

방오도료 도막의 마모율과 분극특성의 상관관계에 관한 평가

정재현¹ · 문경만^{2,†} · 원종필² · 박동현² · 김현명³ · 이명훈⁴ · 백태실⁵

¹한국해양대학교 공대 기계에너지 시스템공학과

²한국해양대학교 공대 조선기자재공학부

³벽산페인트(주)

⁴한국해양대학교 해사대학 기관시스템 공학부

⁵포항대학교 제철산업과

(2014년 1월 11일 접수, 2014년 2월 20일 수정, 2014년 2월 24일 채택)

Evaluation on the Relationship between Wear Ratio and Polarization Characteristics of Anti-Fouling Paint

Jae-Hun Jeong¹, Kyung-Man Moon^{2,†}, Jong-Pil Won², Dong-Hyun Park²,
Yun-Hae Kim², Hyun-Myung Kim³, Myeong-Hoon Lee⁴, and Tae-Sil Baek⁵

¹Dept. of Mechanical & Energy System Engineering, Korea Maritime and Ocean Univ. Busan Korea

²Dept. of Marine Equipment Engineering, Korea Maritime and Ocean Univ. Busan Korea

³ByuckSan Paint & Coating co, Ltd.

⁴Dept. of Marine System Engineering, Korea Maritime and Ocean Univ. Busan Korea

⁵Dept. of Steel Industry, Pohang College, Pohang City, Korea

(Received January 11, 2014; Revised February 20, 2014; Accepted February 24, 2014)

Recently, anti-fouling paints which does not include the poison components such as tin(Sn), copper(Cu) have been increasingly developed in order to inhibit the environmental contamination of the sea water. Moreover, the wear ratios of these anti-fouling paints are very important problem to prolong their life time in economical point of view. In this study, five types of anti-fouling paints as self polishing type were investigated on the relationship between their polarization characteristics and wear ratios. It was verified that there was apparently a good relationship between the wear ratio and polarization characteristics, for example, the wear ratio increased with increasing the impedance ratio, and increased or decreased with the corrosion potential shifting in the negative or positive direction respectively. In addition, the wear ratio decreased with decreasing the corrosion current density. Consequently, it is suggested that we can qualitatively expect the wear ratio by only measuring the polarization characteristics. Therefore, before the examination of the wear ratio was actually carried out in the field, the evaluation of polarization property in the laboratory may give a available reference data for their developments.

Keywords : anti-fouling paint, self polishing type, polarization characteristics, wear ratio, impedance, corrosion potential

1. 서 론

해수중에 침지되어 있는 해양구조물 들은 일반적으로 전기방식법에 의해서 주로 방식되고 있다¹⁻⁷. 그리고 이들 구조물 들이 수중에서 부식되지 않고 장기간 침지되어 있는 경우 많은 종류의 해조류와 따개비 등이 이들 표면에 부착한다. 방오도료는 수중에 노출되어 있는 이들 해양구조물 예를 들면 선체외판, 해양 플랜트, 발전소의 냉각수 취수로 및 열교환기

환기 등에 해양생물의 부착을 억제하는 도료이다. 특히 선체외판에 이들 해양생물의 부착을 억제함으로써 선체저항을 감소시켜 연료비의 절감을 가져오는 방오도료의 역할은 극히 중요하다고 생각된다. 따라서 오래 전부터 여러종류의 방오도료^{8,9}가 개발되었으며 최근까지 방오도료의 연구 개발에 선진국의 관심이 집중되어 왔다. 그런데 수년전 부터 선박의 방오도료에 함유된 방오제 즉 독성물질로 알려진 유기주석화합물과 아산화동 등의 용출로 인해 해양환경의 오염을 가속시키는 결과를 초래하게 되었다. 따라서 국제해사기구에서는 전술한 방오제가 함유된 방오도료의 사용을 규

[†] Corresponding author: lab@kmou.ac.kr

제하고 환경친화성 방오도료의 사용을 적극 권장하고 있는 추세에 있다. 최근에 여기에 발 맞추어 자기마모형 방오도료보다 한 단계 진보된 실리콘 수지계통의 무독성 방오도료가 개발 되었으나 수지 입자의 비산에 의해 주변 선박의 도장작업에 지장을 주는 사례가 보고되고 있다. 향후 우수한 내식성을 가진 방청도료의 개발은 물론 환경 친화적이면서도 장기간의 방오효과가 있는 저렴한 방오도료의 개발이 절실히 요망되고 있는 현실에 직면해 있다.

