

## 우레탄수지에서 캐비테이션 저항을 높이기 위한 Polyol의 영향

이익수 · 김낙주<sup>†</sup> · 박대원

서울과학기술대학교, 에너지환경대학원  
(2014년 11월 3일 접수; 2014년 12월 15일 수정; 2014년 12월 16일 채택)

### Effect of polyol on urethane to increase the cavitation resistance

Iksoo Lee · Nackjoo Kim<sup>†</sup> · Daewon Pak

*Graduate School of Energy and Environment, Seoul National University of Science and  
Technology, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea  
(Received October 13, 2014; Revised December 12, 2014; Accepted December 18, 2014)*

**요약** : 본 연구에서는 캐비테이션에 의한 부식에 강한 도료를 개발하기 위하여 고탄성의 우레탄 수지에 내마모 성능을 향상시키기 위한 첨가제로서 Polypropylene glycol(PPG), Polycarbonate diol(PCD), Polycaprolactone polyol(PCL-1), Polycaprolactone-tetramethylene glycoether(PCL-2) 등 4가지 종류의 Polyol을 첨가하여 제조한 도료의 물성과 캐비테이션 저항성을 평가하였다. 합성된 도료의 물성을 비교한 결과 Polyol 중에서는 PCD를 첨가한 경우 경도와 내마모성이 높아 캐비테이션 저항성이 높을 수 있는 물성을 가진 것으로 나타났으나 고점도를 가지고 있어서 도료화에 어려움이 있을 것으로 예상되어 점도가 낮은 도료를 위하여 PCL-1을 적절한 첨가제로 선정하였다. PCL-1이 첨가된 도료의 캐비테이션 저항성을 평가한 결과 저항성이 높은 것으로 나타났고 SEM을 이용하여 표면 분석을 통한 기공의 침식 현상을 관찰하였다.

**Abstract** : In this study, a new paint which is able to resist the cavitation erosion is tried to be developed by using urethane added with polyol such as poly propylene glycol(PPG), poly carbonate diol(PCD), polycaprolactone polyol (PCL-1), and poly caprolactone-tetramethylene glycoether polyol(PCL-2). The new paint synthesized by adding polyol was characterized with physical properties and resistivity to cavitation erosion. Among polyol, the prepolymer added with PCD showed high hardness and wear resistance. However, due to too high in viscosity, the prepolymer added with PCL-1 was selected as a paint. The paint added with PCL-1 showed high resistivity to cavitation erosion and its surface was monitored by using Scanning Electron Microscope.

*Keywords* : Cavitation, urethane, polyol, wear resistance, surface analysis

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: [nackjoo@seoultech.ac.kr](mailto:nackjoo@seoultech.ac.kr))

## 1. 서론

최근 선박도료에서 캐비테이션에 의한 피도막의 손상을 최소화하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 캐비테이션에 의한 피도막의 손상은 유체의 흐름에 의한 부분적인 진공현상이 발생하여 기체를 포함한 액체가 표면에 계속적인 충격을 가하여 도료표면이 손상되는 현상을 말한다.<sup>1,2</sup> 주로 선박의 경우 빠른 운항속도, 선박의 초대형화, 프로펠러 최대화에 따라 현재 LNG선, 컨테이너선 등 주요 선박에서 대부분 발생되고 있다. 캐비테이션에 의한 충격은 피도막의 손상이외에도 프로펠러 Edge 부분의 마모<sup>3</sup>, 부식<sup>4-6</sup>으로 이어지며 방향타 역할을 하는 Rudder 부분에 대한 손상을 유발한다.<sup>7,8</sup> 이러한 현상은 선박 운행 중 소음 발생, 방향조정 기능 상실, 최악의 경우 운행 불가한 상황을 연출할 수 있다.<sup>9</sup>

캐비테이션에 의한 피도막의 손상을 줄이기 위하여 프로펠러 형태에 대한 연구, Rudder 구조에 대한 연구, 프로펠러와 Rudder 재질, 구조물에 따른 형태, 부착물에 의한 연구 등에 대해 논문과 학회지를 통해 발표되고 있다.<sup>10-14</sup> 캐비테이션에 의한 피도막의 손상을 줄이기 위한 캐비테이션 저항 코팅 도료는 선박의 스크류, 펌프, 등 유체가 흐름에 의해 캐비테이션 현상에 의해 침식이 심한 장비<sup>15</sup> 혹은 소재에 사용되는 도료로 양은 미미하나 매우 고가일 뿐 아니라 기술적인 난이도가 매우 높아 외국의 주요 제품이 장악하고 있는 시장으로 국산화가 매우 시급히 요구되고 있다.

