

선박 스팀파이프용의 고내구성 도장 사양 개발 연구

송은하*†, 이성균*, 백광기*, 황동언**

현대중공업 산업기술연구소 도장방식연구실*
현대중공업 조선사업본부 선체설계 1부**

Development of the High-quality Coating System for the Steam Pipe of Ship

Eunha Song*†, SungKyun Lee*, Kwangki Baek* and Dongun Hwang**

Hyundai Industrial Research Institute, Hyundai Heavy Industries. Co. Ltd.*
Hull Design Department, Hyundai Heavy Industries. Co. Ltd. **

Abstract

For ships, heat resistant coating is applied on the aluminized steel pipe systems dealing with high temperature steam over 200°C. The coatings on these steam pipes should retain both heat resistance and anti-corrosion properties to provide long-term resistance against coating defects (rust, delamination and crack) under the harsh outdoor environment including repeated seawater wetting and condensation. Thus, it is important to improve the coating qualities and to reduce maintenance works for these steam pipe systems. In this study, five different commercial heat resistant coatings (A, B, C, D, E) were selected for evaluation. Various physical properties of these coatings were evaluated on the coatings applied on the aluminized steam pipes. FT-IR analysis was also employed to identify the factors contributing the degree of heat resistance and durability of each coating material. The results indicated that the heat resistance capacity of coatings increased with the increase of silicon content as well as the decrease of substituent content. Both products C and D showed the best coating qualities, which can be standard coating systems for future steam pipe areas.

※Keywords: Heat resistant coating (내열도료), Steam pipe (스팀파이프), Heat resistance (내열성), Durability (내구성), Corrosion resistance (방청성),

1. 서론

선박의 스팀파이프는 200℃ 이상의 고온 스팀을 이송하는 파이프로서, 내열성 및 방청성이 동시에 요구되는 부위이다. 특히, 선박 선상 부위의 스팀파이프는 보일러에서 생성된 고온의 스팀이 화물창을 거쳐 heating coil 로 이동하는 부위이며, 선상 부위에서 180℃의 온도로 선수 쪽으로 이동한 후 다시 보일러로 80℃의 온도로 응축되어 들어오는 스팀/응축(Condensation) 파이프의 기능을 하고 있다. 현재 선박에 사용되는 파이프는 알루미늄 도금 배관과 탄소강 배관이 50:50 비율로 사용되고 있으며, 선상 노출 부위에는 알루미늄 도금 파이프가 표준 배관으로 사용되고 있다. 그러나 파도 및 해풍에 의한 해수 노출 및 가열 응축 등의 가혹한 부식 환경으로 인해 이들 부위에 도장되는 도막의 내구성 이 매우 취약하여 발청(백녹) 등의 도막 결함이 빈번하게 발생하고 있다. 고온 노출 부위는 발화(Spark) 위험 및 폭발 위험성이 있어 DNV 규정에 의해 10% 이상의 알루미늄을 함유한 재질 또는 도료의 사용을 금지하고 있다. 따라서 현재 사용되는 실리콘 타입의 내열 도료는 10% 미만의 알루미늄 안료 함량을 표준 적용하고 있다.

본 연구에서는 도료에서 내열성 및 내구성에 영향을 미치는 인자를 파악하고, 내열성 및 방청성이 우수한 도료들에 대해 내열성 및 방청성, 내구성 등을 비교 평가함으로써 스팀파이프용 고내구성 도장 사양을 선정하고자 하였다.



