

확산한계전류밀도 고찰에 의한 방청도료의 내식성평가

문경만* · 김윤해* · 이명훈** · 이인원*** · 박현*** · 전호환***

*한국해양대학교 조선기자재공학부

**한국해양대학교 기관시스템공학부

***부산대학교 조선해양공학과

Evaluation of Corrosion Resistance of Anti-Corrosive Paint by Investigation of Diffusion Limiting Current Density

Kyung-Man Moon*, Yun-Hae Kim*, Myung-Hoon Lee**, In-Won Lee***, Hyun Park*** and Ho-Hwan Chun***

*Dept. of Marine Equipment Engineering, Korea Maritime Univ., Busan, Korea

**Dept. of Marine System Engineering, Korea Maritime Univ., Busan, Korea

***Dept. of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan Nation Univ., Busan, Korea

KEY WORDS: Corrosion resistance 내식성, Anti-corrosive paint 방청도료, Electrochemical methods 전기화학적방법, Resin series 수지계열, Diffusion limiting current density 확산한계전류밀도

ABSTRACT: It has been observed that coated steel structures deteriorate more rapidly than the designed lifetime due to acid rain caused by air pollution, etc. Therefore, improving the corrosion resistance of anti-corrosive paint is very important in terms of safety and the economic point of view. In this study, the corrosion resistance of five kinds of anti-corrosive paints, including the Acryl, Fluorine, and Epoxy resin series, were investigated with electrochemical methods, such as corrosion potential measurements, polarization curves, diffusion limiting current density, etc. As a result, the corrosion resistance of the F101 specimen with the fluorine resin series was found to be superior to the other specimens, while E100 with the epoxy resin series also showed a somewhat good corrosion resistance. Furthermore, it was observed that the amount of water and oxygen entering the inner side of a painted film increased with an increase in immersion time, irrespective of the kind of resin series. However, the oxygen diffusion limiting current density of a specimen with good corrosion resistance was relatively decreased compared to other specimens, because of the difficulty of oxygen diffusion penetrating to the inner side of the film. Consequently it is suggested that we can qualitatively evaluate the corrosion resistance of an anti-corrosive paint by measuring the diffusion limiting current density as an electrochemical method.

1. 서 론

최근 산업사회의 급격한 발전은 환경오염의 증대를 가속화시키고 이로 인해서 육·해상의 강구조물 등은 가혹한 부식 환경에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 다시 말해서 대기 오염의 증대는 산성비의 원인이 될 뿐 아니라 산업폐기물의 해양유입은 해양오염을 증대시키며 또한 이들 물질 등은 육·해상의 구조물 등의 부식을 더욱 촉진시키는 촉매 역할을 하게 된다. 따라서 전술한 강구조물 등은 장기간의 내구 수명을 위해 적절한 방법으로 방지하지 않으면 안된다. 예를 들면 육·해상의 강교, 부두크레인 등의 구조물 등은 도장에 의해서 방지되고 있으며 부두의 수중 강파일등은 전기방식법으로 방지되고 있다. (Compton, 1961; Talati et al., 1984; Gartland et al., 1984; Jones and Nair, 1985; Newman, 1991; Cicognami, 1990; Hiramatsi et al., 1996; OCDI of Japan, 1998) 그리고 일본의

한 보고서에 의하면 각종 강구조물의 방식대책비용 중 표면도장에 의한 경비가 약 63%를 차지하고 있는 것으로 보고 되고 있다(부식손실조사보고서, 1977). 우리나라의 경우에도 일본과 비슷한 지리적 환경적 여건을 감안 할 때 표면도장에 의한 방식대책비가 큰 비중을 차지하리라 사료된다. 또한 최근 들어 해양오염의 증대는 해양구조물의 부식을 점차 가속화시키는 촉매 역할을 하고 있으며, 이들 구조물에 대한 철저한 방식대책은 안전재해 예방과 경제적인 측면에서 중요한 사안이라 할 수 있을 것이다.

