

수정진동자 미세저울을 이용한 방식도막의 물 흡수 측정

이근대* · 도윤정* · 김진호* · 박성수* · 홍성수* · 서차수* · 박진환*
*부경대학교 응용화학공학부

Measurement of Water Absorption in Anticorrosive Organic Coatings Using Quartz Crystal Microbalance (QCM)

GUN-DAE LEE*, YOON-JEONG DO*, JIN-HO KIM*, SEONG-SOO PARK*, SEONG-SOO HONG*, CHA-SOO SUH*, AND JIN-HWAN PARK*

*Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

KEY WORDS: Quartz Crystal Microbalance 수정진동자 미세저울, Anticorrosive Organic Coatings 방식도막, Water Absorption 물 흡수, Alkyd Resin 알키드 수지, Urethane Resin 우레탄 수지, Electrochemical Impedance Spectroscopy 전기화학적 임피던스 분광법

ABSTRACT: The absorption of water into an anti-corrosive organic coating, such as alkyd and urethane resin coating, was investigated, using a quartz crystal microbalance (QCM). Anticorrosive properties of the coatings were also measured, by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The overall absorption of water in the coating is determined by the chemical nature of resin, and decreases with increasing thickness. The enhancement of anti-corrosive performance, through increase of coating thickness, was more remarkable in the case of the coating that had lower equilibrium water absorption. The absorption kinetics curves were Fickian in nature. The EIS analysis confirmed that the resin, having lower equilibrium water absorption, shows higher anti-corrosive performance.

1. 서 론

산업의 발달에 따라 발전설비, 선박, 교량, 화학플랜트, 대형건물의 철골 빔 등과 같은 대형 철강구조물의 사용이 증가하고 있다. 그러나 철강 구조물들은 녹이 발생하기 쉽다는 단점을 가지고 있으며, 특히 해양 환경하에서 사용되는 철강 구조물의 경우에 있어서는 부식이 큰 문제로 대두되고 있다.

철강구조물을 부식으로부터 보호하기 위한 다양한 방법들이 연구되어 왔으나 그 중에서도 도장에 의한 방식법이 가장 널리 이용되고 있다(Bierwagen, 1988). 이와 같은 도장에 의한 방식법에 있어서는 피도물의 크기, 형상 및 설치장소에 관계 없이 도장이 가능하며, 또한 필요시에는 재도장에 의해 비교적 장기적인 구조물 방식을 얻을 수 있다는 장점을 지니고 있다. 그러나 도막자체의 주요 구성물은 고분자 물질로 형성되어 있기 때문에 시간이 경과함에 따라 주위의 여러 환경에 의해서 노화되어 그 기능이 감소 혹은 상실된다는 단점을 지니고 있다.

도막의 노화는 매우 많은 인자에 의존하기 때문에 복잡하게 진행되며, 특히 그 중에서도 물 또는 수증기는 가장 영향이 큰 도막 노화제로 작용할 뿐만 아니라 다른 노화제의 작용을 촉진시키는 역할을 하기도 한다(Leidheiser, 1981).

도막과 노화제로 작용하는 물과의 상호관계에 있어서 가장 먼저 고려해야 할 사항은 도막에 대한 물의 흡수성이다. 이와 같이 도막에 있어서 물의 흡수는 고분자 물질인 수지의 극성, 가교밀도, 결정성, 유리전이온도 그리고 도막의 결합 등의 인자에 의해서 영향을 받고 있는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 가장 큰 영향을 미치는 물성은 고분자 물질의 극성, 즉 수지와 물과의 친화성인 것으로 발표되고 있다(Hare, 2001). 도막 친수성기와의 상호작용 혹은 도막 결합 등을 통하여 침투하는 물은 도막의 팽윤이나 용해 등을 일으켜서 도막을 노화시키는 작용을 한다. 노화된 도막에 또 다시 물이나 산소 등의 부식인자가 침투하는 경우, 소지/도막의 계면에 부식을 촉진시키게 된다. 이와 같이 도막의 방식성은 물의 침투에 의해 매우 큰 영향을 받기 때문에 도막의 흡수량은 도막하 부식평가에 있어서 매우 중요한 지표로 사용되고 있다(Kairaitis, 1989).