본 연구에서는 상기한 목적에 부응하여 개발하고 있는 몇 종류의 방오도료에 대해서 실제 현장의 마모율 실험장치에서 측정된 방오도료의 마모율과 실험실에서 전기화학적 방법으로 측정된 분극특성과의 상관관계에 대해서 비교 고찰하였다. 그동안 방청도료의 내식성에 대한 전기화학적 연구¹⁰⁻¹³⁾는 있었으나 방오도료의 마모율에 대한 전기화학적 고찰은 거의 없는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구의 결과는 실험실에서 분극특성만의 고찰로 방오도료의 마모율을 정성적으로 평가 할 수 있는 중요한 참고자료가 되리라 기대된다.

2. 시험편 재료 제작 및 실험 방법

일반적으로 방오도료의 주성분은 도막강도를 부여하는 바인더, 방오제의 용출을 유도하는 수지 및 방오제로 구성된다. 본 연구에서 실험한 방오도료의 종류는 도막이 해수와 접촉하여 가수분해에 의한 방오제의 용출과 동시에 수지가 용해하는 자기 마모형이다. 그리고 수지와 방오제의 첨가변수에 의한 5종류의 방오도료(RT 05, 07, 08, CMP, NP)를 20cm x 3cm x 0.3cm의 SS400강의 시험편에 도장(DFT : 25 μ m)하였다. Table.1 은 본 실험에 사용된 방오도료의 주요 화학 조성을 나타내고 있다.

그리고 이들 5종류의 시험편을 각각 2x3cm의 크기로 절단하고 표면적 1cm²만을 남기고 나머지는 에폭시로 절연시켰다. 그리고 가장자리에 구멍을 뚫어 동선으로 연결 하여 시험편을 제작하였다. 그리고 각각의 시험편을 2의 비이커에

Table 1. Chemical composition of anti-fouling paints coated at various test specimens

Types	Epoxy bin.	Col. pig.	Fill.	Chain tran. agent	Rcs.	Solv.	Initi.	Addit.	S.G
RT05	39	4	12	•	•	•	•	•	0.95
RT07	41	2	15	•	•	•	•	•	0.96
RT08	41	4	13	•	•	•	•	•	0.96
CMP	40	5	16	•	•	•	•	•	0.97
NP	40	2	10	•	•	•	•	•	0.96

채워진 천연해수의 유동상태(3cm/s의 유동속도 : PIV : ParticleImage Velocimetry로 측정)에 침지한 후 침지 직후와 침지 20일 후의 표면의 임피던스를 측정하였다. 그리고 침지 20일 후 임피던스를 측정한 후 부식전위와 양극 및 음극 분극곡선을 측정하였다. 단, 측정시의 기준전극은 포화카로멜 전극(SCE) 그리고 대극은 백금을 사용하였다. 또한 표면상태를 디지털영상 현미경으로 관찰하였다. 그리고 벽산페인트(주)에서 실제현장의 마모율 실험은 실험용 해수 탱크에서 Fig. 1과 같이 원형판(원판크기 : 지름 40cm),의 회전에 의한 즉 선속 20.3Knots, 운항율 100%로 하여 10주간의 도막두께 변화를 측정 하였다. 마모율 실험에 이용된 시험편은 30cm x 10cm x 0.3cm의 아크릴 판을 사용하였으며 침지직전에 측정된 도막두께는 RT.05: 141.3, RT.07: 136.1, RT.08: 141.9, NP: 132.4, CMP: 117.8 μ m(DFT)였다.

