

〈技術解説〉

파이프용 에폭시 분체 도료의 열분석 및 음극박리.

황 준 성

대한인터내셔널 페인트(주)

Thermal Analysis and Cathodic Disbondment of Epoxy Powder Coatings for Pipeline

Jun Sung-Hwang

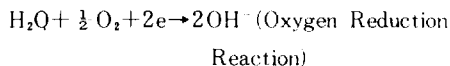
International Paint (Korea) Ltd.

1. 서 론

Fusion Bonded 에폭시 분체도료는 파이프라인을 위한 도장에 이용되는 것으로 강도, 부착력, 내화학성 등의 물성이 다른 어떠한 형태의 파이프 도장보다 우수하여 반영구적인 수명을 파이프에 부여하고 있다. 이제 가스나 오일의 탐사는 일반적인 지역에서 환경이 극심한 지역까지 확대되고 있으며 그로 인하여 파이프라인은 뜨겁고 메마른 사막에서부터 항상 영하의 온도조건인 알라스카등 극심한 환경조건까지도 견딜수 있는 우수한 내구성이 요구되고 있다. 이미 에폭시 분체도장으로 설치가 끝난 북해의 오일 및 가스 파이프의 물성은 지금까지 좋은 예를 보여주고 있다. 에폭시 분체 파이프 도장은 도장전 먼저 기름 또는 기타 이물질 등을 세척한 다음 고르게 Grit Blasting 처리(Sa2½)하여 225~245℃ 정도 파이프를 예열하여야 한다. 그후 정전 Spray-Gun으로 파이프를 회전시키며 Spray하거나 유동침지법으로 도장하면 예열시켰던 열에 의해 분체는 곧 용융하여 체인결합(Crosslinking)을 이룸으로써 강도가 매우 높은 350~450μm의 평균 도막을 얻게 된다. 파이프라인 설치시 도장된 파이프는 현장의 조건에 따라 매우 우수한 물성이 요구되어진다. 왜냐하면 도장된 파이프는 지형의 특성에 맞게 좌우 굴곡 되어지거나 그밖의 여러조건을 도장된 파이프에 적용해야 하기 때문이다. 특히 해저에 파이프라인을 설치하는 방법으로써 각 파이프들을 서로 용접하여 길게 연결시킨 후 Reel을 감아 해저에 늘어뜨

려 줌으로써 설치하는 방법이 있는데 이때 Reel에 파이프가 감기거나 풀어줄 시 매우 우수한 굴곡성 및 충격성이 요구되어진다. 이러한 여러가지 현장 조건에 의해 도장된 파이프에 균열이나 손상된 부위가 생기면 그 부위로 부터 극심한 부식현상 및 음극방식에 심각한 문제를 초래할 수 있다.

에폭시 분체도료는 적절한 경화조건을 주면 기존의 어떠한 파이프용 방청도료보다 월등한 성능을 보여주고 있다. 그러나 이 에폭시 분체도료가 완전히 경화되지 않았을시 부착력 및 내화학성 등의 지반 문제를 발생시키므로 에폭시 분체도료의 경화도는 매우 중요한 요소라 할 수 있다. 이 경화도를 측정하는 열분석 방법들은 여러가지가 있으나 일반적으로 D. S. C(Differential Scanning Calorimetry) 방법이 널리 사용되고 있다. 또한 파이프 방식의 음극박리 현상은 정확히 알려지진 않았지만 OH⁻ 생성으로 인한 높은 PH에 의한다는 것이 일반적인 설이다.



음극박리 현상을 Hammond 등은 X-ray photoelectron Spectroscopy를 이용하여, 음극박리는 Holiday와 도막 공유영역 근처에서 수지의 비누화 현상으로 인한 도료의 부착력 결함을 지적하였다. 또 Leidheiser 등은 Ritter의 Ellipsometric 방법을 이용하여 음극박리의 주요 Mechanism은 금속 표면에서의

산화막 용해라고 언급하였다. 그러나 현재 수지의 성분등을 기초로 여러 각도로 연구 중이다.

2. 경화도를 확인하기 위한 열분석

2-1. 실험방법 및 고찰

Dupont 990/991 Heat Flux DSC Cell을 이용하여 파이프에 에폭시 분체도료로 도장하여 경화시킨 작은 도막조각을 시료로 하여 150°C에서 1분간 이 시료를 예열처리 한후 액화질소로 냉각시킨다. 그후 280°C까지 열을 주어 Tg값을 측정하며 이때 시료의 미경화도는 실험을 반복함으로써 Tg의 증가로부터 그 정도를 측정할 수 있다. Tg값의 증가(ΔTg)는 기존 실험방법으로 쉽게 얻어낼 수 있으며 많은 요소가 이 ΔTg 에 영향을 미친다고 본다. 이 ΔTg 값의 결정에 사용되는 것으로 Heat Flux나 Enthalpy 분석등이 있으나 British Gas 연구소에서 고안한 예열처리 방법은 신속한 측정치의 비교를 이용하므로 매우 편리한 방법이 될 수 있으며 시료로부터 습기를 제거시키는등 기본적인 시료의 여러조건을 제거시키므로 좀더 정확한 경화도를 측정할 수 있다.

