2006년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 2006. 7. 12 - 14

송전 철탑 도료의 성능평가를 위한 교류임피던스 특성 평가

최인혁[1], 최장현[1], 이동일[1], 위화복[2], ,김태영[2], 민병욱[2], 백승도[2]
[1]전력연구원, [2]한국전력공사

A Characteristic of AC Impedance for property assessment of paints on Transmission Towers

I. H. Choi[1], J. H. Choi[1], D. I. Lee[1], W. B. Wie[2], T. Y. Kim[2], B. W. Min[2], S. D. Baek[2]
[1]KEPRI, [2]KEPCO

Abstract - 송전 철탑의 도장 도료의 성능 평가는 부착강도시험, 염수분무시험, 내후성시험을 실시하고 있으며, 본 연구에서는 새로운 도장성능 방법인 교류임피던스를 측정하여 철탑 도장 도료의 특성을 평가하였다. 그 결과 우레탄계 2회 도장은 침지 초기와 침지 6일 후 임피던스가 10^{10}[Ω]으로 양호한 특성을 보였지만, 새롭게 개발된 실록산계 1회 도장은 6일 침지 후 10^{7}[Ω]으로 낮아서 부식방식용 도장 도료로써의 특성은 낮았다. 따라서 철탑 도장 도료는 2회 도장을 실시하는 것이 타당한 것으로 사료된다.

1. 서 론

현재 전 세계적으로 이상기후로 부식 환경이 날로 악화되고 있어 금속재료의 부식이 촉진되고 있으며, 이러한 부식에 의한 직접적인 손실은 경제적으로 막대한 손실을 입히고 있으며, 우리나라의 경우 그 규모가 200~250억 달러에 달할 것으로 보고 되고 있다. 특히, 산업화의 역사가 30~40년 이상 길어지면서 화학, 석유화학, 발전설비 등의 노후화로 인해 부식의 심각성은 날로 증가하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력의 일환으로 강교, 플랜트, 발전설비, 선박 등의 분야에 사용되는 금속의 부식을 방지하기 위하여 중방식도료를 사용한 방식법이 현재 폭넓게 사용되고 있다. 송전 철탑의 부식방지용 도장으로 에폭시계 페인트가 사용되고 있으며, 도막의 두께는 100±10 [μm](건조 도막두께 기준)으로 규정하고 있다. 이러한 송전 철탑 도료의 성능 규격은 부착강도 시험[200psi 이상(ANSI N512-1974)], 염수분무 시험[1000시간에 10점 만점(ASTM B117-73)], 내후성 시험[300시간 시험하여 ΔE 값이 2 이하(KSM5000-3231)] 등을 평가하고 있다. 요즘 새로운 도료 성능평가 방법은 도막의 저항성 및 방청성능을 시험하여 전기화학적 교류임피던스를 이용하여 도막의 성능을 평가하는 방법이 적용되고 있다.

따라서 본 연구를 통해 송전 철탑 도료를 옥외 폭로 시험된 시험편을 새롭게 제시된 교류임피던스 측정 방법으로 도막의 방식성능 평가 및 금속소지/도막계면에서 발생하는 부식거동을 확인하여 철탑에 적용 가능성 여부를 판단할 수 있는 기초 자료를 얻고자 한다.

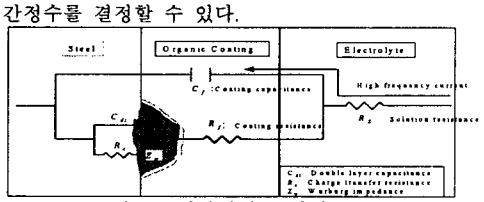
2. 본 론

2.1 교류 임피던스의 표시 방법

교류 임피던스의 표시 방법으로는 Nyquist plot과 Bode plot의 두 가지가 주로 이용되고 있다. 일반적으로 임피던스의 실수부를 R, 허수부를 X라고 하면 교류 임피던스 Z는 식 (1)으로 표시된다.

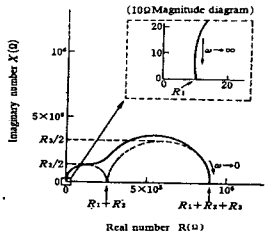
$$Z = R + jX \qquad (1)$$

Nyquist plot 은 각주파수 ω를 파라미터로 하고, 임피던스 Z, $|Z|$의 실수부 R을 횡축, 허수부 X를 종축으로 하여 복소 평면상에 linear scale로 표시하는 방법으로 전기화학분야에서는 Cole-Cole plot이라고 불러지고 있다. 먼저 복소평면 표시인 Nyquist plot은 그림 2에 나타낸 것과 같이 알기 쉬운 표시 방법이고, 몇 개의 완전한 반원을 만드는 경우에는 매우 정밀도가 높은 것으로서 그 저항성분이나 시간정수를 결정할 수 있다.

