

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 7, No. 3, Dec. 1978

< 産學協同 >

船舶塗料 series

金屬前處理塗料

黃 俊 性 · 崔 弘 模
大韓 잉크 페인트(株) 技術研究所

Shop Primer (Prefabrication Primer)

J. S. Hwang and H. M. Choi

Dai Han Ink and Paint Manufacturing Company

1. 序 論

현재 조선업계에서는 船臺上의 龍骨組立 방식에서 Crane을 이용한 소위 Block 건조방식이 행해지고 있다. 따라서 도장의 시기나 방법은 용골건조방식시대와는 달리 Block이나 Unit의 상태로 도장되는 소위 Block도장방식이 채용되며, 따라서 表面處理→金屬前處理→加工組立→正規塗裝의 System이 이루어지고 있다.

조선용 강판은 Shot Blast 장치에 의해 흑피(mill-scale)나 녹(rust)을 제거하여 表面處理한후 正規塗裝에서 도장하는 방청 Primer나 船底 1號塗料(Anticorrosive Paint)등을 도장하기 전에 이 기간동안 發錆를 防止하기 위하여 도장하는 Primer 도료를 金屬前處理塗料 즉 Shop primer라고 한다.

도장직후에 Conveyer로 加工組立工場까지 운반되기 때문에 이 도료는

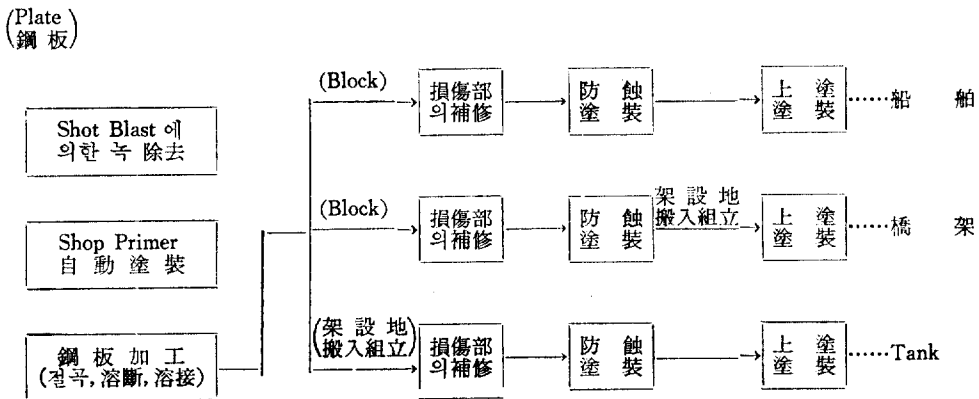
- 1) 速乾性으로 機械의 損傷을 받지 않아야 할 것.
- 2) 溶接(Welding)이나 溶斷(Cutting)에 劣영향을 미치지 않을 것.
- 3) 耐候性 및 長期防錆性을 유지해야 하며
- 4) 各種 塗裝作業성이 우수해서 均一한 塗膜을 얻을 수 있어야 하며
- 5) 塗膜은 鹽水, 清水, 各種 Oil, 전기방식등에 耐性을 가져야 한다.

本文에서는 一次的으로 各種 Shop primer의 種類 및 耐性性質等에 對하여 檢討하여 보기로 한다.

2. Shop priming 방식

平鋼板을 그대로 Shot Blast 法으로 完全히 녹을 除去한 후 Shop primer을 도장해서, 加工, 組立期間의 鋼板의 녹을 방지하는 方式을 Shop priming 方式(shop priming system)이라 부른다. Shop priming system의

Table I. 塗裝 工程



큰 장점은 効率的, 經濟的으로 균일하게 녹을 제거하며, 녹을 完全히 除去한 面에 도장되기 때문에 塗料의 防蝕性能이 充分히 發揮된다.

船舶, 橋梁, Tank를 例를 들어 Shop priming system에 의한 塗裝工程을 Table I에 나타낸다.

