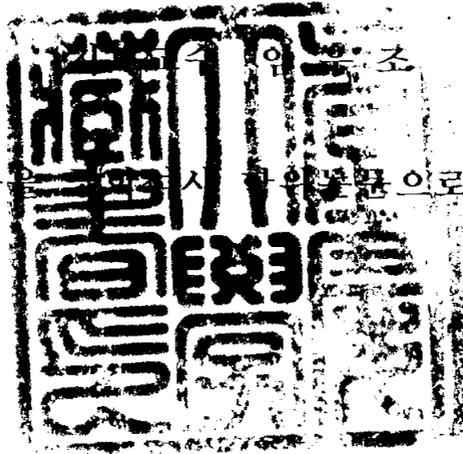


공학석사 학위논문

해양환경에서 폴리에스테르 유리입자
라이닝강재의 부식 억제에 관한 연구

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2003년 2월

부경대학교 대학원

기계공학과

우 용 민

우용민의 공학석사 학위론문을 인준함

2002년 12월

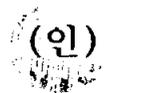
주 심 공학박사 이 도 형



위 원 공학박사 권 오 봉



위 원 공학박사 임 우 조



목 차

Abstract	1
Nomenclature	3
1. 서 론	4
2. 시험재료 및 실험방법	7
2.1 시험재료 및 시험편	7
2.2 라이닝 강재의 시험편	8
2.3 충격·캐비테이션 침식-부식 실험장치 및 실험방법	11
2.4 전기화학적 분극 실험장치 및 실험방법	14
2.5 라이닝 강재의 연간부식률 평가	20
3. 실험결과 및 고찰	22
3.1 라이닝 강재의 전기화학적 부식거동	22
3.2 라이닝 강재의 충격·캐비테이션 침식-부식 방지 특성	25
3.3 라이닝 강재의 전면부식 방지 특성	27
3.3.1 자연전위하에서 라이닝 강재의 부식전류거동	27
3.3.2 라이닝 강재의 분극저항 거동	28
3.3.3 라이닝 강재의 TAFEL 분극거동	30

3.3.4	연간부식률에 의한 라이닝 강재의 방식 특성	33
3.4	라이닝 강재의 국부부식 방지 특성	35
3.4.1	라이닝 강재의 공식 및 간극부식 방지 거동	35
3.4.2	양극전위 상승에 따른 라이닝 강재의 분극거동	37
3.4.3	인가전위하에서 라이닝 강재의 국부부식 거동	38
3.5	라이닝강재의 수분침투율 억제 거동	40
3.6	라이닝 강재의 부착응력거동	45
4.	결 론	46
	참 고 문 헌	48

Study on the Corrosion Control of Polyester Glass Flake Lining for Mild Steel in Marine Environment

Yong-Min, Woo

*Department of Mechanical Engineering, Graduate School.
Pukyong National University*

Abstract

Recently, as the rapid development in the industries, there occurs in corrosion damages due to the various corrosive environment.

Especially, power plant, port facilities and marine structures used in marine environment were encountered to corrosion damages because of the influence of Cl^- . Generally, to protect these accidents, mainly applied anti-corrosion paint and epoxy coating. But it was still remained local corrosion damage such as cavitation corrosion in high speed stream.

Therefor, it needs to develop the new coating materials for protective to local corrosion.

In this study, polyester glass flake lining for SS 400 were investigated by using electrochemical corrosion tests for general

and localized corrosion under sea water

The main results obtained are as follows ;

1) The erosion-corrosion of polyester glass flake lining is more suppressed than that of epoxy coating

2) As coating SS-440 to epoxy or polyester glass flake , open circuit potential will be less noble and that makes corrosion current density more controlled.

3) The pitting and crevice corrosion of polyester glass flake lining is more controlled than that of epoxy coating.

4) As anode potential goes up, corrosion current density of polyester glass flake lining is more suppressed than that of epoxy coating

5) Water penetration rate of polyester glass flake lining is more suppressed than that of epoxy coating

6) Bond stress of polyester glass flake lining is better than that of epoxy coating

Nomenclature

CR	: Corrosion rate(mmpy)
E	: Corrosion potential (mV/SCE)
i	: Current density (A/cm^2)
i_{cor}	: Corrosion current density (A/cm^2)
R_p	: Polarization resistance (ohms)
t	: Testing time (hours)
η	: Control efficiency of corrosion (%)
SCE	: Saturated calomel electrode
E_{cor}	: Corrosion potential (mV/SCE)
P_w	: Penetration rate ($mg/cm^2 \cdot day$)
W_w	: Total weight increase of water (mg)

1. 서 론

최근 산업의 발전과 더불어 각종 발전설비, 냉동공조시스템, 자동차, 선박 및 항공기 등의 기계부재는 풍부한 자원과 유용성 및 경제성 등의 많은 이점 때문에 각종 금속재료가 산업의 전반적인 곳에 매우 다양하게 사용되어지고 있다.¹⁾

그러나 이러한 금속재료들은 일반적으로 해수에서 담수에 비하여 부식작용이 심한데, 이는 해수가 해염인자를 포함하는 강전해질로써 전기 화학적 부식을 일으키기는 용액이기 때문이다.^{2)~3)} 또 해수로 인한 부식손상 발생시 그 속도가 매우 빠르고 손상 범위 또한 매우 커서 각종 설비·장치의 안전성에 매우 중요한 영향을 끼치기도 한다. 특히, 우리나라는 삼면이 바다로 둘러싸여 있는 지리적 영향으로 인하여 대규모의 산업공단이나 화력·원자력 발전소 등이 바다와 인접한 곳에 자리잡고 있다. 이들 각종 설비들은 해수를 공업용수로 사용하고 있어 해수로 인한 설비물의 부식손상으로부터 자유로울 수 없는 환경 하에 놓여져 있다. 더욱이 최근에는 대기오염에 의한 산성화된 하천수가 바다에 유입함으로써 연안해수가 오염화됨으로써 각종 설비들은 해수의 해염인자와 산성화에 의한 상승적인 부식손상을 받는다.^{4)~7)}

그러므로 해양환경 중에서 각종 설비·장치는 부식성 민감하여 이들 부재의 성능저하와 손상을 가져오기 때문에 신뢰성과 내구성 및 안정성 등의 중요한 요소에 치명적인 손상을 발생시켜 환경오염과 인

명피해 그리고 직·간접적인 경제적 손실을 초래하기도 한다.⁸⁾

그리고 유체를 사용하는 기계요소나 구조물에서는 유속의 급격한 변화와 기계부재의 빠른 회전속도에 의해서 난류, 충격 및 캐비테이션 침식-부식이 발생되고, 여기에 유체 속에 포함된 부유물에 의해서 슬러리(slurry) 침식 부식을 발생시키기도 한다. 이러한 침식-부식은 배관의 곡관 부분이나 밸브, 펌프의 프로펠러, 터빈 블레이드, 교반기, 열교환기 등에서 주로 발생되어진다.^{9)~10)}

이상과 같은 금속부식의 손상을 방지하기 위해 다양한 방식처리법을 사용하고 있으며, 특히, 금속표면을 부식환경으로부터 완전히 격리시켜 금속의 표면을 보호하는 유기 피복법은 그 사용범위가 광범위하고 매우 실용적인 방식처리법중의 하나이다. 이러한 유기피복은 일반적으로 고분자 재료를 사용해서 금속을 피복하는 것으로서 시공성과 경제성 그리고 유용성이 우수해 금속의 방식 피복법에 많이 사용되고 있다.

