



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



**저작자표시**, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



**비영리**, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



**변경금지**, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

腐蝕 環境에 따른 有機塗膜의 老化過程 및  
電氣化學特性 研究



2008年 8月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

玄 政 勳

工學碩士 學位論文

腐蝕 環境에 따른 有機塗膜의 老化過程 및  
電氣化學特性 研究

指導教授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2008年 8月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

玄 政 勳

玄政勳의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2008年 8月

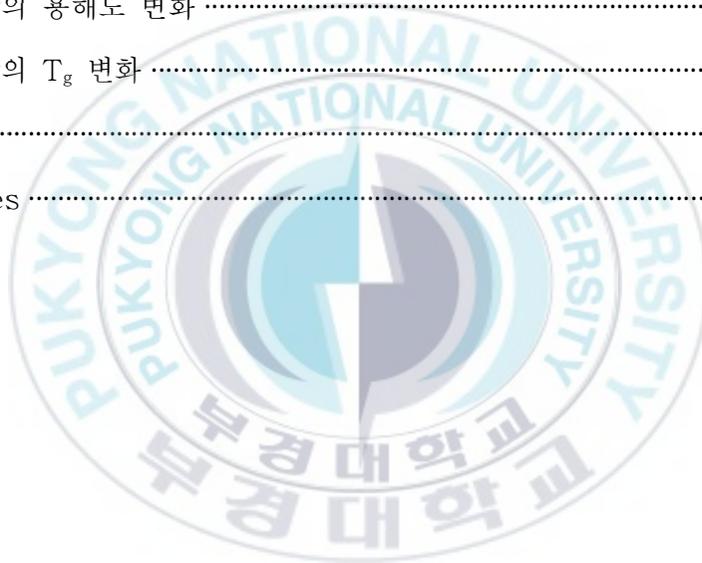


主	審	工學博士	徐 且 守 (印)
委	員	工學博士	李 根 大 (印)
委	員	工學博士	朴 振 換 (印)

# 목 차

1. 서론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	4
2.1 유기도막에 의한 방식 기구 .....	4
2.2 유기도막의 노화 메커니즘 .....	7
2.3 교류임피던스에 대한 이론 .....	11
2.3.1 교류 임피던스의 이론 .....	11
2.3.2 부식계의 등가회로와 교류 임피던스 특성 .....	17
2.3.2.1 부식계의 등가회로 .....	17
2.3.2.2 유기도막의 등가회로 .....	21
2.3.2.3 교류 임피던스 측정 결과 도시 방법 .....	25
2.3.3 교류 임피던스법의 측정 원리 .....	30
2.4 DSC (Differential Scanning Calorimetry) .....	35
2.5 AFM (Atomic Force Microscope) .....	37
3. 실험방법 .....	39
3.1 시험편 제작 .....	39
3.2 NORSOK M501 Test .....	40
3.3 Prohesion Test .....	42
3.4 Hygrothermal stress Test .....	43
3.5 교류 임피던스 측정 .....	45
4. 결과 및 고찰 .....	46

4.1 AFM을 통한 도막의 표면 변화 .....	46
4.1.1 에폭시 시스템의 Topography 변화 .....	46
4.1.2 우레탄 시스템의 Topography 변화 .....	48
4.2 임피던스법 특성 변화와 방식성능 평가 .....	50
4.2.1 에폭시 시스템의 임피던스 특성 변화 .....	50
4.1.2 우레탄 시스템의 임피던스 특성 변화 .....	53
4.3 도막의 물흡수량 및 전기전도성 변화 .....	55
4.4 도막의 용해도 변화 .....	59
4.5 도막의 $T_g$ 변화 .....	61
5. 결론 .....	64
References .....	65



## List of Figures

Fig. 1. Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by organic coating. ....	6
Fig. 2. The role of water in coating film deterioration. ....	8
Fig. 3. The degradation of polymeric coatings by UV radiation. ....	9
Fig. 4. Equivalent circuit and currents response. ....	18
Fig. 5. Equivalent circuit of organic coating. ....	21
Fig. 6. Definition of impedance in both Cartesian coordinates (a, b) and polar coordinates (r, $\Theta$ ). ....	28
Fig. 7. The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b) Bode plot ....	29
Fig. 8. Schematic of frequency response analyzer ....	31
Fig. 9. The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy ....	31
Fig. 10. Evolution of Nyquist plot, Bode plot and equivalent circuit as a function of painted steel degradation. ....	34
Fig. 11. Sample & Reference scheme. ....	36
Fig. 12. Thermogram of DSC. ....	36
Fig. 13. Atomic force microscopy scheme. ....	38
Fig. 14. Schematic of NORSOK M 501 Cyclic Test Process. ....	41
Fig. 15. Prohesion Test Equipment. ....	42
Fig. 16. Temperature & Humidity Chamber for Hygrothermal	

Stress. ....	43
Fig. 17. Testing Condition for Hygrothermal Stress. ....	44
Fig. 18. The topography change of epoxy system under accelerated tests. ....	47
Fig. 19. The micro AFM images showing blistering of coating surface. ....	48
Fig. 20. The topography change of Urethane system under accelerated tests. ....	49
Fig. 21. The micro AFM images showing micro-pore of coating surface. ....	49
Fig. 22. Change of impedance characteristics of epoxy system under NORSOK M501 test. ....	51
Fig. 23. Change of impedance characteristics of epoxy system under Prohesion test. ....	52
Fig. 24. Change of impedance characteristics of epoxy system under Hygrothermal stress test. ....	52
Fig. 25. Change of impedance characteristics of Urethane system under NORSOK M501 test. ....	53
Fig. 26. Change of impedance characteristics of Urethane system under Prohesion test. ....	54
Fig. 27. Change of impedance characteristics of Urethane system under Hygrothermal stress test. ....	54
Fig. 28. Change of Water-uptake of epoxy system under accelerated tests.	

.....	56
Fig. 29. Change of Conductivity of epoxy system under accelerated tests.	
.....	57
Fig. 30. Change of Water-uptake of Urethane system under accelerated tests.	
.....	58
Fig. 31. Change of Conductivity of Urethane system under accelerated tests.	
.....	58
Fig. 32. Change of Solubility parameter of Epoxy system under accelerated tests.	
.....	59
Fig. 33. Change of Solubility parameter of Urethane system under accelerated tests.	
.....	60
Fig. 34. Change of $T_g$ of Epoxy system under accelerated tests. ....	62
Fig. 35. Change of $T_g$ of Urethane system under accelerated tests. ....	63

## List of Tables

Table 1. Effects of UV light-induced degradation in coating films. ....	10
Table 2. Sample preparation. ....	39
Table 3. Measurement condition of Electrochemical Impedance Spectroscopy. ....	45



# Monitoring ageing of organic coating and electrochemical characterization in corrosive environments

Jeong-Hun Hyun

Department of Industrial Chemistry, Graduate school,  
Pukyong National University

## Abstract

Protective coatings play an important role in the protection of metallic structures against corrosive environment. The main function of anticorrosive coating is to prevent corrosive agents, such as water or oxygen and ion from contacting the underlying metal substrate. Therefore, study of ageing of organic coating and anti-corrosion properties is very important for prevention of metal structures.

In the study, ageing process and protective properties of organic coating were studied using EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy), AFM (Atomic Force Microscope) and DSC (Differential Scanning Calorimetry) in the representative corrosive environments. Also the correlation among protective property and change of roughness and  $T_g$  of organic coatings was studied. The used specimens were produced two different coating systems. First coating system was coated two epoxy coating of BPA -TYPE and second coating system was composed of epoxy coating and Polyurethane coating. In order to ageing of coating layer, accelerated tests (NORSOK M501, Prohesion, Hygrothermal stress test) were applied to all specimens. Then, the specimens were measured electrochemical properties, roughness of surface

and  $T_g$  according to designed period.

The results of experiment showed that the impedance of epoxy system steadily decreased with change of surface roughness and  $T_g$ . In the urethane system, the impedance hardly decreased but the correlation trend of change of roughness and  $T_g$  was similar to epoxy system. So, it was found that the correlations among the results of EIS, AFM and DSC were evidence in the evaluation of degradation and protective property of organic coating.



# 1. 서 론

산업의 발달로 인해 공업지대와 해안지역의 개발이 적극적으로 추진되면서 수많은 연안구조물 및 해양 플랜트, 선박 그리고 각종 발전소 및 저장 탱크들이 세워지고 있다. 이런 상황에서 대형 구조물에 사용되는 철강 재료는 우수한 물리적, 기계적 성질을 가질 뿐만 아니라 가격이 저렴한 장점을 가지고 있어 널리 사용된다. 그러나 공업지대 및 해안지역과 같은 환경에서 철강 재료는 부식되기 쉬운 단점을 지닌다.

부식은 금속이 그들의 본래 상태인 산화물로 되돌아 갈려는 본질적인 성질 또는 자연적인 경향이라 할 수 있지만 금속 구조물의 경제적 손실을 야기하고 또한 안전성의 측면에서도 큰 문제를 초래한다. 그러므로 금속 구조물을 부식으로부터 보호하기 위한 수많은 방법들이 연구되어 왔고 지금도 활발히 연구 중이다. 그 중에는 내후성 강처럼 합금성분에 의해 소재 자체의 내식성을 향상시키는 방법이나 또는 전기방식과 같은 방법도 있지만 일반적으로 도장에 의한 방식법이 가장 널리 이용된다[1]. 이는 경제적인 측면과 효율성 면에서 다른 방식법보다 큰 이점을 가지고 있기 때문이다. 즉, 도장되는 물체의 구조나 크기에 상관없이 대상물에 대해 적용이 가능하고 또한 노화된 도막을 적절한 표면처리 한 후에 재도장함으로써 새로운 방식도막으로 대상물을 보호 할 수 있어 거의 영구적으로 방식효과를 얻을 수 있기 때문이다.

보통의 경우, 유기도막의 방식효과는 도막을 구성하는 수지 성분과 안료의 물리화학적 특성에 의존하게 되는데 수지성분은 기본적으로 도막의 물성을 결정하고 부식인자의 침투를 차단시키는 장벽으로서의 역할을 하며 안료는 도막의 색상과 은폐력을 제공하고 부식인자의 침입을 지연시키거

나 또는 침투된 부식인자에 의해 발생하는 부식반응을 억제하는 기능을 하게 된다. 그러므로 수지성분과 안료의 기능이 상호보완적으로 적절하게 작용할 때 최상의 방식성능을 가지게 되고 이에 따라 도막의 수명 역시 좌우된다[2].

그러나 고분자 물질로 이루어진 유기도막은 주위 환경의 복합적인 부식인자에 의해 시간이 경과함에 따라 자연스럽게 노화되어 본연의 기능을 상실하게 된다. 이런 유기도막의 노화는 화학적 측면과 물리적 측면의 결합이라 할 수 있는데 예를 들어 UV조사는 도막을 구성하는 고분자의 이중결합을 산화시키고 segment의 절단 및 재결합, 그리고 가교밀도 등에 영향을 미치고 높은 온도와 수분은 도막의 열적 노화와 가수분해를 야기한다. 이러한 유기도막의 화학적 노화는 도막의 물리적인 물성에 영향을 미치게 되는데 도막의 강도가 감소함에 따라 도막내의 stress는 증가하게 되고 도막의 free volume을 증가시켜 결국 도막과 소지의 접착력을 감소시키는 결과를 초래한다[3].

위와 같이 유기도막의 노화과정은 매우 많은 인자의 영향을 받기 때문에 상당히 복잡하며 또한 유기도막이 처해진 환경에 따라 노화정도가 크게 달라진다. 따라서 본 연구에서는 재연성이 높은 가속 노화시험을 이용하여 대표적인 부식 환경이라 할 수 있는 공업지대와 해안 환경, 그리고 온도와 습도가 주된 영향을 미치는 부식 환경에 하에서 유기도막의 노화 과정을 연구하였다[4].

위와 같은 대표적인 부식 환경을 모사하기 위하여 사용된 가속 노화 시험법은 다음과 같다. 첫째, ASTM G53에 따라 공업지대 환경을 모사한 Prohesion Test가 수행되었고 둘째, ISO 20340에 따라 해안 환경에 적합하도록 설계된 NORSOK M 501 Test가 적용되었다. 그리고 온도와 습도 변화가 주된 영향을 미치는 Hygrothermal Stress가 Humidity&Temperature

Chamber에서 모사되었다.

이처럼 서로 다른 부식 환경에 놓인 유기도막의 노화과정 및 방식기구를 보다 상세히 연구하기 위하여 본 연구에서는 비파괴적이며 정량적으로 도막의 노화과정 및 방식성을 평가하는 전기화학적 교류 임피던스법을 이용하였다. 또한 다른 측면에서 부식 환경에 놓인 유기도막의 내후성을 평가하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscopy)을 이용하여 도막 표면의 Topography와 Roughness 변화에 초점을 맞추어 도막의 표면 상태에 따른 도막의 방식성능 변화를 연구하였고 DSC(Differential Scanning Calorimetry)을 이용하여 노화에 따른 도막의  $T_g$  변화를 측정하여 도막의 free volume 및 가교밀도 변화를 추론하여 도막의 방식성능과의 상관관계를 연구하였다[5]. 그러므로 본 연구의 목적은 대표적인 부식 환경인 공업 지대, 해안환경 그리고 Hygrothermal Stress 하에서 전기화학적 교류 임피던스법을 이용하여 정량적으로 유기도막의 방식특성 변화와 노화과정을 monitoring하고 그에 따른 전기화학적 특성을 연구함과 더불어 노화 상태에 따른 도막의 표면상태 및  $T_g$  변화를 통해 유기도막의 방식성능과의 상관관계를 연구하는데 있다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 유기도막에 의한 방식기구

유기도막에 의한 방식법은 금속소지를 부식으로부터 보호하기 위해 사용되는 가장 보편적인 방법이다. 일반적으로 유기도막은 폭로되는 부식 환경이나 그에 따라 요구되는 방식조건에 따라 달라지지만 기본적으로 유기도막의 방식성능은 도막을 구성하는 성분들의 물리화학적 물성에 의존하게 된다. 따라서 유기도막을 구성하는 성분을 요약하여 설명하면 다음과 같다.

#### ① 수지(Resin)

수지는 도막을 형성하는 요소로서 그것의 밀도와 조성은 도막의 내구성(Durability), 강도(Strength) 및 내화학적성(Chemical resistance)에 지대한 영향을 미친다.

#### ② 안료(Pigment)

도료에 첨가되는 안료는 색(Color)과 은폐력(Opacity)을 부여하는 목적과 방식 특성을 향상시키기 위한 목적으로 사용되어 진다.

#### ③ 용제(Solvent)

용제는 도료의 점도를 조절하여 도료를 균일한 혼합물로 만드는 역할을 하며 또한 도막 형성 시 증발되면서 연속된 도막을 얻게 한다.

위와 같은 성분들로 이루어진 도료가 금속소지에 적용될 때 유기도막은 크게 다음의 3가지 방식기구를 통하여 부식으로부터 금속소지를 보호하게 된다. 각각의 방식기구들은 독립적으로 작용하는 것이 아니라 상호보완적으로 작용하여 효과적인 방식기능을 수행한다. Fig.1에서 유기도막의 3가

지 방식기구를 나타내었다[6].

첫째, 유기도막은 폭로된 부식 환경으로부터 금속소지를 격리시키는 물리적 장벽기능을 수행한다. 즉 부식반응을 야기하는 물과 산소, 이온과 같은 부식인자들의 침입을 일차적으로 차단함으로써 금속소지의 부식반응을 억제시킨다. 그러나 현실적으로 유기도막이 금속소지와 부식 환경을 완벽히 차단시키는 것은 불가능하다. 이는 실제 적용되는 유기도막이 아무리 두꺼워도 수백  $\mu\text{m}$ 정도이고 도막 내에 형성되는 미세모세관이나 기공을 통해 부분적으로 부식인자들이 침투하기 때문이다. 따라서 이런 유기도막의 제한적인 장벽특성은 노화가 진행됨에 따라 더욱 감소하게 된다.

둘째, 도막 내의 방청안료나 부식억제제를 통해 부식으로부터 금속소지를 보호하는 기능이다. 이는 도막의 장벽특성이 감소함에 따라 도막내로 부식인자들이 다소 침투하여도 부식반응 진행을 억제하거나 침투한 부식인자와 반응하여 부동태 피막을 형성함으로써 장벽특성의 감소를 보완해주는 역할을 한다. 그리고 희생양극을 이용한 방식기구에서 Zinc rich paint의 경우 아연은 철보다 전기화학적으로 이온화 경향이 큰 금속이므로 도막내로 부식인자가 침투될 때 Zinc rich 도막내의 아연 분말 상호간 또는 아연분말과 금속소지면 사이에 전지가 형성되고 아연이 희생양극으로 작용하여 아연에서 소지금속면으로 방식전류가 흐르는 기구가 형성되어 금속소지를 부식으로부터 보호한다. 또한 발생된 부식생성물 층은 부식인자의 침투에 대한 차단기능과 더불어 화학적 부식억제 기능도 가지고 있어 방식효과가 증대된다.