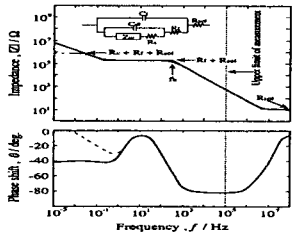


<그림 1> 일반적인 도막의 등가회로

한편 bode plot은 주파수와 임피던스가 대수로 표시되기 때문에 정밀하게 읽을 수는 없지만, 저주파수에서 고주파수까지 넓은 범위의 임피던스의 변화를 나타낼 수 있는 장점이 있다. 더욱이 임피던스가 측정시간에 따라 큰 폭으로 변화하는 경우에도 동일 그림 상에 표시할 수 있고 경시변화의 비교가 쉽고 오차의 비율은 그림의 어디에서도 일정하게 평가할 수 있다. 이런 이유로부터 도장강판의 부식과 같이 임피던스 및 시간정수가 큰 폭으로 차이가 나는 시스템에 대한 해석은 Bode plot의 쪽이 적당하다고 할 수 있다

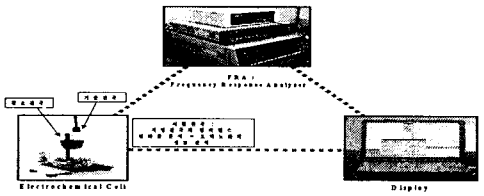


<그림 2> Nyquist plot



<그림 3> Bode plot

2.1.1 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)의 구성



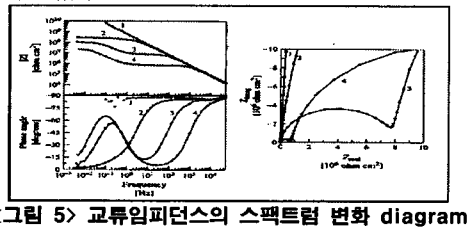
<그림 4> Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)의 구성

EIS의 측정 원리는 FRA(Frequency Response Analyzer)를 통한 주파수의 함수로 전위를 인가시킨 후 응답한 전류의 진폭과 위상차이를 측정함으로써 cell을 통과하는 전압과 전류의 비를 통해 저항을 측정하는 장비이다.

2.1.2 도막 노화에 따른 등가회로와 교류임피던스 diagram

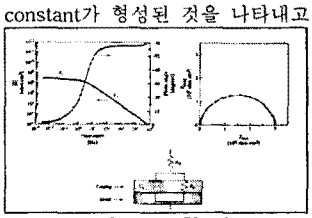
교류임피던스는 그림 4와 같이 교류 회로상에서 발생하는 성분, 도막의 정전용량(C_f), 도막의 저항(R_f), 전기이중층 용량(C_{dl}), 전하이동저항(R_c), 확산 임피던스(Z_w) 등의 도막/계면에서 발생할 수 있는 모든 성분들을 분석할 수 있다. 즉, 등가회로상의 전류 흐름 방향을 알고, 각 파라메타로부터 도막의 노화 정도를 평가 할 수 있다.

일반적으로 도막의 노화에 따른 교류임피던스 특성 변화는 크게 bode plot와 Nyquist plot로 주로 나타내고 있다. 앞에서 설명한 것과 같이 bode plot은 주파수와 임피던스가 대수로 표시되기 때문에 정밀도는 약간 떨어지지만, 저주파수에서 고주파수까지 넓은 범위의 임피던스의 변화를 나타낼 수 있다. 특히 임피던스가 측정시간에 따라 큰 폭으로 변화하는 경우에도 동일 그림 상에 표시할 수 있고, 시간에 따른 임피던스 변화의 비교가 쉽고, 오차의 비율에 대한 것을 그림의 어디에서도 일정하게 평가할 수 있다. 이런 이유 때문에 도장강판의 부식과 같이 임피던스 및 시간정수가 큰 폭으로 차이가 나는 시스템에 대한 해석에는 Bode plot을 적용하는 것이 적당하다. 한편 복소평면으로 표시되는 Nyquist plot은 짧은 주파수 영역에서는 알기 쉽게 표시할 수 있고, 몇 개의 완전한 반원을 만드는 경우에는 저항성분이나 시간정수를 매우 정밀도를 높게 나타낼 수 있는 장점을 가지고 있다.