Fig. 1 Corrosion defects on the steam pipe of ship

2. 문헌 조사

2.1 실리콘 타입 내열도료의 기본물성

실리콘 고분자는 표면에너지가 낮으며 산화에 대한 저항성이 크다는 것이 가장 큰 특징이다. 낮은 표면에너지로 인해 물질은 소수성을 띄게 되며, 산화에 대한 저항성이 크므로 주로 외장용 혹은 고내열성이 요구되는 부위에 사용된다. 실리콘은 다른 수지들에 비해 산화하는 경향이 적으므로 UV 및 weathering 에 대한 저항성이 매우 크고 옥외 노출 시 유발되는 백화(chalking) 현상 및 광택 손실이 적다. 315℃ (600°F)의 고온 환경에 노출된다 하더라도 순수 실리콘 물질은 색 변화나 광택 손실을 거의 수반하지 않는다. 그러나 방향족 용매에 대한 저항성은 에폭시나 폴리우레탄계 만큼 크지 않다. 하지만, 고온 환경에 노출되면 대부분의 유기 물질은 연소되고 실록산 (Si-O) 매트릭스만 남게 되므로 용매에 대한 저항성의 향상을 가져올 수 있다 (Fig. 2).

실리콘 수지는 주로 알키드나 에폭시, 폴리에스터 그리고 아크릴과 같은 수산화 수지와 혼합 (Blending)하여 사용되는데 열적 안정성은 순수 실리콘에 알킬 치환체의 크기가 증가할수록 감소한다. 치환체의 크기가 증가할수록, 고분자의 경도

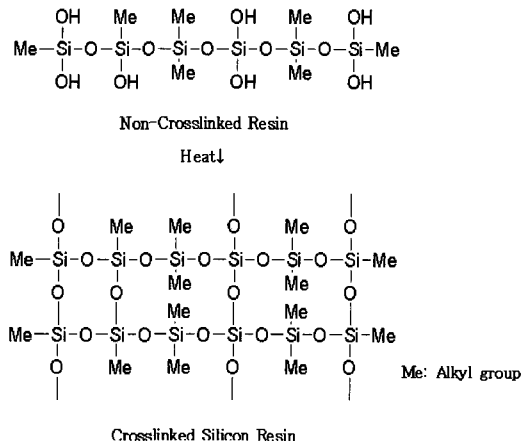


Fig. 2 Molecular structure of silicone resin

(hardness)는 감소하고, 유연성(Flexibility)은 증가한다. 페닐 혹은 메틸 치환체의 실리콘 공중합체(silicon co-polymer)는 순수 단일고분자(homopolymer) 보다 더 좋은 강도나 강인성을 가진다(Clive H. Hare, 1994).

2.2 도료의 경화 (Hardening)

실리콘 수지는 200-250°C (390-480°F) 온도 조건에서 실란올 그룹 (Si-OH) 혹은 메톡시/페녹시 그룹에 의해 자기고분자화 (self polymerization) 반응을 한다. 경화 속도는 수지의 구조, 촉매 형태, 농도, 그리고 온도에 의해 좌우되며 메틸 실리콘의 함량이 많은 수지는 페닐 실리콘이 많은 수지에 비해 경화 반응이 빠르다. 전형적인 실리콘 수지의 경화 시간은 250°C (480°F)에서 1-3 시간이며, 최상의 물성을 갖는데 필요한 후경화 시간은 3-16 시간이다. 촉매가 있을 경우, 실리콘 수지의 경화 온도를 204°C (400°F)까지 낮춰주기도 한다. 어떤 수지는 가열 공정 없이 실내 온도

에서 경화 반응이 일어나기도 하지만, 용매 저항성이나 내구성 향상을 위해서는 온도를 높여주어야 한다 (Fig. 3).

순수 실리콘 수지는 UV 에 대한 저항성이나 내산성이 뛰어나지만, 약간의 분해를 수반하면서 이러한 성질을 유지한다. 이것은 실록산 결합의 높은 결합 에너지와 실리콘 원자에 붙어있는 유기 치환체의 산화 안정성에 기인된 것이다. 고온의 열이 가해지면 형성된 필름에서 부분적인 분해가 발생할 수 있으나 실록산 골격(backbone)은 그 자체의 강도를 유지하고 있다. 400°C (750°F) 이상의 고온 환경에서 알킬이나 아릴 치환체들은 모두 연소되고 인접한 체인 사이에서 새로운 Si-O-Si 결합이 형성된다(혹은 알루미늄과 같은 금속 안료가 첨가되어 있는 경우에는 Si-O-Al 결합 형성한다). 메틸 실리콘 수지에 알루미늄 안료가 대량 첨가되어 있을 경우에는 650°C (1200°F)까지도 내열성을 보인다.