그리고 실험실에서 측정된 분극특성 및 임피던스의 변화율과 실제의 현장에서 측정된 도막의 마모율 변화율과의 상관관계를 비교 고찰 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 침지 20일후의 방오도료 시험편의 부식전위 변화를 나타내고 있다. CMP시험편의 부식전위가 가장 높고 RT.07 시험편의 부식전위가 가장 낮음을 알 수 있다. 일반적으로 방청도료의 경우 해수용액에서 부식전위가 낮은 경우 정성적으로 내식성이 좋지 않은 것으로 생각할 수 있다. 따라서 CMP와 NP시험편의 경우 상대적으로 내식성이 좋으며 RT 계열의 시험편이 내식성이 좋지 않은 것으로 생각된다. 그러나 본 시험편은 방청도료가 아닌 방오도료에 의한 시험편이므로 내식성보다 방오도료의 수명에 영향을 미치는 마모율의 평가가 주 목적이므로 실제의 현장에서 측정된 마모율과의 상호관련성에 대해서 비교 고찰하는 것이 중요하다고 생각된다.

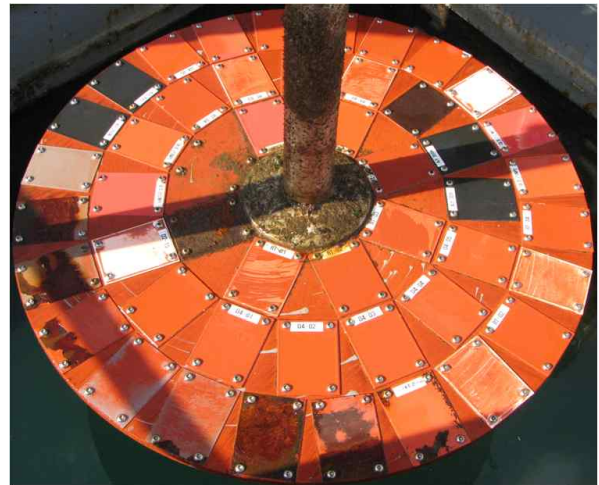


Fig. 1. Experimental apparatus for measuring wear ratio of test specimens coated with anti-fouling paints in the field.

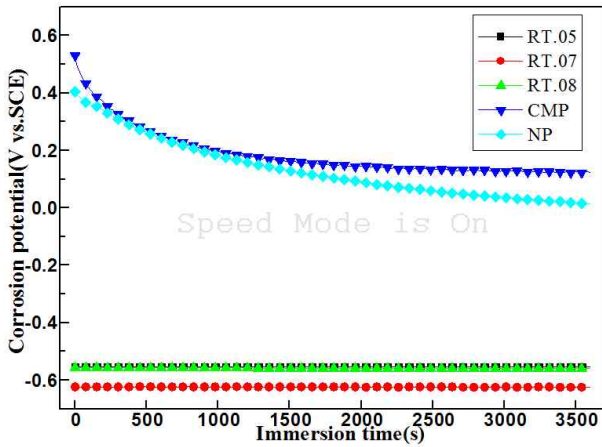


Fig. 2. Comparison of corrosion potentials with immersion time.

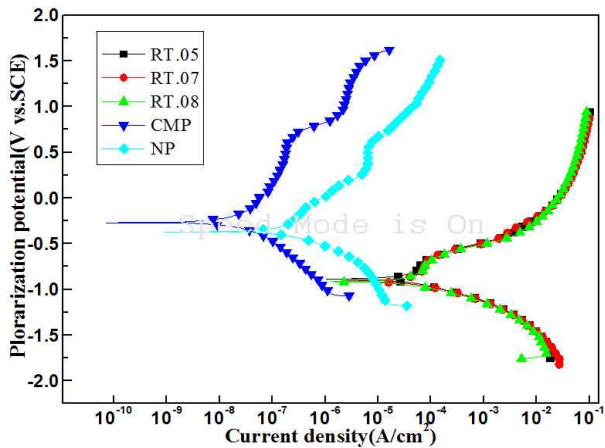


Fig. 3. Variation of cathodic and anodic polarization curves in sea water solution.

