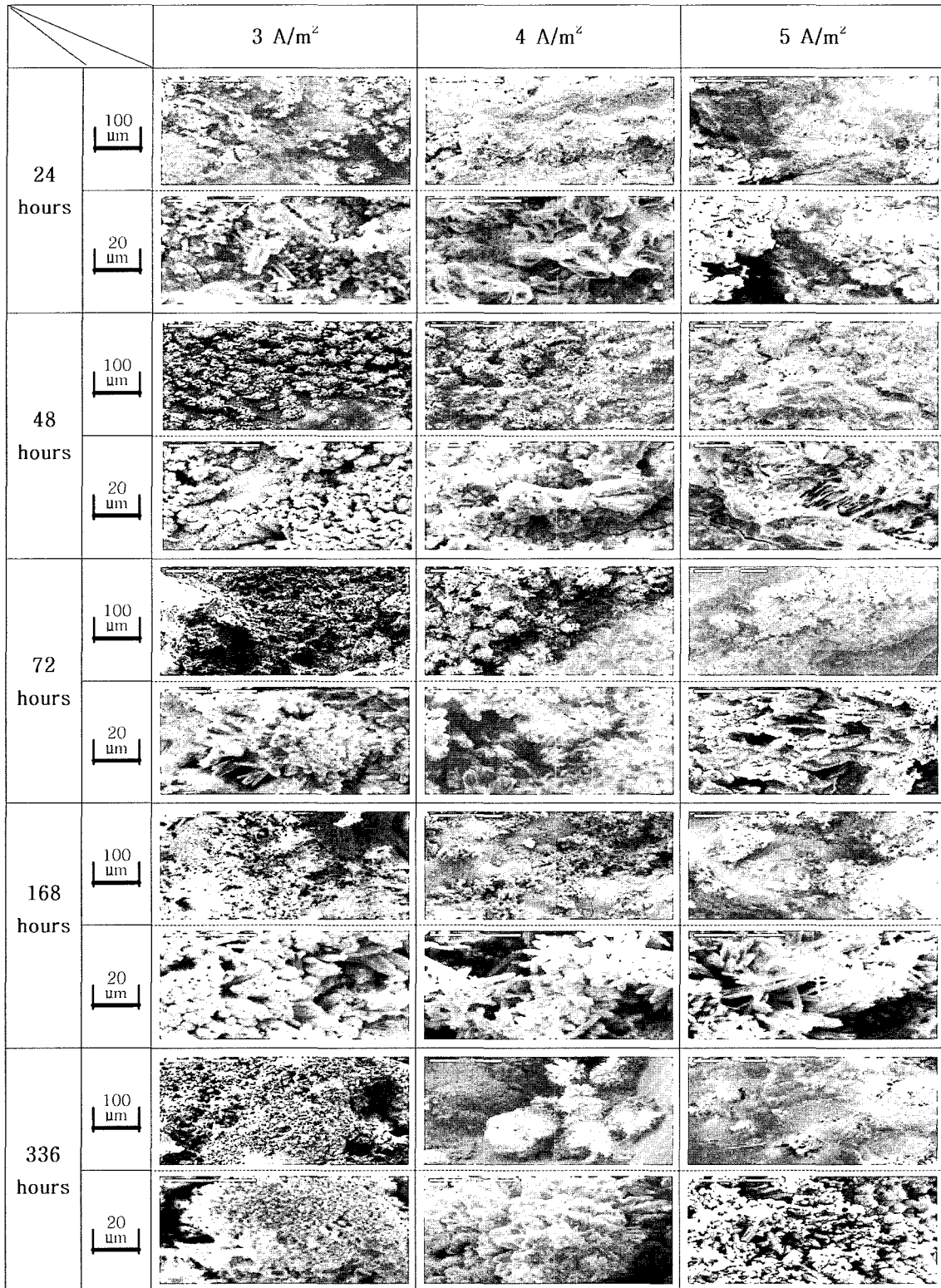


Fig. 8. SEM photographs of electro deposit films formed at various current densities in 48°C natural seawater (Mesh specimen).

