



### 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

천연해수 중 전착프로세스에 의한 Brucite-Mg(OH)<sub>2</sub>막의  
형성과 평가특성

Formation of brucite-Mg(OH)<sub>2</sub> films by electro-deposition process  
and their evaluation properties

指導教授 李 明 勳



2012 年 2 月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

金 炳 九

本 論文을 金炳九의 工學碩士 學位 論文으로 認准함

主審 工學博士 金 基 俊 印

副審 工學博士 金 鍾 道 印

副審 工學博士 李 明 勳 印



2011年 12月 23日

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

金 炳 九

# 목 차

## Abstract

제 1 장 서론 .....	7
1.1 연구 배경 및 목적 .....	7
1.2 연구 내용 .....	8
제 2 장 이론적 배경 .....	10
2.1 화학평형 .....	10
2.1.1 Gibbs의 자유에너지 .....	10
2.1.2 용해도 평형 .....	11
2.2 용액 중 금속의 전기화학반응 .....	13
2.2.1 금속 계면에서의 전자의 교환 .....	13
2.2.2 전극 계면에서의 물의 전기분해 .....	16
2.2.3 금속의 전기화학적 부식반응 .....	21
2.2.4 분극 .....	23
2.3 해수 중 음극전류에 의한 코팅막의 형성 원리 및 영향 .....	33
2.3.1 해수 중 전착코팅막의 형성 원리 .....	33
2.3.2 해수 중 조건에 따른 전착물의 형성 영향 .....	38
제 3 장 실험 방법 .....	46
3.1 시험편의 준비 .....	46
3.2 실험 장치 및 전착 조건 .....	47
3.2.1 각종 양극에 따른 전착 코팅막의 생성 .....	47
3.2.2 해수 중 전류량 차이에 따른 전착 코팅막의 생성 .....	49
3.2.3 해수 중 강제 용해시킨 기체에 의한 전착 코팅막의 제작 .....	50
3.3 전착 코팅막의 재료 분석 및 특성 관찰 .....	50
3.3.1 표면 관찰 및 전착 석출 분석 .....	50
3.3.2 표면 물포로지 관찰 .....	50

3.3.3 조성원소 분석 .....	51
3.3.4 결정구조 분석 .....	51
3.3.5 밀착성 평가 .....	52
3.3.6 전기화학적 내식특성 평가 .....	52
<b>제 4 장 실험결과 및 고찰 .....</b>	<b>53</b>
4.1 해수 중 양극 종류에 따라 제작한 전착 코팅막의 특성 분석 .....	53
4.1.1 막의 외관 관찰, 석출량 및 밀착성 분석 .....	53
4.1.2 막표면의 원소조성 및 결정구조 분석 .....	58
4.2 해수 중 전류조건에 따라 제작한 전착 코팅막의 특성 분석 .....	64
4.2.1 막의 외관 관찰, 석출량 및 밀착성 분석 .....	64
4.2.2 막의 물포로지 관찰 .....	66
4.2.3 막의 원소조성 분석 .....	69
4.2.4 막의 결정구조 분석 .....	75
4.2.5 막의 내식성 평가 .....	81
4.3 기체를 용해시킨 환경 중 제작한 전착 코팅막의 특성 평가 .....	83
4.3.1 막의 외관 관찰, 석출량 및 밀착성 분석 .....	83
4.3.2 막의 원소조성 분석 .....	86
4.3.3 막의 물포로지 관찰 및 결정구조 분석 .....	92
4.3.4 막의 내식성 평가 .....	96
<b>제 5 장 결론 .....</b>	<b>98</b>
<b>참고 문헌 .....</b>	<b>100</b>

# Formation of brucite–Mg(OH)<sub>2</sub> films by electro–deposition process and their evaluation properties

Byung Gu, Kim

Department of Marine System Engineering  
Graduate School of Korea Maritime University

## Abstract

Sea water which occupies three quarters of the earth is the strongest corrosive environment containing various kinds of chemical ions. For instance, Cl<sup>-</sup> ion in seawater accelerates metallic corrosion, on the other hand, other ions such as Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> can be very useful to protect metal from corrosion by means of electrochemical techniques. The cathodic protection is one of such methods. The interesting feature of cathodic protection is that Mg and Ca ions in seawater have capability to form calcareous deposits on metal surfaces. In general, cathodic current on metal applied by electro–deposition as cathodic protection–application principle is assumed to increase the OH<sup>-</sup> in the solution neighboring to the metal surface and the increase pH at metal / seawater interface cause precipitation of brucite crystal structure–Mg(OH)<sub>2</sub> as following formula;  $Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2$ . This is typically the main calcareous deposits–compound in electrodeposited coating films. The Mg(OH)<sub>2</sub> film on metal are believed to promote a physical barrier against oxygen diffusion. Especially, it is considered that Mg(OH)<sub>2</sub> films on steel lower the corrosion rate in seawater environment. However, both the slow depositions rate and a weak adhesion between deposit films and metal substrate remains a

challenging task. Based upon this assumption, environment friendly electro-deposited  $Mg(OH)_2$  films were formed by applying cathodic protection on steel substrate submerged in various seawater conditions. The effect of anode and current density on deposition rate, composition structure and morphology of the deposited films were investigated by Scanning Electron Microscopy(SEM) and X-ray Diffraction(XRD), respectively, The adhesion and corrosion resistance of the coating films were evaluated in accordance with JIS code and by natural potential test respectively. From an experimental result, the electro-deposited film under using AZ31(Mg alloy) anode has the best physical properties because  $Mg(OH)_2$  layers are coordinated octahedral by O-H groups with the hydrogen pointing in the direction of the next layer. In addition, it is found that as cathodic current density goes up, the weight gain of electro-deposit films increases. However, the adhesion of electro-deposit prepared at  $5 A/cm^2$  current density is better than under  $8\sim 10A/cm^2$  conditions. Finally, it is found that the formation time is reduced more than others in the condition that oxygen gas is added to the substrate. Concludingly, the study for the improvement of adhesion, corrosion resistance and economic feasibility were proceeded as follows.

- Electro-deposited films according to the various sacrificial anodes ;

The formation of electro-deposition material affect the stability of product according to sacrificial anodes by free-energy for cathodic protection. Therefore the study was carried out how does the various anodes make effects on the electro-deposition film.

- Electro-deposition films according to various current densities ;

The study was tried to find optimum current density for making electro-deposition films by the AZ31(Mg alloy) anode which was selected through the above mentioned experiments.

- Electro-deposition films according to various gases ;

The properties of electro-deposition films change because the chemical reaction process is affected under various solution conditions. Here, the films which was made according to various dissolved gases in natural sea water were analyzed and evaluated.

# 제 1 장 서론

## 1.1 연구 배경 및 목적

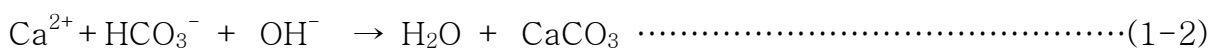
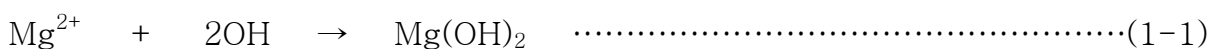
인류의 산업기술은 19세기 산업혁명 이후부터 급격하게 발달되어 비약적인 발전을 이루어 왔다. 이로 인해, 인류는 지구 탄생 이래 가장 풍요로운 삶을 누리는 반면 지구의 환경은 기후 재앙이라는 위기에 다가가고 있다. 현재 이러한 위기를 타계하기 위한 인류의 노력은 자원-에너지-환경 친화적인 기술개발의 연구 및 이와 관련된 여러 가지 응용시도 등으로 진행되고 있다.

일반적으로 지구에서 가장 많이 사용되는 자원 중 하나인 금속은 그 자체로서 우수한 기계적 성질로 인해 조선, 토목, 건설 구조물, 기계류, 항공 등 여러 산업분야에서 사용되지 않는 곳이 없을 정도로 필수적인 요소 재료이다. 그러나 이와 같이 우수한 특성을 갖는 금속이 해양환경 중 선박이나 구조물에 등에 사용되는 경우에는 간혹 다양한 형태의 손상사고 발생으로 인해 귀중한 생명은 물론 막대한 자원 및 재산의 손실을 가져왔다. 금속은 우수한 기계적 성질을 가진 재료이지만, 환경조건에 따라 부식이라고 하는 커다란 결함을 가지고 있어서 이들을 보호하기 위한 부식 방지 기술 개발은 늘 매우 중요한 과제로 대두되어 왔다.

현재, 수중의 항만이나 해양 구조물에 가장 많이 사용되고 있는 강재를 부식 방지하는 방법으로는 음극방식법이 주로 사용되고 있다. 이 음극방식법에는 피방식체가 일정 전위로 음극분극이 되도록 외부전원을 인가하거나 비전위의 금속을 희생양극으로 연결하여 방식하는 방법 등이 있다. 한편 해수 중에서 이와 같은 원리로 음극방식을 적용할 경우에는 피방식체인 강재표면에 칼슘 또는 마그네슘 화합물 등과 같은 생성물들이 부분적으로 부착하게 되는데, 이것을 석회질 피막(calcareous deposits)이라고 한다.

이 석회질 피막의 생성원리를 간략히 설명하면 다음과 같다.

즉, 해수 중 용존된 산소의 음극환원은 국부적인 알카리 표면 조건을 형성시키고 이것은 아래 식과 같이  $Mg(OH)_2$ 와  $CaCO_3$ 를 발생시킨다 ;





이 석회질 피막은 음극방식을 할 경우에 부식속도를 지연시키는 것은 물론 산소 확산을 방지하는 물리적 장벽을 형성하고 부식률을 감소시키는 것으로 알려져 있다<sup>[1]</sup>. 지구상의 자연환경 중 가장 가혹한 부식 분위기인 해수환경 하에서 부식속도를 감소할 수 있는 차폐막이 형성될 수 있다는 것은 괄목할만하다. 또한, 이것은 천연해수가 있는 자연환경을 훼손하지 않고 형성된다는 것에서 경제성 및 환경 친화적인 특성을 갖는다고 할 수 있다.

즉 이것은 음극 방식 원리가 응용된 전착 프로세스(electro deposition process)에 의해 천연 해수 중 코팅피막으로 형성시도 한다고 하는 것은 그 처리기능은 물론 자원-에너지-환경이라고 하는 관점에서는 매우 중요한 의미를 갖는다고 사료된다.

그동안 M. H. Lee 등은 이와 같은 관점에 착안해서 해수를 이용하여 음극기관표면에  $\text{CaCO}_3$  및  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  등의 무기석회질 형태의 전착물 석출코팅하는 시도를 행해 온 바 있다<sup>[2]</sup>. 그러나 이들 코팅막들은 대체적으로 양호한 것으로 보이는 하나 코팅막으로서의 한계가 있는 것이 사실이다.

즉, 이들에 대한 가장 큰 문제점은 바로 밀착력과 내식성 그리고 코팅시간이다. 석회질 피막은 세라믹과 같은 화합물로서 소지금속인 금속과는 오로지 반데르발스힘(Van der Waals force)으로만 결합되어 있으며 따라서 그 밀착력이 매우 취약하여 외부로부터 작은 응력에도 쉽게 박리된다. 또한 단시간(하루미만)의 코팅으로는 우수한 내식성을 갖는 피막으로 성장하지 못하는 점도 있기 때문에 소지금속을 외부환경으로부터 온전히 차단할 수 있는 막으로 형성하기 위해서는 상당히 장시간의 코팅프로세스 시간이 요구되기도 한다. 즉, 이것이 코팅피막으로서 실질적인 기능을 수행하도록 하기 위해서는 막의 균일한 분포, 소지금속과의 결합력, 내식성 및 형성시간의 단축 등이 주요한 과제라고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 이들 석회질 피막이 갖는 장점을 극대화 하고 단점을 보완하고자 천연 해수 중 여러 가지 전착조건에서 코팅막을 제작함으로써 우수한 밀착력 및 내구성, 내식성을 갖는 피막의 제작조건을 찾고자 하였다. 또한 제작된 막의 조성성분, 결정구조 및 물포로지(morphology)를 분석 평가하였고 전류밀도변화 및 자연전위거동의 관찰을 통하여 전착조건과 내식특성과의 관계를 규명해 보았다. 그리고 이상의 분석 및 평가 연구를 통하여 균일하고 치밀한 환경친화적인 전착 코팅막 개발에 대한 기초적인 설계지침을 제공하고자 하였으며, 그 실용적인 응용범위를 확대하고자 하였다.

## 1.2 연구 내용

본 연구에서는 앞서 언급한 석회질 피막의 단점을 보완하고자 천연해수 중 여러 가지 조건에서 전착물을 제작함으로써 코팅막으로서의 장점을 극대화 하고자 하였다.

해수 중 형성하는 전착 코팅막의 밀착성, 경제성, 내식성 향상에 관한 연구는 다음과 같은 내용으로 진행하였다.

### - 각종 희생양극에 의한 전착 코팅막의 제작과 특성 분석

음극방식을 위한 양극의 종류에 따른 전착물의 형성은 화학적 자유 에너지에 따라 생성물인 전착물의 안정화에 영향을 주게 된다. 이에 본 실험연구에서는 다양한 양극의 상태가 소지기판에 형성되는 전착 코팅 화합물에 미치는 영향을 검토하였다.

### - 해수 중 전류량의 세기에 따른 전착막의 생성

선별된 양극을 이용하여 전류량이 전착막에 미치는 영향 및 특성을 분석하여, 최적 전류조건을 찾고자 하였다.

### - 해수 중 강제 주입한 기체에 따른 전착막의 제작

전착 화합물은 주어진 환경의 변화에 따라 그 반응과정은 영향을 받아 생성물인 전착막의 구조-특성은 변화된다. 여기서는 해수 환경에 기체를 음극 반응이 일어나는 전극의 환경에 용해시킨 아래 형성되는 전착막의 특성을 관찰하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 화학평형

화학 열역학은 반응물과 생성물의 자발적 변화, 평형에서의 반응 혼합물의 조성 및 열역학 조건변화들을 예측하는 데 이용된다. 일반적으로 주어진 조건에서 평형이 어떤 반응물 또는 생성물을 선호하는가에 대한 정보는 반응결과의 판단에 좋은 척도가 될 수 있다.

#### 2.1.1 Gibbs의 자유 에너지

##### (1) 열역학적 배경

일정한 온도와 압력에서 자발적 변화에 대한 열역학 기준은  $\Delta G < 0$ 이다. 일정한 온도와 압력에서 반응 혼합물은 Gibbs 에너지가 최소가 될 때까지 조성을 조절한다는 것이다.



위와 같은 일반적인 화학식의 Gibbs 에너지 변화는 다음과 같다.

$$\Delta G = (\mu_C \times c \Delta n + \mu_D \times d \Delta n) - (\mu_A \times a \Delta n + \mu_B \times b \Delta n) \dots\dots\dots(2-2)$$

여기서  $\mu_j$ 는 반응 혼합물 중 성분의 화학적 퍼텐셜을 나타낸다.

양변을  $\Delta n$ 으로 나누면, 반응 Gibbs 에너지를 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\Delta_r G = \Delta G / \Delta n = (a\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) \dots\dots\dots(2-3)$$

혼합물 중 반응물 A와 B의 농도가 높으면  $\mu_A$ 와  $\mu_B$ 가 높아져서  $\Delta_rG < 0$ 이 되고, 반대로 혼합물 중 생성물 C와 D의 농도가 높으면  $\mu_C$ 와  $\mu_D$ 가 높아져서  $\Delta_rG > 0$ 가 된다.

$\Delta_rG < 0$ 이 되는 조성에서는 생성물이 많이 생기는 쪽으로 반응이 진행되나,  $\Delta_rG > 0$ 이 되면, 역반응이 자발적이 되어 생성물이 분해하여 반응물로 변하게 된다.  $\Delta_rG = 0$ 인 조건에서는 생성물이나 반응물 생성을 위한 반응이 진행되지 않게 된다. 이것을 반응이 평형 상태에 있다고 한다.

## (2) 평형에서의 반응

반응이 평형에 도달하면,  $\Delta_rG = 0$ 이 되고 반응이 어떤 방향으로도 자발적으로 진행되지 않게 되어 조성이 더 이상 변하지 않는다. 평형에서의 반응계수는 반응의 평형상수 (equilibrium constant) K라고 불리는 특정 값을 갖게 된다.

$$K = \frac{[a_C^c \times a_D^d]}{[a_A^a \times a_B^b]} \dots \dots \dots (2-4)$$

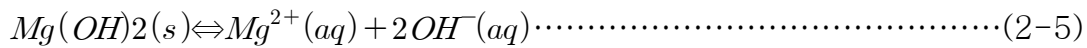


## 2.1.2 용해도 평형

고체는 용매에 녹을 때 용액과 고체 용질이 평형을 이룰 때까지 녹는다. 이 단계에서 용액은 포화(saturation)되었다고 하며, 이때 용질의 몰농도를 고체의 몰 용해도(molar solubility)라고 한다. 두 개의 상(고체와 용액)이 동적 평형에 있다는 것은 포화용액의 조성을 논할 때 평형 개념을 사용할 수 있음을 뜻한다. 전해질 수용액의 성질은 일반적으로 평형상수를 이용하여 취급된다.

물에서 매우 적은 양만 녹는 것을 난용성(sparingly soluble) 화합물이라고 하는데, 이 난용성 화합물은 용해도 상수로서 일반적 경향과 특성을 파악할 수 있다.

수용액에서 난용성 화합물인  $Mg(OH)_2$ (수산화마그네슘)과 이 화합물의 이온들 사이의 평형은 다음과 같다.



$$K_s = a_{Mg^{2+}} a_{OH^-}^2 \dots\dots\dots(2-6)$$

이 이온 평형에 대한 평형상수  $K_s$ 는, 고체의 활동도가 1이어서 평형 식에 고체가 포함되지 않으므로 용해도 상수(solubility constant)라고 한다. 일반적으로 매우 많이 희석된 용액의 경우에는 성분 J의 활동도  $a_J$ 를 몰농도의 값으로 대체할 수 있다.

$Mg(OH)_2$ 의 용해도 상수의 실험값은 298.15K에서  $K_s = 1.1 \times 10^{-11}$  이므로, 용해도 상수를 난용성 물질의 몰 용해도(molar solubility) S로 해석할 수 있다. 앞서 소개한 평형 식의 화학량론에 따라 용액에서  $Mg^{2+}$  이온의 몰 농도는 용액에 용해된  $Mg(OH)_2$ 의 농도와 같으므로,  $S = [Mg^{2+}]$ 이다. 마찬가지로  $OH^-$  이온의 몰 농도는  $Mg(OH)_2$  화학식 단위의 두 배이므로,  $S = 1/2 [OH^-]$ 이다. 따라서 다음과 같이 활동도를 몰농도로 치환하는 것이 허용된다면

$$K_s \approx S \times (2S)^2 = 4S^3 \dots\dots\dots(2-7)$$

이며, 몰농도 S는 다음과 같이 된다.

$$S \approx \left(\frac{1}{4} K_s\right)^{1/3} \dots\dots\dots(2-8)$$

이 식은 이온-이온 상호작용이 무시되었으므로 단지 근사적인 식이 될 수 밖에 없다. 그러나, 고체가 난용성일 경우에는 이온의 농도가 낮아 부정확성은 크지 않다. 따라서 용해도 상수  $K_s = 1.1 \times 10^{-11}$ 를 대입하면,  $S \approx 4.21 \times 10^{-5}$ 가 되고 몰 용해도는  $4.21 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 이 된다.

## 2.2 금속 전극의 용액 중 전기화학반응

### 2.2.1 금속 계면에서의 전자의 교환

#### (1) 금속내의 전자의 상태

전극으로 많이 사용되는 금속을 전자 에너지 혹은 전위의 기준으로 관찰해 보면 금속의 전자 상태는 일반적으로 Fig. 2.1과 같이 생각할 수 있다. 즉, 극히 좁은 간격으로 상하 방향으로 조밀하게 배열된 전자 에너지 준위가 있고, 아래로부터 일정한 에너지 값의 준위까지는 전자가 채워져 있지만 그보다 위의 준위는 비어 있는 상태이다. 이 경계선에 해당하는 준위가 가장 불안정한 전자가 채워져 있는 준위로서 페르미 준위(Fermi level)라고 하며, 에너지에 주목했을 때는 기호  $\epsilon_F$ , 전위에 주목했을 때는 기호  $E_F$ 로 나타낸다.

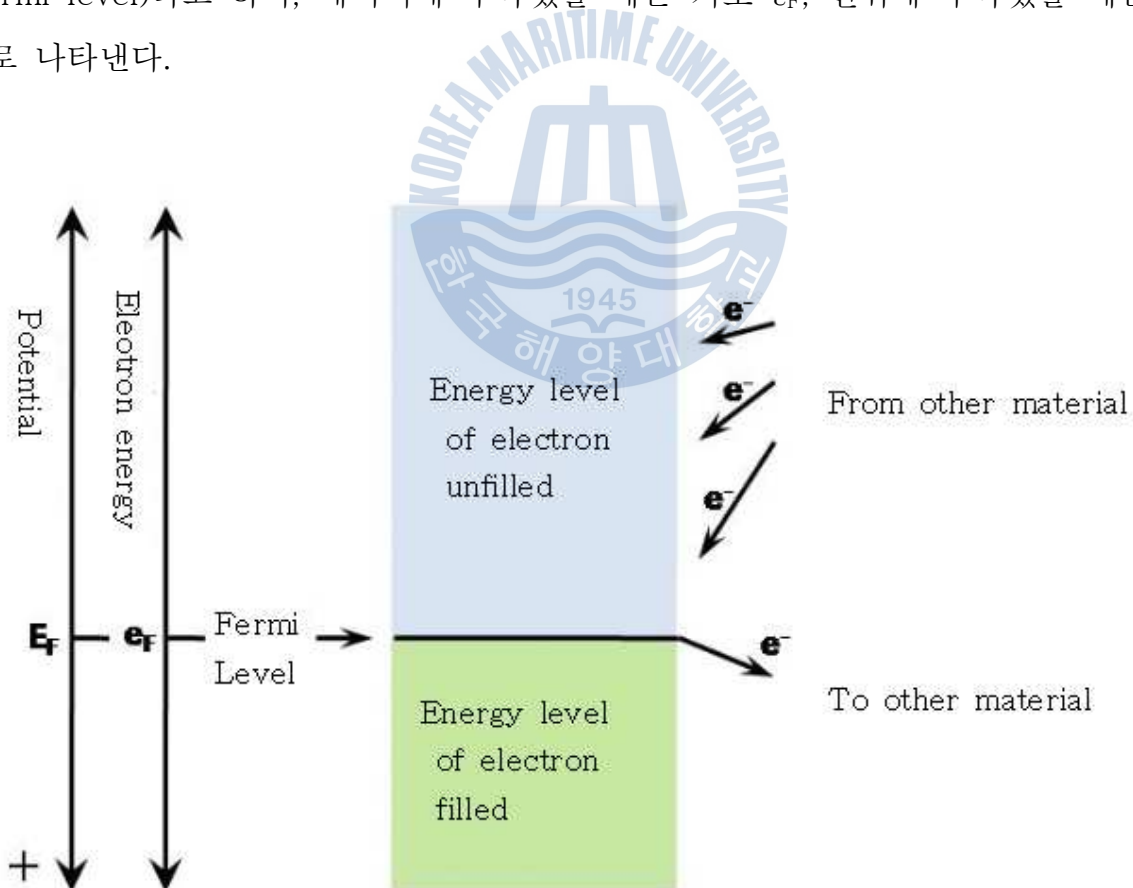


Fig. 2.1 A state of electron energy in metal

금속이 다른 물질로부터 전자를 받아들일 때, 그 전자가  $\epsilon_F(E_F)$ 보다 위에 있는 준위라면 언제라도 바로 들어갈 수 있다. 한편, 다른 물질로 옮길 수 있는 것은  $\epsilon_F(E_F)$  근처의 전자만이 가능하며, 그보다 아래에 있는 전자는 움직일 수 없다. 여기서  $\epsilon_F(E_F)$  라는 에너지는 진공상태에서 금속에 빛을 쬐일 경우 광자에너지가 일정 값보다 큰 경우에만 전자가 튀어 나올 수 있는 크기이며, 이 값이 바로 광전효과에서 말하는 일함수이다.

## (2) 전해액에 존재하는 물질의 에너지 상태

분자에 대해 양자화학적으로 계산을 하면 각각의 분자에는 몇 개의 전자 에너지 준위가 있다는 것을 알고 있다. 대부분의 분자들은 에너지가 낮은 쪽으로부터 하나의 에너지 준위 당 전자가 두 개씩 들어가게 되며, 가장 높은 에너지 준위는 비어 있다. 두 종류의 분자에 대한 전자 에너지 상태를 Fig. 2.2에 나타냈다. 에너지 준위는 각각 한 개의 선으로 그려져 있지만, 실제로는 상하로 확장된 형태를 가질 수 있다. Fig. 2.2는 아주 단순한 모델이지만, 전해액 안의 분자/이온 뿐만 아니라 전극에서 석출되는 금속 등에도 적용될 수 있는 모델이다.

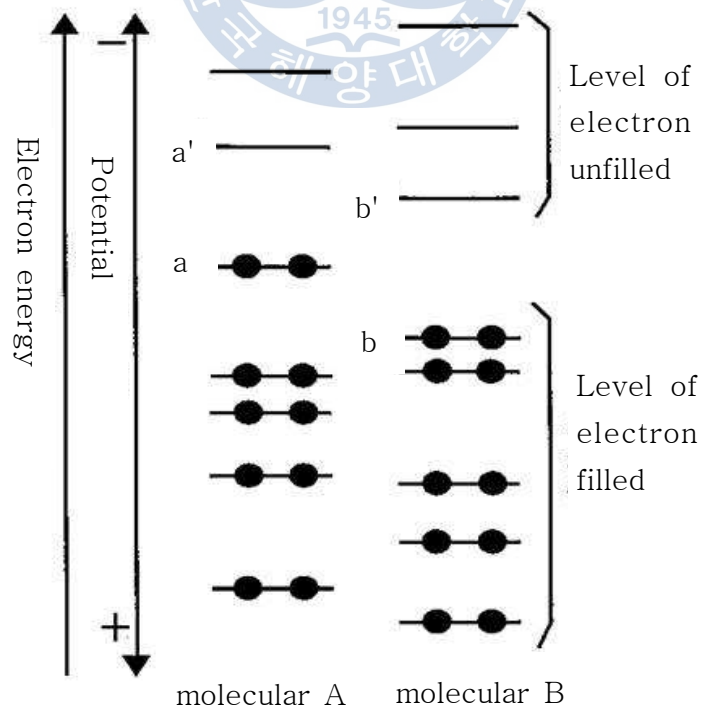


Fig. 2.2 A state of electron energy in molecular (●=electron)

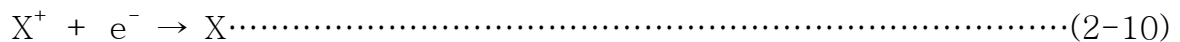


분자가 산화될 때는 Fig. 2.2의 a나 b의 에너지 준위로부터 전자가 전극으로 이동되고, 환원될 때는 a'나 b'의 준위로 전자를 받아들인다. 이러한 준위가 세로축의 어디에 위치하느냐에 따라 물질의 산화/환원 반응의 용이성이 정해진다. 추가하여 a, b, a', b' 이외의 에너지 준위는 일차적인 전기화학 반응에서 전자의 교환에 관여하지 않는다고 생각해도 좋다.

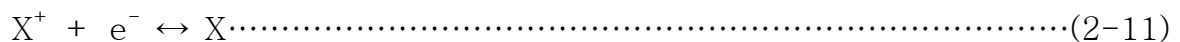
한편, 분자 X를 전해액에 녹인 후, 기준전극에 대해서 작동전극의 전위를 바꿀 때 모델을 단순히 하기 위하여 전자 에너지 준위로서는 Fig. 2.3의 a와 a'에 대응하는 x와 x'만을 고려하기로 하고 에너지 준위 당 전자를 한 개만 있다고 가정하기로 한다. 계면의 전위는 거의 분자 크기의 간격에서 갑자기 바뀐다고 할 경우에 처음 전위가 E<sub>1</sub>이라면 전극과 분자는 전자를 교환하지 않기 때문에 전류도 흐르지 않는다. 그 후 전위를 E<sub>x</sub>에 이르게 하면 준위 x에서 전극으로 전자가 빠져나와 다음과 같은 X의 산화반응이 시작된다.



전위를 충분히 높은 값 E<sub>2</sub>까지 가져 간 후에(이 때 X의 산화는 계속 되고 있다) Fig. 2.3과 같은 조작을 하면 조금 전의 E<sub>x</sub>와 그다지 차가 없는 전위 E<sub>x</sub>'에서, X<sup>+</sup>이 전극으로부터 전자를 받기 시작할 것이다.



이상으로부터 상상할 수 있는 바와같이, E<sub>x</sub>나 E<sub>x</sub>'가 서로 비슷한 E<sub>x</sub>에서 작동전극의 전위를 유지하게 된다면 산화 반응과 환원반응의 속도가 균형 상태를 유지한 평형상태가 된다.



이때의 전위를 표준 전극전위라고 한다.



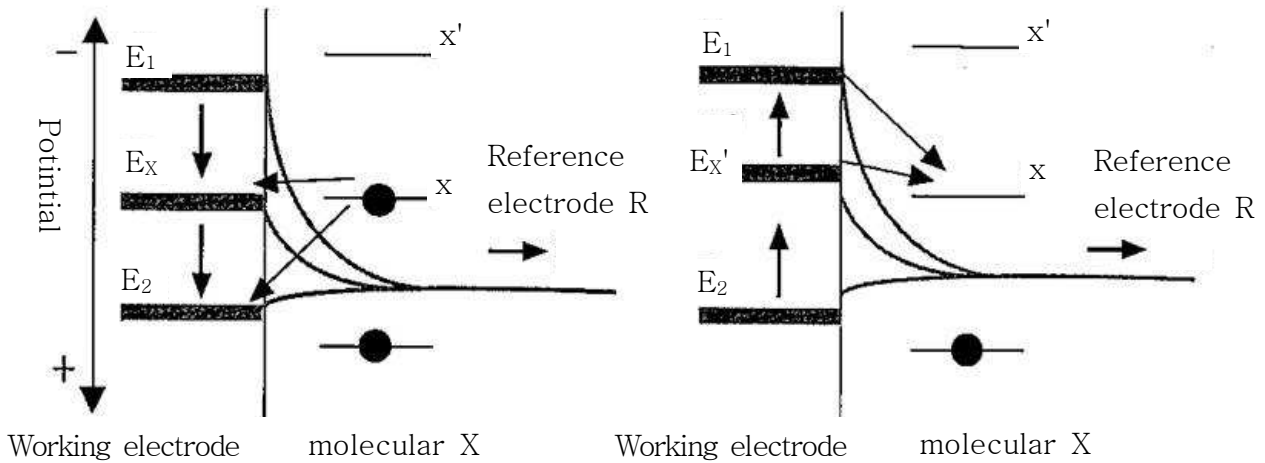
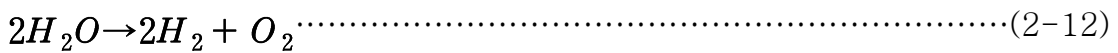


Fig. 2.3 Reduction and Oxidation of molecular X

### 2.2.2 전극 계면에서의 물의 전기 분해

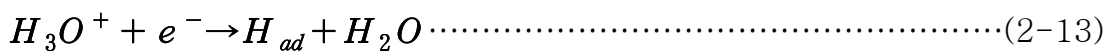
#### (1) 수소의 발생

물의 전기 분해로 나오는 현상의 반응식은 다음식과 같이 단순하지만, 원자·분자 수준으로 보면 너무나 복잡하므로 실제의 모습은 아직 알려지지 않았다.

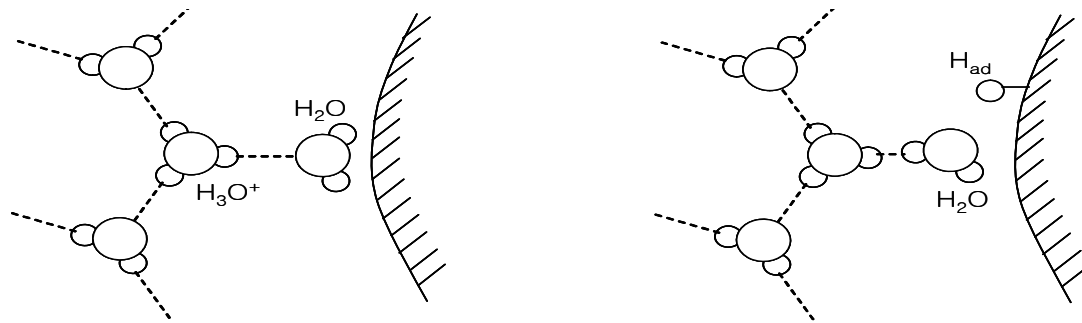


여기서는 중성이나 알칼리성 수용액중의 현상은 너무 복잡하기 때문에, 산성 수용액에 한하여 설명하고자 한다. 그 반응의 개략도는 Fig. 2.4에 나타낸 바와 같다.

