

돌리를 이용한 도막 부착력 시험의 영향 인자에 관한 연구

백 윤 호[†] · 손 성 모 · 박 충 서

현대중공업 중앙기술원 도장연구실
(2014년 9월 16일 접수, 2014년 10월 14일 수정, 2014년 10월 27일 채택)

A study on affecting factors by using dolly in coating adhesion test

Yun-Ho Back[†], Seong-Mo Son, and Chung-Seo Park

Protective Coating Research Dep't, Industrial Technology Institute, Hyundai Heavy Industries,
1000 Bangeojinsunhwan-doro, Dong-gu, Ulsan, KOREA

(Received September 16, 2014; Revised October 14, 2014; Accepted October 27, 2014)

Establishment of adhesion strength measurement procedure for marine epoxy coatings was conducted in order to ensure reliability of the test results. It was found that (1) the increase in thickness of the substrates would induce increase of pull-off strength. Especially, the increase in adhesion strength with the substrate thickness increment was attributed to the transition of stress mode to the pure tensile mode excluding bending effect. (2) The longer curing time, the higher pull-off strength. It may be due to higher cross-linking density of the coating (3) The pull-off strength increases as coating thickness increases due to the diminishment of bending effect (4) The longer drying time after water immersion, the higher pull-off strength. It may be due to the evaporation of water molecule at the coating-substrate interface.

Keywords : coating, pull-off strength, epoxy, polyamide

1. 서 론

중방식 도장 시스템에서 도장된 도막이 표면 처리된 철 표면과의 부착 거동을 파악하는 것은 도막의 내구 연한을 예상하는데 있어서 중요한 지표이다. 만약 도막이 소지와 충분한 부착력을 가지고 있지 않다면, 그 도막은 조기에 결함이 발생하여 도막 박리, 소지 발청 등의 형태로 진전된다. 따라서 도막 부착력 시험 시 신뢰도 높은 부착력 측정값을 확보하는 것이 중요하며, 이를 위해 부착력 평가 시 영향 인자에 대한 정확한 규명과 부착력 수치의 변화 거동을 파악하는 것은 중요하다.

도막 부착력 평가는 일반적으로 ASTM D4541¹⁾에 제시된 시험법에 따라 수행하며, 시험 방법은 돌리를 이용해 도막에 수직 하중을 가해 도막과 소지의 파단에 따른 최소 인장 응력을 측정한다. 이러한 시험법에 의해 IMO PSPC, NORSOK M501, NACE TG263과 같은 국제 규정에서는

도막 부착력 허용 기준을 Table 1과 같이 규정하고 있다. 이 규정을 검토한 결과, 도막 경화 시간과 도막 두께에 따른 구체적 기준이 없으며, 특히 내수성 시험에 관한 부착력 평가 표준이 없었다. 또한 ISO4624에서는 돌리 주변 커팅(Round Cutting)을 금지하고 있으나, ASTM D4541은 이에 대한 규정도 부재하여, 도막 부착력 평가 시 다양한 영향 인자들에 의해 부착력 차이가 크게 발생할 수 있음을 예상할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 영향인자 중 철판 두께, 경화시간, 도막 두께 및 내수성 시험 후 건조시간 인자가 도막 부착력에 미치는 영향을 평가하였으며, 그 결과를 토대로 최적의 부착력 평가 방법을 정립하였다.

2. 연구방법

도막 부착력에 미치는 다양한 영향 인자 중 철판 두께, 경화시간, 도막 두께 및 내수성 시험 후 건조시간 등의 영향을 평가하기 위해 선박에 범용으로 사용하는 중방식 도료

[†] Corresponding author: bighostel@hhi.co.kr

Table 1. Requirement of coating adhesion according to international specifications

Standard	Substrate thickness	Coating thickness	Criteria
IMO PSPC	3 mm	320 μ m	Adhesion failure > 3.5 MPa Cohesion failure > 3.0 MPa
NORSOK M501	-	280 μ m	Min. 5.0 MPa (Max. 50% reduction from original value)
NACE TG263	6.4 mm	-	Min. 3.4MPa

Table 2. Specimens preparation with film thickness and curing time

Paint(curing type)	Substrate thickness	Coating thickness	Curing time
- Polyamine-cured epoxy	1.6~25mm	320 μ m	Room Temp.: 2weeks
- Polyamine-cured epoxy - Amine-adduct epoxy - Polyamide-cured epoxy	3mm	300 μ m	23 $^{\circ}$ C, 1 ~ 28days
- Polyamine-cured epoxy - Amine-adduct epoxy - Polyamide-cured epoxy	3mm	70~500 μ m	Room Temp.: 2weeks
- Polyamine-cured epoxy	3mm	300 μ m	2weeks at room temp. after 5weeks at immersion

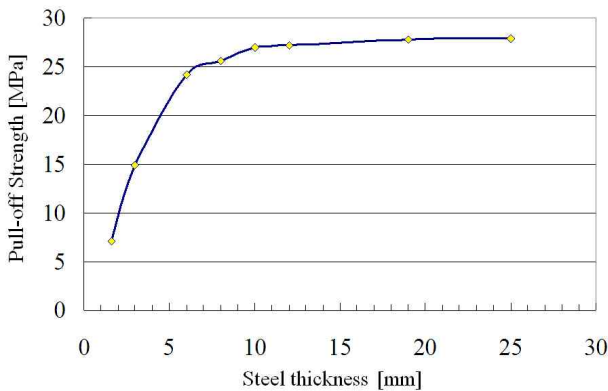


Fig. 1. Coating adhesion with steel thickness

3종(폴리아민, 아민 어덕트, 폴리아마이드 경화 타입)을 선정하였다. 폴리아민 경화형 에폭시(Polyamine-cured epoxy)는 동결기에 빠른 경화 특징이 있고, 아민 어덕트 경화형 에폭시(amine-adduct epoxy)는 아민 블러싱 발생이 적은 장점이 있으며, 폴리아마이드 경화형 에폭시(Polyamide-cured epoxy)는 경화 시간이 비교적 길지만 유연성이 우수한 특징이 있다. 각각의 영향 인자에 대해 시편 및 도막 두께, 그리고 건조 시간에 대한 시편 제작 조건을 Table 2에 정리하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 철판 두께에 따른 도막 부착력 특성

