

工學碩士 學位論文

Hygrothermal cyclic test法을  
이용한 有機 塗膜의 物理的 노화  
메커니즘 研究

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

金民洪

工學碩士 學位論文

Hygrothermal cyclic test法을  
이용한 有機 塗膜의 物理的 노화  
메커니즘 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

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

工 業 化 學 科

金 民 洪

金民洪의 工學碩士 學位論文을 認准  
함

2006年 2月

主 審 工學博士 李 根 大 (印)

委 員 工學博士 徐 且 守 (印)

委 員 工學博士 朴 振 換 (印)

# 목 차

1. 서론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	4
2.1 유기도막에 의한 방식 기구 .....	4
2.2 유기도막의 노화 메카니즘 .....	7
2.3 교류 임피던스에 대한 이론 .....	10
2.3.1 교류 임피던스 기초 .....	10
2.3.2 교류 임피던스의 이론 .....	11
2.3.3 부식계의 등가회로와 임피던스특성 .....	16
2.3.3.1 등가회로 .....	17
2.3.3.2 교류 임피던스의 표시 방법 .....	20
2.3.4 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)의 구성 .....	26
2.3.5 교류 임피던스 측정법의 장치적 원리 .....	27
2.3.6 도막 노화에 따른 등가회로와 교류임피던스 diagram .....	31
2.3.7 임피던스 값에 따른 도막의 방식 성능 .....	36
2.4 Thermal cycle test를 통한 도막 변화의 특성 .....	36
2.5 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC) .....	40
2.5.1 기기의 구조 및 원리 .....	41
2.6 열변형해석(Thermo Mechanical Analysis, TMA) .....	44
3. 실험방법 .....	48
3.1 사용재료 .....	48
3.2 시편제작 .....	49
3.3 교류임피던스 측정 .....	50

3.4 수열반복시험(Hygrothermal cyclic test) .....	50
3.5 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 측정 .....	53
3.6 TMA (Thermo Mechanical Analysis) 측정 .....	53
4. 결과 및 고찰 .....	54
4.1 임피던스법에 의한 도막의 reversibility 평가 .....	54
4.1.1 임피던스 분석 결과 .....	54
4.1.2 수분 흡수율 시험 결과 .....	55
4.2 수열반복시험에서의 impedance 특성 및 coating capacitance 결과 ..	
58	
4.2.1 임피던스 분석 결과 .....	58
4.3 상온 침지 시험에서의 impedance 특성 및 coating capacitance	
결과 .....	
.....	64
4.4 DSC 측정 결과 .....	68
4.5 TMA 측정 결과 .....	73
4.6 외관 변화 결과 .....	74
5. 결 론 .....	75
References .....	76

## List of Figures

Fig. 1 Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by organic coatings. ....	6
Fig. 2 Schematic illustration of the blistering process and rust formation at weak spots. ....	9
Fig. 3 Equivalent circuit, and current response. ....	18
Fig. 4 Equivalent circuit of organic coating. ....	22
Fig. 5 Calculated impedance diagram(Nyquist plot) for degraded coated steel. ....	24
Fig. 6 Equivalent circuit and calculated impedance diagram(Bode plot) for degraded coated steel. ....	25
Fig. 7 The organization of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ....	26
Fig. 8 Schematic of frequency response analyzer. ....	29
Fig. 9 The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy ....	30
Fig. 10 Evolution of the impedance spectra. ....	32
Fig. 11 Impedance spectrum and equivalent circuit for organic coated metal without apparent degradation. ....	34
Fig. 12 Impedance spectrum and equivalent circuit for organic coated metal with corrosion occurring under the blisters. ....	35
Fig. 13 The key for interpretation of the impedance data. ....	36

Fig. 14 Power compensated DSC sample holder. ....	41
Fig. 15 Power compensated DSC system block diagram .....	42
Fig. 16 TMA structure. ....	46
Fig. 17 TMA brobes and holder. ....	47
Fig. 18 The molecular structure of resin and hardener .....	48
Fig. 19 Schematic diagram of electrochemical impedance cell. ....	49
Fig. 20 Diagram of hygrothermal cyclic test process. ....	51
Fig. 21 Schematic of Reversibility test. ....	52
Fig. 22 EIS modulus of epoxy coating : the impedance course shows an high grade of reversibility at every temperature. ....	56
Fig. 23 Reversible change of the coating capacitance values for epoxy coating due to thermal cycling. ....	57
Fig. 24 Change of impedance bode plot characteristics for epoxy system with temperature and number of cycles. ....	60
Fig. 25 Change of impedance nyquist plot characteristics for epoxy system with temperature and number of cycles. ....	61
Fig. 26 Zoom of the Fig. 25 nyquist plot .....	62
Fig. 27 Change of coating capacitance characteristics for epoxy coating with temperature and number of cycles. ....	63
Fig. 28 Change of impedance bode plot characteristics for epoxy coating with immersion. ....	65
Fig. 29 Change of impedance nyquist plot characteristics for epoxy coating with immersion. ....	66

Fig. 30 Change of coating capacitance characteristics for epoxy coating with immersion. ....	67
Fig. 31 Change of $\Delta H$ characteristics for epoxy coating with hygrothermal cycle test and immersion test. ....	69
Fig. 32 Diagram of TMA with initial coating. ....	71
Fig. 33 Change of impedance value and coating capacitance with hygrothermal cycle test. ....	72
Fig. 34 Diagram of TMA with coating. ....	73
Fig. 35 Photographs of coated surfaces after hygrothermal cyclic test	74

## List of Tables

Table 1. DSC (T <sub>g</sub> ) change, impedance and coating capacitance data (acceleration test) .....	70
--	----

# **Physical ageing mechanism of organic coatings by hygrothermal cycling**

Min-Hong Kim

Department of Industrial Chemistry, Graduate school  
Pukyong National University

## **Abstract**

Organic coatings play a good physical and chemical stability in the protection of metallic structure against corrosion environment and guarantee long-term service life.

Out-door exposure test can obtain the most reliable data in order to observe of the organic coating ageing process and service life prediction, but this real test is required considerably long time.

This study shows that the acceleration test can monitor the physical ageing of organic coating according to reasonable and excellent reproduction method.

The organic coatings have a reversible ability to the hygrothermal

stress. On the other hand, a continued cycle, the recovery effect decreases due to the cause a physical ageing.

The co-relationships among the results of decrease modulus of EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy), cross-linking density and Tg(DSC), contraction and thermal expansion coefficient(TMA) in the evaluation of physical ageing at the acceleration were also examined and it was found that practical in situ measurements can be performed by EIS, DSC and TMA.

*Keywords:* EIS; organic coating capacitance; Hygrothermal cycle test, DSC, TMA

# 1.서론

유기도막은 부식 환경에 놓여진 철 또는 기타 다른 금속을 보호하며 소지와 우수한 부착력, 산 또는 염기에 대한 내 화학적 성질 충격 및 굽힘에 대한 좋은 기계적 내성, 철 구조물, 자동차 및 선박 등에 야기시키는 부식인자에 대해서 장벽으로 작용하여 보호용으로 사용 될 뿐만 아니라, 미적인 아름다움을 부여하는 역할을 한다.

이러한 유기도막의 물성 시험은 특정 조건하에서 최적의 재료 선정, 품질 관리, 도장 재료의 기본적인 물성 연구, 그리고 부식 환경에서의 금속에 대한 보호 메커니즘 규명 등의 목적으로 수행되고 있다. 일반적인 물성시험법에는 기본적인 재료의 물성을 연구하는 물리적 시험법, 온도 또는 부식촉진 물질의 농도를 증가시켜 도장 재료의 부식에 대한 저항성을 감소시키는 가속시험법, 서로 다른 환경에 도막을 노출시켜 노화 과정을 연구하는 폭로시험법 그리고 임피던스 분석법과 같은 전기화학적 방법 등이 있다.

유기도막의 물성 평가는 시험방법들이 여러 기관에서 발표되고 있으며, 이런 시험법이 주로 적용되고 있는 실정이다.

ISO 7253 염수분무 시험방법의 경우는 부식에 대한 유기 도막의 방청성능을 평가하는 가장 일반적인 방법으로 사용되고 있으나 많은 연구자들에 의해 실제 환경조건과의 상호 호환성 부족에 대한 비평이 보고되고 있다. [1]

또 다른 표준평가 방법인 Norsok M501 Cycle 시험법은 염수분무시험, 대기건조, 자외선 가속 조사기(QUV)를 반복하는 시험법으로써 해

상 offshore 구조물의 도막 평가에 적용되고 있다. 그러나 이런 가속시험 역시 수천 시간 또는 더 이상의 장시간이 요구되는 단점을 가지고 있다. 따라서 보다 짧은 시간과 정량적인 방법을 이용한 가속시험이 요구되고 있다. [2]

최근 들어 시험 평가 시 결과의 계산이 가능하고, 재현성이 우수하며 시험 재료결과 값의 분별이 가능함과 더불어 실제조건을 유사하게 모사할 수 있는 새로운 유기도막 방청성능 평가방법 연구가 활발히 진행되고 있다. [3,4,5,6] 그 중 임피던스 분석법과 수열반복시험 (hygrothermal cyclic test)을 접목시킨 새로운 가속 시험방법이 발표되고 있다. [2, 1517] 이 방법은 교류 임피던스법의 특성과 유기도막의 고유한 성질인 Tg 영역부근의 온도범위 내의 가속시험을 이용하여 짧은 시간에 측정할 수 있는 신뢰성 있는 결과 값으로 유기도막의 방청 노화 메커니즘의 해석이 가능한 장점을 가지고 있다. [2, 14, 15, 16, 17]

도막의 방식성과 물 흡수 특성은 매우 밀접한 상관관계가 있으며, 이 상관관계를 임피던스법의 측정 성분 중 도막저항 및 정전용량을 이용하여 측정할 수 있다. 임피던스법은 다음과 같은 몇 가지의 목적으로 사용된다. 첫째, 반응을 통한 변화를 감지, 둘째, 방식에 따른 도막 수명 예측, 셋째, 결함을 통한 부식과정의 모니터링, 넷째, 도료 내구성의 평가, 다섯째, 도막을 통한 물 흡수량 측정, 여섯째, 부식에 따른 도막/금속 계면의 변화 측정 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 중방식 분야에 가장 많이 적용되고 있는 BPA형 에폭시 투명 도료의 방식성능 평가를 thermal cycle 시험법을 이용하였고, 그 결과를 상대적으로 비교하기 위하여 단순 침지상태의 실험을 병행

하였다. 그리고 노화진행과정을 교류 임피던스법으로 모니터링 하였다. 그리고 노화 과정중의 도막 내부의 물리적 변화는 DSC, TMA분석[10]을 통하여 에폭시 도막의 특징인 가교밀도의 변화와 자유 부피 변화를 임피던스 값과의 상관관계를 고찰하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 유기도막에 의한 방식 기구 [7]

일반적으로 도막은 Fig. 1과 같이 수분 및 산소의 침입을 억제하는 역할에 의해서 방식작용을 한다고 알려져 있다. 그러나 도막은 두꺼워도 수백  $\mu\text{m}$  정도이기 때문에 완전한 차단기능을 가질 수 없으므로 도막이 부식인자들을 충분히 차단한다는 것은 매우 어렵다. 그러나 도막으로 침투된 부식인자들은 도막 내에 포함되어 있는 방청안료에 의해서 소지금속의 부식발생을 억제시킨다. 또한 도막은 부도체로서 양극과 음극 사이에 전기저항으로 작용하여 부식전류의 흐름을 억제시키는 작용을 한다.

도막을 통해서 전류가 흐르는 것은 이온의 투과에 의한 것으로 알려져 있으며 이온 투과성이 적은 도막이 방식효과가 크기 때문에 수분이나 산소의 투과와 비교해서 이온 투과성이 매우 적어야 그 효과가 커진다. 실제 사용되고 있는 도막에는 핀홀 등의 도막결함을 없게 하는 것은 매우 어려운 일이다. 그러나 장기 내구성을 목적으로 하는 방식도장에 있어서는 확실한 도장 관리를 해야 하고, 도막결함의 발생이 문제화가 되지 않는 정도에서 억제할 필요가 있다. 이러한 조건하에서 이온 투과성은 도장계의 종류, 전처리 종류, 도막두께 등의 인자에 의해서 결정되어 진다.

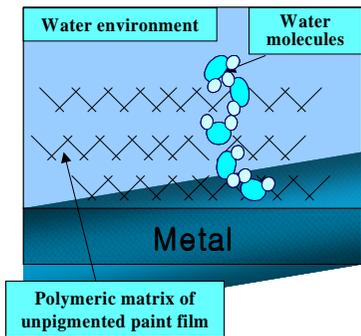
도막내의 이온의 확산은 도막을 구성하고 있는 고분자물질에서 해리되는 극성기와 외부에서 침입한 이온과의 이온 교환반응에 의한다

고 알려져 있다. 따라서 극성기가 적을수록 이온의 투과성이 적기 때문에 고분자의 분자량이 큰 쪽이, 도막두께가 두꺼운 쪽이, 이온의 투과성이 적다. 그러나 어느 정도 극성기를 가지고 있는 고분자 물질이 금속과의 부착성이 양호한 경향이 있다. 이와 같이 도막은 많은 종류의 특성이 균형을 이루는 것이 필요하고 이온의 투과를 저지하는 등 차단 기능의 향상만을 주목적으로 하는 것은 불가능하다. 실제 도막의 이온 투과성은 매우 적지만 완전히 투과하지 못하게 하는 것은 어렵다.

결론적으로 도막에 의한 방식은 고분자물질에 의한 부식 환경인자 차단, 안료에 의한 부동태 피막형성 등으로 방식이 이루어지고 있다. 그러나 도막은 고분자물질로 형성되어 있기 때문에 시간의 경과에 따라 노화되어 도장된 금속소지에서 부식이 발생하게 된다.

Fig. 1과 같이 도막의 방식 메커니즘은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. [7] 먼저 순수한 폴리머가 가지고 있는 장벽특성으로써 도막의 기공밀도 및 구성성분에 의해 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 그리고 안료가 첨가된 도막의 경우 Mica같은 경우 비활성인 안료가 함유되면 침투 경로를 지연시킴으로써 방식되고 아연과 같은 활성안료가 함유됨으로써 희생양극의 역할로써 방식된다고 알려져 있다.

**Physical barrier properties  
against aggressive agents**



**Density & Composition**

**Barrier pigments  
& passivation**

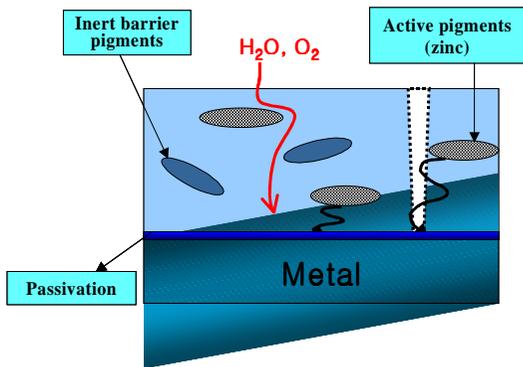


Fig. 1 Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by organic coatings.

