

Burn Damage에 따른 도막의 방청성 평가

서 창 호 · 박 진 환[†]

부경대학교 공업화학과

(2016년 12월 15일 접수, 2016년 12월 23일 수정, 2016년 12월 23일 채택)

Evaluation of the Corrosion Protection Coating in Accordance with Burn Damage

ChangHo Seo and JinHwan Park[†]

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, Korea

(Received December 15, 2016; Revised December 23, 2016; Accepted December 23, 2016)

This study was conducted in order to examine the effect of burn damage and the resultant anti-corrosion performance. The breakdown and defect of the paint film caused by burn damage are considered to affect not only the macroscopic appearance but also the adhesive force and the anti-corrosion performance of the paint film. The material of the paint film was epoxy paint that is used most widely for heavy-duty coating, and in order to induce burn damage, heat treatment with a torch was applied to the other side of the paint film. Surface and chemical structure changes according to aging were analyzed using FE-SEM and infrared absorption spectroscopy, and variation in the anti-corrosion performance was analyzed through the AC impedance test.

Keywords : burn damage, temperature, FT-IR, EIS, anti-corrosion evaluation, epoxy paint

1. 서 론

선박건조 공정에서 burn damage가 발생한 도막은 성능을 확보하기 위하여 보수 작업을 해야 되고, 그에 따라 추가적인 비용이 발생하게 된다. burn damage의 결함에는 용접 속도, 소재, 입열량, 이면부의 온도, 작업자의 능력 등 여러 인자들이 있다. 이러한 인자들 중 소재의 역할은 기계적, 작업자의 능력이 아닌 고정변수로써 소재의 두께와 온도 또한 burn damage의 영향이 큰 변수로 작용한다¹⁾.

근래에 있어 선박의 경량화 추진으로 인해 소재가 얇아지고 있는 추세이며²⁾ 그에 따른 burn damage 발생율이 높아지고 있다. 그러나 burn damage로 인해 육안으로 판별이 되는 도막결함은 보수 작업이 불가피 하지만 그렇지 않은 경우 도막의 건전성 여부를 판단하기 위해 정량적인 데이터가 필요하다. 도장은 장기적으로 구조물의 부식방지를 위한 필수적인 요소이다. 따라서 선박의 건조공정에서 발생하는 열영향에 따른 도막의 손상 여부에 대한 분석과 도막의 방청

성능에 미치는 영향에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

본 연구에서는 온도에 따른 burn damage가 도막 방청 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 연구를 진행하였다. 도료는 중방식용으로 널리 적용되고 있는 에폭시 도료를 사용하였고, burn damage를 형성시키기 위해 도장 이면부에 화기로 열처리를 실시하였다.

Burn damage로 인한 열화된 표면 및 화학적 구조분석은 field emission scanning electro microscopy (FE-SEM) 및 적외선 흡수 분광법 (FT-IR)으로 분석하였고, 도막의 방청성능은 교류 임피던스법을 이용하여 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 시험편 제작

시험편은 150 × 70 × 5와 150 × 70 × 15 크기 (mm)의 탄소강을 사용하였고, 알칼리 탈지 후, blasting으로 표면처리를 하였다. 실험에 사용된 도장 시스템은 Table 1에 나타내었다.

[†] Corresponding author: jhpark@pknu.ac.kr

Table 1. Preparation of test specimen

		Contents	Remarks
Material	Material	Carbon steel	
	Size	150 x 70 x 5(mm) 150 x 70 x 15(mm)	
Surface treatment		Grit blast	
Coating method		Spray	
Paint spe		Epoxy Anti-corrosion coating 200 μm ± 10 μm	Sigma prime 700
Dry method		Room temperature curing	

Table 2. Summary on heat treatment test.

Carbon steel thickness(mm)	Burn damage temperature (°C)	Name
5	Standard	T5HN
	170	T5H170
	200	T5H200
	230	T5H230
	260	T5H260
15	Standard	T15HN
	170	T15H170
	200	T15H200
	230	T15H230
	260	T15H260

2.2 열처리 시험

도장된 이면의 중앙부를 기점으로 170 °C, 200 °C, 230 °C, 260 °C의 온도로 burn damage를 형성시켰다. Table 2은 각각의 시편명을 나타내었다. T는 thickness, H는 heating의 약자이며, 숫자의 경우 각각의 시편 두께와 온도에 대한 표시이다.

