



工學碩士 學位論文

表面粗度 및 形狀에 따른 에폭시 塗膜의 防錆性能 評價 2012年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

李 東 鍸

工學碩士 學位論文



釜慶大學校 大學院

工業化學科

李 東 鍸

李東鍸의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2012年2月



主	審	工學博士	孫	敏	榮	(印)
委	員	理學博士	文	明	俊	(印)
委	員	工學博士	朴	振	換	(印)

목 차

1. 서론
2. 이론적 배경
2.1 기계적 표면처리의 종류
2.2 도막의 부착성
2.2.1 표면 에너지와 부착성
2.2.2 결합력과 도막의 부착성7
2.2.3 도막의 내부응력과 부착성11
2.3 유기도막의 노화 메커니즘
2.3.1 물의 침투성과 도막하 부식 ······13
2.3.2 Wet adhesion / Osmotic blistering14
2.3.3 음극박리 (Cathodic delamination) ····································
2.4 교류 임피던스에 대한 이론 ······16
2.5 교류 임피던스 측정법
2.5.1 교류 임피던스의 기초
2.5.2 임피던스 측정 결과 도시 방법과 등가회로
2.5.3 교류 임피던스 측정 원리
2.6 교류 임피던스 측정법을 이용한 도장강판 노화과정의 모니터링… 32
3. 실험 방법
3.1 시험편 제작
3.2 도막 가속노화 시험
3.2.1 Hygrothermal cyclic immersion test

3.2.2 Salt spray test
3.3 교류 임피던스 측정
3.4 도막 부착력 시험
3.5 Creepage analysis45
4. 결과 및 고찰
4.1 Infinite Focus Measurement 46
4.2 부착력 시험 결과 (pull-off test)
4.3 Corrosion creepage from scribe 결과
4.4 교류 임피던스 측정 결과
4.4.1 No treatment 표면조건 EIS결과 ·······57
4.4.2 Shot ball blasting 표면처리 조건 EIS결과
4.4.3 Power tool 표면처리 조건 EIS결과60
4.4.4 Small grit blasting 표면처리 조건 EIS결과62
4.4.5 Large grit blasting 표면처리 조건 EIS결과63
5. 결론
Reference 67

List of Figures

		to real impedance axis
Fig.	12.	Type of abrasive
Fig.	13.	Coated panel 37
Fig.	14.	The equipment of hygrothermal cyclic immersion test 39
Fig.	15.	Heating cycle used in the hygrothermal cyclic immersion test 39
Fig.	16.	Graph of heat flow analysis 40
Fig.	17.	Schematic of scribe on panel 41
Fig.	18.	The equipment of salt spray test
Fig.	19.	The process of pull-off adhesion test
Fig.	20.	Corrosion creepage analysis45
Fig.	21.	Infinite Focus Measurement (IFM) 47
Fig.	22.	IFM image of small grit treatment
Fig.	23.	IFM image of large grit treatment48
Fig.	24.	IFM image of shot ball treatment48
Fig.	25.	IFM image of power tool treatment
Fig.	26.	IFM image of no treatment49
Fig.	27.	Blasting action of steel abrasive
Fig.	28.	Peening action of steel abrasive
Fig.	29.	Adhesion test(pull off) result
Fig.	30.	Photographs of typical fracture modes observed after pull
		off adhesion test
Fig.	31.	Photographs of corrosion creepage56
Fig.	32.	Bode modulus plot of the EIS data of ST

Fig.	33.	Blistering of no treatment
Fig.	34.	Bode modulus plot of the EIS data of BS
Fig.	35.	Blistering of shot ball blasting treatment
Fig.	36.	Bode modulus plot of the EIS data of PT-1
Fig.	37.	Bode modulus plot of the EIS data of PT-2
Fig.	38.	Defect of power tool treatment
Fig.	39.	Bode modulus plot of the EIS data of GS
Fig.	40.	Bode modulus plot of the EIS data of GL



List of Tables

Table 1. Surface energy of material	• 6
Table 2. Hydrogen bond energy	• 8
Table 3. Properties of surface preparation	37
Table 4. Detailed conditions of AC Impedance measurement	43
Table 5. Surface texture of roughness dataset	50
Table 6. The analysis of creepage	55



Evaluation of epoxy coatings' performance by surface roughness and shape

LEE DONG HO

Department of Industrial Chemistry, Graduate school, Pukyong National University

Abstract

Mechanical surface preparation has been the traditional approach to preparing metal substrates for subsequent coating systems. Surface preparation methods vary from the most rudimentary hand scraper to laser beams. The broad spectrum of tools available suggests that surface preparation is in fact a complex process and therefore requires a good understanding of the mechanical surface preparation process and job parameters that dictate the process. As an aid in selecting the proper mechanical surface preparation process, the following brief discussion of job parameters and associated techniques is provided.

in this study, several abrasives were evaluated regarding their effectiveness. Total of 5 different surface preparation process (3

different blast cleaning, 1 power tooling, no treatment) were selected and each was evaluated in them of resultant surface profile, subsequent coating qualities including long term corrosion resistance, and other pros asnd cons. The effects of surface profile on corrosion protection were examined by hygrothermal cyclic immersion test and salt spray test. pull-off adhesion test, creepage from scribe test, electrochemical impedance spectroscopy(EIS) test were carried out to evaluate the effects of surface profile the results indicated that grit blast cleaning was the best performance.

Keywords : Surface preparation, Blast cleaning, Power tooling, Surface profile, Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)

1. 서 론

표면처리는 도장의 방식성능에 큰 영향을 주는 중요한 인자 중 하나로 작용하고 있다. 표면 처리는 피도체가 놓이는 환경, 비용 및 수준에 따라

그 방법이 달라지기 때문에 그 선택에 있어서 신중을 기해야 한다.[1] 도장의 주목적은 소지의 보호(내식성의 증가)와 미관(색과 광택)에 있다. 소지의 재질이나 가공법 등에 따라 소지면은 변질층이나 산화물층 등으로 덮여 있고 또한 유지, 수분, 녹, 먼지 등의 오물이 부착되어 있어 도장하 기 전에 이러한 물질을 완전히 제거하지 않고 도장하게 되면 소지와 도료 와의 부착력을 저하시킬 뿐 아니라 도막의 불건조, 부풀음 및 균열이 일 어나 도막이 박리하는 원인이 된다. 특히 소지면에 녹이 남아 있는 채 도 장을 하게 되면 도막 밑에는 녹이 계속적으로 발생하게 되어 점점 그 면 적이 증대하고 도막에 부풀음이나 균열이 일어나 결국은 도막을 파괴하게 된다. 그러므로 도장하기 전에 미리 이러한 모든 이물질을 완전히 제거함 은 필수 사항이며, 표면처리의 주목적은 소지면에 부착, 생성된 이물질을 완전히 제거하여 도료의 밀착성 증대시키는 것 이다.[2]

일반적으로 조선, 해양 플랜트, 강교와 같은 철골구조물의 방식을 위해 도장을 하기 전 표면처리를 실시한다. 표면처리에는 쓰이는 blast용 연마

제는 다양한 종류가 있지만 통상적으로 steel grit, shot ball이 쓰이며, blast표면처리가 어려운 환경에서는 power tool이 주로 사용되어진다. 표면처리 종류 및 정도와 그에 따른 도막의 부착성에 관한 연구는 이미 보고된 것이 많이 있다. 그러나 도막의 방청성능에 대한 정량적인 상관관

- 1 -

계 연구는 진행 및 보고된 바가 없는 실정이다. 따라서 본 연구는 표면처

리 후 소지표면의 조도 및 형상을 IFM를 이용하여 이미지화 한 다음 epoxy clear로 도장한 시험편을 salt spray test 장비를 이용한 도막하의 녹퍼짐성과 hygrothermal cyclic immersion test 장비를 이용한 electro -chemical impedance spectroscopy (EIS) 측정 및 부착력 측정을 통하 여 표면조도 및 형상에 따른 도장의 방청성과의 상관관계를 고찰하였다.



