

## 중방식 도료의 내식성에 미치는 첨가제의 영향

문경만<sup>1)\*</sup>, 이명훈\*, 김현명\*\*, 이인원\*\*\*, 전호환\*\*\*

\*한국해양대학교

\*\*벽산페인트(주)

\*\*\*부산대학교

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

KYUNG-MAN MOON\*, MYUNG-HOON LEE\*, HYUN-MYUNG KIM\*\*

IN-WON LEE\*\*\* AND HO-HWAN JEON\*\*\*

\*Korea Maritime Univ. Dong Sam-2Dong Young Do-Gu, Pusan, 606-791, Korea

\*\*Byucksanpaint & Coatings co, ltd. 950-1 Gam Jeon-Dong Sa Sang-Gu Pusan, 617-050, Korea

\*\*\*Pusan Nation Univ. 30 Jang Jeon-Dong, Geum Jeong-Gu Pusan, 609-735, Korea

Keywords : Corrosion resistance, Coating protection method, Anti-corrosive paint, Additive, Cyclic voltammogram, Impedance.

**Abstracts :** There are many kinds of protection methods for marine structures by using and environmental condition. Coating protection method, one of these methods is being widely adapted to both all ground 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 to promote corrosion resistance was investigated with electrochemical method. Corrosion potentials with additives shifted to negative direction than no additive. However passivity current density increased than no additive except for Zn(20)+CB(10), especially, additive of Zn(20)+CB(10) showed the smallest passivity current density. Polarization resistance of Zn(20)+CB(10) by both cyclic voltammogram and impedance measurement was the largest value than other additives. And also surface phenomenon by adding Zn(20)+CB(10) was observed a good add condition not showing bubbling than other additives.

### 1. 서 론

최근 들어 해양오염의 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 육해상의 구조물에 폭 넓게 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.

본 연구에서는 기존의 중방식 도료에 몇 종류의 첨가제를 첨가하여 전기화학적 실험방법으로 내식성의 상대적 평가를 실시하였다. 본 연구 결과는 중방식 도료에 첨가제를 첨가함으로써 중방식 도료의 성능을 개선 할 수 있다는 정보를 제공함으로써 미래의 우수한 중방식 도료 개발에 좋은 참고 자료가 되리라 기대 된다.

### 2. 시험편제작 및 실험방법

일반구조용 SS41강을 3cm × 20cm × 0.3cm 규격의 시험편으로 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 $\mu$ m 이내가 되도록 하였으며, 노즐 분사압 125기압의 에어리스 스프레이로 기온 21 $^{\circ}$ C, 상대습도 65~70% 조건에서 도장 하였다. 이때의 도막두께 (DFT)는 25 $\mu$ m 로 하였다. 그리고

1) 교신저자 문경만: 부산시 영도구 동삼동 1번지

051-410-4352 lab@hhu.ac.kr

도장에 사용된 도료의 종류는 기존의 방식도료 (A/C)에 Zn과 Carbon-black 의 첨가제를 함량비와 혼합성분비를 변수로 하여 5 종류의 시험편을 제작 하였다. 그리고 5종류의 시험편을 3cm × 2 cm 의 크기로 절단한 후 가장자리 중앙부에 구멍을 뚫어 동선을 연결한 후 표면적 1cm<sup>2</sup>를 제외한 나머지 부분은 에폭시로 절연 시켰다. 그리고 각각의 시험편을 천연해수에 침지한 후 20시간이 경과 한 후부터 실험을 시작 하였다.(평균 20시간 후부터 전위 측정 가능) 침지시간의 시간적 변화에 따른 부식전위 변화, 양극 및 음극분극곡선, 사이클릭 볼타모그램 및 AC임피던스 등을 측정하고 표면의 상태를 SEM에 의해 관찰 하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 5종류의 시험편에 대해서 천연해수용액에 침지 시간 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.

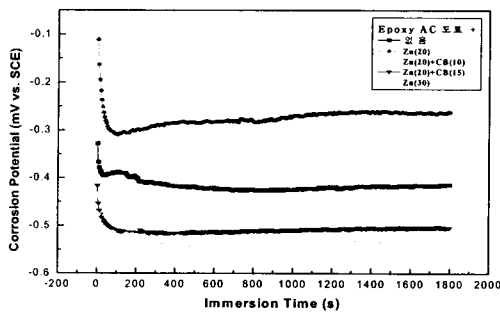


Fig. 1 Variation of corrosion potential with immersion time in sea water solution

Fig. 2는 각각의 시험편에 대한 양극 분극곡선을 나타내고 있다. (delay time: 1800s, scan speed: 1mV/s) 부동태 전류밀도가 가장 적은 경우가 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이었으며, Zn(20)을 첨가한 시험편이 부동태 전류밀도값이 가장 큰 값을 나타내었다.

