

화상처리 기법과 전기화학적 임피던스 분광법을 이용한 강교 도장용 에폭시 하도 도료의 열화 평가

이 찬 영·이 상 훈·박 진 환[†]

한국도로공사 도로교통연구원, 경기도 화성시 동탄면 산척리 50-5

부경대학교 응용화학공학부, 부산광역시 남구 용당동 산100

Evaluation of Deterioration of Epoxy Primer for Steel Bridge Coating using Image Processing and Electrochemical Impedance Spectroscopy

Lee Chan Young, Lee Sang Hun, and Park Jin Hwan[†]

Expressway & Transportation Research Institute Korea Expressway Corporation

50-5, Sancheok-ri, Dongtan-myeon, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, Korea

Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-Gu, Busan, Korea

본 연구에서는 강교 도장재료로 사용될 수 있는 에폭시 하도 도료를 도포한 시험편을 촉진시험을 통해 열화시킨 후 도막의 외관 평가 및 EIS에 의한 평가를 실시하고, 그 2가지 방법에 대한 비교 분석을 실시하였다. 화상처리 기법에 의해 구한 총 열화 면적율과 열화도 평점 산정 결과를 상호 비교해 본 결과 녹이 발생한 경우가 그렇지 않은 경우보다 열화도 평점이 높게 나타났다. 이는 강교 도장의 열화도 평가 기준에서 단위 열화 면적율당 부여하는 열화도 평점이 박리의 경우보다 녹의 경우가 더 크기 때문이다. 열화 면적율과 EIS 측정 데이터를 비교해 본 결과 녹의 면적율 약 0.1% 이상, 블리스터링의 면적율 약 3% 이상만 되어도 도막의 임피던스는 약 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 혹은 그 이하로 크게 저하되었다. 2개의 시험편을 제외한 모든 시험편에 대해 전하전달저항(charge transfer resistance, R_{ct})과 이중층 정전용량(double layer capacitance, C_{dl}) 값이 나타났으며, 이 결과로부터 이들 시험편들은 도막과 강재 계면에 수분이 축적되어 부식이 진행되고 있음을 알 수 있었다. 열화도 평점과 EIS 측정결과를 상호 비교해 본 결과 저주파수(10 mHz)에서의 임피던스 값이 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하로 떨어진 경우는 모두 열화도 평점이 10점 이상으로 나타났으며, NORSOK cyclic test 과정에 의해 열화시킨 경우 열화도 평점이 높지 않음에도 불구하고 임피던스는 가장 낮게 나타났다. 이것은 도장계와 열화조건이 주 시험편과 다르기 때문인 것으로 판단되며, 열화조건이 더 가혹하거나 복합적일 경우 외관 상태에 비해 도막의 저항이 더 크게 저하될 가능성이 있다고 생각된다.

In this study, both evaluations by visual imaging for exterior view of coating and by EIS were executed for epoxy primer coated specimens deteriorated by accelerated test, and comparison and analysis were carried out for 2 evaluation methods. In the comparison between total damaged area ratio acquired by image processing method and deterioration point, higher deterioration points were appeared for rusted specimens than for non-rusted specimens. It is attributed that deterioration point per unit area ratio given for rust is higher than for peeling. In the comparison between total damaged area ratio and EIS result, impedance of coating was largely decreased as about $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ or less when rust area ratio is more than about 0.1%, and blistering area ratio is more than about 3%. Charge transfer resistance (R_{ct}) and double layer capacitance (C_{dl}) values were appeared for all specimens except 2 ones, which shows that water is accumulated and steel substrate is corroded at coated film-steel interface. In the comparison between deterioration point and EIS result, more than 10 points as deterioration point were given for specimens of below $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ of impedance at low frequency. For specimens deteriorated by NORSOK cyclic test, impedance was lowest of all, though deterioration point was not high. It is thought to be attributed that coating system and accelerated deterioration condition of cyclic tested specimens were different from those of main specimens. From the result, it is thought that coating resistance can be relatively more decreased than deterioration degree estimated from exterior view under more severe corrosion environment or in the present of more complex deterioration factors.

Keywords : organic coating, deterioration point, visual image method, EIS,

[†] Corresponding author: jhpark@pknu.ac.kr

1. 서 론

강교량 등의 각종 구조물에 사용되는 철강은 그 수와 규모가 급증하고 있어서 현대문명에서 필수 불가결한 중요한 재료이지만 주변 환경에 존재하는 물과 산소에 의해 부식된다는 중요한 결점이 있다. 특히, 철강 중심의 금속재료는 안정된 천연금속 산화물(녹의 형태)인 광석에 많은 에너지를 가해서 쓸모 있는 실용재료로 환원시킨 불안정한 것이므로 다시 안정한 원래상태로 되돌아가려는 천부적인 부식성을 가지고 있다.

금속재료의 부식손실은 최근의 조사에 의하면 서구공업국에서도 GNP의 무려 2~3%에 달한다고 한다.¹⁾ 부식에 의한 직접손실 이외에도 부식으로 인한 수리 운휴나 가동중단, 효율저하, 재건설, 과중한 설계 등의 간접손실까지 가산한다면 그 경제적인 손실은 실로 막대한 것이다. M. R. Louthan의 보고¹⁰⁾에 따르면 미국에서의 부식에 의한 간접손실까지 감안한 비용은 연간 약 2,500억 달러에 달하는 것으로 추산하였다. 또한 부식문제는 경제적인 면뿐만 아니라 안전사고로 인한 인명피해로도 이어질 수 있기 때문에 이러한 부식문제의 심각성을 바로 인식하는 것은 매우 중요하다고 하겠다.