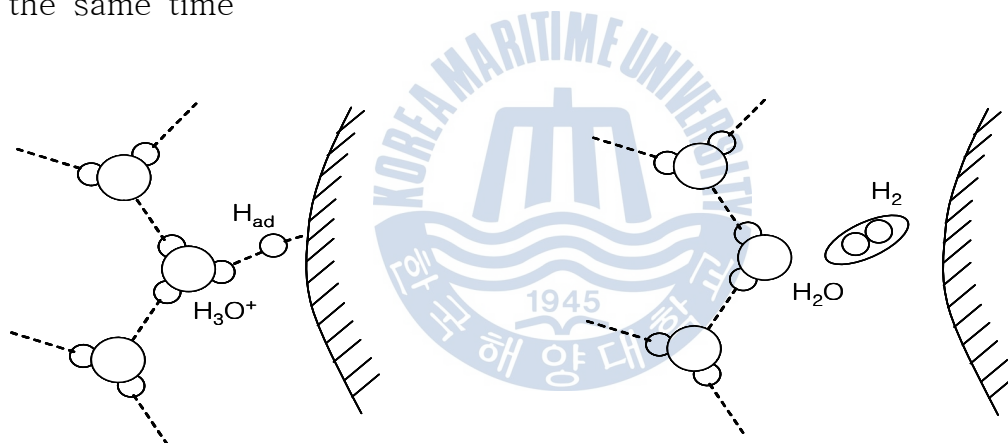
우선, 무엇보다도 전극 표면까지 온 수소이온(보다 실체에 가까운 것은 oxonium ion,  $H_3O^+$ )이 전자를 받아서, 흡착 수소원자  $H_{ad}$ ( $ad=absorbed\ state$ )가 되지 않으면 안된다.



(a) Formation of adsorption atom of hydrogen ( $H_{ad}$ ) by an electron reduction reaction



(b) Formation of  $H_2$  by the second reduction reaction of next electron at the same time



(b')  $H_2$  by bonding of two  $H_{ad}$



Fig. 2.4 Sequence of reaction for hydrogen formation

이  $H_{ad}$ 가 두 개 결합하여 수소 분자  $H_2$ 가 되는 것이지만, 그 경로는 적어도 두 종류 있다고 한다. 하나는 다른  $H_3O^+$ 이 전자 하나를 받아들임으로서 환원이 됨과 동시에 먼저 와 있던  $H_{ad}$ 와 합쳐지는 경로(b)이고, 또 하나는 완성된 두 개의  $H_{ad}$ 가 전극 표면에서 서로 부딪쳐 합쳐지는 경로(b')이다. 어느 쪽의 경로가 될지는 전극의 재료에 따라 바뀌며, 온도나 전해액의 조성도 반응의 진행방향에 영향을 준다.  $H_{ad}$ 는 Fig. 2.4에서 매끈매끈한 표면 위에 있는 것처럼 그려져 있지만, 실제로는 표면의 원자 한 개와 결합하고 있으며 이 결합 상태의 조건에 따라 설명할 수 있는 방법이 달라진다. 그 구체적인 예로서는 다음의 두 가지 현상을 생각해 볼 수 있다.

#### - 전극 재료에 따른 반응속도의 차이

금속 M과 수소원자 H의 결합의 강도에 따라 수소가 발생 정도가 달라진다고 예상할 수 있다. 즉, M-H결합이 너무 약하면  $H_{ad}$ 가 형성되기 힘들기 때문에 최초의 반응 ( $H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{ad} + H_2O$ )이 시작되지 않는다. 반면 결합이 너무 강하면 경로(b)에서는  $H_{ad}$ 가 표면으로부터 떨어지기 어렵고, 경로(b')에서는  $H_{ad}$ 가 표면에서 확산되기 어렵기 때문에 수소 분자( $H_2$ )가 생성되기는 어려울 것이다.

수소 발생이 일어나기 용이한 정도는 교환 전류밀도  $i_0$ 의 크기를 기준으로 하여 판단할 수 있다. 실제로 MH의 생성 Gibbs 자유에너지  $\Delta G_f^0$ 의 상대적인 값을 가로축, 교환 전류 밀도의 대수를 세로축으로 하여 그래프를 그려 보면, Fig. 2.5와 같이 M-H결합의 강도가 적절한 값의 금속 전극에서 반응속도가 최대가 되는 것을 알 수 있다. 또한 전류 밀도의 값이 전극의 종류에 따라 6 자릿수나 달라진다는 사실에 주목해 볼 필요가 있다.

#### - $H_2O$ 와 $D_2O$ 의 차이

천연 수소에는 0.015%의 중수소 원자 D가 포함되어 있다. 물을 전기 분해에 의해 환원시키면,  $D^+$ 보다  $H^+$ 쪽이 환원되기 쉽기 때문에 수용액 쪽에서는 중수소의 비율이 높아진다. 이것을 전해 분리(electro-separation)라고 하며, 그 정도를 전해 분리율(separation factor) S로 나타낸다.

$$S = (\text{발생기체 안의 } H/D\text{비}) / (\text{용액 안의 } H/D\text{비})$$

S의 측정값은 대략 3에서 8 ~ 9의 범위에 걸쳐있으며 전극의 재료에 따라 차이가 난다. 이러한 차이는 금속의 종류에 따라 Fig. 2.4의 (b) 혹은 (b')가 될지가 정해지기 때문에 예견된다. 만약 실제로 그렇다면, 전해 분리율 S는 활성화 상태의 마이크로적인 구조를 반영하는 값이라고 할 수 있겠다. 다만 아직까지는 그에 대한 결정적인 연구결과가 보고되고 있지 않다.

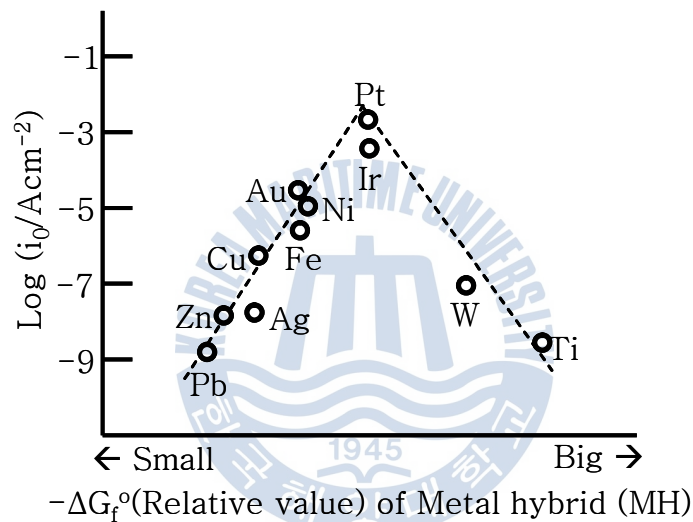


Fig. 2.5 Exchange current densities of hydrogen generation according to metal electrode

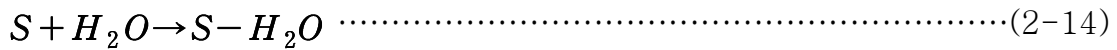
## (2) 산소의 발생

산소 발생은 수소 발생보다 훨씬 복잡한 반응이므로 아직도 논쟁의 여지가 많이 남아 있다. 즉, 발생하는 산소 한 분자 당 4개의 전자가 움직여서 ‘흡착’ → ‘OH결합의 해리’ → ‘O원자의 표면 확산’ → ‘O원자 2개의 합체’ → ‘O<sub>2</sub>이탈’이라고 하는 여러 단위 과정을 거친다. 이러한 단위 과정들은 위에 제시된 것 이외에도 무수히 많이 있을 수 있고, 중간 상태라고 생각되는 화학구조도 방대한 수에 달한다. 또 단위 과정 중 속도 결정단계에서 어떤 것이 가장 느리게 되는 지는 같은 전극과 전해액을 사용했을

경우에도 온도나 전류 밀도에 따라 달라지는 것으로 보고되고 있다. 그렇기 때문에 반응의 구조로만 분류를 한다 해도 약 10종류가 제안되고 있으며, 구체적으로 검토하여 보면 수십 종의 반응이 내재되어 있다.

가장 단순한 계로서 산성 수용액 안의 백금(Pt)전극에서 발생하는 산소는 다음과 같은 단위 과정이 연결된 형태로 진행된다고 생각되고 있다(S(전해분리율)는 백금(Pt)표면의 활성점을 나타낸다. 어떤 장소의 백금(Pt)원자가 활성점이 되는가 하는 주제만으로도 여러 가지 설이 있다.

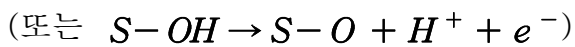
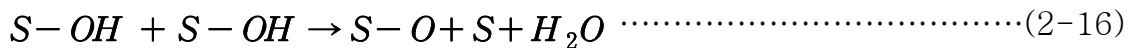
H<sub>2</sub>O분자의 흡착



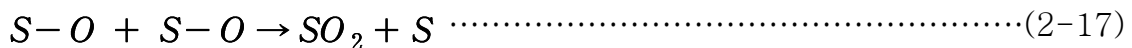
단일전자에 의한 산화 : 흡착 OH의 생성



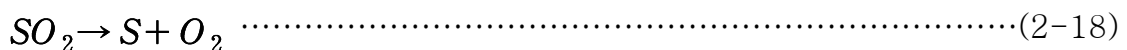
흡착 O원자의 생성 :



흡착 O원자의 표면 확산과 결합 :

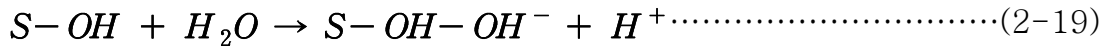


O<sub>2</sub>분자의 이탈 :



이 중에서 두 번째 단위 과정인 ‘흡착 OH의 생성과정’이 속도결정단계(Rate determining step)이다.

같은 산성 수용액 중에서도 전극을 백금(Pt)에서 로듐(Rh)으로 바꾸면, 과전압이 낮은 곳에서는 위의 반응에는 없는 다음과 같은 단위반응



에 의해 반응속도가 결정된다고 설명하는 연구자도 있다. 또한 전극을 이리듐(Ir)으로 하면 다음과 같은 다른 단위 과정



이 속도결정단계라고 생각하는 연구자도 있다. 그리고 중성이나 알칼리성 수용액의 조건에서의 반응 또는 산화물이나 금속 착체를 전극으로 한 반응 등에 있어서는 그 설명이 한층 더 복잡해진다.

### 2.2.3 금속의 전기화학적 부식 반응

녹(rust)은 금속이 부식하는 것이고, 부식은 결정격자의 금속이온이 수용액 중에 수화이온으로 이동하는 것에 의해 발생한다. 예를 들면, 전해질용액에 2개의 전도체 금속(전극)을 연결하여 침지시키면 하나의 전극에는 화학적인 산화반응이 일어나고, 다른 전극에는 환원반응이 일어난다. 산화반응이 일어나는 전극을 양극(anode), 환원반응이 일어나는 전극을 음극(cathode)이라고 하며 전기화학적으로 구별한다. 금속의 부식은 양극에서 발생한다. 즉, 양극반응에서 발생한 금속의 부식생성물이 녹(rust)이 된다.

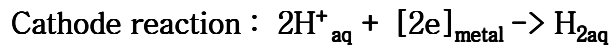
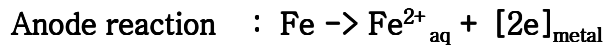
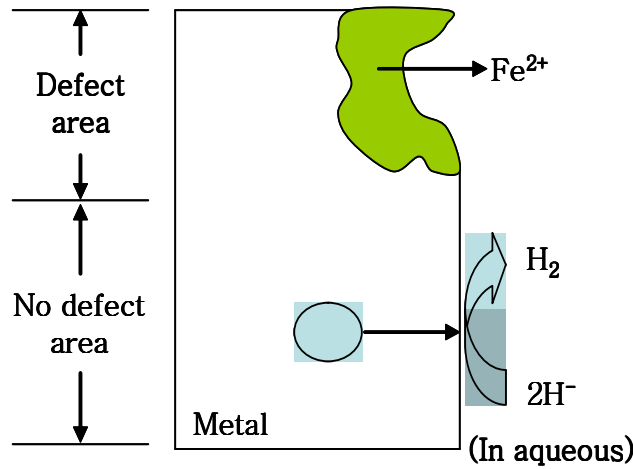
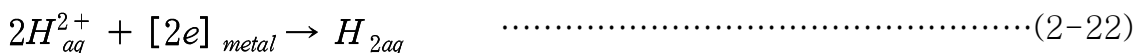
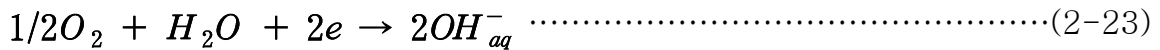


Fig. 2.6 Electrochemical reaction of corrosion

1개의 금속을 전해질 용액에 침적한다고 해도 부식은 동일하게 일어난다. 일반적으로 금속의 표면에는 많은 불순물이나 결함이 존재하고 있다. 이 불순물이나 격자결함의 부분(불균질부)과 이 이외의 부분(균질부)과의 사이에 양극/음극의 국부전지가 형성된다. 금속표면이 건조하게 있을 때에는 국부전류가 흐르지 않고 부식도 일어나지 않지만, 표면이 젖어서 양극/음극 사이에 전류가 흐르는 조건이 만족된다면, 이에 동반하는 화학반응에 의해 금속은 부식한다. 예를 들면 염산이나 황산과 같은 산성의 수용액에 철(Fe)을 침적시키면, Fig. 2.5와 같이 철은 수소가스를 발생시키고  $Fe^{2+}$  이온으로써 용출해서 결국 손실된다. 이 현상은 다음과 같은 두 가지 반응으로써 나타난다.



금속내에 전자를 잔류시키는 반응(2-21)이 양극반응(산화반응), 전자를 소비하는 반응식(2-22)가 음극반응(환원반응)이다. 음극반응으로써는  $H^+$  이온의 환원 이외에  $O_2$ 의 환원반응(2-23)이 있다.



또한, 그 외의 산화체가 존재하는 경우에는 이들의 환원반응이 일어난다. 양극반응에 의해 용출한  $Fe^{2+}$ 는 용액의 pH에 따라 적정량으로 수화이온  $Fe^{2+}_{aq}$ 로써 안정화해서  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe_2O_3$ 등의 녹(rust)으로 변화한다.

#### 2.2.4 분극 (polarization)

전기화학적 반응속도는 여러 가지 물리적, 화학적 인자에 의해 제한을 받는다. 따라서 전기화학적 반응은 이러한 주위 인자에 의해 분극(polarization)된다고 설명할 수 있다. 일반적으로 분극에 대한 정의는 “전류가 흐르지 않는 평형 상태에 있을 때의 전위와 전류가 흐를 때의 전위 사이의 차이, 즉  $E_i - E_0$ ”라고 한다.

##### (1) 분극전지(polarized cell)

황산아연( $ZnSO_4$ ) 용액 속에 아연이 침적되어 있고 황산구리( $CuSO_4$ ) 용액 속에 구리가 침적되어 있는 전지를 나타내면 Fig. 2.7과 같다.

가변 저항 R, 전압계 V, 전류계 A가 양쪽 전극에 연결되어 있다, 전류가 흐르지 않을 때 구리전극과 아연전극 사이의 전위차는 1.1V이다. 만일 외부 저항을 통해서 전류를 약간 흘려주게 되면 전위차는 1.1V보다 작아지게 된다. 이것은 두 전극이 분극되기 때문이다. 전류가 증가하면 전위차는 계속 감소한다. 두 전극을 완전히 단락시키면(외부 저항이 굉장히 적어진다) 전류는 최대로 흐르게 되고 두 전극의 전위차는 거의 0에 가까워진다. 다니엘전지(Daniell cell)의 전압에 미치는 전류의 영향은 Fig. 2.8에



나타낸 바와 같이 전류 I에 대해서 구리 및 아연 전극의 전위를 각각 도시함으로써 알 수 있다.

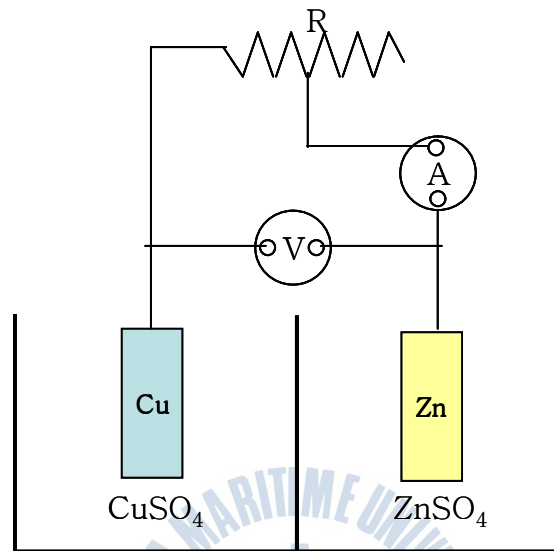


Fig. 2.7 An example of polarized cell

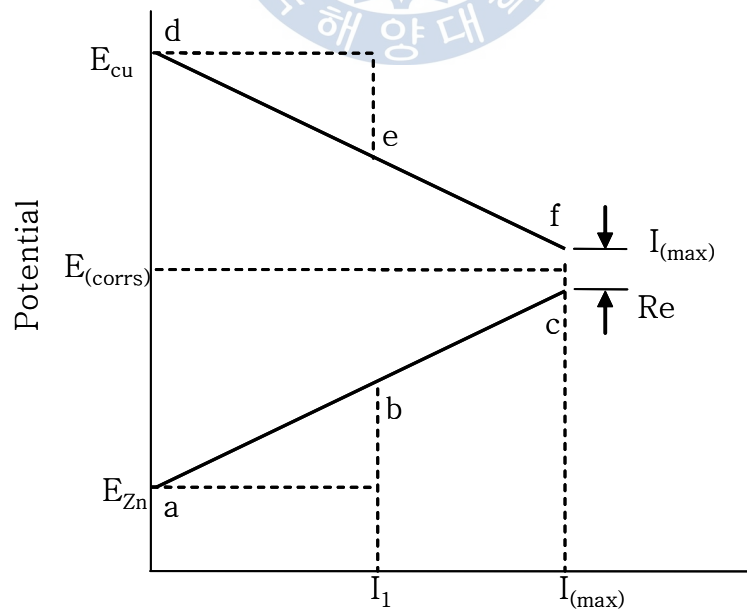


Fig. 2.8 Polarizing diagram of Copper-Zinc

개방회로전위(open-circuit potential; no current through the cell)는  $E_{zn}$ 과  $E_{cu}$ 로 표시되었다. 아연전극은 곡선 abc를 따라 분극되고 구리전극은 곡선 def를 따라 분극 된다. 전류계를 통한 전류가  $I_1$ 일 때, 아연분극은 b에서의 아연의 실제전위와 개방회로전위  $E_{zn}$ (또는 a)사이의 차이이다. 동일한 방법으로 구리의 분극은 e-d이다. 분극된 전위차(b-e)는 전류  $I_1$ 에 외부 금속 저항  $R_m$ 과 내부 전해액 저항  $R_e$ 를 합한 전체 저항을 곱한 것과 같다. 즉,  $I_1(R_e + R_m)$ 과 같다. 단락회로에서는 전류가 최대로 흐르게 되고  $I_{max} \cdot R_m$ 은 무시될 수 있으며 따라서 두 전극 사이의 전위차는 최소가 되며, 이 때의 값은  $I_{max} \cdot R_e$ 이다.

아연 또는 구리의 분극을 감소시킴으로써, 즉 abc 또는 def의 기울기를 감소시켜 더 큰 값에서 두 곡선이 만나게 함으로써 아연의 부식속도는 증가될 수 있다. 동일한 방법으로, 분극을 증가시키는 어떤 인자는 전지의 전류를 감소시킬 것이고 따라서 아연의 부식속도를 줄일 것이다. 양극과 음극이 전도도가 좋은 전해액 속에서 아주 가까이 접촉되어 있을 경우에는 두 분극곡선이 대단히 가까이 접근될 수 있지만 실제로 두 분극곡선이 만날 수는 없으며 어느 정도의 전위차가 항상 존재하게 된다.

금속의 부식을 설명하여 주는 전해전지는 앞에 설명한 단락회로전지와 유사하다. 부식되는 금속의 측정된 전위는 분극된 양극과 음극의 혼합전위로서 부식전위,  $E_{corr}$ 이라 한다. 그리고  $I_{max}$ 은 부식전류  $I_{corr}$ 이라 한다. Faraday의 법칙에 따라서 금속의 부식속도는 부식전류,  $I_{corr}$ 에 비례하며 단위면적당 부식속도를 전류밀도로 표시할 수 있다. 예를 들면, 아연의 경우에는  $1mdd$ (mg per sq.decimeter per day)의 부식속도가  $0.34\mu A/cm^2$ 이 된다. 또한,  $Fe^{2+}$  이온으로 부식되는 철의 경우에는  $0.4\mu A/cm^2$ 이 된다. 이러한 관계는 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다.

$$1mdd = \frac{1.117 \times Z}{at \cdot wt} \times 10^{-5} A/cm^2 \dots \dots \dots (2-24)$$

(2) 농도분극(concentration polarization)

농도분극은 전해액에서의 확산에 의해서 지배되는 전기화학적 반응으로서 전극 표면과

전해액 내부에서의 농도 차이에 의해서 야기되는 분극이다.

농도분극은 환원속도가 빠른 경우에 발생한다. 여기서 Fig. 2.8을 생각해 보면, 환원속도가 느린 경우에는 전극 표면에 인접한 용액에서의 이온의 분포가 비교적 균일하다. 그러나 환원속도가 빠른 경우에는 전극 표면에 인접한 영역의 수소 이온이 거의 소비되고 없다. 만약에 환원속도가 더욱 증가되면 한계속도(limiting rate)에 도달하게 되는데, 이것은 전극 표면으로 수소 이온이 확산하는 속도에 의해 결정된다. 이 한계속도를 한계확산전류밀도(limiting diffusion current density) $i_L$ 라 하며 어떤 계에서 가능한 최대 환원속도이다. 이 인자를 표현하는 식은 아래와 같다.

$$i_L = D_n F C_B \delta_N \dots\dots\dots(2-25)$$

여기서  $i_L$ 은 한계확산전류밀도,  $D$ 는 반응이온의 확산계수,  $C_B$ 는 용액 내부에서의 반응이온의 농도,  $\delta_N$ 는 Nernst확산 경계층의 두께를 나타낸다.

위의 식에서 한계확산전류밀도는 확산계수, 용액내 반응 이온의 농도, 확산층의 두께 등의 함수임을 알 수 있다. 따라서 이러한 인자들에 영향을 미치는 어떤 변화는 한계확산전류밀도에 영향을 미치게 된다. 확산층의 두께는 전극의 형태 및 교반 등에 의해서 영향을 받는다. 교반이 없을 경우 확산층의 두께는 0.1mm 정도이다. 그러나 교반이 되면 두께가 감소되고, 이에 따라 한계확산전류밀도가 증가한다. 여기서 유의해야 할 것은 확산층을 전기화학적 이중층(두께 10Å)과 혼동해서는 안된다. 한계확산전류밀도는 환원과정에서만 중요하고 금속산화반응에서는 보통 무시된다. 그 이유는 산화를 위한 금속 원자의 공급은 거의 제한을 받지 않기 때문이다.

여기서 많이 드는 예 중에 하나로써 구리를 정련하는 경우를 생각하여 보면, 음극에서는 구리가 침전된다. 따라서 음극 가까이의 용액에서는 용액 내부에 비해 구리 농도가 낮아지게 된다. 한편, 양극에서는 구리가 용해되므로써 용액 내부보다 구리 이온 농도가 높아지게 된다.

전기분해가 일어나지 않을 때(전류가 흐르지 않을 때)에는 양 전극에 대해서 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$E_o = E^o + \frac{0.0592}{2} \log C_o \quad \dots\dots\dots(2-26)$$

여기서  $C_o$ 는 내부용액(bulk solution)의 이온 농도이다.

전기분해가 일어나는 경우(전류가 흐를 때)에는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_i = E^o + \frac{0.0592}{2} \log C_e \quad \dots\dots\dots(2-27)$$

여기서  $C_e$ 는 전기분해가 일어날 때 전극 표면 가까이에서의 이온농도로써 O.H.P(Outer Helmholtz Plane)에서의 이온 농도를 표시한다. 일반적으로 음극에서는  $C_e < C_o$ 이고, 양극에서는  $C_e > C_o$ 이라는 사실은 쉽게 알 수 있다. 여기서  $C_e$ 와  $C_o$ 의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{C_e}{C_o} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad \dots\dots\dots(2-28)$$

농도분극을 구하기 위해서 (2-27)식에서 (2-26)식을 빼고 (2-28)식을 이용하면 아래와 같은 (2-29)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta_c = E_i - E_o = \frac{0.0592}{2} \log \frac{C_e}{C_o} = \frac{0.0592}{2} \log \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad \dots\dots\dots(2-29)$$

이상 위의 관계를 모식도로 나타내면 Fig. 2.9와 같다.

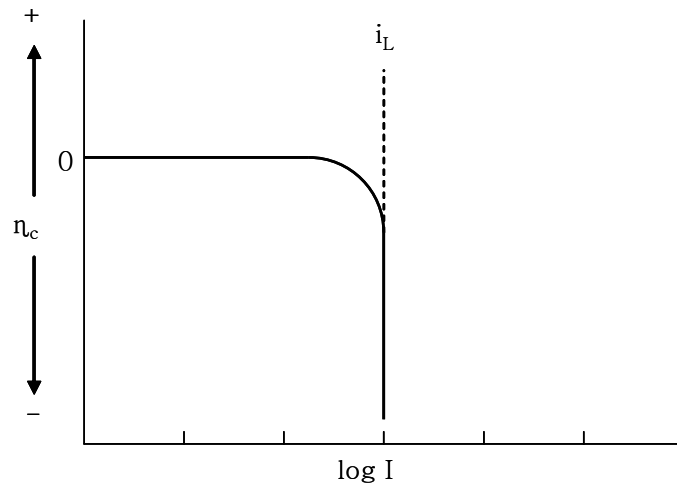


Fig. 2.9 Concentration polarization curve

여기서 알 수 있는 바와 같이, 환원전류밀도가 한계확산전류밀도에 도달하고 나서야 농도분극은 명백해진다. 환원전류는  $i_L$ (한계확산전류밀도)에 점근선적으로 접근한다. 식(2-29)에서, 환원전류가  $i_L$ 와 동일할 때 과전압(또는 분극)은 무한대가 된다. 또한 여기서 용액의 이동속도, 농도, 온도가 증가할수록  $i_L$ 은 증가한다.

### (3) 활성화분극(activation polarization)

활성화분극은 금속-전해액 사이의 반응순서(reaction sequence)에 의해서 지배되는 전기화학적 과정으로서, 반응장애물을 극복하기 위해서 활성화 에너지가 필요한 어떠한 느린 반응 단계에 의해서 야기되는 분극이다. 이것은 산용액 내에서 아연이 수소를 발생하는 반응을 생각해 봄으로써 쉽게 이해될 수 있다. Fig. 2.10은 아연표면에의 수소환원과정의 가능한 단계를 도식적으로 나타낸 것이다. 이러한 도식적 모형은 금속 표면상에서의 어떤 이온의 환원과정에서도 적용이 가능하다. 즉, 먼저 금속 표면으로 이온이 흡착되어야 한다(단계 1). 다음은 전자가 이동해 와서 이온을 환원시켜야 한다(단계 2). 그런 다음 두 개의 수소 원자가 결합하여 수소분자를 형성한다(단계 3). 마지막으로 수소분자가 결합하여 수소 기체를 발생시킨다(단계 4). 수소 이온의 환원속도는 이러한 단계 중 가장 느린 것에 의해 지배된다. 이 느린

단계는 주로 전자의 이동(단계 2)이거나 수소분자의 형성(단계 3)이다. 이러한 수소 이온의 환원에 의해서 야기된 분극을 수소과전압(hydrogen overvoltage)이라고 한다. Fig. 2.10은 수소환원에 대한 매우 간단한 모형으로서 대부분은 이것보다 훨씬 복잡하다.

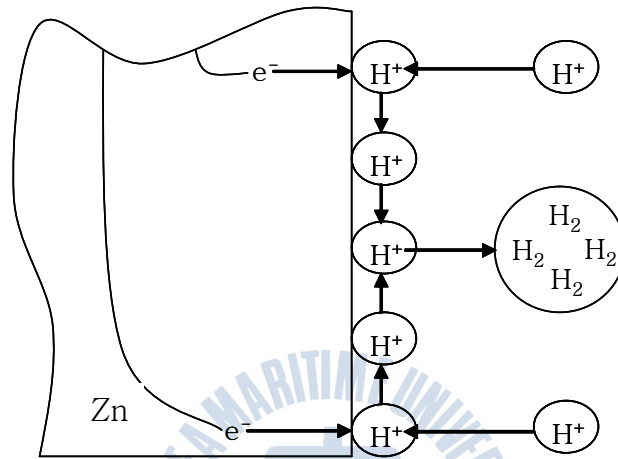
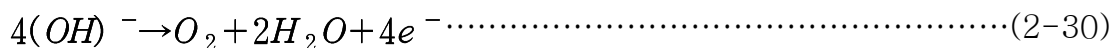


Fig. 2.10 Activation polarization in hydrogen reduction

활성화분극의 또 다른 중요한 예로서는 양극에서  $\text{OH}^-$ 이 전자를 잃고 산소를 발생하는 과정이다.



이것을 산소과전압(oxygen overvoltage)이라고 한다. 과전압은  $\text{Cl}^-$ (염소이온),  $\text{Br}^-$ (브롬이온) 등의 방전(discharge)에서도 발생하지만 어떤 주어진 전류밀도에서 산소( $\text{O}_2$ )나 수소( $\text{H}_2$ )등의 발생에 비해 훨씬 적다. 또한, 활성화분극은 금속 이온의 침전 및 용해의 특징이기도 하다. 그 값은 Ag(은), Cu(동), Zn(아연) 등과 같은 비전이금속(nontransition metal)의 경우에는 적지만 Fe(철), Co(코발트), Ni(니켈), Cr(크롬) 등과 같은 전이금속의 경우에는 더 크다. 반응에 있어서 지배적인 단계가 무엇인지 아직 정확히 보고 되지는 않았으나 아마도 금속 이온이 격자를 떠날 때

수화(hydration)의 느린 속도 및 금속 격자로 들어갈 때 탈수(dehydration)의 느린 속도 등이 지배적인 단계인 것으로 측정되고 있다. 금속과 그 금속의 이온을 포함하고 있는 용액 사이의 평형은 분극곡선의 교차점인  $E_0/i_0$ 에 해당된다(Fig. 2.11참조) 여기서  $E_0$ 는 용액 내에서 금속의 가역평형전위(reversible electrode potential)이고  $i_0$ 는 교환전류밀도이다. 외부 전류가 가해진 후에 금속의 전극전위가 평형값인  $E_0$ 에서부터 어떻게 분극되는가를 살펴보면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

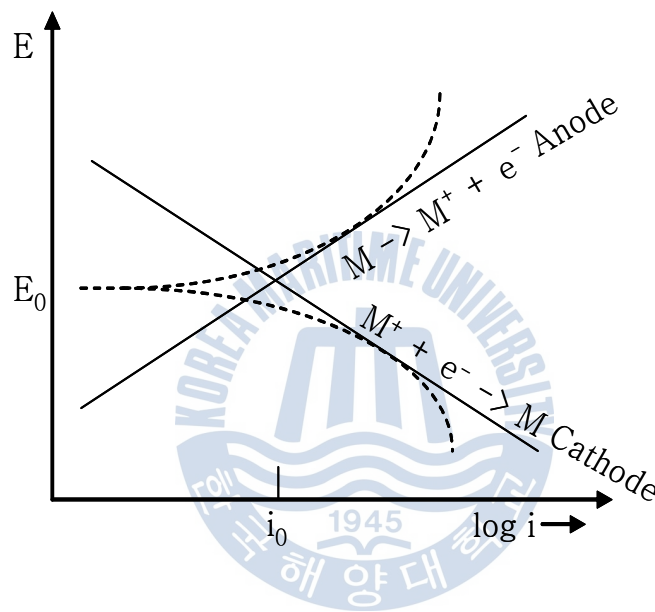


Fig. 2.11 Activation polarization curve

①  $i$  값이 적을 때( $<10i_0$ ), 그래서  $\eta_a$ 가 적을 때에는  $\eta_a$ 와  $i$ 사이에 직선 관계가 있다.

$$\eta_a \approx \pm \beta \frac{RT}{ZF} \frac{i}{i_0} \dots\dots\dots(2-31)$$

여기서  $\eta_a$ 는 활성화분극이고  $i$ 는 측정된 전류밀도이다. 전류밀도를 표시하는 x축을 로그지수로 놓으면 Fig. 2.11에서 보듯이 곡선형태(점선)가 된다.

②  $i > 10i_0$ 이면 잘 알려진 타펠(Tafel)의 식에 따라 로그(log) 관계가 존재한다.

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \dots\dots\dots(2-32)$$

이 식을 타펠(Tafel)의 식이라 하며  $\beta$ 는 기울기 또는 타펠상수라 한다. 이 타펠(Tafel)식은 Fig. 2.11에서 보인 바와 같이 직선으로 나타난다. 이를 타펠선(Tafel line)이라고 한다.

③  $i \gg i_0$ 일 경우 농도분극 또는 저항분극(resistance polarization)에 의해서 또 다시 타펠선에서 벗어나게 된다. 여기서  $\beta$ 와  $i_0$ 는 주어진 환경 및 금속에 대해서 일정한 관계를 나타낸다. 즉,  $i_0$ 가 클수록  $\beta$ 값이 적을수록 과전압은 적어진다.

