

## 수산화구리가 전착도막의 경화성과 내식성에 미치는 영향

양 원 석<sup>†</sup> · 황 운 석

인하대학교 신소재공학부, 인천시 남구 용현동 253  
(2013년 10월 18일 접수, 2013년 10월 25일 수정, 2013년 10월 29일 채택)

## A Study on Copper hydroxide affecting the Curing and the Corrosion resistance of Electrocoating

Wonseog Yang<sup>†</sup> and Woonsuk Hwang

School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon, 452-751, Korea  
(Received October 18, 2013; Revised October 25, 2013; Accepted October 29, 2013)

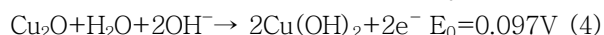
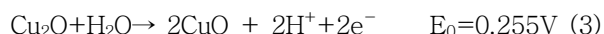
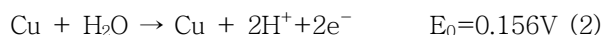
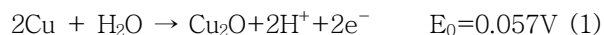
Effects of copper hydroxide(II) on the curing and the corrosion resistance of electrocoating were investigated by MEK rubbing test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Thermo-gravimetric analysis (TGA). Curing performance of electrocoating was lowered with increasing the content of copper hydroxide(II) as evidenced by the MEK rub performance which decreased with increasing the content of copper hydroxide(II). This indicates copper hydroxide(II) affected the blocked isocyanate reaction in the coatings, by the decomposition of copper hydroxide(II) to CuO and H<sub>2</sub>O during reaction of isocyanate with nucleophiles. Corrosion resistance of coatings also decreased with the content of copper hydroxide. This reflects the higher barrier property in coatings with higher curing performance.

**Keywords** : cataphoretic coating, copper hydroxide, curing performance, rub test, corrosion resistance, polyurethane, blocked isocyanate

### 1. 서 론

현재 양이온으로 대전된 수지를 사용하는 전착도료(Cationic electrocoat, CED)는 자동화, 피도물의 크기에 상관없이 비교적 균일한 도막분포, 내부 도장과 용설염 산포 환경에서도 뛰어난 소지보호 특성으로 인해 자동차 산업과 공업용 도장 시스템에서 폭넓게 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 과거 음이온으로 대전된 수지를 사용하던 전착도료(Anionic electrocoat, AED)는 피도물이 양극으로 대전되어 강산 분위기가 형성됨으로, 모재의 금속이온이 수지상으로 확산되어 도막 내식성과 도장 작업성에 영향을 주는 문제점이 있었지만, CED의 적용과 인산염 처리의 도입으로 이 문제는 해결되었다<sup>2,3)</sup>. CED 시스템은 피도물을 음극으로 하여 200V이상의 직류 전원을 공급하고, 피도물 표면에 pH를 상승시켜, 수용화되어 있는 수지를 용출시키는 시스템이다<sup>4)</sup>. 이때, 소재 표면은 pH가 12이상으로 상승한다. 전착 도장전 이루어지는 인산염 피막은 소재를 부동태화시켜 순간적인 고 pH 환

경에서 소재를 보호한다<sup>5)</sup>. 그러나, 인산염 피막반응은 피막 처리제에 있는 인산염과 소재의 교환 반응<sup>6)</sup>이므로 소재와 처리방법에 따라 충분히 인산염 처리가 되지 않을 수 있다. 외부 금속이온이 도막으로 확산되었을 때, 도막에 혼합된 여러 수지들의 반응에 영향<sup>5)</sup>을 줄 수 있고, 이에 따라 외부 물질에 대한 도막의 차폐특성(barrier property)에 큰 영향을 주는 경화성과 가교밀도(crosslink density)에 영향을 미칠 가능성이 있기 때문에, 이를 검토하는 것은 매우 중요하다. 예를 들면, 콤프레셔 같은 구리가 포함된 철 소재의 제품이 스프레이 형태로 인산염 처리될 때, 구리 표면에는 인산염 처리가 거의 이루어지지 않는다. 이때, 인산염 처리가 되지 않은 구리는 CED 도장조건에서 아래와 같은 반응이 이루어진다<sup>8)</sup>.



