

중방식 도료의 내식성에 미치는 첨가제의 영향

문경만* · 조황래* · 이명훈** · 김현명*** · 이인원**** · 전호환*****

*한국해양대학교 기계소재공학부

**한국해양대학교 기관시스템공학부

***별산페인트(주)

****부산대학교 조선해양공학과

The Effect of Additive to Corrosion Resistance of Heavy Anti-Corrosive Paint

KYUNG-MAN MOON*, HWANG-RAE CHO*, MYUNG-HOON LEE**, HYUN-MYUNG KIM***,
IN-WON LEE**** AND HO-HWAN CHUN*****

*Dept. of Mechanical and Material Engineering, Korea Maritime Univ. Dong Sam-2Dong Young Do-Gu, Busan, Korea

**Dept. of Marine System Engineering, Korea Maritime Univ. Dong Sam-2Dong Young Do-Gu, Busan, Korea

***Byucksanpaint & Coatings co, Ltd. 950-1 Gam Jeon-Dong Sa Sang-Gu Busan, Korea

****Dept. of Naval Architecture and Ocean Engineering, Pusan Nation Univ. 30 Jang Jeon-Dong, Geum Jeong-Gu Busan, Korea

KEY WORDS: Corrosion resistance 내식성, Coating protection method 피복방식법, Anti-corrosive paint 방식도료, Additive, 첨가제, Cyclic voltammogram 사이클릭 볼타모그램, Impedance 임피던스.

ABSTRACT: There are many kinds of protection methods for marine structures, with varying economical and environmental advantages. The coating protection method is being widely used in both continental and marine structures. In this study, by adding some additives, such as Zn powder(Zn), carbon black(CB) to epoxy anti-corrosive paint, the effect on the corrosion resistance was investigated through an electrochemical method. The additive of Zn(20)+CB(10) showed the lowest passivity current density. Polarization resistance in both cyclic voltammogram and impedance measurement of an additive of Zn(20)+CB(10) was also the largest value, compared to other additives. Furthermore, rusting and bubbling was not observed on the surface of the test specimen with the additive of Zn(20)+CB(10), compared to other specimens. It is suggested that the corrosion resistance of the anti-corrosive paint can be improved by using some additives.

1. 서 론

최근 산업사회의 급격한 발전과 함께 육.해상의 강구조물 등은 가혹한 부식 환경에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 또한 이들 구조물 등은 부식을 억제하기 위해서 적절한 방법으로 방식되고 있다. 예를 들면 육·해상의 강교, 부두크레인 등의 구조물 등은 도장에 의해서 방식되고 있으며 부두의 수중 강파일등은 전기방식법으로 방식되고 있다(Compton, 1961; Talati et al., 1984; Gartland et al., 1984; Jones and Nair, 1985; Newman, 1991; Cicognami, 1990; Hiramatsi et al., 1996; OCDI of Japan, 1998). 그리고 일본의 한 보고서에 의하면 각종 강구조물의 방식 대책비 중 표면도장에 의한 경비가 약 63%를 차지하고 있는 것으로 보고 되고 있다(부식손실조사보고서, 1977).

우리나라의 경우에도 일본과 비슷한 지리적 환경적 여건을 감안 할 때 표면도장에 의한 방식대책비가 큰 비중을 차지하리라 사료된다. 또한 최근 들어 환경오염의 증대는 해양구조물의 부식을 점차 가속화 시키는 촉매 역할을 하고 있으며, 이들 구조물에 대한 철저한 방식대책은 안전재해 예방과 경제적인 측면에서 중요한 사안이라 할 수 있을 것이다.

해양구조물의 방식법에는 사용조건과 주변 환경에 따라 다양한 방법이 있으나 그중에서 중방식 도료에 의한 피복방식법은 전술한 바와 같이 육해상의 구조물에 폭넓게 적용되고 있는 방식법이라 할 수 있다. 따라서 중방식 도료의 내구성을 위한 성능향상은 필수적이며 우수한 중방식 도료의 개발은 미래의 경제성 측면에서 중요한 사안이라 해도 과언이 아니다. 전보(성호진 등, 2005)에서는 몇 종류의 에폭시계통의 중방식 도료에 대한 상대 내식성평가를 전기화학적인 측면에서 고찰해 보았다.