3. Shop primer에 要求되는 機能

3-1. 速乾性일 것

一般的으로 工場에서는 도장후 數分後에 鋼材의 運搬이 行해진다. 船舶用 및 構造用鋼材는 大形이기 때문에 強制乾燥는 效果를 얻기 어렵고 經費도 많이 든다. 各工場의 現狀으로 볼 때 常溫에서도 數分以內에 취급이 가능해야 한다. Shop primer는 塗裝後 溶劑의 大部分이 揮發하면 取扱이 가능한 狀態가 되기 때문에 揮發이 빠른 溶劑를 사용하면 乾燥는 빠르나 溶劑의 揮發이 빠르면 塗膜형성시 流展性이 나빠, 균일한 塗膜을 이루기가 어렵기 때문에 兩者를 고려하여 배합 작성시 유의해야 한다. 塗膜의 乾燥 때문에 Line-Speed를 늦춰서 能率을 저하시키는 것은 어렵기 때문에 10分以內에 塗裝한 鋼材가 取扱할 수 있을 정도의 速乾性이 必要하다.

3-2. 耐付着力, 耐摩擦, 耐衝擊性이 우수할 것.

Shop primer는 防蝕塗膜의 基礎가 되기 때문에 鋼材와 強하게 附着할 必要가 있다. 또 鋼材의 運搬, 加工, 組立등의 過程에서 機械的인 여러가지 힘이 가해지기 때문에 塗膜은 損傷받기 어렵고, 벗겨지지 않아야 한다.

3-3. 屋外暴露性이 우수하고 長期防錆性을 維持할 것.

船舶 및 鋼構造物은 大型化 될수록 屋外에 放置되는 期間이 길어지는 傾向이 있다. 一般적으로 짧은 것은 1~2개월, 긴 것은 6~8개월, 또 그 이상의 경우가 있다. 실제로 이 放置期間중에 녹이 發生하면 차후 防錆塗料 塗裝時 第二次의 녹을 다시 除去하지 않으면 안된다. 이때 鋼材는 加工되어 있기 때문에 表面의 形態가 複雜하여 第二次의 녹을 다시 除去한다는 것은 참으로 어려운 作業이다. 이 때문에 工數가 極端的으로 增加한다. 따라서 이 放置期間중에는 錆止效果가 우수할 必要가 있다.

3-4. 溶接, 溶斷作業에 障害가 없고, 熱加工中에 惡臭나 有害한 fume을 發生하지 않을 것.

Shop primer를 塗裝한 鋼板은 溶接工程에 들어 가지만, 이때 溶接速度를 低下하든가 切斷面이 損傷되든가 또 溶接作業을 低下하든가 하는 溶接部에서 缺陷은 일어나지 않아야 한다. 이와같이 Shop primer 塗裝鋼板은 溶接性, 溶斷性이 우수할 必要가 있다. 또 이와 같

은 熱加工工程에 있어서 有害한 熱分解生成物이 發生하면 大規模인 現場에서는 적당한 對策을 세우기 어렵기 때문에 衛生管理上 問題가 된다. 塗膜이 熱分解해도 有毒한 fume을 發生하지 않는 것은 重要한 機能의 하나이다.

3-5. 熱損傷을 받은 경우의 燒損塗膜의 除去 Cleaning이 容易할 것

耐熱性이 부족한 塗膜은 溶斷, 溶接등의 熱加工工程에서 發生되는 scorching 및 이 주위의 塗膜劣化部가 廣範圍하게 되어 以後의 塗裝에 즈음해서 第2의 녹을 除去해야 하는 面積이 增大하며, cleaning이 不充分할 때 잠재적 결함의 원인이 된다.

3-6. 各種 塗料가 잘 附着할 것.

船舶 및 各種 構造物에 使用되는 소위 塗料와 塗裝系에 적합해야 한다.

3-7. 塗裝作業이 容易하고 均一한 塗膜이 얻어질 것.

多量의 鋼材를 處理하기 때문에 一般적으로 能率이 좋은 Airless Spray에 의한 自動塗裝이 行하여 진다.

Nozzle Tip의 막힘등으로 塗裝作業이 停滯되는 것은 効率을 低下시킨다. 또 Shop primer의 塗膜은 一般的으로 얇고(15~25 μ程度), 管理幅도 좁기(±3 μ) 때문에 均一한 塗膜이 容易하게 얻어져야 한다.

