



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

陰極 防蝕法이 適用된 塗裝鋼板의 防蝕特性 研究

指導教授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2007年 2月

釜慶大學校 大學院

工 業 化 學 科

趙 延 鎬

趙延鎬의 工學碩士 學位論文을 認准함

2007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	3
2.1 유기도막에 의한 방식 기구	3
2.2 음극방식에 의한 방식 기구	6
2.3 유기도막과 음극방식이 적용된 방식 시스템	9
2.4 가속화 시험과 thermal cycling test	12
2.5 교류 임피던스 측정법	14
2.5.1 교류 임피던스의 기초	14
2.5.2 임피던스 측정결과 도식방법과 등가회로	23
2.5.3 교류 임피던스 측정 원리	29
2.6 교류 임피던스 측정법을 이용한 도장강판 노화과정의 모니터링 ·	31
3. 실험방법	35
3.1 시험편 제작	35
3.2 교류 임피던스 및 개회로 전위 측정	36
3.3 Thermal cycling test	36
4. 결과 및 고찰	38
4.1 결함 없는 시험편의 특성 변화	38
4.1.1 임피던스 측정 결과	38
4.1.1.1 임피던스 값의 절대 측정	38
4.1.1.2 도막 정전용량 측정결과	42
4.1.2 시험편의 외관 관찰	45

4.2 결함을 가한 시험편의 특성 변화	47
4.2.1 개회로 전위 (open circuit potential) 측정결과	47
4.2.2 희생양극의 전기화학적 용량 (electrochemical capacity) 변화	49
4.2.3 결함 부위의 외관 관찰	52
5. 결론	54
References	55



List of Figures

Fig. 1. Schematic illustration of organic coating systems to protect metal against corrosion by three mechanisms.	5
Fig. 2. Schematic illustration of (a) corrosion process (b) cathodic protection process under immersion condition.	8
Fig. 3. Illustration of consequence of poor coating selection.	10
Fig. 4. Chemical reaction at the cathode under cathodic protection.	11
Fig. 5. Degradation process of organic coating at immersion environment.	13
Fig. 6. In case of resistor, graphs of instantaneous voltage and current vs. time t (above) Rotor diagram ; current and voltage in phase (below).	21
Fig. 7. In case of capacitor, graphs of instantaneous voltage and current vs. time t (above). Rotor diagram ; current leads voltage by 90° (below).	22
Fig. 8. Definition of impedance relationships in both Nyquist plot (cartesian co-ordinate) and Bode plot (polar co-ordinates).	27
Fig. 9. (a) Equivalent circuit to present a simple electrochemical system. (b) Nyquist plot for a simple electrochemical system. (c) Bode plot for a simple electrochemical	

system.	28
Fig. 10. Simplified schematic of a frequency response analyzer. ..	30
Fig. 11. Evolution of Nyquist plot and equivalent circuit as a function of painted steel degradation. (a) capacitive behaviour (b) one semi-circle (c) two semi-circles (d) 45° to real impedance axis.	34
Fig. 12. Thermal cycling test process.	37
Fig. 13. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) of specimens without cathodic protection as a function of thermal cycle number.	40
Fig. 14. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) of specimens with cathodic protection as a function of thermal cycle number.	41
Fig. 15. Change of coating capacitance(at 10KHz) of specimens without cathodic protection as a function of thermal cycle number.	43
Fig. 16. Change of coating capacitance(at 10KHz) of specimens with cathodic protection as a function of thermal cycle number.	44
Fig. 17. Change of open circuit potential of defected specimens as a function of thermal cycle number.	48
Fig. 18. Change of electrochemical capacity of defected specimens as a function of thermal cycle number.	50

List of Tables

Table 1. Exterior surface observation after 25 cycles.	46
Table 2. Comparison of decreasing slope of defected specimens as a function of thermal cycle number.	51
Table 3. Exterior surface observation of defected area after 25 cycles.	53



Study of anticorrosive properties of painted steel subjected to cathodic protection

Youn-Ho Cho

Department of Industrial Chemistry, Graduate school
Pukyong National University

Abstract

Cathodic protection and coatings are both engineering disciplines with the primary purpose of mitigating and preventing corrosion. Each process is different: cathodic protection prevents corrosion by introducing electrical currents from external sources to counteract the normal electrochemical corrosion reactions; coatings form a barrier to prevent the flow of corrosion current between the naturally occurring anodes and cathodes or within galvanic couples. So the combination of coatings and cathodic protection provides maximum corrosion protection for immersed steel structures.

In this work, anticorrosive properties of painted steel subjected

to cathodic protection were studied using EIS (electrochemical impedance spectroscopy), open circuit potential measurement and calculation of electrochemical capacity of sacrificial anode. Exterior observation of the specimens was also conducted after the completion of experiment.

Painted steel specimens having various coating thickness (180, 280, 450, 650, 800 μ m) were prepared. Thermal cycling tests, which can accelerate coating degradation, were carried out to decrease the test-time duration because immersion test of defect-free specimens requires very long periods. It was shown that the paint system applied on steel substrate has a good compatibility with cathodic protection and painted steel subjected to cathodic protection indicated good anticorrosive property due to cathodic protection mechanism. So, in this case, thick coating is not needed. In case of specimens with defect, anticorrosive property of painted steel subjected to cathodic protection is affected by the defect size than the coating thickness.

Keywords: Cathodic protection, Electrochemical impedance spectroscopy, Anticorrosive property, Thermal cycling test, Electrochemical capacity

1. 서론

심한 부식 환경인 해양 침지 상태에 노출 되어있는 철 구조물은 부식으로부터 보호하기 위해서 유기도막에 의한 통한 방식법과 음극방식법을 같이 적용하는 방식시스템이 널리 사용되고 있다[1]. 이러한 방식시스템이 최적의 방식성능을 나타내기 위해서는 적용된 유기도막이 음극방식시스템과 상용성이 우수해야 하며, 또한 금속 소지의 표면처리 상태, 물·산소·기타 이온에 우수한 장벽특성 및 낮은 비유전율을 가지는 도료의 선택, 적절한 도막두께, 음극방식방법의 선택 및 방식 전위의 유지 등이 있다[2].

유기도막과 음극방식이 적용된 방식시스템의 효율성이 널리 알려진 이후 여러 학자들에 의해 유기도막과 음극방식이 적용된 방식시스템에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 그 중 J.L. Luo는 ‘double-cylinder electrolyte cell’을 사용하여 음극방식이 적용된 도장강판의 인위적인 결함 주변부의 도막의 노화과정 및 도막박리를 연구하였다. 그러나 결함의 크기에 따른 도막의 방식성을 판단할 수 있는 개회로 전위 및 희생양극의 전기화학적 용량 변화에 대한 정보는 알 수 없었다. 또한 S. Touzain의 경우는 도막의 가속화 시험의 한 종류인 thermal cycling test를 실시하여 음극방식이 적용된 도장강판에 결함을 가한 시험편과 결함을 가하지 않은 시험편에 대한 도막의 노화를 희생양극의 종류 및 침지용액의 온도에 따라 EIS로 모니터링 하였지만 도막의 방식성능과 도장공정의 연향을 미치는 도막두께의 영향에 관한 정보는 없었다.

따라서 본 연구는 음극방식이 적용된 도장강판의 방식특성에 있어서

도막두께와 결함의 영향을 전기화학적 측정방법인 교류임피던스 측정법(electrochemical impedance spectroscopy)과 개회로 전위 (open circuit potential) 측정, 희생양극으로 사용된 아연의 무게변화를 통한 전기화학적 용량(electrochemical capacity)값과 실험종료 후의 시험편의 외관변화를 통하여 서로의 상관관계를 평가하였다. 그리고 일반침지 실험으로는 유기도막의 물리화학적 노화에 따른 음극방식의 거동을 확인하는데 오랜 시간이 필요하기 때문에 침지환경에서 도막의 노화를 촉진하는 가속화 시험으로 thermal cycling test[3]를 실시하였다. 실험 결과 결함을 가하지 않은 시험편의 경우는 도막이 음극방식의 방식기구의 영향을 받아 도막두께의 영향을 거의 받지 않았다. 결함을 가한 시험편의 경우는 개회로 전위(open circuit potential)측정 결과 thermal cycle test로 25 cycle 동안 도막두께 및 결함크기에 관계없이 적절한 방식전위를 유지하는 것을 알 수 있었고 희생양극으로 사용된 주물 아연의 전기화학적 용량변화는 도막에 결함이 존재할 경우 도막두께의 영향보다 결함의 크기에 더 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

2. 이론적 배경

2.1 유기도막에 의한 방식기구

유기도막을 이용한 방식법은 금속소지를 부식으로부터 보호하기 위한 여러 방식법 중 가장 널리 사용되고 있는 방식법 중의 하나이나, 이것은 금속소지가 폭로되는 환경에 적합하게 도료의 물리화학적 특성을 조절하여 도료를 설계할 수 있으며, 폭로되는 면적에 따라 효과적으로 적용할 수 있는 장점이 있기 때문이다[4]. 금속소지에 적용된 유기도막은 크게 다음의 3가지 반응기구를 통해서 금속소지를 부식으로부터 보호하며[5] 각각의 반응기구들이 상호 보완적으로 작용하게 된다. Fig. 1에서 유기도막의 3가지 방식기구를 간단히 나타내었다.

첫째, 유기도막은 부식 환경으로부터 금속소지를 격리시키는 물리적 장벽역할을 하여 금속소지의 부식을 야기시키는 중요한 부식인자인 물, 산소, 등의 침투인자를 억제하게 된다. 이상적으로는 유기도막은 금속소지와 부식 환경 사이에 완벽한 물리적 장벽을 형성할 것 같지만 도막 내에 형성된 미세모세관과 기공에 의해 실제로 제한적인 장벽 특성을 가지게 된다. 따라서 거의 대부분의 유기도막은 침지 초기에 물과 산소가 침투하게 되고, 노화가 일어날수록 장벽특성은 더욱 감소하게 된다. 따라서 도막의 장벽특성을 향상시키기 위해서는 도막두께의 증가, 기공성이 적은 도료의 사용, 다층 도장 시스템의 적용 그리고 판상 형태 안료의 사용 등을 고려하여야 한다. 둘째, 도막 내에 함유된 부식억제제나 방청안료를 통해 금속소지를 부식으로부터 보호된다. 이

경우는 도막이 완벽한 장벽특성 기능을 못하기 때문에 금속소지의 부식반응을 제한하거나, 또는 희생양극적 방식기구를 제공하여 불충분한 장벽특성을 보완해 준다. 셋째, 금속소지의 우수한 접착력에 의한 방식기구를 제공한다.



