

工學碩士 學位論文

임피던스法을 利用한 重防蝕顔料의 防蝕性能 研究

A Study on the Corrosion Resistance of Heavy Duty  
Anti-Corrosion Pigment by Impedance spectroscopy method

指導教授 金 宗 鎬

2002年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機 關 工 學 科

池 尙 基

# 목 차

## Abstract

1. 서론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	6
2.1 도장에 의한 방식기구 .....	6
2.2 교류임피던스에 대한 이론 .....	8
2.3 부식전기과학의 기초 .....	10
2.4 부식계의 등기회로와 임피던스의 특성 .....	12
2.4.1 등가회로 .....	12
2.4.2 교류임피던스 표시방법 .....	14
3. 실험방법 .....	18
3.1 시험편 제작 .....	18
3.1.1 시료의 종류 .....	18
3.1.2 시료의 배합 .....	19
3.1.3 시험편 도장 .....	20
3.2 안료의 침강속도 측정 .....	21
3.3 내후성 실험 .....	21
3.4 도막의 열화도 변화과정 측정 .....	21
4. 결과 및 고찰 .....	25
4.1 안료의 침강속도 측정 .....	25
4.2 임피던스법에 의한 방식성능 평가 .....	26
4.2.1 침지환경에서의 방식성능 평가 .....	26
4.2.2 촉진내후성 시험편에 대한 방식성능 평가 .....	35
5. 결론 .....	47
참고문헌 .....	48

# A Study on the Corrosion Resistance of Heavy Duty Anti-Corrosion Pigment by Impedance Spectroscopy method

Sang-Ki, Chi

Department of Maritime Engineering, Graduate School.  
Korea Maritime University

## Abstract

The influence of pigment on the anti-corrosive properties of organic coating was investigated. The heavy duty anti-corrosion coatings were prepared with the resins such as alkyd and urethane, which are widely used for anti-corrosive coatings. The typical anti-corrosive pigments were zinc potassium chromate(ZPC), strontium chromate(STC) and  $Fe_2O_3$ . Accelerated deterioration tests were carried out to evaluate the anti-corrosive properties. During the deterioration tests, the coatings were exposed to immersion condition, or accelerated weathering conditions of xenon light irradiation in a Weather-O-Meter. The evaluation of the anti-corrosive properties of coatings was performed by means of electrochemical impedance spectroscopy. The relation between resin-pigment interaction and anti-corrosive properties of coatings was also studied. The interaction between resin and pigment was estimated from the sedimentation rate of

pigment in resin solution, which was measured by using a Dynometer.

The extent of interaction between resin and pigment was found to follow the order :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle \text{ZPC} \gg \text{STC}$  with alkyd, and  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{ZPC} \rangle \text{STC}$  with urethane resin. It was found from the impedance measurements that the anti-corrosive performance of coatings decreases with pigment used in the order of  $\text{ZPC} \rangle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle \text{STC}$ . From these results, it seemed that anti-corrosive properties of organic coating were affected by resin-pigment interaction and other properties of pigment, such as passivating ability and physical shape. It was also found that the coatings which were prepared by same pigment with different resins revealed different anti-corrosive properties, indicating that the properties of resin also influenced the anti-corrosive performance of organic coatings.

## 1. 서론

철강 재료는 가격이 저렴하면서 우수한 물리적, 기계적 성질을 가지고 있기 때문에 우리의 생활에 가장 많이 사용되고 있지만, 그 최대의 결점은 녹이 발생하기 쉽다는 것이다. 특히 얇은 강판의 경우는 녹의 발생이 치명적인 결함을 가져오기 때문에 고대(古代)로부터 여러 가지 방식법을 적용하여 왔다. 이와 같은 방식수단으로써 현재까지 적용되고 있는 방법을 대별하면 스텐레스강이나 내후성장 등과 같이 합금성분에 의해 내식성을 향상시키는 방법과 전기 방식이나 제습, 탈기 등과 같이 사용환경을 변경시켜 방식하는 방법, 그리고 최근에 개발된 전기화학적 방법 등이 있다.<sup>1)</sup> 그러나 자원적, 가격적인 측면에서 도장방식이 가장 유리한 방식수단으로 알려져 있다.

1970년대의 석유과동 이후 에너지 절약 차원에서 철강재료의 표면처리·개질이 주목을 받았고, 현재 제조되고 있는 얇은 강판의 절반 이상이 이미 강판 메이커에서 도금이나 도장 등의 표면처리가 시행되어 출고되고 있다. 또한 생활양식의 변화, 가치관의 다양화, 고급화로부터 표면처리 강판이 많이 개발되고 있다.<sup>2, 3)</sup> 그러나 이에 대한 방식은 고려되지 않고 있는 것이 현실이다.<sup>4)</sup>

최근에는 해안지역의 개발이 적극적으로 추진되면서 연안구조물이나 해안공업지역 등의 심한 부식환경에 견딜 수 있는 도금강판이나 스텐레스강 등 고내식성의 재료에 도장한 것을 외장 재료로 사용하고 있다.<sup>5~7)</sup> 그러나 이와 같은 고내식성의 재료와 도장을 병용하여도 계속적, 장기적으로 내식성을 유지하는 것에는 한계가 있다. 이 때문에 보다 열악한 환경에서 내식성 및 노화기구를 규명하는 것은 재료의 내구성 향상에 있어서 매우 중요하다.

유기도장은 소재인 금속을 사용 환경과 차단하여 보호하기 위한 피복방식이

다. 금속이 습식부식되기 위해서는 물과 산소가 필요하기 때문에 이들의 침입 방지가 도막의 주 방식작용이다. 그러나 Mayne<sup>8)</sup>에 의하면 도막은 물과 산소를 투과시키는 성질이 있기 때문에 물이나 산소를 차단하기는 어렵다고 보고하고 있다. 그것에 대해서 Funke<sup>9)</sup>는 대부분의 도막은 수분의 투과량은 많지만, 산소의 투과량이 적기 때문에 방식 능력이 있다고 보고했다. 또한 Guruviah<sup>10)</sup>나 Baumann<sup>11)</sup>도 도막의 산소 투과량은 물의 흡수량에 비해 매우 적다고 보고하고 있다.

한편 Sato<sup>12)</sup>(佐藤)는 식염수 중에서 도막의 전도성을 측정하였는데, 도막이 고저항체로 작용한다는 관점에서 볼 때 도막을 통해 전해질의 침입이 어렵고, 또한 도막내의 이온이 이동이 어려운 것이 방식성능을 향상한다고 하였다.

아직까지 도막에 의한 수분 및 산소의 차단기능에 대해 명확하게 밝혀지지 않았지만, 이들이 방식작용을 좌우하고 있는 것은 사실이다.<sup>13)</sup>

도막의 노화기구는 일반적으로 금속피복에 의한 방식과 유기피복에 의한 방식으로 나눌 수 있다. 현재 염화물 이온이나 황화물 이온 등이 존재하는 부식 환경에 사용되고 있는 대부분의 금속재료는 도장하여 사용하고 있다. 최근 표면처리에 대한 연구에 있어서도 도장재료의 방식능력 조사가 많은 부분을 차지하고 있다.

여기서 철계 표면처리 재료 중 특히 도장강판에 대한 지금까지의 연구에 대해서 살펴보면 다음과 같다. 도장재료에 있어서 도막/금속소지 계면에서 부식의 발생·진행 형태를 대별하면 도막에 거시적 결함이 없는 경우와 있는 경우로 나눌 수 있다.

도막에 결함이 없는 경우, 도막/금속소지 계면에서 발생하는 부식은 도막에 전해질이 투과하여 계면에 물 층이 형성되므로 부식이 발생한다. 이러한 부식은 박리로 이어지고, 박리 부분이 점차 확대되어 간다. 도막에 전해질이 투과하는 기구에 대한 연구는 오래 전부터 수행되어 왔다. 즉 도막의 모세관 구조를 통해서 투과하여 도막 내부로 확산한다는 설과<sup>12)</sup> 도막의 구성물질, 즉 친

수성기 또는 미반응 물질 등의 불균일한 장소를 통해서 투과된다는 설<sup>14,15)</sup> 등의 보고가 있다. 도막에 전해질이 흡수된 후 계면에 물 층이 형성되는 것은 경험적으로 잔류용제 등에 의해 소지금속 표면의 오염부위에서 일어나는 것으로 알려져 있다.

계면에 물 층이 형성되면 이 부분에서 양극 작용인 금속의 용해반응과, 음극반응으로 산소의 환원반응(중성용액의 경우)이 일어난다. 그다음 양극 blister와 음극 blister로 나누어져 노화가 진행되는 것은 이미 알려져 있다.<sup>16)</sup> 그리고 blister 내부의 액 조성에 관한 정량적인 연구로서는 양극 부위에서의  $Cl^-$ 의 존재,<sup>17)</sup> 음극 부위의  $Na^+$ 의 존재<sup>18,19)</sup>가 보고되고 있다. 이것에 대해서 Asari(淺利)<sup>20)</sup>는 전기화학적 분극에 의한 양극 부위와 음극 부에서의 이온 이동량을 정량적으로 구하려 하였다.

그리고 도막에 기계적인 손상 등의 거시적 결함이 있는 경우에는 결함부위에서 먼저 국부부식을 일으킨다. 도장된 강판은 일반적으로 도장되지 않은 강판보다 높은 전위를 나타낸다고 알려져 있어,<sup>15)</sup> 거시적 결함부위가 양극, 완전한 도장부위가 음극으로 되기 때문에 거시적 결함부위에는 부식이 발생한다. Fisher<sup>21)</sup>나 内田<sup>22)</sup>는 음극 blister내의 pH를 측정된 결과 그 값이 11~12정도라고 보고하였다. 또한 Kruger<sup>23)</sup>와 Ritter<sup>17)</sup>는 염수에 침지한 도장강판을 미소 pH센서로 측정된 결과, 음극 부위의 pH는 13.5까지 상승하는 것으로 보고하였다. 이와 같이 도막/금속계면에서 발생하는 부식에 대한 평가에 관해서는 매우 폭넓은 연구가 진행되어 왔다.

방식도막의 성능 평가에 관하여 종래에는 부식시험 후 육안<sup>24)</sup>으로 관찰하는 평가가 중심이 되어왔으며 현재에도 많이 이용되고 있다. 그러나 이러한 평가는 현상론에 따라 막연히 추상적으로 이루어지고 있다. 보다 상세한 도막의 방식기구를 검토하기 위해서는 도막하의 소지 금속면에 전자기동 반응에 기인하는 분극에 의한 정량적 평가기술이 요청되고 있다. 최근에는 전기화학적 측정법으로서 Current Interrupter법 및 교류 임피던스법이 소개되어 사용되어지

고 있다. 그 외에도 Acoustic Emission법, 광음향분광법, 광음향법, 주사전극법 등의 새로운 평가법도 제안되고 있다.<sup>25)</sup> 교류임피던스법은 도장장판의 수용액 중에서의 부식거동을 비파괴적이며 정량적으로 평가하는 방법으로서 전기화학적으로 오래 전부터 이용되어 온 시험법이다. 근년에는 측정기기의 진보에 의해 쉽게 넓은 주파수 범위에서의 측정이 가능하게 되었으며 방식도막의 성능평가에 널리 적용되는 중요한 평가기술의 하나가 되었다.

도막의 방식성능을 평가하는 파라미터로서 종래는 도막의 저항, 도막의 용량,  $\tan\delta$ <sup>26)</sup> 등이 검토되었고 특히 도막저항, 도막용량에 의한 평가는 현재에도 널리 이용되고 있으며 간단하고 편리한 평가법으로서 확립되었다. 한편 최근 이것들을 대신할 새로운 파라메타가 도입되고 있다. Tsuru(水流)<sup>27)</sup>는 임피던스 특성값을 나타내는 방법중의 하나인 Bode plot 중에서 고주파수 영역측에 나타나는 break point 주파수가 도막의 박리율과 상관관계가 있다는 것을 보고하였으며, 또한 도막의 열화평가를 break point 주파수에 의한 정량적인 평가가 가능하다는 것을 이론적으로 설명하고 있다. 그리고 Kendig<sup>28)</sup>는 break point 주파수에 의한 평가결과와 ASTM D610에 의한 평가결과가 잘 일치함을 확인 하였다. 보고하고 있다. Mansfeld<sup>29)</sup>도 break point 주파수를 이용하여 도막의 내식성 평가를 하였으며, 도막에 미소한 결함이 있는 경우에도 Haruyama<sup>30)</sup>는 등가회로 구성에 break point 주파수법이 적용될 수 있다고 주장하였다. Tsuru(水流)<sup>31)</sup>는 결함의 크기에 대한 break point 주파수 적용의 한계에 대해서 이론적으로 해석하였으며, Break point 주파수법 이외는 Mansfeld<sup>29)</sup>가 위상차에 있어서 나타나는 극소의 주파수가 도막의 박리와 관계가 있다는 것을 이론적으로 설명하였다. 이상에서와 같이 교류임피던스법은 도장금속의 열화과정의 평가에 매우 유용하게 적용되고 있음을 알 수 있다.

