

EN(Electrochemical Noise)을 이용한 epoxy 도장 강판의 방청 성능 평가

한 종 만

대우조선해양(주) 기술연구소
(2009년 10월 9일 접수, 2009년 10월 22일 수정, 2009년 10월 24일 채택)

Application of EN(Electrochemical Noise) to Evaluate the Protective Properties of Epoxy Coated Steels

Han Jong Man

Daewoo Shipbuilding&Marine Engineering CO.,LTD.

(Received October 9, 2009; Revised October 22, 2009; Accepted October 24, 2009)

Electrochemical methods have been widely used to study the performances and mechanisms for the degradation of organic and inorganic coatings.

In this study, EN(Electrochemical noise) measurement was applied to the protective properties and review the parameters analyzed noise signals in the time and in the frequency domain for epoxy resin based coated steels during exposure to hot sea water(40°C) and salt spray for 200 days.

It was also found that R_n (Noise resistance), $R_{sn}(f_{min})$ (Spectral noise resistance) and $2H$ (Hurst exponent) represented the performance of epoxy coated steels. R_n can be determined as the ratio of the standard deviations of potential and current noise signals and is decreased to exposure time. Data qualities can be easily checked by PSD(Power Spectral Density) plot and V_{psd} , I_{psd} and $R_{sn}(f_{min})$ is useful to research the protective performances and mechanisms of coated steels. Hurst exponent represents the degradation of coated steels. But, it is difficult to directly apply the protective criterion to the evaluation of epoxy coated steels used the shipbuilding processes.

Keywords: EN(Electrochemical noise), noise resistance, PSD(Power Spectral Density), spectral noise resistance, hurst exponent

1. 서 론

Epoxy 수지 도료는 선박과 해양 구조물의 부식을 방지하고 내구 수명을 연장시키기 위한 목적으로 선박 도장 공정에 널리 사용되는 도료이다. Epoxy 수지 도료는 소지에 대한 접착성이 우수하며, 기계적 강도, 내열성, 내약품성이 비교적 우수한 편이며, 특히 강철 소지에 대한 방청 특성이 매우 우수하다.

Epoxy 수지 도막은 선체 표면에 연속 피막을 형성하여 소지로 접근하는 외부 부식 인자에 대한 장벽(Barrier effect)으로 작용하며, 이온의 도막 침투를 막아 소지의 부식 반응 특히, 음극 반응(Cathodic reaction)을 억제하여 도막/소지 계면에서 고저항체(High electrical resistance)로 작용하여 선체 부식을 방지한다.¹⁾

Epoxy 수지 도막의 방청 성능을 평가하기 위해 열화된

도막의 외관을 관찰하는 육안 검사와 pull-off test나 rust creepage test와 같은 물리적 평가 방법이 주로 이용된다. 최근에는 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)와 같은 전기화학적 평가법을 이용해 도막의 열화와 그것의 방청 성능을 정량적으로 평가하고 유기 도막의 방청 기구(Mechanism)를 규명하려는 시도가 활발하게 이루어지고 있다.

본 연구에서는 선박이나 해양 구조물과 water ballast tank등에 적용되는 epoxy 수지 도료를 ENM(Electrochemical Noise Measurement)을 이용해 방청 성능과 평가 방법을 고찰하였다. 또한 고온 연속 침지(Hot seawater immersion)와 염수 분무(Salt spray)로 열화시킨 epoxy 도막의 R_n (Noise resistance), $R_{sn}(f_{min})$ (Spectral noise resistance) 그리고 $2H$ (Hurst exponent)를 비교 분석하여 도막 방청 특성 평가에 대한 ENM의 효용성을 고찰하였다.

[†] Corresponding author: jmhan@dsmc.co.kr

2. 실험 방법

2.1 시편 제작 및 도막 열화

150 x 75 x 3.2 mm 크기를 가지는 강판을 grit blast로 전처리한 후, 제조사가 다른 두 종류의 water ballast tank 용 epoxy 수지 도료(이하 A, B 도막으로 표기)를 각각 도장하여 본 연구에 사용하였다. 각 시편의 도막 두께는 $150 \pm 20 \mu\text{m}$ 이며 적용 도료의 S.V.R(Solid Volume Ratio)은 60%이다. 도장 후 상온에 약 2주간 방치하여 도막을 건조시켰으며 시편의 모서리 부를 동일한 도료로 masking하여 실험에 사용하였다.