<sup>†</sup> Corresponding author: wsyang@hyundai-steel.com

포베 다이어그램에 의하면<sup>7)</sup>, 구리가 NaOH 환경에 노출 될 때 Cu/ Cu<sub>2</sub>O/ CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 혼재가 가능((1)~(4)) 하며, 이 평형은 알카리도에 영향을 받는다<sup>8)</sup>. 전착도료는 일반적으로 pH 5.8~6.4 약산 환경이나, 도료의 수용화를 위하여 아민계 수지가 다량 존재하여, Cu(OH)<sub>2</sub>는 쉽게 도료 속에서 안정화될 것으로 예상된다. 실제 산업현장에서 이러한 현상이 보고되었지만, 문헌상 보고되지 않았고, 더 나아가 전착 도료산업에서도 소재에 형성되는 OH<sup>-</sup>에 의한 구리의 음극용해의 현상을 확인하는 것이 필요하였다. 따라서, 본 시험에서는 구리가 전착 도막으로 도장되었을 때, 도막에 포함된 수산화구리(II)가 도막의 가교화 반응에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 Cu계 화합물들은 내후성강등 저합금 내식장에서 보호피막의 역할을 담당하므로 전착도료내 안료로 소량 첨가되었을 때, 영향성을 확인하고자 도료에 Cu(OH)<sub>2</sub>를 일정량 투입하여 그 효과를 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Coating 재료 및 시험편

본 실험에 사용된 도료는 무연형 전착도료인 (주)Kansai Paint의 KT-10LF이다. KT-10LF는 Blocked MDI(methylene diphenyl diisocyanate), Blocked HMDI (hexamethyle diisocyanate), Blocked IPDI (isoprene diisocyanate)를 혼합하여 경화제로 사용한다. 경화촉매로는 Tin Oxide와 Bismuth hydroxide를 사용한다. 전착 도막내에 Table 1과 같이 Cu(OH)<sub>2</sub>를 포함하도록, Sandmill로 Pigment Paste 제조시에 Cu(OH)<sub>2</sub>를 넣어 제조한 후, 물과 Coating용 수지로 형성되어 있는 Emulsion으로 희석하고, 두께 0.8mm, 폭 70mm, 길이 150mm의 인산아연처리된 SPCC 강판을 음극으로 하여, 전착 도장하였다. 경화온도는 열풍순환오븐에서 165℃, 175℃, 185℃에서 각 20분동안 건조하였다. 이후 도막두께 측정기로 20μm가 된 것을 확인하였다. 자세한 도장 조건은 Table 1, 2에 나타내었다.

Table 1. Sample ID and Cu(OH)<sub>2</sub> content in the electrocoating

Test panel No.	B1	B2	B3
Cu(OH) <sub>2</sub> content (ppm)	0	390	780

Table 2. Properties of paint used and coating conditions

Solid content (%)	pH	Specific conductivity (uS/cm)	Pigment content (%)	Applied Voltage (V)	Coating Time (sec)	Coating thickness (um)	Curing Temp. (℃)	Curing Time (min)
19.7	6.0	1467	11.5	150	120	20	165- 185	20