강재의 방지법에는 여러 가지가 있을 수 있지만 그 중에서도 도장은 부식을 억제하는데 효과적이고 편리한 방법으로 현재까지 주로 사용되어 왔고, 도로의 주요 구조물인 강교의 경우도 대부분 부식방지를 위해 도장을 이용한다. 그러나 도막의 수명이 교량의 수명보다 훨씬 짧기 때문에 건설당시에 이루어진 도장이 교량의 수명이 다할 때까지 제 역할을 하는 것은 불가능하므로 이에 대한 지속적인 유지보수가 반드시 필요하다. 강구조물의 효율적인 유지보수를 위해서는 내구성 증진을 위해 사용되는 방식도장의 도막 열화도를 올바르게 평가하고 그 잔존 수명을 예측하여 최적의 시기에 보수도장 혹은 재도장하는 것이 매우 중요하다.

일반적으로 강교 도장의 재도장 시기를 판단하는 도막조사는 주로 육안 관찰만 의존하여 이루어지기 때문에 도장도료에 관한 지식이나 경험의 유무에 따라 판정 결과에 개인 오차가 발생하게 된다. 또한 정확한 진단을 행할 수 있는 전문인력의 절대 부족으로 인해 현재 강교 도장 상태에 관한 객관적, 정량적, 과학적 평가의 수행을 통한, 적절한 재도장 시기의 판단이 어려운 형편이다.

이러한 관점에서 도막의 진단을 보다 합리적으로 실시하고 객관적인 재도장 시기를 결정하기 위해 화상처리 기법을 이용한 시스템 개발에 대한 관심이 높아지기 시작했다. 세계적으로 보았을 때 일본에서 가장 활발하게 진행되어 왔고, 대표적인 시스템으로서 일본 국토교통성의 COMS,⁵⁾ 일본 도로공단의 Paint View⁴⁾ 등이 있다. 이러한 시스템들은 1990년대에 개발하기 시작하여 현재는 완전히 실용화되었

으며, 관리 대상인 모든 강교에 대하여 이 시스템들을 활용하고 있다.

국내의 고속도로 건설 및 유지관리의 주체인 한국도로공사에서도 이러한 국제적 추세에 따라 화상처리 기법을 도입한 강교 도막진단시스템^{2),3)}을 개발한 바 있다. 이 시스템은 2003년부터 개발하기 시작하여 2006년에 개발 완료되었으며, 현재는 실용화 단계로서 점차 그 적용범위를 넓혀가고 있다.

그러나, 이러한 화상처리 기법에 의한 평가방법은 도막 외관으로 나타나는 녹, 박리 등의 열화정보만을 가지고 평가하는 방법으로서 넓은 범위의 도막에 대해 빠르고 간편하게 평가할 수 있는 장점이 있지만 외관상으로 나타나지 않는 도막내 수분축적, 도막하 부식 등의 세부정보까지는 파악할 수 없다는 단점이 있다.

이러한 단점을 보완할 수 있는 평가 기법으로 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)이 최근 각광을 받고 있고, 미 연방도로청(Federal Highway Administration, FHWA)과 같은 기관에서도 최근 EIS를 이용한 강교 도장재료의 성능 평가 연구⁹⁾를 수행해 오고 있다. EIS는 측정 대상 도막에 손상을 주지 않고 도막의 성능을 평가할 수 있는 특성 때문에 비파괴 측정 기술로서 널리 사용되고 있으며, 다수의 연구자들이 부식 환경에 노출된 유기도장의 거동 평가를 위해 기존의 방법에 대한 보완적인 수단으로써 사용한 바 있다.^{6),8),11),12), 15)} 또한, Scully 등은 에폭시 도장 강재 및 에폭시 도장 마그네슘 합금에 대한 연구에서 저주파수 임피던스와 장기 도장 열화와의 상관관계를 발견하였다.^{13),14)} Scully 등의 또 다른 연구에서는 EIS를 이용하여 유기도장 강재의 손상 면적을 정량화하기도 하였다.⁷⁾

본 연구에서는 강교 도장재료로 사용될 수 있는 에폭시 하도 도료를 도포한 시험편을 촉진시험을 통해 열화시킨 후 도막의 외관 평가 및 EIS에 의한 평가를 실시하고, 그 2가지 방법의 비교 분석을 통해 각각의 평가법의 장단점을 살릴 수 있는 강교 도장의 적정 열화도 평가 방법에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 열화조건

시험편은 주 시험편 7개와 도장계 및 열화조건에 따른 차이를 비교하기 위한 보조 시험편 3개를 제작하였다. 먼저 표면처리를 위해 150×75×2.5 mm의 HR강판을 알칼리 탈지 후 grit로 blasting처리하여 30~40 μm의 균일한 표면 조도를 형성하였다. 도장은 air spray법으로 하였으며 건조 도막두께는 100~120 μm로 조절하였다.

주 시험편 제작에 사용된 도료는 중방식용 하도로 널리

사용되고 있는 BPA-형 에폭시수지와 polyamide 경화제를 이용하였으며, 안료는 방청안료로 Busan[®]11, 체질안료로 Silica, Talc, Baryte를 사용하였다. 제작된 주 시험편은 0.5 M NaCl 용액에 침지하여 15주(2520시간) 동안 열화시켰다.

3개의 보조 시험편 중 2개는 에폭시 및 우레탄계 도료를 도포하여 NORSOK M 501 cyclic test에 의해 열화시켰다. NORSOK M 501 cyclic test는 3단계 열화 과정(UV-응축 과정, 염수분무 과정, 건조 과정)을 반복적으로 실시하였다. UV-응축 과정은 ASTM G53에 따라 QUV에서 80시간, 염수분무 과정은 ISO 7253에 따라 72시간, 건조 과정은 상온에서 16시간 실시하였다. 3단계의 열화과정을 1번 수행하는 것을 1사이클로 하였을 때, 총 25사이클, 4200시간 동안 수행하였다. 나머지 1개의 보조 시험편은 아크릴-우레탄 도료를 도포하여 촉진 열화 과정 없이 온전한 상태로 보관하였다. Table 1에 시험편 제작에 사용된 도료와 촉진 열화 조건을 나타내었고, Table 2에 촉진열화 후의 시험편 사진을 나타내었다.

