

옥살산과 폴리브덴산나트륨 전해액에서 냉연강판에 전해중합된 폴리아닐린 피막의 특성

임기영 · 윤정모* · 기준서*† · 장용석*

LS전선

*전북대학교 금속공학과

Characterization of Electro-Polymerized Polyaniline Film on the Cold Rolled Sheet in the Oxalic acid and Sodium Molybdate Electrolyte

Ki-Young Lim, Jeong-Mo Yoon*, Joon-Seo Ki*† and Yong-Seok Jang*

LS Cable, Ltd., Jeongeup 580-810, Korea

*Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

(2005년 8월 19일 접수, 2006년 6월 17일 최종수정본 접수)

Abstract Increasing environmental concerns require to solve the problem produced due to the use of heavy metals in coating formulations. Therefore, it is necessary to develop new coating strategy employing inherently conducting polymers such as polyaniline. Polyaniline is a conductive polymer that is synthesized by oxidation polymerization, and the electrochemical and chemical polymerization are possible for the oxidation of aniline. Electrochemical oxidation polymerization produces a fine surface and although voltage control is more convenient, it require electrolytic cells, and elaborate thin film can be acquired with the polymerization. Polyaniline films were electro-polymerized on cold rolled sheets using the galvanostat mode in the oxalic acid-aniline-sodium molybdate electrolyte. The structure and properties of polyaniline film were studied using Potentiostat/Galvanostat 263A, FE-SEM, AFM, SST, Colorimetry. A high corrosion resistance of polyaniline film was observed with an increase of corrosion potential by 500~600 mV for the substrate covered with polyaniline.

Key words polyaniline film, corrosion resistance, conducting polymer, electrochemical polymerization.

1. 서 론

금속으로 이루어진 대부분의 물질은 주변환경과 화학적 또는 전기화학적 반응을 통해 부식을 일으키고 그 결과로 인해 많은 경제적 손실을 일으킨다. 따라서 금속의 부식 방지를 위해 희생양극을 이용한 양극방식법과 금속이 부동태화 전위가 되도록 양극전위를 가하여 부식속도를 억제하는 양극방식법과 같은 전기화학적 기술을 사용하거나, 산화-환원제에 의한 전극전위 제어나 부식매질 접촉 억제 등을 위한 부식억제제를 이용하는 화학적인 기술이 사용되고 있다. 금속의 부식방지를 위한 또 다른 방법은 피복(coating)이 있으며, 크게 금속 피복과 비금속 피복으로 구분된다. 금속 피복은 희생양극법과 동일한 비(非)금속 피복과 부식매체와 직접 접촉이 차단되도록 하는 귀(貴)금속 피복으로 나눌 수 있으며, 비금속 피복은 수용성 배질 내에서 크로메이트나 포스페이트 등의 부동

태 필름을 형성하여 부식을 억제하는 화학변환피막(chemical conversion coating)방법과 같은 무기질 피복과 가상 경제적으로 널리 쓰이는 페인트와 같은 유기질 피복으로 나눌 수 있다.

최근에는 세계적으로 유해물질과 리사이클 규제가 엄격해지면서, EU의 경우 Pb, Cr, Ni 등의 규제가 따라 국내 전자 및 자동차산업의 수출에 큰 타격이 될 것으로 판단된다. 이러한 시대적 요구에 따라 환경규제 및 수요산업 동향에 대응하여 환경 친화형 제품 개발이 필요한 실정이다. 따라서 최근의 표면처리 기술 동향은 생산 단계에서 뿐만 아니라 폐기, 재활용 단계까지 환경오염 물질 배출을 최소화하고 제조원가를 절감하기 위한 표면처리 기술을 중점적으로 개발하고 있다.

최근 새로운 방식코팅방법의 하나로 전도성 고분자(intrinsically conducting polymers)를 금속표면에 흡착시킨 표면부식을 크게 억제한다는 사실에 착안하여 이들의 부식방식 기구를 발표하는 등 최근 들어 전도성 고분자의 실용화 기술이 크게 발전하고 있다. 전도성 고분

†E-Mail : jsgeel967@yahoo.co.kr

자는 유기질 피복에서 나타나는 핀홀(pin hole)을 통해 산소나 물이 금속표면에 유입되어 완전한 barrier 피막을 형성하지 못했을 때 위에서 언급한 전기화학적 기능을 제공할 수 있기 때문에 부식방지에 유용하게 사용할 수 있다.

전도성 고분자인 폴리아닐린은 아닐린의 산화중합에 의해 합성되는데, 아닐린의 산화에는 전기화학적 중합(electrochemical polymerization)¹⁻³⁾과 화학적인 중합(chemical polymerization)⁴⁻⁷⁾이 가능하다. 전기화학적 산화중합은 공정조건의 제어가 용이하고, 중합과 동시에 치밀한 박막을 얻을 수 있는 장점이 있으며, 화학적 산화중합은 대량 생산이 가능하지만 중합 반응의 제어가 용이치 못하므로 전도도 등에서 불리한 면이 있다.

