

NaCl 수용액내에서 강판의 내식성에 미치는 전해합성 폴리아닐린 피막의 영향

윤정모[†] · 김영근*

전북대학교 금속공학과, POSCO 기술연구소*

Effect of Polyaniline Film by Electro-synthesis on Corrosion Resistance of Steel Sheets in the Aqueous Solution of Sodium Chloride

J. M. Yoon[†] and Y. G. Kim*

Department of Metallurgical Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk Korea

*Technical Research Lab., POSCO, Kwangyang, Jeonnam 545-711 Korea

(2003년 4월 14일 받음, 2003년 9월 6일 최종수정본 받음)

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(PANI). Polyaniline films were electrosynthesized by oxidation of aniline on cold rolled and weathering sheets using the potentiostatic mode from an aqueous oxalic acid medium. Potentiodynamic polarization curves were obtained for cold rolled and weathering sheets in the aqueous solution of 3% sodium chloride. The structure and properties of polyaniline film were elucidated using SEM, DSC, SST. A high corrosion resistance of polyaniline films were observed with a gain of the corrosion potential around 600~900 mV positive in the substrate covered with polyaniline than in the case without it.

Key words polyaniline film, corrosion resistance, conducting polymer, potentiostatic

1. 서 론

소지금속의 내식성을 향상시키기 위해 실시하는 표면처리 방법으로는 i) 사용환경과의 상호작용을 방지하기 위한 barrier 코팅, ii) 소지금속보다 전기화학적으로 활성인 금속을 코팅하는 방법 및 iii) 크로메이트, 몰리브데나이트와 같은 중금속 산화물의 부동태화를 통한 conversion 코팅 등이 있다.

자동차, 가전제품 등에 사용되는 표면처리강판은 생활 및 쾌적성의 요구에 부응하여 개성화, 다양화, 고급화 및 고품질을 지향하고 있다. 이러한 요구에 부응하는 대표적인 금속소재로서 아연 및 아연계 합금도금강판 그리고 2층형 도금강판이 있고 여기에 내식성, 도장성 및 가공성 등을 부가하기 위하여 크로메이트처리, 인산염처리 혹은 수지코팅을 실시하기도 한다.

이와 같은 이중처리는 제조원가를 상승시키고 환경적으로도 바람직하지 못하다. 따라서 최근의 표면처리기술 동향은 고객사의 다양한 요구에 부응하면서 수질오염으로 인한 환경적 요인을 제거하고 제조원가를 절감하기 위하여 무(無)크로메이트형의 무공해형 Al-Mg표면처리법의 개발과 콜로이드 실리카, 폴리머 등의 단순 분산도금을

이용한 표면처리 기술을 중점적으로 개발하고 있다.

여기에 최근 새로운 방식코팅법의 하나로, 1993년 독일의 Ormecon chemie와 그 기술을 도입한 미국의 Monsanto가 중심이 되어 전도성 고분자(Intrinsically Conducting Polymers, 이하 ICP) 또는 유기금속(Organic Metals, 이하 OM)¹⁻¹¹이라고 불리는 전도성 고분자를 금속표면에 흡착시키면 표면부식을 크게 억제한다는 사실에 착안하여 이들의 부식방식 기구¹⁻⁷를 발표하는 등 최근 들어 전도성 고분자의 실용화 기술이 크게 발전하고 있다.

폴리아닐린은 음이온이 도핑되었을 때 OM으로서 전기적 성질을 띄며 10 nm 정도의 매우 작은 입자로 비전도도는 5 S/m이며 박막은 투명한 녹색을 띠는 리탁스 활성금속(redox-active metal)으로서 환원조건하에서는 노랑색으로, 산화조건에서는 청색을 띤다. 또한 어떤 용매에도 용해하지 않으므로 분산하거나 혼합한 상태로, 분산상 3~5 vol.%의 낮은 농도에서 침적이나 분산방법에 의하여 매우 얇은 박막 코팅이 가능한 것으로 알려지고 있다.