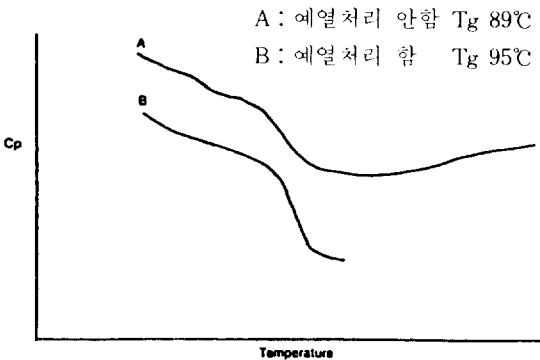


그림 1. 파이프용 에폭시 분체 도료의 Tg

그림 1에서 보는바와 같이 곡선B는 곡선A보다 이해하기 쉬우며 매우 Smooth하다. 반면에 시료의 예열처리로 인한 Tg값의 증가를 보게된다. 이 예열처리를 대신한 방법으로 경화된 에폭시 도막 시료를 40°C로 건조시키는 방법으로써 Tg값을 측정키 위한 또 한가지 방법이 될수 있다. 이 역시 Smooth한 곡선을 나타냈으며 이해하기는 쉬우나 에폭시의 불완

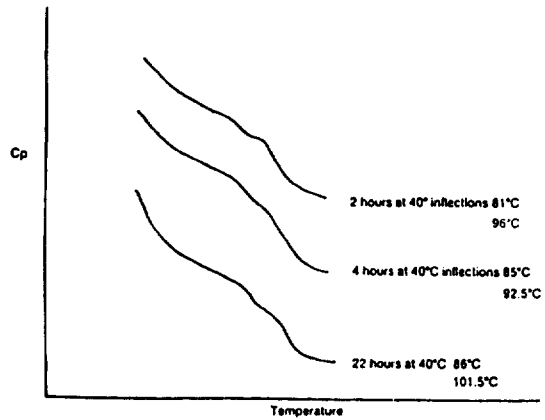


그림 2. 예열처리 대신 40°C로 건조시킨 경화도막 조각의 효과

전 반응에 의해 84°C 근처에서 곡선이 Base line 쪽으로 이동하게 된다(그림 2).

이와 같이 British Gas 연구소의 에폭시 도막의 예열처리 방법은 경화도 측정에 매우 유용한 방법이 될 수 있으나, 특별한 경우 40°C 정도로 건조시키는 처리방법이 좋은 방법이 될 수도 있다.

2-2. 결 론

에폭시 분체도료의 물성은 그 완전한 경화가 우수한 물성을 보장하므로 경화 상태도를 측정하기 위해서는 시료를 예열처리 하여 쉽게 그 경화도를 파악할 수 있다.

그러나, 시료 채취 과정이나 에폭시 자체의 저장기간 또는 조건을 잘 모르는 경우 건조처리 방법이 더 효과적일 수가 있다.

3. 음극 도막 박리 시험 (Cathodic Disbondment)

3-1. 실험 및 고찰

파이프가 메물되거나 침적되었을시 DC전위는 습기, 산소, 금속염 등에 의해 다른 구조물을 형성하게 된다. 이러한 구조물은 파이프도장에 박리나 균열현상을 발생시켜 부착력등의 문제를 파이프등에 야기시킨다. 이 음극박리 현상을 실험하는 방법으로는 ASTM 규격 시험방법이 널리 사용되고 있다 (그림 3)

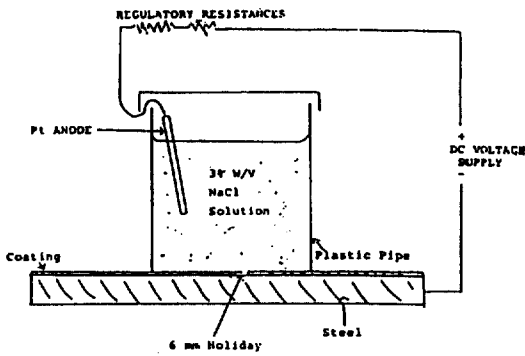


그림 3. 음극박리 시험을 위한 Cell.

