

임피던스 테스트를 이용한 도막의 방식평가

부경대학교 표면공학과 문명준

1. 서 론

Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)는 금속에 대한 유기도막, 즉 도료를 평가하는 빠르고 편리한 기술을 제공한다. EIS는 유기도막이 갖는 특별한 파라미터를 얻을 수 있는 확실한 도구로 알려져 있다. 따라서 이 기술은 도료를 개발하고 개선하는데 있어서 매우 유용한 속도론과 메카니즘에 관한 정량적 data를 제공한다.[1-9] 일반적으로 도장물의 전기 저항은 도장 상태를 평가하는 indicator이다. 보통 초기 저항이 $10^8\Omega/\text{cm}^2$ 이상이면 우수한 내식성을 가진다고 하고, $10^6\Omega/\text{cm}^2$ 이하이면 쉽게 부식이 일어난다고 평가한다. 이처럼 도막의 저항은 시간에 따라 감소하고, 이것은 도막을 통한 물이나 이온의 투과, 그리고 금속과 도막의 계면 사이에서 일어나는 부식반응과 관계된다. 그리고 전기용량(capacitance)의 변화는 상대적인 전해질의 흡수량과 금속면으로부터 도막의 박리 속도등과 밀접한 관계가 있다. 이처럼 금속피도물 위에 도장된 유기도막의 특성 변화는 도막의 전기화학적 성질과 밀접한 관련이 있고 이를 연구하기 위한 전기화학 기술은 그동안 비약적으로 발전해 왔다. 그 중에서도 도장을 평가하는 데 있어 EIS를 이용한 부식평가방법은 다른 전기화학기술을 앞질러 광범위한분야에 걸쳐 활용 되어져 오고 있다. 특히 전기, 전자측정기계의 정밀도가 대단히 향상되면서 방식도장계 평가 방법으로 방식 성능에 관한 전기 화학적 측정으로 current interrupter법(CT), acoustic emission법(AE), 광음향분광법(PAS) 또는 광음향법(PA), 주사전극법(SET), 또는 주사진동전극법(SVET) 등의 새로운 평가 방법이 제안되고 있다. 또 이같은 장치를 촉진부식 및 내후성 시험과 연결해 동시에 처리함으로써 그동안 정성적으로만 처리되던 시험 결과를 수리 통계학적으로 해석하거나, 이론적인 뒷받침을 토대로 도막의 내식성을 평가하는 통계 처리하는 방법이 제안되어 오고 있다. 이와 함께 퓨리에변환적외흡수분광기(FT-IR), X선 광전자 분광법(XPS), 전자 스핀공명스펙트럼(ESR)등의장치에 의한 방식평가 방법등 유기도막의 내식성을 평가하는 방법은 다양하게 발전하고 있다.[10-14] 따라서 이 평가 방법 중 활용도가 가장 높은 EIS에 대해 기본적인 이론과 유기도막에 대한 측정 결과의 해석방법, 그리고 이를 이용한 응용예를 중심으로 검토해 보고자 한다.

2. 이 론

2-1. 임피던스(impedance)

임피던스는 간단히 말해서 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor)등으로 부터 생기는 복합저항으로 봄이 제일 적합하다 하겠다. 축전기는 직류나 혹은 교류냐에 따라 그 대응신호가 다르므로 전기회로 안에서의 역할을 직류 및 교류회로속에서 각각 따로 생각해야 한다.

먼저, 저항인 경우 직류와 교류에 상관없이 저항 R(단위, Ohm(Ω))은 전기의 양에 연결짓는 가장 기본적인 방정식인 오옴의법칙(식(1))으로 나타내어진다.

$$v = i \cdot R \quad (1)$$

여기서, v 는 전압으로 그 단위는 volt이고, I 는 전류로 단위가 ampere이다. 그리고 저항은 교류회로건 직류회로건 간에 회로안에서의 이들의 역할이 정확히 같다. 그러나, 축전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로에 있느냐에 따라서 다르다. 따라서, 임피던스 측정법은 교류전원을 걸어줌으로서 생기는 전류를 측정하므로 축전기가 회로에 존재하는 경우 축전기의 역할에 대한 이해가 요구된다.