폴리아닐린은 아닐린의 산화 중합에 의해 합성되는데, 아닐린의 산화에는 전기화학적 중합(electrochemical polymerization)¹²⁻¹⁶과 화학적인 중합(chemical polymerization)¹⁷⁻¹⁹이 가능하다. 전기화학적 산화중합은 고른 표면과 전압의 제어가 용이한 반면 전해조 등을 필요로 하나, 중합과 동시에 치밀한 박막을 얻을 수 있는 장점이

[†]E-Mail : yoonjm@moak.chonbuk.ac.kr

있다. 반면 화학적 산화 중합은 대량 생산이 가능하지만 중합 반응의 제어가 용이치 못하므로 전도도 등에서 불리한 면이 있다. 그러나 본 연구와 같이 전도성을 이용하는 응용 분야가 아닌 금속표면의 내식성 향상을 위한 폴리아닐린의 화학적 특성을 응용하려는 분야에서는 유용하게 사용될 수 있는 특징을 갖는다.

한편 1981년 Mengoli¹³⁾는 폴리아닐린을 강판에 양극 합성하는 것에 관하여 발표하였고, 이러한 코팅에 의한 방식은 미세기공에 의해 제한되어 진다고 했으며, 1984년 Musiani¹⁴⁾는 전기중합에 의하여 폴리아닐린을 코팅하였다. 그 후 1985년 DeBerry¹⁵⁾가 강산환경에서 부동태화한 강판 위에 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 부식방지 기구¹⁶⁾는 규명되지 않은 상태이다.

지금까지 알려진 부식방지 기구로는¹⁵⁾ i) 고분자 피막에 의한 산소, 수분 등의 침투 방지 효과, ii) 하부 금속과의 계면에 금속 산화 피막 형성, iii) 금속 표면에 부착되어 높은 산화 전위를 형성함으로써 금속에서 산화제로의 전자 이동을 억제하는 등의 세가지 이론이 제시되고 있으나 일반적으로는 위의 세가지 효과가 동시에 일어나기 때문으로 알려져 있다

따라서 본 연구에서는 첫째 단계로 전기화학적 중합방법을 이용하여 폴리아닐린의 제조조건을 확립하고, 둘째 단계에서는 이 조건을 이용하여 여러 가지 강판에 폴리아닐린을 코팅한 후 표면형상과 내식성을 비교평가 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 시편준비

단량체인 아닐린(C_6H_7N)은 Kanto Chemical Co.(순도 99.0% 이상)시약을 사용하였고, 옥살산($(COOH)_2 \cdot 2H_2O$)은 Showa Chemical Co.(99.5%이상)에서 제조한 시약을 사용하였다.

모재로 사용한 강판은 냉연강판(0.7 mm)과 내후강(1.4 mm)이며 이들은 모두 POSCO에서 생산한 것으로 시편을 적당한 크기로 절단한 후 에머리 페이퍼 #2000 까지 연마하였다. 표면에 묻은 오염물질을 제거하기 위하여 아세톤으로 초음파 탈지를 30분간 실시한 다음 건조시켜 질소분위기의 진공 chamber에 보관하였다.

2.2. 합성 및 분석방법

본 연구에서 실시한 폴리아닐린 피막제조 방법은 산성 용액에서 아닐린의 양극산화에 의해 합성하는 전기화학적 중합법이다.

① 전기화학적 합성법

간단한 기초실험을 통하여 전해합성이 형성되는 양상

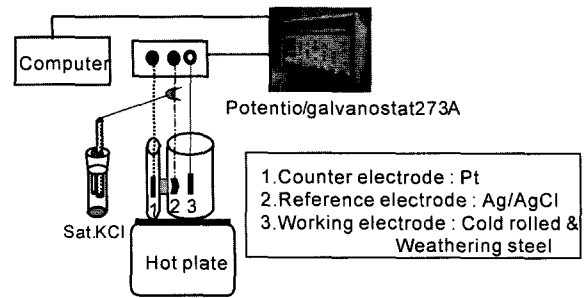


Fig. 1. Experimental apparatus for electro-synthesis of polyaniline.

