

스테인레스강 316L 상의 New Austrian Tunneling Method Coatings의 수지에 관한 기계적 특성

이주엽^{1*} · 성완모² · 김주한³ · 성민정⁴ · 김기준^{5†}

¹중원대학교 소방방재공학전공, 교수

²대진대학교 공과대학 화학공학과, 교수

³대진대학교 공과대학 화학공학과, 대학원생

⁴대진대학교 공과대학 화학공학과, 대학원생

⁵대진대학교 공과대학 화학공학과, 교수

(2020년 8월 5일 접수: 2020년 8월 28일 수정: 2020년 8월 30일 채택)

Mechanical Properties on Resin of New Austrian Tunneling Coatings on Stainless Steel 316L

Jooyoub Lee^{1*} · Sung Wanmo² · Kim Joohan³ · Seong Minjeong⁴ · Kim Ki-Jun^{5†}

¹Department of Fire and Disaster Prevention Engineering Jungwon University

²Department of Chemical Engineering, DaeJin University, Pocheon

(Received August 5, 2020; Revised August 28, 2020; Accepted August 30, 2020)

요 약 : 스테인레스 스틸에 대한 합성된 폴리우레탄-에폭시 수지의 기계적 특성은 SEM, FT-IR, 인장특성, 그리고 EIS에 의한 특정질량손실량, 입도분석 등에 의해 물성을 측정하였다. 친환경적인 NATM 도료에 관한 관심이 고조됨에 따라 스테인레스 등의 금속에 코팅하는 무용제 도료를 합성하였다. 폴리올, IPDI, 충진제, 실리콘 계면활성제, 촉매 등이 함유된 기존 중방식수지보다 폴리올, MDI, 충진제, 실리콘 계면활성제, 촉매가 함유되어 합성된 중방식수지의 도료가 온도변화에 따른 인장강도가 증가하였고, 전해성이 높은 용액 속에서 저형력이 크게 측정되었으며, 내구력과 강도가 양호하였다. 견고한 NATM 수지의 기계적 특성은 가교와 부식환경의 차단력이 증가함에 따라 강도가 증가하였다. 결론적으로 중방식의 가교된 미세조직은 방청코팅이 어려운 스테인레스 스틸 같은 금속물질 코팅에도 좋은 실험 결과를 보여주었다.

주제어 : 폴리우레탄, NATM 코팅, 스테인리스 코팅, 부식방지, 질량 손실

Abstract : The mechanical properties of NATM resin of synthetic polyurethane-epoxy resin for stainless steel were measured by SEM, FT-IR, tensile properties, and specific mass loss by EIS analysis, etc. As interest in eco-friendly medium coatings increased, the Heavy duty coatings were

[†]Corresponding author

(E-mail: kjkim@daejin.ac.kr)

synthesized for various metals such as stainless steel composed of Polyol, MDI, water bored Epoxy resin, filling agent, silicon surfactant, catalyst etc. The coatings of synthetic NATM resin were increased tensile strength due to various temperature change, and the low-Specific Mass Loss was measured in a highly electrolytic solution. In conclusion, the NATM coatings composed of polyurethane and waterbored Epoxy, polyurea resin were synthetic microstructure with cross linkage can be good material for coating of anticorrosion of metal substrates such as stainless steel.

Keywords : polyurethane resin, NATM coatings, stainless coating, anticorrosion, Specific Mass Loss

1. 서론

New Austrian Tunneling Method(NATM) 공법은 터널을 굴착하기 위한 공법 중 하나로, 1956년 오스트리아에서 개발되었으며 1962년 국제암반학회에서 NATM이라 명명하였다.

굴착한 터널 안쪽 천장과 터널 벽면에 2~3m 길이의 고정봉을 일정 간격으로 박은 후 그 위에 콘크리트를 입히는 방식으로 암반의 붕괴를 방지하면서 터널을 뚫는 굴착방법으로 다른 터널 굴착법과 달리 양방향에서 공사가 가능하다. 또한 암반 등의 지반 자체를 주지보재로(main supports) 활용함으로써 터널의 내구성이 좋고 H 빔과 같은 가설용 지보강재가 필요하지 않다는 점에서 경제성이 높다. 그리고 토질과 지반의 영향을 거의 받지 않아 지질이 단단한 바위 층의 산악터널에서부터 도시의 지하터널까지 그 활용 범위가 넓다. 특히 도심 지하철공사에서 미관과 교통소통을 위해 개착식보다 이 공법이 많이 채택되고 있으며, 우리나라와 같이 산악이 많은 지형에 적합하여 1983년 도입되어 지하철공사에 사용되었으며, 대부분의 터널공사, 최근에는 땅속 내벽에 콘크리트를 뿜어 고착시키는 기법으로 시공하여, 해저 등의 땅속에 로트 볼트(lot bolt)를 박아 넣는 NATM 공법이 보급되고 있다.

