

판상형 Glass-flake를 이용한 내캐비테이션 도료 개발 및 성능평가

박혜영[†] · 김성길* · 김상석* · 최이찬** · 김병우** · 김승진***

성균관대학교 화학공학과 바이오나노융합재료연구센터

16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066

*(주)비앤비 기술연구소

11168 경기도 포천시 가산면 가산로 96번길 56

**성균관대학교 화학공학과

16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066

***한국건설생활환경연구소

06711 서울특별시 서초구 남부순환로 319길 7

(2015년 5월 26일 접수, 2015년 9월 24일 수정본 접수, 2015년 10월 1일 채택)

Development and Performance Evaluation of Anti-cavitation Paint with a Lamella Glass-flake

Hyeyoung Park[†], Sung-gil Kim*, Sang-suk Kim*, I-chan Choi**, Byungwoo Kim** and Seung-jin Kim***

Sungkyunkwan University, Dept. of Chemical Eng., 2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi, 16419, Korea

*BNB Technology Reserch Center, 56, Gasan-ro 96beon-gil, Gasan-myeon, Pocheon, Gyeonggi, 11168, Korea

**Sungkyunkwan University, Dept. of Chemical Eng., 2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi, 16419, Korea

***Korea Conformity Laboratories, 7, Nambusunhwan-ro 319-gil, Seocho-gu, Seoul, 06711, Korea

(Received 26 May 2015; Received in revised form 24 September 2015; accepted 1 October 2015)

요 약

유체의 흐름에 의한 부분적 진공현상인 캐비테이션이 재료 표면에 충격을 주어 철강류 표면이 마모되는 현상에 대응하기 위해 판상형 glass-flake를 적용한 내캐비테이션용 도료를 개발하였다. 특히, 가소성이 좋고 내수성이 뛰어난 특성의 NBR (Acrylonitrile-butadiene rubber) 변성 에폭시 수지에 판상형 glass-flake를 필러로 상용하여 유·무기 복합 세라믹 코팅도료를 개발하였다. 특히 glass-flake는 두께는 100~200 nm 정도로 박막형이며, 길이는 20~30 μm 정도의 판상으로 종횡비가 약 200~300배에 달해 마모 및 내식성에 우수한 성능을 나타낸다. 본 도료로 도막형성 후 접착강도, 인장강도, 연신률, 내캐비테이션 성능을 평가한 결과, 인장강도 4.8~6 N/mm² 이상, 파단연신률 30% 이상, 마식속도 10 mm²/h 이하, 복합사이클 내식성시험에서 모두 우수한 성능을 보였다. 특히 내 캐비테이션 성능 평가에서 기존 선진 외국 제품대비 2배 이상의 우수한 성능을 나타내었다.

Abstract – In response to the cavitation caused by the partial vacuum caused by the fluid flow, a paint was developed by dispersing the lamella-shaped glass-flake in resin for anti-cavitation. This composite paint was developed by using the inorganic filler (lamella shaped glass-flake) and the NBR (Acrylonitrile-butadiene rubber) which was modified epoxy resin. Especially, the glass-flake was a thin film with a thickness of about 100~200 nm and length of about 20~30 μm , the aspect ratio was about 200 to 300 times that of the plate-shaped. So the paint for anti-cavitation have shown excellent performance in corrosion resistance. The results of evaluating anti-cavitation performance was below, tensile strength 4.8~6 N/mm² or more, rupture elongation 30% or higher, abrasive speed 10 mm²/h or less. In particular, it showed more than twice the superior performance compared to existing advanced foreign products in anti-cavitation performance evaluation.

Key words: Paint, Cavitation, Glass-flake, Lamella shaped, NBR

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hypark8001@naver.com

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

도료는 수지에 안료 및 기능성 첨가제를 혼합하여 제조하며 목적에 따라 2000종 이상의 소량 다품종으로 건축용, 자동차용, 선박용, 기계·공업용 등 폭 넓게 사용되어 산업 전반에 미치는 영향이 크다. 기술 선도국인 미국, 독일 및 일본의 제품들은 안료 및 필러의 표면개질과 물성제어로 고부가 제품을 생산하고 있다. 예를 들면, 알루미늄 합금강을 첨가하여 고방식성을 제고하고[1], 방오도료에 구리분말을 적용하거나[2], 실리카의 적용으로 내구성 및 내마식성, 내방식성[3]등의 물성을 제고하며, 아연을 넣어 방식성능을 높이기도 한다.

최근 NT기술의 성장에 따라 나노규모의 필러를 적용하여 전도성, 내열성의 특수 도료를 개발하는 추세이며, 필러의 사이즈에 따른 물성변화 외에 형상도 매우 큰 영향을 미치는데, 분말형, 섬유형, 판상형 등 형태에 따라 제품의 성능과 가격이 달라진다. 목적형 특성화 제품의 범주에서도, 특히 유체의 흐름에 의해 발생하는 공동현상(캐비테이션)에 대응하는 내 마식성 도료로 나노 필러를 적용한 미국 E사, 영국 B사 제품이 높은 가격으로 전 세계 시장을 거의 독점하고 있어 국산화가 시급한 실정이다.