을 확인하고 일정 전압에서 옥살산과 아닐린의 대략적인 혼합비를 도출하기 위하여 정전압으로 합성하였다. 이때 전극은 음극, 양극 모두 백금판을 사용하였다.

앞의 결과를 토대로 하여 아닐린과 옥살산의 전체농도는 150 g/l로 일정하게 하고 아닐린의 농도비를 12~35wt.%로 변경시키면서 전해액을 만든 다음 Fig. 1에 나타난 장치를 가지고 전해합성을 실시하였다. 실험셀은 음극과 양극실이 유리필터로 격리된 H type셀을 사용하였으며 전해액의 온도는 가열판을 이용하여 60°C로 일정하게 유지하였다. 상대전극은 백금판(1×2 cm)을 사용하였으며 기준전극은 Ag/AgCl전극을 포화 염화칼륨용액에 침지하여 염다리로 연결시킨 후 Lugin probe의 뾰족한 끝 부분이 시험전극을 마주 보도록하여 전극표면에서 2 mm이내에 위치시켰다. 이후 기준전극에 대하여 1.5 V에서 전해시간(20~100초)별로 합성을 실시하였고 정전류 모드에 대한 전해조건도 검토하였다.

② 분석 및 측정방법

전해합성으로 얻어진 폴리아닐린 피막은 주사전자현미경을 통해 조직을 관찰하고 피막두께를 측정하였으며, 부식거동은 Potentio/Galvanostat 273A를 이용해 3.0% NaCl용액에서 동전위 분극실험으로 조사되었다. 또한 강판 표면의 부식양상을 육안으로 관찰하기 위하여 염수분무 시험도 실시하였다. 염수는 3.5% NaCl 수용액이었고 온도를 35°C로 고정하고 24시간동안 행하였으며 그때의 분무압력은 2 kgf/cm²이었다. 그리고 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 분석을 통하여 300°C까지의 열적 안정성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리아닐린 피막형성

Fig. 2은 폴리아닐린 피막 형성시 시간에 따른 전류밀도 변화를 나타낸 것이다. 전해합성초기에는 전류밀도가 급격하게 감소하였고 이후 시간이 경과함에 따라 20초까지는 완만하게 20 mA/cm²까지 감소한 후 20초 이상 지나면 그대로 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 따라서 전해합성이 시작되고 20초까지는 폴리아닐린 피막이 생성되기 보다는 우선 옥살산염층이 형성되고 20초 이후부터 폴리아닐린 피막이 생성되는 것으로 추측된다.

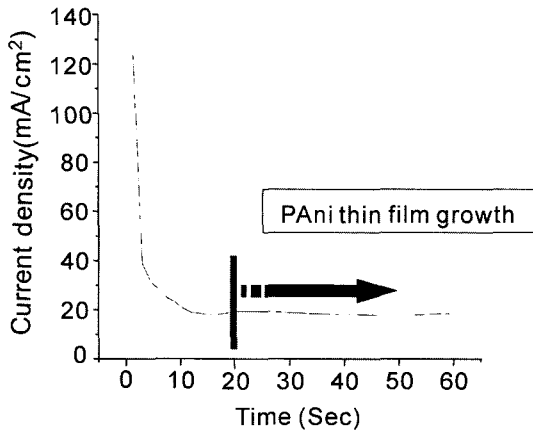


Fig. 2. Change of current density with time during electro-synthesizing of polyaniline by potentiostatic method of 1.5 V(vs. Ag/AgCl).

