

#### 저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

#### 이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

#### 다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우 에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 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.







# 工學碩士 學位論文

자외선 폭로환경 하에서 에폭시 수지의 재도장 간격에 따른 방식성능 연구



工業化學科

金 勢 丸

# 工學碩士 學位論文

자외선 폭로환경 하에서 에폭시 수지의 재도장 간격에 따른 방식성능 연구



工業化學科

金勢丸

# 李東鍸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 등
2.1 유기도막에 의한 방식기구
2.2 유기도막의 노화 메커니즘
2.2.1 유기도막 노화의 원인
2.2.2 유기도막 노화의 외적요인7
2.3 epoxy 수지 도료 ···································
2.3.1 epoxy 수지의 경화 및 반응 메커니즘
2.3.2 epoxy 수지의 특성12
2.3.3 epoxy 수지의 광노화 메카니즘13
2.4 가속노화시험17
2.5 교류 임피던스에 대한 이론17
2.5.1 교류 임피던스의 기초18
2.5.2 부식계의 등가회로와 교류 임피던스 특성25
2.5.2.1 부식계의 등가회로26
2.5.2.2 유기도막의 등가회로27
2.5.3 임피던스 측정 결과 도시 방법3(
2.5.4 교류 임피던스의 측정 원리35
2.5.5 교류 임피던스 측정법을 이용한 도장강판의 노화과정 관찰 … 37
2.6 태양광 총량에 의한 자연노화와 가속노화의 관계40
2.6.1 대기중의 자외선 조사량과 QUV 시험과의 관계 ················40

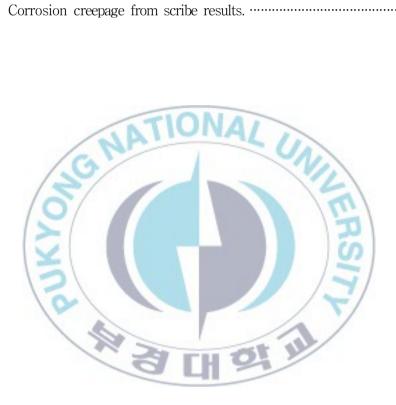
3. 실험 방법4년
3.1 시료42
3.1.1 epoxy 수지42
3.2 시험편 제작42
3.3 Experiment flow chart
3.4 가속노화시험4
3.4.1 QUV test
3.4.2 Salt spray test4
3.5 FT-IR(Spectrophotometer) 40
3.5.1 Attenuated Total Reflectance Spectroscopy(ATR)4
3.5.2 도막표면의 흡광도 측정 (FTIR-ATR Spectroscopy)4
3.6 교류 임피던스 측정
3.7 도막 부착력 시험4
3.8 Creepage analysis50
4. 결과 및 고찰
4.1 FT/IR-ATR에 의한 도막 표면의 흡광도52
4.2 에폭시 도막의 임피던스 특성 변화5.
4.3 부착력 시험 결과 (Pull-Off test) ····································
4.4 Corrosion creepage from scribe 결과
5. 결론 ···································
Reference 6

# List of Figures

Fig. 1. Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by
organic coatings5
Fig. 2. Curing Mechanism of Polyaddition Reaction11
Fig. 3. Photodegradation processes of epoxy resin. ————————————————————————————————————
Fig. 4. In case of resistor, Graphs of instantaneous voltage and current
vs. time t (above) rotor diagram; current and (below)voltage i
n phase24
Fig. 5. In case of capacitor, graphs of instantaneous voltage and curre
nt vs. time t (above) Rotor diagram; current leads voltage by
90° (below)25
Fig. 6. Equivalent circuit, and current response. (a) Charge transfer co
ntrol (b) Anode reaction: Charge transfer control Cathode rea
ction: Diffusion(c) Current response to applied alternating cur
rent potential. Resistance : $\Theta=0^{\circ}$ Condenser : $\Theta=-90^{\circ}$ Coil :
$\Theta = +90^{\circ}$
Fig. 7. Schematic illustration of equivalent circuit of a coated metal. 27
Fig. 8. The definition of impedance relationships in both Nyquist plot
(cartesian co-ordinate) and Bode plot (polar co-ordinates) 34
Fig. 9. The simple electrochemical system. (a) Nyquist plot and (b)

Bode plot35
Fig. 10. Schematic of frequency response analyzer
Fig. 11. The arrangement of experiment equipment for electrochemical imped
ance spectroscopy
Fig. 12. Evolution of Nyquist plot and equivalent circuit as a function of the
degradation of a coated steel. (a) capacitive behaviour (b) one semi-
circle (c) two semi-circles (d) 45° to real impedance axis
Fig. 13. The molecular structure of DGEBA. ———————42
Fig. 14. Experiment flow chart. ————————————————————————————————————
Fig. 15. Equipment of ultraviolet exposure test. ——————45
Fig. 16. Equipment of salt spray test. —————————————————————45
Fig. 17. Condition for a single internal reflection. ———————47
Fig. 18. The organization of Electrochemical Impedance Spectroscopy 49
Fig. 19. The process of Pull-off adhesion test. ————————————————————————————————————
Fig. 20. corrosion creepage analysis. ———————————————————————————————————
Fig. 21. The change peak height C-H(2920cm $^{-1}$ ), C=O(1720cm $^{-1}$ ), C=C (1509cm $^{-1}$ ), C=C (1509cm $^{-1}$ ), C=O(1720cm
-O-C(1036cm <sup>-1</sup> ) obtained by FT/IR-ATR measurement for Epoxy coating as
a function of UV exposure time
Fig. 22. Bode modulus plot of the initial EIS data of epoxy coating 53
Fig. 23. Bode modulus plot of the U8 EIS data of epoxy coating53
Fig. 24. Bode modulus plot of the U24 EIS data of epoxy coating 54
Fig. 25. Bode modulus plot of the U72 EIS data of epoxy coating 54
Fig. 26. Bode modulus plot of the U144 EIS data of epoxy coating 55

Fig.	27.	Bode modulus plot of the U384 EIS data of epoxy coating	55
Fig.	28.	Bode modulus plot of the U600 EIS data of epoxy coating	56
Fig.	29.	0.01Hz impedance magnitude	56
Fig.	30.	Adhesion test(pull off) result.	59
Fig.	31.	Corrosion creepage from scribe results.	60



# List of Tables

Table 1. Classify by location with environment factor. **** 8
Table 2. The parameter affecting the organic coatings properties 9
Table 3. Application of Bisphenol A type Epoxy resin according to
Mol.W13
Table 4. Integrated solar radiation energy (2009.10~2010.9)41
Table 5. Sample preparation. ————————————————————————————————————
Table 6. Infrared spectral regions. —————————46
Table 7. Measurement condition of Electrochemical Impedance Spectroscopy. $\cdots 48$
Table 8. Adhesion strength of coatings after salt spray test for
initial58
Table 9. Adhesion strength of coatings after salt spray test for
360hrs58
Table 10. Adhesion strength of coatings after salt spray test for
720hrs58
Table 11. Adhesion strength of coatings after salt spray test for
1440hrs59

Study of corrosion protection property with re-coating interval of epoxy resin by UV exposure

#### KIM SE HWAN

Department of Industrial Chemistry, Graduate school,
Pukyong National University

#### **Abstract**

Study of corrosion protection property with re-coating interval of unpigmented epoxy resin by UV exposure has been investigated. Re-coating interval was controlled by UV exposure that is one of the significant aging factors. Crosslinked amine-cured epoxy coating exposed UV environments, using QUV accelerated weathering tester is to make UV conditions. Samples after UV exposure were measured by transmission fourier transform infrared spectroscopy-attenuated total reflectance spectroscopy (FT/IR-ATR), and samples were applicated second coating using same epoxy resin. The effects of UV exposure on corrosion protection properties were examined by salt spray test. Aging samples were evaluated by pull-off adhesion test, creepage from scribe test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test.

In this study, it is important to find a correlation between adhesion of first and second coating.

Keyword: UV exposure, re-coating interval, electrochemical impedance spectroscopy(EIS)



# 1. 서론

Epoxy 수지 도료는 선박· 중방식 도료 시장에서 가장 널리 사용되고 있다. 이는 선박·중방식 도료가 적용되는 해양 금속 구조물들은 가혹한 기후 조건이나 침지 지역에 노출되어 있기 때문에 지속적으로 해수의 침해를 받으므로 이에 대한 내성을 가지는 도막의 물리화학적 특성이 중요하기 때문이다.[1]

자외선은 도막을 구성하는 고분자의 이중결합을 산화시키고 segment의 절단 및 재결합, 그리고 가교밀도 등에 영향을 미치고[2] 고분자 물질 표면에 화학반응을 일으켜 자유 radical을 만들거나, 표면분자에 여기상태를 만들어 scission과 crosslinking, 표면산화 그리고 다른 고분자 물질을 grafting 시키기도 한다. 이 노화과정은 초기에는 고분자 표면에서만 일어나겠지만, 궁극적으로는 색이나 광택을 변화시킬 뿐만 아니라 기계적 물성의 상실을 가져오기도 한다.[3]

도막의 노화에서 vehicle의 화학구조는 중요한 인자다. 이중결합에 인접한 a-methylene기의 탄소-수소간의 결합에너지는 다른 것에 비해 적다. 자외선의 조사를 받으면 수소원자는 해리되고 라디칼이 만들어지는 여기상태로 되어 산소분자와 결합하기 쉬워진다. 따라서 vehicle 중에 이중결합이 많이 존재 할수록 도막의 노화는 빠르게 진행한다. 일반적으로 benzene구조를 vehicle구조 중에 포함한 것은 내후성이 좋지 않다. Benzene에 대한 a-methylene기의 수소원자결합 energy가 적으며, 그 때

문에 산화되기 쉬우며 탄소결합의 분해가 생긴다고 생각되고 있다.

