

교류임피던스법에 의한 유기도막의 방식성 평가

박진환^{†*}, 이근대^{*}, 전호환^{**}

부경대학교 응용화학공학부^{*}, 부산대학교 조선해양공학과^{*}

Evaluation Anticorrosive Properties of Corrosion Protective Organic Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Jin-Hwan Park^{†*}, Gun-Dae Lee^{*} and Ho-Hwan Chun^{**}

Division of Applied Chemical Eng., Pukyong National University, Busan, Korea^{*}
Advanced Ship Engineering Center, Pusan National University, Busan, Korea^{**}

Abstract

Electrochemical impedance spectroscopy was used to evaluate the anticorrosive properties of resin(alkyd, epoxy, urethane) and pigment(hydroxy apatite(HAp), zinc potassium chromate(ZPC), red lead(RL)). The corrosion behavior of coatings applied on steel has been investigated during exposure to 0.5M-NaCl. The anticorrosive performances of resins were found to depend on their chemical nature and decreased in the order of urethane > epoxy > alkyd resin coating. Hydroxy apatite and zinc potassium chromate pigment which have property to passivate the substrate showed relatively high anticorrosive performance.

※Key words : electrochemical impedance spectroscopy(전기화학적 임피던스), alkyd resin(알키드 수지), epoxy resin(에폭시 수지),* urethane resin(우레탄 수지), hydroxy apatite pigment, red lead pigment, zinc potassium chromate pigment.

1. 서론

산업의 발전으로 선박, 대형 크레인, 원자력 발전소 내의 발전 설비, 강교, 공장의 대형 plant, 건물의 철골 beam, 해상구조물 등 대형 철강구

조물의 설치가 날로 증가하고 있는 실정이다. 이런 철강구조물에 대한 방식대책비용이 미국, 유럽 등의 선진국에서는 GNP의 3~5%정도인 것으로 보고 되고 있으며, 그 중에서도 도장에 의한 방식비가 약 60%를 차지하는 것으로 알려져 있다(腐蝕對策費調査委員會 2001).

이와 같은 방식도막은 고분자물질로 이루어져 있기 때문에 대기환경에서 시간의 경과와 함께 노화되어 도막/소지의 계면에서는 부식반응이 진행

접수일 : 2003년 9월 3일, 승인일: 2003년 12월 22일

†주저자, E-mail: jhpark@pknu.ac.kr

Tel: 051-620-1568

된다. 특히 해수 등의 수용액 중에 방치되거나 고온 다습한 환경하에서 도막의 열화 현상은 더욱더 가속되어 도막의 박리, 부풀음 현상 등이 빨리 발생하게 된다. 따라서 방식도막의 노화상태를 정확하게 평가하는 것은 중요하다.

도막의 방식성능 평가는 현재에도 주로 육안에 의한 방법이 많이 이용되고 있다. 그러나 이러한 평가는 현상론적이고, 추상적인 개념으로 이루어지고 있기 때문에 보다 정량적인 평가기술이 요청되고 있다.

도장강판의 노화과정에 있어서 교류임피던스의 특성변화에 대한 연구는 Walter(1986)에 의해서 체계적으로 설명되었다. 특히 노화초기단계에서 도막의 흡수에 관한 교류임피던스 측정에 의한 보고는 많다. Walter(1991)와 Bellucci/Nicodemo(1993)는 도막의 정전용량, 도막저항의 모니터링으로부터 물의 흡수에 관한 연구를 보고 하고 있다. Popov/Mohammed(1993)는 폭로시험에 있어서 도막정전용량의 경시변화를 확산식으로 흡수와 도막의 정전용량의 상관관계에 대해서 연구하였다. 또 Westing et al.(1994)은 전기화학적 임피던스에 있어서 CPE(Constant Phase Element) 파라메타와 물의 흡수에 관련된 연구를 보고하고 있다.