40 °C 해수와 염수 분무기 내에서 약 200일 간 도막을 열화시켜 그것의 경년 변화를 관측하였다.

2.2 도장 강판의 EN 측정

도장 강판의 potential 및 current noise를 측정하기 위해 Fig. 1과 같이 single substrate method를 이용하여 두 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 작업 전극(Working electrode)로, 시편을 기준 전극(Reference electrode)로 간주하여 측정하였다.²⁾

EN 측정은 Solatron model 1278 potentiostat를 ZRA(Zero Resistance Ammeter)로 사용하였고, scan rate는 2 points/second, number of points는 2,048, 그리고 총 측정 시간은 1,024 seconds를 인가하여 측정하였고,³⁾ 침지 면적은 23.876 cm^2 이었다.

3. 결과 및 고찰

금속이나 도장 강판의 부식 저항성을 알아보기 위해서 흔히 사용되는 방법 중 하나로 Noise resistance(R_n)를 들 수 있으며, 이는 두 작업 전극에서 발생하는 current noise와 기준 전극과 작업 전극에서 발생하는 potential noise 각각의 표준 편차의 비로 식(1)과 같이 정의할 수 있다.⁴⁾

$$R_n = \sigma(V) / \sigma(I) \quad (1)$$

여기에서 $\sigma(V)$ 와 $\sigma(I)$ 는 potential noise와 current noise의 표준 편차이다.

R_n 과 금속/도막 계면 특성과의 관계는 아직 확실히 규명하기는 어려우나 부식 환경에 폭로된 도막 열화에 대한 정량적 평가에 효과적으로 이용되고 있다.⁴⁾

Fig. 2에 폭로 시간에 따른 R_n 변화를 나타내었다. 만일 도장 강판의 도막이 열화되어 소지에 부식이 발생하면 potential noise의 표준 편차는 감소하고 current noise의 표준 편차는 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 도장 강판의 폭로 시간경과에 따라 R_n 는 감소하게 된다.⁴⁾

R_n 을 이용한 도막 특성 평가 방법은 도막이 소지 부식에 필요한 전압과 전류에 대한 저항으로 작용하므로, 이를 외부에서 전위와 전류를 인가하지 않은 자연 상태에서 두 작업 전극 사이를 흐르는 전류와 작업 전극 상호간의 전위 차에서 발생하는 noise를 측정하여 소지의 부식 민감도를 예측하는 방법이라 재차 정의할 수 있다. 이 noise는 두 전극간의 전류

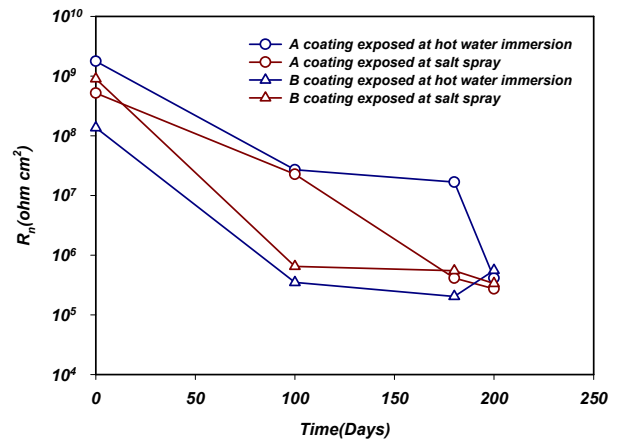


Fig. 2. Time dependence of R_n for coating system A and B exposed at hot sea water and salt spray.