2. 이론적 배경

2.1 기계적 표면처리의 종류

기계적 표면처리 방법을 크게 (1) 수(手)공구법(hand tool cleaning), (2) 동력공구법(power tool cleaning), (3) 블라스트 크리닝법(blast cleaning) 으로 나눌 수 있다. 공구를 이용하여 표면처리를 하면 효율 극히 낮고, 표 면의 조도를 형성하기 어렵기 때문에 특별한 경우(부분적인 보수도장 등) 를 제외하고는 추천되지 않는다.

(1) 수(手)공구법(hand tool cleaning)

와이어 브러쉬(wire brush), 스크렙퍼(scraper), 햄머(hammer), 끌, 나 이프(knife), 에머리 크로쓰(emery cloth), 금강사(金鋼沙), 연마지(sand paper) 등을 이용하여 인력으로 흑피나 적청을 제거하는 방법이다.

(2) 동력공구법(power tool cleaning)

치핑 햄머(chipping hammer) 혹은 스케일링 햄머(scaling hammer)
 는 압축공기에 의한 충격용 십자형(十字形)의 끝로 금속표면을 때려 기계
 적인 탈청을 한다. 현장에서 두껍게 녹이 슨 부분이나 오래된 도막 등,
 부식이 격심한 부분의 탈청작업에 적합한 방법이다.

② 스케일링 치즐(scaling chisel)과 니들 치즐(needle chisel)

이 공구는 끝에 많은 봉상의 끌이 부착된 충격 공구로 압축공기에 의해 서 작동된다. 처리물의 구석 또는 요철이 있는 면 등의 단단한 흑피나 적 청을 제거하기 위하여 사용되며, 특히 소지면에 상처를 남기지 않도록 주 의해야 할 필요가 있다.

③ 회전식 와이어 브러쉬(rotary wire brush)

동력원으로서 전동기, 또는 머신(machine)식의 동력기를 이용하여 연마 용 공구를 회전시켜 탈청하는 것으로 세밀한 곳 까지도 연마할 수 있는 특징이 있다.

④ 전식 충격 공구(rotary impact tool)

원심의 원리를 이용하여 커터(cutter)나 햄머를 고속으로 회전시켜, 심하 게 드러난 적청, 흑피, 혹은 두껍게 부착된 낡은 도막 및 기타의 이물질 을 소지면으로부터 제거하기 위하여 사용되는 방법이다. 가장 널리 사용 되는 회전식 충격공구는 치핑(chipping)이나 스케일링 햄머 (scaling hammer) 로 구성된 것이다.

⑤ 그라인더(grinder)와 샌더(sander)

회전식 와이어 브러쉬의 와이어 브러쉬 대신 적당한 샌딩 디스크나 그라 인딩 휠을 사용하여 연마하는 방법으로 너무 거친 연마제는 깊은 앵커를 형성시키므로 도장에 영향을 미치게 되며 너무 부드러운 연마제는 좋은 탈청효과를 얻지 못한다. 디스크샌더는 보통 #60~80이 사용된다.

(3) 블라스트 크리닝(blast cleaning) 방법

블라스트란 sand, steel grit, shot ball 등의 연마재(abrasive)를 피가공 면에 강하게 분사시켜, 그 충돌에 의하여 금속표면을 연삭하거나 청정화 하는 것을 말하며 블라스팅(blasting)이라고도 한다.

2.2 도막의 부착성

도막은 도료가 피도장물에 도포되어 피도장물의 표면에 침투과정을 거 처, 도료의 액체 막을 이루고, 용제 증발과 가교반응을 통하여 도막을 형 성하게 된다. 그러므로 도료에 있어서 부착성은 도료의 부착성과 도막의 부착성에 의해서 결정된다. 부착 강도는 도료 혹은 도막과 피도장물과의 화학, 물리적인 흡착 혹은 결합에 의한 부착성과 피도장물의 불규칙한 표 면, 표면에 형성되어 있는 미세한 구멍에 의함 mechanical interlocking 에 의한 기계적 부착성에 의해서 좌우된다. 그러므로 도막의 부착성을 지 배하는 주요한 인자는 다음과 같이 열거할 수 있다.

- 피도장물의 표면 상태
- 도료의 피도장물에 대한 퍼짐성(spreading)과 침투성(wetting)

ot n

- 도료와 피도장물의 결합 활성 점수와 결합력
- 도료의 건조 과정에서의 도막의 수축

2.2.1 표면 에너지와 부착성

도료의 피도장물에의 침투성은 액체인 도료와 고체인 피도장물의 표면 에너지에 의해서 결정된다. Table 1에 나타낸 것과 같이 금속의 표면에 너지는 아주 높아 부착성이 우수한 도막을 얻을 수 있지만, polyethylene 과 polypropylene과 같은 plastics는 표면 에너지가 낮아 부착성이 우수한 도막을 형성하기가 어렵다. 그러나 이러한 plastics의 표면에 -OH, -NH₂, -COOH, -SO₃와 같은 관능기가 존재한다면, 표면에너지가 높아져 부착성 이 개선된다. 표면 에너지는 접촉각에 의해서 측정할 수 있는 표면장력과 밀접한 관계를 가진다. 일반적으로 액체의 표면에너지는 표면장력과 거의 같으며, 고체의 경우 표면에너지는 결정면의 종류, 입자의 크기 등에 의해 변화하므로, 임계 표면장력과 거의 같다고 할 수 있다. 여기서 도료의 피도 장물에의 퍼짐성을 나타내는 접촉각은 Fig. 1와 같이 나타낼 수 있으며, 접촉각이 0도, 즉 cosθ = 1일 경우 완전한 퍼짐성을 가지고 접촉각이 1 80도, 즉 cosθ = -1일 경우 부착은 일어나지 않는다.

NATIONALUA

Table 1. Surface energy of material				
물질	표면에너지, F (<i>dyne</i> / <i>cm</i>)	표면장력, y (<i>dyne/cm</i>)		
동	~100	0		
은	~900			
수은	~500			
Aluminum	~500			
물	73			
Epoxy Resin	47	A/		
Nylon	46	46.5		
Po1y(vinyl chloride)	40	44.5		
polystyrene	33	40.6		
polyethylene	31	35.6		
Teflon	18.5	21.5		



표면장력에 의한 도료의 퍼짐성과 침투성은 부착 속도에 크게 영향을 미 치는 인자이며, 도막의 부착력은 도막과 피도장물의 결합력에 의해서 크 게 좌우 된다. 피도장물의 표면과 수지와의 결합력은 크게 2가지로 분류 할 수 있다. 즉, 피도장물과 수지 간의 순수한 화학적 결합 (공유 결합)에 의한 1차 결합력 (50~200Kcal/mol)과 물리적 결합에 의한 2차 결합력 이며, 2차 결합력은 Van der Waals 분산력 (0~2Kcal/mol), 쌍극자간 결합력, 수소 결합력 (2~10Kcal/mol, Table 2 참조)으로 이루어져 있다.