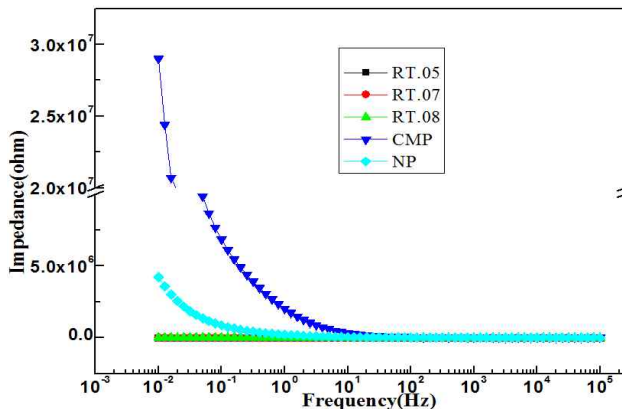


Fig. 4. Variation of impedances for various test specimens in seawater solution.

Fig. 3은 침지 20일 후의 각 시험편의 양극 및 음극 분극곡선을 나타내고 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 CMP와 NP 시험편이 정성적으로 내식성이 좋으며 RT계열의 시험편이 상대적으로 내식성이 좋지 않은 경향을 알 수 있다. Fig. 4는

침지 20일 후의 각 시험편의 임피던스 측정 결과를 보여 주고 있다. 0.01 Hz에서 CMP 시험편의 경우 임피던스가 가장 높은 값을 나타내고 있으며 역시 RT계열의 시험편이 상대적으로 낮은 값을 나타 내었다.

Table 2는 침지 직후(P_1)와 침지 20일 후(P_2)의 0.01 Hz에서의 임피던스값과 $\Delta P (\Delta P = P_1 - P_2)$ 및 임피던스 변화율(%) = $[(P_1 - P_2) / P_1] \times 100$ 을 나타내고 있다. Table 2에서 알 수 있듯이 ΔP 값은 CMP가 가장 적으며 또한 임피던스 변화율(%) 역시 CMP가 11.1%로써 가장 적음을 알 수 있다. 그리고 RT.07이 가장 임피던스 변화율이 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

그리고 Table 3은 벽산페인트(주)에서 실제의 현장에서 측정된 침지 직후와 침지 10주 후의 도막의 두께변화를 나타내고 있다. 즉 침지 직전의 도막을 T_1 , 침지 10주후의 도막의 두께를 T_2 로 했을 경우 도막의 마모율(%) = $(T_1 - T_2) / T_1 \times 100$ 으로 나타낼 수 있다. 그리고 Table 3에서 알 수 있듯이 RT.07이 75.5%로 마모율이 가장 높았으며 그 다음으로 RT.05와 RT.08의 시험편이 높은 마모율을 나타 내었다. NP와 CMP 시험편은 각각 3.8%와 11.1%의 마모율을 나타내었 으며 RT계열의 RT.05와 RT.07 및 RT.08 시험편보다 상대적으로 낮은 마모율을 보여 주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Table 2의 임피던스 변화율(침지 직후와 침지 20일 후의 임피던스 변화율)과 Table 3의 도막 마모율(침지

Table 2. Comparison of impedance(ohm) variation ratios with soon after and 20 days after immersion for various test specimens

	Soon after immersion(P_1)	20days after immersion(P_2)	$\Delta P (P_1 - P_2)$	Var.ratio(%)
RT.05	3.64×10^3	3.88×10^2	3.25×10^3	89.3
RT.07	1.46×10^9	1.21×10^3	1.45×10^9	99.3
RT.08	3.37×10^4	8.49×10^3	2.52×10^4	74.8
NP	6.3×10^4	4.2×10^4	2.1×10^4	33.3
CMP	3.06×10^7	2.9×10^7	1.6×10^6	11.1

Table 3. Variation of wear ratios for test specimens(DFT:μm) obtained from before immersion and after 10 weeks immersion

No	Soon after immersion(T_1)	After 10 weeks(T_2)	$\Delta T (T_1 - T_2)$	Wear ratio(%)
RT.05	141.3	39.2	102.1	72.3
RT.07	136.1	33.4	102.7	75.5
RT.08	141.9	41.3	100.6	70.9
NP	132.4	127.4	5.0	3.8
CMP	117.8	105.6	12.2	10.4