### 2.2 전착도막의 경화성 및 내식성 평가

도막의 경화성은 유기용제 Methyl ethyl ketone (MEK)을 이용한 Rubbing Test로 확인하였다. 유기용제를 이용한 도막 마모 시험은 경화(Cured)도막이 물리적 화학적으로 손상되지 않는 마모 회수로 표시되며, 정성적인 경화도를 나타낸다. 이 방법은 강 유기용제인 Methyl ethyl ketone (MEK)을 거즈(gauze)에 흡습시킨 후에, 치구를 사용하여 일정한 힘으로 15cm이상 길이를 왕복하여 문지르는 것을 1회로 하여 손상이 일어날 때까지 마모시험을 실시한다. 단, MEK가 시간이 경과함에 따라 증발하므로 3~4회당 1회 MEK를 보충하여 흡습시킨다. 자세한 시험방법은 ASTM D5402-06 유기도막의 용제저항성을 평가하는 표준(Standard Practice for Assessing the Solvent Resistance of Organic Coatings Using Solvent Rubs)을 따른다. 자동차용 전착도막 같은 에폭시 도막은 200회 이상에서도 도막에 물리적 화학적 손상이 없으면 화학적으로 안정하고 용제의 영향을 받지 않는 완전히 경화된 도막으로 간주된다. 그러나 상업적인 전착도장 라인에서는 사용자의 내식 특성 요구에 맞는 최소점을 도막경화 도달 목표점으로 통상 20~50회에서 목표에 도달했다고 간주한다. 중량 분석법(Thermogravimetry Analysis, TGA)에 의한 시험은 Netzsch STA 409 PC를 이용하였다. 시험편 위의 경화되지 않은 도막을 약 20mg의 도막을 끊어 알루미늄 팬에 넣고, 상온에서 600℃까지 10℃/min의 속도로 승온하여 중량의 변화를 측정하였다. 도막의 내식특성은 시험편에 칼날로 찰상을 내서 염수분무시험(SST)조건에서 1000시간, 순환부식시험(Cyclic Corrosion Test, CCT(35C)) 조건으로 낫산자동차의 CCT Mode 1 조건(Fig.1)의 Cycle을 50Cycle동안 실시하였다. 이후 찰상된 X자 찰상면을 중심으로 부식된 정도를 분석하였다. 전기화학적 임피던스 분광 시험은 Solatron's SI Impedance/Gain Phase Analyzer connected to SI 1296 Dielectric Interface기기를 이용하여 상온 조건에서 시험편을 3.5% NaCl 수용액에 7cm<sup>2</sup>면적으로 접촉시켜, 시간의 경과에 따라 확인하였다. 이때, 측정간 주파수 범위는 10 kHz와 10 mHz사이에서 행하였고 진폭 20 mV의 사인 곡선의 전압을 가했으며, DC 전위는 개방회로 전위(open-circuit potential, OCP)로 설정하였다. 일정한 시간 간격으로 측정된 데이터는 ZSimpWin 프로그램을 이용하여 해석하였으며, 이를 위해 사용한 등가 회로는 Fig. 2와 같다.

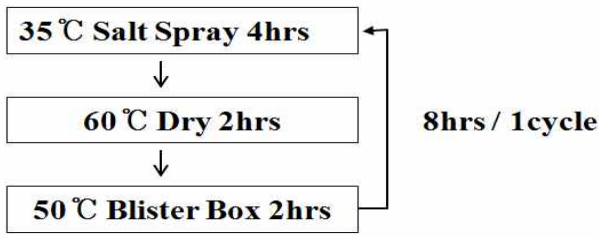


Fig.1. Cyclic corrosion test of Nissan Motor's CCT Mode 1.

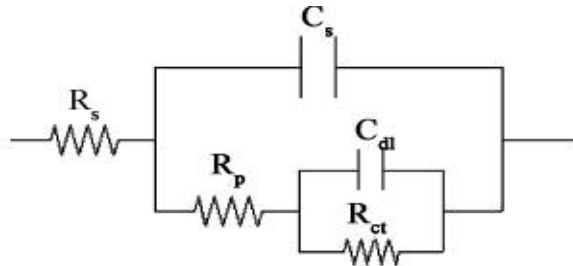


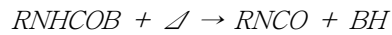
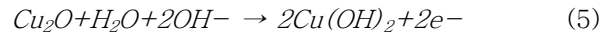
Fig. 2. Electrical equivalent circuit for corroding coated metals.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 도막 경화성 평가 결과

Fig. 3에 MEK Rubbing Test 결과를 나타내었다. 경화온도가 증가함에 따라 도막의 전체적인 경화성은 상승하고 있으나, Cu(OH)<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 경화성이 저하되고 있는 것을 보여주고 있다. Cu(OH)<sub>2</sub>가 도막내에 증가할수록 전착 도막 내에서 경화성 저하되는 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다. 경화제인 이소시아네이트(MEKetime blocked Isocyanate, MDI,

HMDI, IPDI 등)와 알코올 같은 블록체의 해리로 인해 생성된 이소시아네이트 (isocyanate, -NCO)가 우레탄 반응(Polyurethane reaction)<sup>8)</sup>을 통해 경화 반응이 진행<sup>9-12)</sup>된다. 이 우레탄 반응이 Cu(OH)<sub>2</sub>에 의해 억제되는 것으로 판단되며, 이는 주로 경화제인 이소시아네이트의 형성을 억제하거나 형성된 이소시아네이트가 주위의 폴리올(Poly-hydroxyl group)들보다 다른 관능기(functional group(7))와 먼저 반응을 촉진시키는 것에 영향을 미치는 것으로 생각된다<sup>12)</sup>.