본 연구는 중방식도장에 있어서 방식성능에 미치는 안료의 영향에 관한 것으로서 성능 평가에 상기 임피던스의 원리를 이용하였다. 시험에 사용된 도료는 일반적으로 중방식용으로 가장 많이 적용되고 있는 알키드수지, 우레탄수

지에 방식안료 zinc potassium chromate(ZPC), strontium chromate (STC), Iron oxide red( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )를 사용하였다. 본연구의 결과로부터 방식도막의 설계에 있어서 우수한 방식성능을 얻기 위하여 수지의 종류에 따른 최적의 안료선택에 관한 정보를 얻을 수 있었으며, 이 연구 결과로는 새로운 구조물의 도장설계 및 보수, 유지관리를 위한 기초 자료로서 이용될 수 있을 것이다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 도장에 의한 방식의 기구

일반적으로 도막은 부식반응의 진행에 필요한 수분, 산소의 침투를 저지하는 것에 의해서 방식작용을 한다. 그러나 도막은 두꺼워도 수백 $\mu\text{m}$  정도이므로 완전한 차단기능을 가지고 있다고는 할 수 없기 때문에 앞에서 설명한 방법이 반드시 타당하다고는 할 수 없다. 또 합성수지계 도막은 수분을 많이 흡수하는 것이 있는가 하면 산소투과성이 적은 것도 있는데 후자의 경우 산소의 투과 억제작용이 부식을 억제한다고 하는 것도 알려져 있다.

도장에 의한 방식의 경우 통상적으로 도막은 높은 전기저항을 가지고 있기 때문에 전기화학적으로 저항지배가 가장 중요한 기구로 작용한다. 즉 양극과 음극사이에서 도막이 고저항체로 작용하여 부식전류를 흐르지 못하게 하기 때문에 방식된다. 그러므로 도막을 통해서 전류가 흐르는 것은 이온의 투과에 의한 것이기 때문에 이온투과성이 적은 도막일수록 방식효과가 크다고 알려져 있다.

실제 적용되고 있는 도막에 핀홀(pinhole) 등의 도막결함을 없애기는 매우 어려운 것이기 때문에 부식성 물질의 침입은 피할 수는 없다. 그러나 장기 내구성을 목표로 하는 방식도장에 있어서는 확실한 도장관리를 통하여 도막결함의 발생을 실제 사용상 문제가 되지 않을 정도로 억제할 필요가 있다. 도막을 통한 이온 투과성은 도장의 종류, 도막두께 등의 인자에 의해 결정된다. 도막내의 이온 확산은 도막을 구성하는 고분자 물질 중 해리 가능한 극성기와 외부에서 침투하는 이온과의 이온 교환반응에 의해서 이루어진다. 따라서 극성기가 적을수록 이온투과성은 적어진다. 고분자의 분자량이 클수록, 도막두께가 두꺼울수록 이온투과성은 적어지나 부착성을 고려해 볼 때, 고분자가 어느 정도의 극성기를 가질 때 금속 면과의 부착이 더욱 향상된다.

도장을 수지라이닝과 비교하면 도막두께가 상당히 얇으며, 또한 작업성 때문

에 분자량이 적은 재료가 많이 사용된다. 이처럼 도막에는 여러 가지 특성이 균형을 맞추어 구비되지 않으면 안 되며, 이온투과의 저지 등 차단기능의 향상에 초점을 맞추는 것은 종합적으로 불리할 수 있으며, 또한 이와 같은 경우라도 도막의 이온투과성이 적을 수는 있으나 완전한 불투과성을 가지게 하는 것은 불가능하다.

도막의 차단기능 향상을 위하여 다각 면으로 연구개발을 시행하고 있으며, 그 일례로서 glass flake을 이용한 두꺼운 도막형 도료(High build type paint)가 개발되어 실제 사용되고 있기도 하다. 이것은 고기비늘 모양의 유리분말을 도료에 배합하여, 이것이 도막 내에 평행하게 배열되어 외부로부터 침투하는 부식인자가 도막내의 침투하는 경로를 길게 하는 효과를 이용한 것이다. 종래, 유리섬유, glass fabrics 등을 이용한 FRP 라이닝이 방식용으로 이용되었지만 붓, roller도장 등에 의해서 시공되었기 때문에 응용분야가 제한적이었다. 그러나 glass flake도료는 spray도장으로 라이닝에 가까운 성능의 도막을 형성시킬 수 있다.

도막을 통해서 부식성 물질이 다소 침투해도 도막 내에서는 부식의 진행을 억제할 수 있는 방식안료가 하도도료 중에 배합되어 있기 때문에 부식은 쉽게 일어나지 않는다. 유성계나 유변성 합성수지계 바인더의 경우는 red lead, lead dioxide, lead cyanamide 등의 염기성 안료가 많이 사용되고 있고, 용도에 따라서는 zinc chromate 등도 사용되고 있다. 중방식 도장에 있어서 오일유를 포함하지 않는 합성수지를 몇 겹으로 도장하는 경우에는 Zinc rich paint가 하도에 사용되어지는 것이 보통이다. Zinc rich paint는 건조도막의 대부분이 아연분말로 이루어져 있는데, 이것을 약간의 바인더에 의해서 철강면에 부착시키는 것이다. 아연은 철보다도 전기화학적으로 이온화 경향이 큰 금속이다. Zinc rich paint도막중의 아연분말 상호 및 아연분말과 소지금속면 사이에 전지가 형성되어 아연이 유전양극으로 작용하여 아연에서 소지금속면으로 방식전류가 흐르는 기구로 소지 금속면을 방식한다. 더욱이 zinc rich paint도막이

장기간 동안 부식환경에 폭로되면 도막내의 공극 및 소지금속면에 아연의 부식생성물이 침전한다. 부식생성물 층은 어느 정도의 차단기능을 가지며 또한 화학적 부식억제 작용도 하기 때문에 아연분말의 소비속도가 저하될 뿐만 아니라 소지금속면도 방식된다.

도막/소지금속 계면에 부식의 발생에 있어서 도막과 소지금속면 사이에 물 층이 형성되는 것으로 알려져 있다. Fig. 1에 그 과정을 나타내었다. 물 층에 접하는 금속면에는 국부전지가 형성되어, 양극은  $Fe^{2+}$ , 음극은  $OH^-$ 이 생성되며 이것이 결합하여  $Fe(OH)_2$ 가 된다.  $Fe(OH)_2$ 는 매우 산화되기 쉬운 물질이기 때문에 도막을 투과한 산소에 의해서  $FeOOH$ ,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  등의 붉은 녹으로 산화된다. 일반적으로 도막의 산소 투과성은 적기 때문에 투과한 산소는 산화반응에 소비되고, 이 영역은 산소가 결핍되어 전체가 통기차 전지(differential aeration cell)의 양극이 되고, 그 주위의 도막계면이 음극으로 된다. 더욱더 노화가 진행되면서 주위의 도막 밑에서 발생하는 음극생성물이 알칼리성으로 작용하여 박리되어 전체가 1개의 큰blister로 되는 경우도 있다.

이와 같이 도막과 금속의 계면에 있어서 물 층의 형성이 도막/금속계면 부식에 가장 큰 문제가 되고 있다. 이런 원인은 주로 소지 금속표면에 부착되어 있는 염 입자나 용해성 철염 등 수용성 염류에 의한 오염, 도막 중의 친수성 잔류용제의 상분리 등이다. 중방식 도장은 특히 장기 내구성이 요구되기 때문에 도장 전의 충분한 소지조정과 적절한 도장설계를 하는 것이 필수적이다.

## 2.2. 교류임피던스에 대한 이론

부식·방식의 연구분야에는 여러 가지 전기화학적 측정법이 사용되고 있다. 예를 들면 금속재료의 부식속도 측정법으로 직류분극법, 교류임피던스법 등이 있다. 특히 교류임피던스는 미소전압(또는 전류, 전기량)을 인가하기 때문에 부식계에 주어지는 영향이 적어서 부식속도의 모니터링법으로도 널리 이용되고 있다. 또한 최근 측정장치·해석방법의 진보와 함께 금속재료, 도장 금속

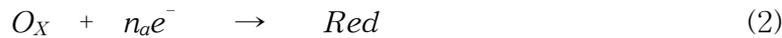
등의 내식성의 평가 및 부식모니터링, 금속의 양극용해반응, 부동태화 등의 반응기구 해석에도 많이 이용되고 있다. 여기에 교류임피던스법을 이용한 부식속도의 측정원리 및 측정방법과 도장금속의 내식성평가에 대해서 서술하고자 한다.

### 2.3 부식전기화학의 기초

금속재료의 부식은 전기화학적 현상으로 양극반응인 금속의 용해반응,



와 음극반응인 산화제  $O_X$ 의 환원반응



으로 구성된다.

부식의 양극반응(1) 및 음극반응(2)이 같이 전하이동 율속의 경우(금속/수용액계면에서의 전하이동속도가 반응물이나 생성물의 확산속도에 비교해서 늦는 경우), 식 (1)의 반응에 의한 양극전류  $i_a$  및 식 (2)의 반응에 의한 음극전류  $i_c$ 는 각각 식 (3), (4)으로 주어진다.

$$i_a = i_{corr} [\exp\{a_a n_a F(E - E_{corr})/RT\}] \quad (3)$$

$$i_c = i_{corr} [\exp\{-(1-a_c) n_c F(E - E_{corr})/RT\}] \quad (4)$$

여기서  $i_{corr}$ 과  $E_{corr}$ 은 부식전류(부식속도)와 부식전위,  $a$ 는 이동계수이다. 이들은 부식속도나 반응기구를 결정하는 중요한 인자이다. 첨자  $a$ 와  $c$ 는 각각 양

극, 음극을 나타낸다. 다음 외부전원으로 분극시켰을 때 얻어지는 전류  $i_{ex}$ 는 양자의 합으로서 다음 식으로 주어진다.

$$i_{ex} = i_{corr}[\exp\{a_a n_a F \eta / RT\} - \exp\{-(1-a_c) n_c F \eta / RT\}] \quad (5)$$

단  $\eta$ 는 과전압( $\eta = E - E_{corr}$ )이다. 여기서 미소전위변동  $\Delta\eta$ 를 전극/수용액 계면에 인가했을 때의 전류-전위곡선에 대해서 생각해 보자. 식 (5)의 지수항을 전개하여 2차 이상의 고차항을 무시하면 식 (5)는 다음과 같이 바뀌 쓸 수 있다.

$$\Delta i = i_{corr}\{a_a n_a F / RT - (1-a_c) n_c F / RT\} \Delta \eta \quad (6)$$

즉 식 (6)은 전류-전위곡선이 부식전위에서 직선으로 나타난다. 이 직선의 기울기가 분극저항  $R_p$ 로 정의된다.

$$\begin{aligned} 1/R_p &\equiv \Delta i / \Delta \eta = (a_a n_a F / RT) i_{corr} + \{(1-a_c) n_c F / RT\} i_{corr} \\ &= 1/R_{c(a)} + 1/R_{c(c)} = 1/R_c \end{aligned} \quad (7)$$

여기서  $R_{c(a)}$ ,  $R_{c(c)}$ 는 각각의 양극, 음극반응의 부식전위에 있어서 전하이동저항,  $R_c$ 는 이 부식반응 전체의 전하이동 저항이다. 따라서 양극·음극의 양쪽 반응이 전하이동 율속의 경우, 분극저항  $R_p$ 는  $R_{c(a)}$ ,  $R_{c(c)}$ 의 병렬 합으로 주어진다. 식 (7)으로부터 분극저항과 부식전류의 관계는 식(8)과 같이 주어진다.

$$i_{corr} = k/R_p \quad (8)$$

$$1/k = \{a_a n_a + (1-a_c) n_c\} F / RT$$

여기서  $k$ 는 정수이고, 양극, 음극분극곡선의 형상으로부터 결정된다. 식 (8)은 Stern-Geary의 식이라고 불려지고 있고, 분극저항의 역수와 부식전류의 사이에 비례관계가 있다는 것을 의미한다. 율속단계가 전하이동과정이 아닌 경우 (예를 들면 확산과정이 관계하는 경우)에도 이 관계가 성립하는 것을 이론적으로 알 수 있다. 또한 실험적으로 수용액 및 용융염 중의 부식계에도 이 관계가 성립하고 있다.