## 2.2 유기도막의 노화 메커니즘

유기도막의 노화 메커니즘은 Fig. 2와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 먼저 osmotic blistering같은 경우 용해성염 및 잔존 용제 등의 오염물에 대해 도막이 반 투과성막으로 작용하게 되어 여러 부식인자들이 침투하여 금속과 반응하여 blister가 발생하게 되어 녹을 발생하게 된다. 그리고 음극박리와 같은 경우는 부식 유발인자들에 의해서 금속이 전위차이가 발생하게 되고 침투 인자들에 대한 산소농도차 전지가 형성되어 음극 부분이 계속 커지면서 녹을 성한다고 알려져 있다. [7] 좀 더 자세히 살펴보면 도막하 부식은 Fig. 2와 같이 도막/금속소지계면에서 물층이 형성되어 발생한다고 알려져 있다. [6]

도막 층에 접촉하는 금속 소지 면에는 국부전지가 형성되어 양극에는  $Fe^{2+}$ , 음극에는  $OH^-$ 가 생성되고, 이것들이 결합해서  $Fe(OH)_2$ 로 된다.  $Fe(OH)_2$ 는 극히 산화되기 쉬운 물질이기 때문에 도막을 투과해 오는 산소에 의해서  $FeOOH$ ,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$  등의 적색 녹으로 산화된다. 일반적으로 도막의 산소 투과성은 적기 때문에 투과한 산소는 그 산화반응에 소비되고, 그 영역은 산소가 존재하지 않는 상태로 되어 그 영역 전체가 산소농도차 전지의 양극으로 되고, 주위의 도막 밑은 음극으로 된다. 노화가 진행된다면, 주위의 도막이 음극에서 발생되는 알칼리성 물질의 작용으로 박리되어 전체가 부풀어 오르는 경우도 있다. 이와 같이 도막과 금속의 계면에서의 수층의 형성이 문제가 되지만, 이런 이유 때문에 도장되는 금속표면이 해염입자나 가용성 철염 등 수용성 염류에 의한 오염, 도막 중의 친수성 잔유용제의 상 분리

현상들이 일어난다. 중방식 도장은 특히 장기 내구성을 기대해야 하므로 도장 전에 충분한 소지조정과 적절한 도료설계에 유의하는 것이 가장 중요하다.

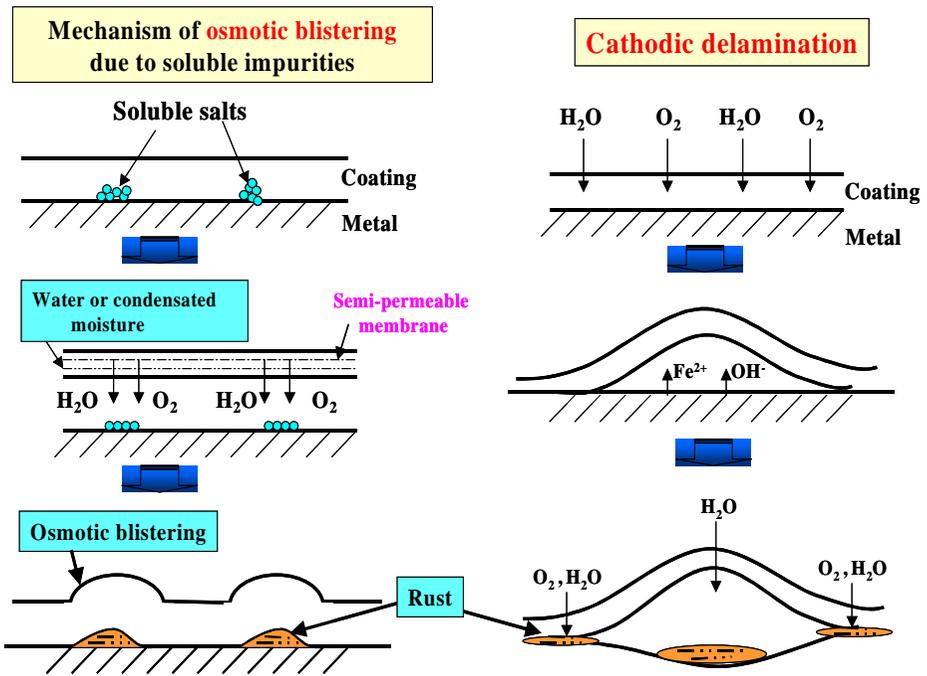


Fig. 2 Schematic illustration of the blistering process and rust formation at weak spots.

## 2.3 교류 임피던스에 대한 이론

### 2.3.1 교류 임피던스 기초

부식·방식의 연구 분야에는 여러 가지 전기화학적 측정법이 사용되고 있다. 예를 들면 금속재료의 부식속도 측정법으로 직류 분극법, 교류임피던스법 등이 있다. 특히 교류 임피던스는 미소전압(또는 전류, 전기량)을 인가하기 때문에 부식 계에 주어지는 영향이 적어서 부식속도의 모니터링 방법으로도 널리 이용되고 있다. 또한 최근 측정 장치·해석방법의 진보와 함께 금속재료, 도장 금속 등의 내식성의 평가 및 부식모니터링, 금속의 양극용해반응, 부동태화 등의 반응기구 해석에도 많이 이용되고 있다. 그리고 이 방법은 직류 측정법에 비해 다음과 같은 장점을 가지고 있다. [12]

(1) 교류 임피던스법은 적은 전압 및 전류로도 측정이 가능하므로, 직류 측정법은 큰 전압과 전류가 가해져 시편 내부구조에 영향을 주기 때문에 측정 자체에 의한 오차를 줄일 수 있다.

(2) 시편 각 부분에서 일어나는 각각의 물리적인 현상들을 분리하여 측정할 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 제어오류(potential control error)를 피할 수 있다.

### 2.3.2 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

$$i(t) = i_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (3)$$

로 표시된다.  $\omega$ 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. 충전된 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 충전되는 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 점이라고 하겠다.

식 (6)과 (6)'으로부터

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

임을 알 수 있고 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 저항처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 저항이라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로  $\Omega$ 이다. 저항에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 축전기적 저항 유전기로 인하여 생기는 유전적인 저항이 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수  $f$ 와 축전기의 크기에 반비례한

다.

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 벡터 합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로 축전기와 유전기의 양에는 허수라는 것을 나타내기 위하여 허수상수  $j(=\sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 표기한다. 즉,

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

로 나타내며, 이는 곧 저항의 값은 축전기와 유전기로부터 얻은 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 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

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

가 되는데 여기서 실수항인  $Z'$ 은  $x$ 값으로 사용하고 허수인  $Z''$ 의 값을  $y$ 값으로 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  $y$ 축의 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.

### 2.3.3 부식계의 등가회로와 임피던스특성

금속/수용액계면은 저항, 축전기, 코일에 의한 전기회로 소자의 조합(등가회로)으로 나타내는 것이 가능하다. 교류임피던스에 의한 해석에

도 기본적으로 금속/수용액계면에서 일어나는 현상을 전부 전기회로로 치환하는 것이 가능하다. 부식 계에서 일어나는 몇 개의 등가회로 및 그 임피던스특성은 다음과 같다.

### 2.3.3.1 등가회로

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ (전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 3(a)과 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 3(b)은 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스  $W$ 가 도입된다.

Fig. 3(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10mV이하)의 교류전압을 Fig. 3(c)과 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는  $C_{dl}$ 이 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 3(c) 참조)를 가진 전류응답을 얻게 된다.

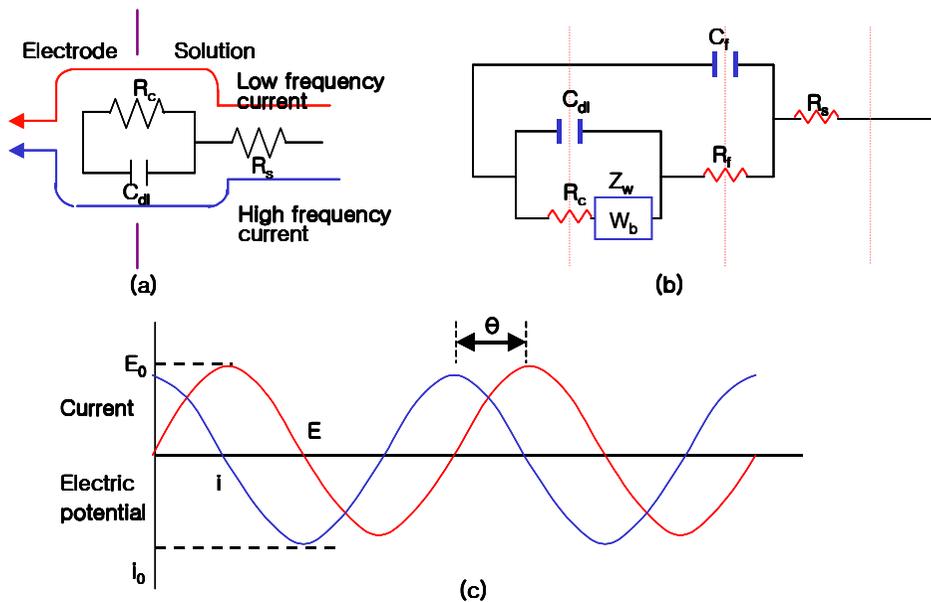


Fig. 3 Equivalent circuit, and current response.

(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 :  $\theta=+90^\circ$

교류 임피던스법이란 측정 계에 여러 가지 주파수의 교류를 인가하여 그 임피던스의 절대값 ( $=\Delta V/\Delta i$ )과 위상차  $\theta$ 를 측정하는 것이다. Fig. 3(a)과 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 양극반응, 음극반응이 전하 이동율속의 경우에는  $R_s = R_c$ 로 된다. 예를 들면 산성용액에 중에서의 철의 부식이 이것에 상당한다.

### 2.3.3.2 교류 임피던스의 표시 방법

교류 임피던스의 표시 방법으로는 Nyquist plot과 Bode plot의 두 가지가 주로 이용되고 있다. 일반적으로 임피던스의 실수부를  $R$ , 허수부를  $X$ 라고 하면 식 (14)로부터 교류 임피던스  $Z$ 는 식 (19)으로 표시된다.

$$Z = R + jX \quad (19)$$

Nyquist plot 은 각주파수  $\omega$ 를 파라미터로 하고, 임피던스  $Z$ ,  $|Z|$ 의 실수부  $R$ 을 횡축, 허수부  $X$ 를 종축으로 하여 복소 평면상에 linear scale로 표시하는 방법으로 전기화학분야에서는 Cole-Cole plot이라고 불리고 있다.

Bode plot은 횡축에 주파수  $f$ 의 대수, 종축에 임피던스의 절대치 하여 두 개의 곡선을 조합해서 표시하는 방법이다.

도장강판에 대한 부식을 해석할 수 있는 등가회로의 예를 Fig. 4에

나타내었다. 그리고 그 특성을 나타내는 Nyquist plot 및 Bode plot을 각각 Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다. 또한 여기에서는 Nyquist plot과 Bode plot의 특징을 설명한다.

먼저 복소평면 표시인 Nyquist plot은 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 알기 쉬운 표시 방법이고, 몇 개의 완전한 반원을 만드는 경우에는 매우 정밀도가 높은 것으로서 그 저항성분이나 시간정수를 결정할 수 있다.

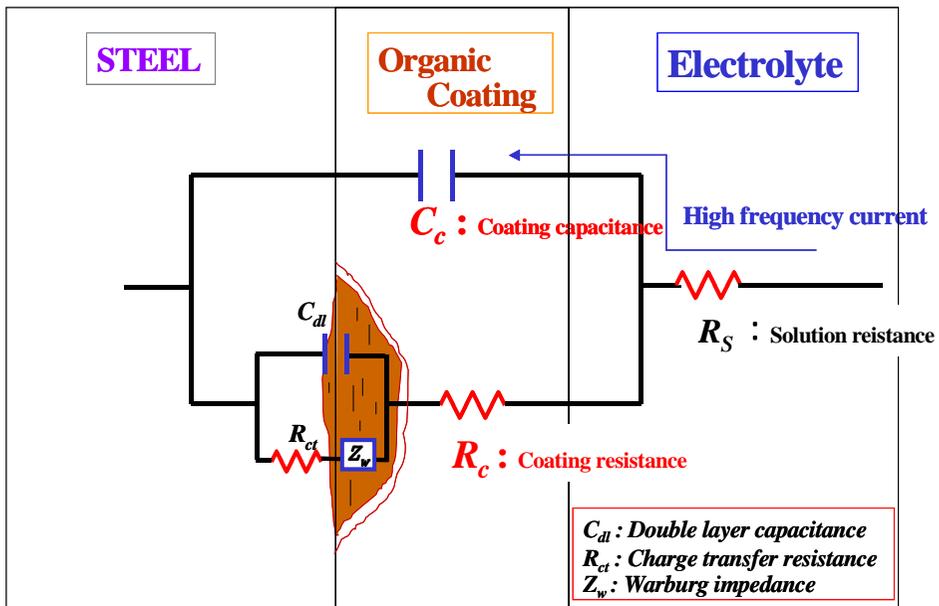


Fig. 4 Equivalent circuit of organic coating

한편 Bode plot은 Fig. 6에 나타나 있는 것과 같이 주파수와 임피던스가 대수로 표시되기 때문에 매우 높게 읽을 수는 없지만, 저주파수에서 고주파수까지 넓은 범위의 임피던스의 변화를 나타낼 수 있다. 더욱이 임피던스가 측정시간에 따라 큰 폭으로 변화하는 경우에도 동일 그림상에 표시할 수 있고 경시변화의 비교가 쉽고 오차의 비율은 그림의 어디에서도 일정하게 평가할 수 있다. 이런 이유로부터 도장강판의 부식과 같이 임피던스 및 시간정수가 큰 폭으로 차이가 나는 계에 대한 해석은 Bode plot의 쪽이 적당하다고 할 수 있다.

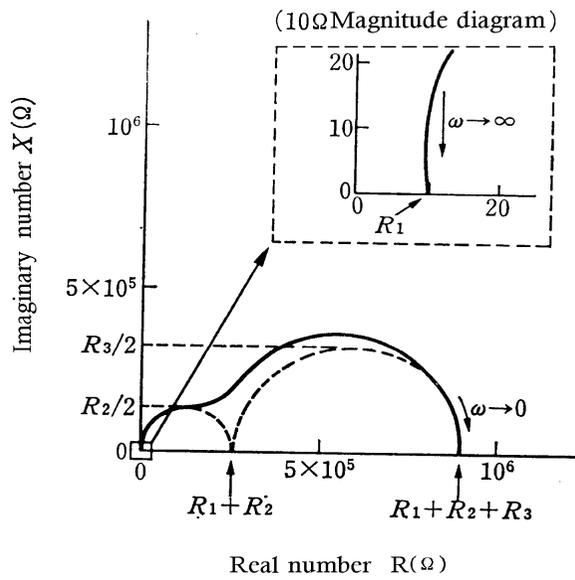


Fig. 5 Calculated impedance diagram(Nyquist plot) for degraded coated steel.

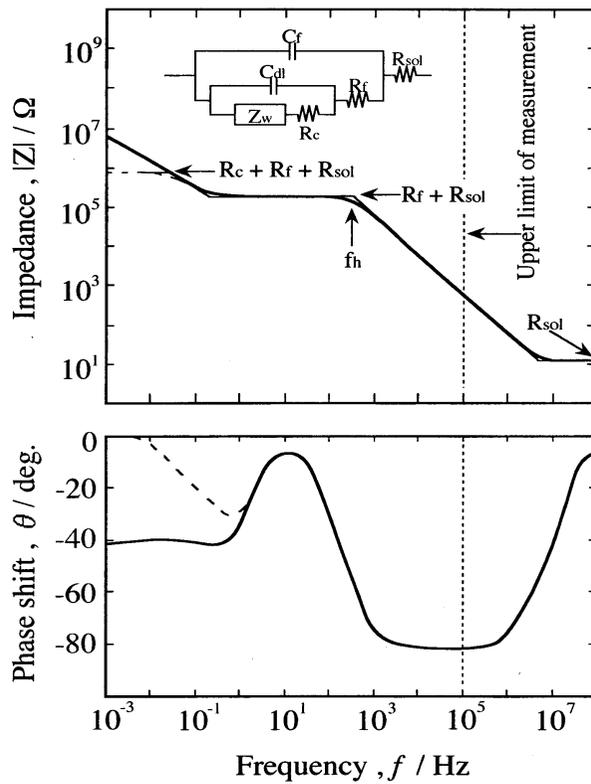


Fig. 6 Equivalent circuit and calculated impedance diagram(Bode plot) for degraded coated steel.

