



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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

電氣化學的 方法을 利用한 에어컨 실외기 분체
塗裝 사양의 防蝕性能 研究



2011年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

任 兌 浩

工學碩士 學位論文

電氣化學的 方法을 利用한 에어컨 실외기 분체 塗裝
사양의 防蝕性能 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.

2011年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

任 兌 浩

任兌浩의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2011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 전기화학 노이즈에 대한 이론	5
2.3 교류임피던스에 대한 이론	11
2.3.1 교류 임피던스의 이론	11
2.3.2 부식계의 등가회로와 교류 임피던스 특성	17
2.3.2.1 부식계의 등가회로	17
2.3.2.2 유기도막의 등가회로	21
2.3.2.3 교류 임피던스 측정 결과 도식 방법	25
2.3.3 교류 임피던스법의 측정 원리	30
2.3.4 도막의 노화에 따른 등가회로와 교류임피던스 diagram	31
2.3.5 노화에 따른 저주파 임피던스 수치 변화	34
3. 실험방법	35
3.1 시험편 제작	35
3.2 Prohesion Test	37
3.3 NORSOK M-501	38
3.4 교류임피던스 측정	40
3.5 전기화학 노이즈 측정	41
4. 결과 및 고찰	43

4.1 노화에 따른 교류 임피던스 수치 변화	43
4.2 도장강판 수명예측	46
4.2.1 저주파 임피던스 수치 변화	46
4.2.2 해양환경 설치 도장강판 수명예측	48
4.2.3 내륙환경 설치 도장강판 수명예측	51
4.4 전기화학 노이즈 측정을 이용한 도막저항 측정	53
5. 결론	55
References	56



A study on corrosion resistance of powder coating used air conditioner exterior by using EIS and ENM

Tae-ho Lim

Department of Industrial Chemistry, Graduate school
Pukyong National University

Abstract

As air conditioner becomes necessities of our life, air conditioner corrosion including pitting has been focused. Because air conditioner is mainly consist of metal so life is determind by degree of corrosion. In case of extrior, there are a lot of cases to be installed outdoors. so exterior case is applied painting for protecting corrosion of exterior case that enclose many important parts.

In this study quantitative evaluation and life time prediction are tried about applied high solid coating by using electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and electrochemical noise measurement(ENM). then the results are compared with real air conditioner life time. electrochemical noise measurement used this study is the method that can monitor free potential and current flow and data is processed by statistical methods. in this paper, the data

that are calculated by using electrochemical noise measurement and impedance data of specimens applied high solid coating are compared.

Keywords : Electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise measurement, life time prediction, QUV test, NORSOK M 501 cyclic test, Prohesion test



1. 서 론

인류는 끊임없이 삶의 질을 향상시키고, 편리한 생활을 추구해왔다. 특히 인류의 실내생활에 혁명적인 영향을 주고 있는 공조시스템은 온/습도의 조절을 통해 인간이 생활하기 가장 편한 조건을 제시해 주고 있다. 공조시스템의 가장 보편적인 형태는 냉매를 이용해 열 교환을 제어하는 에어컨이다. 에어컨은 실내기와 실외기로 구성되는 double system으로 이루어지는 설비로 일반적인 가전제품과는 차별된다.

실외기의 경우는 공조시스템의 가장 핵심적인 설비로 주로 옥외에 설치되기 때문에 실외기라 부르고 있다. 보통 아연강판을 사용하여 실외기 케이스를 제작하는데 각종 환경에 따라 부식의 위험이 존재하는 것이 사실이다. 철강 재료는 우수한 물리적, 기계적 성질을 가질 뿐만 아니라 가격이 저렴한 장점을 가지고 있어 큰 장점을 가지지만, 공업지대 및 해안지역과 같은 환경에서 철강 재료는 부식되기 쉬운 단점을 지닌다.

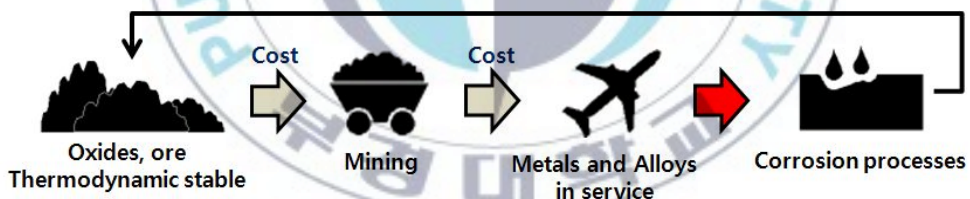


Fig. 1. Corrosion processes

부식은 금속이 그들의 본래 상태인 산화물로 되돌아 갈려는 본질적인 성질 또는 자연적인 경향이라 할 수 있지만, 금속 구조물의 경제적 손실을 야기하고 또한 안전성의 측면에서도 큰 문제를 초래한다. 따라서 실외기 내부의 열교환기 및 압축기를 보호를 위해서 적절한 방식 시스템이 필요한데 보편적으로 가장 효율적인 도장을 통한 방식을 적용하고 있다. 일반적인 대형플랜트와는 달리 대량 생산체제를 구축해야만 산업으로 가치가 있는

에어컨 분야에서는 자동 도장 공정을 적용하여 최적의 생산 효율을 내고 있다.

기존의 용제형 도장 공정에서는 VOC(volatile organic compounds, 휘발성 유기 화합물)의 발생이 문제가 되었기 때문에 21세기에 접어들면서 high solid type의 분체도장으로 대부분 대체되었다. 일반적으로 분체도료는 powder형으로 전기영동적인 힘을 이용하여 도료를 피도물에 부착시켜 일정한 온도로 가열하여 도막을 형성한다. 따라서 불균일한 도막이 형성되기 쉽고, 도장결함도 발생하기 쉽다.

일반적으로 고분자 물질로 이루어진 유기도막은 주위 환경의 복합적인 부식인자에 의해 시간이 경과함에 따라 자연스럽게 노화되어 본연의 기능을 상실하게 된다. 특히 분체도장사양이 적용된 도막은 UV에 의해 고분자 사슬이 점진적으로 붕괴되는 현상이 있고, 이 현상은 chalking현상으로 나타난다. 이러한 유기도막이 제 기능을 잃어가는 것을 정량적으로 평가할 수 있는 방법이 전기화학적 방법이다.

본 연구에서는 첫 번째로 해안환경 및 내륙지방에 실제 설치되어 있는 에어컨의 도장강판을 채취하여 교류임피던스법을 통해 평가하고 임피던스 수치의 변화를 이용하여 도장강판의 수명을 예측하였다. 또한 전기적 충격없이 도장강판을 평가할 수 있어 가장 이상적인 전기화학적 방법이라 판단되는 전기화학적 노이즈법을 이용하여 도장강판의 성능 평가 후 기존의 평가방법인 교류임피던스법과의 비교를 통해 그 적용가능성을 평가하였다.

2. 이론적 배경

2.1 유기도막에 의한 방식기구

일반적으로 유기도막은 부식의 반응에 필요한 인자를 차단함으로써 소지가 부식되는 것을 막는다. 이를 도막의 barrier property라 한다. 가장 기본적인 이 도막의 기능은 도료의 base로 사용되는 수지의 종류 및 성질에 따라 좌우된다. 보통 고분자 물질로 이루어지는 도막에서는 물질의 가교결합이나 평균분자량의 정도에 따라 물성에 큰 영향을 끼친다. 그 이유는 가교결합이 많이 이루어지거나 분자량이 높을수록 부식인자를 차단하는 장벽특성이 강화되고, 노화시간도 오래 걸리기 때문이다. 하지만 가교결합이 많이 되거나 분자량이 높은 수지는 그 물성이 매우 rigid한 성질을 가지므로, 도료를 적용하는데 한계가 따를 수밖에 없다. 이 이유로 도료의 사용처에 맞게 가교결합이나 분자량을 조절하여 적절한 물성을 가지게 한다. 하지만 이러한 장벽특성은 제한적일 수밖에 없는데 아무리 뛰어난 도막이라고 하더라도, 기본적인 기공을 가진 도막은 완벽한 barrier로의 작용은 불가능하다. 합성수지계 도막은 수분을 많이 흡수하는 것이 있는가 하면 산소투과성이 적은 것도 있는데 후자의 경우 산소의 투과 억제작용이 부식을 억제한다고 하는 것도 알려져 있다. 그러나 부식인자들이 다소 침투되어도 도막 내에 포함되어 있는 방청안료에 의해서 소지금속의 부식을 억제 시킨다. 또한 도막은 부도체로서 양극과 음극 사이에 전기저항으로 작용하여 부식전류의 흐름을 억제시키는 작용을 한다.

도막을 통해서 전류가 흐르는 것은 이온의 투과에 의한 것으로 알려져 있으며 이온 투과성이 적은 도막이 방식효과가 크기 때문에 수분이나 산

소에 비교해서 이온 투과성이 매우 적어야 그 효과가 커진다. 실제 사용되고 있는 도막에는 핀홀 등의 도막결함을 완전히 없게 하는 것은 매우 어려운 일이다. 그러나 장기 내구성을 목적으로 하는 방식도장에 있어서는 확실한 도장 관리를 해야 하고, 도막결함의 발생이 문제화가 되지 않는 정도에서 억제할 필요가 있다. 이러한 조건하에서 이온 투과성은 도장계의 종류, 전처리 종류, 도막두께 등의 인자에 의해서 결정되어 진다.

결론적으로 도막은 기본적인 부식인자들의 차단, 소지와와의 부착력, 안료로 사용된 물질의 기능이 모두 잘 이루어질 때, 가장 우수한 성능을 보인다고 할 수 있다.



2.2 전기화학적 노이즈에 대한 이론

전기화학 노이즈 기술의 토대는 Iverson이 초보적인 전기회로를 이용하여 부식되는 금속과 합금의 순간적인 전위변화를 측정한 결과를 1968년에 전기화학 학회지에 발표한 독창적인 연구결과에 기반을 두고 있다. 그 당시에는 부식 모니터링 도구로 사용될 기술로서의 유용성보다는 과학적인 호기심이 더 많았다.

1970년 후반기에 전기화학 기술을 이용하려는 관심이 커지면서 전기화학 분극 연구에 대한 자연스러운 연장으로 보이는 전기화학 임피던스에 대한 연구가 돌풍을 이루었다. 이와 같은 연구의 돌풍은 디지털 전자기술의 개시와 같은 전자기기의 변화와 유용한 컴퓨터 기술의 보급에 기인하였다.

Blanc와 그의 동료는 전기화학 노이즈에 유입된 잡음을 제거할 수 있는 교차관련법을 이용한 회로를 이용하여 양극용해와 전기도금에서 발생하는 전류 노이즈를 자동 상호관련 함수로서 분석하였다.

전위 노이즈와 전류 노이즈의 표준 변위의 비로서 정의되는 노이즈 저항은 부식속도를 계산하기 위해 분극 저항과 밀접하게 연관성을 가지고 있다. 이 둘 사이의 관계에 대한 조사는 아직 이론적 배경의 부족으로 전통적 입장을 따르고 있다. 근본적인 전기화학 이론을 바탕으로 두고, 전기화학 노이즈 측정에서 노이즈 저항의 수학적 유도를 나타내었으며 노이즈 저항은 실제로 분극 저항과 같다는 사실이다. 노이즈 저항은 ZRA(zero resistance ammeter)에 연결된 두 이상적 일 전극 사이에서 전위 노이즈와 전류 노이즈의 표준 변위의 비로써 정의된다. 노이즈 저항은 최근 들어 부식현상의 연구에서 유용하게 이용되어 지고 있다. 그리고 이는 분극 저항과 일치한다고 알려져 있으나, 어떠한 이론도 지금까지 이 부식현상을 설명하지 못하였다.