본 연구에서는 기존의 중방식 도료에 몇 종류의 첨가제를 첨

가하여 전기화학적 실험방법으로 내식성의 상대적 평가를 실시하였다. 본 연구 결과는 중방식 도료에 첨가제를 첨가하여 중방식 도료의 성능을 개선 할 수 있다는 정보를 제공함으로써 미래의 우수한 중방식 도료 개발에 좋은 참고 자료가 되리라 기대된다.

2. 시험편제작 및 실험방법

일반구조용 SS41강을 3cm×20cm×0.3cm 규격의 시험편을 제작한 후 표면에 잔류해 있는 유분, 그리스분 및 기타 오염물질을 용제 세척하여 제거하고 연마제 브라스트 세척법으로 Sa2 1/2(순백색 금속면) 까지 탈청하였다. 그리고 표면의 평균조도(Ra)가 12.5~20 μ m 이내가 되도록 하였으며, 노즐 분사압 125기압의 에어리스 스프레이로 기온 21 $^{\circ}$ C, 상대습도 65~70% 조건에서 도장 하였다. 이때의 도막두께(DFT)는 25 μ m로 하였다. 그리고 도장에 사용된 기존의 방식도료는 하이솔리드에폭시(High solid epoxy) 계통의 방청도료(Anti-corrosive paint: A/C)이며 그 주요성분은 Table 1과 같다.

상기의 도료에 Zn과 Carbon-black(CB) 의 분말을 첨가제로 하여 함량비와 혼합성분비를 변수로 하여 5 종류의 시험편(No add, Zn(20), Zn(20)+CB(10), Zn(20)+CB(15), Zn(30))을 제작 하였다. 그리고 5종류의 시험편을 3cm×2cm의 크기로 절단한 후 가장자리 중앙부에 구멍을 뚫어 동선을 연결한 후 표면적 1cm²를 제외한 나머지 부분은 에폭시로 절연 시켰다 그리고 각각의 시험편을 천연해수에 침지한 후 부식전위가 측정 가능한 20시간이 경과한 후 부터 실험을 시작 하였다. 또한 침지시간의 시간적 변화에 따른 부식전위 변화, 양극 및 음극분극곡선, 사이클릭 볼타모그램 및 AC임피던스 등을 측정하고 표면의 상태를 관찰 하였다(측정장차: Won. A. Tech사의 CMS-100, 기준전극: SCE 전극).

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 5종류의 시험편을 천연해수용액에 침지하여 침지시간 변화에 따른 부식 전위의 변화를 보여주고 있다. Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이 가장 비한 전위값을 나타내고 있으며 Zn(20)을 첨가한 시험편이 가장 귀한 전위값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 각각의 시험편에 대한 양극 분극곡선을 나타내고 있다 (Delay time: 1800s, Scan speed: 1mV/s). 부동태 전류밀도가

Table 1 Chemical composition of heavy anti-corrosive paint (wt%)

Epoxy resin solid	Polyamide adduct	Additive's solid	Pigments	Volatile matter
26	10	2.0	50	12

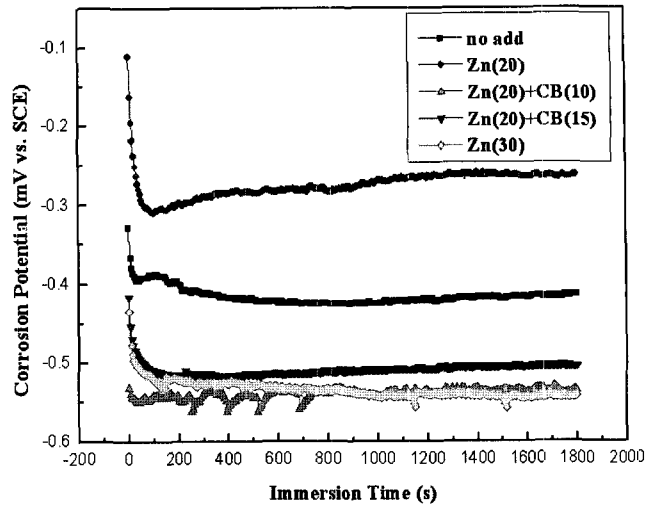


Fig. 1 Variation of corrosion potential with immersion time in sea water solution

