



工學碩士 學位論文

船舶 밸러스트 탱크 鋼材의 塗裝 및 熔融鍍金에 의한 耐蝕性 向上에 關한 研究

A Study on the Improvement of Corrosion Resistance at Ship's Ballast Tank Steel Material by Effective Paintings and Hot-dip Coatings



2010年 2月

韓國海洋大學校 海事産業大學院

機關시스템工學科

金 敬 泰

本 論文을 金敬泰의 工學碩士 學位 論文으로 認准함

- 主審 工學博士 金基俊 印
- 副審 工學博士 金 鍾 道 印
- 副審 工學博士 李明勳 印



2009年 12月 28日

韓國海洋大學校 海事産業大學院

機 關 시스템 工 學 科

金敬泰

Abstract

제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2.1 금속의 부식 방식 개요	3
2.1.1 금속의 부식 원리	3
2.1.2 금속부식의 종류	10
2.1.3 금속의 방식법	13
2.1.4 부식실험의 종류 및 평가	15
2.2 선박 도장 및 국제해사기구 보호도장 성능규정	20
2.2.1 선박 도장의 목적	20
2.2.2 선박 도장의 방법	20
2.2.3 국제해사기구 보호도장성능규정 협약 내용	22
2.3 본 연구용 선정 내식코팅의 개요	25
2.3.1 P.E 및 P.A 코팅의 개요	25
2.3.2 에폭시계 도장의 개요	30
2.3.3 용융 도금의 개요	32
제 3 장 실험 방법	44
3.1 P.E, P.A, 순 에폭시 코팅 및 용융도금의 제작조건	44
3.2 P.E, P.A, 순 에폭시 코팅 및 용융 도금 막의 내식성 평가	49
3.2.1 전기 화학적 양극 분극 및 정전위 실험	49
3.2.2 전기 화학적 임피던스	51
3.2.3 자연 전위 측정	51
3.2.4 염수 분무 시험	52

제 4 장 실험결과 및 고찰	55
4.1 선박의 부식 현황조사	55
4.2 P.E, P.A, 순 에폭시 코팅 및 용융도금 막의 제작 결과	60
4.3 제작 막의 전기화학적 분극 특성	66
4.4 제작 막의 전기화학적 임피던스 특성	72
4.5 제작 막의 자연전위 측정 결과	77
4.6 제작 막의 염수분무 실험 결과	82
제 5 장 결론	94
참고 문헌	96
감사의 글	97

A Study on the Improvement of Corrosion Resistance at Ship's Ballast Tank Steel Material by Effective Paintings and Hot-dip Coatings

Kyung Tae Kim

Department of Maritime System Engineering Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

Recently corrosion problem of ocean-going vessels becomes to attract strong attention. Especially, the main issue comes from corrosion in the ships' ballast tank. Almost all the ships, in general, adopt the painting protection to prevent corrosion in the seawater ballast tank, but deterioration or damage of painted coating surface causes corrosion of ship's ballast tank. Thus International Maritime Organization (IMO) legislates Performance Standard for Protective Coatings (PSCP), and it comes to enforced from 2008 year. As a result of PSPC, the protection methods on paint coating will be more complicated than before. Moreover, it will be very costly to comply with the strengthened regulation. For this reason, each coating method on ballast tank for estimated corrosion resistance such PE(polyethylene), was as PA(polyamide), pure epoxy, hot-dip galvanized coating(Zn) and hot-dip aluminized coating (Al) and so on.

Consequently, considering an actual state, this paper intends to present

a basic guide line to design and installation by analyzing and forecasting corrosion tendency and rate of all the coating materials.

From the result of this study, conclusion are as follows.

-. P.E(polyethylene), P.A(polyamide), pure epoxy showed superior properties to hot-dip galvanized coating(Zn), hot-dip aluminized coating (Al) whenever defect like scratch, desquamation and deterioration didn't occur. And then, P.E. and P.A, which relatively have good adhesion properties, showed better corrosion resistance than pure epoxy when Fe base metal is exposed in seawater environment locally by damaged coating surface such as scratch, desquamation or deterioration.

-. Hot-dip galvanized coating(Zn) and hot-dip aluminized coating (Al) had a sacrificial effect for Fe, which play a role to protects and keep up base metal for the time being accordance with time, environment and thickness of sacrificial anode.

Through the comparison and analysis of coating materials for ballast tank, tendency of corrosion resistance properties was investigated. In the future, proper application of above mentioned coating methods should be recommended for the protection of ballast tank in seawater environment.

제 1장 서 론

최근, 전 세계적으로 저 탄소 녹색성장 산업이 부각 되고 있는 급변하는 현실 속에서 대부분의 선진국들은 다양한 모든 산업육성을 진행하기보다 점점 자체적으로 경쟁력 강화가 우월한 핵심 산업만을 중심 발전시키려는 경향으로 진화되고 있다. 이에 따라 각 나라의 필요나 수요에 의거하여 국가 상호간의 수입 또는 수출로 인한 교역량은 더욱 더 증대되고 있는 실정이다. 이와 같은 교역에 필요한 물류 운송은 여러 가지 운송 수단 중 역시 경제적 으로 많은 화물의 운송을 가능하게 하는 대형의 선박이 지금까지는 물론 앞으로도 중추적인 역할을 지속할 것으로 전망하고 있다. 더구나 최근 선박 의 초대형화, 고속운항화의 실현과 더불어 물류산업은 향후에도 더욱더 안정 적이고 호황적인 분위기를 전개해 나갈 수 있을 것으로 예상되고 있다.

한편, 이와 같은 분위기와 달리 항상 가혹한 부식 환경에 놓여 있는 해상의 선박에서는 종종 다양한 형태의 손상사고 발생으로 귀중한 인명은 물론 막대한 재산의 화물 및 선박의 안전에 위험을 초래하는 곤란을 겪기도 한다. 이들 중 특히 주목을 끄는 사고보고는 운항중인 선박의 밸러스트 탱크 및 이중선측 공간 내부에 해수관련 부식에 기인한 문제들이 많이 발생하고 있다는 것이다⁽¹⁾.

일반적으로 선박의 건조과정에 있어서 현재까지의 가장 유효한 방식수단 은 도장에 의해 피방식체인 선체를 피복하는 방법이다. 한편 이러한 도장피 복의 경우는 내구수명이 한정되어 있어서 도장표면이 여러 가지 원인에 의해 열화 또는 손상되는 경우에는 부식이 가속화됨으로 인해 선체에 구조 적인 문제나 파공되는 사고 등이 발생할 수 있다. 그러나 이러한 도장 방식 법은 현재까지 구체적인 규정이 없음으로 인하여 선주, 조선소 및 도료회사 의 협의에 의한 결정만으로 작업 및 검사가 수행되어 왔다. 이에 국제해사 기구(International Maritime Organization, IMO)에서는 이러한 도장 방식법 의 문제점을 해결하기 위하여 국제해사기구의 산하조직인 해상안전위원회를 통하여 선박의 밸러스트 탱크 및 이중 선측 공간에 대한 보호도장 성능 규정 (PSPC : performance standard for protective coatings)을 2005년도에 제정하였고 2008년도부터 강화-시행하고 있다⁽²⁾. 즉, 국제해사기구가 제정한 보호도장 성능규정에 의하면, 선박의 밸러스트 탱크나 이중 선측 공간 등에 적용하는 도장의 수명을 15년간 유지 보장하도록 요구하고 있다. 이에 따라 선주나 조선소등의 관련 기업체에서는 그 요구규정을 달성하기 위한 여러 가지 방안들을 다각도로 검토하고 있다.

이에 본 연구에서는 선박 밸러스트탱크 관련 강재의 내식성을 부여할 목적 으로 강판위에 폴리에틸렌(PE : poly ethylene), 폴리아미드 (PA : poly amide), 순 에폭시(pure epoxy), 용융아연도금(hot-dip galvanized coating), 용융알루미 늄도금 (hot-dip aluminized coating)을 다양한 방법으로 실시하여 여러 가지 종류의 막을 제작하였다. 이와 같이 제작한 막들에 대해서는 해수관련 환경 중 여러 가지 내식성 시험-분석을 하여 그 내식 특성을 비교 평가해 보았다.

즉, 사용 환경을 고려하여 동일한 환경조건 중 각종 막재료에 대한 부식 경향 및 속도를 분석 추정함으로써 선박 밸러스트탱크 관련 강재의 내식성을 위한 제작막의 사용은 물론 응용설계에 기초적인 지침을 제시하고자 하였다.

제 2장 이론적 배경

2.1 금속의 부식 방식 개요

2.1.1 금속의 부식 원리

(1) 부식의 정의 및 부식전지(corrosion cell)

부식이란 금속표면의 원자가 그 결정격자에서 이탈하여 환경성분과 화학 적 또는 전기화학적으로 반응하는 것이다. 그러므로 금속이 부식되기 위해서 는 금속의 결합력을 형성하고 있으면서 원자의 주위를 돌고 있는 전자가 먼저 분리되어야 하는데, 전자의 분리를 위해 필요한 것이 전장이며 이 전장 을 형성시키는 것을 전위차(potential difference)라고 하고 이는 외적 혹은 내적 환경적인 불 균일에 의해서 생긴다^(3~5). 따라서 금속이 어떤 환경적 불 균일에 의해서 전위차가 생기면 전자가 움직이게 되고 전지가 형성되어 전 류가 흐른다. 이 전류를 부식전류(corrosion current)라 하며 이 전류의 근원 이 되는 전지를 부식전지(corrosion cell)라 한다. 이와 같은 일련의 과정을 부식이라고 정의할 수 있으며, Fig. 2.1은 일반적인 부식의 과정을 정리하여 나타낸 것이다.

(2) 부식의 원인 및 형성과정

(가) 금속자체의 원인

금속성분, 조직, 응력의 불 균일 및 금속 표면의 거칠기, 오염정도 등

- (나) 환경 측의 원인
- 농담전지 : 용액 중에서 이온의 농도가 다른 경우 형성되는 것으로 고농도측이 음극이 되고 저농도측이 양극이 된다.
- ② 통기차 전지 : 산소의 확산차에 의한 경우로 산소가 많은 쪽이 음극이
 되고 적은 쪽이 양극이 된다.
- ④ 갈바닉 전지 : 이온화 경향차가 있을 경우 형성되는 전지로 이온화가
 큰 금속은 양극이 되고 적은 금속은 음극이 된다.

- (다) 부식의 형성과정
- ① 금속자체의 원인과 환경 측의 원인으로 양극과 음극의 형성
- ② 전위차 발생
- ③ 양극의 산화반응 : 전자의 배출
- ④ 전자전도체(내부금속)를 통해서 전자는 음극으로 이동
- ⑤ 전해질 용액을 통하여 음이온은 양극부, 양이온은 음극부로 이동
- ⑥ 음극의 환원반응 : 전자소비
- ⑦ 양극의 산화반응에 의해서 녹 생성 (Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO) 및 장치의 파손
- (3) 양극과 음극(anode and cathode)

자연 상태에 존재하는 모든 물질은 자기 고유의 에너지 상태 곧 전위를 가지고 있다. 금속들에 대하여 이것을 상대적으로 비교해 보면 어떤 금속은 쉽게 전해질 내에서 이온이 되려는 성향(이온화 경향)을 가지고 있는 반면에 어떤 금속은 상대적으로 그렇지 않다. 이와 같이 금속의 이온화 경향 차는 전위차로 나타나며 상대적 비교를 통해 이온화 경향이 높은 금속, 즉 쉽게 이온이 되어 부식되려는 성질을 가진 금속을 양극이라 정의하고, 그 반대 경 향의 금속을 음극이라 한다. 양극과 음극을 다른 말로 표현해 보면, 양극 (anode)은 정 전류를 금속에서 용액 쪽으로 유출하는 전극이고, 음극 (cathode)을 정 전류가 용액에서 금속 쪽으로 유입되는 전극이라 할 수 있다. 즉, 양극반응은 (2.1)식에서 나타낸바와 같이 어떤 금속(M)이 용해(산화)되 는 반응 즉, 전자가 발생하는 반응이다.

 $M \rightarrow M^{n^+} + ne^-$ (2.1)

또한, 음극 반응은 환원반응 즉, 다음과 같은 전자의 소모 반응을 말한다.



Fig. 2.1 Processes of corrosion

 $M^{n^+} + ne^- \rightarrow M$ (2.2)

그러나 음극은 이러한 금속의 석출반응 이외에도 용액 내 자체 반응에 의 하여 전자 소모 반응이 일어나기도 하는 데 일반적인 수용액 중에서 일어나 는 대표적 음극반응은 다음과 같다.

(용존산소 용해 산용액) : O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂O (물 생성) …… (2.4)

이 반응경향을 강재에 적용하면 다음 두 식으로 구체화된다.

양극반응(산화반응) : Fe → Fe²⁺ + 2e⁻ (2.6)

음극반응(환원반응) : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$ (2.7)

상기 식을 양극과 음극으로 나누어 도식적으로 표시하면 Fig. 2.2와 Fig. 2.3과 같다. 이때 부식되기 위해서는 음극과 양극이 전해질 내에서 전기 전 도체에 의해 폐회로를 구성해야 한다.



Fig. 2.2 Schematic diagram of corrosion reaction



Fig. 2.3 Anodic and cathodic reactions of steel in electrolyte

(4) 분극과 분극도

부식 반응 중 양극에서 발생한 전자는 도선을 따라 음극으로 이동하게 되 며 이 전자는 용존산소의 환원 반응에 의해 소모된다. 양극과 음극에서의 전 위변화를 분극(polarization)이라 하는데 Fig. 2.4와 같은 전위(E)와 전류 밀도 (i)의 관계인 소위, 분극도(polarization diagram)로 표시된다. 여기에서 고전 위의 음극은 산소의 환원(소모)반응인 음극 분극에 의해 전위가 감소하고 저 전위의 양극은 철의 산화반응인 양극 분극에 의해 전위가 상승하게 되며 두 전위가 같아지는 부식 전위(E_{corr})에서 해당 부식전류밀도(i_{corr})를 유지하면서 부식은 계속된다. 이와 같은 양극과 음극 반응은 같은 금속에서도 전기적으 로 연결된 상태라면 표면의 미시적인 재질 차이나 온도차에 의해 미시적인 양극과 음극이 발생하여 부식이 시작된다.



Fig. 2.4 Anodic and cathodic polarization curves

(5) 철의 전위-pH도

부식현상을 다양한 조건에서 어떻게 부식방응이 일어나는가를 명확히 하는 것이 중요하다. 금속의 전위만으로는 부식경향은 알 수 있으나 금속표 면특성, 환경조건에 따라 부식반응이 달라지므로 부식여부 판단에 한계가 있 다. 환경조건으로서 pH를 고려하여 전위와 pH에 의존하는 전위-pH도가 Pourbaix에 의해 제안되었다. 열역학적 데이터에 근거한 전위-pH도는 각종 조건에 있어서 부식반응이 일어날 가능성을 예측할 수 있다는 이점이 있다. Fig. 2.5에서 산화물 안정역은 산화물, 수산화물 혹은 난용성 물질이 존재하 는 범위를 나타낸 것이다. 그러나 이것이 치밀한 보호성 피막인가 아닌가를 나타내지는 않는다. 음극방식은 Fig. 2.5의 철의 E-pH 도표로 설명이 가능하 며 이 도표로 전기방식을 하면 두 가지가 가능하다. 하나는 강의 전위를 높 여서 금속표면을 부동태 피막화 하는 방법으로 양극방식이라고 부른다. 또 한 가지는 직류전류에 의해서 금속표면의 국부전지의 음극과 양극의 전위차 를 상쇄하여 강의 전위를 금속의 안정영역으로 낮추는 방법으로 음극방식이 라고 부른다. 그러나 양극방식은 특수한 용도로만 사용되기 때문에 일반적으 로 음극방식을 전기방식이라고도 부른다.