해양구조물의 방식법에는 사용조건과 주변 환경에 따라 다양한 방법이 있으나 그중에서 중방식 도료에 의한 피복방식법은 전술한 바와 같이 육해상의 구조물에 폭넓게 적용되고 있는 방식법이라 할 수 있다. 따라서 중방식 도료의 내구성을 위한 성능향상은 필수적이며 우수한 중방식 도료의 개발은 미래의 경제성 측면에서 중요한 사안이라 해도 과언이 아니다. 전보

교신저자 김윤해: 부산광역시 영도구 동삼2동, 051-410-4355, yunheak@hhu.ac.kr

본 연구는 2009년도 5월 창원에서 개최된 한국해양과학기술협의회 공동학술대회에서 발표된 논문입니다.

Table 1 Chemical composition of various anti-corrosive paints with different resin series (wt%)

Comp. kind	Acryl resin	Fluorine resin	Epoxy resin	Silica	Xylene	TiO ₂	Potroleum hydrocarbon	Butyl acetate	Additive
A100	25~30			20~30	10~20	15~25	2~6		5~10
A101	35~40			5~15	10~20	15~25	2~6		5~10
F100		30~40		5~10	15~25	20~30	2~8		1~5
F101		40~45		1~5	10~20	20~30	2~8		1~5
E100			55~65			25~30		5~10	5~10

(성호진 등, 2005; 문경만 등, 2007)에서는 몇 종류의 에폭시계 통의 중방식 도료 및 중방식도료에 몇 종류의 첨가제를 첨가한 경우에 대한 상대적 내식성평가를 전기화학적 측면에서 고찰해 보았다.

본 연구에서는 수지의 종류를 달리한 다섯 종류의 중방식 도료에 대해서 전기화학적 실험방법으로 내식성의 상대적 평가를 실시하였다. 본 연구 결과는 중방식 도료의 내식성을 간편한 전기화학적 방법으로 평가할 수 있다는 이점과 또한 수지의 종류와 첨가제가 중방식 도료의 내식성을 개선할 수 있다는 정보를 제공함으로써 미래의 우수한 중방식 도료 개발에 좋은 참고 자료가 되리라 기대 된다.

2. 시험편제작 및 실험방법

일반구조용 SS41강을 3cm × 20cm × 0.3cm 규격의 시험편을 제작한 후 표면에 잔류해 있는 유분, 그리스분 및 기타 오염물질을 용제 세척하여 제거하고 연마제 브라스트 세척법으로 Sa2 1/2(순백색 금속면) 까지 탈청하였다. 그리고 표면의 평균 조도(Ra)가 12.5~20μm 이내가 되도록 하였으며, 노즐 분사압 125기압의 에어리스 스프레이로 기온 21°C, 상대습도 65~70% 조건에서 도장 하였다. 이때의 도막두께(DFT)는 25μm로 하였다. 그리고 도장에 사용된 방청도료의 수지는 아크릴수지계(A100, A101)와 불소수지계(F100, F101) 및 에폭시수지계(E100)의 다섯 종류로 하였으며 방청도료의 종류에 대한 주요성분은 Table 1과 같다. 그리고 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 천연해수의 유동상태(3cm/s의 유동속도: PIV: particle image velocimetry로 측정)에 침지하여 침지 직후와 15일이 경과한 후의 양극 및 음극 분극곡선을 측정하였으며 타펠외삽법에 의해서 부식전류밀도를 구하였다. 그리고 15일 후의 양극분극곡선 측정후의 표면을 영상 현미경(Sometech사, Model: SV35)으로 표면상태를 관찰 하였다. 그리고 음극분극곡선을 별도로 측정하고 분극곡선상의 확산한계영역(O₂ + 2H₂O + 4e = 4OH⁻의 환원반응에 따른 농도분극영역)에 있는 일정 분극전위 즉 -0.7V(SCE)에서의 음극전류밀도(확산한계전류밀도)의 시간적변화를 측정하고 이들 값의 변화와 부식전류밀도의 상관관계를 비교 고찰 하였다. 실험에 사용된 분극곡선 측정장치는 Won, A. Tech사의 CMS-100 프로그램이며 주사속도는 1mV/s, 대극은 백금, 그리고 기준전극은 SCE

전극이다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 수지의 종류를 달리한 5종류의 방청도료의 시험편을 천연해수용액에 침지하여 침지 15일 후에 측정된 분극곡선의 변화를 보여주고 있다.