### 2.3.4 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)의 구성

EIS의 구성은 Fig. 7과 같이 주파수응답장치, 측정 셀 및 데이터를 해석하는 컴퓨터로 되어있다.

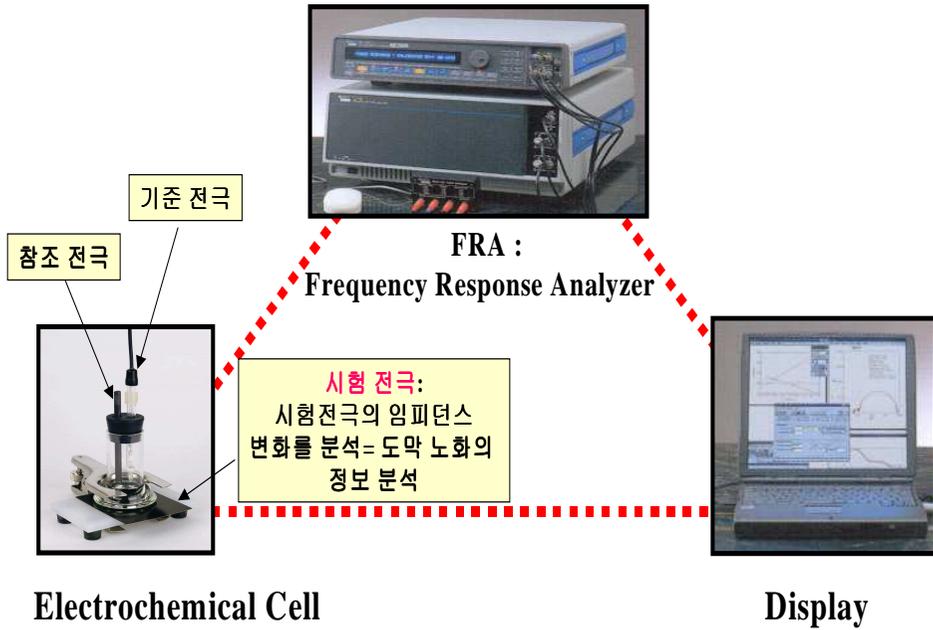


Fig. 7 The organization of Electrochemical Impedance spectroscopy(EIS)

EIS의 측정 원리는 FRA(Frequency Response Analyzer)를 통한 주파수의 함수로 전위를 인가시킨 후 응답한 전류의 진폭과 위상 차이를 측정함으로써 전지(cell)을 통과하는  $v$ 와  $i$ 의 비를 통해 저항을 측정하는 장비이다.

### 2.3.5 교류 임피던스 측정법의 장치적 원리

전기화학적 임피던스 측정법의 가장 기본적인 작동원리는 측정하고자 하는 전기화학 시스템 또는 전지에 대해 전압 또는 전류 형태로 작은 진폭의 사인곡선(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. 8은 FRA와 전기화학 인터페이스가 함께 구성된 임피던스 측정 장치를 나타내었다. 교류발생기에서 보낸 섭동 신호(perturbating signal)  $X(t)$ 이 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. [12]

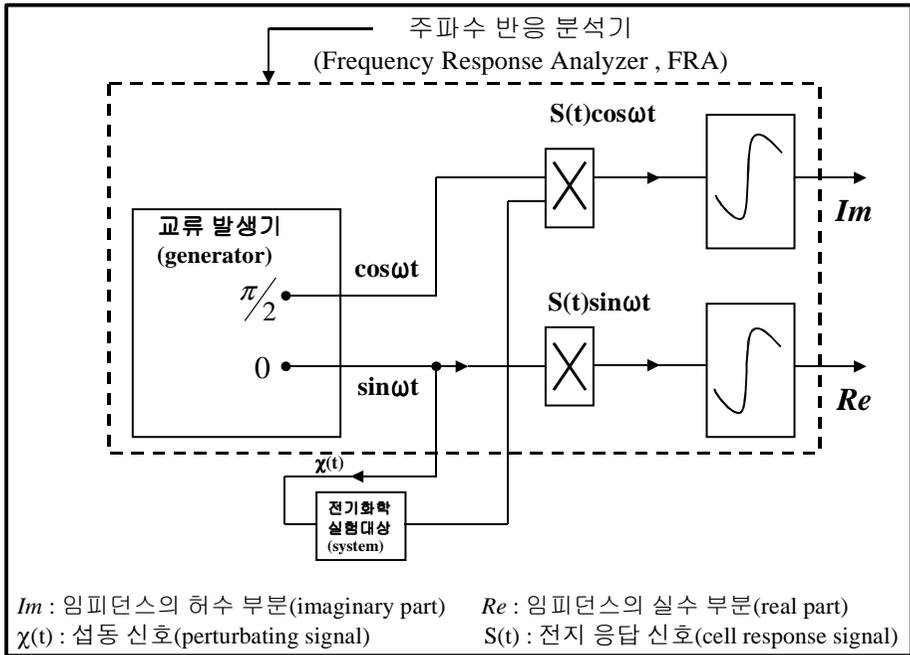


Fig. 8 Schematic of frequency response analyzer

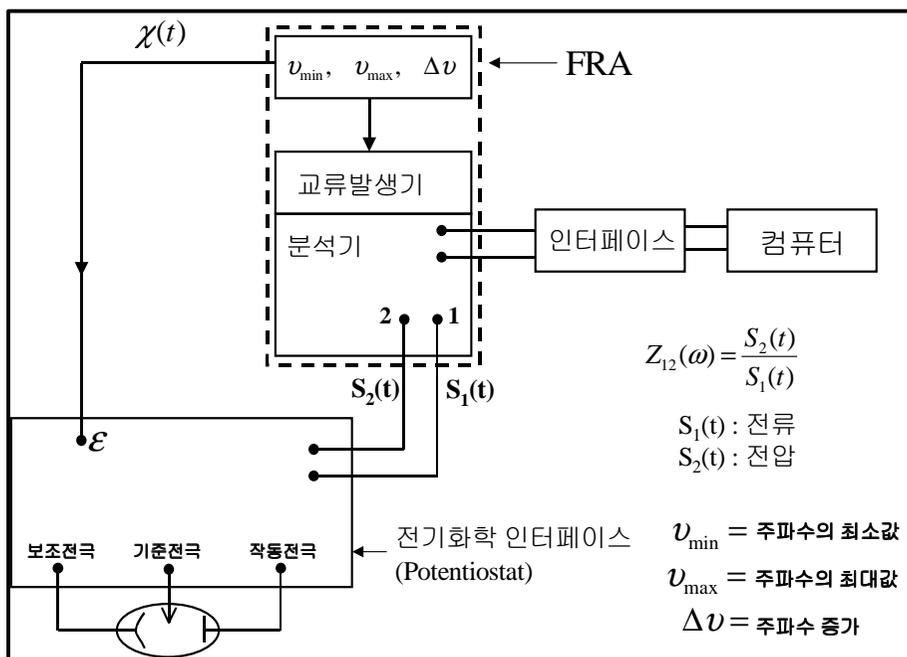


Fig. 9 The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy

### 2.3.6 도막 노화에 따른 등가회로와 교류임피던스 diagram [7]

교류 임피던스는 Fig. 4와 같이 교류 회로 상에서 발생하는 성분, 즉 도막의 정전용량( $C_d$ ), 도막의 저항( $R_d$ ), 전기이중층 용량( $C_{dl}$ ), 전하이동 저항( $R_c$ ), 확산 임피던스( $Z_w$ ) 등의 도막/계면에서 발생할 수 있는 모든 성분들을 분석할 수 있다. 즉, 등가회로상의 전류 흐름 방향을 알고, 각 파라메타로부터 도막의 노화 정도를 평가 할 수 있다.

일반적으로 도막의 노화에 따른 교류임피던스 특성 변화는 크게 Bode plot와 Nyquist plot로 주로 나타내고 있다. 앞에서 설명한 것과 같이 Bode plot은 주파수와 임피던스가 대수로 표시되기 때문에 정밀도는 약간 떨어지지만, 저주파수에서 고주파수까지 넓은 주파수 범위의 임피던스 변화를 나타낼 수 있다. 특히 임피던스가 측정시간에 따라 큰 폭으로 변화하는 경우에도 동일 그림 상에 표시할 수 있고, 시간에 따른 임피던스 변화의 비교가 쉽고, 오차의 비율에 대한 것을 그림의 어디에서도 일정하게 평가할 수 있다. 이런 이유 때문에 도장강판의 부식과 같이 임피던스 및 시간정수가 큰 폭으로 차이가 나는 시스템에 대한 해석에는 Bode plot을 적용하는 것이 적당하다. 한편 복소평면으로 표시되는 Nyquist plot은 짧은 주파수 영역에서는 알기 쉬게 표시할 수 있고, 몇 개의 완전한 반원을 만드는 경우에는 저항성분이나 시간정수를 매우 정밀도를 높게 나타낼 수 있는 장점을 가지고 있다.

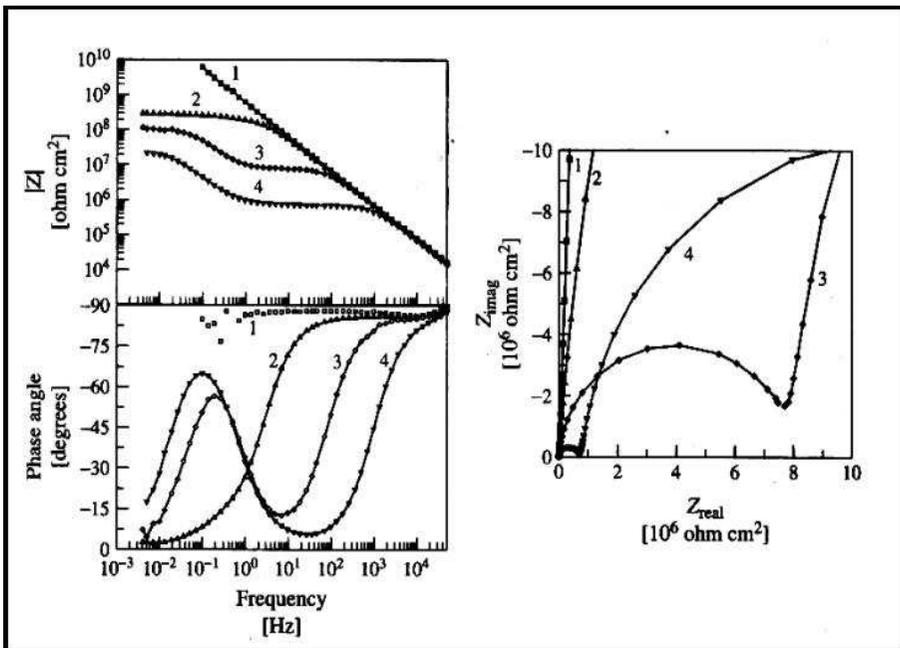


Fig. 10 Evolution of the impedance spectrum

Fig. 10에서 표시된 1은 도막의 경우, Bode plot에서는 전 주파수 영역에서  $-1$ 의 기울기 값을, Nyquist plot에서는 거의 수직상태로 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 도막의 정전용량( $C$ )만의 측정되고 있기 때문에, 도막의 성능이 매우 우수한 경우에 나타나는 현상이다. 그리고 2는 Bode plot에서 고주파수 영역에서는 도막의 정전용량을, 저주파수에서는 도막의 저항값( $10^8 \Omega$ ), 그리고 Nyquist plot에서는 기울기가 약간의 반원형으로 변화하는 것은 도막이 어느 정도 노화된 것을 의미하는 것이다. 3, 4의 경우는 도막 내에 부식인자(물, 산소 등)가 침투하여 도막/소지금속 계면에 전기이중층 용량, 금속의 전하이동저항 및 확산 임피던스가 발생한 상태, 즉 two time constant가 형성된 것을 나타내고 있다.

Fig. 11과 Fig. 12는 노화전과 노화후의 교류임피던스 특성을 Bode plot과 Nyquist plot의 변화를 나타내었다. 도막의 등가회로에서 각 파라메타의 특성변화로 도막의 노화 정도를 평가할 수 있다.

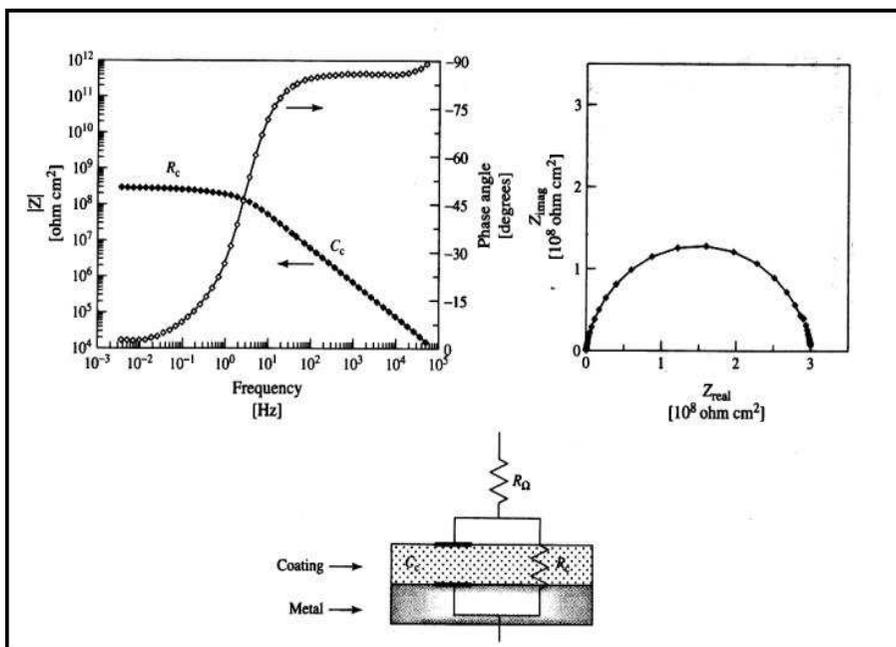


Fig. 11 Impedance spectrum and equivalent circuit for organic coated metal without apparent degradation