교류는 어떤 일정한 시간간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하며, 식(2)로 나타내어진다.

$$v(t) = v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2)$$

여기서 v_{\max} 는 주기적으로 변화하는 전위중 ωt 의 값이 $\pi/2$ 또는 $3\pi/2$ 일 때에 가지는 최고값이며, ω 는 각속도(angular velocity)로서 그 값은 $2\pi f$ 이다. 여기서 f 는 단위 sec^{-1} 를 가지는 주파수를 나타낸다. 교류회로에 저항만 끼어 있을때는 이미 지적인 바와 같이 오옴의 법칙을 그대로 사용할 수 있으므로, 이때 얻는 전류는 식(3)과같다.

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

여기서, i_{\max} 는 최고 전류값이다. 이 식(3)을 식(2)와 비교해 보면, 전류의 값은 저항 R

의 값에 따라 달라진다고 하지만 전위가 올라갈 때엔 전류도 올라가는 등 두 양들이 함께 sine함수에 따라 다닌다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다(in phase).

그러면 이번에는 축전기가 전기회로중에 연결되었을 경우를 생각해 보자. 실질적으로 대부분의 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질이 충전(charge)이된다. 충전된양 Q는식(4)로 나타내어진다.

$$Q = C \cdot V \quad (4)$$

여기서 C는 축전기의 크기이며, 그 단위는 faraday(=F)이다. 교류의 경우에는 V의 값이 식(2)으로 표현되므로 축전기에 충전되는 전기의 양은 식(5)와 같이된다.

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

그리고 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

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

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (7)$$

이 식으로 부터 i_{\max} 는 C 및 ω 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine함수를 따므로 전위보다 $\pi/2$ 라디안 만큼 먼저 상승 하강함을 알수 있다. 다시 말하자면 전류는 전위와 $\pi/2$ 라디안 만큼의 위상차를 가지고 있다(out of phase).

식(6)과(7)로부터

$$i_{\max} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \quad (8)$$

임을 알 수 있고, 오옴의 법칙으로 부터 $i=v/R$ 이므로 식(7)에 의하면 축전기를 가진 회로의 경우 저항R에 해당하는 양은 식(9)로 나타내어진다.

$$Z_c = v_{\max} / i_{\max} = 1/(\omega \cdot C) = 1/(2\pi fC) \quad (9)$$

이때 교류회로안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항이 행동하듯 하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. 식(9)로부터 알 수 있는 사실은 직류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f 와 축전기의 크기에 반비례하다는 사실이다. 다시 말하면 주파수가 아주 적은 경우 즉, 직류의 경우에는 저항이 무한대로 크지만, 주파수가 큰 경우에는 축전기가 거의 저항의 역할을 하지 않는다는 사실이다.

즉 저항에 연결된 교류원으로 인한 전류는 전위의 변화와 일치하는 위상으로 진행하지만, 축전기에 연결된 전원때문에 흐르는 전류는 전압보다 90° 앞서 진행하며 이들의 크기와 서로간의 위상관계를 그림 2에 보인 바와 같이 벡터(vector)의 합으로 나타낸다.

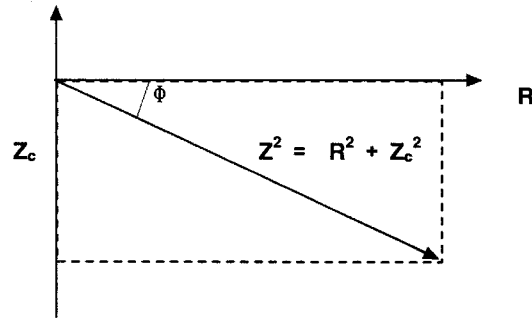


그림 1. 저항과 축전기가 연결된 회로에 있어서 impedance의 vector합성

저항까지 합친 임피던스는 이들 전체의 벡터합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로, 축전기는 허수라는 것을 나타내기 위하여 허수 상수 $j(=\sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 식(10)과 같이 표기한다.

$$Z = R - jZ_c \quad (10)$$

이는 저항을 축전기로 부터 얻는 값과 직접 더하거나 빼 수 없음을 시사한다.