3. 실험방법

3.1 시편 제작

본 연구에서는 5 종의 스티มป์아이프용 내열 도료에 대해 방청성 및 내열성, 내구성을 비교 평가하였다. 알루미늄이 도금된 강재 시편(300mm(W) × 300mm(L) × 3mm(t)) 위에 50 μm 내외의 두께로 Airless 도장기를 이용해 도장한 후, 각각에 알맞은 시험법으로 물성을 평가 하였다. 선정된 5 종의 내열 도료의 각 사양은 다음과 같다 (Table 1).

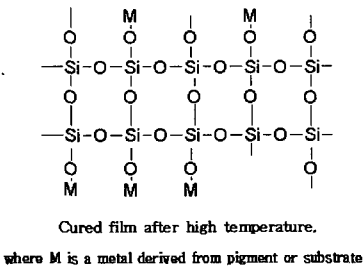
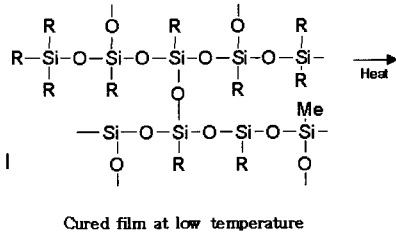


Fig. 3 Cross-linked silicone resin structure at high temperature condition

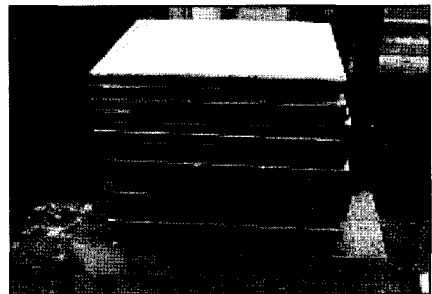


Fig. 4 Test specimens in the furnace

Table 1 Coating system

도료명	내열 온도	도막 두께	주요 수지
A	600°C 이하	25µm X 2	Al + Silicone
B	540°C 이하	50µm X 1	Al + Silicone
C	400°C 이하	25µm X 2	Silicone
D	400°C 이하	25µm X 2	Silicone
E	400°C 이하	100µm X 1	Silicone

3.2 도막 품질 평가

3.2.1 내열성 평가

내열성 평가는 VLCC 원유 운반선의 안전 운전 조건인 250°C 에서 수행하였고, Fig. 4 에서 보듯이 가열로에서 96 시간 가열 후 도막의 파손, 탈착, 색상 변화 등을 관찰하였다.

3.2.2 내구성 평가: 내열 방청성 평가

ISO 20340 을 응용한 시험 방법에 따라 스팀파이프 내구성 평가를 수행하였다. 250°C 가열로에서 2 시간 방치한 시편을 20°C 해수에 1 시간 동안 급냉 시킨 후 3 일 동안 염수 분무 (CW specialist equipment, SF/MP 1000)를 실시하고, 항온항습기 (Isuzu seisakusho, HP 800-40)에서 -20°C의 조건으로 하루 동안 방치하였다. 그리고 마지막으로 2 일 동안 옥외 폭로 시험장에서 옥외 폭로 하였다 (Fig. 5). 총 24 cycles 실험 후 도막 표면의 blistering, 발청 상태 관찰을 통해 내구성을 평가하였다.