이 식들에서 RNHCOB는 경화제로 도료에 혼합되는 Blocked isocyanate, NuH는 수지 등에 존재하는 폴리올이나 아민 같은 친핵체를 나타낸다. 식 (6)의 isocyanate가 생성되는 과정이 우레탄 반응전체에서 가장 느리며, 그 이후 (7), (8)같은 친핵체와의 반응은 매우 빠르게 진행된다. 식 (5)에서와 같이 Cu(OH)<sub>2</sub>는 Cu<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O와 OH<sup>-</sup>를 형성시키며, 이때 생성된 H<sub>2</sub>O가 식(6)와 같이 생성된 이소시아네이트(-NCO)와 반응하여 전체적인 경화도를 낮춘다고 추론할 수 있다. 상온에서 630°C까지 10°C/min의 속도로 승온하여 얻은, Coating B의 B1과 B3 시료에 대한 열중량 분석(TGA) 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 경화되지 않은 도막을 사용하여 TGA 분석을 실시하였다. TGA 시험에서는 전착 도막 중의 Blocked isocyanate의 blocking 물질인 alcohol의 해리시점과, 동시에 이에 따른 반응의 진행을 확인할 수 있다. 이 결과에서 약 140 °C에서 200 °C의 넓은 온도 범위에서

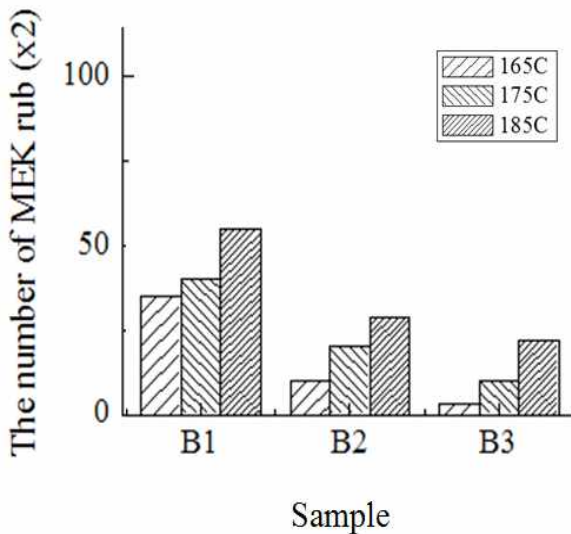


Fig. 3. MEK Rubbing Result of electrocoatings with increasing Cu(OH)<sub>2</sub> ; Cu(OH)<sub>2</sub> in the coating Content B1: 0ppm, B2: 390ppm, B3 : 780ppm.

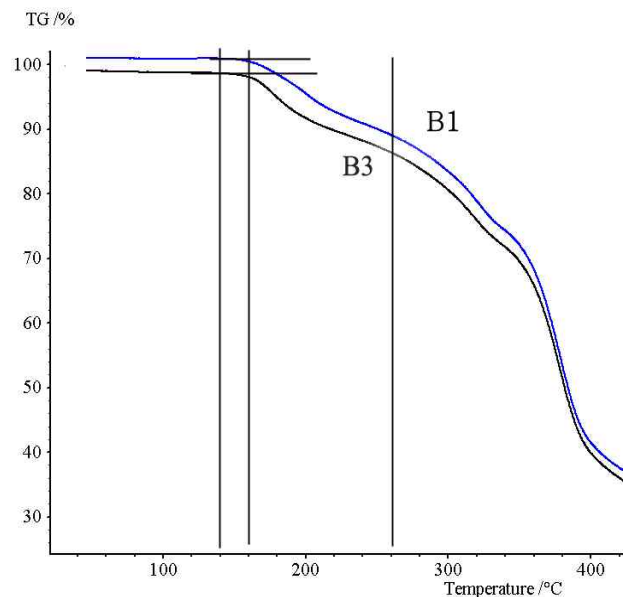


Fig. 4. TGA spectra for coating B1 and B3.



Fig. 5. Cyclic Corrosion Test results of the samples.