본 연구에서는 도막노화의 큰 비중이 되는 자외선 폭로환경에서 epoxy 도막표면의 변화에 따라 재도장 시 미치는 영향과 그에 따른 방식성능을 알아보기 위하여 연구를 진행하였다. 자외선에 의한 도막의 노화는 광택저하, 크랙 발생 등의 거시적인 관점에서 뿐만 아니라 자외선 노화에 따른 표면분석 및 그로인한 도막의 부착력 및 방식성능 변화 등을 관찰하였다. 중방식용 도료로서 가장 범용적으로 사용되는 epoxy도막에 자외선 폭로환경 조성을 위하여 QUV 실험이 실시되었고, 노화시간에 따른 표면 및 화학적 구조분석은 적외선 흡수 분광법을 사용하여 분석되었으며, 방식성능의 변화는 교류임피던스 측정법이 사용되었다.

## 2. 이론적 배경

#### 2.1 유기도막에 의한 방식기구

유기도막에 의한 도장 방식법은 금속소지를 부식으로부터 보호하기 위한 방법으로서 구조물의 형상과 크기에 구애받지 않고 재도장과 같은 유지보수를 통해서 경제적이고 효과적으로 금속재료를 장시간 부식으로부터보호 할 수 있다.[4] 또한 유기도막은 폭로되는 부식 환경이나 그에 따라요구되는 방식조건에 따라 달라지므로 환경조건에 따른 최적의 도장시스템 설계가 가능하다.

유기도막이 금속소지에 적용될 때 일반적으로 다음의 3가지 방식기구를 통하여 부식으로부터 금속소지를 보호하게 된다. 각각의 방식기구들은 독립적으로 작용하는 것이 아니라 상호보완적으로 작용하여 효과적인 방식기능을 수행한다. Fig.1에서 유기도막의 3가지 방식기구를 나타내었다[5].

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 µm정도이고 도막 내에 형성되는 미세모세관이나 기공을 통해부분적으로 부식인자들이 침투하기 때문이다. 따라서 이런 유기도막의 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 금속이므로 도막 내로 부식인자가 침투될 때 도막 내의 아연 분말 상호간 또는 아연분말과 금속소지면 사이에 전지가 형성되고 아연이 희생양극으로 작용하여 아연에서 소지금속면으로 방식전류가 흐르는 기구가 형성되어 금속 소지를 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 산소농담전지가 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.

1. Physicochemical Barrier Water, Oxygen, Ions

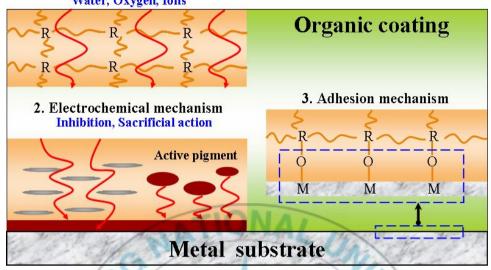


Fig. 1. Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by organic coatings.

# 2.2 유기도막의 노화 메커니즘

## 2.2.1 도막 노화의 원인

도막은 실제 사용되는 환경에 존재하는 다양한 열화요인으로부터 피도 물을 보호하여 강 구조물의 열화로 인한 피해를 막는다. 도막의 노화에 영향을 미치는 대표적인 요인으로는 다음과 같다.[6]

① 투과 : 도막내부로 기체와 액체가 통과하여 피도물에서 열화를 일으키다.

- ② 확산 : 도막 내부에 분자 크기의 공극이 존재하여, 기체와 액체가 도막 내부에서 확산을 일으켜 피도물에서 열화를 일으킨다.
- ③ 도막의 변화 : 빛이나 열에 의하여 도막의 구조가 변하거나, 도막 내부가 저분자물질로 분해되어 도막의 수축응력이 발생한다. 또한, 열에 의하여 화학적 변화와 투과 및 확산 작용으로 도막의 변화가 촉진된다.
- ④ 계면의 변화 : 계면과 맞닿은 피도물에서 열화로 인한 계면에서 변화가 생긴다.

열화를 일으키는 현상과 관련된 도막의 물성은 다음과 같다

- 도막 내부의 환경 인자에 대한 투과성 및 확산성
- 유리전이온도
- 도막의 가교밀도와 내부응력
- 도막 두께의 균일성
- 피도물과 도막이 이루는 계면에서의 부착성
- 충전재의 보강과 투과방지에 따른 특성
- 점탄성의 변화에 따른 특성

### 2.2.2 도막 노화의 외적요인

도료는 자동차, 선박, 건축물, 목공품 등 매우 다양한 곳에서 적용된다. 특히 세계의 다양한 환경에서 사용되기 때문에 복잡한 외부 부식 인자의 영향에 의한 도막의 노화로 인해 다양한 결함이 발생한다. 일반적으로 환경인자들은 도막의 노화에 복합적으로 작용한다. 도막의 노화에 영향을 미치는 대표적인 인자들은 다음과 같다.[6]

- ① 태양광 (자외선): 유기도막은 고분자 재료로서 일반적으로 400nm 이하의 단파장 영역에서 열화가 진행된다. 도막에 자외선이 조사되면 도막의 표면이 열화되어 파괴되고 비바람에 의해 씻겨 나감으로서 새로운 층이 다시 자외선의 영향을 받게 된다.
- ② 산소: 도막 속에 여기된 수소원자와 결합하여 도막열화의 주요인으로 작용한다. 산소의 확산작용으로 유전체인 도막이 전도성을 띄게 되어 피도물(금속)과의 전기화학적 작용을 통해 부식이 발생하게 된다.
- ③ 온도: 일반적으로 화학반응은 온도에 따라 영향을 받는데, 온도가 높을수록 반응속도가 증가하게 된다. 유기물질인 도막은 온도에 의한 열 팽창에서 발생하는 내부응력의 변화를 통해서 도막에 스트레스를 주게 되어 도막 층간 열화나. 피도물과의 부착성을 저하시키는 원인이 된다.
  - ④ 수분 : 자연환경에서 비 또는 공기 중의 습기로 존재하여, 수분이

도막내부로 침투하게 되면 도막내의 흡수성, 투과성, 부착성 등에 영향을 미치게 된다. 또한 산소 및 전도성 물질의 전달매체이다.

⑤ 해염입자: 해염입자는 해수면이나 해안선 부근에서 발생하여 바람에 의해서 공기 중으로 날아가 흩어지게 된다. 따라서 해염입자의 분포는 해안 부근에 많고 내륙으로 갈수록 적어지게 된다. 대기 중의 해염입자가도막의 표면에 부착되면 비나 공기 중의 수분에 의해 도막 속으로 흡수되고 확산되어 도막내부에서 삼투압 작용을 일으켜 피도물의 녹의 생성을촉진하게 된다.

Table 1. Classify by location with environment factor.

폭로지역	영 향 인 자			
공업지대	빛, 열,(약간 약함), SO2, 고형물질			
도심지역	빛, 열, SO2, 고형물질			
해안	빛, 열(약간 강함), SO2, 고형물질, 해염			
산야	빛, 열(약간 강함), SO2, 고형물질			
특수환경	특수한 부식성물질, HCL, HNO3, 시멘트, 분진, 곰팡이 등			

Table 2. The parameter affecting the organic coatings properties.

요 인	현 상		
자외선(UV)	고분자화합물의 결합에너지가 약한 부분에서 해리가 발생함.		
산소	수소와 결합하여 산화됨 (가교밀도의 붕괴)		
열	냉열의 반복에 의해서 피로열화를 일으켜 피도물의 열팽창계수의 변화가 일어나 층간부착성 감소.		
수분	도막내부로 산소를 투과 및 확산을 통해 피도물과의 전기화학적 반응을 통한 부식을 일으킴.		
해염입자	도막의 전도성을 높이고 피도물의 부식을 촉진함.		
아황산기체	자외선과 물에 의한 황산이 작용하여 수지를 분해.		
황화수소	안료와 반응하여 도막을 흑색으로 변화시킴.		
고형물질 미생물	곰팡이 및 해양식물의 번식으로 도막에 물리적 손상을 야기.		

# 2.3 epoxy 수지 도료

## 2.3.1 epoxy 수지의 경화 및 반응 메커니즘

epoxy 수지는 다양한 경화제 또는 그것 자체(촉매를 사용해서)로 반응이 가능하여[7] epoxy 수지와 경화제의 종류, 첨가량 또는 경화조건에 따라 형성되는 가교밀도와 화학구조가 다르게 되며, 이로 인해 epoxy 자체의 독특한 접착성, 방청성, 기계적 및 전기적 성질 등을 가지게 된다.[8] epoxy 수지와 경화제의 경화반응은 크게 중부가 반응 또는 부가중합

반응의 두 가지로 나누어진다. 이런 반응형태는 경화제의 종류에 따라 결정되며, 특히 중부가 반응에 의한 경화는 활성 수소화합물을 가지고 있는 polyamine, polyacid, Polyamides, Polyphenol 그리고 Polymercaptan 과 같은 경화제에 의해 이루어지는데 Amine 계 경화제와 epoxy 수지와의 3단계 경화반응을 다음 Fig.2에 나타내었다.

최초 Polyamine의 amine기가 epoxy수지의 oxirane기에 부가하여 개환 반응이 진행되면서 선형 고분자를 형성한다.(Step.1)[9,10]

Step 1의 반응을 통해 2차 아민과 Hydroxy기를 생성하게 된다.

연쇄성장 반응을 시작하게 되면서 생성된 2차아민은 다시 Oxirane기에 부가하여, 분자량은 점차 증가하게 되고 3차원 가교구조의 경화물(Step 2)을 형성하여 겔화가 진행된다.[11,12,13]

Step 2에서 생성된 Hydroxy기와 Oxirane기의 반응성(Step 3)은 Oxirane 기와 Amine의 반응성(Step 2) 보다 훨씬 낮기 때문에 제한되며, 오히려 Hydroxy기는 Hydroxy기를 포함한 다른 물질과 ternary intermediate complex 를 형성하여 epoxy-아민의 반응을 촉진시키는 역할을 한다.[14]

Step. 1

O

RNH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>— CH— 
$$\longrightarrow$$
 R—N—CH<sub>2</sub>—CH—

Step. 2

OH

CH<sub>2</sub>—CH—

R—N—CH<sub>2</sub>—CH—  $\longrightarrow$  R—N

CH<sub>2</sub>—CH—

OH

Step. 3

OH

O—CH<sub>2</sub>—CH—

OH

CH<sub>2</sub>—CH—

OH

O—CH<sub>2</sub>—CH—

O—CH<sub>2</sub>

Fig. 2. Curing Mechanism of Polyaddition Reaction.