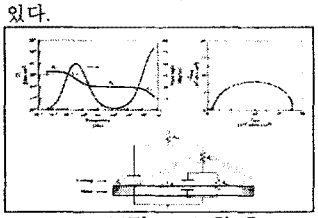


<그림 5> 교류임피던스의 스펙트럼 변화 diagram

그림 5에서 표시된 1은 도막의 경우, bode plot에서는 전 주파수 영역에서 -1의 기울기 값을, Nyquist plot에서는 거의 수직상태로 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 도막의 정전용량(C_f)만의 측정되고 있기 때문에, 도막의 성능이 매우 우수한 경우에 나타내는 현상이다. 그리고 2는 Bode plot에서 고주파수 영역에서는 도막의 정전용량을, 저주파수에서는 도막의 임피던스($10^8\Omega$), 그리고 Nyquist plot에서는 기울기가 약간의 반원형으로 변화하는 것은 도막이 어느 정도 노화된 것을 의미하는 것이다. 3, 4의 경우는 도막내에 부식인자(물, 산소 등)가 침투하여 도막/소지금속 계면에 전기이중층 용량, 금속의 전하이동저항 및 확산임피던스가 발생한 상태, 즉 two time constant가 형성된 것을 나타내고 있다.



<그림 6> 노화 전



<그림 7> 노화 후

그림 6와 그림 7는 노화전과 노화후의 교류임피던스 특성을 Bodc plot과 Nyquist plot의 변화를 나타내었다. 도막의 등가회로에서 각 파라메타의 특성변화로 도막의 노화 정도를 평가할 수 있다.

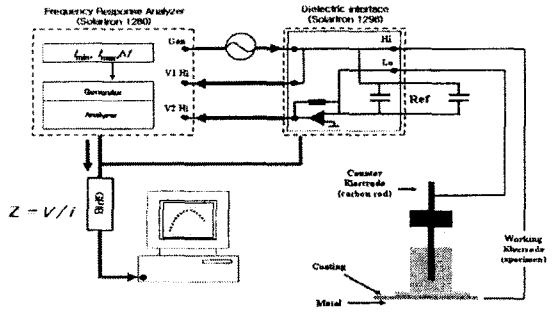
2.2.1 교류임피던스 실험방법

시험편은 각 회사별 옥외폭로 후 시험편을 사용하였으며, 실험에 사용된 시험편은 다음 표 1에 나타내었다.

<표 1> 각 사별 도장횟수 및 옥외폭로기간에 따른 시험편의 목록

	회사명	도장횟수	옥외폭로
A	B회사	1회	11개월
B	〃	〃	5개월(재시험)
C	A회사	1회	11개월
D	C회사	1회	11개월
E	C회사	2회	5개월
F	D회사	1회	

EIS는 각 시험편을 0.5M-NaCl에 침지하여 초기 거동과 침지 후 거동을 비교 관찰하였다. 시험은 초기 거동과 침지 6일 후의 도막 상태를 비교하였다. 측정부위는 2개의 부위를 각각 측정하였다. EIS 측정은 2전극방식으로 측정하였으며 전해질 용액은 0.5N-NaCl을 사용하였다. 또한 전극 면적은 13.9cm^{2}로 하였다. 주파수 범위는 100KHz~10mHz로 하였으며, electrochemical impedance spectroscopy FRA 1260, Dielectric interface 1296(Solatron사, England)을 사용하였다. 인가 교류 전압은 50mV, decade는 5로 하였다. 임피던스는 각 주파수(대수)에 대한 임피던스의 절대치 |Z|의 Bode plot과 Nyquist plot으로 표시하였다. 그리고 임피던스 측정 장치의 모식도는 그림 8에 나타내었다.



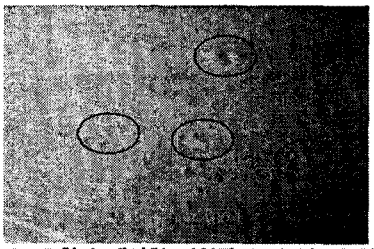
<그림 8> 임피던스 측정 장치의 모식도

2.2.2 교류임피던스 결과 및 고찰

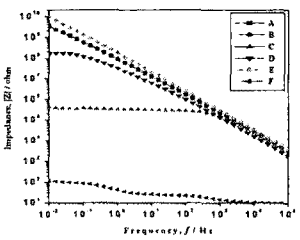
그림 9와 그림 10에서는 각 사별 시험편을 침지 초기와 침지 6일 후의 임피던스 특성을 Bode plot과 Nyquist plot으로 나타내었다. 침지 초기에는 A, B, E의 시험편의 경우 축전기 거동을 나타내었다. 이것은 도막이 전해질 용액의 침투를 차단하여 장벽역할을 하고 있는 것으로 생각된다. 그러나 C, D시험편의 경우는 도막이 이미 노화가 되어 전해질용액의 침투를 억제할 수 있는 기능을 상실한 것으로 판단된다. 또한 이러한 이유 때문에 도막/금속계면에 부식이 어느 정도 진행된 것으로 생각된다. F의 경우에는 침지초기 상태부터 도막이 소지를 전혀 보호할 수 없을 정도로 노화가 진행되어 그 기능을 완전히 상실한 것으로 판단된다.

