

# 유동 전단응력에 의한 선박 유기도막의 열화거동 연구

박현\*· 박진환\*\*· 하효민\*\*\*· 전호환\*· 이인원\*

\*부산대학교 첨단조선공학연구센터 교수, \*\*부경대학교 응용화학공학부 교수, \*\*\*현대중공업(주) 선체설계1부

## A Study on the Aging Behavior of Ship Organic Coating by the Flow Induced Shear Stress

Hyun Park\*·Jin Hwan Park\*\*·Hyo Min Ha\*\*\*·H. H. Chun\*·Inwon Lee\*

\* Advanced Ship Engineering Research Center (ASERC), Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

\*\*Division of Applied Chemical Engineering,, Pusan National University, Busan, 608-739, Korea

\*\*\*Hull Design Department, Hyundai Heavy Industries Inc., Ulsan, 682-792, Korea

**요 약 :** 유기도막의 방식성능은 도막의 수지성분과 안료의 화학적 특성에 의존한다. 전자는 부식인자의 침투를 차단 및 지연시키는 역할을 하며, 후자는 침투된 부식인자들에 의해 일어나는 부식반응을 억제하는 기능을 갖고 있다. 또한 도막 자체의 영향 외에, 외부 환경에 의해서 다르게 나타난다. 본 연구에서는 교류 임피던스 법을 이용하여 유속과 그에 따른 유동 전단응력에 의한 도막의 열화거동을 조사하였다. 실험에 사용된 도막의 두께는 70 $\mu$ m에서 140 $\mu$ m 까지 변화시켰다. 두꺼운 도막(140 $\mu$ m)에서는 유속이 증가함에 따라 물 흡수량의 감소와 높은 임피던스 특성을 나타내었다. 그러나 얇은 도막(90 $\mu$ m)에서는 유속이 증가함에 따라 도막의 파괴가 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 도막에 가해지는 전단응력이 증가할수록, 즉 선박의 운항속도가 증대될수록 도막의 열화에 의하여 방식성능이 떨어짐을 확인할 수 있었다.

**핵심용어 :** 유기도막, 방식성능, 전단응력, 교류 임피던스 법, 유속

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

**KEY WORDS :** Organic coating, Anti-corrosive property, Shear stress, AC impedance, Flow velocity

### 1. 서 론

조선기술의 발달과 함께, 선박 및 해양구조물이 대형화됨에 따라 극한 상태의 해양환경하중에서의 구조안전성 문제가 대두되고 있다. 특히 부식은 선박 및 해양구조물 구조재의 균열 및 열화를 일으키는 초기인자 중 하나로서, 유효한 방식 시스템은 선박 및 해양구조물의 안전성에 있어 매우 중요하다.

해수와 접촉하는 구조재의 방식을 첫 번째로 담당하는 것이 방식도료로서 초기도장비용 외에 유지보수비용을 부가적으로 필요하다. 따라서 우수한 방식도료는 선박의 성능 저하, 선박 및 철 구조물의 위험성 초래를 방지하며 유지보수비용을 감소

시킬 수 있다.

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

도막이 전해질 용액에 침지되면 물과 산소가 도막 안으로 침투하게 되며, 이 때문에 도막과 소지 사이의 접착력이 감소되기 시작한다. 이렇게 도막으로 물이 침투하는 것은 도막을 구성하는 중합체 구조, 조성 및 밀접한 관계가 있다. 도막 내부로의 물 침투의 원인은 첫째 수분 농도 구배에 의한 도막 내부로의 물의 확산, 둘째 금속과 도막 계면에 존재하는 불순물과 부식생성물로 인한 삼투현상 (osmosis), 셋째 완전치 못한

\* hyunpark@pusan.ac.kr 051)510-2730  
\*\* jhpark@pknu.ac.kr 051)620-1568  
\*\*\* hhmsamga@hanmail.net 052)230-3632  
\* 정희원, chunahh@pusan.ac.kr 051)510-2341  
\* 대표저자 : 정희원, inwon@pusan.ac.kr 051)510-2764

도막, 부적절한 용제 증발, 도장 작업 중 갇혀있는 기포, 소지와 바인더간의 취약한 상호작용 등으로 인한 모세관 현상이다. 도막이 물로 포화되어 도막-금속 계면에 물 분자가 도달하게 되면, 두 상 사이의 결합력을 감소시켜 도막의 접착력을 상실하고 소지에서 부식이 일어나기 시작한다.

