

Mobile 제품 도장의 내한성(耐汗性) 가속 평가법 개발

박광영, 임성균, 차승규

㈜ 삼성전자, 경기도 수원시 영통구 매탄3동 416, CS 경영센터 개발품질 인증그룹
E-Mail: kwangyoung.park@samsung.com

The study of accelerating method for Mobile Product with sweat resistance

Kwang Young Park, Sung Gyun Lim, Seung Kyu Cha

Samsung Electronics Co., LTD., CSmanagement Center, Development Quality Assurance Group,
416, Metan-3dong, Yountong-Gu, Suwon-City Gyeonggi-Do.

Abstract

The purpose of this article is about the accelerated product-reliability-test method of the changing colors of mobile products, which are majorly from the frequent touching of sweating fingers. Such problems of changing colors of mobile products have been found mostly in metallic paint containing aluminum paste pigments. Also we found that the color of Al Paste is changed by human sweat. Therefore, the accelerated experimental method has been tested as follows: applying the various concentration of lactic acid, which is the changing color components from human sweat, and deeping the testing sample under temperature of 60°C in diluted lactic acid with water. From the series of tests, the most optimum concentration of lactic acid has been obtained in 10wt% and the sample is observed to be almost same effect as natural changing of colors by human touching after the test. It has been also confirmed from

the cross-sectional analysis. In detail, the testing sample has changed its color in 48hr by changing color effect of Alpaste with 10 wt% of lactic acid, and the digit of ΔE has measured 10.9 after the test.

Keyword: Sweat resistance test, Lactic acid, Metallic paint, Aluminum paste.

1. Introduction

페인트는 목표 내구 수명 동안 여러 가지 환경 조건, 즉 자외선 및 외부의 오염물질 등으로 부터 제품의 표면 및 기능을 보호하고 외관을 장식하기 위한 목적으로 사용되고 있다. (1-4) 이러한 페인트 원래의 목적을 만족하는지 검증하기 위해 페인트 개발 단계에서부터 물성, 색상, 광택도 등의 변화를 측정하여 페인트 설계의 적합성 여부를 검증하기 위한 다양한 가속 신뢰성 기법들이 사용 되어져 왔다. 또한 이러한 신뢰성 시험 시간을 단축시키기 위해 시험 환경 조건이 점점 가혹해 지고 있는 추세이다. (5-7) 하지만 페인트 신뢰성에 대한 연구들은 주로 자동차 및 대형 산업용 자재의 부식, 자외선 열화 및 수용성 페인트 위주로 진행되어 왔고 전자 제품의 특성에 맞는 신뢰성 기법에 대한 연구는 미흡한 형편이다.

근래 들어 전자 제품 분야에서는 소비자 요구로 인한 Metallic 컬러 제품의 생산량이 증가되고 있으며 수요량 또한 증대되고 있는 실정이다. 그러나 기존의 신뢰성 기법으로 검증을 거친 Mobile 제품 중에서도 Metallic 컬러 제품 표면이 변색되는 문제가 발생하고 있다. 이러한 변색 현상을 기존의 신뢰성 시험에서 검출되지 못한 원인은 자동차용 신뢰성 시험 기법이 전자 제품에 응용되면서 사람에 의해 항상 지축 되는 Mobile 제품의 특수성을 반영하지 못했기 때문으로 판단된다. 그래서 우리는 Mobile 제품의 특수성을 반영한 신뢰성 시험 기법을 만들기 위해 도장 변색의 원인을 추적하였고 그 결과 사람의 땀과 접촉된 Al Paste의 부식성 변색 현상으로 도장이 변색 된다는 것을 확인하였다. 인공 땀을 이용한 재현 시험에서도 원색 계열의 도장품 보다 Al Paste를 안료로 사용하는 도장에서 변색 현상이 확연히 발생하는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 인공 땀을 이용한 신뢰성 시험 시 300시간 이상의 시간이 소요되며 많은 용액의 조제가 필요한 효율성의 문제가 있어 인공 땀과 동일한 재현 효과를 가지면서도 열화 현상을 가속 시킬 수 있는 신뢰성 기법이 필요하였다. 이에 본 논문에서는 사람의 지축이 많은 Mobile 제품 도장을 대상으로 인공 땀과 같은 열화 효과를 가지면서도 변색을 가속 시킬 수 있는 가속 시험법을 개발하고자 하였다.

2. Experimental

Silver Metallic 계열 도장의 인공땀에 의한 변색 특성을 조사하기 위해 Non Leafing Al Paste (Aluminum Paste)를 안료로 사용한 2액형 아크릴 우레탄계 도료[AC1 Polyacrylic Resin (Content of OH group 2.8%), Hardener (Aliphatic Polyisocyanate HDI)], AC2[AC1과 동일 Binder 수지, 수지 코팅 처리된 Al Paste 안료를 적용], 그리고 AC3[AC1 시료에 아크릴 우레탄계 투명 Clear 적용] 도료를 K사로부터 구입하여 사용하였다.