2.2 도막 외관의 열화상태 분석

도막의 열화등급 평가를 위해 ASTM D 610에 따른 녹등급 평가와 ASTM D 714에 따른 블리스터링 등급 평가를 실시하였고, 정확한 열화 면적율을 구하기 위하여 한국도로공사에서 개발한 도막진단 프로그램을 이용하여 화상처리한 후, 녹과 블리스터링의 면적율을 구하였다. 이 때 부식생성물(녹)이 도막표면으로 흘러나와 붉은색으로 오염된 부위는 녹 발생 부위가 아닌 것으로 간주하였다. Fig. 1에 도막진단 프로그램 실행 장면을 나타내었다.

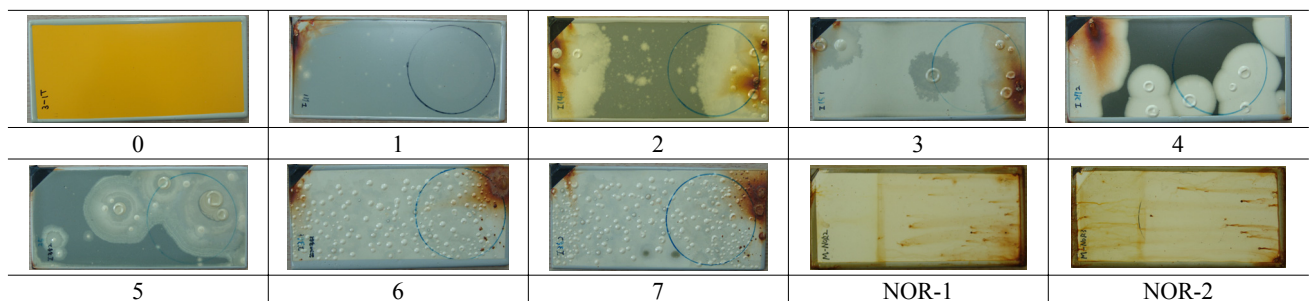
화상처리에 의한 평가 대상면적은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 시험편 전체 면적 112.5 cm²(7.5×15 cm) 중 59.85 cm²(6.3×9.5 cm)로 국한하였다. 이는 NORSOK cyclic test를 거친 시험편의 경우 자외선에 노출된 부위의 면적이 59.85 cm²(6.3×9.5 cm)에 해당하기 때문에 모든 시험편에 대해 동일한 부위 및 동일한 면적을 적용하는 것이 타당하다고 판단하였기 때문이다.

화상처리에 의한 열화 면적율 산정 결과를 토대로 하여 한국도로공사에서 적용하고 있는 강교 도장의 도막열화도 평가 기준에 따라 각 시험편에 대해 열화도 평점을 부여하였

Table 1. Materials used in preparation of specimen and accelerated test condition

| 시험번호 | 도장계 | 안료 | | | 열화조건 |
|------|-------------------|-----------------------|--------|-----------------|--------------------------------------|
| | | 방청안료 | 체질안료 | 안료비율 (방청:체질) | |
| 0 | 아크릴-우레탄 | | | | - |
| 1 | 에폭시 하도 | Busan [®] 11 | silica | 80:20 | 0.5M NaCl 용액에 침지(2520시간) |
| 2 | | | | 43:57 | |
| 3 | | | | 30:70 | |
| 4 | | | talc | 0:100 | |
| 5 | | | baryte | 43:57 | |
| 6 | | | | 15:85 | |
| 7 | | | | 15:85 | |
| NOR1 | 에폭시 하도/ 우레탄 상도 | | | | NORSOK M 501 cyclic test (4200시간) |
| NOR2 | | | | | |