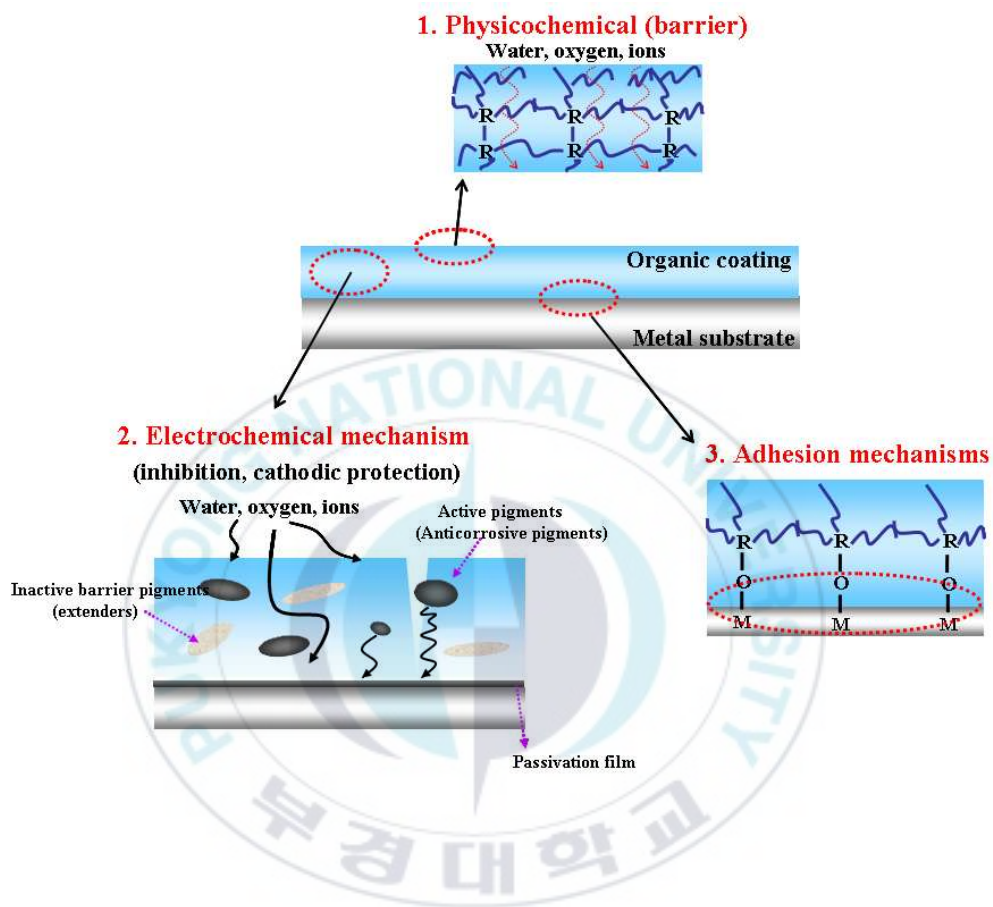


Fig. 1. Schematic illustration of Organic coating systems protect against metal corrosion by three mechanisms

2.2 음극방식에 의한 방식기구

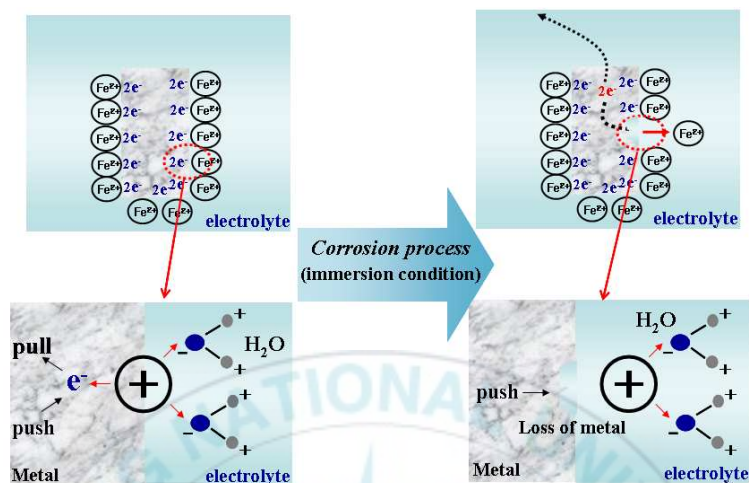
금속소지의 음극방식과정을 이해하기 위해서는 먼저 금속의 부식반응에 대한 기본적인 이해가 필요하다. 침지환경에서 금속의 부식반응에 대해 간단히 살펴보면 두 이종금속이 해수와 같은 전해질 내에 침지되어 전기적으로 접촉하고 있을 때 이 계는 부식반응에 필요한 4가지 요건 (즉, 양극, 음극, 전자전도체, 이온전도체)이 모두 만족하는 상태가 된다. 그 다음, 두 금속의 이온화 경향에 의해 한 금속 (양극)에서 다른 금속 (음극)으로 전기적 흐름이 발생하게 되며 이러한 전기적 흐름은 이온화경향성이 큰 금속 (양극)의 내부 전하 균형을 파괴하고 결국 이온화경향성이 큰 금속(양극)의 표면에서 금속 이온이 전해질용액 속으로 용출되는 부식반응을 야기시킨다. 이런 일련의 부식반응에서 음극방식은 외부 전원에서 음극 전류를 공급하거나, 부식이 일어나는 금속보다 더 큰 이온화 경향성을 가지는 금속의 희생양극 반응을 이용하는 두 가지 방법이 있다. Fig. 2 에서 금속의 부식과정과 음극방식과정을 간략히 설명하였다. 금속을 음극방식을 하기 위해서 금속 표면으로부터 금속이온이 용출되지 못하도록 금속은 충분한 negative charge를 유지되어야 한다. 일반적으로 강판을 음극방식을 하기 위해서는 참조전극으로 Ag/AgCl을 사용했을 때, 강판의 전위를 -800mV이하로 하여야 한다. 따라서 강판의 부식전위가 약 -600mV라고 했을 때, 강판의 전위를 -200~300mV 정도 아래로 이동시킴으로써 적합한 음극방식 전위를 달성 할 수 있다.

해수 침지 환경의 음극방식은 금속의 표면에 calcareous deposit

(CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$)층을 형성한다. 이런 층이 형성되는 것은 음극방식에 공급된 금속표면의 전자가 물과 산소가 반응하여 금속표면에 발생하는 hydroxyl ion과 해수 중 존재하는 Mg^{2+} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} 등의 이온과 반응하여 금속표면에 흡착되기 때문이다. 이러한 층은 보호 피막으로 작용하여 물과 산소와 같은 부식인자를 금속표면으로의 확산과정을 방해하여 부식을 억제시킨다고 알려져 있다[8].

음극방식 방법에는 SACP (sacrificial anode cathodic protection)과 ICCP (impressed current cathodic protection)두 가지 방법이 있다. SACP 방법은 강판보다 이온화 경향성이 큰 알루미늄이나 아연, 마그네슘과 같은 금속을 적절한 방법으로 강판과 전기적으로 접촉 되게 부착시켜 강판보다 먼저 부식되어 강판을 상대적으로 cathode화 시킴으로써 강판을 부식으로부터 보호하는 방법으로 ICCP 방법에 비해 설치 및 유지보수가 쉽고 경제성이 우수한 장점이 있다. ICCP 방법은 외부 전원으로 부터 강판에 전류를 공급하여 강판을 negative charge로 유지하여 금속이온의 용출을 막음으로써 강판을 부식으로부터 보호한다. ICCP 방법은 SACP 방법에 비해 전체구조물의 하중을 줄일 수 있고 음극방식 시스템의 자동화가 가능하다는 장점이 있다. 음극방식에 의한 방식기구가 일어나기 위해서는 전해질의 존재가 필수적이다. 따라서 음극방식은 완전 침지환경, 부분 침지환경, 규칙적으로 침지되는 환경에 적용이 가능하다.

(a)



(b)

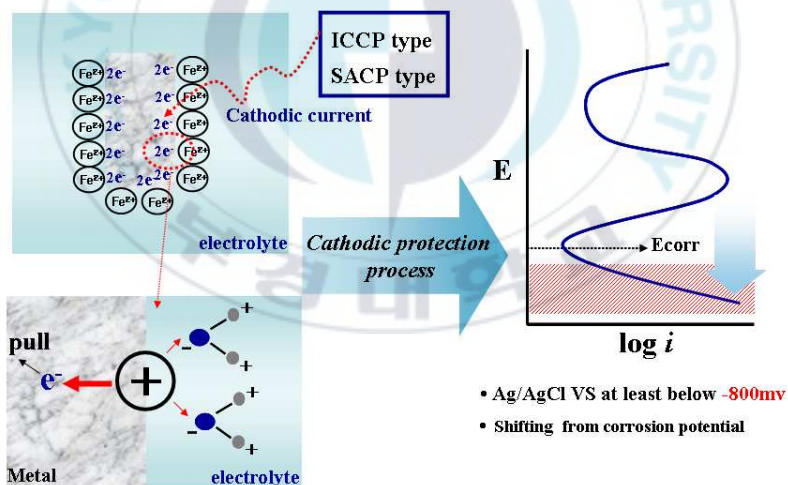


Fig. 2. Schematic illustration of (a) corrosion process (b) cathodic protection process at immersion condition

2.3 유기도막과 음극방식이 적용된 방식시스템

유기도막 단독으로 적용할 경우 도막내 존재하는 미세 결함이나 기공 그리고 도막의 물리화학적 노화가 일어날 경우, 철 구조물의 급격한 부식은 피할 수 없다. 따라서 가혹한 침지 환경에 폭로된 철 구조물의 경우 두 가지 이상의 방식방법이 결합된 방식 시스템을 고려하게 된다. 그 중 경제성이나 방식효율에 있어서 유기도막과 음극방식을 같이 적용하는 방식시스템이 가장 많이 사용되고 있다. 이 시스템의 방식기구는 유기도막이 완벽한 방식작용을 할 경우 음극방식이 작용을 하지 않다가 유기도막이 파손된 부분이나 물리화학적 노화에 의해 철 구조물이 부식 환경에 노출되었을 때 2차적으로 음극방식기구가 작용하여 철 구조물을 부식으로부터 보호하게 된다. 하지만 상호보완적으로 완벽한 방식기구를 가지기 위해서는 사용되는 도료와 음극방식과의 상용성이 중요하며 상용성이 떨어지는 도료를 선택하였을 경우 Fig. 3 과 같은 여러 가지 부반응들이 발생할 수 있다. 음극방식의 영향 하에서 금속표면은 Fig. 4. 와 같은 여러 화학반응들이 일어난다. 그 중 금속표면의 유입된 전자가 물과 산소가 반응하여 발생하는 hydroxyl ion에 의해 금속표면 주위는 강알칼리 분위기를 띄게 된다. 이와 같은 환경에서 음극방식이 작용되는 도막의 결함부위를 중심으로 도막과 금속소지와 결합력이 약화되어 도막의 박리를 야기 할 수도 있다[8]. 따라서 음극방식의 영향 하에서 금속표면에 발생하는 여러 화학반응들에 대해 유기도막은 전자나 이온에 대한 우수한 내 침투성, 내 알칼리성 그리고 금속소지와 우수한 접착력이 요구되며 접착력이외의 특성을 만족시키기 위해서는 적절한 도막두께로 적용하는 것이 필수적이다.