Ca 중심의 화합물이 성장하고 있는 부분을 자세히 보여주고 있다. 3 A/m²의 조건의 경우, 전착 초기에는 Mg²⁺성분의 화합물인 Mg(OH)₂이 판상으로 넓게 분포한 위에 환상의 CaCO₃성분이 석출되고 있으며⁹⁾, 또한 전착시간의 경과와 더불어 Ca²⁺성분의 화합물인 CaCO₃성분의 핵이 성장·발전하여 크기가 커져가는 것을 확인할 수 있다. 한편, 336시간 경과시에는 CaCO₃의 화합물이 전체적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이것은 전착기간이 길어질수록 전착물의 두께 및 전착량이 증가하여 음극 금속 표면에 피막저항이 커지게 됨으로 인해 기판표면에서는 상대적으로 전류밀도가 낮아져서 pH는 9.5이하로 감소하게 되어 Mg성분의 Mg(OH)₂ 화합물보다 Ca성분의 CaCO₃ 화합물이 형성되기 용이한 조건이 되어 CaCO₃이 많이 생성·성장하기 때문이라고 생각된다.

4 A/m² 조건의 경우, 판상의 Mg(OH)₂ 바탕 위에 환상의 CaCO₃ 화합물이 전착 초기에 형성되고 있으며, 전착 168시간 경과 이후에는 꽃모양 형태를 한 Aragonite 구조의 CaCO₃ 화합물이 많이 성장한 것을 확인할 수 있다. 이것은 전착기간 72시간 경과시까지는 판상으로 형성된 Mg성분의 Mg(OH)₂ 화합물은 CaCO₃ 화합물의 형성을 어렵게 만들고 있으며, 또한 Mg(OH)₂의 존재는 CaCO₃ 화합물의 형성·성장 및 축진을 억제하기 때문이라고 생각되어진다.

5 A/m² 조건의 경우, 전착기간 전반에 걸쳐 판상의 Mg(OH)₂ 화합물이 전체적으로 넓게 분포하고 있으며, 부분적으로 주상정 구조의 CaCO₃ 화합물이 형성·성장하고 있으나 3 A/m², 4 A/m² 조건에 비하여 상대적으로 Mg(OH)₂보다 CaCO₃ 화합물의 생성이 많이 억제된 것을 확인할 수 있다. 이것은 전착기간 전반에 걸쳐 전류밀도가 높으므로 인해 음극 금속 표면에서는 전자의 발생이 활발해짐에 따라 해수 중에 용존하고 있는 O₂ 및 H₂O 성분과 반응하는 용존산소 환원반응(O₂ + 2H₂O + 4e⁻ = 4OH⁻)과 수소발생 반응(2H₂O + 2e⁻ = H₂ + 2OH⁻)에 의해 OH⁻ 이온이 많이 발생되어 금속표면과 용액계면 사이의 확산층의 pH가 증가하게 된다. 이때 pH가 9.5 이상이 되면 CaCO₃보다도 Mg(OH)₂를 석출하기 용이한 조건이 되기 때문이라고 사료된다.

그림 8은 전류밀도 조건에 따라 Mesh를 설치한 시험편에 형성시킨 전착 코팅막의 물포로지 사진을 나타내고 있다. 메쉬를 설치하지 않은 시험편과 전체적으로 유사한 경향을 나타내고 있으나, 전착기간 전반에 걸쳐 Mg성분의 Mg(OH)₂ 화합물이 판상으로 더 넓게 분포하고 있음을 확인할 수 있으며,