도장 종류별 변색 특성을 조사하기 위해 10×5cm의 PC-ABS 평판에 AC1, AC2, AC3 도료를 에어스프레이 방법으로 도장하고 60℃에서 30분 동안 강제 건조시켜 48시간 상온 방치한 후 실험에 사용하였다.

인공 땀에 의한 변색을 실험하기 위해 기존 조건의 인공 땀은 KS K 0715 규격에 준하여 제조하였으며, 이를 통해 땀에 의한 도장의 변색 메커니즘을 검증하였다. 도장 변색 현상을 가속시키기 위한 인공 땀 대체 성분으로 사용된 Showa Chemical co.사의 젯산(CH₃CH(OH)COOH)은 5wt%와 10wt%의 비율로 증류수와 혼합하여 사용하였다. 땀 성분 에 의한 Binder 수지의 열화 정도를 분석하기 위해 Thermo Electron사의 Nicolet Avatar 360 FT-IR Spectrometer와 도장의 변색 정도를 측정하기 위하여 X-Rite사의 SP88 Spectrophotometer를 사용하였다.

3. Results and Discussion

KS K 0715에 규정된 방법으로 제조된 인공 땀에 10 μ m와 21 μ m의 두께로 각각 도장한 AC1 시료를 상온에서(20℃) 360시간 동안 침지시켜 도장의 변색 정도를 측정한 결과 Figure 1.과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 결과에서 보듯이 10 μ m와 21 μ m의 두께로 각각 도장한 AC1시료의 도장 변색은 두 시료 모두 360시간까지 시간에 비례하여 $\Delta E=2.2$ 까지 선형적으로 증가되는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과로 Al paste를 안료로 사용한 도장의 변색 정도는 땀과 도장이 접촉되는 시간이 증가할수록 커지는 진행성 고장임을 알 수 있다. 또한 실험 결과에서 보듯이 도장 두께를 10 μ m와 21 μ m로 다르게 적용한 시료에서 360시간 경과 후 인공 땀에 의한 변색 정도는 두 시료다 $\Delta E=2.2$ 수준으로 유사하였고 변색 진행 과정도 유사한 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 땀에 의한 도장의 변색 정도는 도장의 두께와 연관성이 적은 것으로 확인되었다.

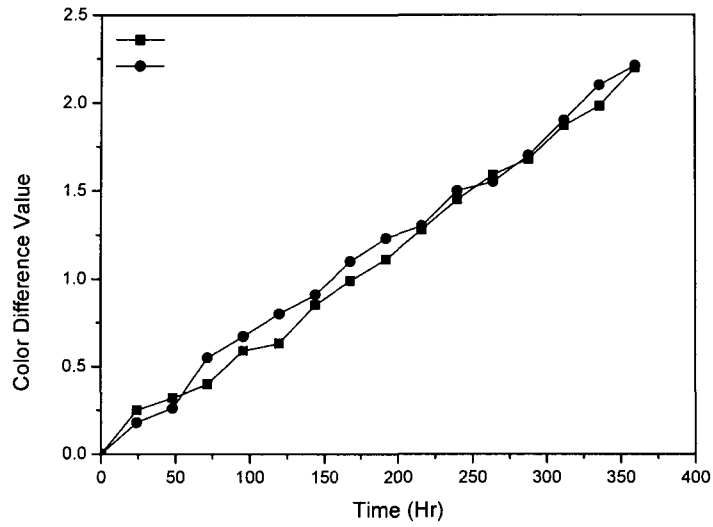


그림 1. 인공땀에 의한 도장 변색도 측정

KS K 0715에 규정된 인공 땀을 이용하여 침지 시험을 진행 한 후 변색된 도장품의 변색 원인을 규명하기 위해 변색된 제품의 Binder 수지 성분 변화와 도막의 단면 상태를 Figure 2., 3.과 같이 관찰하였다. 아크릴 우레탄계 도료의 경우 열화에 의한 분해 현상이 발생되면 1080cm⁻¹에서의 Ether Band, 1524, 1240cm⁻¹에서의 Amide Band와 1685cm⁻¹에서의 우레탄 Carbonyl 기의 Intensity가 현저히 줄어든다는 보고가 있었다.(7) 그러나 Figure 2. 인공 땀 침지 시험 후의 Binder 수지의 FT-IR 결과에서는 인공 땀 침지 시험 전후 시료에서의 현저한 Binder 수지 성분의 변화나 열화 현상은 확인되지 않았다. 하지만 도장 단면을 확대하여 분석한 결과 시험 후 시료의 Al Paste가 초기 밝은 은색에서 옅은 적색 또는 진한 회색으로 변색되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과로 땀에 의한 도장 변색은 Binder 수지의 열화에 의한 것이 아닌 도장 내부로 침투된 땀 성분이 Al Paste를 변색시켜 발생 된다는 것을 말해 주고 있다.