## 2.4 부식계의 등가회로와 임피던스 특성

금속/수용액계면은 저항, 콘덴서, 코일에 의한 전기회로 소자의 조합(등가회로)으로 나타내는 것이 가능하다. 교류임피던스에 의한 해석에도 기본적으로 금속/수용액계면에서 일어나는 현상을 전부 전기회로로 치환하는 것이 가능하다. 부식계에서 일어나는 몇 개의 등가회로 및 그 임피던스특성에 대해서 살펴보면 다음과 같다.

### 2.4.1. 등가회로

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항  $R_c$ 와 전기 2중층 용량  $C_{dl}$ 의 병렬회로에 용액저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 2(a)와 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 2(b)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 식 (7)과 같이  $R_c$ 는 양극반응의 전하이동저항  $R_{c(a)}$ 와 음극반응의 전하이동저항  $R_{c(c)}$ 의 병렬의 합으로부터 얻을 수 있다. 또 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스  $W$ 가 도입된다.

Fig. 2(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10mV 이하)의 정현파 교류전압을 Fig 2(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는 콘덴서(전기 2중층)가 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 2(c) 참조)를 가진 전류응답을 얻게 된다.

교류 임피던스법이란 측정계에 여러 가지 주파수의 교류를 인가하여 그 임피던스의 절대값  $|Z|$  ( $=\Delta V/\Delta i$ )와 위상차  $\theta$ 를 측정하는 것이다. Fig. 2(a)의 등가회로의 임피던스  $Z$ 는 식 (9)으로 나타낼 수 있다.

$$Z = R_s + R_c / (1 - j\omega R_c C_{dl}) \quad (9)$$

여기서  $\omega$ 는 각주파수( $\omega=2\pi f$ ,  $f$ : 주파수)이다. 고주파수( $\omega \rightarrow \infty$ )에서는 콘덴서의 임피던스가  $1/\omega C_{dl} \rightarrow 0$ 로 되기 때문에 전류는 Fig. 2(a)과 같이  $C_{dl}$ 와  $R_s$ 를 통해서 흘러 결과적으로 용액저항  $R_s$ 가 측정된다. 한편 저주파수( $\omega \rightarrow 0$ )에서는 콘덴서의 임피던스가 무한대로 되어 전류는  $R_c$ 와  $R_s$ 를 통해서 흐르기 때문에  $R_c$ 와  $R_s$ 가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동 저항  $R_c$ 를 구할 수 있다. 여기서 앞에서 설명한 분극저항  $R_p$ 는 정상분극곡선에 있어서 전류-전위곡선의 미소과전압 영역( $<10\text{mV}$ )의 기울기에 상당하는 값으로 교류임피던스에 있어서는  $\omega \rightarrow 0$  때의 임피던스로서 정의할 수 있다. 따라서 양극반응, 음극반응이 전하이동의 율속단계에서는  $R_p=R_c$ 로 된다.

#### 2.4.2. 교류임피던스의 표시 방법

교류임피던스의 표시 방법으로는 Nyquist plot과 Bode plot의 두 가지가 주로 이용되고 있다. 일반적으로 임피던스의 실수부를  $R$ , 허수부를  $X$ 라고 하면 교류임피던스  $Z$ 는 식 (10)으로 표시된다. ( $j=\sqrt{-1}$ )

$$Z = R + jX \quad (10)$$

Nyquist plot은 각주파수  $\omega$ 를 파라메타로 하고, 임피던스  $Z$ 의 실수부  $R$ 을 횡축, 허수부  $X$ 를 종축으로 하여 복소평면상에 linear scale로 표시하는 방법으

로 전기화학분야에서는 Cole-Cole plot이라고 불려지고 있다.

Bode plot은 횡축에 주파수  $f$ 의 대수, 종축에 임피던스의 절대치  $|Z|$ 의 대수와 위상차  $\theta$ 를 취하여 두 개의 곡선을 조합해서 표시하는 방법이다. 여기서 임피던스의 절대치  $|Z|$ , 위상차  $\theta$ 는 각각 식 (11), 식 (12)와 같다.

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (11)$$

$$\theta = -\tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right) \quad (12)$$

도장강판에 대한 부식을 해석할 수 있는 등가회로의 예를 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 그 특성을 나타내는 Nyquist plot 및 Bode plot을 각각 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. 또한 여기에서는 Nyquist plot과 Bode plot의 특징을 설명한다.

먼저 복소평면 표시인 Nyquist plot은 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 알기 쉬운 표시 방법이고, 몇 개의 같은 크기의 직경을 가진 반원을 만드는 경우에는 매우 정밀도가 높은 것으로서 그 저항성분이나 시정계수를 결정할 수 있다.

한편 Bode plot은 Fig. 4에 나타나 있는 것과 같이 주파수와 임피던스가 대수로 표시되기 때문에 매우 높게 읽을 수는 없지만, 저주파수에서 고주파수까지 넓은 범위의 임피던스의 변화를 나타낼 수 있다. 더욱이 임피던스가 측정 시간에 따라 큰 폭으로 변화하는 경우에도 동일 그림상에 표시할 수 있고 경시변화의 비교가 쉽고 오차의 비율은 그림의 어디에서도 같은 정도로 평가된다. 이런 것들로부터 도장강판의 부식과 같이 임피던스 및 시정계수가 큰 폭으로 차이가 나는 계에 대한 해석은 Bode plot의 쪽이 적당하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구는 Bode plot으로 나타내었다.

### 3. 실험방법

### 3.1 시험편 제작

#### 3.1.1 시료의 종류

본 실험에는 중방식 도료에 많이 사용되고 있는 상온 경화형 장유성 알키드 수지, 이소시아네이트 경화형 우레탄수지를 사용하였다.

- (1) 알키드(Alkyd)수지 : 유장 60의 장유성 수지
- (2) 우레탄(Urethane)수지 : Byer社의 Desmophen A-160, OH% = 1.5
- (3) 이소시아네이트(Isocyanate) : Byer社의 Desmodur N-75, NCO% = 16.5
- (4) 방식 안료 : 중방식도료에서 일반적으로 많이 사용되고 있는 안료로서 자세한 성질은 Table. 1 에 나타내었다.

Chemical name	Strontium Chromate (STC)	Zinc Potassium Chromate (ZPC)	Iron Oxide Red (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Chemical Formula	SrCrO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O · 4CrO <sub>3</sub> · 4ZnO · 3H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Appearance	Yellow powder	Yellow powder	Shade of red
Specific Gravity	3.8	3.8	5.1
Bulking value (ml/g)	2.5±0.5	2.0±0.5	1.5±0.5
Oil absorption (ml/100g)	24±2	22±2	24±5
pH (2g/150ml)	8±1	6±1.5	7±0.5
Particle size (μm)	0.3~6.0	0.3~0.8	0.1~0.2

Table. 1 Physical properties of anti-corrosion pigment used in experiments

- (5) Additive : 안료의 침강방지 및 도장 시 생길 수 있는 sagging 현상 방지를 위해 Bentone#38을 사용하였다. 방식안료의 분산을 위해 Nuospers #657을 사용하였다.

#### 3.1.2 시료의 배합

(1) Alkyd paint : Alkyd 수지 및 유색안료(color pigment), 방식안료 3가지를 각각 넣고 EX-1, EX-2, EX-3으로 만들었다. 자세한 배합은 Table 2에 나타내었다.

(2) Urethane paint : Urethane 수지 및 유색안료(color pigment), 방식안료 3가지를 각각 넣고 EX-4, EX-5, EX-6으로 만들었다. 자세한 배합은 Table 3에 나타내었다.

NO	MATERIAL	EX-1	EX-2	EX-3
1	Alkyd resin (oil length : 60)	65.45	→	→
2	TiO <sub>2</sub> R902	36.0	→	→
3	4% Ca-naphtenate	1.0	→	→
4	Combi #69(Co-Zr)	0.4	→	→
5	Mektoxine	0.2	→	→
6	Bentone#38	0.5	→	→
7	Nuospers#657	0.2	→	→
8	Mineral sprits	13.45	→	→
9	STC	25.0	-	-
10	ZPC	-	25.0	-
11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	25.0
Total		142.2	142.2	142.2

**Table. 2 Formulation of Alkyd Paint.**

NO	MATERIAL	EX-4	EX-5	EX-6
1	Desmophen A-160	46.1	→	→
2	TiO <sub>2</sub> R902	36.0	→	→
3	Bentone #38	0.5	→	→
4	Nuospers #657	0.2	→	→
5	N-butyl acetate	5.8	→	→
6	Xylene	17.5	→	→
7	Desmodur N-75	11.1	→	→
8	STC	25.0	-	-
9	ZPC	-	25.0	-
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	25.0
Total		142.2	142.2	142.2

**Table. 3 Formulation of Urethane Paint.**

(3) 혼합 및 분산 : 상기 배합대로 수지 및 첨가제를 투입 한 뒤, 분산기 (Dispermat CV)를 이용하여 2,000-2,500rpm으로 20분간 교반하고, 방식안료를 투입 한 후 6,000-7,000rpm으로 40분간 고속 분산시킨다.

### 3.1.3 시험편 도장

금속소재는 탄소강을 사용하여 60 × 100 × 2 mm의 크기로 시험편을 제작하였고, 표면처리를 위해 400번 연마지로 충분히 연마하여 표면의 조도를 생성시키고, 아세톤으로 충분히 탈지(脫脂)시킨 뒤 메틸알콜(Methyl alcohol)로 세척한 다음 완전히 건조시킨 후 각 도료를 에어리스건(Airless gun, Iwata W-71, Japan)으로 도장하였다. 건조 조건은 Temperature-humidity chamber (Tenney engineering. INC., U.S.A)내에서 20℃, 60%RH로 1주일간 건조시켰다. 건조도막두께는 약 50±5μm의 범위로 조절하였으며 도막두께 측정은 도막두께 측정기(LE-200C, KETT, Japan)로 하였다.

### 3.2 안료의 침강속도 측정

수지와 안료의 친화성 관계는 일반적으로 수지에 대한 안료의 침강속도를 측정하여 확인하고 있다.(ASTM D971, D1331) 본 실험은 안료의 침강속도를 측정하기 위하여 각각의 알키드, 우레탄수지 100g에 STC, ZPC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안료를 각각 20g과 희석제를 적당하게 넣어 분산기(BYK-Gardner, Dispermat CV)로 30분간 분산시킨 다음 Dynometer (BYK-Gardner, Germany)로 각 수지에서 안료의 침강속도를 측정하였다.

### 3.3 내후성 실험(Weather-O-meter 측정)

ASTM 등의 시험규격에 의하면 도막의 열화를 촉진시키는 시험기기로서는 염수를 이용하는 염수분무 시험기와 광을 이용하는 촉진내후성 시험기가 있다. 그중에서 광을 이용하는 촉진 내후성 시험기에는 UV 램프형과 Xenon 램프형이 이용되고 있다.

도막에 광을 조사하면 도막에 이온화, 여기를 거쳐 분해와 가교반응이 일어난다. 그리고 생성된 이온, 라디칼은 이온 반응이나 라디칼 반응에 의해 공유결합의 파괴나 결합생성 등의 반응을 일으킨다. 이것들은 단시간 내에 도막의 열화를 시킬 뿐만 아니라, 또한 그 과정을 추적할 수 있기 때문에 많이 이용되고 있다.

