

工學碩士 學位論文

방청도막의 물 흡수량에 따른 한계확산전류밀도 평가



工業化學科

施 政 模

工學碩士 學位論文

방청도막의 물 흡수량에 따른 한계확산전류밀도 평가

指導教授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2010年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

施政模



施政模의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2010年 2月 26日



主	審	工學博士	李 根 大 (印)
委	員	工學博士	徐 且 守 (印)
委	員	工學博士	朴 振 換 (印)

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 유기도막에 의한 방식 기구	3
2.2 유기도막의 노화 메커니즘	8
2.2.1 물의 침투성과 도막하 부식	8
2.2.2 Wet adhesion / Osmosis / Blistering	8
2.2.3 음극박리 (Cathodic delamination)	9
2.3 교류임피던스 측정법	11
2.3.1 교류 임피던스의 기초	11
2.3.2 교류임피던스의 측정 원리	16
2.3.3 물 흡수에 의한 도막내부의 임피던스 특성	19
2.3.4 물의 유전율	20
2.3.5 임피던스 측정에 의한 흡수 거동의 고찰	21
2.4 분극(polarization)	25
2.4.1 분극전지(polarized cell)	25
2.4.2 분극의 측정	27
2.5 전기화학 시험법	30
2.5.1 타펠외삽법(Tafel extrapolation method)	30
2.5.2 직선분극법(Linear polarization method)	33
3. 실험방법	36
3.1 시험편 제작	36

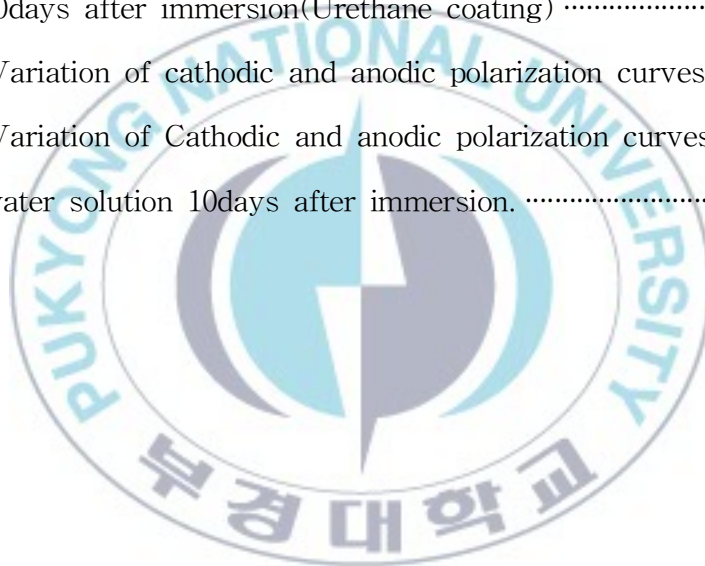
3.2 인공해수 침지	37
3.3 AC를 이용한 Capacitance 및 물 흡수량 측정	39
3.4 DC 전위차 법(분 극)	40
4. 결과 및 고찰	41
4.1 물 흡수량과 한계확산전류밀도와의 관계	41
4.2 도막의 Capacitance에 따른 한계확산 전류밀도 비교	43
4.3 도막 가속 열화 후 부식 전류밀도 변화 비교	45
4.4 도료 종류에 따른 부식 전류밀도 비교	52
5. 결론	54
References	55



List of Figures

Fig. 1. Schematic illustration of the amount of water and oxygen entering to inner side of painted film and Limiting diffusion Current density in corrosion environment.	2
Fig. 2. Schematic illustration of organic coating systems protect against metal corrosion by three mechanisms.	5
Fig. 3. Schematic diagram of frequency response analyser	18
Fig. 4. Ideal water uptake behavior in organic coatings.	19
Fig. 5. 분극 전지.	26
Fig. 6. 구리-아연전지의 분극도.	26
Fig. 7. (a) 분극 측정 장치, (b)발진 접촉점 설치	29
Fig. 8. 음극분극을 측정하기 위한 전기회로	30
Fig. 9. 타펠 외삽법을 이용한 부식속도 측정	32
Fig. 10. 외부전류에 의한 직선분극 곡선	35
Fig. 11. Coating degradation mechanisms by thermal cycling test.	38
Fig. 12. Water-uptake of various resin series.	42
Fig. 13. Limiting diffusion current density of various resin series. ...	42
Fig. 14. Capacitance magnitude of Alkyd by current density.	44
Fig. 15. Change of Surface condition 10days after immersion(Alkyd coating)	46
Fig. 16. Cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 10days after immersion(Alkyd coating)	47

Fig. 17. Change of Surface condition 10days after immersion(Epoxy coating)	48
Fig. 18. Cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 10days after immersion(Epoxy coating)	49
Fig. 19. Change of Surface condition 10days after immersion(Urethane coating)	50
Fig. 20. Cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 10days after immersion(Urethane coating)	51
Fig. 21. Variation of cathodic and anodic polarization curves.	53
Fig. 22. Variation of Cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 10days after immersion.	53



List of Tables

Table 1. Diffusion data for water through organic films.	6
Table 2. Flux of oxygen through representative free films of paint (100 μ m thick).	7
Table 3. 도장 시스템.	36
Table 4. AC 측정 조건	39
Table 5. DC 측정 조건	40
Table 6. DC 측정 결과(Alkyd coating)	47
Table 7. DC 측정 결과(Epoxy coating)	49
Table 8. DC 측정 결과(Urethane coating)	51
Table 9. 수지별 DC 측정 결과	52

Evaluation of Limiting Diffusion Current Density from the Water-uptake of Anti-corrosive Paint

Joung Mo Si

Department of Industrial Chemistry, Graduate school,
Pukyong National University

Abstract

There are many methods to protect the structures in the marine environment from corrosion. Among them, organic coating is widely used to control the corrosion of steel structures. Steel structures, comprised of carbon steel and alloy steel, are subject to several corrosion phenomena. In the case of carbon steel, the corrosion potential is subject to restriction by the diffusion speed of oxygen, and the corrosion rate is correspondencet to the limiting diffusion current density from cathodic reaction of oxygen in solution.

Following this theory, the aim of this work was to study the connection between the corrosion potential and water absorption of anticorrosive coating protecting the steel structure by limiting diffusion current density. This study also sought to estimate the corrosion potential from the comparison with corrosion current density. As a result, it was observed that as immersion time, regardless of kinds of resin series, increased, the amount of water and oxygen permeating to the inner side of the painted film increased. However, the oxygen limiting diffusion current density of the specimen with a good corrosion resistance is relatively lower than those of other specimens because of different of oxygen diffusion

penetrating the inner side of the film. Consequently, it is suggested that we can qualitatively evaluate the corrosion resistance of anti-corrosive paint by measuring the limiting diffusion current density using the electrochemical method.

Keywords : limiting diffusion current density, corrosion, corrosion rate, water absorption, anticorrosive coating, corrosion current density, electrochemical method.



1. 서 론

해양구조물의 방식법에는 사용조건과 주변 환경에 따라 다양한 방법이 있으나, 그 중에서 중방식 도료에 의한 도장 방식법이 폭넓게 적용되고 있다. 그러나 유기도막의 성능은 여러 가지 환경 인자에 의해서 파괴되어 방식효과가 감소하게 된다. 그러므로 유기도막의 성능을 판단할 수 있는 다양한 방법이 연구되어지고 있다. 그 중에서 전기화학적 교류임피던스 방법이 널리 사용하고 있다. 그러나 교류임피던스법은 많은 장점을 가지고 있으나 현장 적용의 측정이 어려운 한계성을 가지고 있다.

이런 상황에서 본 연구는 측정이 용이한 직류 전위차법을 이용하여 교류 및 직류법으로 도막의 방식성 평가를 비교 검토하였다.

농도분극은 전해액에서의 확산에 의해서 지배되는 전기화학적 반응으로써 전극 표면과 전해액 내부에서의 농도 차이에 의해서 일어나는 분극이다. 이러한 농도분극은 전해액 내부에서 일어나는 환원반응의 속도에 의해 지배된다. 환원속도가 느린 경우에는 전극 표면에 인접한 영역의 수소 이온이 거의 소비되고 없다. 만일 환원속도가 더욱 증가되면 한계속도에 도달하게 되는데, 이것은 전극 표면으로 수소 이온이 확산하는 속도에 의해 결정된다. 이 한계속도를 한계확산전류밀도라고 한다.[1]

탄소강과 그 합금의 경우, 부식은 산소의 확산속도에 의해 제한을 받게 되며, 부식속도는 용해된 산소의 음극환원에 대한 한계전류밀도와 일치하게 된다.[1]

본 연구는 탄소강을 보호하는 방식도막의 물 흡수량으로부터 부식의 직접적인 연관성을 한계전류밀도로 고찰하고, 이를 부식전류밀도와

비교하여 부식성을 판별해 보았다.

(F : Faraday, D : 확산계수, C : 산소 농도, δ : 확산층)

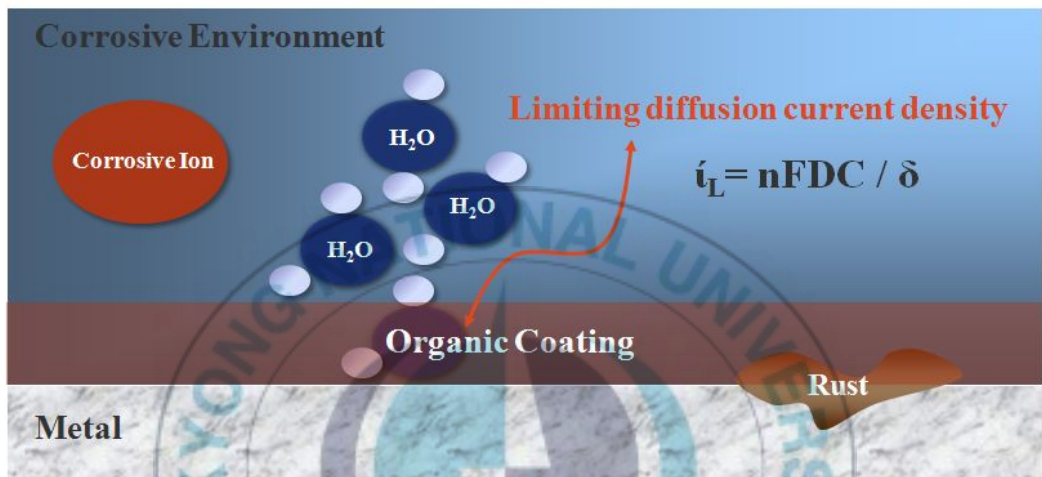


Fig. 1. Schematic illustration of the amount of water and oxygen entering to inner side of painted film and Limiting diffusion Current density in corrosion environment.

2. 이론적 배경

2.1 유기도막에 의한 방식기구

유기도막을 이용한 방식법은 금속소지를 부식으로부터 보호하기 위한 여러 방식법 중 가장 일반적이고 효과적인 방법으로써 금속재료가 노출되는 환경에 적합하게 도료의 물리·화학적 특성을 조절하여 도장 시스템을 설계할 수 있으며, 또한 대기에 노출되는 면적에 효과적으로 적용할 수 있는 장점이 있다[2]. 금속재료에 적용된 유기도막은 크게 다음의 3가지 반응 기구를 통해서 금속재료를 부식으로부터 보호하며[3] 각각의 반응기구들이 상호 보완적으로 작용하게 된다. Fig. 1에서 유기도막의 3가지 방식기구를 간단히 나타내었다.

