



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2017년 2월  
석사학위논문

전기화학적 임피던스 분석을 통한  
유기 도장된 자동차 부품의 부식 거동에  
관한 연구

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 중 현

전기화학적 임피던스 분석을 통한  
유기 도장된 자동차 부품의 부식 거동에  
관한 연구

Study on the corrosion behavior of the organic coated  
automotive parts by  
electrochemical impedance spectroscopy

2017년 2월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 중 현

전기화학적 임피던스 분석을 통한  
유기 도장된 자동차 부품의 부식 거동에  
관한 연구

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2016년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 중 현

## 박중현의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)

위원 조선대학교 교수 김선중 (인)

위원 조선대학교 교수 장희진 (인)

2016년 11월

조선대학교 대학원

# 목 차

LIST OF TABLES .....	iii
LIST OF FIGURES .....	iv
ABSTRACT .....	viii
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	3
제 1 절 자동차의 구조 및 부식 .....	3
1. 자동차의 구조 .....	3
2. 자동차에서 발생하는 부식 유형 .....	5
2-1. 균일부식(uniform corrosion) .....	5
2-2. 갈바닉부식(galvanic corrosion) .....	7
2-3. 틈부식(crevice corrosion) .....	9
2-4. 입계부식(intergranular corrosion) .....	11
2-5. 응력부식균열(stress corrosion cracking) .....	13
제 2 절 일반 강판의 부식 메커니즘 .....	15
1. 철의 부식 .....	15
제 3 절 유기 도장 강판의 부식 메커니즘 .....	17
1. 수분 접착(Wet adhesion) / 블리스터(Blister) .....	17
2. 음극 박리(Cathodic delamination) 및 기계적 박리(Mechanical delamination)	
.....	18

제 4 절 교류 임피던스에 대한 이론 .....	21
1. 교류 임피던스의 기초 .....	21
2. 교류 임피던스의 이론 .....	22
3. 유기 도장의 등가회로 .....	29
3-1. 유기 도장 캐패시턴스(Coating capacitance( $C_c$ )) .....	29
3-2. 유기 도장의 저항(Coating resistance( $R_p$ )) .....	30
3-3. 전해질의 저항(Solution resistance( $R_s$ )) .....	30
3-4. 유기 도장과 금속 계면에서의 전기 이중층 캐패시턴스(Double layer capacitance( $C_{dl}$ )) .....	30
3-5. 유기 도장의 저항(Coating resistance( $R_p$ )) 및 유기 도장과 금속 계면에서의 전하 이동 저항(Charge transfer resistance( $R_{ct}$ )) .....	31
4. 부식계의 등가회로 .....	33
5. 교류 임피던스 측정 결과 도시 방법 .....	35
<b>제 3 장 실험방법 .....</b>	<b>40</b>
제 1 절 시편 준비 .....	40
제 2 절 육안 검사 .....	51
제 3 절 금속 두께 측정 .....	52
제 4 절 X-선 회절 시험 .....	52
제 5 절 SEM 단면 분석 .....	52
제 6 절 임피던스 분광 시험 .....	54
<b>제 4 장 연구 결과 및 고찰 .....</b>	<b>58</b>
제 1 절 육안 검사 .....	58

제 2 절 금속 두께 측정 ..... 65

제 3 절 X-선 회절 시험 ..... 68

제 4 절 SEM 단면 분석 ..... 73

제 5 절 임피던스 분광 시험 ..... 85

제 5 장 결 론 ..... 114

참 고 문 헌 ..... 116



## LIST OF TABLES

Table 2.1	Various units representing the corrosion rate .....	6
Table 3.1	Organic coated automotive chassis parts .....	41
Table 3.2	Evaluation criteria for the corrosion level .....	51
Table 4.1	Corrosion levels on organic coated automotive chassis parts .....	60
Table 4.2	Metal thickness of organic coated automotive chassis parts ( $\mu\text{m}$ ) .....	66
Table 4.3	Reference specimen electrochemical parameters obtained from the electrochemical impedance spectra .....	88
Table 4.4	Electrochemical parameters obtained from the electrochemical impedance spectra .....	89
Table 4.5	Calculate volume fraction of delamination area .....	91

## LIST OF FIGURES

<b>Fig. 2.1</b> Automotive structures: (a) chassis, (b) body .....	4
<b>Fig. 2.2</b> Galvanic series .....	8
<b>Fig. 2.3</b> Crevice corrosion: (a) Mechanism, (b) crevice corrosion at plant connection .....	10
<b>Fig. 2.4</b> Intergranular corrosion: (a) Mechanism, (b) carbide precipitated at grain boundaries .....	12
<b>Fig. 2.5</b> Stress corrosion cracking: (a) Mechanism, (b) SEM Micrograph of stress corrosion cracking .....	14
<b>Fig. 2.6</b> Atmospheric corrosion mechanism of iron .....	16
<b>Fig. 2.7</b> Corrosion mechanism from organic coated steel sheet .....	20
<b>Fig. 2.8</b> In case of resistor, graphs of instantaneous voltage and current vs. time diagram (above); current and voltage in phase (below) .....	27
<b>Fig. 2.9</b> In case of capacitor, graphs of instantaneous voltage and current vs. time diagram (above); current leads voltage by 90° (below) .....	28
<b>Fig. 2.10</b> Schematic illustration of equivalent circuit of a coated metal .....	32
<b>Fig. 2.11</b> Equivalent circuit, and current response. (a) Charge transfer control, (b) Anode reaction: charge transfer control cathode reaction: Diffusion and (c) Current response to applied alternating current potential resistance: $\theta = 0^\circ$ ,	

Condenser:  $\theta = -90^\circ$  Coil:  $\theta = +90^\circ$  ..... 34

**Fig. 2.12** Definition of impedance relationships in both Cartesian coordinates (a, b) and polar coordinates ( $r, \theta$ ) ..... 38

**Fig. 2.13** The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b) Bode plot ..... 39

**Fig. 3.1** Automotive chassis parts (Underlined items are coated by paint) ..... 40

**Fig. 3.2** Press: (a) SUB.F-UP, (b) SUB.F-DOWN, (c) SUB.F-LEFT, (d) SUB.F-RIGHT, (e) LWR ARM FRT-LEFT, (f) LWR ARM FRT-RIGHT, (g) LWR ARM RR-LEFT and (h) RR X MBR ..... 42

**Fig. 3.3** Fuel/brake: (a) FUEL/BRAKE PIPE, (b) BRAKE TUBE ..... 44

**Fig. 3.4** Brake disc: (a) D.C FRT-LEFT, (b) D.C FRT-RIGHT, (c) D.C RR-LEFT, (d) D.C RR-RIGHT, (e) DISC FRT-LEFT, (f) DISC FRT-RIGHT, (g) DISC RR-LEFT and (h) DISC RR-RIGHT ..... 45

**Fig. 3.5** Suspension: (a) C.S FRT-LEFT, (b) C.S FRT-RIGHT, (c) C.S RR-LEFT, (d) C.S RR-RIGHT, (e) STRUT RR-LEFT and (f) STRUT RR-RIGHT ..... 47

**Fig. 3.6** Fuel tank/band: (a) TANK PNL, (b) FUEL TANK PUMP and (c) BAND ..... 49

**Fig. 3.7** Etc: (a) HORN, (b) I/B and (c) MTG BRKT ..... 50

**Fig. 3.8** Schematic diagram of the specimen for the EIS: (a) specimen, (b) copper wire, (c) mounting resin and (d) silicone sealing region ..... 56

**Fig. 3.9** Electrochemical Impedance Spectroscopy experiments cell ..... 56

**Fig. 3.10** Equivalent circuit model to fit the impedance spectra of coated specimens ..... 57

**Fig. 4.1** Press: (a) SUB.F-UP, (b) SUB.F-DOWN, (c) SUB.F-LEFT, (d) SUB.F-RIGHT, (e) LWR ARM FRT-LEFT, (f) LWR ARM FRT-RIGHT, (g) LWR ARM RR-LEFT and (h) RR X MBR ..... 61

**Fig. 4.2** Fuel/brake: (a) FUEL/BRAKE PIPE, (b) BRAKE TUBE ..... 62

**Fig. 4.3** Brake disc: (a) D.C FRT-LEFT, (b) D.C FRT-RIGHT, (c) D.C RR-LEFT, (d) D.C RR-RIGHT, (e) DISC FRT-LEFT, (f) DISC FRT-RIGHT, (g) DISC RR-LEFT and (h) DISC RR-RIGHT ..... 62

**Fig. 4.4** Suspension: (a) C.S FRT-LEFT, (b) C.S FRT-RIGHT, (c) C.S RR-LEFT, (d) C.S RR-RIGHT, (e) STRUT RR-LEFT and (f) STRUT RR-RIGHT ..... 63

**Fig. 4.5** Fuel tank/band: (a) TANK PNL, (b) FUEL TANK PUMP and (c) BAND ..... 64

**Fig. 4.6** Etc: (a) HORN, (b) I/B and (c) MTG BRKT ..... 64

**Fig. 4.7** X-ray diffraction pattern for organic coated chassis parts: (a) press, (b) fuel/brake, (c) brake disc, (d) suspension, (e) fuel tank/band and (f) etc ..... 70

**Fig. 4.8** SEM images and chemical composition of corrosion product for the specimens with continuous coating layer: (a) SUB.F-UP, (b) D.C FRT-LEFT, (c) D.C FRT-RIGHT, (d) C.S FRT-LEFT, (e) C.S FRT-RIGHT, (f), C.S RR-RIGHT, (g)

STRUT RR-LEFT, (h) I/B and (i) HORN (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS) ..... 75

**Fig. 4.9** SEM images and chemical composition of corrosion product for the specimens with peeled off the coating layer: (a) SUB.F-DOWN, (b) SUB.F-LEFT, (c) D.C RR-LEFT, (d) D.C RR-RIGHT, (e) DISC FRT-LEFT, (f) DISC FRT-RIGHT, (g) DISC RR-LEFT, (h) DISC RR-RIGHT, (i) C.S RR-LEFT, (j) STRUT RR-RIGHT, (k) TANK PNL, (l) FUEL TANK PUMP, (m) BAND and (n) MTG BRKT (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS) ..... 78

**Fig. 4.10** SEM images and chemical composition of corrosion product for the specimens with mixed layer of corrosion product and coating: (a) SUB.F-RIGHT, (b) LWR ARM FRT-LEFT, (c) LWR ARM FRT-RIGHT, (d) LWR ARM RR-LEFT and (e) RR X MBR (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS) ..... 82

**Fig. 4.11** SEM images and chemical composition of corrosion product for the specimens with cracks between corrosion product and coating layer: (a) FUEL/BRAKE PIPE, (b) BRAKE TUBE (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS) ..... 84

**Fig. 4.12** Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the reference specimen: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot ..... 93

**Fig. 4.13** Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the specimens with the cross section structure of C/O/M group: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot ..... 95

**Fig. 4.14** Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the specimens with the cross section structure of O/M group: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot ... 97

**Fig. 4.15** Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the specimens with the cross section structure of C+O/M group: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot ..... 100

**Fig. 4.16** Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the specimens with the cross section structure of C/Cr/O/M group: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot ..... 102

**Fig. 4.17** Total resistance  $R_{total}$  ( $R_p + R_{ct}$ ) measured by EIS for the specimen groups with cross-sectional structure of (a) C/O/M, (b) O/M, (c) C+O/M and (d) C/Cr/O/M ..... 104

**Fig. 4.18** Corrosion rate calculated from  $R_{total}$  ( $R_p + R_{ct}$ ) of the groups with cross-sectional structure of (a) C/O/M, (b) O/M, (c) C+O/M and (d) C/Cr/O/M ..... 107

**Fig. 4.19** Correlation between resistance and corrosion rating ..... 110

**Fig. 4.20** delamination area calculated from capacitance parameter of the groups: (a) C/O/M, (b) O/M, (c) C+O/M and (d) C/Cr/O/M ..... 111

## Abstract

Study on the corrosion behavior of the organic coated automotive parts by electrochemical impedance spectroscopy

By Jung-Hyun Park

Advisor: Prof. Hee-Jin Jang, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering, Graduate School of Chosun University

Automotive chassis parts are susceptible to corrosion due to external physical impact and chemical effects from contaminants. Therefore, it is required to evaluate the degree of corrosion and corrosion resistance of the parts. In this study, corrosion characteristics of organic painted chassis components from a passenger car that has been driving in North America for five years were examined. The degree of corrosion of each components was evaluated by visual inspection and thickness measurement. The phase of corrosion products and the cross-section structure of corroded samples were examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The electrochemical properties were measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

It was found from visual inspection that the press, fuel/brake, brake disc, fuel tank/band and other parts except suspension parts were severely corroded and the organic coating on them are totally peeled off.

Metal thickness measurement showed that the metal loss of the press parts was the largest, that of the suspension parts was the least among the samples used in this study.

$\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\text{SiO}_2$  compounds were detected

from the XRD pattern of corrosion products. Most of the oxide and the oxyhydroxides of iron were mixed on the surface of corrosion samples.  $\text{SiO}_2$  was found in some corrosion products especially on the rear parts, possibly originated from the sand on the road.

Based on the SEM cross section observation, the layered structure of the cross-section were classified into four groups; C/O/M group that has a continuous coating layer over corrosion products, O/M group with corrosion product layer only on the metal, C+O/M group that has a mixed layer of corrosion products and coating, C/cr/O/M group with clear delamination of coating over corrosion product layer.

Many of suspension, disc cover parts showed the C/O/M structure, while subframe and disc parts mostly belong to the O/M group.

The total resistance ( $R_p + R_{ct}$ ) was  $3.28 \sim 1521 \Omega\text{-cm}^2$ , meaning  $9.92 \times 10^{-6} \sim 4.60 \times 10^{-3}$  mm/year of corrosion rate. The O/M group showed the lowest resistance and highest corrosion rate, while the C/O/M group showed the highest corrosion resistance.

Delamination area ( $A_d$ ) of the O/M group was  $0.0063 \sim 0.8190$ , delamination area ( $A_d$ ) of the C/O/M group was  $0.0218 \sim 0.5032$ .

Therefore, the more corrosive parts appear the more severe the cracking of the corrosion products and peeled off the organic coating at corrosive cross-section.

The lower the resistance ( $R_p$ ) or the total resistance ( $R_p + R_{ct}$ ) of the coating obtained from the electrochemical impedance, the higher the corrosion grade and the lower the corrosion resistance. Also, the delamination area was high.



## 제 1 장 서 론

최근 자동차 산업의 전반적인 추세는 자동차의 경량화 및 재료의 고급화, 친 환경성, 수명 연장 등과 더불어 자동차 재료의 내식성 향상하는 것이다. 내식성을 향상시키기 위하여 인산아연 처리, 양이온 전착도장을 하거나 내치핑도료, 실런트, 방청왁스 등으로 철강에 코팅을 한다. 코팅된 철강에 대해 실제 도로 환경을 재현하여 실험하는 순환부식시험을 통해 재료의 부식된 정도를 평가하고, 전기화학적 측정 실험을 하여 재료의 전기화학적 특성을 조사함으로써 내식성을 평가하고 있다. 이러한 내식성 평가는 자동차 내식성의 저하, 경제성의 저하, 더 나아가 주행 안정성의 저하로 이어질 수 있기 때문에 내식성에 대한 평가가 반드시 필요하다[1].

자동차의 내식성은 자동차가 주행되고 있는 지역의 대기 환경, 제설염, 가스, 먼지, 매연 등의 다양한 원인으로 인해 부식되는 정도가 달라진다. 특히, 가장 가혹한 환경으로 북미 지역과 캐나다와 같은 제설염 살포지역과 해안지역, 사막지역의 무더운 환경 등을 고려해야한다. 또한, 자동차를 이루는 부품들이 존재하는 위치에 따라 부식되는 정도가 다르기에, 자동차 부품들이 존재하는 위치도 고려해야한다.

자동차의 구조는 크게 샤시 부품과 차체 부품으로 나뉘는데, 주로 차량 하부에 위치한다. 차체 부품들의 경우 차량 하부에 위치하나 샤시 부품에 비해 비교적 차량 내부 쪽에 위치하는 반면, 샤시 부품들은 차량 하부의 최외곽 부분에 위치하고 있다. 따라서 샤시 부품들은 외부로부터의 물리적인 충격 및 오염물질에 의한 화학적인 영향으로 인해 부식이 발생하기 쉽다. 이러한 이유 때문에, 샤시 부품들은 유기 도장을 하게 된다.

내식성을 향상시키기 위하여 유기도장을 하지만, 그럼에도 불구하고 샤시 부품은 다양한 자동차 주행 환경 하에서 부식이 된다. 이렇게 부식된 부품은 여러 가지 내식성 평가를 통해 부식된 정도와 부식저항성을 평가하는 과정이 필요하다.

본 연구에서는 북미 지역에서 5년간 필드 주행했던 승용차에서 채취한 유기 도장된 샤시 부품의 부식저항성을 평가하였다. 여러 가지 전기화학적 측정 방법 중 하나인 임피던스 분광시험법을 이용하여 부식저항성을 평가하였다. 임피던스 분광시험은 부식된 상태의 부품에 대해 비파괴적인 방법 중 하나인 전기화학적 측정법으로서, 도장된 금속의 부식 기구를 파악할 수 있고, 정량적인 데이터를 얻을 수 있는 장점이 있다. 따라서, 임피던스 분광시험을 이용하여 부식된 부품의 내식성 평가를 하였다. 그리고 부식된 정도에 따라 부식등급을 정하기 위하여 육안 검사를 하였고, 부식된 샤시 부품의

유기 도장 하부에 형성된 산화물의 상을 조사하기 위하여 X-선 회절 시험을 하였다. 또한, 부식된 부품에 대해 표면의 상태 변화를 알아보기 위하여 전계방사형 주사전자 현미경(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope) 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석을 시행하였다.

## 제 2 장 이론적 배경

### 제 1 절 자동차의 구조 및 부식

#### 1. 자동차의 구조

자동차는 3~5만개의 부품들로 이루어져 있으며, 이러한 부품들이 조립되어 완성된다. 3~5만개의 부품들은 크게 두 분류로 나뉘는데, 운전자 및 승객이 탑승하거나 화물을 적재하기 위한 장치인 차체(body)와 자동차가 주행하기 위하여 필요한 장치인 샤시(chassis)로 나뉜다.

차체(body)는 자동차의 골격으로서, 공기의 저항을 최소한으로 받도록 제작된다. 이는 공기의 저항력이 낮을수록 연비가 향상되기 때문이다.

샤시(chassis)는 동력을 만들어내는 엔진과 엔진에서 구동바퀴로 동력을 전달하는 동력전달 장치, 주행방향을 조절하는 조향장치, 감속 및 정지시키는 제동장치, 바퀴의 충격 흡수 및 탑승자의 승차감에 연관되는 현가장치로 구분된다. 샤시(chassis)부품들은 아연 도금된 강판을 사용하고, 유기 도장이 되어있으며 차량 하부에 위치하고 있다. 그 중에서도 프레스, 디스크, 연료 탱크/밴드 부품들은 최외곽에 위치하고 있으며, 상대적으로 현가 장치 부품들은 차량 내부 쪽에 위치한다. 최외곽에 위치한 부품들은 외부의 치핑, 진동 등의 물리적인 충격과 오염물질에 노출되는 정도가 가장 심하며, 상대적으로 내부쪽에 위치하는 현가 장치 부품들은 부식 환경에 노출되는 정도가 적다. 샤시 부품 소재가 부식 환경에 노출되었을 때 일반적으로 균일부식(uniform corrosion)이 발생하며, 또한, 프레스 부품들을 서로 연결하기 위하여 사용하는 볼트와 너트, 와샤로 연결된 부위의 금속 표면에서는 틈부식(crevice corrosion)이 쉽게 발생한다.

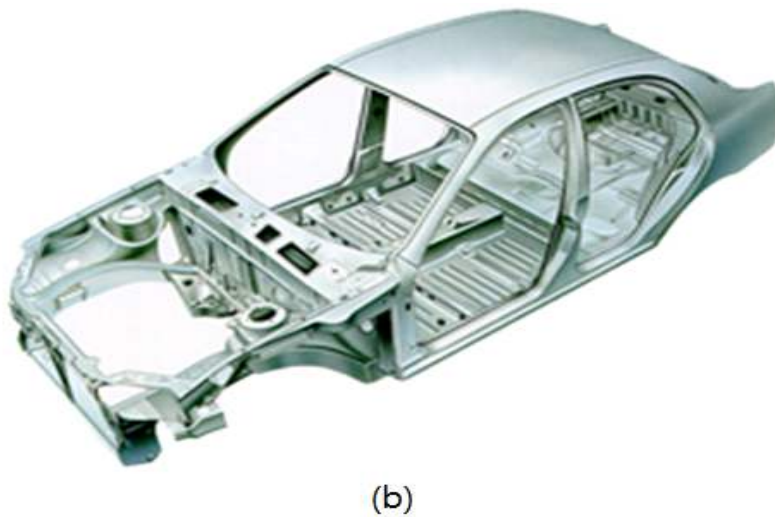
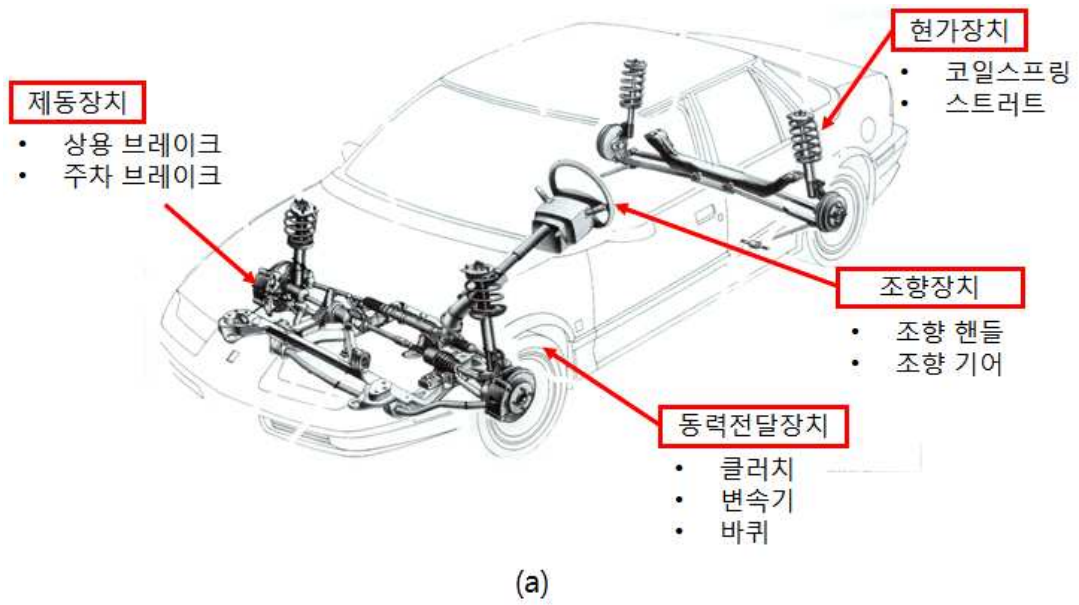


Fig. 2.1 Automotive structures: (a) chassis, (b) body.

## 2. 자동차에서 발생하는 부식 유형<sup>[2-6]</sup>

### 2-1. 균일부식(uniform corrosion)

균일부식(uniform corrosion)은 일반부식(general corrosion)으로도 불리며, 일반적으로 자동차 부품이 외부 환경에 노출되었을 때 나타난다. 균일부식은 부품의 표면이 전체적으로 균일하게 부식이 진행되어 소재의 두께가 얇아지게 되며, 부식생성물 또한 균일하게 형성된다. 이는 재료의 파괴로 이어질 수 있으나, 침지 시험이나 문헌 자료를 통해 쉽게 예측할 수 있기 때문에 대개 심각한 문제가 되지 않는다. 균일부식의 속도는 질량 변화를 측정하여 구할 수도 있다. 질량 변화를 통해 부식 속도를 측정할 때에는 깨끗하게 세척한 시편의 무게를 잰 후, 일정 시간 동안 부식 환경에 노출시킨 다음 다시 무게를 재어 그 차이를 측정하는 방법이다.

$$R = \frac{KW}{ATD} \quad (2.1)$$

부식 속도는 위의 (2.1)식을 통해 계산할 수 있다. R은 부식 속도, K는 상수, T는 노출 시간, W는 질량 감소량, A는 노출 면적, D는 밀도이다. 상수 K를 정의하는 방법에 따라 부식 속도는 여러 가지 단위로 나타내는 것이 가능하다. Table 2.1에 부식속도를 나타내는 여러 가지 단위 및 상수 K를 정의하는 방법을 나타내었다.

Table 2.1 Various units representing the corrosion rate

단위	단위 기호	상수 K
Miles per year	mpy	$3.45 \times 10^6$
Inches per year	ipy	$3.45 \times 10^9$
Inches per month	ipm	$2.87 \times 10^2$
Millimeters per year	mm/y	$8.76 \times 10^4$
Micrometers per year	mm/y	$8.76 \times 10^7$
Milligrams per square decimeter per day	m/dd	$2.40 \times 10^6 D$
Grams per square meter per day	$g/m^2/d$	$2.40 \times 10^5 D$

D = density in grams per cubic centimeter.  
 \* 부식 속도의 단위를 변환할 필요가 있을 때, X라는 단위를 Y라는 단위로 바꾸려면 X에  $K_x/K_y$ 를 곱해주면 된다. 예를 들어, D=8인 재료의 부식 속도가 18 mpy라면, 이는  $g/m^2/d$  단위로  $18(2.40 \times 10^5 \times 8 / 3.45 \times 10^6) = 10 g/m^2/d$ 이다.

## 2-2. 갈바닉부식(galvanic corrosion)

갈바닉부식(galvanic corrosion)은 이종금속들이 전해질을 매개체로 일어나는 부식의 형태로, 이종금속들이 용액 속에 들어가게 되면 전위차가 발생하게 된다. 이때, 이들 사이에서는 전자의 이동이 일어난다. 그림 2.2의 갈바닉 시리즈(galvanic series)은 유용한 여러 금속 및 합금들을 부식전위의 순서대로 나열한 그림이다. 두 금속이 전기적으로 접촉되어 갈바닉 쌍(galvanic couple) 또는 갈바닉 셀(galvanic cell)을 형성하였을 때, 부식전위가 상대적으로 높고 (+)전위인 귀(Noble)전위를 가진 금속 또는 합금의 부식 속도는 감소되고 부식전위가 낮고 (-)전위인 활성(Active)전위를 가진 금속 및 합금의 부식 속도는 촉진된다. 즉, 귀전위를 가진 금속은 환원 반응을 담당하는 전극인 음극(Cathode)이 되고 활성전위를 가진 금속은 산화 반응을 담당하는 전극인 양극(Anode)이 된다. 따라서, 부식은 양극(Anode)에서 일어난다. 갈바닉 시리즈에서 서로 다른 두 금속이 얼마나 떨어져있는지를 통해 갈바닉 부식을 예측할 수 있다. 부식 전위의 차가 클수록 갈바닉부식이 일어날 가능성이 높고 더 심하며, 차이가 작을수록 갈바닉부식의 가능성이 적다고 볼 수 있다.

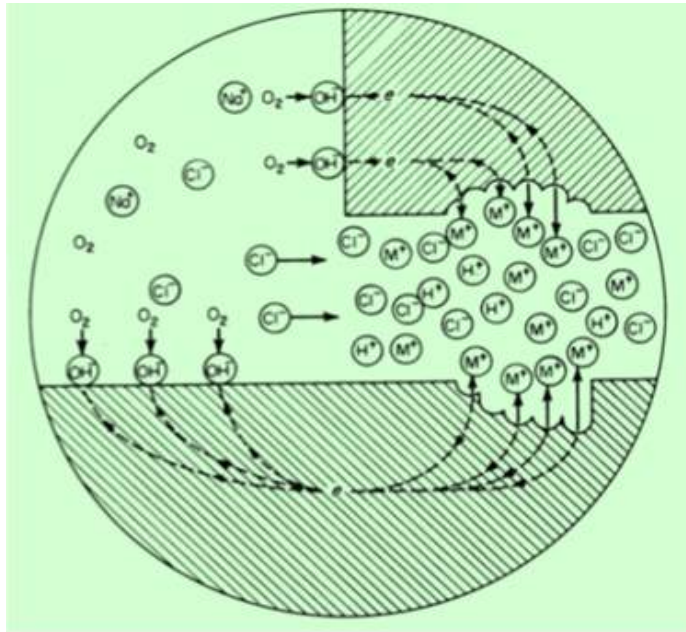
갈바닉부식(galvanic corrosion)을 방지하기 위하여 이종금속 사이에 절연물질을 사용하거나 전해액과 금속이 접촉되지 않게 도장을 하는 방법 등이 사용되고 있다. Fig. 2.2에 갈바닉 시리즈 표를 나타내었다.





### 2-3. 틈부식(crevice corrosion)

틈부식(crevice corrosion)은 부식환경에 노출된 금속 표면이 좁은 틈이나 가려진 부분 내에서 국부적으로 심한 부식이 발생하는 형태이다. 틈부식은 금속과 금속, 금속과 비금속의 접촉부에서 발생하며, 볼트나 너트, 리벳, 오링(O-ring), 가스켓, 불완전하게 코팅된 계면 등에서 틈부식이 잘 일어난다. 자동차의 경우, 판넬 사이의 좁은 틈부위, 헤밍부(Hemming) 및 랩 조인트(lap joint)등에서 많이 발생한다. 틈 내의 용액은 바깥쪽과 원활히 순환이 되지 않기 때문에, 산소가 지속적으로 공급이 되지 않는다. 따라서 틈 내의 표면은 부식전위가 낮은 양극(Anode)이 되고, 틈 바깥 부분은 부식전위가 높은 음극(Cathode)이 된다. 틈 내에서는 산화 반응이 활발히 일어나고, 금속 양이온이 축적됨에 따라 전하의 균형을 위하여 염소 음이온이 틈 내로 이동한다. 금속 양이온의 가수분해 반응에 의해 결과적으로 틈 내의 pH도 낮아지게 되는 틈내부 산성화가 진행되어 부식속도를 촉진시킨다. Fig. 2.3에 틈부식(crevice corrosion)이 발생하는 메커니즘(Fig. 2.3(a))과 틈부식(crevice corrosion)이 발생한 사진(Fig. 2.3(b))을 나타내었다.