3. 평가방법

3.1 염수 분무 시험 (Salt spray test)

ASTM B117 (Standard practice for operating salt spray)에 준하여 시험하였다.

Table 3. The condition of EIS measurement

Electrochemical measurement equipment	Solartron FRA 1260
	Dielectric interface 1296
Measurement solution	0.5M-NaCl
Measurement area	13.9 cm ²
Measurement point	3/decade
Measurement range	100 kHz ~ 10 mHz
Amplitude	AC 50 mV

3.2 색차 측정 시험

색차는 국제조명위원회(CIE)에서 규정한 CIE Lab 좌표 (색 공간 좌표)로 표기되는 BYK社 색차 측정기를 이용하여 측정하였고, ASTM D3134(Standard practice for establishing color and gloss tolerance)의 규격을 기준으로 색차 측정 판단 기준치인 $\Delta E \leq 3.0$ 으로 평가하였다.

3.3 FE-SEM 측정

도막 내부와 소재의 단면평가를 위하여 FE으로 측정하였다. burn damage로 인한 도막 내부의 파괴 및 결함을 온도 별 도막 파괴의 정도를 평가하였다.

3.4 FT-IR 분석

FT-IR을 이용하여 열에 의해 손상된 도막의 분자구조를 확인하였다.

3.5 교류 임피던스 측정

교류 임피던스법을 이용하여 조건별 도막의 전기화학적 특성을 평가하였다.

Table 3에 측정조건을 나타내었다. 저주파수(0.01Hz)에서의 임피던스 값을 측정하여 부식 환경에 따른 도막의 방청성능 변화를 비교하였다.

3.6 도막 부착력 시험

ASTM D 4541(Standard test method for Pull-Off strength of coating using portable adhesion testers)을 의거하여 PA-0608 PosiTest AT-C(Defelsko 社)로 염수분무시험 720 시간 후 도막의 부착력 변화 및 파괴모드를 관찰하였다.

도막 부착력 시험을 통해 burn damage조건에 따른 도막 방청성능과 부착력 변화의 상관관계를 고찰하였다.

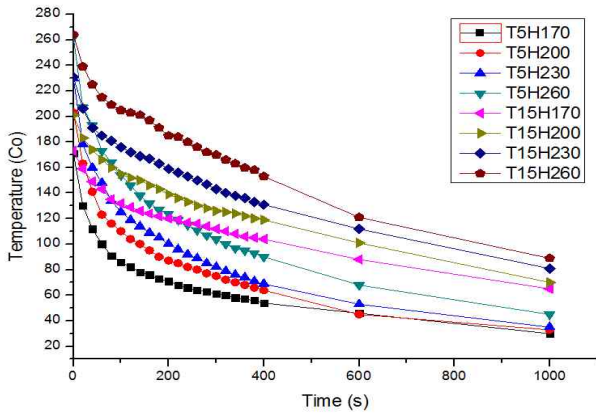


Fig. 1. The holding time of the surface temperature.

