

# 흡·탈수 반복 환경에 있어서 유기도막의 방식성 평가

박진환, 이근대, 전호환

부경대학교 공과대학 응용화학공학부

부산대학교 첨단조선공학센터

**KEY WORDS** : Organic coatings 유기도막, Water-absorption/desorption 흡·탈수, Anticorrosive property 방식특성, Degradation 노화

**ABSTRACT** : Organic coatings are widely used to control the corrosion of steel structure. The water in coatings may cause swelling or solvation of coatings, leading to the degradation of coatings. In addition, water affects the permeation of oxygen and other corrosive agents, and consequently the presence of such substances at coating-metal interface promotes corrosion of metal substrate. In this study, the anticorrosive properties of 4 types of coating, such as epoxy-epoxy, epoxy-urethane, urethane-epoxy, urethane-urethane, were evaluated. The evaluation tests were carried out under cyclic water-absorption/desorption conditions, consisting of alternative exposure to diluted 0.001M-LiCl( $a_{H_2O} \approx 1$ ) and concentrated 10M-LiCl( $a_{H_2O} \approx 0.15$ ). The anticorrosive performances of coatings were found to decrease in the order of urethane-urethane > urethane-epoxy > epoxy-epoxy coating.

## 1. 서 론

금속을 도장하는 목적의 하나는 방식성을 부여하는 것이다. 도막은 물이나 산소 같은 부식인자들이 금속표면에 침투하는 것을 억제할 뿐만 아니라 국부부식의 양극, 음극사이의 고저항체로도 작용한다. 그러나 도막은 고분자 물질로 형성되어 있기 때문에 시간의 경과와 함께 노화되어 방식기능을 상실하게 되는 단점도 가지고 있다. 이와 같은 노화 과정은 많은 인자로부터 영향을 받아 매우 복잡하게 진행된다. 특히 그 중에서도 물 및 수증기는 가장 활성적인 도막파괴제 역할을 할 뿐만 아니라 다른 노화인자의 작용을 촉진시키기도 한다. 도막에 물이 침투하면 그 물에 의해서 도막은 팽윤이나 용해 등을 일으켜서 노화한다. 노화된 도막에 물이나 산소 등의 부식인자가 침투하면 소지/계면에서 부식이 진행된다. 따라서 도막의 방식성에는 물이 큰 영향을 미치기 때문에 도막의 흡수량의 평가는 도장된 철강구조물의 유지관리에 있어서 매우 중요한 인자로 작용한다.

도막의 흡수량의 측정법으로는 Perera에 의한 증기<sup>1)</sup>투과법과 삼투압 cell법이 제안되어 있다<sup>1)</sup>. 또한 최근에는 임피던스측정에 의한 정전용량법이 많이 적용되고 있다<sup>2-10)</sup>.

본 연구에서는 에폭시-에폭시, 우레탄-에폭시 및 우레탄-우레탄수지로 도장한 시험편을 농담전해질 용액으로 흡·탈수과정이 반복되는 환경에서의 도막의 방식성능의 변화를 임피던스의 정전용량법으로 모니터링을 하였다.

## 2. 흡·탈수 원리

흡·탈수원리를 이용하여 방식도막의 방식거동을 조사하기 위하여 묽은 용액은 0.01M-LiCl 수용액(물의 활동도  $a_{H_2O} \approx 1$ ), 진한 용액은 10M-LiCl 수용액(물의 활동도  $a_{H_2O} \approx 0.15$ )를 이용하여 흡·탈수과정을 반복 시험하였다. 묽은 LiCl 수용액에 침지하면 도막의 결합부위나 작은 pore 등을 통해서 도막내에 물이 들어간다(흡수과정). 또한 흡수된 도막을 진한 LiCl용액에 침지하면

1) 제1저자 박진환 : 부산시 남구 용당동 산100 051-620-1568 jhpark@pknu.ac.kr

LiCl 용액의 농도차에 의해서 삼투압이 발생하여 도막내의 물은 bulk의 수용액 중으로 배출된다(탈수과정). 이와 같이 도막내의 용액과 bulk 용액의 염의 농도차에 의해서 발생하는 삼투압의 원리를 이용하여 도막내의 물의 흡·탈수과정을 모니터링을 할 수 있다.