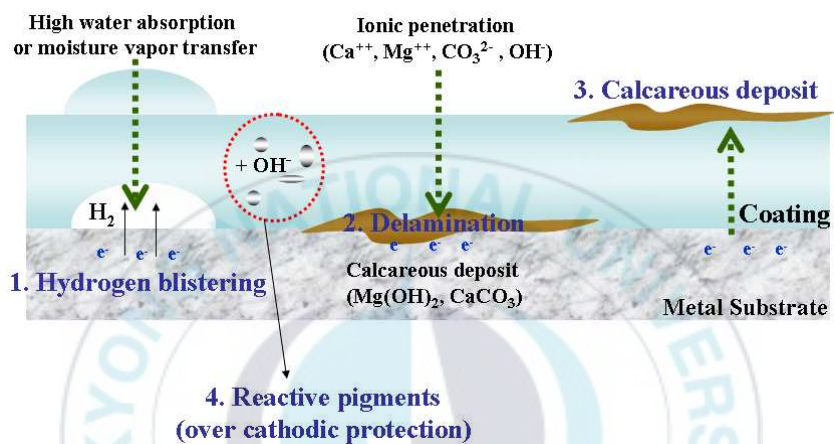


Fig. 3. Schematic illustration of consequence of poor coating selection

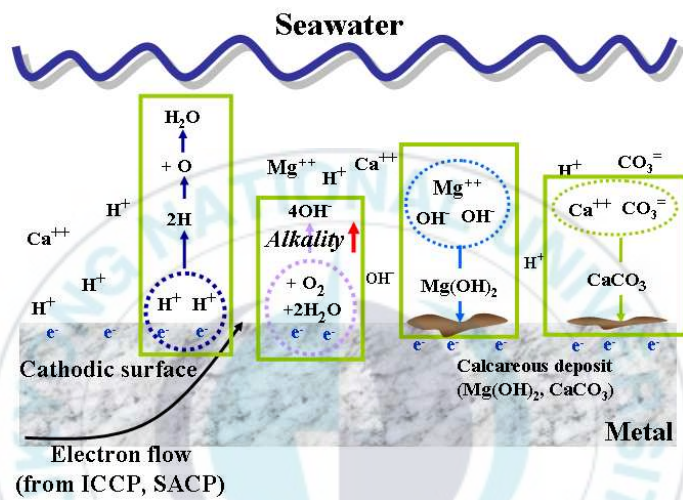


Fig. 4. chemical reaction at the cathode under cathodic protection

2.4 가속화 시험과 *thermal cycling test*

유기도막과 음극방식이 적용되는 방식시스템은 그 반응기구의 최적의 효율을 위해 대부분 침지환경에 적용된다. 하지만 대부분 후도막으로 적용되는 유기도막의 물리·화학적 노화로 인한 음극방식기구의 거동을 관찰하기에 단순 침지 실험은 오랜 시간이 요구된다. 따라서 유기도막의 물리·화학적 노화를 가속화시키는 실험이 필요하다. 일반적으로 유기도막의 가속화시험이 갖추어야 할 필수적인 요소는 유기도막의 물리·화학적 노화가 일어나는 시간은 단축시키면서 그 반응 기구에는 어떠한 변화도 주지 않아야 된다[9]. 단순침지 환경에서 도막의 노화는 Fig. 5 에 나타낸 것처럼 ‘도막의 노화로 인한 장벽특성의 감소로 물과 기타이온의 침투 그리고 도막과 금속소지 계면에 축적으로 인한 도막의 접착력감소, 도막 하 부식반응의 진행’의 반응 기구를 가지게 된다 [10].

따라서 침지용액의 온도를 도막의 유리전이온도 영역 이상으로 변화시켜 도막의 유리전이온도 이상에서 나타나는 거동인 장벽특성의 급격한 감소현상을 이용하여 도막의 노화시간을 단축시키면서 도막의 노화 반응 기구에는 영향을 주지 않는 *thermal cycling test* 방법으로 유기도막과 음극방식이 적용되는 방식시스템이 침지환경을 가혹하게 모사하는 적절한 가속화 시험이라고 할 수 있다[3].

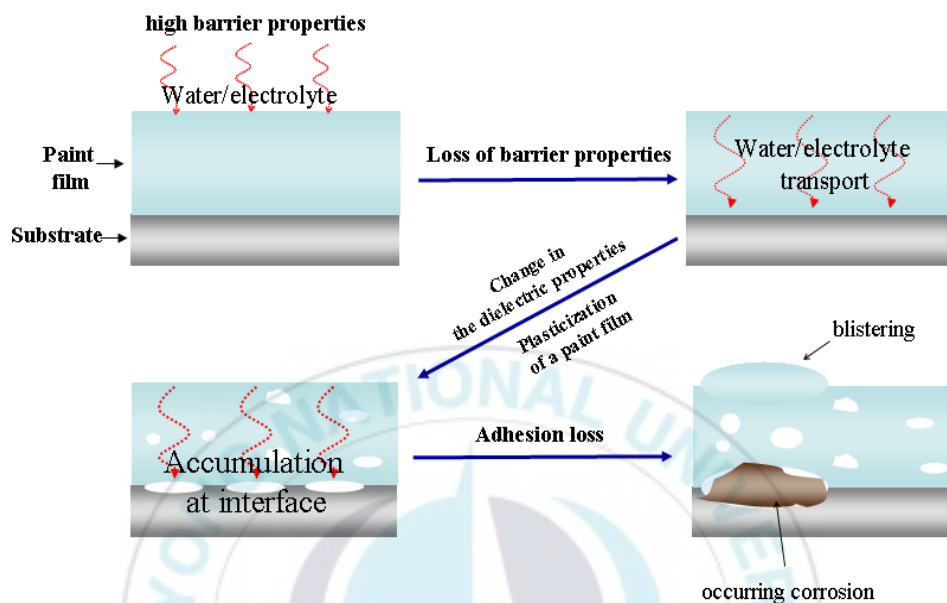


Fig. 5. Degradation process of organic coating at immersion environment

2.5 교류 임피던스 측정법

전기화학분야에서 전극 계면에서의 반응을 분석하여 원하는 정보를 얻는 방법에는 직류분극법과 교류임피던스 측정법이 있다. 그 중 교류 임피던스 측정법은 전기전도도 (σ)가 각진동수 (frequency, ω)의 함수로 표시되기 때문에 전극/전해질 계면반응과 전해질 내부를 통한 확산/이동을 자세하게 관찰할 수 있어 도장강판의 방식성 평가 및 유기도막의 노화과정의 모니터링 그리고 부식억제제에 의한 부동태 형성 반응기구의 분석 등 많은 분야에서 이용되고 있다.

2.5.1 교류 임피던스의 기초

임피던스(impedance)는 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor) 및 유도전기(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 직류나 교류나 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(Ω))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

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

로 표시된다. ω 는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 $2\pi f$ 이다. 여기서 f 는 단위 s^{-1} 을 가지는 주파수이다. 사인 곡선은 표현하기가 불편하기 때문에 rotor diagram을 구성하여 시계반대 방향으로 각속도 $\omega=2\pi f$ 로 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 사용하여 나타내면

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

이 된다. 이 식을 식 (3)과 비교해 보면, Fig. 6. 에 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 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. 교류 회로 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 Fig. 7. 과 같이 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 Ω 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 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

$$X_L = \frac{V_L}{I} = 2\pi fL \quad (10)$$

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

이들 세 개(저항, 축전기, 유도기)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 유도기의 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 유도기로부터 얻은 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 나타낸다.

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

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

가 되는데 여기서 실수항인 Z' 은 x값으로 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시하여 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 나타낸다. Z'' 의 값은 축전기 또는 유도기에서 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.



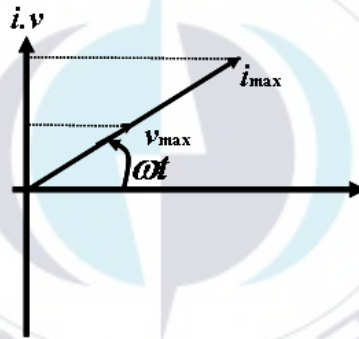
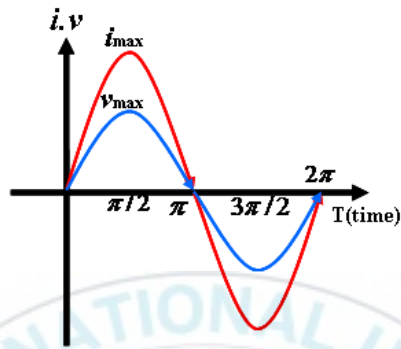


Fig. 6. In case of resistor, Graphs of instantaneous voltage and current vs. time t (above).
Rotor diagram ; current and voltage in phase (below)

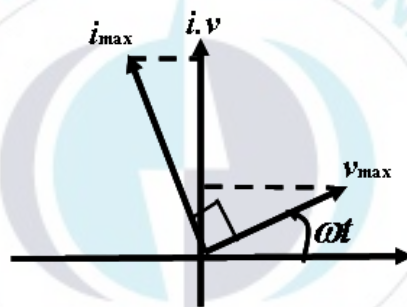
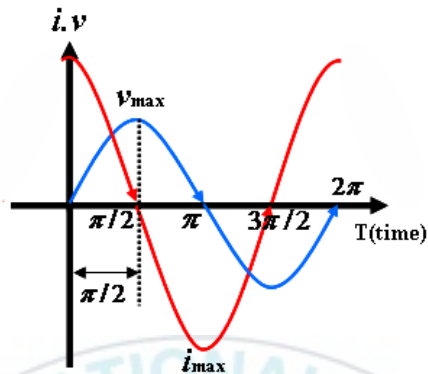


Fig. 7. In case of capacitor, graphs of instantaneous voltage and current vs. time t (above).

