

본 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술 진흥기금으로 수행하는 2015 ReSEAT 프로그램지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

**용융염 전해액중에 있어서 티타늄의 평활전석**

**Uniform leveling deposition of Titanium in Molten salt electrolyte**

김유상<sup>\*\*</sup>, 배우균<sup>b</sup>

<sup>\*</sup>한국과학기술정보연구원 전문연구위원(E-mail:kiysjns@reseat.re.kr), <sup>b</sup>(주)에스더블유네트웍스 대표이사 (E-mail:caidorian@caidokorea.com)

**초 록:** 티타늄은 높은 비강도로 알려지고 있어 항공기산업이나 군사산업에 주로 사용된다고 생각하기 쉽다. 그러나 해수와 같은 염화물이온을 함유한 수용액에 대해서는 뛰어난 내식성을 나타내며, 해양토목과 조선관계자는 초 내식성재료로 반영구적인 내구성을 갖는 재료로 보고 있다. 일반적인 페인트 방식법은 일정기간 후에 다시 칠해야 하는데다, 박리된 도료가 환경에 미치는 악영향도 염려되고 있다. 따라서 다시 칠하는 것이 곤란한 초대형 해양 부유구조물에는 티타늄이 매우 효과적인 것으로 기대할 수 있다. 그러나 티타늄은 광석을 제련하여 금속티타늄으로 제조하는 염화-환원공정이 곤란하고 고가여서 선체나 매우 큰 부유식의 해양구조물에는 보급되지 못했다. 따라서 티타늄재료를 선체 등의 구조재로 사용하지 않고 염가의 강판위에 도금하여 내식성을 향상시키는 방법을 생각할 수 있다. 또 해양구조물에 한정하지 않고, 대형 공공시설의 지붕재료나 해수담수화 설비, 화학플랜트 배관에 응용을 기대할 수 있고, 보급이 진전되면 스테인리스제품을 대체할 수도 있다. 티타늄의 평활전석출 도금기술은 표면처리공학에서 최대의 새로운 개척분야인 것으로 사료된다. 본고에서는 티타늄의 평활피막전석출 결과와 문제점에 대하여 기술하였다.

**1. 서론**

티타늄은 도금목적 외에도 새로운 제련공정을 구축하기 위하여 지금까지도 많은 전해연구가 실시되었다. 오래전에는  $TiCl_4$ 를 원료로 한 전해채취공정에서부터 최근에는  $TiCl_4$ 를 원료로 한 도금에 관한 전해연구가 많이 보고되고 있다. 티타늄을 전해석출하기 위해서는 강한 마이너스 전위가 필요하므로 수용액 중에서 전기분해는 사실상 불가능하다. 따라서 전해석출은 알칼리 혹은 알칼리토류의 할로젠화물을 주체로 400~1,000°C 고온 용융염 중에서 실시되었다. 최근 이온액체를 사용하여 실온 근방에서 티타늄을 도금하려고 하는 시도도 실시되고 있으나 성공한 예는 현재 없다. 이 때문에 티타늄 도금은 알칼리 혹은 알칼리토류의 할로젠화물의 용점을 넘는 온도에서 실시할 필요가 있다.

티타늄은 산소와 매우 친화력이 강하기 때문에 산소농도가 매우 낮은 불활성가스 중에서 전해를 실시하지 않으면 안 된다. 전해는 밀폐용기 중에서 실시해야 한다. 티타늄을 전해하면 스펀지상의 석출형태를 얻기 쉽지만 과거의 모든 연구 성과에서도 석출형태에 영향을 주는 요인을 파악하는 것은 매우 어려운 일이었다. 과거문헌을 종합하면 티타늄의 평활전석출을 위하여 정전위 혹은 정전류 전해에 성공했다고 주장하는 논문, 펄스전해를 사용한 논문, 회전전극을 사용한 논문의 3종으로 분류할 수 있다. 펄스전해와 회전전극을 조합한 방법으로 양호한 평활 막을 얻고 있다. 그러나 매우 복잡한 장치를 사용하여 조작이 어려운데다 일반적이 아닌 브롬화물 용액을 사용하였다. 1993년  $K_2TiF_6$ 를 용해한 염화물용액에서 회전전극이 아닌 펄스전해만으로 티타늄 평활 막을 얻었고, 치밀성이 양호한 조직사진을 다수 공개하였다. NaCl 수용액 중에서 티타늄 도금피막의 내식성시험을 하여 순 티타늄과 동일한 분극 특성을 얻었다. De Lepinay 등은 불화물 용액에서 펄스 정 전류전해로써 티타늄피막을 얻었다.