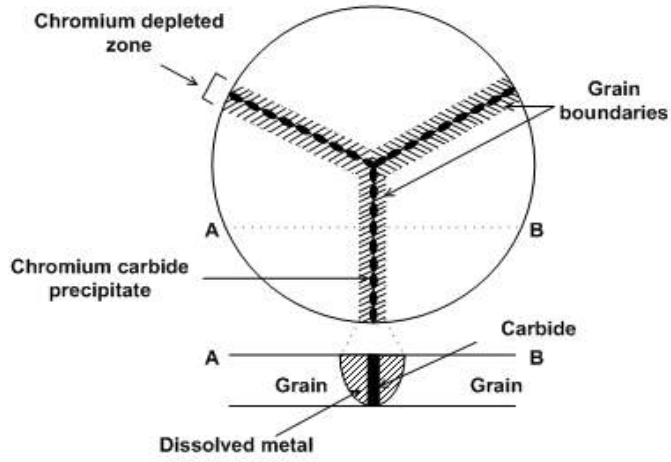
(a)



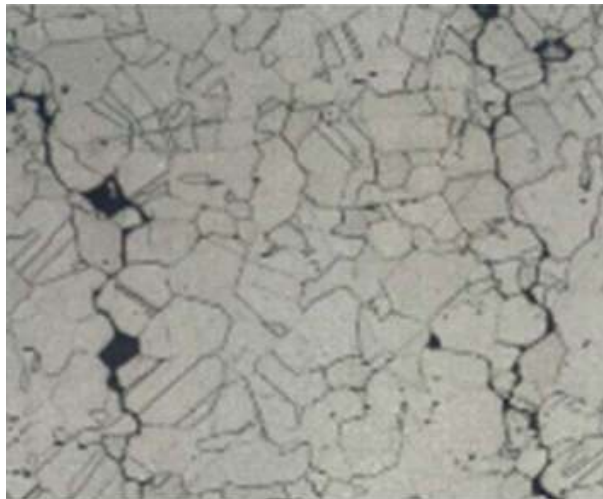
Fig. 2.3 Crevice corrosion: (a) Mechanism, (b) crevice corrosion at plant connection.

## 2-4. 입계부식(intergranular corrosion)

입계부식(intergranular corrosion)은 입계를 따라 부식이 되는 형태로서, 금속이나 합금의 입계(grain boundary)는 결정립 내보다 부식에 취약하다. 입계는 결정학적 방위가 다른 결정립들이 만나는 경계 지역으로, 특정 상이 쉽게 석출되거나 용질(solute) 원소가 편석(segregation)되거나 탄화물, 시그마 상 등의 금속 화합물이 석출되기 쉽다. 따라서 입계가 집중적으로 부식되는 원인이 된다. 자동차 배기계의 부품들은 우수한 내고온산화성 및 내식성을 요구되기 때문에 스테인리스강 STS 409L, STS 430LX, 436L 등의 다양한 강종이 사용된다. 이러한 스테인리스강은 용접열에 의해 용접부 부근의 입계에서 크롬이 탄소와 반응하여 입계 주위를 따라 형성된 크롬 탄화물( $C_{23}C_6$ ) 때문에 입계부식이 발생한다. 스테인리스강에서 크롬 탄화물( $C_{23}C_6$ )은 450~800 °C 영역의 온도에 노출되었을 때 입계에 석출하는데, 탄화물 중 크롬의 양은 탄소의 약 4배에 달하며 크롬의 확산속도가 탄소보다 느리기 때문에, 입계와 그 주위에서는 크롬이 고갈되는 영역이 형성된다. 이러한 현상을 ‘예민화(sensitization)’ 라고하며, 스테인리스강이 예민화가 되면 입계부식에 취약해진다. 스테인리스강의 부식저항성은 크롬의 함량에 따라 크게 좌우되는데, 입계의 크롬 탄화물 주변에 형성된 크롬 고갈 영역이 입내 영역보다 부식에 취약하므로 입계를 따라 부식이 발생하는 것이다. Fig. 2.4는 입계부식(intergranular corrosion)이 발생하는 메커니즘(Fig. 2.4(a))과 입계부식(intergranular corrosion)이 발생한 사진(Fig. 2.4(b))을 나타내었다.



(a)

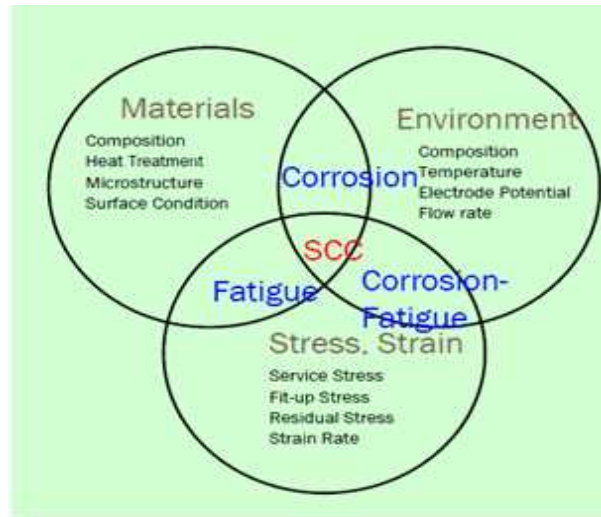


(b)

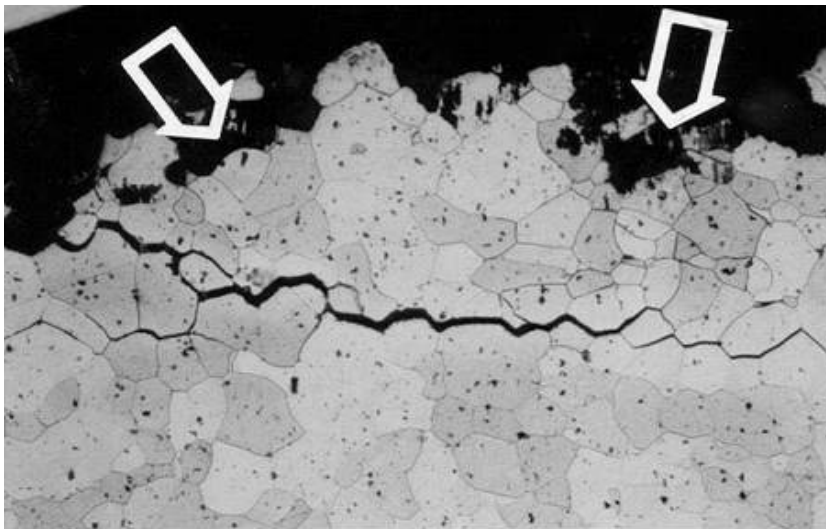
Fig. 2.4 Intergranular corrosion: (a) Mechanism, (b) carbide precipitated at grain boundaries.

## 2-5. 응력부식균열(stress corrosion cracking)

응력부식균열(stress corrosion cracking)은 부식 환경에서 금속이 입내 또는 입계를 따라 균열이 성장하는 부식 유형이다. 응력부식균열은 재료의 특성, 인장 응력과 부식성 환경적 요인의 요소가 복합적으로 작용하여 발생한다. 응력부식균열이 일어나면 연성이 높은 재료일지라도, 취성 파괴의 유형을 보이게 되며, 인장 응력에 수직한 방향으로 균열이 전파되고, 남은 재료의 두께가 하중을 견디지 못할 만큼 얇아지게 되어 재료가 파괴된다. 이러한 현상은 부식성이나 기계적인 응력이 높지 않은 환경에서도 발생하며, 정밀한 비파괴 검사 기법을 사용하지 않는 한 탐지하기가 어려워 위험하다. 산업에서 응력부식균열이 전체 부식에 의한 손상 중 1/3을 차지하는 중요한 문제이며, 성형이나 용접 등에 의해 남아있는 잔류응력이 있는 경우 발생한다. Fig. 2.4는 응력부식균열(stress corrosion cracking)이 발생하는 메커니즘(Fig. 2.5(a))과 응력부식균열(stress corrosion cracking)이 발생한 사진(Fig. 2.5(b))을 나타내었다.



(a)



(b)

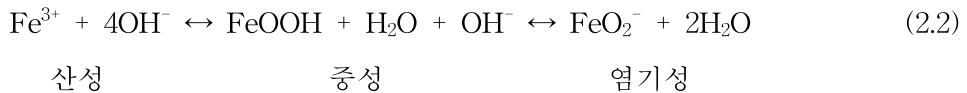
Fig. 2.5 Stress corrosion cracking: (a) Mechanism, (b) SEM Micrograph of stress corrosion cracking.

## 제 2 절 일반 강판의 부식 메커니즘<sup>[7-10]</sup>

### 1. 철의 부식

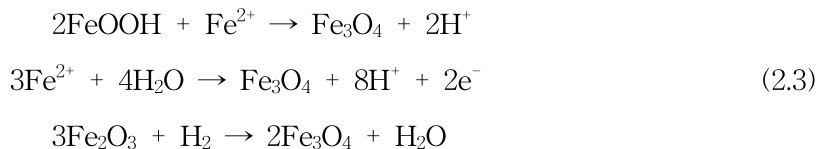
대기 중에서 금속 표면에 흡착된 수분에 의하여 부식이 진행된다. 그림 2.6은 철의 부식 메커니즘을 나타낸 그림이다. 철은 철 이온( $\text{Fe}^{2+}$  또는  $\text{Fe}^{3+}$ )의 형태로 물 속으로 용출되며, 이 이온이 흡착된 물이나 물 속에 존재하는  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  이온 또는 용존 산소와 반응하여 철 산화물 또는 수산화물 형태의 부식생성물을 형성한다.

부식 환경의 pH에 따라, 산성에서는  $\text{Fe}^{2+}$  또는  $\text{Fe}^{3+}$ 이, 강 염기성에서는  $\text{FeO}_2^-$  또는  $\text{HFeO}_2^-$  이온이 수용액에 용출되어 활발히 부식이 일어난다. 약한 산성, 중성, 염기성의 다양한 환경에서는 부식생성물로  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등이 형성될 수 있는데,  $\text{FeOOH}$ 는 식(2.2)에 나타낸 것과 같이 산성-중성에서는 철 이온과, 염기성에서는  $\text{FeO}_2^-$ 와 균형을 이룬다.



$\text{FeOOH}$ 는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  상의 각기 다른 결정 구조를 가질 수 있으며 부식 환경에 따라 주로 검출되는 상이 다르다.  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ 는 산성부터 염기성까지 넓은 pH범위에서 형성되며,  $\beta$ - $\text{FeOOH}$ 는 주로 산성이나 염소 이온이 존재하는 환경에서 검출된다.  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ 는 주로 중성 부식 환경에서 많이 형성되는 것으로 알려져 있다.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 식(2.3)과 같은 반응을 통해 형성되며, 주로 중성 환경에서 형성되고 온도가 높을수록 부식생성물 중에서 차지하는 비율이 높아진다.





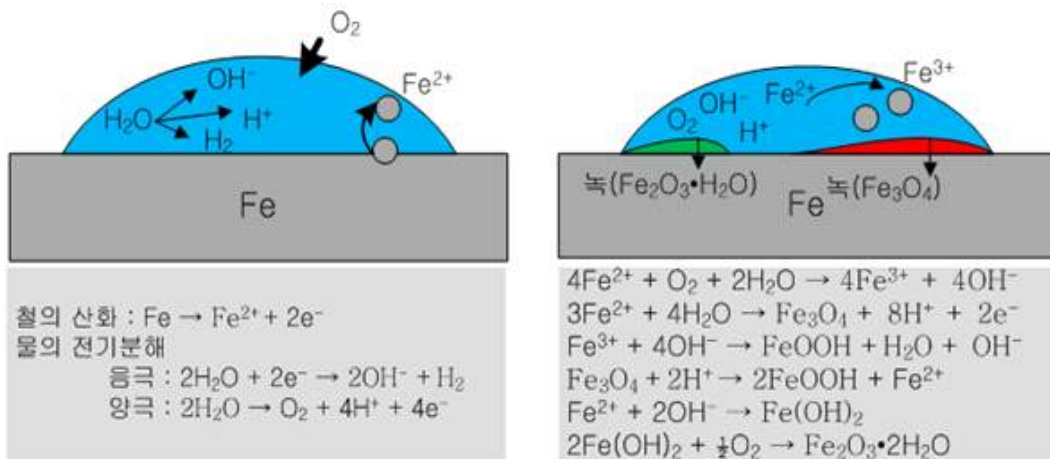


Fig. 2.6 Atmospheric corrosion mechanism of iron.



## 제 3 절 유기 도장 강판의 부식 메커니즘<sup>[11-26]</sup>

### 1. 수분 접착(wet adhesion) / 블리스터(blister)

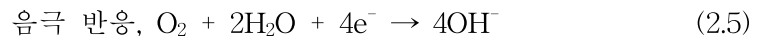
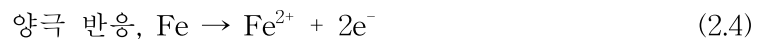
수분이 유기 도장에 침투한 상태에서 유기 도장의 접착력을 감소시키는 현상을 수분 접착(wet adhesion)이라 한다. 최근, 코팅의 수분 투과성은 과학 기술 및 부식 방지에 관하여 관심을 받고 있다. 수분의 투과성은 작은 분자크기, 기체의 응결 및 수소의 결합에 의해 결정된다. Leidheiser 와 Funke[21]는 수분에 의한 접착력의 영향에 대하여 고분자와 금속 산화물 사이의 공유, 수소 결합과 물 분자 사이의 인력에 의하여 화학적인 결합 및 파괴에 대한 가설을 제시하였다. 또한, 수분의 삼투압에 의한 기계적, 유체역학적, 박리현상 등의 가설을 제시하였다.

블리스터(blister)는 유기 도장이 수분 흡수에 의한 부풀음, 불순물 존재 등으로 발생한다. 유기 도장에 흡수된 수분은 금속 기지의 계면에 축적되며, 얇은 단층을 형성한다. 유기 도장 내부에 수분이 축적되는 현상은 유기 도장과 금속기지 사이에 접착력이 약한 부분에서 주로 발생한다.

## 2. 음극 박리(Cathodic delamination) 및 기계적 박리(Mechanical delamination)

그림 2.7은 유기 도장된 강판에서 발생하는 음극박리(Cathodic delamination)와 기계적 박리(Mechanical delamination)에 대한 메커니즘을 나타낸 그림이다.

음극 박리(Cathodic delamination)는 부식 인자들의 침투에 의하여 금속에 전극이 형성되어 전기화학적 반응이 발생하여 양극 부분의 부식반응은 더욱 가속화됨에 따라, 상대적으로 음극 부위의 블리스터 현상이 확대되는 것으로 알려져 있다. 코팅 층의 박리 기구 중 하나로써, 코팅 층과 물리적 손상으로 인하여 전처리 층이나 모재가 노출되었을 때 발생한다. (2.4)식의 양극반응은 물, 산소가 침투할 경우 다공성의 전처리 층과 모재를 통하여 발생하고, 코팅 층으로 물, 산소 등이 침투하여 음극반응이 발생하는 데, 외부 환경으로부터 염화이온이 침투하지는 않지만 (2.5)식에 의한 환원반응으로 인해 pH증가가 고분자 구조의 결합력을 약화시킨다. 여기서 발생된 전자는 음극 반응을 가속화시킨다.

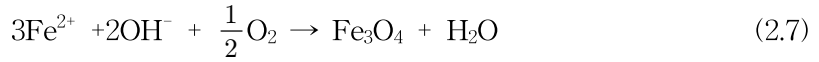


습윤과 건조가 반복되는 환경에서 물에 의해 부풀려진 코팅 층은 건조 상태에서 온전한 원상태로 회복이 어렵다. 이로 인해 밀착력이 감소된 부위는 2차적인 결합부로 존재하게 된다. 따라서, 부식환경과 반응하는 면적이 증가하게 된다.

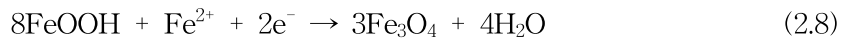
기계적 박리(Mechanical delamination)는 외부의 물리적인 충격으로 인해 모재부가 직접적으로 부식환경에 노출되었을 때 양극용해반응이 발생하고, 건조와 습윤의 반복과정으로 인해 부식생성물이 결합부와 코팅 하부에 축적되어 부식생성물에 의한 부풀림 현상이 발생한다. 이 과정에서 유기코팅이 응력을 받게 되면서 코팅이 점차적으로 박리되는 기구이다. 내부 층인 자철광( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 하부에 있는 철의 용해로부터 (2.6)식에 의해 반응식이 진행된다.



위 식의 제1철 이온은 (2.7)식과 같이 자철광( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 표면에 존재하는 산소와 반응하여 자철광을 추가적으로 만든다.



이때, (2.8)식과 같은 음극반응이 발생한다.



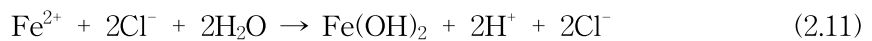
(2.8)식의  $\text{FeOOH}$ 는 부식생성물의 외부 층인 적철광( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )이 물과 반응하여 생성된다. 이 과정을 식(2.9)에 나타내었다.



따라서, 외부층이  $\text{FeOOH}$  산화물인 경우 틈이나 균열을 통하여 산소 및 물이 침투하면 식(2.10)과 같은 반응으로 인하여 자철광을 다시 산화시키게 된다.



산화물 층의 하부와 모재의 계면에서는 식(2.11)과 같은 반응에 의한 pH 감소로 부식은 가속화 된다.



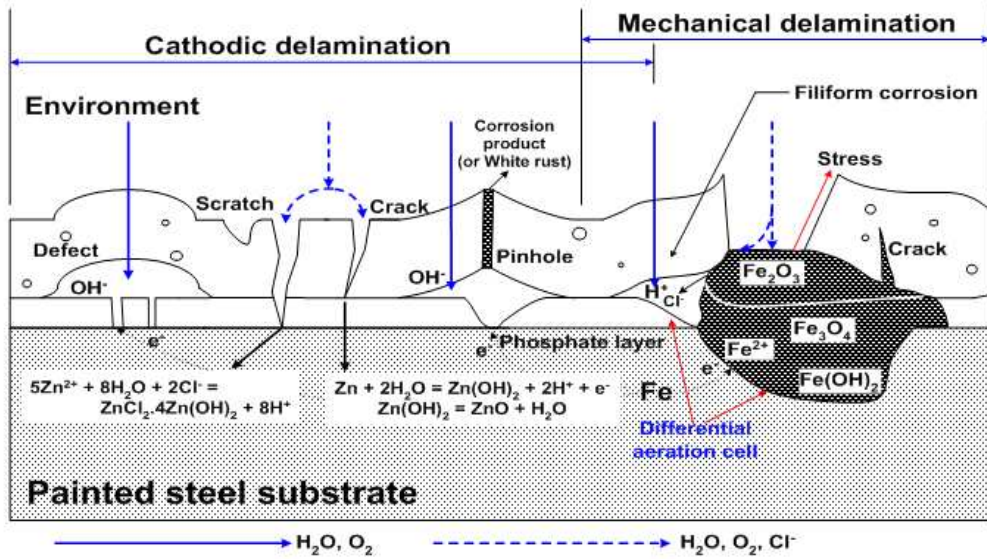


Fig. 2.7 Corrosion mechanism from organic coated steel sheet.

## 제 4 절 교류 임피던스에 대한 이론<sup>[5,27-33]</sup>

### 1. 교류 임피던스의 기초

오늘날, 부식과 방식의 연구 분야에서 다양한 전기화학적 측정법이 사용되고 있다. 그 중에서도 임피던스 분광법은 부식된 상태의 부품에 대하여 비파괴적인 방법이다. 부식환경에 노출된 표면처리된 재료의 시간에 따른 열화 정도를 모니터링함으로써 내식성을 예측할 수 있고, 얻어지는 실험 데이터는 등가회로(Equivalent circuit)를 구성하고 피팅(Fitting)을 통하여 저항(Resistance)과 캐패시턴스(Capacitance) 값을 정량적으로 얻을 수 있다. 임피던스 분광법은 직류 임피던스 법, 교류 임피던스 법이 있다. 그 중에서도 교류 임피던스 법은 직류와는 다르게 작은 전압 및 전류로도 측정이 가능하여 부식 계에 주는 영향이 적어 널리 이용되고 있다. 교류 임피던스법의 장점은 다음과 같다.

1. 교류 임피던스 법은 작은 전압 및 전류로 측정이 가능하여 시편에 가해지는 영향이 적기 때문에, 측정에 대한 오차를 줄일 수 있다.
2. 시편의 여러 부분에서 발생하는 물리적인 현상들을 각각 측정 가능하며, 직류 임피던스 법에서는 얻을 수 없는 여러 가지 유용한 정보수집이 가능하다.

임피던스 분광 실험 결과 데이터는 각각의 저항과 캐패시턴스 값을 정량적으로 얻을 수 있다. 기준전극과 작업 전극 사이의 용액 저항( $R_s$ ), 코팅을 통과하는 이온들의 전도 흐름에 따른 코팅저항( $R_p$ ), 코팅과 금속 계면의 전하 전달 저항( $R_{ct}$ ), 코팅의 캐패시턴스( $C_c$ ), 코팅/모재 계면사이의 전기 이중층 캐패시턴스( $C_{dl}$ ) 등으로 나타낼 수 있다.

## 2. 교류 임피던스의 이론

교류 임피던스는 전기회로에서 전류가 흐르는데 방해가 되는 저항(Resistance), 축전기(Capacitor) 및 유도기(Inductor)등에 의해 발생하는 복합저항이다. 저항에 대해 설명하자면, 저항  $R(\text{ohm}, \Omega)$ 을 전기의 양에 연결하는 기본적인 방정식은 Ohm의 법칙으로써,

$$V = I \cdot R \quad (2.12)$$

이며, 이 Ohm의 법칙은 교류 회로로 (2.13)식과 같이 바꿀 수 있다.

$$v = i \cdot R \quad (2.13)$$

저항  $R(\text{ohm}, \Omega)$ 은 교류 및 직류회로를 구별할 필요가 없다. 하지만, 축전기의 역할은 교류 또는 직류회로에 따라 다르다. 임피던스 측정법은 교류 전원에 대하여 발생하는 전류의 측정으로 계산한다. 교류는 일정한 시간 간격에 따라 그에 대한 크기가 주기적으로 변한다.

$$v(t) = v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.14)$$

교류의 크기는 식(2.14)와 같이 표시된다.  $\omega$ 는 각속도(angular velocity)로서 값은  $2\pi f$ 이다.  $f$ 는 주파수로써 단위  $s^{-1}$ 를 갖는다. 교류회로에서 저항만 존재할 경우 식(2.13)과 같이 Ohm의 법칙을 그대로 사용한다.

$$i(t) = \frac{v(t)}{R} = \frac{v_{\max} \cdot \sin(\omega t)}{R} = i_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.15)$$

이 식은 식(2.14)와 비교하였을 때, 전류 값은 저항  $R$ 의 값에 따라 진위와 함께 sine 함수를 따라간다. 이는 두 양들의 위상이 같다고 할 수 있다. 축전기(Capacitor)가 전기회로에 연결 되었을 때 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을

채워 만든다. 따라서, 직류 회로에 연결하면 회로는 열리며, 유전성 물질에 충전 (Charge)된다. 축전된 양  $Q$ 는

$$Q = C \cdot V \quad (2.16)$$

이며,  $C$ 는 축전기의 크기를 나타내고 단위는 Faraday(=F)이다. 교류회로에서  $V$ 의 값은 식(2.14)으로 표현되므로 축전기에 축전되는 전기량은

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.17)$$

이 될 것이다. 여기에서 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화를 나타내므로,

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (2.18)$$

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (2.18)'$$

이 된다. (2.18)과 (2.18)'식으로부터  $i_{\max}$ 는  $C$  및  $\omega$ 에 따라 달라지는 것과 전류 값은 cosine 함수를 따르므로 전위보다  $\frac{\pi}{2}$  radian 만큼의 위상차가 있다. 이는 저항에 흐르는 전류(식(2.15))와 크게 다른 점이다.

식(2.18)과 (2.18)'으로부터

$$i_{\max} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \quad (2.19)$$

임을 알 수 있다. Ohm의 법칙으로부터  $i = \frac{v}{R}$ 이므로 식(2.19)에 따르면 저항  $R$ 에 해당하는 양은

$$X_c = \frac{v_{\max}}{i_{\max}} = \frac{1}{\omega \cdot C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (2.20)$$

이 된다. 교류회로 내에서 축전기는 직류회로 속에서 저항처럼 존재하는데, 이에 해당하는 양을 리액턴스(Reactance)라 하며 단위는 저항과 같은  $\Omega$ 이다. 리액턴스(Reactance)에는 축전기로부터 생기는 용량 리액턴스(Capacitive reactance)와 유전기에 의하여 생기는 유도 리액턴스(Inductive reactive)가 있다. 식(2.20)로부터 교류회로 내에서 축전기는 저항의 역할을 하며, 그 크기는 주파수  $f$ 와 축전기의 크기에 반비례한다는 사실을 알 수 있다.

교류전원을 코일에 연결해도 전류가 흐를 때 저항을 받는다. 이는 전류의 흐름에 따라 자장이 생기고, 이로 인해 역 전류가 발생되기 때문이다. 이와 같은 성질을 갖는 coil을 유전기라 하고,  $L$ 이란 부호로 나타내며 그 단위는 Henry(=H)이다. 유전기를 통과하는 전위는

$$v(t) = 2\pi f \cdot L \cdot i(t) \tag{2.21}$$

이다. 유도 리액턴스(Inductive reactance)  $X_L$ 은

$$X_L = \frac{v(t)}{i(t)} = 2\pi f L \tag{2.22}$$

이 되며, 이때 전류는 전위에 비하여  $90^\circ(\frac{\pi}{2})$ 만큼 뒤쳐져 간다.

저항(Ohm), 축전기(Capacitor), 유전기(Inductor)가 함께 직렬로 연결된 경우, 이들의 크기와 서로간의 위상관계는 벡터의 합으로 나타낸다. 저항까지 합한 임피던스는 이들 전체의 벡터 합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우 대수합을 직접 표시할 수 없기 때문에 축전기(Capacitor)와 유전기(Inductor)의 양에는 허수를 나타내기 위하여 허수상수인  $j(= \sqrt{-1})$ 를 붙여서 표기하며, 식(2.23)과 같이 나타낸다.

$$X = R + jX_L - jX_C = R + j(X_L - X_C) \tag{2.23}$$

저항 값은 축전기(Capacitor)와 유전기(Inductor)로부터 얻은 값과 직접적으로 더하거나 뺄 수 없음을 시사한다.

따라서 이 벡터합의 절대 스칼라 값은



$$X = \sqrt{R^2 + (X_C - X_L)^2} \quad (2.24)$$

이며, 이때의 위상각(Phase angle)은

$$\Phi = \tan^{-1} \left[ \frac{\sqrt{R^2 + (X_C + X_L)^2}}{R} \right] \quad (2.25)$$

이 된다. 식(2.23)에 대한 내용을 좀더 살펴보면, 실수항 R과 허수항 X들이 함께 섞여 있다. 이와 같은 경우를 도표로 나타내기 위하여 직교좌표(Cartesian) 또는 극좌표(Polar coordinate)의 방식을 따를 수 있다. 임피던스 측정 결과를 도시하는 방법으로 직교좌표(Cartesian) 방식을 많이 사용한다. 따라서 식(2.23)을 직교좌표(Cartesian) 방식으로 표현하면 식(2.26)와 같이 된다.

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (2.26)$$

식(2.26)에서 실수항인  $Z'$ 은 x값으로 사용하고, 허수인  $Z''$ 의 값을 y값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값은  $Z(\omega)$ 라 표시하여 이 임피던스의 값이 주파수의 함수임을 나타낸다.  $Z''$ 의 값은 축전기(Capacitor) 또는 유도기(Inductor)에서 발생하는 것에 따라 y축의 양(+) 또는 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표시가 가능하며, 이는 식(2.27)와 같이 나타낸다.

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\Phi} \quad (2.27)$$

앞서 얘기했던 양들을 정리해 보면,

$$|Z| = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (2.24)'$$

$$\Phi = \tan^{-1} \left[ \frac{Z''}{Z'} \right] \quad (2.25)'$$

$$Z' = |Z| \cos \Phi \quad (2.28)$$

$$Z'' = |Z| \sin \Phi \quad (2.29)$$

이들의 상호관계는 매우 중요하며, 임피던스 측정 후 필요한 양을 계산하는데 사용된다. 이 함수들은 모두 교류 신호 주파수의 함수이다.

