<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 1, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.1.039>

해수 중 CO₂ 기체의 유입에 의한 환경 친화적인 전착 코팅막의 형성과 그 내식특성

이성준^a, 김혜민^a, 이슬기^a, 문경만^b, 이명훈^{a*}

^a한국해양대학교 기관공학부, ^b한국해양대학교 조선기자재공학부

Formation of Environment Friendly Electrodeposition Films by CO₂ Gas Dissolved in Seawater and Their Corrosion Resistance

Sung-Joon Lee^a, Hye-Min Kim^a, Seul-Gee Lee^a, Kyung-Man Moon^b,
Myeong-Hoon Lee^{a*}

^aDivision of Marine Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 606-791, Korea

^bDepartment of Marine Equipment Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 606-791, Korea

(Received February 12, 2014 ; revised February 18, 2014 ; accepted February 25, 2014)

Abstract

The peculiar feature of cathodic protection in seawater has the capability to form mineral calcareous deposits such as magnesium and calcium on metal surfaces. It is assumed that OH⁻ ions are generated close to the metal surface as a result of cathodic protection and generated OH⁻ ions increases the pH of the metal/seawater interface outlined as the following formulae. (1) $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$, or (2) $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$. And high pH causes precipitation of Mg(OH)₂ and CaCO₃ in accordance with the following formulae. (1) $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$, (2) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$. The focus of this study was to increase the amount of CO₃²⁻ with the injection of CO₂ gas to the solution for accelerating process of the following formulae. (1) $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$, (2) $HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$. Electrodeposit films were formed by an electro-deposition technique on steel substrates in solutions of both natural seawater and natural seawater dissolved CO₂ gas with different current densities, over different time periods. The contents of films were investigated by scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD). The adhesion and corrosion resistance of the coating films were evaluated by anodic polarization. From an experimental result, only CaCO₃ were found in solution where injected CO₂ gas regardless of current density. In case of injecting the CO₂ gas, weight gain of electro-deposits films hugely increased and it had appropriate physical properties.

Keywords : Calcareous deposit films, Mg(OH)₂, CO₂ gas, CaCO₃, Cathodic protection

1. 서 론

해양플랜트, 해상풍력, 조력발전소 및 항만 구조물 등 해양산업분야에서 주로 사용되는 탄소강 계통의 금속재료는 비교적 저렴하고 우수한 기계적 성질과 성형이 쉬운 반면에 해수 중 염소이온 등의

영향으로 부식(corrosion)이 잘 진행되기 때문에 기본적으로 방식(corrosion protection)에 대한 대책이 중요하다. 일반적으로 이와 같이 가혹한 해수 환경 중 노출되는 강재 설비에 대해서는 부식 환경 인자를 차단하는 도장과 같은 피복 코팅 방법이 대표적으로 많이 사용되고 있으나, 그 대상 강재설비가 해양환경 중 노출되는 부위에 따라 해수 중인 경우에는 음극방식법(cathodic protection)이 적용되고