폴리아닐린의 연구는 1981년 Mengoli⁸⁾가 폴리아닐린을 강판에 양극합성하는 것에 대하여 발표하면서 이러한 코팅에 의한 방식은 미세공공에 의해 제한되어 진다고 했으며, 1984년 Musiani⁹⁾는 전기중합에 의하여 폴리아닐린을 코팅하였다. 그 후 1985년 DeBerry¹⁰⁾가 강산환경에서 부동태화한 강판위에 전착시킨 폴리아닐린이 금속의 부식보호를 강화시키고 있는 것을 발견하였다. 그는 아닐린과 과염소산을 이용하여 스테인레스 강판에 전기화학적으로 폴리아닐린 코팅을 하였으며, 폴리아닐린은 산성분위기에서 스테인레스 강판에 강한 보호작용을 한다고 하였다. 그러나 부식과정의 복잡함과 많은 변수들의 상호작용 때문에 아직까지 확실한 부식방식 기구는 규명되지 않은 상태이다. 지금까지 알려진 부식방식 기구로는 하부금속과의 계면에 금속 산화피막 형성¹¹⁻¹⁴⁾과 금속 표면에 부착되어 높은 산화전위를 형성함으로써 금속에서 산화제로의 전자 이동을 억제¹⁵⁻¹⁷⁾하는 효과가 동시에 일어나기 때문으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 강판 표면에 Fe(II)-oxalate층을 형성하여 표면을 부동태화하고 폴리아닐린 피막의 밀착성을 향상시킬 수 있는 옥살산(oxalic acid)¹⁸⁾과 양극 억제제(anodic inhibitor)로서 금속을 부동태화하고 부식 전위값을 귀(貴)한 방향으로 상승시키기 위한 폴리브덴산나트륨(sodium molybdate)^{19,20)}를 넣은 전해액에서 냉연강판 위에 폴리아닐린 피막을 전해중합법으로 생성시켜 피막이 냉연강판의 부식특성에 미치는 영향을 연구 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 시편준비

본 연구에서 사용한 시약은 단량체인 아닐린(C₆H₇N)은 Kanto Chemical Co.의 제품을 사용하였고, 옥살산

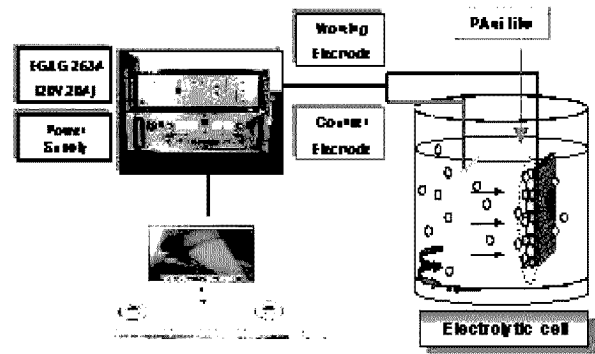


Fig. 1. Experimental apparatus for electropolymerization of polyaniline.

((COOH)₂·2H₂O)과 폴리브덴산나트륨(Na₂MoO₄)는 Showa Chemical Co.의 제품을 사용하였다. 작용전극으로 이용된 냉연강판의 조성은 Table 1과 같으며, 에머리 페이퍼 #2,000까지 연마하고 8 wt% 염산용액에서 10초간 산세를 실시한 후 아세톤에서 20분간 초음파 탈지가 끝나면 증류수로 수세한 후 건조하여 실험에 사용하였다.

2.2 폴리아닐린 합성 및 분석방법

폴리아닐린의 전해중합은 Fig. 1의 Princeton Applied Research사의 Potentiostat/Galvanostat Model 263A와 KEPCO사의 Bipolar Operational Power Supply/Amplifier 전해중합장치를 이용하여 상대전극(counter electrode)으로는 백금(Pt)을 작용전극(working electrode)는 냉연강판을 사용하였고, 기준전극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(saturated calomel electrode)을 사용하여 정전류법으로 냉연강판 위에 폴리아닐린 피막을 형성시켰다.

순환전압-전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 폴리아닐린의 산화중합시에 나타나는 현상을 조사하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 표면을 관찰하였고, AFM을 이용하여 생성된 피막의 조도를 측정하였다. 또한 색차계를 이용하여 폴리아닐린 피막의 시간경과에 따른 색의 변화를 조사하였으며, 폴리아닐린이 전해중합된 냉연강판의 부식거동을 관찰하기 위하여 3 wt% NaCl 용액 내에서 동전위분극시험과 염수분부시험(5 wt% NaCl, 35°C, 24시간, 2 kgf/cm²)을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 순환 전압-전류법 (Cyclic voltammetry)

Fig. 2는 0.6 M 옥살산, 0.2 M 아닐린, 0.03 M 폴리브

Table 1. Chemical composition of cold rolled steel sheet

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Al	Nb
wt.%	0.0029	0.0032	0.1830	0.0162	0.0254	0.0155	0.1155	0.0384	0.0088

