



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士學位論文

선박용 도료 수지와 안료가  
Cavitation 마모 저항성능에 미치는  
영향 연구

2016年 5月

釜慶大學校大學院

工業化學科

池尙基

工學博士學位論文

선박용 도료 수지와 안료가  
Cavitation 마모 저항성능에 미치는  
영향 연구

指導教授 朴振換

이 論文을 工學博士 學位논문으로 提出함.

2016年 5月

釜慶大學校大學院

工業化學科

池尙基

# 池尙基의 工學博士 學位論文을 認准함

2016年 5月



主	審	工學博士	李根大	(印)
委	員	工學博士	孫敏榮	(印)
委	員	工學博士	徐錫煥	(印)
委	員	工學博士	申容宅	(印)
委	員	工學博士	朴振煥	(印)

# 목 차

목 차 .....	I
List of Figures .....	III
List of Tables .....	VIII
Abstract .....	IX
제 1 장 서 론 .....	1
1.1. 케비테이션 .....	1
1.2. 선박에서의 케비테이션 마모현상 .....	4
1.3. 참고문헌 .....	14
제 2 장 조선 산업에서 사용되는 다양한 코팅재료의 케비테이션 마모 특성 연구 .....	18
2.1. 서론 .....	18
2.2. 실험 .....	21
2.2.1 코팅재료 .....	21
2.2.2 케비테이션 마모시험 시편제작 .....	22
2.2.3 케비테이션 마모시험 방법 및 평가 .....	23
2.2.4 코팅재료의 기계적 물성시험 .....	29
2.2.5 코팅재료의 열적 물성 시험 .....	31
2.2.6 코팅재료의 표면분석 .....	32
2.3. 결과 및 고찰 .....	33
2.3.1 도막의 케비테이션 마모특성 결과 .....	33
2.3.2 도막의 기계적 물성 분석결과 .....	39

2.3.3. 도막의 열적물성 분석결과 .....	44
2.3.4. 도막의 케비테이션 시험 후 표면분석결과 .....	46
2.4. 결론 .....	55
2.5. 참고문헌 .....	57
제 3 장 다양한 안료가 첨가된 우레탄 코팅재료의 케비테이션 마모특성 연구 .....	59
3.1. 서론 .....	59
3.2. 실험 .....	62
3.2.1. 코팅재료 및 안료 .....	62
3.2.2. 케비테이션 마모 저항성 시험 시편제작 .....	69
3.2.3. 케비테이션 마모저항성 시험 .....	70
3.2.4. 도막의 기계적 물성 분석 .....	77
3.2.5. 도막의 표면분석 .....	79
3.3. 결과 및 고찰 .....	80
3.3.1. 케비테이션 마모시험 결과 .....	80
3.3.2. 도막의 기계적 물성 분석결과 .....	86
3.3.3. 도막의 케비테이션 시험 후 표면분석 결과 .....	92
3.3.4. 도막내부 기공 및 도장방법이 케비테이션 마모 저항에 미치는 영향 검토 결과 .....	107
3.4. 결론 .....	115
3.5. 참고문헌 .....	117
제 4장 종합 결론 및 고찰 .....	119

## List of Figures

Fig. 1.1. Cavitation generation and explosion .....	2
Fig. 1.2. Erosion rate changes by cavitation erosion test .....	3
Fig. 1.3. The examples of cavitation erosion for propeller and rudder of ship .....	5
Fig. 1.4. Various types of cavitation according to the position of propeller .....	6
Fig. 1.5. The various types of cavitation at propeller .....	7
Fig. 1.6. Comparison of simulation and observation for cavitation occurrence areas of LNG carrier .....	8
Fig. 1.7. Temperature increasing and mechanical property changes in terms of cavitation erosion test .....	11
Fig. 2.1 The specimen preparation for coating samples .....	23
Fig. 2.2 Cavitation test apparatus .....	24
Fig. 2.3 Configuration of Cavitation test method (modified ASTM G32) .....	25
Fig. 2.4 Cavitation erosion test procedure .....	26
Fig. 2.5 CMDE determination by time of cavitation erosion test .....	28
Fig. 2.6 Tensile test machine and test specimen .....	30
Fig. 2.7 The photograph of DSC (Differential Scanning Calorimetry) .....	31
Fig. 2.8 The photograph of SEM (Scanning Electron Microscope) .....	32
Fig. 2.9 The photograph of CMO (Confocal Microscope Observation) .....	32
Fig. 2.10 Surface condition of EC coating after 15 min of cavitation erosion .....	

test .....	34
Fig. 2.11 Surface condition of EP coating after 15 min of cavitation erosion test .....	34
Fig. 2.12 Surface condition of EGP coating after 15 min of cavitation erosion test .....	35
Fig. 2.13 Surface condition of SP coating after 185 min of cavitation erosion test .....	35
Fig. 2.14 Surface condition of UP coating after 185 min of cavitation erosion test .....	36
Fig. 2.15 Mean depth erosion of different coatings by cavitation erosion test .....	38
Fig. 2.16. The results of tensile strength in terms of temperature .....	41
Fig. 2.17 The results of Young's modulus in terms of temperature .....	42
Fig. 2.18 The results of Elongation in terms of temperature .....	43
Fig. 2.19. DSC analysis result of different coatings .....	45
Fig. 2.20. SEM image of EC coating surface .....	48
Fig. 2.21 SEM image of EP coating surface .....	49
Fig. 2.22 SEM image of EGP coating surface .....	50
Fig. 2.23 SEM image of SP coating surface .....	51
Fig. 2.24 SEM image of UP coating surface .....	52
Fig. 2.25 Confocal images of coating surfaces after cavitation erosion test .....	54
Fig. 3.1 SEM image of Glass flake (X100) .....	66

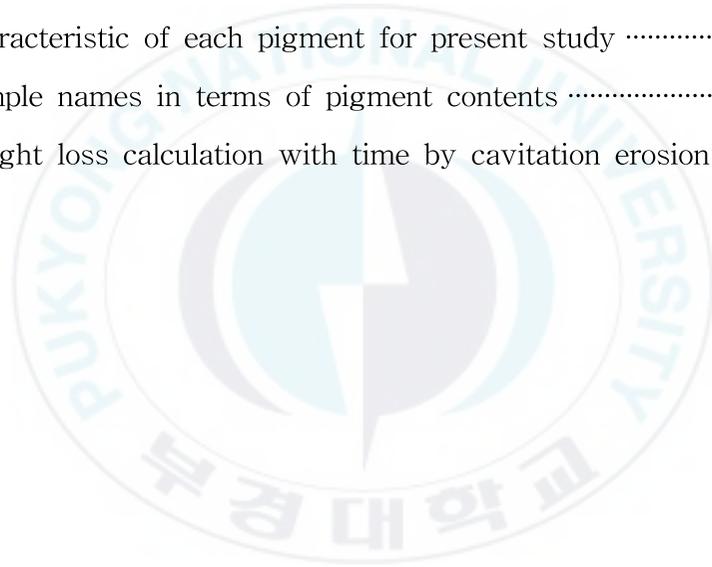
Fig. 3.2 SEM image of Iron Oxide Red (x1000) .....	66
Fig. 3.3 SEM image of Titanium Dioxide (X3000) .....	67
Fig. 3.4 Chemical reaction of resin and hardener for urethane formation	68
Fig. 3.5 The specimen preparation for coating samples .....	69
Fig. 3.6 Cavitation test apparatus .....	71
Fig. 3.7 Configuration of Cavitation test method (modified ASTM G32) ·	72
Fig. 3.8 Cavitation erosion test procedure .....	73
Fig. 3.9 CMDE determination by time of cavitation erosion test .....	76
Fig. 3.10 Tensile test machine and test specimen .....	78
Fig. 3.11 The photograph of SEM (Scanning Electron Microscope) .....	79
Fig. 3.12 The photograph of CMO (Confocal Microscope Observation) ·	79
Fig. 3.13 Mean depth erosion of UEG coatings with different contents of glass flake by cavitation erosion test .....	81
Fig. 3.14 Mean depth erosion of UET coatings with different contents of TiO <sub>2</sub> by cavitation erosion test .....	83
Fig. 3.15 Mean depth erosion of UEI coatings with different contents of Iron Oxide by cavitation erosion test .....	85
Fig. 3.16. The results of tensile strength in terms of pigment and contents .....	87
Fig. 3.17. The results of Young's modulus in terms of pigment and contents .....	89
Fig. 3.18. The results of Elongation in terms of pigment and contents ...	91
Fig. 3.19 SEM image of UEG-05 coating surface before cavitation erosion	

test .....	93
Fig. 3.20 SEM image of UEG-05 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	93
Fig. 3.21 SEM image of UEG-10 coating surface before cavitation erosion test .....	95
Fig. 3.22 SEM image of UEG-10 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	95
Fig. 3.23 SEM image of UEG-15 coating surface before cavitation erosion test .....	96
Fig. 3.24 SEM image of UEG-15 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	96
Fig. 3.25 SEM image of UET-05 coating surface before cavitation erosion test .....	98
Fig. 3.26 SEM image of UET-05 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	98
Fig. 3.27 SEM image of UET-25 coating surface before cavitation erosion test .....	100
Fig. 3.28 SEM image of UET-25 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	100
Fig. 3.29 SEM image of UET-75 coating surface before cavitation erosion test .....	101
Fig. 3.30 SEM image of UET-75 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	101

Fig. 3.31 SEM image of UEI-05 coating surface before cavitation erosion test .....	103
Fig. 3.32 SEM image of UEI-05 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	103
Fig. 3.33 SEM image of UEI-25 coating surface before cavitation erosion test .....	105
Fig. 3.34 SEM image of UEI-25 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	105
Fig. 3.35 SEM image of UEI-75 coating surface before cavitation erosion test .....	106
Fig. 3.36 SEM image of UEI-75 coating surface after 450min of cavitation erosion test .....	106
Fig. 3.37 Pores in coating inside .....	108
Fig. 3.38 The cavitation propagation process .....	110
Fig. 3.39 Surface condition of manually applied coating film .....	112
Fig. 3.40 Surface condition of spray applied coating film .....	112
Fig. 3.41 Coating surface after cavitation erosion test applied by plastering method .....	114
Fig. 3.42 Coating surface after cavitation erosion test applied by spray method .....	114

## List of Tables

Table 2.1 Coating material for cavitation test .....	21
Table 2.2 Weight loss calculation with time by cavitation erosion test .....	27
Table 3.1 Characteristic of each pigment for present study .....	63
Table 3.2 Sample names in terms of pigment contents .....	65
Table 3.3 Weight loss calculation with time by cavitation erosion test .....	75



**Effects of Resin and Pigment on the Cavitation Erosion Resistance of  
Marine Coating Materials**

**SangKi Chi**

**Department of Industrial Chemistry, The Graduated School, Pukyong  
National University**

**Abstract**

Cavitation erosion tests were conducted to evaluate the cavitation erosion resistance of five coating materials: epoxy clear coat, commercial epoxy resin based coating, glass-flake-reinforced epoxy coating, polyurethane resin based coating, and silicone resin based coating. Also, three kinds of pigments including glass flake, titanium dioxide and iron oxide were incorporated to the urethane resin based coating and their effects of these resins and pigments on cavitation erosion resistance were investigated. The relationships between cavitation erosion resistance and the mechanical and thermal properties were studied. Eroded surfaces were observed using scanning electron microscopy and 3D confocal microscopy. We found that the cavitation erosion resistance was greater in coating materials with better ductile and tough properties than in coating materials with higher strength or hardness. Thermal stability was also a very important factor that determined cavitation erosion resistance. In addition, cavitation erosion resistance was decreased with increase of glass flake and titanium dioxide contents, on the other hands, cavitation erosion resistance was

slightly increased with increase of iron oxide contents.



# 1장. 서론

## 1.1 케비테이션

케비테이션(cavitation)은 유체의 유동 시, 어느 점의 압력이 그때의 유체온도의 증기압보다 내려가 유체 속의 공기와 수증기가 분리되어 기포를 발생시키고, 공동을 만드는 현상을 말한다. 케비테이션으로 분리된 공기와 수증기는 Fig. 1.1 과 같이 압력이 높은 부분에서 폭발하고(bubble collapse), 국부적으로 고압, 고온이 되어 재료를 마모시키고 진동소음 및 부식의 원인이 된다. 일반적으로 물의 경우 압력차에 의해 액체상에서 기체상으로 변하게 되며 물의 온도 15°C에서 압력이 3 kPa일 때 수증기압이라고 한다[1]. 이러한 현상은 주로 펌프내부의 날개 (Pan), 또는 유체의 통로에 급격한 변화가 있는 장소, 선박의 프로펠라 및 방향타(rudder) 등에서 주로 발생한다. 케비테이션에 의한 재료의 마모 및 손상(cavitation erosion or cavitation damage)은 Fig. 1.1 과 같이 압력강하에 의해 발생된 기포의 폭발에 의해 나타나게 되며 기포의 폭발 빈도 및 압력 그리고 폭로시간 등과 같은 환경 조건과 재료의 기계적 물성, 표면 상태 및 재료조직과 같은 재료 조건, 그리고 케비테이션이 일어나고 있는 유체의 점도 및 불순물의 함유 등에 따라 손상의 정도가 다르게 나타난다.

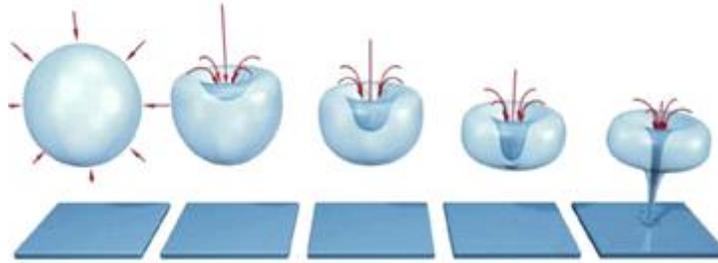


Fig. 1.1. Cavitation generation and explosion.

일반적으로 케비테이션에 의한 마모는 잠복기, 증가기 및 정상기로 나눌 수 있으며 Denny A[2]는 그의 논문에서 탄소강의 손상과정을 다음과 같이 설명하였다. 잠복기는 기포폭발에 의한 충격으로 표면에 가공경화가 진행되고 페라이트 조직이 형성되게 되는데, 이때 케비테이션 마모에 의한 침식이 일시적으로 정지하며 표면 페라이트 조직에 슬립라인(Slip line)이 다수 발생되면서 지속적인 케비테이션 충격에 의한 압축응력과 전단응력에 의해 표면 소성 변형이 발생하고 슬립라인을 따라 균열(crack)이 진행된다. 또한 지속적으로 케비테이션에 의한 충격이 진행됨에 따라 발생된 균열은 입계 내부로 진행된다. 증가기에서는 케비테이션 충격에 의해 입계 내부의 균열 부위가 수  $\mu\text{m}$  크기로 탈리되며, 그로 인해 재료의 질량 감소율이 증가하여 시간 경과에 따라 감소율이 일정해지는 것을 볼 수 있다. 정상기에는 침식현상이 재료의 전체 표면으로 확대되고 질량 감소율이 일정하게 되며 입계 균열에 의해 탈리된 입자의 크기는 약  $25 \mu\text{m}$  이었다. Thiruvengadam[3]은 Fig. 1.2와 같이 진동법에 의한 케비테이션 마모 시험에서 마모속도의 변화를 4개의 구간으로 분리하였다. 그림에서 A는 잠복기이며, B는 증가기 그리고 C와 D는 정상기로 설명할 수 있다. Thiruvengadam은 그의 논문에서 정상기(C, D)에서의 마모율

의 정도를 가지고 재료의 케비테이션 마모저항성을 결정하였다. C 구간에서 마모율 감소는 케비테이션 충격에 의해 발생한 재료표면의 기공에 기포가 침투하여 기포의 폭발에 의한 충격에너지를 흡수하는 쿠션효과(cushion effect)에 따른 것으로 보고하였다.

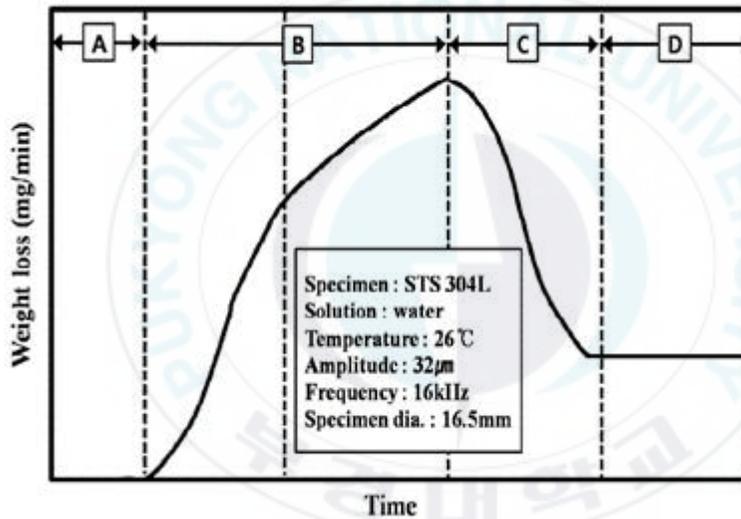


Fig. 1.2. Erosion rate changes by cavitation erosion test [3].

## 1.2 선박에서의 케비테이션 마모 현상

선박과 관련된 산업계에서는 케비테이션에 의한 마모로 인하여 선박의 피해가 가중되고 있고 그 중요성에 대해 심각하게 인식하고 있다. 케비테이션 마모는 Fig. 1.3과 같이 선박의 프로펠러 및 타(rudder) 부위에 심각한 기계적 침식을 가져오고 결과적으로 선박의 진동을 증가시키고 운항 효율에 악영향을 주어 직·간접적인 피해를 유발하게 된다. 특히 손상부위의 수리 및 유지 관리 비용 증가와 같은 경제적 손실을 유발하게 된다. 따라서 선박의 운항 중 발생하는 케비테이션 현상을 정확히 예측하고 대비하는 기술의 중요성이 부각되고 있는 실정이다. 케비테이션 마모 현상은 선속이 느린 선박보다 선속이 빠른 군함, 여객선, LNG선 및 컨테이너 선박에서 주로 나타나게 된다. 이러한 고속 선박의 경우 Fig. 1.3과 같이 운항 상태에서 프로펠러의 물의 흡입면에서 수증기압보다 압력이 낮아지게 되며, 그에 따라 물이 기체로 바뀌게 된다. 낮아진 압력은 다시 원래의 압력으로 되돌아오고 기체의 수증기는 다시 액체로 돌아오며 그 과정에서 기체의 폭발에 의한 케비테이션 마모가 일어나게 된다. 이러한 기포의 생성, 성장, 폭발 및 소멸 단계가 연속적으로 반복된다[4].



Fig. 1.3. The photographs of cavitation erosion for propeller and rudder of ship.

Fig. 1.4와 1.5에 선박의 프로펠라에 발생하는 캐비테이션 마모의 분포 및 각각의 캐비테이션 현상을 나타내었다[5]. 프로펠라의 캐비테이션 마모는 프로펠라 날개의 형상과 피치에 따라 압력의 변화가 발생하게 되며 그에 따라 프로펠라 주변에 다양한 캐비테이션 현상이 발생됨을 알 수 있다. 프로펠라의 위치에 따른 캐비테이션의 종류를 보면 날개의 끝단 영역에서는 tip vortex 캐비테이션이 나선형의 소용돌이 형태로 발생함을 알 수 있고, 날개의 앞날에서는 얇은 층의 sheet 캐비테이션이 발생하며, 그리고 날개 뒤쪽에 sheet 캐비테이션을 일으킨 기포의 폭발 및 붕괴에 의해 cloud 캐비테이션이 나타나게 된다. 날개와 허브(hub)가 만나는 부위에서는 root 캐비테이션이 나타난다[6]. 이 중 cloud 캐비테이션과 tip vortex 캐비테이션은 프로펠러 및 타(rudder)의 침식에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

각각의 캐비테이션에 의한 마모를 보면 cloud 캐비테이션의 경우 날개 표면의 침식을 일으키며 tip vortex 캐비테이션은 프로펠라 날개 끝부분의 마모

및 침식을 야기한다[7].

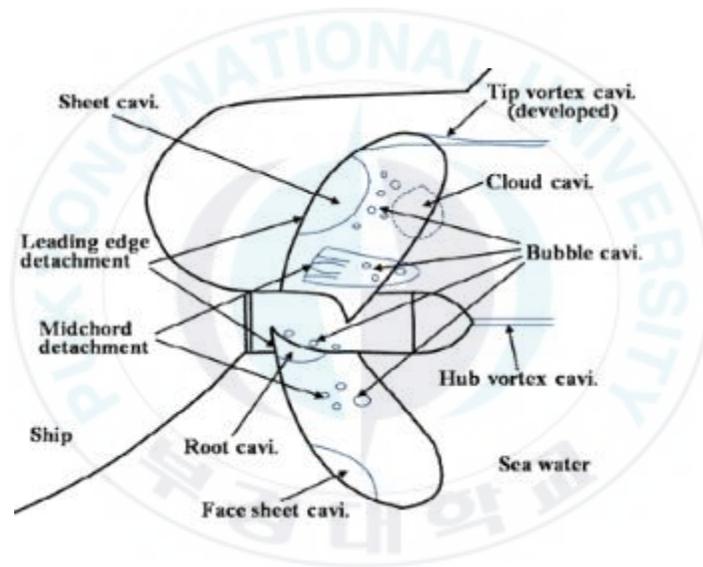


Fig. 1.4. Various types of cavitation according to the position of propeller[6].

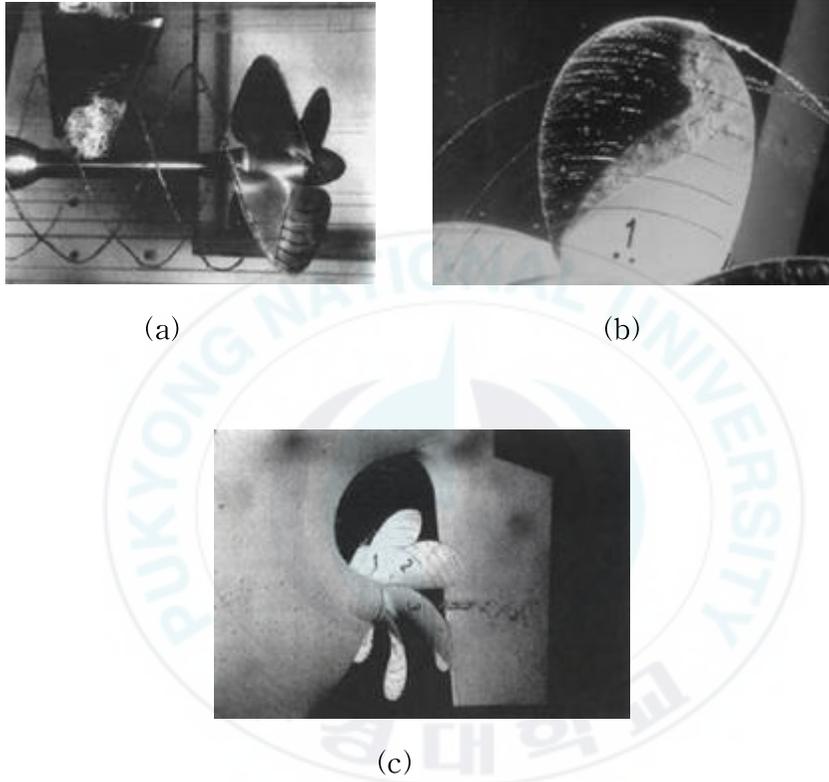


Fig.1.5. The various types of cavitation at propeller; (a) Tip vortex cavitation, (b) Sheet and cloud cavitation and (c) Hub vortex cavitation [7].

선박에서의 케비테이션 마모 현상은 프로펠라의 진행방향에 따라 특정한 각도 및 특정 부위에서 발생하게 되며 프로펠라와 타(rudder)의 특정 영역에서 발생하게 되어 예측이 가능하다[8]. Fig. 1.6은 영국선급인 로이드(사)의 선박 프로펠라 케비테이션 CFD(Computational Fluid Dynamics)를 이용하여 실측된 케비테이션 마모 영역과 계산된 영역을 비교한 것으로 실측된 영역이 예측 영역과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

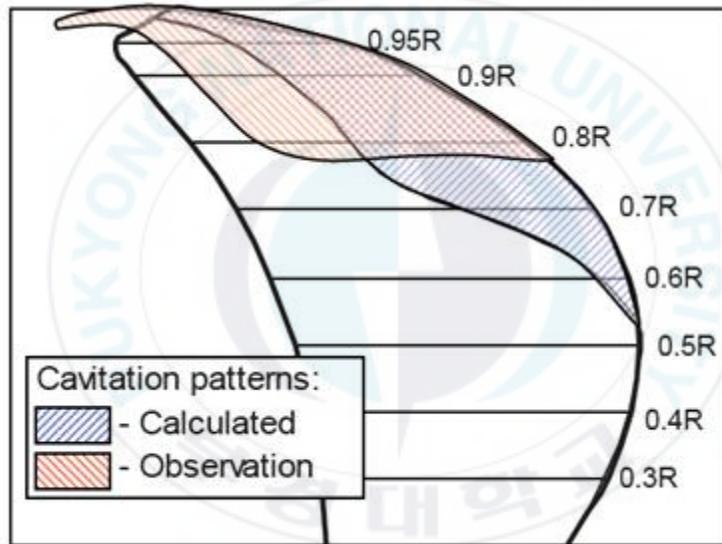
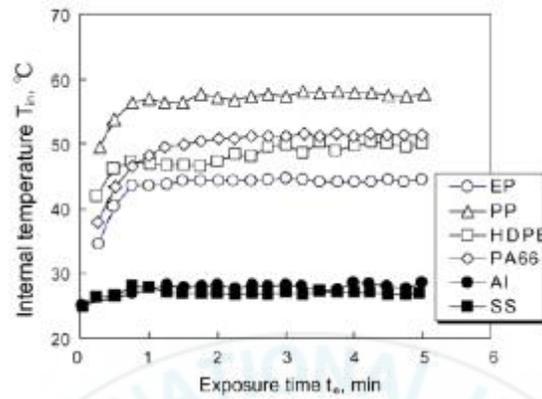


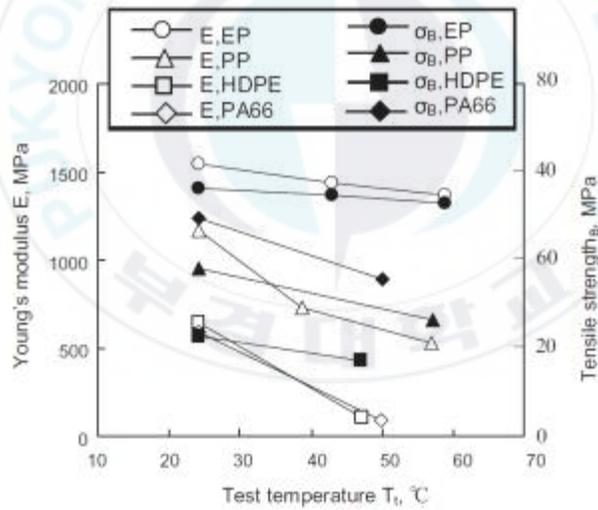
Fig.1.6. Comparison of simulation and observation for cavitation occurrence areas of LNG carrier[8].

