



工學碩士 學位論文

釜慶大學校 大學院

工業化學科

李承娥

工學碩士 學位論文

무기징크 도료에서의 亞鉛 含量에 따른 防蝕性能 硏究



釜慶大學校 大學院

工業化學科

李承娥

李承娥의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2014年2月



主	審	理學博士	文明俊(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
2. 이론적 배경
2.1 무기질 아연말 도료의 개요
2.1.1 Zinc silicate coating의 경화 구조4
2.1.2 무기질 아연말 도료의 일반적인 성질
2.2 유기 도막의 방식 특성6
2.3 음극방식
2.4 유기 도막의 부식 메커니즘
2.4.1 물의 침투성과 도막하부 부식12
2.4.2 Wet adhesion/Osmosis/blistering
2.4.3 음극박리 (Cathodic delamination)13
2.5 교류 임피던스에 대한 이론
2.5.1 교류 임피던스의 이론 ·······14
2.5.2 부식계의 등가회로와 교류 임피던스 특성19
2.5.2.1 부식계의 등가회로
2.5.2.2 유기도막의 등가회로
2.5.2.3 교류 임피던스 측정 결과 도시 방법
2.5.3 교류 임피던스법의 측정 원리
2.5.4 도막의 노화에 따른 등가회로와 교류 임피던스 diagram34
3. 실험방법
3.1 시험편 제작
3.2 가속열화시험
3.2.1 염수분무시험

3.2.2 해수침지시험
3.3 도막의 방식성능 평가41
3.3.1 개회로 전위 측정
3.3.2 교류임피던스 측정
3.3.2 도막 부착력 시험43
4. 결과 및 고찰
4.1 무기질 아연말 도막의 개회로 전위 변화44
4.1.1 아연 함량에 따른 개회로 전위 변화
4.1.2 가속 열화시험에 따른 개회로 전위 변화47
4.2 가속열화 시험에 따른 임피던스 특성 변화49
4.2.1 Zinc dust 함량에 따른 임피던스 특성 변화
4.2.2 해수침지시험에 따른 임피던스 특성 변화
4.2.3 염수분무시험에 따른 임피던스 특성 변화
4.3 부착력 시험 결과 (Pull-off test)
5. 결론
Reference64
N ZI FU OL W
947

List of Figures

Fig. 1. Zinc silicate coating mechanism4
Fig. 2. Zinc 함량과 전기 저항의 관계
Fig. 3. An impervious coating9
Fig. 4. An inhibitive coating9
Fig. 5. Corrosion of steel at different potentials.(1 volt=1000mV)11
Fig. 6. Cathodic delamination mechanism13
Fig. 7. Equivalent circuit and currents response22
Fig. 8. Equivalent circuit of organic coating24
Fig. 9. Definition of impedance relationships in both Cartesian
coordinates (a, b) and polar coordinates (r, Θ)
Fig. 10. The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b)
Bode plot 31
Fig. 11. Schematic of frequency response analyzer
Fig. 12. The arrangement of experiment equipment for electrochemical
impedance spectroscopy33
Fig. 13. Evolution of Nyquist plot, Bode plot and equivalent circuit
as a function of painted steel degradation36
Fig. 14. 염수분무시험 chamber
Fig. 15. 해수침지시험 bath40
Fig. 16. The process of Pull-off adhesion test43
Fig. 17. Evaluation of the corrosion potential E_{corr} with immersion time
for the coating with different content of zinc dust

List of Tables

Table 1. Specimens preparation. 37
Table 2. The coating specification. 38
Table 3. Different contents of zinc dust.(by weight of total solid)38
Table 4. Measurement conditions.(by OCP). 41
Table 5. Measurement conditions.(by EIS) 42
Table 5. Adhesive strengths of the coating with different content of
zinc dust

Study of zinc contents on inorganic zinc-rich coating system

Seung-A Lee

Department of Industrial Chemistry, Graduate school, Pukyong National University

Abstract

Inorganic coating are widely used to control the corrosion of metal. The main function of anticorrosive coating is to prevent corrosive agents, such as water or oxygen, from contacting the underlying metal substrate. In addition, the inorganic coating function as high resistance between anode and cathode of local corrosion cell. The anticorrosive performance of inorganic coating can be obtained by the functions of binder and pigment, and latter is known to be more important.

Inorgainc zinc-rich primer, top coat(epoxy) were tested on their electrochemical characteristics with EIS.

First, ethyl silicate and zinc wt.% Content by applying a primer, and then was applied followed by a subsequent epoxy.

Zinc content in order to study the characteristics of the cathodic protection to the open circuit potentials were measured, and the corrosion protection coating system to study the performance of the AC impedance was measured.

Artificial sea water immersion test and continuous neutral salt spray test were conducted find out deteriorations of the coating system during 40 days. In addition, corrosion potentials of zinc-rich were measured to figure out whether the steel was cathodic protected.

As a result, the passage of time according to an accelerated aging test as applied to inorganic zinc-rich primer according to the increase in the zinc content of the cathodic protection coating system characteristics and the correlation between could research.

Keyword

inorginc coating, zinc-rich primers, electrochemical properties. EIS, corrosion potential

1. 서 론

장재의 부식은 수분과 산소가 주위의 황, 염소 등의 오염물과 반응하여 발생하므로 적정 도장시스템은 이 부식인자들이 침투하지 못하게 하고, 또 이런 인자들이 확산되어 강재에 접했을 때 무식속도를 늦추어 주는 보 호막 역할을 하게 된다. 무기징크계 도장은 갈바닉 계열(galvanic series) 상에서 전기화학적으로 철보다 활성 양극성이 높은 아연(Zn)을 다량 함유 하고 있는 도장재료로서 희생양극법의 원리를 응용하였기 때문에 도막에 약간의 흘리데이가 발생하여 강재가 공기 중에 노출되어도 어느 정도 부 식을 지연시켜 줄 수 있어 하도용 도료로 각광 받고 있는 도장계열이다.

일반적으로 유기도막은 수지, 안료, 첨가제, 충진제, 희석제 등으로 구성 된다. 수지는 금속소지에 접착, 경화하여 연속적인 고분자 피막을 형성한 다. 이런 피막은 부식 인자에 대한 차단 역할을 수행한다. 또한 안료는 도 막 내에서 첨가되어 도막에 색을 부여하고, 도막의 방식 특성을 향상시키 는 역할을 한다.

특히 안료는 도막의 강도, 내마모성, 내후성 등을 향상시키는 역할 및 장벽 특성을 향상시키는 역할 및 장벽특성을 향상시키는 역할도 동시에 한다. 희생양극으로 작용하는 안료의 경우는 부식 인자에 대해 양극으로 작용하여, 금속소지를 음극 보호하며, 또한 부식생성은 도막 내의 공극을 막음으로 장벽 특성을 향상시킨다. 특히 수지 속에 함유되어 있는 아연은 도막 내부에서 부동태화하여 도막의 기공이나 공극을 막아 도막의 장벽특 성을 높이는 것이 주된 역할을 하는 것으로 알려져 있다[1]. 그리고 이들 은 수지와의 상호 반응하기 때문에 마치 면적 전체에 걸쳐 연속적인 부동 태 피막을 형성하는 것처럼 보인다. 그러나 실제 아연의 방식 거동은 이 들의 입자 크기, 형상, 도막의 안료 함유량에 따라 크게 다른 것으로 알려 져 있다[2].

