工學碩士 學位論文

오염환경에서 비닐에스테르 유리입자라이닝 강재의 국부부식 방지에 관한 연구

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

機 械 工 學 科

具 滋 点

工學碩士 學位論文

오염환경에서 비닐에스테르 유리입자라이닝 강재의 국부부식 방지에 관한 연구

指導敎授 林 祐 助

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2002年 2月

釜慶大學校 大學院

機 械 工 學 科

具 滋 点

具滋点의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月 日

主 審 工學博士 金 敏 男 (印)

委 員 工學博士 權 五 鵬 (印)

委 員 工學博士 林 祐 助 (印)

목 차

Study on the Local Corrosion Control of Vinylester Glass Flake Lining for Mild Steel in Pollution Environment

Ja-Jum, Gu

Department of Mechanical Engineering, Graduate School.
Pukyong National University

Abstract

Occurrence of corrosion brings about fatal damage on the stability and endurance of metal structure, and also causes economical loss like environmental pollution. Organic coating to prevent the corrosion on the metal structure is widely used owing to the advantage of convenience and economical efficiency. But paint and epoxy used in organic coating are not enough to prevent the damage from impingement · cavitation erosion corrosion and delamination of coating occurred on the gas or water pipe.

Therefore, it needs to develope the new coating materials to

protect those erosion-corrosion damages.

In this paper, vinylester glass flake lining for SS 400 was investigated of local corrosion under sea water with pH 2 by electrochemical corrosion tests, impingement・cavitation erosion test and cathodic polarization test.

The main results obtained are as follows ;

1) There occurs some degree of anodic polarization behavior on epoxy coated specimen but in case of the vinylester glass flake lining specimen, anodic polarization behavior was not observed.

2) Total weigh loss of vinylester glass flake lining specimen was less than that of epoxy coated specimen in the polluted sea water with pH 2.

3) As the polarization behavior of vinylester glass flake lining did not show in the polluted sea water with pH 2, the effect to prevent the damage from pitting and crevice corrosion was good.

4) Undercutting damage area of vinylester glass flake lining specimen was smaller than that of epoxy coated specimen in cathodic polarization test.

5) Corrosion current density of vinylester glass flake lining specimen was less than that of epoxy coated.

6) After cathodic disbondment, Attached force of vinylester glass flake lining specimen was higher than that of epoxy coated.

Nomenclature

E	: Corrosion potential (mV/SCE)
i	: Current density (A/cm^2)
i_{cor}	: Corrosion current (A/cm^2)
R_p	: Polarization resistance (ohms)
Wt	: Total weight loss (g)
t	: Testing time (hours)
SCE	: Saturated calomel electrode
E_{cor}	: Corrosion potential (mV/SCE)
B_s	: Bond Stress (MPa)

1. 서 론

철강재는 풍부한 자원과 유용성 및 경제성 등의 많은 이점 때문에 석유화학 설비, 발전소, 해양구조물, 보일러 및 냉동공조시스템 등과 같이 산업 전반적인 곳에 매우 다양하게 사용되어지고 있다.[1)]

그러나 이러한 철강재들은 일반적으로 담수에 비해 해수에서 부식작용이 심한데, 이는 해수가 해염인자를 포함하는 강전해질로서 전기화학적 부식을 일으키기는 환경이기 때문이다.[2),3)] 특히, 우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸여 있는 지리적 여건으로 인해 대규모의 산업공단이나 화력·원자력 발전소 등이 바다와 인접한 곳에 자리잡고 있고, 많은 설비들이 해수를 냉각수로 사용하고 있기 때문에 해수로 인한 설비물의 부식손상으로부터 자유로울 수 없는 환경하에 놓여져 있다. 더욱이 최근에는 대기오염에 의한 산성화된 하천수가 바다에 유입되어 연안해수가 오염됨으로써 각종 설비들은 해수의 해염인자 및 산성화에 의해 가속적인 부식손상을 받는다.[4)~7)] 따라서, 이들 철강재를 이용한 각종 구조물의 사용에 있어서 부식발생으로 인한 그 구조물의 내구성 및 안정성 등의 중요한 요소에 치명적인 손상을 발생시켜 환경오염과 인명피해 그리고 직·간접적인 경제적 손실을 초래하기도 한다.[8)]

또 유체를 사용하는 기계요소나 구조물에서는 유속의 급격한 변화와 기계부재의 빠른 회전속도에 의해서 캐비테이션이 발생되고, 움직이는 유체 속에 포함된 부유물에 의해서 철강재 표면에 침식과 부식

을 발생시키기도 한다.

이러한 충격·캐비테이션 침식-부식은 배관 파이프의 곡관 부분이나 밸브, 펌프의 임펠러, 선박의 프로펠러, 터빈 블레이드, 교반기, 열교환기 등에서 주로 발생되어진다.[9) 10)]

이상과 같은 철강재의 부식 손상을 방지하기 위해 다양한 방식처리법을 사용하고 있으며, 이들 방식처리법 중 철강재의 표면을 부식환경으로부터 완전히 격리시켜 철강재의 표면을 보호하는 유기피복법은 시공성과 경제성의 장점 때문에 각종 금속의 부식방지에 많이 이용되고 있다.

현재 철강재의 피복재로 많이 이용되는 일반도료와 에폭시에 대한 내구성 평가에 관한 연구는 많이 수행되어 왔다.[11), 12)] 그러나 일반도료와 에폭시만으로는 해양설비 및 해양구조물 등에 발생되는 충격·캐비테이션 침식-부식 손상과 같은 동적인 손상과 지하에 매설된 가스 배관과 상하수도 배관 등에서 발생되는 피복의 박리와 같은 정적인 손상을 완전히 억제시킬 수는 없다.

더욱이 해양의 오염으로 인해 해수가 점점 산성화로 되어가고, 땅속에는 더 많은 구조물들이 시공 중에 있어, 이들 금속구조물들은 더욱더 부식에 의한 손상에 노출되어 가고 있는 현실에서 보다나은 우수한 성능의 신소재 복합도료의 개발이 절실히 요구되고 있다.[13)]

따라서 본 연구에서는 vinylester glass flake라이닝 강재의 국부부식 억제에 관한 연구를 하기 위하여, vinylester resin과 유리입자를 혼합하여 만든 신소재 복합라이닝재를 일반구조용 압연강재(SS 400)

에 라이닝한 vinylester glass flake 라이닝 강재와 일반구조용 압연강재에 에폭시를 도장한 에폭시 피복강재에 대해서 천연해수와 pH 2인 오염해수 중에서 충격·캐비테이션 침식시험장치에 의한 침식-부식실험, 그리고 Potentiostate/Galvanostat 시험장치에 의한 분극시험을 실시하고, 이때의 전기화학적 부식방지특성과 침식-부식거동을 관찰·조사하였다. 또한 음극분극시험장치에 의한 음극박리실험을 실시하여 vinylester glass flake 라이닝 강재와 에폭시 피복강재에 음극박리에 대한 저항성을 관찰·조사하였다.

이러한 실험결과를 토대로 하여, vinylester glass flake 라이닝 강재의 침식-부식거동, 공식 및 간극부식거동, 음극박리에 의한 undercutting 양상에 대해 고찰한 후 연강재에 대한 vinylester glass flake 라이닝 강재의 국부부식방지 거동을 규명함으로써 오염환경 중에서 기계장치나 각종 해양설비의 부식손상에 대한 설계, 제작 및 보수 유지의 기초자료로 활용하는데 기여하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1 침식-부식

침식부식이란 부식용액과 금속표면사이의 상대적인 운동으로 인하여 금속의 부식속도가 더욱 촉진 또는 증가하는 현상을 말한다.

대부분의 금속은 침식부식에 민감하며, 구리, 납, 순수알루미늄과 같은 연금속(soft metal)들은 특히 기계적 손상을 쉽게 받게 되며 따라서 침식부식이 발생하기 쉽다. 이러한 침식부식은 금속표면과 유체의 상대적인 속도차에 의해서 금속표면에서 가장 큰 마찰력의 발생과 분자의 충돌이 불규칙하게 일어나며, 또한 금속표면과 유체사이에 전기적 이중층의 형성으로 인해 전기화학적 부식작용이 발생한다.[14)]

유체에서 난류의 발생은 용액이 직선적으로 움직일 경우보다 더 많이 금속표면에 교반이 되고 이것으로 인해서 금속표면은 더 많은 접촉을 가진다. 그리고 금속과 유체의 상호 전단력에 의해서 금속표면의 부식생성물이 떨어져나가는 현상이 더욱 심하며, 부식제의 공급과 부식생성물의 제거가 빠르게 반복적으로 발생됨으로써 금속표면손상을 촉진시키게 된다. 이러한 침식부식은 그 형태에 있어서 홈(groove), 도랑(gully), 파도(wave), 계곡의 모양이 있으며 방향성을 가진다. Fig. 1은 파도 모양을 한 침식부식의 형태를 나타낸 것이며, 많은 경우 침식부식에 의한 손상은 비교적 빠른 시간에 발생하며 그 손상의 크기는 예상외로 크다.[15)]

침식부식은 크게 충격침식-부식과 난류침식-부식, 슬러리 침식-부

식, 캐비테이션 침식-부식으로 대별 할 수가 있다.

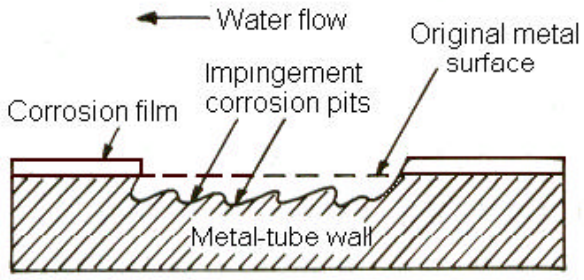


Fig 1. Impingement erosion-corrosion of condenser tube wall

2.1.1 충격침식-부식

액 jet 또는 수적(water drop), 우적(雨滴), 유적(油滴) 이 고체 표면에 반복적으로 충돌하여 금속표면에 凹凸, 소성변형, 탈리, 또는 균열을 발생하여 재료가 손상을 받는 경우로서 헬리콥터(helicopter)의 날개면, 증기터빈 블레이드, 제트기관의 블레이드, 미사일(missile), 우주선 또는 폭풍우하의 비닐(vinyl)과 같은 플라스틱(plastic) 건자재 등에서도 일어난다. 이와 같이 우적에 의한 현상을 rain erosion이라 한다. rain erosion 등 액체 충돌에 의한 침식은 고체입자 등 기타의 침식과 다르며 도장부, coating부, 플라스틱, FRP 및 Al 등 경금속에 손상을 일으킨다. Fig. 2는 액 jet에 의한 충돌 과정을 나타내었고[16], Photo. 1은 증기터빈 블레이드의 손상양상을 보이고 있다.

