

중방식 도료의 내식성에 관한 전기 화학적 평가(II)

성호진*, 김진경**, 이명훈***, 김기준***, 문경만***

An Electrochemical Evaluation on the Corrosion Resistance of Heavy Anticorrosive Paint(II)

Ho-Jin Sung, Jin-Kyung Kim, Myung-Hoon Lee,
Ki-Joon Kim, Kyung-Man Moon

* : 주영산업(주)

** : 한국 해양 수산 연수원

*** : 한국 해양 대학교

Abstract: An electrochemical evaluation on the corrosion resistance for heavy anticorrosive paint was carried out for 5 kinds of heavy anticorrosive paints such as High solid epoxy(HE), Solvent epoxy(SE), Tar epoxy(TE), Phenol epoxy(PE), and Ceramic epoxy(CE) as parameters of DFT(Dry Film Thickness, 25 μ m,50 μ m), solution condition(Flow of Nonflow).

Corrosion current density of HE(DFT 50 μ m) in case of flow condition was larger than that of nonflow condition. However, their values of the other anticorrosive paints were decreased compared to the nonflow condition.

The values of AC impedance were increased with increasing of DFT regardless of kinds of anticorrosive paints. And the polarization resistance of cyclic voltammogram showed a good tendency to correspond with well the values of AC impedance measurement. HE and CE had a relatively good corrosion resistance than other heavy anticorrosive paint.

Key words: Electrochemical evaluation, Corrosion resistance, Dry Firm Thickness, Cyclic voltammogram, AC impedance

1.서론

최근 산업 사회의 급격한 발전과 함께 육해상의 각종 강 구조물들은 가혹한 부식 환경에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 또한 이들 구조물들은 부식을 막기 위해서 적절한 방법으로 방식되고 있다. 예를 들면 육해상의 강교, 부두 크레인 등의 구조물 등은 도장에 의해 방식되고 있으며 부두의 수중 강파일 등은 전기방식법으로 방식되고 있다.^[1~5] 그리고 일본의 한 보고서에 의하면 각종 강구조물의 방식 대책비 중 표면 도장에 의한 경비가 전체 방식 경비 중 약 63%를 차지하는 것으로 보고 되고 있다.^[6] 우리나라의 경우에도 일본과 비슷한 지리적, 환경적 여건을 감안 할 때 표면 도장에 의한 방식 대책비가 큰 비중을 차지하리라 사료된다.

이처럼 표면 도장에 의한 강 구조물의 방식 범

위가 넓은 것은 사실이나, 최적의 경제적인 표면 도장을 위해서 해결해야 될 과제도 많은 것으로 사료된다. 예를 들면 내구성 및 내식성이 우수한 도료의 개발, 도장 열화^[7~17]와 결함^[18~21]을 최대한 억제하기 위한 대책법, 혹은 도료의 정확하고도 신속한 성능 평가법의 제시등도 중요하다고 사료된다.

前報에서는 5종류의 에폭시계 방식 도료(DFT 25 μ m)를 해수 용액에서의 내식성을 전기화학적 방법으로 평가 하여 보았다. 각종 도료에 대해 경제적이면서도 정확한 내식성 평가 방법은 무엇이며 또한 이들 도료 중 어떤 종류의 도료가 가장 내식성이 양호한지에 대해서도 비교 고찰 하였다.

본 연구에서는 DFT를 50 μ m로 하여 전술한 5종류의 에폭시계 도료에 대해서 내식성 평가를 실시하고 DFT 25 μ m의 경우와 어떤 상관관계가 있는지 고찰하여 보았다.

Table 1 Chemical Composition (wt%)

Type	콜탈 에폭시(TE)	하이솔리드 순수에폭시(HE)	페놀 에폭시(PE)	에폭시 세라믹(CE)	솔벤트 에폭시(SE)
Epoxy Resinsolid	13.6	26	23		37.5
Coal tar	34.5	-	-		-
polyamide Resin	6.6	-	-		-
Amine adduct	-	-	3.8		-
Amino amide adduct	-	10	-		-
Aromatic Amine adduct	-	-	-		13.75
Non-Reactive diluent	-	-	-		8.75
Additive's solid	1.3	2.0	0.6		1.25
Pigments	31.2	50	52.6		38.25
Volatile matter	22.8	12	20		0
Total	100	100	100		100

2. 시험편 제작 및 실험 방법

2.1 시험편 제작

규격 3cm×20cm×0.3cm 의 시험편의 표면에 잔류해 있는 유분 및 그리스 분울과 오염 물질을 수세척하여 제거 한 후 Sa2의 연마제 브ラスト 세척법으로 표면의 산화 피막을 제거하였다. 그리고 Sa3으로 평균 조도를 25 μ m 이상이 되도록 하였으며 노즐 분사압 250 기압의 에어리스 스프레이 붓으로 기온 21 $^{\circ}$ C, 상대습도 65% 조건에서 도장하였다. 이 때의 도막 두께(DFT)는 50 μ m로 하였다.