캐비테이션용 도료는 세계적으로 3개사 정도의 제품이 주도하고 있고, 국내 조선소에서는 전량 수입에 의존하고 있으며 미국의 Enecon사와 영국의 Belzona사 제품이 주로 사용되고 있다. 캐비테이션 도료는 현재 컨테이너선, LNG선, 크루즈 여객선 등 규모가 큰 선박을 위주로 Rudder 부위에 시공되고 있고, 전체 선박의 약 40%가 컨테이너선, LNG선, 크루즈여객선이며 대상 선박의 35%가 캐비테이션 내구성을 가진 도료를 적용하고 있는 상황이다. 따라서 전체 선박의 약 14%에 적용이 되고 있으나, 해외제품은 모두 수작업용으로 선박에 사용되는 도료 중 비용측면에서 매우 높은 가격부담을 갖고 있는 실정이다. 도료 적용의 고비용은 도료 적용의 도장부위를 좁게 가져갈 수밖에 없고, 이에 따른 캐비테이션

으로부터의 선박보호 성능을 약화시킬 수 있다. 따라서 신속히 국산화를 통해 외국제품보다 효율적으로 작업이 가능하고, 제품의 경제성을 부여할 수 있는 스프레이작업용의 고내마모 캐비테이션 도료를 개발하여 선박 특수 도료시장의 기술력을 확보하여야 한다.

본 연구에서는 캐비테이션에 의한 응력 부식에 의한 한계성능을 향상시키기 위하여 고탄성의 우레탄 수지에 내마모 성능을 향상시키기 위하여 Polyol을 첨가하였을 경우 물성의 변화를 측정하여 고기능성과 고성능의 특성을 가진 특수선박용 도료를 개발하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 우레탄 Prepolymer 합성

우레탄 Prepolymer 합성 방법은 준비된 플라스크에 Polyol을 정량 투입하고 수분 함량을 측정하여 0.05%이하인 경우 실험을 계속 진행하며 0.05% 이상인 경우 120°C로 승온하여 수분을 제거한 후 실험을 진행한다. 실험 시 플라스크 상부에서 계속적으로 질소를 불어 넣어준다. 이는 공기와의 접촉을 차단하여 이소시아네이트가 공기 중 수분과의 반응을 최소화하는데 목적이 있다. 상온에서 이소시아네이트를 정량 투입하여 1시간에 걸쳐 설정한 반응온도(60~80°C)까지 승온한다. 승온 과정에서 갑작스런 발열현상이 관찰되면 공기를 이용하여 발열을 제어한다. 급발열 현상은 Polyol의 분자량과 반응기수, Polyol 제조 시 사용된 촉매에 따라 발생할 수 있다. 목표하는 NCO%까지 일정 온도로 유지하며 NCO%와 점도를 측정하여 목표 NCO%에 도달하면 40°C이하로 냉각하여 밀봉용기에 보관하였다. 합성된 Prepolymer의 구성은 Table 1 과 같다.

### 2.2. 고기능성 도료의 제조

수지인 주제와 도료인 경화제는 Table 2와 같이 일정 당량비 (NCO/OH : 1.05) 으로 설계하였다. 일반적으로 가장 좋은 우레탄 설계는 당량비 1.0 ~ 1.1 정도로 설계하는 것이 일반적이라고 할 수 있다. 도료 제조는 고속 분산기를 사용하여 30분 분산을 실시하였으며 주인공자인 Polyol을 먼저 준비된 배합조에 정량 계량하여 넣고 첨가제인 소포제, Colorant, 체질

Table 1. Composition of prepolymer

	Prepolymer 1	Prepolymer 2	Prepolymer 3	Prepolymer 4
MDI-1	480	480	480	480
MDI-2	120	120	120	120
PPG	380			
PCD		380		
PCL-1			380	
PCL-2				380
PC	20	20	20	20
Total	1000	1000	1000	1000
Molar NCO	254	254	254	254
NCO%	16.2	16.2	16.2	16.2

PPG : Polypropylene glycol, Mw 2,000, Functionality 2

PCD : Polycarbonate diol, Mw 2,000, Functionality 2

PCL-1: Polycaprolactone Polyol, Mw 2,000, Functionality 2

PCL-2: Polycaprolactone-tetramethyleneglycoether Polyol, Mw 2,000, Functionality 2

