

## 중방식도료의 내식성에 관한 전기화학적 평가

성호진† · 김진경\* · 이명훈\*\* · 김기준\*\* · 문경만\*\*\*

(원고접수일 : 2005년 3월 3일, 심사완료일 : 2005년 5월 12일)

### An Electrochemical Evaluation on the Corrosion Resistance of Heavy Anticorrosive Paint

Ho-Jin Sung† · Jin-Kyung Kim\* · Myung-Hoon Lee\*\* · Ki-Joon Kim\*\* · Kyung-Man Moon\*\*\*

**Abstract** : An electrochemical evaluation on the corrosion resistance for heavy anticorrosive paint(DFT:25um) was carried out for 5 kinds of heavy anticorrosive paints such as high solid epoxy(HE), solvent free epoxy(SE), tar epoxy(TE), phenol epoxy(PE), and ceramic epoxy(CE). Corrosion current densities obtained by Tafel extrapolation method from anodic and cathodic polarization curves didn't correspond with the values obtained by AC impedance measurement, however, the values of polarization resistance obtained from the cyclic voltammogram showed a good tendency corresponding well with the values of AC impedance measurement. Futhermore there was a good correlation against the corrosion resistance evaluation between passivity current density of the anodic polarization curve and diffusion limiting current density of the cathodic polarization curve. And corrosion resistance increased with corrosion potential shifting to noble direction. From the results discussed above, HE and CE had a relatively good corrosion resistance than other heavy anticorrosive paints.

**Key words** : Corrosion resistance(내식성), Heavy anticorrosive paint(중방식도료), Passivity current density(부동태전류밀도), Diffusion limiting current density(확산한계전류밀도), Corrosion potential(부식전위)

#### 1. 서 론

최근 산업 사회의 급격한 발전과 함께 육·해상  
의 각종 강 구조물들은 가혹한 부식 환경에 노출

되어 있다고 해도 과언이 아니다. 또한 이들 구조  
물들은 부식을 막기 위해서 적절한 방법으로 방식  
되고 있다. 예를 들면 육·해상의 강교, 부두 크레  
인 등의 구조물 등은 도장에 의해 방식되고 있으

† 책임저자(주영산업(주)), E-mail: jyco21@yahoo.co.kr, Tel: 051)702-1861

\* 한국해양수산연수원

\*\* 한국해양대학교 기관시스템공학부

\*\*\* 한국해양대학교 기계소재공학부

며 부두의 수중 강파일 등은 전기방식법으로 방식되고 있다<sup>(1)~(5)</sup>. 그리고 일본의 한 보고서에 의하면 각종 강구조물의 방식 대책비 중 표면 도장에 의한 경비가 전체 방식 경비 중 약 63%를 차지하는 것으로 보고 되고 있다<sup>(6)</sup>. 우리나라의 경우에도 일본과 비슷한 지리적, 환경적 여건을 감안 할 때 표면 도장에 의한 방식 대책비가 큰 비중을 차지하리라 사료된다.

이처럼 표면 도장에 의한 강 구조물의 방식 범위가 넓은 것은 사실이나, 최적의 경제적인 표면 도장을 위해 해결해야 될 과제도 많은 것으로 사료되며, 예를 들면 내구성 및 내식성이 우수한 도료의 개발, 도막의 열화<sup>(7)~(17)</sup>와 결합<sup>(18)~(21)</sup>을 최대한 억제하기 위한 대책법, 혹은 도막의 성능을 신속 정확하게 평가하는 방법 제시도 중요하다고 사료된다.

본 연구에서는 방식도료로 가장 많이 사용되고 있는 5종류의 에폭시계 방식 도료를 해수 용액에서의 내식성을 전기화학적 방법으로 평가하였다. 각종 도료에 대해 경제적이면서도 정확한 내식성 평가 방법은 무엇이며 또한 이들 도료 중 어떤 종류의 도료가 가장 내식성이 양호한지에 대해서도 비교 고찰하였다.

따라서 본 연구의 결과는 각종 방식 도료의 정확한 내식성 평가와 내식성이 양호한 도료의 선택에 적절한 가이드라인을 제시해 줄 것으로 사료된다.