캐비테이션 마식이란 선박 및 기계 등의 장치의 수류에 의해 발생하는 부분적 진공현상(공동현상)에 의한 재료 표면의 파손현상으로, 철강 재료와 같은 구조물 표면에 피로 파괴 및 부식을 동시에 발생시킨다[4,5]. 내 캐비테이션용 도료의 적용 범위는 선박, 펌프, 해양 구조물, 대형 플랜트 등 적용처가 다양하나 전체 시장에서 규모가 큰 산업군은 기능성 선박용 도료 시장이다. 특히, 선박은 최근 선박의 초대형화, 운항속도 증가, 프로펠러 초대형화에 따라 프로펠러 하중이 증가하고, 고속 프로펠러 후류에서 압력이 급강하하므로 공동현상(cavitation)이 일어나게 된다. 이 현상을 방지하기 위해 구조물의 형상을 개선하거나, 내 침식성 도료를 적용하는 방법이 실험적[6], 혹은 수치 해석적[7]으로 시도되고 있으나, 아직 근본적인 해결방법은 미비하다[8,9].

내캐비테이션용 도료의 특성은 강한 마찰력에 견디고, water jet이 재료 표면에 충돌할 때 에너지를 흡수할 수 있는 고 탄성 수지가 필요하고, 표면 코팅재의 폴리머 기지가 탈리되면 추가적인 강화재료가 충격을 버틸 수 있도록 무기재료를 혼합하여 마식에 대응하는 내구성을 확보해야 한다. 그 예로 미국 E사는 무기물을 필러로 탄성 수지에 복합 적용하여 상용화하고, 미국의 N사는 나노 휘스커(whisker) 무기필러를 이용, 일본 N사는 나노 필러의 표면 개질로 제조한 폴리머-나노 합성물을 수지 내 분산시켜 내구성과 내식성을 개선했으며, 국

내 P사는 무기 실리케이트를 적용한 무기계 고내식성 도료 및 유리 분말을 적용한 선저용 도료도 개발하였다. 최근에는 CNT, Nanographite, Graphene, Montmorillonite 등과 같은 나노 규모의 필러를 첨가하여 내마식 특성이 개선된 제품을 개발하였다[10].

본 제품은 고성능 내캐비테이션용 중방식(Heavy duty) 도료로 적용하기 위해 NBR (Acrylonitrile-butadiene rubber) 고탄성 변성수지에 박막형 glass flake를 첨가하여 내캐비테이션 도료로 개발되었다. 이때, 수지 내 glass flake의 두께의 최적화는 도료의 갈라짐 현상을 방지하고, 내마식성을 개선하는 중요한 인자이다. 본 개발에 사용된 glass flake는 두께가 100~200 nm 정도이고, 중형비가 200~300로 최적화되었다. 미세한 두께의 변화도 수중에 발생하는 water jet 압력에 의해 수지와 glass flake의 경계면이 파단 될 가능성이 높다[11]. 나노미터 두께의 필러는 재료의 강성 모멘트가 상대적으로 작기 때문에 계면에서 발생하는 응력이 줄어들어 계면 파단의 가능성이 감소한다. 그러므로, 본 연구에서는 도료의 파단현상을 피할 수 있고 내 마식 성능을 높일 수 있는 glass flake의 크기(두께와 길이)를 최적화하고, 수지 내 플레이크를 고르게 분산시켜 외부 요인에 대응하는 내 마식 성능을 개선시켰다.

2. 실험방법 및 시약

2-1. 도료제조

내캐비테이션용 도료개발에 사용된 수지 및 주요 재료의 성분구성과 제조사는 다음 Table 1과 같다. NBR (Acrylonitrile-butadiene rubber) 변성 에폭시수지(국도화학(한국), KR-208), Glass flake(사이즈: 100 nm, Glass Flake(UK)), Epoxy Flexibilizer (Air Products(USA)), 안료(Glass flake, 교질 탄산칼슘, 이산화티탄, 층상 실리케이트 등 세라믹 안료), 에폭시 실란(Dow Corning(USA)), 아미노실란 (Dow Corning(USA)), 교질 탄산칼슘(Colloidal CaCO₃), 코발트블루 Co-Al₂O₃, BaSO₄(KOCH(USA)), 아민촉진제(Jeffamine A, 국도화학(한국)), (소포제(BYK-054, BYK(독일)), TiO₂(듀폰(USA)) 재료를 고르게 혼합하였으며 도료와 경화제의 혼합조성은 아래 표와 같다.

2-2. 도막제조방법

제조한 도료의 물성평가를 위해 스테리스 판 위에 도막을 2mm두께로 후도막을 형성시킨 후 applicator를 이용하여 균일한 두께의 도막을 형성시킨다. 이 시편을 48시간, 25 °C에서 건조한 후, 도료의 물성, 즉 인장강도, 접착성, 내식성 및 캐비테이션 등의 물성을 평가하였다.

