

## 조선·해양 기자재용 강재의 내식성에 미치는 분체도장 중 산화물 첨가의 영향

박진성 · 류승민 · 정영재 · 김성진<sup>†</sup>

순천대학교 신소재공학과, 전라남도 순천시 중앙로 255, 57922  
(2020년 3월 27일 접수, 2020년 4월 16일 수정, 2020년 4월 21일 채택)

### Effect of Oxide Particles Addition to Powder Coating on Corrosion Resistance of Steel Used as Marine Equipments

Jin-seong Park, Seung Min Ryu, Yeong Jae Jeong, and Sung Jin Kim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Sunchon National University,  
255 Jungang-ro, Suncheon, Jeollanam-do 57922, Republic of Korea

(Received March 27, 2020; Revised April 16, 2020; Accepted April 21, 2020)

The demand for powder-coated steel used in the marine industry is increasing owing to their superior corrosion resistance. However, the powder coatings used in commercial products can deteriorate easily by the penetration of brine. In an attempt to suppress brine penetration into the powder coating and significantly increase the corrosion resistance, three types of oxide particles were added to the coating. Electrochemical impedance spectroscopy tests in 3.5% NaCl solution were performed to evaluate the corrosion behaviors of the powder coating with oxide particles. The results showed that the addition of SiO<sub>2</sub> particles to a powder coating severely decreased the corrosion resistance due to the easy detachment of agglomerated SiO<sub>2</sub> particles with a coarse size from the coating layer. In contrast, the TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>-added coatings showed better corrosion resistance, and the TiO<sub>2</sub>-added coating performed best in the test conducted at room temperature. However, conflicting results were obtained from tests conducted at a higher temperature, which may be attributed to the effective suppression of brine penetration by the fine SnO<sub>2</sub> particles uniformly distributed in the coating.

**Keywords:** Powder coating, Corrosion, Oxide powder, Electrochemical impedance spectroscopy, Marine industry

#### 1. 서론

최근, 조선·해양 산업영역에서는 적용되는 기자재의 내식성을 향상시키기 위해, 외부 환경으로부터 소지금속을 보호할 수 있는 표면처리 기술에 대한 수요가 증가하고 있다 [1-5]. 특히, 금속소재를 대상으로 한 방식방법 중 대략 65% 이상을 차지하는 도장법은 처리가 간단하고 가격이 저렴하며, 금속 기반의 도금방식과는 달리 표면이 부도체 특성을 나타내어 표면 전기화학적 반응을 통한 부식반응을 효과적으로 제어할 수 있다는 장점이 있다 [6-8]. 하지만,

기존의 도장 방식은 균일한 도장이 힘들며 인체에 해로운 유기용제 및 반응성 단량체가 포함되어 있어 작업자의 건강에 악영향을 끼칠 우려가 존재하였다. 이를 개선하기 위해, 일부 산업체에서는 적용되는 기자재의 도장방식을 도막 형성 성분만으로 배합되어 있는 고체분말을 분쇄시켜 균일한 두께의 도장막을 형성할 수 있는 분체도장으로 채택하여 주된 기자재 표면처리법으로 적용하고 있다.

일반적으로, 분체도장은 고체분말을 필요에 따라 적절한 경화제 필러 등과 배합하여 피도물에 도장시키는 방식을 의미한다 [9]. 이러한 분체도장은 도장 공정이 매우 간단하여 제품의 생산성을 대폭 향상시킬 수 있으며 피도물에 도장되지 않은 도료는 회수되어 재사용이 가능하기 때문에 경제적 도장방식으로 평가되고 있다. 또한, 산, 알칼리 환경에서

<sup>†</sup>Corresponding author: sjkim56@scnu.ac.kr

박진성: 박사과정, 류승민: 석사과정, 정영재: 석사과정, 김성진: 교수

도막층의 안정도가 높고 용제형 도료와 비교하여 내열성이 우수하고 외부 충격에 강한 특성을 나타내어 적용 분야가 넓게 형성되고 있다 [10-13]. 이러한 분체도장의 도장 방식에는 피도장물을 예열시킨 후 분체도료를 용융시켜 부착시키는 유동 침지법, 분체도료를 정전기적 인력으로 피도장물에 분체도료층을 형성하는 정전도장법 및 분체도료를 녹이면서 분무하는 용사법 등이 존재하는데, 이중 분체 정전도장법이 80% 이상 활용되고 있는 실정이다. 최근, 국내 휘발성 유기화합물 (volatile organic compound, VOC) [14,15] 발생량 중 46% 이상을 차지하는 도료 관련 산업은 환경 오염에 대한 개선을 위해 VOC 배출이 적은 최적 도료에 대한 채택을 중요시하고 있다. 다수의 도료 중 분체도료는 VOC 배출량이 매우 낮은 수준으로 전 세계적인 녹색성장 산업 정책에 잘 부합하며, 우수한 도장 특성을 바탕으로 조선 및 해양 기자재의 건전성 개선을 위한 도장 방식으로 부각되고 있다. 하지만, 분체도장을 통해 적용 강재의 건전성을 향상시켰음에도 불구하고 해수 환경에 지속적으로 노출되는 조선 및 해양 기자재는 도장층 내 존재하는 결함을 따라 미세 수분 침투가 발생할 수 있으며 도장층과 기지 금속 계면에서 국부적으로 부식반응이 진행되어 도장 강재의 장기 내식성이 감소될 수 있다 [16,17]. 도장층을 침투한 수분은 강재 표면에서 강재의 양극용해반응 ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ )과 음극환원반응 ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ )이 발생하게 되고, 부가적인 수화반응 및 산화반응을 거쳐 철 산화물 형태 ( $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  등)의 부식생성물을 형성하게 된다 [18,19]. 이후, 부식반응이 발생한 도장층/강재 계면은 부식생성물이 축적됨에 따라 부피가 팽창하며 결과적으로 도장층의 균열 및 박리 현상을 초래할 수 있다 [20]. 이와 같은 부식 메커니즘을 고려할 때, 분체도장 강재의 높은 내식성 확보를 위해서는 도장층 내 미세 수분의 침투를 효과적으로 억제하는 기술개발이 중요할 것이다.