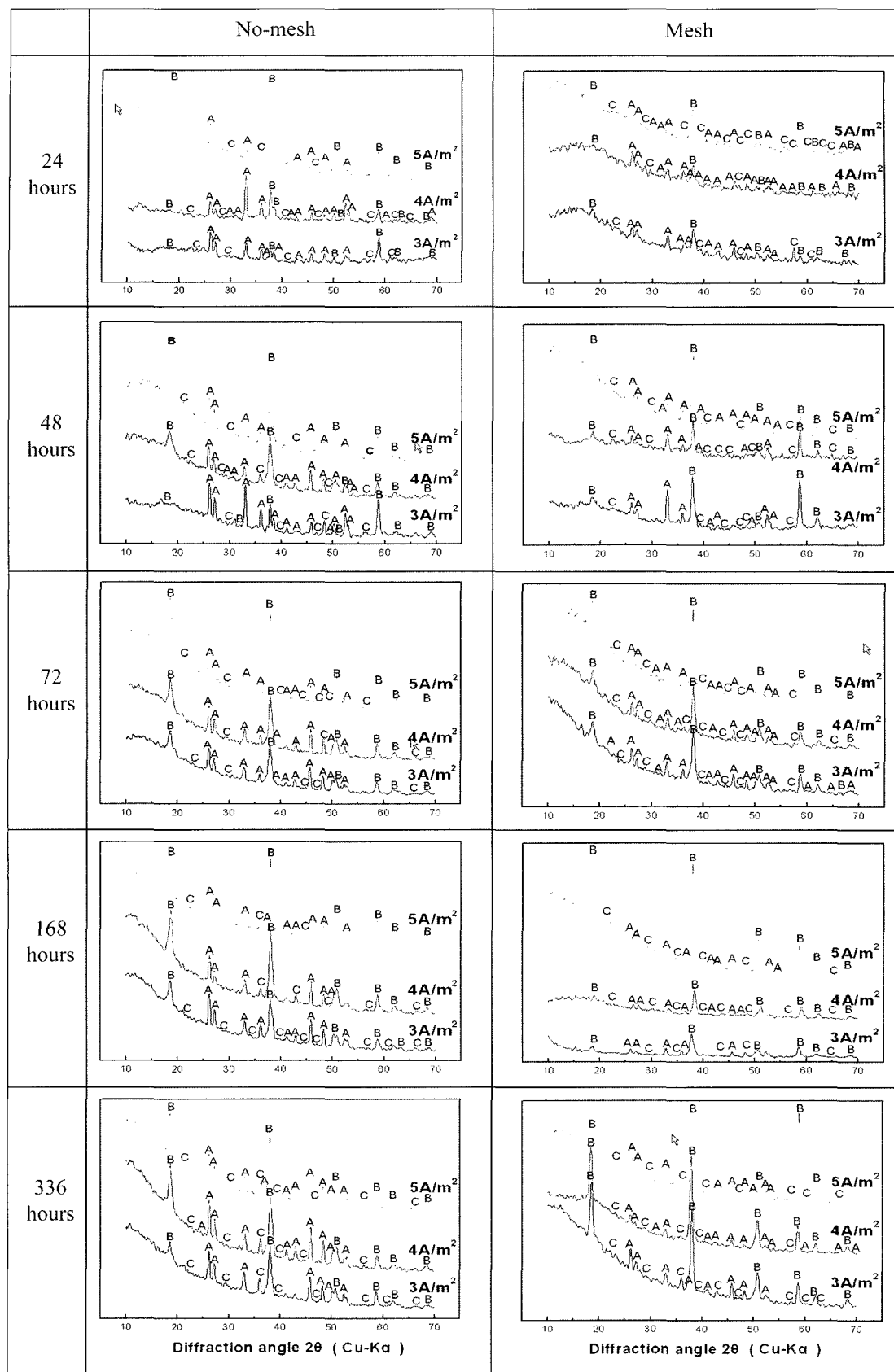
상대적으로 Ca성분의 CaCO₃ 화합물의 생성·성장이 많이 억제된 것을 알 수 있다. 이것은 메쉬의 부착으로 인하여 전착표면의 면적이 증가하여 동일한 전류밀도를 공급하더라도 굴곡된 표면 구조로 인해 상대적으로 많이 노출된 표면을 단계적으로 피복하는데 필요로 하는 시간이 자연스럽게 증가하게 된다. 따라서 CaCO₃ 화합물에 비해 Mg(OH)₂ 화합물이 전착기간 전반에 걸쳐 많이 형성되는 것으로 생각된다.

이상에서 기술한 물포로지 결과를 요약하여 보면, 즉 전착초기에는 판상의 Mg(OH)₂ 화합물이 형성된 이후 환상의 Calcite 형태의 CaCO₃ 화합물이 형성되며 전착시간이 경과함에 따라서 꽃모양형태의 Aragonite 구조의 CaCO₃ 화합물이 많이 생성·형성되는 것을 알 수 있다. 또한, 전류밀도의 증가와 더불어 OH⁻이온이 많이 발생하게 되어 금속과 용액계면 사이의 pH가 높게 된다. 이때 발생한 OH⁻이온은 용액 중에 존재하는 Mg²⁺이온과 결합하여 Mg(OH)₂의 화합물을 많이 형성하게 되므로 5 A/m²의 경우는 3 A/m²과 4 A/m² 조건에 비해 상대적으로 CaCO₃ 화합물보다 판상의 Mg(OH)₂ 화합물이 많이 형성되는 것을 알 수 있다.

3.4 천연해수 중 전류밀도 변화 및 전착시간에 따라 형성시킨 전착 코팅막의 결정구조 분석

그림 9는 48°C 천연 해수 중 3 A/m², 4 A/m² 및 5 A/m² 전류밀도 조건에서 전착시간 경과에 따라서 형성시킨 전착 코팅막의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 여기서는 시험편에 메쉬를 설치한 경우와 하지 않은 경우 모두 유사한 경향을 보여주고 있었다. 또한 Mg 화합물에 대한 Ca 화합물의 회절피크의 상대 강도 값은 앞서 언급한 조성원소분석 및 물포로지 관찰 결과의 경향과 유사함을 알 수 있다.