셋째, 금속소지와 도막의 우수한 접착력에 의한 방식기구를 제공한다. 이는 도막과 금속소지 계면에 존재하는 오염물의 의해 도막이 반투막으로 작용하여 외부로부터 부식인자들이 침투할 때 계면에서 Blister가 발생하는 것과 전기화학적 반응에 의해 산소농도전지가 발생하게 되고 이로 인하여

양극부위의 부식반응이 촉진됨에 따라 상대적으로 음극부위에서 발생하는 Blister 등 계면에서 일어나는 도막의 노화에 지대한 영향을 미치며 이를 방지하고자 도막과 금속소지 사이에 우수한 접착력이 요구된다.

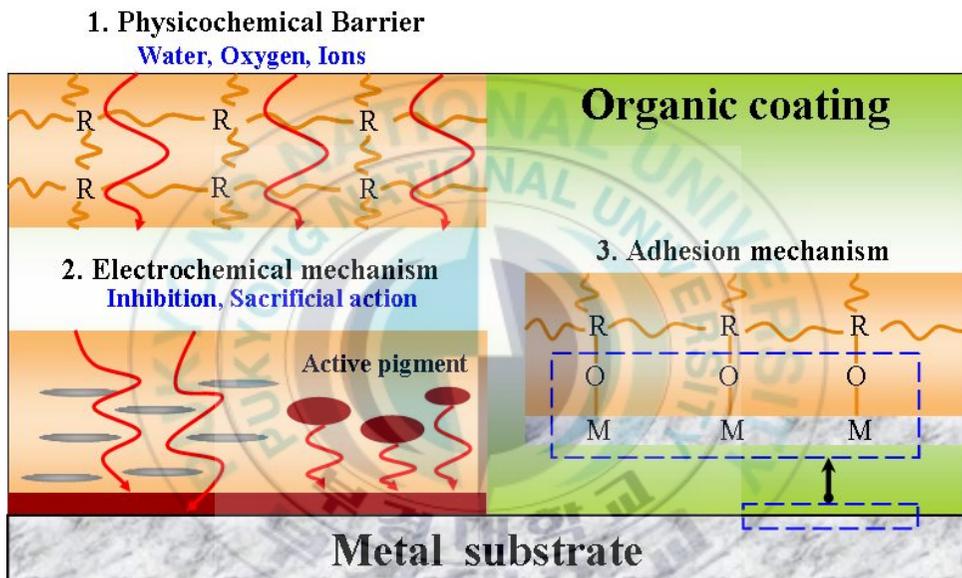


Fig. 1. Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by Organic coatings.

## 2.2 유기도막의 노화 메커니즘

유기도막의 노화에 있어 물은 가장 중요한 인자 중의 하나이다. 물은 비나 눈, 얼음, 이슬 또는 습기의 형태로 어디에나 존재하기 때문에 산소 및 자외선과 결합하여 Fig. 2 에서 보이는 바와 같이 도막의 노화에 지대한 영향을 미치게 된다[7].

예를 들어 도막이 전해질 용액에 노출될 때 도막 내로 물과 산소, 이온이 침투하면서 도막의 기본적인 물성과 방식특성에 악영향을 미치게 된다. 특히 도막 내부로 침투된 물이 시간이 경과함에 따라 점차 포화되어 도막과 금속소지 계면에 물 층을 형성하게 되는데 이는 도막과 소지의 접착력 감소를 유발시켜 부식반응을 일으키게 한다. 또한 도막 내의 접착력이 약한 부분이나 친수성기 부위 등에서 물의 흡수가 촉진되어 도막 내의 응력이 증가하게 되고 그 결과로 Cracking이나 Checking과 같은 도막결함이 발생하기도 한다.

또 다른 형태로 금속소지와 도막의 계면에 불순물이나 수용성염 혹은 부식생성물이 존재할 때 삼투압 셀이 형성되어 도막이 반투막으로 작용하여 부식인자가 침투할 때 계면에서 Blister가 발생하게 된다. 그리고 음극박리(Cathodic delamination)는 물흡수로 인해 부식인자들의 침투경로가 확대되면서 금속소지에서 전기화학반응이 일어나 산소농담전지가 형성되어 양극 부위의 부식반응은 촉진되고 상대적으로 음극 부위의 Blister가 확대되어 박리로 이어지는 결과를 초래한다[8].

이처럼 도막의 노화제로 작용하는 물흡수는 도막을 구성하는 고분자물질의 극성, 가교밀도, 결정성, 유리전이온도, 도막의 결합 등의 인자들에 의해서 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그러므로 본 연구에서는 도막의 노화에 따른 유리전이온도와 표면 상태의 변화에 초점을 맞추어 물흡수 거동과의 상관관계를 도출하고자 한다[9].



Fig. 2. The role of water in coating film deterioration.

유기도막의 노화에 있어 또 다른 중요한 인자는 자외선(UV)이다. 이 자외선(UV) 역시 물과 마찬가지로 실외에서는 피할 수 없는 부식인자로서 수분의 존재 하에서 발생하는 자외선(UV)에 의한 광노화는 유기도막의 대표적인 비가역 노화의 한 형태이다.

자외선(UV)에 의한 유기도막의 노화 메커니즘은 크게 Initiation(개시), Propagation(증식), Termination(종결)의 단계로 이루어진다.

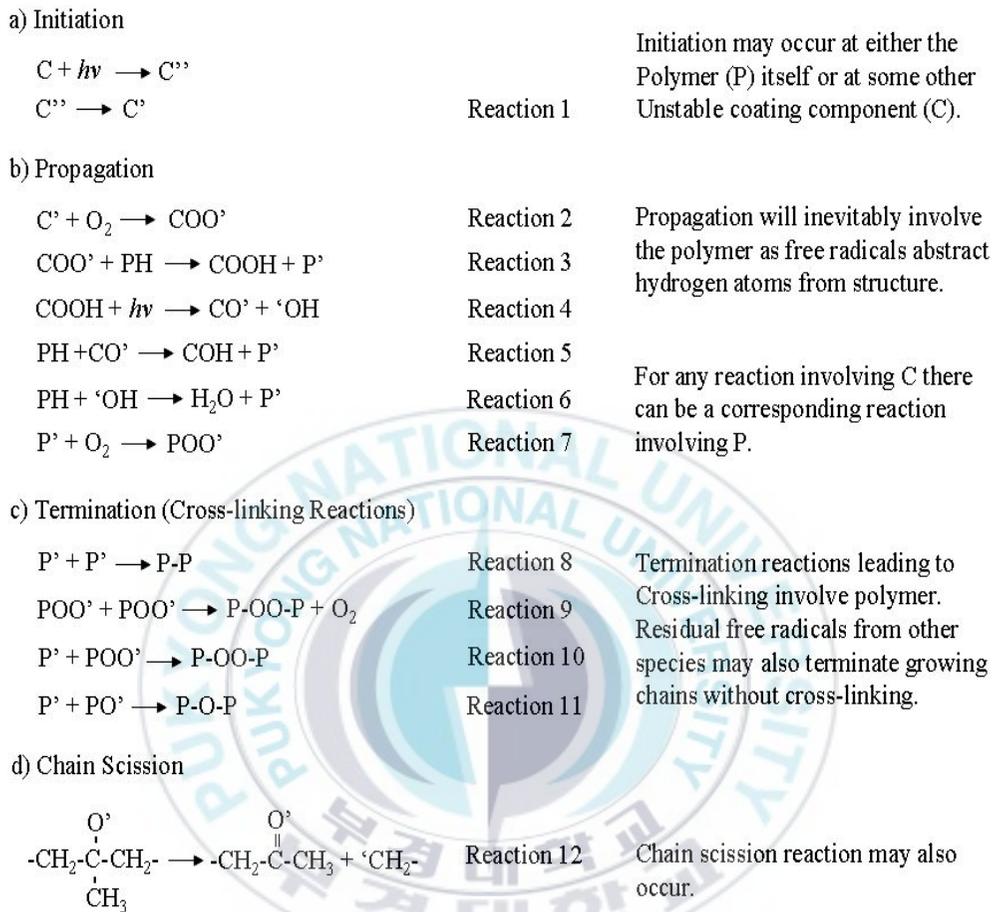


Fig. 3. The degradation of polymeric coatings by UV radiation.

이런 자외선(UV)에 의한 광노화는 유기도막의 미적인 기능뿐만 아니라 기계적, 화학적 물성과 함께 방식 특성에도 큰 영향을 미치게 된다. 다음 Table.1에서 자외선(UV)이 유기도막의 물성에 미치는 영향을 나타내었다.

Table 1. Effects of UV Light-Induced Degradation in Coating Films

<b>Aesthetics</b>	<b>Mechanical</b>
Color change Fading of color Yellowing Chalking Loss of gloss Hazing	Change in flexibility Change in elongation at break Change in hardness Change in abrasion resistance Change in coefficient of friction Change in internal stress
<b>Performance</b>	<b>Chemical</b>
Alligatoring Checking Crazeing Cracking Increases transmission Delamination from Substrate or intercoat Loss of film thickness.	Oxidation Hydrolysis Generation of polar surface Increased surface hydrophilicity Change in solubility Increased wettability of surface Change in crosslink density, Tg and free volume

이처럼 자외선(UV)에 장기간 폭로된 유기도막은 색변화와 광택의 감소뿐만 아니라 도막 내에 hydroxyl group이 풍부해져 도막의 물흡수를 촉진시키고 그에 따라 산소 및 이온 등 부식인자의 침투가 증가되면서 도막의 기능을 상실하게 된다[10].

## 2.3 교류 임피던스에 대한 이론

부식과 방식의 연구 분야에서 사용되는 여러 가지 전기화학적 측정법 중 교류 임피던스법은 측정 장치와 해석방법의 진보로 인해 도장된 금속의 내식성 평가 및 부식 메커니즘 등 유기도막이 갖는 전기화학적 파라미터를 통해 유기도막의 성능을 개선하고 평가하는데 있어 정량적인 data를 제공한다. 특히 교류 임피던스법은 작은 전압과 전류로도 측정이 가능하여 큰 전압과 전류를 요하는 직류 측정법에 비해 도장된 금속의 내부 구조에 영향을 적게 주기 때문에 측정 오차를 줄일 수 있으며 측정으로 얻어진 정량적인 data를 통해 각각의 물리적 현상들을 분리하여 직류 측정법에 의해 얻을 수 없었던 유용한 정보를 도출할 수 있다[11].

이런 장점들로 인해 교류 임피던스법은 촉진부식 및 내후성 시험과 연결되어 그동안 정성적으로만 평가되던 유기도막의 방식성능 및 부식모니터링을 이론적 뒷받침을 토대로 좀 더 명확하게 평가하는데 이용된다.

### 2.3.1 교류 임피던스의 이론

교류임피던스는 전기회로에서 전류가 흐르는 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor) 및 유전기(inductor) 등으로부터 발생하는 복합저항이다. 먼저 저항에 대해 간단히 정리하면, 저항 R(단위, ohm( $\Omega$ ))을 전기의 양에 연결 짓는 가장 기본적인 방정식은 Ohm의 법칙으로써,

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

이다. Ohm의 법칙을 교류의 회로로 바꾸면,

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

이 사용된다. 다시 말하자면 어느 회로 상에서 저항의 역할은 직류회로 또는 교류회로를 구별할 필요가 없다. 그러나 축전기 또는 유전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로에 따라서 다르다. 임피던스 측정법은 교류 전원에 의해서 발생하는 전류의 측정으로 계산한다. 교류는 어떤 일정한 시간 간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하며, 그 크기는 다음과 같다.

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

$\omega$ 는 각속도(angular velocity)로써 그 값은  $2\pi f$ 이다. 여기서  $f$ 는 단위  $s^{-1}$ 을 가지는 주파수이다. 교류회로에 저항만 있을 때는 Ohm의 법칙을 그대로 사용하여

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

이 된다. 이 식을 식 (3)과 비교해 보면, 전류 값은 저항  $R$ 의 값에 따라 전위와 함께 sine 함수를 따라 다닌다. 즉 이들 두 양들은 위상이 같다. 그러면 축전기가 전기회로 중에 연결되었을 경우, 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류 회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질에 충전(charge)된다. 축전된

양  $Q$ 는

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

이며 여기서  $C$ 는 축전기의 크기이며 그 단위는 Faraday(=F)이다. 교류회로 속에서는  $v$ 의 값이 식 (3)으로 표현되므로 축전기에 축전되는 전기의 양은

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

이 될 것이며, 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  $\omega$ 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine 함수를 따르므로 전위보다  $\pi/2$  radian만큼의 위상차를 가지고 있다. 이 점이 저항에 흐르는 전류(식 (4))와 크게 다른 점이라 할 수 있다.

식 (6)과 (6)'을 통해 다음과 같은 식 (7)을 알 수 있다.

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

Ohm의 법칙으로부터  $i=v/R$ 이므로 식 (7)에 의하면 저항  $R$ 에 해당하는 양은

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

이 됨을 알 수 있다. 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항 처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로  $\Omega$  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 그의 크기는 주파수  $f$ 와 축전기의 크기에 반비례 한다는 사실이다.

교류전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는 데에 저항을 받는다. 이는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고, 그로 인해 역 전류가 발생되기 때문이다. 이와 같은 성질을 가지는 coil을 유전기라고 하고,  $L$ 이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는

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

이며, 따라서 inductive reactance  $X_L$ 은

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

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

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

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

로 나타내며, 이는 곧 저항의 값은 축전기와 유전기로부터 얻은 값과 직접 더하거나 빼 수 없음을 시사한다. 따라서 이 벡터합의 절대 scalar값은

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

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 측정결과를 도시하는 데에는 Cartesian방식을 많이 사용하므로, 식 (11)을 먼저 Cartesian방식으로 표현하면

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

가 되는데 여기서 실수항인  $Z'$ 은 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 유전기에서 발생하는가에 따라 y축의 양(+)또는 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표시할 수도 있는데, 이 경우에는

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

이다. 그럼 지금까지의 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 쓰인다. 이들 함수는 모두 교류신호의 주파수의 함수이다.

## 2.3.2 부식계의 등가회로와 교류 임피던스 특성

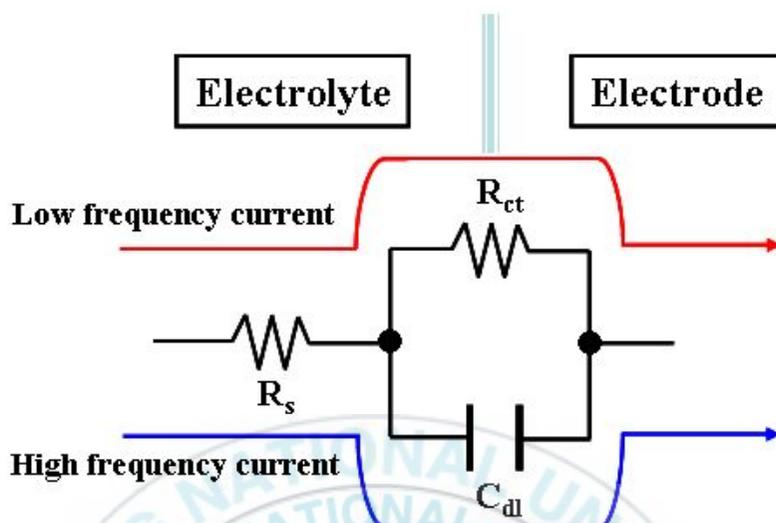
금속/수용액계면은 저항, 축전기, 코일에 의한 전기회로 소자의 조합(등가회로)으로 나타내는 것이 가능하다. 교류 임피던스에 의한 해석에도 기본적으로 금속/수용액계면에서 일어나는 현상을 전부 전기회로로 치환하는 것이 가능하다. 부식계에서 일어나는 몇 개의 등가회로 및 그 임피던스 특성은 다음과 같다.

### 2.3.2.1 부식계의 등가회로

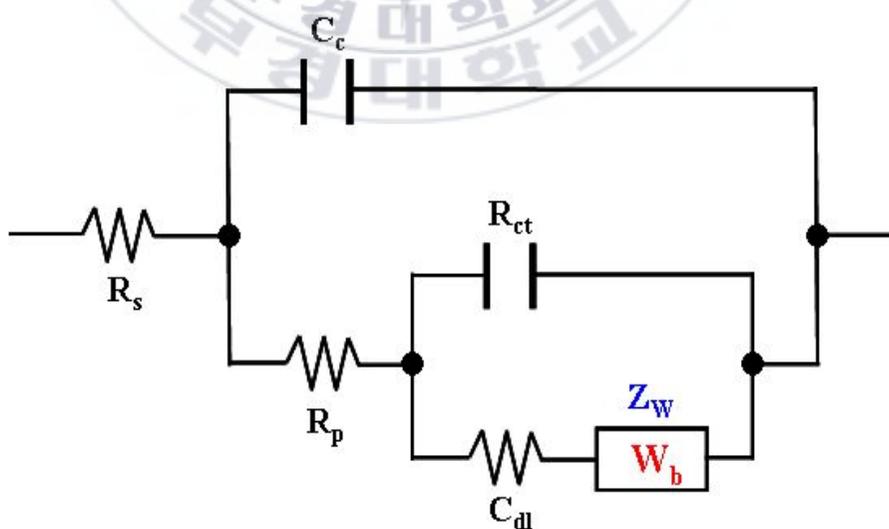
가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ (전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 4(a)와 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 4(b)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스  $W$ 가 도입된다.

