



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.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

Thermal Cycling Test와 교류임피던스(EIS)법을
이용한 강교도장사양의 방식성능 평가



2008年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

河 俊 鳳

工學碩士 學位論文

Thermal Cycling Test와 교류임피던스(EIS)법을
이용한 강교도장사양의 방식성능 평가

指導教授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2008年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

河 俊 鳳

河俊鳳의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2008年 2月 26日



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 강교도장시스템	6
2.3 교류임피던스 측정법	9
2.3.1 교류 임피던스의 기초	9
2.3.2 교류임피던스의 측정 원리	15
2.3.3 부식계의 등가회로와 임피던스 특성	17
2.3.3.1 부식계의 등가회로	17
2.3.3.2 교류임피던스 측정 결과 도시 방법	19
3. 실험방법	20
3.1 시험편 제작	20
3.2 Thermal cycling test	21
3.3 교류임피던스 측정	24
3.4 접착력 측정(Pull-off strength)	24
4. 결과 및 고찰	25
4.1 임피던스법에 의한 방식성능 평가	25
4.1.1 Thermal cycling test에서의 임피던스 특성	25
4.1.1.1 불소 마감 시스템	25
4.1.1.2 우레탄 마감 시스템	30
4.1.1.3 에폭시 시스템	34

4.1.2 임피던스 값의 절대 측정	38
4.1.3 도막의 정전용량 측정 결과	41
4.2 도막의 접착력 변화 측정 결과	43
5. 결론	45
References	46



List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of frequency response analyser.	16
Fig. 2. (a) Equivalent circuit to present a simple electrochemical system. (b) Nyquist plot for a simple electrochemical system. (c) Equivalent circuit to present a warburg impedance (d) Nyquist plot for a warburg impedance.	18
Fig. 3. Coating degradation mechanisms by thermal cycling test. ·	21
Fig. 4. Thermal cycling test process.	23
Fig. 5. Change of impedance characteristics with temperature rising for fluoro system. (after 30th cycle)	27
Fig. 6. Change of impedance characteristics with temperature dropping for fluoro system. (after 30th cycle)	28
Fig. 7. Change of impedance characteristics with test cycles for fluoro system.	29
Fig. 8. Change of impedance characteristics with temperature rising for urethane system(after 30th cycle)	31
Fig. 9. Change of impedance characteristics with temperature dropping for urethane system. (after 30th cycle)	32
Fig. 10. Change of impedance characteristics with test cycles for urethane system.	33
Fig. 11. Change of impedance characteristics with temperature rising for epoxy system(after 30th cycle)	35

Fig. 12. Change of impedance characteristics with temperature dropping for epoxy system. (after 30th cycle)	36
Fig. 13. Change of impedance characteristics with test cycles for epoxy system.	37
Fig. 14. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) of each system as a function of cycle number. (at 25℃)	39
Fig. 15. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) of each system as a function of cycle number. (at 85℃)	40
Fig. 16. Change of coating capacitance(at 10kHz) of each system as a function of cycle number.	42
Fig. 17. Adhesion change of each coating system.	44

List of Tables

Table 1. Diffusion data for water through organic films.	4
Table 2. Flux of oxygen through representative free films of paint (100 μm thick).	4
Table 3. 도장 계열.	7
Table 4. 도장 시스템.	20



Study on the Corrosion Resistance of Steel Bridge Paint System by
Electrochemical Impedance Spectroscopy and Thermal Cycling Test

Jun Bong Ha

Department of Industrial Chemistry, Graduate school,
Pukyong National University

Abstract

Corrosion poses a serious and pervasive threat to the integrity of steel bridges. The best way to protect the bridge from corrosion is apply coatings. Performance of typical bridge coating systems has increased dramatically, and now virtually all painted steel bridges are coated with systems based on zinc-rich primers and high-performance barrier topcoats.

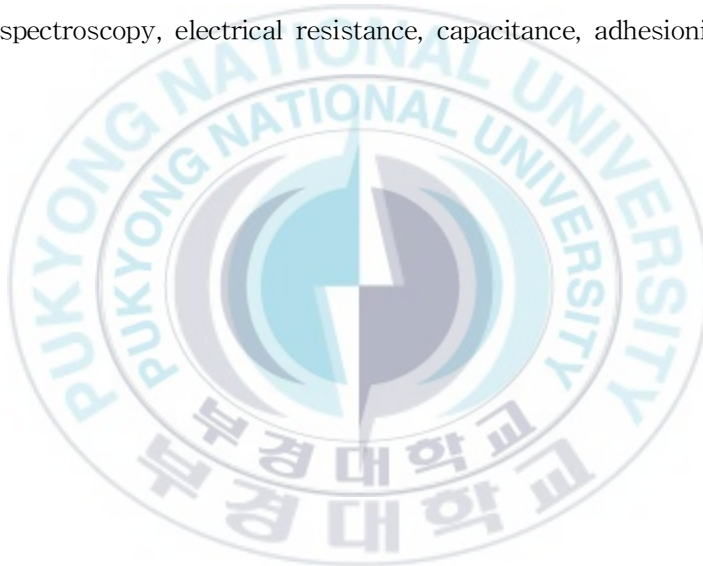
However, a long time is often needed to predict the corrosion resistance of coatings system, especially for high performance coatings. Accelerating tests such as salt spray or Norsok M 501 require as much as 2000h exposure to qualitatively differentiate high performance samples. Thus, a faster method that can provide accurate quantitative results is needed for practical usage.

In this work the thermal cycling, which consisted of a daily series of electrochemical measurements on a coated sample, performed by EIS at different temperatures. The thermal cycling test has lead to a very rapid loss of film properties. Electrochemical impedance measurements associated

to this test have shown the relative importance of electrical resistance, capacitance and adhesion in predicting corrosion protective performance in steel bridge paint system.

Three different kinds of coating systems were studied. Two zinc-rich primer systems topcoated with fluoropolymer and urethane. Epoxy coating has been used as a control group.

Keywords : Steel bridge paint system, Thermal cycling test, Electrochemical impedance spectroscopy, electrical resistance, capacitance, adhesivity



1. 서 론

부식이란 금속이 외부로부터의 화학작용에 의해 금속이 아닌 상태로 소모되어 가는 현상이다. 일반적으로 철의 부식은 물과 산소의 존재에 의해서 철 표면에서 발생하고 여기에 염분 등이 부착하여 산성 분위기가 형성되면 부식 반응은 더욱 촉진된다.

철로 된 구조물을 부식으로부터 보호하는 가장 경제적이고 널리 이용되는 방법은 적절한 표면 전처리 후 방식 도막을 적용하는 것이다 [1]. 도장에 의한 방식법은 방식대상물의 크기나 형상, 설치 장소에 관계없이 적용이 가능하고 재도장으로 새로운 보호도막을 형성시켜 반영구적으로 구조물을 방식할 수 있을 뿐만 아니라, 미적 효과까지도 얻을 수 있는 큰 장점을 가지고 있다. 그러나 도막은 대부분 고분자 물질로 이루어져 있기 때문에 주위의 여러 환경 인자에 의해서 노화되어 그 기능을 상실하는 단점을 가지고 있다. 이러한 도막의 노화 과정을 연구하기 위해 여러 가지 test 방법이 사용되는데, 옥외폭로나 염수분무법, UV 내후성 시험 등이 대표적이다. 하지만 중방식 도장의 경우, 위의 test 방법으로 노화를 시키려면 많은 시간이 요구될 뿐만 아니라 재연성 및 신뢰성이 떨어진다는 [2, 3].

따라서 도막의 노화를 촉진시키는 동시에 노화정도를 정량화하기 위한 노력이 계속되고 있다. 일반적으로 가속노화 시험법은 도막이 실제상황에서 받는 물리·화학적 스트레스보다 더 큰 스트레스를 가함으로써 성능을 평가하는 방법이다. 가속노화 시험법에 의한 스트레스는 도막의 노화시간만을 단축시키고 노화 메커니즘에는 영향을 주지 않아야 한다 [4]. 최근 여러 가지 노화시험 방법을 조합하여 도막의 노화시간을 단축시키는데 대표적으로 ASTM D 5894 cycle (Standard Practice for Cyclic Salt Fog / UV

Exposure of Painted Metals), ASTM G 85 (Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing), NORSOK M 501 test 등이 있다.

하지만 이러한 시험들도 도막의 노화를 관찰하는데 수천시간이 걸리고 작업자의 능력에 따라 결과가 달라지기도 한다. Bierwagen은 도막을 전해질에 침지한 상태에서 온도를 Tg 이상까지 올리고 다시 상온으로 낮추는 thermal cycling법으로 도막의 방식성능을 평가 하였다 [5]. 이는 도막의 고분자 구조가 열에 의해 약해짐으로써 도막 내부로 전해질이 침투하고, 도막/소지 계면에 축적됨으로써 접착력 저하 및 도막의 물리·화학적 노화를 가져온다.

따라서 본 연구는 방식도막의 노화시간을 단축시키고 재연성과 신뢰성이 높은 thermal cycling test로 도막을 노화시키는 과정에서 교류임피던스법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)으로 도막의 노화진행상태 및 방식성능을 평가하는데 그 목적이 있다.

2. 이론적 배경

2.1 유기도막에 의한 방식기구

도장된 금속의 노화는 여러 가지 부식인자들의 복합적인 작용에 의해 일어난다. 예를 들면, 도막내부로 물이나 산소, 이온 등의 침투, UV 광 노화, 접착력 변화 등의 작용이다 [6]. 유기도막은 부식 반응의 진행에 필요한 부식인자들을 차단함으로써 소지가 부식되는 것을 막는다. 즉, 유기도막이 부식인자와 금속소지 사이에서 장벽 역할을 하여 두 성분이 직접 접촉하는 것을 막아준다. 하지만 이러한 장벽특성은 제한적인데 그 이유는 유기도막 자체가 물과 산소를 어느 정도 투과시키기 때문이다. Table 1과 2는 각각 도막을 통한 물의 확산 데이터와 산소의 흐름을 보여준다 [7].

Table 1. Diffusion data for water through organic coating films

Polymer	Temp.(℃)	$p \times 10^9$ (cm ³ [STP]cm)	$D \times 10^9$ (cm ² / sec)
Epoxy	25	10~44	2~8
	40	-	5
Phenolic	25	166	0.2~10
Polyethylene	25	9	230
Polymethyl methacrylate	50	250	130
Polyisobutylene	30	7~22	-
Polystyrene	25	97	-
Polyvinyl acetate	40	600	150
Polyvinyl chloride	30	13	16
Vinylidene chloride/ acrylonitrile copolymer	25	1.7	0.32

Table 2. Flux of oxygen through representative free films of coating (100μm thick)

Paint	J (mg/cm ² day)
Alkyd (15% PVC Fe2O3)	0.0069
Alkyd (35% PVC Fe2O3)	0.0081
Alkyl-melamine	0.001
Chlorinated rubber (35% PVC Fe2O3)	0.017
Cellulose acetate	0.026 (95% RH)
Cellulose nitrate	0.115 (95% RH)
Epoxy melamine	0.008
Epoxy coal tar	0.0041
Epoxy polyamide (35% PVC Fe2O3)	0.0064
Vinyl chloride / vinyl acetate copolymer	0.004 (95% RH)

이와 같이 도막이 물리적 장벽 역할만 가져서는 소지를 효과적으로 보호할 수 없기 때문에 부식억제제나 방청안료 등을 첨가하여 방식 기능을 보완해 준다. Chromate, Nitrate, Molybdate 등의 산화제는 철 표면에 산화 피막을 형성하여 부동태화 시키고, Boric, Carbonic, Phosphoric 등의 알칼리 금속염은 철 표면의 pH를 알칼리 분위기로 만들어서 방청효과를 유지한다 [8].