Fig. 1은 PATTI(Pneumatic Adhesion Tensile Test Instrument)를 이용하여 ASTM D4541에 규정된 도막 부착력 시험법을 이용하여 평가한 결과이다. 철판 두께가 증가할수록 부착력 값이 증가 후 철판 두께 10 mm에 이르러 그 값이 수렴하는 경향을 나타내었다. 이는 부착력 평가 시 소지가 휘어지는 현상에 의해 철판이 얇을수록 돌리가 조기에 떨어져 부착력이 측정되기 때문이다. 시편 제작 시 일반적으로 사용하는 3mm시편은 이러한 굽힘(Bending) 영향이 크게 작용하여 본래 도막 부착력의 50% 수준밖에 측정되지 않는다. 이 굽힘에 대한 영향은 이전 연구 자료가 있지만, 철판 두께에 따른 굽힘 영향을 정량적으로 표현하지는 못하였다²⁾.

따라서 본 연구에서는 수직 하중 인가 시 도막에 작용하는 하중 분포를 철판 두께별 유한 요소 분석(Finite Element Analysis)을 통해 해석하였다. Fig. 2(a)는 피스톤에 체결되어 있는 돌리의 단면 이미지이며, Fig. 2(b)는 이를 이용한 해석 모델을 나타내었다. 이 그림에서 돌리 테두리와 부착된 도막 끝단의 라운드(R)는 0.25mm로 가정하였으며, 도막의 고유 물성은 해석에서 고려하지 않았다.

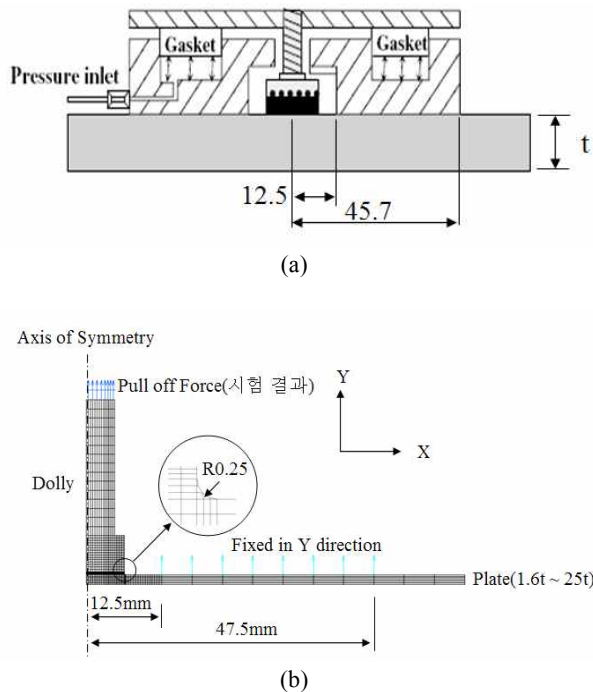


Fig. 2. Finite element analysis of the load distribution applied on dolly's cross-section : (a) dolly's cross-section bolted piston, (b) Finite element analysis model.

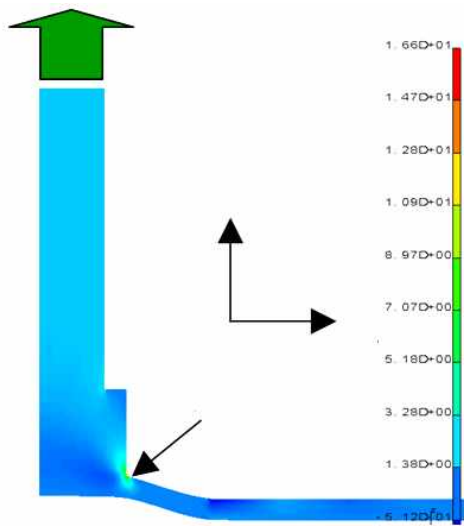


Fig. 3. Stress analysis result of steel thickness, 1.6mm.

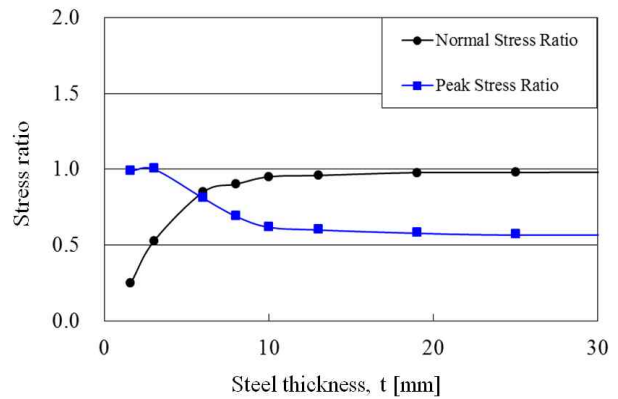


Fig. 4. Stress ratio for normal stress and peak stress vs. Steel thickness.