침지 6일 후의 각 사의 시험편의 임피던스 거동은 E의 경우에는 여전히 높은 저항값으로 축전기 거동을 나타내었다. 그러나 A, B, C, D 시험편은 초기 $10^{10}\Omega$에서 $10^7\Omega$이하까지 저항값이 감소하였으며, 그림 9과 같이 도막의 외관에 여러 개의 부풀음(blister) 현상이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다.

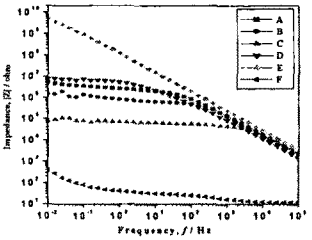
E시험편이 방청성능이 우수한 것은 옥외 폭로기간이 짧은 이유도 있겠으나 2회 도장에 의해서 1회 도장에서 발생할 수 있는 기공 및 pinhole 등을 없앨 수 있는 도막형성에 의한 것으로 판단된다. A와 D 시험편의 경우엔 동일한 옥외 폭로기간과 1회 도장이라는 점에서 볼 때 거의 유사한 방청성능을 보이고 있으나 D시험편이 조금 더 높은 임피던스 나타내는 것을 알 수 있다. 그 외 시험편의 경우는 매우 낮은 임피던스 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.



<그림 9> B회사 재시험 시험판의 외관(6일 침지후)



<그림 10> 침지초기



<그림 11> 침지 6일후

2.2.3 교류임피던스 시험 결과

B회사도료(1회 도장, 옥외폭로 11개월), B회사도료 재시험(1회 도장, 옥외폭로 5개월), C회사(2회 도장, 옥외폭로 5개월)의 도막은 침지초기 상태의 임피던스는 $10^{10}\Omega$ 정도의 매우 우수한 임피던스를 나타내었다. 그러나 침지 6일 후 임피던스 결과는 C회사(2회 도장, 옥외폭로 5개월)의 경우는 그대로 $10^{10}\Omega$을 유지하였으나, B회사도료(1회 도장, 옥외폭로 11개월), B회사도료 재시험(1회 도장, 옥외폭로 5개월)의 경우는 $10^7\Omega$까지 떨어지는 현상을 나타내었다. 그 외 다른 시험편도 $10^7\Omega$이하의 낮은 임피던스를 나타내었다. 특히 D회사도료의 경우는 매우 낮은 임피던스를 나타내었다.

3. 결 론

1. 송전철탑 도장성능 특성 평가 방법으로 촉진내후성시험, 염수분무시험, 부착강도시험, 옥외폭로시험이 있으며 한국전력의 기준을 통과하여야 한다.
2. 교류임피던스 시험은 한 도막의 저항성 및 방청성능을 시험하기 위해 교류임피던스 시험법을 이용하여 도막/금속계면에 일어나는 도막의 방식능력 및 도막자체의 성능을 평가한다.
3. 교류임피던스 시험결과는 B, C회사의 도료는 침지초기에는 매우 우수하였다. 그러나 침지 6일 후에는 C회사의 도료는 $10^{10}\Omega$ 그대로 유지되었지만 B회사 도료는 임피던스가 $10^7\Omega$까지 떨어지는 경향을 나타냈다. 그 외 시험편들은 매우 낮은 임피던스를 나타내었다.
4. 본 연구의 대상이 되는 송전철탑의 도료의 경우 일반적으로 유연성의 저하로 크랙이 발생하기 쉽고, 층간 부착력이 떨어져 조기부식발생 가능성이 높고, 복잡한 구조물의 경우는 최소 도막두께를 200㎛이상 되어야 방식기능을 발휘하는 것으로 보고 되고 있는 만큼 송전철탑 도장 도료는 2회 도장을 실시하는 것이 타당한 것으로 사료된다.

[참 고 문 헌]

[1] 최인혁, "송전철탑 도장 신도료 성능평가" 전력연구원, 2005.
[2] ISO, "Paint and varnishes-standard practice for electrochemical impedance spectroscopy", preliminary registration form, 2005.
[3] ASTM D 4541, "Test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion tester", 2002.