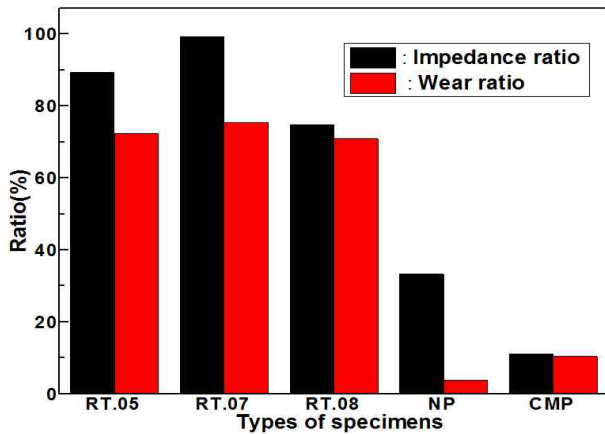


Fig. 5. Relationship between wear ratio and impedance variation ratio for various test specimens in seawater solution.

전과 침지 10주 후의 변화율)의 상호 관계를 나타내고 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 임피던스 변화율과 도막의 마모율 변화가 거의 같은 경향을 나타 내고 있음을 알 수 있다. 즉 임피던스 변화율이 클수록 도막의 마모율 변화율도 동시에 커지는 경향을 알 수 있다. 예를 들면 NP와 CMP의 경우 임피던스 변화율이 적은 경우 도막의 마모율도 함께 낮은 값을, 그리고 RT계열의 시험편은 임피던스 변화율과 도막의 마모율 변화가 함께 증가하는 경향을 알 수 있었다. 일반적으로 방청도료의 내식성은 도료자체의 저항과 도막의 두께변화에 의한 저항에 의해서 결정된다. 그리고 동일한 도막의 경우 임피던스가 클수록 내식성은 좋은 것으로 평가된다. 이것은 임피던스가 도막자체의 저항에 좌우되기 때문이다. 본 실험의 경우 임피던스 값이 침지초기에 비해서 침지 20일 후에 감소되어 임피던스 변화율에 영향을 미치고 이들 값이 도막의 마모율과 일치하는 경향을 나타 내었다. 결국 본 실험에서 측정된 모든 방오도료 시험편의 경우 도막자체의 저항에 의한 영향보다 도막의 마모에 의한 두께 감소가 임피던스에 영향을 미친 것으로 생각된다. 따라서 실제의 현장에서 측정된 도막의 마모율과 임피던스 변화율이 일치하는 경향을 보여주는 것으로 생각된다. 결과적으로 새롭게 개발되는 방오도료의 마모율 특성평가를 실제의 현장에서 실험을 행하기 전에, 먼저 실험실에서 이들 방오도료의 전기화학적 특성을 평가하는 것이 연구개발기간의 단축에 의한 경제적인 측면에서 그 의미가 클 것으로 생각된다.

Table 4는 Fig. 2에서 침지 20일 후의 부식전위와 Fig. 3의 분극곡선에서 구한 부식전류밀도와 실제의 현장에서 측정된 도막의 마모율과의 상관관계를 정리하여 나타 내고 있다. Table 4에서 알 수 있듯이 부식전위와 부식전류밀도사이에는 서로 일치하는 경향을 알 수 있다. 예를 들면, 부식전위가 가장 높은 CMP 시험편의 경우 부식전류밀도는 가장 적었으며 부식전위가 가장 낮은 RT.07 시험편은 부식전류밀도가 가장 큰 값을 보여 주고 있음을 알 수 있다.