이러한 케비테이션에 의한 마모 현상을 방지하기 위하여 금속 플레이팅 (metal plating) 또는 오버레이용접 (welding overlay) 등의 방법을 사용하였다. 그러나 비금속을 이용한 케비테이션 방지 기술에 대한 연구는 상대적으로 적음을 알 수 있다. 따라서 비금속 특히 고분자 재료를 이용한 케비테이션 방지 기술에 대한 기존 연구내용을 살펴보았다. Lichtman은 플라스틱 또는 플라스틱 코팅을 이용한 케비테이션 방지 연구를 보고하였다[9-11]. 그는 연구를 통하여 나이론과 네오프렌 그리고 dense borosilicate의 마모저항성이 satellite 6B와 유사한 성능을 갖는 것을 확인하였다. 또 Poly Vinyl Chloride (PVC), SAE1030 및 Styrene acrylonitrile 등은 순수 알루미늄과 유사한 마모저항성이 있음을 보고하였다. 파괴 연신율이 300%인 나이론의 경우, 실험에 사용된 플라스틱 재료 중 가장 우수한 물성을 보임을 확인하였다. Topchiashvili 은 수력발전소에서 사용되는 유압터빈 블레이드, 버터블라이 밸브 보수용으로 높은 마모저항성을 갖는 고분자 플라스틱에 대해 연구하였다[12]. Knapp 은 고무의 케비테이션 마모저항성에 대하여 연구하였다. 그는 연구 결과에서 고무가 낮은 정도의 케비테이션에서 마모를 방지하는데 만족할 만한 결과를 도출하였으나 높은 케비테이션 강도에서는 고무 코팅이 벗겨지는 손상을 확인하였다. 이런 결과는 케비테이션 충격에너지가 열에너지로 전환되고 그 열에너지에 의해 고무 코팅의 온도가 급격히 상승하여 파괴되는 것으로 확인하였다[13~14]. Hammitt 은 천연고무와 네가지의 네노프렌, 에폭시 및 Plexiglas에 대해 진동 케비테이션 마모 시험을 수행하였으며 각 재료의 경도가 증가할수록 마모저항성이 높아지는 관계를 도출하였다[15]. Heathcock 역시 5시간의 마모 시험을 통해 누적부피감소율 (cumulative volume loss)과 재료의 경도가 비례하는 경향을 나타낸다는 것을 보고하였다[16]. Barletta 과 Ball 은 26개의 서로 다른

고분자 재료에 대해 케비테이션 마모 시험을 수행하였고 누적부피감소율 결과에 따라 고분자 재료를 3개의 그룹으로 나누었다. 그러나 그들이 수행한 시험 시간이 10시간이었기 때문에 사용한 재료 중 폴리아마이드 66과 고밀도 폴리에틸렌의 경우 incubation 시간 안에 있어 그 결과에 대한 신뢰성의 한계를 나타내었다[17]. Yamaguchi 는 Poly Ether Ether Ketone(PEEK)과 Poly Tetra Fluoro Ethylene(PTFE)의 케비테이션 마모 저항성을 연구하였으며 그 결과 두 고분자의 마모 저항성이 오스테나이트 스테인리스강과 알루미늄-마그네슘 합금의 마모저항성 사이에 있는 것을 확인하였다[18]. Hojo 와 Tsuda 는 9가지의 열가소성 플라스틱과 1 개의 열경화성 플라스틱 그리고 5가지의 복합재료의 케비테이션 마모에 대한 누적부피감소율을 측정하였다. 그 결과 폴리스타이렌과 같은 brittle한 재료에서는 높은 마모결과가 나타났고 폴리에틸렌과 섬유보강플라스틱(FRP)에서는 낮은 마모결과를 얻었다[19]. Hattori 와 Itoh 는 그들의 연구에서 에폭시, 폴리프로필렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리아마이드 66의 기계적인 물성과 케비테이션 마모 저항성과의 연관성을 연구하였다. 연구 결과 에폭시 수지의 경우 탄소강 SS400 대비 0.5배의 마모저항성을 보였으며 폴리아마이드 66의 경우 약 30배의 우수한 마모저항성을 관찰하였다. 또한 케비테이션 현상에 의해 발생하는 온도 증가가 Fig. 1.7과 같이 플라스틱에 따라 다르게 나타나고 기계적인 물성에 영향을 주어 그에 따른 케비테이션 마모율이 영향을 받는 것을 확인하였다. 또한 케비테이션에 의한 플라스틱 표면에서의 충격에너지가 플라스틱의 매우 낮은 음향 임피던스에 의해 금속에 비해 낮은 것을 규명하였다[20].



(a)



(b)

Fig.1.7. Temperature increasing (a) and mechanical property changes (b) in terms of cavitation erosion test [20].

터빈의 케비테이션 및 슬러리(slurry) 마모를 방지하기 위해 세라믹, 복합 재료 및 고분자 코팅 적용 연구[21~24]도 보고되었는데 대부분의 연구에서 사용된 재료들이 만족할 만한 결과를 보여주지 못하였으며 그 이유는 기재와 코팅재료간의 낮은 접착력과 코팅재료의 미세결함(micro defects)에 의한 케비테이션 pits 의 발생에 따른 것으로 보고되었다. 이러한 재료들의 단점에도 불구하고 낮은 가격, 사용편리성 및 쉬운 적용성의 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. Das[25]는 높은 농도의 슬러리가 포함된 유체에서의 유압터빈의 케비테이션 마모에 대한 다양한 고분자 코팅과 첨가제의 영향에 대해 연구하였다. Shao[26]는  $TiO_2$ 와  $SiO_2$  가 첨가된 에폭시의 슬라이딩 마모저항과 마찰력에 대해 연구하였으며 결과적으로 기계적인 물성의 향상에 의해 우수한 마모저항과 낮은 마찰력의 결과를 보고하였다. Qiu Long[27] 역시  $Al_2O_3$  입자를 첨가하여 유사한 결과를 보고하였다.

케비테이션 마모현상이 발생하는 액체에 대한 영향 연구 역시 관심 있는 분야이다. 특히 수용성 고분자가 용해된 non-Newtonian 액체에서 케비테이션 현상이 크게 줄어드는 현상이 연구되었으며[28] 폴리아크릴릭아마이드(PAA)와 같은 특정한 고분자 첨가제에 의해 jet flow, rotation disc flow에 의해 발생한 케비테이션이 크게 감소되는 것을 보고되었고 그에 따른 케비테이션 마모 및 소음이 크게 감소되는 결과를 보고 하였다[29~33]. 이러한 케비테이션 마모 및 소음의 감소는 수용성 고분자 첨가제가 용액의 신장점도(extensional Viscosity)를 유발하고 따라서 첨가제의 양이 증가할수록 케비테이션이 일어나는 것을 지연시킬 수 있다고 설명하였다.

본 연구에서는 선박에 적용되는 다양한 코팅재료 및 도료에 첨가되는 다양한 안료에 의한 캐비테이션 마모저항성에 대해 정성적이고 정량적인 연구를 진행하고자 하였다.



### 1.3 참고문헌

- [1] Carlton JS, Marine propellers and propulsion, (2012).
- [2] Denny A. Jones, Principles and prevention of corrosion 2nd edition (1996), P. 334.
- [3] A. Thiruvengadam, The concept of erosion strength, In erosion by cavitation or impingement, American society for testing and materials, STP 408 (1967), P. 22~35.
- [4] Brennen CE, Cavitation and bubble dynamics, New York: Oxford University Press, (1995).
- [5] Carlton JS, Marine propellers and propulsion, (2012).
- [6] 이창섭 등, 선박추진과 프로펠러 설계, 문운당, (2008).
- [7] Zaki Ahmad, Principle of corrosion engineering and corrosion control, IchemE (2006), P. 246.
- [8] Anne Boorsma, Stewart Whitworth, Understanding the Details of Cavitation Second International Symposium on Marine Propulsors smp'11, Hamburg, Germany, June (2011).
- [9] J.Z. Lichtman, D.H. Kallas, C.K. Chatten, E.P. Cochran Jr., Study of corrosion and cavitation erosion damage, Trans. ASME 80 (1958), P. 1325~1341.
- [10] J.Z. Lichtman, D.H. Kallas, C.K. Chatten, CD.R.E.P. Cochran Jr., Cavitation erosion of structural materials and coatings, Corrosion 17 (1961), P. 119~122.

- [11] J.Z. Lichtman, D.H. Kallas, Erosion resistance of coatings, *Mater. Protect.* 6 (1967), P. 40~45.
- [12] M.I. Topchiashvili, K.A. Andorianov, K.K. Shalnev, Use of polymeric materials for protection against cavitation erosion, in: IAHR/AIRH symposium 1970, Stockholm, H5 (1970), P. 1~7.
- [13] R.T. Knapp, J.W. Daily, F.G. Hammitt, *Cavitation*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1970).
- [14] C.M. Preece, Cavitation erosion, in: C.M. Preece (Ed.), *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 16, Academic Press, New York (1979), P. 295~296.
- [15] F.G. Hammitt, E.E. Timm, J.B. Hwang, Y.C. Huang, Liquid impact behavior of various nonmetallic materials, *ASTM STP 567* (1974), P. 197~218.
- [16] C.J. Heathcock, B.E. Protheroe, B.A. Ball, The influence of external variables and microstructure on the cavitation erosion of materials, in: *Proceedings of the 5th International Conference on Erosion by Liquid and Solid Impact* (1979), P. 631~638.
- [17] A. Barletta, A. Ball, Cavitation erosion of polymeric materials, in: *Proceedings of the 6th International Conference on Erosion by Liquid and Solid Impact*, (1983).
- [18] A. Yamaguchi, X. Wang, T. Kazama, Evaluation of erosion-resisting properties of plastics and metals using cavitating jet apparatus, *SAE Int.* (2002).

- [19] H. Hojo, K. Tsuda, Erosion behavior of plastic materials, *Lubrication* 30 (1984), P. 233-238.
- [20] C Shuji Hattori\*, Takamoto Itoh, Cavitation erosion resistance of plastics, *Wear* 271 (2011), P. 1103~1108.
- [21] C.N. Machio, G. Akdogan, M.J. Witcomb, S. Luyckx, Performance of WC-VC-Co thermal spray coatings in abrasion and slurry erosion tests, *Wear* 258 (2005), P. 434~442.
- [22] L.A. Espitia, A. Toro, Cavitation resistance, microstructure and surface topography of materials used for hydraulic components, *Tribology International* 43 (2010), P. 2037~2045.
- [23] J.F. Santa, J.C. Baena, A. Toro, Slurry erosion of thermal spray coatings and stainless steels for hydraulic machinery, *Wear* 263 (2007), P. 258~264.
- [24] K. Sugiyama, S. Nakahama, S. Hattori, K. Nakano, Slurry wear and cavitation erosion of thermal-sprayed cermets, *Wear* 258 (2005) P. 768~775.
- [25] M.K. Das, Development of epoxy coatings for runner blades to avoid erosion due to silt, *Workshop on Silting Problems in Hydro-electric Power Stations Central Board of Irrigation & Power, New Delhi, June (1987), P. 25~26.*
- [26] R.L. Shao, H. Jing, L.Z. Hai, Y.W. Xia, Wear and mechanical properties of epoxy/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composites, *Journal of Materials Science* 40 (2005), P. 2815~2821.

- [27] J. Qiu Long, Z. Ming Qiu, R. Min Zhi, B. Wetzel, K. Friedrich, Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites, *Journal of Materials Science* 39 (2004), P. 6487~6493
- [28] A.T. Ellis, W.J. Hoyt, in: J.M. Robertson (Ed.), *Some Effects of Macromolecules on Cavitation Inception*, ASME Cavitation Forum (1968), P. 2~3.
- [29] J.W. Hoyt, Effect of polymer additives on jet cavitation, *J. Fluids Eng.* 98 (1976), P. 1~7.
- [30] R.Y. Ting, Characteristics of flow cavitation in dilute solutions of polyethylene oxide and polyacrylamide, *Phys. Fluids* 21 (1978), P. 898~901.
- [31] A. Shima, T. Tsujino, H. Nanjo, N. Miura, Cavitation damage in polymer aqueous solutions, *J. Fluids Eng.* 107 (1985), P. 134~138.
- [32] T. Tsujino, A. Shima, H. Nanjo, Effects of various polymer additives on cavitation damage, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 200 (1986), P. 231~235.
- [33] T. Tsujino, Cavitation damage and noise spectra in a polymer solution, *Ultrasonics* 25 (1987), P. 67~72.

## 2장 조선(造船) 산업에서 사용되는 다양한 코팅재료의 케비테이션 (Cavitation) 마모특성 연구

### 2.1 서론

산업계에서 일반적으로 사용되고 있는 장비들 중 유체가 통과하거나 이송하는 장비의 경우 다른 장비에 비해 마모의 위험에 항상 노출이 되어 있다. 특히 고속으로 이송을 하거나 유체 내에 고체류 물질이 혼합되어 있는 slurry 상태의 유체를 이송하는 장비 또는 파이프의 경우 액체만 이송되는 장비류에 비해 마모의 위험이 커지는데, 일반적으로 이러한 현상을 마모(磨耗, Erosion) 또는 케비테이션(Cavitation) 이라고 한다. 부식의 관점에서 보면 유체에 의한 마모 현상은 Erosion 이라고 할 수 있지만 유체에 의한 직접적인 마모 및 파괴 현상은 주로 Cavitation 현상이라고 할 수 있다. 본 현상은 산업체에서 일반적으로 쉽게 관찰이 되며 장치 산업에서는 Pipe, Valve, Exhaust 기기류 및 이송용 펌프 등에서 빈번하게 관찰되고 있다. 일단 Cavitation 마모 현상이 발생 할 경우 장비의 운용이 불가하기 때문에 유지보수를 위해 장비의 사용이 제한되고 공정이 중단되기도 한다. 이는 추가적인 비용 손실로 이어지는 문제가 되기 때문에 이미 1장에서 기술한바와 같이, 많은 연구들이 수행되었으며 보호하려는 물체의 위치 및 조건에 따라 각각 최적의 방법과 재료를 선정하기 위한 노력이 계속되고 있다. 그 중에 일부 우수한 Cavitation 저항성을 가진 재료 또는 공정의 경우 현재 조선, 발전, 해양 구조물 및 육상 플랜트 분야 등에 적용 중이다.

Cavitation 방지를 위한 방법 중 각종 장비의 내마모성을 향상시키기 위해 코팅(Coating)재료를 적용하는 방법이 보편적으로 사용이 되고 있다. 이런 코팅법의 종류에는 아크용접 (Arc welding), 용사코팅(Thermal spray), 화학 및 물리적 증착 (Chemical or physical vapor deposition), 유기도장 (Organic coating) 및 무기도장 (Inorganic coating) 등이 보고 되고 있다[1]. 이런 코팅법을 일반적으로 사용하는 이유는 적용이 쉽고 작업속도가 빠르며 표면처리 조건이 까다롭지 않은 장점이 있기 때문이다[2~3].

따라서 지난 몇 십년간 Steel의 erosion 현상을 감소하기 위해 코팅공법을 적용하는 노력과 연구가 계속 이어지고 있는데 [4~6] 코팅공법은 steel 표면에 쉽게 적용이 가능하고 평할한 표면과 고경도, 고강성 (high elastic modulus) 및 내산화성 (high oxidation resistance) 등의 우수한 기계적, 화학적 성질을 보여주고 있다[7]. 따라서 많은 유체관련 장비들의 경우 장비의 수명연장과 작업 효율성 향상을 위하여 코팅 공법이 적용되고 있다. 그러나 케비테이션 발생 시 도막 표면에 기포 (bubble)가 충돌할 때 온도가 상승하게 되면서 도장층에 영향을 주게 되는데 예를 들면 도장층이 연화 (ductile) 되는 현상이 발생하게 된다[8]. 그 이유는 수천 번의 압력을 동반한 기포의 충격이 도막의 표면에 가해질 경우 도막의 열적 연화 (thermal softening) 현상을 가져오게 되고 이것은 도막의 변형에 영향을 미치게 되며 도막과 소지간의 도막 박리 등의 결함을 야기할 수 있다[9]. 결국 도막의 부착력 저하에 의한 박리가 발생하게 되고 만약 이런 현상에 의한 도막의 부착력 저하 현상을 억제시킬 수 있다면, 강한 부식환경을 제공하는 유체로부터 금속의 표면이 보호할 수 있게 된다.

코팅재료와 금속 소지면의 부착력은 케비테이션 충격에 의해 발생하는 코팅재료의 질량감소(mass loss)를 최소화 할 수 있고 모재의 마모 손상 및 부식을 방지하고 수명을 증가시키는데 매우 중요한 인자이며 코팅을 이

용한 여러 케비테이션 마모 시험결과에서 도막의 부착력과 매우 밀접한 관련이 있음을 보여주고 있다. 특히 도막이 매우 ductile하면 케비테이션 충격에 의해 금속 소지면과의 부착결합이 발생하는 것으로 보고되고 있다 [10]. 또한 기존 연구들에서 일반적인 스테인리스강 (stainless steel) 등의 금속재료들의 케비테이션 마모 저항성능이 그 재료의 경도 (hardness), 강성 (young's modulus), 인장강도 (tensile strength) 및 피로강도 (fatigue strength) 등과 같은 기계적인 물성 인자 (mechanical parameter) 에 의해 달라질 수 있음을 알 수 있다[11~15]. 만약 재료의 경도와 강성이 크다면, 케비테이션 충격에 의해 재료의 표면 파괴가 일어나기 전에 더욱 많은 기포의 충격 에너지가 흡수 될 것이다. 따라서 코팅층의 소지 계면에서의 박리현상 (delamination)은 코팅재료와 소지재료의 경도와 강성의 차이가 클 수록 발생 가능성이 높다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 케비테이션 마모현상을 방지하기 위한 방법들 중 기존 선박에 사용되고 있는 다양한 유기코팅재료를 이용한 케비테이션 시험을 진행하였으며 각 코팅재료의 케비테이션 저항성과 코팅재료간의 물성을 비교하여 각 코팅재료의 케비테이션 저항 메커니즘을 규명하고자 하였다.

## 2.2. 실험

### 2.2.1 코팅재료

본 연구에서는 조선(造船)분야에서 일반적으로 사용되고 있는 다섯 종류의 상용 도료를 이용하여 캐비테이션 저항성을 시험하였다. 각 도료별 특성은 아래 Table 2.1과 같다.

Table 2.1 Coating materials for cavitation test

Resin Type	Feature	Symbol	Manufacturer
Bisphenol-A Epoxy	Epoxy Clear Coating	EC	Kukdo Chemical
	Anti-Abrasion Coating	EP	Akzonobel
	Glass-flake reinforced	EGP	Akzonobel
Silicone Resin	Silicone Elastomer	SP	Akzonobel
Urethane Resin	Urethane Elastomer	UP	Noroo Paint

EC는 clear varnish 상태의 에폭시 도료로 에폭시 수지 외에 안료나 다른 첨가물이 없는 순수한 에폭시수지 도료이며 EP는 일반 상용 에폭시 도료로 유·무기안료, 첨가제 및 용제 등이 포함되어 있으며 특히 선박의 외판(Hull)에 마모방지용 도료(Anti-Abrasion)로 빈번하게 사용되고 있는 도료이다. EGP의 경우에는 EP와 유사하나 Glass flake가 함유되어 있어서 EP와 비교하여 좀 더 우수한 방청성과 마모성능을 가진 도료이다. SP의 경우 실리콘 수지(樹脂) 도료로서 선박의 외판 및 러더(Rudder)에 사용되는 방오(Anti-Fouling) 및 캐비테이션 방지용으로 사용되고 있는 도료이다.

UP의 경우 수지부는 MDI-1 (Methylene Diisocyanate, Carbodiimide, Eq wt. 143)과 MDI-2 (Methylene Diisocyanate mixed Eq wt. 125) 수지를 4:1의 비율로 혼합한 수지와 PCD (Poly-Carbonate Diol, 분자량 2,000) 수지를 주제로 하고 경화제를 PCL (Polycaprolactone tetramethylene glycoether polyol, 분자량 2000, 2관능기)로 혼합하여 제작한 케비테이션 방지용 도료용 수지이다[16]. 이와 같이 서로 다른 조성을 갖는 다섯 가지의 선박용 도료를 사용하여 케비테이션 마모시험을 수행하였다.

### 2.2.2 케비테이션 마모시험 시편 제작

본 실험의 특성 상, 시편이 장기간 청수에 노출이 되어야 하며 일반 탄소강 (Carbon steel)을 사용할 경우 수분에 의한 부식의 발생으로 무게 증감에 영향을 미칠 수가 있다. 따라서 청수에서 부식이 발생하지 않는 스테인레스강(Stainless Steel)을 케비테이션 마모시험의 소지재료로 사용하였으며 소지표면의 코팅은 일반적으로 조선 현장에서 사용되는 도장 방법인 Airless spray를 사용하여 건조도막 기준 500 $\mu$ m의 두께로 도장을 한 후 건조시키는 방식으로 시편을 제작하였다. 상세한 시편사양 및 제작공정은 아래와 같으며 Fig. 2.1에 나타내었다.

- 1) Dimension : 40 X 40 X 5 mm
- 2) Coating application method : Airless spray
- 3) Coating thickness : 500  $\mu$ m
- 4) Curing condition : 7 Days at 25  $^{\circ}$ C

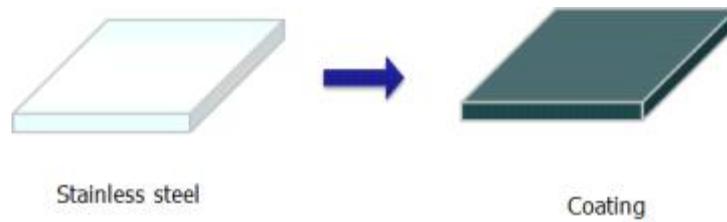


Fig. 2.1 The specimen preparation for coating samples.

### 2.2.3 케비테이션 마모 시험 방법 및 평가

코팅된 스테인리스강의 케비테이션 마모시험은 ASTM G32 (2012)에 근거하여 아래 Fig. 2.2 와 같이 시험 장치를 설치하고 시간에 따른 마모량을 측정하여 케비테이션에 의한 코팅층의 마모성능을 확인하였다.

상세한 시험 절차를 설명하면, 먼저 스테인리스강 표면처리 후 5가지 종류의 코팅을 도장한 다음 7일간 상온 경화를 시키고 초음파 세척기로 표면의 이물질들을 세척한 후 24시간 동안 60 °C oven에서 건조시킨 다음 초기 무게를 측정한다. 그리고 케비테이션 마모 시험을 주어진 시간동안 실시한 다음 시험 표면들을 초음파 세척기로 세척을 하고 다시 24시간 동안 60°C oven 에서 건조 시킨 후 상온으로 온도를 낮추었다. 그리고 시험의 무게를 측정하여 도막의 마모량을 측정하였다. 상기 시험을 반복적으로 실시하면서 누적평균 마모깊이 (CMDE, Cumulative Mean Depth of Erosion) 값이 50 $\mu$ m이 되는 시간인  $t_{50}$  될 때까지 반복하여 실험을 실시하였다.

케비테이션 시험주기는 일반적으로 1회 당 1~30분 단위로 시험을 하고 난 후 건조하여 무게를 측정하나 시험에 사용된 도막의 케비테이션 저항 특성을 정확하게 확인하기 위해 5분 간격으로 3회를 실시하여 표면 상태 및 무게감소량을 측정한 후  $t_{50}$  시간에 도달하지 않았을 경우 시험시간을 30분으로 증가시켰다.