MDI-1: Methylene Diisocyanate, Carbodiimide, Eq.wt 143

MDI-2: Methylene Diisocyanate, 2-4, 2-6 Mixed, Eq.wt 125

Table 2. Composition of paint hardener

Composition	Hardener (wt%)
PCL-2	90
Colorant	2
Absorbent	2
Graphite	1
BN	2
Liquid lubricant	1
Defoamer	2
Total	100
Equivalent	388

순으로 정량 배합하였다. 고속분 산 후 진공 탈포 장치를 사용하여 도료 내면에 잔존하는 기포를 제거하였다. 체질부분은 내마모성 증진을 위한 Slip성이 우수하며 표면 저항을 감소시키며 우수한 내열성 특징으로 가지고 있는 BN(Boron

Nitride, 6 $\mu$ m)을 사용하였고 내충격성, 탄성을 보강하고자 동일한 Nano Carbon graphite (40~60nm)를 사용하였다.

### 2.3 캐비테이션 저항성 성능 시험

비테이션 저항성 성능시험은 ASTM G32 (Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus)에 따라 수행하였다. 이 시험 방법은 반복된 Cavity 적용 시 항상 동일한 위치에 적용하기 어렵다거나 수조내 유체 온도가 상승해서 시험 규정 온도 (25°C $\pm$ 2°C)를 유지 하기 어려운 단점이 있어서 정확한 시험을 실시하는데 한계를 갖고 있다. 이를 극복하기 위하여 수조 고정 및 수평 조절 Unit을 설치하고 시험 위치 Guide를 추가적으로 설치해서 동일한 위치에 Cavity를 적용할 수 있도록 보완하였다. 그리고 2중 온도 유지 장치 및 온도 Monitoring Unit을 추가로 설치해서 항상 규정 온도를

Table 3 Composition of prepolymer sample

Sample #	sample 1	sample 2	sample 3	sample 4
Composition	Prepolymer 1 + hardener	Prepolymer 3 + hardener	Prepolymer 4 + hardener	Prepolymer 2 + hardener

유지할 수 있도록 보완하였다.

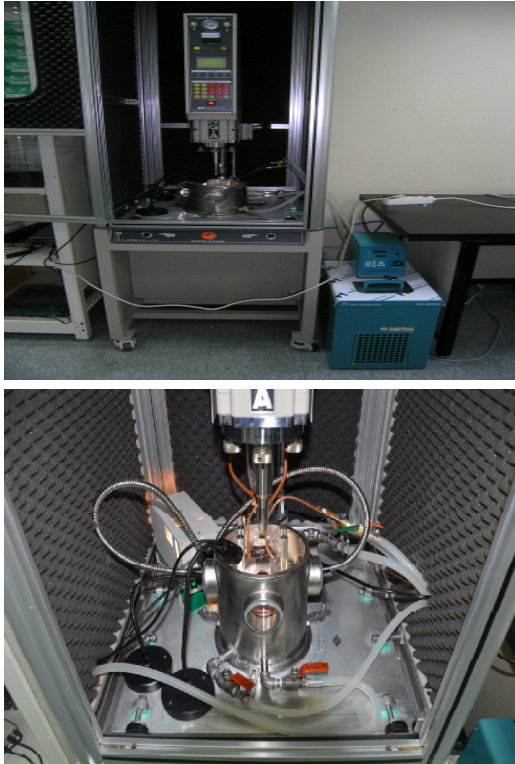


Fig. 1. Photograph of cavitation erosion test equipment

보완된 ASTM G32 캐비테이션 저항성 성능시험은 Cavity 적용 전과 후의 시편 무게를 소수점 4째 자리까지 측정하여 무게의 감량에 의해 결과를 확인하는 방법으로 정밀한 무게의 측정 및 무게에 영향을 주는 요인을 최소화하여 정확한 결과를 획득하는 것이 중요하다. 따라서 무게에 영향을 주는 인자에 대해 사전평가를 실시하여, 시험 시편을 초음파 세정(상온 10분), 수분 제거, 시편 건조, 진공 데시케이터 보관(-0.4bar, 상온 1시간) 등의 시험 절차로 무게 측정에 미치는 외적 요인을 가능한 최소화 하였다. 또 다른 중요한 요인으로 상대 습도로 시편의 무게 측정에 큰 영향을 미친다. 상대습도가 높아지면, 공기 중의 수분에 의해 무게 증가의 가능성이 높다. 따라서 무게 측정시의 상대 습도를 60%이하로 유지하며, 시편의 무게 측정 전 외기 노출을 최소화 하여야 한다.

