

# 코팅에 있어서 일반적 트러블 대책

原崎 勇次 / 原崎總合컨설턴트 所長

## 1. 도공 직후의 공정에서의 결함과 대책

산의 부분보다도 고흡분 농도가 높게 되고 따라서 표면장력은 높아진다.

### 1-1. 도액의 레벨링

많은 도액 표면의 요철은 일반적으로 sin곡선((그림 1))이라 간주할 수 있으며 액체의 증발이 없고 뉴우트니안 유체라 가정하면 다음의 Orchard의 식으로 레벨링한다.

사실 용매를 포함하지 않는 광물유막의 레벨링은 [그림 2]의 점선과 같이 Orchard의 식에 일치한다.

그렇지만 용매를 포함한 수지용액에서는 [그림 2]의 실선과 같이 Orchard의 식보다도 빨리 레벨링한다.

이것은 용매의 증발에 의해 생성된 표면장력 勾配에 의한 것이다.

결국 일반적으로 수지는 용매보다도 표면장력이 높기 때문에 도액 표면의 요철의 굴곡 부분은

그 표면장력의 결과 굴곡의 부분은 양측의 산 부분의 액체를 끌어당기고 산과 굴곡이 역전돼 그것을 반복하기 때문에 그 만큼 Orchard의 식보다도 빨리 레벨링한다.

도액이 非뉴우트니안(疑點性流體)의 경우에는 유동지수가 감소하든지 레벨링의 전단속도에 있어서 점도가 증가하면 레벨링속도는 감소한다.

또 降伏應力이 커지면 레벨링은 막을 수 있다. 강복응력이 적더라도 도액막의 표면장력이 적고 표면장력에 의한 도막액의 최대 전단응력이 강복응력이 같은 경우에는 레벨링은 저지된다.

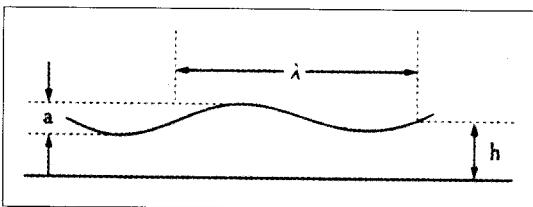
### 1-2. 베너드셀(Benard Cells)

베너드셀은 [그림 3]에 나타낸 바와같이 6각형(여기에는 무너진 5각형 또는 7각형도 포함)의 셀이다.

이들의 흐름은 셀이 다른 장소에서 다른 도공액 성분의 분리와 퇴적으로 이끌어 색과 표면의 불균성을 살린다. 이 셀페턴은 도막중에서 고화되면 결함이 된다.

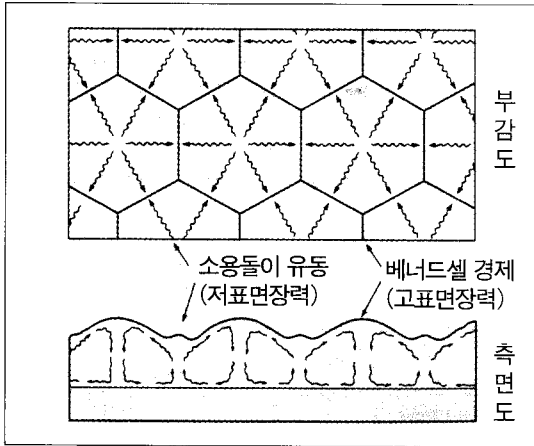
수mm 이상의 두꺼운 도막에서는 베너드셀은

[그림 1] 평판화하기전의 도액막면



a:요철의 높이 h:평균도액막 두께 λ:파장

[그림 3] 소용돌이 유동의 상태



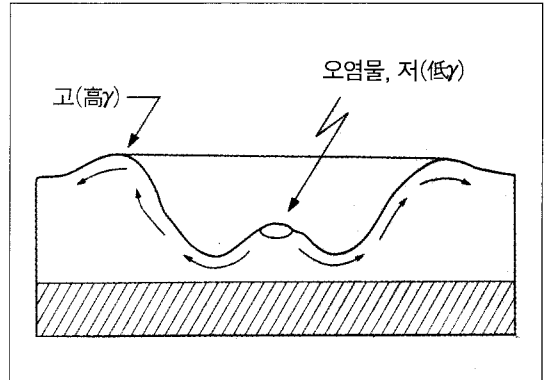
중력으로 誘起된 對流에 의해 일어난다.