## 2. 시험편 제작 및 실험 방법

### 2.1 시험편 제작

일반 구조용 SS41강을 3cm×20cm×0.3cm 규격의 시험편로 제작한 후 표면에 잔류해 있는 유분, 그리스 분 및 기타 오염 물질을 용제세척하여 제거한 후 연마제 브라스트 세척법으로 Sa 21/2 (준백색 금속면)까지 탈청하였다. 그리고 표면의 평균조도(Ra)가 12.5-20 μm이내가 되도록 하였으며, 노즐 분사압이 125 기압의 에어리스 스프레이로 기온 21℃, 상대습도 65-70% 조건에서 도장하였다. 이 때의 도막 두께(DFT)는 25μm로 하였다.

그리고 도장에 사용된 도료의 종류는 5종류를 선택하였다. A사의 콜타르 에폭시(TE), B사의 하이 솔리드 에폭시(HE)와 페놀 에폭시(PE), 그리고 C사의 솔벤트 프리 에폭시(SE) 및 D사의 세라믹 에폭시(CE)등이다. 각각 15일간 상온건조하였으며, 각 도료의 조성은 Table 1과 같다.

### 2.2 실험 방법

5종류의 시험편을 3cm×2cm의 크기로 절단한 후 가장자리 중앙부에 구멍을 뚫어 동선을 연결한 후 표면적 1cm<sup>2</sup>를 제외한 나머지 부분은 에폭시로 절연시켰다. 그리고 각각의 시험편을 천연 해수

**Table 1 Chemical Compositions of heavy anticorrosive paints (wt%)**

| Type                  | Tare Epoxy (TE) | High solid Epoxy (HE) | Phenol Epoxy (PE) | Ceramic Epoxy (CE) | Solvent free Epoxy (SE) |
|-----------------------|-----------------|-----------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|
| Epoxy Resin Solid     | 13.6            | 26                    | 23                | polymer 55.7       | 38                      |
| Coal tar              | 34.5            | -                     | -                 | -                  | -                       |
| polyamide Resin       | 6.6             | -                     | -                 | -                  | -                       |
| Amine adduct          | -               | -                     | 3.8               | -                  | -                       |
| Polyamide adduct      | -               | 10                    | -                 | -                  | -                       |
| Aromatic Amine adduct | -               | -                     | -                 | -                  | 13.75                   |
| Non-Reactive diluent  | -               | -                     | -                 | -                  | 8.75                    |
| Additive's solid      | 1.3             | 2.0                   | 0.6               | -                  | 1.25                    |
| Pigments              | 31.2            | 50                    | 52.6              | 44.3               | 38.25                   |
| Volatile matter       | 22.8            | 12                    | 20                | -                  | 0                       |
| Total                 | 100             | 100                   | 100               | 100                | 100                     |

용액에 침지한 후 20시간이 경과한 후부터 실험을 시작하였다(평균 20시간후부터 전위측정가능). 침지시간의 시간적 변화에 따른 부식 전위의 변화, 양극 및 음극 분극 곡선, 사이클릭 볼타모그램 및 AC 인피던스법에 의한 임피던스 측정과 표면의 사진 등을 고찰하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 5종류의 시험편과 페인팅을 하지 않은 철 시험편에 대해서 천연해수용액에서 침지 시간 변화에 따른 부식 전위의 변화를 보여주고 있다. 페인팅을 하지 않은 철 시험편이 가장 비한 전위값을 나타내고 있으며 하이 솔리드 에폭시(HE) 시험편이 가장 귀한 전위값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 페놀 에폭시(PE)와 세라믹 에폭시(CE)가 다음으로 귀한 전위값을 나타내고 있으며 솔벤트 프리 에폭시(SE)가 도료 중 가장 비한 전위값을 나타내었다.

