



<애설논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 5, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.5.244>

자기치유 부식방지 코팅의 최근 동향

박병규*

한국과학기술정보연구원

Self-healing Coatings for Corrosion Protection: A Review of Recent Advances

Byoung Kyeu Park*

ReSEAT Program, Korea Institute of Science and Technology Information(KISTI), Seoul, 130-741, Korea

(Received September 25, 2014 ; revised October 16, 2014 ; accepted October 17, 2014)

Abstract

In recent years, self-healing coatings have been the subject of increasing interest. The ability of such coatings to self-repair local damage caused by external factors is a major factor contributing to their attractiveness. Metals are extensively used in modern society in a range of applications from infrastructure to aircraft to consumer products. The protection of metals, primarily from corrosion has been an active area of materials science for many years. The aim of this review is the demonstration for recent progress achieved in the development of carrier-based self-healing coatings for the protection of metals. This review mainly covers the reports published after 2010. Two main types of carriers for corrosion inhibitors or healing agents-polymer capsules and porous composite inorganic nanoparticles-are described.

Keywords: Self-healing coating, Anticorrosion, Polymer microcapsule, Porous inorganic nanoparticle

1. 서 론

자기치유는 재료과학에서 상대적으로 새롭고 급속히 성장하고 있는 개념으로 90년대에 Dry 및 Sottos¹⁾ 등에 처음 도입되었다. 자기치유의 개념은 재료의 내구성 및 신뢰성을 향상시키기 위해 강인성, 내 부식성, 혹은 전도도와 같은 물질 특성의 유사한 회복을 가시화 하는 것으로 충격, 마모, 혹은 피로에 의한 손상이 가능한 한 외부의 자극 없이 그 기능을 회복할 수 있는 치유 메커니즘을 유발하는 것이다.

오늘날, 자기치유 재료 접근법의 급속한 개발의 결과로 다양한 재료, 혹은 더욱 구체적인 시스템인 자기치유 고분자 코팅, 자기치유 부식방지 코팅, 그리고 치유제의 캐리어에 의한 캡슐화에 근거한 자

기치유 시스템 등에 대한 많은 책 및 총설들이 출현하고 있다²⁾. 여기서는 캐리어 사용 자기치유 부식방지 코팅에 초점을 맞추어 그 기술 개발의 최근 동향 및 전망에 대해 기술하기로 한다.

2. 자기치유 부식방지 코팅 시스템 개요

2.1 금속의 부식방지 코팅

현재 많은 국가에서의 금속의 부식에 의한 직접 손실 비용이 전 국가 생산의 약 2-5%를 차지하고 있고, 부식방지를 위해 보호 코팅 방법에 주로 의존하고 있는 것을 감안할 때, 효과적이고 경제적인 부식방지 코팅 기술의 확립은 산업적인 측면에서 매우 중요하다. ISO 8044-1986에서는 부식을 “금속 특성의 변화 및 그에 따른 금속의 기능성, 환경 혹은 그들이 한 부분을 형성하고 있는 기술적 시스템

*Corresponding author. E-mail : pbkyeu50@reseat.re.kr

을 손상시키는 금속과 주변 환경과의 물리화학적 상호작용”으로 정의하고 있는 바, 코팅에 의한 외부환경과의 차단이 금속의 표면을 보호하는 일차적인 수단이 될 수 있다.

여기에 더하여 보호벽이 파손되었을 때, 부식과정을 막아줄 수 있는 능력을 가져야 하므로 금속기재를 보호할 수 있는 부식방지제의 사용이 요구된다. 코팅의 층수나 두께는 용도에 따라 달라질 수 있으며, 부식방지 특성을 고도화하기 위해 오염방지, 발수, 그리고 마모방지 특성을 부가할 수도 있다. 현재 크로메이트 처리가 가장 효과적인 부식방지 방법이지만, 최근에 REACH 규제가 환경적인 문제로 6가 크롬 화합물의 사용을 규제하기 시작하면서 더 진보된 무해한 부식방지 코팅에 대한 요구가 촉발되어 다양한 환경친화적인 부식방지 방법이 제안되고 있다.

2.2 자기치유 부식방지 코팅

부식방지 코팅에 있어서의 자기치유는 두 가지 다른 관점에서 이해될 수 있다. 그 하나의 관점은 코팅자체의 기계적 특성을 포함한 기능성 회복(특히 차단특성)이고, 또 다른 하나의 관점은 환경요인의 공격에 대응한 부식방지 보호코팅으로 이 경우에는 결합부위의 부식 활동을 억제할 수 있는 어떠한 메커니즘도 자기치유라고 할 수 있다. 코팅 자체의 기능성 회복을 위한 자기치유 코팅으로는 다양한 방법들이 알려져 있는데, 매트릭스 자체가 자기치유 특성을 가지는 본원적 자기치유 코팅과 치유제를 함유한 캐리어(마이크로캡슐)의 첨가에 의한 비 본원적 자기치유 코팅으로 크게 대별할 수 있으며²⁾, 자기치유 부식방지 코팅에는 비 본원적 자기치유 코팅이 주로 사용되고 있다³⁾. 여기에 더하여 금속의 자기치유 부식방지를 위해서는 손상에 의해 일차 수분 및 공기에 노출된 금속 표면의 부식을 방지하기 위해 부식방지제를 추가로 필요로 한다.

