

工學碩士 學位論文

무기징크 프라이머용 에틸실리케이트
바인더의 加水分解反應 研究

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

工 業 化 學 科

權 海 京

工學碩士 學位論文

무기징크 프라이머용 에틸실리케이트
바인더의 加水分解反應 研究

指導教授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

工 業 化 學 科

權 海 京

權海京의 工學碩士 學位論文을 認准함

2006年 2月

主 審 工學博士 李 根 大 (印)

委 員 工學博士 徐 且 守 (印)

委 員 工學博士 朴 振 換 (印)

A study of hydrolysis reaction of the ethyl silicate binder for inorganic zinc shop primer

Hae -kyoung Kwon

Department of Industrial Chemistry, Graduate school

Pukyong National University

Abstract

Inorganic zinc silicate shop primer is one of wildy used shop-primers in new building shipyards, steel construction companies and other steel related companies for temporary protection of the steel among various kinds of shop primers.

Inorganic zinc silicate has provided excellent anti-corrosive property during the period of construction and application property in automatic application line, it is as one of modern shop primers which have been termed 3rd generation primers, offers the potential for arc welding on the coated plate without the need to remove the primer prior to welding.

The risk of forming porosity from released gas in welding will be influenced by several factors such as primer composition, primer thickness, welding process, welding procedure, welding position and etc.

This study has investigated the diverse ways of formulations to improve the welding properties of inorganic zinc shop primer with the best hydrolysis degree of ethyl silicate binder and solvent composition for hydrolysis reaction, proper quantity of zinc duct in formulation and effects of different kinds of extend pigments and additives.

This study also has established the test method, the procedure and the evaluation of welding properties.

Keywords : Ethyl silicate, hydrolysis, zinc primer, welding.

목 차

Abstract	I
Contents	III
List of figures	VI
List of tables	VIII
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 Ethyl silicate binder 특성	3
2.2 Ethyl silicate binder 규격	5
2.3 가수분해도	6
2.4 가수분해도 계산식	6
2.5 촉매 종류와 함량의 영향	10
2.6 용매 종류의 영향	12
2.7 가수분해반응 공정	13
2.8 Shop primer 배합설계의 영향인자	13
2.8.1 아연안료의 함량	13
2.8.2 체질안료의 종류	14
2.9 시험방법	15
2.9.1 용접성 시험	15
2.9.2 용접성 시험용 시편제작 및 조건	17
2.9.3 젤 시간 측정 방법	18

2.9.4 MEK내성시험	19
3. 실험 방법	20
3.1 가수분해도 차이에 따른 시험	20
3.2 촉매 종류에 따른 시험.....	21
3.3 촉매 농도에 따른 시험.....	22
3.4 용매 종류에 따른 시험.....	23
3.5 가수분해 공정에 따른 시험	24
3.6 가수분해도 시의 온도 차이에 따른 시험	25
3.7 Shop primer 배합 설계의 영향 인자	26
3.7.1 아연 함량에 따른 시험	26
3.7.2 체질안료에 따른 시험	26
4. 결과 및 고찰	27
4.1 가수분해도 차이에 의한 결과	27
4.1.1 젤 시간 측정시험 결과	27
4.1.2 MEK 내성시험 결과.....	28
4.1.3 분자구조 확인 결과	30
4.1.4 분자량 측정 결과.....	31
4.2 가수분해 촉매 종류에 의한 결과	32
4.2.1 젤 시간 측정시험 결과	32
4.2.2 분자구조 확인 결과	34
4.3 가수분해 용매의 종류에 의한 결과.....	36
4.3.1 젤 시간 측정시험 결과	36

4.3.2 분자구조 확인 결과	38
4.4 가수분해 공정, 온도, 촉매 농도에 의한 결과	40
4.5 용접성능 평가시험 결과	41
4.5.1 가수분해도 차이에 의한 용접성 결과	41
4.5.2 아연함량에 의한 용접성 결과	46
4.5.3 아연함량과 가수분해도 차이에 의한 용접성 결과	47
4.5.4 체질안료 종류에 의한 용접성 결과	49
5. 결론	51
References	53

List of figures

Fig. 1	Results of gel time measurement by different hydrolysis degree	28
Fig. 2	Results of MEK resistance by different hydrolysis degree.....	29
Fig. 3	FT-IR spectrum by different hydrolysis.....	30
Fig. 4	GPC chromatogram by different hydrolysis degree.....	31
Fig. 5	Results of gel time measurement by different catalysts	33
Fig. 6	FT-IR spectrum by different catalyst.....	35
Fig. 7	Gel time measurement by different solvents.....	37
Fig. 8	FT-IR spectrum by different solvents	39
Fig. 9	Gel time measurement by hydrolysis methods	40
Fig. 10	Results of welding test by different hydrolysis degree	42
Fig. 11	Photos of welding test by different hydrolysis after 1 day	43
Fig. 12	Photos of welding test by different hydrolysis after 2 days.....	44
Fig. 13	Photos of welding test by different hydrolysis after 4 days.....	45
Fig. 14	Results of welding test by different zinc dust ratio	47

Fig. 15 Results of welding test by different zinc dust content and hydrolysis degree.....	48
Fig. 16 Results of welding test by different extend pigments	50

List of tables

Table 1	List of main suppliers of ethyl silicate	5
Table 2	Kind of catalysts for hydrolysis	11
Table 3	Kind of solvents for hydrolysis	12
Table 4	Kind of extend pigments	14
Table 5	National standard for welding test.....	16
Table 6	Conditions of welding test.....	17
Table 7	Scale for resistance rating	19
Table 8	Formulation by different hydrolysis degree	20
Table 9	Formulations by different catalysts	21
Table 10	Formulations by different catalyst consistency	22
Table 11	Formulations by different solvents	23
Table 12	Formulation by different hydrolysis procedure	24
Table 13	Formulation at high temperature of hydrolysis.....	25
Table 14	Table by different extend pigments.....	26
Table 15	Results of gel time by different hydrolysis degree	27
Table 16	Results of MEK resistance by different hydrolysis degree	29
Table 17	Results of molecular weight by SPC chromatogram	32
Table 18	Results of gel time by different catalysts	33
Table 19	Results of gel time by different solvents.....	37
Table 20	Results of gel time by different hydrolysis methods	40

Table 21	Results of welding test by different hydrolysis degree	42
Table 22	Results of welding test by different zinc ratio	46
Table 23	Results of welding test by different zinc content and hydrolysis degree	48
Table 24	Results of welding test by different extend pigment	

1. 서론

Shop primer는 철 구조물의 제작, 운반, 조립 기간 동안 녹 발생을 방지하기 위하여 연마제 브라스트 처리된 철판에 박막으로 도장되는 도료로서 구조물의 조건에 따라 2차 표면처리를 거친 후 지정된 후속 도료계로 도장되는 것을 말한다.[1] Shop primer의 의미는 일반적으로 철판을 보호하기 위하여 도장하는 1차 도료를 의미하는 primer와 실내작업장에서 도장된다는 의미인 shop의 합성어이다.

희생양극효과를 이용한 inorganic zinc primer의 확대적용과 구조물의 생산공정 단축으로 단폭형, 장폭형 polyvinyl butyral, epoxy non-zinc, epoxy zinc와 같은 재래식 shop primer의 방청성능 저하 문제는 해결되었으나, 최근 shop primer는 고유의 요구되는 특성인 일시방청의 목적보다는 진보된 용접 방법에 의한 고속, 고온에서 용접시 용접 결함의 최소화로 구조물의 장기 내구성을 강화하기 위해 inorganic zinc shop primer의 용접성능을 더 요구하고 있는 실정이다.

Shop primer의 우수한 용접성능 확보를 위해서는 주 바인더인 ethyl silicate의 경화성능을 확보하는 것이 무엇보다도 중요하며, 그리고 용접시의 고온에서의 열 안정성을 가지는 물질의 사용과 적절한 배합의 구성이 요구된다.

본 연구는 구조물의 가공기간 동안의 방청성 유지와 고속, 고온에서 자동 아크 용접시의 용접결함을 최소화하기 위한 shop primer 설계에 필요한 ethyl silicate binder의 가수분해 기법과 배합설계에 대하여 고찰 하였다.

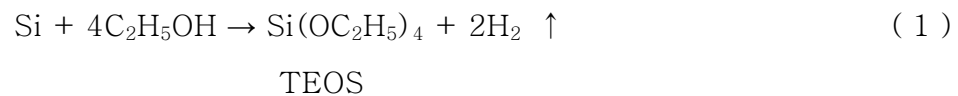
또한 ethyl silicate binder의 경화성능을 위하여 가수분해 비율과 가수분해 반응시의 사용용매, 촉매, 공정등의 가수분해 반응인자들에 대한 검토를 통한 최적의 조건과, 도막중의 아연비율과 체질안료 종류에 따른 배합설계의 최적조건을 조사하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 Ethyl silicate binder의 특성

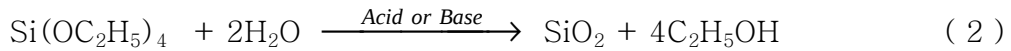
Ethyl silicate는 액상으로서 순수한 silica를 형성할 수 있는 Tetra ethyl ortho silicate (TEOS)의 일반적인 명칭이다. Ethyl silicate는 적절한 가수분해와 적당한 silica 함량을 포함할 때 세라믹 형태를 가지는 내열성의 물질로 사용되고, 또한 zinc dust와의 배합으로 방청성을 가진 도막을 형성한다. [6]

TEOS는 금속 silicone과 무수에탄올의 합성에 의해 식(1)과 같이 만들어 진다:



합성된 물질은 TEOS 94% 이상의 단량체를 함유하는 농축 ethyl silicate 또는 28%의 SiO₂을 가진 물질로 생성되며, 그리고 정제를 통하여 에탄올과 같이 낮은 비점을 가진 물질과 이량체, 삼량체 등이 제거되면서 99% 단량체와 28.5%의 SiO₂를 함유하는 순수 ethyl silicate가 만들어 진다. Ethyl silicate가 100% 완전한 가수분해반응을 하면, 이론적으로 silica와 에탄올을 형성한다.