이때의 위상각(phase angle)은 식(11)이 된다.

$$\phi = \tan^{-1}[(R^2 + Z_c^2)/R] \quad (11)$$

이들 중 식(10)에 나타난 내용을 좀더 새겨보면, 실수항 R과 허수항 Z_c 가 함께 섞여 있다. 임피던스를 측정할 결과를 도시하는데에는 Cartesian 방식을 많이 사용하므로, 식(10)을 먼저 Cartesian 방식으로 표현하면 식(12)와 같다.

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (12)$$

여기서 실수항인 Z' 은 x좌표로 나타내고 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y좌표값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다(그림 2). 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시함으로써 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 알수있다. Z'' 의 값이 축전기에서 나오는 경우 y축의 값은 (-)의 값을 취한다. 이 결과를 극좌표로 표시하면 식(13)과 같다.

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (13)$$

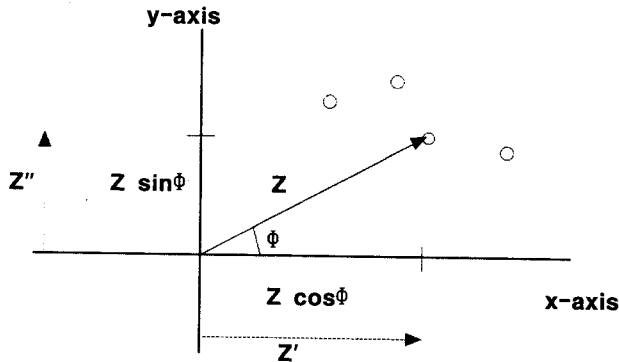


그림 2. Cell에서의 임피던스 Z . Z' 과 Z'' 은 각각 복소임피던스의 실수와 허수성분을 나타냄

측정시에 시료 cell에 주기적인 교류 전압 V^* 를 인가시킨 경우, cell을 흐르는 전류 I 는 그림 3과 같이 주기적으로 변화한다. 일반적으로 V^* 와 I^* 의 위상은 일치하지 않고, 위상차(ϕ)를 만든다. 즉 일정 주파수의 교류에 대한 응답은 전류를 저지하는 파라미터로서 임피던스의 절대치 $|Z| = V_{\max}/I_{\max}$ 만으로 나타내는 것이 불가능하고, 전

류와 전압의 위상차(식(13))를 고려할 필요가 있다. 이 같은 교류 응답은 복소 평면에서의 벡터 양을 고려하면 다음 식(14)와 같이 간단하게 기술하는 것이 가능하다.

$$V^* = V_{\max} \exp(j\omega t) = V_{\max}(\cos\omega t + j\sin\omega t) \quad (14)$$

여기서 $j = \sqrt{-1}$, ω 및 t 는 각속도 및 시간이다. 이 때의 전류 응답은 일반적으로 V^* 와는 다른 위상을 갖고 식(15)로 나타내어진다.

$$I^* = I_{\max} \exp(j\omega t + j\phi) \quad (15)$$

$$Z^* = (V_{\max}/I_{\max}) \exp(-j\phi) = |Z| \exp(-j\phi) = Z' - j Z'' \quad (16)$$