Fig. 2.5 E-pH diagram of Fe (steel)

2.1.2 금속부식의 종류

(1) 거시적 측면

(가) 전면부식 (general corrosion)
금속 표면이 전면에 걸쳐 균일하게 부식, 소모됨으로써 금속의 두께감
소가 전체에 걸쳐서 균등하게 나타나는 부식이다. 그러나 실제로는 금
속의 표면에는 양극과 음극이 존재함으로 똑같이 부식되지는 않으며
외관상 균일하게 일어나는 것처럼 보인다.

(나) 국부 부식 (localized corrosion) 금속 표면이 부식할 때 부분적으로 오목 볼록이 뚜렷하게 나타나면서 일어나는 부식이다. 이것은 표면에 양극과 음극이 뚜렷하게 존재함으로 서 양극의 한정된 부분이 심하게 부식되는 현상이다. 이 중에서 틈 부 식과 공식은 스테인리스강 부식의 가장 큰 원인이며 이들 부식에 관해 서는 2.3절에서 구체적으로 서술하였다.

- 전지작용 부식 (galvanic corrosion)
 재료 측의 원인에 의해서 어느 한 쪽의 금속이 양극이 되어 심하게 부
 식 되는 현상이다.
- ② 극간부식, 틈새형 부식 (crevice corrosion)

통기차 전지의 원인에 의해서 일어나는 부식이다.

③ 공식 (pitting)

스테인리스강 등이 염화물에 의해서 표면이 국부적으로 파괴되어 외관 상 곰보처럼 나타나게 되는 데 이것을 공식이라 한다.

- ④ 마모 부식 (erosion corrosion)
- 충격 침식 (impingement attack)
 해수 파이프 내에서 모래 등의 입자가 파이프 내면에 충격을 주어 표
 면 피막을 파괴하고 그 부분이 양극으로 작용하여 국부적으로 발생하
 는 부식을 말한다.
- · 찰과 부식 (fretting corrosion)
 엔진의 기어가 맞물려 돌아갈 때 금속과 금속의 상호마찰에 의해서
 피막의 파괴 및 국부 부식 현상이 나타나는 부식을 말한다.

- 캐비테이션 (cavitation)

프로펠러나 원심 펌프의 임펠러 등에서 유체의 와류와 함께 기포가 발생하고, 이들의 기포가 금속 표면에서 파괴될 때 큰 압력파가 발생 되어 표면의 피막을 파괴하게 되면서 부식이 진전된다.



Fig. 2.6 Schematic summary on the various corrosion forms

(2) 미시적 측면

(가) 입계부식 (intergranular corrosion)
결정입자와 입자사이, 즉 입계가 국부적으로 부식되는 현상으로 가장
대표적인 경우가 스테인리스강의 용접부 주위에 Cr양의 결핍으로 입계
를 따라 일어나는 부식을 들 수 있다.

(나) 응력부식균열 (stress corrosion cracking)

구조물이 외력을 받아서 표면의 피막이 파괴되면 이 부분이 양극으로 작용하여 국부부식이 되고, 이 부분에 응력이 더욱 집중되어 균열이 또 다시 발생되는 부식의 가속작용 현상이다.

(다) 수소취화 (hydrogen embrittlement)
금속 내부에 수소가 침입하여 낮은 응력 하에서도 급격하게 취성적으
로 파괴되는 현상이다.

2.1.3 금속의 방식법



금속의 일반적인 방식방법은 크게 나누어 보면 금속재질의 변화, 부식 환 경의 변화, 전위의 변화, 설계의 변화 및 금속표면을 피복하는 방법들이 있 다. 이들 방법을 세분하고 간략히 설명하면 다음과 같다.

(1) 금속의 재질 변화

(가) 금속 조성변화 : 합금원소를 첨가하여 부동태화하거나 정련 또는 표면 산화물을 형성하는 방법이다.

(나) 금속 조직의 변화 : 열처리에 의해서 이루어지며 어닐링(annealing) 또는 용체화 처리(solution heat treatment)가 여기에 해당된다.

- (다) 응력의 변화 : 열처리 또는 냉간 가공에 의해서 이루어지며 응력 부식균열 및 수소균열을 방지하는 방법 등이 해당 된다.
- (라) 합금의 선택 : 스테인리스강 등 내식성 강을 선택한다.

(2) 부식 환경의 변화

- (가) 부식 성분의 제거 : 산소, 염(salt) 혹은 수분을 제거하는 방법이다.
- (나) 부식 억제제의 사용
- 양극억제제 : 양극표면으로 이동해 가서 양극반응을 억제 또는 부동
 태화 시키는 음이온으로서 정인산염, 규산염 및 아질 산염 등이 있다.
- ② 음극억제제 : 음극표면으로 이동해 가서 그 곳에 화학적 혹은 전기화 학적으로 침전하여 음극표면을 전해액과 차단시키는 양이온으로서 석회, 아인산염 등이 있다.
- ③ 혼합억제제 : 양극억제제와 음극억제제를 동시에 첨가하는 방법이 다.
- (3) 전위의 변화
- (가) 음극 방식법
 금속의 전위를 낮추어 불활성영역(immunity)으로 옮김으로써 방식하
 는 방법으로 다음의 두 가지 방법이 있다.
 - 회생 양극법 : 전위가 피방식 금속보다 상대적으로 낮은 아연(Zn),
 알루미늄(Al) 및 이들의 합금을 희생시키면서 방식
 하는 방법이다.
 - ② 외부 전원법 : 외부로부터 인위적으로 방식전류를 공급하여 피방식 금속이 음극이 되도록 하는 방법으로 전원은 보통 교류를 정류한 직류를 사용한다.

(나) 양극 방식법

금속의 전위를 높여 부동태 영역으로 옮김으로써 금속표면을 강제로 부동태화시켜 방식하는 방법으로 산 용액의 저장탱크 등에 사용된다.

(4) 설계상의 변화

구조물의 형상을 단순하게 하거나 혹은 구조물이 가능한 한 부식성 물 질에 노출되지 않도록 하거나, 배수가 원활하게 하여 수용액이 장시간 정 체되지 않도록 하는 등 부식문제를 고려하여 설계한다. 또한 부득이 부식 분위기에 노출되는 경우에는 보수가 편리하도록 설계하는 등의 기술적인 면을 고려하여 효과적이고도 경제적인 방식이 이루어지도록 한다.

(5) 금속 표면 피복법

피복이란 금속표면을 대기와 분리시켜 부식 환경 성분과의 직접적인 접촉을 차단하여 금속을 보호하는 것이다. 이러한 피복방법에는 금속피 복, 비금속피복, 유기피복 등이 있다.

2.1.4 부식실험의 종류 및 평가법

(1) 부식실험의 종류

금속이 위치하고 있는 현장에서 부식현상을 진단하거나 측정하는 방법에 는 여러 가지가 있다. 그 중 대표적인 방법을 간단히 소개하면 다음과 같다.

가. 육안검사

나. 자연전위 측정



- 다. 분극 시험 : 양분극, 음분극 시험
- 라. 피복 두께 측정
- 마. 비파괴 검사 : 초음파탐상, X-Ray 검사
- 바. 전기화학적 임피던스 분광법

사. 기타 부식 환경에서의 기계적 시험(응력부식시험, 부식피로시험 등)

상기 방법 중 진단에 가장 많이 의존하는 것은 역시 육안검사이며 그 외 에 각 부재들의 자연전위 측정, 분극시험(주로 양분극 시험), 피복두께 측정 등이 이용된다. 또한 구조물 내부의 부식진단은 초음파탐상법과 같은 비파괴 검사를 통해 두께측정 또는 결함 검사를 실시하는 방법이 많이 사용되며, 경 우에 따라 피복부의 정밀 조사를 위해 분극시험 또는 전기화학적 임피던스 분광법을 이용할 수 있다.

일반적으로 금속이 부식 환경에서 어떠한 특성을 갖는가를 측정한다는 것 은 재료의 선택이나 환경의 개선 또는 사용재료의 수명예측 등 설계와 안전 에 절대적으로 필요하다. 이러한 부식시험에는 대표적으로 현장사용시험 (service test)과 실험실 시험(laboratory test)의 두 가지로 나눌 수 있다. 현장 사용시험이란 사용할 재료를 실제와 같은 현장에서 시험하는 것으로 대형 시험편과 장기간의 시험기간이 소요되므로 특별한 경우 외에는 시행하기 어 렵다. 따라서 단기간의 간단한 시험으로 특성을 파악할 수 있는 실험실 시험 이 선호되고 있다. 다만 이러한 실험실 시험은 절대적인 부식특성이 아닌 상 대적 시험결과이므로 그 판정과 결과의 적용에 신중해야 한다. 현재까지 개 발되어 널리 이용되고 있는 실험실시험에 대한 종류와 특성은 다음과 같다^(7~8).

(2) 부식의 평가법

(가) 모형시험

소형 모형장비를 이용하여 실제 사용조건과 유사한 분위기를 만들어 실 험하는 방법으로 야외실험 대용으로 실험실에서 수행되는 장기시험이 여 기에 속한다.

(나) 가속단기시험

단기간에 부식시험결과를 알기 위하여 실험실에서 행해지는 실험으로 시험 기간의 단축을 위해 실험조건의 인자중 하나 또는 그 이상을 강화 시키는 것이 일반적이다. 내식성재료 또는 보호피막의 개발에 많이 이용 되고 있는 방법이며 적외선시험 또는 염수분무시험 등이 있다.

(다) 침지시험

기체 또는 액체의 부식분위기에 침지시켜 시험하는 방법으로 그 침지정 도에 따라 완전침지시험, 부분침지시험, 교호침지시험으로 나눈다. 시험방 법의 선택은 시험 대상재료의 사용조건에 따라 유사한 환경을 결정하여 시험한다. (라) 염수분무시험

해양 분위기 등 염분의 환경을 많이 받는 장소에서 존재할 수 있는 금 속의 가속시험법 중 하나로 부식용액을 미세하게 분무하여 산소와의 접촉 이 보다 활발한 부식조건 상태에서 부식특성을 조사하는 실험이다. 염수 대신 다른 부식용액을 사용하면 목적에 맞는 다양한 시험환경을 재현할 수 있다. 교량의 경우 빗물을 재현하기 위해 이 방법을 사용할 수 있으며 강으로부터 증발되는 수분에 의한 부식시험을 위해 증기분무시험을 하기 도 한다.

(마) 전기화학적 시험법

앞에서 설명한 부식시험방법에 대한 부식의 평가에는 시험 전·후의 시 험편 무게를 측정하여 비교하는 무게감량법이 많이 사용되어 왔으나 단 기간에 부식에 의한 무게변화가 크지 않아 부식특성의 비교가 쉽지 않다. 따라서 단기간에 부식의 속도 등 용이하게 비교할 수 있는 전기화학적인 부식특성 시험법이 다양하게 개발되었다. 이중 분극시험법 (polarization test)이 가장 오래 동안 사용되고 있다.

금속이 부식 환경에서 갖게 되는 전위와 전류밀도의 관계 즉, 분극도 (polarization diagram)는 그 부식계에서 금속표면의 전기화학적 특성을 조사하기 위한 유용한 수단으로 많이 이용되고 있으며, 현재에도 각종 금 속의 부식특성을 비교, 연구하는 데 없어서는 안 될 중요한 도구가 되었다.

분극시험을 위한 장치는 일정 단위면적의 시험편인 작동전극(working electrode, WE)인 시험편과 이에 대응되어 전위 또는 전류를 공급하는 대 전극(counter electrode, CE), 그리고 전위 측정에 사용되는 기준전극 (reference electrode, RE)으로 구성되어 전위와 전류를 일정하게 변화시킬 수 있는 포텐쇼스타트(potentiostat)가 필수적이다.

분극시험에 제안되어 있는 대표적인 방법에는 시험편의 개로전위(open circuit potential, OCP)로부터 일정한 간격으로 전위를 높여 가면서(양극

분극) 전류를 측정해가는 (a) 양극분극법(anodic polarization method)과 개로전위로부터 전위를 낮추어 가면서(음극분극) 전류를 측정해 가는 (a) 음극분극법(cathodic polarization method)이 있다.

또한 이들 두 방법을 응용하여 전위를 낮추었다 다시 높이거나, 반대로 높였다 낮추거나 하면서 한 번에 양극분극곡선과 음극분극곡선을 동시에 얻을 수 있는 (b) 주기적 분극법(cyclic polarization method)이 있다. Fig. 2.7는 이들 3가지 시험법의 분극도를 모형 적으로 보인 것이다^(9~11).





Fig. 2.7 Polarization test methods

2.2 선박 도장 및 국제해사기구 보호도장 성능규정

2.2.1 선박 도장의 목적

선박이 처해있는 악조건에서 선박을 보호하기위한 수단 중 지금까지 가장 효과적이고 경제적인 것은 여러 가지 특성의 도료를 도장하는 방법이다. ICCP도 선박의 중요 음극방식으로 적용 하고 있지만 도장이 우선으로 되어 야만 한다.

도료의 여러 가지 특성, 즉 내수성, 내후성, 내방식성, 내약품성, 내열성, 독성안료 등을 적절한 시방서상에 의거 정확한 도장을 시공함으로써 방수 및 방청, 방오, 방식, 방열 등의 효능을 얻게 되며 그 효능은 배의 성능과 수 명을 보호해 줄 뿐만 아니라 아름다운 미관을 장식하며 오래도록 색채를 유 지시키는 기반이 된다. 따라서 이러한 일련의 효과를 얻기 위함이 곳 선박도 장의 목적이라 할 수 있다.



2.2.2 선박 도장의 방법

일반적으로 선박도장은 신조선 도장과 수리를 요하는 수리선 도장으로 대별할 수 있겠으나 작업 공정상 지상작업과 선상작업으로 구분되며, 신조선 인 경우 강재 하치장으로부터 가공공장을 거쳐 건조장에서 선체조립 또는 취부 선까지의 공정을 지상작업이라고 하며, 그 이후 공정을 선상작업이라 한다. 또한 지상작업에 있어서 도장하는 피도체에 따라 블록(block)도장과 의장품 도장으로 갈라지며 지상작업은 마무리 도장을 제외한 하도 방청도장 이 주로 시공된다.

