

## 전단유동 하에서의 선박용 방식도막의 전기화학 특성

박 현<sup>†\*</sup>, 박진환<sup>\*\*</sup>, 하효민<sup>\*\*\*</sup>, 전호환<sup>\*</sup>, 이인원<sup>\*</sup>

부산대학교 첨단조선공학연구센터\*

부경대학교 응용화학부\*\*

현대중공업(주) 선체설계 1부\*\*\*

### Electrochemical Characteristics of Marine Anti-Corrosive Coating under Shear Flows

Hyun Park<sup>†\*</sup>, Jin Hwan Park<sup>\*\*</sup>, Hyo Min Ha<sup>\*\*\*</sup>, Ho-Hwan Chun<sup>\*</sup> and Inwon Lee<sup>\*</sup>  
Advanced Ship Engineering Research Center, Pusan National University\*  
Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University\*\*  
Hull Design Department, Hyundai Heavy Industries Inc.\*\*\*

#### Abstract

Analysis has been made of the anti-corrosive property of organic coating under the shear stress of the flow by means of AC impedance method. Marine anti-corrosive painted panels were placed in the water channel with varying flow rate, thereby experiencing varying flow shear stress on the surfaces. The velocities of the salt water were ranged from 1.48 to 5.2 m/s and the coating thickness of from 70 $\mu$ m to 140 $\mu$ m. For all coating thicknesses investigated, the poorer anti-corrosive property and the lower adhesion strength have been found for the higher shear stress. It has been found that the shear stress accelerates the aging of organic marine coatings.

※Keywords: Organic coating (유기도막), Anti-corrosive property (방식특성), Shear stress (전단 응력), AC impedance (교류 임피던스), Water velocity (유속)

#### 1. 서론

조선기술의 발달과 함께, 선박 및 해양구조물이

대형화됨에 따라, 방오 및 방식에 대한 관심이 증대되고 있다. 도료는 초기도장비용 외에, 보수/유지비용을 부가적으로 필요하다. 따라서 우수한 방식도료는 선박의 성능 저하, 선박 및 철 구조물의 위험성 초래를 방지하며, 유지/보수비용을 감소시킬 수 있다.

유기도막의 방식성능은 도막의 수지성분과 안료

접수일: 2006년 2월 21일, 승인일: 2006년 4월 13일

†주저자, E-mail: hyunpark@pusan.ac.kr

Tel: 051-510-2730

의 화학적 특성에 의존한다. 전자는 부식인자의 침투를 차단 및 지연시키는 역할을 하며, 후자는 침투된 부식인자에 의해 일어나는 부식반응을 억제하는 기능을 가지고 있다. 대부분의 도료에 있어서는 수지와 안료의 기능을 상호 보완적으로 이용하여 방식의 목적을 달성시키고 있다. 그에 따라 도막의 수명 역시 방식성에 의해 좌우된다.

도막이 전해질 용액에 침지되면 물과 산소가 도막 안으로 침투하게 되며, 이 때문에 도막과 소지 사이의 접착력이 감소되기 시작한다. 이렇게 도막으로 물이 침투하는 것은 도막을 구성하는 중합체 구조, 조성과 밀접한 관계가 있다.

도막 내부로의 물 침투의 원인은 첫째 수분 농도 구배에 의한 도막 내부로의 물의 확산, 둘째 금속과 도막 계면에 존재하는 불순물과 부식생성물로 인한 삼투현상(osmosis), 셋째 완전치 못한 도막, 부적절한 용제 증발, 도장 작업 중 갇혀있는 기포, 소지와 바인더간의 취약한 상호작용 등으로 인한 모세관 현상이다. 도막이 물로 포화되어 도막-금속 계면에 물 분자가 도달하게 되면, 두 상 사이의 결합력을 감소시켜 도막의 접착력을 상실하고 소지에서 부식이 일어나기 시작한다.

도막 내부로 물이 침투, 도막의 접착력이 감소하는 현상을 습식 부착(wet adhesion) 이라 하며, 소지 금속과 수지 사이의 공유 혹은 극성 결합이 물과의 반응으로 인하여 화학적 분리 혹은 물의 축적과 삼투압으로 인한 기계적 분리의 두 가지 원인으로 발생한다.