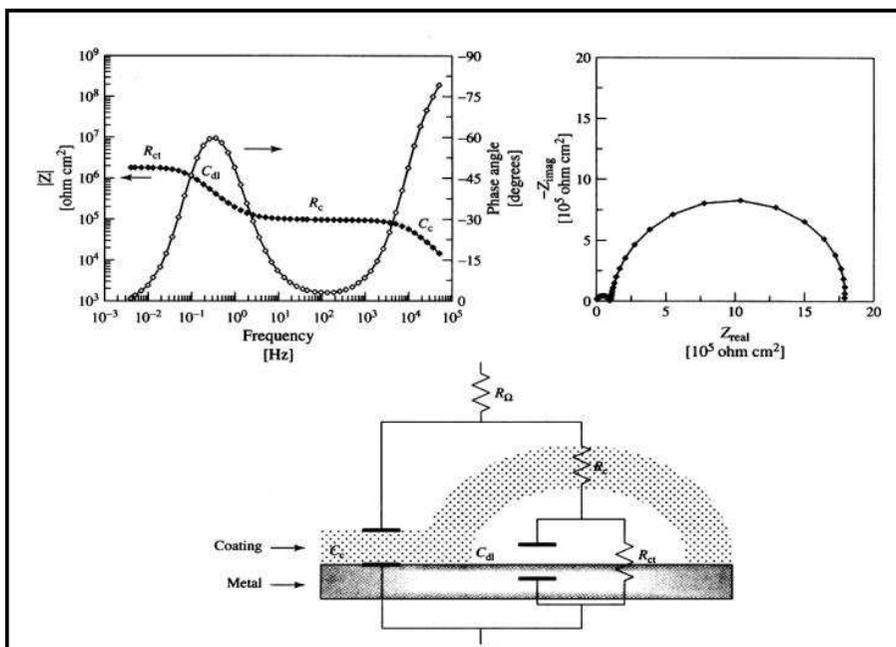


Fig. 12 Impedance spectrum and equivalent circuit for organic coated metal, with corrosion occurring under the blisters

### 2.3.7 임피던스 값에 따른 도막의 방식 성능

일반적으로 도막의 방식성능은 임피던스 값으로  $10^8\Omega$  이상은 우수한 성능,  $10^6\Omega$  정도에서는 도막성능이 상실하여 도막/금속 계면에 부식이 발생하는 것으로 보고되고 있다. [13]

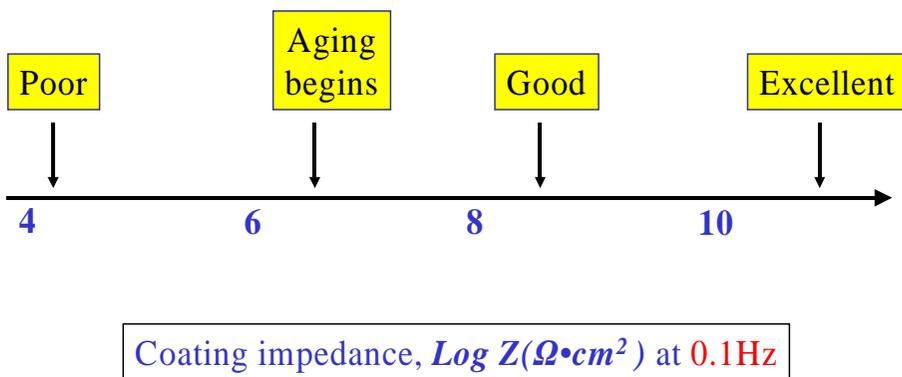


Fig. 13 The key for interpretation of the impedance data

### 2.4 수열반복시험(Hygrothermal cycle test)을 통한 도막의 변화 특성

유기도막은 시간의 경과에 따라 노화된다. 다만 노출된 환경에 따라 노화 속도는 차이가 나게 되며, 도막의 부식 거동은 앞 장에서 설명한 것과 같이 도막 속으로 부식인자 및 수분 등이 침투, 확산하여 도막과 금속 소지 사이의 계면에서 osmotic blistering, 음극박리 등의 발생으

로 부식이 진행하게 된다.

유기도막의 장벽특성과 방식특성을 평가하기 위해 적용된 수열반복 시험은 유기도막의 고유한 특성인 Tg 영역 온도 범위의 사이클을 적용한 실험방법으로써, 유기 도막의 물리적 변형을 초래할 수 있는 Tg 영역(free volume의 팽창, cross-linking density의 감소)로 인한 수분 및 부식인자의 침투가 용이하여 짧은 기간에 유기도막의 방청성능을 평가할 수 있다.

유기도막은 외부로부터의 스트레스에 저항하려는 능력을 가지고 있으며, 또한 스트레스에 의해 유기 도막내의 고분자 결합이 변형 되더라도 다시 원래의 형태로 복원하려는 성질을 가진다.[2] 하지만 계속적인 스트레스에 의해 이러한 유기도막의 특성을 잃게 되어 도막내 고분자 주 결합의 구조적 변화를 초래, 도막내 가교밀도의 감소 등으로 물리적 노화가 진행되고, 마이크로 크랙 등과 같은 기계적 결함이 발생한다. 그래서 수분의 침투속도 및 침투양이 증가하여 금속 소지의 부식이 발생하게 된다.

전해질의 온도가 상승하게 되면 유기 도막내로 전해질이 침투하여 물리 화학적 노화의 발생을 초래하게 된다.[18] 만약 Tg 영역으로 온도가 증가하게 되면 물은 유기도막의 고분자에 가소제 역할을 하게 되어 유기도막의 장벽특성을 상당한 속도로 감소시키게 되며, 물의 흡수량은 지속적으로 증가하여 유기도막의 자동 노화 진행을 유발한다. 계속된 사이클로 인해 유기도막의 Tg는 감소하게 되며 유기도막내로 수분의 침투 양이 더욱더 증가함으로써 유기도막의 부식을 발생시키게 된다.[2]

에폭시는 주체와 경화제로 구성되어 있으며 상호 화학반응을 통해 고상화되는 열경화성 고분자이며 경화제의 종류에 따라 다양한 물성 변화를 갖는 특징을 가지고 있다. 코팅재료에서는 아민계의 경화제가 주로 사용되고 있으며 작업성 및 방청성을 부여하기 위하여 단 분자의 아민보다는 변성 타입의 폴리아마이드 또는 폴리아마이드-에폭시 어다트 타입을 조합하여 사용한다. 실제 현장에서 사용되는 코팅재료는 기본적인 주체-경화제 이외에 방청안료, 체질안료 및 각종 첨가제를 넣어 원하는 물성의 코팅제를 제작한다.

본 실험에서는 선박용 도료에 가장 일반적으로 사용되는 주체인 DGEBA(Diglycidyl ether of bisphenol A)를 사용하였으며 경화제로는 폴리아마이드를 사용하였다. 시험시 코팅층과 소지층 계면의 부식 현상 및 메커니즘을 확인하기 위하여 안료 및 첨가제 없는 투명도장을 하였다

EIS와 가속시험의 접목된 시험 모델에 있어 중요한 인자는 가속 시험이 실제 부식 환경 조건과의 상응성이 있어야 한다는 점이다. 다시 말해 실제조건에서 일어날 수 없는 가혹조건 (온도 및 전해질의 조성 등) 을 통해 원하는 결과를 빠른 시간 내에 얻을 수 있어도 그 결과의 신뢰성을 믿을 수 없다. 즉 유기고분자 코팅에서 실제부식 환경에서 일어나지 않는 분자구조의 변화, 노화 등이 발생하여 원하는 평가 결과와 다른 결과를 얻을 수 있다.

최적의 가속 시험 모델을 얻기 위해서는 다음과 같은 인자들이 고려되어야 한다.

1. 가속시험에 의한 분자구조의 변화, 즉 전해질 용액 또는 온도에 의해 분자구조의 변화가 없을 것[2].

2. 가속시험에서 온도 유지 구간의 결정에 있어 유기도막 재료의 파괴온도를 넘어서는 안 된다. 즉 현재까지 보고된 바로는 재료의 유리전이온도 전, 후 온도 설정이 일반적이며, 그 이유는 유리전이온도를 시점으로 분자들의 미세한 움직임(Micro brownning motion) 발생하여 즉 수축 팽창률이 변하여 전해질 용액의 침투에 영향을 주기 때문이다 [2].

3. 전해질 용액의 선정 시 가능한 실제 부식 환경과 유사한 물질 및 조성을 사용한다.

본 연구에서도 위 인자들을 고려한 가속시험 모델을 고안하였다. 고안된 가속시험 중의 유리전이온도 및 열팽창계수를 확인하기 위해 열기계분석 (TMA)을 실시하였고, 유기 도막내의 가교밀도 변화를 관찰하기 위해 (DSC)로 분석하였다. 본 연구의 목적인 해양철강구조물의 도장의 방청성능을 평가를 위해 전해질 용액은 0.5 M-NaCl 용액을 사용하였다.

## 2.5 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

DSC는 물질의 물리, 화학적인 전이현상이 발생할 때 흡수하거나 방출하는 열량을 측정하는 기기이다. 이 측정법은 흡열반응과 발열반응을 포함한 물리적 화학적 변화들에 대한 정량·정성적인 정보를 제공한다. 그러므로 DSC는 여러 무기물질들 뿐만 아니라 유기화합물들과 고분자 물질들의 물성 분석에 가장 널리 사용되어온 열분석 기술법이다. 특히 열에 의한 공정이 필수적인 고분자재료에서는 열적특성을 파악하는 수단으로 가장 널리 이용되고 있다. 이 측정법은 측정시간이 짧고 시편 제조가 간단하며, 고체와 액체 등의 모든 재료에 적용 가능하다. 또한 DSC는 측정 온도범위와 정량분석이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 DSC도 몇 가지 단점을 지니고 있는데 가장 큰 문제는 기준선의 안정화가 매우 어려우며 이것이 측정값에 크게 영향을 끼치는 것이다. DSC는 측정조건, 분위기 등에 따라 특성이 달라 나타나므로 동일조건을 유지시키는 것이 무엇보다도 중요하다. 예를 들면 승온속도에 따라 분해능과 감도가 민감하게 반응하는데, 일반적으로 승온속도를 느리게 하면 분해능은 향상되지만 감도가 떨어지고, 빠르게 하면 감도는 향상되지만 분해능은 떨어지는 특징이 있다.[8]

## 2.5.1 기기의 구조 및 원리

DSC의 대표적 기기는 Perkin-Elmer사의 DSC로써 그 구조는 다음과 같다. Fig. 14는 sample holder의 구조이며 Fig. 15는 기기 전체 구조의 모식도이다.

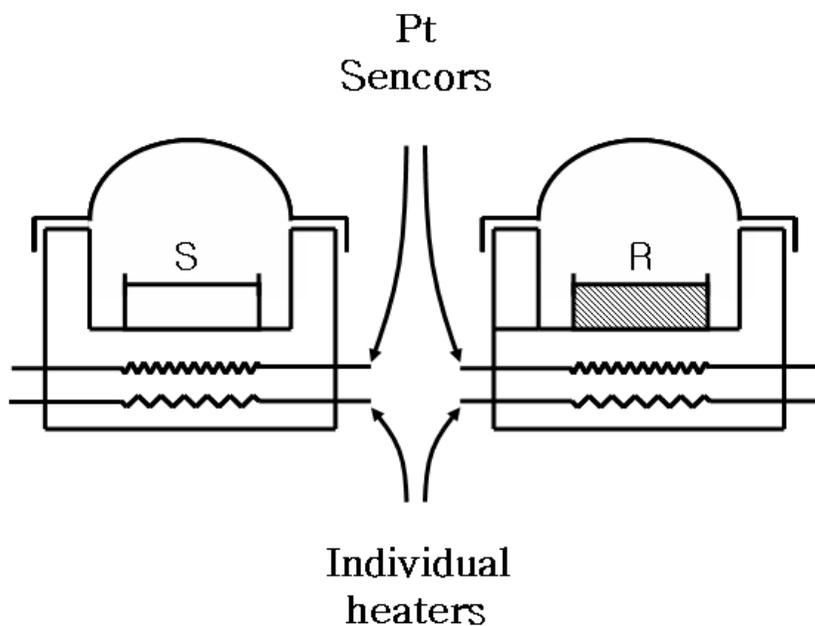


Fig. 14 . Power compensated DSC sample holder.

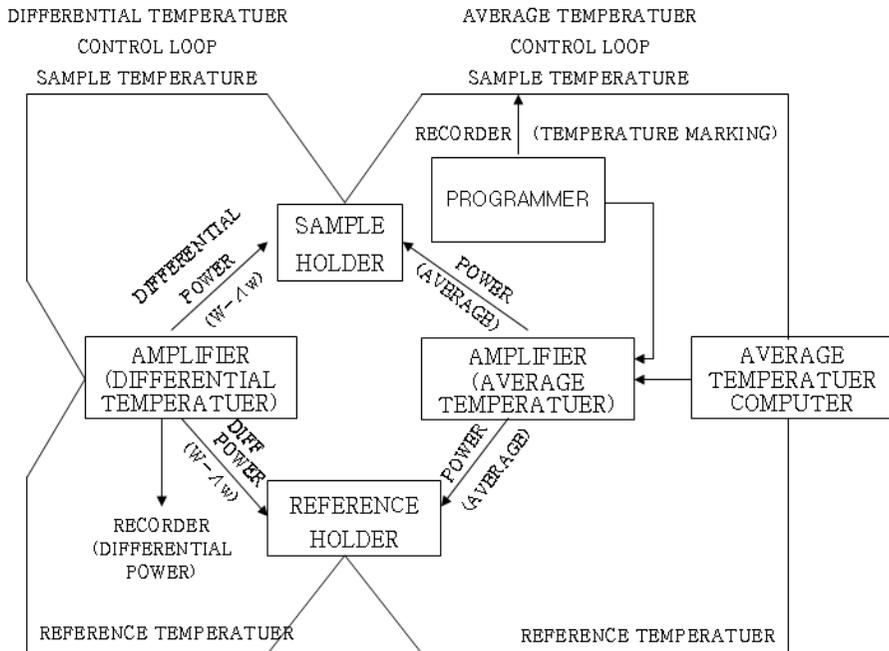


Fig. 15 . Power compensated DSC system block diagram.

이 기기의 가장 큰 특징은 두개의 똑 같은 로가 시료용과 기준용으로 각각 있다는 점이다. Fig. 14에서 나타낸 것과 같이 각 로는 독립적으로 히터와 Pt 저항체의 센서를 가지고 있다. 이 두개의 로는 1개의 시편 고정기에 장착되어 있다. 그 동작과정은 다음과 같다.

동작 회로는 크게 differential-temperature loop(DTCL)와 average-temperature control loop(ATCL)가 있다. ATCL은 프로그래머에 의해 전체를 일정한 속도로 온도를 변화 또는 고정시키는 기능을 하며 DTCL은 시료의 발열, 흡열에 의한 시료 로와 기준 로 간의 온도차를 감지하고 양쪽의 온

도 차이를 보상하여 온도 차이가 없도록 조절해 주는 기능을 한다. 예로 고분자 물질이 녹을 경우 흡열이 일어나 시료쪽의 온도가 낮아지게 되는데 이를 보상하기 위해 여분의 전류를 더 흘려 보내어 양쪽의 온도가 같아지게 조정하고 더 보낸 전류의 양을 신호로써 data system으로 보내준다. ATCL에서의 신호는 DSC thermogram에 있어 온도축이 되며 DCTL에서 나온 신호는 열량 변화축이 된다. DSC 곡선에서 피크의 면적은 엔탈피의 변화와 직접 비례한다. 즉,

$$\text{Peak area} = k \times \Delta H$$

피크의 면적은 온도차 보상에 사용된 전류량과 같기 때문에 에너지 전환 값  $k$ 는 시료나 장치의 열적 함수와는 무관하다. 즉 시료나 장치의 열전도도, 열용량 등과는 상관이 없으며, 측정 결과는 열량으로 환산하는데 있어 온도와는 무관하게 직접 환산이 가능하다.