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

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

본 논문에서는 유속과 유속에 의해 기인한 전단응력이 유기도막의 방식성에 미치는 영향을 교류 임피던스법을 이용하여 조사하였다.

## 2. 등가회로에 의한 도막 부식 분석

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

- (1) 작은 전압 및 전류로도 측정이 가능하므로, 큰 전압과 전류가 가해져 시편 내부구조에 영향을 주지 않는다.
- (2) 시편 각 부분에서 일어나는 각각의 물리적 현상들을 분리하여 볼 수 있으므로, 직류 측정법에서는 얻을 수 없었던 여러 가지 유용한 정보를 얻을 수 있다.

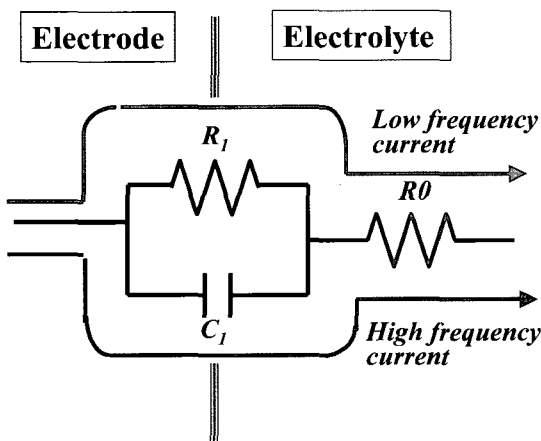


Fig. 1. Equivalent circuit of electrochemical system.

전기화학 시스템은 저항(resistance)과 정전용량(capacitance)이 조합된 등가회로로 나타낼 수 있다. 주어진 임피던스 플롯으

로부터 적절한 등가회로를 상정하고, 등가회로를 구성하는 성분들의 값을 구할수 있다. Fig. 1 과 같은 등가회로의 임피던스  $Z(\omega)$  는 등가회로의 저항 및 정전용량으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

직렬로 연결된  $R_0$  와 합쳐서 정리하면

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

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

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

복소량인 임피던스를 도시하는 방법은 임피던스의 절대 값 및 위상을 주파수에 대하여 Log-log plot한 Bode plot 와 임피던스의 실수부 및 허수부를 복소평면 상에서 그린 Nyquist plot 의 두 가지가 있는데, 일반적인 도막 등가 회로의 경우 양자는 Fig. 2와 같이 표현된다.

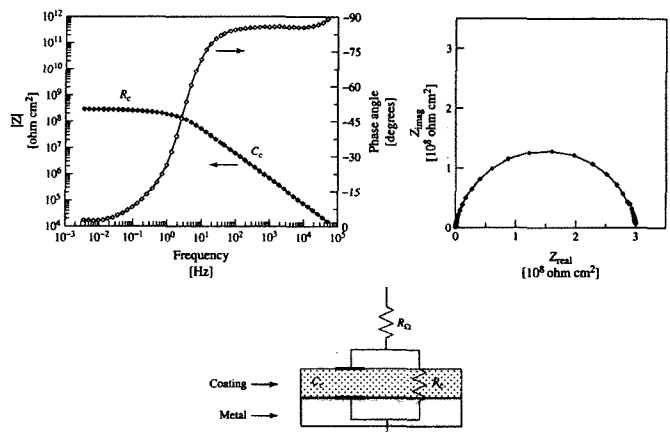


Fig. 2. Impedance spectrum and equivalent circuit organic-coated metal without apparent degradation.

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

무한대에 가까워지므로 전류가 대부분 저항  $R_1$ 을 통하여 흐르게 된다. 따라서 임피던스 값은 Nyquist plot의 반원 오른쪽의 x 절편 값인 동시에 Bode plot의 낮은 주파수에서의 수렴 값인 ( $R_0 + R_1$ )이 된다.

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

도막의 열화가 진행됨에 따라 물질(Blister)이 물 흡수로 인한 도막의 팽윤, 도막내 공극의 존재, gas 유입, 불순물 존재 등으로 발생한다. 도막에 침투한 물은 계면에 축적되어 몇 개의 얇은 수분 박막층을 형성한다. 이와 같은 현상이 일어날 때의 Bode plot 및 Nyquist plot 는 Fig. 3 과 같다.