이와 같이 도막으로 보호되는 소지 금속의 부식은 매우 복잡한 현상이며 주위 환경에 따라, 그 진행 속도가 달라진다. 부식에 영향을 미치는 환경 인자로서는 용해산소, 온도, pH, 갈바닉쌍, 유속, 용해염 등을 들 수 있다(이학열 2000).

도막의 방식성능 평가는 현재에도 육안관측 혹은 정성적인 화상분석에 의존하는 경우가 이용되고 있으나, 보다 정량적인 평가기술이 요청된다. 본 연구에서는 도막의 물 흡수에 의한 도막의 정전용량 및 임피던스의 변화를 측정, 도막의 초기 노화거동 분석에 적합한 교류임피던스 법을 사용하고자 한다. 이 방법은 유기도막의 수지 및 안료

조성이 방식성에 미치는 영향(박진환 등 2004a) 및 흡탈수 반복 환경에서의 유기도막의 물 흡수 거동(박진환 등 2004b) 을 분석하는 데에 사용되었다. 본 연구에서는 유속과 유속에 의해 기인한 전단응력이 유기도막의 물 흡수거동 및 방식성에 미치는 영향을 교류 임피던스법을 이용하여 조사하였다.

## 2. 교류 임피던스 측정법

다양한 전기화학 시스템을 연구하는데 있어서 가장 많이 이용되고 있는 방법의 하나로 교류 임피던스 측정 방법이 있다. 이 방법은 직류 측정법에 비해 다음과 같은 장점을 가지고 있다(Chen and Jopson, 1999).

(1) 작은 전압 및 전류로도 측정이 가능하므로, 큰 전압과 전류가 가해져 시편 내부구조에 영향을 주지 않는다.

(2) 시편 각 부분에서 일어나는 각각의 물리적 현상들을 분리하여 볼 수 있으므로, 직류 측정법에서는 얻을 수 없었던 여러 가지 유용한 정보를 얻을 수 있다.

전기화학 시스템은 저항(resistance)과 정전용량(capacitance)이 조합된 등가회로로 나타낼 수 있다. 주어진 임피던스 플롯으로부터 적절한 등가회로를 상정하고, 등가회로를 구성하는 성분들의 값을 구할 수 있다. Fig. 1 과 같은 등가회로의 임피던스  $Z(\omega)$  는 등가회로의 저항 및 정전용량으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

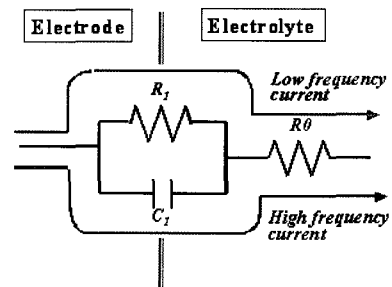


Fig. 1 Equivalent circuit of electrochemical system

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R_1} + j\omega C_1 \quad (1)$$

직렬로 연결된  $R_0$ 와 합쳐서 정리하면

$$Z(\omega) = R_0 + \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} - \frac{j\omega R_1^2 C_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} \quad (2)$$

을 얻게 된다. 저항 및 정전용량에 의한 임피던스는 복소 평면에서 실수 축 및 허수 축에 위치하므로 각각  $\bar{Z}_R = Z' = R$ ,  $\bar{Z}_C = Z'' = 1/j\omega C$ 로 나타낼 수 있으며 식 (2)를 다음과 같은 복소평면 상에서의 원의 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$\left( Z' - R_0 - \frac{R_1}{2} \right)^2 + (Z'')^2 = \left( \frac{R_1}{2} \right)^2 \quad (3)$$

식 (3)은 Fig. 2와 같은 반원 모양의 아크(arc)로 나타난다.

Bode plot은 임피던스의 절대 값을 주파수에 대하여 Log-log plot한 그림을 의미한다. Fig. 1과 같은 등가 회로의 Bode plot은 Fig. 3과 같이 표현된다.