3-8. Primer 塗膜만으로도 鹽水, 清水, 油類, 電氣防蝕에 견딜 것.

屋外에 있어서는 빗물이 피는 部分도 있을수 있으며, 또 加工中에 機械油나 切削油가 물을 수가 있다. 또한 Ballast Tank 등에서는 燃料油, 潤滑油, 清水, 海水, Cargo oil 등에 접하는 일도 있다. 따라서 이런 條件下에서도 塗膜이 侵蝕되지 않아야 한다.

4. Shop primer의 種類

Shop primer의 種類는 다음과 같이 분류할 수 있다.

A. Wash Primer.

- 短期暴露型
- 長期暴露型

B. Zinc-Rich Primer.

- 有機型 Zinc-rich系
- 有機型 Zinc-dust系
- 無機型 Zinc-rich系

C. Non-Zinc Primer 등으로 구분할 수 있다.

A. Wash Primer (W/P)

W/P의 歷史는 오래되어, 第二次 世界大戰中 最初로 美國의 U. C. C社와 美海軍과의 共同研究로 開發되어 오늘에 이르고 있다.

W/P의 美軍規格 MIL-P-15328에 규정된 배합을 參

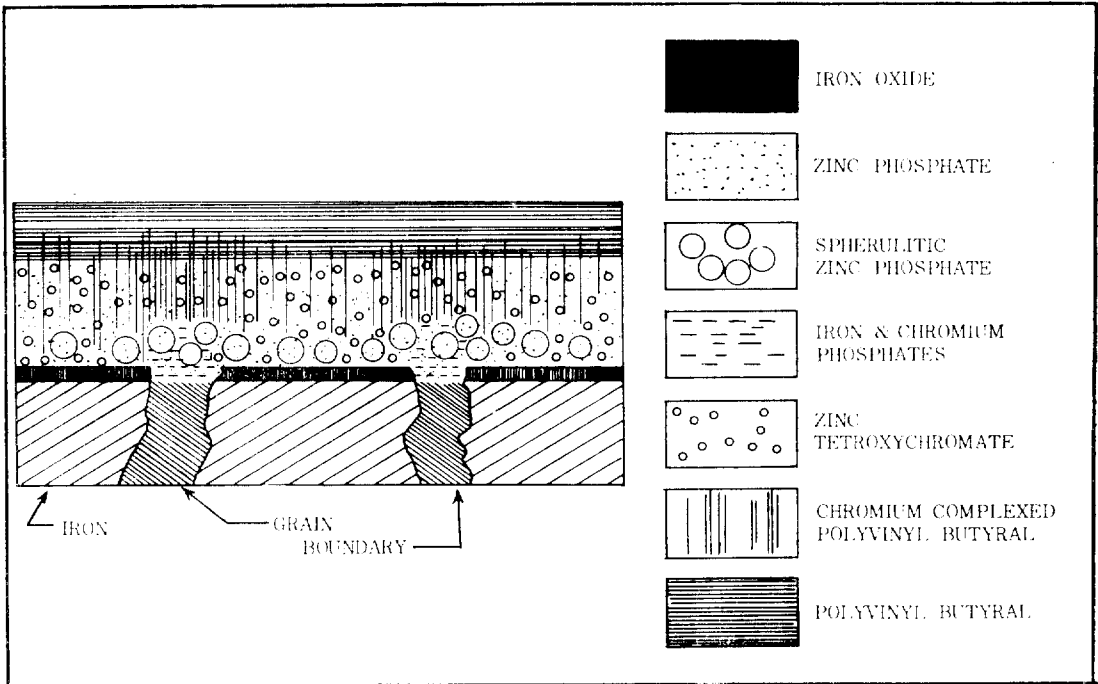


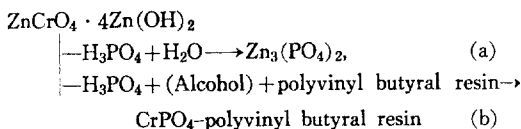
Fig. 1. Wash Primer의 鐵面과의 反應

考로해서 各社에서 研究製造되었지만, 各社의 配合은 大體로 類似하다.