따라서, 본 연구에서는 분체도장 층 내부로의 수분 유입과 침투를 최대한 억제하기 위해, 기존 분체도장 층 내 미세 결함 및 기공을 제거하고 수분 침투가 가능한 경로를 차단할 수 있는 산화물 입자를 첨가하되 첨가 입자의 종류에 따른 분체도장의 건전성 및 수분의 침투 억제 효과를 비교, 분석하고자 하였다. 아울러, 첨가 입자에 따른 분체도장의 장기 부식 거동을 침지 및 전기화학적 임피던스 실험 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통해 비교, 분석하여 높은 내식성을 확보할 수 있는 첨가 산화물 입자의 조건을 도출하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시험편 준비 및 도장층 관찰

본 실험에 사용된 시편은 0.2 ~ 0.3 wt%의 C, 1 ~ 1.8

**Table 1 Information on the commercial powder coating**

Average Particle Size	Powder	Purity (%)	Contents
150 $\mu\text{m}$	$\text{SiO}_2$	99.5	20%
	$\text{TiO}_2$	99.5	20%
	$\text{SnO}_2$	99.9	20%

wt%의 Mn, 0.2 ~ 0.3 wt%의 Si를 주 성분으로 하는 저탄소강 (KS D 3503-SS275)을 대상으로 상용 도장 분체 (상품명/모델명: Powton E5000<sup>1)</sup>) (평균입도: 150  $\mu\text{m}$ ), 제작사: 삼화페인트) 내  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SnO}_2$ 를 각각 20% 첨가하여 도장처리한 것이다. 구체적으로, 시편은 실제 도장 환경을 모사하기 위해, 180  $^\circ\text{C}$ 로 예열된 저탄소강 시편을 Powton 내  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{SnO}_2$ 가 각각 20% 포함된 고상 분체에 장입하고, 이후 150  $^\circ\text{C}$ 에서 10분간 경화처리를 진행하였다. 형성된 도장층의 표면 및 단면층의 형상 관찰과 성분 분석을 위해 전계 방사형 주사 전자 현미경 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 및 에너지 분산형 분광분석법 (energy dispersive spectrometer, EDS)이 활용되었다. 추가적으로, FE-SEM ( $\times 100$ 배)을 통한 입자의 다섯 지역을 선정하여 도장층 내 존재하는 응집체의 크기 및 분율을 정량적으로 도출하였다.

### 2.2 침지 및 전기화학적 임피던스 실험

중성의 수용액 분위기에 노출된 도장층의 내식성을 평가하기 위해 침지 실험 및 전기화학적 임피던스 실험을 수행하였다. 우선, 침지 실험의 경우 침지 환경 및 시간에 따른 도장층의 형상 및 열화정도를 분석하기 위해 상온 및 60  $^\circ\text{C}$ 로 유지되고 있는 3.5% NaCl 수용액 내에 침지하여 진행되었으며 1일 간격으로 시편을 꺼내어 증류수 세척과 열풍 건조 후 도장층의 형상변화를 관찰하였다. 이후, 시편 별 도장층/강재 계면 내 부식생성물 형성에 따른 표면 수포 (blister) 및 균열 발생까지의 시간을 비교하였다. 임피던스 실험의 경우 작동전극 (WE), 기준전극 (RE) 및 상대전극 (CE)의 3전극 시스템을 사용하였으며 기준전극 및 상대전극은 각각 포화칼로멜 전극 (saturated calomel electrode, SCE) 과 Pt 전극을 사용하였고, 3.5% NaCl 수용액 내에서 개방회로전위 (open circuit potential, OCP) 대비  $\pm 10 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  범위의 전위를 교류로 인가하며 0.01 ~  $10^6 \text{ Hz}$ 로 수행하였다. Fig. 1은 도장층이 형성된 강재의 전기화학적 임피던스 실험을 수행하기 위한 실험 cell을 나타낸다. Fig. 1에서 보

1) 편의상 상품명으로 표기하였으나, 이 논문이 상품 성능을 보증하기 위한 것은 아님

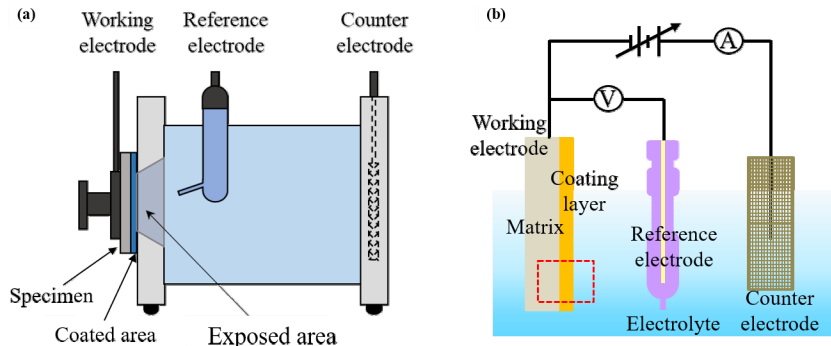


Fig. 1 Schematic diagram of the electrochemical corrosion test cell and its electrical connection.

