

工學碩士 學位論文

電氣化學적 方法을 이용한 重防蝕
塗膜의 性能 比較 研究

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

工 業 化 學 科

趙 菊 遠

工學碩士 學位論文

電氣化學적 方法을 이용한 重防蝕 塗膜의 性能 比較 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

趙 菊 遠

趙菊遠의 工學碩士 學位論文을 認准 함

2005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)

Table of contents

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 유기도막의 의한 방식 특성	3
2.2 유기 도막의 구성	8
2.2.1 수지	8
2.2.2 안료 및 첨가제	8
2.2.3 충전제(Filler)	9
2.2.4 첨가제	9
2.2.5 용제	9
2.3 유기도막의 노화 메카니즘	10
2.4. 교류임피던스에 대한 이론	11
2.4.1 교류 임피던스 기초	11
2.4.2 교류 임피던스의 이론	12
2.4.3 부식계의 등가회로와 임피던스특성	17
2.4.3.1 등가회로	18
2.4.3.2 교류 임피던스의 표시 방법	21
2.4.4 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)의 구성	25
2.4.5 교류 임피던스 측정법의 장치적 원리	26
2.4.6 도막 노화에 따른 등가회로와 교류임피던스 diagram	29
2.4.7 임피던스 값에 따른 도막의 방식 성능	33
3. 실험방법	34

3.1 도료의 제조	34
3.2 시험편 제작	36
3.4 교류임피던스 측정	36
4. 결과 및 고찰	37
4.1 임피던스법에 의한 방식성능 평가	37
4.1.1 도막의 Diffusion coefficient	37
4.1.2 도막의 종류에 따른 물의 흡수량 측정	42
4.1.3 도막의 capacitance 변화	46
4.1.4 임피던스 특성변화	48
5. 결론	57
Reference	58

List of figures

Fig. 1 Schematic illustration of the corrosion resistance mechanism by organic coatings	5
Fig. 2 Schematic illustration of the blistering process and rust formation at weak spots	10
Fig. 3 Equivalent circuit, and current response	19
Fig. 4 Equivalent circuit of organic coating	22
Fig. 5 Calculated impedance diagram(Nyquist plot) for degraded coated steel	23
Fig. 6 Equivalent circuit and calculated impedance diagram (Bode plot) for degraded coated steel	24
Fig. 7 The set-up of electrochemical impedance spectroscopy(EIS)	25
Fig. 8 Schematic of frequency response analyzer	27
Fig. 9 The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy	28
Fig. 10 Evolution of the impedance spectrum	30
Fig. 11 Impedance spectrum and equivalent circuit for organic coated metal without apparent degradation	31
Fig. 12 Impedance spectrum and equivalent circuit for organic coated metal, with corrosion occurring under the blisters	32
Fig. 13 The key for interpretation of the impedance data	33
Fig. 14 Time dependence of coating capacitance for epoxy clear	

coating	39
Fig. 15 Time dependence of coating capacitance for urethane clear coating	40
Fig. 16 Time dependence of coating capacitance for alkyd clear coating	41
Fig. 17 Changes of water uptakes with immersion time under different clear coatings	45
Fig. 18 Time dependence of coating capacitance for different clear coatings	47
Fig. 19 Change of Impedance characteristics with time for epoxy clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Bode Plot)	49
Fig. 20 Change of Impedance characteristics with time for epoxy clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Nyquist Plot)	50
Fig. 21 Change of Impedance characteristics with time for urethane clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Bode Plot)	51
Fig. 22 Change of Impedance characteristics with time for urethane clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Nyquist Plot)	52
Fig. 23 Change of Impedance characteristics with time for alkyd clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Bode Plot)	53
Fig. 24 Change of Impedance characteristics with time for alkyd clear coating exposed to 0.5N-NaCl. (Nyquist Plot)	54
Fig. 25 Comparison of coating resistance behavior as a function of exposure time for different clear coatings	55

List of tables

Table 1	Formulation of epoxy clear resin	34
Table 2	Formulation of urethane clear resin	35
Table 3	Formulation of alkyd clear resin	35
Table 4	Results of calculation of diffusion coefficients	38

A Study on the performance of Anti-corrosion Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy method

Kuk-Won Joh

Department of Industrial Chemistry, Graduate school

Pukyong National University

Abstract

Water, ions, and oxygen are the three main agents responsible for the corrosion of metals under coatings. Permeability of organic coatings for water is generally considered as an important protective factor. Permeability is defined as

$$P = D \cdot S$$

where P is the permeability coefficient, D is the diffusivity coefficient, and S is the solubility coefficient. The macro effect of water absorption in the extreme case is volumetric expansion or swelling. Water is a primary fuel for the cathodic reaction of the electrochemical corrosion cell, and water absorption and penetration are critical factors in the breakdown of paint systems on metal. According to W. Funke, Permeability of organic coatings for water is generally considered as

an important protective factor but it has been also stated that permeability and protection are not unambiguously related.

In this study, the diffusion behavior of water through epoxy, urethane and alkyd clear coatings was studied by EIS techniques. The diffusion coefficients of water through the coatings were calculated.

Changes in the impedance characteristics of the systems were found to occur as a function of the exposure time in all three cases, though their evolution with time showed marked differences which derived directly from the different coatings. Within the studied coatings, the diffusion coefficients of water through the epoxy and urethane clear coatings are clearly smaller than alkyd clear coating ($D=10^{-11}$). The diffusion coefficients are in the range of $10^{-8} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the coatings with good barrier performance at room temperature. But a comparison of coating capacitance, coating resistance indicates that alkyd clear coating did not provide an effective protection for the metal that underwent corrosion as a result of the delamination process.

1. 서 론

철강 재료는 우수한 물리적, 기계적 성질을 가지고 있다. 그런 철강의 결점은 외부 환경에 대하여 녹이 발생하기 쉽다는 것이다. 철강을 부식으로부터 보호하기 위한 방법들은 많이 연구 되어 왔으나 그 중에서도 도장에 의한 방식법이 가장 많이 이용되고 있다.[1] 이런 도장에 의한 유기 도막의 주 목적은 부식 환경으로부터 철강을 보호하는 것이다.[2]

일반적으로 유기 도막은 수지, 안료, 첨가제, 충전제, 희석제 등으로 구성된다. 수지는 도료의 20~50 wt%를 차지하며 도막형성요소이다. 주로 유기 도막의 내구성에 기여하며, 기계적 물리적인 성질 및 유연성을 제공할 뿐만 아니라 장벽 역할을 한다. 또한 유기 도막의 금속 소지에 대한 부착성을 결정하는 중요한 인자이다. 안료는 건도막에서 색과 불투명을 제공하는 기능을 가지며, 또한 도막의 강도와 내마모성에 기여 및 부식억제제 역할을 한다. 충전제는 안료와 비슷하지만 도막의 부피를 증가시키는 기능을 할 뿐만 아니라 도막의 성질을 개선시키는 역할도 한다. 희석제는 도장 작업을 위해 도료를 희석하는 역할을 한다.[3]

도막의 방식특성은 소지와 부착성, 물과 산소 흡수 및 이온침투 등과 같이 다양한 요소들의 복잡한 메카니즘에 의해서 결정된다.[2]

물과 이온 및 산소는 유기도막에서 부식을 일으키는 세 가지 주요 인자이다. 이것들이 도막에 있어서 확산과정은 부식과정에서 중요한 역할을 한다. [4] 특히, 물의 침투성은 다음과 같은 식을 사용해서 나타낼 수 있다.

$$P = D \cdot S$$

P는 침투 계수이고 D와 S는 각각 확산계수와 용해도계수이다. Clive는 물은 거시적으로는 도막에 흡수되어 고분자 물질인 도막을 팽윤 또는 용해시킴으로써 도막을 노화시키는 작용을 하고 미시적으로는 소지/도막의 계면사이에서 전기화학적 부식 전지의 환원반응을 일으켜 계면에서 부식을 촉진시키게 된다고 말한다. 또 도막에 흡수된 물은 금속소지위의 유기 도막을 파괴시키는 결정적인 요인이라고 말하고 있다.[5] 그러나 Funke는 도막에 대한 물의 침투정보다는 소지와 유기도막사이의 부착력이 유기도막의 소지 보호에 더 많은 관련이 있다고 보고 있다.[6]

본 실험은 비파괴적이며 정량적으로 평가할 수 있는 교류임피던스법을 이용하여 중방식도장의 수지로 많이 사용되어지고 있는 에폭시, 우레탄, 알키드에 있어서 확산계수와 도막의 정전용량, 도막의 저항을 비교하여 도막 방식성능에 미치는 수지의 영향을 조사해 보았다.

2. 이론적 배경

2.1 유기도막의 의한 방식 특성

유기 도막은 부식으로부터 금속 소지를 보호하는 목적으로 사용되고 있다. 이런 도막의 방식 성능은 도료의 성질에만 의존하는 것이 아니고, 수지의 구조, 금속 소지의 성질, 표면 전처리, 도장 작업 등에도 영향을 받는다.[7]

일반적으로 도막은 부식반응의 진행에 필요한 수분, 산소의 침투를 저지하는 것에 의해서 방식작용을 한다. 그러나 도막은 두꺼워도 수 μm 정도이므로 완전한 차단기능을 가지고 있다고는 할 수 없기 때문에 앞에서 설명한 방법이 반드시 타당하고는 할 수 없다.[8] 또 합성수지계 도막은 수분을 많이 흡수하는 것이 있는가 하면 산소투과성이 적은 것도 있는데 후자의 경우 산소의 투과 억제작용이 부식을 억제한다고 하는 것도 알려져 있다.

도장에 의한 방식의 경우 통상적으로 도막은 높은 전기저항성을 가지고 있기 때문에 전기화학적으로 저항지배가 가장 중요한 기구로 작용한다. 즉 양극과 음극사이에서 도막이 고저항체로 작용하여 부식전류를 흐르지 못하게 하기 때문에 방식된다. 그러므로 도막을 통해서 전류가 흐르는 것은 이온의 투과에 의한 것이기 때문에 이온투과성이 적은 도막일수록 방식효과가 크다고 알려져 있다.

실제 적용되고 있는 도막에 핀홀 등의 도막결함을 없애기는 매우 어렵기

때문에 부식성 물질의 침입은 피할 수는 없다. 그러나 장기 내구성을 목표로 하는 방식도장에 있어서는 확실한 도장관리를 통하여 도막결함의 발생을 실제 사용상 문제가 되지 않을 정도로 억제할 필요가 있다. 도막을 통한 이온 투과성은 도장의 종류, 도막두께 등의 인자에 의해 결정된다. 도막내의 이온확산은 도막을 구성하는 고분자 물질 중 해리 가능한 극성기와 외부에서 침투하는 이온과의 이온 교환반응에 의해서 이루어진다. 따라서 극성기가 적을수록 이온투과성은 적어진다. 고분자의 분자량이 클수록, 도막두께가 두꺼울수록 이온투과성은 적어지나 부착성을 고려해 볼 때, 고분자가 어느 정도의 극성기를 가질 때 금속면과의 부착이 더 향상된다.

도장을 수지라이닝과 비교하면 도막두께가 상당히 얇으며 또한 작업성 때문에 분자량이 적은 재료가 많이 사용된다. 이처럼 도막에는 여러 가지 특성이 균형을 맞추어 구비되지 않으면 안되며, 이온투과의 저지 등 차단기능의 향상에만 초점을 맞추는 것은 종합적으로 불리할 수 있으며, 또한 이와 같은 경우라도 도막의 이온투과성이 적을 수는 있으나 완전한 불투과성을 가지게 하는 것은 불가능하다.

