

工學碩士 學位論文

천연해수환경 중 강판에 클래딩한
스테인리스강 박판의 부식 방식 특성

Corrosion Resistance of Stainless Steel Thin Plate
Cladded on Steel Plate in Natural Sea Water

指導教授 李 明 勳

2008年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

姜 秉 鍾

本 論文을 姜秉鍾의 工學碩士 學位 論文으로 認准함

主審 工學博士 金 基 俊 印

副審 工學博士 金 鍾 道 印

副審 工學博士 李 明 勳 印

2007年 12月 21日

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

姜 秉 鍾

목 차

Abstract

1. 서론	1
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구 내용	4
2. 이론적 배경	5
2.1 금속의 부식 원리 및 방식	5
2.1.1 금속의 부식 원리	5
2.1.2 금속부식의 종류	12
2.1.3 금속의 방식법	15
2.2 선박 도장 및 국제해사기구 보호도장 성능규정	17
2.2.1 선박 도장의 목적	17
2.2.2 선박 도장의 방법	17
2.2.3 국제해사기구 보호도장성능규정 협약 배경	19
2.3 스테인리스강에 대한 일반적인 개요	22
2.3.1 스테인리스강의 개요	22
2.3.2 스테인리스강의 내식성	22
2.3.3 스테인리스강의 부식 종류와 특성	26
2.4 부식실험의 종류 및 평가법	31
2.4.1 부식실험의 종류	31
2.4.2 부식의 평가법	32
3. 실험 방법	35
3.1 해수환경 중 스테인리스강의 부식특성 실험	35
3.1.1 시험편의 제작	35

3.1.2 염수분무 시험	36
3.1.3 자연전위 변화 측정	37
3.1.4 스테인리스강 클래딩부위의 조직관찰	37
3.1.5 전기화학적 분극 및 정전위 실험	38
3.1.6 해수환경 중 침지노출 부식실험	40
3.2 스테인리스강의 음극방식 성능실험	42
3.2.1 음극방식용 희생양극의 성능실험	42
3.2.2 희생양극에 의한 음극방식 성능실험	47
4. 실험결과 및 고찰	48
4.1 해수환경 중 선박의 부식 현황조사	48
4.2 해수환경 중 스테인리스강의 부식특성 실험 결과	53
4.2.1 염수분무 시험결과	53
4.2.2 자연전위 변화 측정 결과	55
4.2.3 스테인리스강 클래딩부의 조직관찰 결과	57
4.2.4 전기화학적 분극 및 정전위 측정 결과	58
4.2.5 해수환경 중 침지노출 부식실험 결과	67
4.3 해수환경 중 스테인리스강 부식 및 방식 메커니즘 해석	73
4.3.1 무방식한 스테인리스강의 부식 메커니즘	73
4.3.2 음극 방식한 스테인리스강의 방식 메커니즘	75
4.4 스테인리스강의 음극방식 성능실험 결과	77
4.4.1 양극효율 측정 실험 결과	77
4.4.2 양극 효율 측정 전, 후의 형상변화 및 전위변화	79
4.4.3 침지노출 및 방식실험 시험편의 전위 측정 결과	82
5. 결론	92
참고 문헌	94

Corrosion Resistance of Stainless Steel Thin Plate Cladded on Steel Plate in Natural Sea Water

Byoung-Jong, Kang

**Department of Marine System Engineering
Graduate School of Korea Maritime University**

Abstract

Recently corrosion problem of ocean-going vessels becomes to attract strong attention. Especially, the main issue is corrosion in the ships ballast tank. Most of ships, in general, adopt the painting protection to prevent corrosion in the seawater ballast tank, but deterioration or damage of painted coating surface caused corrosion of ship's ballast tank. Thus International Maritime Organization (IMO) legislates Performance Standard for Protective Coatings (PSPC), and it will be enforced from 2008. As a result of PSPC, the protection methods on paint coating will be more complicated than before. Moreover, it will be very costly to comply with the strengthened regulation. For this reason, corrosion resistance on stainless steel thin plate cladded with steel plate was studied.

In general, the stainless steel is used as some parts of the oceanic constructions and ships to prevent the corrosion in the environment of the seawater. Because of superior characteristics against corrosion, the stainless steel is preferred as material. That is, the stainless steel has been used with stability by the passivity oxidation films (Cr_2O_3) made by oxygen in natural atmosphere. However, the passivity oxidation films on the surface of the stainless steel occasionally comes to be destroyed in the seawater affected by an environment with the halogen ion like Cl^- . Moreover, Heat Affected Zone (HAZ) of stainless steel has poor corrosion resistance. Therefore, the localization corrosion comes to occur frequently. An application of the stainless steel in the environment of sea water requires special attention because of the severe problems like a safety-accident by the localization corrosion.

For this reason, this study exactly find out the reason of corrosion which widely occurs on the stainless steel and tries to suggest guidelines for applied developments by seeking fundamental solution for corrosion problem.

Through these experiment and study, following results was obtained

;

-. After immersion test and other experiment, cladded stainless steels such as STS 2205 and Al 29-4C are known as high corrosion resistance. Thus these materials are suitable in the environment of seawater ballast tank.

-. But some of defective part or CHAZ(Cladding Heat-stress Affected

Zone) is easily corroded during the immersion of long term in the seawater. Therefore cathodic protection method using the sacrificial anode is effective for protection corrosion.

-. Through the comparison and analysis of stainless steel after the immersion test which remains unprotected and applied to the cathodic protection respectively, the unprotected stainless steel specimen was partly corroded. On the other hand, the protected stainless steel specimen was not totally corroded. This result is assumed to come from the facts that anodic reaction, $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, has been restricted by the cathodic protection current of the sacrificial anode material.

-. Therefore, in the future, the proper application of above mentioned cathodic protection method should be recommended for the protection of cladded stainless steel in seawater environment. Whereas, studies on the atmospheric environment inside of ballast tank will have to be carried out.

1. 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

최근, 각 나라의 산업이 점점 자체 주력상품의 특화 생산 양상으로 발전해 가면서 각 나라 상호간의 교역량은 더욱더 증대되고 있는 실정이다. 이에 따라 급격하게 증가하는 해상 물동량으로 인하여 신조대형 선박의 건조량은 물론 운항하는 선박이 폭발적으로 증가하는 추세이다. 한편 이로 인해 해상의 선박에서는 다양한 형태의 사고 발생이 보고되고 있다. 이들 중 특히 주목을 끄는 사고보고는 운항중인 선박의 밸러스트 탱크 및 이중선측 공간 내부의 부식에 기인한 문제들이 많이 발생하고 있다는 것이다¹⁾.

일반적으로 선박의 건조과정에 있어서 현재까지의 가장 유효한 방식수단은 도장에 의해 피방식체인 선체를 피복하는 방법이다. 한편 이러한 도장피복의 경우는 내구수명이 한정되어 있어서 도장표면이 여러 가지 원인에 의해 열화 또는 손상되는 경우에는 부식이 가속화됨으로 인해 선체에 구조적인 문제나 파공되는 사고 등이 발생할 수 있다. 그러나 이러한 도장 방식법은 현재까지 구체적인 규정이 없음으로 인하여 선주, 조선소 및 도료회사의 협의에 의한 결정만으로 작업 및 검사가 수행되어 왔다. 이에 국제해사기구에서는 이러한 도장 방식법의 문제점을 해결하기 위하여 국제해사기구의 산하조직인 해상안전 위원회를 통하여 선박의 밸러스트 탱크 및 이중 선측 공간에 대한 보호도장 성능규정 (PSPC : performance standard for protective coatings)을 2005년도에 제정하고 2008년도부터 강제화 할 예정에 있다²⁾. 즉, 국제해사기구가 제정한 보호도장 성능규정에 의하면, 선박의 밸러스트 탱크나 이중 선측 공간 등에 적용하는 도장의 수명을 15년간 유지 보장하도록 요구하고 있다. 이에 따라 선주나 조선소등의 관련 기업체에서는 그 요구규정을 달성하기 위한 여러 가지 방안들을 다각도로 궁리검토하고 있다. 그러나 이를 해결하기 위해서는 도료의 성능개선 및 까다로운 작업절차에 의한 선박 건조 기간의 증가가 불가피하여

그에 따른 비용이 대폭 증가할 수 밖에 없는 상황이다. 더구나 대부분의 도장 작업 공정이 고기능자의 경험에 근거한 수작업에 의하여 이루어지기 때문에 지속적으로 일정한 품질을 유지하는 것은 현실적으로 어려운 실정이다.

이에 따라 최근에는 현행 도장피복에 의해 방지하는 것을 획기적으로 보완하는 방법과 더불어 근본적으로 대체할 수 있는 방법에 이르기까지 여러 가지 연구가 검토되고 있다.³⁾ 그 중 본 연구에서 시도하고자 하는 것은 스테인리스강과 같은 귀금속 박판을 강판에 클래딩(cladding) 접합하여 밸러스트 탱크를 도장적용 없이 해수환경으로부터 보호하는 방법이다.

일반적으로 스테인리스강은 철의 주성분에 크롬 등을 첨가시켜 그 금속표면에 형성된 부동태 산화피막(Cr_2O_3)으로 인해 거의 부식되지 않아서, 일반 탄소강이나 알루미늄보다 내식성이 우수하며, 티타늄(Ti) 금속에 비해서 내식성은 다소 떨어지나 경제적인 측면에서 가격이 저렴하여 유리한 편에 속하는 금속으로 알려져 있다. 그러나 최근 해양환경 중 이용되고 있는 스테인리스강의 경우에는 무방식 상태로 사용함으로 인하여 극심한 공식 부식발생 등으로 곤란한 문제가 제기되고 있다. 스테인리스강은 일반적인 중성 환경 중 20~40Å 두께의 Cr_2O_3 라는 치밀한 부동태 산화피막으로 인해 안정하게 사용되나 중성 환경이라고 할지라도 해수와 같은 Cl^- 할로젠 이온이 존재하는 분위기에서는 산화피막이 파괴되어 국부부식(localized corrosion)이 일어날 수 있기 때문이다⁴⁾. 또한 현재 가장 많이 사용되고 있는 STS 304와 같은 오스테나이트 스테인리스강의 경우에는 약 425℃에서 815℃ 사이의 열영향부에서 크롬탄화물(Cr_{23}C_6)이 용해되지 않고 입계에 석출되어짐으로 인하여 입계 영역에 크롬이 고갈되는 현상이 발생하게 된다. 이로 인해 스테인리스강 열영향부의 입계영역에서는 내식성이 크게 떨어지는 용접열화(weld decay)현상이 문제되고 있다⁵⁾. 따라서 상기와 같이 열 영향을 받거나 보통의 스테인리스강을 일반육상 환경 중이 아닌 해수환경에 사용할 때는 그 사용조건에 따라서 국부부식이나 입계부식 등으로 인한 곤란한 문제가 유발될 수 있으므로 각별한 주의가 요구된다. 한편, 최근에는 스테인리스강 종류에 따라 상기와 같은 해수환경이나 열영향 등으로 인한 부식

문제가 거의 발생하지 않는 A1 29-4C나 STS 2205 등의 내해수 고내식성 스테인리스강이 상대적으로 낮은 가격으로 공급되고 있다. 그러므로 이들과 같은 재료를 얇은 박판으로하여 강판에 클래딩 접합으로 용이하게 적용할 수 있다면 근본적으로 도장방식을 대체하여 해결할 수 있는 경제적이고 효과적인 방법으로 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 강판 및 도장시험편과 각종 스테인리스강 시험편의 염수분무 실험, 전기화학적 분극과 정전위 측정 및 해수 중 침지노출 실험을 통하여 스테인리스강 재료별 모재부와 클래딩 열영향부에 대한 부식경향 및 부식속도를 비교하여 경제적이고 안전하게 사용될 수 있는 금속을 선정하고자 하였다.

또한 여기서 내식성이 우수한 스테인리스강이 선정되더라도 장기간의 해수환경 중 사용되기 위해서는 조립용접 등 각종 가공공정 중 발생할 수 있는 국부 부식을 방지하기 위한 경제적이고 효율적인 방식이 요구된다. 이에 따라 여기서는 이들 클래딩한 스테인리스강 박판상에 희생양극을 이용한 음극방식을 선정 병용하는 것도 검토하였다.

이상과 같은 실험을 통하여 스테인리스강 박판의 클래딩 접합 및 음극방식 병용 검토 등에 의한 효율적인 방식방법을 연구함으로써 향후 선박의 밸러스트 탱크는 물론 그와 유사한 해수환경에 노출되는 곳에 도장없이 대체 적용 가능한 응용설계를 위한 기초적인 지침을 제시하고자 하였다.

1.2 연구 내용

본 논문의 구성 및 주된 내용은 다음과 같다.

1장에서는 본 연구의 배경 및 목적 그리고 연구 내용 개요에 대한 서론을 서술하였다.

2장에서는 본 연구와 관련된 금속의 부식과 방식의 원리 및 스테인리스강의 일반적 특성과 부식 특성에 관한 이론적 배경을 기술하였다.

3장에서는 각종 재료별 부식특성을 알아보기 위하여 염수분무 실험 및 모재부와 클래딩 열영향부의 자연전위 측정, 전기화학적 분극 및 정전위를 측정, 침지 노출 부식 실험을 위한 시험편의 제작 및 실험방법에 대해 기술하였다. 그리고 해수 환경 중 스테인리스강의 국부적인 부식을 방지하기 위한 Al 및 Zn 희생양극의 효율 측정 실험 및 희생 양극을 이용한 침지노출 시험편에 대한 방식 실험 방법에 대하여 기술하였다.

4장에서는 시험편의 염수 분무 실험, 모재부 및 클래딩 열영향부에 대한 자연전위 측정 및 전기화학적 분극과 정전위, 자연해수 중 침지노출 부식실험을 통하여 재료별 부식경향 및 부식속도를 비교 분석하였다. 그리고 음극 방식에 적용할 희생양극의 성능 및 효율 실험을 통한 최적의 방식 조건을 확인하였으며, 자연해수 중 침지노출 된 시험편의 음극 방식에 의한 방식 성능을 비교 관찰하였다.

5장에서는 본 연구에서 얻어진 주요 결과들을 총괄 정리하였다.

2. 이론적 배경

2.1 금속의 부식 원리 및 방식

2.1.1 금속의 부식 원리

(1) 부식의 정의 및 부식전지(corrosion cell)

부식이란 금속표면의 원자가 그 결정격자에서 이탈하여 환경성분과 화학적 또는 전기화학적으로 반응하는 것이다. 그러므로 금속이 부식되기 위해서는 금속의 결합력을 형성하고 있으면서 원자의 주위를 돌고 있는 전자가 먼저 분리되어야 하는데, 전자의 분리를 위해 필요한 것이 전장이며 이 전장을 형성시키는 것을 전위차(potential difference)라고 하고 이는 외적 혹은 내적 환경적인 불균일에 의해서 생긴다^{6)~10)}.

따라서 금속이 어떤 환경적 불균일에 의해서 전위차가 생기면 전자가 움직이게 되고 전지가 형성되어 전류가 흐른다. 이 전류를 부식전류(corrosion current)라 하며 이 전류의 근원이 되는 전지를 부식전지(corrosion cell)라 한다. 이와 같은 일련의 과정을 부식이라고 정의할 수 있으며, **Fig. 2.1**은 일반적인 부식의 과정을 정리하여 나타낸 것이다.

(2) 부식의 원인 및 형성과정

가. 금속자체의 원인

금속성분, 조직, 응력의 불균일 및 금속 표면의 거칠기, 오염정도 등

나. 환경 측의 원인

- ① 농담전지 : 용액 중에서 이온의 농도가 다른 경우 형성되는 것으로 고농도측이 음극이 되고 저농도측이 양극이 된다.
- ② 통기차 전지 : 산소의 확산차에 의한 경우로 산소가 많은 쪽이 음극이 되고 적은 쪽이 양극이 된다.
- ④ 갈바닉 전지 : 이온화 경향차가 있을 경우 형성되는 전지로 이온화가

큰 금속은 양극이 되고 작은 금속은 음극이 된다.

다. 부식의 형성과정

- ① 금속자체의 원인과 환경 측의 원인으로 양극과 음극의 형성
- ② 전위차 발생
- ③ 양극의 산화반응 : 전자의 배출
- ④ 전자전도체(내부금속)를 통해서 전자는 음극으로 이동
- ⑤ 전해질 용액을 통하여 음이온은 양극부, 양이온은 음극부로 이동
- ⑥ 음극의 환원반응 : 전자소비
- ⑦ 양극의 산화반응에 의해서 녹 생성 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) 및 장치의 파손

(3) 양극과 음극(anode and cathode)

이 세상에 존재하는 모든 물질은 자기 고유의 에너지 상태 곧 전위를 가지고 있다. 금속들에 대하여 이것을 상대적으로 비교해 보면 어떤 금속은 쉽게 전해질 내에서 이온이 되려는 성향(이온화 경향)을 가지고 있는 반면에 어떤 금속은 상대적으로 그렇지 않다. 이와 같이 금속의 이온화 경향 차는 전위차로 나타나며 상대적 비교를 통해 이온화 경향이 높은 금속, 즉 쉽게 이온이 되어 부식되려는 성질을 가진 금속을 양극이라 정의하고, 그 반대 경향의 금속을 음극이라 한다. 양극과 음극을 다른 말로 표현해 보면, 양극(anode)은 정 전류를 금속에서 용액 쪽으로 유출하는 전극이고, 음극(cathode)을 정 전류가 용액에서 금속 쪽으로 유입되는 전극이라 할 수 있다.

즉, 양극반응은 (2.1)식에서 나타낸바와 같이 어떤 금속(M)이 용해(산화)되는 반응 즉, 전자가 발생하는 반응이다.

Corrosion : ① Separation of atoms from metal surface
② Reaction with environmental factors

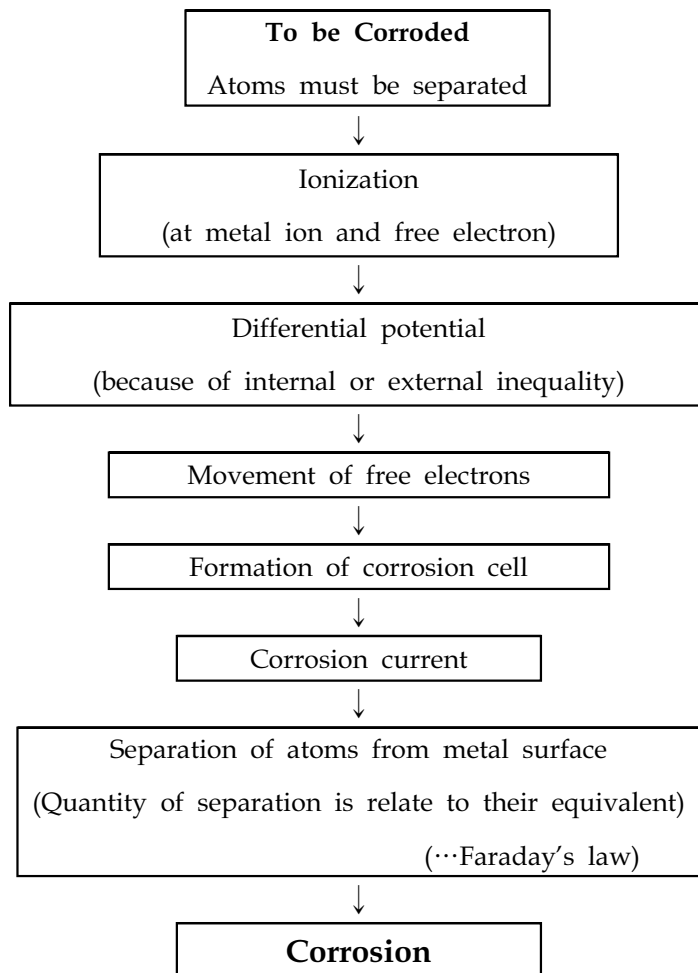
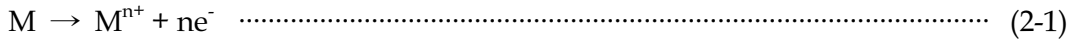
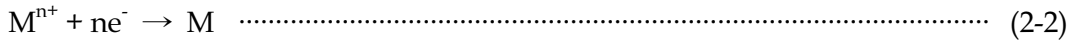


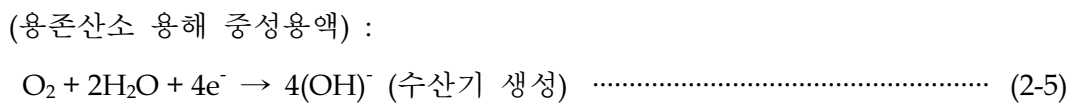
Fig. 2.1 Processes of corrosion



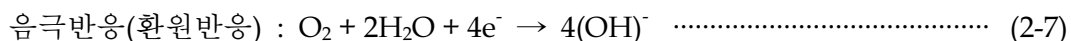
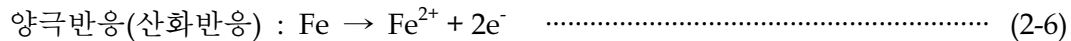
또한, 음극 반응은 환원반응 즉, 다음과 같은 전자의 소모 반응을 말한다.



그러나 음극은 이러한 금속의 석출반응 이외에도 용액내 자체 반응에 의하여 전자 소모 반응이 일어나기도 하는 데 일반적인 수용액 중에서 일어나는 대표적 음극반응은 다음과 같다.



이 반응경향을 강재에 적용하면 다음 두 식으로 구체화된다.



상기 식을 양극과 음극으로 나누어 도식적으로 표시하면 Fig. 2.2와 Fig. 2.3 과 같다. 이때 부식되기 위해서는 음극과 양극이 전해질 내에서 전기 전도체에 의해 폐회로를 구성해야 한다.

(4) 분극과 분극도

부식 반응 중 양극에서 발생한 전자는 도선을 따라 음극으로 이동하게 되며 이 전자는 용존산소의 환원 반응에 의해 소모된다. 양극과 음극에서의 전위변화를 분극(polarization)이라 하는데 **Fig. 2.4**와 같은 전위 (E)와 전류 밀도 (i)의 관계인 소위, 분극도 (polarization diagram)로 표시된다. 여기에서 고전위의 음극은 산소의 환원(소모)반응인 음극 분극에 의해 전위가 감소하고 저전위의 양극은 철의 산화반응인 양극 분극에 의해 전위가 상승하게 되며 두 전위가 같아지는 부식 전위 (E_{corr})에서 해당 부식전류밀도 (i_{corr})를 유지하면서 부식은 계속된다. 이와 같은 양극과 음극 반응은 같은 금속에서도 전기적으로 연결된 상태라면 표면의 미세적인 재질차나 온도차에 의해 미세적인 양극과 음극이 발생하여 부식이 시작된다.