이는 바와 같이 임피던스 실험에 활용된 시편은 WE-potentiostat (Gamry reference 600) 과의 원활한 전기적 접촉을 위해 분체도장 처리된 면만이 용액에 노출되도록 제작 및 장착하였다. 임피던스 실험은 환경의 가혹도 조건 차이를 위해 상온과 60 °C의 두 가지 온도조건 하에서 각각 수행되었고, 세 번의 반복실험을 통해 경향성에 대한 신뢰도를 확보하고자 하였다. 임피던스 실험 이후, 도출된 임피던스 결과를 토대로, Echem analyst software를 활용한 특정 등가회로 조건에서 curve-fitting하여 시편 별  $R_C$ ,  $C_C$ ,  $R_{dl}$ ,  $C_{dl}$  등의 다양한 부식변수 값들을 정량화하여 도출하였다. 여기서 각 부식변수 값들의 의미 [21]는 다음과 같다.

- $R_C$  = 전해질 용액의 침투에 기인한 도장막 내 기공 저항
- $C_C$  = 부식초기 물분자의 흡착으로 인한 도장층 열화에 대한 capacitance
- $R_{dl}$  = 도장층과 소지금속 계면의 전기화학반응에 대한 저항
- $C_{dl}$  = 도장층과 소지금속의 계면층의 전기화학적반응에 대한 capacitance

도출된 변수 값들을 토대로 도장층 내 물분자 흡착에 기인한 도장층 열화정도, 전해질의 침투에 기인한 도장층의 저항정도, 도장층 박리에 따른 도장층/강재 계면의 전기화학적 활성도 및 분극저항 정도를 비교하여 시편 별 부식 거동을 해석하고자 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 도장층의 형상 관찰 및 성분 분석

Fig. 2는  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  및  $SnO_2$ 가 각각 첨가된 분체에 예열된 강재를 장입하고 경화처리까지 진행한 도장층의 표면 및 단면 형상을 나타낸다. Fig. 2a에서 보이는 바와 같이  $SiO_2$  첨가 도장층의 경우, 표면 형상 및 조도가 불균일하며

조대한  $SiO_2$  응집체와 함께 내부 조대한 기공이 관찰되었다. 또한,  $SiO_2$  산화물은 경화처리를 수행했음에도 불구하고 분체 내 균일하게 분산되지 못하며 단독의 고상 분말상태로 존재하며 도장층으로부터 일부 탈락한 형태를 나타내었다. 특히, 시편 단면 형상 관찰을 위한 전처리 과정 중에도 조대한 크기의 응집체가 일부 탈락되어 도장층 내 조대한 기공이 형성된 것이 관찰되었는데, 이는,  $SiO_2$  산화물이 도장층의 경화 온도를 높이고 도장층과의 정합도를 감소시켜 도장층 내 균일하게 혼합되지 못하고 분체 상태로 잔존한 것에 기인한 결과로 판단된다. 반면,  $TiO_2$  및  $SnO_2$  첨가 도장층의 경우,  $SiO_2$  첨가 도장층 대비 표면 도장 형상 및 조도가 상대적으로 균일하게 형성되었다.  $TiO_2$  첨가 도장층의 표면 및 단면 형상 관찰 결과, 상대적으로 크기가 작은 응집체가 고르게 분산되어 있었고,  $SnO_2$  첨가 도장층의 경우  $TiO_2$  첨가 도장층 대비 조대한 크기의 응집체가 일부 존재하였으나 보다 미세한 크기의 응집체 또한 고르게 분산된 형태를 나타내었다. 분체도장 층 내에서 경화되지 않고 도장층으로부터 탈락이 발생되어 정량적 해석이 제한적인  $SiO_2$ 의 경우를 제외하고  $TiO_2$  및  $SnO_2$  첨가 도장층 내 형성된 응집체의 크기 별 분포를 정량적으로 도출하여 Fig. 3a에 나타내었다. 우선,  $TiO_2$  첨가 도장층 내 존재하는 산화물의 크기 대비  $SnO_2$ 의 첨가 도장층의 경우 보다 미세한 크기 (15~25  $\mu m$ )와 보다 조대한 크기 (45  $\mu m$  이상)의 응집체 분율이 높게 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한, 산화물의 크기가 5  $\mu m$  이하로, 정량적 분석이 힘든 경우에 대한 시편 별 대조를 위해 미세 크기로 응집된 산화물 입자에 대한 EDS mapping (Fig. 3b)을 수행한 결과,  $TiO_2$  첨가 대비  $SnO_2$  첨가의 경우에, 1  $\mu m$  이하로 보다 미세한 입자들이 다수 고르게 분포되어 있음을 짐작할 수 있다. 이 경우와 같이 산화물 크기가 미세한 경우 EDS mapping을 통한 산소성분 분석의 정확도가 낮아  $TiO_2$  와  $SnO_2$  산화물의 산소 mapping 그림은 제시되지 않았다. 일반적으로  $TiO_2$ 는  $SnO_2$  대비 Gibbs free energy가 낮은 것으로 알려져 있는데 [22], 이는  $TiO_2$  입자가 낮은 온도영역 내에서 보다 안정

