

부식 방지용 코팅 시스템

Coating System for Corrosion Protection

손민영 · 장동욱 | Minyoung Shon · Dong Wook Chang

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University,
365, Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea
E-mail: myshon@pknu.ac.kr

1. 서론

우리가 사는 환경에서 대부분의 재료들, 특히 금속재료의 경우 코팅이 된 것을 볼 수 있다. 제품에 코팅을 하는 목적은 다양하다. 외관의 아름다움을 얻고자 하는 데커레이션(decoration) 코팅은 주로 인테리어 디자인, 가구 또는 액세서리 등에 적용된다. 또한 특수한 기능을 부여하기 위한 코팅재료들이 개발되어 적용되고 있다. 그 예로, 방수코팅, 방오코팅, 방음코팅, 내화코팅 등이 있으며 사용자의 요구에 맞는 새로운 기능의 스마트 코팅재료가 개발되고 있다. 금속으로 제작된 구조물, 특히 선박, 자동차, 교량, 해양 구조물 등의 코팅은 위에서 언급된 여러 가지 기능과 더불어 부식저항(corrosion protectiveness) 성능이 요구된다. 특히 구조용 재료로 가장 많이 사용되는 철(steel)의 경우 수분이 포함된 대기 환경에서 쉽게 산화되어 부식이 발생하며 부식을 억제하지 못할 경우 제품의 사용기간이 짧아지고 안전 문제가 발생할 수 있다 따라서 적절한 부식방지 방법이 요구되며 많은 과학자들에 의해 연구되고 있지만 완벽한 부식방지 기술이 개발되어 적용하지 못하는 실정이다. 현재 가장 흔하게 적용되고 있는 철의 부식 방지 방법은 코팅기술이며 여러 가지 코팅재료 중 유기코팅 재료는 다양한 부식 환경 조건에서 기계적, 화학적 물성이 우수하고 다양한 재료의 조합이 가능하며 합리적인 가격 등의 이유로 가장 광범위 하게 사용되고 있다. 금속의 부식을 막기 위해 사용된 유기코팅제의 부식방지 메커니즘은 크게 세 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째 메커니즘은 유기코팅재료 또는 코팅에 첨가된 안료에 의해 금속의 부식을 일으킬 수 있는 수분이나 산소 등의 침투를 차단하는 장벽 메커니즘(barrier mechanism)이다. 두 번째 메커니즘은 접착 메커니즘(adhesion mechanism)으로 코팅층으로 침투한 수분 및 산소가 금속과 반응하기 위해서는 코팅층이 금속면과 탈리 되어야 한다. 이때 코팅층과 금속면의 접착력이 우수할 경우 금속의 부식현상이 발생하지 않는다. 마지막으로 유기코팅재료에 징크와 같은 부식경향이 매우 높은 금속을 과량 첨가하여 보호하고자 하는 금속의 부식이 발생시 희생양극(sacrificial anode)으로 작용하여 금속의 부식을 방지하는 음극화 보호법(cathodic protection)과 같은 전기화학적 메커니즘(electrochemical mechanism)이다.

에폭시 코팅 재료는 해양 환경과 같은 극심한 부식 환경에서 철의 부식을 막기 위해 가장 일반적으로 사용되고 있는 유기코팅재료이다.¹⁻² 일반적으로 경화된 에폭시는 친수성을 갖는 수산기, 카르복실기 및 아미노기 등을 갖고 있어 외부환경으로부터 수분의 침입을 쉽게 허용하는 단점을 가지는 반면 금속과의 우수한 접착력을 가지고 있다.³⁻⁶

Author



손민영

1992 충남대학교 고분자공학 (학사)
2007 한국과학기술원 신소재공학과 (박사)
1995-2011 삼성중공업 연구소
2011-현재 부경대학교 공업화학과 부교수



장동욱

1998 서울대학교
섬유고분자공학과(학사)
2000 서울대학교 섬유고분자공학과 (석사)
2007 University of Dayton (박사)
2012-2014 대구가톨릭대학교 화학시스템공학과 조교수
2014-현재 부경대학교 공업화학과 조교수

에폭시 코팅재료는 가격적인 측면과 각종 기계적, 화학적 물성 그리고 적용특성(applicability)을 고려할 때 매우 매력적인 부식방지용 코팅이다. 따라서 에폭시 코팅재료의 부식방지 특성을 향상하고자 하는 많은 노력들이 진행되어 왔다.