Fig. 3은 철판 두께 1.6mm에서 돌리의 Y축 방향 응력 (Stress) 분포를 나타낸다. 여기서 도막과 돌리의 탈착은 돌리 모서리에서 시작해 돌리에 인가된 하중이 증가할수록 최대 응력도 증가해 특정점에 도달했을 때 도막 파단이 발생한다고 가정하였다.

이러한 가정에 의해 철판 두께별 도출된 해석 값과 앞에서 언급한 실험값에 대해 식 (1), (2)에서 정의한 바와 같이 노멀라이즈(normalize) 후 Fig. 4에서 보는 것처럼 그래프로 나타내었는데, 수직 응력 비(Normal stress ratio)는 철판 두께가 증가함에 따라 증가 후 수렴한 반면, 최대 응력 비(Peak stress ratio)는 감소 후 수렴함을 알 수 있다.

$$\text{Normal stress ratio} = \frac{\text{Specific adhesion stress}}{\text{Max. adhesion stress}} \quad (1)$$

$$\text{Peak stress ratio} = \frac{\text{Specific peak stress}}{\text{Max. peak stress}} \quad (2)$$

여기서 최대 응력은 식 (3)에서 보는 바와 같이 수직 응력과 굽힘 응력(Bending stress)의 합에 응력 집중 계수(K_t)를 곱한 것으로 정의한 후 굽힘 응력을 구하기 위해서 먼저 미지수인 응력 집중 계수를 구하였다. Table 3에서 철판 두께가 두꺼운 25mm에서는 굽힘 영향을 무시(굽힘 응력→0)할 수 있으므로, 식 (3)에 수직 응력과 최대 응력을 각각 대입하면, K_t 는 3.3이라는 상수가 나온다. 이 상수를 이용해

Table 3. Normal stress and peak stress with steel plate thickness

Plate thickness		1.6	3	6	8	10	13	19	25
Pull-off strength [Kgf/mm ²]	Normal	0.7	1.5	2.5	2.6	2.8	2.8	2.8	2.8
	Peak	16.5	16.7	13.5	11.5	10.3	10	9.6	9.5

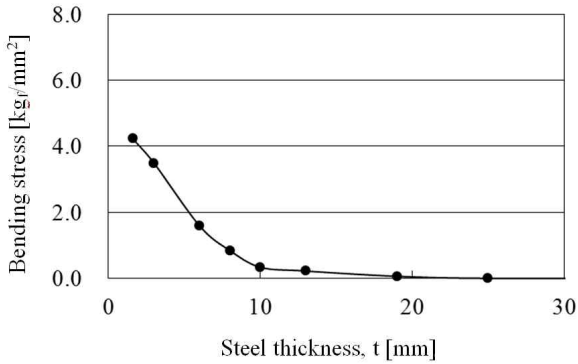


Fig. 5. Bending stress with steel thickness.

철판 두께별 굽힘 응력을 구하면 Fig. 5에서 보는 것처럼 감소 후 수렴하는 곡선을 얻을 수 있다. 이 데이터를 이용하여 회귀 분석(Regression Analysis)을 통해 식 (4)를 도출하였다.

$$\text{Peak stress} = K_t \times (\text{Normal stress} + \text{Bending stress}) \quad (3)$$

$$\text{Bending stress} = 6.475e^{-0.2558t} \quad (4)$$

식 (4)를 통해 철판 두께에 따른 굽힘 응력의 영향을 정량적으로 분석한 후 수직 하중이 존재하지 않는 두께($t \rightarrow 0$), 즉 임계 굽힘 응력(Critical bending stress)을 식 (5)와 같이 6.48 kgf/mm^2 로 구하였다. 또한 굽힘 영향이 존재하지 않는 임계 수직 응력(Critical normal stress)은 두께가 무한대($t \rightarrow \infty$)일 때 2.8 kgf/mm^2 이며 식 (6), (7), (8)에서 보는 바와 같이 각 수치의 영향을 일반화하기 위해 수직 손상(Normal damage), 굽힘 손상(Bending damage), 총 손상(Total damage)을 노멀라이즈 하였으며, 이를 도식화 하면 Fig. 6과 같다. 즉 손상 합계가 1일 때 도막 파단이 발생하는데 이는 돌리를 이용한 부착력 평가시 실제 측정값 외에 굽힘 응력 항목이 포함되어 있어 도막 본래의 부착력은 측정값보다 훨씬 크을 예상할 수 있다. 따라서 굽힘 응력이 실제 도막 부착력에 영향을 미치는 최소 수준을 5%로 가정한다면, 고유한 도막 부착력 평가를 위해서는 최소 10mm 이상의 철판 두께를 사용해야한다.

$$\text{Critical bending stress} = 6.48 \quad (t \rightarrow 0) \quad (5)$$

$$\text{Normal damage} = \frac{\text{Applied normal damage}}{\text{Critical normal damage}} \quad (6)$$

$$\text{Bending damage} = \frac{\text{Applied bending stress}}{\text{Critical bending stress}} \quad (7)$$

$$\text{Total damage} = \text{Normal damage} + \text{Bending damage} \quad (8)$$

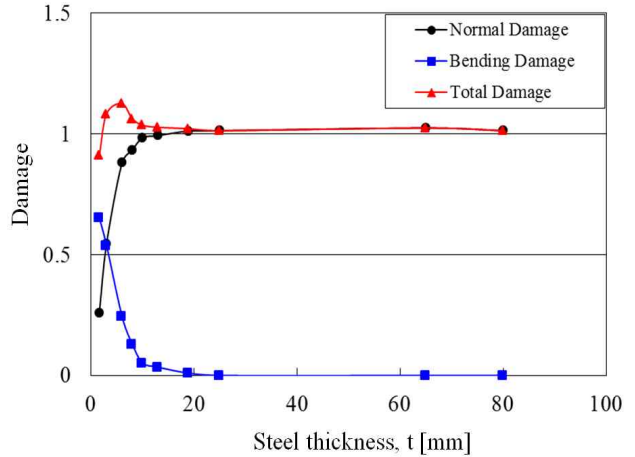


Fig. 6. Coating damage with steel thickness.