100% 가수분해 반응은 식(2)와 같다:



그러나 실제적인 가수분해반응은 쉽게 일어나지 않기 때문에 단순 SiO_2 로 생성되는 반응으로 일어나지 않는다. 가수분해반응을 하는 동안 많은 poly-silicate의 중간체가 형성되는데 이 반응은 대부분의 ethyl group이 소진되거나, 선상 구조의 Si-O-Si- 가 완전히 소비될 때까지 poly-silicate의 분자량과 체인의 길이가 증가되면서 일어난다. 반응 현상은 액상의 ethyl silicate와 물의 혼합물이 반응열에 의해 점성이 높아지고 젤 상태로 되면서 백색의 silica 분말이 형성되는 것으로 관찰할 수 있다.

바인더로서의 ethyl silicate는 이와 같은 가수분해반응에 의해서 만들어진, 즉 안정된 조건하에서 부분적인 TEOS의 가수분해에 의해서 안정된 poly-silicate 또는 “pre-polymer” 라고하는 혼합물이 만들어진다는 것이다.

부분적으로 가수분해된 혼합물을 바인더로 사용될 때 저장 안정성의 제한이 있으므로, 적정량의 젤 촉매나, pH의 변화 또는 적당량의 물의 첨가에 의해 안정한 가수분해 혼합물을 만들 수 있다.[7]

2.2 Ethyl silicate binder 바인더 규격

본 연구에 사용된 물질은 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 의 길이가 평균 5이고 한 분자 안에 Si 원자가 한 개에서 아홉 개인 단량체, 이량체, 삼량체, 고중합체 또는 고리 중합 실리케이트 등의 혼합물이다.

SiO_2 함량은 약 41% 이고, 비중은 1.05~1.07, 그리고 평균분자량은 744 이다.

평균 5 개의 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 단위를 가진 ethyl silicate binder의 일반적인 구조는 다음과 같다:

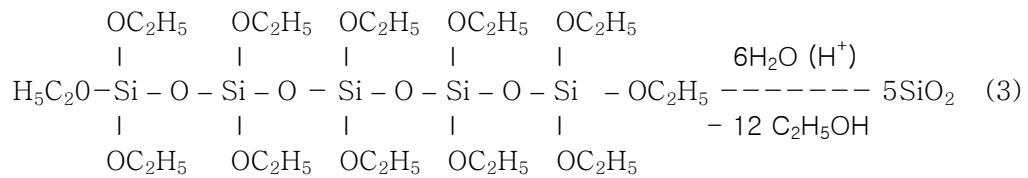


Table 1 List of main suppliers of ethyl silicate

Trade name	Producer	Country
Silikat TES 40 WN	Wacker Chemi	Germany
Silbond 40	Silbond Corp.	USA
Dynasil 40	Degussa-Hull	Germany

2.3 가수분해도

부분적인 가수분해반응에 사용되는 물과 촉매의 함량은 ethyl silicate binder을 설계하는데 매우 중요한 인자들이다.

가수분해반응에 사용되는 물의 함량은 도료배합 중에 사용되는 체질안료와 용제 속에 함유되어 있는 물의 양을 뺀 후 계산하여야 한다. 배합 중의 과량의 물은 저장 중에 젤화 및 도료 사용시의 작업성 저하와 안정성 저하에 의해서 도료의 젤화를 일으킬 수 있다.[8]

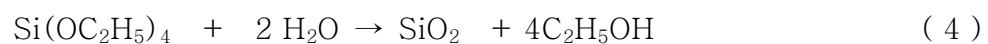
한편, 요구되는 것 보다 적은 함량의 물은 경화 성능 저하에 따른 미 반응 도막의 형성과 도막의 경도저하 등을 야기시킬 수 있다. 일반적인 가수분해도는 80~95% 사이이며, 본 연구에서는 가장 우수한 건조성과 작업성을 조사하기 위하여 99%의 가수분해도 까지 조사하였다.

2.4 가수분해도 계산식

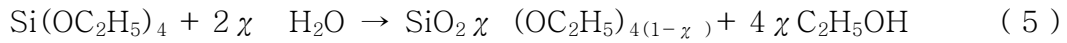
Ethyl silicate의 완전한 가수분해는 이론적으로 silica와 에틸알코올을 생성한다.

100% 가수분해 반응과 전체 가수분해 반응식은 식 (4)와 식 (5)에 나타내었다.

순수 ethyl silicate의 가수분해반응은 식 (4)와 같다.



Ethyl silicate를 ‘ χ ’ 범위까지 가수분해 한다면 식 (5)와 같다:



Ethyl silicate를 χ 까지 가수분해 시킬 때의 생성물인 $\text{SiO}_2\chi(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4(1-\chi)}$ 는 상업용 ethyl silicate의 당량 계산과 정확한 가수 분해도를 계산할 수 있다.

식 (4)와 식 (5)는 바인더에 요구되는 가수분해도에 필요한 물의 함량을 계산할 수 있고, 당량은 식 (5)에서 각각의 분자량을 적용하여 식 (6)과 같이 얻을 수 있다.

Equivalent weight

$$\begin{aligned} &= \text{SiO}_2\chi (\text{OC}_2\text{H}_5)_{4(1-\chi)} = 28 + 16(2\chi) + 45(4-4\chi) \\ &= 28 + 32\chi + 180 - 180\chi = 208 - 148\chi \end{aligned}$$

or

Equivalent weight

$$= 208 - 1.48H \quad (H = \% \text{ hydrolysis}) \quad (6)$$

Ethyl polysilicate에서 SiO_2 의 농도는 식 (7)과 같다

$$\frac{\text{Molecular weight of SiO}_2 \times 100}{\text{Equivalent weight of ethyl polysilicate}}$$

or

$$\% \text{ SiO}_2 = \frac{\text{Molecular weight of SiO}_2 \times 100}{208 - 1.48H} \quad (7)$$

어떤 요구되는 가수분해도를 가진 바인더를 만들기 위하여 ethyl polysilicate의 당량에 대한 첨가되어야 할 물의 양 계산식은 식 (8)과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Weight of water} = & 0.36 (\% \text{ hydrolysis desired} \\ & - \% \text{ hydrolysis in ethyl polysilicate}) \end{aligned} \quad (8)$$

바인더에서 요구되는 SiO₂ 함량을 얻기 위하여 첨가되어야 할 용제의 함량은 식 (9)에 의해서 결정된다:

$$\begin{aligned} \text{Weight of solvent to be added} = & \\ & \frac{6000}{\% \text{ SiO}_2} - \text{weight of ethyl silicate} - \text{weight of water added} \end{aligned} \quad (9)$$

예를 들어 41%의 SiO₂를 함유하는 상업용 ethyl silicate로부터 SiO₂ 함유량이 18%이고, 85%의 가수분해도를 가진 바인더를 만들기 위하여 식 (7)로부터 ethyl polysilicate의 가수분해 %을 계산할 수 있다:

$$41 = 6000 / (208 - 1.48H)$$

$$H = 41.66$$

이는 식 (6)에 사용된 ethyl polysilicate의 당량을 계산할 수 있다.

Ethyl polysilicate의 당량은 다음과 같다.

$$= 208 - 1.48(41.66) = 146.34$$

식 (8)에 의해 85% 가수분해된 바인더를 만들기 위하여 첨가되어야 할 물의 양은 식 (8)에 의해서 계산된다.

$$\text{Weight of water} = 0.36(85-41.66) = 15.6\text{kg}$$

18%의 최종 silica 함량을 위하여 첨가되는 용제의 함량은 식 (9)로부터 계산된다.

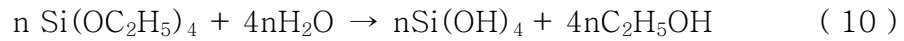
$$= (6000/18) - 146.34 - 15.6 = 171.4\text{kg}$$

그리고 가수분해 반응시의 용매로는 ethanol, isopropanol, ethoxyethanol, ethoxy ethyl acetate 또는 이들의 혼합물들이 사용된다. 가수분해 반응은 산 촉매가 함유된 물을 부가하여 혼합하면서 발열반응이 끝날 때까지 교반한다.

바인더는 약 24 시간의 숙성 반응을 거친 후에 사용 가능하다.

일반적으로 ethyl silicate의 경화는 가수분해와 중합의 2단계의 화학반응에 의해 일어난다.

그 첫 번째는 식 (10)과 같은 가역반응이다.



알코올이 없는 상태에서는 silica의 형성에 의해 식 (11)과 같이 중합이 일어난다.



식 (11)에서는 2 mol의 물이 ethyl silicate 각각의 mol에 작용하는 것을 설명하고 있다. 여기서 100% 가수분해 생성물을 만들기 위해서는 약 2mol의 물이 필요한 것을 알 수 있다.

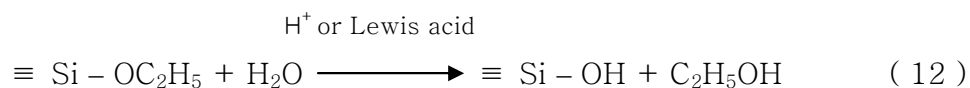
식 (10)과 (11)에 의하면 100% 가수분해반응을 시키기 위해 필요한 물의 총량은 사용된 ethyl silicate의 무게에 대해 17.36%가 된다. 만약 ethyl silicate-40이 원재료로 사용되었다면, 100% 가수분해에 ethyl silicate-40의 무게에 대해 14.5%의 물이 필요하다.

2.5 촉매 종류와 함량의 영향

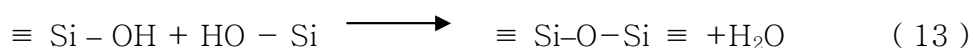
일반적으로 가수분해반응에 있어서 적정량보다 적은 산을 함유하면 반응물 중에서 SiO_2 의 침전현상과 요구되는 것보다 낮은 효율의 SiO_2 바인더가 만들어진다. 한편 과량의 산 함량은 silanol이 silanol group 또는 alkoxy

group과의 응축반응이 촉진되어 바인더 내에서 저장안정성을 저하시키게 된다.

가수분해 반응에서 적은 양의 산이나 염기를 첨가하는 것은 다소 특이한 경우이고, 그 이유에 대한 개략적인 설명은 다음과 같다.



Machanism:



이 식 (13)에서 규산 에스테르가 알코올과 함께 형성되고, 수소이온 (H^+) 또는 Lewis acid는 소모와 생성의 연속으로 반응을 지속시킨다.