또한, 다양한 환경 중에서 철강재의 피복 방식에 많이 이용되는 일반 도료와 에폭시에 대한 내구성 평가에 대한 연구는 많이 수행되어 왔다.^{11)~12)} 그러나 일반도료 및 에폭시 도료만으로는 해양설비 및 유체가 사용되는 각종 기계장치 등에 발생되어지는 캐비테이션 손상과 충격 침식 손상과 같은 동적인 손상 그리고 지하에 매설된 가스 및 상하수도 배관 등에서 발생되어지는 전식에 의한 피복의 박리와 같은 정적인 손상을 억제시킬 수는 없다. 그러므로 내구성, 내산성, 시공성 그리고 경제성 등이 우수한 성능의 신소재 복합도료의 개발이

절실히 요구되고 있다.¹³⁾

따라서 본 연구에서는 해양환경 중에서 폴리에스테르 유리입자 라이닝(Polyester glass flake lining) 강재의 부식 억제에 관한 연구를 하기 위하여, Polyester Resin과 유리입자를 혼합하여 만든 산소재 복합 라이닝재를 일반구조용 압연강재(SS 400)에 라이닝한 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재와 일반 구조용압연강재에 도장한 에폭시 피복강재에 대해 해수 중에서 충격·캐비테이션 침식 시험장치에 의한 침식-부식 실험 그리고 Potentiometer/Galvanostat 시험장치에 의한 분극시험을 실시하여, 이때의 전기 화학적 부식 억제특성과 침식-부식거동을 관찰·조사하였다. 또한 폴리에스테르유리입자 라이닝강재와 에폭시피복강재의 수분침투율 및 부착응력 시험실시하였다. 이러한 실험결과를 토대로 하여, 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 침식-부식 거동, 분극저항, 부식전위, 국부부식인 공식 및 공식 거동을 고찰하고, 수분침투율 및 부착응력을 정량적으로 구함으로써 해양환경 중에서 기계장치나 각종 해양설비의 부식손상에 대한 설계, 제작 및 보수 유지의 기초자료로 활용하는데 기여하고자 한다.

2. 시험재료 및 실험방법

2.1 시험재료 및 시험편

1) 모재인 강재의 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

본 연구에서 주 시험재료는 폴리에스테르 유리입자 라이닝(Polyester glass flake lining) 재로 하고, 보조 시험재료는 Epoxy 도료로 하였으며, 라이닝재 및 도료의 성분 및 특성은 다음과 같다.

(1) 폴리에스테르 유리입자 라이닝재

Table 2는 본 실험에 사용된 폴리에스테르 유리입자 라이닝재[(주)경한산업 제공]의 화학적 성분을 나타내었다.

Table 2 Chemical compositions of polyester Glass Flake lining

Chemical composition (Wt %)	Polyester Resin	Titanium dioxide (TiO ₂)	Glass Flake	Reactive Ingredients
	65	7	25	3

(2) Epoxy 도료

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

Table 3 Chemical compositions of Epoxy coating

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

2.2 라이닝 강재의 시험편

Table 1과 같은 화학적 성분 및 기계적 특성을 가진 일반구조용 압연강재인 SS 400 시험재료로부터 절취하여 시험편을 제작·가공하였다. 이 시험편의 전 표면을 sandblasting machine 에 의해 전처리한 후, 아세톤으로 탈지하여 건조시킨 다음, Table 2와 Table 3과 같은 화학적 성분을 가진 폴리에스테르 유리입자 라이닝재 및 에폭시로 라이닝 및 피복을 실시하였다. 여기서, 폴리에스테르 유리입자 라이닝 및 에폭시 도막을 0.5 mm 두께로 일정하게 하였다. 이와 같이 제작된 충격·캐비테이션 침식-부식 방지 시험편의 형상은 Fig. 1과 같다. 여기서, 이 시험편은 (주)경한산업에서 제작하여 제공하였다.

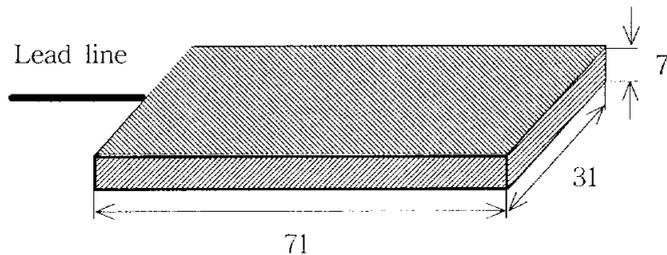


Fig. 1 Dimension of impingement·cavitation erosion-corrosion specimen with lining and coating(unit : mm)

전기 화학적 부식 방지시험을 위한 분극 시험편은 Fig. 1의 시험편에서 유효노출면적을 30 cm^2 로 일정히 하고, 나머지 부분을 절연한 후, 직경 2 mm의 피복동선을 삽입하여 고정하였으며, 이 시험편의 형상은 Fig. 2와 같다.

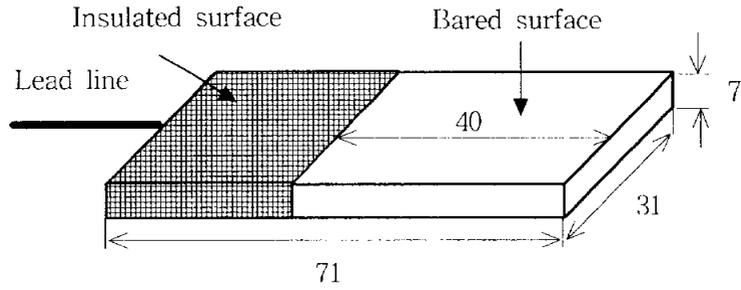


Fig. 2 Configuration and dimension of polarization test specimen(unit :mm)

Fig. 3은 부착응력 시험편으로 라이닝 및 피복된 Fig. 1의 시험편에 인공적인 흠집(결함)을 지름이 25 mm로 제작하였다.

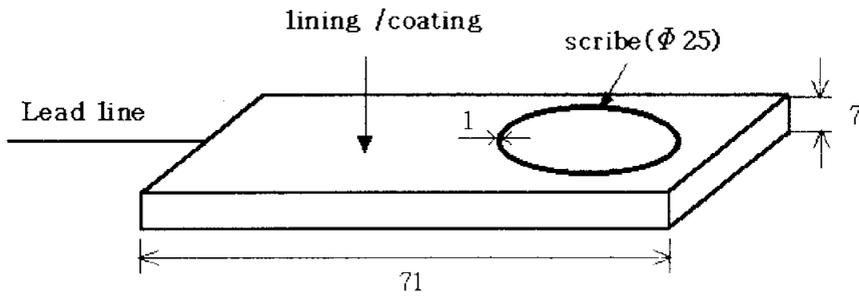


Fig. 3 Configuration and dimension of bond stress test specimen(unit : mm)

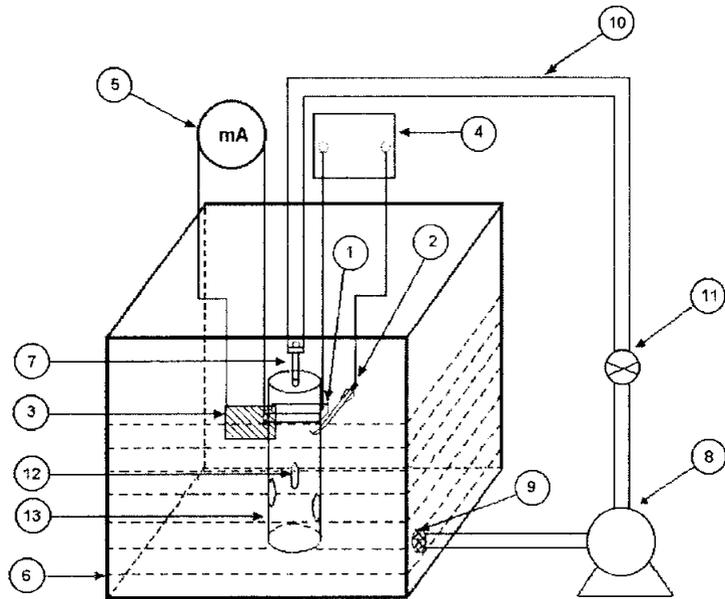
2.3 충격·캐비테이션 침식-부식

실험장치 및 실험방법

Fig. 4은 충격·캐비테이션 침식-부식실험장치의 개략도이고, 이 실험장치는 액제트(liquid jet)의 충격침식에 관한 규정 ASTM G73-98에 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 설치함으로써 시험편의 배면에는 캐비테이션이 발생하여 캐비테이션 침식이 일어나도록 하였다.

또한 부식용액은 천연해수 및 오염해수(pH 2)를 사용하고, 내경 20 mm 배관에 노즐직경이 3 mm인 테프론제의 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 부식 생성물에 의한 전기 화학적인 영향을 제거하기 위하여 순환회로 배관에 절연성 필터를 설치하였다.

그리고 시험편은 실험장치에서 실험한 후 24시간마다 해체하여 초음파세척기로 세척한 후 탈지하여 건조시켜서 전자저울(1/10000g)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. 4 Schematic diagram of impingement · cavitation erosion-corrosion test apparatus

2.4 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 전기 화학적 분극시험을 실시하였다.

Fig. 5은 전기 화학적 분극실험장치의 전체 계통도이고, Photo. 1는 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.

