工學碩士 學位論文

Embedded sensor를 利用한 有機塗膜의 各 層別 防蝕性能 擧動 評價

２０１０年　２月

釜慶大學校　大學院

工業化學科

金 峻 永

工學碩士 學位論文

Embedded sensor를 利用한 有機塗膜의 各 層別 防蝕性能 擧動 評價

指導敎授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2010年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

金 峻 永

金峻永의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2010年 2月

主　　審　工學博士　徐 且 守 (印)

委　　員　工學博士　李 根 大 (印)

委　　員　工學博士　朴 振 換 (印)

목 차

1. 서론 ····· 1

2. 이론적 배경 ····· 3

2.1 유기도막에 의한 방식기구 ····· 3

2.2 음극방식 ····· 6

2.3 교류임피던스에 대한 이론 ····· 10

2.3.1 교류 임피던스의 이론 ····· 10

2.3.2 부식계의 등가회로와 교류 임피던스 특성 ····· 15

2.3.2.1 부식계의 등가회로 ····· 16

2.3.2.2 유기도막의 등가회로 ····· 20

2.3.2.3 교류 임피던스 측정 결과 도시 방법 ····· 23

2.3.3 교류 임피던스법의 측정 원리 ····· 28

2.3.4 도막의 노화에 따른 등가회로와 교류 임피던스 diagram ····· 30

3. 실험 ····· 33

3.1 시험편 제작 ····· 33

3.2 가속열화시험 ····· 35

3.2.1 염수분무시험 ····· 35

3.2.2 해수침지시험 ····· 35

3.3 교류임피던스 및 개회로 전위측정 ····· 37

4. 결과 및 고찰 ····· 38

4.1 Single-layer 도막 임피던스 특성 변화 ····· 38

4.1.1 에폭시 도막의 임피던스 특성 변화 ····· 41

4.1.2 우레탄 도막의 임피던스 특성 변화 ····· 44

4.1.3 실록산 도막의 임피던스 특성 변화 ····· 47

4.2 가속열화 시험에 따른 임피던스 특성 변화 ····· 49
4.2.1 해수침지시험에 따른 임피던스 특성 변화 ····· 51
4.2.2 염수분무시험에 따른 임피던스 특성 변화 ····· 56
4.3 무기질 아연말 도막의 개회로 전위 변화 ····· 61
4.3.1 Single-layer와 Multi-layer 도막의 개회로 전위 변화 ····· 61
4.3.2 가속열화시험에 따른 개회로 전위 변화 ····· 63
5. 결론 ····· 64
Reference ····· 65

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

List of Figures

Fig. 1. An impervious coating. ····· 5
Fig. 2. An inhibitive coating. ····· 5
Fig. 3. Schematic illustration of (a) corrosion process (b) cathodic protection process at immersion condition. ····· 8
Fig. 4. Corrosion of steel at different potentials(1 volt=1000mV). ····· 9
Fig. 5. Equivalent circuit and currents response. ····· 18
Fig. 6. Equivalent circuit of organic coating. ····· 20
Fig. 7. Definition of impedance relationships in both Cartesian coordinates (a, b) and polar coordinates (r, Θ). ····· 26
Fig. 8. The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b) Bode plot. ····· 27
Fig. 9. Schematic of frequency response analyzer. ····· 29
Fig. 10. The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy. ····· 29
Fig. 11. Evolution of Nyquist plot, Bode plot and equivalent circuit as a function of painted steel degradation. ····· 32
Fig. 12. Schematic of embedding sensor. ····· 34
Fig. 13. 염수분무시험 chamber. ····· 36
Fig. 14. 해수침지시험 bath. ····· 36
Fig. 15. Bode modulus plot of the initial EIS data of epoxy, urethane, siloxane coatings. ····· 39
Fig. 16. Bode modulus plot of the EIS data of epoxy, urethane, siloxane coatings as a function of 40 days immersion. ····· 40

Fig. 17. Bode modulus plot of the initial EIS data of epoxy coating in single, multi-layer system. ····· 42
Fig. 18. Bode modulus plot of the EIS data of epoxy coating in single, multi-layer system as a function of 40 days immersion. ····· 43
Fig. 19. Bode modulus plot of the initial EIS data of urethane coating in single, multi-layer system. ····· 45
Fig. 20. Bode modulus plot of the EIS data of epoxy coating in single, multi-layer system as a function of 40 days immersion. ····· 46
Fig. 21. Bode modulus plot of the initial EIS data of siloxane coating in single, multi-layer system. ····· 47
Fig. 22. Bode modulus plot of the EIS data of siloxane coating in single, multi-layer system as a function of 40 days immersion. ····· 48
Fig. 23. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZEU system as a function of 40 days immersion. ····· 49
Fig. 24. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZEU system as a function of 40 days salt spray. ····· 50
Fig. 25. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the EU system as a function of 40 days immersion. ····· 52
Fig. 26. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ES system as a function of 40 days immersion. ····· 53
Fig. 27. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZEU system as a function of 40 days immersion. ····· 54
Fig. 28. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZES system as a function of 40 days immersion. ····· 55

Fig. 29. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the EU system as a function of 40 days salt spray. ····· 57
Fig. 30. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ES system as a function of 40 days salt spray. ····· 58
Fig. 31. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZEU system as a function of 40 days salt spray. ····· 59
Fig. 32. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZES system as a function of 40 days salt spray. ····· 60
Fig. 33. Evolution of the corrosion potential Ecorr with immersion time for the zinc layer in single, multi-layer systems. ····· 62
Fig. 34. Evolution of the corrosion potential Ecorr with immersion, salt spray time for the zinc layer in the ZE system. ····· 63

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

List of Tables

Table 1. Specimens preparation. ····· 33
Table 2. The coating specification. ····· 34
Table 3. Specimen types for EIS measurement. ····· 34
Table 4. Measurement conditions. ····· 37
Table 5. Measurement configurations. ····· 37

Evaluation of the anticorrosive properties of the multi-layer paint system by embedded sensor

Jun-young Kim

Department of Industrial Chemistry, Graduate school,
Pukyong National University

Abstract

In this work we used the embedded sensor as an electrode to quantify the anticorrosive properties of the individual single-layer in the multi-layer coating system.

Primer(inorganic zinc-rich), intermediate coat(epoxy), top coat(polyurethane, polysiloxane) were tested on their electrochemical characteristics with EIS. For EIS measurements, thin gold foils were fixed between two coating layers. To compare the measurement by sensor with a typical method, every single layer coating or with aating system was tested. Artificial sea watere layer co test and continuous neutralting or with est were conducted to find out deteriorations or with aating system during 40 days. In addition, corrosion potentials of zinc-rich primer were measured to figure out whether the steel was cathodically protected.

The first results presented in this paper show that the total impedance value depends on the coating layer indicating the highest

value among its coating system. Moreover, using sensor could make it possible to measure the evolution of primer conditions.

Keyword: Embedded sensor, EIS, Corrosion potential, Au foil

1. 서론

유기도막에 의한 방식법은 자동차, 강교, 선박, 플랜트, 각종 가전제품 등과 같이 현대사회 거의 모든 분야에 걸쳐 사용되고 있다. 특히 자동차와 선박의 경우 제품최종의 고부가가치성을 창출하는 역할을 담당하며, 소비되는 비용 또한 막대한 비중을 차지한다. 미국, 일본 및 유럽의 선진국에서는 1900년대 중반부터 코팅 연구 분야에 많은 노력을 기울여 왔고, NACE(National Association of Corrosion Engineers), SSPC(the Society for Protective Coatings)와 같은 협회를 중심으로 그 중요성이 확대되었다.

선박, 중방식 도장분야에서는 소요되는 비용의 규모가 큰 만큼 코팅시스템의 수명과 재도장 시기 예측 및 환경문제 개선에 관한 연구가 활발히 진행되었다. 고성능 도료 바인더용 수지 및 방청안료, 고내후성 상도 도료, 수용성 도료 등 도료의 품질 개선이 이루어졌고, 적용된 코팅의 성능 분석을 위한 가속열화 시험법 및 평가법이 소개되었다. 그 중 일반적인 방식성능 시험으로 염수분무시험이 가장 많이 사용되고 있지만, 최근에는 비파괴 분석법으로 전기화학적 임피던스가 그 적합성을 인정받고 많은 연구가 진행되고 있다.

전형적인 교류 임피던스 측정 방법은 도장된 금속 시험편에 전해질 용액을 접촉시켜 셀을 형성한 후, 고주파수에서 저주파수까지 해당 도막 전체의 복합저항을 측정하고 등가회로를 적용하여 분석을 실행하였다. 하지만 이러한 방법은 multi-layer로 구성된 도장 시스템을 single-layer로 판단한 결과만을 얻을 수 있어 각 도막 층의 노화정도는 분석이 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 도막 층간에 센서를 삽입하여 각층의 상태 분석, 코팅 bulk상의 장벽효과와 부착력에 기인한 메커니즘 비교 연구,

varnish와 paint의 방식효과 분석 등의 연구가 진행되었다[1, 2, 3].

본 연구에서는 다층으로 구성된 도장 시스템에 embedded sensor를 이용하여 가속열화 시험 시간에 따른 각 층별 임피던스 특성 거동과 하도로 적용된 inorganic zinc-rich paint의 음극방식 성능을 평가하는 내용을 중점적으로 다루었다. 우선 도장 시스템은 현재 강교 사양으로 적용되는 inorganic zinc-rich 하도, epoxy 중도, polyurethane · polysiloxanes 상도를 사용하였다. 하도부터 차례로 도장하여 센서를 부착 및 고정한 후 후속도장을 실시하는 단계로 sensor embedding 시험편을 제작하였고, 센서를 이용한 측정과 일반적 방법의 비교를 위해 하도, 중도, 상도의 한 층 시험편을 추가 제작하였다. 가속열화 시험법으로 해수침지시험과 염수분무시험을 총 40일 간 실시하였고, 시간에 따른 교류 임피던스 측정과 하도의 부식전위를 측정하였다. 그 결과 각 층의 임피던스 특성을 분석할 수 있었고, 중도 및 상도의 영향으로 분석이 불가능했던 하도의 음극방식 성능을 파악할 수 있었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2. 이론적 배경

2.1 유기도막에 의한 방식기구

금속 구조물의 방식 수단별로 조사하는 Uhlig법에 의해 부식비용을 각 나라별로 조사한 바에 의하면 총 부식비용 중 도장방식이 차지하는 비율이 67.8%(미국;1998), 58.4%(일본;1997), 76%(중국;1997-2001) 가장 높게 나타나 있다. 그 외 표면처리, 부식억제제, 합금, 음극방식 등의 방식법이 나머지 비율을 차지한다. 미국을 예로 들면 당해 GDP의 3.1%인 2760억 불에 달하여, 도장 방식에 의한 비용만 1871억불인 것으로 보고되었다. 약 10년이 지난 지금까지 부식비용은 점차 증가하고 있는 추세이며 그로인한 중요성 인식의 증가로 유기도막에 의한 방식 분야의 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다.

도막은 일반적인 대기환경에서부터 강한 부식 환경에 이르기까지 넓은 범위의 부식 환경에서 오랜 기간 동안 철강구조물을 보호하기 위한 목적으로 사용되고 있다. 도막은 그 자체가 구조적 강도의 역할은 할 수 없지만, 구조물의 강도유지 및 유지관리 작용을 한다. 다시 말해 도막은 구조물을 산소, 수분, 염분, 가스 및 대기 오염물들로부터 금속을 보호하는 작용을 한다. 이러한 개념은 부식전류의 차단 또는 부식인자에 대한 장벽효과라고도 정의된다. 유기도막에 의한 금속 구조물 방식 원리는 3가지로 정리해 볼 수 있다. [4]

첫째. 유기도막은 폭로된 부식 환경으로부터 금속소지를 격리시키는 물리적 장벽기능을 수행한다. 즉 부식반응을 야기하는 물과 산소, 이온과 같은 부식인자들의 침입을 일차적으로 차단함으로써 금속소지의 부식반응을

억제시킨다. 그러나 현실적으로 유기도막이 금속소지와 부식 환경을 완벽히 차단시키는 것은 불가능하다. 이는 실제 적용되는 유기도막이 아무리 두꺼워도 수백 μm정도이고 도막 내에 형성되는 미세모세관이나 기공을 통해 부분적으로 부식인자들이 침투하기 때문이다. 따라서 이런 유기도막의 제한적인 장벽특성은 노화가 진행됨에 따라 더욱 감소하게 된다.

둘째, 도막 내의 방청안료나 부식억제제를 통해 부식으로부터 금속소지를 보호하는 기능이다. 이는 도막의 장벽특성이 감소함에 따라 도막내로 부식인자들이 다소 침투하여도 부식반응 진행을 억제하거나 침투한 부식인자와 반응하여 부동태 피막을 형성함으로써 장벽특성의 감소를 보완해 주는 역할을 한다. 그리고 희생양극을 이용한 방식기구에서 Zinc rich paint의 경우 아연은 철보다 전기화학적으로 이온화 경향이 큰 금속이므로 도막 내로 부식인자가 침투될 때 Zinc rich 도막내의 아연 분말 상호간 또는 아연분말과 금속소지면 사이에 전지가 형성되고 아연이 희생양극으로 작용하여 아연에서 소지금속면으로 방식전류가 흐르는 기구가 형성되어 금속소지를 부식으로부터 보호한다. 또한 발생된 부식생성물 층은 부식인자의 침투에 대한 차단기능과 더불어 화학적 부식억제 기능도 가지고 있어 방식효과가 증대된다.

셋째, 금속소지와 도막의 우수한 접착력에 의한 방식기구를 제공한다. 이는 도막과 금속소지 계면에 존재하는 오염물의 의해 도막이 반투막으로 작용하여 외부로부터 부식인자들이 침투할 때 계면에서 Blister가 발생하는 것과 전기화학적 반응에 의해 산소농담전지가 발생하게 되고 이로 인하여 양극부위의 부식반응이 촉진됨에 따라 상대적으로 음극부위에서 발생하는 Blister 등 계면에서 일어나는 도막의 노화에 지대한 영향을 미치며 이를 방지하고자 도막과 금속소지 사이에 우수한 접착력이 요구된다.