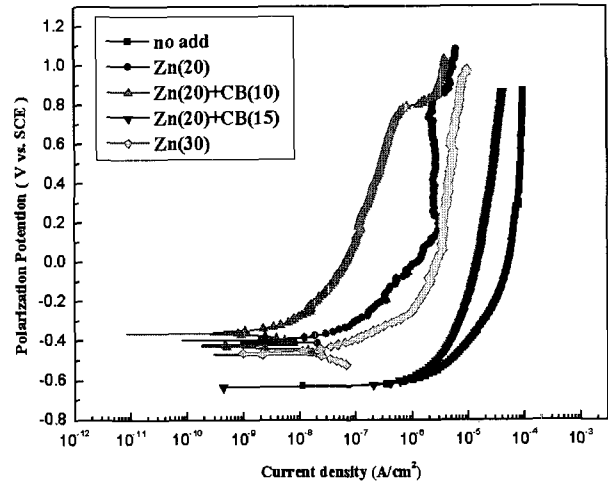


Fig. 2 Variation of anodic polarization curves in sea water solution

가 가장 적은 경우가 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이었으며, 첨가제를 첨가하지 않은 시험편이 부동태 전류밀도값이 가장 큰 값을 나타내었다. Fig. 3은 음극 분극 곡선을 나타내고 있다. 음극 분극곡선에서는 Zn(20)+CB(15)을 첨가한 시험편과 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이 확산 한계 전류밀도가 적은 값을 나타내었다.

음극분극곡선상의 확산한계전류밀도(i_L) 즉

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta}$$

여기서, F : Faraday상수, D : 확산계수, C : 용존산소농도, δ : 확산층을 나타낸다.

상기의 공식에서 첨가제의 첨가에 의해서 물과 산소의 도막 내부로의 확산이 어려워 산소의 확산계수가 적어지며, 그리고 도막의 두께는 같으나, 도막내의 물과 산소의 공급이 여의치

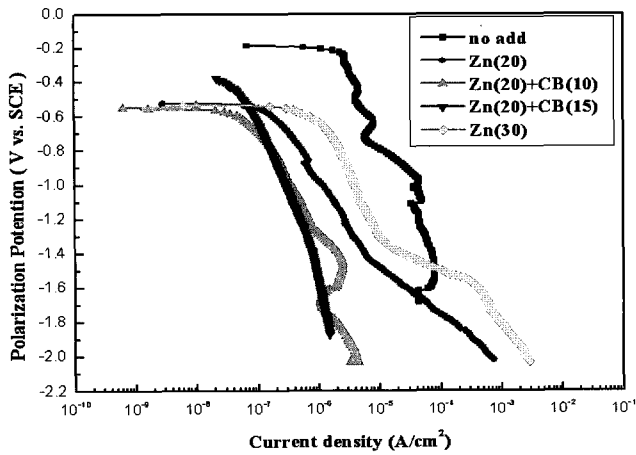


Fig. 3 Variation of cathodic polarization curves in sea water solution

않아 산소 농도차에 의한 인위적인 확산층은 커지게 되어 분극곡선상의 i_L 가 적은 것으로 사료된다(문경만, 1999).

일반적으로 해수용액에서 강의 부식전위가 낮을 수록 부식 전류밀도는 높아지는 경향이 있으나 표면상태에 따라서 오히려 부식전위가 낮은 경우 부식속도가 감소하는 연구결과가 있다(김귀식 등, 2005). 본 실험의 결과 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편의 경우에도 부식전위는 낮으나 양극 분극곡선에서 전술한 바와 같이 부동태 전류밀도가 가장 적은 값을 나타내었으며 동시에 음극분극 곡선 상에서도 확산한계전류밀도가 적은 값을 보여 주고 있음을 알 수 있다. 그리고 첨가제를 사용하지 않은 경우 가장 큰 확산 한계 전류 밀도 값을 나타내었다. 따라서 첨가제의 첨가는 도막내부로의 물과 산소의 침투를 억제하고 피막저항을 증대시키는 것으로 사료된다.

그리고 음극 분극곡선 상에서 -1.0V(SCE)의 분극 전위에서 보여주고 있는 확산 한계 전류밀도 값과 Fig. 2의 부동태 전류 밀도는 서로 상관관계가 있음을 알 수 있다. 즉 부동태 전류 밀도 값이 적을수록 확산 한계 전류밀도 값도 적다는 사실을 알 수 있었다. 이것은 내식성이 좋을수록 즉, 도막이 치밀할수록 물과 산소의 금속면까지의 투과 속도의 감소에 따른 양극과 음극의 분극이 증대하고 동시에 치밀한 도막에 의한 회로저항이 증대 하여 양분극에 의한 금속의 용해 속도가 용이하지 않다는 것을 미루어 짐작할 수 있다고 사료된다(Steinsmo and Bardal, 1989a; Steinsmo et al., 1989b).