첫째, 유기도막은 부식 환경으로부터 금속소지를 격리시키는 물리적 장벽역할을 하여 금속소지의 부식을 야기시키는 중요한 부식인자인 물, 산소, 이온 등의 침투를 억제하게 한다. 유기도막은 도막 내에 형성된 미세 모세관과 기공에 의해 실제적으로 제한적인 장벽특성을 가지기 때문에 거의 대부분의 유기도막은 침지 초기, 물과 산소가 미량이지만 침투성을 가지며, 물리화학적 노화가 진행됨에 따라 장벽특성은 더욱 감소하게 된다.

Table 1과 2는 각 수지를 통한 물의 확산과 산소의 흐름성을 나타내었다. 따라서 도막의 장벽특성을 향상시키기 위해서는 도막두께의 증가, 낮은 침투성을 가지는 도료의 사용, 다층 도장시스템의 적용, 그리고 판상 형태 안료의 사용 등을 고려하여야 한다. 둘째, 도막 내에 함유된 부식억제제나 방식안료에 의해 전기화학적 방식기구로 금속소지를 부식으로부터 보호한다. 도막은 장벽특성이 완벽한 방식기능을 할 수 없기 때문에 금속소지의 산화·환원반응을 억제하는 방식기구를 제공하거나 금속소지보다

상대적으로 양극으로 작용하는 희생양극에 의한 방식기구를 제공하여 불충분한 장벽특성을 보완해 준다. 셋째, 금속소지와 우수한 부착력에 의한 방식기구를 제공한다. 금속소지의 표면과 도료사이의 물리·화학적 결합 정도를 부착력이라고 할 수 있으며, 유기도막의 방식기구에 있어서 가장 기본적인 요소라고 할 수 있다. 유기도막의 장벽특성의 감소로 인한 물의 침투는 도막과 소지사이에 결합을 약화시켜 부착력을 감소시키게 된다. 이렇게 물의 침투로 인한 도막과 금속소지의 접착력의 변화를 wet adhesion 이라고 한다[4][5]. Funke는 도장시스템에서 wet adhesion의 중요성을 강조하였으며 그 반응 기구를 물 분자와 도막과 소지금속의 공유, 수소, 극성 결합사이의 화학적 반응 또는 물의 축적으로 인한 삼투압 때문이라고 설명하고 있다[5]. 상대적으로 약한 wet adhesion을 가지는 도막과 소지의 활성점에서 blistering이 발생하고 그 후 물 층에 접촉하는 금속소지 면에는 국부전지가 형성되어 양극에는 M^+ , 음극에는 OH^- 가 생성되고, 이것들이 결합해서 $M(OH)_n$ 로 된다. $M(OH)_n$ 는 극히 산화되기 쉬운 물질이기 때문에 도막을 투과해 오는 산소에 의해 $MOOH$, $M_nO_3 \cdot xH_2O$ 등의 녹으로 산화되는 일련의 도막 하 부식반응이 진행된다.

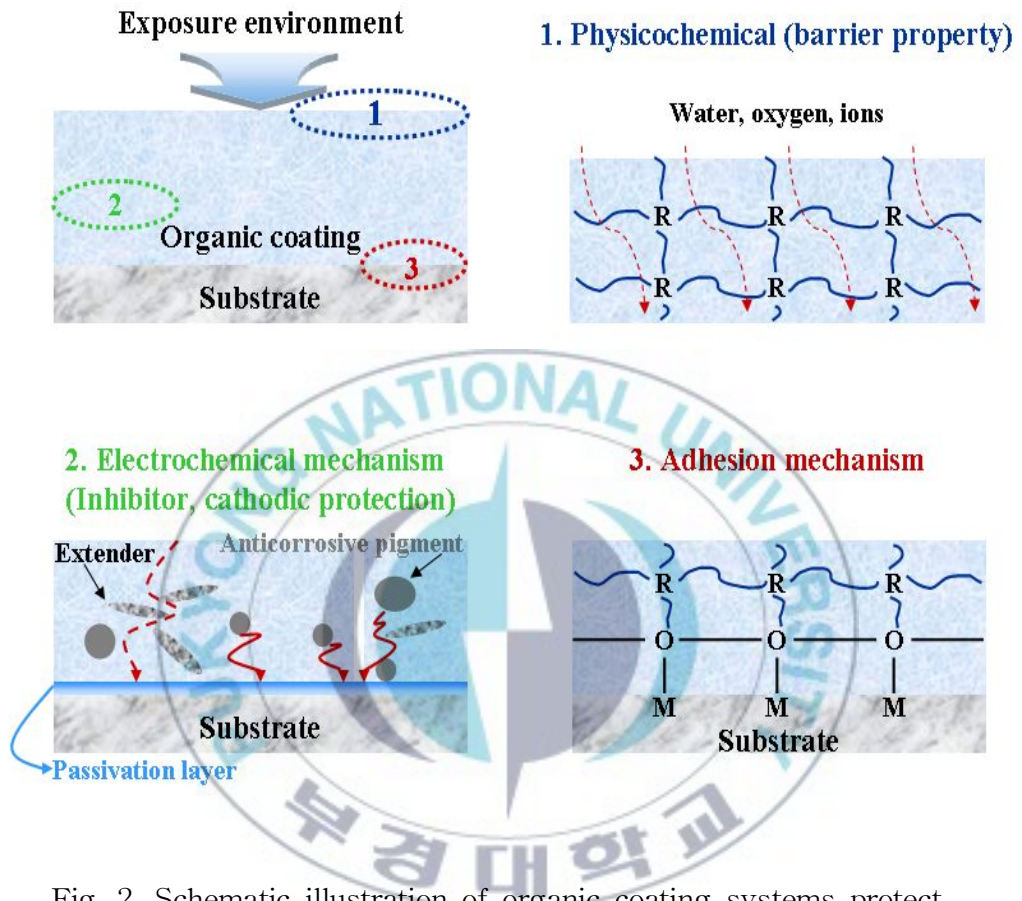


Fig. 2. Schematic illustration of organic coating systems protect against metal corrosion by three mechanisms.

Table 1. Diffusion data for water through organic coating.

polymer	Temp.(°C)	$p \times 10^9$ (cm ³ [STP]cm)	$D \times 10^9$ (cm ² / sec)
Epoxy	25	10~44	2~8
	40	-	5
Phenolic	25	166	0.2~10
Polyethylene	25	9	230
Polymethyl methacrylate	50	250	130
Polyisobutylene	30	7~22	-
Polystyrene	25	97	-
Polyvinyl acetate	40	600	150
Polyvinyl chloride	30	13	16
Vinylidene chloride/ acrylonitrile copolymer	25	1.7	0.32

Table 2. Flux of oxygen through representative
free films of coating ($100\mu\text{m}$).

Paint	J ($\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ day}$)
Alkyd (15% PVC Fe_2O_3)	0.0069
Alkyd (35% PVC Fe_2O_3)	0.0081
Alkyd-melamine	0.001
Chlorinated rubber (35% PVC Fe_2O_3)	0.017
Cellulose acetate	0.026 (95% RH)
Cellulose nitrate	0.115 (95% RH)
Epoxy melamine	0.008
Epoxy coal tar	0.0041
Epoxy polyamide (35% PVC Fe_2O_3)	0.0064
Vinyl chloride / vinyl acetate copolymer	0.004 (95% RH)

2.2 유기도막의 노화 메커니즘

2.2.1 물의 침투성과 도막하 부식

도막이 전해질 용액에 노출되면 물과 산소가 도막 내부로 침투하여 도막과 금속소지 계면의 부착력을 감소시켜 부식을 발생시킨다. 이렇게 도막내 물의 침투과정은 고분자 물질의 구조 및 조성과의 밀접한 관계가 있다. 도막 내에 물이 침투하는 요인은 농도 구배에 따른 도막 내부로 향한 물의 확산, 금속소지와 도막 계면에 존재하는 불순물과 부식생성물로 인한 삼투압, 도막의 미경화, 잔류용제, 도장 작업 중 발생하는 기포, 첨가제와 수지간의 취약한 내부인력에 의한 모세관 현상 등에 의해서 물이 도막 내부로 침투하여 시간이 경과함에 따라 도막이 물로 포화되어 도막/금속소지 계면에 물 분자가 두 상 사이의 결합력을 감소시켜 부식을 발생시킨다.

2.2.2 Wet adhesion / Osmosis / Blistering

물이 도막에 침투하여 도막의 부착력이 변하는 것을 wet adhesion 이라 한다. 물에 의한 접착력 감소에 대한 Leidheiser와 Funke는 다음과 같은 두 가지 가설을 제시하였다[6].

1. 고분자와 금속 산화물 사이의 공유, 수소, 극성결합과 물 분자간의 화학적 내부인력에 의한 화학적 결합 파괴.
2. 물의 축적과 삼투압에 의한 mechanical, hydrodynamic, disbondment

blister는 물 흡수에 의한 도막의 팽윤, 도막내 공극, 가스 유입, 불순물 존재 등으로 발생한다. 도막에 침투한 물은 계면에 축적되어 몇 개의 얇은 물의 단층을 형성한다. 이런 도막내 물의 축적은 부착력이 약한 부위나 안료와 수지의 계면, 도막내의 친수성기 등의 부위에서 일어난다.

2.2.3 음극박리 (Cathodic delamination)

부식인자들의 침투에 의해서 금속에 전극이 형성되어 전기화학적 반응이 진행되어 산소농담전지가 발생하게 되고, 양극부위의 부식반응은 더욱더 빨리 진행됨에 따라 상대적으로 음극 부위의 blistering이 점점 확대되는 것으로 알려져 있다[7]. 물 층에 접촉하는 금속소지 면에는 국부전지가 형성되어 양극에는 M^{n+} , 음극에는 OH^- 가 생성되고, 이들이 결합해서 $M(OH)_n$ 으로 된다. $M(OH)_n$ 은 극히 산화되기 쉬운 물질이기 때문에 도막을 투과해 오는 산소에 의해서 $MOOH$, $MO_3 \cdot xH_2O$ 등의 녹으로 산화된다. 일반적으로 도막의 산소 투과성은 적기 때문에 투과한 산소는 그 산화반응에 소비되고, 그 영역은 산소가 존재하지 않는 상태로 되어 그 영역 자체가 산소 농도차 전지의 양극으로 되고, 주위의 도막 하부는 음극으로 된다. OH^- 음착행되면서 주위의 도막이 음극에서 발생하는 알칼리성 물질의 작용으로 박리되어 전체가 부풀어 오르는 경우도 있다. 이와 같이 도막되면서 의 계면의 물 층의 형성이 문제가 되지만 이런 이유 때문에 도장되는 금속표면이 해염입자나 가용성 철염 등 수용성 염류에 의한 오염, 도막 중의 친수성 잔류용제의 상 분리 현상들이 일어난다

이와 같이 도막이 물리적 장벽 역할만 가져서는 소지를 효과적으로 보호할 수 없기 때문에 부식억제제나 방청안료 등을 첨가하여 방식 기능을 보완해 준다. Chromate, Nitrate, Molybdate 등의 산화제는 철 표면에 산화 피막을 형성하여 부동태화 시키고, Boric, Carbonic, Phosphoric 등의 알칼리 금속염은 철 표면의 pH를 알칼리 분위기로 만들어서 방청효과를 유지한다 [6].