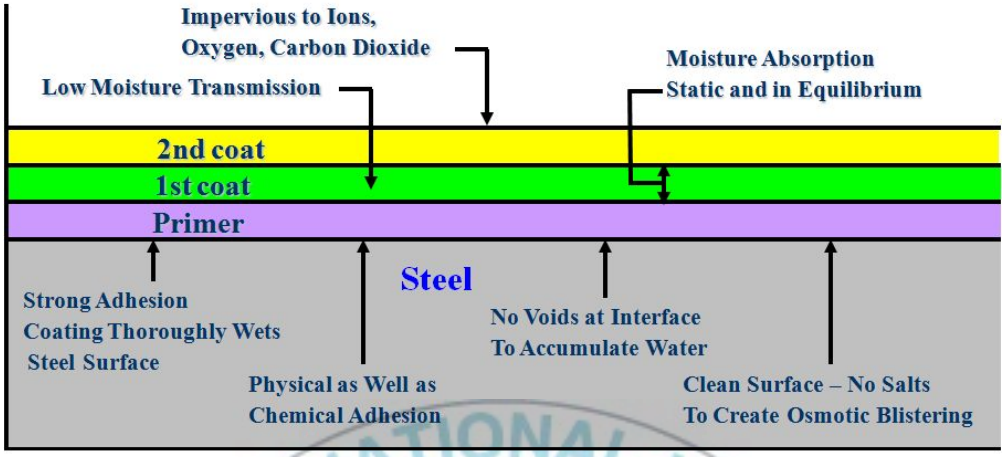


Fig.1. An impervious coating

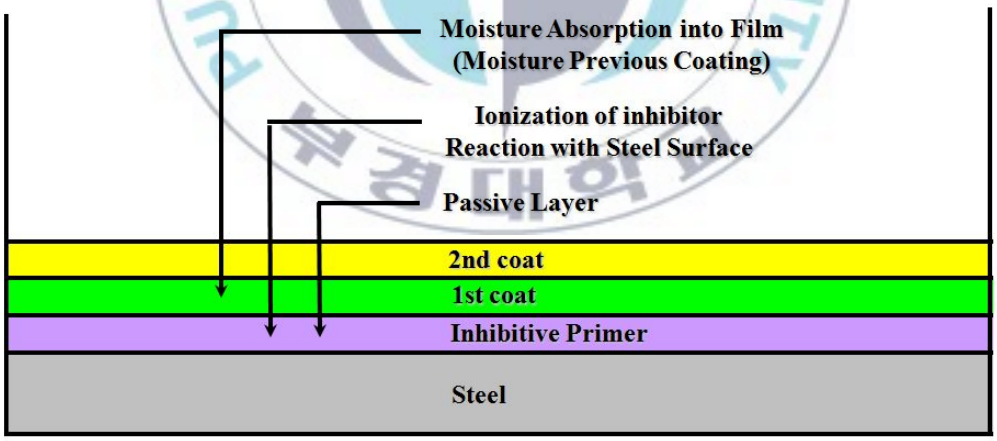


Fig.2. An inhibitive coating

2.2 음극방식

앞서 유기도막의 방식기구 중 두 번째 원리로 zinc-rich paint를 설명하며 음극 방식에 대한 언급을 하였다. 이와 같은 원리는 음극방식의 개념으로 설명할 수 있다. 금속소지의 음극방식과정을 이해하기 위해서는 먼저 금속의 부식반응에 대한 기본적인 이해가 필요하다. 침지환경에서 금속의 부식반응에 대해 간단히 살펴보면 두 이종금속이 해수와 같은 전해질 내에 침지 되어 전기적으로 접촉하고 있을 때 이 계는 부식반응에 필요한 4가지 요건 (즉, 양극, 음극, 전자전도체, 이온전도체)이 모두 만족하는 상태가 된다. 그 다음, 두 금속의 이온화 경향에 의해 한 금속 (양극)에서 다른 금속 (음극)으로 전기적 흐름이 발생하게 되며 이러한 전기적 흐름은 이온화경향성이 큰 금속 (양극)의 내부 전하 균형을 파괴하고 결국 이온화경향성이 큰 금속(양극)의 표면에서 금속 이온이 전해질용액 속으로 용출되는 부식반응을 야기한다. 이런 일련의 부식반응에서 음극방식은 외부 전원에서 음극 전류를 공급하거나, 부식이 일어나는 금속보다 더 큰 이온화 경향성을 가지는 금속의 희생양극 반응을 이용하는 두 가지 방법이 있다. Fig. 3에서 금속의 부식과정과 음극방식과정을 간략히 설명하였다. 금속을 음극방식을 하기 위해서 금속 표면으로부터 금속이온이 용출되지 못하도록 금속은 충분한 negative charge를 유지되어야 한다. 일반적으로 강판이 해수 중에서 음극보호가 되고 있을 때 참조전극 Ag/AgCl로, 강판의 전위가 -800mV이하로 유지되어야 한다. 따라서 강판의 부식전위가 약 -600mV라고 했을 때, 강판의 전위를 -200~300mV 정도 아래로 이동시킴으로써 적합한 음극방식 전위를 달성 할 수 있다.

해수 침지 환경의 음극방식은 금속의 표면에 calcareous deposit (CaCO3, Mg(OH)2)층을 형성한다. 이런 층이 형성되는 것은 음극방식에

공급된 금속표면의 전자가 물과 산소가 반응하여 금속표면에 발생하는 hydroxyl ion과 해수 중 존재하는 Mg^{2+}, Ca^{2+}, CO_3^{2-} 등의 이온과 반응하여 금속표면에 흡착되기 때문이다. 이러한 층은 보호 피막으로 작용하여 물과 산소와 같은 부식인자들을 금속표면으로의 확산과정을 방해하여 부식을 억제시킨다고 알려져 있다[5].

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

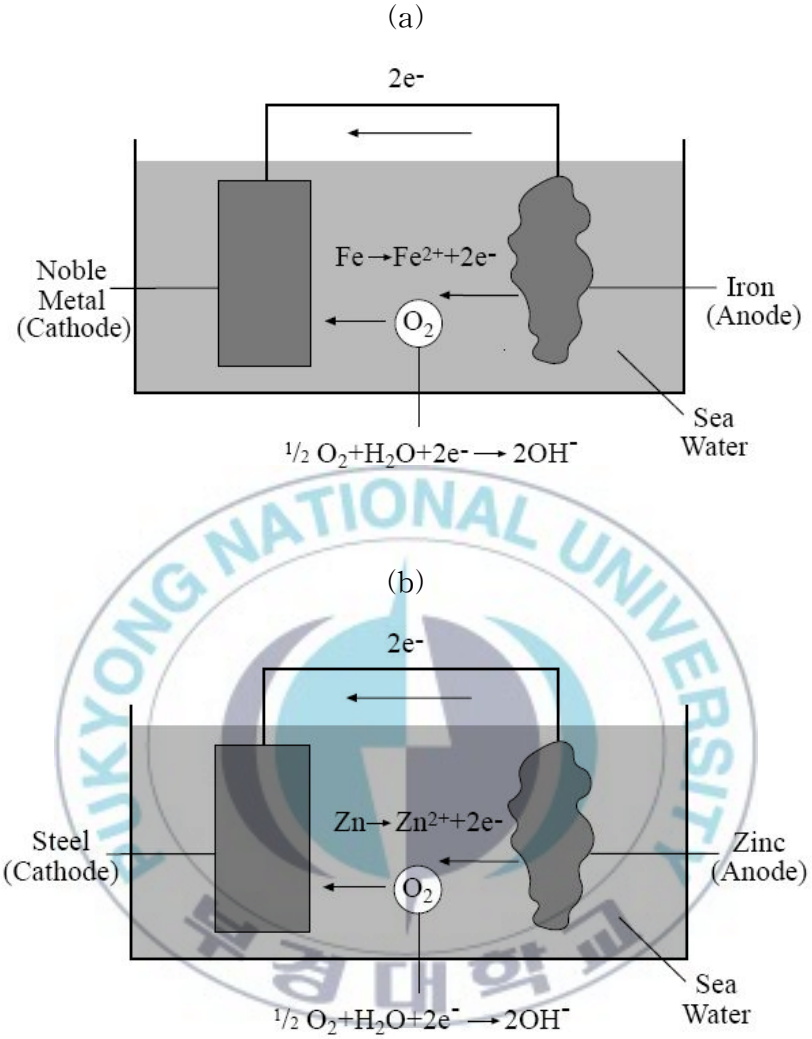


Fig. 3. Schematic illustration of (a) corrosion process (b) cathodic protection process at immersion condition

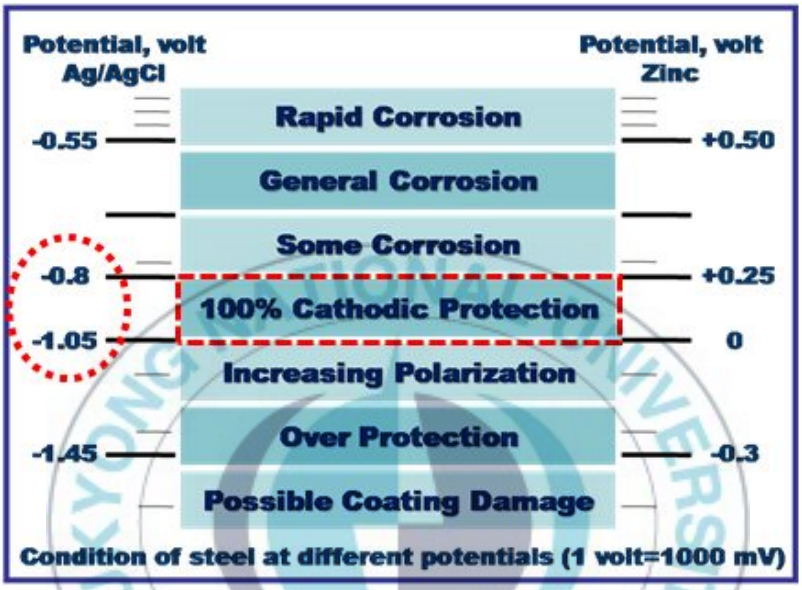


Fig.4. Corrosion of steel at different potentials(1 volt=1000mV)

2.3 교류 임피던스에 대한 이론

부식과 방식의 연구 분야에서 사용되는 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[6].

이런 장점들로 인해 교류 임피던스 법은 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 유전기(inductor) 등으로부터 발생하는 복합저항이다. 먼저 저항에 대해 간단히 정리하면, 저항 R(단위, ohm(Ω))을 전기의 양에 연결 짓는 가장 기본적인 방정식은 Ohm의 법칙으로써,

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

이다. Ohm의 법칙을 교류의 회로로 바꾸면,

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

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

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

ω는 각속도(angular velocity)로써 그 값은 2πf이다. 여기서 f는 단위 s^{-1}을 가지는 주파수이다. 교류회로에 저항만 있을 때는 Ohm의 법칙을 그대로 사용하여

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

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

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

이며 여기서 C는 축전기의 크기이며 그 단위는 Faraday(=F)이다. 교류회로 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

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

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

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.

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

Ohm의 법칙으로부터 $i=v/R$이므로 식 (7)에 의하면 저항 R에 해당하는 양은

$$Xc = \frac{v_{max}}{i_{max}} = \frac{1}{\omega \cdot C} = \frac{1}{2\pi f C} \tag{8}$$

이 됨을 알 수 있다. 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항처럼 행동하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. Reactance에는 위에서 설명한 바와 같이 축전기로부터 생기는 capacitive reactance와 유전기로 인하여 생기는 inductive reactance가 있다. 식 (8)로부터 알 수 있는 사실은 교류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f와 축전기의 크기에 반비례한다는 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, L이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry이다. 유전기를 통과하는 전위는

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

이며, 따라서 inductive reactance X_L은

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

이 된다. 이때의 전류는 전위에 비해서 90°(π/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,

$$X = R + j\,X_L - j\,X_C = R + j(\,X_L - X_C) \tag{11}$$

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

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

이고 이때의 위상각(phase angle)은

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

이 된다. 이들 중 식 (11)에 나타난 내용을 좀 더 새겨 보면, 실수항 R과 허수항 X들이 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

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

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 경우

에는

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

이다. 그럼 지금까지의 소개된 양들을 정리해 보면 다음과 같다.

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

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

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

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

이들 상호관계는 매우 중요하고 임피던스 측정 뒤에 필요한 양을 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. 부식 계에서 일어나는 몇 개의 등가회로 및 그 임피던스특성은 다음과 같다.

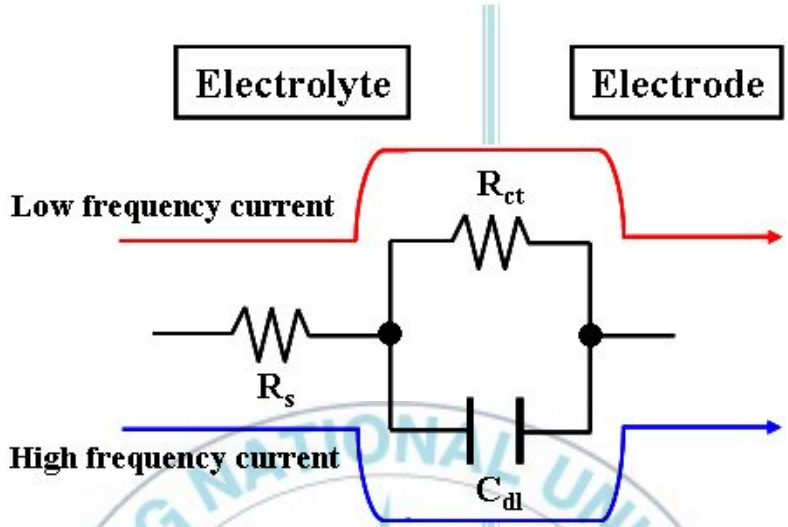
2.3.2.1 부식계의 등가회로

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항 R_{ct}와 C_{dl}(전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항 R_s가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 5(a)와 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig. 5(b)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스 W가 도입된다.