Fig. 4(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10mV이하)의 교류전압을 Fig. 4(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는  $C_{dl}$ 이 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 4(c) 참조)를 가진 전류응답을 얻게 된다.

(a)



(b)



(c)

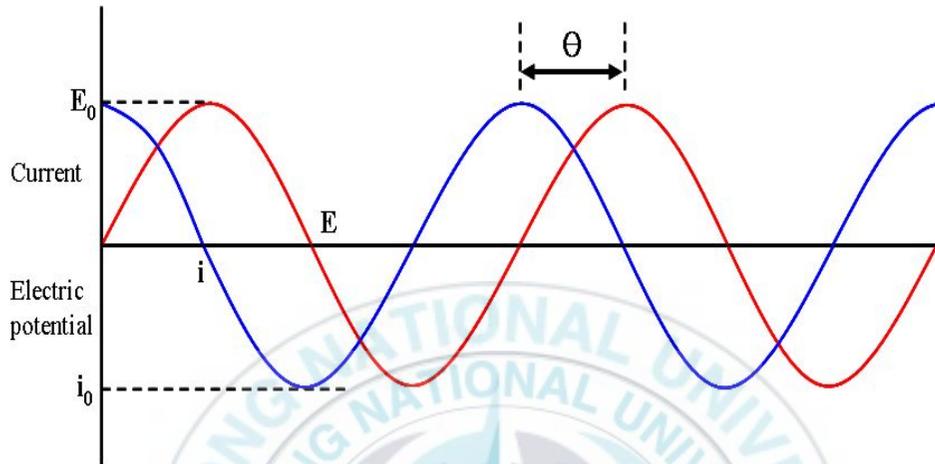


Fig. 4. Equivalent circuit and currents response.

(a) Charge transfer control.

(b) Anode reaction : Chare transfer control.  
Cathode reaction : Diffusion.

(c) Currents response to applied alternating  
current potential.

Resistance :  $\Theta = 0^\circ$

Condenser :  $\Theta = -90^\circ$

Coil :  $\Theta = +90^\circ$

교류 임피던스법이란 측정계에 여러 가지 주파수의 교류를 인가하여 그 임피던스의 절대값 ( $=\Delta V/\Delta i$ )과 위상차  $\theta$ 를 측정하는 것이다. Fig. 4(a)와 같은 등가회로에 나타난 두 임피던스성분, 즉 저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ 로부터 유래되는 admittance의 합은

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R_{ct}} + j\omega C$$

이 되는데 이를  $Z(\omega)$ 에 대하여 풀은 다음 이들과 직렬로 연결된  $R_s$ 와 합쳐서 적당히 정리하면 등가회로의 임피던스  $Z$ 는 식 (18)로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R_s + \frac{R_{ct}(1 - j\omega C_{dl}R_{ct})}{(1 + j\omega C_{dl}R_{ct})(1 - j\omega C_{dl}R_{ct})} \\ &= R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - \frac{j\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \end{aligned} \quad (18)$$

여기서  $\omega$ 는 각 주파수( $\omega=2\pi f$ ,  $f$ : 주파수)이다. 고주파수( $\omega \rightarrow \infty$ )에서는  $C_{dl}$ 의 임피던스가  $1/\omega C_{dl} \rightarrow 0$ 로 되기 때문에 전류는  $C_{dl}$ 와  $R_s$ 를 통해서 흘러 결과적으로 전기이중층 용량  $C_{dl}$ 과 용액저항  $R_s$ 가 측정된다. 한편 저주파수( $\omega \rightarrow 0$ )에서는  $C_{dl}$ 의 임피던스가 무한대로 되어 전류는  $R_{ct}$ 와  $R_s$ 를 통해서 흐르기 때문에  $R_{ct}$ 와  $R_s$ 가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동 저항  $R_{ct}$ 를 구할 수 있다. 여기서 앞에서 설명한 분극저항  $R_s$ 는 정상 분극곡선에 있어서 전류-전위곡선의

미소과전압 영역(<10mV)의 기울기에 상당하는 값으로 교류 임피던스에 있어서는  $\omega \rightarrow 0$  때의 임피던스로서 정의할 수 있다. 따라서 anode반응, cathode반응이 전하 이동 율속의 경우에는  $R_s=R_{ct}$ 로 된다.

### 2.3.2.2 유기도막의 등가회로

유기도막이 도장된 강판의 대표적인 등가회로는 Fig. 5와 같다.

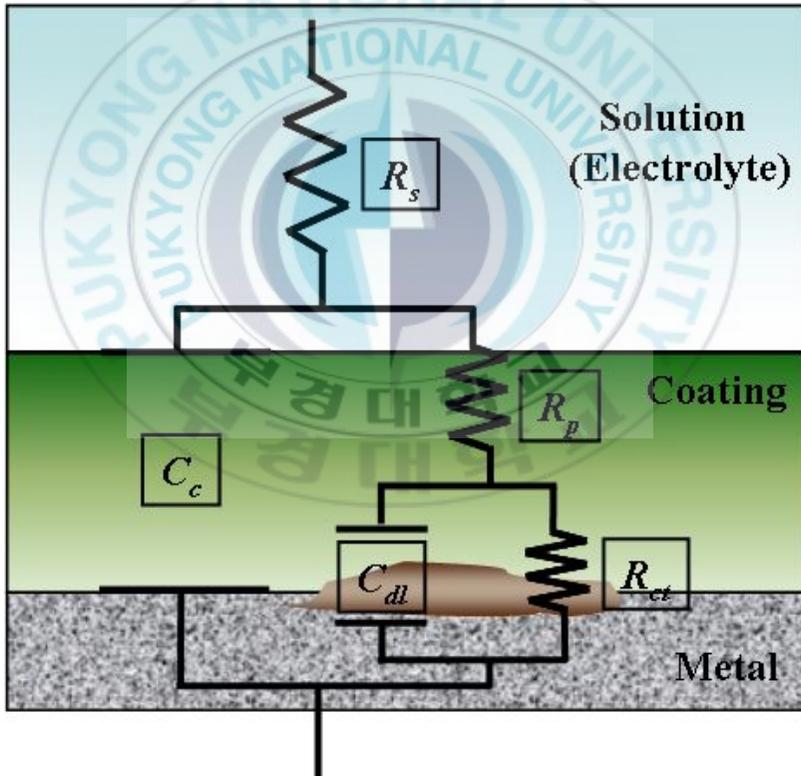


Fig.5. Equivalent circuit of organic coating

위의 등가회로 성분 중  $C_c$ 는 Coating capacitance,  $C_{dl}$ 은 박리된 Coating과 금속 계면에 있어서의 전기이중층 capacitance,  $R_s$ 는 전해질의 Ohmic resistance,  $R_p$ 는 도막의 micro-pore resistance,  $R_{ct}$ 는 도막 계면에서의 Charge transfer resistance이다. 이 등가회로의 resistance와 capacitance의 변화에 의해 도장된 강관의 도막에 전해질이 침투하는 속도를 결정할 수 있고 이를 통해 도막의 porosity도 예측할 수 있다. 다시 말해 등가회로를 구성하는 성분들의 변화에 따라 정량적으로 유기도막의 방식성능을 평가할 수 있다. 그러므로 각 등가회로 성분의 의미를 간단하게 설명하면 다음과 같다.

① Coating capacitance.  $C_c$

Coating capacitance는 다음의 식 (19)과 같이 주어진다.

$$C_c = \varepsilon \varepsilon_0 A / d \quad (19)$$

$\varepsilon$ 은 도막의 dielectric constant이고  $\varepsilon_0$ 는 진공에서의 permittivity ( $8.86 \times 10^{-14} \text{F/Cm}$ )이고,  $A$ 는 도막의 면적, 그리고  $d$ 는 두께를 나타낸다. 대부분의 도막은 유전상수 값이 3~4이지만, 도막 내에 물의 함유량이 늘게 되면  $C_c$ 는 증가하므로  $C_c$ 는 도막에 대한 물의 투과를 측정할 수 있는 성분이 된다. 따라서 capacitance로부터 도막의 흡수성을 측정하는 가장 간단한 방법은 아래의 식 (20)과 같다.

$$X_v = \log(C_c / C_o) / \log 80 \quad (20)$$

여기서  $X_v$ 는 도막에 흡수된 물의 부피분율을 나타내고  $C_0$ 은 측정 초기 값, 80은 물의 유전상수 값이다. 이 부피분율로부터 물의 확산계수를 결정하는 것도 가능하다.

② Coating resistance,  $R_p$

$R_p$ 는 전해질의 투과에 대한 결과로 생기는 pore resistance로 보통 설명하며 낮은 경화밀도와 도막의 결함에서 기인된다. 따라서 소재 표면에 수직인 pore나 capillary channel과 관계되는 것으로 식 (21)로 나타낸다.

$$R_p = d / kNA_c \quad (21)$$

여기서  $k$ 는 전해질의 전도도이고  $N$ 은 channel의 수이며  $A_c$ 는 channel의 평균 단면적,  $d$ 는 channel의 길이를 나타내는 것으로 도막두께와 같다. 전해질의 저항은 아래의 식 (22)와 같이 구할 수 있다.

$$R_s = d / kA \quad (22)$$

여기서  $A$ 는 도장면 전체를 말하는 것으로 식 (21)과 (22)를 합하면 식 (23)이 구해진다.

$$R_s / R_p = NA_c / A \quad (23)$$

$NA_c / A$ 는 도막의 porosity를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

③ Double layer capacitance,  $C_{dl}$

전기이중층 capacitance는 전해질에 노출된 소재의 면적과 박리면적에 비례

하는 것으로 전해질이 도막을 통과해 소재에 도달한 후에 나타난다. 하지만 도막의 pore를 통해 노출된 면적은 박리면적에 비해서 무시할 수 있기에 박리면적  $A_d$ 는  $C_{dl}$ 에 의해 식 (24)로부터 구할 수 있다.

$$A_d = C_{dl} / C_{dl}^0 \quad (24)$$

$C_{dl}^0$ 은 specific double layer capacitance를 의미하는 것으로 근사적으로는 도장되지 않은 소재의 capacitance를 나타내는 것으로 측정 중에 항상 일정하게 유지된다.  $C_{dl}^0$ 을 구하면 도막의 박리면적을 구할 수 있다.

#### ④ Charge transfer resistance, $R_{ct}$

$R_{ct}$ 는 charge transfer resistance라고도 하며, 도막하 부식속도를 평가하고 도막의 내식성을 monitor하는 가장 적당한 파라미터이다.  $R_{ct}$ 는 일반적으로 시간에 따라 감소하고,  $C_{dl}$ 과 같이 도막의 박리 면적에 의존한다. 그리고  $R_{ct} / R_c$ 가 일정한 경우 소재의 부식이 도막의 박리에 의한 것만이 아니라 이온의 확산에 의한 것이라 보고된 경우도 있다.  $R_{ct}$ 는 부식 면적에 비례하고 직접적으로 식 (25)에 의해 박리면적에 관계한다.

$$A_d = R_{ct}^0 / R_{ct} \quad (25)$$

여기서  $R_{ct}^0$ 는 소재의 도장 전 상태에서 평가된 값을 이용하고 측정동안 일정하다고 가정한다.

### 2.3.2.3 교류 임피던스 측정 결과 도시 방법

임피던스 측정 결과에 대한 분석은 보통 고주파수 ( $10^5\text{Hz}$ )에서 저주파수 ( $10^{-2}\text{Hz}$ )의 광범위한 주파수 영역에서 이루어지며 그 결과는 주로 Nyquist (complex plane) plot과 bode plot 두 가지 형태로 나타낸다. 그리고 그 결과를 저항과 축전기, 유전기로 이루어진 전기회로로 구성된 등가회로를 이용하여 각각의 성분들이 전극계면반응에 얼마나 관여하는지 정량적으로 나타낼 수 있다. 임피던스 측정 결과에 대한 분석과정을 통해서 금속의 부식이나 물질의 노화과정과 관련된 반응 기구에 대한 정보를 알 수 있을 뿐만 아니라 전극계면의 반응을 대변하는 등가회로의 각 성분 값을 비교하여 정량적인 분석을 할 수 있다. 임피던스 결과 도시 방법 중 Nyquist plot은 순수저항성분에 의한 임피던스 값 (resistive, a)과 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값 (reactive, b)을 진동수의 주파수의 함수로 두 성분을 포함한 임피던스를 복소평면 (cartesian co-ordinates)에 도시하는 방법이다. bode plot은 순수저항성분에 의한 임피던스 값 (resistive, a)과 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값 (reactive, b)이 합쳐진 전체 임피던스 값(modulus of impedance, r) 절대치의 대수 값과 위상각 ( $\theta$ ) 이 주파수의 대수 값에 대하여 극좌표 (Polar co-ordinates)법으로 나타내는 방법이다. Fig. 6.에서 임피던스 측정값을 나타내는 두 가지 방법의 상관관계에 대해 나타내었다. Nyquist plot에서 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값 (reactive, b)과 위상각( $\theta$ )은 음의 값을 가지지만 편의상 제1사분면에 도시한다. 위의 두 가지 도시방법을 상호 보완적으로 사용하여 전극계면의 반응을 대변하는 등가회로를 산정할 수 있을 뿐만 아니라 이를 통해

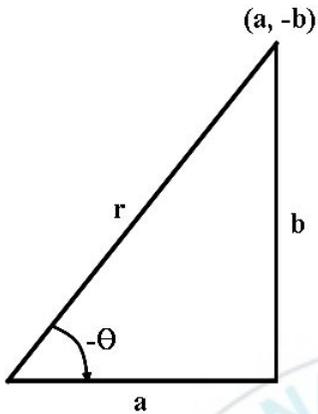
정량적인 평가가 가능하다. 앞서 말한 바와 같이 전극계면의 반응은 저항, 축전기 및 유전기로 구성된 등가회로로 표현하는 것이 가능하다. 몇 가지 등가회로를 산정하여 위의 두 가지 임피던스 결과 도시법의 형태 및 도시 과정을 살펴보면 먼저 가장 단순한 등가회로인 저항만 있는 전기회로인 경우 위의 식(14)에서 실수항인 저항만 있으므로  $Z''$ 은 0이며 따라서 나머지항만의 값으로 나타나며 주파수의 변화에 독립적인 저항 한 점만 Nyquist plot상의 x축 위에 찍히게 된다. 축전기 하나만 연결된 회로의 경우 주파수에 따라 변하는 것은 주파수의존성분인 축전기와 유전기에 의해 측정되는 임피던스 값뿐이므로 Nyquist plot상의 x축에 순수저항성분의 임피던스 값만큼 옮겨진 다음 주파수의 변화에 따라 주파수의존성분의 임피던스 값이 수직으로 변하게 된다. 즉, 순수저항성분과 축전기저항성분이 같이 존재하는 회로의 경우 두 성분이 직렬연결이냐 병렬연결이냐에 따라 임피던스 측정 결과는 달라진다. 위에서 언급한대로 전기화학계의 대표적인 등가회로는 Fig. 4(a)와 같이 전하이동저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ (전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 형태로 구성된다. 이 등가회로의 임피던스 측정 과정과 도시결과를 살펴보면 두 성분을 병렬로 연결했을 때에 admittance 즉 저항의 역수의 합으로 총 admittance를 구한 다음 이의 역수를 취해서 총 저항 즉 전체임피던스 값을 구한다. 먼저 저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ 로부터 얻어지는 admittance의 합을 구하고 이를  $Z(\omega)$ 에 대하여 풀은 다음 이들과 직렬로 연결된  $R_s$ 와 합치면 임피던스  $Z$ 는 위에 나타낸 식 (18)로 정리된다.