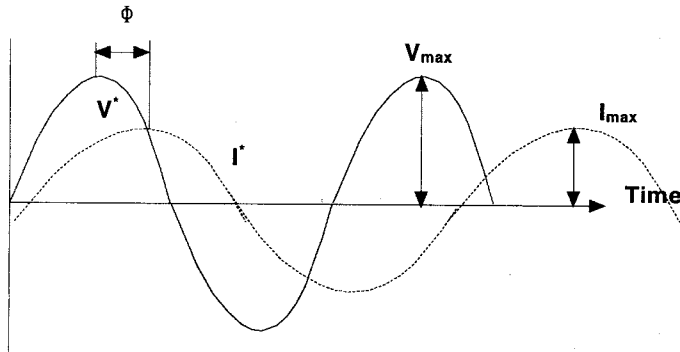


그림 3. cell내에서 주파수에 대한 전압과 전류의 sine곡선;

V^* =voltage, I^* =current, ϕ = phase difference

between the voltage and current.

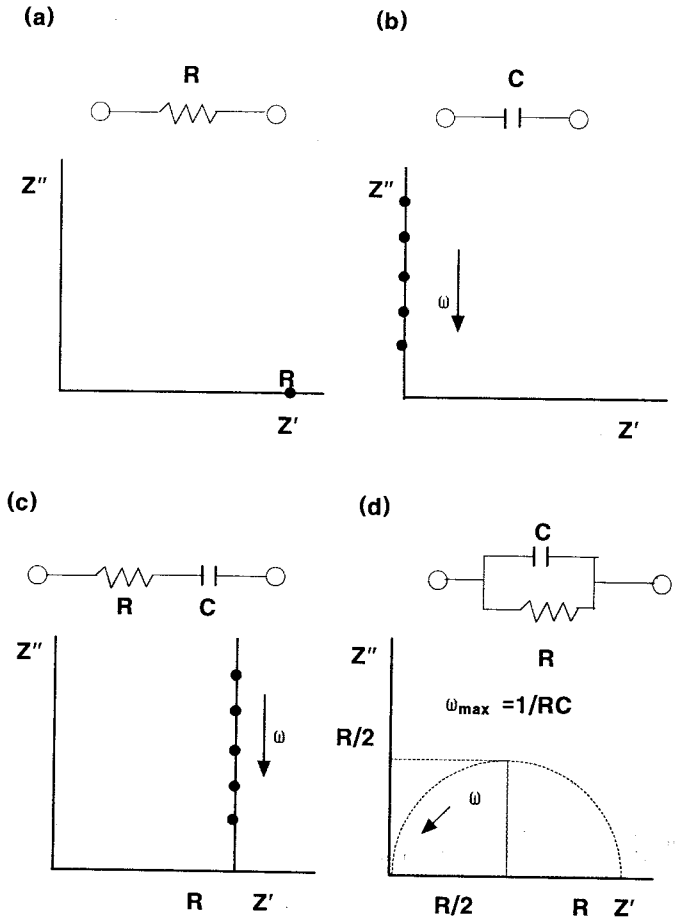


그림 4. Complex impedance plots for a combination of a resistor, R(a), and capacitor, C(b), (c) in series and (d) in parallel.

2-2. 등가 회로(Equivalent circuit)

다음에 저항 R과 용량 C로 된 간단한 회로에 대한 임피던스의 주파수 의존성을 생각해 보자. R의 임피던스는 $Z^* = R$ ($|Z| = R$) 이고, 전압과 전류의 위상은 일치하고 주파수 의존성을 갖지 않는다. Z' 를 X축, Z'' 를 Y축으로 하는 복소 임피던스 평면상의 궤적은 그림 4와 같이 된다.

C의 임피던스는 $Z^* = 1/(j\omega C) = -j/\omega C$ 로서 $|Z| = 1/\omega C$ 로 되고, 교류 전압의 위상은 인가전압보다 90° 진행되어 있다. 복소 임피던스는 Z'' 축상에 위치하고, 고주파수로 될 때만 임피던스는 감소한다(그림 4b). R과 C가 직렬인 경우의 임피던스는 각 임피던스의 합으로 식(17)이 된다.

$$Z = R -j/\omega C \quad (17)$$

R 과 C가 병렬인 경우 임피던스는 식(18)로 된다.

$$Z^* = R/(1 + (\omega CR)^2) - j\omega CR^2/(1 + (\omega CR)^2) \quad (18)$$

위의 식에서 임피던스 궤적은 Z' 축상의 $R/2$ 을 중심으로 한 반경 $R/2$ 의 반원으로 된다.