3.2 도막 경화 시간에 따른 도막 부착력 특성

중방식 도료에서 사용 빈도가 높은 에폭시 도료 3종을 경화제 타입별로 선정하여 도막 경화 시간별 부착력 평가를 수행하였다. 각 경화 타입별 특성을 살펴보면, 폴리아민(Polyamine) 경화제는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 낮은 분자량(Mw: 300~1,000)으로 인해 에폭시기와의 반응속도가 매우 빠른 반면, 내크랙성이 열세하다는 단점이 있다. 하지만 상대적으로 3,000~5,000의 높은 분자량을 가지는 폴리아마이드(Polyamide) 경화제는 Fig. 8에서 보는 것처럼 분자 체인의 복잡성으로 인해 에폭시기(Epoxy)와의 반응이 지체되어 경화속도가 느리다는 단점이 있지만, 소지와와의 부착력이 우수하고 도막이 유연하여 균열저항성이 뛰어난 장점이 있다³⁾. Fig. 9의 아민 어덕트(Amine-adduct) 경화제는 에폭시기에 아민을 미리 반응시켜 에폭시 수지와 상용성을 높인 경화제로 분자량은 800~1,500으로 폴리아민 경화제와 같이 경화 속도가 빠르며, 고습 조건에서 빈번히 발생하는 아민 블러싱(Amine blushing) 영향을 최소화할 수 있는 경화제이다.

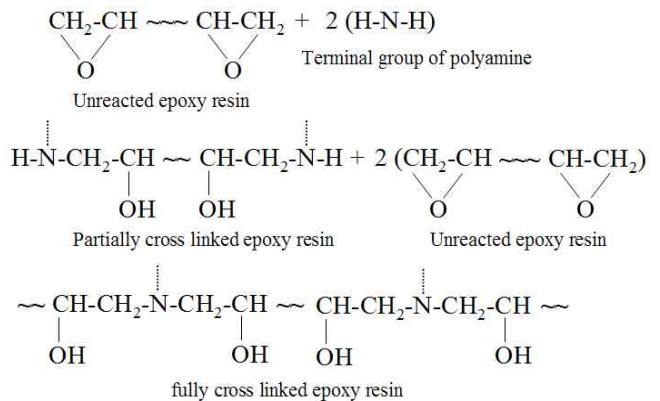


Fig. 7. Reaction mechanism of epoxy and polyamine.

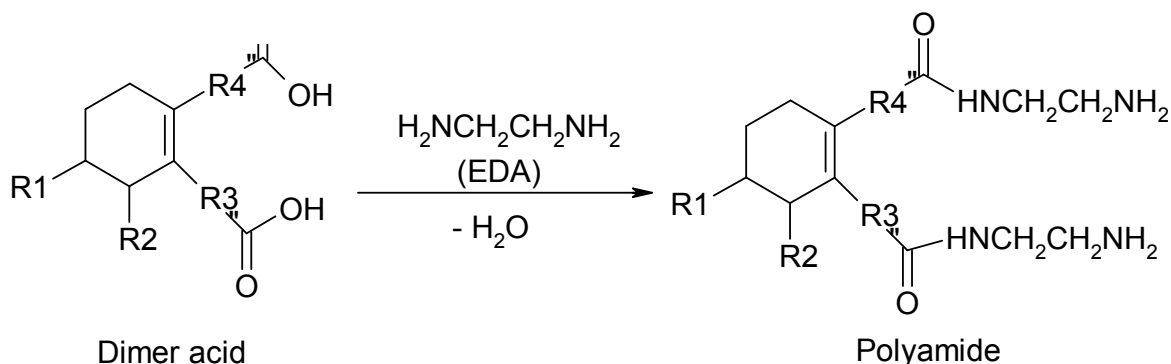


Fig. 8. Molecule structure of polyamide.

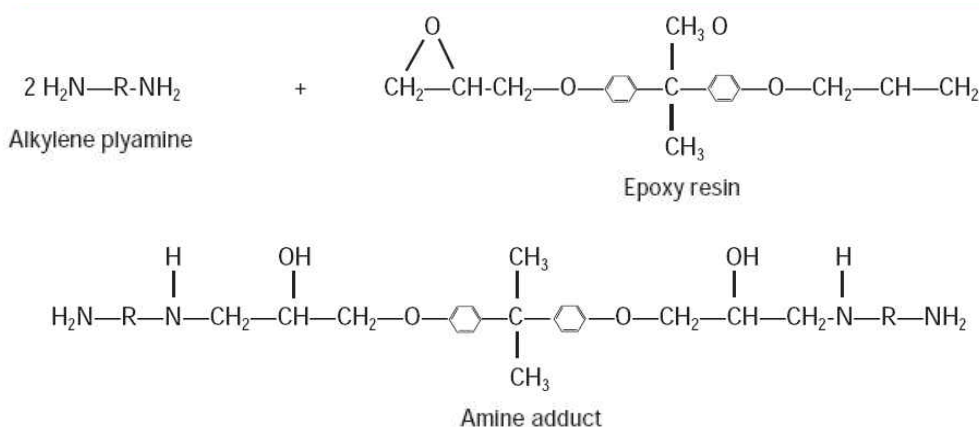


Fig. 9. Molecule structure of amine adduct.