NATM도료는 중대 재해를 막는 터널 지보공(tunnel timbering)의 필수적인 요소로 천공시 새어 나오는 물을 막는 수지(chemical anchor resin, shotcrete)로 매우 중요하다. 뿐만 아니라, 중방식도료로 사용되는데 철재 구조물 표면처리에 “Heavy Duty coatings” 또는 “High Performance coatings” 용어로 사용되어 왔으며 교량, 해상구조물, 발전설비, 각종 플랜트의 대형 구조물, 선박, 컨테이너 등의 심한 부식환경에 놓여 있는 철구조물들의 부식 또는 방청 도료로서

내구성과 미관을 향상시키는 코팅방법이다. 이는 장기간에 걸쳐서 심한 부식환경에 견딜 수 있는 방식도장 시스템의 총칭으로 기간산업측면과 경제적 측면에 엄청난 기여를 한다. 본 연구에서 NATM 도료를 구체적으로 언급하면 해상, 해중, 해안공업관련 철강 구조물의 부식이 잘 진행되는 환경에서 방청이 될 수 있도록 부착력을 향상시켜 우수한 방청력이 유지되도록 하였다. NATM 도료에 첨가하여 내수성, 내염성, 내산성, 내알칼리성 등의 물성을 함유한 우수한 도료를 합성 개발하고자 하였으며, 경제성과 자연 친화적인 수지개발이 동반되는 연구가 주 목적이다.

또한 고가인 항공기 동체에 풍화로 인한 산화 및 침식작용으로부터 보호하기 위한 도료가 대부분 수입에 의존되고 있는데, 이를 대체하여 사용될 뿐만 아니라 수중 파이프 라인의 부식보호를 위한 수지에 이르기까지 가혹한 부식환경에 처해 있는 모든 해상구조물을 보호하는 수지에 적용코자 본 연구의 큰 의의가 있다.

NATM 도료에는 부식을 방지하기 위해 산소나 물이 통과될 수 없도록 부착력이 강력한 상태, 즉 내이온 투과성이 우수하여 아황산가스, 탄산가스, 염화물, 유산염, 탄산염 등이 철강류의 부식을 촉진하는 원인의 유해물이기에 철강류에 접촉되지 않도록 해야 한다.

그리하여 도막의 경도와 탄성이 양호한 수지로서 충격이나 마찰에 따라 도막에 상처, 결함 등이 발생되지 않는 물리적 성질을 부여하도록 해야 한다. 도장초기에는 방청효과가 우수하지만, 비, 바람, 햇빛, 해수 등에 장시간 노출되면 침투력이 저하되어 부착력, 내후성과 내구성이 떨어지기 마련이다.

따라서 NATM 도료는 철강 구조물의 강도상 취약부 또는 손상부를 전기용접이 아닌 방식으로 보수하는 신기술 도료이다. 선박이나 배수갑문 등

뿐만 아니라 모든 철강제품의 도장공법에 따른 최적도장 등에 적용되는 수지를 합성하여 방청성, 내수성, 내습성, 내이온성, 내산성, 내알칼리성, 내환경성에서 충분히 만족되도록 하고 경도, 부착력, 내충격성, 내마모성, 내굴곡성이 우수하여야 하며, 어패류부착으로 도막파손이 유발촉진되고, 홍수시도 부유물의 충격에 의한 도막손상 등이 발생되므로 상대적으로 저항성이 우수한 수지의 물성이 함유되는 것이 중요하다.