3.2. 폴리아닐린 피막의 열적거동

전해합성한 폴리아닐린의 열적 안정성을 파악하기 위하여 0.15 g의 폴리아닐린 분말을 승온속도 10°C/min로 질소 분위기하에서 DSC 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3의 (a)에서는 170°C, 220°C 부근에서 큰 발열 peak를 발견할 수 있는데 이를 탈지한 후 다시 분석한 (b)의 경우는 175°C~200°C부근에서 하나의 완만한 발열 peak만 발견 되었다. 이것은 DSC 분석이 소량(0.15 g)으로 이루어지므로 탈지를 행하였지만 잔존하는 옥살산의 융점이 이 구역에 있으므로 그 영향으로 인해서 발열 peak가 나타난 것으로 생각된다. 이 결과로부터 본 조건에서 합성된 폴리아닐린의 열적 안정성은 200~250°C범위에서 안정한 상태로 존재하는 것을

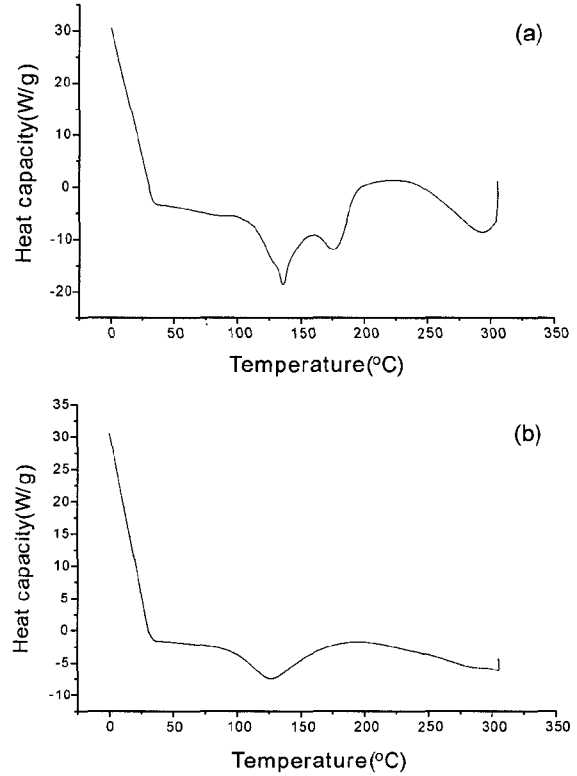


Fig. 3. DSC curve of before(a) and after(b) cleaning of polyaniline powder by electro-synthesis.

확인할 수 있었다.

3.3. 폴리아닐린 피막의 조직

Fig. 4는 전해액중 아닐린의 농도비가 35%인 용액에서 기준전극에 대하여 1.5 V에서 20~100초 동안 전해반

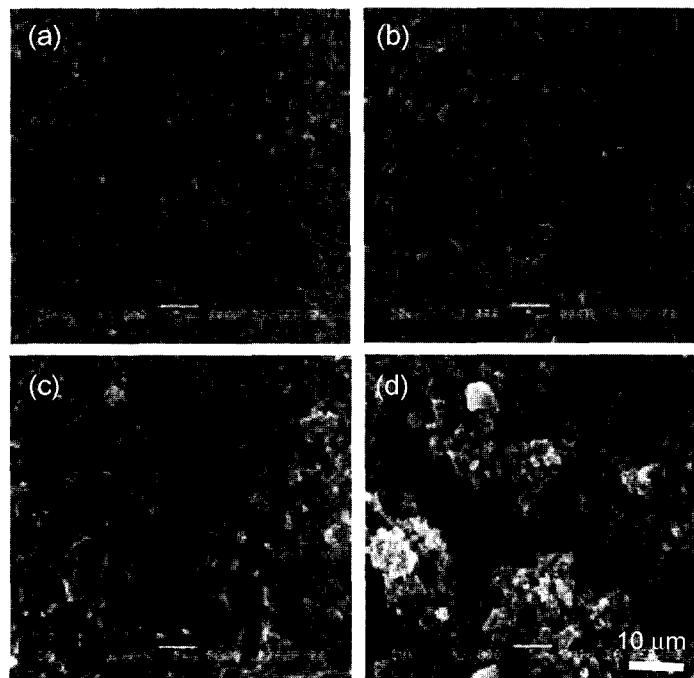


Fig. 4. SEM images of polyaniline film coated weathering steel from electro-synthesis in oxalic acid added 35% aniline monomer. (a) 20 sec, (b) 40 sec, (c) 60 sec, (d) 100 sec

