

## 0.5M NaCl 용액내에서 일어나는 고분자재료로 피복된 강의 퇴화에 관한 연구

변수일 · 정인조 · 문성모 · 안상호  
한국과학기술원 재료공학과

### A Study on the Degradation of Polymer-Coated Steel in 0.5M NaCl Solution

Su-Il Pyun, In-Jo Jeong, Sung-Mo Moon and Sang-Ho An  
*Department of Materials Science and Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
# 373-1 Kusong-Dong Yusong-Gu, Daejeon 305-701, Korea*

초 록 본 연구에서는 0.5M NaCl 용액내에서 일어나는 고분자재료로 피복된 강 of 퇴화현상을 광학현미경 관찰 및 A.C. impedance spectroscopy를 이용하여 연구하였다. 강의 부식은 고분자재료로 피복된 강 of 경우 국부부식(localized corrosion)의 형태로 나타난 반면, 피복되지 않은 강 of 경우에는 전면부식(uniform corrosion)의 형태로 진행되었다. 고분자재료로 피복된 강 of 부식이 국부적으로 진행되는 것은 피복층내에 존재하는 기공이나 크랙과 같은 결함 등에서 부식이 선택적으로 일어나기 때문으로 사료된다. 피복층의 박리(delamination) 현상은 고분자재료로 피복된 강/guri 갈바닉쌍(galvanic couple)의 경우 구리표면 위의 피복층에서만 관찰되었다. 이는 캐소드(cathode)로 작용하는 구리의 표면에서 산소의 환원반응에 의해서 형성된 수산화이온(OH<sup>-</sup>)이 피복층의 박리를 조장하고 있음을 보여준다. 또한, 고분자재료 피복층의 파손 현상은 고분자재료/강의계면에서 석출된 부식생성물에 의해서 크게 조장되고 있음을 알 수 있다.

**Abstract** The present work has been performed to investigate the degradation of polymer-coated steel in 0.5M NaCl solution by using optical microscopy and a. c. impedance spectroscopy. It was observed that the corrosion of uncoated steel proceeds uniformly, while the corrosion of polymer-coated steel occurs locally in the chloride solution. The localized corrosion of polymer-coated steel may arise from the defects such as crack and pore in polymer-coating. The delamination of polymer-coating on the steel/copper galvanic couple was observed just on copper, suggesting that the delamination results from the attack by hydroxide ion generated as a result of cathodic reduction of oxygen at the surface of copper. The breakdown of polymer-coating was found to arise from the precipitation of corrosion products at the polymer/steel interface.

### 1. 서 론

금속의 부식을 방지하기 위한 목적으로 금속표면에 고분자재료 피복층을 입히는 방법은 가장 널리 사용되고 있는 방식법 중의 하나로써 많은 연구자들의 관심이 되어 왔다. 고분자재료 피복층은 강의 부식에 필요한 물이나 산소, 이온들에 대한 장벽층으로 작용함으로

써 기지금속의 부식을 억제하는 것으로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. 그러나, 기지금속과 고분자 피복층의 열팽창 계수의 차이 및 고분자재료 피복층이 건조될 때 생기는 부피의 감소는 고분자재료 피복층 내에 응력을 발생시키고 그 결과 피복층에 기공이나 크랙과 같은 결함을 형성시킬 수 있다<sup>2)</sup>. 이러한 결함들은 전해질이 빠르게 피복층을 통과하여 금속표면으로 접근할

수 있는 통로로 작용한다. 또한 고분자 피복층은 낮은 밀도로 인하여 전해질의 침투를 완전히 차단 할 수 없다<sup>2)</sup>. 따라서, 고분자재료로 피복된 금속을 부식환경하에서 장시간 사용할 경우 피복층을 통한 전해질의 이동이 일어나 기지금속의 부식이 일어나게 된다. 부식이 일단 시작되면 부식생성물에 기인한 표면 피복층의 박리(delamination)나<sup>1, 3)</sup> 파손(breakdown)<sup>2, 4)</sup> 현상 등이 일어날 수 있으며 그에 따라 피복층을 통한 전해질의 침투가 점점 더 용이해짐으로써 기지금속의 부식이 크게 조장될 것이다.

고분자재료로 피복된 금속의 부식특성을 평가하는 전기화학적 실험방법으로는 부식전위의 측정<sup>3-5)</sup>, a.c. impedance 실험<sup>1, 4-7)</sup> 및 분극실험<sup>8)</sup> 등이 있다. 그러나, 분극실험의 경우 높은 고분자재료 피복층의 저항으로 인하여 실제로 응용하기가 어렵다. 부식전위의 측정은 그 방법이 간단하고 장시간 연속적으로 측정이 가능하나 많은 정보를 제공해 주지 못한다. 고분자재료로 피복된 강 of a.c. impedance 실험결과 일반적으로 2개의 반원이 얻어지며 고주파수에서 나타난 반원은 피복층의 성질을 나타내고 저주파수의 반원은 피복층/강 계면의 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>4, 7, 8)</sup>. 따라서 a.c. impedance 실험을 통하여 피복층의 성질과 계면의 성질을 구분하여 연구할 수 있다.

