



공학석사 학위논문

천연해수 중 펄스전류 전착법에 의해 형성한 석회질 피막의 표면 특성

Surface Characteristics of Calcareous Deposits Formed by Using Pulse Current Electro-Deposition Method in Natural Seawater



2019 년 2궐

한국해양대학교 대학원

기관공학과

김 경 필

본 논문을 김경필의 공학석사 학위논문으로 인준함.





한국해양대학교 대학원



목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract(영문) ·····	vii
Abstract(국문) ······	X
제 1 장 서 론 11 여그 배려 미 모저	1
1.1 년 배경 옷 특석	1
1.2 87 48	4
제 2 장 이론적 배경	
2.1 해수 중 부식과 방식의 원리	6
2.1.1 해수의 일반적 특성	7
2.1.2 해수의 부식 특성	9
2.1.3 용액 중 금속의 전기화학 반응	10
2.1.4 계면 중 반응 특성	17
2.2 해수 중 음극방식법에 의한 석회질 피막의 형성	22
2.2.1 음극방식법의 원리	22
2.2.2 해수 중 석회질 피막의 형성 원리	23
2.2.3 해수 조건에 따른 석회질 피막의 형성 영향	28
2.3 펄스도금의 원리와 특성	38
2.3.1 펄스파형의 종류	39
2.3.2 펄스도금의 원리	40
2.3.3 펄스도금의 특성	43

목 차



제 3 장 실험 방법

Collection @ kmou

3.1 시험편의 준비	45
3.2 실험 장치 및 조건	47
3.2.1 실험 장치 구성	47
3.2.2 실험 조건	49
3.3 석회질 피막의 특성 분석 및 평가	50
3.3.1 피막 몰포로지 관찰	50
3.3.2 피막 조성 원소 분석	51
3.3.3 피막 결정구조 분석	52
3.3.4 밀착성 평가	53
3.3.5 표면저항특성 평가	54
제 4 장 실험 결과 및 고찰	
4.1 해수 중 펄스전류 전착법에 의한 피막의 형성	55
(11 고리는 리크리는 상상법 리키는 그리지 시키	

	4.1.1 주파구-전뉴밀도 영역별 제작된 피막의 외관	55
	4.1.2 피막의 석출량, 몰포로지, 조성성분 및 결정구조	63
	4.1.3 피막 형성을 위한 적정 펄스전류 범위 선정	72
4.2	최적의 펄스 전착 조건 도출을 위한 펄스전류 제어	75
	4.2.1 듀티사이클에 따른 몰포로지, 석출량 및 조성성분	76
	4.2.2 피막의 결정구조, 표면저항 특성 및 밀착성	80
4.3	전착 시간에 따른 석회질 피막의 형성	85
	4.3.1 피막의 외관, 석출량, 몰포로지, 조성성분 및 결정구조	85
	4.3.2 석회질 피막의 형성 과정 해석	93
4.4	펄스 전착법에 의한 석회질 피막 형성 메커니즘 고찰	97

- ii -

List of Tables

Table 2.1 Salts content in seawater (20 °C) 7
 Table 3.1 Chemical composition and mechanical properties of specimen
 46

 Table 3.2 Experimental conditions of electrodeposition method
 49
 Table 4.1 EDS analysis of deposit films formed in natural sea water under each current densities at low frequency with duty cycle 50 % 65 Table 4.2 EDS analysis of deposit films formed in natural sea water under each current densities at high frequency with duty cycle 10 % 67
 Table 4.3 Adequate current density per frequency
 73 Table 4.4 EDS analysis of deposit films formed in open seawater under each duty cycle at frequency 1,000 Hz and current density $2.5 \text{ A/m}^2 \cdots 79$ Table 4.5 EDS analysis of electrodeposit films formed at current density 2.5 A/m², duty cycle 30 % and frequency 1,000 Hz at various electrodeposition

1945

List of Figures

Fig.	1.1	Flow diagram of this study	5
Fig.	2.1	Composition of reference seawater	7
Fig.	2.2	Effect of NaCl concentration and dissolved oxygen on steel corrosion	
		in solution	10
Fig.	2.3	Mechanism of corrosion	11
Fig.	2.4	Process of corrosion	13
Fig.	2.5	Anode and cathodic polarization curves	14
Fig.	2.6	E-pH diagram of steel	15
Fig.	2.7	The schematic diagram for electric double layer	17
Fig.	2.8	Potential for oxygen-hydrogen evolution region at the pH values	20
Fig.	2.9	Schematic illustration of the pH profile in the electrolyte above the	
		polarized metal surface	24
Fig.	2.10	Distribution of dissolved carbon species in seawater as function of pH	25
Fig.	2.11	Plot of percent of rusted surface, cathodically protected steel and	
		also of deposit chemistry as a function of current density	26
Fig.	2.12	2 Decrease in current density for steel specimens cathodically polarized	
		in seawater	29
Fig.	2.13	Abundance of crystalline calcium carbonates at the metastable stage	
		as a function of temperature	30
Fig.	2.14	Change of $CaCO_3$ crystal structures according to Mg/Ca ratio and	
		temperature in seawater and contents of Ca, Sr and Mg according to	
		seawater depth	32
Fig.	2.15	Calcareous deposit film thickness as a function of nominal seawater	
		velocity	34
Fig.	2.16	Electrochemical reactions of electro-deposition	36
Fig.	2.17	Diagram of pulse current waveform ; (a) periodic reverse(PR), (b)	
		asymmetric sine(AS), (c) square	39
Fig.	2.18	The capacitance effect in pulse current electroplating	41
Fig.	2.19	Characteristic of pulse current electroplating	44
Fig.	3.1	Schematic diagram of a specimen	45
Fig.	3.2	Schematic diagram and photographs of film-preparation experiment by	

- iv -

	electro deposition method	47
Fig.	3.3 Schematic diagram and photographs of experiments by electrodeposition	
	method in open seawater	48
Fig.	3.4 Photograph of FE-SEM ·····	50
Fig.	3.5 Photograph of EDS(EDAX)	51
Fig.	3.6 Photograph of HR-XRD(High resolution X-ray diffractometer)	52
Fig.	3.7 Appearance of surface of cross-cut area	53
Fig.	3.8 Schematic diagram of polarization test	54
Fig.	4.1 Diagram of pulse current applied to this experiment	56
Fig.	4.2 Appearance of deposit films formed in natural seawater with various	
	current density conditions at duty cycle 10 %	57
Fig.	4.3 Appearance of deposit films formed in natural seawater with various	
	current density conditions at duty cycle 50 %	57
Fig.	4.4 Appearance of deposit films formed in natural seawater under each	
	current densities at low frequency 0.5 Hz and duty cycle 50 %	59
Fig.	4.5 Appearance of deposit films formed in natural seawater under each	
	current densities at high frequency 1,000 Hz and duty cycle 10 %	60
Fig.	4.6 SEM image and weight gain of deposit films formed in natural seawater	
	under each current density at low frequency with duty cycle 50 %	64
Fig.	4.7 SEM image and weight gain of deposit films formed in natural seawater	
	under each current densities at high frequency with duty cycle $10~\%$	66
Fig.	4.8 Comparison of deposit films formed in seawater by low and high	
	frequency in similar current density conditions	68
Fig.	4.9 XRD analysis results of each deposit films formed in seawater with	
	each current densities and frequency	69
Fig.	4.10 EDS component mapping analysis results of characteristic composition	
	of deposit films formed in seawater	71
Fig.	4.11 Schematic diagram of duty cycle 10, 30 and 50% of pulse current	
	applied to this experiment	75
Fig.	4.12 Appearance of deposit films formed in open seawater by each duty	
	cycle at adequate current density and frequency	76
Fig.	4.13 SEM image of deposit films formed in open seawater under duty cycle	
	10, 30 and 50 % at frequency 1,000 Hz and current density 2.5 A/m ²	77
Fig.	4.14 Weight gain and average current density of deposit films formed	
	in open seawater under each duty cycle at frequency 1,000 Hz and	

		at current density 2.5 A/m^2	78
Fig.	4.15	SEM image and morphology of the Mg(OH) ₂ films under duty cycle	
		10, 30 and 50% at adequate current density and frequency	79
Fig.	4.16	XRD analysis results of each deposit films formed in open seawater	
		with each duty cycle	81
Fig.	4.17	A/B relative composition ratio under duty cycle 10, 30 and 50 $\%$	81
Fig.	4.18	Surface resistance properties for deposit films formed in open seawater	
		according to duty cycle 10, 30 and 50 $\%$	83
Fig.	4.19	Adhesion characteristics for deposit films in open seawater according	
		to duty cycle 10, 30 and 50 $\%$	84
Fig.	4.20	Appearance of calcareous deposit films formed at various	
		electrodeposition times in natural seawater	86
Fig.	4.21	Weight gain of calcareous deposit films formed at various	
		electrodeposition times in natural seawater	87
Fig.	4.22	SEM image of calcareous deposit films formed at various	
		electrodeposition times in natural seawater	87
Fig.	4.23	XRD analysis results of each deposit films formed in natural seawater	
		by deposition time	88
Fig.	4.24	XRD spectra of $Mg(OH)_2$ by various current densities	91
Fig.	4.25	3D model analysis of the electrodeposited $Mg(OH)_2$ thin films with	
		(011) and (001) preferred orientation	92
Fig.	4.26	Growth mechanism of calcareous deposits by electro-deposition method	
		in natural seawater	96
Fig.	4.27	Schematic diagram of the reaction process and the mechanism of	
		crystal growth according to the duty cycle	99
Fig.	4.28	High magnification morphology of calcareous deposits with duty cycle	
		10, 30 and 50 %	100
Fig.	4.29	Low magnification morphology of calcareous deposits with duty cycle	
		10, 30 and 50 %	100

Surface Characteristics of Calcareous Deposits Formed by Using Pulse Current Electro-Deposition Method in Natural Seawater

Kim, Kyung Pil

Department of Marine Engineering Graduate School of Korea Maritime and Ocean University



The sea, which occupies 71% of the surface area of the earth, has been used as a place of fishing and transportation, but has recently progressed as an area for reporting various types of marine development such as the development of marine resources, energy production, and the use of space. As a result, the importance of corrosion protection technologies such as those applied in shipbuilding, ships, and port facilities which are constructed of metal structures such as steel, is further increasing. Seawater is the most environmentally corrosive electrolyte solution containing a large volume of salts such as sodium chloride. Some anti-corrosion methods that are widely used in offshore and underwater structures are as follows: painting, hot dipping plating, and sacrificial anodes or cathodic protection by an external power source method. Cathodic protection is a method of polarizing the surface of the corrosive metal to reduce the corrosion rate.

When this principle is applied, the ionic component that is dissolved in seawater can be deposited partially as a compound to coat an electrodeposited



film on the metal surface. These electrodeposition films are called calcareous deposits, which act as a physical barrier and reduce the density of the cathodic protection current, which leads to an anti-corrosion effect.

The calcareous deposits are a type of biofilm and this film has the same chemical substance constituents of organisms such as corals, clam shells, and egg shells and this film is environmentally friendly. Seawater is abundant in natural minerals such as Ca and Mg which can form such a calcareous coating. It is considered that if the coating film can be uniformly formed by applying the principle of cathodic protection to various structures and facilities installed in seawater, it is possible to develop new environment-friendly materials to replace the conventional plating method. Also it is possible to mineralize a certain amount of carbon dioxide, which is caused by global warming and ocean acidification. However, the calcareous film is influenced depending on the surrounding environment during formation as well as the components of the deposits, which are not dense or uniform.

In the meantime, many researchers have attempted electrodeposition of calcareous films by employing several methods and chemically synthesizing the films in various solutions. However, there is still a dispute as the mechanisms concerning the formation of the calcareous films are neither clearly nor conclusively established. Conventionally, the cathodic protection system adopts a constant current (DC) as a power source to maintain the cathodic polarization on the surface of metal, and a pulse current (PC) is not adopted. Unlike the constant current that constantly feeds a constant current, the pulse current has a characteristic of a blocked current flow, which may adversely affect the corrosion protection performance. In the metal plating industry, which follows a similar basic principle to that of the cathodic protection method, DC was used initially. However, recently, PC plating by controlling pulse current in this field has been widely used. The PC plating improves the properties of the DC plating and increases the efficiency by controlling various conditions. and it is possible to make the plating layer that has various and suitable properties. In this study, we focused on the features of this pulse current plating method.

As the main feature of pulse plating, it is possible to improve smoothness, fine crystal grains, hardness, adhesion, covering power and to decrease the



- viii -

amount of hydrogen occlusion as well as the internal stress and crack. However, there is no clear mechanism for this feature. Moreover, there are few cases of research studies on cathodic protection using pulse current in seawater. And the validity of anti-corrosion by PC has not been clarified. In other words, this method can be applied sufficiently to the calcareous film electro-deposition method.

Therefore, in order to create new coating material that is environmentally friendly, this study attempted to deposit calcareous film by pulse current in natural seawater. Fundamentally, by applying the principle of cathodic protection, we made various electrodeposit films with various pulse currents and under different environmental conditions. The components and structures are analyzed by SEM, EDS, and XRD. The amounts of formed film, adhesion, corrosion resistance, etc. were evaluated to prove effectiveness. This study validated the effectiveness of the pulse current electro-deposition method, presented the optimum pulse current condition, and considered the formation mechanism of the calcareous film through analysis and evaluation results. In addition, this study also confirmed the potential for improving the performance of existing calcareous films that showed weak durability by controlling pulse current. Finally, this study expected to present guidelines on the practical application design of the research process.

KEY WORDS: Seawater Electroplating; Calcareous Deposits; Surface Properties; Cathodic Protection; Pulse Current.



천연해수 중 펄스전류 전착법에 의해 형성한 석회질 피막의 표면 특성

김 경 필

한국해양대학교 대학원 기관공학과

초록

지구 표면적의 71%를 차지하는 바다는 예로부터 어업이나 수송 교통의 장 소로 이용되어 왔지만 최근에는 해양 자원 개발, 에너지 생산, 스페이스의 이용 등 다양한 해양 개발의 보고로써 발전되고 있다. 이에 따라 철강 등의 금속 구조재로 구축되고 있는 조선해양, 선박 등은 물론 항만시설물 등에 대한 부식과 방식 기술은 더욱 그 중요성이 커지고 있다. 바닷물은 민물과 달리 염화나트륨 등의 염류가 다량 함유된 전해질 용액으로 자연 환경 속에 서는 가장 부식이 심한 환경이다. 따라서 수중 항만 및 해양구조물에서는 이에 대응하기 위한 방식법으로 도장 등에 의한 피복방식과 희생양극 또는 외부전원법에 의한 음극방식(cathodic protection)을 널리 사용하고 있다. 음극방식은 금속의 부식속도를 감소시키기 위해 부식금속의 표면을 음극분 극 시키는 방법이다.

한편, 해수 중 강재 금속에 음극방식의 원리를 적용할 경우에는 그 금속의 표면에서 음극환원 반응이 일어나면서 해수 중 용존하고 있는 이온성분 중 Ca²⁺ 와 Mg²⁺ 에 의해 탄산칼슘(CaCO₃)과 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 주성분 으로 하는 화합물이 석출되어 부분적으로 막을 형성하는 현상이 발생한다. 이러한 막을 석회질 피막(calcareous deposits)이라고 한다. 이 피막은 그 하부의 소지금속을 보호하는 물리적인 장벽역할, 용존산소의 확산 및 이동 억제는 물론 부식 전류밀도도 감소시켜 부식방지를 상승시키는 효과를 가진 다.

또한 석회질 피막은 일종의 바이오 필름성분 중의 하나로 산호, 조개의 패 각, 탈걀껍질 등 생물을 구성하고 있는 물질과 동일한 무공해의 성분이다. 전술한 바와 같이, 해수 중에는 이와 같은 석회질 피막을 형성시킬 수 있는 천연의 미네랄 성분인 Ca과 Mg 자원이 풍부하다. 이와 같은 자원이 풍부한 해수 중 설치된 각종 구조물과 항만 시설 등에 음극방식의 원리를 응용하여 코팅층을 균일하게 형성시킬 수 있다면, 기존의 피복법과 다른 새로운 코팅 재료를 창출할 수 있다고 사료된다. 석회질 피막은 기존의 도료가 가지고 있는 생태계 교란이나 열화 피복재 탈락에 의한 2차 오염물질 등의 문제점 이 없는 친환경적인 피막으로써 지구온난화와 해양산성화 문제에 원인인 이 산화탄소를 일정수준 포집하여 광물화로도 이용 가능할 것이다. 그러나 이 석회질 피막은 형성과정 중 그 주변 환경에 따른 영향이 커서 막 자체가 치 밀 또는 균일하지 않음은 물론 그 구성화합물 성분도 일정하지 않은 것이 사실이다.

그동안 관심있는 연구자들은 여러 방법들에 의해 석회질 피막을 전착하거 나 다양한 용액 중 화학적으로 합성하려는 시도가 있었다. 그러나 그 관련 연구의 해석에는 현재도 이견이 있는 상황으로 그 막의 형성에 관한 메커니 즘(mechanism)이 명확하게 정립되어있지 않은 실정이다. 또한 이런 음극방 식 원리에 의해 형성하려면 기본적으로 통전을 차단하지 않는 정전류방식으 로 채택-진행하고 있다. 산업분야 중 음극방식 기술이 적용된 대부분의 방 식설비들은 주 전원의 전류파형을 정전류를 채택하고 있으며 펄스전류는 이 용되지 않고 있다. 이 펄스전류는 일정한 전류를 연속적으로 흘려주는 정전 류 경우와 달리 전류 흐름이 차단되는 특징이 있으므로 방식성능에 부정적 인 영향을 미칠 수 있다고 생각하기 때문이다. 한편 음극전해석출방식과 유 사한 원리를 이용하는 전기도금 분야의 경우에는 초기에 직류를 이용했다. 그러나 최근에는 이 분야에서 펄스전류제어에 의한 도금 기술이 폭 넓게 활 용되고 있다. 이 펄스도금은 조건 조절의 한계를 갖는 직류도금과 달리 다 양한 조건 변수의 제어에 의해 최적의 전류효율을 실현-개선시킬 수 있어서



목적에 부합한 성질의 도금층 제작이 가능하게 되었기 때문이다. 본 연구에 서는 이와 같이 다양한 제어응용특성을 기대하게하는 펄스전류 제어방식에 주목했다.

펄스도금의 주요 특징으로는 평활하고 미세한 결정립을 가지고, 수소 흡장 량의 감소, 내부응력 및 균열 감소, 경도 및 도금층의 피복력과 밀착성을 개선할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 그러나 이러한 장점에 따른 원리에 대해서는 아직 명확한 메커니즘이 밝혀지지 않은 실정이다. 또한 펄스전류 를 해수 중 음극방식이나 전착코팅에 응용한 사례나 연구는 거의 찾아볼 수 없음은 물론, 펄스전류 응용제어에 의한 방식의 유효성은 규명되지 않은 상 태이다. 즉, 이것은 해수 중 침적된 금속에 대한 석회질 피막 전착법에도 충분히 응용 가능할 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에는 환경친화적인 신 코팅재료를 창출하기 위해 천연해수 중 펄스전류에 의한 전착막의 제작을 시도하였다. 즉, 여기서는 음극방식 원리를 기본적으로 응용해 다양한 펄스전류조건과 환경변수를 제어하여 여 러가지의 전착막을 제작 한 후, 이들 막에 대해 SEM, EDS 및 XRD 분석에 의 해 성분, 조직, 몰포로지에 대한 분석은 물론 피막 생성량, 밀착성 및 표면 저항 등을 평가하였다. 이상의 실험 연구에 의거하여 최적의 펄스전류조건 등의 제시는 물론, 그 분석-평가 결과에 의한 해수 중 석회질 피막의 형성 메커니즘을 고찰함으로써 펄스전착법의 유효성을 입증하였다. 또한 다양한 펄스전류조건의 제어에 의해 해수 중 전착가능한 성분 및 그 결정구조 등을 조절-형성함으로써 기존의 석회질 피막이 갖는 약한 내구성 등의 성능 개선 향상에 대한 잠재력을 확인하였다. 향후 본 연구 내용은 해수 중 석회질피 막 제작을 위해 실용적 응용설계에 유효한 지침을 제시할 것으로 기대한다.

KEY WORDS: 해수전착코팅; 석회질 피막; 표면 특성; 음극방식; 펄스전류.

제1장 서론

1.1 연구 배경 및 목적

인류는 최초 자연 상태의 광물 재료를 이용하여 단단한 도구를 만들어 사용 하기 시작하면서 농경 사회의 정착과 함께 고대 문명을 선도해왔다. 특히, 역사 적으로 재료에 대한 제련 기술을 알게 되면서 맞이한 청동기 및 철기 시대는 기술과 문화가 급속히 발전하는 계기를 만들어 새로운 문명이 발생하게 되는 길을 열었다. 현재, 현대 산업은 금속과 같은 재료 없이는 불가능하며, 현대의 문명은 이와 같은 재료 위에서 발전해가고 있다고 생각된다.

인류가 사용하고 있는 재료 중 가장 대표적 금속인 철(Fe)은 안정한 상태의 철광석에 다량의 에너지를 가하여 제련 후, 불순물을 제거하고 용도에 맞게 제 품화 가공하여 사용된다. 한편, 이 철제품은 환경 중 불안정한 성질로 인해 부 식에 의해 안정한 원래 상태의 철광석으로 되돌아가려고 한다. 부식이란 '금 속표면에서 원자가 결정격자를 이탈하고 환경성분과 화학반응하는 현상'이다. 즉, 부식은 금속 제품의 성능 저하는 물론 그 환경 중 견딜 수 없게 한다. 이와 같이 금속이 부식될 경우에는 녹을 형성하거나 용해되어 소모되기도 한다^[1-2]. 미국에서는 부식으로 인한 경제적 손실이 연간 약 80~1,260 억 달러에 이르는 것으로 보고되고 있다^[3]. 이와 같이 현대 사회에서는 철과 같은 금속이 직접 또 는 간접적으로 큰 손실을 야기시키는 부식에 대응하기 위해 다양한 부식방지방 법을 강구함은 물론 그 사용환경에 따른 용도와 목적에 따라 새로운 기술의 필 요성을 요구하고 있다.