그리고 도장에 사용된 도료의 종류는 5종류를 선택하였다. A사의 콜타르 에폭시(TE), B사의 하이 솔리드 에폭시(HE)와 페놀 에폭시(PE), 그리고 C사의 솔벤트 에폭시(SE) 및 D사의 세라믹 에폭시(CE)등이다. 각 도료의 화학성분은 Table 1과 같다.

2.2 실험 방법

5종류의 시험편을 3cm×2cm의 크기로 절단한 후 가장자리 중앙부에 구멍을 뚫어 동선을 연결한 후 표면적 1cm²를 제외한 나머지 부분은 에폭시로 절연 시켰다. 그리고 각각의 시험편을 해수 용액에 침지하였으나 DFT가 크기 때문에 침지 후 3일 후부터 부식전위의 측정이 가능하였다. 그리고 침지시간의 시간적 변화에 따른 부식 전위의 변화, 양극 및 음극 분극 곡선, 사이클릭 볼타모그램 및 AC 임피던스법에 의한 임피던스 측정과

표면의 사진 등을 고찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 5종류의 시험편에 대해서 침지 시간 변화에 따른 부식 전위의 변화를 보여주고 있다.

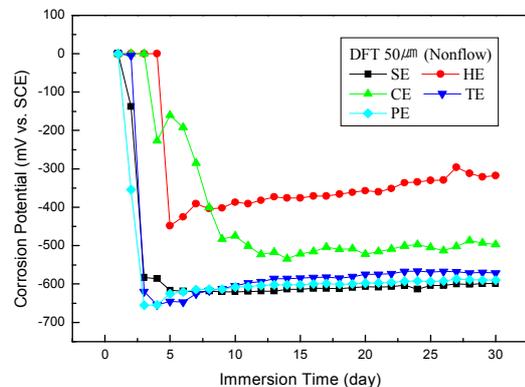


Fig. 1 Variation of corrosion potential with immersed time in natural sea water solution.

하이 솔리드 에폭시 시험편(HE)이 가장 귀한 전위값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 세라믹 에폭시(CE)가 다음으로 귀한 전위값을 나타내고 있으며 솔벤트 에폭시(SE)가 도료 중 가장 비싼 전위값을 나타내었다.

일반적으로 철 시험편의 경우 해수용액에서 부식전위가 귀한 값을 나타낼수록 내식성이 양호한

것으로 정성적인 평가를 하는 경우가 많다. 따라서 Fig. 1의 부식전위의 변화에서 하이 솔리드 에폭시가 도료 중에서 내식성이 가장 양호한 것으로 사료되나 나중에 구체적인 정량적 평가가 필요하다.

Fig.2는 DFT 50 μm 의 경우 비유동 상태에서 양극 및 음극분극곡선을 나타내고 있다.

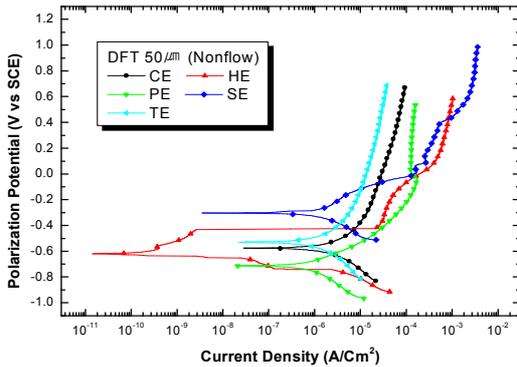


Fig. 2 Variation of anodic and cathodic polarization curves in natural sea water solution(Nonflow).

외관상 HE의 경우가 부식전류밀도가 가장 적은 값을 나타내고 있으며 SE가 가장 부식전류밀도가 큰 값을 나타내고 있음을 짐작 할 수 있다.