본 연구에서는 무기징크 도료가 하도로 사용된 다층으로 구성된 도장시 스템에서 아연 함량에 따른 도막의 음극방식특성 및 도장시스템의 방식성 능을 평가하였다.

우선 도장 시스템은 ethyl silicate와 아연을 wt.% 함량별로 혼합하여 하도로 적용 뒤, epoxy를 후속도장 하였다. 아연 함량에 따른 음극방식특 성을 확인하기 위해 개회로전위를 측정하였고, 도장 시스템의 방식성능을 평가하기 위해 교류 임피던스를 측정하였다.

가속열화 시험법으로 해수침지시험과 염수분무시험을 총 40일 간 실시 하였고, 시간에 따른 교류 임피던스 측정과 하도의 부식전위를 측정하였 다.

그 결과 가속열화 시험 시간의 경과에 따라서 하도로 적용된 무기징크
 도료의 아연 함량의 증가에 따른 음극방식특성과 도장시스템의 방식성능
 의 상관관계를 파악할 수 있었다.

2. 이론적 배경

2.1 무기질 아연말 도료의 개요

무기질 아연말 도료는 도장하여 건조 후 도막 중에 고농도의 금속 아연 말을 함유하는 도료로서, 무기질 silicate 수지에 의해 철소지(steel surface)와 부착하여 도막의 galvanic 작용에 의해 소지를 부식으로부터 보호하는 음극 보호 방식을 이용하고 있다. 즉 이온화 경향이 다른 철 (Fe)과 아연(Zn)을 접촉 시켰을 때 이온화 경향이 큰 아연이 희생 양극 역할을 함으로서 철을 보호하여 방식하는 이론을 도료에 응용한 것이다 [3].

아연의 희생적인 작용을 위해서는 도막안의 전기 연속성이 필요하며 또 한 아연과 금속기면 사이에는 물리적인 접촉을 하므로 높은 수준의 표면 청결이 요구되어 inorganic zinc rich 도료는 배합에서 높은 수준의 아연 말을 함유한다.

Inorganic zinc-rich coating은 Cargo Tank 등에 상도 없이 단독으로 도장하거나 선박, 해상구조물, 탱크, 파이프, 저유소, 교량 등의 철 구조물 의 방식력을 유지하기 위한 시스템 도장의 하도용과 철구조물의 가공, 조 립 및 제작 기간 중 일시적인 녹 방지 목적의 전처리 프라이머용으로 사 용한다[4].

2.1.1 Zinc silicate coating의 경화 구조

수용성 alkali silicate 도료는 초기 경화 단계에서 물을 내어 놓고 유용 성 alkyl silicate 도료는 초기 단계에서 물을 흡수하고 에탄올을 방출하는 것이 뚜렷한 차이이다. 초기 반응에는 대부분의 용제가 휘발하여 규산염/ 아연말 피막이 농축되어 초기 건조와 일차 도막이 형성된다. 2차 반응은 아연 입자의 표면에 있는 아연이온과 blast 된 철표면의 철이온이 반응하 여 얻어지는 규산염매질의 불용화이다. 전색제는 가수분해하여 silicic acid의 형태가 되고 아연이 이물질과 반응하여 silica-oxygen-zinc polymer를 형성한다. 이것은 불용성이고 Zn과 강인한 매질을 형성한다. 그 후 zinc-silicate와 steel 계면에서는 iron-silicate-zinc silicate complex가 형성된다.

장기간(수개월 또는 수년)에 걸쳐 일어나는 3차 반응에서는 zinc silicate(알카리성) 전색제와 공기 중의 탄산가스와 표면의 물이 관여한다. 염기도는 서서히 감소되고 silica polymer중의 부가 생성물인 silicic acid가 아직 남아 있는 어떤 아연 이온과 반응한다. 반응은 도막 전체에 서 서서히 진행되어 결과적으로 극도로 치밀한 금속 같은 도막이 된다. 이 반응은 세월이 경과해도 무기질 도막의 불용성과 내구성을 증가 시키 므로 매우 중요하다[6].



Fig. 1. Zinc silicate coating mechanism.

- 4 -

2.1.2 무기질 아연말 도료의 일반적인 성질

Zinc는 어떤 조건하에서 손실이 일어나는데 물이 완전히 침수되거나 온 도가 60℃~90℃에서는 극성이 역전되어 오히려 zinc가 발청의 원인이 된 다. 또, zinc는 양성이므로 중성(pH7)에서 성능 발휘가 잘되고 산성과 알 칼리성에 매우 민감하다. Zinc는 자기 치유 능력이 있어 도막 손상으로 인해 철판이 들어나면 불용성 징크염이 형성되어 철판을 보호한다. 도막 내의 zinc 함량이 약 85%에서 가장 좋은 방청성을 나타내며 이보다 많거 나 적을 경우 방청성이 떨어지기도 한다[7].



Fig. 2. Zinc 함량과 전기 저항의 관계.

2.2 유기 도막의 방식 특성

유기 도막은 부식으로부터 금속 소지를 보호하는 목적으로 사용되고 있 다. 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[8].

① 수지 (Resin)

수지는 고분자막을 형성하는 기질로서 밀도와 조성에 의해서 부식인자 의 침투성, 화학적 저항성 그리고 자외선에 대한 저항성 등을 결정되게 된다. 도막의 형성은 도장 후 물리적 경화, 화학적 경화 또는 양쪽의 작용 에 의해서 이루어진다. 물리적으로 건조되는 도료의 경우는 미립화된 수지입지가 금속소지에 도 장 공정을 통하여 도막을 형성시킨다. 도장 후 도막형성 방법은 자연건조 및 가열건조와 화학적인 반응을 통한 경화, 즉 산화경화제 및 축합 중합 에 의해서 형성되는 두 가지 방법에 의해서 이루어지고 있다.

② 안료 (Pigment)

안료는 도막에 색의 부여하는 역할 및 방식 특성을 향상시키기 위한 목 적으로 첨가되며 특히, 방식 안료의 경우는 금속소지에서 발생하는 부식 을 억제하는 역할을 한다. 이들 안료는 도막 내에서 서서히 용해하여 희 생 양극으로 작용하거나 부동태화하여 금속소지에 보호피막을 형성시키는 역할을 한다. 장벽용 안료의 경우는 금속소지에 흡착하여 금속소지의 부 식 활성 면적을 감소시키며, 이온의 이동에 장벽 역할을 한다. 희생양극으 로 작용하는 안료는 주로 금속 입자로 구성되어 있으며, 이들 안료가 부 식 환경에 노출되면 선택적으로 부식되어 금속소지를 음극 보호하는 작용 을 한다. 또한 부동태피막을 형성하는 안료는 폭로된 금속 소지의 산화막 을 안정화시키는 작용을 한다.

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 일반적인 대기환경에서부터 강한 부식 환경에 이르기까지 넓은 범위의 부 식 환경에서 오랜 기간 동안 철강구조물을 보호하기 위한 목적으로 사용 되고 있다. 도막은 그 자체가 구조적 강도의 역할은 할 수 없지만, 구조물 이 강도유지 및 유지관리 작용을 한다. 다시 말해 도막은 구조물을 산소, 수분, 염분, 가스 및 대기 오염물들로부터 금속을 보호하는 작용을 한다. 이러한 개념은 부식전류의 차단 또는 부식인자에 대한 장벽 효과라고도 정의된다. 유기도막에 의한 금속 구조물 방식 원리는 3가지로 정리해 볼 수 있다[9].