위의 식(18)을 실수 부분과 허수 부분을 식(26)의 a 부분과 b 부분으로 나누어 정리하면 식(27)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 a &= R_s + (1/R_{ct}) / (1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}^2) \\
 b &= \omega C_{dl} / (1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}^2)
 \end{aligned}
 \tag{26}$$

$$(a - R_s - R_{ct}/2)^2 + b^2 = (R_{ct}/2)^2
 \tag{27}$$

이 식은 반지름이  $R_{ct}/2$ , 중심이  $(R_s + R_{ct}/2)$ 인 원의 방정식이므로 전하이동저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ (전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 형태의 등가회로를 가지는 전극반응의 임피던스 측정 결과는 Nyquist plot상에서 용액저항  $R_s$ 만큼 원의 중심에서 떨어진 Fig. 7(a)과 같이 반원의 형태로 나타난다. 따라서 Nyquist plot상에서 전하이동저항  $R_{ct}$ 와 용액저항  $R_s$ 는 x축의 절편 값이 되고 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳의 시간 정수(time constant)로부터  $C_{dl}$ (전기 2중층)을 구할 수 있다. Bode plot 상에서는 두 개의 주파수 독립성분 즉 용액저항  $R_s$  과 전하이동저항  $R_{ct}$ 가 저주파수와 고주파수에서 x축과 평행한 선의 형태로 나타나며 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인  $C_{dl}$ (전기 2중층)이 기울기 -1을 가지는 선의 형태로 난다. 위상각의 변화는 주파수 독립성분 즉 용액저항  $R_s$  과 전하이동저항  $R_{ct}$  에 의해 저주파수와 고주파수에  $0^\circ$ 을 나타내고 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인  $C_{dl}$ (전기 2중층)에 의해  $-90^\circ$  방향으로 상승하게 된다. 따라서 Fig. 7(b) 와 같이 저주파 부분에서 전체 임피던스 값은 용액저항  $R_s$  과 전하이동저항  $R_{ct}$ 합이 되고 고주파수 일 때는 전체임피던스 값이 용액저항  $R_s$ 값이 된다[12].



**Cartesian co-ordinates (Nyquist plot)**

**Impedance**  $Z = a - jb$

**Resistive component**  $a = r \cos \theta$

**Reactive component**  $b = r \sin \theta$

**Polar co-ordinates (Bode plot)**

**Modulus of impedance**  $r = |Z| = \sqrt{a^2 + b^2}$

**Phase angle**  $\theta = \tan^{-1} (-b/a)$

Fig. 6. Definition of impedance relationships in both Cartesian coordinates (a, b) and polar coordinates (r,  $\theta$ ).

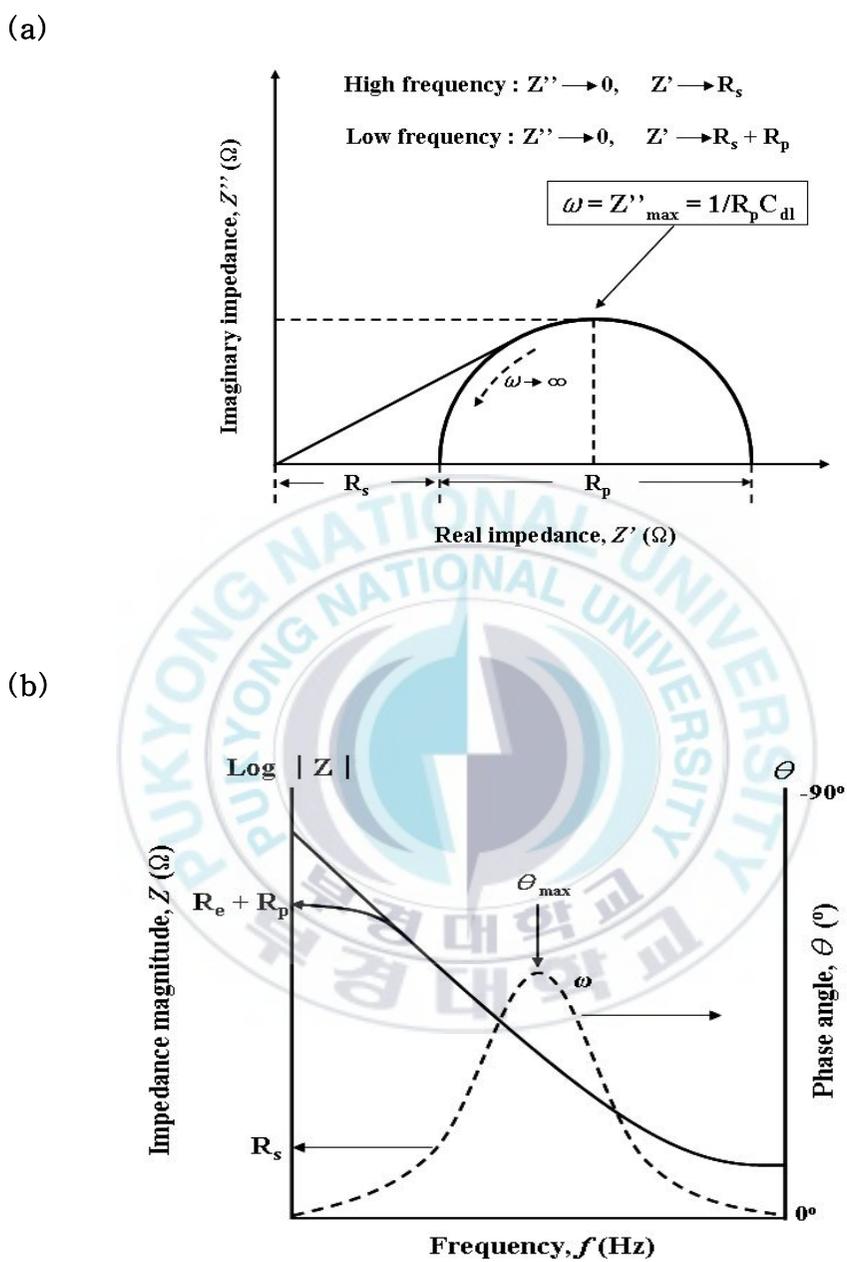


Fig. 7. The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b) Bode plot

### 2.3.3 교류 임피던스법의 측정 원리

전기화학적 임피던스 측정법의 가장 기본적인 작동원리는 측정하고자 하는 전기화학 시스템 또는 전지에 대해 전압 또는 전류 형태로 작은 진폭의 사인 곡선(sinusoidal curve)형태의 여기 신호를 가하고 그에 수반된 전기화학 시스템의 전류 또는 전압 응답(response)을 측정하여 진폭과 위상 차이(phase shift)를 측정한다는 것이다. 여기 신호(excitation signal)의 종류에 따라 단일 사인법(single sine technique)과 다중 사인법(multi sine technique)으로 나누어지는데, 주로 단일 사인법이 이용되고 있다. 주파수 반응 분석기(frequency response analyzer, FRA)는 작은 여기 신호를 생성시키고 반응 신호를 해석하는 가장 기본적인 장치이다.

Fig. 8은 주파수 반응 분석기(FRA)로 전기화학 시스템의 임피던스를 측정하는 방법을 나타내었다. 교류발생기에서 나온 신호(기준 신호)가 시스템에 가해지고 이때 시스템으로부터의 반응을 기준 신호와 비교하여 진폭비 및 위상 차이를 측정한다. 한편 FRA가 전기화학으로부터의 반응을 기준 신호와 비교하여 진폭비 및 위상 차이를 측정한다. 한편, FRA가 전기화학 시스템에 직접 연결되는 것이 아니라, 적절한 입/출력과 제어특성을 가진 전기화학 인터페이스(interface, potentiostat/galvanostat)와 함께 구성되기도 한다. Fig. 9는 FRA와 전기화학 인터페이스가 함께 구성된 임피던스 측정 장치를 나타내었다. 교류 발생기에서 보낸 섭동 신호 (perturbating signal)  $\chi(t)$ 가 전지(cell)에 가해지면 그에 수반된 반응 신호는 전류  $S_1(t)$ 과 전압  $S_2(t)$ 로서 분석기로 받아들여져서 각각 동일 위상(in phase) 성분과 탈 위상(out of phase) 성분으로 나누어져 출력된다[13-14].

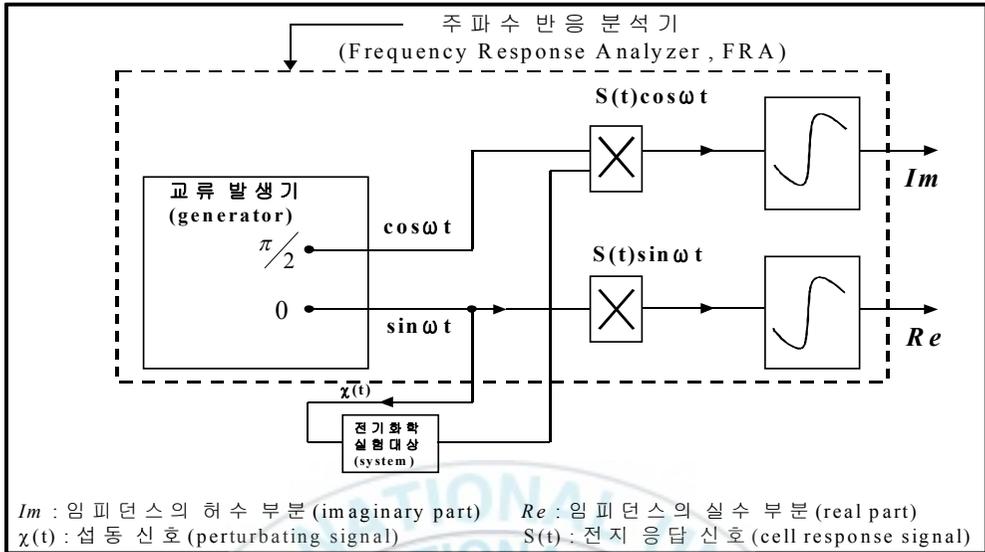


Fig. 8. Schematic of frequency response analyzer

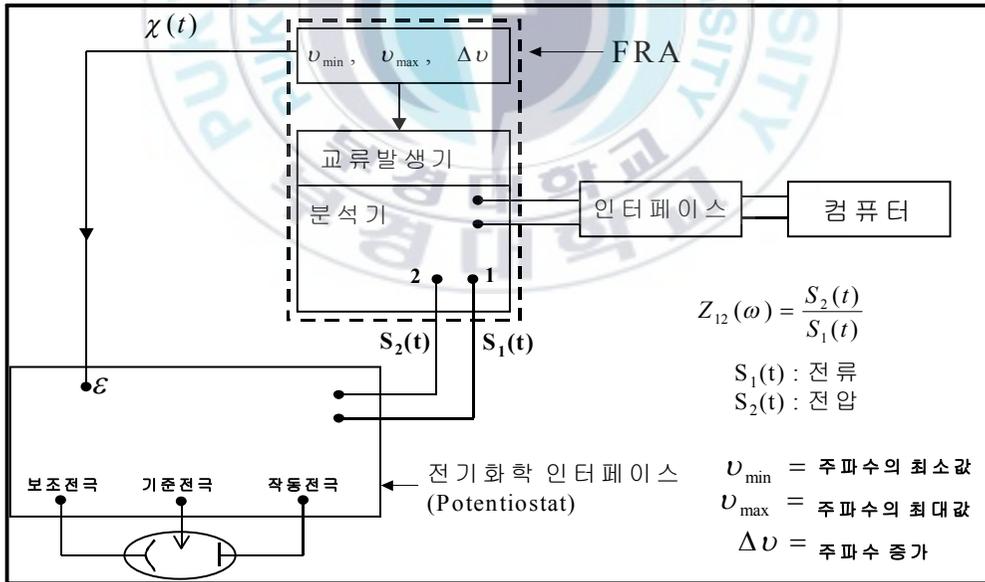


Fig. 9. The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy

### 2.3.4 도막의 노화에 따른 등가회로와 교류 임피던스 diagram

교류 임피던스법을 이용한 유기도막의 방식성 평가는 앞서 설명한 바와 같이 도장된 강판에 작은 진폭의 전압 또는 전류의 여기 신호를 가하여 도장된 강판에 손상을 주지 않고 그에 수반된 응답신호를 측정하여 전기화학적 거동에 관한 정보를 얻는다. 즉, 교류 회로를 구성하는 성분들인 도막의 정전용량( $C_c$ ), 도막의 저항( $R_p$ ), 도막과 금속소지 계면의 전기이중층 용량( $C_{dl}$ ), 전하 전이저항( $R_{ct}$ ), 확산 임피던스( $Z_w$ ) 등으로부터 도막의 노화 정도 및 방식성을 평가할 수 있다.

일반적으로 도막의 노화에 따른 교류 임피던스 특성 변화는 크게 Bode plot 과 Nyquist plot으로 나타낼 수 있다. Bode plot은 주파수와 임피던스 대수로 표시되어 저주파수에서 고주파수까지 넓은 주파수 범위의 임피던스 변화를 나타낸다. 따라서 정밀도가 조금 떨어지지만 임피던스 값이 측정시간에 따라 큰 폭의 변화를 보이는 경우에 동일한 그래프 상에 나타낼 수 있어 시간에 따른 임피던스 변화의 비교가 쉽다. 그러므로 임피던스 및 시간정수가 큰 폭으로 차이가 나는 시스템에 대한 해석은 Bode plot이 적당하다. 반대로 복소 평면 상에 나타내는 Nyquist plot은 짧은 주파수 영역에서 알기 쉽게 표시할 수 있고, Nyquist plot이 반원의 형태를 나타낼 경우에 저항성분이나 시간정수를 매우 정밀하게 나타낼 수 있는 장점을 지닌다[14].

다음 Fig. 10에서 유기도막의 노화에 따른 등가회로와 임피던스 특성 변화를 나타내었다. 먼저 Fig. 10의 ①은 노화 전의 상태로 유기도막은 형성된 전기화학 시스템에서 고저항체의 역할을 수행하며 부식인자에 대한 우수한 장벽 특성을 가진다. 그러므로 Bode plot에서는 전 주파수 영역에 대해 -1의 기울기

값을 가지고 Nyquist plot에서는 실수축과 거의 수직인 직선을 나타낸다. 이것은 고저항체의 역할을 수행하는 유기도막의 저항이 너무 크기에 주어진 주파수 영역 내에선 완전한 반원을 가질 수 없는 것으로 해석될 수 있으며 도막의 성능이 우수함을 의미한다. 하지만 유기도막은 시간이 경과함에 따라 도막 내로 부식인자들이 침투하여 도막의 노화가 진행되고 장벽특성이 감소하게 된다. Fig. 10의 ②에 나타낸 바와 같이 도막의 노화에 따라 Bode plot의 기울기는 감소하게 되고 Nyquist plot은 주어진 주파수 영역 내에서 도막의 정전용량 및 저항에 관한 정보를 제공하는 하나의 완전한 반원 형태를 나타낸다 [12]. 이 후 침투된 부식인자들이 도막과 금속소지 계면에 도달하여 도막의 박리 및 도막하 부식이 진행될 경우, Bode plot과 Nyquist plot은 Fig. 10의 ③과 같은 형태를 나타내며 도막과 금속 계면의 정보들 즉, 계면에서 발생하는 전기화학적 반응의 거동과 wet area 및 박리 면적을 평가할 수 있는 정보를 제공한다. 때론 도장된 강판의 부식반응과 관련하여 전체전극반응을 확산반응이 제어하는 경우에 Nyquist plot 상의 한 개의 반원 끝에 실수축과 정확하게 45°로 올라가는 diffusion tail를 갖는 형태의 응답이 얻어지기도 한다.

실제로 교류 임피던스법을 이용하여 도장된 강판의 노화 거동을 연구할 때 항상 위와 같은 응답형태가 얻어지는 것은 아니다. 이는 실제로 측정되는 system의 본질적인 성질에 기인하는 것으로 도막 표면의 거칠기, 반응속도, 도막의 도께 및 구성성분 등이 원인이 되며 이로 인해 반원의 형태가 명확하게 구분되지 않거나 찌그러진 형태를 나타내기도 한다[15].

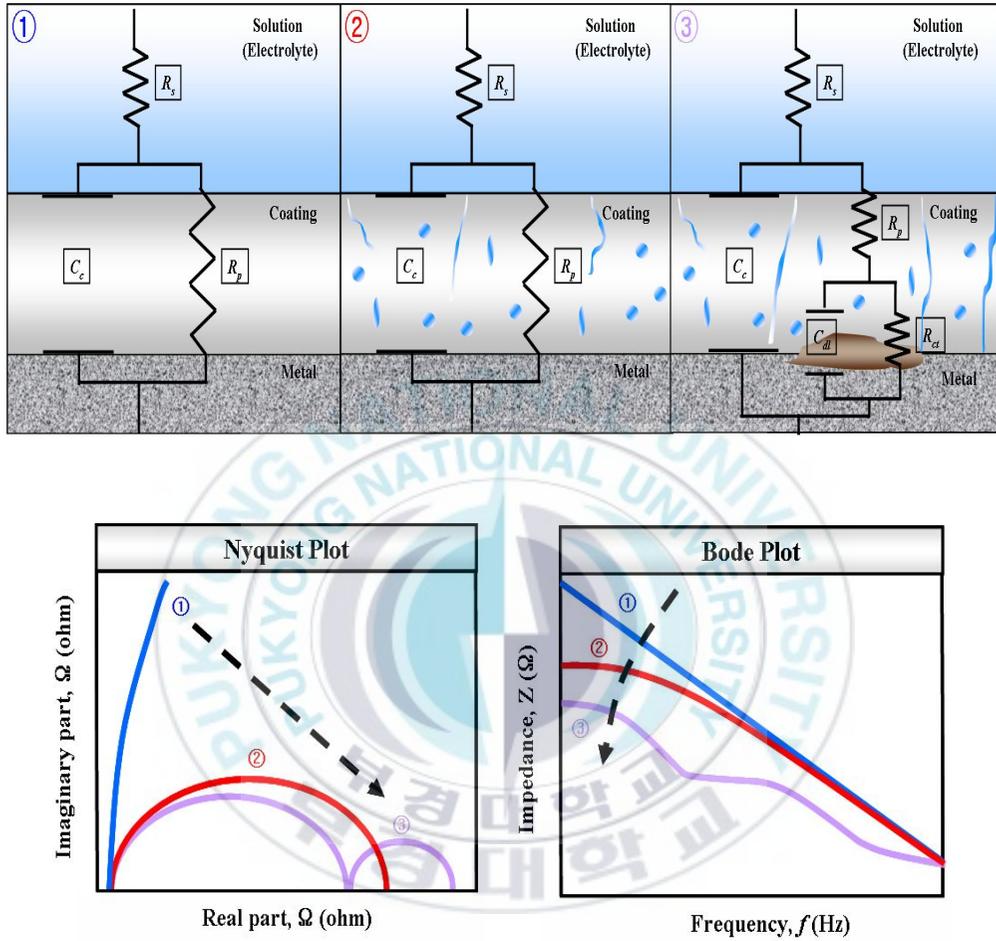


Fig. 10. Evolution of Nyquist plot, Bode plot and equivalent circuit as a function of painted steel degradation.