지상작업은 선상작업에 비하여 작업조건의 이점이 있으므로 능률과 작업 품질의 보다 향상시키는 결과를 얻을 수 있으나 방청도장의 누락, 도장상의 잘못 또는 미흡한 공법 등 공정상의 결함이 발생하게 되면 선상작업시에 막 대한 피해를 감수하지 않을 수 없게 된다. 그 피해를 사전에 예방하고자 하 는 지상작업은 매우 중요한 과정이며 표준공법에 의한 적절한 적용이 요구 된다. 신조선의 선박도장 작업 공정 및 도장의 흐름을 나타내면 Fig. 2.8 및 Fig. 2.9와 같다.



Fig. 2.8 Processes of painting work procedure for new ship building



Fig. 2.9 Processes of painting work procedure at block and quay stages

2.2.3 국제해사기구 보호도장성능규정 협약 내용

전 세계적으로 운항하는 선박의 수가 급속하게 증가하는 추세이나, 선박 의 밸러스트 탱크(water ballast tank, WBT) 및 이중 선측구역(double side skin space)에 대한 명확한 도장 규정이 없는 관계로 인하여 탱크 내부의 부 식 문제로 인한 사고 역시 증가하는 추세이다.

이러한 밸러스트 탱크의 부식으로 인한 사고를 방지하기 위하여 국제해 사기구(international maritime organization, IMO)내에 설치되어 있는 해사안 전 위원회(maritime safety committee, MSC)에서 2004년 12월 선박의 길이가 150M 이상인 살물선(bulk carrier, B/C)의 밸러스트 탱크 도장사양에 대하여 세계유조선 구조 기술협력포럼(tank structure cooperative forum, TSCF)에서 규정하고 있는 도장 수명을 15년 life time으로 적용되고 있다⁽⁶⁾.

- (1) IMO 보호도장성능규정(performance standard for protective coatings, PSPC)의 주요 협약 변화현황
- (가) 길이 150M 이상인 B/C의 WBT 도장사양에 대하여 TSCF에서 규정 하고 15년 life time 적용.
- (나) WBT의 PSPC를 기존의 B/C에서 전 선종으로 확대.
- (다) GT500톤 이상 전 선종, 150m 이상의 B/C에 PSPC적용 승인.
- (라) PSPC의 채택 및 2008.7.1부터 적용, 강화되고 있는 현실이다.
- (2) PSPC의 주요 내용
 - (가) 블록(block) 탑재전 표면처리
 - 비손상 숍프라이머(shop-primer) 부위는 본 도장과 상용성을 입증 할 경우에는 스위프 블라스트(sweep blast), 고압청수세척 등의 방법으로 소제한다. 만약 본 도장과 상용성이 없을 경우는 비손상 숍프라이머를 70% 이상 Sa 2로 제거하여야 한다. 또한 손상부의 경우에는 Sa 2.5로 제거하여야 한다.
 - (나) block 탑재후 표면처리

용접부의 표면처리는 St 3으로 처리하여야 한다. 그러나 연속된 손상부 가 25 m² 이하 또는 탱크(tank) 면적의 2% 이하의 면적은 St. 3로 처리 하고 그 이상의 면적은 Sa. 2.5 로 처리하여야 한다. 표면 처리후의 철 강재상태의 규정은 아래와 같다.

- ① 동력공구 또는 수(hand)공구에 의한 처리 정도에 따른 규정
 - St. 0 : 처리하지 않은 면
 - St. 1 : 가벼운 와이어 브러시 처리, 스크랩파를 강하게 누르며 철강재 전면을 골고루 문지름.
 - St. 2 : 스크랩파와 와이어 브러시 처리, 스크랩파를 강하게 눌러, 들 떠 있는 밀-스케일이나 녹을 제거. 표면에 광택이 나는 상태.

- St. 3 : 스크랩퍼와 와이어 브러쉬 처리, 요령은 St.2와 동일함. 표면에 깨끗한 금속 광택이 나도록하는 상태.
- ② 블라스트에 의한 처리정도(blast cleaning)
 - Sa. 0 : 처리하지 않은 면
 - Sa. 1 : 가벼운 블라스트 작업, 분사에 의해 철강재 면의 들뜬 밀-스 케일 이나 녹, 기타의 이물질을 제거함.
 - Sa. 2 : 완전한 블라스트 시공, 처리된 면에서 금속광택이 약간 나타 날 수 있도록 하는 상태.
 - Sa. 2.5 : 철강재 표면을 충분히 분사하여 거의 모든 밀-스케일, 녹 및 기타 이물질을 제거한 상태임.
 - Sa. 3 : 완전한 블라스트 시공. 처리된 면에서 금속광택이 나타날 수 있도록 하는 상태임.

(다) 염분 허용치

염분의 허용치는 50 mg/cm 이하이어야 하며 만약 허용치를 초과 시에는 청수로 소제 한다. 측정횟수는 블록(block) 당 최소 1곳이며, 측정시점은 블라스트 이후 1차 코팅 이전에 하여야 한다.

ANNIME (14

(라) 도막 측정

- 매 코팅별 도막측정을 실시하여야하며, 측정횟수는 평면구역은 1회/5 ㎡, 탱크 영역(tank boundary)의 경우에는 2~3m 간격으로 1회 측정하여야 한다. 단 의심부위에는 추가(무한정) 도막 측정이 가능하다.
- (마) 분진 관리
- ISO 8502-3에 의거 테이핑 관찰법을 통하여 분진량의 등급 확인하여 소재 여부를 결정한다.
- (바) 검사관 자격 및 기록유지
- 도장 검사관은 FROSIO(norwegian standard ns 476) level red, NACE CIP(coating inspector program) level 2 등의 공인자격증을 소지하여야 하며, 코팅기술파일(coating technical file)을 항시 기록 유지하여야 한다.

2.3 본 연구용 선정 내식코팅의 개요

2.3.1 P.E 및 P.A 코팅의 개요

(1) P.E(폴리에틸렌;polyetylene)

P.E(폴리에틸렌)는 에틸렌의 중합으로 생기는 사슬 모양의 고분자 화합물 이다. 이 화합물은 중합방법에 따라 여러 가지 종류가 생성 되는데, 보통 밀도에 따라서 저밀도 폴리에틸렌과 고밀도 폴리에틸렌으로 구분 된다. 제조 방법은 석유의 원유를 분류(fractionation)하여 나프타 부분(100 ~ 200℃ 유 출부분)을 분리시키고, 이를 분해시켜 약 25% 에틸렌을 분취(分取)한 후, 이 에틸렌을 중합시켜서 다음과 같은 식을 가지는 폴리에틸렌을 만들게 된다. 식 (2-8)은 폴리에틸렌의 화학 중화 반응을 나타낸다.

$CH_2 = CH_2 \rightarrow \cdots - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \cdots (2.8)$

이와 같은 중합방법에 따라 여러 종류의 폴리에틸렌이 생기며 현재는 A 류에 해당하는 저밀도 폴리에틸렌(연질 폴리에틸렌)과 C류에 해당하는 고밀 도 폴리에틸렌(경질 폴리에틸렌)이 주요 제품이다. 저밀도 폴리에틸렌은 미량 의 공기를 촉매로 하여 1,000atm, 200℃환경에서 만들어지며 일반적으로 고 압 폴리에틸렌이라고 한다. 이것은 밀도가 약 0.91 정도이며, 분자주변에 최 외각 전자가 많아 분자 배열이 충분하지 않아 결정화된 부분이 65% 정도이 기 때문에 말랑말랑하여 잘 늘어난다. 또한 인장강도는 다소 작지만 내충격 성이 우수하며 가공하기가 쉽고 사용하기 쉬워 각종 병을 비롯하여 냉장고 의 제빙용 상자 등에 많이 쓰인다. 한편 고밀도 폴리에틸렌은 이른바 치글러 나타촉매(사염화타이타늄과 삼에틸알루미늄으로 이루어지는 착염촉매)를 사 용하여 약 70℃, 10atm에서 에틸렌을 중합시켜 제조하며 일반적으로 저압 폴리에틸렌이라고 한다. 이밖에 중압중합법(中壓重合法)으로 만들어지는 중압 스법은 알루미나-실리카를 운반체로 하는 산화크로뮴을 촉매로 하여 70atm, 80℃에서 중합시키는 방법이며, 스탠더드법은 몰리브데넘 등 각종 촉매를 사 용하여 150℃ 이상, 100atm 이하에서 중합시키는 방법이다.

폴리에틸렌의 분자량은 대부분 5만~10만으로써 CH₂만으로 구성되기 때 문에 전기절연성이 우수하여 부피고유저항[體積固有抵抗]이 1019Ω·cm에 이 르며, 구조식에서 나타나듯이 C의 사슬을 중심으로 하여 대칭성이기 때문에 고주파 절연재료로도 가장 우수하다. 고압법 폴리에틸렌의 하전(荷電)하의 열 변형온도가 50℃, 저압법 에서도 80℃ 부근이라는 점을 제외하면 전기재료로 서 뛰어난 재료이다.

폴리에틸렌은 중합방법에 따라 여러 종류의 폴리에틸렌이 생긴다. 현재는 A류에 해당하는 저밀도 폴리에틸렌(연질 폴리에틸렌)과 C류에 해당하는 고 밀도 폴리에틸렌(경질 폴리에틸렌)이 주요 제품인데, 저밀도 폴리에틸렌이 많 이 제조된다. 저밀도 폴리에틸렌은 미량(微量)의 공기를 촉매로 하여 1,000atm, 200℃ 이상 고압 하에서 가열하여 만들어지며, 따라서 일반적으로 고압 폴리에틸렌이라고 한다. 밀도 0.91 정도이며, 가지가 있기 때문에 분자 배열이 충분하지 않고 결정화된 부분이 65% 정도이기 때문에 말랑말랑해져 서 잘 늘어나며, 인장강도는 약간 작지만 내충격성은 크다. 가공하기 쉽고 사용하기 쉽다. 각종 병을 비롯하여 냉장고의 제빙용 상자 등을 만들므로 가 정에서 볼 수 있다. 고밀도 폴리에틸렌은 이른바 치글러나타촉매(사염화타이 타늄과 삼에틸알루미늄으로 이루어지는 착염촉매)를 사용하여 약 70℃, 10atm에서 에틸렌을 중합시킨다. 일반적으로 저압 폴리에틸렌이라고 한다. 이것은 가지가 적고, 결정성이 커서 85%에 이르며, 밀도는 0.95를 넘는다. 폴 리에틸렌은 녹으면서 스스로 연소한다.

이밖에 중압중합법(中壓重合法)으로 만들어지는 중압 폴리에틸렌이 있는데, 중압중합법에는 필립스법과 스탠더드법이 있다. 필립스법은 알루미나-실리카 를 운반체로 하는 산화크로뮴을 촉매로 하여 70atm, 80℃에서 중합시키는 방법이며, 스탠더드법은 몰리브덴 등 각종 촉매를 사용하여 150℃ 이상, 100atm 이하에서 중합시키는 방법이다. 또 초고압법이라고 하여 3,000atm을 사용하는 방법도 있는데, 이들은 모두 고밀도 폴리에틸렌을 생산한다. 폴리 에틸렌의 분자량은 대부분 5만~10만의 것이다. 앞에서 말한 것처럼 CH2만으 로 구성되기 때문에 전기절연성이 우수하여 부피고유저항[體積固有抵抗]이 1019요·cm에 이르며, 구조식에서 나타나듯이 C의 사슬을 중심으로 하여 대 칭성이기 때문에 고주파 절연재료로도 가장 우수하다. 고압법 폴리에틸렌의 하전(荷電)하의 열변형온도가 50℃, 저압법에서도 80℃ 부근이라는 점을 제외 하면 전기재료로서 뛰어난 재료이다. 이밖에 각종 용기, 포장용 필름, 섬유, 파이프, 패킹, 도료 등에 사용된다. 버킷·컵 등은 압출성형(壓出成形)으로 만 들어지고, 공업 약품용 용기, 액체세제 용기 등은 중공성형(中空成型)으로 만 들어진다. 섬유는 데니어당 9g의 높은 인장력을 가지며, 주로 공업용 로프 등이 만들어진다. 최근에는 포장용 필름이 많이 생산된다.

(2) P.A (폴리아미드;polyamide)

P.A(폴리아미드)는 폴리아미드로 된 열가소성 수지를 통틀어 이르는 말로 써 내마모성, 내유성(耐油性), 염색성이 좋으며 기계 부품, 섬유따위를 만드는 데 쓰인다. 분자내의 주사슬로 아미드결합 -CONH-를 갖는 중합체 의 총칭. 현재 뒤퐁사의 상품명인 나일론 이 일반화되어 쓰이고 있다. 대표적인 폴리 아미드는 헥사메틸렌디아민과 아디프산의 축합 중합체인 나일론 66과 ϵ -카프 로락탐의 중합체인 나일론 6이다. 이들은 섬유로 만들어지며 또한 필름·성형 품에도 쓰인다. 강인하며 내충격성·내약품성이 우수하고, 전기적 특성 및 난 연성도 좋아서 폴리아세탈과 겨룰만한 대표적인 엔지니어링 플라스틱이다. 또한 나일론 610, 11, 12도 매우 유연하고 탄성이 뛰어나며, 내유성·흡수성이 우수하다. 내열성을 향상시키기 위하여 방향족 골격을 도입한 아라미드도 공 업화되었다. 프탈산클로라이드와 메타페닐렌디아민으로 만든 노멕스(Nome x; 뒤퐁사의 상품명)는 전기절연재로서 뛰어나다. 내열성과 고탄성률을 갖는 섬유 케블라(kevlar; 뒤퐁사의 상품명)도 아라미드의 일종으로 텔레프탈산클 로 라이드와 파라페닐렌디아민으로 부터 제조된다.

폴리아미드의 기본적 특성은 흡수성 고분자이며 흡수 시 물성 및 치수변화 가 크다. 폴리아미드의 흡수원인은 비결정부의 아미드기에 있고 분자구조내 의 아미드기 농도가 낮을수록 흡수율이 낮다. 분자구조내의 아미드결합에 의 하여 폴리아미드의 특징이 나타나며 아미드기의 비율에 따라 물성이 다르게 나타난다. 예를 들어 분자 내 아미드기의 비율이 높으면 비중, 융점, 흡수성, 강성이 올라간다.

폴리아미드는 지방족 또는 방향족 아미드의 주쇄(主鎖)구조를 갖는 폴리머 로서 지방족 폴리아미드는 일 잘 알반적으로 나이론이란 상표명으로, 방향족 폴리아미드는 아라미드라는 상표명으로려져 있다. Fig.2.10에 지방족 폴리아 미드와 방향족 폴리아미드의 예로서 나이론 6,6과 케블라를 나타내었다.