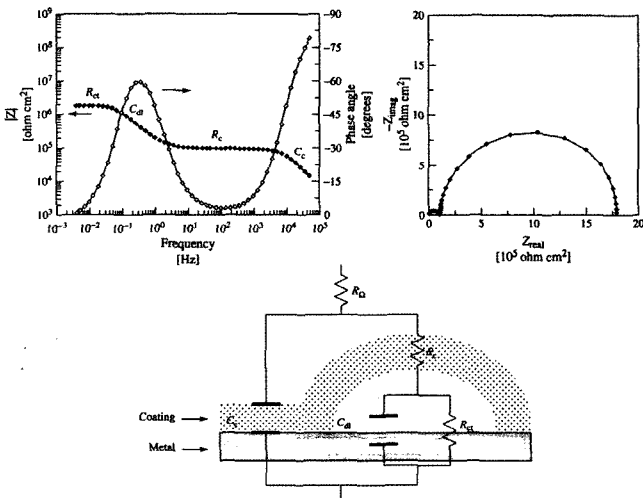


Fig. 3. Impedance spectrum and equivalent circuit organic-coated metal with corrosion occurring under the blister.

정상적인 상태의 도막 (Fig. 2) 에서는 Nyquist plot 상에서 하나의 반원, Bode plot 상에서 단일한 임피던스 기울기를 나타내는 반면, 부식이 진행된 경우는, Fig. 3 과 같은 임피던스 스펙트럼을 나타낸다. 정상적인 경우에는 RC 등가회로가 하나만 성립되어 시정수가 하나인 반면 (one time constant), 물질이 발생한 경우는 도막과 소지 계면에 또다른 RC 등가회로가 구성되어 전체 회로의 시정수는 두 개가 된다 (two time constant). 이 때문에 Fig. 3 과 같이 Nyquist plot 상에서 두 개의 반원이 그려지며 첫 번째 작은 반원은 도막부, 두 번째 큰 반원은 도막과 철소지 계면에 대한 정보를 나타낸다.

### 3. 실험 방법

시험편 제작에 사용된 도료는 EH2350 (KCC)로서, 선저부, 외판, 갑판, 밸러스트 탱크 등의 방식도료로 사용되며, 오부층 격과 마모에 우수한 성능을 나타내는 도료이다. 소지금속으로는 선박용 구조재와 동일한 탄소강을 사용하였다. 표면처리는 sand blast로 SIS Sa 2.1/2정도로 처리한 다음, 아세톤으로 탈지, 메틸알콜로 세척한 후 도장하였다. 도장된 시험편은 20℃, 60%RH 조건에서 1주일간 건조하였으며, 도막두께는 70±5μm, 90±5μm, 140±5μm 이다.

유기도막에 일정한 전단력을 인가하기 위하여 염수흐류수조를 제작, 채널 내에 완전 발달된 난류유동을 발생시켜 일정한 전단응력이 벽면에 가해지게 설계하였다. 회류수조는 Fig. 4 와 같은 폐회로식이며 가로 60mm, 세로 5mm의 단면을 가지는 덕트 형상의 시험부 채널이 4개 설치되어 있다. 시험부 채널을 흐르는 유량은 각기 독립적으로 제어되어 벽면에 설치된 시험편에 4가지의 시험 조건을 동시에 인가할 수 있다. 수조 내의 작동 유체는 펌프에 의하여 순환된다. 수조내의 용액은 0.5N NaCl이다. 용액의 온도는 24시간 이상 운전 시 38℃로 유지됨을 확인하였는데, 이는 펌프에서 발생하는 마찰열과 수조에서 외부로 전달되는 열이 평형을 이루기 때문으로 판단된다. 유동에 의해 시험부 벽면에 설치된 있는 시험편은 전단 응력을 받게 되며, 그에 따라 유기도막의 열화는 촉진된다. 이때의 도막 열화거동을 교류 임피던스법을 통해 침지 시간에 따라 조사한다. 유속 및 전단응력은 Table 1에서 보는 바와 같고, P1과 P2 사이의 압력강하를 측정하여 각 시험편이 받고 있는 전단응력을 계산하였다.