10~100 $\mu$ m의 보통 막두께의 경우에는 온도 또는 농도勾配에서 생기는 표면장력勾配에 의해 생긴다.

베너드셀을 억제하는 대책은 다음과 같다.

- (1) 혼합용매를 설계할 때 증발속도가 빠른 용매에서 이루어지는 혼합용 매계를 피해 증발속도가 늦는 양용매를 충분한 양을 배합해 성막의 마무리 단계에서 적당히 흐르도록 한다.
- (2) 도막 두께의 감소
- (3) 도공액 점도의 증가
- (4) 도막 표면을 橫切하는 표면장력勾配를 최소로 한다. 일례로서 용매와 폴리머의 표면장력, 따라서 용해성 파라미터를 가능한 한 가까이 한다.
- (5) 다층도공으로 한다.
- (6) 증점제 또는 칩소트로피화제의 첨가
- (7) 실리콘유, 低에너지폴리머(또는 올리고머)를 도입한다. 이것에 의해 용매증발과 불균일한 가열에서 생기는 표면장력勾配를

[그림 4] 중앙의 저표면장력의 오염물 이 크레이터의 끝부분에 도액의 유동을 일으켜 재료가 쌓여 고지(高地)를 형성하는 것을 나타내는 크레이터의 모식도



중화해 효과적이다.

이것들의 대책은 단일한 방법보다도 조합시킨 편이 효과적이다.

### 1-3. 하지키(Cissing)과 헤코미 (Cratering)

「하지키」라는 것은 도액이 걸돌아 지지체에 부착되지 않고 도막에 점상, 또는 어떤 면적의 불연속 부분이 될 수 있는 것이다.

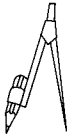
또 「헤코미」는 도막면에 생기는 분화구상, 또는 공기모양의 오목한 것이다. 일반적으로 걸뚝·분화구·거품의 파괴를 총칭해 크레이터라고 하는 경우가 많다.

하지키·헤코미는 중심부근에 핵이 있는 유핵형과 핵이 없는 무핵형으로 나뉘며 유핵형의 원인은 먼지, 깻잎자, 섬유 등의 이물이 개입돼 있다.

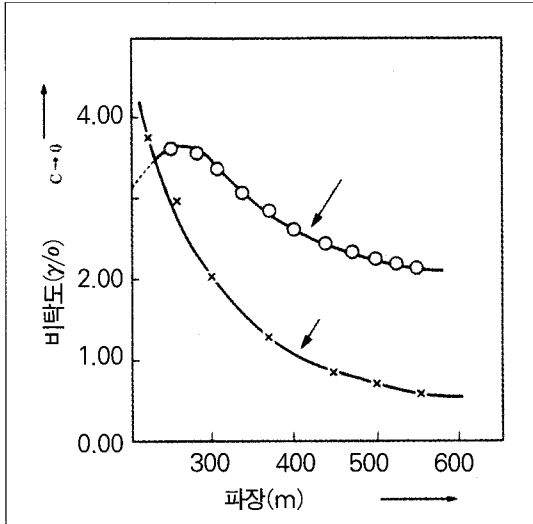
무핵형은 실리콘유 또는 광물기름방울이 주요 원인이다.

[그림 4]에 전형적인 크레이터의 模式的 횡단면을 나타냈다.

크레이터가 생기는 주요한 원인은 주위의 표



(그림 5) 실리콘유 에멀전의 비탁도



수지농도 : 39.5wt%의 알키드 수지 크실렌 용액에서의 측정결과 : 20℃

면영역의 표면장력에 비해 낮은 표면장력을 가진 표면상의 斑點의 생성이다.

만약 표면장력勾配가 유동을 일으키는데도 충분히 커지면 크레이터가 형성된다.

크레이터의 성형속도는 빨라 약 0.65cm/s라고 한다.