첫째. 유기도막은 폭로된 부식 환경으로부터 금속소지를 격리시키는 물 리적 장벽기능을 수행한다. 즉 부식반응을 야기하는 물과 산소, 이온과 같 은 부식인자들의 침입을 일차적으로 차단함으로써 금속소지의 부식반응을 억제시킨다. 그러나 현실적으로 유기도막이 금속소지와 부식 환경을 완벽 히 차단시키는 것은 불가능하다. 이는 실제 적용되는 유기도막이 아무리 두꺼워도 수백 µm정도이고 도막 내에 형성되는 미세모세관이나 기공을 통해 부분적으로 부식인자들이 침투하기 때문이다. 따라서 이런 유기도막 의 제한적인 장벽특성은 노화가 진행됨에 따라 더욱 감소하게 된다.

둘째, 도막 내의 방청안료나 부식억제제를 통해 부식으로부터 금속소지 를 보호하는 기능이다. 이는 도막의 장벽특성이 감소함에 따라 도막내로 부식인자들이 다소 침투하여도 부식반응 진행을 억제하거나 침투한 부식 인자와 반응하여 부동태 피막을 형성함으로써 장벽특성의 감소를 보완해 주는 역할을 한다. 그리고 희생양극을 이용한 방식기구에서 zinc rich paint의 경우 아연은 철보다 전기화학적으로 이온화 경향이 큰 금속이므 로 도막 내로 부식인자가 참투될 때 zinc rich 도막내의 아연 분말 상호간 또는 아연분말과 금속소지면 사이에 전지가 형성되고 아연이 희생양극으 로 작용하여 아연에서 소지금속면으로 방식전류가 흐르는 기구가 형성되 어 금속소지를 부식으로부터 보호한다. 또한 발생된 부식생성물 층은 부 식인자의 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 발생하 는 것과 전기화학적 반응에 의해 산소농담전지가 발생하게 되고 이로 인 하여 양극부위의 부식반응이 촉진됨에 따라 상대적으로 음극부위에서 발 생하는 blister 등 계면에서 일어나는 도막의 노화에 지대한 영향을 미치 며 이를 방지하고자 도막과 금속소지 사이에 우수한 접착력이 요구된다.



Fig. 4. An inhibitive coating.

2.3 음극방식

Zinc-rich paint의 원리는 음극방식의 개념으로 설명할 수 있다. 금속소 지의 음극방식과정을 이해하기 위해서는 먼저 금속의 부식반응에 대한 기 본적인 이해가 필요하다. 침지환경에서 금속의 부식반응에 대해 간단히 살펴보면 두 이종금속이 해수와 같은 전해질 내에 침지 되어 전기적으로 접촉하고 있을 때 이 계는 부식반응에 필요한 4가지 요건 (즉, 양극, 음 극, 전자전도체, 이온전도체)이 모두 만족하는 상태가 된다. 그 다음, 두 금속의 이온화 경향에 의해 한 금속 (양극)에서 다른 금속 (음극)으로 전 기적 흐름이 발생하게 되며 이러한 전기적 흐름은 이온화경향성이 큰 금 속 (양극)의 내부 전하 균형을 파괴하고 결국 이온화경향성이 큰 금속(양 극)의 표면에서 금속 이온이 전해질용액 속으로 용출되는 부식반응을 야 기한다. 이런 일련의 부식반응에서 음극방식은 외부 전원에서 음극 전류 를 공급하거나, 부식이 일어나는 금속보다 더 큰 이온화 경향성을 가지는 금속의 희생양극 반응을 이용하는 두 가지 방법이 있다. 금속을 음극방식 을 하기 위해서 금속 표면으로부터 금속이온이 용출되지 못하도록 금속은 충분한 negative charge를 유지되어야 한다. 일반적으로 강판이 해수 중 에서 음극보호가 되고 있을 때 참조전극 Ag/AgCl로, 강판의 전위가 -800mV이하로 유지되어야 한다[10]. 따라서 강판의 부식전위가 약 -600mV라고 했을 때, 강판의 전위를 -200~300mV 정도 아래로 이동시 킴으로써 적합한 음극방식 전위를 달성 할 수 있다.



Fig. 5. Corrosion of steel at different potentials.(1 volt=1000mV)

2.4 유기 도막의 부식 메커니즘

2.4.1 물의 침투성과 도막하부 부식

도막이 전해질 용액에 노출되면 물과 산소가 도막 안으로 침투하여 도 막과 금속소지 계면의 접착력을 감소시켜 부식을 발생시킨다. 이렇게 도 막내의 물의 침투과정은 고분자 물질의 구조 및 조성과의 밀접한 관계가 있다.

도막 내의 물이 침투하는 요인은 농도 구배에 따른 도막 내부로의 물의 확산, 금속소지와 도막 계면에 존재하는 불순물과 부식생성물로 인한 삼 투압, 도막의 미경화, 잔류용제, 도장 작업 중 발생하는 기포, 첨가제와 수 지간의 취약한 내부인력에 의한 모세관 현상 등에 의해서 물이 도막내부 로 침투하여 시간이 경과함에 따라 도막이 물로 포화되어 도막/금속소지 계면에 물 분자가 두 상 사이의 결합력을 감소시켜 부식을 발생시킨다.

2.4.2 Wet adhesion/Osmosis/blistering

물이 도막에 침투하여 도막의 접착력이 변하는 것을 wet adhesion이라 한다. 물에 의한 접착력 감소에 대한 Leidheiser와 Funke는 다음과 같은 두 가지 가설을 제시하였다[11].

- 고분자와 금속산화물사이의 공유·수소·극성결합과 물 분자간의 화학적 내부인력에 의한 화학적 결합을 파괴한다.
- ② 물의 축적과 삼투압으로 인한 Mechanical, hydrodynamic, disbondment, blister는 물 흡수에 의한 도막의 팽윤, 도막내 공극, 가 수 유입, 불순물 존재 등으로 발생한다. 도막에 침투한 물은 계면에 축

적되어 몇 개의 엷은 물의 단층을 형성한다. 이런 도막내 물의 축적은 접착력이 약한 부위나 안료와 수지의 계면, 도막내의 친수성기 등의 부위에서 일어난다.

2.4.3 음극박리 (Cathodic delamination)

부식인자들의 침투에 의해서 금속에 전극이 형성되어 전기화학적 반응 이 진행되어 산소농담전지가 발생하게 되고, 양극부위의 부식반응은 더욱 더 빨리 진행됨에 따라 상대적으로 음극 부위의 blistering이 점점 확대되 는 것으로 알려져 있다[12]. 아래 Fig. 5에서 와 같이 물 층에 접촉하는 금속소지 면에는 국부전지가 형성되어 양극에는 M^m, 음곡에는 OH 가 생성되고, 이들이 결합해서 M(OH)ⁿ으로 된다. M(OH)ⁿ 은 극히 산화되기 쉬운 물질이기 때문에 도막을 투과해 오는 산소에 의해서 MOOH, MO₃· xH₂O 등의 녹으로 산화된다. 일반적으로 도막의 산소 투과성은 적기 때 문에 투과한 산소는 그 산화반응에 소비되고, 그 영역은 산소가 존재하지 않는 상태로 되어 그 영역 자체가 산소 농도차 전지의 양극으로 되고, 주 위의 도막 하부는 음극으로 된다. 이와 같이 도막과 금속의 계면에서의 물 층의 형성이 문제가 되지만 이런 이유 때문에 도장되는 금속표면이 해 염입자나 가용성 철염 등 수용성 염류에 의한 오염, 도막 중의 친수성 잔 류용제의 상 분리 현상들이 일어난다[13].