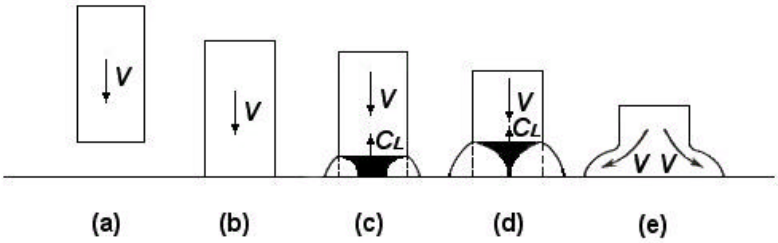


Fig. 2 Schematic of impact process by liquid-jet

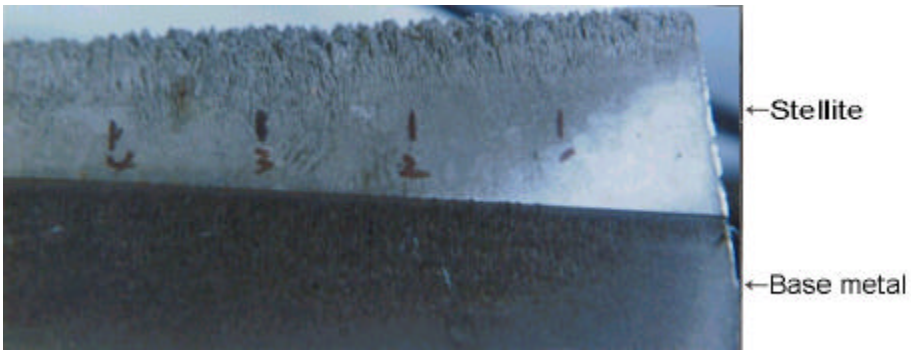


Photo. 1 Appearance of impingement erosion-corrosion for turbine blade

2.1.2 난류침식-부식

유체의 유속이 낮은 층류(laminar flow)에서는 전면부식이 일어나지만, 유체의 유속이 증가하여 국부적으로 난류(turbulent flow)가 발생하게 되면, 금속과 액체의 전단응력에 의해 금속표면에 침

식-부식이 일어난다. 난류에 의한 침식-부식은 액체의 유동방향으로 침식-부식 공(孔)이 주로 형성되고, 이러한 난류침식-부식을 일으키는 난류의 주원인은 배관, 열교환기 등의 凹凸부의 형성 때문에 주로 발생하게 된다. Fig. 3은 난류에 의한 침식-부식 공이 형성되는 과정을 개략도로 나타낸 것이다.[17),18)]

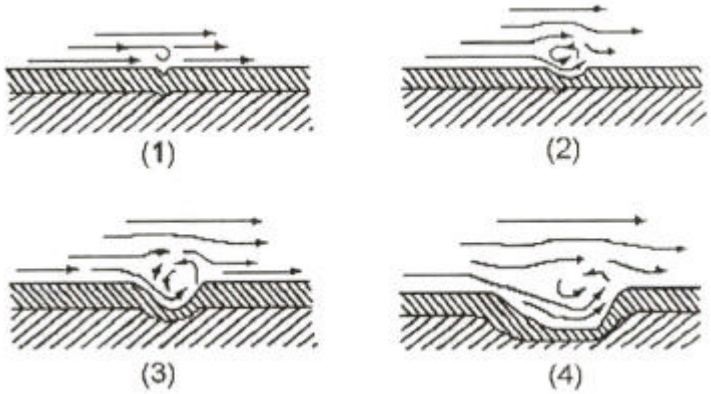


Fig. 3 Turbulent eddy mechanism for downstream undercutting of erosion-corrosion pits

2.1.3 슬러리 침식-부식

슬러리 침식-부식(slurry erosion-corrosion)은 고체입자를 함유한 유체 등이 재료표면에 충돌하여 침식-부식작용을 일으키는 것으로 모래를 함유한 액체를 취급하는 펌프 등에서 발생한다. 이들

침식작용에 의해 재료가 받는 손상은 침식의 종류 및 조건 등에 따라 다소 다르지만, 일반적으로 압축에 의한 소성변형, 소공탈리, 균열, 절삭과정상 손상 및 박리 등이 금속재료표면에 발생하고 있다.

2.1.4 캐비테이션 침식-부식

펌프나 프로펠러 등의 유체기계에서 액체가 가속되어 액체의 정압이 떨어질 때, 즉 어떤 한계의 압력(증기압)보다 저하하면 기포가 발생한다. 이 현상을 캐비테이션 현상, 또는 공동현상이라고 부르며, 다음과 같은 3가지 조건이 중요하게 된다.

1. 기포핵이 존재할 것
2. 압력이 충분히 낮을 것
3. 성장 시간이 충분히 길 것

Fig. 4와 같이 성장된 캐비테이션 기포는 수(水)중에 녹지 않고 남아있는 기포 핵으로부터 발생한다고 보고되고 있다. 즉 거의 눈에 보이지 않는 크기의 기포 핵이 어떠한 액체 중에 다수 존재하고, 그것이 저압에 놓여지게 되면 기포 표면으로부터 기포 내에 증발이 발생하고, 눈에 보일 정도의 크기의 크기까지 성장하는 것을 캐비테이션이라고 한다. 이렇게 발생된 캐비테이션은 어떤 액체에 있어서도 발생할 가능성이 있고, 펌프, 수차, 선박 프로펠러와 같은 유체기계는 물론이며, 관로, 밸브, 수로 및 엔진의 냉각수 재킷 중에서도 발생한다.

또 캐비테이션에 의한 침식은 금속뿐만 아니라 콘크리트나 유리 등의 모든 고체에 발생한다. 그리고 사용중인 액체 속에 부식인자 및 고체 입자 등이 포함 될 경우 기계장치의 부재에는 기계적 침식과 동시에 전기화학적인 부식이 발생하며 이때 침식과 부식이 중첩하여 발생하는 경우에는 침식과 부식이 상호간에 상승효과로 인하여 캐비테이션 침식-부식이 일어난다.[19)]

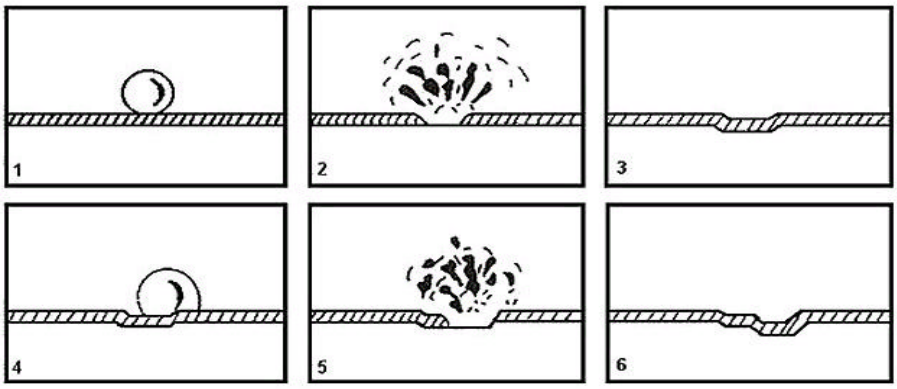


Fig. 4 Mechanism of cavitation erosion-corrosion process

2.1.5 캐비테이션 침식-부식의 방지법

금속재료의 캐비테이션 침식-부식성은 재료의 경도와 내식성이 주요인자이고, 동합금에서는 Zn이 함유되면 탈아연현상이 생기므로 좋지 않고 청동이 좋으며, Al 청동은 더욱 좋고 다시 Ni와 Fe을 소량 첨가하면 더욱 좋다. 그리고 13Cr 스테인리스강은 탄소강의 배정도의

내캐비테이션성이 있고, 이에 2 4 % 의 Ni를 첨가하면 더욱 좋아진다.[20] 각 재료에 따른 캐비테이션 침식-부식은 경도가 증가 할 수록 감소되고 있다.

이러한 캐비테이션 침식-부식의 방지법은 다음과 같다.[21]

(1) 적절한 기계·장치의 설계를 통해 적당한 유선을 유지하도록 하면 캐비테이션을 방지 할 수 있다.
(2) 캐비테이션 예방법은 밀폐계에서 계내의 압력을 높이면 좋으며, 캐비티가 생길 때 공기의 흡입을 통한 완충 작용으로 방지 할 수 있다.
(3) 액체의 부식성을 감소시키기 위해서 부식억제제를 사용한다.
(4) 세라믹, 고무, 플라스틱 등으로 피복한다.
(5) 가능하면 부식성이 작은 액체를 사용한다.
(6) 캐비테이션 기포의 발생장소를 없애기 위해서 금속의 표면을 균일하게 한다.

2.2 알칼리, 염류(鹽類)등의 수용액에 의한 부식

2.2.1 알칼리 수용액

알칼리 수용액은 일반적으로 산(酸)에 비하여 금속에 대한 부식성이 작다. 이것은 금속표면에 생성하는 수산화물 혹은 산화물이 알칼리에서는 잘 녹지 않는다는 것, 또 알칼리 중에서는 산소 수소 전극

전위가 저하하므로 금속 용해 반응의 평행 전위와의 사이의 전위차가 작아지거나 또는 없어진다는 등의 이유에 기인한다. 그러나 알칼리수용액이 고온·고농도가 되어지면 철을 포함해서 알루미늄, 아연, 주석 등 양극금속에 대해 현저한 부식성을 나타낸다. 이것은 OH^-에 의해 금속이온이 용해되기 때문이다. 특히 알루미늄에서는 용해속도가 크고 부식반응은 금속표면으로의 OH^- 확산에 의해서 다루어진다.

2.2.2 염류(鹽類) 수용액

수용액중의 염류가 금속의 부식에 영향을 주는 원인으로 다음의 4가지를 생각 할 수 있다.

1) 수용액의 pH를 변화시킨다.
2) 산화 환원성을 부여시킨다.
3) 전도도를 증대시킨다.
4) 음이온이나 양이온으로서 부식에 특별한 작용이 끼친다.

이들 인자 중 특별한 pH 변화를 주지 않는 중성염으로 산화성도 지니지 않고, 특별한 음이온·양이온 효과를 지니지 않는 염(가령 중간온도·농도의 Na_2SO_4 등)의 존재에 의해서는 산소 혹은 수소 전극반응을 캐소드반응으로 하는 부식은 근본적으로 변하지 않고 단순히 전도도의 증대에 의한 부식속도에 다소 영향을 준다는 점이 있을 따름이다. 또한 할로겐 이온을 함유한 염은 금속의 부식에서 치명적인 악영향을 끼는데 이러한 할로겐이온은 특히 금속의 부동태 피막을 국

부적으로 파괴시켜 내식성이 좋은 스테인리스강과 같은 금속에서 공식, 틈부식, 응력부식균열 등이 발생된다.[22)]

2.3 유리라이닝의 특성

2.3.1. 화학적 특성

유리라이닝은 불화수소산, 고온의 농축인산 및 열알카리를 제외한 모든 부식성 물질에 매우 우수한 내식성을 지니고 있고 환원성이나 산화성에 대해서도 안전하다. 또 금속부식에서 볼 수 있는 전식, 공식, 응력부식 및 입계부식 등의 전기화학적 부식이나 플라스틱과 같이 빛에 의한 열화, 액의 산화침투에 의한 팽윤 등이 없는 것도 내식재료로서 매우 유리한 점이다.[23)]

2.3.2 물리적 특성

유리라이닝은 철과 유리의 복합재료이기 때문에 그 물리적 특성은 복합전의 개개의 재료 특성에 좌우된다.

(ⅰ) 강도

유리는 보통 압축강도에 강하고 인장강도에 약하다. 따라서 유리라이닝에 있어서는 유리의 팽창계수를 소지금속의 그것보다 작게 하고

라이닝 후 유리층에 압축응력을 잔류시킴으로서 강의 항복점 가까이의 하중을 견딜 수 있도록 되어있다.

(ⅱ) 내마모성

화학프로세스에서는 내식성과 내마모성을 동시에 필요로 할 경우가 있다. 그러나 마모현상은 극히 복잡하여 미리 내마모성을 파악하기는 곤란하다. 유리의 모오스 경도는 5 7 이고 이 이상의 경도를 지닌 물질을 함유할 경우는 사용하지 않는 것이 통례이다.

(ⅲ) 사용온도 한계

기기에 사용되는 온도 한계는 최고 230 ℃에서 최저 -30 ℃까지이다. 특히 고온사용온도 한계에 대해서는 유리의 내식성으로 볼 경우 250 350 ℃로 상당히 고온까지 미치고 있으나 유리의 잔류압축응력이 온도의 상승과 함께 감소되고 열충격에 대한 안전성이 저하한다는 것과 또 패킹에 사용되는 테프론의 사용온도 한계를 생각하면 기기의 고온 사용 온도 한계는 230 ℃까지로 된다.

유리는 강에 라이닝 하는 관계상 90 120$\times 10^{-7}$ 의 큰 팽창계수를 가지고 있으므로 열충격에 대해서는 특히 주의할 필요가 있다. 뜨거운 시기에 찬 것을 주입하거나 찬 기기의 자켓에 열매체를 도입하거나 할 때는 안전허용온도차를 엄수해서 운전할 필요가 있다.

(ⅳ) 열전도도

유리라이닝은 절연을 필요로 하는 기기에 사용하는 수가 많으므로 절연성은 특히 중요하다. 유리자체의 절연도는 K=0.8 kcal / mh℃와 금속재료에 비해 매우 낮음에도 불구하고 점주(粘稠)한 물질을 함유하는 프로세스에서 자주 사용되는 것은 유리가 더러워지기 어렵고 스케일 부착이 적기 때문이다.

(v) 전기도 특성

유리의 비저항은 10^{12} 10^{14} Ω·㎝이고 온도상승과 함께 감소하여 260℃로 10^{9}Ω·㎝정도가 된다.