## 2.6 열변형해석(Thermo Mechanical Analysis,TMA)

에폭시와 같은 유기 고분자 재료는 열에 의한 분자내의 열적 거동이 매우 중요한 물리적 화학적 기계적 물성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 특히 본 연구에서도 중점을 둔 유리전이 온도와 열팽창 계수는 상호 밀접한 관계가 있으며, 그 값 자체로 중요한 의미를 갖는다. 유리전이온도는 고상의 고분자 물질이 미세한 열적 거동을 시작하는 온도를 말한다. 즉 시료가 유리와 같이 딱딱한 상태에서 고무와 같이 부드러운 상태로 전환되는 시작점을 말한다. 또한 이 유리전이온도를 기준으로 시편의 열팽창 계수 값이 바뀌므로 길이 팽창의 비가 달라짐을 볼 수 있다. 또한 고분자의 자유부피의 증가, 즉 본 시험의 경우 에폭시 도막 층을 통한 전해질 용액의 침투 경로와 밀접한 관계를 가질 것으로 생각되는 자유부피 증가로 유리전이온도를 초과함에 따라 수분 흡수가 증가할 것으로 예상되며, 열팽창이 커짐에 따라 수분흡수가 영향을 받을 것으로 생각된다. 본 시험에서는 이러한 유리전이온도 및 열팽창 계수를 측정하기 위하여 열기계분석기(TMA)를 사용하였으며 원리 및 적용을 살펴보면 다음과 같다.

열기계분석기(TMA, Thermo mechanical Analyzer)는 시편의 팽창과 수축에 의한 크기변화(dimension change)를 측정한다.

Dilatometry 측정법은 시료에 대한 하중(load)과 기계적 응력이 매우 작지만 TMA 측정법은 0에 가까운 하중과 수 Newton의 하중을 가하여 시료의 팽창과 수축을 측정한다. 측정 시그널은 변위 측정 자기센서(LVDT : Linear Thermal Expansion)가 사용되어 예를 들면, 유리전

이 전후의 팽창과정에 대해 매우 우수한 분해능을 제공하는 장점이 있다. TMA에 의한 dilatometric 측정 결과로써 팽창성(선형팽창계수, CTE : Coefficient of Linear Thermal Expansion), 유리전이, 재료의 수축, 용적변화 등의 다형성 변형(polymorphic deformation)에 대한 연구를 할 수 있다. 즉 시료의 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE), 점성, 켈 시간과 온도, 수지의 연화와 흐름, 노화온도, 유리전이 온도, 저항, 그리고 creep/stress relaxation 등과 같은 정보를 얻고자 할 경우 주로 사용된다.

이러한 기술은 고분자물질의 특성을 밝히는 연구에 특히 적합하다. 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)는 다음의 식으로부터 산출된다.

$$\alpha = \Delta L \times K / \Delta T \times L$$

- 여기서  $\alpha$  = 열팽창 계수( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ )
- $L$  = 시료길이의 변화량( $\mu\text{m}$ )
- $K$  = Cell Constant
- $\Delta T$  = 온도 변화량( $^\circ\text{C}$ )
- $L$  = 시료의 길이(m)

일정 온도 범위에서 측정된 시료의 길이 변화량을 초기 시료의 길이와 그 온도 범위로 나누고 기기의 보정 상수 값인 전지 상수를 곱하면 열팽창 계수가 구해진다. 즉, 초기 시료의 길이를 1m로 환산하여 그것을 1 $^\circ\text{C}$  올릴 때 늘어나거나 줄어드는 정도를 표시하는 값이다.

예를 들어 이 값이 크면 팽창이 많이 된다는 뜻이고, 만약 -(음)의 값을 갖는다면 줄어드는 것을 의미한다. 아래 Fig. 16은 일반적인 TMA의

구조이다. 시료는 로 내에 놓이며, 그 위에 probe를 설치한다, 온도를 높임에 따라 시료에 변형이 일어나 probe의 위치에 변동을 일으키게 되며 이는 LVDT에 의해 전기적 신호로 바뀌어져 측정된다. 시료를 거는 probe와 시편 고정기는 시료의 상태, 모양에 따라 Fig. 17과 같이 다양한 형태의 종류가 있다.[9]

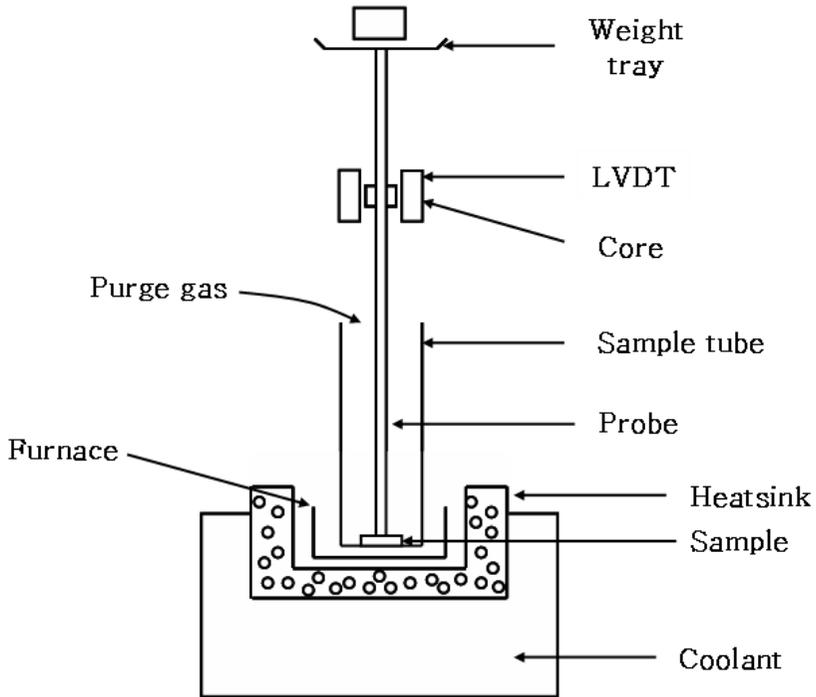


Fig. 16 TMA structure.

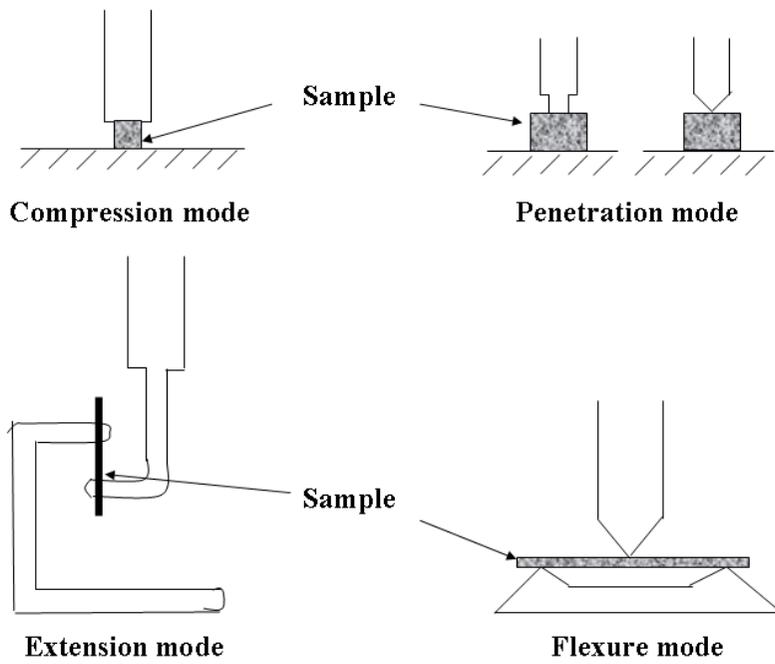


Fig. 17 TMA brobes and holder.

### 3. 실험 방법

#### 3.1 재료

도장용 금속재료는 열간 압연 탄소강을 사용하였다. 도막은 실제 중방식 도료에 가장 많이 적용되고 있는 상온 경화형 BPA-형(DGEBA, 상품명 YD-136)의 에폭시 수지(국도화학)를 이용하였으며, 경화제는 poly amide(PA, G-5022)를 사용하였다. 시험편 전처리는 샌드 블라스팅기를 사용하여 균일한 표면조도(20~30 $\mu$ m)를 형성하였다. 유기도막의 열적 회복성을 고찰하기 위하여 mounting 시편을 제작하였고, 수열반복시험과 침지시험 및 열분석 시험용 시편은 탄소강을 사용하였다. 사용한 주제 및 경화제의 분자 구조식은 Fig. 18과 같다.

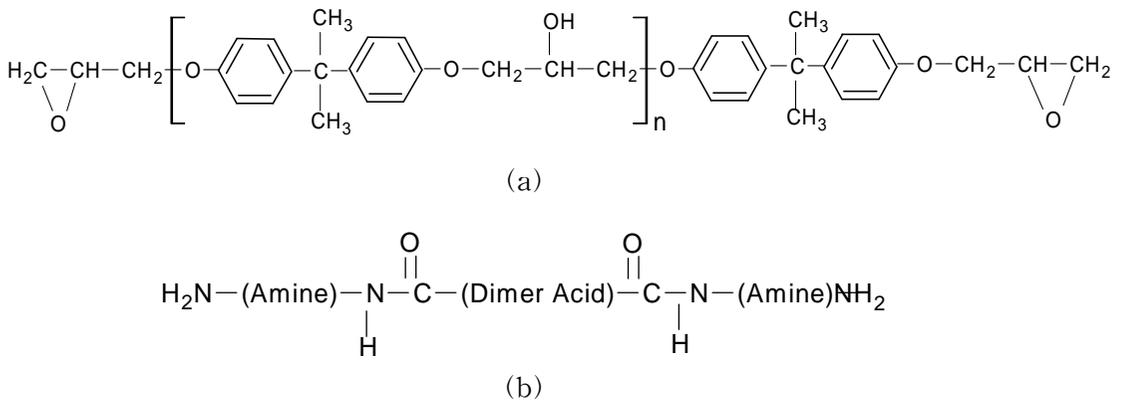


Fig. 18. The molecular structure of resin and hardener

(a) DEBGE, (b) Polyamid

### 3.2 시편 제작

유기도막의 열적 회복성을 고찰하기 위한 시편 제작을 위해 Fig. 19와 같이 에폭시 몰드에 15 x 15 x 3(mm) 크기의 탄소강을 전선에 연결하여 만들었다. 제작된 시편은 1차 # 2000 연마지로 연마한 다음 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ) 그리트로 블라스팅하여 표면조도를  $1\mu m$  정도로 처리하였다. 처리된 시편은 에탄올에 1차 세척 후 초음파 세척기에서 아세톤으로 30분, 메탄올로 30분 동안 세척한 후 데시케이터에 1일 동안 건조하였다. 도장은 에어스프레이로 하였고, 건조기에  $25^\circ C$ 에서 3일간 경화 후  $80^\circ C$ 에서 3시간 후경화 하였다.

도막 두께는 도막두께 측정기(KETT electronic사, LE 200C, Japan)를 사용하여 평균  $100\pm 5\mu m$  으로 조절하였다.

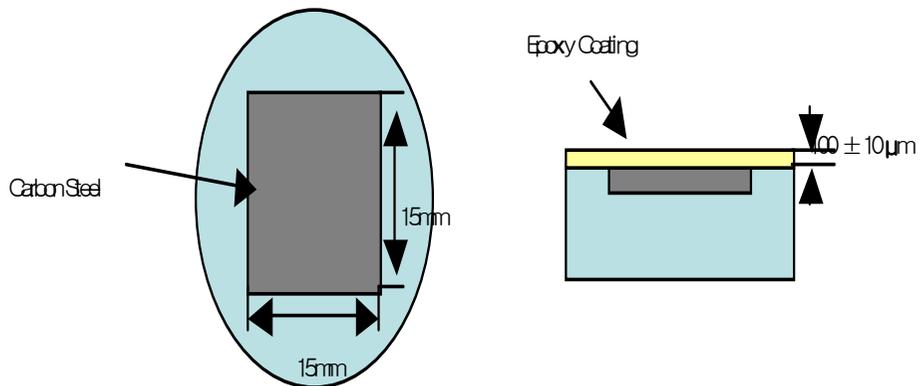


Fig. 19 Schematic diagram of electrochemical impedance cell.

### 3.3 교류 임피던스 측정

임피던스 측정은 2 전극 법으로 측정하였으며, 전해질 용액은 0.5M-NaCl을 사용하였고, 전극 면적은 13.9cm<sup>2</sup>로 하였다. 임피던스 측정은 electrochemical impedance spectroscopy FRA 1260, Dielectric interface 1296(Solatron 사, England)를 이용하여 100MHz에서 10mHz까지의 주파수 영역에서 측정하였다. 인가 교류 전압은 20mV, 인가 직류 전압은 0.02V 측정 점은 decade 당 5로 하였다. 정전용량 측정은 1kHz의 주파수에서 측정하였다. 임피던스는 각 주파수(대수)에 대한 임피던스의 절대치  $|Z|$ 의 Bode plot과 Nyquist plot으로 나타내었다.

### 3.4 수열반복시험 (Hygrothermal cyclic test)

에폭시 도막 층을 통한 전해질 용액의 흡수를 가속시키기 위하여 Fig. 20과 같이 0.5M-NaCl 용액에서 25℃ 3시간 → 45℃ 1시간 유지 → 60℃ 3시간 유지 후 승온 시와 같은 시간으로 생각하는 반복시험 방법을 설정하였다. 최고 온도 설정은 DSC로 Tg를 측정한 온도가 62.587℃로써 Tg 영역을 고려하여 60℃로 하였다. 이 때 승온속도는 10℃/hr로 하였다. 플라스크의 온도는 멘틀히터(heating mantle)로 약 ±1℃의 범위에서 제어하였다.

Fig. 21은 유기 도막의 회복성을 측정하기 위하여 멘틀히터에 에폭

시 몰딩 시편을 넣어 수열 반복 시험 중의 온도 변화에 따른 임피던스 측정하는 장면의 사진을 나타내었다.

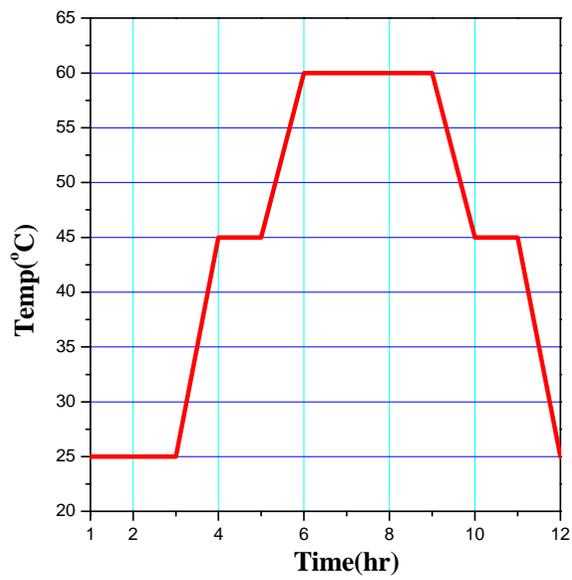


Fig. 20 Diagram of hydrothermal cyclic test process.