만약 도액이 불용성의 표면활성물질을 포함하든지 또는 용해도를 너무 포함하고 있으면 표면활성물질은 도액안에서 물방울로 존재한다. 이런 미시적 물방울을 섞으면 입자 지름은 크게 된다.

어떤 일정의 크기 이상의 입자는 수ppm에서 하지키를 발생한다(그림 5).

주요 대책은 아래와 같다.

- (1) 도공액 조제중과 사용중에 청정화를 명심한다.
- (2) let-down에는 주의하고 겔입자의 형성을 피한다.

(3) 도공액의 펌핑과 수송에 주의해 비상용성 재료의 응집을 막는다.

(4) 올바른 여과

(5) 올바른 환기와 공기의 컨트롤을 하고, 먼지를 피한다.

(6) 실리콘유는 용해도 이상으로 첨가하지 않을 것.

(7) 실리콘유는 교반을 피하고 도공 직전에 첨가한다.

### 1-4. 얼룩

얼룩에는 2종류가 있어 혼합안료중의 1종류의 안료가 수평이동에 의해 농축돼 도막면에 생긴 반점모양을 「뜸」(floating)이라 하고 혼합안료중의 1종류의 안료가 수직(막후방향)으로 이동해 표면과 이면에서 색상에 차이를 생기게 하는 현상을 「색나뉘」(flooding)이라 한다.

얼룩은 두꺼운 도막, 저점도 비히클, 증발속도가 낮은 용매, 경화가 늦은 수지, 안료/바인더비가 낮은 것에 따라 강조된다.

얼룩의 기본적 원인은 ①도액막중의 소용돌이對流 ②안료입자의 운동속도가 상이 ③안료중의 1종류의 안료의 軟凝集 등이다. 대책은 다음과 같다.

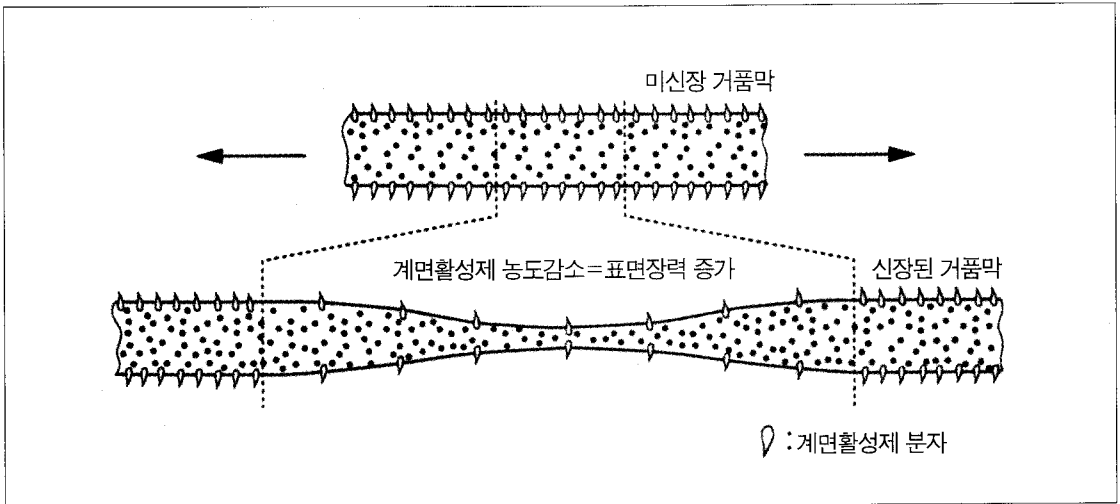
- (1) 용매와 바인더의 비중 및 표면장력의 차를 될 수 있는 한 작게 하고 대류의 발생을 억제한다.
- (2) 도액을 고점도로 한다. 칙소트로피화제는 유효하고 도액의 운동을 감소하기 때문이다.
- (3) 첨가제

1) 실리콘유와 습윤제의 병용

2) 산 또는 아민의 첨가(혼합안료의 상호응집)

### 1-5. 발포

[그림 6] 거품막을 신장했을 때 생기는 계면활성제 농도의 감소



어떤 구조의 계면활성제를 포함하는 도공액은 [그림 6]에 나타난 바와 같이 거품표면에 탄성막을 형성해 안정화한다.