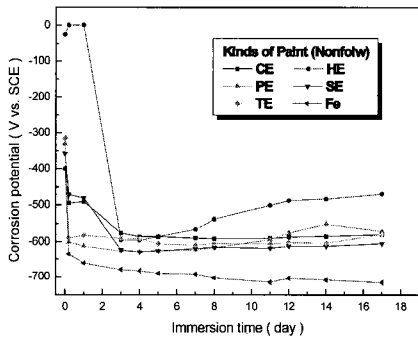


Fig. 1 Variation of corrosion potential with immersed time in natural sea water solution

일반적으로 철 시험편의 경우 해수용액에서 부식전위가 귀한 값을 나타낼수록 내식성이 양호한 것으로 정성적인 평가를 하는 경우가 많다. 따라서 Fig. 1의 부식전위의 변화에서 하이 솔리드 에폭시가 도료 중에서 내식성이 가장 양호한 것으로 사료되며 도료를 칠하지 않은 Fe 시험편의 경우 물과 용존산소가 금속표면의 확산이 용이함과 동

시 염소이온에 의한 산화피막의 파괴와 함께 부식 전위가 비한 방향으로 이행하면서 부식속도가 큰 것으로 간주된다.

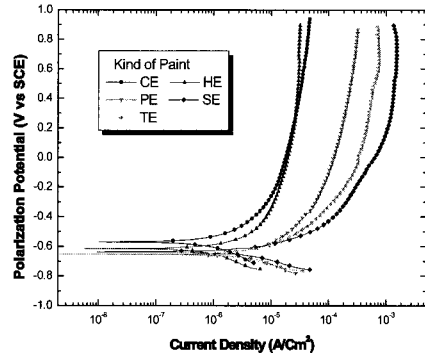


Fig. 2 Variation of anodic polarization curves in natural sea water solution

Fig. 2는 각각의 시험편에 대한 양극 분극 곡선을 나타내고 있다.(delay time: 1000s, scan speed: 1mV/s) 부동태 전류밀도가 가장 적은 경우가 하이 솔리드 에폭시(HE)이며 세라믹 에폭시(CE)도 하이 솔리드와 근접한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 솔벤트 프리 에폭시(SE)가 부동태 전류 밀도값이 가장 큰 값을 나타내고 있으며 Fig.1의 부식전위도 솔벤트 프리 에폭시가 가장 낮은 값을 나타내고 있음을 비추어 볼 때 부식 전위와 부동태 전류밀도 값 사이에 상관관계가 있는 것으로 사료된다.

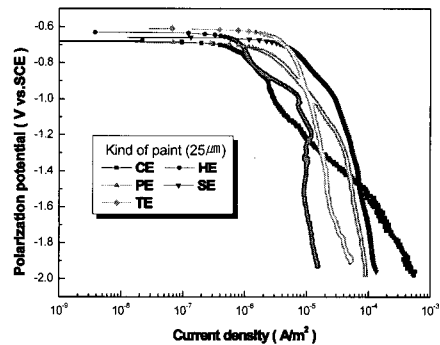
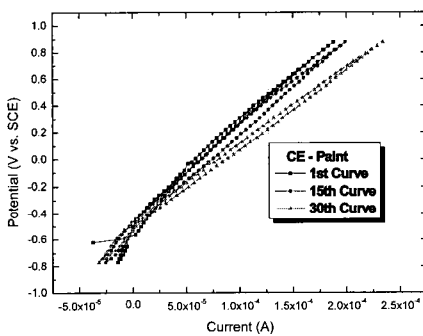


Fig. 3 Variation of cathodic polarization curves in natural sea water solution

Fig. 3은 음극 분극 경향을 보여주고 있다. 음극 분극 곡선상에서도 하이 솔리드 에폭시(HE)와 세라믹 에폭시의 경우가 확산 한계 전류 밀도가 비교적 적은 값을 나타내고 있으며 솔벤트 에폭시가 가장 큰 확산 한계 전류 밀도 값을 보여주고 있음을 알 수 있다.

그리고 음극 분극 곡선상에서  $-0.8V(SCE)$ 의 분극 전위에서 보여주고 있는 확산한계전류 밀도 값과 Fig. 2의 부동태 전류밀도 값과는 상관 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 부동태 전류밀도 값이 클수록 확산 한계 전류 밀도 값도 크다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 내식성이 좋을수록 즉, 도막이 치밀할수록 산소의 금속면까지의 투과 속도가 감소한다는 사실과 양분극에 의한 용해 속도가 용이하지 않다는 것을 미루어 짐작할 수 있다.