Fig. 2.10 Chemical formula of nylon 6,6 and Kevlar

지방족 폴리아미드. 특히 나일론 6, 그리고 나일론 6,6 등은 가장 일반적인 열가소성 엔지니어링 플라스틱이다. 이것들의 중요한 응용분야는 섬유 뿐 만 아니라 여러 분야의 성형재료로 사용되고 있다. 성형분야에 사용되는 나일론 수지는 향상된 난연성과 내충격성을 갖도록 하고 가격을 낮추고 탄성율과 같은 기계적 물성을 향상시키기 위하여 광물 또는 유리섬유로 보강하여 복 합재료인 강화플라스틱(reinforced plastics)으로 제조한다. 노멕스(Nomex), 케 블라(Kevlar)와 같은 상품명으로 잘 알려져 있는 방향족 폴리아미드는 난연 성 섬유직물, 타이어 코드 등의 섬유용도로 사용될 수 있는 뛰어난 내열성과 높은 인장강도를 갖는다. 폴리아미드 계열은 우수한 내마찰, 탄력성 및 내 마모성. 낮은 마찰계수, 높은 충격강도를 갖는다. 일반적으로 나일론은 아미 드기가 극성결합이므로 수분과 수소결합을 하여 수분을 흡수하는 특성을 갖 고 있다. 예를 들면, 나일론 6,6은 실온, 100% 상대습도에서 약 9%의 수분을 흡수한다. 흡수성은 고분자 주쇄의 비극성부분인 메칠렌기의 수가 많아질수 록 주쇄 중 아미드기의 상대적 농도가 감소하기 때문에 감소한다. 예를 들 어, 나일론 11은 1.9%의 흡수율을 보인다. 나일론수지에 흡수된 수분은 가소 제 역할을 하며 인장강도 및 탄성률, 치수안정성을 감소시키는 등, 나일론의 물성을 저하시키므로 용융공정 전에 나일론 수지의 수분함량을 0.3%의 이하 로 낮춘다. 나일론 6,6은 높은 강성을 보이지만, 나일론 6은 내후성 및 내열 성이 우수하다. 훌륭한 차단특성(barrier property)으로 인해 나일론 6 필름은 산소에 민감한 음식물의 포장재로 사용되어 진다. 이외에도 지방족 나일론에 는 나일론 11, 나일론 12, 나일론 4,6 등이 있다. 1960년대. 아라미드라는 방 향족 폴리아미드가 지방족 폴리아미드인 나일론의 내열성을 개선시키기 위 해 개발되었다. 앞의 Fig. 2.10에 나타낸 바와 같이 케블라[폴리(파라-페닐렌 테레프탈아미드))는 나일론 6,6의 6개의 메칠렌부분인 헥사메칠렌 (hexamethylene)부분이 페닐기(phenyl ring group)로 바뀐 형태임을 알 수 있다. 유기화학에서 배운 바와 같이 나이론 6,6의 주쇄에 있는 헥사메칠렌은 탄소-탄소 단일결합간의 자유회전에 의하여 대단히 유연한 물성을 나타낸다. 여기에 비하여 같은 탄소 6개로 구성된 페닐기는 공명에 의한 평면고리구조 이므로 유연하지 못하고 딱딱한 부분이 된다. 또한 페닐기는 공명안정화에너 지가 36Kcal/mol로서 안정화되어있기 때문에 공명구조를 파괴하는데 이만한 에너지가 필요하므로 열적, 기계적 특성이 강해진다. 일례로서 Nomex는 메 타 치환된 방향족 diacid chloride와 diamine중합에 의해서 얻어진 것인데 매우 높은 열저항성(약370°C에서 열분해) 때문에 내화성 보호복과 고온 기체 여과 장치와 같은 많은 분야에서 석면의 대체품으로 사용될 수 있다. 선형 방향족 폴리아미드인 케블라는 500℃ 이상에서만 열분해된다. 케블라섬유는 동일무게 기준으로 강철보다 높은 강도 및 탄성율을 갖는다. 이러한 성질을
응용하여 방탄조끼, 라디알 타이어 등에도 사용된다.

2.3.2 에폭시계 도장의 개요

에폭시수지는 한 분자 속에 2개 이상의 에폭시기를 가진 수지의 총칭. 경 화제(硬化劑)나 촉매의 존재 하에서 3차원 경화가 가능한 비교적 분자량이 작은 수지를 가리킨다. 비스페놀A와 에피클로로히드린을 수산화나트륨 존재 하에 반응시키면, 그 배합 몰비에 따라 다르지만 분자량 340~4000 정도의 일차수지(부분중합체, prepolymer)가 얻어진다. 저분자량의 점성이 있는 기름 모양인 것부터 분자량이 큰 담황색 고체까지 있다. 이 일차수지는 디아민·트 리아민·이미다졸류, 또는 프탈산무수물같은 산무수물을 계산한 양으로 첨가 하거나 지방족아민에서 상온으로 또는 가열하면, 에폭시기의 고리열림(開環) 에 의해 생긴 히드록시기와의 반응이 일어나 다리결합을 만든다. 경화제나 필요에 따라 첨가하는 무기질 충전제(필러)의 종류에 따라 성질이 다른 경화 제가 얻어진다. 에폭시수지는 금속표면과의 친화성이 뛰어나서 특히 금속의 접착제나 도료로 쓰인다. 경화될 때 휘발성 물질의 발생이나 부피의 수축이 적고, 기계적 성질이나 전기절연성이 뛰어나며 용제가 침투하지 못한다. 경 화물의 최고사용온도는 에폭시수지의 종류와 각종 경화제를 조합하여 결정 하는데 300℃ 정도까지 있다. 가공방법은 주형(注型)·봉입(封入)·함침(含浸) 후 경화·도장(塗裝)·접착 등 다양하다. 용도는 금속과의 친화성이 좋은 점에 서 도료나 금속접착제, 유리섬유나 탄소 섬유에 프리폴리머용액을 합침 하여 경화시킨 전자기기용 구리도장 적층판(積層板), 탄소섬유를 이용한 항공기재, 골프채나 낚싯대의 포장을 비롯하여 도로 포장, 염화비닐수지의 안정제 등 여러 방면에 걸쳐 있다.

에폭시수지의 일반 특성은 에폭시수지는 매우 오래전부터 제조되어 계속 사 용되어온 열경화성수지이지만, 현재도 중요한 지위를 확보하고 있으며, 향후 에도 계속 발전을 계속할 것으로 예상된다. 그 이유는 우수한 특성과 다양성 에 의하여 각 시대의 요구에 적합하게 대응 가능할 수 있었기 때문이었다고 생각된다. 열경화성수지의 특성에 있어서는, 미경화수지의 특성, 경화시의 특성 및 경화후의 특성으로 나누면 다음과 같다.

(가) 미경화수지

미경화수지은 에폭시수지의 정의로부터 알 수 있듯이, 1 분자에 2 개 이상 의 에폭시기를 갖는 한 그 기본골격에는 제한이 없다. 그 때문에 다종다양한 화학구조와 분자량을 갖는 수지가 제조되고 있다. 또한 용도에 따라 관능기 수의 조정도 가능하다. 형태로서도 저점도 액상으로부터 열가소성수지의 영 역까지의 고체, 이들의 용액, 더 나아가 에멀젼(emersion)까지, 각종 성형방 법에 대응가능하다. 에폭시기는 중성에서는 매우 안정하여 취급하기가 용이 하다고 알려져 있지만, 염기성과 산성 쌍방의 활성수소화합물과 구핵적으로 부가반응을 하고, 음이온 및 양이온 중합도 일어난다. 이 때문에 매우 다양 한 종류의 경화제를 사용할 수 있다. 특히 경화촉진제와 각종 첨가제의 선택 을 포함하여 배합처방의 조합이 무한하며, 또한 에폭시수지에는 열경화성수 지로서의 사용 이외에 에폭시기의 반응성을 이용하여 아크릴 등의 원료와 안정제와 안정성이 있는 난연제로서 사용되기도 한다.

(나) 경화시의 에폭시수지

경화시의에폭시수지는 개환반응에 의하여 경화하기 때문에 경화시에 휘발 부니 발생하지 않음. 또한 유동성이 우수한 상태로부터 고화되고 경화수축도 작기 때문에 성형이 용이함. 다만, 경화발열이 발생하기 때문에 대형물의 성 형에는 주의를 요하는 경우가 있다. 경화조건은 전술한 배합처방의 선택에 따라 빙점이하의 온도로부터 200 수십도 까지 대응 가능하여 에폭시수지의 적응분야가 넓다.

(다) 경화후의 특성

에폭시수지의 경화물은 강고하고 안정된 결합으로 가교된 구조를 갖기 때 문에 기계적 특성, 열적 특성, 내수성, 내약품성, 전기특성 등이 우수하다. 개환에 의해 발생된 수산기가 기여한다고 알려져 있는 우수한 접착성도 큰 특징임. 여기에서도 배합처방의 다양성이 물성의 광범위한 조정을 가능하게 함. 일례로서, 유리전이온도에 있어서도 수 십도로 부터 300도에 가까운 온 도까지 변화시키는 것이 가능하다.

- (라) 에폭시 도료의 장점 및 단점
- (1) 장점
- ① 내수성, 내약품성이 강하다.
- ② 기계적 강도가 크다
- ③ 소지에 대한 부착성이 좋다.
- ④ 내열성이 타 유기 도막에 비해 우수하다.
- ⑤ 절연물로서의 전기 특성이 우수하다.
- ⑥ 내마모성이 우수하다.
- ⑦ 후도막(1회에 100µ 이상)이 가능하다.
- (2) 단점
- ① 내후성이 약간 나쁘다.
- ② 2액형이기 때문에 사용 시 불편하다.
- ③ 저온 시 경화가 느리다.

2.3.3 용융 도금의 개요

용융도금(hot-dip coating)은 용융된 금속 중에 물체를 일정시간 침지한 뒤 끌어올려 부착된 용융금속을 물체 표면에서 응고시킴으로써 금속 피막층을 얻는 방법으로 용융된 금속 중에 물체를 일정시간 침지한 뒤 끌어올려 부착 된 용융금속을 물체 표면에서 응고시킴으로써 금속피막층을 얻는 방법이다. 일반적으로 철강의 방식용으로 용융아연도금, 용융알루미늄도금, 용융주석도 금 및 용융납도금 등이 시행되고 있다. 여기서 용융아연도금강판은 함석판, 용융주석도금강판은 양철판, 15~20% 주석을 함유하는 납-주석합금도금강판 은 틴플레이트(tin plate)라고 칭하기도 한다.

ABITIME

여기서는 선박용 강재의 내식용으로 많이 사용되고 있는 용융아연도금 강

재(hot-dip galvanized steel)를 중심으로 설명한다.

(1)용융아연도금의 개요

아연은 대기중의 탄산가스(CO2)및 물(H2O)과 반응해서 염기성탄산아연 [Zn·{ZnCO3·Zn(OH)2}] 피막을 형성하며 이 피막이 치밀한 내식성 피막이 되 면서 부식을 방지하는 역할을 한다. 또한 철과 접촉할 경우 양자의 전위차로 인해 전지를 구성하고, 아연이 희생 양극이 되면서 철의 부식을 억제한다. 용융아연도금은 이러한 아연의 성질을 이용하여 강재의 표면에 아연층을 형 성함으로써 대기 중에서 아연표면에 형성된 안정피막과 철에 대한 아연의 희생양극작용을 이용하여 강재를 보호하는 방법이다. 이 같은 용융아연도금 은 19세기 중엽 프랑스와 영국에서부터 시작되었으며, 뛰어난 방식효과와 경 제성이 우수하여 선진 외국에서는 이미 구조물의 방식대책으로 가장 일반화 되어 있는 방식법이다. 특히, 희생적 방식특성이 있는 아연이 철과 합금층을 이루며 견고히 부착되기 때문에 치밀한 보호피막을 형성하여 가장 이상적인 방식특성을 갖고 있다. 또한, 최근 건설비용에 못지않은 막대한 유지보수비 를 감안한다면 내구성, 경제성, 작업성 등 모든 분야에 걸쳐 그 우수성이 널 리 인식되어 가고 있는 방식법이며 대기 중, 토양 중, 수 중 또는 콘크리트 중에서 대단히 우수한 내식성으로 인증 받고 있다. 이러한 용융아연도금은 현재 각종 구조물, 시설물, 박판, 강관, 선체 등의 철강재에 부식방식방법으 로 매년 그 사용량이 증가하고 있는 실정이다.

(2) 용융아연도금의 공정 및 그 원리



Fig. 2.11 Hot-dip galvanizing coating process

- (가) 탈지
- ⊙ 목적 : 피도금물 표면의 유지 성분을 제거
- ⊙ 성분 : 알카리성 수용액인 가성소다
- ⊙ 농도 : 15(±5)%
- ⊙ 온도 : 80(±10)℃
- ⊙ 방법 : 알카리성 수용액인 가성소다 탱크에 10~100분 침적

⊙ 가열방법 : 보일러에 의한 가열

강재표면에는 기계유, 방청유, 유지 등의 유지류가 부착되어 있으므로 다음 공정인 산세정을 이용한 녹제거 시 방해가 되지 않도록 탈지를 실시할 필요 가 있다. 탈지에는 여러 가지 방법이 있는데 알카리탈지가 가장 일반적이며, 알카리탈지로 제거하기 어려운 경우 에는 신나세정이나 블러스트 처리를 실 시한다.

(나) 수세

○ 목적 : 피도금물 표면의 모든 알카리 성분 제거

1차 : 청수에 1~15분 침적

2차 : 청수에 1~15분 침적

탈지 후에 철구조물은 다음 공정으로 탈지용매가 유입 되는 것을 피하기 위 해 수세탱크에서 세척된다

(다) 산세

- · 목적 : 피도금물 표면의 녹과 스케일 제거하고 아연욕조 중에서 철-아연
 반응을 쉽게 일으켜 균일하게 도금하기 위함
- · · 성분 : 염산 15(±5)% 용액(농도가 기준치에서 떨어질 경우 첨가함)

⊙ 온도 : 상온

○ 방법 : 염산탱크에 10~60분 침적

산세는 녹층의 용해와 금속철의 부식이라는 두 가지 과정으로 구성되며 산 농도는 15% 이상이 되어서는 안 된다. 낮은 산농도를 통해 염산의 증발이 감소되며 산세 속도는 가열을 통해 증가 될 수 있다. 또한 높은 철의 농도와 산농도는 산세효과를 감소시키므로 주의해야 한다.

(라) 수세

산세에 의한 화학적 세정 후 다음공정으로 산용액의 유입을 최소화하기 위 하여 수세탱크로 세척한다

(마) 용제처리(FLUXING)

⊙ 목적 : 전처리 후 피도금물 표면에 존재하는 불순물(염기성 철염, 산화피

막)을 제거하고 아연과의 밀착을 향상시켜 도금을 균일하게 하여주며, 깨끗 한 강제표면을 유지하여 아연도금 욕조 중에서 철과 아연의 반응을 쉽게 해 준다. 산화피막제거 용융제(FLUX)는 용융금속의 산화물 등을 제거하여 깨끗 한 소지와 용융금속이 접촉되도록 하여 아연과의 밀착을 향상시켜 도금을 균일하게 해 준다.

- ⊙ 성분 : ZnCl₂+NII₄CL(1:3,Mol비율)
- 농도 : 20-30% 수용액, 보매 : 10~25Bc, 두꺼운 재료의 경우 28~35oBe
 ⊙ 온도 : 50~80℃(보일러에 의한 가열)
- Flux처리는 산세와 수세 후 즉시 처리되어야 한다.

(바) 건조

Flux탱크 침적 후 스틸은 건조되어 얇은 피막층이 형성된다. 대부분의 용융 아연도금 업체에서 도금로 가열 시 버너로부터 발생하는 폐가스를 이용하여 탈지탱크를 가열하거나 건조오븐에 활용한다. Fluxing 후의 완벽한 건조는 아연의 더러움을 막아주고 침적시간을 감소 시켜주며 아연 욕조 속으로 물 이 이월되는 것을 감소 시켜 결과적으로 아연 산화물이 발생되지 않게 해준 다.