Ohm의 법칙을 사용하면 분극 저항은 노이즈 저항과 더 밀접한 연관성을 가지게 하고 있다. 왜냐하면 Ohm의 법칙은 금속과 용액의 표면에서 일어나는 전기화학적 반응을 설명할 수 없기 때문이다. 전기화학 이론에 바탕을 두고 노이즈 저항과 분극 저항 사이에서의 연관성을 논이 하는 것이 목표이다. Fig은 노이즈 저항 측정에서 이용되는 일 전극의 구성을 보이고 있는데 ZRA에 의해 연결된 두 이상적인 일 전극으로 구성되어 있다. 그러나 두 전극은 같은 재료로 되어 있어도, 매우 작은 갈바닉 전류 I 가 전극사이에서 조금 다른 부식 활동 때문에 발생할 것으로 예상된다. 이는 다름과 같은 사항을 의미한다. 한 작동 전극의 open circuit 전위 사이에 놓여진다. 부식전위는 V_{corr} 는 상수이고 갈바닉 전류 I 는 또한 부식전위에서 상수이다. 즉, 부식전위 V_{corr} 에서 $I=I_g$ 이다. 그러나 역학적 부식활동과 수소의 활동 혹은 몇몇 다른 불변수와 같은 부식생성물의 영향으로 인해 순간적인 부식전위 V_t 는 항상 부식전위 V_{corr} 의 영역에서 유동한다. 그러므로 순간적인 갈바닉 전류 I_t 는 I_g 주위에서 유동한다. 전기화학적 노이즈 저항의 수학적 유도를 하기 전에 몇가지 가정이 필요하다.

첫째, 두 working electrode에서 양극과 음극 반응은 완전히 활성 제어로 되어야 한다. 왜냐하면, Butler-Volmer 방정식에 근본을 두어야 하기 때문이다. 그러므로 working electrode의 양극전류는 다음과 같다.

$$I = i_{o.a} A_a \left(e^{\frac{Z_a(1-\beta_a)F}{RT}(V-V_{e.a})} - e^{\frac{Z_a\beta_a F}{RT}(V-V_{e.a})} \right) \quad (1)$$

그리고, working electrode의 음극전류는 다음과 같다.

$$I = i_{o.c} A_c \left(e^{\frac{Z_c(1-\beta_c)F}{RT}(V-V_{e.c})} - e^{\frac{Z_c\beta_c F}{RT}(V-V_{e.c})} \right) \quad (2)$$

여기서,

$i_{o.a}$ and $i_{o.c}$: 교환전류밀도

β_a and β_c : Tafel 기울기

$V_{e.a}$ and $V_{e.c}$: 평형전위

V : working electrode의 전위

A_a and A_c : 작동전극의 양극과 음극 면적

둘째, working electrode의 전위는 개개 양극과 음극 반응에 대한 평형전위와는 다르다. 그러므로 아래에 같이 식 (1)과 (2)를 단순하게 하면

$$I_a = i_{o.a} A_a \left(e^{\frac{Z_a(1-\beta_a)F}{RT}(V-V_{e.a})} \right) = i_{o.a} A_a e^{\frac{2.303}{b_a}(V-V_{e.a})} \quad (3)$$

$$I_c = -i_{o.c} A_c \left(e^{\frac{Z_c\beta_c F}{RT}(V-V_{e.c})} \right) = -i_{o.c} A_c e^{-\frac{2.303}{b_c}(V-V_{e.c})} \quad (4)$$

여기서 b_a 와 b_c 는 양극과 음극으로 하는 Tafel 매개 변수이다.

셋째, 양극과 음극반응은 안정한 상태 하에 존재한다. 안정한 상태 하에 존재한다. 안정한 상태 하에서 시간 t 가 1에서 n 까지로 하는 부식전위는 순간 부식전위의 평균이다. 그리고 부식 전위에서 갈바닉 전류는 시간 t 가 1에서 n 까지로 하는 평균 갈바닉 전류이며 다음과 같이 표현된다.

$$V_{corr} = \frac{\sum_{t=1}^n V_t}{n} \quad I_g = \frac{\sum_{t=1}^n I_t}{n}$$

위와 같은 가정 하에서 노이즈 저항과 분극저항 사이의 관계는 전극에 세밀한 주의가 요구된다. 전하 보존 법칙에 따르면, 임의의 순간 점 사각형 안으로 들어간 전류는 그것을 떠난 것과 일치하며 다음과 같다.

$$I_t = I_{a.t} + I_{c.t} = i_{o.a} A_a e^{\frac{2.303}{b_a} (V_t - V_{e.a})} - i_{o.c} A_c e^{\frac{2.303}{b_c} (V_t - V_{e.c})} \quad (5)$$

부식 전위에서, 양극전류 $I_a = I_{corr}$ 이다 즉,

$$I_{corr} = i_{o.a} A_a e^{\frac{2.303}{b_a} (V_t - V_{e.a})} \quad (6)$$

이다. 그리고 부식 전위에서 음극 전류 $I_{c.at-corr}$ 은 다음과 같다.

$$I_{c.at} - I_{corr} = -i_{o.c} A_c e^{\frac{2.303}{b_c} (V_t - V_{e.c})} = -(I_{corr} - I_g) \quad (7)$$

식(6)과 (7)을 식(5)에 대입하면 다음 방정식이 유도된다.

$$I_t = I_{corr} e^{\frac{2.303}{b_c} (V_t - V_{corr})} = -(I_{corr} - I_g) e^{\frac{2.303}{b_c} (V_t - V_{corr})} \quad (8)$$

균일부식에서 순간 부식전위는 부식전위로부터 크게 다른 유동을 보이지 않는다. 어떤 한 짧은 시간동안에 최대 유동은 일반적으로 1mV보다 작다. 그러므로, Taylor계열을 단지 첫 번째 가정에만 확장하는데 타당함을 보인다. 다음과 같다.

$$e^{\frac{2.303}{b_a}(V_t - V_{corr})} \approx 1 + \frac{2.303}{b_a}(V_t - V_{corr}) \quad (9)$$

$$e^{\frac{2.303}{b_c}(V_t - V_{corr})} \approx 1 + \frac{2.303}{b_c}(V_t - V_{corr}) \quad (10)$$

방정식 (9)와 (10)을 식 (8)에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$I_t - I_g = 2.303(V_t - V_{corr})\left(\frac{I_{corr}}{b_a} + \frac{I_{corr} - I_g}{b_c}\right) \quad (11)$$

만약 갈바닉 전류 I_g 가 부식전류에 비해 무시된다면 식(11)은 훨씬 더 간단하게 된다.

$$V_t - V_{corr} = R_p \frac{b_a b_c}{2.303 I_{corr} (b_a + b_c)} (I_t - I_g) \quad (12)$$

여기서 R_p 는 분극저항으로 $\frac{b_a b_c}{2.303 I_{corr} (b_a + b_c)}$ 이다.

식 (12)를 표준전위변위 공식에 대입하면 다음과 같다.

$$\sigma V = \frac{\sqrt{\sum_{t=1}^n (V_t - V_{corr})^2}}{n} = R_p \frac{\sqrt{\sum_{t=1}^n (I_t - I_g)^2}}{n} = R_p \sigma I \quad (13)$$

여기서 σV 와 σI 는 전위 노이즈와 전류 노이즈의 표준 변위이다.

방정식 (13)을 다시 정리하면, 다음 관계가 나온다.

$$\frac{\sigma V}{\sigma I} = R_p \quad (14)$$

식 (14)는 전위의 표준변위와 전류의 표준의 비가 실제로 분극저항과 일치함을 나타낸다.

식 (14)는 이상적인 조건하에서 유도된 것이다. 즉, 부식전위는 1에서 n 시간 동안 일정하다는 것이다. 실제로 부식전위는 시간에 따라 변한다. 특히 부식 과정 초기 상황에서는 변화가 일어난다. 이런 문제를 극복하기 위한 여러 대안이 있다. 한 가지 방법이 순간 시간 지연을 선택하는 것이다. 만약 부식전위가 천천히 시간에 따라 변한다면 짧은 시간 내에 그것은 상수라고 가정할 수 있다.

이 문제를 해결하는 또 다른 방법은 linear curve-fitting 방법이나 polynomial curve-fitting 방법과 같이 곡선 맞춤 기술을 이용함으로 부식 전위의 순간 변화를 제거하는 것이다. 이론적으로 전위와 전류는 지속적으로 모니터링 되어져야만 한다. 그러나, 표준 변위는 일반적으로 동일 시간동안에 걸쳐 훨씬 더 안정적인 변화를 보인다. 그러므로 전위와 전류의 지속적인 컴퓨터 모니터링이 필요한 것은 아니다.

따라서 노이즈 저항의 이론적 유도가 기초 전기화학 이론에 바탕을 두고 표현되었다. 몇몇 가정 이후 Butler-Volmer 방정식이 단순화 되고, 전위 노이즈와 전류 노이즈는 부식전위 영역 내에서 유동함이 밝혀졌다. 그러나 전위와 전류 유동은 난(random)신호들이다. 노이즈 저항과 분극 저항은 잘 일치함을 이론적으로 보였다.

2.3 교류 임피던스에 대한 이론

유기도막의 정량적인 평가방법의 여러 가지 전기화학적 측정법 중 교류 임피던스법은 측정 장치와 해석방법의 진보로 인해 도장된 금속의 내식성 평가 및 부식 메커니즘 등 유기도막이 갖는 전기화학적 파라미터를 통해 유기도막의 성능을 개선하고 평가하는데 있어 정량적인 data를 제공한다. 특히 교류 임피던스법은 작은 전압과 전류로도 측정이 가능하여 큰 전압과 전류를 요하는 직류 측정법에 비해 도장된 금속의 내부 구조에 영향을 적게 주기 때문에 측정 오차를 줄일 수 있으며 측정으로 얻어진 정량적인 data를 통해 각각의 물리적 현상들을 분리하여 직류 측정법에 의해 얻을 수 없었던 유용한 정보를 도출할 수 있다.

이런 장점들로 인해 교류 임피던스법은 촉진부식 및 내후성 시험과 연결되어 그동안 정성적으로만 평가되던 유기도막의 방식성능 및 부식모니터링을 이론적 뒷받침을 토대로 좀 더 명확하게 평가하는데 이용된다.

2.3.1 교류 임피던스의 이론

교류임피던스는 전기회로에서 전류가 흐르는 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor) 및 유도기(inductor) 등으로부터 발생하는 복합저항이다. 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 다음과 같다.

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

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

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

이 된다. 이 식을 식 (3)과 비교해 보면, 전류 값은 저항 R 의 값에 따라 전위와 함께 sine 함수를 따라 다닌다. 즉 이들 두 양들은 위상이 같다. 그러면 축전기가 전기회로 중에 연결되었을 경우, 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류 회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질에 충전(charge)된다. 축전된

양 Q 는

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

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

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

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

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

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (6)'$$

이 됨을 알 수 있다. 이 식으로부터 $i_{\max}$ 는 C 및 ω 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine 함수를 따르므로 전위보다 $\pi/2$ radian만큼의 위상차를 가지고 있다. 이 점이 저항에 흐르는 전류(식 (4))와 크게 다른 점이라 할 수 있다.

식 (6)과 (6)'을 통해 다음과 같은 식 (7)을 알 수 있다.

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

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 저항 처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. Reactance에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 capacitive reactance와 유전기로 인하여 생기는 inductive reactance가 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f 와 축전기의 크기에 반비례 한다는 사실이다.