따라서, 자기치유 부식방지 코팅은 통상 전통적인 코팅 매트릭스로 대표되는 수동부와 활성제(부식방지제 혹은 치유제) 함유 캐리어로 대표되는 능동부의 조합으로 이루어지며, 코팅이 손상을 입으면 캐리어가 파괴되어 활성제가 흘러나와 코팅을 치유하거나 금속과 반응하여 금속표면에 부동태 층을 형성하여 부식을 방지한다. 활성제를 저장하는 용기 역할을 하는 캐리어는 코팅 매트릭스와의 상용성이 있어야 하고 활성제를 장기간 보관할 수 있게 안정하면서 필요시에는 외부의 자극에 의해 활성제를 방출할 수 있어야 한다. 대표적인 캐리어로

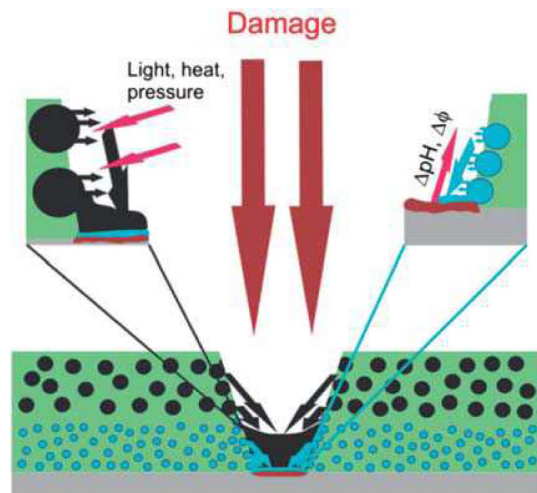


Fig. 1. Schematic illustration of carrier-based self-healing coatings³⁾.

는 고분자 마이크로(혹은 나노)캡슐 및 다공성 무기 나노입자가 있으며, 외부자극으로는 pH 변화, 기계적 충격, 이온교환 공정, 수분, 전기화학적 전위 변화, 광 조사, 그리고 가열 등이 사용된다³⁾.

그림 1은 금속의 부식방지 코팅에 손상이 발생했을 때 외부의 자극에 의해 탑 코팅(보호코팅) 층의 치유제 함유 캐리어 및 전처리 층의 부식방지제 함유 캐리어가 파괴되어 보호코팅 층의 손상(특히 차단 특성)을 회복하고 금속 기재 표면에 부동태 층을 형성하여 부식을 방지하는 것을 보여주는 개념도이다.

3. 캐리어 사용 자기치유 부식방지 코팅 시스템의 개발 동향

3.1 치유제/고분자 마이크로캡슐에 의한 코팅매트릭스의 자기치유

마이크로캡슐은 크게 유화, 층-층(LBL, Layer-by-Layer) 조립, Coacervation, 그리고 내부 상 분리의 4가지 방법에 의해 제조하는데, 치유제의 캡슐화에는 유화법을 주로 사용한다. 대표적인 셀 물질로는 poly (urea formaldehyde)(PUF), polyurethane (PU), 그리고 epoxy amine 등이 있다⁴⁾. 2001년 S. R. White 그룹⁵⁾이 마이크로캡슐을 자기치유 고분자 코팅에 처음 적용한 이래, 자극에 민감하면서 코팅에 적합한 크기(50-200um)를 갖는 캡슐의 제조, 그리고 촉매 대신 대기 중의 수분 혹은 산소를 사용하는 시스템 개발을 위한 연구들이 주로 이루어지고 있다³⁾.

마이크로캡슐을 사용한 코팅매트릭스의 자기치유의 예를 표 1에 정리 했다. 별도의 부식방지제를

Table 1. Examples of self-healing strategies implemented for the development of corrosion protective coatings without using corrosion inhibitors

| Substrate | Coating | Carrier | Healing agent | Trigger | Ref. |
|------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------|------|
| Steel | Epoxy | Urea formaldehyde (UF) microcapsule | Polysiloxanes | - | 6 |
| Steel | Epoxy | UF microcapsule | Epoxy resin | - | 7 |
| Steel | Epoxy | UF microcapsule | Linseed oil | O ₂ | 8 |
| Steel | Polyurethane (PU) | PU microcapsule | Hexamethylene diisocyanate (HDI) | H ₂ O | 9 |
| Q235 steel | Alkyd varnish | UF microcapsule | Isophorone diisocyanate(IPDI) | H ₂ O | 10 |
| n.a | PU | PU microcapsule | Alkoxy silane | H ₂ O | 11 |
| Steel | Epoxy | Ethylene maleic anhydride copolymer | Perfluorooctyl triethoxysilane | H ₂ O | 12 |
| AA2024-T3 | Epoxy | UF microcapsule | Silyl ester | H ₂ O | 13 |
| Steel | Poydimethyl siloxane (PDMS) | Nanofiber | DMS | - | 15 |
| Steel | PU paint | PU microcapsule | PU paint | - | 16 |