3. 유기도막에 대한 임피던스 해석법

그림 5는 유기도막이 도장된 전극(금속유기도장물)에 대한 대표적인 등가회로로 알려져 있는 것으로 C_{coat} 는 coating capacitance, C_{dl} 은 박리된 금속과 coating 계면에 있어서 전기이중층 capacitance, R_{sol} 은 전해질의 ohmic resistance, R_{pore} 는 도막의 micropore resistance, R_{pol} 는 금속소재의 분극저항이다.

이 등가회로의 저항과 capacitance로부터 예상되는 결과와 실험 결과가 일치할 때까지 값을 변화시킨다. 이 등가회로는 전해질, 도막, 도막과 금속의 계면으로 나누어 생각하면 된다.

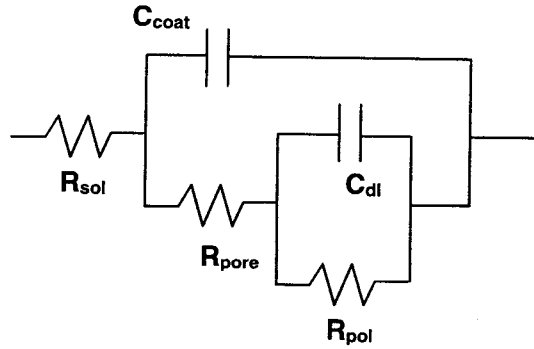


그림 5. 도장된 금속표면에 대한 일반적인 등가회로

그림 6과 7은 실험에서 측정된 임피던스 data를 그림으로 설명한 것으로 그림 6은 Bode plot로 전해질이 유기도막의 micropore를 통과했으나, 도막과 금속소재사이에 아직 박리는 일어나지 않은 상태를 나타내고 있다. 저주파수영역에서 나타나는 수평선 부분이 만나는 y좌표값이 이 도막의 임피던스를 나타낸다. 그리고 이 저주파수 영역의 임피던스값은 도막이 전해질로 포화될 때까지 시간이 따라 감소한다.

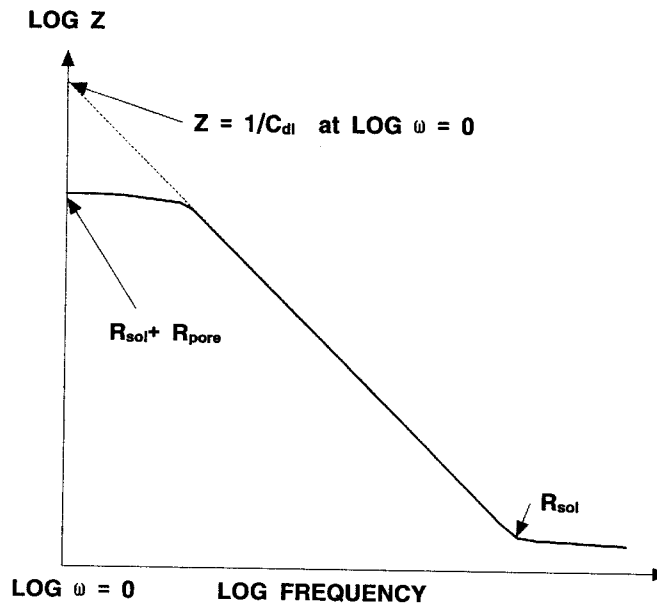


그림 6. 도장된 금속에 대한 Bode plot

이 결과로부터 도장된 시편의 도막에 전해질이 침투하는 속도를 결정할 수 있고, 이를

통해 도막의 porosity도 예측할 수 있다. 그림 7의 Bode plot은 도막이 소재로부터 박리되고 있음을 나타내는 것으로 중간부분의 수평선은 도막의 박리가 일어날 때 나타나는 특징적인 선이다. 그리고 전기이중층 capacitance의 크기는 전해질에 노출된 소재의 면적에 비례하므로 박리면적을 예측할 수 있다.