도막의 차단기능 향상을 위하여 다각적인 면으로 연구개발이 시행하고 있으며, 그 일례로서 glass flake을 이용한 두꺼운 도막형 도료가 개발되어 실제 사용되고 있기도 하다. 이것은 고기비늘 모양의 유리분말을 도료에 배합하여, 이것이 도막 내에 평행하게 배열되어 외부로부터 침투하는 부식인자를 도막내의 침투하는 경로를 길게 하는 효과를 이용한 것이다. 종래, 유리섬유, glass fabrics 등을 이용한 FRP 라이닝이 방식용에 이용되었지만 붓, roller 도장 등에 의해서 시공되었기 때문에 응용분야가 제

한적이었다. 그러나 glass flake 도료는 spray 도장으로 라이닝에 가까운 성능의 도막을 형성시킬 수 있다.

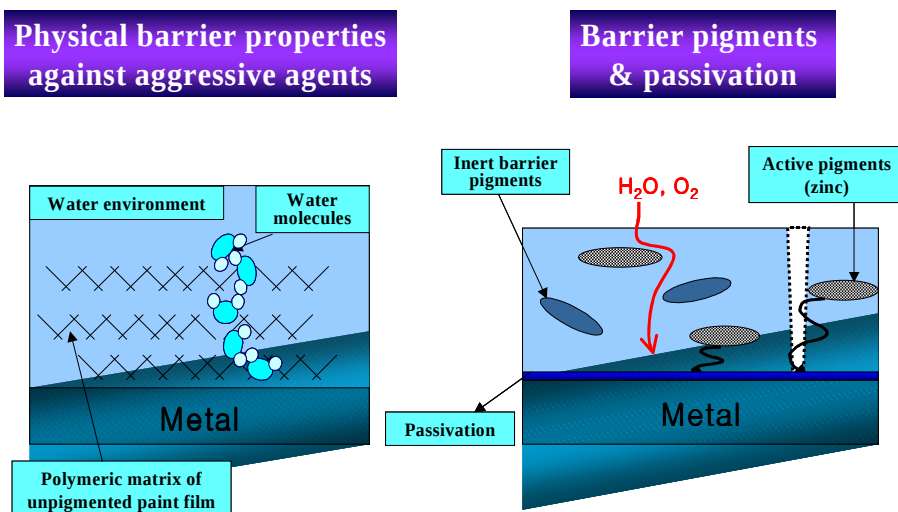
도막을 통해서 부식성 물질이 다소 침투해도 도막 내에서는 부식의 진행을 억제 할 수 있는 방식안료가 하도 도료 중에 배합되어 있기 때문에 부식은 쉽게 일어나지 않는다. 유성계나 유변성 합성수지계 수지의 경우는 red lead, lead dioxide, lead cyanamide 등의 염기성 안료가 많이 사용되고 있고, 용도에 따라서는 zinc chromate 등도 사용되고 있다. 중방식 도장에 있어서 오일유를 포함하지 않는 합성수지를 몇 겹으로 도장하는 경우에는 zinc rich paint가 하도에 사용되는 것이 보통이다. Zinc rich paint 는 건조도막의 대부분이 아연분말로 이루어져 있는데, 이것을 약간의 수지에 의해 철강면에 부착시키는 것이다. 아연은 철보다도 전기화학적으로 이온화 경향이 큰 금속이다. Zinc rich 도막중의 아연분말 상호 및 아연분말과 소지 금속면 사이에 전지가 형성되어 아연이 유전양극으로 작용하여 아연에서 소지 금속면으로 방식전류가 흐르는 기구로 소지 금속면을 방식한다. 더욱이 zinc rich 도막이 장기간 동안 부식환경에 폭로되면 도막내의 공극 및 소지 금속면에 아연의 부식생성물이 침전한다. 부식생성물 층은 어느 정도의 차단기능을 가지며 또한 화학적 부식억제 작용도 하기 때문에 아연분말의 소비속도가 저하도리 뿐만 아니라 소지금속면도 방식된다.

도막/소지금속 계면에 부식의 발생에 있어서 도막과 소지 금속면 사이에 물층이 형성되는 것으로 알려져 있다.[9] 물 층에 접하는 금속면에는 국부전지가 형성되어, 양극은 Fe^{2+} , 음극은 OH^- 이 생성되며 이것이 결합하여 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 된다. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는 매우 산화되기 쉬운 물질이기 때문에

도막을 투과한 산소에 의해서 FeOOH , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 등의 붉은 녹으로 산화된다. 일반적으로 도막의 산소 투과성은 적기 때문에 투과한 산소는 산화반응에 소비되고, 이 영역은 산소가 결핍되어 전체가 통기차 전지 (differential airtation cell)의 양극이 되고, 그 주위의 도막 계면이 음극으로 된다. 더욱 더 노화가 진행되면서 주위의 도막 밑에서 발생하는 음극 생성물이 알칼리성으로 작용하여 박리되어 전체가 1개의 큰 blister로 되는 경우도 있다.

그리고 유기 도막은 소지에 물리적인 장벽을 형성한다. 즉, 도장금속에 있어서 도막은 장벽의 역할로서 부식 반응이 일어날 때, 음극부위와 양극부위 사이의 전하 이동을 억제하는 역할을 한다.

결론적으로 도막에 의한 방식은 Fig. 1과 같이 고분자물질에 의한 부식 환경인자 차단 및 안료에 의한 부동태 피막형성 등으로 방식이 이루어지고 있다. 그러나 도막은 고분자물질로 형성되어 있기 때문에 시간의 경과에 따라 노화되어 도장된 금속소지에서 부식이 발생하게 된다.[8]



Density & Composition

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

2.2 유기 도막의 구성

2.2.1 수지

수지는 고분자막을 형성하는 기질로서 밀도와 조성에 의해서 부식인자의 침투성, 화학적 저항성 그리고 자외선에 대한 저항성 등을 결정되게 된다. 도막의 형성은 도장 후 물리적 경화, 화학적 경화 또는 양쪽의 작용에 의해서 이루어진다.

물리적으로 건조되는 도료의 경우는 미립화된 수지입자가 금속소지에 도장공정을 통하여 도막을 형성시킨다. 도장 후 도막형성 방법은 자연건조 및 가열건조와 화학적인 반응을 통한 경화, 즉 산화경화제 및 축합 중합에 의해서 형성되는 두 가지 방법에 의해서 이루어지고 있다.

2.2.2 안료 및 첨가제

안료는 도막에 색을 부여하는 역할 및 방식 특성을 향상시키기 위한 목적으로 첨가되며 특히, 방식 안료의 경우는 금속소에서 발생하는 부식을 억제하는 역할을 한다. 이들 안료는 도막 내에서 서서히 용해하여 희생양극으로 작용하거나 부동태화하여 금속소지에 보호피막을 형성시키는 역할을 한다. 장벽용 안료의 경우는 금속소지에 흡착하여 금속소지의 부식 활성면적을 감소시키며, 이온의 이동에 장벽 역할을 한다. 희생양극으로 작용하는 안료는 주로 금속 입자로 구성되어 있으며, 이들 안료가 부식환경에 노출되면 선택적으로 부식되어 금속소지를 음극 보호하는 작용

을 한다. 또 부동태 피막을 형성하는 안료는 폭로된 금속 소지의 Itks화막을 안정화시키는 작용을 한다.

2.2.3 충전제(Filler)

충진제의 주된 기능은 도막의 마모저항, 물 흡수성, 충격 저항 등을 증대시키는 역할 및 도막의 부피를 증가시켜 도료의 원가를 낮추는 기능을 한다.

2.2.4 첨가제

첨가제는 도막에 특수한 기능을 부여하는 역할을 한다. 예를 들어 방오제, 분산제, 기포방지제, 탈응집제, UV흡수제, 방화제 등이 있다.

2.2.5 용제

용제는 도료의 점도를 감소시키며, 도료를 균일한 혼합물로 만드는 역할을 한다. 또한 도장 작업을 가능하게 한다.

도장 전의 용제의 역할은 도료를 용액화하고 수지, 안료, 첨가제 등의 첨가물들을 균일하게 혼합시켜 에멀전 상태로 만들어 도장 후 도막을 형성할 수 있는 인력을 부여하는 역할을 한다. 즉, 도장 후 용제가 증발하면서 도막을 생성시키는 것이다.

2.3 유기도막의 노화 메카니즘

유기도막의 노화 메카니즘은 Fig. 2와 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 먼저 삼투압에 의한 blistering은 도막/계면에 부착되어 있는 수용성염, 잔유용제 등과 같은 오염물의 존재 때문에 도막이 반투막으로 작용하여 외부로부터 부식인자가 침투하여 계면에서 blister가 생겨 녹이 발생하게 된다. 그리고 음극박리(cathodic delamination)는 부식인자들의 침투에 의해서 금속에 전극이 형성되어 전기화학적 반응이 진행되어 산소농도전지가 발생하게 되고, 이로 인하여 양극부위의 부식반응은 더욱 더 빨리 진행됨에 따라 상대적으로 음극 부위의 blistering이 점점 확대되는 것으로 알려져 있다. [8]

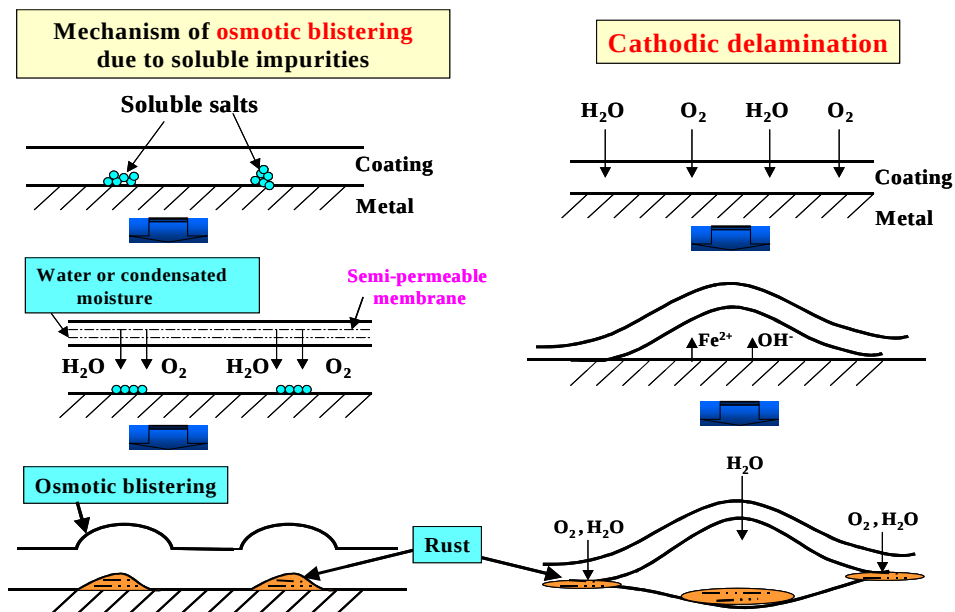


Fig. 2 Schematic illustration of the blistering process and rust formation at weak spots.

2.4. 교류 임피던스에 대한 이론

2.4.1 교류 임피던스 기초

부식·방식의 연구 분야에는 여러 가지 전기화학적 측정법이 사용되고 있다. 예를 들면 금속재료의 부식속도 측정법으로 직류분극법, 교류임피던스법 등이 있다. 특히 교류 임피던스는 미소전압(또는 전류, 전기량)을 인가하기 때문에 부식계에 주어지는 영향이 적어서 부식속도의 모니터링법으로도 널리 이용되고 있다. 또한 최근 측정장치·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.[10]

- (1) 교류 임피던스법은 작은 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 볼 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.

2.4.2 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(Ω))을 전기의 양에 연결짓는 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

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

로 표시된다. ω 는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 $2\pi f$ 이다. 여기서 f 는 단위 s^{-1} 를 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, 전류값은 저항 R의 값에 따라 전위와 함께 sine 함수를 따라 다닌다. 즉 이들 두 양들은 위상이 같다. 그러면 축전기가 전기회로 중에 연결되었을 경우, 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류 회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질에 충전(charge)된다. 충전된 양 Q는

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

이며 여기서 C는 축전기의 크기이며 그 단위는 Faraday(=F)이다. 교류회로 속에서는 v의 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 ω 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 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. Reactance에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 capacitive reactance와 유전기로 인하여 생기는 inductive reactance가 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f 와 축전기의 크기에 반비례한다.