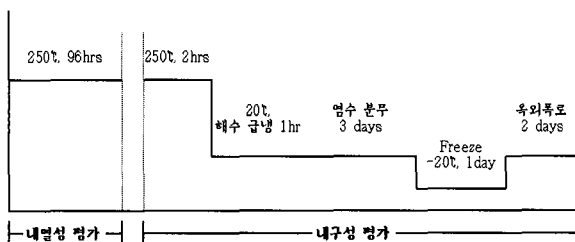


Fig. 5 Modified ISO 20340 test scheme

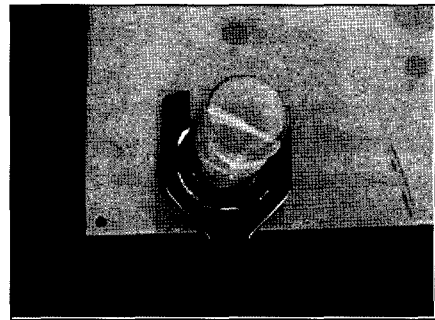


Fig. 6 Sea-water resistance test

3.2.3 내해수성 평가: ASTM D870

스팀 파이프 재질 위에 도장된 도막 위에 해수 침적 유리 cell 을 이용하여, 해수에 의한 도막 표면의 내구성을 평가 하였다 (Fig. 6). Cell 내부에 해수를 넣어 도장된 시편 위에 고정시킨 후 4 개월간 상온에서 유지한 후 도막 표면의 녹 발생 상태를 평가하고, 녹의 발청 상태에 따라 ASTM D 714 기준에 의해 등급을 매겼다.

3.2.4 도막 FT-IR 측정

A, B, C, D, E 도료가 같은 실리콘 수지 타입임에도 불구하고 내열성 및 내구성(내열 방청성)이 차이가 나는 원인을 파악하기 위하여 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometry) 분광 분석기를 이용해 도료의 화학적 구조를 분석하였다. 건조된 시편을 Vertical saw 로 40×30mm 크기로 자른 후 Thermo Nicolet Infrared Spectrometer 에 ZnSe multi bounce Attenuated Total Reflectance cell 을 장착하여, ATR/FT-IR을 측정하였다. Resolution 은 8cm⁻¹, scan 횟수는 128 의 조건 하에서 실험하였다.

4. 연구 결과

4.1 내열성 평가 결과

250°C의 가열로에서 96 시간 방치하여 내열성을 평가한 결과 B 도료를 제외하고는 모두 양호한 결과를 얻었다. B 도료는 알루미늄 도금 표면에서 도막 박리 및 균열이 전면적으로 발생하였다.



Fig. 7 Surface of coating B after 96hrs. at 250°C

4.2 내구성 평가 결과

B 도료를 제외한 도막 박리 및 균열의 문제점이 유발되지 않는 내열성이 우수한 A, C, D, E 내열 도료 4 종에 대해 방청 내구성 평가를 수행하였다. A 도료는 5 cycle 이후에 흰색 줄무늬의 백녹이 시편의 전 범위에 걸쳐 발생하였으며 (Fig. 8. (a)), 이 때 형성된 줄무늬는 Fig. 9 에서 보는 바와 같이 도료 내에 존재하는 알루미늄 안료들의 산화에 의해 형성된 것으로 판단된다. E 도료는 3-4 cycle 이후에 Spot 형태(지름: 3-5mm)의 도막 박리와 함께 알루미늄 산화막이 국부적으로 발생하였다. 이것은 도막의 노화로 인해 균열이 발생하고 그 부위에 수분이 침투함으로써 파이프 위의 알루미늄 도금 층이 산화됨으로써 발생한 것으로 판단되며, 그 현상을 Fig. 10 에 나타내었다. 반면, Fig. 8 (b), (c) 에서 보듯이 C 도료와 D 도료는 24 cycle 이후에도 양호한 도막 외관을 관찰할 수 있었다. 이 도막들은 염수 분무 시 발생한 염분에 의한 얼룩 이외에는 매우 깨끗한 상태를 유지하고 있었다.