## 2.4 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

고분자 재료나 금속 재료와 같은 물질이 녹거나 하나의 상태에서 다른 상태로 전이하는 물리적 상태의 변화가 일어날 때, 혹은 화학적으로 반응이 일어날 때에는 항상 열이 흡수되거나 방출된다. 열분석이란 일정 조건 하에서 온도에 따른 시료의 무게 변화, 엔탈피나 열용량의 변화와 같은 물리적, 화학적 특성의 변화를 측정하는 분석 방법으로 이 변화를 온도 또는 시간의 함수로 기록하는 것을 말한다. 그 중에서 온도변화에 따르는 열에너지 변화를 측정할 수 있는 DSC는 고분자 물질 연구에 많이 이용되고 있다. 특히 고분자 물질은 다른 물질에 비해 대체로 낮은 온도와 좁은 온도범위 내에서 물리적 성질의 변화가 나타난다. DSC는 온도변화에 대한 물질의 상태를 매우 빠르게, 그리고 높은 정밀도를 가지고 해석할 수 있어서 물질의 물성연구에 가장 많이 사용된다. DSC의 원리를 간단히 알아보면 power compensation 형태로서 Fig. 11에 보인 것처럼 같은 규격인 시료(sample)용과 표준(reference)용의 독립된 furnace를 가지고 있다. 각 furnace는 히터와 백금 저항체로 된 센서를 독립적으로 가지고 있어서 시료에 온도 변화가 있을 때 이를 표준물질의 온도와 같아지도록 공급되는 열을 온도 또는 시간의 함수로 나타내어 주는 장치이다. 시료를 분석하여 얻어진 Fig. 12의 DSC thermogram을 통해 유리전이온도(glass transition temperature :  $T_g$ ), 녹는 온도(melting temperature :  $T_m$ ), 결정화 온도(crystallization temperature :  $T_c$ ) 등의 것들 외에도 결정화 시간, 순도, 산화, 분해 등에 관련된 정보를 알 수 있고 이를 통해 연구하고자 하는 고분자의 열적특성을 알 수 있다. 본 연구에서는 고분자로 이루어진 유기도막의 유리전이온도가 노화 환경 및 노화 시간에 따라 어떤 변화를 보이는지 DSC를 이용하여 연구하였다[16-17].

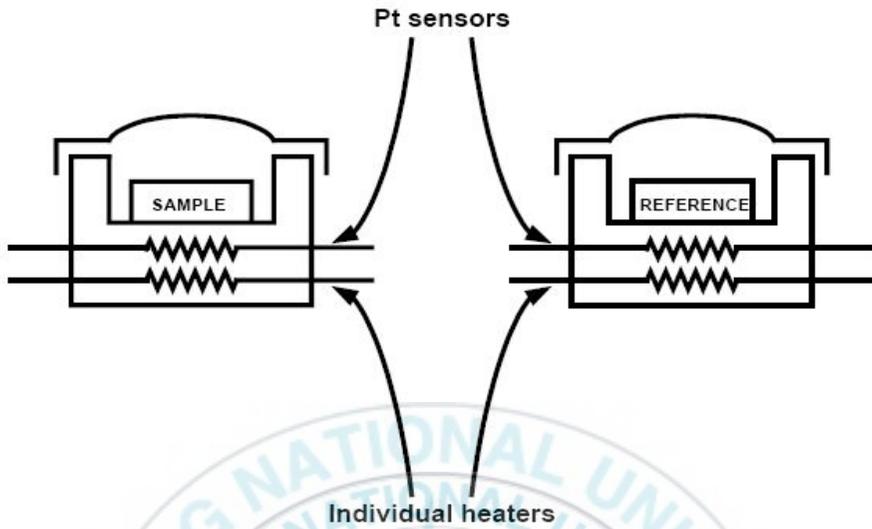


Fig. 11. Sample & Reference scheme

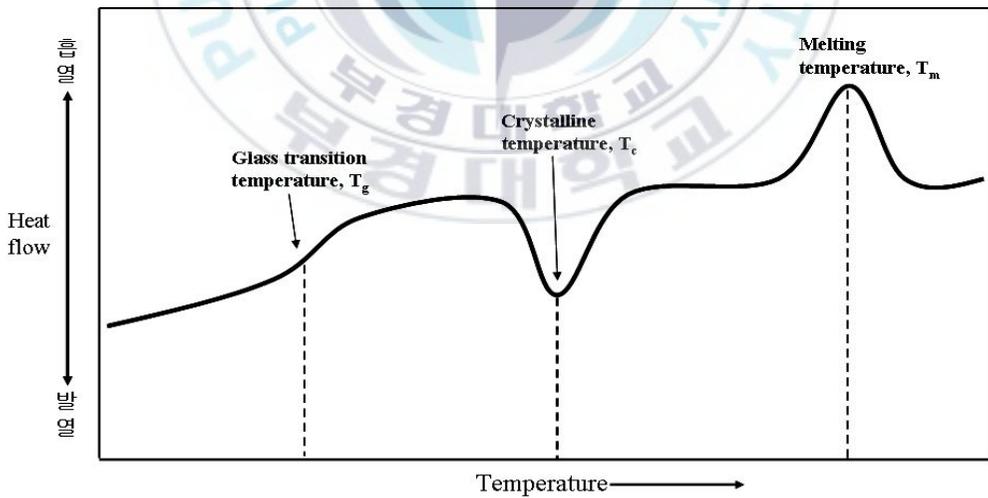


Fig. 12. Thermogram of DSC

## 2.5 AFM (Atomic Force Microscope)

과학의 추구 방향이 원자 크기대의 극소형을 대상으로 하게 됨에 따라 이들을 관찰하고 조작하고 또한 그 성질과 양을 이해하기 위해서 나노기술을 필요로 하게 되었다. 이러한 나노 기술을 선도하는 기술이 AFM(Atomic Force Microscope)을 포함하는 주사탐침현미경(Scanning Probe Microscope)이다. 이는 원자의 크기(0.1~0.5nm)가 너무 작아서 기존의 어떠한 현미경으로도 볼 수 없다는 기존의 통념이 주사탐침현미경의 등장으로 바뀌게 되었기 때문이다. 주사탐침현미경의 배율은 수천만 배까지 가능하며 수평분해능 0.1nm, 수직분해능 0.01nm의 3D 입체영상이 가능하게 되었다. 또한 기존 전자현미경의 배율보다도 100배 우수하고, 원자의 수직정보, Fluid 상태의 관찰이 가능하며 Sample의 전처리가 필요 없다는 장점을 지닌다.

AFM(Atomic Force Microscope)은 나노기술로 제조된 프로브(Probe)를 사용하는데 이 프로브는 프로브의 모판(Substrate) 끝에 아주 미세한 힘(나노뉴턴)에서 쉽게 휘어지는 판형 스프링(Cantilever) 끝에 원자 몇 개 정도의 크기로 끝이 가공된 탐침(Tip)을 붙였다. 이 프로브 탐침의 끝을 샘플 표면에 근접시키면 아래 그림과 같이 끌어당기는 또는 밀어 내는 여러 가지 힘이 샘플 표면의 원자와 탐침 끝의 원자사이에 작용하는데 이 힘에 의해 캔틸레버(Cantilever)의 휨이 발생하고 이 힘이 일정하게 유지되도록 하면서 귀환 회로에 의해 정밀 제어하면서 각 지점(x, y)에서 스캐너의 수직위치를 저장하여 샘플표면의 삼차원 영상을 얻을 수 있는 원리로서 작동한다[18].

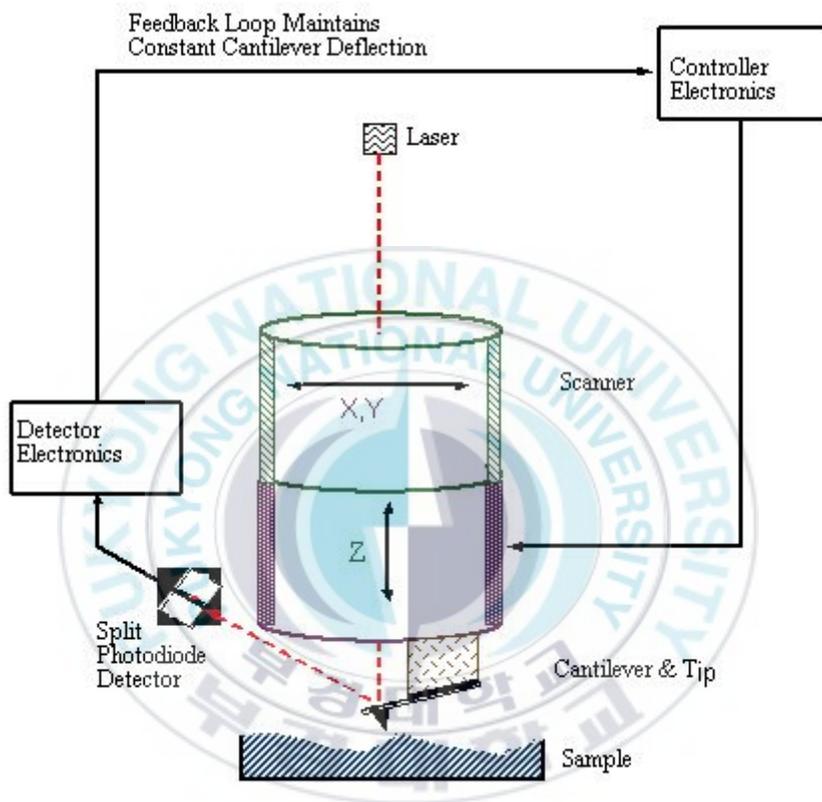


Fig. 13. Atomic force microscopy scheme

### 3. 실험 방법

#### 3.1 시험편 제작

본 연구에서 사용된 시험편은 150 x 70 x 2.5(mm)의 HR 강판으로 도장 전에 알칼리 탈지 후 Grit Blasting 처리하여 중방식 도장에서 요구되는 적정 조도 기준(37.5~65.7 $\mu$ m)의 조도를 형성하였고 초음파 세척을 통해 미세 이물질을 제거한 후에 각 도장 시방서에 명시된 조건에서 도장되었다. 사용된 도료는 현재 중방식 및 강교 사양에서 많이 이용되는 에폭시, 우레탄 도료를 선정하였다. 시험편 제작에 관한 상세한 내용은 다음 Table. 2에 나타내었다.

Table 2. Sample preparation.

		시험편 제작	
소 지	150 x 70 x 2.5(mm) HR 강판		
전처리	Grit Blasting Sa 2.5		
도장 방법	Auto air Spray		
경화 조건	2 weeks at room temperature		
도장사양		Epoxy system	Urethane system
Layer	제 1층	Epoxy 75 $\mu$ m	Urethane 75 $\mu$ m
	제 2층	Epoxy 50 $\mu$ m	Urethane 50 $\mu$ m

## 3.2 NORSOK M501 Test

NORSOK M501은 노르웨이의 NTS(Norwegian Technology Standards Institution)가 개발한 해양 구조물의 도장에 관한 요건으로 최적의 Coating system 설계에 그 목적이 있다. 그러므로 NORSOK M501 Cyclic Test는 유기도막이 해안지역과 같은 가혹한 부식 환경에 폭로되었을 때를 모사한 가속 노화 시험법으로 Fig. 14에서 보는 바와 같이 크게 3단계로 구성되어진다.

먼저 ASTM G53(Standard Practice for Operating Light and Water-Exposure Apparatus Fluorescent UV-Condensation Type for Exposure of Nonmetallic Materials)에 따라 80시간 동안 수분응축을 병행한 UV조사가 수행되어지고 그리고 ASTM B117(Test Method of Salt Spray(Fog) Testing)에 따른 염수분무 시험이 72시간 동안 진행되며 이후 16시간의 상온건조가 수행된다. 시험 기간은 위의 168시간을 1Cycle로 지정한 후 총 25Cycle(4200시간)동안 반복하여 진행되고 시험이 종료된 후에 규격에 따라 시험편의 Corrosion Creep, Blistering, Chalking, Rusting, Adhesion 변화 정도를 평가하게 된다[19]. 본 실험에서는 NORSOK M 501 Cyclic Test가 진행되는 동안 교류 임피던스법을 이용하여 도막의 방식특성 및 전기화학특성을 평가하였다.



Fig. 14. Schematic of NORSOK M 501 Cyclic Test Process.

### 3.3 Prohesion Test

Prohesion Test는 영국의 industrial maintenance coating applications를 위해 개발된 시험법으로 기존에 사용되던 Salt spray test보다 신뢰성이 높은 시험법으로 간주된다. 이 Prohesion Test는 유기도막이 공업지대와 같은 부식 환경에 폭로되었을 때를 모사하는데 적합한 시험법으로 연속적인 salt fog가 아닌 wet/dry cycle로 구성되어 유기도막의 내부 응력에 큰 영향을 미치는 흡·탈수 과정이 반복하여 작용한다[20-21].

다음 Fig. 15는 본 연구에서 사용된 Prohesion Test 장비로서 실험조건은 다음과 같다.

Exposure Condition	
① Electrolyte solution	: 0.05% sodium chloride & 0.35% ammonium sulfate
② Solution Acidity	: pH between 5.0 and 5.4
Prohesion Cycle	
① Step 1	: Salt fog at 25°C for 1 hour
② Step 2	: Dry-Off at 35°C for 1 hour



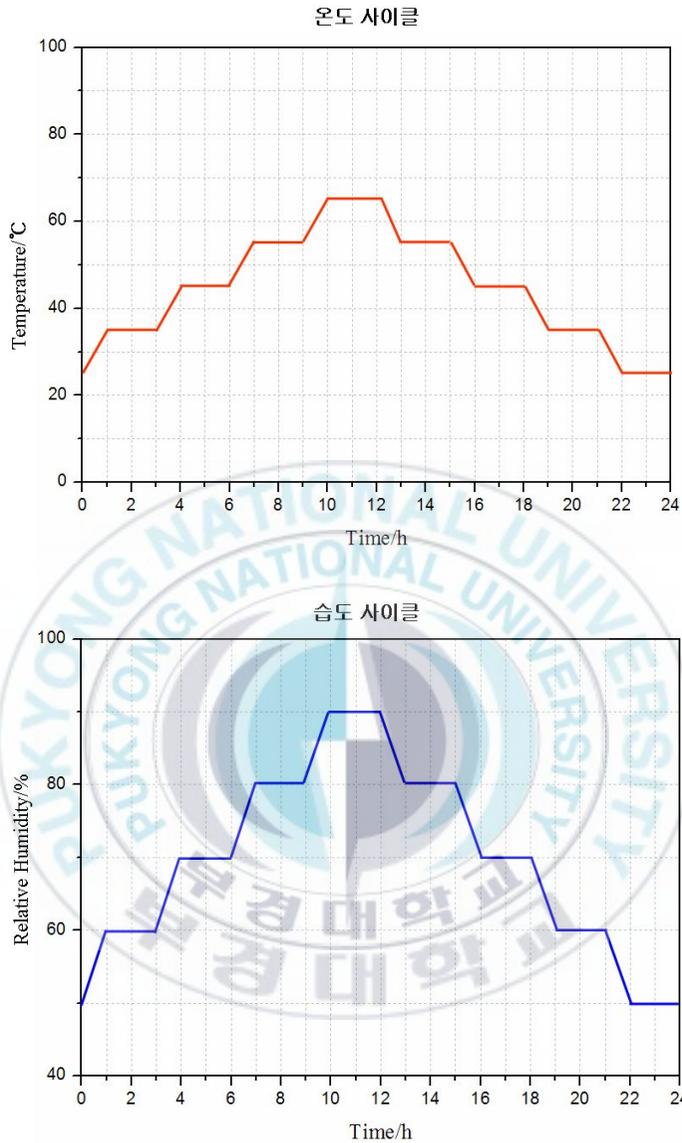
Fig. 15. Prohesion Test Equipment.