사용하지 않고 단순한 보호코팅만으로도 부식방지 특성이 발현될 수 있다(그림 2)⁶⁾. Hexamethylene diisocyanate (HDI) 및 isophorone diisocyanate (IPDI) 는 수분에 의해, 그리고 linseed oil은 산소에 의해 경화하므로 별도의 촉매 없이 코팅 매트릭스의 손상을 치유하며, HDI 및 IPDI는 부식을 유발하는 수분을 제거하는 역할도 한다⁸⁻¹⁰⁾.

치유제인 silyl ester, alkoxy silane, 그리고 perfluorooctyl triethoxysilane은 촉매 없이 수분과 반응하여 금속 표면에 소수성막을 형성하여 부식의 진행을 막는다¹¹⁻¹³⁾. 즉, 발수기능과 차단기능을 동시에 갖는 보호막을 금속표면에 형성한다(그림 3)¹³⁾. 이 밖에도 매트릭스와의 상용성을 높여 코팅의 기계적 특성을 향상시키기 위해 실란으로 개질한 에틸셀룰로오스 마이크로캡슐을 사용하거나¹⁴⁾, 마이크로캡슐 대신에 전기방사 polyacrylonitrile (PAN) 나노섬유를 캐리어로 사용한 예도 최근에 나와 있다¹⁵⁾. 또한, 폴리우레탄(PU) 페인트를 PU 마이크로캡슐에 직접 로딩하여 PU 페인트에 굽힘방지 특성을 부여한 사례도 있다¹⁶⁾.

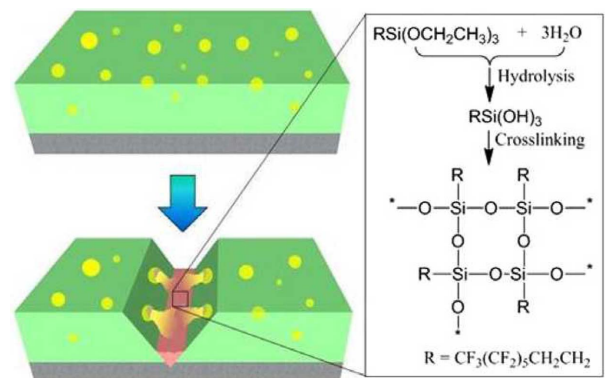


Fig. 3. Schematic illustration of self-healing anticorrosion mechanism by perfluorooctyltriethoxysilane as a healing agent¹²⁾.

3.2 부식방지제/무기 나노입자 캐리어에 의한 부식 부위의 치유

환경 성분과 심각한 반응 없이 부식을 방지하는 일군의 화학약품을 부식방지제라고 한다. 이들에 의한 부식방지는 차단 필름 층 형성, 보호 침전물 형성, 혹은 보호되어야 할 금속의 부동태화 등의 다

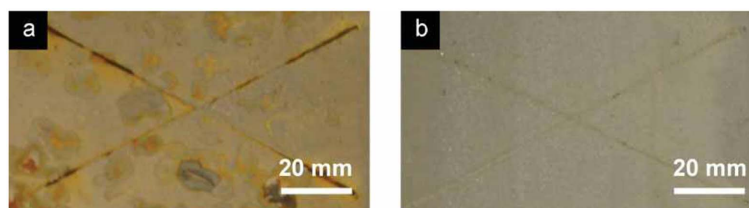


Fig. 2. Corrosion evaluation of self-healing coatings(optical images after 24 h room temperature curing and 120h immersion in 5% salt water)⁶⁾: a) control sample, consisting of epoxy vinyl ester matrix and adhesion promoter, and b) self-healing coating, consisting of matrix, adhesion promoter, microencapsulated catalyst, and phase-separated PDMS healing agent.

Table 2. Selected corrosion inhibitors used as carrier filling and their action mechanism⁴⁾.

| Inhibitor | Substrate | Action mechanism |
|-------------------------------|------------------|--|
| Ce ³⁺ | AA2024 | Formation of Ce (OH) ₃ |
| Triethanolamine (TEA) | Steel | Formation of passive layer |
| 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) | Galvanized steel | Formation of barrier layer, Cl ⁻ trapping |
| 8-Hydroxyquinoline (8-HQ) | AA2024 | Formation of complex with Al and of barrier layer |
| Benzotriazole (BTA) | AA2024 | Formation of complex with Cu and of barrier layer |