### 3. 실험결과

#### 3.1. Polyol 종류에 따른 도료의 물성 비교

우레탄 Prepolymer 합성을 위해서 우레탄과 Methylene diphenyl diisocyanate, 경화제를 첨가한 후 Polyol의 종류에 따라 물성을 비교하였다. Table 4와 같이 PPG를 첨가한 경우 점도가 2,100 mPa.s 이었으며 PCL-1을 첨가한 경우 2,270 mPa.s, PCL-2를 첨가한 경우에는 2,400 mPa.s, PCD를 첨가한 경우 8,000 mPa.s 으로 PCD를 첨가한 경우가 가장 높았다. 비중은 Polyol 종류에 따른 차이가 크게 나타나지 않는 것으로 나타났다. 인장 강도는 PCD 를 첨가한 경우 15.1 N/mm<sup>2</sup> 으로 가장 높게 나타났다. 신율은 PCL-2를 첨가한 경우에 가장 높게 나타났다. 경도는 PCD를 첨가한 도료에서 가장 높게 나타났으며 PCL-1을 첨가한 도료는 다음으로 높게 나타나 캐비테이션에 대한 저항성이 높을 것으로 예상된다. 흡수율은 PPG를 첨가한 경우가 가장 높게 나타났으며 경도가 높은 sample 2 와 sample 4에서 낮은 흡수율을 보였다. 내마모성은 PCD를 첨가한 경우 다른 종류의 Polyol을 첨가한 경우에 비해 3배 가까이 높게 나타났으며 PCL-1과 PCL-2를 첨가한 경우는 다음으로 서로 유사하게 나타났다.

#### 3.2 도료의 캐비테이션 저항성 평가

Prepolymer의 분자량을 2,000으로 제조하여 Polyol을 첨가한 시료의 캐비테이션 저항성 평가를 실시하였다. 캐비테이션 적용 후 표면 균열은 모든 시편에서 확인되지 않았으며 분자량이 2,000 이하의 경우에서 보다 균열 발생이 억제되었다. Table 5 에 정리된 캐비테이션 저항성 성능 시험결과에서 누적 침식 깊이가 50  $\mu$ m 까지 도달하는데 소요되는 시간을 비교해 보면 Polyol 종류 중 현저하게 높은 캐비테이션 저항성을 나타낸 시료는 sample 4이며 PCD를 첨가한 시료로 관찰되었다. Table 4에 정리된 각 시료의 물리적 특성에서 점도를 비교해보면 sample 4sms 다른 sample 과 비교해서 상대적으로 고점도이어서 spray작업이 용이하지 않아 도료화에 어려움이 있을 것으로 판단되었다. 따라서 상대적으로 저점도이면서 캐비테이션 저항성이 높게 나타낸 PCL-1을 첨가하여 제조한 sample 2가 적절한 것으로 선정하였다.

Table 4 Physical properties of paint sample

Physical property	Test method	sample 1	sample 2	sample 3	sample 4
Prepolymer viscosity (mPa)	ASTM 2196	2100	2270	2400	8000
Hardener viscosity (mPa)	ASTM 2196	3090	3090	3090	3090
Prepolymer Specific gravity (g/cm <sup>3</sup> , 20°C)	ASTM D1479	1.12	1.17	1.15	1.14
Hardener Specific gravity (g/cm <sup>3</sup> , 20°C)	ASTM D1479	1.12	1.12	1.12	1.12
Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	KSM 6518	9.4	10.1	9.2	15.1
Elongation (%)	KSM 6518	150	135	160	153
Hardness	ASTM D2240	87	88	82	92
Water absorption ratio (%)	ASTM D570	0.71	0.4	0.53	0.34
Wear resistance	ASTM D4060	2.4	3.4	3.5	9.5