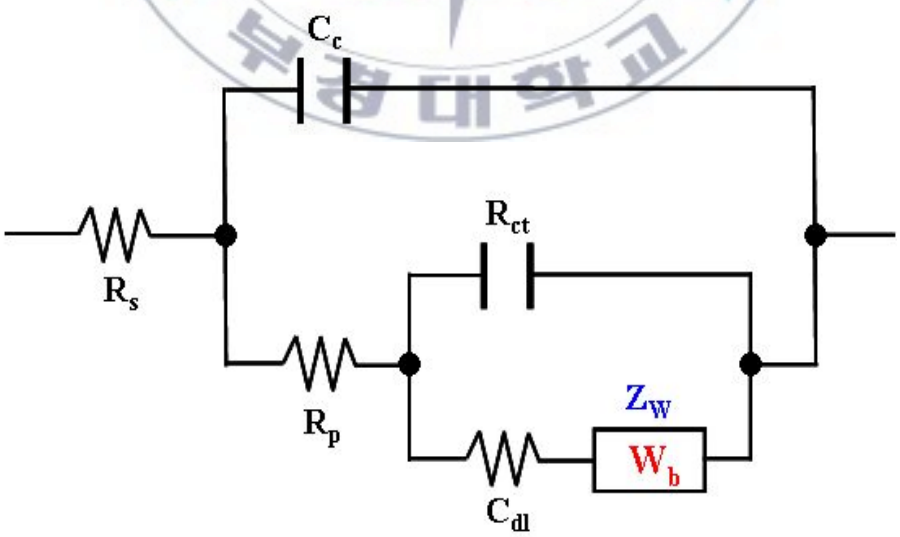
Fig. 5(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10mV이하)의 교류전압을 Fig. 5(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는 C_{dl}이 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 5(c) 참조)를 가진 전류응답을 얻게 된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

(a)



(b)



PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

(c)

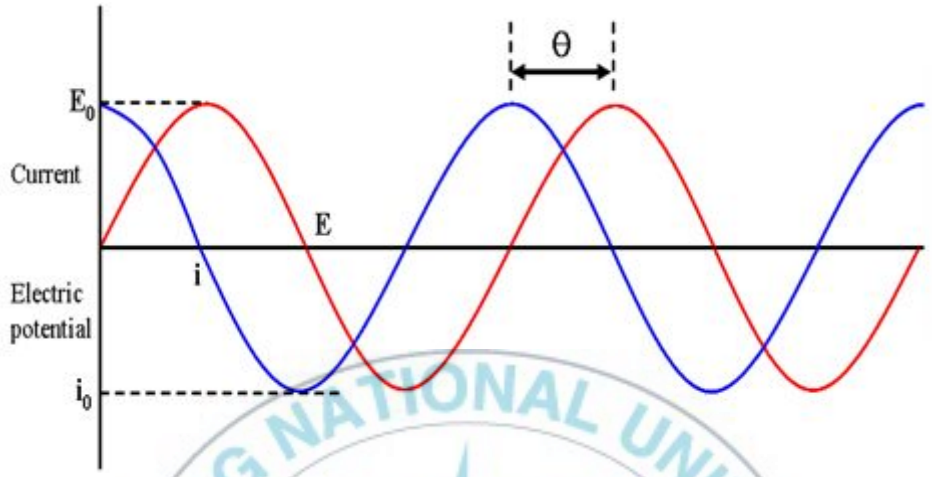


Fig. 5. Equivalent circuit and currents response.

(a) Charge transfer control.

(b) Anode reaction : Chare transfer control.

Cathode reaction : Diffusion.

(c) Currents response to applied alternating current potential.

Resistance : Θ = 0°

Condenser : Θ = -90°

Coil : Θ = +90°

교류 임피던스법이란 측정계에 여러 가지 주파수의 교류를 인가하여 그 임피던스의 절대값 (=ΔV/Δi)과 위상차 Θ를 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_s와 합쳐서 적당히 정리하면 등가회로의 임피던스 Z는 식 (18)로 나타낼 수 있다.

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

여기서 ω는 각 주파수($\omega=2\pi f$, f: 주파수)이다. 고주파수($\omega \to \infty$)에서는 C_{dl}의 임피던스가 $1/\omega C_{dl} \to 0$로 되기 때문에 전류는 C_{dl}와 R_s를 통해서 흘러 결과적으로 전기이중층 용량 C_{dl}과 용액저항 R_s가 측정된다. 한편 저주파수($\omega \to 0$)에서는 C_{dl}의 임피던스가 무한대로 되어 전류는 R_{ct}와 R_s를 통해서 흐르기 때문에 R_{ct}와 R_s가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동 저항 R_{ct}를 구할 수 있다. 여기서 앞에서 설명한 분극저항 R_s는 정상 분극곡선에 있어서 전류-전위곡선의 미소과전압 영역(<10mV)의 기울기에 상당하는 값으로 교류 임피던스에 있어서는 $\omega \to 0$ 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. 6과 같다.

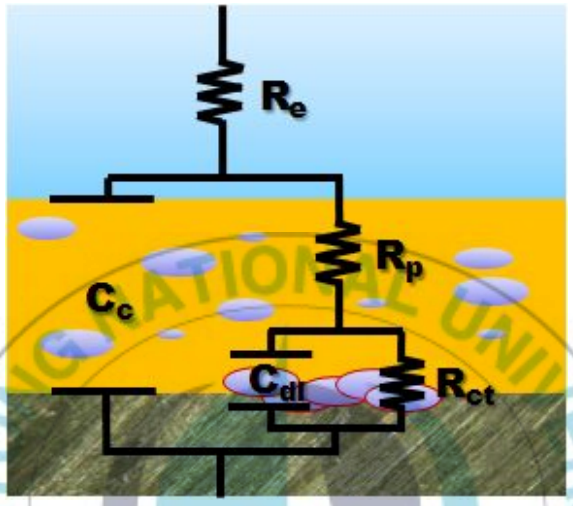


Fig.6. Equivalent circuit of organic coating.

위의 등가회로 성분 중 C_c는 Coating capacitance, C_{dl}은 박리된 Coating과 금속 계면에 있어서의 전기이중층 capacitance, R_s는 전해질의 Ohmic resistance, R_p는 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.

$$C_c = \varepsilon\varepsilon_0 A / d \tag{19}$$

ε은 도막의 dielectric constant이고 ε_0는 진공에서의 permittivity (8.86 X 10^{-14}F/Cm)이고, A는 도막의 면적, 그리고 d는 두께를 나타낸다. 대부분의 도막은 유전상수 값이 3~4이지만, 도막 내에 물의 함유량이 늘게 되면 C_c는 증가하므로 C_c는 도막에 대한 물의 투과를 측정할 수 있는 성분이 된다. 따라서 capacitance로부터 도막의 흡수성을 측정하는 가장 간단한 방법은 아래의 식 (20)과 같다.

$$X_v = \log (C_c / C_o) / \log 80 \tag{20}$$

여기서 X_v는 도막에 흡수된 물의 부피 분율을 나타내고 C_0은 측정 초기 값, 80은 물의 유전상수 값이다. 이 부피 분율로부터 물의 확산계수를 결정하는 것도 가능하다.

② Coating resistance, R_p

R_p는 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.

$$R_p = d / kNA_c \tag{21}$$

여기서 k는 전해질의 전도도이고 N은 channel의 수이며 A_c는 channel의

평균 단면적, d는 channel의 길이를 나타내는 것으로 도막두께와 같다. 전해질의 저항은 아래의 식 (22)와 같이 구할 수 있다.

$$R_s = d / kA \tag{22}$$

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

$$R_s / R_p = NA_c / A \tag{23}$$

NA_c / A는 도막의 porosity를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

③ Double layer capacitance, C_{dl}

전기이중층 capacitance는 전해질에 노출된 소재의 면적과 박리면적에 비례하는 것으로 전해질이 도막을 통과해 소재에 도달한 후에 나타난다. 하지만 도막의 pore를 통해 노출된 면적은 박리면적에 비해서 무시할 수 있기에 박리면적 A_d는 C_{dl}에 의해 식 (24)로부터 구할 수 있다.

$$A_d = C_{dl} / C_{dl}^0 \tag{24}$$

C^0_{dl}은 specific double layer capacitance를 의미하는 것으로 근사적으로는 도장되지 않은 소재의 capacitance를 나타내는 것으로 측정 중에 항상 일정하게 유지된다. C^0_{dl}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.

$$A_d = R_{ct}^0 / R_{ct} \tag{25}$$

여기서 R^0_{ct}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 고수파수 (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 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 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 직렬연결이냐 병렬연결이냐에 따라 임피던스 측정 결과는 달라진다. 위에서 언급한대로 전기화학계의

대표적인 등가회로는 Fig. 5(a)와 같이 전하이동저항 R_{ct}와 C_{dl}(전기 2중층)의 병렬회로에 용액저항 R_s가 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_s와 합치면 임피던스 Z는 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.

$$a = R_s + (1/R_{ct})/(1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}) \qquad (26)$$
$$b = \omega C_{dl}/(1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}^2)$$

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

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_s가 직렬로 결합한 형태의 등가회로를 가지는 전극반응의 임피던스 측정 결과는 Nyquist plot상에서 용액저항 R_s만큼 원의 중심에서 떨어진 Fig. 8(a)과 같이 반원의 형태로 나타난다. 따라서 Nyquist plot상에서 전하이동저항 R_{ct}와 용액저항 R_s는 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 고수파수에서 x축과 평행한 선의 형태로 나

타나며 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. 8(b) 와 같이 저주파 부분에서 전체 임피던스 값은 용액저항 R_s 과 전하이동저항 R_{ct}합이 되고 고주파수일 때는 전체임피던스 값이 용액저항 R_s값이 된다[7].

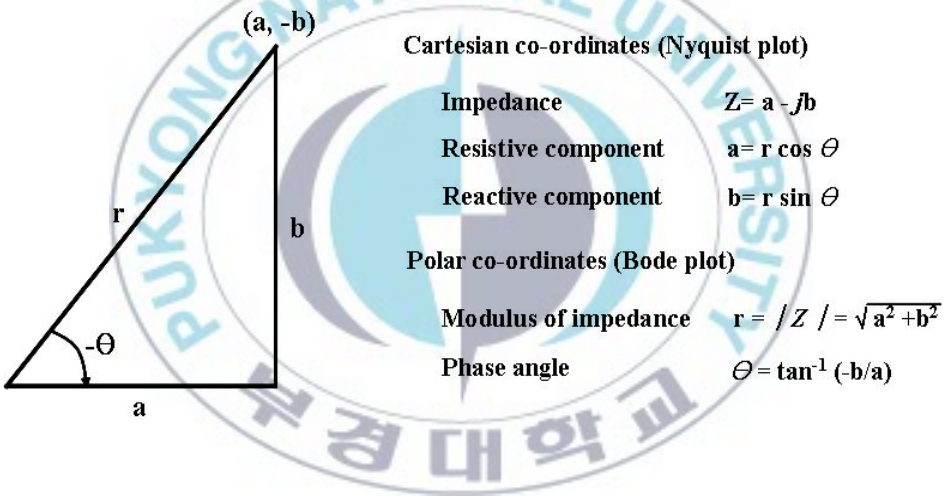
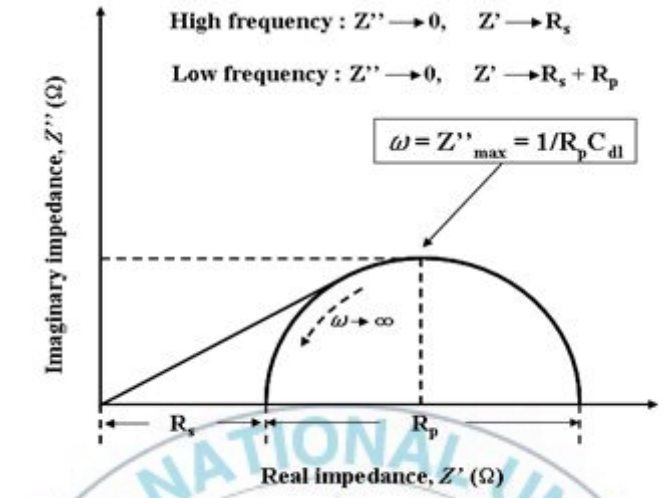


Fig. 7. Definition of impedance relationships in both Cartesian coordinates (a, b) and polar coordinates (r, Θ).

(a)



(b)

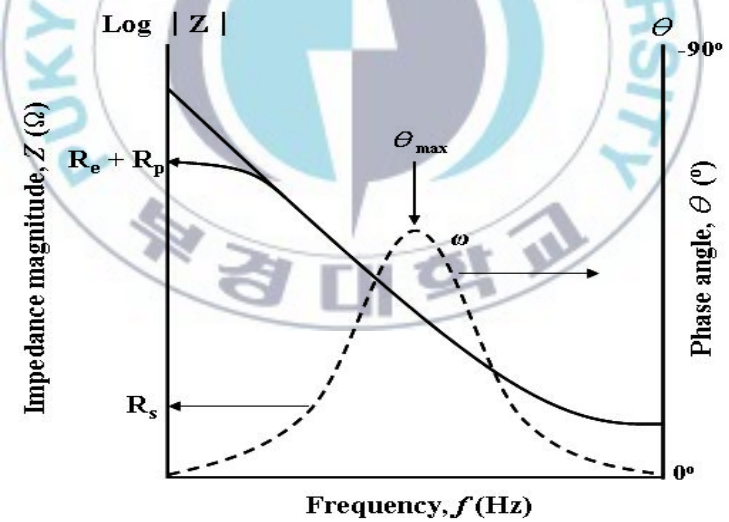


Fig. 8. The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b) Bode plot

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. 9는 주파수 반응 분석기(FRA)로 전기화학 시스템의 임피던스를 측정하는 방법을 나타내었다. 교류발생기에서 나온 신호(기준 신호)가 시스템에 가해지고 이때 시스템으로부터의 반응을 기준 신호와 비교하여 진폭비 및 위상 차이를 측정한다. 한편 FRA가 전기화학으로부터의 반응을 기준 신호와 비교하여 진폭비 및 위상 차이를 측정한다. 한편, FRA가 전기화학 시스템에 직접 연결되는 것이 아니라, 적절한 입/출력과 제어특성을 가진 전기화학 인터페이스(interface, potentiostat/galvanostat)와 함께 구성되기도 한다. Fig. 10은 FRA와 전기화학 인터페이스가 함께 구성된 임피던스 측정 장치를 나타내었다. 교류발생기에서 보낸 섭동 신호 (perturbating signal) $\chi(t)$가 전지(cell)에 가해지면 그에 수반된 반응 신호는 전류 $S_1(t)$과 전압 $S_2(t)$로서 분석기로 받아들여져서 각각 동일 위상(in phase) 성분과 탈 위상(out of phase) 성분으로 나누어져 출력된다[6-8].