등가회로에서 주파수가 변화함에 따라 각 회로 성분이 임피던스에 기여하는 양상을 고려해 보면, Nyquist plot 및 Bode plot을 이해할 수 있다. 주파수가 아주 낮은 경우 ( $\omega \approx 0$ )에는  $R_1$ 과 병렬로 연결된 정전용량의 임피던스 값 ( $1/j\omega C$ )이  $\infty$ 에 가까워지므로 전류가 대부분 저항  $R_1$ 을 통하여 흐

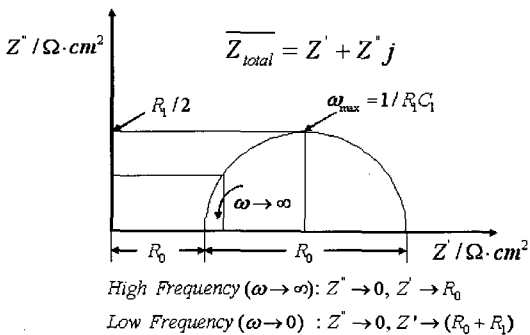


Fig. 2 Nyquist plot of electrochemical system

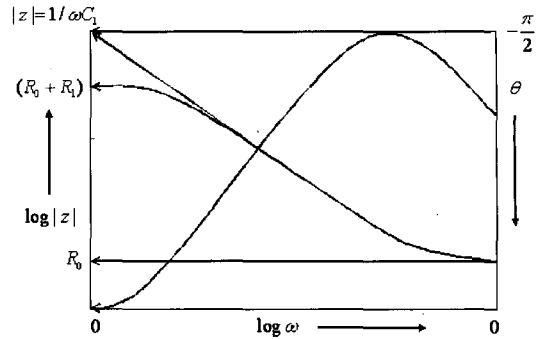


Fig. 3 Bode plot of electrochemical system

르게 된다. 따라서 임피던스 값은 Nyquist plot의 반원 오른쪽의 x 절편 값인 동시에 Bode plot의 낮은 주파수에서의 수렴 값인 ( $R_0 + R_1$ )이 된다.

주파수가 증가함에 따라 정전용량의 임피던스가 작아지므로, 이쪽으로도 전류가 흐르기 시작하여 임피던스에 기여하게 된다. 이 때 임피던스의 절대 값은 점차로 감소하고 정전용량에 의한 기여분의 증가로 인해 임피던스의 허수 성분이 늘어나게 된다. 이것은 Nyquist plot에서 실수축과의 교점들을 제외한 부분과 Bode plot에서 임피던스의 감소가 일어나는 부분에 해당된다. 주파수가 아주 커지면 정전용량에 의한 임피던스가 0에 가까워지므로 대부분에 전류가 정전용량 쪽으로 흘러  $R_0$ 만 나타나는데, 여기에 해당하는 부분은 Nyquist plot 및 Bode plot 상에서 쉽게 확인할 수 있다.

### 3. 실험 방법

시험편 제작에 사용된 도료는 EH2350 (KCC)로서 선저부, 외판, 갑판, 밸러스트 탱크 등의 방식도료로 사용되며, 외부충격과 마모에 우수한 성능을 나타내는 도료이다. 소지금속으로는 냉간압연강판을 사용하였다. 표면처리는 sand blast로 SIS Sa 2.1/2 정도로 처리한 다음, 아세톤으로 탈지, 메틸알콜로 세척한 후 도장하였다. 도장된 시험편은 20°C, 60%RH 조건에서 1주일간 건조하였으며, 도막두께는  $70 \pm 5\mu\text{m}$ ,  $90 \pm 5\mu\text{m}$ ,  $140 \pm 5\mu\text{m}$ 이다.

유기도막에 일정한 전단력을 인가하기 위하여

영수회유수조를 제작, 채널 내에 완전 발달된 난류유동을 발생시켜 일정한 전단응력이 벽면에 가해지게 설계하였다. 회유수조는 Fig. 4 와 같은 폐회로식이며 가로 60mm, 세로 5mm 의 단면을 가지는 덕트 형상의 시험부 채널이 4 개 설치되어 있다. 시험부 채널을 흐르는 유량은 각기 독립적으로 제어되어 벽면에 설치된 시험편에 4 가지의 시험 조건을 동시에 인가할 수 있다. 수조 내의 작동 유체는 펌프에 의하여 순환된다. 수조내의 용액은 0.5N NaCl 이고, 용액의 온도는 38℃로 유지하였다. 유동에 의해 시험부 벽면에 설치된 있는 시험편은 전단 응력을 받게 되며, 그에 따라 유기도막의 노화는 촉진된다. 이때의 도막 노화거동을 교류 임피던스법을 통해 침지 시간에 따라 조사한다. 유속 및 전단응력은 Table 1 에서 보는 바와 같고, P<sub>1</sub> 과 P<sub>2</sub> 사이의 압력강하를 측정하여 각 시험편이 받고 있는 전단응력을 계산하였다.