2.4 음극박리(cathodic disbondment)

철강재의 각종 라이닝재나 피복재의 피복막에는 작은 구멍, 기공, 기계적인 마찰이나 긁힌 자국(scribe) 등과 같은 거시적인 또는 미시적인 결함들이 반드시 존재하기 마련이므로, 이러한 결함부위를 통해 수분 등과 같은 부식용액이 서서히 확산 침투된다. 이와 같이 수분, 수분 중의 산소, SO_2 및 염이온 등 그 외 다른 전해액을 포함한 부식반응물질들이 피복막을 뚫고 침투하여 소지금속인 철강재에 도달함으로써 소지금속과 주위환경이 서로 접촉할 수 있게 된다. 따라서 소지금속은 식(1)과 같은 양극반응이 피복 결함 영역에서 발생하게 되며 이 양극은 피복 밑의 인접 음극영역과 쌍을 이루게 된다.

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad (1)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-} \quad (2)$$

식 (2)와 같은 음극반응을 돕기 위해서 산소가 물과 함께 피복을 통해서 이동해 가게 되며, 식 (2)에 의해 OH^- 이온이 생성됨으로써 피복층 주위환경의 pH가 높아지게 되고, pH의 상승함으로 인한 고알칼리는 유기중합체와 반응하여 각종 라이닝재나 피복재와 반응하여 Fig. 5와 같이 결함영역에서 금속과 피복사이를 분리시키게 음극박리로 인한 언더컷팅 손상이 일어나게 된다.[24)]

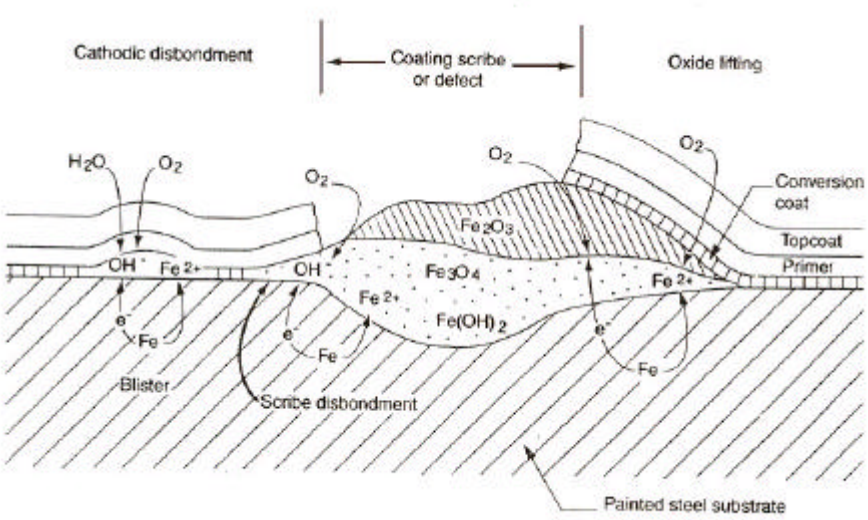


Fig. 5 Schematic attack mechanisms at the scribe in a coating

피복의 파괴는 거시적인 결함영역에서 가장 많이 관찰되며, 음극박리는 피복의 미시적인 결함영역 또는 그보다 더 작은 크기의 결함영역

에서도 발생하여 수포(水泡, blistering)나 산화물부풀림(oxide lifting) 등을 일으켜 피복막의 손상을 가져온다. 이러한 손상들은 보통 라이닝 피복막의 손상과 피복막-소지금속의 경계면에서 언더컷팅(undercutting)되는 형태로 발생하는 것으로 보고되고 있다. 이러한 음극박리가 개시됨으로써 라이닝강재나 피복강재에 언더컷팅이 발생하게 되고, 언더컷팅이 발생하게 되면 산소농담전지나 간극부식 등에 의해 매우 빠른 속도로 국부부식 손상을 일으키게 된다.

3. 시험재료 및 실험방법

3.1 시험재료 및 시험편

1) 모재의 시험재료

본 실험에 사용된 시험편의 모재인 일반구조용 압연강재(SS 400)의 화학적 성분 및 기계적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of used material (SS 400)

Chemical composition (Wt %)	C	Si	Mn	P	S	Cu
	0.16	0.06	0.58	0.018	0.01	0.10
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)		Yield strength (MPa)		Elongation (%)	
	426		270		25	

2) 라이닝 재의 시험재료

(1) vinylester glass flake 라이닝재

Table 2는 본 실험에 사용된 vinylester glass flake[(주)경한산업]의 성분을 나타내었다.

Table 2 Chemical compositions of vinylester glass flake lining

Chemical composition (Wt %)	Vinylester Resin	Titanium dioxide (TiO_2)	Glass Flake	Reactive Ingredients
	65	9	21	5

(2) Epoxy 도료

Table 3은 본 실험에 사용된 Epoxy 도료[(주)경한산업]의 성분을 나타내었다.

Table 3 Chemical compositions of epoxy coating

Composition of Epoxy	Epoxy, Polyamaid
Compound Ratio	Main Materials(7) : Vulcanization(4)
Specific Gravity	1.2±0.1

3.2 라이닝 강재의 시험편

Table 1과 같은 화학적 성분 및 기계적 특성을 가진 일반구조용 압연강재인 SS 400 시험재료로부터 절취하여 시험편을 제작·가공하였다. 이 시험편의 전표면을 sandblast를 한 후, 아세톤으로 탈지하여 건조시킨 다음, Table 2와 Table 3과 같은 화학적 성분을 가진 vinylester glass flake 라이닝 및 에폭시 피복을 실시하였다. 여기서, 주 라이닝재료인 vinylester glass flake 및 에폭시 도막을 0.5 mm 두

께로 라이닝하였다.

Fig. 6은 충격·캐비테이션 침식 시험편의 형상이다. 이 시험편은 (주)경한산업이 제작하여 제공하였다.

Fig. 7은 전기화학적 분극시험편으로 유효노출면적을 30 cm^2로 하고, 나머지 부분을 절연한 후, 직경 2 mm의 피복동선을 삽입하여 고정하였다.

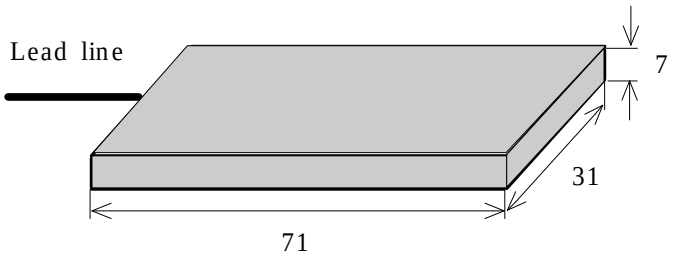


Fig. 6 Dimension of impingement·cavitation erosion-corrosion specimen with various lining and coating (unit : mm)

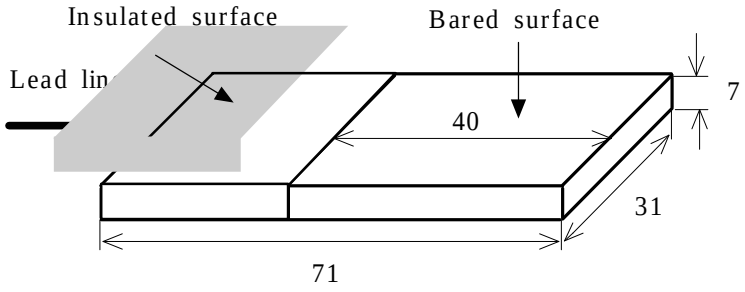
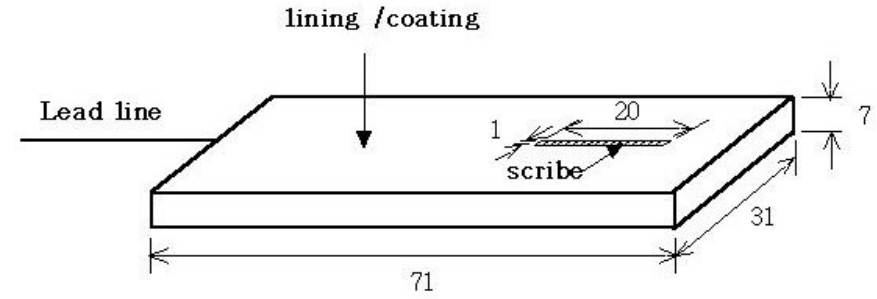
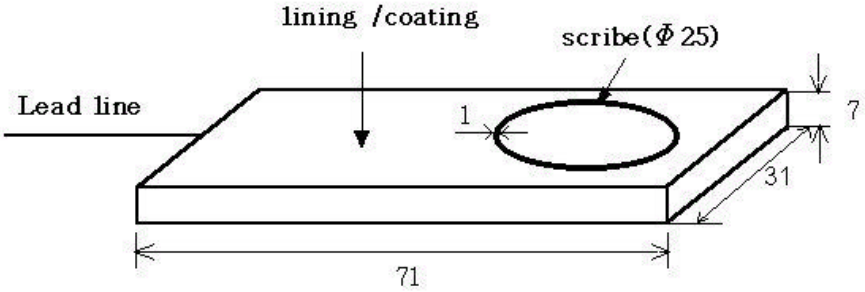


Fig. 7 Configuration and dimension of polarization test specimen (unit : mm)

Fig. 8은 음극박리 시험편으로 시험편 전체를 라이닝 한 후 인공적인 흠집(결함)을 Fig. 8의 (a) 길이 20mm와 Fig. 8의 (b) 지름이 25mm인 원형으로 만들었다.



(a)



(b)

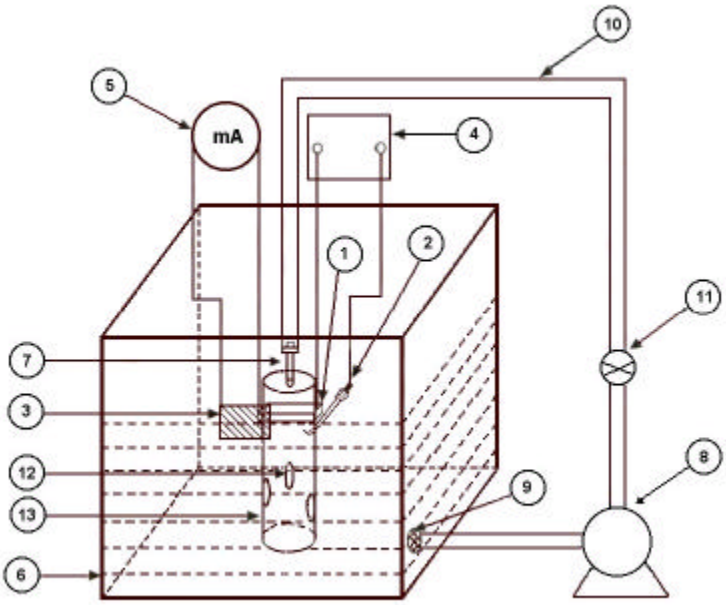
Fig. 8 Configuration and dimension of cathodic disbondment test specimen (unit : mm)

3.3 충격-캐비테이션 침식-부식 실험장치 및 실험방법

Fig. 9는 충격·캐비테이션 침식-부식실험장치의 개략도이고, 이 실험장치는 액제트(liquid jet)의 충격침식에 관한 규정 ASTM G73-98[25] 에 의한 “Liquid impingement erosion testing" 및 JIS A 1452, H 8503을 참조하였다. 여기서, 부식용액의 공급 및 순환은 마그네틱 펌프에 의해 노즐선단으로부터 매분 10 ℓ의 부식용액을 20 ㎧의 유속으로 분사하고, 분사된 부식용액은 노즐선단으로부터 40 mm의 거리에 고정된 시험편에 충돌하도록 하여 용액의 충격에 의한 시험편 전면에 충격침식현상이 일어나도록 하였으며, 터널 튜브(tunnel tube)를 설치함으로서 시험편의 배면에는 캐비테이션이 발생하여 캐비테이션 침식이 일어나도록 하였다.

또한 부식용액은 천연해수 및 오염해수(pH 2)를 사용하고, 내경 20 mm 배관에 노즐직경이 3 mm인 테프론재의 평행노즐(parallel nozzle)을 설치하고, 각 부식용액의 순환용으로 내식성 마그네틱 펌프를 부착하였다. 여기서, 시험편과 시험장치의 각 부재들 사이에 이종금속접촉에 의한 전지작용부식(galvanic corrosion)을 방지하기 위하여, 순환회로 배관을 비롯한 시험장치의 부재들은 플라스틱, 테프론 및 아크릴 등의 절연성 재료를 사용하였으며, 실험중 시험편에서 생성된 부식생성물에 의한 전기화학적인 영향을 제거하기 위하여 순환회로 배관에 절연성 필터를 설치하였다.