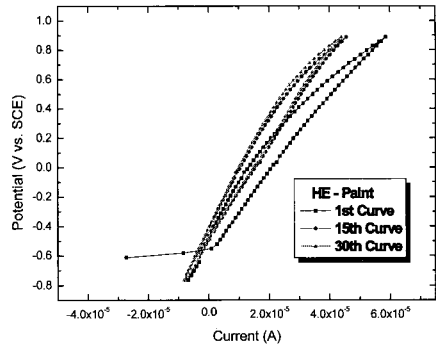
Fig. 4는 세라믹 에폭시로 코팅한 시험편의 사이클릭 볼타모그램 선도이다. (delay time: 1000s, scan speed: 30mV/s) 첫 번째 사이클로부터 사이클 횟수가 증가 할수록 선도의 모양이 우측으로 기울고 있음을 알 수 있다. 이것은 사이클 횟수가 증가 할수록 분극저항이 감소하여 도막 내부의 경계면에서 철의 용해가 용이하여지고 있음을 짐작 할 수 있다.



**Fig. 4** Cyclic voltammogram for ceramic epoxy coating specimen in natural sea water solution

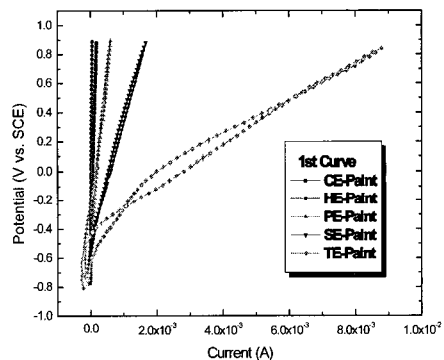
그리고 Fig. 5는 하이 솔리드 에폭시(HE)로 도장된 시험편에 대한 천연해수용액에서의 사이클릭 볼타모 그래프 선도 변화이다. HE의 경우는 사이클 횟수가 증가할수록 CE와는 반대로 좌측으로

선도가 이동하고 있음을 알 수 있다. 이것은 사이클 횟수가 증가할수록 도막과 철 계면 사이에 산화막 등의 형성에 의해서 오히려 분극 저항이 증가하였음을 알 수 있다.



**Fig. 5** Variation of cyclic voltammogram for high solid epoxy coating specimen in natural sea water solution

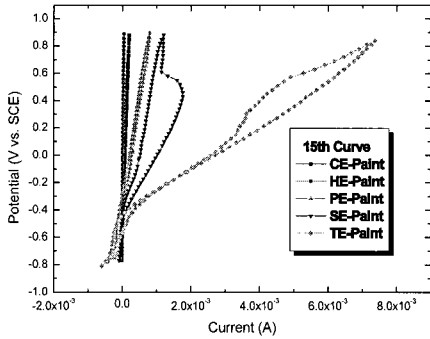
Fig. 2, 3의 부동태 전류 밀도와 확산 한계 전류 밀도의 실험결과에서는 HE와 CE의 뚜렷한 내식성 평가를 하기 어려웠으나 Fig. 4, 5의 결과에서 HE가 CE보다 내식성이 양호하다는 사실을 확실히 알 수 있다고 사료된다.



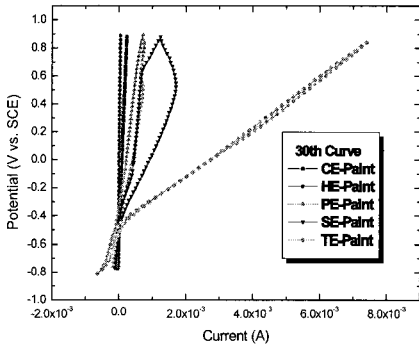
**Fig. 6** Comparison of cyclic voltammogram (1st curve) for various coated specimens in natural sea water solution

Fig. 6은 5종류의 도장 시험편에 대한 천연해수용액에서의 첫 번째의 사이클릭 볼타모 그래프 선

도를 나타내고 있다. HE의 경우가 가장 높은 분극 저항을 나타내고 있으며, 타르에폭시(TE)가 우측으로 가장 기울어진 모양 즉 분극저항값이 가장 적은 것을 알 수 있다.