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

이들 세 개(저항, 축전기, 유전기)가 함께 직렬로 연결된 경우에는 이들의 크기와 서로간의 위상관계는 벡터의 합으로 나타낸다. 저항까지 합친 임피던스는 이들 전체의 벡터합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 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 이 때의 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 좀더 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 x값으로 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y값으로 사용하여 정해지는 값에 한점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시하여 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 시사한다. Z'' 의 값은 축전기 또는 유전기에서 발생하는가에 따라 y축의 양(+)또는 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표시할 수도 있는데, 이 경우에는

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

이다. 그럼 지금까지의 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

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

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

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

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

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

2.4.3 부식계의 등가회로와 임피던스특성

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

2.4.3.1 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)와 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 3(b)는 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)와 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.

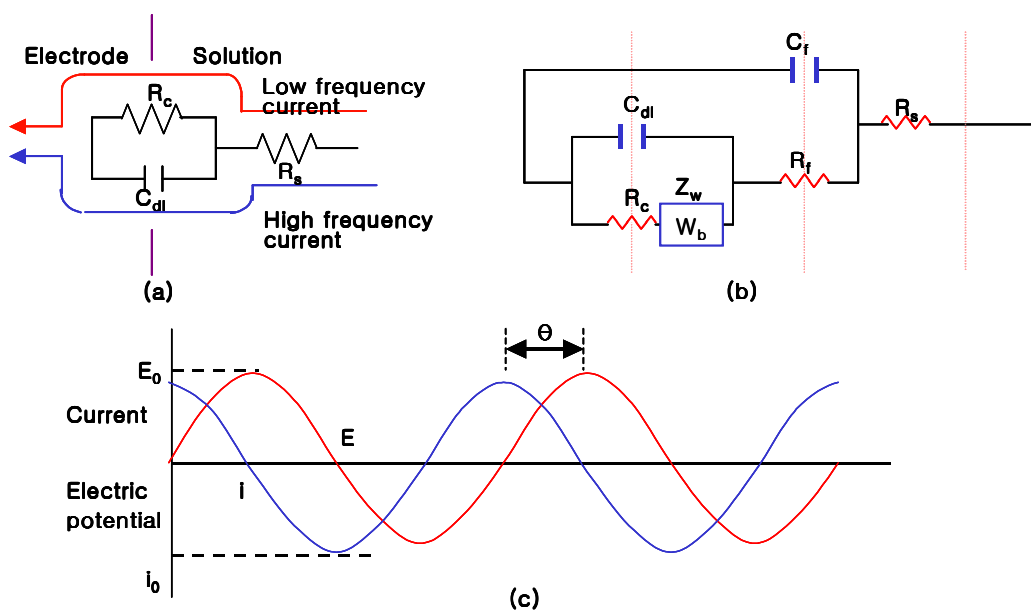


Fig. 3 Equivalent circuit, and current response.

(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 측정계에 여러 가지 주파수의 교류를 인가하여 그 임피던스의 절대값 ($=\Delta V/\Delta i$)와 위상차 Θ 를 측정하는 것이다. Fig. 3(a)와 같은 등가회로에 나타난 두 임피던스성분, 즉 저항 R_{ct} 와 C_{dl} 로부터 유래되는 admittance의 합은

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

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

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

여기서 ω 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-전위곡

선의 미소과전압 영역(<10mV)의 기울기에 상당하는 값으로 교류 임피던스에 있어서는 $\omega \rightarrow 0$ 때의 임피던스로서 정의할 수 있다. 따라서 anode반응, cathode반응이 전하 이동율속의 경우에는 $R_s = R_c$ 로 된다. 예를 들면 산성용액에 중에서의 철의 부식이 이것에 상당한다.

2.4.3.2 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 ω 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 불려지고 있다.

Bode plot은 횡축에 주파수 f 의 대수, 종축에 임피던스의 절대치 하여 두 개의곡선을 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.

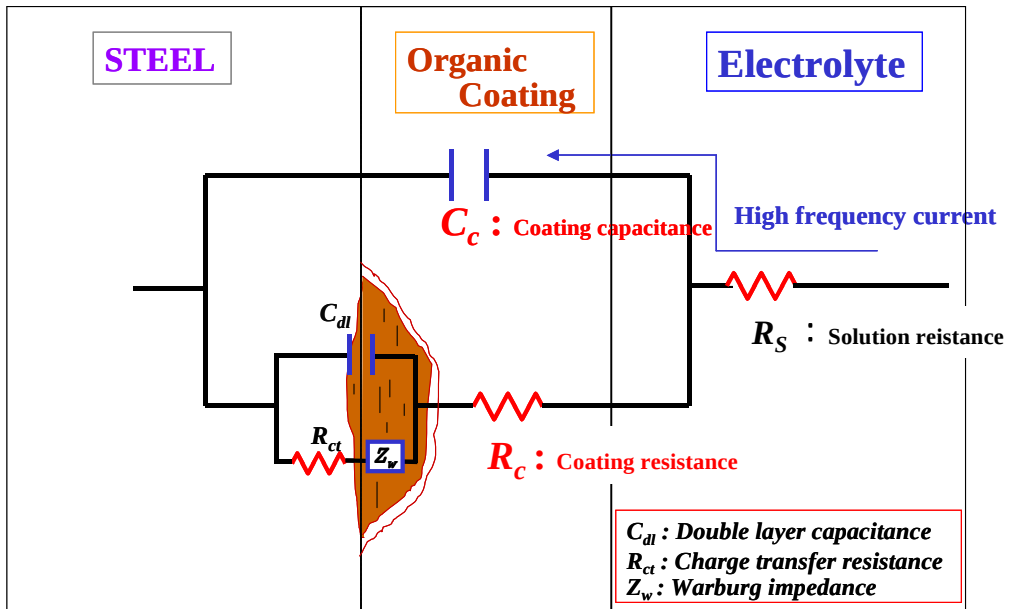


Fig. 4 Equivalent circuit of organic coating.

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 그림 상에 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.

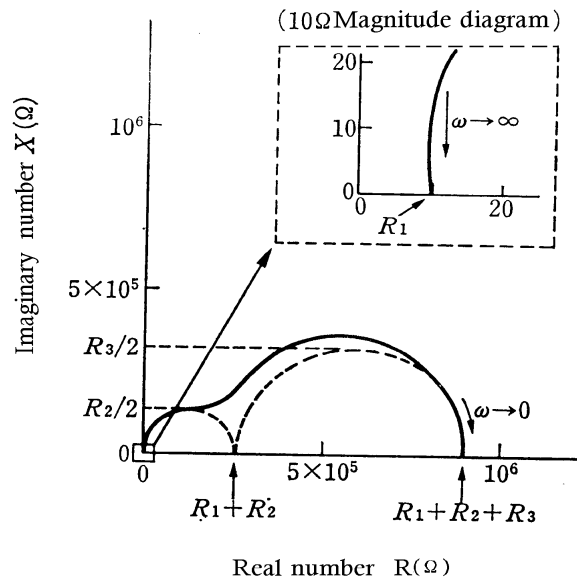


Fig. 5 Calculated impedance diagram(Nyquist plot) for degraded coated steel.

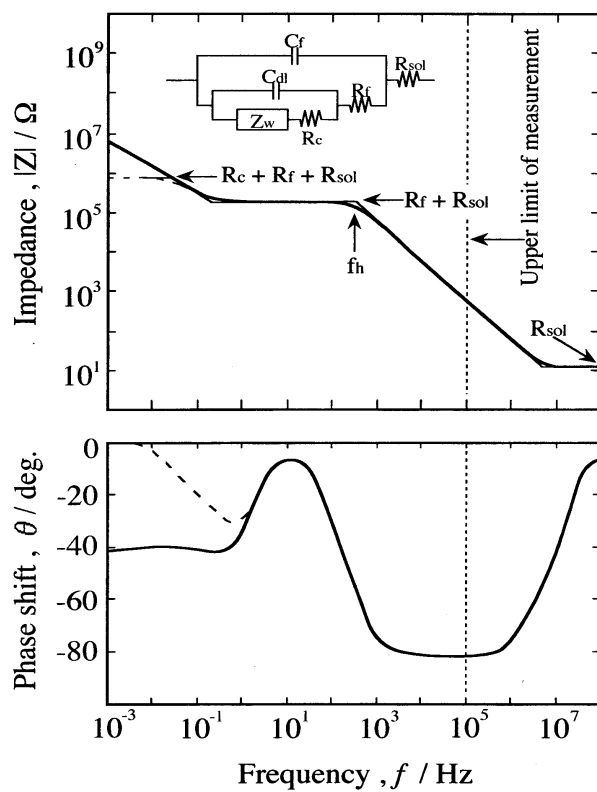


Fig. 6 Equivalent circuit and calculated impedance diagram (Bode plot) for degraded coated steel.

2.4.4 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)의 구성

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

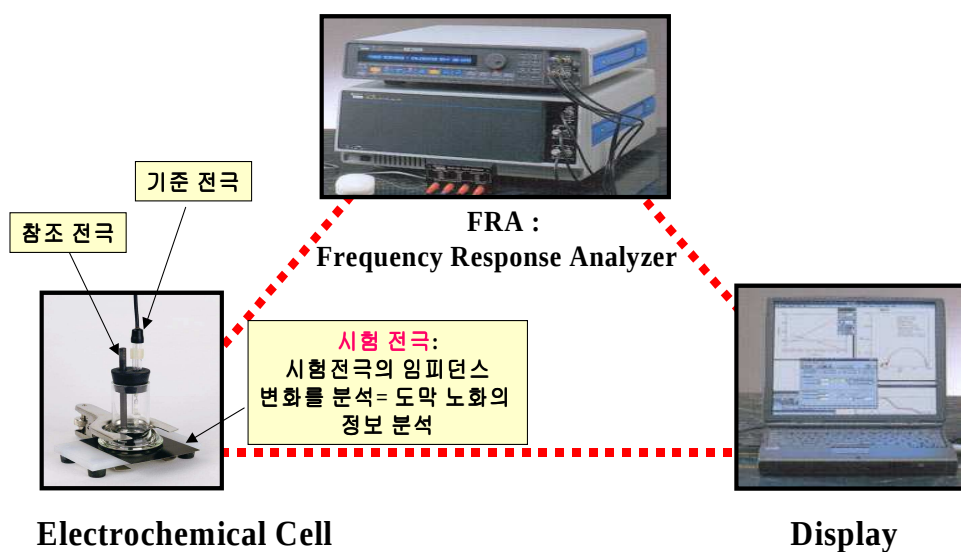


Fig. 7 The set-up of electrochemical impedance spectroscopy(EIS).

