

방식도막에 있어서 물의 침투에 대한 전해질 용액의 영향

Effect of Electrolyte Concentration on Water Permeation in Protective Coatings

박진환*

Jin-Hwan Park

(1998년 10월 24일 접수, 1998년 11월 30일 채택)

ABSTRACT

The water permeation in protective coatings, which may greatly influence the corrosion protective property of these coatings, was studied using the electrochemical impedance spectroscopy technique. During the absorption of water in protective coatings immersed in electrolyte solution, the change of coating capacitance with concentration of electrolyte was determined from impedance measurements. When water absorption or desorption of coatings occurred by exposing the coatings to electrolyte solutions of different concentration, increase in impedance caused by desorption of water was found to be higher in the case of thicker film.

The amount of water absorbed in coatings changed with concentration of electrolyte. The water taken up in coatings from the solution of lower electrolyte concentration was desorbed by contact with the solution of higher concentration. The uptake of water in protective coatings varied depending on the type of coating ingredient especially binder.

1. 서론

장차공업의 발달로 인하여 대형구조물, 즉 원자력 발전설비, 선박, 교량, 화학플랜트, 대형건물의 철골 빔 등이 많이 설치되어 있다. 이런

대형 철강구조물들에 있어서 부식은 화재, 폭발, 독극물의 누출, 구조물의 파괴 등의 원인으로 작용하기도 하며, 따라서 사회적인 문제로 대두되고 있다. 철강구조물을 부식으로부터 보호하기 위해서 사용되고 있는 방식법 중의 하나로 도장

* 부경대학교 표면공학과

에 의한 방식법이 널리 이용되고 있다. 이와 같은 도장에 의한 방식법은 피도물의 크기, 형상에 제한 없이 도장하는 것이 가능하고, 또한 설치장소에 관계없이 재도장이란 방법으로 새로운 보호 도막을 형성시킬 수 있기 때문에 영구적으로 구조물을 방식하는 것이 가능하게 되는 것 등 다른 방식법에는 없는 큰 이점을 가지고 있다. 그리고 방식도막은 내수성, 내후성, 내구성 등에 있어서 우수한 성질을 갖추어야 한다.

물은 도막의 기능에 대해서 여러 가지 형태로 영향을 미치게 된다. 특히 도막이 노화해서 기능을 잃는 과정에서 물은 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 도막과 물과의 상호관계에 있어서 가장 먼저 고려해야 할 것은 도막의 흡수성이다. 일반적으로 흡수성이 큰 도막일수록 방식성이 낮은 것으로 알려져 있고¹⁾, 또 다른 연구에 의하면 물의 차단 막으로서의 효과를 도막에 기대하는 것은 가능하지 않다고 하는 이론도 제기되고 있다^{2,3)}. 이와 같이 도막의 흡수성과 방식성에 관련된 문제는 이상에서 서술한 것과 같이 아직까지도 불명확한 점이 남아 있다. Haagen 및 Funke³⁾는 각종 투명도료 도막의 흡수성에 대한 연구로부터 도막이 물을 차단하여 얻을 수 있는 방식효과는 기대하기가 어렵다고 판단했다. 그러나 도막내의 흡수 과정은 사용한 전색제 및 안료의 종류에 따라서 변화한다는 것과 또한 측정값 자체도 측정조건에 따라 변화하는 성질을 가지고 있기 때문에 이에 대한 보다 자세한 연구가 필요하다. 일반적으로는 도료중의 안료농도의 증가, 평면형상의 안료의 사용, 또는 도막두께의 증가 등과 같은 도막의 흡수성을 저하시키는 조작을 하므로써 도막의 방식성을 향상시키는 것이 가능한 것으로 알려져 있다. 이와 같은 사실로부터 흡수성과 방식성과의 사이에 밀접한 관계가 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 양자의 관계를 명확하게 규명하는 것이 방식도장의 연구에 있어서 필수적인 단계라고 할 수 있다.

지금까지 투수성에 대한 연구는 Perera의 증기투과법⁴⁾과 침투압법⁵⁾이 사용되어 왔다. 전자는 Payne cup법이라고 불려지고 있고, 컵과 테스트케이터, 그것에 중량측정용의 천칭을 사용하

여 물의 흡수성을 측정하였고, 후자의 삼투압법은 삼투압 셀을 이용하는 방법으로써 모세관의 원리를 이용하여 측정하였다. 또 다른 방법으로는 방사성 동위원소를 이용하는 방법도 사용되었다⁶⁾.