(4) 저항분극(resistance polarization)

저항분극이란 전극 주위의 전해액 또는 전극 표면상의 산화피막 등을 통해서 발생하는 저항에 의해서 전위가 감소되는 것을 말한다. 산화피막(Al(알루미늄), Ti(티타늄), Cr(크롬), 스테인리스 강 등)에 의한 금속 표면의 부동태도 저항분극의 특수한 경우라고 생각할 수 있다. 저항분극은 다음 식으로 표시된다.

$$\eta_r = IR \dots\dots\dots(2-33)$$

여기서 전해액에 의한 IR Drop을 생각해 보자.

길이 1 cm이고 단면적 S cm<sup>2</sup>인 전해액의 저항 R는  $R = l/Sk$  이다. 여기서 l/S는 i, 즉 전류밀도이므로 IR Drop은  $il/k$ 가 된다.

예를 들어, 해수의 경우  $k = 0.05 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이다. 그래서 전류밀도가  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이라고 하고 전극으로부터 probe(Luggin capillary라고 한다)까지의 거리가 1cm라고 하면 IR Drop은 0.2mV이다. 실제 목적에서 이 값은 무시해도 좋다. 그러나 연수(soft water)에서는  $k = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이어서 IR Drop은 무려 1V/cm가 된다.



(5) 결합분극(combined polarization)

보통 전극에서는 활성화 분극과 농도분극이 결합해서 일어나는 경우가 많다. 반응 속도가 느린 경우에는 활성화분극이 지배를 하고 반응속도가 빠른 경우에는 농도분극이 지배를 한다. 전극의 전체분극은 다음과 같이 활성화 분극과 농도분극을 합한 것이 된다<sup>[12]</sup>.

$$n_T = n_a + n_c \dots\dots\dots(2-34)$$

여기서  $n_T$ 는 결합분극을 의미한다. 앞서 언급하였듯이 양극의 용해반응에서는 농도 분극의 발생이 없다. 따라서 이 경우에는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_{diss} = \beta \log \frac{i}{i_0} \dots\dots\dots(2-35)$$

그러나 수소 발생이나 산소환원 등과 같은 환원과정에서는 환원속도가 한계확산전류 밀도에 접근함에 따라 농도 분극이 중요해진다. 그래서 환원과정에 대한 전체 반응은 식(2-29)와 식(2-32)을 결합함으로써 얻어진다.

$$n_T = -\beta \log \frac{i}{i_0} + \frac{0.0592}{Z} \log \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \dots\dots\dots(2-36)$$

여기서 식(2-36)의 관계를 그래프로 표시하면 Fig. 2.12와 같이 나타낼 수 있다. 식 (2-35)와 식(2-36)은 전기화학적 반응의 기본식으로써 매우 중요한 의미를 갖는다. 즉, 식(2-36)은 어떠한 환원반응에도 적용되며 식(2-35)는 거의 모든 양극용해반응에 적용된다. 또한 식(2-35)에 대한 예외로써는 활성화-부동태거동을 나타내는 금속들이다. 여기서 부동태(passivits)에 대한 설명은 본 논문의 주제를 벗어나므로 생략하기로 한다.

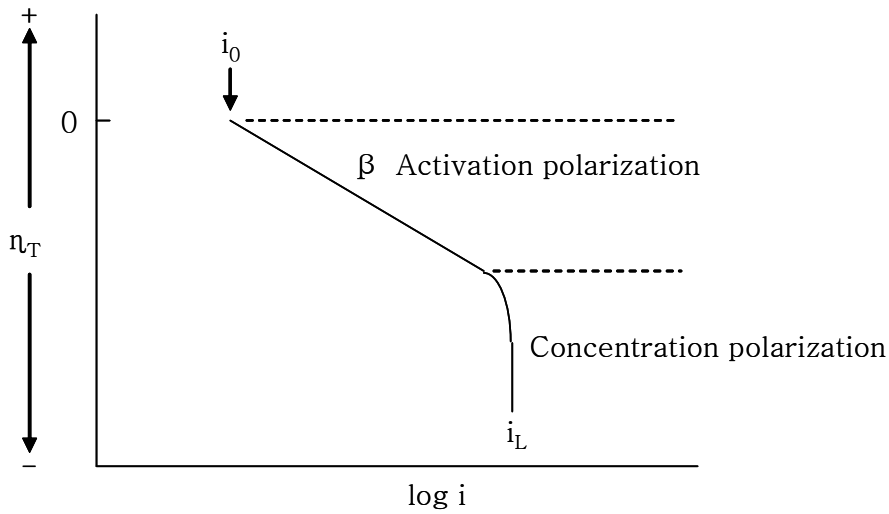
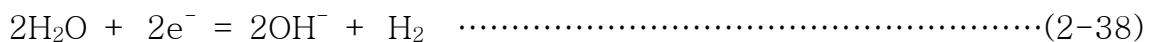
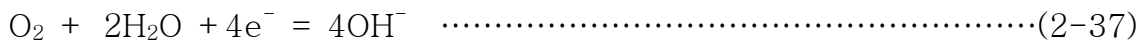


Fig. 2.12 Combined polarization

## 2.3 해수 중 음극전류에 의한 코팅막의 형성 원리 및 영향

### 2.3.1 해수 중 전착 코팅막의 형성원리

해수 중에서 Fig. 2.13에서 나타내는 바와 같이 정류기를 통해 두 금속판에 전류를 흘리게 되면, 음극의 표면에서는 식 (2-37) 및 (2-38)과 같은 용존산소환원반응과 수소 발생반응이 일어난다.



$\text{OH}^-$ 이온이 발생하게 되면 음극표면과 접해있는 용액에서는 pH가 증가하고 또한  $\text{H}^+$  이온은 감소하게 된다. Fig. 2.14는 이러한 상태를 나타내고 있고, 금속과 용액계면에서의 pH는  $\text{OH}^-$  이온의 생성과 확산 또는 대류 등에 의한  $\text{OH}^-$ 의 소모에 따라서 지배된다.

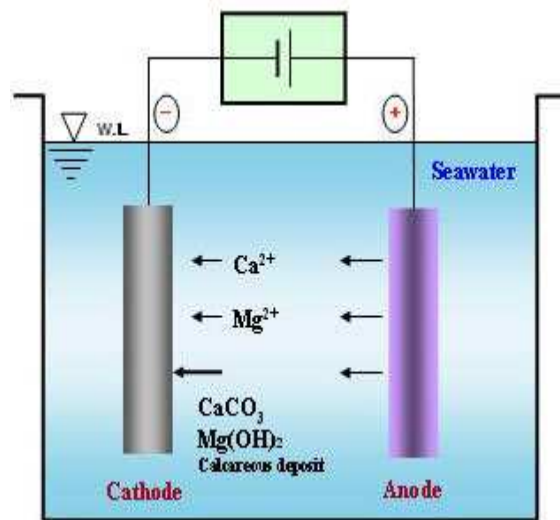


Fig. 2.13 The principle of calcaeous deposit coating in seawater

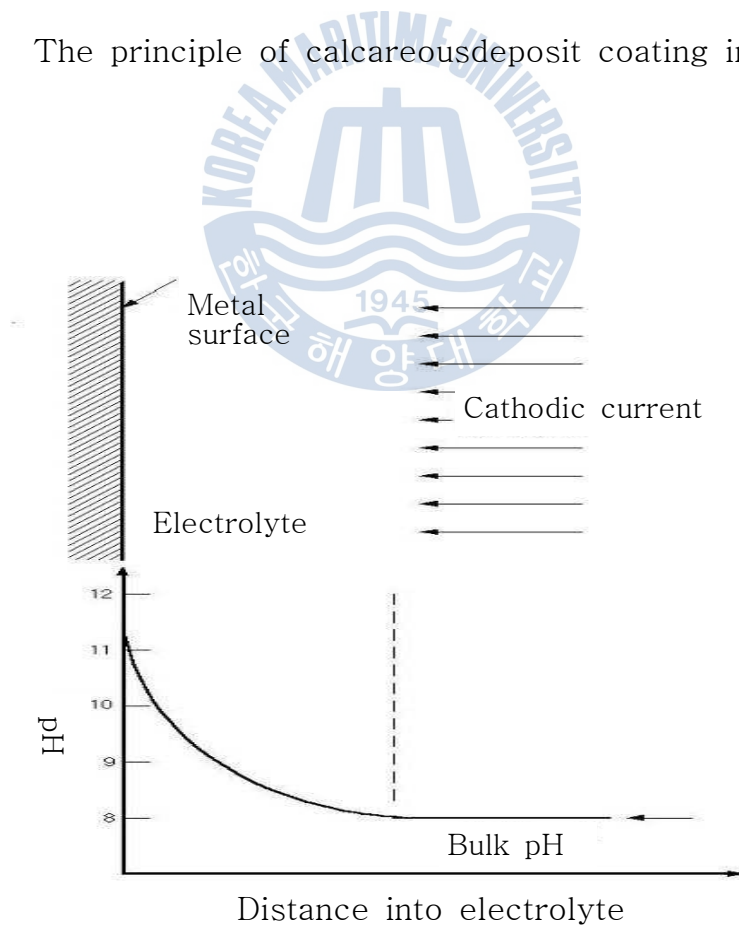
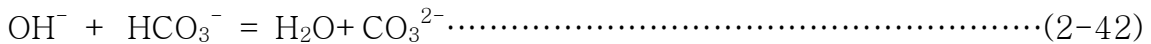
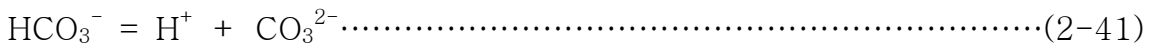
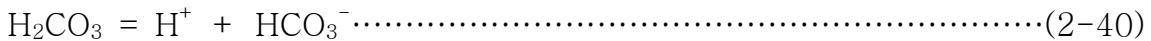
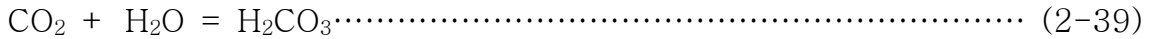


Fig. 2.14 The change of pH at the metal / seawater interface

해수 중 또 다른 반응으로써 대기 중의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 물에 용해되어 식 (2-39)와 같이 물 분자와 결합하여 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 형성한다. 형성된 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 물 분자 보다 약한 결합으로 연결되어 있기 때문에 H<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온으로 해리 되고, 그 환경상태에 따라서 2H<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로도 해리된다.



해수 중 음극표면의 pH가 높은 환경에서는 Mg<sup>2+</sup>이온이 우선적으로 OH<sup>-</sup>이온과 반응하여 Mg<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>를 형성하게 되고 시간이 지남에 따라 Mg<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub>의 막 두께가 증가하게 되어 전류밀도가 감소하므로 코팅막의 표면에서는 pH가 낮아지게 된다. 그 결과 OH<sup>-</sup>이 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과 결합하여 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온이 형성하게 된다. 이 때 해수 중에 존재하고 있는 Ca<sup>2+</sup>는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 결합하여 CaCO<sub>3</sub>가 형성된다. 이상과 같은 원리를 통하여 해수 중 전착 코팅막이 형성하게 되는 것이다<sup>[3,4,5]</sup>.

CaCO<sub>3</sub> 화합물은 해양에서 일반적으로 Calcite(칼싸이트)와 Aragonite(아래고나이트)의 두 가지의 결정구조 상태로 존재하게 된다. 이론적으로 해수 중에서 Calcite는 2 ~ 7 mol%의 MgCO<sub>3</sub>를 포함할 수 있다. 이와 같은 Mg함유량이 적은 Mg-calcite가 해수 중에서 가장 안정한 CaCO<sub>3</sub>이고 이것은 해수 중 순수한 CaCO<sub>3</sub> 보다 약 22%정도 적다. 비록 상대적으로 낮은 상태의 Mg-calcite가 해수 중에서 가장 안정한 탄산염 형태일지라도 침적과 결정성장은 Mg이온에 의하여 강력하게 억제되어 있으므로 해수 중에서는 Aragonite가 주로 석출하게 된다. Aragonite 또한 Mg이온으로 인하여 핵형성이 지연

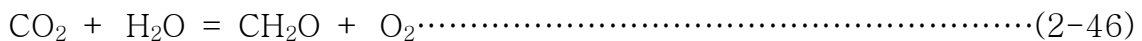
되지만 Calcite보다는 현저하지 않다. Mg이온은 Aragonite의 핵형성 단계까지는 핵형성을 억제하지만 핵이 형성된 이후에는 관여하지 않는다. 또한 Aragonite의 핵형성과 결정의 성장은 인산염과 다양한 유기화합물에 의해서도 억제된다.

해양에서의 탄산염(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)과 수산염(OH<sup>-</sup>)의 포화정도는 수온, 수압, 염분과 같은 물리적 요인과 무기탄소의 농도에 의하여 변화되는 pH에 지배를 받는다. 이와 같은 성분의 포화정도는 고상물질의 용해로 인하여 생성된 실제적인 이온양의 비로 표현되기 때문에 Aragonite의 포화정도는 식 (2-45)와 같이 표현된다.

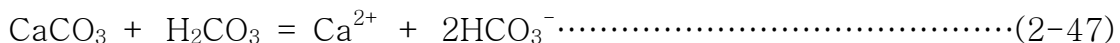
$$\Omega_{\text{aragonite}} = \frac{(Ca^{+2})_{sw} (CO_3^{-2})_{sw}}{K_{sp(\text{aragonite})}} \dots\dots\dots(2-45)$$

(Ca<sup>2+</sup>)<sub>sw</sub> and (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>sw</sub> ; Measured calcium and carbonate concentration in seawater  
*K*<sub>sp(aragonite)</sub> ; The solubility for aragonite at the temperature, pressure, and salinity of seawater

표층의 해수에서는 같은 광합성에 의하여 유기물질을 생성하는 과정에서 CO<sub>2</sub>를 소모한다.



이와 같은 광합성 작용은 표층 해수의 CO<sub>2</sub>농도를 감소시켜 표층해수의 pH를 약 8.1정도로 증가시킨다. 열역학적인 관점으로 CaCO<sub>3</sub> 석출이 용이한 조건으로 있으나 해수중의 Mg이온에 의하여 억제되어진다. 심해에서는 유기생물체가 사멸 침적되면서 식 (2-46)의 역반응과 같은 호흡반응이 일어나고 유기생물체의 화합물은 박테리아에 의하여 분해된다. 즉, CO<sub>2</sub>의 농도가 증가하여 식 (2-39) ~ (2-41)과 같은 반응으로 pH는 떨어지게 되어 식 (2-47)과 같이 CaCO<sub>3</sub>가 용해된다.



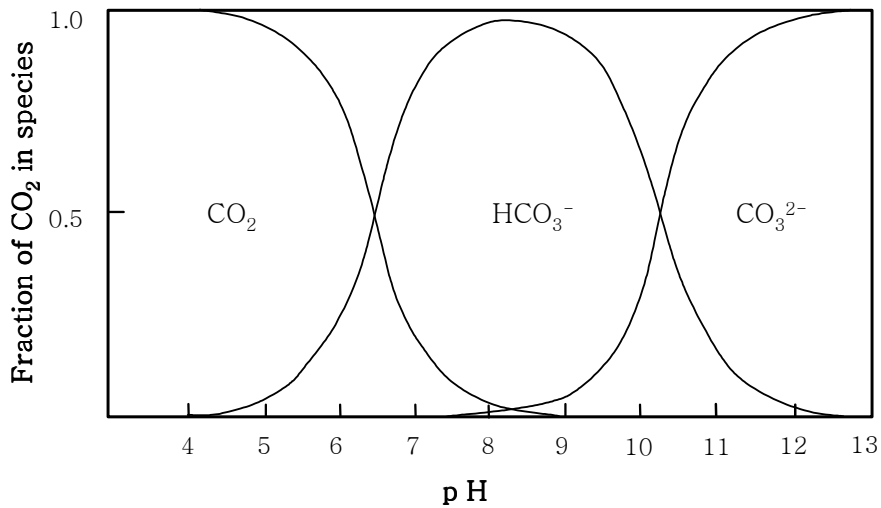


Fig. 2.15 Distribution of dissolved carbon species in seawater as a function of pH.

Table 2.3 Analysis of calcareous deposits according to the change of current densities

Ion (%)	Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )			
	0.54	1.08	1.85	4.31
Na	0.72	0.85	0.78	1.03
Fe	3.78	3.46	2.60	2.12
Si	0.65	1.77	1.30	0.41
Cl	0.44	0.84	0.76	0.55
CO <sub>3</sub>	44.62	32.62	29.66	14.70
Ca	28.91	20.88	17.54	6.73
Mg	6.51	13.53	18.00	29.47
Sr	0.14	0.06	0.04	0.006
OH <sup>-</sup>	8.37	18.18	23.55	38.52

### 2.3.2 해수 조건에 따른 전착물의 형성 영향

일반적으로 전착물의 형성은 핵형성과 성장과정으로 이루어지며 전착물의 형성에 영향을 미치는 주요인자는 전위, 전류밀도, 수온, 수압, 해수의 성분, 유속, 금속표면의 상태 등이다. 이들 인자들의 영향을 살펴보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

#### (1) 전위의 영향

해수는 적절한 농도의 무기이온( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ )을 포함하고 있으며, 전착물은 이러한 무기이온의 분극, 용존산소농도분극의 혼합작용으로 석출되므로 전위와 전류밀도는 전착물의 석출에 밀접한 영향이 있다. Fig. 2.16은 정전위로 분극 할 때의 전류밀도 감소를 보여주고 있다. 즉, 일정시간이 지나면 전류밀도가 급격히 감소하여 일정하게 된다.

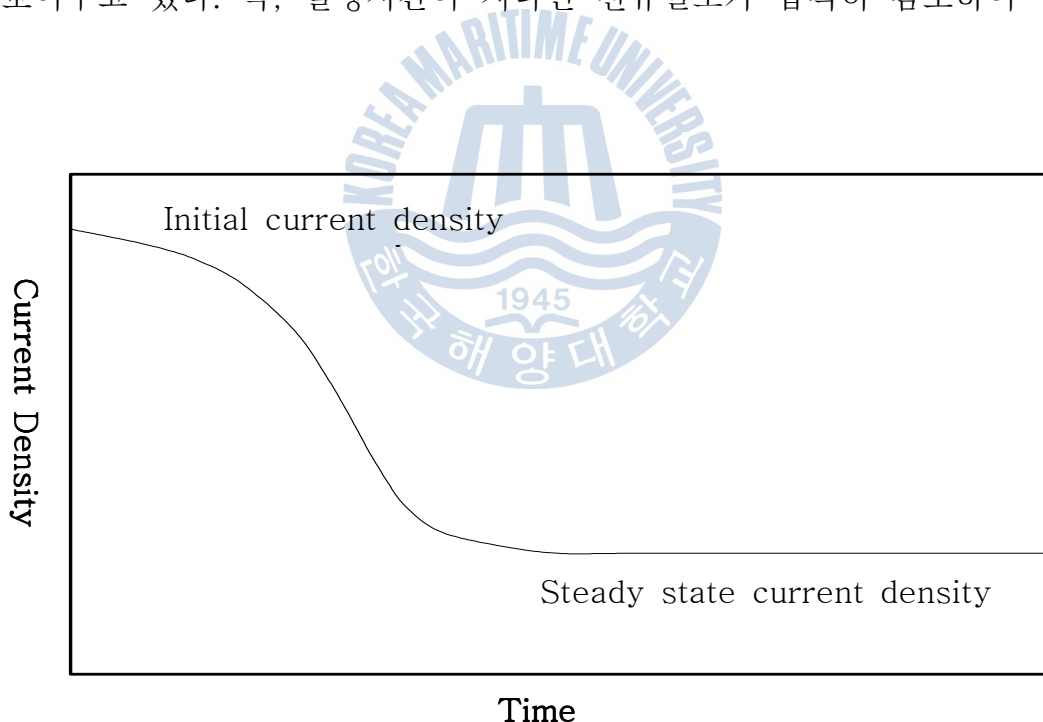


Fig. 2.16 Decrease in current density cathodically protected steel surface

이러한 전류밀도의 감소는 금속표면에 무기질의 전착물이 석출되어 일종의 코팅피막의 역할을 하기 때문이라고 생각된다. 해수를 구성하는 이온 중 몇몇 이온( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Cl}^-$ )의 농도는 전류밀도에 대하여 서로 독립되어 있으며, 다른 이온( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ )은

전류밀도에 의존하는 경향이 있다. 전류밀도의 증가와 함께 Fe이온의 농도 감소는 음분극 증가에 따른 철의 부식속도 감소를 의미한다. 그러나 음극전류에 의하여 영향을 받는 이온은 금속표면에서 전해질의 pH를 증가하는 역할을 한다.  $Mg^{2+}$  보다  $Ca^{2+}$ 의 낮은 용해성으로 인하여 낮은 전류밀도에서 형성된 석출물은 높은 전류밀도에서 형성된 것보다 피막이 치밀하게 형성되므로 내구성이 우수하다고 생각된다.

## (2) 해수의 화학적 조성

$CaCO_3$ 의 침적에 영향을 미치는 해수의 화학성분 중 주된 요소는 유기탄소의 농도이다. Chave, Suess는 해수에  $Na_2CO_3$ 을 첨가하여 pH를 증가한 이후 시간의 경과에 따라서  $CaCO_3$ 석출에 의하여 pH가 급격히 낮아지는 것을 확인하였으며, 이 점을 Break point (변곡점)라고 한다<sup>[7]</sup>. Fig. 2.17은 전형적인 Break point 이후에  $CaCO_3$ 의 침적의

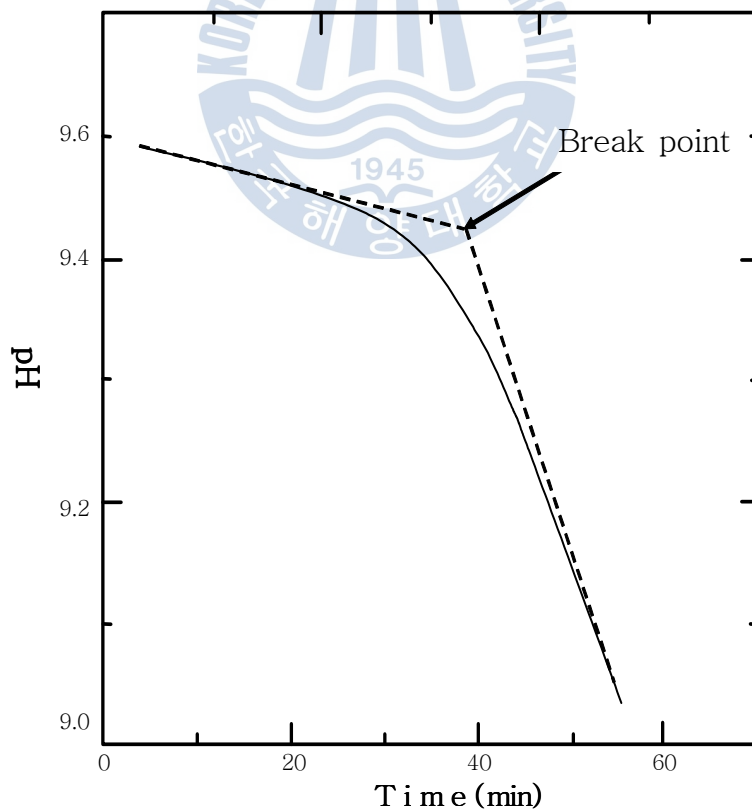


Fig. 2.17 pH decay of seawater sample with  $Na_2CO_3$  addition



시작과 함께 pH가 급격히 떨어지고 있음을 나타내고 있으며, Fig. 2.18은 해수의 유기탄소농도 함수에 대한 Break point 발생시간을 나타내고 있다. Fig. 2.18에서 보는 바와 같이 탄소농도의 증가에 따른 Break point가 지연되는 것은  $\text{CaCO}_3$ 핵에 유기탄소의 흡착작용 때문이다. 일반적으로 해양에서 유기탄소농도는 0.4 ~ 3 mg/l이고 연안 지역은 대양보다 높다.

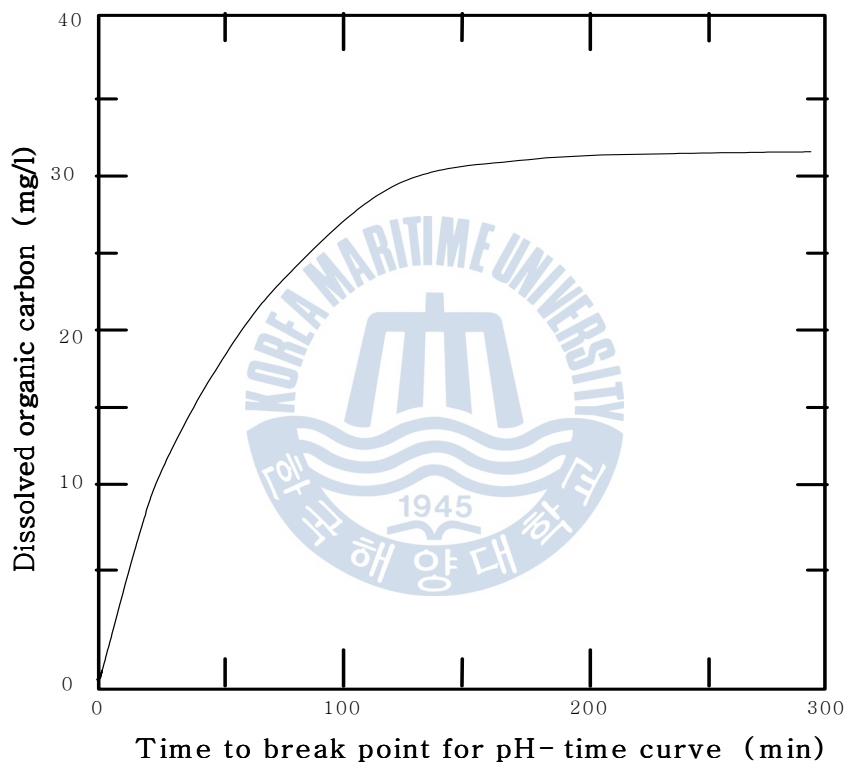


Fig. 2.18 Plot of the break point for pH decrease as a function of the organic carbon concentration of seawater

한편, 해수 중 용존  $\text{Mg}^{2+}$  이온의 수가 많을 경우에는 이들  $\text{Mg}^{2+}$  이온이 억제점(inhibitor)으로써 작용을 하여 육방정 구조의 Calcite는 성장이 제한받게 된다<sup>[8]</sup>. 이로 인하여 꽃모양 또는 바늘(needle) 모양의 Aragonite가 형성이 된다. 내식성의 측면에서는 Aragonite가 그 구조상의 치밀함으로 인해  $\text{O}_2$ 의 확산을 방해함으로써 더 좋은 내식

성을 발휘하기도 한다. Fig. 2.19는  $Mg^{2+}$  이온의 농도가 각기 다른 인공해수 중에서 steel 기판위에  $-1.0V/SCE$ 의 전위 조건으로 형성시킨 전착물의 SEM 사진을 나타낸다. SEM 관찰 사진에서 알 수 있듯이, 수용액 중  $Mg^{2+}$  이온이 없을 경우에는 전극 표면에 커다란 육방정의 Calcite가 형성되었다. 반면,  $Mg^{2+}$  이온의 농도가 증가하게 되면 육방정의 크기가 작아지면서 결국엔 Aragonite만이 형성되는 것을 볼 수가 있다. 또한,  $Mg^{2+}$  이온의 농도가 과다할 경우에는 Calcite와 Aragonite 모두 결정이 형성되지 못함을 나타내고 있다<sup>[8]</sup>.

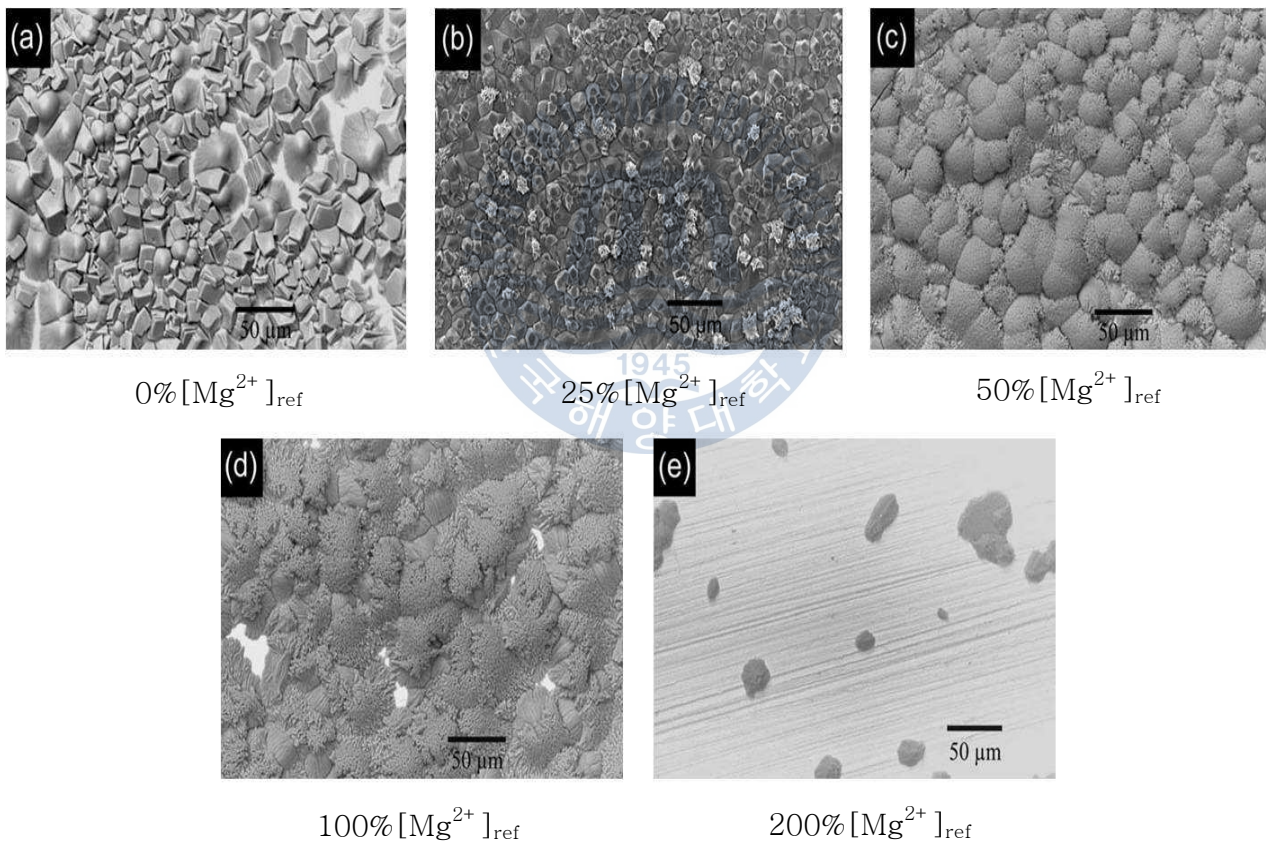


Fig. 2.19 An influence of  $Mg^{2+}$  on the formation of calcareous deposits

### (3) 해수의 온도

일반적으로 해수의 수온은 극지역의 수온이  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$  적도지역의 수온은 대략  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도이다. 해양구조물에서 음극방식 적용시 필요한 전류값은 극지역인 북해연안이 멕시코만보다 많이 필요하다<sup>[9]</sup>. 또한 온도 증가에 따라 이온의 운동도 증가하기 때문에 전착물 형성을 위한 핵의 형성과 석출속도가 빨라진다. 또한,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 용해도는 온도 증가에 따라 증가하는 반면에  $\text{CaCO}_3$ 의 용해도는 감소하기 때문에 일반적으로 온도가 낮은 곳의 석출물은 Ca/Mg비가 적게 된다. 그리고 낮은 온도에서  $\text{CaCO}_3$ 는 주로 Calcite로 존재하며, Mg이온은  $\text{CaCO}_3$ 의 핵형성과 성장을 억제하기 때문에 석출속도가 늦어진다.

### (4) 해수의 수압

해수의 수압에 따라서 전착물을 형성하는 다양한 무기화합물의 포화정도는 변한다. Fig. 2.20과 Table 2.4는 수심에 따른 각종 화합물의 포화정도를 나타내고 있다. 여기서 보는 바와 같이, 표층보다는 수심이 깊은 곳에서 같은 양의 전착물을 형성하기 위해서는 금속과 용액 계면사이의 pH를 증가하여야 한다. 즉, 많은 음극전류의 공급이 필요하다. Fig. 2.20에서와 같이 각각의 장소 및 수심에 따른 해수 중 용존이온의 차이 및 물리적으로 의하여 전착물의 특징은 변화하게 된다. 압력에 따른 전착물의 영향에 대한 조사에서 England, et al은 수중 및 표층에 관계없이 주로 Mg으로 구성되어 있는 것을 보고하였다<sup>[10]</sup>. 그러나 Finnegan과 Fischer는 수중의 고압(100 Bar)과 표층의 대기상태에서 형성된 전착물의 Ca/Mg비의 명확한 차이는 없는 것으로 보고하였다<sup>[11]</sup>. 현재 까지 수압에 따른 전착물의 성분의 분포는 명확하게 확립되어 있지는 않은 상태이다.