Table 2 Kind of catalysts for hydrolysis

No	Common names	General formula
1	Hydrochloric acid	HCl
2	Sulfuric acid	H_2SO_4
3	Acetic acid	CH_3COOH
4	Nitric acid	HNO_3
5	Formic acid	HCOOH
6	Hydroflouric acid	HF
7	Ammonium Oxalate monohydrate	$(\text{COONH}_4)_2$

2.6 용매 종류의 영향

용매는 가수분해 반응에서 ethyl silicate binder의 경화성능과, 요구하는 가수 분해도를 얻기 위한 중요한 인자 중의 하나이다. 본 연구에 사용된 용매는 용매 자체의 극성도, ethyl silicate binder 및 물과의 상용성을 고려하여 선택하였다.[9]

본 연구에 사용된 기본 용매의 특성은 Table 3과 같다.

Table 3 Kind of solvents for hydrolysis

No	Type	Evaporation rate	Sp. Gr.	Solubility in water
1	Isopropyl Alcohol	2.3	0.79	Unlimited
2	Propylene glycol monomethyl ether	0.7	0.92	Unlimited
3	Ethylene glycol monobutyl ether	0.08	0.903	Unlimited
4	Ethyl Alcohol	3.3	0.8	Unlimited
5	Toluene	2.0	0.869	0.05g/100ml

1 Evaporation rate : ASTM D 1901, butyl acetate = 1

2.7 가수분해반응 공정

안정된 ethyl polysilicate binder을 만들기 위해서는 안정된 가수분해 반응 공정에 따라 제조하는 것이 가장 중요하며, 그 공정은 아래와 같다.

- 1) 용매와 ethyl silicate binder을 혼합 한 후 그 용액의 온도를 18 ~ 25 °C로 조절 한다.
- 2) 1%-HCl를 약 30분 동안 교반하면서 서서히 주입한다.
- 3) 가수분해 반응을 위하여 2시간 동안 저속으로 교반한다.
- 4) 용매의 휘발을 최소화하고 용액의 온도가 42°C가 넘어서는 안 된다.
- 5) 25°C에서 24 시간 동안 숙성시킨다.

2.8 Shop primer 배합 설계의 영향 인자

2.8.1 아연안료의 함량

음극보호효과 (Cathodic protection)에 의한 강재 보호는 도료 속에 함유되어 있는 다량의 아연 분말에 의해서 이루어진다.

효과적인 방청성을 위하여 각각의 아연입자들 사이, 그리고 아연과 강재 표면과의 접촉이 될 수 있도록 도료배합을 설계하는 것이 매우 중요하다.[10]

이는 도막에 손상이 발생되었을 때 발청의 확산 방지와 손상 부위에 대한 효과적인 갈바니 효과가 작용되어야 하기 때문이다. ASTM D 520에 의해 사용되는 아연의 규격은 총 아연의 함량은 98%w/w 이상 되어야 되고, 금속

아연의 함량은 최소 94%w/w 이상 되어야 된다.

2.8.2 체질안료의 종류

최초 도료 생산 단계에서 체질안료의 용도는 단순히 도료 가격을 낮추기 위한 저가의 충전제 용도로 사용하였다.

현재의 도료배합 설계는 이전과 매우 다르게 도료의 미학적인 면과 기능적인 성능의 만족을 위하여 도료의 일부분으로서의 신중한 체질안료의 선택과 조합이 이루어지고 있고, 체질안료는 기능적인 도구로서 도료의 기능과 응용에 다양한 역할을 하고 있다.[11]

본 연구에서 사용된 체질 안료의 특성은 Table 4와 같다:

Table 4 Kind of extend pigments

	General term	Chemical composition	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Talc	Magnesium silicate	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	900 ~ 1000	
Kaolin	Aluminum silicate	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Silica	Silicium dioxide	SiO_2	1710	2230

2.9 시험 방법

2.9.1 용접성 시험

용접성능 시험은 방청 도료에 의한 기공의 발생 정도와 용접에 대한 적합성 평가, 그리고 시험편과 시험기능의 수행이 신중하게 검토되어야 한다.

공식적으로 인정 된 shop primer에 대한 시험방법은 없으나 European standard(EN 10238:1993)가 shop primer의 용접성 평가 방법으로 사용되고 있다. Shop primer의 용접성 평가를 위한 또 다른 국제 규격이 있으나, shop primer의 상대적인 용접성능은 사용되는 규격에 따라 달라진다. 용접에 있어서 용융 공정은 모재 금속과 용접 비드에 대한 최상의 품질을 보증하는 역할과 함께, 수 많은 기능을 동시에 하는 복잡한 공정 중의 하나이다.

용접성능 시험에 관련된 주요 국제 규격은 Table 5와 같다.

Table 5 National standards for welding test

Code	Title
BS 6084	Comparison of prefabrication primers by porosity rating in arc welding
Lloyds register	Approval prefabrication primers and corrosion control coatings
DVS 0501	Testing the tendency for porosity when welding over shop primer on steel
MIL-STD-248C	Welding and brazing procedure and performance qualification
Bureau veritas	Rules and regulations for the classification of steel ships
Det Norske veritas	Rules for classification, steel ships
DAST 006	Overweldability of workshop primers in steel constructions
NF J 177-115	Shipbuilding-shop primers- influence on the welding and oxyacetylene cutting of plates”

2.9.2 용접성 시험용 시편 제작 및 조건

시험편은 NVE-36 등급의 강판을 사용하였고, 하부시편은 100 x 300 x 15(mm)와 상부시편은 50 x 300 x 15(mm)로 준비하였다. 상, 하부 시편 모두 용제탈지 후 브라스트로 Sa 2.5 정도의 표면처리와 상부시편에서 하부시편과의 접촉면은 간격의 최소화를 위하여 절삭처리를 하였다. 도막두께는 에어 스프레이에 의한 33~37 microns으로 건조도막을 형성시킨 후, 항목당 3장의 동일한 시편을 작성하여 Table 6 조건과 같이 용접성 시험을 수행하였다.

Table 6 Conditions of welding test

Items	Detailed
Welding type	Horizontal fillet welding
Welding method	CO ₂ arc welding
Gas flow	20Liter / min
Electric current	340 - 360A
Electric voltage	35 V
Heat input	14.7 KJ
Welding speed	50mm/min (Carrier welding)
Throat thickness	4.0 - 4.5 mm
Angle of welding	45
Welding wire	KX-200H(FCAW) 1.2 mm manufactured by KISWEL

2.9.3 젤 시간 측정 방법

젤 시간 측정은 ethyl silicate binder의 중합도 및 반응성을 간접적으로 측정 할 수 있는 시험방법 중의 하나로 널리 사용되고 있으며 시험절차는 아래와 같다.

- 1) 측정용액을 15 ml의 용액을 채취한다.
- 2) 교반기로 분당 250~400 회전으로 교반을 시작한다. (젤 시간 측정에 영향을 줄 수 있는 휘발성 물질의 증발을 방지하기 위하여 밀봉하는 것이 매우 중요하다)
- 3) 2.5% ammonium carbamate를 이온 교환수에 넣어 만든 다음, 2 ml를 채취하여 넣고 젤 시간을 측정한다.
- 4) 측정대상 용액이 젤이 될 때까지 계속 교반하고, 젤화는 천천히 진행되는데 평가는 측정용액의 소용돌이가 사라지고 용액표면에 곡선이 형성될 때를 젤 시간의 종료점으로 한다.
- 5) 젤 시간은 온도에 의해 결정되므로 측정 시 25℃의 온도가 일정하게 유지되어야 한다.

2.9.4 MEK 내성시험

MEK 내성시험은 inorganic zinc shop primer의 경화성능 평가를 위한 시험방법으로 제작된 시험편을 일정한 온도 및 습도조건에서, 시간 및 일자 별로 표준시험방법 ASTM D 4752에 준한 MEK 내성시험을 수행한다.

그 경화성능 평가방법은 Table 7과 같다.

Table 7 Scale for resistance rating

Resistance rating	Description
5	No effect on surface; no zinc on cloth after 50 double rubs
4	Burnished appearance in rubbed area; slight amount of zinc on cloth after 50 double rubs
3	Some marring and apparent depression of the film after 50 double rubs
2	Heavy marring: obvious depression in the film after 50 double rubs
1	Heavy depression in the film but no actual penetration to the substrate after 50 double rubs
0	Penetration to the substrate in 50 double rubs or less

3. 실험방법

3.1 가수분해도 차이에 따른 시험

Table 8은 ethyl silicate binder의 경화성능 향상에 의한 shop primer의 용접성능 증대를 위하여 ethyl silicate binder의 가수분해도 비율을 80% 부터 85%, 90%, 95%, 최대 99%까지 조절하여 최적의 조건을 조사하기 위하여 시험하였다.

시험배합은 ethyl silicate binder와 용매는 고정하였고, 화학양론 계산식에 의해 물의 양과 촉매의 양을 달리하여 가수분해도를 설계하였다.

Table 8 Formulations by different degree of hydrolysis

No	Degree of hydrolysis	Quantity of solvent	Quantity of binder	Quantity of water	Quantity of acid
1	80 %	354	216	24.34	.716
2	85 %	354	216	25.86	.761
3	90 %	354	215	27.38	.805
4	95 %	354	216	28.90	.850
5	99 %	354	216	30.11	.886

1 Unit : Weight part

1 Used catalyst : Hydrochloric acid

1 Used solvent for hydrolysis : Propylene glycol monomethyl ether

3-2 촉매 종류에 따른 시험

Table 9는 ethyl silicate binder의 가수분해반응에 있어서 촉매가 반응성에 미치는 영향과 가수분해 반응에 가장 적합한 촉매를 조사하기 위한 목적으로 실시하였다.

시험배합은 동일한 가수분해도 비율 및 용매를 사용하였고, 가수분해 시 사용되는 촉매만 달리 하여 설계하였다.

Table 9 Formulations by different catalysts

No	Used catalyst	Used catalyst
1	HCl	Hydrochloric acid
2	H ₂ SO ₄	Sulfuric acid
3	CH ₃ COOH	Acetic acid
4	HNO ₃	Nitric acid
5	HCOOH	Formic acid
6	HF	Hydrofluoric acid
7	(COONH ₄) ₂	Ammonium oxalate

1 Used solvent for hydrolysis : Propylene glycol monomethyl ether

1 Degree of hydrolysis reaction : 95%

3-3 촉매 농도에 따른 시험

Table 10은 ethyl silicate binder의 가수분해 시의 사용되는 촉매의 농도가 가수분해반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실시하였다. 본 시험에 사용된 촉매는 ethyl silicate binder의 가수분해 촉매로 널리 사용되고 있는 염산을 선정하였고, 시험배합의 설계는 동일한 가수분해도 비율 및 용매를 사용하였고, 사용 촉매의 농도만 달리하여 설계하였다.