따라서 본 실험에서는 촉진내후성시험기(Weather-O-meter S3000, Atlas)를 사용하였으며, ASTM 규격에 의해 xenon 램프의 광량은 0.35W/m<sup>2</sup>로 하였고, 102분 조사(照射), 18분간 증류수 분무가 반복되는 환경에서 도막의 열화과정을 측정하였다.

### 3.4 도막의 열화도 변화 과정 측정(교류 임피던스 측정)

임피던스 측정은 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 표준저항을 이용한 2전극법으로 측정하였다. 각각의 시편은 Fig. 6과 같이 설치하여 대기상태, 실온에서 측

정하였다. 전해질 용액은 0.5M-NaCl을 사용하였고, 전극의 면적은  $7\text{cm}^2$ 로 하였다. 그리고 주파수는 100kHz에서 1mHz까지 전주파수 범위의 임피던스 값을 측정하였다. 본 연구에 사용된 Impedance spectroscopy는 GP-IB가 연결된 Potentiostat / Galvanostat (東方技研-2000)와 주파수 응답분석기 (FRA S-5720C)를 사용하였고, 인가 교류전압은 10mV, 인가 진폭은 50mV로 했다. 측정점은 주파수 1 decade에 대해서 10점으로 하였고, 적분회수는 100회, 지연시간은 1초로 하였다. 그리고 대극은 백금을 사용하였다. 측정한 임피던스는 각 주파수(대수)에 대한 임피던스의 절대치  $|Z|$ 의 대수와 전위차  $\theta$ 를 표시하는 Bode plot으로 표시했다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 안료의 침강속도 측정

안료의 분산성 및 분산안정성은 도료에 있어서 매우 중요한 특성 중의 하나이다. 특히 안료의 분산상태는 도료의 유동성, 착색력, 은폐력, 광택 등 여러 가지 물성에 큰 영향을 미치고 있다. 따라서 양호한 안료분산계를 얻기 위해서는 도료의 주요 구성성분인 안료, 수지, 용제간의 상호작용을 적절하게 조정하는 것이 필요하다. 안료와 같은 고체입자들은 일반적으로 건조상태에서 agglomerate 또는 aggregate 등과 같은 응집체 형태로 존재하게 된다. 따라서 액체매질 내에서 이와 같은 안료 응집체의 분산과정은 적심(wetting), 미립화(deagglomeration or disaggregation), 분산안정화 등의 과정으로 이루어지게 된다.<sup>31)</sup> 즉 분산과정은 초기에 분쇄와 같은 기계적인 작용에 의해 응집체들을 미립화되는 과정과 동시에 고체입자 표면에 흡착되어 있는 공기가 액체로 치환되는 적심과정으로 이루어진다. 따라서 안료의 분산성은 고체입자들 사이의 결합력과 적심성(wetting property)에 의해 결정되게 된다. 이와 같은 과정을 거친 안료분산계는 최종적으로 분산안정과정을 거치게 된다. 분산 안정성은 일반적으로 인접한 두 입자의 포텐셜 에너지의 변화에 의해 정량적으로 표현될 수 있으며, 이 포텐셜 에너지는 다시 인력과 반발력으로 구분된다. 그리고 이 때 인력은 van der Waals 힘에 의해 나타나게 되며, 반발력의 경우는 전기적인 반발력 또는 고체입자 표면의 고분자 흡착층에 의한 steric repulsive force에 의해 나타나게 된다. 특히 방식도막에 있어서 수지-안료 사이의 강한 친화력은 양자간의 결합력을 강하게 하기 때문에 계면에 물의 침입을 어렵게 하여 방식성능을 증가시키는 것으로 생각된다.<sup>33)</sup> 또한 이런 안료의 침강속도에 영향을 미치는 인자는 안료 입자의 분포, 흡유량, 겔보기 비중, pH, 표면적 및 입자구조 등이 있다. 그 중에서도 입자구조는 안료의 분산성과 직접적인 관계를 가지고 있으며, 입자가 침상보다는 구상, 큰 입자보다는 작은 입자가

분산성이 우수하며, 수지와와의 결합력도 좋게 된다. 특히 방식도막에 있어서 부식인자의 침투지연 및 수지/안료계면에 물의 침투가 어렵게 되기 때문에 방식 효과가 증가하는 것으로 생각된다. Fig. 7에 안료의 입자구조를 나타내었으며, 여기서 STC는 침상구조이며 큰 입자를 가지고 있으나 ZPC 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 아주 작은 구상의 입자를 가지고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 알키드수지에 대한 STC, ZPC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안료의 침강속도를 측정한 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 ZPC 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 거의 침강하지 않는 것을 알 수 있으나 STC의 경우는 상대적으로 많이 침강하는 것을 알 수 있다. 특히 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 STC 보다 비중이 큰데도 불구하고 안료의 침강이 거의 없는 것으로 보아 알키드수지와의 친화성이 강한 것으로 판단된다. 즉 알키드수지의 경우 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZPC, STC순으로 상호친화력이 강한 것을 알 수 있다.

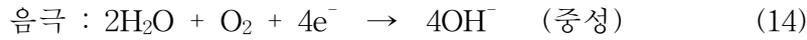
또한 Fig. 9는 우레탄수지에 있어서 STC, ZPC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안료에 대한 침강속도를 측정한 결과를 나타내었다. 여기서도 알키드수지의 경우와 같이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZPC, STC순으로 침강속도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 7과 같이 안료의 구조 및 입자의 크기에 의존한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 STC안료는 침상구조이면서 큰 입자를 가지고 있으나 ZPC 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 안료는 상대적으로 매우 미세한 구형구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다.

## 4.2 임피던스법에 의한 방식성능 평가

### 4.2.1 침지환경에서의 방식성능 평가

상온에서 수분과 산소의 존재하에서 철강 등의 금속표면에 일어나는 부식반응을 일반적으로 습식이라고 한다. 도장상태에서 발생하는 부식도 습식반응이다. 이 반응은 금속표면에 국부전지가 형성되어 양극(산화반응)과 음극(환원반응)이 짝이 되어 같은 속도로 진행되는 전기화학반응으로서 설명된다. 즉





양극과 음극반응은 같은 속도로 진행되며, 그 결과 부식반응속도에 상당하는 크기의 부식전류가 양쪽 전극사이에 흐른다. 방식이란 부식전류를 감소시키는 것으로서 즉 도막에 의한 방식기구는 도막에 의한 산소, 물, 이온 등의 침입을 차단하는 기능과 방식안료의 작용에 의한 금속표면에 전극반응의 진행을 억제하는 기능 등을 들 수 있다.

도막의 방식기능은 크게 2가지로 대별할 수 있다. ① 부식환경으로부터 부식인자를 차단하는 것이고, ② 방식안료로서 부식의 진행을 지연시키는 것이다. 도막은 완전 차단기능이 없기 때문에 물, 산소 등의 부식성 물질이 침입하게 된다. 이 때문에 도막과 금속의 계면에 부식의 진행을 막는 목적으로 방식안료를 사용한다. 방식안료는 화학적으로 부식을 억제하는 작용을 가지고 있으며, 그 방식기구는 크게 3가지로 분류하고 있다. 즉 염기성 안료, 수가용성 안료, 금속분말 안료이다.

Fig. 10, 11, 12는 알키드 수지에 각각의 방식안료 STC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZTC를 배합한 도막을 Fig. 6과 같이 설치하여 침지시간에 따라 측정된 임피던스 특성을 나타내었다.

Fig. 10은 STC안료를 배합한 도막으로서 초기에서 27일까지는 약 8.2×10<sup>6</sup>Ω 정도의 임피던스를 나타내다가 27일에서 약간의 blister가 발생하면서 임피던스가 약 1.7×10<sup>6</sup>Ω까지 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그 후 61일의 경우 임피던스가 약 7.0×10<sup>4</sup>Ω까지 떨어지면서 blister가 많이 발생하였다. 그리고 이 blister를 제거한 다음 도막밀의 상태를 확인한결과 많은 녹이 발생한 것을 알 수 있었다. 한편 Fig. 11은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>안료를 배합한 도막에 대한 임피던스 값을 나타내었다. 여기서도 침지초기에는 1.3×10<sup>8</sup>Ω의 임피던스 값을 나타내다가 시간이 경과하여 28일에서는 약 1.7×10<sup>7</sup>Ω까지 떨어지면서 약간의 blister가 발생하

는 것을 볼 수 있었다. 그리고 Fig. 12는 ZPC안료로 배합한 도막에 대한 임피던스 값을 나타내었다. 침지초기에는  $1.3 \times 10^8 \Omega$  정도의 높은 임피던스 값을 나타내다가 50일과 82일 시험에서 다시 임피던스 값이 서서히 증가하여 약  $2.0 \times 10^8 \Omega$ 까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 그 후 105일에는 다시 초기 값 정도를 나타내다가 127일에는  $4.5 \times 10^7 \Omega$ 까지 떨어졌다. 이상의 결과로부터 알키드 수지에 대한 안료의 방식성능은 ZPC,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , STC 순으로 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이것은 방식안료의 방식기구 중에서 ZPC 및 STC는 안료속에 포함되어 있는  $\text{CrO}_4^{2-}$ 이 용출되고 이  $\text{CrO}_4^{2-}$ 은 부식 생성물을 산화시켜 불용성 제2철염을 만들고, 이 제2철염은 피막중에 침지하여 이온의 움직임을 억제하는 저항으로서 작용하게 된다는 것과 잘 일치하는 것이다.<sup>34)</sup> 여기서 ZPC와 같은 경우는 침지환경에서  $\text{CrO}_4^{2-}$ 이 쉽게 용출되어 부동태 피막을 형성하므로 초기 임피던스 값보다 증가하여 우수한 방식성능을 나타내는 것으로 생각된다. 반면 STC의 경우는 같은  $\text{CrO}_4^{2-}$ 을 가지고 있지만 ZPC에 비해 용해도가 약 1/2정도이기 때문에  $\text{CrO}_4^{2-}$ 의 용출량이 적을 뿐만 아니라 Fig. 7에 나타난 것과 같이 수지와 안료사이의 상호인력이 약해 수지와 안료계면에 물과 같은 부식인자가 쉽게 침투할 수 있기 때문에 ZPC보다는 방식성이 떨어지는 것으로 판단된다. 또한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 경우는 수지, 안료간의 인력이 우수할 뿐만 아니라 안료의 입자도 매우 미세하기 때문에 부식인자가 쉽게 침입할 수 없어 방식성능이 우수한 것으로 생각된다.

Fig. 13, 14, 15는 우레탄수지에 STC,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ZPC 안료를 배합한 도막에 대한 임피던스 특성 값을 나타내었다. Fig. 13은 STC안료에 대한 임피던스 특성 값으로서 침지 초기는  $3.8 \times 10^7 \Omega$  정도의 임피던스 값을 7일 정도 유지하다가 그 후 점점 떨어져 72일에 정도 경과되었을 때는  $2.3 \times 10^6 \Omega$ 까지 떨어지면서 blister가 발생한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 14는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 안료에 대한 임피던스 값으로서 침지초기에는 약  $2.4 \times 10^8 \Omega$ 의 임피던스 값을 27일 까지 유지하다가 49일부터는 다소 떨어져 126에는 약  $3.5 \times 10^7 \Omega$  정도를 유지하는

것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 15는 ZPC안료에 대한 측정값으로서 침지초기에는  $3.6 \times 10^8 \Omega$ 의 높은 임피던스 값으로 28일까지 유지하다가 61일부터는 알키드수지의 경우와 같이 서서히 증가하는 현상을 나타내었다. 그리고 127일에서는  $8.5 \times 10^8 \Omega$ 까지 증가하였다. 여기서 우레탄수지에 있어서 각 안료의 효과도 알키드수지와 같이 ZPC,  $Fe_2O_3$ , STC순으로 우수한 성능을 나타내었다.