고분자재료로 피복된 금속의 부식특성을 평가하기 위하여 실제로 사용되는 조건하에서 실험을 할 경우 피복층의 보호성이 상실되어 부식이 일어나기까지는 매우 오랜 시간이 요구된다. 이를 해결하기 위한 방법으로서 부식성이 강한 환경하에서 가속화된 실험을 하거나 피복층 내부를 통한 산소나 물, 이온의 투과성 등의 특성을 측정함으로써 피복층의 보호성을 평가하는 두가지 방법이 있다<sup>9)</sup>. 그러나, 피복층만의 성질을 독립적으로 측정하여 고분자재료로 피복된 금속의 부식특성을 예측하는 방법은 기지금속의 부식이 진행됨에 따른 피복층의 변화에 대한 정보를 제공해 줄 수 없다. 따라서 고분자재료로 피복된 금속의 부식에 대한 연구에서는 피복층이 기지금속의 부식특성에 미치는 영향 뿐만 아니라 부식생성물이 피복층의 특성변화에 미치는 영향에 대한 연구가 동시에 이루어져야 한다.

본 연구에서는 0.5M NaCl 용액에서 일어나는 고분자재료로 피복된 강 of 퇴화현상을 강의 부식관점과 피복층의 퇴화 관점에서 연구하였다. 이를 위하여 고분자재료 피복층의 유무에 따른 강의 부식양상 및 구리와 강이 갈바닉 접촉된 시편에서 일어나는 피복층의 박리현상을 광학현미경으로 관찰하였으며, 2 전극법을 이용하여 고분자재료로 피복된 강에 대하여 a.c. impedance 실험을 행하였다. 얻어진 실험결과들은 강표면에서 일어나는 전기화학반응들을 기초로 하여 고분자재료 피복층이 부식에 미치는 영향 및 부식의 진행에 따른 피복층의 성질변화의 관점에서 토의되었다.

## 2. 실험 방법

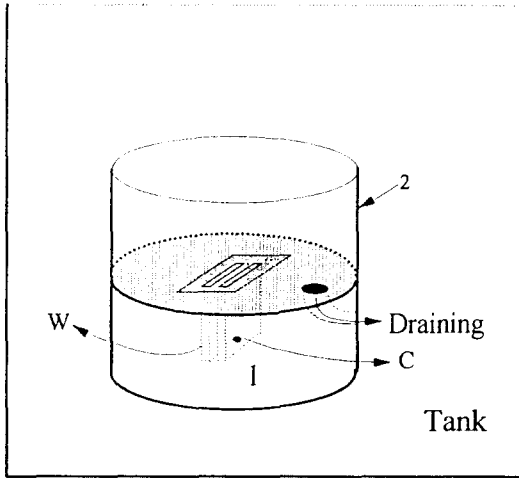
### 시편준비 및 고분자 피복층의 형성

본 연구에서 사용된 재료는 탄소, 망간, 규소, 인, 바나듐, 니오븀이 각각 0.15, 1.13, 0.19, 0.021, 0.039, 0.033 wt.% 포함하고 있는 탄소강이다. 이를 적당한 크기로 자른 후 polyethylene resin 내에 고정시키고 노출된 강 표면은 SiC emery paper # 1500까지 polishing하고 Branson사의 Model 2210 초음파 세척기로 표면의 불순물을 제거한 후 실험에 사용하였다.

고분자층으로는 래커(lacquer) 피복층 및 PVC 피복층을 이용하였다. 래커 피복층은 강과 피복층 계면에서 일어나는 부식현상을 광학현미경으로 쉽게 관찰하기 위하여 투명한 것으로 선택되었으며 분사(spray)법으로 형성되었다. PVC 피복층은 dipping법으로 강 표면위에 피복되었으며 얇고 균일하여 dipping 횟수에 따라 피복층의 두께조절이 용이하여 선택되었으며 a.c. impedance 실험에 이용되었다. 피복층의 두께는 광학현미경을 이용하여 측정되었다.