Fig. 1에서 알 수 있듯이 불소 수지계의 F101 시험편이 내식성이 가장 우수한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있으며 아크릴 수지계의 A100의 시험편의 부식속도가 가장 큰 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 에폭시 수지의 E100의 시험편도 비교적 내식성이 우수한 경향을 나타내고 있음을 정성적으로 알 수 있다.

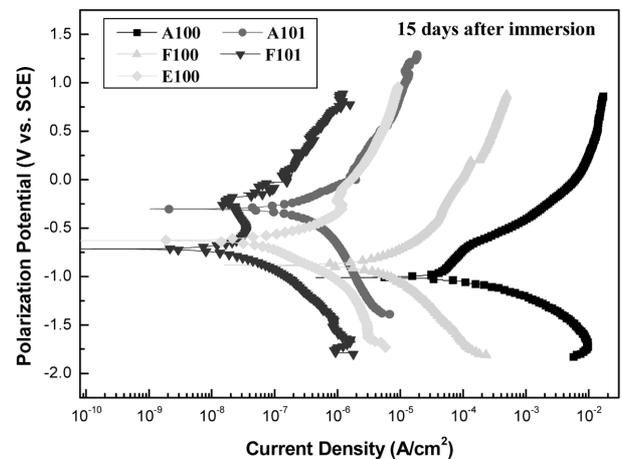


Fig. 1 Variation of cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 15 days after immersion

Table 2 The data of corrosion current density and corrosion potential obtained from Tafel fit method on polarization curves of Fig. 1

	<i>icor</i> (A/cm ²)	<i>Ecor</i> (V vs.SCE)
A100	4.5 × 10 ⁻⁷	-1.009
A101	10.4 × 10 ⁻⁹	-0.303
F100	1.59 × 10 ⁻⁸	-0.883
F101	1.81 × 10 ⁻¹¹	-0.716
E100	7.68 × 10 ⁻¹¹	-0.634

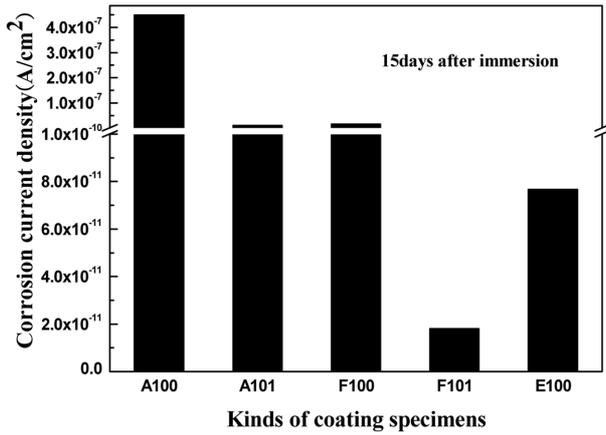


Fig. 2 Variation of corrosion current density for various coating specimens

	Original	After corroded
E100		
F100		
F101		
A100		
A101		

Fig. 3 Variation of morphology of corroded surface after drawing polarization curves with 15 days after immersion

Table 2는 Fig. 1의 분극곡선에서 타펠외삽법을 이용하여 구한 각종의 시험편에 대한 부식전류밀도값을 나타내고 있으며 Fig. 3은 Table 2에서 구한 부식전류밀도 값을 그래프로 알기 쉽게 나타내고 있다.

Table 2와 Fig. 2에서 불소수지계의 F101의 경우 부식전위는 A101및 E100보다 비한 값을 나타 내었으나 부식전류밀도는 오히려 가장 적은 값을 보여주고 있음을 알 수 있다. 불소수지계

의 경우 치밀한 산화막에 의해 물과 산소의 공급이 어려워 음극분극 즉 농도분극이 증대하여 음극지배형의 비한 부식전위가 형성되어 내식성이 좋은 것으로 사료된다.