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

있다^{1,2)}. 여기서 음극방식법은 피방식체에 외부전원을 인가하거나 보다 활성인 금속을 전기적으로 연결하여 피방식체의 전위(potential)가 일정 전위까지 음극분극이 되도록 하여 부식을 억제하는 방법이다. 해수 중에서 이와 같은 원리로 음극방식 할 경우에는 피방식체인 강재표면에 부분적으로 Ca 또는 Mg 화합물 등의 생성물이 부착되는 현상을 종종 볼 수 있게 된다. 이와 같은 생성물을 석회질 피막(calcareous deposits)이라고 하며, 피방식체의 표면에 생성되는 알칼리 분위기에 의하여 해수 환경 중 Ca이나 Mg 등이 용해도 평형 반응에 의해 침적되어, 그 결과 Mg(OH)₂ 및 CaCO₃ 등과 같은 화합물로 형성된다³⁻⁶⁾. 이 피막은 음극방식 중 피방식체에 소요되는 방식전류밀도를 감소시켜 주거나 물리적 장벽 역할을 함으로써 방식효과를 가진다⁸⁾. 그러나 해수 중 노출된 대상 강재를 석회질 피막으로 코팅하는 것은 실용적인 측면에서 해결해야 할 문제가 예상된다. 즉, 일반적인 석회질 피막은 세라믹과 같은 화합물로서 소지 금속과는 반데르발스힘(van der Waals force)만으로 결합하게 되어 그 밀착력이 매우 약하며, 또한 이 석회질 피막은 형성시키는데 적지 않은 시간이 소요된다는 문제가 있다. 그러므로 목적하는 내구특성의 석회질 피막을 얻기 위해서는 밀착력과 피막형성 속도를 제어할 수 있는 프로세스 방법을 구축하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 천연 해수 중 다양한 전착 프로세스 조건에서 코팅막을 제작함으로써 우수한 밀착력, 내구성 및 내식성을 갖는 피막의 제작조건을 찾고자 하였다. 또한 기존 Mg(OH)₂ 코팅막 형성에 초점을 둔 이전 연구들과는 달리, 천연 해수 조건에서 확인된 최적의 CaCO₃ 형성 조건에서 CO₂ 주입을 통해 CaCO₃ 내구성 및 내식특성이 우수한 전착 코팅막을 형성하고자 하였다⁹⁾. 이렇게 제작된 막은 SEM, XRD를 통하여 morphology 및 결정구조를 분석하였고, 전류밀도변화 및 분극거동의 관찰을 통해 전착용액과 내식특성과의 관계를 규명하고자 하였다. 즉, 여기서는 이상의 분석 및 평가 연구를 통해 균일하고 치밀한 친환경적인 방식 코팅막 개발에 대한 기초적인 설계 지침을 제공하고자 하였으며, 그 실용적인 응용범위를 확대하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 두께 2 mm, 면적 30 mm × 70 mm 인 냉간압연강판(KSD 3512, SCP 1)을 기판으로 사용하였다. 이 기판의 전처리에는 5%의 H₂SO₄ 용액 중 10분간 침지시켜 밀 스케일(mill scale) 및 녹을 제

Table 1. Experimental conditions according to various time periods

Current density (mA/cm ²)	Deposits time (h)	Deposits temperature (°C)	Solution
5	1	25	Natural seawater
	3		
	6		
	12		

Table 2. Experimental conditions according to various current densities and solutions

Current density (mA/cm ²)	Deposits time (h)	Deposits temperature (°C)	Solution
5	12	25	Natural seawater
15			Natural seawater
20			

거하고, 샌드페이퍼 100번까지 연마한 다음 아세톤 및 알코올을 이용한 초음파 세척을 통해 이루어졌다. 이 기판은 전류 밀도의 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. 해수에 녹아있는 이온 이외의 다른 성분들이 환원되는 것을 방지하기 위해 불용성 양극인 탄소봉(carbon rod)을 사용하여 전지를 형성시켰으며, 이들 전지는 2,000 ml의 천연 해수 중에 넣고 정류기(Rectifier, xantrex, XDL 35-5T)를 통해 전류를 공급하였다. 천연해수 중 CaCO₃ 전착막 형성이 용이한 조건을 확인하기 위하여 다양한 전류밀도 및 시간에서 전착 코팅막을 형성시켰다. 그리고 CaCO₃가 가장 활발히 생성되는 조건에서 용액에 CO₂를 강제 주입하여 코팅막을 형성시켰다. 구체적인 조건은 표 1, 2에 나타내었다. 제작된 전착 코팅막들은 SEM 및 XRD를 통하여 막의 morphology 및 결정구조 분석을 실시하였으며, 내식성 평가를 위해 3% NaCl 용액 중 양분극 거동을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 해수 중 시간조건별로 전착한 코팅막

그림 1은 해수 중 전류 인가시간의 조건에 따라 제작한 전착 코팅막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 기판에 1 및 3시간 동안 전류를 인가하여 제작한 막은 외관상 판상 그물형태의 Mg를 주성분으로 하는 Mg(OH)₂가 전체적으로 석출있는 것으로, 그 전착물이 치밀하지 못하고 다량의 기공이 발생한 것

Fig. 1. SEM images of the electro-deposits films formed in natural seawater at various deposition times with 5 mA/cm².