이상의 결과로부터 각각의 안료를 배합한 알키드수지와 우레탄수지 도막의 성능을 비교해 보면 우레탄수지가 알키드수지 보다 수지, 안료간의 인력이 약함에도 불구하고 우수한 결과를 나타내는 것은 수지자체의 특성에 의한 것으로 생각된다. Fig. 16, Fig. 17은 알키드 및 우레탄 수지의 화학적 구조를 나타내었다. 그림과 같이 우레탄수지의 경우는 2액형 수지로서 화학적 망상구조로 결합하여 거대 고분자를 형성하는 반면에 알키드 수지는 자연 건조형으로 우레탄수지보다 적은 분자량을 가진 고분자를 형성시킨다. 이런 분자량의 크기는 도막내의 밀도를 증가시켜 외부의 부식인자 침투를 어렵게 하여 방지하는 것으로 알려져 있다. 또한 수지구조상에서 -OH, -NHCOO와 같은 친수성기를 가지고 있는 볼 수 있다. 부식인자 중 특히 물은 이런 친수성기를 통하여 침투되는 것으로 알려져 있으며 여기서 우레탄 수지보다 알키드 수지가 친수성기를 많이 가지고 있는 것을 알 수 있다. 고로 같은 안료를 사용하여도 사용되는 수지자체의 특성에 따라서 방지성능이 다른 것을 알 수 있다.

#### 4.2.2 촉진내후성 시험편에 대한 방지성능 평가

고분자의 노화 원인은 대별하여 화학적 노화와 그 이외의 노화로 나눌 수 있다. 화학적 노화는 산, 알칼리 등의 화학약품, 유지류, 수(해수), 유기용제 등 소위 화학적 환경제에 의한 노화를 말한다. 그 이외의 노화는 광(자외선), 산소, 열, 방사선, 전기적 요인, 기계적요인, 미생물 등에 의한 노화이다. 고분자의 노화는 어떤 환경 내에서 시간과 함께 물리적, 화학적 변화가 진행되어 그 성능이나 품질을 저하시키는 현상이라고 생각할 수 있지만, 그 원인은 단순하

지 않고 복합적으로 작용하는 것이 보통이다.

광에 의한 고분자의 노화는 잘 알려져 있는 것과 같이 광전자 1개의 에너지를 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (16)$$

$h$  : Plank상수( $6.62 \times 10^{-27}$  erg · sec),  $\nu$ : 진동수(cps),  $c$ : 광속도( $3 \times 10^{10}$  cm/sec),  $\lambda$ : 파장(cm), 여기서 광양자 1mol의 에너지는  $E = N h \nu$ 이므로 Avogadro수 ( $N=6.024 \times 10^{23}$ 개)를 넣어 계산할 수 있다. 광양자의 에너지는 파장이 짧을수록 높은 에너지를 가진다. 즉 자외선(파장 400nm이하)의 에너지는 매우 크고, 각종 수지들의 1차 결합에너지와 같은 정도의 크기를 가지고 있기 때문에 자외선에 의해 결합을 쉽게 파괴할 수 있다.

그리고 도막에 빛을 조사했을 때 도막표면에서 반사하는 빛, 도막을 투과하는 빛, 도막에 흡수되는 빛으로 크게 3가지로 구별할 수 있다.

도막에 변화를 일으키게 하는 것은 도막에 흡수되는 빛의 흡수광이다. 흡수광의 에너지가 도막성분의 해리에너지보다도 클 때는 그 도막은 파괴된다. 태양광선에서는 300nm이하의 자외선 영역에 상당하는 높은 에너지의 빛은 지구상에 거의 도달하지 않으나 400nm 이상의 가시광선에 상당하는 빛은 에너지가 작으므로 흡수되어도 그다지 큰 영향력이 없는 것으로 알려져 있다. 즉 300~400nm범위의 자외선 영역은 70~100kcal/mol 정도이기 때문에 실제로 도막에 있어서 태양광선만에 의한 영향은 비교적 적으며 주로 광과 대기중의 산소가 같이 작용해서 도막을 노화시키는 것으로 알려져 있다. 광산화에 의한 도막의 노화는 분자 속의 -O-O-, C-Cl, C-N, C-O, C-C, C-H와 같은 결합에서 일어나기 쉽다.

Fig. 18, Fig. 19, Fig. 20은 알키드수지에 STC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZPC안료를 배합하여 도막을 형성시킨 후 Weather-o-meter로 시간에 따른 촉진내후성 시험을 한

시편을 0.5M-NaCl 전해질용액으로 Fig. 6과 같이 설치하여 측정한 임피던스 특성값을 나타내었다. Fig. 18은 STC안료에 대한 값으로서 광조사 초기단계에서는 약  $1.5 \times 10^8 \Omega$ 의 임피던스 값을 나타내다가 59일 정도에서는 조금 증가하여  $1.9 \times 10^8 \Omega$ 까지 증가했다가 약 86일부터 떨어지기 시작하여 133일에는  $7.7 \times 10^7 \Omega$ 까지 떨어지는 것을 알 수 있다. Fig. 19는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 안료에 대한 값으로서 광조사 초기단계에서는 STC안료를 배합한 도막보다 약 3.7배 정도인  $5.6 \times 10^8 \Omega$ 의 높은 임피던스 값으로 약 75일까지 유지하다가 그 뒤 87일에는  $1.6 \times 10^8 \Omega$ , 134일에서는  $1.2 \times 10^8 \Omega$ 까지 떨어지는 것을 알 수 있었다. 한편 Fig. 20은 ZPC안료에 대한 값으로서 초기단계에서는  $1.7 \times 10^8 \Omega$ 정도로 STC안료의 값과 유사하였으나 시간이 경과할수록 점점 증가하여 45일 정도에서는  $2.6 \times 10^8 \Omega$ , 133일에서는  $5.1 \times 10^8 \Omega$ 까지 임피던스 값이 증가하였다. 따라서 알키드수지에 대한 각 안료 방식성능은 ZPC,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , STC순으로 우수하였다.

우레탄 수지에 대한 각각 안료의 임피던스 특성값을 Fig. 21, 22에 나타내었다. 알키드 수지와 같은 방법으로 측정하였으며, Fig. 21에 STC 안료에 대한 값을 나타내었다. 조사초기 단계에서는  $5.2 \times 10^8 \Omega$  정도의 값을 나타내다가 시간이 경과할수록 조금씩 증가하여 129일에는 약  $1.2 \times 10^9 \Omega$ 까지 증가하였다. 그리고 Fig. 22의 ZPC 안료도 조사초기 단계에서  $5.5 \times 10^8 \Omega$ 의 값을 나타내다가 STC와 같이 시간이 경과할수록 서서히 증가하여 128일에는  $1.6 \times 10^9 \Omega$ 의 매우 높은 임피던스 값으로 우수한 방식성능을 나타내었다. 촉진내후성 시험 환경에서는 STC, ZPC가 유사한 방식성능을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그것은 Fig. 7에서와 것과 같이 STC는 큰 침상구조를 가지고 있을 뿐만 아니라 수지와 상호 인력이 약하기 때문에 침지상태와 같이 전해질 용액에 계속적으로 노출되는 환경에서는 방식성능이 매우 열악한 것으로 생각되나 촉진내후성 시험 환경과 같이 전해질 용액에 그다지 노출되지 않는 환경에서는 우수한 성능을 나타내는 것으로 판단된다.

## 5. 결론

일반적으로 방식용 수지로 가장 많이 이용되고 있는 알키드, 우레탄수지에 STC,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  및 ZPC의 방식성능을 평가하기 위하여 침지환경 및 촉진내후성 시험 환경(Weather-O-meter)에서 시간의 경과에 따른 안료의 방식성능을 임피던스 측정기로 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 안료와 수지의 상호인력을 알기위해 Dynometer로 침강속도를 측정한 결과 알키드수지의 경우는  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZPC} \gg \text{STC}$ , 우레탄 수지의 경우는  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZPC} > \text{STC}$  순으로 상호친화력이 우수하였다.

2. 0.5M, NaCl 용액 침지환경에서 각 안료의 방식 성능을 평가하기 위해 Impedance법을 이용하여 도막의 열화 과정을 측정한 결과 수지의 종류에 관계없이  $\text{ZPC} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{STC}$  안료 순으로 방식성능이 우수하였다.

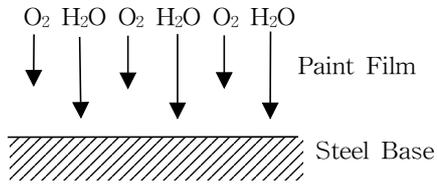
3. 촉진가속시험 환경에서 각 안료의 방식 성능을 평가하기 위해 Impedance법을 이용하여 도막의 열화 과정을 측정한 결과 수지의 종류에 관계없이  $\text{ZPC} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{STC}$  안료 순으로 방식성능이 우수하였으나 그 값은 매우 유사하였다.

4. 우레탄수지 도료와 알키드수지도료에 각각 같은 방식 안료로서 방식성능을 비교한 결과 우레탄 수지와 알키드 수지의 가장 큰 차이점인 가교결합에 의한 망목(網目)구조를 형성하여 도막을 치밀하게 하는 우레탄 수지도료가 알키드 수지 도료보다 방식성능이 우수하였다.

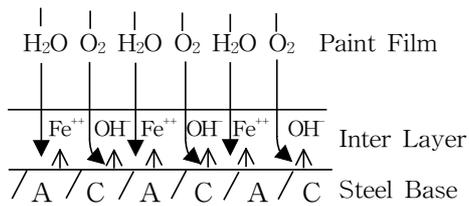
## 참고문헌

- 1) 伊藤伍郎, 腐蝕科學と 防蝕技術, p370, コロナ社 (1986).
- 2) 前田重義, 材料技術, p7, 259 (1989).
- 3) 中村一郎, 表面技術, p42, 186 (1981).
- 4) 草道英武, 神戸製鋼技術, p32 (1981).
- 5) 岡 襄二, 防蝕技術, p35, 665 (1986).
- 6) 近藤降明, 表面技術, p42, 145 (1991).
- 7) 石井光明, 防錆管理, p38, 285 (1994).
- 8) J. E. O. Mayne, Official Digest, p24, 127 (1952).
- 9) W. Funke, Ind. Eng. Chem., p17, 50 (1978).
- 10) S. Guruiah, J. Oil Colour Chem. Association, p53, 669 (1970).
- 11) K. Baumann, Plasteu. Kautschuk, p19, 455 (1972).
- 12) 佐藤靖, 電氣化學, p28, 538 (1960).
- 13) 佐藤靖, 色材, p39, 297 (1966).
- 14) J. E. O. Mayne, et al, Brit. polymer, J.-1, p173 (1971).
- 15) D. M. Brasher and T. J. Narse, J. Appl. Chem., p9, 96 (1959).
- 16) W. G. O'Driscoll, J. Iron Steel Inst., p167, 353 (1951).
- 17) J. J. Ritter and M. J. Rodriguez, Corros-NACE, p38, 223 (1982).
- 18) J. S. Hammond, J. W. Hodubka, J. E. Devries and R. A. Dickie, Corros. Sci., p21, 239 (1981).
- 19) H. Leidheiser. Jr, W. Wang and L. Igetrt, Progress in Organic Coating, p11, 19 (1983).
- 20) 淺利滿頼, 水流 徹, 春山志郎, 腐蝕技術, p38, 429 (1989).
- 21) T. W. Fisher, R. A. Iezzi and J. M. Madritch, SAE Technical Report No. 800149 (1980).