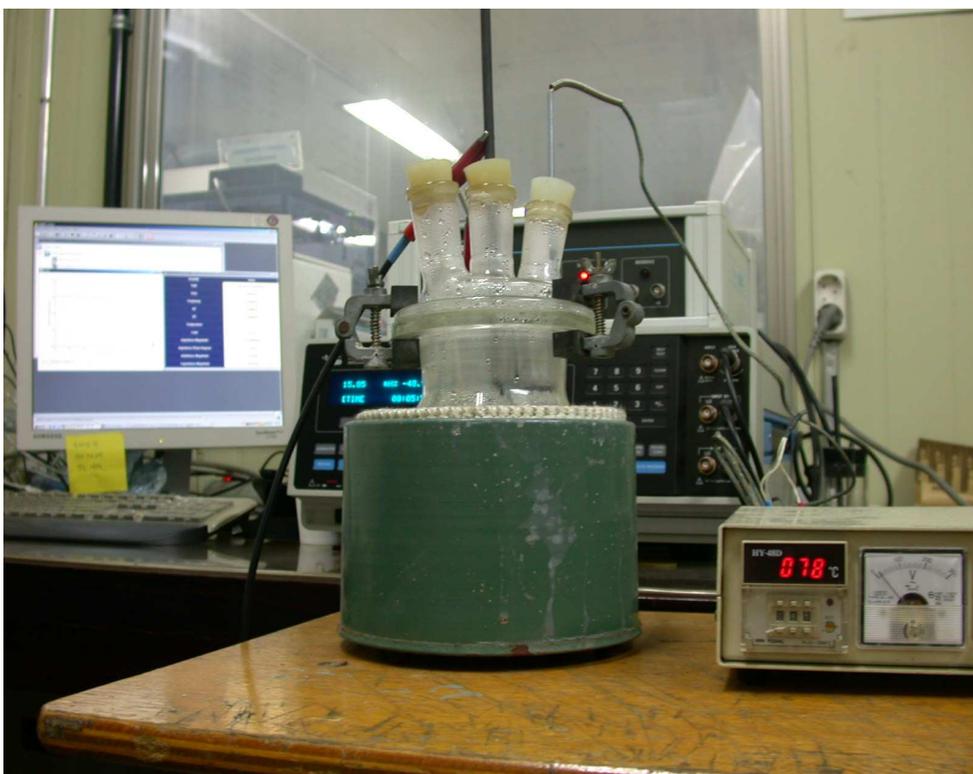


Fig. 21 Schematic of reversibility test.

### 3.5 DSC(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

에폭시 도막의 임피던스 저항 값이 감소하는 시점에서의  $\Delta H$  값 (Cross-linking Density)과 유리전이온도 (Glass transition temperatures)의 변화를 DSC로 측정하였다. 시료는 약 3~5mg 정도로 하였고, 중량의 변화를 필름으로 샘플링 하여 DSC를 측정하였다. 시험조건은 승온속도 5°C/min 으로 0°C에서 100°C까지 질소가스 분위기에서 실시하였다.

### 3.6 TMA(Thermo Mechanical Analysis, TMA)

에폭시 도막의 임피던스 저항 값이 감소하는 시점에서의 열팽창 계수와 유리전이온도의 변화를 TMA로 측정하였다. 두께 약 100 ±5 $\mu$ m, 폭 3.5mm, 길이 5mm의 필름을 제작하여 0.05N의 하중 하에서 실험하였다. 시험조건은 승온속도 4°C/min 으로 0°C에서 100°C까지 질소가스 분위기에서 실시하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 임피던스 법에 의한 도막의 회복성 평가

#### 4.1.1 임피던스 분석 결과

일반적으로 유기도막은 외부 환경에 저항하는 성질을 가지고 있다. 어느 정도의 스트레스에 대해서는 원래의 상태로 복원하지만, 스트레스의 시간이 길어질수록 복원 능력이 감소된다.

최초 1 cycle 시험한 시험편의 온도별 임피던스를 측정된 결과를 Fig. 22에 나타내었다. 여기서 온도가 상승함에 따라 낮은 주파수 영역에서 임피던스 모듈러스  $|Z|$  값이 초기 온도에 비해 떨어지는 경향이 나타났다. 그러나 냉각 후에는 임피던스 모듈러스가 회복하는 경향을 나타내었다.

25°C에서의 약  $10^{11}\Omega$ 의  $|Z|$  값을 갖지만, 온도 45°C에서 약  $10^{10}\Omega$  그리고 65°C에서 약  $10^8\Omega$ , 85°C에서는  $10^7\Omega$ , 105°C에서는  $10^6\Omega$ 으로 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 온도를 다시 감온 시켰을 때는 초기의 높은 저항 값을 유지하는 것을 알 수 있다.

이는 전해질의 온도 증가에 따라 유기도막 내의 분자 움직임이 활발해지고 물의 흡수가 증가하여 임피던스 저항이 감소하는 것이다. 그러나 다시 원래의 상온으로 되면 분자의 움직임이 최초의 상태로 복원됨으로 유기도막의 회복특성을 나타냄을 알 수 있다.

#### 4.1.2 수분 흡수율 시험 결과

전해질 용액의 침투 통로로써의 자유공간 역할에 대한 것을 검증하기 위하여 수열반복시험에 따른 도막 내부의 수분흡수율을 Brasher - Kingsbury식을 사용하여 계산하였다. 사용한 정전용량은 1 KHz의 값을 사용하였다.

Fig. 23에 나타낸 결과는 Fig. 22에서와 같이 온도의 감소에 따라  $|Z|$  값이 회복하는 것과 같은 경향을 나타냈다.

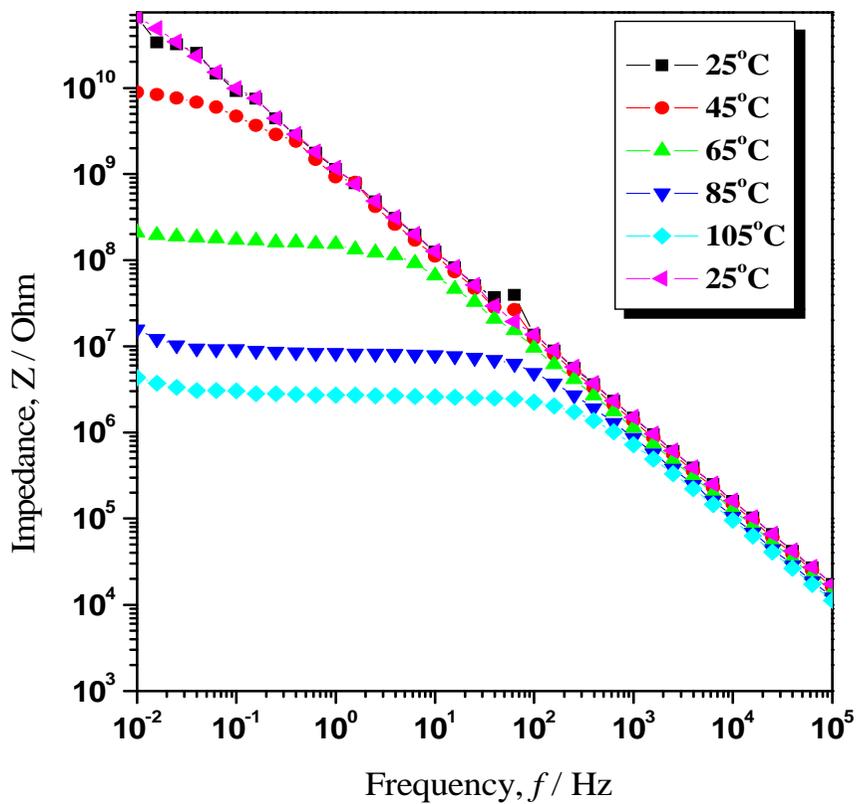


Fig. 22 EIS modulus of epoxy coating : the impedance course shows an high grade of reversibility at every temperature.

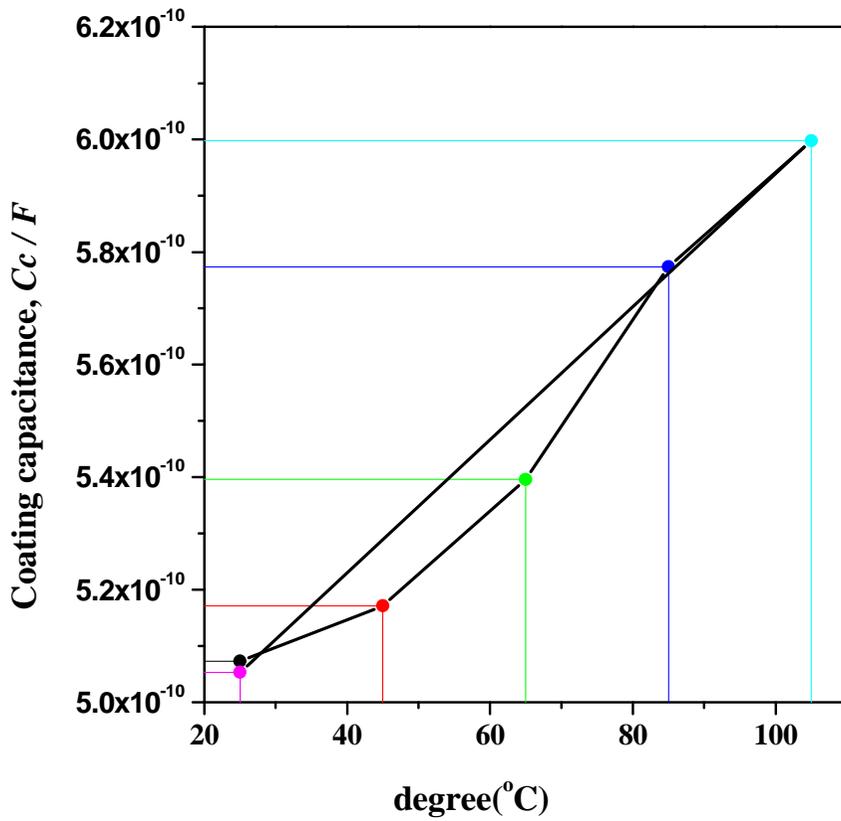


Fig. 23 Reversible change of the coating capacitance values for epoxy coating due to thermal cycling.

## 4.2 수열반복 시험에서의 임피던스 특성 및 도막의 정전용량

### 4.2.1 임피던스 분석 결과

Fig. 24, 25, 26은 수열반복 시험을 진행한 임피던스 결과를 나타내었다. Fig. 24의 경우 Bode plot으로 도시한 결과로서 3사이클까지는 도막의 회복특성으로 유기도막의 초기 상태로 회복하려는 저항성을 가졌으나 4 사이클 이후부터는 회복 특성을 잃는 것을 알 수 있었다. 그러나 회복특성을 잃어버려도 임피던스 결과에 의하면 도막 자체의 성능 저하 현상은 없는 것으로 판단된다.

Fig. 25와 26은 Nyquist plot으로 도시한 결과로써 사이클의 경과로 반원을 형성하는 크기가 점점 작아지고 16 사이클 이후부터는 도막내 확산 과정인 Warburg 임피던스 거동을 나타내는 것을 알 수 있었다.

이러한  $|Z|$  값의 회복 특성은 에폭시 도막의 온도와 전해질 용액에 의한 열화로 설명할 수 있다. 즉 회복하지 못한  $|Z|$  값은 도막의 분자구조 내에서 회복하지 못하여 증가된 자유부피 또는 전해질 용액의 축적 공간, 그리고 분자구조의 파괴로 인한 영향으로 생각된다. 본 시험에서 언급된 열 기계분석 결과의 열팽창계수와 유리전이 온도 차이와 온도에 따른  $|Z|$  값의 감소 경향은 매우 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 에폭시 도막에 전해질 용액의 침투 통로로써의 자유공간만을 고려하였을 때  $|Z|$  값의 변화와 상관관계를 설명할 수 있다.

Fig. 27은 유기도막의 정전용량 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 도막내의 흡수량은 최초 도막 속으로 침투하여 일정 기간이 지난 후, 도막내 수분이 포화되어 유지하는 준 평형상태를 거쳐 유기도막내부의

노화로 수분 흡수량이 증가하는 거동을 보인다. 그러나 Fig. 27의 경우는 유기도막의 준 평형상태를 거의 거치지 않고 지속적으로 수분의 흡수량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 수열반복 시험의 특징으로 빠른 시간에 유기도막의 노화 거동을 나타낼 수 있는 특성 중의 하나로 생각된다.

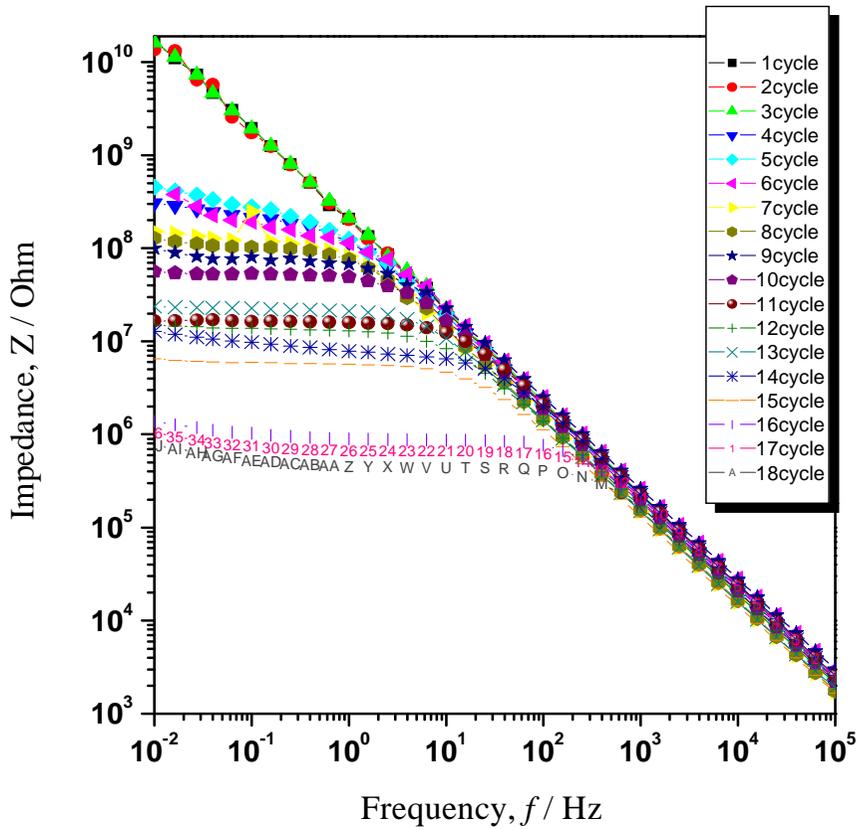


Fig. 24 Change of impedance bode plot characteristics for epoxy coating with temperature and number of cycles.

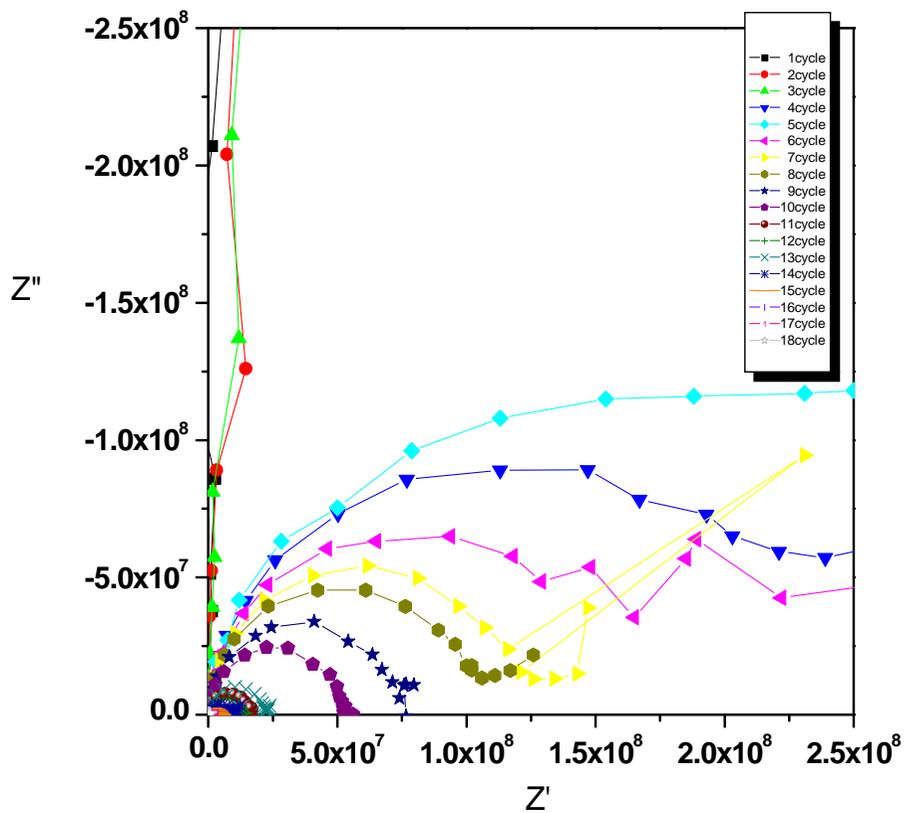


Fig. 25 Change of impedance nyquist plot characteristics for epoxy coating with temperature and number of cycles.