**Fig. 7** Variation of cyclic voltammogram (15th curve) for various coated specimens in natural sea water solution



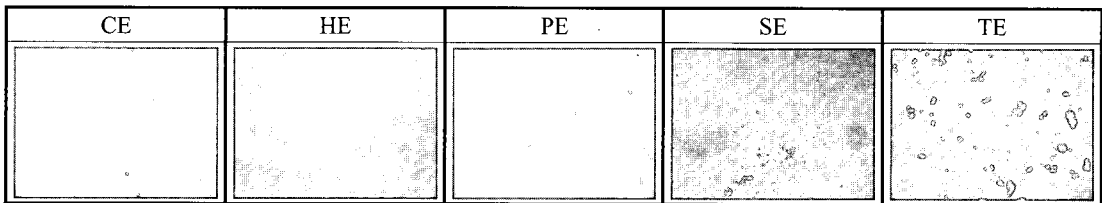
**Fig. 8** Variation of cyclic voltammogram (30th curve) for various coated specimens in natural sea water solution

그리고 사이클 횟수가 15번째, 30번째인 Fig. 7, 8의 경우에도 같은 양상을 보여주고 있음을 알 수 있다. Fig. 2, 3의 결과에서는 타르에폭시(TE)가 솔벤트 프리 에폭시(SE)에 비해서 비교적 내식성이 좋은 것으로 나타났으나, Fig. 6, 7, 8의 사이클릭 볼타모그램 선도에서는 반대로 TE가 오히려 SE에 비해서 내식성이 가장 좋지 않은 특성을 나타내었다.

Table. 2는 분극 곡선상에서 구한 부식전류밀도, 부동태 전류밀도, 그리고 AC 임피던스법에 의해서 구한 부식전류 밀도, 임피던스 및 사이클릭볼타모그램상의 양극 분극 전위(0.2V(SCE))에서의 양극 전류 밀도 등을 구하여 정리한 것이다.

Tafel 외삽법에서 구한 부식전류 밀도는 HE가 가장 적고 PE가 가장 큰 값을 나타내었으며, 양극, 음극 분극 곡선상의 부동태 전류밀도(ip)와 확산한계전류밀도(iL) 및 사이클릭 볼타모그램의 결과와 일치하지 않음을 알 수 있다. 그리고 부동태 전류 밀도(ip)값은 Tafel 외삽법에서 구한 부식 전류 밀도와 일치하지 않지만 사이클릭 볼타모그램에서 구한 양극 전류 밀도 값과 AC 임피던스법에 의해서 구한 임피던스, 부식전류 밀도와는 SE와 TE를 제외하고 일치하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 볼타모그램상에서 0.2V의 분극전위에 대한 양극전류 밀도는 AC 임피던스법에 의해서 구한 임피던스 값 그리고 부식전류 밀도값의 순위와 잘 일치 하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 9는 양극분극곡선을 측정후의 각 시험편에 대한 표면상태의 모습을 200배로 확대한 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 표면상태의 뚜렷한 상이성을 관찰 할 수는 없었으나, TE의 경우



**Fig. 9** Photographs of surface condition for various coated specimens

표면에 흰 반점 모양의 백화 현상이 보였는데 이는 Tar Bleeding(타르 유출)에 의한 것으로 보이며, CE의 표면에는 미세한 헤어크랙 양상이 관찰되었다. 그리고 HE의 경우에는 표면에 등근입자가 형성되어 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

지금까지 5종류의 중방식 도료에 대한 내식성 평가를 전기화학적 관점에서 고찰한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