겨 하 네	Energy	겨 하 네	Energy	
'큰 님 기	(Kcal/mol)	견비기	(Kcal/mol)	
Alcohol		Chloroform		
$CH_3O-H\cdots OCH_3$	6.05	$Cl_3H\cdots O=C(CH_3)_2$	2.5	
$CH_3O-H\cdots O(Et)_2$	2.5	Cl_3 -H···N(Et) ₃	4.0	
CH ₃ O-H…N(Et) ₃	3.0	Cl ₃ -H…O(Et) ₂	6.0	
Amide Amine	3.6	Acid	7.06	
Ph ₂ N-H-O(C ₂ H ₂) ₂ O	2.3	H-O-H…OH ₂	5.0	
F-H…F-H	6.7	NAL		

Table 2. Hydrogen bond energy

Carboxylic acid-modified vinyl vehicle과 금속 소지와의 결합력은 Fig. 2 에서와 같이 금속표면에 존재하는 metallic hydroxide와 vinyl수지 중의 maleic acid와의 반응에 1차 결합력과 Fig. 3와 같은 금속 표면과 수지에 존재하는 수산기(hydroxyl group)들 간의 수소 결합력 쌍극자인 C=O 과 금속표면의 극성점간의 쌍극자 간 결합력과 금속표면과 알킬기와의 분산 력 등의 2차 결합에 의한 것이다.

위에서 언급한 바와 같이 화학적 결합력이 2차 결합력에 비해서 상당히 크지만, 고체 표면의 관능기와 반응할 수 있는 수지의 관능기의 종류와 관능기 수가 제한 되어있고 반응 활성화 에너지가 높아서 화학적 결합이 일어나기 어려우므로 실제 부착의 성질은 주로 2차 결합력에 의해서 결 정된다고 하여도 과언이 아니다. 또한 도료용 수지의 2차 결합력은 극성 쌍극자의 종류와 결합점 수 이외에 쌍극자의 배향성에 따라 달라진다. 쌍 극자는 쌍극자 간의 원자 수에 의한 conformation에 따라 배향성을 달리 하고 수지의 주쇄에 한 방향으로 수직하게 배향이 일어날 때에 고체 표면과 의 결합력이 증가한다. 결국 도막의 부착에 관여하는 추진력은 Van der Waals 분산력이 가장 큰 비중을 차지하게 되며, Van der Waals 분산력 의 기여도는 피도장물의 극성도와 수지의 극성도에 따라 달라지게 된다. 일반적으로 표면에네지가 낮은 플라스틱 소지에의 부착력에 대한 Van der Waals 분산력의 기여도는 80% 정도이며, teflon의 경우 분산력의 기여도 는 99.8%에 달한다. 또한 수소 결합력은 결합거리의 3승에 반비례하고, Van der Waals 분산력은 결합거리의 6승에 반비례하므로 도료의 침투성 이 부착력의 강도에 중요한 역할을 하게 된다.[3]



Fig 2. Primary valency bonding



2.2.3 도막의 내부응력과 부착성

도료를 피도장물에 도장한 후 도막의 형성 과정에서 도막의 팽창 수축 등의 체적 변화가 도막의 평면 방향으로 일어날 때, 내부응력의 발생이 하게 된다(Fig. 4참조). 이 때 발생한 내부응력과 부착력과의 강도의 차이 에 의해 부착 파괴가 일어나게 된다. 도막의 박리 부착력(F)과 도막의 내 부응력(P)과의 관계는 다음과 같다.

> F/b = x - ¹/₂ hEP² x : 계면의부착력, b : 시편 의폭, E : 도막의탄성률, h : 도막 의두께

도막의 부착력은 내부응력의 2승에 비례하여 크게 감소하는 것을 알 수 있으며, 도막의 두께에도 관계하는 것을 알 수 있다. 경화 도막의 내부응 력은 Tg이하의 온도에서 도막의 탄성율이 크기 때문에 Tg에서 상온으로 냉각하는 과정에서 크게 증가한다.



2.3 유기도막의 노화 메커니즘

2.3.1 물의 침투성과 도막하 부식

도막이 전해질 용액에 노출되면 물과 산소가 도막 내부로 침투하여 도 막과 금속소지 계면의 부착력을 감소시켜 부식을 발생시킨다. 이렇게 도 막내 물의 침투과정은 고분자 물질의 구조 및 조성과의 밀접한 관계가 있 다. 도막 내에 물이 침투하는 요인은 농도 구배에 따른 도막 내부로 향한 물의 확산, 금속소지와 도막 계면에 존재하는 불순물과 부식생성물로 인 한 삼투압, 도막의 미경화, 잔류용제, 도장 작업 중 발생하는 기포, 첨가 제와 수지간의 취약한 내부인력에 의한 모세관 현상 등에 의해서 물이 도 막내부로 침투하여 시간이 경과함에 따라 도막이 물로 포화되어 도막/금 속소지 계면에 물 분자가 두 상 사이의 결합력을 감소시켜 부식을 발생시 킨다.

2.3.2 Wet adhesion / Osmotic Blistering

17

물이 도막에 침투하여 도막의 부착력이 변하는 것을 wet adhesion 이라 한다. 물에 의한 접착력 감소에 대한 Leidheiser와 Funke는 다음과 같은 두 가지 가설을 제시하였다[4].

 고분자와 금속 산화물 사이의 공유, 수소, 극성결합과 물 분자간의 화 학적 내부인력에 의한 화학적 결합 파괴.

2. 물의 축적과 삼투압에 의한 mechanical, hydrodynamic, disbondmen blister는 물 흡수에 의한 도막의 팽윤, 도막내 공극, 가스 유입, 불순물존 재 등으로 발생한다. 도막에 침투한 물은 계면에 축적되어 몇 개의 엷은 물의 단층을 형성한다. 이런 도막내 물의 축적은 부착력이 약한 부위나 안료와 수지의 계면, 도막내의 친수성기 등의 부위에서 일어난다.

H of II

2.3.3 음극박리 (Cathodic delamination)

부식인자들의 침투에 의해서 금속에 전극이 형성되어 전기화학적 반응이 진행되어 산소농담전지가 발생하게 되고, 양극부위의 부식반응은 더욱더 빨리 진행됨에 따라 상대적으로 음극 부위의 blistering이 점점 확대되는 것으로 알려져 있다[9]. 아래 Fig. 5에서 와 같이 물 층에 접촉하는 금속 소지 면에는 국부전지가 형성되어 양극에는 Mⁿ⁺, 음극에는 OH⁻가 생성 되고, 이들이 결합해서 M(OH),으로 된다. M(OH), 은 극히 산화되기 쉬 운 물질이기 때문에 도막을 투과해 오는 산소에 의해서 MOOH, MO3xH2 O 등의 녹으로 산화된다. 일반적으로 도막의 산소 투과성은 적기 때문에 투과한 산소는 그 산화반응에 소비되고, 그 영역은 산소가 존재하지 않는 상태로 되어 그 영역 자체가 산소 농도차 전지의 양극으로 되고, 주위의 도막 하부는 음극으로 된다. 노화가 진행되면서 주위의 도막이 음극에서 발생되는 알칼리성 물질의 작용으로 박리되어 전체가 부풀어 오르는 경우 도 있다. 이와 같이 도막과 금속의 계면에서의 물 층의 형성이 문제가 되 지만 이런 이유 때문에 도장되는 금속표면이 해염입자나 가용성 철염 등 수용성 염류에 의한 오염, 도막 중의 친수성 잔류용제의 상 분리 현상들 이 일어난다.[5]



Fig 5. Cathodic delamination mechanism

2.4 교류 임피던스에 대한 이론

부식·방식의 연구 분야에는 여러 가지 전기화학적 측정법이 사용되고 있 다. 예를 들면 금속재료의 부식속도 측정법으로 직류 분극법, 교류 임피 던스법 등이 있다. 특히 교류 임피던스는 미소전압(또는 전류, 전기량)을 인가하기 때문에 부식 계에 주어지는 영향이 적어서 부식속도의 모니터링 법으로도 널리 이용되고 있다. 또한 최근 측정 장치·해석방법의 진보와 함 께 금속재료, 도장된 금속 등의 내식성의 평가 및 부식 모니터링, 금속의 양극용해반응, 부동태화 등의 반응기구 해석에도 많이 이용되고 있다. 그 리고 이 방법은 직류 측정법에 비해 다음과 같은 장점을 가지고 있다.[6]

 교류 임피던스 법은 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 측정 할 수 있으므로 직류 측정법에서는 얻을 수 없었던 여러 가지 유용한 정 보를 얻을 수 있다.