겔화점 이후에는 가교밀도가 증가하면서 중부가 반응이 계속되어 최종 적으로 무한대의 분자량을 형성하게 되지만 단순 경화조건에서는 완전한 경화반응이 이루어지기가 대단히 어렵다.[15]

이러한 중부가형 경화제는 epoxy 수지와 반응하여  $\beta$ -hydroxyl amine,  $\beta$ -ester,  $\beta$ -hydroxyl mercaptan,  $\beta$ -hydroxyl phenyl ether[14,15] 등을 생성한다.

### 2.3.2 epoxy 수지의 특성

### 1) Bisphenol A형 Epoxy 수지

Bisphenol A형은 Epoxy수지 중 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 것으로 단순히 Epoxy수지라고 하면 일반적으로 Bisphenol A를 지칭한다. Bisphenol A형 Epoxy 수지는 Bisphenol A와 Epichlorohydrine을 Alkali 존재 하에서 반응시켜 제조한다.

반응조건에 따라 n이 1이하인 경우 상온에서 액상 또는 반 고상 상태로 액상수지라 하며 n이 1이상이 되면 고체 상태로 고체수지로 분류되고 n이 커서 분자량이 큰 것은 일반 Epoxy수지와는 달리 열가소성의 성질을 갖게 되며 phenoxy수지라고 한다.

Bisphenol A형 Epoxy수지의 성능의 우수성은 prepolymer의 구조에 의한 것으로 다음과 같은 특징을 가진다

- ① 분자말단에 있는 Epoxy기가 반응성이 아주 풍부하여 경화제와 변성성분의 선택여하에 따라 아주 광범위한 경화물성을 얻을 수 있다.
- ② 경화반응은 중부가 반응 또는 개환중합반응이 일어나므로 다른 열경화성 수지에 비하여 경화수축이 적다.
- ③ Bisphenol 골격이 대칭성이 높고, 강직한 구조를 갖기 때문에 강인성 및 고온 특성이 우수하다.

Bisphenol A형 수지의 분자량에 따른 경화제 및 사용용도를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Application of Bisphenol A type Epoxy resin according to Mol.W.

Mol. W	EEW	Curing agents & Modifier	Applications
1. 900~1200	450 -700	Polyamine, Polyamide	Shipbuilding, Bridge, Pipes, Lining
		Diecyandiamide, Imidazole	Electric deposit coating
2. 1300~2700	_	Fatty acid	Epoxy ester
2. 1300 2700		TIONAL	Powder coating, Toner
3. > 2700	6	Melamine,Urea,Resol type Phenol, Isocyanate	1-pack coating, Food,Water container, PCM

# 2.3.3 epoxy수지의 광노화 메카니즘

Bisphenol-A-epichlorhydrin 타입의 epoxy 수지는 장기적인 UV광에 노출될 경우 노화되기 쉽다. UV조사의 의해 main chain scission, side group abstractions, hydroxyl group reactions의 과정을 거치게 된다. [16]

### <Main chain scission>

## <Side group abstractions>

## <Hydroxyl group reactions>

$$OH \qquad \dot{O}$$

$$-O-CH_2-CH-CH_2-\xrightarrow{h\nu}-O-CH_2-CH-CH_2-+H$$

$$\dot{O} \qquad O$$

$$-O-CH_2-CH-CH_2-\longrightarrow -O-CH_2-CH+CH_2-$$

$$O$$

$$-O-CH_2-CH\xrightarrow{h\nu}-O-CH_3+CO$$

Fig. 3. Photodegradation processes of epoxy resin.

epoxy 수지는 진공상태나 산소에 노출된 상태에서 광에 노출되면 많은 양의 CO와 CO<sub>2</sub>를 방출하게 된다. 이러한 CO와 CO<sub>2</sub>의 생성률은 다음 반응과 같이 생성되며,

또, 다른 휘발성 생성물은 물, ethane, propane, propylene등이 있다. 이것들에 의해 propane 과 propylene은 다음 반응에 의해 생성된다.

$$-O \longrightarrow \begin{array}{c} CH_{3} \\ -C & + PH \\ CH_{3} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_{3} \\ -CH + P \\ CH_{3} \end{array}$$

$$-O \longrightarrow \begin{array}{c} CH_{3} \\ -CH \\ -CH_{3} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_{3} \\ -CH_{3} - CH - CH_{3} \end{array}$$

$$-O \longrightarrow \begin{array}{c} CH_{3} \\ -CH_{3} - CH_{3} - CH_{2} - CH_{3} + P \\ -CH_{3} - CH_{2} - CH_{3} + P \end{array}$$

$$-O \longrightarrow \begin{array}{c} CH_{3} \\ -CH_{3} - CH_{3} - CH_{2} - CH_{3} + P \\ -CH_{3} - CH_{2} - CH_{3} + P \end{array}$$

acetone의 생성은 isopropylidene aromatic bond의 chain scission의 의한 것임을 예측할 수 있다.

Chain scission의 작용은 가교결합도 같이 수반한다.

이러한 반응은 epoxy 수지의 UV조사에 의한 표면의 균열과 대기물질에 의한 표면부식, 분자골격구조의 파괴를 예측할 수 있다.

#### 2.4 가속노화시험

급변하는 산업현장에서 장시간이 요구되고 기상조건이 복잡하여 일정하지 않기 때문에 신뢰성 있는 결과를 얻기 위해서는 다양한 장소에서 반복적인 실험이 요구되는 옥외폭로 시험은 사실상 불가능하다. 이에 자연조건의 기후조건을 모사하여 단시간에 반복적이고 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 있는 가속노화 시험이 요구된다. 도막의 다양한 노화 현상에 따라 적합한 시험 장치를 사용하여 알고자 하는 도막의 특성을 개별적으로 평가 할 수 있을 뿐만 아니라 시험장치의 적절한 조합을 통하여 다양한 자연환경의 기후조건을모사 할 수 있다. 하지만 가속노화시험은 매우 가혹한 조건이기 때문에 옥외폭로에 의한 결과와 다른 노화 거동을 보일수가 있다.

대표적인 가속노화시험으로서는 열과 자외선에 의한 수지의 노화나 퇴색 현상을 일으키는 QUV 시험기, 계속적인 염수분무를 통해 도막의 방식성능을 관찰할 수 있는 염수분무 시험기가 있다.[17]

## 2.5 교류 임피던스에 대한 이론

부식·방식의 연구 분야에는 여러 가지 전기화학적 측정법이 사용되고 있다. 예를 들면 금속재료의 부식속도 측정법으로 직류 분극법, 교류 임피던스법 등이 있다. 특히 교류 임피던스는 미소전압(또는 전류, 전기량)을 인가하기때문에 부식 계에 주어지는 영향이 적어서 부식속도의 모니터링 법으로도 널리 이용되고 있다. 또한 최근 측정 장치·해석방법의 진보와 함께 금속재료,도장된 금속 등의 내식성의 평가 및 부식 모니터링, 금속의 양극용해반응, 부

동태화 등의 반응기구 해석에도 많이 이용되고 있다. 그리고 이 방법은 직류 측정법에 비해 다음과 같은 장점을 가지고 있다.[18]

- ① 교류 임피던스 법은 작은 전압 및 전류로도 측정이 가능하므로, 직류 측정법은 큰 전압과 전류가 가해져 시편 내부구조에 영향을 주기때문에 측정 자체에 의한 오차를 줄일 수 있다.
- ② 시편 각 부분에서 일어나는 각각의 물리적인 현상들을 분리하여 측정 할 수 있으므로 직류 측정법에서는 얻을 수 없었던 여러 가지 유용한 정보를 얻을 수 있다.
- ③ 포텐셜 스캐닝(potential scanning)을 하지 않기 때문에, 저항이 매우 낮은 시편의 경우에 나타날 수 있는 포텐셜 제어 오류(potential control error)를 피할 수 있다.

## 2.5.1 교류 임피던스의 기초

임피던스(impedance)는 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항 (resistance), 축전기(capacitor) 및 유전기(inductor)등으로부터 생기는 복잡 저항이라고 할 수 있다. 교류 임피던스 측정법은 이렇게 복잡한 형태의 임피던스를 분석하고자 하는 목적에 맞게 각각의 저항 성분을 분리하는 작업이라고 할 수 있다. 이 성분들 중 저항을 제외하고는 직류냐 교류냐 따라 그 대응 신호가 다르기 때문에 전기회로 내에서 이들의 역할을 직류 및 교류회로 속에서 각기 따로 생각해야 한다.

먼저 저항에 대해 간단히 정리하면, 저항  $R(단위, ohm(\Omega))$ 을 전기의 양에 연결 짓는 가장 기본적인 방정식은 Ohm의 법칙으로써,

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

이다. Ohm의 법칙을 교류의 회로로 바꾸면,

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

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

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

로 표시된다. ω는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 2πf이다. 여기서 f는 단위 s<sup>-1</sup>을 가지는 주파수이다. 사인 곡선은 표현하기가 불편하기 때문에 rotor diagram을 구성하여 시계반대 방향으로 각속도 ω=2πf로 돌아가는 임의의 amplitude의 반경을 갖는 원의 중심과 원주의 모든 점을 연결하는 vector로써 순간 전위 또는 순간 전류값을 나타내는 것이 편리하다. 교류회로에 저항만 있을 때는 Ohm의 법칙을 그대로 사용하면

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

가 된다. 이 식을 식 (3)과 비교해 보면, Fig. 4에 나타낸 것과 같이 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 개의전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워 넣어 만들기때문에 직류 회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질에 충전(charge)된다. 축전된 양 Q는

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

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

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

이며, 이 때 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ/dt = C \cdot v_{\text{max}} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t)(6) = i_{\text{max}} \cdot \cos(\omega t)(6)'$$

가 됨을 알 수 있다. 이 식으로부터  $i_{max}$ 는 C 및  $\omega$ 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine 함수를 따르므로 Fig. 4와 같이  $\pi/2$  radian만큼의 위상차를 가지고 있다. 이 점이 저항에 흐르는 전류(식 (4))와 크게 다른 점이라고 하겠다.