Fig. 2. XRD peaks of electro-deposits films formed in natural seawater with current density of 5 mA/cm².

으로 확인되었다. 여기서는 시간이 점차 경과됨에 따라 기존에 생성되었던 판상의 전착 피막 위에 또 다른 환상형태의 전착물이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 여기서 6 및 12시간 조건에서 제작한 막의 경우는 Mg 성분의 피막 위에 환상형태의 석출물 CaCO₃ 성분이 관찰되었다. 이것은 3시간 인가조건에 비해 막이 보다 치밀하고 두터워졌고, 기공은 거의 관찰되지 않았다.

그림 2는 천연해수에서 석출한 전착물의 XRD 분

Fig. 3. Variation of weight gain formed at 5 mA/cm² in natural seawater.

석 결과를 나타낸 것이다. 즉, 초기의 1 및 3시간 조건에서 제작한 전착 코팅막은 부루사이트(brucite) 결정구조의 Mg(OH)₂ 화합물이 나타났으며, 6 및 12시간에서 제작한 전착 코팅막의 경우는 부루사이트 결정구조의 Mg(OH)₂ 화합물과 더불어 칼사이트(calcite) 결정구조의 CaCO₃ 화합물도 나타났다. 즉, 초기 1 및 3시간 조건에서 제작한 막의 경우에는 강재기관 표면에서 산소환원반응이 용이하여 표면에 OH⁻ 이온이 다량 발생하는데, 이렇게 발생한 OH⁻ 이온에 의해 금속과 용액계면 사이의 확산층 pH가 9.5 이상이 되어 Mg(OH)₂ 화합물형성에 좋은 조건이 형성되는 것이다. 따라서 이때 OH⁻ 이온이 Mg과 결합하여 부루사이트 결정구조의 Mg(OH)₂ 화합물이 석출되는 것으로 사료된다. 또한 후기 6 및 12시간 조건의 막에서는 초기조건에서 형성된 막에 의해 산소환원반응이 제한되어 OH⁻ 발생이 억제되며, 따라서 표면 pH가 9.5 보다 낮아져 Mg(OH)₂ 화합물 보다 Ca²⁺의 화합물인 CaCO₃ 생성이 용이한 조건이 형성된 것으로 사료된다. 그림 3은 전착물의 석출량을 나타낸 것으로 모든 전류밀도 조건에서 시간에 비례하여 석출량이 증가하는 경향을 나타내었다.

3.2 해수 중 전류밀도 조건별로 전착한 코팅막

여기서는 전술한 기초실험 결과를 바탕으로 CaCO₃가 가장 많이 형성된 12시간 조건에서 정전류 밀도를 다양화하여 전착 코팅막 형성을 시도하였다. 이와 같은 조건에서 형성한 전착막들에 대해서는 SEM 및 XRD 등에 의한 그 코팅막의 물포로지 관찰 및 구조 분석은 물론 내식 특성 영향을 검토하여 CaCO₃ 기반의 고 내구특성의 전착 코팅막 제작을 위한 기초적인 설계 지침을 제시하고자 하였다.

그림 4는 천연해수 중 5, 15 및 20 mA/cm²의 전류밀도 조건에 따라 12시간 동안 형성한 전착 코팅막의 석출량을 나타낸 것이다. 전착 코팅막의 석출량은 전류밀도의 증가에 따라서 선형적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 그림 5의 외관 관찰사진에

서도 이와 같은 사실을 확인할 수 있었다. 먼저 5 mA/cm² 조건에서는 1차 Mg(OH)₂ 형태의 전착막 위에 CaCO₃ 형태의 전착막이 형성된 것으로 관찰되

Fig. 4. Variation of weight gain formed at 12 hours in natural seawater.

Fig. 5. Photographs of the electro-deposits films formed at various current densities during 12 hours in natural seawater.

