<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 1, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.1.001>

천연해수 중 음극방식 응용 원리에 의해 제작한 $Mg(OH)_2$ 코팅막의 밀착성 및 내식성

이승효, 김혜민, 임경민, 김병구, 이명훈*

한국해양대학교 기관공학부

Adhesion and Corrosion Resistance of $Mg(OH)_2$ Films Prepared by Application Principle of Cathodic Protection in Natural Seawater

Seung-Hyo Lee, Hye-Min Kim, Kyung-Min Lim, Byung-Gu Kim,
Myeong-Hoon Lee*

Division of Marine Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received February 7, 2013 ; revised February 21, 2013 ; accepted February 23, 2013)

Abstract

Cathodic current on a metal tends to increase the OH^- neighboring to the metal surface, especially during electro-deposition in seawater. The increased pH at metal/seawater interface results in precipitation of brucite crystal structure- $Mg(OH)_2$ as following formula; $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$, that is typical mechanism of the main calcareous deposits-compound in electro deposited coating films. In this study, the effects of anode and current density on deposition rate, composition structure and morphology of the deposited films were systematically investigated by scanning electron microscopy(SEM) and x-ray diffraction(XRD), respectively in order to overcome the problems such as deposition rate and a weak adhesion between deposit film and metal surface. The adhesion and corrosion resistance of the coating films were also evaluated by anodic polarization test. The electro-deposited film formed by using AZ31-Mg anode had the most appropriate physical properties. Weight gain of electro-deposit films increased with increasing cathodic current. Electro-deposit prepared at $5 A/cm^2$ current density shows better adhesion than that formed at $8\sim 10 A/cm^2$.

Keywords: Calcareous deposit films, $Mg(OH)_2$, Cathodic protection, Adhesion, Corrosion resistance

1. 서 론

지구 표면적의 70% 이상을 차지하고 있는 해수는 무한한 자원을 함유하고 있는 일종의 복합체이다. 즉, 해수에는 마그네슘, 칼슘, 염소를 비롯한 11개의 주요원소가 녹아 있는 것은 물론 1 ppm 이하 농도의 성분들도 다수 존재하고 있다. 이와 같은 성분이 용존하고 있는 해수 분위기는 금속의 부식에 가장 유리한 특성을 갖는다. 그러므로 현재 해양 환경 중 항만이나 조선, 해양산업 등에 많이 이용되는 강구조물 또는 시설물 등은 이에 대응하기

위하여 일반적으로 도장방식이나 음극방식 방법이 사용되고 있다. 특히 여기서 음극방식은 피방식체를 일정 전위로 음극분극 하는 원리로서 외부전원을 인가하거나 비전위의 금속을 희생양극으로 연결하여 방식하는 방법 등이 있다. 한편, 해수 중 이와 같은 원리로 음극방식을 적용할 경우에는 피방식체인 강재표면에 부분적으로 칼슘 또는 마그네슘 화합물 등과 같은 생성물들이 부착하게 되는데, 이것을 석회질 피막(calcareous deposits)이라고 한다. 즉, 피방식체인 강재 표면에는 해수 중 용존된 산소의 음극환원 반응이 일어나며 국부적인 알칼리 표면 조건을 형성시키므로 인해 아래 (1), (2) 식과 같은 $Mg(OH)_2$ 와 $CaCO_3$ 의 막을 형성시킨다¹⁻⁸⁾.