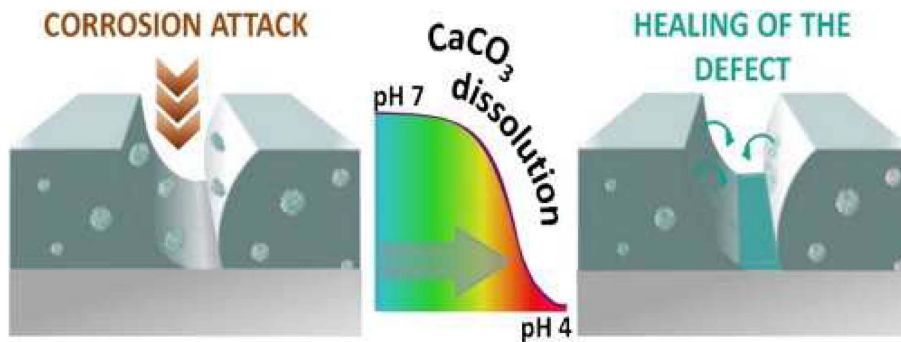


Fig. 4. Schematic illustration of self-healing anticorrosion mechanism by CaCO₃ microbeads impregnated with corrosion inhibitors: Release of inhibitors from CaCO₃ as a function of pH¹⁸⁾.

양한 메커니즘에 의해 시험된다. 표 2에 자기치유 부식방지 코팅에 사용된 대표적인 부식방지제 및 그 작용 메커니즘을 정리했다. 부식방지에서의 자기치유 개념은 코팅 시스템의 여러 레벨들(전처리 층, 프라이머, 그리고 상도)에서 연구되어 왔다. 매우 얇은 전 처리 층에서는 부식방지제인 Ce(III)를 실란 코팅에 직접 첨가해도 자기치유 특성을 발현 하지만¹⁷⁾, Ce(III)가 프라이머 및 상도 층에 사용하는 고분자나 졸-겔과는 상용성이 나빠서 코팅의 차단 특성을 저해하므로 통상 캐리어를 사용한다.

부식방지제 캐리어로는 이온교환 클레이, 메조기공 나노입자(SiO₂, TiO₂, CeO₂ 등), 천연 halloysite 나노튜브, 그리고 hydroxyapatite가 주로 사용하며, 자극으로는 산화환원 반응의 결과로 나타나는 pH 변화를 주로 이용한다. 따라서 캐리어는 치유해야 할 부식부위 주변의 pH변화를 감지하고 특정 pH에서 용해하여 부식방지제를 방출할 수 있도록 설계한다(그림 4)¹⁸⁾. 방출제어를 더욱 효과적으로 하기 위

해 캐리어 표면을 pH 감응성 고분자 전해질 혹은 polyacrylate와 같은 고분자로 코팅하기도 한다¹⁹⁾.

(1) 이온교환 클레이

자기치유 코팅에 도입된 최초의 무기 나노용기는 차단특성 및 양이온교환성이 우수한 이온교환 클레이이다. 표 3에 캐리어로 이온교환 클레이를 사용한 자기치유 부식방지 코팅의 최근의 예들을 정리했다. 부식방지제인 indole-3-butyric acid로 개질한 montmorillonite(MMT) 클레이를 함유한 에폭시 코팅한 탄소강에서 부식에 의해 pH가 5보다 높아지면 부식방지제와 클레이 간의 상호작용이 약해져서 부식방지제가 방출되어 부식부위를 치유한다²⁰⁾. 같은 원리로 벤조에이트 음이온으로 치환한 음이온 교환 클레이인 layered double hydroxides(LDH)를 함유한 에폭시 수지도 Cl⁻에 의해 부식방지 성분인 벤조에이트를 서서히 방출하여 아연도금 강판에 자기치유 부식방지 특성을 발현한다(그림 5)²²⁾.

Table 3. Examples of self-healing anticorrosion coatings using ion-exchange clays as corrosion inhibitor carriers

| Substrate | Coating | Carrier | Inhibitor | Trigger | Ref. |
|------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------------|------|
| Steel | Epoxy | Mont-morillonite (MMT) clay | Indole-3-butyric acid | pH | 20 |
| Galvanized steel | Sol-gel | MMT clay | Ce ³⁺ | Na ⁺ , Zn ²⁺ | 21 |
| Zn plated steel | Epoxy | Layered double hydroxide (LDH) | -Benzoate | Cl ⁻ | 22 |
| AA2024 | Commercial paint | LDH | -Vanate & -Phosphate | Cl ⁻ | 23 |
| n.a | Epoxy | LDH | -Nitrate | Cl ⁻ | 24 |
| AA2024 | Water-based epoxy | LDH | MBT | Cl ⁻ | 25 |