도막이 물을 흡수하는데 있어서 영향을 미치는 인자는 고분자의 극성, 가교밀도, 결정성, Tg, 전해질 용액의 농도 등이 있다. 본 연구는 임피던스의 원리를 이용하여 방식도장에 물의 흡수성을 측정하기 위해서 일반적으로 중방식용도료로서 가장 많이 적용되고 있는 알키드 수지 도료, 염화고무 수지 도료, 우레탄 수지 도료를 이용하여 도막을 형성시킨 다음, impedance spectroscopy로 전해질 용액의 농도에 따른 임피던스 값의 변화를 조사하였다. 이 결과로부터 방식도막에 물의 침투 기구를 규명하므로써 도막의 노화에 대한 정보를 얻을 수 있고, 그 정보로부터 철강구조물의 보수, 유지관리를 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

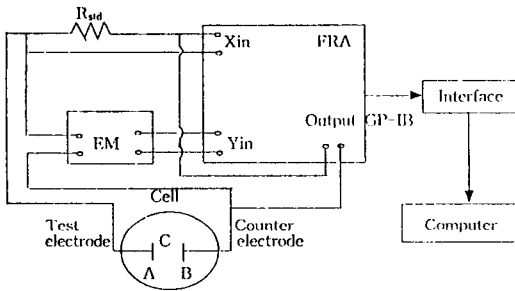
2.1 시험편 제작

실험에는 일반적으로 중방식 도장에 가장 많이 적용되고 있는 상온 경화형 장유성 알키드 수지 도료, 염화고무 수지 도료, 이소시아네이트 경화형 우레탄 수지 도료를 사용하였다. 각 도료는 Japan Caboline사의 제품을 사용하였다. Quartz crystal microbalance(QCM)의 금 전극을 아세톤과 메탄올로 충분히 세척한 다음, 그 위에 각각의 도료를 도장한 후 건조조건은 temperature-humidity chamber(Tenney Engineering, INC., U.S.A)에서 20°C, 60RH%로 하여, 1주일 간 건조시킨 도막을 사용하였다. 도장된 도막두께는 각 도료의 종류에 따라서 약간의 차이는 있지만 25~60 μm의 범위로 조절하였고, 두께 측정은 마이크로 메타(0.001 mm, resolution, Mitutoyo, Japan)로 하였다.

2.2 교류 임피던스 측정

임피던스 측정은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이

표준저항을 이용한 2전극법으로 측정했다. QCM 전극 위에 각각의 수지를 도장하여 20°C, 60RH%에서 1주일간 건조시킨 도막을 사용하였다. 또한 전해질 용액으로는 LiCl(Aldrich chemical Co., 순도 99.99%)를 0.001M, 0.01M, 0.1M, 1M, 10M의 용액을 사용하였으며, 임피던스 측정은 각각의 용액을 시편이 연결된 cell에 넣고 가장 낮은 농도에서 임피던스 값이 평형에 도달한 다음, 단계적으로 높은 농도의 용액에서의 값을 측정하였다. 본 연구에 사용된 impedance spectroscopy는 GPIB가 연결된 potentiostat/galvanostat(東方技研-2000)와 주파수 응답분석기(FR-AS-5720C)로부터 10 kHz의 주파수에서 임피던스를 모니터 하였다. 인가 교류 전압은 10 mV, 인가 진폭은 50 mV로 했다.



FRA : Frequency response analyzer EM : Electrometer
 R_{std} : Standard resistor A : Coated on QCM electrode
 B : Pt electrode C : LiCl solution

Fig. 1 Block diagram of impedance measurement system

3. 결과 및 고찰

3.1 도막두께에 따른 전해질 농도의 영향

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항 R_c와 전기 2중층 용량 C_{dl}의 병렬회로에 용액저항 R_s가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 2(a)와 같이 나타낼 수가 있다.