반면 실리콘 또는 불소코팅재료는 소수성(hydrophobic property)을 갖는 재료들로 주로 중방식 코팅시스템의 상도(top coat)로 적용되거나 선박의 방오도료(antifouling coating)에 사용되고 있다. 소수성의 코팅재료 특성상 외부환경으로부터 수분의 침입이 어려워 장벽특성이 우수하며 따라서 부식방지용 코팅재료로 적합하지만 금속과의 접착력이 불량하고 가격이 비싸며 작업 시 분진 발생 등에 의해 다른 코팅 표면의 오염을 일으키는 문제점이 있다.

따라서 부식방지 성능 향상을 위한 다양한 방법의 유기코팅 재료 개선 및 개발 그리고 금속의 표면처리 방법 등이 연구되고 있다.

2. 에폭시 코팅

에폭시 코팅 재료는 일반적으로 그림 1과 같은 bisphenol-A, bisphenol-F 그리고 Novolac 등이 사용하며 다양한 종류의 아민계 또는 폴리아마이드 계열의 경화제를 사용한다. 사용하는 경화제의 종류에 따라 기계적, 화학적 그리고 물리적 성질이 결정되며 용도에 맞게 선택하여야 한다.

에폭시 코팅재료의 부식방지 성능 향상을 위해 장벽특성(barrier property)을 향상시키려는 노력이 진행되어 왔다. 여러 가지 방법 중 에폭시 코팅과 반응기를 포함한 실리콘 수지와와의 반응 블랜딩에 의한 에폭시 코팅 표면의 개질 연구를 소개하고자 한다. 오래 전부터 에폭시와 반응성 실리콘 수지와와의 브랜딩(reactive blending) 기술에 대한 연구가 진행되어 왔다. 에폭시 복합재료의 내충격 특성 향상을 위한 poly(3-aminopropyl) methylsiloxane(PAMS)와 에폭시와의

반응브랜딩 연구가 보고되었으며,⁷⁻⁸ 코팅재료에서도 PAMS를 에폭시 수지의 경화제로 사용하여 친수성인 에폭시 코팅을 소수성으로 개질하여 장벽특성을 향상한 연구도 보고되었다.⁹

Kasemura 그룹에서는 aminopropyl 기로 말단이 치환된 polydimethylsiloxane(PDMS)와 에폭시와의 반응브랜딩을 통해 코팅의 표면 개질에 대한 연구가 수행되었고 에폭시 코팅의 표면이 소수성화되는 것을 보고하였다.¹⁰ 그림 2와 같이 아미노기가 PDMS의 가지에 치환된 형태의 실리콘(amino branched polydimethylsiloxane, ABP)을 소량 에폭시 경화 반응에 참여시켜 표면을 소수성화시키려는 연구를 시도하였다.¹¹ 에폭시 수지로 diglycidyl ether bisphenol-A (DGEBA)와 경화제로 polyamide epoxy adduct(PAEA)를 사용한 후 서로 다른 분자량의 ABP를 첨가하여 실험한 결과 ABP의 첨가량이 증가할수록 그리고 분자량이 커질수록 에폭시 코팅의 표면에 ABP의 양이 증가하였고 표면이 소수화되는 것이 보고되었다(그림 3).

ABP로 개질되어 소수성화된 표면 특성을 갖는 에폭시 코팅은 표 1과 같이 수분의 침투 속도 및 침투양이 저하되고 결과적으로 그림 4와 같이 코팅층과 금속계면 사이에서의 부식 현상이 억제됨을 알 수 있다.

다양한 방법으로 유기고분자 코팅재료의 내부식 성능을

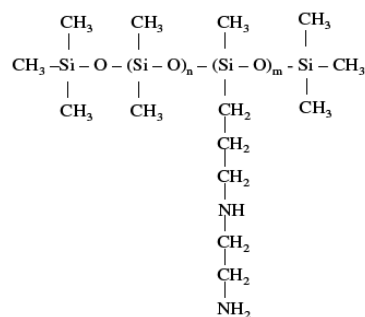


그림 2. 아미노기가 PDMS의 가지에 치환된 형태의 실리콘 표면 개질제.