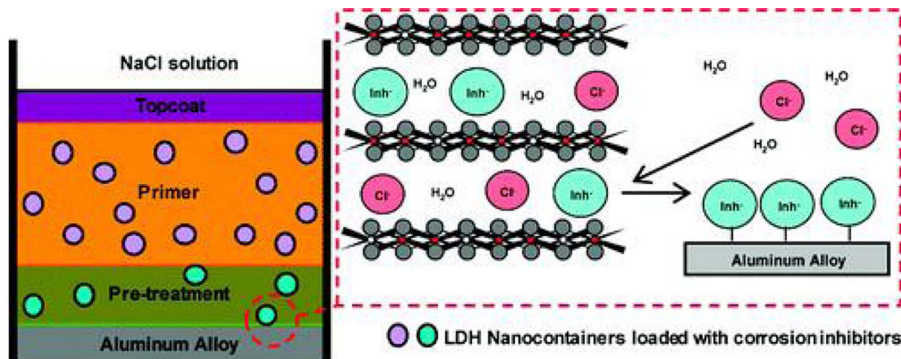


Fig. 5. Schematic illustration of self-healing anticorrosion mechanism by layered double hydroxides (LDH) impregnated with corrosion inhibitors²³⁾.

바나데이트 음이온(-VOx)이나 포스페이트 음이온(-HxPO₄)으로 치환된 LDH도 동일한 효과를 나타내지만, 이들의 조합인 -HxPO₄/LDH + -VOx/LDH가 더욱 우수한 부식방지 효과를 나타낸다²³⁾. 유효한 부식방지제로 로딩된 LDH는 실용화가 유망한 새로운 자기치유 부식방지 시스템의 설계를 위한 강력한 수단일 수 있을 것으로 기대되고 있다.

(2) 메조기공 나노입자

자기치유 코팅에 메조기공 나노입자를 활용한 다수의 연구들이 최근 4년간 행해져서 그 결과 괄목할 만한 진보가 이루어졌다. 한 예로, 부식방지제인 benzotriazole (BTA)를 함유하는 단 분산 메조기공 SiO₂ 나노입자를 분산시킨 하이브리드 졸-겔 코팅 알루미늄 합금은 자기치유 부식방지 특성을 발현한다.²⁶⁾ 캐리어로 메조기공 나노용기를 사용한 자기부식방지 코팅의 최근의 예들을 표 4에 정리했다. 졸-겔이나 실란 이외에도 코팅 매트릭스로 폴리에스터나 에폭시와 같은 수지를 사용할 수도 있으며²⁷⁻²⁹⁾, 메조기공 나노입자 캐리어로는 SiO₂ 이외에도 TiO₂, CeO₂, 그리고 ZrO₂ 등이 있다²⁹⁻³¹⁾. 특히, SiO₂를 희생 골격으로 하여 점진적인 메조기공을 갖는 셀과 중공 코어로 된 메조기공 ZrO₂ 나노용기를 합성하면 부식방지제의 로딩량이 늘어남은 물론 방출제어도 용이해진다⁴⁾.

(3) 기타 나노용기

부식방지제 캐리어로는 이온교환 클레이 및 메조기공 금속산화물 나노입자 이외에도 다양한 종류의 무기화합물의 나노용기가 사용되는데, 그 예들을 표 5에 정리했다. 폴리스티렌 나노입자를 희생 골격으로 하여 제조한 cerium molybdate 중공 나노용기에 2-mercaptobenzothiazole (MBT)를 로딩한 것을 함유한 에폭시 코팅은 Mg alloy ZK10에 대해 자기치유 부식방지특성을 발현한다³²⁾. 특히, cerium molybdate는 그 자체가 부식방지제로 기능하므로, 더욱 우수한 부식방지 특성(0.5 M NaCl 용액 중, 4개월)을 발현한다. Halloysite 튜브/8-hydroquinone (8-HQ) 함유 에폭시/AA2024 자기치유 부식방지 시스템은 pH에 의해 작동한다²⁵⁾. 한편, BTA를 halloysite 튜브(직경 50 nm, 길이 1000 nm)에 로딩하여 양끝을 Cu(II)용액에 함침하여 밀봉한 후에 에폭시 코팅에 첨가하면 코팅의 인장강도 및 부식방지 특성이 향상되며 암모니아로 부식방지제의 방출을 야기할 수가 있다. 또한, hydroxyapatite/Ce³⁺도 pH에 의해 작동하여 sol-gel 코팅/AA2024-T3 시스템에 부식방지 특성을 부여한다³⁴⁾.

(4) 2개의 서로 다른 나노용기의 병용

최근에 서로 다른 캐리어를 동시에 사용한 연구들이 다수 이루어지고 있다. 한 예로, MBT/LDH와 MBT/cerium molybdate를 함께 첨가한 epoxy코팅/

Table 4. Examples of self-healing anticorrosion coatings using mesoporous inorganic nanoparticles as corrosion inhibitor carriers

| Substrate | Coating | Carrier | Inhibitor | Trigger | Ref. |
|------------------|---------------------|--|------------------|---------------------|------|
| AA2024 | Sol-gel | Mesoporous SiO ₂ nanoparticle | BTA | pH | 26 |
| Steel | Polyester primer | Mesoporous SiO ₂ nanoparticle | BTA | pH | 27 |
| AA2024 | Water-based coating | Mesoporous SiO ₂ nanoparticle | MBT | pH, Cl ⁻ | 28 |
| AA2024-T3 | Epoxy | Mesoporous TiO ₂ nanoparticle | 8-HQ | pH | 29 |
| Galvanized steel | Silane | Mesoporous CeO ₂ nanoparticle | Ce ³⁺ | pH | 30 |
| n.d | n.d | Mesoporous O ₂ nanoparticle | MBT | pH | 31 |