Fig. 6. Cathodic delamination mechanism.

2.5 교류 임피던스에 대한 이론

부식과 방식의 연구 분야에서 사용되는 여러 가지 저기화학적 측정법 중 교류 임피던스법은 측정 장치와 해석방법의 진보로 인해 도장된 금속 의 내식성 평가 및 부식 메커니즘 등 유기도막이 갖는 전기화학적 파라미 터를 통해 유기도막의 성능을 개선하고 평가하는데 있어 정량적인 data를 제공한다. 특히 교류 임피던스법은 작은 전압과 전류로도 측정이 가능하 여 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[14].

이런 장점들로 인해 교류 임피던스 법은 촉진부식 및 내후성 시험과 연 결되어 그동안 정성적으로만 평가되던 유기도막의 방식성능 및 부식모니 터링을 이론적 뒷받침을 토대로 좀 더 명확하게 평가하는데 이용된다.

2.5.1 교류 임피던스의 이론

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

$$V = I \cdot R \tag{1}$$

이다. Ohm의 법칙을 교류의 회로로 바꾸면,

$$v = i \cdot R \tag{2}$$

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 전원 에 의해서 발생하는 전류의 측정으로 계산한다. 교류는 어떤 일정한 시간 간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하며, 그 크기는 다음과 같다.

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

ω는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 2πf이다. 여기서 f는 단위 s⁻¹ 을 가지는 주파수이다. 교류회로에 저항만 있을 때는 Ohm의 법칙을 그대로 사용하여

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

이 된다. 이 식을 식 (3)과 비교해 보면, 전류 값은 저항 R의 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 Q는

$$Q = C \cdot V \tag{5}$$

이며 여기서 C는 축전기의 크기이며 그 단위는 Faraday(=F)이다. 교류회로 속에서는 v의 값이 식 (3)으로 표현되므로 축전기에 축전되는 전기의 양은

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \tag{5}$$

이 될 것이며, 이 때 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

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

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \tag{6}$$

이 됨을 알 수 있다. 이 식으로부터 *imax는 C 및 ω* 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine 함수를 따르므로 전위보다 π/2 radian만큼의 위상차 를 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.

$$i_{\max} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \tag{7}$$

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

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

이 됨을 알 수 있다. 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항 처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 *Q* 이다. Reactance에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부 터 생기는 capacitive reactance와 유전기로 인하여 생기는 inductive reactance가 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기 는 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 때문 이다. 이와 같은 성질을 가지는 coil을 유전기라고 하고, L이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는

이며, 따라서 inductive reactance
$$X_L \stackrel{\circ}{\leftarrow}$$

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

이 된다. 이때의 전류는 전위에 비해서 90°(π/2)뒤져간다.

이들 세 개(저항, 축전기, 유전기)가 함께 직렬로 연결된 경우에는 이들 의 크기와 서로간의 위상관계는 벡터의 합으로 나타낸다. 저항까지 합 친 임피던스는 이들 전체의 벡터합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로 축전기와 유전기의 양에는 허수라는 것을 나타내기 위하여 허수상수 j(=√-1)를 덧붙여서 표기한다. 즉,

$$X = R + j X_{L} - j X_{C} = R + j(X_{L} - X_{C})$$
(11)

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

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

이고 이때의 위상각(phase angle)은

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

$$Z(\omega) = Z' + j Z'' \tag{14}$$

가 되는데 여기서 실수항인 Z'은 x값으로 사용하고 허수인 Z"의 값을 y값 으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값을 Z(w)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 경우

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

이다. 그럼 지금까지의 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

$$|Z|^{2} = (Z')^{2} + (Z'')^{2}$$
(12)'



이들 상호관계는 매우 중요하고 임피던스 측정 뒤에 필요한 양을 계산 하는데 쓰인다. 이들 함수는 모두 교류신호의 주파수의 함수이다.

2.5.2 부식계의 등가회로와 교류 임피던스 특성

금속/수용액계면은 저항, 축전기, 코일에 의한 전기회로 소자의 조합(등 가회로)으로 나타내는 것이 가능하다. 교류 임피던스에 의한 해석에도 기 본적으로 금속/수용액계면에서 일어나는 현상을 전부 전기회로로 치환하 는 것이 가능하다. 부식 계에서 일어나는 몇 개의 등가회로 및 그 임피 던스특성은 다음과 같다.

2.5.2.1 부식계의 등가회로

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항 R_{ct} 와 C_{dl} (전기 2중층) 의 병렬회로에 용액저항 R_s 가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 7(a)와 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 7(b)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우 의 등가회로이다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스 W가 도입된다.

Fig. 7(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10mV이하)의 교류전압을 Fig. 7(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는 *C*_{dl}이 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 7(c) 참조)를 가진 전류응답을 얻게 된다.







교류 임피던스법이란 측정계에 여러 가지 주파수의 교류를 인가하여 그 임피던스의 절대값 (=ΔV/Δi)과 위상차 θ를 측정하는 것이다. Fig. 7(a)와 같은 등가회로에 나타난 두 임피던스성분, 즉 저항 R_{ct} 와 C_{dl} 로부터 유래 되는 admittance의 합은

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

이 되는데 이를 Z(ω)에 대하여 풀은 다음 이들과 직렬로 연결된 R_s와 합 쳐서 적당히 정리하면 등가회로의 임피던스 Z는 식 (18)로 나타낼 수 있다.

$$Z(\omega) = R_{S} + \frac{R_{ct}(1 - j\omega C_{dl}R_{ct})}{(1 + j\omega C_{dl}R_{ct})(1 - j\omega C_{dl}R_{ct})}$$
$$= R_{S} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^{2}R_{ct}^{2}C_{dl}^{2}} - \frac{j\omega R_{ct}^{2}C_{dl}}{1 + \omega^{2}R_{ct}^{2}C_{dl}^{2}}$$
(18)

여기서 ∞는 각 주파수(∞=2π, f. 주파수)이다. 고주파수(∞→∞)에서는 C_{dl} 의 임피던스가 1/∞C_{dl}→0로 되기 때문에 전류는 C_{dl}와 R_s를 통해서 흘러 결과적으로 전기이중층 용량 C_{dl}과 용액저항 R_s가 측정된다. 한편 저주파수 (∞→0)에서는 C_{dl}의 임피던스가 무한대로 되어 전류는 R_{ct}와 R_s를 통해서 흐르기 때문에 R_{ct}와 R_s가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고 주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동 저항 R_{ct}를 구할 수 있다. 여기서 앞에서 설명한 분극저항 R_s는 정상 분극곡선에 있어서 전류-전위곡선의 미소과전압 영역(<10mV)의 기울기에 상당하는 값으로 교류 임피던스에 있어서는 ∞→0 때의 임피던스로서 정의할 수 있다. 따라서 anode반응, cathode반응이 전하 이동 율속의 경우에는 R_s=R_{ct}로 된다.

2.5.2.2 유기도막의 등가회로

유기도막이 도장된 강판의 대표적인 등가회로는 Fig. 8과 같다.