그리고 시험편은 실험장치에서 실험한 후 24시간마다 해체하여 초음파세척기로 세척한 후 탈지하여 건조시켜서 전자저울(1/ 10000 g)로 중량감량을 측정하였다.



① Specimen ② Reference electrode ③ Counter electrode
④ Potentiometer ⑤ Ampere meter ⑥ Water tank
⑦ Nozzle ⑧ Water pump ⑨ Filter
⑩ Flexible hose ⑪ Valve ⑫ Scupper
⑬ Tunnel tube(impingement-cavitation erosion)

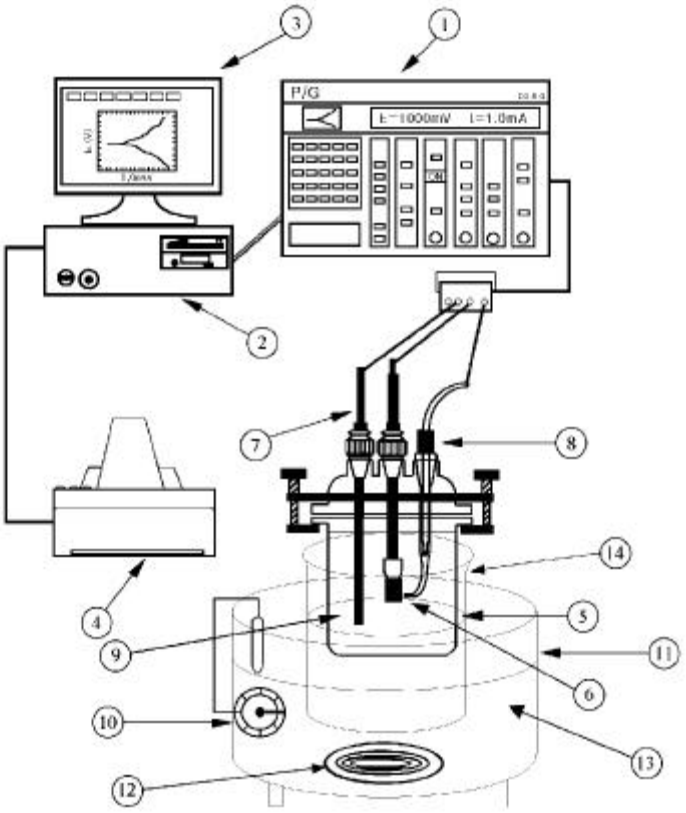
Fig. 9 Schematic diagram of impingement・cavitation erosion-corrosion test apparatus

3.4 전기화학적 분극 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 부식 특성시험은 다른 부식 평가법보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에 부식 평가법으로 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였다.

Fig. 10은 전기화학적 분극실험장치의 전체 계통도이고, Photo. 2는 이 실험장치의 외관이다. 이 분극실험장치는 EG & G社의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat와 PC(personal computer)를 이용하였으며, M352/252 Corrosion Software를 사용하여 각종 분극 특성시험을 실시하였다. 여기서, 기준전극은 포화카로멜전극(SCE), 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소봉으로 하였다.

Photo. 2 Appearance of potentiostat equipment



① Potentiostat/Galvanostat ② Personal computer ③ Monitor

④ Printer ⑤ Corrosion cell ⑥ Specimen

⑦ Counter electrode ⑧ Reference electrode ⑨ Electrolyte

⑩ Temperature controller ⑪ Heater body ⑫ Heating coil

⑬ Silicon oil ⑭ Beaker

Fig. 10 Schematic diagram of polarization test equipment

그리고 부식환경 중에서 용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath에 실리콘 오일을 주입하고, 이 oil bath에 부식환경조를 설치하였으며, 부식용액의 온도는 온도감지기를 설치하여, 온도를 25±1 ℃ 범위 하에서 유지하도록 하였다.

이와 같은 전기화학적 분극실험은 입계부식이나 공식(pitting) 등의 부식정도를 파악할 수 있는 Cyclic 분극실험과 금속의 부식거동을 예측하기 위한 Potentiodynamic 분극실험, 그리고 인가전압에 의한 부식거동을 조사하기 위한 Potentiostatic 분극실험을 실시하였다. 여기서, Table 4는 분극시험조건을 나타낸 것이다.

Table 4 Experimental conditions of the polarization test

Instrument	EG & G Model 273A
Electrolyte	natural sea water sea water with pH2
Material	epoxy coated steel vinylester glass coated steel
Area of specimen	30 ㎠
Temperature	25 ± 1 ℃
polarization test	Cyclic Polarization Test Potentiodynamic Polarization Test Cathodic Polarization Test

3.5 음극박리 실험장치 및 실험방법

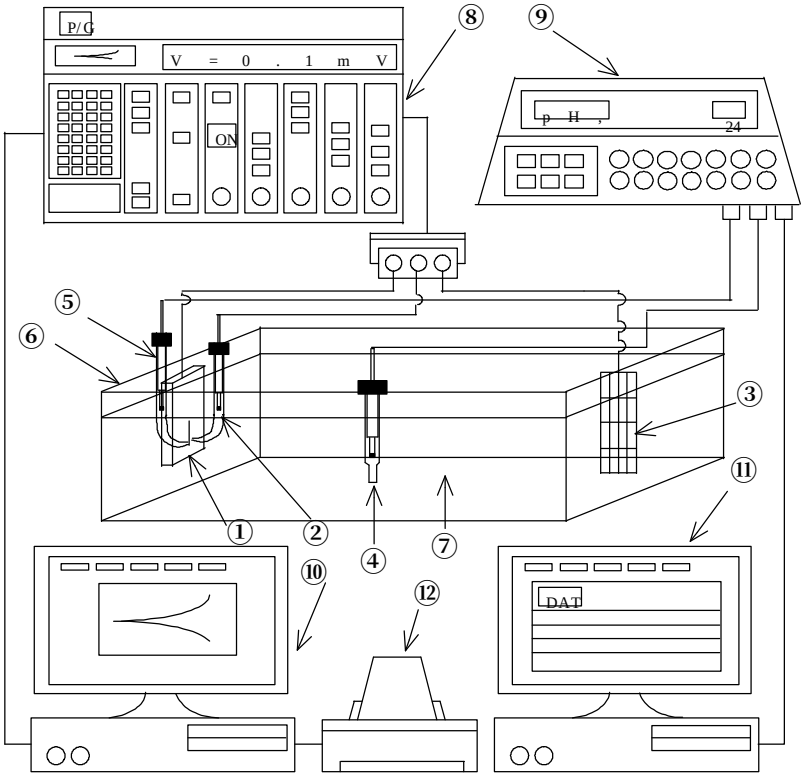
라이닝강재나 피복강재의 언더컷팅에 대한 전기화학적 평가법으로 염화물 용액 중에서 음극분극 실험을 실시하면 음극박리에 의해 언더컷팅이 발생되는 것으로 보고되고 있다. 즉, 철강재가 라이닝이나 피복된 피막의 미시적인 결함영역 또는 그 보다도 더 작은 크기의 결함영역에서도 수포 및 산화물 부풀림 등에 의해 음극분극반응이 일어나게 됨으로써 소지금속인 철강재와 피복 사이를 분리시킴으로써 음극박리로 인한 언더컷팅 손상이 일어난다. 이러한 라이닝강재나 피복강재의 언더컷팅 손상은 현장의 사용시험(service test)에서는 수년이 소요될 수 있으므로 실험실 촉진시험에서는 시험시간을 단축시키면서도 사용 분위기에서와 똑 같은 기구에 의해서 실험하여야 한다.

이와 같은 라이닝강재나 피복강재의 언더컷팅에 대한 전기화학적 평가법으로 염화물 용액 중에서 음극분극 실험을 실시하면 음극박리에 의해 언더컷팅이 발생되는 것으로 보고되고, 이 음극분극 실험은 ASTM G8 "Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings"의 규격시험방법이 널리 사용되고있다.[26)]

Photo. 3은 음극분극에 의한 음극박리장치의 외관이며, Fig. 11은 음극분극에 의한 음극박리장치의 전체 계통도를 나타낸 그림이다.

Photo. 3 Appearance of cathodic polarization test equipment for cathodic disbondment

본 연구에서는 Potentiostat/Galvanostat 시험장치와 pH/DO Meter를 이용하여 음극분극에 의한 음극박리 시험을 하였다. 여기서, M352/252 Corrosion Software를 사용하여 음극분극 특성시험을 실시하였고, 기준전극은 포화카로멜전극(SCE), 상대전극(counter electrode)은 백금망, pH 전극으로 하였다. 이 시험장치에 의해 vinylester glass flake 라이닝 강재 및 에폭시 피복강재에 인위적 결함인 자국(scribe)을 각각 시험편에 동일하게 낸 후, 천연해수 중에서 음극분극실험을 실시하여 음극박리에 의한 vinylester glass flake 라이닝 강재 및 에폭시 피복강재의 언더컷팅 손상을 관찰, 조사하였다.



① Specimen ② Reference electrode ③ Counter electrode(Pt)

④ DO electrode ⑤ pH electrode ⑥ Corrosion cell

⑦ Electrolyte ⑧ Potentioststst/Galvanoststst ⑨ pH/DO Meter

⑩ Computer for cathodic polarization test

⑪ Computer for pH and DO ⑫ Printer

Fig. 11 Schematic diagram of cathodic polarization test equipment for cathodic disbondment

4. 실험결과 및 고찰

4.1 충격·캐비테이션 침식실험 전의 LINING 강재의 부식방지 특성

Fig. 12는 천연해수 중에서 vinylester glass flake 라이닝 강재 및 에폭시 피복 강재의 potentiodynamic 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

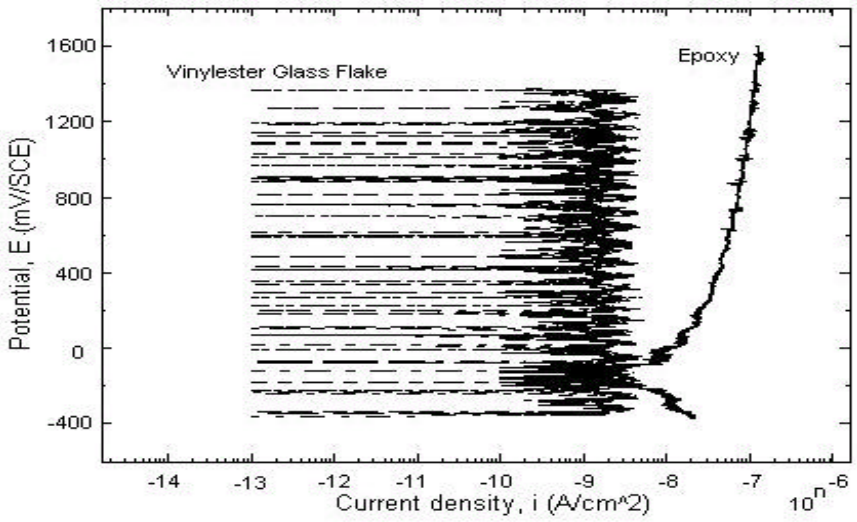


Fig. 12 Potentiodynamic polarization curves of vinylester glass flake lining and epoxy coating for SS 400 in natural sea water

에폭시 피복 강재에서는 양극전위가 높아질수록 전류밀도가 증가하는 양극분극곡선은 선명하게 나타나지 않지만 potentiodynamic 분극곡선을 어느 정도 나타내고 있다. 그러나 vinylester glass flake 라이닝 강재에서는 양극전위가 상승하여도 양극분극곡선의 형태가 나타나고 있지 않다.

이와 같이 양극전위가 상승함에도 불구하고 vinylester glass flake 라이닝 강재의 부식전류밀도가 적게 배류되어 potentiodynamic 분극곡선이 나타나지 않는 이유는, vinylester glass flake 강재내에 합첨되어 있는 유리입자층에 의해서 부식인자의 침투가 억제됨과 동시에 시공시에 vinylester glass flake기공(pin hole)이 제거되었기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 vinylester glass flake 라이닝 강재의 전기화학적 국부부식을 규명하기 위하여, 인위적으로 vinylester glass flake 라이닝재에 결함부위를 충격·캐비테이션 침식-부식 실험에 의해 형성하고자 한다.