Fig. 4는 첨가제를 첨가하지 않은 기존의 Epoxy AC도료의 사이클릭 볼타모그램 선도이다(Delay time: 1800s, Scan speed: 30mV/s). 첫 번째 사이클로부터 사이클 횟수가 증가 할수록 선도의 모양이 좌측으로 다소 기울고 있음을 알 수 있다. 이것은 사이클 횟수가 증가 할수록 도막과 철 계면 사이에 산화막 등의 형성에 의해서 분극저항이 증대하였음을 알 수 있다.

Fig. 5는 기존의 Epoxy AC도료에 Zn(20)을 첨가한 시험편에 대한 천연해수용액에서의 사이클릭 볼타모그램 선도의 변화이다. Zn(20)을 첨가한 경우에는 15번째 사이클까지는 분극저항이 큰 변화를 보이지 않았으나 30번째 사이클에서는 양극 분

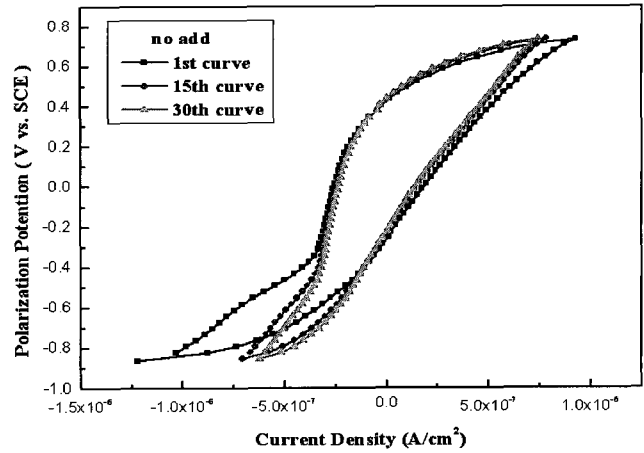


Fig. 4 Cyclic voltammogram of epoxy paint specimen in natural sea water solution

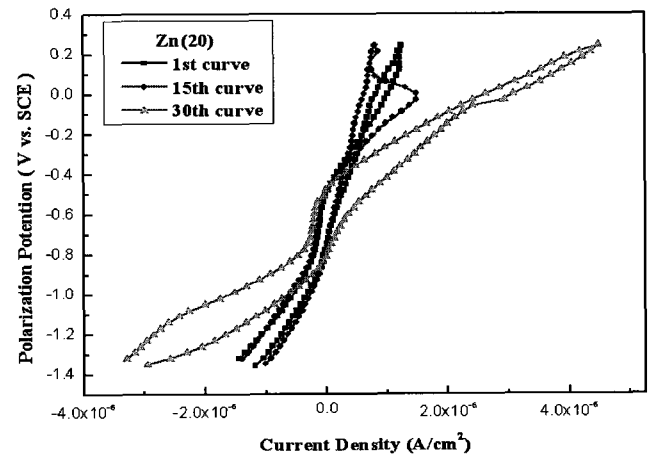


Fig. 5 Cyclic voltammogram of epoxy paint+Zn(20) specimen in natural sea water solution

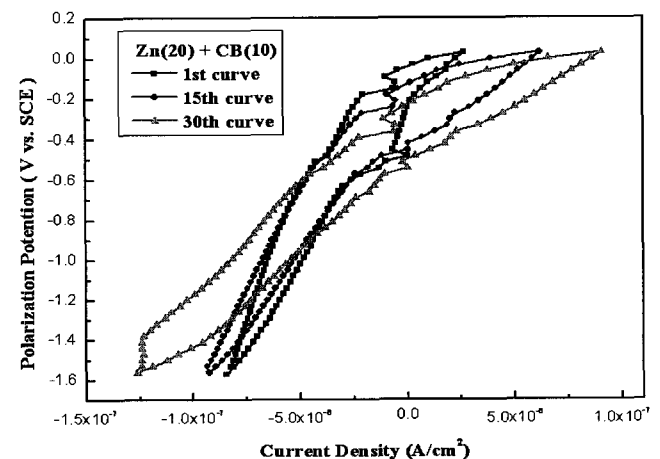


Fig. 6 Cyclic voltammogram for epoxy paint+Zn(20)+CB(10) specimen in natural sea water solution

극저항의 곡선이 오른쪽으로 크게 기울었으며 분극저항이 크

게 감소하였음을 보여주고 있다.