그리고 Fig. 3은 용액이 유동하고 있는 경우의 양극 및 음극분극곡선이다.

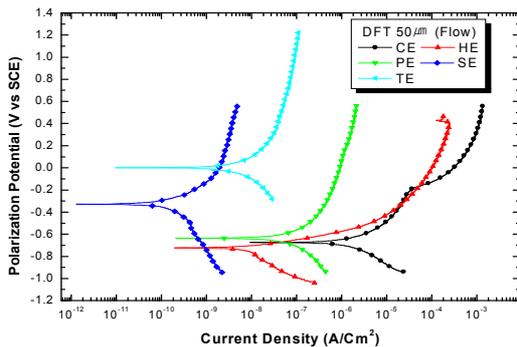


Fig. 3 Variation of anodic and cathodic polarization curves in natural sea water solution(Flow).

SE가 부식전류밀도가 가장 적으며 CE가 가장 큰 부식전류밀도를 나타내고 있다. 그리고 HE의 경우는 비유동에 비해서 유동함에 따라 부식전류

밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 다른 방식도료의 경우 모두 유동함에 따라 부식전류밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 시험편의 표면적을 1cm² 남기고 나머지는 에폭시 수지로 절연 시킴에 따라 에폭시 수지와 방식 시험편의 계면 사이에 틈부식이 발생하기 쉽다. 이 때 용액이 유동함에 따라 산소의 공급이 용이하여 틈부식을 억제하게 되어 용액이 유동함에 따라 오히려 부식전류밀도가 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 각종 시험편의 사이클릭 볼타모그램 선도를 보여주고 있다.

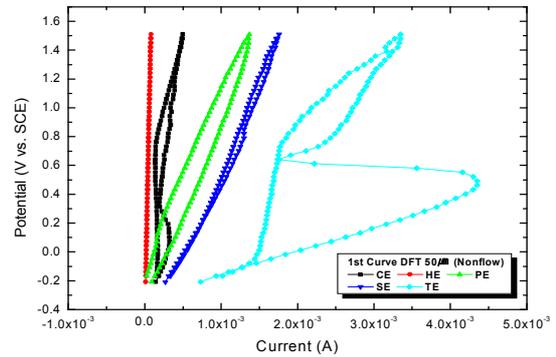


Fig. 4 Cyclic voltammogram (1st curve) of various specimens in natural sea water solution(Nonflow).

HE의 경우가 가장 큰 분극저항을 나타내고 있으며 TE가 가장 분극저항이 적은 값을 나타내고 있다. 이와같은 실험 결과는 DFT 25 μm 와 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 유동상태에서 30번째 사이클의 선도변화를 보여주고 있다.

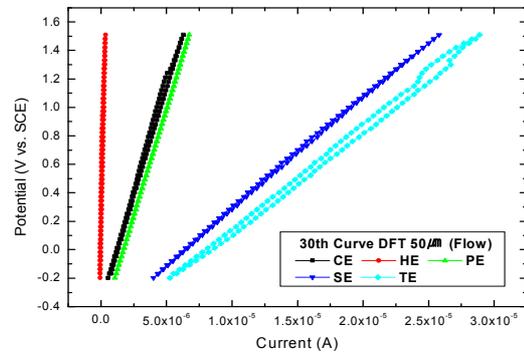


Fig. 5 Cyclic voltammogram (30th curves) of various specimens in natural sea water solution(Flow).

Table 2 The data of corrosion properties obtain by polarization curves, AC impedance with parameters of DFT, solution condition.

	i_{cor} by Tafel Fit method($\mu A/cm^2$)		i_{cor} by Tafel Fit method DFT 50 μm		R_p is at 10mHz (k Ω)		i_{cor} by Impedance method (μA)	
	25 μm	50 μm	Nonflow	Flow	25 μm	50 μm	25 μm	50 μm
CE	2.41	5.37	5.37	3.26	40.32	1.8×10^2	0.32	7.11×10^{-2}
HE	1.82	5.34×10^{-4}	5.34×10^{-4}	4.1×10^{-2}	76.93	3.6×10^2	0.17	3.5×10^{-2}
PE	9.46	1.08	1.08	5.01×10^{-1}	21.55	1.6×10^2	0.59	8.0×10^{-2}
SE	6.3	1.16	1.16	2.73×10^{-4}	11.46	53	1.12	2.41×10^{-1}
TE	3.51	4.06	4.06	2.1×10^{-2}	8.18	23	1.56	5.56×10^{-1}

유동상태에서도 첫 번째와 30번째 모두 HE가 가장 큰 분극저항을 나타내고 있으며 TE가 가장 적은 분극저항값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 각종 시험편의 AC 임피던스를 측정 한 결과이다.