위의 등가회로 성분 중 *C*_c는 Coating capacitance, *C*_{dl}은 박리된 Coating과 금속 계면에 있어서의 전기이중층 capacitance, *R*_s는 전해질의 Ohmic resistance, *R*_p는 도막의 micro-pore resistance, *R*_{ct}는 도막 계면에 서의 Charge transfer resistance이다. 이 등가회로의 resistance와 capacitance의 변화에 의해 도장된 강관의 도막에 전해질이 침투하는 속 도를 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.

$$C_c = \varepsilon \varepsilon_0 A / d \tag{19}$$

ε은 도막의 dielectric constant이고 ε₀는 진공에서의 permittivity (8.86 X 10⁻¹⁴F/Cm)이고, A는 도막의 면적, 그리고 d는 두께를 나타낸다. 대부분의 도막은 유전상수 값이 3[~]4이지만, 도막 내에 물의 함유량이 늘게 되면 *C*_c는 증가하므로 *C*_c는 도막에 대한 물의 투과를 측정할 수 있는 성분이 된다. 따라서 capacitance로부터 도막의 흡수성을 측정하는 가장 간단한 방법은 아래의 식 (20)과 같다.

$$X_v = \log \left(C_c / C_o \right) / \log 80 \tag{20}$$

여기서 X_v는 도막에 흡수된 물의 부피 분율을 나타내고 C₀은 측정 초기 값, 80은 물의 유전상수 값이다. 이 부피 분율로부터 물의 확산계수를 결정하는 것도 가능하다.

(2) Coating resistance, R_p

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

$$R_p = d/kNA_c \tag{21}$$

여기서 k는 전해질의 전도도이고 N은 channel의 수이며 Ac는 channel의 평
균 단면적, d는 channel의 길이를 나타내는 것으로 도막두께와 같다. 전해질 의 저항은 아래의 식 (22)와 같이 구할 수 있다.

$$R_s = d/kA \tag{22}$$

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

$$R_s / R_p = NA_c / A \tag{23}$$

NAc / A는 도막의 porosity를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

③ Double layer capacitance, C_{dl}

전기이중층 capacitance는 전해질에 노출된 소재의 면적과 박리면적에 비 례하는 것으로 전해질이 도막을 통과해 소재에 도달한 후에 나타난다. 하지 만 도막의 pore를 통해 노출된 면적은 박리면적에 비해서 무시할 수 있기 에 박리면적 A_d 는 C_d 에 의해 식 (24)로부터 구할 수 있다.

$$A_d = C_d / C_d^0 \tag{24}$$

 C_{al}^{o} 은 specific double layer capacitance를 의미하는 것으로 근사적으로는 도장되지 않은 소재의 capacitance를 나타내는 것으로 측정 중에 항상 일정 하게 유지된다. C_{al}^{o} 을 구하면 도막의 박리면적을 구할 수 있다. (4) Charge transfer resistance, R_{ct}

R_α는 charge transfer resistance라고도 하며, 도막하 부식속도를 평가하 고 도막의 내식성을 monitor하는 가장 적당한 파라미터이다. R_α는 일반적 으로 시간에 따라 감소하고, C_d과 같이 도막의 박리 면적에 의존한다. 그리 고 R_{ct} / R_c 가 일정한 경우 소재의 부식이 도막의 박리에 의한 것만이 아 니라 이온의 확산에 의한 것이라 보고된 경우도 있다. R_α는 부식 면적에 비례하고 직접적으로 식 (25)에 의해 박리면적에 관계한다.



(25)

여기서 R^{0}_{ct} 는 소재의 도장 전 상태에서 평가된 값을 이용하고 측정동안 일 정하다고 가정한다.

2.5.2.3 교류 임피던스 측정 결과 도시 방법

임피던스 측정 결과에 대한 분석은 보통 고수파수 (10⁵Hz)에서 저주파 수 (10⁻²Hz)의 광범위한 주파수 영역에서 이루어지며 그 결과는 주로 Nyquist (complex plane) plot과 bode plot 두 가지 형태로 나타낸다. 그 리고 그 결과를 저항과 축전기, 유전기로 이루어진 전기회로로 구성한 등 가회로를 이용하여 각각의 성분들이 전극계면반응에 얼마나 관여하는지 정량적으로 나타낼 수 있다. 임피던스 측정 결과에 대한 분석과정을 통해 서 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 도시 하는 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 (Θ) 이 주파수의 대수 값에 대하여 극좌표 (Polar co-ordinates)법으로 나타내 는 방법이다. Fig. 9.에서 임피던스 측정값을 나타내는 두 가지 방법의 상관 관계에 대해 나타내었다. Nyquist plot에서 축전기 및 유전기에 의한 임피 던스 값 (reactive, b)과 위상각(θ)은 음의 값을 가지지만 편의상 제1사 분면에 도시한다. 위의 두 가지 도시방법을 상호 보완적으로 사용하여 전극 계면의 반응을 대변하는 등가회로를 산정할 수 있을 뿐만 아니라 이를 통해 정량적인 평가가 가능하다. 앞서 말한 바와 같이 전극계면의 반응은 저항, 축전기 및 유전기로 구성된 등가회로 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 나 머지항만의 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 축전기저항성분 이 같이 존재하는 회로의 경우 두 성분이 직렬연결이냐 병렬연결이냐에 따라 임피던스 측정 결과는 달라진다. 위에서 언급한대로 전기화학계의 대표적인 등가회로는 Fig. 7(a)와 같이 전하이동저항 Ra와 Cal(전기 2중

층)의 병렬회로에 용액저항 *R*_s가 직렬로 결합한 형태로 구성된다. 이 등가 회로의 임피던스 측정 과정과 도시결과를 살펴보면 두 성분을 병렬로 연 결했을 때에 admittance 즉 저항의 역수의 합으로 총 admittance를 구한 다음 이의 역수를 취해서 총 저항 즉 전체임피던스 값을 구한다. 먼저 저 항 *R_{ct}와 C_{dl}로부터* 얻어지는 admittance의 합을 구하고 이를 *Z(ω)*에 대 하여 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.

$$a = R_{s} + (1/R_{d})/(1/R_{d}^{2} + \omega^{2}C_{d})$$

$$b = \omega C_{dl}/(1/R_{d}^{2} + \omega^{2}C_{d}^{2})$$

$$(a - R_{s} - R_{d}/2)^{2} + b^{2} = (R_{d}/2)^{2}$$
(27)

이 식은 반지름이 $R_{cl}/2$, 중심이 $(R_s + R_{cl}/2)$ 인 원의 방정식이므로 전하 이동저항 R_{cl} 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. 10(a)과 같이 반원의 형태로 나타난다. 따라서 Nyquist plot상에서 전하이동저항 R_{cl} 와 용액저항 R_s 는 x축의 절편 값이 되고 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳 의 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 전하 이동저항 R_{cl} 가 저주파수와 고수파수에서 x축과 평행한 선의 형태로 나 타나며 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인 C_{dl} (전기 2중층)이 기울 기 -1을 가지는 선의 형태로 난다. 위상각의 변화는 주파수 독립성분 즉 용액저항 *R_s* 과 전하이동저항 *R_{ct}* 에 의해 저주파수와 고주파수에 0°을 나타내고 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인 *C_{dl}*(전기 2중층)에 의해 -90° 방향으로 상승하게 된다. 따라서 Fig. 10(b) 와 같이 저주파 부분에 서 전체 임피던스 값은 용액저항 *R_s* 과 전하이동저항 *R_c*합이 되고 고주 파수 일 때는 전체임피던스 값이 용액저항 *R_s*값이 된다[15].



Fig. 9. Definition of impedance relationships in both Cartesian coordinates (a, b) and polar coordinates (r, θ).