한편, 철은 전술한 바와 같이 부식에 취약한 단점도 있으나 강점도 많다. 즉, 철은 일반적으로 강도가 높고, 프로세스(가공)가 용이하다. 또한, 철은 지구상에 자원이 풍부하여 다른 금속에 비해 가격도 저렴하다. 그리고 이것은 부식 후에 는 환경오염 없이 자연상태로 귀속되며, 부식된 고철은 재활용이 가능한 자원 으로 환경친화적이다. 물론 금속재료 중에는 철 다음으로 많이 이용되는 알루 미늄(Al)이나 마그네슘(Mg) 등과 같은 경금속도 있다. 그러나 이들은 가공과 취



급이 어렵고 기본 강도는 물론 그 생산성이나 경제성도 떨어져서 철을 대체하 기는 어려운 실정이다. 그러므로 철은 다양한 환경 중 적합한 부식 방식법을 선정-적용하여 사용하는 것이 중요하다고 사료된다. 최근 전문가들의 보고에 의하면, 각종 재료 중 철은 상기한 바와 같은 많은 장점이 있어서 인류는 현재 는 물론 향후 100년 이후에도 각종 산업분야에 가장 많이 애용될 것으로 예상 하고 있다.

현재, 해양환경의 수중 항만 및 해양구조물 등의 많은 분야에서 부식에 대응 -해결하기 위한 방식법으로 피복방식과 음극방식을 적용하고 있다^[1]. 여기서 음 극방식은 부식금속의 표면을 음분극시켜 부식속도를 감소시키는 방법이다. 특 히 음극방식과 유사한 음극전해석출 원리를 적용하면 해수 중에 용존하고 있는 이온성분을 화합물 형태로 석출하여 금속표면에 전착막을 생성할 수 있다. 이 때 형성된 전착막을 석회질 피막이라 하며 금속표면에 코팅층을 형성하고 물리 적인 장벽역할과 동시에 음극방식 전류밀도 또한 감소시켜 부식방지 효과를 가 질 수 있다^[4-7].

그 동안 선진국에서는 석회질 피막의 형성에 영향을 주는 요소들을 이해하기 위한 연구가 선행되어 왔다. 또한 음극전해석출법을 적용하여 해양환경 중 콘 크리트 구조물의 수리 및 유지 보수는 물론 인공산호와 양식시설 건설, 건물을 복합한 해양 건축물 및 해양온도차 발전 등의 다양한 형태의 응용 방안들을 제 안하고 그 잠재성을 논하였다^[8]. 최근의 연구 동향은 주로 강구조물 상 일정한 전위 조건에서 석회질 피막을 형성-분석하는 것이 진행되었다. 특히 해수 중 실제 구조물의 환경조건을 반영한 상세 연구가 진행되었다^[9-16]. 극히 소수에 불 과하지만 정전류를 이용하거나 혼합 분극법을 이용한 석회질 피막의 형성 연구 도 있다^[17-18].

일반적으로 음극전해석출법은 주 전원의 전류파형으로 직류전류를 채택하고 있다. 이 직류전류는 조건변수 제어의 한계점을 가지는 반면, 펄스전류는 다양 한 조건변수의 제어조절이 용이한 특징이 있다. 특히, 근래에 펄스전류를 채택 한 전기도금분야에서 직류전류에 비해 도금층의 물성 개선과 전류효율 향상이 보고되고 있다^[19]. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 다양한 제어응용특성을 기 대하게 하는 제어방식에 주목하게 되었다.

본 연구-실험에서는 천연해수 중 펄스전류 전착법을 응용하여 전착막의 제작 을 시도한 기초 연구이다. 여기서 다양한 펄스전류 조건변수를 제어하여 여러 가지 전착막을 제작한 후 이들 막에 대한 성분, 조직, 몰포로지, 결정구조 분석 은 물론 피막 생성량, 밀착성 및 표면저항 등을 평가하였다. 이상의 실험 연구 에 의거하여 펄스전류 전착법의 유효성을 입증하고자 하였다.





1.2 연구 내용

본 연구는 펄스전류 전착법에 의거하여 천연해수 중 양질의 석회질 막의 제 작을 시도하였다. 즉, 여기서는 음극전해석출의 원리를 기본적으로 응용하여 전 류밀도, 주파수 및 듀티사이클 등의 다양한 펄스전류조건을 제어하여 여러 가 지의 석회질 피막을 제작하였다. 또한 제작된 석회질 피막은 SEM, EDS 및 XRD 분석에 의해 성분, 조직 및 몰포로지 등을 분석하고 피막 생성량, 밀착성 및 표면저항 등을 평가하였다. Fig. 1.1은 본 연구-실험의 진행 흐름도를 나타 낸다. 여기서는 이상의 연구 내용에 의거하여 펄스 전착법의 유효성을 입증하 고, 펄스 전착법의 실용적 응용 설계 기초 지침을 제시하고자 하였다.

본 '천연해수 중 펄스전류 전착법에 의해 형성한 석회질 피막의 표면 특성' 에 대한 연구 내용은 다음과 같이 정리하였다.

제 1장에서는 본 연구의 연구 배경과 목적 그리고 연구 내용을 기술하였고, 해수 중 음극전해석출법에 대해 간략히 소개하였다.

제 2장에서는 해수의 특성 및 부식과 방식의 원리는 물론 부식방지법 중 하나인 음극방식법에 대해 설명한 후, 펄스도금에 대한 기본적인 원리와 특성을 기술하였다.

제 3장에서는 본 연구의 실험 장치 및 조건을 소개하고, 여러 가지 조건에서 제작된 석회질 피막의 특성분석과 성능평가 방법 등 실험 방법을 서술하였다.

제 4장에서는 천연해수 중 다양한 펄스전류 제어조건에서 제작한 석회질 피 막의 외관, 몰포로지, 석출량, 조성성분, 결정구조, 표면저항 특성 및 밀착성 등 의 재료특성을 평가하였다. 또한 전착시간에 의해 제작한 피막의 외관, 석출량, 몰포로지, 조성성분 및 결정구조를 분석하고 펄스 전착법에 의한 석회질 피막 의 결정 성장 메커니즘을 고찰하였다.

제 5장에서는 결론으로 이상의 연구에 의해 확인된 실험 결과를 종합하였다.



Analysis and evaluation of the surface characteristics of the calcareous deposits film by pulse electrodeposition with controlling the crystal structure.

Fig. 1.1 Flow diagram of this study



제 2 장 이론적 배경

2.1 해수 중 부식과 방식의 원리

부식(corrosion)은 금속 표면의 원자가 그 결정격자에서 이탈하여 환경 성분과 화학적 또는 전기적으로 반응하는 것이다. 그러므로 금속이 부식되기 위해서는 금속자체의 결합력을 형성하면서 그 금속 원자 주위를 돌고 있는 전자가 먼저 분리되어야 하는데, 이 전자 분리를 위해서는 전장(electric field)이 필요하다. 또한 이 전장은 전위차(potential difference)에 의해서 형성되는데 이것은 금속 의 내적 혹은 외적 환경의 불균일에 의해서 생긴다. 즉, 금속이 어떤 환경적인 불균일에 의해서 전위차가 생기면, 전자가 움직이게 되어 전지가 형성되며 전 류가 흐르게 된다. 여기서 그 전류를 부식전류(corrosion current)라고 하고, 이 전류의 근원이 되는 전지를 부식전지(corrosion cell)라고 한다. 부식은 불꽃없는 화재라고 전해질 정도로 금속의 구조시설물 및 제품 등의 성능을 저하시키거나 사용 불가능하게 됨은 물론 그 부식을 방치할 경우에는 안전에 커다란 위험상 태에 도달하게 된다^[20].

선박, 항만시설물, 해양구조물, 건축물 및 지하 매설물 등의 많은 분야에서는 부식 손상에 의한 여러 가지 문제가 일어날 수 있다. 그러므로 이를 대응-해결 하기 위해 방식기술적용은 필수불가결하게 요구된다. 이러한 금속의 부식을 방 지하기 위한 방법은 (1) 금속의 조성, 조직, 합금화 등 금속재질을 개선하는 방 법, (2) 산과 염기 습기 등 부식성분을 제거하여 부식 환경을 변화하는 방법, (3) 페인트 도장, 금속피복 등 부식 환경과 차단하는 방법, (4) 희생양극, 음극 · 양극방식법 등의 금속의 전위를 변화시키는 방법 등이 있다. 그 중 해양환경의 선박, 항만 및 해양구조물 등에서는 부식에 대응하기 위한 방식법으로는 환경 인자를 차단하거나 제어하는 피복방식과 전기화학적 음극방식을 병용하여 사용 하고 있다^[4].

2.1.1 해수의 일반적 특성

해수의 화학적 조성은 해역, 수심, 계절 등에 따라 다소 변동되지만 염류의 조성비는 대부분의 해역에서 거의 일정하다. Fig 2.1은 염류의 양과 조성을 나 타낸다. 또한 천연해수 1kg 속에 존재하는 염화나트륨 등의 염분 함유량은 Table 2.1과 같다. 여기서 해수의 밀도는 1.02~1.03 범위이고, 전기전도도는 2 0℃에서 47.1×10⁻³℃/cm²(비저항 : 21.2 Ω-cm)이다^[21].



Table	2.1	Salts	content	in	seawater	(20℃))
-------	-----	-------	---------	----	----------	-------	---

Name	Chemical formular	Amount contained in 1kg of seawater(g)	Ratio to total amount of salt(%)	
Sodium chloride	NaCl	24.447	68.96	
Magnesium chloride	$MgCl_2$	4.981	14.05	
Sodium sulfate	Na_2SO_4	3.917	11.05	
Calcium chloride	$CaCl_2$	1.102	3.11	
Postassium chloride	KCl	0.664	1.87	
Sodium hydrogen carbonate	NaHCO ₃	0.192	0.54	
Postassium bromide	KBr	0.096	0.27	
Others	_	0.053	0.15	
Total am	iount	35.452	100.00	



일반적으로 해수 중에 존재하는 염(salt)들은 물에 용해 될 경우에 pH를 현저 히 변화시키지 않는다. 부식반응에 영향을 미치는 전기전도도와 관련된 비저항 은 해수가 20~30 Ω·cm 정도이고, 동일한 pH의 중성수이나 염분농도가 낮은 수도수가 약 5,000 Ω·cm 정도이다. 따라서 해수는 담수보다 부식전지를 형성하 기 쉬운 전해질 용액이다. 상온에서 해수는 8~13 ppm의 용존산소를 포함하고 있으며, 해수의 포화용존산소의 농도는 온도가 상승함에 따라 감소하며 해수의 pH는 청정해역에서 약 8.1~8.3을 나타내고 있다^[22].

해수 중 부식에 영향을 미치는 인자로는 염분농도, 용존산소, pH, 온도, 유속, 해양 생물 부착, 이종금속과의 접촉 및 응력부식 등이 있다. 이와 같은 인자들 은 일반적으로 복합적으로 작용하여 부식을 촉진시킨다.





2.1.2 해수의 부식 특성

해수에 의한 부식은 주로 할로겐 원소 중 하나인 염소에 의한 것이 대부분이 다. 해수 중 이온상태로 존재하는 염소이온(CI)은 금속 산화피막에 흡착되기 용 이하여 일반적인 강은 물론 스테인리스 강 등에 생성된 산화막 또는 부동태피 막을 파괴하고, 공식이나 틈부식 등을 발생시킨다. 이러한 염소이온에 의한 부 동태피막 파괴는 전면에 걸쳐 발생하지 않으며 국부적으로 발생한다. 한편, 부 동태피막이 국부적으로 파괴되는 현상은 피막의 조직이나 두께 등이 주변 영역 과 불균일한 곳에서 우선적으로 발생한다. 따라서 활성화된 작은 영역의 양극 이 커다란 면적의 음극에 둘러쌓이게 되어 소양극-대음극 상태의 국부전지가 형성되면서 심한 공식을 일으킨다.

해수는 약 3.5% NaCl농도의 염류를 함유하고 있는데 공교롭게도 이 농도의 용액에서 금속의 부식속도가 가장 크다. 일반적으로 염농도를 증가시키면 전기 전도도가 증가하므로 초기에는 부식속도가 증가한다. 그러나 어느 일정정도의 농도가 높아지면 부식속도는 다시 감소하게 된다. 그 이유는 산소의 용해도 및 확산속도가 감소하기 때문이다^[23].

Fig 2.2은 통기(aeration)되고 있는 24°C 용액 중 강의 부식속도에 영향을 주는 NaCl 농도를 도식적으로 나타내었다. 초기에 부식속도가 증가하는 것은 용액의 전도도가 증가하기 때문이다. 그러나 농도가 더 증가하게 되면 용존산소의 용해도가 감소하게 되고, 부식속도는 약 3% NaCl에서 최대값에 도달한 후감소하게 된다. 해수는 pH 8.1~8.3 으로 중성에 가까운 값이며 pH 4~10 범위 내에서 부식속도는 pH 영향보다는 용존산소량이 지배력이 크다. 즉, 해수는 용존산소의 농도 및 접근 용이도, 염도, 기타 이온들의 농도, 생물학적 활동도, 오염물질 등에 의해 영향받는 복잡한 화학계이다. 한편, 이러한 인자들은 온도, 수심 및 해류 등 환경의 영향을 받는다.



Fig. 2.2 Effect of NaCl concentration and dissolved oxygen on steel corrosion in solution

2.1.3 용액 중 금속의 전기화학 반응

(1) 부식의 정의

Fig 2.3은 부식의 발생 메커니즘을 정리하여 나타낸 것이다. 금속의 부식은 기본적으로 양극 영역, 음극 영역 및 액체 분위기(electrolyte)의 3가지 조건이 있어야 된다. 여기서 양극(anode)은 상대적으로 에너지가 높은 부분으로써 에너 지를 버리고 안정화 되려는 경향을 가진다. 즉, 이것이 산화(oxidation)반응이고 부식(corrosion)이다. 이와 반대로 음극(cathode)은 에너지가 낮은 부분이다. 이 부분은 양극에 비해 에너지가 낮은 상태이기 때문에 부식되지 않고, 양극에서 일어나는 반응과 대응되는 반응을 일으키는 환원(reduction)반응이 일어난다.

1945

이와 같이 양극과 음극 반응이 일어나기 위해서는 양극과 음극 사이를 환경 적으로 포함하는 전해질이 있어야 함은 물론 그 양극과 음극을 구성하고 있는 금속 내부는 전기적으로 연결되어 있어야한다. 따라서 부식방지를 위한 방식 (corrosion control)에는 이들 회로 중 어느 하나를 차단하거나 억제함으로써 가 능하게 된다.



Fig. 2.3 Mechanism of corrosion

해수는 염화나트륨 등의 염류가 다량 함유된 전해질 용액이며 자연 환경 속 에서는 가장 부식이 심한 환경이다. 인간이 사용하는 금속은 많은 에너지를 들 여 광석 상태에서 금속을 분리해 내어 사용 중인데 이러한 금속은 금속 본래 있던 상태인 산화물로 되돌아가려고 하는 경향이 있다^[1,20].

(2) 부식의 전기화학적 기구

수중에서 금속의 부식은 다양한 전지 작용에 기초한 전기화학적 반응에 따라 서 진행한다. 부식이 진행하는 과정에 대하여 결정격자의 금속 원자(M)는 식 (2.1)과 같이 그 금속의 결합력을 잃고 금속내부에 전자를 남기고 금속이온이 부식 환경으로 이동한다

$$M \to M^{n+} + ne^{-} \tag{2.1}$$

이것은 전자를 방출하는 산화반응(anode reaction)이다. 이 산화반응은 대응하는 환원반응(cathode reaction)을 동반하지 않고 일어나는 것은 불가능하다. 환원 반응은 전자의 수취 반응으로 산화제의 종류나 조건에 따라서 각각의 반응을 얻을 수 있다. 이 반응의 가장 보편적인 것은 식(2.2), (2.3) 및 (2.4)와 같다.



1) 수소 발생(산성 용액 중)

 $2H^+ + 2e^- \to H_2 \tag{2.2}$

2) 산소 환원(중성 또는 알칼리성 용액 중)

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \to 4OH^-$$
 (2.3)

3) 금속이온의 환원(산성 용액 중)

$$M^{3+} + e^- \to M^{2+}$$
 (2.4)

금속이 부식하는 경우, 이 양극과 음극 반응은 금속 표면에 대하여 상호 동 등한 속도로 진행하기 때문에 부식 반응은 양쪽 반응으로 구성되는 전지 반응 이 된다.

양극 반응과 음극 반응은 금속 표면의 동일한 개소에서 일어나는 경우도 있 지만, 다음과 같은 불균일성 때문에 금속 표면상 다른 개소에서 일어나는 경우 가 많다.

 금속 불균일성 : 금속의 화학조성, 조직, 결정 방위, 잔류응력, 표면 온도, 산화피막, 부착물, 표면 상태

② 용액 불균일성 : 각종 이온 농도, 용존산소 농도, 액체 온도, 유속

이 중 산소환원 반응은 해수나 빗물과 같은 중성 용액에서 많이 일어나는 반응으로 다음 식(2.5)와 식(2.6)으로 구체화 된다. Fig. 2.4은 부식의 발생 과정을 나타내었다^[1].

양극반응(산화반응) : Fe → Fe²⁺ + 2e⁻ (2.5)

Collection @ kmou

음극반응(환원반응) : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (2.6)



(3) 부식 반응의 전위-전류 관계

부식 반응이 일어나면 양국에서 발생한 전자는 도선을 타고 음극으로 이동하 게 되며 이 전자는 용존산소의 환원 반응에 의해 소모된다. 양극과 음극에서의 전위변화를 분극(polarization)이라 하며 Fig. 2.5와 같은 전위(E)와 전류 밀도(i) 의 관계인 분극도(polarization diagram)로 나타낼 수 있다. 여기에서 고전위의 음극은 산소의 환원반응인 음극 분극에 의해 전위가 감소하고, 저전위의 양극 은 철의 산화반응인 양극 분극에 의해 전위가 상승하게 된다. 양 분극곡선의 교차점이 결정되고 이 교점의 전위를 부식 전위(E_{corr})라 하며, 부식전위에 대응 하여 부식전류밀도(i_{corr})가 결정된다. 금속이 전기화학적 부식을 하게 되는 경우, 단위 시간의 부식량은 즉 부식속도는 패러데이법칙에 부식전류에 비례한다^[20].



Fig. 2.5 Anode and cathodic polarization curves

1945

(4) 전기 방식방법

전기방식법은 Fig. 2.6의 철의 E-pH 도표로 설명이 가능하며 도표로부터 전 기방식은 2가지 방법으로 가능하다. 첫 번째는 강의 전위를 부동태역까지 이동 하여 부동태피막화 하는 방법으로 양극방식이라 부른다. 두 번째는 직류전류에 의해서 국부전지의 영향력을 상쇄하여 강의 전위를 불활성역의 안정영역으로 낮추는 방법으로 음극방식이라 부른다. 양극 방식은 특정 환경조건에 한정되고 높은 전위를 유지하기 어려워 실용 예가 적고, 일반적으로 음극방식법을 전기 방식법으로 불리고 있다.





전기방식법은 외부전원법과 유전양극법이 있다. 외부전원법은 직류전원장치 에서 음극을 피방식체와 연결하고 흑연 등을 양극과 연결하여 폐회로 구성 후 음극전류를 흘려주는 방법이다. 이와 달리 유전양극법은 피방식체를 음극으로 하고 강보다 전위가 비한 금속을 양극으로 하여 쌍을 이루게 되면서 전지를 형 성하고 두 금속의 전위차에 의해서 방식전류를 흘려주는 방법이다. 이때 사용 되는 양극으로 아연, 알루미늄, 마그네슘 합금 등이 사용되고 있다^[3].

한편 해수 중에서 음극방식에 의해 해양 구조물을 음극방식 하면 구조물 표 면에서 석회질 피막이 만들어지는 현상이 발생하며, 구조물 표면에 코팅층을 형성하여 물리적인 장벽역할을 하고 용존산소의 확산과 이동을 억제하여 부식 속도를 감소시키고 음극방식 전류밀도 또한 감소될 수 있다^[4-7]. 실제 전착물이 적절한 두께에 도달하게 되면 전류공급을 중지하여 피방식체(강구조물)를 피복 효과만으로도 방식할 수 있다^[24].



(5) 전착 기구

전착은 전기분해를 이용해 전극 표면에 금속층을 형성시키는 것이며 전해질 용액에 있던 금속이온들이 음극 표면의 금속 격자에 자리 잡으면서 금속 원자 로 변하는 과정이다. 먼저 용액 중 금속이온은 결정이 성장하고 있는 평평한 부분의 한 지점에서 음극표면과 반응을 하며 용액 내의 이온상태와 금속 격자 내에서 존재하는 상태 간의 중간 단계로 접어들게 된다. 금속 이온은 이온 상 태의 전하를 가지면서 물이나 다른 복잡한 요소들과 리간드를 형성하고 있다. 이런 금속을 아디온(adion)이라 하며, 아디온은 확산에 의해 전극 표면에 따라 이동하면서 결합하여 격자 내로 들어갈 위치를 찾게 된다.

초기에 성장 형태는 단원자 층을 형성하고 평면적으로 성장한다. 하지만 시 간이 지남에 따라 평면 성장을 멈추게 되고, 새로운 층이 그 층위에 형성되며 이런 과정을 반복하여 결정과 결정립을 형성하게 된다.

물 분자와 결합하여 리간드를 형성하고 있는 상태의 금속 이온은 음극 표면 의 전기 이중층 내에서 전기력에 의해 하나씩 방출되어 전착층 금속의 배위수 에 맞춰 차례로 결합한다. 이때 평평한 면에 배위되는 것 보다는 금속 내의 공 극이나 결함영역에 배위되는 것이 에너지적으로 유리하다.