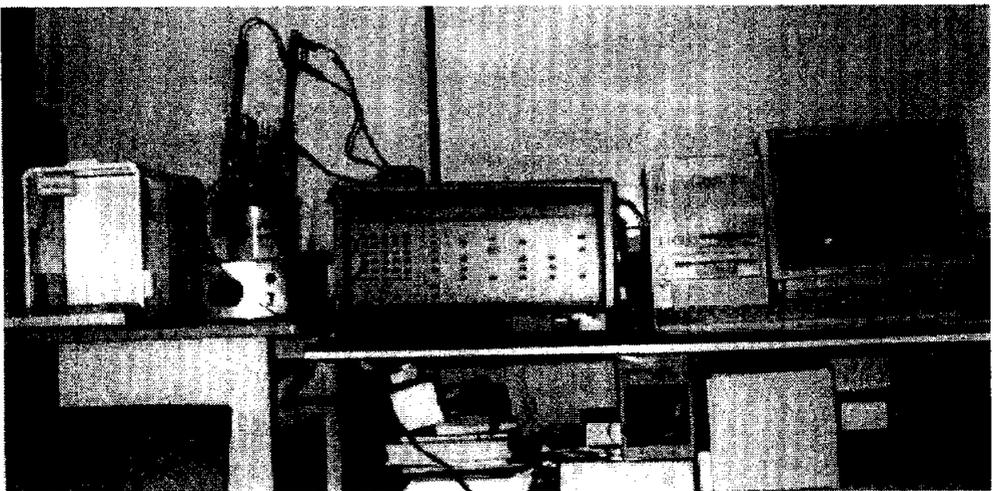
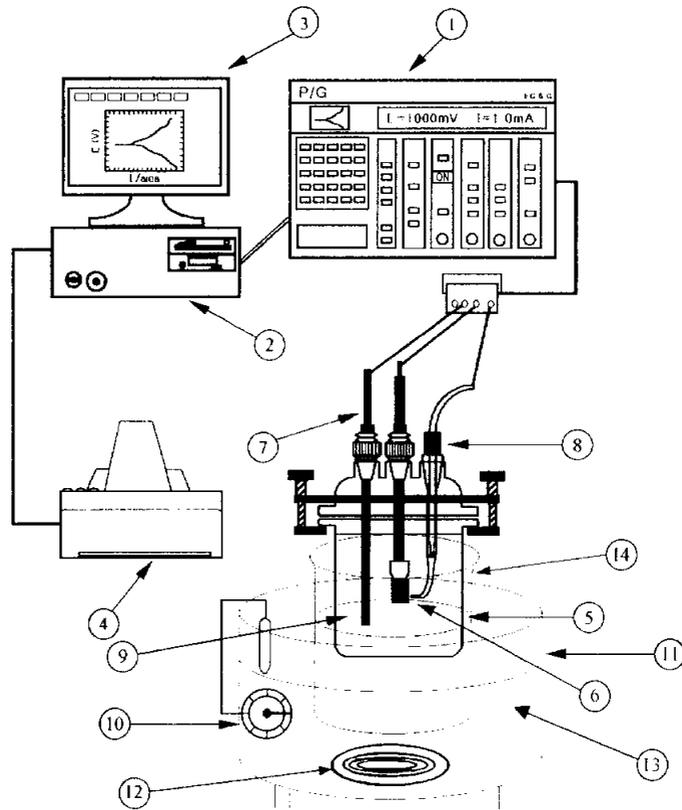


Photo. 1 Appearance of polarization test equipment



- 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. 5 Schematic diagram of polarization test equipment

부식환경 중에서 용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath에 실리콘 오일을 주입하고, 이 oil bath에 부식 환경조를 설치하였으며, 부식용액의 온도는 온도감지기를 설치하여, 온도를 25 ± 1 °C 범위하에서 유지하도록 하였다.

그리고 분극실험은 분극저항을 알기 위한 Linear 분극실험, 부식전류밀도를 구하기 위하여 Tafel 분극실험, 입계부식이나 공식(pitting) 등의 부식정도를 파악할 수 있는 Cyclic 분극실험, 급속의 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
Material	SS 400 Epoxy coated steel Polyester Glass coated steel
Area of specimen	30 cm ²
Temperature	25 ± 1 °C
Polarization test	Linear Polarization Test Tafel Polarization Test Cyclic Polarization Test Potentiodynamic Polarization Test Potentiostatic Polarization Test

2.5 라이닝 강재의 연간부식을 평가

부식환경 중에서 부식속도를 측정하기 위한 방법은 무게감소량에 의한 방법(weight loss measurement)과 전기화학적 분극(polarization)에 의한 방법이 있다. 여기서, 무게감소량에 의한 방법은 재래식 방법에 의해서 부식속도를 결정하는데 수일 또는 그 이상의 장기간이 소요된다. 그러나 전기화학적 분극에 의한 부식속도 측정법은 단시간에 걸친 부식실험으로 부식속도를 결정할 수 있고 비파괴 시험이기 때문에 동일한 시험편으로 부식속도를 연속적으로 측정할 수 있으므로 최근, 부식공학에 관한 연구 및 현장에서의 부식거동 관찰 등에 유용하게 이용되고 있다. 이와 같이 유용한 전기화학적 분극에 의한 부식속도 측정법은 타펠외삽법(tafel extrapolation method)과 분극저항법(polarization resistance method)이 있다.

본 연구에서는 Polyester Glass Flake 라이닝 강재는 3.1절에서 고찰할 바와 같이 부식전류밀도가 무시될 정도로 적기 때문에 분극곡선을 작도할 수 없으므로 충격·캐비테이션 침식-부식 실험 후 전기화학적인 Tafel 분극실험을 실시하여, Tafel 외삽법을 M 352/252 corrosion software로부터 분석하여 구해진 부식전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 값으로부터 연간부식율(Corrosion Rate, CR)을 다음 식(1)에 따라 계산하였다.

$$CR(mm/yr) = \frac{0.0033 I_{corr}(EW)}{d} \text{-----}(1)$$

여기서, I_{corr} = Corrosion current density ($\mu A/cm^2$)

EW = Equivalent of material (g)

d = Density of material (g/cm^3) 이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 라이닝 강재의 전기화학적 부식거동

Fig. 6은 천연해수 중에서 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재 및 에폭시 피복 강재에 대한 자연전위하의 부식전류밀도 변화를 시간경과에 따라 나타낸 것이다.

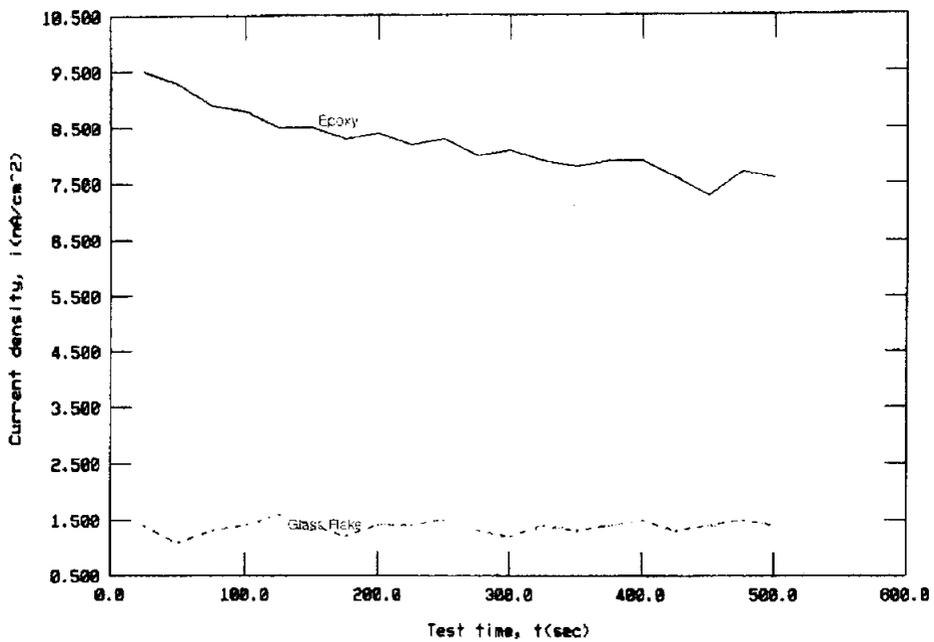


Fig. 6 Current density vs. test time of polyester glass lining and epoxy coating for SS 400 under natural potential in sea water

폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도가 에폭시 피복강재의 부식전류밀도보다 더 억제된다. 특히, 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도는 공학 측면에서 무시할 정도로 적게 배류되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7는 천연해수 중에서 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재 및 에폭시 피복강재의 Potentiodynamic 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