이러한 물성 등에 관련된 실험으로 인장력 강도와 부식의 극한 상황 하에서 특정 질량 손실량, 입도분석, 전자현미경으로 측정 확인하였다. NATM 수지는 철강 구조물 보수보강용 수중경화성 폴리우레탄 수지(polyurethane resin)를 사용하는데, 기존의 유기 용매를 사용하는 폴리우레탄 수지의 개량형으로 철강 도료용뿐만 아니라 암반의 공극과 Rock-bolt의 접착에도 사용한다 [1]. 또한 지하철, 철도, 도로 지중선공사의 터널 굴착시 암반보강 및 천공시의 크랙, 공극 등을 폴리우레탄 수지와 에폭시 수지, 폴리우레아 수지 계통의 복합레진(hybrid resin)으로 충전시켜 Rock-bolt와 암반사이에 접착력을 크게 강화시킨다. NATM 수지의 연구개발에 의해 철강, 조선용 도료로 사용되어 부식을 방지함은 물론, 건축토목용 고강도 고분자 수지로서 콘크리트의 우수한 균열을 보수할 목적뿐만 아니라, 완충작용으로 수명을 연장시키는 중요한 역할도 수행한다 [6-8]. 또한 금속표면의 부식은 자동차, 선박, 항공기, 교량 등의 많은 분야에서 발생하여 엄청난 경제적 손실이 발생되어 금속 표면의 부식을 방지하는 연구는 매우 중요한 분야이다. 산업에 중요한 엔지니어링 소재인 스테인레스 스틸 등의 금속산업은 매년 꾸준한 성장속도를 보여주고 있으나 부식이 발생하고 있어, 이를 해결하면 다양한 금속의 부식내구성이 향상되어 활용이 크게 기대된다. 그리하여 새로운 NATM 고분자 수지는 환경친화적인 수용성 수지로서 접착성, 내후성, 내약품성이 더욱 우수한 내진 고분자 소재로서 대외 경쟁력을 갖출 뿐만 아니라 수입대체 효과 및 시너지 효과가 매우 크므로 개발이 시급한 상황이다. 기존의 NATM 수지는 용제성 수지면서 무기화합물을 포함하여 환경에 매우 치명적 위해요인 등의 문제점을 발생하나, 본 연구에서 이러한 문제점 등을 해결할 수 있는 환경 친화적인 수지를 합성하였다. 합성한 NATM수지(폴리올, IPDI(isophorone diisocyanete), 실리콘 계면

활성제, 충전제(fume silica, Zn미세분말, Al_2O_3 , MgO , $CaCO_3$), 촉매)는 황변현상이 발생되지 않는 장점은 있으나, 수분에 약한 단점으로 인하여 습도가 높은 방청환경에서 시공이 어려워 비용, 인원, 시간의 손실이 매우 컸다. 이러한 개선점들을 해결하고자 폴리올, 4,4-methylenediphenylisocyanate (MDI), 실리콘 계면활성제, 가교제(crosslink agents : diethyltoluene diamine(DETDA), anhydrosorbitol(AHS)), 충전제(fume silica, Zn 미세분말, Al_2O_3 , MgO , $CaCO_3$)를 사용하여 성능향상과 저장 안정성이 양호한 수지를 개발하였다. 본 연구는 이러한 고기능성의 NATM 수지를 개발하기 위하여 강구조물의 보수 보강용으로 활용할 수 있도록 prepolymer를 만들고, 수용성 에폭시 수지, 가교제, 계면활성제, 촉매와 충전제를 첨가한 후에 MDI를 반응시켜 단단한 구획(hard segments)을 갖도록 하였으며, 수용성 에폭시 수지를 복합 수지로 가교화하여 내화학적, 내열성 및 강도를 증가시키는 물론 고강도이면서 내충격성이 양호한 수지를 합성하여 적용하도록 연구하였다.

따라서 폴리우레탄 수지 단독보다 폴리우레탄 수지에 에폭시 수지와 폴리우레아 수지를 가교화하여 합성한 NATM 수지의 물성이 온도 변화에 따른 인장강도(tensile strength)와 부식에 의한 특별 질량 손실량(specific mass loss)이 적음을 측정하였다.

2. 실험

본 논문에서 사용한 폴리올은 Aldrich사의 polyethylene glycol(PEG)400, PPG1000, polyesterpolyol, epoxy resin, polyetherpolyol과 polytetramethylene glycol(PTMG)를 구입하여 사용하였다.

잔존하는 수분을 제거하기 위하여 폴리올을 5 시간동안 100 °C에서 건조한 후에 사용하였다. MDI와 IPDI는 ICI사의 제품을 사용하였다. 촉매인 dibutyltin dilaurate는 Switzerland Fluka사의 제품을 사용하였고 소포제인 실리콘 오일을 다우 코닝사에서 구입하였다. 도료의 보강제(reinforcement agent)인 충전제는 Zn미세분말, Al_2O_3 , $CaCO_3$, MgO , fume silica은 Fluka제품을 사용하였다. DETDA과 AHS 등은 Junsei Chemical사에서 구입하여 사용하였다.