중방식 도장 시스템에서는 zinc-rich paint가 하도로써 많이 사용되고 있다. Zinc-rich paint는 건조도막의 대부분이 아연 입자로 이루어져 있는데, 이것을 약간의 바인더(binder)에 의해서 철강면에 부착시키는 것이다. Zinc coating은 크게 두 가지 방법으로 소지를 보호한다. 첫째, 아연 입자가 희생양극으로 작용하여 철 표면에 전자를 제공해 줌으로써 음극방식 기구를 형성한다. 둘째, 아연 입자의 부식 생성물이 도막내의 공극 및 철 표면에 침전하여 부식인자의 침투에 대한 장벽역할을 하게 된다 [8, 9].

2.3 교류 임피던스 측정법

교류임피던스법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 주파수에 따른 임피던스를 측정함으로써 전기화학적 시스템, 특히 유기도막이 적용된 금속의 방식성능을 연구하는데 적합하다 [10, 11, 12]. EIS는 도막의 노화 과정을 좀 더 다양하게 연구할 수 있고, 더욱 객관적이고 정량적인 데이터를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이러한 이유로 EIS를 이용한 도장된 금속재료의 방식성능 평가는 지난 20여 년간 꾸준히 연구되어 왔다.

2.3.1 교류 임피던스의 기초

전기적인 저항의 개념은 옴(Ohm)의 법칙에 의해 정의된다. 저항이란 회로상에서 전류의 흐름을 방해하는 요소를 말하고, 수학적으로는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$V = I \cdot R \quad (1)$$

여기서 R은 저항(Ohm)을, V는 전압(Volt), I는 전류(Ampere)를 뜻한다.

그러나 이러한 관계는 회로요소 중 저항에 대해서만 국한되어 있다. 실제로는 많은 계에서 이보다 복잡한 거동을 보이며 단순한 저항의 개념만으로 실제 현상을 이해하는 것은 어렵다. 이러한 이유로 임피던스를 사요하게 된다. 임피던스란 회로 상에서 교류 전류의 흐름을 방해하는 요소들 즉, 저항과 축전기, 유전기 등을 통틀어서 칭하는 것이다. 옴의 법칙을 교류회로로 바꾸면,

$$v = i \cdot R \quad (2)$$

이 된다. 다시 말하면 어느 회로 상에서 저항의 역할은 직류회로 또는 교류회로를 구별할 필요가 없다. 그러나 축전기 또는 유전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로나에 따라 다르다. 임피던스 측정법은 교류 전원에 의해서 발생하는 전류의 측정으로 계산된다. 교류는 일정한 시간 간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하고, 그 크기는 다음과 같다.

$$v(t) = v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (3)$$

여기서, ω 는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 $2\pi f$ 이다. f 는 단위 s^{-1} 을 가지는 주파수이다. 교류회로에 저항만 있을 때는 옴의 법칙을 그대로 적용하면 다음과 같다.

$$i(t) = \frac{v(t)}{R} = \frac{v_{\max} \cdot \sin(\omega t)}{R} = i_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (4)$$

이 식을 식 (3)과 비교해 보면, 전류값은 저항 R 의 값에 따라 전위와 함께 sine 함수를 따라 다니는 것을 알 수 있다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다. 그러면 축전기가 전기회로 중에 연결되었을 경우, 축전기는 두 개의 전도체판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질에 충전(charge)된다. 충전된 양 Q 는 다음과 같다.

$$Q = C \cdot V \quad (5)$$

여기서 C는 축전기의 크기이며 그 단위는 Faraday(F)이다. 교류회로 속에서 v의 값이 식 (3)으로 표현되므로 축전기에 충전되는 전기의 양은

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (5)'$$

이 되며, 이 때 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ / dt = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (6)$$

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (6)'$$

이 됨을 알 수 있다. 이 식으로부터 $i_{\max}$ 는 C 및 ω 에 달렸다는 점과 전류의 값은 cosine 함수를 따르므로 전위보다 $\pi/2$ radian 만큼의 위상차를 가지고 있다. 이 점이 저항에 흐르는 전류(식(4))와 크게 다른 점이다.

식 (6)과 (6)'로부터

$$i_{\max} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \quad (7)$$

임을 알 수 있고 옴의 법칙으로부터 $i = v / R$ 이므로 식 (7)에 의하면 저항 R에 해당하는 양은

$$X_C = \frac{v_{\max}}{i_{\max}} = \frac{1}{\omega \cdot C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (8)$$

이 됨을 알 수 있다. 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항 처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 reactance라 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. Reactance에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 capacitive reactance와 유전기로 인하여 생기는 inductive reactance가 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그 크기는 주파수 f 와 축전기의 크기에 반 비례한다.

교류전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는데 저항을 받는다. 그 이유는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고, 그로 인해 역 전류가 발생하기 때문이다. 이와 같은 성질을 가지는 coil을 유전기라 하고 L 이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는 다음과 같다.

$$v(t) = 2\pi f \cdot L \cdot i(t) \quad (9)$$

따라서 inductive reactance X_L 은

$$X_L = \frac{v(t)}{i(t)} = 2\pi f L \quad (10)$$

이 된다. 이때의 전류는 전위에 비해서 $90^\circ (\pi/2)$ 뒤져간다.

이들 세 개(저항, 축전기, 유전기)가 직렬로 함께 연결된 경우 이들의 크기와 서로간의 위상관계는 벡터의 합으로 나타낸다. 저항까지 합친 임피던스는 이들 전체의 벡터합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로 축전기와 유전기의 양에는 허수하는 것을 나타내기 위하여 허수상수 $j(=\sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 표기한다. 즉,

$$X = R + jX_L - jX_C = R + j(X_L - X_C) \quad (11)$$

로 나타내며, 이는 곧 저항의 값은 축전기와 유전기로부터 얻은 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 뜻한다. 따라서 이 벡터합의 절대 scalar 값은

$$X = \sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2} \quad (12)$$

이고, 이때의 위상각(phase angle)은

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2}}{R} \right] \quad (13)$$

이 된다. 이들 중 식 (11)에 나타난 내용을 좀 더 새겨 보면, 실수항 R 과 허수항 X 들이 함께 섞여 있다. 이와 같은 경우를 도표로 나타내려면 cartesian 또는 극좌표(polar coordinate)의 방식을 따를 수 있다. 임피던스 측정 결과를 나타낼 때는 cartesian방식을 많이 사용하므로, 식 (11)을 먼저 cartesian방식으로 표현해보면 다음과 같다.

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (14)$$

가 되는데 여기서 실수항인 Z' 는 x값으로 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시하여 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 시사한다. Z'' 의 값은 축전기 또는 유전기 중 어디서 발생하는가에 따라 y축의 양(+) 또는 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표시할 수 있는데

이 경우에는

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\phi} \quad (15)$$

이다. 그럼 지금까지 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (12)'$$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{Z''}{Z'} \right] \quad (13)'$$

$$Z' = |Z|\cos\phi \quad (16)$$

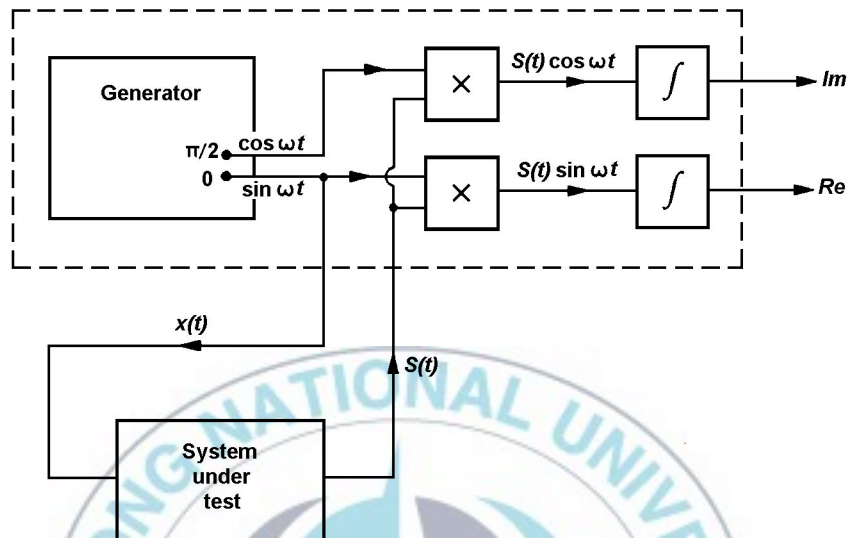
$$Z'' = |Z|\sin\phi \quad (17)$$

이들 상호관계는 매우 중요하고, 임피던스 측정 뒤에 필요한 양을 계산하는데 사용된다. 이들 함수는 모두 교류신호의 주파수 함수이다.

2.3.2 교류 임피던스의 측정 원리

교류임피던스 측정은 분석하고자 하는 전기화학적계에 교류전류 또는 전압을 가하여 전기화학적계의 평형상태를 미소 요동시켜 그 응답을 측정

하는 것이다. 이렇게 측정된 응답의 진폭과 위상을 처음 가해진 교류전류 또는 전압과의 차이를 측정하여 전기화학적계의 임피던스를 결정한다. 임피던스 측정에 사용되는 기기인 주파수 응답 분석기(Frequency Response Analyzer)는 미소 진폭을 가지는 사인파를 전기화학적계에 인가하고 그 응답을 분석하는 장비로서, 다른 전기화학 장비(dielectric interface, potentiostat)와 같이 구성되기도 한다. 한편, 인가되는 사인파는 전기화학적계의 섭동(perturbation)을 최소화하기 위해서 고주파수에서 저주파수로 가해진다. Fig. 3에 주파수 응답 분석기의 임피던스 측정원리를 나타내었다. 측정 과정은 분석하고자 하는 전기화학적계에 미소 진폭을 가지는 사인파를 고주파수에서 저주파수로 가해서 가해진 사인파와 동일 위상(in phase)을 가지는 성분과 탈 위상(out of phase)을 가지는 성분을 분리하여 각각의 신호를 증폭시켜 주파수 의존성분(imaginary resistance)과 주파수 독립성분(real resistance)에 대한 임피던스 값을 수학적 처리 과정을 거친 후 컴퓨터에 나타낸다.



- Im: imaginary part
- Re: real part
- $x(t)$: perturbing signal
- $S(t)$: cell response signal

Fig. 3. Schematic diagram of frequency response analyser

2.3.3 물 흡수에 의한 도막내부의 임피던스 특성

유기도막의 정전용량을 분석함으로써 미량의 물이 도막내부에 존재하면 물 확산이 고분자의 비유전 상수를 변화시킬 수 있기 때문에 물 흡수 거동을 평가할 수 있다. 게다가, 도막의 정전용량은 고주파수 또는 두꺼운 도막에서의 측정이 용이한 parameter로서 사용할 수 있다. 도막내부에 수용액이 존재하는 것은 부식이 진행시키는 역할을 할 뿐만 아니라 부착력의 저하나 blistering과 같은 결함을 야기하기 때문에 도막에 있어서 물에 대한 장벽특성은 매우 중요한 인자이다. 고로 도막의 정전용량은 capacitance값 측정을 통해 도막내부의 물의 부피분율, 물 흡수의 역학적 요소(확산 계수) 등을 알 수 정보로 작용한다.