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

2.4.5 교류 임피던스 측정법의 장치적 원리

전기화학적 임피던스 측정법의 가장 기본적인 작동원리는 측정하고자 하는 전기화학 시스템 또는 전지에 대해 전압 또는 전류 형태로 작은 진폭의 사인 곡선(sinusoidal curve)형태의 여기 신호를 가하고 그에 수반된 전기화학 시스템의 전류 또는 전압 응답(response)을 측정하여 진폭과 위상 차이(phase shift)를 측정한다는 것이다. 여기 신호(excitation signal)의 종류에 따라 단일 사인법(single sine technique)과 다중 사인법(multi sine technique)으로 나누어 지는데, 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. 10은 FRA와 전기화학 인터페이스가 함께 구성된 임피던스 측정 장치를 나타내었다. 교류발생기에서 보낸 섭동 신호(perturbating signal) $\chi(t)$ 가 전지(cell)에 가해지면 그에 수반된 반응 신호는 전류 $S_1(t)$ 와 전압 $S_2(t)$ 로서 분석기로 받아들여져서 각각 동일 위상(in phase) 성분과 탈 위상(out of phase) 성분으로 나누어져 출력된다.[10]

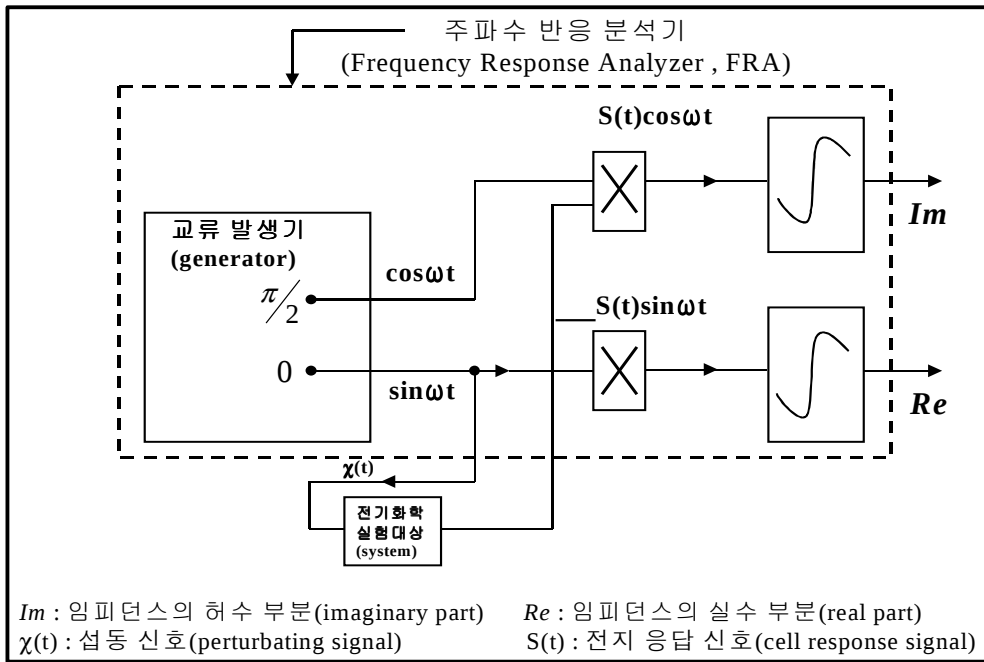


Fig. 8 Schematic of frequency response analyzer.

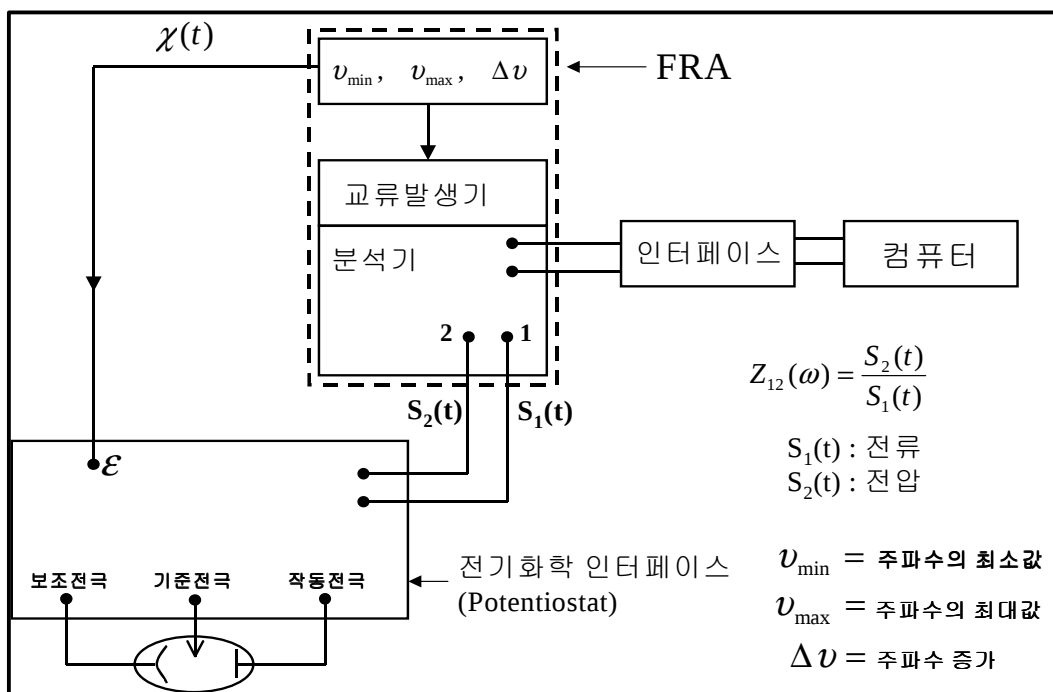


Fig. 9 The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy.

2.4.6 도막 노화에 따른 등가회로와 교류임피던스 diagram [10]

교류 임피던스는 Fig. 4와 같이 교류 회로상에서 발생하는 성분, 즉 도막의 정전용량(C_d), 도막의 저항(R_d), 전기이중층 용량(C_{dl}), 전하이동저항(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.

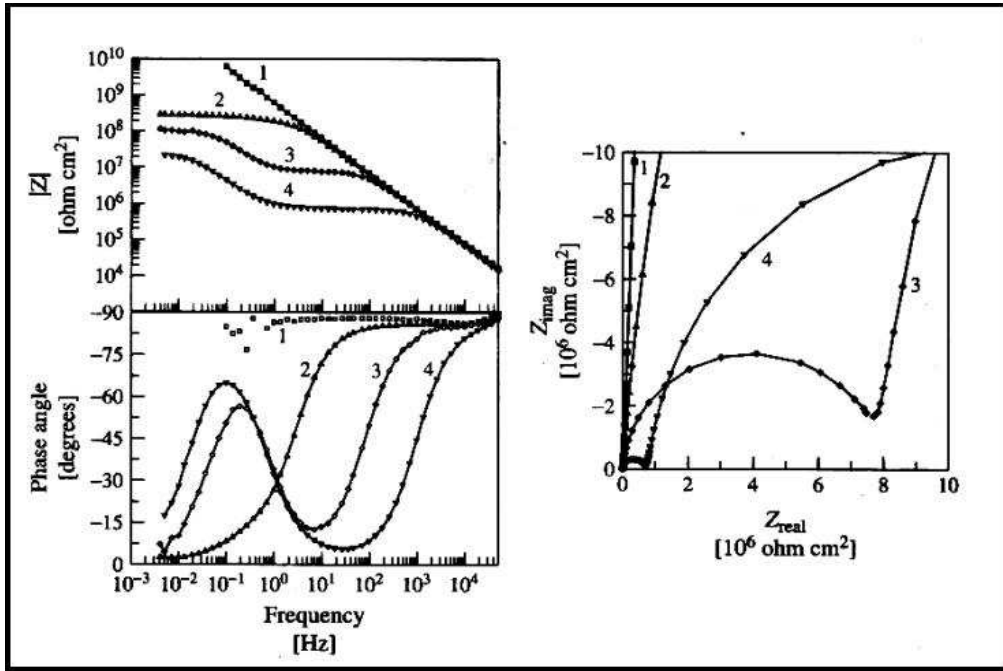


Fig. 10 Evolution of the impedance spectrum.

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 경

우는 도막내에 부식인자(물, 산소 등)가 침투하여 도막/소지금속 계면에 전기이중층 용량, 금속의 전하이동저항 및 확산임피던스가 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 parameter의 특성변화로 도막의 노화 정도를 평가할 수 있다.

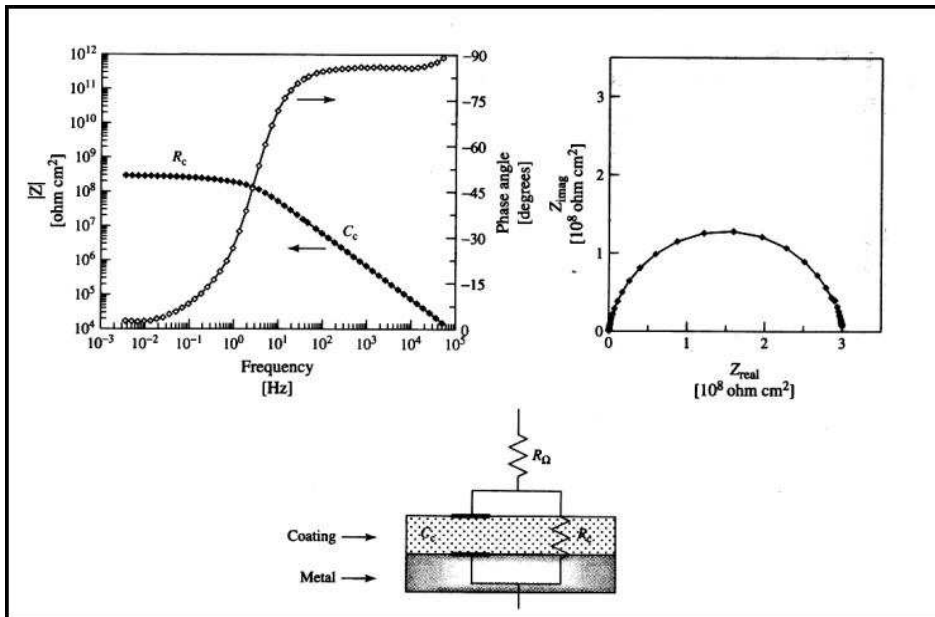


Fig. 11 Impedance spectrum and equivalent circuit for organic coated metal without apparent degradation.

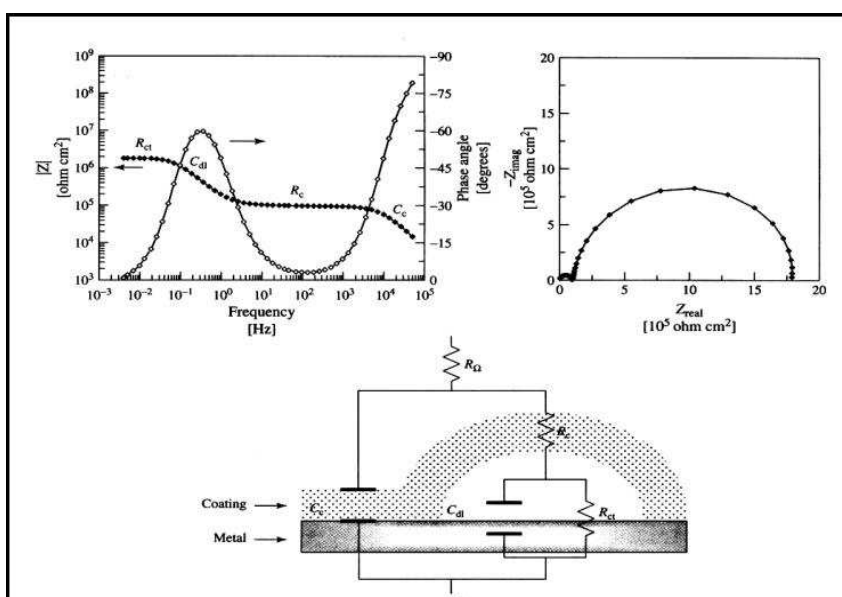


Fig. 12 Impedance spectrum and equivalent circuit for organic coated metal, with corrosion occurring under the blisters.

2.4.7 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 보고 되고 있다.[11]

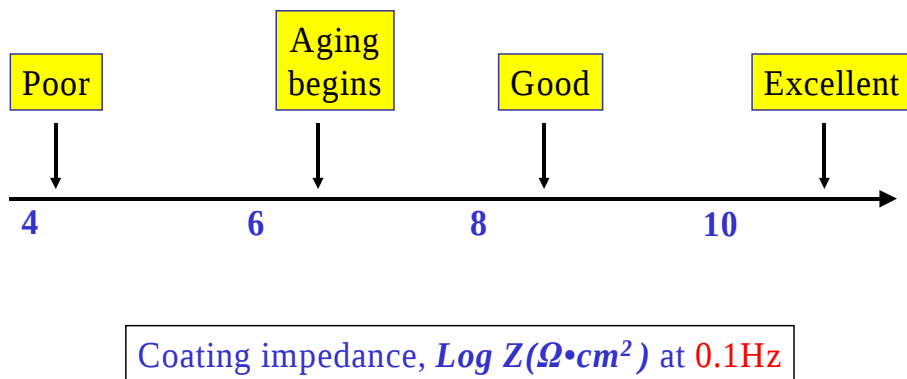


Fig. 13 The key for interpretation of the impedance data.