분석기기 Potentiometer는 ysi-5000모델 (Sechang INT. Co), Lab-Line Instrument INC(Germany)사의 모델명 3608의 건조기와 FT-IR 460 plus와 Philips(USA)의 XL-30E SEM을 사용하였다. 인장강도 측정에는 일본 IMADA기기를 사용하여 온도변화에 따른 인장의 영향을 확인하였다. 또한 스테인레스 스틸에 코팅된 NATM 도료의 부착력(adhesive force)은 (주)인스트루먼트 제품 ATA-50을 사용하여 측정하였다.

합성장치에 가열기, 기계적 교반기, 질소, 환류냉각기, 온도계가 장치된 4구 플라스크에 IPDI 또는 MDI를 넣고 질소가스를 주입하면서 65 °C 하에서 교반하면서 PEG-400과 PTMG 등의 폴리올의 용액을 서서히 적가하면서 반응을 진행하였다. 본 연구는 폴리올, Isocyanate prepolymer, 촉매, 소포제, 가교 망상제, 충진제를 사용하여 경질 우레탄 도료를 합성하였다. 폴리우레탄(PU, polyurethane) 수지의 실험에서 가교제의 양을 변화시킴에 따라 기계적 특성을 확인코자 입도분석기(particle size analyzer)와 SEM(모델, IM-150-DM)을 측정하여 영향을 조사하였다. 합성된 수지의 조성은 prepolymer 100 g에 충진제 10 g, 촉매와 소포제 1 g와 MDI 55 g으로 실험하였다. 시편은 샌딩처리된 316L SUS 5×5×0.1 cm 크기로 isopropylalcohol과 아세톤에 각각 세척하여 사용하였다. 시편을 dip coating하여 150 °C의 오븐에서 2시간동안 열경화하였다. 필름을 5 cm * 2 cm, 10 g 시편을 만들어 해수 10% HCl과 0.6 mol H₂SO₄ 혼합된 전해액속에서 온도에 따라 부식상태를 측정하였다. 인장 강도 등의 물성을 3회 측정하여 평균값을 얻었다. 도료의 입자크기 분포(particle size

distribution)는 레이저 산란의 Coulter(Miami FL Co., model No. LS230, USA)로 측정하였는데, 폴리우레탄에 에폭시, 폴리우레아 수지가 가교 결합된 수지가 가장 크게 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

FT-IR스펙트럼으로 폴리우레탄 수지, 폴리우레탄에 에폭시, 폴리우레탄에 폴리우레아와 에폭시 수지가 가교 결합된 상태를 측정하였다. 여기에서 스펙트럼은 3,350cm⁻¹ 과 1,530cm⁻¹ 부근에서의 흡수피크는 각각 우레탄 그룹내의 -NH의 신축진동(stretching vibration)과 굽힘진동(bending vibration)으로 인하여 나타난 피크이다. 또한 1,740cm⁻¹ 부근의 흡수피크(absorption peak)는 카르보닐기(carbonyl functional group)의 신축진동이다. 또한 3,000cm⁻¹ 와 2,700cm⁻¹ 에서의 피크는 C-H stretching vibration으로 판단된다.

본 연구의 결과 316L SUS에 대한 NATM 수지에 대한 SEM(scanning electronic microscope)은 Fig. 1의 분석 측정으로 (a)는 polyols + fillers + silicone surfactant + catalyst + MDI이고, (b)는 waterborned epoxy resin, (c) polyols + fillers + silicone surfactant + catalyst + MDI + waterborned epoxy resin의 전자 현미경 그래프로 (c)가 코팅이 잘 되어 표면조직이 더 정밀함을 알 수 있었다.

Fig. 2에서 입도분석을 나타낸 그래프로 입자 직경 40μm에서 입자부피의 크기는 (a), (b), (c), (d) 순으로 측정되었다.