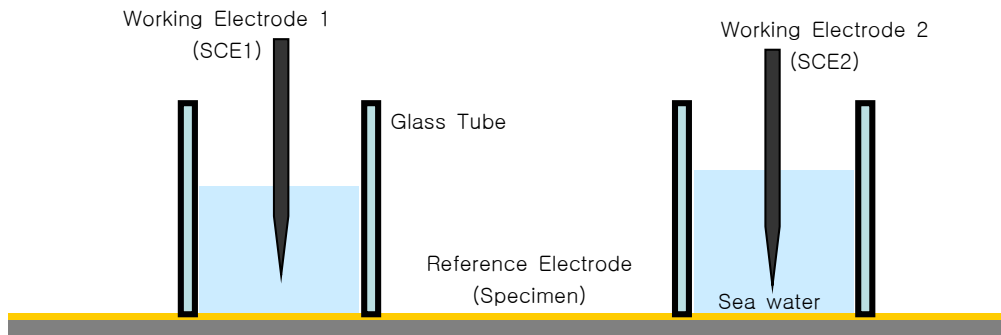


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical cell for EN measurements.

나 전자의 이동에 의해 생기는 자연스런 현상이며 도막이 노화되어 두 작업 전극간의 전위가 평형 상태에 도달하고 전류의 이동이 자유로워짐에 따라 noise resistance가 점차 감소한다.

폭로 초기 같은 도료임에도 불구하고 도막의 R_n 가 서로 다른 것은 도막의 건조 과정에서 불가피하게 발생하는 도막 내부의 void나 pin hole 등의 영향으로 추정된다. 전반적으로 A 도막의 그것이 높은 경향을 나타내고 있다.

또 다른 EN data의 분석법으로 측정 시간에 따른 potential 및 current noise signal을 FFT(Fast Fourier Transform)를 통해 주파수에 따른 noise signal로 전환한 PSD(Power Spectral Density)로 spectral noise resistance를 정의하는 방법을 들 수 있다.⁵⁾ 본 연구에 적용된 sampling time은 1,024 seconds이고 sampling rate는 2 points/seconds를 인가해 도장 강판의 noise signal을 측정하였다.

$$f_{max} = \frac{1}{2\Delta t} \tag{2}$$

$$f_{min} = \frac{1}{M\Delta t} \tag{3}$$

여기서 Δt 는 sampling interval($\Delta t=0.5$ seconds)를 나타내며 M 은 측정 시간(1204 seconds)를 나타낸다.⁵⁾

FFT plot의 최대 주파수와 최소 주파수는 식 (2)와 (3)에 의거 1 Hz와 1 mHz이며 실제 Spectral noise plot는 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)와 비교할 때 주파수 영역에 제한이 있다.⁴⁾ 이렇게 FFT를 실시한 전류 및 전압 noise signal 주파수에 따른 spectral noise plot(R_{sn})은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{sn}(f) = \left| \frac{V_{FFT}(f)}{I_{FFT}(f)} \right| \tag{4}$$

여기서 $V_{FFT}(f)$ 와 $I_{FFT}(f)$ 는 각각 주파수에 따른 전압과 전류의 요동을 나타낸다.

그리고 PSD plot로부터는 식 (5)와 같이 spectral noise resistance(R_{sn})를 정의할 수 있다.^{4),6),7)}

$$R_{sn}(f) = \left| \frac{V_{FFT}(f)}{I_{FFT}(f)} \right|^{1/2} \tag{5}$$

FFT와 PSD plot는 시간 축 noise signal로는 힘들었던 data의 특성을 손쉽게 알 수 있는 장점이 있다. 일반적으로

도장 강판의 도막이 열화가 진행되면 연속적으로 V_{PSD} 는 감소하고 I_{PSD} 는 증가하는 경향을 나타낸다. 그리고 본 연구에서는 식 (6)과 같이 spectral noise resistance($R_{sn}(f_{min})$)를 정의하여 도막 평가에 이용하였다.⁸⁾

$$R_{sn}(f_{min}) = \lim_{f \rightarrow min} R_{sn}(f) \tag{6}$$

Figs. 3,4 와 5에 salt spray 폭로 초기와 200일이 경과한 A coating의 V_{psd} , I_{psd} , 그리고 R_{sn} 을 나타내었다. 일반적으로 epoxy 도막은 전해질과 소지 사이에 고저항체로 작용하여 소지의 부식을 억제시킨다(Barrier protection). 외부의 전해질이 도막 내부로 침투하여 소지로 도달하는 것을 지연시키는 역할을 수행한다고 볼 수 있다. 따라서 침지 초기에는 두 작업 전극(Two identical electrodes) 간에 흐르는 전류의 흐름은 매우 작고 불균일한 도막의 특성으로 인한