Rotor diagram ; current leads voltage by 90° (below)

2.5.2 임피던스 측정 결과 도식 방법과 등가회로

임피던스 측정 결과에 대한 분석은 보통 고주파수 (10^5Hz)에서 저주파수 (10^{-2}Hz)의 광범위한 주파수 영역에서 이루어지며 그 결과는 주로 Nyquist (complex plane) plot과 bode plot 두 가지 형태로 나타낸다. 그리고 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 관련된 반응 기구에 대한 정보를 알 수 있을 뿐만 아니라 전극계면의 반응을 대변하는 등가회로의 각 성분 값을 비교하여 정량적인 분석을 할 수 있다. 임피던스 결과 도식 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 도식하는 방법이다. bode plot은 순수저항성분에 의한 임피던스 값 (resistive, a)과 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값 (reactive, b)이 합쳐진 전체 임피던스 값(modulus of impedance, r) 절대치의 대수 값과 위상각 (θ) 이 주파수의 대수 값에 대하여 극좌표 (Polar co-ordinates)법으로 나타내는 방법이다. Fig. 8.에서 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 도식한다. 위의 두 가지 도식방법을 상호 보완

적으로 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 도식법의 형태 및 도식과정을 살펴보면 먼저 가장 단순한 등가회로인 저항만 있는 전기회로인 경우 위의 식(14)에서 실수항인 저항만 있으므로 Z'' 은 0이며 따라서 나머지항만의 값으로 나타나며 주파수의 변화에 독립적인 저항 한 점만 Nyquist plot상의 x축 위에 찍히게 된다. 축전기 하나만 연결된 회로의 경우 주파수에 따라 변하는 것은 주파수의존성분인 축전기와 유전기에 의해 측정되는 임피던스 값뿐이므로 Nyquist plot상의 x축에 순수저항성분의 임피던스 값만큼 옮겨진 다음 주파수의 변화에 따라 주파수의존성분의 임피던스 값이 수직으로 변하게 된다. 순수저항성분과 축전기저항성분이 같이 존재하는 회로의 경우 두 성분이 직렬연결이나 병렬연결이냐에 따라 임피던스 측정 결과는 달라진다. 전기화학계의 대표적인 등가회로는 Fig. 9(a) 와 같이 전하이동저항 R_{ct} 와 C_{dl} (전기 이중층)의 병렬회로에 용액 저항 R_s 가 직렬로 결합한 형태로 구성된다. 이 등가회로의 임피던스 측정 과정과 도식결과를 살펴보면 두 성분을 병렬로 연결했을 때에 admittance 즉 저항의 역수의 합으로 총 admittance를 구한 다음 이의 역수를 취해서 총 저항 즉 전체임피던스 값을 구한다. 먼저 저항 R_{ct} 와 C_{dl} 로부터 얻어지는 admittance의 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 정리하면 등가회로의 임피던스 Z 는 식 (18)로 나타낼 수 있다.

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

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

위의 식(18)을 실수 부분과 허수 부분을 식(19)의 a 부분과 b 부분으로 나누어 정리하면 식(20)와 같이 나타낼 수 있다.

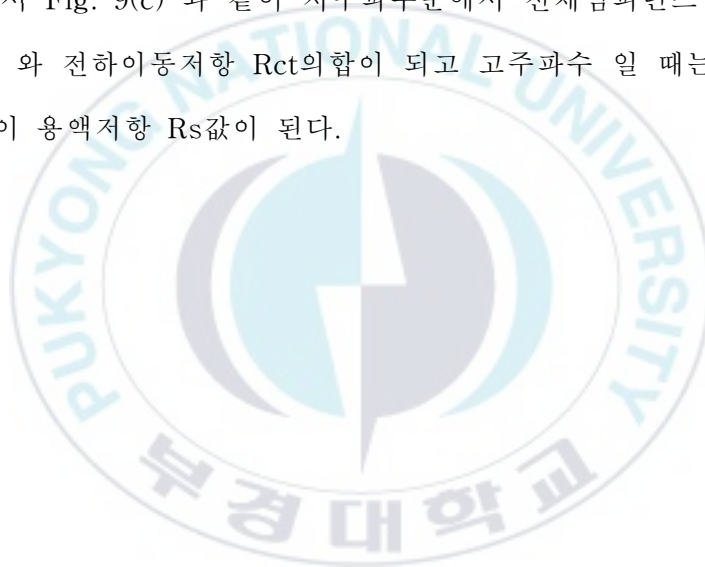
$$a = R_s + (1/R_{CT}) / (1/R_{CT}^2 + \omega^2 C_{dl}^2) \quad (19)$$

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

$$(a - R_s - R_{CT}/2)^2 + b^2 = (R_{CT}/2)^2 \quad (20)$$

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(b) 와 같이 반원의 형태로 나타난다. 따라서 Nyquist plot상에서 전하이동저항 R_{CT} 와 용액저항 R_s 는 x축의 절편값이 되고 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳의 시간 정수(time constant)로부터 C_{dl} (전기 2

중층)을 구할 수 있다. Bode plot 상에서는 두 개의 주파수 독립성분, 즉 용액저항 R_s 과 전하이동저항 R_{ct} 가 저주파수와 고주파수에서 x 축과 평행한 선의 형태로 나타나며 중간 주파수 영역에서 주파수 의존 성분인 Cdl (전기 2중층)이 기울기 -1 을 가지는 선의 형태로 난다. 위상 각의 변화는 주파수 독립성분 즉 용액저항 R_s 과 전하이동저항 R_{ct} 에 의해 저주파수와 고주파수에 0° 을 나타내고 중간 주파수 영역에서 주파수 의존 성분인 Cdl (전기 2중층)에 의해 -90° 방향으로 상승하게 된다. 따라서 Fig. 9(c) 와 같이 저주파수부분에서 전체임피던스 값은 용액 저항 R_s 와 전하이동저항 R_{ct} 의합이 되고 고주파수 일 때는 전체임피던스 값이 용액저항 R_s 값이 된다.



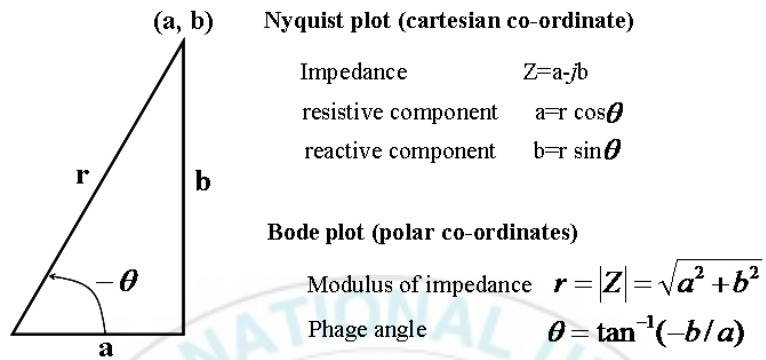


Fig. 8. Definition of impedance relationships in both Nyquist plot (cartesian co-ordinate) and Bode plot (polar co-ordinates).

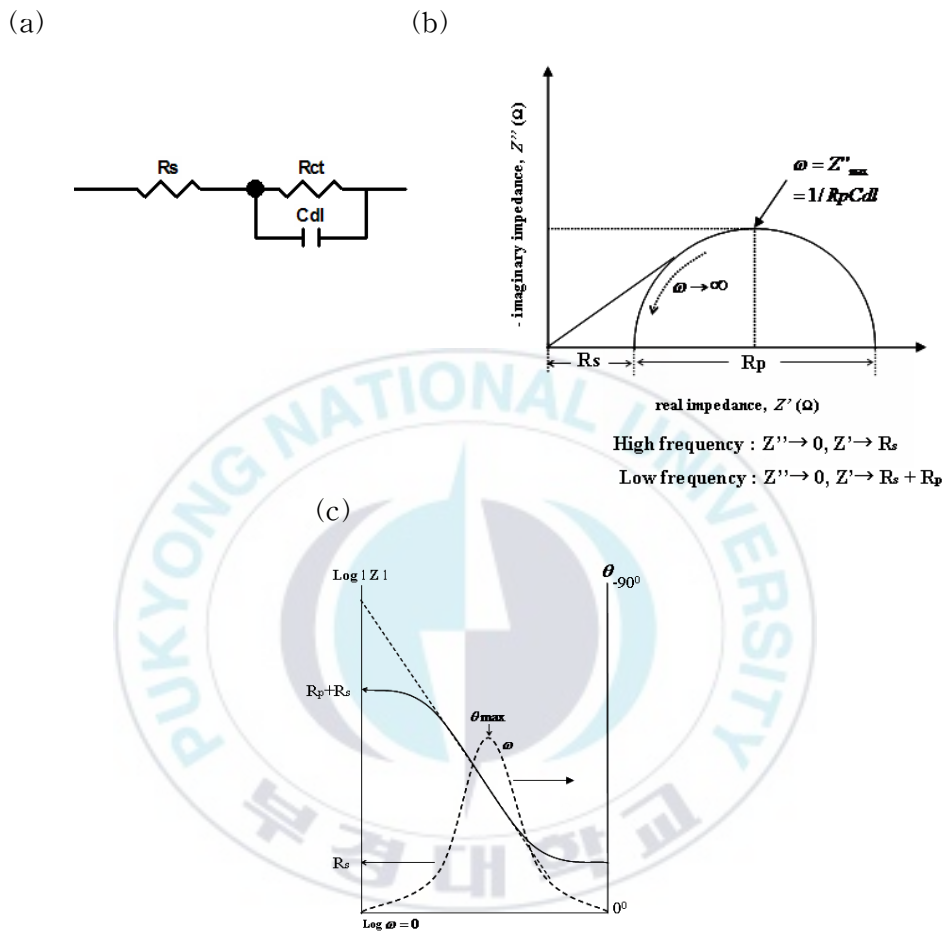


Fig. 9. (a) Equivalent circuit to present a simple electrochemical system.