Table 2.4 Selected values of solubility products of carbonates and hydroxides

Solubility products at 35 ‰ salinity (mol/kg seawater)				
Compound	25 °C		2 °C	
	1 atm	400 atm	1 atm	400 atm
Calcite	$4.6 \times 10^{-7}$	$8.1 \times 10^{-7}$	$4.8 \times 10^{-7}$	$10.1 \times 10^{-7}$
Aragonite	$6.7 \times 10^{-7}$	-	-	-
Mg(OH) <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-10}$	-	$2.8 \times 10^{-10}$	-
MgCO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	$3 \times 10^{-4}$	-	-	-
SrCO <sub>3</sub>	$5 \times 10^{-7}$	-	-	-

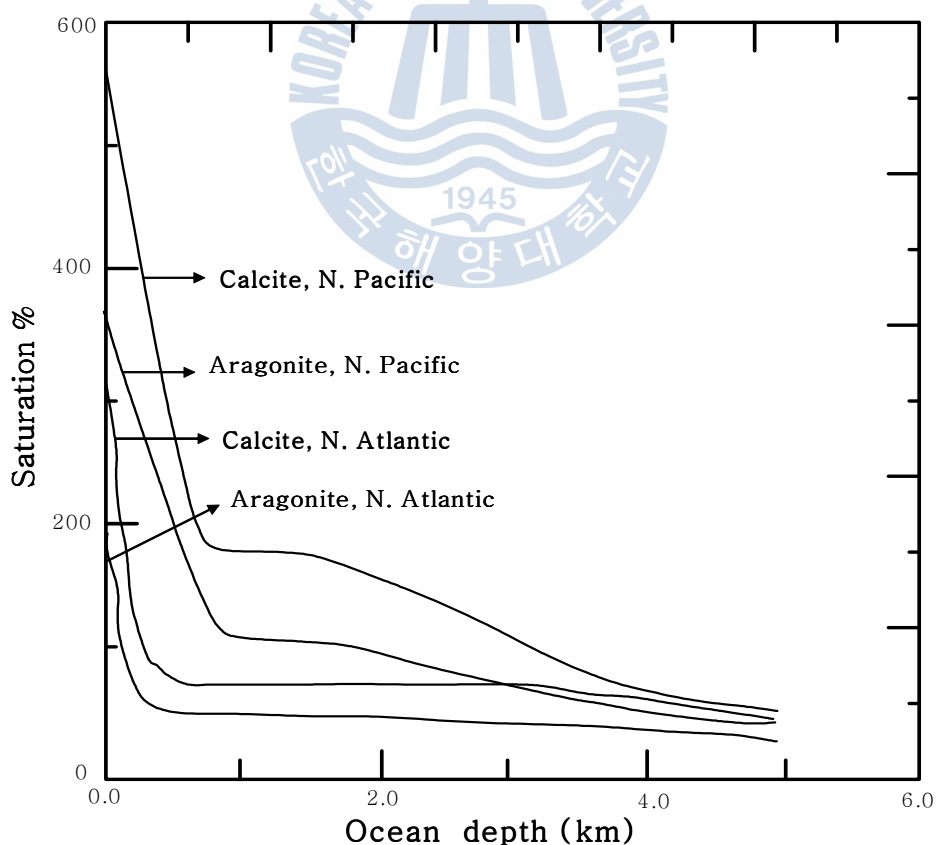


Fig. 2.20 Degree of saturation as a function of depth for calcite and aragonite

(5) 해수의 유속

해수 중 전착물이 형성할 때는 금속과 전해질사이의 상대운동의 증가가 금속표면과 접해있는 확산층 장벽의 두께를 감소하여 반응물의 이동을 증가시킨다<sup>[5,13]</sup>. 그러므로 음극반응의 매개체가 되는 전해질용액의 유속이 증가하면 전착피막이 아직 형성되지 않는 음극표면을 정해진 음극전위로 유지하기 위해서는 전류밀도를 증가해야 한다. Fig. 2.21은 일정한 음극방식 전위를 유지하기 위하여 서로 다른 유속상태의 금속표면에서 pH 변화를 나타내고 있다. 즉, 유속에 따라서 확산층 내부의 pH는 밀접한 영향을 받기 때문에 형성된 전착물 특성에 밀접한 관계가 있다고 할 수 있다. 또한, 유동하는 물에서 형성된 전착물이 정지된 환경에서 형성된 전착물 보다 좋은 특성을 가질지라도 Fig. 2.22에서 보는 바와 같이 유속의 증가에 따라 전착물의 두께는 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 한계유속이상에서 전착물의 형성은 어렵고, 전착물이 형성되었을지라도 내구성이 떨어지게 된다고 생각된다.

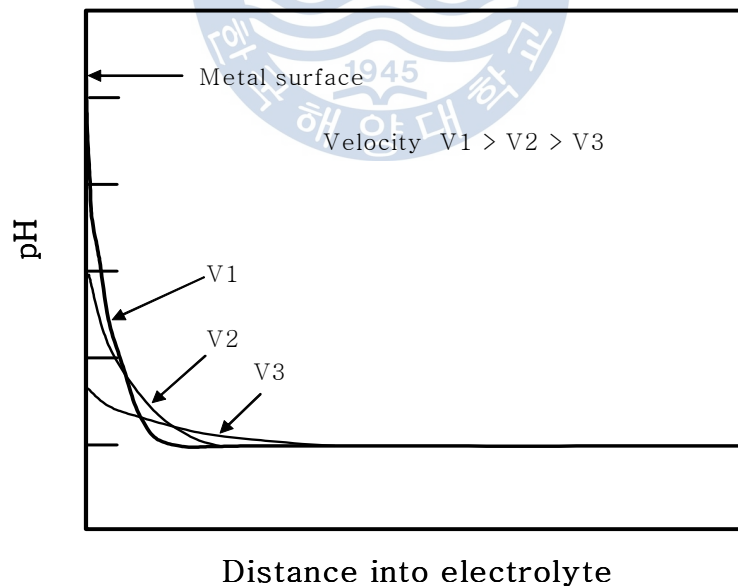


Fig. 2.21 Schematic representation of pH profiles near the surface of a film-free, cathodically polarized metal at three water velocities

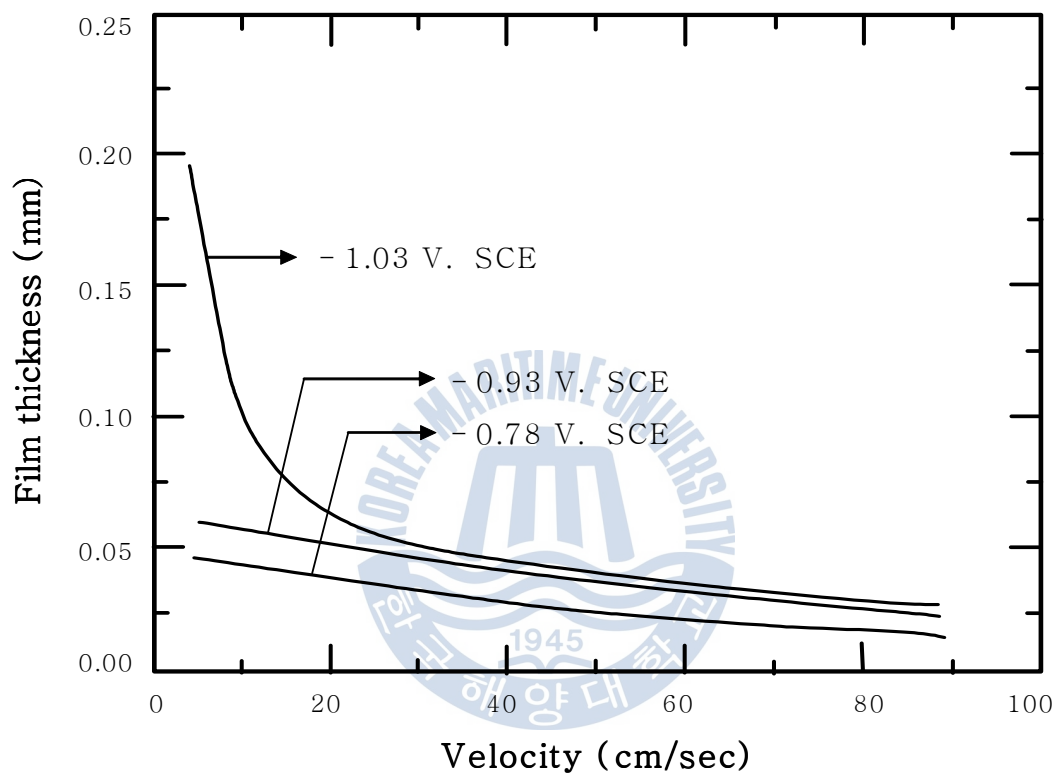


Fig. 2.22 Plot of Calcareous deposit film thickness as a function of normal seawater velocity

## 제 3 장 실험 방법

### 3.1 시험편의 준비

본 연구에 사용된 기판(substrate)은 냉간압연강판(KSD 3512, SCP 1)으로 두께 2 mm, 면적 30 mm × 70 mm로 절단한 후 5 %의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액 중 10분간 침지시켜 밀 스케일 (mill scale) 및 녹을 제거하였다. 그 후 샌드페이퍼 100번까지 연마한 다음에 아세톤 용액 중 초음파 세척을 하고 최종적으로 알코올로 세척한 후 건조하였다. 또한, 이것은 전류밀도의 인가를 위하여 기판상부에 피복한 구리 도선을 연결하였으며, 기판의 앞면만을 코팅하기 위하여 뒷면은 절연 테이프로 피복하였다. Fig. 3.1은 이 시험편의 상세도이며, 시험편의 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 3.1에 나타낸 바와 같다.

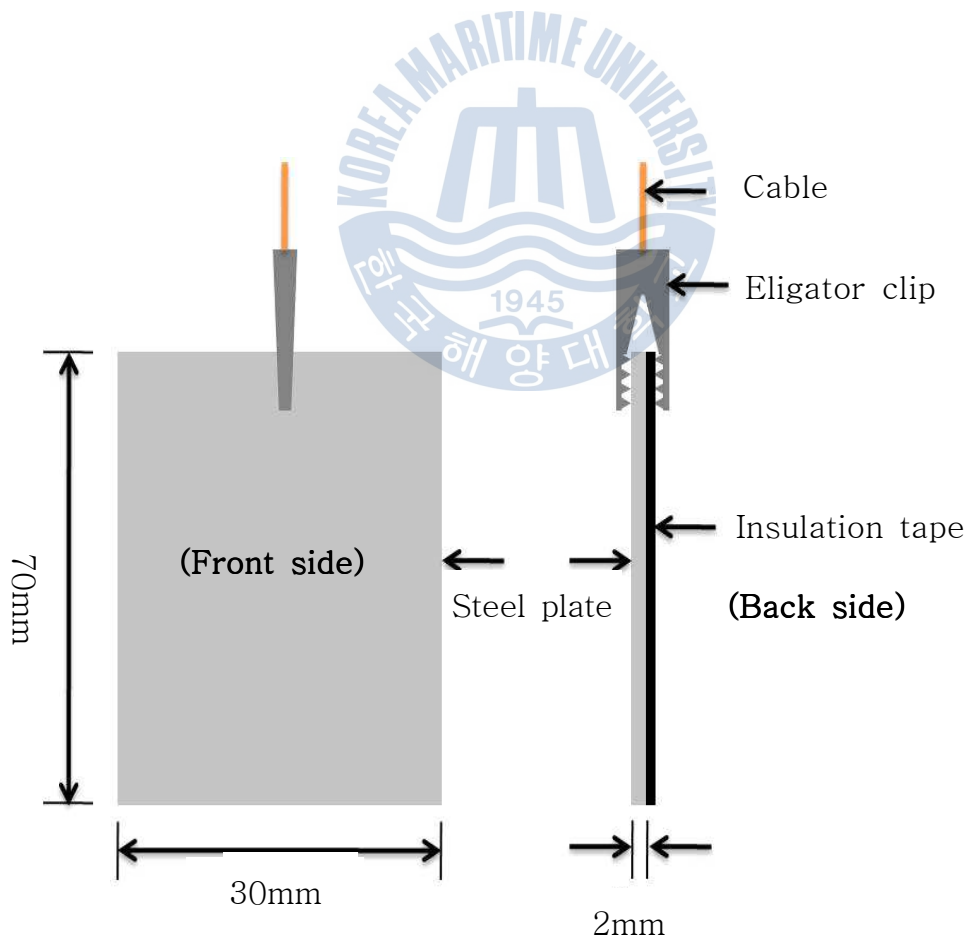


Fig. 3.1 Schematic diagram of a specimen



Table 3.1 Chemical composition and mechanical properties of the test material

Materials		Cold rolled carbon steel (SCP 1)	
Chemical composition (wt. %)		Mechanical properties	
Fe	92.481	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	275 and above
C	0.120		
Si	-	Elongation (%)	37 and above
Mn	0.500		
P	0.040	Hardness (H <sub>RB</sub> )	50 ~ 71
S	0.045		

## 3.2 실험장치 및 전착 조건

### 3.2.1 각종 양극에 따른 전착 코팅막의 생성

Fig. 3.2는 본 연구에서 사용한 전착 코팅 실험 장치의 모식도로써 방식전류 및 전기장의 분포가 일정하도록 하기 위하여 수조 중에 양극과 음극 시험편을 3cm 간격으로 설치하였다. 양극에 따른 전착코팅의 특성을 평가하기 위하여 양극으로는 시험편과 같은 종류인 냉간압연강판(Fe), Zn, Al, 탄소봉(Carbon Rod) 및 AZ31(Mg 합금)로 바꾸며 실험하였다. 단, 양극과 음극시험편과의 갈바닉 전위차에 의하여 상당한 양의 전류가 흐르게 되므로 이를 제어하기 위하여 전류량을 제어할 수 있는 정전류 공급 장치를 사용함으로써 수소과전압 및 분극으로 인한 영향을 최소화 하였다. 이때 흘려준 전류 밀도는 5A/m<sup>2</sup>로 공급해 주었다. 코팅실험은 천연해수 중 12시간 동안 상온 조건에서 진행하였다.

또한, 여기서는 전착코팅 생성물에 대한 양극의 영향 유무를 확인하기 위하여 Fig. 3.3과 같이 양극과 음극 사이에 염다리(Salt bridge, 염교)를 설치해서, 음극으로부터 양극을 격리하고, 양극으로는 AZ31을 사용하였다. 기타, 나머지 조건은 상기와 같이 천연해수 중 12시간 동안 전류밀도 5 A/m<sup>2</sup>로 공급하며 코팅하였다.



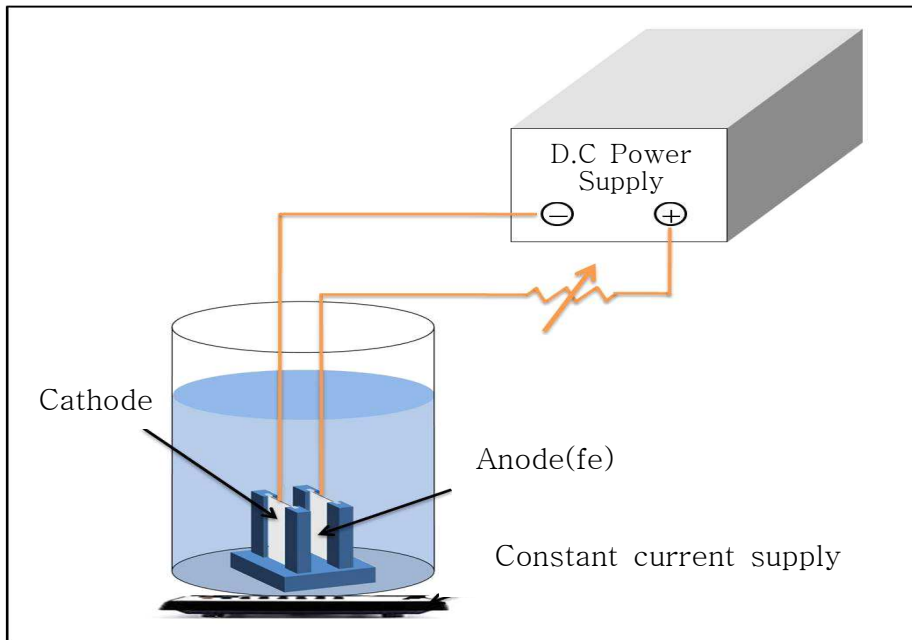


Fig. 3.2 Schematic diagram of electrodeposition experiment in natural seawater at room temperature.

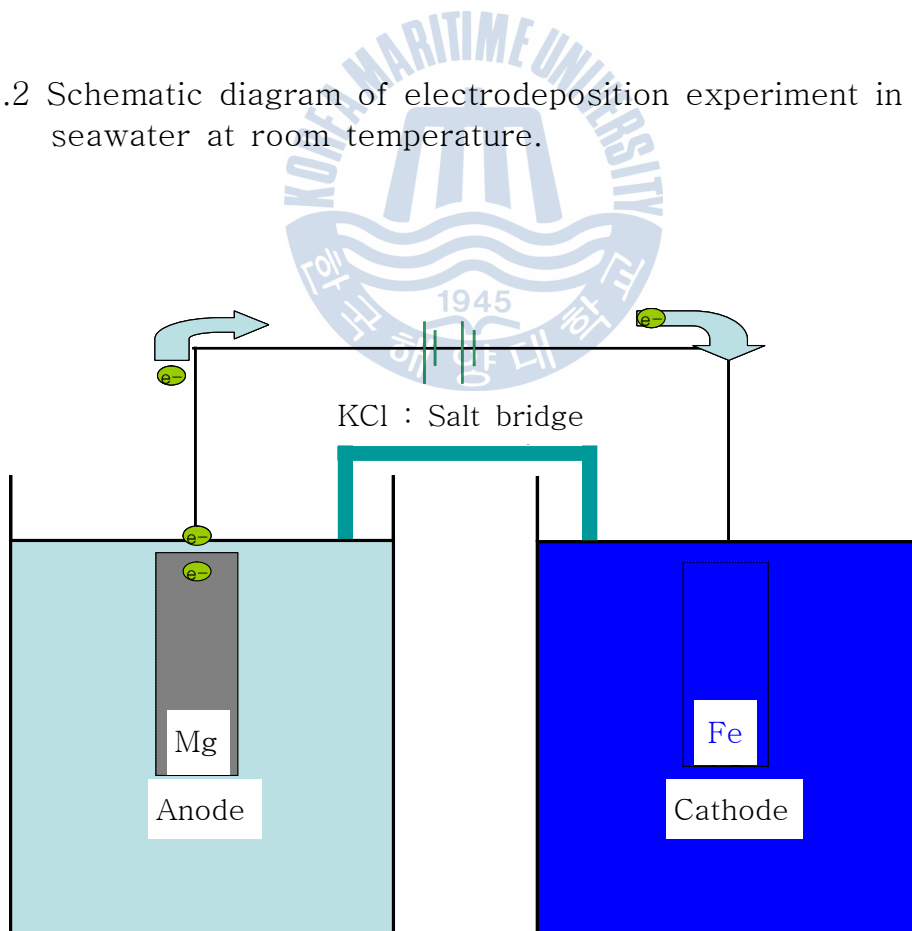


Fig. 3.3 Schematic diagram of electrodeposition experiment in natural sea water at room temperature using salt bridge between anode and cathode

Table 3.2 Experimental conditions of electrodeposition methods

Current density	Anode	Salt Bridge	Deposit time	Deposit temperature	Solution
5 A/m <sup>2</sup>	Fe	X	12 Hour	25°C	Natural seawater
	Zn	X			
	Al	X			
	Carbon	X			
	Mg	X			
	Mg	O			

### 3.2.2 해수 중 전류량 차이에 따른 전착 코팅막의 생성

본 실험은 3.2.1절의 Fig. 3.2와 동일한 장치로 코팅을 하였다. 여기서는 전착 코팅막의 특성 향상을 위한 조건을 찾기 위하여 3.2.1에서 얻어진 결과를 바탕으로 Mg(OH)<sub>2</sub> 화합물의 회절강도가 크게 나오며 물성이 우수했던 조건의 AZ-31 마그네슘 양극을 이용하여, Table 3.3에서 나타낸 바와 같이 여러가지 전류 조건에서 코팅막을 생성하고 그에 따른 특성을 분석·평가 하였다.

Table 3.3 Experimental conditions of electrodeposition methods

Current density(A/m <sup>2</sup> )	Deposit time(Hours)	Deposit temperature(°C)	Solution	Anode
1	12	25°C	Natural seawater	AZ-31 (Mg alloy)
2				
5				
8				
10				

### 3.2.3 해수 중 강제 용해시킨 기체에 의한 전착 코팅막의 제작

여기서는 3.2.1과 3.2.2 절의 결과를 근거로 하여, 음극에 형성되는 전착코팅막의 석출 효율을 높일 수 있는 조건을 찾고자 실험하였다. 즉, 여기서는 양극에서 발생하는 이온의 영향을 배제하고 음극에만 산소(O<sub>2</sub>) 및 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 공급하여 그 영향을 검토하였다. Table 3.4는 코팅실험 조건을 나타내며, Fig. 3.3은 실험모식도를 나타낸다.

Table 3.4 Experimental conditions of electrodeposition methods

Current density	Anode	Salt Bridge	Deposit time	Deposit temperature	Solution	Gas
5 A/m <sup>2</sup>	AZ-31 (Mg alloy)	o	12 Hours	25°C	Natural seawater	CO <sub>2</sub>
						CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
						O <sub>2</sub>

## 3.3 전착 코팅막의 재료 분석 및 특성

### 3.3.1 표면 관찰 및 전착 석출 분석

전착 실험 후, 코팅막 표면의 외관을 관찰하기 위하여 일반 카메라에 의해 사진촬영을 하였고, 각 조건에 대한 석출량을 측정하여 분석하였다.

### 3.3.2 표면의 물포로지 관찰

전착코팅막의 표면 물포로지(morphology) 관찰은 Fig. 3.4에 나타낸 바와 같은 주사형 전자현미경(HITACH : S-4200)을 사용하였다. 물포로지 관찰은 먼저 시험편 표면 및 단면의 전도성을 양호하게 하기 위해 플라즈마 진공 스퍼터링에 의한 파라듐(Pd) 표면 코팅 후 진행 하였다. 이때 관찰 시험편은 15 kV의 가속전압으로 주사하여 여러 가지 배율로 촬영-분석하였다.



Fig. 3.4 Photograph of scanning electron microscope apparatus

### 3.3.3 원소조성 분석

본 실험에서 제작한 전착코팅막의 원소조성 분석은 주사형 전자현미경SEM(Scanning electron microscope, HITACH S-4200)에 부착된 EDX(Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하였다.

### 3.3.4 결정구조 분석

본 실험에서 제작한 전착 코팅막에 대한 결정구조 및 결정배향성의 분석은 X선 회절장치를 이용하였다. X선 회절장치로는 Fig. 3.5에 나타낸 바와 같이 Bruker AXS D8 ADVANCE를 사용하였고, 회절에 사용된 X선은 Cu ka로 측정하였으며, X-ray tube의 전압과 전류는 각각 40 kV와 40 mA로 설정하였다. 또한 필터는 K- $\beta$ 를 이용하였고, 주사속도는 0.02 deg./min이었다. 이때 측정된  $2\theta$ 값의 범위는 15°에서 75°까지 실시하였다.



Fig. 3.5 Photograph of X-ray diffraction apparatus

### 3.3.5 밀착성 평가

제작한 해수 전착 코팅막의 밀착성은 JIS K 5600-5-6 기준에 의한 테이핑(taping) 밀착 테스트를 통해 평가하였다.

### 3.3.6 전기화학적 내식 특성 평가

본 실험에서 제작한 전착 코팅막의 기본 내식특성경향을 평가하기 위하여 시험편의 일부를  $1.0 \times 1.0$  (cm<sup>2</sup>)의 면적으로 노출시킨 후, 3% NaCl 용액 중에 침지시켜 은/염화은 기준전극을 사용하여 침지시간에 따른 자연 전위( $E_{cor}$ )의 변화 거동을 측정하였다.

## 제 4 장 실험결과 및 고찰

### 4.1 해수 중 양극의 종류에 따라 제작한 전착 코팅막의 특성 분석

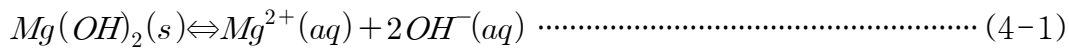
#### 4.1.1 막의 외관 관찰, 석출량 및 밀착성 분석

##### (1) 각종 양극에 의해 제작한 전착코팅막의 특성 분석

Fig. 4.1은 천연해수 중  $5 \text{ A/m}^2$ 의 전류밀도,  $25^\circ\text{C}$ 의 조건아래, Fe(철), AZ31(마그네슘 합금), Zn(아연), Al(알루미늄) 및 탄소봉(Carbon rod)을 양극으로 사용하여 12시간 동안 형성한 전착 코팅막의 외관 사진을 나타낸 것이다. 또한 Table 4.1과 Fig 4.2는 이들 조건에서의 석출량의 변화 및 밀착성 시험 결과를 나타낸다. 이들 결과를 검토하여 보면, 양극의 변화와 함께 전착 코팅막의 외관, 석출량 및 밀착성 등의 특성이 변화하는 경향을 나타냈다. 특히 Fe를 양극으로 사용한 전착막은 소지금속과의 밀착력에 취약한 경향이 있었음은 물론이고 건조 보관 과정에서도 막 자체내에서 부분적으로 분리된 껍질형태의 박리현상이 발생했다. 여기서 Fe를 양극으로 사용할 경우에 대해 그 코팅막의 형성과정을 정리해 보면 다음과 같다.

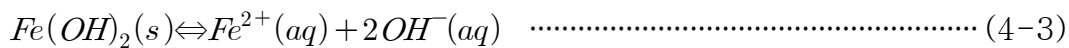
즉, Fe를 양극으로 사용함으로써 인하여 해수 중에는  $\text{Fe}^{2+}$  또는  $\text{Fe}^{3+}$  이온이 증가하게 되고, 이들  $\text{Fe}^{2+}$  이온은 비록 수소이온에 비해서 과전압은 높지만 기관에 공급되는 전위가 충분히 높아서  $\text{Fe}^{2+}$  이온 역시 환원될 수 있는 환경이 만들어지게 된다. 또한, 수용액에서 난용성 화합물인  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  및  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 을 구성하는 화합물에 대한 이온들 사이의 평형은 다음과 같이 생각할 수 있다.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 용해도 상수의 실험값은  $298.15\text{K}$ 에서  $K_s = 1.1 \times 10^{-11}$ 이고,



$$K_s = a_{Mg^{2+}} a_{OH^-}^2 = 1.1 \times 10^{-11} \dots\dots\dots (4-2)$$

상기와 같은 이온 평형에 대한 평형상수는 고체의 활동도가 1이어서 평형식에 고체가 포함되지 않으므로 용해도 상수(solubility constant)가 된다<sup>[14]</sup>. 여기서 Fe(OH)<sub>2</sub>의 용해도 상수의 실험값은 298.15K에서 다음에서 나타낸 바와 같이  $K_s = 1.6 \times 10^{-14}$ 이 된다.



$$K_s = a_{Fe^{2+}} a_{OH^-}^2 = 1.6 \times 10^{-14} \dots\dots\dots (4-4)$$

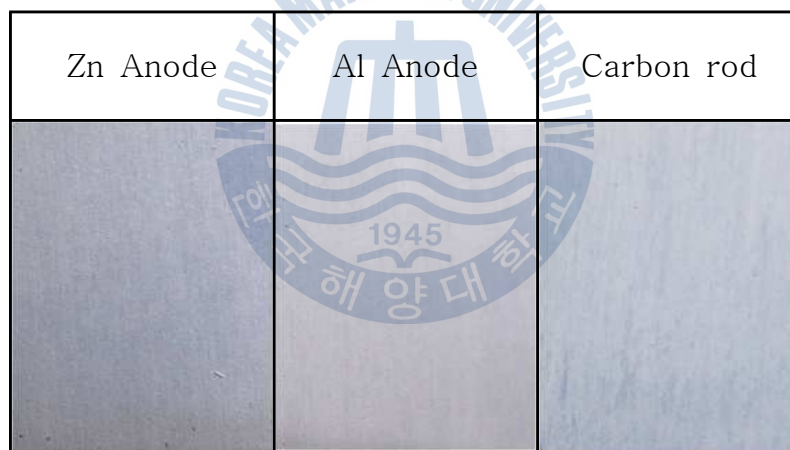
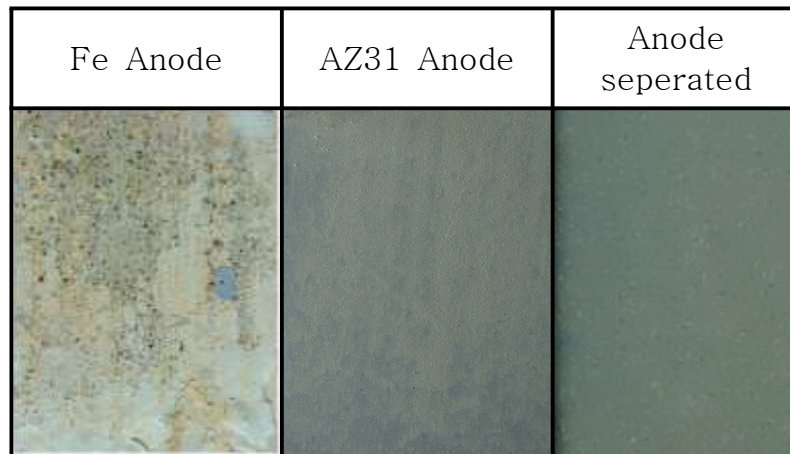
또한 상기에서 나타낸 상수값의 역수는 반응식의 역방향에 대한 상수값을 나타내는데, 그 값을 비교하면 용액 중 Mg<sup>2+</sup>와 OH<sup>-</sup>가 Mg(OH)<sub>2</sub>의 이온화합물로 가는 방향의 상수값은 1/K<sub>s</sub> = 0.090x10<sup>11</sup>이고, Fe(OH)<sub>2</sub>은 1/K<sub>s</sub> = 0.625x10<sup>14</sup>이 된다. 따라서, Fe 양극을 사용하여 코팅막을 제작하는 전착과정 중 생성된 Fe<sup>2+</sup> 이온은 Mg(OH)<sub>2</sub>막이 형성될 때 경쟁적으로 환원반응을 일으켜 억제제(inhibitor) 역할을 했을 것으로 판단된다. 즉, 이것은 Table 4.1에서 나타낸 바와 같이 동일한 전류밀도 조건 중 Fe를 양극으로 사용하여 전착한 막의 경우가 다른 양극에서의 조건에 비해 석출량이 상대적으로 적은 것과 EDX원소조성분석을 통해 표면상 Fe가 나타난 것 그리고 Fig 4.1에 나타난 바와 같이 그 표면상에 Fe성분으로 인한 국부부식과 주성분의 Mg(OH)<sub>2</sub>막의 탈리 등이 그 증거 원인으로 사료된다. 또한, AZ31인 마그네슘합금 양극을 사용하여 제작한 피막을 살펴 보면, 그 표면이 전체적으로 균일한 상태로 매우 치밀하고 견고하여 박리가 전혀 일어나지 않음을 알 수 있다. 즉, Fe 양극을 사용하여 얻은 코팅막이 작은 응력에도 부서지기 쉬웠던 것과는 대조적으로 AZ31 양극을 사용한 막의 경우는 상당한 응력을 가하



여도 박리가 되거나 하는 일은 거의 발생하지 않았다. 코팅막 표면을 인위적으로 날카로운 도구로 긁어도 그 도구가 지나간 부분만 박리가 되었으며 다른 부분이 함께 박리되는 경우는 발생하지 않았다. 그리고 Zn, Al 및 탄소봉을 양극으로 사용하여 전착코팅을 시도한 막의 경우도 Fig. 4.1에서 나타낸 바와 같이 AZ31에 의한 막과 유사하게 치밀하고 균일한 상태의 외관이 관찰되었다. 한편, Zn 양극을 사용한 코팅막의 경우는 Fe 양극에 비하면 비교적 우수한 밀착력을 나타냈으나 상당한 응력을 인가하게 되면 박리현상이 용이하게 발생하는 경향을 나타내었다. 마지막으로 해수 중 음극에 형성되는 전착물이 양극에서 발생하는 양이온의 영향을 인위적으로 배제한 상태에서 음극에서 얻어진 전착코팅막이 갖는 성질을 알아본 결과에 의하면, 양극을 AZ31 Mg양극으로 사용한 상태와 유사함을 알 수 있었다. 즉, 양극으로 AZ31을 사용한 것과 염다리에 의해 AZ31이 분리된 상태로 해수중의 성분 중에서 제작한 전착코팅화합물은 그 외관 상태, 전착량 및 물리적 성질의 차이가 거의 없다는 것이 관찰되었다. 이것은 AZ31에 의해 해수용액 중  $Mg^{2+}$  농도가 높아진다고 하더라도 석출속도를 구별하는 전류밀도 값이 일정함으로 인해 일정시간 중에는 기본적으로 해수중에 용해되어 있던  $Mg^{2+}$  양만으로도 충분히 일정량의 석출막을 형성할 수 있었기 때문이다. 만약 기본적으로 해수 중 용해되어 있던  $Mg^{2+}$  양이 고갈되는 경우가 생기는 조건이 되면 염다리를 사용한 AZ31양극 중에 용출된  $Mg^{2+}$  가 보충되어 전착 석출량을 유지시킬 것으로 사료된다.