Fig. 6은 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 경우의 사이클릭 볼타모그램 선도 변화이다. 사이클 횟수가 증가함에 따라 순차적으로 분극저항이 다소 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 Zn(20)+CB(15)을 첨가한 경우의 사이클릭 볼타모그램 선도 변화를 나타내고 있다. 30번째 사이클의 경우 미약하나마 오른쪽으로 선도가 기울어진 느낌은 있으나 선도변화에 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Zn(30)을 첨가한 경우의 사이클릭 볼타모그램 선도 변화이다. 사이클 횟수가 증가 할수록 선도의 모양이 우측으로 기울고 있음을 알 수 있다.

따라서 Fig. 4, 5, 6, 7, 및 8의 실험결과에서 알 수 있듯이 사이클 횟수가 증가 할수록 무첨가보다 첨가제를 첨가함에 따라 도막과 철시험편의 접착력이 다소 저하되어 분극저항이 감소되고 있다고 사료된다.

그러나 사이클릭선도는 가혹한 조건으로 양분극 시키는 것이므로 첨가제에 의해서 분극저항이 다소 감소하더라도 도장의 내식성이 저하되었다고 결론을 내리기는 어렵다고 사료된다.

Fig. 9는 5종류의 도장 시험편에 대한 천연해수용액에서의 첫 번째 사이클릭 볼타모그램 선도를 나타내고 있다. 첨가제를 첨가하지 않은 시험편과 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 경우 및 Zn(20)을 첨가한 시험편은 선도양상이 거의 직선을 나타내는 높은 분극저항을 나타내고 있음에 비추어 Zn(30)을 첨가한 시험편과 Zn(20)+CB(15)를 첨가한 시험편은 선도가 우측으로 기울어 즉 분극저항이 낮은 측정결과를 얻을 수 있었다.

특히 Zn(20)+CB(15)를 첨가한 시험편이 가장 우측으로 기울어진 모양 즉 분극저항이 가장 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 사이클 횟수가 15번째, 30번째인 Fig. 10, Fig. 11의 경우에도 같은 양상을 보여주고 있음을 알 수 있었다.

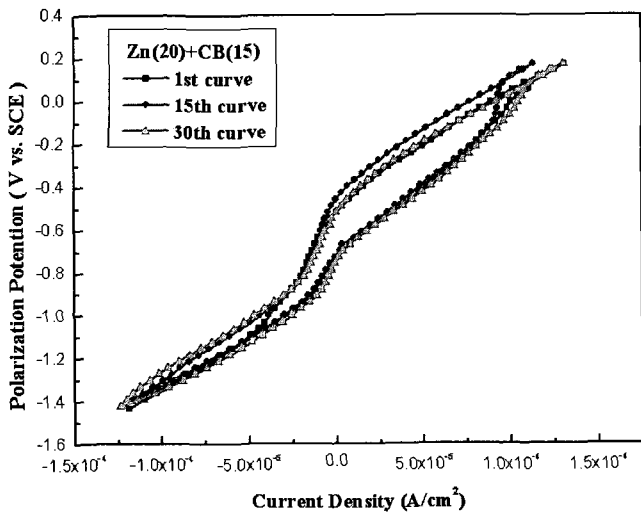


Fig. 7 Cyclic voltammogram for epoxy paint+Zn(20)+CB(15) specimen in natural sea water solution