(b) Nyquist plot for a simple electrochemical system

(c) Bode plot for a simple electrochemical system

2.5.3 교류 임피던스 측정 원리

교류임피던스 측정은 분석하고자 하는 전기화학적계에 교류전류 또는 전압을 가하여 전기화학적계의 평형상태를 미소 요동시켜 그 응답을 측정하여 처음 가해준 교류 전류 또는 전압과 응답의 진폭과 위상 차이를 측정해서 전기화학적계의 임피던스를 결정한다. 임피던스 측정에 사용되는 기기인 주파수 응답 분석기(frequency response analyzer)는 미소 진폭을 가지는 사인파를 전기화학적계에 인가하고 그 응답을 분석하는 장비로써 다른 전기화학 장비 (dielectric interface, potentiostat)와 같이 구성되기도 한다. 한편 인가 되는 미소 진폭을 가지는 사인파는 전기화학적계의 섭동(perturbation)을 최소화하기 위해서 고주파수에서 저주파수로 가해준다. Fig. 10에 주파수 응답 분석기의 임피던스 측정과정을 나타내었다. 측정과정은 분석하고자하는 전기화학적계에 미소 진폭을 가지는 사인파를 고주파수에서 저주파수로 가해서 가해진 사인파와 동일 위상 (in phase)을 가지는 성분과 탈 위상 (out of phase)을 가지는 성분을 분리하여 각각의 신호를 증폭과정을 통해 주파수 의존성분 (imaginary resistance)과 주파수 독립성분 (real resistance)에 대한 임피던스 값을 수학적 처리 과정을 거친 후 컴퓨터에 나타낸다.

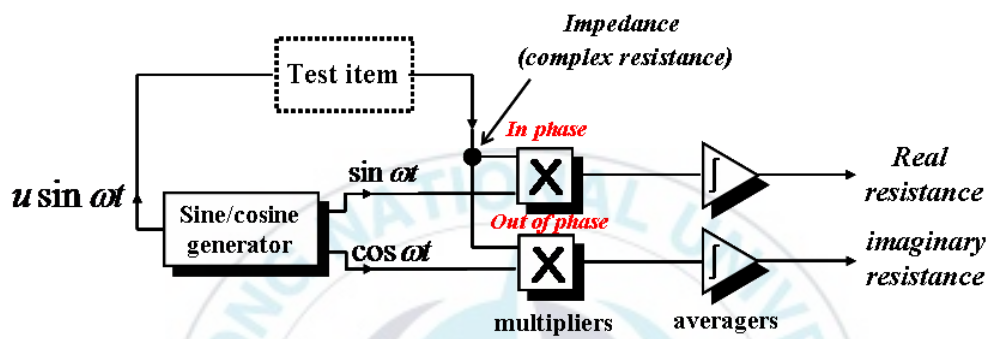


Fig. 10. Simplified schematic of a frequency response analyzer. [11]

2.6 교류 임피던스 측정법을 이용한 도장강판 노화과정의 모니터링

도장강판의 방식성능을 평가하는 전기화학 시험 중 직류를 이용한 시간에 따른 도장강판의 부식전위 변화측정은 가장 간단하게 적용하는 시험이다. 그러나 그 측정 결과의 해석에 있어서는 어려움이 많다. 물, 산소, 이온과 같은 부식인자에 대한 장벽역할로써 도막의 효율성은 전기적 저항성으로 나타낼 수 있기 때문에[12][13] 강판의 부식속도를 측정하는데 광범위하게 사용되고 있고 강판의 전기화학적 저항성 측정법은 도장강판의 부식연구에는 많이 적용되고 있지 않다. 왜냐하면 강판의 전기화학적 저항성 측정은 단지 전체전극 반응을 계면에서의 전하교환반응이 제어하는 경우 또는 전체전극 반응을 확산반응이 제어하는 경우와 도막에 의한 저항강하 (ohmic drop) 없을 때 가능하다. 그러나 노화 전 도장강판에 가해진 전위는 도막에 의해 완전히 차단되므로 정확한 정보를 얻을 수 없다. 그리고 가해진 직류에 의해 도막의 손상을 야기할 수 있고 금속과 도막계면의 상태를 변화시킬 수 도 있다. 따라서 직류를 이용한 도장강판의 전기화학적 저항성 측정법은 도막의 상태 및 종류에 따라 다르겠지만 도막의 노화로 인해 강판의 부식반응이 일어난 후 침지초기 고저항체로써 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 부식과

정에 대한 모니터링에 매우 적합한 방법이다. 즉 각각의 성분 값들이 주어진 주파수영역에서 전체임피던스에 얼마 만큼의 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[14]. Fig. 11. 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 (R_e), 도막저항 (R_c), 도막의 정전용량 (C_c), 전하전이저항 (R_{ct}), 전기이중층의 정전용량 (C_{dl}), 확산저항 (Z_w)을 나타낸다. Fig. 11(a)은 도막 노화 전 부식인자의 우수한 장벽 특성을 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 너무 크기 때문에 주어진 주파수 영역 내에 나타낼 수 없는 큰 반원을 가지는 것으로 생각할 수 있다. 도막의 노화로 장벽특성이 감소하고 유한한 저항체로 작용하는 상태는 Fig. 11(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[15],[16]. 따라서 이 응답형태는 도막의 박리와 도막 하 부식이 진행되고 있음을 나타낸다(Fig. 11(c)). 때로 강판의 부식

반응과 관련하여 강판의 전체전극반응을 확산반응이 제어하는 경우 Fig. 11(d)와 같이 한 개의 반원 끝에 real impedance 축과 45° 의 꼬리 모양의 기울기를 가지는 형태의 응답이 얻어지기도 한다. 실제 도장강판의 노화거동 즉 보호 피막인 도막의 노화에서부터 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 중첩이 일어나서 [17] 반원의 형태가 명확하게 구분되지 않아서 그 결과를 해석하는데 어려움이 존재한다.



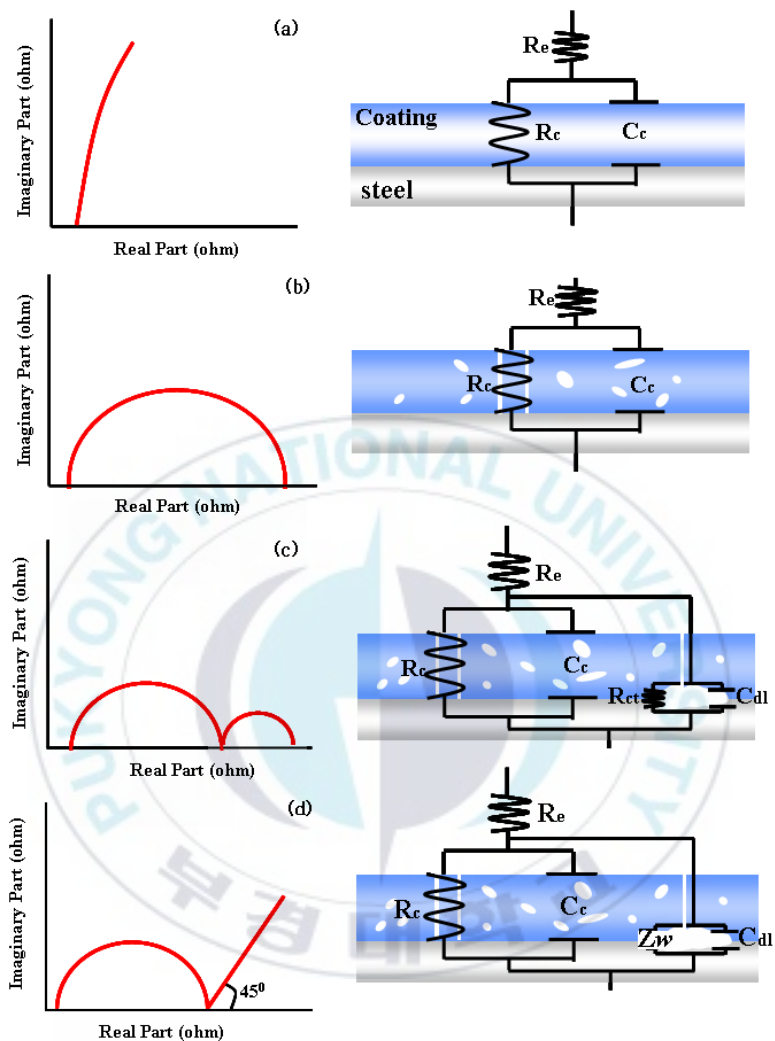


Fig. 11. Evolution of Nyquist plot and equivalent circuit as a function of painted steel degradation.

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

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

3. 실험 방법

3.1 시험편 제작

시험편은 300×150×3(mm) 크기의 HR 강판의 옆면에 희생양극을 설치하기 위해 볼트를 용접하였다. 그리고 볼트 부위를 마스킹 테잎으로 처리하여 도장 하였다. 시험편은 볼트 용접 후 알칼리 탈지, grit blasting 하여 표면 조도가 약 61.5 μm 으로 조절하였다. 전처리 공정이 끝난 강판에 선박의 ballast tank에 사용되는 2 액형 상용 에폭시 도료로 도장하여 건조 도막두께를 각각 180 μm , 280 μm , 450 μm , 650 μm , 800 μm 되게 하였다. 도장된 각 시험편을 인위적으로 도막의 결함을 만들기 위해 도막두께별로 금속면 나타나게 드릴로 지름을 각각 6mm, 9mm의 정도로 결함을 가하였다. 희생양극은 아연 (순도 99.9%)을 사용하였으며 아연의 수명과 관련하여 전기화학적 용량 (electrochemical capacity)을 결정하는 아연의 무게는 100g 정도로 하였다. 아연을 도장강판에 용접된 볼트에 설치하고 아연과 도장강판 사이, 전기적 접촉을 최대한 우수하게 하여 도장강판에 음극방식이 적용된 시험편을 만들었다.