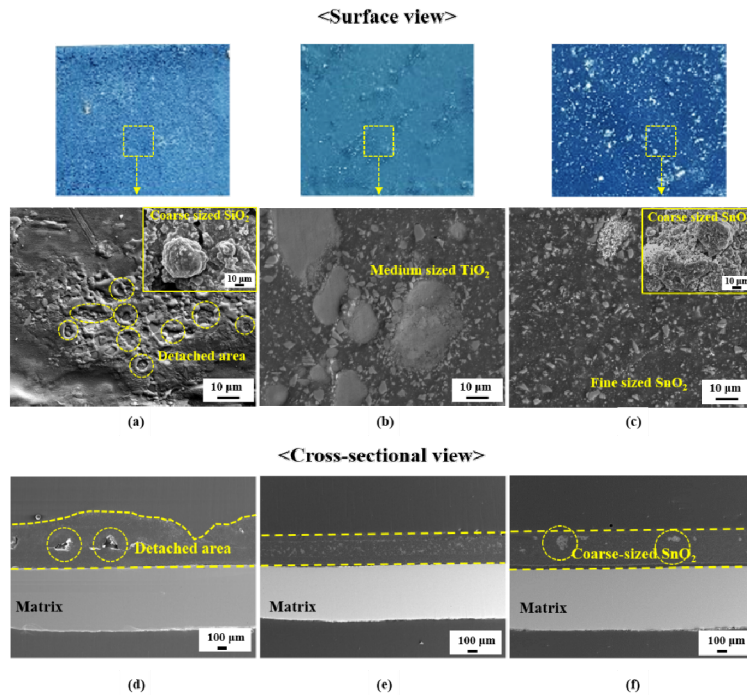


Fig. 2 Surface ((a), (b), and (c)) and cross-sectional ((d), (e), and (f)) observations of the three types of coating; (a) and (d): SiO<sub>2</sub>, (b) and (e): TiO<sub>2</sub>, (c) and (f): SnO<sub>2</sub>.

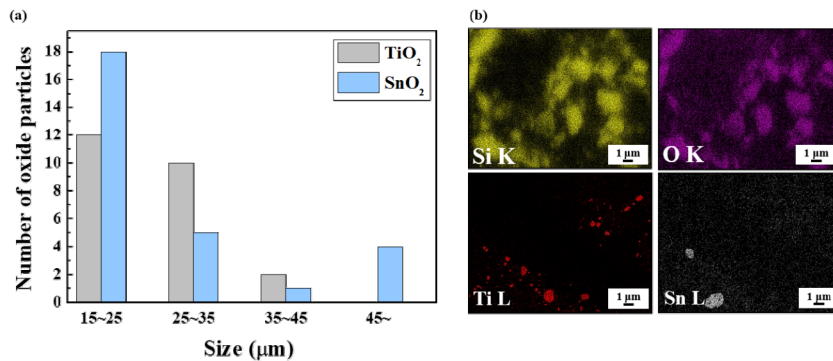


Fig. 3 (a) Measured fraction of oxide particles distributed in the coating layers, (b) EDS mappings showing the oxide particles with a finer size.

적이며, 도장 및 경화처리 시에도 조대하게 응집되지 않고 일정 수준의 크기를 유지하며 존재할 수 있을 것으로 판단된다. 반면, SnO<sub>2</sub>의 경우에는 에너지 상태를 낮추기 위해 입자들 간 응집하려는 경향이 높을 것으로 예상되었고, 결과적으로 45 μm 정도로 조대하게 응집된 입자의 분율이 높게 나타난 것으로 추측된다. 하지만, SnO<sub>2</sub> 첨가 도장층 내 5 μm 이하의 미세 응집체가 높은 분율로 존재하는 것과 관련하여서는, SnO<sub>2</sub> 첨가가 경화온도를 감소시켜, 상대적으로 저온에서 경화가 완료되며 도장층 내 결함감소 및 입자들의 응집 억제 효과를 가져온 것에 따른 결과로 추측되나 향후 추가적인 분석/증명이 이루어져야 할 것이다.

### 3.2 상온의 NaCl 용액 내 측정된 전기화학적 임피던스에 미치는 산화물 분체의 영향

Fig. 4은 상온에서 7일간 침지 후 수행된 전기화학적 임피던스 실험 결과를 나타낸다. 일반적으로, 도장층의 경우 부도체 특성을 나타내어 전기화학적 임피던스 실험 수행 시 측정되는 전기화학적 반응에 대한 저항값은 기지 금속대비 상대적으로 매우 높게 측정된다. Fig. 4a에서 보이는 바와 같이, 세 시편 (SiO<sub>2</sub> 첨가, TiO<sub>2</sub> 첨가, SnO<sub>2</sub> 첨가 도장재)의 전체 저항 값은 TiO<sub>2</sub> 첨가 시편이 가장 높게 측정되었고 SiO<sub>2</sub> 첨가 시편의 경우 가장 낮게 측정되었다. 이는 도장

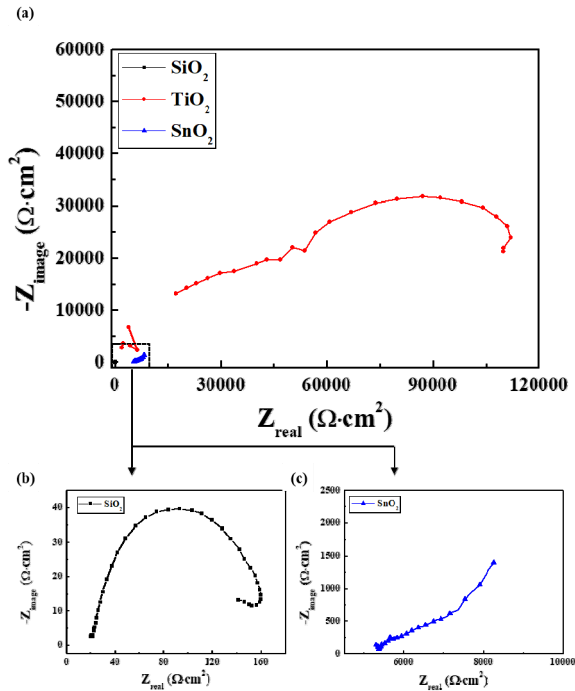


Fig. 4 Nyquist plots obtained from three types of coating by the EIS test (room temperature); (a) three samples, (b) SiO<sub>2</sub> added sample, and (c) SnO<sub>2</sub> added sample.