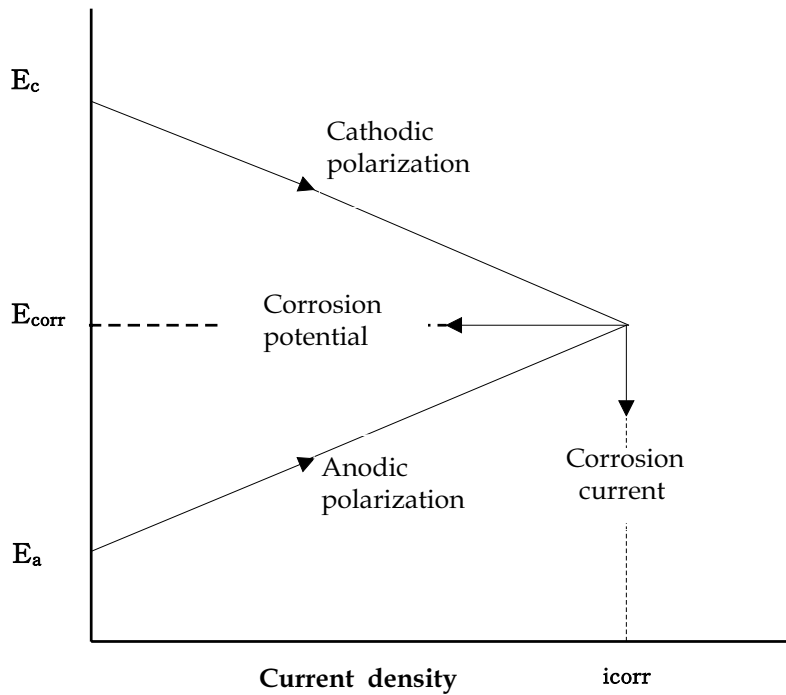


Fig. 2.4 Anodic and cathodic polarization curves

(5) 철의 전위-pH도

부식현상을 생각할 경우, 우선 어떠한 부식반응이 어떠한 조건에서 일어나는가를 명확히 하는 것이 중요하다. 금속의 전위만으로는 부식경향은 알 수 있으나 금속표면특성, 환경조건에 따라 부식반응이 달라지므로 부식여부 판단에 한계가 있다.

환경조건으로서 pH를 고려하여 전위와 pH에 의존하는 전위-pH도가 Pourbaix에 의해 제안되었다. 열역학적 데이터에 근거한 전위-pH도는 각종 조건에 있어서 부식반응이 일어날 가능성을 예측할 수 있다는 잇점이 있다. Fig. 2.5에서 산화물 안정역은 산화물, 수산화물 혹은 난용성 물질이 존재하는 범위를 나타낸 것이다. 그러나 이것이 치밀한 보호성 피막인가 아닌가를 나타내지는 않는다.

음극방식은 Fig. 2.5의 철의 E-pH 도표로 설명이 가능하며 이 도표로 전기방식을 하면 두 가지가 가능하다. 하나는 강의 전위를 높여서 금속표면을 부동태 피막화하는 방법으로 양극방식이라고 부른다. 또 한 가지는 직류전류에 의해서 금속표면의 국부전지의 음극과 양극의 전위차를 상쇄하여 강의 전위를 금속의 안정영역으로 낮추는 방법으로 음극방식이라고 부른다. 그러나 양극방식은 특수한 용도로만 사용되기 때문에 일반적으로 음극방식을 전기방식이라고 부른다.

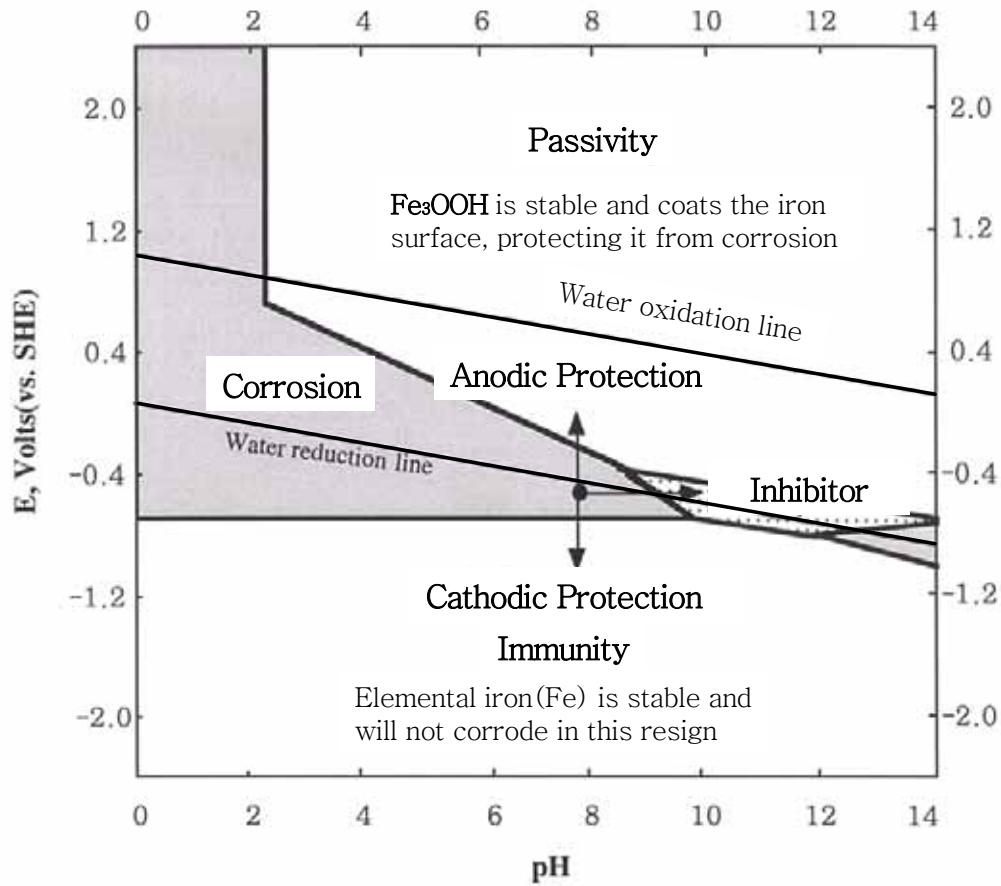


Fig. 2.5 E-pH diagram of Fe (steel)

2.1.2 금속부식의 종류

(1) 거시적 측면

가. 전면부식 (general corrosion)

금속 표면이 전체에 걸쳐 균일하게 부식, 소모됨으로써 금속의 두께감소가 전체에 걸쳐서 균등하게 나타나는 부식이다. 그러나 실제로는 금속의 표면에는 양극과 음극이 존재함으로 똑같이 부식되지는 않으며 외관상 균일하게 일어나는 것처럼 보인다.

나. 국부 부식 (localized corrosion)

금속 표면이 부식할 때 부분적으로 오목 볼록이 뚜렷하게 나타나면서 일어나는 부식이다. 이것은 표면에 양극과 음극이 뚜렷하게 존재함으로써 양극의 한정된 부분이 심하게 부식되는 현상이다. 이 중에서 틈 부식과 공식은 스테인리스강 부식의 가장 큰 원인이며 이들 부식에 관해서는 2.3절에서 구체적으로 서술할 것이다.

① 전지작용 부식 (galvanic corrosion)

재료 층의 원인에 의해서 어느 한 쪽의 금속이 양극이 되어 심하게 부식되는 현상이다.

② 극간부식, 틈새형 부식 (crevice corrosion)

통기차 전지의 원인에 의해서 일어나는 부식이다.

③ 공식 (pitting)

스테인리스강 등이 염화물에 의해서 표면이 국부적으로 파괴되어 외관상 곰보처럼 나타나게 되는 데 이것을 공식이라 한다.

④ 마모 부식 (erosion corrosion)

- 충격 침식 (impingement attack)

해수 파이프 내에서 모래 등의 입자가 파이프 내면에 충격을 주어 표면 피막을 파괴하고 그 부분이 양극으로 작용하여 국부적으로 발생하는 부식을 말한다.

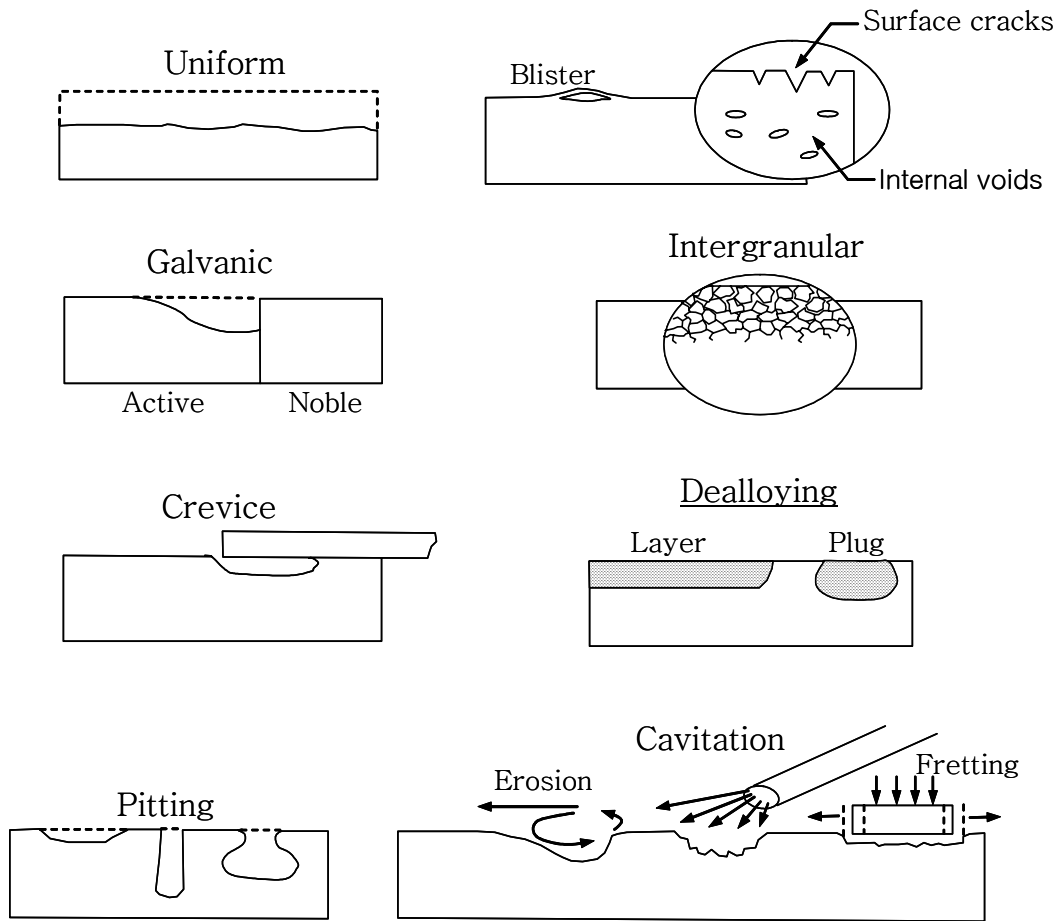
- 찰과 부식 (fretting corrosion)

엔진의 기어가 맞물려 돌아갈 때 금속과 금속의 상호마찰에 의해서 피막의 파괴 및 국부 부식 현상이 나타나는 부식을 말한다.

- 캐비테이션 (cavitation)

프로펠러나 원심 펌프의 임펠러 등에서 유체의 와류와 함께 기포가 발생하고, 이들의 기포가 금속 표면에서 파괴될 때 큰 압력파가 발생되어 표면의 피막을 파괴하게 되면서 부식이 진전된다.

Hydrogen damage



Environmentally induced cracking

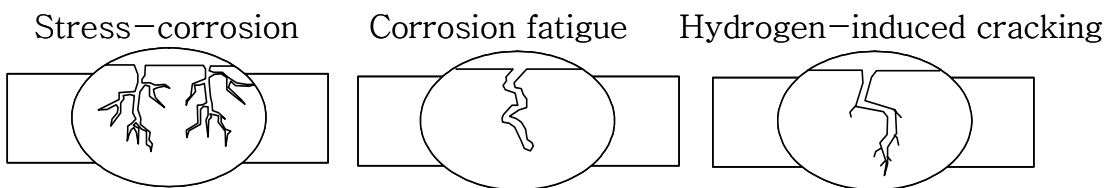


Fig. 2.6 Schematic summary on the various corrosion forms

(2) 미시적 측면

가. 입계부식 (intergranular corrosion)

결정입자와 입자사이, 즉 입계가 국부적으로 부식되는 현상으로 가장 대표적인 경우가 스테인리스강의 용접부 주위에 Cr양의 결핍으로 입계를 따라 일어나는 부식을 들 수 있다.

나. 응력부식균열 (stress corrosion cracking)

구조물이 외력을 받아서 표면의 피막이 파괴되면 이 부분이 양극으로 작용하여 국부부식이 되고, 이 부분에 응력이 더욱 집중되어 균열이 또다시 발생되는 부식의 가속작용 현상이다.

다. 수소취화 (hydrogen embrittlement)

금속 내부에 수소가 침입하여 낮은 응력 하에서도 급격하게 취성적으로 파괴되는 현상이다.

2.1.3 금속의 방식법

금속의 일반적인 방식방법은 크게 나누어 보면 금속재질의 변화, 부식 환경의 변화, 전위의 변화, 설계의 변화 및 금속표면을 피복하는 방법들이 있다. 이들 방법을 세분하고 간략히 설명하면 다음과 같다.

(1) 금속의 재질 변화

가. 금속 조성변화 : 합금원소를 첨가하여 부동태화하거나 정련 또는 표면 산화물을 형성하는 방법이다.

나. 금속 조직의 변화 : 열처리에 의해서 이루어지며 어닐링(annealing) 또는 용체화 처리(solution heat treatment)가 여기에 해당된다.

다. 응력의 변화 : 열처리 또는 냉간 가공에 의해서 이루어지며 응력 부식균열 및 수소균열을 방지하는 방법 등이 해당된다.

라. 합금의 선택 : 스테인리스강 등 내식성 강을 선택한다.

(2) 부식 환경의 변화

가. 부식 성분의 제거 : 산소, 염(salt) 혹은 수분을 제거하는 방법이다.

나. 부식 억제제의 사용

- ① 양극억제제 : 양극표면으로 이동해 가서 양극반응을 억제 또는 부동태화 시키는 음이온으로서 정인산염, 규산염 및 아질산염 등이 있다.
- ② 음극억제제 : 음극표면으로 이동해 가서 그 곳에 화학적 혹은 전기화학적으로 침전하여 음극표면을 전해액과 차단시키는 양이온으로서 석회, 아인산염 등이 있다.
- ③ 혼합억제제 : 양극억제제와 음극억제제를 동시에 첨가하는 방법이다.

(3) 전위의 변화

가. 음극 방식법

금속의 전위를 낮추어 불활성영역(immunity)으로 옮김으로써 방식하는 방법으로 다음의 두 가지 방법이 있다.

- ① 희생 양극법 : 전위가 피방식 금속보다 상대적으로 낮은 아연(Zn), 알루미늄(Al) 및 이들의 합금을 희생시키면서 방식하는 방법이다.
- ② 외부 전원법 : 외부로부터 인위적으로 방식전류를 공급하여 피방식 금속이 음극이 되도록 하는 방법으로 전원은 보통 교류를 정류한 직류를 사용한다.

나. 양극 방식법

금속의 전위를 높여 부동태 영역으로 옮김으로써 금속표면을 강제로 부동태화시켜 방식하는 방법으로 산 용액의 저장탱크 등에 사용된다.

(4) 설계상의 변화

구조물의 형상을 단순하게 하거나 혹은 구조물이 가능한 한 부식성 물질에 노출되지 않도록 하거나, 배수가 원활하게 하여 수용액이 장시간 정체되지 않도록 하는 등 부식문제를 고려하여 설계한다. 또한 부득이 부식분위기에 노출되는 경우에는 보수가 편리하도록 설계하는 등의 기술적인 면을 고려하여 효과적이고도 경제적인 방식이 이루어지도록 한다.

(5) 금속 표면 피복법

피복이란 금속표면을 대기와 분리시켜 부식 환경 성분과의 직접적인 접촉을 차단하여 금속을 보호하는 것이다. 이러한 피복방법에는 금속피복, 비금속피복, 유기피복 등이 있다.

2.2 선박 도장 및 국제해사기구 보호도장 성능규정

2.2.1 선박 도장의 목적

선박이 처해있는 악조건에서 선박을 보호하기위한 수단 중 지금까지 가장 효과적이고 경제적인 것은 여러 가지 특성의 도료를 도장하는 방법 이외의 수단은 아직 대두되지 않고 있다

도료의 여러 가지 특성, 즉 내수성, 내후성, 내방식성, 내약품성, 내열성, 독성 안료 등을 적절한 시방서상에 의거 정확한 도장을 시공함으로써 방수 및 방청, 방오, 방식, 방열 등의 효능을 얻게 되며 그 효능은 배의 성능과 수명을 보호해 줄 뿐만 아니라 아름다운 미관을 증가시키고 오래도록 색채를 유지시키는 기반이 된다. 따라서 이러한 일련의 효과를 얻기 위함이 곧 선박도장의 목적이라 할 수 있다

2.2.2 선박 도장의 방법

일반적으로 선박도장은 신조선 도장과 수리를 요하는 수리선 도장으로 대별할 수 있겠으나 작업 공정상 지상작업과 선상작업으로 구분되며, 신조선인 경우 강제 하치장으로부터 가공공장을 거쳐 건조장에서 선체조립 또는 취부 선까지의 공정을 지상작업이라고 하며, 그 이후 공정을 선상작업이라 한다. 또한 지상작업에 있어서 도장하는 피도체에 따라 블록(block)도장과 의장품 도장으로 갈라지며 지상작업은 마무리 도장을 제외한 하도 방청도장이 주로 시공된다.

지상작업은 선상작업에 비하여 작업조건이 이점이 있으므로 능률과 작업품질의 보다 향상시키는 결과를 얻을 수 있으나 방청도장의 누락, 도장상의 잘못

또는 미흡한 공법 등 공정상의 결함이 발생하게 되면 선상작업시에 막대한 피해를 감수하지 않을 수 없게 된다. 그 피해를 사전에 예방하고자 하는 지상작업은 매우 중요한 과정이며 표준공법에 의한 적절한 적용이 요구된다. 신조선의 선박도장 작업 공정 및 도장의 흐름을 나타내면 Fig. 2.7 및 2.8과 같다.

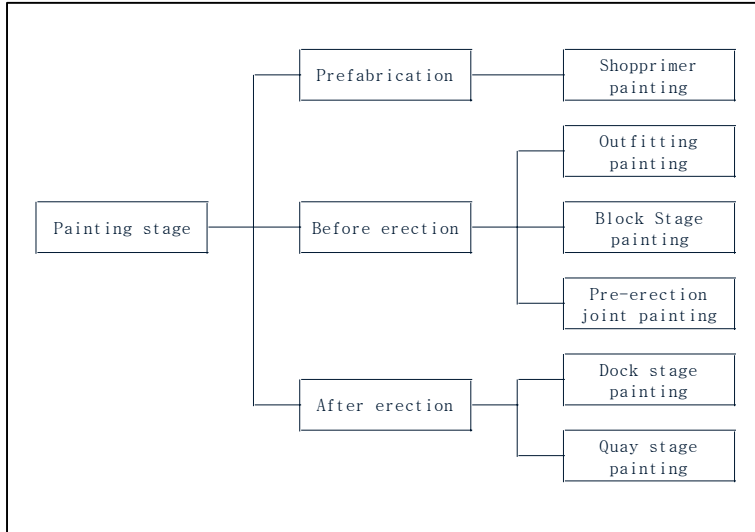


Fig. 2.7 Processes of painting work procedure for new ship building

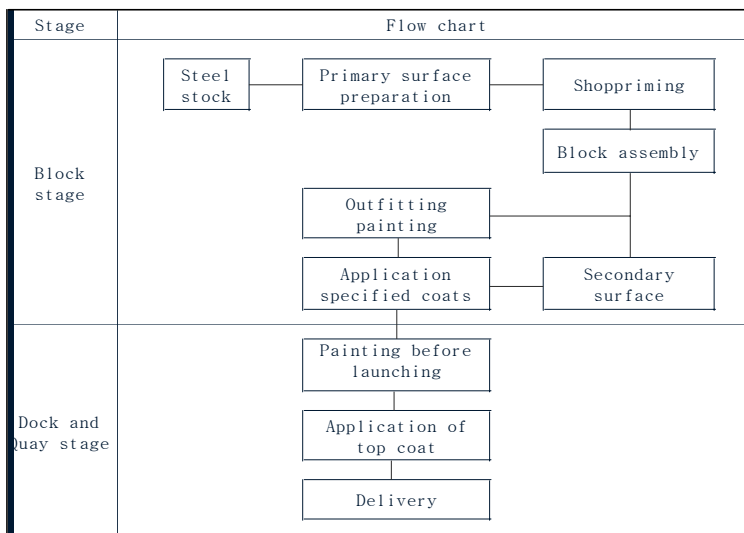


Fig. 2.8 Processes of painting work procedure at block and quay stages

2.2.3 국제해사기구 보호도장성능규정 협약 배경

전 세계적으로 운항하는 선박의 수가 급속하게 증가하는 추세이나, 선박의 밸러스트 탱크(water ballast tank, WBT) 및 이중 선측구역(double side skin space)에 대한 명확한 도장 규정이 없는 관계로 인하여 탱크 내부의 부식 문제로 인한 사고 역시 증가하는 추세이다.

이러한 밸러스트 탱크의 부식으로 인한 사고를 방지하기 위하여 국제해사기구(international maritime organization, IMO)내에 설치되어 있는 해사안전 위원회(maritime safety committee, MSC)에서 2004년 12월 선박의 길이가 150M 이상인 살물선(bulk carrier, B/C)의 밸러스트 탱크 도장사양에 대하여 세계유조선 구조 기술협력포럼(tank structure cooperative forum, TSCF)에서 규정하고 있는 도장 수명을 15년 life time으로 적용하자는 초안이 제출되었다²⁾.

(1) IMO 보호도장성능규정(performance standard for protective coatings, PSPC)의 주요 협약 변화현황

- 가. MSC 79차 회의 : 길이 150M 이상인 B/C의 WBT 도장사양에 대하여 TSCF에서 규정하고 있는 15년 life time 적용 (초안제출)
- 나. MSC 80차 회의 : WBT의 PSPC를 기존의 B/C에서 전 선종으로 확대.
- 다. MSC 81차 회의 : GT500톤 이상 전 선종, 150m 이상의 B/C에 PSPC 적용 승인.
- 라. MSC 82차 회의 : PSPC의 채택 및 2008.7.1 적용 예정.

(2) PSPC의 주요 내용

가. 블록(block) 탑재전 표면처리

비손상 슐프라이머(shop-primer) 부위는 본 도장과 상용성을 입증 할 경우에는 스위프 블라스트(sweep blast), 고압청수세척 등의 방법으로 소제 한다. 만약 본 도장과 상용성이 없을 경우는 비손상 슐프라이머를 70% 이상 Sa 2로 제거하여야 한다. 또한 손상부의 경우에는 Sa 2.5로 제거하여야 한다.

나. block 탑재후 표면처리

용접부의 표면처리는 St 3으로 처리하여야 한다. 그러나 연속된 손상부가 25 m² 이하 또는 tank 면적의 2% 이하의 면적은 St 3로 처리하고 그 이상의 면적은 Sa 2.5 로 처리하여야 한다. 표면 처리후의 철강재 상태의 규정은 아래와 같다.

① 동력공구 또는 수(hand)공구에 의한 처리 정도에 따른 규정

- St.0 : 처리하지 않은 면
- St.1 : 가벼운 와이어 브러시 처리, 스크래퍼를 강하게 누르며 철강재 전면을 골고루 문지름.
- St.2 : 스크래퍼와 와이어 브러시 처리, 스크래퍼를 강하게 눌러, 들떠 있는 밀-스케일이나 녹을 제거. 표면에 약간 광택이 나는 상태.
- St.3 : 스크래퍼와 와이어 브러쉬 처리, 요령은 St.2와 동일함. 표면에 깨끗한 금속 광택이 나도록하는 상태.

② 블라스트에 의한 처리정도(blast cleaning)

- Sa.0 : 처리하지 않은 면
- Sa.1 : 가벼운 블라스트 작업, 분사에 의해 철강재 면의 들뜬 밀-스케일이나 녹, 기타의 이물질 제거함.
- Sa.2 : 완전한 블라스트 시공, 처리된 면에서 금속광택이 약간 나타날 수 있도록 하는 상태.
- Sa2.5 : 철강재 표면을 충분히 분사하여 거의 모든 밀-스케일, 녹 및 기타의 이물질을 제거한 상태임.
- Sa.3 : 완전한 블라스트 시공. 처리된 면에서 금속광택이 나타날 수 있도록 하는 상태임.