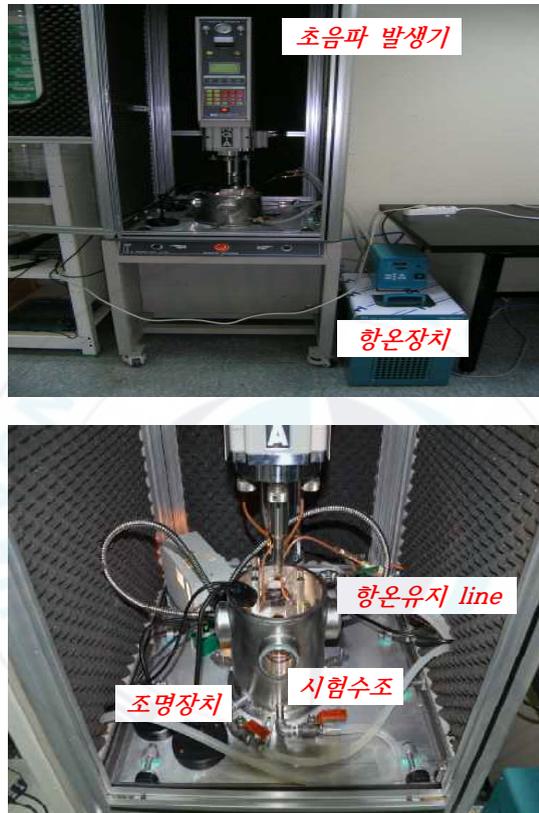


Fig. 2.2 Cavitation test apparatus.

시험 조건은 아래와 같으며 상세한 시험 절차는 Fig. 2.3과 2.4에 나타내었다.

- Horn size;  $15.9 \pm 0.05$  mm
- Frequency;  $20 \pm 0.5$  kHz
- Amplitude;  $50 \pm 5$  %
- Specimen gap between horn tip;  $50 \mu\text{m}$
- Water temperature;  $25 \pm 2$  °C

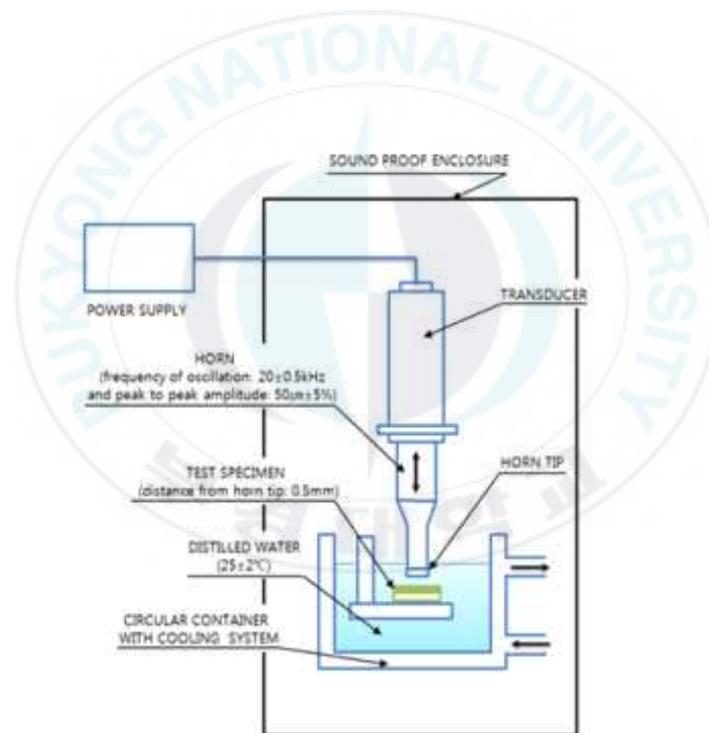


Fig. 2.3 Schematic diagram of Cavitation test method  
(modified ASTM G32).

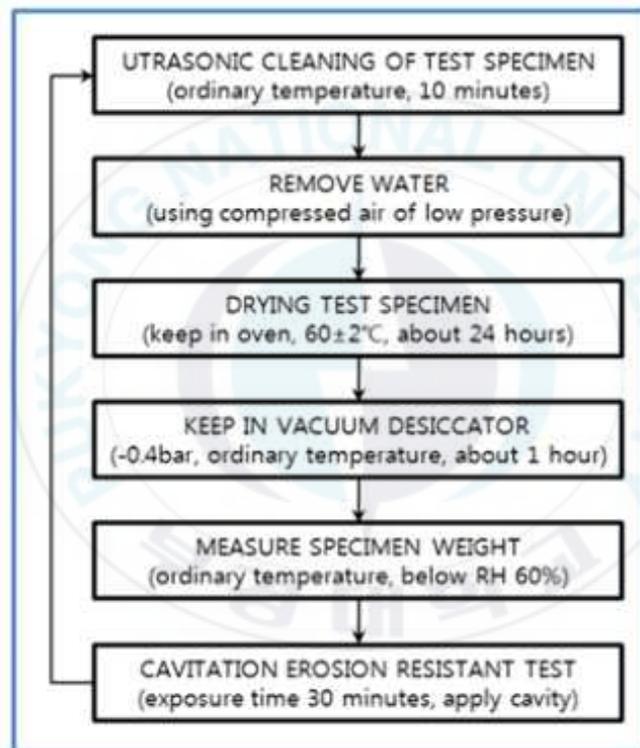


Fig. 2.4 Cavitation erosion test procedure.

CMDE 값은 아래의 식을 이용하여 계산되었다. 우선 각 시편에 대한 케비테이션 마모시험을 실시한 후 무게 감소량을 Table 2.2와 같이 측정한다. 다음 무게 감소분에 대해 도막의 면적과 비중을 곱한 값을 나누어서 마모가 된 양을 매회 측정하여 계산하였다. 평균 50  $\mu\text{m}$ 의 깊이로 마모되었을 때의 시간을 측정하였고 시간에 따른 무게 감소량은 Table 2.2와 같이 측정이 되며 케비테이션에 의해 발생하는 도막의 마모도는 아래 식에 의해 계산되어 Fig. 2.5와 같이 그래프로 나타내었다.

$$\text{MDE} = \frac{\Delta M}{\rho \times A}$$

- ✓  $\Delta m$  : weight loss (g)
- ✓  $\rho$  : density of test material (g/cm<sup>3</sup>)
- ✓ A : Area of Horn tip (cm<sup>2</sup>)

Table 2.2 Weight loss calculation with time by cavitation erosion test.

Exposure time	weight	Weight loss ( $\Delta M$ )
-	$M_0$	
30min	$M_1$	$\Delta m_a(M_0-M_1)$
60min	$M_2$	$\Delta M_b(M_0-M_2)$
:	:	:
X min		$\Delta M_x$

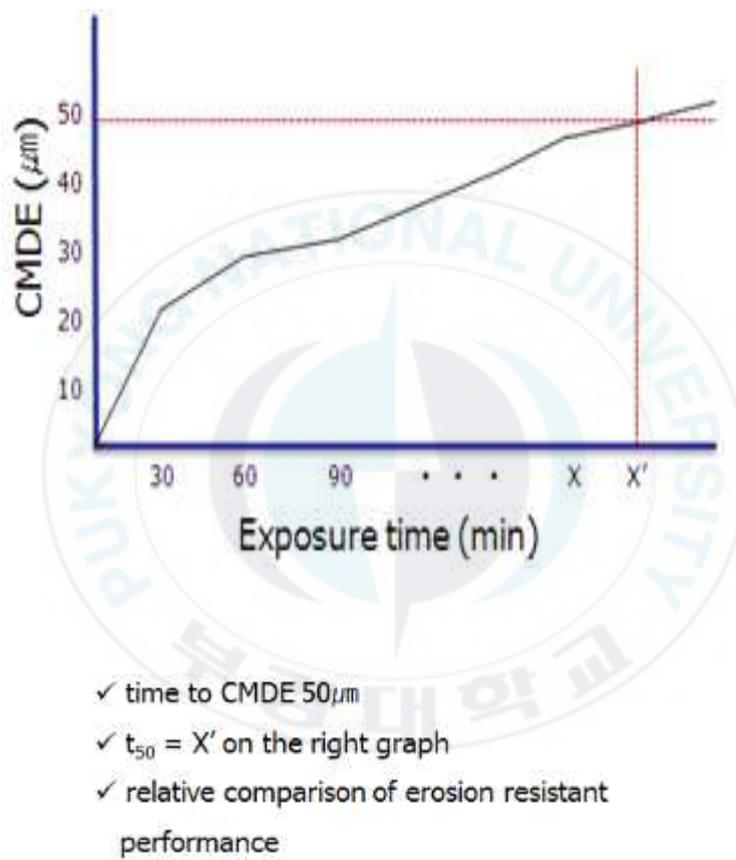
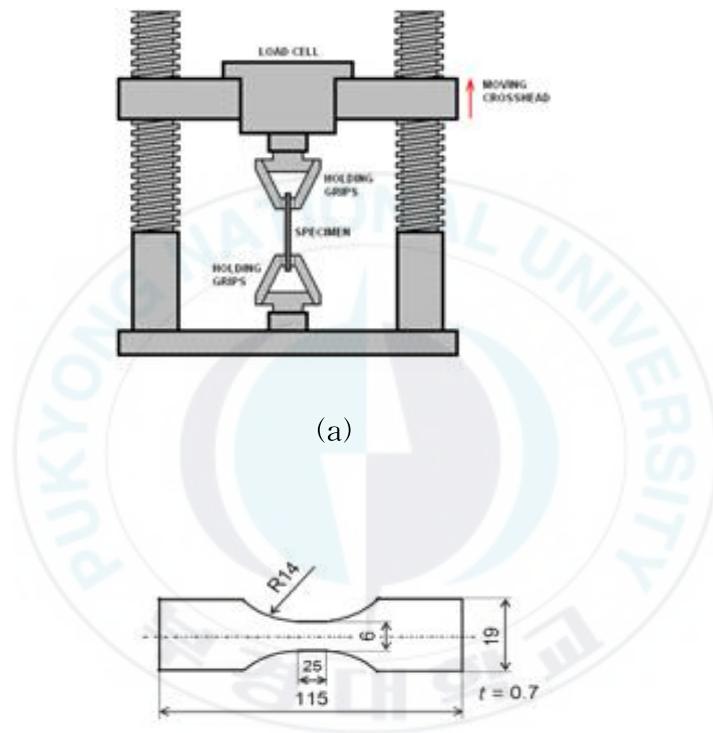


Fig. 2.5 CMDE determination by time of cavitation erosion test.

#### 2.2.4 코팅재료의 기계적 물성 시험

각 도막의 기계적 물성과 케비테이션 저항성능과의 상관관계를 확인하기 위해 본 실험에서 사용한 5종의 코팅재료에 대해 인장시험(Tensile test)을 수행하였다. 온도에 따른 기계적 물성의 변화를 관찰하기 위하여 각 시편별로 25, 50, 75, 100 °C 환경에서 인장시험을 수행하였고 인장강도 및 Video extension meter를 이용하여 elongation을 측정하였다. 자세한 시험조건은 아래와 같으며 Fig. 2.6에 인장시험 장비 및 시편의 형상을 나타내었다..

- Equipment model : INSTRON 3367 (INSTRON, UK)
- Elongation measurement : Video Extensometer
- Test temperature : 25, 50, 75, 100°C
- Cross-head speed : 3mm/min



(a)

(b)

Fig. 2.6 Tensile test machine (a) and test specimen (b).

## 2.2.5 코팅재료의 열적 물성 시험

각 도료별 열분석을 통해 열적 거동과 캐비테이션 마모성능 특성을 확인하기 위해 Fig. 2.7과 같은 시차주사 열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry) 분석을 실시하였다. 각 수지별로 고유한 열적 특성이 다르므로 heating zone의 경우 조금씩 다르게 설정하여 분석을 실시하였다. 자세한 분석방법은 아래와 같다.

- Equipment model : Q10 (TA, USA)
- Heating rate : 10 °C/min
- Heating zone
  - Epoxy base coating : 25 ~ 200 °C
  - Polyurethane base coating : -40 ~ 200 °C
  - Silicone base coating : -80 ~ 200 °C



Fig. 2.7 The photograph of DSC (Differential Scanning Calorimetry).

## 2.2.6 코팅시편의 표면 분석

캐비테이션 마모시험에 따른 도막별 표면의 형태 변화 관찰을 위해 캐비테이션 시험 전후의 표면상태를 Fig. 2.8의 주사전자 현미경 (SEM, Scanning Electron Microscope) 및 Fig. 2.9의 공초점 현미경 (CMO, Confocal Microscope Observation) 분석을 실시하여 도막 표면상태 변화와 캐비테이션 마모 저항 성능과의 비교를 실시하였다.



Fig. 2.8 The photograph of SEM (Scanning Electron Microscope).

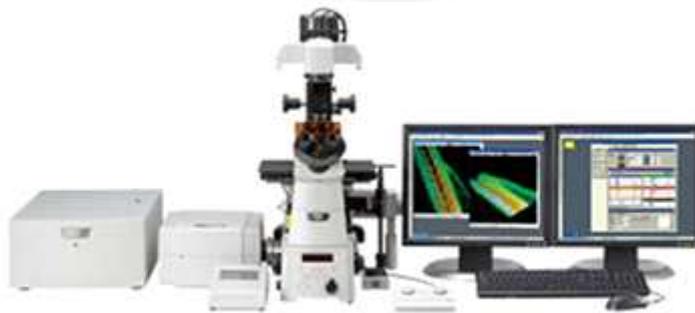


Fig. 2.9 The photograph of CMO (Confocal Microscope Observation)

## 2.3 결과 및 고찰

### 2.3.1 도막의 케비테이션 마모 특성 결과

각 도막별 케비테이션 시험을 실시한 결과 시간 경과에 따라 상이한 케비테이션 마모 저항성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 먼저 EC, EP, 그리고 EGP 로 코팅된 시편의 경우 15분간 케비테이션 시험을 한 후 표면을 관찰한 결과 Fig. 2.10, Fig. 2.11 그리고 Fig. 2.12와 같이 도막의 가운데에서부터 손상이 발생되면서 시편 표면까지 손상이 진행되었음을 알 수 있었다. 그러나 SP와 UE의 경우에는 150분경과 까지는 표면에 큰 변화가 없었지만 그 이후부터 서서히 도막이 파괴되기 시작하였고 육안으로 도막의 파손 여부의 식별이 가능하였다. 특히 SP의 경우 Fig. 2.13과 같이 185분이 경과 한 후 도막 일부분이 파괴되어 소지면 으로부터 떨어져 나가면서 급격한 무게량 감소로 CMDE 값이  $t_{50}$ 을 넘어서는 현상이 관찰되었다. 반면 UP의 경우 375분이 경과하여도 육안으로는 큰 이상을 발견 할 수 없었다. UP 시편의 육안 관찰사진은 Fig. 2.14에 나타내었다.



Fig. 2.10 Surface condition of EC coating after 15 min. of cavitation erosion test.



Fig. 2.11 Surface condition of EP coating after 15 min. of cavitation erosion test.



Fig. 2.12 Surface condition of EGP coating after 15 min. of cavitation erosion test.



Fig. 2.13 Surface condition of SP coating after 185 min. of cavitation erosion test.



Fig. 2.14 Surface condition of UP coating after 185 min of cavitation erosion test.

또한 CMDE 값을 측정하기 위해 각 시편의 케비테이션 시험을 실시한 후 시편을 건조시켜 무게를 측정하였으며 시간에 따른 각 시험차수별 CMDE 값을 Fig. 2.15에 나타내었다. 우선 EGP의 경우 가장 심한 마모도를 보여주고 있으며 CMDE 값의 경우에도 15분 후 평균적으로  $179\mu\text{m}$ 의 깊이로 마모되었음을 알 수 있다. EP의 경우에는 15분 시험 후 평균적으로  $135\mu\text{m}$ 의 깊이로 마모되었음을 알 수 있으며 EC의 경우  $53\mu\text{m}$ 의 도막이 마모되었음을 확인할 수 있었다. 반면 SP의 경우 180분이 경과할 때까지는 시험의 목표 값인 CMDE  $t_{50}$ 에 도달하지 않았으나 195분이 경과한 후 도막의 부분적인 박리가 발생하면서 평균  $77\mu\text{m}$ 의 깊이로 도막이 마모가 됨을 알 수 있었다. 하지만 UP의 경우에는 375분이 경과할 때 까지 CMDE 값이  $t_{50}$ 을 넘지 않음을 알 수 있었다. 따라서 에폭시 도료의 케비테이션 마모저항성이 실리콘이나 우레탄 같은 수지 도료에 비해 떨어짐을 알 수 있었다. 에폭시 도료들 중에서도 수지로만 구성된 EC보다 도료의 기계적 물성을 증가시키기 위한 각종 안료가 함유된 EP와 EGP의 마모저항성이 저하되는 것을 알 수 있다. 또한 안료 중에서도 마모성이나 기계적 강도를 강화하기 위해 사용한 Glass flake가 함유될 경우가 그렇지 않은 도료에 비해 마모 저항성이 더욱 감소함을 알 수 있었다. 그리고 실리콘 수지 도료의 경우 케비테이션에 의한 도막의 마모보다는 케비테이션에 의한 기포 폭발에 도막의 파괴에 의해 손상이 더욱 크게 발생함을 알 수 있었으며 우레탄 수지도료의 경우 육안으로는 크게 구별이 어려울 정도로 마모량이 적음을 알 수 있었다.

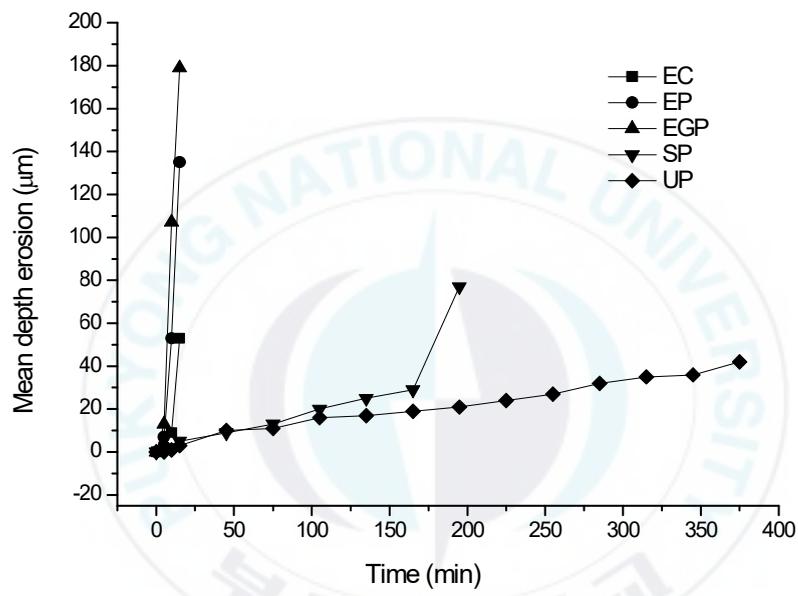


Fig. 2.15 Mean depth erosion of 5 coatings by cavitation erosion test

### 2.3.2 도막의 기계적 물성 분석 결과

각 도료의 기계적 물성을 확인하기 위해 인장시험(Tensile test)을 실시하였으며 도료별로 인장력, 강성 (Young's modulus) 및 연신율 (Elongation)을 측정하였다. 본 시험은 도막의 온도별 기계적 물성 거동을 확인하기 위해 25, 50, 75, 100 °C 조건에서 측정하여 비교를 해보았다.

우선 인장력의 경우 Fig. 2.16과 같이 에폭시 도료들의 경우 안료나 다른 부가물의 유무와 관계없이 온도증가에 따라 급격히 감소함을 알 수 있었다. 반면 SP와 UP의 경우 온도증가에 따른 인장강도 감소의 폭이 적음을 알 수 있었다. 시험 결과를 상세히 보면 EC, EP, 그리고 EGP의 경우 25 °C에서 17~25 MPa 수준의 인장력 값을 보이며 온도가 상승할수록 급격한 감소를 보여주고 있다. 즉 50 °C까지 인장강도 값이 급격하게 감소되었으며 100 °C에서의 인장강도 값은 1.6~3.7 MPa의 값이 측정되었다. 따라서 에폭시 도료의 경우 수지와 다른 안료가 혼합 될 경우 안료의 종류에는 상관없이 온도가 상승하면 인장강도 값이 감소함을 알 수 있고 이 결과는 에폭시 수지 도료의 고유한 특성으로 판단된다. 반면 SP의 경우 온도별 인장력 시험결과 온도에 25 °C에서 1.5 MPa의 값이 측정되었으나 온도가 상승하여도 거의 일정한 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. UP의 경우에는 초기 25 °C에서는 3.2 MPa가 측정되었으나 온도가 상승할수록 조금씩 감소하여 100 °C에서는 2.1 MPa로 측정되었으며 따라서 온도가 상승할 경우 약간의 인장강도의 감소가 발생하였음을 알 수 있었다.

코팅재료들의 강성 (Young's modulus)의 경우 Fig. 2.17에서 보여 주듯이 EC는 25 °C에서 1.4 GPa의 값을 가지고 있으며 EP와 EGP의 경우 각각 25 °C에서 2.1 GPa, 2.4 GPa의 값을 각각 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러나 온도가 상승할수록 급격한 감소를 보여주며 각각 100 °C에서

EC의 경우 6.8 MPa, EP의 경우 31.9 MPa, EGP의 경우 111 MPa의 값이 측정되었다. 따라서 같은 에폭시 수지 도료이더라도 안료의 함유에 따른 차이가 있음을 알 수 있었고, EC와 EP가 EGP에 비해 온도가 상승할 경우 Modulus 값도 작음을 알 수 있었다. 반면 SP의 경우 초기 25 °C에서 측정된 값이 1.3 MPa이었으며 온도 상승에 상관없이 변화가 거의 없음을 알 수 있었고 UP의 경우 25 °C에서는 9.7 MPa가 측정되었으나 100 °C까지 온도가 상승하면서 Young's modulus 값이 약간 상승함을 알 수 있었다.

마지막으로 elongation 값의 경우 Fig. 2.18에서 보여 주듯이 EC의 경우 에폭시 수지도료 중에서는 가장 높은 값을 보여주고 있다. 25 °C에서 5 %의 연신율 값을 나타내고 있으며 온도가 상승함에 따라 값이 증가되어 75 °C에서는 29.2 %까지 상승하였다가 100 °C에서 약간 감소하여 25.4 %의 값을 보여주고 있다. EP의 경우에는 EC와 유사한 값을 나타내고 있으며 EGP의 경우 25 °C에서 1.4 %의 값을 나타내다가 온도가 상승하게 됨에 따라 같이 상승하여 100 °C에서 4.3 %까지 상승하는 것을 알 수 있다. 에폭시 도료 간에도 연신률 값이 차이를 보이는 이유는 도료에 포함되어 있는 안료의 영향으로 보이며 특히 EGP의 경우 도료의 강도 보강을 위해 함유한 glass flake가 도막의 강성은 증가 시키지만 elongation 값은 감소시키는 역할을 하기 때문에 이런 결과가 나타낸 것으로 판단된다.

반면 UP의 경우 25 °C에서는 50 %의 값을 보이고 있으나 온도 상승에 따라 elongation 값이 점점 감소하여 100 °C에서 18 %까지 감소함을 알 수 있다. SP도 온도가 상승할수록 elongation 값은 감소됨을 알 수 있지만, 초기 측정값이 25 °C에서 195 %로 다른 도료에 비해 월등히 높은 값을 가지고 있고, 이 도료 또한 온도 상승에 따라 elongation 값도 감소가 되나 100 °C에서 160 %의 elongation 값을 가지고 있으므로 다른 도료에

비해 높은 값을 보여주고 있다. 따라서 에폭시수지 도료 대비 실리콘이나 우레탄 수지 도료의 elongation 값이 큰 것을 알 수 있었다.