도막에서 물 흡수 거동 모델은 이상적인 형태로서 3상(Phase)으로 정의하는 것이 가능하다[13].

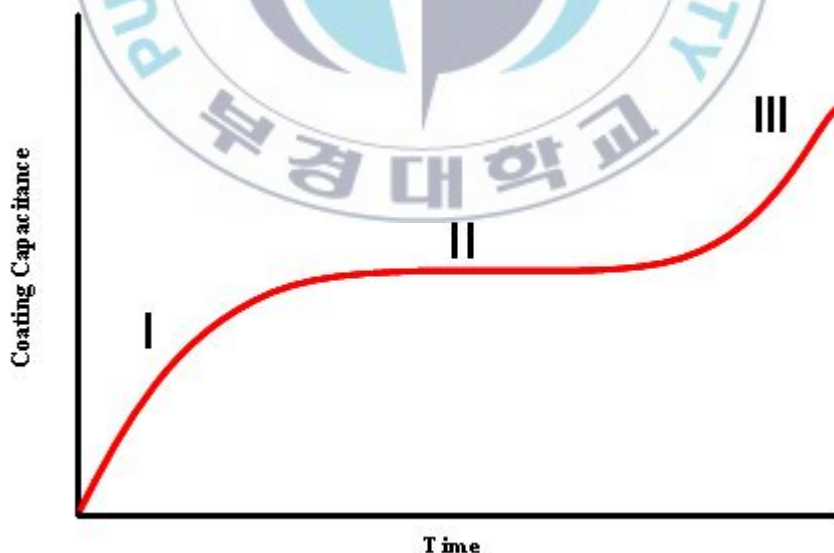


Fig. 4. Ideal water uptake behavior in organic coatings.

초기에는 동일한 물의 확산이 도막 내에서 이루어진다. (Phase I) 이런 경우의 I의 상태는 Fick's 법칙에 의해 설명되고, 이는 물 흡수 메커니즘에 대한 연구에서 주로 언급되고 있는 단계이다. 첫 번째 단계 이후에는 정전용량 값이 일정한 수치를 내면서 고분자 구조 내에서의 포화상태를 나타내게 된다(Phase II). 최종 더 많은 물의 응축이 도막 내에서 일어나 물 함량은 더욱 증가하게 된다. (Phase III)

2.3.4 물의 유전율

앞에서 설명한 것과 같이 도막이나 고분자막의 극성도 증가는 고분자재료의 침투율을 증가시키는 역할을 한다. 이런 침투율의 증가는 임피던스로서 C_c 값을 측정하여 계산할 수 있다.

$$C_c = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (18)$$

로서 C_c 는 도막의 정전용량 값(Farad)이고, ϵ_r 은 도막의 유전상수로 나타내며, ϵ_0 ($8.854 \times 10^{-12} F/m$)는 진공 상태에서의 유전율을 말한다. A 는 도막의 측정면적을 말하며, d 는 도막두께를 나타낸다. 또한 식은 Brasher and Kinsbury 식에 의해서 물 흡수 정도를 계산할 수 있다. 이는

$$\Phi = \log (C_t / C_o) / \log 80 \quad (19)$$

로서 나타내어진다. ϕ 는 도막 내 물의 부피 분율을 나타내고 C_t 는 어느 시간대에서의 도막의 정전용량 값을 나타내며, C_0 는 초기 도막의 정전용량 값이다. 80은 20℃에서의 물의 침투율을 말한다.

2.3.5 임피던스 측정에 의한 흡수 거동의 고찰

도막 내 물의 침투는 임피던스를 사용하여 도막 내 정전용량의 증가를 측정할 수 있다.

Fig.4 에서 보는 바와 같이 시간에 따른 도막의 정전용량의 증가 거동을 통해 확산 계수 (Diffusion coefficient), 용해도 (Solubility parameter) 그리고 침투 계수 (Permeation coefficient)등을 구할 수 있다.

도막내부 요소인 확산은 Fick's의 법칙에 따라 설명되고, 일반적으로 유기 도막 내 물의 확산은 Fick's의 제 2법칙에 따라 다음과 같이 쓰여 진다.

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \left(\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \right) \quad (20)$$

물 흡수가 이루어지는 정도는 시간에 따른 물의 양 증가비율로서 표현되는데 이는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{D}{\pi 4l^2} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (21)$$

확산계수는 구하기 위해서는 여러 가지 방법이 가능하나 여기서는 가장

간단한 방법 중 하나인 half time method를 사용하겠다.

$$D_{0.5} = \frac{0.04919 \times 4 \times d^2}{t^{0.5}} \quad (22)$$

로서 표현되는데 d 는 도막두께를 나타내며, $t^{0.5}$ 는 포화에 이른 시간의 절반 값을 의미한다.

확산계수는 직접적으로 용해도와 관련하여 계산될 수 있다. 이는 다음과 같다.

$$S = \frac{V_{\infty}}{V_c + V_{\infty}} \times \rho = \frac{\log(C_{\infty} / C_0)}{\log 80} \times \rho \quad (23)$$

여기서 ρ 는 물의 비중(kg/m^3)임을 나타낸다. Solubility parameter는 도막 내 물이 포화가 되는 시점에서의 물 흡수량에 20°C 물의 비중을 곱한 값으로서, 물이 도막 내부로 침투해 들어감으로서 노화를 야기하는 직접적인 요인으로 중요한 요소로 작용한다.

이러한 정보들로부터 최종적으로 물의 침투계수(Permeation coefficient)가 계산 된다.

$$P = D \times S \quad (24)$$

침투계수는 도막의 내부응력이 증가함에 따라 발생하는 결함들을 나타내는 요소로서 적용된다[14].

또한 도막 내부로 들어간 물은 노출 초기에는 이상적인 확산의 거동을

보이지만 고분자 내의 물이 임계 농도 이상으로 다다를 때에는 고분자내부의 free volume의 부풀음 현상이 일어나게 된다. 이는 시간에 따른 질량과 비유전 상수로 표현될 수 있는 C_{pf} 와 Y_0 의 선형적 증가로 인해 Fick's의 확산 법칙에 따라 n 값의 변화와 정전용량의 증가를 나타낸다. swelling 계산의 방법은 이러한 현상을 위해 적용이 되는데 Crank and park의 법칙에 따라

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{(2i+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right] \quad (25)$$

으로 표현이 되고 이는 다음 수식으로 바뀌어 표현이 된다.

$$m_t = M_\infty \left\{ 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{(2i+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}\right] \right\} + m_0 \quad (26)$$

이러한 관계는 결합에 의한 흡착되는 부풀음의 정도를 나타낼 수 있는데 시간에 따라 선형적으로 증가한다고 가정하면

$$m_t = M_\infty \left\{ 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{(2i+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}\right] \right\} + SC_m t + m_0 \quad (27)$$

로서 $SC_m t$ 는 질량 측정값(kg/s)와 도막 두께에 해당하는 값인 1로부터 얻어지는 부풀음 계수이다. 도막의 당량 계산식에서의 정전용량

값으로부터 정의를 내리면

$$\log(C_i) = \log\left(\frac{C_\infty}{C_0}\right) \left\{ 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left[-\frac{(2i+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2}\right] \right\} + SC_c t + \log(C_0) \quad (29)$$

과 같다. 따라서 Swelling은 도막의 비유전 상수가 고분자의 부풀음에 의해 변하고 Fick's의 확산 법칙에 어긋난다는 가정 하에 정전용량으로서 계산되어진다.



2.4 분극(polarization)

전기화학적 반응속도는 여러 가지 물리적, 화학적 인자에 의해 제한을 받는다. 따라서 전기화학적 반응은 이러한 주위 인자에 의해 분극(polarization)된다고 할 수 있다. 일반적으로 분극에 대한 정의는 “전류가 흐르지 않는 평형상태에 있을 때의 전위와 전류가 흐를 때의 전위 사이의 차이, 즉 $E_i - E_0$ ”이다.

2.4.1 분극전지(polarized cell)

황산아연($ZnSO_4$) 용액 속에 아연이 담구어져 있고, 황산구리($CuSO_4$) 용액 속에 구리가 침지되어 있는 전지를 생각해 보자. 가변 저항 R , 전압계 V , 전류계 A 가 양쪽 전극에 연결되어 있다. 전류가 흐르지 않을 때 구리전극과 아연전극 사이의 전위차는 1.1V이다. 만일 외부 저항을 통해서 전류를 약간 흘려주게 되면 전위차는 1.1V보다 작아지게 된다. 이것은 두 전극이 분극되기 때문이다. 전류가 증가하면 전위차는 계속 감소한다. 두 전극을 완전히 단락시키면(외부저항이 굉장히 적어진다) 전류는 최대로 흐르게 되고 두 전극의 전위차는 거의 0에 가까워진다. 다니엘전지의 전압에 미치는 전류의 영향은 Fig 6에 나타낸 바와 같이 전류 I 에 대해서 구리 및 아연전극의 전위를 각각 도시해봄으로써 알 수 있다. 개방회로전위(open-circuit potential; no current through the cell)는 E_{zn} 과 E_{cu} 로 표시되었다. 아연전극은 곡선 abc를 따라 분극되고 구리전극은 직선 def를 따라 분극된다. 전류계를 통한 전류가 I_1 일 때, 아연분극은 b에서의 아연의 실제전위와 개방회로전위 E_{zn} (또는 a)사이의 차이이다. 마찬가지로 방법으로 구리의 분극은 e-d이다. 분극된 전위차(b-e)는 전류 I_1 에 외부 금속 저항 R_m 과 내부 전해액 저항 R_e 를 합한 전체 저항을 곱한 것과 같다. 즉 $I_1(R_e + R_m)$ 과 같다. 단락회로에서는 전류가 최대로 흐르게 되고(I_{max}), R_m 은 무시될 수 있으며 따라서 두 전극 사이의 전위차는 최소가 된다. 이 때의 값은 $I_{max} \cdot R_e$ 이다.