이상에서 부분적으로 기술한 바와 같이 각종 양극종류에 따라 제작한 이들 막들에 대한 밀착성 시험한 결과를 다시 정리-구분하여 보면, Fig. 4.2에 나타낸바와 같다. 즉 이들에 대한 밀착력 시험 결과에 의하면, AZ31 ≒ AZ31(염다리 사용) ≥ Al ≒ 탄소봉 > Zn > Fe 순으로 된다는 것을 확인할 수 있었다. 여기서 Fig. 4.3은 JIS 규격에 나와 있는 Taping Test 등급 판단 기준을 나타낸 표이다.





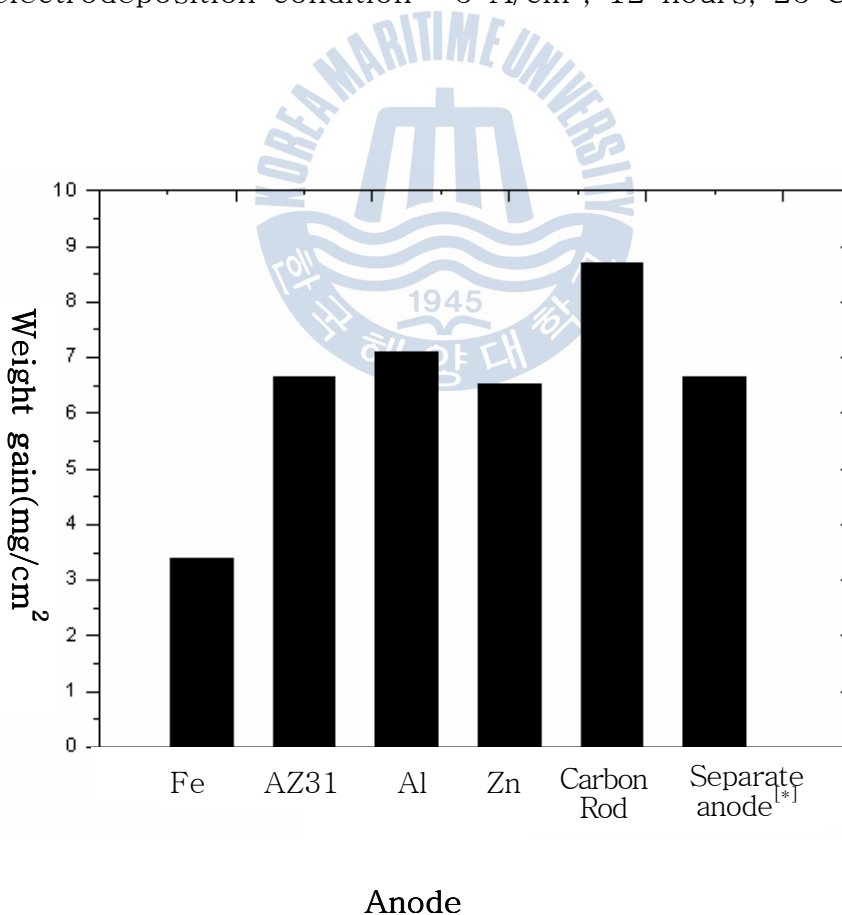
15 mm

Fig. 4.1 Photographs of the electrodeposit films formed in 25°C natural seawater(5 A/m<sup>2</sup> : Cathodic current density)

Table 4.1 Weight gains of electrodeposition films formed at various anodes for 12 hours in 25 °C natural seawater

	Weight gain of electrodeposit films					
Anode	Fe	AZ31	Al	Zn	Carbon rod	Separate anode <sup>[*]</sup>
Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> )	3.397	6.667	7.101	6.523	8.695	6.667

※ electrodeposition condition : 5 A/cm<sup>2</sup>, 12 hours, 25°C S.W.



"Separate anode"<sup>[\*]</sup> : AZ31 Anode was separated by using saltbridge

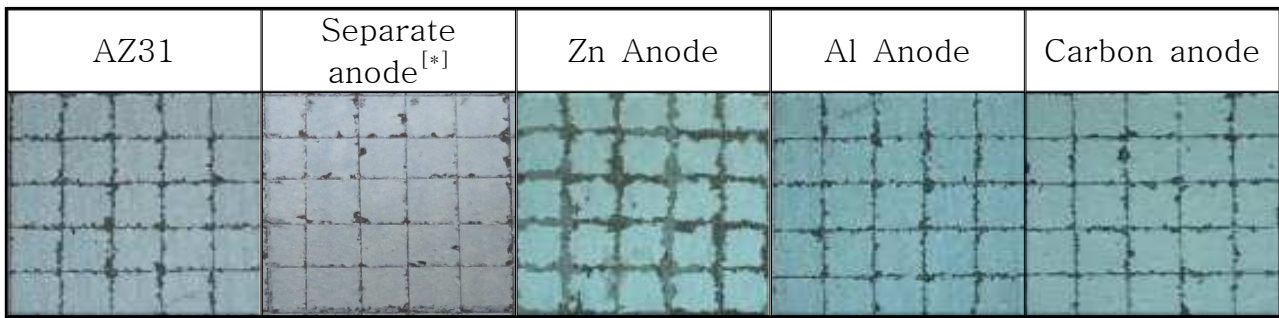


Fig. 4.2 Photos of the electrodeposit films after taping test for adhesion property

※ electrodeposition condition : 5 A/cm<sup>2</sup>, 12 hours, 25 °C S.W.

"Separate anode"<sup>[\*]</sup> : AZ31 Anode was separated by using saltbridge

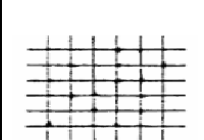
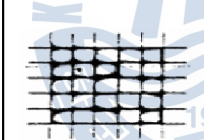

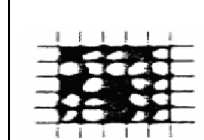
Standard of taping test					
0 % Flake	5% Flake	5~15% Flake	15~35% Flake	35~65% Flake	65% ↑ Flake
-					All specimens that it's not possible to decide with the examples

Fig. 4.3 JIS standard of the taping test for adhesion property

#### 4.1.2 막 표면의 원소조성 및 결정구조 분석

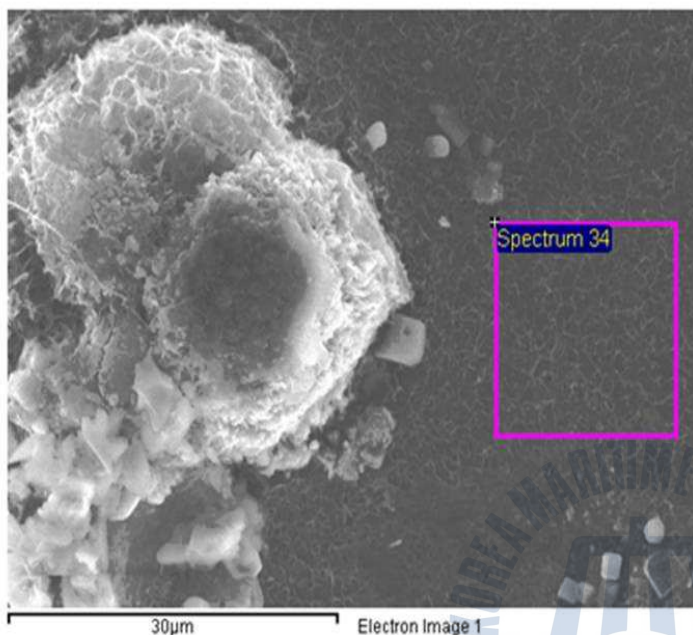
천연해수 중 5 A/m<sup>2</sup>의 전류밀도, 25°C에서, 양극별로 제작된 막의 원소조성 및 결정 구조를 분석하였다.

Fig. 4.4와 Fig. 4.5의 EDX 분석 결과 에서 알 수 있듯이 Mg와 O외에는 각각의 양극 성분이 전혀 검출되지 않았다. 또한 Fig. 4.6은 서로 다른 양극으로 제작한 코팅막의

X선 회절 패턴 결과를 나타낸 것이다. 여기서는 과전압이 높은 Al 및 탄소봉을 사용한 코팅막의 회절패턴이 AZ31을 양극으로 사용한 코팅막의 경우와 매우 유사하게 나타내고 있음을 알 수 있다.

즉, 이들 막은 AZ31과 비슷한 회절패턴을 갖는 막이 형성됨으로써 이들 역시 우수한 밀착력을 갖게 된 것으로 추정된다. 하지만 Zn의 경우 Fe 양극의 경우보다는 밀착력이 좋으나 다른 코팅막에 비해서는 상대적으로 밀착력이 저하된 것으로 나타났다. 이는 Zn의 과전압이 다른 양극에 비해 상대적으로 낮아 막의 형성과정에서 Fe 양극의 경우와 같이 특정 면방향의 성장에 영향을 주었기 때문으로 사료된다.

한편 Al, Zn 등의 이온이 XRD에서 검출되지 않은 이유를 살펴보면 기관에 음극전류가 공급될 때 기관표면의 pH가 국부적으로 높아지게 되며 이때 기관에서 가장 가까운 부분은 12이상 까지 상승하게 된다. Fig. 4.7에서 나타낸 바와 같이 이들 금속의 E-pH 도표(Pourbaix diagram)를 살펴보면 pH 12 이상의 환경에서는 화합물을 형성하지 못하고 이온 상태로 존재하게 된다. 즉, 이 같은 이유에 의해 이들 이온은 화합물로서 석출되지 못하고 용액 중에 이온 상태로 녹아 있는 것으로 판단된다. 실제로 이들 양극으로 실험한 후의 용액의 색깔을 보면 모두 하얀색으로 변함을 관찰 할 수 있었으며 마그네슘의 경우만 초기의 용액색깔을 유지하는 것을 알 수 있었다. 이와는 반대로 Fe의 경우는 앞서 4.1.1항에서 언급한 바와 같이 과전압이 낮을 뿐만 아니라 포베 도표에서 알 수 있는 바와 같이 pH 12 이상의 환경에서 부동태와 같은 안정된 화합물을 형성하기 때문에 금속 표면에서  $Mg(OH)_2$ 와 경쟁적으로 석출됨으로써 막의 성장을 방해하는 인히비터 역할을 했을 것으로 사료된다. 이와 같은 내용을 종합하여 보면, 밀착력이 좋은 해수 전착코팅막의 형성을 위해서는 양극 선택 시 과전압의 크기 및 pH에 따른 화합물의 열역학적 안정상태를 고려하여 선택해야 된다는 것을 알 수 있다.



Spectrum processing: <sup>Ⓢ</sup>

Peak possibly omitted: 6.410 keV<sup>Ⓢ</sup>

<sup>Ⓢ</sup>

Processing option: All elements analyzed (Normali<sup>Ⓢ</sup>

Number of iterations = 3<sup>Ⓢ</sup>

<sup>Ⓢ</sup>

Standard:<sup>Ⓢ</sup>

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM<sup>Ⓢ</sup>

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM<sup>Ⓢ</sup>

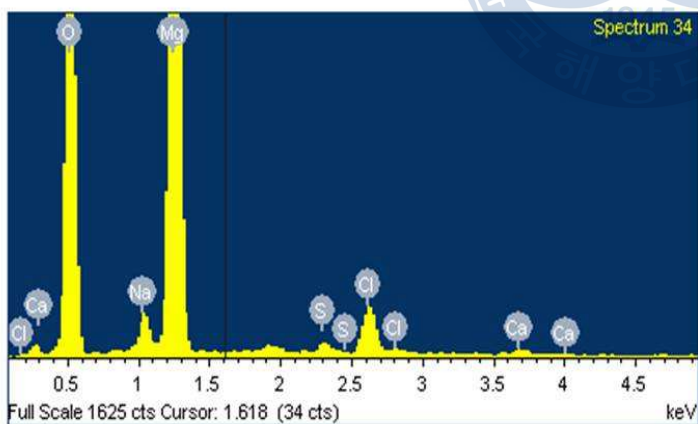
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM<sup>Ⓢ</sup>

S FeS<sub>2</sub> 1-Jun-1999 12:00 AM<sup>Ⓢ</sup>

Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM<sup>Ⓢ</sup>

Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM<sup>Ⓢ</sup>

<sup>Ⓢ</sup>



Element <sup>Ⓢ</sup>	Weight% <sup>Ⓢ</sup>	Atomic% <sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
<sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
O K <sup>Ⓢ</sup>	55.61 <sup>Ⓢ</sup>	66.33 <sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
Na K <sup>Ⓢ</sup>	2.14 <sup>Ⓢ</sup>	1.77 <sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
Mg K <sup>Ⓢ</sup>	37.13 <sup>Ⓢ</sup>	29.14 <sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
S K <sup>Ⓢ</sup>	0.59 <sup>Ⓢ</sup>	0.35 <sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
Cl K <sup>Ⓢ</sup>	3.95 <sup>Ⓢ</sup>	2.13 <sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
Ca K <sup>Ⓢ</sup>	0.59 <sup>Ⓢ</sup>	0.28 <sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
<sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>
Totals <sup>Ⓢ</sup>	100.00 <sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>	<sup>Ⓢ</sup>

Fig. 4.4 EDS analysis results of electrodeposition films formed by using Al anode for 12 hours in seawater

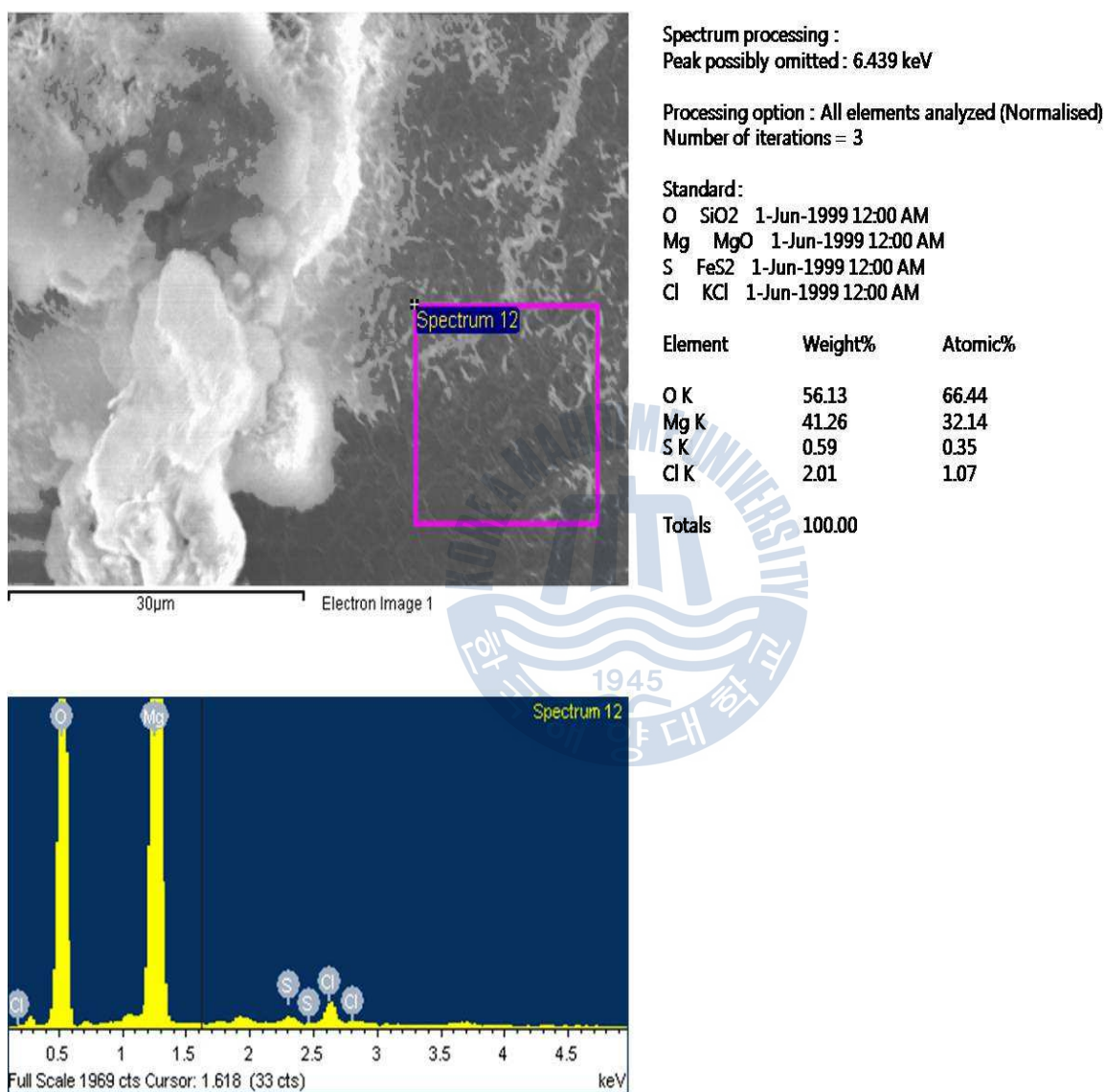


Fig. 4.5 EDS analysis results of electrodeposition films formed by using Zn anode for 12 hours in seawater



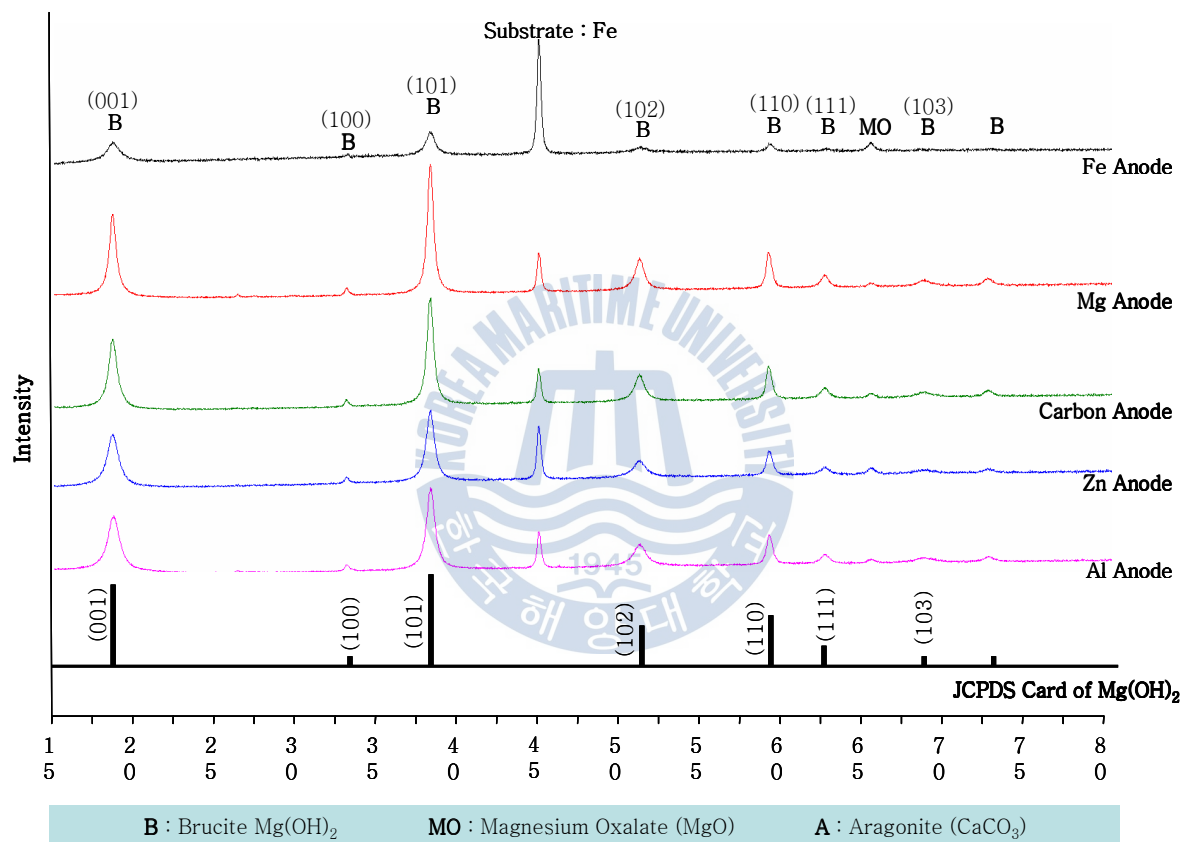


Fig. 4.6 XRD Analysis of the electrodeposit films formed in natural seawater with  $5 \text{ A/m}^2$  of cathodic current density according to various anodes

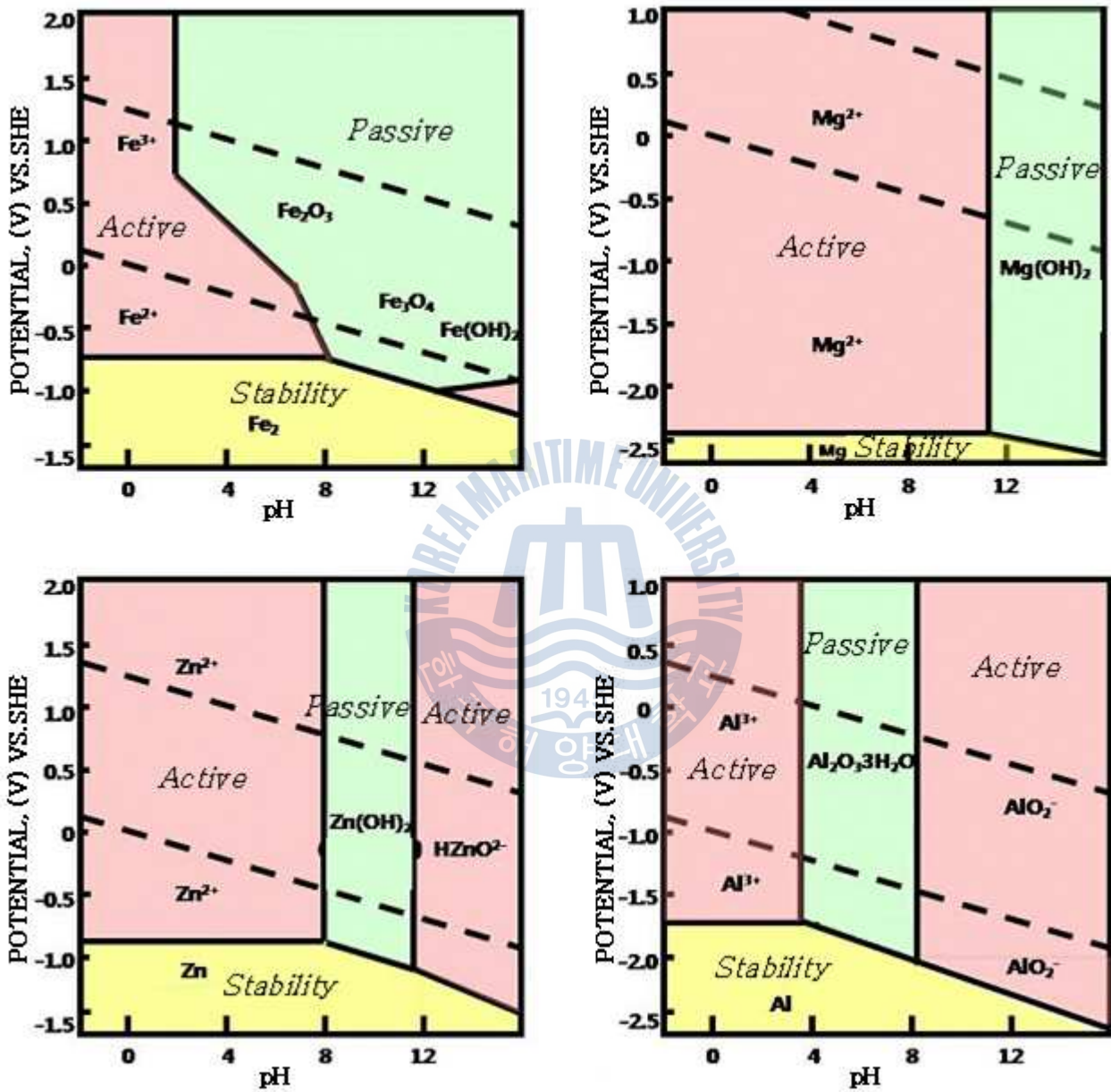


Fig. 4.7 E-pH diagram of various metals



## 4.2 해수 중 전류조건에 따라 제작한 전착코팅막의 특성 분석

### 4.2.1 막의 외관관찰, 석출량 및 밀착성 분석

앞서 양극 종류에 따라 얻어진 실험결과를 바탕으로 전착 코팅막의 특성 향상을 위한 조건을 찾기 위해, 양극으로는  $Mg(OH)_2$  화합물의 회절강도가 크게 나온 Mg으로 하여, Table 3.3의 설정에 따라 전류를 변화시켜 그에 따른 특성을 파악하였다.

Fig. 4.8는 천연해수 중 25 °C의 조건아래, AZ31(마그네슘 합금)을 양극으로 사용하여 각각 1, 2, 5, 8 및 10  $A/m^2$ 의 전류밀도를 공급하여 12시간 동안 형성한 전착 코팅막의 외관 사진을 나타낸 것이다. 육안으로 관찰시, 전류밀도 값이 증가함에 따라 막의 색깔이 진해지다가 약 8  $A/m^2$  시점부터 공극이 생기기 시작하여 10  $A/m^2$ 로 제작된 시편엔 그 공극의 양이 많아졌다.

각 전류에 따라 얻어진 전착코팅막의 석출량 분석 결과는 Table 4.2와 같이 전류값의 증가에 따라 거의 일정하게 증가함을 알 수 있었다.

또한 각 전류값으로 얻어진 전착막의 밀착력을 객관적인 실험을 통하여 차이를 알아보았다. Fig. 4.9와 같이 밀착력 시험에 의하면, 이들에 대한 밀착력 테스트 결과는  $1 A/m^2 \approx 2 A/m^2 \approx 5 A/m^2 > 8 A/m^2 > 10 A/m^2$ 순으로 된다는 것을 확인할 수 있었다.

소량의 음극 전류로 나타난 전착막은 실험결과에서 보듯이 날카로운 실험 도구가 지나간 부분만 박리가 되었으며 다른 부분이 함께 박리되는 경우는 발생하지 않았다. 밀착력 만으로만 본다면 상당히 우수한 성질을 나타내는 것으로 사료되나, 전착량이 매우 적어서 막으로서 소지기판을 보호하는 역할은 할 수 없음을 육안으로도 확인하였다. 그에 반해 8 ~ 10  $A/m^2$ 의 전류 영역에서는 반대로 막의 두께가 증가함에 따라 낮은 전류를 인가했을 때보다 박리가 잘 일어남을 알 수 있었다. 이로서 적절한 양의 전류를 공급하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었으며, 결과적으로 5 ~ 6 $A/m^2$ 정도의 음극 전류를 인가하는 것이 전착막의 특징을 잘 살릴 수 있을 것으로 판단되었다.

Taping Test 등급 판단 기준은 앞서 나타낸 Fig. 4.3의 JIS 규격을 참고로 할 수 있다.

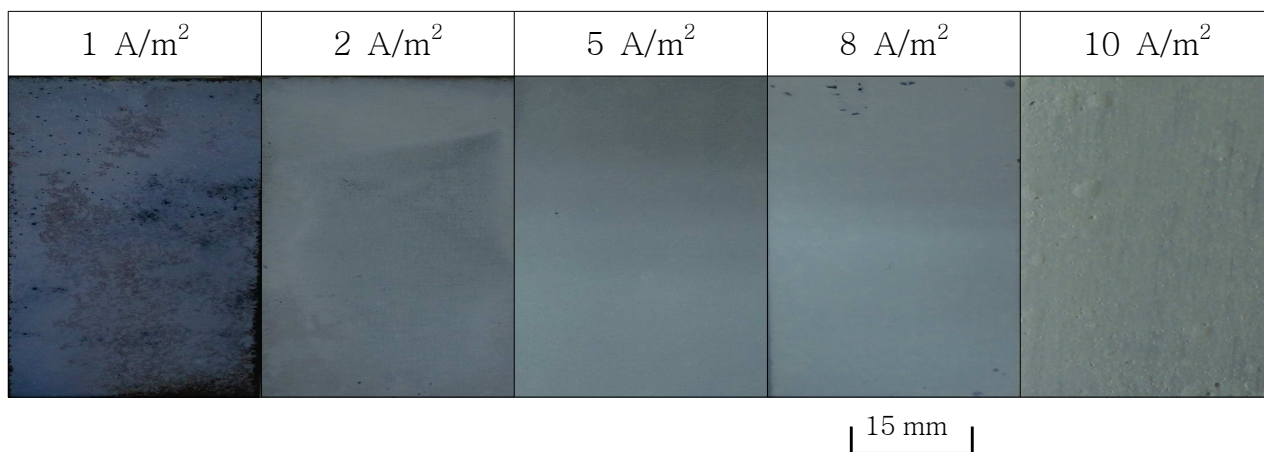
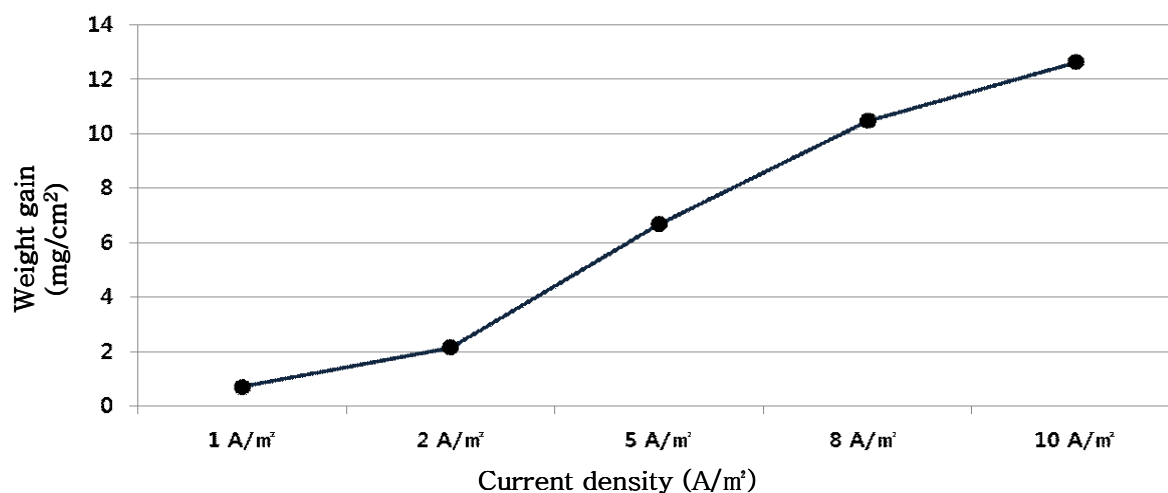


Fig. 4.8 Photographs of the electrodeposition films formed at various current densities in 25°C natural seawater (Anode : AZ31)

Table 4.2 Weight gains of electrodeposition films formed at various cathodic current densities for 12 hours in 25 °C natural seawater

	Weight gain of electrodeposit films				
Ampere	1 A/m <sup>2</sup>	2 A/m <sup>2</sup>	5 A/m <sup>2</sup>	8 A/m <sup>2</sup>	10 A/m <sup>2</sup>
Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> )	0.714	2.142	6.667	10.476	12.619

※ electrodeposition condition : 5 A/cm<sup>2</sup>, 12 hours, 25°C S.W.



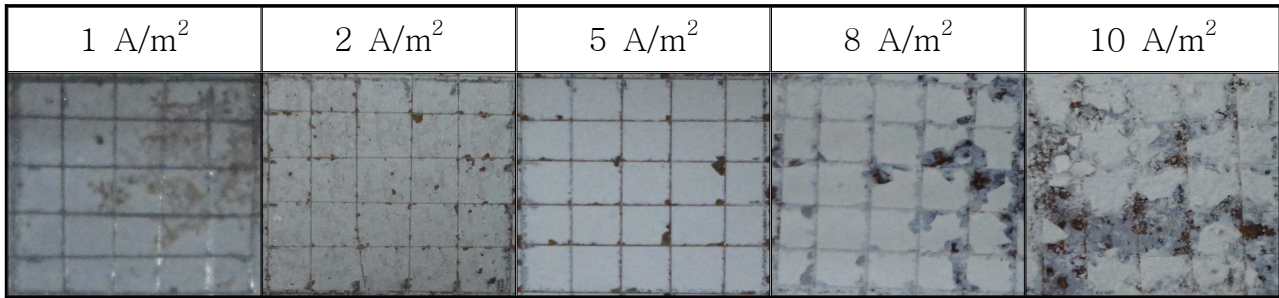


Fig. 4.9 Photos of the electrodeposit films after taping test for adhesion property  
(Anode: AZ31)

#### 4.2.2 막의 morphology 관찰

Fig. 4.11은 AZ31 마그네슘 합금을 사용하여 제작한 코팅막의 전류에 따른 표면 morphology를 200배, 1000배 그리고 5000배로 확대하여 나타낸 SEM 사진이다. Fe를 양극으로 사용한 코팅막과는 다르게 표면에 매우 치밀한 porous 구조가 형성되어 있음을 볼 수 있었다 (Fig. 4.10참조). Fig 4.11에서 나타낸 바와 같이, 1 A/m<sup>2</sup> ~ 10 A/m<sup>2</sup>의 음극전류밀도를 인가한 시험편의 SEM 이미지를 살펴보면 porous 구조 위에 구형 화합물들이 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 이러한 porous 구조와 구형화합물의 성분 분석 결과에 의하면 이들 모두 Mg(OH)<sub>2</sub>임을 확인 하였다. 결과적으로 본 실험조건 중, 전류의 차이는 형성되는 화합물의 종류에 대해서는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 반면, 다만 porous 구조 위에 생성되는 구형 화합물의 핵이 음극전류밀도의 증가에 따라 더 크게 성장해 가는 것으로 보였다. 즉, 이들은 시간이 경과됨에 따라 인접한 화합물과 결합함으로써 또 다른 하나의 막으로 성장하는데 있어 막의 치밀성에 영향을 주는 것으로 사료된다.