전착의 기구를 정리하면 1) 금속 이온이 전극 표면의 전기 이중층에 도착 2) 아디온을 형성하며 리간드들이 하나씩 방출 3) 음극의 평평한 면에 전착 4) 금 속 격자를 형성하기 위해 이동

전착공정의 일반적인 화학식은 'Mⁿ⁺ + ne⁻ = M'로 표현된다. 금속은 음극 에서 양극으로 연속적으로 전착되지 않으며 금속 이온 외에도 금속과 결합된 리간드도 같이 이동하며 선택적으로 음극 표면에 부착되고, 이 과정에서 물 또 는 다른 리간드를 잃어버리면서 음극과 결합을 형성하는 동시에 이들의 전하는 중화된다. 이러한 추가 이온은 표면에 확산되어 표면의 여러 결함 지역인 킹크 (kink), 모서리, 또는 계단을 형성하고 여기에서 금속 격자와 합쳐진다. 이러한 이동과 성장의 결과로 결정립이 형성되고, 측면으로의 성장과 동시에 용액쪽으 로 두께가 증가하다^[25].



2.1.4 계면 중 반응 특성

(1) 전기이중층

금속 결정은 보통 일반적인 격자 위치에 있는 금속 양이온들의 집단으로 구 성된다. 전자는 금속 결정에 전기적 중성을 맞추려는 특징이 있으며 특정위치 에 고정되지 않고 음 전하를 띈 구름과 같은 형태로 존재한다.

전극은 일반적으로 전하(electric charge)를 이동시키는데 전극이 용액 내에 침지되면 전극은 쌍극자인 물 분자를 당기게 되는데 이 현상을 Fig 2.7에 나타 내었다. 분자는 전기적으로 중성이지만 쌍극자는 양극 쪽과 음극 쪽으로 나뉜 다. 전극은 반대의 전하를 띤 이온도 당기며 이로 인해 이온은 정전기적 인력 을 통하여 금속 표면에 위치하게 된다. 따라서 용액 내의 전기 이중층은 측정 할 수 있는 정전 용량을 지닌 축전기 형태로 양극과 음극의 표면에 형성된다.



Fig. 2.7 The schematic diagram for electric double layer

전착과정에서 음극 표면의 전기 이중층에는 용존산소환원 반응과 수소발생 반응이 일어나게 되고 OH⁻ 이온이 발생한다. 해수 중에 전착은 용존하고 있는 Mg²⁺ 와 Ca²⁺ 금속 이온이 전기 이중층을 가로질러 금속 표면에 이르게 되는데 이때 석출 조건에 따라 Mg(OH)₂와 CaCO₃ 화합물 형태로 석출이 되는 것이다. 이 과정에서 금속이온과 결합하고 있던 리간드(물 분자 또는 착이온)를 방출하 게 된다. 반응량은 음극 전류량에 따라 달라진다. 전기이중층의 두께는 10⁻⁶ mm(1 nm)로 매우 얇다.

(2) 대류 현상

금속이 음극 표면 위에 전착될 때, 전극표면 인근의 용액에서는 금속 이온이 고갈된다. 전착이 연속적으로 일어나기 위해서는 음극주위에 금속 이온이 보충 되어야 한다. 음극 주위에 금속이 고갈되면 용액은 점차 밀도가 낮아지고 용액 이 음극 표면을 따라 위로 상승하게 된다. 양극 표면에서는 반대 방향으로 흐 름이 형성되며 용액은 아래쪽으로 흐르게 된다. 즉 밀도가 높은 용액은 바닥부 에 밀도가 낮은 용액은 위에 위치하게 된다. 음극 주위에 금속을 보충하는 중 요한 방법은 대류현상으로 상당한 양의 용액 이동을 수반한다.

용액 내부에는 대류를 통해 전착할 금속 이온을 전극 근처로 이동시킬 수 있다. 하지만 전극 표면 상에 근접한 거리에서는 대류가 무시된다. 실제 전극 표면에서 마지막 이동은 확산에 의해 지배된다.

(3) 확산 현상

🕖 Collection @ kmou

확산은 농도 차이에 의한 결과로 용액 사이를 이동하는 현상이다. 음극 주변 의 금속 이온의 고갈은 용액 내에서 금속 이온이 음극 쪽으로 이동하도록 움직 임을 만든다. 금속 전극 표면에 인접한 부분에서 어떤 화학종이 용액 내부와 그 농도 차이가 있는 영역을 확산층이라 부른다. 확산층과 용액 간 경계면은 명확히 구분 지을 수 없으며 대류는 무시된다. 확산 속도는 전극에서의 농도 기울기와 비례하며 확산 속도는 식(2.7)과 같다.

$$R = D(C_0 - C_E) / dN (2.7)$$

여기서 R은 확산속도, D는 확산 계수, C₀은 용액 중심부의 농도, C_E는 전극 표면에서의 농도, dN은 확산층의 실효두께(네른스트 두께)이다. dN이 감소하면 확산 속도는 식에 의해 증가한다. 용액을 교반하면 dN을 감소시키므로 결과적 으로 확산속도도 증가한다^[25].

(4) pH 영향

pH는 수산화 이온 및 수소 이온의 농도에 대한 측정값이다. 물질의 산성, 염 기성 정도를 나타내는 수치로 수소이온(H⁺) 활동도의 척도이다. 물의 이온화반 응과 평형 상수는 다음 식(2.8) 과 식(2.8)로 나타낸다.

$$H_2O(l) + H_2O(l) \leftrightarrow H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$(2.8)$$

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$
(2.9)

식(2.10)에서 물은 극히 일부만 이온화 하므로 물의 농도는 거의 일정하다.

 $K[H_2O]^2 = [H^+][OH^-] = Kw$ (2.10)

여기서 Kw는 물의 이온곱 상수(ion product constant for water)라 하며 식 (2.11)로 표현된다.

 $Kw = [H^+][OH^-]$

(2.11)

25℃에서 K_w = 1.0×10⁻¹⁴ 로 물의 이온곱은 중성에서 항상 1.0×10⁻¹⁴ 이며, 물에 산성 물질을 첨가하게 되면 [H⁺]라 증가하게 되므로, 상대적으로 [OH⁻]는 감소하게 되며, 염기성물질을 첨가하게 되면 [OH⁺]가 증가하게 되므로, [H⁺]가 감소하게 된다. pH는 다음의 식(2.12)와 같은 함수로 표현된다.

 $pH = -\log_{10}[H^+] \tag{2.12}$

pH는 대수값으로 pH 1 차이는 [H⁺]가 10배 차이를 의미한다. 즉, 전착반응 후 pH 4까지 하락한 해수는 원래 해수의 수소이온 농도보다 10,000배 증가했다는 것을 의미한다. 또한 pH는 수소의 방전 전위에도 영향을 준다. **Fig. 2.8**은 물이 전기분해로 산소와 수소를 발생할 때의 전위와 pH 관계를 나타내고 있다. 그림 에서 제일 윗 영역은 산소가 용해된 용액으로 식(2.13) 및 식(2.14)와 같이 물이 양극반응에 의해 분해되어 산소로 산화되며;

(산성 용액)
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$
 (2.13)

(중성 및 염기성 용액) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \to 4OH^-$ (2.14)

제일 아래 영역에서는 산소가 용해되지 않은 용액으로 식(2.15)와 식(2.16)과 같이 물이 음극반응에 의해 분해되어 수소기체로 환원된다.

(산성 용액) $2H^+ + 2e^- \to H_2$ (2.15)

(중성 및 염기성 용액) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (2.16) 중간 영역은 안정적인 영역으로 분해되지 않는다^[3].



Fig. 2.8 Potential for oxygen-hydrogen evolution region at the pH values

pH는 금속의 용해도나 전극에서의 전착 속도에 영향을 미치는 동시에 영향 을 받기도 한다. pH에 따라 수소방전 전위도 변하며, 전착막에 염기성 함유물 의 생성유무에 따라 석출되는 물질의 조성도 달라질 수 있다. 또한 어떤 전착 막에서는 pH가 응력과 경도에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^[25].




2.2 해수 중 음극방식법에 의한 석회질 피막의 형성

음극방식(cathodic protection)은 선박이나 구조물 및 열교환기 등의 부식을 방지하거나 감소시키기 위해 가장 많이 사용되는 방식법 중의 하나로 금속의 부식을 실제로 0의 값으로까지 감소시킬 수 있다. 음극방식법을 잘 유지하면 계를 부식으로부터 무한 보호할 수 있다. 음극방식은 지하 매설관, 유정, 가스 정, 석유 시추시설, 항해 선박 및 해양구조물 등 여러 분야에서 사용되고 있는 탄소강에 적절한 피복과 함께 널리 사용되며, 해수에서 음극방식에 의해 구조 물 표면에 pH가 증가되고 약알칼리 분위기에 내식성이 커지면서 동시에 해수 중 용존성분과 반응하여 석회질 피막(calcareous deposits)이 만들어진다. 이러한 석회질 피막은 부식속도가 감소되고 음극방식전류를 감소시킬 수 있다^[3].

2.2.1 음극방식법의 원리

Collection @ kmou

음극방식은 부식속도를 감소시키기 위해서 부식금속의 표면을 음극분극시킴 으로써 이뤄진다. 통기되는 중성 전해용액 중 부식되고 있는 철은 식(2.5), 식 (2.6)과 같이 양극반응 음극반응이 일어난다. 부식은 앞서 2.1.3절에서 기술한 바와 같이 금속이 그 자체 또는 외부의 불균일 요인에 의해 양극반응 음극반으 이 일어나면서 금속이 전자를 잃고 용출하면서 부식이 시작된다.

서로 다른 이온화 경향을 가진 금속이 서로 접촉되어있는 경우 갈바닉쌍에 의해 귀방향(+)의 금속은 음극분극 되는반면 활성방향(-)의 금속은 양극 용해된 다. 따라서 어떤 금속은 더욱 활성방향의 부식전위를 가진 희생양극(sacrificial anode)이라 불리는 제2의 금속과 쌍을 이루게 되면서 음극보호될 수 있다. 외 부전원법은 희생양극의 원리를 응용한 것으로 동력선으로부터 별도 외부전원장 치를 이용하여 음극전류를 인가하여 음극분극 시키는 것이다. 이처럼 음극방식 은 부식의 원리를 역으로 이용한 것이라 볼 수 있다.

전기방식법 중 하나인 음극방식법을 응용하게 되면 강 구조물의 피복계 (coating system)를 이상적으로 보충해주는 역할을 한다. 피복의 결함은 핀홀, 균열, 물리적인 결함 등의 형태로 존재하는데 부식은 보통 이들 결함영역에서 집중적으로 발생하고 피복을 손상시키며 금속의 파괴를 촉진시킨다. 피복은 가 해진 음극전류에 대해 높은 저항을 나타내며 따라서 결함 영역에 전류가 집중 적으로 흐르게 된다. 이처럼 소지금속이 노출된 피복의 결함 영역은 음극방식 에 의해서 효과적으로 보호될 수 있다. 침지되거나 토중에 매설된 강구조물은 부식 방지를 위해 음극방식과 유기피복을 함께 사용하고 있다. 이러한 구조물 들은 대부분 설치되기 전에 제작과정의 한 단계로 피복을 입힌다^[3].

2.2.2 해수 중 석회질 피막의 형성 원리

해수 중에서 음극방식을 하면 음극의 표면에서는 식 (2.17) 및 (2.18)과 같이 용존산소환원반응과 수소반응이 일어난다.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \to 4OH^-$$
 (2.17)

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

(2.17)(2.18)

OH⁻ 이온이 발생하게 되면 음극 표면과 접한 해수는 pH가 증가하게 되고, H⁺ 이온은 감소하게 된다^[26-29]. Fig. 2.9은 음극방식 반응이 일어날 때 금속과 계면 사이 상태를 나타낸 모식이며, 음극으로 분극된 금속 표면에 인접한 전해질의 pH는 전류밀도의 크기, 유체의 흐르는 정도와 석회질 피막의 존재에 따라 영향 을 미친다^[30]. 또한 금속과 용액계면에서 OH⁻ 이온의 생성과 함께 확산 또는 대 류로 소모됨에 따라 그 OH⁻ 이온의 농도가 변하게 되고 pH에 영향을 미치게 된다.



- 23 -



Fig. 2.9 Schematic illustration of the pH profile in the electrolyte above the polarized metal surface

천연해수 환경에서 pH는 대기 중의 CO₂ 용해반응에 의해 지배된다. 대기 중 의 이산화탄소와 해수 속 용해된 이산화탄소는 서로 평형을 이루게 되는데 Fig. 2.10은 pH에 따른 중탄산염과 탄산염 비율의 관계를 나타내었다. 대기 중 에서 CO₂는 기체 상태로 존재하지만 해수 중에 용해되면 화학적으로 반응하여 식(2.19)와 같이 탄산(H₂CO₃)이 된다. 탄산 중 일부는 식(2.20)과 같이 수소와 중 탄산염(HCO₃⁻)으로 해리된다. 중탄산염 중 일부는 식(2.21)과 같이 수소와 탄산 염(CO₃²⁻)으로 해리된다.

$$CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$
 (2.19)

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{2.20}$$

 $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \tag{2.21}$

이 관계를 하나의 식으로 표현하면 식(2.22)와 같이 된다.

Collection @ kmou

$$CO_2(aq) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \leftrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}$$
(2.22)

음극반응으로 식 (2.7)에 의해 발생한 OH⁻ 이온은 CO₂용해반응과 결합하게 되면 식(2.23)과 다음과 같은 반응이 일어난다.

$$OH^- + HCO_3^- \to H_2O + CO_3^{2-}$$
 (2.23)

이때 해수 중에 이온상태로 존재하는 Mg²⁺ 와 Ca²⁺가 식(2.24)와 식(2.25)와 같 이 반응-결합하게 되어 화합물 형태로 Mg(OH)₂, CaCO₃ 가 음극표면에 석출된 다. 이렇게 음극방식의 원리에 의해 생성된 전착막을 석회질 피막이라 부른다 ^[4-7]



Fig. 2.10 Distribution of dissolved carbon species in seawater as function of pH

Collection @ kmou

Fig 2.11은 일정한 음극 전류밀도에 대한 시험편의 녹 발생률을 나타내었다. 그래프에서 녹이 발생하지 않는 수준의 음극방식 전류밀도는 0.07~0.3 mA/cm² 이다. 즉, 0.07~0.3 mA/cm² 범위에서는 CaCO₃와 Mg(OH)₂로 복합적으로 구성된 전착코팅막에 의해 방식효과를 가질 수 있다. 또한 Mg(OH)₂와 CaCO₃가 같은 양으로 존재하게 되면 피막은 부분적으로 시멘타이트로 구성된다. 반면에 전류 밀도가 0.3 mA/cm² 초과하면 Mg(OH)₂에 의해 낮은 코팅 특성을 가진다^[31].



Current density (mA/cm²)

Fig. 2.11 Plot of percent of rusted surface, cathodically protected steel and also of deposit chemistry as a function of current density

Collection @ kmou

천연해수 중에 음극방식의 원리로 금속 표면에 생성되는 석회질 피막은 수산 화마그네슘의 Mg(OH)₂, 탄산칼슘의 CaCO₃로 화합물 형태를 이루며 그 종류는 아래의 3가지가 있다^[32].

(1) 부루사이트(brucite)

부루사이트는 수활석계 광물 중 하나로 화학식은 Mg(OH)₂이며, 수산화 마그 네슘의 광물 형태이다. 밀도는 2.39~2.40 g/cm³이고, 경도는 2.5~3.0이다. 쪼개 지는 면은 {0001}이고 소성 및 가절성이 있다. 색상은 흰색, 옅은녹색, 파란색 및 회색이며, 조흔색은 흰색이고, 자형은 육각 대칭의 판상면체이다. 부루사이 트는 물에는 거의 녹지 않으나 암모늄염과 산을 포함한 수용액 중에서 녹아 약 한 알칼리성을 띤다. 금속 마그네슘의 원료, 내화성 절연체인 마그네시아의 전 구체, 중유보일러의 부식방지제, 아황산가스로 인한 공해방지제, 설사약 등에 쓰이고 있다.

(2) 칼사이트(calcite)

칼사이트는 화학조성식은 탄산칼슘CaCO3의 삼방정계 광물로 가장 안정한방해석계 광물이다. 밀도는 2.71 g/cm³ 이고, 경도는 3이며, 색상은 무색・흰색・회색·갈색 및 황색 녹색 등을 띤다. 유리광택을 내며 조혼(條痕)색은 흰색, 쪼개지는 면은 {1011}이다. 준안정상의 아라고나이트와 함께 동질이상인 관계에있으며, 이보다 원자배열은 더 조잡하다. 대부분의 탄산염과 마찬가지로 산성용액 중에서 용해된다. 용도로는 시멘트를 비롯한 각종 공업원료로 사용되며,투명도가 높으므로 관찰하기가 매우 쉽다. 또한 칼사이트는 화학적으로 합성이가능하며 전구체인 ACC의 탈수현상으로 결정화가 진행될 수 있다. 칼사이트의결정은 pH와 Mg에 의존하며, 환경에 따라 ACC에서 불안정상의 바테라이트(vaterite)를 통한 후 칼사이트로 변환된다^[33].

(3) 아라고나이트(aragonite)

Collection @ kmou

아라고나이트는 칼슘의 탄산염광물의 하나로 화학조성식은 CaCO₃이며 준안정 한 상태로 침상 결정을 갖는 사방정계이다. 또한 유리광택이 나고 조흔색은 흰 색이다. 밀도는 2.9 g/cm³ 이고, 경도는 3.5~4이며, 쪼개지는 면은 {010}이다. 색상은 무색·흰색·회색·담녹색·노랑·보라·파랑 등을 띤다. 자형은 육각 기둥모양으로써, 방해석과 동질이상관계에 있으며 고압하에서 방해석보다 안정 하다고 추측된다. 칼사이트와 아라고나이트는 탄산칼슘의 특징인 백색에 물에 녹지 않는 특징이 있고, 고무, 플라스틱, 도료 충진제 및 제지용 도공제 등 공 업원료로 이용된다. 이중 특히 침상형 아라고나이트를 사용하게 되면 고기능을 부과할 수 있다.

천연해수 중 음극방식으로 석회질 피막을 형성할 때 부식 방지 효과 측면에 서 아라고나이트가 칼사이트보다 표면을 코팅하는데 효과적이다. 즉, 이것은 산 소가 강의 표면에 도달하는 것을 방지하는데 기능적으로 우수하고 부식속도를 저하시키는 데 효과적이다^[34].

2.2.3 해수 조건에 따른 석회질 피막의 형성 영향 🥢

금속이 음극 보호되는 중 석회질 피막은 음극 전위, 유속, pH 및 온도 등에 따라 전기화학적 반응 및 막의 형성에 영향을 받게된다. 그 중 pH가 가장 영향 력이 크며 유속, 전위, 온도 순으로 영향을 받는다^[35].

(1) 전위 영향

🗗 Collection @ kmou

통기 상태의 용액에서 전극은 특정 음극 전위에서 노출시간에 따라 전류밀도 가 감소하는 산소농도분극을 따른다. 해수 또는 무기이온(Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻)을 함유하고 있는 용액 중 전위와 전류밀도는 전극에 석출되는 전착물의 영향과 밀접한 관계가 있다^[26]. Fig. 2.12은 각각 분극화된 3개의 탄소강 시편에 대한 전류밀도 감소를 나타낸다. 100시간 정도 뒤에는 전류밀도의 경우 초기값보다 훨씬 작아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 전착막이 일종의 코팅피막 역할을 함으로써 전류밀도를 감소시키게 되는 것이다. 감소된 전류밀도 만큼 금속의 표면에는 전착물이 형성된다. 전위별로 그래프 기울기와 최종 전류밀도가 차이 나는 것은 전위에 따라 형성되는 전착 성분인 Mg(OH)₂ 와 CaCO₃의 비율과 석 출량이 각각 다르기 때문이다.



Fig. 2.12 Decrease in current density for steel specimens cathodically polarized in seawater

(2) 온도 영향

일반적으로 온도의 증가는 이온의 운동도 증가를 유발하며 전착 중 핵의 형 성과 석출속도를 증가시킨다. CaCO₃ 는 수용액법과 탄산화법에 의해 합성하게 되면 상온에서 칼사이트가 석출된다. 그러나 그 용액의 온도를 높이게 되면 아 라고나이트가 석출되는 비율이 증가하는 것이 확인되었다. 초기에 형성된 비정 질탄산칼슘(ACC)은 수분 내 형질이 전환되어 탄산칼슘 다형체로 변하게 된다. 이때 낮은 온도에서는 바테라이트와 칼사이트로, 높은 온도에서는 아라고나이 트가 형성되며, 중간 영역 온도에서는 3가지 다형체가 모두 관찰된다^[26-28]. 해수 중 CaCO₃의 형성은 칼사이트 보다는 주로 꽃모양의 아라고나이트가 형성된다. 또한 이것은 온도가 높을수록 꽃모양의 아라고나이트 구조의 CaCO₃ 화합물이 많이 형성되는 경향을 나타낸다^[29]. Fig. 2.13은 온도에 따른 CaCO₃의 결정 형성 과 변형에 대한 영향을 나타낸었다. 용액 중 이온의 활성도 생성물와 다형체 존재량의 변화는 바테라이트, 아라고나이트의 준안정상의 용해도와 칼사이트의 안정상의 성장과 관계있음을 의미한다.



Fig. 2.13 Abundance of crystalline calcium carbonates at the metastable stage as a function of temperature

(3) Mg 및 Ca 농도의 영향

해수 중 Mg²⁺ 이온의 수가 많을 경우에는 이들의 인히비터(inhibitor)로써 작 용하게 되어 안정상의 칼사이트 성장을 제한하게 한다^[36-37]. 이로 인해 초기에 생성된 칼사이트는 꽃양배추(cauliflower), 바늘(needle), 브로콜리(broccoli) 및 마름모(rhombic) 형태의 준안정한 아라고나이트로 변모-성장하게 된다.