중방식 도장 시스템에서는 zinc-rich paint가 하도로서 많이 사용되고 있다. Zinc-rich paint는 건조도막의 대부분이 아연 입자로 이루어져 있는데, 이것을 약간의 바인더(binder)에 의해서 철강면에 부착시키는 것이다. Zinc coating은 크게 두 가지 방법으로 소지를 보호한다. 첫째, 아연 입자가 희생양극으로 작용하여 철 표면에 전자를 제공해 줌으로써 음극방식 기구를 형성한다. 둘째, 아연 입자의 부식 생성물이 도막내의 공극 및 철 표면에 침전하여 부식인자의 침투에 대한 장벽역할을 하게 된다 [9, 10].

2.2 강교 도장 시스템

강교를 부식으로부터 보호하기 위해 도막은 수분이나 공기, 각종 화학 물질 등의 침투를 막고 동시에 억제제로써 작용해야 한다. 그리고 주변 경관과 어울리기 위해 적절한 색을 가져야 한다. 따라서 상도는 부식인자가 침투하지 못하도록 장벽 특성이 우수하고 내후성도 우수하여 색이나 광택 유지력이 뛰어나야 한다. 하도는 부식억제제나 방청 안료 등을 포함하여 도막내부로 침투한 부식인자로부터 소지를 보호해야 한다 [11].

본 연구의 도장 규격은 한국도로공사 고속도로공사 전문시방서에 따르면 교량에 사용되는 도장계열은 Table 3과 같다 [12].



Table 3. 도장 계열

환경	구분	계열	표면처리	제1층	제2층	제3층	제4층	제5층
일반 환경	외부	GEA	SSPC-SP3	연단계 방청 페인트	연단계 방청 페인트	알키드 계마감 도료	알키드 계마감 도료	
		GEB	SSPC-SP10	무기질 아연말 도료	미스트 코트	염화고 무계 도료	염화고 무계 도료	
	내부	GIA	SSPC-SP3	연단계 방청 페인트	연단계 방청 페인트			
		GIB	SSPC-SP10	무기질 아연말 도료	미스트 코트	역청질 계도료		
특수 환경	외부	SED	SSPC-SP10	무기질 아연말 도료	미스트 코트	후막형 에폭시 계도료	폴리우 레탄계 도료	폴리우 레탄계 도료
		SEE	SSPC-SP10	무기질 아연말 도료	미스트 코트	후막형 에폭시 계도료	자연건 조형 불소수 지도료	자연건 조형 불소수 지도료
	내부	SID	SSPC-SP10	무기질 아연말 도료	미스트 코트	콜탈에 폭시계 도료		
		SIE	SSPC-SP10	무기질 아연말 도료	미스트 코트	후막형 에폭시 계도료		
		SIF	SSPC-SP10	무기질 아연말 도료	미스트 코트	콜탈에 폭시계 도료	콜탈에 폭시계 도료	

구조물이 놓여있는 환경에 따라 일반환경과 특수환경으로 나뉜다. 본 연구는 특수환경하에 놓여있는 강교의 외부 도장 시스템에 대해 수행하였다.

제1층(Primer)으로 사용되는 무기질 아연말 도료는 건조 도막의 대부분이 아연 입자로 이루어져 있으며, 이것을 약간의 바인더로 철강면에 부착시키는 것이다. 따라서 아연 입자와 철소지면간의 접촉에 의해 갈바닉 전지 (galvanic cell)가 형성된다. 여기서 아연은 철소지에 대해 양극으로 작용함으로써 아연에서 소지 금속면으로 방식전류가 흐르는 기구로 금속을 보호한다 [13]. 제3층(Intermediate coat)은 후막형 에폭시계 도료가 사용되는데 뛰어난 장벽특성으로 외부로부터의 부식인자 침투를 막아준다.

상도는 내후성, 특히 UV에 대한 내성이 좋아야 한다. UV는 도막의 색상이나 광택을 변화시킬 뿐만 아니라 크랙을 유발하여 외부의 부식인자가 침투하게 되는 경로를 만든다. 동시에 상도는 구조물이 놓여있는 환경의 여러 부식인자로부터 소지를 적절히 보호해야 한다. 외부환경이나 음극반응에 의해 도장 시스템이 알칼리 분위기에 있을 경우 알키드나 oil-based vehicle은 쉽게 열화가 진행되기 때문에 상도로 사용되어서는 안된다. 반대로 산성 분위기에서는 ester group이나 ether 결합을 가진 상도가 사용되어서는 안된다. 여기서 가장 좋은 상도는 모든 주쇄가 탄소 결합만으로 되어 있는 고분자, 예를 들면 vinyl chlorinated rubber 등이다 [14].

본 연구에서는 상도로 폴리우레탄계 도료와 자연건조형 불소 수지를 사용하였다.

2.3 교류 임피던스 측정법

단일 주파수를 사용하는 직류 분극법으로는 도막의 노화 mechanism에 대해 제한적인 정보만을 얻을 수 있다. 그 이유는 도막의 노화에 관한 정보를 담고 있는 capacitance, resistance 등의 값들이 주파수에 의존하기 때문이다. 이와 같이 교류임피던스법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 주파수에 따른 임피던스를 측정함으로써 전기화학적 시스템, 특히 유기도막이 적용된 금속의 방식성능을 연구하는데 적합하다 [15, 16, 17]. EIS는 도막의 노화 과정을 좀 더 다양하게 연구할 수 있고, 더욱 객관적이고 정량적인 데이터를 얻을 수 있는 장점이 있다. 이러한 이유로 EIS를 이용한 도장된 금속재료의 방식성능 평가는 지난 20여 년간 꾸준히 연구되어 왔다.

2.3.1 교류 임피던스의 기초

전기적인 저항의 개념은 옴(Ohm)의 법칙에 의해 정의된다. 저항이란 회로상에서 전류의 흐름을 방해라는 요소를 말하고, 수학적으로는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

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

여기서 R은 저항(Ohm)을, V는 전압(Volt), I는 전류(Ampere)를 뜻한다.

그러나 이러한 관계는 회로요소 중 저항에 대해서만 국한되어 있다. 실제로는 많은 계에서 이보다 복잡한 거동을 보이며 단순한 저항의 개념만

으로 실제 현상을 이해하는 것은 어렵다. 이러한 이유로 임피던스를 사요하게 된다. 임피던스란 회로 상에서 교류 전류의 흐름을 방해하는 요소들 즉, 저항과 축전기, 유전기 등을 통틀어서 칭하는 것이다. 옴의 법칙을 교류회로로 바꾸면,

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

이 된다. 다시 말하면 어느 회로 상에서 저항의 역할은 직류회로 또는 교류회로를 구별할 필요가 없다. 그러나 축전기 또는 유전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로나에 따라 다르다. 임피던스 측정법은 교류 전원에 의해서 발생하는 전류의 측정으로 계산된다. 교류는 일정한 시간 간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하고, 그 크기는 다음과 같다.

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

여기서, ω 는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 $2\pi f$ 이다. f 는 단위 s^{-1} 을 가지는 주파수이다. 교류회로에 저항만 있을 때는 옴의 법칙을 그대로 적용하면 다음과 같다.

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

이 식을 식 (3)과 비교해 보면, 전류값은 저항 R 의 값에 따라 전위와 함께 sine 함수를 따라 다니는 것을 알 수 있다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다. 그러면 축전기가 전기회로 중에 연결되었을 경우, 축전기는 두 개의

전도체판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질에 충전(charge)된다. 축전된 양 Q 는 다음과 같다.

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

여기서 C 는 축전기의 크기이며 그 단위는 Faraday(F)이다. 교류회로 속에서 v 의 값이 식 (3)으로 표현되므로 축전기에 충전되는 전기의 양은

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

이 되며, 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 전류의 값은 cosine 함수를 따르므로 전위보다 $\pi/2$ radian 만큼의 위상차를 가지고 있다. 이 점이 저항에 흐르는 전류(식(4))와 크게 다른 점이다.

식 (6)과 (6)'로부터

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

임을 알 수 있고 옴의 법칙으로부터 $i = v / R$ 이므로 식 (7)에 의하면

저항 R에 해당하는 양은

$$X_C = \frac{v_{\max}}{i_{\max}} = \frac{1}{\omega \cdot C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (8)$$

이 됨을 알 수 있다. 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 reactance라 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 그 크기는 주파수 f 와 축전기의 크기에 반비례한다.

교류전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는데 저항을 받는다. 그 이유는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고, 그로 인해 역 전류가 발생하기 때문이다. 이와 같은 성질을 가지는 coil을 유전기라 하고 L 이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는 다음과 같다.

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

따라서 inductive reactance X_L 은

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

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

이들 세 개(저항, 축전기, 유전기)가 직렬로 함께 연결된 경우 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 허수하는 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 뜻한다. 따라서 이 벡터합의 절대 scalar 값은

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

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 측정 결과를 나타낼 때는 cartesian방식을 많이 사용하므로, 식 (11)을 먼저 cartesian방식으로 표현해보면 다음과 같다.

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

가 되는데 여기서 실수항인 Z' 는 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 시사한다. Z'' 의 값은 축전기 또는 유전기 중 어디서 발생하는가에 따라 y축의 양(+) 또는 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표시할 수 있는데 이 경우에는

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

이다. 그럼 지금까지 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

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

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

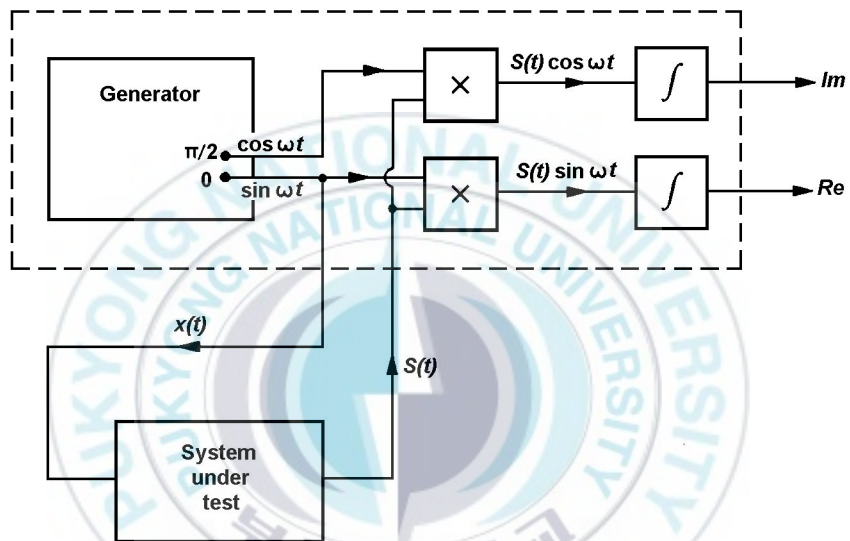
$$Z' = |Z|\cos\phi \quad (16)$$

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

이들 상호관계는 매우 중요하고, 임피던스 측정 뒤에 필요한 양을 계산하는데 사용된다. 이들 함수는 모두 교류신호의 주파수 함수이다.