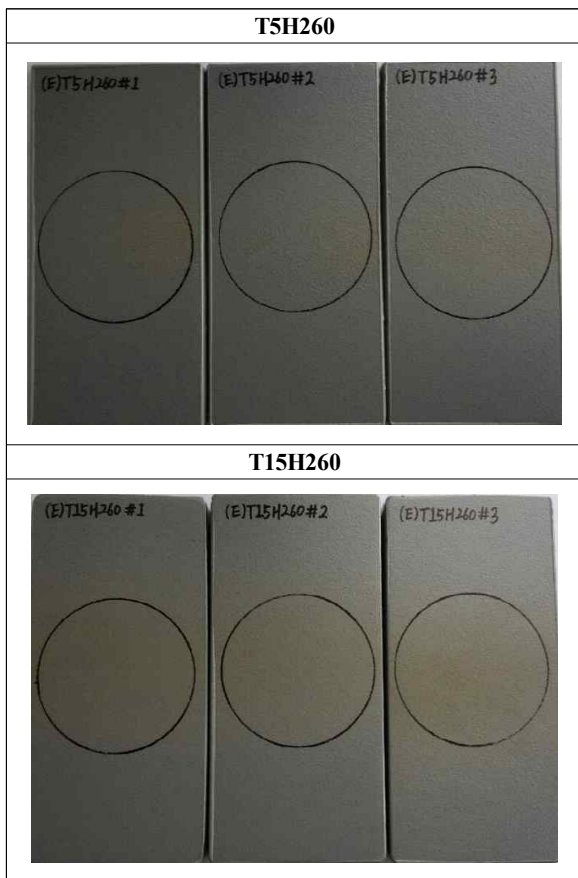


Fig. 2. The images of burn-damaged specimen.

4. 결과 및 고찰

4.1 소재 두께에 따른 표면온도

Fig. 1은 시험편의 각 온도에서 유지시간을 나타내었고, Fig. 2는 260 °C에서 5 mm(T5H260), 15 mm(T15H260) 시험편의 burn damage부위의 비교 사진이다. 탄소강 두께가 5 mm의 경우는 가해진 온도에 따라 약간의 차이는 있

나 대부분 가열 후 100 초 정도에서 온도가 매우 빠르게 저하되었고, 600 초에서는 50 °C 정도로 유지하다가 1000 초에서는 거의 상온을 유지하는 것을 알 수 있다. 그러나 15 mm의 경우는 가해진 온도에 따라 유지되는 온도의 차이가 많을 뿐만 아니라 1000 초가 경과되어도 약 80 °C 정도의 온도를 유지하는 것을 알 수 있다. 즉 철판의 두께가 두꺼울수록 도막의 burn damage의 영향이 크고, 넓은 면적에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4.2 도막 표면의 색차 측정

Fig. 3에서는 온도조건에 따른 ΔE 값을 나타내었다. 표준시험편(T5HN, T15HN)과 각 burn damage 시험편을 비교 측정하여 ΔE 값을 나타내었다 170 °C, 200 °C, 230 °C의 시험편과 표준 시험편과의 색차(ΔE)는 모두 3이하로 육안으로는 구별할 수 없는 값을 났다. 그러나 260 °C에서는 ΔE 값이 3이상의 색차를 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 시험편이 두꺼울수록 Fig. 1와 같이 온도유지 시간이 길어짐에 따라 열에 의한 도막의 손상이 커짐에 따라 색차 값이 큰 것으로 생각된다.

4.3 Burn damage부위의 단면 현상

Burn damage 부위의 도막과 소재의 영향을 확인하기 위하여 FE-SEM으로 측정을 하였다. Fig. 4은 표준시험편, 170 °C, 200 °C, 230 °C, 260 °C로 처리한 시험편을 15 kV 하에 500배율의 FE-SEM 측정한 사진이다.

170 °C, 200 °C의 도막의 단면은 표준시험편과 burn damage로 인한 도막의 파괴 및 기공의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 230 °C의 도막의 경우는 앞의 온도보다 도막 단면에 기공 및 갈라짐 현상이 관찰되었다. 260 °C의 경우는 기공 및 갈라짐 현상이 매우 심할 뿐만 아니라 도막 내부의 파손이 발생한 것을 알 수 있었다. 따라서 도막이 230 °C 이상의 열을 받을 경우 내부 손상이 발생하는 것을 알 수 있다.

4.4 FT/IR에 의한 도막 흡광도 측정

Fig. 5는 표준 시험편의 에폭시 도막 스펙트럼의 주요 피크들을 나타낸 파장영역이다.

Fig. 6은 에폭시 도막의 burn damage에 따른 도막의 구조변화를 FT/IR을 통해 KBr pellet법으로 측정한 값을 나타내었다. 에폭시 도막의 전체 파장영역 가운데 2925 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} 과 1080 cm^{-1} 파장대에서 흡수되는 C-H, C=C, C-O-C, C-O 결합의 흡광도는 각 burn damage에 따른 변화를 보여 주고 있다. 표준 시험편과 각 burn damage의 온도조건에 따라 주요 작용기의 피크를 관찰한 결과 온도가 높아짐에 따라 C-H, C=C, C-O-C, C-O 결합이 감소함을 확인 할 수 있다.