Fig. 10. The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b) Bode plot

2.5.3 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. 11은 주파수 반응 분석기(FRA)로 전기화학 시스템의 임피던스를 측정 하는 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 비교 하여 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. 10은 FRA와 전기화학 인터페이스가 함께 구성된 임피던스 측정 장치를 나타내었다. 교류 발생기에서 보낸 섭동 신호 (perturbating signal) X(t)가 전지(cell)에 가해지면 그에 수반된 반응 신호는 전류 S₁(t)과 전압 S₂(t)로서 분석기로 받아들여져서 각각 동일 위상(in phase) 성분과 탈 위상(out of phase) 성분으로 나누어져 출력된다[16-18].



Fig. 12. The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy

2.5.4 도막의 노화에 따른 등가회로와 교류 임피던스 diagram

교류 임피던스법을 이용한 유기도막의 방식성 평가는 앞서 설명한 바와 같 이 도장된 강판에 작은 진폭의 전압 또는 전류의 여기 신호를 가하여 도장된 강판에 손상을 주지 않고 그에 수반된 응답신호를 측정하여 전기화학적 거동 에 관한 정보를 얻는다. 즉, 교류 회로를 구성하는 성분들인 도막의 정전용량 (*C_c*), 도막의 저항(*R_p*), 도막과 금속소지 계면의 전기이중층 용량(*C_d*), 전하 전이저항(*R_a*), 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 폭 으로 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 시간정수 를 매우 정밀하게 나타낼 수 있는 장점을 지닌다[19].

다음 Fig. 13에서 유기도막의 노화에 따른 등가회로와 임피던스 특성 변화 를 나타내었다. 먼저 Fig. 13의 ①은 노화 전의 상태로 유기도막은 형성된 전 기화학 시스템에서 고저항체의 역할을 수행하며 부식인자에 대한 우수한 장 벽특성을 가진다. 그러므로 Bode plot에서는 전 주파수 영역에 대해 -1의 기울 기 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 감소 하게 된다. Fig. 13의 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 나타 낸다[20]. 이 후 침투된 부식인자들이 도막과 금속소지 계면에 도달하여 도막 의 박리 및 도막하 부식이 진행될 경우, Bode plot과 Nyquist plot은 Fig. 13의 ③과 같은 형태를 나타내며 도막과 금속 계면의 정보들 즉, 계면에서 발생하 는 전기화학적 반응의 거동과 wet area 및 박리 면적을 평가할 수 있는 정보 를 제공한다. 때론 도장된 강관의 부식반응과 관련하여 전체전극반응을 확산 반응이 제어하는 경우에 Nyquist plot 상의 한 개의 반원 끝에 실수축과 정확

실제로 교류 임피던스 법을 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 원안이 되며 이로 인해 반원의 형태가 명확하 게 구분되지 않거나 찌그러진 형태를 나타내기도 한다[21].



Fig. 13. Evolution of Nyquist plot, Bode plot and equivalent circuit as a function of painted steel degradation.

3. 실험방법

3.1 시험편 제작

시험편은 150×70mm 크기, 0.3^t CR 강판을 사용하였고, 에멀젼 탈지를 한 후 grit blasting으로 Sa 2.5의 표면처리를 실시하였다(Table. 1). 시험 편은 Airless spray를 이용하여 ethyl silicate와 zinc dust wt.% 함량별 혼합하여 하도를 도장하고 epoxy를 후속 도장하였다(Table. 2). 도막은 상온에서 일주일간의 경화시간을 가졌고, 150±10µm의 두께로 도장하였다. 시험편 제작에 관한 zinc dust wt.% 함량별 혼합에 대한 상세한 내용은 Table. 3 에서 나타내었다.

Table.	1.	Specimens	preparation.
--------	----	-----------	--------------

12	Specimens preparation
Substrate	150 X 70mm (0.3 ^t) CR
Preparation	Blasting Sa 2.5
Coating method	Airless spray
Thickness	$150 \pm 10 \mu \text{m}$ coating
Curing condition	1 week at room temperature

Specification	Coating type	DFT(µm)		
1 st coat	Inorganic zinc-rich	70 ± 5		
1°° coat	Epoxy mist coat	20 ± 5		
2 nd coat	Epoxy	50 ± 5		
Total 150 ± 10				
Table. 3. Different contents of zinc dust. (by weight of total solid)				

Table. 2. The coating specification.

	55 wt.%	65 wt.%	75 wt.%	85 wt.%
Binder	47	41	32	23
Zinc dust	53	59	68	77
Total	100	100	100	100

3.2 가속열화시험

3.2.1 염수분무시험

ASTM B 117(Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus) 에 준하여 염수분무시험을 진행하였다. 염수분무시험은 해양대기 환경에 노출 되는 도막의 방식성능을 평가하는데 가장 널리 이용되는 시험법으로, 도장된 시험편이 chamber내에서 연속적으로 습윤한 salt fog환경에 노출된다. 시험에 사용되는 salt fog용액은 0.5M NaCl용액이며 chamber내 온도는 35℃로 유지 된다. 본 연구에서는 총 40일 간의 염수분무시험을 진행하였다(Fig. 14).

3.2.2 해수침지시험

ASTM D 870(Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion)에 준하여 도장된 시험편을 40℃의 인공해수(ASTM D 1141)에 침지하는 시험을 진행하였다. 침지시험은 도막의 방식성능을 평가하는데 보편적으로 이용되는 시험법으로 용액으로 40℃의 인공해수를 사용하면 수분과 이온들이 침투하여 도막의 노화가 진행되고 내부응력이 증가하여 결함이 발생하게 된다. 본 연구에서는 총 40일 간의 해수침지시험을 진행하였다(Fig. 15).



Fig. 15. 해수침지시험 bath.

3.3 도막의 방식성능 평가

3.3.1 개회로 전위 측정

OCP는 전기화학적 부식거동을 측정함으로써 시편의 성능과 장기적인 방식 수명을 정량화할 수 있는 방법이다. 장점으로는 금속에 전류를 가하 지 않고 금속의 전위값을 측정이 가능하다는 점과 순간 부식전위 측정이 가능하다는 점이 있다. 본 연구에 사용된 장비는 Solatron FRA1260를 사 용하였고, 측정조건은 table. 4에서와 같으며, 염수분무시험과 해수침지시험 의 진행에 따라 각 5일 마다 측정을 실시하여 특성변화를 관찰하였다.

Table. 4. Measurement conditions. (by OCP)

Open-circuit voltage measurement			
Rest time	30min		
Limit dER/dt	1mV/h		
dtR	1point/0.5s		
electrolyte	0.5M-NaCl		
Reference electrode	Ag/AgCl		
Counter electrode	Graphite		
Working electrode	Sample		

3.3.2 교류임피던스 측정

임피던스 측정은 3전극법으로 측정하였다. 전해질 용액은 0.5M-NaCl을 사용하였고, 전극 면적은 13.9㎝로 하였다. 그리고 100kHz~10mHz까지 저주파 수 범위의 임피던스를 측정하였다. 본 연구에 사용된 임피던스는 Solatron FRA1260를 사용하였고, 인가 교류 진폭은 50mV, 측정 점은 decade당 5 로 하였다. 측정한 임피던스 각 주파수(대수)에 대한 임피던스의 절대치 |Z|의 대수와 위상차 6를 표시하는 bode plot으로 나타내었다. 염수분무시 험과 해수침지시험의 진행에 따라 각 5일 마다 측정을 실시하여 특성변화를 관찰하였다.