응시했을 경우 내후강 표면에 생성된 폴리아닐린 피막을 SEM으로 관찰한 것이다. 전해시간이 20초로 짧은 경우는 폴리아닐린 피막이 아닌 옥살산염층이 형성된 것으로 생각되나 40, 60초에서는 치밀한 폴리아닐린 피막이 생성됨을 알 수 있었다. 그러나 100초로 오랜 시간 전해 합성하여 얻은 폴리아닐린 피막은 균열이 심하게 발생하여 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 앞의 부식전위 측정 결과에서 전해시간이 100초로 긴 경우 부식전위가 급격하게 감소하였는데 이는 피막 두께가 두꺼워지면서 내부 응력이 증가하여 피막에 균열이 심하게 발생하고 그로 인하여 내식성이 저하 하였기 때문으로 판단된다.

Fig. 5은 냉연강판에 대해 아닐린의 농도비가 35%인 전해액에서 기준전극에 대하여 1.5 V에서 40, 60, 100초 동안 전해반응시켜 생성된 폴리아닐린 피막에 대한 SEM 표면형상을 보여주고 있다. 같은 전해조건의 내후강과 마찬가지로 40초에서 생성된 폴리아닐린 피막이 가장 치밀하였고 60, 100초로 시간이 경과함에 따라 폴리아닐린 피막은 균열이 발생하였으며 표면형상도 거친 것이 관찰되었다. 따라서 전해시간이 길어지면 피막 두께는 증가하나 60초 이상에서는 균열이 발생하면서 부식전위가 감소하는 것으로 판단할 수 있다.

지금까지의 결과를 종합해 보면 폴리아닐린 피막은 전해합성시간이 길어질수록 소지금속상에 단계적으로 적층되는 것으로 생각된다. 즉 소지금속 위에 치밀한 1차 피막층이 형성되고 성장이 계속 진행되면서 1차 피막층위에 폴리아닐린 피막이 적층하는 것으로 판단된다. 그러나 2층, 3층의 적층이 계속 진행되면서 폴리아닐린 피막내에 응력이 증가하여 균열이 발생, 취약해지며 피막 색깔도 bright green에서 dark green으로 변화되어 부식전위가 비한 방향으로 이동하는 것으로 판단된다.

3.4. 부식전위 측정

Fig. 6(a)는 옥살산과 아닐린을 혼합한 용액중 아닐린의 농도비를 증가시키면서 기준전극에 대하여 1.5 V에서 40초와 60초 동안 내후강 표면에 폴리아닐린 피막을 전해중합한 후 3.0% NaCl 욕에서 동전위 분극실험으로 부식전위를 측정하였다. 전해시간과 아닐린의 농도비에

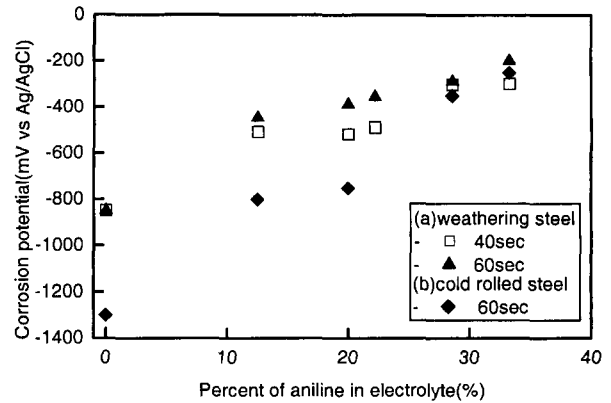


Fig. 6. Corrosion potential of polyaniline film coated on steels in 3.0% NaCl solution. (Synthesis at 1.5 V for 60 sec in oxalic acid)