③ 포텐셜 스캐닝(potential scanning)을 하지 않기 때문에, 저항이 매우 낮은 시편의 경우에 나타날 수 있는 포텐셜 제어 오류(potential control error)를 피할 수 있다.

2.5 교류 임피던스 측정법

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

2.5.1 교류 임피던스의 기초

임피던스(impedance)는 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항 (resistance), 축전기(capacitor) 및 유전기(inductor)등으로부터 생기는 복잡 저항이라고 할 수 있다. 교류 임피던스 측정법은 이렇게 복잡한 형 태의 임피던스를 분석하고자 하는 목적에 맞게 각각의 저항 성분을 분리 하는 작업이라고 할 수 있다. 이 성분들 중 저항을 제외하고는 직류냐 교 류냐 따라 그 대응 신호가 다르기 때문에 전기회로 내에서 이들의 역할을 직류 및 교류회로 속에서 각기 따로 생각해야 한다. 먼저 저항에 대해 간 단히 정리하면, 저항 R(단위, ohm(Ω))을 전기의 양에 연결 짓는 가장 기 본적인 방정식은 Ohm의 법칙으로써,

$$V = I \cdot R \tag{1}$$

이다. Ohm의 법칙을 교류의 회로로 바꾸면,

2

$$v = i \cdot R \tag{2}$$

이 사용된다. 다시 말하자면 어느 회로 상에서 저항의 역할은 직류회로 또는 교류회로를 구별할 필요가 없다. 그러나 축전기 또는 유전기의 역할 은 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

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

로 표시된다. ω는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 2πf이다. 여기서 f는 단위 s⁻¹을 가지는 주파수이다. 사인 곡선은 표현하기가 불편하기 때 문에 rotor diagram을 구성하여 시계반대 방향으로 각속도 ω=2πf 로 돌 아가는 임의의 amplitude의 반경을 갖는 원의 중심과 원주의 모든 점을 연결하는 vector로써 순간 전위 또는 순간 전류값을 나타내는 것이 편리 하다. 교류회로에 저항만 있을 때는 Ohm의 법칙을 그대로 사용하여 나타 내면

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

이 된다. 이 식을 식 (3)과 비교해 보면, Fig. 6 에 나타낸 것과 같이 전

류 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 materi al)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류 회로에 연결하면 회로는 열리고 유 전성 물질에 충전(charge)된다. 축전된 양 Q는

$$Q = C \cdot V \tag{5}$$

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

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \tag{5}$$

이 될 것이며, 이 때 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ/dt = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t)$$
(6)

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \tag{6}$$

이 됨을 알 수 있다. 이 식으로부터 i_{max} 는 $C 및 \omega$ 에 달렸다는 점과 아울 러 전류의 값은 cosine 함수를 따르므로 Fig. 7과 같이 전위보다 $\pi/2$ ra dian만큼의 위상차를 가지고 있다. 이 점이 저항에 흐르는 전류(식 (4))와 크게 다른 점이라고 하겠다.

식 (6)과 (6)'으로부터

$$i_{\max} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \tag{7}$$

임을 알 수 있고 Ohm의 법칙으로부터 *i=v/R*이므로 식 (7)에 의하면 저 항 *R*에 해당하는 양은

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

이 됨을 알 수 있다. 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항 처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 저항이라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Q이다. 저항에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기 는 측전기적 저항 유전기로 인하여 생기는 유전적인 저항이 있다. 식 (8) 로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하 는데 그의 크기는 주파수 f와 축전기의 크기에 반비례한다. 교류전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는 데에 저항을 받는다. 이는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고, 그로 인해 역 전류가 발생되기 때문 이다. 이와 같은 성질을 가지는 coil을 유전기라고 하고, L이란 부호로 나 타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는

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

이며, 따라서 inductive reactance XL은

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

이 된다. 이때의 전류는 전위에 비해서 90°(π/2)뒤져간다.

√-1 이들 세 개(저항, 축전기, 유전기)가 함께 직렬로 연결된 경우에는
이들의 크기와 서로간의 위상관계는 벡터의 합으로 나타낸다. 저항까지
합친 임피던스는 이들 전체의 벡터 합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우
에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로 축전기와 유전기의 양에는 허수
라는 것을 나타내기 위하여 허수상수 j를 덧붙여서 표기한다. 즉,

$$X = R + j X_{L} - j X_{C} = R + j(X_{L} - X_{C})$$
(11)

로 나타내며, 이는 곧 저항의 값은 축전기와 유전기로부터 얻은 값과 직 접 더하거나 뺄 수 없음을 나타낸다. 따라서 이 벡터합의 절대 scalar값은 $X = \sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2}$ (12)

이고 이때의 위상각(phase angle)은

$$\Phi = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2}}{R} \right]$$
(13)

이 된다. 이들 중 식 (11)에 나타난 내용을 좀 더 자세히 살펴보면, 실수 항 *R*과 허수항 *X*들이 함께 섞여 있다. 이와 같은 경우를 도표로 나타내 려면 Cartesian 또는 극좌표(polar coordinate)의 방식을 따를 수 있다. 임피던스 측정결과를 도시하는 데에는 Cartesian방식을 많이 사용하므로, 식 (11)을 먼저 Cartesian방식으로 표현하면

$$Z(\omega) = Z' + j Z'' \tag{14}$$

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

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

이다. 그럼 지금까지의 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

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

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

$$Z' = |Z| \cos\Phi \tag{16}$$

$$Z'' = |Z| \sin\Phi \tag{17}$$

이들 상호관계는 매우 중요하고 임피던스 측정 뒤에 필요한 양을 계산하 는데 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 도시 방법과 등가회로

임피던스 측정 결과에 대한 분석은 보통 고수파수 (10⁵Hz)에서 저주파 수 (10⁻²Hz)의 광범위한 주파수 영역에서 이루어지며 그 결과는 주로 Nv quist (complex plane) plot과 bode plot 두 가지 형태로 나타낸다. 그리 고 그 결과를 전극계면에서의 반응을 저항과 축전기, 유전기로 이루어진 전기회로로 구성한 등가회로를 산정하여 각각의 성분들이 전극계면반응에 얼마나 관여하는지 정량적으로 나타낼 수 있다. 임피던스 측정 결과에 대 한 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. 임피던 스 결과 도시 방법 중 Nyquist plot은 순수저항성분에 의한 임피던스 값 (resistive, a)과 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값 (reactive, b)을 진동수의 주파수의 함수로 두 성분을 포함한 임피던스를 복소평면 (carte sian co-ordinates)에 도시하는 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) 절 대치의 대수 값과 위상각 (θ)이 주파수의 대수 값에 대하여 극좌표 (P olar co-ordinates)법으로 나타내는 방법이다. Fig. 9 에서 임피던스 측 정값을 나타내는 두 가지 방법의 상관관계에 대해 나타내었다. Nyquist plot에서 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값 (reactive, b)과 위상각(θ)은 음의 값을 가지지만 편이상 제1사분면에 도시한다. 위의 두 가지 도시방법을 상호 보완적으로 사용하여 전극계면의 반응을 대변하는 등가