가지모양으로 갈라짐이나 입체구조, 활성기가 양끝이나 중앙에 있는 것은 거품이 일어나기 어렵다.

거품을 없애는 방법으로는 물리적 거품 없애기와 화학적 거품 없애기로 나뉘며 전자에는 감압, 여과, 원심분리, 압출, 접촉 등이 있다. 후자는 주로 消泡劑의 사용이다.

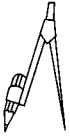
### 1-6. 백화(Blushing)

코팅 중이나 직후에 도액 표면에 유백색이나 흐림을 발생시켜 건조도막이 하얗게 되고 광택이 없어지게 되는 것이다.

도액막에서 용매가 증발해 도액은 그 潛熱을 제거해 냉각하고 분위기가 露点에 달하면 공기 중의 수분이 도액막중에 응축해 수지나 안료의 석출 또는 침전을 일으키거나 도막중에 마이크로 보이드를 형성하는 현상이다. 고습고온시에 발

[표 1] 각종용제의 ΔHv, C.I., 증발냉각특성

용 제	ΔHv (kcal/mol)	C.I	증발에 의한 냉각 (21℃)	
			최저온도(℃)	초기냉각속도(℃/s)
아 세 톤	7.372 (27.6℃)	16.41	4.5	20
MEK	7.642 (20℃)	6.76	9.9	7
MIBK	10 (20℃)	1.84	17.4	3.3
부틸이소부틸케톤	14.9℃ (21℃)	0.76	16	4.3
초산에틸	8.4 (25℃)	6.53	9	7.7
초산부틸	10.42 (25℃)	1.0	8.3	2.3
세로솔부아세테이트	12.04 (20℃)	0.21	20.8	0
부틸세로솔부	11.7	0.07	21.2	0



생하기 쉽다.

단위시간에 단위면적의 도액면에서 용매가 발 휘하는데 필요한 에너지의 비교치를 냉각지수 C.I.(Cooling Index)라 한다.

냉각지수가 큰 것은 백화를 일으키고 냉각지 수가 용매의 백화경향을 나타내는 파라미터가 될 수 있다.

용매가 단위면적에서 발휘할 때에 가져가는 에너지는 초산n-부틸의 경우를 1이라 하면 냉각 지수 C.I.는 다음식으로 나타낸다.

[표 1]에는 몇 개인가의 용매 ΔHv, C.I., 증 발에 의한 냉각의 최저온도 및 초기 냉각속도를 나타냈다.

초기 냉각속도와 냉각지수와는 직선관계이기 때문에 냉각지수는 휘발에 의한 냉각효과를 잘 나타내고 있다.

냉각지수가 6이상의 용매에서는 모든 조건 에서 백화가 발생한다. 냉각지수가 1근방에서 는 온도, 습도에 따라 백화를 발생하는 것도 있다.

물과의 상용성 효과는 냉각지수의 효과만큼 현저하지는 않다. 냉각지수의 쪽이 지배적이다.

다른 대책은 셀로솔부 같은 양친매성으로 물

보다도 증발이 낮은 용매를 도공액에 소량 첨가 한다.

셀로솔부는 물을 포함하지 않는 극성이 낮은 유기용매 중에서는 분자내 수소결합에 의해 극 성기를 실드하고 외부에서 침입해 온 물에 대해 서는 開環해 그 물을 도액 중에 녹여 백화를 막 는다.

### 1-7. 유자피부(Orange Peel)

유자피부는 베너드셀과 혼동해 취급되지만 유 자피부는 현미경으로 보아도 6각형의 셀이 모두 관찰되지 않는 도막결함이다((그림 7)).

유자피부는 종종 레벨링이 나쁜 것에 의해 일 어난다. 도액막의 점도가 높거나 또는 표면장력 勾配에서 誘起된 유동의 결과라고도 할 수 있다. 또 증발이 빠른 혼합용매의 경우는 저점도라도 유자피부를 일으킬 수 있다.