종래의 도막 흡수량 측정법으로는 증기투과법과 중량법 등이 이용되었고(Hulden and Hansen, 1985), 최근에는 impedance법에 의한 정전용량법도 널리 이용되고 있다(Bierwagen, 1988).

본 연구에서는 수정진동자 미세저울 (quartz crystal microbalance ; QCM)을 이용하여 방식도막에 대한 물의 흡수거동을 측정하였다. QCM을 이용한 수지의 물 흡수량 측정은 종래의 중량법과 기본 원리는 동일하지만, 측정방식과 결과의 정밀도에 있어서는 커다란 차이를 나타내게 된다. 즉,

제1저자 이근대 연락처: 부산광역시 남구 용당동 산 100
051-620-1566 gdlee@pknu.ac.kr

종래의 증량법에서는 물과 접촉한 시편을 회수한 다음 표면의 물을 제거하고 저울로 시편무게를 측정하여 일정 시간동안 수지에 흡수된 물의 양을 결정하는 과정을 반복하는 반면, QCM의 경우에 있어서는 물과 접촉한 상태에서 시편을 회수하지 않고도 일정시간 간격으로 수지에 흡수된 물의 양을 nanogram(10^{-9} g) 단위까지 정밀하게 측정할 수 있다. 따라서 QCM을 이용한 수지의 물 흡수량 측정에서는 보다 정밀하고 신뢰성이 높은 결과를 얻을 수 있다(Xu, et al., 2002). 따라서 최근에는 도막의 흡수량 측정에 있어서 QCM을 채택하는 경우가 증가하고 있다. 그리고 본 연구에서는 QCM을 이용한 수지의 물 흡수량 측정결과를 AC impedance spectroscopy를 이용한 도막의 방식성능 평가결과와 상호비교하여 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시험편 제작

시험용 도료 수지로는 증방식 도장에 널리 사용되는 알키드 및 우레탄수지를 사용하였다. QCM 측정용 시험편 제작에서는 금 전극을 아세톤으로 탈지, 메탄올로 세척한 후 도장하였으며, 임피던스 측정용 시험편 제작에 있어서는 $100 \times 60 \times 1$ mm 크기의 탄소강을 sand blast 처리한 다음, 아세톤으로 탈지, 메탄올로 세척한 후 도장하였다. 도장 후 도막은 dry oven으로 50°C 에서 3시간 처리후에 항온/항습기(Tenney Engineering INC, USA)로 20°C , 50% RH에서 7일간 건조시켰다. 건조도막 두께는 약 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 가 되게 조절하였으며, 최종 건조도막 두께는 도막두께 측정기 LE-200C (KETT, Japan)를 이용하여 측정하였다.

2.2. QCM에 의한 도막의 흡수량 측정

도료자체의 질량과 흡수량을 고려해서 공진 주파수가 1 MHz이며, 온도 의존성이 적은 AT cut형의 QCM(Hokudo Denko Co., Japan)을 사용하였다. 용액은 0.5 M- NaCl을 사용하였고, 전극면적은 1.359 cm^2 로 하였다. 측정 cell 구조는 Fig. 1과 같았으며, 측정시 응답 주파수변화는 GP-IB로 연결된 주파수카운터(TR5823H형, Advantest, Japan)로 측정하였다.

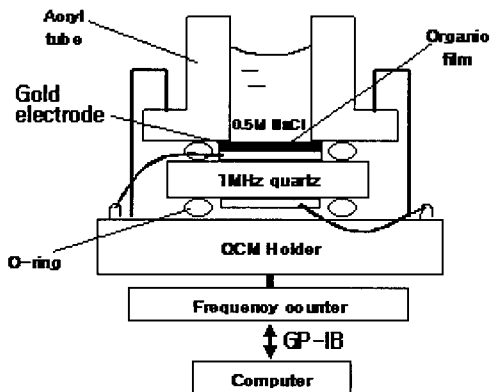


Fig. 1 Schematic diagram of QCM cell.