Table 10 Formulation by different consistency of acid

No	Degree of hydrolysis	Quantity of solvent	Quantity of binder	Quantity of water	Quantity of acid
1	95 %	354	216	28.90	.850
2	95 %	354	216	28.05	1.700

1 Unit : Weight part

1 Used solvent for hydrolysis : Propylene glycol monomethyl ether

1 Used catalyst : Hydrochloric acid

3-4 용매 종류에 따른 시험

Table 11은 ethyl silicate binder의 가수분해 시의 사용되는 용매의 종류가 가수분해반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실시하였다. 시험 배합은 동일한 가수분해도 비율 및 촉매를 사용하였고, 사용용매의 종류만 달리하여 설계하였다.

Table 11 Formulation by different kind of solvents

No	Degree of hydrolysis	Used solvent for hydrolysis
1	95 %	Isopropyl Alcohol
2	95 %	Propylene glycol monomethyl ether
3	95 %	Ethylene glycol monobutyl ether
4	95 %	Ethyl Alcohol
5	95 %	Toluene

1 Used catalyst : Hydrochloric acid

3-5 가수분해반응 공정에 따른 시험

Table 12는 ethyl silicate binder의 가수분해 시의 공정 차이에 따른 가수분해반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실시하였다. 본 시험은 가수분해 반응 시 용매함량을 줄이고, 상대적으로 ethyl silicate binder와 반응개시제인 물과 촉매의 농도를 높인 조건하에서의 반응을 시킨 후, 보류된 용매를 첨가한 후 결과를 확인하였다.

Table 12 Formulation of different procedure of hydrolysis

Quantity of solvent	Quantity of binder	Quantity of water	Quantity of acid	Quantity of solvent after reaction
210	216	28.90	.850	144

- 1 Unit : Weight part
- 1 Used catalyst : Hydrochloric acid
- 1 Used degree of hydrolysis reaction : 95%
- 1 Used solvent for hydrolysis : Propylene glycol monomethyl ether

3-6 가수분해 시의 온도 차이에 따른 시험

Table 13은 ethyl silicate binder의 가수분해 시의 온도차이에 따른 가수분해반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실시하였다. 가수분해반응 시에 표준조건에서의 최대 반응온도 범위인 42℃을 초과한 평균 반응온도를 60℃까지 상승시켜 그 결과를 확인하였다.

Table 13 Formulation at high temperature of hydrolysis

No	Degree of hydrolysis	Quantity of solvent	Quantity of binder	Quantity of water	Quantity of acid
1	95 %	354	216	28.90	.850

- 1 Unit : Weight part
- 1 Used catalyst : Hydrochloric acid
- 1 Used degree of hydrolysis reaction : 95%
- 1 Used solvent for hydrolysis : Propylene glycol monomethyl ether

3-7 Shop primer 배합 설계의 영향 인자

3.7.1 아연 함량에 따른 시험

본 시험은 shop primer 도막 중의 아연함량 차이에 따른 용접성을 조사하기 위하여 건조 도막 중의 아연함량을 55, 60, 65, 70, 75%로 설계하여 그 결과를 확인하였다.

3.7.2 체질 안료에 따른 시험

본 시험은 shop primer에 사용되는 체질안료의 종류에 따른 용접성을 조사하기 위하여 Table 14에 나타난 종류의 체질안료를 사용하여 그 결과를 확인하였다

Table 14 Table by different kind of extend pigments

	General term	Chemical composition
Talc	Magnesium silicate	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kaolin	Aluminum silicate	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Silica	Silicium dioxide	SiO_2

4. 결과 및 고찰

4.1 가수분해도 차이에 의한 결과

4.1.1 젤 시간 측정시험 결과

Table 15과 Fig. 1은 가수분해도 차이에 의한 젤 시간 변화를 시간경과에 따라 측정한 결과를 나타내었다. 반응종료 후 1일 경과 시점에서의 젤 시간 측정 결과에서 도막의 경화 성능이 결정되므로, 다른 shop primer의 경화성능 평가방법인 MEK 내성시험과 용접성능 시험을 평가했을 때 가수분해도가 90% 이상에서 적절한 경화성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Table 15 Results of gel time by different degree of hydrolysis

Gel time	After 1 day	After 10 days	After 30 days
80 %	153 sec	142 sec	126 sec
85 %	128 sec	111 sec	106 sec
90 %	91 sec	73 sec	64 sec
95 %	90 sec	69 sec	60 sec
99 %	65 sec	68 sec	46 sec

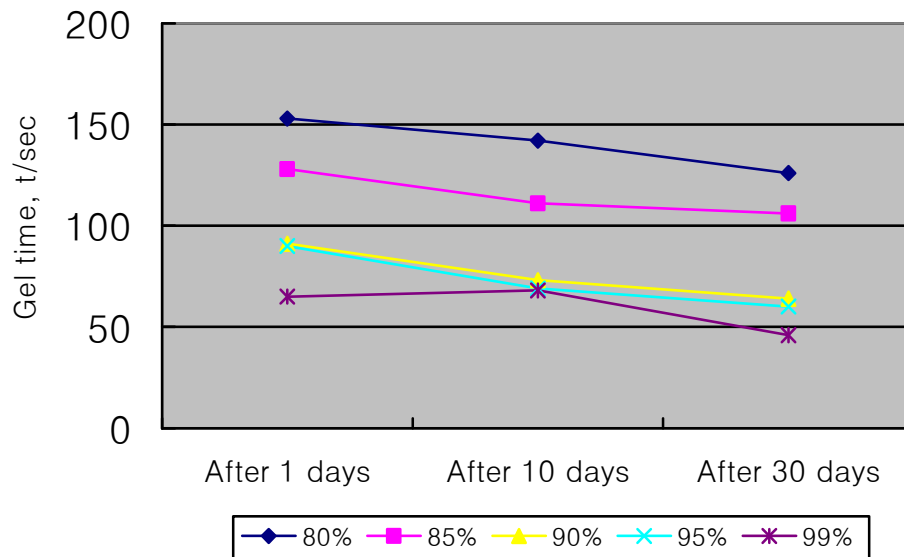


Fig. 1 Results of gel time measurement by different degree of hydrolysis

4.1.2 MEK 내성시험 결과

ASTM D4752에 따른 MEK 내성시험에 의한 ethyl silicate binder의 경화성 평가는, 등급이 4 이상 되어야 경화가 되었다고 판단 할 수 있다. 시험은 shop primer 도포 후 용접까지의 최소기간인 2일을 기준하여 MEK 내성여부를 결정하였고, Table 16와 Fig. 2와 같이 80%와 85%의 가수분해도에서는 매우 낮은 경화성능을 나타내었으나, 90%이상, 특히 95% 이상의 가수분해도에서 도막의 경화가 2일 이내에 가능함을 알 수 있었다.

적절한 경화성능을 가진 바인더의 설계를 위해서는 95%의 이상의

가수분해도가 되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

Table 16 Results of MEK resistance by different degree of hydrolysis

MEK resistance	80%	85%	90%	95%	99%
After 1 day	0	1	1	3	4
After 2 days	1	2	3	4	5

1 Curing condition of test panels : 20℃ X 65% RH

1 Test DFT : 15 microns

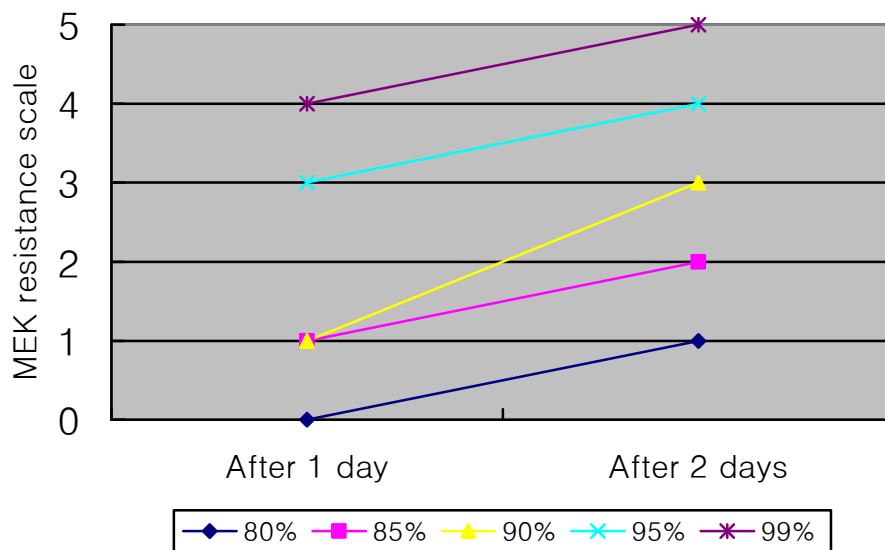


Fig. 2 Results of MEK resistance by different degree of hydrolysis

4.1.3 분자구조 확인 결과

Fig. 3은 ethyl silicate binder의 가수분해도 80%, 85%, 90%, 95%, 99%에 대한 FT-IR 측정에 의한 분자구조 확인결과를 나타내었다. 수소결합 영역인 3400cm^{-1} 성장으로 알콜형성과 실리카 형성영역인 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 성장으로 가수분해도에 의한 반응성을 확인 할 수 있었고, 전체 가수분해도에서 반응개시가 확인되었으나, 피크 변화상 90%이상의 가수분해도 배합설계가 적절하게 반응이 개시되었다고 볼 수 있었다.