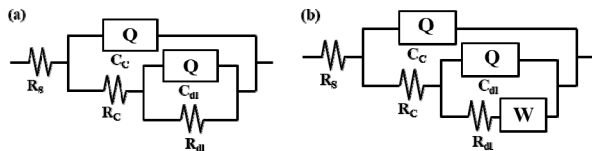


Fig. 5 Equivalent circuits used for fitting to the Nyquist plots; (a) SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> added samples, and (b) SnO<sub>2</sub> added sample.

층 내부로의 수분 흡착 및 침투억제 효과 측면에서 TiO<sub>2</sub> 첨가 시편이 가장 우수한 것으로 판단할 수 있으며, 도장층 내부 산화물 입자들의 크기별 분포를 나타내는 Fig. 3의 결과를 토대로, 조대 크기의 응집체가 존재하지 않는 경우 (TiO<sub>2</sub> 첨가 시편)가 도장층 내부로의 수분 침투를 효과적으로 억제하여 소지금속 보호성능이 우수할 것으로 예상할 수 있다. 금속표면에 도장층이 형성된 경우, 임피던스 실험 결과 해석의 어려운 부분이, 도장층 자체의 수분 침투에 대한 저항 (R<sub>C</sub>)과 도장층의 하부 소지금속에 도달한 수분에 의한 전기화학적 반응에 대한 저항 (R<sub>dl</sub>)을 나타내는 curve를 복합적으로 고려해야 함에 있다. 하지만, Fig. 4b에서 보이는 바와 같이, SiO<sub>2</sub> 첨가 시편의 경우, 도장층의 R<sub>C</sub>가 측정되지 않았으며 도장층과 소지금속 계면에서의 R<sub>dl</sub>만이 측정되었다. 또한, 측정된 R<sub>dl</sub>는 도장 전, 용액에 노출된 강재 자체의 분극저항 (대략 140 ~ 150 Ω·cm<sup>2</sup>)과 유사한 수준으로 도출되었는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 SiO<sub>2</sub>

첨가 도장층 내 분말상태의 조대 SiO<sub>2</sub> 고상입자가 잔존하고 있으며, 정합도가 낮은 조대 고상입자가 도장층으로부터 쉽게 탈락되어, 침투한 수분에 대한 억제효과가 열위한 것에 기인한 결과로 판단된다. Fig. 5에서 임피던스 실험을 통해 획득한 Nyquist plot의 fitting에 사용된 등가회로를 나타내었는데, Fig. 5a는 도장층 및 도장층/소지금속 계면, 각각에 대한 저항 값이 고려된 TiO<sub>2</sub> 첨가 시편의 등가회로를 나타내고, Fig. 5b는 도장층 및 도장층/소지금속 계면과 함께 Warburg impedance가 고려된 SnO<sub>2</sub> 첨가 시편의 등가회로를 나타낸 것이다. 즉, Nyquist plot의 낮은 주파수 영역대에서 45° 각도로 상승하는 경우 (Fig. 4c) Warburg impedance를 고려한 등가회로모델로 설계하는 것이 바람직하다. 이렇게 설정한 등가회로를 토대로 curve-fitting하여 R<sub>C</sub>, R<sub>dl</sub>, C<sub>C</sub>, C<sub>dl</sub> 등의 정량지수를 도출한 결과를 Table 2에 나타내었고, Fig. 6과 7에 세 시편의 정량지수들을 간단히 도식화하여 이해하기 쉽도록 나타내었다. Fig. 6과 7에서 보이는 바와 같이, SnO<sub>2</sub> 첨가 시편은 TiO<sub>2</sub> 첨가 시편 대비 수분 침투에 대한 저항 (R<sub>C</sub>) 및 도장층/소지금속 계면에 대한 전기화학적 저항 (R<sub>dl</sub>) 값은 낮은 반면, 도장층 열화 정도 (C<sub>C</sub>) 및 도장층/소지금속 계면의 전기화학적 활성도 (C<sub>dl</sub>)는 높은 수준으로 나타났다. 이는, 도장층 내 조대한 크기로 응집된 SnO<sub>2</sub>가 중간 크기 수준의 TiO<sub>2</sub> 응집체 대비 용이한 수분침투의 경로로 작용한 것에 기인한 결과로 판단

Table 2 Various corrosion parameters obtained by fitting to the EIS data measured after seven days immersion in 3.5% NaCl solution at room temperature

	R <sub>C</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	C <sub>C</sub> (Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s)	R <sub>dl</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s)
SiO <sub>2</sub>	-	-	153	6.41e <sup>-5</sup>
TiO <sub>2</sub>	29.87e <sup>3</sup>	4.662e <sup>-8</sup>	88.1e <sup>3</sup>	6.673e <sup>-7</sup>
SnO <sub>2</sub>	325	4.133e <sup>-6</sup>	1.454e <sup>3</sup>	1.452e <sup>-4</sup>