경화시간에 따른 도막 부착력 특성을 Fig. 10에 나타내었다. 폴리아민 경화형 에폭시와 아민 어덕트 경화형 에폭시는 초기 경화 속도가 빨라 건조 2일 후 최대 부착력에 근접하는 결과가 나왔다. 하지만 폴리아마이드 경화형 에폭시는 앞서 언급한 내용과 같이 높은 분자량에 따라 반응 속도가 느려 초기 부착력은 낮았지만 5일 후 8 MPa까지 증가하며, 지속적인 경화로 10 MPa까지 증가하는 경향을 보였다. 따라서 도막 부착력 평가를 위한 타입별 최소 경화 시간은 다음과 같다.

- 폴리 아민형/ 아민 어덕트형 경화 에폭시: 최소 2일
- 폴리 아마이드형 경화 에폭시: 최소 5일

이러한 시간에 따른 도막의 경화도는 고분자 가교 정도에 따라 증가하므로 이차 상전이(Second-order phase transition)라고도 불리는 유리 전이 온도(Tg, glass transition temperature)를 건조 시간에 따라 도막 부착력과 함께 비교 분석하였다. Tg는 비결정성 고분자에 특징적으로 나타나는 것으로 고분자 물질을 구성하는 분자 세그먼트가 회전 혹은 진동하기 시작하는 온도이다. 따라서 가교도가 증가할수록 Tg도 함께 증가하는 특징이 있다⁴⁾.

Fig. 11은 폴리 아민 경화형 에폭시 도료의 건조 시간에 따른 도막 부착력과 Tg를 나타낸 것으로 Tg는 점성 액체에서 점탄성 고체로 전환됨을 반영한다⁵⁾. 이 점탄성 거동은 분자 밀집성에 따른 구조적 변화로 진전한다. 첫 단계는 낮은 분자량의 프리 폴리머(미반응 에폭시 수지와 아민기)가

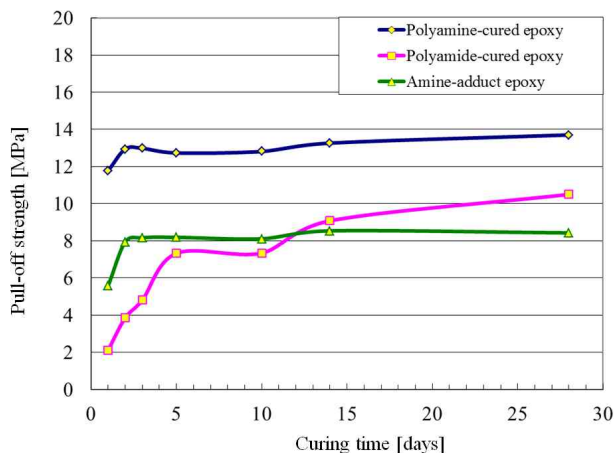


Fig. 10. Coating adhesion with curing time.

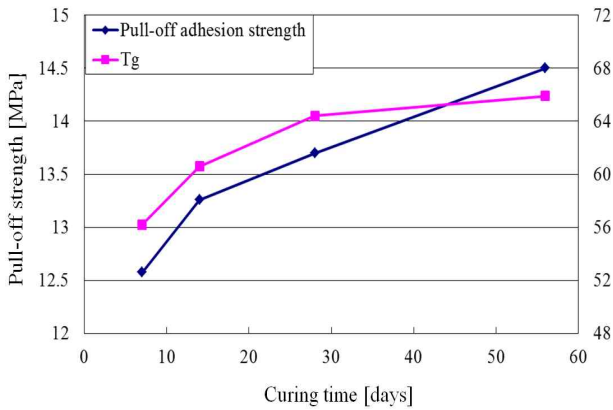


Fig. 11. Coating adhesion and Tg with curing time of polyamine cured epoxy.

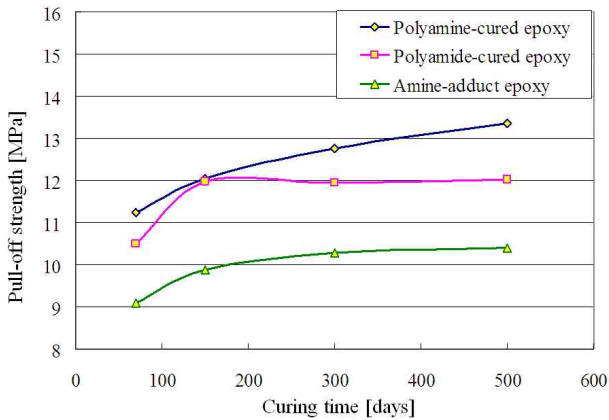


Fig. 12. Coating adhesion with curing days.

반응을 개시할 준비를 한다. 따라서 부분적으로 가교된 에폭시 수지와 미반응 에폭시 수지 사이에서 분자 거동 제한이 발생하여 실질적으로 딱딱한 망상 조직이 형성된다.

그러나 7일이라는 짧은 경화시간에서는 상대적으로 낮은 12.6 MPa의 부착력 값을 가진다. 하지만 지속적인 가교 반응은 더 이상 분자 거동에 영향을 주지 않으며, 결국 Tg는 특정 점으로 수렴한다. 그러므로 56일의 경화 시간에서 부착력은 완전 경화 에폭시의 부착력 값과 동일한 14.5 MPa에 도달하게 되므로 완전 경화된 에폭시의 Tg는 66°C에서 수렴할 것으로 예상된다.