### 3. 실험방법

#### 3-1. 시험편제작 및 측정 cell

도료는 중방식도장에 넓게 이용되고 있는 에폭시, 우레탄수지를 사용하였다. 시험편은 탄소강을 사용하였으며, 전처리는 sand blast로 SIS Sa 3까지 처리한 다음, 아세톤으로 탈지, 메틸알콜로 세척한 후, Table 1과 같이 2층으로 도장하였다. 그리고 Fig. 1에는 측정 cell의 모식도를 나타내었다.

Table 1 Preparation of Specimens

Code name	Under Coat	Top Coat	Total thickness
EE	Epoxy resin(30 $\mu$ m)	Epoxy resin(36 $\mu$ m)	66 $\mu$ m
UE	Urethane resin(25 $\mu$ m)	Epoxy resin(36 $\mu$ m)	61 $\mu$ m
UU	Urethane resin(31 $\mu$ m)	Urethane resin(28 $\mu$ m)	59 $\mu$ m

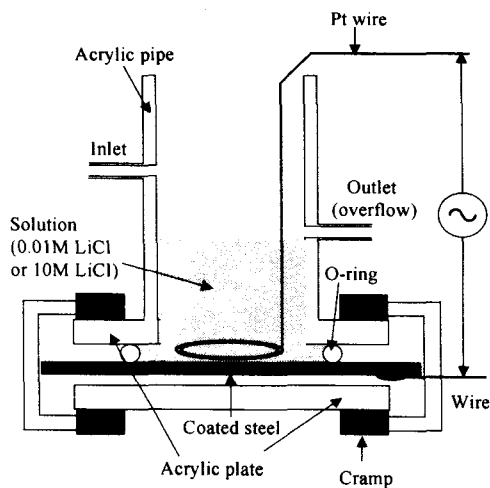


Fig. 1 Schematic diagram of the impedance cell for monitoring of coating capacitance under cyclic absorption/desorption condition.

#### 3-2. 흡·탈수 사이클

시험편은 Fig. 2와 같이 설치하고, 용액의 출입은 전자변과 타이머를 이용하여 자동적으로 제어하였다. 또한 흡수과정으로서 0.01M-LiCl수용액에 8시간침지, 탈수과정으로서 10M-LiCl 수용액에 4시간 침지하였다. 이것을 1사이클하여 도막하 부식이 육안으로 확인할 때까지 임피던스로 물의 흡·탈수과정을 측정하였다.

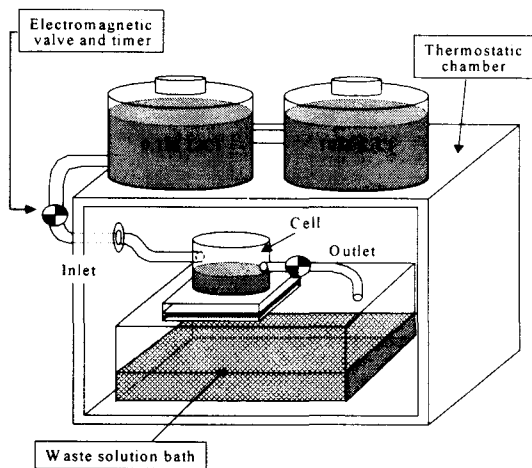


Fig. 2 Schematic diagram of system for monitoring condition.

of coating capacitance under absorption/desorption

### 3-3. 교류 임피던스의 측정조건

임피던스 측정은 표준저항을 이용한 2전극법으로 하였고, 전해질용액은 0.5M-NaCl, 전극면적은 19.6cm<sup>2</sup>로 하였다. 도막의 정전용량의 측정은 10kHz에서 측정하였다. 본 연구에 사용된 Impedance Spectroscopy는 GP-IB가연결된 Potentiostat/Galvanostat(東方技研-2000)와 주파수 응답분석기(FRA S-5720 C)를 사용하였고, 인가 교류전압은 100mV, 인가 진폭은 50mV로 했다. 그리고 대극은 백금을 사용하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 흡·탈수시의 도막의 정전용량 변화

EE, UE, UU수지 도막의 침지시간에 의한 정전용량의 변화를 Fig. 3, 4, 5에 나타내었다.