4.2 LINING 강재의 충격·캐비테이션 침식-부식 방지 특성

Fig. 13은 천연해수 중에서 120시간 동안 충격·캐비테이션 침식-부식에 의한 에폭시 피복 강재 및 vinylester glass flake 라이닝 강재의 총무게감소량을 시간의 경과에 따라 나타낸 것이다.

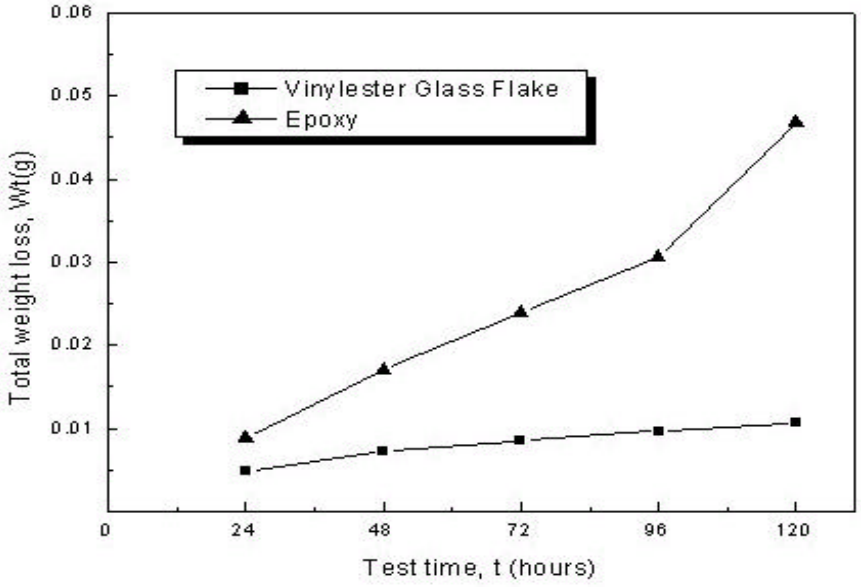


Fig. 13 Total weight loss of epoxy coating and vinylester glass flake lining by impingement·cavitation erosion-corrosion in natural sea water (test time : 120 hours)

vinylester glass flake 라이닝 강재의 무게감소량은 에폭시 피복 강재의 무게감소량보다 더 적게 나타나고 있다. 에폭시 도막 및 vinylester glass flake 라이닝 강재의 무게감소량은 모두 시험초기에 가장 많은 무게감소량이 나타나고 있는데, 이와 같이 시험초기에 무게감소량이 가장 많이 나타나는 이유는 시험초기에는 수충격이 라이닝재 및 피복재 자체의 피막을 파괴하기 때문에 무게감소량이 가장 많이 나타나고, 시간이 경과함에 따라 침식된 부분에 용액이 충진됨으로써 수충격의 영향을 감소시키는 것으로 사료된다. 그리고, 에폭시 도막은 96시간까지는 무게감소량이 일정하게 증가하다가 96시간 이후부터는 무게감소량이 급격히 증가한 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 충격·캐비테이션 침식-부식에 의한 에폭시 도막에 미세한 pin hole이 생겨 모재인 연강재가 부식되기 시작한 것으로 추찰된다. 그러나 vinylester glass flake 라이닝 강재의 무게감소량은 시간이 경과하면서 점차 안정화되는 경향을 나타내고, 이러한 경향은 나타내는 이유는 vinylester glass flake 라이닝재 속에 함침된 유리입자가 충격·캐비테이션에 의한 마모를 억제하기 때문에 무게감소량이 적게 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 14는 pH 2의 오염해수 중에서 120시간 동안 충격·캐비테이션 침식-부식에 의한 에폭시 피복 강재 및 vinylester glass flake 라이닝 강재의 시간의 경과에 따른 총무게감소량을 나타낸 것이다.

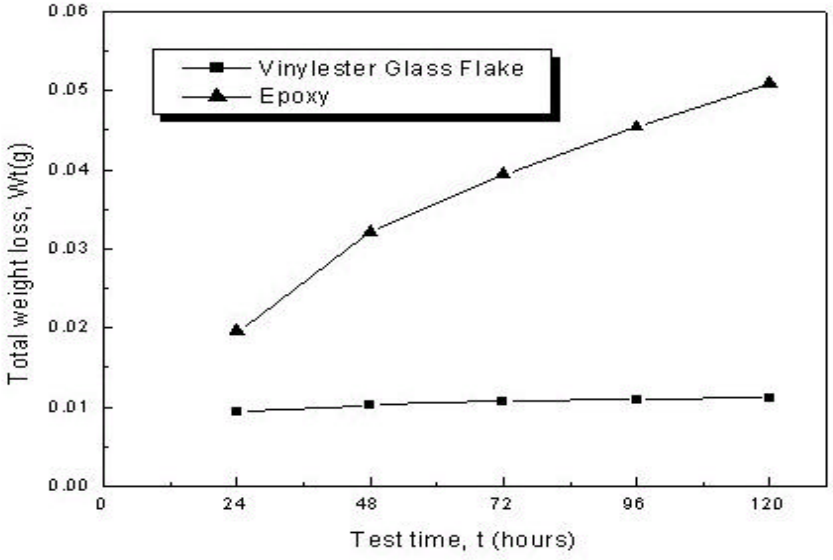


Fig. 14 Total weight loss of epoxy coating and vinylester glass flake lining by impingement · cavitation erosion-corrosion in sea water with pH 2 (test time : 120 hours)

천연해수 중에서와 마찬가지로 pH 2**인 오염해수 중에서도** vinylester glass flake **라이닝 강재의 무게감소량은 에폭시 피복 강재의 무게감소량보다 더 적게 나타나고 있다. 또한 에폭시 도막은 시간이 경과하면서 무게감소량이 점차 증가하지만,** vinylester glass flake **라이닝 강재의 무게감소량은 시간이 경과하면서 점차 안정되는 경향을 나타낸다.**

Photo. 4에 본 실험의 주재료인 vinylester glass flake 라이닝 강재에 사용된 3×4 microns의 두께를 가진 유리입자를 확대시킨 것을 나타내었고, Photo. 5는 모재 표면에 라이닝된 유리입자층을 확대한 형상을 나타내었다. 이와 같이 유리입자가 반복 층상으로 형성되고, 이로 인해 부식 인자인 수분 침투를 지연 또는 억제시키고, 전기화학적 삼투압도 억제하기 때문에 침식-부식방지 효과가 있는 것으로 추찰된다.

Photo. 4 Macro-graph of glass flake (thick : 3×4 ㎛)

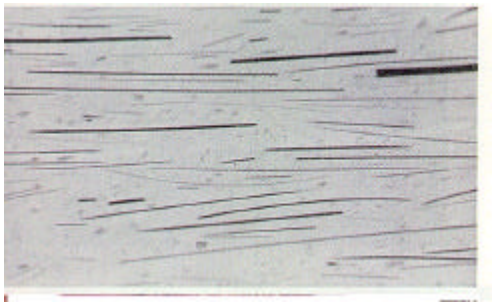


Photo. 5 Macro-graph of glass flake layer after lining in substrate

4.3 LINING 강재의 공식 및 간극부식 거동

공식(pitting) 및 간극부식(crevice corrosion) 등의 국부부식은 전면부식에 비해 수배 이상으로 빠른 부식손상을 일으킬 수 있으므로 본 연구에서는 공식 및 간극부식 거동을 고찰하고자, 천연해수 및 오염해수 중에서 Fig. 15 및 Fig. 16에 Cyclic 분극곡선을 나타내었다.

Fig. 15는 천연해수 중에서 120 시간 동안 충격·캐비테이션 침식-부식 실험을 실시한 후, vinylester glass flake 라이닝 강재 및 에폭시 피복 강재의 cyclic 분극곡선을 나타낸 것이다.

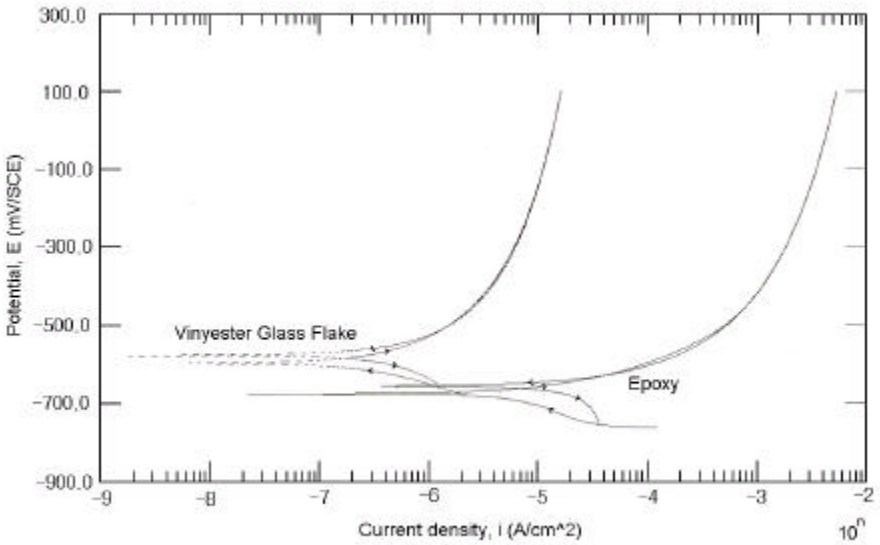


Fig. 15 Cyclic polarization curves of epoxy coating and vinylester glass flake coating after impingement·cavitation erosion-corrosion test in natural sea water (test time : 120 hours)

피팅 루프(pitting loop)로부터 vinylester glass flake 라이닝 강재의 부식전류밀도는 에폭시 피복 강재의 부식전류밀도 보다 더 적게 배류되고 있다. 또한 vinylester glass flake 라이닝 강재의 역방향 양극분극곡선은 네가티브 히스테리시스 루프(negative hysteresis loop)를 나타내지만, 에폭시 피복 강재는 일부나마 파지티브 히스테리시스 루프(positive hysteresis loop)를 나타내고 있다. 그리고, vinylester glass flake 라이닝 강재의 재부동태 전위(repassivation potential)는 개로전위(open circuit potential, OCP) 보다 더 높게 나타나는 값은 에폭시 피복 강재의 경우보다 약간 크게 된다. 이상에서 고찰한 바와 같이 vinylester glass flake 라이닝 강재의 Cyclic 분극곡선은 네가티브 히스테리시스 루프를 나타내고, 재부동태 전위가 개로전위보다 약간 높게 나타냄으로써 vinylester glass flake 라이닝 강재의 공식(pitting)과 간극부식(crevice corrosion)의 방지효과는 에폭시 피복 강재보다 더 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 16은 pH 2인 오염해수 중에서 120 시간 동안 충격·캐비테이션 침식-부식 실험후, vinylester glass flake 라이닝 강재 및 에폭시 피복 강재의 cyclic 분극곡선을 나타내었다.

vinylester glass flake의 핏팅 루프(pitting loop)는 천연해수에서의 Cyclic 분극곡선과는 달리 부식전류 밀도가 너무 적기 때문에 cyclic 분극곡선이 나타나지 않고 있다. 이러한 이유는 vinylester glass flake에서 미세한 유리입자층을 둘러싸고 있는 vinylester수지 일부가 부식인자(S^-, Cl^-, H^+)와 화학반응을 일으켜 염을 형성하여 라이닝 내

부에 존재해 있는 미세기공이나 결함부위와 같은 용액의 침투통로를 차단했기 때문이라고 사료된다.[27)]

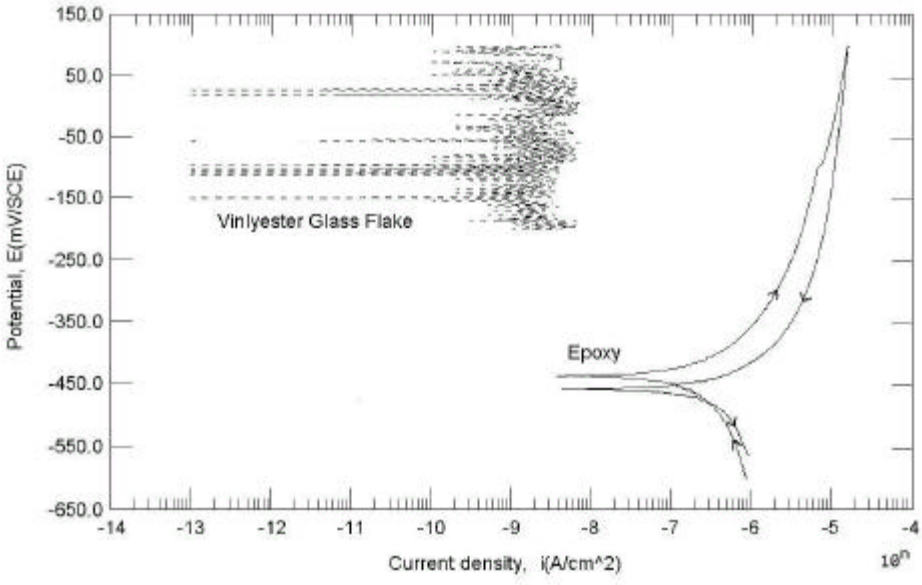


Fig. 16 Cyclic polarization curves of epoxy coating and vinylester glass flake lining coating after erosion-corrosion test in sea water with pH 2 (test time : 120 hours)

에폭시 피복강재의 부식전류밀도는 vinylester glass flake의 부식전류밀도 보다 더 많이 배류되고 있다. 또한 에폭시 피복 강재는 천연해수에서 보다 큰 파지티브 히스테리시스 루프(positive hysteresis loop)를 나타내고 재부동태전위는 개로전위보다 낮게 나타나므로 공식 및 간극부식에 더욱 민감한 것으로 판단된다.