Fig. 5 는 시험편이 장착된 실험장치의 사진으로 좌측은 전체적인 모습이고, 우측은 시험부를 나타내고 있다. 시험부에는 총 6 개의 시험편이 위치하고 있다. 실험의 정확성을 위해 한 종류의 도막 두께마다 동일한 3 개의 시험편을 사용하였다.

교류 임피던스는 기준전극으로 SCE(Saturated Calomel Electrode), 대응전극으로 탄소봉, 작업전

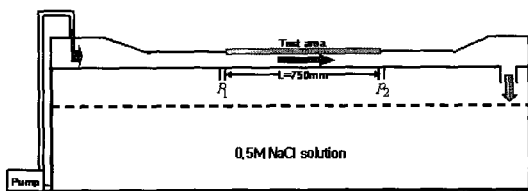


Fig. 4 Schematic diagram of water channel

Table 1 Flow conditions

|    | V (m/s) | ΔP (Pa) | τ <sub>w</sub> (Pa) |
|----|---------|---------|---------------------|
| #1 | 1.48    | 2,309   | 8.4                 |
| #2 | 2.33    | 5,615   | 20.42               |
| #3 | 3.46    | 11,930  | 43.38               |
| #4 | 5.20    | 24,978  | 90.83               |

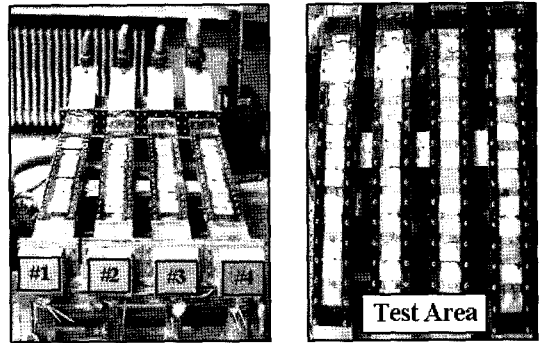


Fig. 5 Photos of experimental facility

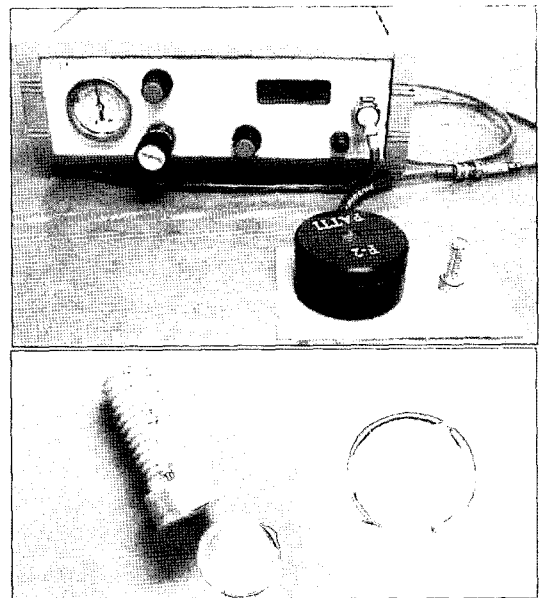


Fig. 6 Photo of pull-off tester

극으로 시험편을 이용하는 3 전극법 (Chen and Jepson 1999)으로 하여, 0.01Hz ~100kHz 의 주파수 영역에서 측정하였다. 용액은 0.5N NaCl 을 이용하였으며, 측정온도는 상온으로 유지하였다. 전극면적은 13.8 cm<sup>2</sup>이며, open circuit potential 에서 진폭 50mV 의 교류전압을 인가하여 주 (week) 단위로 반복 측정하였다. 임피던스 측정과 병행하여 pull-off tester (Fig. 6) 을 이용, 도막과 금속소지 사이의 부착력을 측정하였다.