### 3.4 Hygrothermal Stress Test

유기도막의 노화에 있어 열과 수분은 중요한 인자들로서 어느 환경에나 존재하기 때문에 이들이 미치는 영향은 동시 발생적이며 상호작용에 의한 것이라 할 수 있다. 일반적으로 유기도막을 구성하는 고분자 물질이 열적 성분에 의해 영향을 받을 때 고분자 물질은 안정한 상태를 유지하기 위해 끊임없이 열적 영향에 대응하게 되는데 이것은 도막내 응력 발생의 중요한 원인이 되고 동시에 도막내로 침투한 수분은 도막의 팽창을 야기시키며 이로 인해 수분 외에 또 다른 부식인자들의 침투를 용이하게 한다. 그리고 침투된 수분이 탈수될 때 도막은 수축 현상을 일으키게 되고 위와 같은 도막의 팽창 및 수축 현상이 반복될 때 도막내 응력 발생은 더욱 촉진되어 방식도막의 장벽특성을 감소시킨다. 이에 따라 침투된 부식인자는 도막과 소지 계면에 부식생성물을 형성시켜 결국 도막의 박리 및 Blister 발생으로 이어져 도막의 접착력 및 방식특성을 감소시킨다[7, 22]. Fig. 16은 본 연구에서 Hygrothermal Stress 환경을 조성하기 위해 사용된 장비로서 실험은 다음과 같은 조건으로 진행되었다.



Fig. 16. Temperature & Humidity Chamber for Hygrothermal Stress.



- 온도 사이클 : 25°C → 35°C → 45°C → 55°C → 65°C → 55°C → 45°C → 35°C → 25°C
- 습도 사이클 : 50% → 60% → 70% → 80% → 90% → 80% → 70% → 60% → 50%

Fig. 17. Testing Condition for Hygrothermal Stress.

### 3.5 교류 임피던스 측정

교류 임피던스 측정은 시험편을 Working electrode로 그리고 탄소전극을 Counter electrode로 사용하는 2전극 방식이 적용되었다. 측정된 임피던스 값은 각 주파수의 대수에 대한 임피던스의 절대치의 대수를 표시하는 Bode Plot으로 나타내었으며 도막의 정전용량 변화는 Capacitance의 영역인 10kHz의 주파수에서 나타내는 임피던스 값에 의해 측정되었다. 그리고 측정된 임피던스 값과 Capacitance 값을 통해 도막의 Water-uptake 및 Solubility 그리고 Conductivity의 경향성을 도출하였다. 다음 Table. 3에서 측정조건에 대해 상세히 나타내었다.

Table 3. Measurement condition of Electrochemical Impedance Spectroscopy

Electrochemical measurement equipment	Solartron FRA 1260 Dielectric interface 1296
Measurement solution	0.5N- NaCl
Measurement area	13.9Cm <sup>2</sup>
Measurement point	5/decade
Frequency range	100kHz ~ 10mHz
Amplitude	AC 50mV

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 AFM을 통한 도막의 표면 변화

도막의 노화는 일반적으로 외부에서 침투하는 부식인자에 의해 진행된다. 그러므로 도막의 표면 손상으로 인해 부식인자의 침투가 촉진되어 도막의 장벽특성은 감소된다. 따라서 본 연구에서는 부식 환경에 따른 도막의 표면 Roughness 변화에 초점을 맞추어 도막의 노화 진행에 따른 Topography 변화를 관찰하였다.

#### 4.1.1 에폭시 시스템의 Topography 변화

시험 기간 동안 에폭시 도막은 Fig. 18에서 보는 바와 같이 뚜렷한 Roughness 변화를 나타내었고 도막의 노화가 진행될수록 Roughness의 크기가 증가됨을 알 수 있었다. 특히 해안환경을 모사한 NORSOK M501 시험편의 경우  $6.86\mu\text{m}$ 의 Roughness가 형성되어 공업지대와 온·습도 환경을 모사한 시험편에 비해 가장 큰 변화를 보였으며 또한 얻어진 도막의 형상에도 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

이는 Roughness 변화 요인의 차이로 Prohesion과 Hygrothermal stress 시험편의 경우 수분의 흡·탈수 과정에 의한 도막의 팽창과 수축작용이 Roughness 변화 요인으로 작용하였고 NORSOK M501 시험편의 경우 적용된 UV조사가 내후성이 약한 에폭시 도막의 표면에 큰 손상을 입혀 수지성분뿐만 아니라 안료의 손상을 야기해 다른 시험편에 비해 sharp한 Topography를 나타내었다[23].

또한 도막의 손상이 가중됨에 따라 수분 및 부식인자의 침투가 촉진되어

도막 표면에 micro-size의 Blister가 발생되었음을 Fig. 19를 통해 확인할 수 있었다. 또한 이런 도막결함의 발생이 도막의 장벽특성 및 방식성능의 감소 결과로 이어짐을 전기화학특성 측정 결과에서 확인할 수 있었다.

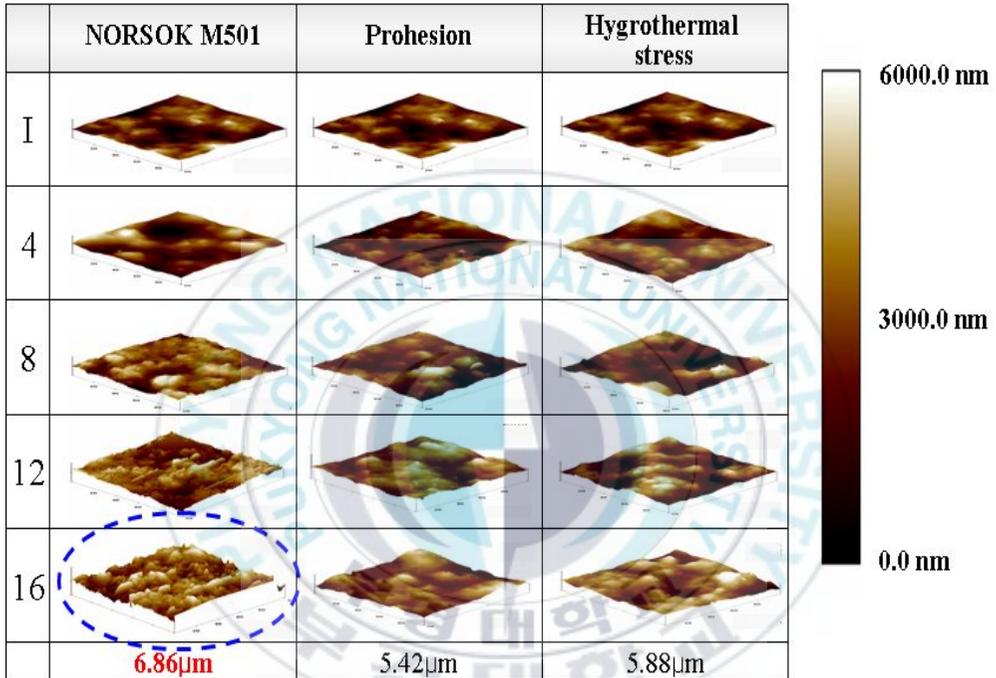


Fig. 18. The topography change of epoxy system under accelerated tests.

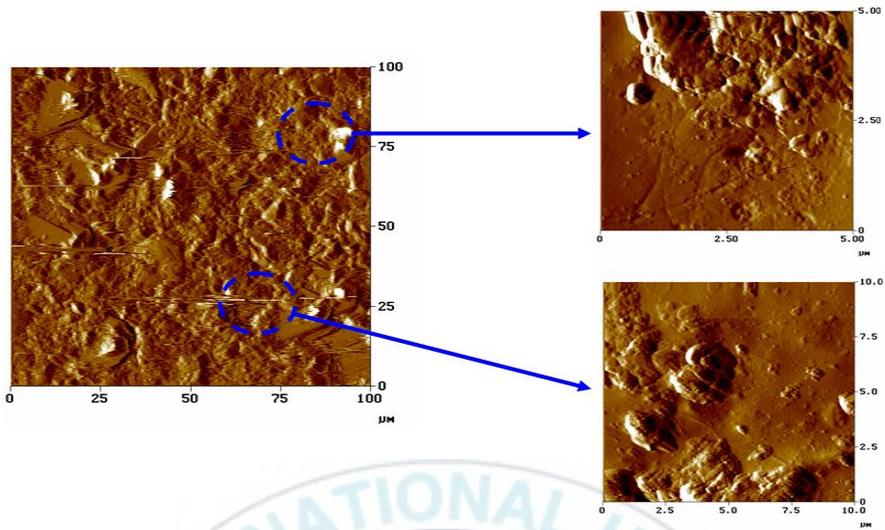


Fig. 19. The micro AFM images showing blistering of coating surface.

#### 4.1.2 우레탄 시스템의 Topography 변화

우레탄 도막의 경우, 가속 노화 시험 하에서 Fig. 20에서 보는 바와 같이 에폭시 도막에 비해 상대적으로 작은 Roughness의 변화를 보였다. 이는 상도로 적용된 우레탄 도막의 특성에 기인한 것으로 우레탄 결합이 지닌 강한 응집력과 높은 수소 결합력에 의해 부식인자의 침입이 차단되어 도막의 손상이 경미함을 의미한다. 하지만 NORSOK M501 시험편의 경우 다른 부식 환경이 적용된 시험편에 비해 상대적으로 큰 Roughness의 변화를 보였는데 이는 우레탄 도막 역시 에폭시 도막과 동일하게 강한 에너지를 수반한 UV조사에 의해 도막의 표면 손상이 야기되어 Roughness의 변화가 발생됨을 확인 할 수 있었다. 또한 Fig. 21의 AFM 확대 이미지를 통하여 NORSOK M501 시험편의 표면을 관찰한 결과, 부식인자 및 수분의 침투 원인이 되는 micro-pore의 생성을 확인할 수 있었다[24].

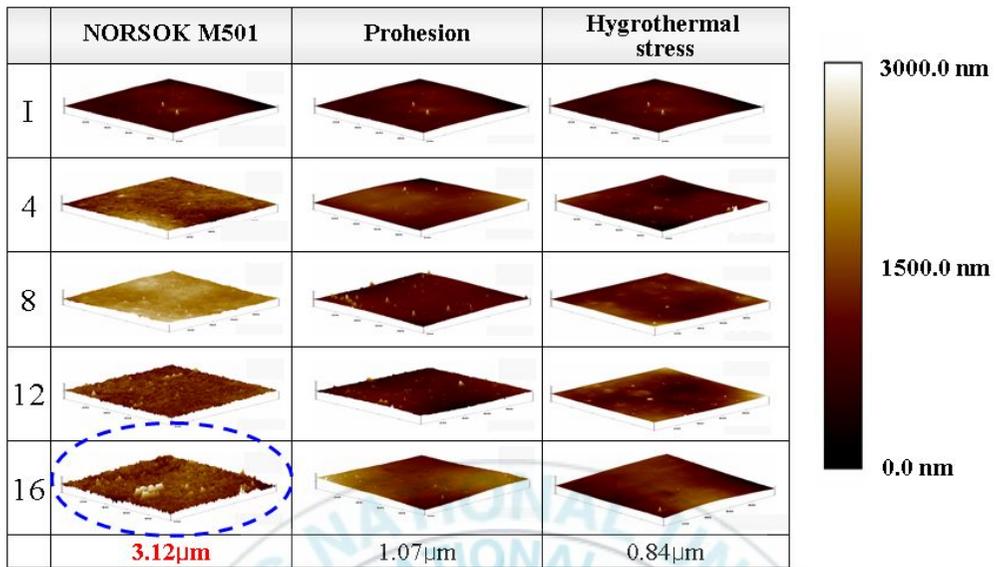


Fig. 20. The topography change of Urethane system under accelerated tests.

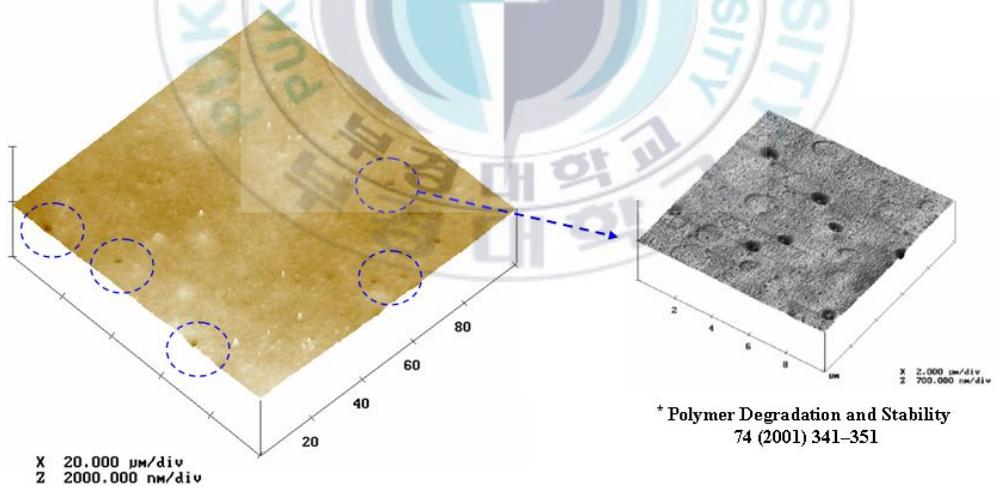


Fig. 21. The micro AFM images showing micro-pore of coating surface.

## 4.2 임피던스법 특성변화와 방식성능 평가

부식 환경에 있어서 도막의 노화과정은 수분 및 부식인자의 침투로 인한 장벽특성의 감소, 도막과 금속 소지 계면에서의 수분 축적 그리고 도막 하 부식발생 및 도막의 박리 순으로 진행된다. 일반적으로 도막의 장벽 특성은 수지 성분의 특성(극성, 가교밀도, 유리전이온도)과 안료의 특성 그리고 도막 형성시 발생하는 미세 모세관, pin hole과 같은 결함들의 영향을 받으며 장벽특성의 감소가 빠를수록 도막의 노화는 촉진된다. 그러므로 도막의 장벽특성은 방식기구 중 중요한 요소로 인식된다. 따라서 본 연구에서는 저주파수(0.01Hz)에서의 절대 임피던스 값을 측정하여 부식 환경에 따른 도막의 방식성능 변화를 비교하였다.

### 4.2.1 에폭시 시스템의 임피던스 특성 변화

임피던스 측정을 통한 수분 및 부식인자에 대한 도막의 장벽특성 정보는 임피던스 Bode plot의 저주파수에서 전체 임피던스의 절대 값을 통해 알 수 있다. Fig. 22, 23, 24는 NORSOK M501, Prohesion, Hygrothermal stress 시험이 진행된 에폭시 도막의 임피던스 특성 변화를 나타내었다. 모든 시험편은 부식 환경에서 도막의 노화가 진행됨에 따라 정도의 차이는 있지만 전체적으로 임피던스 특성이 감소하는 결과를 나타내었다. 특히 해안환경을 모사한 NORSOK M501 시험편의 경우, 공업지대 및 온·습도 환경을 모사한 다른 도막노화시험에 비해 가장 큰 임피던스 특성의 감소를 보였다. 초기에  $10^{10}\Omega$  정도의 높은 임피던스 특성을 보였으나 16주 경과 후에는 약  $9 \times 10^7\Omega$ 의 가장 낮은 임피던스 수치를 나타내었다. 이러한 결과는 위 AFM 결과에 상응하는 것으로 Roughness의 변화가 가장 큰

NORSOK M501 시험편의 경우 임피던스 특성 변화에서 가장 큰 감소폭을 나타내었고, Roughness의 변화가 비슷한 Prohesion과 Hygrothermal stress 시험편은 임피던스의 감소폭이 거의 동일하였다.

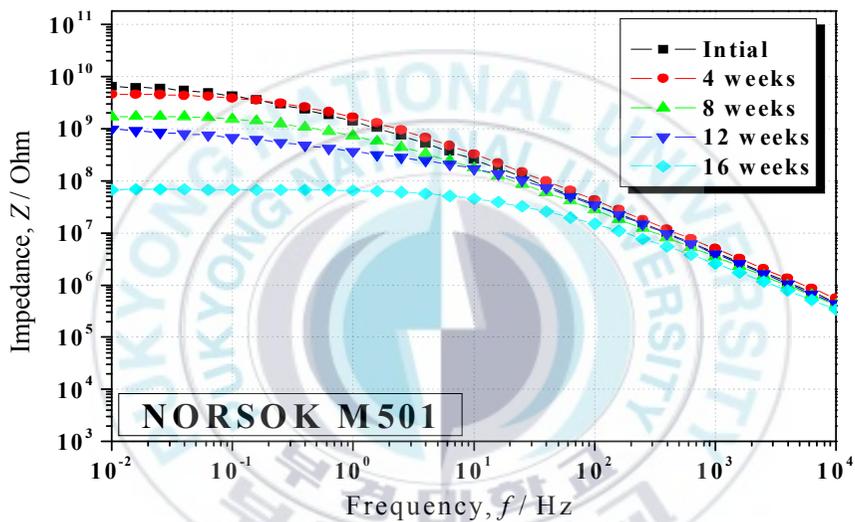


Fig. 22. Change of impedance characteristics of epoxy system under NORSOK M501 test.