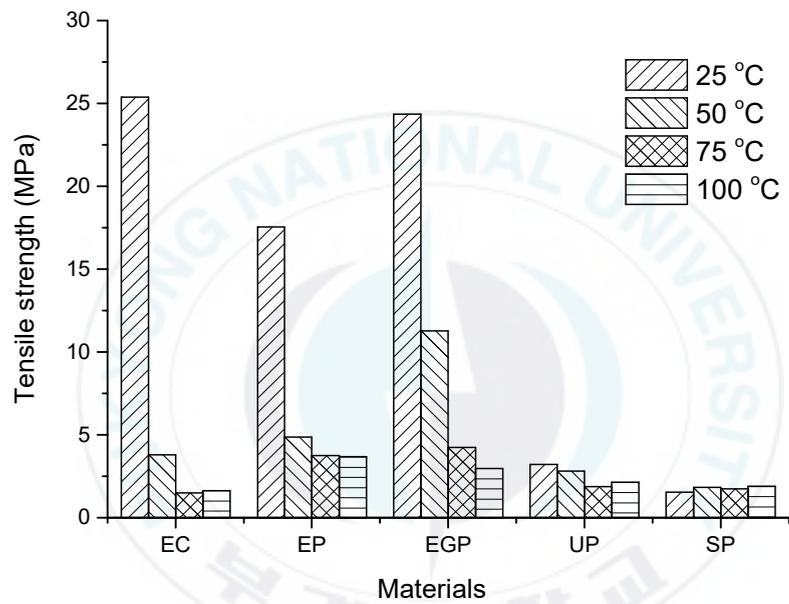


Fig. 2.16. The results of tensile strength in terms of temperature

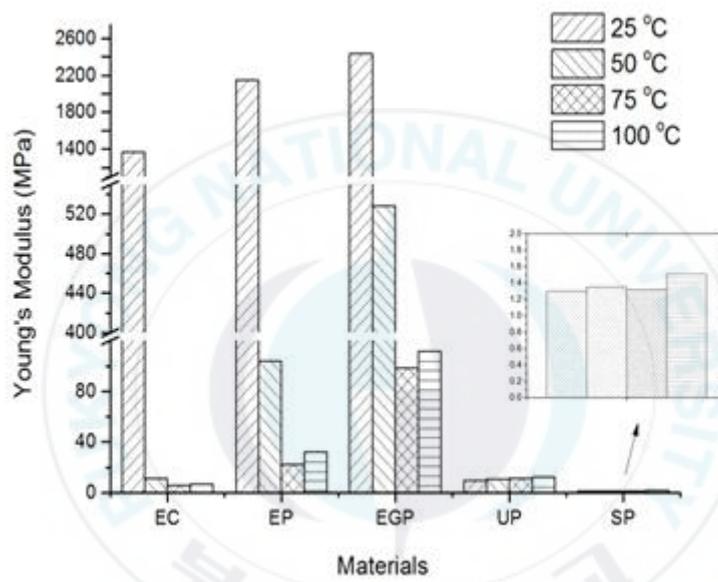


Fig. 2.17 The results of Young's modulus in terms of temperature

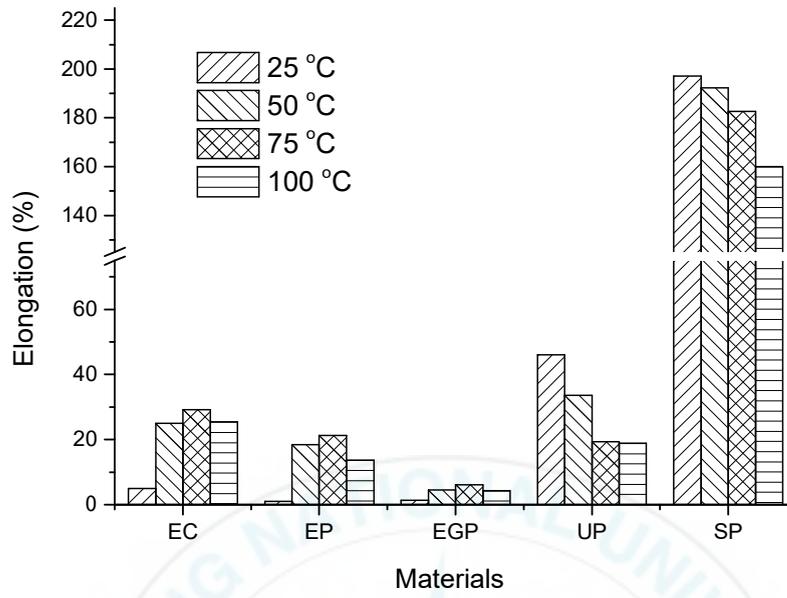


Fig. 2.18 The results of Elongation in terms of temperature

### 2.3.3 도막의 열적 물성 분석 결과

각 도료의 열적 특성을 분석하기 위해 DSC (미분주사열량계) 분석을 실시하였다. 본 분석법은 일반적으로 유기재료의 열적 특징을 확인하기 위해 사용이 되며 본 분석 기법을 통해 그 물질의  $T_g$  (유리전이온도) 및 도막의 경화도 등을 확인하는데 사용이 된다. 본 논문에서는 DSC 분석을 통해 각 물질의 유리전이온도를 통해 도막재료의 열적 특징이 케비테이션 마모 저항성에 어떤 영향을 미치는지 알기 위해 열분석을 실시하였다. 도료에서의 DSC결과는  $T_g$  값이 높으면 상대적으로 경도가 높은 성질을 가지게 되고  $T_g$  값 낮으면 연성이 있는 도막을 의미한다. 본 시험에 사용된 5가지 재료의 DSC 분석결과 아래 Fig. 2.19와 같이 각 도료별로 다른 값의  $T_g$  값이 측정되었다. 우선 EC의 경우  $T_g$  값이 54.7 °C로 측정되었고 EP의 경우 62.6 °C, 그리고 EGP의 경우 71.1 °C로 확인이 되었다. 반면 UP의 경우 1.4 °C, SP의 경우 -44.9 °C로 에폭시 도료들에 비해 상대적으로 매우 낮은  $T_g$  값을 나타내었다. 따라서 에폭시 도료에 비해 UP나 SP가 상대적으로 낮은 온도에서도 고무상의 연질의 도료임을 알 수가 있었고 SP의 연성이 가장 높음을 알 수 있다. 그리고 에폭시 도료의 경우 도료별 (EC, EP, EGP)로 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다. 이런 현상을 보이는 이유는 EC, EP, EGP의 경우 같은 에폭시 수지를 사용하지만 도료에 포함된 각종 안료에 종류와 함유량에 따라 차이가 발생함을 알 수 있다. 그러므로 에폭시 도료들 중에서도 EGP가 상대적으로 높은 온도에서 가장 경질의 도료이며 EP, EC의 순으로 연질의 특징을 가짐을 알 수 있다.

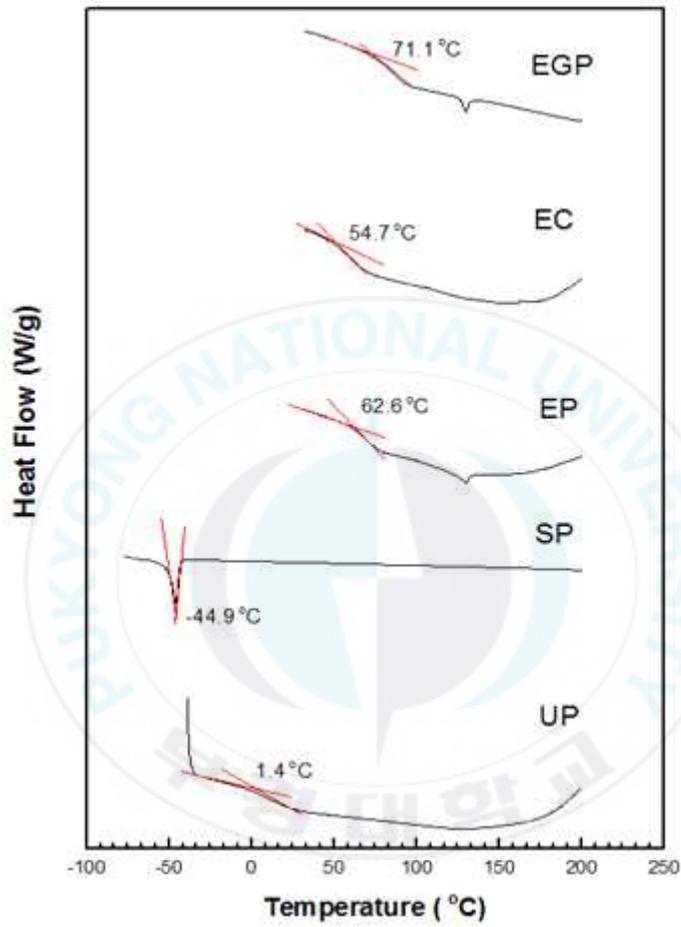


Fig. 2.19. DSC analysis result of different coatings

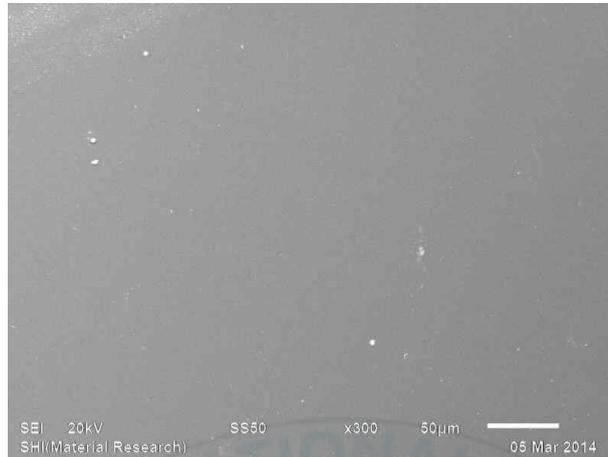
### 2.3.4 도막의 케비테이션 시험 후 표면 분석 결과

#### 1) SEM 표면 분석

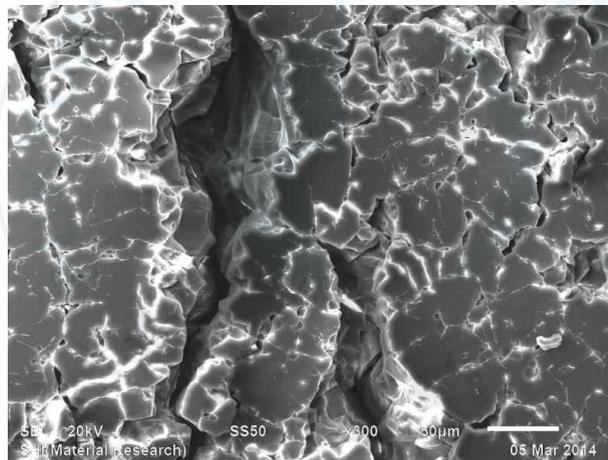
케비테이션 시험 후 각 시편에 대하여 SEM을 이용하여 표면 분석을 실시한 결과 EC의 경우 Fig. 2.20(a)와 같이 초기에는 평활한 상태를 보여주고 있으나, Fig. 2.20(b)에서 보여주듯이 케비테이션 시험 15분 만에 도막 표면에 균열이 발생하면서 도막 파손이 발생하고 도막의 일부분이 떨어져 나가는 현상이 발견되었다. 이로 인해  $t_{50}$  값이 매우 커짐을 알 수 있었다. EP의 경우에도 유사한 현상이 관찰되었으며 초기에는 Fig. 2.21(a)와 같이 평활한 표면을 가지고 있지만 15분 후에는 Fig. 2.21(b)와 같이 약간의 균열과 함께 도막이 떨어져 나갔음을 확인 할 수 있었다. EGP의 경우에도 Fig. 2.22의 (a) 및 (b)와 같이 다른 에폭시 도료와 유사하게 초기 표면은 평활한 상태이었으나 케비테이션에 의한 충격이 발생하면서 초기에는 미세 균열이 발생하였다가 도막 표면의 균열이 커지면서 도막의 박리가 발생됨을 알 수 있었다. 그러나 SP의 경우 시험 전에는 Fig. 2.23(a)와 같이 평활한 표면을 가지고 있으나 케비테이션에 105분간 노출 되면서 표면에 작은 기공(pore)이 발생하게 되고 이런 기공들이 다시 추가적인 케비테이션 충격에 의해 커지면서 195분이 지난 후 도막의 파손이 발생함을 알 수 있었다. UP의 경우도 SP와 유사한 현상이 관찰이 되었다. Fig. 2.24과 같이 초기에는 Fig. 2.24(a)와 같이 평활한 표면이었지만 케비테이션 시험이 135분이 경과 한 후 Fig. 2.24(b)와 같이 표면에 기공이 발생하기 시작하였고 시간이 지날수록 기공의 크기가 커지면서 도막의 마모가 발생하였고 395분이 경과 한 후 기공의 크기가  $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 이 되면서 표면 마모가 급격하게 발생함을 알 수 있었다.

따라서 도료의 케비테이션 저항성능의 경우 연성(ductile)을 가지면서 질긴(tough) 특징을 가진 도료가 강도가 우수하고 경질(brittle) 상태의 도료에 비해 케비테이션 저항성능이 우수함을 알 수 있다.



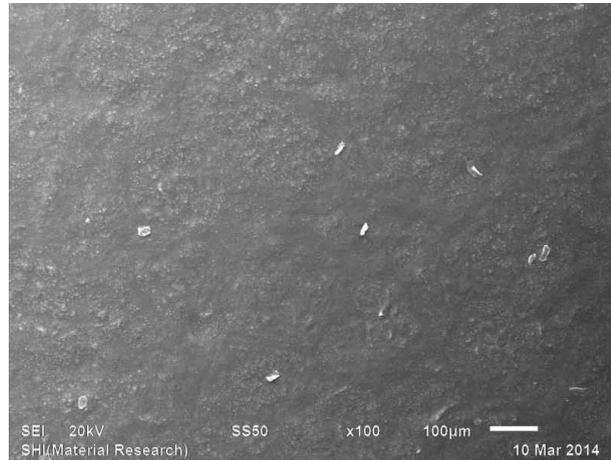


(a)

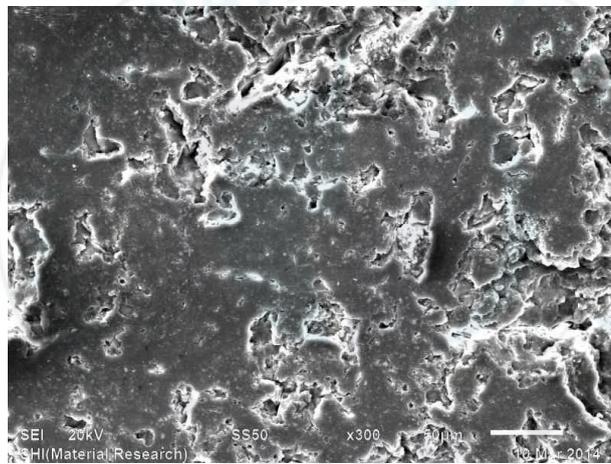


(b)

Fig. 2.20. SEM images of EC coating surface; (a) Before cavitation erosion test, and (b) After 15min of cavitation erosion test.

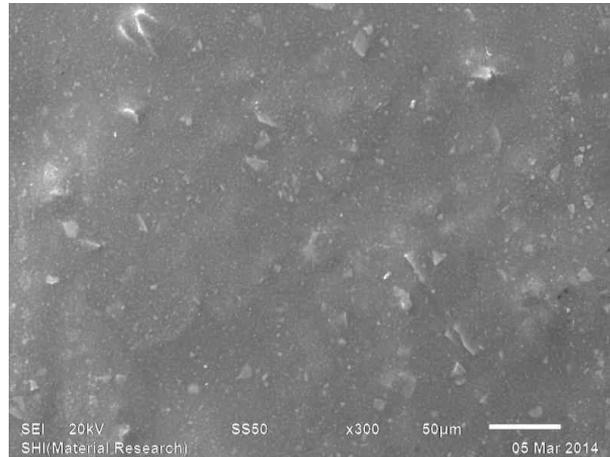


(a)

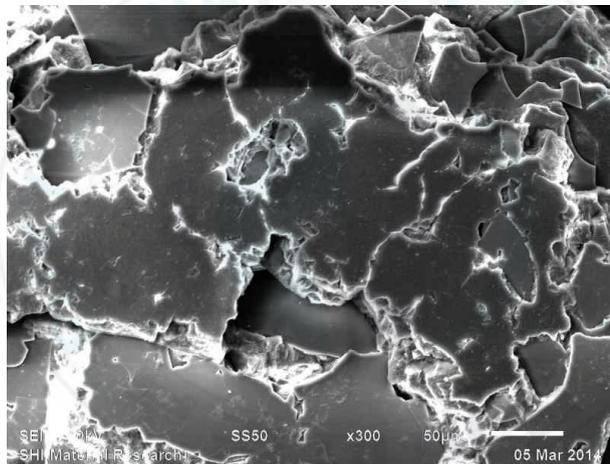


(b)

Fig. 2.21 SEM images of EP coating surface; (a) Before cavitation erosion test, and (b) After 15min of cavitation erosion test.

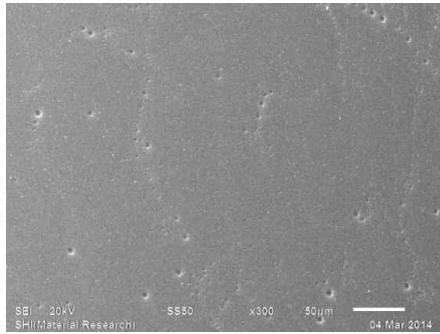


(a)

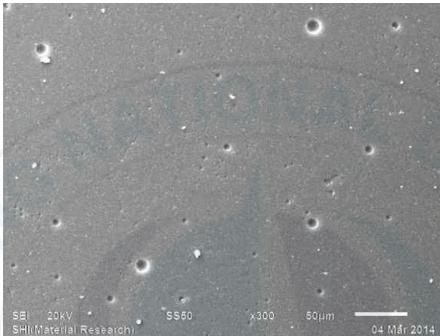


(b)

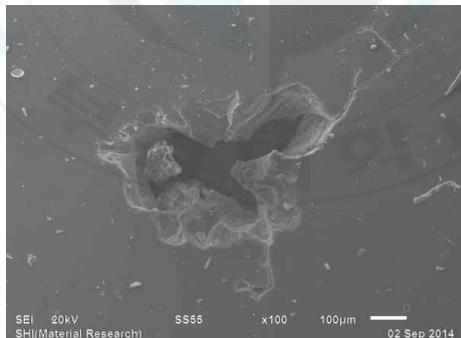
Fig. 2.22 SEM images of EGP coating surface; (a) Before cavitation erosion test, and (b) After 15min of cavitation erosion test.



(a)

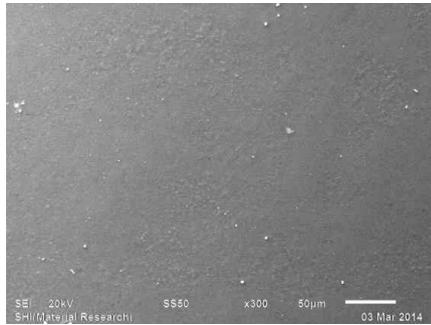


(b)

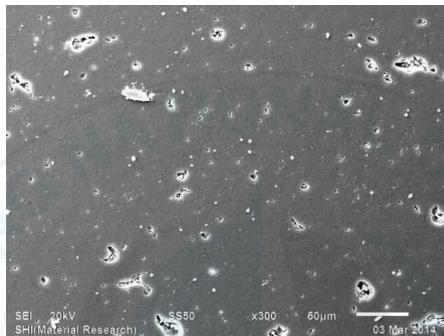


(c)

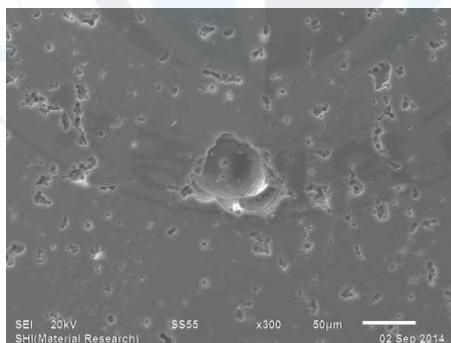
Fig. 2.23 SEM images of SP coating surface; (a) Before cavitation erosion test, (b) After 105 min of cavitation erosion test, and (c) After 195 min of cavitation erosion test.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2.24 SEM images of SP coating surface; (a) Before cavitation erosion test, (b) After 135 min of cavitation erosion test, and (c) After 395 min of cavitation erosion test.

## 2) Confocal microscope 표면분석

Confocal microscope을 이용하여 케비테이션 마모가 발생한 각 도막의 경계면을 관찰하였다. 표면 분석 결과 Fig. 2.25과 같이 도료별로 다른 경향을 보여주고 있다. 우선 에폭시 도료들의 경우 EC 도막의 마모 경계면은 케비테이션 충격에 의해 도막이 떨어져 나가 급격한 경사를 형성하는 마모 (brittle fracture)가 발생한 것을 알 수 있으며, EP, EGP의 경우에도 매우 유사한 경향을 나타내었다. 특히 EGP의 경우 brittle fracture의 경향이 상대적으로 다른 에폭시 도료에 비해 크게 나타난 것으로 판단되어진다. UP와 SP의 경우 에폭시 도료들에 비해 케비테이션에 의한 마모가 적게 나타난 것을 확인할 수 있었다. UP의 경우 표면의 마모형태가 brittle fracture 형태가 관찰되지 않은 것에 비해 SP의 경우 케비테이션 충격에 의해 도막의 파손이 발생하면서 도막이 탈락되어 나간 부위 주위에는 매우 거친 형태를 보여주고 있다. 이러한 결과는 SEM 분석 결과 및 케비테이션 마모 시험 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

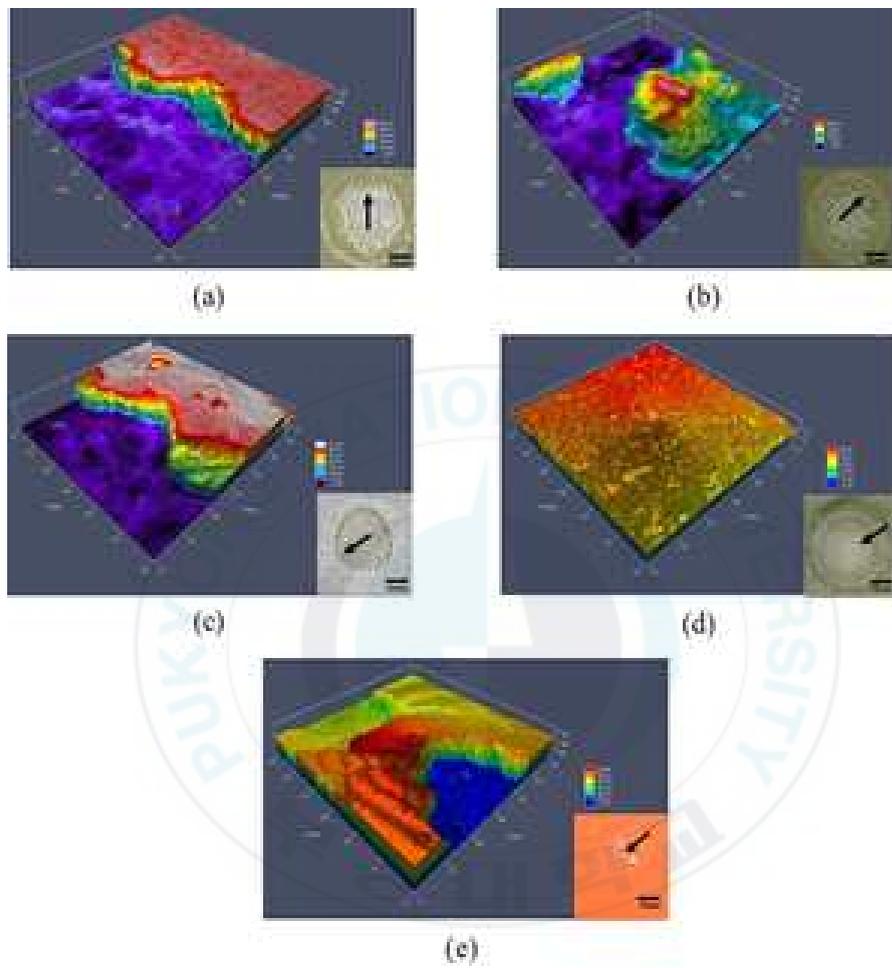


Fig. 2.25 Confocal images of coating surfaces after cavitation erosion test; (a) EP, (b) EP, (c) EGP, (d) UP, and (e) SP coating

## 2.4 결 론

5종의 선박용 도료에 대한 기계적 특성 및 열적 특성을 분석하고 그에 따른 케비테이션 마모 특성을 분석한 결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

1) 에폭시 수지계 도료의 경우 도료의 원료로 사용되는 충전제(filler)나 안료가 함유될 경우 케비테이션의 충격으로 인해 도막의 균열 발생이 가속화되었으며 도막의 경질화로 인해 도막이 쉽게 파괴됨을 알 수 있었다. 따라서 케비테이션 침식 저항성에는 부정적인 영향을 미치게 되며 특히 도료의 방청성과 기계적 물성을 향상시키기 위해 사용된 Glass flake의 경우 더욱 케비테이션 침식저항성을 감소시키는 것을 확인 하였다.

2) 우레탄(Urethane) 수지와 실리콘 (Silicone) 수지의 경우 에폭시 수지에 비해 상대적으로 낮은 유리전이온도를 나타내었으며 이런 열적 특징이 케비테이션 침식저항을 증가시키는 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

3) 실리콘 수지 도료의 경우 에폭시 수지 도료에 비해 우수한 케비테이션 침식저항성을 가지고 있음을 확인 하였다. 그러나 케비테이션 침식시험 165분 후 국부적으로 도막의 파손이 발생하였는데 이것은 실리콘수지 도료가 가지고 있는 기계적 특성 특히 반복적인 케비테이션 충격과 케비테이션에 의한 실리콘 수지내의 온도상승이 주 원인인 것으로 판단된다.

4) 따라서, 고강도(high strength) 또는 고경도(high hardness) 도료에 비해 낮은 유리전이 온도를 갖는 연성(ductile)의 특징을 갖고 또한 강인한(tough) 성질을 갖는 도료가 우수한 케비테이션 마모 저항성을 가지고 있

음을 알 수 있었으며 케비테이션 마모 저항성 향상에 매우 중요한 인자인 것으로 판단된다.



## 2.5 참고문헌

- [1] Bernecki T. Surface science. In: Davis JR, editor. Handbook of thermal spray technology. Materials Park: ASM International; (2004). Chapter 1.
- [2] Kushner B, Novinski E. Thermal spray coatings. In: Blau PJ, editor. ASM Handbook Vol 18: Friction, lubrication and wear technology. Materials Park: ASM International; (1992).
- [3] Pawlowski L. The science and engineering of thermal spray coatings. London: John Wiley & Sons Ltd.; (1995).
- [4] Krella A, Czyniewski A. cavitation erosion resistance of Cr--N coating deposited on stainless steel. Wear (2006;260), P. 1324~1332.
- [5] Cheng FT, Kwok CT, Man HC. Laser surfacing of S31603 stainless steel with engineering ceramics for cavitation erosion resistance. Surf Coat Technol, (2001;139), P. 14~24.
- [6] Cheng Feng, Jiang Shuyun. cavitation erosion resistance of diamond-like carbon coating on stainless steel. Appl Surf Sci (2014;292), P. 16~26.
- [7] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J Mater Res (1992;7), P. 1564~1583.
- [8] Watanabe S, Furukawa A. Theoretical investigations on thermodynamic effect of cavitation. Turbomachinery (2006;36(3)), P. 26~33.
- [9] Hattori Shuji, Taruya Keisuke, Kikuta Kengo, Tomaru Hiroshi. cavitation erosion of silver plated coatings considering thermodynamic effect. Wear, (2013;300), P. 36~42.