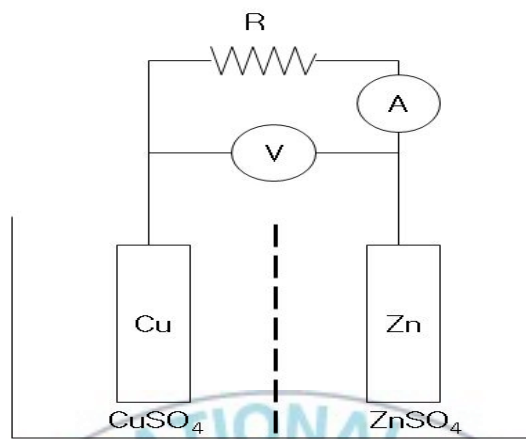


Fig. 5. 분극 전지

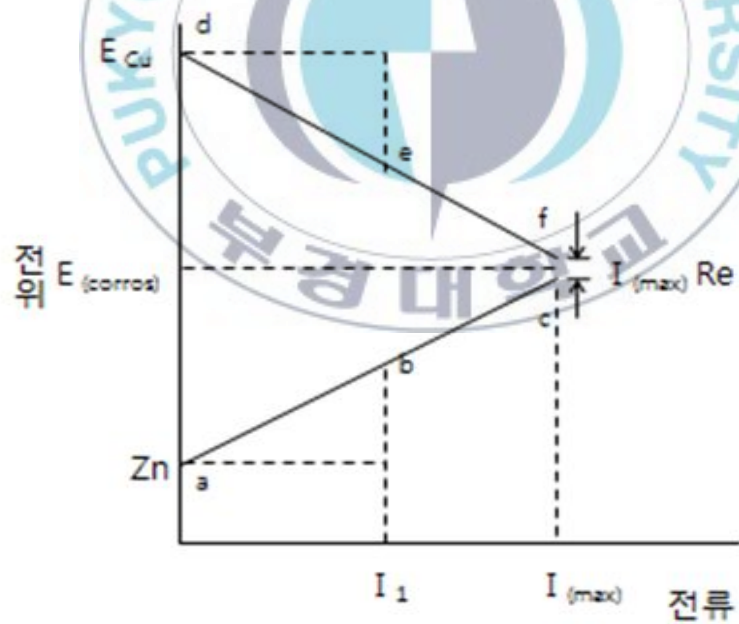


Fig. 6. 구리-아연전지의 분극도

아연 또는 구리의 분극을 감소시킴으로써, 즉 abc 또는 def 의 기울기를 감소시켜 더 큰 값에서 두 곡선이 만나게 함으로써 아연의 부식속도는 증가될 수 있다. 마찬가지로, 분극을 증가시키는 어떤 인자는 전류의 전류를 감소시킬 것이고 따라서 아연의 부식속도를 줄일 것이다. 양극과 음극이 전도도가 좋은 전해액 속에서 아주 가까이 접촉되어 있을 경우 두 분극곡선은 대단히 가까이 접근될 수 있지만 실제로 두 분극곡선이 만날 수는 없으며 어느 정도의 전위차가 항상 존재하게 된다.

금속의 부식을 설명하여 주는 전해전지는 앞에 설명한 단락회로전지와 유사하다. 부식되는 금속의 측정된 전위는 분극된 양극과 음극의 혼합전위로서 부식전위, E_{corr} 이라 한다. 그리고 I_{max} 은 부식전류 I_{corr} 이라 한다. Faraday 의 법칙에 의해서, 금속의 부식속도는 부식전류, I_{corr} 에 비례하며 따라서 단위면적당 부식속도를 전류밀도로 표시할 수 있다는 사실은 이미 설명한 바 있다. 아연의 경우 1 mdd 의 부식속도는 $0.34\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이 된다. Fe^{+2} 이온으로 부식되는 철의 경우에는 $0.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이 된다. 이러한 관계는 (30)로 표시된다.

$$1\text{mdd} = \frac{1.117 \times Z}{at \cdot wt} \times 10^{-5} \text{A}/\text{cm}^2 \quad (30)$$

2.4.2 분극의 측정

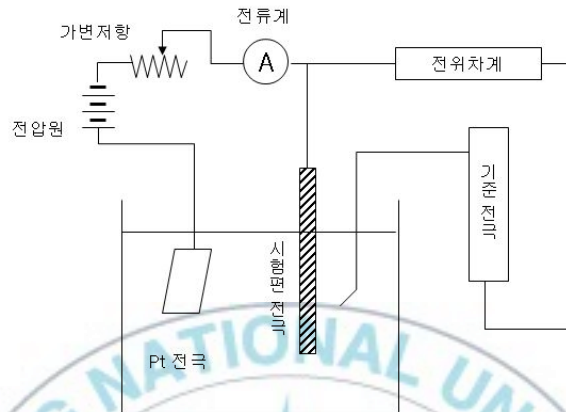
Fig. 7(a)는 분극 측정 장치의 원리를 설명한 것이다. 금속 시험편 전극이 백금전극으로부터 전류에 의해서 분극이 되도록 기준전극(reference electrode)에 접속된 모세관(Luggin capillary)을 시험편전극의 표면에 가까이 함으로써 전해액을 통한 IR Drop을 최대로 줄인다. 그리고 외부 저항을 변화시켜서 여러 값을 전류를 통하여 그 때의 전류값을 전류계에서 읽고 시험편전극과 기준전극 사이의 기전력을 전위차계(potentiometer)로 측정

한다. 이 때 중요한 것은 충분한 시간을 주어서 전극이 정상상태로 된 후에 측정해야 한다는 것이다. 이리하여 금속 시험편 전극을 양극 혹은 음극으로 분극시키고, 각 전류밀도에 대해서 기준전극에 대한 전위를 측정한다. 기준전극으로는 보통 감홍전극(calomel electrode)을 사용하나 그 외에도 은-염화은 전극(silver-silver chloride electrode), 동-황산동전극(copper-copper sulfate electrode), 유리전극(glass electrode) 등이 있다. 이것이 분극을 측정하는 직접법(direct method)이며 부식 연구에 많이 이용되고 있다.

모세관은 전극상의 전류 분포를 교란시킬 우려가 있기 때문에 금속 시험편 전극과 모세관간의 거리를 얼마로 하는 것이 좋은가? 하는 것이 오랫동안 연구되어 왔다.

금속 시험편 전극 가까이에 모세관을 놓지 않고서도 IR Drop을 없앨 수 있는 한 가지 방법은 점 Y에 “발진 접촉점(oscillating contact)”을 설치함으로써 전위 측정 중의 전류를 차단시키는 것이다.(Fig 7(B)) 이때 전류는 정류자(commutator)에 의해서 또는 전기 전자적인 방법에 의해서 효과적으로 차단될 수 있다. 발진 접촉의 여러 주파수에서 전위를 측정한 후 무한대의 주파수로 외삽(extrapolation)시킨다. 이러한 간접적 분극측정 방법의 장점은 금속 시험편 전극과 모세관 사이의 “IR Drop”뿐만 아니라 금속 시험편 전극의 피막을 통한 “IR Drop”도 완전히 제거된다는 것이다. 따라서 모세관을 금속 시험편 전극으로부터 먼 위치에 놓아도 된다. 여기서 관찰된 분극은 직접법에 의해서 관찰된 분극에 비해 낮다. 또 다른 방법은 금속 시험편 전극과 모세관 사이의 측정 거리를 여러 가지로 하여 전위를 측정한 다음 외삽법에 의해서 거리가 0일 때의 전위를 구하는 것이다. 그러나 이러한 보정은 특히 정밀한 측정이 필요한 경우, 전류 밀도가 대단히 높은 경우 그리고 전해액의 전도도가 대단히 낮은 경우(예: 증류수) 이외에는 필요하지 않다. 또한 이러한 보정을 행한다 해도 전극 표면을 저항이 높은 어떤 부식 생성물이 덮고 있는 경우 이것으로 인해서 야기되는 “IR Drop”은 제거되어지지 않는다.

(a)



(b)



Fig. 7. (a) 분극 측정 장치, (b)발진 접촉점 설치

2.5 전기화학시험법

혼합전위이론을 이용한 전기화학적 방법에 의해서 부식속도를 결정하는 데에는 2가지의 방법이 있다. 그 2가지 방법은 타펠외삽법(Tafel extrapolation method)과 직선분극법(Linear polarization method)이다.

2.5.1 타펠외삽법(Tafel extrapolation method)

타펠외삽법에 의한 부식속도의 측정은 1930년 경에 Wagner와 Tr명가 혼합전위이론을 증명하기 위해서 사용한 이후 널리 보급되었으며, Wagner-Tr명 방법이라 일컬어지기도 한다.

이 방법에서는 음극분극 및 양극분극의 측정에서 얻어진 자료를 이용한다. 음극분극의 측정에서 얻어진 자료가 더 많이 이용되는데 그 이유는 실험적인 측정이 양극분극의 경우보다 쉽기 때문이다. 음극분극을 측정하기 위한 전기회로가 그림 Fig. 8에 나타나 있다.

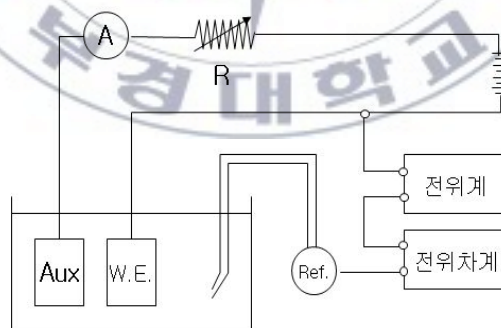


Fig. 8. 음극분극을 측정하기 위한 전기회로

Pt과 같은 불활성금속으로 되어 있는 보조전극(auxiliary electrode)에 의해

서 시험편전극-작동전극(working electrode)으로 음극전류가 공급된다. 전류는 전류계에 의해서 측정되며 시험편전극의 전위는 전위차계-전위계 회로에 의해서 기준전극(reference electrode)에 대해서 측정된다. 실제로, 전류는 가변저항 R값을 감소시킴으로써 증가되고 각 저항 값에서의 전위 및 전류값이 동시에 측정된다.

탈기된 산용액에서의 금속 M에 대한 음극분극에서 얻어진 결과를 생각해 보자. 음극전류를 적용하기 전의 전압계는 기준전극에 대한 시험편의 부식전위(E_{corr})를 가리킨다. 외부에서 가해진 음극전류를 대수로 표시하고 여기에 대한 시험편전극의 전위를 그리면 Fig 9와 같은 형태가 얻어지게 된다. 점과 선이 함께 그려진 곡선이 외부전류에 의한 분극곡선이다. 전류 밀도가 낮을 경우에 곡선의 형태는 직선이 아니다. 그러나 전류밀도가 높아지게 되면 직선으로 변한다. 외부에서 가해진 음극 전류는 환원과정에 해당되는 전류와 산화과정에 해당되는 전류의 차이와 같다.

$$i_{app(cathodic)} = i_{red} - i_{oxid} \quad (31)$$

식 (31)과 Fig. 9를 통해서, 외부에서 가해지는 음극전류밀도 $i_{app(cathodic)}$ 가 커지게 되면 산화과정에 대한 전체 전류밀도 i_{oxid} 는 상대적으로 적어지게 되고 $i_{app(cathodic)}$ 와 i_{red} 이 아주 가깝게 전급한다는 사실을 알 수 있다. 실제로 외부전류에 의한 분극곡선은 E_{corr} 보다 약 50mv 정도 더 낮은 전위값에서부터 직선으로 된다. 이러한 직선영역을 타펠영역(Tafel region)이라 한다. 이 타펠영역을 부식전위값으로 외삽시킴으로써 부식속도를 결정할 수 있으며 전류밀도로 표시된다. 부식전위에서는 수소발생속도와 금속용해속도가 같아진다.