식 (6)과 (6)'으로부터

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

임을 알 수 있고 Ohm의 법칙으로부터 i=v/R이므로 식 (7)에 의하면 저항 R에 해당하는 양은

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

이 됨을 알 수 있다. 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 reactance라 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로  $\Omega$ 이다. Reactance에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 Capacitive reactance, 유전기로 인하여 생기는 Inductive reactance가 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f와 축전기의 크기에 반비례한다는 사실이다. [19, 20, 21]

교류 전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는 데에 저항을 받는다. 이는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고, 그로 인해 역 전류가 발생되기때문이다. 이와 같은 성질을 가지는 coil을 유전기라고 하고, L이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는

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

이며, 따라서 inductive reactance X<sub>L</sub>은

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

이 된다. 이때의 전류는 전위에 비해서 90°(π/2)뒤져간다.

이들 세 개(저항, 축전기, 유전기)가 함께 직렬로 연결된 경우에는 이들의 크기와 서로간의 위상관계는 벡터의 합으로 나타낸다. 저항까지합친 임피던스는 이들 전체의 벡터 합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로 축전기와 유전기의 양에는 허수라는 것을 나타내기 위하여 허수상√-1수 j(= )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 직접 더하거나 뺄 수 없음을 나타낸다.

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 자세히 살펴보면, 실수항 R과 허수항 X들이 함께 섞여 있다. 이와 같은 경우를 도표로 나타내려면 Cartesian 또는 극좌표(polar coordinate)의 방식을 따를 수있다. 임피던스 측정결과를 도시하는 데에는 Cartesian방식을 많이 사용하므로, 식 (11)을 먼저 Cartesian방식으로 표현하면

$$Z(\omega) = iZ^{'} + jZ^{''}(14)$$

가 되는데 여기서 실수항인 Z'은 x값으로 사용하고 허수인 Z"의 값을 y값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값을 Z(ω)라고 표시하여 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 나타낸다. Z"의 값은 축전기 또는 유전기에서 발생하는가에 따라 y축의 양(+)또는 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표시할 수도 있는데, 이 경우에는

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

이다. 그럼 지금까지의 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

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

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

$$Z' = |Z| \cos \Phi (16)$$

$$Z'' = |Z| \sin \Phi (17)$$

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

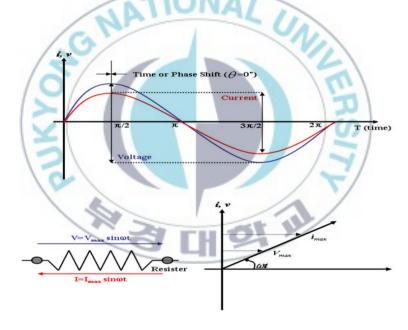


Fig. 4. In case of resistor, Graphs of instantaneous voltage and current vs. time t (above) rotor diagram; current and (below)voltage in phase

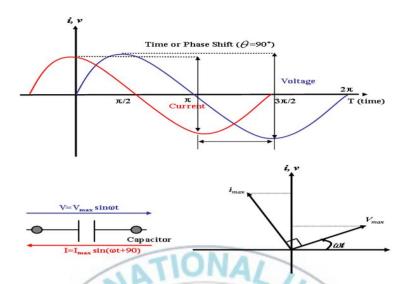


Fig. 5. In case of capacitor, graphs of instantaneous voltage and current vs. time t (above) Rotor diagram;

current leads voltage by 90° (below)

# 2.5.2 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 임피던스특성은 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. 6(a)와 같이나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 6(b)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스 W가 도입된다.

Fig. 6(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10mV이하)의 교류전압을 Fig. 6(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.

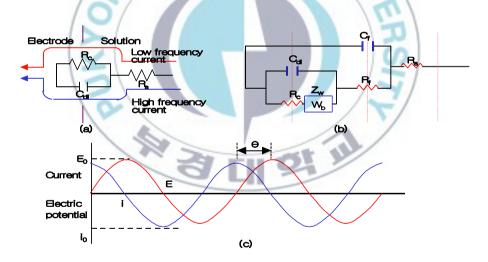


Fig. 6. Equivalent circuit, and current response.

- (a) Charge transfer control
- (b) Anode reaction: Charge transfer control

Cathode reaction: Diffusion

(c) Current response to applied alternating current potential.

Resistance :  $\Theta = 0^{\circ}$  Condenser :  $\Theta = -90^{\circ}$  Coil :  $\Theta = +90^{\circ}$ 

#### 2.5.2.2 유기도막의 등가회로

유기도막이 도장된 금속의 일반적인 등가회로는 Fig. 7과 같다.

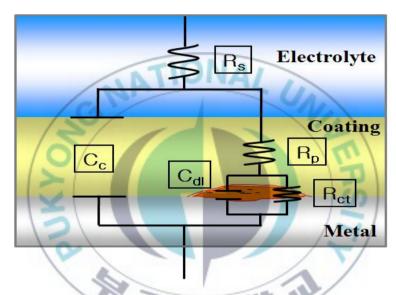


Fig. 7. Schematic illustration of equivalent circuit of a coated metal.

위의 등가회로 성분 중  $C_c$ 는 Coating capacitance,  $C_{dl}$ 은 박리된 Coating 과 금속 계면에 있어서의 전기이중층 capacitance,  $R_s$ 는 전해질의 Ohmic resistance,  $R_p$ 는 도막의 micro-pore resistance,  $R_c$ 는 도막 계면에서의 Charge transfer resistance이다. 이 등가회로의 resistance와 capacitance의 변화에 의해 도장된 강판의 도막에 전해질이 침투하는 속도를 결정할수 있고 이를 통해 도막의 porosity도 예측할 수 있다. 다시 말해 등가회로를 구성하는 성분들의 변화에 따라 정량적으로 유기도막의 방식성능을 평가

할 수 있다. 그러므로 각 등가회로 성분의 의미를 간단하게 설명하면 다음과 같다.

① Coating capacitance.  $C_c$ 

Coating capacitance는 다음의 식 (18)과 같이 주어진다.

$$C_c = \varepsilon \varepsilon_0 A / d(18)$$

 $\epsilon$ 은 도막의 dielectric constant이고  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 permittivity (8.86 X  $10^{-14} \mathrm{F/Cm}$ )이고, A는 도막의 면적, 그리고 d는 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 (19)과 같다.

$$X_v = \log (C_c / C_o) / \log 80(19)$$

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 (20)로 나타낸다.

$$R_p = d/kNA_c(20)$$

여기서 k는 전해질의 전도도이고 N은 channel의 수이며  $A_c$ 는 channel의 평균 단면적, d는 channel의 길이를 나타내는 것으로 도막두께와 같다. 전해질의 저항은 아래의 식 (21)와 같이 구할 수 있다.

$$R_s = d/kA(21)$$

여기서 A는 도장면 전체를 말하는 것으로 식 (20)과 (21)를 합하면 식 (22) 이 구해진다.

$$R_s / R_p = NA_c / A(22)$$

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

#### ③ Double layer capacitance, $C_{dl}$

전기이중층 capacitance는 전해질에 노출된 소재의 면적과 박리면적에 비례하는 것으로 전해질이 도막을 통과해 소재에 도달한 후에 나타난다. 하지만 도막의 pore를 통해 노출된 면적은 박리면적에 비해서 무시할 수 있기에 박리면적  $A_d$ 는  $C_d$ 에 의해 식 (23)로부터 구할 수 있다.

$$A_d = C_d / C_d^0 (23)$$

 $\mathcal{C}_{dl}$ 은 specific double layer capacitance를 의미하는 것으로 근사적으로는 도장되지 않은 소재의 capacitance를 나타내는 것으로 측정 중에 항상 일정하게 유지된다.  $\mathcal{C}_{dl}$ 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,  $C_{cl}$ 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 (24)에 의해 박리면적에 관계한다.

$$A_d = R_{ct}^0 / R_{ct}$$
 (24)

여기서  $R^0$ <sub>ct</sub>는 소재의 도장 전 상태에서 평가된 값을 이용하고 측정동안 일 정하다고 가정한다.

# 2.5.3 임피던스 측정 결과 도시 방법

임피던스 측정 결과에 대한 분석은 보통 고수파수 (100 KHz)에서 저주파수 (10 mHz)의 광범위한 주파수 영역에서 이루어지며 그 결과는 주로 Nyquist (complex plane) plot과 bode plot 두 가지 형태로 나타낸다. 그

리고 그 결과를 전극계면에서의 반응을 저항과 축전기, 유전기로 이루어진 전기회로로 구성한 등가회로를 산정하여 각각의 성분들이 전극계면반응에 얼마나 관여하는지 정량적으로 나타낼 수 있다. 임피던스 측정 결과에 대한 분석과정을 통해서 금속의 부식이나 물질의 노화과정과 관련된반응 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 (reactive, b) 합계단스 값 (resistive, a)과 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값 (reactive, b) 합쳐진 전체 임피던스 값(modulus of impedance, r) 절대치의 대수 값과 위상각 (어)이 주파수의 대수 값에 대하여 극좌표 (Polar co-ordinates)법으로 나타내는 방법이다.

Fig. 8에서 임피던스 측정값을 나타내는 두 가지 방법의 상관관계에 대해 나타내었다. Nyquist plot에서 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값 (reactive, b)과 위상각(θ)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 등가회로 표현하는 것이 가능하다. 몇 가지 등가회로를 산정하여 위의 두 가지 임피던스 결과 도시법의 형태 및 도시과정을 살펴보면 먼저 가장 단순한 등가회로인 저항만 있는 전기회로인 경

우 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 회로의경우 주파수에 따라 변하는 것은 주파수 의존성분인 축전기와 유전기에의해 측정되는 임피던스 값뿐이므로 Nyquist plot상의 x축에 순수저항성분의 임피던스 값만큼 옮겨진 다음 주파수의 변화에 따라 주파수 의존성분의 임피던스 값이 수직으로 변하게 된다. 순수저항성분과 축전기 저항성분이 같이 존재하는 회로의 경우 두 성분이 직렬연결이냐 병렬연결이냐에 따라 임피던스 측정 결과는 달라진다.