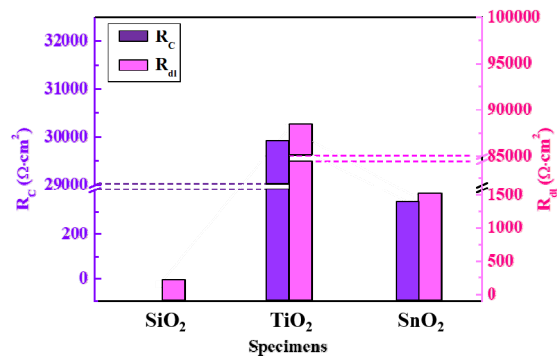


Fig. 6 Fitted values of R<sub>C</sub> and R<sub>dl</sub> of the three samples after seven days immersion at room temperature.

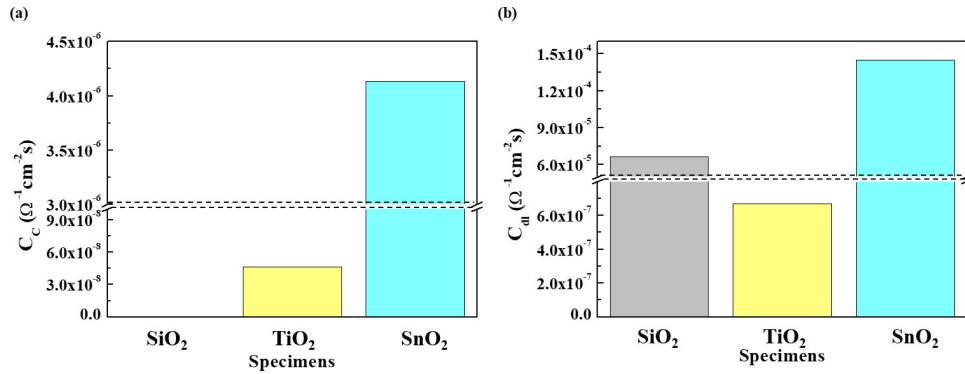


Fig. 7 Fitted values of (a)  $C_c$  and (b)  $C_{dl}$  of the three samples after seven days immersion at room temperature.

된다. 한편, 소지금속에 대한 보호기능을 크게 확인할 수 없었던  $SiO_2$  첨가 시편을 제외한  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  첨가 시편의 경우, 도장층/강재 계면의 전기화학적 반응에 대한 저항값 ( $R_{dl}$ )이 도장층의 저항값 ( $R_c$ ) 대비 높은 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 토대로,  $TiO_2$  및  $SnO_2$  첨가 시편의 경우 본 침지조건 (상온에서 7일간 침지)에서는 수분의 침투가 이루어지나 도장층/강재 계면까지는 제한적으로 이루어지는 것으로 추측되어, 침지조건을 보다 가혹하게 변경시켜 추가적인 실험을 수행해 볼 필요가 있을 것으로 판단되었다.

3.3 60 °C NaCl 용액 내 측정된 전기화학적 임피던스에 미치는 산화물 분체의 영향

Fig. 8은 상온에서도 소지금속의 보호기능이 거의 존재하지 않는 것으로 판단되었던  $SiO_2$  첨가 시편을 제외한 두 시편 ( $TiO_2$  및  $SnO_2$  첨가 시편)을 60 °C에서 6일 동안 침지 후 측정된  $R_c + R_{dl}$  값과 표면 마크로 형상을 나타낸다. 여기서,  $R_c + R_{dl}$  값은 도장 시편의 전체적인 부식 저항값을 의미하며 실질적인 도장층 열화에 따른 소지금속의 부식 저항에 대한 지표로 간주할 수 있다. 상온에서의 결과

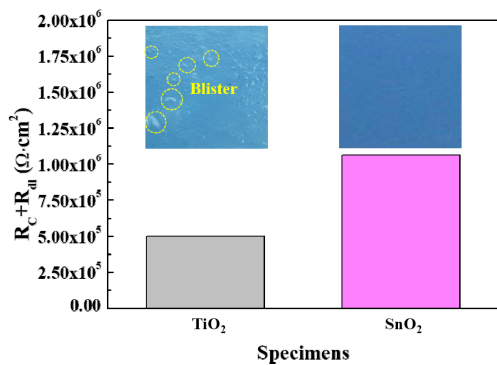


Fig. 8 Fitted values of the total resistance ( $R_c + R_{dl}$ ) and surface observation of the coated samples after six days of immersion at 60 °C.

Table 3 Various corrosion parameters obtained by fitting to the EIS data measured after six and 12 days immersion in 3.5% NaCl solution at 60 °C

6 days	$R_c$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$C_c$ ( $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot s$ )	$R_{dl}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot s$ )
$TiO_2$	$1.65e^5$	$8.51e^{-11}$	$3.32e^5$	$8.17e^{-8}$
$SnO_2$	$1.05e^5$	$3.89e^{-11}$	$9.58e^5$	$3.88e^{-8}$
12 days	$R_c$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$C_c$ ( $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot s$ )	$R_{dl}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$C_{dl}$ ( $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot s$ )
$TiO_2$	$7.02e^4$	$6.76e^{-11}$	$4.39e^3$	$1.67e^{-5}$
$SnO_2$	$2.65e^4$	$3.24e^{-11}$	$2.64e^4$	$6.68e^{-6}$