### 광학현미경 관찰 및 무게감량실험

피복층의 유무에 따른 부식거동의 차이를 살펴보고자 래커피복을 입히지 않은 시편과 0.2mm 두께로 입힌시편을 0.5M NaCl 용액내에서 일정시간 유지시킨 후 부식양상의 관찰 및 무게감량실험을 행하였다. 또한 구리와 강을 갈바닉 접촉시킨 시편의 표면에 래커피복층을 형성시킨 후 0.5M NaCl 용액에 담그고 시간의 경과에 따른 구리와 강표면위에서 일



- W : Working electrode(area=0.04cm<sup>2</sup>)
- C : Counter electrode(area=0.04cm<sup>2</sup>)
- 1 : Polyethylene resin
- 2 : Vessel
- 3 : Absorbent cotton
- 4 : Exposed PVC coating

Fig. 1. Schematic representation of experimental apparatus used for the measurement of a.c. impedance during immersion/thinning cycles.

어나는 피복층의 변화를 살펴보았다. 부식양상의 관찰에는 Olympus 사의 Model PME3 광학현미경을 사용하였으며, 무게감량실험에는 Sartorius 사의 Model MC 210S Microbalance를 사용하였다.

#### A.C. Impedance spectroscopy

피복층의 성질변화를 관찰하기 위하여 Zahner 사의 IM5D impedance analyser를 이용하여 주파수 범위 10<sup>-1</sup>~10<sup>6</sup> Hz에서 5mV 크기의 a.c. 전압을 가하여 impedance를 측정하였다. Fig. 1은 본 연구에서 a.c. impedance의 측정에 사용된 시편의 개략도로서 시편 표면의 전해질 두께를 조절할 수 있으며 immersion과 thinning을 반복할 수 있도록 고안된 것이다. 전해질의 drying 단계에서는 부식생성물의 석출이 일어나기 때문에 drying 되기 전과 후의 차이를 비교해 봄으로써 부식생성물의 석출이 피복층의 특성 변화에 미치는 영향을 알 수 있다<sup>9-11)</sup>.

Fig. 1의 시편표면위에 약 5cm 두께의 전해질을 가한 후 hole을 통하여 일정한 속도로 배출시킴으로써 전해질의 두께를 감소시킬 수

있다. 시편 주위에 설치된 흡수천은 일정시간 전해질을 머금고 있음으로써 급격한 전해질의 유출을 막아 주어 전해질의 두께가 연속적으로 감소될 수 있는 조건을 만들어 준다. 따라서 시편 표면위 전해질의 두께 감소속도는 흡수천의 두께보다 두꺼울 경우에는 전해질의 배출속도에 의해서 좌우되며, 흡수천의 두께보다 얇을 경우에는 초기단계에서는 흡수천에서 전해질이 tank로 빠져나가는 속도가 그리고 후기단계에서는 자연적으로 건조되는 속도에 의해서 결정된다. 이러한 장치는 금속의 대기부식을 연구하는데 매우 유용하게 이용되고 있다<sup>9,10)</sup>.

A.c. impedance의 측정에는 2 전극법이 이용되었으며 이는 얇은 전해질하에 놓여 있는 금속의 부식현상을 연구하는데 유용한 방법<sup>10-12)</sup>으로써 전해질의 drying 과정에서 부식생성물의 석출에 기인한 피복층의 성질변화를 알아보기 위해서 본 연구에서 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 강의 부식특성에 미치는 고분자 피복층의 효과

도로나 래커 등과 같은 고분자 피복층은 금속의 부식방지를 위해 가장 널리 쓰이고 있는 방법 중의 하나이다. Fig. 2(a)와 2(b)는 0.5M NaCl 용액에서 고분자 피복층의 유무에 따른 강의 부식양상을 보여주고 있다. 피복층이 없을 경우 부식은 전 표면에서 균일하게 진행되는 반면 (Fig. 2(a)) 피복층이 있을 경우 국부부식의 형태로 진행됨을 알 수 있다. (Fig. 2(b)). 이러한 국부부식 형태는 피복층의 불균일성에 기인된 것으로서 기공이나 크랙과 같은 피복층의 결함부위에서 부식이 먼저 일어난 결과로 생각할 수 있다. 즉, 피복층 자체가 갖고 있는 기공이나 결함 등이 존재하게 되는데 이러한 결함부위를 통해서 물, 산소, Cl<sup>-</sup> 이온 등이 침투하게 되고<sup>3)</sup> 그 결과 전해질이 국부적으로 존재하는 피복층의 결함부위에서 부식이 선택적으로 진행되는 것이다. 피복층의 유무에 따른 시편의 무게감량을 측정하여 부식속도를 계산한 결과, 피복층이 존재하지 않을 경우 부식속도는 1.09mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>이고 유기피복층이 존재할 경우 0.48mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>로써 피복층이 존재할 경우 부식속도는 현저