의 무게 감량은 전착 도막의 경화 반응(식 (6)-(8))에 의해서 Bi와 H<sub>2</sub>O가 소모되어 나타나며, Cu(OH)<sub>2</sub>가 다량 포함된 시료 B3의 무게감량은 Cu(OH)<sub>2</sub>가 포함되지 않은 시료 B1보다 약 5°C 낮은 약 155 °C에서 시작된다. 일반적으로 같은 수지와 경화제 시스템에서 경화가 빨리 시작되면, 경화도가 높아지지만, MEK 마모시험 결과에서는 경화 개시 속도가 빠른 B3의 경화도가 더 낮게 나타났다. 이는 식(7)에서와 같이 도료내의 hydroxyl기 보다 다른 물질이 해리된 이소시아네이트와 먼저 반응을 했다는 것을 나타낸다. 또한 250-260°C이상의 에폭시 수지의 분해반응에서도 B1이 더 높은 열적 안정성을 보여준다. 이는 B1의 경화성이 B3의 경화성 보다 우수한 것을 나타내며, MEK 마모 시험 결과와 일치하는 결과이다<sup>3)</sup>.

### 3.2 내식성 시험 결과

복합부식시험 800시간후의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Cu(OH)<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록, 찰상면에서 부식 정도가 증가하는 것으로 보여준다. 이는 Fig. 3의 결과와 같이, 도막내 Cu(OH)<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 도막의 경화도가 저하되어