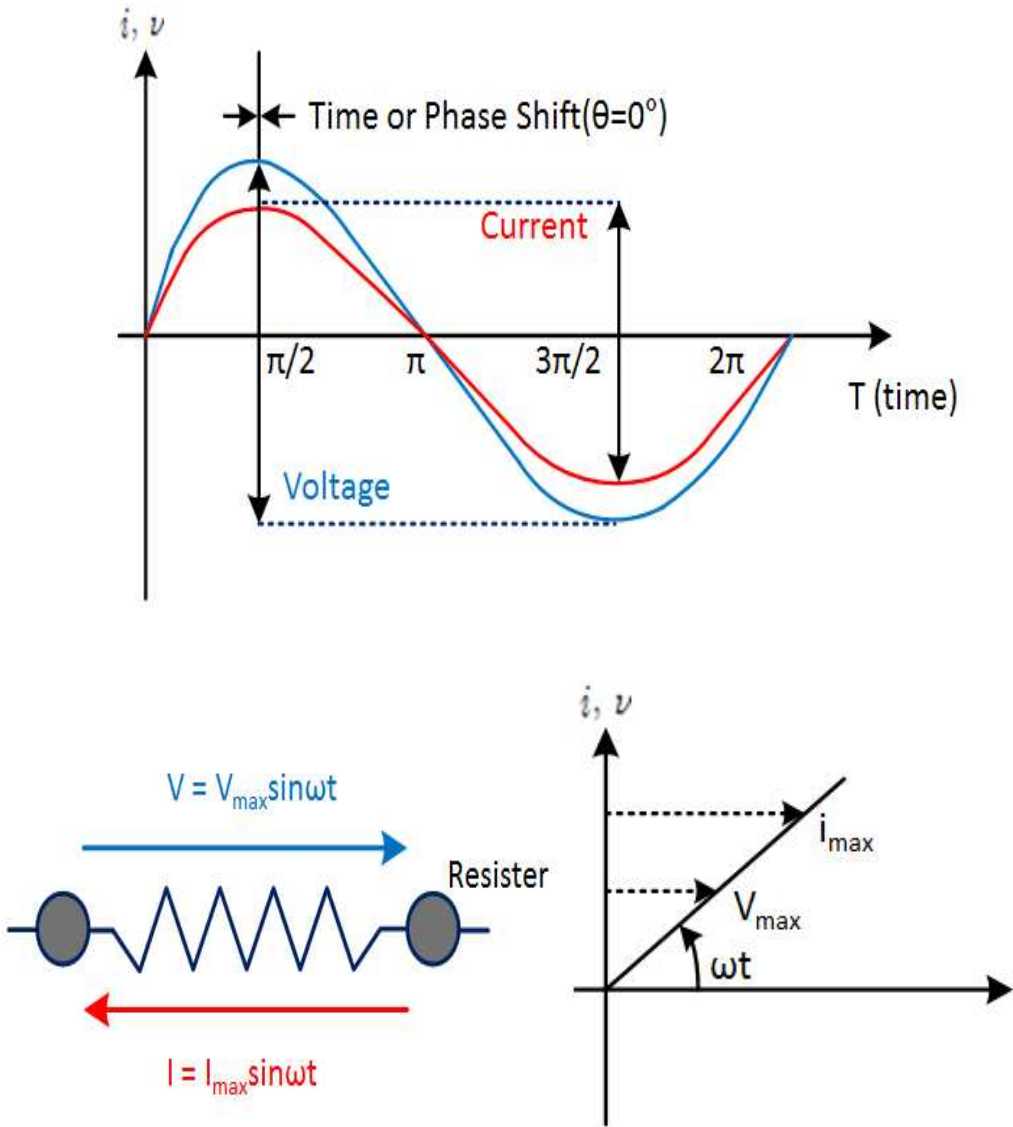


Fig. 2.8 In case of resistor, graphs of instantaneous voltage and current vs. time diagram (above); current and voltage in phase (below).

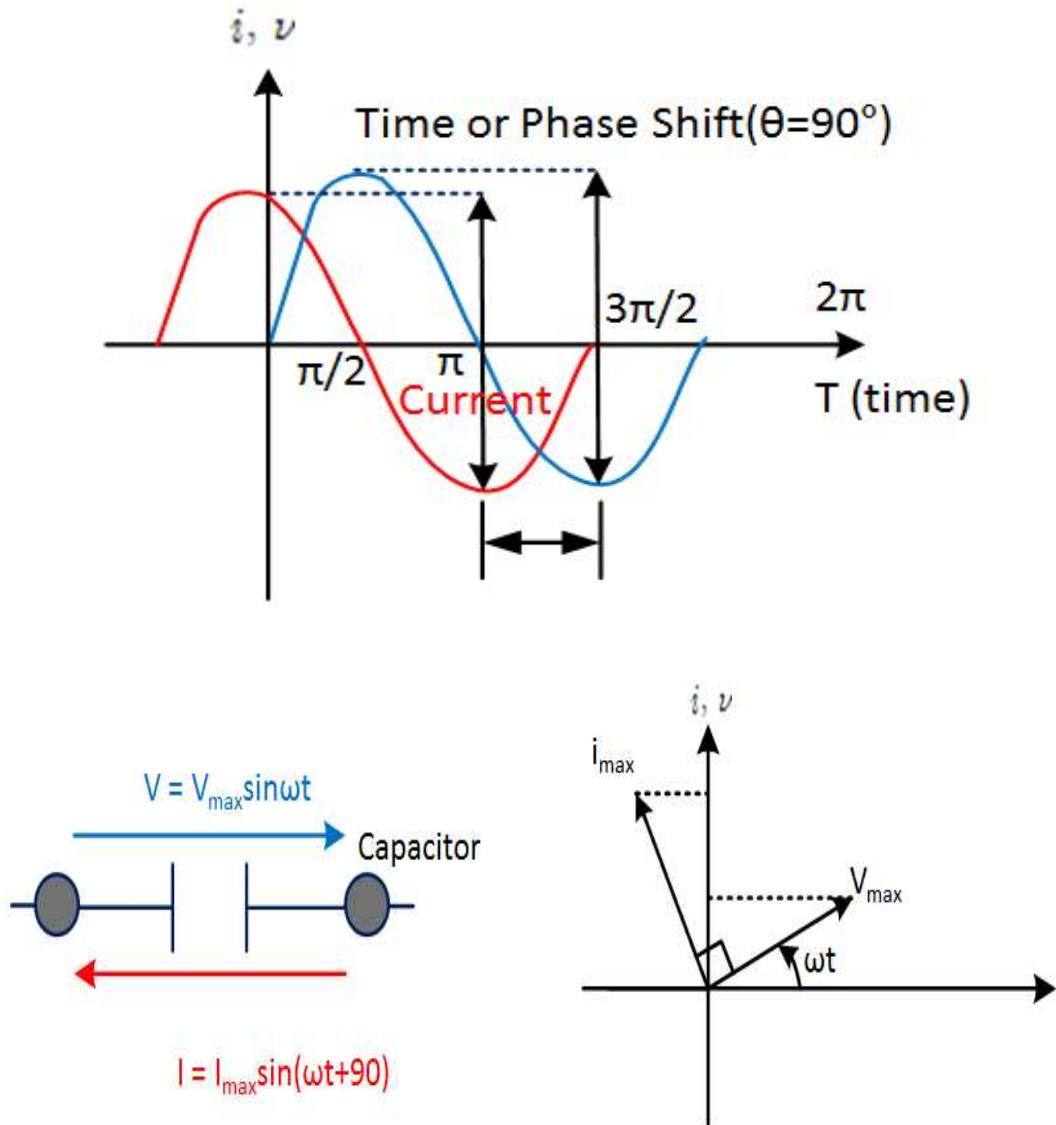


Fig. 2.9 In case of capacitor, graphs of instantaneous voltage and current vs. time diagram (above); current leads voltage by  $90^\circ$  (below).

### 3. 유기 도장의 등가회로

유기 도장된 금속의 일반적인 등가회로를 Fig. 2.10에 나타내었다. 등가회로의 성분 중  $C_c$ 는 유기 도장 캐패시턴스,  $C_{dl}$ 은 박리된 유기 도장과 금속 계면에 있어서의 전기 이중층 캐패시턴스,  $R_s$ 는 전해질의 저항,  $R_p$ 는 유기 도장의 미세 기공(micro-pore) 저항과 유기 도장을 통과하는 이온들의 전도흐름에 따른 유기 도장 저항을 나타내며,  $R_{ct}$ 는 유기 도장과 금속 계면에서의 전하 이동 저항을 나타낸다. 이 등가회로의 저항과 캐패시턴스의 값에 의해 도장된 금속의 유기 도장에 전해질이 침투하는 속도를 결정할 수 있고, 이를 통해 유기 도장의 투과성(porosity)도 예측 가능하다. 다시 말하자면, 등가회로를 구성하는 성분들의 값에 따라 정량적으로 유기 도장의 방식 성능을 평가하는 것이 가능하다. 등가회로의 성분의 의미를 설명하면,

#### 3-1. 유기 도장 캐패시턴스(Coating capacitance( $C_c$ ))

$$C_c = \epsilon \epsilon_0 A / d \quad (2.30)$$

$\epsilon$ 는 유기 도장의 유전 상수(dielectric constant)이고,  $\epsilon_0$ 는 진공상태에서의 유전율(permittivity)을 나타내며  $8.86 \times 10^{-14} F / Cm$  이다.  $A$ 는 유기 도장의 면적,  $d$ 는 두께를 나타낸다. 대부분의 유기 도장은 유전 상수 값이 3-4 이지만, 유기 도장 내에 수분의 함유량이 증가하면,  $C_c$ 는 증가하므로  $C_c$ 는 유기 도장에 대한 수분의 투과를 측정할 수 있는 성분이 된다. 따라서 캐패시턴스(capacitance)로부터 유기 도장의 흡수성을 측정하는 식을 (2.31)에 나타내었다.

$$X_v = \log(C_c / C_0) / \log 80 \quad (2.31)$$

이 식에서  $X_v$ 는 유기 도장에 흡수된 수분의 부피 분율을 나타내고,  $C_0$ 는 측정 초기 값, 80은 수분의 유전상수 값을 나타낸다. 이 부피분율로부터 수분의 확산계수를 결정하는 것도 가능하다.

### 3-2. 유기 도장의 저항(Coating resistance( $R_p$ ))

유기 도장의 저항( $R_p$ )는 전해질의 투과에 대한 결과로 생기는 pore resistance로 일반적으로 설명되며, 낮은 경화밀도와 유기 도장의 결합에 기인한다. 따라서, 식(2.32)과 같이 나타내며, 금속 소재의 표면에 수직인 pore 및 capillary channel과 관계된다.

$$R_p = d/kNA_c \quad (2.32)$$

이 식에서  $k$ 는 전해질의 전도도,  $N$ 은 channel의 수,  $A_c$ 는 channel의 평균 단면적을,  $d$ 는 channel의 길이를 나타내는 것으로 유기 도장의 두께와 같다.

### 3-3. 전해질의 저항(Solution resistance( $R_s$ ))

전해질의 저항( $R_s$ )는 식(2.33)을 이용하여 구할 수 있다.

$$R_s = d/kA \quad (2.33)$$

$A$ 는 유기 도장면 전체를 말하며, 식(2.32)과 (2.33)을 합하면 식(2.34)을 구할 수 있다.

$$R_s/R_p = NA_c/A \quad (2.34)$$

$NA_c/A$ 는 유기 도장의 porosity를 나타낸다고 볼 수 있다.

### 3-4. 유기 도장과 금속 계면에서의 전기 이중층 캐패시턴스(Double layer capacitance( $C_{dl}$ ))

전기이중층 캐패시턴스는 전해질에 노출된 금속 소재의 면적과 박리면적에 비례하며, 전해질이 유기 도장을 통과하여 금속 소재에 도달한 후에 나타난다. 하지만, 유기 도장의 pore를 통해 노출된 면적은 박리면적에 비해 무시할 정도이기에 박리면적  $A_d$

는  $C_{dl}$ 에 의해 식(2.35)으로부터 구할 수 있다.

$$A_d = C_{dl} / C_{dl}^0 \quad (2.35)$$

$C_{dl}^0$ 은 specific double layer capacitance를 의미하며, 유기 도장되지 않은 금속 소재의 capacitance를 나타내는 것으로 측정 중에 항상 일정하게 유지된다. 또한,  $C_{dl}^0$ 을 구하면 유기 도장의 박리면적을 구할 수 있다. 박리면적의 결과로부터 도막에 대한 상대적인 밀착성이나 내식성을 정량화할 수 있다.

### 3-5. 유기 도장의 저항(Coating resistance( $R_p$ )) 및 유기 도장과 금속 계면에서의 전하 이동 저항(Charge transfer resistance( $R_{ct}$ ))

$R_p$ ,  $R_{ct}$ 는 유기 도장의 부식속도를 평가하고 내식성을 모니터링하기에 가장 적합한 파라미터이다. 일반적으로 시간에 따라 감소하며, Double layer capacitance( $C_{dl}$ )과 같이 유기 도장의 박리 면적에 의존한다. 그리고 부식 면적에 비례하며, 식(2.36)에 의해 박리면적과 관계하는 것을 알 수 있다. 용액이 코팅의 결함을 통해 모재나 전처리 층까지 침투되어 박리면적이 부식면적보다 클 경우 식 (2.37)을 이용하는 경우도 있다.

$$A_d = R_{ct}^0 / R_{ct} \quad (2.36)$$

$$A_d = R_p^0 / R_p \quad (2.37)$$

$R_{ct}^0$ 는 금속 소재의 유기 도장 전 상태에서 평가된 값을 이용하며, 측정동안 일정하다고 가정한다.

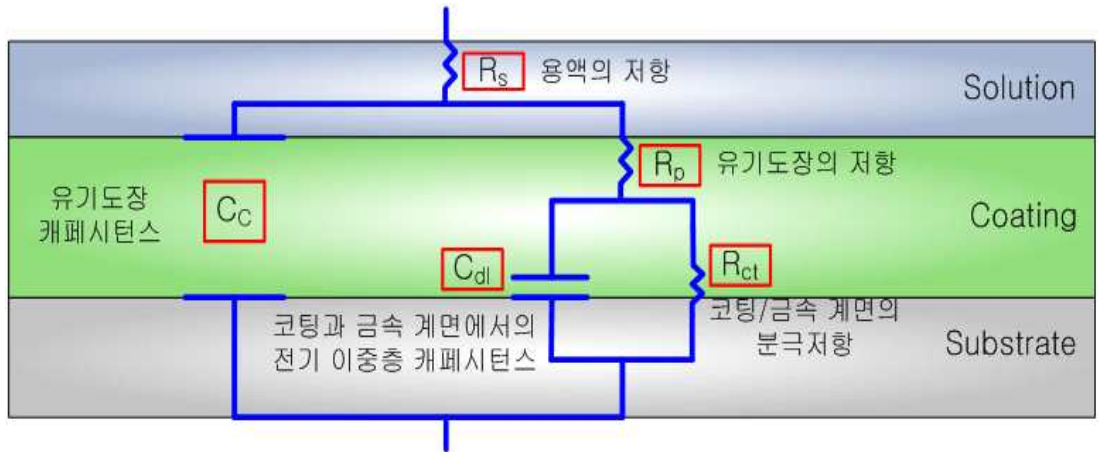


Fig. 2.10 Schematic illustration of equivalent circuit of a coated metal.



#### 4. 부식계의 등가 회로

단순한 부식계의 등가회로는 전하 이동저항  $R_{ct}$ 와 전기 이중층  $C_{dl}$ 의 병렬회로에 전해질 저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 회로를 Fig. 2.11(a)와 같이 나타낼 수 있다. 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로를 Fig. 2.11(b)에 나타내었다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우에 확산 임피던스인 Warburg 임피던스인  $W$ 가 추가된다.

Fig. 2.11(a)의 등가회로에 10 mV 이하의 교류 전압을 Fig. 2.11(c)와 같이 인가했을 경우 유기 도장과 전해질의 계면에는  $C_{dl}$ 이 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 2.11(c))를 가진 전류응답을 얻을 수 있다.

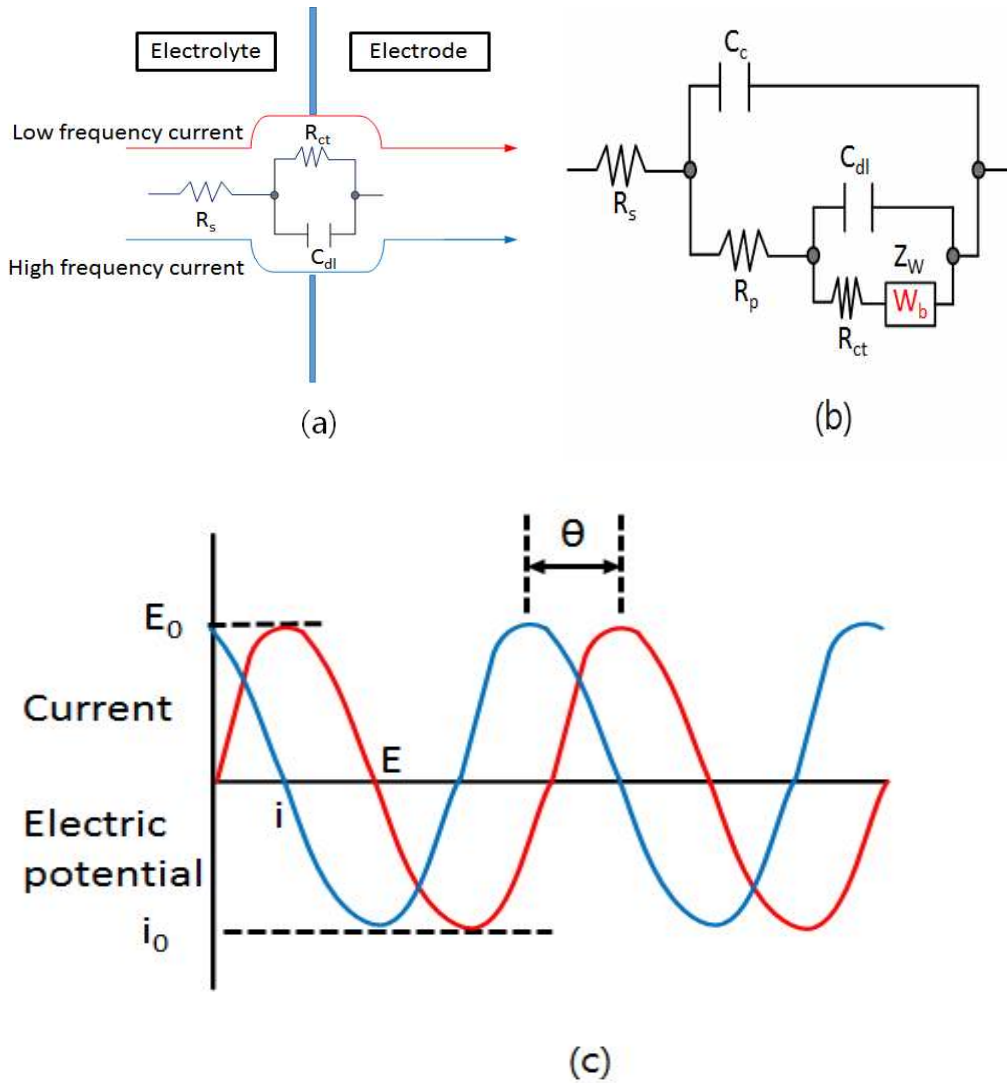


Fig. 2.11 Equivalent circuit, and current response. (a) Charge transfer control, (b) Anode reaction: charge transfer control cathode reaction: Diffusion and (c) Current response to applied alternating current potential resistance:  $\theta = 0^\circ$ , Condenser:  $\theta = -90^\circ$  Coil:  $\theta = +90^\circ$ .

## 5. 교류 임피던스 측정 결과 도시 방법

임피던스 측정 결과 분석은 보통 고주파수( $10^5$  Hz)에서 저주파수( $10^{-2}$  Hz)의 광범위한 주파수 영역에서 이루어진다. 그 결과는 Nyquist plot과 bode plot의 두 가지 형태로 나타낸다. 그리고 그 결과를 전극 계면에서의 반응을 저항, 축전기, 유전기로 구성된 전기회로를 등가회로로 산정하여 각각의 성분들이 전극계면반응에 얼마만큼 관여하는지를 정량적으로 나타낼 수 있다. 임피던스 측정 결과 분석을 통하여 금속의 부식이나 관련된 반응 기구에 대한 정보를 알 수 있으며, 전극 계면의 반응을 나타내는 등가회로의 각 성분 값을 비교하여 정량적인 분석이 가능하다.

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( $\theta$ )이 주파수의 대수 값에 대하여 극좌표(Polar co-ordinates)법으로 도시하는 방법이다.

Fig. 2.12에 임피던스 측정 값을 나타내는 Nyquist plot과 Bode plot의 상관관계에 대해 나타내었다. Nyquist plot에서 축전기 및 유전기에 의한 임피던스 값(reactive, b)과 위상각( $\theta$ )은 음의 값을 가지지만 편의상 제1사분면에 도시한다. 전극계면의 반응은 저항, 축전기 및 유전기로 구성된 등가회로로 표현이 가능하다. 저항만 있는 단순한 전기회로인 경우 위의 식(2.26)에서 실수항인 저항만 존재하므로  $Z''$ 은 0이고, 나머지 항만의 값으로 나타나며 주파수의 변화에 독립적인 저항 한 점만 Nyquist plot상의 x축 위에 찍힌다. 축전기 하나만 연결된 회로의 경우 주파수에 따라 변하는 것은 주파수의 존성분인 축전기와 유전기에 의해 측정되는 임피던스 값뿐이므로 Nyquist plot상의 x축에 순수저항성분의 임피던스 값만큼 옮겨진 다음 주파수의 변화에 따라 주파수의 존성분의 임피던스 값이 수직으로 변한다. 전기화학계의 대표적인 등가회로를 Fig. 2.9(a)에 나타내었다. 전하이동저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ (전기 이중층)의 병렬회로에 전해질 저항( $R_s$ )이 직렬로 결합한 형태로 구성된다. 이 등가회로의 임피던스 측정 과정 및 도시결과를 보면 두 성분을 병렬로 연결했을 때에 어드미턴스(admittance), 즉 저항의 역수의 합으로 총 어드미턴스(admittance)를 구한 후 이의 역수를 취해서 총 저항인 전체 임피던스

값을 구한다. 전하이동저항  $R_{ct}$ 와 전기 이중층 캐패시턴스  $C_{dl}$ 로부터 얻어지는 어드미턴스(admittance)의 합을 구하고  $Z(\omega)$ 에 대하여 푼 다음 이들과 직렬로 연결된 전해질 저항인  $R_s$ 와 합치면 임피던스  $Z$ 는 식(2.38)으로 나타낼 수 있다.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct}(1 - j\omega C_{dl}R_{ct})}{(1 + j\omega C_{dl}R_{ct})(1 - j\omega C_{dl}R_{ct})} \quad (2.37)$$

$$= R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - \frac{j\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (2.38)$$

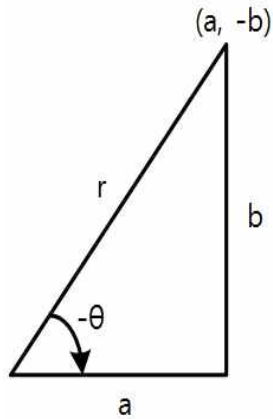
식(2.38)을 실수 부분과 허수 부분을 (2.39)의 a 부분과 b 부분으로 나누어 정리하면 식(2.40)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 a &= R_s + (1/R_{ct}) / (1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}) \\
 b &= \omega C_{dl} / (1/R_{ct}^2 + \omega^2 C_{dl}^2)
 \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$(a - R_s - R_{ct}/2)^2 + b^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (2.40)$$

위 식은 반지름이  $R_{ct}/2$ , 중심이  $(R_s + R_{ct}/2)$ 인 원의 방정식이므로 전하이동저항  $R_{ct}$ 와 전기 이중층  $C_{dl}$ 의 병렬회로에 전해질 저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 형태의 등가회로를 갖는 전극반응의 임피던스 측정 결과는 Nyquist plot상에서 전해질저항  $R_s$ 만큼 원의 중심에서 떨어진 반원의 형태로 나타난다. 이를 Fig. 2.13(a)에 나타냈다. Nyquist plot상에서 전하이동 저항  $R_{ct}$ 와 전해질 저항  $R_s$ 는 x축의 절편 값이 되고 반원의 최고 진동수를 나타내는 곳의 시간 상수(time constant)로부터 전기 이중층  $C_{dl}$ 을 구할 수 있다. Bode plot 상에서는 두 개의 주파수 독립성분인 전해질저항  $R_s$ 과 전하이동저항  $R_{ct}$ 가 저주파수와 고주파수에서 x축과 평행한 선의 형태로 나타나며 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인 전기 이중층  $C_{dl}$ 이 -1의 기울기를 갖는 선의 형태로 나타난다. 위상각의 변화는 주파수 독립성분인 전해질저항  $R_s$ 과 전하이동저항  $R_{ct}$ 에 의해 저주파수와 고주파수에  $0^\circ$ 을 나타내고, 중간 주파수 영역에서 주파수 의존성분인 전기 이중층  $C_{dl}$ 에 의해  $-90^\circ$ 방향으로 상승한다. 따라서 Fig. 2.13(b)와 같이 저주파수 부분

에서 전체 임피던스 값은 전해질저항  $R_s$  과 전하이동저항  $R_{ct}$  의 합이 되고, 고주파수일 때는 전체 임피던스 값이 전해질저항  $R_s$  값이 된다.



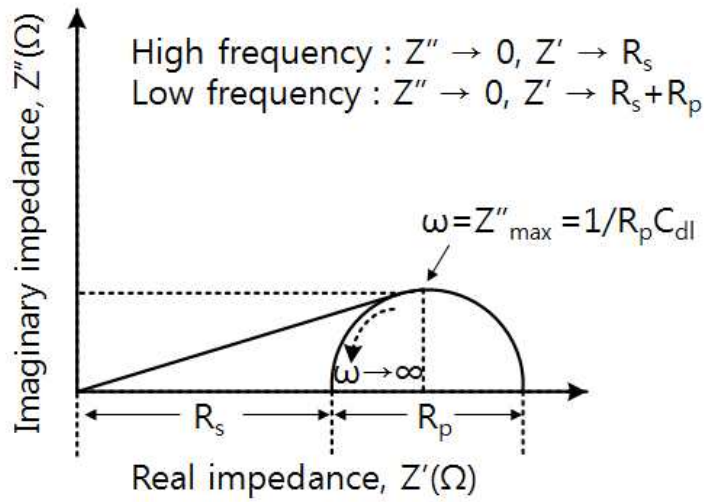
Cartesian co-ordinates (Nyquist plot)

Impedance	$Z = a - jb$
Resistive component	$a = r \cdot \cos\theta$
Reactive component	$b = r \cdot \sin\theta$

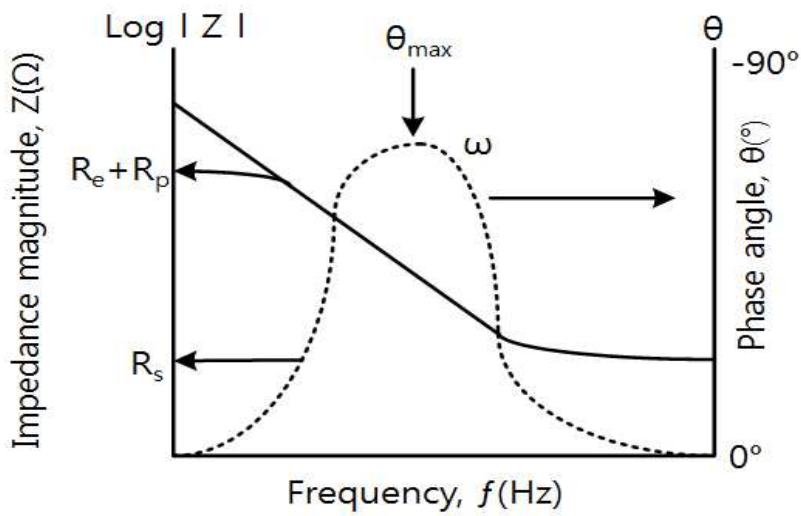
Polar co-ordinates (Bode plot)

Modulus of impedance	$r =  Z  = \sqrt{a^2 + b^2}$
Phase angle	$\theta = \tan^{-1}(-b/a)$

Fig. 2.12 Definition of impedance relationships in both Cartesian coordinates (a, b) and polar coordinates (r,  $\theta$ ).



(a)



(b)

Fig. 2.13 The simple electrochemical system (a) Nyquist plot and (b) Bode plot.

## 제 3 장 실험방법

### 제 1 절 시편 준비

본 연구에서 사용한 시편은 북미지역에서 5년간 필드 주행한 승용차에서 채취하였다. Fig. 3.1은 승용차의 샤시 부품을 나타낸 그림이다. 샤시 부품은 크게 현가장치, 연료 탱크/밴드, 프레스, 디스크, 연료/브레이크 및 기타 부품으로 구분할 수 있다. 밑줄이 그어진 부품들은 유기 도장된 부품들을 나타낸 것이다. Table 3.1에 유기 도장된 부품들을 표기하였다. 시편 채취는 유기 도장된 부분 중 가장 부식이 심한 부분으로 하였다.

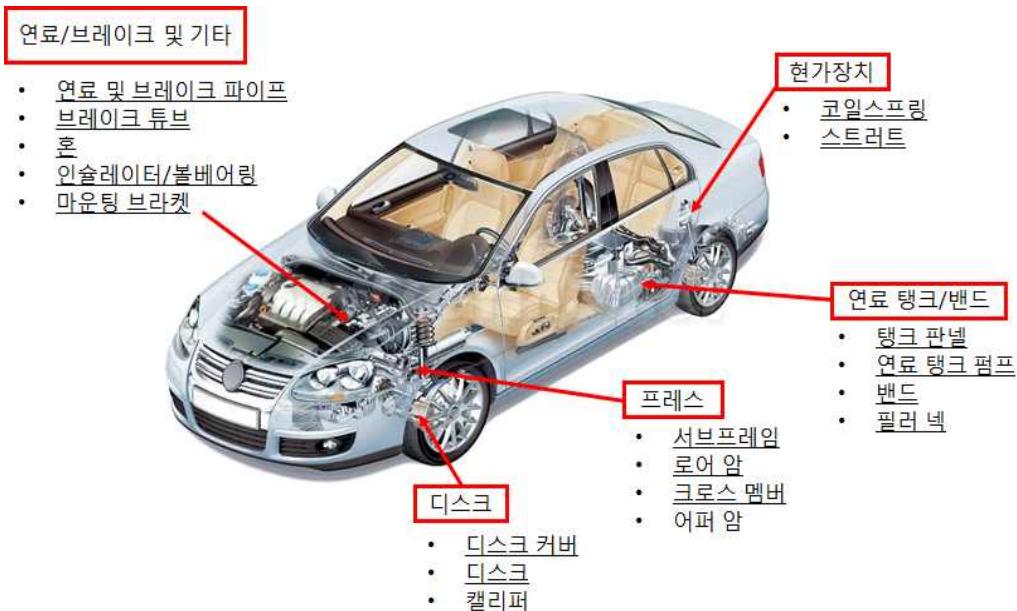


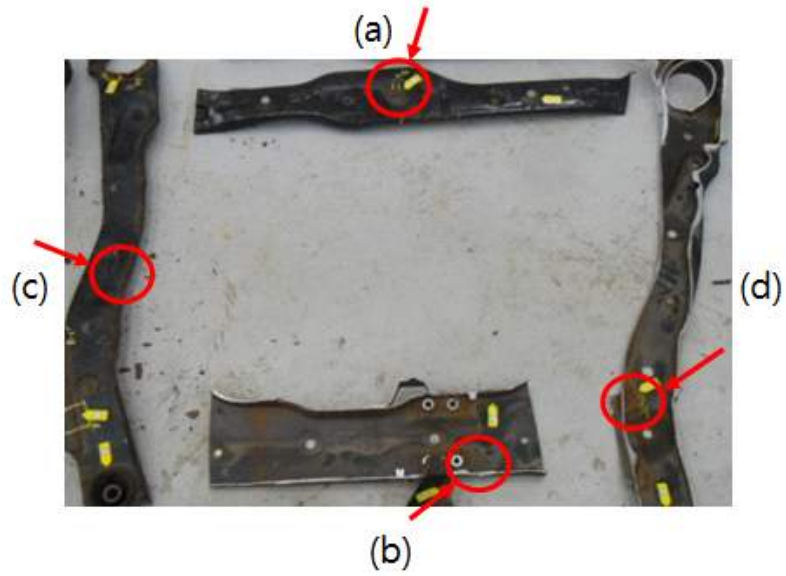
Fig. 3.1 Automotive chassis parts.