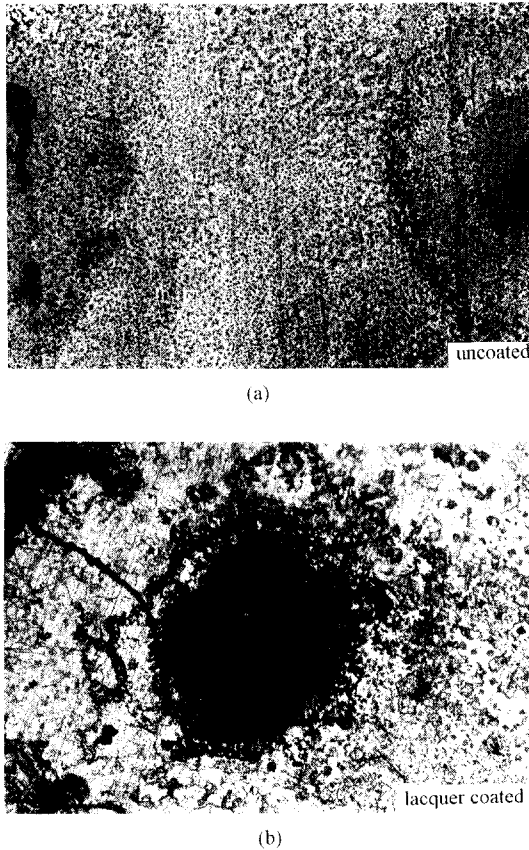


Fig. 2. Photographs of the corroded steel specimen surface exposed to 0.5M NaCl solution for 48 h: (a) uncoated steel specimen; (b) lacquer-coated steel specimen (100x).

하게 감소됨을 알 수 있었다.

고분자 피복층을 입힌 시편의 경우 초기에는 피복층이 전해질과 금속의 접촉을 차단해 주기 때문에 부식이 일어나지 않는다. 그러나, 시간이 지남에 따라 피복층의 결합부위를 통한 전해질의 이동이 일어나고 결국에는 전해질과 금속이 접촉하게 되어 부식이 일어나게 된다. 또한 전해질의 침투에 따라 피복층의 박리현상이 나타나 특정부위에서 부식이 가속화 될 수 있다. 고분자재료는 물, 산소, 이온에 반투성을 나타내며, 고분자의 종류에 따라 투과성에 있어서 차이가 나며 피복층이 두껍고 치밀할수록 부식저항성은 커진다. 따라서 피복층에서의 각 물질의 확산속도를 결정하는 것은 매우 중요하다. Leidheiser<sup>3)</sup>에 따르면, NaCl 용액의 경우 물이 가장 먼저 계면에 도달하고, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 등의 이온은 그보다는 늦게

도달하며, 정상상태에 도달했을 경우에는 이온과 물의 확산속도는 같다고 주장하였다. 또한, 포텐셜 변화에 따라 확산속도를 측정해본 결과, 확산속도가 포텐셜에 의존하는 것으로 보아 물은 H<sub>2</sub>O 형태로 확산한다고 보고하였다.

피복층의 수명 (lifetime)은 피복층내에 존재하는 기공 (pore)이나 크랙 (crack) 등과 같은 결함들의 존재에 의해서 크게 좌우된다. 일반적으로 피복층의 수명은 기공도 (porosity), 굴절률, Cl<sup>-</sup> 이온의 확산, 분포계수 (distribution coefficient), 피복층의 두께와 같은 피복층의 성질에 크게 의존한다. 피복층의 파괴는 기지금속의 부식생성물에 크게 의존하게 되는데, 부식은 피복층을 통한 물, 산소, 이온 (Cl<sup>-</sup>)의 확산으로부터 야기되며, 부식속도는 이와같은 성분요소의 확산계수에 의존하게 된다. 두께 L의 고분자 피복층 내로의 물과 염의 확산은 확산계수 (D)를 사용하여 Fick's 법칙을 풀면 피복층을 포화시키는데 필요한 시간은 다음과 같다.

$$t \geq \frac{(2L)^2}{D} \quad (1)$$

일반적으로 피복층내로의 Cl<sup>-</sup> 이온의 확산이 물이나 산소에 비하여 느리므로, 피복층내에 분포하는 Cl<sup>-</sup> 이온과 외부에 존재하는 Cl<sup>-</sup> 이온간의 평형에 필요한 시간이 피복층과 금속의 계면에서 발생하는 부식에 대한 율속단계이다. 따라서 이 시간을 최소피복층수명 (minimum coating lifetime), MLT이라 하고 다음과 같이 주어진다.

$$MLT = \frac{(2L)^2}{D} \quad (2)$$

실질적인 의미로 MLT란 피복층/금속 계면에 존재하는 전해질의 농도가 최대가 될 때까지 필요한 시간과 같은 의미가 된다. 만약 피복층이 균일하다면, 식 (2)에 넣어야 할 확산계수는 물에 의해 완전히 포화된 피복층내로의 Cl<sup>-</sup> 이온의 확산계수가 된다.