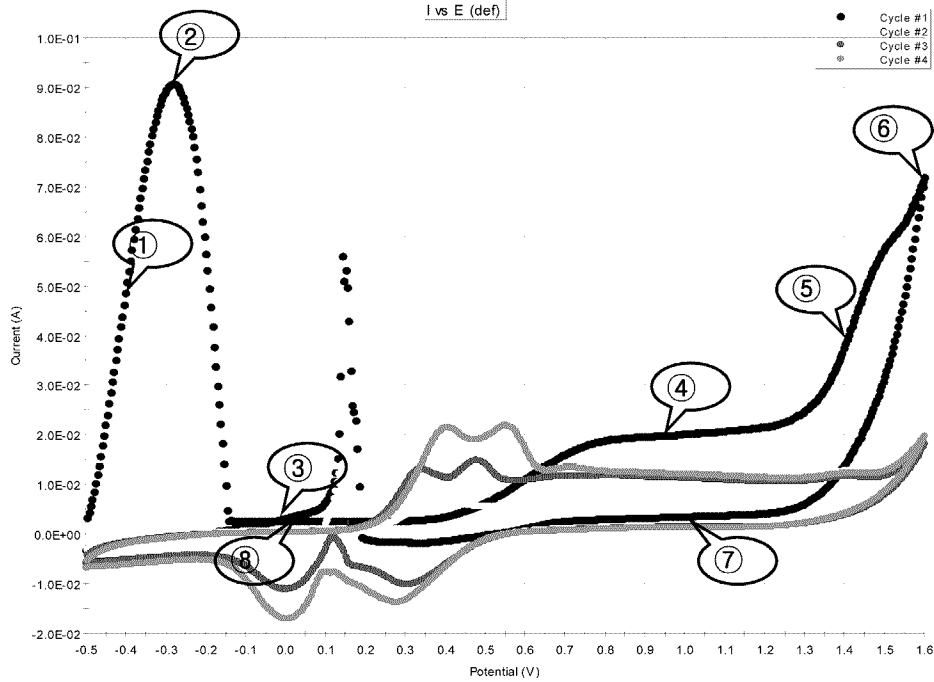


Fig. 2. Cyclic voltammetry curves of electropolymerization of polyaniline on steel.

덴산나트륨 전해액에서 initial potential -0.5 V부터, vertex potential 1.6 V의 범위를, 주사속도 50 mV/sec로 4회 순환시켜 얻은 순환 전압-전류법의 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 3은 순환 전압-전류법으로 측정시 전류변화가 나타나는 각 지점에서 전원을 단락시켜 냉연강판 표면의 변화를 관찰한 것이다.

첫 번째 cycle의 forward scan에서 전압이 -0.5 V에서부터 -0.3 V까지 전류밀도가 90 mA/cm²까지 급격히 증

가하고(point 1~2), -0.3 V에서는 전류밀도가 0 mA/cm²까지 감소되고 0.4 V까지는 계속 이 상태가 유지되었다(point 3). 그러나 0.4 V에서 전류밀도가 다시 증가하여 20 mA/cm²인 상태로 1.2 V까지 일정하게 유지되고(point 4), 1.3 V 이상이 되어지면 산소가 발생하면서 강판 표면에 연녹색의 폴리아닐린 피막이 생성되어지기 시작하고, 1.6 V에서 전류밀도는 70 mA/cm² 정도까지 상승하였다(point 5~6). Reverse scan(point 7~8)에서는 0.2 V에서 전류밀도가 60 mA/cm²까지 급격히 상승하였다가

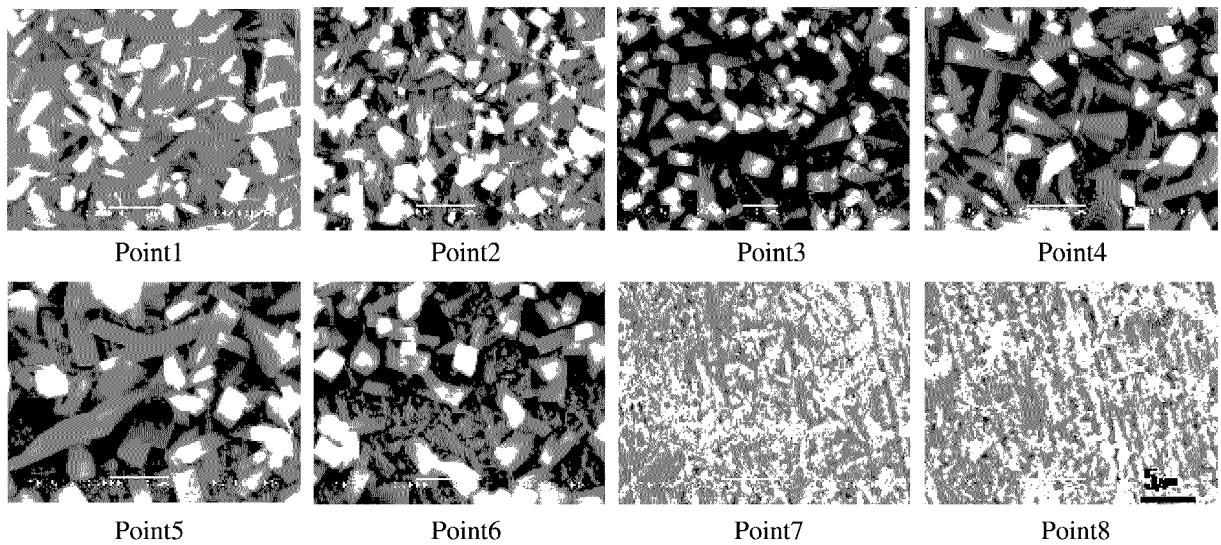


Fig. 3. SEM images of polyaniline film changed during cyclic voltammetry measurement.