(Underlined items are coated by paint)



Table 3.1 Organic coated automotive chassis parts

중분류	부품명	시편명
프레스 (press)	서브프레임 (subframe)	SUB.F-UP
		SUB.F-DOWN
		SUB.F-LEFT
		SUB.F-RIGHT
	로어 암 (lower arm)	LWR ARM FRT-LEFT
		LWR ARM FRT-RIGHT
		LWR ARM RR-LEFT
리어 크로스 멤버 (rear cross member)	RR X MBR	
연료/브레이크 (fuel/brake)	연료 및 브레이크 파이프 ( fuel/brake pipe)	FUEL/BRAKE PIPE
	브레이크 튜브 (brake tube)	BRAKE TUBE
브레이크 디스크 (brake disc)	디스크 커버 (disc cover)	D.C FRT-LEFT
		D.C FRT-RIGHT
		D.C RR-LEFT
		D.C RR-RIGHT
	디스크 (disc)	DISC FRT-LEFT
		DISC FRT-RIGHT
		DISC RR-LEFT
		DISC RR-RIGHT
현가 (suspension)	코일스프링 (coil spring)	C.S FRT-LEFT
		C.S FRT-RIGHT
		C.S RR-LEFT
		C.S RR-RIGHT
	스트러트 (strut)	STRUT RR-LEFT
		STRUT RR-RIGHT
연료 탱크/밴드 (fuel tank/band)	탱크 판넬 (tank panel)	TANK PNL
	연료 탱크 펌프 (fuel tank pump)	FUEL TANK PUMP
	밴드 (band)	BAND
기타 (etc)	혼 (horn)	HORN
	인슐레이터/볼베어링 (insulator/ballbearing)	I/B
	마운팅 브라켓 (mounting bracket)	MTG BRKT



(e)



(f)



(g)

Fig. 3.2 Press: (a) SUB.F-UP, (b) SUB.F-DOWN, (c) SUB.F-LEFT, (d) SUB.F-RIGHT,  
 (e) LWR ARM FRT-LEFT, (f) LWR ARM FRT-RIGHT, (g) LWR ARM RR-LEFT  
 and (h) RR X MBR.



(h)

Fig. 3.2 (Continued)



(a)



(b)

Fig. 3.3 Fuel/brake: (a) FUEL/BRAKE PIPE, (b) BRAKE TUBE.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.4 Brake disc: (a) D.C FRT-LEFT, (b) D.C FRT-RIGHT, (c) D.C RR-LEFT, (d) D.C RR-RIGHT, (e) DISC FRT-LEFT, (f) DISC FRT-RIGHT, (g) DISC RR-LEFT and (h) DISC RR-RIGHT.



(e)



(f)



(g)



(h)

Fig. 3.4 (Continued)

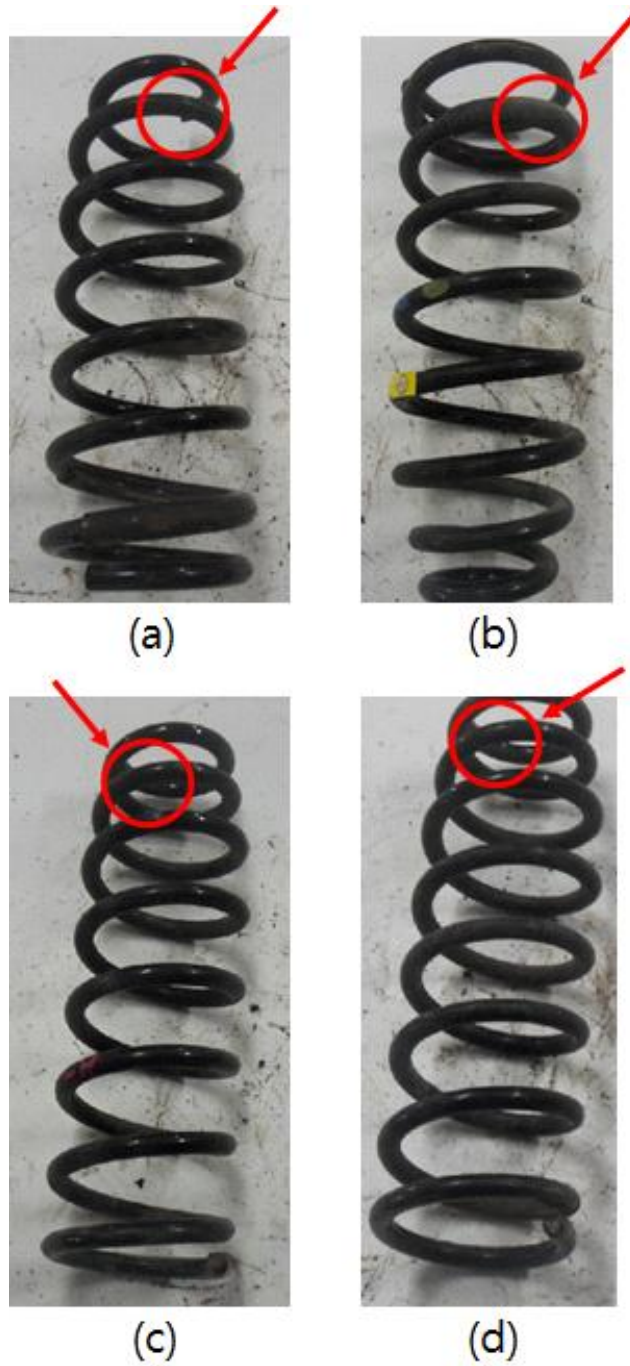


Fig. 3.5 Suspension: (a) C.S FRT-LEFT, (b) C.S FRT-RIGHT, (c) C.S RR-LEFT, (d) C.S RR-RIGHT, (e) STRUT RR-LEFT and (f) STRUT RR-RIGHT.





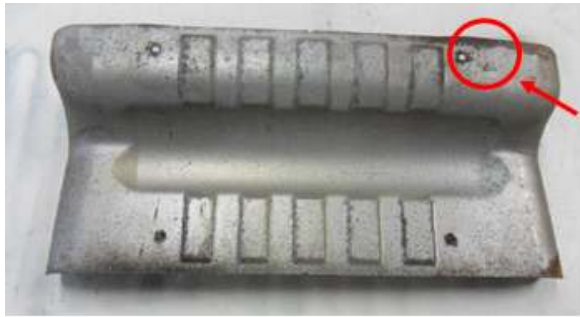
(e)



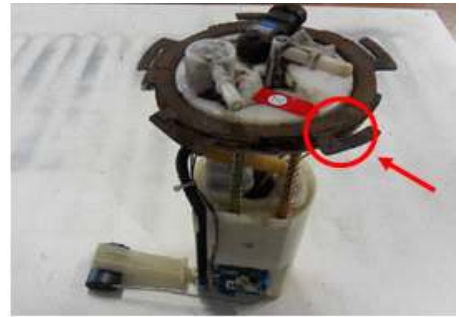
(f)

Fig. 3.5 (Continued)





(a)

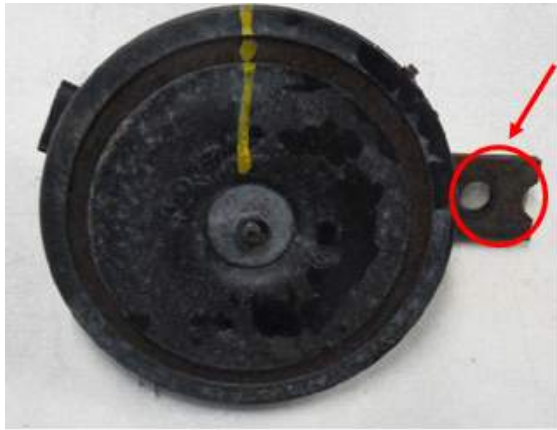


(b)



(c)

Fig. 3.6 Fuel tank/band: (a) TANK PNL, (b) FUEL TANK PUMP and (c) BAND.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.7 Etc: (a) HORN, (b) I/B and (c) MTG BRKT.

## 제 2 절 육안 검사

부식 거동에 대한 정성적 연구 방법으로 육안 검사를 실시하였다. Table 3.2와 같은 기준으로 부식된 정도에 따라 0, 1, 2 등급으로 판정하였다.

Table 3.2 Evaluation criteria for the corrosion level

부식 등급	부식 상태	
0	부식이 없거나 경미한 상태	
1	표면 부식 또는 부분 부식 수준의 상태	
2	심한 공식이 있거나 부식으로 인해 두께가 감소한 상태	

### 제 3 절 금속 두께 측정

부식된 부품들의 금속 두께를 측정하여 원부품 대비 금속 손실 두께의 차이를 측정하였다. 금속 두께를 측정하기 위하여 시편을 상온의 메틸에틸케톤 용액에 10분 동안 침지한 후 꺼내어 칼로 도장을 벗겨내고 50 °C의 10 % 황산 용액에 20분간 침지하는 피클링 과정 후 세척하고 건조하였다. 도장 제거와 피클링을 마친 시편에 대하여 부식된 부분과 부식이 발생하지 않은 부분의 두께를 각각 버니어 캘리퍼스로 측정하여 두 부분의 두께 차이로부터 부식에 의한 금속의 손실 두께를 구하였다.

### 제 4 절 X-선 회절 시험

부식된 부품의 유기 도장 하부에 형성된 산화물의 상을 조사하기 위하여 X-선 회절 시험을 하였다. 유기 도장과 산화물이 섞이지 않도록 주의하여 칼로 긁어내어 산화물만 채취를 하여 분석을 진행하였다. CuK $\alpha$  특성 X-선을 사용하여 관전압 40 kV 및 관전류 30 mA에서 2 $\theta$  10° ~ 100° 범위의 X-선 회절 도형을 얻었으며, 스캔 속도는 8°/min 으로 하였다.

### 제 5 절 SEM 단면 분석

부식된 시편의 단면구조를 조사하기 위하여 에폭시 수지로 마운팅한 시편의 단면을 #2000의 SiC 연마지 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1  $\mu$ m ~ 0.05  $\mu$ m) 분말로 연마하였다. 연마된 시편들의 단면을 관찰하기 위하여 백금 코팅을 하였다. 코팅은 가속전류 20  $\mu$ A, W/D(Working Distance) 30 mm, 코팅 입자는 2~3 nm가 되도록 60초간 전처리 후 전계방사형 주사전자 현미경(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)을 사용하여 관찰하였다. FE-SEM은 전자총 FE-Tip을 사용하며 실험조건으로 가속전압 15 kV, 가속전류 10  $\mu$ A 및 W/D 8 mm으로 사용하였으며 단면의 화학성분을 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 분석하였다. EDS 정량정성분석을 사용하

여 원자함량(at.%) 및 질량함량(wt.%)을 구하였으며, 면 분석으로 하였다.

## 제 6 절 임피던스 분광 시험

부식된 부품의 부식저항성을 조사하기 위하여 전기화학 임피던스 분광 시험(EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 실시하였다. 시편의 뒷면에 전류가 통할 수 있도록 전도성 에폭시를 사용하여 구리선을 접합하고, 에폭시 마운팅을 한 뒤 시편의 앞면 중 일정 면적(0.02 cm<sup>2</sup> ~ 1.21 cm<sup>2</sup>)을 제외한 다른 부분은 실리콘으로 봉합하였다(Fig. 3.8).

작동 전극(Working Electrode)으로 시험편, 기준 전극(Reference Electrode)으로 SCE 전극(Saturated Calomel Electrode), 대 전극(Counter Electrode)으로는 백금을 사용하였다(Fig. 3.9).

시험 용액은 초고순도(99.999 %) N<sub>2</sub> 가스로 30분간 탈기한 50 °C의 modified SAE 용액(3.5 wt.% NaCl + 0.1 wt.% CaCl<sub>2</sub> + 0.075 wt.% NaHCO<sub>3</sub> + 0.35 wt.% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 사용하였다. 실험하는 동안 N<sub>2</sub> 가스 주입을 계속 하였다. OCP(Open Circuit Potential) 모니터링 시간은 3시간, 인가 전위는 0 V(OCP), 100 kHz ~ 10 mHz의 주파수 영역에서 진폭 0.01 V로 측정하였다.

Fig. 3.10에 측정된 임피던스 값을 피팅한 등가회로를 나타내었다. 피팅 결과는 Bode Plot과 Nyquist Plot으로 나타내었다.

식. 3.1을 이용하여, 측정된 임피던스 저항 값인 도장의 저항(R<sub>p</sub>)과 코팅/금속 계면의 분극저항(R<sub>ct</sub>)을 합산한 R<sub>total</sub>로부터 부식 속도를 산출하였다[34]. β<sub>a</sub>는 양극 타펠 상수, β<sub>b</sub>는 음극 타펠 상수로 0.1로 가정한다. A는 표면 노출 면적, i는 전류 밀도, F는 페러데이 상수, n은 전하의 수, D는 밀도, a는 원자량을 나타낸다.

$$I_{corr} = \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \times \frac{1}{2.3} \times \frac{1}{R_{total}} \quad (3.1)$$

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF}$$

$$r \text{ (mm/yr)} = 0.00327 \frac{ai}{nD}$$

유기 도장과 금속 계면에서의 전기 이중층 캐패시턴스(Double layer capacitance(C<sub>dl</sub>)) 값은 식 2.35를 이용하여 도막의 박리 면적(A<sub>d</sub>)을 산출하였다. 기준이 되는 시편은 같은

부품 내에서 도장의 상태가 가장 양호한 부분에서 채취하여 임피던스 파라미터 값을 구하였다.

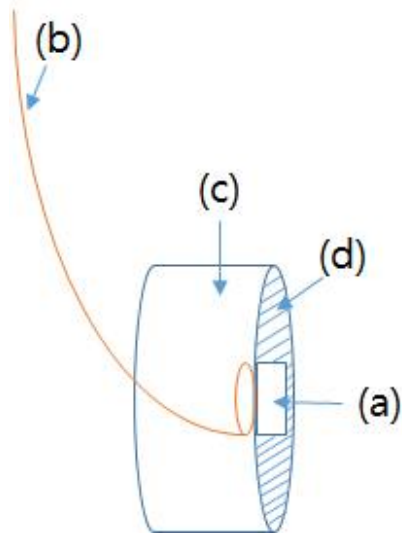


Fig. 3.8 Schematic diagram of the specimen for the EIS: (a) specimen, (b) copper wire, (c) mounting resin and (d) silicone sealing region.

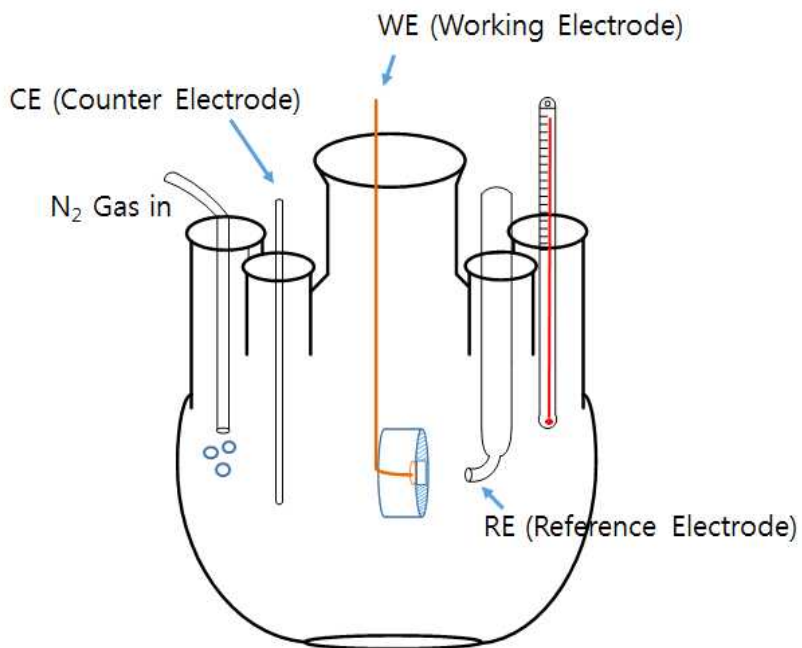


Fig. 3.9 Electrochemical Impedance Spectroscopy experiments cell.



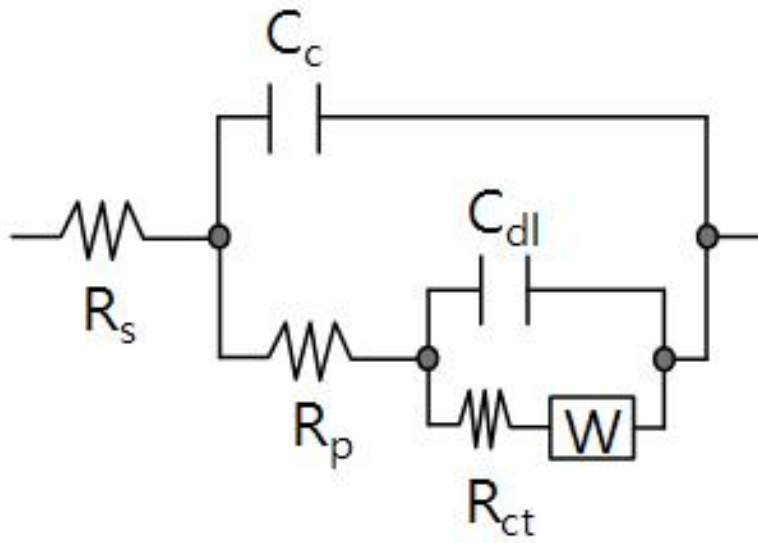


Fig. 3.10 Equivalent circuit model to fit the impedance spectra of coated specimens.

## 제 4 장 연구 결과 및 고찰

### 제 1 절 육안 검사

프레스, 연료/브레이크, 브레이크 디스크, 현가, 연료 탱크/밴드, 기타 부품의 부식등급을 평가하기 위하여 육안 검사를 실시하였다. Table 4.1에 각 부품에 대한 부식등급을 표로 나타내었다. 코일스프링, 스트러트 및 인슐레이터/볼베어링은 1등급으로 부식이 심하지 않은 편이고, 다른 부품들은 2등급으로 부식이 심하였다. Fig. 4.1~4.6에 부품마다 부식이 가장 심한 부분을 나타내었다. 이 부분은 금속 두께 측정용 시편과 XRD 분석용 녹(rust) 채취, SEM 단면 분석과 임피던스 분광 시험을 위한 시편을 채취한 부분으로서 그림에 표시하였다.

Fig. 4.1은 프레스 부품, 4.3은 브레이크 디스크 부품에 대해 육안 검사한 위치를 나타낸 그림이다. 전체적으로 부식된 DISC FRT-LEFT, DISC FRT-RIGHT, DISC RR-LEFT, DISC RR-RIGHT(Fig. 4.3(e), (f), (g), (h))를 제외한 프레스 부품(Fig. 4.1(a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h)) 및 DISC 부품(Fig. 4.3(a), (b), (c), (d))들은 공통적으로 끝부분의 유기 도장이 손실되었으며, 부식 또한 가장 심하였다. 이는 자동차 하부의 최외곽에 위치하고 있어 주행 중 도로에 있는 돌이나 모래 등의 치핑에 의한 물리적인 영향과 오염물질이나 수분 등에 의한 화학적인 영향을 가장 많이 받은 것으로 판단된다.

Fig. 4.2는 연료/브레이크 부품을 나타낸 그림이다. Fig. 4.2(a)는 FUEL/BRAKE PIPE, (b)는 BRAKE TUBE로서 두 부품 모두 전체적으로 부식되었고, 유기 도장이 손실되어 존재하지 않았다. 이 부품들 역시 하부의 외곽에 위치하고 있으며, 다른 부품과의 연결된 부분으로서, 외부의 물리적, 화학적인 영향을 받아 전체적으로 부식된 것으로 판단된다.

Fig. 4.4는 현가 부품의 그림이다. 다른 부품들과는 달리 부식된 면적이 작고, 부식생성물의 양이 적었다. 또한 유기 도장이 존재하였다. 이는 현가 부품들이 차량에 장착되어 있는 위치와 연관이 있는 것으로 판단된다. 차량에 장착되어 있는 위치가 다른 샤시 부품들에 비해 비교적 차량 내부 쪽에 존재하기 때문에 외부의 물리적 충격이나 화학적인 영향을 적게 받기 때문으로 판단된다.

Fig. 4.5는 연료 탱크/밴드를 나타낸 그림이다. TANK PNL(Fig. 4.5(a)) 및 FUEL TANK PUMP(Fig. 4.5(b))는 전체적으로 심하게 부식되었다. BAND(Fig. 4.5(c))는 끝부분의 부식이 심하였고, 유기 도장이 모두 소실되었다. 이 부품들 역시 차량의 최 외곽에 위치하여 외부의 영향을 많이 받은 것으로 판단된다.

Fig. 4.6은 기타 부품을 나타낸 그림이다. HORN(Fig. 4.6(a)), I/B(Fig. 4.6(b)), MTG BRKT(Fig. 4.6(c))부품 모두 끝부분이 부식되었지만, I/B(Fig. 4.6(b))의 경우 유기 도장이 잔존하였으며, 부분 부식이 발생하였다. HORN, I/B, MTG BRKT 부품들의 경우 부품을 고정하기 위해 다른 부품과 연결된 부위에서 틈부식이 발생하여 부식되고, 전기화학적으로 부식 된 것으로 판단된다.

Table 4.1 Corrosion levels on organic coated automotive chassis parts

중분류	부품명	시편명	부식 등급
프레스 (press)	서브프레임 (subframe)	SUB.F-UP	2
		SUB.F-DOWN	
		SUB.F-LEFT	
		SUB.F-RIGHT	
	로어 암 (lower arm)	LWR ARM	2
		FRT-LEFT	
		LWR ARM	
FRT-RIGHT			
	LWR ARM RR-LEFT		
리어 크로스 멤버 (rear cross member)	RR X MBR	2	
연료/브레이크 (fuel/brake)	연료 및 브레이크 파이프 ( fuel/brake pipe)	FUEL/BRAKE PIPE	2
	브레이크 튜브 (brake tube)	BRAKE TUBE	2
브레이크 디스크 (brake disc)	디스크 커버 (disc cover)	D.C FRT-LEFT	2
		D.C FRT-RIGHT	
		D.C RR-LEFT	
		D.C RR-RIGHT	
	디스크 (disc)	DISC FRT-LEFT	2
		DISC FRT-RIGHT	
		DISC RR-LEFT	
DISC RR-RIGHT			
현가 (suspension)	코일스프링 (coil spring)	C.S FRT-LEFT	1
		C.S FRT-RIGHT	
		C.S RR-LEFT	
		C.S RR-RIGHT	
	스트럿 (strut)	STRUT RR-LEFT	1
		STRUT RR-RIGHT	
연료 탱크/밴드 (fuel tank/band)	탱크 판넬 (tank panel)	TANK PNL	2
	연료 탱크 펌프 (fuel tank pump)	FUEL TANK PUMP	2
	밴드 (band)	BAND	2
기타 (etc)	혼 (horn)	HORN	2
	인슐레이터/볼베어링 (insulator/ballbearing)	I/B	1
	마운팅 브라켓 (mounting bracket)	MTG BRKT	2

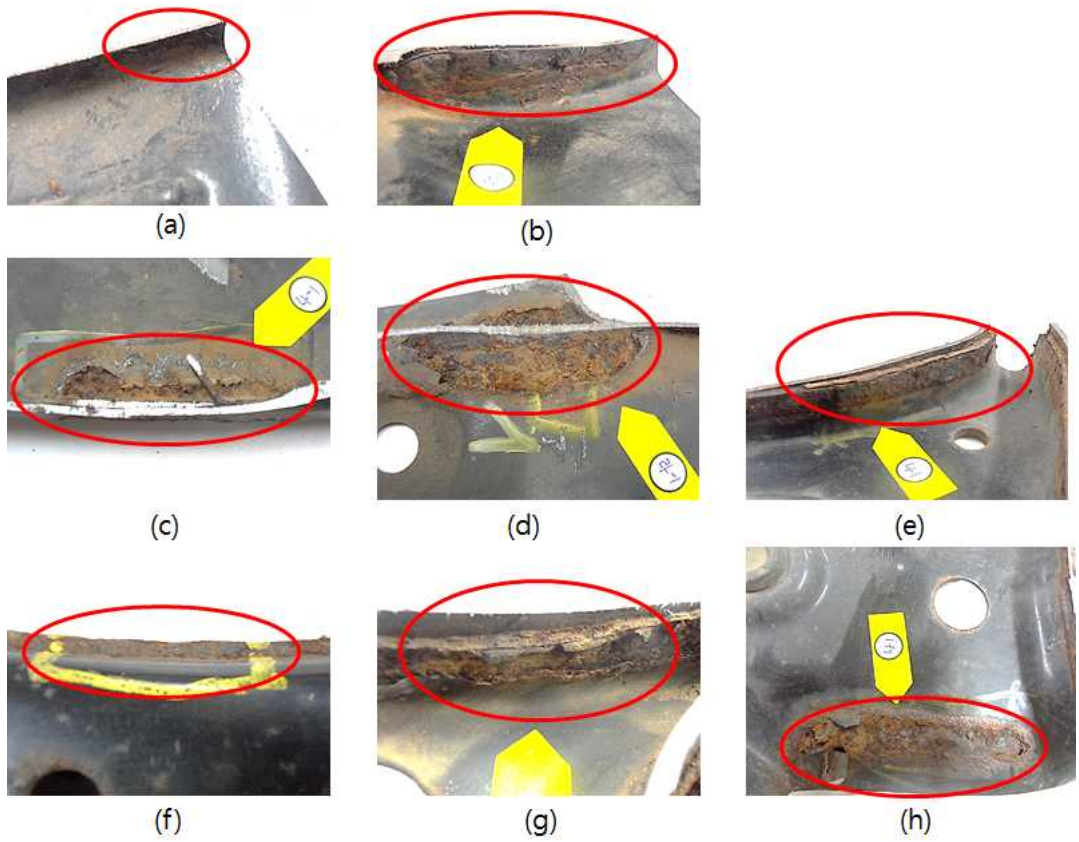


Fig. 4.1 Press: (a) SUB.F-UP, (b) SUB.F-DOWN, (c) SUB.F-LEFT, (d) SUB.F-RIGHT, (e) LWR ARM FRT-LEFT, (f) LWR ARM FRT-RIGHT, (g) LWR ARM RR-LEFT and (h) RR X MBR.

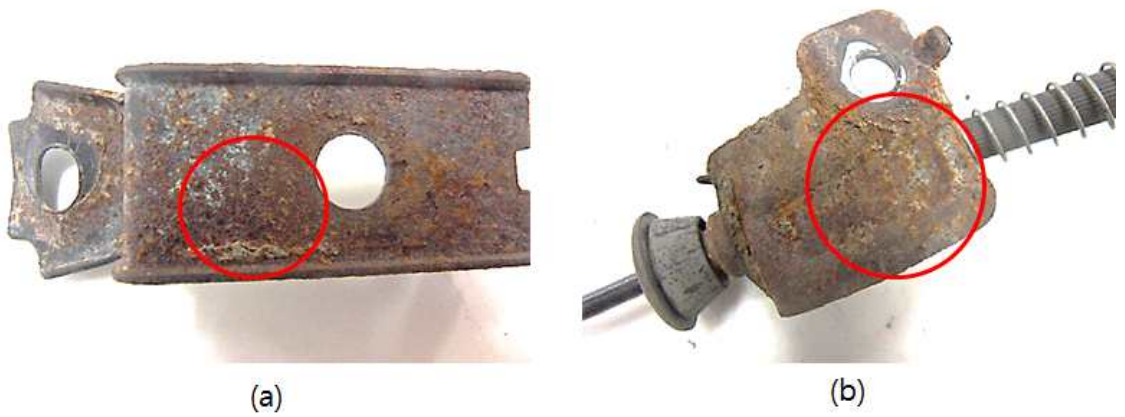


Fig. 4.2 Fuel/brake: (a) FUEL/BRAKE PIPE, (b) BRAKE TUBE.