4.3 내해수성 평가

전 부위에 걸쳐 도막 균열 및 박리가 일어난 B 도료와 도막 균열에 의해 spot 형태의 도막 박리가 일어난 E 도료를 제외한 3 종의 도막에 대해 내해수성 평가를 실시하였다. 앞서 설명한 내구성 평가 결과와 동일하게 해수 침적 유리 cell 이 닿은 부위의 A 도료는 줄무늬의 백녹이 발생하였으며, C 도료와 D 도료의 도막은 양호하였다(Fig. 11).

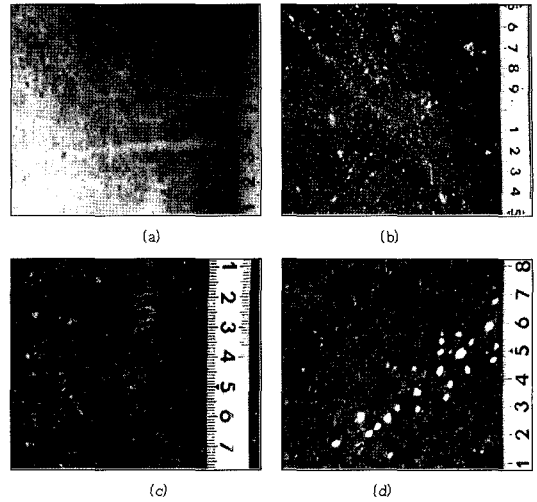


Fig. 8 Coating Surfaces after ISO20340 24 cyclic test: (a) coating A, (b) coating C, (c) coating D, (d) coating E

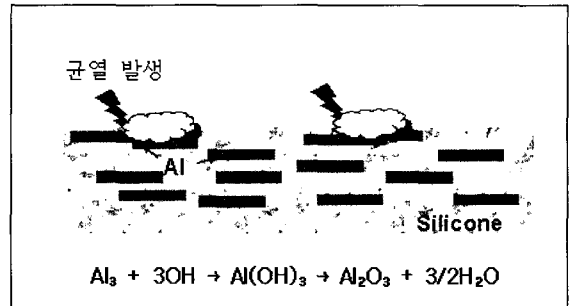


Fig. 9 Oxidation mechanism of Al pigments in the silicone coatings

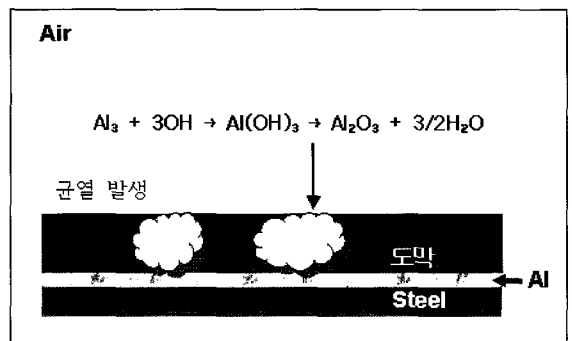


Fig. 10 Oxidation mechanism of aluminized coating layer because of coating crack

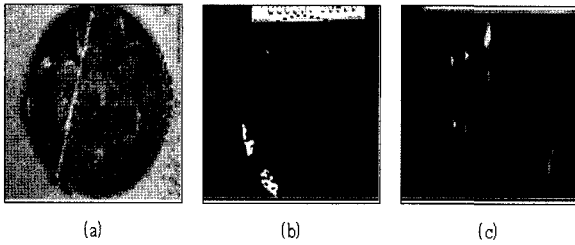
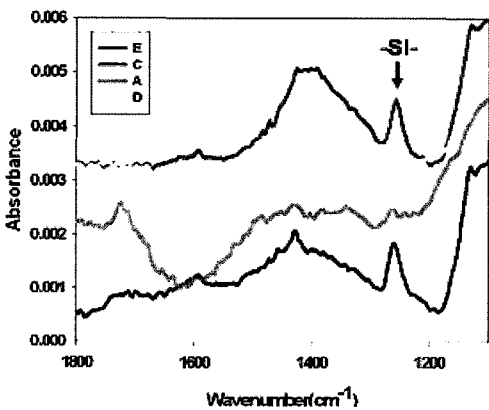
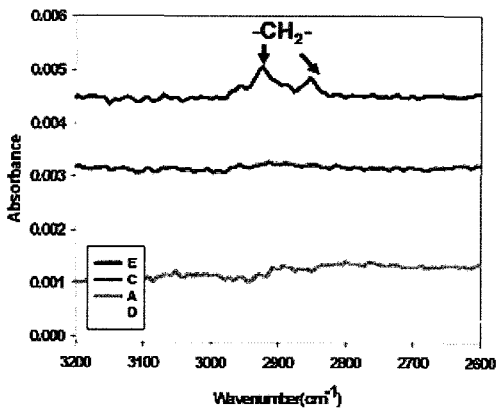