회로를 산정할 수 있을 뿐만 아니라 이를 통해 정량적인 평가가 가능하 다. 앞서 말한 바와 같이 전극계면의 반응은 저항, 축전기 및 유전기로 구성된 등가회로 표현하는 것이 가능하다. 몇 가지 등가회로를 산정하여 위의 두 가지 임피던스 결과 도시법의 형태 및 도시과정을 살펴보면 먼저 가장 단순한 등가회로인 저항만 있는 전기회로인 경우 위의 식(14)에서 실수항인 저항만 있으므로 Z''은 0이며 따라서 나머지항만의 값으로 나타 나며 주파수의 변화에 독립적인 저항 하 점만 Nyquist plot상의 x축 위 에 찍히게 된다. 축전기 하나만 연결된 회로의 경우 주파수에 따라 변하 는 것은 주파수의존성분인 축전기와 유전기에 의해 측정되는 임피던스 값 뿐이므로 Nyquist plot상의 x축에 순수저항성분의 임피던스 값만큼 옮겨 진 다음 주파수의 변화에 따라 주파수의존성분의 임피던스 값이 수직으로 변하게 된다. 순수저항성분과 축전기저항성분이 같이 존재하는 회로의 경 우 두 성분이 직렬연결이냐 병렬연결이냐에 따라 임피던스 측정 결과는 달라진다. 전기화학계의 대표적인 등가회로는 Fig. 9(a) 와 같이 전하이동 저항 Rct와 Cdl(전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항 Rs가 직렬로 결합한 형태로 구성된다. 이 등가회로의 임피던스 측정 과정과 도시결과를 살펴 보면 두 성분을 병렬로 연결했을 때에 admittance 즉 저항의 역수의 합 으로 총 admittance를 구한 다음 이의 역수를 취해서 총 저항 즉 전체임 피던스 값을 구한다. 먼저 저항 Ras Ca로부터 얻어지는 admitance의 합은

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

이 되는데 이를 *Z(ω)*에 대하여 풀은 다음 이들과 직렬로 연결된 *R_s*와 합 쳐서 정리하면 등가회로의 임피던스 Z는 식 (18)로 나타낼 수 있다.

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

$$R_{CT} = i\omega R_{CT}^{2} C_{dl} R_{CT}$$

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

$$a = Rs + (1/Rct)/(1/Rct^{2} + \omega^{2}Cdl)$$

$$b = \omega Cdl/(1/Rct^{2} + \omega^{2}Cdl^{2})$$
(19)

$$(a-Rs-Rct/2)^{2}+b^{2}=(Rct/2)^{2}$$
 (20)

이 식은 반지름이 *Rct*/2, 중심이 (*Rs* + *Rct*/2)인 원의 방정식이므로 전 하이동저항 *Rct*와 *Cdl*(전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항 *Rs*가 직렬로 결합한 형태의 등가회로를 가지는 전극반응의 임피던스 측정 결과는 nyq uist plot상에서 용액저항 *Rs* 만큼 원의 중심에서 떨어진 Fig. 9(b) 와 같 이 반원의 형태로 나타난다. 따라서 nyquist plot상에서 전하이동저항 *Rc t*와 용액저항 *Rs*는 x축의 절편값이 되고 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳의 시간 정수(time constanct)로부터 Cdl(전기 2중층)을 구할 수 있다. bode plot 상에서는 두 개의 주파수 독립성분 즉 용액저항 Rs 과 전하이 동저항 Rct 이 저주파수와 고수파수에서 x축과 평행한 선의 형태로 나타 나며 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인 Cdl(전기 2중층)이 기울기 -1을 가지는 선의 형태로 난다. 위상각의 변화는 주파수 독립성분 즉 용 액저항 Rs 과 전하이동저항 Rct 에 의해 저주파수와 고주파수에 0°을 나 타내고 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인 Cdl(전기 2중층)에 의해 -90° 방향으로 상승하게 된다. 따라서 Fig. 9(c) 와 같이 저주파부분에서 전체임피던스 값은 용액저항 Rs 과 전하이동저항 Rct합이 되고 고주파수 일 때는 전체임피던스 값이 용액저항 Rs값이 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

교류 임피던스 측정은 분석하고자하는 전기화학적계에 교류 전류 또는 전압을 가하여 전기화학적계의 평형상태를 미소 요동시켜 그 응답을 측정 하여 처음 가해준 교류 전류 또는 전압과 응답의 진폭과 위상 차이를 측 정해서 전기화학적계의 임피던스를 결정한다. 임피던스 측정에 사용되는 기기인 주파수 응답 분석기(frequency response analyzer)는 미소 진폭 을 가지는 사인파를 전기화학계에 인가하고 그 응답을 분석하는 장비로써 다른 전기화학 장비 (dielectric interface, potantiostat)와 같이 구성되기 도 한다. 한편 인가 되는 미소 진폭을 가지는 사인파는 전기화학계의 섭 동(perturbation)을 최소화하기 위해서 고주파수에서 저주파수로 가해준 다. Fig. 10에 주파수 응답 분석기의 임피던스 측정과정을 내었다. 측정 과정은 분석하고자하는 전기화학적계에 미소 진폭을 가지는 사인파를 고 주파수에서 저주파수로 가해서 가해준 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 주파 수 독립성분 (real resistance)에 대한 임피던스 값을 수학적 처리 과정 을 거친 후 디스플레이 장치에 나타내게 된다.



Fig 10. Simplified schematic of a frequency response analyzer [7]



2.6 교류 임피던스 측정법을 이용한 도장강판 노화과정의 모니터링

도장강판의 방식성능을 평가하는 전기화학 시험 중 직류를 이용한 침지 시간에 따른 도장강판의 부식전위변화측정은 가장 간단하게 할 수 있는 것이다. 하지만 그 측정 결과의 해석에 있어서는 어려움이 존재하다. 물. 산소, 이온과 같은 부식인자에 대한 장벽역할로써 도막의 효율성은 전기 적 저항성으로 나타낼 수 있다[8][9], 하지만 강판의 부식속도를 측정하 는데 광범위하게 사용되고 있고 강판의 전기화학적 저항성 측정법은 도장 강판의 부식연구에는 많이 적용되고 있지 않다. 왜냐하면 강판의 전기화 학적 저항성 측정은 단지 전체전극 반응을 계면에서의 전하교환반응이 제 어하는 경우 또는 전체전극 반응을 확산반응이 제어하는 경우와 도막에 의한 저항강하 (ohmic drop) 없을 때 가능하다. 하지만 노화 전 도장강 판에 가해준 전위는 도막에 의해 완전히 차단되므로 정확한 정보를 얻을 수 없다. 그리고 가해준 직류에 의해 도막의 손상을 야기 할 수 있고 금 속과 도막계면의 상태를 변화시킬 수 도 있다. 따라서 직류를 이용한 도 장강판의 전기화학적 저항성 측정법은 도막의 상태 및 종류에 따라 다르 겠지만 도막의 노화로 인해 강관의 부식반응이 일어난 후 침지초기 고저 항체로써 도막의 특성이 거의 없어진 이후의 도장강판의 거동을 측정하는 데 유용한 방법이라고 할 수 있다. 도장강파에 미소 교류 전류 또는 전압 을 가해서 그 응답을 통해 도장강판의 전기화학적 거동에 대한 정보를 얻 는 교류 임피던스 측정법의 경우 도장강판에 손상을 입히지 않는 비파괴 적인 방법으로 도장강판의 전하 전이 저항, 도막 자체의 저항, 전해질 저 항의 분리가 가능하기 때문에 도장강판의 부식과정에 대한 모니터링이 가