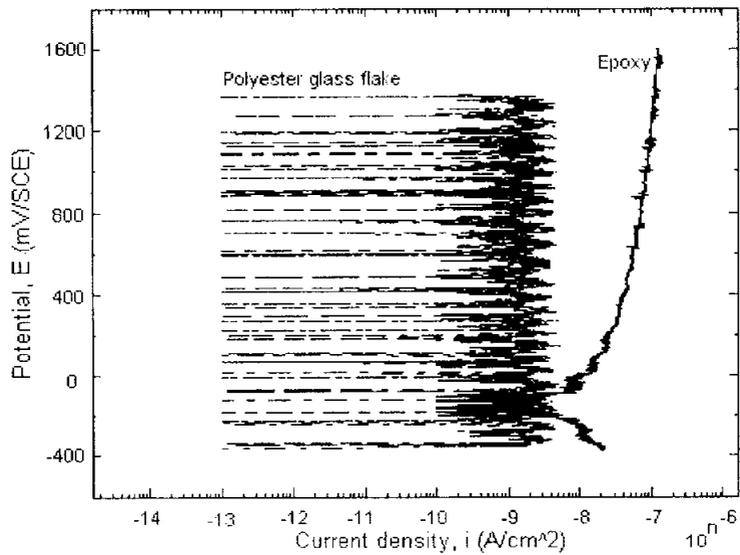


Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of polyester Glass Flake lining and Epoxy coating for SS 400 in natural sea water

에폭시 피복강재에서는 양극전위가 높아질수록 전류밀도가 증가하는 양극분극곡선은 선명하게 나타나지 않지만 Potentiodynamic 분극곡선을 어느 정도 나타내고 있다. 그러나 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재에서는 양극전위가 상승하여도 양극분극곡선의 형태가 나타나고 있지 않다. 이와 같이 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 양극분극곡선이 나타나지 않는 이유는 양극전위가 상승함에도 불구하고 부식전류밀도가 무시할 정도로 너무 작기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6 ~ Fig. 7에서 보인 바와 같이 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도가 무시할 정도로 적게 배류되는 이유는 폴리에스테르 유리입자 라이닝재 내부에 함침되어 있는 여러개의 유리입자 층에 의해서 부식인자의 침투가 억제됨과 동시에 시공시에 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 기공(pin hole)이 제거되었기 때문인 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재에 대한 전기화학적 부식을 규명하기 위하여, 인위적으로 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재에 결함부위를 충격·캐비테이션 침식-부식 실험에 의해 형성하여 각종 분극실험에 의한 라이닝 강재의 부식방지 특성을 고찰하고자 한다.

3.2 라이닝 강재의 충격·캐비테이션 침식-부식 방지 특성

Fig. 8는 천연해수 중에서 120시간 동안 충격·캐비테이션 침식-부식에 의한 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재 및 에폭시 피복 강재의 총무게감량을 나타낸 것이다.

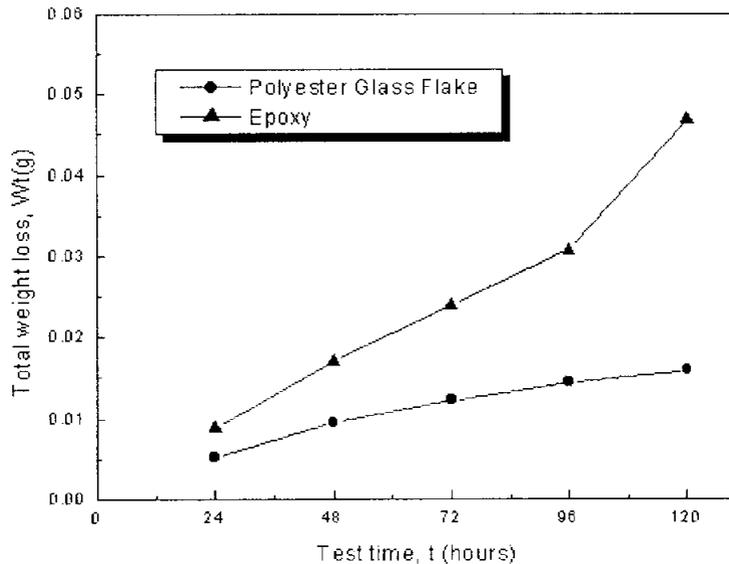


Fig. 8 Total weight loss of epoxy coating and polyester glass lining flake for SS 400 by impingement·cavitation erosion-corrosion in sea water(test time : 120 hours)

해수 중에서 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 무게감소량은 에폭시 피복강재의 무게감소량보다 더 작게 나타나고 있다. 에폭시

도막 및 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 무게감소량은 모두 시험초기에 가장 많은 무게감소량이 나타나고 있다. 이와 같이 시험초기에 무게감소량이 가장 많이 나타나는 이유는 시험초기에는 수 충격이 연강재의 금속표면, 라이닝이나 피복재 자체의 피막을 파괴하기 때문에 무게감소량이 가장 많이 나타나지만, 시험시간이 경과함에 따라 침식-부식된 손상부위에 해수 용액이 충전됨으로써 수 충격의 영향을 감소시키는 원인에 의한 것으로 사료된다.

그리고 에폭시 도막은 96시간까지는 무게감소량이 일정하게 증가하다가 96시간 이후부터는 무게감소량이 급격히 증가한 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 충격·캐비테이션 침식-부식 손상에 의해 에폭시 도막에 미세한 pin hole이 생성됨으로써 모재인 연강재가 부식되기 시작한 것으로 추찰된다. 반면에 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 무게감소량은 둔화되는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향을 나타내는 이유는 폴리에스테르 유리입자 라이닝재 내부에 함침되어 있는 여러 개의 유리입자 층이 충격·캐비테이션에 의한 마모가 적기 때문에 무게감소량이 적게 나타나는 것으로 생각된다.

3.3 라이닝 강재의 전면부식 방지 특성

이미 3.1절에서 고찰한 바와 같이 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 전기화학적 측면하의 전면부식을 고찰하기 위하여, 충격·캐비테이션 침식-부식 실험을 실시한 후, 침식-부식의 결합하에서 전면부식방지 거동에 대해서 고찰하고자 한다.

3.3.1 자연전위하에서 라이닝 강재의 부식전류거동

Fig. 9은 천연해수 중에서 120 시간 동안 충격·캐비테이션 침식-부식 실험후, 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재 및 에폭시 피복강재에 대한 자연전위하의 시간에 따른 부식전류밀도 변화를 나타낸 것이다.

폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도는 에폭시 피복 강재의 부식전류밀도 보다 더 억제되고 있다. 또한 에폭시 피복 강재와 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재는 처음 100초 동안에 전류밀도가 급격히 증가 하다가 안정되는 경향을 나타내고 있다. 그러므로 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 전면부식방지효과가 에폭시 피복강재보다 우수한 것으로 판단된다.

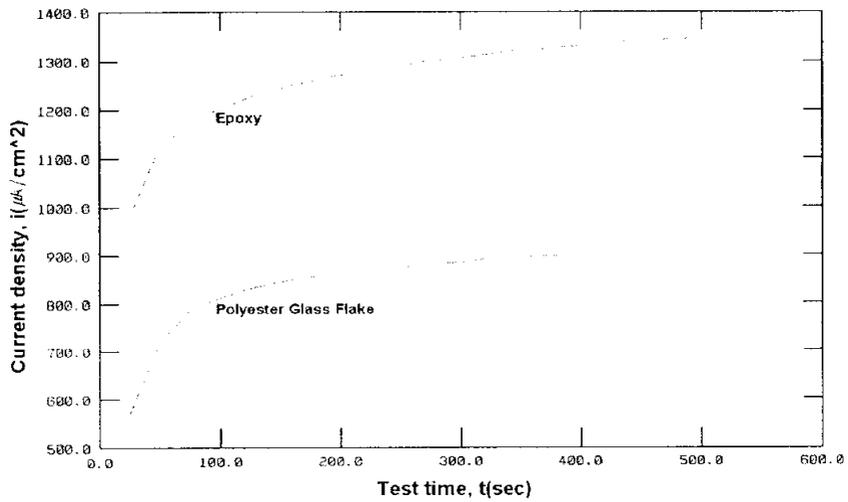


Fig. 9 Current density vs. test time of polyester glass flake lining and epoxy coating for SS 400 under natural potential after erosion-corrosion test in sea water(test time :120 hours)

3.3.2 라이닝 강재의 분극저항 거동

Fig. 10는 천연해수 중에서 120 시간 동안 충격·캐비테이션 침식-부식 실험후의 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재와 에폭시 피복강재에 대한 Linear 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도는 에폭시 피복강재의 부식전류밀도 보다 더 억제되고 있다. 또한 부식전류밀도가 낮은 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 분극저항은 부식전류밀도가 높은 에폭시 피복강재 분극저항보다 더 높게 나타날 것으로 추찰된다.