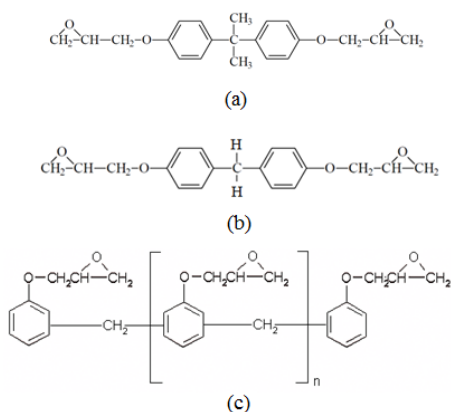


그림 1. 에폭시 수지 : (a) Diglycidyl ether of bisphenol-A, (b) Diglycidyl ether of bisphenol-F, (c) Novolac Epoxy.

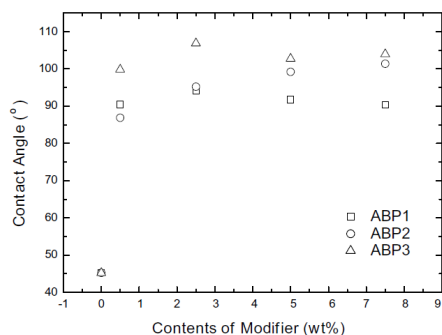


그림 3. 서로 다른 분자량을 갖는 ABP 실리콘으로 개질된 에폭시 표면의 접촉각 측정 결과(ABP1: 2,200 g/mol, ABP2: 6,700 g/mol, ABP3: 25,800 g/mol).

향상하고자 하는 노력이 진행되고 있으며 실리콘과 같은 소수성 재료의 도입 또한 지속적인 연구가 진행되리라 생각된다.

3. 징크 코팅

기능성 안료를 유기고분자 코팅에 첨가하여 부식을 방지하고자 하는 기술이 개발되고 있다. 연단(Pb_3O_4 : red lead), 아연인산염($Zn_3(PO_4)_2$) 등의 산화방지안료(inhibitive pigment)는 그림 5와 같이 코팅내부로 침투한 수분과 반응하여 철 표면에 산화피막을 형성하고 철 표면을 부동태화(passivation) 시킴으로써 부식을 방지하는 역할을 하게 된다.

그와 다르게 전기화학적 희생 양극작용으로 금속을 부식으로부터 보호하기 위한 안료로 징크가 널리 사용되고 있다.¹²⁻¹⁴ 고함량 징크 페인트(Zn-rich paint)는 충전제(filler)로 징크 분진(Zn dust)을 사용하여 코팅 내에 있는 금속 징크 분진이 철강 재료의 표면과 접촉 시 수분이 있는 부식환경에서 희생양극으로 작용하여 그림 6과 같이 철강 재료의 부식을 방지할 수 있다.

징크가 함유된 코팅재료는 사용하는 수지의 종류에 따라 두 가지로 분류하는데, 하나는 유기물 수지를 사용하는 고함량 유기 징크 코팅(organic zinc rich coating)과 무기물 수지를 사용하는 고함량 무기 징크 코팅(inorganic zinc rich

coating)이다. 고함량 징크 코팅재료는 건조된 도막 대비 무게 비율로 약 90% 이상의 징크를 포함한다. 고함량 징크 코팅은 징크가 전기화학적으로 희생양극(sacrificial anode)으로 작용하기 때문에 코팅과 금속 계면 사이의 부식 발생을 억제하고 코팅에 긁힘(scratch)과 같은 결함이 발생해도 금속의 부식현상을 효과적으로 방지할 수 있다. 징크의 희생양극 작용을 확보하기 위해서는 그림 6과 같이 징크 입자들이 전기적으로 서로 접촉되어 있어야 하며 또한 부식으로부터 보호하고자 하는 금속과 징크 역시 전기적으로 접촉되어야 한다. 고함량 유기 징크 코팅의 경우 수지로 에폭시, 폴리우레탄 등이 주로 사용되며 고함량 무기 징크 코팅에 비해 방식성능은 약하지만 내 충격성, 내 마모성등과 같은 코팅의 기계적 성질이 우수하고 코팅표면이 매끄럽다는 장점을 가지고 있다. 반면 고함량 무기 징크 코팅의 경우 사용하는 용제에 따라 유성과 수성 타입의 실리케이트(silicate) 수지를 사용한다. 수용성 수지의 경우 주로 그림 7과 같은 나트륨, 칼륨 또는 리튬으로 치환된 알칼리메탈 실리케이트를 사용하며 징크입자와의 화학적 결합을 통하여 불용성 코팅막을 형성하게 된다.