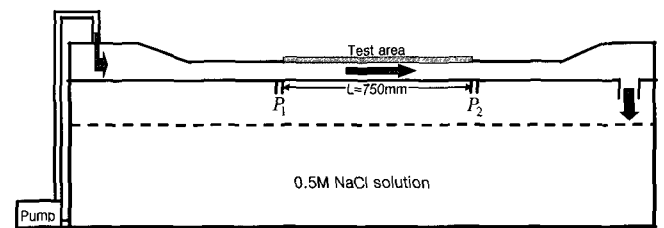


Fig. 4. Schematic diagram of water channel.

Table 1. Experimental conditions

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

Fig. 5 는 시험편이 장착된 실험장치의 사진으로 좌측은 전체적인 모습이고, 우측은 시험부를 나타내고 있다. 시험부에는

총 6개의 시험편이 위치하고 있다. 실험의 정확성을 위해 한 종류의 도막 두께마다 동일한 3개의 시험편을 사용하였다.

시험편의 교류 임피던스는 2전극법 (Chen and Jopson 1999) 으로 하여 0.01Hz~100kHz 의 주파수 영역에서 측정하였다. 용액은 0.5N NaCl을 이용하였으며, 측정온도는 상온으로 유지하였다. 전극면적은 13.8cm<sup>2</sup>이며, 진폭 50mV의 교류전압을 인가하여 주(week) 단위로 반복 측정하였다.

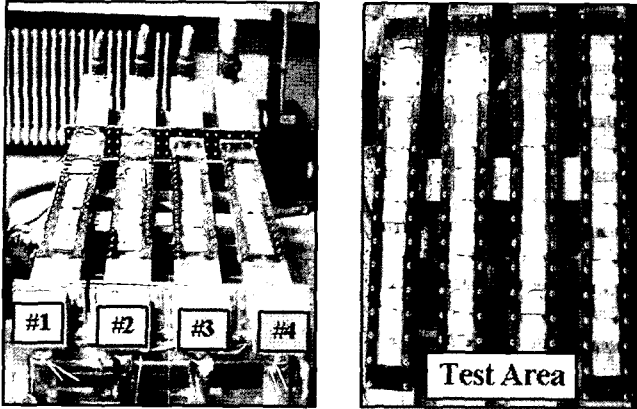


Fig. 5. Photos of experimental facility.

전기화학적 임피던스 측정법의 가장 기본적인 작동원리는 측정 하고자 하는 전기화학 시스템에 대해 전압 또는 전류의 형태로 작은 진폭의 sin 곡선 (sinusoidal curve) 형태의 여기 신호를 가하고, 그에 수반된 전기화학 시스템의 전류 또는 전압 응답을 측정하여 진폭과 위상차를 측정하는 것이다.

Fig. 6은 주파수 응답 분석기 (FRA)로 전기화학시스템의 임피던스를 측정하는 방법을 나타내는 그림이다. 교류 발생기에서 나온 신호 (기준 신호)가 시스템에 가해질 때 반응을 기준신호와 비교하여 진폭 비 및 위상 차이를 측정한다. 한편, FRA가 전기화학 시스템에 직접 연결되는 것이 아니라 전기화학 인터페이스(interface potentiostat / galvanostat)와 함께 구성된다.

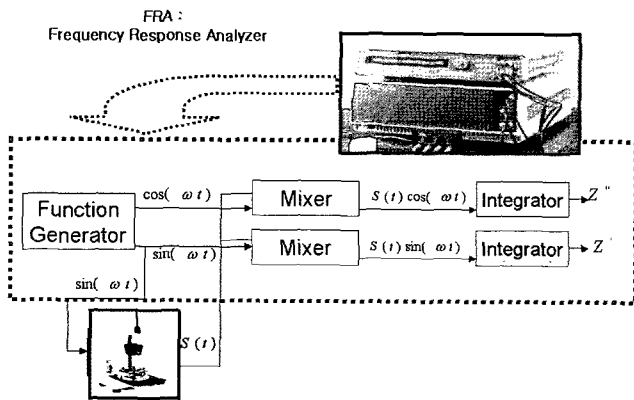


Fig. 6. FRA (frequency responder analyser) system.

#### 4. 실험 결과

8주 경과 후 각각의 시험편의 Nyquist plot은 Fig. 7 과 같이 나타났다. #1과 #2 에서는 하나의 반원 및 시정수가 나타났지만, #3와 #4 에서는 두 개의 반원이 나타나기 시작했다. 그리고 각각의 저항값 역시 달리 나타나는 것으로 보아, 유속에 의해 열화 진행이 달리 나타나고 있는 것으로 판단된다.