전기화학계의 대표적인 등가회로는 Fig.~8(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 두성분을 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 합은

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R_{CT}} + j\omega C(25)$$

이 되는데 이를  $Z(\omega)$ 에 대하여 풀은 다음 이들과 직렬로 연결된  $R_s$ 와 합 쳐서 정리하면 등가회로의 임피던스 Z는 식 (27)로 나타낼 수 있다.

$$Z(\omega) = R_S + \frac{R_{CT}(1 - j\omega C_{dl} R_{CT})}{(1 + j\omega C_{dl} R_{CT})(1 - j\omega C_{dl} R_{CT})} (26)$$

$$= R_{S} + \frac{R_{CT}}{1 + \omega^{2} R_{CT}^{2} C_{dl}^{2}} - \frac{j\omega R_{CT}^{2} C_{dl}}{1 + \omega^{2} R_{CT}^{2} C_{dl}^{2}} (27)$$

위의 식(27)을 실수 부분과 허수 부분을 식(28)의 a부분과 b부분으로 나누어 정리하면 식(29)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{split} a &= R_s + (1/R_{ct})/(1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}) (28) \\ b &= \omega \, C_{dl}/(1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}^2) \end{split}$$

$$(a - R_s - R_{ct}/2)^2 + b^2 = (R_{ct}/2)^2 (29)$$

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. 9(a)와 같이 반원의 형태로 나타난다. 따라서 Nyquist plot상에서 전하이동저항  $R_{ct}$ 와 용액저항  $R_s$ 는 x축의 절편 값이 되고 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳의시간 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  $R_{ct}$  이 저주파수와 고수파수에서 x축과 평행한 선의 형태로 나타나며 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인  $C_{dl}$ (전기 2중층)이 기울기 -1을가지는 선의 형태로 난다. 위상각의 변화는 주파수 독립성분 즉 용액저항  $R_s$  과 전하이동저항  $R_s$  과 전하이동저항  $R_s$  과 전하이동저항  $R_s$  가 전하이동저항  $R_s$  의 의해 저주파수와 고 주파수에  $0^\circ$ 을 나타내고

중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인  $C_{dl}(전기\ 2중층)$ 에 의해  $-90^\circ$  방향으로 상승하게 된다. 따라서  $Fig.\ 9(b)$ 와 같이 저주파부분에서 전체임피던스 값은 용액저항  $R_s$  과 전하이동저항  $R_{ct}$ 합이 되고 고주파수 일 때는 전체임피던스 값이 용액저항  $R_s$ 값이 된다.

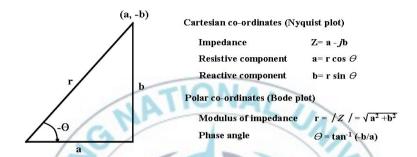
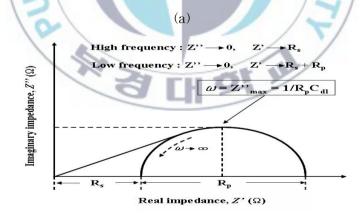


Fig. 8. The definition of impedance relationships in both Nyquist plot (cartesian co-ordinate) and Bode plot (polar co-ordinates).





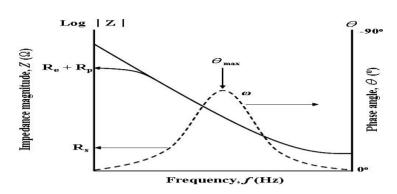


Fig. 9. The simple electrochemical system.

(a) Nyquist plot and (b) Bode plot

### 2.5.4 교류 임피던스의 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 차이과 hase shift)를 측정한다는 것이다. 여기 신호(excithiion sigshl)의 종류에 따라 단일 사인법 (single sine technique)과 다중 사인법(mulii sine technique)으로 나누어지는데, 주로 단일 사인법이 이용되고 있다. 주과수 반응 분석기(frequency response analyzer, FRA)는 작은 여기 신호를 생성시키고 반응 신호를 해석하는 가장 기본적인 장치이다.

Fig. 10은 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. 11은 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. [21, 22]

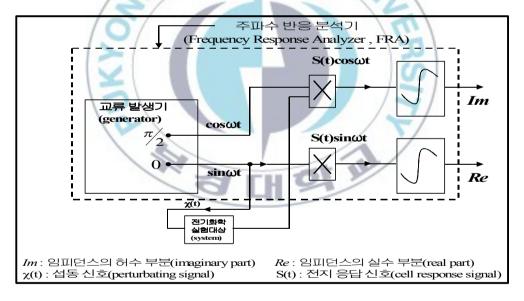


Fig. 10. Schematic of frequency response analyzer.

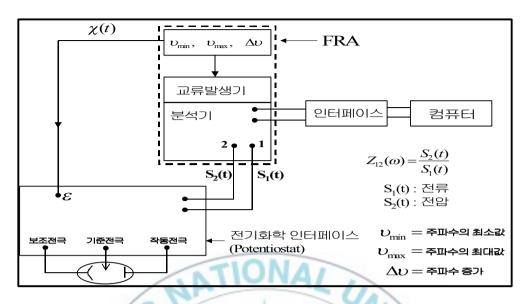


Fig. 11. The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy.

# 2.5.5 교류 임피던스 측정법을 이용한 도장강판의 노화과정 관찰

도장강판의 방식성능을 평가하는 전기화학 시험 중 직류를 이용한 시간에 따른 도장강판의 부식전위 변화측정은 가장 간단하게 적용하는 시험이다. 하지만 그 측정 결과의 해석에 있어서는 어려움이 많다. 물, 산소, 이온과 같은 부식인자에 대한 장벽역할로써 도막의 효율성은 전기적 저항성으로 나타낼 수 있기 때문에 강판의 부식속도를 측정하는데 광범위하게사용되고 있고 강판의 전기화학적 저항성 측정법은 도장강판의 부식연구에는 많이 적용되고 있지 않다. 그 이유는 강판의 전기화학적 저항성 측정은 단지 전체전국 반응을 계면에서의 전하교환반응이 제어하는 경우 또는 전체전극 반응을 확산반응이 제어하는 경우와 도막에 의한 저항강하

(ohmic drop) 없을 때 측정되기 때문이다. 그러나 노화 전 도장강판에 가해준 전위는 도막에 의해 완전히 차단되므로 정확한 정보를 얻을 수 없다. 그리고 가해준 직류에 의해 도막의 손상을 야기할 수 있고 금속과 도막계면의 상태를 변화시킬 수 도 있다. 따라서 직류를 이용한 도장강판의전기화학적 저항성 측정법은 도막의 상태 및 종류에 따라 다르겠지만 도막의 노화로 인해 강판의 부식반응이 일어난 후 침지초기 저항체로서 도막의 특성이 거의 상실한 이후의 도장강판의 거동을 측정하는데 적용 가능하다.

도장강판에 미소 교류 전류 또는 전압을 가해서 그 응답을 통해 도장강판의 전기화학적 거동에 대한 정보를 얻는 교류 임피던스 측정법의 경우는 도장강판에 손상을 입히지 않는 비파괴적인 방법으로 도장강판의 전하전이저항, 도막자체의 저항, 전해질 저항의 분리가 가능하기 때문에 도장강판의 부식과정에 대한 모니터링에 매우 적합한 방법이다. 즉 각각의 성분 값들이 주어진 주파수영역에서 전체임피던스에 얼마만큼의 기여를 하느냐는 도막이 방식기능을 하고 있는지 도막 하 부식이 발생했는지를 나타내기 때문이다. 그리고 도막 자체의 노화에 관한 정보를 제공해 준다. 도장 강판의 임피던스 측정으로 알 수 있는 정보인 도막의 저항과 정전용량의 변화는 도막의 방식성능의 감소와 관련 있기 때문이다. [23]

Fig. 12에서는 침지환경에서 도장강판의 노화에 따른 등가회로와 임피던스 특성 변화를 Nyquist plot 상에서 나타내었다. 즉 주어진 주파수 영역에서 도장강판의 상태에 따라 그 응답형태가 달라지는 것이다. 등가회로 상에 성분은 각각 전해질 저항 (Re), 도막저항 (Rc), 도막의 정전용량(Cc), 전하전이저항 (Rct), 전기이중층의 정전용량 (Cdl), 확산저항 (Zw)

을 나타낸다. Fig. 12(a)는 도막 노화 전 부식인자의 우수한 장벽특성을 가지는 초고저항체로 작용하는 상태를 나타내는 것으로써 그 응답형태에 있어서는 real impedance 축과 거의 수직인 직선을 가지는 축전기 거동을 나타낸다. 거의 수직인 직선의 의미는 초고저항체로써 도막의 저항이 너 무 크기 때문에 주어진 주파수 영역 내에 나타낼 수 없는 큰 반원을 가지 는 것으로 생각할 수 있다. 도막의 노화로 장벽특성이 감소하고 유한한 저항체로 작용하는 상태는 Fig. 12(b)에 나타난 것과 같이 반원의 형태로 나타내며 주어진 주파수 영역 내에서 도막저항이 나타나기 시작한다. 한 개 이상의 반원이 나타나는 경우 보통 저주파수에서는 도막에 관한 정보. 고주파수에서는 강판의 전극반응에 관한 정보를 나타낸다. [24, 25] 따라 서 이 응답형태는 도막의 박리와 도막 하 부식이 진행되고 있음을 나타낸 다. (Fig. 12(c)) 때론 강판의 부식반응과 관련하여 강판의 전체전극반응 을 확산반응이 제어하는 경우 Fig. 12(d)와 같이 한 개의 반원 끝에 real impedance 축과 45°의 꼬리모양의 기울기를 가지는 형태의 응답이 얻어 지기고 한다. 실제 도장강판의 노화거동 즉 보호 피막인 도막의 노화에서 부터 강판의 부식이 일어나는 일련의 과정에 있어서 각 상태 별로 위에 같은 응답형태가 항상 얻어지지 않는다. 전기화학계의 반응을 구분하는 시간정수(time constant)가 등가회로상의 각 성분의 상관관계에 따라 중 첩이 일어나서[15] 반원의 형태가 명확하게 구분되지 않아서 그 결과를 해석하는데 어려움이 존재한다.