교류전원을 코일에 연결해도 전류가 흐르는 데에 저항을 받는다. 이는 전류가 흐름에 따라 자장이 생기고, 그로 인해 역 전류가 발생되기 때문이다. 이와 같은 성질을 가지는 coil을 유전기라고 하고, L 이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는

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

이며, 따라서 inductive reactance X_L 은

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

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

이들 세 개(저항, 축전기, 유전기)가 함께 직렬로 연결된 경우에는 이들의 크기와 서로간의 위상관계는 벡터의 합으로 나타낸다. 저항까지 합친 임피던스는 이들 전체의 벡터합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로 축전기와 유전기의 양에는 허수라는 것을 나타내기 위하여 허수상수 $j(=\sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 표기한다. 즉,

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

로 나타내며, 이는 곧 저항의 값은 축전기와 유전기로부터 얻은 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 시사한다. 따라서 이 벡터합의 절대 scalar값은

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

이고 이때의 위상각(phase angle)은

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

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

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

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 시사한다. Z'' 의 값은 축전기 또는 유전기에서 발생하는가에 따라 y축의 양(+)또는 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표시할 수도 있는데, 이 경우에는

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

이다. 그럼 지금까지의 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

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

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

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

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

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

2.3.2 부식계의 등가회로와 교류 임피던스 특성

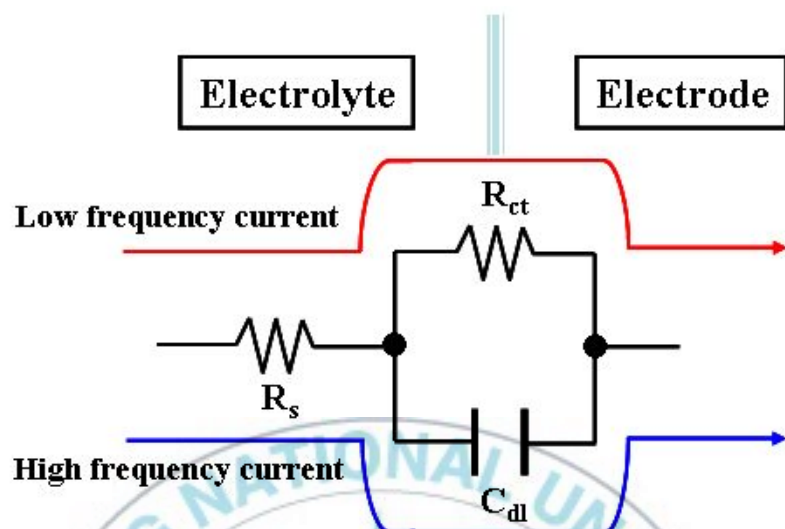
금속/수용액계면은 저항, 축전기, 코일에 의한 전기회로 소자의 조합(등가회로)으로 나타내는 것이 가능하다. 교류 임피던스에 의한 해석에도 기본적으로 금속/수용액계면에서 일어나는 현상을 전부 전기회로로 치환하는 것이 가능하다. 부식계에서 일어나는 몇 개의 등가회로 및 그 임피던스 특성은 다음과 같다.

2.3.2.1 부식계의 등가회로

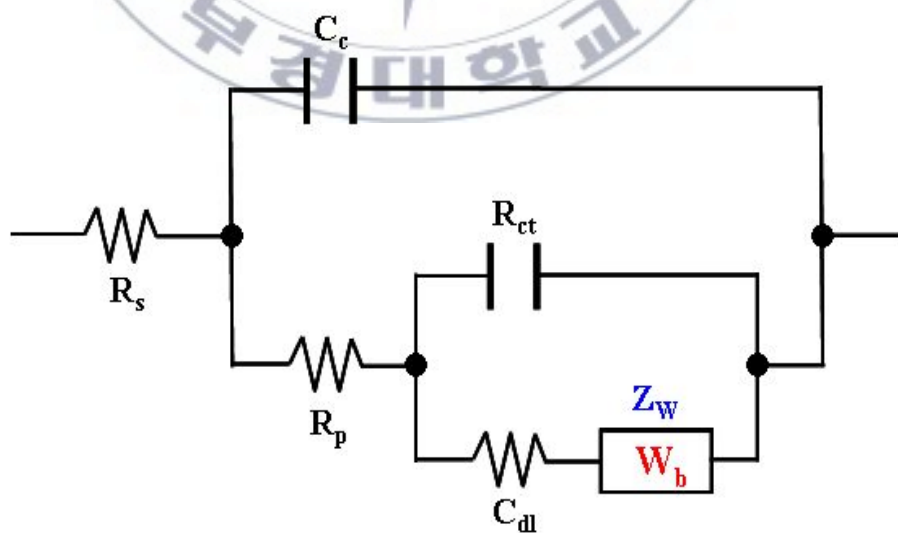
가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항 R_{ct} 와 C_{dl} (전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항 R_s 가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 4(a)와 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 4(b)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스 W 가 도입된다.

Fig. 4(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10mV이하)의 교류전압을 Fig. 4(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는 C_{dl} 이 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 4(c) 참조)를 가진 전류응답을 얻게 된다.

(a)



(b)



(c)

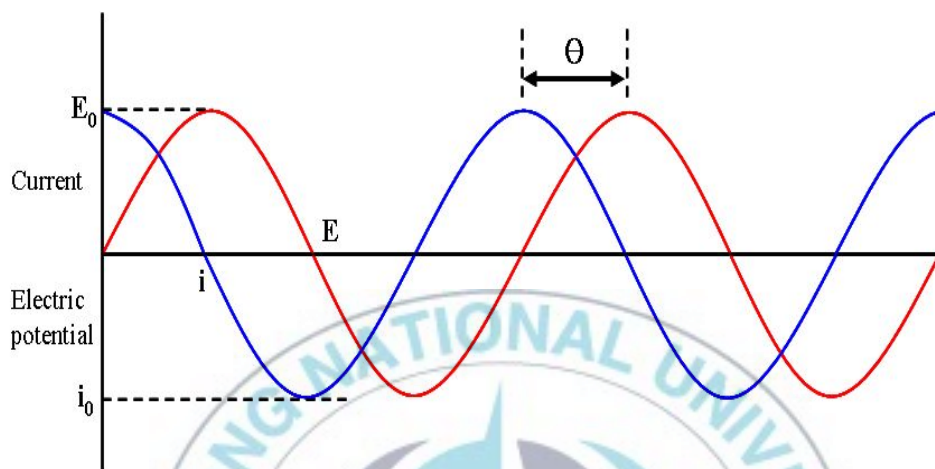


Fig. 2. Equivalent circuit and currents response.

(a) Charge transfer control.

(b) Anode reaction : Charge transfer control.
Cathode reaction : Diffusion.

(c) Currents response to applied alternating current potential.

Resistance : $\Theta = 0^\circ$

Condenser : $\Theta = -90^\circ$

Coil : $\Theta = +90^\circ$

교류 임피던스법이란 측정계에 여러 가지 주파수의 교류를 인가하여 그 임피던스의 절대값 ($=\Delta V/\Delta i$)과 위상차 θ 를 측정하는 것이다. Fig. 4(a)와 같은 등가회로에 나타난 두 임피던스성분, 즉 저항 R_{ct} 와 C_{dl} 로부터 유래되는 admittance의 합은

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

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

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

여기서 ω 는 각 주파수($\omega=2\pi f$, f : 주파수)이다. 고주파수($\omega \rightarrow \infty$)에서는 C_{dl} 의 임피던스가 $1/\omega C_{dl} \rightarrow 0$ 로 되기 때문에 전류는 C_{dl} 와 R_s 를 통해서 흘러 결과적으로 전기이중층 용량 C_{dl} 과 용액저항 R_s 가 측정된다. 한편 저주파수($\omega \rightarrow 0$)에서는 C_{dl} 의 임피던스가 무한대로 되어 전류는 R_{ct} 와 R_s 를 통해서 흐르기 때문에 R_{ct} 와 R_s 가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동 저항 R_{ct} 를 구할 수 있다. 여기서 앞에서 설명한 분극저항 R_s 는 정상 분극곡선에 있어서 전류-전위곡선의

미소과전압 영역(<10mV)의 기울기에 상당하는 값으로 교류 임피던스에 있어서는 $\omega \rightarrow 0$ 때의 임피던스로서 정의할 수 있다. 따라서 anode반응, cathode반응이 전하 이동 율속의 경우에는 $R_s = R_{ct}$ 로 된다.

2.3.2.2 유기도막의 등가회로

유기도막이 도장된 강판의 대표적인 등가회로는 Fig. 5와 같다.

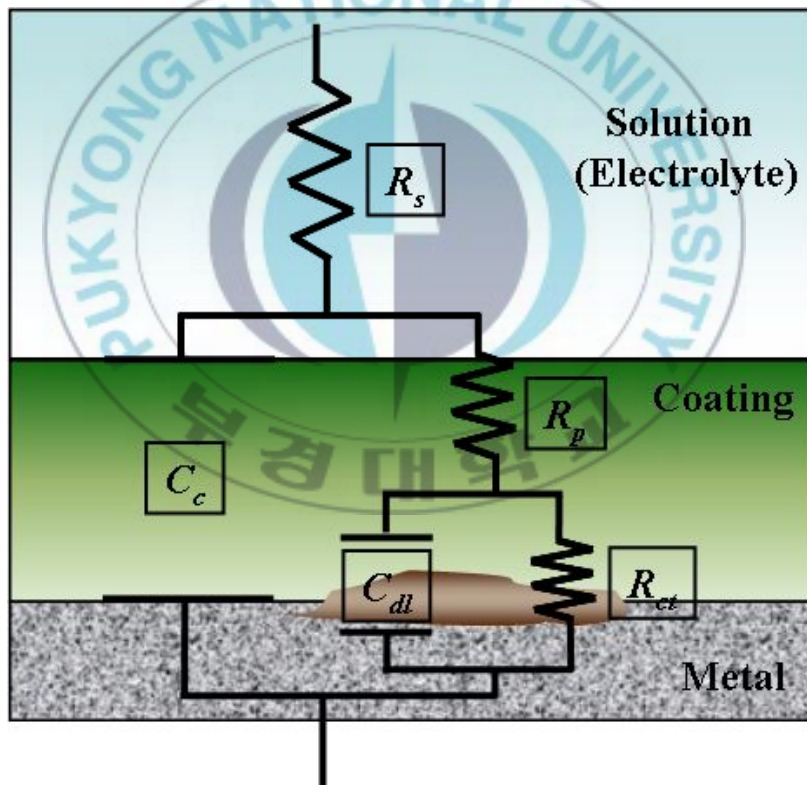


Fig. 3. Equivalent circuit of organic coating

위의 등가회로 성분 중 C_c 는 Coating capacitance, C_{dl} 은 박리된 Coating과 금속 계면에 있어서의 전기이중층 capacitance, R_s 는 전해질의 Ohmic resistance, R_p 는 도막의 micro-pore resistance, R_{ct} 는 도막 계면에서의 Charge transfer resistance이다. 이 등가회로의 resistance와 capacitance의 변화에 의해 도장된 강판의 도막에 전해질이 침투하는 속도를 결정할 수 있고 이를 통해 도막의 porosity도 예측할 수 있다. 다시 말해 등가회로를 구성하는 성분들의 변화에 따라 정량적으로 유기도막의 방식성능을 평가할 수 있다. 그러므로 각 등가회로 성분의 의미를 간단하게 설명하면 다음과 같다.

① Coating capacitance. C_c

Coating capacitance는 다음의 식 (19)과 같이 주어진다.

$$C_c = \epsilon \epsilon_0 A / d \quad (19)$$

ϵ 은 도막의 dielectric constant이고 ϵ_0 는 진공에서의 permittivity ($8.86 \times 10^{-14} \text{F/Cm}$)이고, A 는 도막의 면적, 그리고 d 는 두께를 나타낸다. 대부분의 도막은 유전상수 값이 3~4이지만, 도막 내에 물의 함유량이 늘게 되면 C_c 는 증가하므로 C_c 는 도막에 대한 물의 투과를 측정할 수 있는 성분이 된다. 따라서 capacitance로부터 도막의 흡수성을 측정하는 가장 간단한 방법은 아래의 식 (20)과 같다.

$$X_v = \log(C_c / C_o) / \log 80 \quad (20)$$

여기서 X_v 는 도막에 흡수된 물의 부피분율을 나타내고 C_0 은 측정 초기 값, 80은 물의 유전상수 값이다. 이 부피분율로부터 물의 확산계수를 결정하는 것도 가능하다.