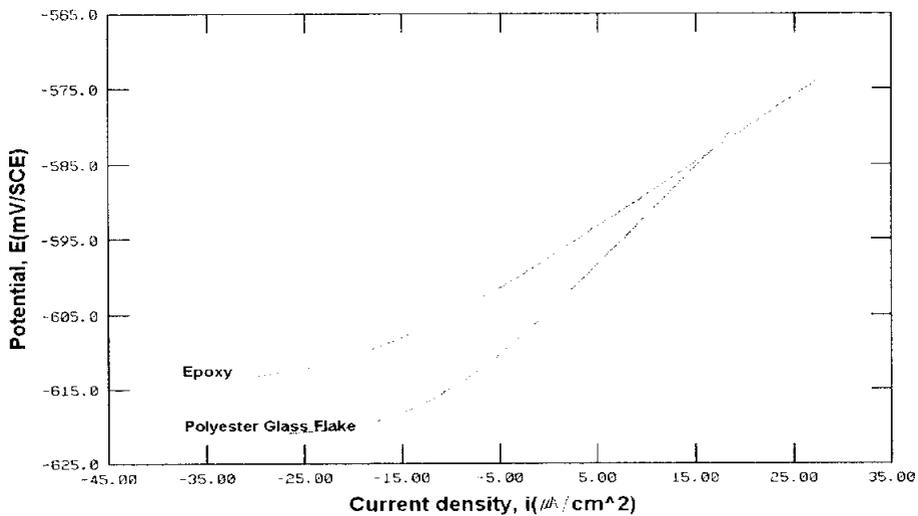


Fig. 10 Linear polarization curves of polyester glass flake lining and epoxy coating for SS 400 after erosion-corrosion test in sea water (test time :120 hours)

이미 Fig. 10에서 추찰된 바 와 같이 실제로 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 분극저항이 Epoxy 피복 강재의 분극저항보다 더 높게 나타나는 것을 Fig. 11에 나타내었다.

에폭시 피복 강재보다 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 분극저항이 높고 부식전류밀도가 낮게 배류됨으로써 폴리에스테르 유리입자 라이닝재의 전면부식방지효과가 에폭시 피복재보다 더 우수할 것으로 판단된다.

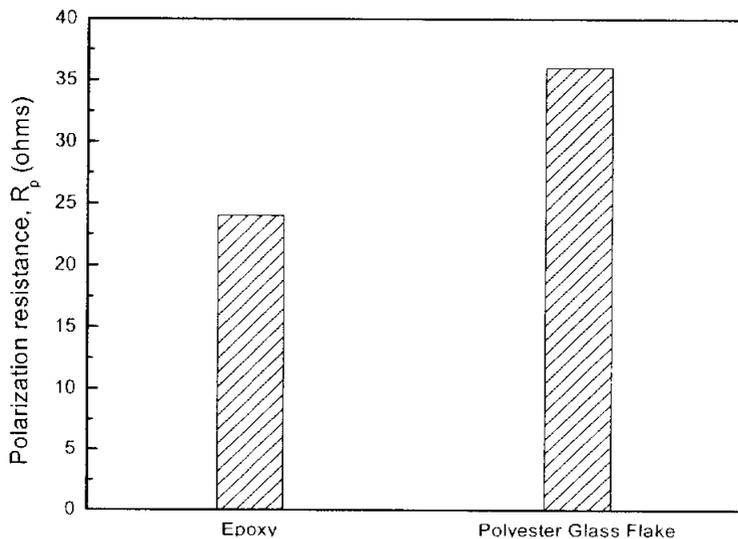


Fig. 11 Polarization resistance of polyester glass flake lining and epoxy coating for SS 400 in sea water

3.3.3 라이닝 강재의 Tafel 분석거동

Fig. 12는 천연해수 중에서 120 시간 동안 충격·캐비테이션 침식-부식 실험후의 모재(SS 400), 에폭시 피복 강재 및 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 Tafel 분석곡선을 정리하여 나타내었다.

모재인 연강재를 에폭시 피복이나 폴리에스테르 유리입자 라이닝 함으로써 개로전위(open circuit potential)는 비전위(卑電位)화되는 경향을 나타내고, 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 개로전위는 에폭시 피복 강재의 개로전위보다 더 비전위화되고 있다.

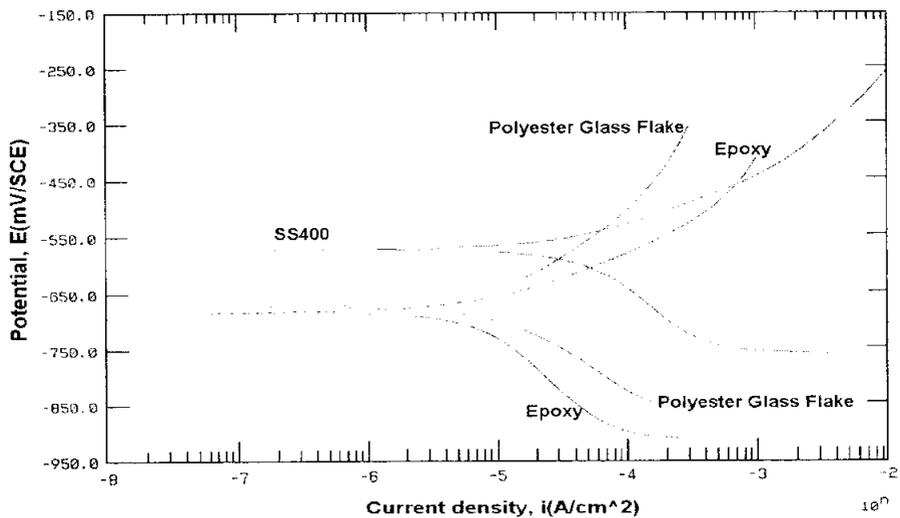


Fig. 12 Tafel polarization curves of SS 400, polyester glass flake lining and epoxy coating for SS 400 after erosion-corrosion test in sea water (test time : 120 hours)

또한 모재인 SS 400의 부식전류밀도가 에폭시 도막이나 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도보다 더 많이 배류되고 있다. 특히, 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도가 가장 낮게 배류되고 있음을 알 수 있고, 이와 같은 이유는 폴리에스테르 유리입자 라이닝재에 함침되어 있는 여러 겹의 유리입자층이 존재함으로써 부식인자인 수분, 해염인자 및 용존산소 등이 모재인 철강재에 유입을 억제하기 때문인 것으로 사료된다.

천연해수 중에서 에폭시 피복재나 폴리에스테르 유리입자 라이닝재에 의한 전면부식방지거동을 좀 더 정량적으로 고찰하고자, 개로전위하의 모재, 에폭시 피복 강재 및 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도를 Fig. 13에 나타내었다.

에폭시 피복 강재 및 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도는 모재의 부식전류밀도보다 크게 억제되고 있다. 특히, 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 부식전류밀도가 가장 억제되고 있다.

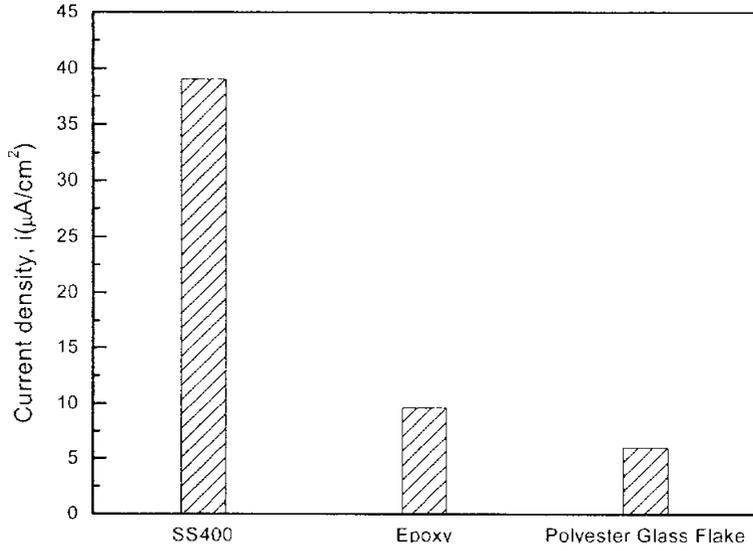


Fig. 13 Current density of SS 400, polyester glass flake lining epoxy coating for SS 400 after erosion-corrosion test in sea water (test time : 120 hours)

3.3.4 연간부식률에 의한 라이닝 강재의 방식특성

천연해수 중에서 에폭시 피복 강재 및 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 충격-캐비테이션 침식-부식 실험을 실시한 다음 Tafel 분극곡선으로부터 부식전류밀도 값을 식(1)에 대입·계산한 연간부식률을 Fig. 14에 나타내었다.