-1.5V 표준 Calomel 전극을 이용한 음극박리 실험기구로(그림3) Anhydride(TMA)와 Amine(DDM) 수지를 실험에 이용하여 표 1과 같은 결과를 얻었다. 비록 측정값의 편차는 있었지만 실온에서 두가지 수지 사이에는 명확한 차이가 보이지 않는다. 또 400 μm TMA 에폭시 도장의 시간에 따른 전류의 변화는 그림 4에서 보여주고 있다. 만약 3% NaCl 수용액에 전류를 적용시키지 않았을시 음극박리 현상은 보이지 않았으나 약간의 부착력 감소 현상이 일어난다.

410 μm 두께로 도장된 DDM 수지의 시간에 따른

표 1. 실온에서의 음극박리 실험치 도막두께 350-410 μm , -1.5 표준 Calomel 전극

Resin	Disbondment radius (mm)
Epoxy-TMA	12 - 17.5 (28days)
Epoxy-DDM	11 - 17 (28days)

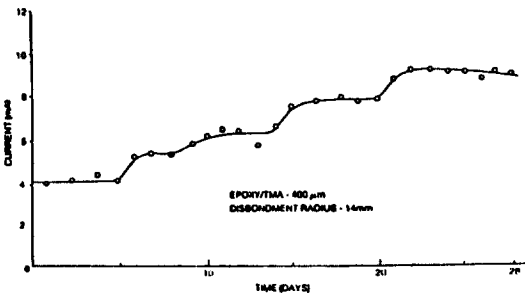


그림 4. 400 μm TMA 에폭시 도장시 시간당 전류의 변화

전류의 유입량을 측정 한 결과 전류 유입은 지속적인 것 보다는 계단식으로 증가되는 것을 볼수 있었으며 전류가 첫 3~5일 동안은 일정한 상태로 있다가 그후 증가됨을 알 수 있다. 이때 Holiday 근처의 도장부위가 약간의 변색이 일어나며 도막박리현상이 일어나게 된다. (그림 5)

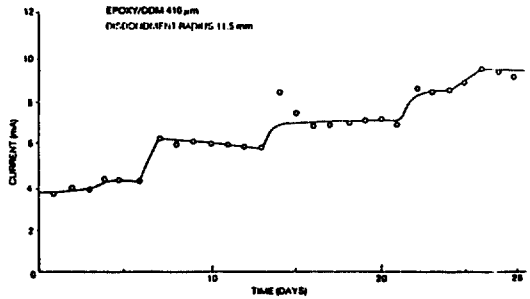


그림 5. 410 μm DDM 에폭시 도장시 시간당 전류의 변화

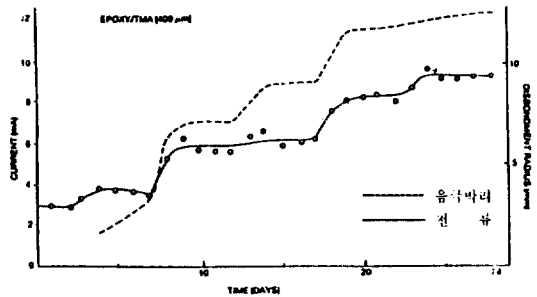


그림 6. TMA 분체 도장시 시간당, 박리반경 및 전류의 변화

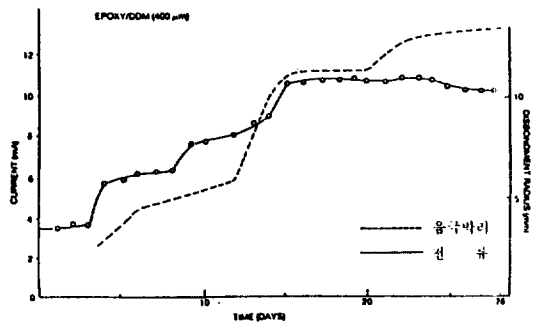


그림 7. DDM 분체 도장시 시간당, 박리반경 및 전류의 변화

시간에 따른 전류의 변화 그리고 도막박리 반경과 전류의 변화를 측정하기 위하여 경화된 DDM수지 및 TMA수지를 이용하여 그 비교를 알아볼 수 있다. (그림6, 그림7)

또한 도막두께의 차이에 따라 시간에 따른 전류의 변화는 그림8에서 보는바와 같으며 도막두께의 증가는 음극박리 현상을 감소시킨다.