본 연구는 실제 현장에서 적용되고 있는 방식도료를 전기화학적 임피던스를 이용하여 도막의 방식작용을 측정하였다. 특히 도료의 종류에 따른 방식성능을 평가함으로써 철강구조물의 도장설계에 필요한 정보를 얻는데 그 목적을 둔다.

2. 실험방법

2.1 시험편 제작

본 실험에는 방식 도장에 가장 많이 사용되고 있는 알키드수지, 우레탄수지, 에폭시수지를 사용하였다. 소재강으로 냉간압연강판을 사용하였으며, 전처리하는 불라스트로 충분히 처리한 다음, 아세톤으로 탈지, 메틸알콜로 세척한 후, 각각 도료로 도장하였다. 도장 후 도막은 항온항습기(Temp./Humidity chamber, Tenney Engineering, INC., U.S.A)내에서 20℃, 60%RH로 1주일간 건

조시켰다. 도장된 도막두께는 각 도료의 종류에 따라서 약간의 차이는 있지만, 건조 도막두께는 약 25~65 μ m의 범위로 조절하였고, 도막두께 측정은 도막두께측정기(LE-200C, KETT, Japan)로 하였다.

2-2. 교류 임피던스 측정

임피던스 측정은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 표준저항을 이용한 2전극법으로 하였고, 각각의 시편을 cell에 설치하고 대기상태, 실온에서 측정하였다. 전해질용액은 0.5M-NaCl을 사용하였고, 전극면적은 7cm²로 하였다. 그리고 주파수는 100kHz에서 10mHz범위의 전주파수 범위의 임피던스 값을 측정하였다. 본 연구에 사용된 임피던스 스펙트로스코피(Impedance Spectroscopy)는 GP-1B 가연결된 Potentiostat /Galvanostat(東方技研-2000)와 주파수응답분석기(FRA S-5720C)를 사용하였고, 인가 교류전압은 10mV, 인가 진폭은 50mV로 했다. 그리고 대극으로는 백금을 사용하였다. 측정된 임피던스는 Bode plot으로 표시했다.

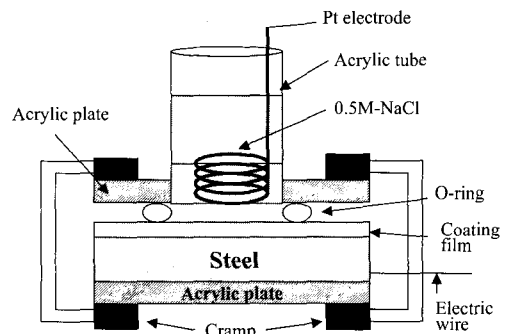


Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical cell for impedance measurement.

3. 결과 및 고찰

3.1 도막종류에 따른 방식성 평가

임피던스는 전극반응의 해석, 금속의 내식성평가, 부식반응의 모니터링 등에 넓게 이용되어 왔다. 최근에는 새로운 코팅재료개발, 도장된 금속의 부식반응에 대한 연구에도 많이 사용되고 있다.

Fig. 2는 25 μm 의 알키드수지로 도장한 강판에 대한 임피던스 특성 변화를 나타내었다. 초기상태의 임피던스의 변화는 고주파수에서 저주파수로 향해서 직선적으로 증가하였고, 10mHz에서 각각 약 $10^8\Omega$, $10^9\Omega$ 정도로 나타났다. 임피던스 변화는 약 120시간까지는 거의 변화가 없다가 약 360시간에서는 $10^7\Omega$, 약 440시간에서는 $10^5\Omega$ 까지 감소하였다. 이 때부터는 조금씩 녹이 발생하는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. 700시간에서는 약 $5 \times 10^4\Omega$ 까지 감소하였고, 전면적으로 녹이 발생하는 것을 볼 수 있었다.