4.4 LINING강재의 UNDERCUTTING 양상

에폭시 피복 강재 및 유리라이닝 강재에 Photo. 6과 같은 길이 20 mm의 인위적 결함인 자국(scribe)을 각각 시험편에 동일하게 낸 후, 천연해수 중에서 초기전위 -2 V/SCE, 최종전위 -5 V/SCE로 인가하고 scan rate를 0.166 mV/s로 음극분극을 2회 실시하여 음극박리에 의한 에폭시 피복 강재 및 vinylester glass flake 라이닝 강재의 언더컷팅 손상을 Photo. 7 Photo. 10에 나타내었다.

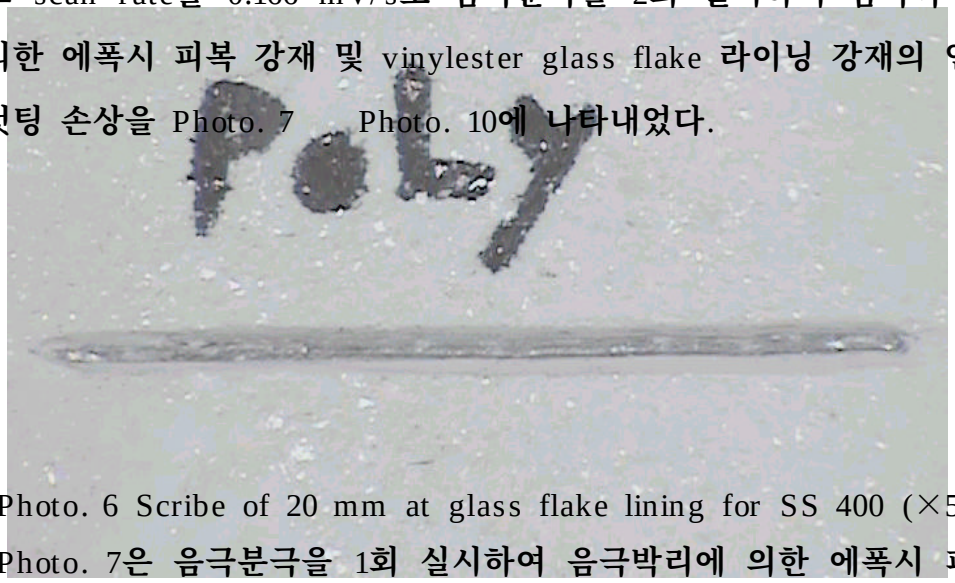


Photo. 6 Scribe of 20 mm at glass flake lining for SS 400 (×5)

Photo. 7은 음극분극을 1회 실시하여 음극박리에 의한 에폭시 피복 강재의 언더컷팅 손상부위를 나타낸 것이다.

음극분극을 1회 실시한 에폭시 피복 강재의 언더컷팅 손상은 Photo. 6에서의 음극분극을 시키기 전의 소지금속인 SS 400 강재의 노출표면 폭보다 약 2.5배 이상 SS 400 강재의 노출표면 폭이 크게 것을 알 수 있고, 사진상에는 나타나지 않지만 실제로 에폭시 피복막이 약 1 2 mm 정도로 소지금속인 SS 400강재 표면으로부터 박리되어 있었다.

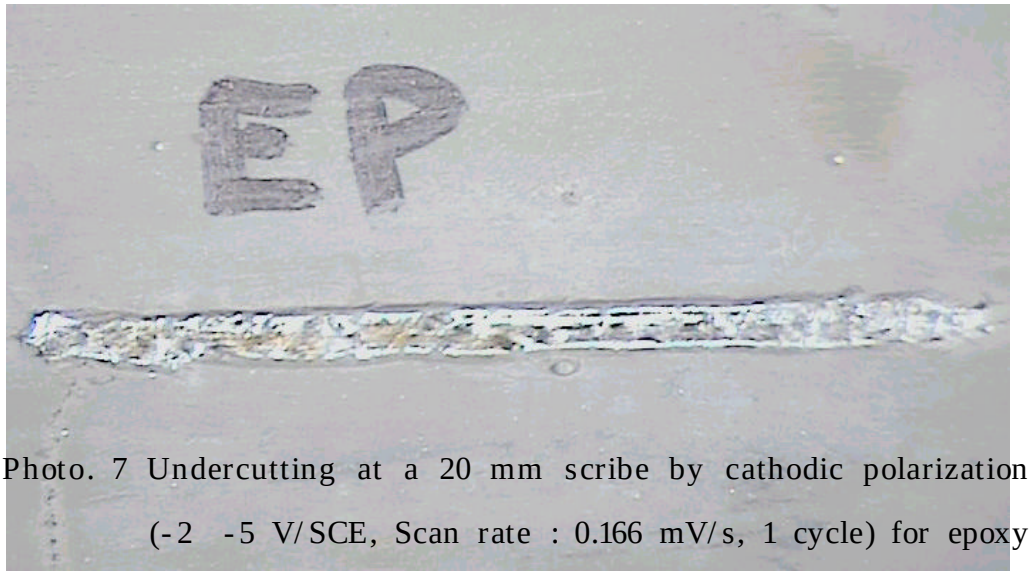


Photo. 7 Undercutting at a 20 mm scribe by cathodic polarization (-2 -5 V/SCE, Scan rate : 0.166 mV/s, 1 cycle) for epoxy coating in natural sea water (×5)

Photo. 8은 음극분극을 2회 실시하여 음극박리에 의한 에폭시 피복 강재의 언더컷팅 손상부위를 나타낸 것이다.

음극분극을 2회 실시한 에폭시 피복 강재의 언더컷팅 손상부위는 Photo. 7에서의 음극분극을 1회 실시한 언더컷팅 손상부위보다 크게 확대되어 있는 음극박리현상을 나타내고 있다.

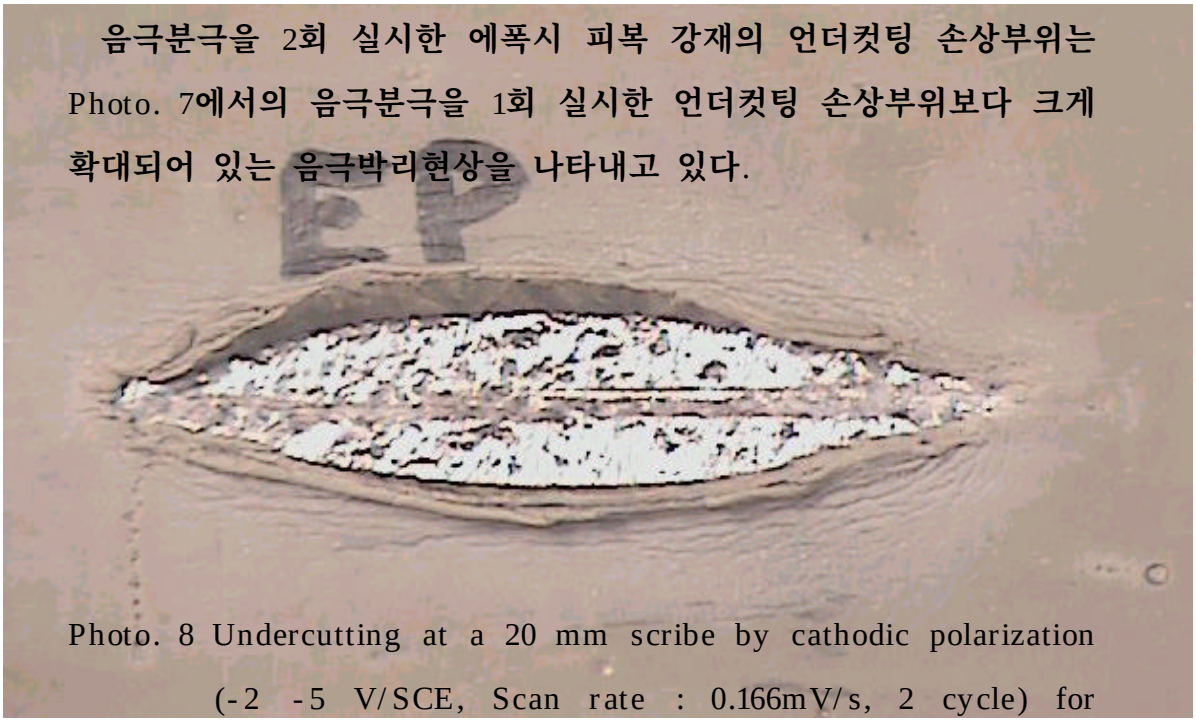


Photo. 8 Undercutting at a 20 mm scribe by cathodic polarization (-2 -5 V/SCE, Scan rate : 0.166mV/s, 2 cycle) for epoxy coating in natural sea water (×5)

Photo. 9는 음극분극을 1회 실시하여 음극박리에 의한 vinylester glass flake 라이닝 강재의 언더컷팅 손상부위를 나타낸 것이다. 음극 중에서 분극을 1회 실시한 vinylester glass flake 라이닝 강재의 언더컷팅 양상과 같이 자국부분에 음극박리에 의해 라이닝막이 제거되어 명확하게 소지금속인 SS 400강재 표면이 노출될 뿐 언더컷팅 손상은 나타나지 않고 있다.

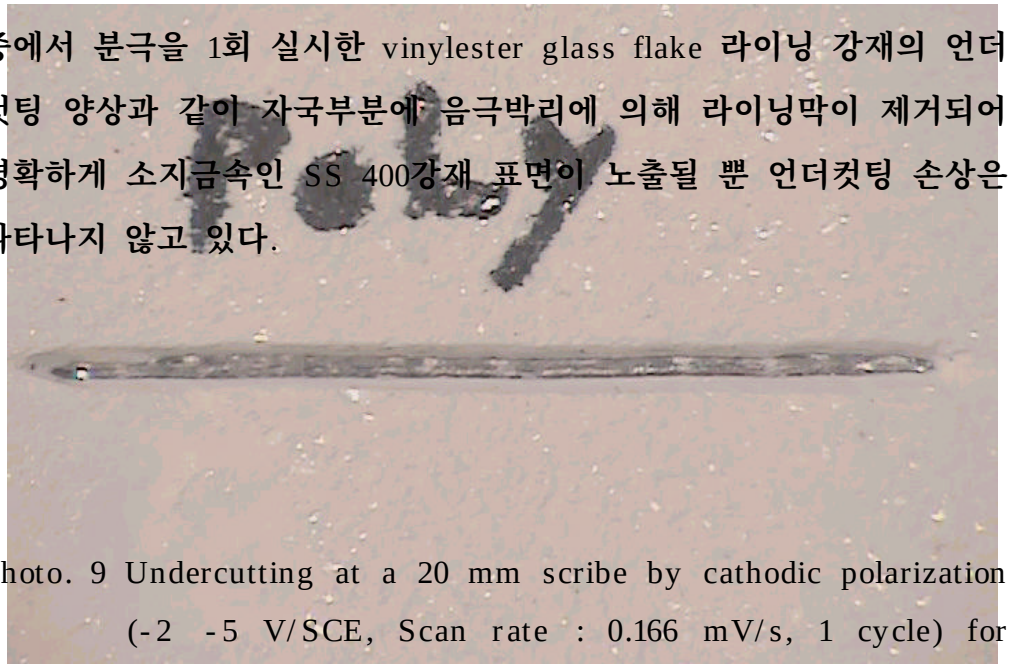


Photo. 9 Undercutting at a 20 mm scribe by cathodic polarization (-2 -5 V/SCE, Scan rate : 0.166 mV/s, 1 cycle) for vinylester glass flake lining in natural sea water (×5)

Photo. 10은 음극분극을 2회 실시하여 음극박리에 의한 vinylester glass flake 라이닝 강재의 언더컷팅 손상부위를 나타낸 것이다.