관계없이 폴리아닐린 피막을 형성시키면 부식전위가 무처리 내후강에 비하여 최소 200 mV 이상 귀한 방향으로 이동하였음을 볼 수 있다. 특히 60초 동안 전해중합한 경우 옥살산의 농도비가 35%인 조건에서 폴리아닐린 피막이 생성된 내후강에서 부식전위의 상승효과가 가장 크게 나타났는데 이는 무처리의 내후강에 비하여 무려 약 600 mV 이상의 부식전위 상승효과를 가져왔다. 또한 전해시간이 길어지면 피막의 두께가 증가하기 때문에 60초의 경우가 40초에 비하여 전반적으로 부식전위 상승 폭이 큰 경향을 나타냈다. 그리고 아닐린의 농도비가 증가함에 따라 부식전위도 점차 귀한 방향으로 이동하였다.

Fig. 6(b)는 내후강에서와 마찬가지로 전해액중 아닐린의 농도비를 증가시키면서 기준전극에 대하여 1.5 V로 60초 동안 냉연강판(CR) 표면에 폴리아닐린 피막을 전해중합한 후 3.0% NaCl 욕에서 동전위 분극실험으로 부식전위를 측정하였다. 앞의 결과와 같이 아닐린의 농도비가 증가함에 따라 부식전위도 상승하였으며 특히 아닐린 농도비가 35%인 경우에는 무처리 CR강판에 비하여 900 mV 이상의 부식전위 상승효과가 나타나 가장 우수한 내식성을 나타냈다. 이와 같이 가장 우수한 부식전위 상승효과를 나타낸 조건을 기준으로 전해합성시간에

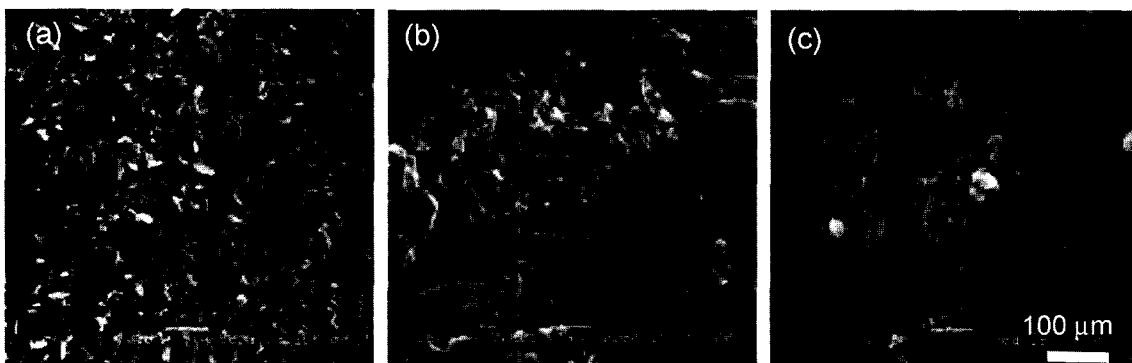


Fig. 5. SEM images of polyaniline film coated cold rolled steel from electro-synthesis in oxalic acid 35% aniline monomer. (a) 40 sec, (b) 60 sec, (c) 100 sec

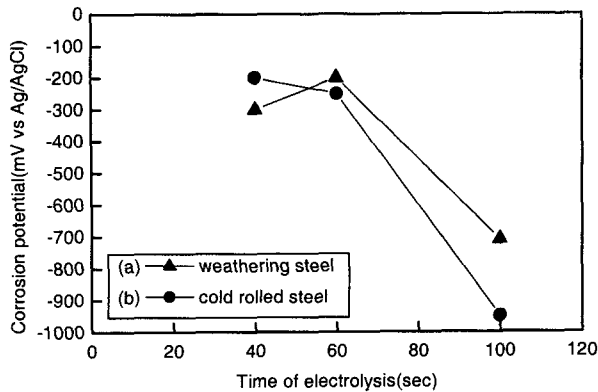


Fig. 7. Corrosion potential of the polyaniline film coated steels in 3.0% NaCl solution.