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

이 석회질 피막은 산소 확산을 방지하는 물리적 장벽을 형성하고 부식율을 감소시키는 것으로 보고되고 있다⁹⁾. 이와 같이 지구상 자연환경 중 가장 부식이 가혹한 해수환경 하에서 음극 방식을 하는 동시에 부식 환경을 차단하는 석회질 피막이 제작될 수 있다는 것은 괄목할만하다. 그러므로 해수 중 이러한 음극방식 원리를 이용하여 피방식 모재금속에 전착막의 생성을 시도한다는 것은 무한한 해수 자연환경을 훼손하지 않고 이용한다는 점에서 경제성 및 환경 친화적인 특성을 가진다고 생각할 수 있다. 그러나 해수 중 이와 같은 원리에 의해 형성된 막들의 경우에는 대부분 그 막의 분포와 소지 금속과의 결합력이 불균일함은 물론 막의 형성에 장시간이 소요된다는 단점이 보고되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 따라서 해수 중 음극방식 원리 응용에 의해 형성된 막들이 코팅피막으로서 기능을 수행하기 위해서는 석회질 막의 균일한 분포 형성, 소지금속과의 결합력, 내식성 및 제작시간의 단축 등이 해결해야 할 중요한 과제라고 사료된다.

본 연구에서는 해수 환경 중 선박 및 해양구조물 등에 주로 사용되는 강재를 기판으로 하여 양극 및 인가 전류밀도 등의 조건을 달리하여 전착 코팅막의 제작을 시도하였다. 또한 이 조건에 따라 제작된 코팅막들은 SEM, EDS, XRD를 통해 분석함은 물론 재료막에 대한 석출량, 밀착성 및 내식성 평가를 통해서 이상에서 기술한 바와 같은 실용 코팅

막으로서의 한계를 보완한 환경친화적인 실용 전착 코팅막 제작 프로세스의 기초적인 설계 지침을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 기판(substrate)은 냉간압연강판(KSD 3512, SCP 1)으로 두께 2 mm, 면적 30 mm × 70 mm이었다. 이 기판의 전처리는 5%의 H_2SO_4 용액 중 10분간 침지시켜 밀 스케일(mill scale) 및 녹을 제거하고, 샌드페이퍼 200번에서 1000번까지 연마한 다음 아세톤 및 알코올을 이용한 초음파 세척을 통해 이루어졌다. 이 기판은 전류밀도의 인가를 위하여 기판상부에 도선을 연결하고 절연 피복하였다. 여기서는 전착용 인가 전류에 따른 전기장의 분포가 일정하도록 하기 위하여 수조 중에 양극과 음극 시험편을 3 cm 간격으로 설치하였다. 또한 여기서는 양극의 종류에 따른 전착 코팅막의 생성 변화를 비교하기 위하여 기판과 같은 종류인 냉간압연강판(Fe), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 탄소봉(carbon rod) 및 AZ31의 Mg 합금을 사용하였다. 특히 여기서는 전착코팅 생성물에 대한 양극 용해 성분의 영향 유무를 확인하기 위하여 양극과 음극 사이에 염다리(salt bridge)를 설치하여 음극 기판으로부터 AZ31-Mg 양극을 분리하였다. 이에 대한 구체적 실험 조건은 표 1에 나타났다. 그리고 여기서는 전착 코팅막의 전착량 증대 및 내식성 향상을 위한 조건을 찾기 위하여 표 2에 나타낸 바와 같은 전류밀도 조건에서 코팅막을 형성하였다. 제작된 전착 코

Table 1. Experimental conditions according to different anodes

Current density (A/cm ²)	Anode	Salt bridge	Deposition time (hour)	Deposition temperature (°C)	Solution
5	Fe	No use	12	25	Natural seawater
	Zn	"			
	Al	"			
	Carbon	"			
	AZ31-Mg	"			
	AZ31-Mg	Use			

Table 2. Experimental conditions according to different current densities

Current density (A/cm ²)	Deposition time (hour)	Deposition temperature (°C)	Solution	Anode
1	12	25	Natural seawater	AZ31-Mg
2				
5				
8				
10				

팅막들은 SEM, EDS 및 XRD를 통하여 막의 모폴로지, 원소조성 및 결정구조 분석을 실시하였다. 또한 제작 코팅막의 밀착성을 테이핑 테스트(taping test, JIS K 5600-5-6)를 통하여 분석·평가 하였으며, 내식성 평가를 위하여 3% NaCl 용액 중 침지시간에 따른 자연전위(E_{corr})의 변화 거동을 측정·평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 해수 중 양극의 종류에 따라 제작한 전착 코팅막의 특성 분석