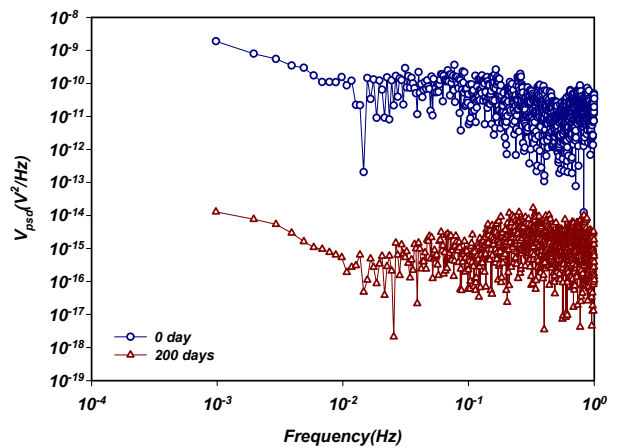


Fig. 3. Potential PSD plots for coating system A exposed at salt spray.

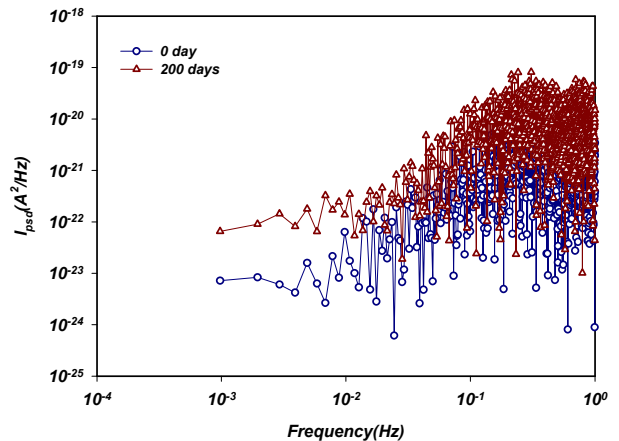


Fig. 4. Current PSD plots for coating system A exposed at salt spray.

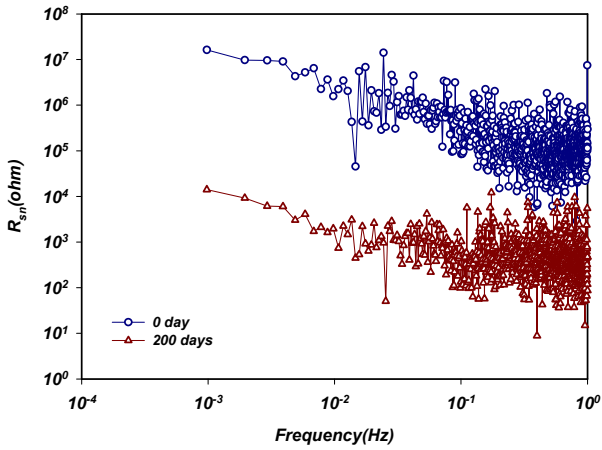


Fig. 5. Spectral noise plots for coating system A exposed at salt spray.

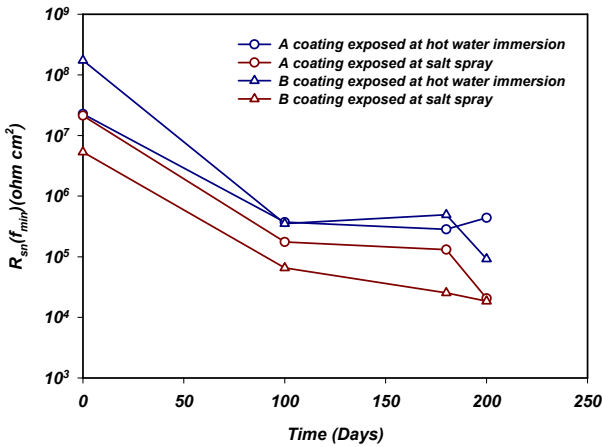


Fig. 6. Time dependence of spectral noise resistance for coating system A and B exposed at hot sea water and salt spray.