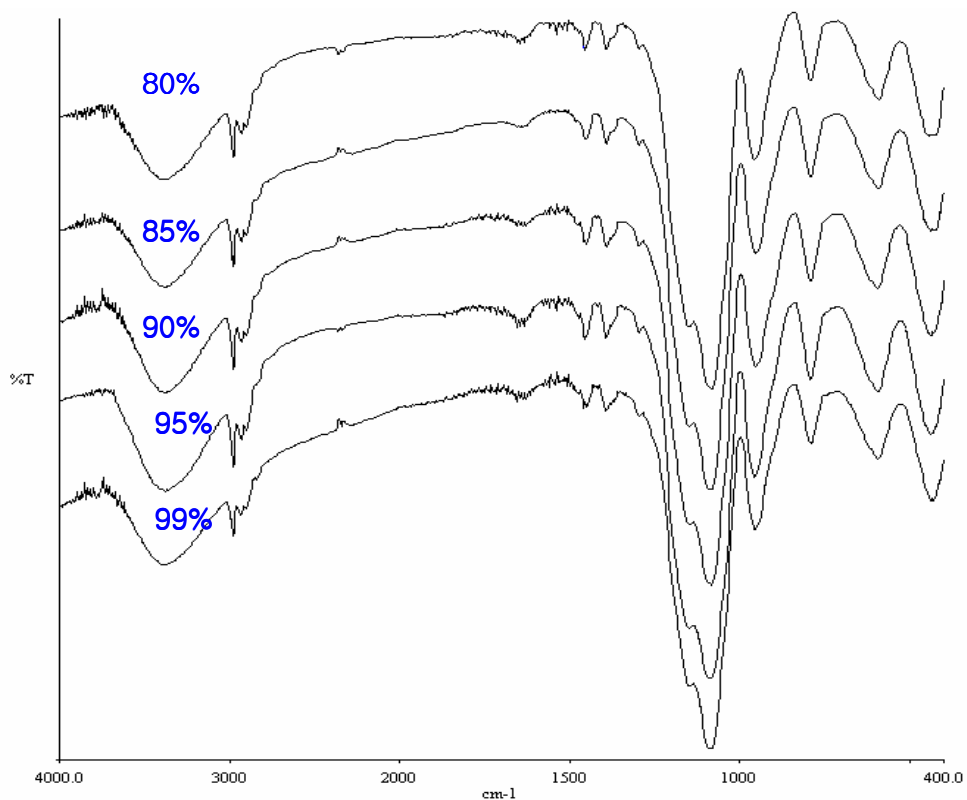


Fig. 3 FT-IR Spectrum by different degree of hydrolysis

4.1.4 분자량 측정 결과

Fig. 4와 Table 17은 GPC 측저에 의한 수평균, 중량평균 분자량과 중합도 측정결과를 나타내었다. 분자량 분포와 중합도의 비교에서 85%이하의 가수분해도와 90%이상의 가수분해도에서의 결과치가 대비되는 것을 알 수 있었고, 90% 이상의 가수분해도의 배합설계가 적절한 분자량분포와 중합도를 나타내는 것은 젤 시간 측정결과와 MEK 내성시험의 결과와 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다.

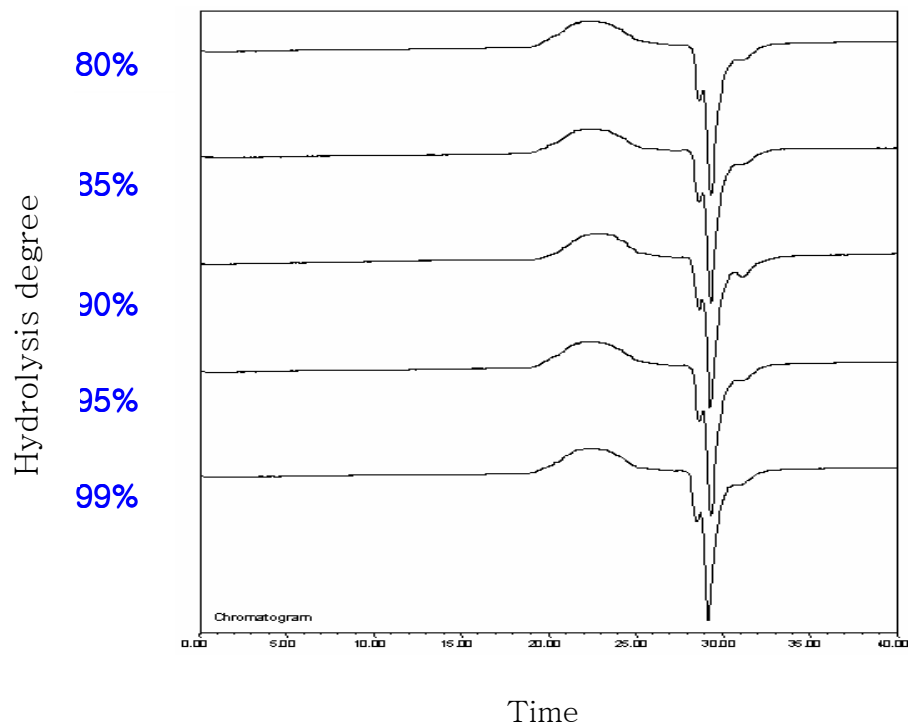


Fig. 4 GPC Chromatogram by different degree of hydrolysis

Table 17 Results of molecular weight by GPC chromatogram

가수분해도	중량평균분자량	수평균분자량	중합도
80 %	1449	1196	1.212
85 %	1527	1228	1.244
90 %	1903	1368	1.391
95 %	1938	1378	1.406
99 %	1957	1381	1.416

4.2 가수분해반응에서 촉매 종류에 의한 결과

4.2.1 젤 시간 측정시험 결과

Table 18과 Fig. 5에서는 가수분해반응에 사용되는 촉매의 차이에 의한 젤 시간 측정결과를 나타내었다. 일반적으로 사용되는 염산과 황산이 젤 시간 측정 결과에서 다른 촉매 보다 원활한 반응을 하였으며, 30일 경과 후의 측정 시에도 안정된 반응성을 나타내었다. 초산과 질산은 최초 1일차에는 반응이 일어나지 않았으나, 10일 경과 후 시점부터 급격한 반응이 진행되었다. 개미산과 불산의 경우는 10일 경과 후에도 반응이 일어나지 않았으나, 30일 경과 후에 급격한 반응이 진행되었음을 알 수 있었다. 특히 ammonium oxalate의 경우 30일 경과 후에도 반응이 전혀 개시되지 않았음을 알 수 있었다. 이는 염산과 황산을 제외한 촉매들은 불규칙한 반응 개시와 반응

개시 후에도 불안정한 반응성을 보여 촉매로서의 사용에 제한이 따름을 알 수 있었다.

Table 18 Results of gel time by different catalyst

Gel time	After 1 D	After 10 D	After 30 D
1 % - HCl	90 sec	69 sec	60 sec
1 % - H ₂ SO ₄	70 sec	55 sec	49 sec
1 % - CH ₃ COOH	600 sec ↑	62 sec	43 sec
1 % - HNO ₃	600 sec ↑	56 sec	33 sec
1 % - HCOOH	600 sec ↑	600 sec ↑	49 sec
1 % - HF	600 sec ↑	600 sec ↑	34 sec
1 % - (COONH ₄) ₂	600 sec ↑	600 sec ↑	600 sec ↑

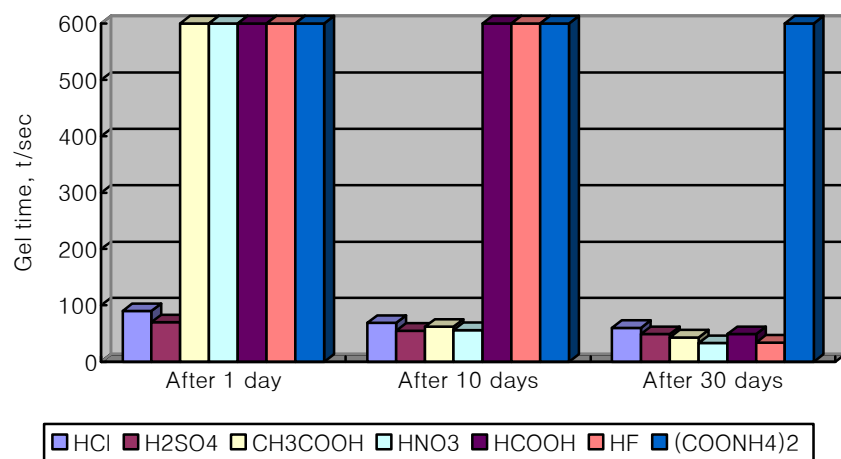


Fig. 5 Gel time by different catalyst

4.2.2 분자구조 확인 결과

Fig. 6은 FT-IR 측정에 의한 사용촉매 차이에 따른 분자구조 확인결과를 나타낸 것이다. 분자구조 분석결과 염산과 황산의 경우 수소결합 영역인 3400cm^{-1} 과 실리카 형성영역인 $1000\sim1200\text{cm}^{-1}$ 에서 정상적으로 성장하여 양호한 반응성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 초산의 경우 다소 낮은 반응성을 보였으나, 그 외의 촉매들은 반응이 일어나지 않았다는 것을 알 수 있었다. 질산의 경우 10일 경과 후에, 불산과 개미산의 경우 30일 경과 후에 젤 시간 시험에서는 값이 측정되었으나, FT-IR 측정에서는 가수 분해 반응이 일어나지 않았다는 것을 알 수 있었다. Ammonium oxalate의 경우 젤 시간 측정시험과 같이 FT-IR 측정에서도 반응이 일어나지 않았다.

이상의 결과로부터 질산, 불산, 개미산의 경우 젤 시간 측정에서 시험 값은 촉매의 영향보다는 ethyl silicate binder의 자체반응임을 알 수 있었고, ammonium oxalate와 같이 촉매로서의 기능수행은 떨어진다고 판단되고, 전통적으로 사용되는 염산과 황산이 가장 적절한 가수분해 촉매임을 알 수 있었다.