Table 5. Examples of self-healing anticorrosion coatings using other inorganic nanoparticles as corrosion inhibitor carriers

| Substrate | Coating | Carrier | Inhibitor | Trigger | Ref. |
|------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|------|
| Mg alloy ZK10 | Epoxy | Hollow cerium molybdate nanoparticle | MBT | pH | 32 |
| AA2024 | Epoxy | Halloysite tube | 8-HQ | pH | 25 |
| n.d | Epoxy | Halloysite tube | BTA | NH ₃ | 33 |
| AA2024-T3 | Epoxy | CaCO ₃ microbead | Ce ³⁺ | pH | 12 |
| AA2024 | Sol-gel | Hydroxyapatite microcapsule | Ce ³⁺ , 8-HQ | pH | 34 |
| Galvanized steel | Water-based Epoxy | Cerium molybdate & LDH | MBT | pH, Cl ⁻ | 35 |

아연도금 강판 시스템에서, 부식초기에는 그 빠른 이온교환 특성에 의해 MBT/LDH 시스템이 효과적으로 작용하고 이어 부식의 진행에 따른 pH의 변화에 의해 MBT/cerium molybdate 시스템이 작동하여 상승효과를 발현한다³⁵⁾. 부식개시는 LDH의 빠른 Cl⁻이온교환에 의해 지연시키고, 장기적인 부식 활동은 cerium molybdate의 늦은 부식방지 특성을 이용하는 이러한 캐리어의 결합에 의한 상승효과 발현은 매우 흥미 있는 접근법으로 다양한 캐리어 및 다양한 부식방지제 혼용에 따른 상승효과 발현에 응용될 수 있다. 더 확대 발전된 접근법으로 최근에 8-HQ/cerium molybdate, 고 흡수성 고분자 입자 물 트랩, 그리고 아민개질 실리카 Cl⁻ 트랩을 동시에 사용한 에폭시코팅/AA2024-T3 시스템이 있다³⁶⁾.

3.3 부식방지제/유기캐리어에 의한 부식부위의 치유

부식방지제의 캐리어로 무기 나노용기 대신에 고분자 마이크로캡슐을 사용하거나 혹은 부식방지제를 고분자와의 착체 형태로 만들어 부식방지 시스템에 적용할 수도 있다. 그 예를 표 6에 정리했다. 우수한 제막 특성을 가지면서 다양한 화학적 기능기화가 가능한 키토산이 환경 친화 보호코팅제로 주목을 받고 있는데, 키토산의 아미노기가 Ce³⁺와 착체를 형성하는 특성을 이용하여 캐리어 겸 보호코팅제로 AA2024의 부식방지 코팅에 사용한 예가 있다³⁶⁾.

고분자 전해질 layer-by-layer (LBL)은 최근에 개발된 마이크로캡슐의 한 형태로 그 크기 및 셀 두

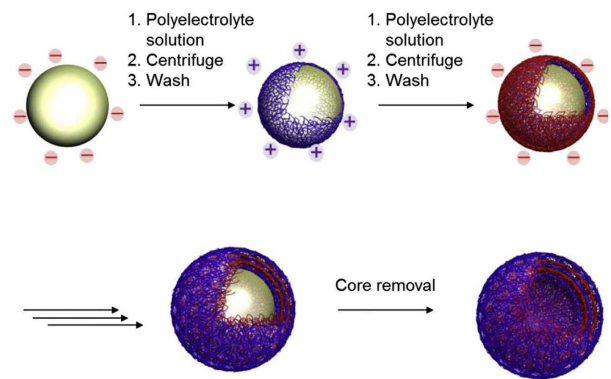


Fig. 6. Preparation of layer-by-layer (LBL) capsules using a sacrificial template³⁸⁾.

께를 정밀히 제어하는 것이 가능하고, 다양한 고분자 전해질을 적절히 조합하여 특정 pH에서 부식방지제를 방출하는 것을 조절할 수 있는 장점이 있어 주목을 받고 있지만, 기계적 강도가 취약한 단점이 있다. 그림 6은 고분자 전해질 LBL 마이크로캡슐 생성 개념도이다³⁷⁾. MBT/고분자전해질 LBL 나노캡슐을 수계 epoxy 코팅 시스템에 로딩하면 부식에 따른 pH의 변화를 자극으로 활용하여 AA5083에 자기치유 부식방지 특성(0.5 M NaCl용액, 7일 함침)을 부여할 수 있다³⁹⁾. 자기치유는 고분자 전해질에 의한 pH 버퍼링, 부식방지제에 의한 차단필름의 형성, 그리고 고분자 전해질에 의한 코팅의 치유를 통해 발현된다. 그러나 시스템의 복잡성 때문에 양산 및 실용화는 제한적이다.