Fig. 11 Coating surface after 4 month sea-water resistance test: (a) coating A, (b) coating C, (c) coating D



(a) silicone peak area



(b) substituents peak area

Fig. 12 FT-IR spectrum of coatings

4.4 도막 FT-IR 측정 결과

FT-IR 을 이용해 측정한 A, C, D, E 4 종 도료의 도막 구조를 Fig. 12 에 나타내었다. Fig. 12 (a)에서 -Si-에 의한 1260 cm^{-1} peak 가 4 종의 도료 모두 나타나므로 모두 실리콘 수지임을 확인하였으며, reference peak (1015 cm^{-1}) 기준으로 Si peak 의 상대적인 크기로 판단해볼 때 C 도료와 D 도료는 실리콘의 함량이 다른 도료에 비해 상대적으로 많을 것으로 추정된다. Fig. 12 (b)에서 보듯이 D 와 E 도료는 -CH₂-에 의한 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} peak 가 두드러졌는데, 이것은 D 와 E 도료가 알킬 그룹으로 치환되어 있음을 의미한다. 특히 E 도료의 경우 수지의 많은 부분이 알킬 그룹에 의해 치환되어 있었다. 그리고 Fig. 12 (a) 에서 A 도료의 경우 페닐 그룹에 의한 1725 cm^{-1} peak 가 나타나는 것으로 판단해볼 때, 방향족 치환체에 의해 실리콘 수지가 치환되었음을 알 수 있다.

FT-IR 분석 결과와 도막 내구성 평가 결과를 종합해볼 때, 실리콘 함량이 많고 치환체의 함량이 적은 내열 도료 (C 와 D 도료)가 더 좋은 내열성 및 내구성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결론

1) 도막의 내열성 및 내구성 향상을 위해서는 도료 내 실리콘의 함량을 증가시키고 치환체의 양을 줄이는 것이 바람직하다. 그러나 치환체의 양이 줄어들어서 발생할 수 있는 문제점들, 유연성(Flexibility) 저하 혹은 내용제성 저하, 강도(Toughness) 저하 등을 고려한다면 실리콘 수지와 치환체의 적절한 배합이 요구된다.

2) 선박의 스팀 파이프 운전 조건인 해수 노출 및 가열 응축 등 가혹한 부식 환경에 사용하기 위한 내열 도료는 일부 내열도료 (A 도료)로는 근본적인 발청 문제를 해결할 수 없으므로, 향후로는 성능 측면에서 우수한 도료 (C 와 D 도료)가 사용되어야 내구성을 확보할 수 있다.

참 고 문 헌

- Clive H. Hare, 1994, Protective Coatings Fundamentals of Chemistry and Composition, Technology Publishing Company, Pittsburgh.
- ISO 20340, " Paints and varnish Performance requirements for protective paint system for offshore and related structures"
- ASTM D 714, " Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints"
- ASTM D 870, " Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings using Waster Immersion"



< 송 은 하 >



< 이 성 군 >



< 백 광 기 >



< 황 동 연 >