2.3. AC impedance법에 의한 방식성능 측정

임피던스 측정은 표준저항을 이용한 2 전극법으로 측정하였다. 전해질 용액은 0.5M-NaCl을 사용하였고, 전극면적은 7 cm^2 로 하였다. 그리고 impedance는 100 KHz~1 MHz 주파수 영역에서 측정하였다. 사용한 impedance spectroscopy는 GP-IB가 연결된 potentiostat/galvanostat (東方技研-2000)와 주파수 응답분석기 (FRA S-5720C)를 그리고 대극으로는 백금을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방식도막의 흡수량

QCM법에 의한 도막의 흡수량 측정에 있어서 수정진동자의 단위 표면적당 미소질량변화 Δm 과 공진주파수의 미소변화 Δf 의 관계는 다음의 식과 같이 나타낼 수 있다(Rittersma, 2002).

$$\frac{\Delta m}{\Delta f} = \frac{-\mu\rho^{1/2}}{(2f_s)^2} \quad (1)$$

여기서 Δm 은 단위표면적당 질량변화(g/cm^2), Δf 는 주파수 변화(Hz), μ 는 수정강성율(shear modulus of quartz : $2.947 \times 10^{11} \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s}^2$), ρ 는 수정의 밀도($2.648 \text{ g}/\text{cm}^3$), f_s 는 공진주파수이다.

공진주파수 1 MHz의 QCM의 경우는 $f_s = 1 \times 10^6 \text{ Hz}$, $\mu = 2.947 \times 10^{11} \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{s}^2$, $\rho = 2.648 \text{ g}/\text{cm}^3$ 을 식 (3)에 넣어 계산하면, QCM의 감도 즉 $\Delta m/\Delta f = 4.421 \times 10^{-7} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{Hz}$ 를 얻을 수 있다. 따라서 $4.421 \times 10^{-7} \text{ g}/\text{cm}^2$ 의 질량이 증가하면 공진주파수가 1 Hz 감소하게 된다. 본 연구에서는 QCM 전극면적이 1.359 cm^2 이기 때문에 공진주파수 1 Hz 감소는 $6.008 \times 10^{-7} \text{ g}$ 질량증가에 해당되게 된다.

이와 같은 QCM의 공진주파수 감소를 이용하여 두께가 다른 여러 종류의 알키드 및 우레탄수지 도막의 흡수량을 측정하여 그 결과를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

먼저 각 도막의 물 흡수에 있어서 전형적인 흡수곡선(Beiro, et al., 2003)이 나타남을 알 수 있다. 즉, 흡수초기에는 상대적으로 높은 흡수속도를 나타내지만 시간의 경과에 따라 흡수속도가 감소하며, 일정시간 후에는 더 이상 흡수가 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 도막의 수지 종류 및 두께에 따라서 최대 흡수량에 있어서는 큰 차이가 있음을 알 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3의 결과를 비교해 볼 때, 비슷한 도막 두께의 경우 알키드 수지의 경우가 우레탄 수지에 비해 높은 물 흡수량을 나타냄을 알 수 있다. 일반적으로 도막에 대한 물의 흡수에 있어서 가장 큰 영향을 미치는 인자는 고분자 물질인 수지의 극성, 즉 수지와 물과의 친화성인 것으로 알려져 있다(Hare, 2001). 본 연구의 결과에 있어서도 수지와 물과의 친화성이 도막의 최대 흡수량에 큰 영향을 미친 것으로 생각된다. 즉 알키드 수지의 경우 고분자 사슬에 독립적으로 존재하는 C=O 기와 도막내에 흡수된 물이 쉽게 결합하는 반면, 우레탄 수지에 있어서는 고분자 사슬의 C=O 기가 인근의 다른 사슬

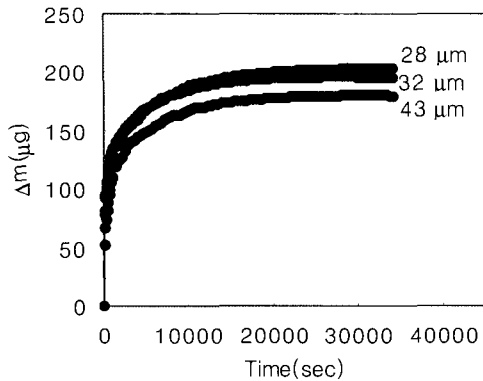


Fig. 2 Water absorption curve of alkyd resin coatings.