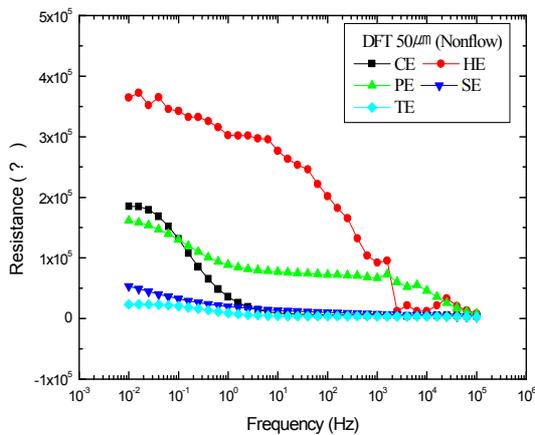


Fig. 6 Variation of AC impedance of bode plots with varying of frequency(Hz).

10mHz에서 임피던스가 가장 큰 값을 나타내는 시험편은 HE이며 가장 적은 값을 나타내는 것은 TE이다. 이들의 실험 결과는 DFT 25 μm 의 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 다만 DFT가 50 μm 일 경우에는 DFT가 25 μm 에 비해서 임피던스 값이 큰 값을 나타내고 있음이 확인되었다. Table. 2에서는 DFT 25 μm 와 50 μm 의 경우 부식전류밀도와 임피던스 값을 비교하여 나타내고 있다. 부식전류밀도는 페인트의 종류에 관계없이 모두 50 μm 가 25 μm 에 비해서 적은 값을 나타내고 있으

며 전술한 바와 같이 50 μm 에서 용액이 유동함에 따라 부식전류밀도가 HE를 제외하고는 감소하는 경향을 알 수 있다. 그리고 10mHz에서의 임피던스 값 역시 25 μm 보다 50 μm 에서 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 이들의 임피던스 값으로 구한 부식전류밀도 역시 25 μm 에 비해서 50 μm 의 경우 적은 값이 계산됨을 알 수 있었다. 도막의 방청능력은 도막이 두꺼움에 따라 물과 산소 및 이온의 확산이 어려워짐에 따라 회로저항이 증대하게 되어 양극과 음극의 산화와 환원 반응이 어려워짐에 따라 부식은 자연적으로 감소하게 되는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 DFT 50 μm 시험편의 경우 용액의 유동과 비유동에 따라 부식전류밀도가 변하고 있음을 나타내고 있다.

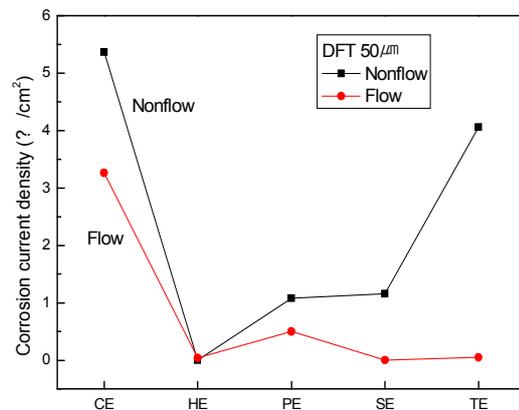


Fig. 7 Variation of corrosion current density between nonflow and flow condition with DFT 50 μm .

HE의 경우에는 유동함에 따라 부식전류밀도가 다소 증가하는 경향이 있으나 다른 시험편의 경우에는 부식전류밀도가 오히려 감소하고 있음을 알 수 있다. 특히 TE의 경우 비유동에 비해서 유동함에 따라 부식전류밀도가 현저하게 감소하고 있는 결과를 보여주고 있다. 이것은 전술한 바와 같이 용액이 유동함에 따라 산소의 확산이 용이해져 틈 부식이 억제 되는데 기인하는 것으로 사료된다. 그리고 HE는 틈 부식의 억제보다 산소의 확산이 증가하여 음극 반응이 촉진되어 부식 속도가 다소 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 DFT의 변화에 따른 임피던스의 변화를 나타내고 있다.