$$1/R_p = 1/R_{c(a)} + 1/R_{c(e)} = 1/R_c \dots\dots\dots (1)$$

식(1)과 같이 R_c는 양극반응의 전하이동저항 R_{c(a)}와 음극반응의 전하이동저항 R_{c(e)}의 병렬의 합으로부터 얻을 수 있다. 또 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 War-

burg 임피던스 W가 도입된다. Fig. 2(b)는 음극 반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. Fig. 2(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10 mV 이하)의 정현파 교류전압이 Fig. 2(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는 콘덴서(전기 2중층)가 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 2(c) 참조)를 가진 전류 응답을 얻을 수 있다. 교류 임피던스법이라고 하는 것은 측정계에 여러 가지 주파수에 교류를 인가했을 때, 그 임피던스의 절대값 |Z| (=ΔV/Δi)와 위상차 θ를 측정하는 것이다. Fig. 2(a)의 등가회로의 임피던스 Z는 식(2)로 나타낼 수 있다.

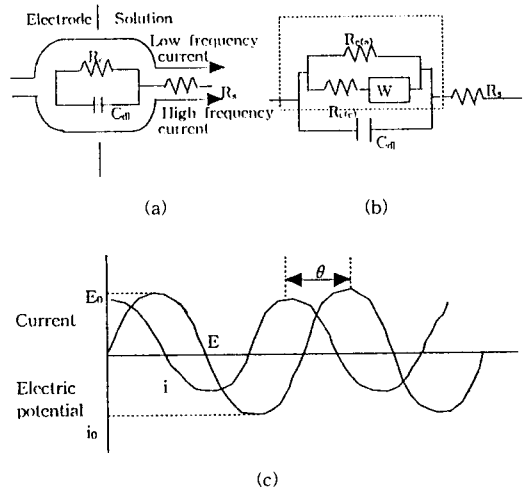


Fig. 2 Equivalent circuit, and current response

- (a) Charge transfer control
- (b) Anode reaction : Charge transfer control
Cathode reaction : Diffusion
- (c) Current response to applied alternating current potential
Resistance : θ = 0°
Condenser : θ = -90°
Coil : θ = 90°

$$Z = R_s + R_c / (1 + j \omega R_c C_{dl}) \dots\dots\dots (2)$$

여기서 ω는 각주파수(ω = 2πf, f:주파수)이다. 고주파수(ω → ∞)에서는 콘덴서의 임피던스는 1/ωC_{dl} → 0로 되기 때문에 전류는 Fig. 2(a)

와 같이 C_{dl} 와 R_s 를 통해서 홀러 결과적으로 용액저항 R_s 가 측정된다. 한편 저주파수($\omega \rightarrow 0$)에서는 콘덴서의 임피던스가 무한대로 가고, 따라서 전류는 R_c 와 R_s 를 통해서 흐르기 때문에 R_c 와 R_s 가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동저항 R_c 를 구할 수 있다.

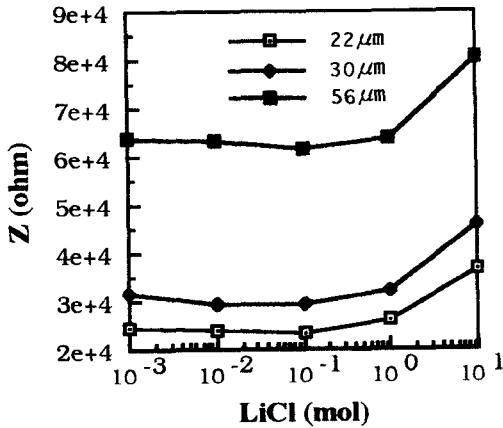


Fig. 3 Change in impedance characteristic with thickness of alkyd coatings at various concentration of LiCl solution

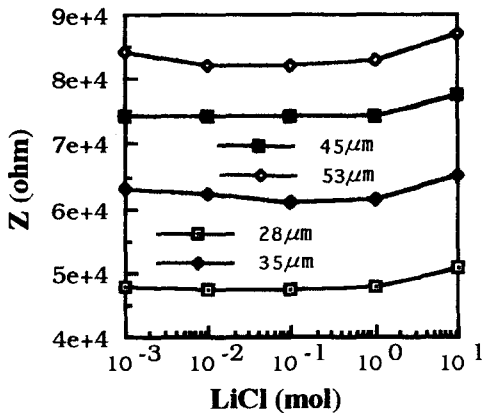


Fig. 4 Change in impedance characteristic with thickness of chlorinated rubber coatings at various concentration of LiCl solution