Fig. 3은 EE수지 도막의 전 사이클에 대한 정전용량변화를 나타내었다. EE수지도막의 정전용량변화는 사이클 수가 증가할수록 매우 빨리 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4는 UE수지 도막의 전 사이클에 대한 정전용량변화를 나타내었다. UE수지도막의 정전용량 변화는 사이클 수가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 5는 UU수지 도막의 경우는 시간이 경과함에 따라 정전용량이 감소하는 경향을 나타냈다. 위와 같은 물의 흡수에 따른 정전용량의 변화는 각각 수지의 화학적 특성에 의존하는 것으로 생각된다. Epoxy수지 도막의 경우는 3차원 망목구조로 형성되어 있지만, 도막구조 내에 친수기를 많이 존재하고 있기 때문에 물이 쉽게 흡수되어 시간이 경과할수록 정전용량이 증가하는 것으로 생각된다. 한편 우레탄수지 도막의 경우, 시간이 경과할수록 오히려 감소하는 이유는 우레탄수지 도막과 물과의 반응에 의한 것으로 생각된다<sup>11)</sup>. 우레탄수지 도막 내에 존재하는 미반응 물질의 isocyanate가 물과 반응하여 불안정한 carbamic acid가 생성하고, 그 carbamic acid는 즉시 amine과 CO<sub>2</sub>로 분해된다. 반응에서 생성된 amine은 다시 도막 내에 미반응 물질로 남아있는 isocyanate와 반응하여 요소를 생성한다. 이와 같은 반응결과로부터 도막내에 침투한 물은 미반응의 isocyanate와 반응하여 물의 고유유전율(≒80)을 상실할 뿐만 아니라 반응에서 생성된 요소에 의해서 도막자체의 분자량도 증가하기 때문에 정전용량이 감소하는 것으로 생각된다.

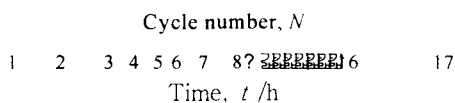


Fig. 3 Change in capacitance  $C_f$  of epoxy coating (EE) with 8h- absorption and 4h-desorption)

time under cyclic absorption/desorption conditions.(1cycle ;

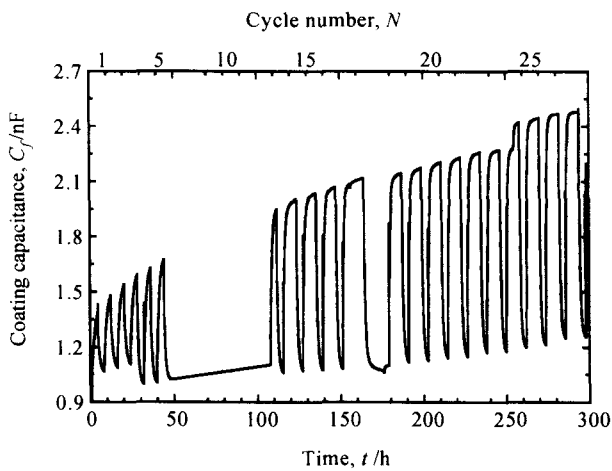
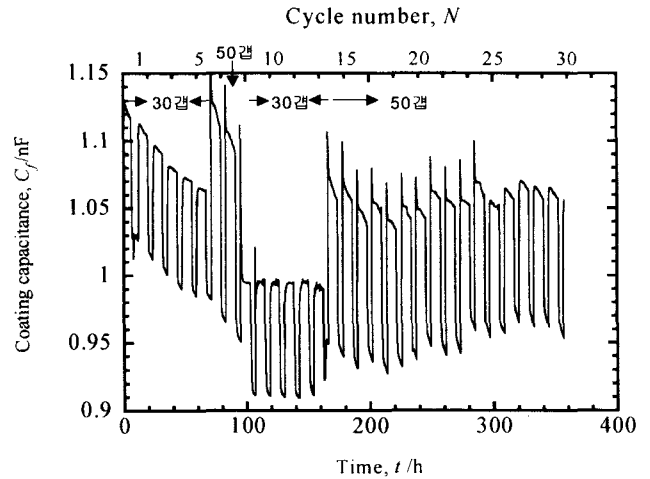
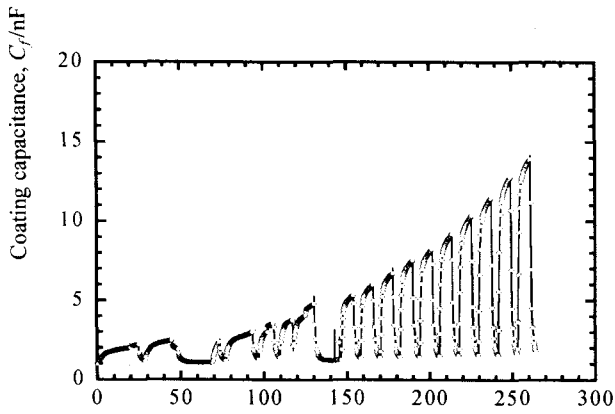