## 2. 건조공정에서의 결함과 대책

### 2-1. 오그라들(주름, Wrinkling)

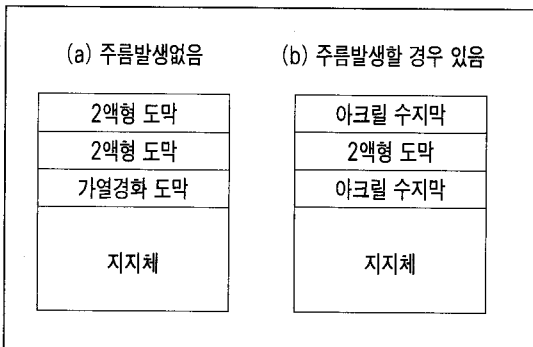
쭈글쭈글한 모양의 주름이 건조도막에 나타나 는 현상이다. 주름이 나타난 상태가 된 것을 리 프팅(lifting)이라 한다. 용제휘발형 도막을 포함 하는 것으로 발생한다.

툽층이 최초로 건조해 언더층에 잔류용매가 있기도 하고 툽층의 도공시 언더층이 채용해 또 는 팽윤해 언더층이 늦어져 뒤부터 건조할 경우 에 발생한다.

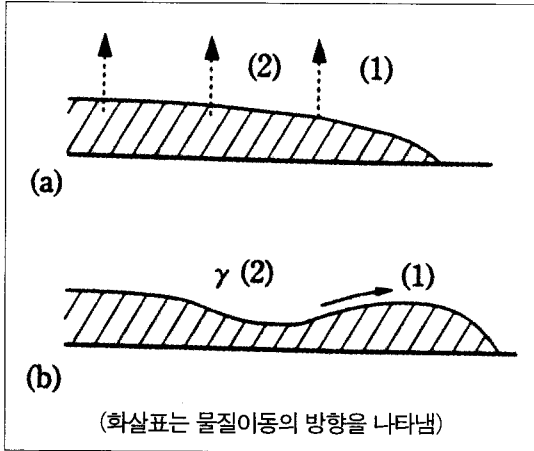
결국 언더층 안의 용매가 유동성을 잃은 툽층 을 통해 불균일하게 건조한 결과이다.

예를들면 [그림 8]과 같이 툽층의 아크릴수지 용액의 용매가 2액성 도막을 팽윤시키고 동시에 언더층의 아크릴수지도막을 용해시키면 건조과

(그림 8) 도막구성과 주름



[그림 10] 엷지에서의 막두께 증가와 썩기형 엷지존의 메카니즘



정에서 아크릴수지도막과 2액성 도막의 수축률 차에 의해 주름을 발생한다.

대책으로서는 용매휘발형 도공액을 반응형 도공액으로 바꾼다. 다층도공에서는 각 도공의 간격을 충분히하고 될 수 있는 한 용매의 침투를 적게 한다. 건조가 늦은 용매를 적게 한다.

[그림 8]의 경우에서는 2액형 도막을 완전히 반응시키고 상층의 용매가 침투하지 않는 후막으로 한다.

## 2-2. 왁기(Solvent Popping)

왁기는 건조경화과정에 있어서 도액막이 겔화하기 시작해 뒤에 발생하는 트랩된 용매의 격심

[표 2] 접착강도에 영향을 미치는 요인

계면요인(계면응답 특성에 관계)	시스템요인(벌크특성에 관계)
① 1차 결함	①하중이 걸리는 쪽
② 2차 결함	②도막 또는 바인더의 레오로지
③ 피착체가 젖기 쉬움	③피착체의 레오로지
④ 약경계층	④하중에서 유기된 응력의 농도
⑤ 표면 흡착층	⑤내부응력(잔류응력)

한 증발에 의한 결함이다.

왁기는 많은 형으로 일어나 구멍, 크레이터, 작은 구덩이, 분화구 모양의 혹을 포함하고 있다. 일례를 [그림 9]에 나타냈다.

왁기의 많음은 투명한 돔으로 덮어 씌어져 파괴 또는 탈출할 수 없는 거품이며 도막안에 갇혀져 있다.