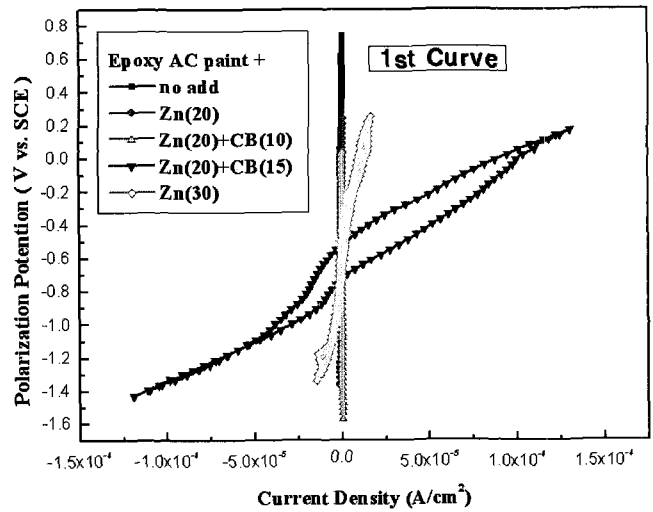


Fig. 9 Variation of cyclic voltammogram of 1st curve in sea water solution

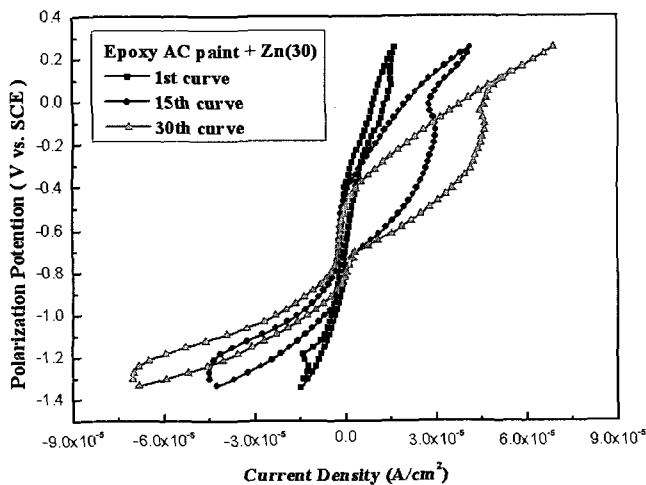


Fig. 8 Cyclic voltammogram for epoxy paint+Zn(30) specimen in natural sea water solution

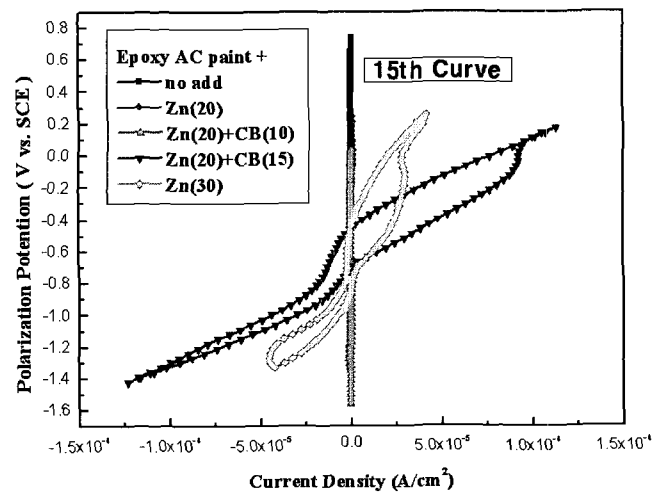


Fig. 10 Variation of cyclic voltammogram in sea water solution

Fig. 12는 5종류의 도장 시험편에 대한 천연해수에서의 교류 임피던스 값을 보여주고 있다. Zn(20)+CB(10)을 첨가한 경우가 역시 가장 높은 임피던스 값을 나타내었고 Zn(20)+CB(15)를 첨가한 경우가 가장 낮은 임피던스 값을 나타내었다. 따라서 Zn과 CB 분말의 적정 배합비가 도막의 치밀성 즉 도막의 분극저항을 증대시키는 것으로 사료된다.

최근에 교류임피던스측정에 의해서 도막의 내식을 측정하는 전기화학적 방법을 많이 이용하고 있으나 도막의 두께와 도막과 소지계면의 상태에 따라 임피던스값의 변화와 형태가 복잡하게 변화하여 정확한 상대평가와 재현성에 대해서 문제점이 있음을 학회발표에서 종종 지적하는 경우가 있었다. 본 실험의 경우 먼저 직류를 이용한 사이클릭 볼타모그램과 양극 및 음극분극곡선을 측정 한 후에 교류임피던스를 측정하여 이들 값을 서로 비교 평가하여 내식성에 대한 상대평가의 일치여부를 확인하였다. 본 실험의 결과 직류와 교류의 전기화학적 측정결과는 거의 일치하였음을 알 수 있었다.