② Coating resistance, R_p

R_p 는 전해질의 투과에 대한 결과로 생기는 pore resistance로 보통 설명하며 낮은 경화밀도와 도막의 결함에서 기인된다. 따라서 소재 표면에 수직인 pore나 capillary channel과 관계되는 것으로 식 (21)로 나타낸다.

$$R_p = d / kNA_c \quad (21)$$

여기서 k 는 전해질의 전도도이고 N 은 channel의 수이며 A_c 는 channel의 평균 단면적, d 는 channel의 길이를 나타내는 것으로 도막두께와 같다. 전해질의 저항은 아래의 식 (22)와 같이 구할 수 있다.

$$R_s = d / kA \quad (22)$$

여기서 A 는 도장면 전체를 말하는 것으로 식 (21)과 (22)를 합하면 식 (23)이 구해진다.

$$R_s / R_p = NA_c / A \quad (23)$$

NA_c / A 는 도막의 porosity를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

③ Double layer capacitance, C_{dl}

전기이중층 capacitance는 전해질에 노출된 소재의 면적과 박리면적에 비례

하는 것으로 전해질이 도막을 통과해 소재에 도달한 후에 나타난다. 하지만 도막의 pore를 통해 노출된 면적은 박리면적에 비해서 무시할 수 있기에 박리면적 A_d 는 C_{dl} 에 의해 식 (24)로부터 구할 수 있다.

$$A_d = C_{dl} / C_{dl}^0 \quad (24)$$

C_{dl}^0 은 specific double layer capacitance를 의미하는 것으로 근사적으로는 도장되지 않은 소재의 capacitance를 나타내는 것으로 측정 중에 항상 일정하게 유지된다. C_{dl}^0 을 구하면 도막의 박리면적을 구할 수 있다.

④ Charge transfer resistance, R_{ct}

R_{ct} 는 charge transfer resistance라고도 하며, 도막하 부식속도를 평가하고 도막의 내식성을 monitor하는 가장 적당한 파라미터이다. R_{ct} 는 일반적으로 시간에 따라 감소하고, C_{dl} 과 같이 도막의 박리 면적에 의존한다. 그리고 R_{ct} / R_c 가 일정한 경우 소재의 부식이 도막의 박리에 의한 것만이 아니라 이온의 확산에 의한 것이라 보고된 경우도 있다. R_{ct} 는 부식 면적에 비례하고 직접적으로 식 (25)에 의해 박리면적에 관계한다.

$$A_d = R_{ct}^0 / R_{ct} \quad (25)$$

여기서 R_{ct}^0 는 소재의 도장 전 상태에서 평가된 값을 이용하고 측정동안 일정하다고 가정한다.

2.3.2.3 교류 임피던스 측정 결과 도시 방법

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 저항과 축전기, 유전기로 이루어진 전기회로로 구성한 등가회로를 이용하여 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 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 (cartesian 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) 절대치의 대수 값과 위상각 (θ) 이 주파수의 대수 값에 대하여 극좌표 (Polar co-ordinates)법으로 나타내는 방법이다. Fig. 6.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 도시한다. 위의 두 가지 도시방법을 상호 보완적으로 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 등가회로로 표현하는 것이 가능하다. 몇 가지 등가회로를 산정하여 위의 두 가지 임피던스 결과 도시법의 형태 및 도시 과정을 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. 즉, 순수저항성분과 축전기저항성분이 같이 존재하는 회로의 경우 두 성분이 직렬연결이나 병렬연결이나에 따라 임피던스 측정 결과는 달라진다. 위에서 언급한대로 전기화학계의 대표적인 등가회로는 Fig. 4(a)와 같이 전하이동저항 R_{ct} 와 C_{dl} (전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항 R_s 가 직렬로 결합한 형태로 구성된다. 이 등가회로의 임피던스 측정 과정과 도시결과를 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 합을 구하고 이를 $Z(\omega)$ 에 대하여 풀은 다음 이들과 직렬로 연결된 R_s 와 합치면 임피던스 Z 는 위에 나타낸 식 (18)로 정리된다.

위의 식(18)을 실수 부분과 허수 부분을 식(26)의 a 부분과 b 부분으로 나누어 정리하면 식(27)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} a &= R_s + (1/R_{ct}) / (1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}^2) \\ b &= \omega C_{dl} / (1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}^2) \end{aligned} \quad (26)$$

$$(a - R_s - R_{ct}/2)^2 + b^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (27)$$

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. 7(a)과 같이 반원의 형태로 나타난다. 따라서 Nyquist plot상에서 전하이동저항 R_{ct} 와 용액저항 R_s 는 x축의 절편 값이 되고 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳의 시간 정수(time constant)로부터 C_{dl} (전기 2중층)을 구할 수 있다. Bode plot 상에서는 두 개의 주파수 독립성분 즉 용액저항 R_s 과 전하이동저항 R_{ct} 가 저주파수와 고주파수에서 x축과 평행한 선의 형태로 나타나며 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인 C_{dl} (전기 2중층)이 기울기 -1을 가지는 선의 형태로 난다. 위상각의 변화는 주파수 독립성분 즉 용액저항 R_s 과 전하이동저항 R_{ct} 에 의해 저주파수와 고주파수에 0° 을 나타내고 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인 C_{dl} (전기 2중층)에 의해 -90° 방향으로 상승하게 된다. 따라서 Fig. 7(b) 와 같이 저주파 부분에서 전체 임피던스 값은 용액저항 R_s 과 전하이동저항 R_{ct} 합이 되고 고주파수 일 때는 전체임피던스 값이 용액저항 R_s 값이 된다[12].

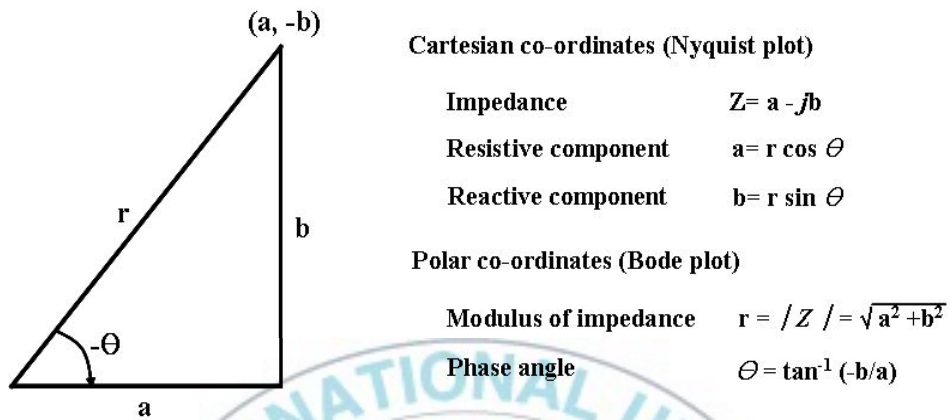
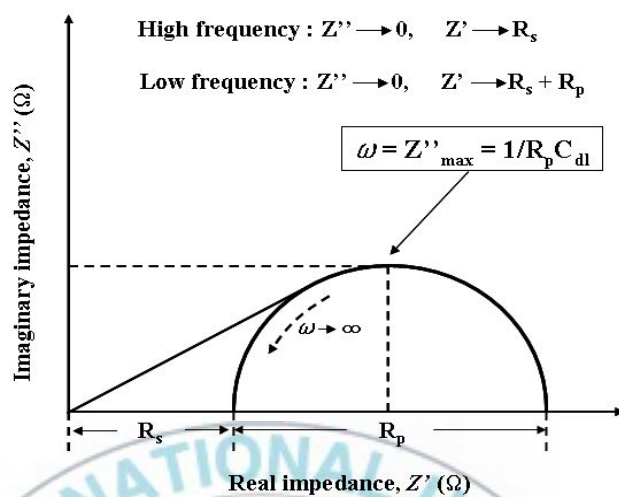


Fig. 4. Definition of impedance relationships in both Cartesian coordinates (a, b) and polar coordinates (r, θ).

(a)



(b)

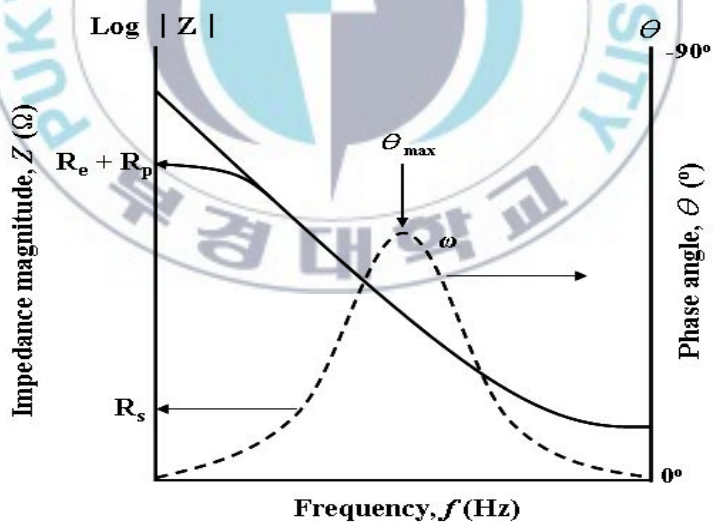


Fig. 5. The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b) Bode plot

2.3.3 교류 임피던스법의 측정 원리

전기화학적 임피던스 측정법의 가장 기본적인 작동원리는 측정하고자 하는 전기화학 시스템 또는 전지에 대해 전압 또는 전류 형태로 작은 진폭의 사인 곡선(sinusoidal curve)형태의 여기 신호를 가하고 그에 수반된 전기화학 시스템의 전류 또는 전압 응답(response)을 측정하여 진폭과 위상 차이(phase shift)를 측정한다는 것이다. 여기 신호(excitation signal)의 종류에 따라 단일 사인법(single sine technique)과 다중 사인법(multi sine technique)으로 나누어지는데, 주로 단일 사인법이 이용되고 있다. 주파수 반응 분석기(frequency response analyzer, FRA)는 작은 여기 신호를 생성시키고 반응 신호를 해석하는 가장 기본적인 장치이다.

Fig. 8은 주파수 반응 분석기(FRA)로 전기화학 시스템의 임피던스를 측정하는 방법을 나타내었다. 교류발생기에서 나온 신호(기준 신호)가 시스템에 가해지고 이때 시스템으로부터의 반응을 기준 신호와 비교하여 진폭비 및 위상 차이를 측정한다. 한편 FRA가 전기화학으로부터의 반응을 기준 신호와 비교하여 진폭비 및 위상 차이를 측정한다. 한편, FRA가 전기화학 시스템에 직접 연결되는 것이 아니라, 적절한 입/출력과 제어특성을 가진 전기화학 인터페이스(interface, potentiostat/galvanostat)와 함께 구성되기도 한다. Fig. 9는 FRA와 전기화학 인터페이스가 함께 구성된 임피던스 측정 장치를 나타내었다. 교류 발생기에서 보낸 섭동 신호 (perturbating signal) $\chi(t)$ 가 전지(cell)에 가해지면 그에 수반된 반응 신호는 전류 $S_1(t)$ 과 전압 $S_2(t)$ 로서 분석기로 받아들여져서 각각 동일 위상(in phase) 성분과 탈 위상(out of phase) 성분으로 나누어져 출력된다[13-14].

2.3.4 도막의 노화에 따른 등가회로와 교류 임피던스 diagram

교류 임피던스법을 이용한 유기도막의 방식성 평가는 앞서 설명한 바와 같이 도장된 강판에 작은 진폭의 전압 또는 전류의 여기 신호를 가하여 도장된 강판에 손상을 주지 않고 그에 수반된 응답신호를 측정하여 전기화학적 거동에 관한 정보를 얻는다. 즉, 교류 회로를 구성하는 성분들인 도막의 정전용량(C_c), 도막의 저항(R_p), 도막과 금속소지 계면의 전기이중층 용량(C_{dl}), 전하전이저항(R_{ct}), 확산 임피던스(Z_w) 등으로부터 도막의 노화 정도 및 방식성을 평가할 수 있다.

일반적으로 도막의 노화에 따른 교류 임피던스 특성 변화는 크게 Bode plot과 Nyquist plot으로 나타낼 수 있다. Bode plot은 주파수와 임피던스 대수로 표시되어 저주파수에서 고주파수까지 넓은 주파수 범위의 임피던스 변화를 나타낸다. 따라서 정밀도가 조금 떨어지지만 임피던스 값이 측정시간에 따라 큰 폭의 변화를 보이는 경우에 동일한 그래프 상에 나타낼 수 있어 시간에 따른 임피던스 변화의 비교가 쉽다. 그러므로 임피던스 및 시간정수가 큰 폭으로 차이가 나는 시스템에 대한 해석은 Bode plot이 적당하다. 반대로 복소평면 상에 나타내는 Nyquist plot은 짧은 주파수 영역에서 알기 쉽게 표시할 수 있고, Nyquist plot이 반원의 형태를 나타낼 경우에 저항성분이나 시간정수를 매우 정밀하게 나타낼 수 있는 장점을 지닌다[14].