1945

또한 석회질 피막은 전착과정 중 Mg 및 Ca의 농도 차이로 인해 석출물 조성 에 영향을 받을 수 있다. Fig. 2.14의 (a)는 인공해수를 제작하고 Mg/Ca비를 조 절하여 온도 별로 CaCO₃를 합성한 후 침전하여 그 결정구조 분석 결과를 바탕 으로 도식을 나타낸 것이다. 여기서 CaCO₃는 Mg/Ca비와 온도가 높을수록 칼사 이트 구조에서 아라고나이트 형태로 석출이 용이하다는 것을 알 수 있다. Mg:Ca=10:1로 지나치게 높은 Mg 농도의 분위기에는 CaCO₃ 핵형성 억제력이 매우 강하여 핵을 형성하기 어렵다^[38-39]. Fig. 2.14의 (b)는 대양의 여러 해역을 탐사하고 수심에 따라 Mg와 Ca의 농도 를 측정한 자료로써 수심에 따라 Mg와 Ca의 농도가 변하는 것을 확인할 수 있 다^[51]. 이것은 다른 환경요소를 배제하고 단순 Mg/Ca비만 관계한다면 그 농도차 이로 인해 수심별로 다양한 성장 형태의 CaCO₃가 생성될 것으로 사료된다.

전착 중 실제 석출 반응이 일어나는 위치는 확산층 내의 전기이중층이다. 이 와 같이 얇은 영역의 전기이중층 내에서 전자를 주고받으며 결정이 석출된다. 이때 전착 과정 중 확산층 내에서는 전착 금속 이온이 점점 고갈된다. 또한 여 기서 고갈된 금속 이온은 벌크 용액으로부터 농도차 확산에 의해 다시 보충된 다. 그리고 음분극 전위의 증가에 따라 금속과 용액 사이에 전자 교환이 활발 해지면 석회질 피막 중 Mg(OH)₂가 전기이중층에서 환원반응을 하며 우선적으 로 핵을 형성하고 결정을 이루며 성장을 하게 된다. 이때에는 반응이 일어나는 이중층 부근의 Mg이온 농도가 순간적으로 감소하게 된다. 여기서는 Ca과 Mg의 농도 차이와 함께 Mg²⁺ 이온의 인히비터 역할도 영향을 미치게 되어 그 결정형 태도 변할 수 있다. 또한 그 외에도 전류밀도 및 파형에 따라 확산층의 두께와 금속 이온의 확산-보충 속도가 달라진다. 이러한 계면 내 불균일한 농도는 석 출되는 성분에도 영향을 미치게 된다.

1945









(b) Depth profile for Ca, Sr and Mg in site 1,000

- Fig. 2.14 Change of $CaCO_3$ crystal structures according to Mg/Ca ratio and temperature in seawater and contents of Ca, Sr and Mg according to seawater depth
 - (4) 퇴적 성분 영향

Collection @ kmou

해수 중 전착반응에 영향을 주는 요소는 Ca과 Mg 농도이외에도 하천이나 육 지에서 연안으로 유입되는 점토 성분이 있다. 즉, 천연해수 중에 미량으로 포함 된 퇴적 성분의 영향에 따라 음극보호 중인 강이 석회질 피막 형성에 영향을 받는다는 보고가 있다^[40-41]. 여기서는 천연해수와 통제된 환경 중의 인공해수에 서 12개월 간 석회질 피막의 형성 과정을 비교하였고, 환경 조건에 따라서 석 회질 피막의 형성이 지연되는 현상과 석출되는 성분의 차이가 있음이 확인되었 다. 이러한 차이가 발생하게 된 원인은 천연 해수 중 포함된 각종 점토성분(일 라이트, 카올리나이트 및 크로라이트)과 미생물로부터 생성되는 유기화합물 등 의 존재 여부에 따라 상호 영향을 받게 된 것으로 보고 있다. 이러한 성분들은 활성 표면을 감소시키고 동시에 석회질 피막의 형성을 제한하게 하는 것으로 설명할 수 있다^[42].

해수 중 미량 포함된 점토 성분은 석회질 피막이 전착되는 중 pH에 따라 영

향을 받는다^[40]. 용액 중 콜로이드 상태로 분산된 점토 성분들은 pH의 값의 변 하거나 동성 치환 작용에 의해 전기적으로 대전되어 전하를 띠게 될 수 있다. 전착이 진행되는 과정에서 전극 주변은 산소 환원반응의 작용에 따라 pH가 증 가하게 되며 이때 음극 주변의 점토 성분은 음전하로 대전될 수 있다^[43-45]. 또 한 중성이거나 양전하로 동시에 대전될 수 있다. 이때 음극 영역에서 전극의 음전하로 인해 점토층이 응집되기 시작한다. 한편 산소 환원 반응의 감소는 계 면의 pH를 더욱 낮게 하며 부루사이트(Mg(OH)₂)의 석출을 어렵게 하며 이에 따 라 마그네슘 층 위에 형성이 용이한 아라고나이트의 형성도 어렵게 할 수 있다 ^[41]. 이러한 조건에서 마그네슘의 함량이 낮기 때문에 아라고나이트 대신에 칼 사이트가 형성될 수도 있다.

이처럼 음극 보호 중인 구조물에서 석회질 피막이 형성은 단순하지 않고 다 양한 화학적 및 생물학적 성분들의 매개 변수에 따라 상호 영향을 받게 된다. 또한 실제 음극 보호 중인 구조물이 설치된 환경은 퇴적 성분이 유입이 되는 하천 인근의 경우가 많으며 설치된 지역과 계절에 따라 성분과 그 농도에 차이 가 발생하게 된다. 따라서 실제 구조물의 음극 방식 설계 지침을 제공함에 있 어 복잡한 모든 매개 변수를 정량적으로 분석하고 정확하게 다룰 수 없더라도 영향력 있는 요소들은 가능한 고려할 필요가 있다.

(5) 유속 영향

🕖 Collection @ kmou

off of CH

해수 중 전착반응으로 전착막이 형성될 때 금속과 전해질 간 상대운동을 증 가시킬 경우에는 금속 표면에 접한 확산층의 장벽의 두께를 감소하게 되어 반 응물의 이동을 증가시킬 수 있다. 이때 표면에 막이 형성되지 않은 음극표면은 정해진 음극전위를 유지하기 위해 전류밀도를 상향시켜야 한다. 즉, 유속에 따 라 음극방식 전위에 영향을 주며 이로 인해 OH⁻ 이온발생량에 영향을 주고 pH 역시 영향을 받게 된다. Fig. 2.15에서 유속의 증가에 따라 전착물의 두께가 감 소하는 것을 확인할 수 있다. 움직이는 전해질에서 형성된 막은 정지 상태에서 형성한 막에 비해 고유의 특성을 가질 수 있지만 두께가 감소함에 따라 그 특 성이 상쇄될 수 있다^[46].



Fig. 2.15 Calcareous deposit film thickness as a function of nominal seawater velocity

(6) 부식 생성물의 영향

Collection @ kmou

음극 보호되고 있는 구조물이 완전히 방식기능을 수행한다면 부식이 발생하 지 않고 영구적으로 사용가능하지만 실제 환경은 불균일한 요소에 의해 부분적 으로 부식이 발생할 수 있다. 구조물이 초기에 설치되어 셋업 전 음극 방식이 운용되지 않거나 혹은 이동·설치 과정에서 물리적 외력에 의해 손상을 입을 수 있다. 따라서 그 영향에 따라 부식이 발생되는 분위기를 제공하게 됨으로써 강 표면에 부식 생성물이 생성될 수 있다. 음극 보호 중 부식 생성물에 따른 방식 효과와 형성되는 화합물에 대해서는 학자들 간 이견이 있는 상태이다.

1945

해수 중에서 강이 음극 보호되는 중에 강의 표면 근처에서는 pH는 산소 환 원으로 인해 서서히 알칼리성이 된다^[47]. 이전 연구에서 철을 함유한 부식생성 물 위에서 형성되는 화합물은 부루사이트(Mg(OH)₂) 가능성이 크며, 칼슘이 풍부 한 아라고나이트(CaCO₃)는 아닌 것으로 입증되었다^[9-11,48]. 음극 보호 중 강의 표면에서 얇은 수산화마그네슘 층이 존재하는 것은 물과의 반응에 의한 산소의 환원으로 표면 근처에서 높은 수준의 알칼리화(pH 10 이상) 분위기를 형성한다. 이것은 부식이 없는 상태의 음극 보호 중인 강에 대해서는 설명 가능하다 ^[9-10.47]. 하지만 해수 중 부식이 진행되는 상황에서는 물의 가수분해로 인해 철 의 하이드록시염(II 또는 III)이 형성된다. 이것은 일반적으로 푸른(녹색) 녹으로 알려져 있다. 부식생성물이 형성되면 강의 표면에서 산성상태가 되며 그 용해 가 촉진된다는 것은 이미 보고되고 있다. 실제 해상에서 해수의 평균 pH는 8.4 인 반면에 부식이 진행되고 있는 난파선 인근에서는 pH가 4.2~4.7 범위로 측 정된다^[12-13].

일반적으로 석회질 피막은 pH 증가에 의해서 마그네슘과 수산화철이 전착되 고, 그 뒤를 이어 탄산칼슘이 형성되어 이중층 형태로 전착막을 생성한다. 음극 보호 중인 강에서 표면에 부식생성물이 있을 경우에는 수산화 마그네슘이 형성 되며 기공과 균열을 유발한다. 따라서 이를 통해 형성된 석회질 피막 중 수산 화 마그네슘의 범위를 통해서 시설 또는 설비의 부식 손상 수준을 평가할 수 있다^[49].

1945

(7) 계면에서 거동

계면은 상의 경계(phase boundaries)로 하나의 균일한 상이 다른 균일한 상과 접하고 있는 경계부분을 말한다. 전착법(electrodeposition)에서는 전원장치와 양 극 및 음극이 도선으로 서로 연결되어 있다. 즉, 이것은 전해질이 포함된 용액 중에 양극과 음극을 침지시켜 폐회로를 구성하여 전기가 흐르게 된다. 이때 전 자는 용액 중에서 직접적으로 이동할 수 없고, 용액 중 이온들이 전극 있는 곳 으로 이동하게 되면서 전류가 흐르게 되는 효과를 가진다. 전착은 용액 중 이 온성분이 극으로 이동하면서 극에서 전자를 주고 받아 석출반응을 일으키는 전 기화학반응이다^[2]. Fig 2.16은 천연해수 중 전착기구를 나타낸 도식으로 전착법 에 의해 양극, 음극 및 용액 중 일어나게 되는 화학반응을 함께 나타내었다. 수 용액인 천연해수 중에서 두 전극에서 산화반응과 환원반응이 동시에 일어나며 앞서 2.2.2에서 기술한 바 음극에서는 (1) 용존산소의 환원반응과 물의 수소반 응이 일어나면서 OH⁻ 이온의 농도가 증가하게 된다. (2) 천연해수는 대기 중 이 산화탄소 농도에 따라 서로 평형관계를 유지하게 되는데 용해된 이산화탄소는 탄산염 또는 중탄산염 형태로 상호작용을 하면서 결합하거나 해리된다. (3) 이 때 해수 중 이온상태의 Mg²⁺ 와 Ca²⁺ 가 OH⁻ 이온과 반응-결합하게 되며 음극 의 표면에 Mg(OH)₂ 또는 CaCO₃ 의 화합물로 석출된다. 한편 양극에서 (4) 물은 전자를 잃고 산화반응이 일어나면서 물이 분해되어 산소와 H⁺ 이온이 형성된 다. 또한 (5) 해수 중 염화이온은 전극에 전자를 주고 염소 기체가 발생한다. 이러한 반응은 용액의 조성 환경과 전류 조건에 따라 반응여부와 반응속도가 달라지며 어떤 특정 조건이 달성될 때 화합물을 형성하여 석회질 피막이 석출 되고 동시에 수소가스, 염소가스 및 산소 등이 발생된다. 이러한 전착 반응이 일어나는 곳은 미시적인 것으로 사람의 눈으로 보이지 않아 관찰하기 어려운 영역이다. 실제 계면에서는 그 내부에 전기이중층을 구성하고 전착이 진행됨에 따라 물질이 고갈되고 밀도차로 발생하는 대류 현상, 농도차이에 따른 이온들 의 확산 현상 등 복합적인 물리·화학적 거동을 보이며 물질이 이동을 한다^[2].





Fig. 2.16 Electrochemical reactions of electro-deposition

2.3 펄스도금의 원리와 특성

해수 중 전착법과 같은 음극전해석출방식과 유사한 원리는 습식표면처리방법 중 전기도금(electroplating)을 한 예로 들 수 있다. 이 전기도금에는 직류도금, 펄스도금 및 PR도금 등이 있다. 이중 펄스도금은 직류도금이 가지는 한계 물성 을 일정수준 개선이 가능한 이점이 있다. 초기에 표면처리 도금업계에서는 직 류방식의 도금을 오랜기간 사용하였다. 그러나 현재는 정류제어 기술의 발달에 따라 다양하고 복잡한 형태로 펄스전류를 제어할 수 있게 되면서 펄스도금 기 술이 산업현장에 채택되고 있는 추세이다.

펄스 전류(pulse current) 도금은 전류 파형을 주기적으로 변환시키는 사이클 도금(cycle plating)의 한 종류로써 종래의 연속적인 직류(direct current)를 주기 적으로 단속(interrupt)시켜 도금하는 방법이다. 이것은 PC도금(pulse current plating)이라고도 한다.

펄스도금의 주요 특징으로는 얇은 확산층의 두께로 높은 전류밀도(과도전압) 에서 도금이 가능하고 핵발생이 촉진되어 평활하고 미세한 결정립을 가질 수 있다. 또한 피복력(throwing power)과 밀착성을 개선할 수 있음은 물론 수소 흡 장량, 내부응력 및 균열 등을 감소시켜 기계적 성질을 증가시킬 수 있다고 보 고되고 있다^[19].

펄스도금은 기존 직류도금이 갖는 물성의 한계를 개선할 수 있어 전기도금분 야에서 각광받고 있다. 그러나 이에 대한 정확한 기구(mechanism)는 명확하게 밝혀져 있지 않은 상태이다. 특히, 이 펄스도금은 그 대상 금속은 물론 다양한 도금용액 내에서의 전기화학적 반응이 도금층의 물성에 미치는 영향에 대해서 보다 체계적인 연구가 필요한 실정이다.



2.3.1 펄스 파형의 종류

대표적인 펄스파형을 Fig. 2.17에서 나타내었다. (a)는 주기적역류(periodic reverse) (b)는 비대칭사인(asymmetric sine) (c)는 사각(square)의 펄스파형이다. 도금의 목적, 용도, 금속의 물성에 따라 적절한 파형을 적용하고 있으며 펄스 도금에서 주로 사용하고 있는 파형은 (c)의 사각파형이다.

PR파형로 불리는 (a) 파형은 음극이 짧은 시간동안 양극으로 변화되어 고갈 된 전착이온을 보충할 수 있고 도금층의 돌출 부위를 제거하여 평탄한 도금층 을 얻을 수 있다. 그러나 양극 용해가 심하게 되면 도금층에 피트가 형성할 수 있어 Cu도금 등 일부 도금계에서만 유용하다고 보고되고 있다. (b)의 AS파형 역시 유사한 현상이 있으며, 50-60 Hz 저주파수에서만 작동되므로 거의 사용하 지 않고 있다. (c) 파형은 10 KHz 이상의 고주파 영역에서도 사용가능하고, 공 정 조업변수를 다양하게 할 수 있어 최적조건을 결정하는데 유리하다. 주로 귀 금속, 전자, 장식용 분야에서 소지 금속의 전착에 사용된다. (c)와 같은 간단한 무극성 사각 펄스 외에 복잡한 펄스 파형을 사용하기도 한다^[19].



Fig. 2.17 Diagram of pulse current waveform ; (a) periodic reverse(PR), (b) asymmetric sine(AS), (c) square

2.3.2 펄스 도금의 원리

직류 도금에서는 도금 변수로써 전류밀도만 변화시킬 수 있다. 그러나 펄스 도금은 아래의 3가지 변수를 독립적으로 변화시킬 수 있다.

1) ton : 전류인가(current-on) 시간

2) toff : 전류차단(current-off) 시간

3) i_a : 평균 전류밀도 = $\frac{t_{on} \cdot i_p}{t_{cycle}}$

펄스 도금의 최대전류인 *i_p* 은 위의 3가지 변수들이 정해지면 결정된다. 또한 펄스 도금에서 이야기 되는 듀티사이클(duty cycle)은 식(2.26)과 같이 정의된다.

ANE ANIMORY.

$$Duty \ cycle(\%) = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100$$
(2.26)

듀티사이클은 어떤 주어진 기간 중의 일정한 반복 패턴을 의미하며, 그 사이 클 기간에 대한 운전 시간의 비율을 나타낸다. 듀티사이클은 도금업계에 따라 다른 변수가 적용하며 일반적으로 귀금속 도금은 10~40%, Cu, Ni 등은 50% 이상을 채택하고 있다.

한편, 펄스 전류 도금에서 최대 전류 밀도(*i*_b)가 너무 높게 되면 음극표면의 전착이온이 고갈되어 **Fig 2.18**와 같이 커패시턴스(capacitance) 효과가 발생하게 된다. 이로 인해 형성된 도금층은 입상(granular) 또는 스펀지(spongy) 형태로 성장하여 모재와의 결합력이 약화되는 문제가 발생한다.

- 40 -



Fig. 2.18 The capacitance effect in pulse current electroplating

직류도금에서는 음극에 근접한 용액층에서 전착이온이 고갈된다. 또한 이 도 금은 전류밀도의 증가에 따라 그 층에서 더욱더 고갈되어 전착이온이 영(Zero) 이 되는 한계전류밀도(limiting current density : LCD)에 도달하게 된다. 만약 이 한계전류밀도가 초과하게 되면, 도금 금속이 타버려서 분말로 되기 쉬움은 물 론 깨지기 쉽게 된다. 한편, 펄스도금을 적용하게 되면 *t*off 전류차단 시기에 고 갈된 전착 이온이 주변 벌크용액으로부터 보충이 될 수 있어 직류도금보다도 더 높은 전류밀도에서도 도금이 가능하다. 즉, 펄스도금의 한계전류밀도는 직류 도금에 비해 이론적으로 상당히 증가시킬 수 있다.

펄스도금의 기구에 관한 이론적 고찰로 H.Y.Cheh 는 펄스 도금의 율속단계가 물질전달(mass transport)에 의해 제어된다고 가정하고 적절한 경계조건을 대입 하여 물질전달 방정식을 풀었다. 그 결과에 대하여 음극표면의 전착이온 농도 는 펄스 도금이 직류도금에 비해 높게 되므로 한계전류밀도를 증가시킬 수 있 다. 반면, 도금속도는 직류 도금속도를 초과할 수 없다. 그러나 물질전달의 율 속 단계를 벗어나면 전착반응은 전기화학적 동역학(electrochemical kinetics)에 의해 제어되므로 펄스도금효과를 예측할 수 있는 일반적인 법칙이 없게 된다고 하였다. 반면 N.Ibl은 도금층의 물성이 물질전달보다 다른 여러 인자에 의해 영 향을 받는다고 하였다. 즉, 핵 생성과 성장뿐만 아니라 전착이온의 흡착과 탈착 등이 중요한 역할을 하게 된다. 그리고 이러한 현상은 *t*off 시기에 발생할 수 있 으며, *t*on 전류인가 뿐만 아니라 듀티사이클이 중요한 요인이 될 수 있다고 하였다.

펄스 도금은 높은 음극 전위와 얇은 확산 피막을 형성한다. 즉, *t*_{on} 시기에는 음극근처에서 전착이온이 고갈되고 많은 양의 비금속 이온이 잔류하게 된다. 그러나 *t*_{off} 시기에는 음극 표면에 흡착된 수소와 불순물들은 탈착되어 벌크 용 액으로 확산해 나가게 된다. 따라서 음극 피막내에는 낮은 불순물과 수소 흡장 량을 갖는 도금층을 얻을 수 있다고 한다.





2.3.3 펄스도금의 특성

도금계에서 최근까지 보고하고 있는 펄스 도금의 장점을 정리-열거하면 다음 과 같다.

 결정립 미세화 : 펄스도금은 연속 전착되지 않고 듀티사이클에 따라 확산 층이 얇아지고 전착이 진행되다가 정지되고 확산되는 등 동작이 비교적 직관적 으로 구분된다. 이런 동작으로 핵생성이 많아지며 그 결과 직류도금에 비해 결 정립이 미세하게 되고 큰 입자나 원주형(columnar) 입자 전착이 제거되면서 기 공(porosity)도 감소된다.

2) 밀착성 개선 : 펄스도금은 직류도금의 최대 전류밀도 이상으로 전류밀도를 증가시킬 수 있다. 또한 금속표면에 있는 음극피막을 파괴할 수 있고 밀착성 (adhesion)이 개선가능하다. 이런 특징으로 부동태 피막을 가진 스테인리스 강 에서도 전착막 형성이 가능하다.

3) 피복력(covering power) 개선 : 도금층의 어떤 특성(예를 들면 색조, 기공 없는 도금층)을 가지는데 요구되는 두께가 직류도금에 비해 1/3에서 1/2까지 감 소될 수 있어 도금 금속 소모량을 줄일 수 있다.

4) 수소 취성의 개선 : 직류 도금시 음극에서 발생한 수소는 모재에 침투하는
 데 수소취성에 취약한 고강도 강에서는 심각한 수소취성파괴를 일으킬 수 있
 다. 펄스도금에서는 t_{off} 시기 중 수소가 용액으로 재확산하여 나갈 수 있어 모
 재로 흡수되는 수소흡장량을 상당히 줄일 수 있다.