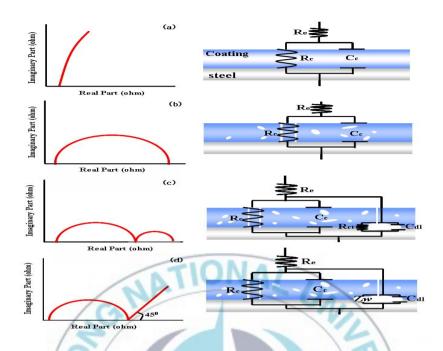


Fig. 12. Evolution of Nyquist plot and equivalent circuit as a function of the degradation of a coated steel.

(a) capacitive behaviour (b) one semi-circle

(c) two semi-circles (d) 45° to real impedance axis

# 2.6 태양광 총량에 의한 자연노화와 가속노화의 관계

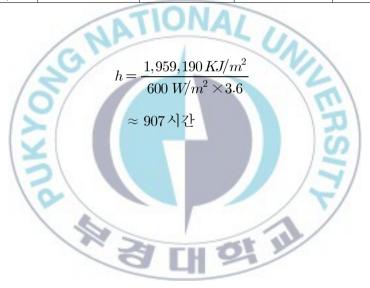
## 2.6.1 대기중의 자외선 조사량과 QUV 시험과의 관계

Table 4는 2009년 10월부터 2010년 9월까지 부산지역에 조사된 태양광 총 에너지 조사량[16]을 나타내었다. Q-pannel사의 QUV 시험기를 사용하였고 사용된 램프는 UVB로서 에너지 조사량은 600W/m²이다. 2009년 10

월부터 2010년 3월까지, 6개월간의 대기중의 자외선 조사량은 1,959,190  $(KJ/m^2)$ 으로서 이를 가속노화시험기기의 에너지량으로 환산하면 약 907 시간동안 진행하는 것과 동일한 양의 에너지를 도막에 가하게 된다.

Table 4. Integrated solar radiation energy (2009.10~2010.9).

	2009.10~12	~2010.03	~2010.06	2010.07~09
	(3month)	(6month)	(9month)	(12month)
자외선 조사량 (KJ/m2)	996.17	1,959,190	3,624,410	5,128,480

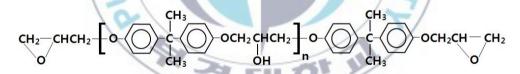


# 3. 실험 방법

#### 3.1 시료

### 3.1.1 Epoxy 수지

Epoxy 수지는 선박·중방식용으로 사용되는 PPG SSC의 SigmaCover 456 도료를 바탕으로 안료 첨가 없이 Bisphenol A형 이관능성 기본수지 (DGEBA)를 특별한 정제 없이 그대로 사용하였고 Sigmacover 456 hardner와 배합하였다. 수지의 구조와 간단한 물리적 성질은 Fig. 13에 표시한 바와 같다.



n=0; 85%, n=1; 15%. EEW=190, Viscosity = 11000 - 15000 cps

Fig. 13. The molecular structure of DGEBA.

## 3.2 시험편 제작

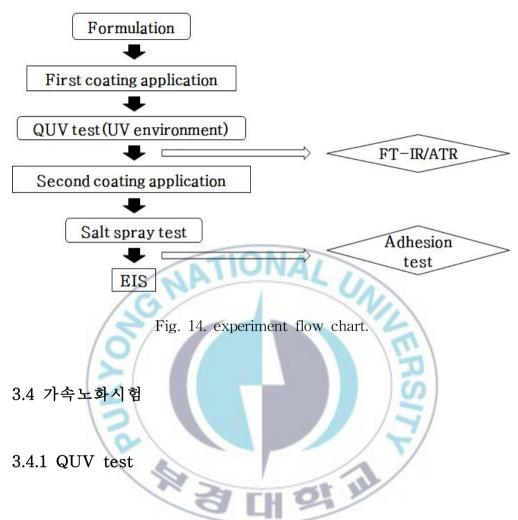
본 연구에서 사용된 시험편은 150 x 70 x 3(mm)의 냉연압연강판으로, 도장 전에 알칼리 탈지 후 grit blasting 처리하여 중방식 도장에서 요구 되는 적정 조도 기준(37.5~65.7μm)의 조도를 형성하킨 다음, 초음파 세척 을 통해 미세 이물질을 제거한 후에 각 도장 시방서에 명시된 조건으로 도장하였다. 도막 제조에서는 중방식에 많이 사용되는 상온 경화형 BPA-형의 epoxy 수지를 이용하였으며 경화제는 Poly Amide를 사용하였고 자세한 내용은 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Sample preparation.

	시험편 제작				
Application	Air-spray				
Specimens	150 x 70 x 3(mm) CR steel				
Curing time	1 week (at 25℃)				
Surface treatment	Grit blasting (SSPC SP10)				
coating thickness	200±10µm(1coat and 2coat)				

# 3.3 Experiment flow chart

실험의 전반적인 flow chart를 Fig. 14에 나타내었다.



ASTM G154를 참조하여 UV 폭로환경 하에서 도막의 노화, 결합파괴 등을 관찰하기 위하여 QUV(Q-PANEL Lab product사의 QUV(QUV/se) 에서 수행되었다. UV Lamp는 UVB-313nm lamp를 사용하였다.(Fig. 15)



Fig. 15. Equipment of ultraviolet exposure test.

### 3.4.2 Salt spray test

ASTM B117(Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus)을 참조하여 Salt spray test를 진행하였다. Salt spray test는 해양환경에 노출되는 도막의 방식성능을 평가하는데 가장 널리 이용되는 시험법으로 도장된 시험편이 chamber내에서 지속적으로 습윤한 salt fog 환경에 노출된다. 시험에 사용되는 salt fog용액은 0.5M NaCl용액이며 chamber내 온도는 35℃로 유지된다. (Fig. 16)



Fig. 16. Equipment of salt spray test.

#### 3.5 FT-IR(Spectrophotometer)

적외선 흡수 분광법은 물질의 적외선 흡수를 측정하여 분석에 이용하는 것을 말한다. 적외선 영역은 파수로는 12,800~10cm<sup>-1</sup>(파장으로는 0.78~1,000µm)이며, 이 영역은 다시 응용 및 장치측면의 필요에 따라 near IR, mid IR 및 far IR영역으로 나눈다(Table 1). 이 중에서 분석적 응용에 가장 많이 사용되는 파장영역은 2.5~25µm(4000~400cm<sup>-1</sup>)이나, 최근에는 near IR 및 far IR 영역의 활용도 증대되고 있다.

Table 6. Infrared spectral regions.

영역	파장(λ)범위, nm	파수(v) 범위, cm <sup>-1</sup>	주파수(v)범위, Hz
근	0.78~2.5	12,800~4000	$3.8 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$
중간	2.5~50	4000~200	$1.2 \times 10^{14} \sim 6.0 \times 10^{12}$
원	50~1000	200~10	$6.0 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{11}$
많이 사용하는	2.5~15	4,000~670	$1.2 \times 10^{14} \sim 2.0 \times 10^{13}$

시료에 적외선을 쬐면, 분자의 진동 중에서 쌍극자 모멘트의 변화를 일으키는 진동인 경우에만 IR 흡수 peak을 나타낸다. 이 적외선 흡수 peak의 모양과 투광도를 측정하여 정성분석 및 정량분석에 활용한다.

대부분의 유기작용기는 특징적인 파장 범위를 가지므로 이를 이용하여 유기작용기의 정성 및 정량이 가능하며, 특히 지문영역(1200~700cm<sup>-1</sup>)에서의 IR spectrum을 활용하면 유사한 물질들의 구조해석과 정성분석에 큰효과를 얻을 수 있다. 이 외에도 적외선 분광법은 고분자 물질의 분석, 반

응기구의 해명, 구조해석 등에 널리 활용되고 있다.

#### 3.5.1 Attenuated Total Reflectance Spectroscopy(ATR)

ATR은 내부반사를 기초로한 분석방법이다. 입사광은 각도 Θ에서 굴절율  $n_1$ 인 프리즘으로 들어오며, 시료표면 위를 투과 후 반사된다. 여기서 시표의 굴절율  $n_2$ 는 프리즘 굴절율  $n_1$ 보다 낮다. 이것을 Fig. 17에 나타내었다. 입사광을 선택적으로 흡수하는 시료가 반사표면과 접촉하는부위에 위치하면 입사광선의 일부 진동수는 흡수되며 일부는 투과, 반사되게 된다. 이 감소된 광을 탐지하여 스펙트로미터에 의해 파장함수로그려지며 시료의 흡수스펙트럼으로 주어지게 된다.

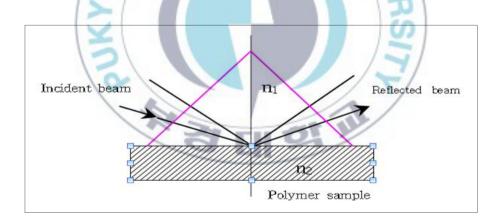


Fig. 17. Condition for a single internal reflection.

## 3.5.2 도막표면의 흡광도 측정 (FTIR-ATR Spectroscopy)

자외선 조사시간에 따른 화학적 변화를 관찰하기 위하여 FTIR-ATR

Spectroscopy ATR Objective(Thermo science社)로 측정되었다. 자외선조사 시간에 따른 도막의 1730cm<sup>-1</sup>에서 흡수되는 수지의 C=O 결합의 흡수 피크, 2925cm<sup>-1</sup>에서 흡수되는 C-H 결합의 흡수 피크, 1245cm<sup>-1</sup>에서 흡수되는 C-O 결합의 흡수 피크와 1510cm<sup>-1</sup>에서 흡수되는 C=C결합의 변화과정을 관찰하였다.

#### 3.6 교류 임피던스 측정

교류 임피던스 측정은 시험편을 working electrode로 그리고 탄소전극을 counter electrode로 사용하는 2전극 방식이 적용되었다. 측정한 임피던스 값은 각 주파수의 대수에 대한 임피던스의 절대치의 대수를 표시하는 Bode Plot으로 나타내었으며 다음 Table. 7에서 측정조건에 대해 상세히 나타내었다.

Table 7. Measurement condition of Electrochemical Impedance Spectroscopy.