따른 분극거동을 비교해 보았다.

Fig. 7(a)는 내후강에 대해 가장 우수한 부식전위 상승효과를 나타낸 전해액 조건인 아닐린 농도비 35%의 전해액에서 기준전극에 대하여 1.5 V에서 전해중합시간을 변화시키면서 내후강 표면에 폴리아닐린 피막을 전해중합한 후 3.0% NaCl 욕에서 동전위 분극실험으로 부식전위를 측정하는 것이다. 전해중합시간 60초에서 생성된 피막은 40초의 경우보다 부식전위값이 약 100 mV정도 상승하였으나, 전해중합시간이 길어짐에 따라 100초의 전해반응에서 얻은 피막은 부식전위값이 -700 mV정도로 감소함을 보여주고 있다. 이는 100초의 경우 40, 60초의 조건에서 생성된 피막에 비해 두께가 두꺼워짐에 따라 피막내 균열이 깊게 형성되어 하지층 소재가 NaCl 용액에 노출됨으로써 극부적인 부식반응이 증가하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 7(b)는 Fig. 7(a)와 같은 조건으로 냉연강판(CR) 표면에 폴리아닐린 피막을 전해중합한 후 3.0% NaCl 욕에서 동전위 분극실험으로 부식전위를 측정하는 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 40초에서 생성된 피막 시편이 60초에서 생성된 피막 시편보다 약간의 부식전위의 상승을 보였으며, 100초에서 생성된 피막 시편은 약 -950 mV로서 40초의 경우보다 약 750 mV정도 감소하였음을 알 수 있다. 이는 40초까지는 가장 치밀한 피막을 형성하였으나 합성시간이 60, 100초로 증가함에 따라 폴리아닐린 피막의 두께가 증가하고 이는 결과적으로 피막 내부의 응력을 증가시켜 균열을 촉진시켰기 때문으로 판단된다.(SEM사진 참조)

3.5. 염수분무시험 결과

Fig. 8은 내후강의 부식거동과 부식경향을 측정하기 위하여 염수분무시험을 실시한 결과이다. 냉연강판의 경우도 내후강의 염수분무시험 결과와 유사한 양상을 나타냈기 때문에 내후강의 시험결과만을 나타냈다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 폴리아닐린이 피복된 시편과 피복되지 않은 시편(a)에서는 큰 차이점을 발견할 수 있는데 폴리아닐린이 피복되지 않은 시편에서는 부식반응이 훨씬

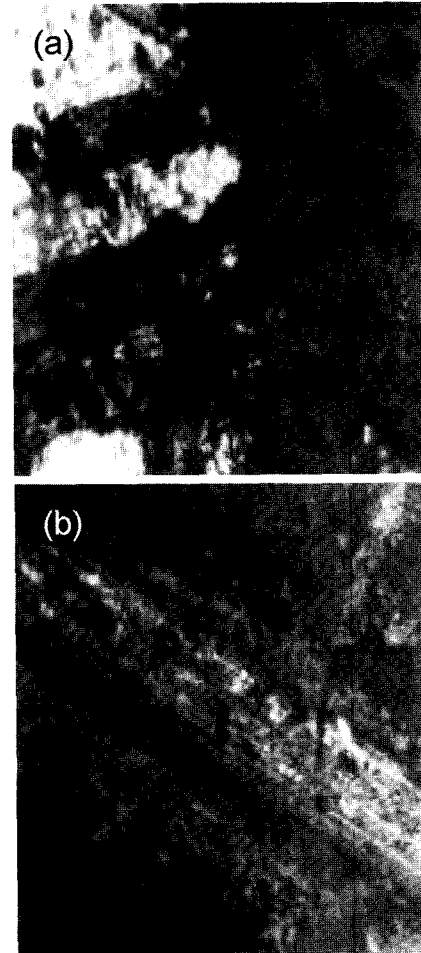


Fig. 8. Surface appearance of weathering steel(a) and polyaniline coated steel (b) after SST 24 hrs.