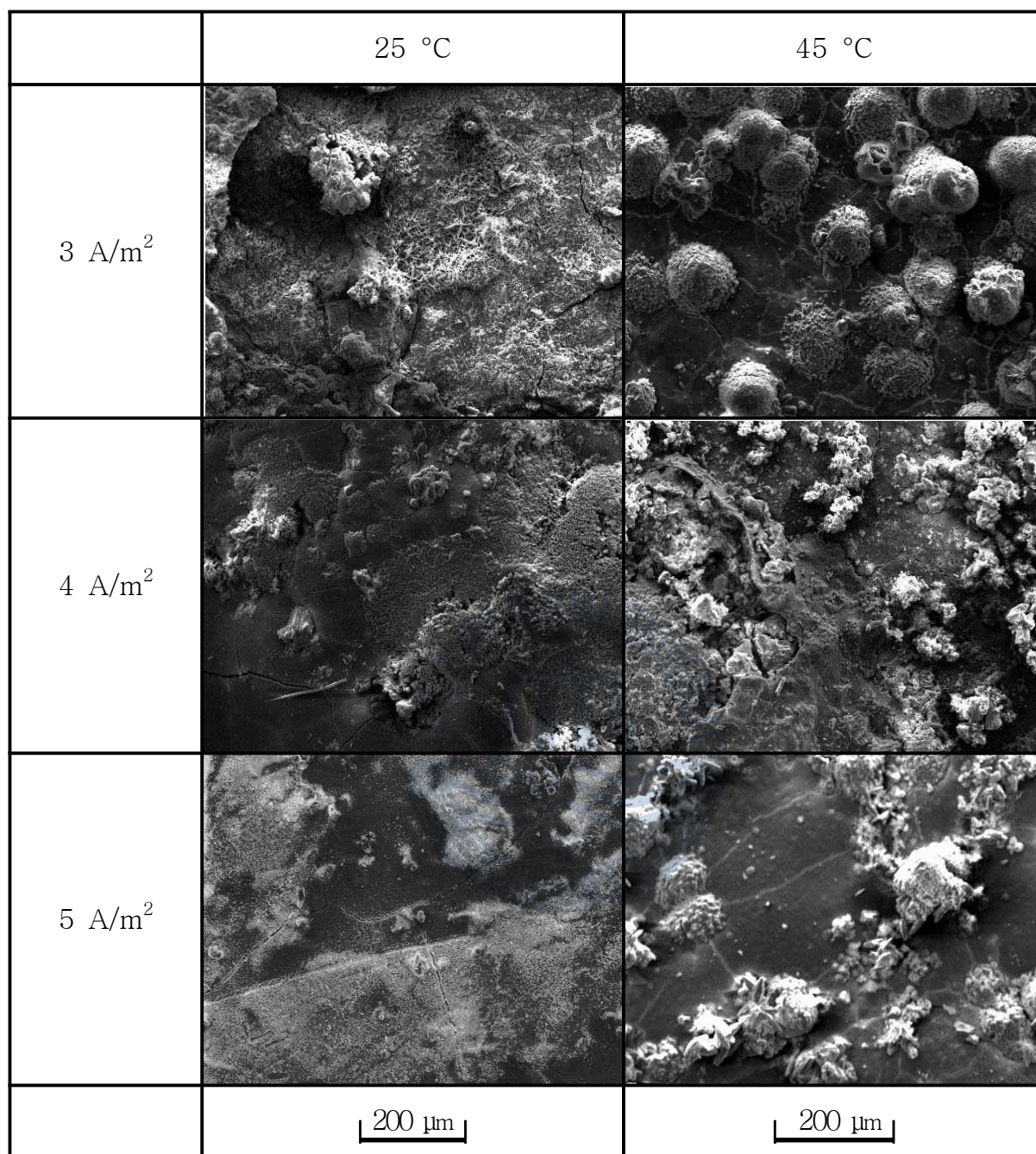


Fig. 4.10 SEM photos of the electrodeposition films formed at various current densities in seawater (Fe anode)



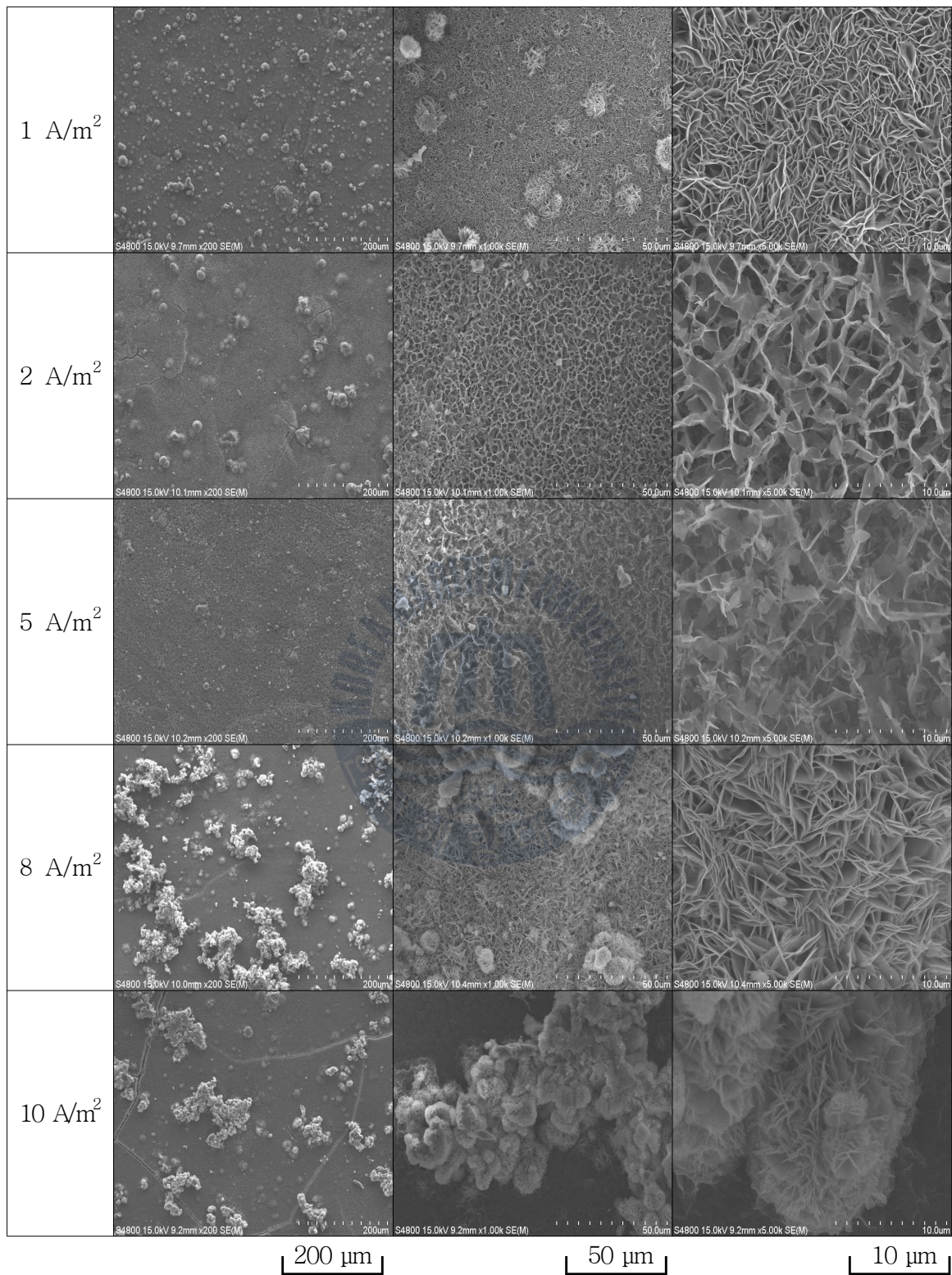


Fig. 4.11 SEM photos of the electrodeposition films formed at various current densities in natural seawater (AZ31 Mg alloy anode)

### 4.2.3 조성원소 분석

여기서는 본 실험에서 제작한 전착 코팅막의 조성원소를 EDX로 분석한 결과를 나타낸다.

Fig. 4.13 ~ 4.17에 나타낸 바와 같이 음극전류에 따라 제작한 전착코팅막의 성분은 Mg과 O의 성분으로만 대부분 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.12은 Mg 양극을 이용하여 각 음극전류에 따른 구성 원소의 정도를 나타내었다. 각 전류별 구성원소의 분포는 약간의 차이는 있으나 결과적으로 전착코팅막의 화합물은  $Mg(OH)_2$ 로 형성되었다는 것을 예측할 수 있게 되었는데, 이에 대한 구체적인 결과는 4.2.4항에서 소개할 XRD분석 결과로 더욱 자세히 검토해 보고자 한다.

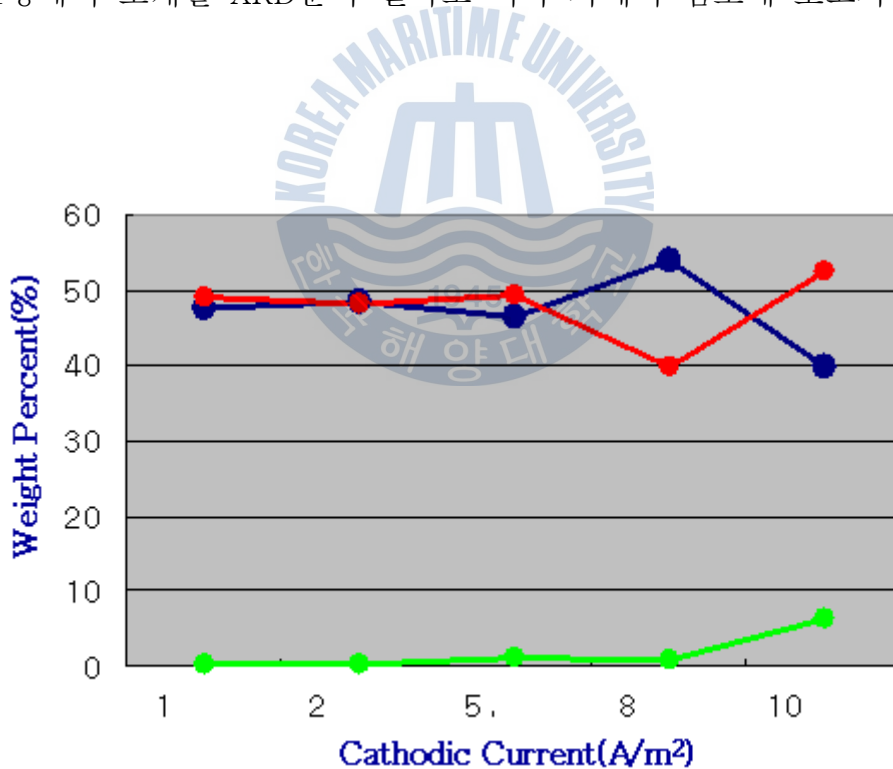


Fig. 4.12 Result of EDS analysis Mg, Ca and O of electrodeposition films formed at different cathodic current densities in natural seawater

Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 6.368 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

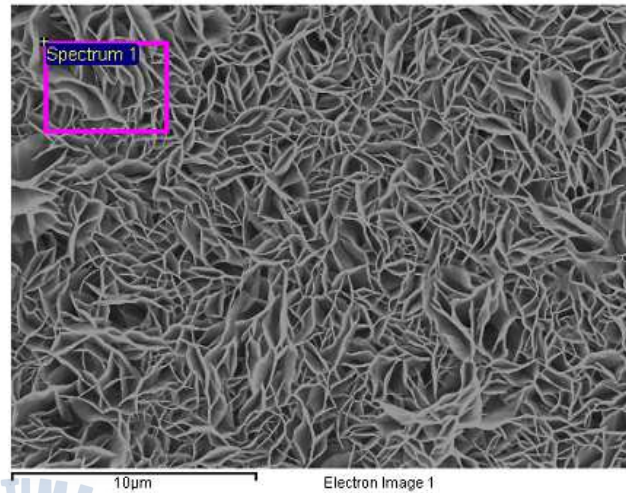
Na Albite 1-Jun-199912:00AM

Mg MgO 1-Jun-199912:00AM

S FeS<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

Cl KCl 1-Jun-199912:00AM

Ca Wollastonite 1-Jun-199912:00AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	48.98	59.66
Na K	0.83	0.71
Mg K	47.74	38.27
S K	0.60	0.37
Cl K	1.61	0.89
Ca K	0.23	0.11
Totals	100.00	

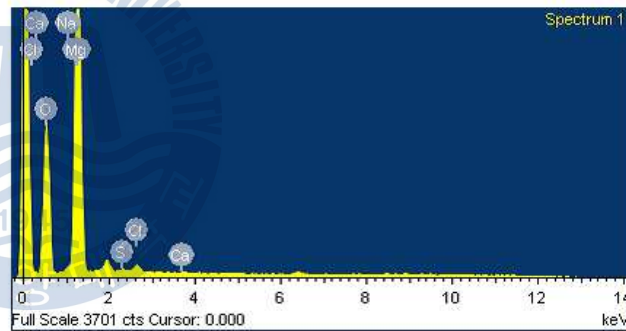


Fig. 4.13 EDS analysis results of electrodeposition films formed at 1 A/m<sup>2</sup> in seawater (AZ31, Mg alloy anode, 12 hours)



Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 6.411 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

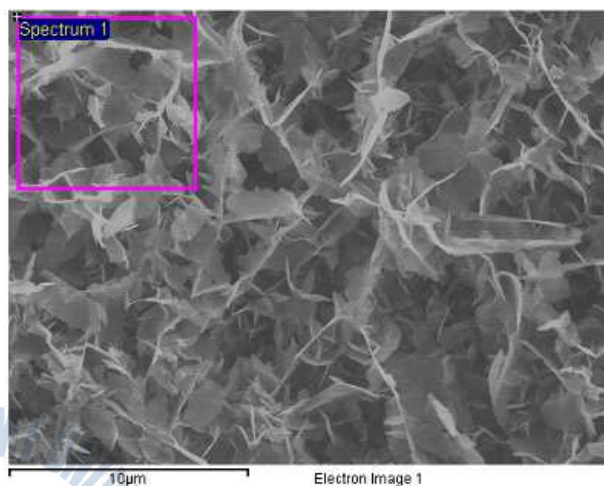
Na Albite 1-Jun-199912:00AM

Mg MgO 1-Jun-199912:00AM

S FeS<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

Cl KCl 1-Jun-199912:00AM

Ca Wollastonite 1-Jun-199912:00AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	48.11	58.86
Na K	0.55	0.47
Mg K	48.58	39.12
S K	0.79	0.48
Cl K	1.62	0.90
Ca K	0.34	0.17
Totals	100.00	

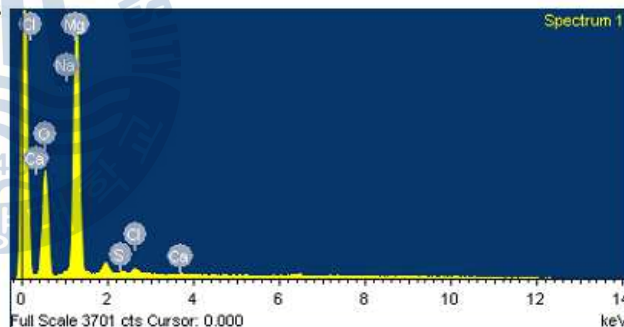


Fig. 4.14 EDS analysis results of electrodeposition films formed at 2 A/m<sup>2</sup> in seawater(AZ31 anode, 12 hours)



Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

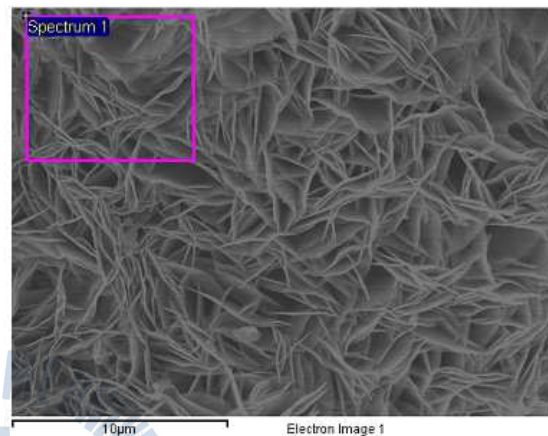
Na Albite 1-Jun-199912:00AM

Mg MgO 1-Jun-199912:00AM

S FeS<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

Cl KCl 1-Jun-199912:00AM

Ca Wollastonite 1-Jun-199912:00AM



Element	Weight%	Atom c%
O K	49.24	60.04
Na K	1.08	0.91
Mg K	46.44	37.26
S K	1.12	0.68
Cl K	1.01	0.56
Ca K	1.12	0.55
Totals	100.00	

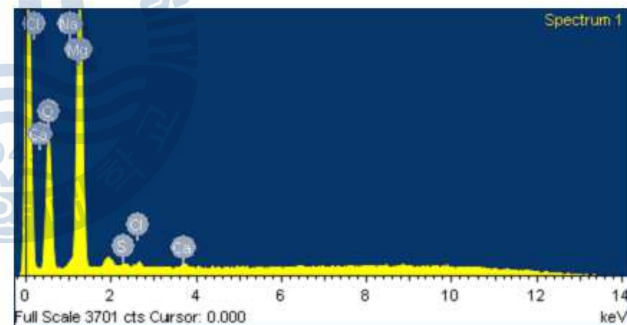


Fig. 4.15 EDS analysis results of electrodeposition films formed at 5 A/m<sup>2</sup> in seawater(AZ31 Mg alloy anode, 12 hours)

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 2

Standard :

O SiO2 1-Jun-199912:00AM

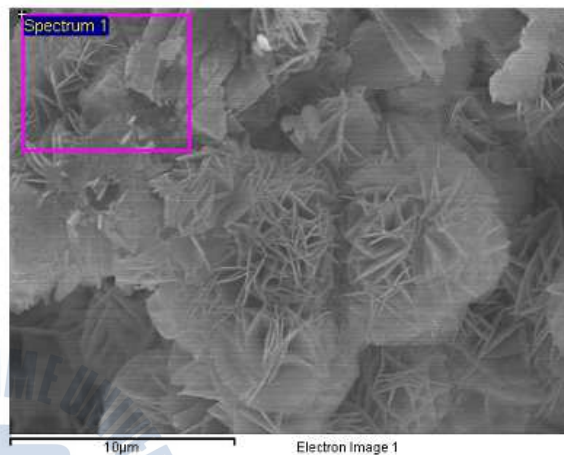
Na Albite 1-Jun-199912:00AM

Mg MgO 1-Jun-199912:00AM

S FeS2 1-Jun-199912:00AM

Cl KCl 1-Jun-199912:00AM

Ca Wollastonite 1-Jun-199912:00AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	39.78	50.66
Na K	1.48	1.31
Mg K	53.81	45.10
S K	2.49	1.58
Cl K	1.47	0.84
Ca K	0.98	0.50
Totals	100.00	

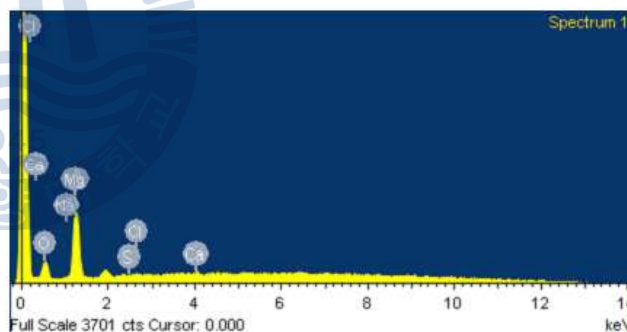


Fig. 4.16 EDS analysis results of electrodeposition films formed at  $8 \text{ A/m}^2$  in seawater(AZ31 Mg alloy anode, 12 hours)

Spectrum processing  
 Peak possibly omitted: 6.520 keV  
 Processing option: All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 4

Standard:  
 O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM  
 S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM  
 Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	52.42	64.02
Na K	0.34	0.29
Mg K	39.70	31.91
S K	0.52	0.32
Cl K	0.62	0.34
Ca K	6.40	3.12
Totals	100.00	

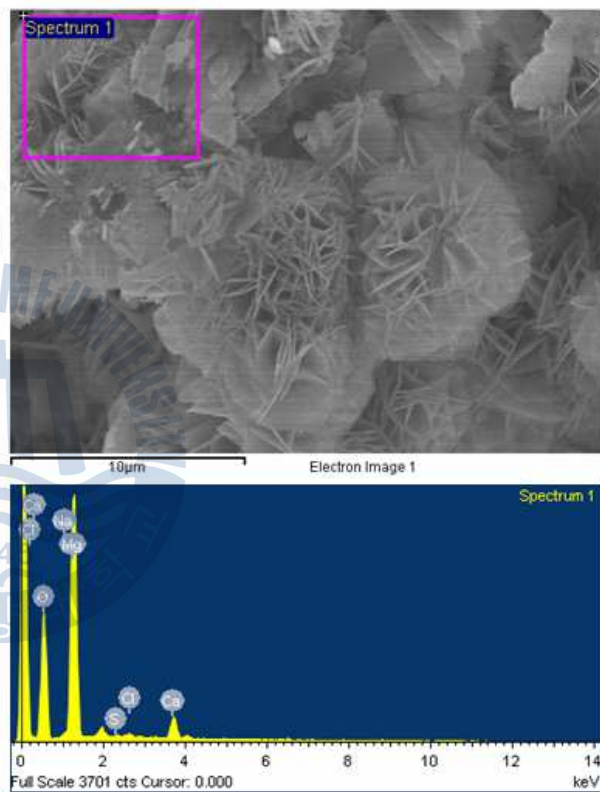


Fig. 4.17 EDS analysis results of electrodeposition films formed at 10 A/m<sup>2</sup> in seawater(AZ31 Mg alloy anode, 12 hours)

#### 4.2.4 막의 결정구조 분석

Fig. 4.18는 AZ31을 양극으로 사용하고 여러 전류값을 이용하여 제작한 전착코팅막의 X선 회절 패턴 분석 결과를 나타낸다. 이 XRD 결과에 의하면 음극 전류값의 증가와 함께,  $Mg(OH)_2$ 의 회절강도가 전체적으로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 특히 1 A로 코팅한 막과 10 A로 코팅해서 얻은 막의 X선 회절 패턴의 차이를 비교해 보면, 전류의 증가에 따라 브루사이트(Brucite,  $Mg(OH)_2$ ) 결정구조 중 하나의 회절 강도가 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 음극 전류 밀도의 증가에 따라 결정배향성의 강도가 비례하고 있음을 나타내는 증거가 된다.

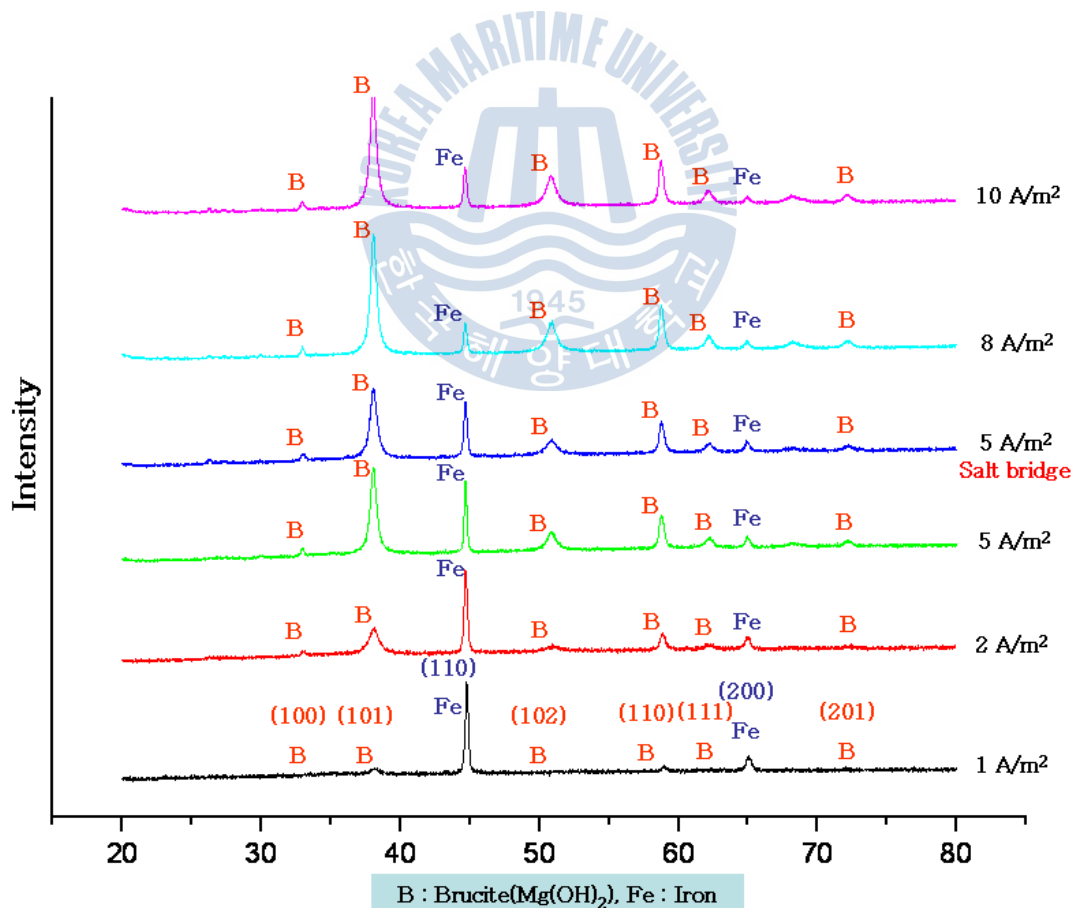


Fig. 4.18 XRD Analysis of the electrodeposit films formed in natural seawater by AZ31 anode according to cathodic current densities

이와 같이, 천연해수 중 환원전위가 높은 양극을 사용하고 적절한 음극전류밀도를 인가할 경우,  $Mg(OH)_2$  화합물들로 이루어진 막 자체는 균일하고 치밀할 뿐만 아니라 소지금속과의 밀착성에 있어서도 가장 양호한 경향을 나타내었는데, 이를 고찰한 결과 아래와 같은 원인을 찾을 수 있었다.

먼저, 균일하면서도 치밀한 전착면의 생성에 대한 원인으로서는, Fig. 4.19에 나타난 브루사이트 구조의  $Mg(OH)_2$  화합물에 대한 단위 셀(cell) 모형을 살펴보면, 각각의 Mg원자는 산소원자를 공유하고 있고, 산소원자와 결합된 수소원자는 면의 바깥방향을 향해 있음을 알 수 있다. 일반적으로 브루사이트 구조 사이의 층간 결합력은 수소결합으로 알려져 있는데, Fig. 4.20에 나타난 각 원자간의 전기장 분포그림은 이 같은 내용을 잘 설명해주고 있다<sup>[15]</sup>. 즉, 하부층(layer)의 수소원자로부터 나온 전기력선은 상부층의 산소 원자로 이어져 있음을 볼 수 있다. 결국 이것은 물분자와 마찬가지로 전기 음성도의 차이로 발생하는 극성으로 인하여 쿨롱힘(coulomb force)이 발생함으로써 수소결합에 의한 층간 결합이 형성되어 있음을 보여 주는 것으로 사료된다. 분자간 결합의 종류로는 분산력, 쌍극자 힘 그리고 수소결합의 3가지가 있는데, 수소결합이 가장 강한 것으로 알려져 있다. 이러한 화합물간의 강한 수소결합력이 균일하고 치밀한 막을 만드는 원인으로 사료된다.

다음으로는 어떻게  $Mg(OH)_2$  화합물이 소지금속인 기관위에 강하게 밀착하게 되는지 그 원인을 고찰하였다. 전착 코팅 할 때의 기관은 음(-)으로 대전되고 있으므로 기관 표면과 주로 결합하는 부분은 결국  $Mg(OH)_2$ 에서 양(+)극성을 갖는 수소원자일 가능성이 크다는 것을 의미한다. 따라서 기관의 전위차 및 표면에서의 수소원자 배열성은 막의 밀착력에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 예를 들면, Fig. 4.21에서 나타낸 바와 같이 전류밀도가 낮은 경우에는 기관표면의 전위도 함께 낮기 때문에 수소원자와의 결합력이 약해짐으로써 흡착력이 저하되어 표면에  $Mg(OH)_2$  중심의 화합물 생성이 용이하지 않거나 비정질과 유사한 형태의 막이 만들어 질 것으로 사료된다.

반면, 전위를 높여 수소원자의 흡착력을 높였을 경우에는  $Mg(OH)_2$ 의 결정배향성은 높아질 것으로 예상된다. 그러므로  $Mg(OH)_2$ 가 전착 기관위에 형성될 때는 그 석출막의



결정구조가 비정질과 유사한 불규칙한 형태의 구조보다는 특정방향의 결정배향성을 갖는 것이 소지금속과의 밀착력에 도움을 줄 것으로 생각된다. 그 중에서도 Fig. 4.22와 같이 수소원자가 기관쪽으로 많이 배열되어 있는 면들이 기관위에 많이 배향-성장될 수록 그 밀착력은 더욱 증가 할 것으로 사료된다.