그림 1은 해수 중 양극의 종류에 따라 제작한 전착 코팅막의 외관관찰 결과를 나타낸 것이다. 여기서 Fe를 양극으로 사용한 전착막은 소지금속과의 밀착력에 취약한 경향이 있었음은 물론 건조 및 보관 과정에서도 막자체내에서 부분적으로 분리된 껍질형태의 박리현상이 발생했다. 여기서 Fe를 양극으로 사용하여 음극방식 원리응용에 의해 전착 코팅막을 형성한 과정을 고찰해 보면 다음과 같이 사료된다. 즉, Fe를 양극으로 사용함으로써 인하여 일정 해수 용액 중에는 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} 이 증가하게 된다. 여기서 이 Fe^{2+} 들은 비록 수소이온에 비해서 과전압은 높지만 기판에 공급된 전위가 충분히 높기 때문에 이들 이온 역시 환원될 수 있는 환경이 만들어지게 된다. 또한 이 때 수용액 중 난용성 화합물인 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 구성되는 것에 대한 이온들 사이의 평형은 다음의 (3), (4) 식과 같이 생각할 수 있다.

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

Fig. 1. Photographs of the electro-deposit films formed at different anodes in 25°C natural seawater.

상기와 같이 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 용해도 상수(solubility constant)의 실험값은 298.15 K에서 $K_s = 1.1 \times 10^{-11}$ 이다. 또한 여기서 이온 평형에 대한 평형상수는 고체의 활동도가 1로서 평형 식에 고체가 포함되지 않으므로 용해도 상수가 된다. 한편, 여기서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 용해도 상수에 대한 실험값은 아래의 (5), (6) 식과 같이 298.15 K에서 $1/K_s = 1.6 \times 10^{-14}$ 이다.

$$K_s = a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2 = 1.6 \times 10^{-14} \quad (6)$$

또한 상기에서 나타낸 상수값의 역수는 반응식의 역방향에 대한 상수값을 나타내는데 그 값을 비교하면 용액 중 OH^- 이 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 이온화합물로 가는 방향의 상수값은 $1/K_s = 0.909 \times 10^{11}$ 이고, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 경우에는 $1/K_s = 0.625 \times 10^{14}$ 이 된다. 따라서 이 결과를 통해 Fe양극을 사용하여 코팅막을 제작하는 전착 과정 중 생성된 Fe^{2+} 은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 막이 형성될 때 경쟁적인 환원반응을 일으켜 억제제(inhibitor) 역할을 했을 것으로 사료된다. 즉, 이것은 그림 1에 나타낸 바와 같이 기판 표면에 억제제 역할을 하다가 부분적으로 흡착된 Fe 성분이 주성분인 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 막을 탈리하고 국부부식된 것이 그 흔적으로 판단된다. 이것은 그림 2에서도 알 수 있는 바와 같이 동일한 전류밀도 조건 중 대부분의 양극에서 전착한 막의 석출량이 유사한 반면 Fe를 양극으로 사용하여 제작한 막의 석출량이 상대적으로 적은 것도 그 원인으로 추정할 수 있다고 사료된다.

또한 그림 1에서 AZ31-Mg을 양극으로 사용하여 제작한 막을 살펴보면, 그 표면이 전체적으로 균일한 상태로 매우 치밀하고 견고하여 박리가 전혀 일어나지 않음을 알 수 있었다. 즉, Fe 양극을 사용하여 얻은 코팅막이 작은 응력에도 부서지기 쉬웠

Fig. 2. Weight gains of electro-deposit films formed at different anodes in 25°C natural seawater.