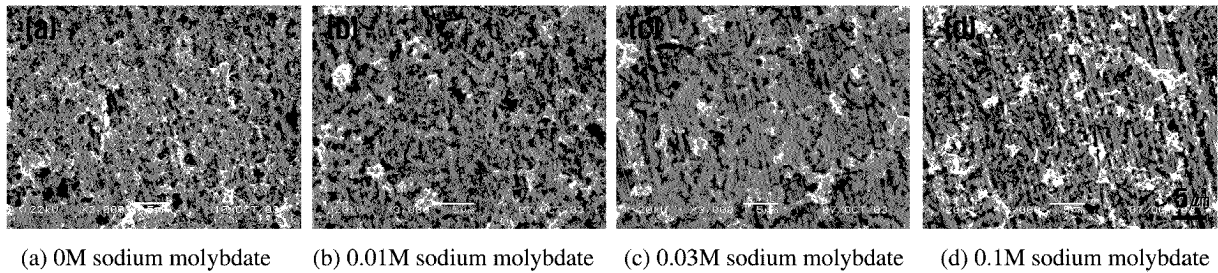


Fig. 4. SEM morphology of polyaniline film.

0.1 V에서 전류밀도가 0 mA/cm²로 다시 돌아와 -0.5 V까지 일정하게 유지되었다.

두 번째 cycle 이후에는 처음 cycle에서 나타났던 -0.5 V에서 -0.2 V까지의 산화피크는 발생하지 않고, 0.2 V에서 0.65 V의 범위에서 전류밀도 10~20 mA/cm²의 새로운 산화피크가 발생하면서 냉연강판 위에 녹색의 폴리아닐린이 생성되었고 1.5 V 이상에서 산소가 발생하면서 폴리아닐린 피막이 진한 녹색을 띄었다.

옥살산과 아닐린, 폴리브덴산나트륨이 첨가된 전해액에서 폴리아닐린 피막의 생성과정은 다음과 같이 요약할 수 있다. 첫 번째 cycle의 forward scan에서 전압이 -0.5 V에서부터 -0.3 V까지 전류밀도가 90 mA/cm²까지 증가하는데 이때 활성화영역에서 Fe로부터 Fe(II)-Fe(III) 이온으로의 용해가 발생하며, -0.4 V 지점에서는 매우 작은 육각 침상형태의 Fe(II)-oxalate 핵이 생성되고, -0.3 V 지점에서는 Fe(II)-oxalate 층이 생성되어 부동태가 되고 전류가 0 mA/cm²까지 떨어진다. 전압이 0.3 V까지는 전류가 0 mA/cm²인 상태로 유지되면서 Fe(II)-Oxalate 층이 계속 성장하고, 0.3 V에서 다시 전류가 상승하여 20 mA/cm²인 상태로 1.3 V까지 일정하게 유지되면서 Fe(II)-oxalate 층이 조금씩 감소한다. 그러나 1.3 V 이상이 되어지면 과부동태가 일어나 산소가 발생하면서 강판 표면에 연녹색의 폴리아닐린 피막이 생성되어지기 시작한다. Reverse scan에서는 0.2 V에서 과부동태때 파괴되어진 oxalate층이 복원되면서 전류밀도가 60 mA/cm²까지 상승하였다. 두 번째 cycle 이후에는 첫 번째 cycle에서 oxalate층이 생성되어져 있기 때문에 부동태가 유지되면서 첫 번째 cycle에 나타났던 -0.5 V에서 -0.2 V까지의 산화피크는 발생하지 않고 약 0.2 V의 낮은 전압에서 폴리아닐린이 산화중합이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.¹⁾

3.2 폴리아닐린 피막의 표면형상

Fig. 4는 0.6 M 옥살산과 0.2 M 아닐린 전해액에 폴리브덴산나트륨을 각각 0, 0.01, 0.03, 0.1 M 첨가한 후 정전류 15 mA/cm²로 50초 동안 냉연강판에 전해중합된 폴리아닐린 피막의 표면형상을 SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 폴리브덴산나트륨을 첨가하지 않은 폴리아닐린 피

막에서는 많은 기공이 관찰되고 있으나 폴리브덴산나트륨이 0.01 M 첨가되면서 기공이 많이 감소되어진 것을 확인할 수 있었으며, 폴리브덴산나트륨이 0.03 M 첨가되었을 때 기공이 없는 가장 치밀한 피막이 형성되어진 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 폴리브덴산나트륨이 0.1 M 첨가되었을 때는 오히려 피막이 거칠어지고 균열이 발생되어진 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 0.6 M 옥살산과 0.2 M 아닐린의 전해액과 0.6 M 옥살산, 0.2 M 아닐린, 폴리브덴산나트륨 0.03 M이 첨가된 전해액에서 정전류 15 mA/cm²로 50초 동안 생성된 폴리아닐린 피막의 표면형상을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 것이다. 폴리브덴산나트륨이 첨가되지 않은 전해액에서 전해중합된 폴리아닐린 피막은 100~200 nm 두께의 rod 형태로 두꺼운 적층이 이루어졌고, 폴리브덴산나트륨이 0.03 M 첨가된 전해액에서 전해중합된 폴리아닐린 피막은 30~80 nm 두께의 rod 형태로 적층구조가 가늘고 긴 시슬구조의 치밀한 형태로 적층되어 있었다.