피복층은 Fig. 3에 나타내어진 바와같이 기하학적인 면과 구조적인 면에서 명확히 정의가 되지 않는 기공들을 어느정도 포함하고 있다. 기공(a)는 피복층/소지금속 계면과 연결

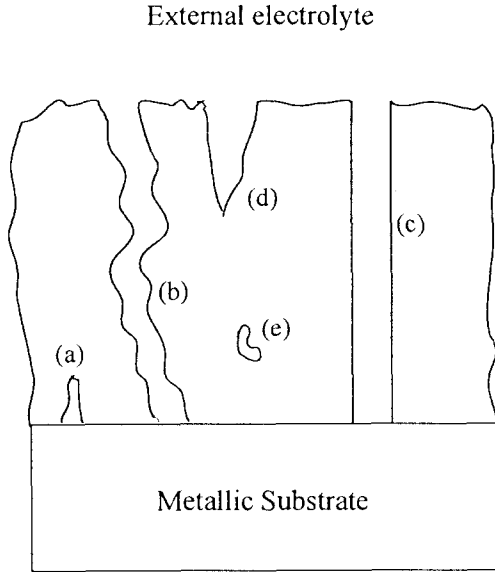


Fig. 3. Schematic diagram of the organic coatings on metal showing different types of pore.

되어 있으면서 전해질과는 접촉하지 않고 있는 것이며, (b)와 (c)는 피복층을 완전히 관통하는 기공 들이며, (d)는 단지 전해질과 접촉하고 있는 기공이고, (e)는 피복층 내에 존재하며 소지금속이나 전해질과 접하고 있지 않은 기공을 나타낸다. 일반적으로 피복층의 파괴까지 걸린 시간은 기공의 종류 및 기공의 분포에 따라 달라질 수 있다. 피복층과 금속의 계면, 즉 (a) 종의 기공에 trap된 전해질은 피복층과 금속 표면 사이의 접착력을 떨어뜨려서 계면의 결함으로 작용하며, 이와같은 결함에 물은 쉽게 축적되고 Cl<sup>-</sup> 이온 또한 쉽게 bulk 전해질의 농도에 도달할 수 있다. 이와같이 Cl<sup>-</sup> 이온이 한 부위에 집중될 때 계면에서의 부식은 촉진되며 피복층 파괴에 걸리는 시간은 감소하게 된다. 일반적으로 SEM으로 관찰할 수 있는 기공의 양은 매우 적으며 보통 매우 작은 크기의 기공의 수가 10<sup>6</sup>개/cm<sup>2</sup> 이상 존재하고, (b)와 (c)종의 기공들에 의해 피복층의 파괴는 빠른 시간에 일어날 수 있다.

강/구리 갈바닉쌍 위에 입혀진 고분자 피복층의 시간에 따른 변화

일반적으로 고분자재료 피복층은 중성 또는 전하를 띤 이온의 이동을 억제함으로써 금속

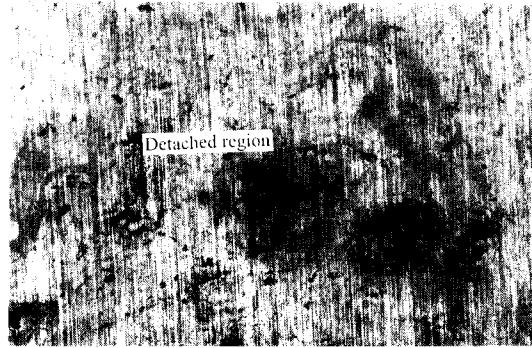
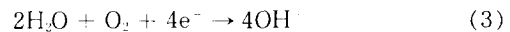


Fig. 4. Photograph of lacquer-coated copper surface galvanically coupled with steel obtained after immersion in 0.5M NaCl solution for 3 days (100x).

과 전해질의 접촉을 방지하여 부식속도를 감소시키는 기능을 한다. 그러나, 고분자 피복층을 통한 전해질의 이동이 가능할 뿐만 아니라 피복층 내에는 많은 결함들이 존재하여 물이나 산소, 이온 등의 확산이 가능하기 때문에 피복층은 강의 부식을 근본적으로 막아주지는 못한다. 일단 강의 부식이 진행되면 전해질 내에 존재하는 용존산소의 환원반응에 의해서 수산화이온 (hydroxide ion)이 피복층과 강의 계면에서 형성되게 된다<sup>2)</sup>.