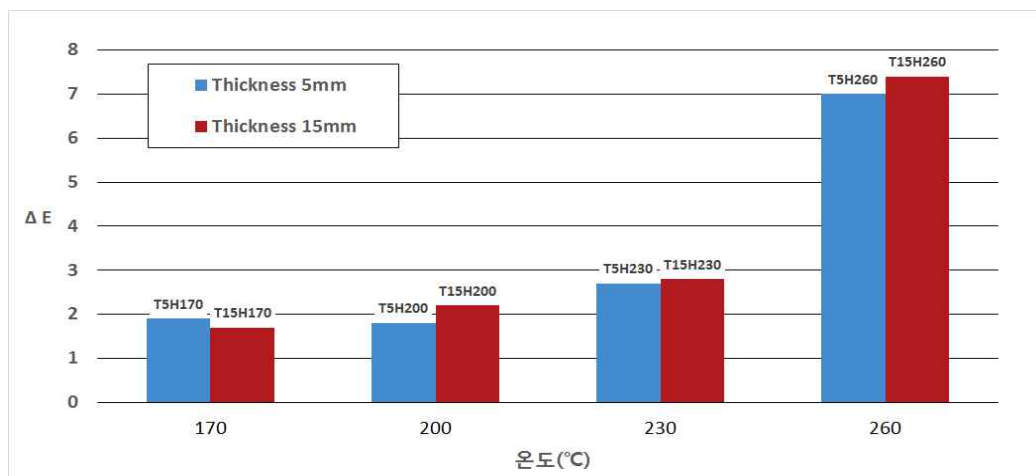


Fig. 3. The results on measurements of color difference.