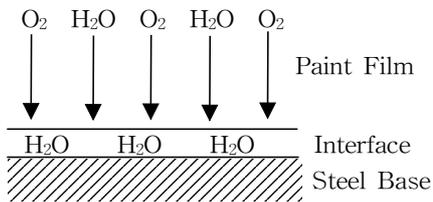
- 22) 内田和子, 出口武典, 鐵と鋼, 8, S1099 (1982).
- 23) J. J. Ritter and J. Kruger, Surf. Sci., p96, 364 (1980).
- 24) 日本工業規格, K. 5400.
- 25) 關根功編, 防蝕塗膜の最新評價法, 眞書店 (1991).
- 26) 岡本 岡り, 諸住高, 山科俊郎, 工化誌, p61, 291 (1958).
- 27) 水流 徹, 電氣化學, p57, 194 (1989).
- 28) M. Kendig and J. Sculy, Corrosion, p46, 22 (1990).
- 29) F. Mansfeld, Corrosion, p50, 741 (1994).
- 30) R. Hirayama and S. Haruyama, Corrosion, p47, 952 (1991).
- 31) 水流 徹, 梅山健介, 高井後一, 腐蝕防蝕'88講演概票集 B. p107, 145 (1988).
- 32) T. Sato, J. Coat. Tech, 51(657), 79 (1979)
- 33) W. Funke, U. Zorll, B.G.K. Murthy, J. paint Technol., p41, 210 (1969)
- 34) 塗料便覽委員會 編, 塗料便覽, p705, 日刊工業新聞社, (1974)



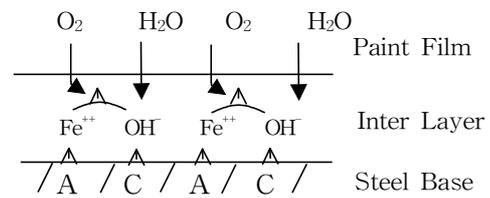
Permeation of water and oxygen  
 permeation rate  $H_2O >$  permeation rate  $O_2$



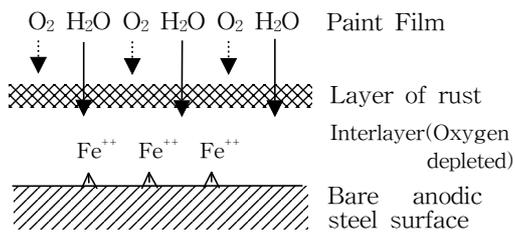
Formation of local corrosion elements with  
 production of  $Fe^{++}$  and  $OH^-$



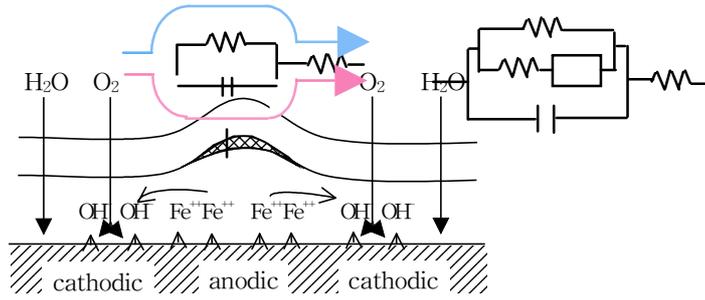
Water has penetrated to the coating/steel  
 interface



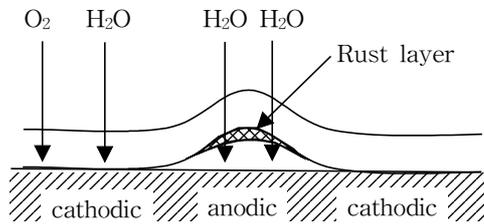
Oxidation of  $Fe^{++}$  and precipitation of  
 rust of the underside of the paint film



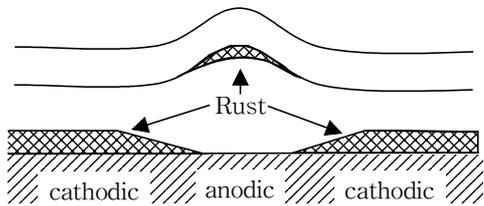
Change from local corrosion elements to an  
 anodic area



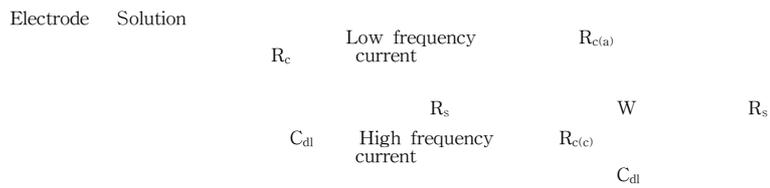
Formation of  $\text{OH}^-$  reaction with diffusing  $\text{Fe}^{2+}$  results in formation of rust of the cathodic areas of the steel surface



Osmotic dilution of ions present or produced in the interlayer  
 → Blister formation



Delamination at the cathodic areas



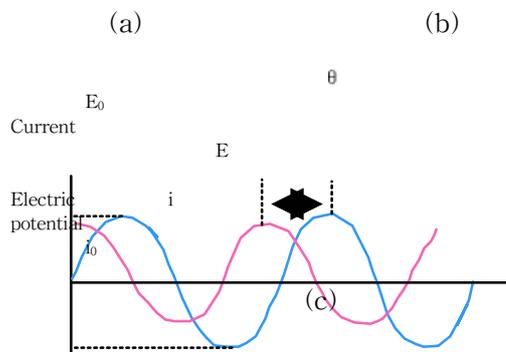


Fig. 2. Equivalent circuit, and current response.

- (a) Charge transfer control
  - (b) Anode reaction : Charge transfer control  
Cathode reaction : Diffusion
  - (c) Current response to applied alternating current potential.
- Resistance :  $\theta = 0^\circ$     Coil :  $\theta = 90^\circ$   
 Condenser :  $\theta = -90^\circ$

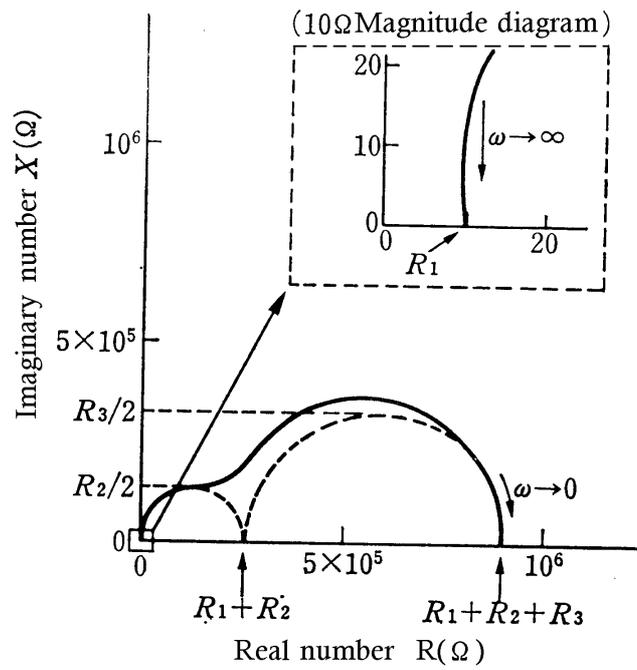


Fig. 3. Calculated impedance diagram(Nyquist plot) for degraded coated steel.

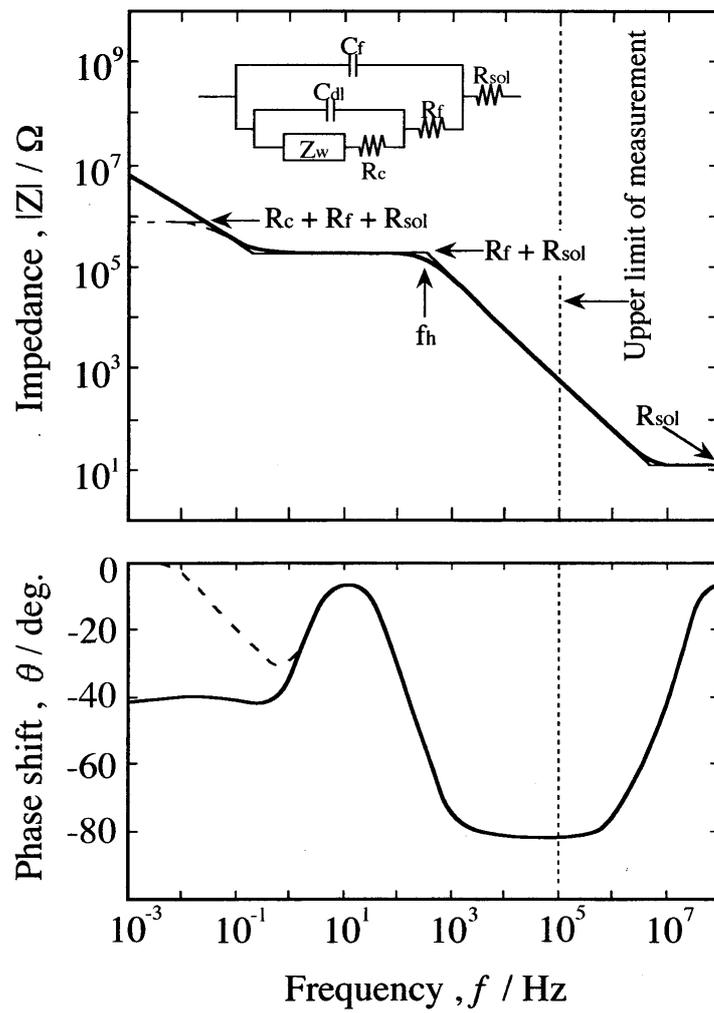


Fig. 4. Equivalent circuit and calculated impedance

diagram for degraded coated steels.

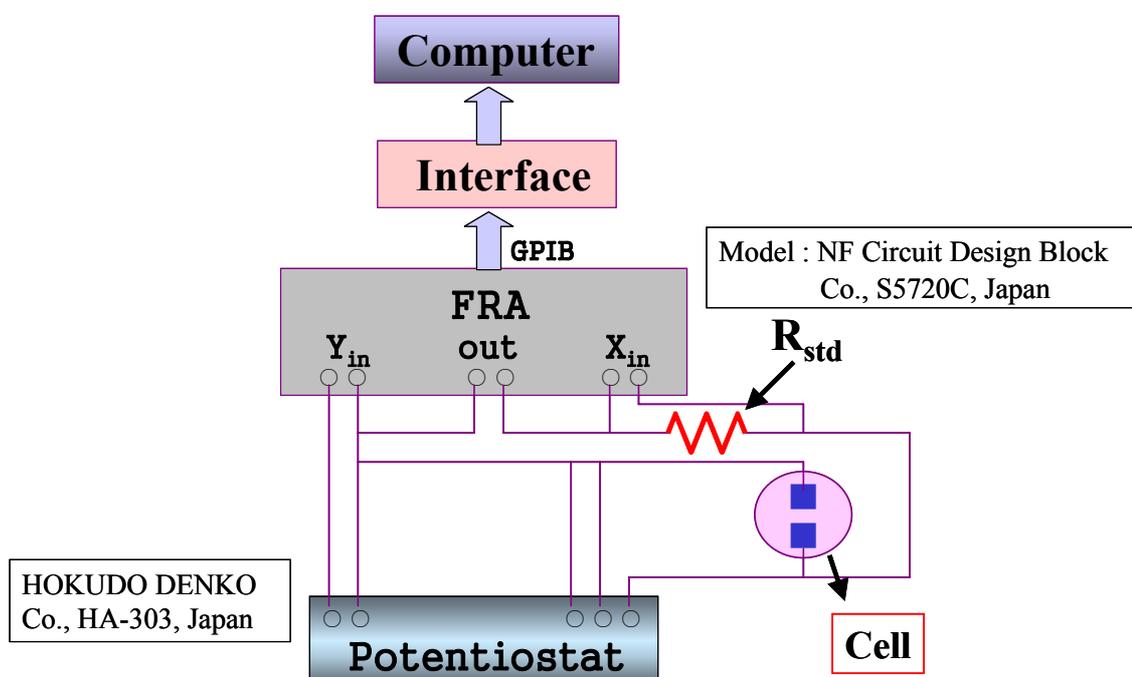
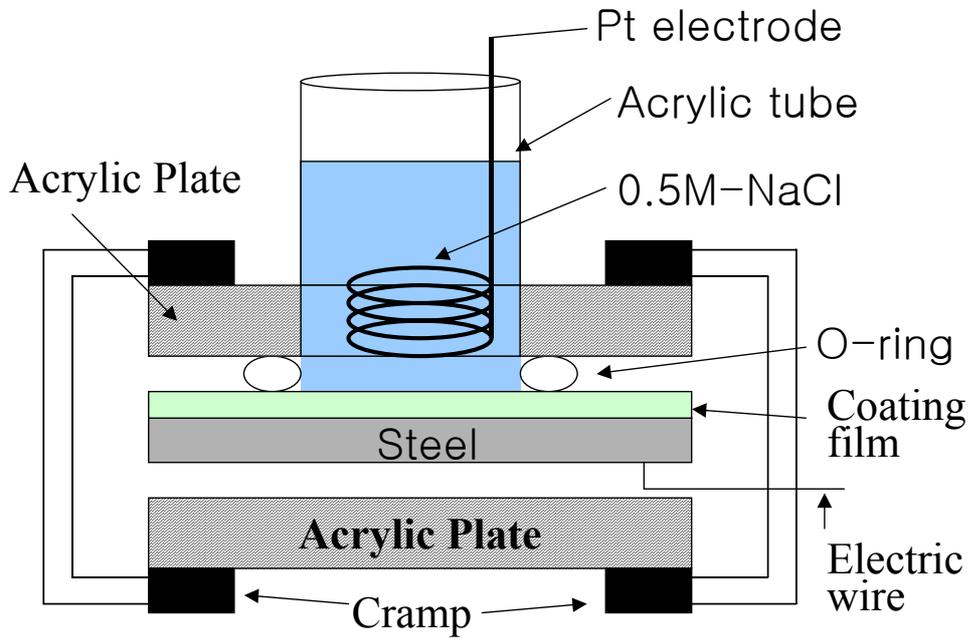


Fig. 5. Block diagram of electric circuit for impedance measurement.