5) 균일전착성(throwing power) 개선 : 펄스도금은 직류도금에 비해 전착금속 의 분포가 매우 균일하게 되고 일정한 두께로 도금이 된다. 기본적으로 전기(혹 은 전류)는 항상 저항을 가장 적게 받는 경로를 따라 이동한다. 전착과정에서 돌출된 부분은 양극과 더욱 가까우므로 더 두껍게 도금된다. Fig 2.19에서 (a)는 전기도금이 진행되는 도금조를 위에서 본 모식도로 양극들은 음극물체 표면에 따라 전류가 고르게 분포되도록 배열된 것처럼 보인다. 그러나 도금이 진행됨 에 따라 거리@는 ⓑ보다 점점 더 짧아지기 때문에 물체의 모서리나 귀퉁이에



더 많은 금속이 도금된다. 물체나 물체의 한 부분이 양극과 더 가까울수록 저 항을 덜 받게 되고 더 높은 전류가 흐르게 된다^[2]. 직류도금에서는 Fig 2.19의 (b) 와 같이 특정부의 금속 양이온 석출이 빨라져서 두꺼워지는 도그본 (Dog-bone) 효과가 나타난다. 직류도금에서는 이런 현상을 충분히 고려하여 차 단막(Mask)이나 전류 분산용 와이어(robber), 보조 양극 등을 사용해 도금두께 를 균일하게 할 수 있다. 펄스도금은 동적인 전압구배를 가진 고주파의 사이클 도금으로 음극 금속의 표면에서 전착이온의 농도는 균일하게 된다. 전착이온을 고갈시키거나 큰 커패시턴스 효과를 나타내지 않는 한 균일전착성이 개선되어 균일한 두께의 양질의 피막을 획득할 수 있다.



6) 물리적 성질의 개선 : 미세한 결정립이 형성 가능한 펄스도금은 재료에 따라 밀도를 증가시켜 도금층의 수명을 늘릴 수 있고, 경도가 증가하며 내마모성도 향상시킬 수 있다. 또한 전자산업 분야에 이용되는 집적회로기판에서 접촉 저항(contact resistance)의 감소 효과를 볼 수 있다. 접촉 저항은 접촉부의 총 면적과 관계하는데 펄스의 current-off 시기에 불순물들의 흡착이 새로운 핵생성을 가속화하고, 이미 생성된 핵에서 핵 성장을 방해하여 도금층이 더욱 미세 화되고, 표면이 평탄(smooth)함에 따라 접촉 면적이 증가하게 되어 접촉 저항이 작아지게 된다.

제 3 장 실험 방법

3.1 시험편의 준비

본 실험에서 음극 금속으로 사용된 기판은 일반 냉연강판(cold rolled steel)으 로써 자동차, 가전, 건자재 및 각종 산업기기에 광범위하게 사용되고 있는 강재 이다. 즉, 여기서 시험편은 가로 100 mm × 세로 70 mm 에 두께 0.5 mm 의 일 반용 냉간 압연 강판(KSD 3512, SPCC)을 사용하였다. 또한 이 시험편은 전류 인가를 위해 기판상부에 직경 1mm의 구멍(hole)을 가공하여 구리 도선과 연결 하였고, 노출부위는 열가소성 수지로 절연처리 하였다. Fig. 3.1은 시험편의 상 세도이고, 시험편의 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 3.1과 같다.

이 기판으로 사용한 시험편의 전처리는 황산(H₂SO₄) 용액 중 침지하여 밀 스 케일 및 녹층을 제거하였다. 그 후 연마지(sand paper) 100번으로 연마 후 증류 수 중 초음파 세척하고, 아세톤으로 유지분과 불순물을 제거한 후 건조하였다. 이것은 대기 중 산화영향을 감소시키기 위하여 시험직전 상기의 전처리를 진행 한 후 곧바로 전착막을 제작 하였다.



Fig. 3.1 Schematic diagram of a specimen



Cold-reduced carbon steel sheets and strip							
Chemical composition [%]		Mechanical properties					
Fe	99.3 ~	Yield strength					
С	~ 0.12	$[N/mm^2]$	~ 392				
Si	-	Tensile strenth	270 -				
Mn	~ 0.50	[N/mm ²]	210~				
Р	~ 0.040	Elongation	31~				
S	~ 0.045	[%]	54 ~				

Table 3.1 Chemical composition and mechanical properties of specimen





3.2 실험 장치 및 조건

3.2.1 실험 장치 구성

Fig. 3.2은 본 연구 중 실험실에서 수행한 실험 장치의 모식도를 나타내고 있다. 여기서 막 제작을 위한 전원 시스템의 구성은 직류 정류기(OWON사의 ODP3032 DC power supply) 및 펄스 정류기(JISANG ELECTRIC사의 DHP-R200S)를 각각 사용하였고, 그 전원장치에 연결된 음극과 양극은 시험편 및 탄소봉을 이용하였다. 여기서 직류 정류기의 경우에는 내부 기능을 활용하여 펄스파형을 생성할 수도 있고, 펄스정류기는 주파수를 20~5,000 Hz 까지 형성할 수 있는 고성능 펄스장치이다.



(a) schematic diagram of experiments by electro deposition method(E.D)



(b) photograph by DC E.D



(c) photograph by pulse E.D

Fig. 3.2 Schematic diagram and photographs of film-preparation experiment by electro deposition method



실험에 사용된 용액은 부산시 영도구 소재의 한국해양대학교 캠퍼스 내 해안 에서 직접 취수한 천연해수를 사용하였다. 취수 장소는 육지와 직접 맞닿은 일 반적인 해변과 달리 연안수 유입의 영향이 덜하고 해저 바닥부의 모래나 뻘 등 의 부유물 영향이 적어 비교적 수질이 균일하다.

막 제작에 대한 실험은 전술한 바와 같이 시험편과 양극을 전원장치와 연결 하여 회로를 구성하고 실내 및 실외 실험을 각각 시행하였다. 여기서 실내 실 험은 1,000 ml 용량의 천연해수로 진행하였다. 또한 실외 실험은 해안에 설치한 외부 펌프를 통해 일정량의 해수가 계속적으로 공급되며 배출되어져서 균일한 조성이 유지되도록 하였다. Fig. 3.3은 옥외 공급해수 실험 장치의 모식도를 나 타내고 있다.



(a) schematic diagram by E.D in open seawater



(b) photograph of experiments by E.D in open seawater



(c) photograph of DC and pulse rectifier

Fig. 3.3 Schematic diagram and photographs of experiments by electrodeposition method in open seawater



3.2.2 실험 조건

기존 직류전류방식의 전원 장치는 제어 가능한 변수가 전류밀도와 운전시간 만 가능하다. 한편, 펄스전류 장치는 제어 가능한 변수의 추가로 상당히 다양하 게 제어할 수 있다. Table 3.2에서는 본 연구에서 적용했던 펄스전류 실험조건 의 운전 범위를 나타내었다.

Conditions	Operating range	Unit	Common	
Current Density	1, 2.5, 5, 10, 50, 100 ; Low frequency range	A Im ²		
	1, 2.5, 5, 10, 111, 159 ; High frequency range	A/m ²	Solution : Natural seawater	
Duty cycle	10, 30, 50	%	Temperature · Room temperature	
Frequency	Frequency 0.5, 1000		$(20\pm3^{\circ}\text{C})$	
Operating hour	24 ~ 100	hr		

Table 3.2 Experimental conditions of electrodeposition method

본 펄스전류 조건에서는 전류밀도에 대한 수치가 최대 전류밀도(*i*_p) 또는 평 균 전류밀도(*i*_a) 중에 최대 전류밀도를 나타낸 것이다. 기존 직류전류 관점에서 비교하기에 유리한 점 그리고 '평균', '최대' 등 용어에 혼돈을 야기할 수 있 다고 사료된다. 따라서 본 논문에서는 최대 전류밀도는 단순히 '전류밀도'로 표 현하였다. 평균전류밀도(*i*_a)를 다루게 될 경우에는 별도로 '평균전류밀도'로 언 급하였다.

1945

3.3 석회질 피막의 특성 분석 및 평가

3.3.1 피막 몰포로지 관찰

제작된 전착막의 표면 몰포로지(morphology)의 관찰은 잔계방사형 주사전자 현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope, MIRA-3, Tescan Czech)을 사용하였다. 시험편은 10~15 kV의 가속전압으로 주사하여 500~ 10,000 배율로 미세조직을 관찰하였다. Fig. 3.4은 본 실험에서 사용한 FE-SEM 장비의 외관 사진을 나타낸다.



Fig. 3.4 Photograph of FE-SEM

3.3.2 피막 조성 원소 분석

제작된 전착막의 조성원소 분석은 잔계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope, MIRA 3, Tescan Czech)에 부착된 EDAX(Energy dispersive X-ray spectrometer를 사용하였다. 즉, EDAX는 고 에 너지의 전자범이 시편과 반응하여 방출된 X선에 의해 그 막의 구조 및 화학적 원소조성 성분을 분석할 수 있다. 여기서는 500 배율 및 1,000 배율에서 관찰하 여 전착물의 조성을 정량적으로 분석하였다. Fig. 3.5는 본 실험에서 사용한 EDAX가 부착된 주사전자현미경 장비의 외관 사진을 나타낸다.



Fig. 3.5 Photograph of EDS(EDAX)

3.3.3 피막 결정구조 분석

본 실험에서는 제작된 전착막의 결정구조 및 결정배향성 분석을 위해 고분해 능 X-ray회절(XRD) 분석기(High resolution x-ray diffractometer, Rigaku, Japan) 를 사용하였다. 결정과 같이 주기적인 구조를 가진 물질에 대해서 일정한 파장 의 X선을 다양한 각도로 비추게 되면, Bragg's 법칙(n λ = 2d sin θ)을 만족하 는 특정 결정면에서 회절이 일어난다. 이를 통해 각종 재료에 대한 결정구조를 분석할 수 있다.

여기서 x선은 Cu-kα (λ-0.15456 nm) 및 40 kV, 30 mA의 조건으로 Cu K-β 필터를 이용한 10° < 2θ < 80° 범위에서 전착막에 대한 XRD측정을 실시하였 다. 그 후 이 XRD에서 측정된 막에 대한 회절패턴의 피크는 표준물질 데이터 파일(JCPDS Card)과 대조하여 막의 성분과 상의 화합형태, 격자상수 그리고 결 정 배향성을 분석하였다. Fig. 3.6은 본 실험에서 사용한 고분해능 X-ray 회절 분석기 장비의 외관 사진을 나타낸다.



Fig. 3.6 Photograph of HR-XRD(High resolution X-ray diffractometer)

3.3.4 밀착성 평가

여기서는 제작된 전착막의 밀착-내구성을 평가하기 위해 ISO 2409 Cross-cut test 방법을 사용하였다. 즉, 전착막에 직각 격자 무늬로 잘라 경질 소지까지 관통하고, 테이핑(taping) 밀착 테스트 후 경질 소지로부터의 전착막 박리 저항 성을 6단계로 평가했다. Fig. 3.7은 밀착성 평가 기준을 나타낸다.

ISO Class	0	1	2	3	4	5
	0% Flake	5% Flake	5~15% Flake	15~35% Flake	35~65% Flake	65%~ Flake
Condition						worse than class 4

Fig. 3.7 Appearance of surface of cross-cut area

1945



3.3.5 표면저항특성 평가

전착막에 대한 표면저항(내부식 특성 포함)특성은 전기화학적 분극 (polarization) 측정을 통해 평가하였다. 여기서 분극 측정을 위한 장비인 포텐시 오스텟(potentiostat)은 미국 Gamry Instrument의 Interface 1000 모델을 이용하 였다. 분극실험의 구성은 작동전극(working electrode)의 시험편, 상대전극 (counter electrode)의 탄소봉(carbon rod) 및 기준전극(reference electrode)의 SCE(saturated calomel electrode) 전극으로 하는 3전극 셀(cell)로 구성하였다. 실험 용액은 탈기한 3.5% 염화나트륨 수용액을 사용하였고, 시험편은 충분히 침지하여 OCP(open circuit potential)가 안정화 후 시험을 진행하였다. Fig. 3.8 은 분극시험장치에 대한 모식도를 나타내었다.



Fig. 3.8 Schematic diagram of polarization test

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 해수 중 펄스전류 전착법에 의한 피막의 형성

본 연구에서는 실험실 실내에서 실험장치를 구성하고 전원장치인 펄스 정류 기로 다양한 전류밀도와 주파수 듀티사이클을 조정하여 석회질 피막 제작을 시 도 하였다. 한편, 전술한 바와 같이 펄스전류에 대한 피막 제작 방식은 동작 도 중 전원이 차단되는 구간이 있고, 그 파형의 조건-특성에 따라서는 직류전류와 달리 전착막 형성이 용이하지 않아 부식 발생의 가능성이 존재한다. 따라서 여 기서는 이러한 펄스전류의 조건-특성에 따라 달라지는 방식 성능 수준 등 제반 영향에 대해서 검토하고자 한다.

4.1.1 주파수-전류밀도 영역별 제작된 피막의 외관

펄스전류는 직류전류와 다른 사이클 파형을 가지고 있다. 즉, 펄스전류에서 설정가능한 변수는 전류밀도, 주파수 및 듀티사이클이 있다. 또한 여기서 가동 하는 펄스동작인 t_{on}(Time-on. 운전)과 t_{off}(Time-off. 정지)는 필요목적에 따라 상기 변수를 다양하게 제어조절하는 역할을 하게 된다. 그러므로 본 연구의 초 기 단계에서는 단순한 직류전류와 달리 조건변수가 다양하여 상호 인자들 간 영향력이 큰 펄스전류방식에 의거하여 다양한 변수 조건에서 전착막 형성을 시 도하였다. 또한 이와같이 제작한 전착막들에 대해서는 우선 육안검사를 통해 확인되는 외관상의 석출막 상태와 녹(rust)의 발생 유무도 확인하며 단계적으로 유효한 조건을 선정하고자 하였다. t_{on}과 t_{off}에 따라 결정되는 주파수를 크게 저 주파수와 고 주파수로 분류한 후 펄스전류에 대한 특성을 확인하였다.

즉, 여기서는 본 실험에서 사용한 직류 정류기(Owon ODP3032) 의 자체 내장 기능 중 시퀀스 루프 기능에 의해 On-Off 반복 신호를 설정하고, 저 주파수 영 역의 펄스파형을 생성하였다. Fig. 4.1에서는 생성한 저 주파수 펄스파형의 예 시를 보여준다. 즉 이것은 t_{on}과 t_{off}의 설정치에 따라 주파수 및 듀티사이클은 각각 0.5 Hz및 50%로 결정된 것임을 의미한다. 또한 본 실험에서 사용한 펄스



정류기(JISANG ELECTRIC DHP-R200S)는 고 주파수 펄스파형을 제작할 수 있 으며 On-Off 신호를 0.1 ms 단위까지 설정가능하다.

즉, 여기서는 각각의 정류기로 펄스파형을 형성하고, t_{on}과 t_{off}의 조절 범위에 따라 0.5 Hz의 저 주파수와 1,000 Hz의 고 주파수 영역으로 분류한 후 천연해수 중 전착막의 제작을 시도하였다. Fig. 4.2은 듀티사이클 10 %로 설정하여 펄스 파형을 형성하고, 저 주파수와 고 주파수 영역에서 제작한 전착막의 외관을 나 타냈다. Fig. 4.3은 듀티사이클 50 %로 설정하여 펄스 파형을 형성하고, 저 주파 수와 고 주파수 영역에서 제작한 전착막의 외관을 나타냈다.



Fig. 4.1 Diagram of pulse current applied to this experiment





Fig. 4.2 Appearance of deposit films formed in natural seawater with various current density conditions at duty cycle 10 %



* Hf : High frequency, Lf : Low frequency

Fig. 4.3 Appearance of deposit films formed in natural seawater with various current density conditions at duty cycle 50 %
이 실험결과에 의하면, 저 주파수에서는 듀티사이클 50% 중 2.5~10.0 A/m² 전류밀도 조건에서 전착막의 제작이 가능하였다. 그러나 이때 1.0 A/m² 전류밀 도 조건에서는 막의 형성은 되었으나 부분적으로 녹(rust)이 발생될 정도로 외 관상태가 불량했다. 한편, 고 주파수에서는 저 주파수와 동일한 듀티사이클 및 전류밀도 조건에서 녹 발생없이 전착막이 형성되었다. 즉, 고주파수에서는 t_{off} 시간이 길어져도 녹이 발생되지 않았다. 다만, 생성된 막은 저 주파수에 비해 불균일한 형태의 모습을 나타내는 경향을 보였다. 한편, t_{off} 시간을 2초 이상으 로 늘린 실험에서는 기판에 부식이 발생하였다. t_{off}가 길어질수록 부식되기 쉬 운 경향을 보였다. 일정시간 이상 t_{off}가 길어질 경우에는 전류밀도의 크기와 관 계없이 기판상 피막의 형성이 용이하지 않아서 녹이 발생되었으며 그 음극방식 기능은 상실하였다.

이상의 실험을 통해서 펄스전류방식에서 가장 영향력 있는 변수는 t_{off} 이라는 것을 알 수 있었다. 여기서는 펄스전류에 의한 전원인가가 정지되는 시간이 길 게 될 경우에 녹이 발생할 가능성이 높다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 이 실 험 결과에 의거하여 저 주파수 영역은 녹이 발생하지 않는 듀티사이클 50%를 기준으로 하고, 고 주파수 영역은 듀티사이클 10%을 기준으로 정한 후 각각의 변수를 조절하면서 최적 조건에 대한 설정-탐색을 진행하였다.

Fig. 4.4는 0.5 Hz의 저 주파수 영역 및 듀티사이클 50% 중 Fig. 4.3의 1.0~ 10.0 A/m²를 포함하여 그 보다 높은 50.0 및 100.0 A/m²의 전류밀도 조건에서 제 작한 석회질 막의 모습을 나타낸다. 이 실험조건 중에서는 전술한 바와 같이 1.0 A/m²의 저 전류밀도에서는 녹발생이 나타난 반면 10 A/m² 조건에서는 양호 한 전착막을 형성한 것이 관찰되었다. 그러나 50 A/m² 이상의 높은 전류밀도를 설정하게 되면 막이 형성되기는 하나 형성된 막은 건조과정에서도 쉽게 박리되 는 현상을 보이며 매우 약한 내구성을 가지는 것이 확인되었다.



Fig. 4.4 Appearance of deposit films formed in natural seawater under each current densities at low frequency 0.5 Hz and duty cycle 50 %



Fig. 4.5는 1,000 Hz의 고 주파수 영역 및 듀티사이클 10% 중 Fig. 4.2의 1.0~ 10.0 A/m²를 포함하여 111.0 및 159.0 A/m²의 전류밀도 조건에서 제작한 석회질 막의 모습을 나타낸다. Fig. 4.4에서 전술한 듀티사이클 50 %의 0.5 Hz 저 주파 수 영역에서는 1.0 A/m² 제외하고 10.0 A/m² 조건까지 외관상 양호한 전착막을 형성한 반면, 이 Fig. 4.5 조건의 고 주파수 영역에서는 동일한 전류밀도 조건 에서 제작한 막들이 2.5 A/m² 조건을 제외하고 거의 불균일한 부착상태로 다소 불량한 외관 모습을 나타냈다. 또한, 전류밀도 2.5 A/m² 보다 낮은 1.0 A/m² 로 할 경우에는 표면상에 녹이 발생하는 현상이 관찰되었다. 그리고 여기서 111.0 A/m² 및 159.0 A/m² 의 높은 전류밀도 조건에 제작한 막들은 Fig. 4.4조건의 주 파수 영역에서 제작한 막과 동일하게 박리현상이 관찰되었다.



Fig. 4.5 Appearance of deposit films formed in natural seawater under each current densities at high frequency 1,000 Hz and duty cycle 10 %



이와같이 펄스전류에 의한 전착은 다양한 펄스조건 중 전류밀도의 크기에 영 향을 많이 받는 것으로 확인되었다. 일반적으로 전착반응 중 전류밀도가 증가 하게되면, 반응이 일어나는 계면 인근에 존재하는 전착이온은 고갈되게 된다. 이때, 직류 전착법의 경우는 연속 인가된 상태의 전원에 의거하여 그 반응이 진행될수록 계면 인근의 전착이온들은 소모되어 고갈되고, 그 전원세기의 정도 가 심할 경우에는 비정상적인 전착막이 형성된다. 또한 이때 그 전류세기에 따 라서는 계면인근에 고갈된 전착이온의 고갈에 의해 상대적으로 과다해진 H₂O 가 음극인 기판표면상 전자와 반응하면서 방출된 수소이온으로 수소흡장취화문 제도 동반시킬 수 있다. 그러나 펄스 전착법은 toff로 전원이 단락되는 구간이 있으므로 그 시기에 전착이온이 벌크 전해질로부터 다시 공급될 수 있다. 따라 서 펄스 전착법은 그 특성상 직류 전착법에 비해 계면 인근에 전착 이온의 보 충이 용이하여 상대적으로 더 높은 전류밀도를 인가하더라도 수소취화문제도 저항시키면서 전착이 가능하다. 예를 들면, 평균 전류밀도가 동일한 조건에서 듀티사이클이 10%인 경우 펄스 전류 전착법은 직류 전착법에 비해 이론상으로 전류밀도를 10배 증가시킬 수 있다. 따라서 펄스전류에 의한 전착법은 그 막의 물성을 크게 변화시킬 수 있다고 사료된다.

그 동안 천연해수 중 석회질 피막의 형성은 음극방식을 포함한 음극 중의 전 해석출되는 원리에 의거하여 직류전류를 1~10 A/m² 정도 조건에서 진행하는 것으로 보고되고 있다^[4-6,9-16]. 그러나 전술한 바와 같이 사이클 파형의 펄스 전 류로 듀티사이클을 제어하면 더 높은 전류밀도의 조건에서 석회질 막의 제작이 가능하다고 할 수 있다. 즉, 고 주파수에서 듀티사이클 10% 적용시킨 경우에는 최대 전류밀도를 10배 증가시킬 수 있다고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 펄 스 전착중 전류밀도를 10~100 A/m²의 범위로 설정했음은 물론, 그보다 상향한 조건에서도 막의 제작을 시도하게 된 것이다.