와 달리 60 °C에서 수행된 임피던스 결과는  $TiO_2$  대비  $SnO_2$  첨가 시편의  $R_c + R_{dl}$  값이 보다 높게 측정되었다. 또한,  $TiO_2$  및  $SnO_2$  첨가 시편의 표면 형상변화 관찰 결과,  $TiO_2$  첨가 시편은  $SnO_2$  첨가 시편과는 달리 도장층 표면에 수포가 형성되었음을 확인하였다. 표면 수포의 형성은, 도장층 내부로 침투된 수분이 도장층/강재 계면에 도달하여 전기화학반응적 부식반응을 발생시켜 계면에 축적되는 부식생성물에 의한 부피팽창의 결과로 나타난 것으로 부식열화에 대한 직접적 증거가 될 수 있다. 따라서,  $TiO_2$  첨가 도장층은  $SnO_2$  첨가 도장층 대비 상대적으로 가혹한 환경 내에서 소지금속의 보호기능이 다소 열위 할 것으로 예상되었다. 침지 및 부식반응의 추가 진행에 따른 도장층의 열화 정도를 분석하기 위해 12일까지 침지를 추가적으로 수행하였으며 그 결과를 Table 3 및 Fig. 9에 나타내었다. Table 3과 Fig. 9은 각각 60 °C에서 6, 12일 동안 침지 후 측정된 전기화학적 임피던스 결과 (Nyquist plot)를 fitting 하여 도출된 부식변수 값과, 그 중  $C_c$  및  $C_{dl}$  값의 경향을 도식화한 도표를 나타낸다. Fig. 9a에서 보이는 바와 같이, 고온에서 수행된 실험은 상온 실험과 상반되는 결과가 도출되었는데,  $SnO_2$  첨가 도장층이  $TiO_2$  첨가 도장층 대비  $C_c$  값이 낮게 측정되었다. 본 결과를 바탕으로,  $TiO_2$  첨가 도장층은

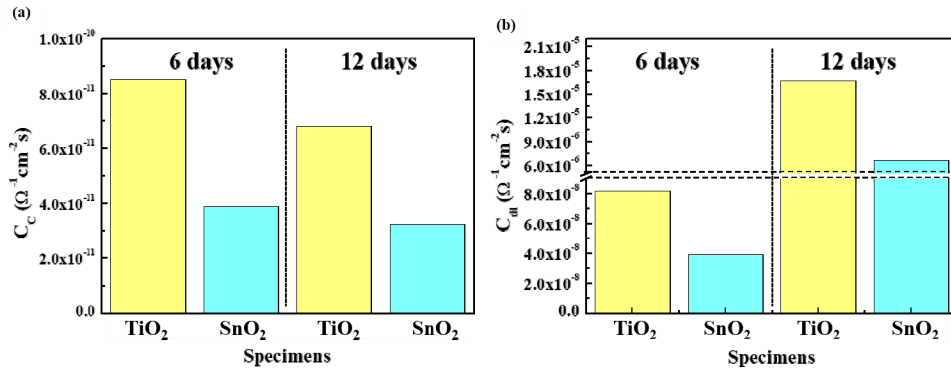


Fig. 9 Fitted values of (a)  $C_c$  and (b)  $C_{dl}$  of the samples after six and 12 days immersion at 60 °C.

수분 침투에 대한 구동력이 높은 가혹한 환경에 노출될 시 도장층의 열화가 SnO<sub>2</sub> 첨가 도장층 대비 빠르게 진행되는 것으로 판단되었다. 이는, TiO<sub>2</sub> 첨가 도장층 내에서 결함으로의 수분 침투/이동에 대한 억제효과가 상대적으로 부족한 것으로 해석할 수 있다. 한편, 도장층/소지금속 계면에서 발생된 전기화학적 부식반응 수준을 의미하는  $C_{dl}$  값의 경우 TiO<sub>2</sub> 및 SnO<sub>2</sub> 첨가 도장층 모두 침지시간 증가에 따라 크게 증가하는 경향을 나타내었다 (Fig. 9b). 따라서, 상대적으로 가혹한 조건으로 간주될 수 있는 60 °C에서의 침지 조건에서는 두 시편 (TiO<sub>2</sub> 및 SnO<sub>2</sub> 첨가 시편) 모두에 있어 도장층 내부로 침투된 다량의 수분이 도장층/강재 계면으로 도달하여 소지금속의 부식반응을 보다 증가시킬 수 있는 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고, 6일 및 12일 침지 후 임피던스 실험을 통해 측정된  $C_{dl}$  값은  $C_c$  값과 마찬가지로 SnO<sub>2</sub> 첨가 도장층이 TiO<sub>2</sub> 첨가 도장층 대비 낮게 측정되었다. 이는, 지속적인 침지에 의해 도장층의 노출 환경이 가혹해질 경우, 미세한 크기의 응집체 분율이 높은 SnO<sub>2</sub> 첨가 도장층 열화속도가 느리며 소지금속에 대한 보호효과가 보다 우수할 것으로 판단할 수 있다. 즉, 수분 침투에 대한 구동력이 높은 가혹한 환경 내 도장층의 소지금속 보호기능에 있어서, 미세한 크기의 응집체가 수분의 침투를 억제하는데 따른 효과가 지배적일 것으로 사료된다. 실제로 상용 Powton 분체도장 내에는 소량의 SiO<sub>2</sub> 및 TiO<sub>2</sub>가 첨가되어 있음을 고려할 때, 고내식 도장재 확보를 위해서는 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, 그리고 SnO<sub>2</sub>가 적절함량 첨가되고, 각각을 구성하는 입자들의 크기가 미세하고 균일하게 분포할수록 도장층 내 수분의 흡착/침투에 대한 저항이 증가하고, 도장층/소지금속 계면의 전기화학반응에 따른 도장층 열화를 지연/억제시킬 수 있을 것으로 사료된다. 아울러, 도장층 내 첨가되는 산화물 입자크기 제어 기술에 대한 향후 추가적인 연구가 필요할 것으로 전망된다.