Table 1. Composition for anti-cavitation paint

Resin (Parts by Weight)		Hardner (Parts by Weight)	
Formulation	development product	Formulation	development product
Rubber-modified epoxy resin	70	Polyetheramine Type (A.H.E.W:56-60)	36
Epoxy Flexibilizer	10	Polyamide Type (A.H.E.W:100-120)	20
Pigments	18	Dispersant	0.5
Additives	2	Plasticizers	5
		Thickeners	5
		Calcium Carbonate	10
		TiO ₂	3
		Aminosilane	1
		Accelerator	21
		Defoamers	0.5
Total	100	Total	100

Table 2. Combined cyclic corrosion test

Phase	Phase1	Phase2	Phase3	Phase4
Time (h)	0.5	1.5	2	2
Temp. (°C)	30±2	50±2	30±2	30±2
Condition	salt spray	wet (95±3)% RH	Hot air drying	moderate air drying
1 Cycle: 1~4 Phase (6 hour)				

Table 3. Comparison of mechanical properties between development sample and commodity reference

Test Item	Development product	N, USA	Mohtod
Tensile shear Adhesive Strength (N/mm ²)	4.8	5.7	ASTM D1002
	6	-	KSM 3734 (KTR ¹)
Bond Strength (MPa)	12.3	9.3	ASTM D4541
Tensile Strength (N/mm ²)	5.1	8.8	ASTM D638(KTR)
	6.3	4.5	KSF 4929
Elongation (%)	34	46	ASTM D638(KTR)
	59	30	KSF 4929
Surface hardness (Shore D)	35-40	45	ASTM D2240
Complex salt spray test	300 hour (w/filler) [200 hour, w/o filler]	-	KSM ISO 11997-1

¹Korea Testing & Research Institute

2-3. 성능 측정 방법

실험방법은 인장전단, 접착강도, 부착강도, 인장강도, 연신율, 표면경도, 캐비테이션 실험을 Table 2의 표준시험방법에 따라 실시하였으며, 아래 일부 실험방법을 기술한다. 또한, 복합염수분무실험(내식성 평가)를 NBR변성 에폭시수지에서 나노필러 채용 여부에 따라 실시하였다. 실험결과를 아래 Table 2, 3에 자세히 기술하였으며, 특히 캐비테이션 실험은 표면 사진 및 캐비테이션 실험 후 마모량 측정값으로 정량화하여 나타내었다.

2-3-1. 부착강도(ASTM D4541)

부착력을 알아보기 위하여 자가 부착력 테스트기 타입인 돌리테스기를 사용하였으며, 이 기기는 돌리는 위쪽이 구형으로 테스트 할 표면 위에 당기는 힘을 축적하고 수직으로 곧게 당긴다. 접착시편으로는 일반 탄소강으로 두께는 3.2 mm이며, 진공상태에서 기포와 휘발 성분을 제거한 후 접착면에 도포, 일정 건조 후 완전 경화된 상태에서 시편을 제조하여 테스트를 실시하였다.

2-3-2. 내마모성(ASTM D4060)

테버식 마모시험기에 의한 유기도료의 내마모 표준 시험방법으로, 이 시험방법은 낮은 재현성 때문에 수치적 내마모성 값이 이용되어야 할 때 시험하는 것으로 사용이 제한되어져 있으나, 본 개발에서는 캐비테이션에 대한 마모성과의 상호 연관성을 비교하기 위하여 실험을 실시하였다.

2-3-3. 복합열화시험(RS KCL 2002 0008, KSM ISO 11997-1)

개발품의 Glass flake의 내식성에 미치는 영향을 평가하기 위해 NBR 변성 에폭시 수지에 판상형 무기재료 적용/미적용 샘플을 제조하여, 다음 표와 같이 시간, 온도, 조건을 단계별로 조정하여 1~4단계를 1 사이클로 반복 실험하여 샘플의 표면관찰을 수행하였다. 본 실험에서는 50사이클(300시간)까지 진행하였다.

2-3-4. 캐비테이션 측정(ASTM G32-98 변형 Type)

실험실에서의 캐비테이션 침식의 평가방법은 국내외적으로

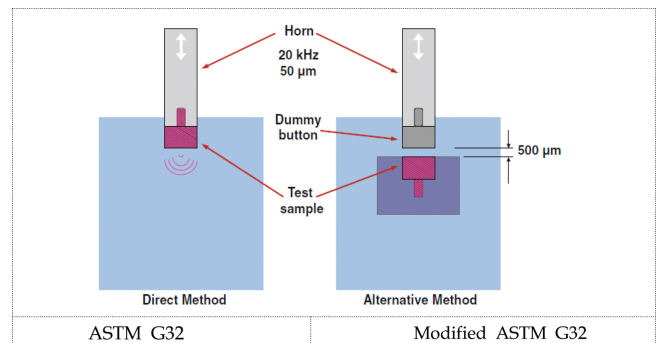


Fig. 1. Schematic diagram of cavitation test method with modified ASTM G32.