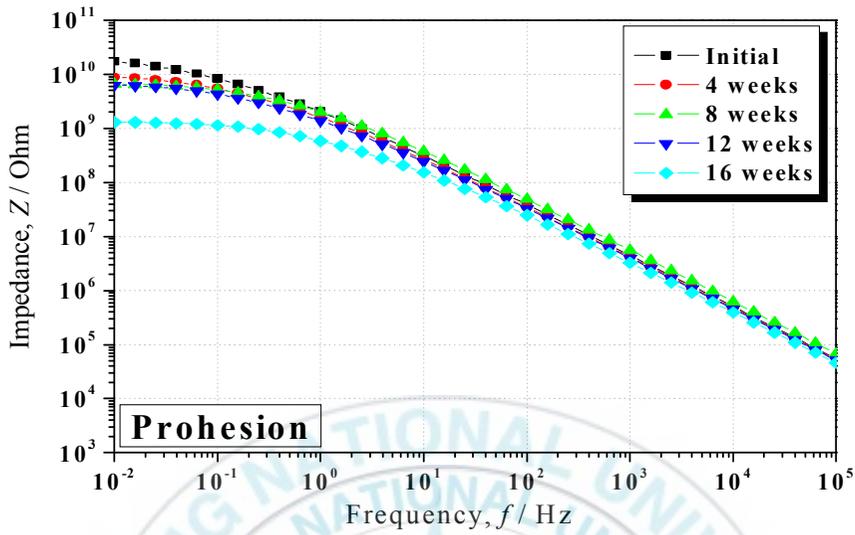


Fig. 23. Change of impedance characteristics of epoxy system under Prohesion test.

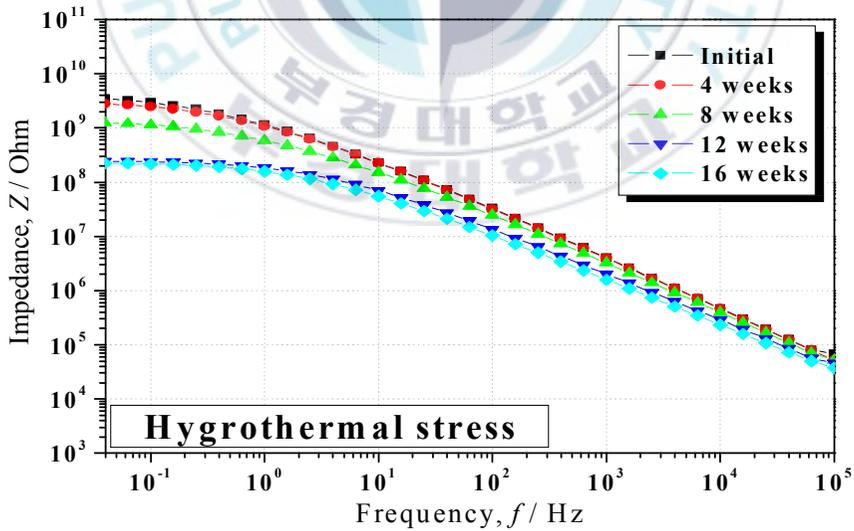


Fig. 24. Change of impedance characteristics of epoxy system under Hygrothermal stress test.

## 4.2.2 우레탄 시스템의 임피던스 특성 변화

상도로 우레탄이 적용된 시험편의 경우, 전체 노화시험기간 동안 임피던스의 특성 변화는 거의 일어나지 않았다. 이 결과는 상도로 적용된 우레탄 도막의 외적인 미관기능뿐만 아니라 우수한 부식인자의 차단 효과에 기인한 것으로 생각된다. 또한 위의 우레탄 도막의 AFM 결과에서 확인할 수 있듯이 표면의 Roughness 변화가 뚜렷한 NORSOK M501 시험편의 경우에는 Fig. 25에서 보이는 바와 같이 약  $1 \times 10^9 \Omega$  정도의 임피던스 감소가 발생하였지만 표면의 Roughness 변화가 경미한 Prohesion과 Hygrothermal stress 시험편은 Fig. 26과 27에서 확인할 수 있듯이 임피던스의 감소가 거의 발생되지 않았다. 이는 부식 환경에 있어서 하도와 상도로 구성된 도장시스템이 우수한 방식기능을 가짐을 의미한다.

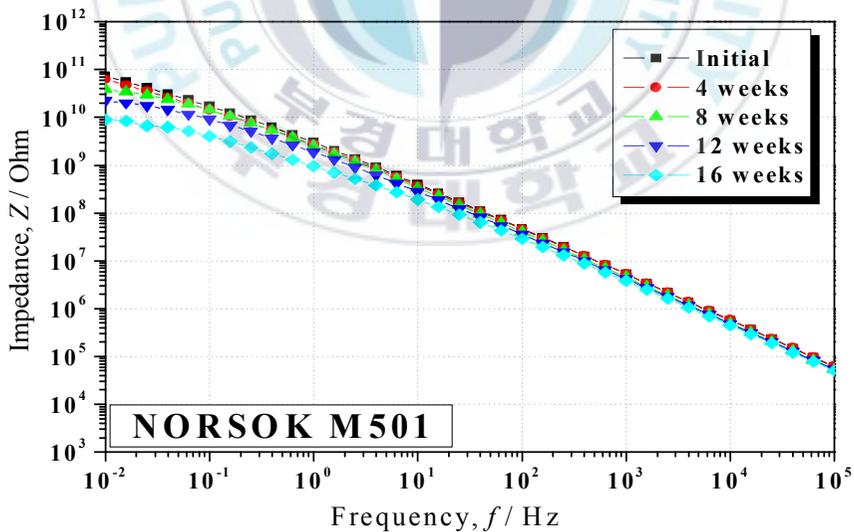


Fig. 25. Change of impedance characteristics of Urethane system under NORSOK M501 test.

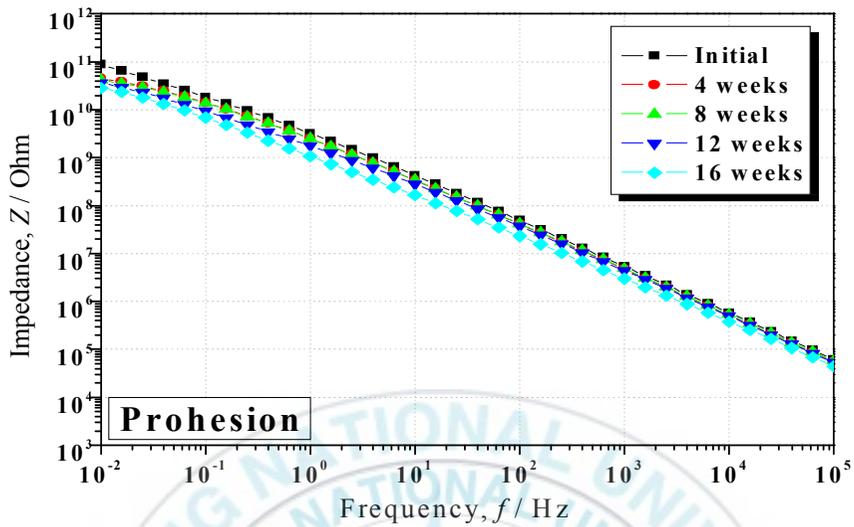


Fig. 26. Change of impedance characteristics of Urethane system under Prohesion test.

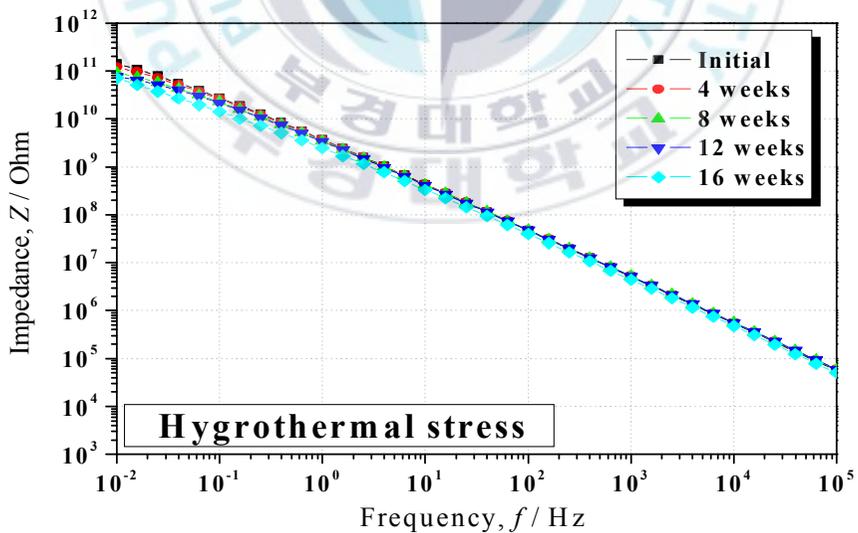


Fig. 27. Change of impedance characteristics of Urethane system under Hygrothermal stress test.

### 4.3. 도막의 물흡수량 및 전기전도성 변화

도막의 정전용량은 물흡수량 및 도막 형성시에 발생하는 미세 모세관 등의 양을 나타내는 척도로 사용된다. 일반적으로 도막의 정전용량 변화는 유전상수가 80인 물이 3~5 정도의 유전상수를 갖는 도막에 침투함으로써 일어나는 현상을 말하여 이런 도막의 정전용량을 분석함으로써 물이 도막 내부에 존재할 때 도막의 물흡수 거동을 평가할 수 있다. 게다가 도막의 정전용량은 고주파수 또는 두꺼운 도막에서 측정이 용이한 parameter로서 도막의 성능을 나타내는 지표로 사용될 수 있다. 도막 내부에 존재하는 수분은 부식반응을 진행시키는 역할뿐만 아니라 부착력의 저하나 blistering 과 같은 결함을 야기하기 때문에 도막의 물흡수 거동은 도막의 성능평가에 있어 매우 중요한 척도이다[25].

도막의 성능을 나타내는 또 다른 지표로서 활용되는 도막의 전기전도성은 수분, 이온, 산소와 같은 부식인자의 침투로 인해 고저항체로 작용하는 도막 내에 부식인자의 침투를 용이하게 Conducting pathway의 형성을 판단하는 요소로 이용된다. 즉, 도막의 노화가 진행될수록 도막은 부식인자를 차단하는 저항체로서의 역할을 상실하게 되고 도막의 전기전도성은 상승하게 된다.

다음 Fig. 28, 29에서 에폭시 시스템의 물흡수량 및 전기전도성 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 에폭시 도막의 물흡수량은 부식 환경에 따른 도막의 노화정도에 따라 차이가 있음을 확인할 수 있다. 위의 임피던스 특성 변화와 비교하였을 때 도막의 임피던스 감소가 가장 큰 NORSOK M501 시험편에서 가장 높은 물흡수량 수치를 나타내었고 Prohesion과 Hygrothermal stress 시험편의 경우에는 비슷한 물흡수량 변화를 나타내었다. 이를 도막 표면의 Roughness 변화와 관련하여 생각하면

표면의 Roughness 변화가 심할수록 도막의 손상이 가중되어 도막의 장벽 특성 감소가 유발되고 그로 인해 도막내로 침투하는 수분의 양이 증가하는 것이다. 그 결과, 도막 내에 잔존하는 수분이 부식인자의 침투를 더욱 촉진시켜 도막의 전기전도성은 모든 시험편에서 증가경향을 나타내었고 특히 도막의 장벽특성 감소가 가장 큰 NORSOK M501 시험편의 전기전도성은 다른 노화시험편에 비해 큰 폭의 증가경향을 나타내었다.

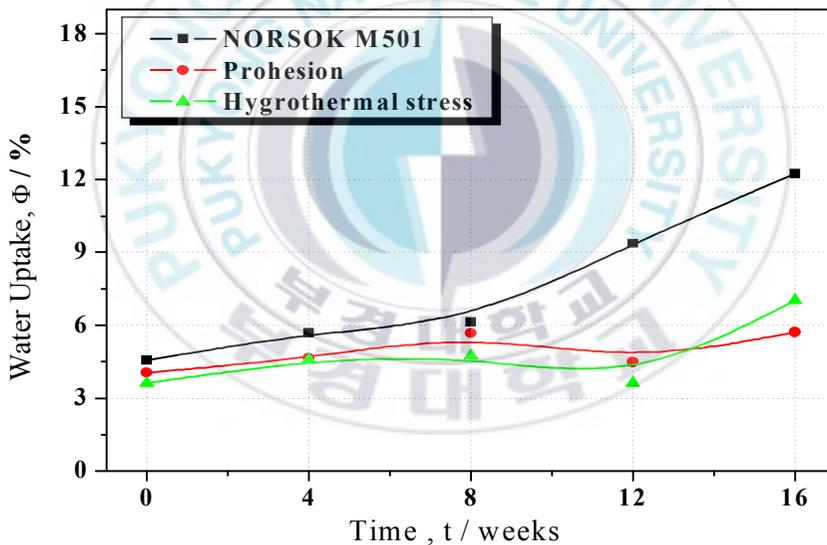


Fig. 28. Change of Water-uptake of epoxy system under accelerated tests.

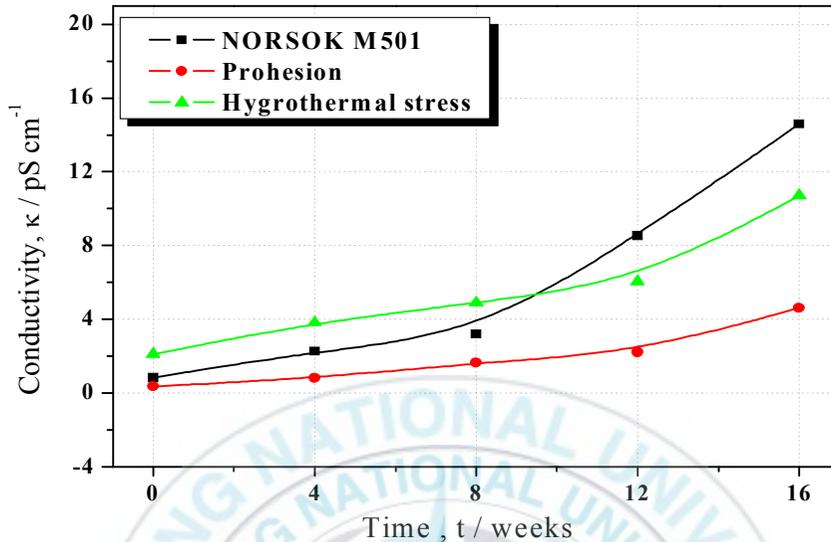


Fig. 29. Change of Conductivity of epoxy system under accelerated tests.

다음 Fig. 30, 31은 우레탄 시스템의 물흡수량 및 전기전도성 변화를 나타내었다. 아래 그림에서 볼 수 있듯이 전체 시험기간 동안 우레탄 도막은 에폭시 도막에 비해 물흡수량 및 전기전도성의 변화가 적음을 확인할 수 있다. 이는 상도로 적용된 우레탄 도막이 부식인자에 대한 우수한 차단 효과를 가지기 때문에 도막 표면의 Roughness 및 전체 임피던스 특성 변화가 경미하여 부식인자에 대한 도막의 장벽특성 기능이 감소하지 않았기 때문이다. 하지만 UV조사가 적용된 NORSOK M501 시험편의 경우에는 다른 노화시험편에 비해 뚜렷한 물흡수량 및 전기전도성의 변화를 보였다. 이는 강한 에너지를 수반한 UV조사에 의해 도막의 손상이 야기되어 다른 노화시험편에 비해 도막의 장벽특성이 다소 감소되어 부식인자에 대한 차단효과가 저하되었기 때문이다.

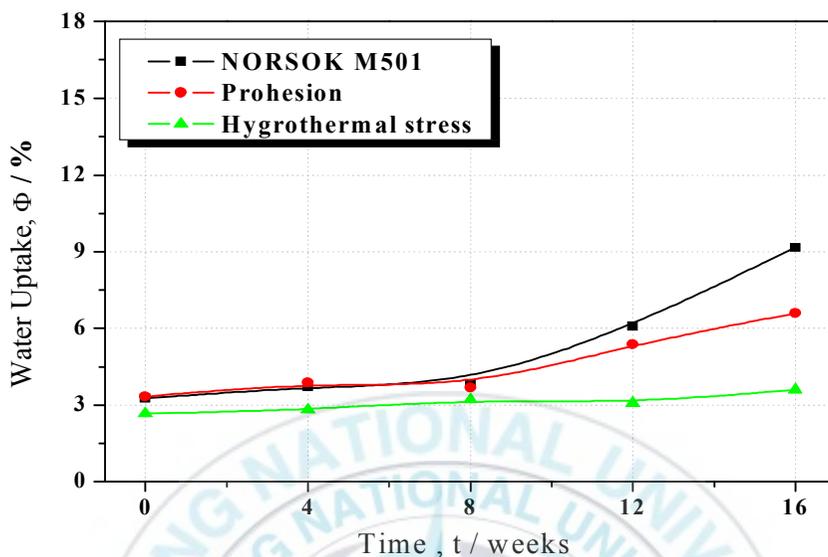


Fig. 30. Change of Water-uptake of Urethane system under accelerated tests.