3.3 폴리아닐린 피막의 표면조도

Fig. 6은 0.6 M 옥살산 0.2 M 아닐린의 전해액과 0.6 M 옥살산, 0.2 M 아닐린, 폴리브덴산나트륨을 0.03 M이 첨가된 전해액에서 정전류 15 mA/cm²로 50초 동안 생성된 폴리아닐린 피막의 중앙부위를 10×10 μm의 범위에서 AFM을 이용하여 관찰한 것이다. 폴리브덴산나트륨이 첨가되지 않은 전해액에서 생성된 폴리아닐린 피막의 평균 조도값은 281.12 nm, 폴리브덴산나트륨이 첨가된 전해액에서 생성된 폴리아닐린 피막의 평균 조도값은 193.79 nm로 나타났다. 폴리브덴산나트륨이 첨가되었을 경우 평균 조도값이 작게 나타나는데, 이것은 폴리브덴산나트륨 첨가로 인하여 폴리아닐린 피막의 생성이 균일하고 치밀하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

3.4 폴리아닐린 피막의 색차 측정

폴리아닐린 피막의 색도변화 관찰은 CIE 표준 C 광원을 이용하고 감지부 직경이 3 mm인 측색 색차계(Spectro-Dens A403026, Germany)를 이용하였으며, 이 때 시편당 5부위를 측정하여 X, Y, Z 3자극치를 구하였으며, 얻

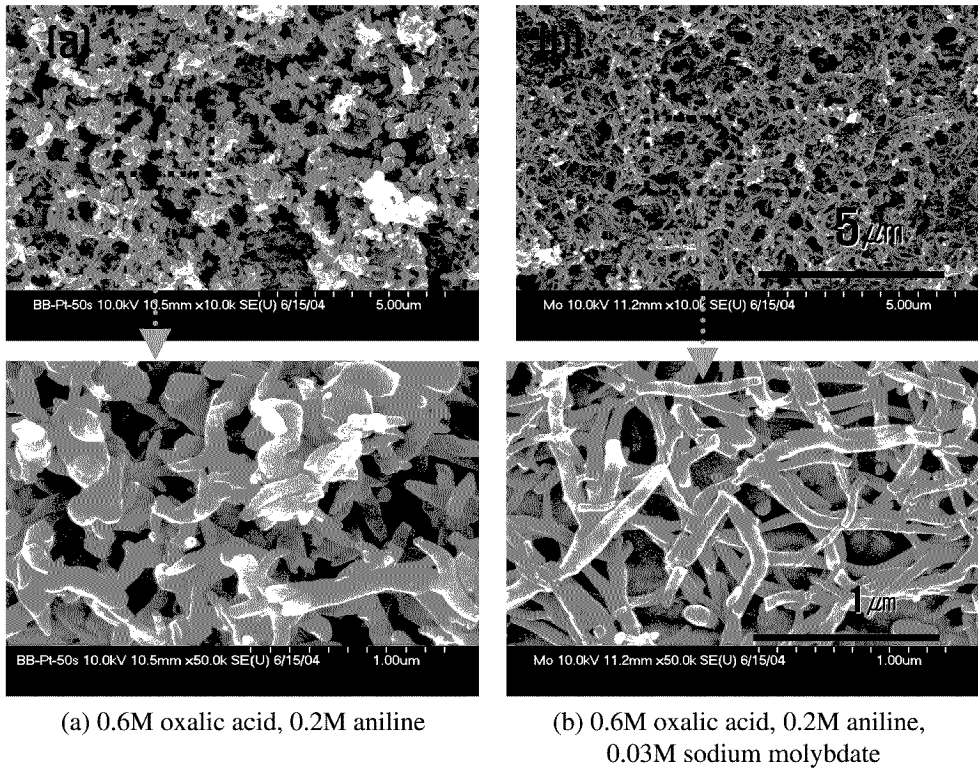


Fig. 5. FE-SEM morphology of polyaniline film.

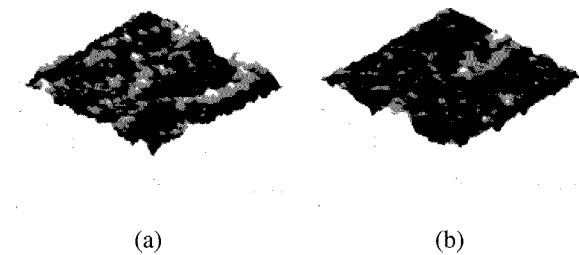


Fig. 6. 3D-AFM morphology of polyaniline film.

어진 X, Y, Z 값을 컴퓨터 프로그램으로 색공간좌표인 L, a, b 값으로 나타내었다.