다음의 Fig. 3은 34 μm 에폭시수지로 도장한 강판의 임피던스특성 변화를 나타내었다. 약 800시간까지는 $10^9\Omega$ 정도의 높은 임피던스특성을 나타내다가 1030시간에서는 $5 \times 10^4\Omega$ 정도까지 급격하게 감소하면서 부식이 부분적으로 발생하는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. 그리고 약 1430시간에서는 도막과 강판의 계면에서 확산이 일어나서 부식발생 속도가 매우 빠르게 진행되는 것을 볼 수 있다. 또한 위상차도 상당히 저주파수 쪽으로 이동한 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 도막두께가 28 μm 의 우레탄 수지로 도장된 강판에 대한 임피던스특성의 변화를 나타내었다. 초기상태에서 약 800시간까지는 $10^9\Omega$ 정도의 높은 임피던스특성을 나타내다가, 약 1060시간

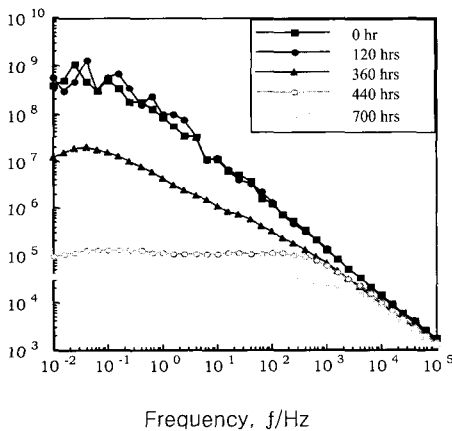


Fig. 2 Change in impedance characteristics of alkyd (25 μm) coated steel immersed in 0.5M-NaCl solution.

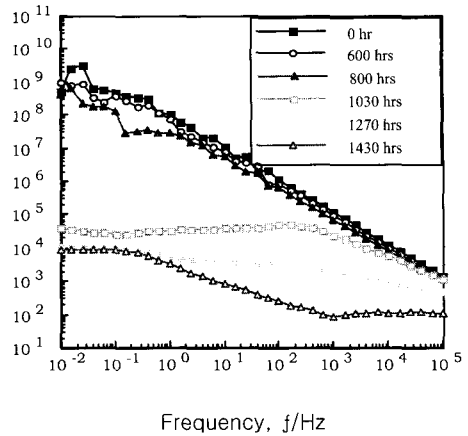


Fig. 3 Change in impedance characteristics of epoxy(34 μm) coated steel immersed in 0.5M-NaCl solution.

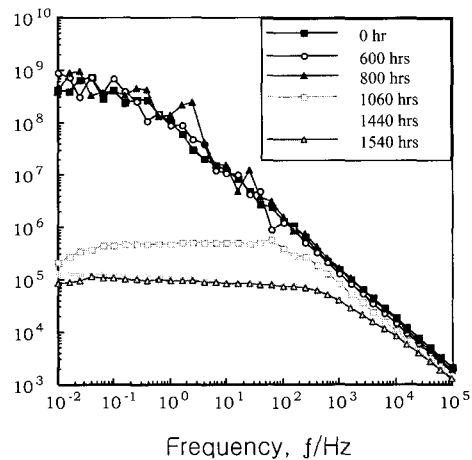


Fig. 4 Change in impedance characteristics of urethane(28 μm) coated steel immersed in 0.5M-NaCl solution.

에서 $2 \times 10^5\Omega$ 까지 급격히 떨어진 다음, 1540시간에서는 약 $10^5\Omega$ 정도에서 유지되는 것을 알 수 있다. 이 때 부분적으로 약간의 녹이 발생하는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다.

Fig. 2의 알키드 수지의 경우는 장유성, 산화경화형으로서 어느 정도 도막이 형성된 후에도 도막 내에 존재하는 미반응 물질의 반응 때문에 침지 초기에는 약 120시간 정도까지 높은 임피던스를

유지하는 것을 알 수 있다. 그러나 360시간 이후 부터는 알키드수지 도막내에 포함하고 있는 카르복실기의 산화로 인하여 급속도로 열화가 진행되는 것으로 생각된다.

Fig. 3의 에폭시수지 도막의 경우는 3차원 망상 구조로 결합하여 강한 결합력에도 불구하고 우레탄 수지 도막보다 방식성이 우수하지 못하는 것은 도막내에 함유하고 있는 아민이 수분과 반응하여 도막 표면에 아민염이 석출되어 백화현상을 일으키는 것으로 생각된다.