Table 2. Images of deteriorated specimens



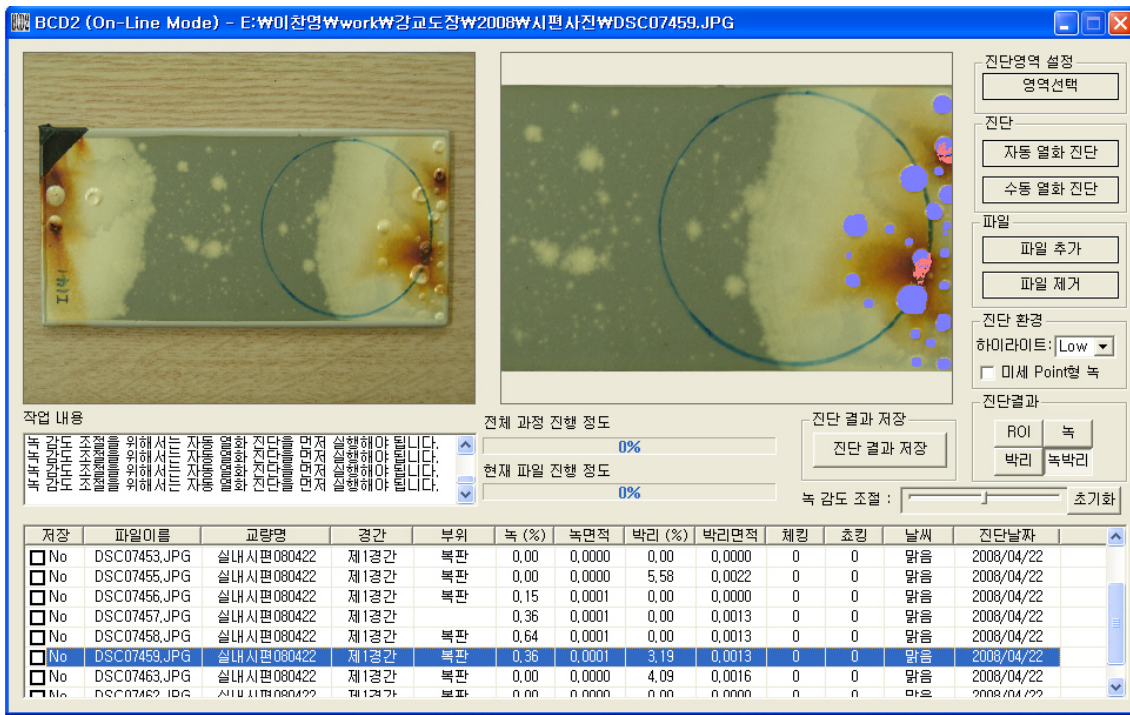


Fig. 1. Captured screen of executed coating diagnosis program

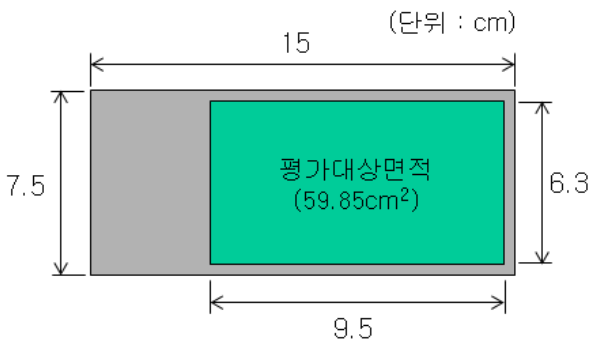


Fig. 2. Selection of target area of evaluation

다. Table 3에 나타난 강교 도장의 도막열화도 평가 기준에서 평가항목은 녹, 박리, 체킹, 초킹, 경관조건 등 5개 항목인데, 본 실험에서 나타난 열화 종류는 녹과 블리스터링이었으므로 블리스터링의 평점은 박리의 평가기준에 따라 부여하였다.

2.3 EIS 측정 및 분석

EIS 측정은 시편의 모든 열화 과정이 종료된 후에 상온에서 약 8시간 건조 후 각 시험편을 0.5 M-NaCl 용액에 약 30분정도 침지하여 안정화시킨 다음 측정하였다. 측정장비는 Solatron사의 FRA (frequency response analyzer, 1252A) 및 dielectric interface (1296)를 조합하여 사용

하였다. 임피던스 세부 측정조건을 Table 4에 나타내었다.

임피던스 측정 결과로부터 저주파수(10 mHz)에서의 임피던스, 계면임피던스(interfacial impedance), 전하전달 저항(charge transfer resistance, R_{ct}), 이중층 정전용량(double layer capacitance, C_{dl}) 등을 구하였다. 이중 전하전달저항(R_{ct}) 및 이중층 정전용량(C_{dl})은 임피던스 분석용 소프트웨어(ZView[®])를 이용하여 적정 등가회로 모델에 fitting하여 구하였고, 계면임피던스(interfacial impedance)는 저주파수(10 mHz)에서의 임피던스에서 용액의 저항(R_s)을 차감하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도막 외관 평가

축진 열화 과정이 종료된 후 시험편에 주로 나타난 열화 현상은 블리스터링 및 부식이었다. ASTM D 610에 따른 녹 등급 평가 및 ASTM D 714에 따른 블리스터링 등급 평가 결과 방청안료와 체질안료(silica)를 80:20으로 혼합한 시험편(1)만이 녹과 블리스터링이 발생하지 않아 가장 성능이 우수하다고 판단되었다. 체질안료(silica)의 비율을 각각 43:57, 30:70으로 증가시킨 시험편(2, 3)은 녹 등급 6, 블리스터링 등급 Few로 나타났다. 방청안료를 사용하지 않고 체질안료(talc)만을 사용한 시험편(4)과 방청안료/체질안료(baryte) 비를 43:57로 조절한 시험편(5)은 녹은 발

Table 3. Evaluation Standard for deterioration of steel bridge coating

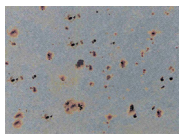

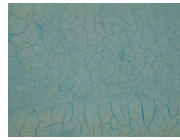

| 평가항목 | 녹 | | 박 리 | | 체 킹 | | 초 킹 | | 경 관 조 건 | | |
|-----------|---|---------|---|--------|---|----|--|----|---------------|--------|-----------|
| 열화 예 |  | |  | |  | |  | | | | |
| 항목별 평가 | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 상황 | 평점 | 상황 | 평점 | 환경 | 경관 중요도 |
| | 40 | 3 이상 | 30 | 33 이상 | 10 | 심함 | 10 | 심함 | 10 | 공장, 도시 | 중요 |
| | 30 | 1~3 | 24 | 17~33 | 5 | 보통 | 5 | 보통 | 8 | 해상, 해안 | 중요 |
| | 20 | 0.3~1 | 18 | 10~17 | 0 | 없음 | 0 | 없음 | 6 | 전원, 산간 | 중요 |
| | 10 | 0.1~0.3 | 12 | 3~10 | | | | | 4 | 공장, 도시 | 보통 |
| | 0 | 0.1 미만 | 6 | 3 미만 | | | | | 2 | 해상, 해안 | 보통 |
| 종합평가 | 평균평점 | | 70~100 | | 40~70 | | 20~40 | | 20 미만 | | |
| | 보수도장 판정 | | 긴급한 보수도장 필요 | | 차년도 보수계획에 반영 | | 적당한 시기에 보수도장 (주의 깊은 관찰 요망) | | 현재 보수도장 필요 없음 | | |

Table 4. EIS measurement condition

| | |
|-----------------|----------------------------|
| Frequency range | 100kHz ~ 10mHz |
| 용 액 | 0.5M NaCl |
| 전 극 | 2전극식 (working전극, carbon전극) |
| 전극면적 | 13.9cm ² |
| Amplitude | 50mV |

Table 5. Evaluation results of rust and blistering degree

| 시편번호 | 블리스터링 등급 | 녹 등급 |
|------|----------------|------|
| 0 | 10 | 10 |
| 1 | 10 | 10 |
| 2 | 2 Few | 6 |
| 3 | 2 Few | 6 |
| 4 | 2 Few | 10 |
| 5 | 2 Few | 10 |
| 6 | 2 Medium Dense | 4 |
| 7 | 2 Medium Dense | 4 |
| NOR1 | 10 | 6 |
| NOR2 | 10 | 7 |

생하지 않았고, 블리스터링 등급만 Few로 나타났다. 방청안료/체질안료(baryte) 비를 15:85로 조절한 2개의 시험편 (6, 7)은 녹 등급 4, 블리스터링 등급 Medium dense로 나타나 가장 성능이 떨어지는 것으로 판단되었다.