능하다. 즉 각각의 성분 값들이 주어진 주파수영역에서 전체임피던스에 얼마만큼의 기여를 하느냐는 도막이 방식기능을 하고 있는지 도막 하 부 식이 발생했는지를 나타내기 때문이다. 그리고 도막 자체의 노화에 관하 정보를 제공해 준다. 도장 강판의 임피던스 측정으로 알 수 있는 정보인 도막의 저항과 정전용량의 변화는 도막의 방식성능의 감소와 관련 있기 때문이다[10]. Fig. 11 침지환경에서 도장강판의 노화에 따른 등가회로와 임피던스 특성 변화를 Nyquist plot 상에서 나타내고 있다. 즉 주어진 주 파수 영역에서 도장강판의 상태에 따라 그 응답형태가 달라지는 것이다. 등가회로 상에 성분은 각각 전해질 저항 (Re), 도막저항 (Rc), 도막의 정 전용량 (Cc), 전하 전이 저항 (Rct), 전기이중층의 정전용량 (Cdl), 확산 저항 (Zw)을 나타낸다. Fig. 11(a)은 도막 노화 전 부식인자의 우수한 장 벽특성을 가지는 초고저항체로 작용하는 상태를 나타내는 것으로써 그 응 답형태에 있어서는 real impedance 축과 거의 수직인 직선을 가지는 축 전기 거동을 나타낸다. 거의 수직인 직선의 의미는 초고저항체로써 도막 의 저항이 너무 크기 때문에 주어진 주파수 영역 내에 나타낼 수 없는 큰 반원을 가지는 것으로 생각할 수 있다. 도막의 노화로 장벽특성이 감소하 고 유한한 저항체로 작용하는 상태는 Fig. 11(b)에 나타난 것과 같이 반 원의 형태로 나타내며 주어진 주파수 영역 내에서 도막저항이 나타나기 시작하다. 하 개 이상의 반원이 나타나는 경우 보통 저주파수에서는 도막 에 관한 정보가 고주파수에서는 강판의 전극반응과 관한 정보를 나타낸다 [11].[12]. 따라서 이 응답형태는 도막의 박리와 도막 하 부식이 진행되 고 있음을 나타낸다(Fig. 11(c)). 때로 강판의 부식반응과 관련하여 강판 의 전체전극반응을 확산반응이 제어하는 경우 Fig. 11(d)와 같이 한 개의

반원 끝에 real impedance 축과 45°의 기울기를 가지는 꼬리를 가진 형 태의 응답이 얻어지기고 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 반 응을 구분하는 시간정수(time constant)가 등가회로상의 각 성분의 상관 관계에 따라 중첩이 일어나서[13] 반원의 형태가 명확하게 구분되지 않 아서 그 결과를 해석하는데 어려움이 존재한다.





- Fig 11. Evolution of Nyquist plot and equivalent circuit as a function of painted steel's 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

본 연구에서는 150 x 70 x 2.0(mm) 크기의 CR mild steel 시험편을 사용하였다. 도장 전처리는 알칼리 탈지 후, 아래 Table 3과 같이 4종류 의 abrasive를 이용하여 표면처리 후 alcohol로 미세 이물질을 제거하였 고, 표면처리를 하지 않은 시험편을 포함하여 총 5종류로 하였다. Abrasive 의 형상을 Fig. 12에 나타내었다. 시험편은 중·방식 도장에 주로 적용되는 epoxy 도료(금호피앤비화학 社, 주제: KER3001 X 75, 경화제: KCA2230 X 70)를 사용하여 Fig. 13과 같이 도장하였으며, 육안관찰을 위해 clear도장을 하였다. 총 도막두께는 130±10/m으로 제작하였으며 도막의 완전 경화를 위해 실온에서 2주간의 충분한 경화시간을 부여한 후 가속노화 실험을 진행 하였다.

표기의 편의상 grit large size는 GL grit small size는 GS로 표기하며 shot ball은 SB로 표기하였다. 그리고 power tool의 경우는 PT로 표면처리를 하 지 않은 경우는 standard 의미인 ST로 표기하였다.

Methods of surface preparation	Туре	Size	Remarks
Blast	Grit	0.4mm	(GS)
		0.8mm	(GL)
	Shot ball	0.5mm	(SB)
Power tool	Grinding wheel	-	(PT)
No treatment	-	i-	(ST)

Table 3. Properties of Surface preparation.



Fig 13. Coated panel.

3.2 도막 가속노화 시험

3.2.1 Hygrothermal cyclic immersion test

ASTM D 870(Standard Practice for Testing Water Resistance of Coat ings Using Water Immersion)을 참조하여 도장된 시험편을 아래 Fig. 1 5와 같이 25℃(상온)~85℃(Tg이상)의 온도조건 cycle로 0.5% NaCl용액 (ASTM D 1193 type4)에 칩지하는 시험을 진행하였다. 도막의 Tg는 아 래 Fig. 16 열흐름 분석 그래프와 같이 52.36℃로 측정되었으며 Tg를 포 함하는 25℃(상온)~85℃(Tg이상)의 온도범위조건으로 cycle을 정하였 다. 침지시험은 도막의 방식성능을 평가하는데 일반적으로 이용되는 시험 법으로 상온에서부터 도막의 Tg 이상의 열 구배 하에 수분과 이온들이 침투하여 도막의 노화가 진행되고 내부응력이 증가하여 결함이 발생하게 된다. 본 연구에서는 2cycle 주기로 침지시험 후 교류 임피던스 측정하였 으며 7cycle 주기로 침지시험 후 부착력 시험을 통해 방식성능을 분석 하였다. 침지시험은 Fig. 14에 나타낸 chamber에서 4주간(28 cycle) 진 행하였다.



Fig 14. The equipment of Hygrothermal cyclic immersion test.



Fig 15. Heating cycle used in the hygrothermal cyclic immersion test.



ASTM B 117(Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Ap paratus)을 참조하여 salt spray test를 진행하였다. Salt spray test는 해양환경에 노출되는 도막의 방식성능을 평가하는데 가장 널리 이용되는 시험법으로 도장된 시험편이 chamber내에서 지속적으로 습윤한 salt fog 환경에 노출된다. 시험에 사용되는 salt fog용액은 0.5N NaCl용액이며

신경에 도칠된다. 자급에 자공되는 Salt log's 다른 0.5k Nach's 다하다 chamber내 온도는 35℃로 유지되었다. 본 연구에서는 5조건의 시험편에 아래 Fig. 17 와 같이 scribe를 가한 후 Fig. 18에 나타낸 chamber에서 salt spray test를 총 5주간 진행하였다. 방식성능은 scribe로 부터 creepage 를 측정함으로서 평가하였다.



Fig 17. Schematic of scribe on panel.



Fig 18. The equipment of Salt spray test.

3.3 교류 임피던스 측정

교류 임피던스 측정은 3전극 방식을 이용하여 진행하였는데 시험편을 working electrode, graphite bar를 counter electrode, calomel electrode(SCE)을 reference electrode로 사용하였다. 측정 장비는 electrochemical impedance spectroscopy FRA 1260, dielectric interface 1296 (solartron 社)을 이용 하였다. 다음 Table 4에서 교류 임피던스 측정 조건을 상세히 나타내었다.

Measurement solution	0.5 N NaCl solution	
Measurement area	11.9 cm ²	
Measurement point	5 point/decade	
Frequency range	100kHz ~ 10mHz	
Amplitude	AC 50mV	
NOVAUA TA	CH OT IN	

Table 4. Detailed conditions of AC Impedance Measurement.