- [10] Thiruvengadam A. A unified theory of cavitation damage. Trans ASME J Basic Eng (1963;85), P. 365~376.
- [11] Krella A, Czyzniewski A. Influence of the substrate hardness on the cavitation erosion resistance of TiN coating. Wear (2007;263), P. 395~401.
- [12] Krella A. The influence of TiN coatings properties on cavitation erosion resistance. Surf Coat Technol (2009;204), P. 263~70.
- [13] Hattori Shuji, Ishikura Ryohei. Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless steel data. Wear (2010;268), P. 109~116.
- [14] Hattori Shuji, Itoh Takamoto. cavitation erosion resistance of plastics. Wear (2011;271), P. 1103~1108.
- [15] ASTM Designation. Annual book of ASTM standards, G32-10; (2010).
- [16] Iksoo Lee, Nackjoo Kim, Deawon Pak, Effect of polyol on urethane to increase the cavitation resistance, J. Korean Oil chem. Soc. 1 Vol. 31, No. 4. December, 2014. P. 628~634

## 3장. 다양한 안료가 첨가된 우레탄 코팅재료의 케비테이션 마모특성 연구

### 3.1 서 론

케비테이션 충격에 의한 마모현상 감소를 위해 세라믹 (Ceramic), 복합 재료 (Composite) 및 고분자 코팅 등을 이용하여 많은 연구가 진행되었다 [1~4]. 많은 연구에도 불구하고 케비테이션 조건에서 대부분의 코팅재료들이 성능에 한계를 보이고 있으며, 그 이유로 도막 표면의 미세한 구조적 결함이 케비테이션에 의한 Pit 발생을 촉진시키기 때문이라고 보고되고 있다[3]. 그러나 이런 문제점에도 불구하고 도료를 이용한 케비테이션 방지 기술은 계속 연구되고 있다. 특히, 작업성을 향상시키고 도장 후 추가적인 가열이 필요하지 않은 상온 건조형 도료의 개발 및 기계적 물성 보장 등의 케비테이션 저항성에 대한 도료기술의 연구는 다른 케비테이션 방지 기술에 비해 상대적으로 비용이 저렴하고 적용방법이 편리하여 각종 기기류의 케비테이션 방지 기술로 연구들이 계속 진행되고 있다. 최근에는 이러한 연구들이 마찰학적인 관점으로 접근을 하면서 고분자 도장재료가 연구되고 있는데 Das[5]는 다양한 수지(resin)와 충전제(filler)들이 케비테이션 마모 저항성을 효과적으로 높여준다는 사실을 보고하였다. Shao[6] 등은 에폭시 수지에  $TiO_2$ 와  $SiO_2$  안료를 혼합하면 도료의 기계적인 물성향상을 유도할 수 있고 슬라이딩 (sliding)에 의한 마모저항과 마찰계수를 감소시킨다고 보고하였다. Qui long 등[7]은  $Al_2O_3$  입자를 에폭시 수지에 첨가하였고 Chen 등[8]은 나노(nano)크기의  $SiO_2$  미세입자를 사용하면 Saho에 의해

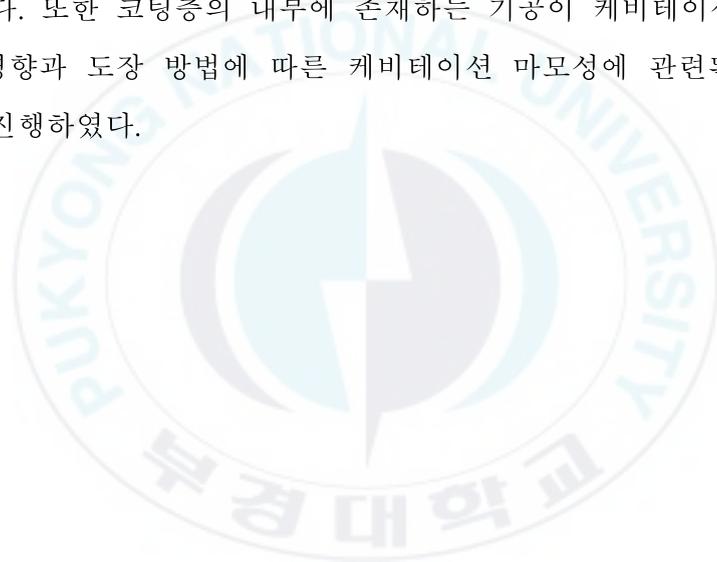
연구되었던 결과와 유사한 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

또한, 다른 관점에서의 케비테이션 저항성 향상을 위한 접근이 시도되었다. Bagheri와 Pearson [9-11]은 중공플라스틱의 (Hollow plastic) 미세한 구상입자와 고무(Rubber)를 수지에 혼합하였을 때 filler의 양과 입자간의 거리를 조절할 경우 도료의 fracture toughness가 크게 증가함을 보고하였다. 특히 filler의 양을 0-10 % 부피비로 첨가하였을 때 항복강도 (Yield stress) 가 감소함에도 불구하고 fracture toughness가 증가하는 효과를 얻을 수 있다고 보고하고 있다.

기존의 연구들은 고분자 도료의 마찰적인 관점에서 응용연구를 실시하였는데 대부분의 실험들은 수압 케비테이션에서 낮은 strain rate 조건으로 실험을 수행하였다. 예를 들면 Rao[12]의 연구결과는 에폭시 수지를 tap water에서 회전식 시험용 rig에서 회전 disc의 속도를 여러 가지로 조절하여 케비테이션 마모시험을 실시하였고 그 결과 케비테이션에 의한 마모의 주요 메커니즘은 brittle fracture라고 설명하였다. Zhang등[13]은 slurry를 이용하여 케비테이션과 slit erosion의 복합 마모조건에서 평가를 실시하였다. 여러 가지 다른 고분자 수지에 filler를 첨가하여 케비테이션 마모 시험을 수행하였고 그 결과 에폭시 수지에 강옥(Corundum) 입자를 섞은 도료에 비해 우레탄 수지 도료가 상대적으로 우수한 slit 마모 저항성을 가지고 있음을 보고하였다. Correa 등[14]은 filler가 없는 에폭시 수지가  $TiO_2$  (Titanium Dioxide) 와  $SiMg_2$  (Magnesium Silicate)가 포함되어 있는 도료에 비해 케비테이션 마모 저항성이 우수하며 도막의 공극(Porosity)은 도막 표면의 불균일성을 제공하기 때문에 균열 (Crack) 발생이나 crazing을 촉진 시키는 매개체 역할을 할 수 있다고 보고하였다. 반면 Ning Qiu 등[15]은 SiC (Silicon Carbide)와 유기고분자로 구성된 세라믹 도료가 Stainless steel 304, cast iron JM3 및 크롬합금 대비 우수한 slurry 마모 저항성능을

가지고 있고 도막이 두꺼울수록 케비테이션 마모 저항성이 우수하다고 보고하였다. 아울러 외부로부터 받는 하중을 잘 견디고 flake-off가 되지 않아야 우수한 케비테이션 마모 저항성을 가진 도료라고 할 수 있고, 연구된 여러 가지 도료 중 우레탄 도료가 가장 우수한 결과를 보여주고 있다고 설명하였다.

따라서 본 연구에서는 앞선 연구에서 가장 우수한 케비테이션 마모 저항성을 보인 우레탄 수지와 내마모성용 도료의 원료로 사용되는 각종 안료를 이용하여 각 안료의 함량 및 종류에 따른 케비테이션 마모 저항성을 비교하고자 한다. 또한 코팅층의 내부에 존재하는 기공이 케비테이션 마모 성능에 주는 영향과 도장 방법에 따른 케비테이션 마모성에 관련된 연구를 추가적으로 진행하였다.



## 3.2 실 험

### 3.2.1 코팅 재료 및 안료

본 실험에서는 조선(造船)분야에서 사용되고 있는 내마모성 도료에 들어가는 안료를 앞서 연구된 케비테이션 저항성이 가장 우수한 수지인 우레탄수지와 혼합하여 각 도료의 케비테이션 저항성을 시험하였다. 각 도료별 특성은 아래 Table 3.1과 같다. 우선  $\text{TiO}_2$  (Titanium Dioxide)의 경우 백색의 유기 안료로서 현재 도료사에서 가장 범용적으로 사용되고 있는 안료를 채택하였고, 입자크기는  $0.2 \mu\text{m}$ 로 매우 미세한 안료이다. 현재 도료사들마다 사용되는 Titanium dioxide는 제작회사마다 조금씩 차이는 있으나 가장 범용적으로 내마모용 도료에 사용되는 안료를 사용하였다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Iron Oxide Red)의 경우에도 마찬가지로 선박 및 중방식 도료에서 가장 많이 사용되는 안료 중 하나로서, 방청성, 내마모성이 높은 특징을 가지고 있으며, 따라서 내마모성이 요구되는 선박의 외판용 도료에 사용되는 안료이다. 안료의 크기는  $37\mu\text{m}$ 으로 Titanium dioxide보다 입자크기가 큰 편이다. Glass flake의 경우에는 일반적으로 방청성이 매우 우수하고 기계적 성질을 높여주는 역할을 하기 때문에 선박용 도료 및 해양 구조물과 같은 장기적인 내구성이 필요한 분야에 많이 사용되는 도료용 안료이다. Glass flake는 가공 방법에 따라 여러 가지 크기의 안료가 공급되고 있으나 본 실험에서는 현장에서 가장 많이 사용되고 있는 크기의 안료를 선정하여 사용하였다.

Table 3.1 Characteristics of each pigment for present study

Material	Product name	Specific gravity	Oil absorption	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Manufacturer
Titanium Dioxide	CR-826	4.0	18	0.2	TRONOX
Iron Oxide Red	MF-400	4.4	18	37	HMP
Glass Flake	RCF-2300	2.5	N/A	300-1700	NSG

\* N/A : Not Applicable

<sup>1)</sup> Hindustan Mineral Products, <sup>2)</sup> Nippon sheet Glss

각 안료는 2장에서 사용되었던 우레탄 수지에 Table 3.2와 같은 혼합비율로 혼합하여 도료로 만든 후 케비테이션 시험을 실시하였다. Titanium Dioxide 와 iron Oxide Red의 경우 함유량이 동일하여 5, 25, 75 wt.%로 혼합을 하였고, Glass flake의 경우 안료의 특징 상 부피가 매우 커서 5, 10, 15 wt.%의 비율로 혼합을 하여 도막을 형성 시킨 후 케비테이션 시험을 실시하였다.

각 안료의 형상은 뚜렷한 차이를 보이고 있는데 Fig. 3.1~3에서 보여주듯이 각 안료의 SEM 분석사진을 관찰하면 Glass flake의 경우 다양한 크기를 가진 편상의 glass 입자들로 분포되어있음을 알 수 있고, Iron Oxide Red의 경우 유사한 크기의 무정형의 덩어리 상태로 되어있는 것을 관찰하였다. Titanium Dioxide의 경우 입자의 크기가 매우 작은 구상의 안료임을 알 수 있었다.

Table.3.2 Sample names in terms of pigment contents

Material	Sample name	Contents of the filler
Titanium Dioxide	UET 05	5 wt.%
	UET 25	25 wt.%
	UET 75	75 wt.%
Iron Oxide Red	UEI 05	5 wt.%
	UEI 25	25 wt.%
	UEI 75	75 wt.%
Glass glake	UEG 05	5 wt.%
	UEG 10	10 wt.%
	UEG 15	15 wt.%

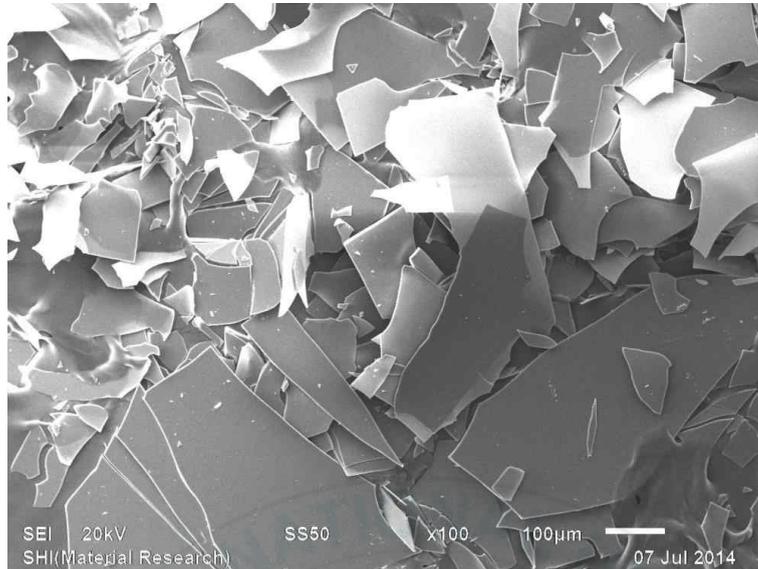


Fig. 3.1 SEM image of Glass flake (X100)

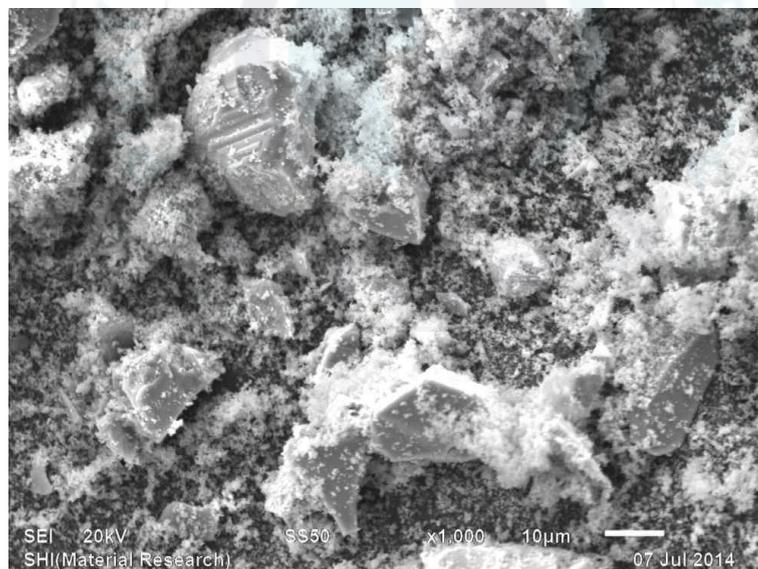


Fig. 3.2 SEM image of Iron Oxide Red (x1000)

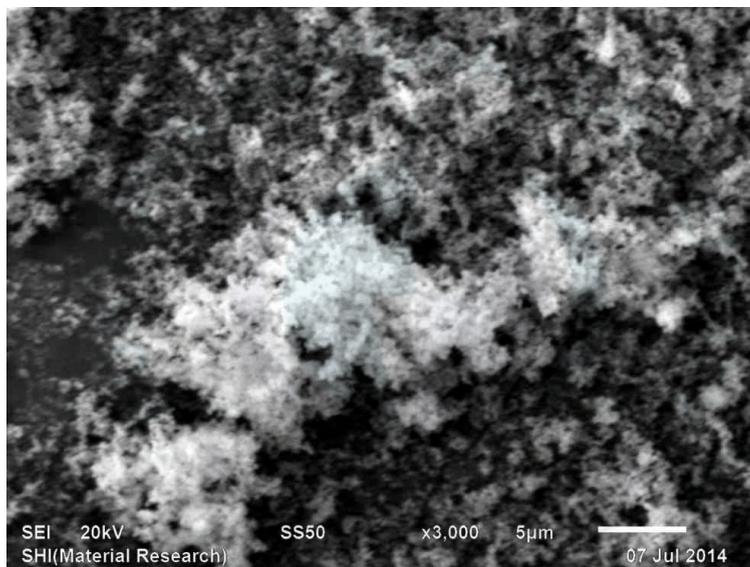


Fig. 3.3 SEM image of Titanium Dioxide (X3000)

본 실험에 사용된 우레탄 수지는 2장에서 기술한 바와 같이, 주재부분은 이소시아네이트를 MDI 2종을 혼용하였으며 Polyol과의 부가 반응에 의한 Free NCO를 남긴 수지로 구성하였다. 주재용 수지는 Fig. 3.4과 같이 다양한 Polyol을 사용하여 합성한 형태이며, 경화제 부분도 수지와 마찬가지로 다양한 Polyol을 사용하여 제조하였다.

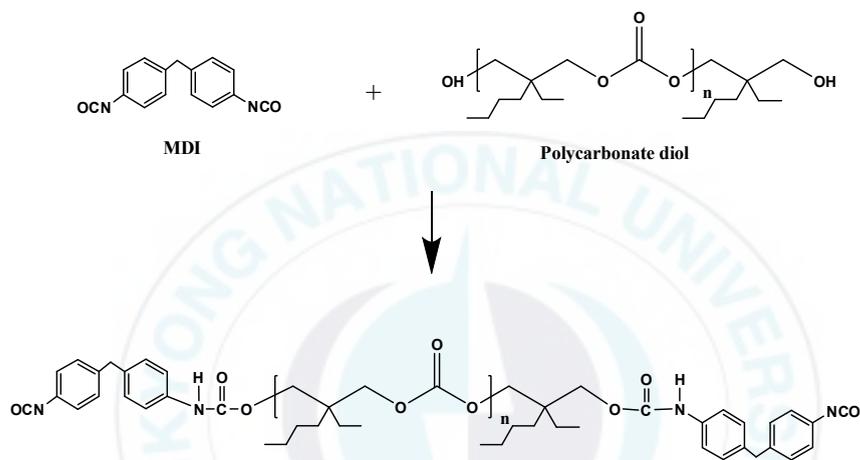


Fig. 3.4 Chemical reaction of resin and hardener for urethane formation

### 3.2.2 케비테이션 마모 저항성 시험 시편 제작

본 실험은 2장에서 언급한 바와 같이, 스테인레스강(Stainless Steel)을 사용하였고 일반적으로 조선에서 많이 사용되는 도장 방법인 Airless spray를 사용하여 건조도막 기준 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 도장을 한 후 건조시키는 방식으로 시편을 제작하였다. 상세한 사양은 아래 및 Fig. 3.5와 같다.

- 1) Dimension : 40 X 40 X 5 mm
- 2) Coating application method : Airless spray
- 3) Coating thickness : 500  $\mu\text{m}$
- 4) Curing condition : 7 Days at 25  $^{\circ}\text{C}$

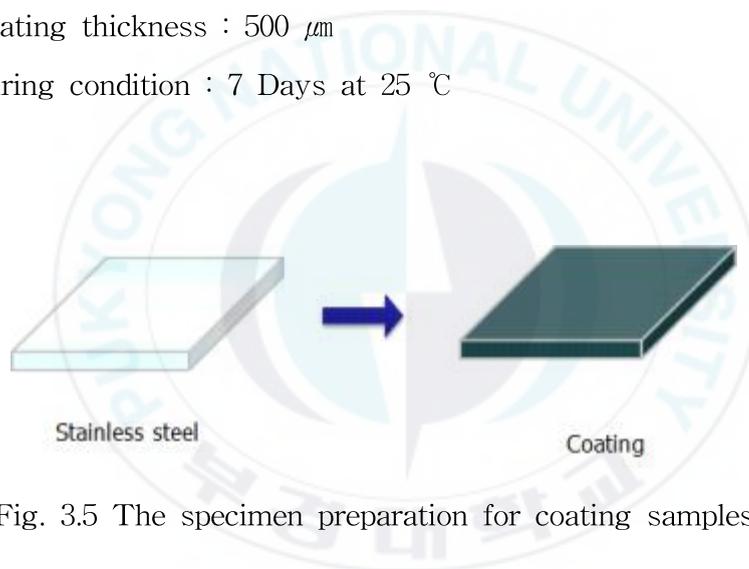


Fig. 3.5 The specimen preparation for coating samples

### 3.2.3 케비테이션 마모 저항성 시험

케비테이션 마모시험의 경우 ASTM G32(2012)에 근거하여 아래 Fig. 3.6과 같이 장치를 설치하고 시간별로 마모량을 측정하여 마모정도를 확인하였다. 상세한 시험 절차를 설명하면 시편 도장 후 7일간 상온 경화를 시키고 초음파 세척기로 표면을 깨끗이 한 후 24시간 동안 60 °C oven에서 건조시킨 다음 초기 무게를 측정한다. 그리고 케비테이션 시험을 주어진 시간동안 실시한 다음 다 표면을 초음파 세척기로 세척을 하고 다시 24시간 동안 60 °C oven에서 건조 시킨 후 상온으로 온도를 낮춘 다음 시편의 무게를 측정하여 도막의 마모도를 확인한다. 상기 시험을 반복적으로 실시하면서 CMDE (Cumulative Mean Depth of Erosion)값이 50  $\mu\text{m}$ 이 되는 시간인  $t_{50}$  될 때까지 반복하여 실시한다.

케비테이션 시험주기는 일반적으로 1~30분 단위로 시험을 하고 난 후 건조하여 무게를 측정하나 시험에 사용된 도막의 케비테이션 저항 특성을 정확하게 확인하기 위해 5분 단위로 3회를 실시하여 표면 상태 및 무게감 소량 측정 후  $t_{50}$  시간에 도달하지 않을 경우에 시험시간을 30분 단위로 증가하였다.

상세한 시험 절차는 Fig. 3.7과 Fig. 3.8에 상세히 나타내었으며 시험 조건은 아래와 같다.

- Horn size ;  $15.9 \pm 0.05$  mm
- Frequency ;  $20 \pm 0.5$  kHz
- Amplitude ;  $50 \pm 5$  %
- Specimen gap between horn tip ; 50  $\mu\text{m}$
- Water temperature ;  $25 \pm 2$  °C

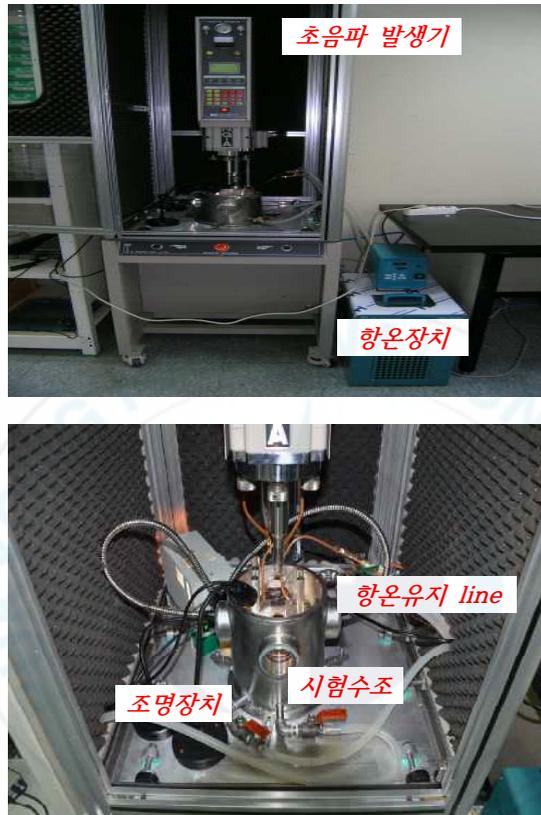


Fig. 3.6 Cavitation test apparatus

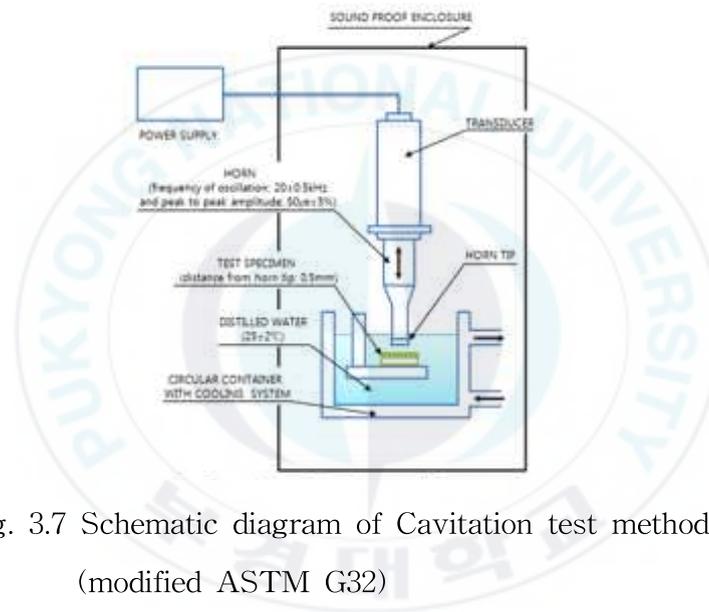


Fig. 3.7 Schematic diagram of Cavitation test method (modified ASTM G32)

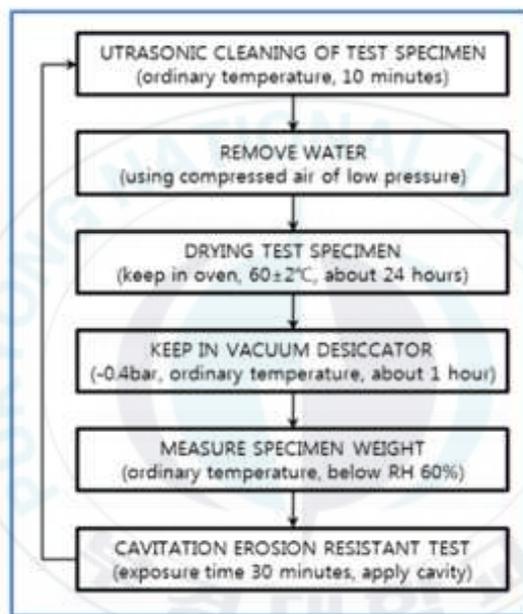


Fig. 3.8 Cavitation erosion test procedure

CMDE 값을 계산하는 방법은 아래 식과 같다. 우선 각 시편에 대한 케비테이션 test를 실시한 후 무게 감소량을 Table 3.2와 같이 측정한 다음 무게 감소분에 대해 도막의 면적과 비중을 곱한 값을 나누어서 마모가 된 값을 계산하여 매회 측정한다. 평균적으로 50  $\mu\text{m}$ 의 깊이로 침식이 되었을 때의 시간을 측정한다. 시간에 따른 무게 감소량은 Table 3.3과 같이 측정이 되며 케비테이션에 의해 발생하는 도막의 마모도는 아래 식에 의해 계산되어 Fig. 3.9와 같이 그래프로 나타낼 수 있다.