전위 차는 상대적으로 크게 된다. 그러나 폭로 시간이 경과하여 도막의 열화가 시작되면 외부 전해질이 더욱 쉽게 도막 내부로 이동하며 두 작업 전극의 전위 차는 점차 줄어들며, 그것을 흐르는 전류는 상승하게 되고, 도막의 저항은 점차 감소하게 된다. 따라서 Figs. 3,4 와 5에 나타낸 V_{psd} , I_{psd} , 그리고 R_{sn} 들은 부식 환경에 노출된 epoxy 도막의 열화에 따른 부식 저항 특성 변화를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에 폭로 시간에 따른 $R_{sn}(f_{min})$ 의 경년 변화를 나타내었다.

전반적으로 R_n 에 비해 $R_{sn}(f_{min})$ 은 10^1 (ohm cm^2) 정도 낮은 저항을 나타내었으나 도막 열화에 따라 coating system의 저항이 감소함을 알 수 있다.

이와 같이 R_n 과 $R_{sn}(f_{min})$ 이 다소 차이를 보이는 주된 이유는 초기 측정 data에 함유된 DC trend에 의한 것으로 추정된다. DC trend는 측정 중 시험편의 전위 변화나 시험 중

일부 시편에만 전기화학적 변화가 생기게 되면 측정 data에 개입하게 되며, 이를 제거한 순수한 noise signal을 이용하여 분석하는 것이 바람직하다. 같은 도료를 적용한 도장 강판이라 하더라도 유기 도막은 불균일도가 매우 높고, 육안으로 관측하기 힘든 미세한 pore나 void를 도막 중에 포함하고 있을 가능성이 높아 측정 noise signal에서 DC trend를 반드시 제거하여 data를 분석하는 것이 필수적이라 사료된다. 본 연구에서는 MAR(Moving Average Removal)법을 이용하여 DC trend를 제거한 후, $R_{sn}(f_{min})$ 를 분석하였다.⁹⁾

또한 EN data의 통계적 처리 방법 중의 하나로 Current noise data에서 Hurst exponent (H)를 구하고 protection criteria ($2H$)를 산정하여, 이를 도장 강판의 방청성 평가에 자주 사용하고 있다.

H 는 식 (7)을 이용해 간단히 구할 수 있다.

$$R/S = (t/2)^H \quad (7)$$

여기서 R 은 current noise의 최대 값과 최소 값의 차를 나타내며, S 는 current noise의 표준 편차를, 그리고 t 는 측정 시간을 나타낸다.

유기 도막의 방청성을 평가하기 위해 $2H$ (Protection criteria)를 다음과 같이 3 단계로 나타낼 수 있다.^{10,11)} 첫째 $2H=0\sim0.5$ 이면 도막의 방청성이 우수하며, $2H=0.5\sim1.5$ 이면 도막의 방청 성능이 중간 단계라 간주하며, $2H=1.5\sim2$ 이면 도막의 부식 저항성이 열악한 상태라 판단한다.

Fig. 7에 폭로 시간에 따른 $2H$ 의 변화를 나타내었다.

폭로 초기 $2H$ 는 0.5 이상을 나타내었고 폭로 200일을 경과한 시점에서도 1.5를 초과하지 않아 상기한 protection criteria를 조선용 epoxy 수지 도막에 그대로 적용시키는

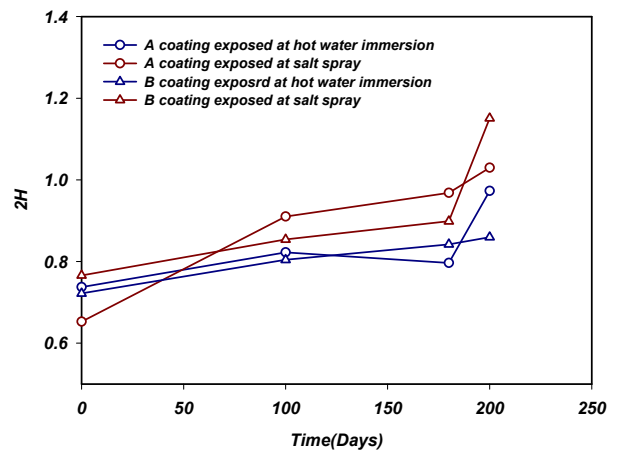


Fig. 7. Time dependence of 2H for coating systems A and B exposed at hot sea water and salt spray.