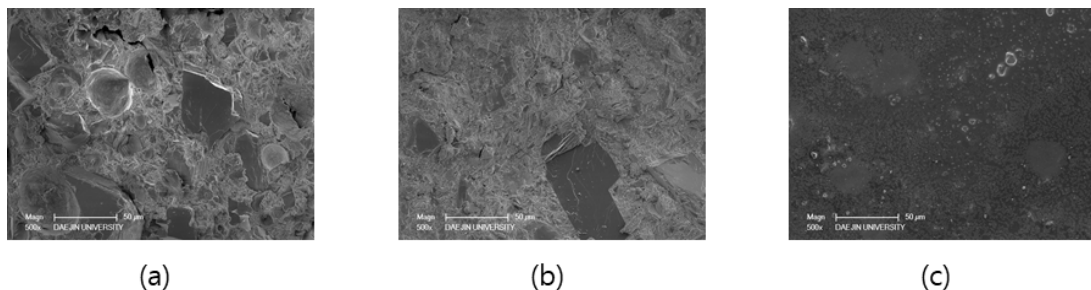


Fig. 1. Photographs of Scanning Electronic Microscopes of NATM resin, (a) polyurethane + polyurea, (b) polyurethane + epoxy resin, (c) polyurethane + polyurea + epoxy resin.

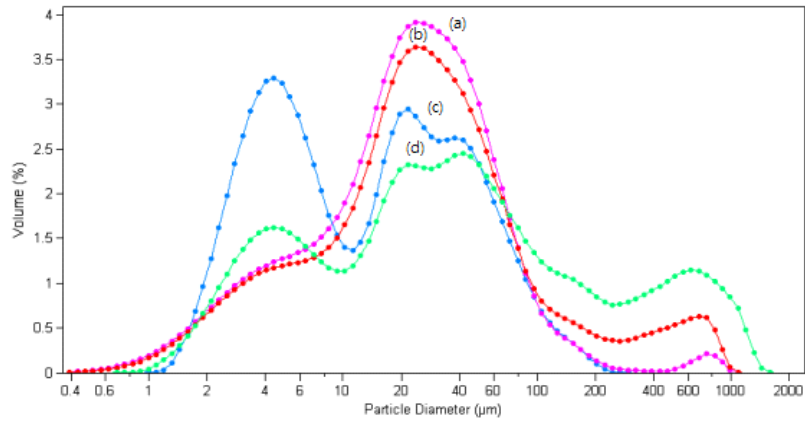


Fig. 2. Particles size distribution of coating on 316L SUS with different composites, (a) polyurethane + polyurea + epoxy resin, (b) polyurethane + epoxy resin, (c) polyurethane + polyurea resin, (d) polyurethane resin.

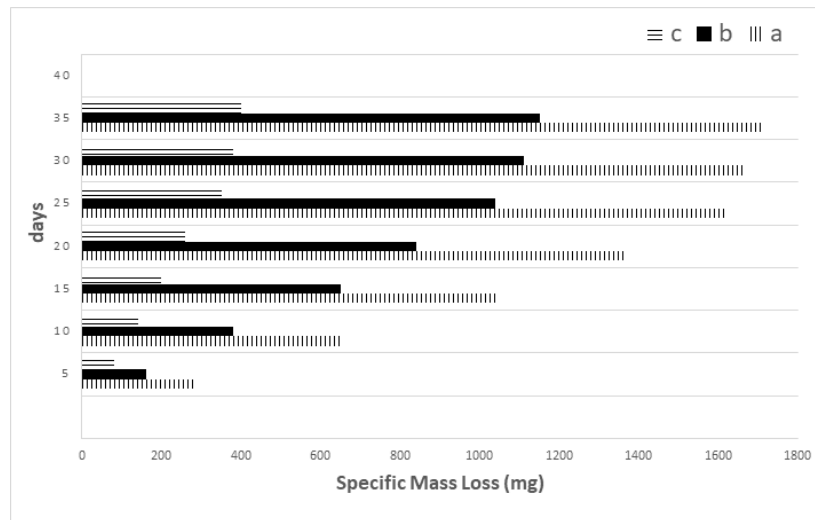


Fig. 3. Specific mass loss of coatings film versus days in solution of 10% HCl and 0.6 mol H₂SO₄: (a) polyurethane + polyurea resin, (b) polyurethane + epoxy resin, (c) polyurethane + polyurea resin + epoxy resin.

위 Fig. 3에서 각 필름을 5 cm * 2 cm, 10 g 시편을 만들어 해수 10% HCl와 0.6 mol H₂SO₄ 혼합된 전해액속에서 온도 25 °C의 항온 항습 상태에서 질량 손실량을 측정하였다. 질량 손실량은 측정결과 (a), (b), (c) 순으로 감소량이 적게 나타났다.