그리고 아크릴 수지계의 A100의 경우에는 부식전위도 가장 비한 값을 나타내며 동시에 부식전류밀도 값도 가장 큰 값을 보여주고 있다. 이것은 염소이온에 의한 피막의 파괴에 의해서 양극분극의 감소와 함께 부식전위는 비한 값을 나타내며 동시에 내식성은 좋지 않은 것으로 사료된다. 따라서 부식전위와 부식전류밀도 사이에는 일정한 상관관계가 없는 것으로 사료된다. Fig. 3은 각 시험편에 대해서 분극곡선 측정 후 표면상태를 현상현미경으로 관찰한 결과이다. 분극곡선 측정 후의 표면상태는 수지의 종류에 관계없이 미세한 붉은 반점이 나타나고 있으나 큰 차이는 없는 것으로 사료된다. 다만 A100 시험편의 경우에는 분극곡선측정 후의 상태가 다른 시험편에 비해서 현저하게 붉은 녹과 열화된 도막이 혼재 되어 있는 것을 알 수 있다. 도막의 내식성이 좋지 않은 경우 분극곡선 측정시에 음극분극의 경우 전기침투압에 의한 물과 산소 및 염소이온이 도막내로 침투하여 도막과 금속표면의 밀착력이 저하되고 양극분극시에 금속표면의 산화물이 도막을 박리 및 열화시켜 붉은 녹과 열화된 도막이 혼재 되어 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 불소수지계의 F101 시험편의 음극분극곡선을 나타내고 있다. 침지직후와 침지 15일 후의 분극곡선에서 모두 용존산소 환원반응(O₂ + 2H₂O + 4e = 4OH⁻)의 농도분극이 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 -0.7V(SCE)의 분극전위는 농도분극 영역에 있으므로 이 분극전위에서 일정전위를 유지할 경우의 음극전류밀도는 확산한계 전류 밀도값이 된다. 그리고 침지15일 후의 경우가 침지 직후보다 훨씬 큰 확산한계전류밀도 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그 원인은 다음의 공식에서 고찰 할 수 있다고 사료된다. 즉 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도(ii)은 다음의 (1) 식으로 나타낼 수 있다(문경만, 1999).

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \tag{1}$$

(F: Faraday상수, D: 확산계수, C: 용존산소농도, δ 확산층)

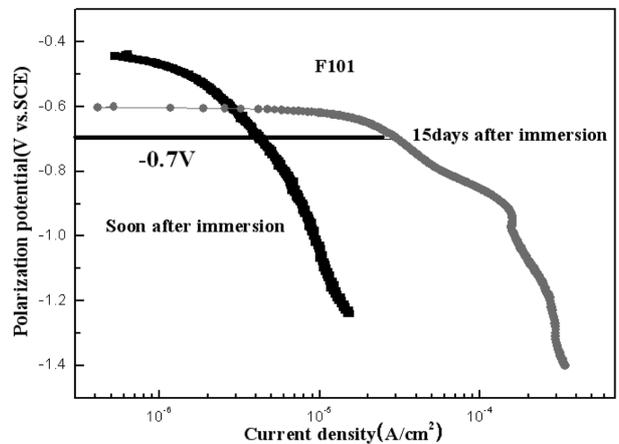


Fig. 4 Variation of cathodic polarization curves with immersion days

상기 (1) 식의 공식에서 침지 초기에는 치밀한 방청도막의 형성에 의해서 물과 산소의 도막내부로의 확산이 어렵기 때문에 산소농도의 확산계수(D)가 적어지며, 동시에 도막내의 산소농도차에 의한 확산층(δ)이 커지게 되어 분극곡선상의 i_L 가 적은 것으로 사료된다. 그리고 침지시간이 경과함에 따라 염소이온 등에 의한 피막의 파괴에 의해서 물과 산소의 도막내부로의 확산이 쉬워지게 되어 산소의 확산계수(D)가 커지게 되며 동시에 도막내의 산소농도차에 의한 확산층(δ)은 적어짐에 따라 분극곡선상의 i_L 가 큰 값을 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Fig. 4의 분극곡선에서 분극전위 $-0.7V(SCE)$ 의 일정한 전위를 유지하기 위한 음극전류밀도 즉 확산한계 전류밀도를 침지 직후와 침지 15일 후의 값을 나타내고 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 침지 직후에 비해서 침지 15일 후의 전류밀도가 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 이러한 현상은 다른 수지계의 시험편에서도 같은 현상을 나타내었다. 침지일수가 증가함에 따라 상기의 식 (1)에서 알 수 있듯이 산소확산계수가 증가하고 확산층이 감소하여 침지 15일 후의 전류밀도가 침지