이와 같은 W/P의 도막은 耐候性이 극히 나쁘기 때문에 보통 塗料를 塗裝한後 24시간이내에 다음 塗料를 塗裝하지 않으면 안된다. 소위 短期暴露型이다. 이와 같은 缺點을 改良하기 위해서 戰後日本에서는 Ketone 수지, Phenolic resin 등을 加해서 長期暴露型 W/P를 開發하였으며, 이 도료는 塗膜두께도 短暴型 W/P보다 두껍게 塗裝하지 않으면 안된다.

W/P는 Vehicle(전색제)成分과 防鏽顏料가 인산(H₃PO₄)과 結合함과 동시에 인산의 一部가 金屬面과도 結合하여, 金屬과 塗料가 一體가 되어 새로운 表面을 形成한다. 일반적으로 2液型 W/P의 金屬面과의 反應은 Fig. 1에 표시한 바와 같다고 생각된다.

즉 防鏽顏料로서 사용되고 있는 鹽基性크롬酸亞鉛은 다음과 같이 反應을 행한다.



이 反應에 있어서 2液이 混合되면 經過時間差에 따라 (a), (b)의 化合物의 量이 달라져 간다.

(a)의 反應은 中和反應이기 때문에 물의 量과 時間의 經過에 따라 化學反應率이 變化한다.

(b)의 反應은 Cr⁺⁶ion이 還元되어 Cr⁺³ion이 되며 이

것이 인산과 反應해서 인산크롬錯鹽을 만든다. 그리고 Polyvinyl butyral 수지와 結合한다. 또한 熱, pH의 上昇, 인산 濃度의 減少等에 의해 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 Polyvinyl butyral 수지사이에 架橋構造를 갖기 때문에 粘度가 上昇하여, 결국 gel化한다.

이 反應에 있어서 (a)의 反應은 副反應으로 단지 防鏽顏料의 作用이 重點이 되기 때문에 Chrome-Butyral 수지간의 錯化合物의 生成量이 적다. 그래서 (b)의 反應만 생각하는 것이 合理的이다.

W/P의 방청작용은 전술한 바와 같이

- 1) 鐵面에 부동태 피막을 형성
- 2) 부동태 피막의 손상부에는 크롬산이온이 방청작용
- 3) 인산치리의 경우와 유사한 인산피막을 형성
- 4) 이 피막위에 Polyvinyl butyral 피막이 기계적 보호와 상도도로와의 밀착을 향상시킨다.
- 5) 피금속면에 인산철, 인산아연, 인산크롬피막을 생성하며, 여기에 Butyral과 인산의 錯鹽이 형성되어 防鏽효과를 발휘한다.

B. Zinc-Rich Primer (ZRP)

第二次世界大戰中 英國에서 研究된 高純度의 亞鉛末과 合成樹脂을 Vehicle(展色劑)로 하는 ZRP는 電氣化學的防蝕을 수행했지만 適當한 展色劑가 없었기 때문에 用途는 한정되어 있었다. 그러나, 密着性, 可燒性이 우수한 Epoxy 樹脂를 應用한 Epoxy系 ZRP의 完成에 의해 ZRP의 品質은 向上되고 使用量도 비약적으로