## 2. 본론

- 1) 회전전극: 회전전극을 이용한 전해실험에서는 용융염으로  $\text{TiCl}_3$ 를 1.26mol% 함유한  $\text{NaCl-KCl-CsCl}$  혼합염을 사용하였다. 용융염은 스테인리스 용기에 보관 유지, 진공건조 하였다. 전해온도는  $540^\circ\text{C}$ , 외부공기와 기밀성유지 때문에 직경 2cm, 두께 1cm인 스테인리스 원판을 작용전극, 티타늄 판을 대극으로 사용하였다. 전해조에는 대량의 스펀지 티타늄을 장입하였고 참조전극은 티타늄 판을 사용하였다. 회전전극의 회전속도를 다양하게 변화시켜서 정전류 전해를 하였다. 실험이 끝나면 전극을 꺼낸 후, 순수로써 초음파 세정하였다. 전해전위는 회전전극의 경우에는  $-0.2\text{V}$  정도였으나 무회전 전극에서는 대단히 비한 전위를 나타냈다. 무회전 전해 시 후기에 전극면적의 증가로 전위가 상승하며 300rpm 회전속도에서  $-200\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 전해한 경우에도 완만한 전위의 상승이 확인되었다. 무회전전극의  $-100\text{mA}/\text{cm}^2$ , 300rpm 회전전극의  $-200\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 스테인리스 전극 위에 얇은 티타늄피막이 형성되었고, 스펀지상의 티타늄성장이 확인되었다. 스펀지상의 석출물 대부분은 초음파 세정으로 박리되었다. 1,800rpm의  $-100\text{mA}/\text{cm}^2$  전류밀도에서는 티타늄 층이 치밀하여 박리는 확인되지 않았다. 초음파 세정 후, X선 회절측정 결과 회전하지 않았을 경우에는 Ti 혹은  $\text{TiO}_3$ 에 더하여 Ti-Fe 합금상 피크가 확인되었다. 회전전극에서는 합금상 피크를 확인할 수 없었다. 전극회전에 의하여 평활 상으로 석출하는 티타늄은 증가하였으나 300rpm 회전수의  $-200\text{mA}/\text{cm}^2$  전류밀도에서는 박리하기 쉬운 스펀지상의 티타늄이 석출되었고, 박리를 억제하기 위해서는 1,800rpm에서  $-100\text{mA}/\text{cm}^2$  정도의 전류밀도 조건이 필요하였다.
- 2) 펄스전해: 회전전극의 경우와 거의 동일하나 용융염은  $\text{TiCl}_3$ 를 1mol% 함유한  $\text{NaCl-KCl}$  공정염을 사용하였고,  $\text{TiCl}_3$ 를 첨가하기 전에 용융염을  $400^\circ\text{C}$ 에서 진공건조 하였다. 스펀지 티타늄을 장입한 스테인리스 용기를 사용하였다.  $750^\circ\text{C}$ ,  $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 18시간, 티타늄을 음극, 용기를 양극으로 하여 예비전해를 실시하였다. Fe전극을 음극으로 하고 전해조의 전압을 펄스 상으로 제어하였다. 전위를 비하게 할 때의 평균 음극 전류값( $i_a$ )은 전위를 0으로 할 때의 평균 양극 전류값 이었다. 세정한 Fe 전극에서는 부분적으로 은색 광택 부위가 확인되었다. 전해 후, 평활전해석출물 위에는 스펀지상의 티타늄성장은 확인되지 않았다. 결정입자가 고르게 성장하였고 평활한 전해석출 표면을 얻을 수 있었다. 회전전극에서 얻어진 치밀한 티타늄은 펄스전해 때의 양극용해가 입자성장을 촉진한 것으로 추측되었다. Ni를 전극으로 한 펄스전해에서는 평활한 티타늄층 위에 수지상층의 성장이 확인되었으며 전류효율은 90%로 높았다. 이에 대해서 Fe 전극의 전류효율은 30% 였다. Fe전극의 전류효율이 낮은 이유는 전해도중에 석출물의 박리·탈락가능성 때문인 것으로 사료되었다.

## 3. 결론

- 1) 회전전극 및 펄스전해에 의한 티타늄의 전해석출실험에서 평활한 티타늄을 얻을 수 있었으나 회전전극의 경우에는 평활티타늄 위에 스펀지상의 티타늄성장이 확인되었다. Ni전극을 펄스전해하면 평활상의 티타늄 위에 스펀지 티타늄의 석출이 확인됨으로써 전해 중의 석출물박리가 전해 후의 석출물의 형태에 영향을 준 것으로 사료되었다. Fe전극 펄스전해의 경우, 평활전해 석출물상에 스펀지상의 티타늄성장은 확인되지 않았으며 결정입자가 고르게 성장하였고 평활한 전해석출 표면을 얻을 수 있었다.
- 2) 펄스전해에서는 회전전극보다 치밀한 티타늄피막이 얻어졌고, 공업적으로도 조작성이 용이하여 펄스전해법이 보다 유력한 것으로 사료되었다. 향후 전극과의 밀착성을 극대화하기 위해서는 전극모재계면에 생성하는 합금상의 종류·조성을 억제하는 연구와 도금 피막전해석출의 전류 효율향상 및 두꺼운 도금피막의 전해석출 가능성에 대한 연구가 필요하다.

## 참고문헌

1. 宇田 哲也, 金屬(日本)], 80권(2015) 909.