다음 Fig. 10에서 유기도막의 노화에 따른 등가회로와 임피던스 특성 변화를 나타내었다. 먼저 Fig. 10의 ①은 노화 전의 상태로 유기도막은 형성된 전기화학 시스템에서 고저항체의 역할을 수행하며 부식인자에 대한 우수한 장벽 특성을 가진다. 그러므로 Bode plot에서는 전 주파수 영역에 대해 -1의 기울기

값을 가지고 Nyquist plot에서는 실수축과 거의 수직인 직선을 나타낸다. 이것은 고저항체의 역할을 수행하는 유기도막의 저항이 너무 크기에 주어진 주파수 영역 내에선 완전한 반원을 가질 수 없는 것으로 해석될 수 있으며 도막의 성능이 우수함을 의미한다. 하지만 유기도막은 시간이 경과함에 따라 도막 내로 부식인자들이 침투하여 도막의 노화가 진행되고 장벽특성이 감소하게 된다. Fig. 10의 ②에 나타낸 바와 같이 도막의 노화에 따라 Bode plot의 기울기는 감소하게 되고 Nyquist plot은 주어진 주파수 영역 내에서 도막의 정전용량 및 저항에 관한 정보를 제공하는 하나의 완전한 반원 형태를 나타낸다 [12]. 이 후 침투된 부식인자들이 도막과 금속소지 계면에 도달하여 도막의 박리 및 도막하 부식이 진행될 경우, Bode plot과 Nyquist plot은 Fig. 10의 ③과 같은 형태를 나타내며 도막과 금속 계면의 정보들 즉, 계면에서 발생하는 전기화학적 반응의 거동과 wet area 및 박리 면적을 평가할 수 있는 정보를 제공한다. 때론 도장된 강판의 부식반응과 관련하여 전체전극반응을 확산반응이 제어하는 경우에 Nyquist plot 상의 한 개의 반원 끝에 실수축과 정확하게 45° 로 올라가는 diffusion tail를 갖는 형태의 응답이 얻어지기도 한다.

실제로 교류 임피던스법을 이용하여 도장된 강판의 노화 거동을 연구할 때 항상 위와 같은 응답형태가 얻어지는 것은 아니다. 이는 실제로 측정되는 system의 본질적인 성질에 기인하는 것으로 도막 표면의 거칠기, 반응속도, 도막의 도께 및 구성성분 등이 원인이 되며 이로 인해 반원의 형태가 명확하게 구분되지 않거나 찌그러진 형태를 나타내기도 한다[15].

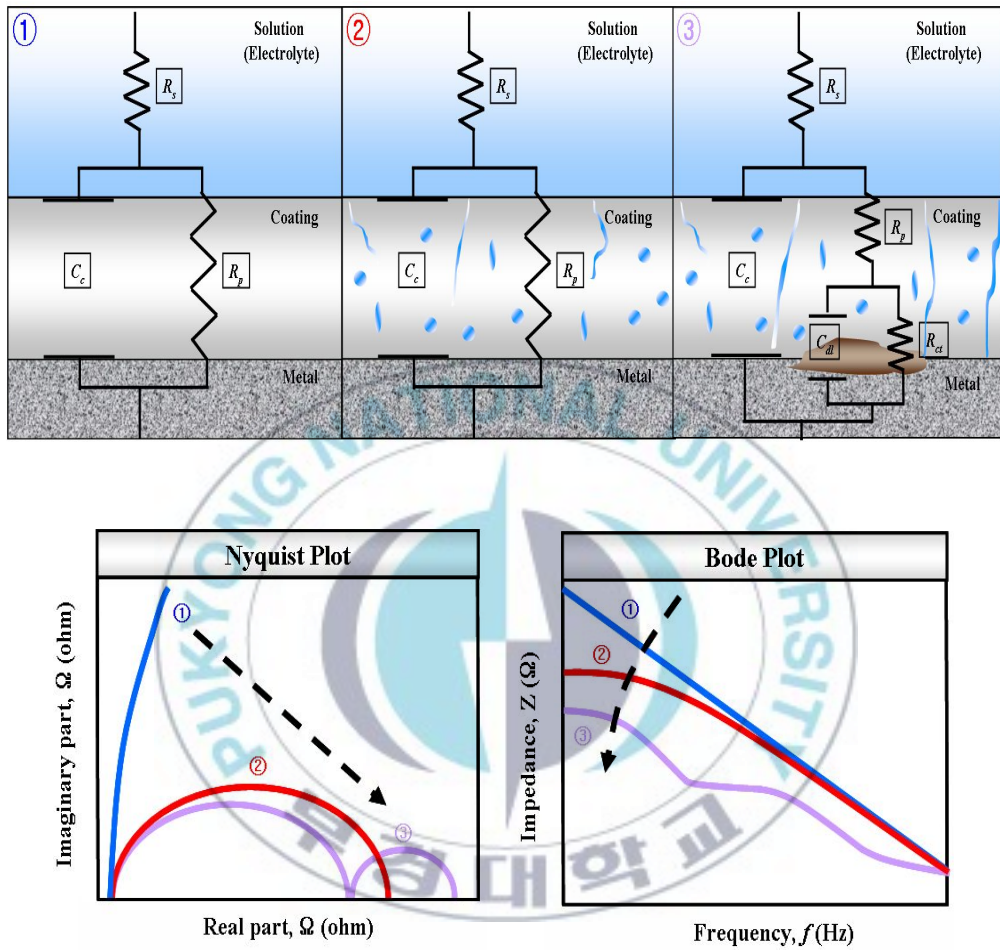


Fig. 6. Evolution of Nyquist plot, Bode plot and equivalent circuit as a function of painted steel degradation.

2.3.5 노화에 따른 임피던스 수치의 변화

일반적인 도막은 노화에 따라 다음과 같이 임피던스의 수치가 변화한다. 1단계로 도막은 고분자 사슬이 서서히 붕괴되고, 부식인자가 침투함에 따라 선형적으로 임피던스의 수치가 감소한다. 2단계로는 고분자 사슬의 flexible한 성질을 잃는 단계로 부식인자의 침투가 오히려 용이하지 않는 상태가 된다. 이때는 순간적인 임피던스의 증가가 따른다. 3단계로는 rigid한 도막이 서서히 붕괴되는 시점으로 임피던스의 순차적인 감소가 생긴다. 4단계는 부식인자가 소지에까지 다다른 단계로 소지의 부동태화로 인해 두 번째 임피던스 상승의 단계이다. 5단계로는 소지가 부식이 되고 도막또한 완전히 붕괴되는 시점으로 이 때 발견할 수 있는 대표적인 외관의 모습이 점녹이다. 본 논문에서는 도막의 기능 상실 시점을 도막저항 10^7 으로 정의하고 수명을 예측하였다.

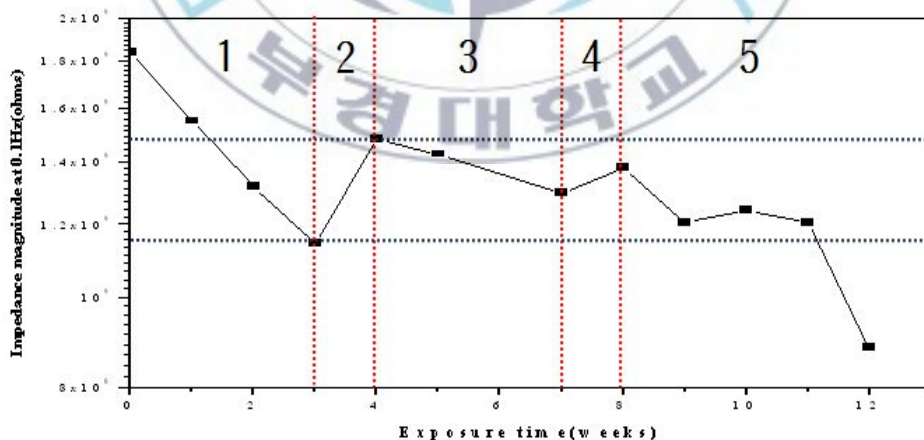


fig. 7. Change of impedance value at 0.1Hz under corrosive environmental

3. 실험방법

3.1 시험편제작

시험편은 실제 에어컨 생산에 사용되고 있는 EGI강판을 이용하였다. 전처리로 알칼리 탈지 처리 후 수세 후 충분한 건조를 거친 후 도장을 실시하였다. 도장에 사용된 사양은 2가지로 폴리에스터 타입과 폴리에스터에 에폭시를 첨가하여 내식성을 보강한 Hybrid type을 사용하였다. 도막두께는 50, 100, 200 마이크론으로 제작하였는데, 이와 같이 제작한 이유는 가속노화에 따른 도막의 성능이 명확하게 드러날 것이라고 기대했기 때문이다. 따라서 전기화학 노이즈를 이용하여 산출한 도막의 저항이 얼마만큼 타당성이 있는지 살펴보기 위함이다. 시편 제작에 대한 내용을 Table에 나타내었다. 도장강판의 수명을 예측하기 위한 시편으로는 현재 에어컨 실외기 시스템에 적용되는 도막두께인 80um로 제작하여 가속노화 및 EIS로 평가하였다.

Table 1. 시편준비

도장사양	Poly ester			Hybrid type		
강판종류	EGI 강판					
표면처리	알칼리 탈지					
도막두께	50um	100um	200um	50um	100um	200um

추가적으로 도막의 수명을 예측하기 위해, 실제 설치된 에어컨의 부분을 떼어 임피던스 측정을 하였다. 이는 해안지방과 내륙지방에 걸쳐 실시되었으며, 2007년부터 2009년까지 설치된 에어컨에 한해 측정을 실시했다. 해안지방의 시편은 부산광역시 영도구에 위치한 고등학교에서 협조를 받아 채취했으며, 내륙지방의 시편은 부산광역시 동래구에 위치한 대학교에서 채취하여 실험을 진행했다.



3.2 Prohesion test

Prohesion Test는 영국의 industrial maintenance coating applications를 위해 개발된 시험법으로 기존에 사용되던 Salt spray test보다 신뢰성이 높은 시험법으로 간주된다. 최근에 자동차의 사용이 급속도로 증가되고, 다수의 공단지역이 세워지면서 대기의 상태는 약산성의 성질을 가진다. 또한 산성비가 올 경우, 응축과정을 거치면서 강산성의 성질 또한 가지는데 이를 모사한 방법이 Prohesion test이다. 다음은 Prohesion test의 cycle 및 장비의 모습이다.



가속노화 조건
Electrolyte solution : 0.05% Sodium Chloride + 0.35% Ammonium sulfate
Solution acidity : pH between 5.0~5.4
Prohesion cycle
Step 1 : Salt fog at 25℃ 1hr
Step 2 : Dry off at 35℃ 1hr

Fig. 8. Prohesion test cycle and equipment

3.3 NORSOK M-501

NORSOK M-501 test는 노르웨이의 NTS(Norwegian Technology Standard Institution)가 개발한 해양 구조물 도장에 관한 요건으로 최적의 도장시스템 설계에 그 목적이 있다. 해양환경에 사용되는 도장강판의 평가의 정성적 평가에 이용되고 있는 방법으로, ASTM G53에 따른 UV radiation/Condensation, ASTM B117에 따른 염수분무시험을 거쳐 -20°C 에서 저온시험을 거친다. 이 시험법은 흡-탈수가 반복되는 부식환경에 도막이 노출되었을 때 도막 내부의 응력 발생으로 인하여 습윤한 상태로 계속 유지되는 환경보다 더 많은 부풀음이 일어난다. 이렇게 형성된 부풀음의 내부에는 부식 생성물이 형성하게 된다.

특히 분체도장사양의 경우는 UV에 의해 chalking현상이 일어나고, 이는 도막의 방청성에도 영향을 줄 수 있는 요인이므로, 해안환경에 설치되는 에어컨 실외기의 도장 평가에 가장 적합한 평가방법이라 사료된다.