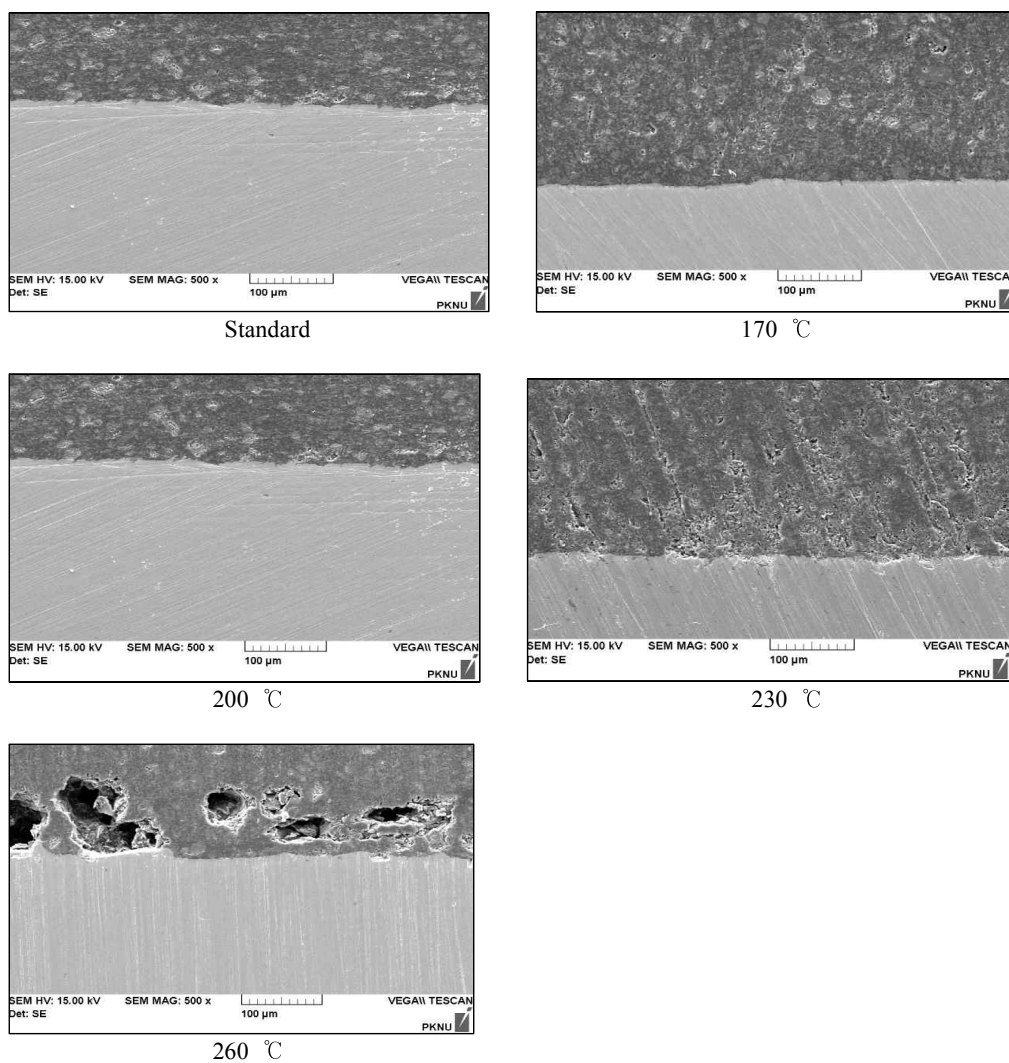


Fig. 4. SEM images of specimens heattreated at several temperatures..

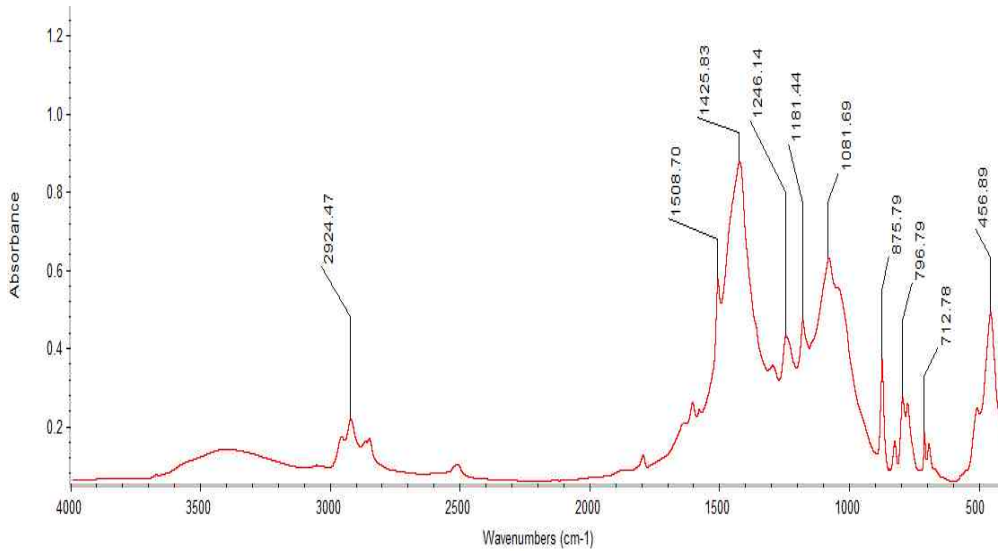


Fig. 5. The FT/IR spectrum of the epoxy coating.