4. 실험 결과

도막이 얇을수록 도막 속으로의 물의 침투가 촉진됨은 일반적으로 알려진 사실이다. 본 논문의 목적은 유속 및 그에 기인한 전단응력이 방식성에 미치는 영향을 조사하는 것이다. 예상대로 시간이 경과함에 따라 얇은 도막 (70 $\mu\text{m}$ ) 시험편에서 임피던스의 특성 변화가 먼저 일어났다.

Fig. 7 과 8 은 10 주 경과 후 시점에서 측정된 70 $\mu\text{m}$  와 90 $\mu\text{m}$  시험편의 임피던스 특성을 보여주고 있다. Fig. 7 에 도시된 것처럼, 얇은 도막 (70 $\mu\text{m}$ ) 시험편에서는 10 주 경과 시점에서 유속의 증가에 대한 임피던스의 급격한 감소를 보여주고 있다. 그러나 Fig. 8 과 같이 도막 두께가 90 $\mu\text{m}$  인 경우는 10 주 경과 시점에서는 임피던스의 변화가 관찰되지 않는다.

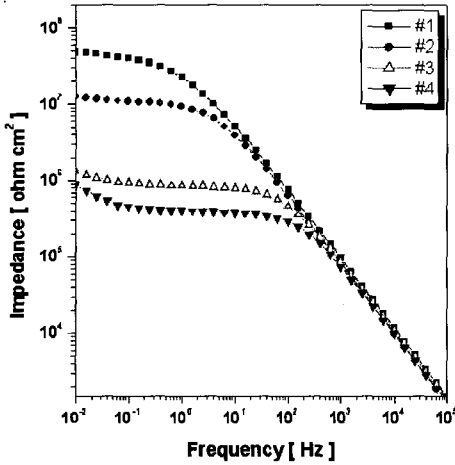


Fig. 7 Bode plots for multiphase water velocity conditions after 10 weeks (70 $\mu\text{m}$ )

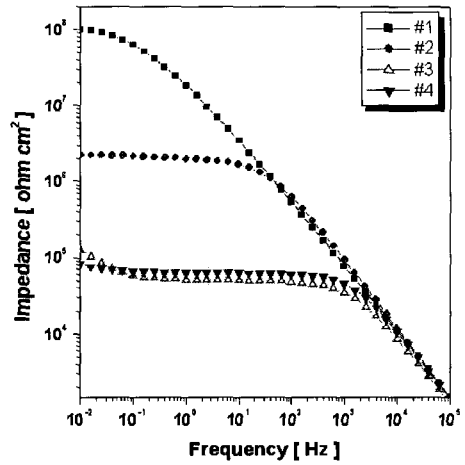


Fig. 9 Bode plots for multiphase water velocity conditions after 16 weeks (90 $\mu\text{m}$ )

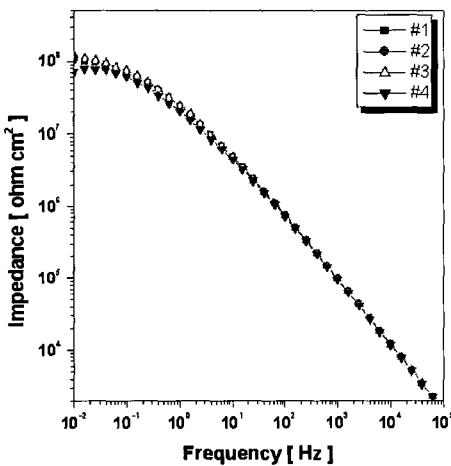


Fig. 8 Bode plots for multiphase water velocity conditions after 10 weeks (90 $\mu\text{m}$ )