즉, 앞 절의 조성원소분석 및 표면의 물포로지 관찰 결과에서도 확인할 수 있듯이, 전착초기에는 주로 Mg(OH)₂성분의 Brucite 구조와 CaCO₃ 성분의 Calcite 구조 및 Aragonite 구조가 복합적으로 나타나고 있으나, 전착 168시간 경과 이후부터는 Mg(OH)₂성분의 차이는 없으나, CaCO₃성분의 Calcite 구조는 감소하고 Aragonite 구조가 많이 석출되어 336시간 경과 시에는 주로 CaCO₃성분의 Aragonite 구조로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 해수 중에서는 Mg²⁺이나 유기물 성분으로 인하여 CaCO₃ 화합물은 Calcite보다는 Aragonite 구조로 존재하기 때문이며, 또한 전착 168시간 경과 이후부터는 표면의 물포로지 사진에서도 확인한 바와 같이 Mg(OH)₂의 바탕위에 생성된 CaCO₃성분의 화합물



A: Aragonite B: Brucite C: Calcite

Fig. 9. XRD patterns of electro deposit films formed at various current densities in 48°C natural sea water (Mesh & No-mesh specimens).

의 성장이 측면보다는 연직축 방향으로 많이 성장되어 뾰족뾰족한 형태의 꽃 모양 구조를 나타내는 Aragonite 구조가 많이 나타나고 있다. 따라서 CaCO_3 는 해수중에서 Calcite보다는 Aragonite형태로 존재하게 되는 것으로 생각된다. 일반적으로 해수중에서 Calcite는 2~7 mol%의 MgCO_3 를 포함하고 있다¹⁰⁾. 이와 같은 Mg함유량이 적은 Mg-calcite가 순수한 Calcite보다 용해도도 적으므로 가장 안정한 CaCO_3 가 형태가 된다¹¹⁾. 이와 같은 Mg-calcite가 해수중에서 가장 안정한 탄산염 형태일지라도 이들의 침적 및 결정성장은 해수중의 Mg이온과 다른 유기물질에 의하여 억제되기 때문에 해수중에서는 주로 Aragonite로 형성되는 것으로 생각된다.

또한, 동일한 전착기간 동안 전류밀도가 높은 시험편일수록 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 성분의 Brucite 구조가 많이 나타나고 있으며 CaCO_3 성분의 Calcite 구조 및 Aragonite 구조는 상대적으로 적게 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 이것은 피막의 물포로지 및 원소조성 분석에서도 확인할 수 있듯이 전류밀도의 증가에 따라서 Mg 성분은 증가하고 Ca 성분은 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 전류밀도의 증가에 따라서 금속표면과 용액 계면 사이의 확산층에서는 OH^- 이온의 활발한 발생으로 인하여 pH가 증가하게 되므로¹²⁾ CaCO_3 보다는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 석출하기 용이한 조건이 되는 것이라고 사료 된다.

3.5 천연해수 중 응용 제작한 전착 코팅막

앞절에서 설명한 석출량, 원소조성분석 및 물포로지 등 실험결과를 관찰해 본 결과 4 A/m² 전류밀도 조건이 최적의 전착 경향을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 것을 기준으로 실용 목적

을 위한 전착피막의 응용 코팅막 제작을 시도 하였다.

응용 시험편으로는 ERW steel pipe(KSD 3562 SPPS 38) 80 A, 길이 100 mm를 사용하였으며, 전착물의 부착성을 증대시키기 위해 전착표면에 강메쉬를 설치하고 양극으로는 폐 건전지에서 수거한 탄소봉을 이용하여 Pipe의 안쪽 또는 바깥쪽에 설치한 후 천연 해수에서 4 A/cm²의 전류밀도를 가하여 14일 동안 전착시켰다. 그림 10은 Pipe의 내부와 외부에 전착된 피막의 실제 사진을 보여주고 있다. 사진에서와 같이 Pipe의 안쪽과 바깥쪽 모두 전착물이 두껍게 형성되어 있음을 알 수 있으며, 코팅막 형성 조건 중 전착기간이 길수록 코팅 석출량이 더 많이 증가한다는 패러데이 법칙에 따른 결과와 일치 하고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

“천연해수 중 전류밀도 변화에 따라 형성된 환경친화적인 전착 코팅막의 특성 분석”에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전착물의 석출량은 전착시간의 경과에 따라서 비례하여 전착량이 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 또한 전류밀도의 증가에 따라서 시험편에 형성된 전착물의 석출량은 메쉬 유무에 관계없이 전체적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

2. 전착시간의 경과에 따라서 Mg 성분은 전류밀도에 관계없이 전체적으로 감소하고 있는 반면 Ca 성분은 점점 증가하고 있었다. 즉, 전착코팅막이 전착초기에는 판상의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물을 형성하나, 전착시간이 증가됨에 따라서 꽃모양 형태의 Aragonite 구조의 CaCO_3 화합물이 많이 생성되는 것으로 나타났다.