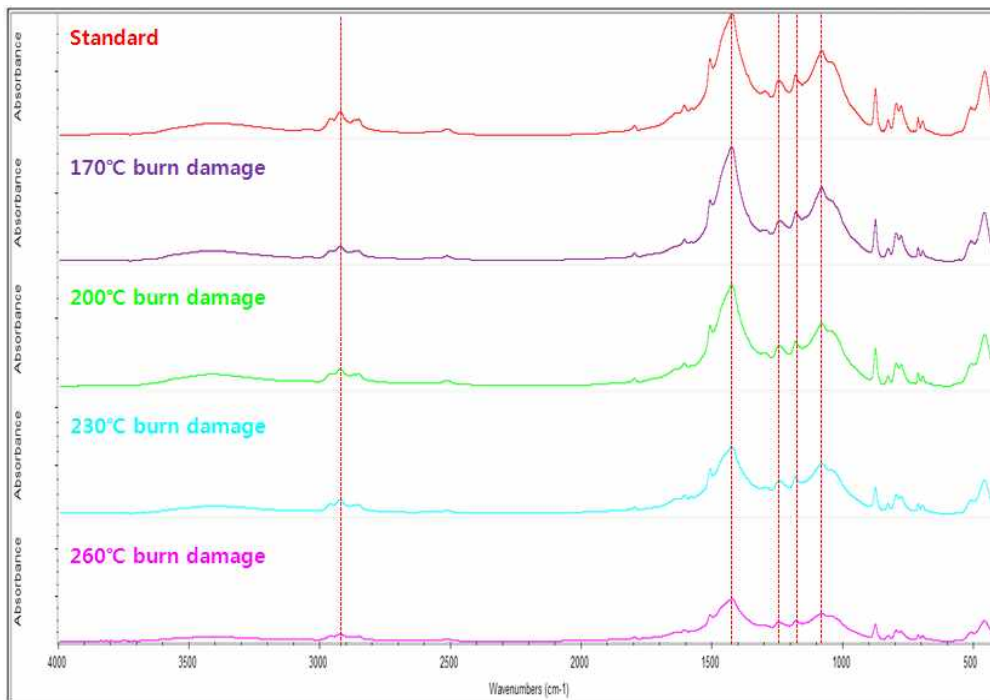


Fig. 6. The changes of FT/IR spectra at C-H(2920cm⁻¹), C=C(1425cm⁻¹), C-O-C(1245cm⁻¹), C-O(1180cm⁻¹~1080cm⁻¹).

특히, 230 °C에서 burn damage로 인하여 작용기가 많이 감소하는 것을 알 수 있다. 그 이유는 burn damage의 열로 인한 각 작용기간의 가교결합의 파괴가 일어나는 것으로 생각된다.

4.5 Burn Damage 도막의 방청 특성

4.5.1 Burn Damage 온도별 도막의 임피던스 특성

Fig. 7은 5 mm, Fig. 11는 15 mm의 시험편에 0, 170, 200, 230, 260(°C) 온도로 가열한 시험편을 시간대 별로 염수분무시험을 한 다음, 0.1 mHz에서 측정된 도막의 임피던스 특성을 나타내었다.

Fig. 7에서의 도막의 임피던스 특성은 가열온도 0, 170,

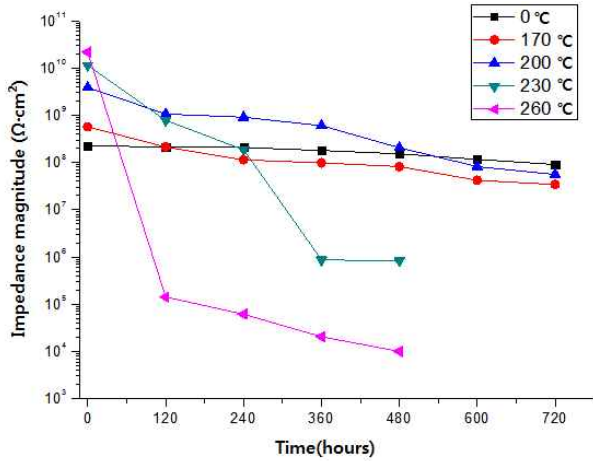


Fig. 7. Impedance characteristics according to heating temperature(5mm Steel).

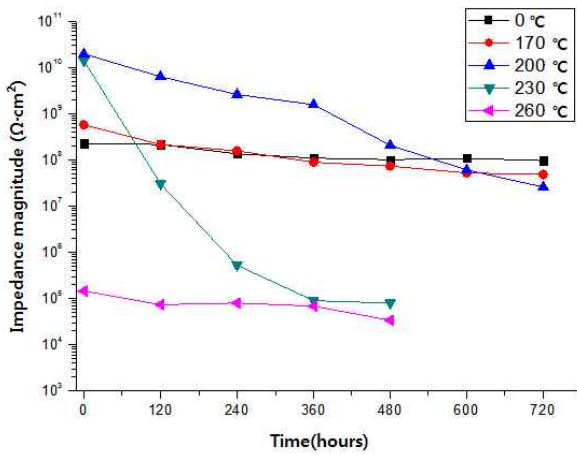


Fig. 8. Impedance characteristics by salt spray test (15mm Steel).