Fig. 3은 장유성 알키드 수지, Fig. 4는 염화고무 수지 도막, Fig. 5는 우레탄 수지 도막을 여러

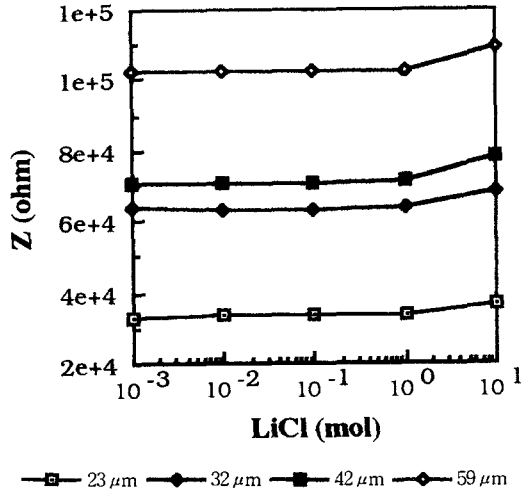


Fig. 5 Change in impedance characteristic with thickness of urethane coatings at various concentration of LiCl solution

농도의 LiCl 전해질 용액에 접촉시켰을 경우, 도막두께에 따른 주파수 10 kHz에서의 임피던스 값의 변화를 나타내었다. 여기서 볼 때 도막의 종류에 관계없이 도막이 두꺼울수록 높은 임피던스 값을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 우수한 방식도막 일수록 높은 임피던스 값을 가진다는 Bacon⁷⁾의 연구 결과와도 잘 일치하고 있다. 즉 같은 종류의 도막이라도 방식에 있어서는 두꺼운 도막이 유리하다는 것을 알 수 있다. 또한 각 도막의 종류에 관계없이 전해질의 농도가 0.001M~0.1M 범위 내에 있는 경우 용액의 농도와는 무관하게 임피던스 값이 거의 변화가 없으나, 10M의 농도에서는 임피던스 값이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 도막의 물의 침투 기구에서 알 수 있는 것과 같이 도막 중에 포함하고 있는 미반응 물질들과 안료와 수지와 의 계면에 수가용성 물질이 존재하기 때문에 전색제 막이 반투막으로 작용하여 물이 외부에서 안료-수지 계면 쪽으로 침투하기 때문이다. 이와 같이 수지 중에 포함된 저분자량의 수가용성 성분의 안료 표면에서의 흡착으로 인한 삼투압의 발생에 따라 물이 도막 내로 침투하는 것으로 알려져 있고, 이 침투력은 물의 활동도에 의존한다고 알려져 있다^{8,9)}. 도막에 물이 침투할 때

전해질 용액의 농도가 아주 묽을 경우, 즉 물의 활동도가 1에 가까운 영역에서는 물의 침투가 쉽기 때문에 대체로 임피던스 값이 일정하게 유지하는 것을 알 수 있다. 그러나 용액의 농도가 10M, 물의 활동도가 거의 0에 가까운 영역에서는 역으로 외부의 전해질 용액 쪽이 삼투압이 높아지면서 도막이 반투막의 역할을 하여 도막 속에 침투한 물이 역으로 탈수되어 도막의 저항이 증가하는 것으로 생각된다. 도막에 물의 흡수에 따른 정전용량의 변화와 임피던스 값과의 관계는 다음과 같다.

정전용량만의 회로에서

$$Z = 1/\omega C_{dl} \dots\dots\dots (3)$$

로 나타낼 수 있다.

식(3)에서 도막이 물을 흡수하는 초기에서는 C_{dl} 는 도막의 정전용량(C_f)가 주로 작용하기 때문에 식(4)로 주어진다.