다. 염분 허용치

염분의 허용치는 50 mg/cm² 이하이어야 하며 만약 허용치를 초과 시에는 청수로 소제 한다. 측정횟수는 block 당 최소 1곳이며, 측정시점은 블라스트 이후 1차 코팅 이전에 하여야 한다.

라. 도막 측정

매 코팅별 도막측정을 실시하여야하며, 측정횟수는 평면구역은 1회/5 m², 탱크 영역(tank boundary)의 경우에는 2~3m 간격으로 1회 측정하여야 한다. 단 의심부위에는 추가(무한정) 도막 측정이 가능하다.

마. 분진 관리

ISO 8502-3에 의거 테이핑 관찰법을 통하여 분진량의 등급 확인하여 소재 여부를 결정한다.

바. 검사관 자격 및 기록유지

도장 검사관은 FROSIO(norwegian standard ns 476) level red, NACE CIP(coating inspector program) level 2 등의 공인자격증을 소지하여야 하며, coating technical file을 항상 기록 유지하여야 한다.

2.3 스테인리스강에 대한 일반적인 개요

2.3.1 스테인리스강의 개요

스테인리스강은 철의 주성분에 Cr(크롬) 등을 첨가시켜 녹이 발생하지 않으며 일반 탄소강이나 알루미늄보다 고내식성의 재질로서, Ti(티타늄), Pt(금) 등의 금속에 비해서 경제적으로도 가격이 저렴하고 가공성이 우수하여 일상 생활용품, 건축물의 내·외장용 자재, 해수 중에서도 아주 유용하게 사용되어지며, 표면이 미려하여 의장성이 뛰어나고, 비강도(specific strength)가 높아 소재의 경량화가 가능하고, 고온에서 높은 강도를 유지하고, 유지·관리 비용이 저렴하다.

스테인리스강이 내식성을 갖는 이유로서는 12%이상의 Cr(크롬)을 강 내부에 함유할 때, 강 표면에 자연적으로 발생하는 20~40Å의 Cr₂O₃라고 하는 치밀한 부동태 산화피막이 부식발생을 저지하기 때문이다.

그러나 해수 중에서 사용하게 되면 Cl⁻ 등과 같은 할로젠 이온이 존재하는 분위기에서는 스테인리스강의 부동태 산화피막이 파괴되며 국부부식이 진행하게 됨으로 각별한 주의가 요구 된다.

2.3.2 스테인리스강의 내식성

일반적으로 스테인리스강은 녹이 전혀 발생하지 않는 금속으로 이해되고 있으나 실제 사용 과정에서 녹으로 인해 문제가 제기되는 사례가 있다. 스테인리스강은 일반 탄소강이나 알루미늄 또는 동 제품에 비해 내식성이 매우 우수한 강재이다. 그러나 사용 환경에 부적합한 강종을 선택하는 경우에는 가공방법이나 사용과정 중 부적절한 유지관리로 녹이 발생하게 된다.

즉 스테인리스강에 녹이 발생한다는 것은 부동태 피막이 파괴되었다고 볼 수 있으며, 이 부동태 피막이 파괴되면 즉시 피막이 재생되어 녹 발생이 중지되지만 부동태 피막의 재생성이 방해 될 경우에는 계속 녹이 발생하게 된다. 이와 같이 부동태 피막의 재생을 방해하는 물질과 환경을 보면 **Table 2.1**과 같다.

Table 2.2는 각종 용액에 대한 스테인리스강의 내식성을 나타내었고 Table 2.3은 각 지역에 따른 내식성의 비교를 나타낸 것이다.

Table 2.1 The substances and environment which disrupt remaking of the passive films

Cause material	Action	Environment
1) acid solution such as HCl, H ₂ SO ₄ , 2) the thingl which creates the acid in the solution(SOx etc.)	The drop of pH in solution lead to a unstable passivity	chemical for cleaning , factory exhaust gas, vehicle exhaust gas, a hot spring zone etc.
NaCl etc. including chloride ion	Passive films are destroyed by dissolved Cl ⁻ in solution	seaside, nearby garbage dump (vinyl chloride exhaust gas)
the thing which are accumulated on STS surface (sand, dust, smoke etc.)	The disturbance of oxygen supply on surface hardly produce stabilization of passive film	factory exhaust gas, vehicle exhaust gas, near by construction work etc.
galvanic couple materials which contain iron for its main ingredients	The is corroded by corrosion environment on STS surface and galvanic corrosion is generated by this corrosion product	around railroad, around an iron foundry, nearby a steel mill, near by construction work etc.

Table 2.2 Level of corrosion resistance in various solutions

Test solution	Concentration (%)	Temperature (°C)	304	316	410	430
Nitric acid	5	20	A	A	A	A
	20	20	A	A	A	A
	50	boiling	A	A	-	A
	100	boiling	D	D	E	D
Sulfuric acid	5	20	C	B	-	C
	5	boiling	E	C	-	E
	50	20	D	C	-	-
	50	boiling	E	D	-	E
	100	20	A	A	-	A
	100	boiling	D	D	-	D
Phosphoric acid	1	20	+A	+A	+A	+A
	5	20	A	A	A	A
	10	20	C	A	D	D
Oxalic acid	5	20~boiling	A	A	B	A
	10	boiling	D	C	-	-
Acetic acid	5~10	20	A	A	A	A
	20~100	20	A	A	C	B
	50	boiling	C	B	-	-
Lactic acid	5	20	A	A	C	B
	5	65	B	A	D	B
	10	boiling	B	A	-	-
Chromic acid	5	20	A	A	-	B
	10	boiling	C	B	-	D
Chlorine gas	drying	20	C	B	-	C
	wetting	20	D	C	-	D
Carbon Tetrachloride	pure	20	A	A	-	A
	5~10	20	*C	*B	D	*C
phenol		20	A	A	-	A

A : Excellent corrosion resistance 0.1068 mm/yr
 B : Good corrosion resistance 0.1068~1.068 mm/yr
 C : Average corrosion resistance 1.068~3 mm/yr
 D : Marginal corrosion resistance 3~10.68 mm/yr
 E : Poor corrosion resistance 10.68 mm/yr or more
 + : When the hydrochloric acid is corroded exists
 * : When it lets negligence, the pitting gets to easy.

Table 2.3 Corrosion resistance comparison at various environments

Environment Type	Rural area				City area				Industry area				Coastal area				
	I	L	M	H	I	L	M	H	I	L	M	H	I	L	M	H	
corrosion resistance	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●
STS 316	○	○	○	○	○	○	●	●	○	●	●	◆	○	●	◆	■	■
STS 304	●	●	●	●	●	●	●	◆	●	◆	◆	■	●	◆	■	■	■
STS 430	●	●	◆	◆	●	■	■	■	◆	■	■	■	◆	■	■	■	■

※ Introductory remark

I : Indoor environment

L : Low grade environment

M : Medium grade environment

H : High grade environment

○ : Excessiveness, ● : Suitability, ■ : Incongruence

◆ : When cleaning frequency is many, it use possibility

2.3.3 스테인리스강의 부식 종류와 특성

(1) 일반부식(general corrosion)

금속의 전 표면에 걸쳐 부식의 깊이가 균일하게 발생한 경우를 일반부식이라 한다. 일반부식의 부식진행 속도는 측정할 수 있기 때문에 앞으로의 부식정도를 예측하고 안전계수를 설정하여 소재의 사용기간을 정할 수 있다.

스테인리스강은 모든 환경조건에서는 아니지만 대부분의 경우에 매우 낮은 부식속도와 긴사용 수명 그리고 저렴한 유지비용을 갖는 우수한 장점 때문에 건축용 소재로 유용하게 사용할 수 있다. 어떤 경우에는 스테인리스강표면에 녹이 발생할 수 있지만 일반탄소강과 같은 정도의 부식양상은 아니며 간단한 세척작업으로 표면의 녹을 제거하고 본래의 표면을 회복할 수 있는 장점이 있다. 그러나 부동태 피막이 파괴된 흔적이 보이는 검은 녹이 심하게 발생되면 부식발생 원인에 대한 근본적인 개선대책이 요구된다.

여러 가지 환경의 대기 중에서 5년간 노출시험을 수행한 결과에 의하면(신일본제철 제공, 1984년) STS 304의 대기부식 속도는 동의 약 1/100~1/1,000 정도에 불과한 것으로 조사되었다. 동은 탈기한 물에서는 부식이 일어나지 않으나 산소나 산화제가 함유된 물에서는 부식이 일어난다. 물의 산소농도가 증가함에 따라 동의 부식속도는 증가하지만 스테인리스강은 더 안정한 부동태 피막이 형성되어 내식성이 동에 비해 우수하다.

(2) 갈바닉 부식(galvanic corrosion)

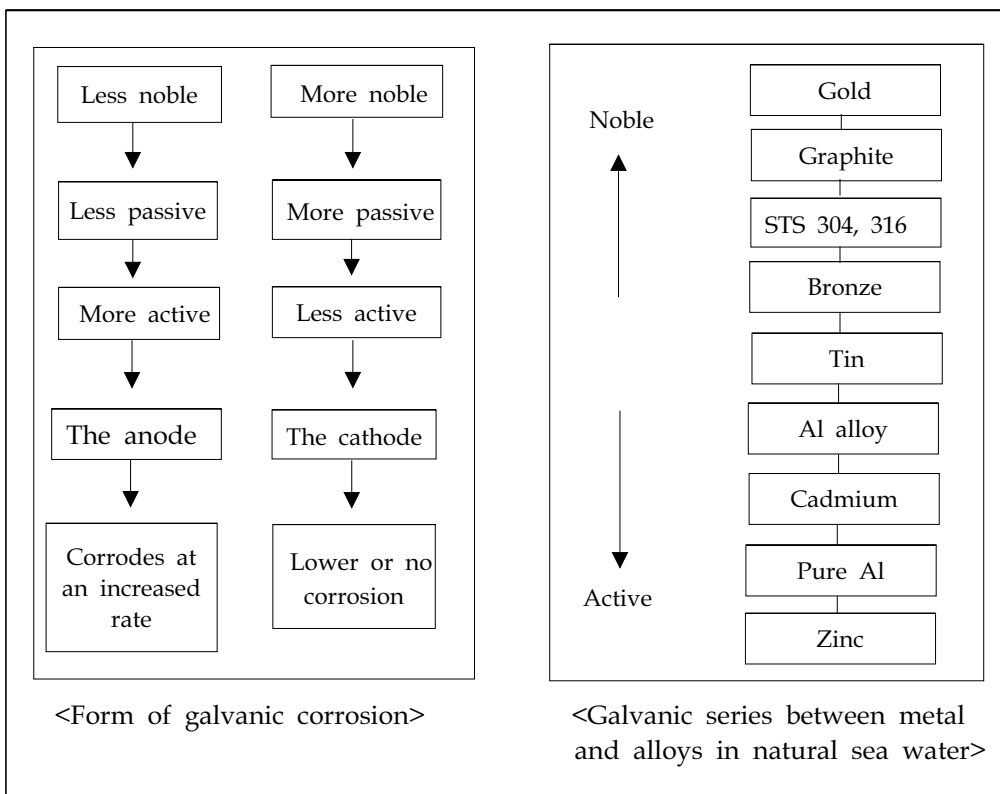
두 개의 다른 금속이 전기적으로 접촉되어 동일한 전해용액 속에 침지되어 있을 때 갈바닉 부식이 발생된다. 두 개의 금속 중 좀더 귀한(noble) 금속은 음극(cathode)으로 작용하여 단독으로 존재할 때 보다 훨씬 낮은 속도로 부식이 된다. 그러나 상대적으로 비귀한(active) 금속은 매우 빠른 속도로 부식이 진행된다. 특정 용액 속에서 각 금속이 갖는 귀한 정도를 높고 낮음의 정도에 따라 나열한 것을 갈바닉 시리즈(galvanic series)라고 부르는데 스테인리스강은 아래의 Table 2.4에서 보는 바와 같이 일반 금속보다 상대적으로

더 귀한 금속임을 알 수가 있다¹¹⁾.

이런 이유로 스테인리스강 보다 더 비싼 금속을 아무런 피복 처리 없이 직접 접촉시킨 경우는 접촉된 비싼 금속이 매우 빠르게 부식이 진행되고 이 부식 생성물이 스테인리스강의 표면에도 영향을 미치므로 사용상 주의해야 한다. 특히 작은 면적의 일반강을 큰 면적의 스테인리스강에 부착시킨 경우에는 작은 면적의 일반강이 더욱 빠르게 부식이 진행된다. 스테인리스강 단독의 경우에도 갈바닉 효과가 발생하는 경우가 있으며 구체적인 경우를 정리하면 다음과 같다.

- 가. 굽힘이나 연마흔과 같이 기계적으로 부동태가 파괴되어, 그 부위가 양극으로 작용하고 그 외의 부동태부위가 음극으로 작용할 때
- 나. 모재보다 비싼 금속을 용착금속으로 용접할 때 용융부가 양극으로 작용하는 경우

Table 2.4 Galvanic series



(3) 침식 및 마모부식(erosion, wear corrosion)

이 경우는 화학적 현상인 부식과 기계적 현상인 마찰, 마모 등의 복합적인 결과로 나타나게 된다. 빠른 속도로 부딪히거나 금속과 밀착된 상태로 움직이는 마모성 물질이 금속표면의 부동태 피막을 제거하여 금속을 부식 환경에 직접 노출 시키는 현상으로 설명할 수 있다.

대부분의 스테인리스강은 매우 강하며 부동태 피막의 파손 시에도 재생력이 큰 특성을 가지므로 침식, 마모 부식에 강한 특성을 갖는다. 그러나 마모 정도가 강한 경우나 마모 후 심한 부식 환경 하에 놓인 경우는 사용 시 주의가 요구된다.

(4) 입계 부식(intergranular corrosion)

탄소는 크롬과의 친화력이 강하여 $Cr_{36}C_6$ 형태의 크롬탄화물을 형성한다. 이러한 현상은 450~850 °C 온도 구간에서 주로 발생되는데 주로 결정입계에서 발생하며 탄화물 구조에서 알 수 있듯이 탄소원자 한 개가 약 6개의 크롬 원자와 결합하므로 결정입계 부근에서는 크롬 고갈층이 발생하게 되는데 이와 같은 현상을 예민화(sensitization)되었다고 말한다. 스테인리스강이 예민화 되면 크롬 함량이 낮은 결정입계 부근은 부동태 특성을 잃게 되어 내식성이 열화 된다. 이런 예민화 현상은 용접 시 용접 열영향부(HAZ부)에서 주로 발생될 수 있으며 어떤 이유에서든 예민화 온도 구간에서 장시간 정체 시 발생 될 수 있다.

따라서 예민화된 스테인리스강은 본래의 내식성을 다시 갖도록 하기 위해 탈 예민화 처리를 실시하는데 고용화 열처리 방법을 주로 사용하게 된다. 이 열처리는 약 1050 °C 이상의 온도구간에서 강을 가열함으로써 탄화물을 재고용 시키고, 가열 후에는 급랭 처리를 하여 재고용된 상태로 유지시킨다.

그러나 완성된 제품을 열처리하기는 어려운 여건이므로 가능한 한 예민화가 일어나지 않도록 관리하여야 하고 예민화가 잘 일어나지 않는 안정화 스테인리스강이나 저탄소 스테인리스강 등을 사용하면 크롬탄화물 석출을

억제하므로 좋은 효과를 얻을 수 있다. 또한 탄소함량을 0.03%(STS 304L) 이하로 하거나 안정화 원소(Ti, Nb)를 첨가(STS 347, STS 321)한다¹²⁾.

(5) 공식(pitting)

공식 현상은 재료표면에 작은 구멍이 발생하여 급속히 부식이 진행되는 아주 위험한 부식현상이다. 주위에 흔히 존재하는 부식성과 유독성이 강한 염소 이온은 공식을 유발하는 주요 요소로서 작용하는데 스테인리스와 같이 부동태 피막을 가지고 있는 금속의 공식발생을 활성화시킨다.

부동태 피막 중 부식에 약한 부위가 선택적으로 부식되어(국부부식) 구멍이 생기면, 이 부분이 미소양극으로 작용하고 그 외의 넓은 부동태 피막이 음극으로 작용하여 갈바닉 부식 현상이 발생하며 양극으로 작용하는 구멍에서 급속한 부식반응이 진행되게 된다.

공식을 가속화시키는 환경인 바닷가에서는 염분에 의한 영향이 가장 크게 나타나므로 이런 환경 하에서는 염분이 스테인리스강 제품 표면에 농축되지 않도록 청소를 자주하거나 염분 등에 의한 공식에 강한 원소인 몰리브덴(Mo)을 첨가한 스테인리스강을 선택하는 것이 좋다. 기타 공식을 가속화시키는 요인과 방지대책은 **Table 2.5**와 같다.

Table 2.5 The main cause and counter measure of pitting corrosion

Main cause	<ul style="list-style-type: none"> ○ Environment of acidity ○ High temperature of solution ○ Low dissolved oxygen ○ Many attachment on surface(increment of Cl⁻ concentration)
Counter measure	<ul style="list-style-type: none"> ○ Prevent solution from stagnation or enrichment and deposition of Cl⁻ ○ Chemical treatment of passitivity ○ Addition alloy element activated sacrificial anode reaction(Mo, ect.)

(6) 틈부식(crevice corrosion)

서로 다른 금속표면이 접촉하고 있을 경우, 금속표면 사이의 틈이 부식용액에 노출되면 노출된 틈 부위에서 갈바닉 부식 원리에 의해 부식이 가속화하는 현상을 틈 부식이라고 한다. 이런 틈새에는 용액의 정체와 낮은 용존산소로 인하여 국부부식이 발생되며, 특히 염소함유 용액중의 염소이온이 틈새로 침투하게 되면 공식(pitting)과 마찬가지로 급격한 부식이 진행하므로 주의가 요구된다. 설계 및 사용 시 틈새부식을 방지할 수 있는 대책은 다음과 같다.

- 가. 밑바닥이 편평한 탱크는 침전물이 모서리에 생길 수 있으므로 피한다.
- 나. 탱크 내부의 용액을 배출 시는 완전히 비운다.
- 다. 사각의 모서리보다 둥근 형태로 설계한다.
- 라. 용접 시 기공이나 패인흠을 남기지 않도록 한다.
- 마. 겹쳐서 용접하기보다 맞대기 용접을 한다.
- 바. 가능한 한 연속적으로 용접하여 접합부위의 중간에 빈 공간이 생기지 않도록 한다.
- 사. 나사 및 여타 개폐부위의 틈새를 잘 막아둔다.
- 아. 표면의 먼지나 작은 부스러기 등을 잘 청소한다.

2.4 부식실험의 종류 및 평가법

2.4.1 부식실험의 종류

금속이 위치하고 있는 현장에서 부식현상을 진단하거나 측정하는 방법에는 여러 가지가 있다. 그 중 대표적인 방법을 간단히 소개하면 다음과 같다.

- 가. 육안검사
- 나. 자연전위 측정
- 다. 분극 시험 : 양분극, 음분극 시험
- 라. 피복 두께 측정
- 마. 비파괴 검사 : 초음파탐상, X-Ray 검사
- 바. 전기화학적 임피던스 분광법
- 사. 기타 부식 환경에서의 기계적 시험(응력부식시험, 부식피로시험 등)

상기 방법 중 진단에 가장 많이 의존하는 것은 역시 육안검사이며 그 외에 각 부재들의 자연전위 측정, 분극시험(주로 양분극 시험), 피복두께 측정 등이 이용된다. 또한 구조물 내부의 부식진단은 초음파탐상법과 같은 비파괴검사를 통해 두께측정 또는 결함 검사를 실시하는 방법이 많이 사용되며, 경우에 따라 피복부의 정밀 조사를 위해 분극시험 또는 전기화학적 임피던스 분광법을 이용할 수 있다.

일반적으로 금속이 부식 환경에서 어떠한 특성을 갖는가를 측정한다는 것은 재료의 선택이나 환경의 개선 또는 사용재료의 수명예측 등 설계와 안전에 절대적으로 필요하다. 이러한 부식시험에는 대표적으로 현장사용시험 (service test)과 실험실시험(laboratory test)의 두 가지로 나눌 수 있다. 현장사용시험이란 사용할 재료를 실제와 같은 현장에서 시험하는 것으로 대형 시험편과 장기간의 시험기간이 소요되므로 특별한 경우 외에는 시행하기 어렵다. 따라서 단기간의 간단한 시험으로 특성을 파악할 수 있는 실험실 시험이 선호되고 있다. 다만 이러한 실험실 시험은 절대적인 부식특성이 아닌 상대적 시험결과이므로

그 판정과 결과의 적용에 신중해야 한다. 현재까지 개발되어 널리 이용되고 있는 실험실시험에 대한 종류와 특성은 다음과 같다^{12)~13)}.

2.4.2 부식의 평가법

(1) 모형시험

소형 모형장비를 이용하여 실제 사용조건과 유사한 분위기를 만들어 실험하는 방법으로 야외실험 대용으로 실험실에서 수행되는 장기시험이 여기에 속한다.

(2) 가속단기시험

단기간에 부식시험결과를 알기 위하여 실험실에서 행해지는 실험으로 시험기간의 단축을 위해 실험조건을 인자중 하나 또는 그 이상을 강화시키는 것이 일반적이다. 내식성재료 또는 보호피막의 개발에 많이 이용되고 있는 방법이며 적외선시험 또는 염수분무시험 등이 있다.

(3) 침지시험

기체 또는 액체의 부식분위기에 침지시켜 시험하는 방법으로 그 침지정도에 따라 완전침지시험, 부분침지시험, 교호침지시험으로 나눈다. 시험방법의 선택은 시험 대상재료의 사용조건에 따라 유사한 환경을 결정하여 시험한다.

(4) 염수분무시험

해양 분위기 등 금속의 가속시험법 중 하나로 부식용액을 미세하게 분무하는 상태에서 부식특성을 조사하는 실험이다. 염수 대신 다른 부식용액을 사용하면 목적에 맞는 다양한 시험환경을 재현할 수 있다. 교량의 경우 빗물을 재현하기 위해 이 방법을 사용할 수 있으며 강으로부터 증발되는 수분에 의한 부식시험을 위해 증기분무시험을 하기도 한다.

(5) 전기화학적 시험법

앞에서 설명한 부식시험방법에 대한 부식의 평가에는 시험 전·후의 시험

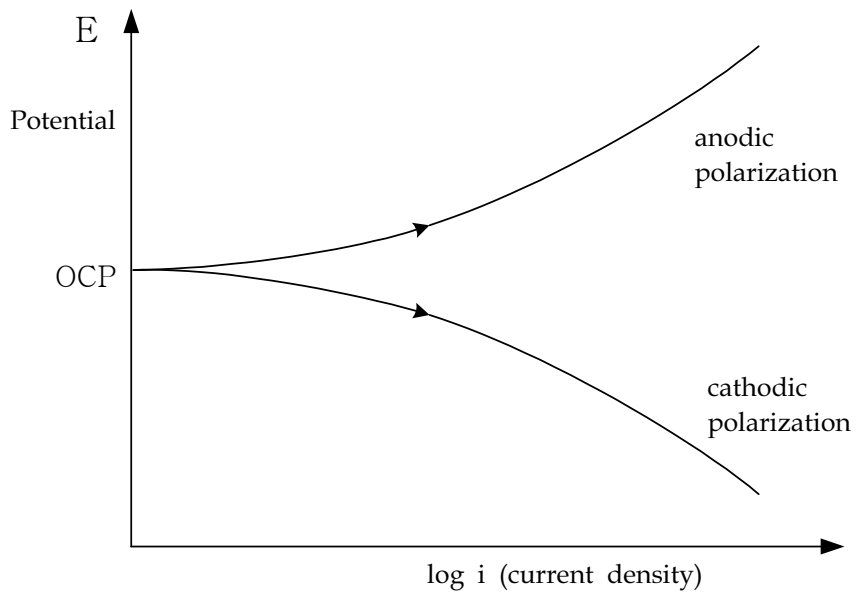
편 무게를 측정하여 비교하는 무게감량법이 많이 사용되어 왔으나 단기간에 부식에 의한 무게변화가 크지 않아 부식특성의 비교가 쉽지 않다. 따라서 단기간에 부식의 속도 등 용이하게 비교할 수 있는 전기화학적 부식특성 시험법이 다양하게 개발되었다. 이중 분극시험법 (Polarization test)이 가장 오랫동안 사용되고 있다.