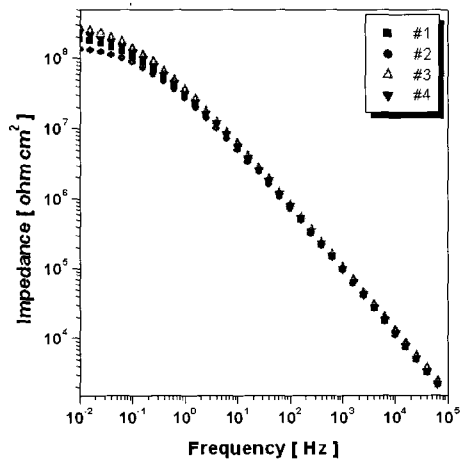
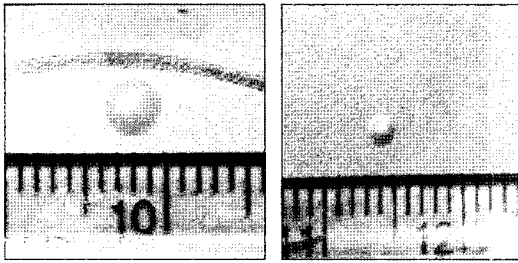


Fig. 10 Bode plots for multiphase water velocity conditions after 16 weeks (140 $\mu\text{m}$ )



a) #3 condition      b) #4 condition

Fig. 11 Photos of blistering in test specimen after 16 weeks (90 $\mu$ m)

침지 16 주 경과 시점에서의 임피던스 특성을 Fig. 9 및 10 에 도시하였다. 10 주 경과 시점까지는 임피던스의 변화가 관찰되지 않았던 90 $\mu$ m 도막의 경우, 16 주가 경과하면서 유속에 의한 임피던스의 특성변화를 보이고 있다. Fig. 9 에서 보는 바와 같이 시험조건 #1(유속 1.48m/s) 은 경과 후나 16 주경과 후에도 큰 변화 없이 약  $10^8\Omega$  정도의 값을 나타냈지만, #3(유속 3.46m/s), #4(유속 5.2m/s) 는 약  $10^5\Omega$  이하의 급격한 감소를 보였다. 이는 유속에 의한 도막의 노화가 촉진되고 있는 것으로 보여 진다. 좀더 면밀히 검토해 보면, #3 의 경우 #4 보다 유속은 작지만 임피던스의 감소량은 오히려 약간 큰 것으로 나타나며, Bode plot 상에서 이중 시정수 (two-time constant) 가 관찰된다. 통상적으로 이중 시정수는 소지와 도막 사이에 물질 (blistering) 의 발생을 시사하는데, 이는 Fig. 11 에 도시된 것처럼 #3 의 경우 더 큰 물질이 발생하는 현상과 상통한다. 이는 침지가 진행됨에 따라 해당 시편 (#3) 의 도막 결함이 증대됨에 기인한 것으로 판단된다. 한편, 가장 두꺼운 도막 (140 $\mu$ m) 의 경우, 16 주 경과 시점에서도 유속에 따른 임피던스의 변화는 보이지 않는다.

시간 경과에 따른 노화 및 부식거동은  $10^{-2}$ Hz 에서 시간 경과에 따른 임피던스의 특성을 도시한 Fig. 12 및 13 에서 더욱 뚜렷이 나타난다. 즉, 높은 유속에서 저항 값이 급격히 감소하고 있음을 알 수 있었다. #2 의 경우에는 도막의 노화가 많이 진행되었음이 관찰되었다. 그러나 #1 은 16

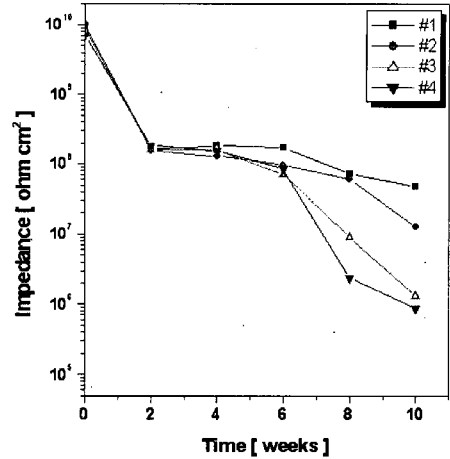


Fig. 12 Impedance characteristics at  $10^{-2}$  Hz frequency with exposure time (70 $\mu$ m)