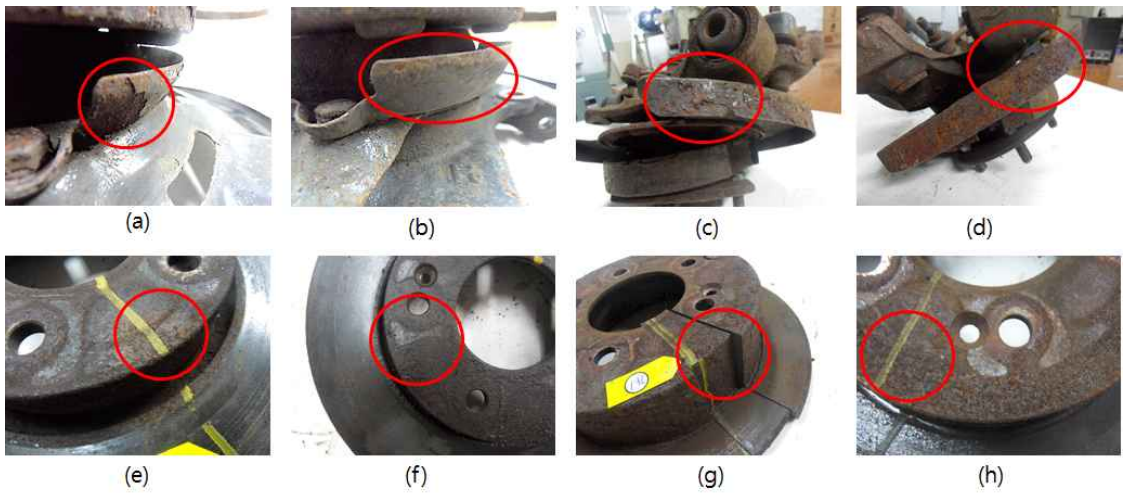


Fig. 4.3 Brake disc: (a) D.C FRT-LEFT, (b) D.C FRT-RIGHT, (c) D.C RR-LEFT, (d) D.C RR-RIGHT, (e) DISC FRT-LEFT, (f) DISC FRT-RIGHT, (g) DISC RR-LEFT and (h) DISC RR-RIGHT.





(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 4.4 Suspension: (a) C.S FRT-LEFT, (b) C.S FRT-RIGHT, (c) C.S RR-LEFT, (d) C.S RR-RIGHT, (e) STRUT RR-LEFT and (f) STRUT RR-RIGHT.

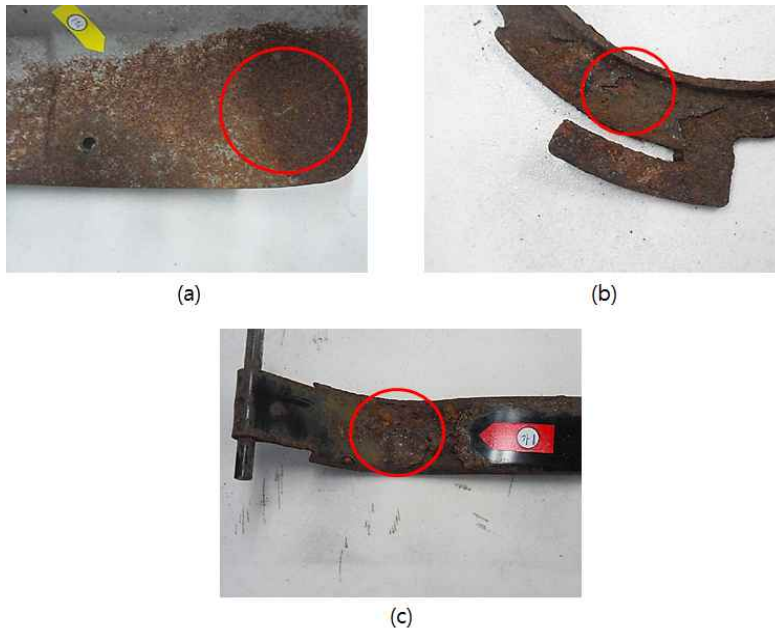


Fig. 4.5 Fuel tank/band: (a) TANK PNL, (b) FUEL TANK PUMP and (c) BAND.

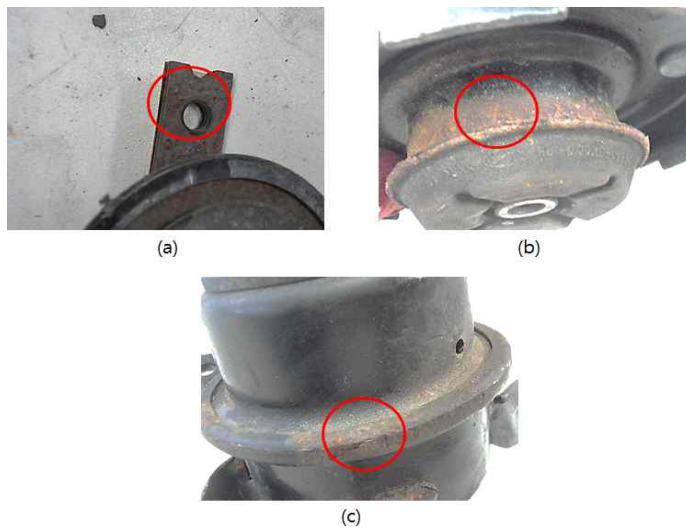


Fig. 4.6 Etc: (a) HORN, (b) I/B and (c) MTG BRKT.



## 제 2 절 금속 두께 측정

부품 별로 부식이 발생하지 않은 부위와 부식이 발생한 부위의 두께를 측정하여 손실된 금속의 두께를 산출하였다. Table 4.2는 측정 결과를 나타낸 표이다.

프레스 부품의 SUB.F-UP, SUB.F-DOWN, SUB.F-LEFT, SUB.F-RIGHT 4개 부품의 금속 손실 두께는 각각 300  $\mu\text{m}$ , 310  $\mu\text{m}$ , 210  $\mu\text{m}$ , 120  $\mu\text{m}$  으로 SUB.F-DOWN의 금속 손실이 가장 많았다. LWR ARM의 경우 FRT-LEFT 100  $\mu\text{m}$ , FRT-RIGHT 30  $\mu\text{m}$ , RR-LEFT가 160  $\mu\text{m}$ 로 측정 되었다. RR X MBR의 금속 손실 두께는 30  $\mu\text{m}$  로 측정되었다. 앞쪽에 위치한 부품보다 뒤쪽에 위치한 부품들의 금속 손실이 많았다.

연료/브레이크 부품의 FUEL/BRAKE PIPE의 금속 손실량은 80  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. BRAKE TUBE의 경우 전체적으로 부식되어 부식이 발생하지 않은 부위와의 금속 두께 차이를 측정하는 것이 불가하였다.

브레이크 디스크 부품의 디스크 커버와 디스크 역시 전체적으로 부식되어 금속 두께 차이를 측정하는 것이 불가하였다.

현가 부품 중 C.S FRT-LEFT, FRT-RIGHT, RR-LEFT, RR-RIGHT의 금속 손실 두께는 각각 20  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ 으로 측정되었다. STRUT의 경우 전체적으로 부식되어 금속 손실 두께 측정이 불가하였다.

연료 탱크/밴드 부품의 TANK PNL, FUEL TANK PUMP, BAND도 부품 전체 부식으로 인해 금속 손실 두께 측정이 불가하였다.

기타 부품의 혼의 금속 손실 두께는 130  $\mu\text{m}$ 로 측정되었고, 인슐레이터/볼베어링 및 마운팅 브라켓 부품은 전체적으로 부식되어 금속 손실 두께 측정이 불가하였다.

육안 검사 결과와 비교를 해보면, 프레스 부품, 연료/브레이크, 브레이크 디스크 부품, 연료 탱크/밴드 부품들은 모두 부식등급은 모두 2등급, 현가 장치 부품들은 1등급으로 측정되었다. 기타 부품의 경우 I/B를 제외한 HORN과 MTG BRKT은 2등급이었다. 그 중에서도 프레스 부품들의 금속 손실량이 가장 많았고, 연료/브레이크 부품의 FUEL/BRAKE PIPE, 현가 장치 부품 순서로 금속 손실량이 많았다. 이러한 결과들로 보아 부식 등급이 낮을수록 금속의 손실된 양이 적다는 것을 알 수 있다.

Table 4.2 Metal thickness of organic coated automotive chassis parts ( $\mu\text{m}$ )

중분류	부품명	시편명	부식 미발생 부위	부식 발생 부위	손실 두께	평균 손실 두께
프레스 (press)	서브프레임 (subframe)	SUB.F-UP	2050	1750	300	235
		SUB.F-DOWN	1810	1500	310	
		SUB.F-LEFT	1810	1600	210	
		SUB.F-RIGHT	1870	1750	120	
	로어 암 (lower arm)	LWR ARM	6460	6360	100	96.7
		FRT-LEFT	2010	1980	30	
		LWR ARM				
		FRT-RIGHT				
	LWR ARM RR-LEFT	3600	3440	160		
	리어 크로스 멤버 (rear cross member)	RR X MBR	2010	1980	30	30
연료/브레이크 (fuel/brake)	연료 및 브레이크 파이프 ( fuel/brake pipe)	FUEL/BRAKE PIPE	1060	980	80	80
	브레이크 튜브 (brake tube)	BRAKE TUBE	-	-	-	-
브레이크 디스크 (brake disc)	디스크 커버 (disc cover)	D.C FRT-LEFT	-	-	-	-
		D.C FRT-RIGHT	-	-	-	
		D.C RR-LEFT	-	-	-	
		D.C RR-RIGHT	-	-	-	
	디스크 (disc)	DISC FRT-LEFT	-	-	-	-
		DISC FRT-RIGHT	-	-	-	
		DISC RR-LEFT	-	-	-	
		DISC RR-RIGHT	-	-	-	

(- 은 부품 전체 부식으로 인해 금속 손실 두께 차이 비교 불가)

Table 4.2 (Continued)

중분류	부품명	시편명	부식 미발생 부위	부식 발생 부위	손실 두께
현가 (hyunga)	코일스프링 (coil spring)	C.S FRT-LEFT	14190	14170	20
		C.S FRT-RIGHT	14180	14170	10
		C.S RR-LEFT	12370	12350	20
		C.S RR-RIGHT	12380	12360	20
	스트러트 (strut)	STRUT RR-LEFT	-	-	-
STRUT RR-RIGHT		-	-	-	
연료 탱크/밴드 (fuel tank/band)	탱크 판넬 (tank panel)	TANK PNL	-	-	-
	연료 탱크 펌프 (fuel tank pump)	FUEL TANK PUMP	-	-	-
	밴드 (band)	BAND	-	-	-
기타 (etc)	혼 (horn)	HORN	710	580	130
	인슐레이터/볼베어링 (insulator/ballbearing)	I/B	-	-	-
	마운팅 브라켓 (mounting bracket)	MTG BRKT	-	-	-

(- 은 부품 전체 부식으로 인해 금속 손실 두께 차이 비교 불가)

### 제 3 절 X-선 회절 시험

부식된 부품의 유기도장 하부에 형성된 산화물의 상을 조사하기 위하여 X-선 회절 분석기를 활용하였다. Fig. 4.7은 부품별 X-선 회절 패턴이다.

X-선 회절 시험 결과,  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  화합물들이 검출되었다. 이러한 Fe산화물은 철강 제품이 대기에 의해 부식되었을 때 생기는 산화물로 잘 알려져 있으며, 외부 환경 조건에 따라 생성되는 산화물이 달라진다[35-36].

$\alpha$ -FeO(OH)는 pH 4~12의 넓은 pH 범위에서 형성되며, 수산화물 중에서 가장 안정적인 부식생성물이다.  $\beta$ -FeO(OH)는 아연 도금된 부분에서 나타나며, pH 2~3의 산성 환경 및 염화물 환경에서 생성되는 부식 생성물이다.  $\gamma$ -FeO(OH)의 경우 중성 환경 및 인산염이 없는 아연 도금 강판에서 나타나며,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  함량이 적은 부분에서 나타난다.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 pH 7~8의 중성 및 염기성 환경에서 형성되고 온도가 높을수록 생성되기 쉬우며 외부에 있는 판넬보다 중첩된 강판의 틈새에서 더 많이 존재한다. 이 부분에는 4% 미만의  $\beta$ -FeO(OH)도 존재한다[8-10,35-39].  $\text{SiO}_2$ 는 도로주행 중 모래 성분이 묻은 것으로 추정되며, 주로 차량 하부의 뒤쪽에 장착되어 있는 부품들에게서 검출되었다.

프레스 부품(Fig. 4.7(a))에서는 SUB.F-UP, SUB.F-DOWN, SUB.F-LEFT, SUB.F-RIGHT, RR X/MBR에서  $\text{SiO}_2$ 를 제외한 모든 화합물이 검출되었으며, LWR ARM FRT-LEFT, LWR ARM FRT-RIGHT에서는  $\alpha$ -FeO(OH),  $\text{SiO}_2$ 가 검출되지 않았다. LWR ARM RR-LEFT에서는  $\beta$ -FeO(OH)를 제외한 모든 화합물이 검출되었으며, 프레스 부품에서 유일하게  $\text{SiO}_2$ 가 검출되었다.

연료/브레이크 부품(Fig. 4.7(b))은  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ 의 모든 화합물이 검출되었지만, 그 중 FUEL/BRAKE PIPE에서는  $\gamma$ -FeO(OH)가 검출되지 않았다.

브레이크 디스크 부품(Fig. 4.7(c))에서 4개의 디스크 커버 부품들에서는  $\text{SiO}_2$ 를 제외한 모든 화합물이 검출되었고, 그 중에서 D.C FRT-RIGHT에서만  $\alpha$ -FeO(OH)가 검출되지 않았다. 디스크 부품들 모두 공통적으로  $\beta$ -FeO(OH)가 검출되었고,  $\alpha$ -FeO(OH)와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 검출되지 않았다. DISC RR-RIGHT를 제외한 디스크 부품인 DISC FRT-LEFT, DISC FRT-RIGHT, DISC RR-LEFT에서는  $\gamma$ -FeO(OH)가 검출되었다. 그 중에서 DISC FRT-LEFT에서만  $\text{SiO}_2$ 가 검출되었다. 또한, DISC FRT-LEFT, DISC FRT-RIGHT, DISC RR-LEFT에서  $\gamma$ -FeO(OH)가 검출된 것은 인산아연피막이

잔존하지 않는 것을 의미한다[38].

현가장치 부품(Fig. 4.7(d))에서는  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  모두 검출되었다. 코일 스프링의 경우 C.S RR-LEFT 부품에서 모든 화합물이 검출되었고, C.S FRT-LEFT에서  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH)가, C.S FRT-RIGHT에서는  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH)가 검출되었으며, C.S RR-RIGHT에서는 모든 화합물중  $\gamma$ -FeO(OH)만 검출되지 않았다. 스트러트의 경우 STRUT RR-LEFT에서는 모든 화합물 중  $\gamma$ -FeO(OH)가 검출되지 않았고, STRUT RR-RIGHT는  $\text{SiO}_2$ 가 검출되지 않았다.

연료 탱크/밴드 부품(Fig. 4.7(e))에서도  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  화합물이 검출되었다. TANK PNL, FUEL TANK PUMP 부품의 경우 모든 화합물이 검출되었고, BAND의 경우  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH)가 검출되었다.

기타 부품(Fig. 4.7(f))역시  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ 가 검출되었다. HORN의 경우  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH)가 검출되었으며 I/B, MTG BRKT은  $\alpha$ -FeO(OH)를 제외한 모든 화합물이 검출되었다.

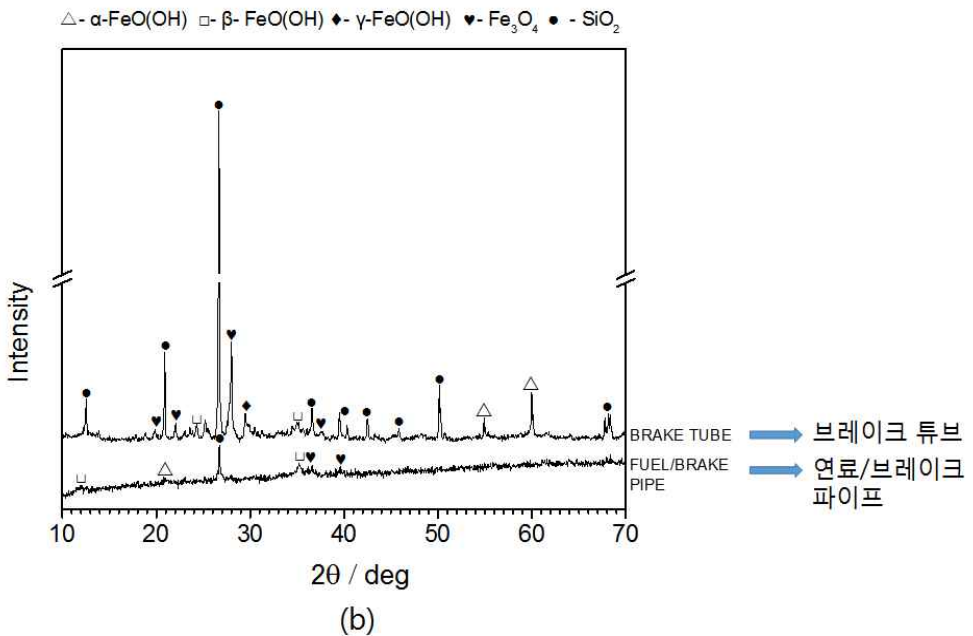
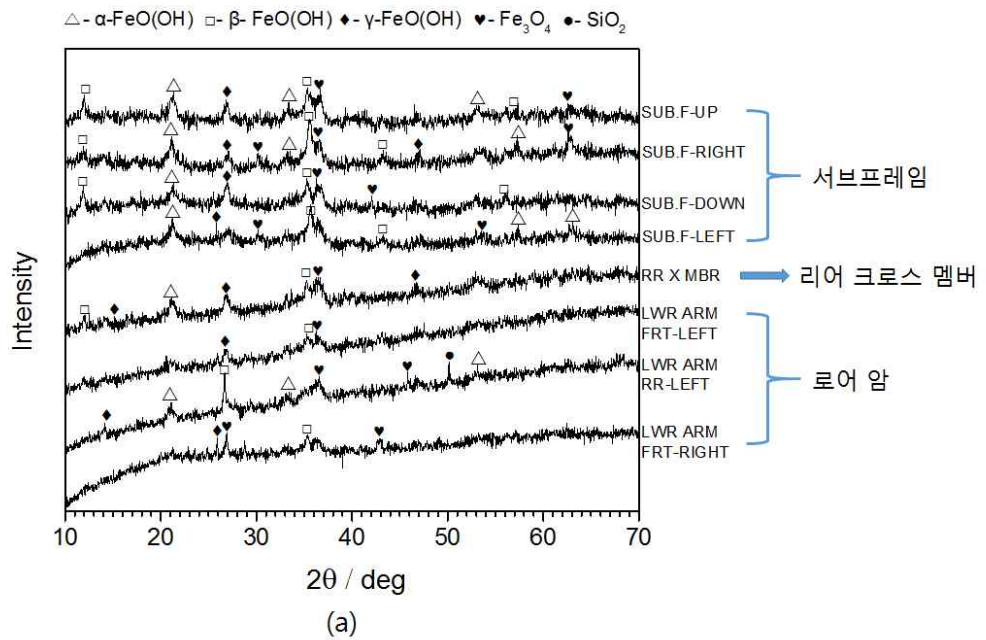


Fig. 4.7 X-ray diffraction pattern for organic coated chassis parts: (a) press, (b) fuel/brake, (c) brake disc, (d) suspension, (e) fuel tank/band and (f) etc.

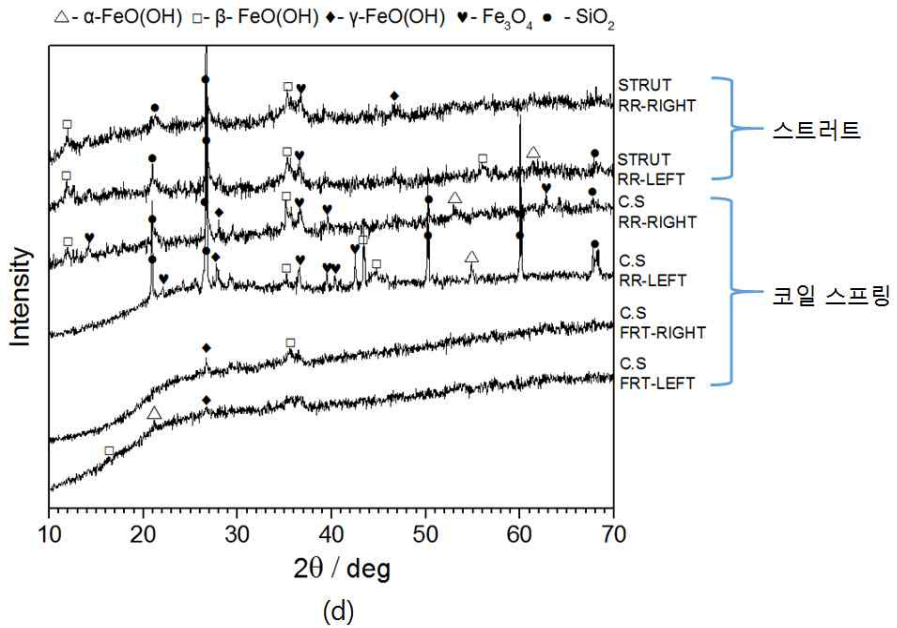
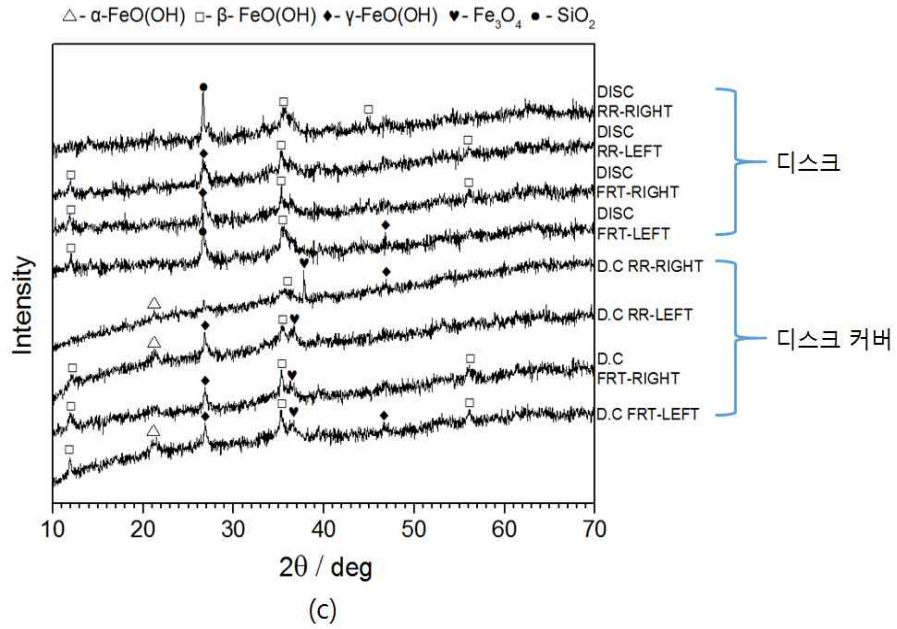


Fig. 4.7 (Continued)

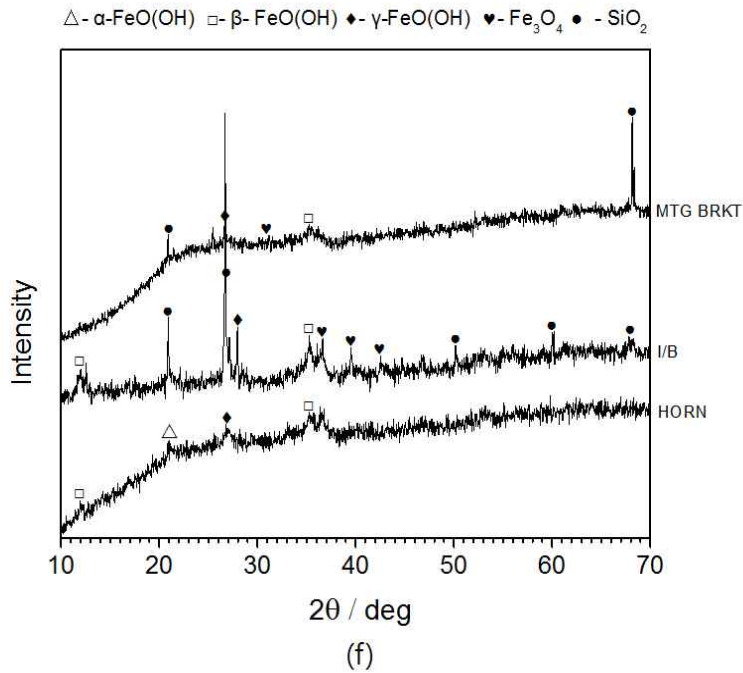
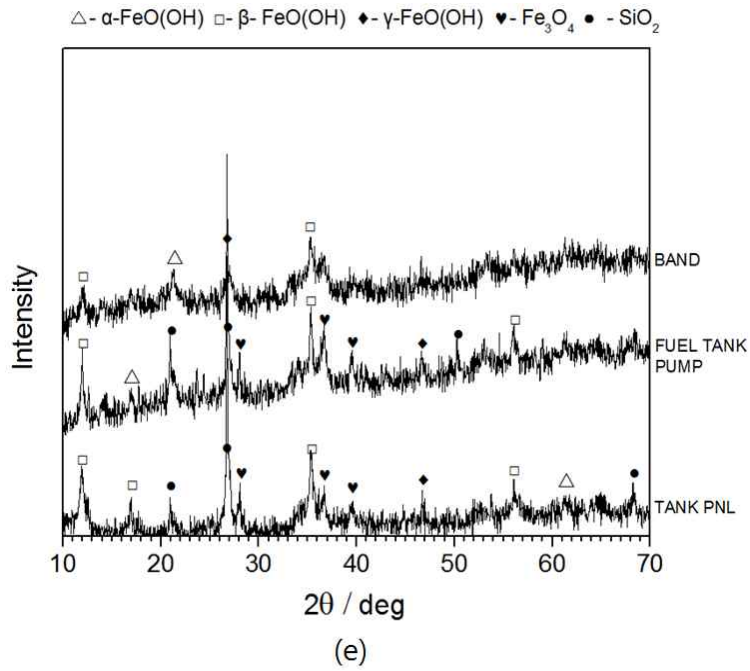


Fig. 4.7 (Continued)



## 제 4 절 SEM 단면 분석

부식된 시편의 단면 구조를 조사하기 위해서 알루미늄 파우더 0.05  $\mu\text{m}$ 까지 미세연마를 한 뒤 SEM 관찰과 EDS 분석을 하였다. Fig 4.8~4.12는 부식된 시편의 단면을 관찰한 사진으로 코팅 층 및 부식 생성물, 균열과 금속 기지가 관찰되었다. 부식생성물은 불완전하게 코팅된 계면이나 코팅이 박리된 부분에서 외부 환경에 의해 습윤과 건조의 반복과정으로 인하여 코팅 층 하부에 축적된다.

이 시편들은 단면의 구조에 따라 연속적인 코팅 층이 존재하는 그룹(C/O/M), 코팅 층이 박리되어 존재하지 않는 그룹(O/M), 부식생성물과 코팅이 혼합된 층으로 존재하는 그룹(C+O/M), 부식생성물과 코팅 층 사이에 균열이 존재하는 그룹(C/Cr/O/M)으로 총 네 가지 그룹으로 분류하였다. C는 코팅 층, O는 산화물, Cr는 균열, M는 금속기지를 나타낸다.

Fig. 4.8은 연속적인 코팅 층이 존재하는 그룹의 단면을 관찰한 결과이다. 이 그룹에 속하는 시편들의 단면 구조는 연속적인 코팅 층, 코팅 층 하부에 부식생성물, 금속기지가 존재하였다. 다른 그룹에 비해 코팅 층이 건전한 상태로 존재하며, 부식생성물에 존재하는 균열 및 부식생성물의 양이 적고, 금속 기지의 손실이 거의 없었다(Table 4.2).

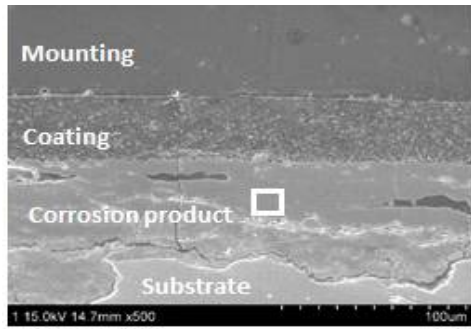
Fig. 4.9는 코팅 층이 박리되어 존재하지 않는 그룹의 단면을 나타낸 사진이다. 이 그룹의 시편들은 코팅 층이 존재하지 않고 금속 위에 부식생성물 층만 존재하는 단면 구조이다. 부식생성물에 균열이 심하며, 부식생성물의 양 및 금속기지의 손실이 가장 많았다. 특히, DISC 부품인 DISC FRT-LEFT, DISC FRT-RIGHT, DISC RR-LEFT, DISC RR-RIGHT 시편 모두 같은 그룹 내의 다른 시편들에 비해 부식 생성물의 양이 많고, 부식생성물과 금속기지에 전체적으로 균열이 존재하였지만, DISC FRT-LEFT 시편에 존재하는 균열의 수는 현저히 적었다.

Fig. 4.10에 부식생성물과 코팅이 혼합된 층으로 존재하는 그룹을 나타내었다. 이 그룹은 코팅 층이 박리되기는 하였으나, 완전히 박리되지 않고 일부 존재하는 코팅이 부식생성물과 혼합되어 층을 이룬 단면구조이다. 부식생성물의 양과 부식생성물에 존재하는 균열의 수가 적고, 금속 기지가 양호하였다.

Fig. 4.11은 코팅 층과 부식생성물 사이에 들뜬 현상이 존재하는 그룹을 나타낸 그림이다. 이 그룹의 단면 구조는 금속 기지위에 부식생성물이 존재하고, 그 위에 코팅 층이 존재하는 구조이다. FUEL/BRAKE PIPE(Fig. 4.11(a))와 BRAKE TUBE(Fig. 4.11(b)) 시

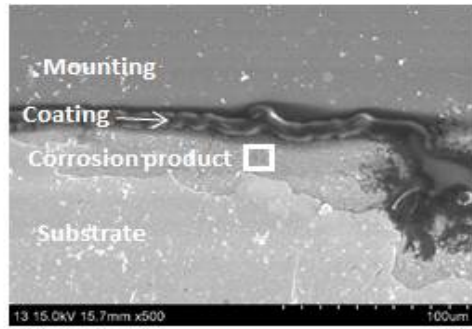
편 모두 부식생성물에 균열이 존재하지 않았다. FUEL/BRAKE PIPE(Fig. 4.11(a))는 연속적인 코팅 층이 존재하는 반면, BRAKE TUBE(Fig. 4.11(b))는 코팅 층의 일부가 박리되어 존재하지 않았다.. 이 그룹의 경우, 코팅 층과 부식생성물 사이가 들뜬 현상은 코팅 층 하부에 존재하는 부식생성물이 성장하면서 부피가 팽창했기 때문으로 판단된다.