2.3.2 교류 임피던스의 측정 원리

교류임피던스 측정은 분석하고자 하는 전기화학적계에 교류전류 또는 전압을 가하여 전기화학적계의 평형상태를 미소 요동시켜 그 응답을 측정하는 것이다. 이렇게 측정된 응답의 진폭과 위상을 처음 가해준 교류전류 또는 전압과의 차이를 측정하여 전기화학적계의 임피던스를 결정한다. 임피던스 측정에 사용되는 기기인 주파수 응답 분석기(Frequency Response Analyzer)는 미소 진폭을 가지는 사인파를 전기화학적계에 인가하고 그 응답을 분석하는 장비로서, 다른 전기화학 장비(dielectric interface, potentiostat)와 같이 구성되기도 한다. 한편, 인가되는 사인파는 전기화학적계의 섭동(perturbation)을 최소화하기 위해서 고주파수에서 저주파수로 가해진다. Fig. 1에 주파수 응답 분석기의 임피던스 측정원리를 나타내었다. 측정 과정은 분석하고자 하는 전기화학적계에 미소 진폭을 가지는 사인파를 고주파수에서 저주파수로 가해서 가해준 사인파와 동일 위상(in phase)을 가지는 성분과 탈 위상(out of phase)을 가지는 성분을 분리하여 각각의 신호를 증폭시켜 주파수 의존성분(imaginary resistance)과 주파수 독립성분(real resistance)에 대한 임피던스 값을 수학적 처리 과정을 거친 후 컴퓨터에 나타낸다.



- Im: imaginary part
- Re: real part
- $x(t)$: perturbing signal
- $S(t)$: cell response signal

Fig. 1. Schematic diagram of frequency response analyser

2.3.3 부식계의 등가회로와 임피던스 특성

2.3.3.1 부식계의 등가 회로

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항(R_{ct})과 전기이중층(C_{dl})의 병렬회로에 용액저항(R_s)이 직렬로 결합한 회로로써 Fig. 2(a)와 같이 나타낼 수 있다. 이러한 등가회로를 가지는 전극반응의 임피던스 측정 결과는 Fig. 2(b)와 같이 Nyquist plot 상에서 R_s 만큼 원의 중심에서 떨어진 반원의 형태로 나타난다. 따라서 Nyquist plot 상에서 R_{ct} 와 R_s 는 x축의 절편값이 되고, 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳의 시간 정수(time constant)로부터 C_{dl} 을 구할 수 있다.

Figure 2(c)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 부식 반응에 확산이 관여하는 경우, 확산 임피던스인 Warburg 임피던스(W)가 도입된다. 이 임피던스는 주파수의 제곱근의 역수($1/\sqrt{\omega}$)에 비례한다. 따라서 확산 과정은 높은 주파수보다 낮은 주파수 영역에서 관찰된다.

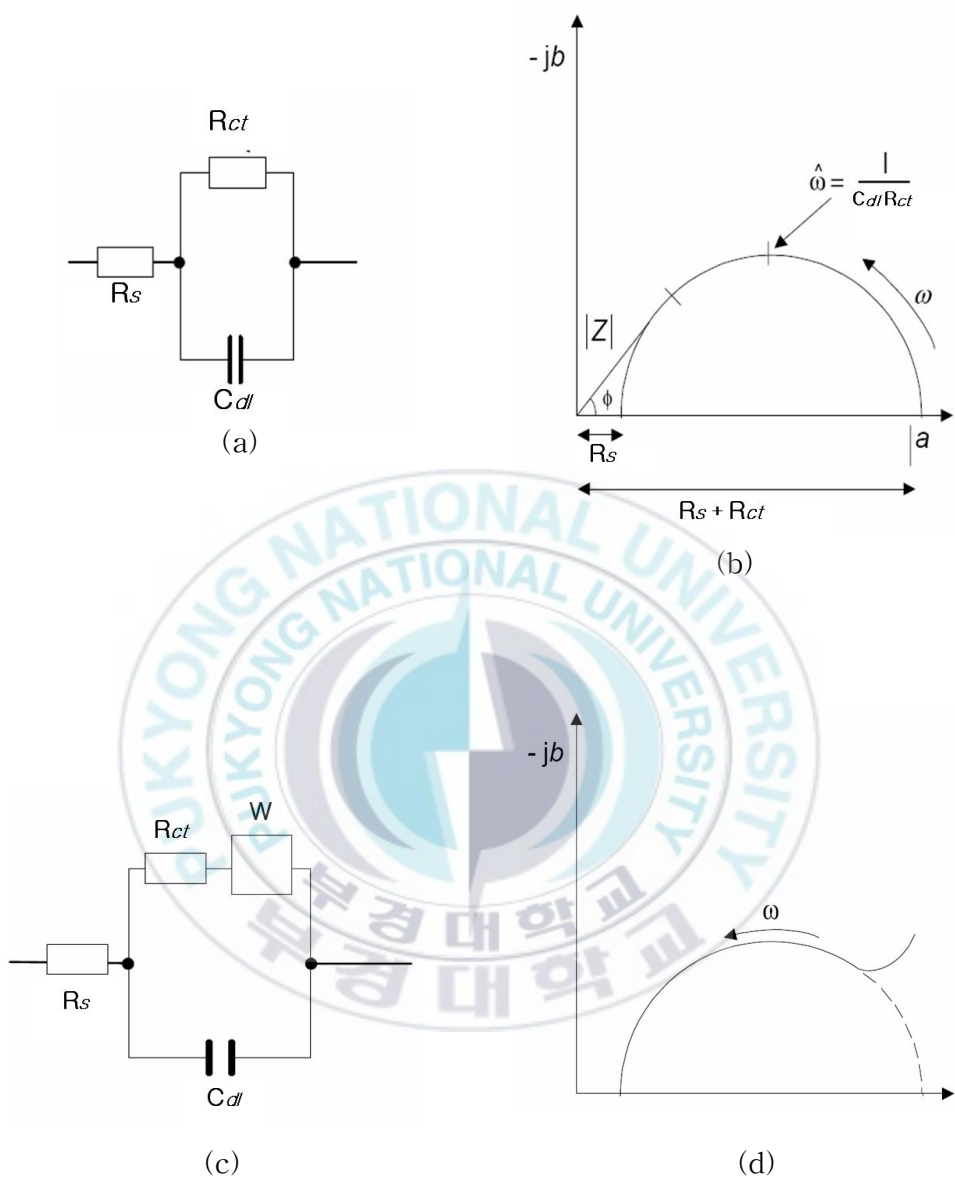


Fig. 2. (a) Equivalent circuit to present a simple electrochemical system.
 (b) Nyquist plot for a simple electrochemical system.
 (c) Equivalent circuit to present a warburg impedance.
 (d) Nyquist plot for a warburg impedance.

2.3.3.2 교류임피던스 측정 결과 도시 방법

일반적으로 도막의 교류임피던스 측정 결과는 크게 Bode plot과 Nyquist plot으로 나타낸다. Bode plot은 주파수와 임피던스가 대수로 표시되기 때문에 정밀도는 떨어지지만 저주파수에서 고주파수까지 넓은 주파수 범위의 임피던스 변화를 나타낼 수 있다. 특히 임피던스 값이 측정 시간에 따라 큰 폭으로 변하는 경우에도 동일 그림 상에 표시할 수 있고, 시간에 따른 임피던스 변화의 비교가 쉽다. 이런 이유 때문에 도장강판의 부식과 같이 임피던스 및 시간정수가 큰 폭으로 차이가 나는 시스템에 대한 해석에는 Bode plot을 많이 사용한다. Bode plot은 횡축에 주파수(f)의 대수, 종축에 임피던스의 절대치를 두어, 두 개의 곡선을 조합해서 표시하는 방법이다.

한편, 복소평면으로 표시되는 Nyquist plot은 짧은 주파수 영역에서 알기 쉽게 표시할 수 있고, 몇 개의 완전한 반원을 만드는 경우에는 저항성 분이나 시간정수를 매우 정확하게 나타낼 수 있다. 일반적으로 임피던스의 실수부를 R , 허수부를 X 라고 하면 식(14)로부터 교류 임피던스 Z 는 식(18)로 표시된다.

$$Z = R + jX \quad (18)$$

Nyquist plot은 각주파수(ω)를 파라미터로 하고, 임피던스 Z , $|Z|$ 의 실수부 R 을 횡축, 허수부 X 를 종축으로 하여 복소 평면상에 linear scale로 표시하는 방법이다.

3. 실험 방법

3.1 시험편 제작

시험편은 $150 \times 70 \times 3$ (mm)의 HR강판을 사용하였고 알칼리 탈지 후 grit로 blasting하여 $40 \pm 5 \mu\text{m}$ 의 조도를 형성하였다. 실험에 사용된 도장 시스템은 table 4와 같다. 우레탄과 불소 도장 시스템은 한국도로공사 고속도로공사 전문시방서에 명시되어 있는 특수환경용에 따라 도장하였다. 에폭시 도장은 우레탄과 불소 도장 시스템에 대한 상대비교시험편으로 사용하기 위해 준비하였다. 모든 도장 강판은 도장이 완료된 후 한 달 간의 실온건조 시킨 후 실험에 사용되었다.

Table 4. 도장 시스템

System	Layer	Paint type	Thickness(μm)
우레탄	제1층	무기질 아연말 도료	75
	제2층	미스트코트	100
	제3층	후막형 에폭시 도료	
	제4층	폴리우레탄 도료	40
	제5층	폴리우레탄 도료	40
불 소	제1층	무기질 아연말 도료	75
	제2층	미스트코트	100
	제3층	후막형 에폭시 도료	
	제4층	자연건조형 불소 도료	25
	제5층	자연건조형 불소 도료	25
에폭시	제1층	후막형 에폭시 도료	100

3.2 Thermal Cycling Test

방식도막은 장벽특성과 소지와 도료의 부착의 차원에서 보면 접착력에 의해 금속소지를 부식으로부터 보호한다.

Thermal cycling test에 의해 도막이 노화되는 과정은 Fig. 3과 같이 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있다.

첫째, 도막의 T_g 이상까지 온도를 상승시켜 도막을 구성하는 고분자의 구조변화에 의해 전해질이 침투함으로써 도막의 장벽특성이 저하된다.

둘째, 침투된 전해질이 소지와 도막의 계면에 축적됨으로써 부식생성물을 발생시켜 접착력을 저하시킨다.