(사) 용융아연도금

- ⊙ 욕조순도 : Zn 98.5%이상, AI 0.002%
- ⊙ 욕조온도 : 440~480℃(적정유지온도 : 475℃)
- · · 방법 : 침적 1~10분(평균 침적 : 2분/60~100µ)
- ⊙ 도금두께 : 각 규정에 의거 작업하면 일반적으로 평균 77µ(550g/n2)임
- ⊙ 사용아연 : KS D 2351 3종 보통아연 지금 사용(99.975%이상)
- (1) 피도금물의 두께, 형상에 따라 도금조의 온도 및 침적시간이 상이하다.

(2)OWNER 의 SPEC에 의하여 도막두께 및 부착량 조절이 가능하며 100µm 이상의 두께를 요할 시 는 SHOT SA 1 1/2의 소지처리 후 도금 하여야 하 므로 별도의 협의가 필요하다.

(3)대형 및 중량물의 경우 침적시간 10분 이상이 소요되는 경우도 있다.
(4)용융아연도금의 외관상태는 피도금물의 도금로 침적 시 또는 인양 시 불 순물제거와 드로스 부착방지 등의 작업방법 및 피 도금물의 형태와 관계가 많으므로 특이한 형태의 물건일수록 외관상태에 대한 협의가 필요하다.

(아) 냉각

- ⊙ 방법 : 청수에 침적 1~3분
- ⊙ 온도 : 30~70℃

생각이 늦을수록 아연이 산화되며 타는 듯한 현상이 발생할 수 있으나 이는 내식성에 큰 영향을 주지 않는다.

(자) 제품검사

⊙ 도금검사 : 육안검사 및 도막 두께 측정기에 의한 도막 두께 측정으로 사
 내 Q/C불량판정일 경우 재시공한다.

ARITIME

○ 수정 : 표면 육안검사에 의한 용접부 및 도금 불가능 부분과 도금 후 용
 접, 드릴작업, 운반 작업의 손상부분은 TOUCH -UP을 실시하며 이는
 OWNER 와 협의에 의한다.

TOUCH-UP : IPS-ICG(즉석냉각아연도금제) SPRAY OR ZINC SPRAY 실시 한다.

(3) 용융아연도금 피막 분석 및 특성

(가) 도금층의 외관

아연 도금의 외관(Appearance)은 광택과 모양으로 구분된다. 표면이 평활하고 광택이 강한 Sheet에서는 그 위에 꽃(Spangle)모양이 선명히 피어 있는 것이 좋다고 판단되고 있다. Fig. 2.12는 기계 도금으로 얻은 Sheet 의 외관으로, 판두께는 0.26mm이고 꽃의 크기는 약 25-45mm로 모양이 아름답다.

꽃은 깃털 또는 고사리형태로 보이는 고사리조직(Fern Structure)과 광택조직 으로 되어 있으며 이들은 아연 표면에 형성된 것이기 때문에, 아연층이 없이 도금 표면까지 합금층이 성장한 경우나, 플럭스외의 산화물이 부착하고 있는 경우는 전혀 형성되지 않고, 혹은 형성되더라도 불선명하고 광택이 없다. 예 를 들어 두께 1.5 mm의 두꺼운 판에서는, 광택이 감소해 꽃이 약간 불선명 하게 된다.



Fig. 2.12 Surface of hot-dip galvanizing steel

(나) 도금층의 단면

용융아연도금의 내식성은 도금층의 조직구조에 기인하는데 그 단면을 현미 경으로 관찰해 보면 용융아연과 철의 반응에 의해 형성된 금속간 화합물 합 금층과 도금조에서 인양될 때 합금층 위에 부착된 아연층으로 되어 있다.



.Eta(η)-layer Zeta(ζ)-layer Delta one(δ1)-layer Gammer(Γ)-layer 철(Fe)

Fig. 2.13 Cross section of hot-dip galvanizing steel



Fig. 2.13에서 보듯이 철과 아연이 반응하면, 철과 아연의 함량, 반응온도 등 의 조건에 따라 η, ζ, δ₁, Γ, α 상 등이 나타나고 도금조직은 철소지에 가까 운 방향으로부터 Gamma층 (Γ:21~28% Fe), Delta One층(δ₁:7~11% Fe), Zeta 층(ζ:5.8~6.7% Fe)의 합금층과 순수 아연층인 Eta층(η:0.03% Fe)으로 형성되어 있다. 이들 각층에 대해 자세히 알아보면 다음과 같다.

Γ층: 철소지에 접하는 층으로 보통 대단히 엷은 층이다. 결정은 입방정계로
Fe₃Zn₁₀의 화합물로 생각할 수 있으며, 단단하여 부서지기 쉬운 성질을 가지
고 있다. 경도는 마이크로 비커스 경도로 500 가까이 된다. (보통의 강재는
100~200) 다른 층과의 관계에서 이층은 식별되지 않는 것이 보통이다.

δ1층 : 통상의 도금피막에서는 가장 내부에서 볼 수 있는 것으로 치밀한 조

직을 가지며 인성이 풍부하다. 결정은 복잡한 육방정형으로 FeZn₇의 화합물 로 생각할 수 있으며, 철의 함유량은 7~11%이다. 경도는 마이크로비커스로 250 이상으로 알려지고 있으며, 철의 함유량도 많기 때문에 이층까지 부식이 진행되면 반점상태로 적갈색을 띄는 경우도 있지만 강재 자체의 붉은 녹과 는 다른 것이다.

n층 : 이것은 용융아연욕으로부터 강재를 인양할 때 부착되는 것으로 결정은 순아연과 같은 조밀 육방정계에 속하고, 부드럽고 연성이 풍부하여 변형가공 을 받아도 찢어지는 일이 없다. 아연순도가 98.5%이고, 도금로 성분에 의한 Pb이 1%정도 포함되는 것이 보통이며 경도는 50 이하이다.

이상의 각 층이 철소지로부터 연속하여 형성되어 있기 때문에 밀착성이 대 단히 우수하다. 또 도금한 제품의 외관은 오로지 가장 외층의 n층에 의한 것 이고, 도금 직후는 광택을 갖지만 수개월 경과하면 광택을 잃고 회색으로 변 해가는 것이 보통이다. 이것은 염기성 탄산아연 등을 주성분으로 하는 고내 식성의 보호피막이 도금표면에 형성되어 있기 때문이고 성능상 전혀 문제가 되지 않는다.

(다) 도금층의 형성반응

아연 도금의 합금층 형성반응을 살펴보면 n상은 철이 거의 고용되어 있지 않은 순수한 아연으로 이 n상이 철과 아래와 같은 여러 가지 반응을 하여 ζ, δ1, Γ상 등이 생성된다.

우선 철과 아연이 화합해 표면에 Zeta 층을 만들고 Fe + Zn→ ζ --- (1) 다음에 철과 ζ 가 화합해서 Delta One, 층을 일으킨다. Fe + ζ → , --- (2) 가열에 의해서 Γ 를 만드는 것은 철과 과의 화합이며, Fe +→ Γ --- (3) F가 α가 되는 것은 철 중에 아연이 확산하기 때문이다.

1단계에서 소지철과 도금욕이 반응하여 Fe-Zn화합물인 ζ상이 생성된다고 사료된다. 2단계에서는 ζ상이 성장하면서 ζ-Fe 계면에 존재하는 ζ상의 Fe농 도가 증가함에 따라 δ₁상이 출현한다. 3단계에서는 δ₁상에서 Zn이 Fe측으로 확산하여 Γ상을 형성한다. 4단계에서는 δ₁상이 성장하면서 치밀한δc와δp상의 2층으로 관찰된다. 5단계에서는 δp상이 급성장하게 된다. 530℃이상의 온도 에서는 짧은 시간 동안 1-5단계를 완료하고, 침지시간이 증가함에 따라 δp상 이 붕괴되면서 δc상과 아연이 혼합된 δd상이 생성 성장하는 6단계가 존재하 게 된다. 특히 고온인 590℃에서는 δd상이 소멸되어 δc상과 Γ 상만이 존재 하는 최종단계가 있다.

(4) 용융아연 도금의 방식원리

아연계 표면처리강판에 대한 기본적인 방식기구는 다음의 3가지이다.

- (1)소지강판을 부식인자로부터 차폐하는 역할을 함.(Barrier 효과)
- (2)강에 비해 아연계 합금은 부식속도가 느리기 때문에 박막일지라도 실용상 장기내구성을 가짐. (저 부식속도)
- (3)강에 비해 아연계 합금은 이온화 경향이 크고, 전기화학적으로 우선적으로

부식함으로써 강을 방식함. (희생방식작용)

(1)은 가장 기본적인 방청법이고 도장에 의한 방식의 기본과 동일하다. 한 편, (2)와 (3)은 얼핏 보기엔 상반되지만, 아연계 합금도금의 우수한 특징이고 강의 방청에 대해 매우 유효한 성질이다. 이것은 열역학적으로는 금속으로서 는 불안정하지만, 안정한 부식생성물((수)산화아연)을 만드는 것에 의해 부식 속도가 저하된다고 알려져 있다.

아연도 금속이므로 산화되기는 하지만 대기 중이거나 중성의 물에서는 내 식성이 우수하다. 건조한 공기 중에서 공기 중의 산소와 아연이 반응하여 산 화아연을 이루게 되는데 이 산화아연은 수분이 있으면 수산화아연으로 된다. 이 수산화물은 내식성을 크게 향상시키지 못하나, 탄산가스와 반응하여 염기 성 탄산아연으로 되면 물에 녹는 속도가 매우 느리기 때문에 내식성이 크게 향상된다. 하지만 아연이 철강의 보호막 역할을 하는 것은 차폐막 효과 뿐 아니라 희생양극적 효과가 있기 때문이다.

회생양극적 효과란 철과 아연이 동시에 부식분위기에 노출되었을 때 철이 부식되는 대신에 아연이 부식되면서 철을 보호하는 현상을 말하며 선박의 외피에 아연판을 회생양극으로 부착하여 강철로 된 선제를 보호 하는 것이 그 대표적인 예이다. 부식 방지를 위해 철강 표면에 보호막을 피복을 할 때 피복 중에는 미세한 기공과 같은 결함이 있기 마련이며 또한 사용 중에 일 부 피막이 파손되어 철강 소지가 노출될 수 있다. 이때 아연 피막이 있으면 아연의 산화 Zn → Zn²⁺+2e반응이 일어나 주위에 전자(e)를 공급하므로 철 의 산 화 Fe → Fe²⁺+2e반응이 억제된다. 아연이 먼저 산화되는 것은 아연의 이온화 경향이 더 크기 때문이다. 이를 표준 전극전위로 나타내면 아연은 ~0.763V, 철은 -0.440V이다.

만약 페인트 도장과 같이 유기물 피복을 했을 때는 노출된 철강소지는 피 복이 안된 상태로 부식이 진행될 뿐 아니라 피막과 소지 사이의 틈새로 부 식이 진행되어 피막의 박리가 촉진 된다. 니켈이나 석과 같이 전위가 높은 금속 피복이 되었을 때 철 소지가 노출되면 아연의 경우와는 반대로 철이 양극으로 되어 부식이 더욱 촉진된다. 또한 아연은 희생양극으로 작용하여 철 소지를 보호할 뿐 아니라 우선 적으로 용해된 후에도 불용성 침전물을 이루어 피막층의 결함부위를 채워주는 역할도 한다.



제 3장 실험 방법

3.1 P.E, P.A, 순 에폭시 코팅 및 용융도금의 제작조건

P.E 및 P.A의 제작은 **Fig. 3.1**에 나타낸 바와 같은 원리로 진행 하였다. 우 선 P.E 코팅의 경우 제작은 그 조건을 예열온도, 분말 혼합, 공기 압력 및 분사거리로 구분하여 시도하였다. 이때 Condition 1, 2, 3의 각 조건에 대한 모재의 예열온도는 각 200℃, 240℃, 210℃로 하였으며, 분말 혼합 공기 압력 의 경우 각 5, 6, 6 kgf/cm² 으로 하였다. 또한 여기서 모재에 대한 불꽃용 공기압은 Condition 3의 경우만 0.5 kgf/cm²로 하였다. 분사 거리는 모두 동 일하게 40 cm로 설정 하였으며, 가스 불의 경우 Condition 1 및 3 경우에만 on 상태로 유지 하였다. 즉, **Table 3.1**은 P.E 코팅의 제작조건을 각각 나타낸 다.





Fig. 3.1 Schematic diagram of experimental apparatus of P.E and P.A coating

또한, **Table 3.2** P.A 코팅에 대한 제작 조건을 나타내고 있다. P.A코팅은 P.E코팅과 유사하게 그 제작 조건을 세 가지로 나누어 진행하였다. 여기서 모재의 예열온도는 각각 200℃, 200℃및 210℃로 정하고 분말 혼합 공기 압 력은 각각 5, 5, 5kgf/cm²로 하였다. 이때 불꽃용 공기압은 Condition 1과 2 에서만 1 kgf/cm²로 하였고, Condition 3에서는 공기압을 zero 상태로 하였 다. 또한 이들 조건에서의 거리는 동일하게 40 cm로 설정하였다. 그리고 가 스 불의 경우에는 Condition 1에서는 1회, 2회 off상태로 하고, Condition 2 에서는 가스 불을 on 상태로 하였으며 Condition 3에서는 가스 불을 off 상 태로 하여 제작 하였다.

Note	Condition-1	Condition-2	Condition-3
base metal pre-heat temperature ($^{\circ}\!$	200°C	240 ℃	210 ℃
powder mixed air pressure(Kgf/cm²)	5 6		6
air pressure (Kgf/cm ²)	-	-	-0.5
distance (Cm)	40	40	40
coating condition	turn on fire	turn off fire	turn on fire

Table 3.1 Preparation conditions of P.E coating

Fig. 3.2에서는 용융아연 도금, 용융알루미늄 도금 및 순 에폭시 코팅막의 제작 과정을 나타낸 순서도 이다. 그림과 같이 용융아연 도금의 경우에는 탈 지 또는 연마를 통해 전처리를 실시한 후 20% 산(HCL)용액에서 산세를 실시 하였다. 그 후 아연 비산 방지를 위해 수용성 플럭스(flux)로 표면을 처리한 후 99.99% 아연 용탕에 침지시켜 일정시간 도금 한 후 꺼내어 수냉시켜 제작 완성하였다. 또한 용융 알루미늄 도금의 경우에는 용융아연도금 공정과 유사 한 방법으로 역시 탈지 또는 연마를 하고 열처리를 통한 전처리를 실시한 후 산세 및 수세 과정을 거친 다음 99.99% 알루미늄 용액에 침지하여 도금하고 자연 공랭 과정 및 화학 세척을 실시한 후 수세하여 제작 완성 하였다. 그리 고 순 에폭시의 경우는 액상 에폭시 용액을 OH-Ar-OH 와 반응 시킨 후 여 과 및 혼합하여 분세한 후 도장 제작 완성하였다.