던 것과는 대조적으로 AZ31-Mg 양극을 사용한 막의 경우가 상당한 응력을 가하여도 박리현상이 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 경우에도 그림 1에서 나타난 바와 같이 AZ31-Mg에 의한 막과 유사하게 치밀하고 균일한 상태의 외관이 관찰되었다. 한편 Zn 양극을 사용한 코팅막의 경우는 Fe 양극에 비하면 비교적 우수한 밀착력을 나타냈으나 상당한 응력을 가하게 되면 박리현상이 쉽게 발생하는 경향을 나타내었다. 한편, 여기서는 해수 중 음극에서 형성된 $Mg(OH)_2$ 전착물이 AZ31-Mg 양극

에서 발생한 Mg^{2+} 의 영향으로 인해 증가했는지를 알아보기 위하여 표 1에 나타난 바와 같이 염다리를 설치하여 제작-실험하였다. 이 실험 결과에 의하면, 양극을 AZ31-Mg로 사용한 조건의 결과와 유사함을 확인할 수 있었다. 이것은 AZ31-Mg 양극에 의해 해수 용액 중 Mg^{2+} 농도가 높아진다고 하더라도 석출속도를 구별하는 전류밀도 값이 일정함으로 인해 일정시간 중에는 기본적으로 해수 중에 용해되어 있던 Mg^{2+} 양만으로도 충분히 일정량의 석출막을 형성할 수 있었기 때문이라고 사료된다.

이상에서 기술한 바와 같이 각종 양극 종류에 따라 제작한 막들에 대한 밀착성 시험한 결과를 다시 정리-구분하여 보면, 그림 3에서 나타난 바와 같다. 즉, $AZ31-Mg \approx AZ31-Mg(\text{salt bridge}) \approx Al \approx \text{탄소봉}$

Fig. 3. Photos of the electro-deposit films formed at different anodes in 25°C natural seawater after taping test for adhesion properties.

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. JIS standard of the taping test for adhesion property.

Fig. 5. XRD analysis of the electro-deposit films formed at different anodes with 5 A/cm² in natural seawater.

>Zn>Fe 순으로 밀착성이 양호한 것을 밀착성 시험 결과에 의해 확인할 수 있었다. 그림 4는 JIS 규격에 나와 있는 밀착성 시험 등급 판단 기준을 나타낸 표를 나타낸다. 또한 본 실험에서 제작한 막들의 경우는 그림 5의 XRD 분석결과에서 나타낸 바와 같이 모든 양극조건에서 $Mg(OH)_2$ 형태의 화합물이 검출되었음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과를 통해서 Fe보다 환원전위가 높은 마그네슘을 양극으로 하고, 음분극 전위를 인가하여 전위차가 커지면 금속표면에서 전자의 활동이 활발하게 되어 물분자 등과의 결합에 의해 음극 시험편의 계면에서는 OH^- 가 많이 발생하여 pH가 높아지는 것으로 추정된다. 이때 발생한 OH^- 는 해수 용액 중에 존재하는 Mg^{2+} 과 결합하여 물에 거의 용해되지 않는 $Mg(OH)_2$ 의 염기성 화합물이 형성하게 됨을 알 수 있었다. 이렇게 AZ31-Mg로 제작한 $Mg(OH)_2$ 화합물들은 판면체 구조를 가지고 화합물 간 수소결합을 하므로, 외부환경으로부터 소지금속을 차단할 수 있는 치밀한 막으로 성장할 수 있음을 알 수 있었다.

3.2 해수 중 전류밀도 조건에 따라 제작한 전착 코팅막의 특성 분석

여기서는 3.1에서 전술한 양극 종류에 따라 얻어진 실험결과에서 가장 밀착성이 우수하고 $Mg(OH)_2$ 화합물의 회절강도가 크게 나온 AZ31-Mg를 양극 조건으로 선정하여 표 2에서 나타낸 전류밀도 조건

Fig. 6. Photographs of the electro-deposit films formed at various current densities in 25°C natural seawater (AZ31-Mg anode).