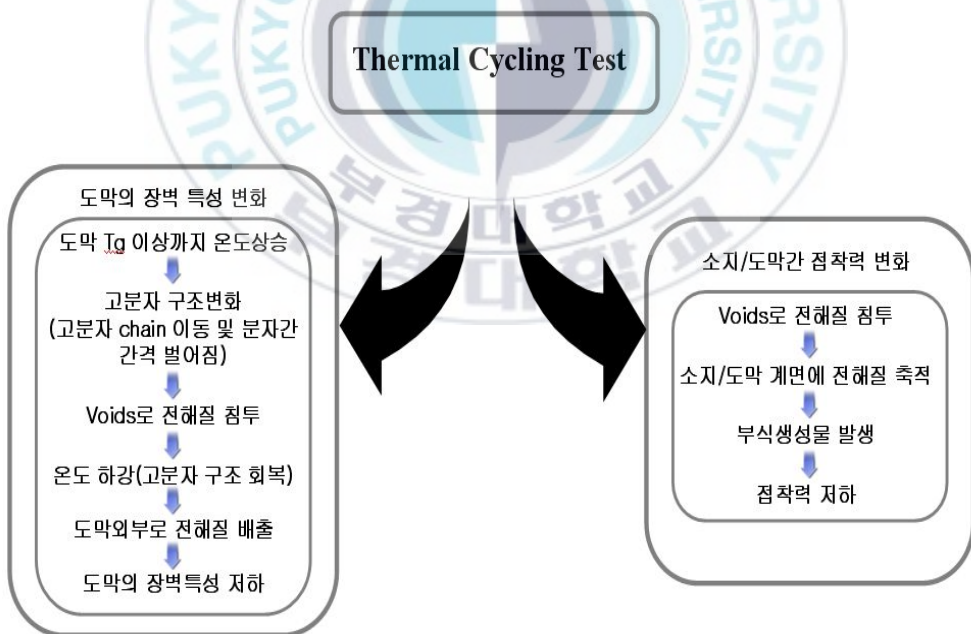


Fig. 3. Coating degradation mechanisms by thermal cycling test.

첫번째 도막의 장벽 특성 변화에 의해서 노화가 진행되는 것이고, 두번째는 소지와 도막간 접착력 변화에 의해서 노화가 진행되는 것이다.

전해질 용액속에 침지되어 있는 도막이 온도의 영향 즉 전해질용액의 온도가 도막의 Tg 이상까지 상승하면 도막을 구성하고 있는 고분자 구조가 깨어지거나 가소화되어 도막의 노화가 더욱 가속화 된다. 그 후, 전해질용액의 온도를 실온까지 서서히 낮추면 도막은 본래의 고분자 구조를 회복하면서 전해질용액을 도막 외부로 배출하게 된다. 이러한 온도 변화에 따른 전해질용액의 흡·탈수 반복 과정에서 고분자 구조가 약한 도막의 경우 장벽특성이 약해지면서 노화현상이 빨리 일어난다. 한편 고분자구조가 강한 도막은 전해질용액이 도막 내부로 많이 침투되어도 소지와 접착력이 좋으면 blistering 등에 의한 도막의 노화는 일어나지 않는다.

본 연구에서는 각각의 도장 시스템에 따라 만들어진 시험편은 Thermal cycling test를 이용해 노화를 촉진시켰다. 사용된 전해질은 ASTM D 1141에 규정된 인공해수를 사용하였고, 시험 온도설정은 Fig. 4와 같다 [18].

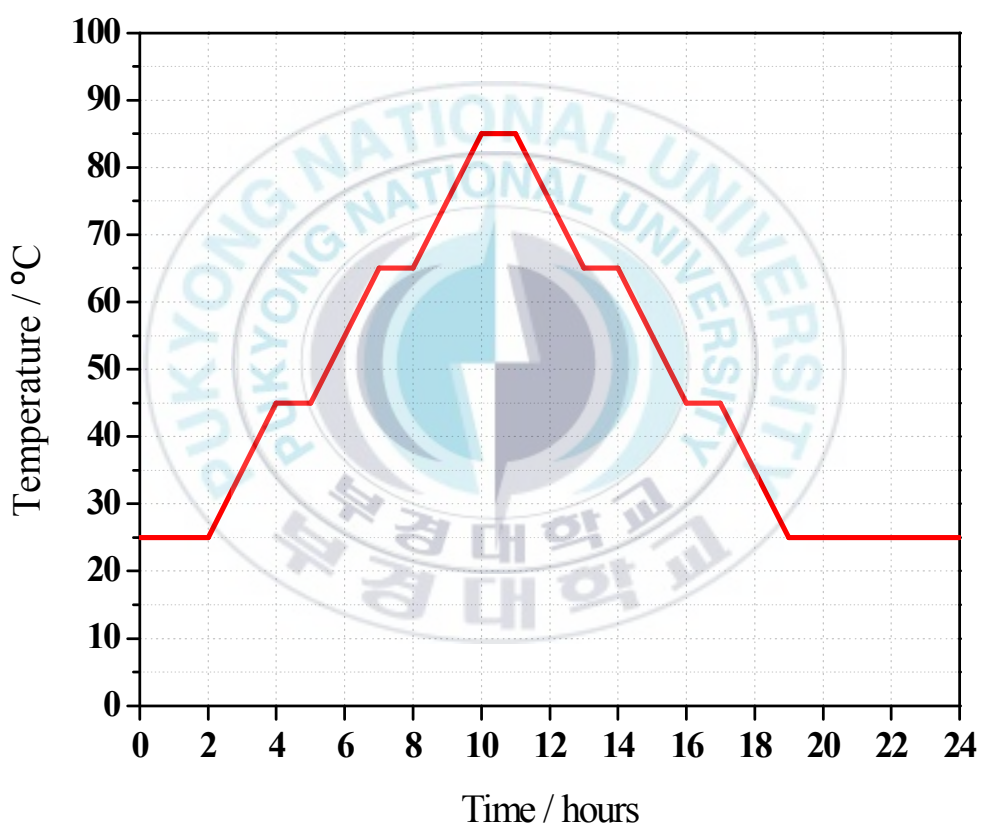


Fig. 4. Thermal cycling test process.

3.3 교류임피던스 측정

임피던스 측정은 시험편과 탄소전극으로 구성된 2전극방식으로 측정하였고, 전해질 용액은 ASTM D 1141에 따른 인공해수를 사용하였다. 측정기는 Solartron사(영국)의 FRA(Frequency Response Analyzer) 1260 과 Dielectric interface 1296을 이용하였고, 측정 주파수 범위는 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz 하였다. 인가 교류 전압은 50mV, 측정점은 decade당 5로 하였다. 측정된 임피던스 값은 각 주파수의 대수에 대한 임피던스의 절대치의 대수와 위상차를 표시하는 Bode plot으로 나타내었다.

3.4 접착력 측정(Pull-off strength)

부착력은 ASTM D 4541에 의한 pull-off strength Tester로(M. E. Taylor Eng, PATTI 110)측정 하였다.[19].

4. 결과 및 고찰

4.1 임피던스법에 의한 방식성능 평가

4.1.1 Thermal Cycling Test에서의 임피던스 특성

Thermal cycling test의 승온과 감온 과정에서 도막의 임피던스 특성이 어떻게 변하는지 알아보기 위해 각 온도에 도달할 때 마다 1시간의 열 안정 시간을 가진 후 임피던스 측정을 하였다.

일반적으로 침지환경에서 도막의 노화는 도막의 장벽특성 저하, 물 및 전해질의 침투 등에 의해 발생한다. 이 과정에서 침지환경의 온도가 상승하면 도막내부로 물 및 전해질의 확산속도가 증가하면서 장벽특성의 저하를 가져온다 [20]. 다시 침지환경의 온도가 떨어지면 도막은 본래의 고분자 구조를 회복하면서 장벽특성도 회복하게 된다. 이러한 도막의 장벽특성 변화를 Bode plot을 통해 알아보았다. 세 시스템 모두 Thermal cycling test 30cycle 후의 임피던스 측정 결과이다.

4.1.1.1 불소 마감 시스템

Figure 5와 6은 불소 마감 시스템의 승온시와 감온시의 임피던스 특성을 각각 나타낸다.

Thermal cycling test의 승온 과정에서는 온도가 상승할수록 임피던스 값이 감소한다. 25℃에서 $1 \times 10^{10} \Omega$ 정도의 임피던스 값을 나타내다가 85℃에서는 $2.1 \times 10^9 \Omega$ 정도까지 떨어졌다. 하지만 감온 과정에서 다시 임피던스 값을 회복하는데, 25℃에서 $8.3 \times 10^9 \Omega$ 까지 상승했다.

이러한 임피던스 값의 변화는 thermal cycling test의 온도 상승과 하강에 따른 전해질의 흡수 / 배출에 의한 도막의 장벽특성 변화에 의한 것이다.

Figure 7은 처음과 마지막 60cycle이 끝난 후의 임피던스 특성을 나타낸다. 60cycle이 끝난 후 약간의 임피던스 저하가 있지만, 전체 온도 범위에서 $10^9 \Omega$ 이상으로 높은 임피던스 값을 유지하고 있다. 이러한 결과는 불소수지 자체가 다른 수지에 비해 열적이라든지 화학적, 물리적 특성이 우수하기 때문이다 [21]. 특히, 기름이나 물 등을 통하지 않게 하는 표면 특성이 우수해서, 승온 과정에서 전해질의 침투가 원활하지 못했기 때문으로 생각된다.

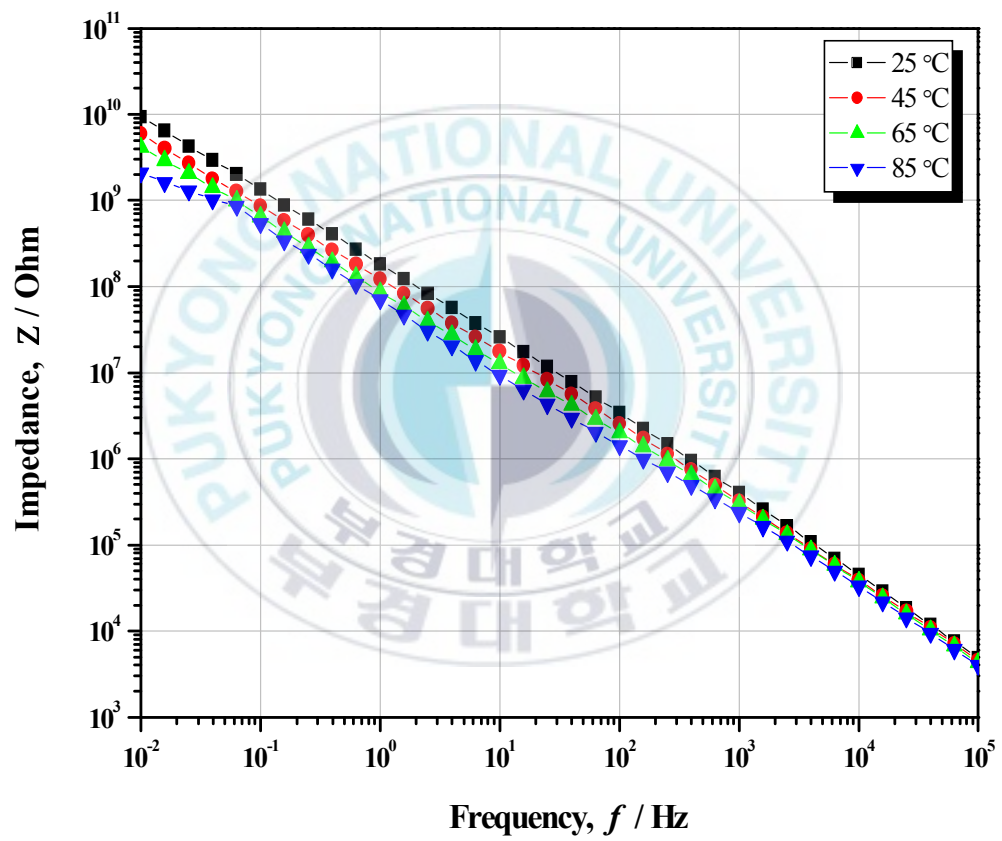


Fig. 5. Change of impedance characteristics with temperature rising for fluoro system. (after 30th cycle)