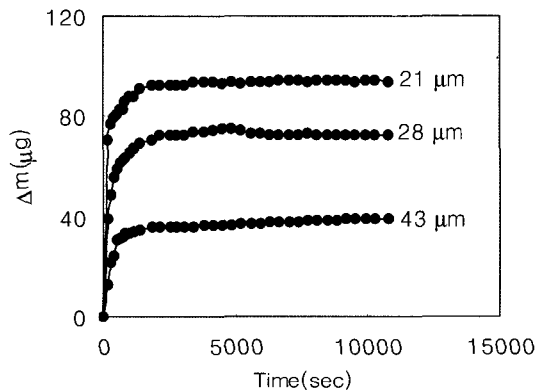


Fig. 3 Water absorption curve of urethane resin coatings.

과의 urethano-bond 형성에 참여하게 됨으로써 도막내의 물과 결합할 수 있는 극성기가 거의 존재하지 않게 된다(Xu et al., 2002).

따라서 본 연구의 결과에 있어서도 보다 물과의 친화성이 큰 알키드 수지의 경우가 상대적으로 높은 흡수량을 나타낸 것으로 생각된다. 그리고 이와 같은 도막을 구성하는 수지의 화학적 특성은 도막의 또 다른 물성에도 큰 영향을 나타내는 것으로 발표되고 있다. 즉, 우레탄 수지의 경우가 알키드 수지에 비해 경화속도가 빠르며 높은 경도와 내마모성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Bayliss and Chandler, 1991).

또한 Fig. 2와 Fig. 3의 결과로부터 도막의 흡수량은 도막두께에 의해 직접적인 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 즉 도막이 두꺼울수록 물의 흡수량이 적다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 물의 흡수과정에서 도막의 두께가 얇을수록 물의 흡수량이 많은 것은, 물이 침투할 수 있는 경로가 될 수 있는 기공, 모세관, 또는 편홀 등의 미세적 결합이 도막 두께가 얇을수록 도막을 형성하는 과정에서 잘 생성되기 때문인 것으로 판단된다(Wel and Adan, 1999).

이와 같은 결과로부터 부식인자의 침투를 지연시키는 목적으로 도장하는 방식도장에 있어서는 두껍게 도장하는 것이 유리하다는 사실을 다시 한번 확인할 수 있었다. 그러나 알키

드 수지보다는 우레탄 수지의 경우에 있어서 도막두께 증가에 따른 흡수량 감소가 상대적으로 크게 나타남으로부터, 도막두께의 증가에 따른 방식효과의 상승은 물 흡수량이 적은 특성을 지닌 수지의 경우에 있어서 더욱 크게 나타남을 알 수 있다.

3.2. 방식도막의 흡수거동

도막을 구성하는 수지와 같은 고분자 물질에 있어서의 흡수 거동은 일반적으로 크게 두 가지 형태 즉, Fickian type과 non-Fickian type으로 구분할 수 있다. 그리고 non-Fickian type의 경우는 다시 two-stages, sigmoidal, Case-II 등으로 구분할 수 있게 된다(Wel and Adan, 1999).

그리고 Fickian type의 경우에 있어서는 다음과 같은 특성이 나타나는 것으로 알려져 있다(Wel and Adan, 1999).