Fig. 6 SEM images of the electro-deposits films formed at various current densities during 12 hours in natural seawater.

었으며, 15 mA/cm² 조건에서는 이러한 CaCO₃ 코팅막이 더욱 조밀하고 균일하게 전착된 것으로 관찰되었다. 또한 20 mA/cm² 조건에서는 Mg(OH)₂ 형태의 전착막 위에 두터우나 균일하지 않은 CaCO₃ 코팅막이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 그림 6은 천연해수 중 5, 15 및 20 mA/cm²의 전류밀도에서 12시간 동안 전착 코팅한 막의 morphology를 나타낸 SEM 사진이다. 5 mA/cm² 조건에서 코팅한 시험편의 경우에는 전체적으로 판상형 구조에 가까우며 일부 환상형의 전착피막이 형성되어 있는 것으로 확인되었다. 그러나 15 mA/cm² 조건에서 코팅한 경우에는 판상형 위에 환상형의 전착피막이 다량 생성된 것을 확인할 수 있었으며, 여기서는 5 mA/cm² 조건에서 일부 나타났던 표면 결함은 발견되지 않았다. 또한 20 mA/cm² 조건에서는 환상형의 전착막이 점차 조밀해 지는 것을 확인할 수 있었다. 5 및 15 mA/cm² 조건의 경우에는 전류밀도가 높아질수록 초기에 Mg(OH)₂ 형성이 용이하여 두꺼운 피막을 형성한 후, 기판막 표면의 pH가 감소하여 CaCO₃ 생성에 적합한 환경이 조성되어 환상형의 피막이 형성된 것으로 생각된다. 20 mA/cm² 조건에서 CaCO₃ 조직이 미세화 되고 있는 것은 높은 전류밀도의 영향으로 다량 발생된 수소가스(H₂)의 영향을 받은 것으로 사료된다. 또한 여기서는 높은 전류밀도에 따라 Mg 이온이 표면에서 발생한 OH와 결합하려고 하지만 상대적으로 낮은 pH 조건에 의해 막을 형성하지 못하고 CaCO₃ 조직의 성장 억제제로 작용한 것으로 사료된다.

그림 7은 천연해수 중 5, 15 및 20 mA/cm²의 전류밀도에서 12 시간 동안 전착코팅한 막의 XRD 결정구조분석 결과를 나타낸 것이다. 이 XRD 결정구조분석 결과와 SEM morphology 관찰 결과를 종합해 보면, 전착 초기에는 Mg(OH)₂로 1차 전착막이 형

Fig. 7. XRD peaks of electro-deposits films formed in natural seawater during 12 hours.

Table 3. The solubility of various calcium and magnesium salts in water

Compound	Solubility [g/l]	Temp. [°C]
Mg(OH) ₂	0.009	18
	0.04	100
Ca(OH) ₂	1.85	0
	0.77	100
MgCO ₃ ·3H ₂ O	1.79	16
	Decomposes	100
CaCO ₃	0.014	25
	0.018	75

성되고, 이후에 CaCO₃ 피막 형성되는 것을 알 수 있다. 또한 전류밀도가 증가할수록 1차 피막형성이 빠르게 완성되며, 그로인해 CaCO₃ 형성 조건이 빠르게 형성되어 2차 피막 전착량이 많아진 것을 알 수 있다. 또한 여기서는 15 mA/cm² 조건에서 2차 피막인 CaCO₃의 피크가 높게 나타남을 알 수 있으며, 20 mA/cm² 조건에서는 CaCO₃ 조직 미세화에 의해 피크가 상대적으로 낮아짐을 확인할 수 있다. 그리고 여기서 1차, 2차 피막에서 Ca(OH)₂, Mg(CO)₃와 같은 형태의 화합물이 생성되지 않는 것은 표 3에서 나타난 용해도로 설명할 수 있다. 상기 화합물은 해수에서의 용해도가 Mg(OH)₂, Ca(CO)₃ 화합물에 비해 상당히 큰 것을 알 수 있으며, 따라서 전착물 형태 보다는 해수에 용해되어 존재하는 것으로 판단된다.