금속이 부식 환경에서 갖게 되는 전위와 전류밀도의 관계 즉, 분극도 (Polarization diagram)는 그 부식계에서 금속표면의 전기화학적 특성을 조사하기 위한 유용한 수단으로 많이 이용되고 있으며, 현재에도 각종 금속의 부식특성을 비교, 연구하는 데 없어서는 안 될 중요한 도구가 되었다.

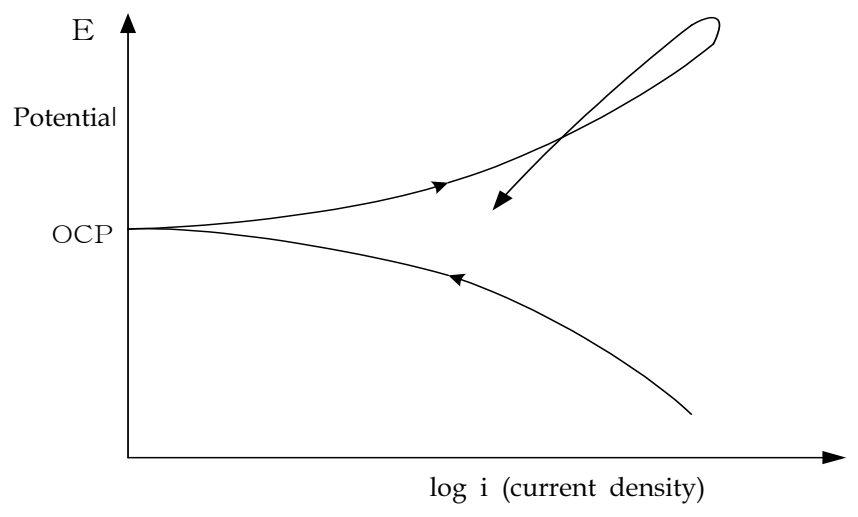
분극시험을 위한 장치는 일정 단위면적의 시험편인 작용전극(working electrode, WE)인 시험편과 이에 대응되어 전위 또는 전류를 공급하는 대응전극(counter electrode, CE), 그리고 전위 측정에 사용되는 기준전극(reference electrode, RE)으로 구성되어 전위와 전류를 일정하게 변화시킬 수 있는 포텐쇼스타트(potentiostat)가 필수적이다.

분극시험에 제안되어 있는 대표적인 방법에는 시험편의 개로전위(open circuit potential, OCP)로부터 일정한 간격으로 전위를 높여 가면서(양극분극) 전류를 측정해가는 (a) 양극분극법(anodic polarization method)과 개로전위로부터 전위를 낮추어 가면서(음극분극) 전류를 측정해 가는 (a) 음극분극법(cathodic polarization method)이 있다.

또한 이들 두 방법을 응용하여 전위를 낮추었다 다시 높이거나, 반대로 높였다 낮추거나 하면서 한 번에 양극분극곡선과 음극분극곡선을 동시에 얻을 수 있는 (b) 주기적 분극법(cyclic polarization method)이 있다. Fig. 2.9는 이들 3가지 시험법의 분극도를 모형 적으로 보인 것이다¹⁵⁾⁻¹⁷⁾.



(a) Test method of anodic and cathodic polarization



(b) Test method of cyclic polarization

Fig. 2.9 Polarization test methods

3. 실험 방법

3.1 해수환경 중 스테인리스강의 부식특성 실험

3.1.1 시험편의 제작

본 실험에서는 현재 선박의 밸러스트 탱크에 적용되고 있는 강판(SS 400)과 도장 피복된 강판 그리고 선박의 밸러스트 탱크에 새롭게 시도하고자 하는 STS 304, STS 316, STS 2205 및 Al 29-4C 종류의 스테인리스강 박판을 강판에 클래딩하여 시험편을 제작하였다.

강판 및 도장 피복된 강판은 10 cm × 20 cm의 크기로 제작하였다. 도장 시험편은 실제 조선소에서 밸러스트 탱크에 적용하는 전동 와이어 브러쉬(wire brush)를 이용하여 St. 3 표면처리 기준(금속면이 광택이 나도록 전 처리한 것)이 되도록 처리한 이후 은회색(aluminum gray color)의 에폭시 도료를 사용하여, 온도 28.5 °C 및 습도 79 % 조건에서 분사(spray) 방식으로 1회 도장을 실시하여 도막두께는 300 μm의 도막 두께로 제작 하였다. 또한 강판 시험편도 도장된 시험편과 같은 조건의 전동 와이어 브러시를 이용하여 St. 3 기준이 되도록 표면을 처리하였다.

한편 STS 304, STS 316, STS 2205 시험편은 15 cm × 15 cm의 강판상에 0.2 mm 두께의 10 cm × 15 cm인 박판을 클래딩 접합하여 제작하였고, Al 29-4C 시험편은 10 cm × 13 cm의 강판상에 0.1 mm 두께의 8 cm × 10 cm의 박판을 클래딩하여 제작하였다.

실험에 사용한 주요 재료별 화학조성성분은 Table 3.1에 나타내었다. 또한 클래딩한 스테인리스강의 제작과정 및 제작된 시험편은 Fig 3.1에 나타낸 바와 같다.

Table 3.1 Chemical composition of test materials

(unit : %)

Material ID	Cr	Ni	C	Mn	P	S	Si	Mo	Properties
STS304	18-20	8-11	0.08max	2.0	0.045	0.03	1.0	-	
STS316	16-18	10-14	0.08max	2.0	0.045	0.03	1.0	2-3	Corrosion resistance
STS2205	21-23	4.5-6.5	0.03	2.0	0.03	0.02	1.0	3-3.5	Corrosion resistance
A129-4C	28-30	1.0	0.03	0.28	0.04	0.03	1.0	3.6-4.2	Corrosion resistance
SS400 (Plate)					< 0.03	< 0.035			



Fig 3.1 Schematic of cladded stainless steel on steel plate

3.1.2 염수분무 실험

부식 가속 실험의 일환인 염수분무 실험을 실시하여 재료별 시험편의 부식 속도 및 진행현황을 관찰하였다. 시험편은 모재부 및 클래딩 부위가 모두 노출 될 수 있는 6cm × 6cm를 제외한 나머지 부분을 에폭시 수지 및 실리콘을 이용하여 절연 피복하였다. 시험편은 각각의 재료별 시험편을 2개씩 제작하였으며, 정상적인 상태의 시험편을 No.1로, 시험편 표면에 'x'자로 Cutting한 것을 No.2 시험편으로 표시하였다.

실험에 사용된 염수는 5%의 NaCl 농도를 사용하였으며, 염수분무 조건은 8시간 분무 이후 8시간 건조하는 주기로 40일간 실시하였다. 이때 시험 온도는 35 °C였다. 염수분무 실험에 사용되어진 장치 및 시험편 설치 상태를 Fig. 3.2에 나타내었다.



Fig 3.2 Photographs of salt spray tester and specimens in salt spray tester

3.1.3 자연전위 변화 측정

시험편의 모재부 및 스테인리스강 박판 클래딩부를 1 cm² 노출시킨 이후 상온 20 °C에서 자연해수 중 침지, 시간에 따른 자연(부식)전위 (E_{corr})의 변화 거동을 10일간 측정하였다. 측정한 기준전극(reference electrode)으로는 은-염화은 전극 (silver-silver chloride electrode ; Ag/AgCl, SSCE)이었다.

Fig 3.3은 자연전위와 pH를 측정하는 전경을 나타낸다.

3.1.4 스테인리스강 클래딩부의 조직 관찰

현미경 사진 촬영에 앞서 시험편의 표면은 연마포(emery paper) 2000번까지 이용하여 경면 연마한 다음 5% H₂SO₄용액으로 에칭하였다. 그후 이것을 증류수로 세척하고 아세톤으로 탈지 건조시켰다. 그리고 스테인리스강 박판의 모재

부와 클래딩부를 200배 확대하여 현미경 사진 촬영함으로써 접합에 의한 열영향부와 모재와의 조직을 비교 관찰하였다.



Fig. 3.3 Measuring photograph of natural potential and pH

3.1.5 전기화학적 분극 및 정전위 실험

(1) 시험편의 제작

전기화학적 가속부식시험방법의 하나인 분극특성평가를 하여 재료별 부식 특성을 분석 실시하였다. 시험편은 1 cm²의 노출 면적이 나올 수 있도록 절연 테이프를 재료의 시험면에 부착한 후 에폭시 수지로 절연 피복하였다.

시험편 표면은 별도의 연마 과정을 생략하고 아세톤으로 유지분만을 제거한 다음 건조하였다.

(2) 실험방법

분극 실험부위는 스테인리스강의 경우 모재부와 클래딩 부위에 대하여 양극분극 측정하였고, 강판의 경우는 모재에 대해서만 실험을 실시하였다. 도장 피복된 강판의 경우 모재부 및 피복면에 '×(cross scratch)' 결함을 만들어 실험하였다. 정전위 실험은 분극 실험에서와 같은 부위에 대하여 실시하여 비교하였다.

전기화학적 부식 실험장치인 포텐쇼스타트(potentiostat)는 미국의 Gamry

Instrument사의 CMS 100시스템을 사용하였다. 분극전지(polarization cell)는 시험편인 작동전극(working electrode)과 백금 대전극(counter electrode)이 서로 양극과 음극이 되고 염화은 기준전극(Ag/AgCl, SSCE)이 연결되는 3전극계로 구성하였다. 이때 분극시험시의 주사속도(scan rate)는 1 mV/sec 였다. 정전위 실험에 적용된 산화환원전위(redox potential, E_{redox})는 해수환경 중 측정된 백금(Pt) 전위인 0.2 V/SSCE 이었다. Fig. 3.4와 Fig. 3.5는 본 실험에서 사용한 전기화학적 분극장치의 개요도 및 그 실물사진을 나타낸다.

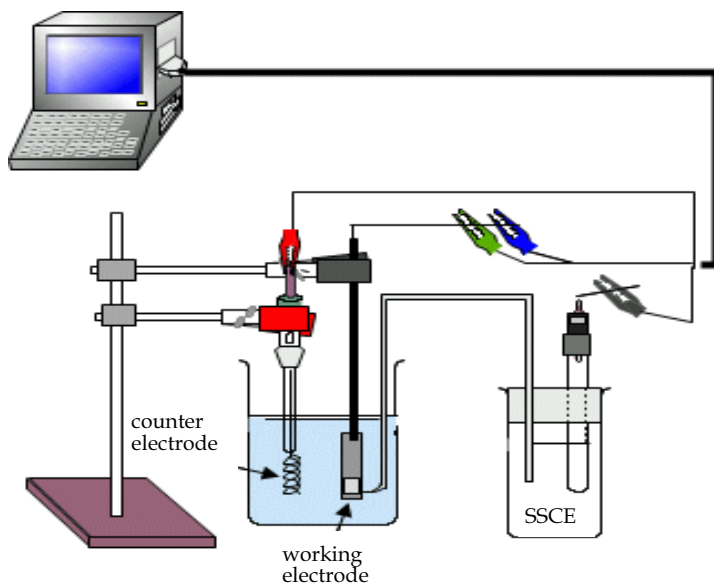


Fig. 3.4 Schematic illustration of electrochemical polarization measurement test



Fig. 3.5 Photograph of electrochemical polarization measuring test

3.1.6 해수환경 중 침지노출 부식실험

본 실험에서는 강판 및 도장 피복된 강판, 도장 피복에 'x' 결함을 낸 강판, 클래딩한 스테인리스강(STS 304, 316, 2205, Al 29-4C) 박판 및 클래딩한 스테인리스강(STS 304, 316, 2205, Al 29-4C) 박판 표면에 CO₂ 용접한 시험편을 천연해수중 침지 노출하여 각 재료별 부식 경향 분석을 하였다.

(1) 시험편 제작

시험편의 제작은 강판 및 도장 피복된 강판, 클래딩한 스테인리스강 박판에 측정용 리드선을 연결한 후 6 cm × 6 cm로 일정면적을 노출시키고 나머지 부분은 에폭시수지 및 실리콘을 이용하여 절연 피복하였다. 강판에 클래딩한 스테인리스강의 경우 노출면에 모재부 및 용접부가 같이 들어갈 수 있도록 제작하였으며, 도장 피복된 강판의 경우 도장 표면이 완전한 상태와 도장 표면을 면도칼을 이용하여 'x'로 결함을 만든 시험편을 제작하였다. 또한 CO₂ 용접된 스테인리스강 시험편의 경우에는 CO₂용접에 의하여 스테인리스강 박판이 용융되어 강판이 일부 노출된 상태를 중심으로 나머지 부위를 에폭시수지로 절연하여 제작했다. 제작된 시험편은 강판, 도장강판, 클래딩한

스테인리스강에 대하여 각 재료별 2개씩 제작하여 총 14개를 준비하였으며, CO₂ 용접된 스테인리스강의 경우는 스테인리스강 종류별로 각1개씩 총 4개를 제작하였다.

(2) 실험 조건

제작된 시험편은 노출면이 자연 해수 중 완전히 잠길 수 있도록 Fig 3.6에서 나타내는 바와 같이 각각의 재료별로 구분하였다. 이때 실험은 상온 20 °C~25 °C의 조건에서 자연해수 중 침지된 시험편을 60일간 부식전위의 변화 거동을 측정하였다. 측정한 기준전극(reference electrode)은 은-염화은 전극(silver-silver chloride electrode ; Ag/AgCl, SSCE)이었다. 또한 침지노출 부식 실험 전후의 시험편의 노출면을 관찰하고 그 부식의 경향에 대하여 비교 분석하였다.



Fig. 3.6 Photos of immersion test in natural sea water

3.2 스테인리스강의 음극 방식 성능 실험

3.2.1 음극방식용 희생양극의 성능실험

본 실험은 침지노출 및 방식 실험에 사용할 희생양극의 성능을 사전과약하기 위한 실험으로써 (사) 일본부식방식규격 JSCE S-9301 기준에 의거하여 희생양극으로 가장 많이 사용되는 알루미늄계 및 아연계 양극을 선정하여 그 성능을 시험하였다¹⁷⁾. 이 시험법은 일정조건 하에서 외부로부터 전류를 흘려 양극의 유효전기량(발생전기량) 또는 전류효율(효율) 및 양극전위를 측정하는 것이다. 따라서 스테인리스강을 음극으로 사용하는 본 실험을 통해서 침지노출 방식 실험에 사용되는 희생양극의 성능 확인이 가능하고, 그 실험방법은 다음과 같이 하였다.

(1) 시험편의 제작

시험편의 형상은 직경 15~20 mm의 둥근 봉으로 하였고, 그 시험면적은 20 cm²로 제작하였다. 시험편의 표면 상태는 주조 면을 표준으로 하였으며, 주조면이 얻어지지 않는 경우에는 연마포로 240번까지 마무리하였다. 시험면은 양끝 부분을 제외한 면을 사용하며, 시험 면을 제외한 부분을 비닐 테이프와 에칠렌수지 테이프로 피복하였다.

(2) 실험 장치 및 방법

가. 실험장치

① 시험조

시험조의 크기는 시험편이 충분히 잠길 수 있어야 양극성능에 거의 영향을 미치지 않으므로 취급과 입수가 편리한 1 l 용량의 유리 비이커를 사용하였다. Fig. 3.7은 Al, Zn 희생양극의 전류효율 측정의 개요도를 나타낸 것으로 (a)는 양극이 한개 일 때이고, (b)는 양극이 여러 개인 경우에 연결하는 방법을 나타낸 것이다¹⁸⁾.

② 음극과 직류전원

음극으로는 스테인리스 강판을 사용하였으며, 그 크기는 직경 90 mm에

높이 130 mm인 것을 비이커 내벽에 원통으로 설치하였다. 직류전원은 전지와 저항을 조합시켜 안전성이 높은 정전류전원(galvanostat)법을 사용하였다.

③ 전류계 및 전량계

직류전류계는 0~20 mA의 직류전류를 정확하게 계측할 수 있는 전류계를 사용하였다. 또한 통전전기량은 동 전량계를 이용하여 계측하였다.

④ 전압계

전압계는 0~2 V를 정확하게 계측할 수 있으며, 1 mV까지 읽을 수 있는 것을 사용하였다.

⑤ 기준전극

기준 전극은 은 염화은전극을 사용하였다.

⑥ 저울

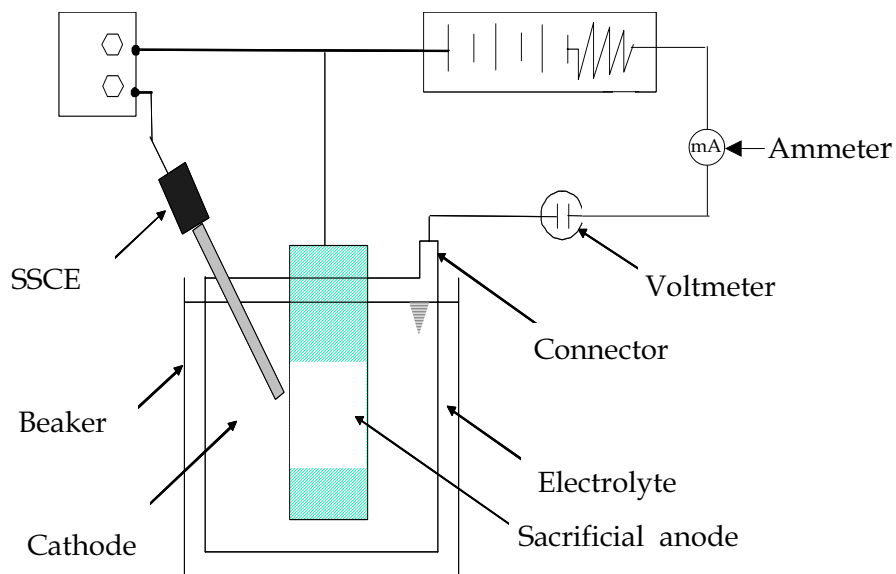
저울은 0.1 mg의 정밀도를 측정할 수 있는 전자저울을 사용하였다.

나. 실험 방법

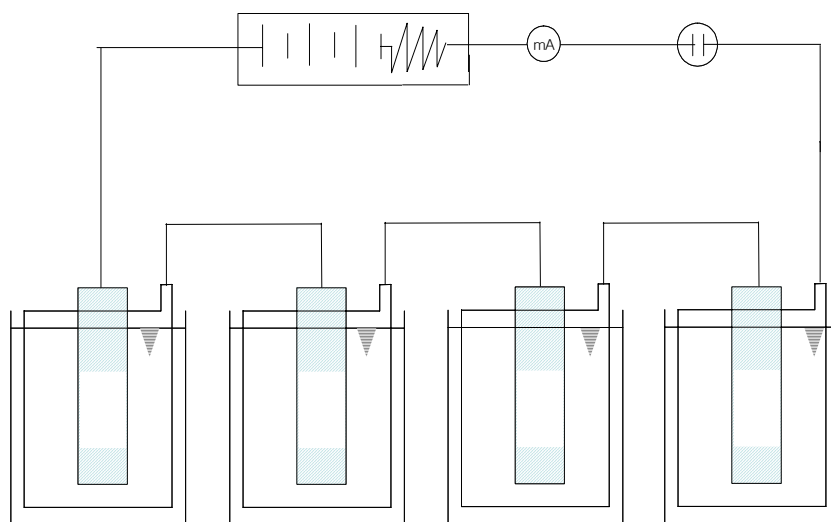
Fig. 3.8은 Zn 및 Al 희생양극의 효율 시험 전경을 나타낸다. 시험시간은 7일(168시간)간 실시하였으며, 실험은 Zn 시험편 4개와 Al 시험편 4개를 각각 실시하고 그 평균값을 환산하여 양극의 효율을 계산하였다. **Fig. 3.9**는 Zn 및 Al 양극 효율측정시험 중 동전량계의 확대사진을 나타낸다.

① 시험용액

알루미늄계 및 아연계양극의 시험용액은 침지노출 실험에서 사용한 것과 같은 자연해수를 사용하였으며, 시험용액의 양은 1 l로 하고 온도 20 ~ 30°C로 유지하였다.



(a) Single anode



(b) Multi anode

Fig. 3.7 Schematic illustration of current efficiency measurement for Al and Zn sacrificial anodes

② 실험 방법

본 실험에서는 실용상의 성능과 거의 변하지 않는 양극성능을 단기간에 파악할 필요성을 고려해서 양극전류밀도는 1 mA/cm²을 기준으로 하였다¹⁹⁾. 희생양극의 효율 및 유효전기량은 다음과 같은 식을 통하여 계산하였다.

$$\text{효율} = \frac{\text{유효 전기량}}{\text{이론 전기량}} \times 100$$

여기서 유효 전기량은 아래와 같은 공식을 통하여 구할 수 있으며

$$\text{유효 전기량} = \frac{\text{동전량계에서 구한(인가전류(A)×시간(h))값}}{\text{양극질량감소량(g)}}$$

이때, 동전량계에서 구한(인가전류(A)×시간(h))값 = (Cu음극의 중량 증가량/1.186)이며, 효율 계산을 위한 이론전기량의 공식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{이론 전기량}(A \cdot h/g) &= \frac{n \times F (= 96500 \text{ c/mol} \cdot \text{electrons}) \times \frac{1}{3600}}{\text{원자량}(g)} \\ &= \frac{26.80}{\text{당량}(g)} \end{aligned}$$

$$\text{당량} = \frac{1}{\sum \frac{f_i n_i}{a_i}} \quad (\text{fi : 질량분율, ai : 원자량, ni : 원자가})$$



Fig. 3.8 Photograph of efficiency test for Al and Zn anode as JSCE S-9301

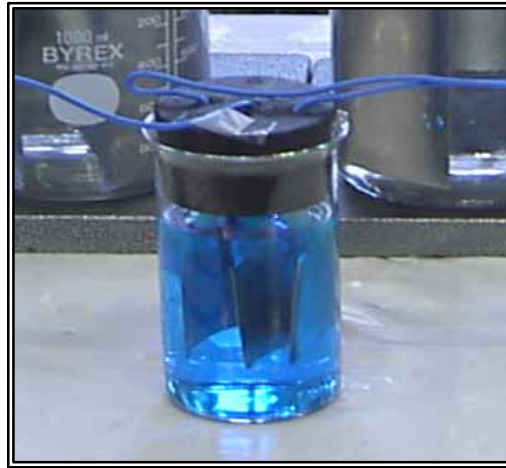


Fig. 3.9 Photograph of Al, Zn anode and stainless steel cathode

다. 실험 후 처리

양극성능실험을 마친 후 표면 부식생성물 제거를 위한 화학처리 방법은 알루미늄계양극의 경우 60 % 농초산용액 중에 실온 하에서 5분 동안 침지시

켰으며, 아연계 양극은 20 % 무수크롬산용액 및 1%초산은용액의 비등혼합 용액(용량비 1:1) 중에 30초~1분간 담그고 나서 비등수로 세척하였다.

3.2.2 희생양극에 의한 음극방식 성능실험

여기서는 Al과 Zn 희생양극을 3.1.5절에서 기술하였던 침지노출 부식 시험과 동일한 시험편에 적용하여 음극방식 실험하였고, 동일 실험 조건 중 재료별 음극방식 유무에 따른 내식특성을 비교 분석하였다.