Fig. 4는 316L SUS 시편을 딥코팅하여 150°C 하에서 2시간 동안 열경화시킨 후에 전해질 용액

10% HCl 와 0.6 mol H₂SO₄를 혼합한 용액, 즉 부식이 가장 잘 생성되는 조건 하에서 30일 동안 Potentiometer로 증방식 수지의 coatings resistance 측정한 실험 그래프이다.

여기에서 (a)는 polyols + MDI + fillers + silicone surfactant + catalyst + waterbored epoxy resin, (b) polyols + MDI + fillers + silicone surfactant + catalyst, (c) waterbored

epoxy resin의 coatings resistance로서 (a)경우가 316L SUS 표면에 부착력이 양호하여 전기적인 부식저항력이 우수할 것으로 사료된다.

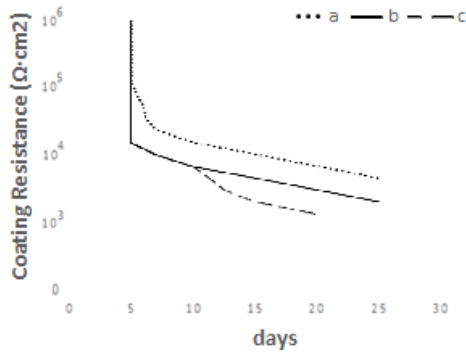


Fig. 4. Coating resistance versus days in solution of 10% HCl and 0.6 mol H₂SO₄ by potentiometer measurement of 316L SUS coatings of heavy duty resin: (a) polyurethane + polyurea resin, (b) polyurethane + epoxy resin, (c) polyurethane + polyurea resin + epoxy resin.

Fig. 5은 여러 온도 변화에 따른 인장강도를 측정하여 그래프로써 316L SUS에 NATM 도료를 코팅한 후에 건조기에 150°C, 2 시간 동안 열 경화시킨 상태에서 측정하였다. 폴리우레탄과 에폭시 수지와 폴리우레아 수지가 교차 가교됨에 따라 (a), (b), (c)순으로 인장강도가 가장 크게 낮아짐을 알 수 있었다.

따라서 316L SUS 표면에 환경친화적인 NATM 수지를 코팅하여 부식을 방지함에 있어서 폴리올과 MDI의 반응에서 에폭시가 가교 망상구조가 형성됨에 따라 접착력과 강도 등의 기계적 특성이 양호하게 나타낸 것으로 사료된다.

5. 결론

본 연구는 기존 NATM 수지보다 양호한 NATM 수지를 합성하였는데, 폴리올, MDI, 에폭시 수지, 폴리우레아 수지, 충전제, 촉매와 가교제를 사용하여 합성한 도료로서 316L SUS에 dip coating한 후에 150 °C의 오븐에서 2시간동안 열경화하였다. 또한 NATM 공법용 수지에 활용할 수 있는 도료로서 환경 친화적이면서 금속 코팅 등의 여러 산업분야에 활용 가능하다. 이는

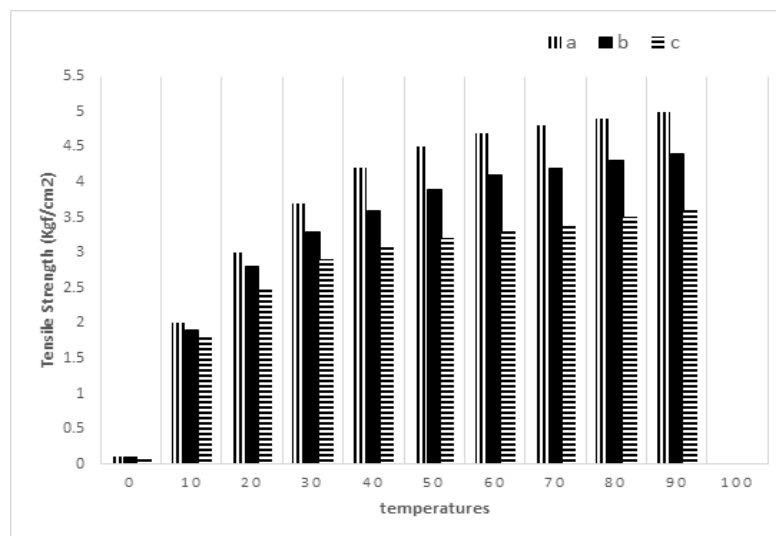


Fig. 5. Tensile strength versus various temperatures after curing 150°C 2 hrs on 316L SUS coatings of heavy duty resin: (a) polyurethane + polyurea resin + epoxy resin, (b) polyurethane + epoxy resin, (c) polyurethane + polyurea resin.