3.3 해수 중 CO₂를 용해시켜 전착한 코팅막

3.1 및 3.2절에서 살펴본 바에 의하면, 전류밀도가 높을수록 그리고 전착시간이 증가할수록 CaCO₃ 화합물 중심의 막이 용이하게 형성되었다. 또한 이때 막의 내식성도 칼사이트 피크가 높은 전착막에서 우수한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 한편 기관상에 전착코팅막 중 CaCO₃ 화합물이 형성되는 과정을 보면 CO₃²⁻ 이온 농도 및 pH의 영향이 주요 인자라는 것을 알 수 있었다. pH의 경우 금속 기관에 음극전류를 인가하게 되면 용액은 pH 7.7 정도의 중성이나 그 표-계면에는 H₂O + 1/2O₂ + 2e = 2OH⁻의 반응이 일어나면서 초기에 pH 10이상의 알칼리 상태가 되고 CaCO₃의 핵형성이 시작됩니다. 그러나 그 핵이 점점 쌓여 막이 두텁게 증가하게 되면 그 막의 저항이 커지면서 금속기관의 음극전류에 의한 전자가 물과 산소와 원활히 OH⁻을 형성하기 어려워지므로 인해 그 표-계면의 pH는 9-8 정도로 감소하게 된다. 따라서 여기서는 CaCO₃ 코팅막의 형성을 가속화시키기 위해 위한

Fig. 8. Variation of pH adjacent to metal surface.

Fig. 9. Variation of weight gain formed at 12 hours in natural seawater with CO₂ and without CO₂.

일환으로 CO₂를 주입하여 아래와 같이 풍부한 CO₃²⁻ 이온을 형성시키고 그림 8과 같이 pH를 유지시켜 CaCO₃ 형성이 용이한 환경을 조성한다면 내구성이 우수한 전착막을 형성시킬 수 있을 것으로 사료된다.

- (1) CO₂ + H₂O = H₂CO₃
- (2) H₂CO₃ = H⁺ + HCO₃⁻
- (3) HCO₃⁻ = H⁺ + CO₃²⁻
- (4) OH⁻ + HCO₃⁻ = H₂O + CO₃²⁻
- (5) Ca²⁺ + CO₃²⁻ = CaCO₃

그림 9는 천연해수에 CO₂를 주입한 용액에서 제작한 전착 코팅막과 앞서 확인한 천연해수조건에서 제작한 막의 석출량을 나타낸다. 천연해수에 CO₂를 주입한 경우에는 그렇지 않은 경우에 비해 약 1.5 배 많은 전착량을 가지는 것을 알 수 있다. 여기서는 그 전류밀도 변화에 따른 전착량 변화가 천연해수 중에 비해 크지 않았다. 그림 10은 이들 막에 대한 외관 관찰 사진을 나타낸다. 여기서 CO₂를 주입한 용액에서 제작한 피막을 살펴보면 그 표면이 전체적으로 CaCO₃로 이루어진 것을 알 수 있으며, 치밀하고 견고하여 박리가 전혀 일어나지 않음을 알 수 있다. 즉, CO₂를 주입하지 않은 전착피막의

Fig. 10. Photographs of the electro-deposits films formed during 12 hours in natural seawater with CO₂ and without CO₂.

Fig. 11. SEM Photographs of the electro-deposits films formed during 12 hours in natural seawater with CO₂ and without CO₂.

경우는 Mg(OH)₂ 조직에 일부분 CaCO₃가 형성된 것과 대조적으로 특히 15 mA/cm² 조건에서는 CaCO₃가 전체적으로 형성된 것을 알 수 있다. 여기서는 코팅막 표면을 인위적으로 날카로운 도구로 긁어도 그 도구가 지나간 부분만 박리가 되었으며 다른 부분이 함께 박리되는 경우는 발생하지 않았다. 이상에서 전술한 바와 같이 외관 관찰 및 물리적인 스크래치 접촉인가를 통해서, 그 밀착력 상태가 천연해수에 CO₂를 주입한 용액에서 제작한 피막이 천

Fig. 12. XRD peaks of electro-deposits films formed in natural seawater injected CO₂ gas during 12 hours.