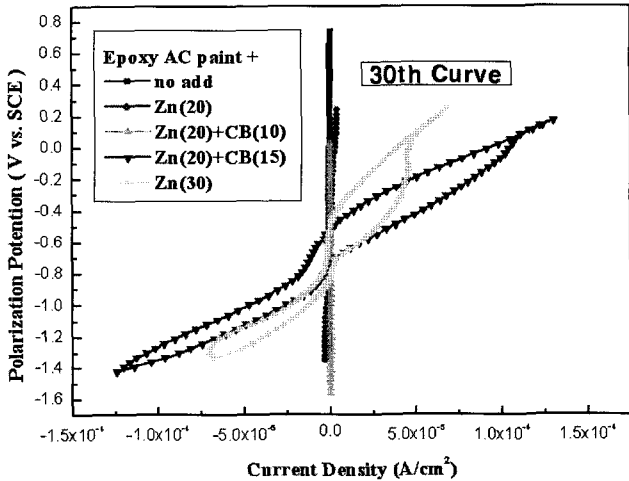


Fig. 11 Variation of cyclic voltammogram of 30th curve in sea water solution

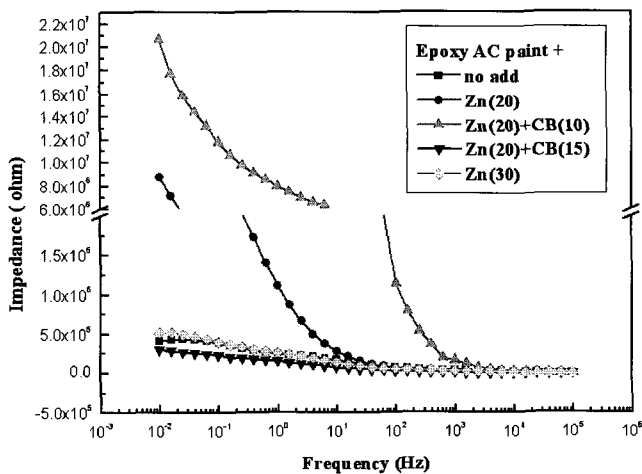


Fig. 12 Variation of impedance for various specimens in sea water solution

마지막으로 시험편의 실제의 부식된 표면상태를 현미경으로 관찰하여 전기화학적 측정결과와 비교 고찰하였다

Fig. 13은 양분극 실험 후 침지 50일 후의 표면 상태를 나타내고 있으며, Fig. 14는 음분극 실험 후 침지 50일 후 표면상태를 나타내고 있다. 시험편의 표면 관찰에서 전체 시험편에 걸쳐서 부풀음 현상을 보였으며 특히 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편의 경우 양분극실험 후 보다 음분극 실험 후가 표면의 부풀음 현상이 뚜렷하였음을 알 수 있었다.

이것은 음분극시에 해수중의 수화된 양이온(Na)이 물분자를 안고 도막 내부로 침투함에 따라 음분극 후에 부풀음 현상이 큰 것으로 사료된다. 그러나 실제의 현장에서는 도장강판을 음분극에 의한 과방식을 하지 않으므로 부풀음 현상에 의한 도막의 열화는 없을 것으로 사료된다. 따라서 Fig. 13에서 알 수 있듯이 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이 녹의 발생과 부풀음이 비교적 없는 양호한 내식성을 보여주고 있음을 알 수 있다

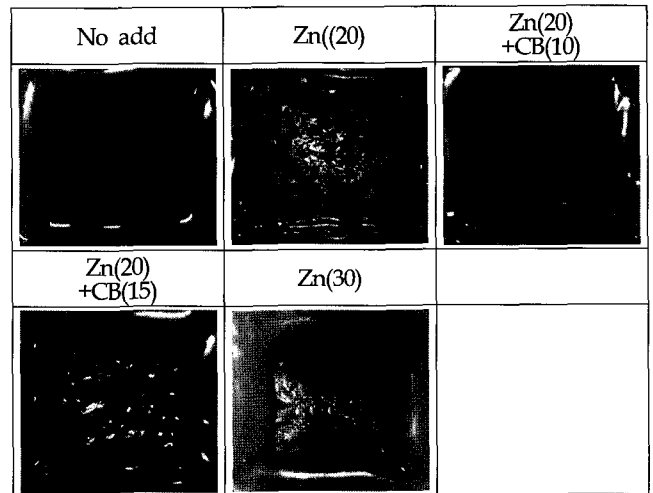


Fig. 13 Surface morphology of various specimens after 50 days immersion after anodic polarization curves