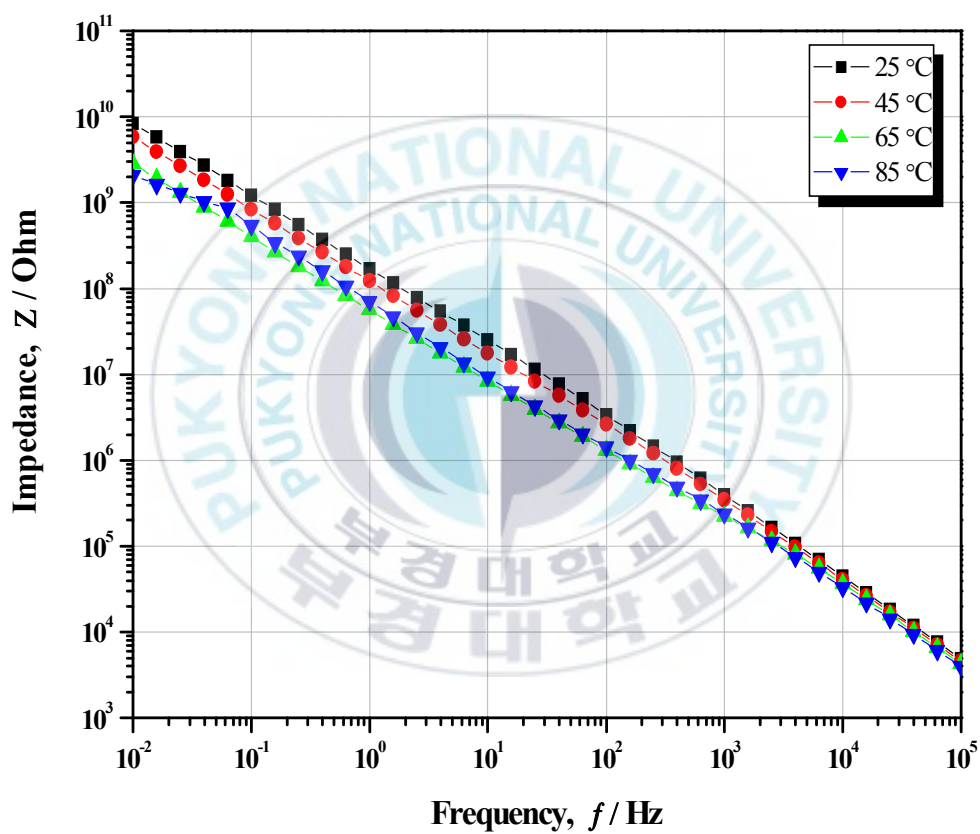


Fig. 6. Change of impedance characteristics with temperature dropping for fluoro system. (after 30th cycle)

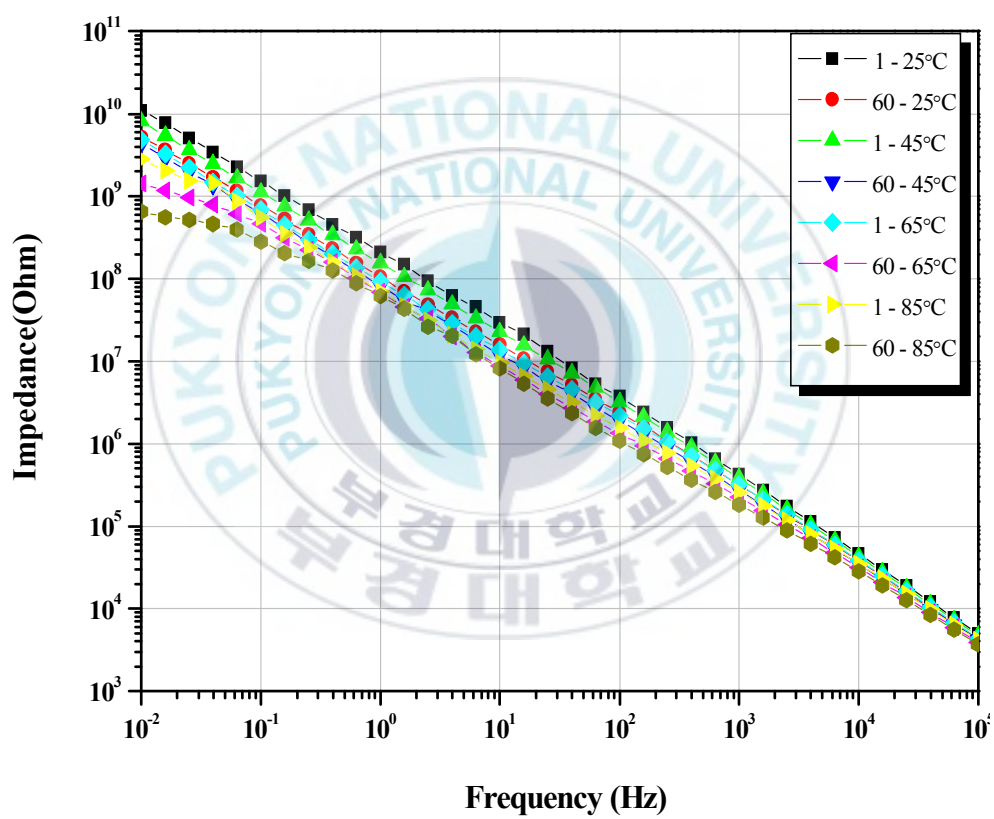


Fig. 7. Change of impedance characteristics with test cycles for fluoro system.

4.1.1.2 우레탄 마감 시스템

Figure 8과 9는 우레탄 마감 시스템의 승온시와 감온시의 임피던스 특성을 각각 나타낸다. 불소 마감 시스템과 마찬가지로 온도가 상승할수록 임피던스 값이 떨어지는데, 25℃에서 $3.4 \times 10^9 \Omega$ 정도를 나타내다가 85℃에서 $4.1 \times 10^7 \Omega$ 정도까지 떨어졌다. 감온 과정에서 다시 임피던스 값을 회복하는데, 25℃에서 $3.0 \times 10^9 \Omega$ 까지 상승했다.

하지만 불소 마감 시스템과 비교해보면, 모든 온도 영역에서 우레탄 마감 시스템의 임피던스 값이 낮게 측정되는 것을 볼 수 있다. 두 시스템은 하도로 무기질 아연말 도료를 사용하고, 중도로 에폭시 도료를 사용한 것은 동일하다. 상도만 불소와 우레탄으로 다른데, 전체 도막 두께는 우레탄 마감 시스템이 30μm 더 두껍다. 이러한 조건을 볼 때 우레탄 마감 시스템의 임피던스 값이 더 높게 측정될 것으로 예상되지만, 결과는 불소 마감 시스템이 더 높게 측정되었다. 전해질의 흡·탈수에 의한 도막의 장벽특성 변화는 건조도막의 두께보다는 도막을 구성하고 있는 고분자 물질, 즉 수지의 구성성분에 더 많은 영향을 받기 때문에 이러한 결과가 나온 것으로 생각된다.

Figure 10은 처음과 마지막 60cycle이 끝난 후의 임피던스 특성을 나타낸다. 60cycle이 끝난 후 처음 cycle 보다 모든 온도 영역에서 임피던스 값이 약간 저하되었다. 25℃에서의 임피던스 값만 비교해보면, 1cycle 후에는 $5.5 \times 10^9 \Omega$ 정도를 나타내지만 60cycle 후에는 $2.6 \times 10^9 \Omega$ 정도로 떨어졌다. 이러한 결과는 thermal cycling test의 cycle이 거듭되면서 우레탄 수지의 고분자 구조가 완전히 회복하지 못하고 damage가 축적된 결과, 임피던스 값의 저하가 일어나게 된 것으로 생각된다.

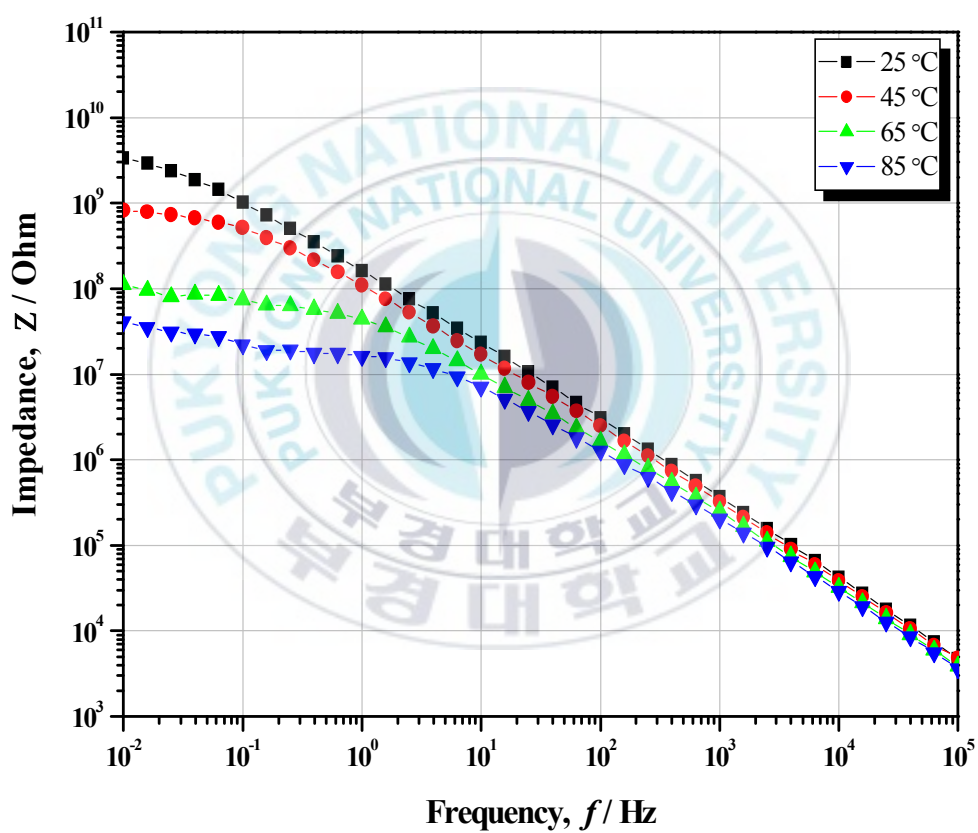


Fig. 8. Change of impedance characteristics with temperature rising for urethane system(after 30th cycle)