시험편은 3.1.5절과 같은 6×6 cm가 노출되도록 제작하였다. 희생양극과 전기적으로 연결한 음극방식 시험편은 60일간 천연해수 중 침지시켜 전위 변화, 양극의 무게 변화 및 실험 전후 표면상태 관찰을 함으로써 음극방식에 관한 성능을 검토하였다. 여기에서 희생양극으로 사용된 Zn은 지름 15 mm 이고 길이가 50 mm인 환봉으로 제작하였으며, Al은 가로 9 mm 및 세로 10 mm 이고 길이 150 mm인 각봉으로 제작하였다. 천연해수 중 침지 노출시킨 시험편의 종류는 다음과 같다.

가. 침지노출 조건

Al양극 및 Zn양극을 연결한 각각의 시험편을 자연해수 중 침지 노출

나. 시험편의 종류

- 강판, 도장 피복된 강판, 도장 피복에 결함이 있는 강판, 클래딩 접합된 스테인리스강(STS304, STS316, STS2205, A129-4C)

Al 연결 시험편 : No. 1, 2 , Zn 연결 시험편 : No. 3, 4

- CO₂ 용접된 스테인리스강 (STS304, STS316, STS2205, A129-4C)

Zn 연결 시험편 : No. 1

4. 실험결과 및 고찰

4.1 해수환경 중 선박의 부식 현황조사

여기서는 본 연구의 실험 결과를 서술하기 전에 선박의 전반적인 부식 현황에 대하여 조사했다. 특히 벌크선(bulk carrier)의 밸러스트 탱크의 부식 현황에 대하여 정리하였다.

(1) 선박의 부식 환경

선박의 부식환경은 외부적인 환경에 대하여 대기폭로부, 수선부, 선저(선미)부로 나눌 수 있으며, 내부적으로는 각종 탱크부로 나눌 수 있다. 즉, 대기폭로부는 항상 해풍에 노출되어 있어 부식이 심하며, 특히 야간의 기온저하로 인해 염분을 다량으로 함유한 강전해질이 강판위에 응집함으로써 국부적으로 부식되는 예가 많다. 수선부의 경우는 온도, 염분, pH 등의 조건에 따라 따개비류 등 수면이하 선체에 생물이 부착하여 도료를 열화시키며 고속항해 또는 해상상태 불량 시에는 파도의 충격에 의한 응력으로 선체변형 및 부식이 일어나기 쉽다. 선미부의 경우는 추진축계가 고강도 내식성 재질이지만 마찰저항과 비틀림 응력이 집중되고 선체와의 전위차가 크기 때문에 미주전류에 의한 부식이 가장 심하게 일어난다²⁰⁾. 각종 탱크의 경우는 유류 등의 화물 및 해수 등의 적재로 인하여 가장 극심한 부식 환경에 노출되어진다.

(2) 선박의 손상 및 부식률

해수중의 강판은 방식을 해도 부식속도가 년 평균 0.1 mm정도이고 유조선 내의 강판은 0.2~0.4 mm 정도에 달한다. 그러나 KR, Lloyd, ABS 및 NK 등의 각국의 선급협회에서는 선박의 안전 상 선체외판의 부식허용 한도를 원강판 두께의 75 % 전후로 정하고 있어 대개의 유조선은 건조 후 6~8년이면 대수리가 필요하게 된다. 일본 조선연구협회에서 선박에 대한 외판

부식량의 조사 결과에 의하면, 조사선 28척의 평균 부식량은 0.205 mm/yr로, 최저 0.135 mm/yr, 최고 0.315 mm/yr의 범위였다²⁰⁾. 특히, 부식율은 선미부가 가장 크며, 중앙부, 선수부 등의 순이었다. 또한, 선저 및 수중부의 부식이 외현부보다 심하며, 특히 유조선의 경우에는 그 부식율이 다른 곳의 2배에 이르렀다. Fig. 4.1은 선박의 종류별·구조부위별 손상건수를 나타내고 있다²⁰⁾. 그림에서와 같이 부식마모 손상순위는 유조선의 원유탱크와 격벽구조, 목재운반선의 선측구조와 갑판 구조, 광석운반선의 창내 세로, 가로 격벽구조, 일반화물선의 선측구조 등 순이었다. 이중 관심을 가져야 할 부분으로서 유조선의 경우는 공선 항해 시 밸러스트 탱크의 운용으로 다른 선박에 비해 부식율이 훨씬 높다는 것이다. Table 4.1은 시험편(test piece)을 유조선내의 각종 탱크에 설치해 부식율을 측정된 것이며, 이것을 각 탱크의 종류에 따라 기준 부식율로 설정한 것이 Table 4.2 이다²⁰⁾. 이들 예는 주로 유조탱크의 경우를 나타내고 있지만, 그 밖에 선체 각부는 그 위치에 따라 부식율의 차가 상당히 크다.

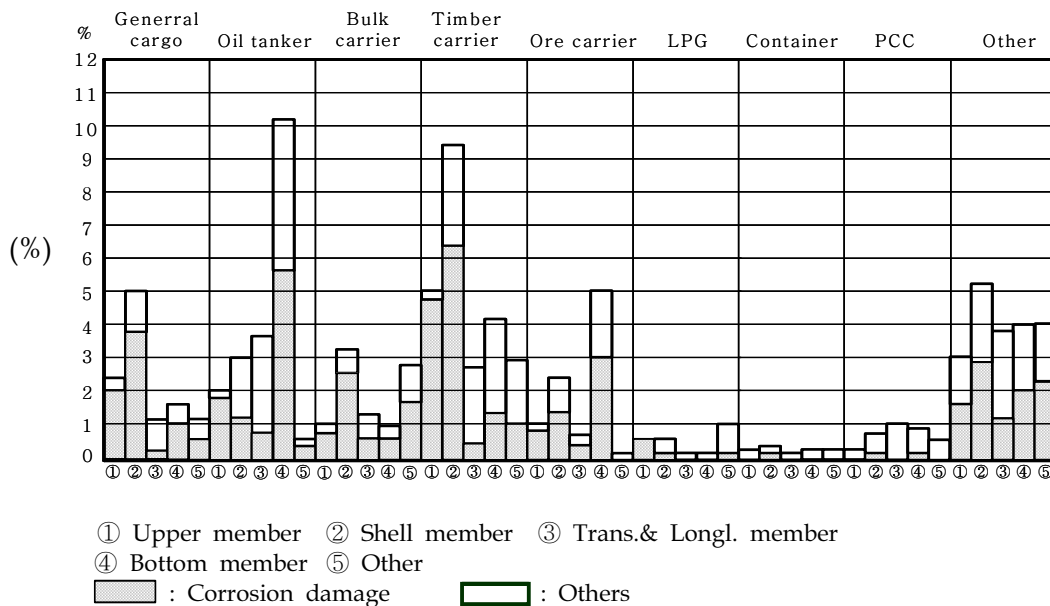


Fig. 4.1 Corrosion wear damage rate according to ship's type and structure part

Table. 4.1 Corrosion rates of ballast tanks

Conditions of tank		Corrosion rate (mm/yr)		
		min.	max.	average
A	No ballast	0.0724	0.228	0.129
B	Dirty ballast tank	0.091	0.291	0.158
C	Clean & dirty ballast tank	0.129	0.355	0.229
D	Clean ballast tank	0.242	0.366	0.314

Table 4.2 Average corrosion rate for tanks

The kind of tank	The standard of corrosion rate (mm/yr)
Oil(only) tank	0.14
Dirty ballast tank	0.18
Clean ballast tank	0.31
Ballast(only) tank	0.71

(3) 선박 손상에 있어서 부식의 비율

일반적으로 선체손상은 해난사고와 일반손상으로 분류할 수 있다. 즉, 해난 사고는 침몰, 좌초, 충돌, 화재 등이며, 일반손상(선박손상)은 해난사고 이외의 손상을 칭하고 있다²⁰⁾.

Fig. 4.2는 1995년도 일본선급협회(NK)에서 집계한 통계로 선박의 총 손상 건수를 원인별로 분류한 것을 나타낸다. 이 자료에 의하면 부식마모 손상이 84.1%로 가장 많이 차지하고 있다. 또한 설계에 기인하는 손상은 11.4%이며, 기타 손상원인은 총 4.5%로 집계되었다. 따라서 선박의 손상이라고 하면 압도적으로 부식마모나 부식에 기인하는 변형 또는 균열임을 알 수 있다.

Fig. 4.3은 1995년도 선박 손상건수를 손상형태별로 균열, 변형 및 부식마모의 3종류로 분류하고 있다. 손상형태별로는 부식마모손상이 가장 많아서

80.4 %를 차지하고 있으며 균열손상이 15.8 %이며 변형손상이 3.9 %를 차지하고 있다.

Fig. 4.4는 선종별 최대 연간 부식마모율(NK 선급선 519척을 기준)을 나타내며, 내부구조부재의 부식마모율은 외판이나 갑판에 비해 높다. Fig. 4.4(a)는 내부구조부재의 부식마모율을 나타내고 Fig. 4.4(b)는 선종별 평균 연간 부식마모율을 나타내고 있으며, 목재 운반선이나 산적화물선의 부식마모율이 다른 선박에 비하여 높다²¹⁾. 이것은 배의 화물창 내는 고온 다습 조건 및 공선 항해 시 밸러스트 탱크로 전용하여 운항함으로 인하여 급속히 부식되기 때문이다.

따라서 상기의 부식현황을 파악하여 본 것에 의하면 해수 밸러스트에 적용되는 탱크의 부식률이 다른 구역에 비하여 훨씬 높다는 것을 알 수 있으며, 정기적으로 부식 부위에 대한 대대적인 수리 및 재도장이 반드시 수행되어야 한다는 것을 알 수 있다.

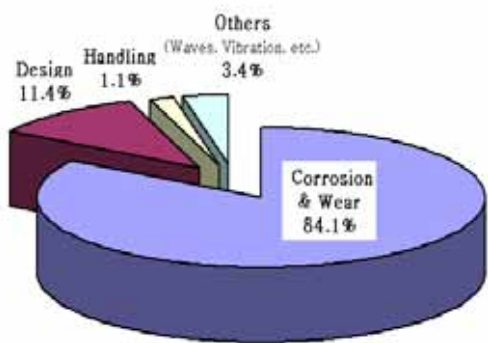


Fig. 4.2 Reasons of ship's damage

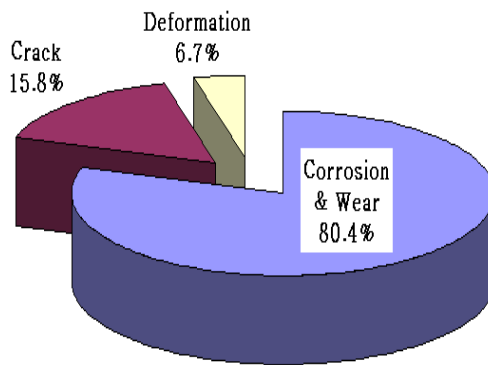
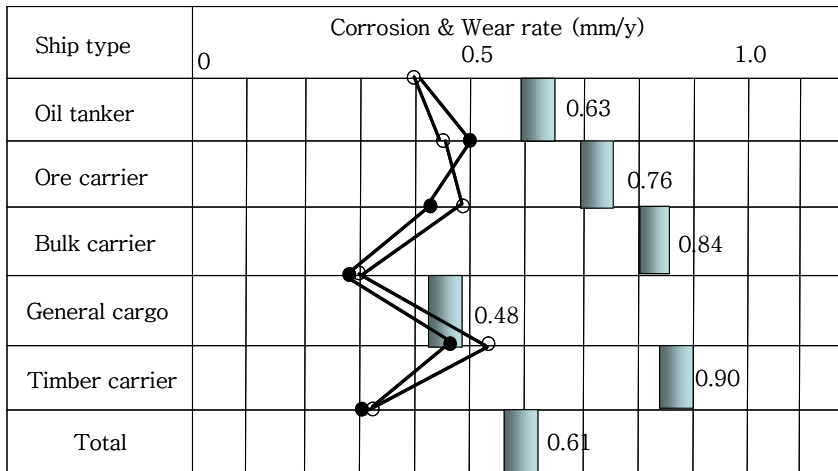
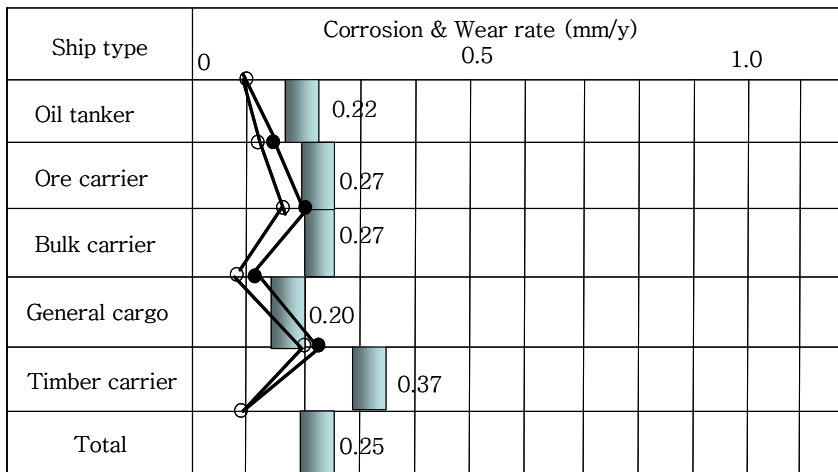


Fig. 4.3 Kinds of ship's damage



(a) Max. corrosion & wear rate according to ship type



(b) Average corrosion & wear rate according to ship type

■ : 10 % Above ● : 50 % Above ○ : Average


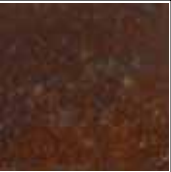













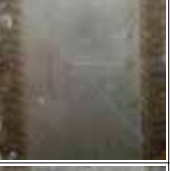








Fig. 4.4 Corrosion & wear rate according to ship type for one year

4.2 해수환경 중 스테인리스강의 부식특성 실험 결과

천연해수 중 재료별 부식 경향 및 부식속도를 비교 분석하기 위하여 현재 벨러스트 탱크에 사용되고 있는 강판, 도장 피복된 강판 및 새롭게 벨러스트 탱크에 적용하기 위한 클래딩된 스테인리스강 박판(STS 304, STS 316, STS 2205, AI 29-4C)에 대하여 모재부 및 열응력부의 자연전위 측정, 전기화학적 분석, 정전위 실험 및 해수 중 침지 노출 부식을 통한 전위 변화와 외관관찰을 실시하였다.

4.2.1 염수분무 실험 결과

가속부식시험방법의 하나인 염수분무 시험을 40일간 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다. Fig. 4.5는 염수 분무 실험 전후의 시험편의 표면 상태를 비교한 것이다. 즉, 강판의 경우에는 정상적인 시험편 및 표면에 결함을 낸 시험편 모두 전면에 걸쳐 일반적인 형태의 전면부식(general corrosion)이 진행되었다. 도장강판의 경우에는 표면상태가 정상인 시험편은 부식이 관찰되지 않았으나 표면에 결함을 낸 시험편은 그 결함부를 통하여 부식이 진행되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 클래딩한 STS 304 및 STS 316 스테인리스강 박판의 경우에는 클래딩 접합부 및 노출부 끝단의 틈부위 등에서 국부적인 부식을 발견할 수 있었다. 그러나 STS 2205 및 AI 29-4C 시험편의 경우에는 두가지 시험편 모두에서 부식이 관찰 되지 않았다.

No	Before	After	No	Before	After
Steel-1			Steel-2		
Painted steel			Painted steel + scratch		
Cladding weld STS304-1			Cladding weld STS304-2		
Cladding weld STS316-1			Cladding weld STS316-2		
Cladding weld STS2205-1			Cladding weld STS2205-2		
Cladding weld Al29-4C-1			Cladding weld Al29-4C-2		

3cm

Fig. 4.5 Surface observation of specimen after salt spray test

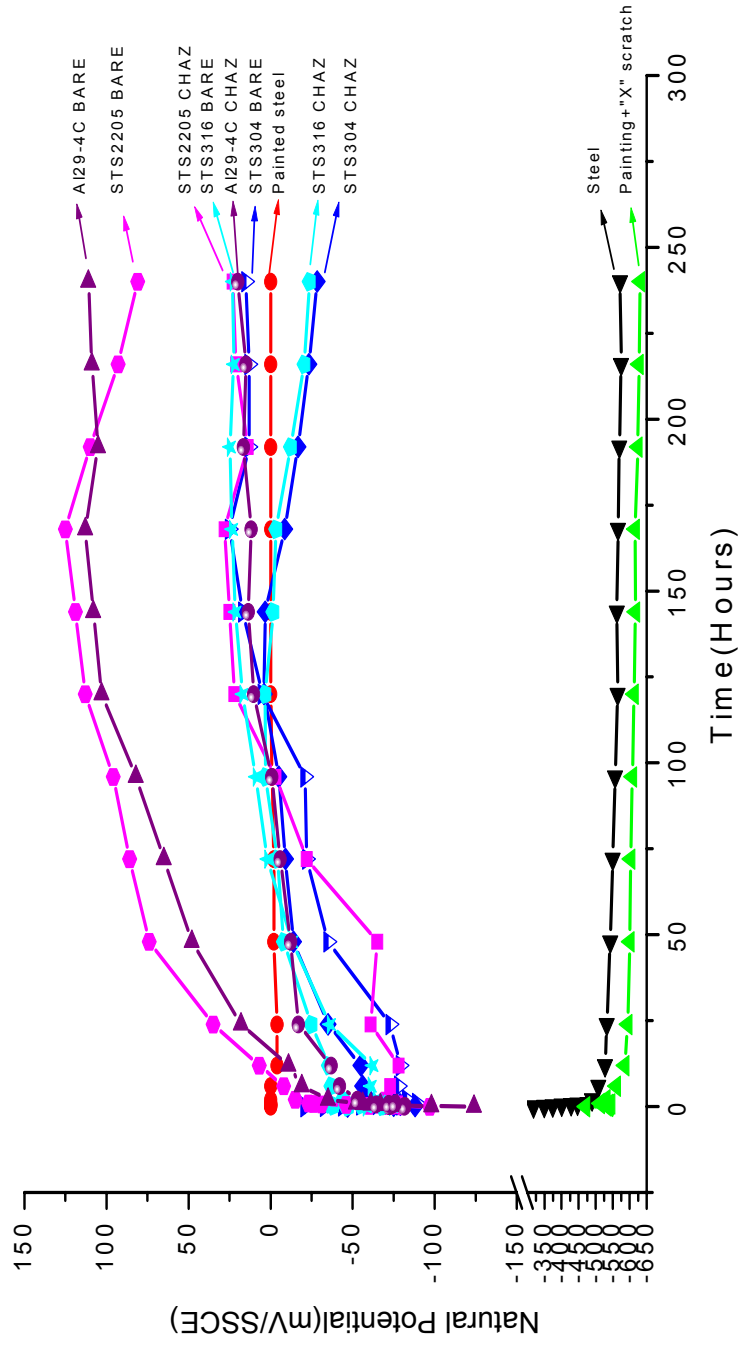
4.2.2 자연전위 변화 측정 결과

Fig. 4.6은 10일간 천연해수 중 침지한 강판, 도장 피복된 강판 그리고 도장 피복에 결함을 낸 강판 및 클래딩한 스테인리스강(STS 304, STS 316, STS 2205, AI 29-4C)의 모재부 및 클래딩부에 대한 자연전위 변화를 나타낸 그래프이다.

STS 2205, AI 29-4C의 모재부가 귀(noble)한 전위 값을 나타내었으며, 다음으로는 도장 피복된 강판 및 스테인리스강의 클래딩부 및 STS 316, 304 모재부의 전위가 비교적 높게 나타났다. 도장강판의 경우 도장피복이 전위변화에 거의 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 반면 강판 및 도장 피복에 결함이 난 강판의 경우 상대적으로 가장 낮은 전위값을 나타내었다.

또한, 이들 스테인리스강 클래딩부는 각각의 스테인리스강 모재부에 비하여 전위값이 낮게 나타났다. 이것은 클래딩 접합 시 발생된 열 및 응력에 의한 영향이 클래딩 부위의 조직을 상대적으로 불안정한 상태로 만들었기 때문으로 사료된다. 도장 피복 강판의 경우는 전위 거동변화가 거의 없이 일정하였으나, 손상이 존재하는 경우에는 전위값이 강의 전위값에 근접하게 급격히 저하되었다.

이와 같이 각 금속의 자연 전위값의 거동 경향에 의하면, 'AI 29-4C 모재부 > STS2205 모재부 > STS2205 클래딩부 > STS316 모재부 > AI29-4C 클래딩부 > STS304 모재부 > 도장피복 강판 > STS316 클래딩부 > STS304 클래딩부 > 강판 > 스크래치 도장피복강판' 등의 순으로 해수환경 중 그 금속의 활성반응 정도가 높아서 내식성이 저하되는 경향에 있음을 추정할 수 있었다.



* CHAZ : Cladding Heat-stress Affected Zone

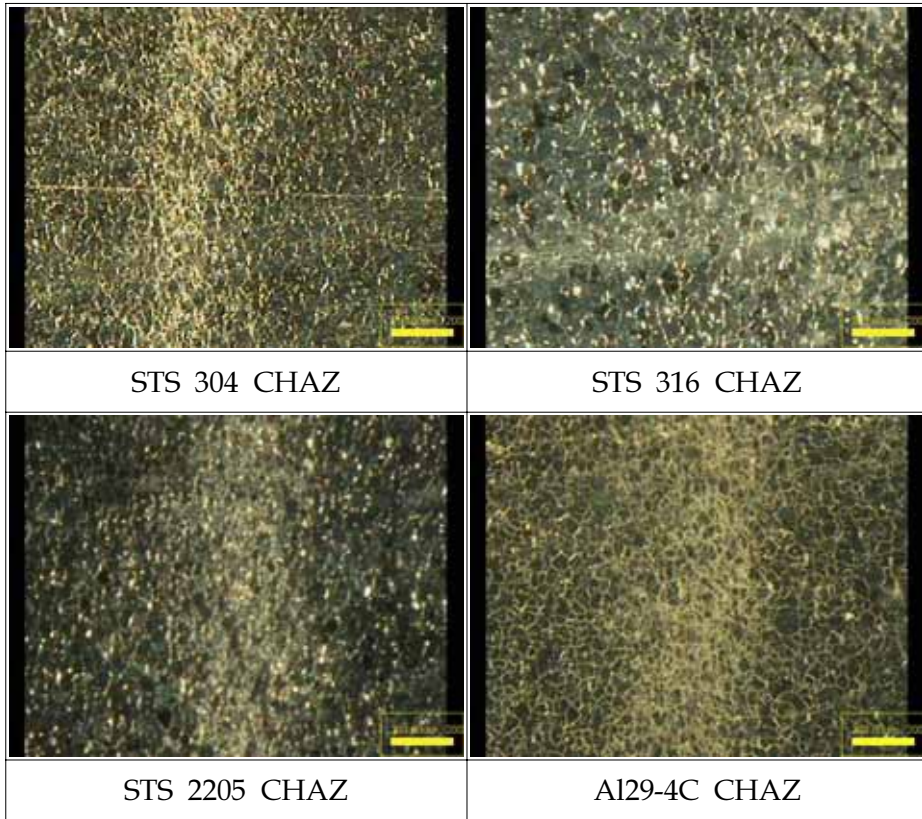
Fig. 4.6 Changes of natural potential of specimens for 10 days

4.2.3 스테인리스강 클래딩부의 조직관찰 결과

스테인리스강에 클래딩 접합 시 발생하게 되는 열응력영향부(cladding heat-stress affected zone, CHAZ)를 현미경 사진을 통하여 관찰한 결과는 Fig. 4.7에 나타내었다. 조직 사진은 200배 배율로 클래딩 부위를 촬영한 것으로서 다른 모재부위와 비교하면 그 클래딩 표면의 조직이 클래딩 접합 중 순간적으로 받은 국부적 열응력에 의해 상대적으로 불균일한 상태에 있음을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 STS 304나 STS 316과 같은 오스테나이트 스테인리스강의 경우는 425 °C에서 815 °C까지의 범위에서 크롬탄화물($Cr_{23}C_6$)이 용해되지 않고 입계에 석출되며, 그로 인하여 입계에서는 크롬고갈영역이 발생하게 된다. 그러므로 스테인리스강이 용접 등에 의한 열영향을 받을 시 그 열영향부에는 크롬고갈영역이 발생하게 되며 이 영역에서의 내식성은 크게 떨어진다. 따라서 이와 같은 경우와 유사하게 클래딩한 스테인리스강의 경우도 클래딩시 발생한 열응력영향부에서 해수환경 중 우선적으로 부식할 것으로 추정된다. 이것은 앞의 4.2.2절의 자연전위 거동결과를 통해서도 비교확인 할 수 있었다.