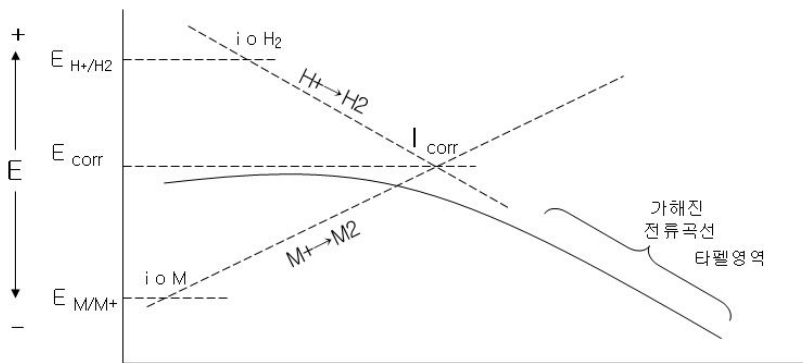


Fig. 9. 타펠 외삽법을 이용한 부식속도 측정

이상적인 조건에서는 타펠외삽법에 의한 부식속도의 측정이 무게감소 측정에 의한 경우보다 더 정확할 수 있다. 또한 타펠외삽법을 사용함으로써 극도로 작은 부식속도에 대해서도 측정이 가능하며 어떤 계의 부식속도를 계속해서 측정할 수도 있다. 이처럼 타펠외삽법은 대단히 높은 정확도로써 빨리 행해질 수 있기는 하지만 두 가지의 중요한 조건이 존재한다. 그 첫째는 타펠영역의 범위가 최소한 일차수(order) 크기의 전류영역은 되어야 한다는 것이다. 그러나 농도분극 및 기타 다른 영향으로 인해 이러한 조건은 쉽게 만족되지 못한다. 둘째는 오직 하나의 환원과정을 포함하는 계에 대해서만 적용이 가능하다는 것이다. 둘 또는 그 이상의 환원과정이 존재하게 되면 타펠영역이 찌그러지기 때문이다. 따라서 타펠 외삽법은 위의 두 조건을 만족시키는 계의 부식속도를 빠르게 측정할 수 있는 유용한 방법이다. Fig 9에서 볼 수 있는 것처럼 타펠영역의 외삽을 계속 연장시킴으로써 수소발생에 대한 교환전류밀도(exchange current density)를 결정할 수 있다.

2.5.2 직선분극법(linear polarization method)

타펠외삽법이 효과적으로 사용될 수 없는 조건에서는 직선분극법을 사용함으로써 부식속도를 측정할 수 있다.

이 직선분극법은 Stern과 Geary에 의해서 제시되었기 때문에 Stern-Geary 방법이라 일컬어지기도 하며 부식전위를 중심으로 하여 $\pm 10\text{mv}$ 이내에서는 Δi_{app} 에 대한 ΔE 의 비 $\Delta E/\Delta i_{\text{app}}$ 가 일정하다고 하는 사실을 이용한 것이다.(Fig. 9)

Fig 9에서 부식전위를 과전압을 기준점으로 사용했다. 외부에서 가해진 양극전류 및 음극 전류가 대수로 표시되지 않고 직선으로 나타내어졌음을 주시하라. Fig.10은 처음 20mv분극을 나타낸 것이다. 이 직선분극선의 기울기 $\Delta E/\Delta i_{\text{app}}$ 는 계의 속도론적인 인자와 다음과 같이 관련된다. 여기서 β_a , β_c 는 양극 및 음극반응의 타펠기울기(Tafel slope)이며 $\Delta E/\Delta i_{\text{app}}$ 는 ohms(volts/amperes or millivolts/milliamperes)로 주어졌다. 반응에 대한 β 값을 알게 되면 이 식으로부터 부식속도를 결정할 수 있다.

식 (32)에서 알 수 있듯이, 직선분극곡선의 기울기 $\Delta E/\Delta i_{\text{app}}$ 는 주로 i_{corr} 에 의해 지배되고 β 값의 변화에는 비교적 민감하지 않다. 따라서 식 (32)을 상당히 정확한 근사치의 간단한 식으로 다시 표시할 수 있다. 모든 부식계에 대한 β_a , β_c 의 평균값을 0.12volt라고 하면 식 (32)은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{\text{app}}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(i_{\text{corr}})(\beta_a + \beta_c)} \quad (32)$$

이 식을 사용함으로써 속도론적인 인자를 모르는 어떤 부식계의 부식속도를 상당히 정확하게 계산해 낼 수 있다. 이 식은 활성화지배 또는 확산지배의 환원반응을 가진 계에 적용 가능하며 실제 부식속도와 큰 차이가 나지 않는다. 비록 이 근사식은 그 정확성이 충분하지는 못하지만 상대적인

부식속도 및 부식속도의 변화 등을 빨리 측정할 수 있는 유일한 방법이다.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \frac{0.026}{i_{corr}} \quad (33)$$

전기화학적 부식속도 측정 특히 직선분극법의 장점은 다음과 같다.

- ① 부식속도를 신속히 측정할 수 있을 뿐만 아니라 시험시작에서 시험이 끝날 때까지 부식속도의 변화를 계속 측정할 수 있다.
- ② 무게감소 측정방법(weight loss method)이나 화학분석방법(chemical analytical method)으로 행하기에는 느리고 힘든, 대단히 낮은 부식속도 ($< 0.1\text{mpy}$)를 정확하게 측정할 수 있다. 이러한 낮은 부식속도의 측정은 금속에서보다는 핵공업, 식품제조업, 제약업 등에 특히 중요하다.
- ③ 시각관찰(visual observation) 또는 무게감소 측정방법이 불가능한 구조물의 부식속도를 측정하는 데에 쉽게 사용할 수 있다. 땅 속에 묻힌 파이프나 탱크 등의 부식속도 측정은 전기화학적인 방법에 의하여 실시된다.

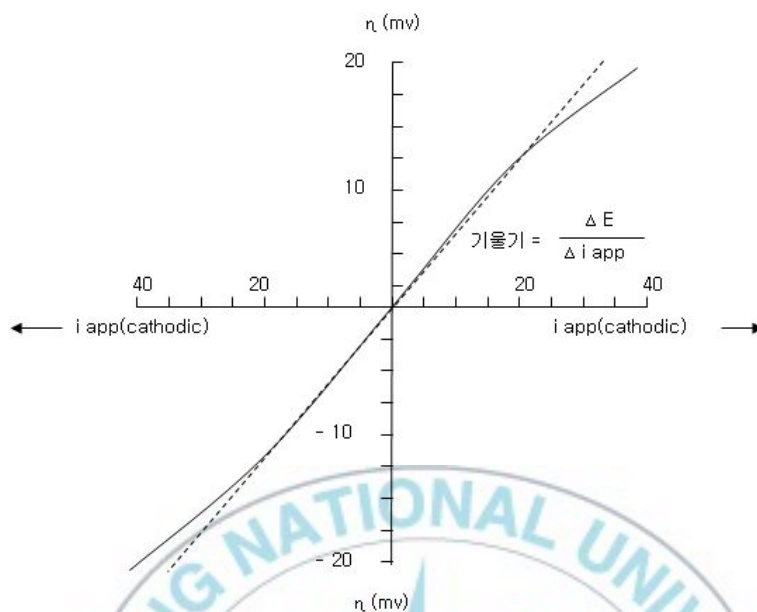


Fig. 10. 외부전류에 의한 직선분극 곡선

3. 실험 방법

3.1 시험편 제작

시험편은 $150 \times 70 \times 3$ (mm)의 HR강판을 사용하였고, 알칼리 탈지 후 grit로 blasting하여 $40 \pm 5 \mu\text{m}$ 의 조도를 형성하였다. 실험에 사용된 도장 시스템은 table 4와 같다. 실험에 사용된 도장 시스템은 각각 시편에 에폭시, 알키드, 우레탄을 도장하여 2주간 건조시킨 후 인공해수에 10일간 침지시켰다.

Table 3. 도장 시스템

Specimen's preparation			
Substrate	150×70×2.5(mm) HR Steel		
Preparation	Grit blasting (30~40 μm) Sa 2.5		
Coating method	Auto air spray		
Curing condition	2 weeks at room temperature		
Coating system	Epoxy	Alkyd	Urethane
Thickness	75 μm	75 μm	75 μm

3.2 인공해수 침지

가속시험(laboratory test)에서는 자연해수보다 인공해수가 많이 이용된다. 자연해수를 사용할 경우 각 지역에 따라 화학성분이 다를 뿐만 아니라 수송 및 운반에도 여러 가지 불편이 있다. 인공해수를 사용함으로써 이러한 불편을 없애고 더 재현성이 있는 시험결과를 얻을 수 있다.

인공해수의 제조방법은 여러 가지가 있으나 여기에서는 미 해군방법과 ASTM방법을 소개한다.

(1) 미 해군(Navy Dep. Sepc. 44T 27b) 방법

제조법 : NaCl 23g, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 8g 과 다음의 원액 20ml를 증류수에 가해서 1000ml가 되게 한다.

원액 : KC 110g, KBr 45g, MgCl_2 550g, CaCl_2 110g 을 증류수에 가해서 1000ml 되게 한다.

(2) ASTM(D - 1141 - 52) 방법

제조법1 : 8~9ℓ의 증류수에 NaCl 245.34g 와 Na_2SO_4 0.94g를 용해시키고, 이것에 다음의 no.1 원액 200ml를 가해서 교반한 후에, 동일하게 no.2 원액 100ml를 첨가해서 전량이 10.0ℓ 되게 한다. 그 다음에 0.1N의 NaOH 수용액으로 pH 를 8.2되게 조절한다.

제조법2 : (중금속이온을 함유시키는 경우) : 제조법1 에 의해서 만든 액 10.0ℓ에 no.3원액을 10ml첨가해서 교반한다.

no.1 원액 : $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 388.90g, CaCl_2 (무수) 405.6g, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 64.8g 를 증류수에 가해서 7.0ℓ가 되게 한다.

no.2 원액 : KCl 486.2g, NaHCO_3 140.7g, KBr 70.4g, H_3BO_3 19.0g, NaF 2.1g 를 증류수에 가해서 7.0ℓ가 되게 한다.

no.3 원액 : $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0.994g, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0.066g, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.396g,

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.15 g, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.066g, AgNO_3 0.004g 를 증류수에 가해서 10.0 ℓ 가 되게한다. 단, AgNO_3 의 첨가는 미리 0.04g 의 AgNO_3 를 1 ℓ 의 증류수에 용해시키고, 그 100ml를 첨가한다.

본 실험은 ASTM(D - 1141 - 52) 방법을 이용하여 인공해수를 제조한다. 40℃에서 10일간 도장되어진 시편을 chamber에 침지시켜 시편을 열화 가속시킨다.



Fig. 11. Coating degradation mechanisms by thermal cycling test.

3.3 AC를 이용한 capacitance 및 물 흡수량 측정

Capacitance 측정은 시험편과 탄소전극으로 구성된 2전극방식으로 측정하였고, 전해질 용액은 NaCl 3%를 사용하였다. 측정기기는 Solartron사(영국)의 FRA(Frequency Response Analyzer) 1260 과 Dielectric interface 1287을 이용하였고, 측정 주파수는 10KHz로 하였다. 인가 교류 전압은 20mV로 하였다. 측정된 capacitance(C_f) 값을 식을 이용하여 시간에 따른 물 흡수량으로 계산하였다.

$$C_f = 1 / (2\pi f |Z| \sin\theta) \quad (34)$$

$$X_V = 100\log(C_f / C_{f0}) / \log(80) \quad (35)$$

Table 4. AC 측정 조건

measurement equipment	SolatronFRA 1260 Electrochemical interface SI 1287
Measurement solution	NaCl3%
Frequency range	10KHz
Amplitude	A.C 20 mV
Electrode	EIS : 2 electrode (counter, working)

3.4 DC 전위차 법(분 극)

환계확산 전류밀도와 부식전류 및 전위 값은 Bio-Logic(SP150)을 이용하여 2 전극 방식을 이용하였고, 전해질 용액은 NaCl 3%를 사용하였다. 인가 전류는 20mV를 하였고, Range는 -1V에서 +1V까지 하여 그 사이에서의 전위/전류의 관계를 알아보았다.