- 1) $t^{1/2}$ 에 대해 M 을 도시할 경우, 흡수초기에 직선이 나타난다. (t 는 흡수시간, M 은 흡수량)
 - 2) 그리고 흡수시간 t 가 증가함에 따라 1)의 흡수곡선의 기울기는 감소하며 최종적으로는 흡수량이 M_{∞} 에 도달하면서 기울기가 0이 된다. (M_{∞} 는 평형상태에서의 최대 흡수량)
 - 3) $t^{1/2}/\ell$ 에 대해 M_t/M_{∞} 를 도시하여 reduced plot을 얻는 경우, 도막 두께에 무관하게 거의 일정한 곡선이 얻어지게 된다. (ℓ 은 도막두께의 1/2, M_t 는 일정시간 t 에서의 흡수량)
- 본 연구에서의 실험결과를 정리하여, $t^{1/2}$ 에 대해 M 을 도시한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에, 그리고 $t^{1/2}/\ell$ 에 대해 M_t/M_{∞} 를 도시한 결과를 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

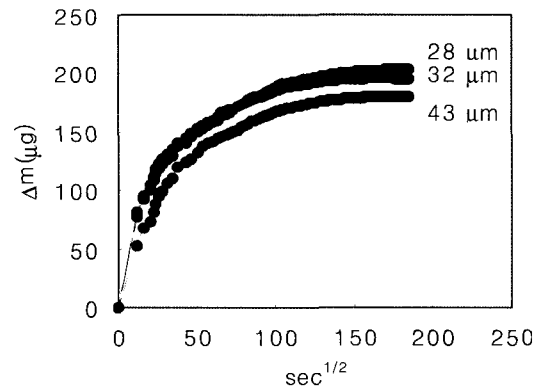


Fig. 4 Water absorption curve of alkyd resin coatings. Weight gain is plotted as a function of square root of time.

Fig. 4와 Fig. 5의 결과에서 볼 때, 두 종류의 도막에 있어서 흡수곡선 초기에는 거의 직선이 나타나며 시간의 경과함에 따라 곡선의 기울기가 거의 0이 됨을 알 수 있다. 그리고 Fig. 6과 Fig. 7의 결과를 보면, 알키드 및 우레탄의 두 종류 도막에 있어서도 두께가 다른 여러 도막에 대해 $t^{1/2}/\ell$ 과 M_t/M_{∞} 를 도시하는 경우, 도막 두께에 무관하게 거의 유사한 곡선이 얻어짐을 알 수 있다. 이와 같은 결과들로부터 알키드 및 우레탄 수지에 있어서의 물의 흡수는 Fick의 법칙을 따르는 것으로 생각된다.

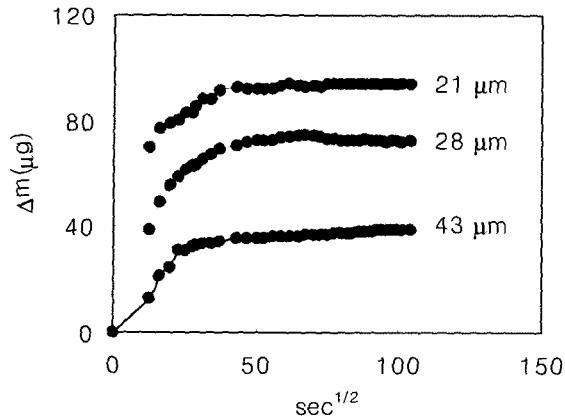


Fig. 5 Water absorption curve of urethane resin coatings. Weight gain is plotted as a function of square root of time.

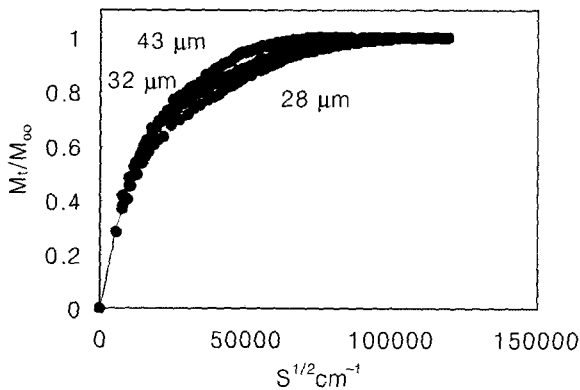


Fig. 6 M_t/M_∞ against $t^{1/2}/\ell$ plot for alkyd resin coating.