한편 본 연구-실험에서 제작한 석회질 막의 박리현상은 전착 도중 기판에서 발생하는 수소의 발생량에 의해 영향을 받은 것으로 사료된다. 특히, 과다한 전 류밀도에서는 음극 표면에서 과도하게 OH⁻ 이온의 형성과 동시에 기판 표면중 수소가스 발생량도 함께 증가한다. 이로 인해 그 막은 결정성장에 방해를 받고



떨어지며 박리된 석출물이 바닥하부에 침전되는 현상도 관찰된다. 즉, 본 실험 에서는 전술한바와 같이 고 주파수 영역 중 전류밀도를 극한값으로 최대 전류 밀도 159 A/m² 까지 인가를 시도한 바 있다. 이와 같이 과다하게 높은 전류밀도 조건에서 전착을 하게되면, 기판에서 마치 물이 비등할 때 기포가 방출되는 것 처럼 그 기판 표면에서 수소가스 발생이 과다하게 방출된다. 이때 석출되어 부 착되지 못한 전착막 부분들은 이 수소기포와 함께 떨어져 나와 부유물 형태로 용액 전체에 부유-순환하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 이와 같이 과다한 전류 공급이 있게되면 그 에너지 투입량이 많게되어 용액의 온도가 상승되는 현상도 확인할 수 있다.





4.1.2 피막의 석출량, 몰포로지, 조성성분 및 결정구조

여기서는 0.5 Hz 의 저 주파수 영역 및 듀티사이클 50% 중 1.0~50.0 A/m² 범 위의 전류밀도 조건에서 해수용액 중 24시간동안 막을 제작한 후 주사형전자현 미경에 의해 몰포로지를 관찰하였다. Fig. 4.6은 상기한 펄스전착 조건 중에서 관찰한 석회질 막의 몰포로지와 석출량을 나타낸다.

본 실험 중 전류밀도가 1.0 및 2.5 A/m²의 조건에서는 거친 표면 상태가 확인 되었다. 또한 이들 막에서 석출된 무게 증가량이 각각 0.03g 및 0.07g으로 매 우 작은 경향을 나타냈다. 따라서 이와 같은 저 주파수 조건에서 전착막을 제 작할 경우에는 2.5 A/m² 범위를 초과하는 전류밀도가 필요하다고 사료된다. 또 한 전류밀도 5.0 및 10.0 A/m²의 조건에서는 크게 두 가지 형태로 다양한 성장 모습이 관찰된다. 특히 이 막들은 직류전류에 의해 생성한 막의 모습과 유사한 경향을 나타낸다^[4-7]. 전류밀도 50.0 A/m²의 경우에는 비정형 또는 미립화된 입 자 형태로 다소 불규칙적이며 미세한 막의 결정 모습이 관찰되었다.

Table 4.1은 이상의 실험조건에서의 EDS 원소조성 성분분석 결과를 보여주고 있다. 여기서는 전류밀도가 높아질수록 상대적으로 Mg 성분 위주로 확인 되고, Ca 성분은 감소하는 경향을 보였다. 즉, 전류밀도 1 및 2.5 A/m²조건에서는 전착 막의 성분인 Ca과 Mg성분 보다는 기관의 Fe 성분이 많이 나타났다. 5.0 및 10.0 A/m² 전류밀도 영역에서 Mg성분이 대부분을 차지하고 있고, Ca성분도 일부 확 인되고 있다. 또한 전류밀도가 50.0 A/m² 및 그 이상의 조건에서는 Mg 성분이 절반 이상을 차지하고 있음을 확인할 수 있었다.



- 63 -

Current Density	Morphology	Weight gain
1.0 A/m ²		+0.03 g
2.5 A/m ²		+0.07 g
5.0 A/m ²		+0.61g
10.0 A/m ²		+1.12 g
50.0 A/m ²		+0.87 g

Fig. 4.6 SEM images and weight gain of deposit films formed in natural seawater under each current density at low frequency with duty cycle 50 %



Table 4.1 EDS analysis of deposit films formed in natural sea water undereach current densities at low frequency with duty cycle 50 %

Current density Element	1.0 A/m ²	2.5 A/m ²	5.0 A/m ²	10.0 A/m ²	50.0 A/m ²
0	11.65	9.75	44.35	39.87	40.28
Na	5.64	2.84	1.41	0.95	1.95
Mg	2.65	0.96	39.01	35.15	52.68
Cl	0.81	0.55	2.21	3.36	3.70
Ca	0.26	0.12	2.65	2.65	1.38
Fe	64.52	83.63	-	-	-
С	14.48	2.16	10.36	18.01	_
Component	Mg Ga Fe O Others 0 25 50 75	Mg Ca Fe O Othes 0 25 50 75	Mg G Fe O Others 0 25 50 25	Mg Ca Fe Others 0 25 50 75	Mg Ca Fe O Others 0 25 50 75

또한 여기서는 1,000 Hz의 고 주파수 및 듀티사이클 10% 중 2.5~10.0 A/m² 전류밀도 범위에서 해수용액 중 24시간 동안 막을 제작한 후 주사형전자현미경 에 의해 몰포로지를 관찰했다. Fig. 4.7은 이상의 펄스전류 전착조건에서 제작 한 막의 몰포로지와 석출량을 나타냈다.

본 실험 중 고 주파수 영역의 전류밀도 2.5 A/m²조건에서 제작한 막은 Fig. 4.6에서 전술한 저 주파수 영역 전류밀도 5.0 및 10.0 A/m²조건에서 제작한 막의 몰포로지와 유사한 경향을 보였다. 한편, 본 고 주파수 중 전류밀도 5.0 및 10.0 A/m²조건에서 제작한 막의 몰포로지의 경우에는 단일 성분으로 구성된 결정이 매우 치밀한 형태를 나타내었다. 반면 전류밀도 10.0 A/m²조건에서 제작된 막에 서는 막의 갈라짐 현상도 관찰되었다. 이와 같이 고 주파수 영역에서는 전류밀 도가 올라감에 따라 다공성이던 몰포로지 형태가 조밀해지는 경향을 나타냈다.

Table 4.2는 본 실험조건에서 제작한 막에 대한 EDS 성분분석 결과를 나타냈다. 여기서는 Table 4.1에서 전술한 저 주파수에서 제작한 막과 유사하게 전류 밀도가 높아질수록 Mg 성분이 많은 비율로 검출되는 경향이 나타났다.



Fig. 4.7 SEM images and weight gain of deposit films formed in natural seawater under each current densities at high frequency with duty cycle 10 %

Table 4.2 EDS analysis of deposit films formed in natural sea water under each current densities at high frequency with duty cycle 10 %

Current density Element	2.5 A/m ²	5.0 A/m ²	10.0 A/m ²
0	48.47	43.88	42.87
Mg	45.47	48.76	41.12
Ca	2.86	_	1.14
Others	3.20	7.36	14.87
Component	Mg Fe O Others 0 25 50 75	Mg Fe Others 0 25 50 75	Mg Ca Fe O Others 0 25 50 75

Fig. 4.8에서는 유사한 전류밀도 영역대에서 저 주파수(0.5 Hz)와 고 주파수 (1,000 Hz)로 제작한 막에 대한 석출량과 조성성분을 각각 비교한 것을 나타내 었다. 즉, 저 주파수 중 전류밀도 3 A/m² 조건에서는 전착막이 정상적으로 형성 되지 않아 Fe 성분이 다량 검출되었다. 반면, 고 주파수 중 전류밀도 2.5 A/m² 조건으로 제작된 막의 경우에는 Fe 성분은 미검출 되고 석회질 피막의 성분인 Mg과 Ca성분이 주로 검출되었다. 또한 이때 형성된 막은 그 외관도 역시 정상 적인형태로 양호한 경향을 나타내었다. 그리고 그 막의 조성 성분 역시 Mg과 O도 구성되고 있고, Ca성분도 2~3% 로 검출되었다. 따라서 펄스전착 방식에 서 동일한 수준의 전류밀도일 경우에는 고 주파수 조건으로 적용하는 것이 피 막 형성은 물론 석출량도 더 우수한 것으로 사료된다.





Fig. 4.8 Comparison of deposit films formed in seawater by low and high frequency in similar current density conditions

1945

Fig. 4.9는 저 주파수의 전류밀도 1.0, 2.5 및 5.0 A/m²와 고 주파수의 전류밀 도 2.5 및 5 A/m² 로 제작한 막들에 대한 XRD의 결정구조 측정결과를 나타냈다. 여기에서 저 주파수 영역 중 전류밀도 1.0 및 2.5 A/m² 에서 제작한 막들은 철과 부루사이트(brucite) 결정구조의 Mg(OH)₂ 피크만 검출되고, 전류밀도가 증 가함에 따라 이 부루사이트 Mg(OH)₂ 피크 강도가 함께 증가하는 경향이 확인 되었다. 또한 이 경우에 전류밀도 5.0 A/m²조건에서는 부루사이트 Mg(OH)₂와 아라고나이트(aragonite) 결정구조의 CaCO₃ 피크가 관찰되었다. 한편, 고 주파수 영역에서는 전류밀도 5.0 A/m²에서 부루사이트 Mg(OH)₂ 피크는 강하나 아라고 나이트 CaCO₃ 피크는 미약한 것으로 확인되었다. 또한 이때 전류밀도 2.5 A/m² 조건에서는 아라고나이트 CaCO₃ 피크가 보다 더 명확하게 검출되는 것으로 나타났다. 따라서 펄스전착방식에서는 유사한 전류밀도 조건일 경우에 저 주파수

Collection @ kmou

보다는 고 주파수 조건에서 제작하는 것이 아라고나이트 CaCO₃막의 석출에 유 리한 것으로 사료된다.



Fig. 4.9 XRD analysis results of each deposit films formed in seawater with each current densities and frequency

이상에서 전술한 바와 같이 SEM 관찰과 XRD 결정구조 분석에 의거하면, 본 실험에서 제작한 석회질 피막은 2가지 형태의 결정구조 성분이 확인되었다. 이 와 같은 결과는 **Fig. 4.10**에서 보이는 바와 같이 EDS Mapping 분석을 통해서도 확인할 수 있었다. 즉, 평활한 층(layer)에서는 Mg과 O성분으로 이루어진 Mg(OH)₂ 화합물이 나타나고 있고, 평활한 층 위의 둥근 구(sphere)형태의 성분 은 Ca성분으로 이뤄진 CaCO₃ 화합물로 판단할 수 있다.

이상 본 실험에서 제작한 막의 몰포로지, 성분분석 및 결정구조 분석의 결과 를 토대로 전류밀도 관점에서 종합하여 다음과 같이 정리된다. 즉, 전류밀도별 제작한 막의 몰포로지 관찰 결과에 의하면, 전류밀도 10.0 A/m² 이하의 조건에 서만 Ca성분이 관찰되고, 그 이상의 전류밀도 조건에서는 Mg과 O성분의 구성 만 관찰이 된다. 또한 전류밀도가 높을수록 Mg(OH)₂ 결정은 더욱 미세하게 된 다. 여기서는 일반적으로 기공(porosity)이 있는 Mg(OH)₂ 구조형태가 아닌 불규 칙적이고 비정형의 구조가 관찰된다. 반면, 전류밀도가 2.5 A/m² 이하의 낮은 범위에서는 동일한 시간동안 전착을 진행할 경우 전착막의 성장 속도가 대단히 느리다. 그러므로 여기서는 시편의 본래 기판 금속 형태가 노출되어져 일부 표 면에 녹(rust)이 발생하였다.

일반적으로 금속 원자가 보통 전착이 될 때 기관의 결정 구조를 지속시키며 성장하는 경우가 있다. 만약, 기관과 전착금속의 결정 구조나 기하학적 치수가 유사하면 기판 금속의 구조 도금피막에 그대로 연속 형성하여 적층성장 (epitaxial gorwth)을 하게 된다. 한편, 기판과 전착금속 간 격자 구조가 다를 경 우에는 그 성장형태가 점진적으로 전착 피막의 구조로 변한다. 또한 이때 특정 한 결정면은 다른 면보다 더욱 빠른 성장을 할 수 있고, 높은 전류밀도의 빠른 성장속도는 가장 안정적인 자리를 차지하면서 성장할 시간이 없어 적층성장을 억제하게 되며 불규칙한 결정 모습을 보이는 것으로 추정된다. 따라서 본 실험 의 펄스전착 중 높은 전류밀도 조건에서는 Mg(OH)₂ 구조형태가 불규칙하게 나 타나는 것으로 사료된다.



Fig. 4.10 EDS component mapping analysis results of characteristic composition of deposit films formed in seawater

4.1.3 피막 형성을 위한 적정 펄스전류 범위 선정

여기서는 펄스 전착법의 적정 펄스전류 범위를 선정하기 위해 저 주파수와 고 주파수로 분류하여 육안 검사, 석출된 막의 박리수준, Ca성분량, Mg성분량 및 석출량을 확인하였다. 이것을 종합한 결과는 Table 4.3에 정리하였다.

이 실험결과에 의하면, 0.5 Hz의 저 주파수 영역에서는 전류밀도 2.5 A/m² 이 하에서 녹이 발생하였고, 전류밀도 10.0 A/m²을 초과하는 범위에서 막이 박리되 기 시작하였다. Ca성분은 전류밀도 5.0~10.0 A/m² 범위에서 주로 관찰되었다. 이에 따라 저 주파수 영역에서는 막의 조성성분과 전착막의 품질을 고려하여 전류밀도 5~10 A/m²를 적정 범위로 선정하였다.

한편, 1,000 Hz의 고 주파수 영역에서는 전류밀도 1.0 A/m² 이하에서 녹이 발 생하였고, 막의 박리는 전류밀도 5.0 A/m²부터 시작되었다. 이에 따라 저 주파 수와 달리 고 주파수 조건은 설정 전류밀도를 조금 더 낮출 수 있었다. 이것은 주파수가 높아짐에 따라 t_{off} 시간이 짧아짐으로써 부식의 영향을 덜 받은 것으 로 생각된다. 여기서 Ca성분은 전류밀도 2.5 A/m² 에서 주로 관찰되었다. 이에 따라 고 주파수 영역에서는 막의 조성성분과 전착품질을 고려하여 전류밀도 2.5~3.0 A/m²를 적정 범위로 선정하였다.



Cu de	urrent ensity Vm²)	Appearance	Removal of films	Ca component (%)	Mg component (%)	Deposit amount (g)	Recommend ation
	1.0	Rusty	None	0.26	2.65	0.01	×
	2.5	Partly rusty	None	0.12	0.96	0.07	\bigtriangleup
Τ£	<u>5.0</u>	Good	None	2.65	39.01	0.61	0
LI	<u>10.0</u>	Good	Partially	2.65	35.15	1.12	0
	50.0	Rough film	Excessive	1.38	52.68	0.87	×
	100.0	Thin film	Excessive		ER	-	×
	1.0		None			-	×
	<u>2.5</u>	Good	None	2.86	45.47	0.22	0
THE	5.0	Rough film	Partially	0.00	48.76	0.47	\bigtriangleup
п	10.0	Rough film	Partially	1.14	41.12	0.83	×
	111.0	Thin film	Excessive	-	-	-	×
	159.0	Thin film	Excessive	-	-	-	×

Table 4.3 Adequate current density per frequency

* Hf : High frequency, Lf : Low frequency

목적하는 특성의 양질의 전착막을 얻기 위해서는 정해진 한계전류밀도 내에 서 전착을 진행하는 것이 중요하다고 사료된다. 일반적으로 본 제작막 실험과 같은 음극전해석출방식에서 한계전류밀도는 사용용액의 조성에 따라 그 값이 달라지지만 한계전류밀도보다 더 높은 값에서 진행하게 되면 전술한 바와 같이 과다한 수소 발생으로 인해 다수 기공상태의 막이 분말이 되며 깨지기 쉬운 현 상을 보게 된다. 따라서 가능한 허용된 전류밀도 범위 내에서 최대 전류밀도와 근사하게 사용하게 되면 효율을 올릴 수 있다.

본 연구에서 사용한 용액은 천연해수이다. 해수 속에 녹아 있는 금속이온과 전류밀도의 관계는 음극전해석출방식의 원리를 적용하여 Fig 2.11과 같이 최소 한 부식이 발생하지 않음은 물론 음극방식이 가능한 전류밀도 범위와 함께 석 회질 피막이 용이하게 형성될 수 있는 최적의 전류밀도의 범위를 설정해야 한 다고 생각한다. 한편 펄스전착방식은 toff중 전류가 인가되지 않고 순간적으로 전류의 흐름이 차단되는 특징이 있기 때문에 4.1.1절에서 확인된 바와 같이 toff 가 길어지게 될 경우에는 음극방식 기능을 유지하지 못하고 오히려 부식이 진 행되기도 한다. 그러나 여기서 toff 구간을 줄인다면 펄스전류 역시 방식 기능이 유지되면서 전착막 또한 형성시킬 수 있다. 본 실험 결과에 의하면 전착막이 형성되면서 박리 현상없이 적절하게 막이 형성되는 펄스전류의 한계전류밀도가 저 주파수의 경우 전류밀도 10 A/m² 이하 조건이고, 고 주파수는 2.5 A/m² 이하 조건으로 나타났다. 또한 이때 음극방식적 기능을 고려하면 toff의 시간 제어는 1초 이하가 적정할 것으로 생각된다.

4.2 최적의 펄스 전착 조건 도출을 위한 펄스전류 제어

펄스전류 전착에서는 주파수 변경과 마찬가지로 t_{on} 및 t_{off}의 조정에 따라 동 작상태를 변경할 수 있음은 물론 그 수준정도에 따라 듀티사이클을 조정할 수 있다. Fig. 4.11은 펄스전류의 듀티사이클 10, 30 및 50%에 대한 모식도를 나타 낸다.



Fig. 4.11 Schematic diagram of duty cycle 10, 30 and 50 % of pulse current applied to this experiment

1945

여기서는 전술한 4.1절에서 선정된 주파수 및 전류밀도의 적정 조건인 1,000 Hz 및 2.5 A/m² 전류밀도 조건을 이용하여 최적의 듀티사이클 조정을 확립하기 위해 그 값을 10, 30 및 50%로 조정하면서 순환 해수 환경 중에서 막을 제작 하고 분석하였다. 여기서 듀티사이클 10%라고 하는 것은 전체 공정시간 중 10 % 시간 동안만 전원이 인가되고 전류가 흐른다고 할 수 있다. 여기서는 듀티사 이클이 과다하게 높을 경우에는 기존의 직류전류에 의한 전착법과 파형이 유사 할 것으로 생각하여 50% 이상 초과하는 듀티사이클은 제외하였다.



4.2.1 듀티사이클에 따른 몰포로지, 석출량 및 조성성분

여기서는 듀티사이클 영향에 따른 비교를 위해 전류밀도는 2.5 A/m²로 고정하고, 균일한 조성이 유지되는 순환 해수 환경에서 24시간 동안 전착하였다. Fig. 4.12는 본 조건에서 제작한 막의 외관 모습을 나타낸다.

Duty cycle	10 %	30 %	50 %
Appearance	OFTIME A	DOCEANU	
	3		I 3cm

Fig. 4.12 Appearance of deposit films formed in open seawater by each duty cycle at adequate current density and frequency

Fig. 4.13은 각각의 다른 듀티사이클로 형성한 전착막의 몰포로지 관찰 사진 을 나타낸다. 여기서는 듀티사이클이 증가함에 따라 전착 표면이 고르지 않고, 높낮이 고조가 더욱 선명해지는 경향을 보였다. 이때 듀티사이클이 증가하면, ton은 길어지는 반면 toff는 짧아지면서 투입되는 전류량이 증가하게 된다. 또한 여기서 Mg(OH)₂ 피막은 전착 초기에 다공성 막 구조로 핵을 이뤄 전체적으로 평활한 층(layer)을 만들어가며 성장해 간다. 반면, 듀티사이클 50%의 경우를 보면, Mg(OH)₂ 피막이 층상(layer) 구조 보다는 2차 핵생성을 통한 성장형태인 주상(columnar)형 모습이 더 많은 것으로 보인다. 이처럼 전류량이 증가된 환경 에서 Mg(OH)₂ 피막은 새로운 2차 핵 생성이 유리한 것으로 사료된다. 또한 듀 티사이클이 증가할수록 표면은 균일하지 않으며 새로운 핵이 생성되기 좋은 것 으로 보여진다. 그리고 Mg(OH)₂와 더불어 CaCO₃ 역시 구(sphere)형태로 미세하 고 균일하게 분산되어 Mg(OH)₂ 막 위에서 성장한 것을 알 수 있었다.





Fig. 4.13 SEM image of deposit films formed in open seawater under duty cycle 10, 30 and 50 \% at frequency 1,000 Hz and current density 2.5 A/m^2

또한 여기서는 성분구조-결정 형태와 더불어 무게증가량 및 평균전류밀도도 함께 검토하였다. Fig. 4.14는 듀티사이클에 따라 생성된 전착막의 무게와 평균 전류밀도를 정리하여 나타낸 것이다. 즉, 이 그래프에서 알 수 있는 바와 같이, 동일한 전류밀도(*i_p*) 중 듀티사이클의 크기가 증가함에 따라 평균전류밀도(*i_a*)가 증가했음에도 불구하고, 그 막의 석출량은 오히려 감소했다. 즉, 여기서는 에너 지 투입량 대비 전착효율이 듀티사이클 30% 값일 때 가장 우수했다. 또한 여 기서 전착막의 석출량은 듀티사이클 30% > 10% > 50% 순으로 많았다. 제작 한 전착막의 성능에 대해서는 추가적인 검토도 필요하지만, 1차적으로 확인한 몰포로지와 구성 성분들의 조성을 종합하여 보면 듀티사이클 30% 가 그 전착 효율이 우수하다고 판단된다. **Table 4.4**은 각각의 듀티사이클에 따라 제작한 막 에 대한 EDS 원소조성 성분분석 결과를 보여주고 있다. 여기서 주로 분석된 원 소 성분은 45~50%의 Mg이며, Ca성분은 7~12% 정도로 검출되었다. 이 분석 결과를 통해서는 듀티사이클에 따라 약간씩 차이가 있지만, Ca성분은 듀티사이 클 30%에서 가장 많이 검출되는 것으로 나타났다.