위의 결과들로 보아, 부식이 진행된 순서는 연속적인 코팅 층이 존재하는 그룹(C/O/M)과 같은 양상에서 부식생성물과 코팅이 혼합된 층으로 존재(C+O/M)하는 양상 또는 부식생성물과 코팅 층 사이에 균열이 존재(C/Cr/O/M)하는 양상으로 진행되며 마지막으로 코팅 층이 박리되어 존재하지 않는 그룹(O/M)과 같은 양상으로 부식이 진행되었을 것으로 판단된다.



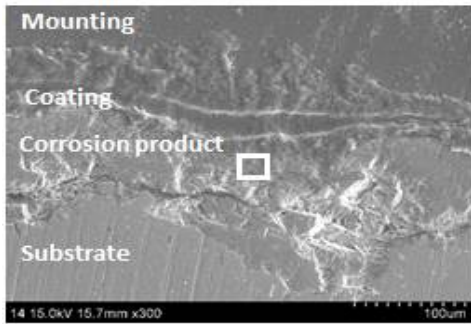
Element	Weight%	Atomic%
C	11.57	20.30
O	48.05	63.26
Na	1.59	1.45
Cl	1.65	0.98
Fe	37.14	14.01

(a)



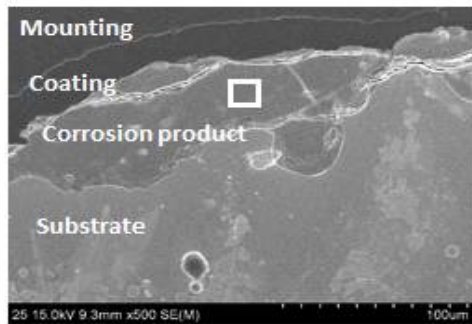
Element	Weight%	Atomic%
C	23.18	34.15
O	47.22	55.70
Fe	29.60	10.15

(b)



Element	Weight%	Atomic%
C	38.49	53.16
O	38.61	40.04
Fe	22.90	6.80

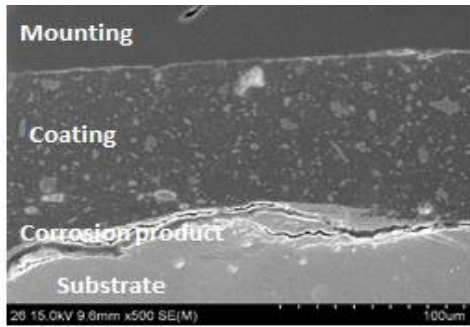
(c)



Element	Weight%	Atomic%
C	8.69	13.24
O	67.03	76.68
Si	6.14	4.00
Fe	18.14	6.08

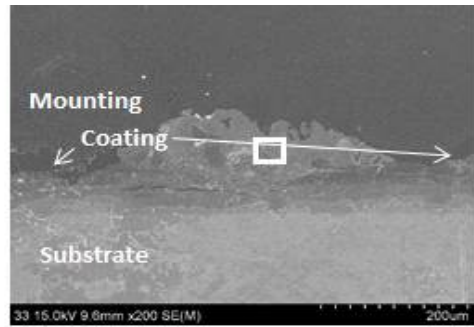
(d)

Fig. 4.8 SEM images and chemical composition of corrosion product for the specimens with continuous coating layer: (a) SUB.F-UP, (b) D.C FRT-LEFT, (c) D.C FRT-RIGHT, (d) C.S FRT-LEFT, (e) C.S FRT-RIGHT, (f) C.S RR-RIGHT, (g) STRUT RR-LEFT, (h) I/B and (i) HORN. (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS).



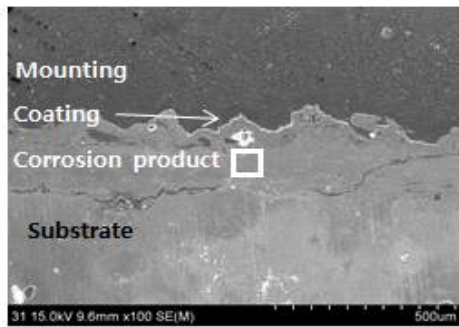
Element	Weight%	Atomic%
C	41.74	50.55
O	52.70	47.92
Fe	5.56	1.53

(e)



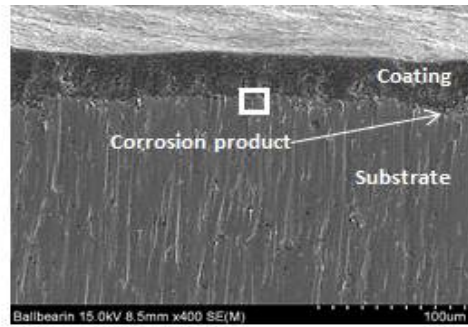
Element	Weight%	Atomic%
C	24.26	48.68
O	12.51	18.85
Na	7.17	7.52
Si	1.79	1.53
Fe	54.27	23.42

(f)



Element	Weight%	Atomic%
C	6.71	9.89
O	76.70	84.85
Fe	16.59	5.26

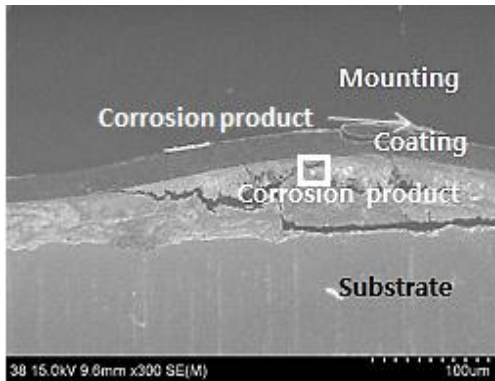
(g)



Element	Weight%	Atomic%
C	6.55	14.16
O	30.39	47.21
Na	1.35	1.52
Si	18.22	16.86
Fe	43.49	20.25

(h)

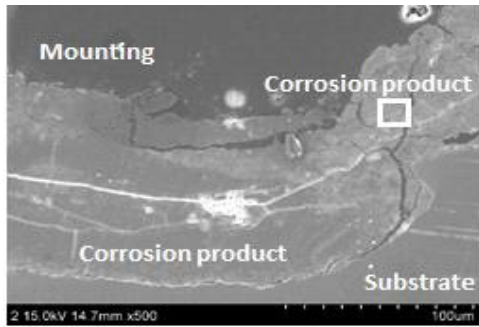
Fig. 4.8 (Continued)



Element	Weight%	Atomic%
C	6.81	11.90
O	56.16	73.66
Cl	2.44	1.45
Fe	34.58	12.99

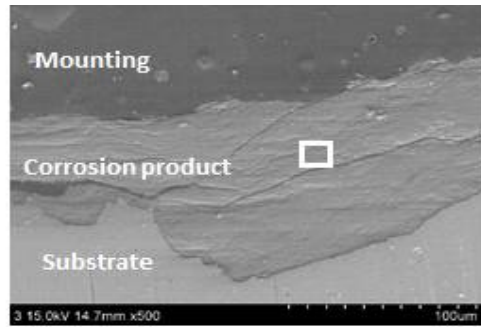
(i)

Fig. 4.8 (Continued)



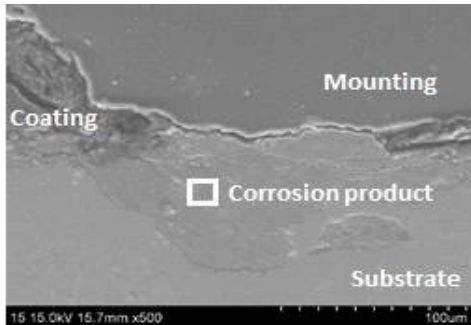
Element	Weight%	Atomic%
C	16.21	25.48
O	53.69	62.93
Na	2.93	2.41
Fe	27.17	9.18

(a)



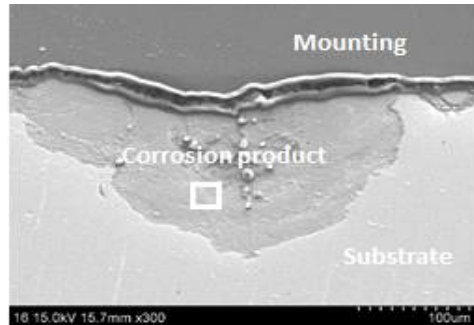
Element	Weight%	Atomic%
C	6.53	12.45
O	48.21	68.99
Fe	45.26	18.56

(b)



Element	Weight%	Atomic%
C	12.62	22.64
O	52.38	63.86
Fe	35.00	13.50

(c)

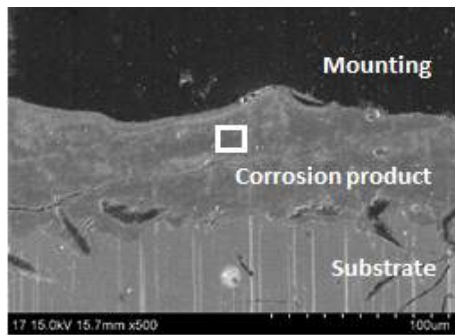


Element	Weight%	Atomic%
C	28.52	42.34
O	49.26	50.38
Fe	22.22	7.28

(d)

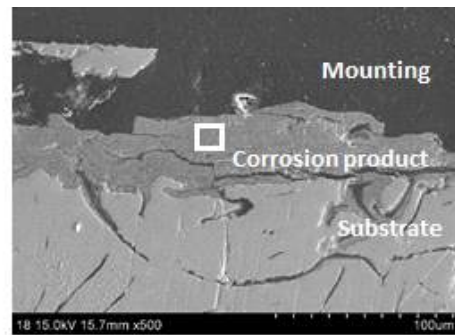
Fig. 4.9 SEM images and chemical composition of corrosion product for the specimens with peeled off the coating layer: (a) SUB.F-DOWN, (b) SUB.F-LEFT, (c) D.C RR-LEFT, (d) D.C RR-RIGHT, (e) DISC FRT-LEFT, (f) DISC FRT-RIGHT, (g) DISC RR-LEFT, (h) DISC RR-RIGHT, (i) C.S RR-LEFT, (j) STRUT RR-RIGHT, (k) TANK PNL, (l) FUEL TANK PUMP, (m) BAND and (n) MTG BRKT. (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS).





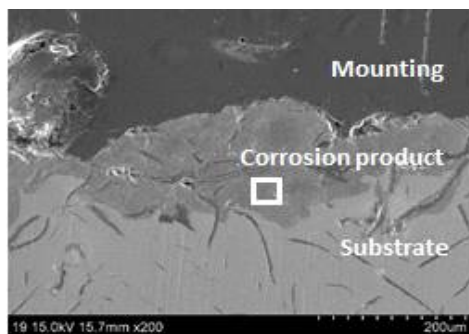
Element	Weight%	Atomic%
O	66.28	85.92
Fe	33.72	16.36

(e)



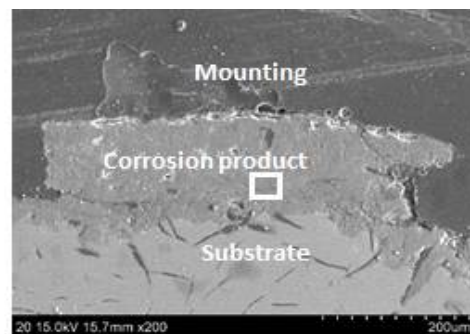
Element	Weight%	Atomic%
C	10.43	18.29
O	50.39	66.30
Si	1.72	1.29
Fe	37.46	14.12

(f)



Element	Weight%	Atomic%
C	15.83	26.15
O	49.04	60.84
Si	1.48	1.05
Fe	33.65	11.96

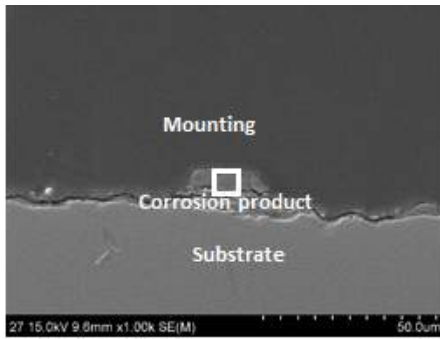
(g)



Element	Weight%	Atomic%
C	12.03	20.86
O	55.19	66.44
Cl	2.25	1.32
Fe	30.52	11.38

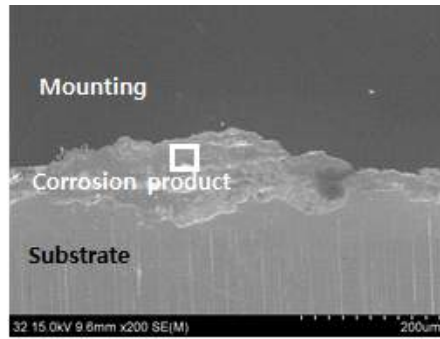
(h)

Fig. 4.9 (Continued)



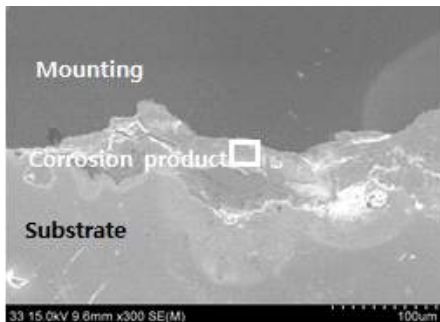
Element	Weight%	Atomic%
C	9.32	18.18
O	47.30	63.61
Fe	43.38	18.21

(i)



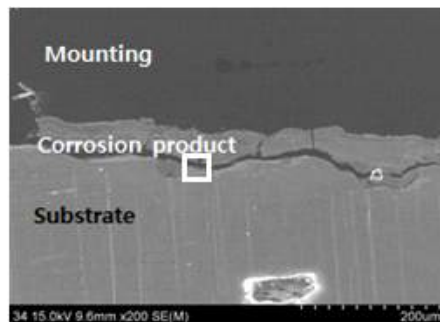
Element	Weight%	Atomic%
C	16.92	23.82
O	65.74	69.48
Fe	17.34	6.70

(j)



Element	Weight%	Atomic%
C	11.79	18.55
O	58.68	69.30
Fe	29.53	12.15

(k)

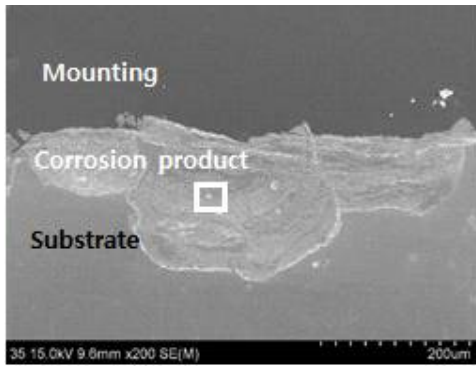


Element	Weight%	Atomic%
C	7.31	11.11
O	70.22	80.06
Fe	22.47	8.83

(l)

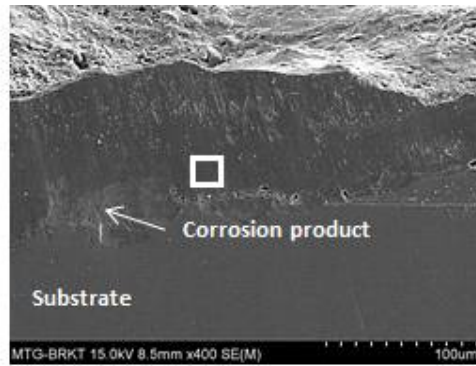
Fig. 4.9 (Continued)





Element	Weight%	Atomic%
C	9.06	12.98
O	74.16	79.78
Fe	16.78	7.24

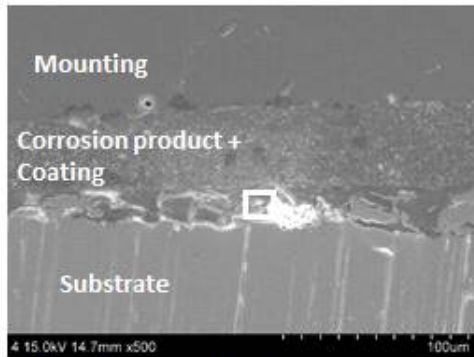
(m)



Element	Weight%	Atomic%
C	16.24	31.10
O	35.86	49.17
Fe	47.90	19.73

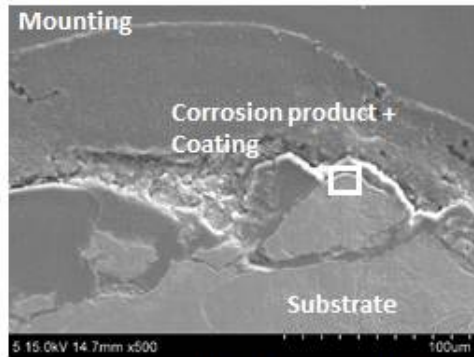
(n)

Fig. 4.9 (Continued)



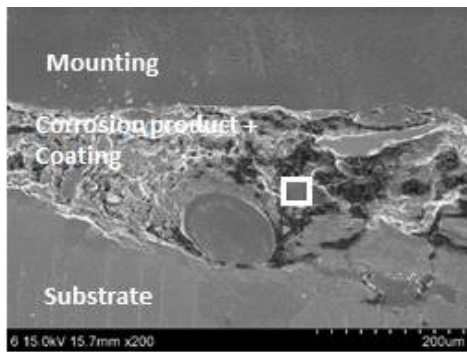
Element	Weight%	Atomic%
C	61.71	74.86
O	23.31	21.23
Fe	14.99	3.91

(a)



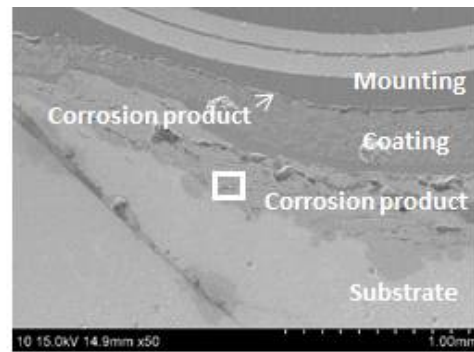
Element	Weight%	Atomic%
O	41.03	70.83
Fe	58.97	29.17

(b)



Element	Weight%	Atomic%
C	72.10	81.02
O	20.32	17.15
Fe	7.58	1.83

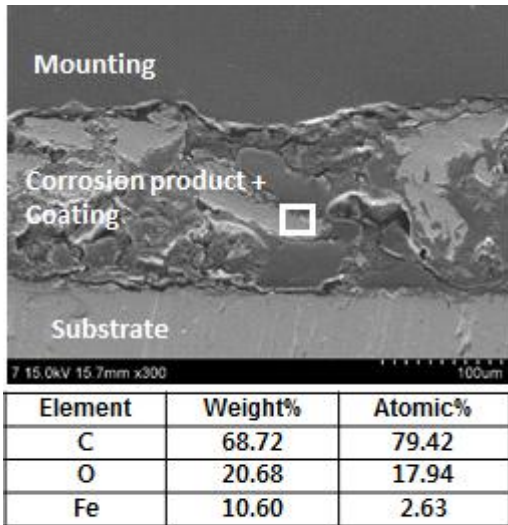
(c)



Element	Weight%	Atomic%
C	27.45	41.29
O	43.35	49.14
Fe	29.2	9.57

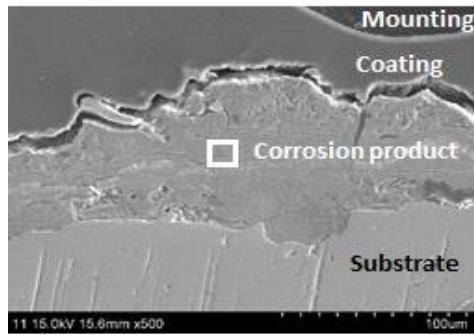
(d)

Fig. 4.10 SEM images and chemical composition of corrosion product for the specimens with mixed layer of corrosion product and coating: (a) SUB.F-RIGHT, (b) LWR ARM FRT-LEFT, (c) LWR ARM FRT-RIGHT, (d) LWR ARM RR-LEFT and (e) RR X MBR. (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS).



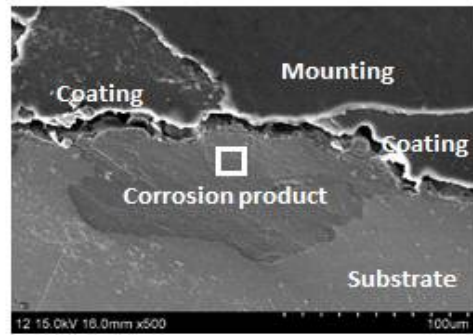
(e)

Fig. 4.10 (Continued)



Element	Weight%	Atomic%
C	13.27	23.31
O	46.64	61.51
S	1.41	0.93
Fe	29.92	11.42
Zn	8.76	2.83

(a)



Element	Weight%	Atomic%
C	7.53	14.51
O	46.08	66.27
Fe	46.39	19.22

(b)

Fig. 4.11 SEM images and chemical composition of corrosion product for the specimens with cracks between corrosion product and coating layer: (a) FUEL/BRAKE PIPE, (b) BRAKE TUBE. (The boxed areas in the images point out the location analyzed by EDS).

## 제 5 절 임피던스 분광 시험

부식된 부품의 부식저항성을 조사하기 위하여 전기화학 임피던스 분광 시험(EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 실시하였다. 부식이 되지 않고 기준이 되는 시편의 파라미터 값은 Table 4.3에 나타내었고, 부식된 시편의 임피던스 분광시험 결과를 피팅하여 얻은 파라미터 값은 Table 4.4에 나타내었다. 이 파라미터 값들은 기준 시편과, 부식된 시편의 단면 구조에 따라 구별한 네 가지 그룹에 대하여 Bode Plot과 Nyquist Plot으로 나타내었다(Fig. 4.12-4.16).

일반적으로 유기 도장이 부식 환경에 노출되면 이온, 산소 및 수분 등의 침투에 의해 유기 도장 특성이 저하되고 유기 도장과 금속의 계면에서 수분 축적으로 인하여 유기 도장이 박리된다. 따라서 유기 도장의 수분 및 부식인자에 대한 특성은 임피던스 측정 결과를 도시하는 방법 중 하나인 Bode Plot의 저주파수(0.01 Hz)에서 전체 임피던스의 절대값을 통하여 유기 도장의 방식 성능 변화를 비교할 수 있다[32, 40]. 일반적으로 교류 임피던스에서 유기 도장의 방식 성능은 임피던스 절대값에서  $10^8 \Omega$  이상은 우수한 성능,  $10^6 \Omega$  이하에서는 유기 도장이 성능을 상실하여 유기 도장과 금속의 계면에 부식이 발생하는 것으로 보고되고 있다[41]. 기준 시편과 모든 그룹의 시편들에 대한 임피던스 측정 결과(Fig. 4.12-4.16), 기준 시편은  $3 \times 10^7 \Omega$ 으로 측정되었다. 이러한 결과는 5년간 주행했던 부품이기 때문에, 유기 도장의 방식 성능이 월등히 우수한건 아니지만, 방식 성능이 우수하다는 것을 알 수 있다. 부식된 시편들은  $10^6 \Omega$  이하의 교류 임피던스가 측정되어 유기 도장의 방식 성능 상태가 불량한 것으로 판단할 수 있다.

부식저항성을 평가할 때 주로 유기 도장의 저항( $R_p$ )과 금속계면의 전하전달 저항( $R_{ct}$ ), 유기 도장의 저항( $R_p$ )+금속계면의 전하전달 저항( $R_{ct}$ ) 값이 활용된다. 유기 도장의 저항( $R_p$ )+금속계면의 전하전달 저항( $R_{ct}$ )은 따라서, 유기 도장의 저항( $R_p$ )과 금속계면의 전하전달 저항( $R_{ct}$ )에 대한 평균값을 막대그래프로 나타내었다(Fig. 4.17).

Fig. 4.17(a)에 나타난 연속적인 유기 도장 층이 존재하는 그룹(C/O/M)의 저항 값은  $6.24 \sim 741.7 \Omega\text{-cm}^2$ 로 다른 그룹의 부품들에 비하여 가장 높았다. 연속적인 유기 도장 층이 존재하는 그룹(Fig. 4.17(a))은 유기 도장 층이 건전하고 연속적이며, 부식생성물의 양이 적었다. Fig. 4.17(b)에 나타난 유기 도장 층이 박리되어 존재하지 않는 그룹(O/M)은  $3.28 \sim 1521 \Omega\text{-cm}^2$ 로 전체적으로 저항 값이 낮지만, DISC 부품들의 경우

같은 그룹 내 다른 부품들에 비해 저항 값이 높았다. 단면을 관찰한 결과, 부식생성물과 금속기지에 존재하는 균열의 수와 부식생성물의 양이 다른 부품들에 비해 현저하게 적었다. 따라서 존재하는 균열의 수와 부식생성물의 양의 차이 때문에 저항 값이 높은 것으로 판단된다. DISC FRT-LEFT의 경우, 같은 DISC 부품 중에서 저항 값이 가장 높았는데, 이는 부식생성물과 금속기지에 존재하는 균열의 수가 현저하게 적기 때문으로 판단된다. 부식생성물과 유기 도장이 혼합된 층으로 존재하는 그룹(Fig. 4.17(c))의 저항 값은 세 번째로 높은 저항 값을 나타냈다. 유기 도장 층이 완전히 박리되지 않고, 부분적으로 잔존하는 유기 도장이 부식생성물과 혼합되어 존재하여 온전한 방식 기능은 아니지만, 어느 정도의 방식 기능을 수행하기 때문으로 판단된다. 부식생성물과 유기 도장 층 사이에 균열이 존재하는 그룹(Fig. 4.17(d))은 유기 도장 층 하부에 존재하는 부식생성물이 성장 및 부피가 팽창하여 유기 도장 층과의 균열이 발생한 것으로 판단된다. Fig. 4.17(a)에 나타난 연속적인 유기 도장 층이 존재하는 그룹의 저항과 비교해보았을 때, 부식이 진행되면서 부식생성물과 유기 도장 층 사이에 균열이 존재하게 되면 저항 값과 부식 저항성을 저하시키는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.18은 식(2.4)에 나타난 순수한 철의 부식 반응을 가정하고 식(2.1)을 이용하여 총 저항 값( $R_{total}$ )으로부터 mm/year 및 mpy 단위로 부식 속도를 산출하여 나타난 그림이다. 연속적인 유기 도장 층이 존재하는 그룹의 부식속도는 약  $2.03 \times 10^{-5} \sim 2.42 \times 10^{-3}$  mm/year로 계산되었으며, 금속 두께 손실량은 10 ~ 300  $\mu\text{m}$ 였다. 이는, 연속적인 유기 도장 층이 존재하지만, 도장의 열화로 인해 방식 성능이 불량하며 불완전하게 코팅된 계면에서 부식이 발생하여 금속기지의 손실이 발생한 것으로 판단된다. 유기 도장 층이 박리되어 존재하지 않는 그룹의 부식속도는  $9.92 \times 10^{-6} \sim 4.60 \times 10^{-3}$  mm/year, 금속 두께 손실량은 20 ~ 310  $\mu\text{m}$ 로 가장 많았다. 부식생성물과 유기 도장이 혼합된 층으로 존재하는 그룹의 부식속도는 약  $1.78 \times 10^{-4} \sim 1.95 \times 10^{-3}$  mm/year이며, 금속 두께 손실량은 30 ~ 160  $\mu\text{m}$ 이었다. 이는 완전히 박리되지 않고 잔존하는 유기 도장의 영향을 받아 부식생성물의 양과 부식생성물에 존재하는 균열의 수가 적기 때문으로 판단된다. 마지막으로 부식생성물과 유기 도장 층 사이에 균열이 존재하는 그룹의 부식속도는 약  $2.01 \times 10^{-4} \sim 9.13 \times 10^{-4}$  mm/year였고, 금속 두께 손실량은 80  $\mu\text{m}$ 였다. 부식생성물이 성장하면서 부피가 팽창하여 발생한 것으로 판단되는 코팅 층과 부식생성물 사이의 들뜬 현상이 부식속도와 금속 두께 손실량에 영향을 준 것으로 생각된다.

Fig. 4.19은 단면 구조에 따른 임피던스 저항 값과 부식등급의 연관성을 나타낸 그래

프이다. 이 결과로 보아, 도장의 저항( $R_p$ )과 금속계면의 전하전달 저항( $R_{ct}$ )에 대해 비교해 보았을 때, 유기 도장 층과 금속 계면의 전하전달 저항( $R_{ct}$ )보다 도장의 저항( $R_p$ ) 또는 도장의 저항( $R_p$ )과 금속 계면의 전하전달 저항( $R_{ct}$ )의 저항의 합이 부식된 정도와 밀접한 연관성을 보이며, 단면 구조에 따라서 부식저항성이 크게 영향을 받는다는 것으로 나타났다.

파라미터 값들은 과 식(2.37)을 이용하여 부식된 부품들에 대한 박리율( $A_d$ )을 산출한 값을 표 4.5에 나타냈고, 그룹별로 Fig. 4.20에 그래프로 나타내었다.

도막의 박리율( $A_d$ )은 연속적인 유기 도장 층이 존재하는 그룹(C/O/M)이 0.0218 ~ 0.5032로 가장 낮았으며, 유기 도장 층이 박리되어 존재하지 않는 그룹(O/M)의 박리율이 0.0063 ~ 0.8190으로 가장 높게 나타났다.

유기 도장이 건전하고, 부식생성물에 존재하는 균열의 수가 적을수록, 박리율이 낮았다.