Table. 5. Measurement conditions. (by EIS)

Electrochemical impedance spectroscopy			
Measurement points	5/decade		
Frequency range	100 kHz ~ 10 mHz		
Applied amplitude	AC 50mV		
electrolyte	0.5M-NaCl		
Reference electrode	Ag/AgCl		
Counter electrode	Graphite		
Working electrode	Sample		

ASTM D 4541(Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatin gs Using Portable Adhesion Testers)을 참조하여 가속열화시험 전·후 도막과 소지사이의 부착력 변화를 관찰하였다. 측정 장비는 PA-0608 Pos iTest AT-C (Defelsko 社)를 이용하였으며 시험 과정을 Fig. 16에 나타 내었다.



Fig. 16. The process of Pull-off adhesion test.

4. 결과 및 고찰

4.1 무기질 아연말 도막의 개회로 전위 변화

4.1.1 아연 함량에 따른 개회로 전위 변화

Fig. 17과 Fig. 18은 zinc dust 함량에 따른 유기 도막의 부식전위 변화 를 관찰하였다. 먼저 음극방식 효과를 나타내는 부식전위인 - 800mV를 기준으로 그 이상 양분극되는 정도를 살펴보았다.

아연의 함량이 증가할수록 음극방식 효과의 시간이 길게 나타났고, 침 치초기에 500~600mV를 나타내는데 이것은 무기징크 도막위에 epoxy가 적용되어 수분이 포화되는 시간을 가지고 10일~20일 후에 음극방식 효과 를 나타내었다. 또한, 아연의 함량이 85 wt.%가 되면 음극방식 효과의 시 간이 40일 이상 유지되는 것을 확인하였다.

श्रित मा ह



Fig. 17. Evaluation of the corrosion potential E_{corr} with immersion time for the coating with different content of zinc dust.



Fig. 18. Evaluation of the corrosion potential E_{corr} with salt spray time for the coating with different content of zinc dust.

4.1.2 가속열화시험에 따른 개회로 전위 변화

Fig. 19는 동일한 아연 함량일 때(65 wt.%), 침지시험과 염수분무시험 을 실시한 시험편의 부식전위 변화를 나타내었다. Fig. 19에서 나타난 바 와 같이 두 시험 모두 10일 정도의 잠복기를 거쳐 부식전위가 1000mV 부근으로 측정되었고, 침지시험의 잠복기가 염수분무시험보다 조금 길게 나타났다. 음극방식 효과에서도 침지시험은 약 20일간 지속되고 염수분무 시험에서 30일 이상 지속되어 침지시험이 보다 빠른 도막열화를 가속화시 킴을 확인하였다.





Fig. 19. Evaluation of the corrosion potential E_{corr} with immersion and salt spray time for the content of zinc dust (65 wt.%).

4.2 도막 임피던스와 방식성능 평가

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

4.2.1 Zinc dust 함량에 따른 임피던스 특성 변화

Fig. 20, 21, 22, 23은 아연 함량에 따른 도막의 임피던스 특성을 나타 내었다.

그림에서 기울기 약 -1을 가지는 선이 도막 축전기를 나타내는 부분이 고, 가로축과 평행을 이루는 부분이 도막 저항을 나타낸다. 도막이 노화하 면 도막 축전지와 저항의 변곡점이 점점 고주파로 이동되며, 저항 값도 낮아지게 된다.

Fig. 20은 해수침지시험의 초기 임피던스 측정값은 55 wt.%에서 2.5E+10Ω·cm², 65 wt.%에서 2.5E+10Ω·cm², 75 wt.%에서 1.2E+10Ω·cm², 85 wt.%에서 2.1E+10Ω·cm²의 값을 나타내며 아연함량에 따른 값의 변화 는 없는 것으로 나타났다.

Fig. 21은 해수침지시험을 40일 동안 진행 후 임피던스 측정값으로

55 wt.%에서 2.1E+7û·cm², 65 wt.%에서 1.4E+8û·cm², 75 wt.%에서 8.5E+8û·cm², 85 wt.%에서 9.1E+8û·cm²의 값을 나타내며 55 wt.%일 때 는 3차수 정도의 감소를 보이며, 65, 75, 85 wt.% 에서는 1,2 차수 정도 감 소하였다.

두 그래프의 결과에서 65 wt.%이상의 아연 함량의 시험편에서는 임피던스 특성치의 변화는 아연의 함량의 증가와 관련이 적은 것으로 나타났다.

 Fig. 22은 염수분무시험의 초기 임피던스 측정값은 55 wt.%에서

 1.6E+10Ω·cm², 65 wt.%에서
 1.3E+10Ω·cm², 75 wt.%에서
 2.3E+10Ω·cm²,

 85 wt.%에서
 2.1E+10Ω·cm²의 값을 나타내며 아연함량에 따른 값의 변화

 는 없는 것으로 나타났다.

Fig. 23은 염수분무시험을 40일 동안 진행 후 임피던스 측정값으로 55 wt.%에서 2.3E+7û·cm², 65 wt.%에서 7.7E+8û·cm², 75 wt.%에서 7.6E+8û·cm², 85 wt.%에서 8.5E+8û·cm²의 값을 나타내며 55 wt.%일 때 는 3차수 정도의 감소를 보이며, 65, 75, 85 wt.% 에서는 1,2 차수 정도 감 소하였다.

두 그래프의 결과에서 해수침지시험의 결과와 동일하게 65 wt.%이상의 아 연 함량의 시험편에서는 임피던스 특성치의 변화는 아연의 함량의 증가와 관련이 적은 것으로 나타났다.

따라서 아연 함량이 증가할수록 음극방식효과의 지속시간은 길게 나타 나지만 에폭시 후속 도장을 했을 때 시험편의 방식성능은 아연 함량의 증 가와는 상관관계가 적은 것을 보여주었다.



Fig. 20. Bode modulus plot of the initial EIS data of immersion time for the coating with different content of zinc dust.



Fig. 21. Bode modulus plot of the EIS data after 40days immersion time for the coating with different content of zinc dust.



Fig. 22. Bode modulus plot of the initial EIS data of salt spray time for the coating with different content of zinc dust.



Fig. 23. Bode modulus plot of the EIS data after 40days salt spray time for the coating with different content of zinc dust.

4.2.2 해수침지시험에 따른 임피던스 특성 변화

물 및 전해질에 의한 도막의 장벽 특성 변화 정보는 bode plot에서 저 주파수(주로 0.1Hz 이하)의 임피던스 절대치를 통해 알 수 있다. Bode plot의 저주파수 영역에서 주파수 변화에 무관한 x축과 평행한 직선이 타 나타면 이는 전해질의 침투에 의한 도막의 전기적 저항을 나타내는 순수 저항 성분만을 의미한다. Fig. 24는 아연의 함량에 따른 0.01Hz에서의 임 피던스 절대치를 나타낸다. 아연의 함량이 증가할수록 개방회로전위의 결 과값에서는 음극방식영역이 길게 나타났지만, 에폭시 후속 도장을 했을 때의 시간에 따른 임피던스 특성 변화는 아연의 함량이 증가하여도 결과 값 변화의 차이는 매우 근소한 차이를 나타내었다.





Fig. 24. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) with immersion time for the coating with different content of zinc dust.

4.2.3 염수분무시험에 따른 임피던스 특성 변화

Fig. 25는 40일간 염수분무 시험을 진행한 시험편의 임피던스 특성을 나타내었다. 침지시험과 유사하게 전체도막의 임피던스 특성이 나타났다. 하지만 전체적으로 임피던스 값의 변화가 침지시험보다 적게 나타난 것을 미루어 보아 침지시험이 염수분무시험보다 더 가혹한 환경임을 확인할 수 있었다.