그리고 Fig. 4의 우레탄수지 도막의 경우, 높은 임피던스의 특성을 나타내는 것은 도막자체가 화학적 3차원 망상구조로 결합되어 있을 뿐만 아니라 가교밀도가 높은 거대분자로 형성되어 있기 때문에 방식성이 강한 것으로 생각된다.

3.2. 알키드수지에 있어서 방식안료 종류에 따른 방식성 평가

안료의 방식작용은 수분이나 산소와 같은 부식 인자의 침투를 감소시킬 뿐만 아니라 소지의 부동태화, 수지의 석검화 등의 현상에 의한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 교류임피던스를 이용하여 Hydroxy apatite(HAp), Zinc Potassium chromate(ZPC), Red Lead(RL) 안료의 방식성을 조사하였다.

Fig. 5는 40 μ m의 HAp의 도막을 시간경과에 의한 임피던스 특성 변화를 나타내었다. 침지 초기 상태에서는 10⁸Ω의 임피던스를 나타내었다. 그것으로부터 90일 정도에서는 5x10⁷Ω까지 떨어지다가 다시 111일 이상에서는 8x10⁷Ω까지 증가하는 경향을 나타내었다. 여기서 초기에 임피던스가 조금 감소하는 현상은 물이나 이온이 침투에 의해서 발생하는 현상으로 생각된다. 그리고 111일 이후 부터 다시 증가하는 이유는 도막 중에 포함되어 있는 HAp가 소지 금속과 반응하여 Fe₃(PO₄)₂형의 부동태피막을 형성하는 것으로 생각된다.

한편 Fig. 6는 42 μ m의 ZPC 도막에 있어서 시간에 따른 임피던스 특성 변화를 나타내었다. 70일까지는 4x10⁷Ω의 정도의 임피던스를 나타내다가 약 97일부터 서서히 증가하여 146일에는 5x10⁸Ω

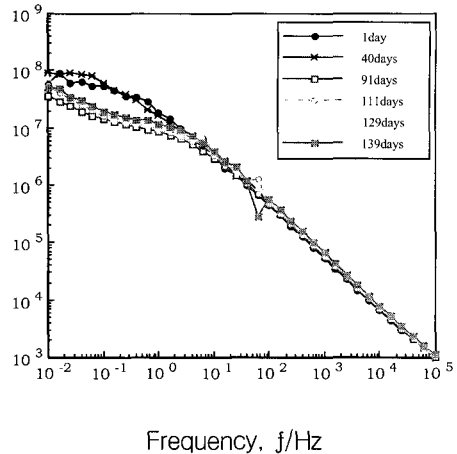


Fig. 5 Change of impedance with time for HAp-pigmented film exposed to 0.5M-NaCl.

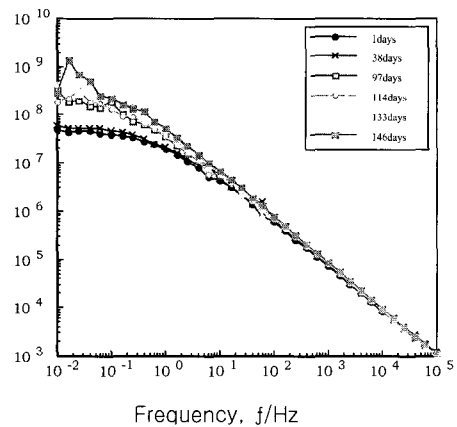


Fig. 6 Change of impedance with time for ZPC-pigmented film exposed to 0.5M-NaCl solution.