Table 4.3 Reference specimen electrochemical parameters obtained from the electrochemical impedance spectra

중분류	부품명	시편명	$R_p$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$R_{total}(R_p + R_{ct})$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$C_c$ (F/cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )
프레스 (press)	서브프레임 (subframe)	SUB.F-UP	493	3.57x10 <sup>6</sup>	3.57x10 <sup>6</sup>	3.55x10 <sup>-12</sup>	2.16x10 <sup>-10</sup>



Table 4.4 Electrochemical parameters obtained from the electrochemical impedance spectra

중분류	부품명	시편명	$R_p$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$R_{total}(R_p + R_{ct})$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$C_c$ (F/cm <sup>2</sup> )
프레스 (press)	서브프레임 (subframe)	SUB.F-UP	0.76	15.31	16.07	6.78x10 <sup>-4</sup>
		SUB.F-DOWN	1.92	1.36	3.28	6.78x10 <sup>-3</sup>
		SUB.F-LEFT	8.56	15.14	23.70	4.19x10 <sup>-6</sup>
		SUB.F-RIGHT	7.07	40.52	47.59	2.57x10 <sup>-8</sup>
	로어 암 (lower arm)	LWR ARM	34.23	13.39	47.62	7.83x10 <sup>-5</sup>
		FRT-LEFT	57.88	21.36	79.24	2.42x10 <sup>-5</sup>
		LWR ARM				
		FRT-RIGHT				
	LWR ARM	4.69	3.07	7.76	7.02x10 <sup>-4</sup>	
	RR-LEFT	3.76	81.17	84.93	8.30x10 <sup>-3</sup>	
RR-LEFT						
연료/브레이크 (fuel/brake)	연료 및 브레이크 파이프 ( fuel/brake pipe)	FUEL/BRAKE PIPE	4.95	11.57	16.52	5.03x10 <sup>-3</sup>
	브레이크 튜브 (brake tube)	BRAKE TUBE	27.41	47.78	75.19	7.47x10 <sup>-5</sup>
브레이크 디스크 (brake disc)	디스크 커버 (disc cover)	D.C FRT-LEFT	0.43	97.55	97.98	2.52x10 <sup>-3</sup>
		D.C FRT-RIGHT	597.9	143.8	741.7	1.38x10 <sup>-8</sup>
		D.C RR-LEFT	23.67	65.17	88.84	8.57x10 <sup>-4</sup>
		D.C RR-RIGHT	6.26	34.15	40.41	7.17x10 <sup>-3</sup>
	디스크 (disc)	DISC FRT-LEFT	735.5	785.3	1521	4.15x10 <sup>-7</sup>
		DISC FRT-RIGHT	69.49	97.32	166.8	2.05x10 <sup>-6</sup>
		DISC RR-LEFT	12.21	413.2	425.4	1.6x10 <sup>-2</sup>
		DISC RR-RIGHT	222.4	542.3	764.7	1.10x10 <sup>-7</sup>

Table 4.4 (Continued)

중분류	부품명	시편명	$R_p$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$R_{ct}$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$R_{total}(R_p + R_{ct})$ (ohm • cm <sup>2</sup> )	$C_c$ (F/cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )
현가 (hyunga)	코일스프링 (coil spring)	C.S FRT-LEFT	27.37	49.73	77.10	$1.30 \times 10^{-3}$	$3.08 \times 10^{-5}$
		C.S FRT-RIGHT	0.54	2.232	2.77	$2.95 \times 10^{-4}$	$2.77 \times 10^{-3}$
		C.S RR-LEFT	1.91	47.99	49.90	$4.52 \times 10^{-6}$	$2.92 \times 10^{-10}$
		C.S RR-RIGHT	176.7	97.96	274.66	$2.70 \times 10^{-9}$	$3.58 \times 10^{-6}$
	스트러트 (strut)	STRUT RR-LEFT	20.77	226.4	247.2	$2.98 \times 10^{-5}$	$5.13 \times 10^{-5}$
		STRUT RR-RIGHT	22.96	124.7	147.7	$4.42 \times 10^{-8}$	$6.99 \times 10^{-4}$
연료 탱크/밴드 (fuel tank/band)	탱크 판넬 (tank panel)	TANK PNL	9.81	10.91	20.72	$1.06 \times 10^{-3}$	$2.45 \times 10^{-3}$
	연료 탱크 펌프 (fuel tank pump)	FUEL TANK PUMP	1.735	215.1	216.8	$3.45 \times 10^{-4}$	$6.66 \times 10^{-4}$
	밴드 (band)	BAND	4.11	66.63	70.74	$2.25 \times 10^{-4}$	$9.77 \times 10^{-4}$
기타 (etc)	혼 (horn)	HORN	5.03	1.22	6.24	$1.33 \times 10^{-3}$	$3.14 \times 10^{-5}$
	인슐레이터/볼베어링 (insulator/ballbearing)	I/B	192.7	119.6	312.3	$6.82 \times 10^{-11}$	$1.32 \times 10^{-6}$
	마운팅 브라켓 (mounting bracket)	MTG BRKT	1.42	4.14	5.56	$3.07 \times 10^{-5}$	$1.68 \times 10^{-4}$

Table 4.5 Calculate volume fraction of delamination area

중분류	부품명	시편명	$A_d$
프레스 (press)	서브프레임 (subframe)	SUB.F-UP	0.3220
		SUB.F-DOWN	0.3635
		SUB.F-LEFT	0.3256
		SUB.F-RIGHT	0.1217
	로어 암 (lower arm)	LWR ARM	0.3524
		FRT-LEFT	
		LWR ARM	0.2308
		FRT-RIGHT	
	리어 크로스 멤버 (rear cross member)	LWR ARM	0.3062
		RR-LEFT	
연료/브레이크 (fuel/brake)	연료 및 브레이크 파이프 ( fuel/brake pipe)	FUEL/BRAKE PIPE	0.4261
	브레이크 튜브 (brake tube)	BRAKE TUBE	0.1032
브레이크 디스크 (brake disc)	디스크 커버 (disc cover)	D.C FRT-LEFT	0.0505
		D.C FRT-RIGHT	0.0343
		D.C RR-LEFT	0.7564
		D.C RR-RIGHT	0.1443
	디스크 (disc)	DISC FRT-LEFT	0.0063
		DISC FRT-RIGHT	0.0507
		DISC RR-LEFT	0.0119
		DISC RR-RIGHT	0.0091

Table 4.5 (Continued)

중분류	부품명	시편명	$A_d$
현가 (hyunga)	코일스프링 (coil spring)	C.S FRT-LEFT	0.0991
		C.S FRT-RIGHT	0.2209
		C.S RR-LEFT	0.1027
		C.S RR-RIGHT	0.5032
	스트러트 (strut)	STRUT RR-LEFT	0.0218
STRUT RR-RIGHT		0.0395	
연료 탱크/밴드 (fuel tank/brand)	탱크 판넬 (tank panel)	TANK PNL	0.4518
	연료 탱크 펌프 (fuel tank pump)	FUEL TANK PUMP	0.0229
	밴드 (band)	BAND	0.7398
기타 (etc)	혼 (horn)	HORN	0.4047
	인슐레이터/볼 베어링 (insulator/ballbearing)	I/B	0.0412
	마운팅 브라켓 (mounting bracket)	MTG BRKT	0.8190

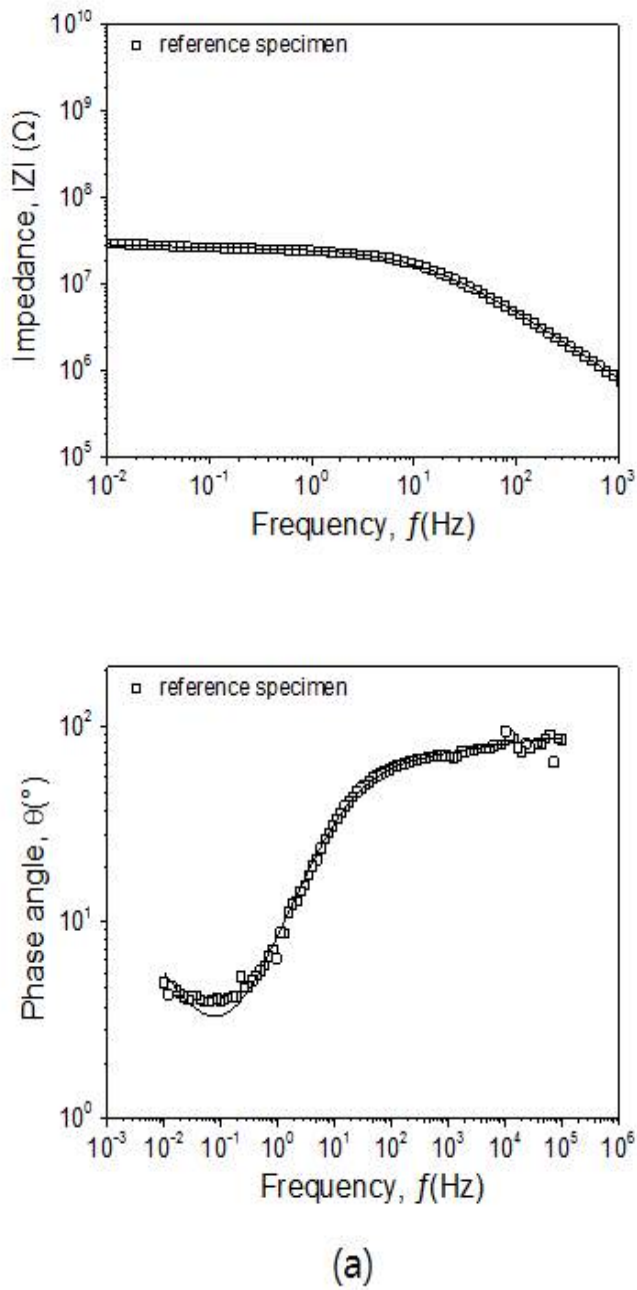
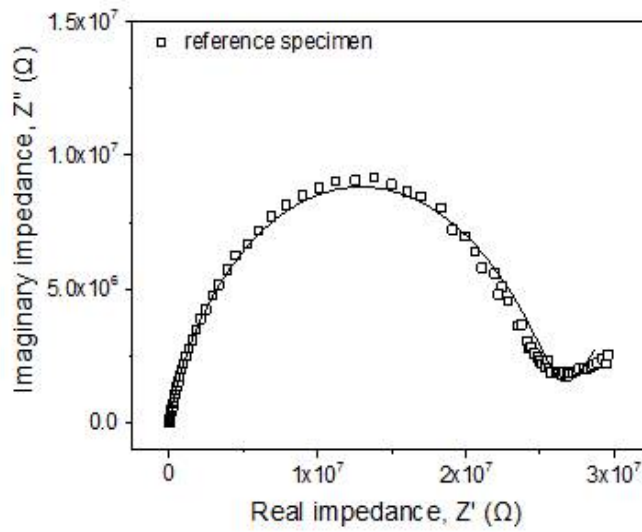


Fig. 4.12 Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the reference specimen: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot.



(b)

Fig. 4.12 (Continued)

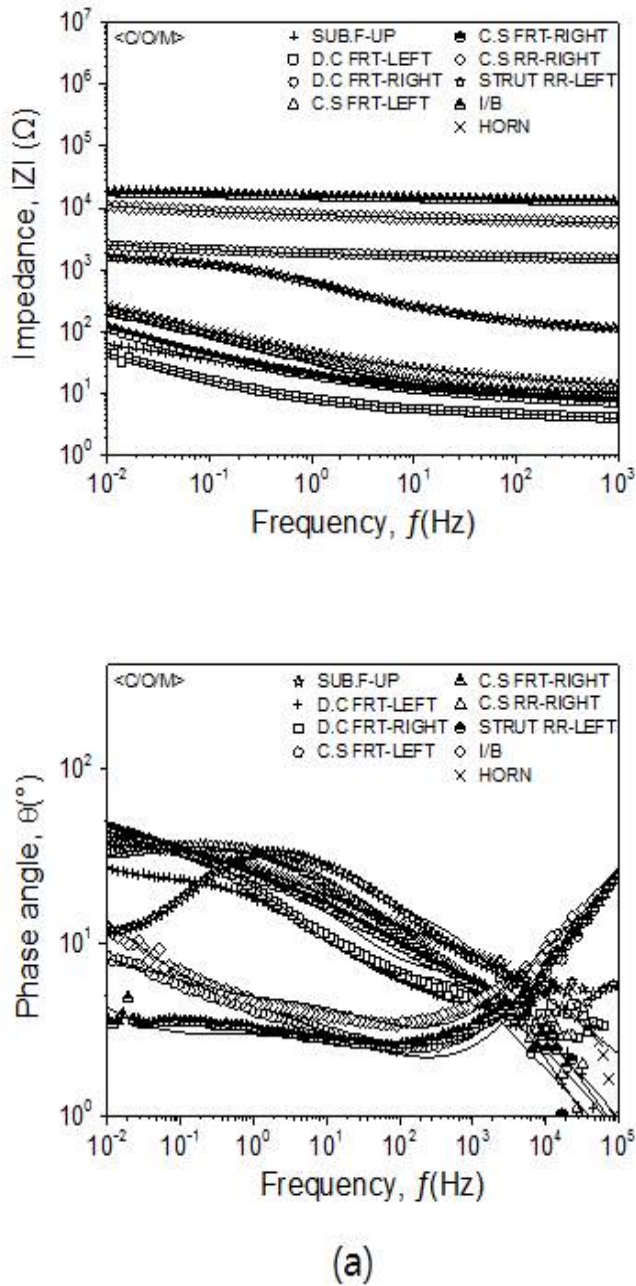
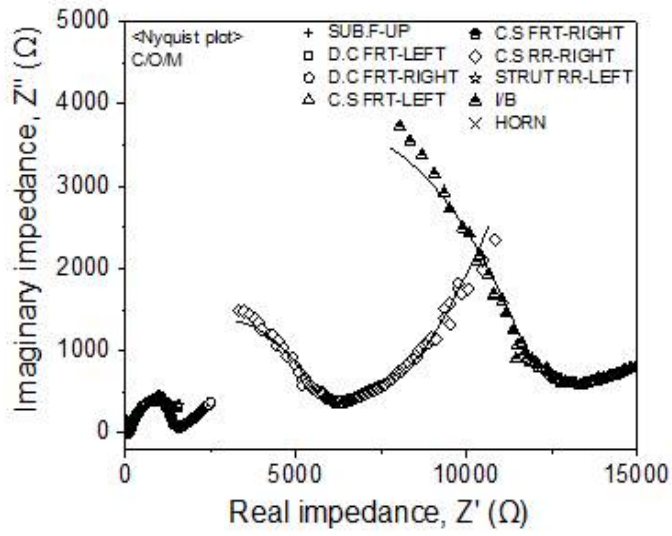


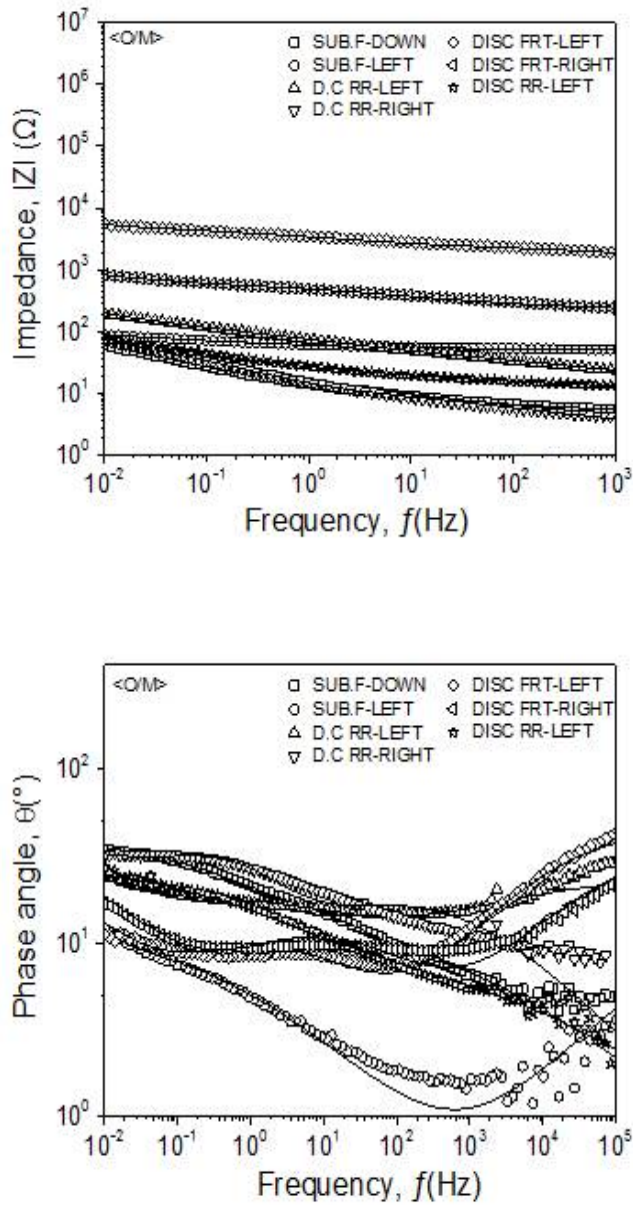
Fig. 4.13 Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the specimens with the cross section structure of C/O/M group: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot.



(b)

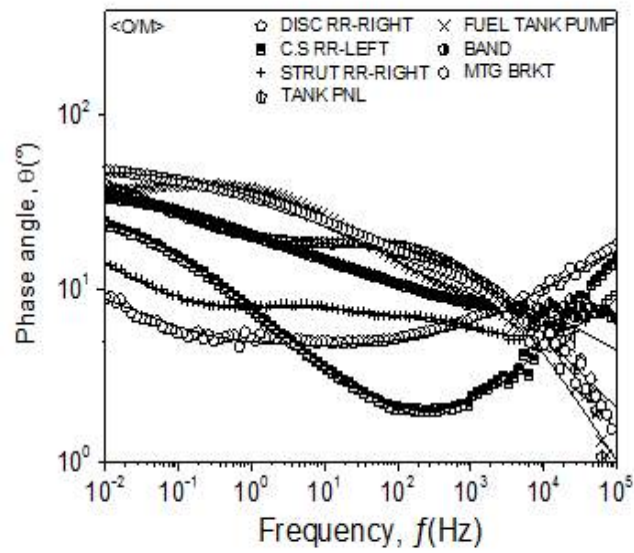
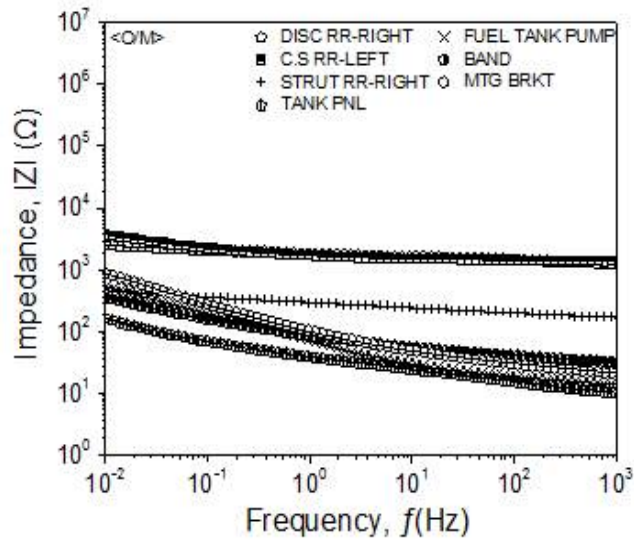
Fig. 4.13 (Continued)





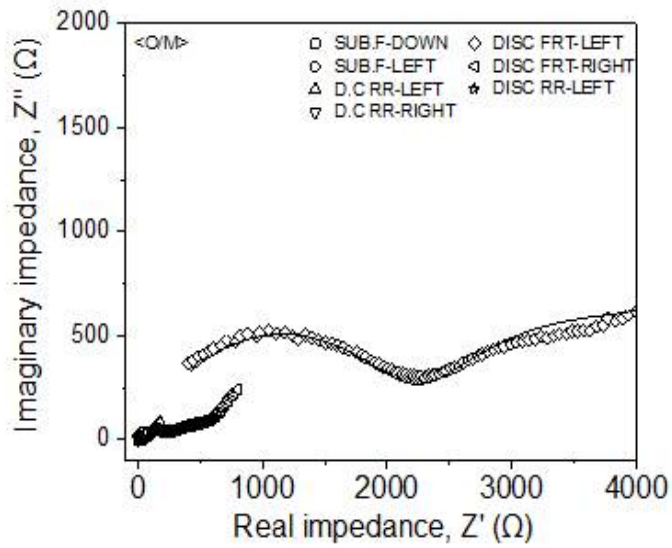
(a)-1

Fig. 4.14 Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the specimens with the cross section structure of O/M group: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot.

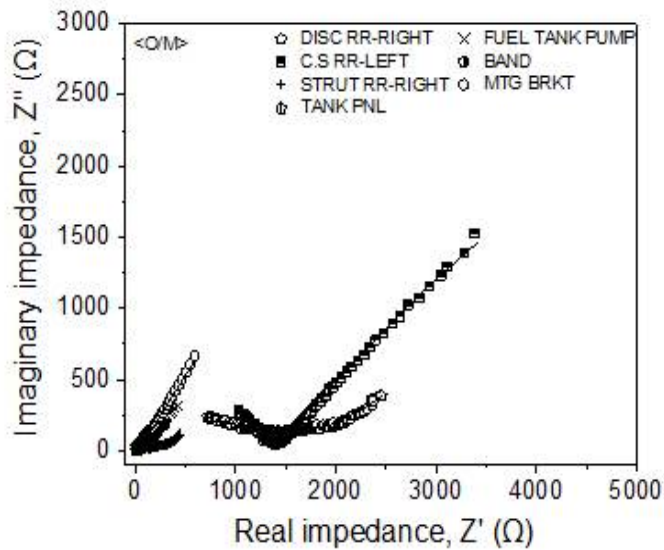


(a)-2

Fig. 4.14 (Continued)



(b)-1



(b)-2

Fig. 4.14 (Continued)

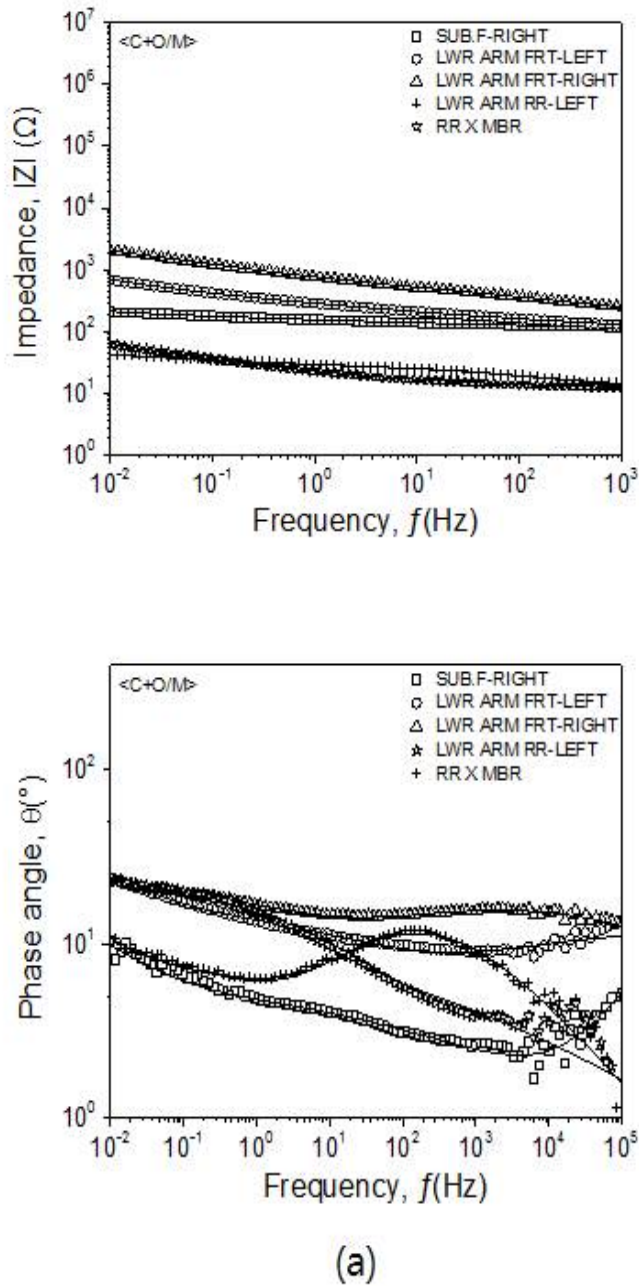
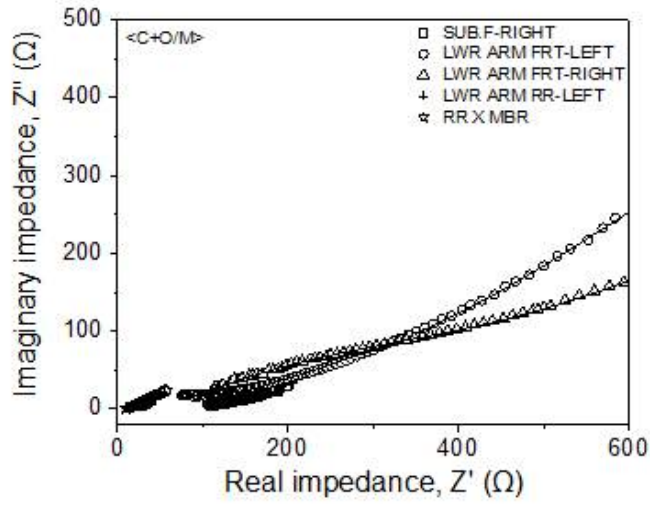


Fig. 4.15 Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the specimens with the cross section structure of C+O/M group: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot.



(b)

Fig. 4.15 (Continued)

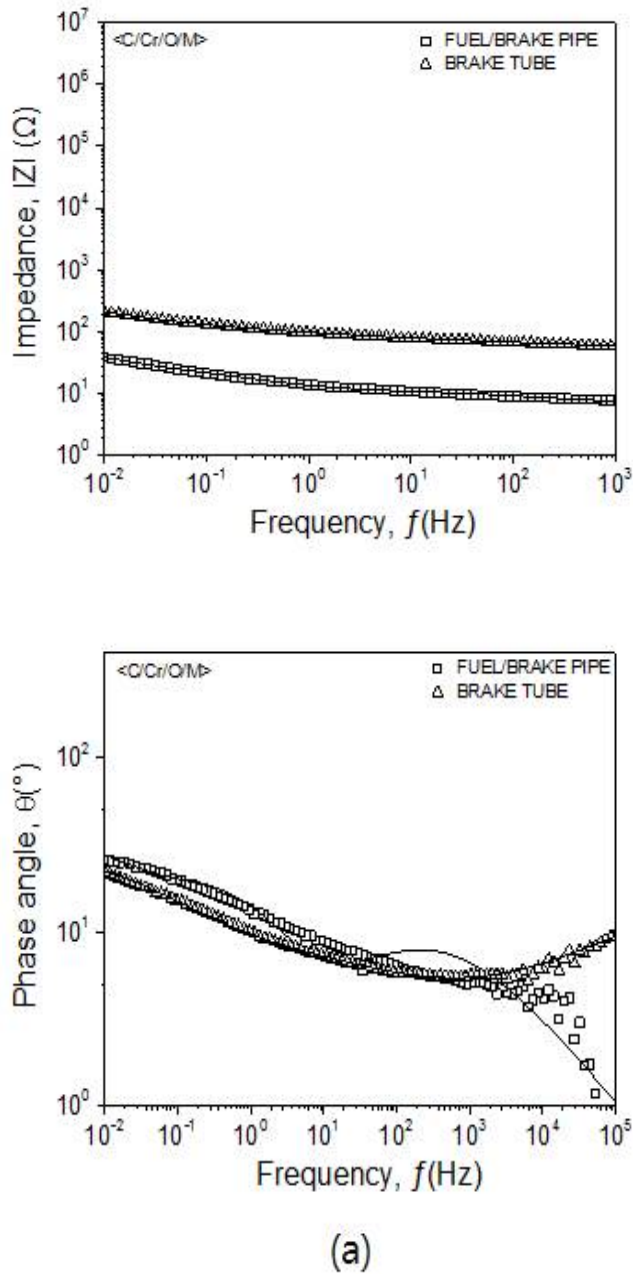
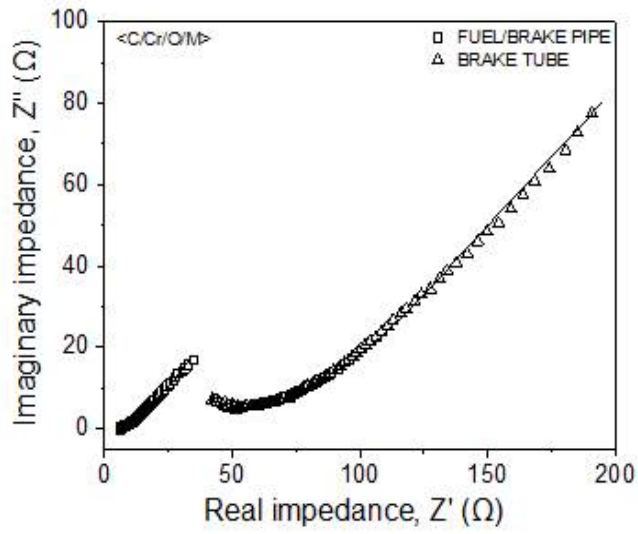
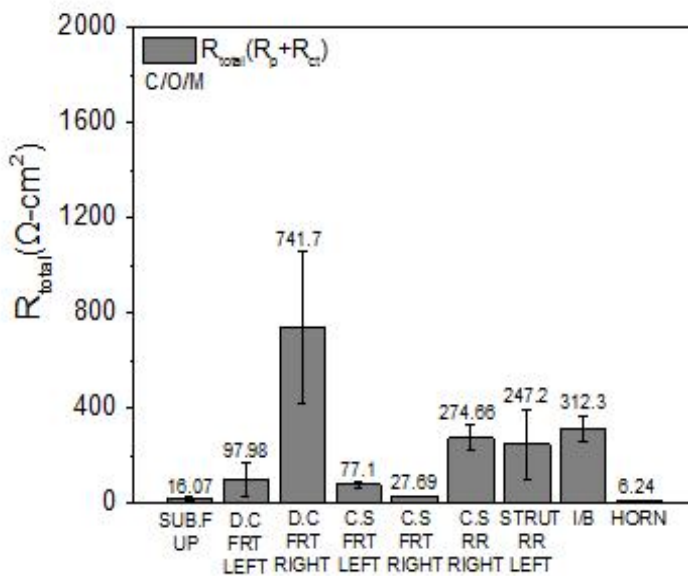


Fig. 4.16 Impedance spectra (symbol) and fitting curve (solid line) for the specimens with the cross section structure of C/Cr/O/M group: (a) Bode plot, (b) Nyquist plot.