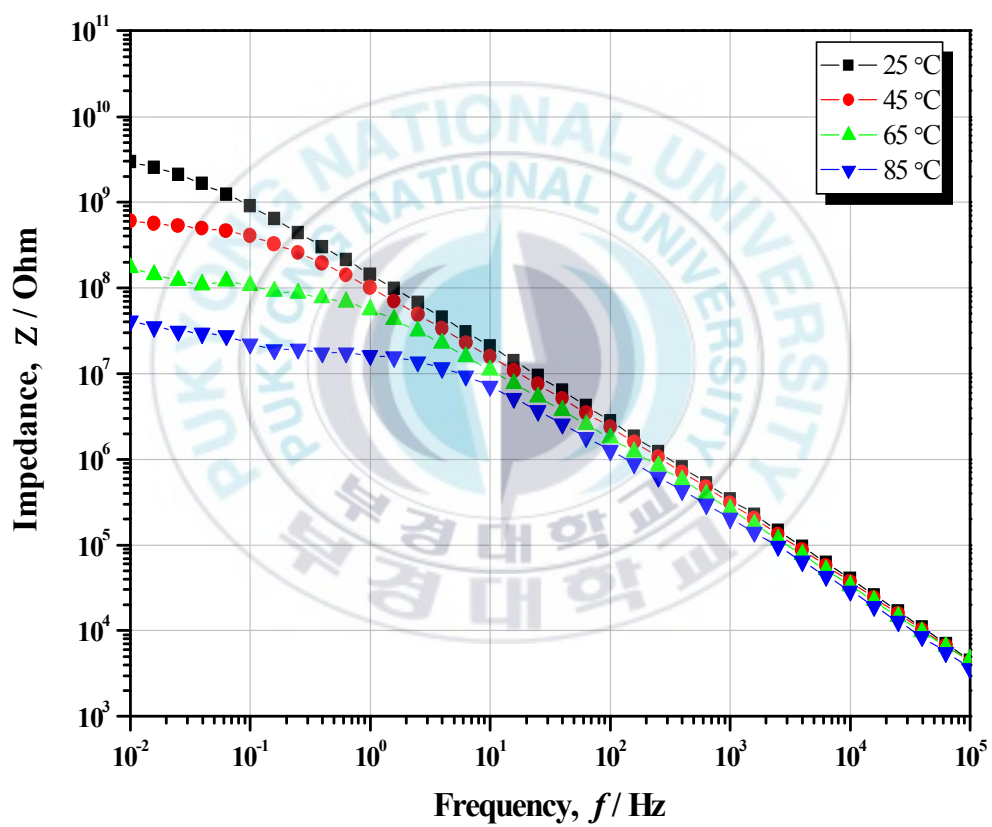


Fig. 9. Change of impedance characteristics with temperature dropping for urethane system. (after 30th cycle)

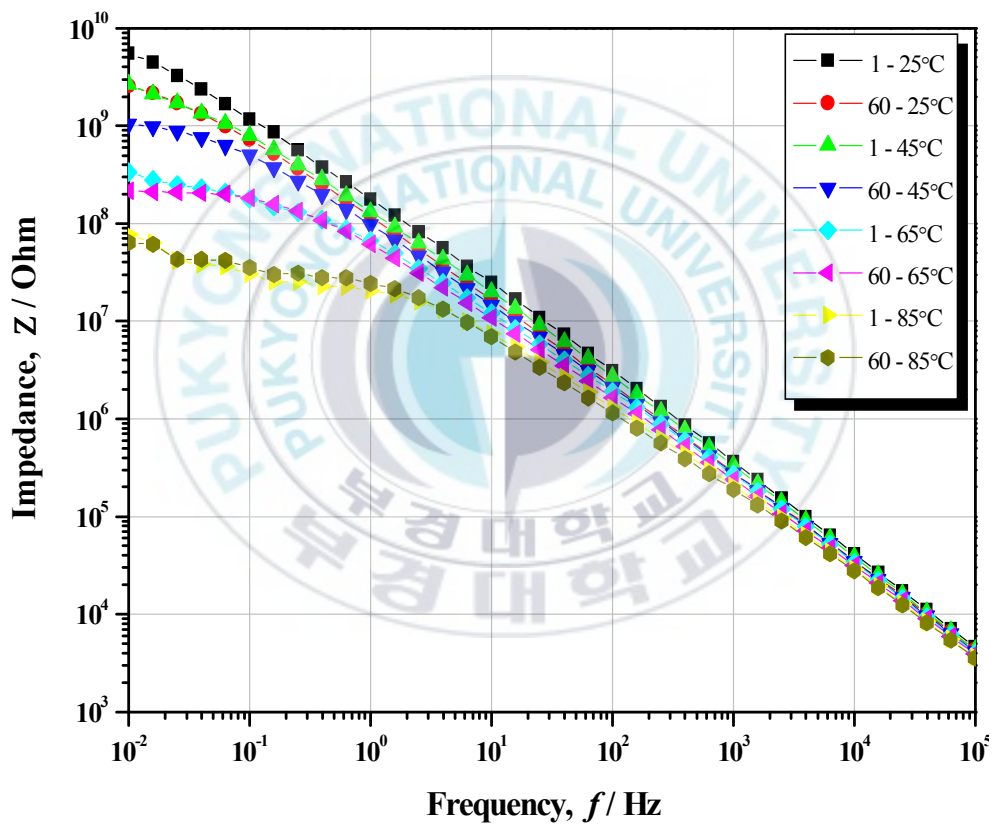


Fig. 10. Change of impedance characteristics with test cycles for urethane system.

4.1.1.3 에폭시 시스템

Figure 11과 12는 에폭시 시스템의 승온시와 감온시의 임피던스 특성을 각각 나타낸다. 에폭시 시스템의 경우 thermal cycling test에 가장 취약한 결과가 나왔다. 온도가 상승할수록 임피던스 값이 급격히 저하되는데, 85℃에 이르면 $4.8 \times 10^6 \Omega$ 까지 떨어진다. 감온 과정에서는 앞의 두 시스템과 마찬가지로 임피던스 값을 회복한다.

하지만 Fig. 13의 처음과 마지막 60cycle이 끝난 후의 임피던스 특성을 비교해보면, 60cycle이 끝난 후 모든 온도 영역에서 임피던스 값의 저하가 나타났다. 25℃에서의 임피던스 값만 비교해보면, 1cycle 후에는 $1.2 \times 10^9 \Omega$ 정도를 나타내지만, 60cycle 후에는 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 정도로 떨어졌다. 이러한 결과는 세 시스템 중 임피던스 값의 저하가 가장 크게 나타난 것이다.

에폭시 시스템은 불소와 우레탄 마감 시스템에 비해 도막 두께가 낮을 뿐만 아니라, 도막충수도 적기 때문에 thermal cycling test에 의해 도막의 노화가 더욱 급속히 일어난 것으로 생각된다. 즉, cycle이 거듭되면서 전해질의 흡·탈수에 의해 도막의 고분자 구조가 계속해서 damage를 받고 있고, 도막 내부에 전해질이 계속 축적되고 있기 때문에 임피던스 값의 저하가 일어나게 된 것이다.

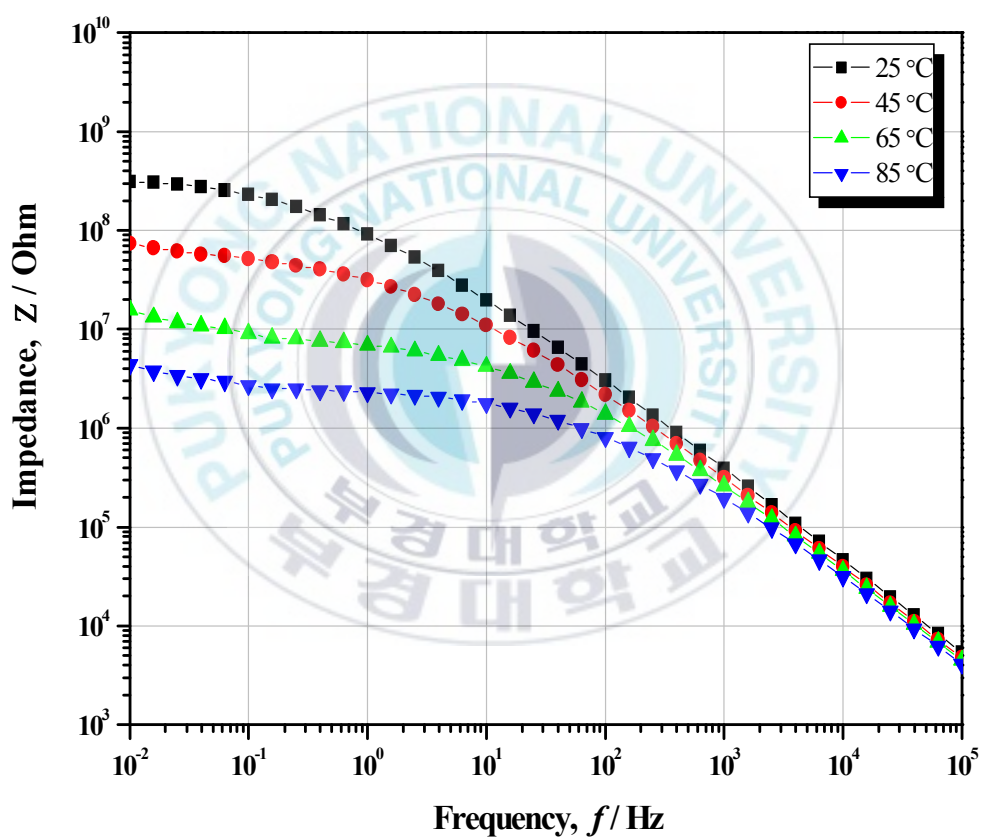


Fig. 11. Change of impedance characteristics with temperature rising for epoxy system(after 30th cycle)

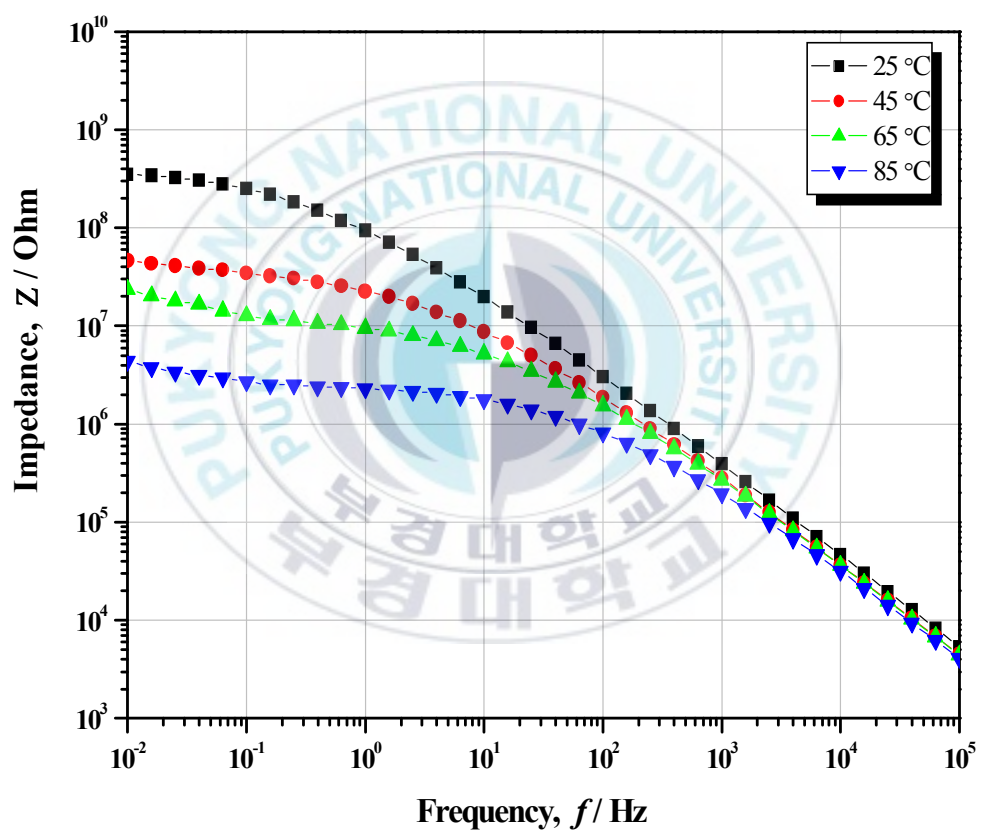


Fig. 12. Change of impedance characteristics with temperature dropping for epoxy system. (after 30th cycle)