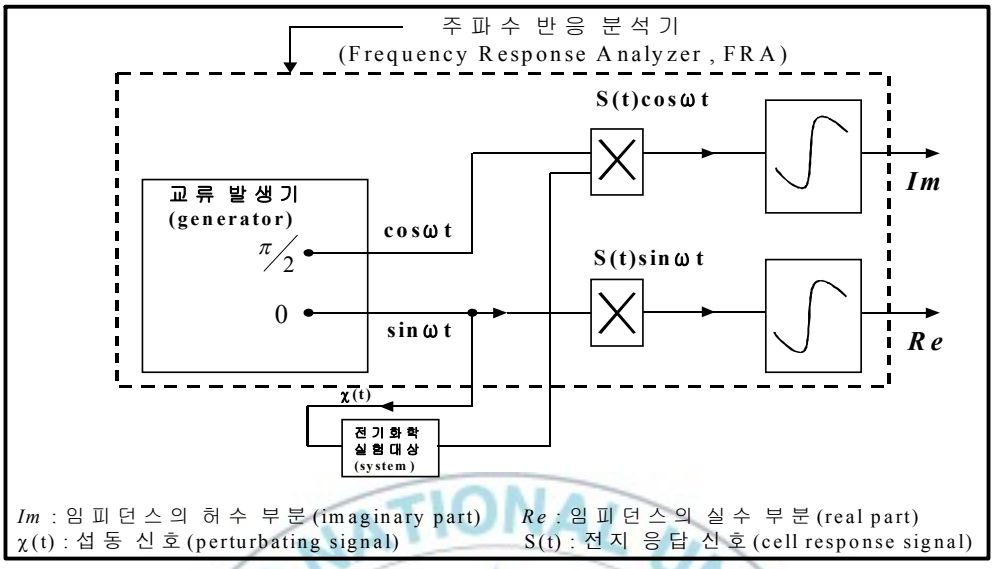


Fig. 9. Schematic of frequency response analyzer

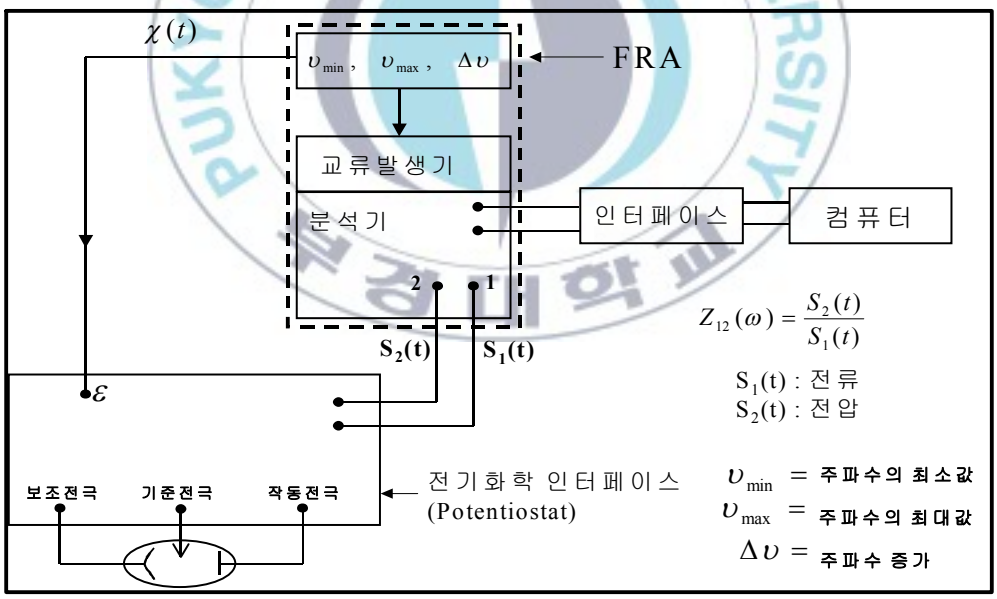


Fig. 10. The arrangement of experiment equipment for electrochemical impedance spectroscopy

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[9].

다음 Fig. 11에서 유기도막의 노화에 따른 등가회로와 임피던스 특성 변화를 나타내었다. 먼저 Fig. 11의 ①은 노화 전의 상태로 유기도막은 형성된 전기화학 시스템에서 고저항체의 역할을 수행하며 부식인자에 대한 우수한 장벽특성을 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. 11의 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. 11의 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 임피던스 법을 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[10].

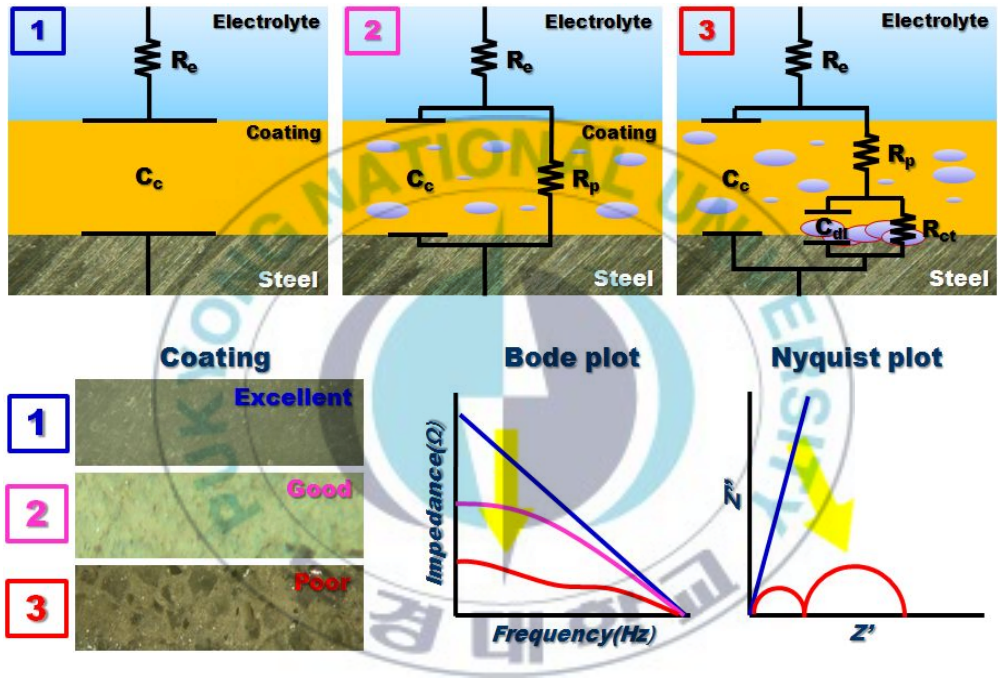


Fig. 11. Evolution of Nyquist plot, Bode plot and equivalent circuit as a function of painted steel degradation.

3. 실험

3.1 시험편 제작

시험편은 150×70 크기, 0.6^{t} CR 강판을 사용하였고, 에멀젼 탈지를 한 후 sand blasting으로 SSPC-SP5의 표면처리를 실시하였다(Table 1). 시험편은 Air-spray gun을 이용하여 ethyl silicate와 zinc dust(Z)를 혼합하여 하도를 도장하고 각 system 별로 epoxy(E) 중도, polyurethane(U)·polysiloxnae(S)계 상도를 후속 도장하였다(이하 Z층, E층, U층, S층이라 표기, Table 2). 각 층의 도막은 상온에서 일주일간의 경화시간을 가졌고, 경화가 완료된 도막의 표면에 2mm의 넓이로 미리 재단된 Au foil을 압착형태로 고정한 후 측정을 위한 구리전선을 silver paste와 epoxy adhesive를 사용해 접지시켰다(Fig. 12). 먼저 센서를 이용한 측정치와 일반적인 셀 측정치의 비교를 위해 Z, E, U, S 한층 시험편을 제작하였고, 센서가 포함된 두층 및 삼층 시험편을 제작하였다. 각 시험편의 도막 두께는 Z층 50±5㎛, E층 50±5㎛, U·S층 30±5㎛으로 적용하였고, ZE 시험편에서는 E층이 상도로 적용되어 30±5㎛으로 도장하였다(Table 3).

Table 1 Specimens preparation.

Specimens	150×70, 0.6^{t} CR
Surface treatment	Sand blasting (SSPC SP5)
Applications	Air-spray
Curing time	1 week (at 25℃)
Sensors	Au foil (1±0.2㎛)

Table 2 The coating specification.

Specification	Coating type	DFT(㎛)
Primer	Inorganic-zinc rich(Z)	50±5
Intermediate coat	Epoxy(E)	50±5
Top coat	Polyurethane(U)	30±5
	Polysiloxane(S)	30±5

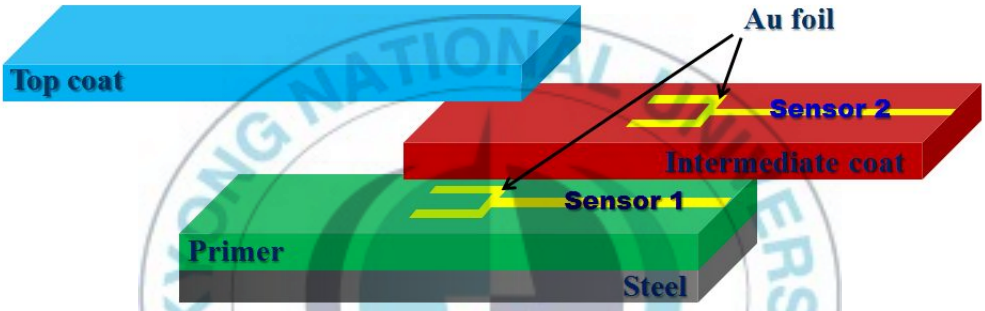


Fig. 12. Schematic of embedding sensor

Table 3 Specimen types for EIS measurement.

System	Coating type		DFT
	Non-sensor	sensor	
1coat	Z, E, U, S	-	50±5
2coat	-	ZE, EU, ES	80±5
3coat	-	ZEU, ZES	130±5

3.2 가속열화시험

3.2.1 염수분무시험

ASTM B 117(Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus)에 준하여 염수분무시험을 진행하였다. 염수분무시험은 해양대기 환경에 노출되는 도막의 방식성능을 평가하는데 가장 널리 이용되는 시험법으로, 도장된 시험편이 chamber내에서 연속적으로 습윤한 salt fog환경에 노출된다. 시험에 사용되는 salt fog용액은 0.5N NaCl용액이며 chamber내 온도는 35℃로 유지된다. 본 연구에서는 총 40일 간의 염수분무시험을 진행하였다(Fig. 13).

3.2.2 해수침지시험

ASTM D 870(Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion)에 준하여 도장된 시험편을 40℃의 인공해수(ASTM D 1141)에 침지하는 시험을 진행하였다. 침지시험은 도막의 방식성능을 평가하는데 보편적으로 이용되는 시험법으로 용액으로 40℃의 인공해수를 사용하면 수분과 이온들이 침투하여 도막의 노화가 진행되고 내부응력이 증가하여 결함이 발생하게 된다. 본 연구에서는 총 40일 간의 해수침지시험을 진행하였다(Fig. 14).

Fig. 13. 염수분무시험 chamber

Fig. 14. 해수침지시험 bath

3.3 교류임피던스 및 개회로 전위측정

임피던스 측정은 Didelectric interface을 사용하여 2전극 방식으로 진행하였고, Sensor를 이용한 측정에서는 CE와 WE를 각각의 순서에 맞게 접지하여 측정하였다(Table 4, 5). 염수분무시험과 해수침지시험의 진행에 따라 각 5일마다 측정을 실시하여 특성변화를 관찰하였다.

Table 4 Measurement conditions.

Electrochemical impedance spectroscopy	
Equipments	Solatron FRA1260 Dielectric interface 1296
Measurement points	5/decade
Frequency range	100kHz ~ 10mHz
Applied amplitude	AC 50mV
Open-circuit voltage measurement	
Rest time	30min
Limit dER/dt	1mV/h
dtR	1point/0.5s

Table 5 Measurement configurations.

Configuration	Counter electrode	Working electrode
1st(pimer)	Sensor1	Steel
2nd(intermediate coat)	Sensor2	Sensor1
3rd(top coat)	Graphite	Sensor2
Whole	Graphite	Steel

4. 결과 및 고찰

4.1 Single-layer 도막 임피던스 특성 변화

Fig. 15에 Epoxy(E), Urethane(U), Siloxane(S) 단일 층의 가속열화시험 가동 전 초기 임피던스 특성을 나타내었다. 저주파(0.01Hz)에서의 임피던스를 통해 살펴보면, E시험편이 5E+9Ω·cm^2, U와 S시험편이 1E+8Ω·cm^2 정도로 E시험편이 두 종류의 상도보다 약 1.5차수 정도 높게 나타났다. Fig. 16에는 침지 40일 후 E, U, S의 임피던스 특성을 나타내었다. E시험편은 5E+9Ω·cm^{2}에서 1E+8Ω·cm^{2}로 1.5 차수 정도 감소하였고, U와 S시험편은 2-time constant 형태를 나타내며 그 R_p 값이 S는 1E+7Ω·cm^2, U는 8E+5Ω·cm^{2}정도로 각각 1, 2 차수 정도 감소하였다. 두 그래프의 결과에서 Epoxy(50㎛)가 가장 방식 성능이 가장 우수하였고, Siloxane(30㎛)과 Urethane(30㎛) 순으로 성능이 저하됨을 확인하였다. 이는 적용된 시험편의 도막두께와 각 도막의 특성에 기인한 방식효과를 나타내는 것으로 사료된다.

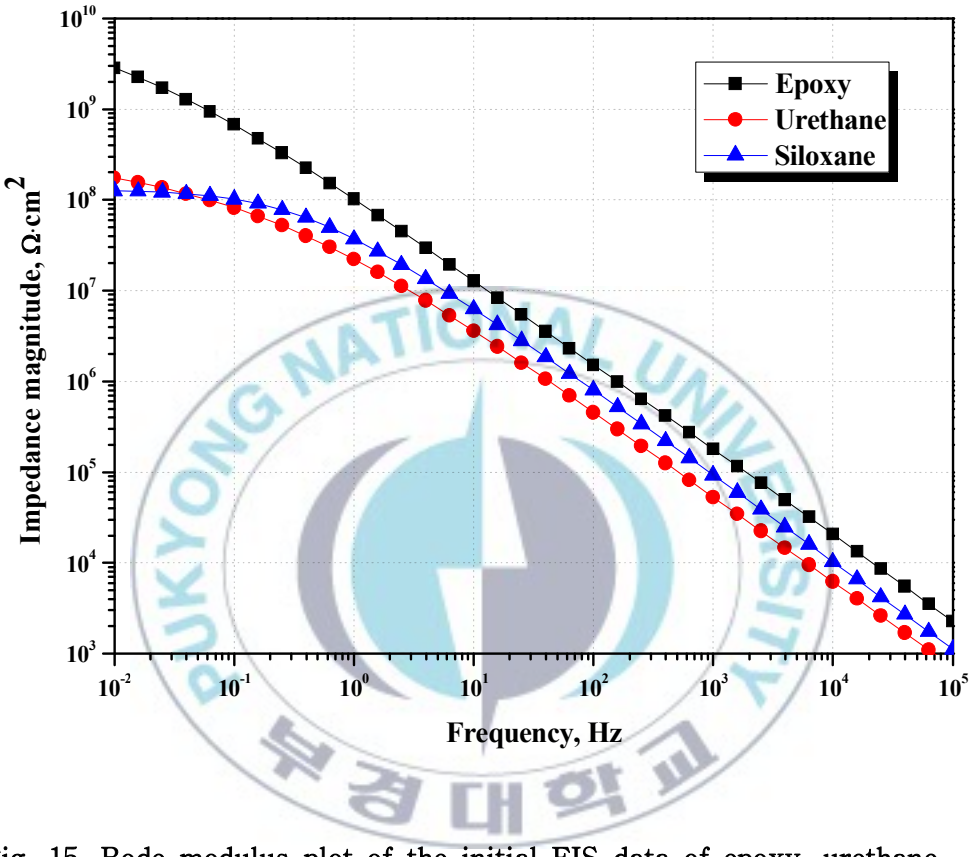


Fig. 15. Bode modulus plot of the initial EIS data of epoxy, urethane, siloxane coatings.