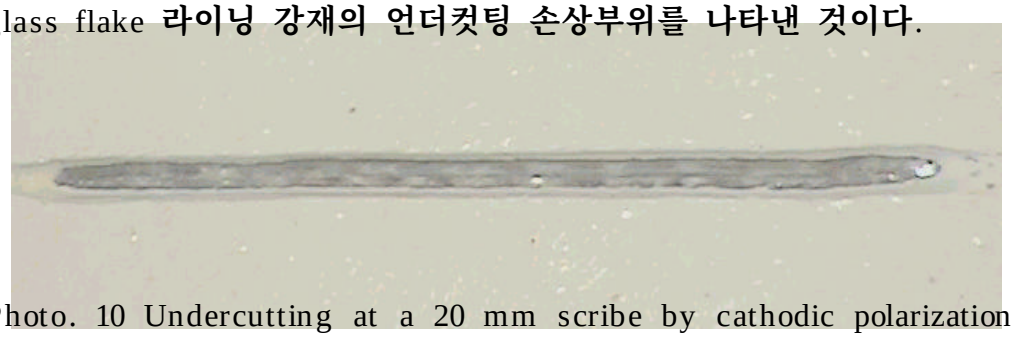


Photo. 10 Undercutting at a 20 mm scribe by cathodic polarization (-2 -5 V/SCE, Scan rate : 0.166 mV/s, 2 cycle) for vinylester glass flake lining in natural sea water (×5)

음극분극을 2회 실시하였음에도 불구하고 음극분극을 1회 실시한 vinylester glass flake 라이닝강재의 언더컷팅 손상부위와 거의 유사하게 나타나는 결과를 나타내고 있다.

그러나 Photo. 7 및 Photo. 8의 에폭시 피복 강재의 언더컷팅 손상은 음극분극을 1회 실시하였을 때도 언더컷팅 양상이 나타나고 음극분극을 2회 실시하였을 때에는 언더컷팅 양상이 더 확산되는 경향을 보이고 있지만, Photo. 9 및 Photo. 10의 vinylester glass flake 라이닝재는 언더컷팅 손상은 거의 나타나지 않고 있다. 여기서, vinylester glass flake 라이닝재가 언더컷팅 손상을 억제하는 이유는 TiO_2의 영향인 것으로 생각된다.

Fig. 17은 천연해수 중에서 음극분극에 의한 에폭시 피복 강재 및 vinylester glass flake 라이닝 강재의 전류밀도 변화를 정리하여 보인 것이다. vinylester glass flake 라이닝 강재의 전류밀도는 에폭시 피복 강재의 전류밀도보다 크게 억제되고 있다. 또한 vinylester glass flake 라이닝 강재의 경우에는 2회 음극분극에 의한 전류밀도는 1회 음극분극에 의한 전류밀도보다 별로 증가하지 않았지만, 에폭시 피복 강재의 경우에는 2회 음극분극에 의한 전류밀도는 1회 음극분극에 의한 전류밀도보다 더 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 Photo. 8 Photo. 10에서 보인 바와 같이 vinylester glass flake 라이닝 강재는 음극박리 면적이 적기 때문에 전류밀도가 낮게 배류되고, 에폭시 피복 강재는 음극박리 면적이 크기 때문에 전류밀도가 높게 배류되는 것으로 사료된다.

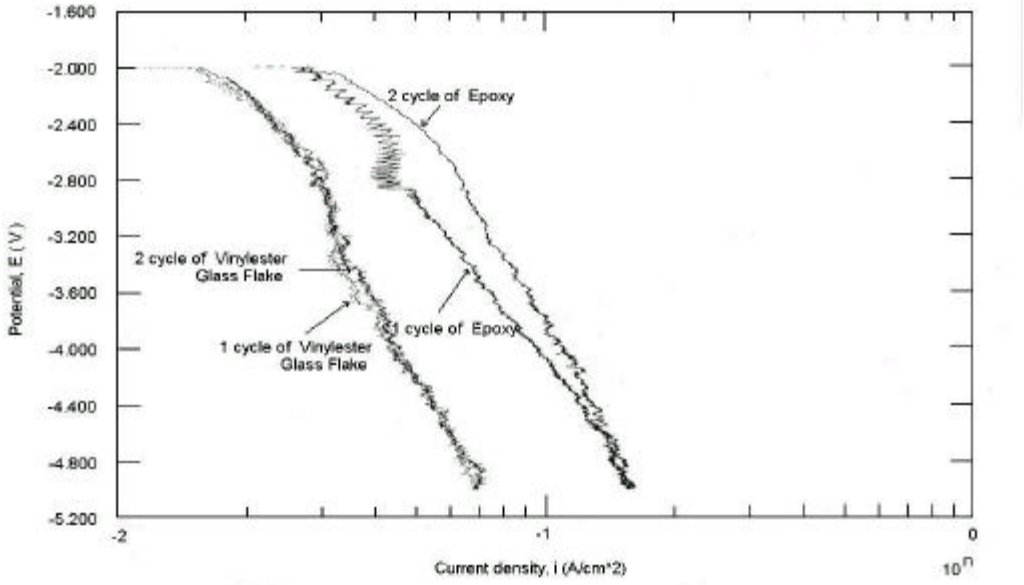


Fig. 17 Potential vs current density of epoxy coating and vinylester glass flake lining by cathodic polarization (-2 -5 V/SCE, Scan rate : 0.166 mV/s) in natural sea water

Fig. 18은 에폭시 피복 강재 및 vinylester glass flake 라이닝 강재를 천연해수 중에서 음극분극을 1회 실시하는 동안 시간의 경과에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다.

에폭시 피복 강재는 시간의 경과에 따라서 pH의 변화가 급격하게 나타나지만, vinylester glass flake 라이닝 강재는 pH의 변화가 에폭시 피복 강재에 비해 크지 않다. 이와 같은 이유는 에폭시 피복내부에 존재하는 pin hole과 미세결함을 통한 수분침투가 vinylester glass flake 라이닝 강재에 비해 원활히 이루어져 음극부인 금속표면과 피

복재 사이에서 식 (2)와 같은 산소의 음극환원반응에 의해서 생성되어지는 OH^-의 양이 증가함으로써 pH가 높아지는 것으로 사료된다. 반면 vinylester glass flake 라이닝 강재는 라이닝 속에 포함되어 있는 TiO_2 과 많은 유리입자 층에 의해서 내부로 수분침투가 원활히 이루어지지 않아서 OH^-의 발생을 억제시킨 것으로 사료되어진다.

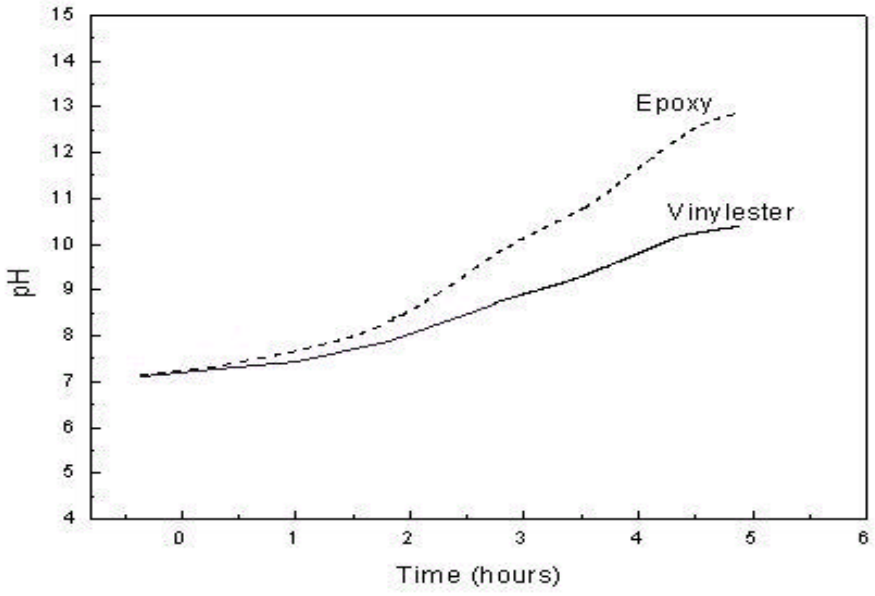


Fig. 18 pH vs. test time of epoxy coating and vinylester glass flake lining by cathodic polarization (-2 -5 V/SCE, Scan rate : 0.166 mV/s, 1 cycle) in natural sea water

Fig. 19는 에폭시 피복 강재 및 vinylester glass flake 라이닝 강재를 천연해수 중에서 음극분극을 2회 실시하는 동안 시간의 경과에 따

른 pH 변화를 나타낸 것이다.

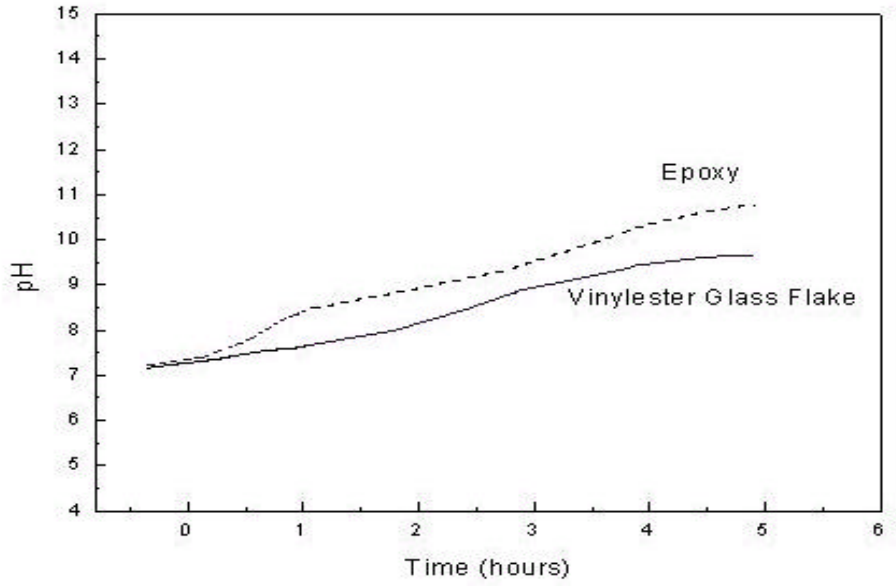


Fig. 19 pH vs. test time of epoxy coating and vinylester glass Flake lining by cathodic polarization (-2 -5 V/SCE, Scan rate : 0.166 mV/s, 2 cycle) in natural sea water

Fig. 19에서 에폭시 피복 강재는 pH의 변화가 Fig. 18에서와 달리 급격하게 나타나지 않는다. 이와 같은 이유는 음극분극을 1회 실시하는 동안에 생성된 OH^-이 음극부인 소지금속과 피복재 사이의 경계면에 농축되면서 식(2)와 같은 산소의 음극환원반응을 억제시켰기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Fig. 19에서의 vinylester glass flake 라이

닝 강재에 대한 pH의 변화는 음극분극을 1회 실시하였을 때와 거의 비슷하게 나타남으로서 음극박리에 대한 억제효과가 vinylester glass flake 라이닝 강재가 에폭시 피복 강재에 비해 우수한 것으로 판단된다.

4.5 음극박리 시험후의 LINING 강재의 부착응력거동

이미 4.4절에서 언급한 바와 같이 라이닝 강재나 피복 강재의 언더컷팅에 대한 전기화학적 평가법으로 염화물 용액 중에서 음극분극 실험을 실시하면 음극박리에 의해 언더컷팅이 발생되고 있다.

Photo. 11 Scribe of circle(D :25 mm) at lining and coating for SS 400 (×2.5)

따라서 음극박리에 의한 라이닝 강재나 피복 강재의 부착응력거동을 고찰하기 위하여, 본 연구에서는 vinylester glass flake 라이닝 강재및 에폭시 피복 강재에 Photo. 11과 같은 직경 25mm 원형의 인위적 결함 자국을 각각 시험편에 동일하게 낸 후, 천연해수 중에서 초기전위 -2 V/SCE, 최종전위 -5 V/SCE로 인가하고 scan rate를

0.166 mV/s 로 하여 음극분극을 2회 실시하였다.