Fig. 7은 0.6M 옥살산과 0.2M 아닐린의 전해액과 0.6M 옥살산, 0.2M 아닐린, 몰리브덴산나트륨 0.03 M이 첨가된 전해액에서 정전류 15 mA/cm²로 50초 동안 생성된 폴리아닐린 피막의 색도변화를 4주 동안 측정하여 나타낸 그림이고, Table 2는 L, a, b값을 나타낸 것이다. 0.6M 옥살산, 0.2M 아닐린, 몰리브덴산나트륨 0.03 M이 첨가된 전해액에서 전해중합된 폴리아닐린 피막이 몰리브덴산나트륨이 첨가되지 않은 전해액에서 전해중합된 폴리아닐린 피막에 비해 L, a, b값이 시간이 경과에 따라 그 감소폭이 작게 나타났다. 몰리브덴산나트륨이 첨가되지 않았을 경우 L값이 생성초기 38.19에서 4주후 15.70으로 급격히 감소하였으나 몰리브덴산나트륨이 첨가

된 전해액에서 중합된 폴리아닐린 피막은 L값이 생성초기 38.35에서 4주후 22.10으로 그 감소폭이 작게 나타났다. 또한 a, b값 역시 비슷한 경향을 나타내었다. 이것은 몰리브덴산나트륨 첨가시 생성된 폴리아닐린 피막의 색도변화량이 적고, 생성된 피막이 대기중에 노출되었을 경우 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

폴리아닐린은 4가지 구조로 이루어져 있는데 그 4가지 구조식은 환원상태와 산화상태가 반복된 형태로 나타내어지며, 완전 환원형태의 leucoemeraldine type, 중간 산화상태인 emeraldine salt type과 emeraldine base type, 완전 산화상태의 perniganiline type으로 존재하며, 각각의 형태는 투명한 무색, 녹색, 남색, 보라색의 형태로 나타나며 이중에서 emeraldine salt type이 전도성을 띄며 내식성이 가장 우수한 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 몰리브덴산나트륨이 첨가되지 않았을 경우에는 시간이 경과함에 따라 피막이 연한 녹색에서 보라색으로 변화되는 것으로 보아 중간 산화상태인 emeraldine salt type에서 완전 산화상태인 perniganiline type으로 변화되어진 것으로 생각되어지며, 몰리브덴산나트륨이 첨가되어지면 emeraldine salt type을 계속해서 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

3.4 동전위 분석시험

Fig. 8은 0.6M 옥살산 0.2M 아닐린전해액에 몰리브

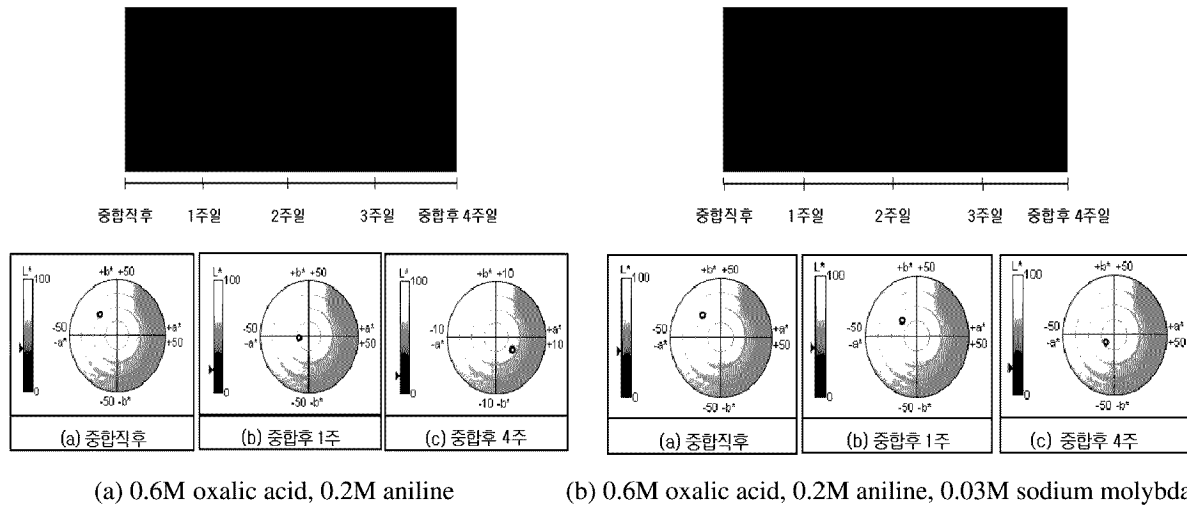


Fig. 7. Color changes of polyaniline film during 4weeks.

Table 2. Color change values of polyaniline film during 4weeks

구분	0.6M oxalic acid+0.2M aniline			0.6M oxalic acid+0.2M aniline+ 0.3M sodium molybdate		
	중합직후	중합후 1주	중합후 4주	중합직후	중합후 1주	중합후 4주
L	38.19	24.20	15.70	38.35	40.66	22.10
a	-17.55	-14.07	3.18	-18.43	-14.24	-8.03
b	18.53	3.02	-2.59	18.50	13.37	-6.47

※L: 명도값, a, b: 채도값

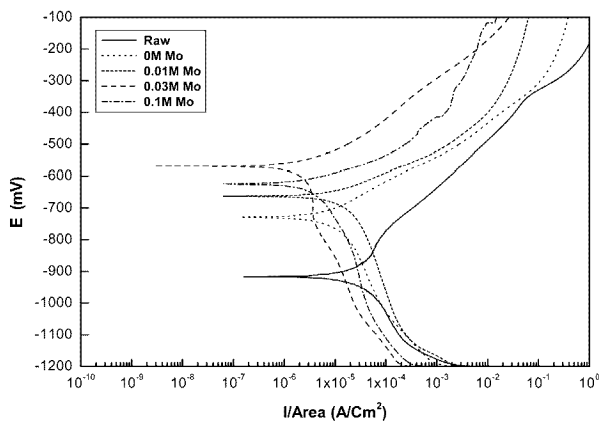


Fig. 8. Polarization curves of polyaniline film coated steel in 3 wt.% NaCl solution.