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 A/d \dots\dots\dots (4)$$

ϵ 은 도막의 유전율 상수이고, ϵ_0 은 진공에서의 유전율 상수(8.86×10^{-14} F/cm)이며, A 는 도막의 면적, d 는 도막두께를 나타낸다. 식(4)에서 간단히 각 두께에 따른 도막의 유전율을 구할 수 있다. 이렇게 구한 대부분의 도막은 유전율이 3~4정도이고, 물이 침투하여 유전율이 증가하는 것은 물이 매우 큰 유전상수(80)를 가지고 있기 때문에 도막에 물이 침투하면 C_f 가 증가하는 것으로 생각된다. 따라서 식(4)에서 전해질 용액의 농도가 낮을 때, 즉 물의 활동도가 높을 때는 물이 많이 흡수되어 C_f 가 증가하기 때문에 임피던스 값이 감소한다는 것을 알 수 있다. 그리고 전해질 농도가 높아지면 역으로 C_f 가 감소하기 때문에 임피던스 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 실험 결과로부터 방식 도장에 있어서 도료의 종류에 관계없이 도막이 두꺼울수록 임피던스 값이 크게 나타났고, 전해질 용액의 농도가 낮은 영역에서는 일정한 값을 나타내다가 농도가 높은 영역, 즉 탈수과정에 있어서는 도막이 두꺼울수록 임피던스 값이 많이 증가했다. 이 결과로부터 방식도막에 있어서 물의 흡수는 전해질 용액의 농도에 의존한다는 것을 알았다. 이러한 사실로부터 도막이 대기 환경에 노출되었을 때 흡수-탈수 과정을 통해 도

막이 수축, 팽창을 반복하므로써 도막을 형성하고 있는 고분자 물질의 골격이 파괴되어서 대기로부터 부식인자들이 쉽게 침투하여 도막하의 부식을 일으키는 것으로 생각된다.

3.2 도막의 종류에 따른 전해질 농도의 영향

일반적으로 도막을 용액에 침지하면, 수분과 전해질이 도막에 흡수되어 전기저항은 약간 저하한다. 이 과정이 평형상태에 도달하면 도막저항은 거의 일정한 값을 유지한다고 알려져 있다⁷⁾. Fig. 6과 7은 각각 유사한 도막두께에서 도막의 종류에 따른 전해질 용액의 농도에 대한 영향을 나타내었다. Fig. 6은 약 30 μ m 정도 두께의 도막에 있어서 각 도료의 종류에 따른 임피던스의 값을 나타낸 것으로서, 그 값을 보면 0.001M~1M(물의 활동도가 대체로 높은 농도)까지의 농도에서 알키드 수지 도막의 경우는 $3.19 \times 10^4 \Omega$, 염화고무 수지 도막의 경우는 $4.78 \times 10^4 \Omega$, 우레탄 수지 도막의 경우는 $6.38 \times 10^4 \Omega$ 로 나타났다. 그리고 10M(물의 활동도가 거의 0에 가까운) 농도에서 임피던스 값의 증가폭은 알키드 수지 도막의 경우는 $4.62 \times 10^4 \Omega$, 염화고무 수지 도막의 경우는 $5.07 \times 10^4 \Omega$, 우레탄 수지 도막의 경우는 $6.84 \times 10^4 \Omega$ 정도로 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 7은 Fig. 6보다는 약 20 μ m 정도 두꺼운 도막에 대한 임피던스의 값을 나타낸 것으로서 도막의 두께에 따른 임피던스 값의 차이는 나타났지만, 대체로 유사한 경향으로 임피던스 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 여기서 알키드 수지 도막 < 염화고무 수지 도막 < 우레탄 수지 도막 순으로 임피던스 값이 적은 것은 도막내 포함하고 있는 수가용성 물질의 양과 관계가 있다. Fig. 8, 9, 10에서 각 수지의 고분자 물질 구조를 나타내었다¹⁰⁾. 여기서 알키드 수지 도막의 경우는 고분자 물질의 구조에 친수성기인 -COO의 관능기가 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 그리고 우레탄 수지 도막의 경우는 친수성기인 -NHCOO의 관능기가 조금 포함되어 있지만, 이에 반해 염화고무 수지 도막의 경우는 수지내에 친수성 관능기가 전혀 없는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 물의 흡수량은 도막내에 포함하고 있는 친수성기와 비례하는 것으로 생각된다. 즉 친수