성능과 저장 안정성이 양호한데, 점도변화가 없으며 상온에서 액상으로 장기간 보관할 수 있고, 인장력과 강도가 양호하여 SUS 코팅에 따른 실험 결과는 다음과 같다.

1. NATM 수지 조성 중에서 폴리우레탄 + 폴리우레아 + 에폭시 수지가 가장 양호한 결정 구조를 나타냈으며, 폴리우레탄 + 폴리우레아 혼합 수지보다도 훨씬 규칙적인 결정구조를 형성하였다.
2. 입도 분석의 결과 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리우레아 수지가 교차 가교됨에 따라 입도부피가 크게 나타났다.
3. 폴리올, MDI, 에폭시 수지, 충전제, 촉매, 계면활성제의 NATM 수지의 코팅이 인장 강도가 가장 크게 측정됨을 알 수 있었다.
4. 전해질 용액 10% HCl에 0.6 mol H₂SO₄를 혼합시킨 상태에서 특이 무게 감소량을 측정결과 폴리우레탄 + 폴리우레아 + 에폭시 수지의 경우가 폴리우레탄 + 폴리우레아 수지의 경우와 폴리우레탄 + 에폭시 수지의 경우보다 무게 감소량이 가장 작게 측정되었다.
5. 스테인레스 스틸을 코팅한 NATM 도료의 코팅에서 coatings resistance를 분석해 보면, 폴리우레탄 + 폴리우레아 + 에폭시 수지의 coating resistance 값이 측정된 것은 부식 저항성이 우수할 뿐만 아니라 부착 내 구성과 이온 저항성 우수한 구조임을 확인하였다.

References

1. K. Haruyama, S. Teramoto and Kazuo, Taira, "Tunnelling and Underground Space Technology", Vol. 20, No.2, pp.111, (2005).
2. C. F. Shen, J. Hawari and A. Kamen, *Journal of Chromatography B*, Vol.810, No.15, pp.119, (2004).
3. H. L. Dai, X. Wang, G. X. Xie and X. Y. Wang, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Vol.81, No.9, pp.739, (2004).
4. E. Hodgkinson, *Journal of the Franklin Institute*, Vol.19, No.2, pp.141, (2011).
5. J. Golser, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science & Geomechanics*, Vol.18, No.1, pp.10, (1987).
6. S. Mallakpour and F. "Rafiemanzelat, Reactive and Functional Polymers", Vol.62, No.2, pp.153, (2005).
7. K. A. Oudhoff, F. A. VanDamme, E. P. C. Mes, P. J. Schoenmakers and W. Th. Kok, *Journal of Chromatography A*, Vol.1046, No.13, pp.263, (2004).
8. E. Dominguez-Rosado, J. J. Liggat, C. E. Snape, B. Eling and J. "Pichtel, Polymer Degradation and Stability", Vol.78, No.1, pp.115, (2002).
9. K. Studer, C. Decker, E. Beck and R. Schwalm, *European Polymer Journal*, Vol.41, No.1, pp.157, (2005).
10. H. J. Adler, K. Jahny and B. V. Birnbrich, "Progress in Organic Coatings", Vol.43, No.4, pp.,251 (2001).
11. E. Scoranu, E. G. Hitruc and A. A. Caraculacu, *European Polymer Journal*, Vol.39, No.5, pp.,1051 (2003).
12. R. M. Hill, C. "Opinion in Colloid & Interface Science", Vol.7, No.5, pp.255, (2002).
13. H. J. Liu, L. H. Lin and K. M. Chen, "Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering", Vol.215, No.3, pp.213, (2003).
14. D. Y. Wang, Y. Z. Wang, J. S. Wang, D. Q. Chen, Q. Zhou, B. Yang and W. Y. Li, "Polymer Degradation and Stability", Vol.87, No.1, pp.171, (2005).
15. M. Modesti, N. Baldoin and F. Simioni, *European Polymer Journal*, Vol.34, No.9, pp.1233, (1998).