ASTM G 32, ASTM G 134, 캐비테이션 터널 방법이 주로 사용되고 있으며[5], 본 실험에서는 가장 대표적인 ASTM G32 변형 Type을 적용하여 실험하였다. 특히, 시편 고정 위치를 변형한 개선형을 사용하였다. 이는 원래의 시험법은 진동추의 격렬한 진동에 의해 도포한 시료가 떨어져 나가거나 진동추의 굴곡에 따라 결과가 달라지는 등 실험결과에 대한 신뢰도가 낮아 최근에는 진동추에서 일정 거리를 두고 시편을 고정시켜 평가하는 개선형 평가법이 주로 사용되고 있다[12,13]. 다음 Fig. 2는 내캐비테이션의 기본형 및 개선형 장치 모식도이다.

측정 시편은 가로 20 mm, 세로 20 mm, 두께 5 mm의 SUS 304에 도료를 2.0±0.1 mm 두께로 도포하고, 진동 20 KHz에 진폭 50 μm의 초음파 기기 혼 밑에 장착을 하여 시편 표면에 초음파를 발생시킨 후 테스트를 실시하였다. 실험용액은 증류수로 용액의 깊이는 최소 100 mm 이상으로 유지하였으며 시편이 잠기는 깊이는 12±4 mm에 위치하게 설치하였고 시편의 중심은 축 중심으로부터 ±5 mm 이내에 설치하여 온도는 25±2 °C를 유지하였다.

3. 결과 및 토의

본 실험은 세라믹메탈함유 수지계 방수·방식제(KSF 4929), 플라

스티크의 인장특성 표준시험방법(ASTM D638)에 의한 인장강도 및 신장률 등 개발품의 물성을 테스트한 결과로 인장강도 4.8~6N/mm² 이상, 파단연신률 30%이상, 마식속도 10 mm²/h이하, 복합사이클 내식성시험에서 모두 우수한 성능을 보였다. 특히 내캐비테이션 성능 평가에서 기존 선진외국 제품대비 2배 이상의 성능을 나타내었으며 구체적인 값은 다음 표와 같다.

개발품은 미국 N사 내캐비테이션 전문제품 대비 물성을 비교하였으며, 각 항목에서 우수한 결과를 보였으며, 특히, 캐비테이션 실험에서는 마모된 양을 비교한 결과, 2배 이상의 성능을 보였다. 개발품의 내식성평가는 나노필러 유무에 따른 샘플을 제조하여 복합염수 분무실험(KSM ISO 11997-1)을 실시하였으며, Glass-flake 미적용시는 200시간 후 부풀음, 녹 및 균열발생의 표면 결함이 관찰되었고, 적용 시료는 300시간까지 50사이클을 반복 실험을 수행하여도 부풀음, 녹 및 균열발생의 표면 결함이 없었다.

탄성수지(NBR)를 적용한 개발품의 캐비테이션 실험에서는 수지의 탄성 특성으로 소음이 줄어든 것을 타 수지 적용 시료와의 비교 실험에서 확인하였다. 또한, 국외 선진제품의 캐비테이션 실험결과 및 스테인레스(SUS 304) 표면 실험값으로 개발품의 내 캐비테이션 성능 향상을 확인할 수 있었다. 특히 캐비테이션 실험 측정치는 단위 시간당 캐비테이션에 의해 소실된 양을 측정한 것으로 타 제품 대비 월등한 성능을 보여주고 있다. 도막 표면을 확대경을 이용하여 관찰한 결과, 버블에 의한 표면 침식효과가 급격히 줄어들어 재료 표면이 거의 상하지 않음을 확인 할 수 있었다.

수류에서 강한 마식을 초래하는 공동현상에 대응하는 개발제품은 탄성이 높은 NBR 변성 에폭시수지와 박막형 glass flake를 필러로 한 유무기 복합시스템이며, NBR 변성 에폭시수지는 고탄성의 Elastomer 수지로 가소성이 좋고 내수성이 뛰어난 특성이 있다. 특히 모재와의 강한 부착력과 강한 탄성을 지닌 물질로 경화 시 휘발성 물질의 발생과 부피의 수축이 적고, 기계적 성질이나 내화학성, 반응성이 매우 우수한 특성이 있다.