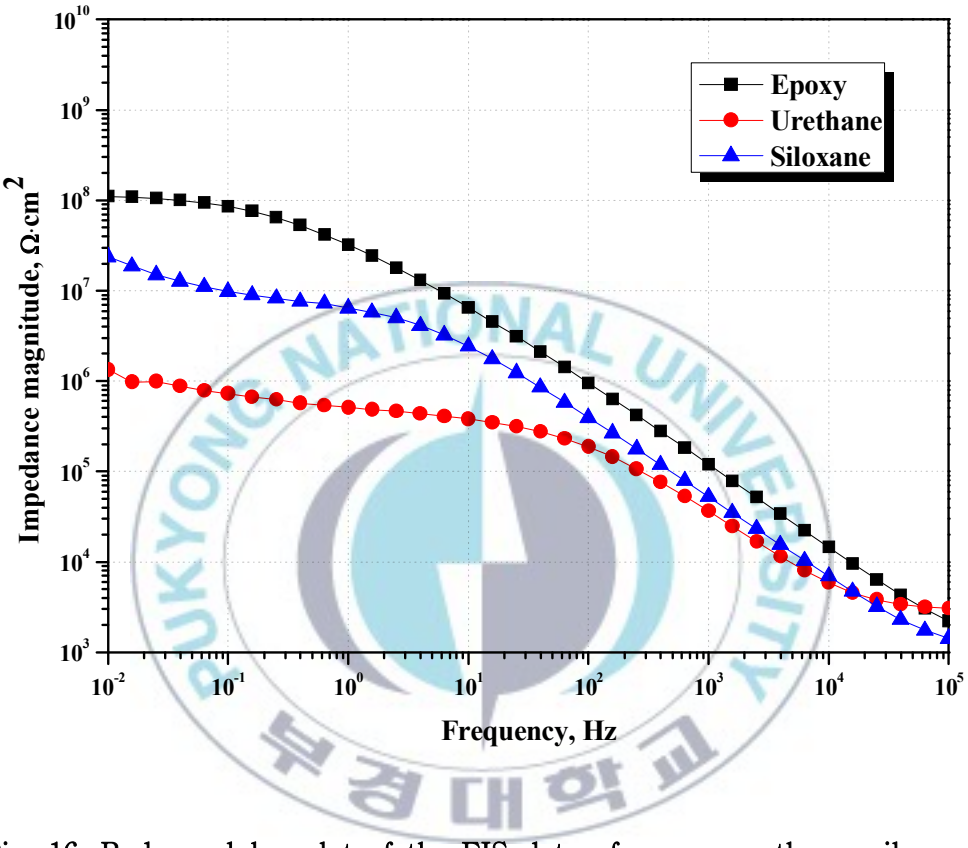


Fig. 16. Bode modulus plot of the EIS data of epoxy, urethane, siloxane coatings as a function of 40 days immersion.

4.1.1 에폭시 도막의 임피던스 특성 변화

센서의 유무에 따른 차이를 비교하기위해 E 단독 층과 EU시험편의 1st층, ES시험편의 1st층, ZE시험편의 2nd층, ZEU시험편의 2nd층, ZES시험편의 2nd층 data를 한 그래프에 나타내었다. Fig. 17, 18에 각각 E층 침지 전후의 data를 나타내었다. 그 결과 유사한 도막두께로 적용된 시험편에서도 E는 3E+9 Ω·cm^2, ZES-2nd, ES-1st, ZEU-2nd는 1E+8Ω·cm^2부근으로 나타났고, EU-1st, ZE-2nd는 1E+7Ω·cm^2부근으로 나타났다. 이는 본래 도막 두께가 얇은 점과 ±10㎛차이에서 나타나는 임피던스 특성 차이에서 오는 결과로 판단되었고, sensor를 삽입하는데 있어 부분적으로 가장자리에 도막이 형성되지 않음으로 생긴 오차에서 기인한 것으로 사료된다. 하지만 침지 40일 후의 data를 살펴보면 시험편들 간의 차이가 1E+7~8Ω·cm^2정도로 다소 줄어들었음을 확인할 수 있다. 본 실험의 결과로 ±1㎛의 정확한 도막두께 적용이 필요하고 sensor를 도료가 완벽히 덮어야 정확한 data를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

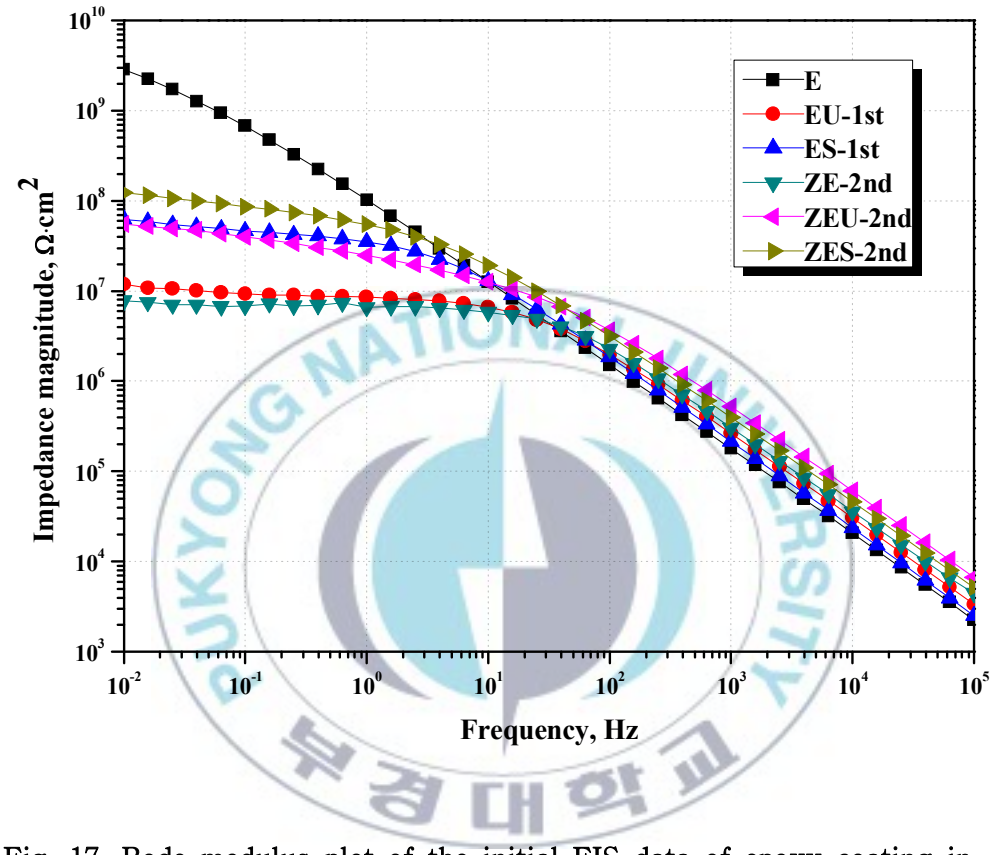


Fig. 17. Bode modulus plot of the initial EIS data of epoxy coating in single, multi-layer system.

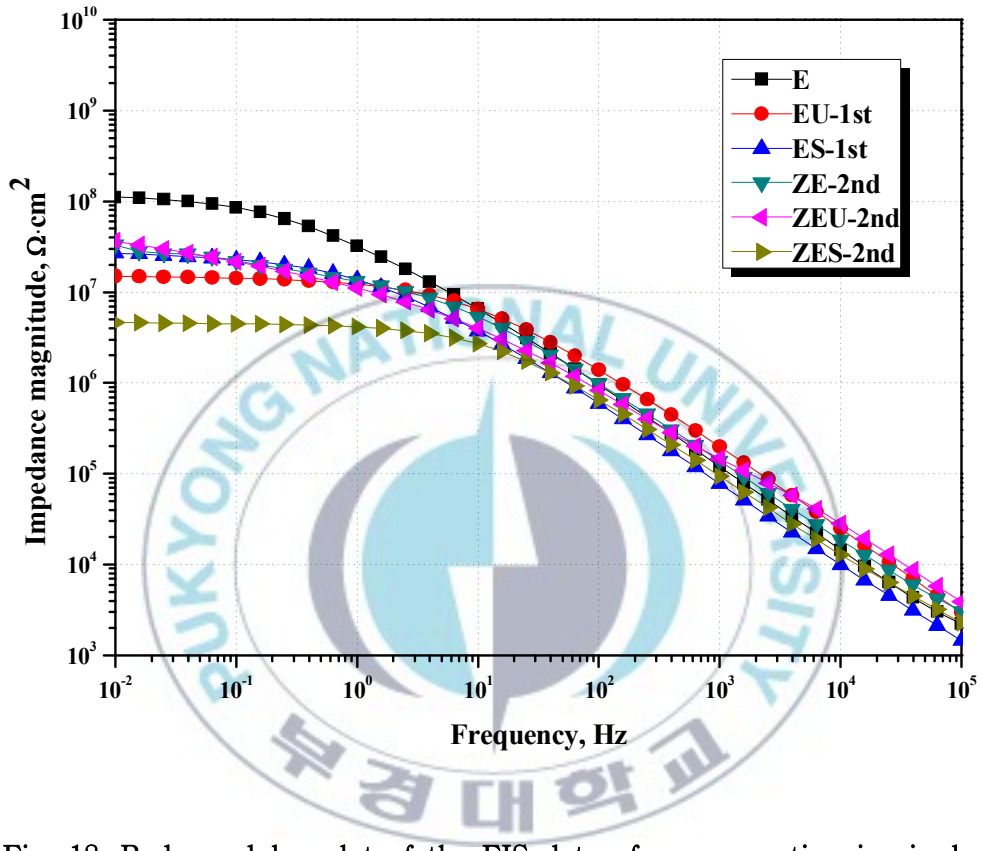


Fig. 18. Bode modulus plot of the EIS data of epoxy coating in single, multi-layer system as a function of 40 days immersion.

4.1.2 우레탄 도막의 임피던스 특성 변화

우레탄 도막과 실록산 도막의 임피던스 특성 변화를 Fig. 19, 20, 21, 22에 나타내었다. 우레탄 도막과 실록산 도막 역시 에폭시 도막과 유사하게 측정 data가정확하게 일치하지는 않았고, 침지 40일이 지난 후의 data또한 그 차이가 명확하게 구분되지 않았다. 이러한 결과 역시 에폭시 도막의 임피던스 특성 변화와 같이 얇은 도막 두께 적용과 센서의 packing 문제에 의해 야기된 것으로 사료된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

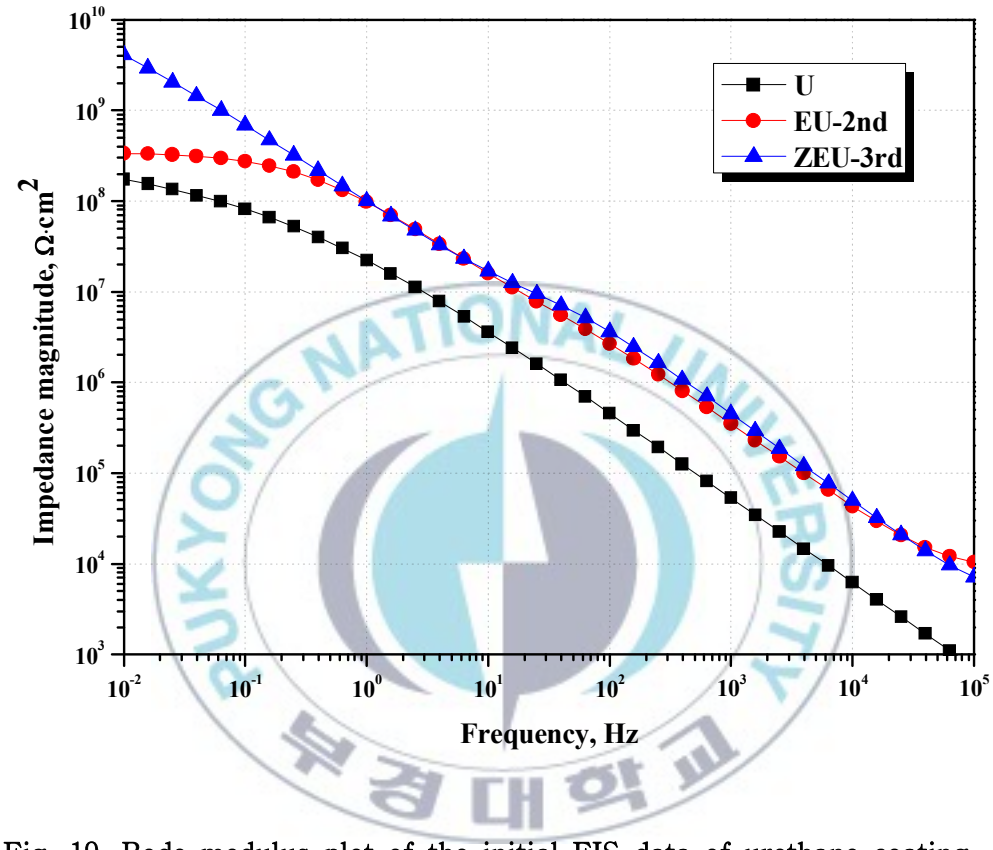


Fig. 19. Bode modulus plot of the initial EIS data of urethane coating in single, multi-layer system.

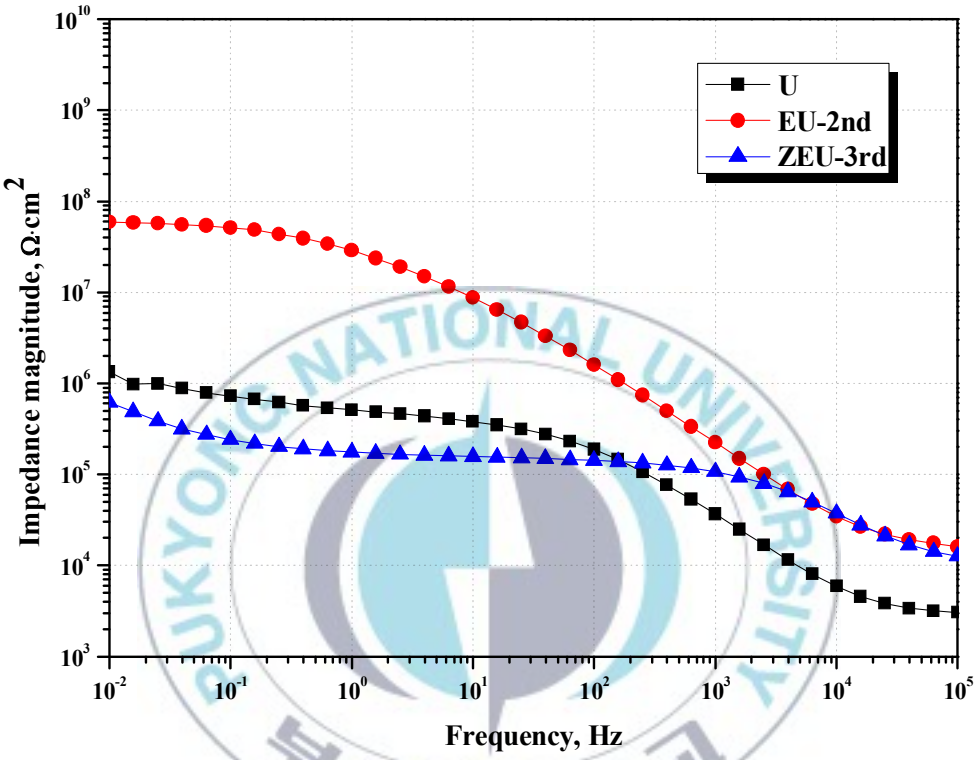


Fig. 20. Bode modulus plot of the EIS data of epoxy coating in single, multi-layer system as a function of 40 days immersion.