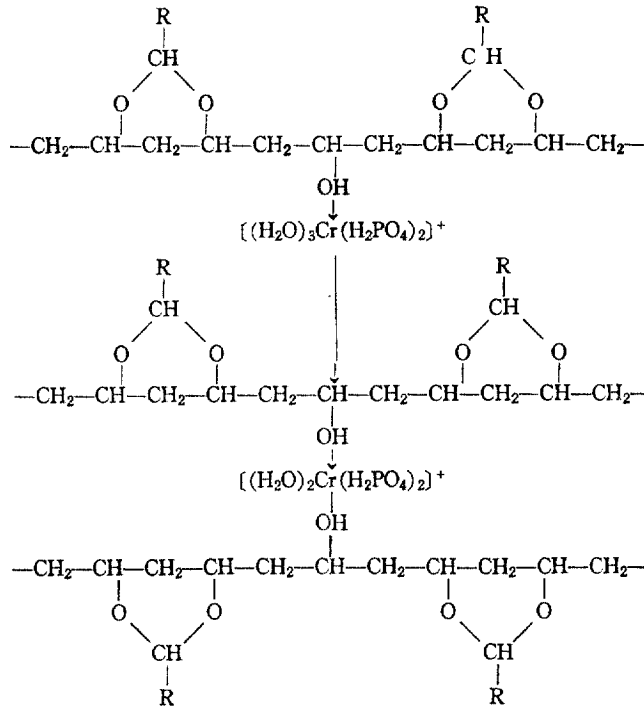


Fig. II. Polyvinyl butyral 수지간의 架橋

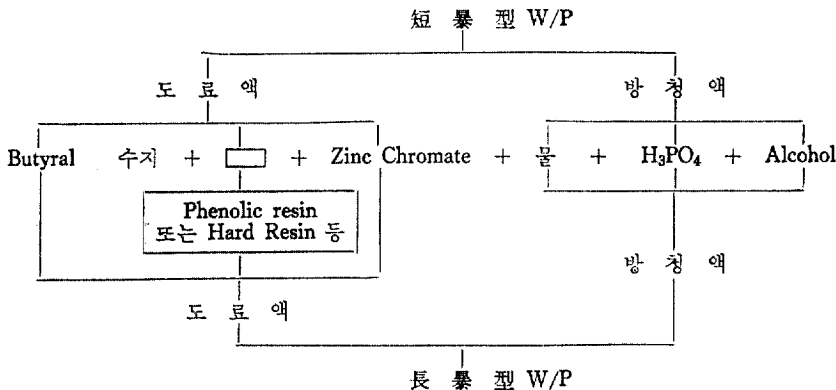


Fig. III. W/P의 組成

伸長되었다.

이 Epoxy ZRP을 中心으로 하는 有機型은

Rich Type: 亞鉛含有量 90% 以上

Dust Type: " 80% 程度의 2種이 있으며

제각기 특징을 갖고 있다.

즉 90% Type은 多量의 亞鉛末로 마치 亞鉛鍍金을 행한 것 같은 塗膜을 만들며, 鐵鋼材를 電氣化學적으로 防蝕하기 때문에 耐候性은 우수하지만 亞鉛含有量에 比例해서 亞鉛의 [溶出速度도커서 Alkali性 物質의 析出이 盛해, 上塗塗料와의 附着性이 80% Type 보다 떨어지며, 또 展色劑가 적기 때문에 鐵板과의 附着性

도 떨어진다. 80% Type은 亞鉛末의 一部分 Aluminium, 酸化鐵(Fe₂O₃) 등의 防錆顏料로 置換하여 耐候性의 向上을 기했으며, 또 展色劑分을 많이 해서 鐵板과의 附着性을 增強하고, 亞鉛의 溶出을 適當히 制御하여 上塗塗料와의 附着性을 改良한 Primer이다.

Table II는 有機型 Epoxy Zinc Primer의 性能分析表이다.

無機型 ZRP는 塗膜의 硬化機構로 分類하면 後硬化型과 自己硬化型이 있으며, 이를 세분화하면

1) 後硬化型水溶性無機 Zinc塗料 (Post-cured Type inorganic Zinc).

Table II. Epoxy Zinc Primer의 性能分析表

<보기 : ◎우수, ○양호>

구 분	90% Type	80% Type	評 價 基 準
塗裝作業性	○	◎	各種塗裝法에 의한適應性
乾 燥 性	◎	○	Shot Blast 흐름作業에 의한適應性
鋼板附着性	○	◎	耐衝擊, 耐屈曲性
耐鹽水性(單獨의 경우)	◎	○	發 鏽
耐鹽水性(油性塗料) 上塗	○	◎	부 풀 음
耐 候 性	◎	○	發 鏽
耐電氣防蝕性	○	◎	부 풀 음

2) 自己硬化型水溶性無機 Zinc塗料(Self-cured Water base inorganic Zinc).

3) 自己硬化型알콜용성無機 Zinc塗料(Self-cured Solvent base inorganic Zinc).

등으로 區分할 수 있다.