SiO₂ 나노용기에 부식방지제인 dodecylamine을 로

Table 6. Examples of self-healing anticorrosion coatings using organic micro (or nano) containers as corrosion inhibitor carriers

| Substrate | Coating | Carrier | Inhibitor | Trigger | Ref. |
|-----------|-------------------|--|---------------------|---------|------|
| AA2024 | Chitosan | Chitosan | Ce ³⁺ | pH | 36 |
| Steel | Water-based PU | PU microcapsule | Isorbide derivative | n.d | 38 |
| AA5083 | Water-based epoxy | Polymer electrolytes nanocapsule (LBL) | MBT | pH | 39 |
| Steel | Alkyd | SiO ₂ /PEI/PSS LBL | Dodecylamine | pH | 40 |
| Steel | Epoxy | Cellulose nanofiber | Calcium nitrite | Crack | 41 |

딩하여 고분자 전해질인 PEI (polyethyleneimine)와 PSS (polystyrene sulphonate) LBL로 코팅한 것을 알키드 수지에 첨가하면 pH 2에서 부식방지제를 방출하여 탄소강에 대해 자기치유 부식방지 특성을 발현한다⁴⁰⁾.

최근에 셀룰로오스 나노섬유를 부식방지제인 calcium nitrate의 캐리어로 활용하여 에폭시코팅/탄소강 시스템에 부식방지를 시현한 연구결과가 나와 있다⁴¹⁾. 나노섬유 1 중량% 및 부식방지제 4 중량%를 로딩하면 우수한 부식방지 특성을 발현한다.

4. 결 론

최근 수년 간 자기치유 코팅을 위한 괄목할 만한 진전이 이루어지고 있으며, 특히, 캐리어 사용 자기치유 부식방지 코팅이 주목을 받고 있다. 현재까지 연구된 자기치유 부식방지 시스템 가운데 실용화 가능성이 높은 유망한 시스템은 부식공정에 수반되는 pH 변화에 민감한 이온교환 클레이나 CaCO₃ 같은 무기입자를 캐리어를 사용하는 것으로, 이들 pH 변화에 민감한 무기 캐리어는 제조가 용이하며 안정하고 강하며 수계 에폭시 코팅을 위시한 다양한 코팅 매트릭스들과의 상용성도 우수하다.

부식방지제용 캐리어로는 물론 Cl⁻의 트랩으로도 작동하는 LDH는 코팅에 우수한 부식방지 성능을 부여함은 물론 차단효과의 향상에도 기여한다. 또한, 이들 무기나노입자의 첨가가 마모나 마찰과 같은 코팅의 다른 특성의 향상에도 기여한다. 실용화를 위해서는 개질 처방의 장기안정성의 확보 및 입자의 응집을 방지하는 분산기술의 확보가 중요하다고 본다.

최근에 서로 다른 자극에 의해 작동하는 캐리어의 결합 및 부식 동력학 및/혹은 부식방지 메커니즘이 서로 다른 부식방지제의 혼합에 근거하는 새로운 접근법이 등장하고 있다. 이 개념은 더 효율적인 자기치유 부식방지 코팅을 설계하기 위한 흥미 있는 접근법임에는 틀림없지만, 아직 더 많은 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술정보연구원(KISTI)이 미래창조과학부 과학기술진흥기금과 복원기금을 지원받아 2014년도 ReSEAT 프로그램에 의해 수행하게 되었음을 감사드립니다.