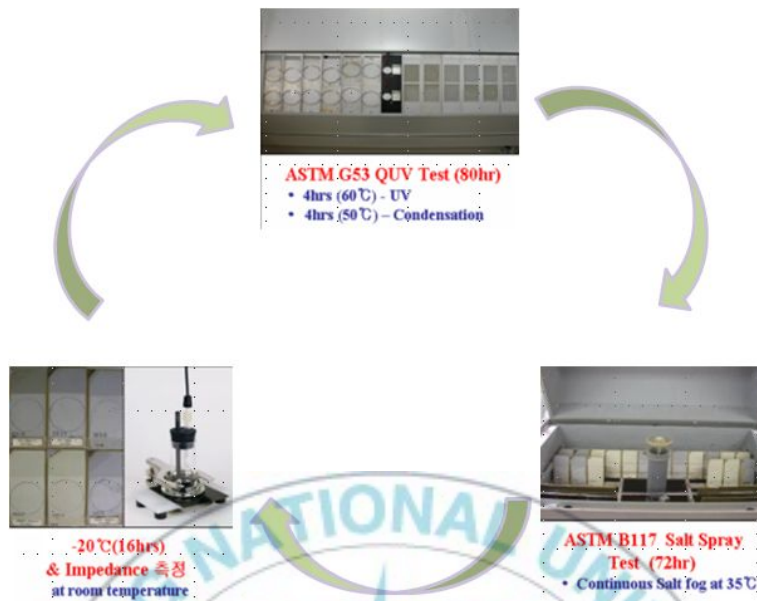


Fig. 9. NORSOK M-501



Fig. 10. UV radiation/Condensation test

3.4 교류임피던스 측정

교류 임피던스 측정은 시험편을 Working electrode로 그리고 탄소전극을 Counter electrode로 사용하는 2전극 방식이 적용되었다. 측정한 임피던스 값은 각 주파수의 대수에 대한 임피던스의 절대치의 대수를 표시하는 Bode Plot으로 나타내었으며, 도막의 절대적 저항을 나타내는 저주파 임피던스는 0.1Hz에서의 임피던스 값을 택하여 평가하였다.

Table 2. Electrochemical impedance spectroscopy 측정 조건

Electrochemical measurement equipment	Solartron FRA 1260
	Dielectric interface 1296
Measurement solution	0.5N- NaCl
Measurement area	13.9Cm ²
Measurement point	5/decade
Frequency range	100kHz ~ 10mHz
Amplitude	AC 50mV

3.5 전기화학 노이즈 측정

전기화학노이즈의 측정은 동일한 사양 및 도막두께로 제작된 시편을 working electrode 1,2로 사용된다. 앞서 설명한 바와 같이 이 두 전극을 ideal electrode라 부른다. 두 working electrode는 염다리로 연결시키는 bridge method를 이용하여 측정하였으며, 전위 노이즈를 얻기 위해 reference electrode로 포화감홍전극(SCE, saturated caromel electrode)을 이용하였다. 얻어진 전위 및 전류 노이즈는 통계학적인 방법인 표준편차와 고속퓨리에변환을 이용하여 처리하였으며, 초당 2points를 기록하는 속도로 약 10분간 데이터를 얻었다. 데이터를 기록하는 장비는 ZRA(zero resistance ammeter) mode 구현이 가능한 potentiostat를 사용하였다. 데이터의 처리는 표준편차를 사용하여 처리하여 도막저항을 산출하였다.

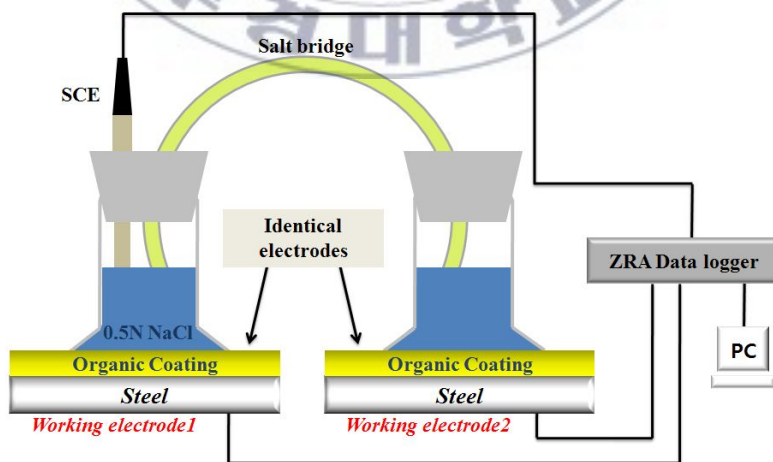


Fig. 11. 전기화학 노이즈 측정 전극 구성



Fig. 12. 실제 노이즈 측정 cell 구성 모습

Table 3. Electrochemical noise measurement 측정 조건

Electrochemical measurement equipment	Bio logics SP-150
Measurement mode	ZRA mode
Measurement time	10min
Points	2points/sec

4. 결과 및 고찰

4.1 노화에 따른 교류임피던스 수치 변화

도막의 노화에 따른 정량적인 정도를 파악하기 위해 도막두께 80 μ m에 대해 임피던스 측정을 실시하고, 이를 바탕으로 실제 환경에서 채취한 시편과의 임피던스 비교를 통해 수명을 예측하였다. Hybrid type은 epoxy의 함량이 높으면 높을수록 내후성이 좋지 않다. 이는 epoxy의 성질에 의거하는 물성인데 epoxy의 OH기는 수분을 당기는 힘이 존재하기 때문이다. 하지만 부착력의 증가나 방청성을 증가시켜주는 역할을 하기 때문에 다음과 같은 결과를 보였다.

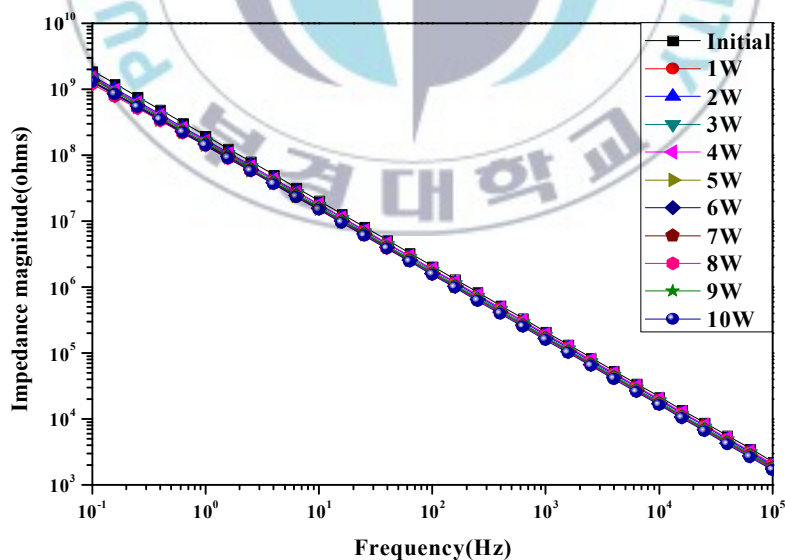


fig. 13. Change of impedance characteristics under NORSOK M501

test

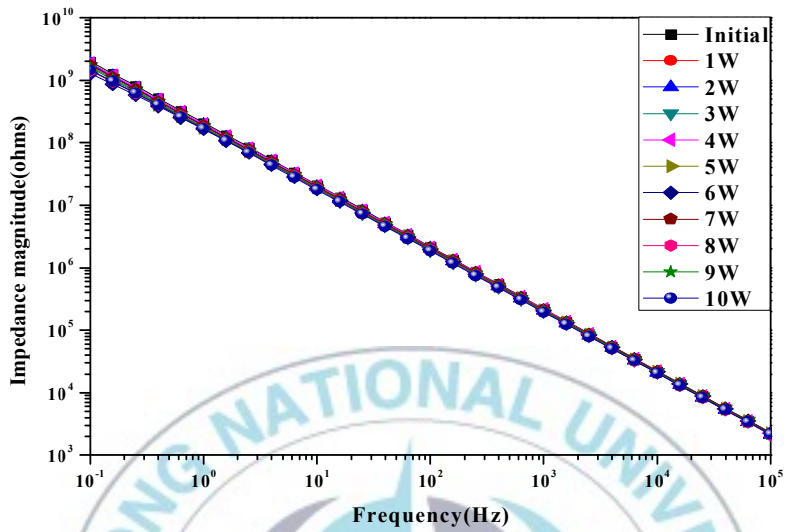


fig. 14. Change of impedance characteristics under Prohesion test

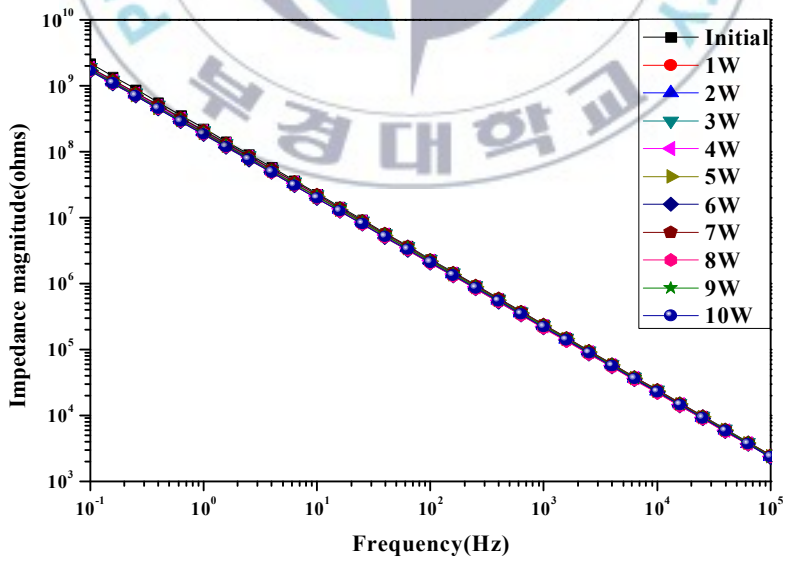


fig. 15. Change of impedance characteristics under salt spray test

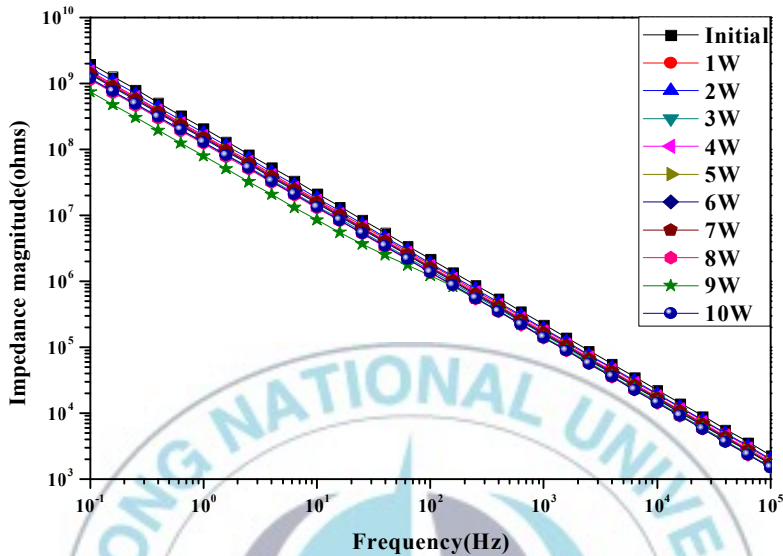


fig. 16. Change of impedance characteristics under QUV test

위의 결과는 각각 NORSOK M-501, Prohesion test, 염수분무시험, UV radiation/Condensation test기간에 따른 임피던스 결과를 나타낸 것이다. 위의 결과를 볼 때 UV조사에 의한 도막 base의 손실효과가 도막의 성능에 큰 영향을 끼침을 알 수 있었고, 이는 곧 도막의 성능에도 직결함을 알 수 있다. 특히 Q-UV시험은 UV조사량이 가장 많은 test이고 이는 분체도막의 성능에 가장 큰 영향을 주는 요인이라 사료된다. 반면 UV조사가 포함되지 않은 염수분무시험, Prohesion test의 경우에는 시험 10주 후에도 10^9 이상 ohm의 임피던스값을 보이며 매우 훌륭한 성능을 보였다.