3. 실험방법

3.1 도료의 제조

도료는 중방식 도장용으로 널리 사용되고 있는 에폭시, 우레탄, 알키드 수지를 이용하였으며, 경화제는 poly amide와 isocyanate를 각각 이용하였다. 도료의 배합비를 Table 1~3 에 나타내었다.

No	원료 명	비율(wt%)
1	Epoxy resin	83.3
2	Xylene	16.7
3	polyamide	50
Total		150.0

Table 1 Formulation of epoxy clear resin.

No.	원료 명	비율(wt%)
1	Acrylic polyol	77.55
2	PMA	9.75
3	Xylene	29.44
4	Isocyanate	19.85
Total		127.59

Table 2 Formulation of urethane clear resin.

No.	원료 명	비율(wt%)
1	Alkyd resin	74
2	Ca-Naphthenate	0.6
3	Co-Naphthenate	0.36
4	Zr-Octate	0.46
5	MEKO	0.6
6	Mineral spirit	30
Total		106.02

Table 3 Formulation of alkyd clear resin.

3.2 시험편 제작

시험편은 120×75×1(mm)의 크기의 탄소강을 blast로 처리한 후, 아세톤으로 탈지, 메탄올로 세척한 후 도장하였다. 도장은 air spray법으로 하였으며, 도막은 실온에서 2주간 건조시켰다. 건조도막 두께는 도막두께 측정기 LE-200C(KETT, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 건조도막두께는 약 $28 \pm 2 \mu\text{m}$ 로 조절하였다.

3.4 교류임피던스 측정

임피던스 측정은 2전극법으로 측정하였으며 전해질 용액은 0.5N-NaCl을 사용하였고, 전극 면적은 13.9 cm^2 로 하였다. 그리고 100kHz에서 10mHz의 주파수 범위의 임피던스 값을 측정하였으며, Electrochemical Impedance Spectroscopy FRA 1260, Dielectric interface 1296(Solatron사, England)을 사용하였다. 인가 교류 전압은 10mV, 인가 직류 전압은 0V, 측정점은 decade당 5로 하였다. 정전용량은 10kHz의 주파수에서 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 임피던스법에 의한 방식성능 평가

4.1.1 도막의 확산 계수

만약 도막을 통한 물의 확산이 Fick의 2법칙을 따른다고 가정하면 도막의 capacitance와 확산계수, 도막두께, 그리고 침지시간과의 관계를 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\log(C_f/C_{f0})}{\log(C_s/C_{f0})} = \left[\frac{4D}{(d^2/\pi)} \right]^{1/2} \times t^{1/2} \quad (20)$$

여기에서 C_{f0} 와 C_s 는 각각 초기와 포화 capacitance 값이다. 다시 식 (20)은 간단히 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\log(C_t) = A + B \times t^{1/2} \quad (21)$$

여기에서, $A = \log(C_{f0})$, $B = [4D/(d^2/\pi)]^{1/2}$ 이다.

식 (21)을 $t^{1/2}$ 에 대한 $\log(C_t)$ 에 대한 직선으로 표시할 수 있다. 따라서 확산계수는 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$D = (d^2\pi/4) \times [B/(C-A)]^2 \quad (22)$$

여기서 $C=\log(C_s)$ 이다.

위와 같은 식으로 확산계수 D 값을 산출해서 Table 4 에 나타내었다.[18] Fig. 15~17에 도막의 정전용량에 따른 확산계수 거동을 나타내었다. 에폭시, 우레탄 모두 확산계수가 10^{-11} 을 보인 반면, 알키드의 경우 10^{-7} 을 나타내었다. 에폭시, 우레탄의 경우, 확산계수가 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ 범위 일 경우 도막의 장벽특성이 우수하다고 볼 수 있지만 알키드의 경우는 낮은 장벽특성을 나타내었다.[19]

	A	B	$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
에폭시	-10.0777	1.4926×10^{-4}	7.0898×10^{-11}
우레탄	-10.07186	1.0886×10^{-4}	9.5169×10^{-11}
알키드	-9.7911	0.0097	1.0069×10^{-7}

Table 4 Results of calculation of diffusion coefficients.

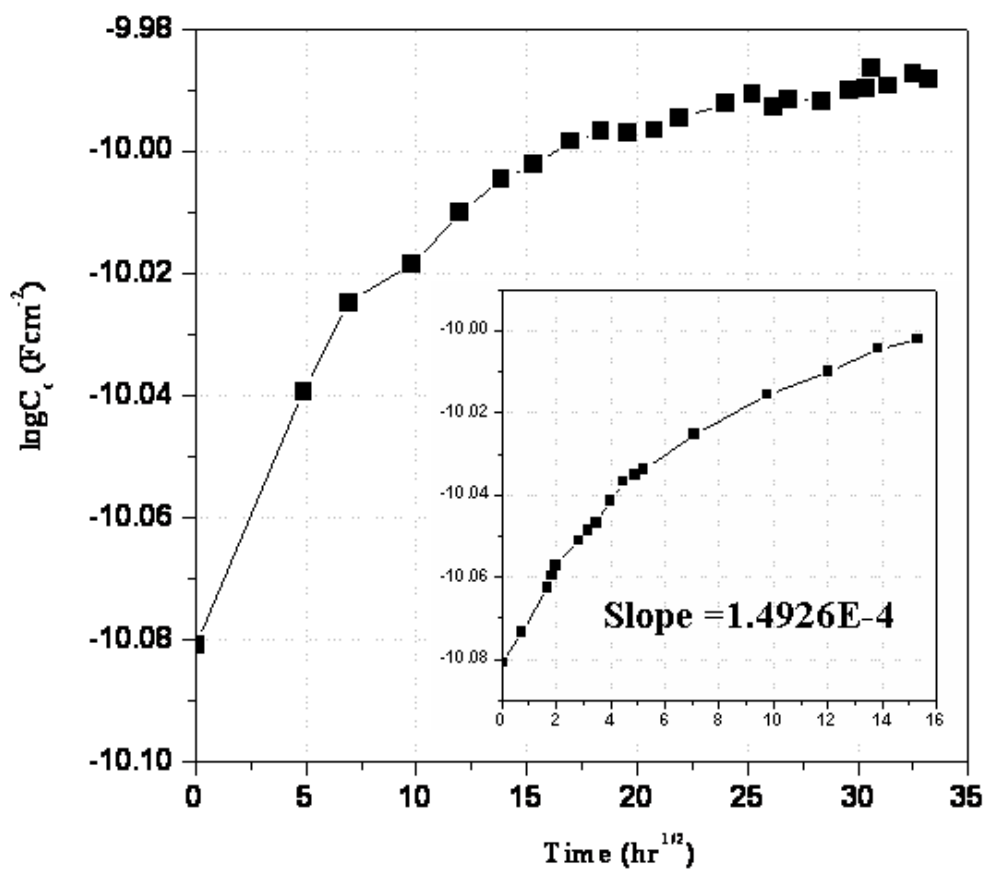


Fig. 14 Time dependence of coating capacitance for epoxy clear coating.

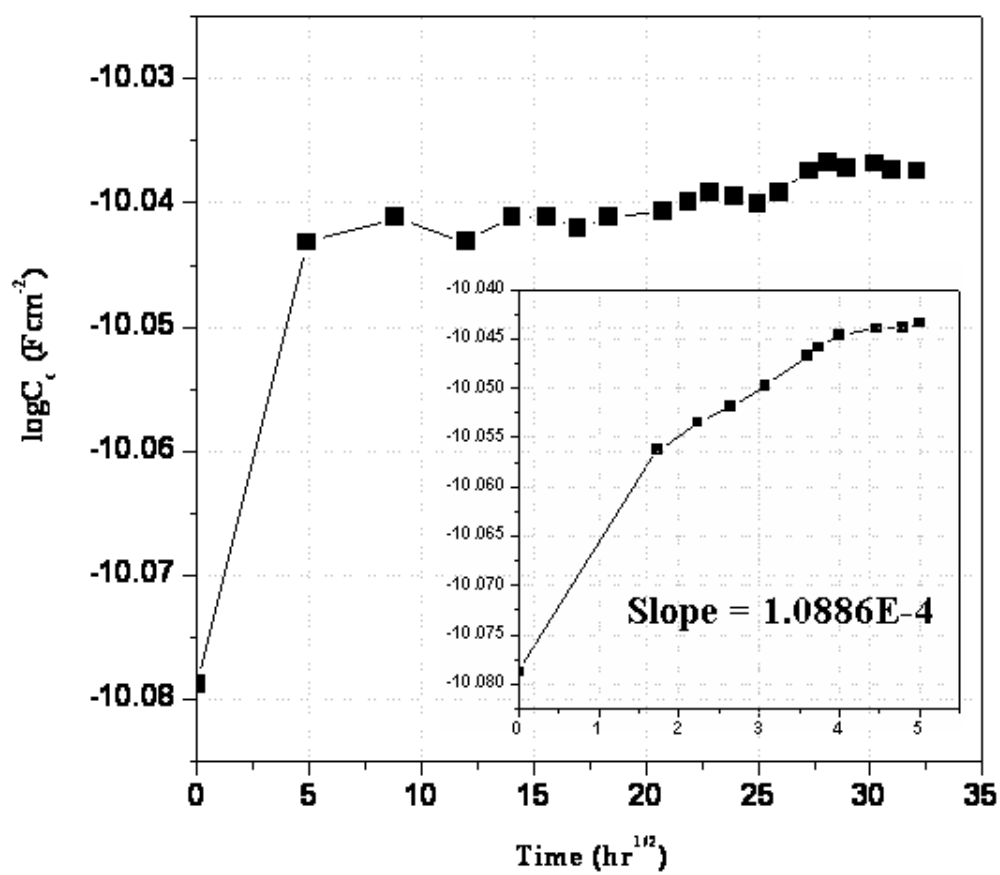


Fig. 15 Time dependence of coating capacitance for urethane clear coating.

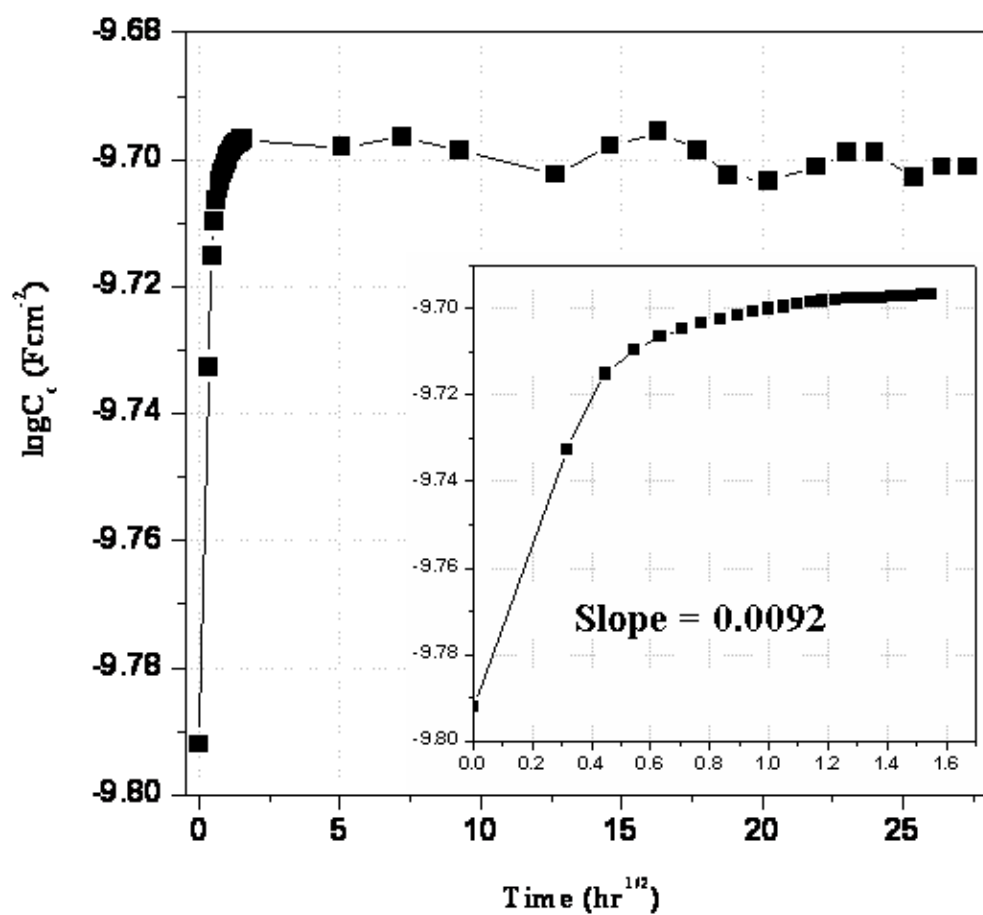


Fig. 16 Time dependence of coating capacitance for epoxy clear coating.