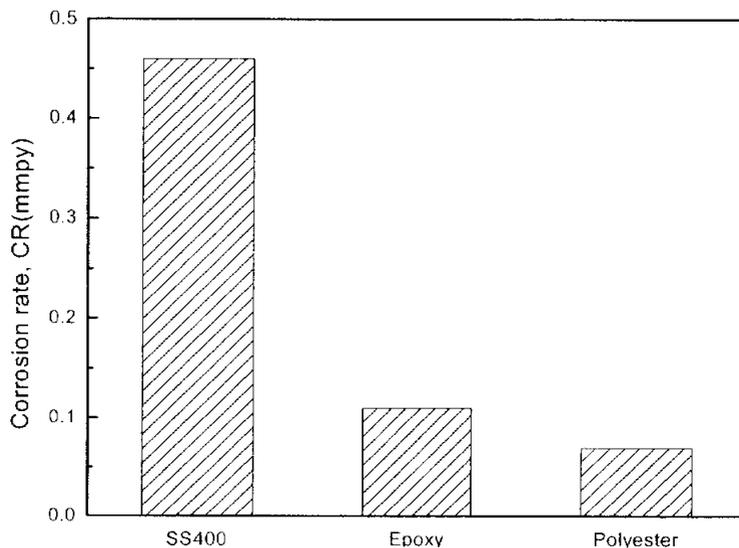


Fig. 14 Corrosion rate of SS 400, epoxy coating for SS 400 and polyester glass flake lining after impingement · cavitation erosion-corrosion test in sea water

충격·캐비테이션 침식-부식시험 후의 연간부식율은 Polyester Glass Flake 라이닝 강재 > 에폭시 피복강재 > 연강재의 순으로 낮아진다. 에폭시 피복 강재 보다 유리입자가 첨가된 신소재 복합도료인 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 연간부식률이 더 억제되고 있다.

3.4 라이닝 강재의 국부부식 방지 특성

3.4.1 라이닝 강재의 공식 및 간극부식

방지거동

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 중에서 에폭시 피복 강재 및 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재에 대해 Cyclic 분극실험을 실시하였다.

Fig. 15는 천연해수 중에서 120 시간 동안 충격-캐비테이션 침식-부식 실험을 실시한 후, Polyester Glass Flake 라이닝 강재 및 에폭시 피복 강재의 Cyclic 분극곡선을 나타낸 것이다.

핏팅 루프(pitting loop)로부터 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 부식전류밀도는 Epoxy 피복강재의 부식전류밀도 보다 더 억제되고 있다. 또한 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 역방향 양극분극곡선은 네가티브 히스테리시스 루프(negative hysteresis loop)를 나타내지만, Epoxy 피복 강재는 파지티브 히스테리시스 루프(positive hysteresis loop)를 나타내고 있다. 그리고 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 재부동태 전위(repassivation potential)는 개로전위(open circuit potential, OCP) 보다 더 높게 나타나는 값은 Epoxy 피복강재

의 경우보다 더 크게 된다. 이상에서 고찰한 바와 같이 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 Cyclic 분극곡선은 네가티브 히스테리시스 루프를 나타내고, 재부동태 전위가 개로전위보다 더 높게 나타냄으로써 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 공식(pitting)과 간극부식(crevice corrosion)의 방지효과는 Epoxy 피복 강재보다 더 우수한 것으로 판단된다.

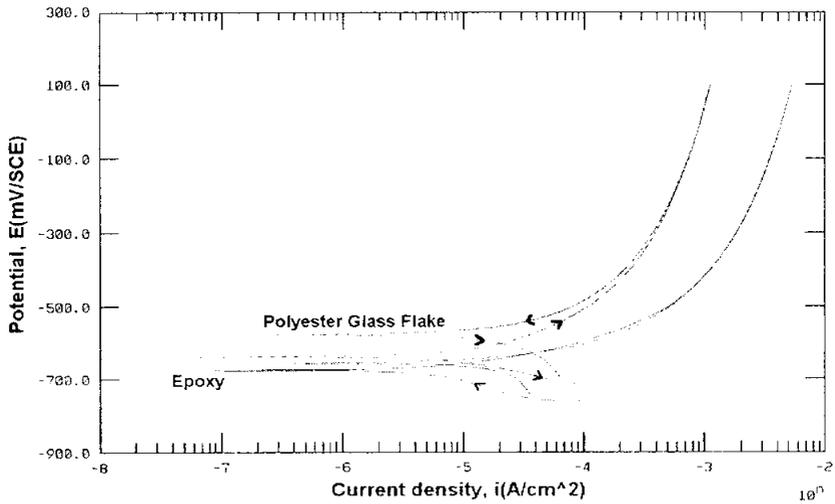


Fig. 15 Cyclic polarization curves of epoxy coating for SS 400 and polyester glass flake coating after impingement · cavitation erosion-corrosion test in sea water(test time :120 hours)

3.4.2 양극전위 상승에 따른 라이닝 강재의 분극거동

외부응력, 잔류응력, 유속 및 온도 등으로 인한 양극전위가 상승하면 부식전류는 높게 배류됨으로써 국부부식이 활성화될 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 양극전위의 상승에 따른 부식거동을 고찰하고자, 천연해수 중에서 에폭시 피복 강재 및 폴리에스테르 유리입자 라이닝 강재의 Potentiodynamic 분극곡선을 정리하여 Fig. 16에 나타내었다.

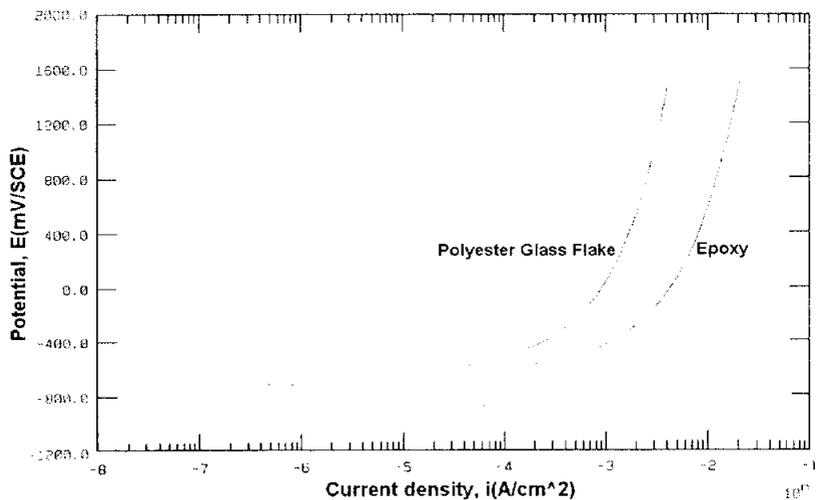


Fig. 16 Potentiodynamic polarization curves of polyester glass flake lining and epoxy coating for SS 400 after impingement · cavitation erosion-corrosion test in sea water(test time :120 hours)

개로전위에서 뿐만 아니라 양극 전위가 상승함에 따라 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 부식전류밀도는 에폭시 피복강재의 부식 전류밀도보다 더 억제된다. 특히, 양극영역에서 전위가 상승하면서도 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 부식전류밀도가 억제되는 이유는 여러 겹의 유리입자 층이 부식전류를 차단하는 효과가 우수하기 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 Polyester Glass Flake 라이닝재는 양극전위를 상승시키는 국부부식 방지효과에도 우수한 것으로 추찰된다.

3.4.3 인가전위하에서 라이닝 강재의 국부부식거동

각종 기계부재의 이종금속 사용에 따른 이종금속 접촉부식(전지 작용부식, galvanic corrosion) 및 외부전류에 의한 전식(미주전류부식, stray current corrosion) 등의 국부부식에 대해 고찰하고자, 천연 해수 중에서 120 시간 동안 Polyester Glass Flake 및 에폭시 피복 강재의 충격·캐비테이션 침식-부식 실험을 실시한 후에 3 V의 인가전위 부과했을 때의 부식전류밀도 변화를 Fig. 19에 나타내었다.