(b)

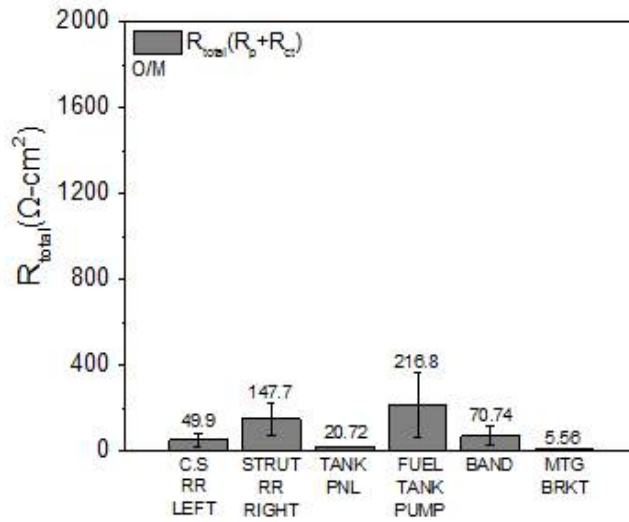
Fig. 4.16 (Continued)



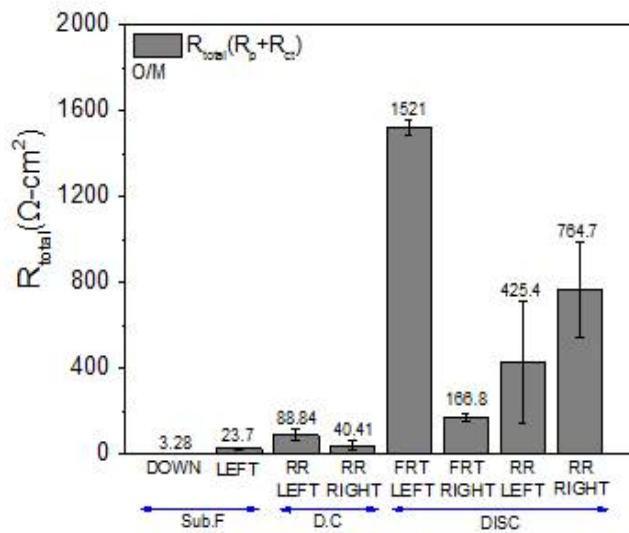
(a)

Fig. 4.17 Total resistance  $R_{total}$  ( $R_p + R_{ct}$ ) measured by EIS for the specimen groups with cross-sectional structure of (a) C/O/M, (b) O/M, (c) C+O/M and (d) C/Cr/O/M.



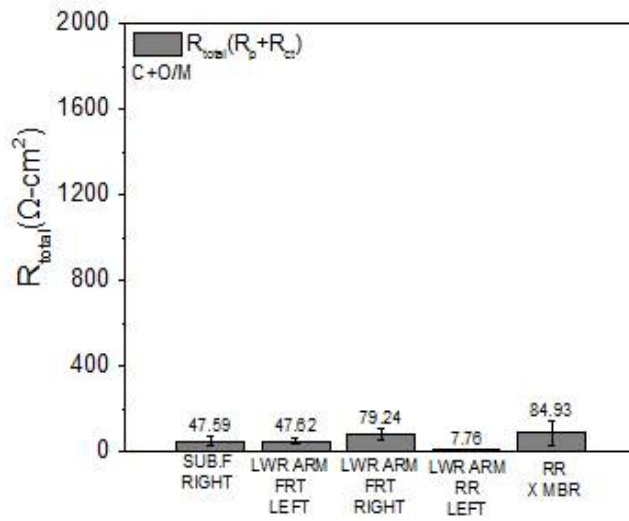


(b)-1

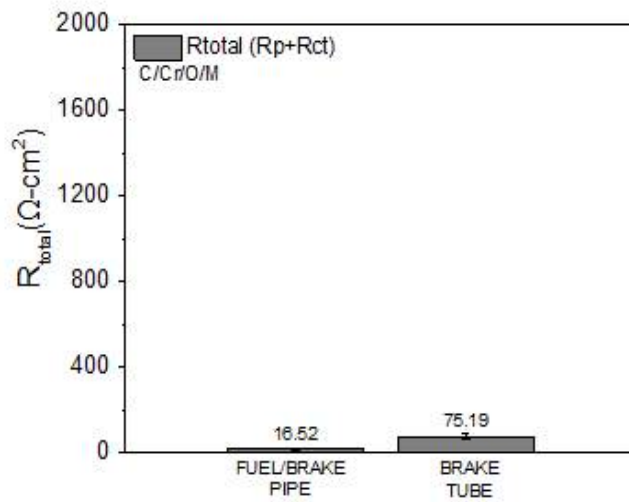


(b)-2

Fig. 4.17 (Continued)

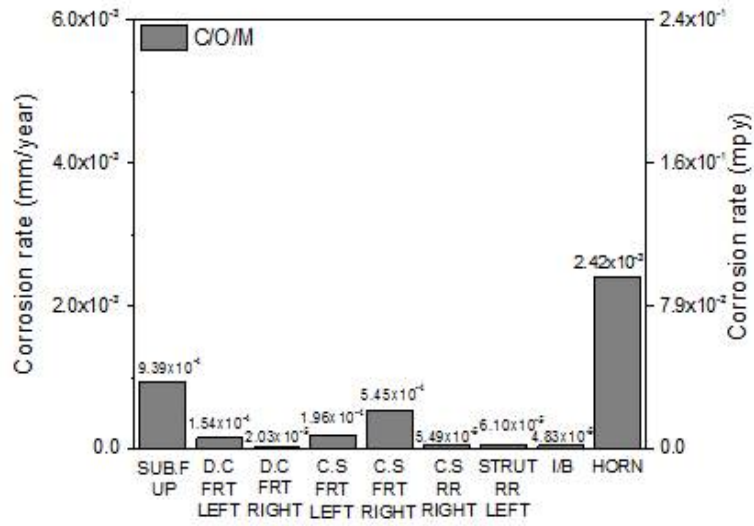


(c)



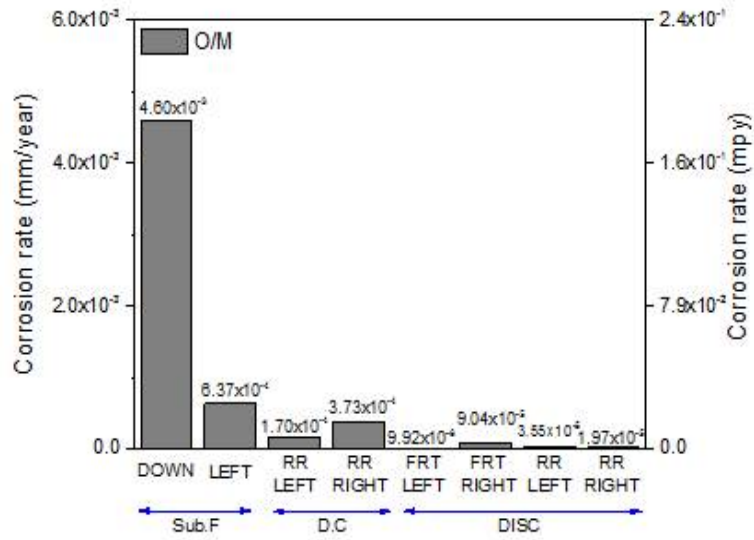
(d)

Fig. 4.17 (Continued)

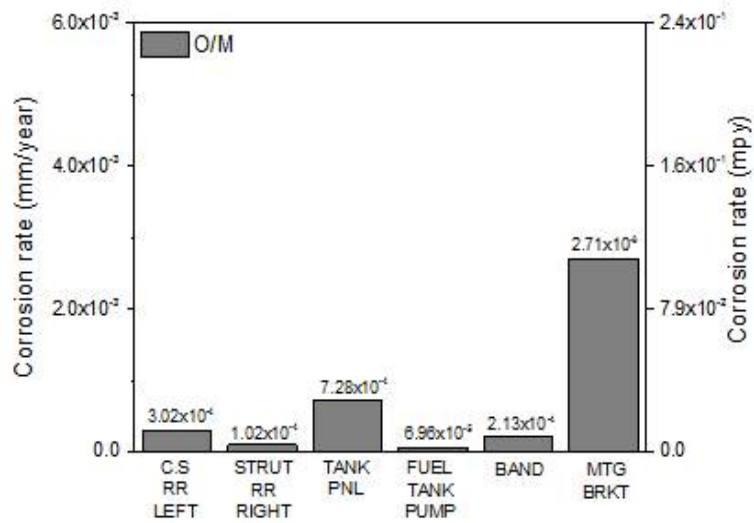


(a)

Fig. 4.18 Corrosion rate calculated from  $R_{total}$  ( $R_p + R_{ct}$ ) of the groups with cross-sectional structure of (a) C/O/M, (b) O/M, (c) C+O/M and (d) C/Cr/O/M.

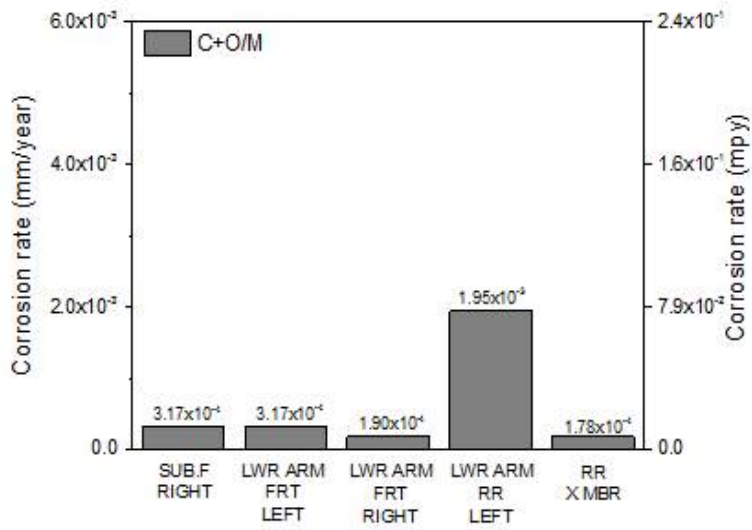


(b)-1

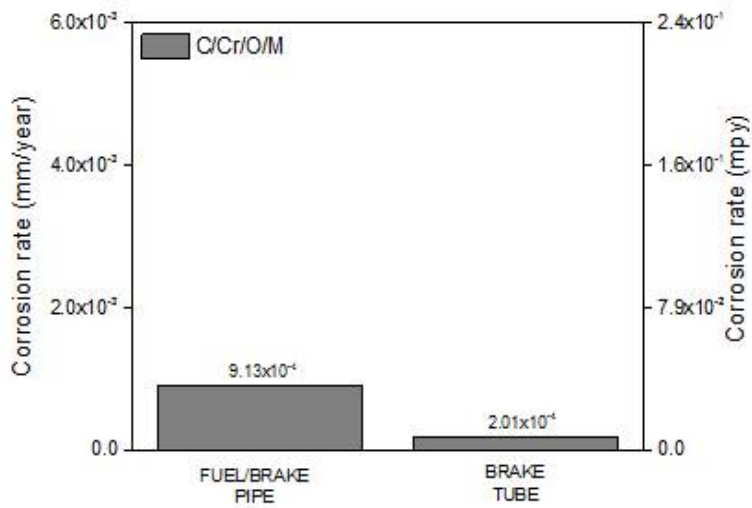


(b)-2

Fig. 4.18 (Continued)



(c)



(d)

Fig. 4.18 (Continued)

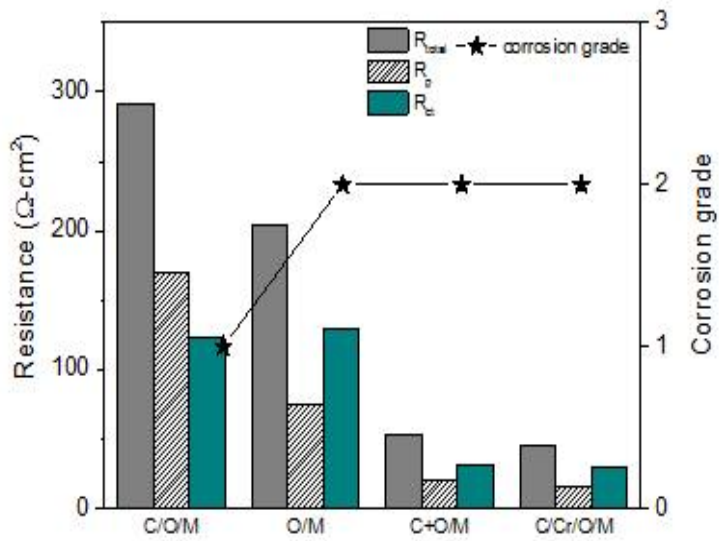
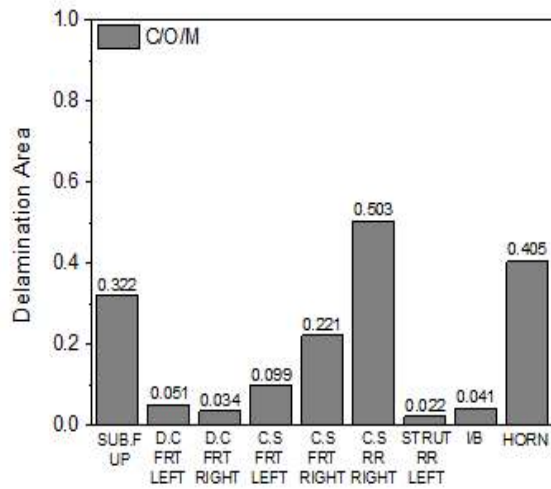
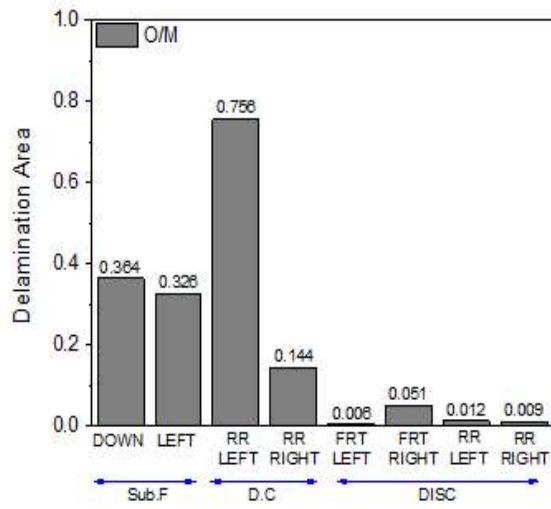


Fig. 4.19 Correlation between resistance and corrosion rating.

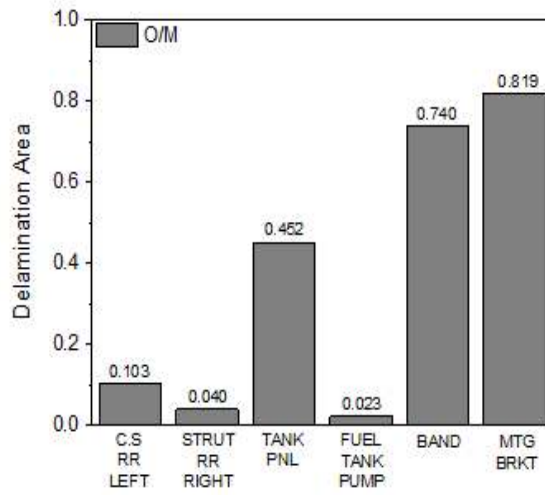


(a)

Fig. 4.20 Delamination area calculated from capacitance parameter of the groups: (a) C/O/M, (b) O/M, (c) C+O/M and (d) C/Cr/O/M.



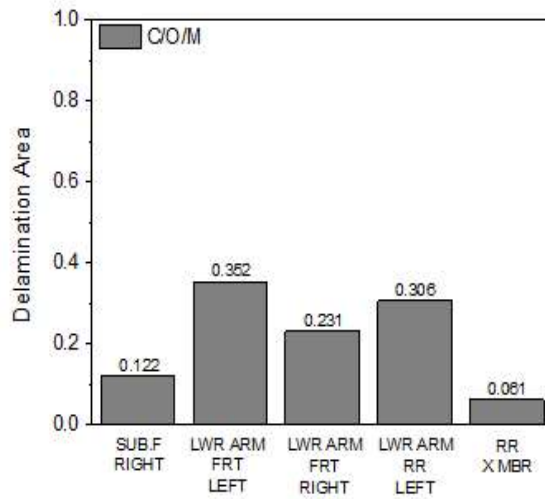
(b)-1



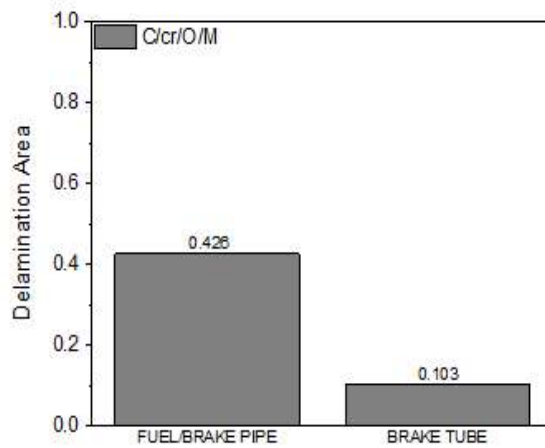
(b)-2

Fig. 4.20 (Continued)





(c)



(d)

Fig. 4.20 (Continued)

## 제 5 장 결 론

전기화학적 임피던스 분석을 통한 유기 도장된 자동차 부품의 부식저항성 평가를 위해 육안검사, 금속두께측정, XRD, SEM, 임피던스 분석을 수행하여 얻은 결론은 다음과 같았다.

1. 육안 검사 결과, 부식등급이 1등급인 부품들은 주로 현가 장치 부품들이었다. 이 부품들은 차량 하부에 장착되어있지만, 다른 샤시 부품들에 비해 비교적 내부 쪽에 존재하여 외부의 물리적, 화학적인 영향을 적게 받아 부식이 덜 된 것으로 추정된다. 부식등급이 2등급인 부품들은 주로 차량 하부의 최외곽쪽에 위치하고 있으며, 주행 중 도로에 존재하는 돌이나 모래 등의 치핑에 의한 물리적인 영향 및 오염물질, 수분 등에 의한 화학적인 영향을 가장 많이 받아 부식이 심한 것으로 생각된다.
2. 금속 두께 측정 결과, 프레스 부품들의 금속 손실량이 가장 많았고, 연료/브레이크 부품의 FUEL/BRAKE PIPE, 현가장치 부품 순서였다. 이러한 결과를 육안 검사 결과와 연관지어 보았을 때, 부식 등급이 낮을수록 금속의 손실된 양이 적다는 것을 알 수 있다.
3. X-선 회절 시험 결과,  $\alpha$ -FeO(OH),  $\beta$ -FeO(OH),  $\gamma$ -FeO(OH),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  화합물들이 검출되었다. 부품별로 화합물을 비교한 결과, 큰 차이가 없었다.  $\text{SiO}_2$ 는 주로 차량 하부의 뒤쪽에 장착된 부품들에게서 검출되었다. 이는 도로주행 중 모래성분이 묻은 것으로 생각된다.
4. SEM 단면 관찰 결과, 연속적인 코팅 층이 존재할 경우 부식 상태가 양호하였다. 코팅 층이 존재하지 않을 때 부식생성물 층에 균열이 심했으며, 부식생성물에 존재하는 균열의 수가 적을수록 부식저항성이 높고 부식 등급이 낮았다.
5. 전기화학 임피던스 측정 결과, 기준 시편은  $3 \times 10^7 \Omega$ 으로 측정되어 우수한 방식 성능을 가지고 있는 반면, 부식된 시편은  $10^6 \Omega$ 이하의 교류 임피던스가 측정되었다. 따라서, 유기 도장의 방식 성능 상태가 불량한 것으로 판단할 수 있다. 부식생성물과

유기 도장 층 사이에 균열이 존재하는 그룹(C/Cr/O/M)에 대해 총 저항 값( $R_{total}$ )으로 부터 부식 속도를 산출한 결과, 부식속도가 가장 높았다. 이는, 부식생성물과 유기 도장 층 사이에 존재하는 균열이 부식 저항성을 저하시킨다는 것을 알 수 있다. 부식생성물에 존재하는 균열의 수가 적을수록 저항 값이 높았으며, 단면 구조에 따른 임피던스 저항 값과 부식등급의 연관성을 나타낸 결과, 도장의 저항( $R_p$ ) 또는 도장의 저항( $R_p$ )과 금속 계면의 전하전달 저항( $R_{ct}$ )의 저항의 합이 높을수록 부식 등급이 낮았다. 위와 같은 결과로 보아, 부식이 심한 부품일수록 부식생성물에 존재하는 균열의 수가 많고, 저항의 합이 낮다는 것을 알 수 있다.

6. 저항 값을 이용하여 도막의 박리율( $A_d$ )을 산출한 결과, 유기 도장 층이 박리되어 존재하지 않는 그룹(O/M)의 박리율이 0.0063 ~ 0.8190으로 가장 높았으며, 연속적인 유기 도장 층이 존재하는 그룹(C/O/M)이 0.0218 ~ 0.5032로 가장 낮았다.

따라서, 부식이 심한 부품일수록 부식 단면에서 도장의 박리 및 부식생성물의 균열이 심하며, 부식저항성은 부식생성물에 존재하는 균열의 수에 반비례한다. 전기화학 임피던스로부터 도출되는 도장의 저항( $R_p$ ) 또는 총 저항( $R_p + R_{ct}$ )이 높을수록 부식등급이 낮고, 부식저항성이 높았다. 또한, 도장의 박리율이 높았다.

## 참 고 문 헌

- [1] 한정섭, 자동차용 강판 도장 및 부식, 동아대학교 해양자원연구소 연구논문집, 제 7 권 제 1호, 1994, p.51-56
- [2] 권혁상 외, 스테인리스강의 이해, 한국철강신문(2007)
- [3] Jones, D. A., and D. A. Jones. "Corrosion principles and prevention." Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ (1996): 366-367.
- [4] Jones, D. A., and D. A. Jones. "Corrosion principles and prevention (second ed.)" Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1996): 11.
- [5] 안승호 외, 자동차용 재료의 부식과 방식, 기전연구사(2005)
- [6] Colombier, Louis, and Joseph Hochmann. Stainless steels. Eds. Paul Lacombe, Bernard Baroux, and Gérard Béranger. Les Editions de Physique, 1993.
- [7] Smith, F. Gordon, and Donald J. Kidd. "Hematite-goethite relations in neutral and alkaline solutions under pressure." American Mineralogist 34 (1949): 403-412.
- [8] Beheshti, Reza, John Moosberg-Bustnes, and Ragnhild E. Aune. "Modeling and simulation of isothermal reduction of a single hematite pellet in gas mixtures of H<sub>2</sub> and CO." TMS 2014 supplemental proceedings (2014): 495-502.
- [9] Pourbaix, Marcel. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions." (1974).
- [10] Shibata, Naoki, and Hitoshi Kunimi. "Estimation of corrosive environment of a automotive body by analysis of rust composition." Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan 28.7 (1988): 578-586.
- [11] B.L. Harris, A. Bialeck, Off. Dig. 24 (335) (1952): 884.
- [12] J.A. Von Fraunhafer, J. Boxall, Paint Manuf. 45 (9) (1975): 14.
- [13] W. Funke, JOCCA 50 (10) (1967): 942.
- [14] R. Whitely, C.W. Rothwell, J. Kennedy, JOCCA 58 (6) (1975): 200.
- [15] R. Katz, B.F. Munk, JOCCA 52 (5) (1969): 415.
- [16] R.J. Dunn Jr., Off. Dig. 26 (353) (1954): 387.
- [17] S.R. Finn, JOCCA 34 (371) (1951): 279.
- [18] Perera, D. Y., and P. Selier. "Water transport in organic coatings." Progress in

organic coatings 2.1 (1973): 57-80.

[19] A.S. Michaels, Off. Dig. 37 (372) (1965): 638.

[20] M.T. Goosey, Chapter 8 of Ref. [15].

[21] Huldén, Margareta, and Charles M. Hansen. "Water permeation in coatings." *Progress in Organic Coatings* 13.3-4 (1985): 171-194.

[22] J.E.O. Mayne and D.J. Mills, *J. Oil. Colour Chem. Assoc*, 58, (1975): 155.

[23] Jones, Denny A. *Principles and prevention of corrosion*. Macmillan, (1992): 49-59.

[24] Amirudin, A., and D. Thierry. "Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings." *Progress in Organic Coatings* 28.1 (1996): 59-75.

[25] Park, J. H., et al. "Monitoring of water uptake in organic coatings under cyclic wet - dry condition." *Corrosion Science* 45.8 (2003): 1881-1894.

[26] De Wit, J. H. W. "New knowledge on localized corrosion obtained from local measuring techniques." *Electrochimica Acta* 46.24 (2001): 3641-3650.

[27] 이우진, and 변수일. "기술해설: 전기 화학적 교류 임피던스 측정법의 원리 및 부식과학에의 응용." *J. Corros. Sci. Soc. of Korea* 26 (1997): 120-140.

[28] 양진혁. "에폭시 수지 도막의 복합노화에 따른 임피던스 특성 및 수명예측 가능성." 석사학위논문, 부경대학교 (2006).

[29] Amirudin, A., and D. Thiény. "Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals." *Progress in organic coatings* 26.1 (1995): 1-28.

[30] Walter, G. W. "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals." *Corrosion Science* 26.9 (1986): 681-703.

[31] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy theory, experimental, and applications* Second edition, (1999).

[32] 강지훈, "선박용 에폭시 도료의 재도장 간격 향상을 위한 도막 성능평가 연구." 석사학위논문, 부경대학교 (2015).

[33] 부식 환경에 따른 유기도막의 노화과정 및 전기화학특성 연구, 석사학위논문, 부경대학교(2008).

[34] 강태혁, et al. "Studies on the concrete reinforcement corrosion by electrochemic

al impedance spectroscopy." Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry 9.6 (1998): 907-913.

[35] T.Misawa: Boshoku Gijutsu (JPN), 32(1983): 657.

[36] Nakayama, Takenori, Tatsuo Ishikawa, and Toyohiko J. Konno. "Structure of titanium-doped goethite rust." Corrosion science 47.10 (2005): 2521-2530.

[37] Fujita, S.;Kajiyama, H., Corrosion Product of Steel on Vehicles Used in North America, CORROSION -NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS, Vol. - No.378 (1992).

[38] Colomban, Ph, S. Cherifi, and G. Despert. "Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets." Journal of Raman Spectroscopy 39.7 (2008): 881-886.

[39] Cudennec, Yannick, and André Lecerf. "Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite." Solid State Sciences 7.5 (2005): 520-529.

[40] 조국원, 전기화학적 방법을 이용한 중방식 도막의 성능 비교 연구, 석사학위논문, 부경대학교(2006)

[41] Linda G.S. Gray, Bernard R, Appleman, ICC proceeding, (2002): 209-226.

## 감사의 글

졸업으로 인해 이제는 익숙해져버린 표면공학실험실을 떠나게 됩니다. 많은 설렘과 꿈을 가지고 대학원 진학을 결정했던 때가 엇그제 같은데, 벌써 졸업을 앞두고 있다는 생각을 하니 속이 후련하면서 한편으로는 많은 아쉬움과 섭섭함이 느껴집니다. 저의 부족한 경험과 지식으로 주변 교수님들과 선배님들, 동기들, 후배들을 귀찮게 했던 일들이 떠오릅니다. 학부 2년과 대학원 2년, 총 4년이라는 시간동안 많은 분들의 도움이 있었기에 이렇게 무사히 졸업을 할 수 있다고 생각합니다. 그래서 감사의 말을 전하고자 합니다.

먼저 바쁘신 와중에도 작은 부분 하나까지 섬세하게 지도해주시고 다양한 경험과 실험연구를 지도해주신 장희진 교수님께 감사의 인사를 드립니다. 석사 과정 중 많이 두렵고 힘들었지만, 학생들을 진심으로 사랑하고 생각해주시는 교수님 덕분에 즐기면서 실험실 생활을 할 수 있었습니다. 많이 부족한 저를 지도해주시면서 저의 실수와 잘못들을 항상 긍정적으로 생각해주셔서 정말 감사드립니다. 교수님의 가르침 속에서 석사 과정을 마칠 수 있어서 영광이었습니다.

늦게까지 실험과 공부를 하고 있을 때, 실험실에 오셔서 연구와 논문에 대해 많은 가르침을 주셨던 김희수 교수님, 석사과정 동안 학생으로서 해야하는 연구 방향을 알려주셨던 장우양 교수님, 박창선 교수님, 김정석 교수님, 김선중 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

MT 때 처음 만나서 실험실을 구경시켜주고 소개해준 윤성이형, 전공 지식과 필요한 프로그램 사용방법을 알려준 시준이형, 힘들 때마다 웃게 해주는 창기형, 많은 조언을 해준 원식이형, 홍섭이형에게 감사의 마음을 전합니다. 그리고 그동안 같이 지냈던 규혁이, 태준이, 승환이, 혁인이, 수연이, 원이, 건웅이 정말 다들 고맙고 같이 실험실 생활할 수 있어서 행복했습니다. 그리고 다른 실험실 친구인 진우와 후배들인 건재, 상규, 성호, 용유에게 고맙습니다. 그리고 우리 첨단소재공학과 15학번 동기들인 학민이, 경섭이, 신욱이, 록형이, 용후에게 미안하고 고맙습니다.

그리고 학부 및 석사생활 중 많은 도움을 주신 권희 삼촌, 인생 조언을 많이 해준 기훈형에게 감사합니다.

마지막으로 석사과정 동안 부족한 저를 믿고 항상 뒷바라지 해주신 부모님, 내 동생 혜련이에게 감사하고 사랑합니다. 그리고 지금은 하늘에서 지켜보고 계실 외할머니! 정말 감사하고 사랑합니다. 그리고 늘봄아, 사랑하고 늘 옆에서 힘이 돼 줘서 고맙습니다. 사랑합니다.