3.3 도막 두께에 따른 도막 부착력 특성

폴리아민형 에폭시 도막 두께를 70, 150, 300, 500 μ m로 선정 후 부착력 평가를 Fig. 12에서 보는 바와 같이 수행하였다. 4단계의 도막 두께 설정 근거는 선박 도장시스템의 경우 엔진룸, 선실부는 주로 70 μ m로 규정되어 있고, 선실외판, 갑판 등 A/C부는 일반적으로 150 μ m, 2회 도장으로 규정되어 있으며 NDFT의 90:10 룰 적용 시 과도막의 형성

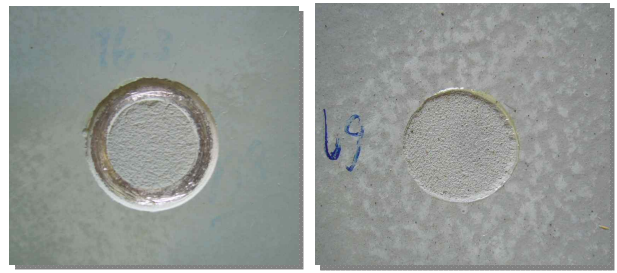


Fig. 13. Round cutting according to ISO 4624(left) and ASTM D4541 (right).

가능성이 높으므로 500 μ m이라는 후(厚) 도막도 함께 평가 항목으로 설정하였다.

도막 두께에 따른 부착력 평가 결과, 도막 두께가 증가할수록 폴리아민 경화형 에폭시, 아민 어덕트 경화형 에폭시 모두 비슷한 경향으로 증가하였다. 이는 '3.1철관 두께별 도막 부착력 특성' 결과와 유사하게 도막의 두께 증가가 소지의 굽힘 저항에 영향을 준 것으로 판단된다. 하지만 폴리아미드 경화형 에폭시는 얇은 도막에서는 증가하는 경향이 있었지만 도막 두께 증가에 따른 변화는 크지 않았다. 이는 앞서 언급한 폴리아미드 고유 물성인 유연성 때문인 것으로 판단된다.

따라서 도막 두께에 따른 부착력 평가는 기본적으로 동일한 두께에서 상대 평가가 수행되어야 하며, 폴리아미드형 경화 에폭시의 경우 최소 150 μ m에서 최대 부착력 값을 확인할 수 있다.

Fig. 13에서 보는 것처럼 ISO 4624⁵⁾에서는 도막 부착력 평가 시 부착력 시험 전 돌리 주변에 있는 도막을 제거하도록 규정하고 있지만, ASTM D4541에서는 도막 훼손을 감안하여 이를 금지하고 있다. 상반된 두 규정의 차이를 알기 위해 도막 두께에 따라 주변 도막 제거(Round Cutting, R.C.) 유무에 따른 도막 부착력 평가를 실시하였다. 그 결과, Fig. 14에서 보는 것처럼 건조 시간과 도막 두께에 따른 차이는 미미하였는데, 이는 에폭시 고유의 브리틀(Brittle)한 특성으로 인한 결과로 예상되며, 에폭시 시스템에서는 R.C.가 도막 부착력에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

3.4 내수성 실험 후 건조 시간에 따른 부착력 특성

해수 침지 시험을 통해 실제 침적된 환경에서의 수분 침투에 따른 도막과 소지의 부착 성능을 평가할 수 있다. 따라서 도막의 내수 성능을 파악하는 것은 도막 수명을 예측하는데 도움을 준다. 이때 내수성 평가시 중요한 영향인자는 해수 침적 시험 후 도막 부착력 시험을 실시하기 전까지의 건조 시간이다. 이 건조 시간이 증가할수록 도막과 소지간의 부착력 회복으로 도막의 고유 내수성에 대한 정보 입수가 어렵기 때문이다.

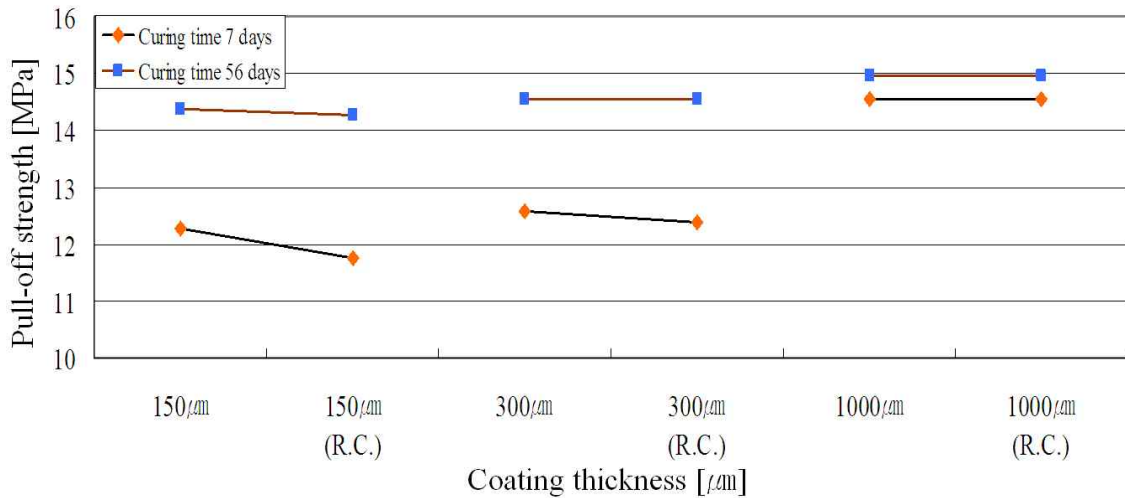


Fig. 14. Adhesion test results with coating thickness.