4.2 도장강판 수명예측

4.2.1 절대적 임피던스 변화

절대적 임피던스는 0.1Hz에서의 임피던스를 택하여 임피던스 중 capacitor의 성분을 모두 제거하고, 순수 도막의 저항만을 남겨 그 경향을 살펴보았다. 다음은 강판의 NORSOK M-501 test와 QUV시험의 시간에 따른 임피던스 변화를 나타낸 것이다.

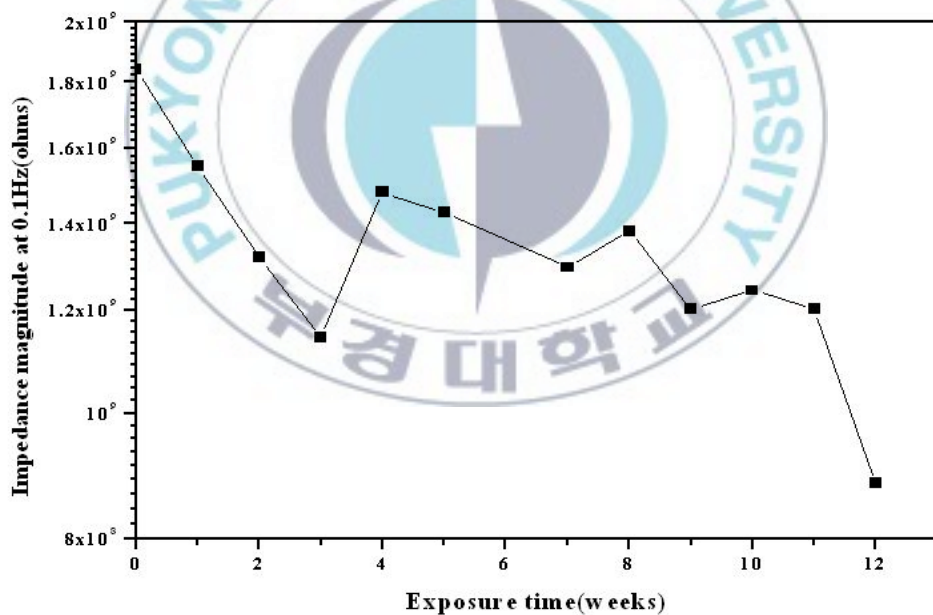


fig. 17. Change of impedance(at 0.1Hz) characteristics under NORSOK M-501 test

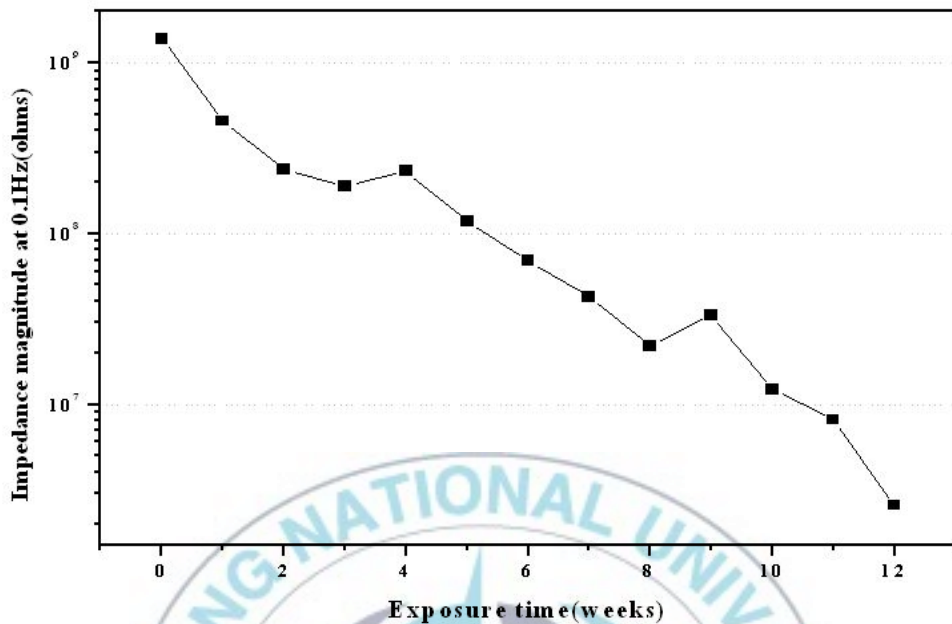


fig. 18. Change of impedance(at 0.1Hz) characteristics under QUV test

두 그래프가 보여주는 임피던스 변화의 정도는 다르지만, 앞서 가정한 것과 같이 가속노화 4주차와 9주차에 걸쳐 두 번의 임피던스 상승을 보이고, 이는 앞서 예측한 가정과 잘 일치하며, 수명예측의 가능성을 볼 수 있었다.

4.2.2 해양환경 설치 도장강판 수명예측

도장강판의 수명을 임피던스로 예측을 하기 위해서, 노화에 따른 도장강판의 일반적인 임피던스 변화에 초점을 맞추고 진행하였다. 또한 본 연구에 사용되었던 도료는 분체도장사양이나 일반적인 용제형 도막과 비슷한 임피던스 변화가 있을 것이라고 판단하였다.

수명예측에 앞서 도막을 임피던스 측정으로 평가하는 방법에서 나타날 수 있는 여러 가지 변수에 대해 가정을 세웠다. 첫 번째로는 도막은 노화된 후 절대 회복될 수 없다는 것이고, 두 번째로는 도막의 임피던스는 기공이 막힘에 따라 순간적으로 증가할 수 있는 상황이 있으나, 이를 무시하고 도막의 순수한 저항은 노화에 따라 계속해서 감소한다는 것이다. 세 번째로는 도막의 고분자 사슬은 점진적으로 붕괴되며, 도막의 절대적 임피던스 수치가 10^7ohms 일 때 도막은 제 기능을 완전히 상실하며, 소지의 균일부식이 시작된다는 것이 마지막 가정이다.

시편으로 제작한 도장강판의 수명을 예측하기 위해 해안가(부산 영도)에서 미리 채취해 온 2007년부터 2009년까지 설치된 에어컨 도장강판 시편의 교류 임피던스 측정하였다. 그 결과 가장 최근인 2009년에 설치되었던 시편보다 2008년에 설치된 시편의 임피던스 수치가 높게 나왔다. 이를 미루어 도막이 어느 정도의 부식인자를 통과시킨 후 rigid해진 과정일 것이라고 판단하였다. 그 근거는 표면에 녹의 발생이 전혀 없었다는 점이다. 해안환경에 대응하는 가속노화로 NORSOK M-501 시험과 비교하여 다음과 같은 예측 수명을 도출하였다.

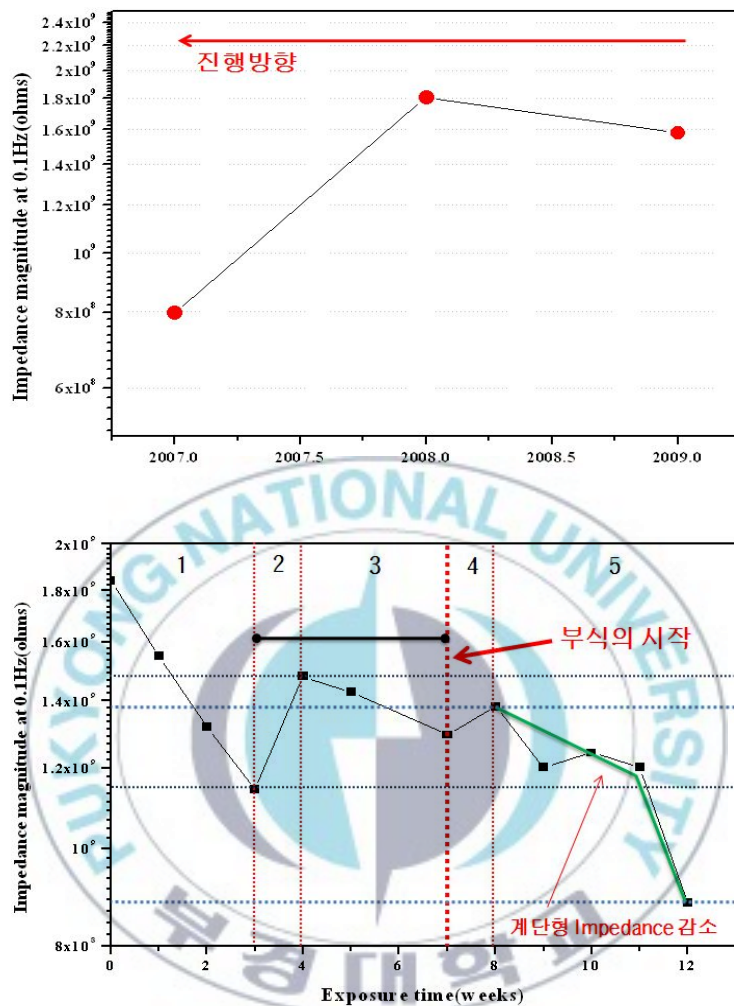


Fig. 19. Change of impedance(at 0.1Hz) characteristics under natural environmental(sea)

제작한 시편으로 시험했던 시편은 step2에서 step3으로 갈 때, 약 1.3×10^9 정도, 실제 에어컨 도장강판의 임피던스 수치와 비교해 볼 때 실제 해안환경 3년은 NORSOK M-501 약 4cycle에 해당함을 알 수 있었다. 이를 이용하여 임피던스 수치가 107으로 되는 시점을 예상해 볼 수 있는데 시편의 임피던스

값이 107이 되는 시점은 17.33주가 되는 시점으로 실제 환경으로 환산해 본다면 약 12.975년에 해당되는 시점이다. 실제 에어컨의 도장강판 수명과 비교해볼 때, 비슷한 수치였다.



4.2.3 내륙환경 설치 도장강판 수명예측

해안환경과 마찬가지로 내륙환경에서 채취한 시편 또한 비슷한 과정을 거쳐 수명을 예측하였다. 내륙지방의 결과 해양지역과는 조금 다른 경향을 보였다.

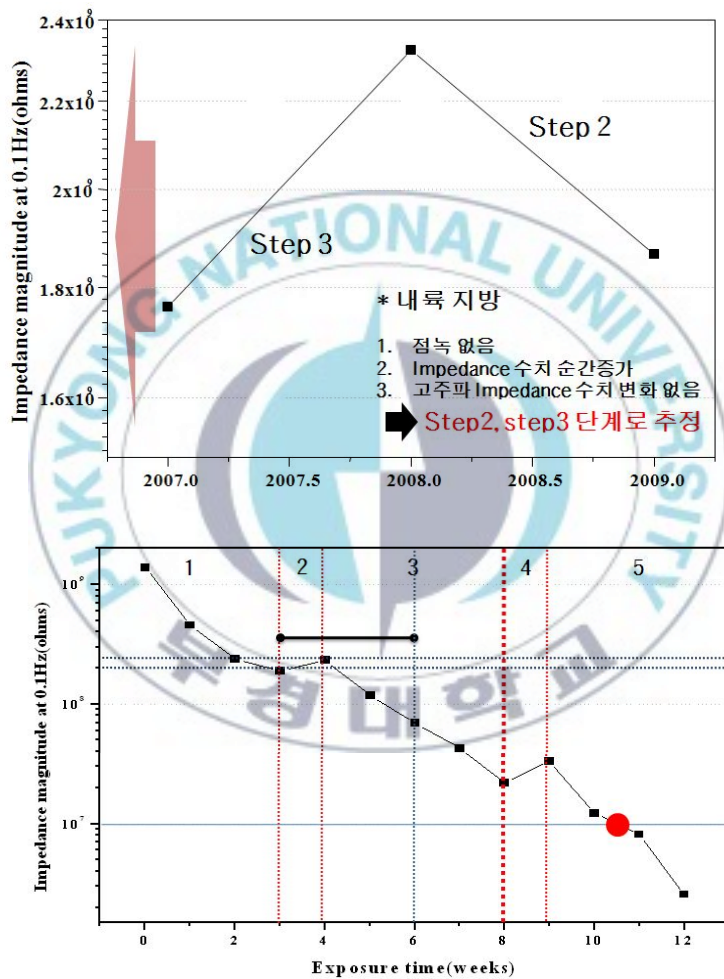


Fig. 20. Change of impedance(at 0.1Hz) characteristics under natural environmental(land)

앞의 과정을 거쳐 수명을 예측한 결과, 실제 내륙지방 4년은 UV radiation/Condensation시험 약 3주에 해당됨을 알 수 있었다. 따라서 실제 내륙지방에 설치된 에어컨 도장강판의 수명은 약 14년으로 추정된다.