4.1.2 도막의 종류에 따른 물의 흡수량 측정

도막의 물 흡수량은 소지와 부착성을 잃게 하고 도막과 소지 사이의 계면에서 전기화학적 반응이 일어나기 전 도막의 방청성능과 내구성을 예상할 수 있는 정보를 줄 수 있다. [12,13]

Capacitance만의 회로에서

$$Z = 1/\omega C \quad (23)$$

로 나타낼 수 있다.

그리고 도막이 물에 침지되었을 때 ① 도막의 정전용량(coating capacitance)은 물의 흡수와 함께 같이 증가하고 ② 흡수된 물은 도막을 통하여 균일하게 분포되고 ③ 물의 유전상수($\epsilon=80$)가 일정하다고 가정하면, 도막에 흡수된 물의 양은 Brasher-Kingsbury 식을 이용하여 나타낼 수 있다.[14]

$$X_v = \frac{100 \log(C_f / C_{f0})}{\log(80)} \quad (24)$$

여기서 X_v 는 도막내의 수분의 부피%이고, C_f 는 시간 t 후의 정전용량측정치, C_{f0} 는 초기 정전용량 값이다.

식 (24)를 이용하여 계산한 예폭시, 우레탄 및 알키드수지 도막의 흡수

량을 측정한 결과를 Fig. 17에 나타내었다.

Fig. 17에서 에폭시수지 도막은 전해질용액에 침지된 시간부터 49시간 정도까지 흡수량이 매우 빠른 속도로 증가하다가 그 이후부터는 서서히 증가하였다. 우레탄수지 도막은 36시간까지 빠르게 흡수량은 매우 빠른 속도로 증가하다가 그 이후부터는 거의 평형상태에 도달하는 형태를 나타내었다. 알키드수지 도막은 최초 침지 16시간만에 흡수량이 포화된 것을 볼 수 있었다. 에폭시, 우레탄, 알키드 수지 도막의 흡수량은 각각 4.9 vol %, 2.0 vol %, 5.0 vol %로 측정되었다.

위와 같은 결과들로부터 초기 도막의 흡수량은 도막의 수지 종류에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 상대적으로 도막내 free volume이 큰 알키드수지 도막은 도막내 기공, 모세관 또는 편홀 등의 미세적 결함이 많이 생겨서 보다 쉽게 물이 침투할 수 있는 경로가 잘 발달되어 초기단계에서 흡수속도가 에폭시, 우레탄수지 도막에 비해 크게 나타난 것으로 생각된다.

일반적으로 유기 도막에 있어서 물의 침투에 가장 큰 영향을 미치는 것은 극성, 즉 수지와 물과의 친화성이라고 알려져 있다. Fig. 14에서는 알키드수지 도막이 흡수 초기단계에서 흡수량이 가장 빠르게 증가하다가 어느 정도 시간이 경과한 후에 평형상태를 유지하는 경향을 나타내었다. 에폭시, 우레탄 수지 도막의 경우는 각각 400시간과 36시간까지 흡수량은 증가한 후 거의 평형상태를 유지하는 경향을 나타내었다. 여기서 알키드수지의 경우는 흡수량이 포화된 24시간 이후에 rust spot이 발생한 것을 육안으로 관찰 할 수 있었다.

알키드수지의 경우는 도막 내에 친수성기인 $-OH$, $-COO$ 등의 관능기

가 많이 존재하고, free volume이 크기 때문에 물이 침투할 수 있는 site가 많아 물의 흡수량도 많을 뿐만 아니라 소지와 맞닿아 있는 편홀의 영향으로 rust spot이 발생한 것으로 생각된다. 한편, 에폭시수지 도막과 우레탄수지 도막은 3차원 망상구조로 결합되어 있기 때문에 도막의 가교밀도가 높아 물의 흡수량도 적을 뿐만 아니라 물이 침투할 수 있는 site가 적어서 비교적 적은 량의 물을 흡수한 후 거의 평형상태로 유지하는 것으로 생각된다.

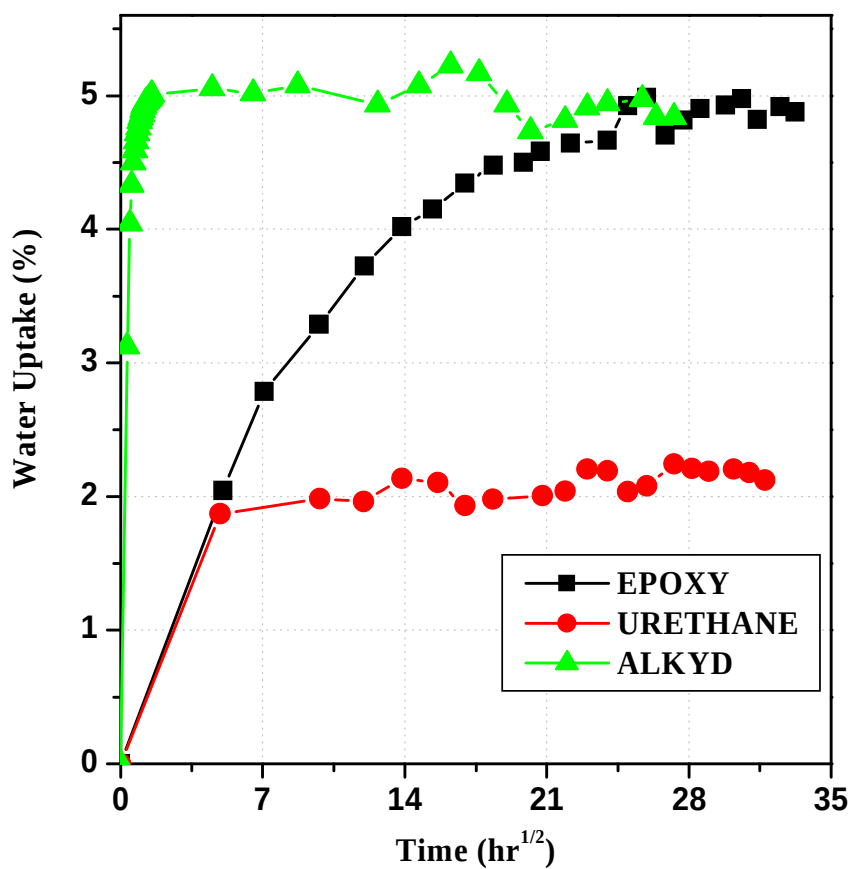


Fig. 17 Changes of water uptakes with immersion time under different clear coatings.

4.1.3 도막의 capacitance 변화

도막의 정전용량은 도막의 물 흡수량 및 도막 형성시에 발생하는 미세 모세관 등의 양을 나타내는 척도로 사용되고 있다. 도막의 정전용량 변화는 유전상수가 80인 물이 유전상수가 3~5정도인 도막에 침투함으로서 일어나는 현상이다. 따라서 침지 초기 상태에서는 정전용량이 증가하는 경향을 나타내다가 그 후 평형상태에서 도막이 노화되어 파괴될 때까지 그 대로 유지된다. 일반적으로 물과 접촉한 도막에 있어서의 정전용량 증가는 물의 침입에 의한 도막의 유전율의 변화에 의한 것으로 도막의 정전용량의 변화가 적으면 적을수록 더 좋은 도막의 장벽특성을 보여준다.[20] 이런 도막의 정전용량 변화는 그 도막의 방식성이나 내구성을 추정하는 지표로도 널리 이용되고 있다.

도막의 정전용량은 10kHz의 주파수에서 앞의 식 (23)을 이용하여 구할 수 있다.

Fig. 18에는 앞의 식 (23)을 이용하여 계산한 도막의 종류에 따른 capacitance의 변화를 나타내었다. 에폭시와 우레탄수지 도막의 경우는 상대적으로 정전용량의 변화가 적고 느린 흡수 포화 거동을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서 도막의 종류에 따른 정전용량의 변화는 알키드 > 에폭시 > 우레탄 순으로 나타났다. 도막의 정전용량 값은 16시간이후 알키드수지 도막은 $2.0 \times 10^{-10} \text{F}$, 900시간후 에폭시, 우레탄수지 도막은 $1.03 \times 10^{-10} \text{F}$, $9.17 \times 10^{-11} \text{F}$ 으로 각각 나타났다. 수지 도막의 종류의 따른 정전용량의 변화는 약 2배 정도의 차이가 났으며 도막의 외관 변화에서는 에폭시, 우레탄수지 도막은 아무런 변화가 없었지만 알키드수지 도막의

경우에는 rust spot이 발생되었다.

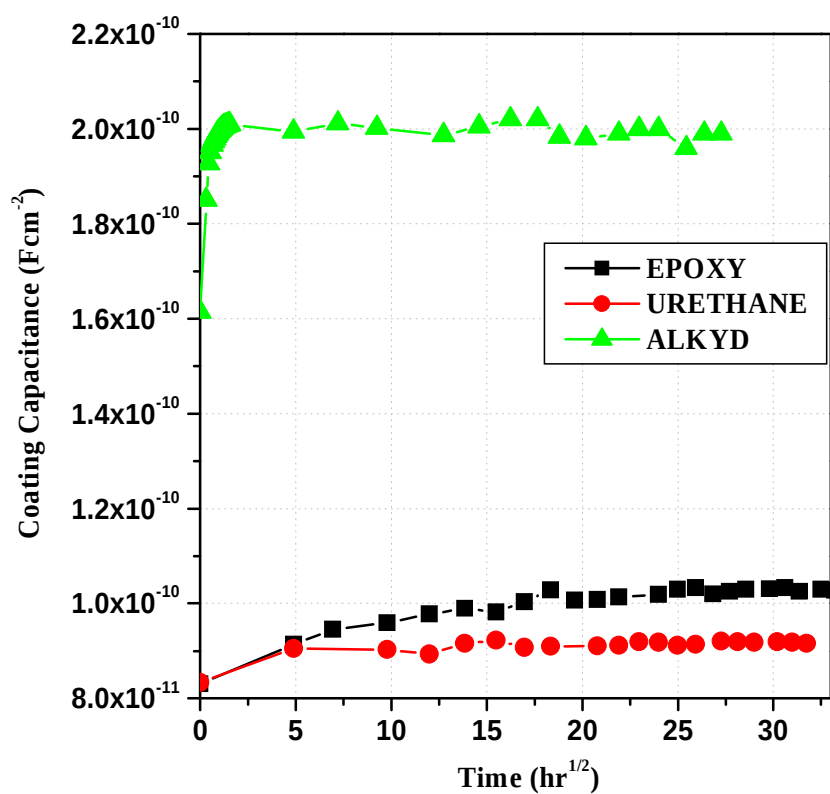


Fig. 18 Time dependence of coating capacitance for different clear coatings.