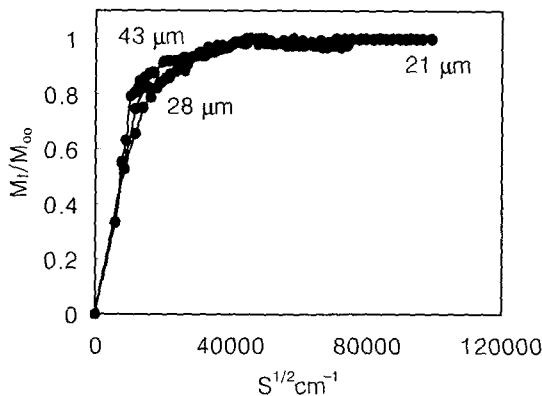


Fig. 7 M_t/M_∞ against $t^{1/2}/\ell$ plot for urethane resin coating.

그리고 앞서 언급한 non-Fickian type에 있어서, two-stages 모델은 구형입자 내부에서 확산이 일어나는 경우, sigmoidal 모델은 흡수체 내부에서는 Fick 법칙에 따라 확산이 일어나지만 도막표면에서의 평형이 느리게 형성되는 경우, 그리고 Case-II 모델의 경우는 도막에서 swelling이 크게 발생하는 경우 각각에 있어서 잘 적용되는 것으로 알려져 있다(Wel and Adan, 1999).

도막내의 물의 이동이 Fick의 법칙을 따르는 경우, 흡수시간에 따른 물의 농도는 다음의 Fick의 제 2법칙으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

여기서 C 는 도막내의 물의 농도, t 는 시간, x 는 도막내의 위치, 그리고 D 는 확산계수를 나타낸다. 그리고 Fick의 제 2법칙을 적분하면 아래와 같이 흡수시간과 흡수에 의한 질량증가의 관계식을 얻을 수 있다(Perez et al., 1999).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 \ell^2}\right) \quad (3)$$

그리고 $M_t/M_\infty < 0.5$ 의 조건하에서는 위의 (3)식을 다음과 같이 단순화시킬 수 있다(Neogi, 1996).

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D t}{\ell^2}} \quad (4)$$

따라서 (4)식을 Fig. 6과 7의 흡수초기의 직선부분에 적용함으로써 각 수지에 있어서 물의 확산계수를 구할 수 있다. 그러나 본 연구에 있어서는 Fig. 6과 7에서 볼 수 있듯이 도막 두께에 따라 직선부분에서 약간의 기울기 차이를 나타내므로, 알키드 및 우레탄 수지 각각에 있어서의 3 가지 직선의 기울기 평균값으로부터 확산계수를 산출하였다. 그 결과 알키드 및 우레탄 수지에 있어서의 물의 확산계수는 각각 1.7×10^{-9} , $2.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 으로 나타났다. 이와 같은 값들과 물의 self-diffusion coefficient, $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (30 °C)를 비교해 볼 때, bulk water에 비해 도막내에서의 물 확산은 크게 지연됨을 알 수 있다.

그리고 알키드 수지의 경우가 우레탄 수지보다 낮은 확산계수를 나타냄을 볼 수 있는 데, 이와 같은 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 우레탄 수지의 경우와는 달리 알키드 수지내에 흡수된 물이 수지내의 C=O 기와 결합하기 때문인 것으로 생각된다. 실제로 도막내에 흡수된 물이 도막 수지의 극성기와 결합할 경우 확산계수가 감소하는 것으로 알려져 있다(Zhang et al., 1998).

이상의 결과들로부터 알키드 수지가 우레탄 수지에 비해 평형상태에서의 최대 흡수량은 크지만, 물의 확산계수는 오히려 낮게 나타냄을 알 수 있다. 서로 다른 두 종류의 에폭시수

지를 이용하여 물 흡수에 대한 실험을 행한 Zhang과 Zhou의 연구결과(Zhang et al., 1998)에 있어서도 이와 유사한 결과를 볼 수 있다. 즉 물 확산계수 값이 적은 수지가 오히려 더 큰 평형상태에서의 최대 흡수량을 나타냄을 볼 수 있다.