A) Coating capacitance, C_{coat}

C_{coat} 는 식(19)로 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 유전상수값이 3-4이지만, 도막내에 물의 함유량이 늘게되면 C_{coat} 는 증가하므로 C_{coat} 는 도막에 대한 물의 투과를 측정할 수 있다. 따라서 capacitance로부터 도막의 흡수성을 측정하는 가장 간단한 방법은 아래의 식(20)을 이용한다.

$$X_v = \log(C_{coat}/C_0)/\log 80 \quad (20)$$

여기서 X_v 는 도막에 흡수된 물의 부피분율을 나타내고, C_0 는 측정 초기값, 80은 물의 유전상수값이다. 이 부피분율로부터 물의 확산계수를 결정하는 것도 가능하다.

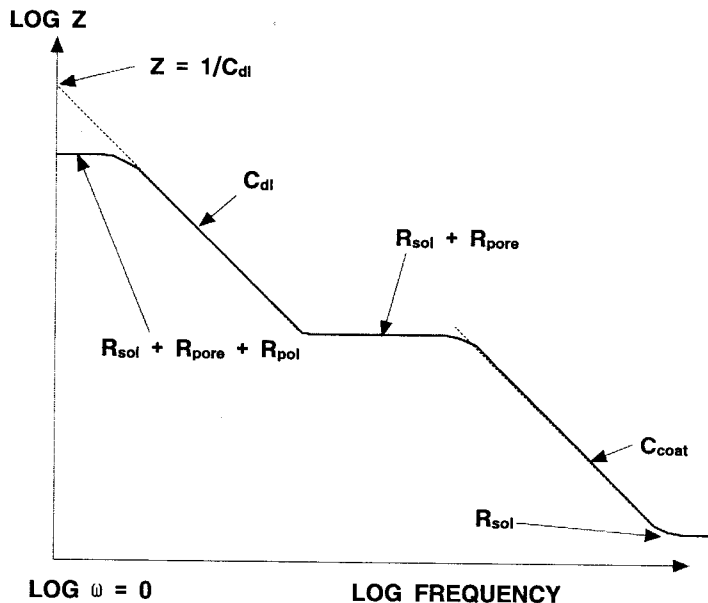


그림 7. 박리된 도막에 대한 Bode plot

B) Coating resistance, R_{pore}

전해질의 투과에 대한 결과로 생기는 pore resistance로 보통 설명하며, 낮은 경화밀도와 도막의 결함에서 오는 것으로 생각된다. 따라서 소재 표면에 수직인 pore나 capillary channel과 관계되는 것으로 식 (21)로 나타내기도 한다.

$$R_{\text{pore}} = d/\kappa N A_c \quad (21)$$

여기서 κ 는 전해질의 전도도이고, N 은 channel의 수이고, A_c 는 channel의 평균 단면적, d 는 channel의 길이를 나타내는 것으로 도막두께와 같다. 전해질의 저항은 식(22)에서와 같이 구할 수 있다.

$$R_e = d/\kappa A \quad (22)$$

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

$$R_e/R_{\text{pore}} = N A_c/A \quad (23)$$

$N A_c/A$ 는 도막의 porosity를 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

C) Double layer capacitance, C_{dl}

전기이중층 capacitance는 전해질에 노출된 소재의 면적과 박리면적에 비례하는 것으로 전해질이 도막을 통과해 소재에 도달한 후에 나타난다. 도막의 pore를 통해 노출된 면적은 박리면적에 비해서는 무시할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 박리면적 A_d 는 C_{dl} 에 의해 식(24)로부터 구할 수 있다.