4.1.4 임피던스 특성변화

교류임피던스법은 부식인자들의 영향에 대한 방식도막과 소지사이의 계면을 전기화학적 특성을 이용하여 도막의 노화를 임피던스 특성으로부터 측정할 수 있는 비파괴적이고 정량적인 평가법이다. [21] 또한 교류임피던스법은 부식반응에 대한 운동학적 정보와 등가회로 구성으로 인해서 메카니즘적인 분석에 대한 정보를 얻을 수 있다. 그리고 임피던스 변화로부터 시간에 따른 도막의 방식특성을 나타낼 수 있다.

Fig. 19~20에는 에폭시수지 도막, Fig. 21~22에는 우레탄수지 도막, Fig. 23~24에는 알키드수지 도막의 임피던스 측정 결과를 Bode 와 Nyquist plot으로 나타내었다. Fig. 19~20의 에폭시수지 도막의 경우는 도막의 저항값이 초기상태에서는 $1.64 \times 10^{11} \Omega$ 이 나타났고, 1128시간 이후에도 도막 저항값이 $9.21 \times 10^{10} \Omega$ 정도로 나타났다. Fig. 21~22의 우레탄수지 도막의 경우에도 초기 상태의 도막의 저항값은 $1.36 \times 10^{11} \Omega$ 이 나타났고, 1128시간 이후의 도막의 저항값은 $9.54 \times 10^{10} \Omega$ 으로 나타났다. 에폭시 와 우레탄 수지도막의 임피던스 거동은 전 주파수범위에서 정전용량의 영역으로 나타났다. 하지만 Fig. 23~24의 알키드수지도막의 경우에는 초기 상태의 도막 저항값은 $6.73 \times 10^9 \Omega$ 이 나타났으며 696시간 이후에는 주파수가 10^2Hz 에서 $9.54 \times 10^6 \Omega$ 이 나타났다. 그리고 0.1Hz에서 부식이 발생할 때나 나타나는 Warburg impedance가 확인 되었다. 이것은 실험종료 후 육안 관찰로도 확인 할 수 있었다.

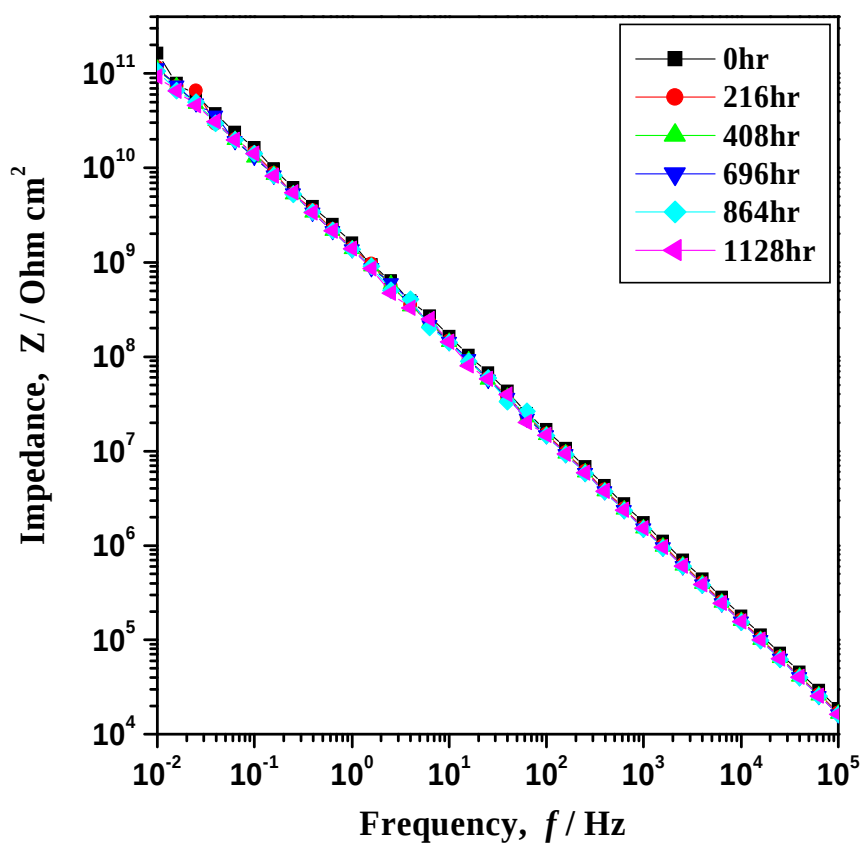


Fig. 19 Change of Impedance characteristics with time for epoxy clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Bode Plot).

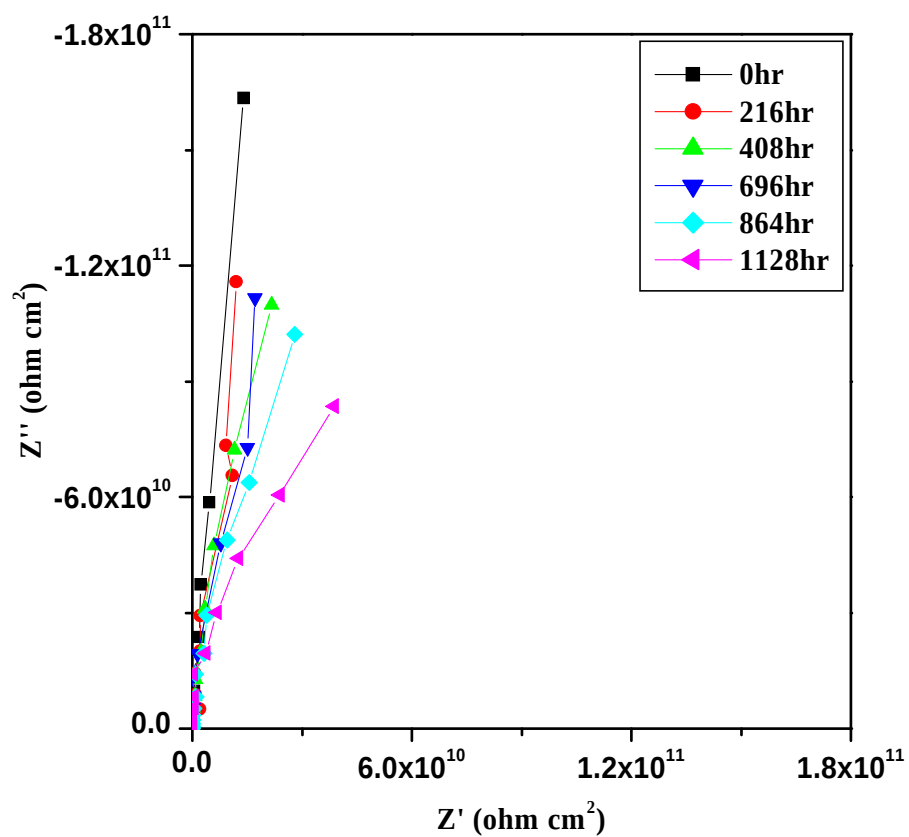


Fig. 20 Change of Impedance characteristics with time for epoxy clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Nyquist Plot).

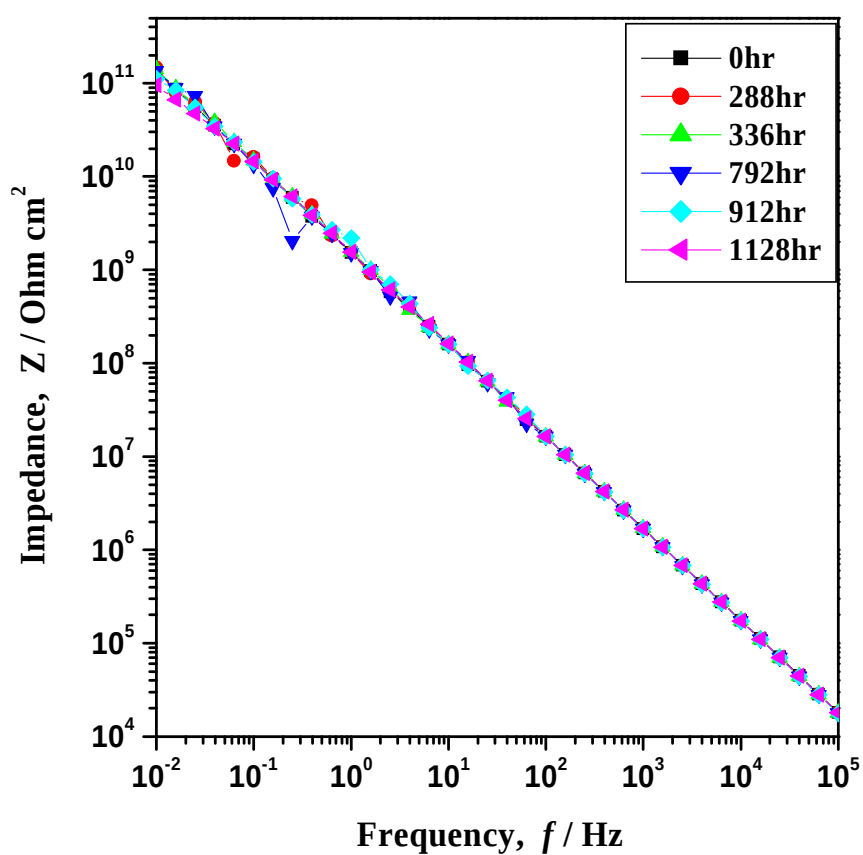


Fig. 21 Change of Impedance characteristics with time for urethane clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Bode Plot).

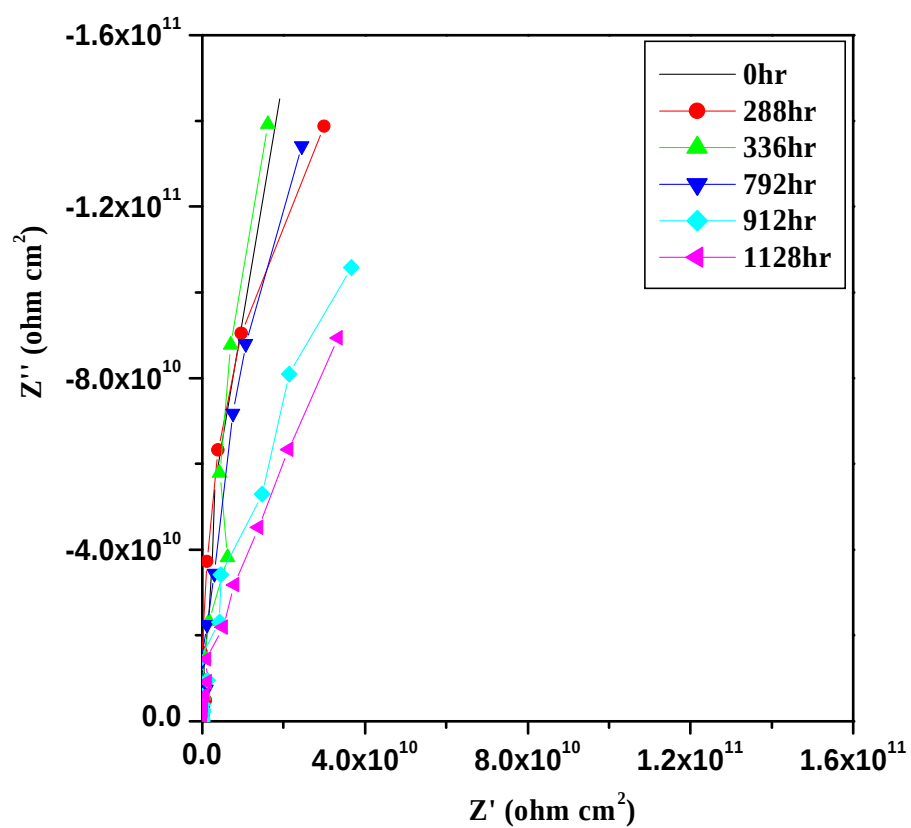


Fig. 22 Change of Impedance characteristics with time for urethane clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Nyquist Plot).