의 높은 임피던스를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이 안료는 수분과 접촉하여 용출되는 크롬산 이온의 강한 산화작용에 의해서 부동태피막을 형성하여 방식작용을 하는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 RL안료의 임피던스 특성을 나타내었다. 초기상태에서부터 107시간까지는 10⁸Ω 이상의 높은 임피던스를 나타내었지만, 124시간에서는 4x10⁷Ω까지 감소하는 것을 알 수 있다. 142시간에서는 blister가 발생하면서 7x10⁶Ω까지 감소하였

다. 여기서 침지 초기상태에서는 다른 안료에 비해 높은 임피던스를 나타내었다. 이것은 RL안료가 알키드수지와 반응하여 금속석감을 형성하여 매우 치밀한 도막을 형성하는 것으로 생각된다. 또한 142시간에서 임피던스가 떨어지는 것은 RL이 도막의 차단성능 향상은 우수하나 소지에 부동태 피막을 형성시키는 기능이 없는 것으로 생각된다.

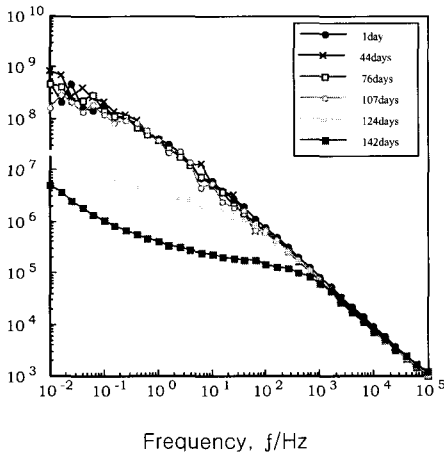


Fig. 7 Change of impedance with time for RL-pigmented film exposed to 0.5M-NaCl solution.

4. 결론

전기화학 교류임피던스법을 이용하여 방식도막에 사용되는 수지 및 안료의 종류에 따른 도막의 방식을 측정할 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방식도막의 종류에 따른 방식평가는 우레탄>에폭시>알키드수지 순으로 우수한 방식성을 나타내었고, 이것은 수지의 화학적 특성에 의한 것을 알 수 있었다.
2. Hydroxy apatite, zinc potassium chromate 와 같은 부동태 피막을 형성하는 안료의 경우는 높은 임피던스를 나타내면서 우수한 방식을 나타내는 것을 알 수 있었다.
3. Red lead와 같은 염기성 안료는 알키드수지와 반응하여 금속석감을 형성으로 치밀한 도막을 형성하여 부식인자의 차단성능을 향상시키는 것을 알 수 있다.

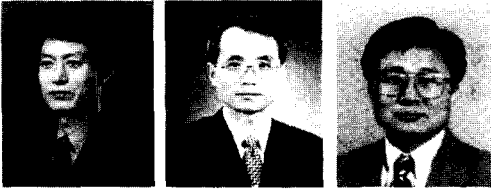
본 연구결과는 방식도장시스템의 설계에 있어서 현재 많이 사용되고 있는 도료의 방식성능을 평가할 수 있음으로서 철강구조물 및 선박도장의 방식설계의 자료로 활용할 수 있는 것으로 판단된다. 또한 환경친화성 방오도료의 개발에 따른 방식·방오 동시에 도료개발에 유익한 자료로 사용될 것으로 판단된다.

후 기

이 연구는 첨단조선공학연구센터의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Bellucci, F. and Nicodemo, L., 1993, "Water transport in organic coatings," *Corrosion*, Vol. 49, pp. 235-247.
- Popov, B. N., Mohammed A., Alwohaibi, White, R. E., 1993, "Using electrochemical impedance spectroscopy as a tool for organic coating solute saturation monitoring," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, pp. 947-951.
- van Westing, E.P.M., Ferrari, G. M. and J.H.W. de Wit, 1994, "The determination of coating performance using electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, Vol. 39, pp. 899-910.
- Walter, G. W., 1986, "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals," *Corrosion Science*, Vol. 26, pp. 681-703.
- Walter, G. W., 1991, "The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals," *Corros. Sci.*, Vol. 32, pp. 1041-1058.
- 腐蝕對策費調査委員會, 2001, *材料と環境*, Vol. 50, pp. 490-512.



< 박진환 > < 이근대 > < 전호환 >