1. 부식전위가 귀한 값을 나타낼수록 내식성이 우수한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.
2. 양극 및 음극 분극 곡선에서 부동태 전류 밀도와 확산 한계 전류 밀도와는 서로 상관관계가 있음을 알 수 있었다.
3. 본 실험에서 서로 일치하는 내식성 평가의 결과는 AC 임피던스와 사이클릭 볼타모 그래프이었다.
4. 본 실험의 결과 내식성이 가장 양호한 도장은 HE와 CE 였으며 SE와 TE가 비교적 내식성이 떨어지고 있음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] H. H. Uhlig and R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed., Wiley- Interscience, 1985
- [2] F. W. Fink and W. K. Boyd, "Corrosion of Metals in Marine Environment", MCIC Report No. 78-37, Metals and Ceramics Information Center, Battelle Columbus Laboratory, 1978
- [3] M. Schumacher, Sea water Corrosion Hand Book, Noyes Data Corporation, 1979
- [4] H. England and R. Heidersbach, "The Effects of Water Depth on Cathodic Protection of Steel in Sea Water", Papers 4154, Presented at the Offshore Technology Conference, Houston, TX, 1976
- [5] D. Boening, "Offshore Cathodic Protection Experience and Economic Reassessment", Paper 2702, Presented at the Offshore Technology Conference, Houston, TX, 1976
- [6] 腐蝕損失調査報告書, 日本防蝕技術協會, 1977
- [7] 奥田聰: プラスチックによる防蝕技術, 日刊工業新聞社, 1982
- [8] 田中丈之: 塗裝技術, No. 8, pp. 114, 1983
- [9] 長倉稔: 塗裝技術 No. 10, pp. 85, 1976
- [10] Pauling, L, The nature of the chemical Bond, Third Edition, cornell University, 1960
- [11] Pimantel, G, sprately, R.D., (千葉秀詔, 大西俊一譯), 化學結合, 東京化學同人, 1977
- [12] Singlaton W. T. JR., Materials Protection & Performance 9, No. 11, pp. 37, 1970
- [13] 大石不二夫: プラスチックの耐久性 工業新聞社, pp. 57, 1975
- [14] 奥田聰: プラスチックによる 防蝕技術, 日刊工業新聞社, 1975
- [15] 大石不二夫: プラスチックによる耐久性 工業新聞社, 1975
- [16] 奥田聰: プラスチックによる防蝕技術, 日刊工業新聞社, 1982
- [17] 大石不二夫: プラスチックによる耐久性 工業調査會, 1975
- [18] 植木憲二, 塗裝物性入門, 理工出版社, 1972
- [19] 日本鋼構造協會指針, 鋼橋塗膜調査, JSSC, 18, No. 195, pp. 43, 1982
- [20] 佐藤弘三: 塗裝工學, Vol. 16, No. 10, pp. 372 1981
- [21] 佐藤忠明: 金屬表面技術, Vol. 37, No. 9, pp. 423, 1986

저 자 소 개



**성호진 (成鎬鎭)**

1988년 부경대학교 화공과 졸업, 1997년 부경대학교 산업대학원 졸업(석사), 2002년 한국해양대학교 재료공학과 박사과정 수료, 현 주영산업 (주) 대표이사



**김진경 (金鎭京)**

1976년 한국해양대학교 기관학과 졸업(공학사), 1982년 한국해양대학교 대학원 졸업(석사), 1989 한국해양대학교 대학원 졸업(박사), 현 한국해양수산연수원 기관시스템교육팀 교수



**이명훈 (李明勳)**

1983년 한국해양대학교 기관학과 졸업(학사) 1987년 한국해양대학교 대학원 졸업(석사), 1994년 일본 나고야대학 졸업(박사), 현 한국해양대학교 해사대학 기관시스템공학부 교수



**김기준 (金基俊)**

1979년 한국해양대학교 졸업(공학사), 1981년 한국해양대학교 대학원 졸업(공학석사), 1981년 미국 Florida Atlantic University(Ph. D.), 현 한국해양대학교 해사대학 기관시스템공학부 교수



**문경만 (文慶萬)**

1976년 한국해양대학교 기관학과 졸업(공학사), 1978년 한국해양대학교 대학원 졸업(석사), 1992년 일본 나고야대학 졸업(박사), 현 한국해양대학교 공과대학 기계소재공학부 교수