Fig. 4 Change in capacitance  $C_f$  of urethane-epoxy coating(Ue) with time under cyclic absorption/de-sorption conditions.(1cycle ; 4h or 8h-absorption and 4h-desorption)

coating(Ue) with time under cyclic absorption/de-sorption

Fig. 5 Change in capacitance  $C_f$  of urethane coating (UU) with time under cyclic absorption/desorption conditions. (1cycle ; 8h-absorption and 4h-desorption)

with time under cyclic absorption/desorption conditions.

#### 4-2. 흡수·탈수시의 도막의 흡수량 변화

일반적으로 물과 접촉한 도막의 정전용량의 증가는 물의 침투에 의한 도막의 유전율의 변화 때문인 것으로 알려져 있다.

물이 도막 내에 균일하게 존재하여 물의 유전율을 80이라고 가정하며 도막의 흡수량과 정전용량의 관계를 식(1)을 이용하여 계산할 수 있다<sup>12)</sup>.

$$Xv = 100 \log(C_t / C_{t0}) \log 100 \quad (1)$$

여기서  $Xv$ 는 도막의 흡수량(vol%),  $C_t$ 는 시간  $t$  후의 정전용량,  $C_{t0}$ 는 흡수전의 도막자체의 정전용량이다.

Fig. 6은 EE수지 도막의 최대 및 최소 흡수량의 변화를 나타내었다. EE도막은 1사이클(24시간 침지)에서 20vol% 정도의 흡수량을 나타내었다. 사이클 수가 증가할수록 흡수량은 거의 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 13사이클에서는 도막 하 발생한 부식을 육안으로 확인할 수 있었고, 흡수량은 약 50vol% 정도로 나타났다.

Fig. 7은 UE수지 도막의 최대 및 최소 흡수량의 변화를 나타내었다. UE도막의 경우는 1사이클에서 최대 흡수량은 약 10vol% 정도로 나타났다. UE도막에 있어서 최대 흡수량은 초기 사이클에서는 비교적 빠른 속도로 증가했으나 사이클 수가 증가할수록 점점 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 23 사이클에서는 도막하 미소국부부식이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이 때 최대흡수량은 약 20vol% 정도 나타났으며, 미소국부부식이 발생하여도 흡수량의 변화는 거의 없었다. 이것은 Fig. 8의 박리결과에서도 알 수 있는 것과 같이 부식반응이 진행 되어도 cathode박리가 거의 진행되지 않았기 때문에 흡수량의 변화가 나타나지 않는 것으로 생각된다.

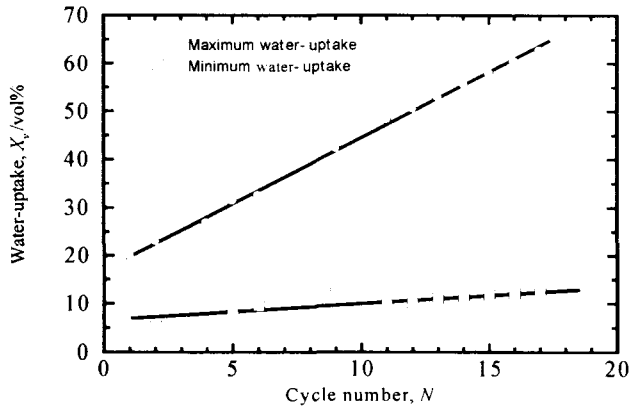


Fig. 6 Change in maximum and minimum water-uptakes of epoxy coatings(EE) with the cycle number. (1cycle ; 8h-absorption and 4h-desorption)