Table 5. DC 측정 조건

measurement equipment	Bio-Logic(SP150)
Measurement solution	NaCl3%
Scan rate	20 mV / min
Range	-1V ~ +1V

4. 결과 및 고찰

4.1 물 흡수량과 한계확산전류밀도와 의 관계

도막의 정전용량은 물 흡수량 및 도막 형성 시에 발생하는 미세 모세관 등의 양을 나타내는 척도로 사용된다. 일반적으로 도막의 정전용량 변화는 유전상수가 80인 물이 3~5 정도의 유전상수를 갖는 도막에 침투함으로써 일어나는 현상을 말하며, 이런 정전용량을 분석하여 물이 도막내부에 존재할 때 도막의 물 흡수 거동을 평가할 수 있다. 그리고 도막의 정전용량은 고주파수 또는 두꺼운 도막에서 측정이 용이한 파라미터로써 도막의 성능을 나타내는 지표로 사용될 수 있다. 도막 내부에 존재하는 수분은 부식반응을 진행시키는 역할 뿐만 아니라 부착력의 저하나 blistering과 같은 결함을 야기시키기 때문에 도막의 물 흡수 거동은 도막의 성능평가에 있어 매우 중요한 척도이다[15].

Fig. 12와 Fig. 13은 Epoxy, Alkyd, Urethane 도막의 물 흡수량과 한계확산전류밀도를 시간에 따라 비교한 결과를 나타내었다. 물 흡수량은 Epoxy, Urethane, Alkyd coating의 순서로 증가 하였으며, 특히, Alkyd coating의 경우 시간이 경과함에 따라 물 흡수량이 급격히 증가하는 특징을 나타내었다. 이와 마찬가지로 한계확산전류밀도는 Epoxy, Urethane, Alkyd 도막 순으로 증가하였으며, 물 흡수량과 유사한 경향성을 나타내었다. Alkyd 도막의 경우, 30분 이내로 전류밀도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 결과로 물 흡수량과 한계확산전류밀도의 결과 값이 유사성을 가진다는 것을 알 수 있다.

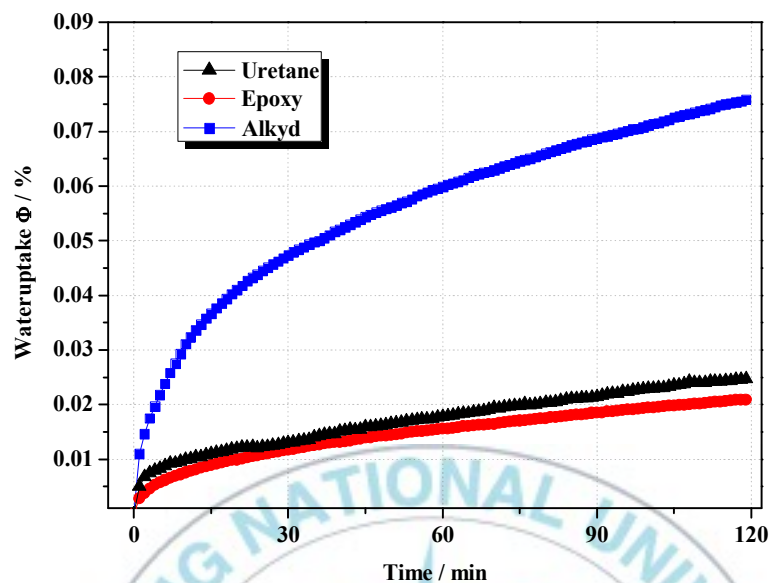


Fig. 12. Water-uptake of various resin series.

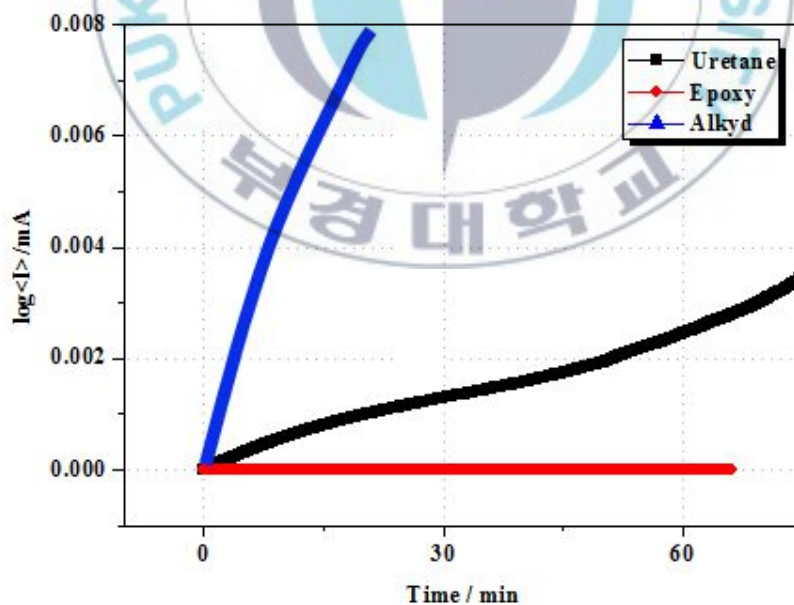


Fig. 13. Limiting diffusion current density of various resin series.

4.2 도막의 capacitance에 따른 한계확산 전류밀도 비교

산소환원형 부식은 음극확산지배라 할 수 있다. 중성수용액 또는 물에서의 산소환원형 부식은 산에서의 수소발생형부식보다 실질적으로 훨씬 더 중요하다. 새로운 인자, 즉 농도분극이 더해지기 때문이다. 산소환원형 부식에서 농도분극이 관찰되어지는 이유는 물 또는 수용액에서 산소의 용해도가 한정되어 있기 때문이다. 따라서 이러한 용액에서 부식속도는 주로 산소의 확산속도에 의해 제한을 받는다. 이리하여 부식속도는 용해된 산소의 음극환원에 대한 한계전류밀도와 일치하게 된다[1].

도막내 capacitance 값이 증가 할수록 용해된 산소의 양이 많아지고 음극환원이 활발하게 되어 한계확산 전류밀도가 증가하게 된다. 그림은 capacitance 값과 한계확산 전류밀도와의 상관관계를 나타내었다.

Fig. 14는 Alkyd 도막의 capacitance가 증가 할수록 전류밀도 또한 증가하는 것을 볼 수가 있다. 특히 Alkyd, Epoxy, Urethane 도막의 coating capacitance가 1.0nF 부터 한계확산 전류밀도가 지수적으로 증가하는 경향을 볼 수가 있다. 이것은 특정 양의 물이 도막내로 침투 시 한계확산 전류밀도가 급격히 증가하는 것으로 생각된다.

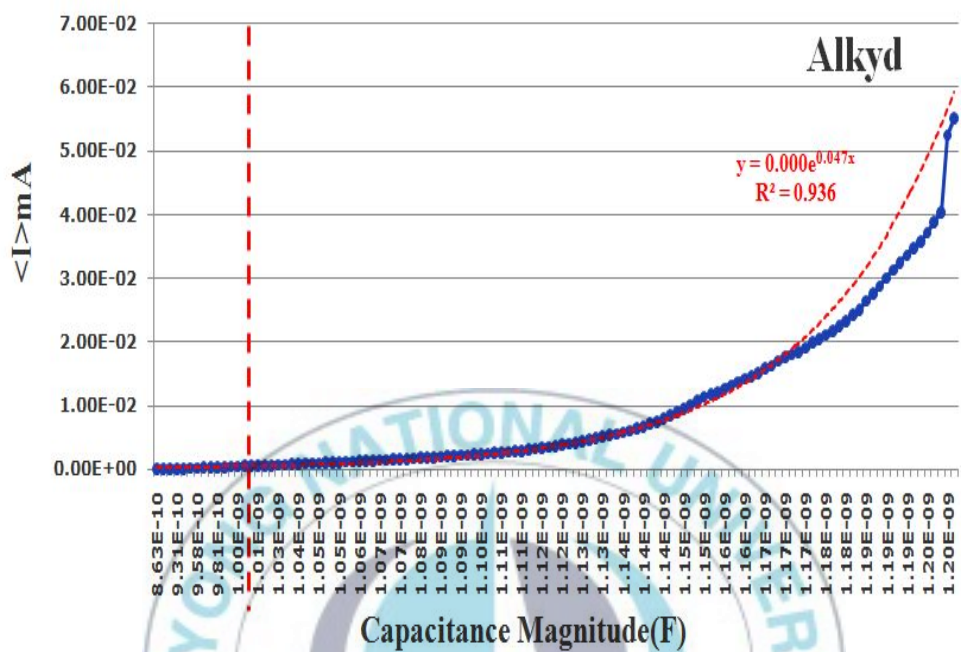


Fig. 14. Capacitance magnitude of Alkyd coating by current density.

4.3 도막 가속 열화 후 부식 전류 밀도 변화 비교

Fig. 15, 17, 19는 열화 가속 전과 후의 시험편 외관 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 10일 인공해수 침지 후 Urethane, Alkyd 도막 시험편의 표면에 녹이 발생된 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 Fig. 16, 18, 20과 Table 6, 7, 8에서의 부식 전류밀도는 10일 동안 인공해수에 침지 후의 부식전위는 감소하고, 부식전류는 증가하는 것을 볼 수가 있다. 반면에 그림 Epoxy 도막의 경우, 외관상 뚜렷한 녹이 발견되지 않았으며, 부식전류 또한 그 증가율이 다른 종류의 도막에 비해 적었다. 이 결과를 통해 유기도막 표면의 녹 발생 여부는 탄소강과 유기도막 계면에 흐르는 부식전류밀도와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 그 부식성도 수치적으로 파악할 수가 있었다. 이것은 DC 전위차 값을 통해 유기도막의 부식성 판별이 가능하다는 것을 보여준다.



Fig. 15. Change of surface condition 10days after immersion(Alkyd coating).

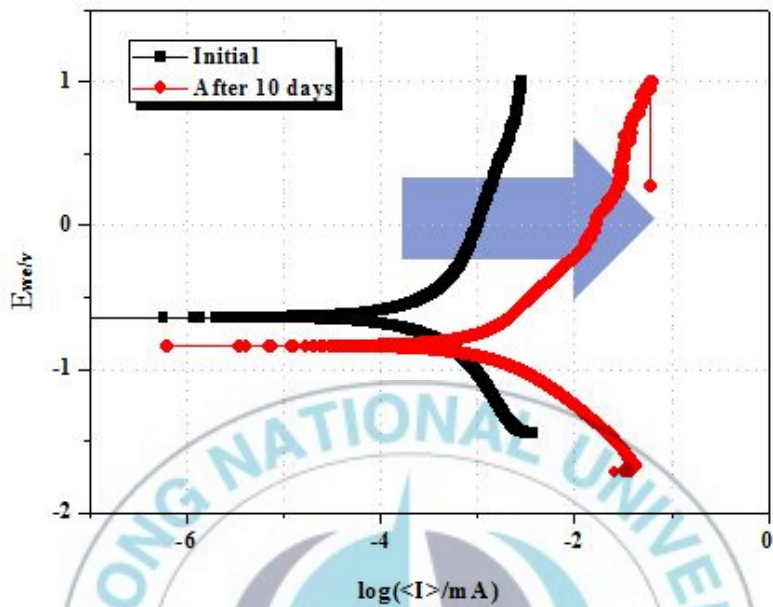


Fig. 16. Cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 10days after immersion(Alkyd coating).