또한, 채용한 Polyetheramine의 경화제는 저점도로 수지 및 안료와의 혼합성이 용이하고 가소성, 굴곡성, 내충격성, 내약품성이 우수하고, 저자극성, 저취기성의 특징이 있으며, Polyamide는 부착성이 매우 우수한 특징이 있다. 개발 제품의 표면 경도는 연질 물질에서 캐비테이션 성능이 향상되는 경향을 개발과정에서 도출하여 경도를 낮춰 조성물을 제조하였으며, 경도는 NBR변성 수지 적용과 Polyetheramine, Polyamide의 경화제 사용량 조절로도 변경이 가능

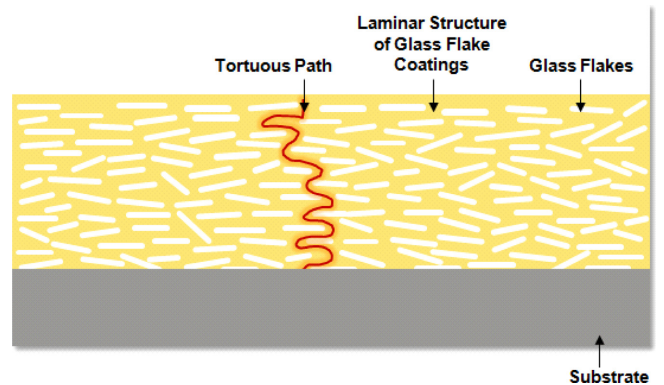


Fig. 2. Schematic diagram of enhanced cavitation performance along with thin-film resin glass flake.

한 인자이다.

본 개발품은 고탄성 수지를 채용하고, 수지 내 박막형 glass flake를 균일하게 혼합하기 위해 coupling agent를 이용하여 glass flake가 기저면에 거의 평행하게 배열된 코팅층을 얻었다. 특히, 본 제품에 사용된 무기필러인 nano-glass flake는 두께가 0.1~0.2 μm 정도이고, 크기는 20~30 μm 정도여서 기존의 마이크론 크기(두께 : 1~3 μm)를 사용한 복합 코팅재 대비 강도 및 파단 연신률이 상대적으로 우수하며, 나노 필러의 물리적 특성에 가까운 내 마식성을 기대할 수 있는 재료이다.

따라서 본 개발품은 내식성 개선 및 내캐비테이션 성능의 개선이 두드러졌으며, 이는 아래 Fig. 2에서 알 수 있듯이 침투요인의 이동 거리가 길어지고, 무기물의 마식에 대한 기능이 추가되기 때문인 것으로 사료된다.

판상형 glass flake 혼합은 나노 규모 필러를 수지 내 균일하게 하여, 원재료 혼합 및 기포의 혼입 등 공정상의 어려움, 점도의 급격한 상승에 의한 rheology 제어의 곤란함, 높은 원재료 가격 등의 문제가 상대적으로 적어서 차세대 제품에 비해서 상대적 가격 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 기대된다. Glass flake는 타 안료 대비 흡유량이 높지 않아 투입으로 인한 점도 상승은 크지 않으며, 필러의 수지 내 평행 배열이 수분이나 산소에 대한 침투 저항성 향상 요인이다. 투입량은 수지 대비 약 5~10%에서 가장 성능이 우수했으며, 10% 이상일 경우, 세라믹코팅제의 기계적 물성이 저하됨을 확인하였다.

아래 Fig. 3은 사용된 glass flake의 전자주사현미경 사진이며,

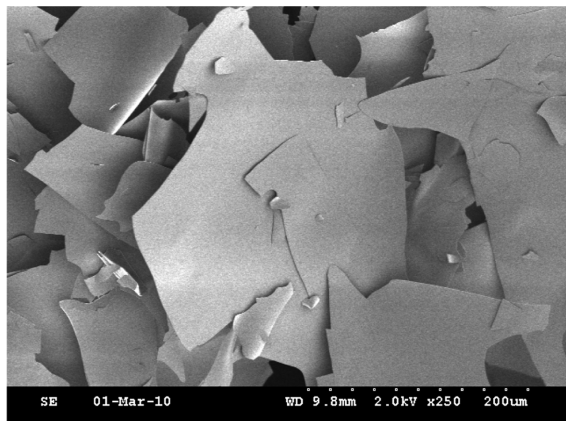
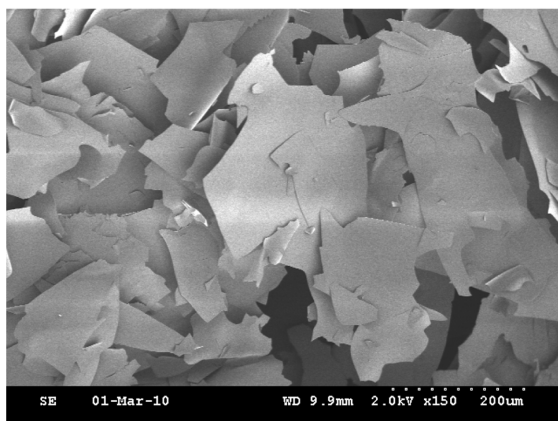


Fig. 3. SEM (Scanning electron microscope) image of Nano glass flake.