Fig. 6  
6  
Sch  
ema  
tic  
of  
elec  
tro  
chem  
ical  
cell  
for  
impedance measurement



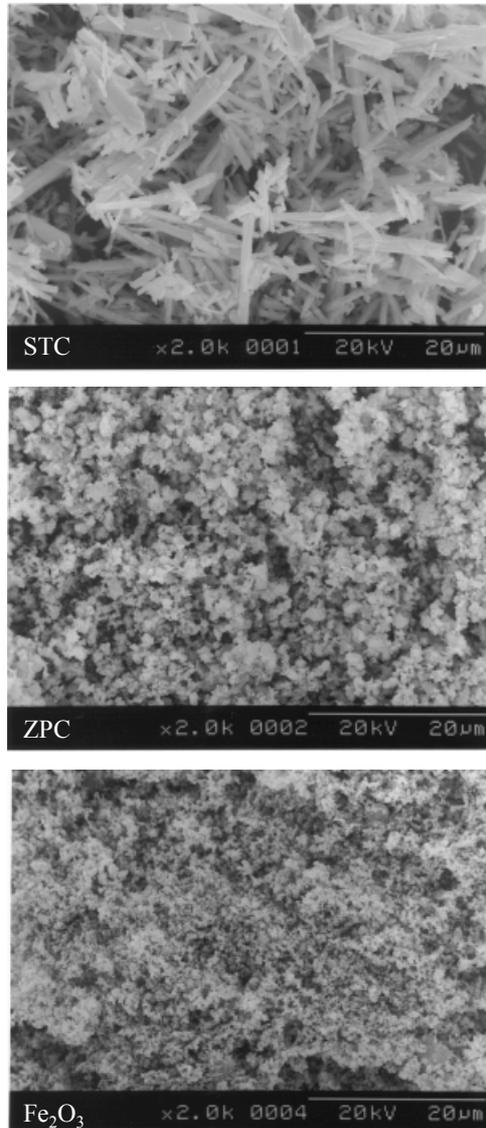


Fig. 7. Scanning electron microscopy of anti-corrosion pigments.

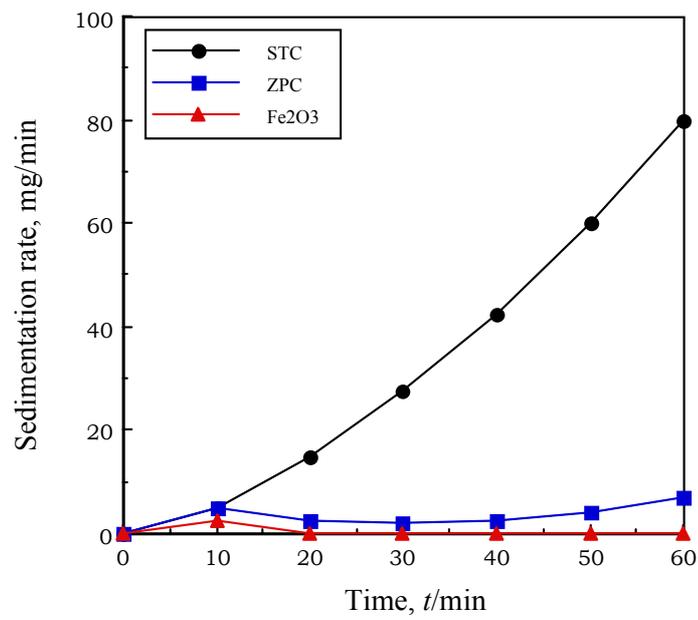


Fig. 8. Sedimentation rate of STC, ZPC and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pigments in alkyd resin.



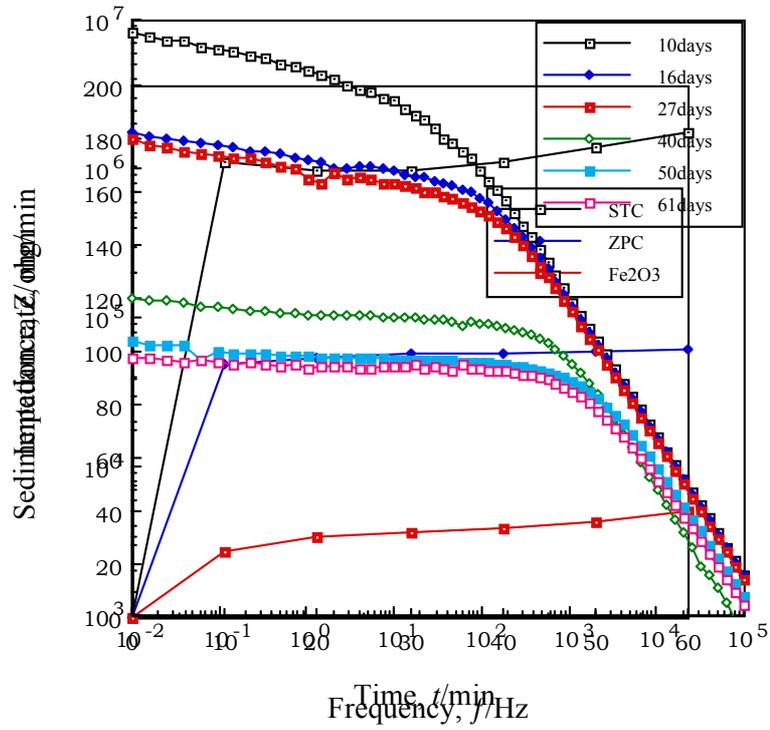


Fig. 90 Change of impedance of STC, ZPC and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pigments in pure alkyd resin, exposed to 0.5M-NaCl solution. (Alkyd resin)

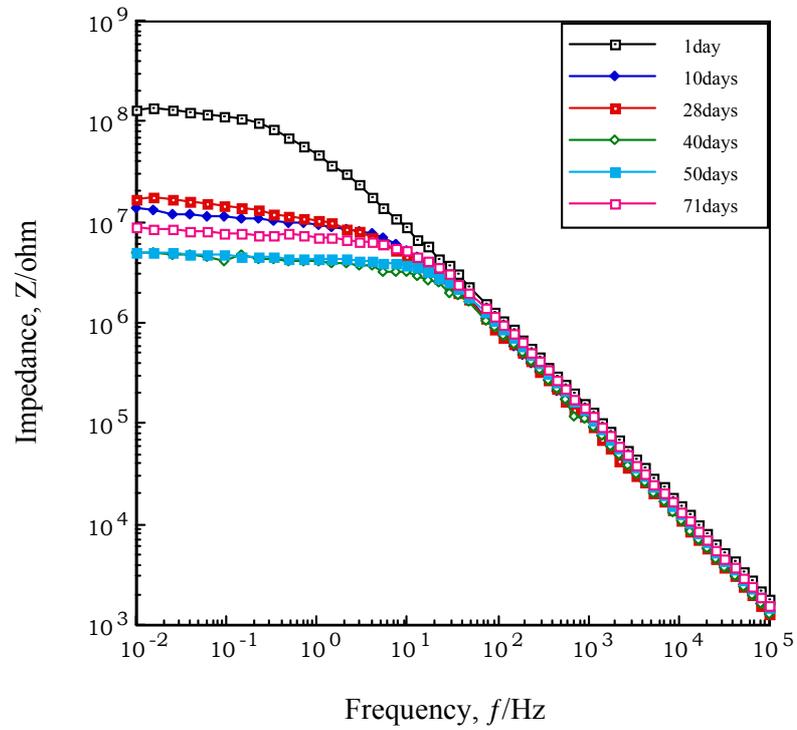


Fig. 11. Change of impedance characteristics with time for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pigmented film exposed to 0.5M-NaCl solution.(Alkyd resin)

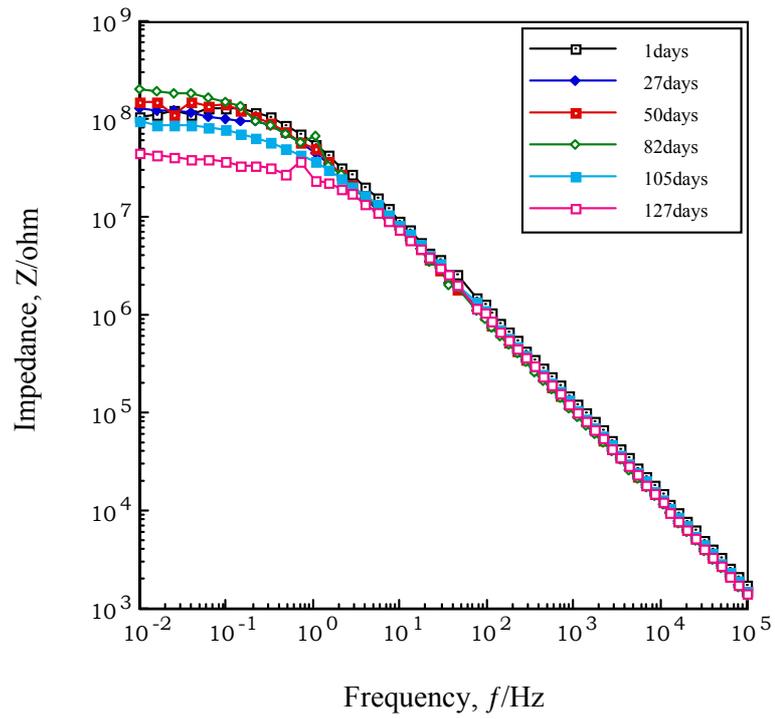


Fig. 12. Change of impedance characteristics with time for ZPC-pigmented film exposed to 0.5M-NaCl solution.(Alkyd resin)

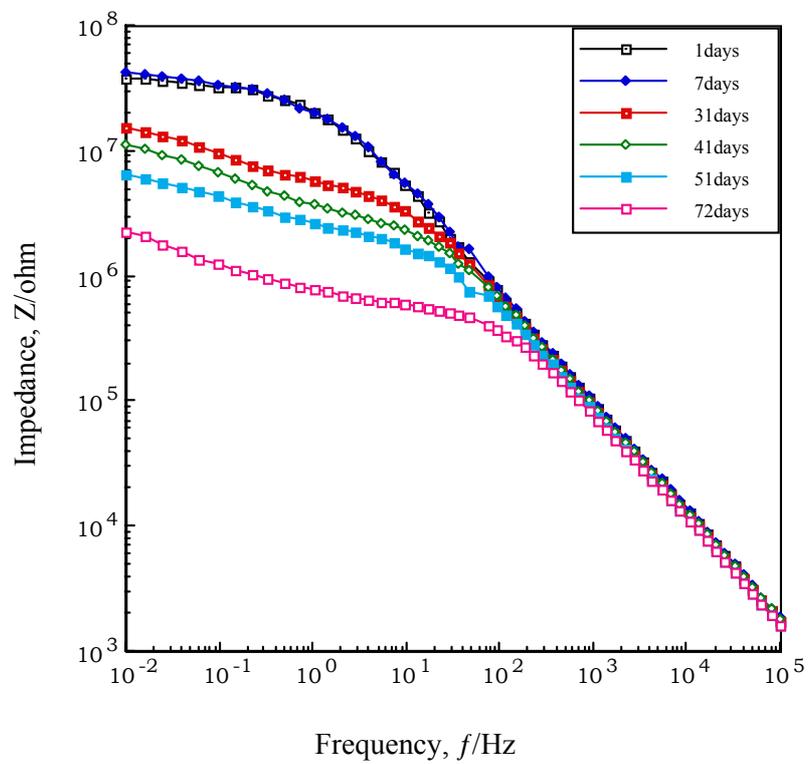


Fig. 13. Change of impedance characteristics with time for STC-pigmented film exposed to 0.5M-NaCl solution.(Urethane resin)