덴산나트륨을 0, 0.01, 0.03, 0.1 M 첨가한 후 정전류 15 mA/cm²로 50초 동안 폴리아닐린을 전해중합시킨 냉연강판을 Princeton Applied Research사의 Potentiostat/Galvanostat Model 263A를 이용하여 상대전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소봉을 사용하고, 기준전극(reference electrode)으로는 포화감홍전극(S.C.E electrode)을 사용하여 3 wt% NaCl 수용액에서의 측정된 동전위 분극곡선을 나타낸 것이다.

냉연강판과 비교하여 폴리아닐린이 전해중합된 시편의 부식전위 값이 귀한 방향으로 크게 변화하였으며, 폴리브덴산나트륨 첨가량이 증가할수록 부식전위 값이 더욱 귀한 방향으로 변화하다가 폴리브덴산나트륨이 0.03 M 첨가된 전해액에서 폴리아닐린을 전해중합시킨 냉연강판이 가장 높은 부식전위값(-560 mV)을 나타내었다. 그러나 폴리브덴산나트륨이 0.1 M 첨가된 전해액에서 폴리아닐린을 전해중합시킨 냉연강판의 부식전위값(-640 mV)은 감소하였다. 또한 부식전류밀도값도 마찬가지로 폴리브덴산나트륨의 첨가에 따라 감소하는 경향을 나타내다가 폴리브덴산나트륨이 0.03 M 첨가된 전해액에서 생성된 폴리아닐린 피막의 전류밀도가 가장 낮음을 확인할 수 있었다. 따라서 폴리브덴산나트륨이 냉연강판의 부식전위값을 귀(貴)한 방향으로 상승시키고, 폴리아닐린 피막을 치밀하게 해주어 부식속도를 지연해 주는 역할을 해 준다는 사실을 확인할 수 있었다.

3.5 염수분무시험

Fig. 9는 부식거동을 관찰하기 위하여 5 wt% NaCl 수용액으로 온도 35°C, 분부압력 2 kgf/cm²의 조건으로 24 시간동안 염수분무시험을 실시한 결과를 나타낸 것이다.

(a)는 폴리아닐린이 전해중합되어 있지 않은 냉연강판

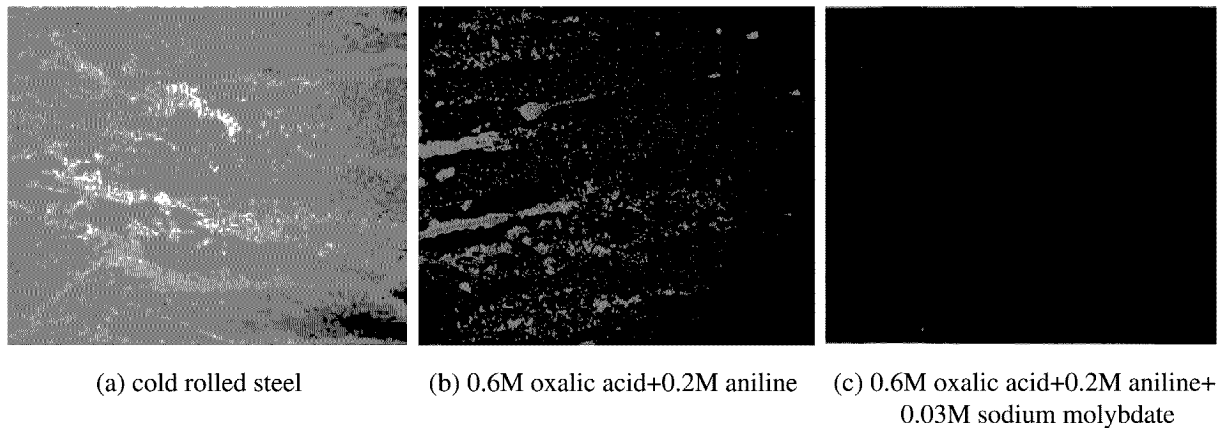


Fig. 9. Surface appearance of cold rolled steel and polyaniline film coated steel after SST.