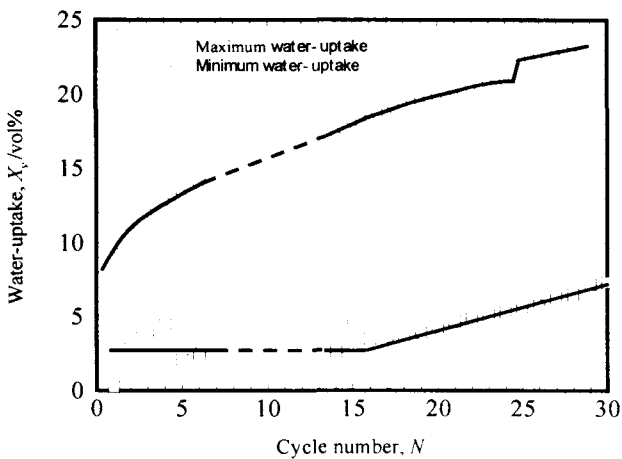
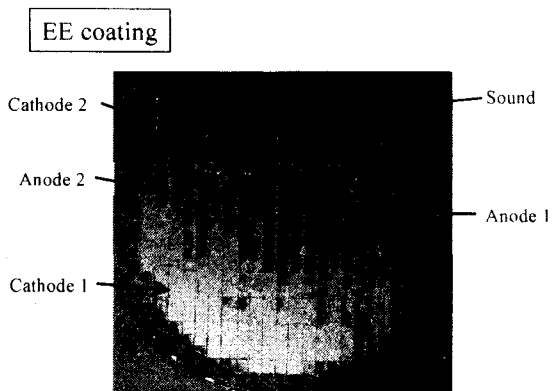


Fig. 7 Change in maximum and minimum water-uptakes of urethane-epoxy coating (UE) with the cycle number. (1cycle ; 8h-absorption and 4h-desorption)



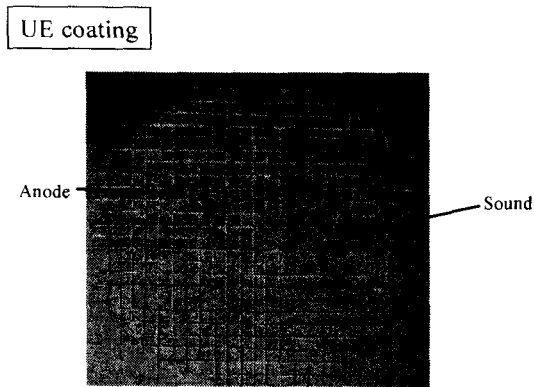


Fig. 8 Photographs of surface of EE and UE coating specimen after delamination test.

## 5. 결 론

흡탈수과정이 반복되는 환경에서 에폭시 및 우레탄수지 도막에 대한 흡탈수과정에서 발생하는 부식의 평가를 교류임피던스법으로 모니터링한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 전해질용액의 농도변화에 따른 방식도막의 흡탈수 거동에 대해서는 도막을 구성하고 있는 고분자물질의 성분, 즉 수지의 구성성분이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.
- (2) 우레탄수지도막의 경우는 흡수한 물과 도막의 성분과의 반응에 의해서 도막의 정전용량이 침지시간이 경과함에 따라 감소하는 것을 알았다.
- (3) 도막의 흡탈수과정의 모니터링에 의한 도막의 방식성을 쉽게 평가할 수 있다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단에서 지정한 부산대학교 첨단조선공학연구센터의 지원으로 수행되었다.

## 참고문헌

- 1) D.Y. Perera, P.M. Heertjes, *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, 54, 313(1971).
- 2) G.W. Walter, *Corros. Sci.*, 32, 1041 (1991).
- 3) F. Bellucci & L. Nicodemo, *Corrosion*, 49, 235 (1993).
- 4) B.N. Popov, Mohammed A. Alwohaibi, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 947 (1993).
- 5) E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Electrochimica. Acta*, 39, 899 (1994).
- 6) N. Pebere, T. Picaud, M. Duprat, F. Dabosi, *Corros. Sci.*, 29, 1073 (1989).
- 7) D.F. Wei, I. Chatterjee, D.A. Jones, *Corrosion*, 51, 97 (1995).
- 8) R.D. Armstrong, J.D. Wright, *Corros. Sci.*, 33, 1529 (1992).
- 9) J.R. Scully, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 979 (1989).
- 10) David C. Silverman, *Electrochimica Acta*, 38, 2075 (1993).
- 11) Clive H. Hare, *Protective Coatings*, Technology Publishing Co., p.240, Pittsburgh, USA (1994).
- 12) D.M. Brasher, A.H. Kungsbury, *J. Appl. Chem.*, 4, 62 (1954).