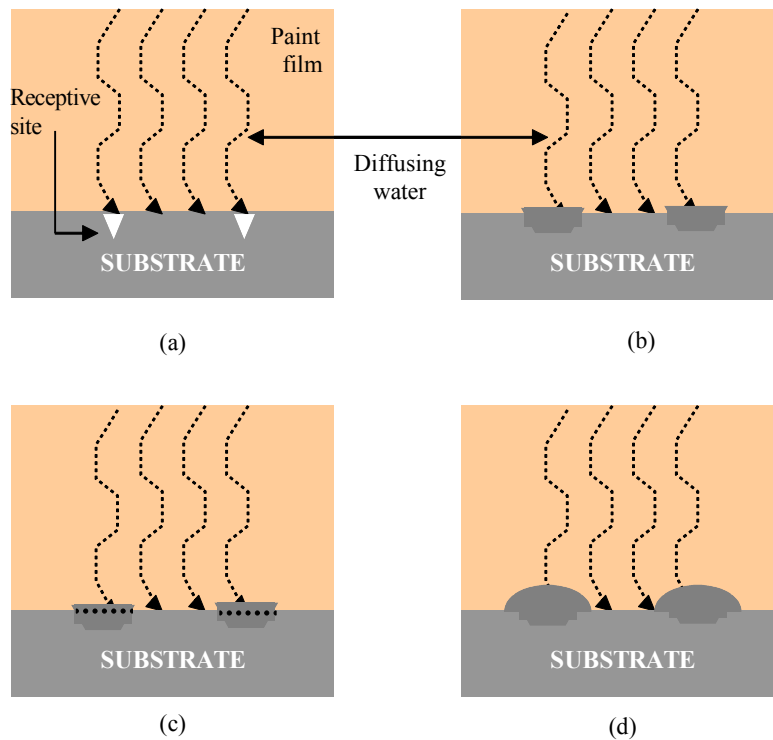


Fig. 15. Water penetration mechanism in coating. (a) Water diffuses through film and condenses onto substrate at some receptive site; (b) Water molecules accumulates at receptive site; (c) Lateral split occurs between layers of water molecules; (d) Deadhesion propagates as more water enters growing blister.

먼저 도막 내 수분 침투 원리를 살펴보면, Fig. 15에서 보는 바와 같이 도막 내 지속적인 물 분자 침투에 의해 Receptive site가 부분적으로 발생하며 지속적인 침투에 의한 응집으로 블리스터가 발생하고, 이는 결국 도막 부착력 저하를 야기시킨다^{7,8)}.

내수성 시험 후 저하된 부착력이 건조 시간에 따라 회복되고 있음을 Fig. 16을 통해 확인하였다. 돌리를 이용한

Pull-off 도막 부착력(ASTM D4541)과 나이프를 이용한 Undercutting 도막 부착력(ASTM D3359) 평가 결과, 모두 24시간까지는 매우 빠른 속도로 부착 회복이 발생하는 것을 알 수 있었다. 특히 돌리의 도막 부착력은 본래 부착력 (14.5 MPa) 대비 초기58%(1 hour)에서 93%(1,200 hours)까지 부착력이 복원됨을 확인하였다.

이러한 평가 기준이 ASTM D870⁹⁾에 명시되어 있지만, 이 규정에서는 침지 실험 후 평가를 색 변화, 블리스트 정도에 대하여 10분 이내로 언급하고 있어 본 연구에서 평가하고자 하는 부착력에 대한 평가 기준은 없다.

내수성 실험 후 건조 기간에 따라 도막 부착력 평가를 실시한 후 돌리의 파단면을 광학 현미경을 통해 분석하였다. 즉 건조 시간이 증가할수록 도막 영역이 증가하여 도막/소지 계면의 부착 회복이 진전됨을 Fig. 17를 통해 확인할 수 있었다.

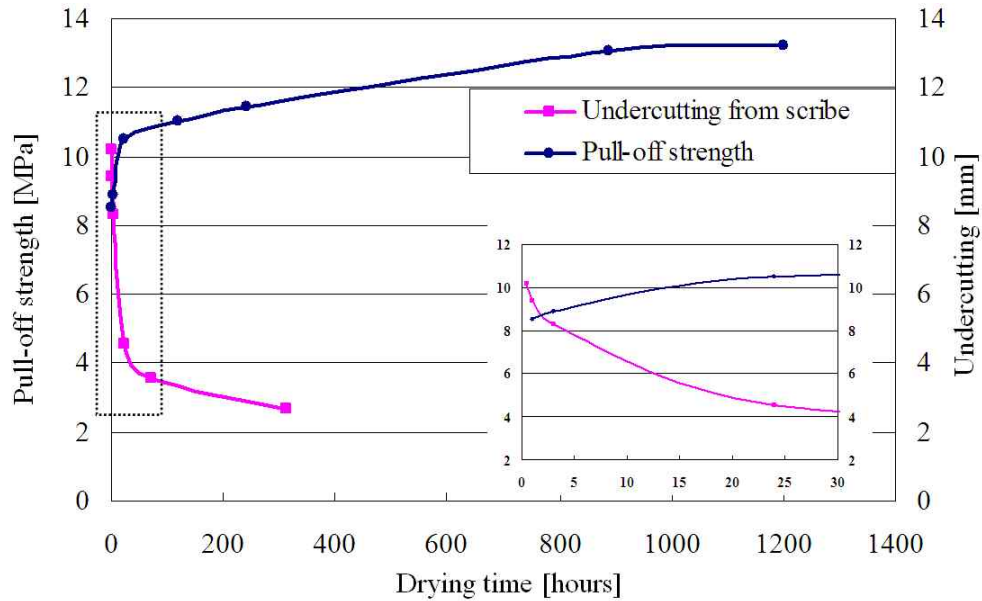


Fig. 16. Coating adhesion with drying time after immersion.