왁기의 원인은 ① 막두께가 두껍다 ② 용매의 증발속도가 빠르다 ③ 건조파트의 시작 온도가 높다 ④ 건조파트의 온도분포가 부적절 ⑤ 건조의 열원이 부적절 등이다.

대책은 다음과 같다.

- (1) 수회로 나눠 도공해 막두께를 확보한다.
- (2) 증발속도가 늦은 용매를 배합한다.
- (3) 건조의 시작은 비교적 저온으로 해서 서서히 승온한다.
- (4) 적외선 램프 같은 도액막의 내부로부터 건조하는 방식으로 한다.
- (5) 마이크로젤의 배합

## 2-3. 厚肉端部(Fat edge)

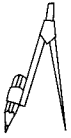
厚肉端部에는 2종류가 있으며 하나는 침적도공에 있어서 도액이 부품의 아래 가까이 고여 있는 현상이다.

대책으로는 방울져 떨어지는 시간을 길게 하거나 도액의 점도를 낮추거나 정전기 또는 원심적 힘을 이용해 도액을 제거한다.

또 하나의 厚肉端部는 건조도막의 끝이나 각의 근처가 다른 부분보다도 막두께가 두껍게 되고 있는 현상이다.

이것은 용매농도와 함께 표면장력이 변화해 생긴 표면장력勾配에 의한 것이다.

도공 직후는 [그림 10(a)]와 같이 塗工端으로



할만큼 막두께는 얇게 된다. 용매가 한결같이 증발하면 끝의 막두께가 얇은 부분은 그 내측보다도 고형분 농도는 높아지고 일반적으로 표면장력勾配가 생겨 끝부분을 향해 도액은 인장되고((그림 10(b))), 그 상태에서 건조 고화되면 두꺼운 끝부분이 고정된다. 상자모양의 각에서도 같은 현상을 일으킨다.

대책은 전술과 같이 수지와 용매의 표면장력을 비슷하게 하기도 하고 실리콘 또는 계면활성제의 첨가, 또는 칩소트로피화제의 첨가 등이다.

### 3. 에징 후 결함과 대책

#### 3-1. 배어 나옴(Blooming)

배어나옴은 광택의 저하 또는 반점, 불균일로 보이는 표면을 입히는 기름, 왁스모양의 재료의 아지랑이가 걸린 퇴적물의 도막표면상의 외관이다.

원인은 기름, 가소제, 비상용성 저분자량 성분, 또는 비가교 도공제 성분 등의 표면으로의 이행이다.

대책은 고공액 배합에서 이행하는 재료의 제거를 요한다.

또 상용성이 나쁜 성분의 경우에는 성분사이에 친화성을 가지게 하는 계면활성적 물질을 첨가한다.

#### 3-2. 접착불량(Adhesion Failure)

접착불량에는 도막 자체(응집파괴), 도막과 지지체계면(계면파괴), 이 양자(혼합파괴), 다층도공에 있어서 층간 혹은 안료와 바인더와의 사이 및 피착체의 응집파괴 등의 접착이 나쁜 것으로 나눌 수 있다.

접착의 요인에는 [표 2]에 나타낸 것같은 것이 있다. 표안의 계면요인인 ① 1차결합은 모든 화학결합으로 그 강도와 수가 관계된다.

② 2차결합은 물리결합으로 판 델 월스력과 수소결합, 최근의 사고방식에서는 분산력과 산-염기 상호작용이다. 그 강도와 수가 관계하고 있다.

③ 접착체의 젖기 쉬움에는 표면장력과 점성이 관계한다. 접착의 계면과학적 최적 조건은 「피착체의 표면장력=도막 또는 비히클의 표면장력」이지만 엄밀하게는 피착체의 표면장력이 수dyn/cm 높은 편이 좋다. 점도가 너무 높으면 젖음을 저해해 젖음 결함을 일으킨다.

④ 약경계층(weak boundary layer)은 도막 또는 비히클 중의 여러가지 저분자량 성분이 피착체 계면에 이행되고 계면의 접착강도를 저하시키는 것이다. 이들 저분자량 성분으로서는 바인더의 저분자량, 분산제, 평활화제, 윤제, 대전방지제, 도막결함방지제, 레오로지 제어제 등의 첨가제에 의한 것 등이다.