에 따라 막을 제작함으로써 최적 특성의 전착 코팅막을 설계하고자 하였다. 그림 6은 25°C의 천연해수 중 AZ31-Mg를 양극으로 사용하여 각각 1, 2, 5, 8 및 10 A/cm²의 전류밀도를 12시간 동안 공급하여 형성한 전착 코팅막의 외관 사진을 나타낸 것이다. 이것의 외관관찰에 의하면, 전류밀도 값이 증가함에 따라 막의 색이 진해지다가 약 8 A/cm² 조건부터는 공극(porosities)이 생기기 시작하여 10 A/cm²로 제작된 시편에는 그 공극의 양이 다수 발생되었음을 확인할 수 있었다. 이때의 각 전류밀도 조건에 따라 얻어진 전착 코팅막의 석출량 분석 결과는 그림 7에서 나타낸 바와 같이 전류밀도 값의 증가에 따라 현저하게 증가함을 알 수 있었다. 또한 그림 8에서 나타낸 바와 같이 밀착력 시험결과에 의하면 1 ≈ 2 ≈ 5 > 8 > 10 A/cm² 순으로 밀착성이 양호하게 된다는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과를 통해서 적절한 양의 전류를 공급하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었고, 5~6 A/cm²의 음극 전류를 인가하는 것이 전착막의 특성 향상에 유리한 것으로 판단된다.

그림 9는 AZ31-Mg를 양극으로 사용하고 여러 가지 전류밀도 조건에서 제작한 코팅막에 대한 표면 모폴로지(morphology)를 200, 1,000 및 5,000배로

Fig. 7. Weight gains of electro-deposit films formed at various current densities in 25°C natural seawater (AZ31-Mg anode).

Fig. 8. Photos of the electro-deposit films formed at various current densities in 25°C natural seawater after taping test for adhesion property (AZ31-Mg anode).

Fig. 9. SEM photos of the electro-deposit films formed at cathodic current densities in natural seawater with AZ31-Mg anode.

확대한 SEM 사진을 나타내었다. 우선, 본 실험조건으로 제작한 막들은 대부분 Fe를 양극으로 사용한 전착막과 달리 표면에 매우 치밀한 관상구조가 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 이들 막의 SEM 모폴로지를 살펴보면 공통적으로 관상구조 위에 구형 화합물들이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 관상구조와 구형화합물을 분석한 결과에 의하면 이들 모두 $Mg(OH)_2$ 라는 것을 확인 하였다(그림 10 및 11). 결국, 전착막의 제작 조건 중 전류밀도의 대소는 형성되는 화합물의 성분 변화에 대해서는 영향을 미치지 않았으나 다만 관상구조 위에 생성되는 구형 화합물이 음극전류밀도의 증가에 따라 더 크게 성장한 것으로 관찰되었다. 즉, 이들은 시간이 경과됨에 따라 막 표면상 산발적으로 생성된 이웃한 핵 형태의 화합물과 결합함으로써 또 다른 하나의 막으로 성장하는 과정을 가지며 막의 치밀성에도 영향을 주는 것으로 추정된다. 그림 10은 음극전류밀도 별로 제작한 전착 코팅막의 조성원소를 EDS로 분석한 결과를 나타냈다. 여기에서 나타낸 바와 같이, 화합물의 성분은 Mg과 O의 성분으로만 대부분 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이것을 통하여 제작된 막은 $Mg(OH)_2$ 형태의 화합물로 형성되어 있음을 추정할 수 있었으며, 이에 대한 구체적인 결과는 다음에서 제시하

Fig. 10. Result of EDS analysis Mg, Ca and O of electro-deposit films formed at different cathodic current densities in natural seawater (AZ31-Mg anode).

Fig. 11. Result of XRD analysis of electro-deposit films formed at different cathodic current densities in natural seawater (AZ31-Mg anode).