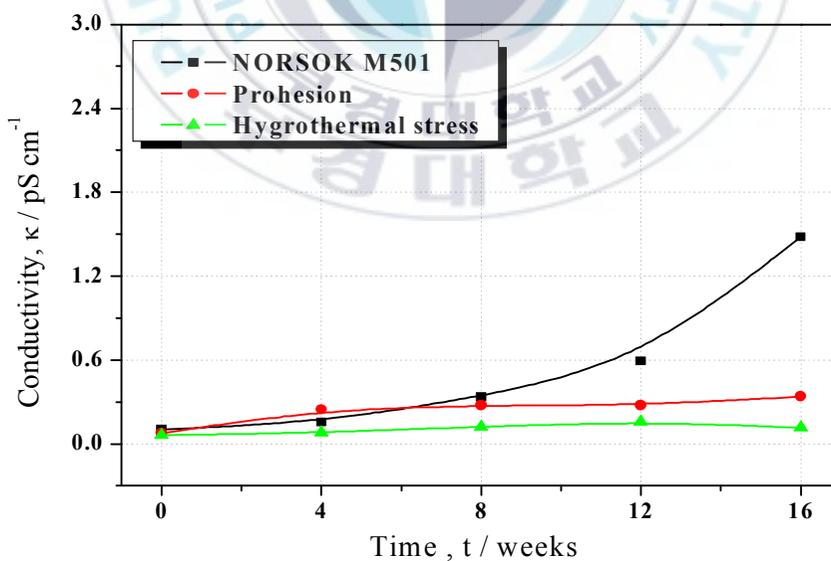


Fig. 31. Change of Conductivity of Urethane system under accelerated tests.

#### 4.4. 도막의 용해도 변화

유기도막의 용해도는 도막 내로 침투한 수분이 포화가 되는 시점에서 도막의 물흡수량에 20°C 물의 비중을 곱한 값을 의미한다. 다양한 부식인자 중 수분은 도막 내부에 침투하여 노화를 촉진시키는 활성인자일 뿐만 아니라 도막과 금속소지 계면에서 도막결함을 발생시키는 원인이 된다.

그러므로 도막의 용해도는 도막의 노화정도를 판단하는 근거로 널리 활용된다. 다음 Fig. 32와 33에서 각각 에폭시 도막과 우레탄 도막의 용해도 변화를 나타내었다. 모든 시험편은 각각의 부식 환경 하에서 도막의 노화 정도에 따라 진행된 Roughness 및 임피던스 변화에 상응한 용해도 변화 거동을 나타내었다.

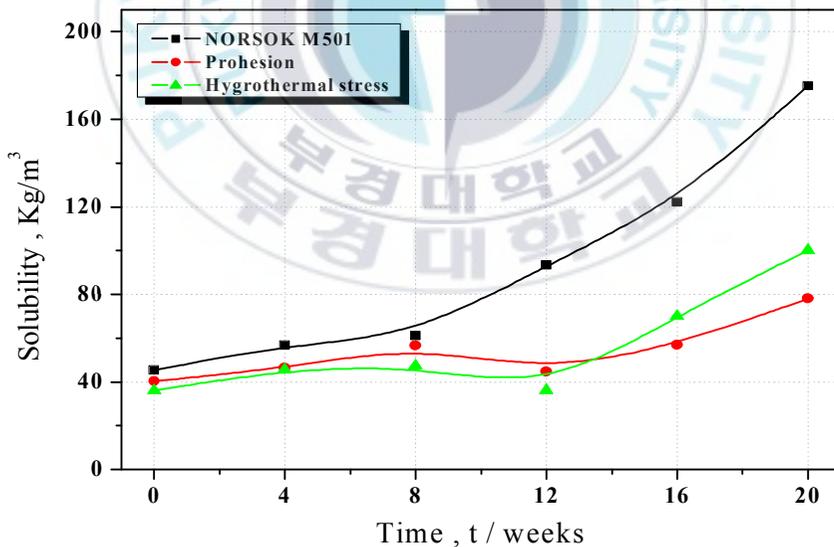


Fig. 32. Change of Solubility parameter of Epoxy system under accelerated tests.

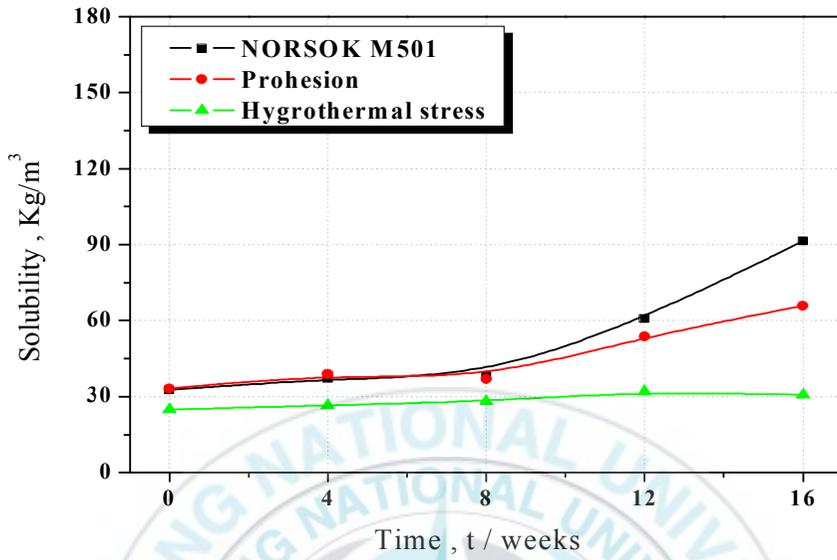


Fig. 33. Change of Solubility parameter of Urethane system under accelerated tests.

## 4.5. 도막의 $T_g$ 변화

일반적으로 유기도막의  $T_g$ 변화는 도막을 구성하는 고분자 물질의 물리적 특성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 또한 온도, 습도, 광산화, 용제의 용출, 가교밀도, 극성 등 주위환경의 복합적인 요인뿐만 아니라 도막자체의 물성에 의해 큰 영향을 받는다. 그러므로 유기도막의 노화가 진행됨에 따라  $T_g$ 변화를 관찰함으로써 도막의 열적특성 뿐만 아니라 부식인자에 대한 도막의 상태변화를 추론할 수 있다.

본 연구에서는 에폭시 시스템과 우레탄 시스템의  $T_g$ 변화를 DSC를 이용하여 4주 간격으로 측정하였다. 측정시료는 분말형태로 제작하였고 에폭시 도막은 온도범위를 100~250°C로 지정하였으며 우레탄 도막은 0~100°C의 온도 범위에서 heating rate를 40°C/min으로 설정하여 승온시켰다. 다음 Fig. 34와 35에서 에폭시 시스템과 우레탄 시스템의  $T_g$ 변화를 각각 나타내었다. 먼저 에폭시 시스템의 시료를 채취하여  $T_g$ 변화를 측정한 결과, 모든 시험편은 각기 다른 부식 환경을 모사한 노화시험에서 시간이 경과함에 따라 노화가 진행되지 시료에 비해  $T_g$ 가 점차적으로 높아짐을 확인할 수 있었다. 모든 시험편은 초기부터 12주 동안은 뚜렷한  $T_g$  증가 경향을 나타내는데 이는 NORSOK M501 시험편의 경우, 적용된 UV조사에 의한 후경화 현상에 의해 도막의 가교밀도가 증가됨을 추론할 수 있고 Prohesion과 Hygrothermal stress 시험편은 수분의 흡·탈수과정에 의해 잔존용제 및 미경화된 물질이 용출됨으로 rigid한 도막을 형성하고 그 결과 도막의 결정화가 촉진되는 것으로 생각된다. 하지만 12주에서 16주 동안 NORSOK M501 시험편은 다른 노화시험편과는 달리 급격하게  $T_g$ 가 감소되었다. 그 원인은 연속적인 UV 조사의 누적효과로 인해 수시간의 결합이 분절 및 파괴되어 도막을 구성하는 고분자 물질의 가교밀도가 급격하게 낮아져 도막의  $T_g$ 가 감소한 것으로

생각된다.

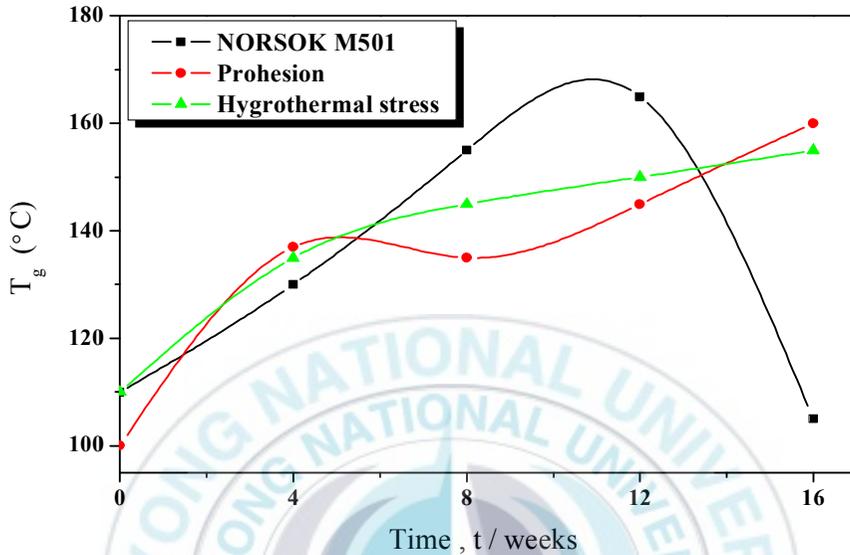


Fig. 34. Change of T<sub>g</sub> of Epoxy system under accelerated tests.

다음은 우레탄 시스템의 T<sub>g</sub> 변화 결과로서 우레탄 도막은 전체 노화시험 기간 동안 에폭시 도막과 비슷한 T<sub>g</sub> 변화 경향을 나타내었다. T<sub>g</sub> 구간의 차이는 있지만 도막의 노화가 진행될수록 우레탄 도막의 T<sub>g</sub>는 초기 30°C 부근에서 점차적으로 상승하여 40~50°C 범위에서 T<sub>g</sub>를 나타내었다. 이를 노화시험별로 비교하면 도막의 T<sub>g</sub> 변화는 NORSOK M501 > Hygrothermal > Prohesion 시험 순으로 나타났다. 이는 에폭시 도막과 동일하게 UV조사로 인한 후경화에 의해 도막의 T<sub>g</sub> 변화가 큰 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있는 결과였다. 하지만 우레탄 도막이 가지는 강한 응집력과 수소 결합력에 의해 에폭시 도막에서 나타난 급격한 T<sub>g</sub> 감소는 나타나지 않았다.

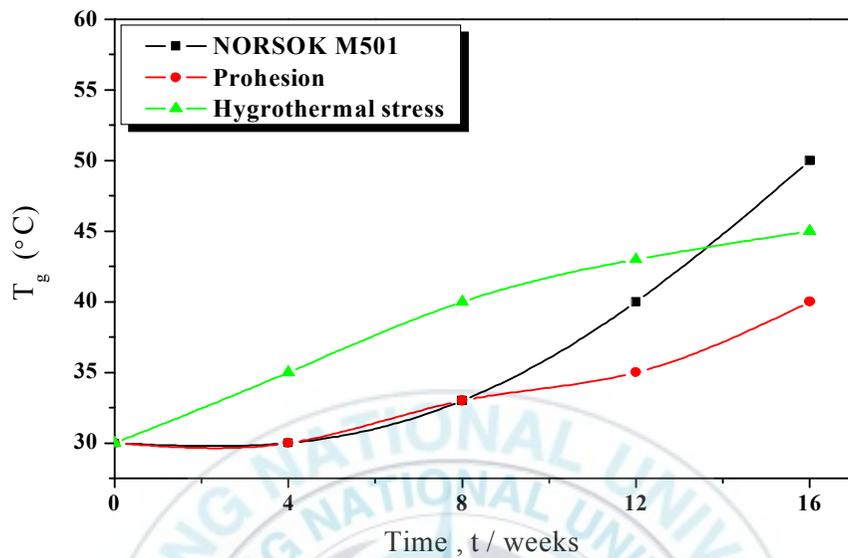


Fig. 35. Change of Tg of Urethane system under accelerated tests.

## 5. 결 론

대표적인 부식 환경 하에서 유기도막의 노화과정 및 전기화학특성 변화를 연구한 결과, 도막의 손상을 가장 크게 야기한 부식 환경은 해안환경이었으며 도막의 노화에 따른 Roughness 및  $T_g$ 변화와 방식성능과의 상관관계를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 도막의 노화가 진행될수록 표면의 Roughness 변화가 증가함을 알 수 있었다. 특히 UV조사가 포함된 NORSOK M501 시험편의 경우 Roughness 변화폭이 가장 크며 도막을 구성하는 수지성분의 손상으로 인해 도막결함이 발생하였다.
2. 도막의 노화진행에 따라 측정된  $T_g$ 는 시간이 점차적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 UV조사에 의한 도막의 후경화와 wet/dry 환경 하에서 수분의 흡·탈수과정에 의해 도막내 잔존용제 및 미경화된 물질이 용출되어 rigid한 도막을 형성함에 따라 도막의  $T_g$ 는 증가하였다.
3. 도막의 노화에 따라 Roughness의 크기와  $T_g$ 가 증가될수록 도막의 손상이 가중되어 부식인자의 침투가 촉진됨에 따라 방식성능의 척도인 물흡수량과 전기전도성 그리고 도막의 용해도는 증가경향을 나타내었고 도막의 전체 임피던스 특성은 감소하였다.

## Reference

- [1] C. G. Munger, L. D. Vincent, Corrosion prevention by protective coatings (1999).
- [2] Clive H. Hare, PROTECTIVE COATINGS : Fundamentals of chemistry and Composition (1994).
- [3] Clive H. Hare, Paint Film Degradation : Mechanisms and Controls (2001).
- [4] L. Valentinelli, J. Vogelsang, H. Ochs, L. Fedrizzi, Evaluation of barrier coatings by cycling testing, Prog. Org. Coat. 45 (2002) 405-413.
- [5] M. Irigoyen, E. Aragon, F.X. Perrin, J.L. Vernet, Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosion paint, Prog. Org. Coat. 59 (2007) 259-264.
- [6] J.R. Davis, CORROSION : Understanding the Basics (2006) 363-405.
- [7] Clive H. Hare, Paint Film Degradation : Mechanisms and Controls (2001) 205-211.
- [8] Bard-Stratman, Encyclopedia of Electrochemistry Corrosion and Oxide Films (2001) 460-525.
- [9] A.S. Michaels, Water and Barrier Film, Official Digest. 37 (1965) 638-653.
- [10] Clive H. Hare, Paint Film Degradation : Mechanisms and Controls (2001) 325-327.

- [11] 이우진, 변수일, 전기화학적 교류 임피던스법의 원리 및 부식과학에의 응용, J. Corros. Sci. Soc. of Korea, 26 (1997) 120-140.
- [12] G.W. Walter, A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, Corros. Sci, 26 (1986) 681, 703.
- [13] C. Gabrielli, Use and Applications of Electrochemical Impedance Technique, solartron analytical, Technote 24.
- [14] A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, Prog. Org. Coat, 26 (1995) 1-28.
- [15] J.R. Macdonald, J. Wiley, Impedance Spectroscopy, sect. 2.2, 3.4 (1987).
- [16] B. Marold, W. Funke, Determination of the glass transition temperature at polymer surface from the temperature dependence of wetting, Prog. Org. Coat. 23 (1994) 287-297.
- [17] DSC (Differential Scanning Calorimeter) 분석기기DB, 화학공학연구정보센터.
- [18] SPM (AFM)의 기본 원리), Technical Information, Tecsc.
- [19] NORSOK STANDARD M-501 : Surface preparation and Protective coating, Standards Norway (2004).
- [20] JAGUAR JNS 30.16.15, Prohesion Corrosion Testing, England (2002).
- [21] ASTM G85-A5, Standard Practice for Modified Salt Spray(Fog) Testing (2006).
- [22] L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian, L. Valentinelli, Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling, Prog. Org. Coat. 48 (2003) 271-280.
- [23] X.F. Yang, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, S. Rohlik, Blistering

- and degradation of polyurethane coating under different accelerated weathering tests, *Polymer Degradation and Stability*. 77 (2002) 103-109.
- [24] X.F. Yang, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, S. Rohlik, Weathering degradation of a polyurethane coating, *Polymer Degradation and Stability*. 74 (2001) 341-351.
- [25] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P. L. Bonora, Organic coating capacitance measurement by EIS : ideal and actual trends, *Prog. Org. Coat*, 44 (1999) 4243-4249.