3.3. 방식도막의 내식성

임피던스 측정법은 전극반응, 금속의 내식성 평가 그리고 부식반응의 관찰 등에 널리 이용되어 왔다. 그리고 최근에 이르러서는 임피던스법은 새로운 도장시스템을 개발하거나 도장된 금속에 있어서의 부식현상을 연구하는 데에도 널리 적용되고 있다. 특히 금속상에 도장된 도막의 방식성능 평가는, 특정 전해질 용액과 접촉한 도막의 임피던스 변화로부터 평가하게 된다. 즉, 전해질 용액과 접촉한 도막에서 초기의 임피던스 값이 높을 뿐만 아니라 접촉시간에 따른 임피던스의 변화가 적을수록 높은 방식성능을 지는 것으로 평가하게 된다(Carbonini et al., 1996).

본 연구에서도 알키드 수지와 우레탄 수지의 방식성능을 비교하기 위하여, 두께가 비슷한 두 종류의 수지에 대해 0.5 M-NaCl 용액과의 접촉시간 경과에 따른 임피던스 변화를 측정하여 그 결과를 Bode plot 형태로 표시하여 Fig. 8과 9에 나타내었다.

먼저 알키드 수지에 대한 결과인 Fig. 8을 보면 초기에는 $10^8 \Omega$ 이상의 비교적 높은 임피던스를 나타내며, 실제로 측정하는 과정에 있어서 120 시간까지는 임피던스의 변화를 거의 나타내지 않았다. 그러나 360 시간 후에는 약 $10^7 \Omega$, 그리고 700 시간 후에는 약 $5 \times 10^4 \Omega$ 까지 임피던스 값이 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

반면, Fig. 9에 나타나 있는 우레탄 수지의 경우를 보면 초기부터 약 800 시간까지는 $10^8 \Omega$ 이상의 높은 임피던스를 유지하며, 그 이후로 임피던스 값이 감소하여 1540 시간에서 약 $10^5 \Omega$ 로 임피던스 값이 감소함을 알 수 있다.

따라서 비슷한 도막 두께를 지닌 도막에 있어서는 우레탄 수지가 알키드 수지보다 훨씬 높은 방식성능을 지니고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 두 가지 도막에 있어서의 방식성능의 차이에는 앞에서 언급한 바와 같이 각 도막의 물 흡수특성이 큰 영향을 미친 것으로 생각된다. 즉, 높은 물 흡수를 나타낸 도막일수록 방식성능이 낮게 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 quartz crystal microbalance를 이용하여 방식도막, 즉 알키드 수지와 우레탄 수지에 대한 물의 흡수거동을 측정하였으며, 그 결과를 AC impedance spectroscopy를 이용한 도막의 방식성능 평가 결과와 상호비교하여 검토하였다. 이로부터 다음의 결론을 얻었다.

(1) 평형상태에서의 도막내의 물 흡수량, 즉 최대 흡수량은

도막의 화학적 특성에 의해 결정되었다. 특히 수지내에 극성기가 존재하는 경우 높은 물 흡수량을 나타내었다.

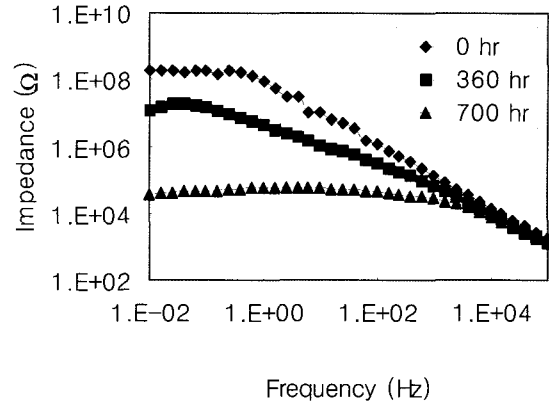


Fig. 8 Change of impedance of alkyd resin coating(25 μ m) with immersion time in 0.5 M-NaCl solution.