Fig. 4.14 Weight gain and average current density of deposit films formed in open seawater under each duty cycle at frequency 1,000 Hz and at current density 2.5 A/m²

Table 4.4EDS analysis of deposit films formed in open
seawater under each duty cycle at frequency 1,000
Hz and current density 2.5 A/m²

Duty cycle Element	10 %	30 %	50 %
0	48.67	47.04	49.16
Na	2.27	1.76	-
Mg	37.37	38.12	43.03
Cl	2.45	2.06	_
Ca	9.25	11.02	7.81
Fe	_	_	-
Component	Mg Ca 9.25 Fe O Others 0 25 50	Mg Ca Fe O Others 0 25 50	Mg Ca Fe O Others 0 25 50

또한 여기서 Mg(OH)₂ 막은 듀티사이클 증가함에 따라 평균전류밀도도 증가하 면서 투입되는 에너지양도 많아 반응속도도 증대하는 경향이 있었다. 이로인해 형성된 막의 다공성 결정구조는 더욱 조밀하게 되는 현상을 확인할 수 있었다. Fig. 4.15에서는 듀티사이클의 증가에 따라 Mg(OH)₂막이 치밀해지는 경향을 나 타냈다. 이것은 주파수 영향보다는 전류밀도 크기의 영향력이 지배적인 것으로 생각된다. 즉, 이것은 듀티사이클이 증가할수록 투입된 전류량이 높기 때문에 다공성(porous) 결정구조가 치밀해져 조밀한(dense) 모습으로 성장하게 되는 것 으로 사료된다.



Fig. 4.15 SEM image and morphology of the $Mg(OH)_2$ films under duty cycle 10, 30 and 50 % at adequate current density and frequency

4.2.2 피막의 결정구조, 표면저항 특성 및 밀착성

Fig. 4.16은 순환 해수 환경 중 2.5 A/m² 전류밀도 조건에서 여러가지 듀티사 이클에 의해 24시간동안 전착한 막에 대한 결정구조 분석 결과를 나타낸다. 이 실험결과에 의하면, 듀티사이클의 크기에 관계없이 부루사이트 결정구조의 Mg(OH)₂ 피크가 가장 높게 나타났다. 즉, 듀티사이클이 증가할수록 부루사이트 Mg(OH)₂ 피크는 더욱 더 폭이 완만(broad)하게 나타나는 특성을 보였고, 부분적 으로는 아라고나이트 결정구조의 CaCO₃ 피크가 나타났다. 여기서는 10, 30 및 50%의 듀티사이클 중 30%의 조건에서 제작한 막이 아라고나이트 CaCO₃ 피크 가 가장 선명하게 그 강도도 높게 나타난 것을 알 수 있었다. 이것은 전술한 앞서 EDS 원소조성 성분분석 결과에서 확인된 바와 유사하였다.

또한 여기서는 XRD 분석결과를 바탕으로 부루사이트 Mg(OH)₂ 대 아라고나이 트 CaCO₃ 피크의 상대 강도 비율인 A/B 비를 산정 비교하여 Fig. 4.17과 같이 나타냈다. 여기서는 듀티사이클 30 %에서 A/B 상대비가 0.296 으로 높은 아라고 나이트 비율이 확인되었다. 또한 이 듀티사이클 30 %에서는 앞서 확인된 바와 같이 막의 석출량도 가장 높았다. 따라서 본 실험조건 중에서는 듀티사이클 30 %가 Ca/Mg 상대비가 높고 전착 효율이 우수한 최적 조건임을 확인할 수 있었 다.





Fig. 4.16 XRD analysis results of each deposit films formed in open seawater with each duty cycle



Fig. 4.17 A/B relative composition ratio under duty cycle 10, 30 and 50 %



또한 여기서는 듀티사이클 조건으로 제작한 피막의 표면저항 특성을 평가하 기 위해 양극 분극 시험(anodic polarization)을 진행하였다. Fig. 4.18은 2.5 A/m² 전류밀도 조건 중 듀티사이클 10, 30 및 50%를 적용하여 제작한 막의 분극 거 동을 나타냈다. 우선, 여기서는 공통적으로 전착막을 코팅하지 않은 나강 기판 에 비해 부식전위는 낮아지고 부식전류밀도 역시 감소하는 경향을 나타냈다.

분극곡선 그래프에서 확인되는 바와 같이, 듀티사이클 10% 및 50%로 제작 한 막의 경우에는 분극 거동이 선형적이지 않고 요동(fluction)하는 구간이 생기 면서 부식전류밀도가 급격히 상승-하락을 반복하는 영역이 확인되었다. 특히 약 10⁻⁷ A/m² 이상의 부식전류밀도에서 피막에 어떠한 물리적 변화가 발생하기 시작한 것이 관찰되었다. 이것은 석회질 피막이 일반적인 금속의 도금층과 달 리 약한 결합력과 내구성을 갖는 것에 기인한 것으로 판단된다. 즉, 부식전류가 상승하면서 이로 인해 피막에 균열이 시작되고, 결국 막이 소지금속과 분리되 기 시작한 것으로 추정된다.

반면, 듀티사이클 30 %로 제작한 막의 경우에는 분극 거동이 유연하고 선형 적인 모습을 나타내었다. 이것은 다른 막에 비해 표면저항 특성이 가장 우수한 것으로 확인되었다. 이와 같은 이유는 전술한 바와 같이 석출된 성분의 영향에 의한 차이로 사료된다. 이것은 XRD 결정구조 분석 및 EDS 원소조성 성분분석 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이 Ca 성분의 아라고나이트가 상대적으로 많 은 량이 석출된 것과 관계가 있다고 사료된다. 즉, 여기서는 표면저항 특성이 우수한 성분이 상대적으로 많이 석출됨에 따라 피막의 표면저항 특성도 함께 향상된 것으로 판단할 수 있다.

석회질 피막의 약한 내구성은 전착도중 막이 박리되지 않는 범위 내 전류밀 도로 반응성을 촉진시키고, 전착시간을 길게 하여 막의 두께를 일정수준 이상 향상시키면 단점의 극복이 가능하다고 생각된다. 또한 부루사이트 Mg(OH)2보다 는 아라고나이트 CaCO3의 비율을 증가시켜 표면저항 특성을 개선한다면, 석회 질 피막이 가지는 취약점이 개선 가능할 것으로 사료된다.

Collection @ kmou



Fig. 4.18 Surface resistance properties for deposit films formed in open seawater according to duty cycle 10, 30 and 50 %

또한 여기서는 듀티 사이클 10, 30 및 50%로 제작한 피막에 대한 소지금속 과의 밀착력 및 내구성을 평가하기 위해 공업용 커터칼로 가로세로 5mm 넓이 의 균일한 간격으로 제단하여 내부 소지금속 표면까지 굵은 후 테이핑 밀착 테 스트를 하였다. Fig. 4.19는 상기한 조건에서 제작한 막의 밀착성 테스트 결과 를 나타냈다.



Fig. 4.19 Adhesion characteristics for deposit films in open seawater according to duty cycle 10, 30 and 50 %

여기서 제작한 피막에 대한 밀착성 테스트 결과를 상세히 살펴보면, 듀티사 이클 30% 조건으로 제작한 피막이 Class 1 수준으로 가장 우수한 밀착성을 유 지하였다. 그에 반해 듀티사이클 50% 및 10%에서 제작한 피막은 Class 1~2 정도로 다소 밀착성이 떨어지는 것으로 확인되었다. 이와 같이 제작된 피막이 소지 기판과 밀착력에 차이를 보이는 것은 막을 구성하는 성분의 조성비와 관 계가 있는 것으로 생각된다. 즉, 듀티사이클 30% 에서 제작한 막은 다른 조건 에서 제작한 막과 달리 Ca성분 비율이 상대적으로 높은 결과를 보였었다. 이것 은 견고하고 치밀하며 화학적 친화력이 높은 특징을 가지는 아라고나이트 CaCO₃ 성분이 많이 석출되어짐에 따라 밀착성이 향상된 것으로 판단할 수 있 다.

4.3 전착 시간에 따른 석회질 피막의 형성

4.3.1 피막의 외관, 석출량, 몰포로지, 조성성분 및 결정구조

여기서는 전착시간에 따른 석회질 피막의 형성과정을 관찰하기 위해 1L 용량 의 천연해수 중 전류밀도 2.5 A/m², 주파수 1,000 Hz, 듀티사이클 30% 조건에서 여러 가지 시간별로 전착막을 제작한 후, 그 막의 석출량과 외관을 관찰하였다. Fig. 4.20은 전착 시간별로 총 6개의 석회질 막을 제작하여 초순수에 세척한 후 건조시켜 관찰한 막 표면상태를 나타낸다. 또한 Fig. 4.21은 상기조건 중 전착 시간별로 제작된 막의 석출량을 나타낸 것이다. 그리고 이 조건에서 제작한 막 의 몰포로지는 Fig. 4.22에 나타내었다. 이상의 실험 결과에 의하면, 초기에 석 회질 피막은 Mg 성분이 대부분을 차지하며 결정이 성장한다. 결정구조는 Mg(OH)₂ 화합물인 부루사이트로써 다공성 판상형 형태와 주상형 형태를 이룬 다. 그러나 전착시간이 증가됨에 따라 부루사이트 Mg(OH)₂ 막은 다공성이던 형 태가 점점 조밀한 형태로 변화하는 모습으로 관찰되었다. 그리고 전착 약 15 시 간 이후부터는 아라고나이트 CaCO₃가 부루사이트 Mg(OH)₂ 막 위에서 성장하는 모습이 관찰되었다.

Table 4.5및 Fig. 4.23은 전착시간에 따라 제작한 석회질 전착 피막의 EDS 원 소조성 성분분석 결과 및 XRD 결정구조 분석결과를 각각 나타낸다. XRD 결정 구조 분석결과에 의하면, 본 실험에서 제작한 석회질 피막은 우선적으로 Mg(OH)₂ 막이 석출된 후 일정시간 경과되어서 CaCO₃ 막이 석출되기 시작한다. 여기서 석출 순서가 차이나는 것은 CaCO₃와 Mg(OH)₂가 석출되는 조건이 각각 다르게 작용한 것 때문이라고 판단된다. 즉, 초기에는 음극으로 인가된 금속 표 면에서 활발하게 반응하면서 발생된 다량의 OH⁻ 이온에 의해 계면의 pH가 중 가한다. 이렇게 OH⁻ 이온이 많은 알칼리성 분위기 중에서는 그 이온과 결합력 이 좋은 Mg²⁺ 이온이 우선적으로 결합하여 석출되면서 Mg(OH)₂가 형성되는 것 으로 사료된다. 그 이후 이 Mg(OH)₂ 막은 성장하여 점차 두꺼워지게 되고, 그 반응이 일어나는 표면의 pH는 점점 감소하게 되면서 Mg²⁺ 보다 Ca²⁺ 이온에 의



한 CaCO₃의 형성이 용이한 분위기가 조성된다. 따라서 그 이후 단계에서 CaCO₃ 화합물의 석출이 시작되는 것으로 생각된다. 이상과 같이 천연해수 중 전착반응으로 형성되는 석회질 피막은 Mg(OH)₂ 막이 먼저 석출되고, 이후에 단 계적으로 CaCO₃ 가 석출되는 것으로 판단된다.

Deposition	+1 hr	+2 hr	+5 hr
time			
Appearance	Martille Martille	ND OCEANUMER	
Deposition	110 hr	120 hr	145 br
time	+10 III	+20 111	+43 111
Appearance	Los Hill of	945 EH 8	

Fig. 4.20 Appearance of calcareous deposit films formed at various electrodeposition times in natural seawater



Fig. 4.21 Weight gain of calcareous deposit films formed at various electrodeposition times in natural seawater

AND OCEAN					
Deposition	+1 hr	+2 hr	+5 hr		
time	· 1 III	.2	· J III		
Morphology	BERNY 153 V VO.12 Film International Construction		TEM WY BAN WO HAMM HIT HAM THE		
Deposition time	+10 hr	+20 hr	+45 hr		
Morphology					
	SEM HV: 15.0 kV WD: 13.88 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 500 x Det: SE 100 µm KMU	SEM HV: 15.0 kV WD: 13.91 mm MIRA3 TESCAN SEM MAG: 500 x Det: SE 100 µm KMU	SEM HV: 15.0 kV WD: 13.90 mm MIRAS TESCA SEM MAG: 500 x Det: SE 100 µm KM		

Fig. 4.22 SEM image of calcareous deposit films formed at various electrodeposition times in natural seawater

Collection @ kmou

Hour Element	+1 hrs	+2 hrs	+5 hrs	+10 hrs	+20 hrs	+45 hrs
0	33.08	42.4	45.03	40.62	44.69	48.54
Na	0.56	0.69	4.02	4.01	2.79	1.96
Mg	42.89	50.95	47.55	47.83	48.28	40.23
Cl	1.67	3.05	2.84	6.76	3.08	1.35
Ca	0.37	0.64	0.56	0.78	1.16	4.21
Fe	21.42	2.27	_	-	-	_
Component	Mg 6 6 0 0 0 25 50	Mg Ge Ge Contraction (Contraction)		Mg a.m Fe a.m Other 0 25 50	Mg Ge 118 * Fe Others 0 25 50	Mg Ge 4.11 Ge 4.11 Other 0 25 50







Fig. 4.23 XRD analysis results of each deposit films formed in natural seawater by deposition time

Collection @ kmou

여기서는 석회질 피막 중 우선적으로 성장하는 부루사이트 결정구조의 Mg(OH)2 막의 성장 과정과 결정 배향성을 검토하기 위해 각각 다른 전류밀도 조건으로 막을 제작한 후 XRD에 의한 결정구조 분석을 하였다. 즉, 1, 5 및 50 A/m²의 전류밀도, 주파수 0.5 Hz 및 듀티사이클 50 % 조건으로 전착막을 제작한 후 XRD 분석을 실시했다. Fig. 4.24는 상기 조건 중 제작한 막에 대한 XRD 분 석 결과를 나타낸다. 여기서 1, 5 및 50 A/m² 전류밀도조건의 모든 경우에서 Mg(OH)₂ 화합물인 부루사이트(B) 결정구조 피크가 확인되었다. 이때에는 전류 밀도가 증가할수록 부루사이트 피크가 더욱 강한 강도를 나타내는 경향을 보였 다. 여기서 5 A/m² 전류밀도 상에서 제작된 피막은 부루사이트 외에도 CaCO₃ 화합물인 아라고나이트(A) 결정구조의 피크도 함께 검출되었다. 여기서 부루사 이트 Mg(OH)2 피크는 (001), (011) 및 (110) 결정면이 대부분 차지했다. 또한 전 류밀도 1 A/m² 조건에서 부루사이트 Mg(OH)₂의 주된 피크는 (011) 및 (110) 면 이지만 그 강도는 철 피크보다도 낮은 수준이었다. 전류밀도 5 A/m² 조건에서는 부루사이트 Mg(OH)₂의 (001), (011) 및 (110) 결정면의 피크가 각각 나타났음은 물론 아라고나이트 CaCO3 피크도 검출되었다. 또한 전류밀도 50 A/m² 조건에서 는 부루사이트 Mg(OH)2의 (001) 결정면의 강도가 더욱 강한 반면 다른 결정면 의 피크는 상대적으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 여기서는 전류밀도가 증 가할수록 (011) 결정면의 피크보다 (001) 결정면의 피크가 강도가 높고 상대적 으로 비율 역시 달라지는 모습을 보였다. 이것은 전류밀도에 따라 부루사이트 Mg(OH)2의 결정 성장이 달라지는 것을 의미한다. 한편, 전류밀도가 큰 경우에 는 전술한 50 A/m² 및 100 A/m² 조건의 SEM 몰포로지 관찰에서 확인된 것과 같 이 그 결정의 모습이 특징없이 선명하지 않은 무정형의 몰포로지로 관찰되었 다. 이를 통해 부루사이트 Mg(OH)2의 (001) 결정면의 형태를 어느 정도 가늠할 수 있었다. 그리고 전류밀도가 일정수준 이상 높아질 경우에 대한 결정성장은 특정면 결정질 형태의 구조를 이루지 못하고 무정형 형태로 형성될 수 있음을 추측할 수 있었다.

본 연구에서 확인된 부루사이트 결정구조의 Mg(OH)₂ 피막은 다공성 형태, 조 밀한 형태 또는 무정형 형태로 결정 배향성을 가지며 성장하는 모습이 나타났 다. 여기서 부루사이트 Mg(OH)₂ 막의 결정이 각기 다른 형태로 결정성장 하는 것은 전착과정 중 이온성분의 농도차가 기인하는 것으로 보고되고 있다^[50]. 즉, OH⁻/Mg²⁺ 이온의 농도비율에 따라 pH 값이 달라지고 수화(hydrating)정도에 차 이가 발생한다. 이에 따라 부루사이트 Mg(OH)₂의 (001)면은 마치 혈소판 같은 작은 조각의 결정 모습으로, (011)면은 그물 같은 다공성 몰포로지로 성장하는 것으로 사료된다^[50]. 즉, 전류밀도 50 A/m² 조건의 경우에는 환원 반응이 활발하 여 높아진 OH⁻ 이온의 농도에 의해 pH가 상승하게 된다. 그 결과에 의거하여 (001)면의 성장이 우세하게, 되면서 불규칙적이고 무정형 형태의 결정 모습이 나타나는 것으로 추정된다. **Fig. 4.25**는 Mg(OH)₂ 전착막에 대한 결정 배향 관계 를 3D 모델로 도시한 것이다.



Fig. 4.24 XRD spectra of Mg(OH)₂ by various current densities

Collection @ kmou



Fig. 4.25 3D model analysis of the electrodeposited $Mg(OH)_2$ thin films with (011) and (001) preferred orientation



4.3.2 석회질 피막의 형성 과정 해석

본 절에서는 이상의 실험 결과를 바탕으로 Mg(OH)2 피막과 CaCO3 피막의 결 정 성장 메커니즘에 대한 해석을 시도하였다. 즉, 전착 초기에는 Mg(OH)2 화합 물이 가느다란 실처럼 얽힌 상태로 우선 자라나기 시작한다. 그러나 그 이후에 는 실모양의 화합물이 점점 윤곽이 뚜렷해지면서 성장하여 면을 이루게 된다. 그때 그 결정은 점점 더 성장하면서 각 면들이 휘어지고 구부러진 상태로 수직 방향으로 성장하게 된다. 또한 여기서 그물망 형태로 자라기 시작한 다공성 막 은 점점 간격이 촘촘해지고 조밀해지면서 다공성 구조는 사라져가며 평활한 층 (laver)을 이룬다. 이와 같이 다공성 몰포로지를 보이며 성장하는 Mg(OH)2 모습 은 결정들이 성장하면서 정전에너지를 최소화 하기 위한 방향으로 생성되는 것 으로 해석할 수 있다. 즉, 여기서 결정성장은 표면에너지가 관계하며 결정은 표 면에너지가 높은 면이 우선적으로 성장하게 된다. Mg(OH), 결정은 처음에는 시 트모양의 입자로 성장을 시작한다. 그러나 점점 이러한 시트가 모여서 선을 이 루고 면을 이루면서 결정이 성장한다. 즉, 여러 성장 결정들이 모여져 그물(net) 모양 패턴으로 보이게 되고 다공성(porous)구조가 점점 조밀하게 밀집되는 것으 로 사료된다. 1945

또한 여기서는 미세한 결정이 응집되어 마치 주상(columnar)정 형상으로 성장 하는 결정모습도 관찰되었다. 이것은 다공성 결정 성장모습과는 다른 성장의 모습을 보인다. 즉, 이들 결정들은 평활한 층 위에서 성장을 시작하여 여러 다 발이 응집된 구조를 이루고 일정 높이까지 성장하는 것처럼 보여진다. 이러한 주상형 성장모습은 수 개의 시트결정의 입자들이 응집되면서 특정 구조모습으 로 결합하고, 또 다른 하나의 큰 셀(cell)을 형성하게 된다. 따라서 이 셀이 또 다른 핵으로 역할을 하며 형성된 후, 독특한 모습으로 결정 성장을 시작한다고 생각된다. 즉, 이것은 삼각 피라미드 모양형태로 2차 핵을 형성하게 되고, 주상 정 형태로 결정성장되기 시작한다고 사료된다.

여기서는 다수의 주상정 결정들은 집합체를 이루며 그 개수도 점점 늘어나게 되면서 막의 밀도도 증가하게 되었다. 이것은 이러한 집합체가 많이 형성될 수


록 밀도가 증가하고, 상대적으로 높이가 낮았던 평활한 층 역시 균일하게 서서 히 성장을 하면서 두께가 일정수준 균일한 층(layer)을 이루는 것으로 보여진다.

또한 여기서 석출된 막이 일정수준 이상의 두께를 이루게 되면, 전류밀도의 영향도 감소되어 더 이상의 새로운 핵 생성은 어려워지며 막의 밀집도도 더욱 높아져 더욱 단단해진다고 추정된다. 그리고 여기서 조밀한 막은 시간이 경과 될수록 더욱 치밀해져 내부에 응력이 축적되고, 결국 갈라지는 현상도 발생하 기도 한다고 추정된다. 한편, 여기서는 Mg(OH)₂ 성장막 위로 아라고나이트 결 정구조의 CaCO₃가 곳곳에서 확인되었다. 이것들은 Mg(OH)₂ 성장 막 위에서 주 상정 형태 결정체처럼 별도로 핵을 생성하여 성장되는 것으로 관찰되었다.

Fig. 4.25는 앞서 설명한 결정성장 과정과 실험 결과를 바탕으로 Mg(OH)₂ 와 CaCO₃ 피막의 결정구조에 대한 성장 메커니즘을 나타낸 것이다. 이에 대한 내 용을 정리하여 설명하면 다음과 같다.