산소농도와 음극박리 현상의 관계는 Test cell을 통해, 공기 및 질소의 주입을 통해 그 결과를 비교하여 보았다. (표2, 그림9)

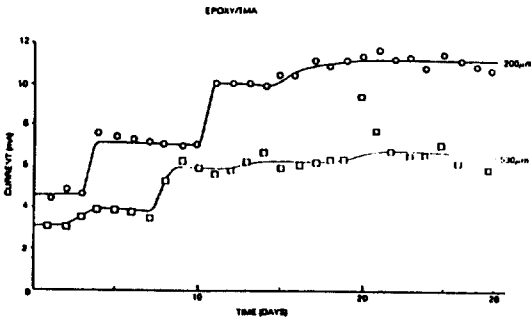


그림 8. 서로 다른 도막두께 200 μ m와 530 μ m상 전류의 변화

표 2. 산소 농도 변화에 따른 영향

(1) Flowing N ₂	Disbondment radius (mm)
TMA	8 ~ 10
DDM	6 ~ 7
(2) Flowing air	Disbondment radius (mm)
TMA	13 ~ 15
DDM	12 ~ 14

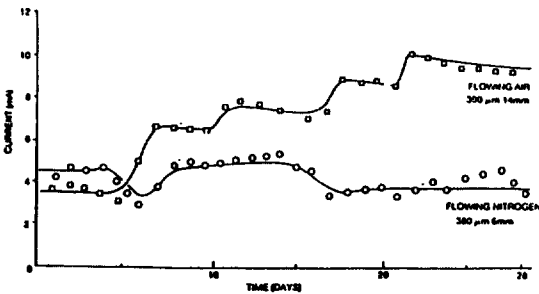


그림 9. TMA 에폭시에 산소 농도 변화에 따른 전류의 변화

시간에 따른 전류의 변화와 산소농도의 관계는 산소농도의 감소에 따라 음극박리 반경 및 전류 유입이 축소되었다. 50 $^{\circ}$ C 상에서 음극박리 현상과 온도와의 관계는 28일 경과후 경화된 DDM수지의 박리 반경은 거의 실온에 비해 변화가 없었으나 TMA수지는 음극박리 반경이 축소됨을 알 수 있다. (표3)

표 3. 온도증가에 따른 영향

	R. T.		50 $^{\circ}$ C	
	DDM	TMA	DDM	TMA
Disbondment radius(mm)	11~17	12~17.5	17~18	3~4
% water uptake	~1	~1	1.5	2.5
% swelling	8~12	12~17	10	24.5

또한 경화된 TMA수지는 Tg값의 감소와 연화 현상이 증가되며 실온에 비해 부풀음 현상과 물 흡수 현상을 볼 수 있다. 마찬가지로 DDM수지 역시 실온에서 물 흡수현상을 보여주고 있다. (표3)

3 - 2. 결 론

이러한 음극박리 현상은 여러가지 시험 Data를 종합해 볼때

1. 적용되는 전위가 없을시 거의 음극박리 현상이 나타나지 않는다.
2. -1.5V 전위 적용상태에서는 5일정도후 부터 음극박리 현상이 일어난다.
3. 음극박리현상은 계단적 반응이며 시간에 따라 그 비율이 감소한다.
4. 전류의 유입량 또한 계단적으로 증가한다.
5. 음극박리현상은 에폭시도장 두께에 따라 감소하고 산소 농도에 비례한다.
6. TMA와 DDM 경화수지의 음극박리 현상은 실온에서는 비슷하나 50 $^{\circ}$ C에서는 TMA수지가 DDM보다 음극박리 현상이 작다.
7. 음극박리 현상은 도장부위를 통한 물과 산소의 확산이라 추측되며 도막 부위에 따른 Holiday 근처의 높은 PH이동으로 생각된다.

4. 참고문헌

1. L. C. Choate, Materials performance, 1975, 14, 13.
2. H. Leidheiser and W. H. Kendig, Corrosion, 1976, 32, 69.
3. Annual ASTM Standards, Standard Test G8-72, 1979, 41, 947.
4. J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. de Vries and R. A. Dickie, J. Coatings Tech., 1980, 52, 63.
5. R. A. Dickie, J. S. Hammond and J. W. Holubka, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1981, 20, 339.
6. H. Leidheiser, Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Dev., 1981, 20, 547.
7. H. Leidheiser, Corrosion, 1982, 38, 377.
8. J. J. Litter, J. Coatings Tech., 1982, 54, 51.
9. H. Leidheiser and W. Wang, J. Coatings Tech., 53, 77.
10. T. R. Manley, Techniques of polymer Science, Monograph 13, Society of Chemical Industry, London, 1963.
11. P. A. Lucas and T. R. Manley, to be published.
12. T. R. Manley in Polymer Characterisation by Thermal Analysis, Ed. J. Chiu, M. Dekker, New York, 1974.
13. T. R. Manley and G. Scurr, paper presented at Int. Conf. Thermal Analysis, Kingston, Ont., 1983.
14. W. H. Lunn and O. MacArdle, private communication.