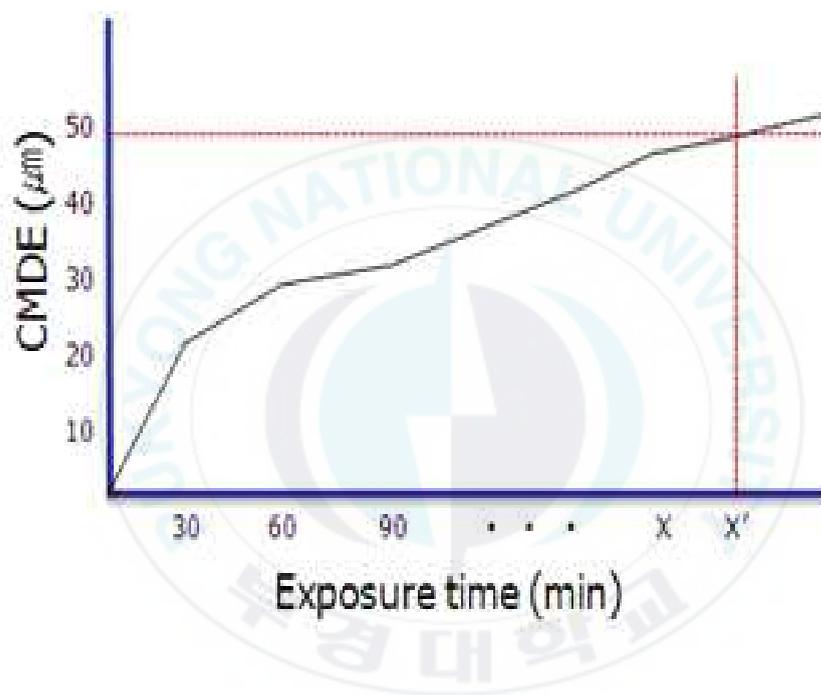


$$\text{MDE} = \frac{\Delta M}{\rho \times A}$$

- ✓  $\Delta m$  : weight loss (g)
- ✓  $\rho$  : density of test material (g/cm<sup>3</sup>)
- ✓  $A$  : Area of Horn tip (cm<sup>2</sup>)

Table 3.3 Weight loss calculation with time by cavitation erosion test.

Exposure time	weight	Weight loss ( $\Delta M$ )
-	$M_0$	
30min	$M_1$	$\Delta m_a(M_0-M_1)$
60min	$M_2$	$\Delta M_b(M_0-M_2)$
:	:	:
X min		$\Delta M_x$



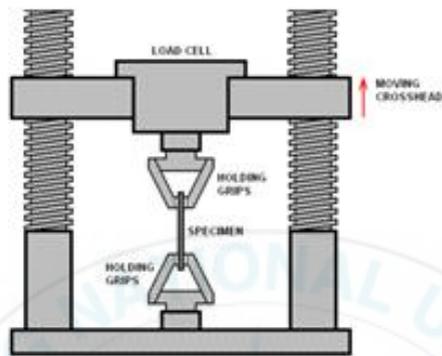
- ✓ time to CMDE  $50\mu\text{m}$
- ✓  $t_{50} = X'$  on the right graph
- ✓ relative comparison of erosion resistant performance

Fig. 3.9 CMDE determination by time of cavitation erosion test.

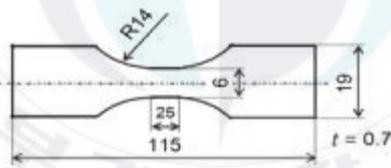
### 3.2.4 도막의 기계적 물성 분석

각 도막의 기계적 물성과 케비테이션 저항성능과의 상관관계를 확인하기 위해 인장시험(Tensile test)을 수행하였다. 각 시편별로 25 ℃ 환경에서 인장시험을 수행하면서 video extension meter를 이용하여 인장력 및 elongation을 측정하였다. 자세한 시험조건은 아래와 같으며 사용한 시험 장비 및 시편의 형상을 Fig. 3.10에 나타내었다.

- Equipment model : INSTRON 3367 (INSTRON, UK)
- Elongation measurement : Video Extensometer
- Test temperature : 25 ℃
- Crosshead speed : 3 mm/min



(a)



(b)

Fig. 3.10 Tensile test machine (a) and test specimen (b)

### 3.2.5 도막의 표면분석

케비테이션 시험에 따른 도막별 표면 변화 관찰을 통해 케비테이션 시험 전후의 표면상태를 Fig. 3.11의 SEM (Scanning Electron Microscope) 및 Fig. 3.12와 같은 CMO (Confocal Microscope Observation) 분석을 실시하여 도막 표면상태 변화에 따른 케비테이션 저항성능과의 비교를 실시하였다.



Fig. 3.11 Photograph of SEM (Scanning Electron Microscope).

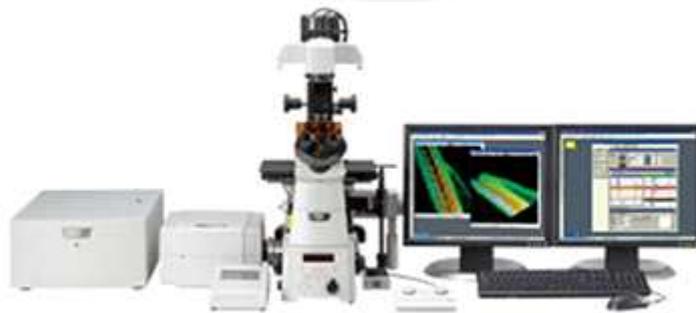


Fig. 3.12 Photograph of CMO (Confocal Microscope Observation).

### 3.3 결과 및 고찰

#### 3.3.1 케비테이션 마모시험 결과

우레탄 수지에 첨가된 glass flake,  $\text{TiO}_2$ , 그리고 Iron oxide 안료의 함량별 케비테이션 마모 저항 성능을 평가하였다. 평가 결과 각각의 안료별로 서로 다른 케비테이션 마모 경향을 보여주고 있음을 확인하였다.

Glass flake 가 첨가된 UEG의 경우 각 함량별 케비테이션 시험을 수행한 결과 Fig. 3.13과 같이 나타났다. 마모시험 시간이 증가할수록 코팅 표면에 침식이 발생하였고 마모도가 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 총 케비테이션 시험은 450분 진행되었으며 Glass flake가 5 wt.% 첨가된 UEG-05의 경우 누적 평균 마모깊이가  $22 \mu\text{m}$ 의 침식이 발생하였고 10 wt.% 첨가된 UEG-10 의 경우  $29 \mu\text{m}$ , 그리고 15 wt.% 첨가된 UEG-15의 경우 동일 시간동안 가장 높은  $32 \mu\text{m}$ 의 누적 평균 마모깊이의 마모가 발생하였음을 관찰하였다. 따라서 glass flake의 함량이 증가될수록 케비테이션에 의한 침식이 더욱 많이 발생함을 알 수 있었다. 이 현상은 2장의 실험 결과에서 보여주었던 침식에 의해 도막의 박리가 발생할 때 안료입자가 같이 떨어져 나오는 brittle fracture 현상에 의한 마모로 인해 무게 감소가 급격하게 일어나는 것으로 판단된다.

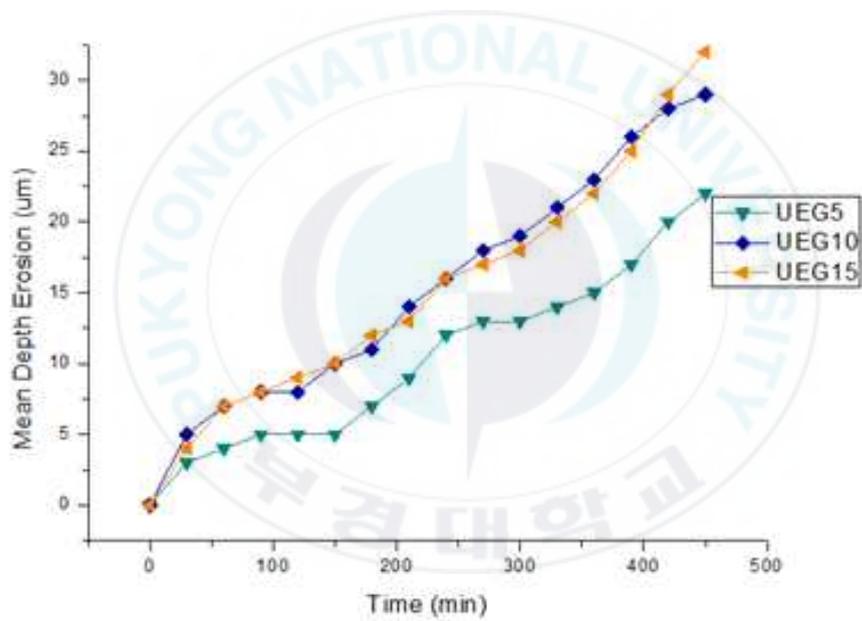


Fig. 3.13 Mean depth erosion of UEG coatings with different contents of glass flake by cavitation erosion test.

Fig. 3.14에  $\text{TiO}_2$  가 첨가된 우레탄 수지 (UET)의 각 함량별 케비테이션 시험을 수행한 결과를 나타내었다. Fig. 3.14.에서 알 수 있듯이  $\text{TiO}_2$  가 첨가된 UET의 경우에도 glass flake 가 첨가된 UEG와 유사한 케비테이션 마모 거동을 보여주고 있다. 즉  $\text{TiO}_2$  안료의 경우에도 케비테이션 마모 시험 시간이 증가할수록 침식이 발생하고 마모도가 조금씩 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 총 케비테이션 시험시간은 UEG의 경우와 동일하게 450분까지 진행되었으며  $\text{TiO}_2$  가 5 wt.% 첨가된 UET-05의 경우 누적 평균 마모깊이가  $20 \mu\text{m}$ 의 침식이 발생하였고  $\text{TiO}_2$  가 25 wt.% 첨가된 UET-25의 경우 누적 평균 마모깊이  $21 \mu\text{m}$ 의 침식이 발생하였으며  $\text{TiO}_2$  가 75 wt.% 첨가된 UET-75의 경우 동일 시간동안  $23 \mu\text{m}$ 의 침식이 발생하였음을 관찰하였다. 따라서 UET의 경우에도 안료의 함량이 늘어날수록 케비테이션에 의한 침식이 증가되는 것을 알 수 있다. UEG의 침식 거동을 비교했을 때 첨가량이 상대적으로 많았음에도 불구하고 침식에 의한 무게 감소가 적은 것을 알 수 있었다. 그 이유는  $\text{TiO}_2$  안료의 입자크기가 glass flake 에 비해 매우 작고 또 구상의 형상으로 brittle fracture를 일으킬 수 있는 가능성이 낮기 때문으로 사료된다.

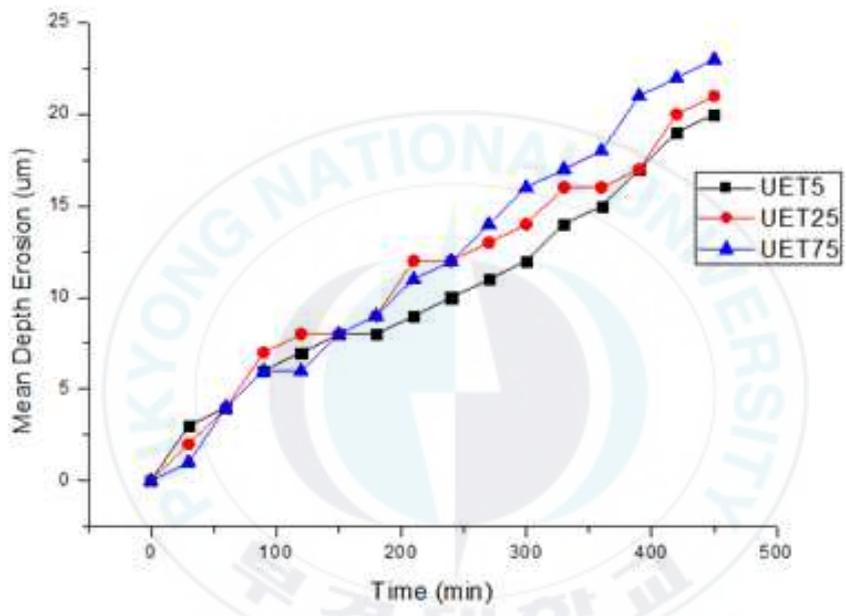


Fig. 3.14 Mean depth erosion of UET coatings with different contents of TiO<sub>2</sub> by cavitation erosion test.

Iron oxide 가 첨가된 UEI의 케비테이션 침식 저항성능 시험결과 다른 두 가지의 안료와는 다른 마모 경향을 보이고 있다. 즉 Fig. 3.15에서 보여 주듯이 안료의 첨가량이 많을수록 케비테이션 마모 저항성능이 근소하게 개선됨을 알 수 있다. Iron oxide가 5 wt.% 첨가된 UEI-05의 경우 450분 간 케비테이션 침식 시험 후 누적 평균 마모깊이 23  $\mu\text{m}$ 의 도막이 침식 되었고 Iron oxide가 25 wt.% 첨가된 UEI-25의 경우에는 22  $\mu\text{m}$ 의 침식이 발생하였으며 Iron oxide가 75 wt.% 첨가된 UEI-75의 경우에는 누적 평균 마모깊이 19  $\mu\text{m}$ 의 침식이 발생하였다. 따라서 기존의 glass flake 가 첨가된 UEG 및  $\text{TiO}_2$ 가 첨가된 UET와는 다르게 안료의 첨가량이 증가 할수록 케비테이션 침식 저항성능이 증가하는데 Iron Oxide 안료입자의 크기와 형상이 침식저항성능을 향상시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

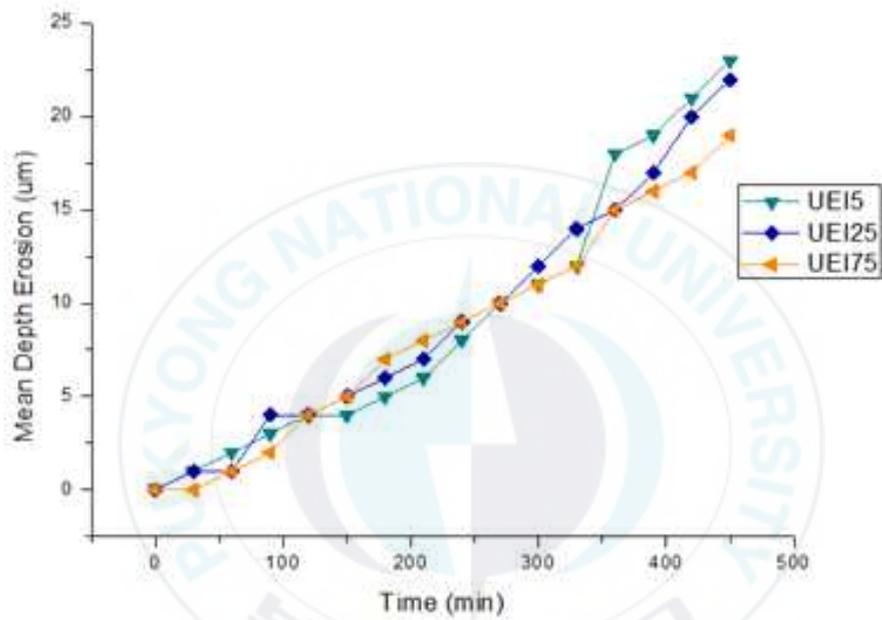


Fig. 3.15 Mean depth erosion of UEI coatings with different contents of Iron Oxide by cavitation erosion test.

### 3.3.2 도막의 기계적 물성 분석 결과

본 연구에서는 우레탄 수지에 포함된 안료의 종류에 따른 기계적 물성 시험을 수행하였다. 시험 온도는 25 °C로 고정하였으며, 각 항목별 시험 결과는 다음과 같다.

인장강도의 경우 Fig. 3.16에서 나타나듯이 Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅의 경우 안료의 함량이 늘어날수록 인장강도가 증가됨을 알 수 있다. Glass flake가 5wt% 첨가된 UEG-05의 경우 1.56 MPa의 인장강도 값을 보이고 있으며 Glass flake가 15 wt.% 첨가된 UEG-15는 2.26 MPa의 인장 강도를 나타내고 있다.

Iron oxide가 첨가된 UEI이 경우에도 glass flake 가 첨가된 UEG 코팅과 유사하게 안료의 함량이 증가 할수록 인장강도가 증가되는 경향을 보여주고 있다. Iron oxide가 5 wt.% 첨가된 UEI-05는 1.58 MPa의 값을 보였으며 Iron oxide가 75 wt.% 첨가된 UEI-75에서는 2.39 MPa의 값으로 증가하는 결과를 보였다.

TiO<sub>2</sub> 가 첨가된 UET의 경우에도 Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅과 Iron oxide가 첨가된 UEI와 마찬가지로 안료의 함량 증가에 따라 인장강도의 증가가 관찰되었다. TiO<sub>2</sub>가 5 wt.% 첨가된 UET-05에서는 1.85 MPa를 나타내었으며 TiO<sub>2</sub>가 75 wt.% 첨가된 UET-75에서는 3.15 MPa의 증가된 인장강도를 보여주고 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 안료의 종류와 관계없이 안료의 함량이 증가하면 도료내의 안료가 보강재의 역할을 하여 인장강도를 증가시키는 것으로 판단된다.

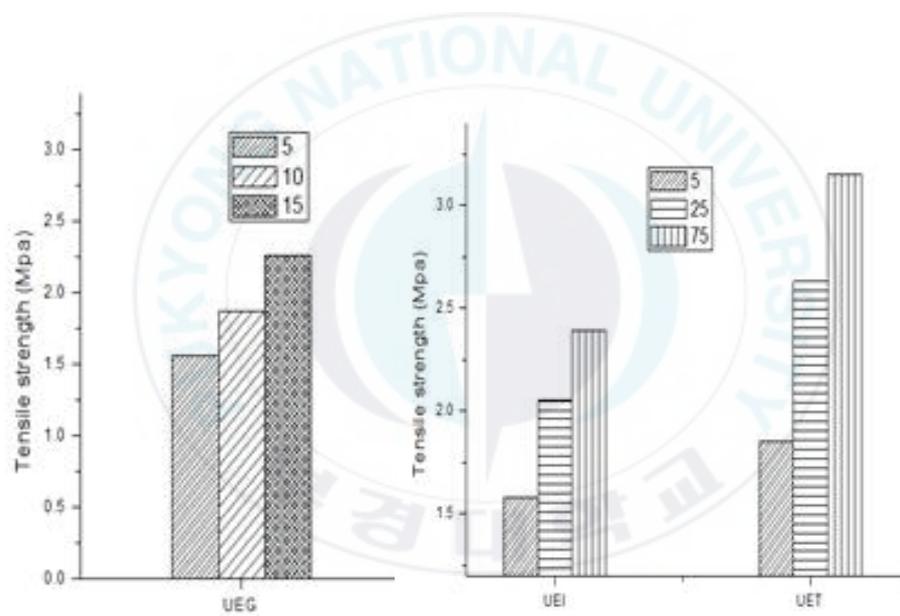


Fig. 3.16. The results of tensile strength in terms of pigment and contents

안료의 첨가에 따른 도막 강성 (Young's Modulus)의 경우에도 Fig. 3.17과 같이 안료의 첨가에 따른 인장강도의 변화와 유사한 결과를 보여주고 있다. Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅의 경우 Glass flake가 5 wt.% 첨가된 UEG-05의 경우 5.53 MPa 의 강성값을 나타내었고 안료의 함량이 증가되면서 도막의 강성도 증가되어 Glass flake가 15 wt.% 첨가된 UEG-15에서는 8.49 MPa의 값을 나타내었다.

Iron oxide가 첨가된 UEI이 경우에도 Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅과 유사하게 안료의 함량이 증가 할수록 도막의 강성이 증가되는 경향을 보여주고 있다. Iron oxide가 5 wt.% 첨가된 UEI-05에서 4.28 MPa의 강성 값을 보이고 있으며 안료 첨가량이 증가하면서 강성값도 증가하여 Iron oxide가 75 wt.% 첨가된 UEI-75에서 4.93 MPa의 값을 보여주고 있다.

Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅과 Iron oxide가 첨가된 UEI와 마찬가지로  $TiO_2$  가 첨가된 UET의 경우에도  $TiO_2$  첨가량에 따른 유사한 강성 변화 경향을 나타내었다.  $TiO_2$ 가 5 wt.% 첨가된 UET-05에서 5.33 MPa의 강성값을 나타내고 있으며  $TiO_2$ 가 75 wt.% 첨가된 UET-75에서 6.48 MPa의 값으로 증가하였다.

따라서 본 연구에서 사용한 3가지 안료의 종류와 상관없이 안료의 첨가량의 증가에 따라 우레탄 도막의 강성이 증가함을 알 수 있었으며 안료 들 중 UEG가 다른 안료에 비해 상대적으로 가장 높은 강성을 보임을 알 수 있었다.

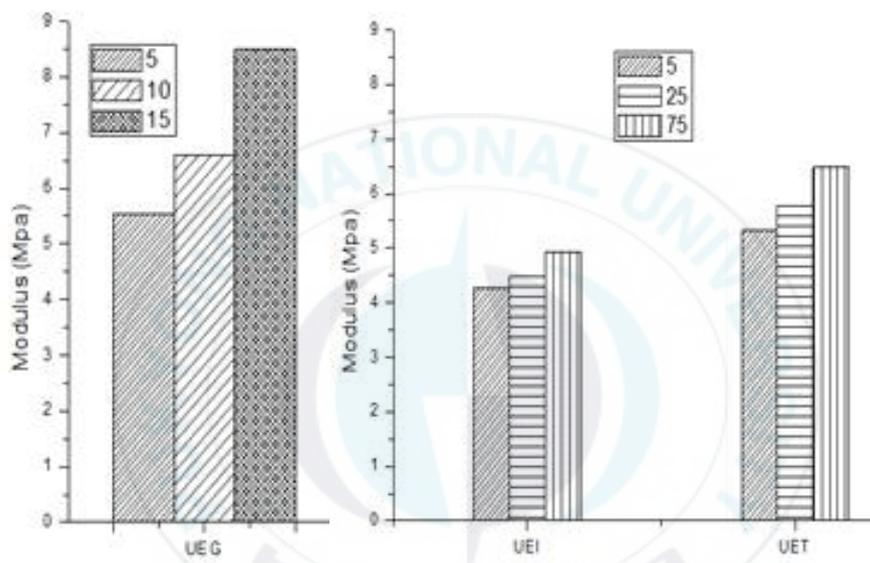


Fig. 3.17. The results of Young's modulus in terms of pigment and contents

마지막으로 안료의 첨가에 따른 도막의 연신율 (Elongation) 특성을 확인한 결과 Fig. 3.18과 같이 앞에서 살펴본 인장강도나 Young's modulus와는 상반되는 결과를 나타내고 있다.

본 시험에서 사용한 Glass flake, Iron oxide 그리고  $TiO_2$  모든 안료에서 우레탄 수지에 안료의 첨가량이 증가하면 연신율이 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 각각의 안료별로 상세히 결과값을 살펴보면 Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅의 경우 Glass flake가 5 wt.% 첨가된 UEG-05에서는 39.8 %의 연신율을 나타내고 있으며 Glass flake의 첨가량이 15 wt.% 로 증가하면서 UEG-15에서는 연신율이 24.6 %로 감소하는 결과를 나타내었다.

Iron oxide가 첨가된 UEI의 경우에도 Iron oxide가 5 wt.% 첨가된 UEI-05에서는 연신율이 63.95 %였으나 Iron oxide가 75 wt.% 첨가된 UEI-75에서는 51.33 %으로 연신율이 감소하는 것을 알 수 있다.

Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅과 Iron oxide가 첨가된 UEI와 마찬가지로  $TiO_2$  가 첨가된 UET도 연신율이  $TiO_2$  의 첨가량이 증가할수록 감소하는 것을 확인하였다.  $TiO_2$ 가 5 wt.% 첨가된 UET-05에서 68.8 %의 연신율을 보였으며  $TiO_2$ 가 75 wt.% 첨가된 UET-75에서 41.7 %로 연신율이 감소함을 알 수 있었다. 따라서 각 안료별 첨가량에 따른 연신율의 변화 경향이 유사한 한 것으로 확인하였으며 특히 Glass flake가 다른 안료에 비해 연신율 저하 경향이 크다는 것을 알 수 있었다.