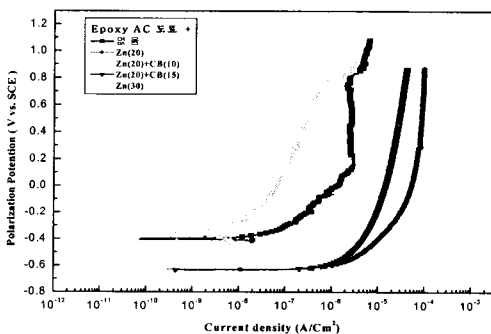


Fig. 2 Variation of anodic polarization curves in sea water solution

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. Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편은 양극 분극곡선에서 전술한 바와 같이 부동태 전류밀도가 가장 적은 값을 나타내었으며 음극 분극 곡선에서도 확산한계 전류밀도가 적은 값을 보여 주고 있음을 알 수 있었다. 그리고 첨가제를 사용하지 않은 경우가 가장 큰 확산 한계 전류 밀도 값을 나타내고 있다.

그리고 음극 분극 곡선상에서 -1.0V(SCE)의 분극 전위에서 보여주고 있는 확산 한계 전류밀도 값과 Fig. 2의 부동태 전류밀도 값과는 상관관계가 있음을 알 수 있다. 즉 부동태 전류밀도 값이 클수록 확산 한계 전류밀도 값도 크다는 사실을 알 수 있었다. 따라서 내식성이 좋을수록 즉, 도막이 치밀할수록 산소의 금속면까지의 투과 속도가 감소한다는 사실과 양분극에 의한 금속의 용해 속도가 용이하지 않다는 것을 미루어 짐작 할 수 있다.

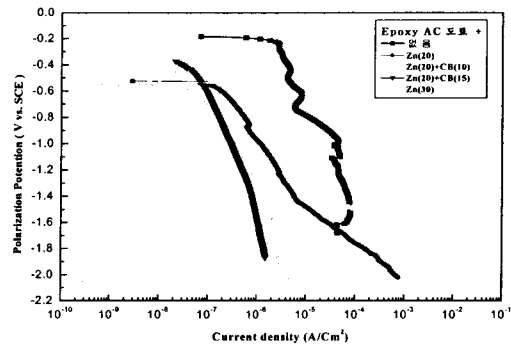


Fig. 3 Variation of cathodic polarization curves in sea water solution

Fig. 4는 5종류의 도장 시험편에 대한 천연해수용액에서의 첫 번째 사이클릭 볼타모그램 선도를 나타내고 있다. Zn(20)+CB(10)을 첨가한 경우가 가장 높은 분극저항을 나타내고 있음을 Fig. 4와 Fig. 6의 결과와 함께 알 수 있다. Zn(20)+CB(15)를 첨가한 시험편이 가장 우측으로 기울어진 모양 즉 분극저항 값이 가장 적은 것을 알 수 있다.

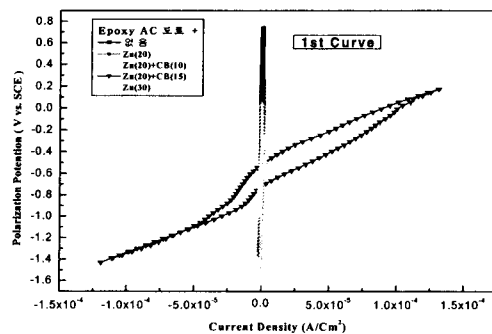


Fig. 4 Variation of cyclic voltammogram of 1st curve in sea water solution

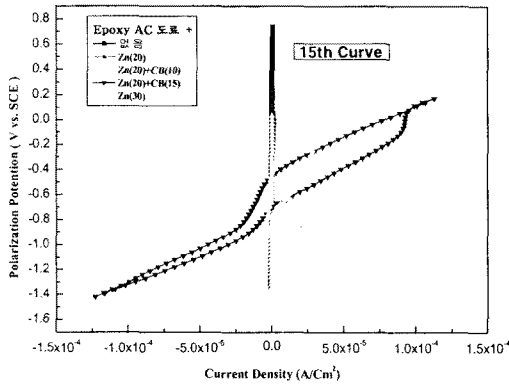


Fig. 5 Variation of cyclic voltammogram of 15th curve in sea water solution

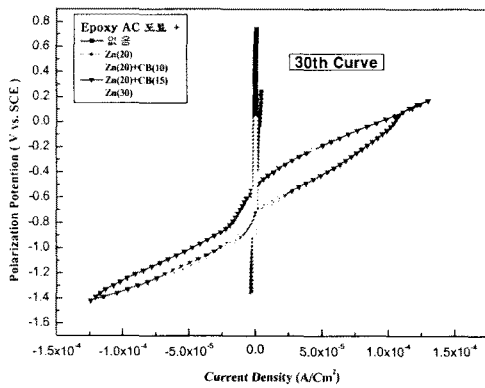


Fig. 6 Variation of cyclic voltammogram of 30th curve in sea water solution

그리고 사이클 횟수가 15번째, 30번째인 Fig. 5, Fig. 6의 경우에도 같은 양상을 보여주고 있음을 알 수 있다.