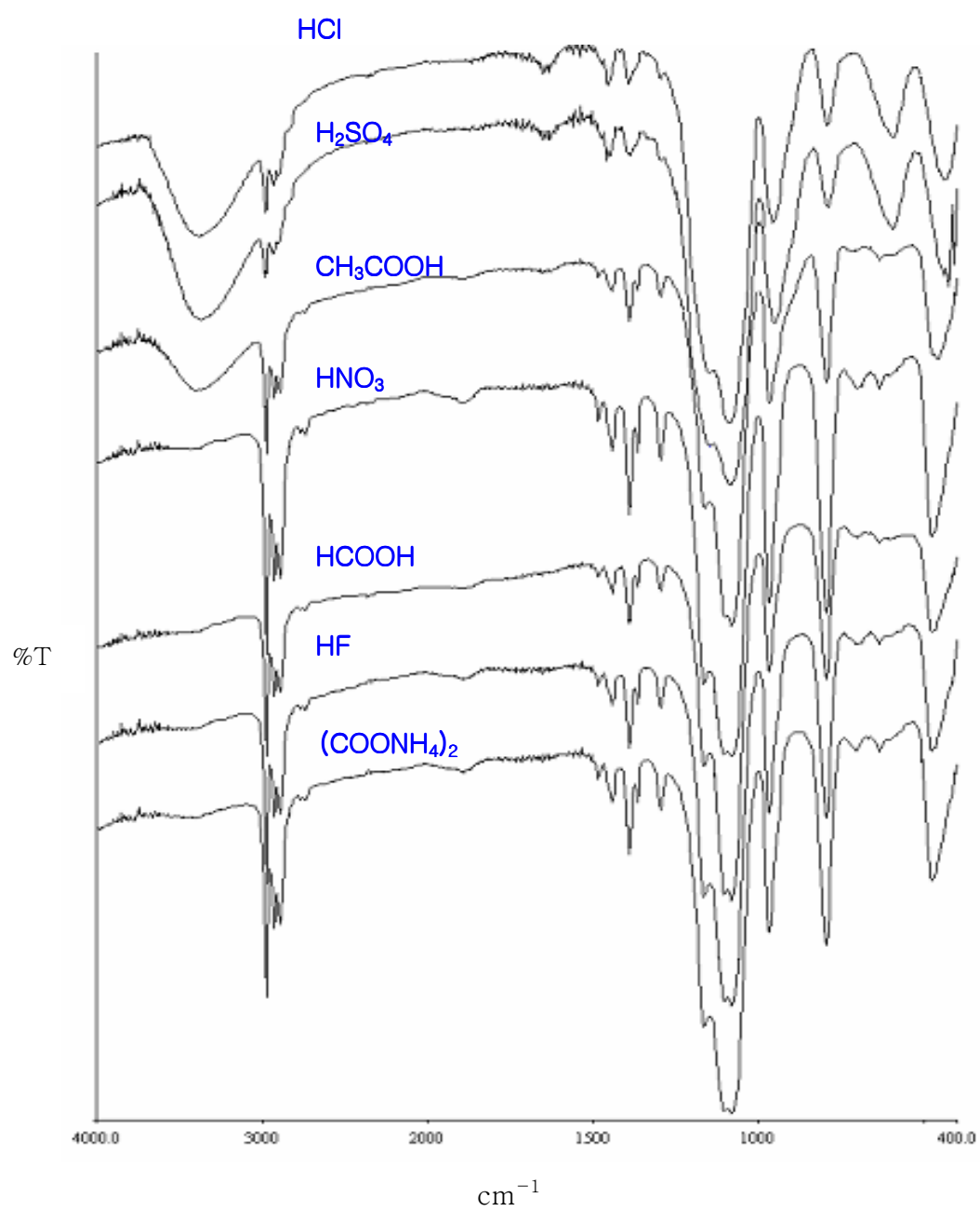


Fig. 6 FT-IR spectrum by different catalysts

4.3 가수분해 용매의 종류에 의한 결과

4.3.1 젤 시간 측정시험 결과

Table 19와 Fig. 7은 가수분해 반응에 사용되는 용매 종류에 따른 젤 시간의 차이를 측정한 결과를 나타내었다. Isopropyl alcohol은 가수분해 반응시의 용매로 널리 사용되고 있으나, 본 시험에서는 다른 용매들 보다 다소 늦은 반응성과 긴 젤 시간을 나타내는 것을 알 수 있었다.

이는 가수분해반응을 위한 배합설계에서 정상적인 양의 물과 촉매를 사용했다 하더라도 용매의 종류에 따라 ethyl silicate binder의 경화성능과 용접성능에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Ethylene glycol monobutyl ether가 다른 용매에 비해 상대적으로 빠른 반응성과 짧은 젤 시간 이 측정되었으나 매우 낮은 증발 속도로 인하여 저온에서의 건조성과 작업성에 대한 고려가 필요하다.

Ethanol은 젤 시간 측정 결과에서는 가장 양호한 결과를 보였으나 빠른 휘발 속도로 인하여 고온에서의 건조성과 작업성에 대한 고려가 필요하다.

가수분해 용매의 선택에서 ethyl silicate binder와 상용성이 없는, 즉 toluene과 같은 용매의 사용시 Fig. 8의 FT-IR 측정과 젤 시간 측정 결과 모두 조사기간 30일이 경과하여도 전혀 반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 propylene glycol monomethyl ether가 휘발속도, 가수 분해 성능, 작업성 등의 모든 관점에서 가장 적절한 가수분해 용매임을 알 수 있었다.

Table 19 Results of gel time by different kind of solvents

No	Type	After 1 day	After 10 days	After 30 days
A	Isopropyl Alcohol	159 sec	138 sec	106 sec
B	Propylene glycol monomethyl ether	90 sec	69 sec	60 sec
C	Ethylene glycol monobutyl ether	30 sec	24 sec	10 sec
D	Ethyl Alcohol	76 sec	55 sec	58 sec
E	Toluene	600 sec ↑	600 sec ↑	600 sec ↑

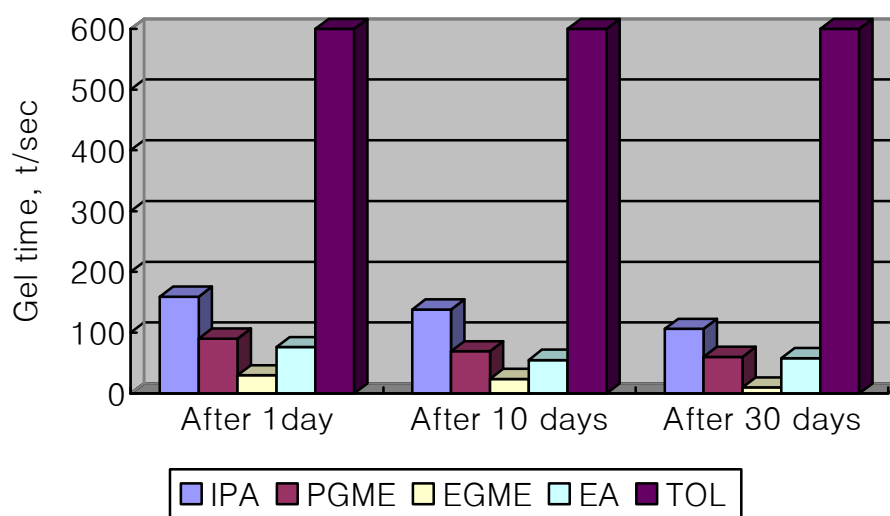


Fig. 7 Gel time measurement by different kind of solvents

4.3.2 분자구조 확인 결과

Fig. 8은 FT-IR 측정에 의한 가수분해 반응시의 용매 종류에 따른 분자구조 확인 결과를 나타내었다. FT-IR 측정에 의한 분석 결과 toluene을 제외한 용매에서는 정상적인 가수분해 반응성을 나타내었으나, toluene의 경우 젤 시간 측정결과와 동일하게 수소결합 영역인 3400cm^{-1} 과 실리카 형성영역인 $1000\sim1200\text{cm}^{-1}$ 에서 반응이 일어나지 않았다. 본 시험을 통하여 ethyl silicate binder 및 반응개시제와의 상용성이 없는 용매의 경우 입체장애에 의해서 가수분해 반응이 일어나지 않았다.

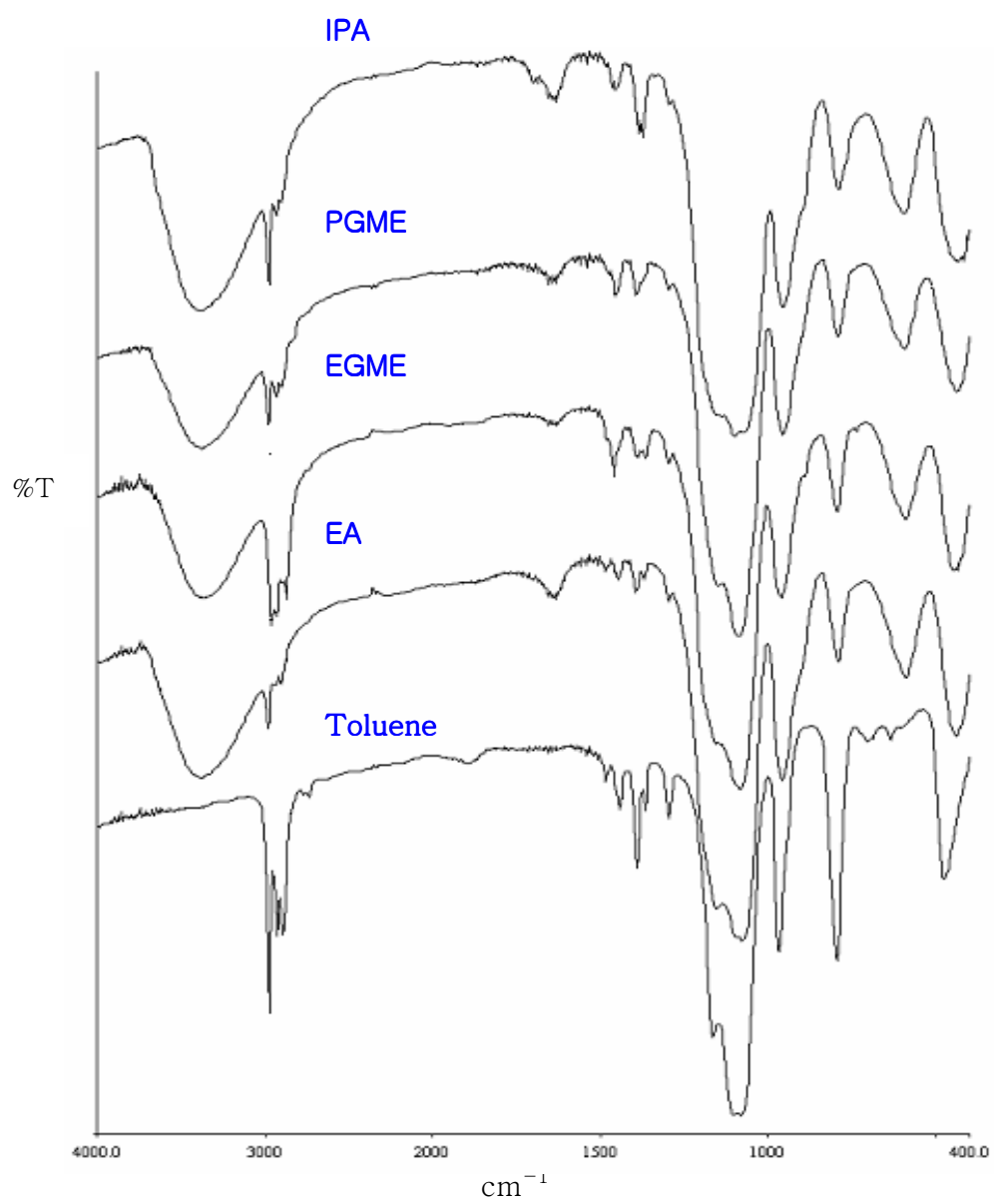


Fig. 8 FT-IR Spectrum by different hydrolysis solvents

4.4 가수분해 공정, 온도, 촉매 농도에 의한 결과

Table 20과 Fig. 9는 가수분해공정, 온도, 촉매농도 차이에 의한 젤 시간 측정결과로서, 반응성에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