本稿에서는 Self-cured Solvent base inorganic Zinc에 대해서 간단히 논하기로 한다.

이 種類의 一般의인 Vehicle로서는 Ethyl Silicate [(C₂H₅O)₄Si]가 사용되며, Ethyl Silicate의 硬化機構는 加水分解에 의해 重合量體化하여 硬化한다. 이 反應는 Fig IV에 나타낸다.

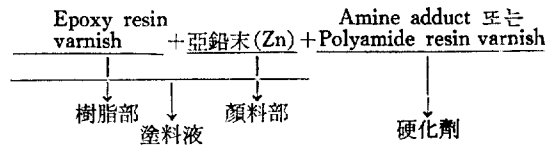
實際에는 亞鉛末이 混入되어 塗裝된 후 塗膜에서 殘存해 있는 Alcohol基는 空中에서 水分을 吸收해서 加

水分解하여 漸漸히 塗膜에서 除去된다. 이들 塗膜은 最初는 연하지만(soft) 空中에서 水分을 吸收해서 漸漸히 Ethyl基가 除去되면서 硬化한다. 그리고 殘存해 있는 Silica는 鐵面과 잘 結合하는 Colloid狀의 SiO₂로 된다.

無機 Zinc塗料는 硬化機構에 의해 分類할 수 있지만 性能에서는 그다지 差가 없고 作業面에서는 差가 있다. 性能面에서는 無機 Zinc塗料의 特征인 耐候性, 耐水, 耐鹽水性, 耐溶劑性, 耐熱性, 耐摩擦性이 우수하나 酸 Alkali에 대해서는 耐性이 없다. 作業面에 대해서는 Table III에 比較結果를 나타낸다.

Zinc-Rich Primer의 組成은

1) 有機系 ZRP.



上記에서 보는바와 같이 2液型 또는 3液型으로 포장된다.

2) 無機系 ZRP.

SiO₂(Colloid狀)의 展色劑分 + 亞鉛末(Zn)



이와 같은 ZRP의 防鏽作用은

1) Epoxy수지 및 SiO₂수지의 鐵面에 대한 密着性 및 強硬한 耐久性에 의한 피복 방식효과

2) 亞鉛板附着과 같은 電氣防蝕效果를 發揮하여 發

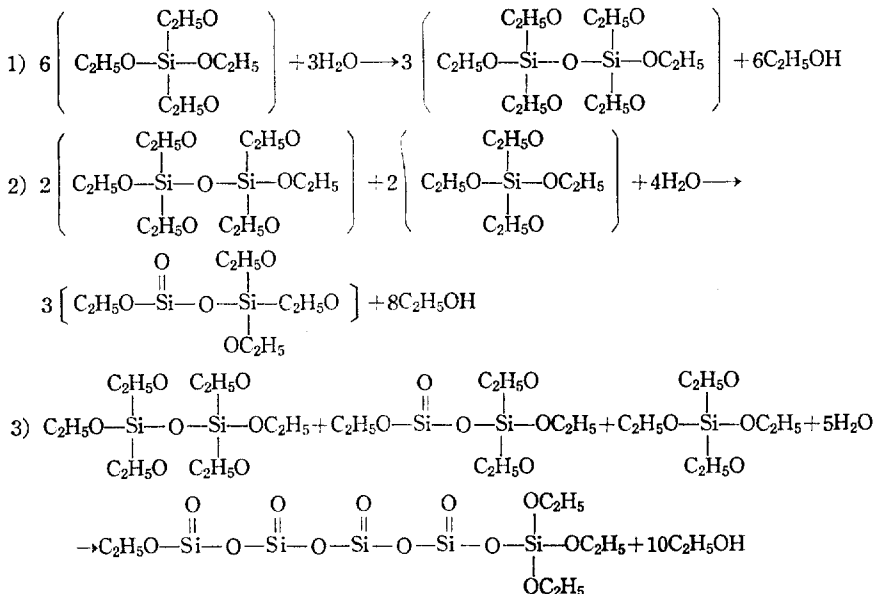
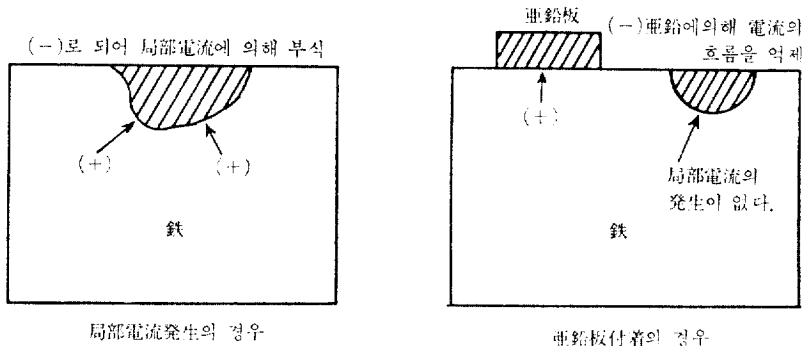