#### 4. 결론

조선·해양 기자재용 분체도장 내 첨가된 산화물 입자가 수용액성 염화물 환경 내 수분 침투에 따른 도장층의 열화 저항성 및 열화에 따른 전기화학적 부식 거동에 미치는 영향을 비교·평가하기 위해 도장층의 표면 및 단면 형상 관찰, 침지 및 전기화학적 임피던스 실험을 수행하였다. 일련의 실험 결과를 바탕으로 다음의 결론 및 일반화된 의미를 도출하였다.

세 가지 산화물 입자 (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>)가 각각 첨가된 분체도장층의 경우 각 산화물 응집체의 크기가 상이하었고, 이에 따라 전기화학적 임피던스 실험을 통해 도출된 도장막 내 기공 저항 및 물분자 흡착을 통한 capacitance, 그리고 도장/금속 계면의 전기화학반응 저항 및 전기화학반응에 대한 capacitance 등의 값들에 있어 큰 차이가 나타났다. 또한, 중성의 염화물 수용액 내 상온조건에서 수행된 경우와 보다 가혹한 조건에서 수행된 경우, 각각에 있어 분체도장재 시편들 간 부식저항성의 경향이 상이하게 도출되었다. 일련의 실험결과와 분석을 토대로, 분체도장층을 구성하는 산화물 입자들의 크기가 미세하고 균일하게 분포할수록 도장층 내 수분의 침투에 대한 저항이 증가하고, 도장층/소지금속 계면의 전기화학반응에 따른 도장층 열화를 지연 및 억제시킬 수 있을 것으로 판단된다. 따라서, 향후 조선·해양 기자재용 강재의 고내식 특성 보증 및 산업적 적용성 확대를 위해 평균입도가 상대적으로 조대한 분체 도장층 내 첨가되는 산화물 입자들의 종류, 크기, 분포 등의 특성제어가 반드시 필요할 것으로 사료된다.

#### Acknowledgement

본 논문은 산업통상자원부 조선산업부품기자재업체 위기극복지원사업의 지원으로 연구되었음.

## References

1. S. Hu, M. Muhammad, M. Wang, R. Ma, A. Du, Y. Fan, X. Cao, and X. Zhao, *Mater. Lett.*, **265**, 127256 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127256>
2. S. M. A. Shibli and F. Chacko, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 3111 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.125>
3. J. S. Park, H. J. Lee, and S. J. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 286 (2018). <https://doi.org/10.3740/MRSK.2018.28.5.286>
4. J. W. Lee, B. R. Park, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.*, **57**, 77 (2019). <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2019.57.2.77>
5. R. Sako and J. Sakai, *Surf. Coating Tech.*, **219**, 42 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.050>
6. Y. M. Lee and J. W. Baek, A Case Study on Life Cycle Cost of Coating System for Steel Railway Bridges (2009). [http://www.yooshin.co.kr/upload/16\\_9\\_0.pdf](http://www.yooshin.co.kr/upload/16_9_0.pdf)
7. X. Zhang, R. Ma, A. Du, Q. Liu, Y. Fan, X. Zhao, J. Wu, and X. Cao, *Appl. Surf. Sci.*, **484**, 814 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.158>
8. D. Zhu and W. J. V. Ooij, *Prog. Org. Coat.*, **49**, 42 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.08.009>
9. M. Smikalla, A. Mescher, P. Walzel, and N. A. Urbanetz, *Int. J. Pharm.*, **405**, 122 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.12.001>
10. Z. Du, S. Wen, J. Wang, C. Yin, D. Yu, and J. Luo, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **4**, 54 (2016). <https://doi.org/10.4236/msce.2016.43007>
11. Y. Takeshita, T. Sawada, T. Handa, Y. Watanuki, and T. Kudo, *Prog. Org. Coat.*, **75**, 584 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.07.003>
12. E. Dogan and A. E. Acar, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 513 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.11.007>
13. S. Sathiyarayanan, S. S. Azim, and G. Venkatachari, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2113 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.04.005>
14. X. Lv, K. Wang, Y. He, and X. Cui, *Constr. Build. Mater.*, **214**, 441 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.04.005>
15. S. Zhang, J. You, C. Kennes, Z. Cheng, J. Ye, D. Chen, J. Chen, and L. Wang, *Chem. Eng. J.*, **334**, 2625 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.014>
16. Q. Zhou and Y. Wang, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1674 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.07.018>
17. F. Deflorian and S. Rossi, *Electrochim. Acta*, **51**, 1736 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.145>
18. A. N. Pham and T. D. Waite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 3616 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.032>
19. A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, and N. S. McIntyre, *Surf. Sci.*, **565**, 151 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.06.210>
20. F. P. Moreno, M. A. Jakab, N. Tailleart, M. Goldman, and J. R. Scully, *Mater. Today*, **11**, 14 (2008). [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70203-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70203-7)
21. J. H. Park, T. H. Yun, K. Y. Kim, Y. K. Song, and J. M. Park, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 25 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.012>
22. T. N. Lo, T. S. Lui, and E. Chang, *Mater. Trans*, **45**, 3065 (2004). <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.3065>