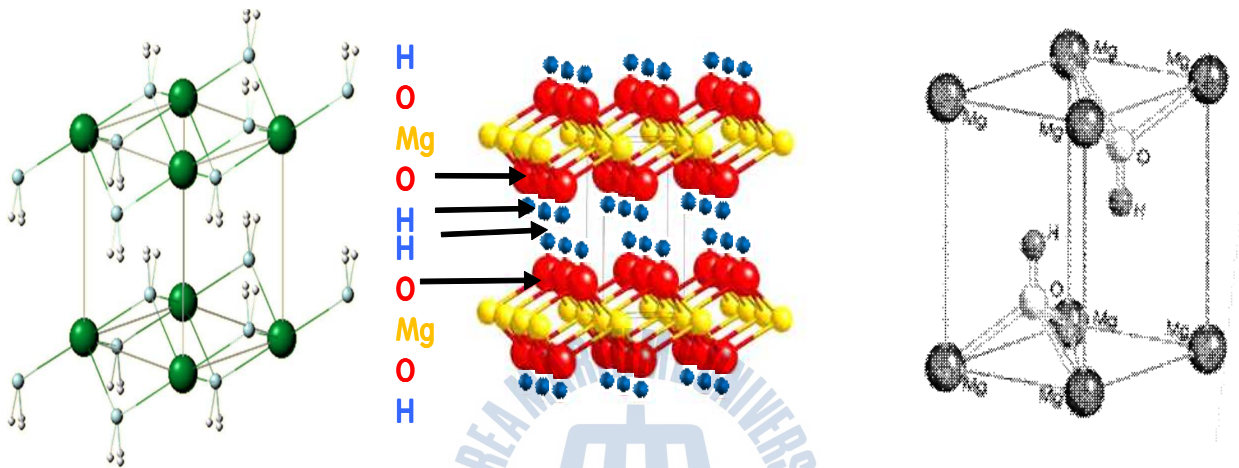


Fig. 4.19 The unit cell of Brucite

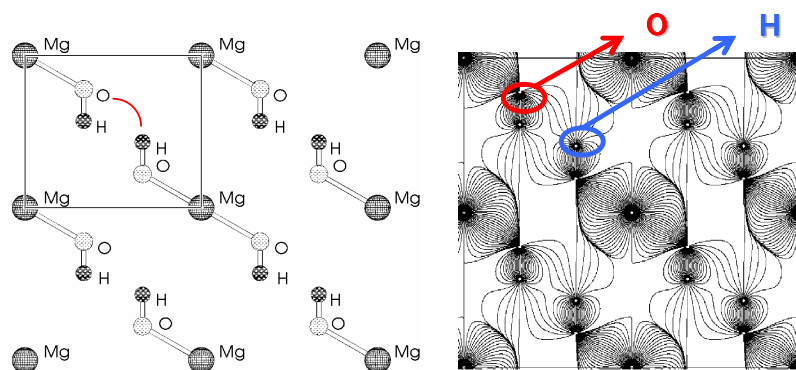


Fig. 4.20 The electrostatic coordination in Brucite, showing the diagonal mirror plane through the unit cell

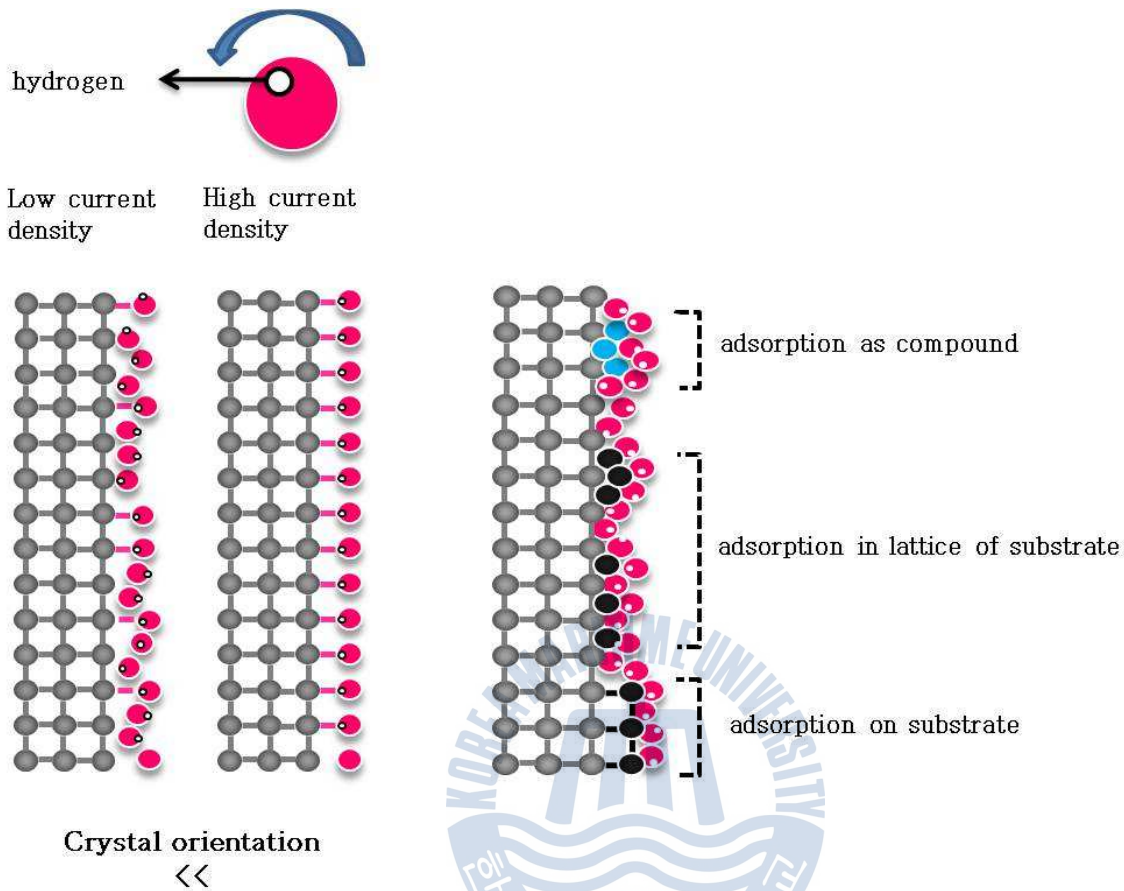


Fig. 4.21 The effect of current density and Fe ions in crystal orientation of  $Mg(OH)_2$

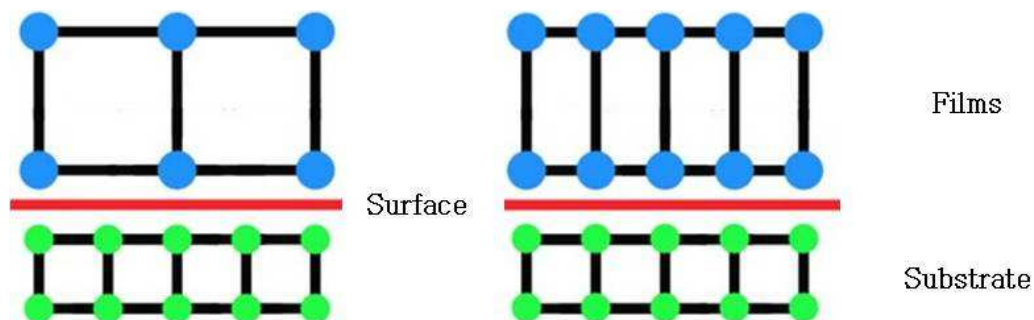


Fig. 4.22 The effect of hydrogen atoms on adhesion between deposits and base metal



전류밀도에 따른 코팅막의 특성변화에 관한 실험결과는 이와 같은 관점을 잘 나타내고 있다. 만일, Fig. 4.18의 음극전류밀도에 따른 XRD그래프에서 보듯이, 즉,  $1 \text{ A/m}^2$ 의 전류밀도로 제작한 막은 기판의 전위가 상대적으로 낮아 대체로 X선 회절 피크가 낮고 강도도 비정질과 유사한 회절패턴을 나타내고 있다고 사료된다. 그러나 전류밀도가 상대적으로 높은  $5 \sim 10 \text{ A/m}^2$ 로 제작한 막은 상대적으로 전류밀도가 높아서  $1 \text{ A/m}^2$ 에 비하여 회절피크강도가 성장-증가하는 것을 알 수 있다. 이때 용액 중 과전압이 낮은 금속이온이 존재한다면 높아진 전위와 함께 이들의 경쟁적 환원반응 역시 오히려 활발해져 막의 결정 배향성을 방해함으로써 특정 면방향의 성장을 방해하는 결과를 가져올 것으로 사료된다.

Fig. 4.23는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  결정격자의 여러 가지 면지수 중 회절강도가 가장 많이 나타나는 면지수를 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이, 수소원자의 면밀도가 높은 면은 (101), (102), (110) 및 (111) 면인 것을 확인 할 수 있었다. 전술한 바와 같이, 이들 면방향의 막이 기판위에 많이 성장할수록 표면위에 흡착되는 수소원자의 수는 늘어나게 될 것이다. 이에 따라 전체적으로 막의 밀착력은 향상 될 것으로 생각된다.

그러나 높은 음극전류밀도( $8 \sim 10 \text{ A/m}^2$ )를 인가한 시험편은 위와 같은 (101), (102), (110) 및 (111)면의 상대 강도가 높게 나왔지만, 밀착력은 낮게 나왔다. 이는 두꺼워진 코팅막은 저항의 증가로 이어지게 되면서 층간 결합력은 그대로 강한 수소결합이 될 수 있었으나, 동일한 층인 면방향으로는 불균일한 결정성장으로, 강하고 균일한 수소결합이 이루어지지 못하는 동시에, 소지금속 계면에서는 물의 전기분해로 발생하는 다량의 수소가스가 두꺼운 전착막의 구조를 파괴하거나 약하게 한 것으로 사료된다.

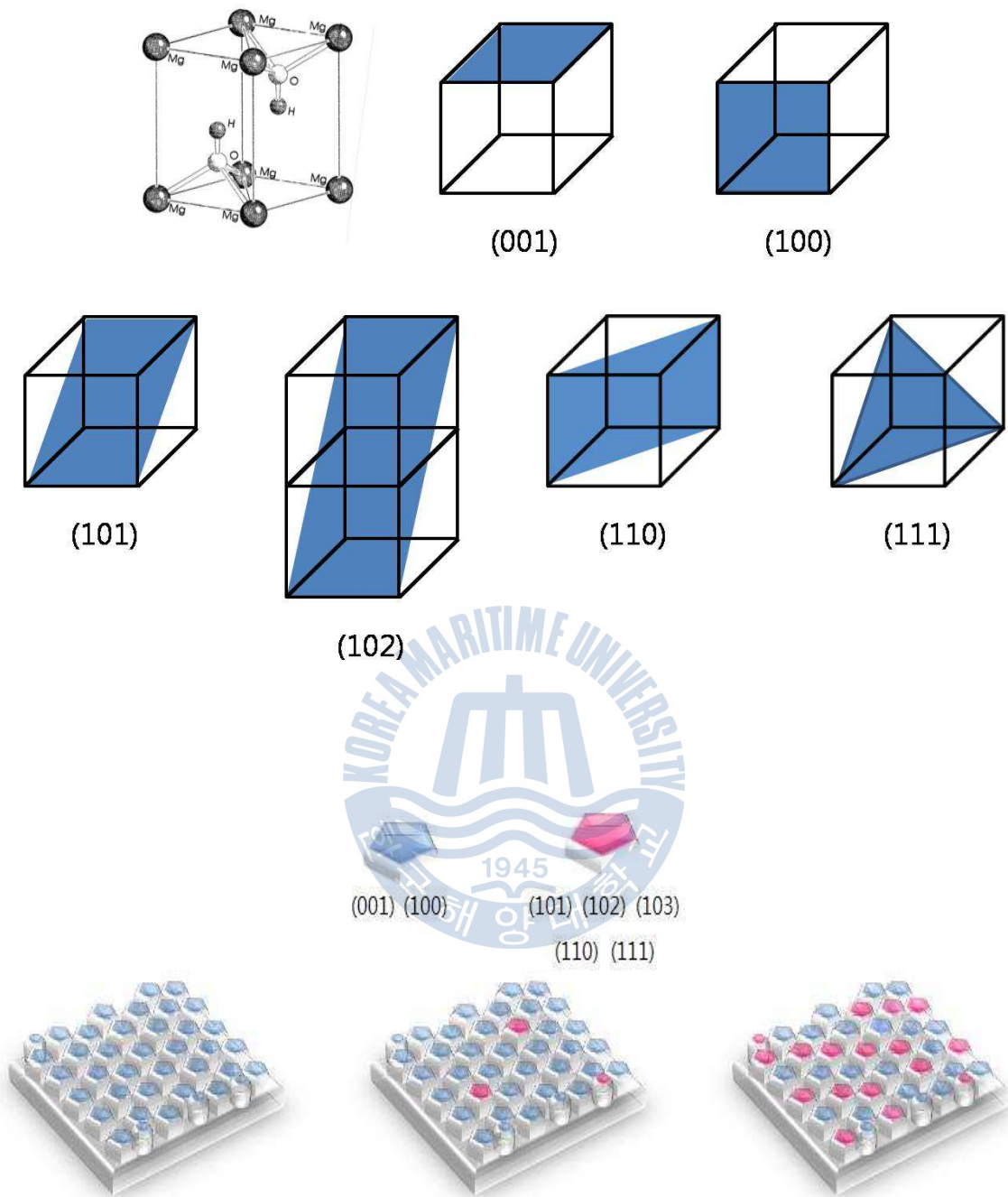


Fig. 4.23 The effect of hydrogen atoms on adhesion between deposits and base metal

#### 4.2.5 막의 내식성 평가

Fig. 4.24는 AZ31 마그네슘합금을 양극으로 사용하여 1, 2, 5, 8 그리고 10 A/m<sup>2</sup>음극 전류를 인가하여 제작한 Mg(OH)<sub>2</sub> 전착 코팅막의 자연전위거동 변화를 알아보기 위하여 코팅막의 일부를 1 x 1 (cm<sup>2</sup>)의 크기로 노출하고, 나머지는 에폭시 수지로 도포한 후 3 % NaCl용액에 침지하여 그 값을 측정하였다. 동일한 시간으로 제작한 시험편들의 전류량에 대한 전착코팅막의 자연전위의 결과는 음극 전류밀도량의 대소에 따라 제작한 전착막들에 따라 다른 결과를 나타내었다.

우선 1 A/m<sup>2</sup> 및 2 A/m<sup>2</sup>로 제작한 코팅막은 비정질과 유사한 형태의 막이 만들어지고, 생성 및 성장의 둔화로 인해 소지금속을 외부환경으로부터 차단하지 못하여 부식에 대한 저항을 갖기에는 어려웠을 것으로 판단되었다. 그에 반해 5 A/m<sup>2</sup>, 8 A/m<sup>2</sup> 그리고 10 A/m<sup>2</sup>음극 전류를 인가하여 제작된 전착막의 부식에 대한 저항은 Fig. 4.24에 나타낸 바와 같이 측정된 값은 약 -500 ~ -550 (mV/SSCE)로써 -650 (mV/SSCE)의 모재에 비하여 약 100 ~ 150 mV 정도 상승한 상태에 있었다.

5 A/m<sup>2</sup>의 전류밀도를 공급하여 제작한 코팅막들은 전착 형성 과정중의 Mg이온이 Mg(OH)<sub>2</sub>라고 하는 치밀한 결합력의 화합물이 소지금속의 환경에 대한 노출을 완전하게 막을 수 있을 정도로 충분히 생성되었기 때문이라고 사료된다.

8 A/m<sup>2</sup>와 10 A/m<sup>2</sup>의 전류밀도로 제작한 막은 밀착성과 외관상 좋은 특성을 가지진 못하였지만, 전착막의 두께가 일정이상으로 형성되었기 때문에, 다소 5 A/m<sup>2</sup>로 제작한 전착막과 유사한 결과를 나타낼 수 있었다고 사료된다. 이것에 대한 근거로는 약 15일간의 실험기간 동안 -500 ~ -550 mV/SSCE 전위 값을 거의 그대로 유지하며 우수한 내구성을 갖는다는 것을 나타낸 것이라고 설명할 수 있다.

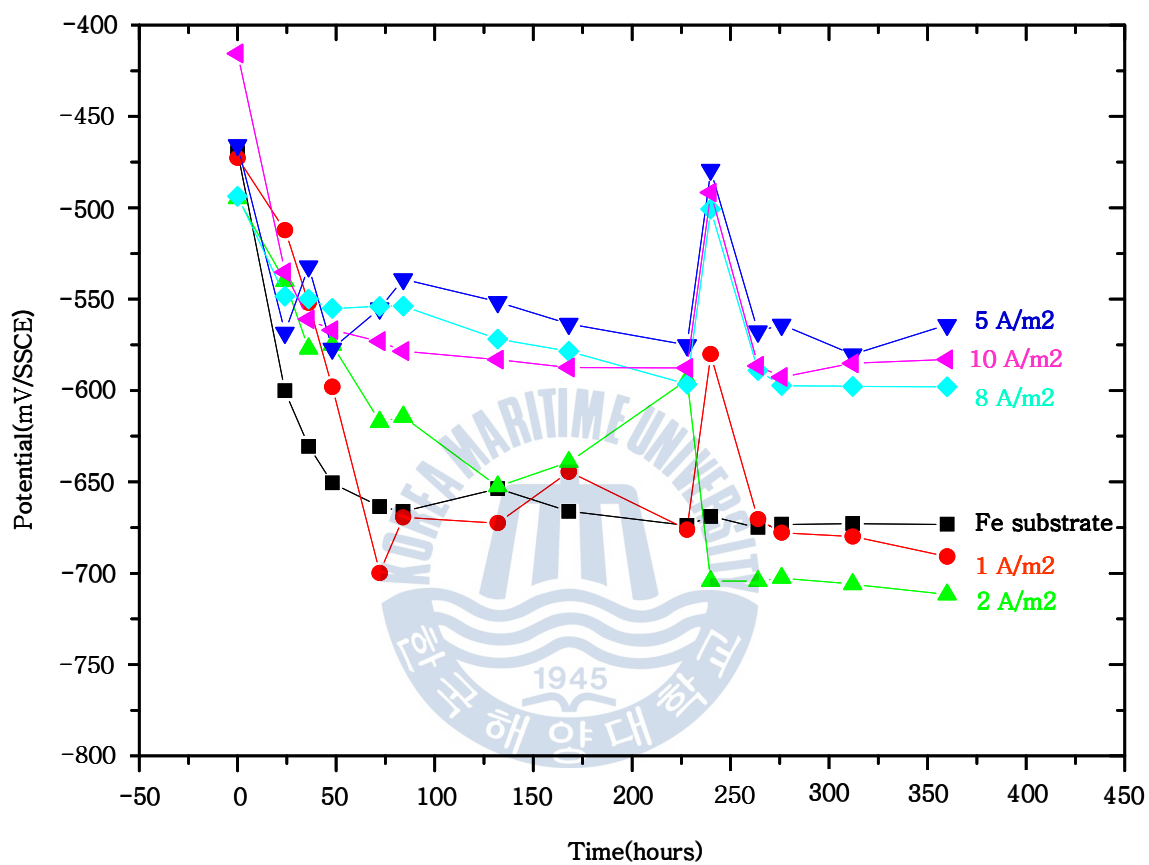


Fig. 4.24 Natural potential curve of electro-deposition films formed with Mg anode at various current densities for 12 hours

### 4.3 기체를 용해시킨 환경 중 제작한 전착 코팅막의 특성 평가

#### 4.3.1 막의 외관 관찰, 석출량 및 밀착성 분석

지금까지 4.1 및 4.2절을 통해서 천연해수 중 이상적인 전착코팅막의 최적 제작조건은 염다리의 사용유무에 관계없이 AZ31 마그네슘 합금 양극을 이용하여  $5 \text{ A/m}^2$  정도의 음극 전류밀도임을 정리할 수 있었다. 한편 막의 밀착성이나 내식성 등의 내구성을 그대로 유지하면서 짧은 시간동안 전착코팅이 가능하다면 효율 경제적인 것으로 사료된다. 따라서 여기서는 전착코팅막의 석출 효율성을 검토해 보기 위하여 해수 중 산소나 이산화탄소 등의 기체 원소를 용해시켜 전착코팅막의 제작을 시도하고 그 특성 관계를 분석 평가 하였다. 즉 여기서는 천연해수 중  $5 \text{ A/m}^2$ 의 전류밀도,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 조건에서, AZ31 Mg합금양극을 이용하였고, 음극 표면에 발생할 수도 있는 양극의 영향을 배제하기 위하여 양극과 음극 사이를 염다리로 연결하여 전착 코팅막을 제작하여 비교하였다.

Fig. 4.25는 상기에서 설명한 기체 환경에서 12시간 동안 형성한 전착 코팅막의 외관 사진을 나타낸 것이다. 이것은 해수용액 중 강제주입 시킨 기체의 조건변화와 함께 음극 코팅막의 특성이 변화하는 경향을 나타내었다.

우선, 이산화탄소를 제공한 환경 중에서 제작한 시험편에는 코팅막으로 볼 수 있는 흔적을 거의 발견할 수 없었다. 이것은 천연해수인 중성 상태에서 이산화탄소를 제공함으로써 pH6.7의 약산성 환경을 나타내었다. 즉, 중성인 해수 환경에서 발생하는 전착물인  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 불용성 약알칼리 화합물이므로 약산성인 환경에서는 안정한 화합물로 생성되거나 존재하는 것이 어렵기 때문으로 사료되었다. 또한, 이산화탄소와 산소의 혼합기체를 공급하는 과정의 경우에서도 약산성의 환경(pH 6.7)이 형성되었으므로 상기와 동일한 현상의 결과가 나타났다. 여기서는 해수환경 중  $5 \text{ A/m}^2$ 의 전류밀도, 12시간의 전착시간으로 산소를 공급한 것을 제외하고는 모두 동일한 조건이 적용되었다. 한편 여기서는  $\text{CO}_2$  용해시킨 조건과 달리 산소를 강제 용해시킨 조건에서 Table 4.3에서 나타난 바와 같이 전착석출량이 일반적으로 비해서도 크게 증가하는 경향을 나타냈다.

이것은 용존산소 환원반응으로 인해  $\text{OH}^-$ 의 발생이  $\text{H}_2\text{O}$ 의 전기분해 즉, 에너지를 가하여

발생하는 것이 아니라 아래와 같이 용존된 산소는 전자를 얻음으로써 용존산소 환원 반응으로 쉽게  $\text{OH}^-$ 가 발생할 수 있기 때문으로 사료된다.

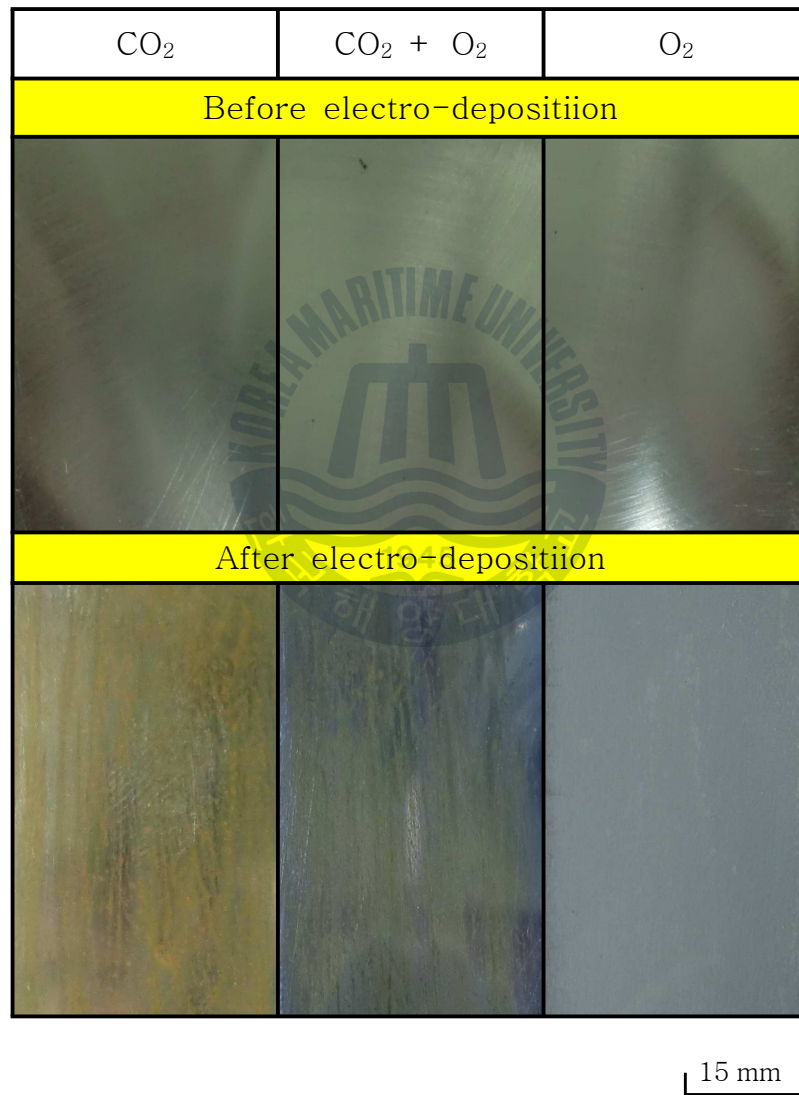
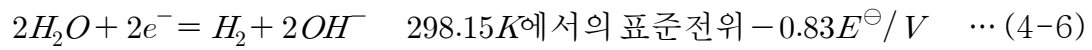
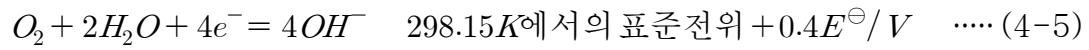


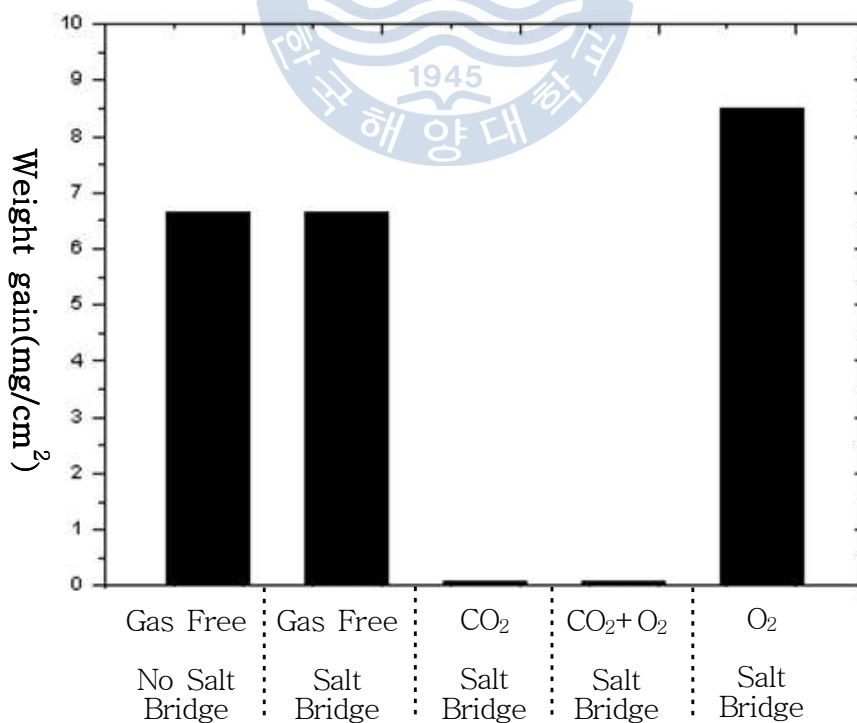
Fig. 4.25 Observation of the electrodeposition films formed in 25°C natural seawater at various gas conditions(Cathodic current density:5A/m<sup>2</sup>,Anode :AZ31)



Table 4.3 Weight gains of electrodeposition films formed at various gas conditions for 12 hours in 25 °C natural seawater

	Weight gain of electrodeposit films				
Anode	AZ31				
Gas	Gas free	Gas free	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Salt Bridge	X	O	O	O	O
Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> )	6.667	6.667	0.03	0.03	8.51

※ electrodeposition condition : 5 A/cm<sup>2</sup>, 12 hours, 25 °C S.W.





이상에서 나타난 결과를 바탕으로 나타난 전착코팅막에 대한 밀착력의 차이를 알아보면 다음과 같다. Fig. 4.26과 같이 밀착력 시험에 의하면, 산소를 공급한 상태에서의 전착물의 밀착력은 산소를 공급하지 않고 제작된 전착 코팅막에 비해 낮은 밀착력을 보였다. 이것은 앞서 언급하였듯이 두꺼워진 코팅막은 저항의 증가로 이어지게 되면서 층간 결합력은 그대로 강한 수소결합이 될 수 있었으나 동일한 층인 면방향으로의 결합력은 불균일한 결정핵의 성장으로 인해, 강하고 균일한 수소결합이 이루어지지 못하였다. 이로 인해 밀착력 시험 시에 날카로운 도구로 긁힌 부분의 전착화합물들은 동일한 층의 면방향의 약한 결합력을 가진 전착화합물과 함께 떨어져 나가게 된 것으로 사료된다.

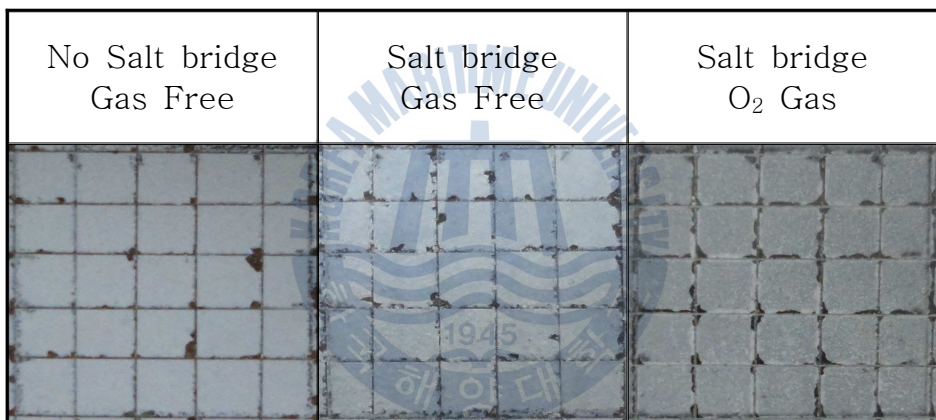


Fig. 4.26 Photos of the electrodeposition films after taping test for adhesion property

### 4.3.2 막의 원소조성분석

Mg양극을 사용한 전착 코팅막과 양극의 영향을 배제하기 위해 염다리를 사용하여 전착물을 제작한 결과를 분석 비교하였다. 또한 양극의 영향을 배제하고 공급하는 기체에 대한 영향을 확인하기 위하여 염다리를 사용하는 조건하에 CO<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 그리고 O<sub>2</sub>만을 음극환경인 용액에 공급하여 발생된 각각의 전착물을 분석하였다. Fig. 4.27에 나타낸 것과 같이 CO<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>가 공급된 시험편은 전착막이 생기지

않음으로 인해 EDS분석이 어려웠고 분석이 된 결과를 보더라도 기관인 Fe성분만이 관찰되었다.

Mg양극을 사용한 시험편과 양극으로 Mg을 사용하고 동시에 염다리를 사용한 시험편의 성분 분석결과를 보면 거의 같은 성분들의 조성 비율을 나타냄을 확인할 수 있었다.

반면 산소를 공급한 시험편은 조성 비율에 있어 Mg과 O의 비율이 산소를 공급하지 않은 시험편들에 비해 조금 낮은 경향을 보였으나, 결과적으로 전착 코팅막은 Mg와 O를 주요성분으로 화합물을 구성함을 확인할 수 있었다.

아래와 같이 Fig.4.28에서 Fig.4.31은 위에서 언급한 여러 조건에서의 조성원소를 분석한 결과를 나타낸다.