연해수만을 이용한 피막보다 우수한 것으로 예측된다. 그림 11은 천연해수에 CO₂를 주입한 용액과 주입하지 않은 용액에서 제작한 전착막의 표면 morphology를 나타낸 SEM 사진을 나타낸다. 여기서는 천연해수조건에서 전착한 코팅막과 달리 CO₂를 주입한 경우가 판상구조위에 구형의 화합물이 다량으로 만들어지고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 5 mA/cm² 조건을 살펴보면, 천연해수조건에서는 판상형태의 코팅에 일부 결함이 발견된 반면 CO₂ 주입 조건에서는 균열이 없고 치밀한 코팅막이 형성된 것을 알 수 있다. 15 및 20 mA/cm² 조건에서는 천연해수 조건과는 달리 판상위에 상당량의 2차 탄산칼슘 전착막이 형성되고 있는 것을 알 수 있었다. 즉, CO₂ 주입조건에서는 전류밀도가 증가할수록 판상형태의 전착막 위에 치밀한 2차막이 형성되고 있는 것을 확인할 수 있었다.

그림 12는 천연해수에 CO₂를 주입한 용액에서 제작한 전착막의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 천연해수 조건과 달리 Mg(OH)₂ 부루사이트 조직은 발견되지 않고 CaCO₃ 조직 회절만 확인되었다. 이것은 초기에 Mg(OH)₂ 조직이 형성되었으나 CO₂의 주입에 따른 풍부한 CO₃²⁻와 낮아진 pH의 영향으로 CaCO₃ 전착막이 부루사이트 피막위에 치밀하게 형성된 것으로 추정할 수 있다. 여기서 주목할 점은 전류밀도가 증가함에 따라 칼사이트 결정구조의 CaCO₃ 화합물에서 동질이상체인 아라고나이트(aragonite) 결정구조의 CaCO₃ 화합물로 변환 형성된다는 점이다. 여기서는 용액 중 Mg²⁺ 이온이 낮은 pH의 영향으로 Mg(OH)₂ 화합물로 석출하지 못하고 안정적으로 형성되려는 CaCO₃ 화합물 칼사이트 결정구조에 변태하는 영향을 준 것으로 추정할 수 있다. 여기서는 앞절에서 서술한 탄산칼슘 막의

Fig. 15. Anodic polarization by static potential of electro-deposits films.

한 아라고나이트 결정구조가 지배적으로 형성되었던 조건에서 형성된 CaCO_3 막은 칼사이트 구조가 지배적으로 형성되었던 조건보다 내식특성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이것은 침상형의 아라고나이트 결정구조가 큐빅(cubic)형의 칼사이트 결정구조보다 구조적인 측면에서 치밀한 막을 형성하여 상대적으로 우수한 표면 저항성을 가지기 때문으로 생각된다. 한편, 여기서는 천연해수에서 15 mA/cm^2 전류밀도를 인가한 시험편의 내식특성이 CO_2 를 이용한 전착막보다 우수한 것으로 나타났다. 그러나 전술한 바와 같이 CO_2 주입조건에서 가장 내식성이 좋지 않은 5 mA/cm^2 조건에서도 μA 수준의 우수한 내식성을 가지는 것으로 확인되었다. 즉, CO_2 주입을 통해 내식특성이 우수한 아라고나이트 결정구조의 CaCO_3 조직의 전착막을 형성한다면 실제 부식 환경에서는 부루사이트 결정구조의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 기반의 전착막과 동등 이상의 내식특성을 가질 것으로 사료된다.