200(°C)까지는 염수분무시험 720 시간에서도 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 범위에서 유지하였으나, 230 °C는 염수분무 240 시간까지는 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 를 유지하다가 360 시간에서는 급격하게 떨어졌고, 260 °C는 120 시간에서 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 까지 떨어지는 현상을 나타내었다. 그리고 염수분무시험 전 초기 임피던스 특성은 가열온도가 $260 \text{ }^\circ\text{C} > 230 \text{ }^\circ\text{C} > 200 \text{ }^\circ\text{C} > 170 \text{ }^\circ\text{C} > 0 \text{ }^\circ\text{C}$ 순으로 증가하는 현상을 나타내었다 이는 열에 의해 도막 내부의 미반응 물질 등의 반응에 의해서 도막의 밀도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 230 ~ 260 (°C)에서는 염수분무시험 시간이 경과할수록 도막의 임피던스 특성이 급격하게 떨어지는 것은 도막의 탄화로 형성된 공극 등에 의한 것으로 생각된다. 따라서 임피던스 특성에서 5 mm 철판의 경우는 200 °C정도까지는 도막의 기능을 유지할 수 있는 것으로 알 수 있었다.

Fig. 8에서의 15 mm 철판에 대한 도막의 임피던스 특성은 0, 170, 200(°C)까지는 염수분무시험 720 시간동안 10^8

Condition	Initial			720 h		
	Surface	Dolly	MPa	Surface	Dolly	MPa
T5HN			11.3			10.9
T5H170			10.8			9.49
T5H200			9.9			8.0
T5H230			7.5			2.2
T5H260			3.2			1.7

Fig. 9. Pull-off test result of the specimens with a 5 mm thickness.

Condition	Initial			720 h		
	Surface	Dolly	MPa	Surface	Dolly	MPa
T15HN			11.9			10.1
T15H170			9.2			8.4
T15H200			9.7			7.7
T15H230			6.7			1.6
T15H260			3.2			1.7

Fig. 10. Pull-off test result of the specimens with a 15 mm thickness.

$\Omega \cdot \text{cm}^2$ 범위에서 유지하였으나, 230 °C에서는 급격하게 저하하는 현상을 나타내었고, 260 °C에서는 Fig. 4의 단면사진과 같이 탄화에 의해 크게 생성된 공극들이 발생하여 도막의

기능을 완전히 상실한 것을 알 수 있다.

Fig. 7과 같이 260 °C를 제외한 170, 200(°C)에서는 온도가 상승할수록 초기 임피던스 특성이 증가하는 현상을 나타내었다. 230 °C의 경우는 초기에 임피던스 특성이 상승했다가 염수분무시험에 노출된 시간이 경과할수록 급격하게 저하하는 현상을 나타내었다.

따라서 15 mm 철판에서도 임피던스 특성을 미루어 보아 200 °C정도까지는 도막의 기능을 유지할 수 있는 것으로 알 수 있다. 그리고 15 mm 철판의 경우는 5 mm의 철판과 다르게 230 °C, 260 °C에서 임피던스 특성이 급격하게 떨어지는 것은 철판이 상대적으로 두꺼워서 열이 머무는 시간이 길어져서 도막의 탄화현상이 큰 것으로 생각된다.

4.6 도막의 부착력 측정

Burn damage의 영향을 알아보기 위하여 도장면 이면부에 가열한 후 초기 부착력과 염수분무 720 시간 후의 부착력을 측정한 결과를 Fig. 9와 10에 나타내었다. Fig. 9는 소재 두께 5 mm에 대한 부착력 값이며 Fig. 10은 소재 두께 15 mm에 대한 부착력 값이다. 부착력은 소재의 두께에 관계없이 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 9의 5 mm에서는 염수분무시험 전의 초기 부착력은 230 °C까지는 7.53 MPa 이상의 양호한 부착력을 나타내었고, 260 °C에서는 3.21 MPa까지 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 염수분무시험 720 시간 이후 시험편에서는 200 °C까지는 8.03 MPa 이상의 양호한 부착력을 나타내었으나, 230 °C부터 2.28 MPa 이하로 급격하게 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 10의 15 mm에서는 염수분무시험 전의 초기 부착력은 230 °C까지는 6.74 MPa 이상의 양호한 부착력을 나타내었고, 260 °C에서는 3.18 MPa까지 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 염수분무시험 720 시간 이후 시험편에서는 200 °C까지는 7.67 MPa 이상의 양호한 부착력을 나타내었으나, 230 °C부터 1.61 MPa 이하로 급격하게 감소하였다. 이것은 소재의 두께가 두꺼울수록 지속온도 유지시간이 길어짐에 따라 도막의 손상으로 인하여 부착력 값이 미소하게 감소하는 것으로 생각된다.