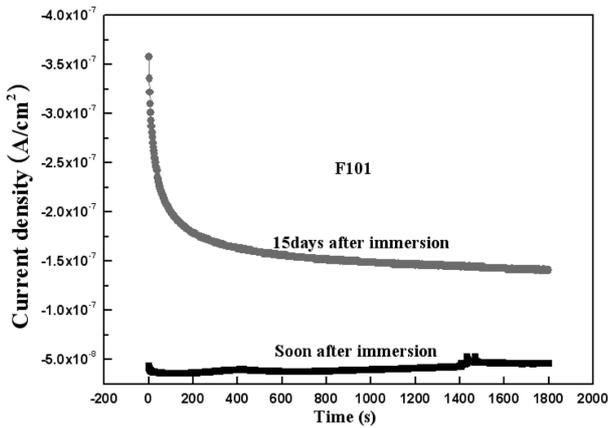


Fig. 5 Variation of applied cathodic current density (i_{L0} , i_{L15}) with immersion time at constant polarization potential ($-0.7V$)

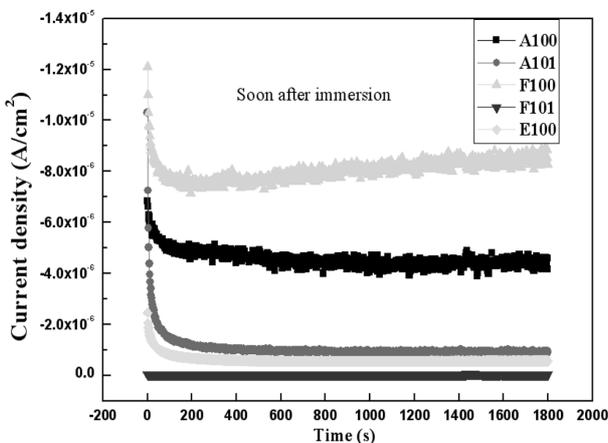


Fig. 6 Variation of applied cathodic current density for various resin series specimens with soon after immersion

직후에 비해서 큰 값을 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 수지의 종류가 다른 5종류의 시험편에 대해서 분극전위 $-0.7V(SCE)$ 를 유지하기 위한 음극전류밀도의 변화를 침지 직후의 경우에 대해서 나타내고 있다. 불소수지계 F100 시험편의 경우 음극전류밀도값이 가장 크며 불소 수지계 F101이 가장 적은 전류 밀도값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

그리고 에폭시 수지계 E100 시험편이 F101 시험편 다음으로 적은 전류 밀도값을 보였다. Fig. 2에서 아크릴 수지계 A100 시험편의 경우 부식전류밀도가 가장 큰 값을 보였으나 Fig.6에서는 두 번째로 음극전류밀도가 큰 값을 나타내었다. 그리고 F101 시험편은 Fig. 2에서 부식전류 밀도값이 가장 적었으며 Fig. 6에서 음극전류밀도값도 역시 가장 적은 값을 나타내었다.

Fig. 7은 침지 15일 후에 5종류의 시험편에 대해서 분극전위 $-0.7V$ 를 유지하기 위한 음극전류 밀도의 변화를 나타내고 있다. Fig. 7의 결과에서도 Fig. 6과 마찬가지로 Fig. 2의 부식 전류 밀도값이 가장 큰 A100의 경우 음극전류밀도값 역시 큰 값을 나타내었으며 F101은 그 반대결과를 나타내었다. 따라서 Fig. 2와 Fig. 6 및 Fig. 7의 결과에서 부식전류밀도가 적을수록 음극분극 곡선상의 확산한계 전류밀도 역시 적은 값을 나타내는 경향을 알 수 있었다.