는 XRD 분석 결과에서 확인 가능하였다. 그림 11은 AZ31-Mg을 양극으로 사용하고 여러 전류밀도 값을 이용하여 제작한 전착 코팅막의 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 이 결과에 의하면 음극 전류밀도 값의 증가에 따라 $Mg(OH)_2$ 의 회절강도가 전체적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 특히, $1 A/cm^2$ 로 코팅한 막과 $10 A/cm^2$ 로 코팅해서 얻은 막의 X선 회절 패턴의 차이를 비교해 보면, 전류의 증가에 따라 브루사이트(brucite) 결정구조의 $Mg(OH)_2$ 의 회절강도가 강하게 나타나는 것을 볼 수 있었다. 이것은 음극전류밀도의 증가에 따라 결정배향성의 강도가 비례적으로 상승하고 있음을 나타내는 결과라고 사료된다.

이상의 결과를 통해서 종합적으로 고찰하여 보면 다음과 같이 생각된다. 즉, 음극전류밀도의 증감에 따라 전착 코팅막의 석출량은 거의 비례하고, $5 A/$

cm^2 보다 높은 $8\sim 10 \text{ A/cm}^2$ 의 음극전류밀도에서는 증가된 석출량으로 전착막이 더욱 두꺼워진다. 그러나 이렇게 두꺼워진 막은 인가음극전류에 대한 저항 증가로 이어지게 되면서 층간 결합력은 그대로 강한 수소결합을 유지하게 된다. 반면, 동일한 층의 면방향으로는 전면적으로 균일한 수소결합의 성장이 이루어지지 못함은 물론 소지금속 계면에서 물의 전기분해로 발생하는 다량의 수소가스가 두꺼운 전착막의 구조를 파괴하거나 약하게 하는 것으로 사료된다¹⁰⁾.

3.3 전착 코팅막의 내식성 평가

그림 12는 AZ31-Mg을 양극으로 사용하여 1, 2, 5, 8 및 10 A/cm^2 음극 전류밀도를 인가하여 제작한 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 전착 코팅막에 대한 자연전위거동 변화를 알아보기 위하여 약 15일 동안 3% NaCl 용액 중 침지하여 측정한 결과를 나타내었다. 본 실험에서 전류밀도 조건에 따라 제작한 전착코팅막의 자연전위의 결과는 음극 전류밀도의 조건에 따라 현저히 다른 거동 변화를 나타내었다.

1과 2 A/cm^2 로 제작한 코팅막은 생성 및 성장의 둔화로 인해 적은 석출량으로 얇고 불균일한막이 형성되었기 때문에 소지금속을 외부환경으로부터 견고하게 차단하지 못함으로써 부식 저항성을 충분히 유지하지 못한 것으로 판단된다. 그러나 5, 8 및 10 A/cm^2 음극 전류밀도를 인가하여 제작된 전착막의 부식저항성은 그림 12에 나타낸 바와 같이 측정된 자연전위 값이 약 $-500\sim -550(\text{mV}/\text{SSCE})$ 로써 $-650(\text{mV}/\text{SSCE})$ 의 모재에 비하여 약 $100\sim 150 \text{ mV}$ 정도 상승한 상태에 있었다. 이것은 5 A/cm^2 이상의 전류밀도를 공급하여 제작한 코팅막들이 전착 형성 과정 중 Mg이온이 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 라고 하는 치밀한

Fig. 12. Natural potential behaviors of electro-deposit films formed with AZ31-Mg anode at various cathodic currents for 12 hours.

결합력의 화합물을 두텁게 형성함으로써 소지금속의 환경에 대한 노출을 막을 수 있을 정도로 충분히 형성되었기 때문이라고 사료된다. 여기서는 밀착성을 포함하여 5 A/cm^2 조건에서 제작된 코팅막이 가장 우수한 내구성을 나타낸 것으로 판단된다. 8, 10 A/cm^2 의 전류밀도로 제작한 막은 밀착성은 불량하였지만 전착막의 두께가 일정 이상으로 형성되었기 때문에 5 A/cm^2 로 제작한 전착막과 다소 유사한 내식성 결과를 나타낼 수 있었다고 판단된다.