3.2 교류 임피던스 및 개회로 전위 측정

교류 임피던스 측정은 시험편과 탄소전극으로 구성된 2전극 방식으로하였고, thermal cycling test 중 19시간 이후 침지용액이 25℃를 유지하는 시점에서 희생양극으로 사용된 아연을 제거하고 측정하였으며 측정이 끝난 후 재설치하였다. 측정용액은 ASTM D 1141[18]에 의해 제조된 인공해수를 사용하였다. 측정 면적은 13.9cm² 이며, 시험편을 세 부분으로 나누어 각각 측정하였다. 100KHz에서 0.01Hz 주파수 영역에서 측정점은 decade 당 5, 인가 교류 진폭은 50mV를 측정하였다. 측정된 임피던스 값은 각 주파수의 대수에 대한 임피던스의 절대치의 대수와 위상차를 표시하는 Bode plot으로 나타내었다. 개회로 전위는 참조전극으로 SCE를 사용하여 계의 전위가 준 평형상태를 유지할 때까지 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Solartron사 (영국)의 FRA (frequency response analyzer)1260과 dielectric interface 1296 그리고 electrochemical interface SI 1287 을 사용하였다.

3.3 Thermal cycling test

유기도막과 음극방식이 적용되는 방식시스템에 적용되는 가혹한 환경을 가혹하게 모사하기 위하여 실시한 thermal cycling test는 침지용액으로 사용된 인공해수(ASTM D 1141)를 Fig. 12와 같이 승온·냉각 사이클을 반복시켜 침지된 시험편의 노화를 촉진하였다.

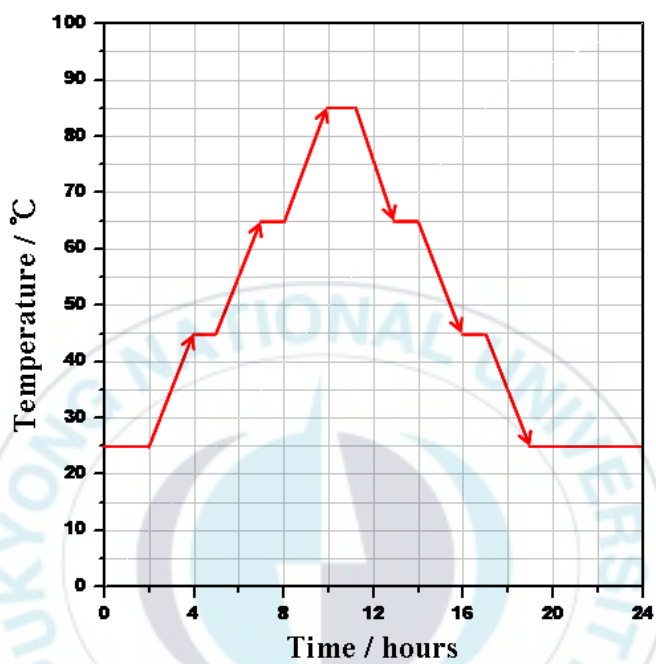


Fig. 12. Thermal cycling test process.

4. 결과 및 고찰

4.1 결함 없는 시험편의 특성변화

4.1.1 임피던스 측정 결과

도장강판에 음극방식을 적용한 경우에 음극방식기구가 침지환경에서 도막의 노화속도 및 반응기구에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 인위적인 결함을 주지 않은 도장강판에 음극방식을 적용한 시험편과 적용하지 않은 시험편을 각각 thermal cycling test 한 후 임피던스 측정을 하였다.

4.1.1.1 임피던스 값의 절대 측정

일반적으로 침지환경에서 도막의 노화과정은 도막의 장벽특성 감소, 물 및 전해질의 침투 그리고 도막과 금속계면의 축적, 도막의 박리 및 도막 하 부식발생 순으로 일어난다. 도막의 장벽특성은 고분자 물질인 수지의 여러 특성(극성, 가교밀도, 유리전이온도) 및 도막형성과정에서 발생한 여러 결함(기공, 모세관, 핀홀)의 영향을 받으며 장벽특성의 감소가 빠를수록 노화과정은 빠르게 진행되기 때문에 도막의 장벽특성은 도막의 방식기구 중 중요한 요소라고 할 수 있다. 임피던스 측정을 의 해 물 및 전해질에 대한 도막의 장벽특성에 관한 정보는 임피던스의 Bode plot에서 저주파수 (주로 0.1Hz이하)에서 전체 임피던스의 절대를

통하여 알 수 있다[20]. Bode plot의 저주파수 영역에서 주파수 변화 (주로 0.1Hz이하)에 무관한 x축과 평행한 직선이 나타날 때 이것은 주파수 의존성분인 축전기에 의한 저항이 배제된 전해질의 침투에 대한 도막의 전기적 저항을 나타내는 순수 저항성분만이 나타내기 때문이다. Fig. 13, 14에서는 각각 인위적인 결함을 주지 않은 도장강판에 음극방식을 적용한 시험편과 적용하지 않은 시험편의 0.01 Hz에서 전체 임피던스의 절대치를 나타내었다. 그 결과 음극방식 적용여부와 관계 없이 도막두께가 감소할 수록 그 값이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 사용된 도료와 음극방식과의 상용성이 우수하여 음극방식의 영향 하에서 상용성이 낮을 경우 일어날 수 있는 도막 결함들이 발생하지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 인위적인 결함을 주지 않은 도장강판에 음극방식을 적용한 시험편과 적용하지 않은 시험편 모두 3 cycle 이후 도막 두께 180, 280 μ m 시험편의 경우 더 급격한 감소 경향을 나타내었다. 이는 상대적으로 낮은 도막 두께로 인한 장벽특성의 급격한 감소 때문인 것으로 생각된다. 그리고 도막 두께가 증가할수록 도막 층이 많아졌기 때문에 장벽특성의 증가로 인해 침투하는 부식인자의 침투가 도막두께가 증가할수록 방해받기 때문에 도막두께가 증가할수록 도막의 전체 임피던스 값이 증가한 것으로 생각된다[14].

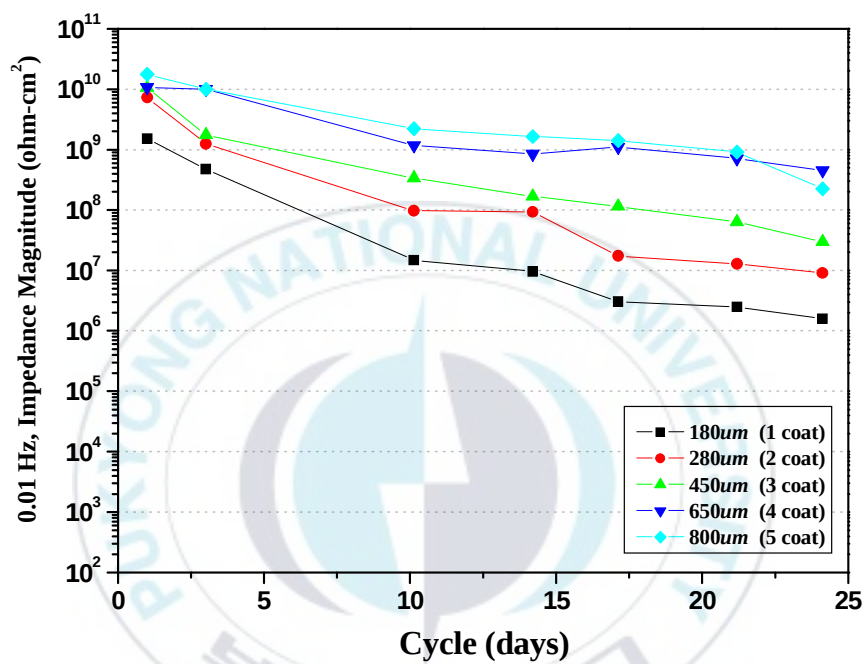


Fig. 13. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) of specimens without cathodic protection as a function of thermal cycle number.

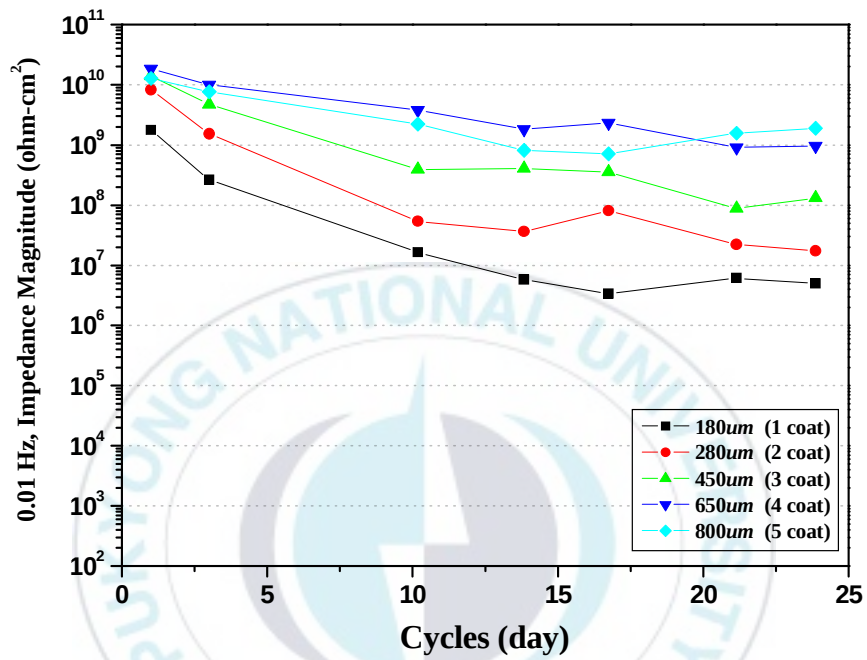


Fig. 14. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) of specimens with cathodic protection as a function of thermal cycle number.