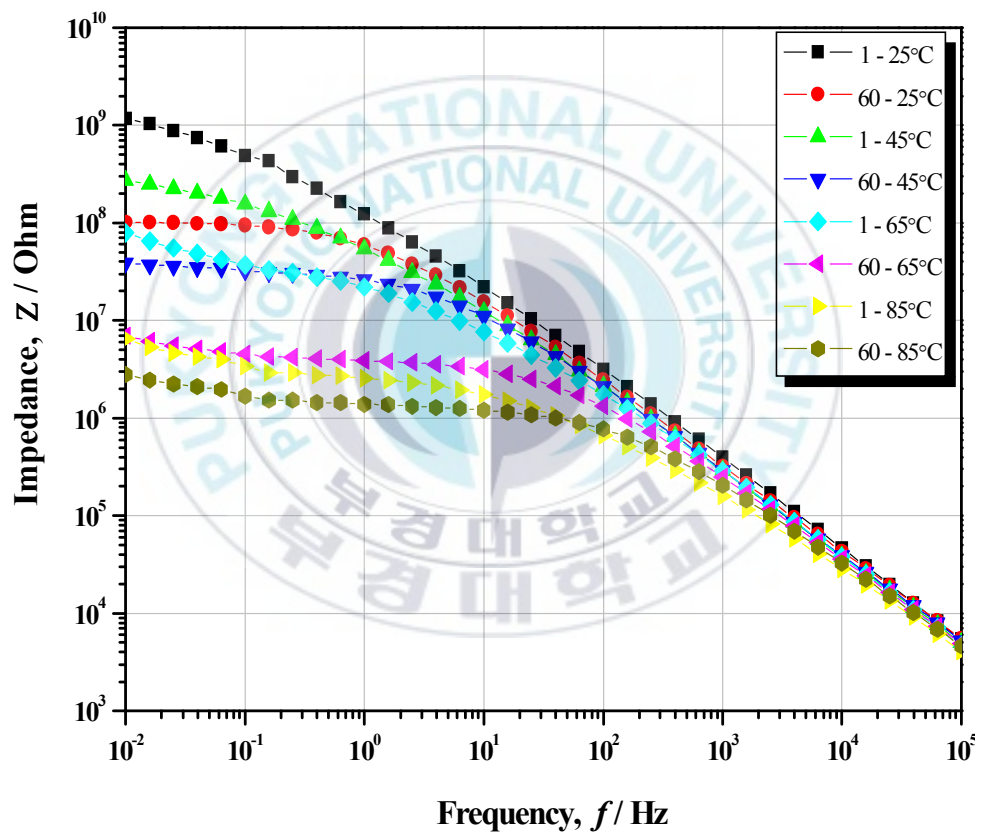


Fig. 13. Change of impedance characteristics with test cycles for epoxy system.

4.1.2 임피던스 값의 절대 측정

물 및 전해질에 의한 도막의 장벽 특성 변화 정보는 Bode plot에서 저주파수(주로 0.1Hz 이하)의 임피던스 절대치를 통해 알 수 있다. Bode plot의 저주파수 영역에서 주파수 변화에 무관한 x축과 평행한 직선이 나타나면 이는 전해질의 침투에 의한 도막의 전기적 저항을 나타내는 순수 저항 성분만을 의미한다.

Figure 14와 15는 세 시스템의 0.01Hz에서의 임피던스 절대치를 나타낸다. 불소 마감 시스템이 25°C와 85°C 모두에서 가장 높은 값을 나타낸다. 하지만 85°C에서의 값을 보면 25°C에 비해 전체적으로 떨어지는데, 우레탄 마감 시스템과 에폭시 시스템의 저하 폭이 불소 마감 시스템에 비해 크다는 것을 알 수 있다. 25°C에서 값의 변화를 보면 불소와 우레탄 마감 시스템은 큰 값의 변화를 보이지 않지만, 에폭시 시스템은 cycle이 진행될수록 값이 떨어진다. 이는 승온 과정과 감온 과정을 거치면서 에폭시 도막의 노화가 진행되고 있다는 것을 의미한다.

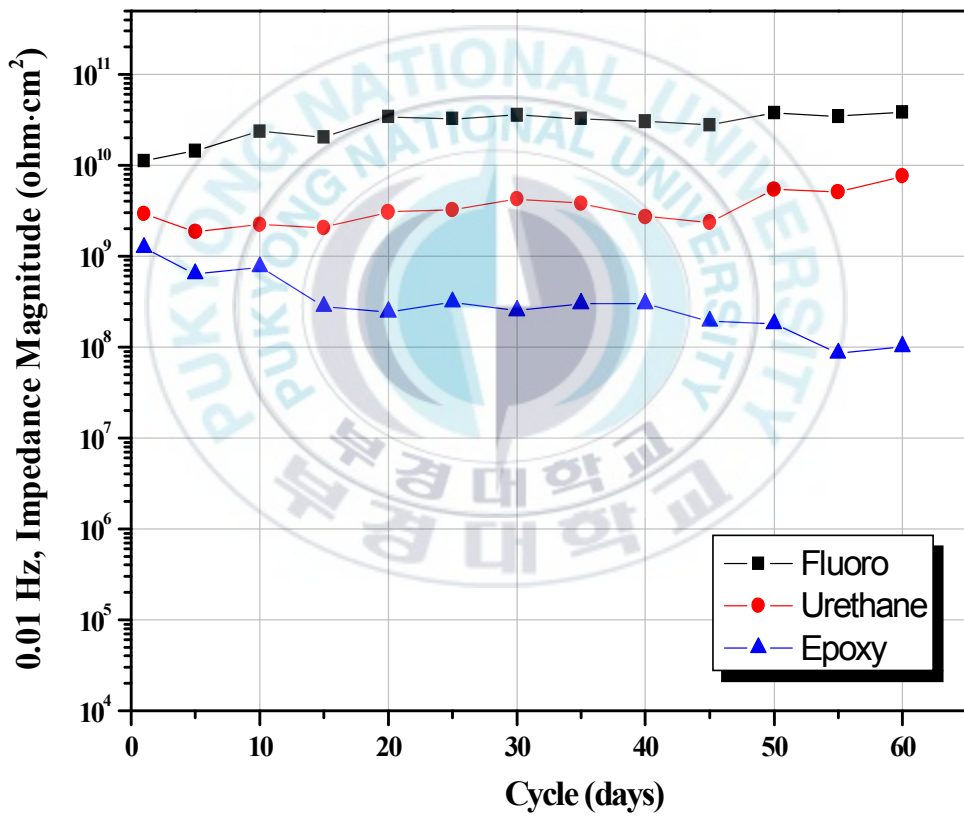


Fig. 14. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) of each system as a function of cycle number. (at 25°C)

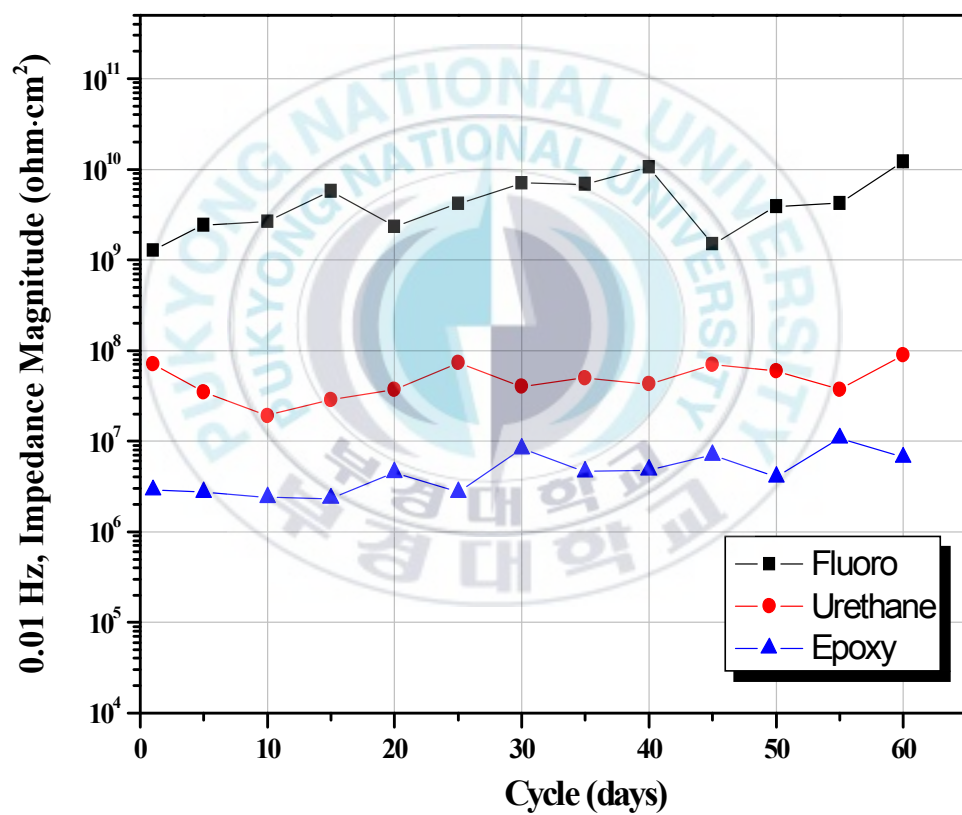


Fig. 15. Change of impedance magnitude(at 0.01Hz) of each system as a function of cycle number. (at 85°C)

4.1.3 도막의 정전용량 측정 결과

도막의 정전용량은 교류 임피던스 측정에서 가장 많이 연구되고 있는 파라미터 중 하나이다. 정전용량 값의 변화를 통해 도막의 물 흡수량을 측정할 수 있기 때문에 유기 도막의 보호성능을 특정 짓는데 많이 사용된다 [22].

정전용량 변화는 유전상수가 80인 물이 유전상수가 3~5 정도인 도막에 침투함으로써 일어나는 현상이다. 아주 적은 양의 물이 도막으로 확산되더라도 유전상수가 변하기 때문에 두께가 두꺼운 중방식 도막에서도 쉽게 측정된다.

Figure 16은 세 시스템에 대한 도막의 정전용량 변화 결과이다. 세 시스템 모두 thermal cycling test의 온도가 올라갈수록 정전용량 값이 상승한다. 하지만 온도가 떨어지면 다시 본래의 정전용량 값으로 돌아간다. 정전용량 변화 결과를 통해 각 시스템의 온도변화에 따른 전해질의 흡·탈수 거동을 잘 특정 지을 수 있다.

불소와 우레탄 마감 시스템은 온도가 85℃까지 올라가도 정전용량 값의 증가가 크지 않은데 비해, 에폭시 시스템은 급격한 증가를 보인다. 즉, test 온도가 상승하면서 도막내부로 전해질의 침투가 급격히 이루어진다는 것이다. 온도가 하강하면 다시 전해질을 배출하면서 본래의 값을 회복하지만 이러한 급격한 값의 변화로부터 전해질의 흡수와 배출이 다른 시스템에 비해 심하다는 것을 알 수 있다. 즉, 다른 시스템에 비해 도막의 고분자 구조에 더 많은 damage가 가해져서 10mHz에서 도막 저항 값도

가장 낮게 나왔던 것으로 생각된다.