Fig. 25. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) with salt spray time for the coating with different content of zinc dust.

4.3 부착력 시험 결과 (Pull-Off test)

내수성, 내후성, 내마모성 등 아무리 훌륭한 성능을 가진 도막이라 할지 라도 소지와의 적절한 부착력이 확보되지 않으면 그 성능을 제대로 발휘 하지 못한다. 즉, 도막이 소지를 적절하게 보호하기 위해서는 그 소지에 잘 부착되어 있어야 하며 이는 유기 도막을 이용하여 소지를 보호하는 가장 기본적인 메커니즘이라 할 수 있다.

Table. 6과 Fig. 26, 27은 아연 함량에 따른 가속열화시험 진행 전, 후의 부착력 측정결과를 나타내었다.

해수침지시험에서의 부착력 초기 측정값은 아연 함량이 55 wt.%는 7.49MPa, 65 wt.%는 7.58MPa, 75 wt.%는 7.16MPa으로 서로 차이가 없 으나, 아연 함량이 85 wt.%의 부착력 초기값은 5.22MPa로 비교적 다른 시편보다 적은 값을 나타내었다.

해수침지시험 진행 후의 부착력의 측정값은 55 wt.%는 5.87MPa, 65 wt.%는 5.94MPa, 75 wt.%는 5.56MPa로 1.5MPa정도의 변화값을 나타 냈고, 아연 함량이 85 wt.%의 시험편의 변화값은 3.15MPa로 2MPa이상 으로 나타나므로 비교적 큰 차이로 값이 떨어지는 것을 확인할 수 있었 다.

염수분무시험도 해수침지시험의 부착력 변화값과 비슷한 결과를 나타내 는 것을 확인할 수 있었다.

부착력 측정값을 통하여 아연 함량이 85 wt.%이상의 경우에서는 층간 의 부착력이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

Table. 6. Adhesive strengths of the coating with different content of zinc dust.

Imersion test					
Zinc	55 wt.%	65 wt.%	75 wt.%	85 wt.%	
Initial	7.49	7.58	7.16	5.22	
After (40days)	5.87	<mark>5</mark> .94	5.56	3.15	
Salt spray test					
Zinc	55 wt.%	65 wt.%	75 wt.%	85 wt.%	
Initial	7.85	7.76	7.32	5.15	
After (40days)	6.35	6.23	5.86	3.12	

(단위 : MPa)



Fig. 26. Change of adhesive strengths of immersion time for the coating with different content of zinc dust.


Fig. 27. Change of adhesive strengths of salt spray time for the coating with different content of zinc dust.

5. 결론

본 연구에서는 하도로 적용된 무기징크도료에서 아연의 wt.% 함량에 따른 음극방식 효과와 epoxy 후속 도장 후 유기도막의 방식성능을 평가 하였다.

- 해수침지시험과 염수분무시험을 이용해 실험한 결과 유기도막의 임 피던스 특성과 부식전위 모두 해수침지시험에서 더욱 그 성능이 저 하된다는 것을 확인하였다.
- ② 개회로 전위 측정 결과 침지 초기에는 상도에서 수분이 유입되는 시 간을 지나, 침지 10일 이후에는 장벽효과 저하와 함께 음극방식의 효과를 가지며, 아연의 함량이 높아질수록 음극 방식효과가 길게 지 속되었다.
- ③ 저주파수 0.01Hz에서의 임피던스 절대치로 나타난 시간에 따른 임피 던스 특성 변화는 아연의 함량이 증가와 관련 없이 차이가 근소한 것으로 나타났다.
- ④ 부착력 시험 결과, 아연 함량이 85 wt.% 일 때 부착력 값이 현저히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

무기징크도료를 하도로 적용한 도장시스템에서 아연의 함량이 증가할수 록 유기도막의 장벽특성은 길게 나타났으나, 아연의 함량이 65 wt.% 이 상에서는 유기도막의 방식성능은 비슷한 것을 확인할 수 있었다.

References

- R. Romagnoli, B. del Amo, V.F. Vetere, L.S. Hemandez, Progress in Organic Coating, 33 (1998) 28–35
- [2] Andrea kalendova, Progress in Organic Coating, 46 (2003) 324-332
- [3] R. N. Ride, Zinc silicate coating-The Australian Scene, Materials Performance (1976) 9-14
- [4] Chales G. Munger, Inorganic zinc coating, A review (1989) 187
- [5] Harlon H. Kline, Inorganic zinc-rich (1996) 1
- [6] Chales G. Munger, Zinc silicate coatings-40 ysars Experience (1985) 36
- [7] P. Marcus. J. Oudar, Corrosion mechanism in theory and Practice (1995) 524–612
- [8] J.R. Davis, CORROSION : Understanding the Basics, (2006) 363-405
- [9] H. Leidheiser and W. Fuke, JOCCA (1987) 121
- [10] J.E.O. Mayne and D.J. Mills, J. Oil. Colour Chem. Assoc, 58 (1975) 155
- [11] 변수일, 금속 부식의 기초와 실제 (2007)
- [12] G.W. Walter, "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals", corrosion science 26 (1986) 681–703
- [13] A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, progress in organic coatings 26 (1995) 1–28
- [14] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy theory,

experimental, and applications Second edition (2005)

- [15] F. Deflorian, L. Fedrizzi, "Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends", Electrochimica Acta 44 (1999) 4243–4249
- [16] 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
- [17] R.C, Bacon, J.J. smith and F.M. Rugg, Ind. Eng. Chem, 40 (1987)
- [18] J.E.O. Mayne and D.J. Mills, J. Oil. Colour Chem. Assoc, 58 (1975) 155
- [19] Bard-Stratman, Encyclopedia of Electrochemistry Corrosion and Oxide Films, 506
- [20] G.W. Walter, corrosion science, 32 (1991) 1049
- [21] U. Rammelt and G. Reinhard, progress in organic coating, 24 (1994) 309
- [22] G.W. Walter, corrosion science, 26 (1986) 681-703
- [23] NORSOK STANDARD M-501 : Surface preparation and Protective coating, Standards Norway (2004)
- [24] H. Marchebois, S. Joiretb, C. Savalla, J. Bernarda, S. Touzaina, Surface and Coatings Technology 157 (2002) 151 - 161
- [25] Andréa Kalendová, progress in organic coatings 46 (2003) 24 332
- [26] A. Meroufel, S. Touzain, progress in organic coatings 59 (2007)197 205

- [27] H. Marchebois a, S. Touzain a, S. Joiret b, J. Bernard a, C. Savalla, progress in organic coatings 45 (2002) 415 421
- [28] Ole Øystein Knudsen, Unni Steinsmo, Marit Bjordal, progress in organic coatings 54 (2005) 224 - 229
- [29] A. Amirudin, D. Thierry, progress in organic coatings 28 (1996)59-76
- [30] Liuyan Zhanga,b,n, AibinMaa,b,n, JinghuaJiangb,c, DanSongb,c, Jianqing Chenb, DonghuiYang, progress in natural science: materials international 2012;22(4):326 - 333
- [31] Geeta Parashar a, Deepak Srivastava b, Pramod Kumara, progress in organic coatings 42 (2001) 1 - 14
- [32] R.L. Ballard, J.P. Williams, J.M. Njus, B.R. Kiland, M.D. Soucek, European polymer journal 37 (2001) 381–398

NA 14