Table 5. Result of cavitation erosion test

Sample	t <sub>50</sub> (min)	Surface	Prepolymer	Hardener	Note
1	172	no crack	MDI+PPG	PCL-2	Prepolymer molecular weight 2000
2	186	no crack	MDI+PCL-1	PCL-2	Prepolymer molecular weight 2000
3	157	no crack	MDI+PCL-2	PCL-2	Prepolymer molecular weight 2000
4	332	no crack	MDI+PCD	PCL-2	Prepolymer molecular weight 2000

t<sub>50</sub>: time taken to reach 50 $\mu$ m of CMDE (Cumulative Mean Depth of Erosion)

### 3.3. 캐비테이션 저항성 평가후의 표면상태 비교

캐비테이션 저항성이 높은 것으로 선정된 sample 2 에 대하여 캐비테이션 저항성 평가전에 SEM 으로 촬영된 표면이 Fig 2에 잘 나타나 있다. sample 2 의 SEM 사진을 보면 표면 일부에 작은 기공이 있는 것을 알 수 있으며 좀 더 확대하여 관찰한 결과 일부 불균일한 면을 찾아볼 수 있다. Sample 2 에 대하여 캐비테이션 저항성 평가 후의 표면을

보면 캐비테이션 저항성 평가전보다 기공의 침식이 깊어짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 cavity 폭발 적용 시 기공 주위 및 하부로의 추가적인 침식 및 균열이 진행되는 것을 알 수 있고 지속적으로 캐비테이션에 노출 시 캐비테이션 저항 성능을 저하시키는 요인으로 작용할 것으로 예상할 수 있다.

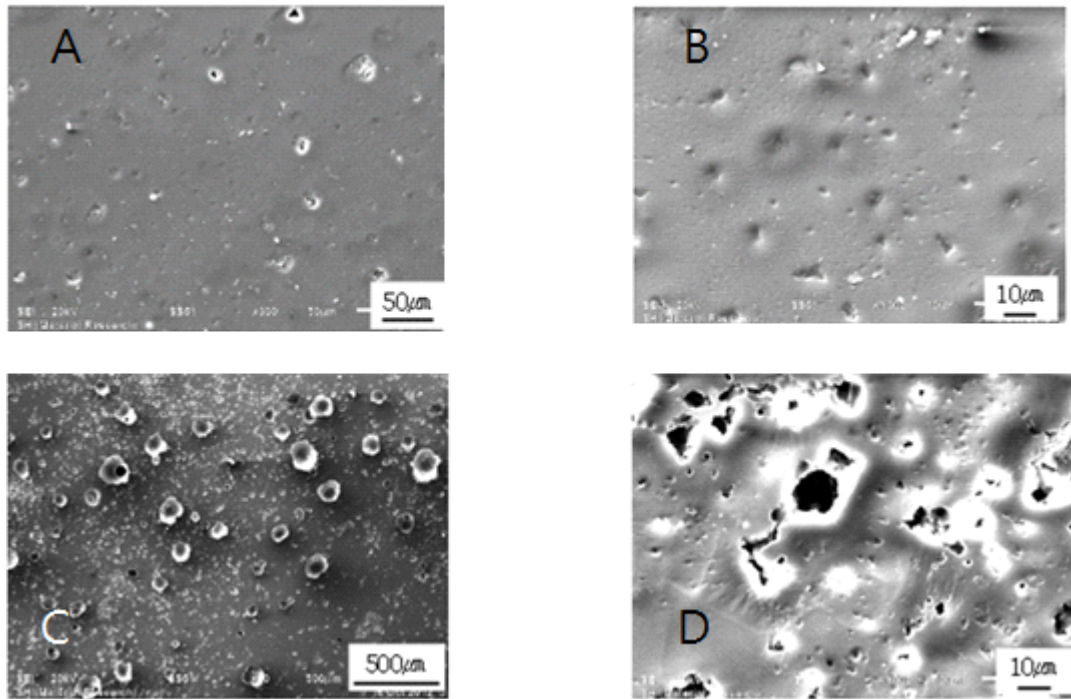


Fig. 2. Scanning Electron Microscope of polymer surface before (A & B) and after (C & D) cavitation test

#### 4. 결론

캐비테이션에 의한 응력 부식에 강한 도료를 개발하기 위하여 우레탄 수지에 내마모 성능을 향상시키기 위한 목적으로 Polypropylene glycol(PPG), Polycarbonate diol(PCD), Polycaprolactone polyol(PCL-1), Polycaprolactone-tetramethyleneglycolether polyol(PCL-2) 등 4가지 종류의 Polyol을 첨가하여 물성과 캐비테이션에 대한 저항성 등을 비교하였다