주로 철강재료의 일시 방청용 코팅재료로 사용되며 교량 및 내부식성이 요구되는 구조물의 하도(primer)용으로도 적용된다.

4. 코팅을 위한 표면처리

우수한 내부식 성능의 코팅시스템을 얻기 위해서는 코팅

표 1. APB의 분자량에 따른 에폭시 코팅의 수분확산계수 및 수분 흡수량 (ABP 7.5 wt%)

Blending system	Diffusion coefficient ($\times 10^8$, cm^2/s)	Water uptake (vol.%)
Epoxy	99.4	6.15
ABP1	13.2	2.88
ABP2	12.2	2.67
ABP3	8.2	1.83

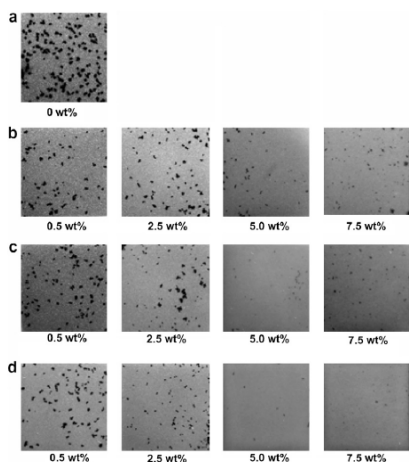


그림 4. 서로 다른 분자량을 갖는 ABP 실리콘으로 개질된 에폭시 코팅층과 철 계면에서의 부식 발생 표면의 접촉각 측정 결과; (a) without modification, (b) modified with ABP1, (c) modified with ABP2, and (d) modified with ABP3.

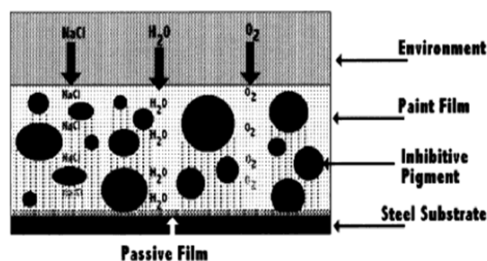


그림 5. 산화방지안료에 의한 금속 표면에서의 부동태 피막 생성 개략도.

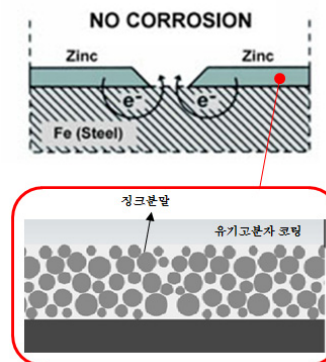


그림 6. 징크 분말 안료에 의한 금속의 부식 방지 개략도.

과 금속 기재 사이의 접착력이 매우 중요하다. 특히 기름, 그리스 또는 실리콘과 같은 표면의 이물질은 코팅의 접착력을 저하시키는 주요인이며 적절한 표면처리를 통해 제거되어야 한다. 제거방법으로는 용제를 이용하여 이물질을 제거하는 방법과 수산화칼륨이나 수산화 나트륨 수용액 등의 알칼리 용제를 이용하여 약 80도의 고온에서 탈지시키는 공정 등이 있다. 또 다른 표면처리의 중요한 목적은 금속 표면에 적절한 표면 조도를 만들어 코팅과의 기계적 부착력을 증대시켜 접착력을 향상시키는 방법이다. 주로 날카로운 모서리를 갖거나(grit), 구상(shot)의 철 연마재(abrasive)를 사용하며 약 7~8 기압의 압축공기를 사용하여 노즐 분사한다. 사용하는 연마제의 형상에 따라 표면처리 된 금속표면의 형상이 그림 8과 같이 달라지게 된다.

이러한 표면처리 방법을 블라스팅 세정(blasting cleaning) 이라고 부르며 일반적으로 연마제의 크기가 클수록 높은 조도를 형성하고 연마제의 분사 압력이 높을수록 표면처리 속도가 빠르다. 최근에는 기름이나 제거하기 어려운 부위의 오염

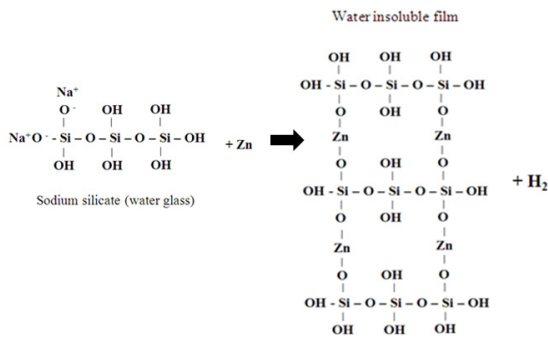


그림 7. 수용성 나트륨 실리케이트 수지와 징크와의 화학반응에 따른 코팅 형성 개략도.