4.1.3 실록산 도막의 임피던스 특성 변화

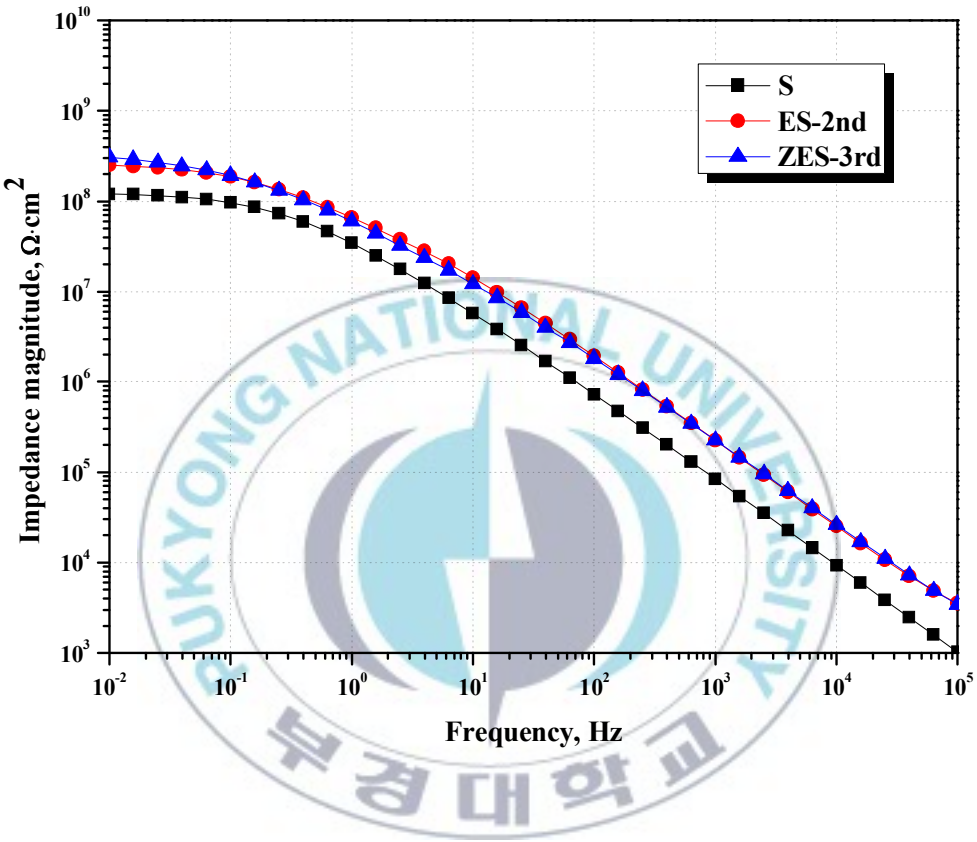


Fig. 21. Bode modulus plot of the initial EIS data of siloxane coating in single, multi-layer system.

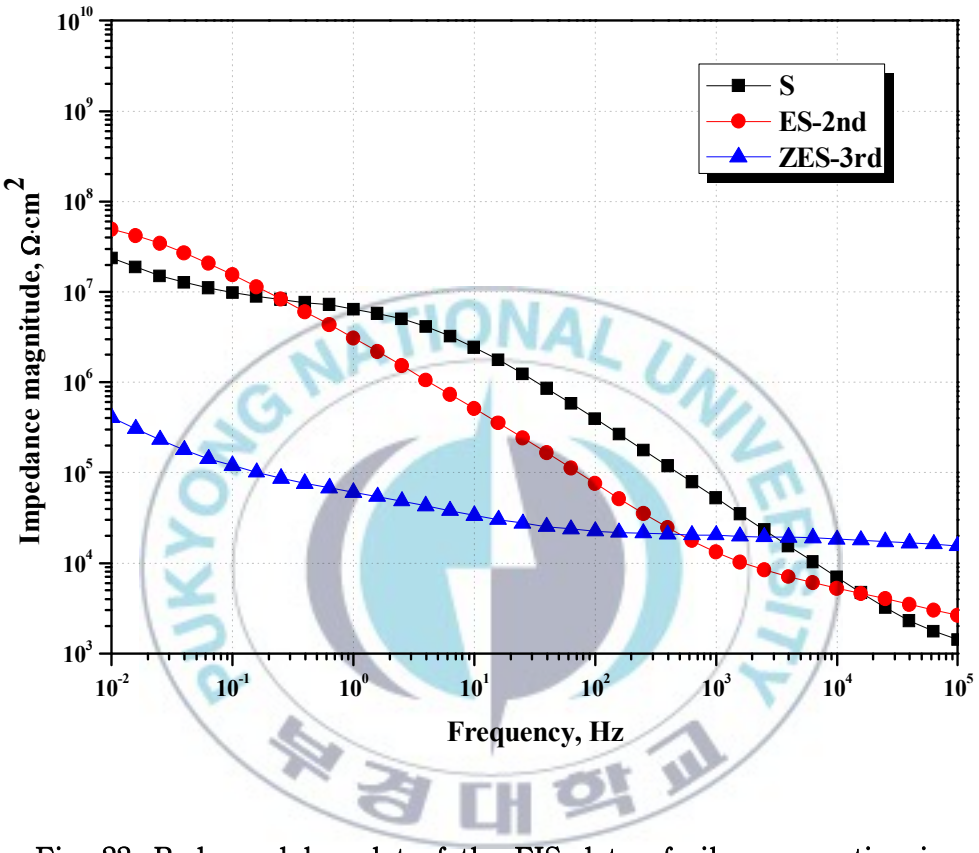


Fig. 22. Bode modulus plot of the EIS data of siloxane coating in single, multi-layer system as a function of 40 days immersion.

4.2 가속열화 시험에 따른 임피던스 특성 변화

가속열화 시험 종류에 따른 임피던스 특성변화를 Fig. 23에 40일 침지 시험 후, Fig. 24에 40일 염수분무 시험 후의 data를 ZEU 시험편을 예로 나타내었다. 일반적으로 침지시험법이 가장 가혹한 방식성능 시험법인 사실과 같이 침지시험에서 ZEU-3rd의 임피던스 저하를 확인 하였고, 염수분무시험의 경우 상대적으로 40일 간의 시험 후에도 그 변화가 미미한 것을 확인하였다.

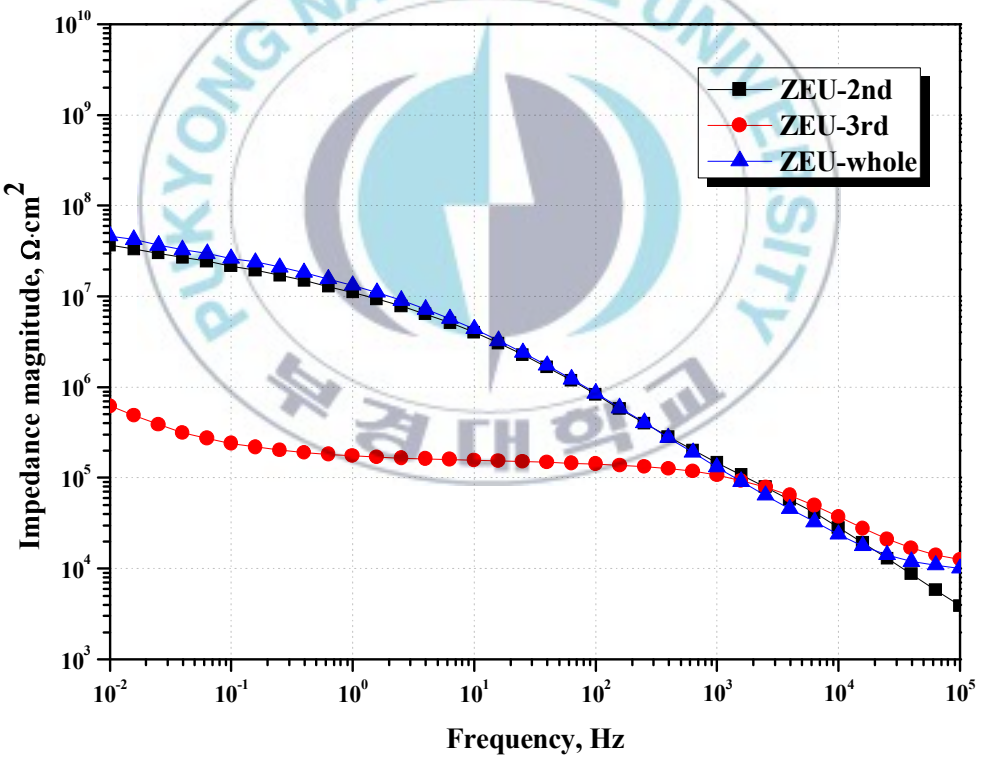


Fig. 23. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZEU system as a function of 40 days immersion.

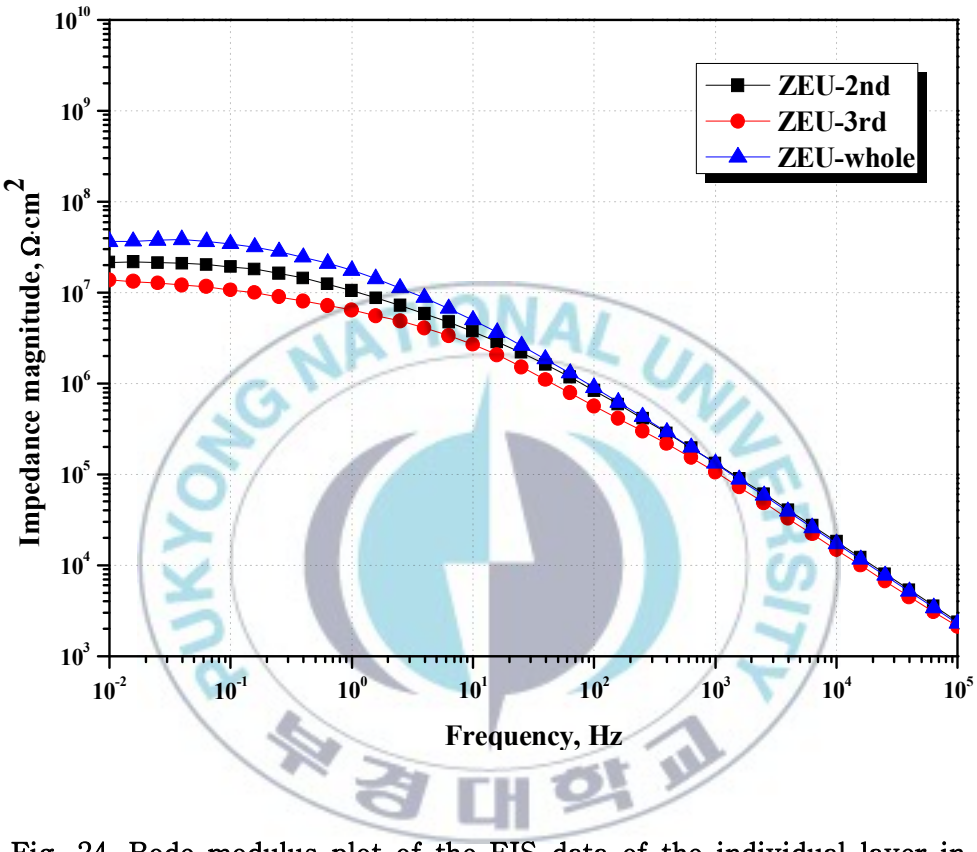


Fig. 24. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZEU system as a function of 40 days salt spray.

4.2.1 해수침지시험에 따른 임피던스 특성 변화

Fig. 25, 26, 27, 28에 EU, ES, ZEU, ZES 시험편의 임피던스 변화를 각 유기도막 층별로 나타내었다. 복잡한 형태로 나타난 data에서 공통적으로 확인할 수 있는 사항은 2층 이상으로 구성된 유기도막의 전체 임피던스는 각 단일 층 임피던스 중 가장 높은 값을 가지는 층과 동일하게 나타났다. 예를 들면 Fig. 25에서 EU-1st는 비교적 낮은 특성을 가지고 있지만 EU-whole(0)과 EU-2nd(0)은 침지 전 초기 임피던스 특성이 동일하게 나타났다. 그리고 침지 40일 후에는 EU-whole(40)과 EU-2nd(40)이 동일한 임피던스를 나타내서 EU시험편의 경우 전체도막의 임피던스는 상도인 U층에 의해 지배된다는 것을 알 수 있다. Fig. 27에 ZEU시험편의 경우 초기 값으로는 ZEU-whole(0)와 ZEU-3rd(0)가 동일한 임피던스를 나타내 상도가 전체 임피던스를 지배하였고, ZEU-whole(40)과 ZEU-2nd(40)의 임피던스를 미루어보아 침지 40일 이후에는 E층이 전체 임피던스를 나타내었다.

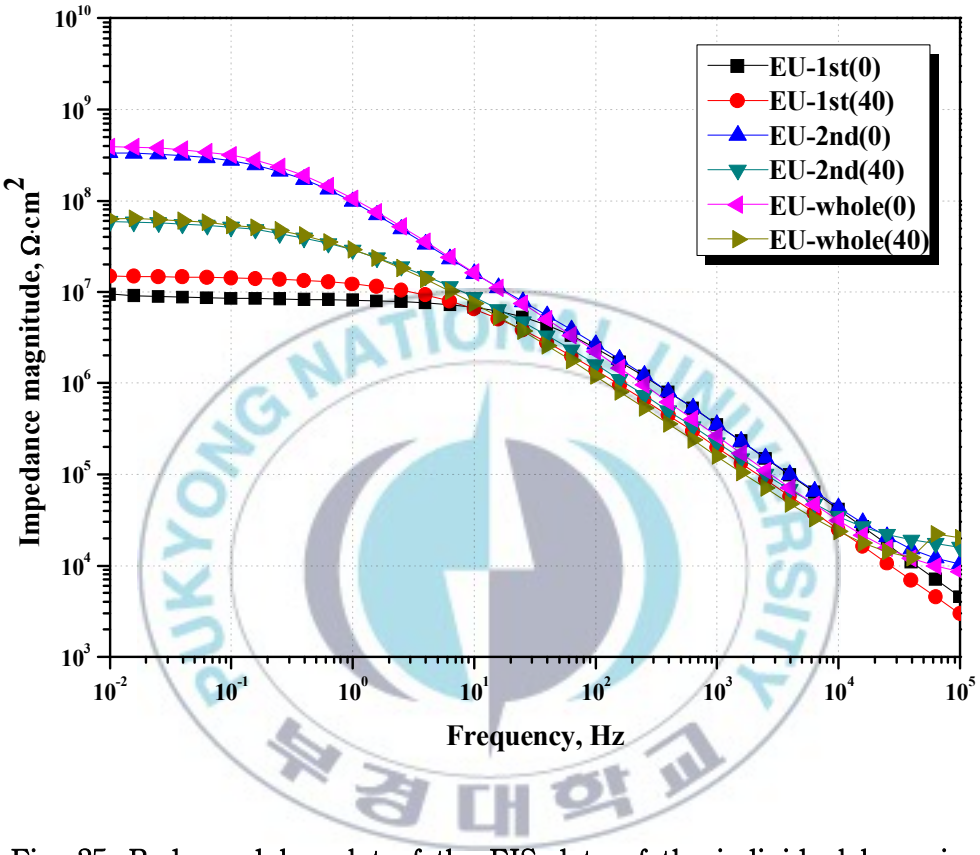


Fig. 25. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the EU system as a function of 40 days immersion.