Table 4. Comparison of corrosion potentials, corrosion current densities, and wear ratios for the test specimens

No	E_{cor} (V vs.SCE)	I_{cor} (A/cm ²)	Wear ratio(%)
RT.05	-0.54	2.1×10^{-5}	72.3
RT.07	-0.63	4.5×10^{-5}	75.5
RT.08	-0.56	4.3×10^{-5}	70.9
NP	0.01	9.8×10^{-8}	3.8
CMP	0.14	1.01×10^{-8}	10.4

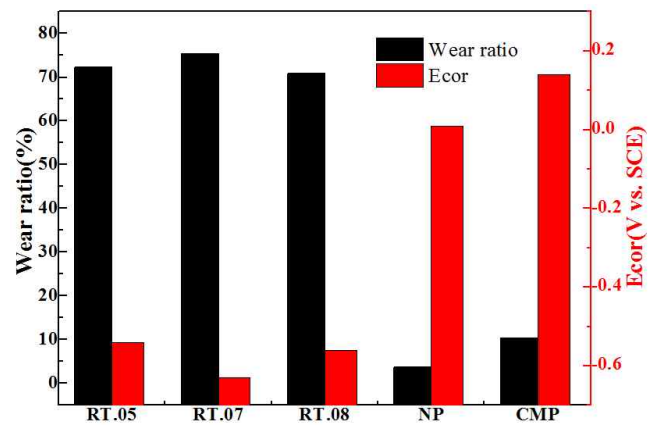


Fig. 6. Relationship between wear ratio and corrosion potentials for various test specimens in seawater solution.

그러나 통상 선박의 선체외판의 경우 방오도료는 방청도료를 먼저 도장한 후에 그 위에 도장하므로 내식성 평가보다는 방오도료의 수명 즉 도막의 마모율 평가가 중요하다. 따라서 방오도료의 분극특성 즉 부식전위와 부식전류밀도가 방오도료의 마모율과 어떤 상관관계를 가지고 있는지에 대해서 비교 고찰하는 것이 무엇보다 중요하다고 생각된다.

Fig. 6은 Table 4에서 정리한 시험편의 부식전위와 도막의 마모율과의 상관관계를 나타 내고 있다. 마모율이 높을 수록 부식전위는 낮은 값을 그리고 부식전위가 귀한 값을 나타 내면 마모율은 낮은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 부식전위가 낮은 것은 도막의 마모에 의한 도막두께의 감소에 의해서 물과 용존산소 및 염소이온의 침입이 용이하여 시험편 표면의 산화막의 파괴에 의해서 양극분극이 감소된 것으로 생각된다. 따라서 도막의 마모율과 부식전위의 변화가 서로 상관 관계가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 Table 4에서 정리된 도막의 마모율과 부식전류밀도의 상관관계를 나타내고 있다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 도막의 마모율이 클수록 부식전류밀도는 큰 값을 나타내며 부식전류밀도가 적으면 도막의 마모율도 역시 적은 경향을 나타내었다. 도막의 마모에 의해서 도막 두께가 감소하면 전술한 바와 같이 부식전위가 낮아지며 동시에 부식전류밀도는 증가하게 된다. 결과적으로 도막의 마모에 기인한 두께

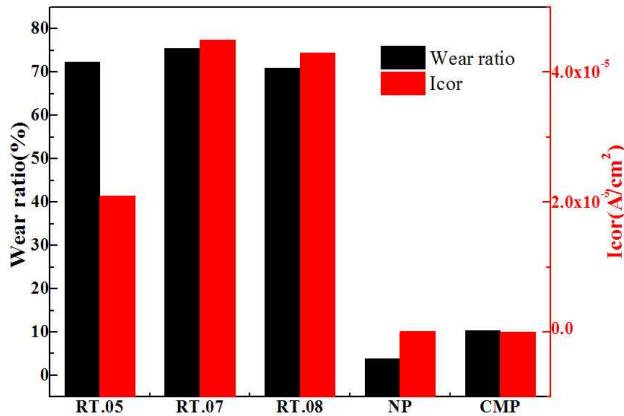


Fig. 7. Relationship between wear ratio and corrosion current densities for various test specimens in seawater solution.