3 V의 인가전위하에서 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 부식전류밀도가 에폭시 피복강재의 부식전류밀도보다 크게 억제되고, Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 부식전류밀도는 여러 겹의 유리 입자 층으로 인해 인가전위를 부과하였을 때에도 적은 양의 부식전류 밀도가 배류됨으로써 인가전위하에서도 Polyester Glass Flake 라이닝 강재가 에폭시 피복강재 보다 국부부식 방지 성능이 더 우수한 것으로 판단된다.

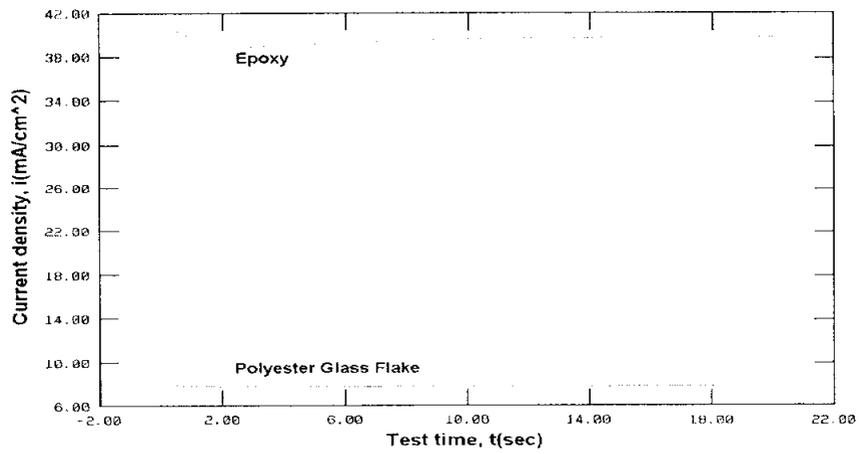


Fig. 17 Potentiostatic polarization curves of polyester glass flake lining and epoxy coating for SS 400 by impressed potential(3V) test time in sea water

3.5 라이닝 강재의 수분침투율 억제거동

각종 철강재의 부식을 방지하기 위한 라이닝재나 피복재는 다음과 같이 수분이 침투하게 된다.

1) 철강재의 각종 피복막은 두꺼운 연속막이라도 수분이 있으면 팽윤(膨潤, swelling)되므로 수분이 서서히 확산 침투된다.

2) 철강재 피복막의 철강재에 녹이나 염류 등 부식인자가 잔존하면 수분에 의해서 가수분해되어 삼투압이 높아지므로 수분의 침투가 증가된다. 이러한 수분이 철강재 표면에 닿으면 부식전지를 형성하고 그 전위차에 의해서 전기삼투압이 생기기 때문에 수분의 침투는 더욱 가속된다. Kittelberger 등은 삼투압과 전기삼투압의 영향을 조사한 바에 의하면 피복막의 수분침투에는 전기삼투압의 영향이 크다는 것을 발표하고 있다.

3) 철강재 피복막에는 작은 구멍, 기공, 기계적인 마찰이나 긁힌 자국 등과 같은 거시적이나 미시적인 결함들이 반드시 존재하기 마련이므로 수분이 서서히 확산 침투된다.

이상과 같이 수분, 수분 중의 산소, SO₂ 및 염이온 등의 그외 다른 전해액을 포함한 부식반응물질들이 피복막을 뚫고 침투하여 소지금속인 철강재에 도달하면 수포(水泡, blistering), 음극박리(cathodic disbondment) 및 산화물부풀림(oxide lifting) 등이 일어날 수 있다.

그러므로 라이닝재나 피복막내로 수분침투율을 구하는 것도 각종 라이닝재 및 피복막의 부식방지특성을 규명하는데 한가지 방법이다.

따라서 본 연구에서는 유리라이닝 강재 및 에폭시 피복강재의 부식 인자인 수분침투율, P_w 를 천연해수 중에서 침지시간의 경과에 따라 침지 전후의 수분침투량의 무게 변화비를 식(2)와 같이 표시하였다.

$$P_w = \frac{\text{수분침투량의 무게변화비}}{\text{유효노출 면적} \times \text{시간}} \quad (mg/cm^2 \cdot day) \text{-----}(2)$$

Fig. 18은 천연해수 중에서 침지시간의 경과에 따른 Polyester Glass Flake 라이닝 강재 및 에폭시 피복 강재의 수분침투량의 무게

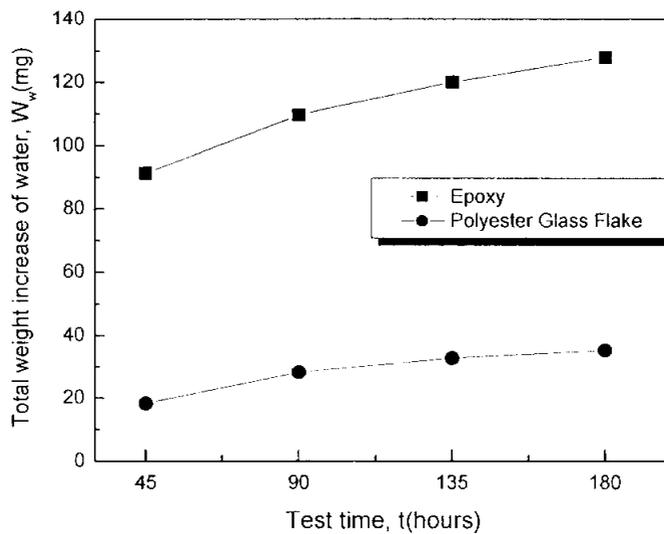


Fig. 18 Total weight increase of water vs. test time for polyester glass flake lining and epoxy coating for SS 400 in sea water

증가량을 나타낸 것이다. 여기서, 유리라이닝 강재 및 피복강재의 수분 증가량을 정량적으로 구하기 위해, 동일한 각 시험편의 유효노출면적으로 천연해수 중에 침지하여 45 시간마다 침투된 수분 증가량을 1/10000g 전자저울로 중량 증가를 측정하였다.

Epoxy 피복 강재의 수분침투량은 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 수분침투량 보다 3~4배 정도 더 높게 나타나고 있다. 특히, 에폭시 피복 강재의 수분침투량은 시험초기에 높게 나타나고 있다.

Fig. 19은 천연해수 중에 침지한 에폭시 피복 강재 및 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 수분침투율을 시간 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다.

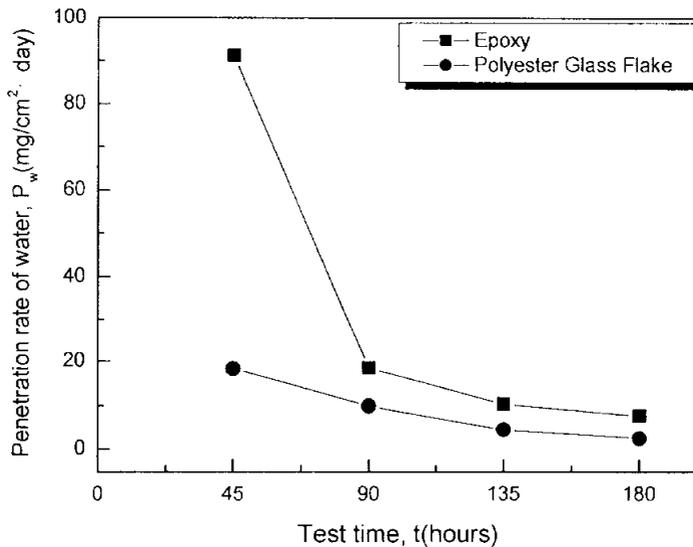


Fig. 19 Penetration rate of water for polyester glass flake lining, and epoxy coating for SS 400 vs. test time in sea water

침지시험초기에 에폭시 피복 강재의 수분침투율은 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 수분침투율보다 매우 높게 나타나고 있다. 침지시간이 경과함에 따라 유리라이닝 강재나 에폭시 피복강재의 수분침투율은 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 침지시간의 경과에 따라 수분이 유리라이닝재나 에폭시 피복재에 포화되어 억제되기 때문인 것으로 사료된다. 또한 수분침투율은 Epoxy 피복 강재 < Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 순으로 낮게 나타나고, Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 수분침투량은 Epoxy 피복강재의 수분침투량보다 크게 억제되고 있다

본 실험에 사용된 주시험 라이닝재인 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 수분침투율이 에폭시 피복강재의 수분침투율보다 크게 낮아지는 이유를 고찰하고자, Photo. 2에 본 실험의 주재료인 polyester glass flake 라이닝 강재에 사용된 3×4 microns의 두께를 가진 유리입자를 확대시킨 것을 나타내었고, Photo. 3에 모재 표면에 라이닝된 유리입자층을 확대한 형상을 나타내었다.