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

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

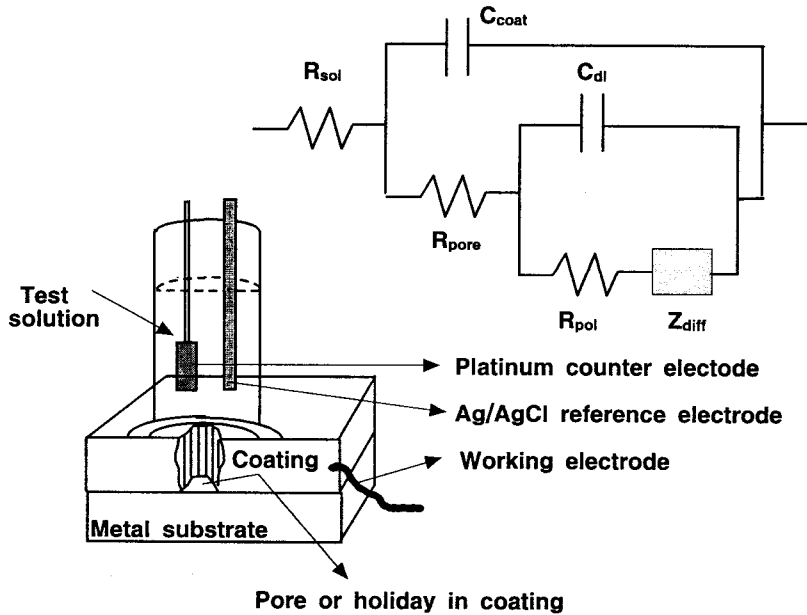


그림 8. pore를 가진 도막과 등가회로

(D) Polarization resistance, R_{pol}

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

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

여기서 R_{pol}^0 은 소재의 도장전 상태에서 평가된 값을 이용하고, 측정 동안 일정하다고 가정한다.

(E) Warburg impedance, Z_w

Warburg 임피던스는 식(26)으로 나타내고, 도막내의 이온 확산상수를 측정하는 가능

성을 제공한다.

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \quad (26)$$

여기서 σ 는 Warburg 계수이고, 확산계수와 다음 식(27)에 의해 관계된다.

$$\sigma = RT/\sqrt{2}n^2F^2cD^{1/2} \quad (27)$$

Warburg 임피던스는 Nyquist plot상에서 실수축에 정확하게 45° 로 올라가는 diffusion tail로 특징지어진다(그림 9). R_{pol} 과 Z_w 의 상대적인 값은 도장계가 charge transfer control을 하는지 diffusion control을 하는지를 결정한다. $R_{pol}/\sigma > 10$ 이면 charge transfer control을 하고, $R_{pol}/\sigma < 0.1$ 이면 diffusion control아래에 있다.