으로, 시험편에서 부식반응이 빨리 진행되고 있으며 주변의 산화인자로부터의 영향으로 산화진행이 전체에 걸쳐 나타나고 주변부로 확산하는 것을 확인 할 수 있었다. (b)는 0.6 M 옥살산 0.2 M 아닐린 전해액에서 폴리아닐린이 전해중합된 냉연강판으로 부식의 진행이 시편의 일부분에서 나타나고 있으나 폴리아닐린 피막으로 인해 부식이 상당히 억제된 형태로 나타나고 있었다. (c)는 0.6 M 옥살산, 0.2 M 아닐린, 몰리브덴산나트륨 0.03M이 첨가된 전해액에서 폴리아닐린이 전해중합된 냉연강판은 부식에 대해 가장 강한 억제 역할을 하고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 소지강판에 대한 희생방식 능력도 가지고 있어 시편 가운데 scratch가 발생된 부위도 녹이 거의 발생되지 않았음을 확인할 수 있었다. 결과적으로 몰리브덴산나트륨의 첨가로 인해 부식전위가 귀한방향으로 이동시킬 수 있을 뿐만 아니라 폴리아닐린 피막을 치밀하게 생성시켜 부식매체와 소지금속의 접촉을 방지하여 부식을 억제하는 역할이 동시에 이루어지기 때문에 강판의 내식성 향상에 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 내식성을 향상시킬 목적으로 옥살산과 몰리브덴산나트륨이 포함된 전해액에서 냉연강판 위에 폴리아닐린 피막을 전해중합법으로 생성시켜 피막이 냉연강판의 부식특성에 미치는 영향에 대하여 조사 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순환 전압-전류법을 이용하여 폴리아닐린 피막의 생성과정을 살펴본 결과 -0.3 V부터 Fe가 용해가 발생한 후 -0.5 V에서 육각 침상형태의 Fe(II)-oxalate 층이 생성되어 부동태가 되고 1.3 V 이상이 되어지면 과부동태가 일어나 산소가 발생하면서 강판 표면에 연녹색의 폴리아닐린 피막이 생성되어지는 것을 확인하였다.

2. 0.6 M 옥살산과 0.2 M 아닐린 전해액에 몰리브덴산나트륨을 0.03 M 첨가되었을 때 기공이 없는 가장 치밀한 피막이 형성되었으며, rod 형태의 가늘고 긴 사슬구조를 가진 치밀한 피막임을 확인하였다.

3. 폴리아닐린 피막의 색도변화 관찰 결과 몰리브덴산나트륨이 첨가되지 않았을 경우에는 시간이 경과함에 따라 피막이 연한 녹색에서 보라색으로 변화되는 것으로 보아 중간 산화상태인 emeraldine salt type에서 완전 산화상태인 pernigyaniline type으로 변화되었으며, 몰리브덴산나트륨이 첨가되어지면 emeraldine salt type을 계속해서 유지하는 것을 확인하였다.

4. 동전위 분극시험과 염수분부시험을 실시한 결과 몰리브덴산나트륨이 0.03 M 첨가된 전해액에서 폴리아닐린을 전해중합 시킨 냉연강판이 가장 높은 부식전위값과 가장 낮은 부식전류밀도값을 가지며 내식성이 가장 우수한 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 전북대학교 해외연구년제 경비와 신소재개발 연구센터의 지원에 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaich, K. Chane-Ching and P. C. Lacaze, *Electroanal. Chem.*, **416**, 179 (1996).
2. S. R. Moraes, D. H. Vilca and A. J. Motheo, *Prog. Org. Coat.*, **48**, 28 (2003).
3. M. Kraljić, Z. Mandić and L. Duić, *Corros. Sci.*, **45**, 181 (2003).
4. Y. Roichman, G. I. Titelman, M. S. Silverstein, A. Siegmann and M. Narkis, *Synth. Met.*, **98**, 201 (1999).
5. A. Riede, M. Helmstedt, I. Sapurina and J. Stejskal, *J. Colloid Interface Sci.*, **248**, 413 (2002).
6. A. B. Samui, A. S. Patankar, J. Rangarajan and P. C. Deb,

- Prog. Org. Coat., **47**, 1 (2003).
7. E. Erdem, M. Karakiş la and M. Saçak, Eur. Polym. J., **40**, 785 (2004).
 8. G. Mengoli, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 4247 (1981).
 9. M. M. Musiani, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 4433 (1984).
 10. D. W. DeBerry J. Electrochem. Soc., **132**, 1022 (1985).
 11. B. Wessling, Adv. Mater., **6**, 226 (1994).
 12. J. L. Camalet, J. C. Lacroix, S. Aeiyaç and P. C. Lacaze, Electroanal. Chem., **445**, 117 (1998).
 13. B. Wessling and J. Posdorfer, Electrochim. Acta., **44**, 2139 (1999).
 14. A. Mirmoshseni and A. Oladegaragoze, Synth. Met., **114**, 105 (2000).
 15. M. Fahlman, S. Jasty and A. J. Epstein, Synth. Met., **85**, 1323 (1997).
 16. M. C. Bernard, A. H. Goff, S. Joiret, N. N. Dinh and N. N. Toan, J. Electrochem. Soc., **146**, 995 (1999).
 17. H. N. T. Le, B. Garcia, C. Deslouis and Q. L. Xuan, Electrochim. Acta., **46**, 4259 (2001).
 18. N. M. Martyak, P. McAndrew, J. E. McCaskie and J. Dijon, Prog. Org. Coat., **45**, 23 (2002).
 19. A. M. Shams El Din, R. A. Mohammed and H. H. Haggag, Desalination, **114**, 85 (1997).
 20. A. A. O. Magalhães, I. C. P. Margarit and O. R. Mattos, Electroanal. Chem., **572**, 433 (2004).
 21. C. K. Chiang and A. G. MacDiamid, Synth. Met., **13**, 193 (1986).