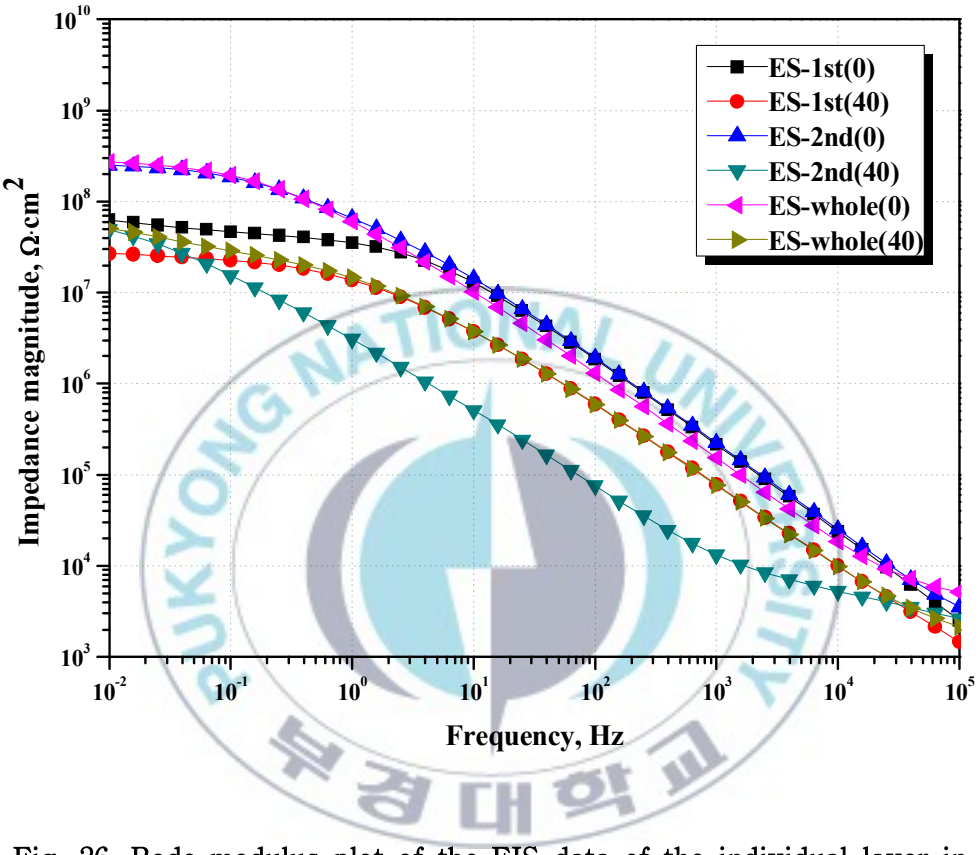


Fig. 26. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ES system as a function of 40 days immersion.

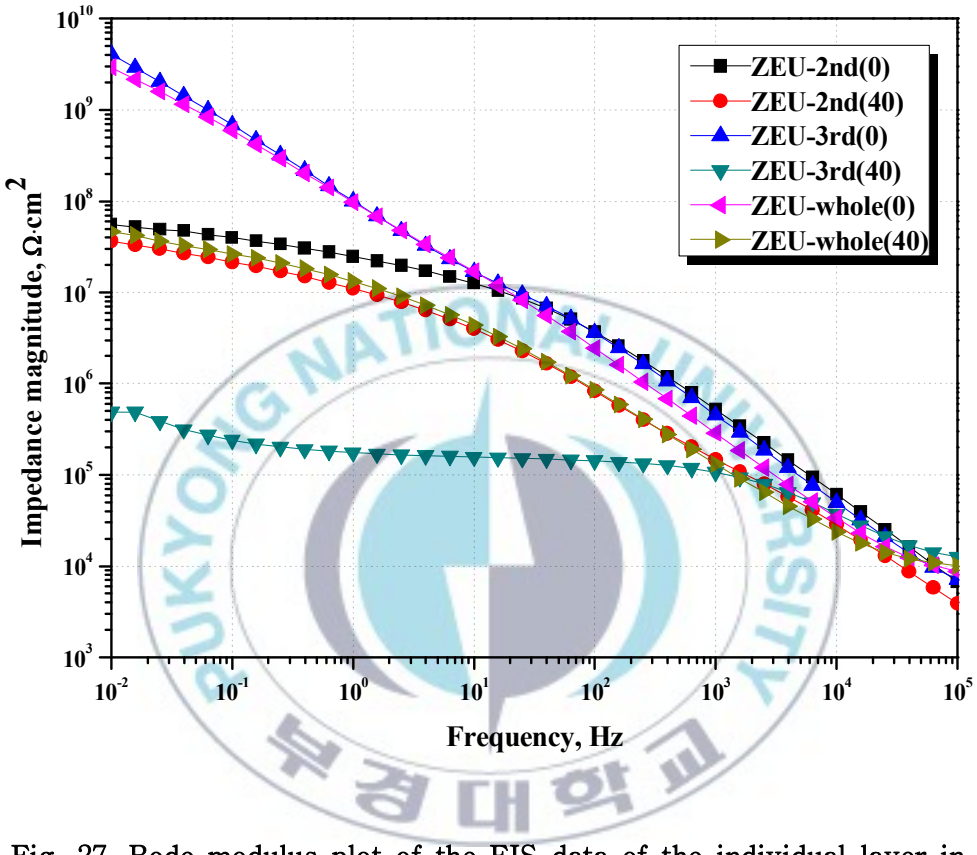


Fig. 27. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZEU system as a function of 40 days immersion.

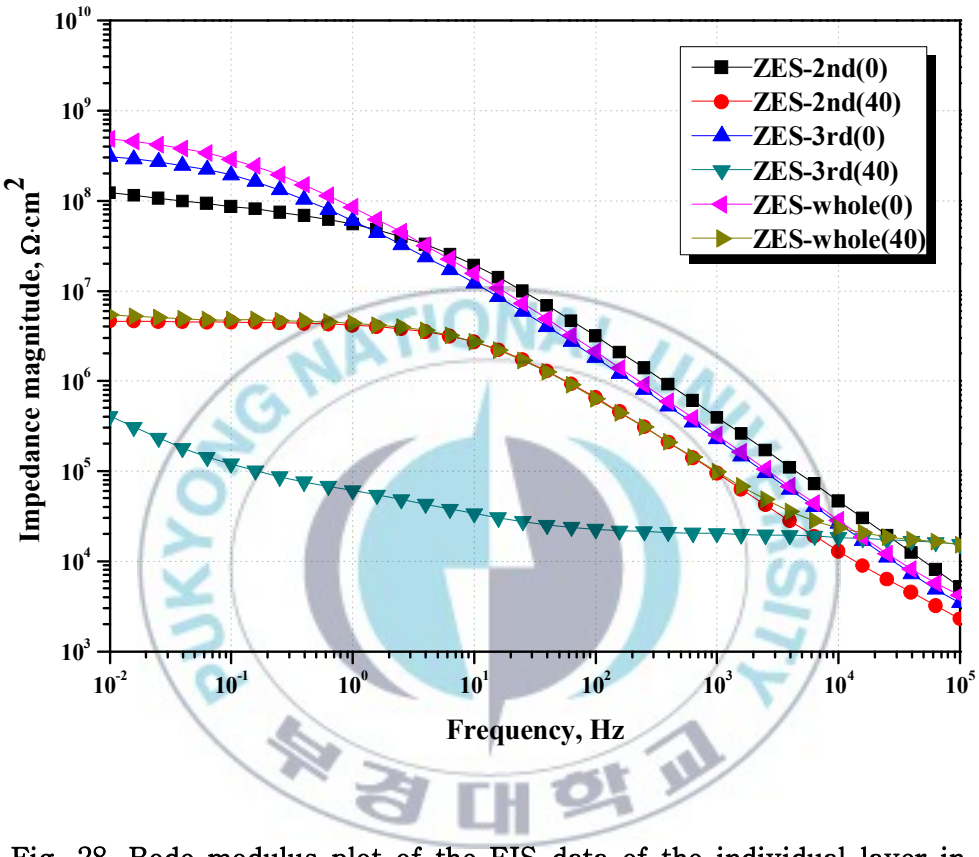


Fig. 28. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZES system as a function of 40 days immersion.

4.2.2 염수분무시험에 따른 임피던스 특성 변화

Fig. 29, 30, 31, 32에 40일간 염수분무 시험을 진행한 시험편의 임피던스 특성을 나타내었다. 침지시험과 유사하게 전체도막의 임피던스 특성은 가장 높은 단일 층의 임피던스와 동일하게 나타났다. EU와 ES시험편에서 각각 1st층의 값이 침지시험보다 더 큰 폭으로 저하되었다. 이는 시험편 제작에 있어서 발생한 결함으로 인해 생긴 결과로 추정된다. ZEU, ZES 시험편에서는 각각의 3rd층에서 임피던스 감소치가 침지시험의 3rd층보다 그 폭이 현저하게 적어 침지시험이 염수분무시험보다 더 가혹한 환경임을 확인할 수 있었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

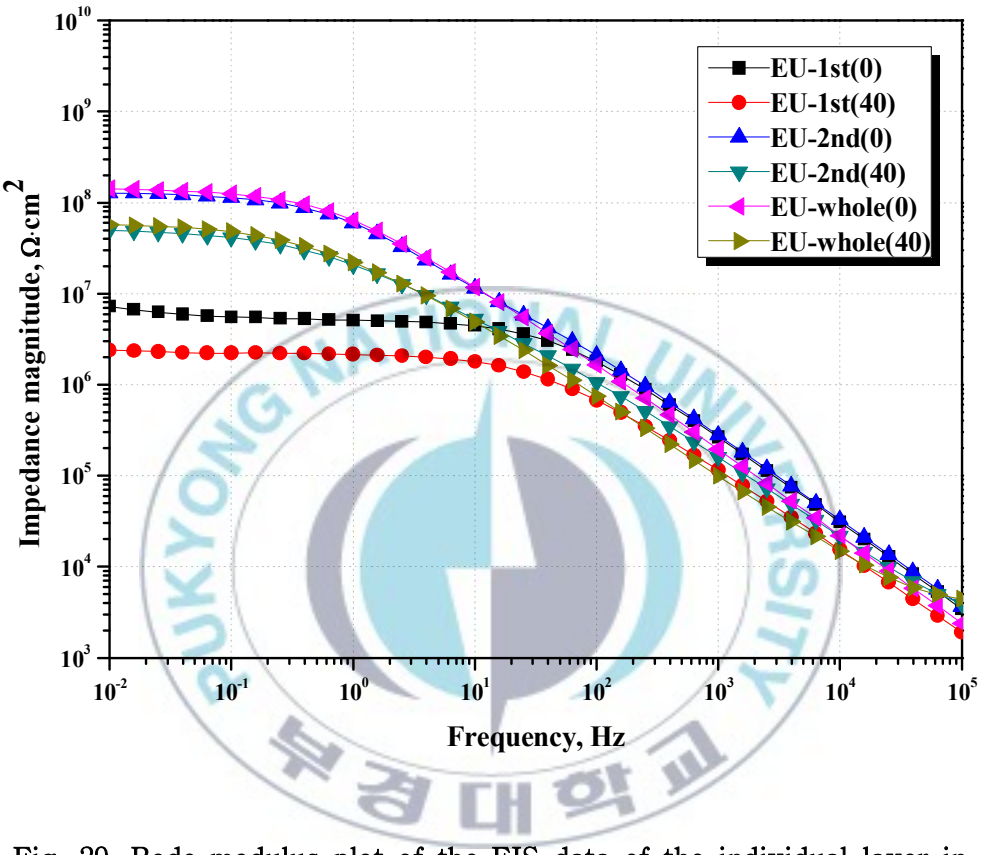


Fig. 29. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the EU system as a function of 40 days salt spray.

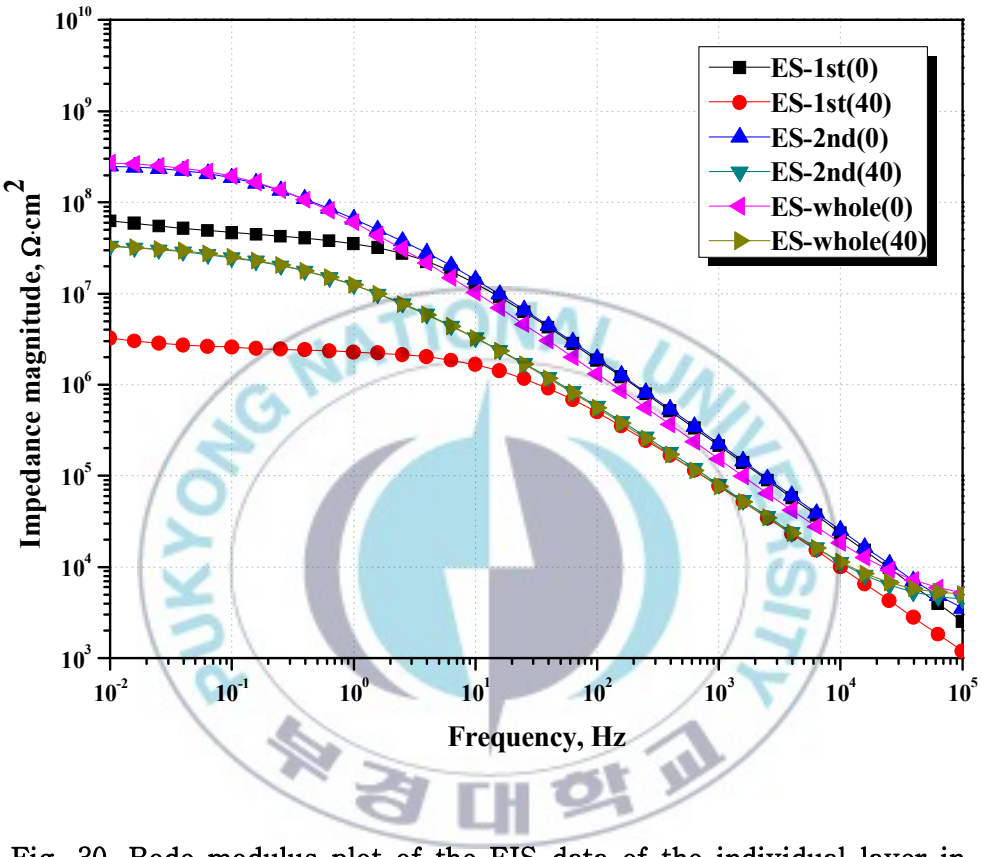


Fig. 30. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ES system as a function of 40 days salt spray.