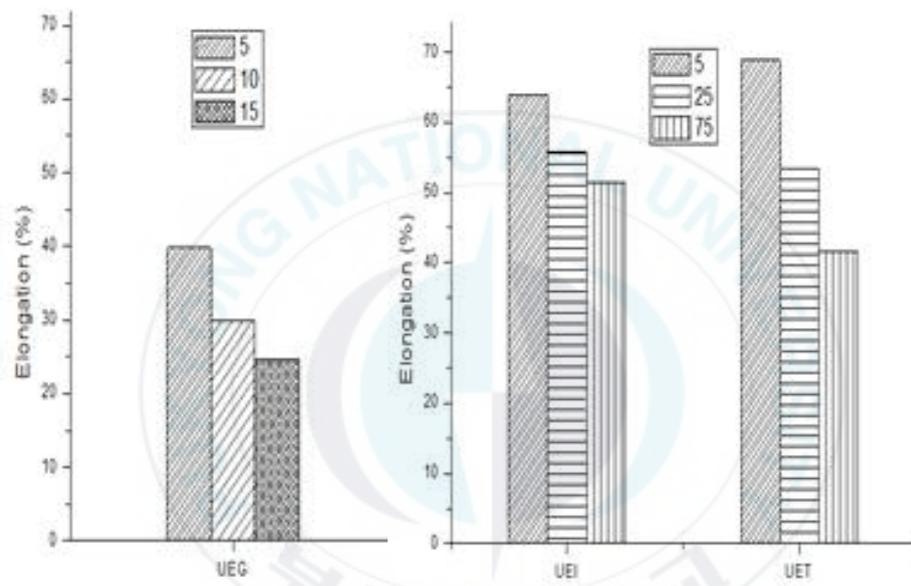


Fig. 3.18. The results of elongation in terms of pigment and contents

### 3.3.3 도막의 케비테이션 시험 후 표면 분석 결과

#### (1) 주사전자현미경 표면분석 결과

Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅, Iron oxide가 첨가된 UEI 코팅 및  $TiO_2$  가 첨가된 UET 코팅의 각 안료 함량별 케비테이션 마모 시험시간에 따른 도막의 표면상태를 주사전자 현미경을 이용하여 관찰하였고, 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Glass flake가 함유된 UEG 코팅의 경우 안료의 첨가량에 따라 케비테이션 마모 시간에 따른 표면의 형태 변화가 차이가 있음을 알 수 있었다. Glass flake가 5 % 첨가된 UEG-05 코팅의 경우 케비테이션 마모 시험 전의 초기 표면상태는 Fig. 3.19과 같이 매끈한 표면 형상을 보이고 있으나 케비테이션 마모 시험 시간의 증가에 따라 케비테이션 충격에 의한 마모 손상이 발생하여 시험시간 450분이 경과한 후 표면의 상태는 Fig. 3.20에서 보여주듯이 도막의 표면에 작은 기공이 발생한 것을 알 수 있다.

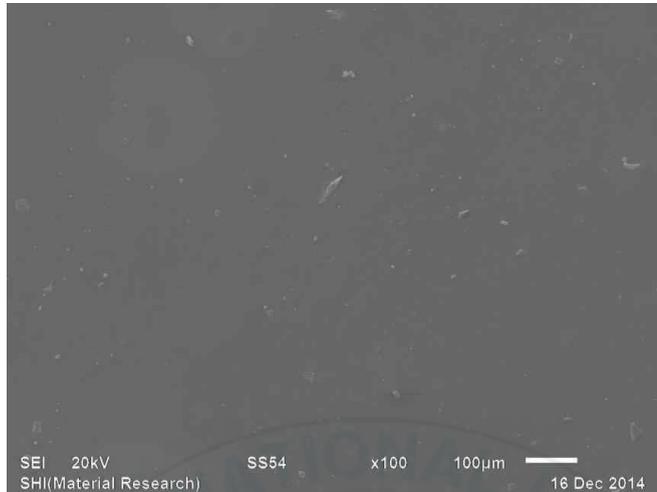


Fig. 3.19 SEM image of UEG-05 coating surface before cavitation erosion test

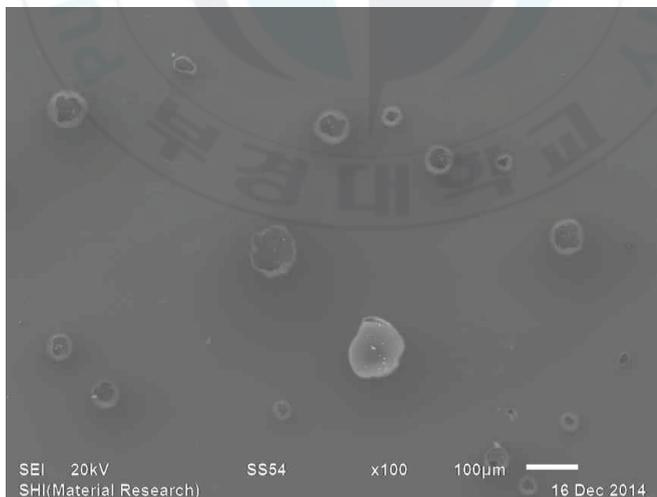


Fig. 3.20 SEM image of UEG-05 coating surface after 450min of cavitation erosion test

Glass flake 의 첨가량이 각각 10 %와 15 %으로 증가된 UEG-10, UEG-15 코팅 표면의 경우 Fig. 3.21과 Fig. 3.23과 같이 케비테이션 마모 시험 전의 초기에는 Glass flake가 5 % 첨가된 UEG-05 코팅의 초기와 유사한 상태의 표면을 관찰할 수 있다. 그러나 케비테이션 마모시험 진행 후 Glass flake의 첨가량이 증가할수록 Fig. 3.22 및 Fig. 3.24와 같이 코팅 표면에 발생하는 기공의 크기와 면적이 Glass flake가 5 % 첨가된 UEG-05 코팅에 비해 커짐을 알 수 있었다. 따라서 Glass flake 안료의 첨가량이 증가할수록 케비테이션 마모 저항성은 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 우레탄 수지내의 Glass flake 안료가 케비테이션 충격에 의해 도막이 탈리되는 initiation point 로 작용함으로 인한 것으로 판단된다.

Glass flake 의 첨가량이 증가됨에 따라 표면의 기공 및 케비테이션 손상이 증가한 결과는 기존 Glass flake 의 첨가량이 증가됨에 따른 케비테이션 마모 시험에서의 누적평균마모 깊이의 증가와 잘 일치하는 결과임을 확인할 수 있었다.

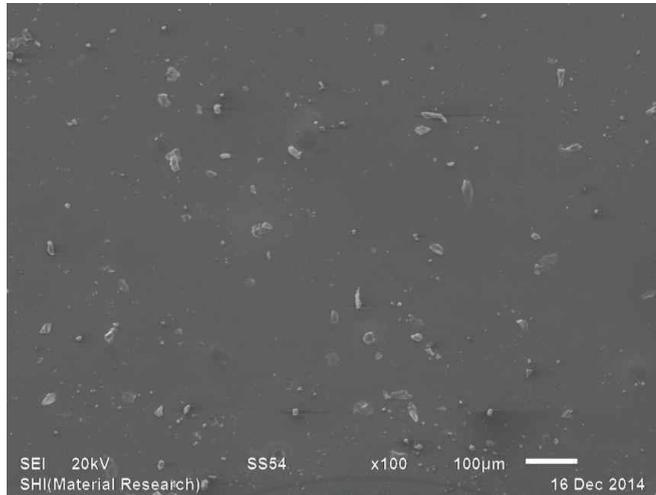


Fig. 3.21 SEM image of UEG-10 coating surface before cavitation erosion test

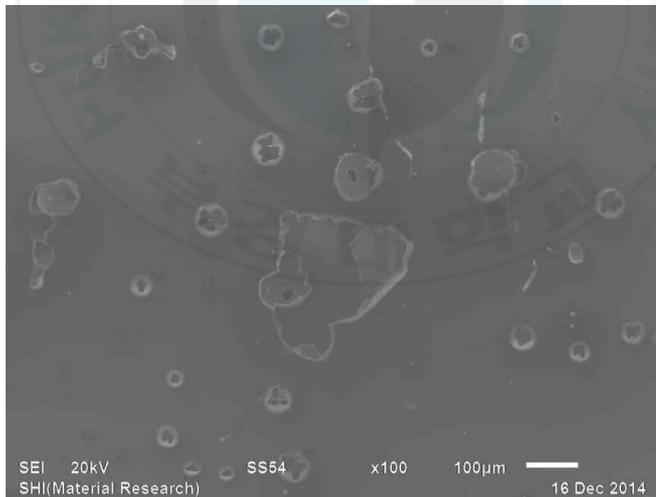


Fig. 3.22 SEM image of UEG-10 coating surface after 450min of cavitation erosion test

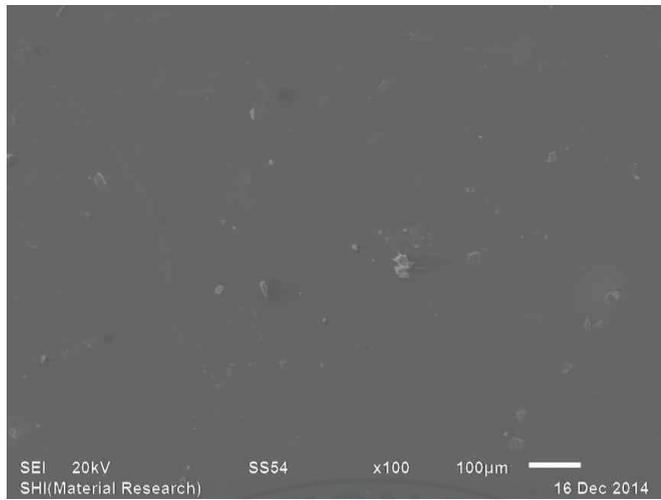


Fig. 3.23 SEM image of UEG-15 coating surface before cavitation erosion test

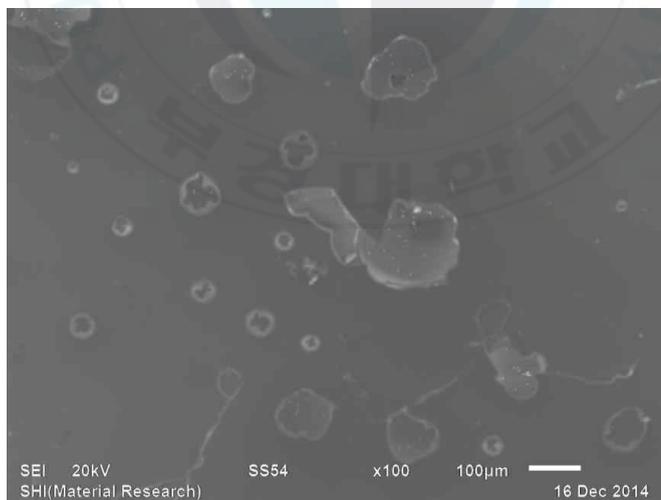
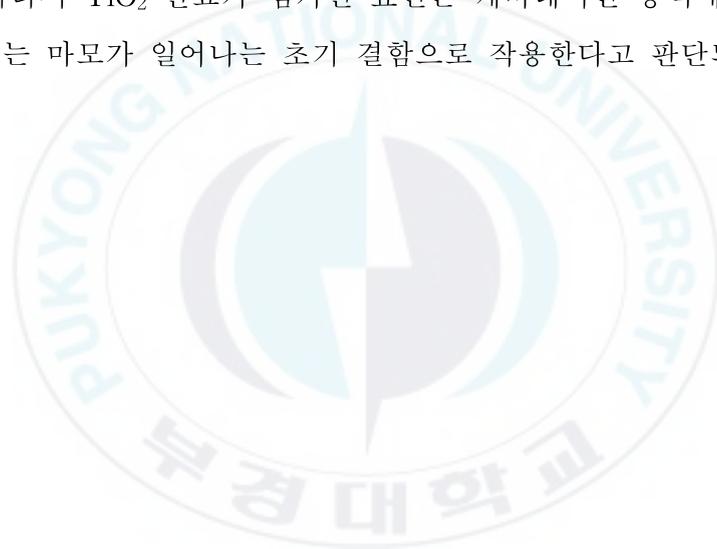


Fig. 3.24 SEM image of UEG-15 coating surface after 450min of cavitation erosion test

우레탄 수지에  $\text{TiO}_2$  가 첨가된 UET 코팅의 경우에도 케비테이션 마모 시험 후 주사전자 현미경 표면 관찰을 한 결과 Glass flake 가 첨가된 UEG 코팅과 유사한 표면의 변화를 관찰할 수 있었다.

$\text{TiO}_2$  가 5 % 첨가된 UET-05 코팅의 경우 케비테이션 마모 시험 전의 초기 표면상태는 Fig. 3.25과 같이 매끈한 표면 형상을 보이고 있으나 케비테이션 마모 시험 시간의 450분 경과 후 Fig. 3.26과 같이 케비테이션 충격에 의한 마모 손상이 발생하였다. 일부기공과 함께  $\text{TiO}_2$  안료가 케비테이션에 의해 제거된 후 주변으로 진행된 듯한 확장된 크기의 기공을 확인할 수 있었다. 따라서  $\text{TiO}_2$  안료가 첨가된 표면은 케비테이션 충격에 의해 수지의 파괴 또는 마모가 일어나는 초기 결함으로 작용한다고 판단되었다.



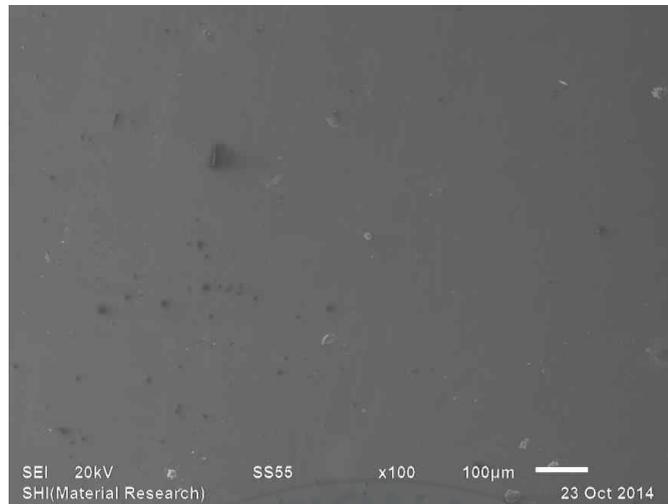


Fig. 3.25 SEM image of UET-05 coating surface before cavitation erosion test

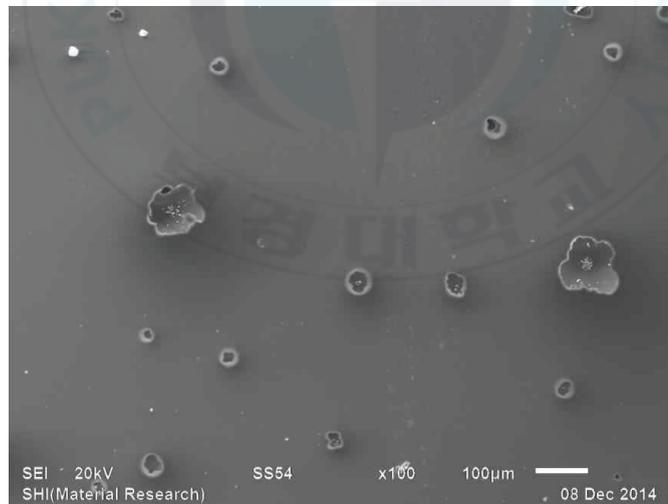


Fig. 3.26 SEM image of UET-05 coating surface after 450min of cavitation erosion test

TiO<sub>2</sub> 의 첨가량이 각각 25 %와 75 %으로 증가된 UET-25와 UET-75 코팅의 케비테이션 마모 시험 전 초기 표면의 경우 Fig. 3.27와 Fig. 3.29과 같이 매끈한 면을 관찰할 수 있다. 단 TiO<sub>2</sub> 의 첨가량이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 의 입자가 표면에서 많이 관찰됨을 알 수 있다.

450 분 케비테이션 마모시험 진행 후 TiO<sub>2</sub> 의 첨가량이 증가할수록 Fig. 3.28과 Fig. 3.30과 같이 코팅 표면에 기공이 발생하게 되며 그 크기와 면적이 TiO<sub>2</sub> 가 5 % 첨가된 UET-05 코팅에 비해 상대적으로 커짐을 알 수 있었다. 본 결과를 바탕으로 케비테이션 마모 저항성은 TiO<sub>2</sub> 안료의 첨가량이 증가할수록 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Glass flake 안료의 첨가에 따른 결과와 마찬가지로 우레탄 수지내의 TiO<sub>2</sub> 안료가 케비테이션 충격에 의해 도막표면에서 탈리되는 케비테이션 마모의 initiation point 로 작용함으로 인한 것으로 판단된다.

TiO<sub>2</sub> 의 첨가량이 증가됨에 따라 표면의 기공 및 케비테이션 손상이 증가한 결과는 기존 TiO<sub>2</sub> 의 첨가량이 증가됨에 따른 케비테이션 마모 시험에서의 누적평균마모 깊이의 증가와 잘 일치하는 결과임을 확인할 수 있었다.

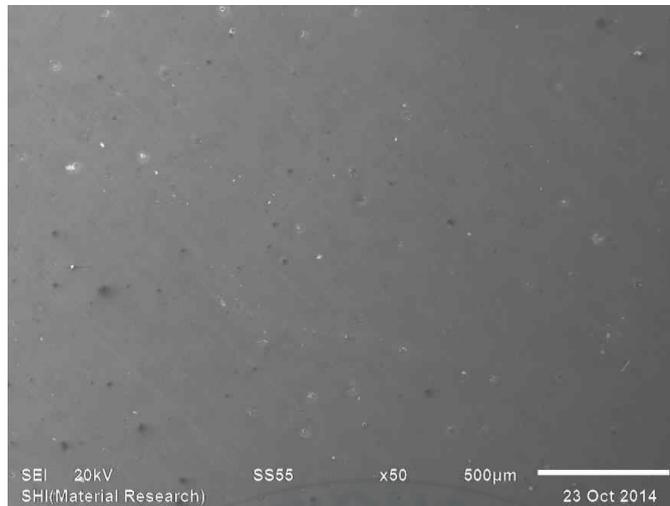


Fig. 3.27 SEM image of UET-25 coating surface before cavitation erosion test

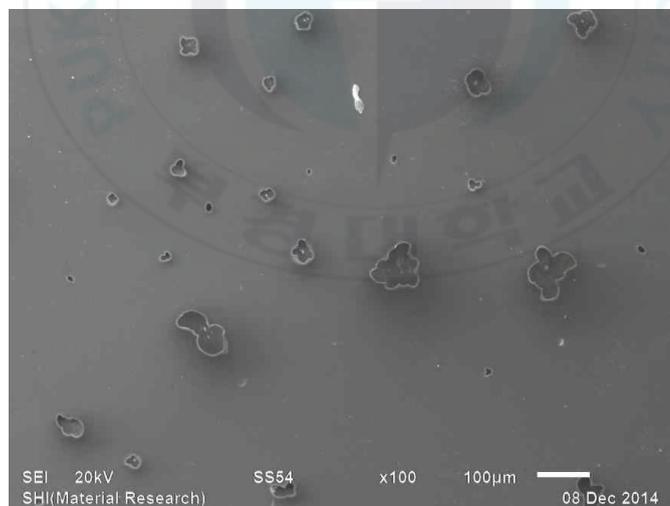


Fig. 3.28 SEM image of UET-25 coating surface after 450min of cavitation erosion test

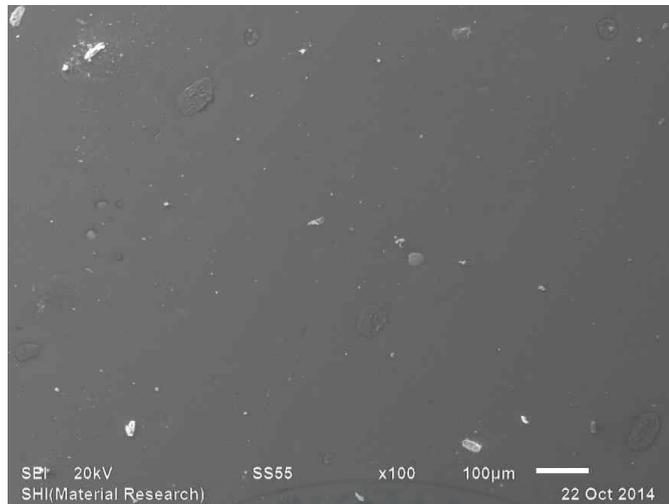


Fig. 3.29 SEM image of UET-75 coating surface before cavitation erosion test

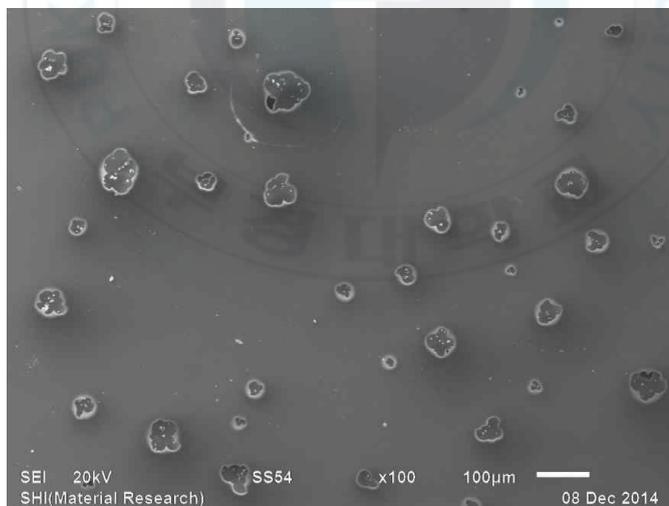


Fig. 3.30 SEM image of UET-75 coating surface after 450min of cavitation erosion test

우레탄 수지에 Iron oxide 가 첨가된 UEI 코팅의 케비테이션 마모 시험에 따른 표면의 형태변화를 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

Iron oxide 가 5 % 첨가된 UEI-05 코팅의 경우 케비테이션 마모 시험 전의 초기 표면상태는 Fig. 3.31과 같이 앞선 glass flake와  $TiO_2$ 의 안료가 첨가된 우레탄 코팅 표면에 비해 상대적으로 더욱 매끈한 표면 형상을 보이고 있으며 안료의 형태나 돌출형상 등을 관찰하기 어려웠다. 케비테이션 마모 시험 시간의 450분 경과 후 Fig. 3.32과 같이 케비테이션 충격에 의한 마모 손상이 발생하였다. 일부기공이 발생하였고 Iron oxide 안료가 우레탄 수지에서 탈리되어 발생한 결함 주변으로 케비테이션 마모가 진행된 듯한 확장된 크기의 기공을 확인할 수 있었다. 따라서  $TiO_2$  안료와 glass flake의 경우와 마찬가지로 Iron oxide 첨가된 코팅 역시 Iron oxide가 케비테이션 충격에 의해 수지의 파괴 또는 마모가 일어나는 초기 결함으로 작용한다고 판단되었다.

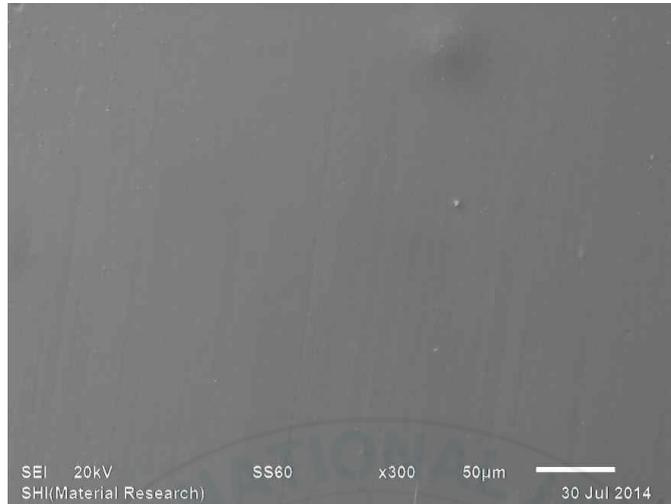


Fig. 3.31 SEM image of UEI-05 coating surface before cavitation erosion test

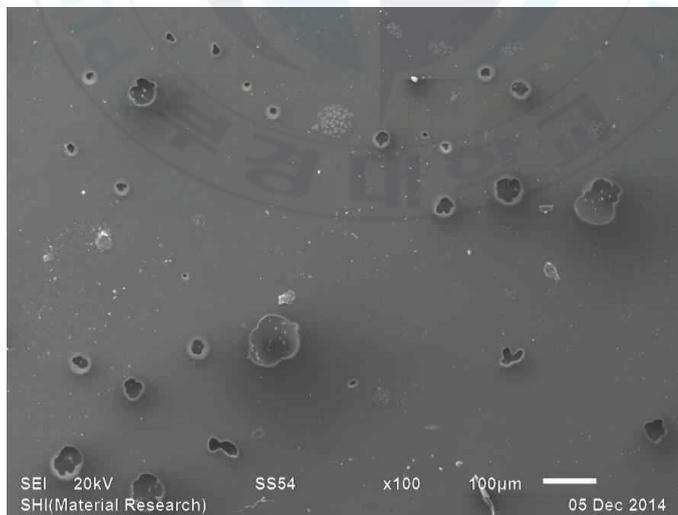


Fig. 3.32 SEM image of UEI-05 coating surface after 450min of cavitation erosion test

Iron oxide 의 첨가량이 각각 25 %와 75 %으로 증가된 UEI-25와 UEI-75 코팅의 케비테이션 마모 시험전 초기 표면의 경우 Fig. 3.33과 Fig. 3.35와 같이 코팅표면에 Iron oxide 입자를 관찰할 수 없을 정도로 매끈한 면을 관찰할 수 있다.