Table 6. DC 측정 결과(Alkyd).

	초기	10일 후[침지]
E_{CORR}	-582.844mV	-843.327mV
I_{CORR}	0.317 μA	0.624 μA



Fig. 17. Change of Surface condition 10days after immersion(Epoxy coating).

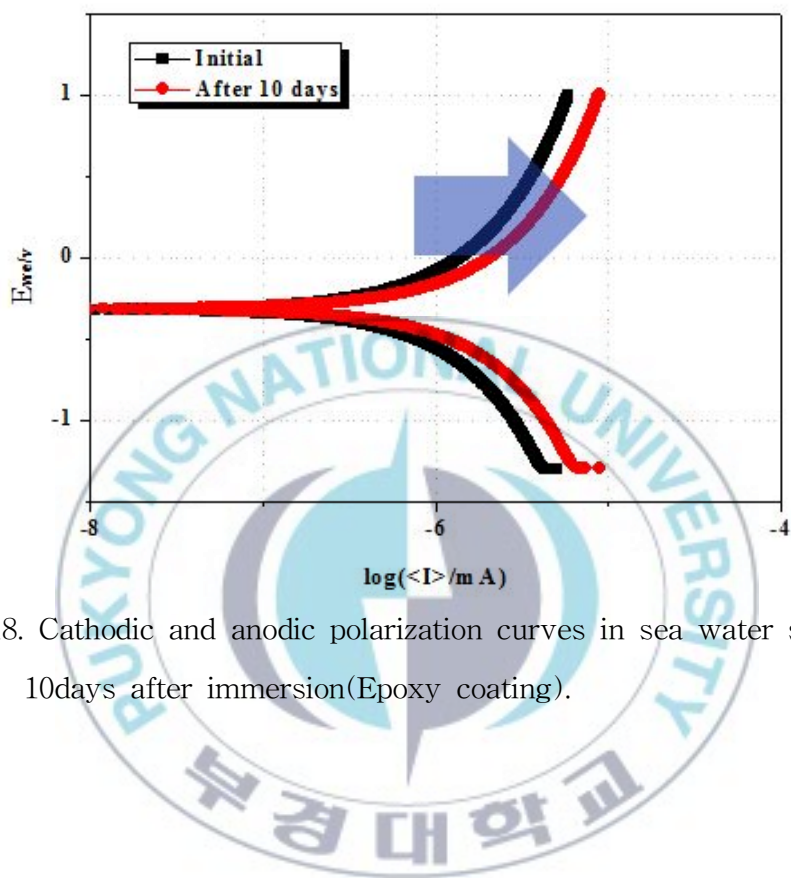


Fig. 18. Cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 10days after immersion(Epoxy coating).

Table 7. DC 측정 결과(Epoxy coating)

	초기	10일 후(침지)
E_{CORR}	-322.754mV	-319.158mV
I_{CORR}	$0.2 \times 10^{-3} \mu\text{A}$	$0.3 \times 10^{-3} \mu\text{A}$



Fig. 19. Change of Surface condition 10days after immersion(Urethane coating).

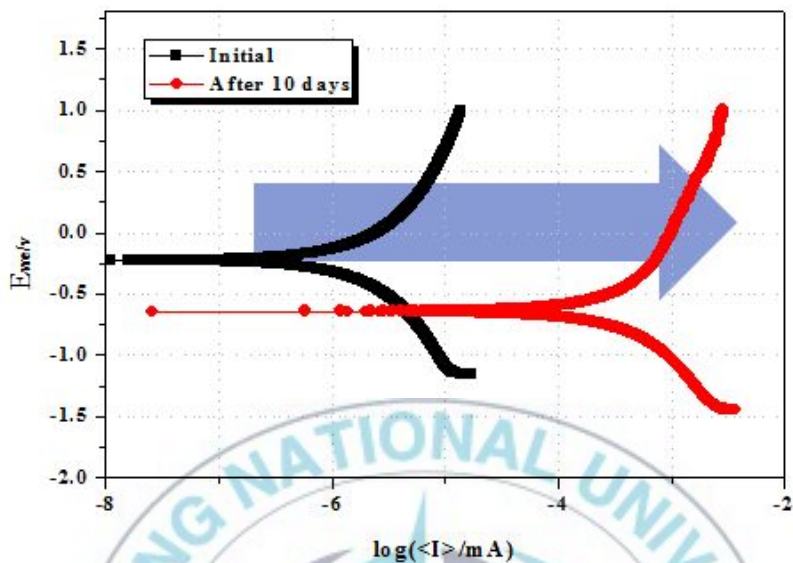


Fig. 20. Cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 10 days after immersion (Urethane coating).

Table 8. DC 측정 결과 (Urethane coating)

	초기	10일 후(침지)
E_{CORR}	-212.334mV	-635.542mV
I_{CORR}	$0.1 \times 10^{-3} \mu\text{A}$	$0.103 \mu\text{A}$

4.4 도료 종류에 따른 부식 전류밀도 비교

Table 9는 도료의 종류에 따른 부식전류밀도 값을 비교을 나타내었다. Fig. 21, 22에서 볼 수 있듯이 각 도료마다 그 부식전류밀도 값의 차이를 확인 할 수가 있었으며, 또한 10일 동안 인공해수에 침지한 후 시편의 부식전류밀도 값의 증가를 따른 상대적인 비교가 가능한 것을 보여준다. Table 9에 의해 부식전류밀도는 Epoxy < Urethane < Alkyd 도막 순서로 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 시편 육안관찰 시 녹 발생 양과도 같은 경향성을 나타낸다. 이 결과를 통해 부식전류밀도의 차이로 각 도료별 방청성의 상대적 평가가 가능하며, 그 방청성을 정확한 수치로 도출 할 수 있다고 판단된다.

Table 9. 수지별 DC 측정 결과

		초기	10일 후(침지)
I_{CORR}	Alkyd	0.317μA	0.624μA
	Epoxy	$0.2 \times 10^{-3} \mu A$	$0.3 \times 10^{-3} \mu A$
	Uretane	$0.1 \times 10^{-3} \mu A$	0.103μA

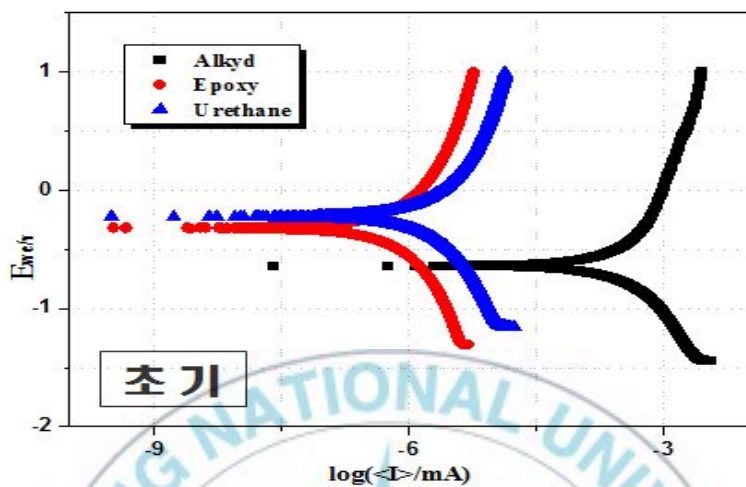


Fig. 21. Variation of cathodic and anodic polarization curves.

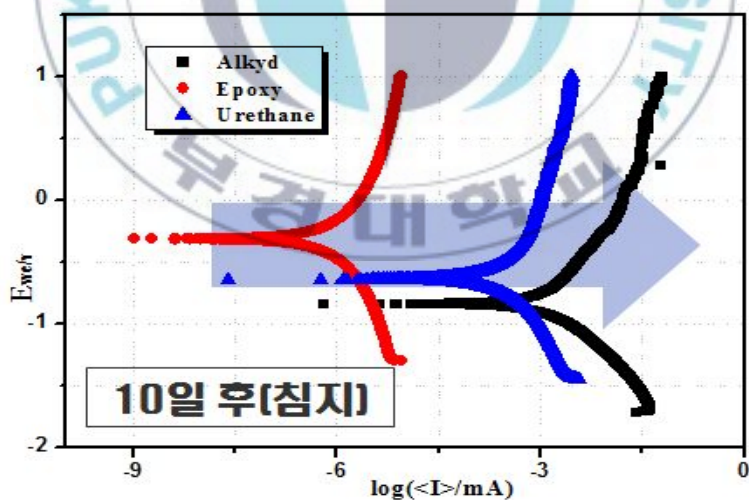


Fig. 22. Variation of Cathodic and anodic polarization curves in sea water solution 10days after immersion.

5. 결 론

철강재료를 보호하는 방식도막은 물의 흡수에 의한 부식의 직접적인 연관성을 한계전류밀도로 고찰하였고, 또한 도료의 종류에 따른 부식전류밀도 값을 상대적으로 비교하여 부식성을 고찰하였다.

- 1) 도막의 물 흡수량과 한계확산전류밀도를 비교한 결과, 물 흡수량이 증가할수록 도막/금속 계면에서의 전류밀도가 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 2) 도료의 종류에 관계없이 물과 산소의 공급이 증가할수록 부식 전류밀도가 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 3) DC 전위차법을 통해 탄소강의 부식특성을 해석할 수 있었고, 특히 각 도료의 capacitance가 1.0nF 부터 한계확산 전류밀도가 지수적으로 증가하는 것을 알 수 있었다.
- 4) 부식 전류밀도를 이용해 도료 종류에 따른 방청성 비교가 가능하였다.

Alkyd Uretane Epoxy

방청성

- 5) AC 임피던스법의 유기도막 저항값으로 방식성을 판단하는 방법 이외에 DC 전위차법으로 도막의 방식성을 평가할 수 있었다.

Reference

- [1]. 金屬腐蝕工學 (1997) 35-75.
- [2]. H. Leidheiser, Jr. , in F. Mansfeld, corrosion mechanisms, Marcel Dekker, New York, 1987, p.165.
- [3]. A. Amirudin, D. Thierry, progress in organic coatings 26 (1995) 1-28.
- [4]. H. Leidheiser, polymeric Materials for corrosion control, ACS Symp. (1986) 124.
- [5]. H. Leidheiser and W. Funke, JOCCA, 121(1987).
- [6]. Margareta Hulden and Charles M. Hansen, progress in organic coatings 13 (1985) 171-194.
- [7]. Bard-Stratman, Encyclopedia of Electrochemistry Corrosion and Oxide Films (2001) 460-525.
- [8]. O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, Zinc-rich primers - test performance and electrochemical properties, Prog. Org. Coat, 54 (2005) 224-229.
- [9]. A. Kalendova, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings, Prog. Org. Coat, 46 (2003) 324-332.
- [10]. G. W. Walter, Areview of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, Corrosion science, 26 (1986) 681-703.
- [11]. A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,

Prog. Org. Coat, 26 (1995) 1-28.

[12]. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications Second edition (2005).

[13]. F. Deflorian, L. Fedrizzi, "Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends", Electrochimica Acta 44 (1999) 4243-4249.

[14]. E.P.M. Van Westing, "G.M. Ferrari, The determination of coating performance with impedance measurements - II. Water uptake of coatings, corrosion science .36 (1994) 957-977.

[15]. F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P. L. Bonora, Organic coating capacitance measurement by EIS : ideal and actual trends, progress in organic coatings 44 (1999) 4243-4249.