Note	Condition-1	Condition-2	Condition-3
base metal pre-heat temperature (℃)	200 °C	200 ℃	210 ℃
powder mixed air pressure(Kgf/cm ²)	5	5	5
air pressure (Kgf/cm ²)	1945 07 00 LL 01 1	1	-
distance (Cm)	40	40	40
coating condition	turn off fire after turn on fire 1~2	turn on fire	turn off fire

Table 3.2 Preparation conditions of P.A coating



Fig. 3.2 Process of hot-dip galvanizing, hot-dip aluminizing and pure epoxy coating

다음은 본 실험용으로 제작한 5가지 종류의 시험편의 전경사진을 나타낸다. 즉, 사진 왼쪽부터 용융알루미늄 도금, 용융아연 도금, P.A 코팅, P.E 코팅 및 순 에폭시 도장 시험편을 나열했다. 여기서는 시험 종류에 따라 각각 시험편 의 크기를 2가지로 제작하였다. Fig. 3.3에서 나타내고 있는 제작된 위쪽 시험 편은 10 cm × 10 cm 면적에 5 mm 두께이며, 아래쪽 시험편은 5 cm × 5 cm 면적에 5 mm 두께이다.



Fig. 3.3 Photo of specimens

3.2 P.E, P.A, 순 에폭시 코팅 및 용융 도금 막의 내식성 평가

3.2.1 전기화학적 양분극 및 정전위 실험

전기화학적 부식 실험장치인 포텐쇼스타트(potentiostat)는 미국의 Gamry Instrument사의 CMS 100시스템을 사용하였다. 분극전지(polarization cell)는 시험편인 작동전극(working electrode)과 백금 대전극(counter electrode)이 서로 양극과 음극이 되고 염화은 기준전극(Ag/AgCl, SSCE)이 연결되는 3전 극계로 구성하였다. 이때 분극시험시의 주사속도(scan rate)는 1 mV/sec 였다. 정전위 실험에 적용된 산화환원전위(redox potential, E_{redox})는 해수환경 중

측정한 백금(Pt) 전위인 0.2 V/SSCE 이었다. Fig. 3.4는 본 실험에서 사용한 전기화학적 분극장치의 개요도 및 그 실물사진을 나타낸다.





(a) Schematic illustration of electrochemical polarization test



- (b) Photograph of electrochemical polarization test
- Fig. 3.4 Schematic illustration and photograph of electrochemical polarization test

3.2.2 전기 화학적 임피던스

전기화학적 임피던스 측정방법은 용액저항(R_s), 분극저항(R_p)과 전기적 이 중층 용량(C_{dl})과의 관계를 통하여 임피던스(Z_{jw})값을 구하는 것으로서, 고주 파에서는 R_s값을 구하고, 저주파에서는 R_s+R_p을 구하여 이들의 차이의 역수 값이 부식속도(i_{cor})를 나타내게 된다. 본 실험에서는 1시간동안 자연침지 한 후, 3%NaCl 수용액에서 1cm²의 면적으로 노출시키고, 고주파에서 저주파사 이에 10⁵~ 10²Hz의 값을 인가하여 나이퀴선도와 보드선도를 측정하였으나, 본 논문에서는 보데 선도 중 임피던스(Z_{jw})값을 해석하여 내석성을 분석하였다.

3.2.3. 자연 전위 측정

자연전위(부식전위)의 측정은 1 × 1 cm²의 면적을 노출시켜 제작한 시험편을 상온의 3% NaCl용액 중 침지시켜 침지시간에 따른 자연전위의 변화 거동을 측 정하였다. 측정한 기준 전극(reference electrode)으로는 은-염화은 전극 (silver-silver chloride electrode ; Ag/AgCl ,SSCE)을 사용하여 측정하였다.



Fig. 3.5 Photos of specimens for natural potential measurement



Fig. 3.6 Schematic illustration of natural potential measurement



3.2.4 염수 분무 시험

부식 가속 실험의 일환인 염수분무 실험을 실시하여 재료별 시험편의 부 식 속도 및 진행현황을 관찰하였다. 염수분무 시험은 염수분무 시험 장치에 서 시험 온도는 상온 24℃, 실험에 사용된 염수는 5%의 Na치 농도를 사용 하였으며,염수분무 조건은 570시간 이상 측정하였고, 경과시간에 따른 각 배 관 시편의 내부 및 외부에 대한 부식변화 과정을 고정도 카메라로 관찰하였 다. 염수분무 실험에 사용되어진 시험편 및 시험편 설치 전경을 Fig. 3.7과 Fig. 3.8에 나타내었다.

			in the second		
* 3-(* 7-2	3-3	\$ 3-4	* 3-5	* 3-6
H.	9-2 -	2	1977 (a) and	45	
• 54	5-2	2	* s.u.)	t t	
1 4 G	-	3	6-14	• •	* **

Fig. 3.7 Observation of specimens after salt spray test ('x' scratched specimen)



Fig. 3.8 Photographs of SST(salt spay test) apparatus and equipped specimens

	method of corrosion resistance test						
NO	specimen	electrochemical test	SST(salt spray test)				
1	Iron	-					
2	PE :PolyEthylene		2 3 4 5 6 7 8 9 1 2 3 4 5 6 7 8 9				
3	PA : PolyAmide		2 3 4 5 6 7 8 9 8 1 2 3 4 5 6 7 8 9 8				
4	Pure epoxy		2 3 4 5 6 7 8 9 11 2 3 4 5 6 7 8				
5	Hot-dip aluminizing		2 3 4 5 6 7 8 9 1 2 3 4 5 6 7 8 9 5				
6	Hot-dip galvanizing		2 3 4 5 6 7 8 9 8 1 2 3 4 8 6 7 8 9 9				

Fig. 3.9 Test specimens for corrosion resistance

제 4장 실험 결과 및 고찰

4.1 선박의 부식 현황조사

여기서는 본 연구의 실험 결과를 서술하기 전에 선박의 전반적인 부식 현황에 대하여 조사했다. 특히 벌크선(bulk carrier)의 밸러스트 탱크의 부식 현황에 대하여 조사 정리하였다.

(1) 선박의 부식 환경

선박의 부식환경은 외부적인 환경에 대하여 대기 폭로부, 수선부, 선저(선 미)부로 나눌 수 있으며, 내부적으로는 각종 탱크부로 나눌 수 있다. 즉, 대 기 폭로부는 항상 해풍에 노출되어 있어 부식이 심하며, 특히 야간의 기온저 하로 인해 염분을 다량으로 함유한 강전해질이 강판위에 응집함으로써 국부 적 으로 부식되는 예가 많다. 수선부의 경우는 온도, 염분, pH 등의 조건에 따라 따개비류 등 수면이하 선체에 생물이 부착하여 도료를 열화시키며 고 속 항해 또는 해상상태 불량 시에는 파도의 충격에 의한 응력으로 선체변형 및 부식이 일어나기 쉽다. 선미부의 경우는 추진축계가 고강도 내식성 재질 이지 만 마찰저항과 비틀림 응력이 집중되고 선체와의 전위차가 크기 때문 에 미주 전류에 의한 부식이 가장 심하게 일어난다⁽¹²⁾. 각종 탱크의 경우는 유류 등의 화물 및 해수 등의 적재로 인하여 가장 극심한 부식 환경에 노출 되어진다.

(2) 선박의 손상 및 부식율

해수중의 강판은 방식을 해도 부식속도가 년 평균 0.1mm정도이고 유조선 내의 강판은 0.2~0.4mm 정도에 달한다. 그러나 KR, Lloyd, ABS 및 NK 등의 각국의 선급협회에서는 선박의 안전 상 선체외판의 부식허용 한도를 원강판 두께의 75% 전후로 정하고 있어 대개의 유조선은 건조 후 6~8년이 면 대수리가 필요하게 된다. 일본 조선연구협회에서 선박에 대한 외판 부식 량의 조사 결과에 의하면, 조사선 28척의 평균 부식량은 0.205mm/yr로, 최 저 0.135mm/yr, 최고 0.315mm/yr의 범위였다⁽¹²⁾. 특히, 부식율은 선미부가 가장 크며, 중앙부, 선수부 등의 순이었다. 또한, 선저 및 수중부의 부식이 외현부보다 심하며, 특히 유조선의 경우에는 그 부식율이 다른 곳의 2배에 이르렀다. Fig. 4.1은 선박의 종류별·구조부위별 손상건수를 나타내고 있다 ⁽¹²⁾. 그림에서와 같이 부식마모 손상순위는 유조선의 원유탱크와 격벽구 조, 목재운반선의 선측구조와 갑판 구조, 광석운반석의 창내 세로, 가로 격벽 구조, 일반화물선의 선측구조 등 순이었다. 이중 관심을 가져야 할 부분으로 서 유조선의 경우는 공선 항해 시 밸러스트 탱크의 운용으로 다른 선박에 비 해 부식율이 훨씬 높다는 것이다. Table 4.1은 시험편(test piece)을 유조 선내 의 각종 탱크에 설치해 부식율을 측정한 것이며, 이것을 각 탱크의 종 류에 따라 기준 부식율로 설정한 것이 Table 4.2 이다⁽¹²⁾. 이들 예는 주로 유 조탱크의 경우를 나타내고 있지만, 그 밖에 선체 각부는 그 위치에 따라 부 식율의 차가 상당히 크다.



Fig. 4.1 Corrosion wear damage rate according to ship's type and structure part

Conditions of tank		Corrosion rate (mm/yr)					
	Conditions of tank	min.	max.	average			
A	No ballast	0.0724	0.228	0.129			
В	Dirty ballast tank	0.091	0.291	0.158			
C	Clean & dirty ballast tank	0.129	0.355	0.229			
D	Clean ballast tank	0.242	0.366	0.314			

Table 4.1 Corrosion rates of ballast tanks

Table 4.2 Average corrosion rate for tanks

Kind of tank	Standard of corrosion rate (mm/yr)
Oil(only) tank	0.14
Dirty ballast tank	0.18
Clean ballast tank	0.31
Ballast(only) tank	0.71

(3) 선박 손상에 있어서 부식의 비율

일반적으로 선체손상은 해난사고와 일반손상으로 분류할 수 있다. 즉, 해난 사고는 침몰, 좌초, 충돌, 화재 등이며, 일반손상(선박손상)은 해난사고 이외 의 손상을 의미한다⁽¹²⁾. 이에 대한 내용을 설명하면 다음과 같다.

Fig. 4.2는 1995년도 일본선급협회(NK)에서 집계한 통계로 선박의 총 손상 건수를 원인별로 분류한 것을 나타낸다. 이 자료에 의하면 부식마모 손상이 84.1 %로 가장 많이 차지하고 있다. 또한 설계에 기인하는 손상은 11.4 %이 며, 기타 손상원인은 총 4.5 %로 집계되었다. 따라서 선박의 손상이라고 하면 압도적으로 부식마모나 부식에 기인하는 변형 또는 균열임을 알 수 있다.

Fig. 4.3 (a)는 1995년도 선박 손상 건수를 손상 형태별로 균열, 변형 및 부식 마모의 3종류로 분류하고 있다. 손상형태별로는 부식마모손상이 가장 많아서 80.4 %를 차지하고 있으며 균열손상이 15.8 %이며 변형손상이 3.9 %를 차지 하고 있다.

Fig. 4.3 (b)는 선종별 최대 연간 부식마모율(NK 선급선 519척을 기준)을 나타내며, 내부구조부재의 부식마모율은 외판이나 갑판에 비해 높다. Fig. 4.4(a)는 내부구조부재의 부식마모율을 나타내고 Fig. 4.4(b)는 선종별 평균 연간 부식 마모율을 나타내고 있으며, 목재 운반선이나 산적화물선의 부식마 모율이 다른 선박에 비하여 높다⁽¹³⁾. 이것은 배의 화물창 내는 고온 다습 조 건 및 공선 항해 시 밸러스트 탱크로 전용하여 운항함으로 인하에 급속히 부식되기 때문이다.

따라서 상기의 부식현황을 파악하여 본 것에 의하면 해수 밸러스트에 적용 되는 탱크의 부식율이 다른 구역에 비하여 훨씬 높다는 것을 알 수 있으며, 정기적으로 부식 부위에 대한 대대적인 수리 및 재도장이 반드시 수행되 어야 한다는 것을 알 수 있다.



Fig. 4.2 Reasons and kinds of ship's damage

Ship type	0	Corrosion & Wear rate (mm/y) 0.5				1.0								
Oil tanker					\mathbb{V}			0.	.63					
Ore carrier					X				l	0.'	76			
Bulk carrier											С	.84		
General cargo						0.48								
Timber carrier					\mathcal{D}							0.90		
Total							(0.6	1					

(a) Max. corrosion & wear rate according to ship type



Fig. 4.3 Corrosion & wear rate according to ship type for one year

4.2 P.E, P.A, 순 에폭시 코팅 및 용융도금 막의 제작 결과

P.E 코팅 시험편의 제작 결과는 다음과 같다. 우선 Condition-1에서는 모 재를 200℃로 예열하고 , 가스 불 OFF 상태에서 P.E 파우다 뿌려 시험을 제 작하였다. 이렇게 제작한 시험편의 코팅막 두께는 분석 결과에 의하면 일정 하게 나타났고 돌기의 형상이 많이 나타났다. 이것은 판재의 두께가 얇고(5t) 낮은 온도의 차가운 상태에서 실험을 하였기 때문으로 사료된다. 또한 Condition-2에서 제작된 시험편의 실험 결과를 설명하면 다음과 같다. 이것 은 모재의 예열온도가 240℃로써 Condition-1에 비하면 40℃가 높은 상태에 서 가스 불을 OFF로 하여 P.E 파우다 뿌려 시험편을 제작하였다. 이것에 대 한 두께 및 표면 분석을 실시한 결과에 의하면 두께는 일정했으며, Condition- 1에 비하여 돌기의 크기가 증가하고 그 숫자는 감소하였다. 이것 은 판재의 빠른 온도 강하로 인한 용융된 P.E가 균일하게 확산하지 못하여 핵생성보다 핵 성장 위주의 코팅막이 형성되었기 때문이라고 사료된다. 또한 돌기의 형태가 커짐에 따라 Condition-1 보다는 훨씬 좋은 상태의 내식성 실 험결과를 나타냈다. 그리고 Conditon-3에 대한 제작결과를 설명하면 다음과 같다. 여기서는 예열온도가 210℃로 Condition-2보다 30℃ 낮게 하여 가스 불 ON 상태에서 P.E 파우다 뿌린 후 시험편을 제작하였다. 이 실험 결과에 의하면 코팅막의 형상이 돌기가 거의 없는 아주 양호한 결과를 나타냈다.