강과 구리를 갈바닉 접촉시킨 시편의 경우 구리의 표면에서는 식 (3)과 같이 산소의 캐소드 환원반응(cathodic reduction)에 의해서 수산화 이온이 생성된다. 따라서 강과 구리를 갈바닉 접촉시킨 시편위에 고분자재료 피복층을 형성시킨 후 구리의 표면에서 일어나는 부식양상을 관찰함으로써 수산화이온이 피복층의 박리현상에 미치는 영향을 관찰할 수 있다.

Fig. 4는 강과 구리를 갈바닉 접촉시킨 시편을 0.5M NaCl 용액에서 침수 3일 후에 구리표면의 변화를 찍은 광학현미경 사진이다. 침수초기에는 피복층의 박리현상이 관찰되지 않지만 침수 3일 후에는 강과 구리를 갈바닉 접촉시킨 시편의 구리표면에서만 피복층의 박리현상이 일어났다. 캐소드로 작용하는 구리 표면에서는 산소의 환원반응에 의해서 수산화이온이 형성되는 것을 고려해 볼 때 구리표면

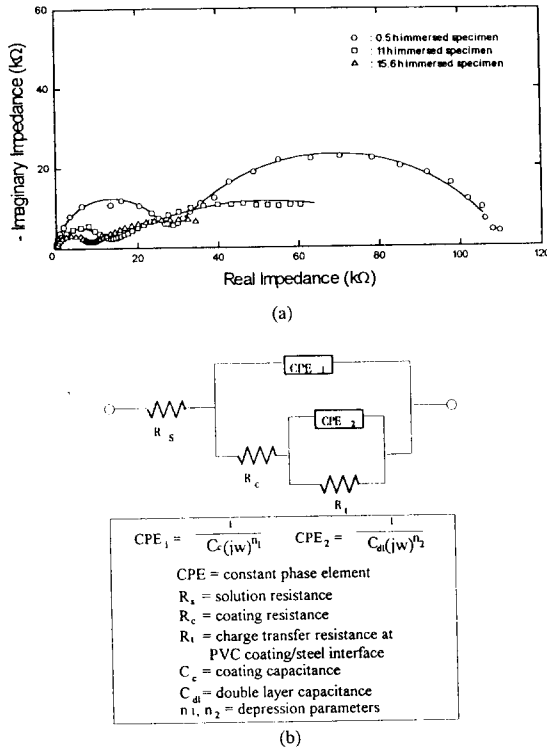


Fig. 5. Nyquist plots (a) and electrical equivalent circuit (b) for the 3 μm thick PVC-coated steel in 0.5M NaCl solution. The solid line (—) represents the fitted data.

에서만 관찰되는 피복층의 박리현상은 수산화 이온에 기인된 것이라 할 수 있다.

일반적으로 피복층/금속 계면에서 알칼리 분위기의 형성은 피복층의 성질을 변화시킬 수 있다. 수산화이온의 형성반응은 피복층을 통한 물, 산소 그리고 이온의 공급에 따른 전기화학반응으로서 산소의 환원반응이 일어나야만 가능하며 이는 물과 산소등이 피복층 내를 얼마나 빨리 확산하느냐에 의존하게 된다. 따라서 피복층을 통한 전해질의 이동은 고분자재료로 피복된 강 of 부식속도를 좌우하는 결정적인 요인으로 작용함을 알 수 있다.

부식생성물이 고분자 피복층의 성질에 미치는 영향

Fig. 5(a)는 0.5M NaCl 용액중에서 시간의 경과에 따른 a.c. impedance 측정 결과를 보여주는 Nyquist plots이다. 두개의 capacitive 반원이 나타나고 있으며 고주파수에서 나타난 반원은 피복층의 자체의 특성을 나타내며 저

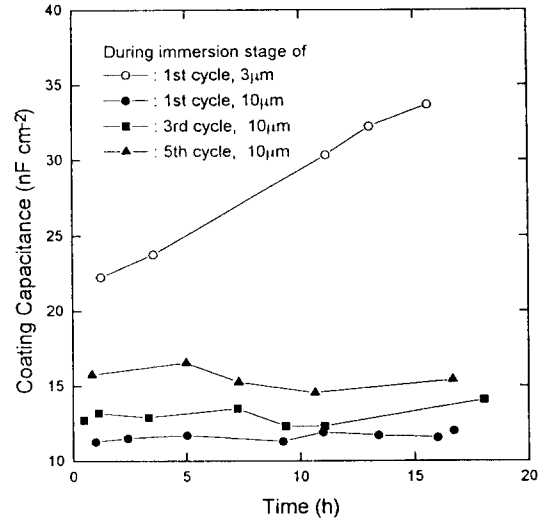


Fig. 6. Changes in coating capacitance ( $c_c$ ) obtained from PVC-coated steel during immersion stage of various immersion/thinning cycles in 0.5M NaCl solution.