빨리 진행되고 있으며, 또한 주변부로 확산하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 전기화학적 합성법에 의해 중합된 폴리아닐린이 피복된 강판(b)에서는 폴리아닐린 피막이 강판의 부식에 대하여 상당한 억제 역할을 하는 것을 알 수 있다. 또한 소지강판에 대한 희생방식 능력도 가지고 있어 시편 가운데 scratch가 발생된 부위도 녹이거의 발생되지 않았음을 볼 수 있다. 결과적으로 폴리아닐린이 피복된 강판은 소지금속의 부식을 억제하는 역할과 희생방식에 의한 소지금속의 보호 역할이 동시에 이루어지기 때문에 강판의 내식성 향상에 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

옥살산과 아닐린의 혼합 전해액을 가지고 정전위법으로 강판상에 폴리아닐린의 전기화학적 합성을 실시하여 내식성을 측정하고 표면조직을 관찰한 결과 내후강과 냉연강판에 전해합성한 폴리아닐린 피막 시편의 부식전위는 전해액중 아닐린 농도비가 증가할수록 상승하였으며 35%인 경우 600~900 mV 이상의 부식전위 상승효과를 나타냈다. 그러나 전해시간이 증가할수록 폴리아닐린의 피

막두께는 증가하지만 피막에 균열이 발생하여 부식전위는 오히려 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 염수분무 시험결과 폴리아닐린이 코팅된 강판에서 우수한 내식성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 전북대학교 2001년도 교내연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고 문헌

1. D. W De Berry, J. Electrochem. Soc., **132**, 1022 (1985).
2. Y. Qu, Gong Zhang, Weibing Ma, Kangde Yao, and Lansheng Yang, Synthetic Metals, **89**, 57 (1997).
3. M. Lira-Cantu and P. Gomez-Romero, Chem. Material, **10**, 698 (1998).
4. Z. Deng, W. H. Smyrl, and H. S. white, J. Electrochem. Soc., **136**, 2152 (1989).
5. G. Troch-Nagels, et al., J. Applied Electrochemistry, **22**, 756 (1992).
6. S. Ren and D. Barkey, J. Electrochem. Soc., **139**, 1021 (1992).
7. Patric. J. Kinlen, David C. Silverman and Charles R. Jefferys, Corrosion '96, The NACE International Conference Report, Monsanto Company (1996).
8. Jung-Kyoon Chon and Byoung-Hoon Min, J. Kor. Chem. Soc., **39**, 722-727 (1995).
9. Technical Report from Zipperling Kessler & Co (2002).
10. A. Rossi, Marie Angelopoulos and S. Buchwalter, Modeling and Simulation of Polyaniline Derivates, ANTEC, (1996)P 1400.
11. Liu, Y.-J. and Kanatzidis, M.G., postintercalative polymerization of aniline and its derivatives in layered metal phosphates, Chem. Mater. **7**, 1525 (1995).
12. Mengoli, J. Applied polymer Science, **26**, 4247 (1981).
13. Musiani, J. Applied polymer Science, **29**, 4433 (1984).
14. G. Mengoli, M M. Musiani and G. Zotti, J. Electroanal. chem., **202**, 217 (1986).
15. Kanatzidis, M. G., Conductive polymers, Chem. Eng. News, **68**(49), 36 (1990).
16. Y. B. Moon, Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, Polym. Commun., **30**(7), 196 (1989).
17. X. Tiang, A. MacDiarmid and A. Epstein, Bull. Am. Phys. Soc., **36**, 427 (1991).
18. Y. Wei, K. F. Hsueh, S. Nagy, A. RAY, A. G. MacDiarmid, J. Dykins, A. J. Epstein and G. E. Wnek, Mater. Res. Soc. Symp. (1999).
19. K. S. Ryu, "Characterization of Metallic Polyaniline induced by Chemical Doping and Physical Processing", Yonsei Univ, **1** (1995) P.1.