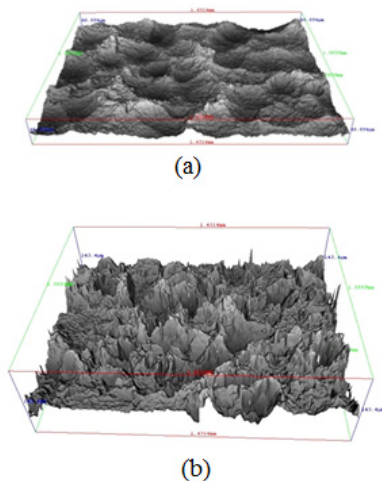


그림 8. 서로 다른 형상의 연마제로 표면처리 된 철 표면 : (a) steel shot, (b) steel grit.

물질을 제거하는데 드라이아이스블라스팅(dry ice blasting) 방법과 레이저 표면처리 방법 등과 같은 친환경적인 기술이 개발되어 적용되고 있다. 표면처리된 금속 표면의 형상과 코팅된 금속의 내 부식성능에 대한 연구가 진행되었으며, 그 결과 그림 9와 같이 표면조도의 높이와 형상 등이 코팅의 부착력 및 내부식 성능에 영향을 미친다는 것을 알 수 있으며 또한 코팅액의 점도 역시 중요한 인자임이 보고되었다.¹⁵

5. 코팅의 내 부식 성능 평가

코팅재료의 개발 및 표면처리 기술의 개발과 더불어 내부식 성능 평가 방법 역시 중요한 연구 분야 중에 하나이다. 고전적인 방법으로는 코팅된 시편을 사용할 환경에 폭로하여 성능을 평가하는 것이다. 그러나 원하는 결과를 얻기 위해 긴 시간이 요구되는 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위한 가속 시험 방법들이 제시되었고 코팅의 성능을 평가하는데 적용되었다. 그 중 가장 많이 사용하는 방법이 ASTB B 117의 염수분무시험(salt spray test)이다. 이 시험 방법은 코팅된 금속시편을 염수분무 챔버에 위치하고 일정시간 경과 후 코팅표면의 상태, 즉 녹(rust), 수포(blisters), 균열(crack) 등의 발생 정도를 평가하는 방법이다. 또 다른 부식특성을 평가하는 방법은 ISO 20340의 염수침지시험이다. 이 시험 방법은 코팅된 금속시편을 40 °C, 3.5 wt.% 염수에 6개월간 침지 후 코팅표면의 녹, 수포, 균열 등의 발생 정도를 평가하고 ASTM D 4541의 돌리(dolly) 인장강도 시험기를 이용한 접착력의 변화를 평가하는 방법이다. 또는 Norsok M 501 시험과 같이 염수침지, 저온, 자외선의 조건을 조합하여 실시하는 순환 시험(cyclic test)으로 극심한 부식환경에 노출시킨 코팅된 재료의 내부식성능 시험으로 적용되고 있다. 지금까지 언급된 평가방법은 모두 코팅재료의 파괴에 따른 결과를 바탕으로 평가된다면 비파괴적인 방법으로 코팅된 금속의 부식거동을 실시간으로 평가할 수 있는 전기화학적 기법들이 적용되

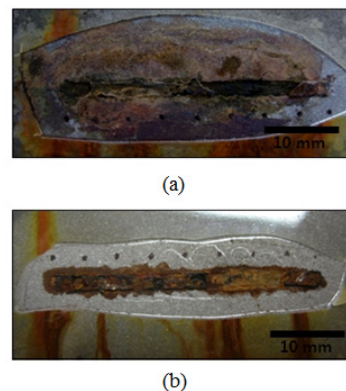


그림 9. 표면조도 및 연마제에 따른 코팅의 부착력 및 내부식 특성 결과 : (a) steel shot, (b) steel grit.