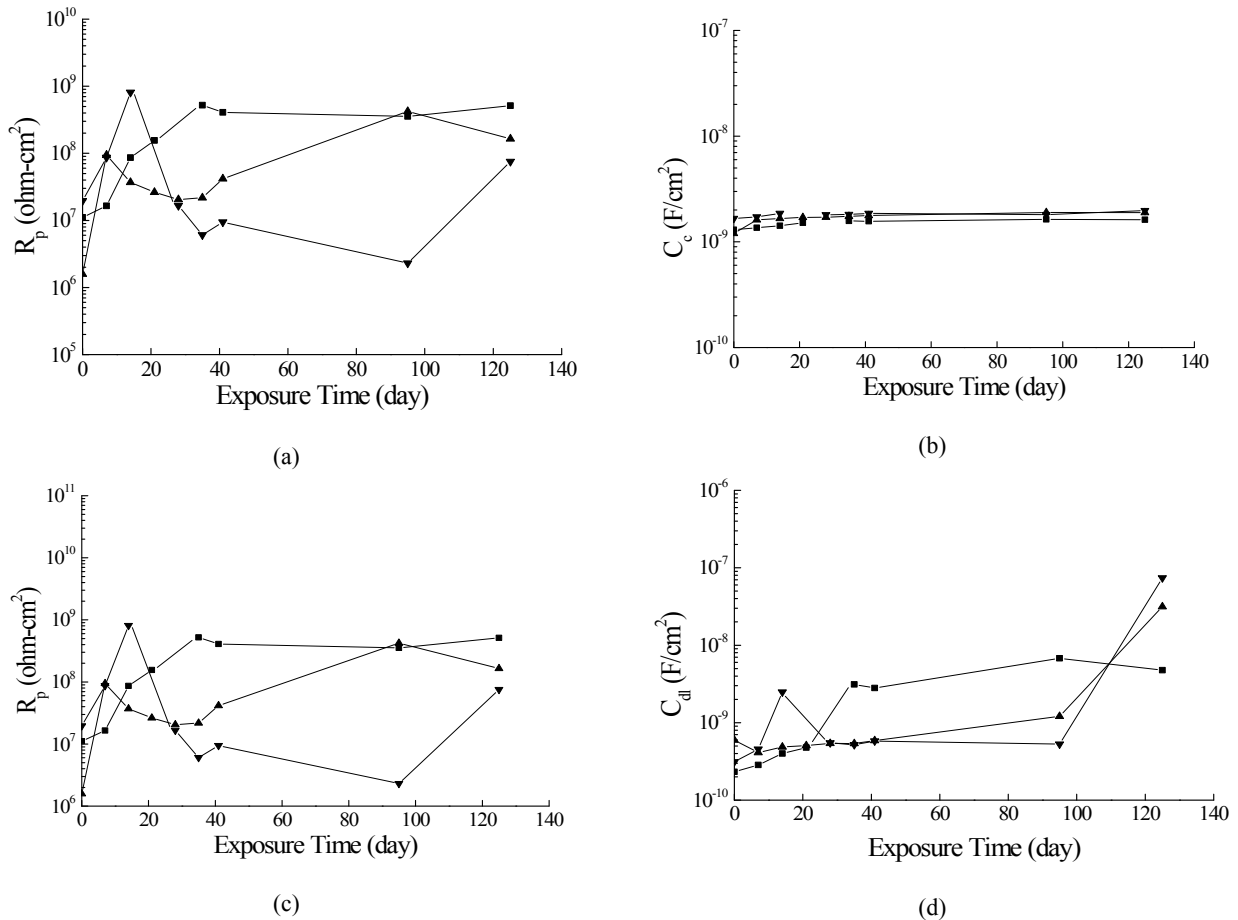


Fig. 6. Time dependence of each EIS parameter for steel substrate with different coatings(-■- B1, -▲- B2, -▼- B3); (a) Pore resistance ( $R_p$ ), (b) coating capacitance( $C_c$ ), (c) Charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ), (d) Double layer capacitance ( $C_{dl}$ ).

Cl<sup>-</sup>, 수분 같은 부식 유발 물질에 대한 차폐효과가 저하됨으로 나타나는 현상으로 판단된다. Fig. 6은 노출 시간에 따른 전착도막의 임피던스 파라미터의 변화를 도식한 결과이다. 기공 저항은 다소의 data의 요동은 있으나 125일 노출 후에 초기값보다 모두 증가하였으며 Fig. 6(a), 기공 저항의 크기는 B3, B2, B1의 순으로 증가하였다. 기공 저항의 증가는 도막 내의 기공의 수나 크기가 감소하였음을 나타낸다. 기공은 이온 전달물질의 통로이고 모재 표면에 도달되는 모세관과 관련이 있으며, 일반적으로 R<sub>po</sub> 값은 침지 시간이 길어짐에 따라 감소하는 경향을 보이거나, 부식생성물에 의해 기공들이 막힐 경우 증가하기도 한다. 도막의 캐패시턴스(coating capacitance(C<sub>c</sub>))는 다음 식(8)으로 나타낼 수 있다.

$$C_c = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A/d \quad (8)$$

이 식에서  $\epsilon$ 는 도막의 유전율,  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율, A는 노출면적, d는 도막 두께를 나타낸다. 수용액에 의한 도막의 부식에서 C<sub>c</sub>는 도막에 침투되는 물의 양에 의해서 좌우되며, C<sub>c</sub>는 노출 시간의 증가에 따라 물의 침투량이 증가함으로 일반적으로 증가한다. Fig. 6(b)는 도막의 노출 시간 경과에 따른 캐패시턴스의 변화를 나타낸다. C<sub>c</sub>는 125일 노출 후에 물의 침투에 의해 다소 증가하였으나, C<sub>c</sub>의 변화는 뚜렷하지 않다. 모재의 전하 이동 저항(Charge transfer resistance(R<sub>ct</sub>))은 125일 노출 후에 초기보다 증가하였고(Fig. 6(c)), 전하 이동 저항은 B3, B2, B1의 순으로 증가하였다. 전하이동 저항의 증가는 노출 초기보다 125일 노출 후에 모재의 내식성이 증가됨을 나타내나, 일반적으로 부식 저항이 노출시간의 경과에 따라 감소하므로 이의 해석에는 더 많은 연구가 필요하다. 전기적 이중층 커패시턴스(Double layer capacitance(C<sub>dl</sub>))는 3 종류의 coating에서 모두 125일 후에 증가하였다(Fig. 6(d)). 따라서 3 종류의 시편에서 계면의 박리가 진행된 것으로 판단되며 박리된 면적은 B1, B2, B3의 순으로 증가하였음을 추정할 수 있다. Fig. 7에 175 °C에서 경화시킨 시험편을 상온, 3.5% NaCl 수용액에 125일 동안 노출시킨 후의 임피던스 측정 결과(Bode plot)를 나타내었다. Fig. 6-7에 나타난 것처럼, coating B에서는 Cu(OH)<sub>2</sub>의 함량이 증가하면 임피던스의 값이 약간 낮아지는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 시편 B3에서는 low frequency plateau가 나타나기 시작하여 resistive한 거동을 보여 부식이 상당량 진행된 것으로 추정된다. 그러나 다른 coating에서는 low frequency plateau가 나타나지 않아서 capacitive한 경향을 보이므로 125일 경과 후에도 coating의 내식성은 비교적 우수하게 유지됨을 알 수 있다 따라서 대체적으로 Cu(OH)<sub>2</sub>의 함량과 임피던스 값은 반비례함을 알 수 있어서 Cu(OH)<sub>2</sub>의 함량이 많을수록 내식성이 더 낮음을 추정할