Fig. 20은 음극박리실험 전의 vinylester glass flake 라이닝 강재와 에폭시 피복 강재의 부착응력을 나타내었다.

Fig. 20 Bond stress of epoxy coating and vinylester glass flake lining before cathodic disbondment test

Fig. 21은 음극박리실험 후의 Vinylester Glass Flake 라이닝 강재와 에폭시 피복 강재의 부착응력을 나타내었다.

음극박리에 의한 vinylester glass flake 라이닝 강재의 부착응력은 실험전의 부착응력과 마찬가지로 에폭시 피복 강재의 부착응력보다 더욱 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

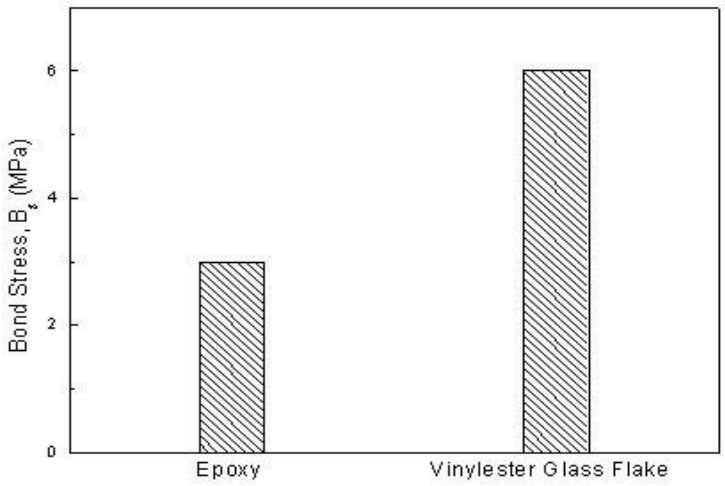


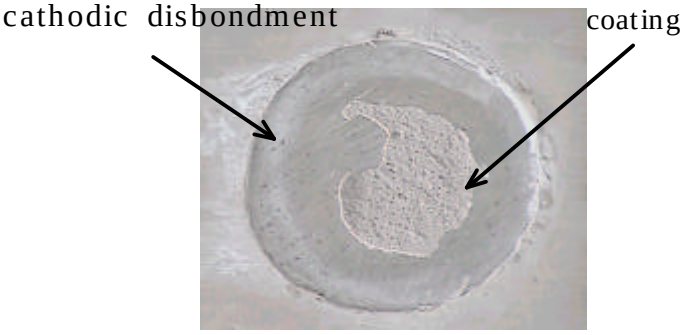
Fig. 21 Bond stress of epoxy coating and vinylester glass flake lining after cathodic disbondment test (2 cycle)

Photo. 11과 같이 Photo. 13에 직경 25 mm 원형의 인위적 결함 자국을 각각 시험편에 동일하게 낸 후, 천연해수 중에서 초기전위 -2 V/SCE, 최종전위 -5 V/SCE로 인가하고 scan rate를 0.166 mV/s로 하여 음극분극을 2회 실시한 다음 부착응력시험 후의 음극박리양상을 나타내고 있다. 여기서, Photo. 12의 (A)는 에폭시 피복 강재, Photo. 12의 (B)는 vinylester glass flake 라이닝 강재이다.

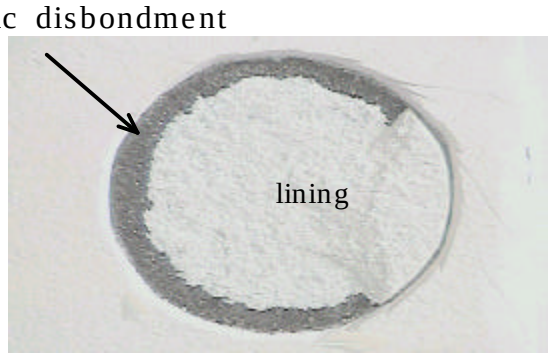
Photo. 12 (A)의 에폭시 피복 강재는 원형의 인위적 결함 자국 내부에 음극박리부위가 코팅부위보다 더 넓은 면적을 나타내고 있다. 그러나 Photo. 12 (B)의 vinylester glass flake 라이닝 강재는 원형의

인위적 결함 자국을 따라 음극박리현상이 조금 나타나고 있음을 알 수 있다. 즉, 에폭시 피복 강재의 음극박리부위 면적은 vinylester glass flake의 음극박리부위 면적보다 더 넓게 나타나고 있다.

그러므로 Fig. 21의 부착응력 및 Photo. 12의 음극박리 양상에서 보인 바와 같이 음극박리에 의한 언더컷팅 손상은 에폭시 피복 강재보다 vinylester glass flake 라이닝 강재가 크게 억제되는 것으로 판단된다.



(A) epoxy coating



(B) vinylester glass flake lining

Photo. 12 Cathodic disbondment appearance of epoxy coating and vinylester glass flake lining after bond stress test (×2)

5. 결 론

pH2인 오염해수 중에서 vinylester glass flake 라이닝재의 국부부식 방지에 관한 연구를 위하여, 충격·캐비테이션 침식-부식거동, 공식 및 간극부식거동, 음극박리거동에 대해서 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 양극분극실험에서 에폭시 피복 강재는 양극분극거동이 어느 정도 나타나지만, vinylester glass flake 라이닝 강재는 양극분극거동이 나타나지 않고 있다.

2) pH 2인 오염해수 중에서 vinylester glass flake 라이닝 강재의 무게감소량은 에폭시 피복 강재의 무게 감소량보다 더 적게 나타났다.

3) pH 2인 오염해수 중에서 vinylester glass flake 라이닝 강재의 분극거동은 나타나지 않으므로 공식 및 간극부식 손상억제 효과가 우수한 것으로 판단된다.

4) 음극분극실험에서 vinylester glass flake 라이닝 강재의 언더컷팅 손상부위는 에폭시 피복 강재에 비해 크게 억제되었다.

5) 음극분극실험에서 vinylester glass flake 라이닝 강재는 에폭시 피복 강재에 보다 전류밀도가 크게 억제되었다.

6) 음극박리후 부착력의 크기는 vinylester glass flake 라이닝 강재가 에폭시 피복 강재보다 크게 나타났다.

참 고 문 헌

1) **임우조, 이진열, 양학회, 인현만** (1994) : **부식과 방식**. **원창출판사**, p. 2

2) T. Howard Rogers (1968) : Corrosion William Clowes, pp. 272 281

3) Mars G. Fontana (1978) : Corrosion engineering, Mcgraw-hill book Co., pp. 268 720

4) **황재호, 임우조**(1996) : **진동 캐비테이션 침식-부식 손상에 미치는 유속의 영향**, **한국부식학회지**, Vol. 25, No. 3 pp. 317 326

5) Kenneth R. Tretheway and John Chamberlain(1998) : Corrosion, Longman Scientific & Technical, p. 153

6) **松材倉信, 岡 良則**(1982) : **腐蝕 に及ぼすエロショソの 影響**, **日本防蝕技術**, 31**卷**, p. 67

7) Denny A. Jones(1991) : Principle and Prevention of Corrosion, Macmillan publishing company, p. 342

8) **大谷南海男** (1993) : **金屬表面工學 日本日刑工業新聞社**, pp. 249 250

9) T. Howard Rogers (1968) : Corrosion William Clowes, pp. 272 281

10) Mars G. Fontana (1986) : Corrosion engineering, Third Edition Mcgraw-hill book Co., pp. 268 720

11) **日本防蝕技術協會** (1990) : **塗膜診斷 と 耐久性豫測技術 の 現狀 と 課題**, **日本材料 と 環境**, Vol. 39, NO. 12, pp. 718 720

12) **水流徹**, **春山志郎** (1989) : **塗裝鋼板 りおけ 塗膜化 腐蝕 と 物質移動**, **日本材料 と 環境**. Vol. 38, No. 8, pp. 429 436

13) **山本隆**, **小田光之**, **森田超夫**, **石原幕孝**, **肥後淸彰**(1986) : **海洋構造物に適用さらに重防蝕塗膜の壽命豫測法**, **日本防蝕技術**, Vol. 35, No. 1, pp. 3 5

14) **李鶴烈** (1995) : **金屬腐蝕工學**, **淵鏡文化社**, pp. 123 124

15) N. H. Prabhudev (1988) : Handbook of heatment of steels, Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., pp. 226 242

16) **이상렬** (2001) : Cu-Ni**合金 溶射被覆材의 腐蝕과 浸蝕抑制特性에 관한 硏究**, **부경대학교 학위논문**

17) Mars G. Fontana, Norbert D. Greene (1978) : Corrosion Engineering, 2nd ed., McGraw-Hill, pp.78 79

18) **윤병하**, **김대룡** (1997) : **금속의 부식과 방식 개론**, **형설출판사**, p. 139

19) L. L. Shreir (1979) : Corrosion 1, printed by Tiented by Tien Wah press(pte) Ltd., p. 416

20) **前揭書** 1), pp. 235 236

21) **가스저널**

22) **金屬防蝕技術便覽** (1988) : pp. 188 203

23) **金屬防蝕技術便覽** (1988) : pp. 465 469

24) Denny A. Jones (1991) : Principle and Prevention of Corrosion, Macmillan publishing company, pp. 488 489

25) ASTM G 73-98 : Standard Practice for Liquid Impingement Erosion Testing, Annual Book of ASTM Standards

26) ASTM G 8-96 : Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings, Annual Book of ASTM Standards

27) Choi SG, Sung DH (1992) : Influence of the Temperature of Chromic Acid Solution on the Degradation of Laminated Vinylester Polymer (Korea), Vol.16 , No.4 , pp.417 425

감사의 글

본 논문을 완성함에 있어서 항상 헌신적인 지도와 격려를 베풀어주신 임우조 지도교수님께 진심으로 머리 숙여 감사 드립니다.

바쁘신 가운데서도 심사 과정 중 세심한 지적과 친절한 조언으로 많은 가르침을 주신 공학박사 김민남 교수님, 공학박사 권오붕 교수님께 감사 드립니다.

본 연구에 사용된 실험재료를 제공해 주신 (주)경한산업에 감사드리오며, 학문탐구에 많은 가르침을 주신 부경대학교 기계공학부 김일선 교수님, 이도형 교수님께 감사 드립니다.

실험실 생활과 학문적 연구에 많은 도움을 주신 방식연구회 회원여러분들과 안석환, 정해규, 황태호, 박성근, 한광현, 조성범, 강성수, 김성훈선배님께 감사의 말씀을 드리오며, 본 논문이 완성되기까지 동거동락을 하며, 실험실의 방장으로써 힘들 때 항상 조용하게 도와준 윤병두 선배 및 동기인 진배, 후배 대영이, 경태, 주형이에게도 고마운 마음을 전합니다.

기설회 가족인 맏형 동원형을 비롯해, 상섭형, 종태형, 현욱형, 광덕형과 선영이와 동생들에게 고마운 마음을 전하며, 힘들고 어려울 때 옆에서 많은 도움을 준 대학동기 최영진에게 깊은 고마움과 승태, 년욱, 기호, 정일, 채순, 용석, 진석, 승진, 준철이에게도 고마운 마음을 전합니다. 또한, 항상 나의 등받이가 되어준 장수와 재호 그리고 동욱, 원제, 성훈, 종희, 재찬, 철홍이에게도 고마운 마음을 전합니다.

무엇보다도 저에게 큰 힘과 든든한 후원자 역할로써, 지금까지 20여년을 힘들게 고생하시며, 공부를 할 수 있도록 도와주신 사랑하는 아버지, 어머님께 머리 숙여 감사 드립니다. 또한 저에게 어머니와 같은 사랑을 준 누님께 감사의 말씀을 드리며, 형으로써 항상 막내인 이 동생 위해 노력해주신 자형과 큰형, 그리고 작은형님께도 감사의 마음을 전합니다. 마지막으로 항상 나에게 따뜻한 아랫목이 되어준 선경이에게도 고마움의 마음을 전합니다.

끝으로 이 글을 통해 거명하지 못하였지만, 도움을 많이 주신 친지, 선·후배님, 친구들에게도 감사의 뜻을 전합니다.

2001년 12월 26일

구 자 점 올림