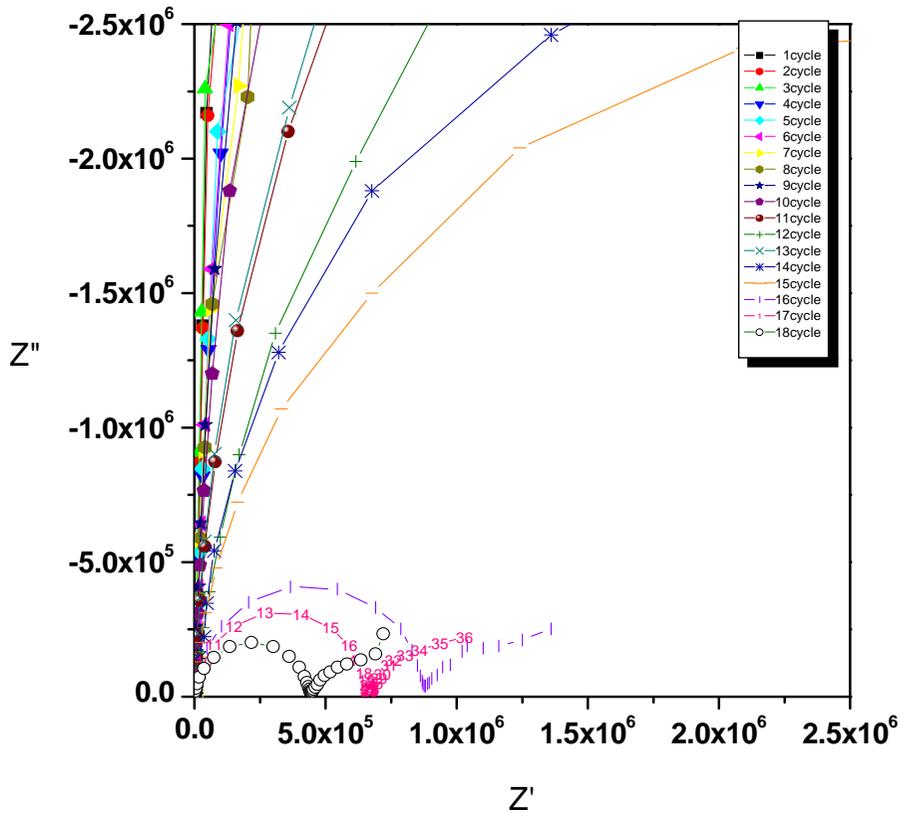


Fig. 26 Zoom of the Fig. 25 Nyquist plot

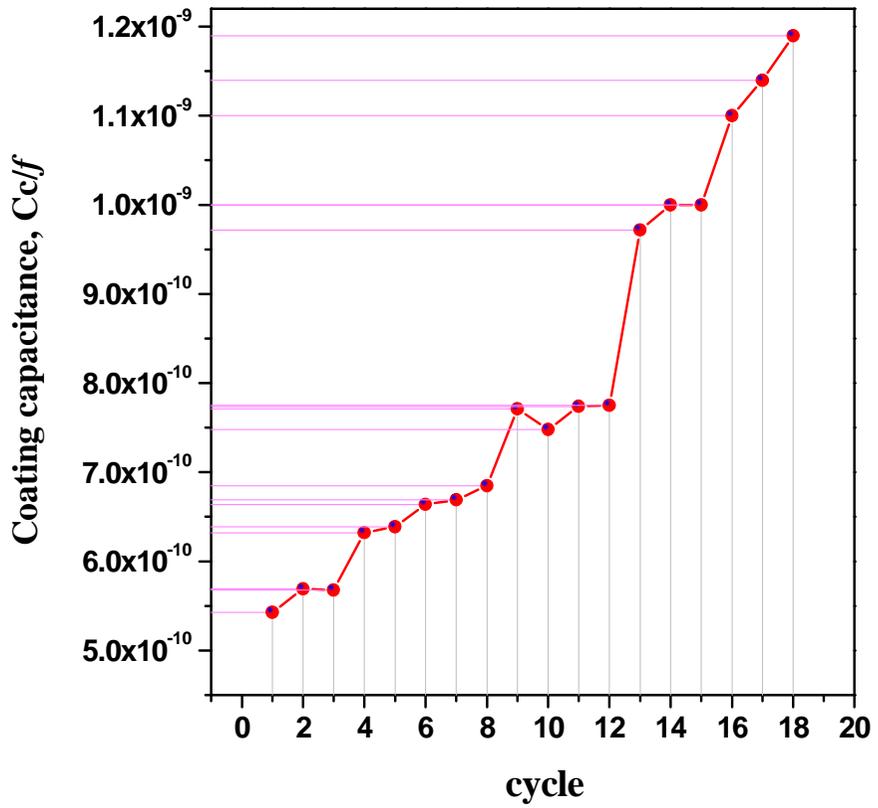


Fig. 27 Change of coating capacitance characteristics for epoxy coating with temperature and number of cycles.

### 4.3 상온 침지시험에서의 임피던스 특성 및 도막의 정전용량 측정결과

Fig 28, 29에는 상온에서 침지한 실험 결과를 나타내었다. Fig. 24의 실험 결과와 비교하여 Fig 28의 결과는 상당히 높은 임피던스 값을 유지하는 것을 알 수 있다. 침지 실험 후 30일 경과까지는 초기와 같은  $10^{10}\Omega$ 을 유지하였고, 1800시간 경과(75일)한 후에는  $5.45 \times 10^8\Omega$ 을 나타내었다. 이와 같이 임피던스의 감소가 서서히 진행되는 현상은 침지시험의 노화 거동에 상당한 시간이 걸릴 것으로 판단된다.

Fig. 30은 침지 실험으로 관찰한 도막의 정전용량 결과로써, 일반적인 상온상태의 유기 도막내 수분 흡수량의 거동과 유사한 결과를 나타내었으며, 약 35일이 경과한 후 도막내부의 수분 흡수량이 포화되어 준 평형상태의 단계로 된 것으로 알 수 있다.

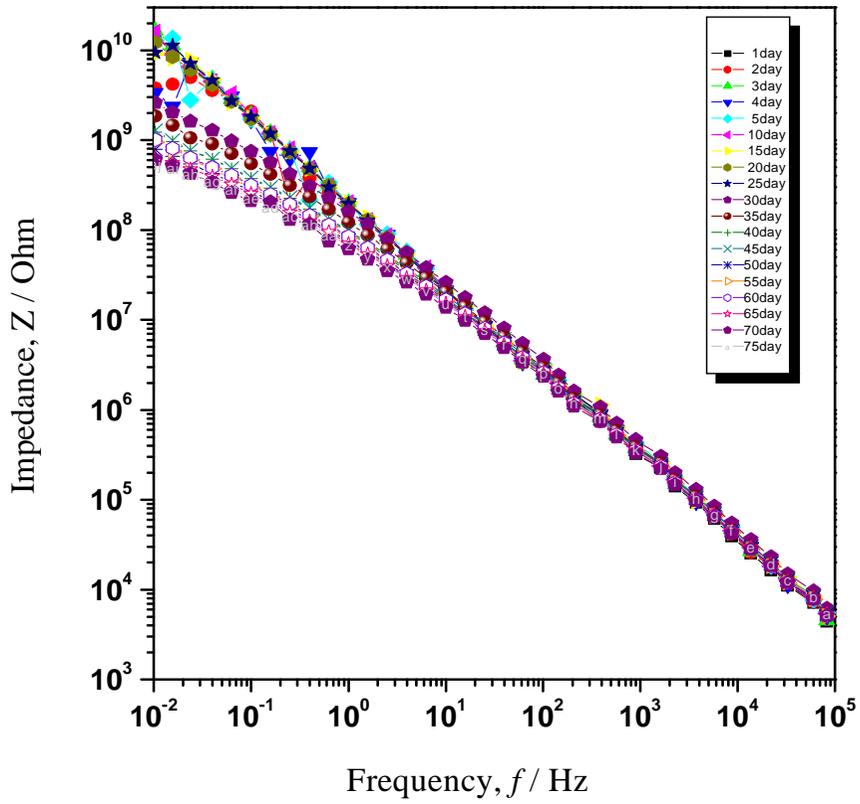


Fig. 28 Change of impedance bode plot characteristics for epoxy coating with immersion.

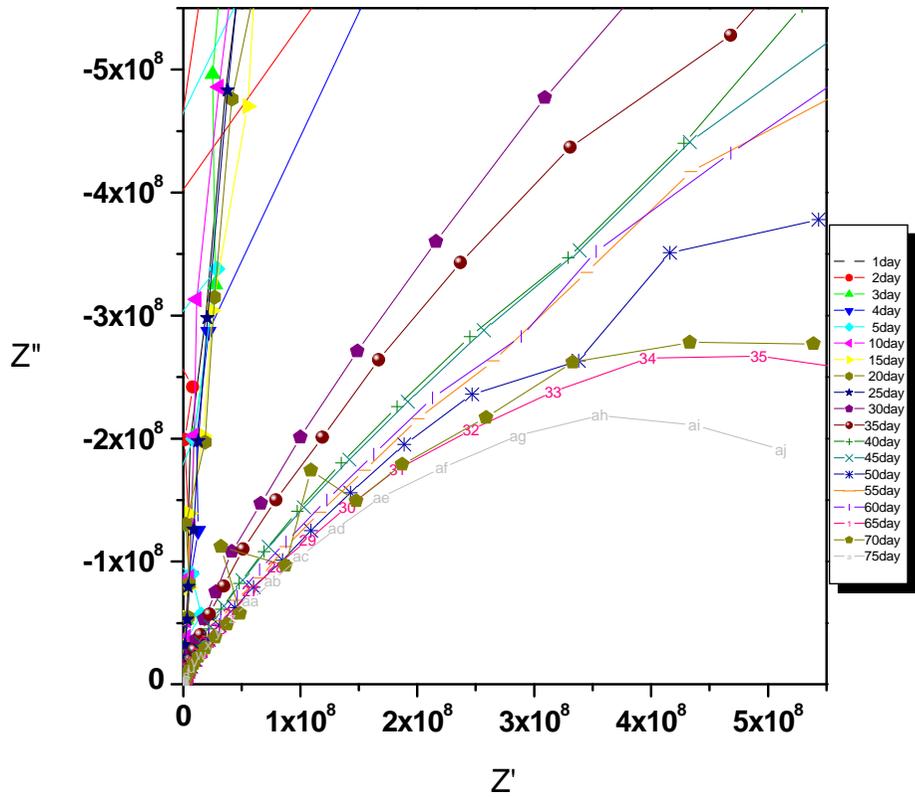


Fig. 29 Change of impedance nyquist plot characteristics for epoxy coating with immersion.

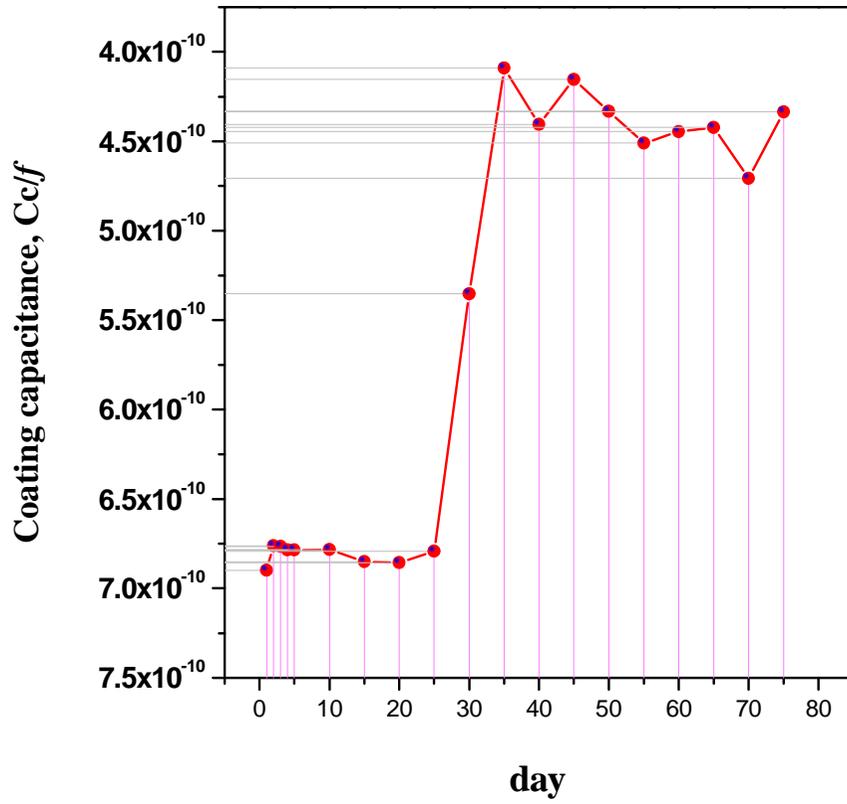


Fig. 30 Change of coating capacitance characteristics for epoxy coating with immersion.

#### 4.4 DSC 측정 결과

초기 도막을 DSC로 측정하여 Tg를 측정하였고, 수열반복 실험과 일반 침지실험을 한 시험편 중에 임피던스의 감소 폭이 큰 시점의 시험편을 DSC를 측정하여, Tg의 변화와  $\Delta H$ 값의 변화로부터 유기도막의 노화 거동과 이에 따른 도막내 가교밀도 변화를 관찰하였다.

Fig. 31은 수열반복 실험과 상온 침지실험에서 측정한 DSC의  $\Delta H$ 값 변화에 관한 결과를 나타내었다. 상온 침지실험의 경우는 시간이 경과하여도 큰 변화를 나타내지 않았지만, 수열반복 시험을 한 시험편의 경우는 15cycle까지 선형적인 증가를 나타내다가 18cycle에서는 큰 폭으로 증가하였다. 이는 수열반복 시험을 통한 유기도막내의 가교 밀도가 지속적으로 감소하여 도막내의 수분 및 부식 인자의 흡수 및 침투량이 증가하여 도막의 노화를 촉진 시킨 것으로 생각된다.

Table. 1 과 Fig. 32, 33은 수열반복 시험을 통하여  $\Delta H$ 의 변화와 임피던스 측정을 통하여 도막의 저항값 및 정전용량의 변화를 나타내었다. DSC 분석에 의한 Tg의 변화 거동과 임피던스 감소 경향이 유사한 것을 나타냈으며, 또한 도막의 정전용량 변화도 유사한 경향으로 증가하였다. 이상의 결과로부터 유기 도막의 노화거동을 임피던스와 정전용량, 그리고 DSC 분석결과와 상관관계가 있는 것을 알 수 있었다.