- (1) 전착이 진행되면서 전류가 인가됨에 따라 부루사이트 결정구조의 Mg(OH)₂ 화합물은 작은 시트(sheet)형태로 형성된다. 이들은 서로 연결되어 선을 이 루게 되고 면으로 성장하게 된다. 이것은 정전에너지를 최소화하는 방향으 로 성장하려는 특성으로 인해 구부러지면서 성장하여 다공성의 그물같은 형태로 결정 성장을 시작한다.
- (2) 어떤 경우에는 특정 배열로 결합하고 다른 큰 셀(cell)을 형성해서 2차 핵을 형성하며 주상정 형태로 성장된다.
- (3) 전착시간이 경과될수록 결정들의 밀도가 증가하고 다공성 구조는 점점 조 밀하게 되면서 층(layer)을 이루고 적층 성장하게 된다.
- (4) 전착 초기부터 다공성 구조와 주상정 형태는 복합적으로 성장하고 일정 수 준의 두께가 되면, 전류밀도 영향을 덜 받게 되면서 막의 밀집도가 높아지 고 조밀해진다. 이때 부분적으로 아라고나이트 CaCO₃가 핵을 형성하기도 한다. 여기서 부루사이트 Mg(OH)₂는 전류밀도에 따라 조밀한 시트 형태의 (011)면 또는 다공성 형태의 (001)면으로 결정구조가 변화한다. 또한 이때 전류밀도를 일정 수준 이상 상승시키면 다공성 형태보다는 조밀한 시트 형



태의 결정구조가 나타나는 것이 확인된다.

- (5) 아라고나이트 CaCO₃ 결정은 주로 구(sphere)형태로 전착되며 판상형의 부루 사이트 Mg(OH)₂ 위에서 핵을 형성하고 결정성장을 이루는 모습을 보였다. 이것은 전위의 변화량에 영향을 받은 것으로 생각된다. 즉, 초기에 높은 전 위차에서 부루사이트 Mg(OH)₂ 층이 우선 생성되고, 어느정도 두께가 증가한 뒤에는 전위차가 줄어들게 된다. 이때 아라고나이트 CaCO₃ 석출이 용이한 것으로 사료된다.
- (6) 시간이 지남에 따라 아라고나이트 CaCO₃는 부루사이트 Mg(OH)₂ 위를 점점 덮는 형태로 성장하며 부루사이트 Mg(OH)₂와 아라고나이트 CaCO₃에 대한 상대 성분비가 증가하게 된다.

또한 아라고나이트 CaCO₃는 아래층의 부루사이트 Mg(OH)₂ 결정형상과 Ca 성 분의 분포를 비교하여 핵형성과 결정성장의 경향성을 가늠할 수 있었다. 즉, 아 라고나이트 CaCO₃는 주로 균일하고 조밀한 부루사이트 Mg(OH)₂ 막 위보다는 다공성과 불규칙적인 부루사이트 Mg(OH)₂ 결정 위에서 성장이 용이한 것으로 보인다. 또한 이때 부루사이트 Mg(OH)₂ 막이 매우 치밀하게 될 경우에는 오히 려 아라고나이트 CaCO₃의 성장이 어려운 것으로 보인다. 그리고 전착이 진행 중일 때는 음극표면에 인접한 용액에서 용존산소환원반응과 수소발생반응이 일 어난다. 이에 따라 다량 발생된 OH⁻ 이온에 의해 pH가 높아지면서 Mg²⁺이온이 용이하게 반응되어 부루사이트 Mg(OH)₂ 막이 형성된다. 즉, 전류밀도가 높을 경우에는 이러한 반응이 더욱 활발하게 되며 빠른 속도로 피막이 성장하고 그 결정구조 역시 매우 조밀한 그물(net)형태로 이뤄지면서 점점 더 치밀하게 되고 밀집(dense)된 막을 형성한다. 한편 전류밀도가 과다하거나 혹은 국부적으로 집 중되는 경우에는 이러한 치밀한 부루사이트 Mg(OH)₂ 막 위에는 아라고나이트 CaCO₃가 핵을 생성하고 성장하기는 어려운 환경으로 생각된다.





Fig. 4.26 Growth mechanism of calcareous deposits by electro-deposition method in natural seawater

4.4 펄스 전착법에 의한 석회질 피막 형성 메커니즘 고찰

여기서는 이상의 실험 결과에 의거하여, 펄스전류 제어 중 듀티사이클이 증 가함에 따라 결정이 미세하게 되는 현상 및 석출량이 변하는 현상을 전착과정 순서의 관점에서 정리하며 석회질 피막의 형성 메커니즘을 해석하였다.

Fig. 4.27은 10, 30 및 50 %의 듀티사이클에 따라 반응이 일어나는 모습을 모 식도로 나타내었다. 여기서 듀티사이클에 따라 변하는 것은 전하량(e⁻)으로 듀 티사이클이 증가함에 따라 음극에 축적되는 전하량은 달라진다. 즉, 전하량이 증가할수록 음극에 전자가 많이 모여지고, 그 정도에 따라서는 금속이온(M⁺)이 흡착되는 정도의 차이가 발생하게 된다. 직류와 달리 펄스전류는 주기적으로 On-Off되는 사이클 파형의 펄스전류 동작에 따라 음극 주변에 금속이온은 흡 착-탈착-확산하며 이동하게 된다. 또한, 동시에 음극 표면에서는 물의 환원반응 이 일어나게 된다. 이때 그 반응정도는 듀티사이클 값에 따라 달라진다.

여기서는 펄스의 사이클 파형과 듀티사이클 크기 차이로 인해 수산화이온과 수소이온의 발생과 반응도의 차이가 발생한다. 우선, 여기서 환원반응으로 생성 된 수산화이온은 용액 중 Mg²⁺이온과 반응하여 부루사이트 Mg(OH)₂의 형성을 시작하고, 듀티사이클 값이 증가할수록 부루사이트 Mg(OH)₂의 결정구조는 더욱 밀집되는 형태로 석출된다. 이처럼 듀티사이클에 따라 에너지 투입량과 전하량 차이 영향을 받게 되어 **Fig. 4.28**과 같이 다공성의 부루사이트 Mg(OH)₂의 형태 가 조밀하게 형성되는 것으로 확인 되었다.

또한 여기서 듀티사이클 10% 및 30%는 수산화이온과 수소이온의 발생 정도 가 유사하거나 수산화이온의 발생이 더 지배적인 상황으로 부루사이트 Mg(OH)₂ 는 1차적으로 핵을 형성하고 결정이 성장하는 과정이 진행된다. 그 이후 피막 은 적층성장하며 그 두께가 점점 두꺼워지고, 단계적으로 아라고나이트 CaCO₃ 결정이 성장하게 된다.

한편, 듀티사이클 50 %에서는 수소이온 발생이 더욱 월등하여 표면에 수소이 온과 수소가스가 더욱 많이 발생하게 된다. 이때 발생되는 수소는 금속 표면과 전착막에 흡착되고 어느정도 기포형태로 머무르게 되면서 쉽게 탈착되지 않으 며 결정의 성장을 억제하게 된다. 즉, 수소의 인히비터 역할로 인해 기존에 생 성된 핵에서 결정의 성장은 억제되며 결정의 크기가 미립화 되고 동시에 새로 운 핵의 생성이 촉진되는 것으로 보여진다. Fig. 4.29에서는 판상형 부루사이트 Mg(OH)₂ 위에 석출된 아라고나이트 CaCO₃가 미립화되는 몰포로지를 관찰할 수 있다. 또한 듀티사이클 50%의 막이 듀티사이클 10% 및 30% 조건보다 석출량 이 낮았던 현상도 이 수소에 의한 인히비터 작용이 영향받은 것으로 해석할 수 있다.







Fig. 4.27 Schematic diagram of the reaction process and the mechanism of crystal growth according to the duty cycle





Fig. 4.28 High magnification morphology of calcareous deposits with duty cycle 10, 30 and 50 %



Fig. 4.29 Low magnification morphology of calcareous deposits with duty cycle 10, 30 and 50 %



제 5 장 결론

본 연구에서 천연해수 중 펄스전류 전착법에 의해 석회질 피막의 형성을 시 도하였고, 제작한 막의 재료특성을 분석하고 평가하였다. 그리고 그 특성들을 바탕으로 성분과 결정구조를 제어하여 표면 특성을 향상하고 펄스 전착법의 유 효성을 입증함은 물론, 최적의 펄스 전착조건을 제시하였다. 또한 본 실험 결과 에 의해 석회질 피막의 성장 메커니즘을 규명하였다.

그 연구 결과를 정리-핵심을 요약하면 다음과 같다.

- 펄스 전착법에 의해 펄스전류 제어는 전류밀도, 주파수, 듀티사이클 등을 프 로세스 방법으로 제어하여 석회질 피막을 형성하였다. 본 실험 결과에 의하 면, 1,000 Hz의 고 주파수 영역 및 듀티사이클 30% 중 2.5 A/m²의 전류밀도 조건에서 적절한 석출량을 보였으며, 부루사이트 Mg(OH)₂ 대 아라고나이트 CaCO₃ 비인 A/B 상대비가 증가하고, 표면저항 특성이 향상된 것으로 확인되 었다.
- 2) 최적 펄스 전착 조건에서 여러 가지 시간별로 전착막을 제작한 후 피막의 형성과정을 분석하였다. 본 실험에서 제작한 석회질 피막은 우선적으로 부루 사이트 Mg(OH)₂ 막이 석출된 후 일정시간 경과되어 아라고나이트 CaCO₃ 막 이 석출되기 시작하는 경향을 보였다. 또한 부루사이트 Mg(OH)₂는 다공성 구조와 주상정 형상의 결정 모습으로 적층성장하는 것이 확인되었다. 이때 아라고나이트 CaCO₃는 이 부루사이트 Mg(OH)₂ 성장막 위에서 별도로 핵을 생성하여 구 형상으로 석출되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 전착 시간이 경과될수록 A/B 상대비가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- 3) 펄스전류 전착법에 의한 석회질 피막의 형성 메커니즘은 수소 인히비터 역 할 관점에서 해석하였다. 실험 결과에 의거하여 펄스전류 제어에 의해 수산 화이온 및 수소이온의 발생과 그 반응에 차이가 발생하게 된다. 이때 음극 계면에서 발생하는 수소이온과 수소가스는 금속표면에 흡착-탈착하며 전해 석출반응이 감소하게 된다. 즉, 수소의 인히비터 역할로 인해 결정 성장을



억제하고 새로운 핵 생성을 촉진시키는 것으로 해석된다. 또한 이 수소 인 히비터는 결정의 크기를 미립화하고 석회질 피막의 석출량을 감소시킨다.

4) 본 연구에서 펄스전류에 의한 전착법으로 다양한 제어 조건에 의해 석회질 피막을 제작하고 그 유효성을 입증하였다. 또한 펄스전류 전착법의 실용적 응용 설계 기초 지침을 제시할 수 있었다. 한편, 기본 펄스 'Square 파형' 외에 다양한 펄스 파형의 응용과 체계적인 실험조건의 적용에 의해 향후 펄 스 전착법의 효과성에 대한 추가 검증이 필요한 과제라고 사료된다.





참고 문헌

- 1. 이명훈, 김성종, 김진경, 2014. *부식과 방식*, 한국표면공학회, pp.101-112.
- 2. 日本腐蝕防蝕協會, 腐蝕防蝕工學概論. pp.1-37.
- 3. D. A. Jones., 1996. *Principles and Prevention of Corrosio*n. Translated from by 이의호 등, 동화기술. pp.1-114, pp.453-556.
- M. H. Lee., 2012. Brucite-Mg(OH)₂ Films Formed by Electro-deposition Method in Nature Seawater. *BMMP-12*, pp.68.
- 5. 류한진, 윤용섭, 김기준, 문경만, 이명훈, 2001. 천연해수중 전착법에 의해 제 작한 Calcareous 석출막의 형성구조와 방식특성. 한국해양대학교 해양과학기 술연구소, Vol.10 No.1, pp.23-30
- J. Kang., 2011. Formation of Brucite-Mg(OH)₂ Films by Electrodeposition Technique in Seawater and Their Corrosion Resistance and Adhesion Properties. *HyMaP2011*, pp.1648.
- 7. 阿部正美, *港湾コンクリート構造物の電気防食について*. 港湾技術研究所 構造 部材料研究室, pp.4-6.
- 8. W. Hilbertz., 1979. Electrodeposition of minerals in sea water: Experiments and applications. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, vol. 4, no. 3, pp.94–113.
- 9. Barchiche, C. et al., 2004. Characterization of calcareous deposits by electrochemical methods: Role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochim. Acta*, Vol. 49, pp.2833–2839.
- Barchiche, C.; et al., 2009. Role of sulphate ions on the formation of calcareous deposits on steel in artificial seawater; the formation of Green Rust compounds during cathodic protection. *Electrochim. Acta*, Vol. 54, pp.3580–3588.
- Yang, Y. F., Scantlebury, J. D., & Koroleva, E., 2012. Underprotection of Mild Steel in Seawater and the Role of the Calcareous Film. *CORROSION*,



68(5), pp.432-440.

- Refait, P. et al., 2013. Electrochemical formation and transformation of corrosion products on carbon steel under cathodic protection in seawater. *Corros. Sci.* 71, pp.32–36.
- Refait, P. et al., 2015. Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics. *Corros. Sci.*, 90, pp.375– 382.
- Barchiche, C. et al., 2003. Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques—II./Deposit of CaCO3 in the presence of Mg(II). *Electrochim. Acta*, 48, pp.1645–1654.
- Leeds, S. S & Cottis, R. A., 2006. An Investigation into the Influence of Surface Films on the Mechanism of Cathodic Protection. *CORROSION* 2006, paper no.06084 (San Diego, CA: NACE, 2006)
- Bonnel, A. et al., 1983. Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques. *J. Electrochem.* Soc., 4, pp.753 –762.
- 17. Luo, J.S. et al., 1991. Formation of calcareous deposits under different modes of cathodic polarization. *Corrosion*, 47, pp.189–196.
- Li, C. et al., 2014. Influence of temperature on the protectiveness and morphological characteristics of calcareous deposits polarized by Galvanostatic mode. *Acta Metall. Sin.*, 24, pp.131–139.
- 19. 김종상, 송락현, 변수일, 1988. 펄스 도금의 원리와 기술, 한국금속표면공학
 지, 21(1), pp.19-26.
- 20. 李明勳, 2000. *부식 및 방식의 개요*, 대우종합기계, 전문기술교육.
- 21. 土曜か小林. 防錆技術者のための電気化学入門. pp.32-34.
- 金基俊, 文慶萬, 李明勳,, 1997. *해수 중 강구조물의 부식특성연구*, 한국해양 대학 해사산업 연구소, p.3.
- 23. 李鶴烈, 1995. *金屬腐蝕工學*, 淵鏡文化社, pp.156-157, pp.163-169.
- 24. 阿部正美, 1998. 海洋及び港湾構造物における防蝕及び補修法に関する研究.



運輸省港湾技術研究所 構造部.

- 25. 유황룡 등, 2014. 도금의 기초 및 도금장비, 한국표면공학회, pp.58-128.
- Takeshi Ogino., 1987. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 51, pp.2757–2767.
- 27. Elfil, H., & Roques, H., 2001. Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon. *Desalination*, 137(1–3), pp.177–186.
- Tlili, M. M. et al., 2002. Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(1), pp.10– 16.
- 29. 이찬식, 강준, 이명훈, 2015. 천연해수 중 온도 변화에 따라 전착한 환경친 화적인 석회질 피막의 특성 분석, *한국마린엔지니어링학회지*, Vol. 39, No. 7, pp.779-785.
- S. L. Wolfson., 1981. An Initial Investigation of Calcareous Deposits upon Cathodic Steel Surfaces in Sea Water. *Corrosion*, 37(2), pp.70–76.
- 31. H. A. Humble., 1948. Corrosion, Vol. 4, No. 7, pp.358.
- 32. 植木 厚, 1989. *化學大辭典*. 第1版 第1刷. (株)東京化學同人. pp.94, pp.1165, pp.2200.
- 33. Rodriguez-Blanco. J. D. et al., 2012. The role of pH and Mg on the stability and crystallization of amorphous calcium carbonate. *Journal of Alloys and Compounds*. pp.536.
- Möller, H., 2007. The influence of Mg²⁺ on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater. *Corrosion Science*, 49(4), pp.1992–2001.
- Lee, R. U. & Ambrose, J. R., 1988. Influence of Cathodic Protection Parameters on Calcareous Deposit Formation. *CORROSION*, 44(12), pp.887-891.
- 36. Ch. Barchiche. et al., 2003. Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques : 3-deposit of CaCO₃ in the



presence Mg(II). Electrochimica Acta, 48(12), pp.1645-1654.

- Neville, A. & Morizot, A. P., 2002. Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 243(3–4), pp.490–502.
- John W. Morse. Qiwei Wang. & Mai Yin Tsio., 1997. Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO₃ precipitates from seawater. *Geology*, 25(1), pp.85–87.
- 39. Lin, S. H. & Dexter, S. C., 1988. Effects of Temperature and Magnesium Ions on Calcareous Deposition. *CORROSION*, 44(9), pp.615–622.
- 40. C. Deslouis. et al., 2006. Influence of clay on calcareous deposit in natural and artificial sea water, *Electrochimica Acta*, 51, pp.3173–3180.
- Deslouis, C. et al., 1998. Kinetics and Characterisation of Calcareous Deposits under Cathodic Protection in Natural Sea Water. *Materials Science Forum*, 289–292, pp.1163–1180.
- 42. Rousseau, C. et al., 2010. Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment. *Corrosion Science*, *52(6)*, pp.2206–2218.
- Luckham, P. F., & Rossi, S., 1999. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Advances in Colloid and Interface Science, 82(1–3), pp.43–92.
- Lagaly, G., & Ziesmer, S., 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. Advances in Colloid and Interface Science, 100–102, pp.105–128.
- 45. Tombácz, E., & Szekeres, M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. Applied Clay Science, 27(1–2), pp.75–94.
- William H. Hartt. Charles H. Culberson. & Samuel W. Smith., 1984. Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater-A Critical Review. *CORROSION*, Vol. 40, No. 11, pp.609–618.



- Wolfson, S.L. & Hartt, W.H. 1981., An initial investigation of calcareous deposits upon cathodic steel surfaces in sea water. *Corrosion*, 37, pp.70– 76.
- 48. Luo, J.S. et al., 1991. Formation of calcareous deposits under different modes of cathodic polarization. *Corrosion*, 47, pp.189–196.
- Yang, Y. Scantlebury, J.D. & Koroleva, E.V., 2015. A Study of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Mild Steel in Artificial Seawater. *Metals* 5, pp.439–456.
- 50. Ying Lv. et al., 2011. Formation mechanism for planes (011) and (001) oriented Mg(OH)₂ films electrodeposited on SnO₂ coating glass. *CrystEngComm*, 13, pp.3848.
- 51. Sigurdsson, H., Leckie, R.M., Acton, G.D., et al., 1997. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports,* Vol. 165





감사의 글

한국해양대학교 졸업 후 승선으로 사회생활을 시작하고, 해상에서의 경험을 살려 선박관리사에서 맡은 직무에 열정을 쏟았습니다. 허나, 장기적 불황을 겪 는 해운시황, 어려워진 회사 상황 등 저 역시 불안함과 초조함에 고민을 많이 하였습니다. 그러던 중 학문의 뜻을 두고 다시 찾게 된 곳은 바로 모교였습니 다. 캄캄하고 답답한 그 시절 이명훈 교수님께서 저와 처음 인연이 되어 제게 좋은 배움의 기회를 주셨고 지금은 졸업을 앞두고 있습니다. 그 동안 힘든 과 정도 있었고, 기쁜 순간도 있었습니다. 돌이켜 보면 결코 혼자서 학문의 길을 해낼 수 없다는 것을 알았습니다. 여기까지 이끌어 준 모든 분들 오랫동안 기 억하고 싶습니다. 이 논문이 나오기까지 도움을 주신 분들께 짧게나마 감사의 말씀을 전하고자 합니다.

우선 늘 부족하고 배울 것이 많은 제게 학문의 즐거움을 일깨워 주시고 아낌 없는 충고와 격려로 저를 이끌어주신 이명훈 지도교수님께 진심어린 감사와 존 경의 말씀을 올립니다. 또한 누구보다도 세심하고 꼼꼼하게 충고해 주시는 김 종도 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 더 좋은 연구가 될 수 있도록 조언을 아끼지 않으신 강준 교수님께 감사의 말씀 전합니다. 항상 많은 관심과 격려를 주시는 윤용섭 교수님께 또한 감사의 말씀 전합니다.

실험실에서 많은 시간을 함께하고 누구보다 큰 도움이 되어준 박준무, 많은 조언 알려주고 지금은 일본에서 연구 중인 박재혁, 항상 거리낌 없는 지원에 고생도 많았던 동생들 김순호, 서범덕, 박기동에게 깊은 감사를 표합니다. 그 리고 언급하지 못한 선후배님들께도 감사의 말씀 전합니다.

논문 준비로 당직 업무 부담을 덜어주고 항상 이해해준 고마운 김경환 지도 관, 방은신 지도관, 김종인 지도관, 김지희 지도관에게 감사의 말씀 드립니다. 그리고 지금은 다른 곳에 있지만 함께 도움을 준 전현민, 이지혜 에게도 고맙 다는 말을 전합니다. 처음 학교에 와서 대학원 이야기와 많은 조언을 준 상섭 이형, 정환이형, 병하형에게도 감사의 말씀 전합니다.

무엇보다 저를 믿고 잘되기를 바라며 항상 뒷바라지 고생하시는 아버지, 어머니 그리고 형 걱정 많이 하는 동생에게도 진심으로 고마운 마음 전합니다.

마지막으로 누구보다도 곁에서 많은 응원하고 든든하게 챙겨주며 큰 힘이 되 어준 사랑하는 반쪽 유수희에게 이 기쁨을 나누고자 합니다. 감사합니다.

Collection @ kmou