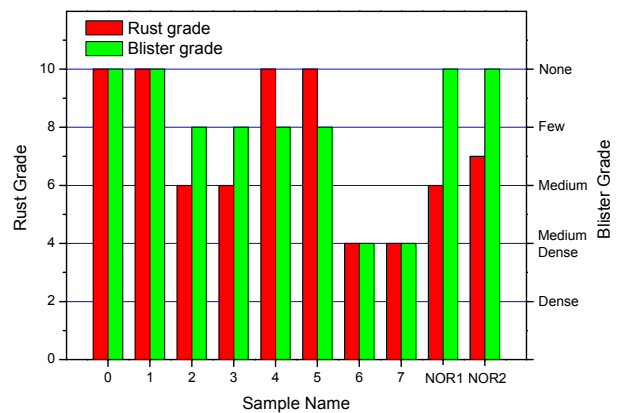



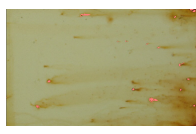
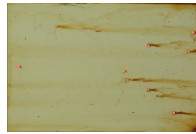
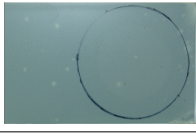
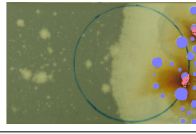
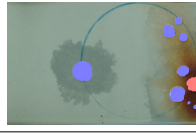
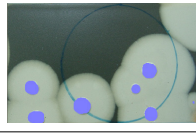
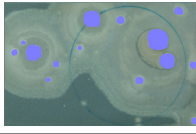
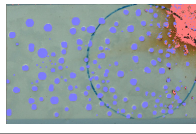
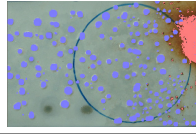
Fig. 3. Evaluation results of rust and blistering degree

NORSOK M 501 cyclic test에 의해 열화시킨 2개의 시험편(NOR1, NOR2)은 블리스터링은 발생하지 않고, 녹만 발생하였으며, 녹 등급은 각각 6과 7로 나타났다. 열화과정을 거치지 않은 온전한 시험편(0)은 열화 현상이 전혀 나타나지 않았다.

녹 및 블리스터링 평가 결과를 Table 5 및 Fig. 3에 나타내었다.

열화 면적을 정량화하기 위해 시험편의 사진을 화상처리하여 녹과 블리스터링의 면적율을 구하였다. Table 6에 화상처리 결과와 열화면적율 산정 결과를 나타내었다. 이 결과로부터 강교 도막열화도 평가 기준에 따라 녹과 블리스터링의 열화도 평점을 구하였다. 열화도 평점 산정 결과를 Table 7에 나타내었고, Fig. 4에는 총 열화 면적율과 열화도 평점

Table 6. Result pictures after image processing and calculated ratio of deteriorated area

| 시편번호 | | 0 | NOR1 | NOR2 | |
|---------|-------|--|--|---|---|
| 화상처리 결과 | |  |  |  | |
| 면적율 (%) | 녹 | 0 | 0.36 | 0.15 | |
| | 블리스터링 | 0 | 0 | 0 | |
| | 합 계 | 0 | 0.36 | 0.15 | |
| 시편번호 | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 화상처리 결과 | |  |  |  |  |
| 면적율 (%) | 녹 | 0 | 0.36 | 0.67 | 0 |
| | 블리스터링 | 0 | 3.19 | 3.57 | 4.09 |
| | 합 계 | 0 | 3.55 | 4.24 | 4.09 |
| 시편번호 | | 5 | 6 | 7 | |
| 화상처리 결과 | |  |  |  | |
| 면적율 (%) | 녹 | 0 | 3.91 | 3.76 | |
| | 블리스터링 | 5.58 | 12.05 | 12.50 | |
| | 합 계 | 5.58 | 15.96 | 16.26 | |

산정 결과의 상호 비교 그래프를 나타내었다. 총 열화 면적율과 열화도 평점 산정 결과를 상호 비교하였을 때, 대체로 유사한 경향을 나타내고 있지만 녹이 없고 블리스터링만 발생한 경우(4, 5)는 총 열화 면적율에 비해 열화도 평점이 낮게 나타났고, 블리스터링이 없고 녹만 발생한 경우(NOR1, NOR2)는 총 열화 면적율에 비해 열화도 평점이 높게 나타났다. 이는 강교 도장의 열화도 평가 기준에서 단위 열화 면적율당 부여하는 열화도 평점이 박리(혹은 블리스터링)의 경우보다 녹의 경우가 더 크기 때문이다. 즉 박리 보다는 녹에 대해 더 엄격한 잣대를 적용하고 있다는 것을 알 수 있다.

3.2 EIS 측정 결과와 도막 외관평가 결과의 비교분석

EIS 측정값에 대한 fitting 결과를 Bode plot의 형태로 Fig. 5에 나타내었다. 열화 과정을 거치지 않은 온전한 시험편(0)을 제외하면 방청안료와 체질안료(silica)를 80:20으로 혼합한 시험편(1)만이 저주파수에서의 임피던스가 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 에 가까운 높은 값을 나타내고 있고, 나머지 시험편은 모두 약 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 혹은 그 이하의 임피던스 값을 나타냈다.