4. 결 론

천연해수 중 음극방식 응용원리에 의한 전착막의 제작에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- Fe보다 환원전위가 높은 마그네슘을 양극으로 사용하고 음분극전위를 인가하여 전위차가 커지면 음극 시험편의 계면에서는 OH^- 의 발생이 증가하여 pH가 상승한다. 이때 발생한 OH^- 는 해수 용액 중에 존재하는 Mg^{2+} 과 결합하여 난용성 염기성 화합물인 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 형성하게 됨을 확인하였다. 특히, AZ31-Mg을 양극으로 사용하여 제작한 코팅막은 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 형태의 화합물로 이루어져 있음은 물론 팔면체 구조를 가지며 화합물 간 수소결합을 이루고 있어, 외부환경으로부터 소지금속을 효과적으로 차단할 수 있는 치밀한 막으로 성장함을 확인하였다.

- 음극전류밀도의 증가에 따라 전착 코팅막은 비례적으로 석출량이 증가하며 두꺼워짐을 확인할 수 있었으나 밀착성 및 내식성 시험 결과에서는 5 A/cm^2 의 전류밀도 조건이 가장 양호한 특성을 나타냈다. 그 원인을 고찰해 보면, 5 A/cm^2 이상의 8 및 10 A/cm^2 전착조건으로 두꺼워진 막들은 층간 결합력이 그대로 강한 수소결합을 유지하고 있으나 인가된 전류밀도에 대한 저항 증가로 이어지게 되면서 동일한 층의 면방향으로는 전면적으로 균일한 수소결합이 이루어지지 못했기 때문이다. 또한 이것은 소지금속 계면에서 물의 전기분해로 발생하는 다량의 수소가스가 두꺼운 전착막의 구조를 파괴하거나 약하게 하여 5 A/cm^2 보다 높은 전류밀도 조건에서 밀착성 및 내식성이 저하하는 것으로 사료된다.

- 이상의 연구를 통해 무한자원의 해수 중 밀착성 및 내식성을 갖는 음극방식원리 응용 전착프로세스 방법에 의해 환경 친화적인 내구성 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 제작에 관한 기초적인 설계지침을 제시할 수 있었다. 한편 이와 관련한 다양한 조건의 추가실험을 통해 재정립이 필요할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 국토해양부의 지원으로 수행한 해양에너지 전문인력 양성사업 연구결과의 일환입니다.

참고문헌

1. D. F. Hassonand, C. R. Corwe, Materials for Marine System and Structures, Vol. 28, Academic Press, (1998).
2. W. H. Hartt, C. H. Culberson, S. W. Smith, Corrosion, 40 (1984) 609.
3. K. E. Chave, E. Suess, Limnol. Oceano., 15 (1970) 633.
4. Ch. Barchich, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Electrochimica Acta, 48 (2003) 1645.
5. S-H. Lin, S. C. Dexter, Corrosion, 44(9) (1988) 615.
6. J. E. Finnegan, K. P. Fischer, "Calcareous Deposit : Calcium Magnesium Ion Concentration", Paper No. 581, Presented at Corrosion/89, April 17-21, Houston, (1989).
7. H. J. Ryu, M. H. Lee, Electro-deposit Formed by Mesh-Electrodeposition Technology on Steel Plate in Seawater and Their Corrosion Resistance. (2000), 08.
8. C. S. Lee, I. Y. Bae, K. J. Kim, K. M. Moon, M. H. Lee, J. Kor. Inst. Sur. Eng., 37 (2004) 253.
9. M. H. Lee, Kor. Inst. Surf. Eng., (2012) 131.
10. M. H. Lee, "Brucite-Mg(OH)₂ Films Formed by Electro-deposition Method in Nature Seawater", International Symposium on Biomimetic Materials Processing, (2012) 68.
11. J. Kang, Y. S. Lee, K. M. Moon, M. H. Lee, "Formation of Brucite-Mg(OH)₂ Films by Electro-deposition Technique in Seawater and Their Corrosion Resistance and Adhesion Properties [Abstract]", The 2nd International Symposium on Hybrid Materials and Processing, (2011) 1648.