주파수에서의 반원은 피복층/강 계면의 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>4, 7, 8)</sup>. 침수기간의 경과에 따라 두 반원들의 크기가 감소하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 5(a)의 a.c. impedance 측정 결과는 Fig. 5(b)와 같은 전기적인 등가회로로 표현될 수 있으며 CNLS (complex non-linear least squares) fitting 방법을 이용하여 분석되었다.

본 연구에서는 같은 면적의 동일한 금속을 시편전극과 보조전극으로 사용하는 2 전극법을 사용하여 a.c. impedance를 측정하였다. CNLS fitting에 의해서 얻은 값은 시편전극과 보조전극을 모두 포함하고 있으므로, 시편전극 표면에서의 피복층의 저항과 커패시턴스는 다음 관계식으로부터 얻어진다.

$$R_c = R_c' A_w / 2 \tag{4}$$

$$C_c = 2C_c' A_w \tag{5}$$

여기서  $R_c$ 와  $C_c$ 는 각각 시편전극에서의 피복층의 저항 및 커패시턴스이고,  $R_c'$ 와  $C_c'$ 는 실제로 측정된 시편전극과 보조전극을 모두 포함하는 피복층의 저항 및 커패시턴스를 각각 나타내고 있으며  $A_w$ 는 시편전극의 면적을 나타낸다.

Fig. 6은 0.5M NaCl 용액중에서 a.c. impedance 측정으로부터 얻은 시간에 따른 피복층

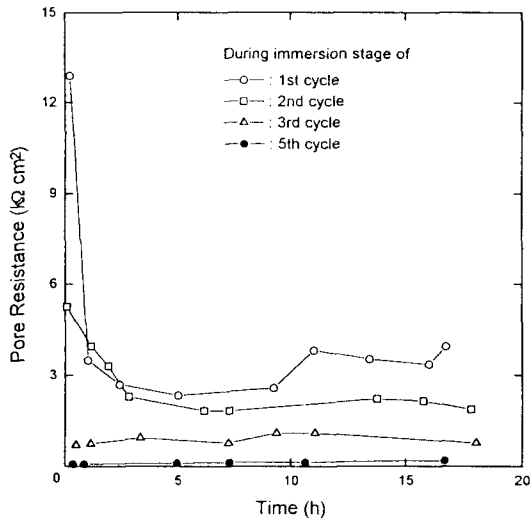


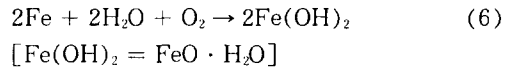
Fig. 7. Changes in coating capacitance ( $R_c$ ) obtained from 10  $\mu\text{m}$  thick PVC-coated steel during immersion stage of various immersion/thinning cycles in 0.5M NaCl solution.

의 커패시턴스의 변화를 보여주고 있다. 얇은 피복층의 경우 피복층의 커패시턴스는 침수시간의 증가에 따라 증가되었으며 두꺼운 피복층에 비하여 더 높은 커패시턴스를 보여주고 있다. 피복층의 커패시턴스는 피복층내 전해질이 함유되어 있는 경우 함유된 전해질의 량에 의해서 좌우되며, 피복층내 전해질의 량은 피복층내 결합의 농도에 비례한다. 따라서 얇은 피복층의 경우 두꺼운 피복층에 비해 다량의 기공이나 틈새와 같은 결합들을 포함하고 있음을 알 수 있다. 또한 침수 초기에 침수기간이 경과함에 따라 증가된 피복층의 커패시턴스는 전해질이 피복층 내부의 결합부위로 침투함에 따라 피복층내 전해질의 량이 증가하고 있음을 보여주고 있다.

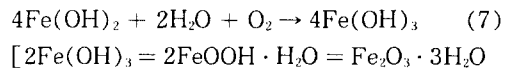
전해질내에서 고분자재료로 피복된 강이 부식될 경우 부식생성물이 피복층과 강의 계면에서 석출될 수 있으며, 부식생성물의 석출은 기계적인 응력을 발생시켜 피복층의 파손을 야기시킬 수 있다. 부식생성물은 시편표면의 전해질을 thinning시켜 반응생성물의 농도를 과포화 상태로 만들어 줌으로써 석출될 수 있다. Fig. 6에서 보는 것처럼 immersion/thinning의 반복에 따라 피복층의 커패시턴스는 크게 증가하고 있다. 이는 전해질의 thinning

과정에서 석출된 부식생성물들이 피복층의 파손을 야기시킴으로써 피복층내 결합농도를 증가시켰기 때문으로 사료된다. 부식생성물의 석출에 의한 피복층의 파손현상은 immersion/thinning의 반복에 따른 피복층 저항의 감소로부터 확인될 수 있다(Fig. 7). 피복층의 저항 역시 피복층의 결합농도에 의존하므로 0.5M NaCl용액의 immersion/thinning의 반복에 따른 피복층 저항의 감소는 피복층의 파손에 의한 결합농도의 증가를 의미한다. 첫번째 침수시 초기단계에서 관찰된 피복층 저항의 감소는 전해질의 피복층내로의 침투에 의해서 기인되는 것으로 사료된다.