향후, 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 현재의 클래딩 접합방식의 열응력에 대해서도 영향을 거의 받지 않는 재료를 선정하던지 현행 클래딩 접합방식의 개선에 의해 재료조직에 별영향을 주지않는 방법 등의 궁리가 필요할 것으로 사료된다.



200 μ m

Fig.4.7 Microscope photographs for the heat-stress affected zone of cladded stainless steel plates

4.2.4 전기화학적 분극 및 정전위 측정 결과

(1) 전기화학적 분극 측정 실험 결과

Fig. 4.8은 이들 재료의 모재부 및 클래딩 접합부 시험편에 대한 해수 중 측정된 전기화학적 양극분극 곡선을 나타낸다. 이 양극분극 결과에 의하며 모재부 및 클래딩 접합부 모두 앞서 언급한 자연전위 변화거동과 유사하게 STS 2205, Al29-4C 및 도장 피복된 강판의 부식전류밀도가 가장 낮게 나타났다. 특히, 도장 피복된 강판의 경우에는 피복에 의한 통전성이 떨어짐으로 인하여 매우 높은 전위인 8.4 ~ 9.6 V 정도에서 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-12} \text{ mA/cm}^2$ 정도의 낮은 전류밀도의 내식성 경향을 관찰할 수 있었다. 여기서 가장 높은 전류밀도를 나타

내는 것은 강판 및 도장 피복에 결함이 있는 강판이었다. 이와 같은 결과는 자연전위 변화의 거동과 유사한 경향으로 나타났다.

또한, 본 실험에서 사용한 스테인리스강 클래딩부의 경우는 역시 이들 각각의 스테인리스강 모재 정상부에 비하여 부식전류밀도가 상당히 높게 나타났다. 이것은 클래딩 접합 시 열응력의 영향으로 인하여 표면에 상대적으로 불안정한 상태로 분포하게 되는 표면조직의 차이에 기인함으로서 모재부에 비하여 상대적으로 낮은 내식성을 나타낸 것으로 사료된다.

일반적으로 부동태 금속 중 보통 스테인리스강의 경우는 자연부식전위에서 분극이 진행되면서 일정 전위를 기준으로 부식전류밀도가 급격히 증가하는 경향이 있게 된다. 이와 같이 전류밀도가 급격히 증가하는 시점의 전위를 공식전위(Pitting potential, break through potential)라고 한다. 보통 공식전위보다 낮은 영역에서는 전면적인 형태로 스테인리스강이 용해된다. 그러나 공식전위 이상의 영역 또는 공식전위가 명확히 나타나는 금속의 경우에는 국부적인 공식형태로 부식되는 것으로 추정한다. 이 분극곡선에 의해 관찰하여 보면, STS 304 및 316 스테인리스강 모재부의 경우에는 이러한 공식형태의 전위변화가 나타났으나, STS 2205와 A1 29-4C의 모재부의 경우에는 뚜렷한 공식전위가 나타나지 않았다. 이러한 결과는 Fig. 4.9의 분극실험 전후의 시험편의 표면을 촬영한 사진을 통해 서도 STS 304 및 STS 316의 경우 스테인리스강의 대표적인 부식인 국부적인 공식이 발생한 것을 확인할 수 있었다.

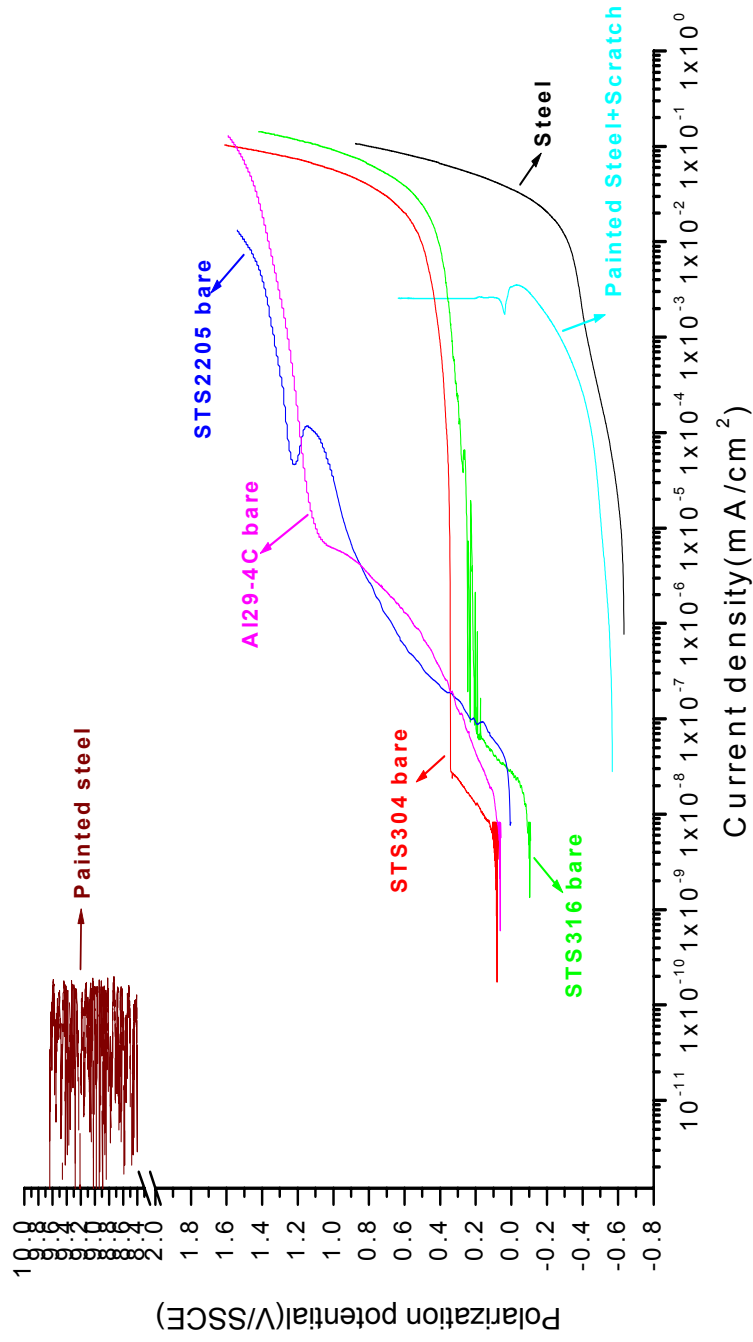
여기서 STS 2205, A1 29-4C가 내식성이 우수한 이유는 앞서 3장 Table 3.1에서 언급하였던 것과 같이 화학성분의 차이 때문이라 사료된다. 즉 이것은 스테인리스강에는 다량의 크롬(Cr)과 니켈(Ni) 그리고 몰리브덴(Mo) 등이 포함되어 있기 때문으로 생각된다. 특히 여기서는 염화물이 존재하는 해수환경에서도 우수한 내식성을 갖게하는 몰리브덴이 다른 성분과 더불어 적절량이 첨가된 것으로 사료된다.

(2) 전기화학적 정전위 측정 실험 결과

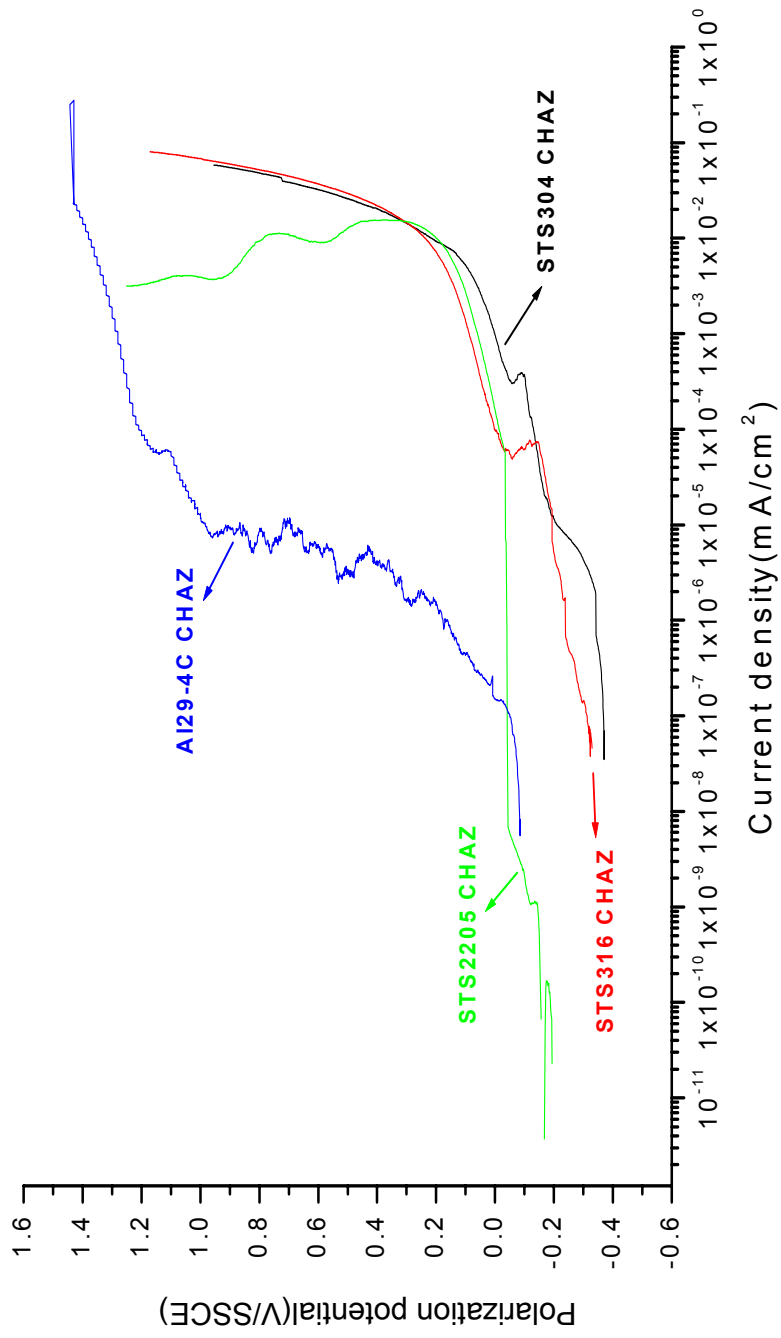
여기서는 앞서 언급한 양극분극 측정 결과를 다른 방법으로 확인하기 위한 일환으로 전기화학적 정전위 측정을 실시하였다. 정전위 실험은 재료의 내식성 평가를 위한 또 하나의 방법으로 시험편 모재부 및 클래딩 접합부를 천연해수 중 백금에 의해 측정된 용액의 산화환원 전위(redox potential, E_{redox})인 0.2 V/SSCE로 일정하게 유지한 전위 상태에서 시간의 경과에 따른 시험편의 부식전류밀도 변화를 분석하는 실험이다. 그 결과는 **Fig. 4.10**에 나타내었다.

이 정전위 측정에 의한 분석 결과에 의하면 도장 피복한 정상적인 시험편이 가장 낮은 전류 밀도를 나타내었다. 이것은 도장 피복에 의한 통전성이 떨어짐에 의한 것으로 사료된다. 그 다음으로 Al 29-4C, STS 2205, STS 316, STS 304의 모재부 및 Al 29-4C, STS 2205의 클래딩 접합부의 순으로 전류 밀도가 높게 나타났다. 한편, STS 304, STS 316의 클래딩 접합부 및 강판, 도장 피복에 결함이 난 강판의 경우에는 보다 높은 전류밀도를 나타내었다. 이 정전위 측정결과 역시 앞서 측정된 양극분극거동 결과와 유사한 경향에 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.11은 정전위 실험 전후의 모재부 및 STS 클래딩 접합부의 표면 상태를 관찰 비교한 것을 나타내고 있다. 강판 및 도장 피복에 결함을 낸 시험편의 경우에는 사진에서와 같이 육안으로 구별될 정도의 부식이 발생하였으나, 스테인리스강의 경우에는 육안으로 관찰 구분하기가 용이하지 않았다.

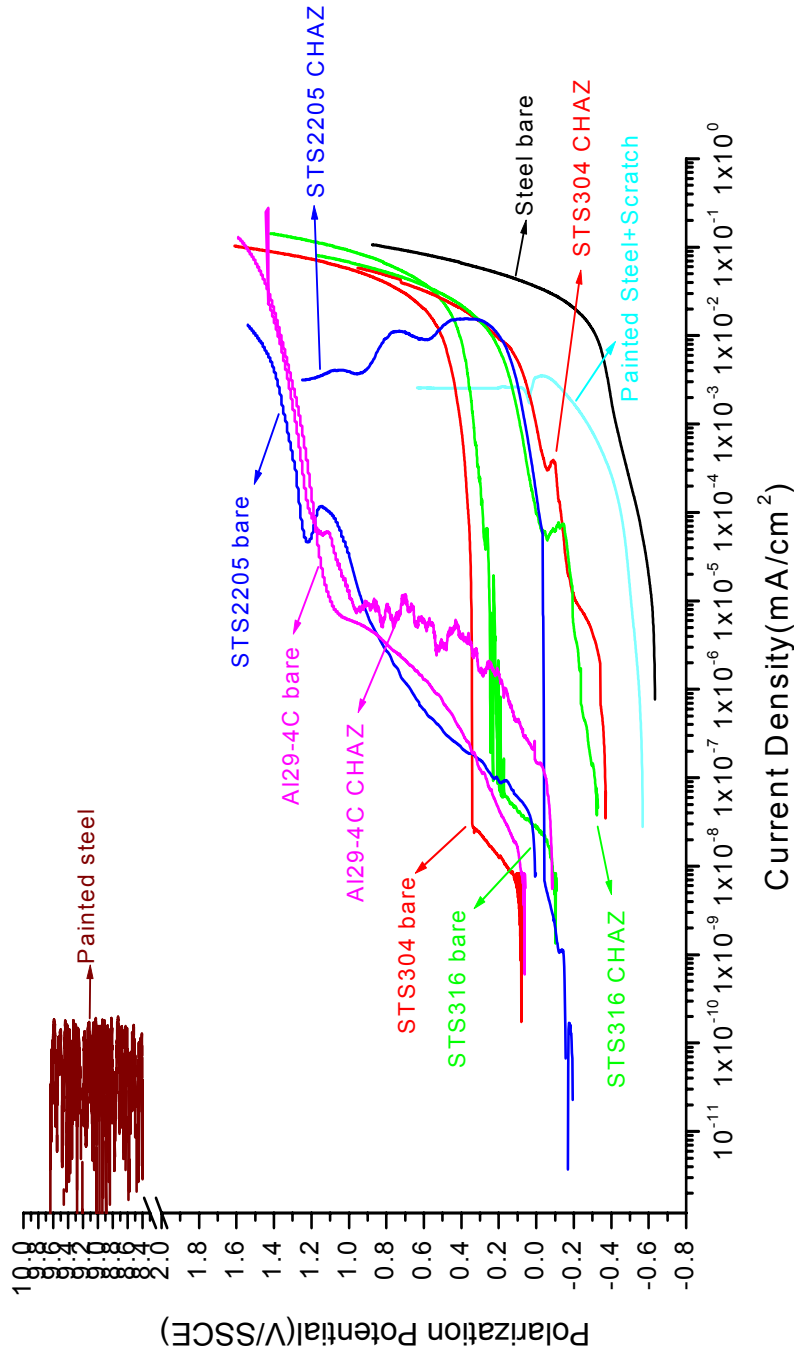


(a) Anodic polarization measurement curves of test specimens bare parts in natural sea water
 Fig. 4.8 Anodic polarization behavior curves of test specimens measured in natural sea water





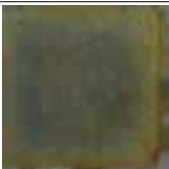
(b) Anodic polarization measurement curves of STS CHAZ in natural sea water

Fig. 4.8 To be continued



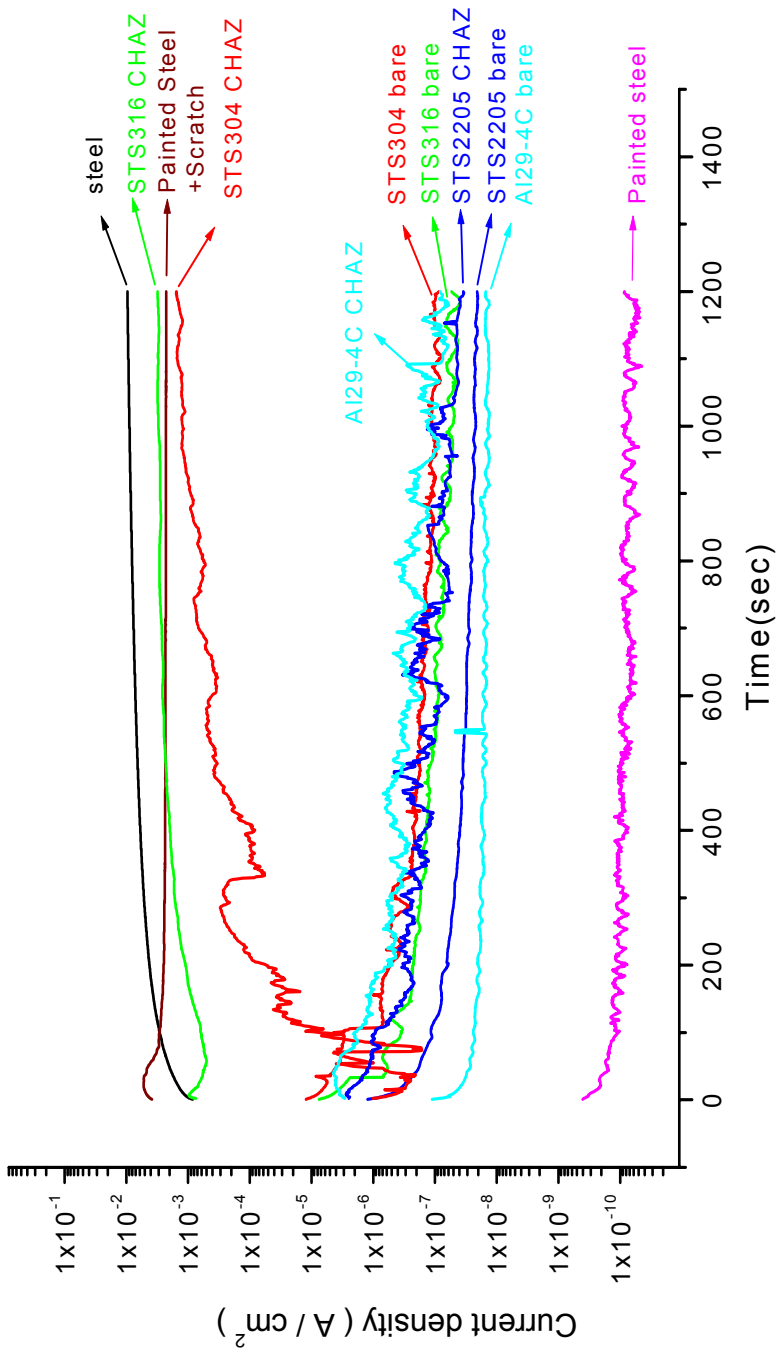
* CHAZ : Cladding Heat-stress Affected Zone

(c) Anodic polarization measurement curves of test specimens in natural sea water
 Fig. 4.8 To be continued

No	Before	After	No	Before	After
Fe bare					
Paint-Fe bare			Painted steel+ scratch		
STS304 bare			STS304 cladding part		
STS316 bare			STS316 cladding part		
STS2205 bare			STS2205 cladding part		
Al29-4C bare			Al29-4C cladding part		




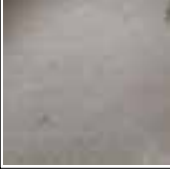


3cm

Fig. 4.9 Surface observation before and after anodic polarization test



* CHAZ : Cladding Heat-stress Affected Zone

Fig. 4.10 Static potential measurement-current density curves of test specimens measured in natural sea water

No	Before	After	No	Before	After
Steel					
Paint-steel bare			Painted steel+ scratch		
STS304 bare			STS304 Cladding Part		
STS316 bare			STS316 Cladding Part		
STS2205 bare			STS2205		
Al29-4C bare			Al29-4C weld		

3cm

Fig. 4.11 Surface observation before and after static potential measurement

4.2.5 해수환경 중 침지노출 부식실험 결과

여기서는 강판, 도장 피복된 강판, 도장 피복에 'x'로 결함을 낸 강판, 클래딩 접합된 스테인리스강 (STS 304, STS 316, STS 2205, AI 29-4C) 및 CO₂ 용접된 스테인리스강(STS 304, STS 316, STS 2205, AI 29-4C)의 시험편을 60일간 자연해수 중 침지하여 전위 변화 및 외관 관찰을 실시하였다.

(1) 전위 변화 측정 결과

시험편의 전위 변화를 60일간 측정한 결과를 Fig. 4.12에 나타내었다. 이 Fig.에서 보이는 것처럼 도장강판, STS 2205, AI 29-4C가 상대적으로 귀(noble)한 전위 값을 나타내었다. 도장강판의 경우는 도장피복에 의한 영향으로 거의 전위 변화가 없이 일정하였으며, STS 2205와 AI 29-4C 스테인리스강 박판의 경우는 전위 거동이 -50 ~ -100 mV/SSCE 정도의 상대적으로 높은 상태에서 안정적으로 나타났다. 또한, STS 304의 경우는 전위 거동이 약 -150 mV/SSCE 정도였으며, STS 316의 경우는 초기에 전위거동 변화가 약간 있었으나 -100 mV/SSCE 정도의 전위 값이 나타났다. 강판 및 도장피복에 'x' 결함을 낸 강판의 경우에는 전위값이 -500 mV/SSCE 까지 급격하게 떨어진 이후 -600 mV/SSCE 정도에서 안정화되는 경향을 나타냈다. 또한 여기서 클래딩 접합된 스테인리스강의 경우가 모재부 및 클래딩 접합부의 자연전위 측정값과 상이한 것은 노출부위에 모재부 및 클래딩 접합부를 모두 포함하고 있기 때문이다. 그러나 부식 전위의 차이는 있었으나, 그 순서는 앞서 4.2.2절에서 설명하였던 자연전위 거동 결과와 유사한 경향으로 해석 가능하였다.