일반적으로 임피던스 값에 따른 도막의 성능 판단 기준은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 저주파수에서의 임피던스 값이 약 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상이면 매우 우수, 약 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이상이면 우수하다고 판단할 수 있고, 약 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도부터 열화가 심화되어 도막하 부식이 발생하는 것으로 알려져 있다.

이 결과와 앞 절에서 도출한 도막 외관의 열화면적율 산정 결과를 상호 비교하였을 때, 녹의 면적율 약 0.1% 이상, 블리스터링의 면적율 약 3% 이상만 되어도 도막의 임피던스는 크게 저하된다는 것을 알 수 있다.

임피던스 측정 결과를 적정 등가회로 모델에 fitting하여 구한 파라미터들을 Table 8에 나타내었다. 우수한 도막 성능을 나타낸 2개의 시험편(0, 1)을 제외한 모든 시험편에 대해 전하전달저항(charge transfer resistance, R_{ct})과 이중층 정전용량(double layer capacitance, C_{dl}) 값이 나타났으며, 이 결과로부터 이들 시험편들은 도막과 강재 계면에 수분이 축적되어 부식이 진행되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에 도막열화도 평점과 EIS 측정결과를 상호 비교한 그래프를 나타내었다. 저주파수(10 mHz)에서의 임피던스 값이 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하로 떨어진 8개의 시험편(2~7, NOR1,

Table 7. Deterioration points based on evaluation standard for deterioration of steel bridge coating

| 시험편 | 0 | | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | |
|-----------|----|---------|----|---------|----|---------|------|---------|------|---------|
| 평가항목 | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) |
| 녹 | 40 | 3 이상 | 40 | 3 이상 | 40 | 3 이상 | 40 | 3 이상 | 40 | 3 이상 |
| | 30 | 1~3 | 30 | 1~3 | 30 | 1~3 | 30 | 1~3 | 30 | 1~3 |
| | 20 | 0.3~1 | 20 | 0.3~1 | 20 | 0.3~1 | 20 | 0.3~1 | 20 | 0.3~1 |
| | 10 | 0.1~0.3 | 10 | 0.1~0.3 | 10 | 0.1~0.3 | 10 | 0.1~0.3 | 10 | 0.1~0.3 |
| | 0 | 0.1 미만 | 0 | 0.1 미만 | 0 | 0.1 미만 | 0 | 0.1 미만 | 0 | 0.1 미만 |
| 블리 스터링 | 30 | 33 이상 | 30 | 33 이상 | 30 | 33 이상 | 30 | 33 이상 | 30 | 33 이상 |
| | 24 | 17~33 | 24 | 17~33 | 24 | 17~33 | 24 | 17~33 | 24 | 17~33 |
| | 18 | 10~17 | 18 | 10~17 | 18 | 10~17 | 18 | 10~17 | 18 | 10~17 |
| | 12 | 3~10 | 12 | 3~10 | 12 | 3~10 | 12 | 3~10 | 12 | 3~10 |
| | 6 | 3 미만 | 6 | 3 미만 | 6 | 3 미만 | 6 | 3 미만 | 6 | 3 미만 |
| | 0 | 이상없음 | 0 | 이상없음 | 0 | 이상없음 | 0 | 이상없음 | 0 | 이상없음 |
| 평점합계 | 0 | | 0 | | 32 | | 32 | | 12 | |
| 시험편 | 5 | | 6 | | 7 | | NOR1 | | NOR2 | |
| 평가항목 | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) | 평점 | 면적율(%) |
| 녹 | 40 | 3 이상 | 40 | 3 이상 | 40 | 3 이상 | 40 | 3 이상 | 40 | 3 이상 |
| | 30 | 1~3 | 30 | 1~3 | 30 | 1~3 | 30 | 1~3 | 30 | 1~3 |
| | 20 | 0.3~1 | 20 | 0.3~1 | 20 | 0.3~1 | 20 | 0.3~1 | 20 | 0.3~1 |
| | 10 | 0.1~0.3 | 10 | 0.1~0.3 | 10 | 0.1~0.3 | 10 | 0.1~0.3 | 10 | 0.1~0.3 |
| | 0 | 0.1 미만 | 0 | 0.1 미만 | 0 | 0.1 미만 | 0 | 0.1 미만 | 0 | 0.1 미만 |
| 블리 스터링 | 30 | 33 이상 | 30 | 33 이상 | 30 | 33 이상 | 30 | 33 이상 | 30 | 33 이상 |
| | 24 | 17~33 | 24 | 17~33 | 24 | 17~33 | 24 | 17~33 | 24 | 17~33 |
| | 18 | 10~17 | 18 | 10~17 | 18 | 10~17 | 18 | 10~17 | 18 | 10~17 |
| | 12 | 3~10 | 12 | 3~10 | 12 | 3~10 | 12 | 3~10 | 12 | 3~10 |
| | 6 | 3 미만 | 6 | 3 미만 | 6 | 3 미만 | 6 | 3 미만 | 6 | 3 미만 |
| | 0 | 이상없음 | 0 | 이상없음 | 0 | 이상없음 | 0 | 이상없음 | 0 | 이상없음 |
| 평점합계 | 12 | | 58 | | 58 | | 20 | | 10 | |

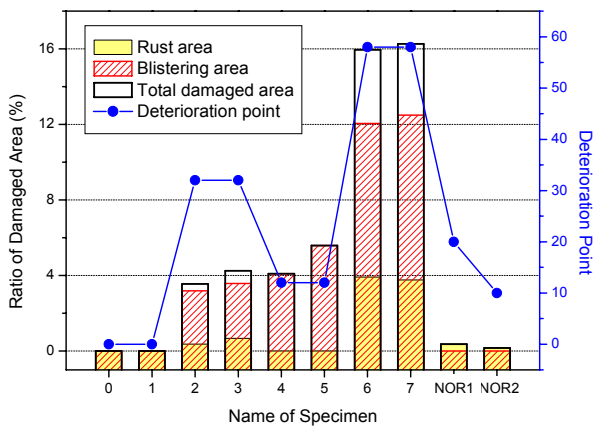


Fig. 4. Comparison between total ratio of deteriorated area and deterioration point