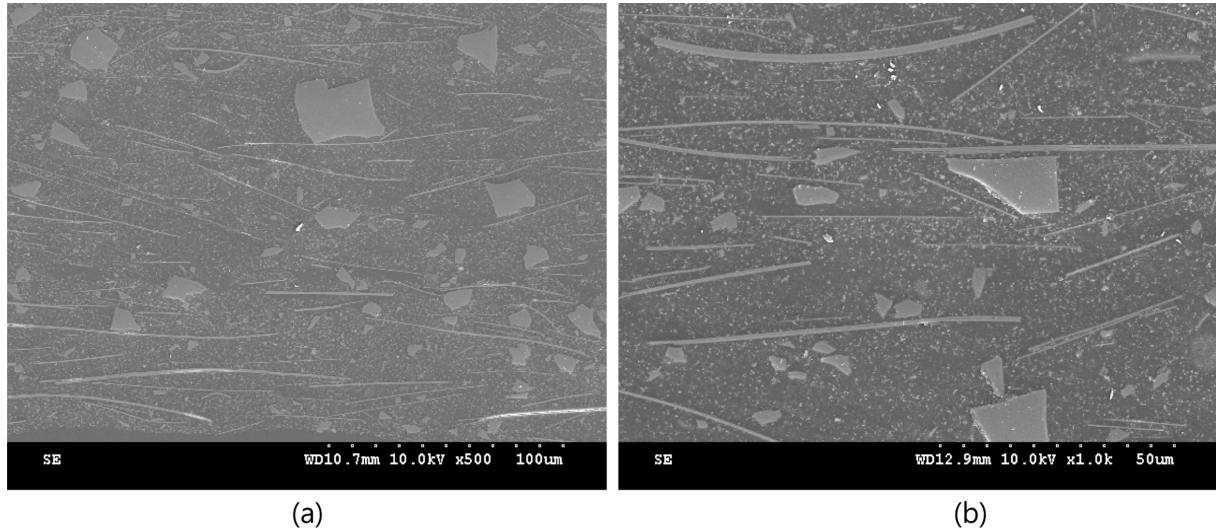


Fig. 4. SEM image of cross-sectioning of cured paint at (a) no applied, (b) applied a distilled water immersion testing after 24 hours.

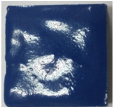


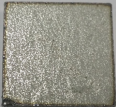
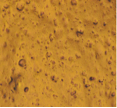
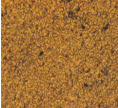

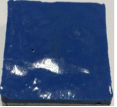

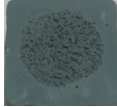
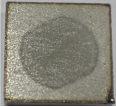
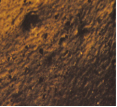
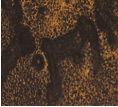
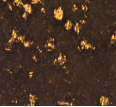
Fig. 4는 제품의 단면 사진으로, 사각형의 큰 물질은 실리카 분말, 흰색의 작은 분말은 첨가된 TiO_2 분말이며, Fig. 4 사진에서 볼 수 있듯이 판상형 glass flake가 수지 내에 비교적 균일하게 층을 이루어 있는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 나노필러를 수지에 첨가하면 균일하게 혼합하는 공정상의 어려움이 발생하지만[14], glass flake가 균일하게 분산되어 있으면, 캐비테이션 현상에 의해서 발생된 water jet이 재료의 표면에 충격을 주어도, glass flake가 충격력을 분산시키므로, 내마식 특성을 개선할 수 있다. 또한 Water jet의 직경대비 Glass flake의 큰 직경은 Water jet이 코팅제의 표면에 충돌할 때 받는 충격 에너지를 분산시킨다[15]. 캐비테이션으로 발생하는 Water jet 직경은 대부분 수십 μm 에서 수 mm까지 매우 넓은 범위에 걸쳐서 나타나는데[16,17], 만약 Glass flake의 크기를 수 mm의 크기까지 적용한다면 탄성체 수

지와의 혼합이 어렵고 코팅제의 도막 표면이 거칠기 때문에 나노 사이즈 플레이크가 깨지거나 수지 내 평행하게 분포하기 어렵게 된다. 또한 코팅제의 표면 조도가 높아질 경우, 마찰에 의한 마식성도 증가할 것으로 예상되어, 본 개발품의 적용한 판상형 glass flake의 크기와 형상이 최적화 된 필러일 것으로 기대된다. 이에 캐비테이션 실험에서도(Table 4 참조) 국내 주 점유 제품인 기존 미국 제품 대비 약 2배 이상의 저항성을 가진 것으로 평가되어 매우 우수한 성능을 도출하였다.