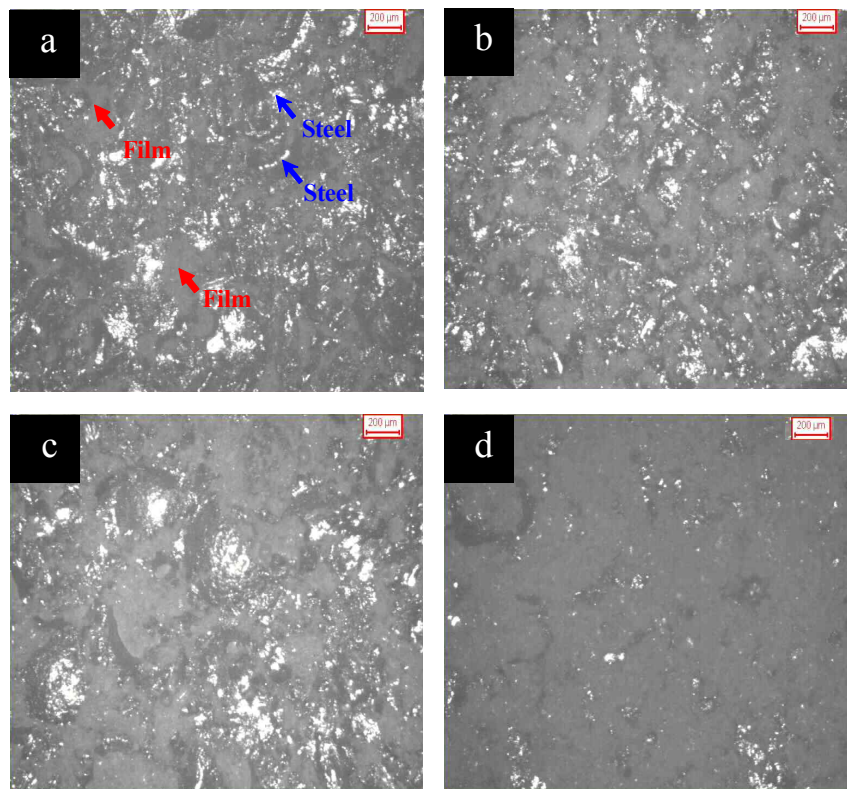


Fig. 17. Fracture surface with drying time after immersion : (a) 1 hour, (b) 120 hours, (c) 240 hours, (d) 1,200 hours.

따라서 도막 부착력 평가 시 부착력 회복을 고려해 Wet pull-off strength와 Dry pull-off strength를 구분하여 평가하는 것이 중요하다. Wet pull-off strength 시험의 경우 24시간내 빠른 회복이 이뤄지므로 신속한 평가를 위해서는 에폭시 접착제가 아닌 순간 접착제를 사용하여 2 ~ 4시간내 평가를 수행해야 하며, Dry pull-off strength 시험은 부착 회복이 완만하게 진행되는 시점인 24시간 이후 평가가 진행되어야 한다.

4. 결론

도막 부착력 시험 결과의 신뢰성 향상을 목적으로 도막 부착력에 미치는 영향 인자 규명 연구를 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도막 부착력은 소지 철판 두께에 따라 증가하며 두께 10mm 이상에서 굽힘 효과가 소멸되어 최대치에 수렴하였다. 따라서 굽힘 응력이 실제 도막 부착력에 미치는 영향을 최소 수준 5%로 가정한다면, 고유한 도막 부착력 평가를 위해서는 최소 10mm 이상의 철판 두께를 사용해야 한다.
2. 도막 부착력은 도막 경화 시간의 증가에 따라 증가하는데, 폴리아민 경화형 에폭시와 아민 어덕트 경화형 에폭시 수지는 23°C 조건에서 최소 2일, 폴리아마이드 경화형 에폭시 타입의 경우 최소 5일 경과 후 부착력 평가가 수행되어야 한다.
3. 도막 두께에 따른 부착력 평가는 동일한 두께에서 상대 평가가 수행되어야 하며, 폴리아마이드형 경화 에폭시

의 경우 최소 150 μ m에서 최대 부착력 값을 확인할 수 있다.

4. 내수성 실험 후 건조 시간에 따라 도막 부착력은 증가하는데, Wet pull-off strength 시험의 경우 2 ~ 4시간내 평가를 수행해야 하며, Dry pull-off strength 시험은 부착 회복이 완만하게 진행되는 시점인 24시간 이후 평가가 진행되어야 한다.

References

1. ASTM D4541, *Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion tester*, ASTM International (2002).
2. T. Kolsaker, *Protective Coating Europe*, 13 (1998).
3. Clive H. Hare, *Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition*, Technology Publishing Company (1994).
4. Clive H. Hare, *Journal of Protective Coating and Linings*, 83 (1995).
5. A. B. Port, *The Chemistry and Physics of Coatings*, Royal Society of Chemistry (1994).
6. ISO4624, *Paints and Varnishes--Pull-off Test for Adhesion*, ISO Standards (2002).
7. E. McCafferty, V. Pravdic, and A. C. Zettlemoyer, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1720 (1970).
8. F. J. Micale, M. Topic, C. L. Cronan, H. Leideiser and A. C. Zettlemoyer, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 540 (1976).
9. ASTM D870, *Standard test method for water resistance of coatings using water immersion*, ASTM International (2002).