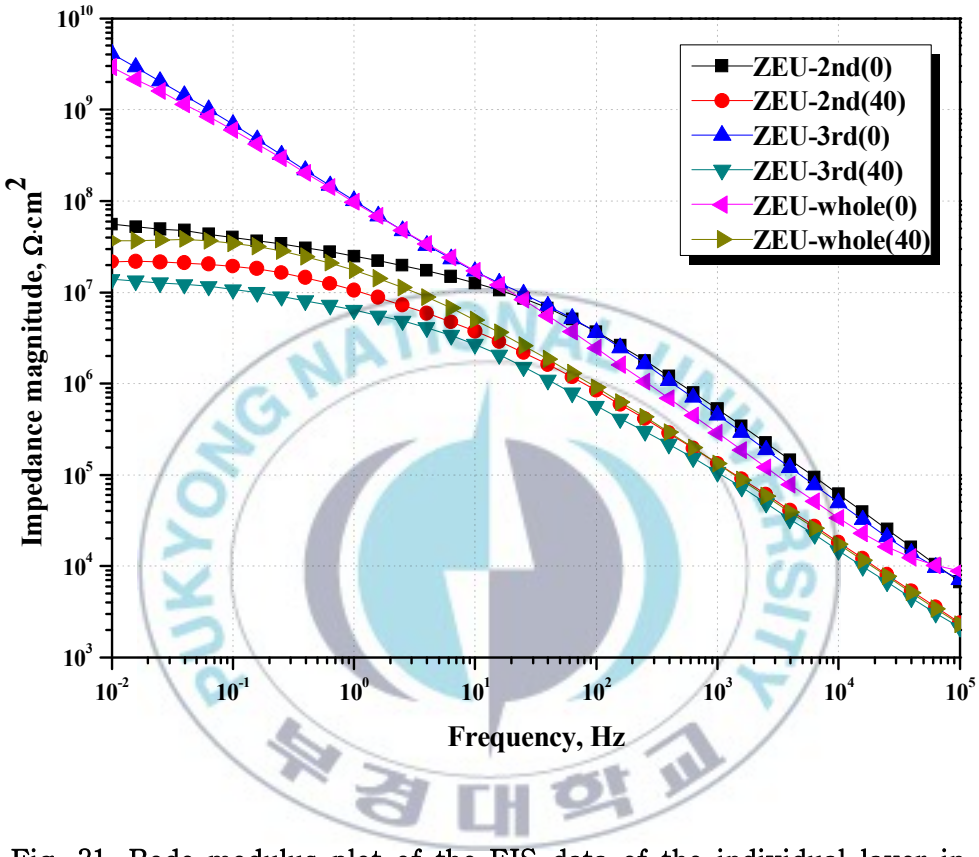


Fig. 31. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZEU system as a function of 40 days salt spray.

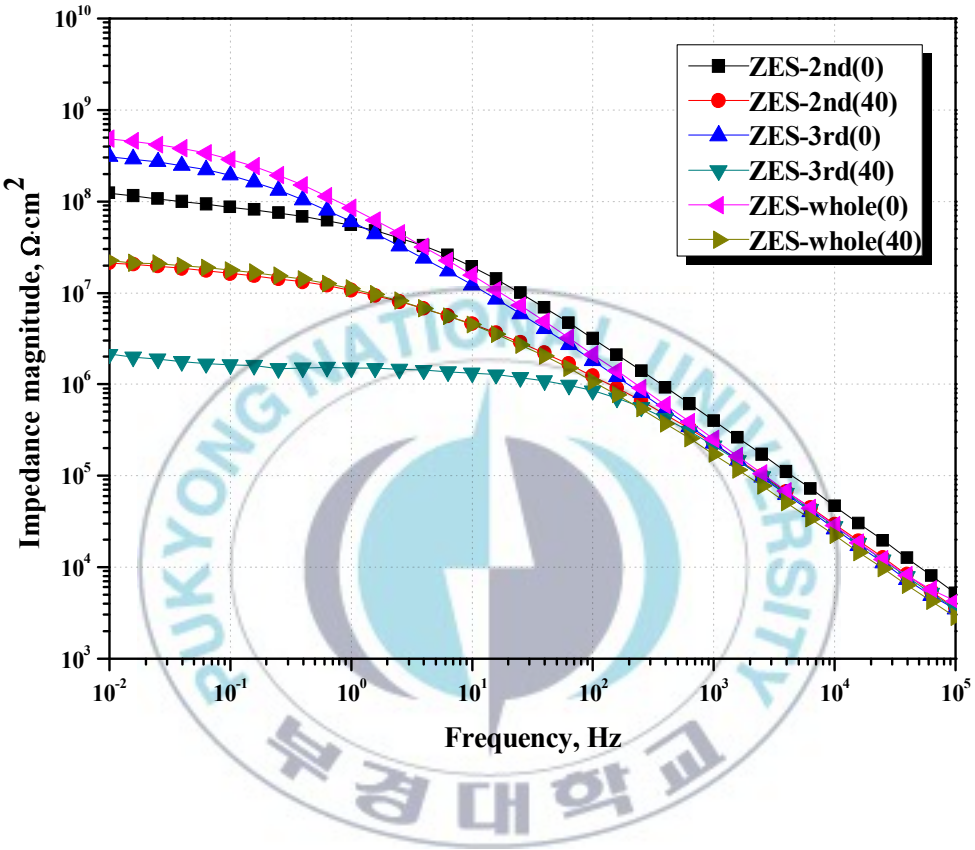


Fig. 32. Bode modulus plot of the EIS data of the individual layer in the ZES system as a function of 40 days salt spray.

4.3 무기질 아연말 도막의 개회로 전위 변화

4.3.1 Single-layer와 Multi-layer 도막의 개회로 전위 변화

Fig. 33에 Z시험편, ZE시험편, ZEU시험편의 순으로 각각 1, 2, 3coat 형태로 시간에 따른 Zinc 도막의 부식전위 변화를 관찰하였다. 먼저 음극방식효과를 나타내는 부식전위인 -800mV를 기준으로 그 이상 양분극되는 정도를 살펴보았다. 1coat로 적용된 Z시험편에서 침지 18일 이후 부식전위가 -800mV이상으로 상승하였고 2coat, 3coat시험편은 40일 이상 유지되었음을 확인하였다. 2coat와 3coat시험편의 경우 침지초반에 -500~600mV를 나타내는데 이것은 zinc 도막위에 유기도막이 적용되어 수분이 포화되는 시간을 가지고 10일, 20일 후에 다시 음극방식 효과를 나타내었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

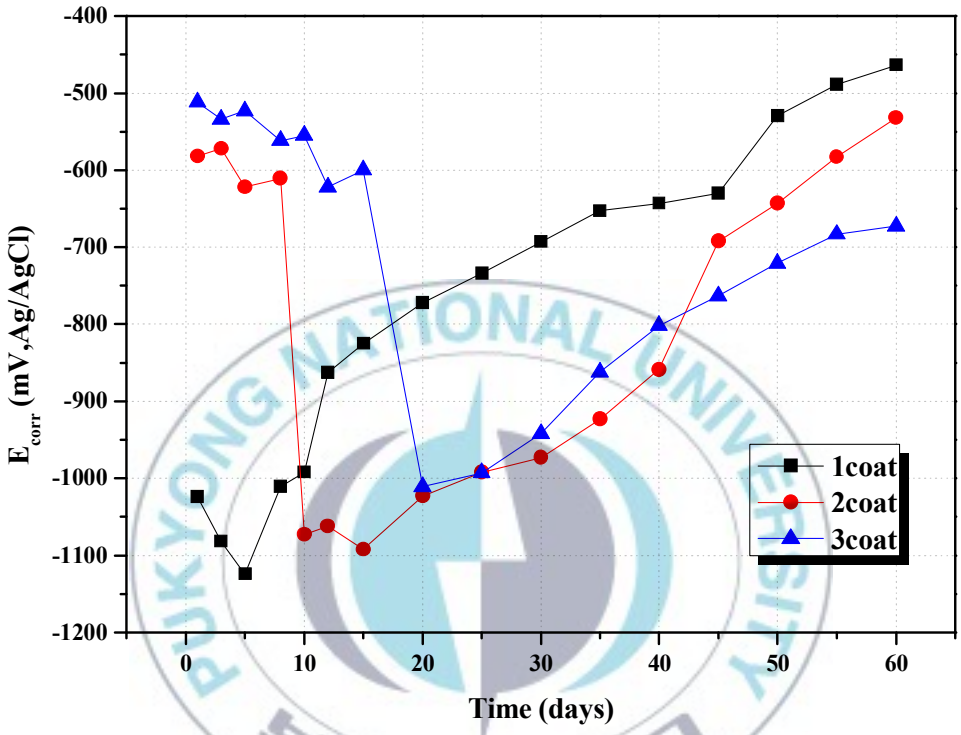


Fig. 33. Evolution of the corrosion potential E_{corr} with immersion time for the zinc layer in single, multi-layer systems.

4.3.2 가속열화시험에 따른 개회로 전위 변화

Fig. 34에 침지시험과 염수분무시험을 실시한 EU시험편의 부식전위 변화를 나타내었다. Fig. 33에서 나타난 바와 같이 두 시험 모두 10일 정도의 잠복기를 거쳐 부식전위가 -1050mV 부근으로 측정되었고, 침지시험의 잠복기가 염수분무시험보다 조금 길게 나타났다. 음극방식효과에서도 침지시험은 약 24일간 지속되고 염수분무시험에서 30일간 지속되어 침지시험이 보다 빠른 도막열화를 가속화시킴을 확인하였다.

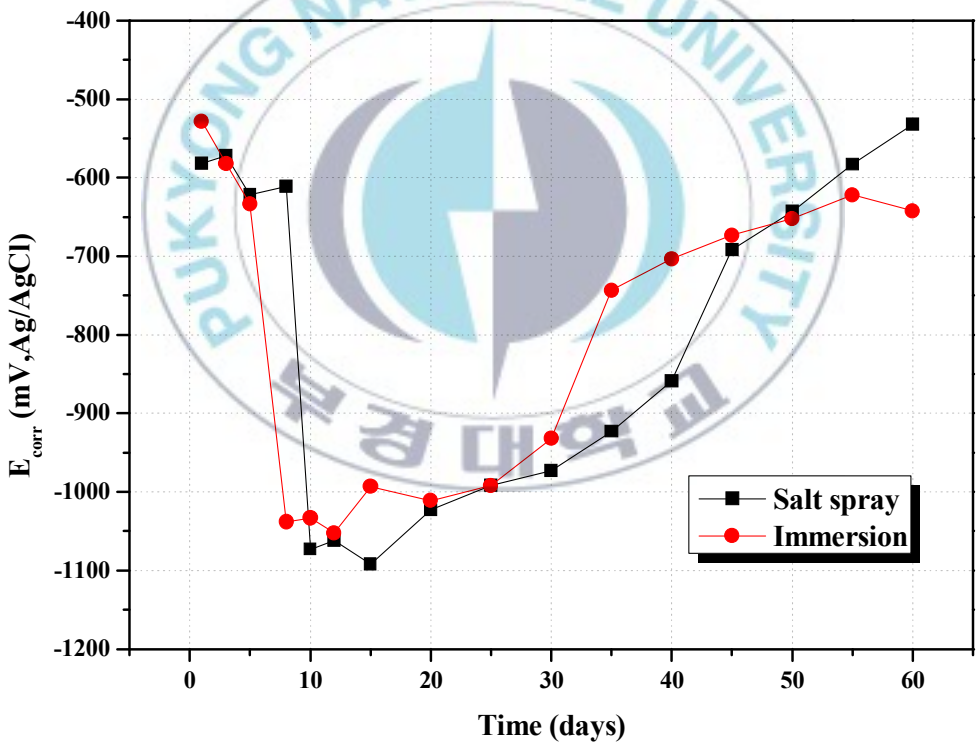


Fig. 34. Evolution of the corrosion potential E_{corr} with immersion, salt spray time for the zinc layer in the ZE system.

5. 결론

Embedded sensor를 이용한 EIS 측정 방법은 여러 층으로 구성된 유기도막 각 층의 임피던스 특성 변화를 관찰하는데 유용하였고, 육안으로 관찰이 불가한 내부의 상태를 비파괴적으로 검사할 수 있는 방법으로 응용 가능성을 확인하였다.

① 해수침지시험과 염수분무시험을 이용해 실험한 결과 유기도막의 임피던스 특성과 zinc 도막의 부식전위 모두 해수침지시험에서 더욱 그 성능이 저하된다는 것을 확인하였다.

② 여러 층으로 구성된 도막의 전체 임피던스 특성은 가장 높은 값을 가지는 단일 층이 지배적으로 작용하여 낮은 값을 가지는 단일 층과 관계없이 그 최고의 값과 동일하게 나타났다.

③ 중도 또는 상도가 적용된 Zinc-rich primer의 부식전위를 sensor를 이용한 측정으로 음극방식 상태를 확인할 수 있었고, 해당 중도 및 상도 내부로 수분이 유입되는 시간의 잠복기를 거쳐 측정이 가능하였다.

Reference

[1] Quan Su, Kerry N. Allahar, Gordon P. Bierwagen, Corrosion Science 50 (2008) 2381 - .2389

[2] A. Miszczyka, T. Schauerb, Progress in Organic Coatings 52 (2005) 298 - -305

[3] Kerry N. Allahar, Vinod Upadhyay, Gordon P. Bierwagen, Victoria Johnston Gelling, Progress in Organic Coatings 65 (2009) 142 - .151

[4] J.R. Davis, CORROSION : Understanding the Basics (2006) 363-405.

[5] S. Touzain, "Evaluation of thick organic coatings degradation in seawater using cathodic protection and thermally accelerated tests, progress in organic coatings 52 (2005) 311-319

[6] 이우진, 변수일, 전기화학적 교류 임피던스법의 원리 및 부식과학에의 응용, J. Corros. Sci. Soc. of Korea, 26 (1997) 120-140.

[7] G.W. Walter, A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, Corros. Sci, 26 (1986) 681, 703.

[8] Clive H. Hare, Paint Film Degradation : Mechanisms and Controls (2001) 325-327.

[9] A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, Prog. Org. Coat, 26 (1995) 1-28.

[10] J.R. Macdonald, J. Wiley, Impedance Spectroscopy, sect. 2.2, 3.4 (1987).