Condition 1, 2 및 3조건에서 제작한 P.E의 코팅막의 실험결과를 증감하면, 예열온 도 210℃에서 가스 불을 ON 상태로 파우다를 분무시킨 Condition-3의 경우가 두께 가 일정하고, 코팅 제작품질이 가장 우수한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

	Condition-1	Condition-2	Condition-3
Preheating temp.	200 ℃	2 40℃	21 0℃
Gas burner	OFF	OFF	ON
Phot of surface	د 0.5mm	0.5mm	
thickness uniformity	Excellent	Excellent	Good
condition fo surface	Rough	more rough than condition-1	smooth
Properties	-plenty protuberance -cause : thin plate(5t) : low temp. : cold weather	-pienty protuberance -increasing of the size of protuberance -decreasing of the number of protuberance -cause it was difficulty to spread out P.E on surface for decreasing of the temperature	- No protuberance
Determining Optimum Condition	Preheating temp. 210°	C, Gas burner ON, Conc	lition-3

Fig. 4.4 Resulst of P.E coated specimens according to each condition

지금부터는 P.A 코팅 시험편의 제작 결과에 대하여 설명한다. 우선 Condition-1과 같이 모재 예열온도 200℃, 가스불 OFF 상태에서 P.E 파우다 뿌려 제작한 시험편에 대하여 외관 관찰 및 두께 측정을 실시한 결과에 의 하면 모재인 철(iron)에 뿌린 P.A 파우다 의 탄 부분은 보이지 않았으며, 도 막두께는 650µm ± 50µm 정도로 일정하게 나타났다. 또한 이것은 예열온도가 낮아지면서 가스 불꽃의 세기도 점점 약해졌다.

또한, Condition-2의 P.A코팅막 제작 실험 결과를 설명하면 다음과 같다. 여기서는 모재 예열온도가 200℃로써 Condition-1의 온도와 동일한 상태에서 가스 불을 ON으로 하고, P.A 분말을 분무 코팅하였다. 이 시험편을 실험 결 과를 분석한 결과에 의하면, 모재인 철(iron)에 뿌린 P.A 파우다 분말이 그을 러 탄부분이 일부분 보이고, 여기서는 탄 부분의 두께가 200~300 Jm 정도 얇게 나타났다. 또한 여기서는 덧칠된 정도에 따라 두께 차이 있음을 알 수 있었 다. 이것은 판재의 예열온도가 낮아지면서 불꽃의 세기도 약해졌으며 폴리머 파우더(polymer powder)에는 불이 붙지 않았다. 이것의 외관 관찰 결과에 의하면 일부 탄부분이 관찰 되었다. 다음은 P.A 코팅막 제작조건 중 Condition-3의 결과를 설명하면 다음과 같다. 여기서는 모재인 철에 뿌린 P.A 파우다 코팅막의 두께가 일정하게 나타났으며 코팅막 두께의 최대 차이 가 200 때 정도 내외로 코팅 품질이 우수하였다. 또한 이것은 예열시킨 후 파 우더를 뿌리는 방식이 얇은 판재에도 적용이 가능한지에 대한 실험결과는 우수한 경향을 나타냈다. 이상의 실험 결과를 통해서 P.A코팅의 최적 제작 결정 조건은 예열온도 210℃에서 가스 불을 OFF상태로 파우다를 뿌렸을 때 의 Condition-3의 경우가 두께가 일정하고 코팅 제작 품질이 우수한 결과를 나타냈다.

	Condition-1	Condition-2	Condition-3
Preheating temp.	200 ℃	200 ℃	210 ℃
Gas burner	OFF	ON	OFF
Photo of surface	 0.5mm	 0.5mm	ـــــــــــــــــــــــــــــــــــــ
Properties	- No part of soot	- become partily soot	
Thickness uniformity	almost constant :650µm ± 50µm	- burned part: thin:200~300μm	- Good thickness uniformity : miximum difference of thickness 200µm
Determining Optimum Condition	Preheating tem	o. 210℃, Gas burner O	FF, Condition-3

Fig. 4.5 Results of PA coated specimens according to each condition



Fig. 4.6 Images of cross-section of P.E, P.A and 순 에폭시 coated specimens

Fig. 4.6은 P.E, P.A 및 순 에폭시 코팅시험편 제작 결과를 보여주는 사진 이다. P.E코팅의 경우 957µm의 합금층으로 두께가 상대적으로 두껍고, P.A코 팅의 경우 626µm의 합금층 두께를 나타내고 있다. 또한 순 에폭시 경우 501 µm의 불규칙한 상태의 합금층을 나타내고 있다. 또한, Fig. 4.7과 Fig. 4.8에 서는 용융아연 및 용융알루미늄 도금 막의 단면 사진을 나타낸다. 이들 도금 막 모두 계면에 모재 Fe와 Zn 또는 Al의 합금 층이 선명하게 나타나고 있는 전형적인 용융 도금된 단면의 형상을 나타낸다. 여기서 용융 아연도금이나 알루미늄 도금 막의 두께는 약 74µm정도를 나타내고 있었다.

Average thickness of hot-dip galvanized Zn coating : $74(\pm 10)\mu$ m						
specimen	Cross section	X 200	X 500			
		280.m.	Lucan			

Fig. 4.7 Photos of cross section of hot-dip galvanized coating film

Average thickness of hot-dip galvanized Al coating : $74(\pm 10)\mu$ m68(± 10) μ m							
specimen	Cross section	X 200	X 500				
		are there are a second and a second are a se	Durche Abrilia				

Fig. 4.8 Photos of cross section of hot-dip aluminized coating film
4.3 제작 막의 전기화학적 분극특성

Fig. 4.9는 3% Nacl 용액 중 모든 시험편에 대한 전기화학적 분극거동 경 향을 나타내고 있다. Fig. 4.10~Fig. 4.15는 철(iron), 폴리에틸렌(P.E), 폴리아 미드(P.A), 순 에폭시(Pure epoxy), Zn-G, Al-G 시험재에 대한 전기화학적 분극거동 경향을 각각 나타낸 것이다. Fig. 4.11, Fig. 4.12 및 Fig. 4.13에서 보면, 순 에폭시 시험편과 폴리에틸렌, 폴리아미드 시험편은 전기가 통하지 않는 절연재이기 때문에, 분극 전위를 상승 시켜 주어도 전류밀도가 일정범 위 이상 증가하지 않는 것을 나타낸다. 따라서 이와 같은 절연재는 분극거동 예측하기가 용이하지 않았다. Fig. 4.16은 3% NaCl 용액 중 전기 화학적 분 극 전후에 대한 모든 시험편의 표면관찰 사진을 나타낸다. P.E, P.A 및 순 에폭시 경우는 절연재로써 전류가 잘 흐르지 않아 분극 거동이 잘 나타나지 않고, 기판인 철의 녹이 전혀 발생되지 않는다는 것을 나타냈다. 한편, 용융 알루미늄과 용융아연 도금 된 시험편은 모재보다 이온화 경향이 커서 부식 성이 강한 것을 알 수 있었다. 즉, 이들은 모재 Fe의 부식을 완화시키는 희 생양극적 작용을 하여 알루미늄과 아연의 양극분극거동을 보면 아연에 비해 알루미늄이 내식성이 양호한 경향임을 알 수 있었다.



Fig. 4.9 Electro chemical polarization curves of no-scratched specimens in 3% NaCl solution



Fig. 4.10 Electro chemical polarization curve of bare metal(iron)



Current Density (µ A/cm²)

Fig. 4.11 Electro chemical polarization curve of P.E coated specimen measured in 3% NaCl solution





Current Density (µ A/cm²)

Fig. 4.13 Electro chemical polarization curve of pure epoxy coated specimen measured in 3% NaCl solution



Fig. 4.14 Electro chemical polarization curve of hot-dip aluminized coated specimen measured in 3% NaCl solution



Fig. 4.15 Electro chemical polarization curve of hot-dip galvanized coated specimen measured in 3% NaCl solution

No.	Specimens	Before experiment	After experiment
1	Iron-Base metal		
2	PE :PolyEthylene		-
3	PA:PolyAmide	THE CONTRACT OF THE PARTY OF TH	
4	Pure Epoxy		
5	Hot-dip aluminizing (Al-G)		
6	Hot-dip galvanizing (Zn-G)		

Fig. 4.16 Observation of specimens before & after polarization measurement in 3% NaCl solution

4.4 제작 막의 전기화학적 임피던스 특성

Fig. 4.17~Fig. 4.22는 전체시험편에 대한 임피던스 보데도표 스펙트럼 분 석 결과이다. 일반적으로 옴의 법칙에 따라 Y축 저항이 크면 클수록 전류가 적게 흘러 부식이 잘 되지 않는다고 할 수 있다. Fig. 4.17의 열화 전 전체시 험편의 임피던스를 보면, P.A 및 P.E코팅 경우가 비슷한 양상을 나타내고 있 었다. 이들 코팅 막은 그 두께가 커서 도막 저항도 크게 나타나고 있었다. 또한 순 에폭시 도장된 시험편은 도막저항이 컸고, 그 임피던스 전류가 P.A 및 P.E코팅 다음으로 적게 흐른다고 할 수 있었다. 한편, 용융 Al 및 Zn 시 험재는 상대적으로 가장 낮은 부식 저항값을 나타내어 부식에 대한 저항력 이 낮음을 알 수 있었다. Fig. 4.18은 염수분무시험(SST) 2개월 경과 후 열 화된 시험편에 대한 임피던스 측정 결과를 나타낸다. P.A, P.E 및 순 에폭시 시험편은 염수분무에 의한 열화에도 불구하고 높은 저항값을 나타낸 반면 용융 알루미늄, 아연 도금한 시험편의 저항값이 현저히 낮아 졌음을 확인할 수 있었다. 이것은 가혹한 부식 환경에서도 P.A나 P.E코팅 시험재는 우수한 부식환경 차단기능에 의해 내식성이 우수하게 유지되었다고 사료된다. 한편, 상대적으로 환경차단기능보다 희생양극적 보호 특성기능을 갖는 용융 알루 미늄 및 용융아연 도금의 경우는 시간경과에 따라 희생양극적 기능이 약화 되며 표면이 열화 되어 낮은 임피던스 저항값을 나타내는 것으로 사료된다.



Fig. 4.17 Impedance curves of various no-scratched specimens measured in 3% NaCl solution(initial conditon)



Fig. 4.18 Impedance curves of various no-scratched specimens measured in 3% NaCl solution after 2 months SST



Fig. 4.19 Comparison of curves for P.E coated specimens measured in 3% NaCl solution



Fig. 4.20 Comparison of curves for P.A coated specimens measured in 3% NaCl solution



Fig. 4.21 Comparison of curves for pure epoxy coated specimens measured in 3% NaCl solution



Frequency(Hz)

Fig. 4.22 Comparison of curves for hot-dip galvanized coating measured in 3% NaCl solution

4.5 제작 막의 자연전위 측정 결과

Fig. 4.23 및 Fig. 4.24에서는 3%NaCl 용액 중 본 실험에서 제작한 P.E코 팅, P.A코팅, 순 에폭시 도장, 용융아연 도금 및 용융 알루미늄 도금 막에 대 한 침지 시간 경과에 따른 자연전위 측정 결과를 나타낸다. 즉, 본 실험에서 제작한 각종 코팅재에 대한 고유 포텐셜(potentail)의 경향인 자연전위(E_{cor})를 살펴보면, 그 종류별로 대체로 일정한 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. P.E 및 P.A코팅 시험편은 전술한 바와 같이 막 저항이 큰 강력한 유기 고분 자 코팅재 이므로, 전위거동을 나타내지 않는 것을 고려하여 X자 스크래치 결함을 내어서 침지 실험 하였다. 이때 P.E 코팅 시험편은 X자 스크래치를 내었음에도 불구하고 노출 된 Fe모재의 전위 값이 거의 나타나지 않았다가 약 6시간 경과 후에 Fig. 4.23에 나타내는 바와 같이 그 전위가 -600mV/SSCE 정도의 일정한 값을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

이 자연전위 시험결과에 의하면, 대체로 6시간 경과 후 약 150시간 정도부 터는 모든 시험편이 거의 일정한 전위 값을 나타내었다. 여기서 P.E코팅 시 험편과 P.A 코팅 시험편은 대체로 유사한 자연전위 거동을 나타내었고, 순 에폭시 도장 시험편은 P.E 코팅 시험편과 P.A 코팅 시험편 보다 약간 낮은 전위를 나타냈다. 또한 여기서 P.E, P.A 코팅 및 순 에폭시 도장 시험재도 모두 귀한 전위 경향을 나타냈다. 한편, 용융알루미늄 및 용융아연 도금시험 편은 모재인 철보다 비한 전위 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

자연침지 후의 시험편 표면을 살펴보면, 침지시험 3000시간 경과 후 대체로 P.A, P.E, 순 에폭시 시험편이 ×자 스크래치를 따라서 적녹이 발생한 것을 알 수 있었다. 그러나 세 시험편을 비교 관찰하여 보면, P.A 시험편은 상대 적으로 다른 시험편들에 비해 열화가 많이 되었으며, 스크래치 낸 부분은 물 론 그 외 부분까지 녹이 발생하여 그 부식정도가 심하였다. 한편, P.E 시험 편은 그 도장 두께가 두꺼워 스크래치를 낸 부분에서 일부 부식이 발생하였 으며, 열화 된 부분이 부식과 함께 부풀어 오른 것을 관찰 할 수 있다. 순 에폭시 시험편은 스크래치를 따라 부식이 거의 고르게 발생하였으며 퍼져 있음을 알 수 있었다.

또한 용융도금 시험편에서는 용융아연 도금 한 시험편이 아연의 부식속도 가 알루미늄 보다 상대적으로 커서 용융알루미늄 도금한 시험편에 비해서 용융아연 도금한 시험편의 노출된 아연이 소모되고 있다는 것을 관찰 할 수 있었다.





Fig. 4.23 Natural potential behaviors of various `X' scratched specimens measured in 3% NaCl solution (for 6 hours)



Fig. 4.24 Natural potential behaviors of various `X' scratched specimens measured in 3% NaCl solution (for 3000 hours)

NO.	Specimens	Before experiment	After	After
1	Iron			
2	PE:Poly-ethylene			X
3	PA : Poly-amide	ANNUM C	*	X
4	Pure Epoxy		X	X
5	Hot-dip aluminizing (Al-G)			
6	Hot-dip galvanizing (Zn-G)			

Fig. 4.25 Surface observation for various specimens of before and after natural potential measurement in 3% NaCl solution

4.6 제작 막의 염수분무 실험 결과

여기서는 본 실험에서 제작 한 각종 막들을 가속 부식 시험방법의 하나인 5%NaCl염수 분무 시험을 30일간 실시하여 전술한 시험 결과들과 비교 분석 해 보았다. 이 시험에서는 시험편의 두께가 각각 5mm 그리고 가로 5cm 세 로 5cm의 길이 시험편을 제작 실험하였다.

Fig. 4.26와 Fig. 4.27은 염수분무시험 시간 경과에 따른 x자 스크래치 시험 편을 관찰한 사진이며, Fig. 4.28과 Fig. 4.29는 염수분무시험 시간경과에 따 른 스크래치 하지 않은 시험편의 관찰 사진을 나타낸다.

우선, x자 스크래치 한 Fe시험편에 대한 관찰 결과는 다음과 같다. 이것은 표면 관찰 1일 경과 전까지는 녹의 발생이 심하게 나타나지 않았으나, 2일이 경과 되면서 Fe표면이 제2철이온(Fe⁺³)으로 분해되면서 적녹이 발생되고 있 었다. 또한 이것도 3일 경과 시부터 30일 까지 점점 시간이 지날수록 적녹 발생이 극심해 지고 있음이 관찰 되었다.