Table 20 Results of gel time by different hydrolysis methods

Gel time	After 1 day	After 10 days	After 30 days
1 % HCl	90 sec	69 sec	60 sec
2% -HCl	85 sec	74 sec	64 sec
Heating	72 sec	81 sec	57 sec
Procedure	65 sec	68 sec	52 sec

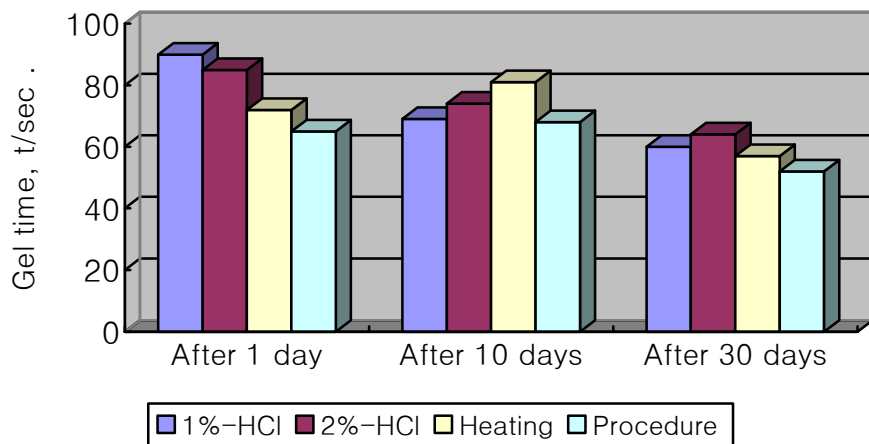


Fig. 9 Gel time by different hydrolysis methods

4.5 용접성능 평가시험 결과

4.5.1 가수분해도 차이에 의한 용접성 결과

Table 21과 Fig. 10은 ethyl silicate binder의 가수분해도 차이에 따른 shop primer의 용접성능 평가 결과를 나타내었다. 높은 가수분해도의 바인더를 사용 한 배합과 shop primer 도막의 경화시간에 따라 용접 결합율이 비례하는 것을 알 수 있었다. Fig. 11, Fig. 12 및 Fig. 13에서 나타난 것과 같이 낮은 가수분해도에서는 용접 결합율이 증가하고, 높은 가수분해도에서는 용접 결합율이 감소함을 알 수 있었다, 특히 85% 이하의 가수분해도에서는 용접결합이 급격하게 증대되었고, 90% 이상의 가수분해도에서는 용접결합이 다소 감소하나, 적절한 용접성능을 위해서는 99%의 가수분해도와 shop primer 도막을 4일 이상 충분히 건조시켜야 한다는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 ethyl silicate binder가 가수분해반응에 의해 실리카로 전환이 되지 않았을 때, 즉 shop primer의 경화가 충분하지 않을 경우, 미반응 ethyl silicate binder가 용접시 용접열에 의해 쉽게 열분해되어 기공형성에 의한 용접결합의 원인이 된다는 것을 알 수 있었다.

Table 21 Welding test by different hydrolysis degree

Degree	After 1 day	After 2 days	After 4 days
80%	53.16 %	40.75 %	35.34 %
85%	53.08 %	33.88 %	23.89 %
90%	38.82 %	22.02 %	15.51 %
95%	32.44 %	21.64 %	15.50 %
99%	26.14 %	16.95 %	3.98 %

1 Curing at : 20℃ X 65% RH, Test DFT : 35 microns

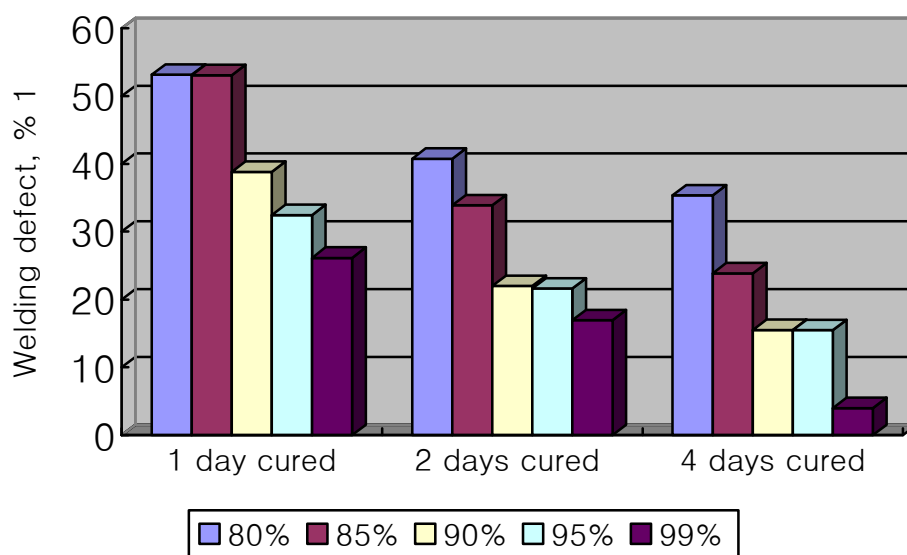


Fig. 10 Welding test by different hydrolysis degree

	Photos after 1 day
80 %	 A photograph showing a cross-section of a welded joint. A yellow measuring tape with black markings and red numbers (9, 10, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 20, 1, 2, 3) is placed above the joint. The text 'NYLON COAT' is visible on the tape. The joint shows a dark, irregular weld line.
85 %	 A photograph showing a cross-section of a welded joint. A yellow measuring tape with black markings and red numbers (9, 10, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 20, 1, 2, 3) is placed above the joint. The text 'NYLON COAT' is visible on the tape. The joint shows a dark, irregular weld line.
90 %	 A photograph showing a cross-section of a welded joint. A yellow measuring tape with black markings and red numbers (9, 10, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 20, 1, 2, 3) is placed above the joint. The text 'NYLON COAT' is visible on the tape. The joint shows a dark, irregular weld line.
95 %	 A photograph showing a cross-section of a welded joint. A yellow measuring tape with black markings and red numbers (9, 10, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 20, 1, 2, 3) is placed above the joint. The text 'NYLON COAT' is visible on the tape. The joint shows a dark, irregular weld line.
99 %	 A photograph showing a cross-section of a welded joint. A yellow measuring tape with black markings and red numbers (9, 10, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 20, 1, 2, 3) is placed above the joint. The text 'NYLON COAT' is visible on the tape. The joint shows a dark, irregular weld line.

Fig. 11 Photos of welding test by different degree of hydrolysis after
1 day

	Photos after 2 days
80 %	 A photograph showing a welding test result at 80% hydrolysis. A yellow ruler with black markings and the text "NYLON COAT" is positioned above a dark, textured surface. The surface shows a series of small, dark, irregular spots or droplets, likely the weld product, which appear somewhat sparse and irregular in shape.
85 %	 A photograph showing a welding test result at 85% hydrolysis. The setup is identical to the 80% photo, but the dark spots on the surface are slightly more numerous and begin to form small, more defined clusters.
90 %	 A photograph showing a welding test result at 90% hydrolysis. The dark spots on the surface are more numerous and have begun to form small, more defined clusters, indicating a higher degree of welding compared to the 80% and 85% marks.
95 %	 A photograph showing a welding test result at 95% hydrolysis. The dark spots on the surface are more numerous and have begun to form small, more defined clusters, indicating a higher degree of welding compared to the 80% and 85% marks.
99 %	 A photograph showing a welding test result at 99% hydrolysis. The dark spots on the surface are more numerous and have begun to form small, more defined clusters, indicating a higher degree of welding compared to the 80% and 85% marks.

Fig. 12 Photos of welding test by different degree of hydrolysis after 2 days

	Photos after 4 days
80 %	 A photograph showing a welding test at 80% hydrolysis. A yellow ruler with black markings and the text 'NYLON COAT' is placed above a dark, textured surface. The surface shows a series of small, dark, irregular spots or droplets.
85 %	 A photograph showing a welding test at 85% hydrolysis. A yellow ruler with black markings and the text 'NYLON COAT' is placed above a dark, textured surface. The surface shows a series of small, dark, irregular spots or droplets.
90 %	 A photograph showing a welding test at 90% hydrolysis. A yellow ruler with black markings and the text 'NYLON COAT' is placed above a dark, textured surface. The surface shows a series of small, dark, irregular spots or droplets.
95 %	 A photograph showing a welding test at 95% hydrolysis. A yellow ruler with black markings and the text 'NYLON COAT' is placed above a dark, textured surface. The surface shows a series of small, dark, irregular spots or droplets.
99 %	 A photograph showing a welding test at 99% hydrolysis. A yellow ruler with black markings and the text 'NYLON COAT' is placed above a dark, textured surface. The surface shows a series of small, dark, irregular spots or droplets.

Fig. 13 Photos of welding test by different degree of hydrolysis after 4 days

4.5.2 아연함량에 의한 용접성 결과

Inorganic zinc shop primer의 건조도막 중의 아연의 무게 함량에 따른 용접성 평가를 시행하였다.

시험을 통하여 높은 함량의 아연이 낮은 함량의 아연보다 용접시험 시 기공발생 정도가 높게 나타났다. 이 결과는 아연의 특성인 낮은 용점 및 끓는 점으로 인하여 용접결함을 제공하는 중요한 인자로 알려져 있다.

건조도막 중의 아연함량이 60%에서 75%사이 일 때는 용접결함 저하에 영향을 주지 않으나, 아연 함량이 55% 일 때 용접결함이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있었다.

위의 결과로부터 55%의 아연함량이 배합설계에 가장 적합함을 알 수 있었다.