것은 어려울 것으로 판단된다.

그러나 폭로 시간 경과에 따라 $2H$ 는 점차 상승하는 경향을 나타내고 있으며, 이는 도막 열화로 인해 두 작업 전극을 흐르는 전류가 증가했기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 $2H$ 의 경년 변화로 측정 coating system의 방청 성능을 상대 비교하는 것은 가능할 것으로 판단된다.

도막의 EN 측정은 coating system에 외부 전압이나 전류를 인가하지 않고 자연스러운 도막 열화 과정을 관측할 수 있고 특히, 침지 초기부터 도막의 방청성을 정량화할 수 있는 장점이 있다. 또한 측정 방법이 비교적 간단하고 여러 신호 처리 방법을 적용하여 다양한 부식 연구에 적용할 수 있는 장점도 아울러 가지고 있다.

4. 결 론

선박이나 해양 구조물에 적용되는 epoxy 수지 도막의 방청 성능 평가에 EN 분석을 적용하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 시간 축 potential과 current noise data의 표준 편차의 비로 정의된 Noise resistance(R_n)는 도막 열화에 따라 potential noise는 감소되고 current noise는 상승되는 경향을 보이며, 이를 이용하면 개괄적인 도장 강판의 방청 성능을 판단하기에 유용하다.

2) Noise signal 분석에 앞서, data에 함유된 DC trend를 제거하여 측정 시험편의 순수한 noise signal을 얻어야 하고 이로부터 시간 축의 noise signal을 주파수 축의 noise signal로 변경하여야 한다. 도장 강판의 PSD(Power

Spectral Density) plot은 시간 축 noise signal로 파악하기 힘들었던 data의 특성을 손쉽게 알 수 있는 장점이 있으며, V_{psd} , I_{psd} , 그리고 $R_n(f_{min})$ 는 도막 열화에 대한 경향성과 상대 비교 등의 연구에 적합할 것으로 판단된다.

3) Current noise data로 구한 hurst exponent는 부식 환경 폭로에 따른 도막의 열화를 잘 반영하고 있으나 protection criterion을 조선용 epoxy 수지 도막의 방청 평가에 적용하기는 어려울 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. C. H. Hare, Paint Film Degradation Mechanisms and Control, 525 (2001).
2. S. Mabbutt, D. J. Mills, and C. Woodcock, *Prog. Org. Coat.*, **59**, 192 (2007).
3. H. Xiao and F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 332 (1994).
4. F. Mansfeld, L. T. Han, C. C. Chin, G. Zhang, and H. Xiao, *Corro. Sci.*, **39**, 256 (1997).
5. A. J. Bard and M. Stratmann, *Corrosion and Oxide Films*, 525 (2001).
6. F. Mansfeld, H. Xiao, L.T. Han, C. C. Lee, and C. Chen, *Corrosion/95*, **530**, NACE (1995).
7. F. Mansfeld, H. Xiao, L. T. Han, C. C. Lee, J. Jones-Meehan, and B. J. Little, *Corrosion/96*, **659**, NACE (1996).
8. H. Greisiger and T. Scharer, *Prog. Org. Coat.*, **39**, 32 (2000).
9. Y. J. Tan, S. Bailey, and B. Kinsella, *Corro. Sci.*, **38**, 1681 (1996).
10. M. Moon and B. Skerry, *J. Coat. Technol.*, **67**, 35 (1995).
11. M. Hernandez, J. Genesca, J. Urachurtu, and A. Barba, *Corro. Sci.*, **51**, 503 (2009).