Table 3은 Fig. 2의 부식전류밀도와 Fig. 6 및 Fig. 7의 음극전류밀도 즉 확산한계전류밀도값의 관계를 정리한 결과이다.

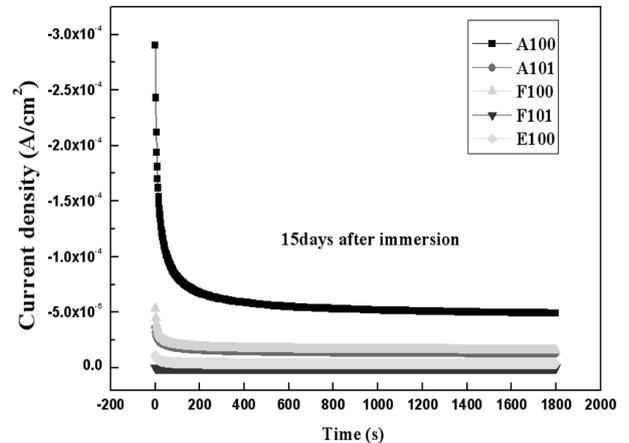


Fig. 7 Variation of applied cathodic current density for various resin series specimens with 15 days after immersion

Table 3 Relationship between corrosion current density and diffusion limiting current density L_0 (soon after immersion and L_{15} (15 days after immersion)

$-0.7 V$	$i_{cor} (A/cm^2)$	L_0	L_{15}
A100	4.5×10^{-7}	4.2×10^{-6}	4.9×10^{-5}
A101	10.4×10^{-9}	9.3×10^{-7}	1.3×10^{-5}
F100	1.59×10^{-8}	8.6×10^{-6}	1.6×10^{-5}
F101	1.81×10^{-11}	4.6×10^{-8}	1.4×10^{-7}
E100	7.68×10^{-11}	5.7×10^{-7}	3.9×10^{-6}

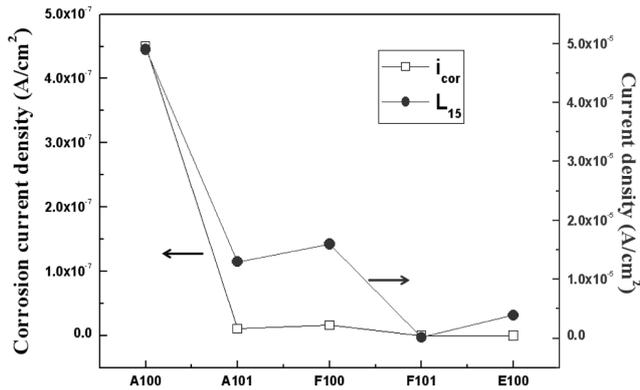


Fig. 8 Relationship between corrosion current density and diffusion limiting current density

모든 시험편에서 침지직후에 대해서 침지 15일 후의 확산한계 전류밀도값이 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 방청도막이 해수용액에서 침지시간의 경과에 따라 염소이온의 도막내의 침투에 의해서 물과 산소의 공급이 용이하게 됨에 따라 산소확산계수(D)가 커지게 됨과 동시에 확산층(δ)이 적어지게 되는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 Table 3에서 각종 수지계의 시험편에 대해서 부식전류 밀도와 확산 한계 전류밀도값의 관계를 나타내고 있다. 침지 침지 15일 후의 경우 부식전류밀도가 적을수록 확산한계전류밀도 역시 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이것은 내식성이 좋을수록 즉, 도막이 치밀할수록 물과 산소의 금속면까지의 투과 속도의 감소에 따른 양극과 음극의 분극이 증대하고 동시에 치밀한 도막에 의한 회로저항이 증대 하여 양분극에 의한 금속의 용해 속도가 용이하지 않다는 것을 미루어 짐작할 수 있다고 사료된다(Steinsmo et al., 1989a; 1989b). 그리고 지금까지의 실험결과에서 전기화학적 간편한 방법, 즉 음극분극곡선상의 확산한계전류밀도를 측정함으로써 방청도료의 상대적 내식성에 대한 정성적인 평가가 가능하다는 사실을 알 수 있었다. 그리고 본 실험의 결과 불소수지계의 F101이 가장 내식성이 우수하였으며 다음으로 에폭시 수지계 E101시험편의 내식성이 양호하다는 사실도 함께 알 수 있었다.