한편, P.E 및 P.A코팅의 경우는 스크래치 결함에도 불구하고 1일부터 30일 까지 실험하는 동안 그 상태의 변화가 거의 없는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 부식이 전혀 발생 되지 않았으며 그러나, 순 에폭시 시험편의 경우는 스크래치에 의해 노출 된 틈을 따라 시간경과에 따라 출현되는 것을 관찰 할 수 있었다.

또한, 평균 막 두께가 68±10 \mm 인 용융알루미늄(Al-G)도금의 경우는 2일이 경과 되면서 서서히 부식이 진행되기 시작하여 30일이 경과 되면서부터는 X 스크래치한 선이 보이지 않을 정도로 부식이 되고 있는 것을 관찰할 수 있 었다. 그러나 여기서 발생한 녹은 표면 도금된 알루미늄 자체의 녹 화합물이 며 근본적으로 보호하고자 하는 모재 Fe의 적녹 발생은 전혀 일어나지 않았 다. 이것은 모재 Fe 보다 상대적으로 이온화 경향이 큰 알루미늄이 노출된 틈 부위의 Fe를 대신해서 희생양극 역할을 하며 음극 방식 보호를 하였기 때문이라고 사료된다. 또한 평균 도금 막 두께가 74±10 \mm 인 용융아연 도금 (Zn-G)의 경우는 실험 1-2일은 변함이 없었으나 3일 정도를 경과하면서 약간 씩 변색이 되었고 4일 후 부터는 본격적인 부식이 일어나며, 30일이 되면서 현저한 부식 경향이 관찰 되었다. 그러나 이것의 경우도 역시 용융알루미늄 도금 막의 경우와 마찬가지로 여기서 발생한 녹이 도금 표면 자체에서 출현 된 아연 화합물로써 이 기간 동안 오래 Fe에 의한 적녹발생은 일어나지 않 았다. 즉, 모재 Fe에 대한 Zn의 희생양극적 작용으로 Fe를 음극방식 보호 역 할을 한다고 사료된다. 또한, 720시간 동안의 염수분무 중 외관 관찰을 통해 볼 때, 모재인 철이 당연 가장 부식이 많이 되었으며, X자 스크래치를 낸 P.A와 순 에폭시 시험편에서는 X자 스크래치를 따라서 적녹이 발생하였다. 염수분무 시험결과에서는 P.E코팅은 스크래치에 의한 녹 발생은 미미 하였 다. 스크래치를 내지 않은 위 세 시험편에서는 표면에서의 녹은 발생하지 않 았다

Fig. 4.31와 Fig. 32는 시험편의 크기를 5mm, 크기는 10cm X 20cm로 시 험편을 제작하여 X자 스크래치 결함을 주고 염수분무실험을 실시하였고 시 간 경과에 따른 표면 변화를 관찰한 사진을 나타냈다. 또한, Fig. 4.32과 Fig. 4.33은 동일한 조건에서 스크래치하지 않은 시험편에 대한 관찰 사진을 나타 낸다. 이들 시험에 대한 결과도 전술한 염수분무 시험결과와 유사한 경향을 나타내어 재차 이들 시험막의 내식 특성을 분석-확인 할 수 있었다.

	Before experiment	1day	2days	3days	4days	5days	6days	7days
Iron	H							
P.E.								N. C.
P.A.	3-1	e 3-۱ ×	अ	• 3 4	34	3-1	эн ×	• • ••
Pure epoxy	2.44	A C H	C.C.H.		H	CH	RH A	
Al-G	F 2	52.	52	52	52 1	1 a	1 C2	
Zn-G		6	1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 - 1995 -	a' a				

Fig. 4.26 Observation of X-scratched specimens according to SST time (1-7days)

	8days	9days	11days	15days	17days	20days	25days	30days
Iron								
P.E.								X
P.A.	3-1	эн 	3-1	эн Х	3-1	34	* H	зн ~
Pure epoxy		Nem C	CH		R H	e H	Mark No.	Ref H
AI-G				24.1				
Zn-G				15				

Fig. 4.27 Observation of X-scratched specimens according to SST time (8-30days)

	Before experiment	1day	2days	3days	4days	5days	6days	7days
Iron	H							
P.E.	-			A.				
P.A.	3-5	* 1-5	3-5	* 3-5	*35	5	* 3-5	*13
Pure epoxy	- +3	C 43			45	* *5		
AI-G	5-5	5-5		\$5 5	10	55	10	9
Zn-G	6-14	111	6-4	6-14	6-4	6-14	44	off.

Fig. 4.28 Observation of No-scratched specimens according to SST time (1-7days)



Fig. 4.29 Observation of No-scratched specimens according to SST time (8-30days)

	Before experiment	1day	2days	3days	4days	5days	6days	7days
Iron								
P.E.			•					
P.A.	14.	H		z sa ARITIME C	2	- X		14
Pure epoxy	X				X	1	X	X
Al-G								
Zn-G	1	2 	3	3		at le		

Fig. 4.30 Observation of X-scratched specimens according to SST time (1-7days)



Fig. 4.31 Observation of X-scratched specimens according to SST time (8-30days)

	Before experiment	1day	2days	3days	4days	5days	6days	7days
Iron								
P.E.								
P.A.	P.	1	2	T STANDARD		2	*	2
Pure epoxy	-		-					
Al-G								
Zn-G								

Fig. 4.32 Observation of No-scratched specimens according to SST time (1-7days)



Fig. 4.33 Observation of No-scratched specimens according to SST time(8-30days)



Fig. 4.34 Time to red rust appearance on no-scratched and X-scratched specimens during SST

Fig. 4.34에서는 5% NaCl 용액 중 스크래치경향 및 스크래치 하지 않은 시 험편에 대한 염수분무 시험결과를 녹발생일 기준으로 비교하여 그래프로 도 식화 한 것이다. 여기서 짙은 색의 화살표시는 스크래치 결함이 없을 경우에 대한 (no-scratch) 그래프를 나타내며, 옅은 색의 화살표시는 스크래치 결함 을 주었을 때에 나타난 그래프를 나타낸다. 그 결과에 의하면, P.E 및 P.A 코팅경우는 110여일이 경과 하였음에도 불구하고 적녹이 발생하지 않고 변 함없는 상태로 유지 하고 있었다. 한편, 순 에폭시, 용융아연 및 알루미늄 도 금막의 경우는 상대적으로 그 도장이나 도금막이 열화 된 것을 알 수 있다. 즉, 본 실험에서 제작한 P.E 및 P.A코팅막의 경우는 다른 시험편의 경우보다 우수한 내식성 경향을 갖는 것을 알 수 있었다. 여기서 순 에폭시의 경우는 60일이 지나면서 적녹이 발생하고 있음을 관찰 할 수 있었다.



Fig. 4.35 Schematic diagram for corrosion progress of each specimen

Fig. 4.35는 이상의 실험결과를 통해서 간략히 각종 코팅막의 부식 경향에 대한 모식도를 나타낸 것이다. 우선, 여기서 순 에폭시 경우는 일단 결함이 생기면 녹 발생과 더불어 모재인 철을 대신하여 순 에폭시 도막 부식으로 인해 열화 손상이 상대적으로 급격히 진행되는 경향을 나타내고 있다. 한편, 본 실험에서 제작한 P.A 및 P.E 경우에는 코팅막의 결함으로 인해 부식이 전리 하더라도 치밀한 밀착성 때문에 코팅막의 계면 손상을 거의 일으키지 않는 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 또한, 용융 아연 및 용융 알루미 늄 도금의 경우는 모재인 철이 노출되는 손상결함이 생기게 되면 그 노출 범위에 따라 철보다 이온화 경향이 큰 아연이나 알루미늄이 모재인 철을 대 신하여 희생양극 작용을 함으로써 어느 정도까지 모재인 철을 보호하는 특

제 5장 결론

선박 밸러스트 탱크의 내식성 향상을 위한 도장 및 용융도금 강판의 부식 방식특성에 관한 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 선박의 부식 경향 중 밸러스트 탱크의 부식율이 선체 각부에 비하여 높다
는 것을 알 수 있었다. 따라서 기존의 도장 방법 및 희생양극에 의해 방식
하는 밸러스트 탱크의 경우는 주기적 검사를 통한 안전유지 관리가 중요
할 것으로 사료된다.

전기 화학적 양극분극 측정결과에 의하면 P.E 및 P.A 코팅 막의 경우는 분극 전위를 상승 시켜도 전류밀도가 일정범위 이상 증가하지 않는 전형적 인 절연체의 분극거동을 나타냈다. 한편, 용융 아연이나 알루미늄 도금 시험편은 모재 Fe보다 이온화 경향이 큰 부식거동을 나타냄을 알 수 있었다.

- 임피던스 측정결과에 의하면, P.E 및 P.A 코팅한 경우가 두꺼운 막 두께의 영향으로 임피던스 값이 가장 크게 측정되는 우수한 내식성을 나타냈다. 또한 이것은 2개월 염수 분무 후에도 거의 변함없는 임피던스 거동으로 부식 열화 되지 않았음을 확인 할 수 있었다. 한편, 순 에폭시 도장막은 물론 용융아연이나 용융알루미늄 도금한 막의 경우는 동일한 조건에서 임피던스의 값이 현저히 저하되며 상대적으로 부식 및 열화가 많이 진행되는 경향을 나타 냈다.

 P.E코팅, P.A코팅 및 순 에폭시 도장 시험재의 경우는 스크래치와 같은 결함이 발생하지 않게 되면 용융 아연이나 알루미늄 도금 시험재에 비해 우수한 내식성을 나타냈다. 한편, 이들 시험재의 피복이 열화나 스크래치 등 으로 인해 모재인 Fe가 부분적으로 노출되는 결함손상이 발생하게 되면, P.E 나 P.A 코팅막은 순 에폭시 도장재보다 상대적으로 우수한 계면 밀착성으로 녹발생으로 인한 박리전파가 거의 일어나지 않는 높은 내식특성을 나타냈다. 한편, 이때 용융 알루미늄이나 아연 도금의 경우는 Fe를 대신하여 희생양극 효과를 갖고 Fe모재를 보호하는 기능을 갖게 되나 어느 정도의 시간이 경과 하여 희생양극역할로 인한 도금막의 소모가 많게 되면 모재 Fe의 발청이 진행 할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

이상의 실험 연구를 통해 선박 밸러스트 탱크 시설에 사용되는 각종 코팅재에 대한 내식특성 경향을 비교 정리 할 수 있었다. 향후에는 각 코팅 재의 제작에 대한 최적조건을 도출하는 추가적 실험-분석-평가를 하여
좀 더 구체적으로 유효한 응용 설계 및 사용 지침이 정립-제시되어야 할 것으로 사료된다.



참고 문헌

- (1) 李明勳, "부식 및 방식의 개요", 대우종합기계, 전문기술교육, 2000
- (2) 日本腐蝕防蝕協會, "腐蝕防蝕工學概論", pp. 1~37, 1988
- (3) 田大熙, 實用防蝕工學, 太和出版社, pp. 18~32, 1990
- (4) D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd edition, pp.1~115, pp. 357~359, 1996
- (5) 防蝕技術便覽, 第3券, 防蝕技術, (財)韓國建設防蝕技術研究所,pp. 193~200, 1995
- (6) "Performance standard for protective coatings for dedicated seawater ballast tanks in all types of ships and double-side skin spaces of bulk carriers" Draft resolution MSC. 82/WP.3, 2006
- (7) Evert D.D.During, "Corrosion Atlas"; Elserier, 1997
- (8) 系井康彦 外2, 日本輕金屬學會, Vol. 38[2], pp. 114, 1988
- (9) 高橋務, 日本防食技術, Vol. 32, pp. 424~425, 1983
- (10) 馬飼野信一,日本防食技術, Vol. 32, pp. 712~717, 1983
- (11) "電氣化學便覽", 日本電氣化學協會(丸善(株)), 1985
- (12) 防蝕技術便覽, 第3券, 防蝕技術, (財)韓國建設防蝕技術研究所,
 - pp. 193~200, 1995
- (13) 水上智夫,石川一郎, "最近の 船体損傷の 傾向と對策",日本海事協會, 技術研究所,研究發表會講演集, pp. 8~9, 1993

감사의 글

이제 감사의 글을 적고 있는 자신을 되돌아보는 시간인 듯합니다. 2006년 여름 해양대 최고 경영자 과정에서 이명훈 교수님과 인연이 되어 뒤 늦은 공부를 시작한지 벌써 4년이 되었습니다. 처음 먹었던 참 마음은 어디가고 뒤돌아보면 진한 아쉬움이 남습니다만, 그동안 겪어온 많은 경험과 지식을 통해 앞으로 더욱 겸허하고 충실한 자세로 살아야겠다는 다짐을 하면서 대 학원 생활 동안 저에게 많은 도움을 주신 분들께 감사의 글을 드리고자 합 니다.

먼저 부족한 저에게 학문의 기회를 열어 주시고, 세심한 지도와 격려 그리 고 배려를 아끼지 않으신 존경하는 이명훈 교수님께 진심으로 진한 감사의 말씀 드립니다.

또한 더 깊은 학문을 배울 수 있도록 길을 열어 주시고 학업에 있어서 지도 와 편달을 아끼지 않으셨던 존경하는 김기준 교수님과 김종도 교수님께도 깊은 감사의 말씀을 올립니다. 더욱이 친절한 지도와 협력을 베풀어 주신 삼 건세기 사장님과 직원 분들에게도 감사의 말씀을 드립니다.

가족 같은 인연으로 평생을 함께 하게 된 한마음회 심정환 사장님, 이영 호, 이찬식 검사관님, 김여중 중령님, 이경황 박사님, 류한진 박사님, 배일용 박사님, 강병종 과장님, 이훈성 후배님, 나은영 박사님, 윤용섭 교수님, 박인 영 과장님, 이인호 검사관님, 김병구 검사관님, 최의봉 연구원님, 김영종 박 사님, 허성현 과장님, 이종인 경위님, 백상민 후배님, 양정현 후배님, 박기태 1기사님, 김연원 후배님, 강준 후배님, 김홍경 대리님, 라혜나 후배님께도 진 심으로 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 대학원 생활동안 많은 격려와 힘이 되어주신 기관공학과 레이져 실험실의 태경봉 부장님, 윤이종 이사님, 이상수 사장님, 김한준 사장님, 박 현준 차장님, 이창제 후배님, 강운주 과장님, 이정한 후배님, 곽명섭 과장님, 이수진 후배님, 송무근 후배님, 이재범 후배님과 도장 및 방식공학실험실의 장태섭 기관장님, 하태현 박사님, 하지명 부장님, 정진아 교수님, 최문걸 후 배님, 경은진 후배님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

아울러 이런 소중한 만남이 밤하늘의 북극성처럼 항상 빛나며, 항해의 길잡 이가 될 거라 생각합니다.

끝으로 염려와 격려로 지켜봐 주신 어머님, 형, 형수님, 두 누님과 돌아가신 아버님께 감사를 드리며, 사랑하는 아내와 아이들에 게도 늘 미안한 마음과 감사의 마음을 보냅니다. 그리고 저를 위해 여러모로 도움을 주신 모든 분들 게 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

봄을 기다리며... 2010. 1 김경태