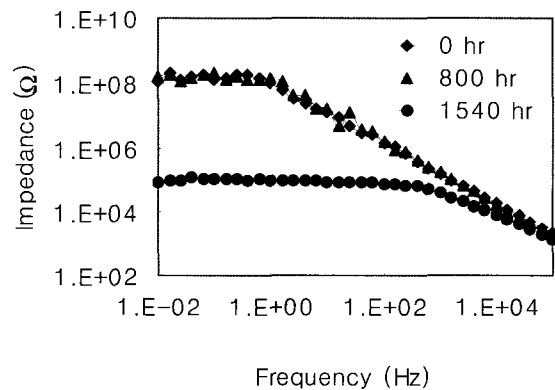


Fig. 9 Change of impedance of urethane resin coating(28 μ m) with immersion time in 0.5 M-NaCl solution.

(2) 같은 종류의 도막에 있어서는 도막이 두꺼울수록 물의 흡수량이 적게 나타났다. 그러나 도막두께의 증가에 따른 방식효과상의 상승은 물 흡수량이 적은 특성을 지닌 수지의 경우에 있어서 더욱 크게 나타남을 알 수 있었다.

(3) 도막내의 물 흡수과정은 Fick의 법칙을 따른다는 것을 알 수 있었다.

(4) QCM을 이용한 수지의 물 흡수량 측정결과를 AC impedance spectroscopy를 이용한 도막의 방식성능 평가 결과와 상호비교하여, 높은 물 흡수를 나타낸 도막일수록 방식성능이 낮게 나타남을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2001학년도 부경대학교 기성회 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- Beiro, M., Collazo, A., Izquierdo, M., Nóvoa, X.R. and Pérez, C. (2003). "Characterisation of Barrier Properties of Organic Paints: The Zinc Phosphate Effectiveness", *Prog. Org. Coat.*, Vol 46, pp 97-106.
- Bayliss, D.A. and Chandler, K.A. (1991). *Steelwork Corrosion Control*, Elsevier Appl. Sci., London.
- Bierwagen, G.P.(Ed.) (1988). *Organic Coatings for Corrosion Control*, ACS, Washington, DC.
- Carbonini, P., Monetta, T., Nicodemo, L., Mastronardi, P., Scatteia, B. and Bellucci, F. (1996). "Electrochemical Characterisation of Multilayer Organic Coatings", *Prog. Org. Coat.*, Vol 29, pp 13-20.
- Hare, C.H.(Ed.) (2001). *Paint Film Degradation*, SSPC, Pittsburgh.
- Hulden, M. and Hansen, C.M. (1985). "Water Permeation in Coatings", *Prog. Org. Coat.*, Vol 13, pp 171-194.
- Kairaitis, A.J. (1989). "Moisture Absorption Capacity of Paint Films - An Indication of Their Corrosion Capability", *Corr. Austr.*, Vol 14, No 2, pp 13-17.
- Leidheiser, H.(Ed.) (1981). *Corrosion Control by Organic Coatngs*, NACE, Houston.
- Neogi, P. (1996). *Diffusion in Polymer*, Marcel Dekker, New York.
- Perez, C., Collazo, A., Izquierdo, M., Merino, P. and Novoa, X.R. (1999). "Characterisation of the Barrier Properties of Different Paint Systems. Part I. Experimental Set-up and Ideal Fickian Diffusion", *Prog. Org. Coat.*, Vol 36, pp 102-108.
- Rittersma, Z.M. (2002). "Recent Achievements in Miniaturised Humidity Sensors-A Review of Transduction Techniques", *Sens. Actuators A*, Vol 96, pp 196-210.
- van der Wel, G.K. and Adan, O.C.G. (1999). "Moisture in Organic Coatings-A Review", *Prog. Org. Coat.*, Vol 37, pp 1-14.
- Xu, Y., Yan, C., Ding, J., Gao, Y. and Cao, C. (2002). "Water Vapour in The Coatings of Alkyd and Polyurethane Varnish", *Prog. Org. Coat.*, Vol 45, pp 331-339.
- Zhang, S.Y., Zhou, W.F., Luo, X.W. and Li, S.J. (1998). "Evaluation of Thin Defect-Free Epoxy Coatings using Electrochemical Impedance Spectroscopy", *J. Appl. Electrochem.*, Vol 28, pp 1277-1281.

2003년 9월 24일 원고 접수

2003년 10월 31일 최종 수정본 채택