추가적으로, 국내외의 유사한 사례 보고가 여러 건 있는데, 금속 물질 박막을 코팅하여 피도면의 내캐비테이션 성능을 높인 예가 있다. 스팀터빈의 날개에 발생하는 캐비테이션에 대응하기 위해 나노 복합물질(Ti-Si-C-N)을 피도막에 박막층 형성 방법을 제안하고[18], 열을 가해 Ni-Al의 박막 침적 코팅층을 형성, 피도면에 캐비테이션

Table 4. Result for cavitation test (ASTM G32-98 modified)

Test Item	Development product	Example1 (N DL, USA)	Example 2 (B, UK)	Example 3 (SUS304)
Before				
Before Magnifier ($\times 50$)			-	
After				
After Magnifier ($\times 50$)			-	
Cavitation Abrasivity (mm^3/h)	5	10	56	6.3 (mg/h)
Vibration, Noise	○	○	△	△

*비고

1. MDE (Mean depth of erosion): The average reduction in thickness depending on erosion Shows the measured weight loss is calculated by dividing the density

2. Vibration, Noise

○: good, △: bad

성을 향상시키는 기술을 제안하기도 했다[19]. 이와 같이 금속류의 박막코팅은 내캐비테이션성이 매우 개선되지만, 박막에 금이 가면 급속한 표면부식이 발생하고, 이질물 간에 상용성 문제로 제조가 어렵다. 또한, 나노금속물질을 침적시켜 피도면 위 박막코팅층을 만드는 방법은 온도 및 압력을 조절하여 전구물질이 피도면 위 박막을 형성해야 하므로 피도물 사이즈 제한성 및 제조원가가 높아 상용화하기 어려운 점이 있다. 그러므로, 현재 경제적인 방법이 최적사이즈의 무기필러를 채용한 유무기 복합시스템은 도료의 내마식성과 내캐비테이션성을 높이는 특성으로 선진국에서 주도적으로 판매하고 있는 실정이므로 이에 대응하는 국산제품 개발이 매우 시급한 실정이다. 만약, 순수한 탄성체 폴리머 기지만을 사용하면 cavitation이 붕괴 시에 발생하는 water jet이 국부적으로 탄성체를 변형시켜 국부 변형을 유발하지만, glass flake가 첨가된 유·무기 복합코팅에서는 water jet 압력이 횡방향으로 분산되고, 이에 따라서 코팅 재료에 인가되는 평균 압력이 감소되어, 탄성 변형을 감소시키고, 이에 따라 내마식 특성이 개선되는 효과가 있다[20].

본 제품은 국내외에 주로 사용되는 Modified Si elastomer의 수지 및 에폭시 계열 제품 대비 팽창유지 및 내후성은 우수하나, 경화제와의 상용성, 건조성, 재 도장에 따른 층간 부착성, 인장강도와 탄성 확보를 위해 NBR modified elastomer의 수지를 적용하였다. 추가로, 내마식 보조제 Glass flake를 수지 내에 평행하게 분산 배열함으로써 공동현상 형성 시 발생하는 강한 수압에 차단막을 형성하여 수분 및 산소에 대한 투과 저항성이 우수하고, 특히 내캐비테이션 성능평가에서 기존 선진외국 제품대비(미국 N사) 2배 이상의 성능을 나타내었다.

내캐비테이션 도료는 그동안 개별적으로 여러 선박회사에서 기술 개발을 시도하였으나, 기술적 한계로 성공하지 못한 분야로, 선박의 특수 부위의 핵심 도료의 기술개발은 선박산업의 경쟁력을 한층 더 배가시킬 수 있을 것으로 기대하고 있으며, 현재 적용하는 수입품은 매우 고가일 뿐 아니라 개발 시 기술적인 난이도가 매우 높아 선진외국의 주요 제품이 장악하고 있어 국산화가 매우 시급한 기술이다.

4. 결 론

개발품인 내캐비테이션용 유, 무기 복합 세라믹코팅제는 NBR (Acrylonitrile-butadien rubber) modified elastomer epoxy 수지를 사용하여 Cavitation water jet 강한 충격 에너지를 흡수할 수 있게 설계하여 도막의 변형을 최소화하고 공동현상에 대한 재료의 피로도를 감소시켜 피로파괴에 의한 마식 현상의 유발을 방지하였다.

특히, 수지 내 무기필러로 외부 충격 에너지를 2차적으로 흡수하는 판상형 nano-glass flake를 적용하여 재료 표면 마식 저항성을 최대화하였는데, 이 필러는 두께가 0.1~0.2 μm 정도이고, 크기는 20~30 μm 정도로 중형비가 200~300 정도의 판상형으로 복합 코팅재 대비 강도 및 파단 연신률이 상대적으로 우수하여 나노 필러의 물리적 특성으로 내 마식성을 향상시켰다. 인장강도 4.8~6N/mm² 이상, 파단연신률 30% 이상, 마식속도 10 mm²/h 이하, 복합사이클 내식성시험에서 모두 우수한 성능을 보였다. 특히 내캐비테이션 성능 평가에서 기존 선진외국 제품대비 2배 이상의 성능을 나타내었다.

무기재료인 nano-glass flake의 적용은 기계적 물성을 향상시키며, 최적 혼합율을 도출하여, 탄성을, 인장강도를 유지하면서도 내캐비테이션 성능을 최대로 확보, 이는 나노 두께의 glass flake 필러를 수

평 형태로 균일 분산시킴으로서 강한 수압에 물리적 차단막을 형성하고 물리적인 힘을 분산시킴으로 내마모성을 극대화한 제품이다. 최근 대형화, 고속화하는 선박 구조물을 강한 수류현상에서 발생하는 캐비테이션(공동현상)에서 보호하고, 수입제품 국산화에 기여할 것으로 기대한다.