한편, CO₂ 용접된 스테인리스강(STS 304, STS 316, STS 2205, AI 29-4C)의 용접부 전위 거동은 강판의 전위 거동과 비슷한 약 -600 mV/SSCE 정도를 나타냈다. 이것은 CO₂ 용접에 의하여 스테인리스 박판이 용융되어 강판이 일부 노출된 결과로 확인할 수 있었다. 일반적으로 스테인리스강을 용접하는 경우는 CO₂에 의해 용접을 하지는 않으나 현재 조선소에서 각부의 강판을 조립하기 위해 용접하는 공정을 그대로 하여 진행했을 때를 가정하여 실시한 것이다. 결국 이

것은 얇은 스테인리스강 박판은 물론 하부의 강판도 같이 용접하여 조립 가공하는 것에 현행 CO₂ 용접가공 방법으로는 용이하지 않다는 것을 의미하는 것이라고 할 수 있다. 따라서 이와 같은 스테인리스강 박판을 실제 선박 적용 시에는 선체 조립을 위한 용접방법 궁리 또는 클래딩 박판의 손상 영향에 대한 대책이 별도로 강구되어야 할 것이다. 그러나 만약 일부 손상부가 발생하는 것에 대하여서는 그에 대한 적절한 방식 대책이 필요할 것으로 사료된다.

(2) 실험 전후의 외관 관찰

Fig.4.13 ~ 4.15에서는 60일간 자연해수 중 침지 노출 전후의 시험편에 대한 외관 비교 관찰 사진을 나타낸다. 즉, 강판의 경우에는 전면에 걸쳐 고른 일반적인 부식이 진전된 것을 알 수 있었으며, 도장 피복된 강판은 표면 변화가 없었다. 그러나 도장 피복에 결함을 만든 강판의 경우 결함부에 부식이 생성된 것을 확인 할 수 있었다. 또한 STS 304나 STS 316의 경우에는 클래딩에 의한 열 영향부 및 노출면 끝단의 틈부에 일부 부식이 발생한 것을 알 수 있었다. 한편 STS 2205 및 A1 29-4C의 경우에는 외관상으로 부식이 발견되지 않았다.

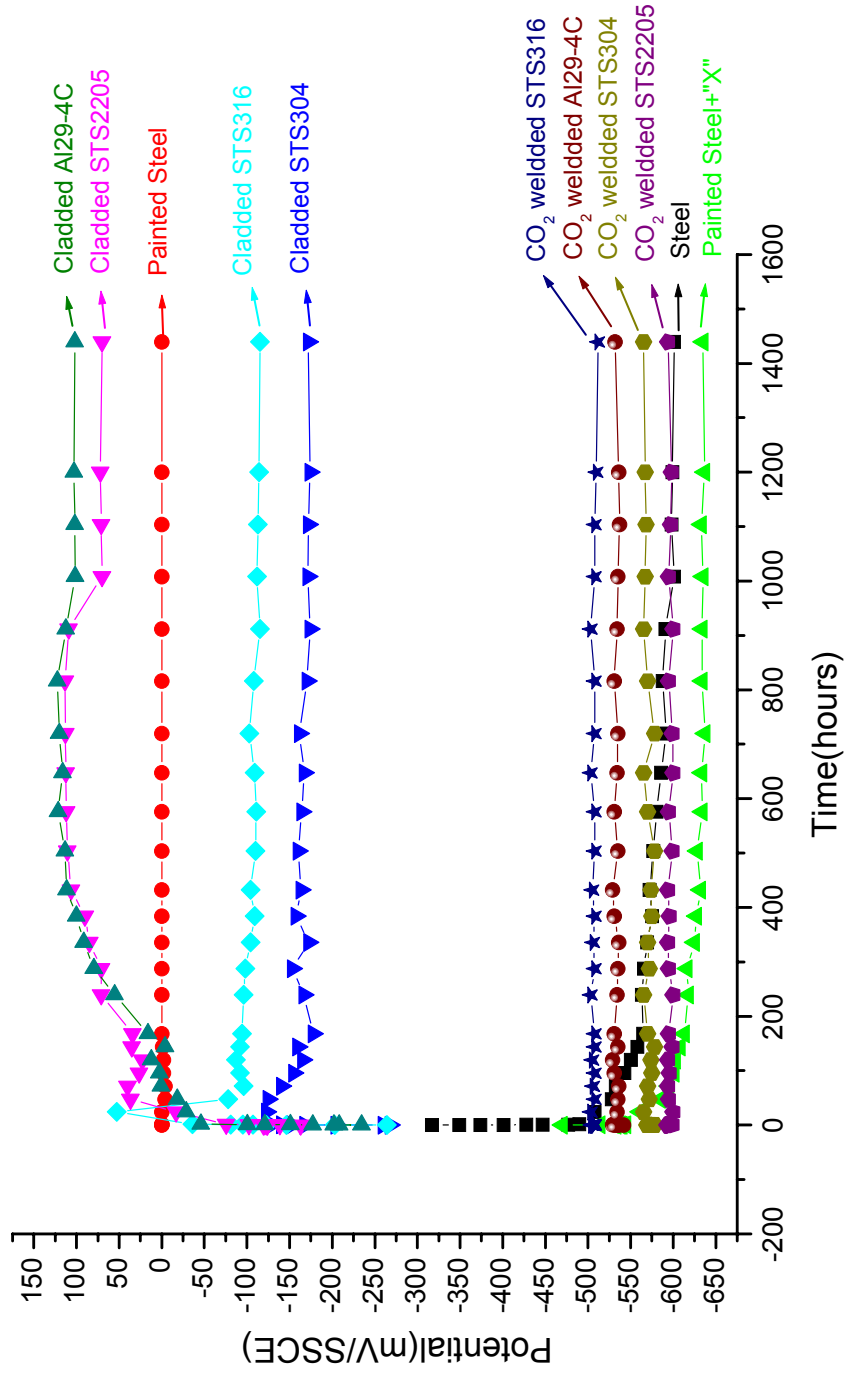





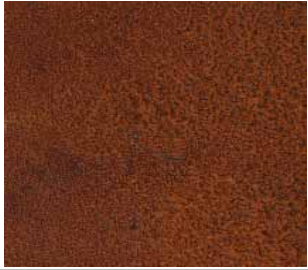






















Fig. 4.12 Natural potential behavior of test specimens measured in sea water during 1440 hours (60 days)

	Steel plate		Painted steel plate		Painted steel plate + "X" scratch	
	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days
NO.1						
NO.2						









3cm

Fig. 4.13 Surface observation before and after immersion test of steel and painted steel (after 60days)

	Cladded STS304		Cladded STS316		Cladded STS2205		Cladded STS304	
	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days
No.1								
No.2								

3cm

Fig. 4.14 Surface observation before and after immersion test of cladded stainless steel (after 60 days)

STS304	Before test		After 60 days	
	Before test		After 60 days	
STS2205	Before test		After 60 days	
	Before test		After 60 days	

1cm

Fig. 4.15 Surface observation before and after immersion test of CO₂ welded stainless steel (after 60 days)

4.3 해수환경 중 스테인리스강 부식 및 방식 메커니즘 해석

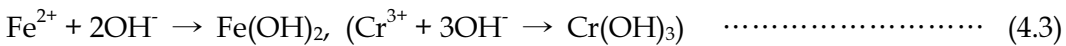
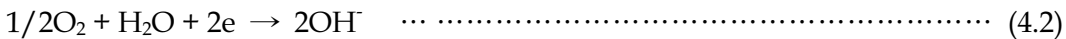
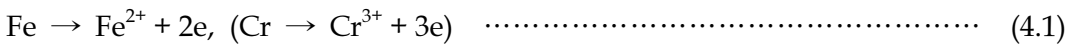
이상의 침지노출 실험에서 해수환경 중 스테인리스강은 국부부식이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 여기서는 이들 스테인리스강이 해수 환경 중 부식되는 원인 및 스테인리스강에 음극방식을 적용했을 때를 가정하여 그 원리를 해석 정리해 보고자 하였다.

4.3.1 무방식한 스테인리스강의 부식 메커니즘

스테인리스강은 일반적인 중성 환경에서 스테인리스강 표면에 Cr_2O_3 라고 하는 자연 산화피막(부동태막)으로 인해 안정화된다. 그러나 스테인리스강은 중성 환경 중이라고 할지라도 Cl^- 와 같은 할로겐 이온이 존재하는 분위기에서는 스테인리스강 표면에 형성된 산화피막이 파괴되어 국부적으로 부식되는 공식(pitting) 및 틈부식(crevice corrosion)특성을 나타내는 것이 일반적이다.

Fig. 4.16은 본 실험에서 무방식한 클래딩한 스테인리스강의 해수환경 중 부식발생 메커니즘에 관한 모식도를 나타내고 있으며, 그 과정은 다음과 같다.

클래딩한 스테인리스강 시험편은 시험편 노출면 끝단부에 존재하는 틈부위 등에서 클래딩에 의한 열응력영향에 의한 결함 또는 기계적인 결함이 있는 곳에서 우선적으로 부식이 발생하게 되며, 스테인리스강 표면의 Cr_2O_3 의 산화피막이 파괴되면서 (4.1), (4.2), (4.3) 반응이 진행되는 것으로 사료된다.



시간의 경과에 따라 스테인리스강의 부식부위에서는 해수 중 용존 산소 (O_2)가 (4.2)반응식의 진행과 더불어 (4.3)반응으로 소모되어 산소농도가 희박해짐에 따라서 스테인리스강의 국부부식 부위에서는 OH^- 의 형성이 어렵게 되면

서, 상대적으로 Fe^{2+} 와 결합이 용이하게 되는 $\text{OH}^- < \text{Cl}^-$ 조건이 진행된다. 상대적으로 양극인 표면에서 용출한 Fe^{2+} 는 (4.4), (4.5) 반응에서 나타낸바와 같이 Cl^- 와 결합하여 국부적으로 산성화되면서 급격한 공식이 진행되는 것으로 사료된다.

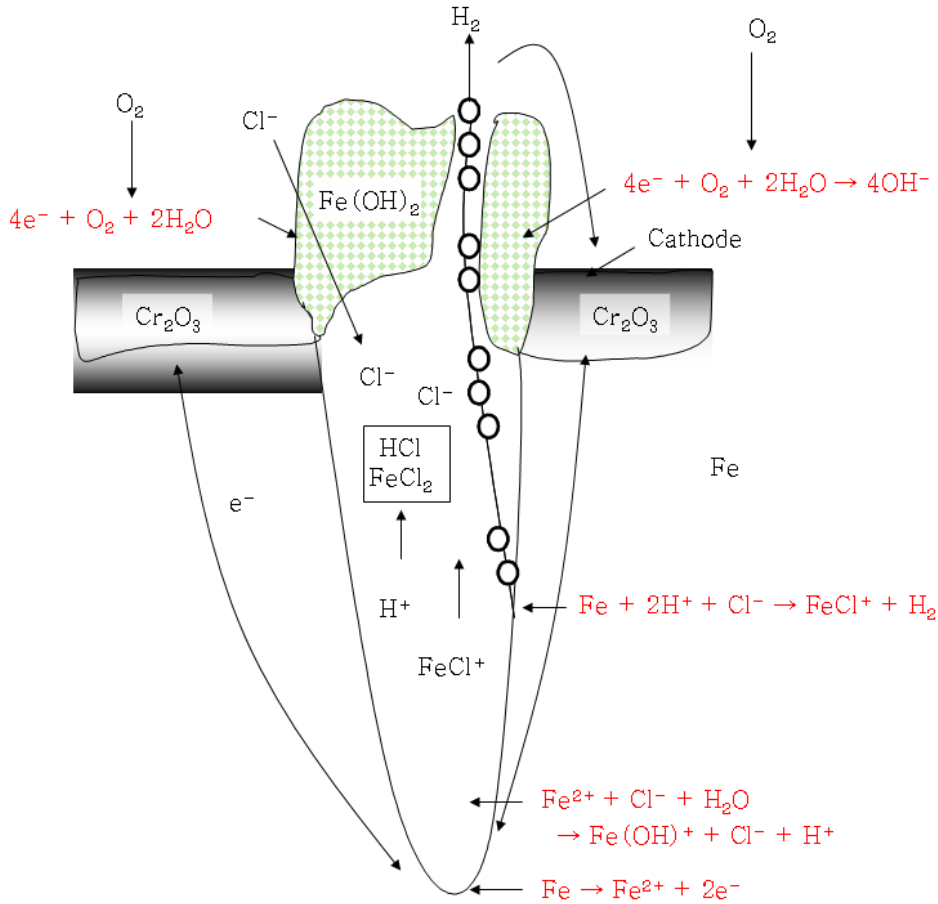
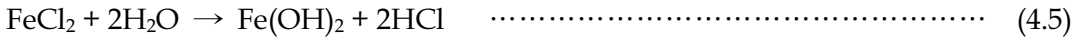
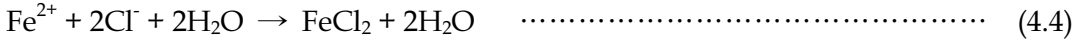


Fig. 4.16 Corrosion mechanism of stainless steel in sea water environment with Cl^-

4.3.2 음극 방식한 스테인리스강의 방식 메커니즘

앞에서 설명한 바와 같이 일반적으로 스테인리스강과 같이 부동태 산화피막에 의한 내식성을 갖는 금속은 공식이나 틈부식에 특히 민감하여 Cl^- 이온과 H^+ 이온에 의하여 쉽게 부동태피막이 파괴된다. 그러나 공식이나 틈부식이 발생하기 위해서는 활성화 에너지 장벽을 넘어야 한다. 이때, 긴 잠복시간이 요구되고 일단 부식이 발생하면 가속도적으로 증가한다. 즉, 스테인리스강에서 틈부식으로 인해 금속(Fe^{2+})이 가속도적으로 부식되면 자기증식(self-propagating) 과정을 거쳐 Cl^- 이온농도가 틈 외부에 비해 3~10배 정도 많아지고, pH는 2~3 정도의 강산성으로 변화한다. 또한, 틈 내부는 부식속도가 증가할수록 그 인접영역 표면에서는 산소 환원속도가 더욱 빨라지고 결국 부식은 틈 내부에만 국한되고 다른 영역은 거의 부식이 발생하지 않게 된다. 따라서 스테인리스강의 방식을 위해서는 금속이 이온화(Fe^{2+}) 되는 것을 방지하면 되는데, 이를 위한 방식방법으로는 희생양극을 이용한 음극방식법이 효과적이라고 생각된다. Fig. 4.17은 해수 중 희생양극에 의한 스테인리스강의 음극방식에 대한 원리를 나타낸 모식도이다. 즉, 해수와 직접 접하는 곳에 스테인리스강보다 이온화 경향이 큰 희생양극을 설치하면 양극이온이 희생적으로 용출되면서 이동한 전자가 스테인리스강 표면 전체에 수산기 이온을 생성하는 $4e^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 와 같은 환원 반응으로 스테인리스강의 표면을 보호하며 음극방식 되는 것으로 추정할 수 있다.

한편, 이때 중요한 것은 스테인리스강 보다 이온화 경향이 큰 금속 즉, 전위 값이 낮은 금속은 어떤 금속이라도 가능한 것이 아니라 이 스테인리스강의 최적 방식전위인 $-850 \sim -1000 \text{ mV/SSCE}$ 를 유지시킬 수 있는 금속을 희생 양극으로 선정해야 효과적일 것으로 사료된다²²⁾.

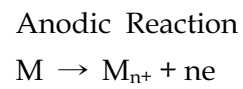
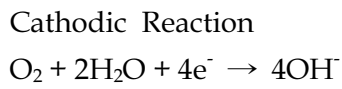
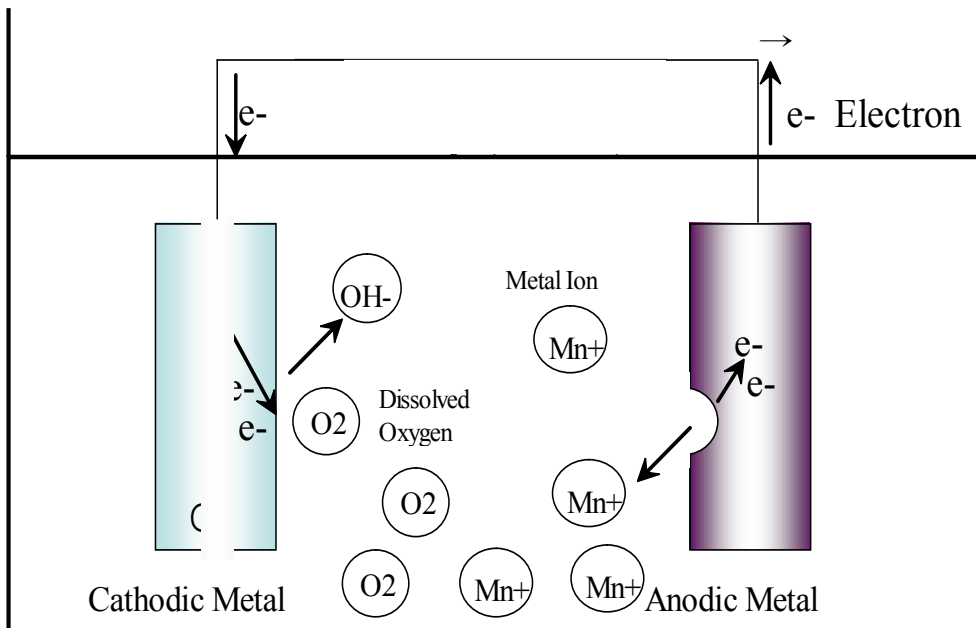


Fig. 4.17 Mechanism of cathodic protection of stainless steel in sea water

4.4 스테인리스강의 음극방식 성능실험 결과

여기서는 본 실험에서 선정된 각종 스테인리스강이 클래딩에 의한 열응력이 나 조립용접공정 등에 의해 발생 할 수 있는 손상 결함을 고려하여 해수 환경 중 알루미늄 또는 아연 합금을 희생양극으로 연결하여 음극방식 했을 경우의 효과에 대한 결과를 정리하였다. 우선, 스테인리스강의 침지노출 및 방식실험에 사용한 희생양극(Al, Zn)의 성능을 알아보기 위해 천연해수 중 외부로부터 전류를 흘려 양극의 유효전기량 또는 전류효율 및 양극전위를 측정하였다. 이 성능시험 후에는 희생양극 재료별 무게 변화량, 희생양극 전위변화, 실험 전/후 희생양극 형상을 비교분석 함으로써 실제 시험편의 침지노출 실험에 사용할 음극방식용 희생양극의 양극효율을 확인 검토 하였다.

4.4.1 양극효율 측정 실험 결과

(가) 시험편 무게변화량

양극 효율 측정 실험 이후 동전량계 및 각각의 양극의 무게를 계측하였다.

Table 4.3은 본 실험에서 사용한 Al 및 Zn양극 시험편의 무게 계측 결과를 나타낸다.

(나) 평균 이론전기량(A · h/g)

희생양극의 평균이론전기량은 계산에 의해서 환산되었으며, 그 값은 Al은 2.91 (A · h/g) 였고 Zn은 0.83 (A · h/g) 이었다.

(다) 유효전기량 (A · h/g)

$$\text{Al-1} \Rightarrow \frac{4.04/1.186}{1.35} = 2.52, \text{ Al-2} \Rightarrow \frac{4.04/1.186}{1.24} = 2.75$$

$$\text{Al-3} \Rightarrow \frac{4.04/1.186}{1.27} = 2.68, \text{ Al-4} \Rightarrow \frac{4.04/1.186}{1.28} = 2.66$$

$$\text{Zn-1} \Rightarrow \frac{4.20/1.186}{4.32} = 0.82, \text{ Zn-2} \Rightarrow \frac{4.20/1.186}{4.38} = 0.81$$

$$\text{Zn-3} \Rightarrow \frac{4.20/1.186}{4.45} = 0.80, \text{ Zn-4} \Rightarrow \frac{4.20/1.186}{4.32} = 0.82$$

(라) 효율

$$\text{Al-1} \Rightarrow \frac{2.52}{2.91} \times 100 \approx 86.60\%, \text{ Al-2} \Rightarrow \frac{2.75}{2.91} \times 100 \approx 94.50\%$$

$$\text{Al-3} \Rightarrow \frac{2.68}{2.91} \times 100 \approx 92.10\%, \text{ Al-4} \Rightarrow \frac{2.66}{2.91} \times 100 \approx 91.41\%$$

$$\text{Zn-1} \Rightarrow \frac{0.82}{0.83} \times 100 \approx 98.80\%, \text{ Zn-2} \Rightarrow \frac{0.81}{0.83} \times 100 \approx 97.59\%$$

$$\text{Zn-3} \Rightarrow \frac{0.80}{0.83} \times 100 \approx 96.39\%, \text{ Zn-4} \Rightarrow \frac{0.82}{0.83} \times 100 \approx 98.80\%$$

Table. 4.3 Weight change of Al and Zn sacrificial anode

(unit : g)

Type	Before	After	Weight loss
Cathode (for Al)	20.81	24.85	4.04(+)
Cathode (for Zn)	18.95	23.15	4.20(+)
Al-1	121.00	119.65	1.35(-)
Al-2	126.03	124.79	1.24(-)
Al-3	123.66	122.39	1.27(-)
Al-4	123.52	122.24	1.28(-)
Zn-1	249.89	245.57	4.32(-)
Zn-2	246.97	242.59	4.38(-)
Zn-3	244.27	239.82	4.45(-)
Zn-4	251.64	247.32	4.32(-)

4.4.2 양극 효율 측정 전, 후의 형상변화 및 전위변화

Fig. 4.18 ~ 4.19는 Al과 Zn의 양극효율 측정시험 전·후의 동전량계 형상을 나타낸 것이다. 실험 후에는 표면에 움푹패인 형상의 부식이 나타났으나, Al, Zn이온의 부착에 따른 무게의 증가 현상이 나타났다. Fig. 4.20은 Al 양극효율 측정시험 전·후의 Al 시험편으로 형상이 공식(pitting)형태로 심한 부식현상을 보였다. Fig. 4.21에서는 Zn 양극효율 측정시험 전·후의 Zn 시험편이 균일한 형태로 심한 부식현상이 있다는 것을 나타냈다. 이때, 실험후의 무게를 측정된 결과에 의하면, Zn의 양이 더 많이 부식된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.22는 Al 및 Zn 양극효율 측정시험 중 양극의 전위변화를 나타내었다. Al의 경우 초기에 Al_2O_3 라는 부동태 산화피막이 형성되어있어 전위값이 상대적으로 높은 -870 mV/SSCE 정도에서 약 4일이 경과한 시점까지 부동태 피막이 파괴됨으로 인하여 전위가 떨어져 -1050 mV/SSCE 정도로 안정화 되는 것을 관찰할 수 있었다. 반면 Zn의 경우는 $-1020\text{ mV} \sim -980\text{ mV/SSCE}$ 정도로 안정화된 전위값 변화를 나타내었다.

Fig. 4.23은 Al 및 Zn 양극효율 측정시험 후 1시간 동안 측정한 양극의 전위 변화(개로전위) 값의 변화 곡선을 나타낸다. Al의 경우 예는 초기 10분 동안 -1250 mV/SSCE 로 떨어진 후 나중에는 -1100 mV/SSCE 로 안정화 되는 것을 관찰할 수 있었다. 반면 Zn의 경우에는 $-1020\text{ mV} \sim -1030\text{ mV/SSCE}$ 으로 안정적으로 전위가 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다.