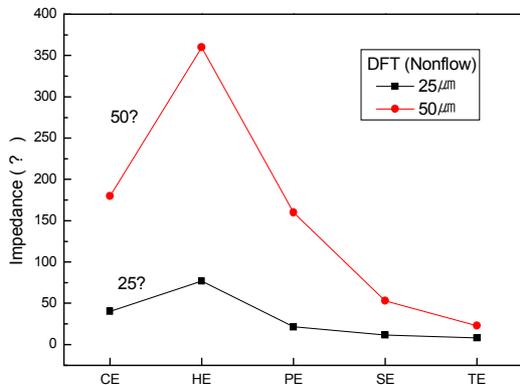


Fig. 8 Variation of impedance in various specimens with DFT.

DFT가 클수록 임피던스 역시 큰 값을 나타내고 있으며 HE가 25µm, 50µm에서 가장 큰 임피던스 값을 나타내고 있으며 TE가 임피던스 값이 가장 적었으며 또한 DFT의 영향을 가장 적게 받고 있음을 알 수 있다.

4. 결론

지금까지 DFT 25µm와 50µm에서 각종 방식시험편의 분극 거동을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 내식성이 우수할수록 DFT에 관계없이 부식전위가 귀한 방향으로 이행하는 것을 알 수 있었다.
2. 용액이 유동할수록 HE는 부식전류밀도가 다소 증가하는 경향이 있었으나 다른 종류의 시험편은 틈 부식의 억제에 의해 부식전류밀도가 감소하는 경향을 알 수 있었다.
3. DFT에 관계없이 cyclic voltammogram의 분극

저항과 AC 임피던스 측정의 결과는 같은 경향을 나타내었다.

4. DFT가 증가할수록 임피던스값이 증가 하였고 그 변화폭은 HE가 가장 컸으며 TE가 가장 적었다.
5. DFT 25µm와 50µm에서 비교적 내식성이 우수한 시험편은 HE이며 다음이 CE였음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] A. George, A. Gehvring, H. Peterson, Corrosion, vol. 37, p.2 32, 1981.
- [2] R. N. Parins, A. J. Mark., J. H. Nolbrook, Corrosionm vol. 44, P. 581, 1988.
- [3] R. Johnsen, E. Bardal, Corrosion, vol. 41, P. 296, 1985.
- [4] K. Nisancioglu, P. O. Gantland, T. Dahe, E. Sanden, Corrosion, vol. 43, p. 710, 1987.
- [5] J. Newman, J. Electrochem. Soc, vol. 138, p. 3554, 1991.
- [6] 腐蝕損失調査報告書, 日本防蝕技術協會 (1977)
- [7] 奥田聰 : 플라스틱による防蝕技術日刊工業新聞社, p. 29, 1982
- [8] 田中丈之 : 塗裝技術, No. 8. 114, 1983
- [9] 長倉捻 : 塗裝技術 No. 10. 85, 1976
- [10] Pauling, L, The nature of the chemical Bond, Third Edition, P. 85, P. 189, P. 622 cornell University, 1960
- [11] Pimantel, G, sprately, R.D., (千葉秀詔,大西俊一繹), 化學結合, 東京化學同人, p. 281, 1977
- [12] Singlaton W. T. JR., Materials Protection & Performance 9, No. 11. 37, 1970
- [13] 大石不二夫 : 플라스틱의耐久性 工業新聞社, p. 57, 1975
- [14] 奥田聰 : 플라스틱による 防蝕技術,日刊工業新聞社, p. 57, 1975
- [15] 大石不二夫 : 플라스틱による耐久性 工業新聞社, p. 25, 1975
- [16] 奥田聰 : 플라스틱による防蝕技術,日刊工業新聞社, p. 32, 1982
- [17] 大石不二夫 : 플라스틱による耐久性 工業調査會, p. 25, 1975

- [18] 植木憲二, 塗裝物性入門, p149 ~ 186, 理工出版社, 1972
- [19] 日本鋼構造協會指針, 鋼橋塗膜調査, JSSC, 18, No. 195, p. 43, 1982
- [20] 佐藤弘三 : 塗裝工學, 16, No. 10. 372 1981
- [21] 佐藤忠明 : 金屬表面技術, 37, No. 9, 1986