Electrochemical measurement	Solartron FRA 1260		
equipment	Dielectric interface 1296		
Measurement solution	0.5N- NaCl		
Measurement area	13.9Cm <sup>2</sup>		
Measurement point	3/decade		
Frequency range	100kHz ~ 10mHz		
Amplitude	AC 50mV		



Fig. 18. The organization of Electrochemical Impedance Spectroscopy.

### 3.7 도막 부착력 시험

ASTM D 4541(Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers)을 참조하여 염수분무시험 360, 720, 1440시간 후 1coat와 2coat의 부착력 변화 및 파괴모드를 관찰하였다. 도막 부착력 시험을 통해 자외선 조사에 의해 노화된 도막의 방식성능과 부착력 변화의 상관관계를 고찰하였다. 측정 장비는 PA-0608 PosiTest AT-C (Defelsko 社)를 이용하였으며 시험 과정을 Fig. 19에 나타내었다.



Fig. 19. The process of Pull-off adhesion test.

# 3.8 Creepage analysis

ASTM D 7087(Standard Test Method for An Imaging Technique to Measu re Rust Creepage at Scribe on Coated Test Panels Subjected to Corrosive E nvironments)를 참조하여 분석을 진행 하였다. 시험편에 적용된 scribe라인으로 부터 Fig. 20과 같이 측정을 통해 녹 퍼짐에 대한 저항성을 평가한다. 이 분석법은 매우 간단한 방법으로 분석할 수 있으며 분석법의 사용의 용이성이 좋으며 고가의 장비를 필요로 하지 않는다는 장점을 가지고 있다.

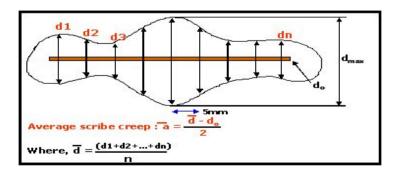


Fig 20. corrosion creepage analysis.

# 4. 결과 및 고찰

#### 4.2 FT/IR-ATR에 의한 도막 표면의 흡광도

Fig. 21은 Epoxy 도막의 조사시간에 따른 도막의 구조변화를 FT/IR-ATR 법으로 측정한 값을 나타내었다.

Fig. 21에서 Epoxy 도막의 전체 파장영역 가운데 2925cm<sup>-1</sup>, 1730cm<sup>-1</sup>, 1510cm<sup>-1</sup>, 1245cm<sup>-1</sup> 파장대에서 흡수되는 C-H, C=O, C=C, C-O 결합의 흡광도의 각 조사시간에 따른 변화를 보여주고 있다. Standard, U8, U24, U72, U144, U384, U600 조건의 조사시간동안 C=O결합은 증가하고 C-H, C=C, C-O 결합은 조사시간이 길어짐에 따라 감소하는데 그 이유는 각 결합의 chain scission과 C-H 결합의 mass loss 때문이라고 사료된다.

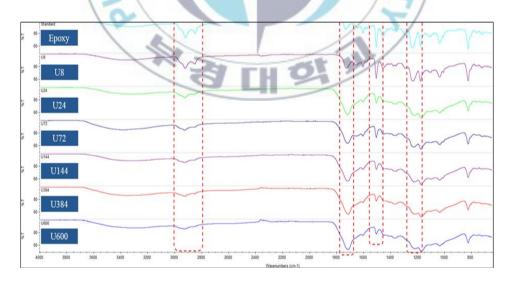


Fig. 21. The change peak height  $C-H(2920cm^{-1})$ ,  $C=O(1720cm^{-1})$ ,  $C=C(1509cm^{-1})$ ,  $C-O-C(1036cm^{-1})$  obtained by FT/IR-ATR

measurement for Epoxy coating as a function UV radiation.

### 4.6 에폭시 도막의 임피던스 특성 변화

일반적으로 유기도막이 부식 환경에 노출되게 되면 이온, 산소 및 수분 등의 침투로 장벽특성의 감소, 계면에서의 수분 축적으로 인한 도막의 박리가 발생하게 된다. 따라서 도막의 장벽특성은 방식기구 중 중요한 요소로서 저주파수 (0.01Hz)에서의 절대 임피던스 값의 측정을 통해서 도막의 방식성능 변화를 비교 할 수 있다. 각 조건의 임피던스 특성 변화를 Fig. 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28에 나타내었고 0.01Hz에서의 임피던스 변화값을 Fig. 29에 나타내었다. 자외선 조사 시간이 늘어남에 따라 에폭시 도막의 방식성능도 감소하는 경향을 확인하였다. 그 이유는 FT/IR-ATR 측정 결과와 같이 자외선이 조사되어 chain scission에 의해 mass loss[26]가 발생하여 코팅 두께가 얇아지고 가교결합이 감소하여 수분 흡수거동이 빨라져 방식성능이 저하되었다고 판단된다.

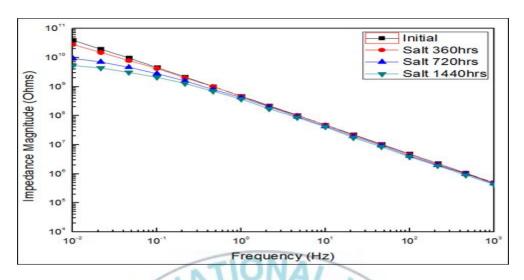


Fig. 22. Bode modulus plot of the EIS data of initial epoxy coating.

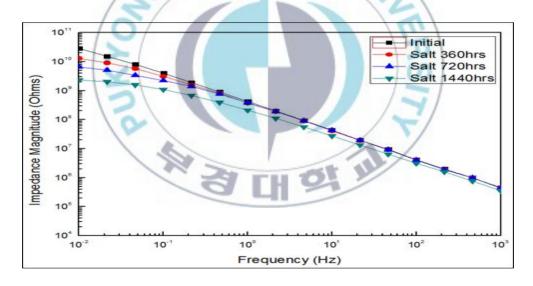


Fig. 23. Bode modulus plot of the EIS data of U8 epoxy coating.

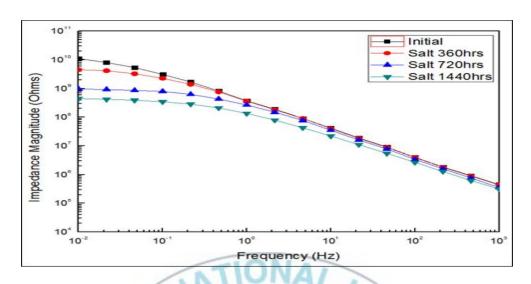


Fig. 24. Bode modulus plot of the EIS data of U24 epoxy coating.

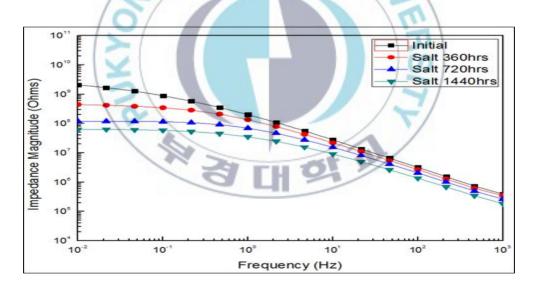


Fig. 25. Bode modulus plot of the EIS data of U72 epoxy coating.

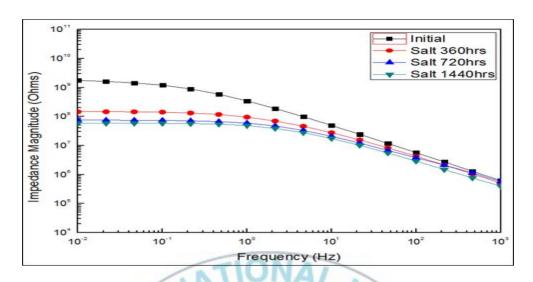


Fig. 26. Bode modulus plot of the EIS data of U144 epoxy coating.

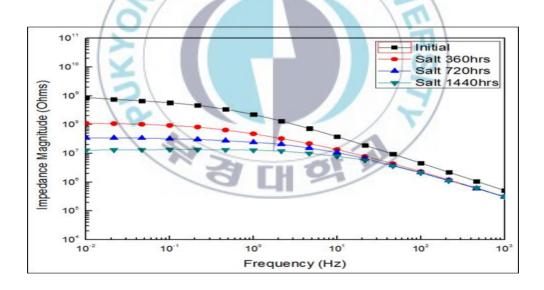


Fig. 27. Bode modulus plot of the EIS data of U384 epoxy coating.

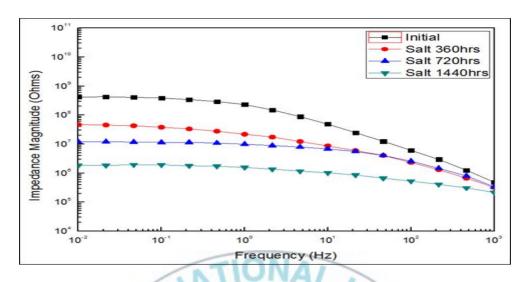


Fig. 28. Bode modulus plot of the EIS data of U600 +--epoxy coating.

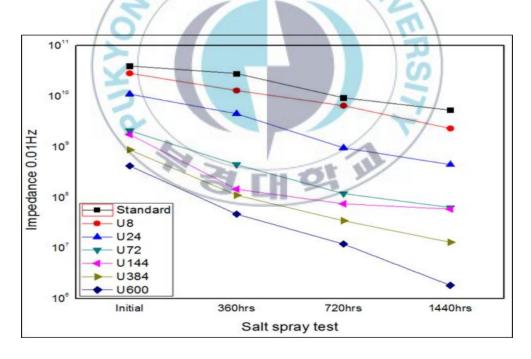


Fig. 29. 0.01Hz impedance magnitude.

#### 4.7 부착력 시험 결과 (Pull-Off test)

내수성, 내후성, 내마모성 등 아무리 훌륭한 성능을 가진 도막이라 할지라도 소지와의 적절한 부착력이 확보되지 않으면 그 성능을 제대로 발휘하지 못한다. 즉, 도막이 소지를 적절하게 보호하기 위해서는 그 소지에 잘부착되어 있어야 하며 이는 유기 도막을 이용하여 소지를 보호하는 가장기본적인 메커니즘이라 할 수 있다.