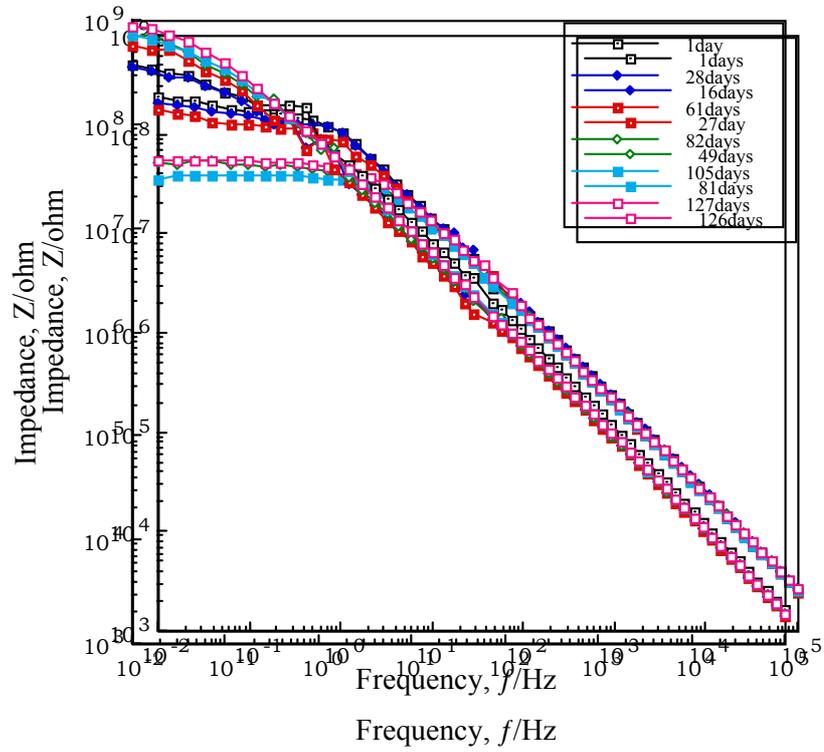


Fig. 14. Change of impedance characteristics with time for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-pigmented film exposed to 0.5M-NaCl solution.(Urethane resin)  
 Fig. 15. Change of impedance characteristics with time for ZnO-pigmented film exposed to 0.5M-NaCl solution.(Urethane resin)

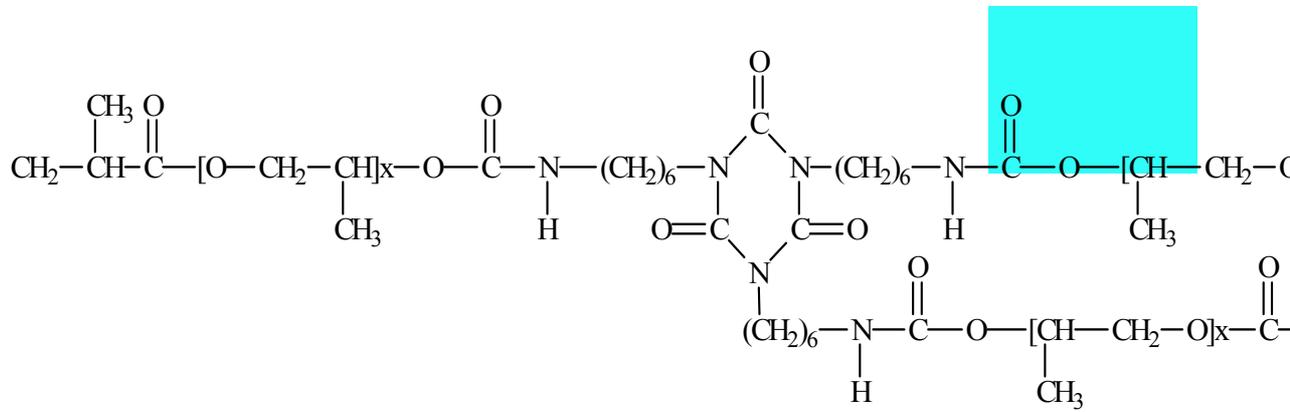


Fig. 17. Structure of Urethane Resin

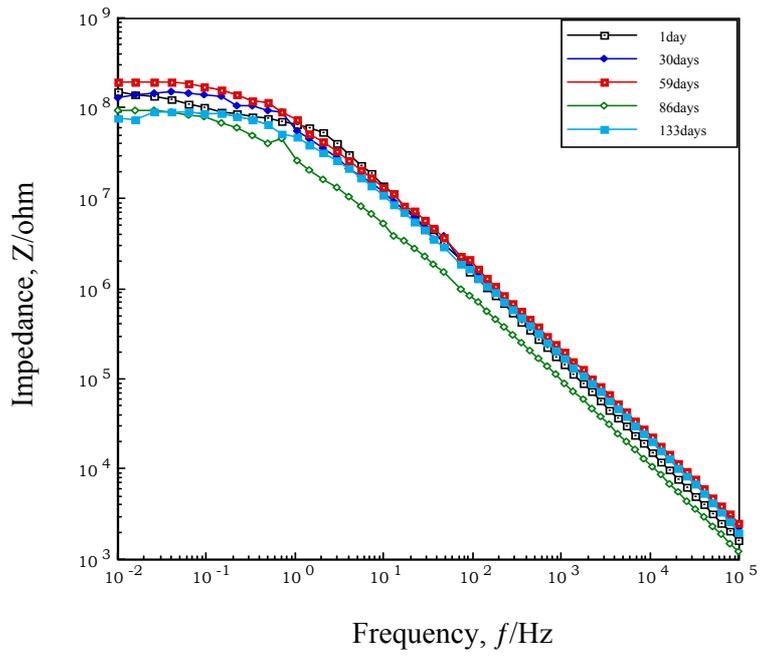


Fig. 18. Change of impedance characteristics with time for STC-pigmented film aged in Weather-O-meter. (Alkyd resin)

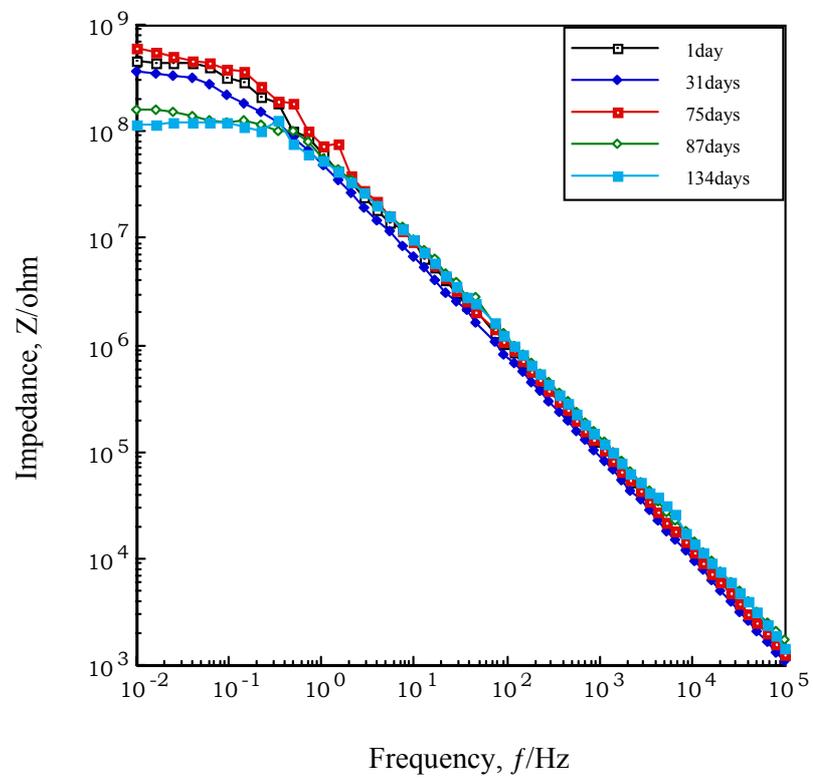


Fig. 19. Change of impedance characteristics with time for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pigmented film aged in Weather-O-meter.(Alkyd resin)



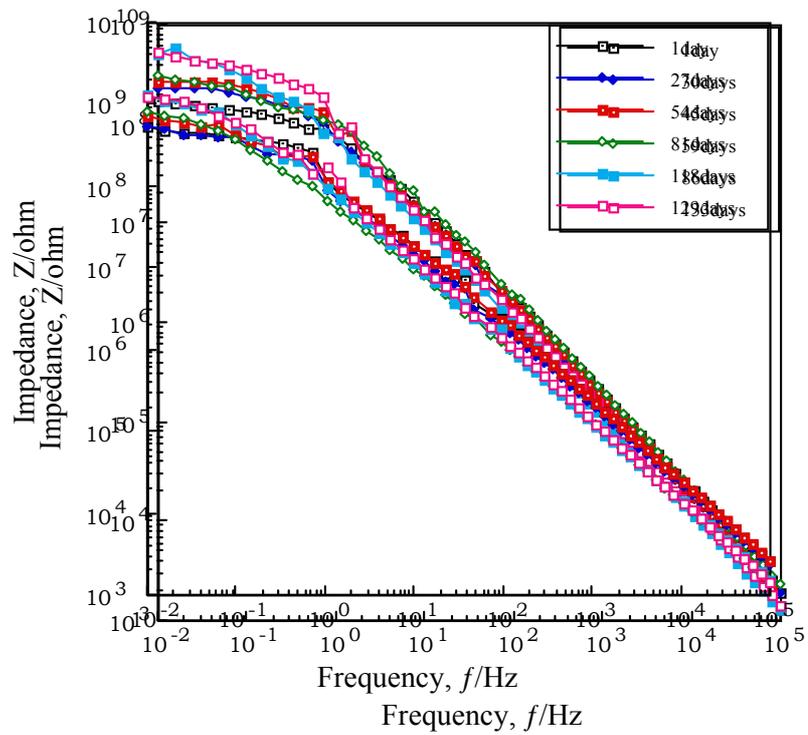


Fig. 21. Change of impedance characteristics with time for STC-pigmented film aged in Weather-O-meter. (Urethane resin)

Fig. 20. Change of impedance characteristics with time for ZPC-pigmented film aged in Weather-O-meter. (Alkyd resin)

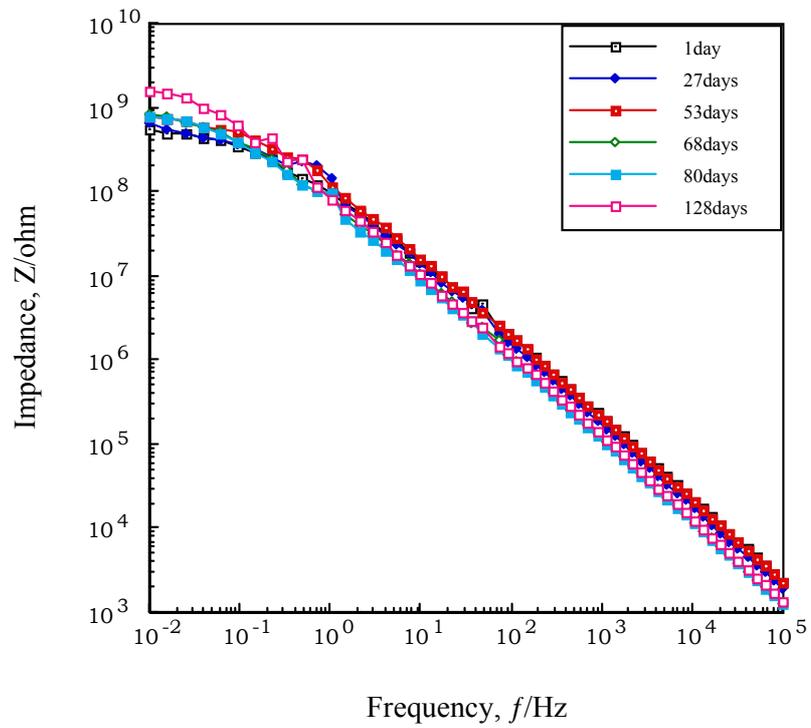


Fig. 22. Change of impedance characteristics with time for ZPC-pigmented film aged in Weather-O-meter. (Urethane resin)