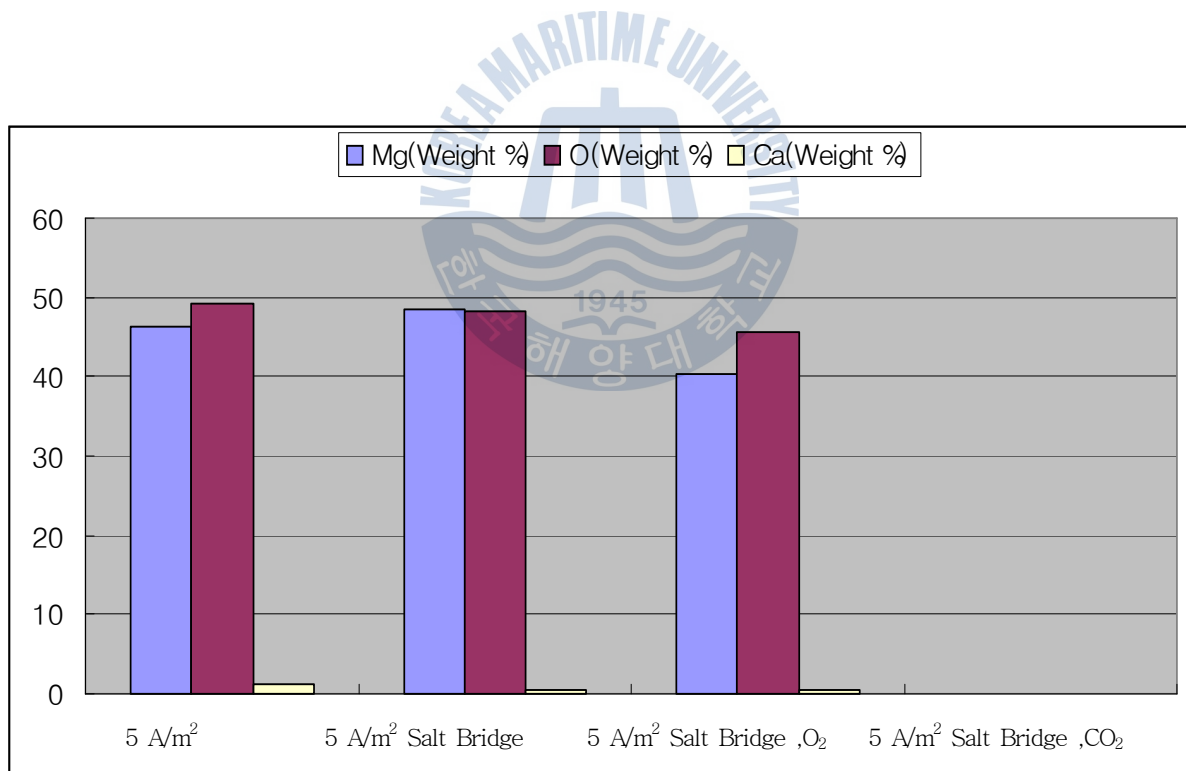


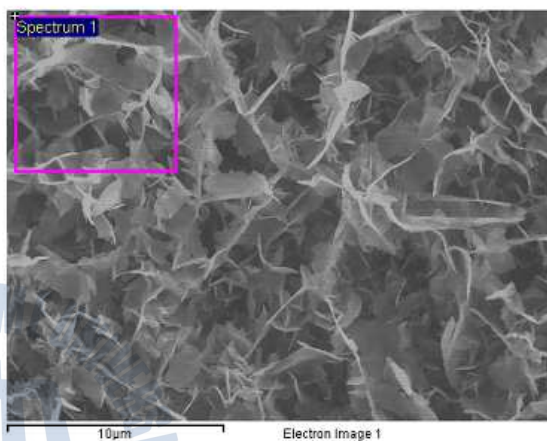
Fig. 4.27 Result of EDS analysis Mg, Ca and O of electrodeposition films formed at various gas conditions in natural seawater(5 A/m<sup>2</sup>)

Spectrum processing :  
 No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Standard :

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM  
 Na Albite 1-Jun-199912:00AM  
 Mg MgO 1-Jun-199912:00AM  
 S FeS<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM  
 Cl KCl 1-Jun-199912:00AM  
 Ca Wollastonite 1-Jun-199912:00AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	49.24	60.04
Na K	1.08	0.91
Mg K	46.44	37.26
S K	1.12	0.68
Cl K	1.01	0.56
Ca K	1.12	0.55
Totals	100.00	

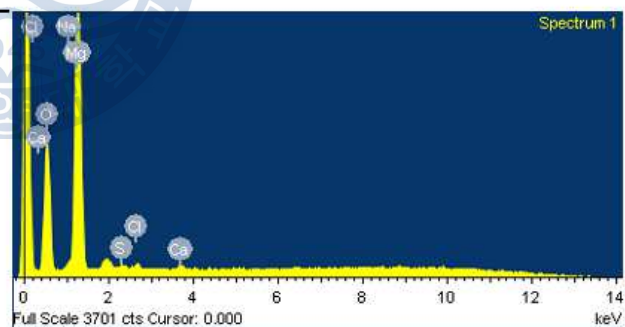


Fig. 4.28 EDS analysis results of electrodeposition films formed with Mg anode by 5 A/m<sup>2</sup> of cathodic current density for 12 hours

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

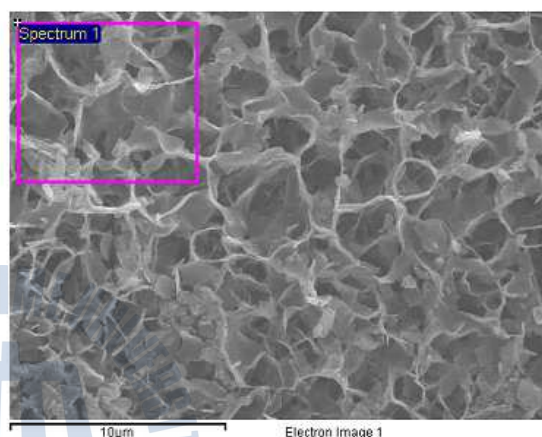
Na Albite 1-Jun-199912:00AM

Mg MgO 1-Jun-199912:00AM

S FeS<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

Cl KCl 1-Jun-199912:00AM

Ca Wollastonite 1-Jun-199912:00AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	48.28	59.00
Na K	0.71	0.61
Mg K	48.54	39.03
S K	0.71	0.43
Cl K	1.15	0.64
Ca K	0.60	0.29
Totals	100.00	

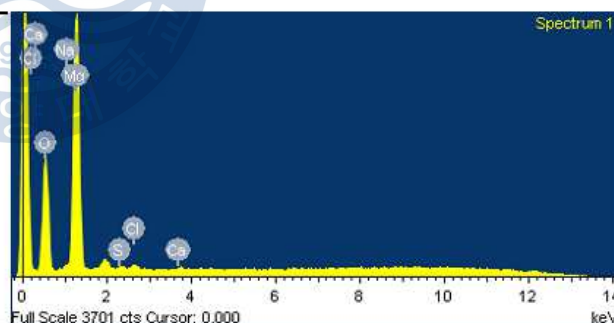


Fig. 4.29 EDS analysis results of electrodeposition films formed with Mg anode using salt bridge by 5 A/m<sup>2</sup> of cathodic current density for 12 hours

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

O SiO<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

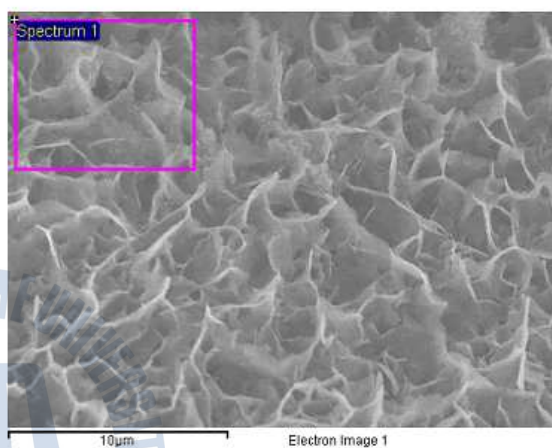
Na Albite 1-Jun-199912:00AM

Mg MgO 1-Jun-199912:00AM

S FeS<sub>2</sub> 1-Jun-199912:00AM

Cl KCl 1-Jun-199912:00AM

Ca Wollastonite 1-Jun-199912:00AM



Element	Weight%	Atomic%
O K	45.68	56.78
Na K	7.85	6.79
Mg K	40.28	32.95
S K	0.38	0.24
Cl K	5.43	3.05
Ca K	0.37	0.18
Totals	100.00	

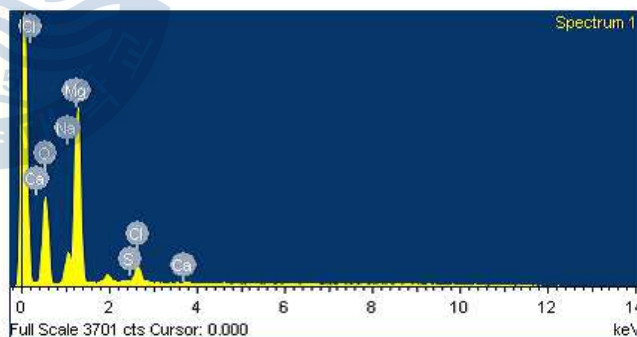


Fig. 4.30 EDS analysis results of electrodeposition films formed with Mg anode separated using salt bridge and O<sub>2</sub> gas by 5 A/m<sup>2</sup> of cathodic current density for 12 hours

Spectrum processing :  
 Peak possibly omitted : 1.941 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)  
 Number of iterations = 1

Standard :  
 Fe Fe 1-Jun-199912:00AM

Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	

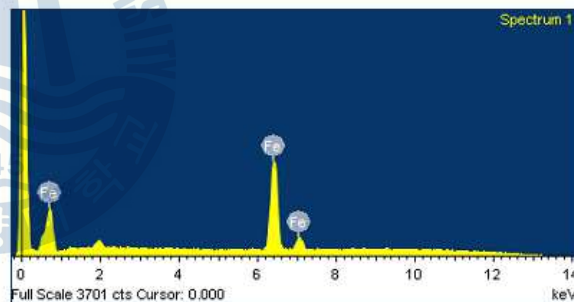
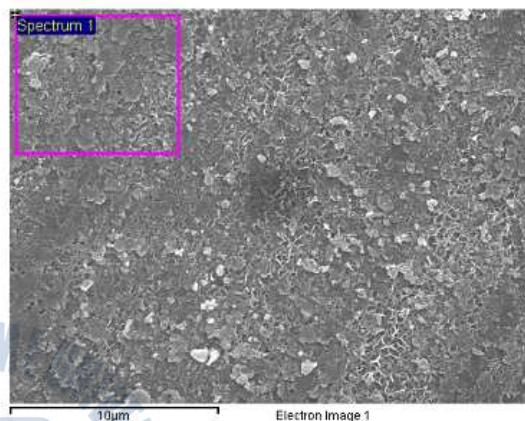


Fig. 4.31 EDS analysis results of electrodeposition films formed with Mg anode saperated using salt bridge and CO<sub>2</sub> gas by 5 A/m<sup>2</sup> of cathodic current density for 12 hours



### 4.3.3 표면 물포로지 관찰 및 결정구조 분석

#### (1) 표면 물포로지 관찰 결과

Fig. 4.32은 AZ31 마그네슘 합금을 사용하여, 각종 기체를 용해시킨 환경 중에서 제작한 코팅막의 표면 물포로지를 여러 가지 배율로 나타낸 SEM 사진이다. 위의 CO<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>를 동시에 공급하여 제작된 시험편의 표면은 전착물을 거의 찾아볼 수 없었다. 이 때, 1000배 및 5000배로 확대한 표면에서는 일부 부식화합물로 유추되는 고형물을 찾아볼 수 있었다. 또한, 기체를 공급하지 않은 자연상태(O<sub>2</sub> 8~10ppm 존재)에서 염다리를 사용하여 양극의 영향을 배제한 것과 그렇지 않은 시험편을 관찰하여 보면, 200배로 확대한 표면에서 발생한 구형 전착물과 그 부분을 확대한 1000배 및 5000배로 확대한 표면의 상태는 거의 동일하였다.

그리고 동일 조건에서 산소를 공급한 시험편은 둥근 구형의 화합물이 다량 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Table 4.3에서 산출한 바와 같이 다른 조건으로 제작된 시험편보다 석출 질량이 더 증가한 요인이 되는 것으로 보여 진다. 이런 전착화합물의 다량 발생은 산소의 공급으로 인해 용존산소환원반응을 용이하게 일으키고 수산화 이온을 다량 발생하면서, 브루사이트 결정구조의 생성물이 발생하기 쉬운 반응물이 풍부한 환경을 조성하였다는 것을 의미한다. 또한 Fig 4.32에서 산소 및 기체의 공급을 하지 않은 시험편을 2000배 확대한 사진을 관찰한 바에 의하면, 결과적으로 생성된 화합물들은 모두 같은 형태를 띠고 있다는 것을 알 수 있었고, 그들은 모두 브루사이트의 결합 형태를 이룬다는 것도 유추할 수 있었다.

이에 대한 유추를 뒷받침할 수 있는 내용은 다음에 기술할 결정구조분석결과에서 설명할 것이다.

#### (2) 결정구조분석 결과

Fig. 4.33은 천연해수 중 5 A/m<sup>2</sup>의 전류밀도, 25 °C의 조건 중 여러 가지 기체가 용해된 조건에서 제작한 전착코팅막에 대한 XRD분석 결과를 나타낸다. 즉 여기서는 음극

기관상에 발생할 수도 있는 AZ31마그네슘합금 양극의 영향을 확인하기 위해 양극과 음극 사이를 염다리로 연결하고 전착 코팅막이 생성되는 음극 기관 표면에  $O_2$  나  $CO_2$  그리고 이들의 혼합기체를 공급하여 제작된 전착 코팅막을 XRD에 의해 분석한 결정 구조를 나타낸 것이다. 여기서 보는 바와 같이, 이산화탄소를 음극반응이 일어나는 환경에 공급한 시험편은 Fe의 회절강도만이 강하게 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 기관 표면상에 어떤 코팅도 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다.

즉, 이것은 천연해수인 중성 상태에서 이산화탄소를 제공함으로써 약산성의 환경 (pH6.7)을 형성하는데, 중성인 해수 환경에서 발생하는 전착물인  $Mg(OH)_2$ 는 불용성 약알칼리 화합물이므로 약산성인 환경에서는 안정한 화합물로 존재하는 것이 어렵기 때문으로 사료되었다. 또한, 이산화탄소와 산소의 혼합기체를 공급하는 과정의 경우에도 약산성의 환경(pH6.7)이 형성되므로 인해 상기와 동일하게 기관인 Fe의 회절강도만이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 그리고 어떠한 가스의 공급도 없는 자연상태에서는 같은 양극과 음극전류밀도를 이용하였으나 단지 양극과 음극 사이에 염다리를 사용한 시험편과 사용하지 않은 시험편의 분석 결과는 거의 동일하게 나타났다. 이것은 천연해수 중 음극 기관에 형성되는 전착 코팅막은 해수 중 용존하는 마그네슘 이온이 화학반응의 주요인자이고, 양극인 마그네슘은 이 반응에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 유추할 수 있었다. 이 때, 백금과 같은 귀금속을 양극으로 사용한다면 양극의 소모 없이 방식전류만으로 브루사이트 결정구조의  $Mg(OH)_2$  코팅막을 생성할 수 있을 것으로 사료되었다. 한편, 산소가 공급된 시험편에 대한 결정구조(XRD)를 보면 산소를 제외한 동일한 조건인 AZ31 마그네슘 합금 양극에  $5 A/m^2$ 의 음극전류밀도를 공급한 시험편과는 차이점을 볼 수 있었다.

우선, 산소가 공급된 시험편은  $Mg(OH)_2$ 의 회절강도가 강하게 나타났는데 그 중에서도 101면의 회절강도 증가가 현저하였으며, 소지금속인 철을 나타내는 회절강도가 산소를 공급한 시험편이 상대적으로 훨씬 낮다는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 같은 시간으로 제작한 브루사이트 코팅막이지만, 같은 공정시간에 있어 산소를 공급하는 것이 전착 코팅막의 생성량을 증가시킬 수 있다는 것을 의미한다. 이것은 결과적으로 전착 프로세스의 효율을 높일 수 있음을 나타낸 것이다.

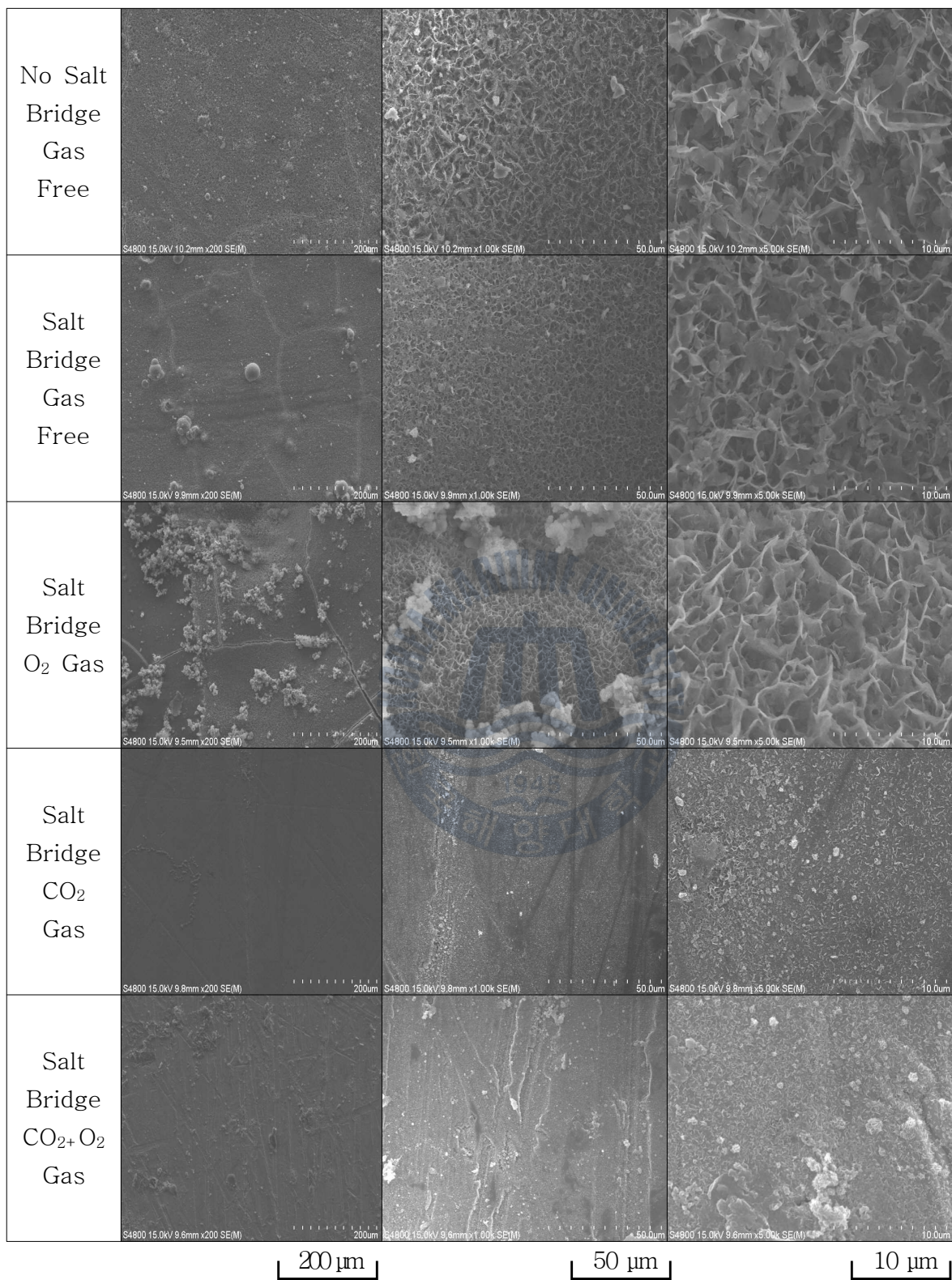


Fig. 4.32 SEM photos of the electrodeposit films formed in natural seawater with AZ31 anode as per various gas condition(salt bridge between anode & cathode, 5 A/m<sup>2</sup>)

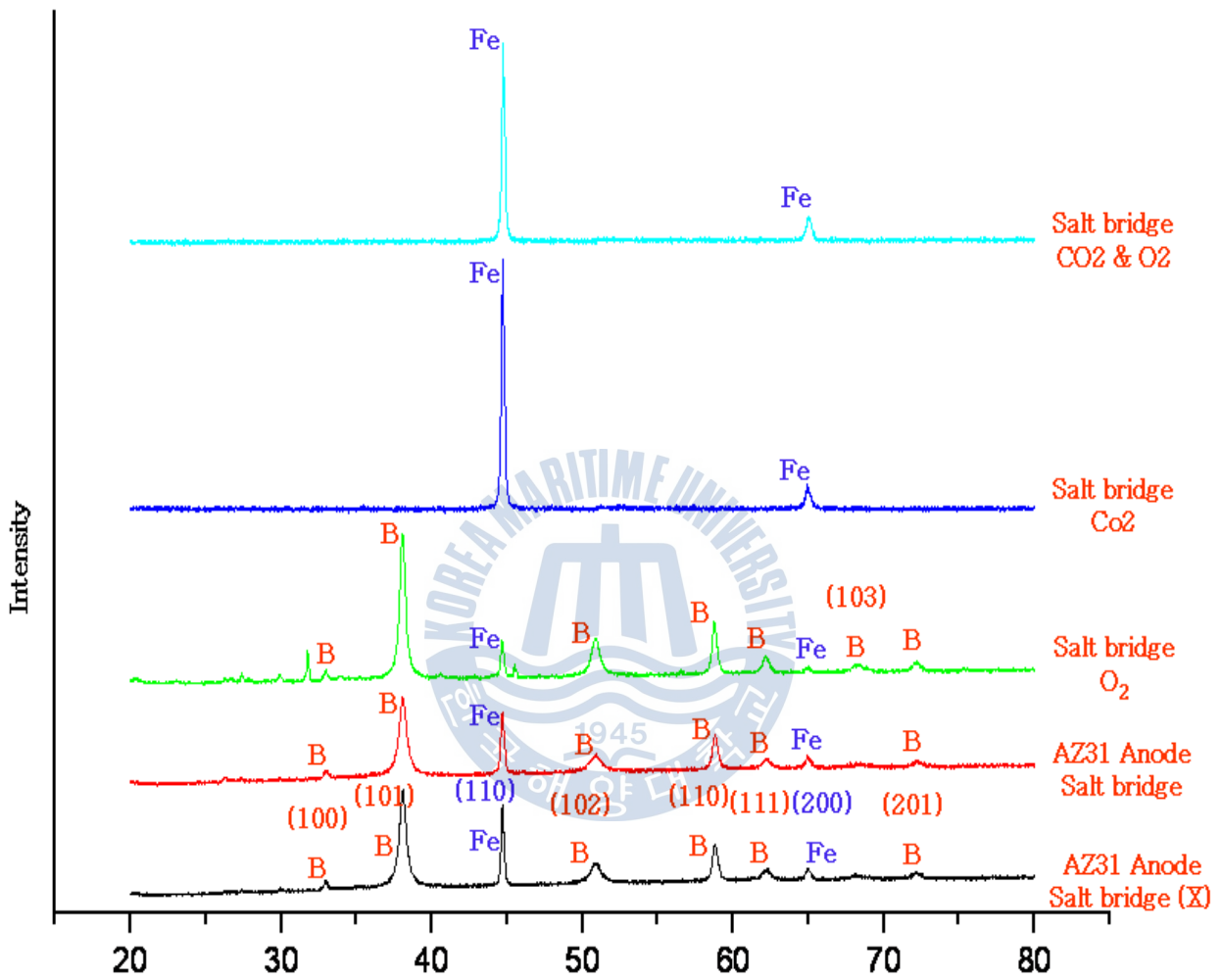


Fig. 4.33 XRD Analysis of the electrodeposition films formed in natural seawater with  $5 \text{ A/m}^2$  of at various gas conditions. (S.W.  $5 \text{ A/m}^2$ , anode : AZ31)



#### 4.3.4 막의 내식성 평가

여기서는 AZ31 마그네슘합금을 양극으로 사용하여  $5 \text{ A/m}^2$  음극 전류를 인가하고 제작한 전착 코팅막 및 동일한 조건하에 염다리를 사용하여 제작한 전착코팅막 그리고 거기에 산소를 공급하며 제작한 막의 자연전위거동 변화를 알아보기 위하여 코팅막의 일부를  $1 \times 1 \text{ (cm}^2\text{)}$ 의 크기로 노출하고, 나머지는 에폭시 수지로 도포한 후 3% NaCl 용액에 침지하여 그 값을 측정하였다. Fig. 4.34에 나타낸 바와 같이, 측정된 값은 약  $-500 \sim -550 \text{ (mV/SSCE)}$ 로써  $-650 \text{ (mV/SSCE)}$ 의 모재에 비하여 약  $100 \sim 150 \text{ mV}$  정도 상승한 상태에 있었다.

이것은  $\text{Mg(OH)}_2$ 라고 하는 치밀한 결합력의 화합물이 소지금속에 대하여 물리적 장벽 역할을 하며 또한 약염기로써 거의 불용성인 화합물이기 때문에 약 15일간의 실험기간 동안  $-550 \text{ mV/SSCE}$  이상의 값을 그대로 유지하는 우수한 내구성을 나타낼 수 있었던 것으로 사료된다. 그리고 산소를 공급한 시험편의 자연전위는 다른 시험편보다 높은 전위를 나타내었는데 이는 물리적으로 많은 양의  $\text{Mg(OH)}_2$ 가 형성됨으로서 소지금속과 외부 환경과의 부식화학반응을 막는 역할이 더 증대되었음을 의미하는 것이다.

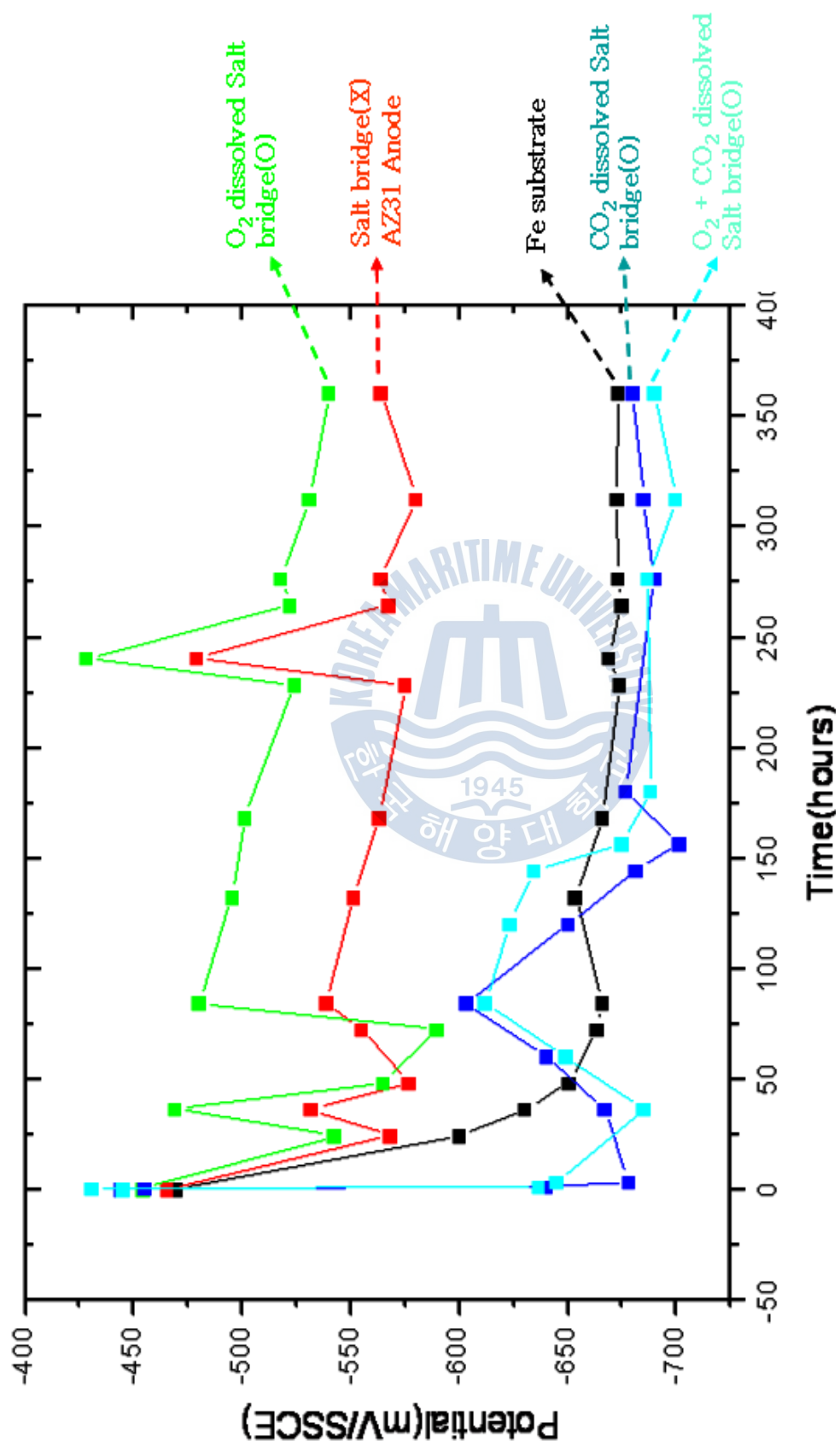


Fig. 4.34 Natural potential curve of electro-deposition films formed with Mg anode at various gas conditions (5 A/m<sup>2</sup>, 12 hours)



## 제 5 장 결론

천연해수 중 음극방식 응용원리에 의해 제작한 전착막의에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Fe보다 환원전위가 높은 마그네슘을 양극으로 하고, 음분극전위를 인가하여 전위차가 커지면 금속표면에서 전자의 활동이 활발하게 되어 물분자 등과의 결합에 의해 음극시 험편의 계면에서는  $\text{OH}^-$  이온이 많이 발생하여 pH가 높아진다. 이때 발생한  $\text{OH}^-$  이온은 해수 용액 중에 존재하는  $\text{Mg}^{2+}$  이온과 결합하여 물에 거의 용해되지 않는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 염기성 화합물이 형성하게 됨을 알 수 있었다. 이렇게 제작한 Brucite결정구조의  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  화합물들은 팔면체의 구조를 가지고  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  화합물 간 수소결합을 하므로써 외부환경으로부터 소지금속을 차단할 수 있는 치밀한 막으로 성장할 수 있음을 알 수 있었다.

(2) 음극전류밀도의 증가에 따라 전착 코팅막의 전착량도 거의 비례적으로 증가함을 확인하였다. 한편  $5 \text{ A/m}^2$ 보다 높은 음극전류밀도인  $8 \sim 10 \text{ A/m}^2$ 의 음극전류밀도를 공급할 경우에는 전착물의 증가로 생성되는 전착막은 두꺼워지나 점점 막 표면상 증가된 저항이 불균일해지면서 층간 결합력은 부분적으로 강한 수소결합으로 유지되는 반면, 동일한 층인 면방향으로는 불균일한 핵의 성장으로 인해 전체적으로 균일한 수소결합이 이루어지지 못하는 것으로 사료된다. 또한 이 때 소지금속 계면에서는 물의 전기분해로 발생하는 다량의 수소가스가 두꺼운 전착막의 구조를 이어주지 못하고 약하게 한 것으로 사료된다.

(3) 기체 환경 중 음극기관에 산소를 공급할 경우에는 용존산소 환원반응에 의해 상대적으로  $\text{OH}^-$ 의 발생에 필요한 자유에너지는 물을 전기분해하여 발생하는 에너지보다 낮았다. 따라서 이와 같이 산소가 풍부한 용액 조건에서는 반응물이 풍부한 환경을 형성

함으로써 생성물인 전착코팅막을 상대적으로 많이 생성할 수 있어서 결과적으로 전착 코팅막의 프로세스 효율을 높일 수 있는 것으로 확인되었다.

4) 지금까지의 실험 결과를 토대로 천연해수 중 환경친화적인 전착코팅막의 제작설계에 관한 기본 지침을 제시할 수 있었다. 한편 해양환경 즉 실용적인 응용을 위해서는 향후 더 구체적인 이상의 실험연구내용을 기본으로 하여 제작품의 크기와 형상 등 다양한 조건에 대한 시뮬레이션이 필요한 과제라고 사료된다.



## 참고 문헌

1. K. P. Fischer and W H. Thomason. Paper No. 577, CORROSION/89, 189, NACE, Houston. TX, (1989)
2. H. J. Ryu and M. H. Lee., Electro-deposit formed by Mesh-Electrodeposition Technology on Steel Plate in Seawater and Their Corrosion Resistance., 2000. 08.
3. 阿部正美. 福手勤, 港湾コンクリート構造物の補修方法としての電着工法の適用性, 港湾技術研究所報告 30, 3, 1991
4. Jiunn-shyong Luo, Adhesion of calcareous deposits formed on steel surfaces under cathodic polarization, F.A.U, p4 ~ 21, 1991
5. William H. Hartt, Charles H. Culberson, and Samuel W. Smith, CORROSION, Vol40, No. 11, p609 ~ 618 1984
6. William H. Hartt, Charles H. Culberson, and Samuel W. Smith, "Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater-A Critical Review", CORROSION, Vol. 40, No. 11, pp. 609 ~ 618, 1984
7. K. E. Chave, E. Suess, Limnol, Oceano., Vol. 15, p. 633, 1970
8. Ch. Barchiche et al. C. Deslouis, D. Festy, O. gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, "Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques : 3-deposit of  $\text{CaCO}_3$  in the presence  $\text{Mg}^{2+}$ ", Electrochimica Acta 48 p. 1645-1654, (2003)
9. S-H. Lin, S. C. Dexter, CORROSION, Vol. 44, No. 9, pp. 615 ~ 622, 1988
10. H. R. England and R. H. Heidersbach, "The Effect of Water Depth on Cathodic Protection of Steel in Seawater", Paper No. 172, Presented at Corrosion/82, March 22 ~ 26, Houston, 1982
11. J. E. Finnegan and K. P. Fischer, "Calcareous Deposit : Calcium Magnesium Ion Concentration", Paper No. 581, Presented at Corrosion/89, April 17 ~ 21, Houston, 1989
12. 李鶴烈 著, 金屬腐蝕工學, pp. 35 ~ 53, 1990
13. S. L. Wolfson, W. H. Hartt, "An Initial Investigation of Calcareous Deposits Upon Cathodic Steel Surfaces in Sea Water", CORROSION, Vol. 37, No. 2, pp. 70 ~ 76, 1981
14. Peter Atkins • Julio de Paula, Fourth edition "Elements of Physical Chemistry"
15. Zigan, F., Rothbauer, R., Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, 1967, 137-143, Neutronenbeugungsmessungen am Brucite

## 감사의 글

학부생 시절에 느껴보지 못한 학문의 깊이를 느껴보고자 졸업 후 거의 8여년이 흘러 더 큰 배움에 뜻을 두고 입학하였습니다. 그렇게 시작한 대학원을 입학한 후로, 벌써 4년의 시간이 흘렀습니다. 그동안 힘든 일도 있었고 좋은 일도 있었지만 무엇보다 교수님의 지도하에 제 스스로가 깨닫지 못했던 학문의 뜻을 어느 정도 깨우칠 수 있었던 것 같아 가슴 한 곳은 자부심이 생겼습니다.

여러모로 너무나 부족한 저에게 학문의 틀을 닦게 해 주시고 세심한 지도와 격려 그리고 배려를 아끼지 않으시며, 많은 진리를 깨닫게 해 주신 이명훈 교수님께 먼저 가장 큰 감사의 인사를 드립니다. 또한 더 깊은 학문을 배울 수 있도록 그리고 더 좋은 공부가 될 수 있도록 늘 귀중한 시간을 아낌없이 내주시고 세심한 배려를 해주신 김기준 교수님과 언제나 모범적으로 연구자의 올바른 자세 및 여러 가지 폭넓은 지식을 갖도록 일깨워주신 김종도 교수님께 깊은 감사의 말씀 드립니다.

가족 같은 인연으로 평생을 함께 하게 된 한마음회 이경황 박사님, 이찬식 박사님, 배일용 박사님, 이영호 검사관님, 이인호 검사관님, 허성현 후배님, 김홍경 후배님, 심정환 사장님, 김영종 박사님께도 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

연구실 생활을 함께 하면서 늘 곁에서 가족과 같이 든든한 힘이 되어준 최의봉 동기님, 임경민 후배님과 이유송 후배님의 많은 도움과 따뜻한 배려와 관심에 감사의 말씀을 전합니다.

바다건너 일본에서도 응원과 배려를 아끼지 않으시며, 열심히 배움의 깊이를 더해가는 강준 후배님, 김연원 후배님, 이훈성 선배님, 양정현 후배님에게도 감사의 말씀을 드립니다.

그리고, 대학원 생활동안 아낌없는 격려를 해주신 기관시스템공학과 재료공학 전공의 태경봉님, 윤희종님, 이상수님, 황현태님, 정진아님, 박현준님, 이창제 동기님, 이정환님, 송무근님, 이수진님 감사드립니다.

그 어떤 힘든 내색도 없이 늘 곁에서 누구보다 가장 큰 도움과 힘이 되어주며, 항상 아낌없는 응원과 격려를 보내온 저의 아름답고 사랑스런 아내에게 진심으로 감사드리고 사랑한다는 말을 전하고 싶습니다. 그리고, 바쁘다는 핑계로 제대로 시간을 내어 놀아주지 못했지만, 가장 밝고 예쁘게 자라주며 기쁜 노래를 들려주는 우리 예쁜 딸과 멋진 아들에게도 감사하게 생각하고 누구보다 사랑한다는 말을 합니다.

마지막으로 저를 세상에 있게 하시고, 지금껏 묵묵히 보살피 주시며 항상 믿어주신 저의 부모님께 모든 영광을 돌리며, 이 논문을 받칩니다.

2011. 12. 23

저물어 가는 한해를 마무리하며..

김 병 구.