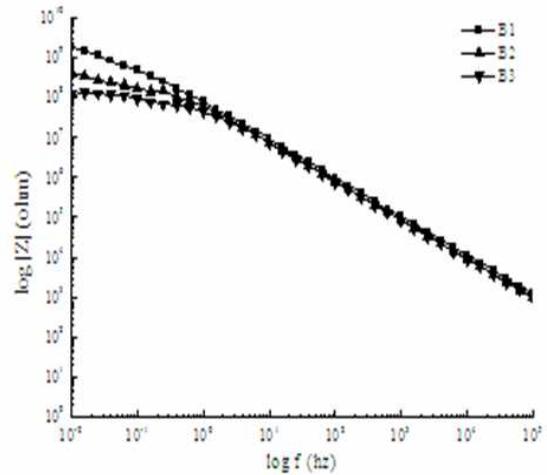


Fig. 7. Electrochemical Impedance measured after exposure in 3.5% NaCl solution for 125 days.

수 있다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타난 기공 저항, 전하이동 저항의 결과에서도 확인할 수 있다. 이와 같이 Cu(OH)<sub>2</sub>가 증가할수록 내식성이 낮아지는 것은 경화성이 낮은 시편에서는 국부적으로 경화되지 못한 부위가 많으므로 도막의 차폐효과가 낮아짐에 의한 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

1. Cu(OH)<sub>2</sub>를 혼합시킨 도료를 사용한 전착 coating에서 Cu(OH)<sub>2</sub>의 함량이 높을수록 경화성이 낮아졌으며, 이는 Cu가 포함된 피도물의 대한 전착 도장 공정에서 나타난 전착도막의 경화성 저하 현상을 설명해준다.
2. 전착 도막의 경화성 감소는 Cu(OH)<sub>2</sub>가 경화반응인 이소시아네이트와 폴리올의 우레탄 반응에 미치는 영향, 즉 Cu(OH)<sub>2</sub>의 일부가 도막 건조 과정에서 Cu<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>O로 분해되고, 이 H<sub>2</sub>O가 주위의 폴리올과 이소시아네이트와의 반응을 방해함에 의한 것으로 생각된다.
3. 상온, 3.5% NaCl 수용액에서의 EIS 부식시험 결과, 2종의 coating에서 공히 Cu(OH)<sub>2</sub>의 함량의 증가 또는 경화성의 감소에 따라 내식성이 낮아졌다.

#### 사 사

이 연구는 인하대학교의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. J. J. Suay, M. T. Rodriguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio, J. J. Saura, *Prog. Org. Coat.*, **46**, 121 (2003).

2. Nippon Paint, Paint and Resin, series 40, Japan Paint Newspaper, Japan (1994)
3. E. Almeida, I. Alves, C. Brites, L. Fedrizzi, *Prog. Org. Coat.*, **46**, 8 (2003).
4. A. Amirudin, D. Thierry, *Prog. Org. Coat.*, **28**, 59 (1996).
5. D. B. Freeman, Phosphating and metal pre-treatment, p.13, Woodhead-Faulkner Ltd., London (1986).
6. Y. Nakayama, *Prog. Org. Coat.*, **33**, 108 (1998).
7. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion: 2<sup>nd</sup> ed., p. 63, Prentice-Hall, USA (1996)
8. J. P. Lorimer, T. J. Mason, Mario Plattes, D. J. Walton, *J. Electroanal. Chem.*, **568**, 379 (2004).
9. H. Mosishita, K. Kaneko, *SAE*, 2003-01-1338
10. Douglas A. Wicks, Zeno W. Wicks Jr. *Prog. Org. Coat.*, **43**, 131 (2001).
11. Clive H. Hare, Paint Film Degradation, p. 280, SSPC, USA (2001).
12. Douglas A. Wicks, Zeno W. Wicks Jr., *Prog. Org. Coat.*, **36**, 148 (1999).
13. S. K. Rath, A. M. Ishack, U. G. Suryavansi, L. Chandrasekhar, M. Patri, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 393 (2008).