Fig. 8, 9는 실험 조건 #3과 #4의 침지 시간에 따른 임피던스 특성을 보여주고 있다. 침지 초기의 약 10<sup>10</sup>Ω의 높은 값에서, 시간 경과에 따라, 임피던스는 점차 감소한다. 13주 경과 후에는, 10<sup>7</sup>Ω정도의 값을 보였다. 그러나 16주 경과 후, 즉 3주 경과하는 동안 임피던스는 10<sup>5</sup>Ω이하로 급격히 감소함을 알 수 있었다. 유속에 의해 도막의 열화는 어느 시간을 기점으로 급격히 진행되고 있음을 알 수 있다.

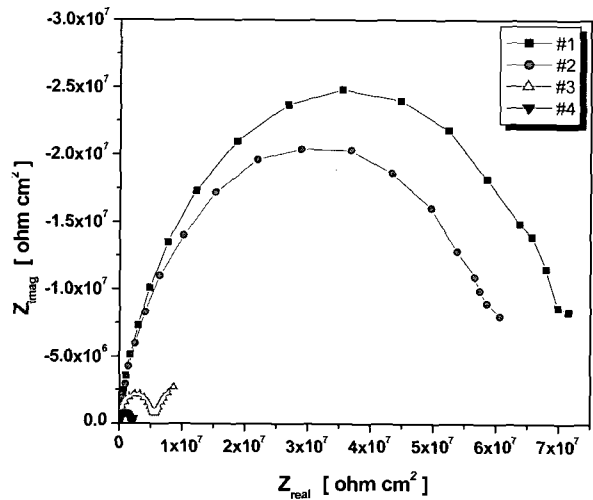


Fig. 7. Nyquist plots for multiphase water velocity conditions after 8weeks (70μm).

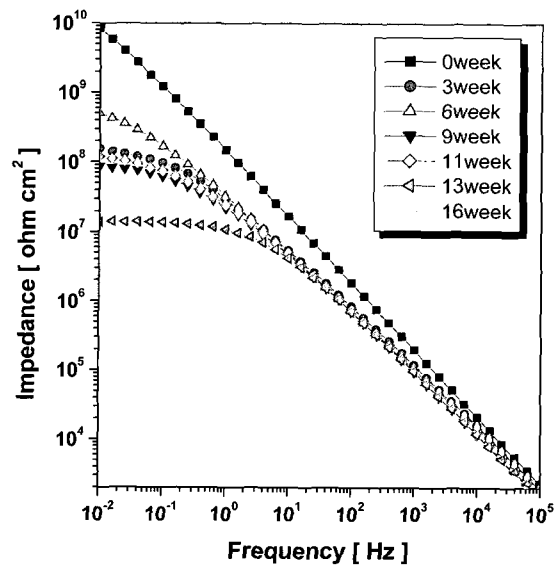


Fig. 8. Bode plots for #3 condition with exposure time(90μm).

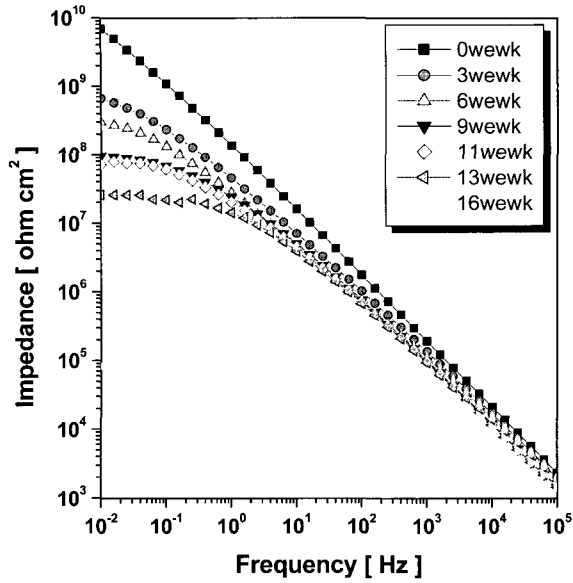


Fig. 9. Bode plots for #4 condition with exposure time(90 $\mu$ m).