3.4 도막 부착력 시험

ASTM D 4541(Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers)을 참조하여 hygrothermal cyclic immersion test 전·후 도막과 소지면 사이의 부착력 변화를 관찰하였다. 측정 장비는 PA-0608 PosiTest AT-C (Defelsko 社)를 이용하였으며 시험 과정을 Fig. 19에 나타내었다.



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

3.5 Creepage analysis

ASTM D7087(Standard Test Method for an Imaging Technique to Measure Rust Creepage at Scribe on Coated Test Panels Subjected to Corrosive Environments)를 참조하여 분석을 진행하였다. 이 분석법은 부식성 환경에 노 출 후 도막 및 film 시험편에 있는 scribe라인(NORSOK M501)에서 녹의 creepage 지역의 측정을 다루는 분석 방법이다.[14] 시험편에 적용된 scribe 라인으로 부터 Fig. 20과 같이 측정을 통해 녹 퍼짐에 대한 저항성을 평가한 다. 이 분석법은 매우 간단한 방법으로 분석할 수 있으며 분석법의 사용의 용 이성이 좋으며 고가의 장비를 필요로 하지 않는다는 장점을 가지고 있다.



Fig 20. Corrosion creepage analysis.

4. 결과 및 고찰

4.1 Infinite Focus Measurement (IFM)

IFM(Fig. 21)은 무한초점을 가지는 3D현미경으로서 표면의 조도 및 형 상에 관한 유용한 정보를 얻을 수 있다.

Fig. 22~26 에서는 grit, shot ball, power tool, 무처리 조건으로 표면처리 된 시험편을 IFM측정을 통해 표면의 조도 및 형상의 이미지 를 나타내었으며 Table 5에 각 표면형상에 대한 average height(Sa), maximum peak height(Sp), maximum valley depth(Sv), maximum height(Sz)를 기재하였다.

GL조건 및 GS조건의 경우 아래 Fig. 27와 같은 blasting action 효과에 의해 조도가 형성되며 이 때 형성된 조도는 다른 조건에 비해 표면조도 (surface roughness)가 크며 형상이 거침을 확인할 수 있다. 그리고 Table 5를 통해 GL조건의 표면조도가 GS조건 보다 큼을 알 수 있다. 이 때 표 면조도란 금속표면을 다듬질 가공할 때에 표면에 생기는 미세한 요철(凹 凸)의 정도를 의미한다.

SB조건의 경우는 아래 Fig. 28와 같은 peening action 효과에 의해 조 도가 형성되며 이 때 형성된 조도는 다른 조건에 비해 낮고 표면형상이 둥근 것을 확인할 수 있다.

PT조건의 경우 비교적 큰 조도가 형성되고 power tool의 특성상 일정 한 방향성을 가짐을 확인할 수 있다. IFM을 통해 표면의 조도 및 형상을 확인하였으며 이로부터 GL, GS, PT 조건의 방청성이 다른 조건에 비해 비교적 우수할 것으로 예상되었다.



Fig 22. IFM image of small grit treatment.



Fig 24. IFM image of shot ball treatment.



Fig 26. IFM image of no treatment.

Туре	Sa	Sp	Sv	Sz
GS	3.63	35.61	41.66	77.27
GL	3.30	52.40	201.46	253.87
SB	1.30	14.14	9.86	24.00
PT	3.33	61.73	63.29	125.02
ST	0.35	4.55	2.56	7.10
		-		Sp

Table 5. Surface texture of roughness dataset.

✓ Sa : Average height of selected area (/=)

- ✓ Sp : Maximum peak height of selected area (#■)
- ✓ Sv : Maximum valley depth of selected area (/=)
- ✓ Sz : Maximum height of selected area (#■)



Fig 27. Blasting action of steel abrasive.



4.2 부착력 시험 결과 (Pull-off test)

내수성, 내후성, 내마모성 등 우수한 성능을 가진 도막이라도 소지와의 적절한 부착력이 확보되지 않으면 그 성능을 제대로 발휘하지 못한다. 즉, 도막이 소지를 적절하게 보호하기 위해서는 그 소지에 양호하게 부착 되어 있어야 하며 이는 유기 도막을 이용하여 소지를 보호하는 가장 기본 적인 메커니즘이라 할 수 있다.

부착력 시험은 4주간(28cycle)의 hygrothermal cyclic immersion test 를 실시하는 동안 1주(7cycle) 간격으로 부착력을 측정하여 그 결과를 Fig. 29에 나타내었다.

초기 부착력 값은 GS, GL, PT조건이 약 4~5Mpa로 비교적 높았으며 다음으로 SB, ST순으로 나타났다.

4주간 노화를 시키는 동안 GS, GL의 시험편은 Fig. 30과 같이 부착력 변화가 가장 적은 것으로 나타났다. 반면 PT 시험편의 경우는 초기 부착 력 값은 grit로 표면처리한 조건과 비슷하지만 노화가 진행됨에 따라 부 착력 값이 서서히 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 PT조건이 grit조건 보다 도막내 물의 축적이 용이하기 때문인 것으로 판단된다.

가속노화 전과 28cycle 가속노화 후의 부착력 시험에 대한 fracture modes 사진을 Fig. 29에 나타내었다. 가속노화 전 시험편(Fig. 31 왼쪽) GS, GL, PT조건은 pull-off test이후 시험편에 도막이 약 90%이상 남아 있는 반면, SB, ST조건은 시험편에 도막이 약 40%이하로 남아있는 것을 확인할 수 있었다. 28cycle 가속노화 후 GS 조건 시험편(Fig. 30 오른쪽) 에서만 도막이 약 40%정도 남아있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 GS의 부착력이 가장 우수한 것으로 판단된다.





Fig 30. Photographs of typical fracture modes observed after pull off adhesion test.

4.3 Corrosion creepage from scribe 결과

Salt spray chamber에서 5주간 노화시험 후 부식 성장(creepage)분석을 통해 녹 퍼짐성에 대한 저항성을 분석하였다. Fig. 31에 녹 퍼짐정도를 나타내었다. 녹 퍼짐정도에 대한 수치는 Table 6에 나타내었으며 부착력 과 마찬가지로 GS조건의 녹 퍼짐 정도가 가장 적음을 확인 수 있었다. 반면 GL조건과 PT조건은 비슷한 양상을 보였으며 ST, SB조건의 경우는 비교적 녹 퍼짐이 큼을 확인할 수 있었다.

Table 6. The analysis of creepage.					
	Туре	A(mm)	B(mm)		
A	GS	0.74	3.87		
YE	GL	1.57	5.29		
T-	PT	1.62	5.00		
в	SB	3.51	8.68		
	ST	3.90	11.58		



Fig 31. Photographs of corrosion creepage.

4.4 교류 임피던스 측정 결과

일반적으로 보호 도막이 부식 환경에 노출하게 되면 물, 이온, 산소 등 의 침투를 막아주는 물리화학적 장벽특성을 가지게 있다. 이러한 장벽특 성은 UV와 비 그리고 온도 등의 영향으로 수지의 수축/팽창으로 인해 크 랙 및 부풀음이 발생하게 됨으로서 감소하게 된다. 이러한 도막의 장벽 특성에 대한 정보는 임피던스의 저주파수(0.01Hz)에서의 절대 임피던스 값을 측정함으로서 알 수 있다. 본 연구에서는 5가지의 표면처리 조건 당 2장씩 시험편을 준비하여 총 10장의 시험편에 대해 각각의 임피던스 값을 측 정하였다.