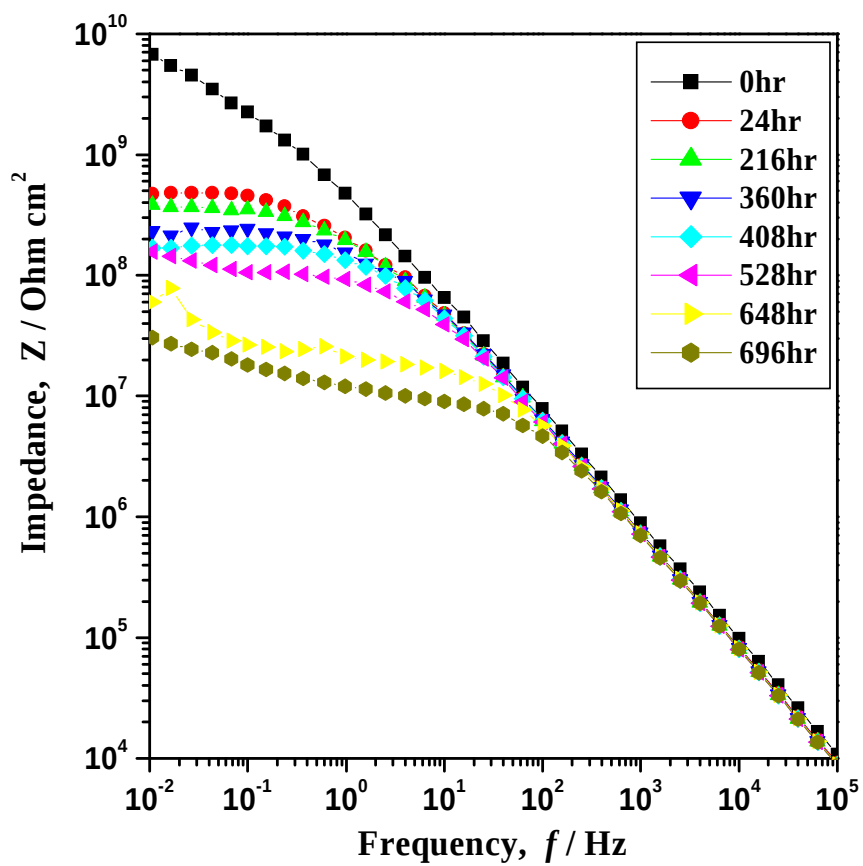


Fig. 23 Change of Impedance characteristics with time for alkyd clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Bode Plot).

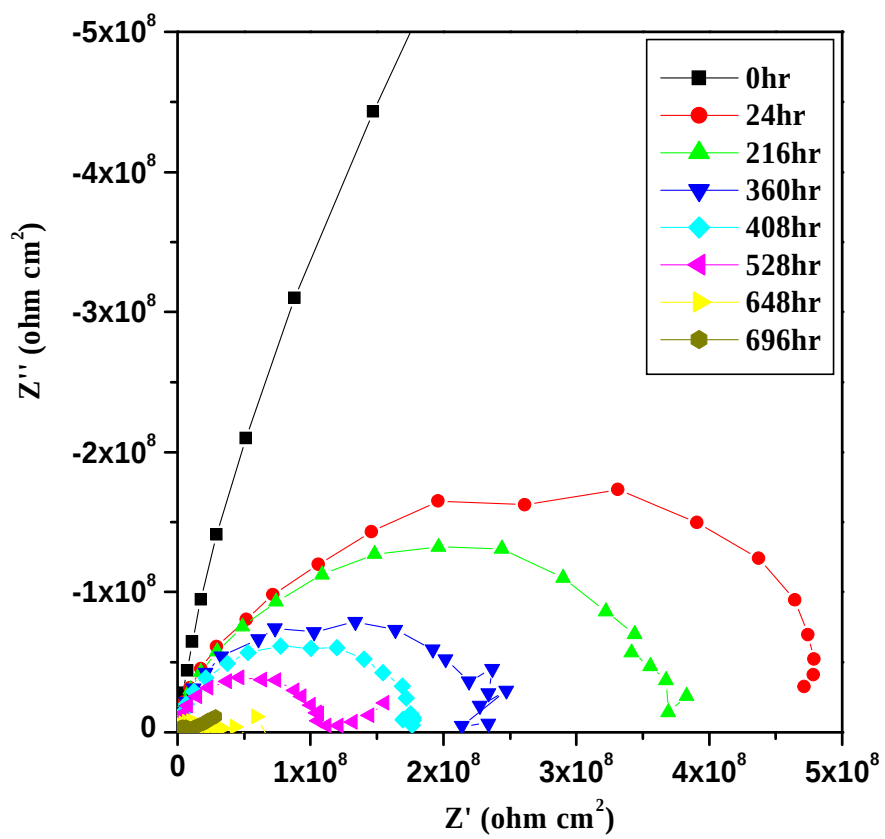


Fig. 24 Change of Impedance characteristics with time for alkyd clear coating exposed to 0.5M-NaCl. (Nyquist Plot).

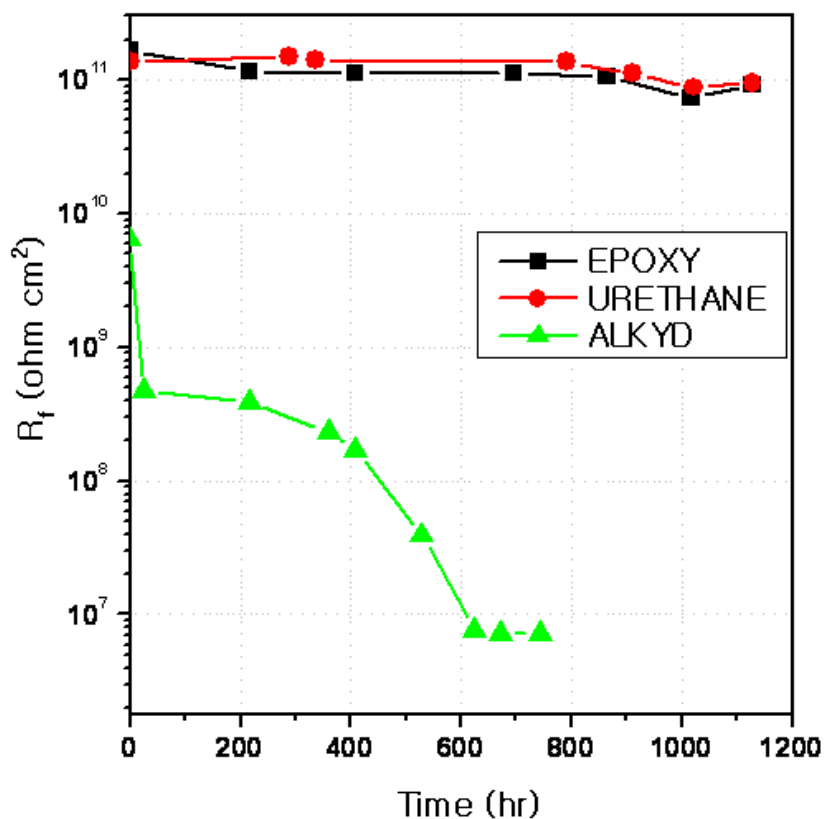


Fig. 25 Comparison of coating resistance behavior as a function of exposure times for different clear coatings.

Fig. 25에는 수지 도막의 종류에 따른 도막의 저항값을 나타내었다. 시간에 따른 도막의 저항값은 도막을 통한 물의 침투경로와 상관있다. 도막

의 저항값이 급격히 감소할수록 물의 침투 경로는 계속 증가하고 그에 따라서 도막은 낮은 장벽특성을 보인다.[20]

Fig. 25에서 볼 수 있듯이 에폭시와 우레탄 수지 도막의 경우, 알키드 수지 도막에 비해서 침지시간이 약 2배정도의 큰 차이를 보였는데도 불구하고 여전히 도막의 저항값은 초기의 저항값에 비해 많이 떨어지지 않았다. 하지만 알키드 수지 도막은 침지 24시간만에 도막의 저항값이 크게 떨어졌으며 침지시간에 따라서 서서히 감소하여 $10^6\Omega$ 까지 감소하는 것으로 나타났다.

5. 결론

중방식 도료의 수지인 에폭시, 우레탄, 알키드를 배합하여 만든 도막을 교류 임피던스법의 파라미터인 도막의 확산계수, 물흡수량, 정전용량, 임피던스측정을 하여 주어진 도막두께 하에서 각 수지 도막의 장벽특성 및 방식성능을 평가하였다. 그 결과는 다음과 같다.

- (1) 도막의 확산계수 및 물 흡수량에 있어서 도막형성요소인 고분자 물질의 극성, 즉 수지와 물과의 친화성 및 결합가교밀도 등이 흡수성에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.
- (2) 도막의 장벽특성은 친수성기를 많이 포함하고 있고, free volume이 큰 알키드 수지도막이 가장 좋지 않았으며 에폭시, 우레탄 수지 도막 순으로 우수한 것을 알 수 있었다.
- (3) 교류 임피던스법에 이용한 확산계수에 따른 도막의 방식성능 비교가 가능하다는 것을 알 수 있었다.
- (4) 도막의 초기 물흡수를 통해서 확산계수는 알키드 수지도막은 1.00×10^{-7} , 에폭시 수지도막은 7.08×10^{-11} , 우레탄 수지도막은 9.51×10^{-11} 로 나타났다.

References

1. 부식 cost 조사위원회, 재료와 환경, 50, 11, 490 (2001)
2. Ursula Rammelt, G. Reinhard, "Progress in Organic Coatings", 21, p. 205-226 (1992)
3. D. A. Bayliss, K. A. Chandler, "Steelwork Corrosion Control" p. 65-66 (1991)
4. B. Liu, Y. Li, H. Lin, C. N. Cao, "Corrosion", 59, No.9, p. 817-820 (2003)
5. Clive H. Hare, "Paint Film Degradation Mechanism and Control", p. 231-238 (2001)
6. W. Funke, "Corrosion-protective quality of organic coatings and interfacial conditions at the metal surface and the adjacent coating layer" p. 1-8 (2001)
7. P. Marcus, J. Oudar, "Corrosion mechanism in theory and Practice", p. 524-612 (1995)
8. Bard-Stratman, "Encyclopedia of Electrochemistry corrosion and Oxide Films", p. 500-505 (2001)
9. G. Bierwagen, "Progress in Organic Coatings", 46, p. 148-149
10. 변수일, 최신 재료 전기 화학, p. 579-585 (2003)
11. Linda G. S. Gray, Bernard R. Appleman, "ICC proceeding", p.209-226 (2002)
12. F. Deflorian, L. Fedrizzi and P. L. Bonora, "Corrosion Science", 38,

- p. 1697–1708 (1996)
13. G. W. Walter, “Corrosion Science”, 32, p. 1041–1058 (1991)
 14. M. Brasher, A. H. Kingsbury, “Journal of applied chemistry”, 4,
p. 62– 72
 15. C. perez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Novoa,
“Progress in Organic Coatings”, 37, p. 169 (1999)
 16. F. Bellucci, L. Nicodemo, T. Monetta, M. I. Kloppers, R. M.
Latanission, “Corrosion Science”, 33, p. 1203 (1992)
 17. F. Deflorian, L. Fedrizzi, P.L. Bonora, “Corrosion Science”, 38,
p. 1697 (1996)
 18. B. Liu, Y. Li, H. Lin, C.-N. Cao , “Corrosion”, 59, p. 817–820
 19. Jin-Tao Zhang, Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao
“Progress in Organic Coatings”, 51, p. 145–151
 20. C. Pérez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Nóvoa
“Progress in Organic Coatings”, 37, p. 169–177
 21. John R. Scully, “Journal of the Electrochemical Society”, 136,
p. 979–989