3. 5 A/m²의 경우는 3 A/m² 및 4 A/m² 조건에 비해 CaCO_3 보다 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물이 많이 형성되는 경향을 나타냈다. 이것은 전류밀도의 증가와 더불어 금속과 용액의 계면 사이에 상대적으로 많이 발생하게 된 OH^- 이온이 용액중의 Mg^{2+} 이온과 우선적으로 결합하였기 때문이라고 사료된다.

4. 시험편 표면의 전착물의 부착성 향상을 위해 강 메쉬를 설치한 시험편의 경우에 있어서 Ca에 대한 Mg의 성분비는 같은 전착시간 경과에 대하여 메쉬를 부착하지 않은 시험편보다 상대적으로 Mg 성분에 대한 Ca 성분의 함량 비는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 메쉬의 부착으로 전착시험편이 평활하지 않게 형성된 미세한 굴곡구조 및 표면적 증가로 인하여 단계적으로 피복하는데 필요로 하는 시간이 지연되면서 CaCO_3 에 비해 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

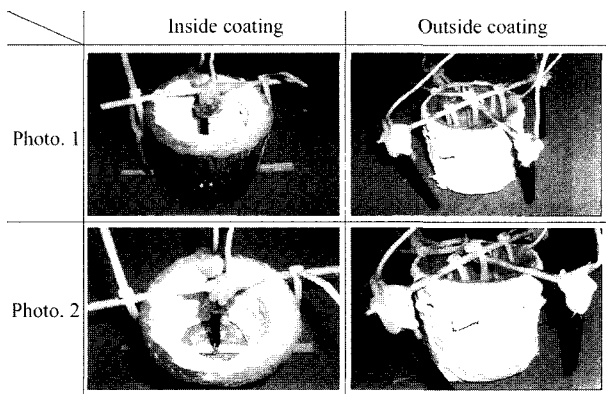


Fig. 10. Photographs of calcareous deposit films formed at 4 A/cm² current density on steel pipe by electro-deposition technique in natural seawater.

화합물의 코팅막이 상대적으로 증가한 영향으로 생각된다.

5. 이상의 연구 결과에서 도출한 최적조건에 의해 원통형 관에 대한 실제 전착 실험을 통하여, 그 실용적인 응용에 관한 설계지침을 제공할 수 있었다. 한편 본 실험조건에서는 48°C의 천연해수를 사용했으나 향후에는 상온에서의 추가적인 전착실험을 통하여 그 결과를 종합적으로 비교 검토하여 전착에 대한 최적조건을 제시하는 것이 보충되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

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, 4(94) (2004).
2. H. J. Ryu, M. H. Lee, "Electro-deposit formed by Mesh-Electrodeposition Technology on Steel Plate in Seawater and Their Corrosion Resistance", J. of the Corrosion Science Society of Korea, 29(4) (2000) 240-250.
3. Kenneth R Irethewey, John Chamberlain, "Corrosion for Science and Engineering", Longman Scientific & Technical, (1995) 375-388.
4. D. F. Hassonand, C. R. Corwe, "Materials for Marine System and Structures", Vol. 28, Academic press, (1998).
5. C. S. Lee, Y. J. Kim, K. J. Kim, M. H. Lee, "Calcareous Deposit Films Prepared in Seawater and their Properties Analysis", Proceedings of the Korean Institute of Surface Eng. Spring Annual Conference, (2003) 30.
6. K. P. Fischer, W. H. Thomason, paper No. 577, CORROSION 1989, NACE, Houston. TX, 1989.
7. R. A. Humble, "Cathodic Protection of Steel in Seawater with Magnesium Anodes", CORROSION, 4(7) (1948) 358.
8. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd edition, (1996) 357-359.
9. R. A. Berner, "The Role of Magnesium in the Crystal Growth of Calcite and Aragonite from Sea Water", Geochimica et Cosmochimica Acta, 39 (1975) 489.
10. A. Katz, Geochim. Cosmochim. Acta, 37 (1973) 1563.
11. L. N. Plummer ad F. T. Mackenzie, American Journal of Science, 274 (1974).
12. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd edition, (1996) 357-359.