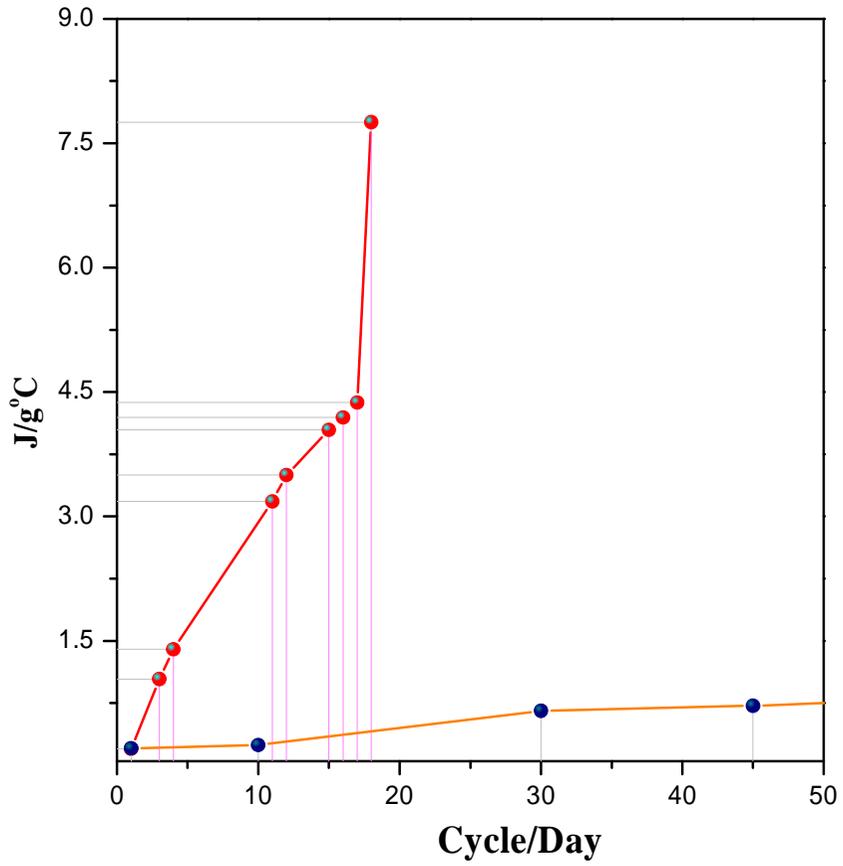


Fig. 31 Change of  $\Delta H$  characteristics for epoxy coating with hydrothermal cycle test and immersion test.

Table.1 DSC (Tg) change, impedance and coating capacitance data  
(acceleration test)

cycle	1	3	4	11	15	18
Tg(°C)	62.587	62.396	59.334	57.466	56.089	41.389
Change of impedance(10mHz)	1.72E+10	1.63E+10	4.56E+08	1.67E+07	6.48E+06	7.57E+05
Change of coating capacitance(Cc)	5.43E-10	5.68E-10	6.39E-10	7.74E-10	1E-09	1.19E-09

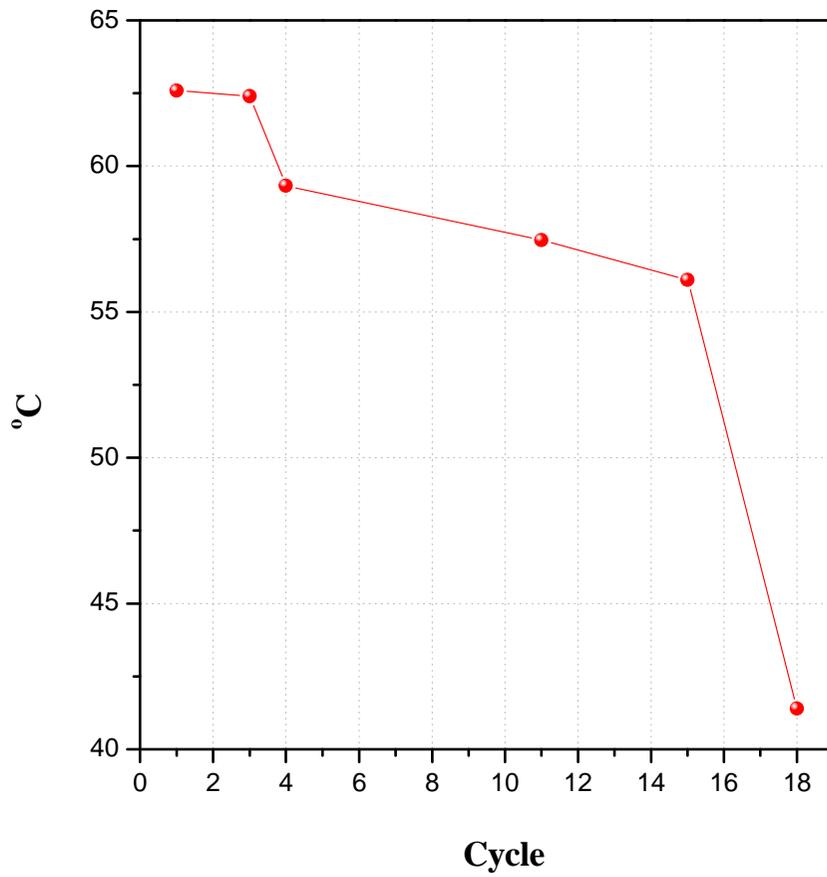


Fig. 32 Diagram of TMA with initial coating.

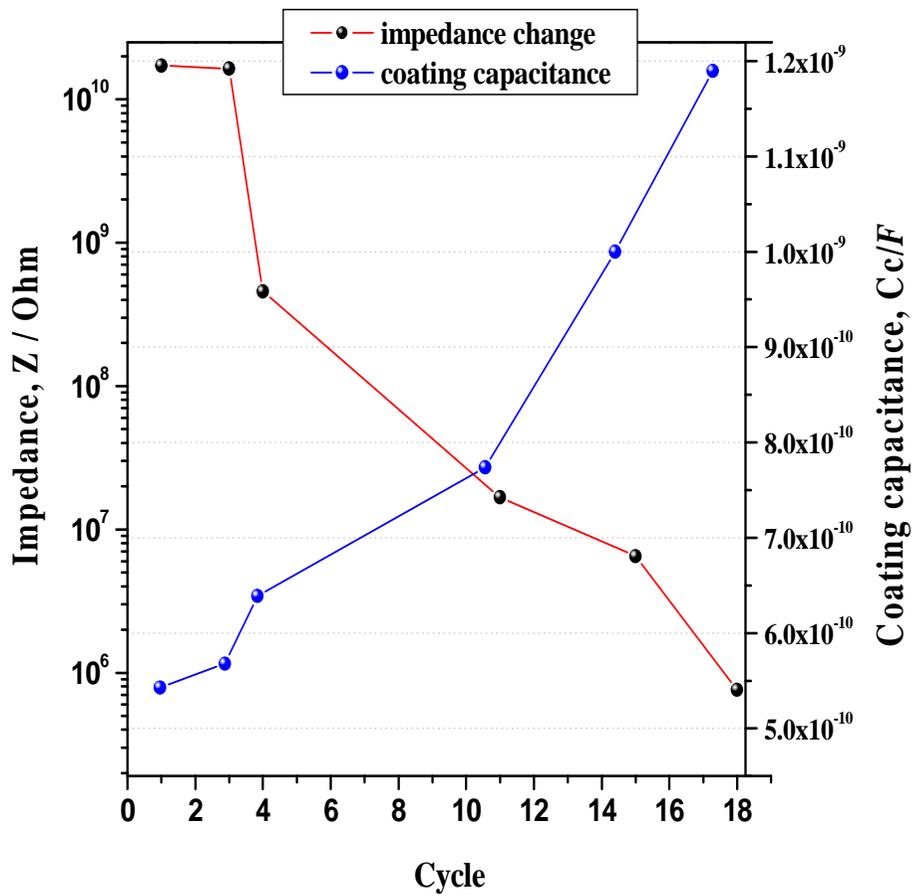
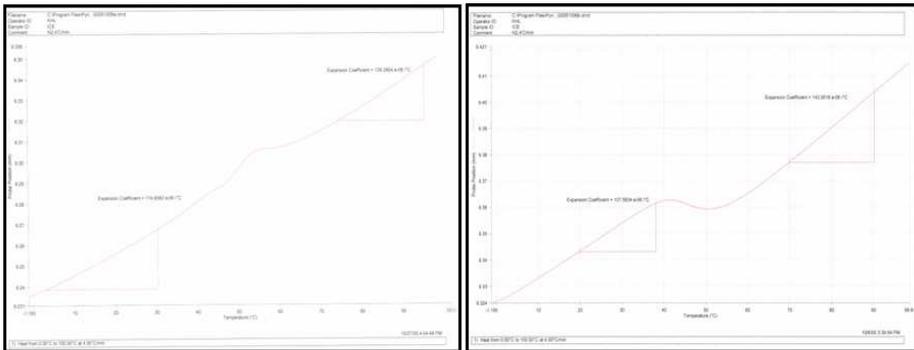


Fig. 33 Change of impedance value and coating capacitance with hydrothermal cycle test.

## 4.5 TMA 측정 결과

Fig. 34에는 TMA분석을 통하여 수열반복 실험에 의한 도막의 노화 거동 중 유기도막내의 부피변화 거동을 관찰하였다. Fig. 34 (a)는 최초 유기도막의 열분석 결과 약 60°C 부근에서 Tg를 나타내었고, Tg 이전의 열팽창 계수 값은  $114.6582e^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , Tg 이후의 열팽창 계수 값은  $139.2804e^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다. Fig. 34 (b)의 결과는 수열반복 시험을 18cycle 후의 TMA의 측정결과로써 약 40°C 부근의 변곡점으로 Tg의 감소를 나타냈으며, Tg 이전의 열팽창 계수 값이  $117.2681e^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이고, Tg 이후의 열팽창 계수 값은  $155.0596e^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 으로 유기 도막의 Tg는 수열반복 실험에 의하여 감소하게 되며, 열팽창 계수 값의 증가로 도막내부의 free volume이 증가하는 것으로 생각된다.



(a)

(b)

Fig. 34 diagram of TMA with coating.

(a) initial time (b) after 18 cycle test

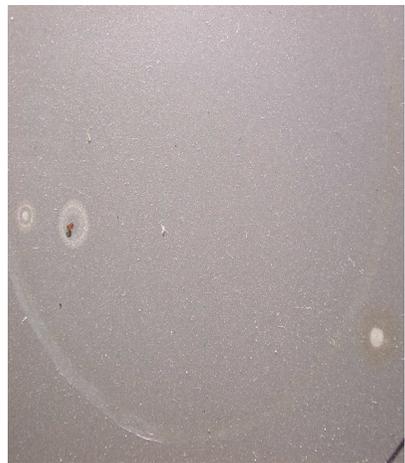
#### 4.6 외관 변화 결과

Fig. 35는 수열반복 실험전과 18cycle 경과 후의 외관을 관찰한 사진이다.

(a)는 실험전의 상태이고, (b)는 18 사이클이 경과한 후 도막의 외관 사진이다. 사진에 나타난 것과 같이 도막의 blistering이 생성된 것을 확인하였다.



(a)



(b)

Fig. 35. Photographs of coated surfaces after hygrothermal cyclic test.

(a) initial coating surface      (b) after 18 cycle coating surface

## 5. 결론

유기 도막의 방청 성능을 평가하기 위하여 제안된 수열반복 시험을 통해 유기도막의 노화 과정의 특성을 일반적으로 중방식용 수지로 가장 많이 사용되고 있는 에폭시 수지와 폴리 아마이드 경화제로 도장한 시편을 침지 환경 및 수열반복 시험으로 유기도막의 회복특성과 시간에 따른 노화 거동을 교류 임피던스법을 이용하여 고찰하였고, 그에 따라 DSC, TMA 분석으로 상관관계를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 본 시험에서 사용된 수열반복시험은 중방식 도막의 가속 노화 시험을 평가하는데 적합한 방법으로 확인되었다.
- ② 에폭시 도막의 경우 수열반복 시험에서 어느 정도까지는 도막의 회복을 가지는 것을 알 수 있었다.
- ③ 수열반복 시험에 의한 에폭시 도막의 저항 감소와 도막 내부의 free volume 증가의 상관관계에서 도막의 노화는 도막 내부의 free volume 증가에 의한 것으로 나타났다.
- ④ 유기도막의 물리적 노화 거동은 도막저항 감소와 정전용량 증가, 그리고 free volume 증가와 상관관계가 있는 것을 알 수 있었다.

## References

- [1] B.S. Skerry, C.H. Simpson, NACE-Corrosion 91, Paper No. 412, (1991)
- [2] Gordon P. Bierwagen, L. He, J.Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, Progress in Organic Coatings, 39, pp. 67~78 (2000)
- [3] J. Andrews, F. Anwari, B.J. Carlozzo, M. DiLorenzo, R. Glover, S. Grossman, C.J. Knauss, J. McCarthy, B. Mysza, R. Patterson, R. Raymond, B. Skerry, P.M. Slifko, W. Stipkovich, J.C. Weaver and M. Wolfe, Correlation of accelerated exposure testing and exterior exposure sites. J. Coat. Technol. 66, 837, pp. 49~67 (1994)
- [4] B.S. Skerry, A. Alavi and K.L. Lindgren, Environmental and electrochemical test methods for the evaluation of protective organic coatings. J. Coat. Technol, 60, 765, pp. 97~106 (1988)
- [5] B.R. Appleman, Survey of accelerated test methods for anti-corrosive coating performance. J. Coat. Technol. 62, 787, pp. 57~67 (1990),
- [6] B.S. Skerry, C.H. Simpson, Combined corrosion/weathering accelerated testing of coatings for corrosion control, Proceedings of Corrosion '91, NACE, Paper No. 412. (1991)
- [7] Bard-Stratman, "Encyclopedia of Electrochemistry Corrosion and Oxide Films", pp. 460~479, pp. 502, pp. 512~514, pp. 521-525 (2001)
- [8] Polymer Science and Technology Vol 11, No. 3, June (2000)
- [9] Polymer Science and Technology Vol 4, No. 5, October (1993)
- [10] Dan Y. Perera, Progress in Organic Coatings, 47, pp.61~76 (2003)
- [11] G. Bierwagen, Progress in Organic Coatings, 46, pp. 148~149 (2003)

- [12] 변수일, "최신 재료 전기 화학", pp. 579~585 (2003)
- [13] Linda G. S. Gray, Bernard R. Appleman, ICC proceeding, pp. 209~226 (2002)
- [14] David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, Gamny Instruments, February (2005)
- [15] L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian, L. Valentinelli, Progress in Organic Coatings 48, pp. 1271~280 (2003)
- [16] Hartmut Ochs, Jorg Vogelsang, Electrochimica Acta, 49, pp. 2973~2980 (2004)
- [17] L. Valentinelli, J. Vogelsang, H. Ochs, L. Fedrizzi, Progress in Organic Coatings, 45, pp. 405~413 (2002)
- [18] J. Li, C.S. Jeffcoate, G.P. Biewagen, D.J. Mills, D.E. Tallman, Thermal transition effects and electrochemical properties in organic coatings : I. Initial studies on corrosion protective organic coatings Corrosion, 54, pp. 763-771 (1998)