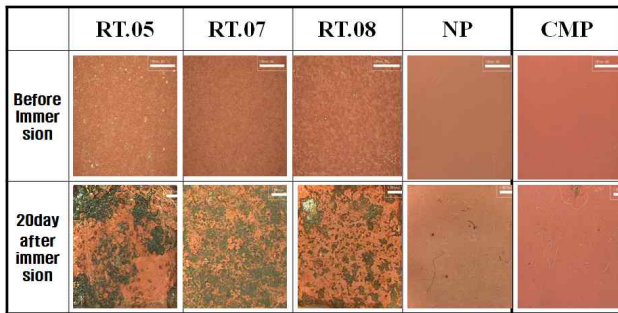


Fig. 8. Comparison of surfaces morphologies between before immersion and after 20days immersion.

변화에 의한 시험편의 내식특성 변화가 방오도료의 마모율과도 서로 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 시험편의 침지직전과 침지 20일 후에 분극곡선을 측정 후의 표면상태를 보여 주고 있다. 침지직전에는 시험편 모두의 표면상태가 거의 같은 모습을 나타내었으나 침지 20일 후 분극곡선을 측정한 후의 표면상태는 시험편에 따라 상당한 차이를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 예를 들면 NP와 CMP의 시험편은 침지전후의 상태가 큰 차이를 보이지 않았으나 RT 계열의 시험편의 경우 침지 20일 후의 표면상태는 방오도료가 상당히 마모되고 박리된 모습을 알 수 있다. 만약 이들 시험편이 방청도료에 의한 시험편이라고 가정할 경우 RT계열의 시험편은 내식성이 좋지 않은 것으로 평가할 수 있다. 따라서 시험편의 분극특성에 대한 평가는 방오도료의 마모율을 정성적으로 예측할 수 있는 유익한 참고

자료가 될 수 있음을 재확인 할 수 있었다.

4. 결론

지금까지 방오도료의 마모율과 분극특성의 상관관계에 대해서 비교 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 시험실에서 측정한 임피던스 변화율과 실제의 현장시험에서 측정한 도막의 마모율은 서로 상당히 일치하는 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 즉 임피던스 변화율이 클수록 도막의 마모율 변화도 크지는 경향을 알 수 있었다.
2. 부식전위가 높을수록 마모율은 감소하고, 부식전위가 낮을수록 마모율은 증가하는 경향을 알 수 있었다.
3. 분극곡선상의 내식성이 좋을수록 마모율이 저하하고 부식전류밀도가 클수록 마모율도 증가하는 경향을 알 수 있었다.
4. 결과적으로 방오도료의 시험편을 실험실에서 전기화학적 실험에 의한 분극특성 즉 내식특성을 평가함으로써 도막의 마모율을 정성적으로 예측할 수 있다고 생각된다.

References

1. P. Cicognami, *J. of Electrochem. Soc.*, **137**, 1689 (1990).
2. K. G. Compton, *Corrosion*, **17**, 115 (1961).
3. P. O. Gartland, E. I. Barde, R. E. Andresen, and R. Johnson, *Corrosion*, **40**, 127 (1984).
4. M. Hiramatsi, M. Hino, and T. Omi, *Zairo-to-Kankyo*, **45**, 33 (1996).
5. D. A. Jones, and N. R. Nair, *Corrosion*, **41**, 357 (1985).
6. J. Newman, *J. of Electrochem. Soc.*, **130**, 3555 (1991).
7. U. Steinsmo, and E. Bardal, *J. of Electrochem. Soc.*, **136**, 3588 (1989).
8. H. J. Sung, *The outline of Vessel paint*, Dong Ju Comp. Ltd. (1990).
9. D. H. Jeon, *The Control of Corrosion and Corrosion Prevention*, Hyosung Pub. Ltd., 388 (1979).
10. K. M. Moon, H. R. Whang, M. H. Lee, H. M. Kim, *J. of Ocean Eng. Soc.*, **21**, 65 (2007).
11. K. M. Moon, Y. H. Kim, M. H. Lee, H. M. Kim, *J. of Ocean Eng. Soc.*, **23**, 68 (2009).
12. K. M. Moon, Y. H. Kim, M. H. Lee, J. P. Won, D. H. Park, *J. of Ocean Eng. Soc.*, **25**, 85 (2011).
13. H. J. Sung, J. G. Kim, M. H. Lee, K. J. Kim, *J. of Kor. Soc. of Mar. Eng.*, **29**, 519 (2005).