성기가 많이 포함되어 있는 도막은 물의 침투가 용이하므로 결과적으로 물이 많이 침투하여 전류

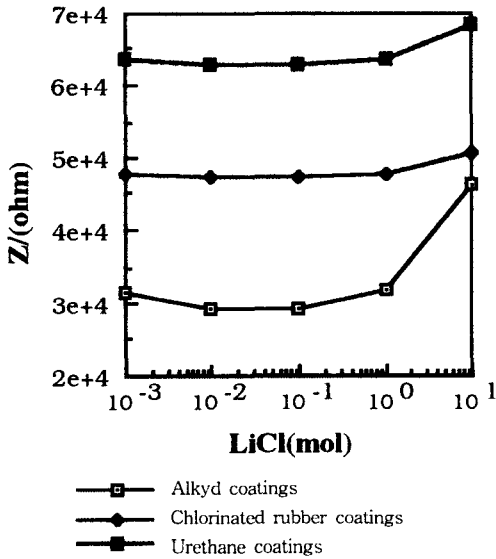


Fig. 6 Change in impedance characteristic with binder used in coatings at various concentration of LiCl solution (at 30 μm)

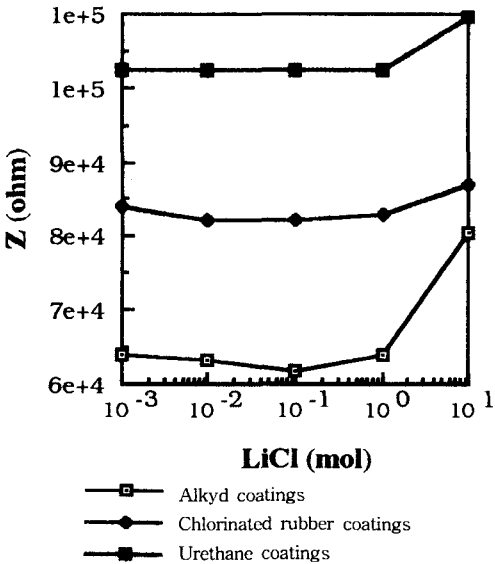


Fig. 7 Change in impedance characteristic with binder used in coating at various concentration of LiCl solution (at 50 μm)

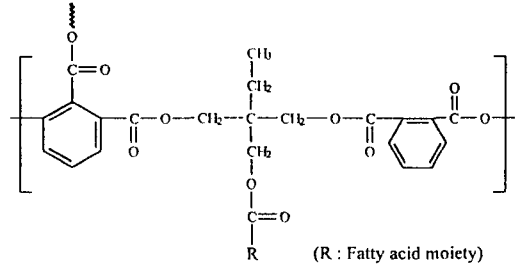


Fig. 8 Structure of alkyd resin¹⁰⁾

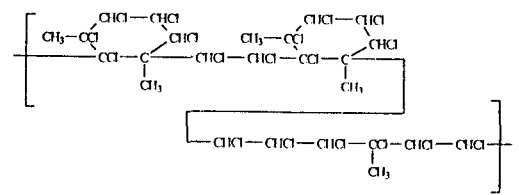


Fig. 9 Structure of chlorinated rubber resin¹⁰⁾

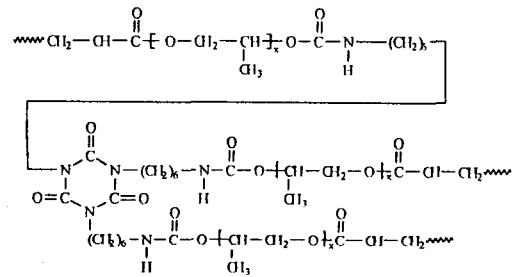


Fig. 10 Structure of acrylated urethane resin¹⁰⁾

가 흐르기 쉽기 때문에 임피던스 값의 차이가 나는 것으로 생각된다. 여기서 친수성기를 가지고 있는 우레탄 수지 도막인 경우가 친수성기가 없는 염화고무 수지 도막보다 임피던스의 값이 높은 것은 우레탄 수지 도막이 화학적 망상구조의 결합을 하므로서 가교밀도가 다른 수지 도막보다 높기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 전해질 농도가 10M인 영역에서 임피던스 값이 증가하는 것은 농도가 낮은 용액에 노출되었을 때 흡수된 물에 의해서 도막의 체적이 증가함에 따라 내부응력이 증가했다가, 진한 용액에 노출되면 도막과 용액사이에 발생한, 삼투압에 의해서 탈수되면서 도막내의 내부응력이 회복되기 때문인 것으로 생각된다. 이렇게 내부응력이 회복되는 이유는 도막이 농도가 낮은 용액에 노출되어