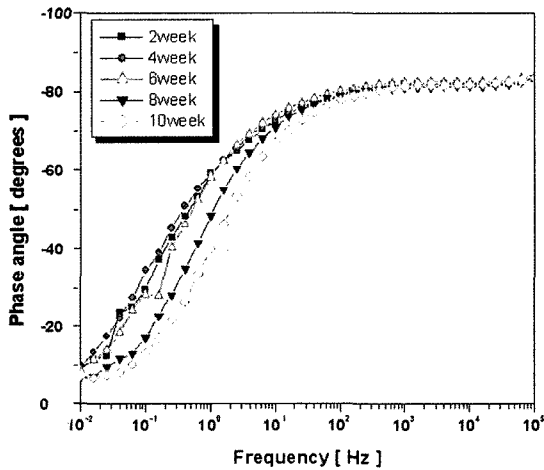


Fig. 10. Phase angles for #1 condition with time (70 $\mu$ m).

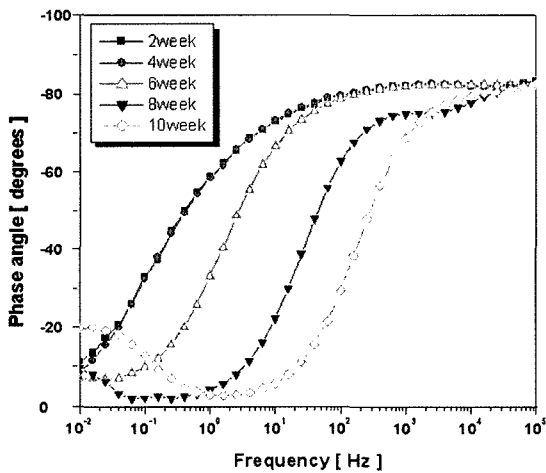


Fig. 11. Phase angles for #4 condition with time (70 $\mu$ m).

Fig. 10, 11 은 시간 경과에 따른 위상각을 나타내고 있다. #1의 경우 10주 경과 후 뚜렷한 변화가 없는 반면, #4는 8주 경과 후 계면에서 반응을 관찰할 수 있었으며, 시간이 경과함에 따라 위상각은 작아지며 고주파로 이동하였다. 이는 열화 진행이 달리 나타남을 보여주고 있다.

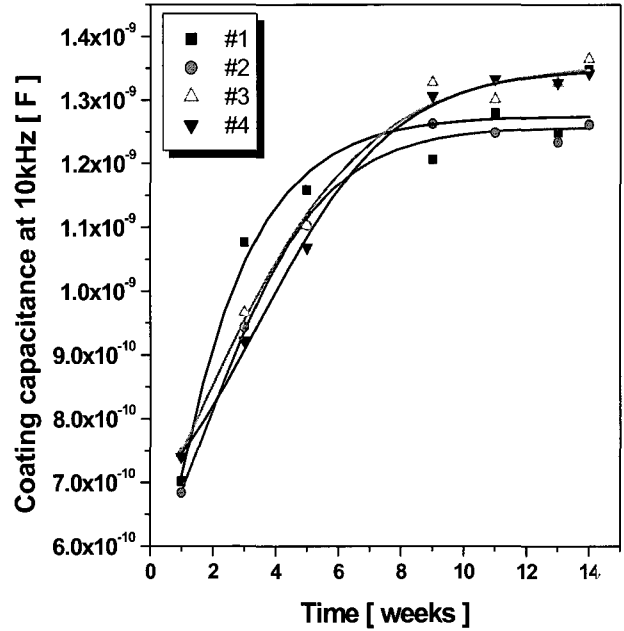


Fig. 12. Capacitance plots at 10kHz frequency for multiphase water velocity conditions with exposure time (90 $\mu$ m).