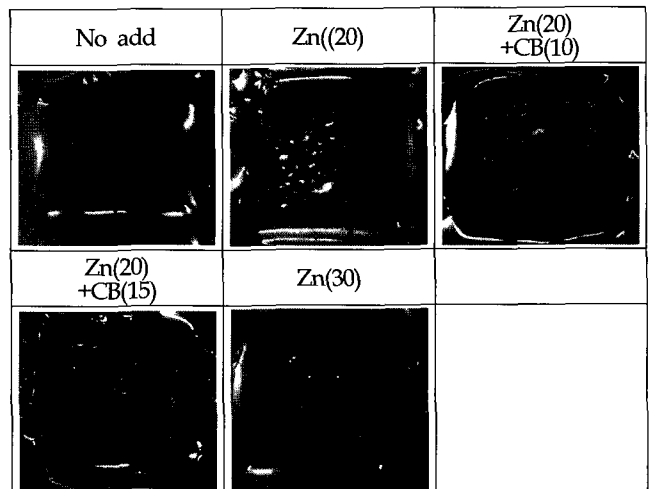


Fig. 14 Surface morphology of various specimens after 50 days immersion after cathodic polarization

curves

4. 결 론

지금까지 중방식 도료에 첨가한 첨가제의 종류와 함량비를 변수로 하여 내식성에 미치는 영향을 전기 화학적인 측면에서 고찰한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

(1) Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이 양극분극 곡선 상에서 부동태 전류밀도가 가장 적었으며 동시에 음극분극곡선상의 확산한계 전류밀도 역시 적은 값을 나타내었다.

(2) 사이클릭 볼타모그램의 선도 및 AC임피던스 측정에서도 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이 분극저항 값이 가장 큰 값을 나타내었다.

(3) 표면상태 관찰에서 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 도장의 경우 붉은 녹의 발생이 없고 부풀음 현상이 비교적 적은 양호한 표면 상태를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

(4) 상기의 실험결과에서 중방식 도료에 첨가제를 첨가함으로써 도료의 내식성을 개선할 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

(5) 본 실험의 결과 양극 및 음극분극곡선, 사이클릭선도와 임피던스측정의 결과에 의한 내식성평가는 서로 일치하였으며 이들의 실험결과와 실제의 표면상태 관찰과도 서로 일치하였음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 김귀식, 한세웅, 현창해 (2005). "소형선박용 프로펠러의 부식 녹 제거장치 개발", 한국해양공학회지 제19권, 제6호, pp 72-77.
- 문경만 (1999). "알기 쉬운 문답식 실용전기화학", 효성출판사, pp 106-148.
- 부식손실조사보고서 (1977). 일본방식기술협회.
- 성호진, 김진경, 이명훈, 김기준, 문경만 (2005). "중방식도료의 내식성에 관한 전기화학적 평가", 한국마린엔지니어링학회지, 제29권, 제5호, pp 519-525.
- Cicognami, P. (1990). "Application of the Boundary-Element Method to Offshore Cathodic Protection Modeling", J.Electrochem.Soc., Vol 137, No 6, pp 1689-1695.
- Compton, K.G. (1961). "Factor Involved in Corrosion of Lead Cable Sheath", CORROSION, Vol 17, pp 115-118.
- Gartland, P.O., Bardel, E., Andresen, R.E. and Johnson, R. (1984). "Effect of Flow on the Cathodic Protection of a Steel Cylinder in Sea Water", CORROSION" Vol 40, No 3, pp 127-133.
- Hiramatsi, M., Hino, M. and Omi, T. (1996). "Current Trend in Development of corrosion Protective Plating", Zairo-to-Kankyo, Vol 45, No 1, pp 33-41.
- Jones, D.A. and Nair, N.R. (1985). "Electrochemical Corrosion Studies on Zinc-Coated Steel", CORROSION, Vol 41, No 6, pp 357-362.
- Newman, J. (1991). "Cathodic Protection with Parallel Cylinders", J. Electrochem. Soc., Vol 130, No 12, pp 3554-3559
- Steinsmo, U. and Bardal, E. (1989a). "Factors Limiting the Cathodic Current on Painted Steel", J. Electrochem. Soc., Vol 136, No 12, pp 3588-3594.
- Steinsmo, U., Ska, J.L., and Bardal, E. (1989b). "The Effect of the Dry Film Thickness, Temperature, and Electrolyte on the Cathodic Current of Painted Steel", J. Electrochem. Soc., Vol 136, No 12, pp 3383-3587.
- Talati, J.D., Patel, G.A. and Gandhi, D.K. (1984). "Maximum Utilization Current Density", CORROSION, Vol 40, No 2, pp 88-91.
- The Overseas Coastal Area Development Institute of Japan (1998). Corrosion Protection and Repair Manual for Port and Harbor Steel Structures, pp 27-96.

2007년 2월 8일 원고 접수

2007년 5월 3일 최종 수정본 채택