4. 결 론

수지의 종류가 다른 5종류의 방청도료에 대해서 전기화학적 방법으로 내식성평가를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 불소수지계의 방청도료가 내식성이 우수하였으며 다음으로 에폭시 수지계임을 알 수 있었다.
- (2) 수지의 종류에 관계없이 유동중인 해수용액에서는 침지시간의 경과에 따라 도막내로 염소이온침투에 의해서 물과 산소의 공급이 증대하고 있음을 알 수 있었다.
- (3) 내식성이 우수한 방청도료일수록 도막내부로의 산소확산이 어려워 산소확산계수(D)값이 적어지는 경향을 알 수 있었다.
- (4) 방청도료의 내식성이 우수 할수록 즉 부식전류밀도값이 적

을수록 산소확산한계전류밀도값 역시 적은 경향을 나타내었다.

(5) 결과적으로 전기화학적 방법에 의한 확산한계전류밀도의 측정으로 방청도료의 상대적 내식성 평가를 할 수 있었다.

참 고 문 헌

- Cicognami, P. (1990). "Application of the Boundary-element Method to Offshore Cathodic Protection Modeling", J. Electrochem. Soc., Vol 137, No 6, pp 1689-1695.
- Compton, K.G. (1961). "Factor Involved in Corrosion of Lead Cable Sheath", Corrosion, Vol 17, pp 115-118.
- Gartland, P.O., Bardel, E., Andresen, R.E. and Johnson, R. (1984). "Effect of Flow on the Cathodic Protection of a Steel Cylinder in Sea Water", Corrosion, Vol 40, No 3, pp 127-133.
- Hiramatsi, M., Hino, M. and Omi, T. (1996). "Current Trend in Development of Corrosion Protective Plating", Zairo-to-Kankyō, Vol 45, No 1, pp 33-41.
- Jones, D.A. and Nair, N.R. (1985). "Electrochemical Corrosion Studies on Zinc-coated Steel", Corrosion, Vol 41, No 6, pp 357-362.
- Newman, J. (1991). "Cathodic Protection with Parrel Cylinders", J. Electrochem. Soc., Vol 130, No 12, pp 3554-3559.
- Steinsmo, U. and Bardal, E. (1989a). "Factors Limiting the Cathodic Current on Painted Steel", J. Electrochem. Soc., Vol 136, No 12, pp 3588-3594.
- Steinsmo, U., Ska, J.I. and Bardal, E. (1989b). "The Effect of the Dry Film Thickness, Temperature, and Electrolyte on the Cathodic Current of Painted Steel", J. Electrochem. Soc., Vol 136, No 12, pp 3383-3587.
- Talati, J.D., Patel, G.A. and Gandhi, D.K. (1984). "Maximum Utilization Current Density", Corrosion, Vol 40, No 2, pp 88-91.
- The Overseas Coastal Area Development Institute of Japan (1998). "Corrosion Protection and Repair Manual for Port and Harbor Steel Structures", pp 27-96.
- 문경만, 조황래, 이명훈, 김현명, 이인원, 전호환 (2007). "중방식도료의 내식성에 미치는 첨가제의 영향", 한국해양공학 회지, 제21권, 제3호, pp 65-70.
- 문경만 (1999). 알기쉬운 문답식 실용전기화학, 효성출판사, pp 106-148.
- 부식손실조사보고서 (1977). 일본방식기술협회.
- 성호진, 김진경, 이명훈, 김기준, 문경만 (2005). "중방식도료의 내식성에 관한 전기화학적 평가", 한국마린엔지니어링학 회지, 제29권, 제5호, pp 519-525.

2009년 5월 6일 원고 접수

2009년 7월 31일 심사 완료

2009년 8월 19일 게재 확정