4. 결 론

해수 중 CO_2 기체의 유입에 의한 환경 친화적인 전착 코팅막의 형성과 그 내식특성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 전착공정 초기조건에서는 금속표면에서 전자의 활동이 활발하며 산소와 물분자와의 결합이 용이하여 OH^- 이온이 다량 발생하여 기관 표면 pH가 높다. 이때 발생한 OH^- 이온은 용액중에 존재하는 Ca^{2+} 이온에 비해 Mg^{2+} 이온과 상대적으로 많이 결합하며 용해도 차이로 인해 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물 위주로 형성되었다. 후기조건에서는 1차 코팅막의 형성으로 인해 산소와 물분자와의 결합이 제한된다.

이에 따라 OH^- 이온 생성이 억제되고 표면 pH가 하락한다. 대기중의 CO_2 가 해수에 용해되어 분리된 형태의 CO_3^{2-} 이온이 Ca^{2+} 이온과 결합하여 CaCO_3 화합물을 형성하는 것을 알 수 있었다.

(2) CO_2 를 해수에 주입 시, CO_3^{2-} 이온의 생성 가속화 및 용액의 약 산성화로 인해 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물 생성은 제한되고 CaCO_3 화합물 생성이 가속화 되는 것을 알 수 있었다. 초기에는 칼사이트 결정구조 중심의 막이 형성되었고, 후기에는 아라고나이트 결정구조의 탄산칼슘막으로 변화하는 것을 확인하였다. 즉, 아라고나이트 결정구조는 초기부터 아라고나이트 결정구조를 가지는 것이 아니라 안정적인 칼사이트 결정구조에서 환경의 영향에 따라 아라고나이트 결정구조로 성장 변화한다는 것을 알 수 있었다.

(3) 천연해수에 CO_2 를 주입한 용액 조건에서 전류밀도가 증가하면 Mg^{2+} 이온은 생성된 OH^- 와 결합하기 위해 기관 표면으로 이동하나 낮은 pH의 영향으로 화합물을 형성하지 못하고 CaCO_3 전착막에 흡착 및 흡장에 의해 결정격자에 고용되는 것으로 추정된다. 이 Mg^{2+} 이온은 CaCO_3 격자의 왜곡을 초래하여 안정적으로 성장하려는 칼사이트 결정을 아라고나이트 결정구조로 변환시키는 주요한 인히비터 역할을 하는 것으로 사료된다.

(4) Mg^{2+} 의 인히비터 역할에 의한 CaCO_3 결정구조 변화를 증명하기 위하여 아라고나이트 결정격자의 표면에너지가 높은 면과 낮은 면에 대한 대표적인 면간격을 분석한 결과에 의하면, 표면에너지가 높은 면의 면간격 감소량이 낮은 면의 감소량보다 급격하였다. 즉, Mg^{2+} 이온이 칼사이트 및 아라고나이트 결정격자 중 고용되어 결정조직 변경 및 결정 성장을 억제한 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 해양수산부의 지원으로 수행한 해양에너지 전문인력 양성사업의 연구결과입니다.

References

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. C. Barchiche, 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 CaCO_3 in the Presence Mg^{2+} , *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 1645.
4. S-H. Lin, S. C. Dexter, *Corrosion*, 44(9) (1988) 615.
 5. H. J. Ryu, M. H. Lee, Electro-deposit Formed by Mesh-Electrodeposition Technology on Steel Plate in Seawater and Their Corrosion Resistance (2000), 08.
 6. C. S. Lee, I. Y. Bae, K. J. Kim, K. M. Moon, M. H. Lee, *J. Kor. Inst. Sur. Eng.*, 37 (2004) 253.
 7. M. H. Lee *et al.*, "Adhesion and Corrosion Resistance of Magnesium Hydroxide Films Prepared by Application Principle of Cathodic Protection in Natural Seawater [Abstract]", *Kor. Inst. Surf. Eng.*, (2012) 131.
 8. M. H. Lee, Environmentally Friendly Hybrid Coating Formed by Electro-deposition Method in Natural Seawater with Dissolved Carbon Dioxide. The 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013), (2013) 620.
 9. S. H. Lee, H. M. Kim, K. M. Lim, B. K. Kim, M. H. Lee, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 46 (2013) 1.