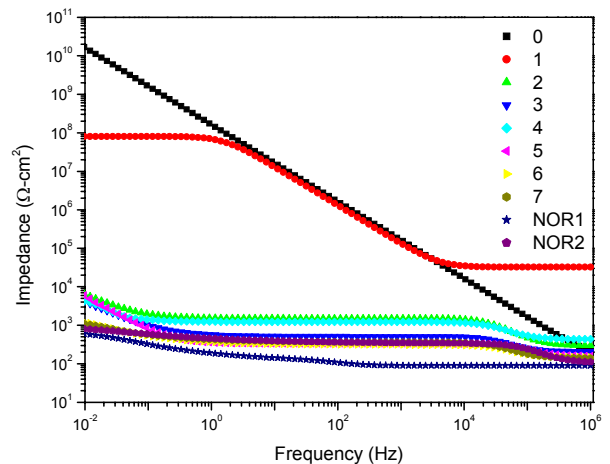


Fig. 5. Bode plot for EIS measurement

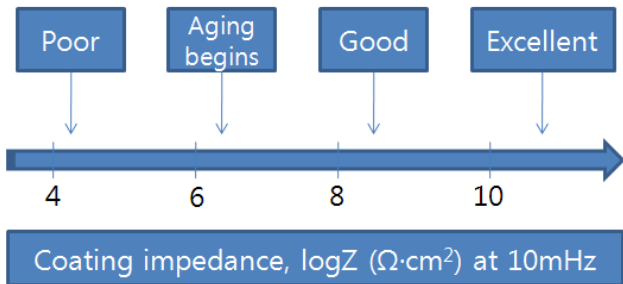


Fig. 6. General standard of judgment for coating performance

NOR2)은 모두 열화도 평점이 10 이상으로 나타났으며, 특히 열화도 평점이 58점으로 가장 높게 나타난 2개의 시험편 (6, 7)은 7개의 주 시험편(1~7) 중에서 저주파수 임피던스와 전하전달저항(charge transfer resistance, R_{ct}) 값이 가장 낮게 나타났다. NORSOK M 501 cyclic test 과정에 의해 열화시킨 2개의 보조시험편(NOR1, NOR2)의 경우 열화도 평점은 각각 20, 10점으로 높지 않았으나 저주파수 (10 mHz)에서의 임피던스는 각각 1.0×10^3 , $1.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 전하전달저항(R_{ct})은 각각 9.1×10^2 , $1.1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 모든 시험편 중에서 가장 낮게 나타났다. 이것은 이 2개의 시험편은 도장계와 열화조건이 다른 7개의 주 시험편과 다르기 때문인 것으로 판단되며, 열화조건이 더 가혹하거나 복합적일 경우 외관 상태에 비해 도막의 저항이 더 크게 저하될 가능성이 있다고 생각된다. 이러한 결과로부터 도막 외관의 열화도 평가 결과와 EIS 측정 결과 간의 상관관계는 동일한 종류의 도장계 및 열화조건 하에서 비교하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 또한, 가혹한 부식환경 하의 교

량에 대해서는 총 도막열화도 평점이 높지 않더라도 녹의 평점이 10점 이상이면 외관평가에만 의존하기보다는 EIS에 의한 평가 등의 정밀진단을 실시할 필요가 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 강교 도장재료로 사용될 수 있는 에폭시 하도 도료를 도포한 시험편을 촉진시험을 통해 열화시킨 후 도막의 외관 평가 및 EIS에 의한 평가를 실시하고 각각의 평가결과를 상호 비교 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) ASTM D 610에 따른 녹 등급 평가 및 ASTM D 714에 따른 블리스터링 등급 평가 결과 방청안료와 체질안료(silica)를 80:20으로 혼합한 경우가 가장 성능이 우수하였고, 방청안료/체질안료(baryte) 비를 15:85로 조절한 2개의 시험편은 녹 등급 4, 블리스터링 등급 Medium dense로 나타나 가장 성능이 떨어지는 것으로 판단되었다.

2) 화상처리 기법에 의해 구한 총 열화 면적율과 열화도 평점 산정 결과를 상호 비교해 본 결과 녹이 발생한 경우가 그렇지 않은 경우보다 열화도 평점이 높게 나타났다. 이는 강교 도장의 열화도 평가 기준에서 단위 열화 면적율당 부여하는 열화도 평점이 박리(블리스터링)의 경우보다 녹의 경우가 더 크기 때문이다. 즉 박리보다는 녹에 대해 더 엄격한 잣대를 적용하고 있다는 것을 알 수 있다.

3) 열화 면적율과 EIS 측정 데이터를 비교해 본 결과 녹의 면적율 약 0.1% 이상, 블리스터링의 면적율 약 3% 이상만 되어도 도막의 임피던스는 약 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 혹은 그 이하로 크게 저하된다는 것을 알 수 있었다.