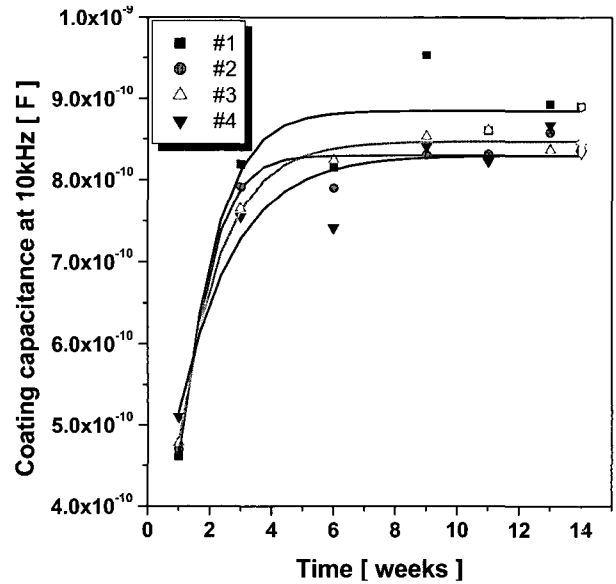


Fig. 13. Capacitance plots at 10kHz frequency for multiphase water velocity conditions with exposure time (140 $\mu$ m).

Fig. 12, 13 에서는 10kHz에서 계산된 정전용량의 시간에 따른 변화를 통하여 도막에 흡수된 물에 의한 도막-금속 계면에서의 변화를 관찰해 보았다. 일반적으로 도막이 물로 포화

된 후 두 상 사이에 결합력이 감소, 부착력이 상실되고 최종적으로는 금속 소지에 부식이 발생한다. 따라서 정전용량의 급격한 증가는 부식 반응의 초기 단계로 이해될 수 있다. 90, 140 $\mu\text{m}$  시험편 모두 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았으나, 90 $\mu\text{m}$ 의 경우 #3, 4에는 10주 이전에는 #1, 2에 비해 비슷하거나, 낮은 정전용량을 보였지만, 10주경과 후에는 #1, 2에 비해 다소 높게 나타났다. 이 결과는 높은 유속에 의해 도막의 열화가 촉진되고 그에 따라, 도막의 미세기공 (micro-pore) 혹은 미세균열 (micro-crack) 이 발생, 정전용량이 높게 변한 것으로 판단된다.

Fig. 14에서는 90, 140 $\mu\text{m}$ 의 정전용량을 통한 물 흡수량을 비교해보았다. 그 결과 140 $\mu\text{m}$ 이 90 $\mu\text{m}$ 에 비해 낮은 물 흡수량을 보이고 있다. 따라서 방식성은 도막의 두꺼울수록 높게 나타남을 알 수 있었다.

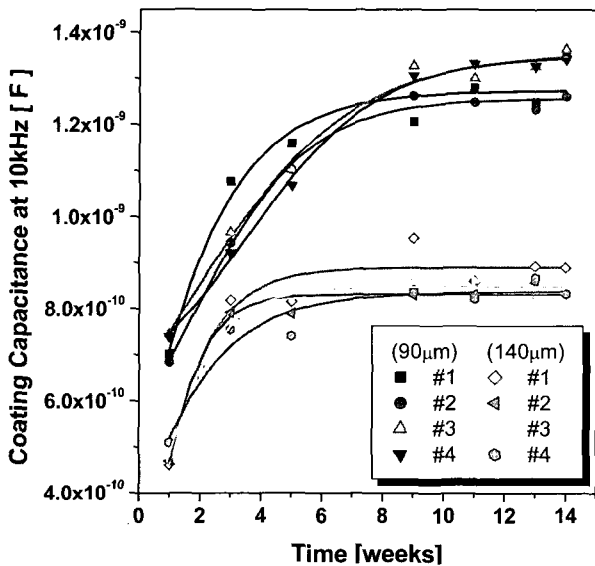


Fig. 14. Capacitance comparisons at 10kHz frequency with exposure time.

## 5. 결론

본 연구에서는 선박용 유기도막에서 유속이 증가함에 따라 도막의 열화가 촉진됨을 관찰하였다. 특히 높은 유속에서는 노화거동은 초기에는 뚜렷한 변화를 보이지 않았지만 일정한 시간이 경과 후, 급격한 변화를 보였다. 정전용량을 통한 물 흡수량 비교에서는 140 $\mu\text{m}$  시험편에 90 $\mu\text{m}$  시험편에 비해 낮은 물 흡수량을 보였다. 따라서 방식성은 도막이 두꺼울수록 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

## 후기

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

## 참고 문헌

- [1] 이학열(2000), 금속부식공학, 연경문화사, 서울, pp.221-233.
- [2] Chen, Y. and Jopson, W. P., 1999, "EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions," *Electrochimica Acta*, Vol. 44, pp. 4459-4463.

원고접수일 : 2006년 2월 21일

원고채택일 : 2006년 3월 16일