4.4 전기화학 노이즈 측정을 이용한 도막저항 측정

본 실험에서는 교류임피던스를 측정한 결과와 노이즈를 측정하여 통계학적 처리를 하여 얻은 도막의 저항이 일치하는지를 보기 위해 교류임피던스법 및 전기화학 노이즈법을 모두 사용하였다. 교류임피던스에서는 저주파 임피던스를 선택하여 도막의 저항으로 선택하였고, 전기화학 노이즈의 데이터는 표준 편차를 이용해 도막 저항을 산출하였다. 다음은 Prohesion cycle에 따른 도막 저항의 변화를 교류임피던스법 및 전기화학적 노이즈법으로 측정하고 산출한 결과이다.

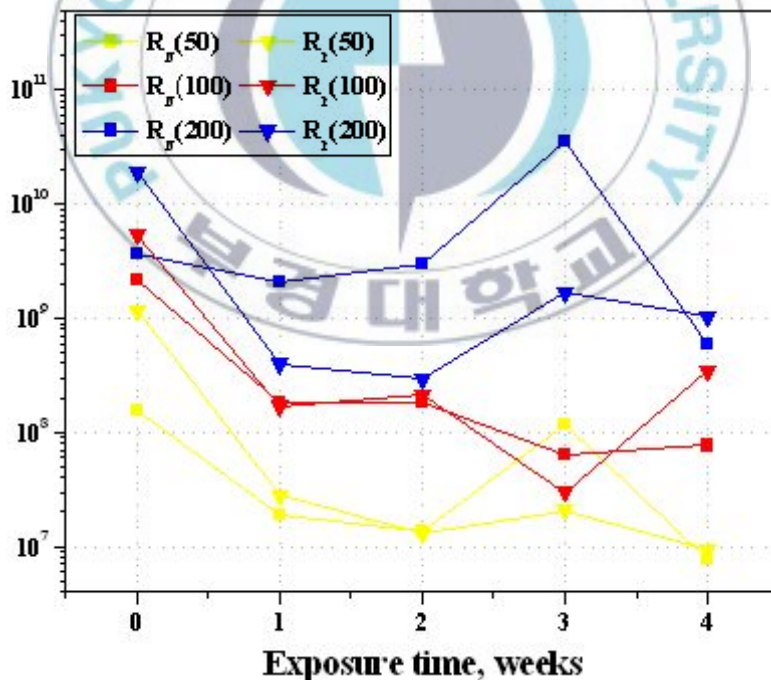


Fig. 21. Hybrid type 분체도장 사양의 도막 저항

본 결과에서는 비교적 교류임피던스에서 산출한 저항과 전기화학 노이즈를 이용해서 산출한 저항이 일치하였으나, 200 μ m두께의 도장강판에서는 큰 오차를 보였다. 이것은 도막두께가 두꺼울수록 전류노이즈의 오차가 크게 발생할 수 있다는 것을 암시한다. 이는 도막이 물을 흡수하는 과정에 기인하는 결과인데 결국 도막의 물 흡수량과 이에 따른 확산이 영향을 준 것이라 판단한다.

하지만 전기화학 노이즈법으로 산출한 도막의 저항은 교류임피던스법으로 산출한 저항과 매우 일치함을 확인할 수 있었고, 이는 도장강판의 부식 모니터링에도 사용할 수 있다는 가능성을 확인하였다.

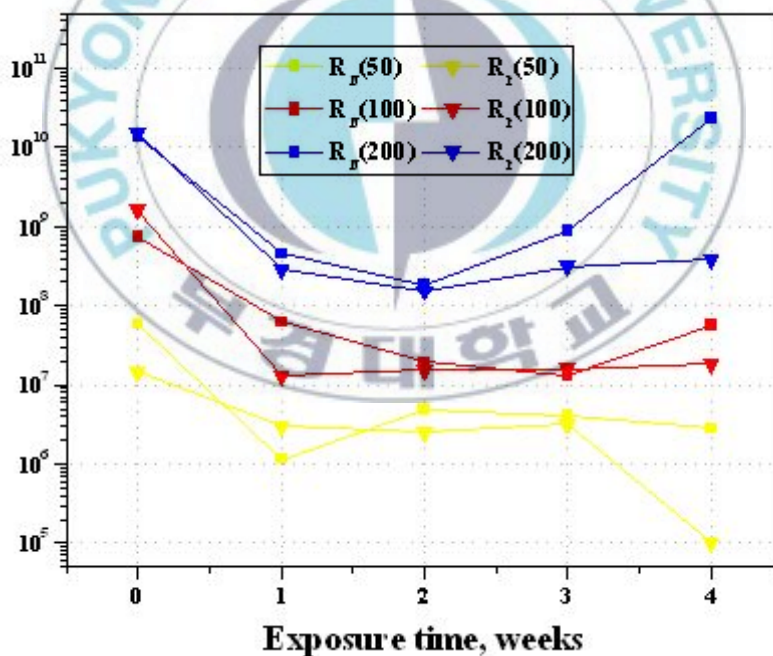


Fig. 22. Polyester type 분체도장 사양의 도막 저항

5. 결론

대표적인 부식 환경인 해양환경과 내륙환경에서의 도장강판의 수명을 예측하고, 전기화학 노이즈법을 이용하여 도막의 성능을 정량적으로 평가하였다. 저주파 임피던스 수치를 이용하여 도막의 수명을 산출하는 것은 타당성이 있었으며, 전기화학 노이즈법을 이용해 산출한 도막의 저항은 교류임피던스에서 산출한 저항과 비교적 일치하였다.

1. 가속노화방법과 교류임피던스법을 이용한 도막의 수명 산출에서는 실제 사용되는 제품의 이력을 정확히 파악할 수 있다면 충분히 수명을 예측할 수 있으나, 도막의 상태를 정확하게 파악할 수 있는 임피던스 수치의 특징이 있어야 한다.

2. 전기화학 노이즈법을 이용한 도막 저항산출에서는 교류임피던스법을 이용했을 때와 매우 비슷한 수치를 보였으며, 이는 도장강판의 부식모니터링에도 충분히 전기화학 노이즈법이 사용될 수 있음을 확인하였다.

Reference

- [1] 이우진, 변수일, 전기화학적 교류 임피던스법의 원리 및 부식과학에의 응용, J. Corros. Sci. Soc. of Korea, 26 (1997) 120-140.
- [2] NORSOK STANDARD M-501 : Surface preparation and Protective coating, Standards Norway (2004).
- [3] ASTM G85-A5, Standard Practice for Modified Salt Spray(Fog) Testing (2006).
- [4] C. G. Munger, L. D. Vincent, Corrosion prevention by protective coatings (1999).
- [5] Clive H. Hare, PROTECTIVE COATINGS : Fundamentals of chemistry and Composition (1994).
- [6] Clive H. Hare, Paint Film Degradation : Mechanisms and Controls (2001).
- [7] Zeno W. Wick Jr., Frank N. Jones, S. Peter Pappas, Organic coatings : Polymerization and film formation (1998)
- [8] S. Mabbutt, D.J. Mills, C.P. Woodcock, Developments of the electrochemical noise method (ENM) for more practical assessment of anti-corrosion coatings, Prog. Org. Coat. 59 (2007) 192-196
- [9] F. Mansfeld, C. C. Lee, G. Zhang, Comparison of electrochemical impedance and noise data in the frequency domain, Electrochimica Acta, 43, (1998) 43-38
- [10] M. Hernandez, J. Genesca, J. Uruchurtu, A. Barba, Correlation

- between electrochemical impedance and noise measurements of waterborne coatings, *Corrosion Science* 51 (2009) 499-510
- [11] P. A. Schweitzer, *Corrosion of linings and coatings*, (2007), p.146
- [12] F. MANSFELD, L. T. HAN, C. C. LEE, C. CHEN, G. ZHANG, H. XIAO, Analysis of electrochemical impedance and noise data for polymer coated metals, *Corrosion Science*, 39, (1997) 255-219
- [13] F. Mansfeld, H. Xiao, L.T. Han, C.C. Lee, Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites, *Progress in Organic Coatings* 30 (1997) 89- 100
- [14] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3651 - 3664
- [15] F. Mansfeld, L.T. Han, C.C. Lee, G. Zhang, Evaluation by polymer coatings using electrochemical impedance spectroscopy and noise analysis, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 2933-2945
- [16] G. W. Walter, A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion science*, 26 (1986) 681-703.

감사의 글

대학원과 실험실에 몸담은 2년은 제 인생에 가장 큰 영향을 준 기간이 아니었나 생각합니다. 많은 어려움을 그저 맨몸으로 부딪혀 이겨내야만 하는 혹독한 현실 속에서도 좋은 사람들을 만나고, 또한 웃을 수 있었습니다. 대학원생이라는 무거운 타이틀 속에서 저는 어찌면 분에 넘치는 기대를 받았는지도 모릅니다. 그 기대들이 두렵고 싫어서 도망치고 싶었던 순간이 한 두 번이 아니었지만 지금 돌이켜 생각해보니 ‘참 별 것 아니었구나.’ 라는 생각을 합니다. 지금의 지도교수님을 만나면서 제 학업의 완성은 물론이고, 많은 인간적인 성장을 했다고 굳게 믿고 있습니다. 제자의 허물까지도 감싸주셨던 저의 영원한 스승님 박진환 교수님은 그렇게 저를 키워주셨습니다. 머리 숙여 감사드리며, 반드시 은혜에 보답하는 제자가 되겠습니다. 그 외 여러 공업화학과의 교수님이신 서차수 교수님, 이근대 교수님, 곽삼탁 교수님, 문명준 교수님, 진영읍 교수님, 박성수 교수님 모두에게도 감사의 말씀 전합니다.

항상 저를 믿고 모든 것을 맡겨 주셨던 저희 부모님, 동생에게도 고맙다는 말 전하고 싶고, 제가 받았던 사랑은 꼭 기억하여, 최고의 아들과 오빠가 될 수 있도록 노력하겠습니다.

실험실에서 큰 즐거움과 가르침을 주었던 저의 선배님들 정훈형님, 상훈형님, 성민이, 정모형님, 준영형님 모두 감사하다는 말 전하고 싶습니다. 그리고 나의 선의의 경쟁자이자, 나를 한 걸음 더 움직일 수 있게 해준 나의 동기 호정이에게 가장 큰 고마움을 표합니다. 그리고 같이 실험하고 생활했던 지영이, 순관이, 동호, 혜리, 성모, 태진에게도 고맙다는 말과 함께 밝은 앞날을 기원해 봅니다.

옆 실험실이라 참 많이 놀러갔었던 촉매 및 기능성 재료실험실의 식구들 동석형님, 정자, 태희, 상근형님, 진웅이, 두철이, 유진이, 상진이 모두 그 동안 감사했습니다.

마지막으로 내가 힘들 때나 좋을 때나 항상 옆에서 지켜봐주고, 응원해준 미래의 수학선생님이신 나의 반쪽 김윤진양에게 너무 고맙고 앞으로도 이 못난 사람 부탁한다는 말 전합니다.

꿈만 같은 이 시점에서 저는 다시 한 번 정신을 차리고 사회에 진출합니다. 교수님과 도장방식실험실이 없었다면 저의 지금 모습은 없었을 것입니다. 미처 언급하지 못한 분들에게도 감사의 말씀 전하며, 최고의 자리에 오르는 그 날까지 노력하겠습니다.

2011년 2월