있을 때는 수소결합의 부분적인 절단 등에 의해서 크립현상이 일어났다가, 탈수과정에서 새로운 위치에서 다시 안정되기 때문인 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 그리고 알키드 수지도막의 경우는 다른 두 종류의 도막보다도 임피던스의 증가폭이 큰 것은 상대적으로 다른 도막보다 물의 흡수량이 많기 때문에 흡수에 의해서 최초부터 팽윤변형이 발생하고, 그 값은 약 3%에 달하기 때문인 것으로 알려져 있다. 그리고 우레탄 수지 도막과 같이 임피던스 값의 증가폭이 적은 것은 단시간의 흡수에 의해서 도막이 경화됨에 따라서 수축 변형은 소실하고, 도막내는 변형이 없는 상태로 되어, 그 후의 흡수에 의해서 0.5%이하의 작은 팽윤변형으로 안정하게 되기 때문인 것으로 알려져 있다¹²⁾. 이와 같은 실험 결과들로부터 방식도막에 있어서 물의 흡수는 도막의 구성 성분, 그 중에서도 특히 도료의 구성 수지가 흡수성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

방식도막의 수명에 가장 큰 영향을 미치는 물의 흡수에 대해서 임피던스의 원리를 이용하여 측정하였으며, 도막에 물이 흡수되는 과정에서 전해질 농도에 따라 변화하는 도막의 정전용량을 임피던스 값으로부터 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

- 1) 전해질 용액의 농도 변화에 따른 방식도막의 흡·탈수하는 과정에 있어서 같은 종류의 도료라도 도막두께가 두꺼울수록 탈수에 의한 임피던스 값의 증가폭이 큰 것으로 나타났다.
- 2) 도막에 대한 물의 흡수는 전해질 용액의 농도에 의존한다는 것을 알았다. 즉 묽은 전해질 농도에서는 물이 흡수했다가 전해질 농도가 높아지면 탈수하는 현상을 나타내었다.
- 3) 방식도막에 있어서 물의 흡수는 도막을 구성하고 있는 고분자 물질, 즉 도료의 구성수지가 흡수성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) J.D. Keane, W. Wettach, W. Bosch, "Minimum Paint Film Thickness for Economical Protection of Hot-Rolled Steel against Corrosion", J. Paint Technol., Vol. 41, No. 533, pp. 372~382, 1969.
- 2) J.E.O. Mayne, "The Protective Action of Paints", Research, Vol. 6, pp. 278~283, 1952.
- 3) H. Haagen, W. Funke, "Prediction of the Corrosion Protective Properties of Paint Films by Permeability Data", J. Oil Col. Chem. Assoc., Vol. 58, No. 10, pp. 359~362, 1975.
- 4) D.Y. Perera, P.M. Heertjes, "Water Transport through Paint Films Part I: Permeation and Sorption Measurements with Nonpigmented Films", J. Oil Col. Chem. Assoc., Vol. 54, pp. 313~333, 1971.
- 5) D.Y. Perera, P.M. Heertjes, "Water Transport through Paint Films Part III: Osmotic Flow through Nonpigmented Films", J. Oil Col. Chem. Assoc., Vol. 54, pp. 546~560, 1971.
- 6) W. Funke, U. Zorll, B.G.K. Murthy, "Interfacial Effects in Solid Paint Films related to Some Film Properties", J. Paint Technol., Vol. 41, No. 530, pp. 210~221, 1969.
- 7) R.C. Bacon, J.J. Smith, "Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals", Ind. Eng. Chem., Vol. 40, No. 1, pp. 161~167, 1948.
- 8) C.C. Maitland, J.E.O. Mayne, "Factors Affecting the Electrolytic Resistance of Polymer Films", Vol. 34, pp. 972~991, 1962.
- 9) B.W. Cherry, J.E.O. Mayne, "The Interaction of Divalent Ions with Varnish Membranes", Vol. 37, pp. 13~27, 1965.
- 10) Clive H. Hare, Protective Coatings, Technology Publishing Co., p. 70, 138, 258, 1994.
- 11) 佐藤弘三, 井上幸彦, 色材, 32, p. 394, 1959.
- 12) 福山万次郎, 材料, 18, p. 851, 1969.