TiO<sub>2</sub> 안료와 glass flake 가 첨가된 우레탄 코팅의 경우와 마찬가지로 케비테이션 마모시험 450 분 진행 후 주사전자 현미경으로 표면을 관찰한 결과 Iron oxide 의 첨가량이 증가할수록 Fig. 3.34와 Fig. 3.36과 같이 코팅 표면에 기공이 발생하였다. Iron oxide의 첨가량이 각각 25 %인 UEI-25의 경우 기공의 크기와 면적이 Iron oxide가 5 % 첨가된 UEI-05 코팅과 거의 유사한 것으로 판단되었다. 그러나 Iron oxide 의 첨가량이 각각 75 %인 UEI-75의 경우 기공의 크기와 면적이 Iron oxide가 5 %, 25 % 첨가된 우레탄 코팅에 비해 크기 및 빈도가 약간 낮아진 것으로 관찰되었다. 본 결과를 바탕으로 Iron oxide 의 첨가된 우레탄 코팅의 케비테이션 마모 저항성은 안료의 첨가량이 증가할수록 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Iron oxide 안료가 케비테이션 마모의 initiation point 로 작용하는 TiO<sub>2</sub> 안료와 glass flake 와는 달리 케비테이션에 의한 충격에너지를 코팅표면에서 일부 흡수하는 역할을 통해 케비테이션 마모 저항성능을 향상시킨 것으로 판단된다. Iron oxide 의 첨가량이 증가됨에 따라 우레탄 코팅 표면의 기공 및 케비테이션 마모 저항 성능 결과는 기존의 Iron oxide 의 첨가량이 증가됨에 따른 케비테이션 마모 시험에서의 누적평균마모 깊이의 감소와 잘 일치하는 결과임을 확인할 수 있었다.

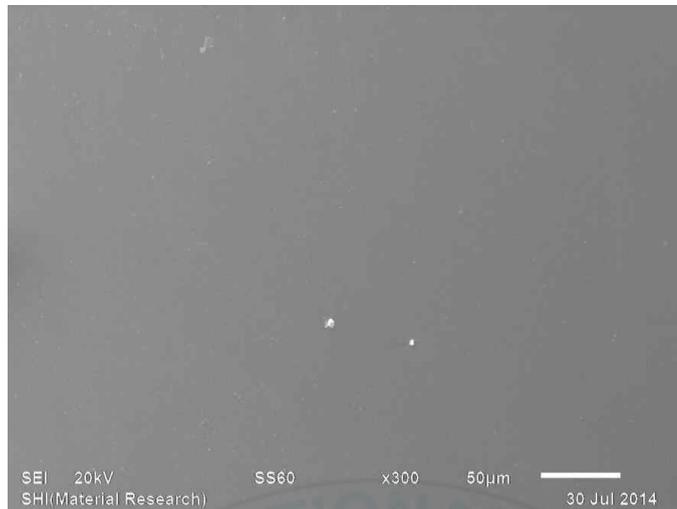


Fig. 3.33 SEM image of UEI-25 coating surface before cavitation erosion test

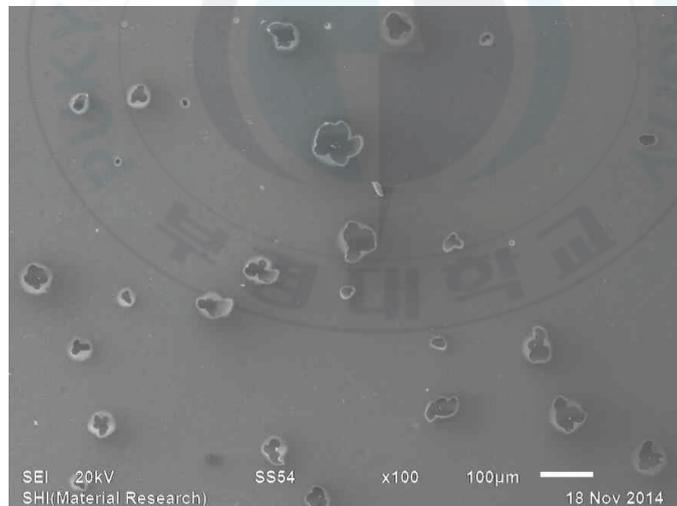


Fig. 3.34 SEM image of UEI-25 coating surface after 450min of cavitation erosion test

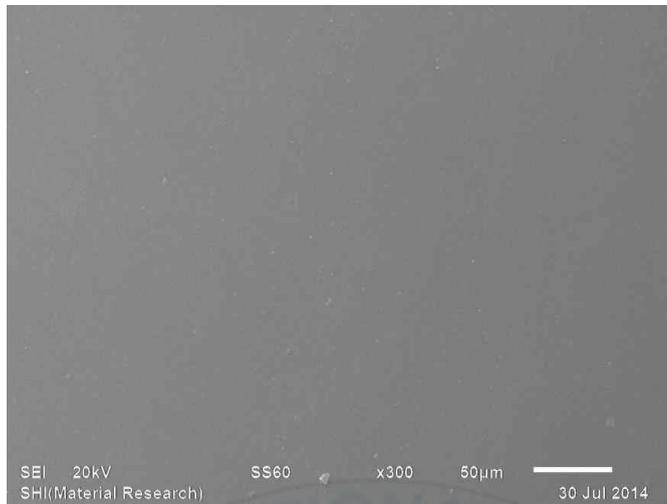


Fig. 3.35 SEM image of UEI-75 coating surface before cavitation erosion test

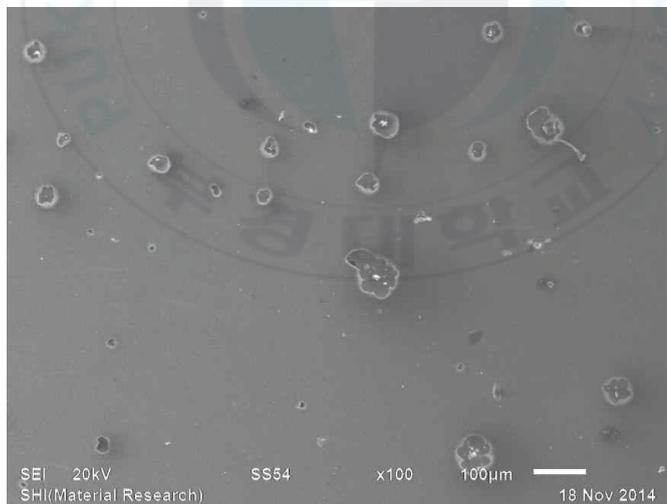
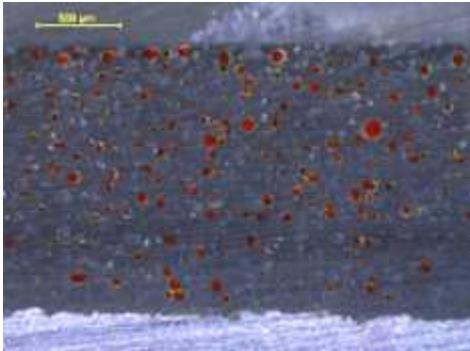


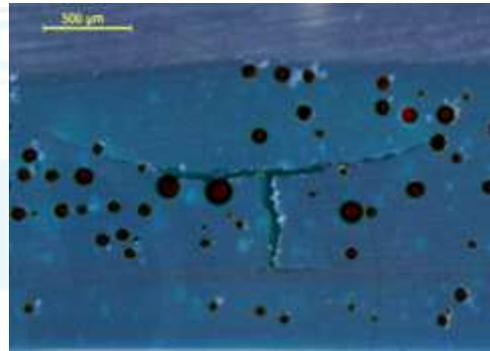
Fig. 3.36 SEM image of UEI-75 coating surface after 450min of cavitation erosion test

### 3.3.4 도막내부 기공 및 도장 방법이 케비테이션 마모저항성능에 미치는 영향 검토 결과

도장방법, 도료의 특성 및 환경 조건등에 의해 발생할 수 있는 도막 내부 기공과 도장방법에 따른 표면 조건이 케비테이션 마모 저항성에 미치는 영향을 파악하기 위해 케비테이션 마모시험을 수행하였다. 본 시험은 도막 내부에 존재하는 기공이 도막의 케비테이션 마모 저항성에 미치는 영향을 파악하기 위한 시험으로 따라서 안료가 없는 수지 단독으로 주체와 경화제를 고속으로 혼합하여 인위적으로 기포를 형성시킨 후 도장을 하는 방법으로 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 Fig. 3.37(a)에서 보여주듯이 도막의 단면에 많은 기공이 존재하고 있는 것을 확인하였다.(Fig. 3.37(a)의 적색원 부위) 도막내에 기공이 있는 상태에서 케비테이션 마모시험을 실시한 결과 Fig. 3.37(b)와 같이 도막의 기공 주위에서 균열이 발생한 것을 확인할 수 있었다.



(a)



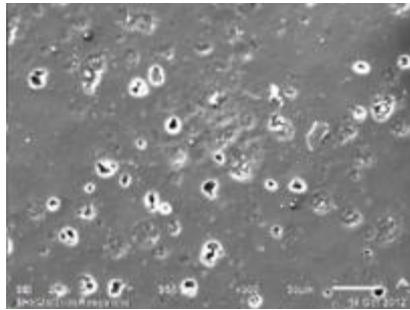
(b)

Fig. 3.37 Pores in coating inside; (a) Before cavitation erosion test, and (b) After cavitation erosion test

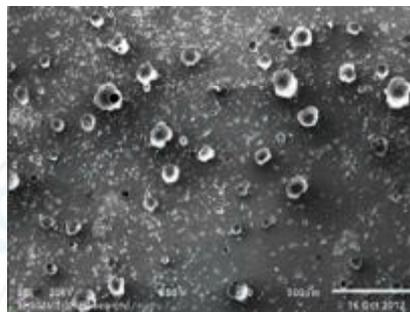
더욱 상세하게 캐비테이션 충격에 의한 기공의 변화를 관찰해보면 도막의 내부 기공이 반복적인 캐비테이션 마모 조건에 노출 될 경우 Fig. 3.38와 같이 3 단계로 도막의 마모 파괴가 발생함을 알 수 있다.

우선 도막표면에 있는 기공이 캐비테이션 충격이 없는 상태에서는 닫힌 기공 (Closed pore) 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. (Fig. 3.38(a)) 캐비테이션 마모 시험이 진행됨에 따라 버블의 폭발에 의한 충격에 의해 닫힌 기공은 Fig. 3.38(b)와 같이 열린 기공으로 성장하게 되고 추가적이고 반복적인 캐비테이션 충격으로 인해 결국에는 도막내부에 crack이 발생하게 된다.(Fig. 3.38(c)) 따라서 도막내부에 기공이 있을 경우 코팅의 캐비테이션 저항성능이 감소할 수 있음을 알 수 있다.

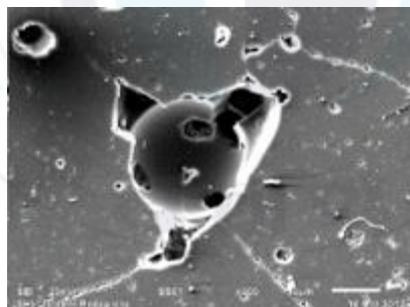




(a)



(b)



(c)

Fig. 3.38 The cavitation propagation process: (a) Unopened bubble before cavitation test, (b) Opened surface bubble after cavitation test, and (c) Additional erosion inside bubble

도장 방법에 따른 케비테이션 마모저항 성능을 평가하기 위하여 두가지 방법을 사용하여 케비테이션 마모저항 성능 시편을 제작하였다. 먼저 스크래퍼(Scraper) 등을 이용하여 손으로 도장하는 plastering 도장과 스프레이 장비를 이용한 스프레이 도장으로 나누어서 시편을 제작하였다. 동일한 우레탄 수지를 사용하여 두 가지 방법으로 시편을 제작한 결과 Fig. 3.39에서 볼 수 있듯이 서로 다른 코팅 표면 상태를 확인할 수 있었다. 먼저 plastering 도장의 경우 제작된 시편의 코팅 표면이 매우 불규칙 하고 균일하지 못한 것을 확인 하였다. 또한 미세한 기공들이 다량 존재하였고 이러한 기공은 케비테이션에 의한 충격으로부터 도막 파괴 또는 마모 현상에 영향을 줄 것으로 판단하였다. 반면 스프레이 도장의 경우 Fig. 3.40과 같이 plastering 도장에 비해 코팅 표면이 매우 균일하고 기공 역시 매우 적은 것을 확인 할 수 있었다.

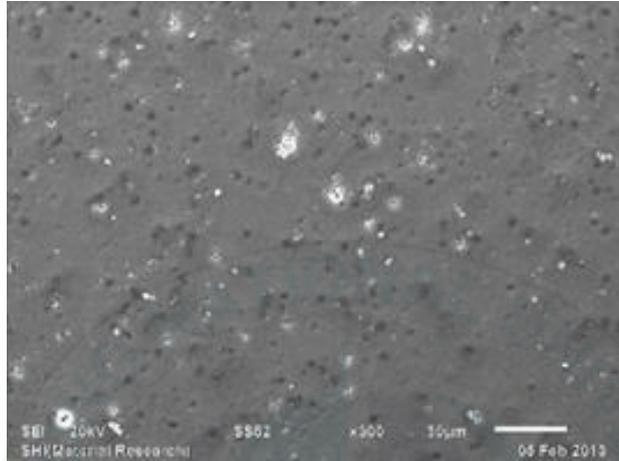


Fig. 3.39 Surface condition of manually applied coating film

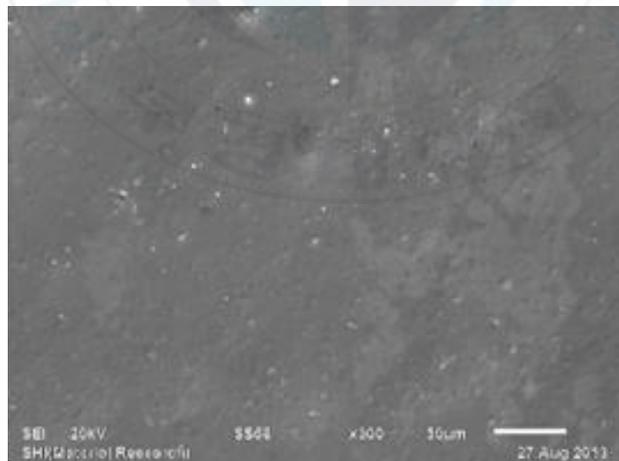


Fig. 3.40 Surface condition of spray applied coating film

스크레퍼를 이용하여 손으로 도장하는 plastering 도장과 스프레이 장비를 이용한 스프레이 도장으로 제작된 각각의 시편을 사용하여 도장방법과 그 표면 형태에 따른 케비테이션 마모저항 성능을 평가하기 위한 시험을 실시하였다. 실험 결과 동일한 도료임에도 불구하고 도장 방법에 의한 케비테이션 시험결과 상이한 결과를 보여주는 것을 확인하였다. Fig. 3.41 은 plastering 도장으로 제작된 시편의 케비테이션 마모시험 후의 표면 주사전자 현미경 분석 사진으로 표면에 많은 크랙과 마모에 의해 탈리된 기공들을 관찰할 수 있었다. 반면 동일한 조건에서의 케비테이션 시험에서 스프레이 도장으로 제작된 시편의 케비테이션 마모시험 후의 표면은 Fig. 3.42 과 같이 상대적으로 plastering 도장으로 제작된 시편에 비해 적은 크랙과 마모에 의해 탈리된 기공들을 관찰할 수 있었다. 따라서 코팅의 케비테이션 마모 저항성은 코팅 표면의 상태와 밀접한 관계를 갖음을 알 수 있으며 좋은 케비테이션 마모 저항성을 얻기 위해서는 코팅표면을 균일하게 만들어 주어야 하며 최소한의 기공을 갖는 도장 방법을 사용하는 것이 필요하다고 판단하였다.

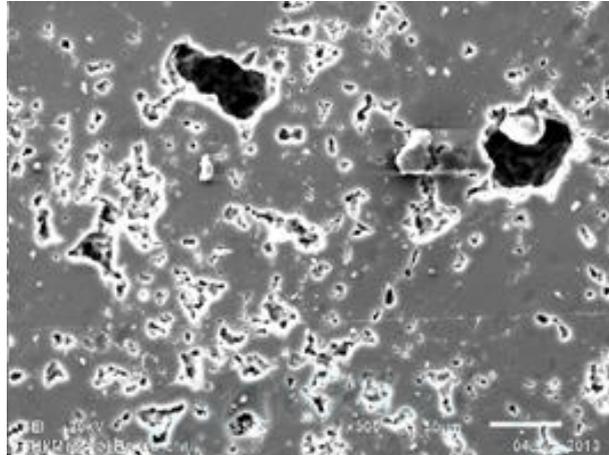


Fig. 3.41 Coating surface after cavitation erosion test applied by plastering method

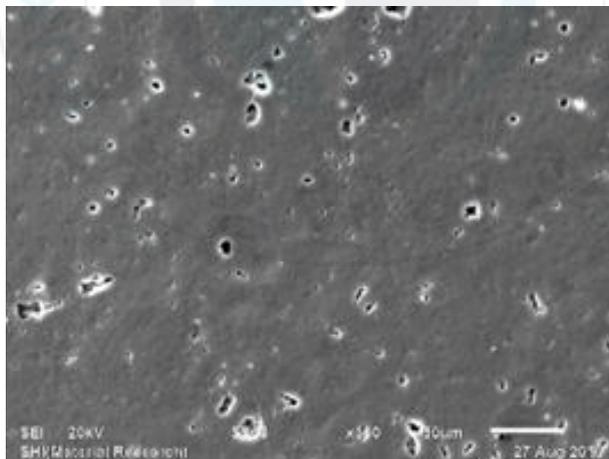


Fig. 3.42 Coating surface after cavitation erosion test applied by spray method

### 3.4 결 론

기존의 연구에서 검증이 되었던 우레탄 수지와 선박용 내마모성 도료에서 사용되고 있는 3가지 안료의 함량별 각 도막의 기계적 물성 특성 및 캐비테이션 마모 저항성을 연구한 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 우레탄(Urethane) 수지계 도료에서 안료의 사용은 복합재료로서의 기능을 부여하며 안료함유로 인한 도막의 elongation은 줄어드는 현상이 발생되었지만 인장강도, Young's modulus 등의 기계적 물성을 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

2) 안료가 함유된 도료는 수지 단독으로 사용되는 경우에 비해 캐비테이션 침식저항성능을 향상시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 하지만 적절한 안료의 종류와 함유량은 검토가 되어야 할 것이다.

3) 안료는 그 개별 특징에 따라 도료의 물성뿐만 아니라 캐비테이션 침식 저항성에도 영향을 미치는데 이는 안료의 형상과도 관련이 있는 것으로 판단된다.

4) Cavitaion 침식저항성능의 향상을 위해서는 도막내부에 있는 기포를 최소화하는 것과 표면을 최대한 평활하게 만드는 것이 중요하므로 도료를 적용할 때 도장방법도 고려가 되어야 한다.

5) 따라서, 도료용 수지와 상용성이 있는 안료의 선택, 안료의 함유량, 도막 내부의 기포 최소화, 도장방법 최적화 등이 캐비테이션 침식저항성을

증가시키는 주요한 인자이다.



### 3.5 참고문헌

- [1] C.N. Machio, G. Akdogan, M.J. Witcomb, S. Luyckx, Performance of WC--VC--Co thermal spray coatings in abrasion and slurry erosion tests, *Wear* 258 (2005), P. 434~442.
- [2] L.A. Espitia, A. Toro, cavitation resistance, microstructure and surface topography of materials used for hydraulic components, *Tribology International* 43 (2010), P. 2037~2045.
- [3] J.F. Santa, J.C. Baena, A. Toro, Slurry erosion of thermal spray coatings and stainless steels for hydraulic machinery, *Wear* 263 (2007), P. 258~264.
- [4] K. Sugiyama, S. Nakahama, S. Hattori, K. Nakano, Slurry wear and cavitation erosion of thermal-sprayed cermets, *Wear* 258 (2005) 768~775.
- [5] M.K. Das, Development of epoxy coatings for runner blades to avoid erosion due to silt, Workshop on Silting Problems in Hydro-electric Power Stations Central Board of Irrigation & Power, New Delhi, June (1987), P. 25~26.
- [6] R.L. Shao, H. Jing, L.Z. Hai, Y.W. Xia, Wear and mechanical properties of epoxy/SiO<sub>2</sub>--TiO<sub>2</sub> composites, *Journal of Materials Science* 40 (2005), P. 2815~2821.
- [7] J. Qiu Long, Z. Ming Qiu, R. Min Zhi, B. Wetzal, K. Friedrich, Tribological properties of surface modified nano-alumina/epoxy composites, *Journal of Materials Science* 39 (2004), P. 6487~6493.
- [8] C. Chen, R.S. Justice, D.W. Schaefer, J.W. Baur, Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties, *Polymer* 49

(2005), P. 3805~3815.

[9] R. Bagheri, R.A. Pearson, The use of microvoids to toughen polymers, *Polymer* 36 (1995), P. 4883~4885.

[10] R. Bagheri, R.A. Pearson, Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies:I microvoid toughening, *Polymer* 37 (1996), P. 4529~4538.

[11] R. Bagheri, R.A. Pearson, Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies:II. inter-particle distance, *Polymer* 41 (2000), P. 269~276

[12] P. Veerabhadra Rao, Evaluation of epoxy resins in flow cavitation erosion, *Wear* 122 (1988), P. 17~95.

[13] J. Zhang, M.O.W. Richardson, G.D. Wilcox, J. Min, X. Wang, Assessment of resistance of non-metallic coatings to silt abrasion and cavitation erosion in a rotating disk test rig, *Wear* 194 (1996), P. 149~155.

[14] C.E. Corea, G.L. Garcia, W. Bejarano, A.A. Guzman, A. Toro, Wear mechanisms of epoxy-based composite coatings submitted to cavitation, *Wear* 271 (2011), P. 2774~2279.

[15] Ning Qui, Leqin Wang, Suhuan Wu, Dmitriy S. Likhachev, Research on cavitation erosion and wear resistance performance of coatings, *Engineering Failure Analysis* 55 (2015), P. 208~223.

## 제 4장. 종합 결론 및 고찰

선박용 도료 수지 및 안료 종류별 재료가 Cavitation erosion 저항특성에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 도출 할 수 있었다.

1) 에폭시 수지계 도료의 경우 우레탄 수지나 실리콘 수지 도료에 비해 인장 강도와 Young's modulus 등의 기계적 물성 값은 우수하나 도막의 경도가 높음으로 인해 케비테이션 충격에 의한 도막의 파괴손상이 더욱 심하게 됨을 확인하였다. 특히 동일한 에폭시 수지를 사용하더라도 충전제 (Filler)나 안료 (Pigment)가 함유 될 경우 그렇지 않은 도료에 비해 기계적 물성 값은 증가하나 케비테이션 저항성은 감소함을 알 수 있었다.

2) 우레탄 수지와 실리콘 수지 도료의 경우 에폭시 수지 도료에 비해 열적 안정성이 우수하고 연성 (Ductile)인 도료이므로 Cavity에 의한 충격파에 잘 견딜 수 있는 특성에 의해 케비테이션 저항성이 우수함을 알 수 있었다. 그러나 상기 도료들 중 도막의 질감성 (Toughness)이 우수한 우레탄 수지 도료가 실리콘 수지 도료에 비해 월등한 케비테이션 저항성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

3) 따라서, 고강도 (High strength) 또는 고경도 (High hardness) 도료에 비해 낮은 유리전이 온도를 갖는 연성의 특성이 있으면서 질긴 성질을 갖는 도료가 우수한 케비테이션 마모 저항성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

4) 우레탄 수지도료의 기계적 물성과 케비테이션 저항성을 증가시키기 위

해서 안료를 사용 할 경우 각 안료들은 복합재료로서의 기능을 부여하여 안료 함유로 인한 도막의 기계적 물성을 증가시킴을 알 수 있었다.

5) 도료의 기계적 물성을 향상시키기 위해 사용된 안료의 형상, 크기 및 함량에 따라 케비테이션 저항 성능이 다름을 알 수 있었고 무정형의 형상을 가지고 있으면서 입자 크기가 중간크기인 IOR (Iron Oxide Red)이 가장 우수한 침식 저항성을 가지고 있음을 알 수 있었고, 안료의 함량도 안료의 특성에 따라 최적화를 할 필요가 있음을 알 수 있었다.

6) 또한 케비테이션 저항성능의 향상을 위해서는 동일한 도료를 적용하더라도 도막 내부에 기공 (Pore)이 있을 경우 외부 충격 발생 시 기공이 도막 내부에서 균열을 촉진 시킬 수 있으므로 도막 내부 기공 발생을 최소화해야 한다. 그리고 도막 표면의 평활성에 따라 케비테이션 침식 특성이 달라 질 수 있는데 평활성이 우수한 도막이 그렇지 않은 경우에 비해 마모 저항성이 향상되므로 도막 형성을 위한 도장 방법도 고려가 되어야 한다.

7) 그러므로, 연성의 질긴 도료 수지, 적절한 안료의 선택, 안료의 함유량, 도막 내부 기공의 최소화, 도장 적용 공법 등의 인자들이 유기 도막의 케비테이션 침식 저항성을 증가 시킬 수 있는 주요 인자들이다.