감 사

본 논문은 2013년도 중소기업청 기술혁신개발사업의 재원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. Nevarez-Rascon, A., Orrantia-Borunda, E., Gonzalez-Hernandez, J., Flores-Gallardo, S. and Hurtado-Macias, A., "Mechanical Characterization of Optical Glass Fiber Coated with a Thin Film of Silver Nano-particles by Nano-indentation," *Material Letters*, 63-66(2014).
2. Chow, W. S., "Water Absorption of Epoxy/glass Fiber/organo - montmorillonite Nanocomposites," *Express Polimer Letters*, 104-108(2007).
3. Chou, T. P., Chandrasakaran, C., Limmer, S. K., Serji, S., Wu, Y., Forbess, M. J., Nguyen, C. and Cao, G. Z., "Organic-inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection," *Journal of Non-crystalline Solids* **290**, 153-162(2001).
4. Lee, C. M., Oh, J. K. and Rhee, S. H., "Two-dimensional Model Tests for Rudder Gap Cavitation and Suppression Devices," *SNAK*, **47**(2), 122-131(2010).
5. Kim, K. H. and Chahine G., "Advanced Experimental and Numerical Techniques for Cavitation Erosion Prediction, Fluid Mechanics and Its Applications," *Franc, J. P. and Karimi, A., e-Book ed.*, Springer (2014).
6. Kim, S. P., Park, J. J., Kim, Y. S., Jang, Y. H., Choi, Y. B. and Paik, B. G., "An Experimental Research on Gap Entrance Profile Of Rudder," *SNAK* **43**(5), 578-585(2006).
7. Boo, K. T., Han, J. M., Song, I. H. and Shin, S. C., "Viscous Flow Analysis for the Rudder Section Using Fluent Code," *SNAK*, **40**(4), 30-36(2003).
8. Kelly, S. and Segal, C., "Simulation of Cryogenics Cavitation," *AIAA Journal*, **49**(11) 2502-2510(2011).
9. Bensow, R. E., Bark, G. and Lu, N., Proceedings of the 8th International Symposium on Cavitation, CAV2012, Singapore, *Hydrodynamic Mechanisms in Cavitation Erosion*.(2012).
10. Choi, J. Y. and Kim, S. W., "Functional Cavitation Resistance Coating System with Organic-inorganic Hybrid," *KIC News*, **16**(5), 28-42(2013).
11. Céline de Lame, Jean-Marie, Claeys, CoRI, Greenwood, P. and Lagnemo H., "Modified Colloidal Silica in Silicate Paints," *Architectural Coatings*, 49-52(2010).
12. Paik, B. G., Kim, K. Y., Kim, K. S., Kim, T. S., Kim, K. R., Jang, Y. H. and Lee, S. U., "Development of New Cavitation Erosion Test Method for Analyzing the Durability of Erosion Resistance Paint," *SNAK*, **47**(2), 132-140(2010).
13. He, Y. and Shen Z., "Experimental Research on Cavitation Erosion Detection Based on Acoustic Emission Technique," 30th European Conference on Acoustic Emission Testing & 7th International

- Conference on Acoustic Emission University of Granada(2012).
14. Thenepalli, T., Ahn, Y. J., Han, C., Ramakrishna, C. and Ahn, J. W., "A Strategy of Precipitated Calcium Carbonate (CaCO₃) Fillers for Enhancing the Mechanical Properties of Polypropylene Polymers," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(6), 1009-1022(2015).
15. Kim, S. W., "Preparation and Characteristics of Biodegradable Polyurethane/Clay Nanocomposite Films," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 382-387(2013).
16. Kalumuck, K. M., Chahine, G. L., Frederick, G. S., and Aley, P. D., 9th American Waterjet Conference Dearborn Michigan, Development of a Cavitation Water Jet Cleaning Tool for Linderwater Marine Fouling Removal, 541-554(1997).
17. Soyama, H., "Effect of Nozzle Geometry on a Standard Cavitation Erosion Test Using a Cavitating Jet," *Wear*, **297**, 895-902 (2013).
18. Qin, C. P., Zheng, T. G. and Wei, R., "Cavitation Erosion Behavior of Nanocomposite Ti-Si-C-N and Ti/Ti-Si-C-N Coatings Deposited on 2Cr13 Stainless Steel Using a Plasma Enhanced Magnetron Sputtering Process," *Surface & Coatings Technology*, 3530-3538 (2010).
19. Chang, J. T., Yeh, C. H., He, J. L. and Chen, K. C., "Cavitation Erosion and Corrosion Behavior of Ni-Al Intermetallic Coatings," *Wear*, 162-169(2003).
20. Liu, T. and Sullivan, P., *Pressure and Temperature Sensitive Paints Experimental Fluid Mechanics, 1st ed.*, New York: Springer, (2004).