Table 8. Parameters obtained by fitting impedance spectra to equivalent circuit models

| 시험번호 | Impedance at 10 mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | R_s ¹⁾ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Interfacial impedance ²⁾ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | R_{ct} ³⁾ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_{dl} ⁴⁾ (F/cm ²) |
|------|--|--|--|---|---|
| 0 | 5.5×10^9 | 152 | 5.5×10^9 | - | - |
| 1 | 9.9×10^7 | 32282 | 9.9×10^7 | - | - |
| 2 | 1.3×10^4 | 146 | 1.3×10^4 | 1.3×10^5 | 7.6×10^{-4} |
| 3 | 8.3×10^3 | 208 | 8.1×10^3 | 3.8×10^4 | 1.3×10^{-3} |
| 4 | 3.5×10^3 | 435 | 3.1×10^3 | 3.6×10^4 | 2.0×10^{-3} |
| 5 | 9.4×10^3 | 156 | 9.3×10^3 | 4.2×10^4 | 1.2×10^{-3} |
| 6 | 2.1×10^3 | 146 | 1.9×10^3 | 2.0×10^3 | 3.8×10^{-3} |
| 7 | 2.0×10^3 | 142 | 1.8×10^3 | 1.6×10^3 | 2.5×10^{-3} |
| NOR1 | 1.0×10^3 | 106 | 9.1×10^2 | 9.1×10^2 | 2.8×10^{-3} |
| NOR2 | 1.3×10^3 | 108 | 1.2×10^3 | 1.1×10^3 | 2.1×10^{-3} |

1) R_s (solution resistance) : 용액의 저항

2) Interfacial impedance : 10 mHz에서의 임피던스 값에서 용액의 저항을 뺀 값

3) R_{ct} (charge transfer resistance) : 전하전달저항

4) C_{dl} (double layer capacitance) : 이중층 정전용량

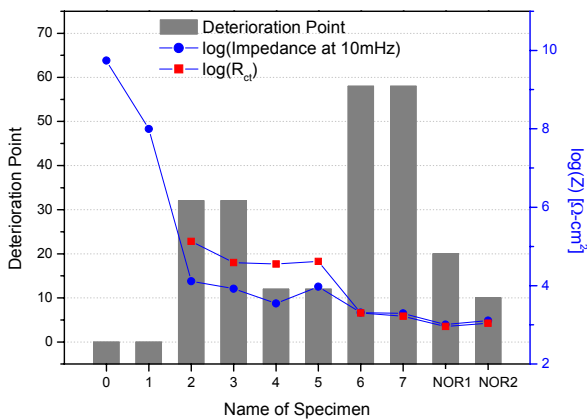


Fig. 7. Comparison between deterioration point and EIS result

4) 임피던스 측정 결과를 적정 등가회로 모델에 fitting한 결과 우수한 도막 성능을 나타낸 2개의 시험편을 제외한 모든 시험편에 대해 전하전달저항(charge transfer resistance, R_{ct})과 이중층 정전용량(double layer capacitance, C_{dl}) 값이 나타났으며, 이 결과로부터 이들 시험편들은 도막과 강재 계면에 수분이 축적되어 부식이 진행되고 있음을 알 수 있었다.

5) 열화도 평점과 EIS 측정결과를 상호 비교해 본 결과 저주파수(10 mHz)에서의 임피던스 값이 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하로 떨어진 경우는 모두 열화도 평점이 10점 이상으로 나타났으며, NORSOK M 501 cyclic test 과정에 의해 열화시킨 경우 열화도 평점이 높지 않음에도 불구하고 임피던스는 모든 시험편 중에서 가장 낮게 나타났다. 이것은 도장계와 열화조건이 주 시험편과 다르기 때문인 것으로 판단되며, 열화조건이 더 가혹하거나 복합적일 경우 외관 상태에 비해 도막의 저항이 더 많이 저하될 가능성이 있다고 생각된다. 이러한 결과로부터 도막 외관의 열화도 평가 결과와 EIS 측정 결과 간의 상관관계는 동일한 종류의 도장계 및 열화조건 하에서 비교하는 것이 바람직할 것으로 생각되며, 가혹한

부식환경 하의 교량에 대해서는 총 도막열화도 평점이 높지 않더라도 녹의 평점이 10점 이상이면 외관평가에만 의존하기보다는 EIS에 의한 평가 등의 정밀진단을 실시할 필요가 있다고 판단된다.

참고 문헌

1. D. H. Jeon, Practical Corrosion Protection Engineering, Dong-Hwa Technology, 1995.
2. H. Cheong and C. Y. Lee, "Performance Optimization of Steel Bridge Coating Diagnosing System for Field Application", ME-06-16, Highway & Transportation Technology Institute, Korea Highway Corporation, 2006.
3. H. Cheong, C. Y. Lee, and O. S. Kim, "Construction of Diagnosing System for Painting Condition of Steel Bridge", ME-04-15, Highway & Transportation Technology Institute, Korea Highway Corporation, 2004.
4. 岡本 拓, 羽田野和久, 本村 均, "Paint Viewシステムを用いた鋼橋塗膜の余壽命豫測に関する研究", Japan Highway Public Corporation, Report of Test & Research Institute, **39**, 2002.
5. 片脇 清, 守屋 進, 他, "塗膜診断に関する共同研究報告書(II)", 第59, Public Works Research Institute, 1991.
6. J. A. Gonzalez, E. Otero, E. Bautista, E. Almeida, and M. Morcillo, *Prog. Org. Coatings*, **33**, 61 (1998).
7. H. P. Hack and J. R. Scully, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 33 (1991).
8. J. Kittel, N. Celati, M. Keddad, and H. Tkenouti, *Prog. Org. Coatings*, **41**, 93 (2001).
9. Seung-Kyoung Lee, Shuang-Ling Chong, and Yuan Yao, The Proceeding of the PACE 2006, Tampa, Florida (2006).
10. M. R. Louthan, "Corrosion Failures of Austenitic Steel Piping", WSRC-MS-93-010, U. S. Department of Energy, (1993).
11. F. Mansfeld, *Electrochim. Acta*, **35**, 1533 (1990).
12. F. Mansfeld, M. W. Kendig, and S. Tsai, *Corrosion*, **38**, 570 (1982).
13. J. R. Scully, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 979 (1989).
14. J. R. Scully and S. T. Hensley, *Corrosion*, **50**, 705 (1994).
15. W. S. Tait, *J. Coatings Technol.*, **61**, 57 (1989).