4.4.1 무처리(ST) 표면조건의 EIS결과

Fig. 32은 무처리(ST)시험편의 임피던스 측정값을 나타내었다. 임피던스 측 정 전 육안관찰에서 특별한 pin hole등 과 같은 결함은 발견되지 않았으며 깨 끗한 도막 표면을 유지하는 것을 알 수 있었다. 2장의 시험편 모두 초기 임피 던스 값이 10¹⁰Ω 이상으로 높은 값을 보였다. 그러나 노화시험이 진행됨 에 따라 임피던스 값이 급격하게 감소하는 경향을 보였으며, Fig. 33(a) 와 같은 작은 blistering이 발생하는 것을 확인하였다. 그리고 blistering 은 도막의 노화가 진행됨에 따라 Fig. 33(b)와 같이 커지는 것을 알 수 있었다. 따라서 무처리 조건의 경우는 방청성이 떨어지는 것으로 판단된 다.



Fig 33. blistering of no treatment.

4.4.2 Shot ball blasting(SB) 표면처리 조건의 EIS결과

Fig. 34는 shot ball blasting(SB) 처리 시험편의 임피던스 측정값을 나타내 었다. SB조건도 초기 임피던스 측정 전 육안관찰시 양호한 도막표면을 확인하 였다. 초기 임피던스 는 두 시편모두 10¹⁰Ω 이상으로 높은 값을 나타내었 다. 그러나 가속노화 시험이 진행됨에 따라 임피던스 값이 무처리 조건의 시험편과 마찬가지로 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 SB조 건도 방청성이 약한 것으로 판단된다. Fig. 35은 시험편에 생성된 blistering 사진이다. (a)와 같은 작은 blistering이 많이 발생하였으며 (b) 경우는 노 화가 진행됨에 따라 blistering 아래 녹이 발생한 것을 볼 수 있다.



Fig 34. Bode modulus plot of the EIS data of SB.



Fig 35. blistering of shot ball blasting treatment.

4.4.3 Power tool(PT) 표면처리 조건의 EIS결과

Fig. 36, 37은 power tool(PT)조건의 시험편의 임피던스 측정값을 나타내었 다. PT 조건도 초기 임피던스 측정 전 육안관찰시 양호한 도막표면을 확인하 였으며, 초기 임피던스 값은 두 시험편 모두 10¹⁰Ω 이상으로 높은 값을 나타 내었다. 4주간(27cycle) 노화시험 후, PT-2 시험편은 10¹⁰Ω 이상의 임피 던스 값을 유지하는 반면, PT-1시험편은 10⁹Ω 이하로 감소하였는데 이 는 Fig. 38와 같이 표면처리 과정에 생성된 burr가 제거되지 않음에 의한 것으로 판단된다. 따라서 PT 조건은 표면처리 후 잔존이물질을 잘 제거 할 경우 도막의 방청성이 우수 할 것으로 판단된다.


Fig 37. Bode modulus plot of the EIS data of PT-2.



4.4.4 Small grit blasting(GS) 표면처리 조건의 EIS결과

Fig. 39은 GS 조건의 임피던스 측정값을 나타내었다. 초기 임피던스 측정 전 육안관찰시 양호한 도막표면을 확인하였고, 두 시험편 모두 초기 임피던스 값이 10¹⁰Ω 이상으로 높은 값을 보였다. 그리고 4주간의 hygrothermal cyclic immersion test 이후에도 임피던스 값의 변화가 없었다. 4주간(27cycle) 노화시험 후 육안관찰결과 blistering은 형성되지 않았다. 따라서 GS 조건도 방청성이 우수한 것으로 판단된다.



4.4.5 Large grit blasting(GL) 표면처리 조건의 EIS결과

Fig. 40은 GL 조건의 임피던스 측정값을 나타내었다. GS조건과 마찬가지로 초기 임피던스 측정 전 육안관찰시 양호한 도막표면을 확인하였고 두 시험편 모두 초기 임피던스 값이 10¹⁰Ω 이상으로 높은 값을 보였다. 그리고 4주간 의 hygrothermal cyclic immersion test 이후에도 임피던스 값의 변화가 없었다. 또한 4주간(27cycle) 노화시험 후 육안관찰결과 blistering은 형성되 지 않았다. 따라서 GL 조건도 GS 조건과 마찬가지로 방청성이 우수한 것 으로 판단된다.



5. 결론

5가지 조건으로 표면처리 한 시험편에 epoxy clear 도막을 형성시킨 후 hygrothermal cyclic immersion test 및 salt spray test를 이용하여 4~5 주간 가속노화를 실시하였고, 가속노화를 실시한 시험편을 부착성, 녹 퍼짐성, 임피던스 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

IFM을 통해 grit blasting 표면처리 조건의 조도 및 형상이 다른 조건에 비
 해 크고 거침을 확인할 수 있었으며, 부착성 및 녹 퍼짐성이 비교적 우수함을
 알 수 있었다.

2. 부착력, 녹 퍼짐성, EIS 측정결과 power tool 표면처리 조건의 경우 grit blasting 조건과 비슷하게 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 표면처 리 특성상 표면에 burr와 같은 잔존 이물질이 남아 있는 것을 확인 할 수 있었으며 이로부터 점 녹과 같은 도장결함이 발생하는 것을 확인할 수 있 었다. 따라서 power tool 표면처리서 잔존 이물질 처리는 필수적인 것으 로 판단된다.

3. 육안관찰 결과, 5가지 조건 시험편 모두에서 미세한 점 녹이 발생하였 으나 ST, SB조건에서만 blistering이 발생하였다. 그리고 가속노화가 진 행됨에 따라 blistering이 점점 커지며 방청성이 감소하는 것을 확인하였 다. 상기 결론으로부터 표면처리에는 grit blasting 표면처리 조건이 가장 우수한 도막성능을 나타내는 것을 알 수 있으나, blasting 표면처리가 불 가능한 현장의 경우는 power tool 표면처리 이후 세밀한 잔존이물질 처 리가 요구된다. Ball blasting 표면처리 경우는 표면의 오염물 및 녹을 제 거하는 데는 가장 효과적이지만 방청성능 시험 결과 부착성 및 녹 퍼짐성 이 표면처리를 하지 않은 조건과 비슷한 양상을 나타내는 것을 알 수 있 었다.



Reference

- [1] Philip A. Schweitzer P. E., Paint and Coatings (2006)
- [2] C. G. Munger, L. D. Vincent, Corrosion prevention by protective coatings (1999)
- [3] Clive H. Hare, PROTECTIVE COATINGS : Fundamentals of chemistry and Composition (1994).
- [4] Margareta Hulden and Charles M. Hansen, progress in organic coatings 13 (1985) 171-194.
- [5] 변수일, 금속 부식의 기초와 실제 (2007)
- [6] 이우진, 변수일, 전기화학적 교류 임피던스법의 원리 및 부식과학에의 응용, J.
 Corros. Sci. Soc. of Korea 26 (1997) 120-140.
- [7] Application Note. AC-3, Princetion Applied Research, NJ, USA
- [8] R.C, Bacon, J.J. smith and F.M. Rugg, Ind. Eng. Chem, 40 (1987)
 - 161

[9] J.E.O. Mayne and D.J. Mills, J. Oil. Colour Chem. Assoc, 58 (1975)

155

- [10] Bard-Stratman, "Encyclopedia of Electrochemistry Corrosion and Oxide Films", p.506
- [11] G. W. Walter, corrosion science, 32 (1991) 1049
- [12] U. Rammelt and G. Reinhard, progress in organic coating, 24 (1994) 309

- [13] G. W. Walter, corrosion science, 26 (1986) 681-703
- [14] NORSOK STANDARD M-501 : Surface preparation and Protective coating, Standards Norway (2004).
- [15] ASTM B 117, "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus" (2007)
- [16] ASTM D 870, "Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion" (2002)