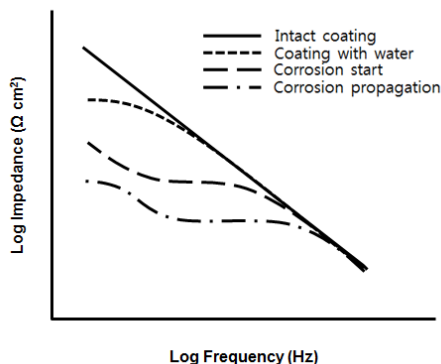


그림 10. 코팅된 금속의 전기화학적 임피던스 분석 결과.

고 있다. 그 중 가장 많이 사용되고 있는 방법이 전기화학적 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy) 측정법이다.¹⁶⁻¹⁷ 본 측정방법을 활용하면 코팅층으로 침투된 수분의 양을 정량화할 수 있고 코팅층의 노화현상을 코팅의 전기저항(electrical resistance) 및 정전용량(electrical capacitance)과 같은 전기화학적 인자의 변화를 통해 확인할 수 있으며 미세한 코팅의 박리에 따른 소지 금속의 부식 거동 변화를 금속의 전하 이동저항(charge transfer resistance)과 전기 이중층 정전용량(double layer capacitance)의 변화를 통하여 분석하고 정량화할 수 있다. 그림 10에 코팅된 금속에 있어 코팅층의 수분 침투와 금속 계면에서의 부식 거동을 나타내는 임피던스 결과를 도시하였다.

6. 결론

금속의 부식은 구조물의 안전을 위협하고 많은 유지보수 비용을 유발하기 때문에 최적의 방법을 적용하여 대비하여야 한다. 유기고분자 코팅 재료는 많은 기술적 발전을 통해 우수한 내 부식 성능을 갖는 재료 및 코팅 시스템이 개발되어 왔다. 코팅 재료의 개발과 더불어 코팅을 위한 최적의 금속 표면 조건을 확보하기 위한 표면처리 기술과 평가 연구가 진행되어 왔다. 많은 연구자들에 의해 새로운 코팅재료 및 표면처리 기술들이 지속적으로 개발되고 연구될 것으로 판단

된다. 그와 더불어 코팅된 금속의 부식성능 평가 역시 매우 중요한 연구 분야이며 기존의 파괴적인 방법에서 비파괴적이고 코팅의 수명을 정확히 예측하기 위한 새로운 평가 기법의 개발 및 연구가 요구되며 그로 인한 코팅 시스템의 최적화를 통해 비용절감 및 성능 최적화가 확보되어야 한다고 생각한다.

참고문헌

1. C. A. May, *Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, (1988).
2. T. M. Goulding and A. Pizzi, *Handbook of Adhesive Technology*, K. L. Mittal, Editor, Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
3. M. T. Aronhime and J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3589, (1986).
4. J. M. Zhou, J. P. Lucas, *Polymer*, **40**, 5505 (1999).
5. L. Nunez, M. Villanueva, F. Fraga, and M.R. Nunez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 353 (1999).
6. G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 449 (1997).
7. J. C. Cabanelas, B. Serrano, J. Gonz mlez-Benito, J. Bravo, and J. Baselga, *Macromol. Rapid. Comm.*, **22**, 694 (2001).
8. M. Gonzalez, P. Kadleca, A. Strachota, and L. Matejka, *Polymer*, **45**, 5533 (2004).
9. J.C. Cabanelas, S.G. Prolongo, B. Serrano, J. Bravo, J. Baselga, *J. Mater. Process. Tech.*, **143**, 311 (2003).
10. T. Kasemura, S. Takahashi, K. Nishihara, and C. Komatu, *Polymer*, 3416 (1993).
11. M. Shon and H. Kwon, *Corros. Sci.*, **49**, 4259 (2007).
12. C. G. Munger and L. D. Vincent, *Corrosion Prevention by Protective Coatings*, 2nd ed., NACE, Houston, 1999.
13. R. J. Brodd and V. E. Leger, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A. J. Bard, Editor, Marcel Decker Inc., New York, 1976.
14. T. K. Ross and J. Lingard, *Met. Finish.*, **40**, 186 (1983).
15. D. Lee, J. Park, and M. Shon, *Corros. Sci. Tech.*, **11**, 165 (2012).
16. Gordon P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, and D. E. Tallman, *Prog. Org. Coat.*, **39**, 67 (2000).
17. L. Valentinelli, J. Vogelsang, H. Ochs, and L. Fedrizzi, *Prog. Org. Coating*, **45**, 405 (2002).