References

1. C. M. Dry, N. Sottos : in K. Varadian (Ed.), *Smart Structures and Materials*, (1995)
2. S. Billiet, K. D. Sander, K. D. Hillewaere, R. F. A. Teixeira, F. E. Du Prez : *Macromol. Rapid Commun.*, 34(2013) 290-309
3. Dmitry G. Shchukin : *Polym. Chem.*, 4(2013) 4871-4877
4. A. Stankiewicz, I. Szczygiel and B. Szczygiel : *J. Mater. Sci.*, 48(2013) 8041-8051
5. S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown and S. Viswanathan : *Nature*, 409(2001) 794-797
6. S. H. Cho, S. R. White, P. V. Braun : *Adv. Mater.*, 21(2009) 645-649
7. Z. Yang, Z. Wei, L. Le-ping, W. Si-jie and L. Wu-jun : *Appl. Surf. Sci.*, 258(2012) 1915-1918
8. A. Pilbath, T. Szabo, J. Telegdi and L. Nyikos : *Prog. Org. Coat.*, 75(2012) 480-485
9. M. Huang and J. Yang : *Mater. Chem.*, 21(2011) 11123-11130
10. W. Wang, L. Xu, X. Li, Y. Yang : *Corros. Sci.*, 80(2014) 528-535
11. A. Latnikova, D. O. Grigoriev, J. Hartmann, H. M'ohwald and D. G. Shchukin : *So. Matter.*, 7(2011).369-3372
12. M. Huang, H. Zhang, J. Yang : *Corros. Sci.*, 65(2012) 561-566
13. S. J. García, H. R. Fischer, P. A. White, J. Marde, Y. González-García, J.M.C. Mol and A.E. Hughes : *Prog. Org. Coat.*, 70(2011) 142-149
14. H. Es-haghi, S. M. Mirabedini, M. Imani, R. R. Farnood : *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 447(2014) 71-80
15. M.W. Lee, S. An, C. Lee, M. Liou, A. L. Yarin and S.S. Yoon : *J. Mater. Chem., A*, 2(2014) 7045-7053
16. E. Koh, N. Kim, J. Shin, Y. Kim : *RSC Adv.*, 4(2014) 16214-16222
17. W. Trabelsi, P. Cecilio, M. G. S. Ferreira, M. F. Montemor : *Prog. Org. Coat.*, 54(2005) 276-280
18. D. Snihirova, S.V. Lamaka, M. F. Montemor : *Electrochim. Acta*, 83 (2012) 439-447
19. G. L. Li, Z. Zheng, H. Möhwald, D. G. Shchukin : *ACS Nano*, 7(2013) 2470-2478
20. T. T. X. Hang, T. A. Truc, M. G. Olivier, C. Vandermiers, N. Gu'erit, N. P'eb'ere : *Prog. Org. Coat.*, 69(2010) 410-416
21. C. Motte, M. Poelman, A. Roobroeck, M. Fedel, F. Deflorian and M. G. Olivier : *Prog. Org. Coat.*, 74(2012) 326-333
22. Y. Wang, D. Zhang : *Mater. Res. Bull.*, 46(2011)

- 1963–1968
23. J. Tedim, S. K. Poznyak, A. Kuznetsova, D. Raps, T. Hack, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira : ACS Appl. Mater. Interfaces, 2(2010) 1528–1535
 24. J. Tedim, A. Kuznetsova, A. N. Salak, M. F. Montemor, D. Snihirova, M. Pilz, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira : Corros. Sci., 55(2012) 1-4
 25. D. Snihirova, L. Liphardt, G. Grundmeier, M. F. Montemor : J. Sol. State Electrochem., 17(2013) 2183-2192
 26. D. Borisova, H. M'ohwald, D.G. Shchukin: ACS Nano, 5(2011) 1939–1946
 27. M. J. Hollamby, D. Fix, I. D'onch, D. Borisova, H. M'ohwald, D. G. Shchukin : Adv. Mater., 23(2011) 1361-1365
 28. F. Maia, J. Tedim, A. D. Lisenkov, A. N. Salak, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira : Nanoscale, 4(2012) 1287-1298
 29. A. C. Balaskas, I. A. Kartsonakis, L. A. Tziveleka, G. Kordas : Prog. Org. Coat., 74(2012) 418-426
 30. M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira : Prog. Org. Coat. 63(2008) 330-337
 31. A. Chenan, S. Ramya, R. P. George, U. K. Mudali : Ceramics International Part B, 40(2014) 10457-310463
 32. I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, E. P. Koumoulos, C. A. Charitidis, G. Kordas :, Corros. Sci., 65(2012) 481-493
 33. E. Abdullayev and Y. Lvov : J. Mater. Chem., 20(2010) 6681-6687
 34. D. Snihirova, S.V. Lamaka, M. Taryba, A.M. Salak, S. Kallip, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira and M.F. Montemor : ACS Appl. Mater. Interfaces, 2(2010) 3011-3022
 35. M. F. Montemor, D. V. Snihirova, M. G.Taryba, S. V. Lamaka, I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, G. C. Kordas, J. Tedim, A. Kuznetsova, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira : Electrochim. Acta, 60(2012) 31-40
 35. I. A. Kartsonakis, E. Athanasopoulou, D. Snihirova, B. Martins, M. A. Koklioti, M. F. Montemor, G. Kordas and C. A. Charitidis : Corros. Sci., 85(2014) 147-159,
 36. J. Carneiro, J. Tedim, S. C. M. Fernandes, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, A. Gandini, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich : Prog. Org. Coat., 75(2012) 8-13
 37. E. Koh, S. Lee, J. Shin, Y. Kim : Ind. Eng. Chem. Res., 52(2013) 15541-15548
 38. H. Yoon, E.J. Dell, J.L. Freyer, L.M. Campos and W. Jang : Polymer, 55(2014) 453-464
 39. M. Plawecka, D. Snihirova, B. Martins, P. Warszynski and M. F. Montemor, Electrochim. Acta (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.035>.
 40. J. M. Falcón, F. F. Batista, I. V. Aoki : Electrochim. Acta, 124(2014) 109-118
 41. A. Yabuki, A. Kawashima, I. W. Fathona : Corros. Sci., 85(2014) 141-146