Fig IV. 自己硬化型 Alcohol 용성 無機 Zinc塗料의 塗膜形成의 反應式

Table III. 各種無機 Zinc塗料의 比較

	後 硬 化 型	自己硬化型(水溶性)	自己硬化型(Alcohol溶性)
素地處理	SIS-Sa. 3	SIS-Sa. 3	SIS-Sa. 2 $\frac{1}{2}$
後 處 理	硬化液要	不 要	不 要
氣象條件 溫度 濕 度	5~50°C 30~85% RH	左 同	0~50°C 35~95% RH 濕度 30% RH以下에서는 硬化 하지 않는다. 오히려 높은 쪽 이 硬化가 빠르다.
取扱安全性	水溶性이기 때문에 取扱이 容易하며 引火의 위험이 없다.	左 同	Alcohol溶性이기 때문에 專用 Thinner가 必要하며 引火의 危 險이 있다.
有機塗料의 上塗性	水洗必要(硬化液의 殘查生 成物의 除去	塗膜硬化後 그대로 塗裝할 수 있다. 단, 上塗性에 制 限	塗膜硬化後 그대로 塗裝할 수 있다. 上塗性은 良好
塗裝作業性	Air Spray 塗裝	Air Spray 塗裝	Airless Spray 塗裝



局部電流發生の 경우

通鉛板付着的의 경우

鏽을 防止한다.

3) 溶解한 亞鉛은 安定한 不溶性 수산화아연 $[Zn(OH)_2 \cdot XH_2O]$ 이 되어 pinhole部分을 가리어 水分의 침투를 防止한다.

C. Non Zinc Primer (Zinc-Free Shop Primer)

ZRP의 亞鉛 fume의 毒性問題 때문에 Non Zinc Primer 가 開發되었다. 一般의인 展色劑로서는 Epoxy-polyamide, Epoxy-isocyanate, Epoxyester, Alkyd resin 등이 使用되나 최근에는 Epoxy-polyamide type이 世界의인 추세이다. 여기에 防鏽顏料로서 酸化鐵, Zinc Chromate, Aluminium 粉末等을 配合하여 溶接, 溶斷性, 毒性等の 問題에 對處하고 있다.

이 塗料는 長暴型 W/P와 Epoxy Zinc Primer (EZP)의 缺點을 보완한 제품으로 耐候性은 長暴型 W/P에 비해 우수하나 EZP보다는 떨어진다. Non Zinc Primer의 組成은,

Epoxy resin Varnish 防鏽顏料 + Polyamide resin Varnish Amine adduct 또는

塗料液 硬化劑

의 2 液型塗料이며, 防鏽作用은

- 1) 鐵面과의 Epoxy resin의 良好한 密着性과 耐久性에 의한 피막 효과
- 2) 特殊防鏽顏料에 의한 防鏽效果 등이다.

參 考 文 獻

1. 塗料工業 (1963. Vol. 8, 9, 10)
2. The Finish & Paint (1964. Vol. 12, 1965. Vol. 1, 1975. Vol. 1, 1976. Vol. 10, 1977. Vol. 9, 1978. Vol. 8)
3. Paint & Varnish Production, June. 1969.
4. Organic Protective Coatings (William von Fisher).
5. Organic Coating Technology (Vol. 1, 2).
6. Formulation of Organic Coatings (Norman I. Graynes).