5. 결 론

1. 철판의 두께가 두꺼울수록 도막의 Burn Damage의 영향이 크고, 넓은 면적에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.
2. 색차는 철판의 두께에 관계없이 230 °C까지는 ΔE 값이 2.7이하로 나타났으나, 260 °C의 시험편의 경우 ΔE 값이 7이상의 값이 나타났다.
3. 가열온도에 따른 도막의 관능기의 변화는 온도가 높아

짐에 따라 C-H, C=C, C-O-C, C-O 결합이 감소함을 알 수 있었고, 특히, 230 °C에서는 에폭시기의 탄화로 인하여 작용기가 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있었다.

4. 도막의 방청특성은 5 mm 철판의 경우는 초기 임피던스 특성은 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 을 나타내었고, 170 °C에서는 1차수, 200 °C 2차수정도 감소하다가 230 °C부터는 도막의 기능을 완전히 상실하는 것을 알 수 있었다. 그리고 15 mm 철판의 경우도 초기 임피던스 특성은 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 을 나타내었고, 170 °C에서는 3차수, 200 °C 약 4차수정도 감소하다가 230 °C부터는 도막의 기능을 완전히 상실하는 것을 알 수 있었다.
5. 부착력은 5 mm 철판의 경우, 표준시험 초기 값은 11.28 MPa에서 가열온도가 증가함에 따라 조금씩 감소하다가 260 °C에서는 3.21 MPa로 급격하게 감소하였다. 그리고 염수 분무시험 720 시간 이후의 초기 값 10.85 MPa에서 가열온도가 증가하면서 조금씩 감소하다가 230 °C에서는 2.28MPa로 급격하게 감소하였다.

15 mm 철판의 경우, 표준시험 초기 값은 11.95 MPa에서 가열온도가 증가함에 따라 서서히 감소하다가 260 °C에서는 3.18 MPa로 급격하게 감소하였다. 그리고 염수분무시험 720 시간 이후의 부착력의 초기 값이 10.12 MPa에서 가열온도가 증가하면서 조금씩 감소하다가 230 °C에서는 1.61 MPa로 급격하게 감소하였다.

감사의 글

본 논문은 부경대학교 자율창의연구비(2013년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Z. Paley, J. N. Lynch, and C. M. Adams, *Weld. J.*, **24**, 83 (1994).
2. C. K. Park, *Weld. J.*, **41**, 103 (2013).
3. A. Amirudin, D. Thierry, *Prog. Org. Coat.*, **26**, 1 (1995).
4. H. Leidheiser, *Polymeric Materials for Corrosion Control*, p.124, *ACS Symp. Ser.*(1986).
5. H. Leidheiser and W. Funke, *JOCCA*, **70**, 121 (1987).
6. M. Hulden and C. M. Hansen, *Prog. Org. Coat.*, **13**, 171 (1985).
7. C. H. Hare, *Paint Film Degradation Mechanisms and Controls*, p. 205 SSPC, Pittsburgh (2001).
8. B. Stratman, *Encyclopedia of Electrochemistry Corrosion and Oxide Films* p. 460 (2001).
9. M. Hulden and C. M. Hansen, *Prog. Org. Coat.*, **13**, 171 (1985).
10. O. Knudsen, U. Steinsmo, and M. Bjordal, *Prog. Org. Coat.*, **54**, 224 (2005).
11. A. Kalendova, *Prog. Org. Coat.*, **46**, 324 (2003).