Photo. 2 Macro-graph of glass flake (thick : $3 \times 4 \mu\text{m}$)



Photo. 3 Macro-graph of glass flake layer after lining in substrate

이와 같이 유리입자의 크기가 아주 미세한 3~4 microns 으로 1 mm 라이닝시 약 150 여 겹의 유리입자층이 형성됨으로써 Glass Flake 라이닝재는 수분침투를 지연 또는 방지하고, 전기화학적 삼투압도 억제하기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 거시적이나 미시적인 결함이 없으면 Glass Flake 라이닝된 철강재 표면에 부식 인자인 수분, 해염인자 및 산소 등의 침투가 방지되어짐으로써 Fig. 7과 같이 Potentiodynamic 분극곡선이 형성되지 않는 것으로 판단된다.

따라서 지금까지 고찰한 바와 같이 Polyester Glass Flake 라이닝 강재는 전면부식이나 국부부식의 방지효과가 Epoxy 피복강재보다 더 우수한 것으로 판단된다.

3.6 라이닝 강재의 부착응력거동

수분, 산소, SO₂ 및 염이온 등의 그 외 다른 전해액을 포함한 부식반응물질들이 라이닝재나 피복막을 뚫고 침투하여 소지금속인 철강재에 도달하면 수포(水泡, blistering), 음극박리(cathodic disbondment) 및 산화물부풀림(oxide lifting) 등이 일어날 수 있다.

위의 수포(水泡, blistering), 음극박리(cathodic disbondment) 및 산화물부풀림(oxide lifting) 등을 방지하기 위해서는 철강재와 피복막의 부착응력이 우수한 라이닝재나 피복재를 사용해야 하는 것으로 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Adhesion Tester기에 의해 부착강도 시험을 실시하여, Fig. 10에 Polyester Glass Flake 라이닝 강재 및 에폭시 피복강재의 부착응력(bond stress)을 나타내었다.

부착응력은 Polyester Glass Flake 라이닝 강재 > Epoxy 피복강재의 순으로 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.

지금까지 Glass Flake 라이닝재의 전면부식 방지특성이나 충격·캐비테이션 침식-부식을 비롯한 국부부식 방지특성 및 수분침투율 억제 효과 등도 에폭시 피복재보다 더 우수할 뿐만 아니라 부착응력도 더 높게 나타나고 있으므로 Glass Flake 라이닝재의 수포(水泡, blistering), 음극박리(cathodic disbondment) 및 산화물부풀림(oxide lifting) 등의 방지효과도 우수할 것으로 추정된다.

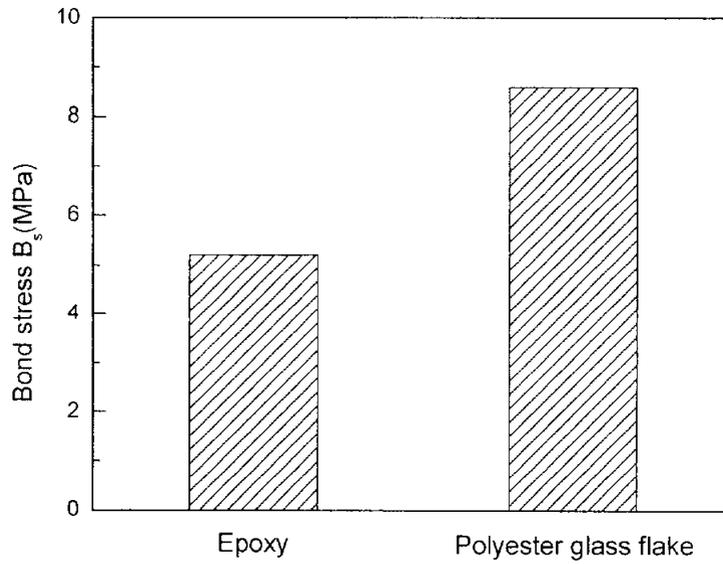


Fig. 20 Bond stress of polyester glass flake and epoxy coating for SS 400

4. 결 론

천연해수 중에서 Polyester Glass Flake 라이닝 강재의 침식-부식 거동, 분극저항, 부식전위, 부식전류밀도, 연간부식률, 수분침투율, 부착응력에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폴리에스테르유리입자라이닝강재의 침식-부식은 에폭시도막강재의 침식-부식보다 더 억제된다.

2) 연강재를 에폭시피복 이나 폴리에스테르유리입자라이닝함으로써 개로전위는 비전위화되면서 부식전류밀도가 더 억제되고 있다.

3) 폴리에스테르유리입자라이닝강재의 공식 과 간극부식의 억제효과는 에폭시피복강재보다 더 우수하다.

4) 양극전위가 상승함에 따라 폴리에스테르유리입자라이닝강재의 부식전류밀도는 에폭시피복강재보다 더 억제된다.

5) 폴리에스테르유리입자라이닝강재의 수분침투율은 에폭시피복강재의 수분침투율보다 더 억제된다.

6) 폴리에스테르유리입자라이닝강재의 부착응력은 에폭시피복강재의 부착응력보다 더 높다.

참 고 문 헌

- 1) 임우조, 이진열, 양학회, 인현만 (1994) : 부식과 방지. 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) 松村倉信, 岡 良則(1982) : 腐蝕 に及ぼすエロシヨソの 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 (1978) : Corrosion engineering, 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, 肥後清彰(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 研究, 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) 가스저널
- 21) 金屬防蝕技術便覽 (1988) : pp. 188~203
- 22) 金屬防蝕技術便覽 (1988) : pp. 465~469

- 23) Denny A. Jones (1991) : Principle and Prevention of Corrosion,
Macmillan publishing company, pp. 488~489
- 24) Choi SG, Sung DH (1992) : Influence of the Temperature of
Chromic Acid Solution on the Degradation of Laminated
Synylester Polymer (Korea), Vol.16 , No.4 , pp.417~425

辭 謝

본 논문이 있기까지 시종일관 아낌없는 지도와 조언으로 이끌어 주시면서 세심한 배려를 아끼지 않으신 공학박사 임우조 교수님께 머리 조아려 감사 드립니다.

바쁘신 가운데서도 본 논문이 보다 건설한 내용으로 만들어지기 위해 많은 조언과 비판을 아낌없이 베풀어주신 공학박사 이도형 교수님, 공학박사 권오봉 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

조교시절 학문에 꿈을 불어넣어 주신 동명대학 정기철 교수님, 구학근 교수님, 노건상 교수님, 김종열 교수님과 논문이 완성되기까지 많은 시간을 할애해 주시면서 지켜봐 주신 (주) 쿨리더의 정길선 사장님, 안일석 이사님, 정태선 부장님, 최진영 소장님, 조규민 과장님, 김기엽님, 교회에서 항상 저에게 많은 조언으로 일깨워 주신 박덕근 장로님과 김수복 장로님 등 이 모든 분들에게 항상 올바른 길로 이끌어 주심에 깊은 감사를 드립니다.

또한 학부시절부터 함께 해준 동기 조희근, 홍오형, 정보영에게도 감사드립니다.

부족한 시간들이었지만 이러한 부족한 부분들을 물심양면으로 옆에서 항상 채워주고 챙겨준 방식공학연구실의 정해규 선배님, 박성근 선배님, 윤병두님, 강성수님, 김성훈님, 김진배님, 구자점님, 윤대영님, 이주형님, 심경태님, 이은정님, 정재학님들에게 깊은 감사 드리면 그 외 많은 선후배님들께도 감사 드립니다.

그리고 지금까지 지켜주신 하나님께 감사 드리면 부족한 아들 낳았 주셔서 지금까지 아무탈 없이 키워주시면서 노심조사하여주신 아버지님, 어머니께 무한한 감사 드리면 또한 항상 옆에서 물심양면으로 도와주고 챙겨준 형과 형수님, 누나에게도 감사하면 모든 분들에게 다시 한번 고마운 마음드리고자 합니다.

2002년 12월

우 용 민