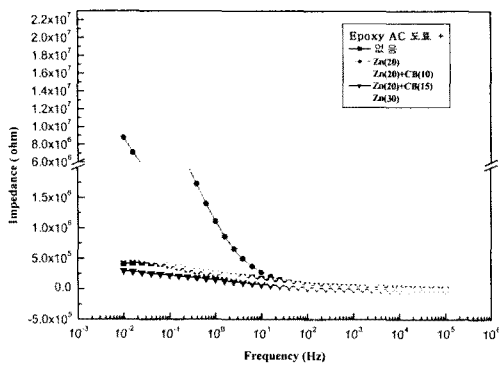


Fig. 7 Variation of impedance for various specimens in sea water solution

Fig. 7은 5종류의 도장 시험편에 대한 천연해수용액에서의 교류 임피던스 값을 보여주고 있다. Zn(20)+CB(10)을 첨가한 경우가 가장 높은 저항값을 나타내었고 Zn(20)+CB(15)를 첨가한 경우가 가

장 낮은 저항값을 나타내었다.

Photo. 1 은 양분극 실험 후의 표면 상태를 나타내고 있으며, Photo. 2 는 음분극 실험 후의 표면상태를 나타내고 있다. 시험편의 표면 관찰에서 전체 시험편에 걸쳐서 부풀음 현상을 보였으나 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이 부풀음 현상이 비교적 적은 양호한 양상을 나타내었음을 알 수 있었다.

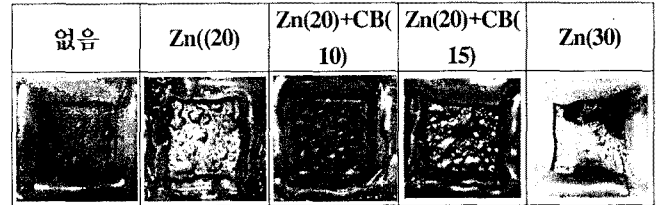


Photo. 1 Photographs of surface condition for various coated specimens after experiment of anodic polarization measurement

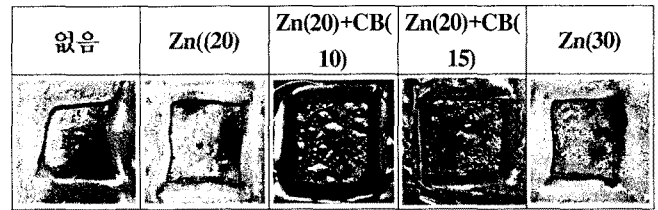


Photo. 2 Photographs of surface condition for various coated specimens after experiment of cathodic polarization measurement

#### 4. 결론

지금까지 중방식 도료의 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 선도에서 사이클 횟수에 관계없이 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 시험편이 분극저항 값이 가장 큰 값을 나타내었으며 Zn(20)+CB(15) 시험편이 분극저항이 가장 적은 값을 나타내었다.

3) AC임피던스 측정에서도 Zn(20)+CB(10)을 첨가한 도장의 경우 가장 높은 임피던스 값을 나타내었으며 Zn(20)+CB(15) 시험편이 가장 낮은 임피던스 값을 나타내었다.

4) 표면상태 관찰에서 첨가제를 첨가하지 않은 경우 표면에서 붉은 녹의 발생이 관찰되었으며 첨가제를 첨가함에 따라 붉은 녹은 관찰되지 않았으나 다소의 부풀음 현상이 관찰 되었다.

### 참고문헌

England, H., . Heidersbach, R.(1981). "The Effects of Water Depth on Cathodic Protection of Steel in Seawater,"Paper 4154, presented at the Offshore Technology Conference, Houston, TX, May

Boening,D.(1976). " Offshore Cathodic Protection Experience and Economic Reassessment,"Paper 2702, presented at the

Offshore Technology Conference, Houston, TX, May

Strommen, R.(1982). "Computer Modeling of Offshore Cathodic Protection Systems Utilized in CP Monitoring,"Paper 4367, presented at the Offshore Technology Conference, Houston, TX, May

---

2000년 0월 0일 원고 접수

2000년 0월 0일 최종 수정본 채택