자외선의 영향을 알아보기 위하여 first coating에 자외선을 조사 시킨 후 그 위에 second coating을 도장하여 초기와 염수분무시험 후의 부착력 시험을 하여 값을 Table(8, 9, 10, 11)에 나타내었다. 초기 부착력 값은 모든조건에서 평균 5MPa 이상의 높은 부착력 값을 보였지만 U384, U600은염수분무시험 720시간 후부터 5MPa 이하로 부착력이 감소하였고 염수분무시험 1440시간 이후로는 3MPa 이하로 부착력이 감소하였는데 파괴모드 확인결과 1coat와 2coat 사이에서의 계면파괴가 발생하였다. 자외선 조사에 의해 부착력이 감소한 이유는 가교결합이 끊어져 도막표면이 smooth해졌고 chain scission이 발생되어 chain이 도막표면에 석출된 것이 second coating과의 부착력을 저하시켰다고 판단된다.

Table 8. Adhesion strength of coatings after salt spray test for initial.

	standard	U8	U24	U72	U144	U384	U600
sample 1	13.67	11.14	11.69	9.10	8.88	8.24	6.72
sample 2	15.99	11.79	10.90	10.51	9.55	7.75	6.53
sample 3	14.21	10.99	12.77	9.99	7.91	7.55	5.86
sample 4	12.12	13.01	10.59	7.53	9.88	7.98	6.08
sample 5	15.47	12.12	9.87	9.69	8.33	9.11	6.66
average	14.29	11.81	11.16	9.36	8.91	8.13	6.37

Table 9. Adhesion strength of coatings after salt spray test for 360hrs.

	1.000						
	standard	U8	U24	U72	U144	U384	U600
sample 1	9.96	9.22	9.34	8.24	7.68	3.49	3.55
sample 2	11.26	8.94	9.10	9.56	7.55	5.28	5.09
sample 3	10.24	9.23	8.88	8.21	7.19	4.74	4.02
sample 4	9.68	9.13	9.27	8.97	8.32	4.89	4.41
sample 5	10.42	10.87	9.32	8.36	8.20	5.78	4.25
average	10.31	9.48	9.18	8.67	7.79	4.84	4.26

Table 10. Adhesion strength of coatings after salt spray test for 720hrs.

	standard	U8	U24	U72	U144	U384	U600
sample 1	9.18	7.39	7.26	8.01	7.10	3.66	1.55
sample 2	9.87	8.14	7.86	8.59	7.14	4.46	1.77
sample 3	10.12	8.07	7.84	7.32	6.54	3.02	1.23
sample 4	9.05	8.85	7.97	6.75	7.29	4.22	2.32
sample 5	10.23	9.64	7.50	7.61	7.59	3.82	1.54
average	9.69	8.42	7.69	7.66	7.13	3.84	1.68

Table 11. Adhesion strength of coatings after salt spray test for 1440hrs.

	standard	U8	U24	U72	U144	U384	U600
sample 1	9.14	8.53	7.66	7.77	6.58	4.15	1.27
sample 2	9.32	8.52	8.01	8.16	5.15	3.11	1.57
sample 3	10.83	7.84	8.12	6.29	5.59	1.63	1.69
sample 4	9.02	9.01	6.99	6.33	6.47	1.94	1.14
sample 5	9.74	7.88	6.24	5.81	5.35	3.89	2.08
average	9.61	8.36	7.40	6.87	5.83	2.94	1.55

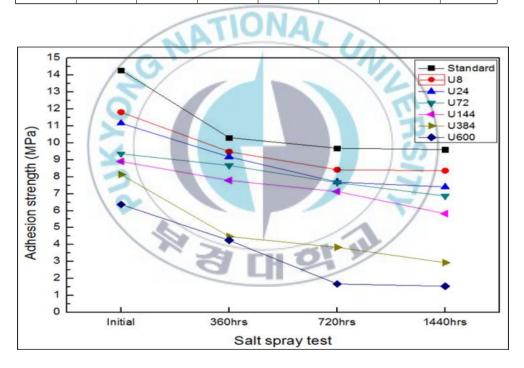


Fig. 30. Adhesion test(pull off) results.

## 4.4 Corrosion creepage from scribe 결과

Salt spray chamber에서 28일간 노화 후 부식 성장(creepage)분석을 통해 녹 퍼짐성에 대한 저항성을 분석 하였다. 아래 Fig. 31을 통해 녹 퍼짐과 박리 정도를 육안으로 확인할 수 있었다. U8과 U72는 염수분무시험 504시간 후 1coat와 2coat 사이에 육안으로 확인 가능한 국부적인 블리스터가 발생하였지만 U384는 염수분무시험 168시간 이후부터 1coat와 2coat사이에 전체적인 박리가 일어나는 것을 확인할 수 있었다.



Fig. 31. Corrosion creepage from scribe results.

# 5. 결 론

자외선 폭로환경 하에서 에폭시 수지의 재도장 간격에 따른 방식성능 변화를 관찰하기 위하여 부착력과 교류임피던스의 측정으로 방식성능을 예측하였다.

- 1. 자외선을 8, 24, 72, 144, 384, 600시간 조사한 후 FT/IR-ATR 분석법으로 에폭시 도막의 관능기 변화를 관찰한 결과 C-H, C=C, C-O 결합이 감소하고 C=O 결합은 증가하였다. C-H 결합의 chain scission으로 에폭시 도막의 mass loss가 발생하였다고 예상되며 C=C, C-O, C=O 결합의 chain scission으로 가교결합이 감소되었다고 판단된다.
- 2. 임피던스 측정 결과 자외선 조사 시간이 늘어남에 따라 방식성능이 저하되는 경향이 나타났고 384시간 경과 후 재도장시 EIS 0.01Hz에서의 값이 염수분무시험 720시간부터  $10^7$ 정도까지 방식성능이 저하되었다. 그이유는 chain scission에 의해 mass loss가 발생하여 도막 두께가 얇아지고 가교결합이 감소되어 물리적 장벽기능을 저하시켜 수분 흡수거동이 빨라져 방식성능이 저하되었다고 판단된다.
- 3. 부착력 시험 결과 역시 자외선 조사 시간이 늘어날수록 부착력 값이 낮아지는 경향이 나타났고 384시간 경과 후 재도장시 부착력이 염수분무 시험 360시간부터 5MPa 이하로 감소하였다. 자외선 조사에 의해 부착력이 감소한 이유는 가교결합이 끊어져 도막표면이 smooth해졌고 chain

scission이 발생되어 chain이 도막표면에 석출된 것이 second coating과의 부착력을 저하시켰다고 판단된다.

4. Creepage 시험 결과는 육안으로 블리스터, 박리 정도를 관찰하였다. U8과 U72는 염수분무시험 504시간 후 1coat와 2coat 사이에 육안으로 확인 가능한 국부적인 블리스터가 발생하였지만 U384는 염수분무시험 168시간 후부터 1coat와 2coat 사이에서 scribe 주변에 전체적인 박리가 관찰되었다.

5. Bisphenol-A형 epoxy 수지의 재도장 간격은 자외선 폭로 384시간 이후 재도장시 부착력과 방식성능이 저하되기 때문에 384시간 이내가 적합한 것으로 판단된다.

# References

- [1] Jack Hickey(2006), Coatings Technology Handbook. . P.103-104
- [2] Clive H. Hare(2001), Paint Film Degradation: Mechanisms and Controls.
- [3] J. F. Rabek(1995), Polymer "Photodegradation, Mechanism and Experimental Methods", p269–273.
- [4] H. Leidheiser, Jr., in F. Mansfeild(1987), corrosion mechanisms, Marcel Dekker, New York, p.165.
- [5] A. Amirudin, D. Thierry(1995), Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, Prog. Org. Coat. 26 p.1-28.
- [6] Takeyuki Tanaka 원저, 도료'도막의 물성과 평가법, 한국 접착 및 계 면학회 373-406
- [7] Petrie(2006), Epoxy Adhesive Formulations. P.36.
- [8] 연구. 김영철(1990), 비스페놀계 에폭시 수지의 열경화 과정에 따른 경 화속도 및 특성
- [9] Y.Tanaka, and T.F Mika(1973), Epoxy resins Chemistry and Technology. . Chap.3 P.135.
- [10] 垣内弘(1985), 新エポキシ樹脂. P.105
- [11] T.F.Saunders M.F.Levy, and J.F. Serino.(1967), Polym. Sci., A-1, 5, 1609.
- [12] J.P Bell(1970), ibid., A-2, 8, 417.

- [13] A.Gupta, D.Cizmecioglu, R.Coulter, R,H. Liang, A. Yavrouian. F.D. Tray, and J. Moacanin, J. Appl(1983), Polym Sci., 28, 1011.
- [14] I.T.Smith.(1961), Polymer, 2, 95
- [15] L. Schechter, J. Wynstra, and R.P Kurkjy(1956), Ind. Eng. Chem P.48-94
- [16] Bard-Stratman(2001), "Encyclopedia of Electrochemistry Corrosion and Oxide Films", p460-479, p502, p512-514, p521-525
- [17] U. Schulz, P.Trubiroha, U. Schernau, H.Baumgart(2000), Pro. Org. Coat. 40 p151.
- [18] 이우진, 변수일(1997), 전기화학적 교류 임피던스법의 원리 및 부식과학에의 응용, J. Corros. Sci. Soc. of Korea 26 p120-140.
- [19] G. P. Bierwagen, K. N. Allahar, Quan Su, V. J. Gelling(2008), Electrochemically characterizing the ac-dc-ac accelerated test method using embedded electrodes 51 p95-101.
- [20] H. Leidheiser, Jr., in F. Mansfeild(1987), corrosion mechanisms, Marcel Dekker, New York, p.165.
- [21] A. Amirudin, D. Thierry(1995), Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, Prog. Org. Coat. 26 p1-28.
- [22] C. Gabrielli, Use and Applications of Electrochemical Impedance Technique, solartron analytical, Technote 24.
- [23] G. W. Walter(1991), corrosion science, 32 p1049.
- [24] G.W. Walter(1986), "A review of impedance plot methods used for

corrosion performance analysis of painted metals", corrosion science 26 p681-703.

[25] U. Rammelt and G. Reinhard(1994), Prog. Org. Coat. 24 p309.

[26] Aziz Rezig(2006), JCT research Volume 3, Number 3 173-184