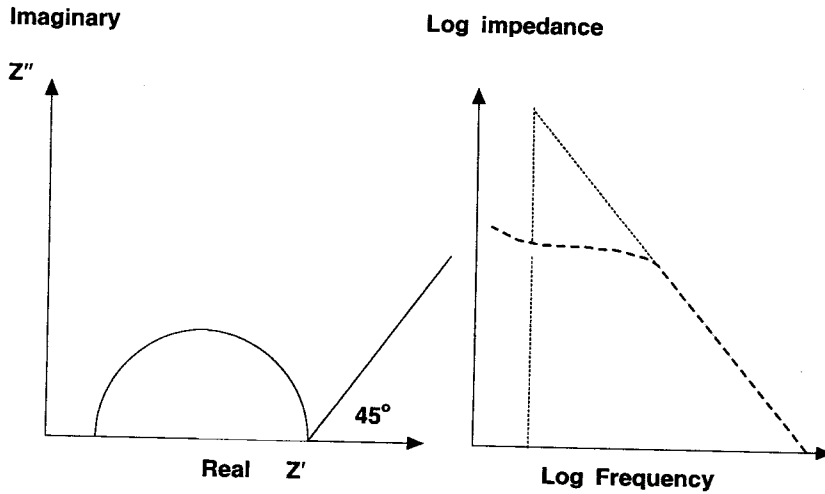


그림 9. Warburg impedance에 대한 Nyquist plot과 Bode plot

4. 각종 도장물에 대한 임피던스 측정에

- N. Tang, W. J. Ooij, and G. Gorecki, "Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals," *Progress in Organic Coatings*, 30, 255(1997).
- P. R. Sere, A.R.Armas, C. I. Elsner and A. R. Di Sarli, "The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance carbon steel/chlorinated rubber/artificial sea water systems," *Corrosion Science*, 38, 863(1996).
- R. P. Veracruz, A. Nishikata and T. Tsuru, "AC impedance monitoring of pitting corrosion of stainless steel under a wet-dry cyclic condition in chloride-containing environment," *Corrosion Science*, 38, 1397(1996).
- W. S. Tait, "Using electrochemical impedance spectroscopy to study corrosion behavior of internally coated metal containers," *JCT*, 61, 57(1989).
- F. Deflorian, L. fedrizzi and P. L. Bonora, "Impedance study of the corrosion protection properties of fluoropolymer coatings," *Progress in Organic Coatings*, 23, 73(1993).
- A. C. Ramamurthy, W. I. Lorenzen and S. J. Bless, "Stone impact damage to automotive paint finishes," *Progress in Organic Coatings*, 25, 43(1994).
- F. Mansfeld, H. Xiao, L. T. Han, and C. C. Lee, "Electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel exposed at remote marine test sites," *Progress in Organic Coatings*, 30, 89(1997).
- K. Juttner, "Electrochemical impedance spectroscopy of corrosion processes on inhomogeneous surfaces," *Electrochimica Acta*, 35, 1501(1990).
- S. Feliu, R. Barajas, J. M. Bastidas, and M. Morcillo, "Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy," *JCT*, 61, 71(1989).
- C. A. Gervasi and J. R. Vilche, "An impedance spectroscopy study of the anodically formed barrier layer on aluminium substrates," *Electrochimica Acta*, 37, 1389(1992)

5. 참고 문헌

1. J. E. O. Mayne. Br. Corrosion J., 5, 106(1970).
2. J. Wolstenholme, Corrosion Sci., 13, 521(1973).
3. H. Leidheiser, in H. Leidheiser Jr.(ed) Corrosion Control by coatings, Science Press, Princeton, NJ, 1979, pp. 143-169
4. H. Leidheiser, J. Coat. Technol., 63, 21(1991).
5. U. Steinsmo and E. Bardel, Corrosion, 48, 910(1992).
6. G. W. Walter, Corrosion Sci., 26, 681(1986).
7. J. G. N. Thomas, The Use of AC Impedance Spectroscopy for the study of Coated Metals; A Review, Paint Research Association, UK, 1990, 138pp
8. E. P. M. van Westing , G. M. Ferrari and J. H. de Wit, Corrosion Sci., (part1), 34, 1511(1993); (part2), 36, 957(1994); (part3), 36, 979(1994).
9. B. S Skerry and D. A. Eden, Prog. Org. Coat., 19, 379(1991)
10. C. T Chen and B. S. Skerry, Corrosion, 47, 598(1991).
11. T. W. Retting and M. J. Felsen, Corrosion, 32, 121(1976).
12. F. Mensfeld and P. J. Stocker, J. Electrochem. Soc., 124, 1301(1977).
13. H. S. Isaacs and M. W. Kendig, Corrosion, 36, 269(1980).
14. J. L. Gerlock, D. R. Bauer, L. M. Briggs, and R. A. Dickie, J. Coat. Tech., 57, 37(1985).