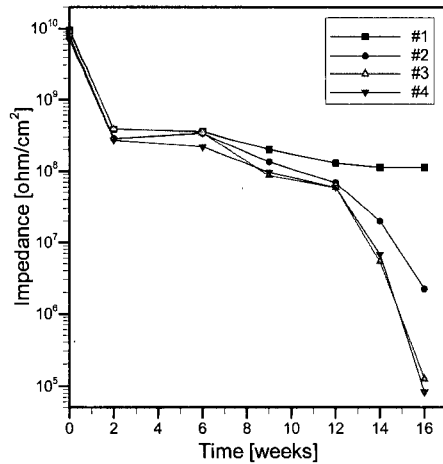


Fig. 13 Impedance characteristics at  $10^{-2}$  Hz frequency with exposure time (90 $\mu$ m)

주경과 후에는 약  $10^8\Omega$  의 일정한 값은 계속적으로 유지하고 있었다. 70 $\mu$ m 의 경우 경향성은 90 $\mu$ m 와 비슷하나 노화속도는 빠름을 알 수 있다.

도막의 접착력 측정 결과를 Fig. 14 에 도시하였다. 90 $\mu$ m 의 경우는 임피던스의 특성과 잘 일치하고 있음을 보여준다. 노화가 많이 진행된 #3, #4 의 경우 부착력 역시 #1, #2 에 비해 낮게

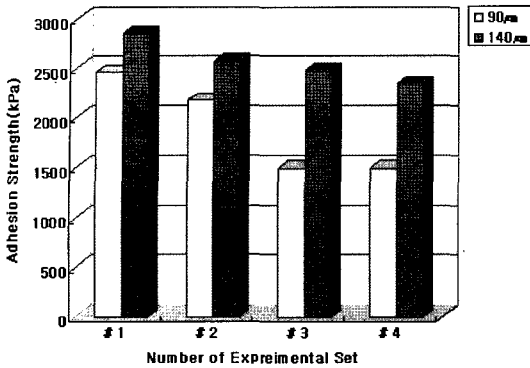


Fig. 14 Adhesion strengths after 16week exposure

나타났다. 또한 140µm 의 경우, 임피던스 특성에서는 뚜렷한 변화를 관찰할 수 없었으나, 부착력 테스트결과 16 주 경과 후, 유속이 증가함에 따라 부착력은 낮게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

5. 결론

유기도막의 두께 변화와 유속 변화에 따른 물 흡수 거동변화를 교류 임피던스법을 이용하여 조사하였다. 유기 도막의 두께가 얇을수록 유속이 증가함에 따라 금속 표면에 산소의 공급이 원활하게 되고, 그리고 유속으로 인한 전단응력에 의해 부식 속도 및 도막 노화는 촉진됨을 알 수 있었다. 침지 기간에 따른 노화거동 추이는 초기에는 뚜렷한 변화를 보이지 않았지만 일정한 시간이 경과 후, 급격한 변화를 보였다.

본 연구결과는 선박의 방식도장시스템 설계에 있어서 도막의 방식성능을 평가할 수 있는 기본 자료로 활용될 수 있는 것으로 판단된다. 특히, 기존의 방식설계는 정지된 침지시편에 의한 방식성능에 기초하고 있으나 본 연구에서 나타난 것처럼 선박 속도가 증대되면서 도막으로의 물 흡수가 촉진되고 도막의 열화가 앞당겨짐에 따라 선속을 고려한 보다 보수적인 방식시스템의 설계가 필요함을 시사하고 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 우수연구센터 육성사업(부산대학교 첨단조선공학연구센터)의 지원으로 수행되었으며, 위 기관의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 박진환, 이근대, 전호환, 2004a, “ 교류 임피던스법에 의한 유기도막의 방식성 평가,” 대한조선학회 논문집, 제 41 권, 제 1 호, pp. 88-93.
- 박진환, 이근대, 전호환, 2004b, “ 흡·탈수 반복 환경에서의 유기도막의 방식성 평가,” 한국해양공학회지, 제 18 권, 제 1 호, pp. 75-79.
- 이학열, 2000, 금속부식공학, 연경문화사, 서울, pp. 221-233.
- Chen, Y. and Jepson, W.P., 1999, “ EIS Measurement for Corrosion Monitoring under Multiphase Flow Conditions,” Electrochimica Acta, Vol. 44, pp. 4459-4463.



< 박 현 > < 박 진 환 > < 하 효 민 >



< 전 호 환 > < 이 인 원 >