4.1.1.2 도막 정전용량 측정결과

도막의 정전용량 변화는 유전상수가 80인 물이 유전상수가 3~5정도인 도막에 침투함으로써 일어나는 현상으로써 도막의 물 흡수량 및 도막 형성과정에서 발생하는 미세 모세관 등의 양을 나타내는 지표로 사용되고 있다. Fig. 15, 16은 각각 인위적인 결함을 주지 않은 도장강판에 음극방식을 적용한 시험편과 적용하지 않은 시험편의 10KHz에서 도막 정전용량 측정 결과이다. 측정결과 음극방식 적용유무와 관계없이 도막 두께가 감소할수록 도막의 정전용량은 증가하였다. 이것은 도막 두께가 감소할수록 물에 대한 도막의 장벽특성이 감소하여 물의 침투로 인한 도막 내 물 흡수량이 증가한 것으로 생각된다. 0.01 Hz에서 전체 임피던스 값의 절대치 측정결과와 비교해 봤을 때 도막의 정전용량 변화 또한 음극방식 적용여부와 관계없이 유사한 경향성을 나타내었으며, 이것은 사용된 도료가 음극방식과의 상용성이 우수하여 음극방식 영향 하에서 해수의 알칼리 분위기에서 발생할 수 있는 도막의 박리 같은 결함이 일어나지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

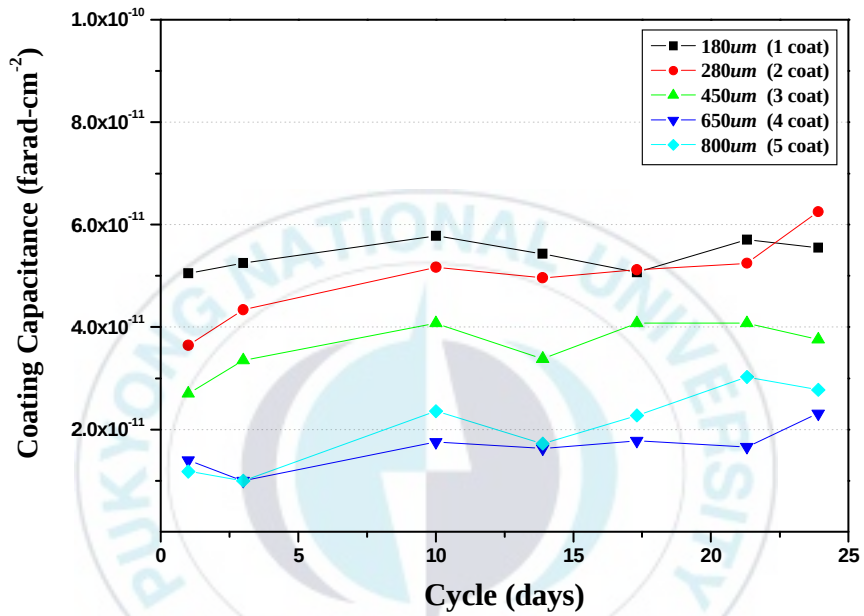


Fig. 15. Change of coating capacitance(at 10KHz) of specimens without cathodic protection as a function of thermal cycle number

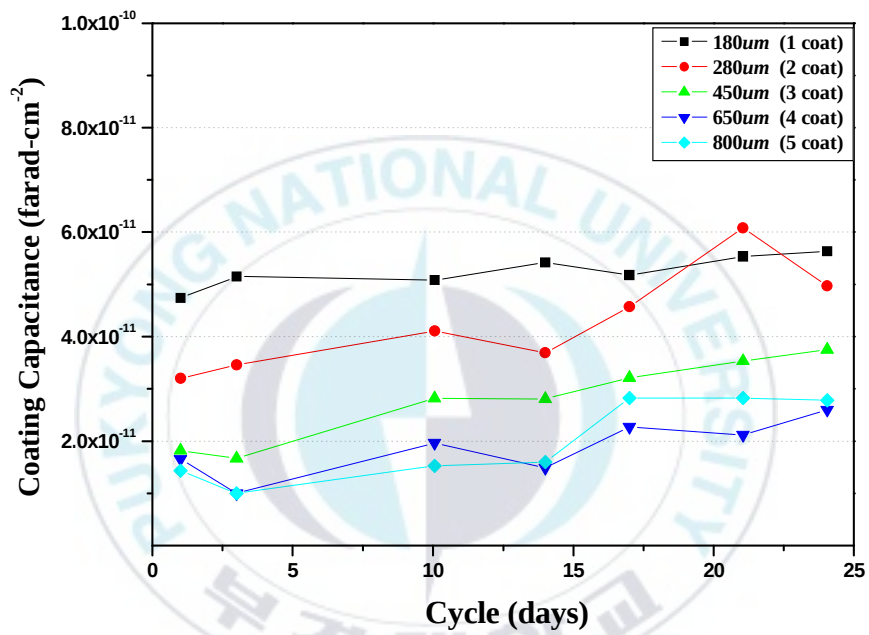
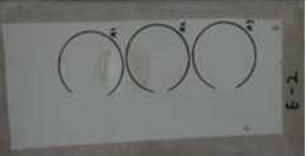


Fig. 16. Change of coating capacitance(at 10KHz) of specimens with cathodic protection as a function of thermal cycle number.

4.1.2 시험편의 외관 관찰

Table 1에는 각 시험편의 thermal cycle test로 25cycle 실험 후 시험편의 외관변화를 나타내었다. 도막 두께 180, 280 μm 의 경우 음극방식의 적용유무와 관계없이 0.01 Hz에서 전체 임피던스 값과 10kHz에서 도막의 정전용량 측정결과가 유사하게 감소 경향을 나타냈었다. 즉 도막의 노화정도는 유사하다고 할 수 있다. 그러나 음극방식을 적용하지 않았을 경우 국부적으로 도막 하 부식이 발생한 것을 확인 할 수 있었고, 음극방식을 적용한 경우 음극방식의 반응기구에 의해 부식이 발생하지 않은 것을 확인 할 수 있었다. 그 외 시험편에서는 도막 하 부식이 관찰 되지 않았다.

Table. 1. Exterior surface observation after 25 cycles.

	After 25 cycles	
	Non cathodic protection	Cathodic protection
180 μ m (1 coat)		
280 μ m (2 coat)		
450 μ m (3 coat)		
650 μ m (4 coat)		
800 μ m (5 coat)		

4.2 결함을 가한 시험편의 특성 변화

4.2.1 개회로 전위 (*open circuit potential*) 측정 결과

음극방식이 적용되고 있는 철 구조물의 전위 값을 모니터링 함으로써 철 구조물의 부식의 가능성 및 희생양극의 교체시기를 알 수 있다. 해수 중 강판의 부식 전위가 약 -600mV 라고 했을 때, 노르웨이 선급협회의 DNV-RP-B401[19] 따르면 SACP 형의 음극방식 시스템에서 참조전극 Ag/AgCl 기준으로 $-900\sim-1050\text{mV}$ 정도의 전위가 유지될 때 그 구조물은 음극방식이 이루어지고 있는 상태이며, 전위 값이 -800mV 이상으로 올라가면 구조물의 부식이 일어날 가능성이 큰 상태를 나타내며 전위 값이 -1150mV 이하로 내려가면 과방식(over-protection)이 일어날 수 있는 상태로서 주위 해수의 강알칼리 분위기로 인해 구조물에 도장이 적용되었을 경우 blistering 및 도막 박리와 같은 도막 결함을 야기할 수 있다고 명시하고 있다. Fig. 17은 25 cycle 동안 지름이 각각 6mm, 9mm 인위적인 결함을 준 시험편의 개회로 전위 측정 결과를 나타내었다. 그 결과 도막 두께 및 결함의 크기에 관계없이 $-900\sim-1050\text{mV}$ 사이의 적절한 방식전위를 나타내었다.

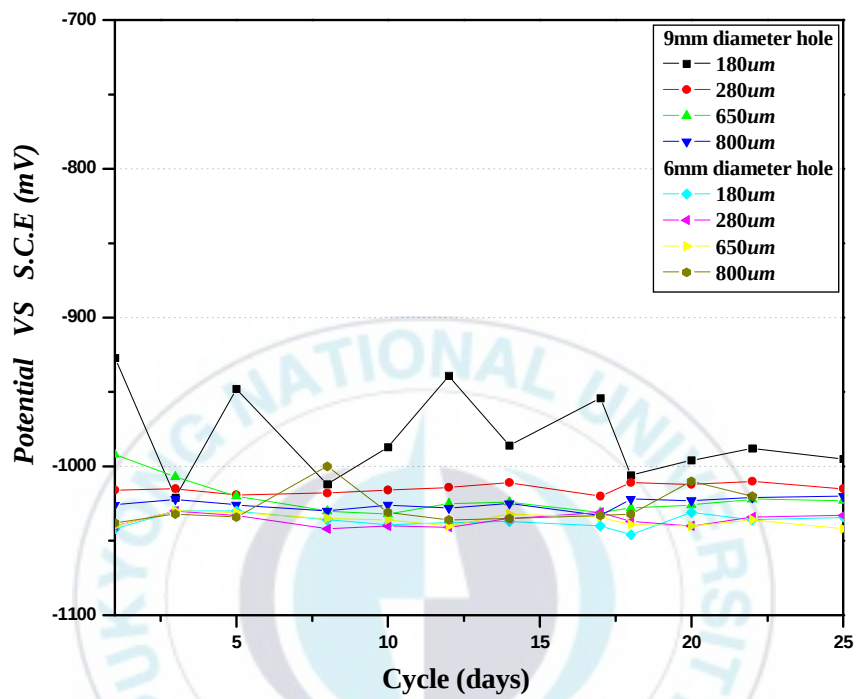


Fig. 17 Change of open circuit potential of defected specimens as a function of thermal cycle number.