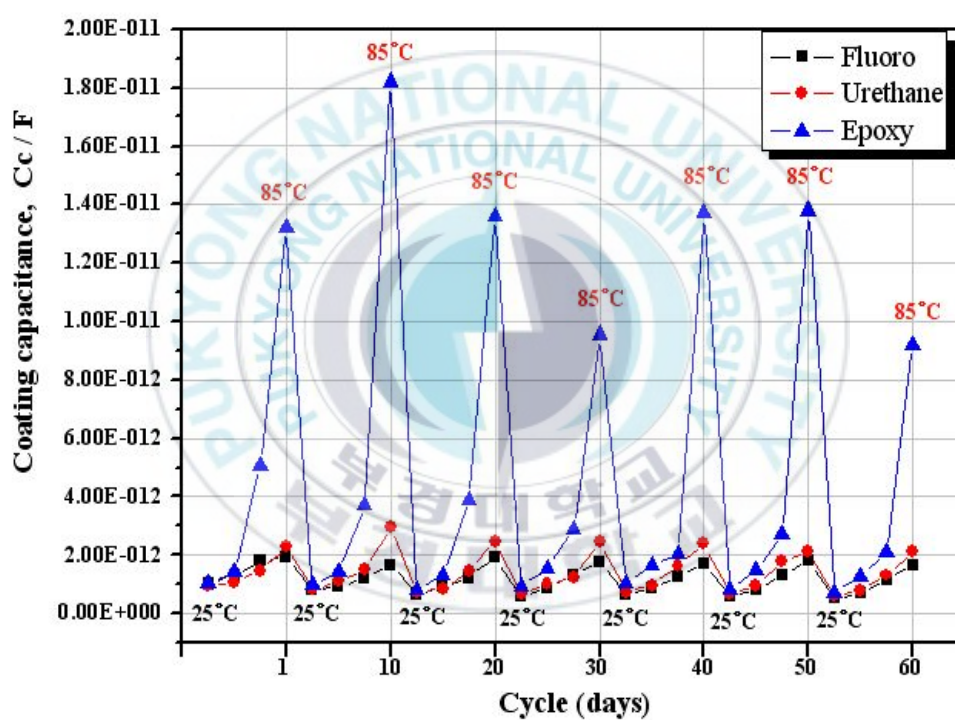


Fig. 16. Change of coating capacitance(at 10kHz) of each system as a function of cycle number.

4.2 도막의 접착력 변화 측정 결과

내후성, 내화학적, 내마모성 등 아무리 훌륭한 성능을 가진 도막이라도 적절한 접착력이 확보되지 않으면 그 성능을 제대로 발휘하지 못한다. 따라서 도막의 가장 기본적인 요구 성능은 소지와 접착력이라 하겠다 [23].

Figure 17은 세 시스템의 실험 전과 실험 후의 도막의 접착력 변화 결과이다. 불소 마감 시스템은 실험 전 11Mpa에서 9Mpa로, 우레탄 마감 시스템은 11.2Mpa에서 8.5Mpa로 접착력이 떨어졌다. 에폭시 시스템의 접착력 저하가 가장 컸는데, 실험 전 8.2Mpa에서 실험 후 4.8Mpa로 떨어졌다. 이러한 급격한 접착력의 변화는 앞서 살펴본 정전용량 값의 변화 결과와 잘 일치한다. 즉, 에폭시 시스템은 전해질의 흡수와 배출이 급격한데 그 영향으로 도막과 소지간의 접착력 저하가 나타난 것으로 생각된다.

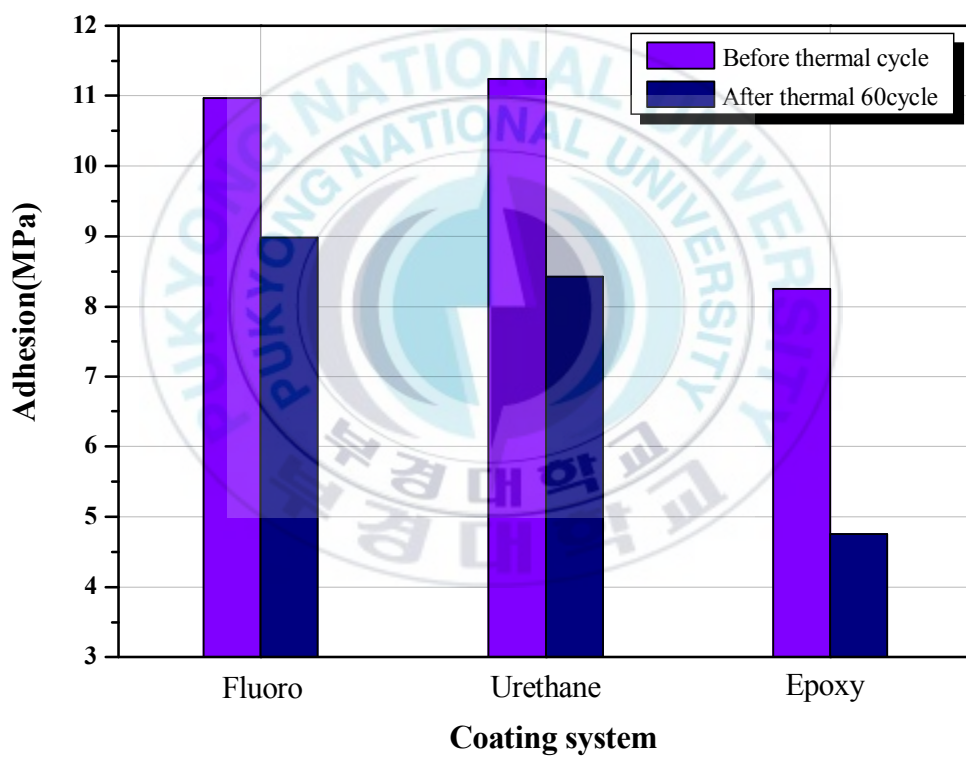


Fig. 17. Adhesion change of each coating system.

5. 결 론

심한 부식 환경인 해양에 놓여 있는 강교도장시스템의 방식성능을 평가하기 위하여, thermal cycling test로 도막을 노화시키고 교류임피던스법에 의해 방식성능을 측정해 보았다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Thermal cycling test를 이용하여 각 도장 시스템의 성능을 저하시키고, 교류임피던스법에 의해 방식성능을 평가해본 결과, 단시간에 성능비교가 가능하였다. 본 연구에서는 불소 마감 시스템이 가장 우수했다.
- 2) 방식도막의 흡·탈수거동은 도막층수 뿐만 아니라 도막을 구성하고 있는 고분자물질, 즉 수지의 구성성분에도 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.
- 3) 10kHz에서 도막의 정전용량 측정결과, 각 도장 시스템의 장벽특성에 차이가 있음을 확인할 수 있었는데, 에폭시 시스템의 경우 장벽특성이 확연히 저하됨을 알 수 있었다. 단일 도막층은 온도가 상승하면 외부부식인자의 침투에 취약해진다는 것을 확인할 수 있었다.
- 4) 정전용량값의 변화와 도장 시스템의 접착력변화 사이에 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

Reference

- [1] C. G. Munger, L. D. Vincent, Corrosion prevention by protective coatings (1999)
- [2] L. Valentinelli, J. Vogelsang, H. Ochs, L. Fedrizzi, Evaluation of barrier coatings by cycling testing, Prog. Org. Coat. 45 (2002) 405-413.
- [3] L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian, L. Valentinelli, Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling, Prog. Org. Coat. 48 (2003) 271-280.
- [4] G. P. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoate, EIS Studies of coated metals in accelerated exposure, Prog. Org. Coat. 46 (2003) 148-157.
- [5] G. P. Bierwagen, J. Li, L. Ellingson, D. E. Tallman, Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance – thermal cycling testing, Prog. Org. Coat. 39 (2000) 67-78.
- [6] G. W. Walter, The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals, Corrosion Science, 32 (1991) 1041-1058.
- [7] Philip A. Schweitzer, Paint and Coatings (2006) p.4.
- [8] F. J. Maile, G. Pfaff, P. Reynders, Effect pigments – past, present and future, Prog. Org. Coat, 54 (2005) 150-163.

- [9] O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal, Zinc-rich primers - test performance and electrochemical properties, *Prog. Org. Coat*, 54 (2005) 224-229.
- [10] A. Kalendova, Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings, *Prog. Org. Coat*, 46 (2003) 324-332.
- [11] J. D. Keane, Painting of highway bridges and structures, *Good Painting Practice* vol. 1 (1982) p.280.
- [12] 고속도로공사 전문시방서 제6장 교량공사, 한국도로공사 (2004) p.229.
- [13] K. B. Tator, Zinc-rich coatings ; a primer on galvanic protection with paint, *Journal of Architectural Coatings* (2006) 64-69.
- [14] Clive H. Hare, *Protective Coatings* (1994) p.357.
- [15] G. W. Walter, A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion science*, 26 (1986) 681-703.
- [16] A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Prog. Org. Coat*, 26 (1995) 1-28.
- [17] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications* Second edition (2005).
- [18] ASTM D 1141, Standard practice for the preparation of substitute ocean water, (Reapproved 2003).
- [19] ASTM D 4541, Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers, (2002).
- [20] A. Miszczyk, K. Darowicki, Effect of environmental temperature

variayions on protection properties of organic coatings, Prog. Org. Coat, 46 (2003) 49-54.

[21] P. A. Schweitzer, Corrosion of linings and coatings, (2007), p.142.

[22] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P. L. Bonora, Organic coating capacitance measurement by EIS : ideal and actual trends, Prog. Org. Coat, 44 (1999) 4243-4249.

[23] A. A. Tracton, Coatings technology handbook (2006) chapter6.



감사의 글

어느덧 2년의 세월이 흘러 사회라는 곳에서 새로운 출발을 하게 되었습니다. 처음 대학원 공부를 시작하면서 가졌던 마음가짐과 욕심에 비해 결과물이 미약하지만 더 나은 미래를 위한 든든한 디딤돌이 될 것이라 확신합니다.

이러한 결과가 있기까지 애정 어린 관심과 아낌없는 지도로 이끌어 주신 박진환 지도교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 서차수 교수님, 이근대 교수님, 문명준 교수님과 모든 공업화학과 교수님께 감사드립니다.

부식방식 실험실에 있었던 3년이 제 인생의 커다란 전환점이었다는 것을 세삼스레 느낍니다. 실험실에서 동고동락했던 상진형, 정훈, 상훈, 성민, 정모, 준영, 호정, 태호에게 고맙단 말을 전하고 함께 했던 시간들이 서로에게 커다란 추억이 되길 바랍니다. 멀리 거제도에 있는 선배님, 진혁이형, 연호형에게도 감사드리며 특히 실험실로 이끌어주신 안섭형과 민홍형에게 정말 감사하단 말을 전하고 싶습니다. 힘들고 지칠 때 항상 옆에서 위로가 되어준 소중한 친구들, 우현, 종선, 태민, 승재, 희석이에게도 행복한 일만 생기길 바랍니다.

무엇보다 지금의 제가 있기까지 고생하신 부모님께 무한한 감사를 드립니다. 열심히 벌어서 조금이라도 보답하도록 최선을 다해 생활하겠습니다. 우리 모든 가족 형, 형수님, 자형, 누나, 귀여운 조카들 나경, 동우, 지원이에게 항상 건강이 따르고 행복하길 바랍니다.

감사합니다.