부식생성물의 석출은 강의 아노드의 용해반응(anodic dissolution)에 의해서 형성된  $\text{Fe}^{2+}$  이온이 용액중에 존재하는 산소와 반응하여  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 녹색녹(green rust)과  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 적색녹(red rust)을 형성함으로써 이루어진다.



용해된 산소와 접촉하고 있는 산화피막의 더 바깥쪽에서는  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 다음 반응에 의하여  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 변한다.



이  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 물에 녹지 않으며, 대부분의 오렌지색 또는 적갈색의 녹을 이룬다. 그러나 산소가 충분하지 못할 경우  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 까지 산화되지 못하고  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  형의 흑색 녹이 된다. 따라서 부식된 강표면은 바깥부분에는 산화가 충분히 진행된 붉은녹( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )이 형성되고 안쪽으로 갈수록 산소의 공급이 충분치 않아서 중간부분에는 흑색녹( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )이 그리고 제일 안쪽부분에는 녹색녹( $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )이 형성되게 된다<sup>13,14</sup>. 본 연구결과, 이렇게 형성된 부식생성물이 피복층의 파손을 조장함으로써 고분자 재료로 피복된 강의 부식을 조장하고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고분자 재료로 피복된 강의 퇴화현상을 0.5M NaCl 용액중에서 a.c. imped-

ance spectroscopy, 광학현미경 관찰 및 무게 감량법을 이용하여 연구하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 강표면에 고분자재료 피복층이 존재할 경우 피복층이 없을 경우와는 달리 국부부식 형태로 나타났다. 피복층내에 존재하는 결합들을 통하여 전해질이 강표면에 빠르게 도달하여 이러한 결합부위에서 국부적으로 부식이 진행된 것으로 사료된다.

2) 강과 구리를 갈바닉 접촉시킨 시편에 고분자재료 피복층을 입힌 경우 캐소드(cathode)로 작용하는 구리의 표면에서만 피복층의 박리현상이 관찰되었다. 이는 캐소드로 작용하는 구리의 표면에서 산소의 환원반응에 의해서 형성된 수산화 이온이 피복층의 박리를 조장하기 때문으로 사료된다.

3) 부식이 진행됨에 따라 피복층과 강의 계면에서 석출된 부식생성물은 피복층의 커패시턴스를 크게 증가시켰으며 동시에 피복층의 저항을 감소시켰다. 이는 부식생성물의 석출시 동반하는 기계적인 응력이 피복층에 작용하여 피복층의 파손을 야기시킴으로써 고분자재료로 피복된 강의 부식저항성이 크게 저하될 수 있음을 보여준다.

### 참 고 문 헌

1. M. Kendig, F. Mansfeld and S. Tsai, *Corros. Sci.*, **23**(4), 317 (1983)
2. R. D. Armstrong, B. W. Johnson and J. D. Wright, *Electrochim. Acta*, **36**(13), 1915 (1991)
3. H. Leidheiser, Jr. and M. W. Kendig, *Corrosion*, **32**(2), 69 (1976)
4. C. Compere, E. Frechette and E. Ghail, *Corros. Sci.*, **34**(8), 1259 (1993)
5. D. M. Drazic and V. B. Miskovic-Stankovic, *Corros. Sci.*, **30** (6/7), 575 (1990)
6. S. Felin, J. C. Galvan and M. Morcill, *Corros. Sci.*, **30**(10), 989 (1990)
7. S. A. McCluney, S. N. Popova, B. N. Popov and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(6), 1556 (1992)
8. J. Wolstenholme, *Corros. Sci.*, **13**, 521 (1973)
9. S. -I. Pyun, S. -M. Moon and E. -J. Lee, *Br. Corros. J.*, **29**(3), 190 (1994)
10. S. -M. Moon and S. -I. Pyun, *Br. Corros. J.*, **31**(1), 35 (1996)
11. G. W. Walter, *Corros. Sci.*, **32**(8) 1331 (1991)
12. G. W. Walter, D. N. Guyen and M. A. D. Madurasinghe, *Electrochim. Acta*, **37**(2), 245 (1992)
13. T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka and S. Shimodaria, *Corros. Sci.*, **11**, 35 (1971)
14. H. H. Uhlig and R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, 3rd ed., pp.90, John Wiley and Sons, New York, (1985)