[표 2]의 시스템 요인의 ① 하중이 걸리는 쪽은 인장, 전단, 박리 등으로 각각에 의해 요구특성이 다르다. 인장과 전단은 접착층에 결함이 없는 범위에서 접착층의 두께가 얇으면 접착력은 저하한다.

④의 하중에서 유기된 응력의 농도 예는 응력 집중이다. 안료농도가 임계안료체적농도 이하의 영역에서는 안료가 응력집중의 자리가 될 수 있으며 결정영역도 그다지 많지 않게 되면 응력집중의 자리를 얻을 수 있다. 또 도막의 끝은 응력이 집중되기 쉽다.

내부응력의 발생은 건조과정에서 도액막이 유동성을 잃어 지지체에 고정되고 나서 용매가 증발하기도 하고 화학적 경화가 행해지게 되면 도

막은 체적을 수축해 단단함을 증가시키고 지지체에 대해 어긋나는 힘, 결국 내부응력을 일으킨다.

일반적으로 편면도공에 있어서 내부응력의 발생원인은 다음과 같다.

① 도막형성 중의 수축

1) 용매의 증발

2) 화학적 결화 반응

② 도막과 지지체와의 상대적 열운동(열응력)

③ 도막과 지지체와의 상대적 흡습

④ 역학적 외력(예: 말림)

⑤ 도막형성 후의 열화

⑥ 도막중의 성분분포의 불균일

⑦ 도막중의 수가용성 성분에 의한 침투압

①의 원인에 의한 내부응력  $\sigma_i$ 은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

내부응력을 경감하는 대책은 다음과 같다.

(1) 일시적 가소화 효과가 있는 증발이 늦은 良溶媒(또는 가소제)나 합일조제(에멀전이나 올가소졸의 경우)를 첨가한다. 이것에 의해 도액막의 고화를 늦게 한다.

(2) 바인더의 Tg를 내린다.

(3) 아프터히트를 가해 응력을 완화한다. 단지 이것은 도막의 Tg가 실온보다도 낮은 경우에 한한다.

(4) 편평안료(탈크, 벽개클레이, 운모, 프리이크모양 알루미늄가루 등)를 사용한다.

(5) 습식건조법. 이것은 건조파트의 시작으로 용매의 포화에 가까운 상태에 도공물을 가진다.

(6) 적절한 열팽창계수를 가지는 안료를 배합해 도막의 열팽창계수를 지지체에 가

까이 한다.

(7) 도막에 미시적 균열을 도입한다.

(8) 지지체와 도막과의 중간 탄성률을 갖는 초벌질을 삽입한다.

(9) 비수축성 또는 팽창성폴리머를 바인더로서 사용한다.

### 3-3. 벌어짐(Crack)

도막에 벌어짐이 발생하는 조건은 전술의 내부응력  $\Sigma\sigma_i$ 이 다음 식으로 나타내는 인장강도  $\sigma_B$ 보다도 크게 되는 경우가 있다.

실제로 지지체의 영향이 더해져 벌어짐의 에너지 개방속도는 도막두께, 지지체의 두께, 도막 특성, 지지체특성 및 잔류응력의 영향을 포함하고 있다. 특히 도막의 파괴강인성은 기본적 재료 특성으로서 중요하다.

### 3-4. 백아화(Chalking)

도막이 자외선에 의해 분해되고 분해해 광택이 저하되는 현상이다.

손가락 끝으로 도막표면을 문질러 가루가 도면에서 떨어져 손가락끝 등에 붙는 정도를 보든지 도면에 점착테이프를 일정가중으로 압착한 후 떼어내 흑대지에 첨부해 그 농도를 비교해 백아화의 정도를 본다.

바인더중의 에스테르 결합은 빛에 의해 분해해 백아화하기 쉽다. 산화티탄의 광산화작용은 다음식에 의해 생성한 발생기의 산소가 강한 산화작용을 하는 것이다.

그 때문에 공업적으로는 산화티탄입자표면을 실리부터 알루미늄이나 ZnO 등의 박층으로 처리한다.  $\text{KO}$