Table 22 Welding test by different zinc ratio

Zinc contents (%)	Porosity %
75	48.81
70	39.46
65	35.03
60	32.37
55	18.87

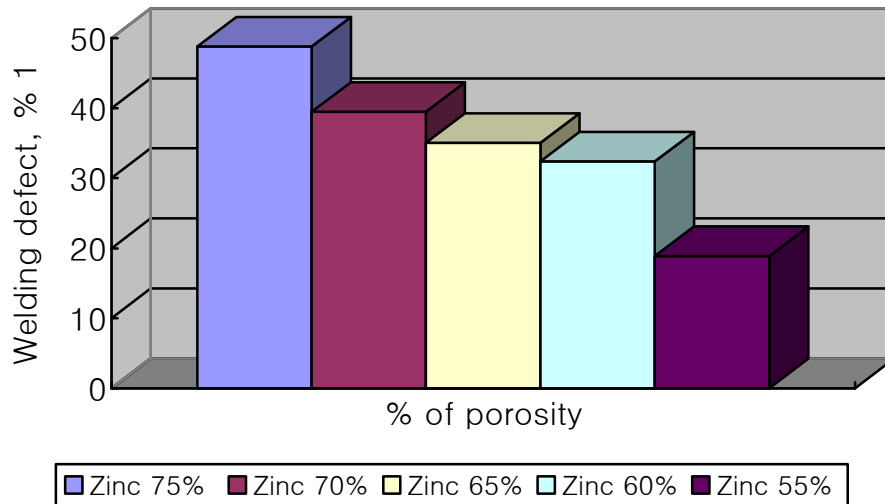


Fig. 14 Welding test by different zinc dust ratio

4.5.3 아연함량과 가수분해도 차이에 의한 용접성 결과

Table 23과 Fig. 15는 shop primer의 건조도막 중 아연함량과 ethyl silicate binder의 가수분해도와의 상관관계에 따른 용접성능을 평가하였다.

55%의 낮은 아연함량과 99%이 높은 가수분해도의 배합설계가 대비되는 높은 아연함량과 낮은 가수분해도의 배합설계보다도 양호한 용접성능을 나타내었다.

Table 23 Welding test by different zinc content and degree of hydrolysis

Zinc contents by weight in film	Degree of hydrolysis (%)	Porosity %
75	85	48.81
75	95	39.46
65	85	38.84
65	95	32.37
55	85	35.03
55	95	18.87

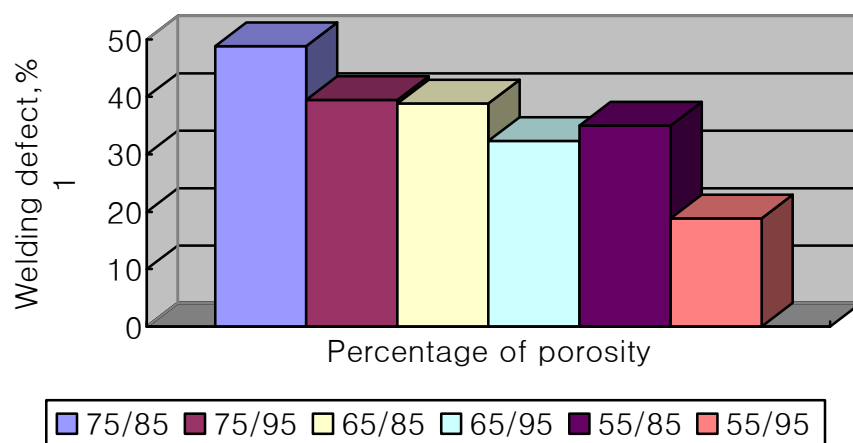


Fig. 15 Welding test by different zinc content and degree of hydrolysis

4.5.4 체질안료 종류에 의한 용접성 결과

Table 24와 Fig. 16은 체질안료가 용접성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 가장 많이 사용되고 있는 체질안료 kaolin, talc, silica에 대하여 용접성능을 평가하였다.

시험에 사용된 talc와 kaolin 모두 용접성능 시험에서 결함발생이 증가하였는데, 이는 안료들의 낮은 용융점과 비점, 그리고 분자구조 중 화학적으로 결합되어 있는 물 분자가 용접 시 발생하는 고온에 의해 열분해되면서 용접결함의 증대에 기인함을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 배합의 설계 시 체질안료로서 silica가 가장 우수한 용접성능을 나타내었는데, 이는 철의 용점 (1536 °C)점보다 높은 silica의 용점(1710 °C)과 높은 비점으로 인하여 용접시의 고온에 안정성 때문인 것으로 생각된다.

Table 24 Welding test by different extend pigments

Formulation	Porosity %
75% zinc/80% Hydrolysis/kaolin	81.9
75% zinc/80% Hydrolysis/talc	72.22
75% zinc/80% Hydrolysis/silica	57.17
65% zinc/90 Hydrolysis/talc	29.71
65% zinc/90% Hydrolysis/silica	15.67

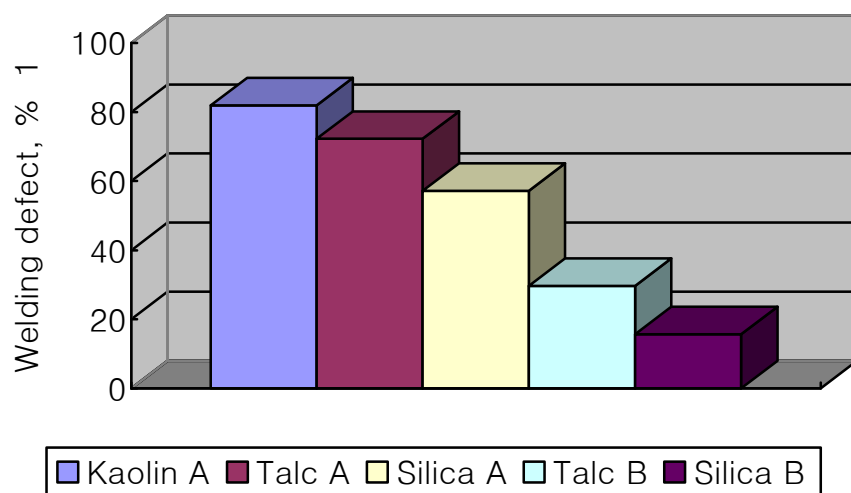


Fig. 16 Welding test by different extend pigments

5. 결론

에틸 실리케이트 바인더의 적절한 가수분해도가 숯 프라이머의 경화성능과 용접성능 향상의 중요한 요소로서 용접성 프라이머의 설계를 위하여 고려되어야 될 많은 인자들이 있음을 알 수 있었다.

최적의 가수분해도를 얻기 위하여,

- 1) 가수분해도 범위는 90%에서 99%까지 선택할 수 있으나 배합설계 원리와 가수분해 후의 저장안정성을 고려하여 95%가 가장 적합하였다.
- 2) 가수분해시의 용매로는 propylene glycol monomethyl ether가 가장 적합하였다.
- 3) 가수분해 시의 촉매로는 hydrochloric acid 와 sulfuric acid가 적합함을 알 수 있었다.

최적의 배합설계를 위하여,

- 1) 도막 중의 적절한 아연함량이 결정되어야 하는데 그 범위는 55%에서 75%까지 선택할 수 있으나 55%의 함량이 기공의 감소와 용접 결합 감소에 가장 효과적이었다.
- 2) 체질안료로는 철보다 높은 용융점과 비점을 가진 silica가 가장 적합함을 알 수 있었다.

최적의 가수분해도 측정방법을 위하여,

- 1) 가수분해 정도를 측정하기 위하여 전통적으로 사용되는 젤 시간 측정 방법이나 MEK 내성시험 방법도 유용하나,

- 2) GPC / FT-IR 측정방법을 도입한다면 가수분해 반응도의 이해에 보다 유용한 것으로 나타났다.

References

1. Charles G. Munger “ Corrosion prevention by protective coating” 7, p.134–135 (1984)
2. H. F. Payne, “Organic coating technology” vol 1, Wiley, New York, p 594 (1964)
3. Clive H. Hare “Protective coating”, 18, p.282 (1994)
4. H. D. Cogan, C.A. Sellerstrom, Ind. Eng. Chem. 67, p.1364 (1947)
5. R.K. Iler “ The colloidal chemistry of silica and silicates, Cornell university press, Ithaca, NY (1955)
6. Clive H. are “Paint film degradation” 65, p. 568 (2001)
7. R. S. James, Mod. “Paint coat” 6, p. 48 (1983)
8. H. G. Emblem, I.R.J. Walters ”Applying chemical biotechnology. 27, p.618 (1977)
9. Dr. Artur Goldschmidt “Coating technology” p. 127–130 (2003)
10. F. L. Fragata, C.R.S. Mussoi, C.F. Moulin, I.C.P. Margarit, O.R. Mattors, “Paint coat”, p.48 (1982)
11. Coating technHenry P. Ralston “Paint and coating testing manual” 24 p. 217–222

감사의 글

논문 작성의 마무리와 어려웠던 학위 과정을 마치고 졸업을 한다고 생각하니
즐거움에 앞서 아쉬운 마음이 앞섭니다.

무엇보다도 우선 저에게 학문의 기회를 주신 김 규식 부사장님께 감사의
말씀을 올리면서 더불어 Alan Thomson 사장님, 김 종주 사장님, 박 치열
사장님, 험펠 코리아 전 직원에게 깊은 감사를 드립니다.

특히 논문 작성과 학업을 마치기 까지 동료로서 많은 도움과 마음의 위로가
되었던 이 동일 차장 그리고 최 성재 과장, 논문 작성에 많은 도움 준 동주
산업 분석실 황 선환 과장, 윤 영진 대리, 김 남규 계장과 KISWEL R&D 박
철규 과장님, 강 한규 과장님, 황 후근 계장님 에게도 깊은 감사를 드립니다.

학업 중 부족한 면이 많았던 저를 이끌어 주신 박 진환 지도 교수님, 서 차수
교수님, 이 근대 교수님, 문 명준 교수님, 오 대희 교수님과 모든 공업화학과
교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

논문 작성이란 어려운 기간 동안 협조와 만남의 즐거움이 되었던 대학원 후배
민홍, 국원, 진혁, 연호와 모든 후배님 들에게도 감사 드립니다.

기술적으로 오늘을 이끌어 주신 옛날 부서장이신 성 호진 사장님, 김 용호
이사님과 저를 알고 계신 모든 분에게 감사 드립니다.

끝으로 사랑하는 미옥, 현수, 재호와 모든 가족들께 감사 드립니다.

2005년 12월 권 해경