합성된 도료의 물성을 비교한 결과 Polyol 중에서는 PCD를 첨가한 경우 경도와 내마모성이 높아 캐비테이션 저항성이 높을 수 있는 물성을 가진 것으로 나타났으나 고점도를 가지고 있어서 도료화에 어려움이 있을 것으로 예상되어 점도가 낮은 PCL-1이 적절한 첨가제로 선정하였다. PCL-1이 첨가된 도료의 캐비테이션 저항성을 평가한 결과 50 µm 까지 도달하는데 소요되는 시간이 186 분으로 양호하게 나타났으며 SEM 이용 표면 관찰을 통해 캐비테이션 적용 후 기공의

침식이 깊어짐을 알 수 있었고 추가적인 침식이나 균열이 진행될 수 있음을 발견하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### References

1. Bu-Geun Paik, Kyung-Youl Kim, Jong-Woo Ahn, Sunho Park, Jaekyung Heo and Byeong-Seok, Cavitation Observation and Visualization of the Gap Flows on a Rudder Influenced by Propeller Slipstream and Hull Wakes, *Journal of the Society of Naval Architects of Korea*, Vol. 45, No. 3, 2008
2. Bu-Geun Paik, Kyung-Youl Kim, Ki-Sup

- Kim, Tae-Gyu Kim, Kyung-Rae Kim, Young-Hun Jang and Sang-Uk Lee, Development of New Cavitation Erosion Test Method for Analyzing the Durability of Erosion Resistance Paint, *Journal of the Society of Naval Architects of Korea*, **Vol. 47**, No. 2, 2010
3. Shaoshi Dai, Bassam A. Younis, Liping Sun, Large-Eddy Simulations of cavitation in a square surface cavity, *Applied Mathematical Modelling*, 2014
  4. G.L. Garcia, V. Lopez-Rios, A. Espinosa, J. Abenojar, F. Velasco, A.Toro, Cavitation resistance of epoxy-based multilayer coatings: Surface damage and crack growth kinetics during the incubation stage, *Wear*, **Vol. 316**, 2014
  5. Shuji Hattori, Norihiro Mikami, Cavitation erosion resistance of stellite alloy weld overlays, *Wear*, **Vol. 267**, 2009
  6. J.T.Chang, C.H.Yeh, J.L.He, K.C.Chen, Cavitation erosion and corrosion behavior of Ni-Al intermetallic coatings, *Wear*, **Vol. 255**, 2003
  7. Bin Liu, Jun Cai, Xiulan Huai, Heat transfer with the growth and collapse of cavitation bubble between two parallel heated walls, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **Vol. 78**, 2014
  8. Matevz Dular, Bernd Bachert, Bernd Stoffel, Brane Sirok, Relationship between cavitation structures and cavitation damage, *Wear*, **Vol. 257**, 2004
  9. ZHAO Wei-guo, ZHANG Ling-xin, NUMERICAL SIMULATION OF CAVITATION FLOW UNDER HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE, *Journal of Hydrodynamics*, **Vol. 23(3)**, 2011
  10. Bu-Geun Paik, Kyung-Youl Kim, Ki-Sup Kim, Sunho Park, JaeKyung Heo, Byeong-Seok Yu, Influence of propeller wake sheet on rubber gap flow and gap cavitation, *Ocean Engineering*, **Vol. 37**, 2010
  11. Bu-Geun Paik, Gun-Do Kim, Kyung-Youl Kim, Han-Shin Seol, Beom-Soo Hyun, Sang-Gab Lee, Young-Rae Jung, Investigation on the performance characteristics of the flexible propellers, *Ocean Engineering*, **Vol. 73**, 2013
  12. Polymer impellers set to beat cavitation wear, *WORLD PUMPS*, October 2013
  13. Gil-Hwan Choi, Bong-Jun Chang and Dae-Seung Cho, Cavitation Test at High Reynolds Number Using a Partial Propeller Blade Model, *Journal of the Society of Naval Architects of Korea*, **Vol. 46**, No. 6, 2009
  14. C.P. Qin, Y.G. Zheng, R. Wei, 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*, **Vol. 201**, 2010
  15. Changmin Lee, Junkeun Oh and Shin Hyun Rhee, Two-dimensional Model Tests for Rubber Gap Cavitation and Suppression Devices, *Journal of the Society of Naval Architects of Korea*, **Vol. 47**, No. 2, 2010