Fig. 4.18 Comparison of cathode specimens (for Al sacrificial anode)

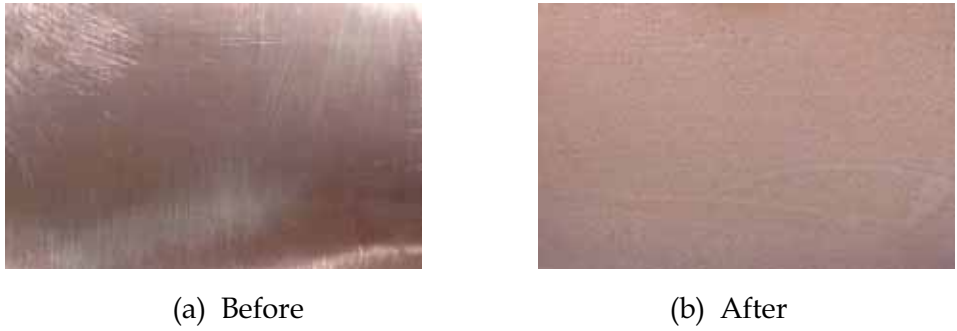


Fig. 4.19 Comparison of cathode specimens (for Zn sacrificial anode)







	No.1	No.2	No.3	No.4
Before				
After				

Fig. 4.20 Comparison of specimens before and after experiment for Al sacrificial anodes

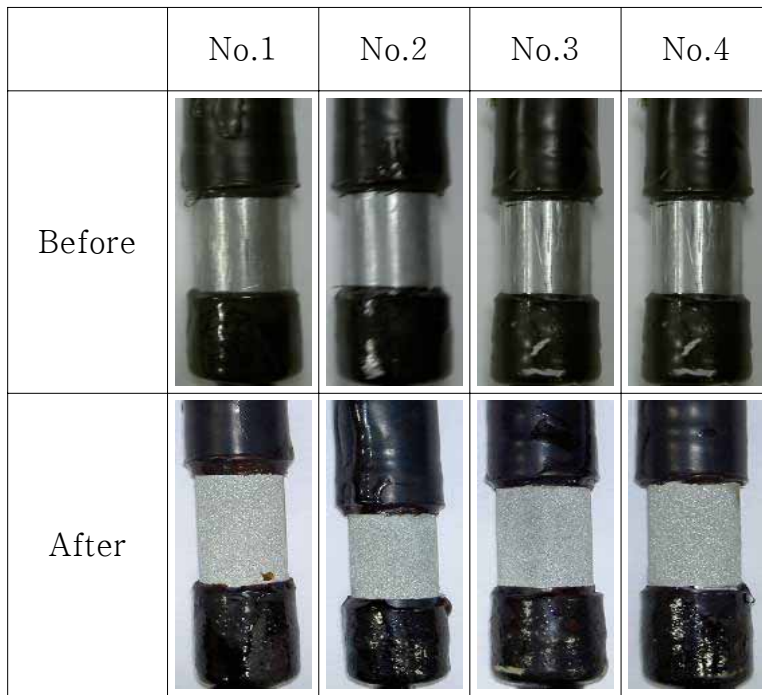


Fig. 4.21 Comparison of specimens before and after experiment
Zn sacrificial anodes

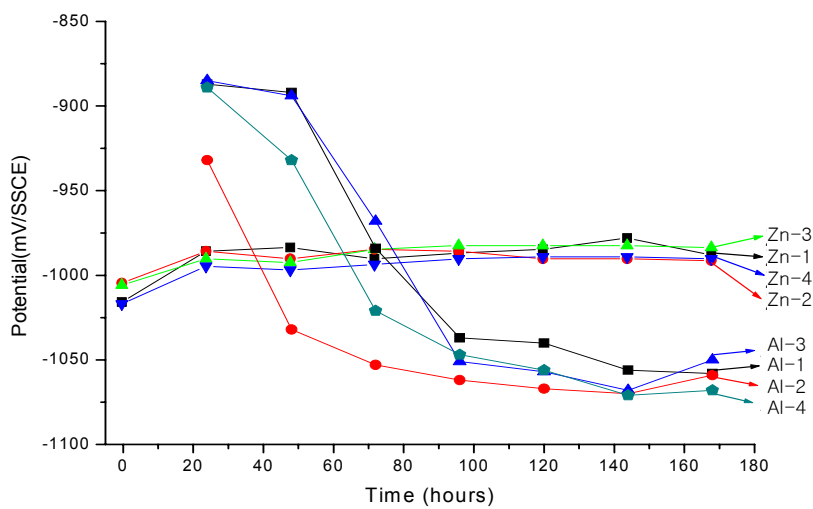


Fig. 4.22 Potential change of Al and Zn anodes during efficiency test

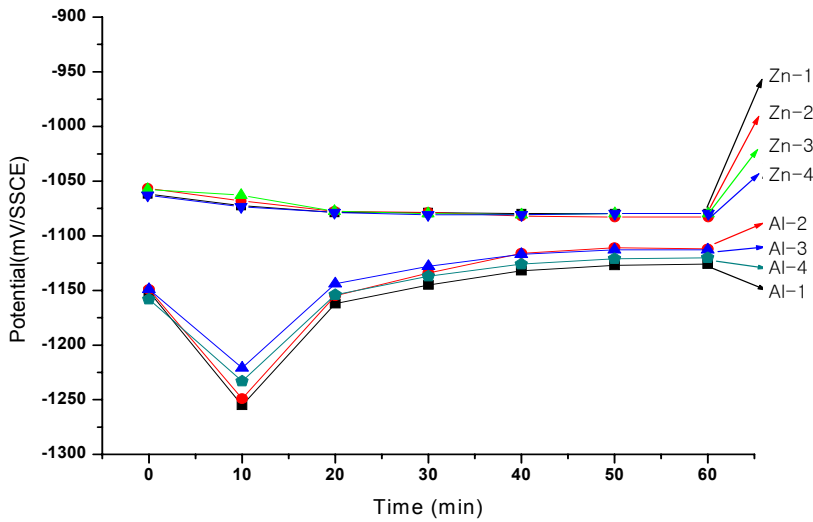


Fig. 4.23 potential change of Al and Zn anodes after efficiency test (1 hour)

4.4.3 침지노출 및 방식실험 시험편의 전위 측정 결과

4.2.5절에서 침지노출 실험과 같은 조건에서 강판, 도장 피복된 강판, 도장 피복에 'x'로 결함을 낸 강판, 클래딩 접합된 스테인리스강 (STS 304, STS 316, STS 2205, Al 29-4C)에 대하여 Al 및 Zn 희생양극을 이용한 음극방식을 60일간 실시하여 방식 성능을 확인하여 보았다. 또한 선체 조립 과정 중 CO₂ 용접된 스테인리스강(STS 304, STS 316, STS 2205, Al 29-4C) 박판이 용융되어 선체가 노출되는 것을 그대로 가정하여 Zn 희생양극을 이용하여 방식성능을 확인하였다.

(1) 전위 변화 측정 결과

Al양극에 의한 음극방식 조건에서의 모든 시험편의 경우에는 약 -950 mV/SSCE 정도의 안정적인 전위변화를 나타내었다. 또한 Zn양극에 의한 음극방식 조건의 모든 시험편은 약 -1000 mV/SSCE 대의 안정적인 전위 변화를 나타내었다. Fig. 4.24는 무방식 시험편의 전위 변화와 Al 및 Zn 희생

양극을 이용한 음극방식 조건에서의 전위 변화를 비교한 결과를 나타낸다.

(2) 실험 전 후의 외관관찰

무방식 상태의 강판 및 도장 피복에 결함을 낸 강판의 경우는 부식이 발생하였으나 Al 및 Zn 양극에 의한 방식시험편에서는 부식이 관찰되지 않았다. 또한 클래딩한 스테인리스강 STS 304 및 STS 316을 무방식한 상태에서는 클래딩에 의한 열영향부 및 노출면 끝단부에서 틈부식이 발생하였으나, 희생양극에 의한 방식시험편에서는 부식이 전혀 발생하지 않았다. 그리고 CO₂ 용접된 스테인리스강의 경우에도 희생양극에 의해 음극 방식한 시험편은 부식이 발생하지 않았다.

한편, 본 실험에서 사용한 Al 및 Zn양극의 경우에는 약 3일정도 경과한 시점부터 일부분이 떨어져나가기 시작하였다. 또한 30일정도 경과한 시점에서는 떨어져 나온 양극이 시험편 표면에 침전되는 현상이 관찰되었다. Fig. 4.25 ~ 4.27은 실험 전 그리고 60일 경과 시점의 시험편 표면 사진을 비교한 것이다.

(3) 희생양극의 무게 변화 및 형상 변화 관찰

Table 4.4 ~ 4.5는 침지 노출 실험에 사용된 희생양극인 알루미늄 및 아연의 중량을 실험 전후에 측정하여 감소한 양을 나타낸 것이다. 또한 Fig. 4.28 ~ 4.29에는 실험 전과 실험 60일 이후 양극의 형상 변화를 관찰한 것이다. 실험 전, 후의 사진관찰에 의하면, Al 양극의 경우는 끝단 부분이 집중적으로 부식되었으나, Zn 양극의 경우는 양극이 전면적으로 부식되었다. 이때, 부식된 희생양극의 종류별 중량변화를 측정하여 보면, Zn이 Al합금양극의 경우보다 많이 감소된 것을 알 수 있었다.

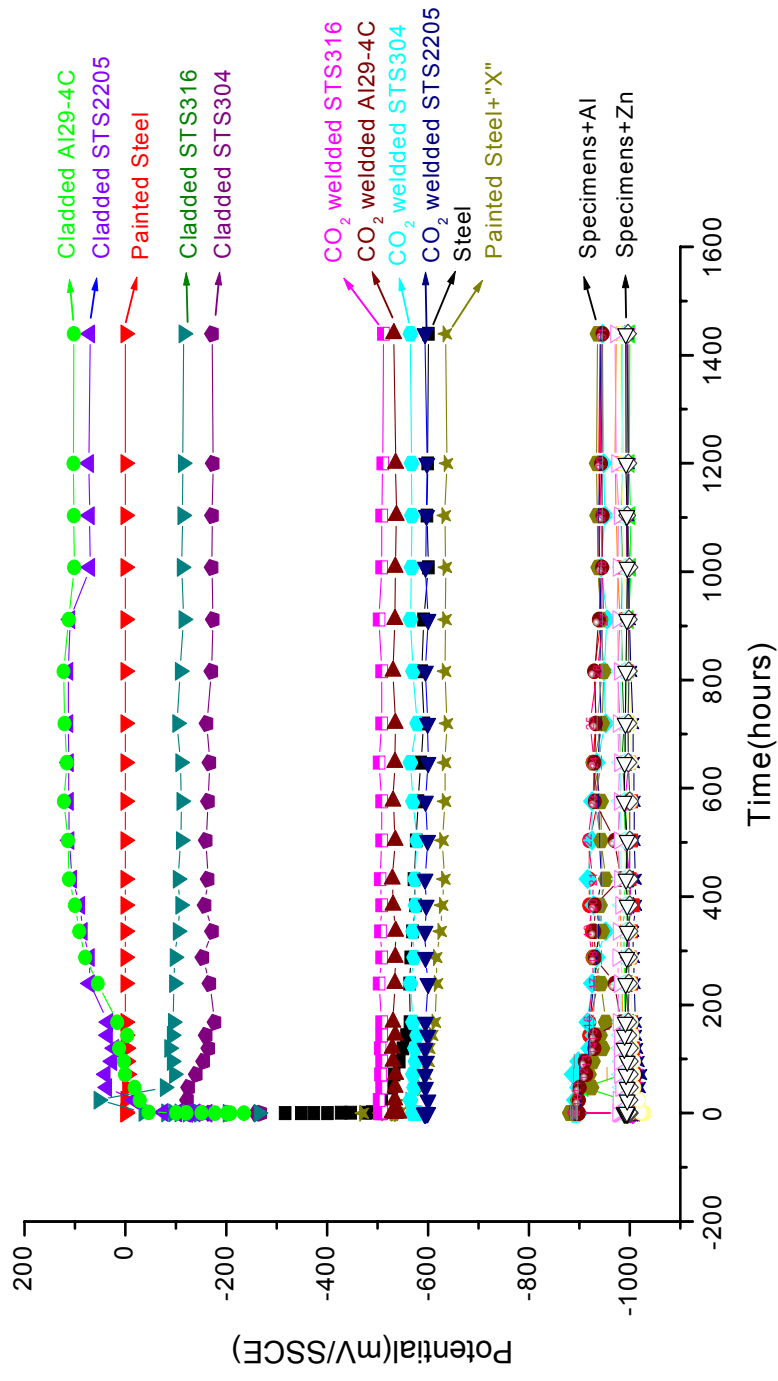


























Fig. 4.24 Potential measurement curves of each material for 60 days

	Steel Plate		Painted Steel Plate		Painted Steel Plate + "X" Scratch	
	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days
NO anode						
Al anode						
Zn anode						

















3cm

Fig. 4.25 Surface observation before and after immersion test of steel and painted steel

	Cladded STS304		Cladded STS316		Cladded STS2205		Cladded STS304	
	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days
NO anode								
Al anode								
Zn anode								

3cm

Fig. 4.26 Surface observation before and after Immersion test of Cladded stainless steel (60days)

	CO ₂ welded STS304		CO ₂ welded STS316		CO ₂ welded STS2205		CO ₂ welded Al29-4C	
	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days	Before test	After 60 days
NO anode								
Zn anode								

1.5cm

Fig. 4.27 Surface observation before and after immersion test of CO₂ welded stainless steel

Table. 4.4 Weight change of Al anode for immersion test

(unit : g)

Type	Anode	Before test	After 60 days	Difference
Steel	No.1	44.2102	44.1007	0.1095
	No.2	44.307	44.2422	0.0648
Painted-Steel	No.1	31.1275	31.0953	0.0322
	No.2	44.2930	44.2423	0.0507
Painted steel + scratch	No.1	43.0851	43.0286	0.0565
	No.2	31.3877	31.3445	0.0432
Cladding STS 304	No.1	44.7857	44.6315	0.1542
	No.2	44.1189	43.9539	0.1650
Cladding STS 316	No.1	30.9434	30.8507	0.0927
	No.2	30.6453	30.5436	0.1017
Cladding STS 2205	No.1	44.4134	44.2616	0.1518
	No.2	43.7649	43.6650	0.0999
Cladding Al29-4C	No.1	44.7286	44.6636	0.0650
	No.2	30.9622	30.8840	0.0782

Table. 4.5 Weight change of Zn anode for immersion test

(unit : g)

Type	Anode	Before test	After 60 days	Rate
Fe	No.1	68.8716	68.5095	0.3621
	No.2	68.5137	68.205	0.3087
Paint-Fe	No.1	70.3264	70.2586	0.0678
	No.2	69.9375	69.8681	0.0694
Painted steel + scratch	No.1	67.4704	67.4333	0.0374
	No.2	70.2476	70.1783	0.0693
Cladded STS 304	No.1	71.0396	70.6675	0.3721
	No.2	68.5814	68.2065	0.3749
Cladded STS 316	No.1	68.4685	67.917	0.5515
	No.2	70.8809	70.5086	0.3723
Cladded STS 2205	No.1	67.4129	67.0776	0.3353
	No.2	70.0928	69.6096	0.4832
Cladded Al29-4C	No.1	69.9804	69.7179	0.2625
	No.2	69.9316	69.6865	0.2451
CO ₂ weld STS 304		69.4731	69.0923	0.3808
CO ₂ weld STS 316		61.2204	60.8446	0.3758
CO ₂ weld STS 2205		67.7857	67.4487	0.337
CO ₂ weld Al29-4C		67.9626	67.694	0.2686




























	No. 1 Al anode		No. 2 Al anode	
	Before	After	Before	After
Fe				
painted steel				
painted steel + scratch				
Cladding weld STS304				
Cladding weld STS316				
Cladding weld STS2205				
Cladding weld A129-4C				

Fig. 4.28 Comparison of Al anode before and after immersion test













































	NO.1 Zn anode		NO.2 Zn anode	
	Before	After	Before	After
Fe				
painted steel				
painted steel + scratch				
Cladded STS 304				
Cladded STS316				
Cladded STS2205				
Cladded Al29-4C				
CO ₂ weld STS 304				
CO ₂ weld STS 316				
CO ₂ weld STS 2205				
CO ₂ weld Al29-4C				

Fig. 4.29 Comparison of Zn anode after immersion test

5. 결론

천연해수환경 중 강판에 클래딩한 스테인리스강 박판의 부식 및 방식 특성에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 선박의 부식 현황에 대하여 조사한 결과에 의하면, 유조선의 부식율이 다른 종류의 선박에 비하여 높았으며, 그 중에서도 밸러스트 탱크의 부식율이 선체 각부에 비하여 높다는 것을 알 수 있었다. 따라서 현재와 같은 도장 방식법을 이용하여 방식하는 밸러스트 탱크의 경우에는 주기적인 검사를 통한 안전유지관리가 중요할 것으로 사료된다.
- (2) 천연해수 환경 중 선박의 밸러스트 탱크 방식용으로 사용되어지고 있는 재료 및 강판에 클래딩한 스테인리스강 박판에 대한 자연전위, 전기화학적 분극, 정전위 부식측정 및 60일간의 해수 중 침지노출 부식실험한 결과에 의하면, 'Al 29-4C > STS 2205 > 도장피복강판 > STS 316 > STS 304 > 도장피복이 손상된 강판 > 강판'의 순으로 내식성이 양호한 것으로 나타났다. 즉, 도장 강판의 경우에는 피복이 손상된 부위에서 내식성이 현저히 저하되었고, STS 304 및 STS 316 스테인리스강 박판의 경우에는 클래딩 접합에 의한 열응력 및 틈 부위에서 국부적인 부식이 발생하였다. 한편, 강판에 클래딩 접합한 STS 2205 및 Al 29-4C 스테인리스강 박판의 경우는 무손상의 도장강판과 근사하게 낮은 부식전류밀도의 우수한 내식성을 나타냈다. 따라서 향후에는 이들 스테인리스강 박판이 현행의 도장 방식을 대체할 수 있는 응용 클래딩 소재로서 가장 유효할 것으로 사료된다.
- (3) 실제 선박의 블록을 조립하는 공정에서 일반적으로 사용되고 있는 CO₂ 용접방법에 의해 강판상 클래딩된 스테인리스강 박판 소재를 용접한 결과에 의하면, 이 소재 중 얇은 스테인리스강 박판이 용접열에 의해 용융됨에

따라 강기판의 일부가 노출되어 해수환경 중 부식되는 문제가 발생하였다. 이에 대한 대책으로서 근본적으로는 조립공정의 개선을 통한 해결이 우선적으로 요구되나, 만약 이와 유사한 손상 또는 구조결함 등에 의한 문제발생 가능성이 우려되는 경우에는 희생양극에 의한 전기화학적 음극 방식의 병용 설계도 필요할 것으로 사료된다.

(4) 해수환경 중 스테인리스강의 최적 음극 전위인 $-850 \sim -1,000 \text{ mV/SSCE}$ 를 유지시키기에 적합한 희생양극으로는 아연이나 알루미늄 합금이라고 하는 것을 양극효율측정 실험을 통하여 확인할 수 있었다. 또한 본 침지노출 실험 조건에서 사용한 시험편에 아연 및 알루미늄 합금을 희생양극으로 연결하여 음극방식에 의한 성능을 60일간 관찰한 결과에 의하면, 이들 시험편에 서는 약 $-950 \sim -1,000 \text{ mV/SSCE}$ 의 전위값이 유지되면서 부식이 발생되지 않았다는 것을 검증할 수 있었다.

(5) 이상의 연구를 통해서, 최근 강화되고 있는 선박의 밸러스트 탱크의 도장 방식법을 대체하기 위한 방법으로는 강판에 클래딩한 스테인리스강 박판의 적용 그리고 필요에 따라 음극방식의 병용이 유효하다고 하는 응용 가능성을 제시하였다. 한편, 향후 이와 같은 대체응용방법에 의한 실용적인 설계 적용을 위해서는 강판에 클래딩한 스테인리스강 박판을 연속적으로 조립하는 용접가공 등의 공정이나 탱크 격실 등의 구조적인 측면에서 발생할 수 있는 부분적인 문제에 대한 추가 검토 및 장기신뢰성시험을 통한 종합적인 연구·정리가 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. C.P. Gardiner , R.E. Melchers, "Corrosion analysis of bulk carriers, Part I : operational parameters influencing corrosion rates" Vol. 16, Marine Structures, 2003
2. " Performance standard for protective coatings for dedicated seawater ballast tanks in all types of ships and double-side skin spaces of bulk carriers" Draft resolution MSC. 82/WP.3, 2006
3. Mario N. Tamburri, Kerstin Wasson, Masayasu Matsuda, "Ballast water deoxygenation can prevent aquatic introductions while reducing ship corrosion" ; Elsevier, 2001
4. 임우조, 양학회, 인현만, 이진열, "부식과 방식", 원창출판사, pp.301~305, 1994
5. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Macimilan Publishing Co., pp. 198~208, pp. 292~295, 1992
- 6.李明勳, "부식 및 방식의 개요", 대우종합기계, 전문기술교육, 2000
7. 日本腐蝕防蝕協會, "腐蝕防蝕工學概論", pp. 1~37, 1988
8. 田大熙, 實用防蝕工學, 太和出版社, pp. 18~32, 1990
9. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd edition, pp. 1~115, pp. 357~359, 1996
10. 防蝕技術便覽, 第3券, 防蝕技術, (財)韓國建設防蝕技術研究所, pp. 193~200, 1995
11. Kent R. Van Horr, "Aluminium", American Society for Metals, pp. 209, 1982
12. Evert D.D.During, "Corrosion Atlas" ; Elserier, 1997
13. 系井康彦 外2, 日本輕金屬學會, Vol. 38[2], pp. 114, 1988
14. 当摩 , 日本金屬協會, Vol. 46, pp. 97, 1982

15. 高橋務 , 日本防食技術, Vol. 32, pp. 424~425, 1983
16. 馬飼野信一 , 日本防食技術, Vol. 32, pp. 712~717, 1983
17. "電氣化學便覽", 日本電氣化學協會(丸善(株)), 1985
18. 日本學術振興會, 제 97위원회 전기방식 제 12분과회보고, [유전양극시험법 및 동해설]방식기술, pp. 19, 1970
19. DET NORSKE VERITAS : Cathodic Protection Design, Recommended Practice RP B401, Mar. 1986
20. 防蝕技術便覽, 第3卷, 防蝕技術, (財)韓國建設防蝕技術研究所, pp. 193~200, 1995
21. 水上智夫, 石川一郎, "最近の 船体損傷の 傾向と對策", 日本海事協會, 技術研究所, 研究發表會講演集, pp. 8~9, 1993
22. 李明勳 外2, 日本金屬學會, Vol. 57[6], pp. 686~691, 1993

감사의 글

아무런 연고도 없이 그저 공부가 하고 싶다고 불쑥 찾아온 저에게 흔쾌히 학문의 즐거움을 가르쳐 주시고 보다 깊게 공부할 수 있도록 항상 밤늦은 시간까지 세심한 지도를 해주신 이명훈 지도교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 더 좋은 논문이 될 수 있도록 세심한 심사와 조언을 해주신 김기준 교수님, 김종도 교수님께 머리 숙여 감사드립니다.

본 논문이 나올 수 있도록 시험 재료를 아낌없이 지원하여 주신 정원 엔지니어링의 정주용 사장님, 이주원 상무님께 감사드립니다. 또한 연구실에서 항상 가족같이 지내며 많은 충고와 조언을 아끼지 않은 배일룡 선배님, 김경태 사장님, 박인영, 양정현, 백상민, 김연원, 강준 후배, 함께 수업하며 많은 도움을 주신 대학원의 이창제, 강운주, 광명섭 후배들에게도 고마움을 전하고자 합니다.

또한, 학업에 전념할 수 있도록 배려하여주신 한진중공업 기장팀 양해성 부장님, 강지석 차장님, 바쁜 업무에도 많은 도움을 주신 김종길 과장님 이하 시운전파트 직원들에게도 고마움을 전하고자 합니다.

끝으로 항상 염려와 격려를 해주시는 아버님, 어머님, 미국에서 열심히 공부하고 있는 동생, 그리고 곁에서 항상 우리 가족을 돌봐주는 처형과 기쁨을 나누고 싶습니다. 마지막으로 인내와 이해로 2년 동안 가장 가까이서 큰 힘이 되어 준 사랑하는 아내 김주희 님과 공부하는 동안 태어나 잘 돌봐주지도 못한 아들 현이에게 이 논문을 바칩니다.