4.2.2 희생양극의 전기화학적 용량 (*electrochemical capacity*) 변화

전기화학당량 (electrochemical equivalent)은 어떤 물질에 1F (96500C)의 전하량을 가해서 전기분해 하였을 때 석출될 수 있는 1g 화학당량 (chemical equivalent)에 해당하는 물질의 양을 말하며, 단위는 g/Ah이다. 전기화학당량을 뒤집어 생각해 보면 1g의 물질이 한 시간 방출할 수 있는 전하량 즉 전기량이 된다. 이것이 그 물질의 전기용량 (electrochemical capacity)라고 하며, 단위는 Ah/g 이다. 이 개념은 SACP 시스템에 있어서 희생양극의 수와 전체 질량을 결정하는 것으로 음극방식의 설계에 있어서 중요한 의미를 지닌다. 전기용량의 개념만 놓고 봤을 때 단위 질량 당 많은 전기량이 방출되는 금속이 좋은 희생양극이라고 할 수 있다. 순수 아연의 경우 전기용량이 약 820Ah/g 이고 DNV-RP-B401에는 희생양극으로 사용될 아연의 전기용량을 약 780Ah/g 으로 규정하고 있다. Fig. 18에는 희생양극으로 사용된 아연의 무게 변화로부터 그 전기용량의 변화를 나타내었다. 그 결과 아연의 전기용량은 cycle에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. Table. 2는 Fig. 18을 linear fitting을 통해 각각의 감소 기울기를 구한 값을 나타내며 그 결과 도막두께의 영향 보다 결함의 크기가 증가할 수록 더 큰 감소하는 경향을 나타내었다.

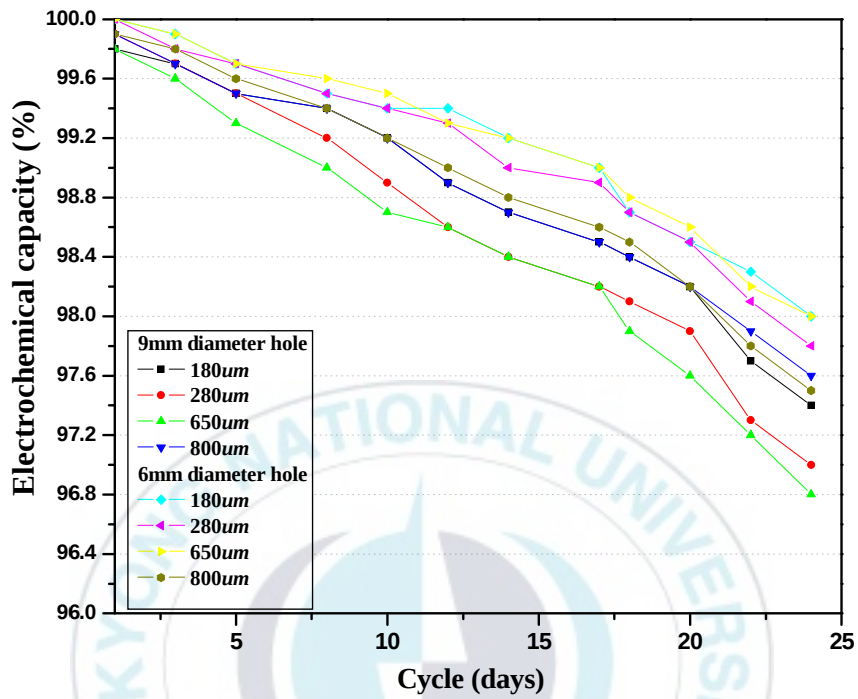


Fig. 18. Change of electrochemical capacity of defected specimens as a function of thermal cycle number.

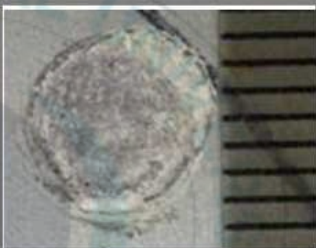
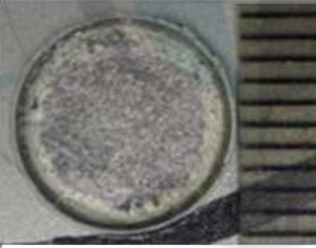
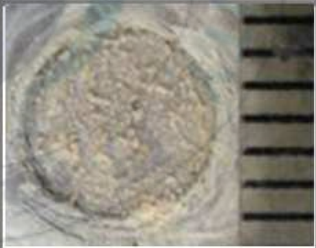
Table. 2. Comparison of decreasing slope of defected specimens as a function of thermal cycle number.

9mm defected				6mm defected			
Slope							
180 μm	280 μm	650 μm	800 μm	180 μm	280 μm	650 μm	800 μm
-0.088	-0.108	-0.109	-0.089	-0.073	-0.074	-0.070	-0.087

4.2.3 결합 부위의 외관 관찰

Table. 3은 thermal cycle test로 25 cycle 시험 후 도막의 결합 부위의 외관을 나타내었다. 그 결과 결합에 의해 폭로된 강판 표면에 음극 방식 작용에 의해 전자가 물과 산소가 반응하여 금속표면에 발생하는 hydroxyl ion과 해수 중 존재하는 Mg^{2+} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} 등의 이온과 반응하여 결합 부위의 강판 표면에 흡착하여 형성된 calcareous deposit 층을 확인 할 수 있었으며 음극방식에 의해 일어나는 알칼리 분위기의 해수 영향으로 인한 도막의 박리[1] 및 부식은 관찰되지 않았다. 이러한 층은 보호 피막으로 작용하여 물과 산소와 같은 부식인자의 금속표면으로의 확산과정을 방해하여 부식을 억제시킨다고 알려져 있다[8].

Table. 3. Exterior surface observation of defected area after 20 cycles.

	9mm defected	6mm defected
	After 20cycles	
180μm (1 coat)		
280μm (2 coat)		
650μm (4 coat)		
800μm (5 coat)		

5. 결 론

음극방식이 적용된 도장 강판의 방식특성에 있어서 도막두께와 인위적인 결함의 영향을 알아보기 위해 가혹한 침지환경을 모사하는 thermal cycling test를 실시하면서 전기화학적 EIS (electrochemical impedance spectroscopy)와 O.C.P (open circuit potential)측정과 희생양극으로 사용된 zinc anode의 무게 변화를 통한 희생양극 전기화학적 용량 (electrochemical capacity)값과 시험편의 외관변화를 통해 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 결함을 가하지 않은 시험편의 경우는 0.01Hz에서 도막 임피던스 값과 10kHz에서 도막의 정전 용량 측정 결과 및 시험편의 외관 변화로부터 도막 자체의 우수한 방식특성 때문에 전기방식 및 필요이상의 후도막 적용이 필요 없음을 알 수 있었다.

(2) 결함을 가한 시험편의 경우 개회로 전위 (open circuit potential)측정 결과 thermal cycle test 로 25 cycle 동안 도막두께 및 결함크기에 관계없이 적절한 방식전위를 유지하는 것을 알 수 있었고, 희생양극으로 사용된 아연의 전기화학적 용량변화는 도막에 결함이 존재할 경우, 도막두께의 영향보다 결함의 크기에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

Reference

1. Isabel C. P. "About coatings and cathodic protection: Properties of the coatings influencing delamination and cathodic protection criteria, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 363-371
2. Charles G. Munger, "Corrosion prevention by protective coatings", p325-331
3. Gordon P. Bierwagen, "Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance-thermal cycling testing progress in organic coatings 39 (2000) 67-78
4. H. Leidheiser, Jr. , in F. Mansfield, corrosion mechanisms, Marcel Dekker, New York, 1987, p.165
5. A. Amirudin, D. Thierry, progress in organic coatings 26 (1995) 1-28
6. H. Leidheiser, polymeric Materials for corrosion control, ACS Symp. 1986. p.124
7. H. Leidheiser and W. Funke, JOCCA, 121(1987)
8. S. Touzain, "Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests, progress in organic coatings 52 (2005) 311-319
9. G.D. Bierwagen, The science of durability of organic coatings-a

- foreword progress in organic coatings, 15(1987). 179-185
10. Clive H. Hare, "Paint film degradation-mechanism and control, p.239-247
 11. Application Note. AC-3, Princetion Applied Research, NJ, USA
 12. R.C, Bacon, J.J. smith and F.M. Rugg, Ind. Eng. Chem, 40 (1987) 161
 13. J.E.O. Mayne and D.J. Mills, J. Oil. Colour Chem. Assoc, 58 (1975) 155
 14. Bard-Stratman, "Encyclopedia of Electrochemistry Corrosion and Oxide Films", p.506
 15. G. W. Walter, corrosion science, 32 (1991) 1049
 16. U. Rammelt and G. Reinhard, progress in organic coating, 24 (1994) 309
 17. G. W. Walter, corrosion science, 26 (1986) 681-703
 18. ASTM D 1141, "Standard practice for the preparation of substitute ocean water"
 19. DNV-RP-B401, "Recommended practice-Cathodic protection design", January 2005
 20. Linda G. S. Gray, "A tool to predict remaining coating life?", JPCL February 2003.

감사의 글....

2년 동안의 석사과정을 되돌아보면 미래에 대한 막연한 두려움을 떨쳐내기 위해 몸부림 치고 내 자신을 끊임없이 되돌아보는 시간이었습니다. 졸업을 앞둔 지금 무엇이든 할 수 있다는 자신감 하나는 가슴속에 남은 것 같습니다.

4학년이 되어서도 갈길 못 찾던 나를 믿음과 관심으로 이끌어 주신 박진환 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 서차수 교수님, 이근대 교수님, 문명준 교수님, 박종명 박사님과 모든 공업화학과의 교수님들에게 깊은 감사를 드립니다.

초등학교 6년, 중학교 3년, 고등학교 3년, 대학교 6년이란 긴 시간 동안 뒷바라지 해주시고 오늘의 내가 있게 해주신 부모님 그리고 멀리서 나를 응원해준 형에게 깊은 감사의 말을 전합니다. 1년여 같이 동고동락 했던 국원이형, 진혁이, 민홍이형, 부족했던 나를 잘 따라 주었던 상진, 준봉, 정훈, 상훈, 성민, 정모에게 고맙단 말과 함께 앞날의 성공을 빌어 봅니다. 멀리 거제도에서 와서 같이 스터디 하면서 많은 것을 깨우쳐 주신 경래형에게 감사의 말을 전하고 싶습니다. 그리고 촉매실험실의 희훈, 성갑, 태건, 창희, 혜정, 정자, 동석이와 표면공학실험실의 재호에게 감사의 말을 전합니다.

마지막으로 물심양면으로 큰 힘이 되어준 한 친구에게 깊은 감사의 말을 전합니다.

미처 언급하지 못했던 분들과 힘이 되어주신 모든 분들의 도움이 되는 사람이 되고자 노력하겠습니다. 감사합니다.