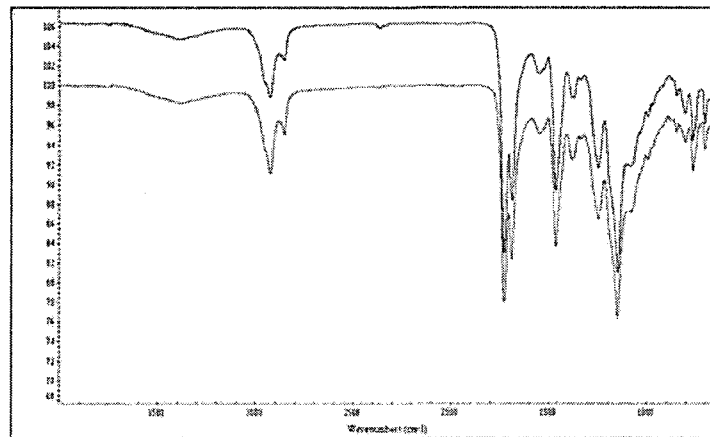


그림 2. 인공땀 침지 시험 전 후Binder 수지 FT-IR 비교 분석

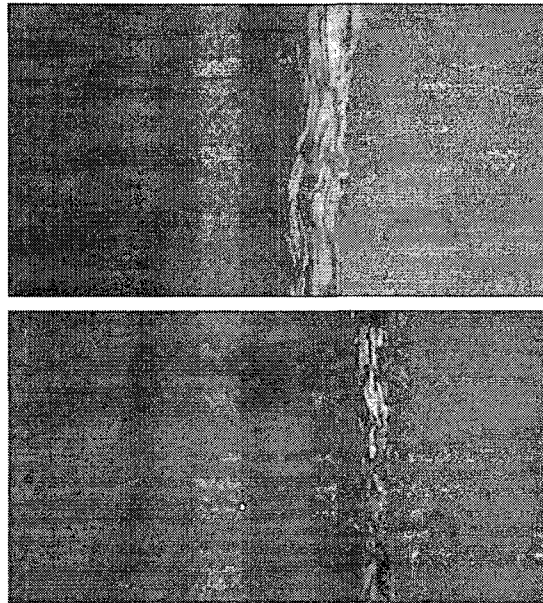


그림 3. 인공땀 침지 시험 전 후 도장 단면 분석

하지만 Mobile 제품 도장에 대한 인공 땀 변색 시험을 진행하여 의미 있는 결과를 얻어내기까지는 최소 300시간 이상의 너무 많은 시간이 소요된다. 이에 인공 땀 시험의 가속 조건을 찾기 위해 시료의 방치 온도를 20℃에서 60℃로 승온시켜 관찰 하였다. 실험 결과 Figure 4.와 같이 20℃, 48시간 방치 시편은 ΔE 가 0.3으로 확인되었고 60℃, 48시간 방치 시편은 ΔE 가 3.2까지 변색되어 온도를 3배 증가시켰을 때 10배의 변색 가속 효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다.

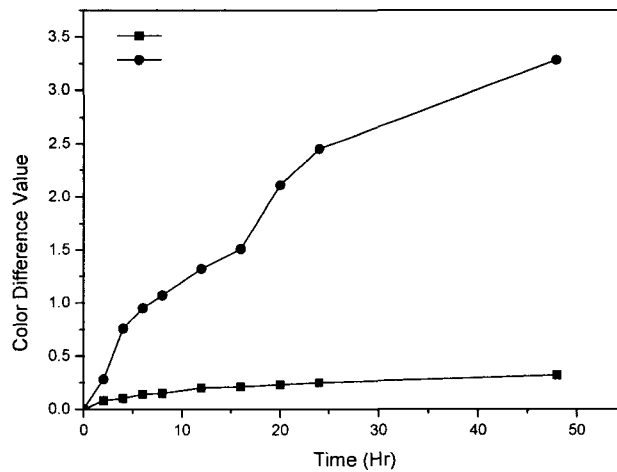


그림 4. 인공땀에 의한 도장 변색도 측정- 온도 조건 변경

그러나 KS K 0715 규격에 의해 제조된 인공 땀을 이용한 변색 실험 결과 인공 땀에 의한 가속 시험은 온도 조건을 변경하여도 변색 가속 효과가 미약한 것으로 판단되었다. 이에 Al Paste를 변색 시킬 수 있는 변색의 주원인 물질을 찾기 위해 KS K 0715의 인공 땀 구성 성분 별로 도장 면 위에 떨어뜨려 Spot 변색 실험을 진행하였다. 변색 실험 결과 젖산의 Spot에서 인공 땀에 의한 변색과 유사한 변색 현상을 확인 할 수 있었고, 이에 젖산 성분을 이용한 가속 평가법을 개발하기 위하여 인공 땀 대신 5wt%와 10wt%의 젖산 희석 용액에 도장을 침지하는 실험을 진행하였으며 Figure 5.와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

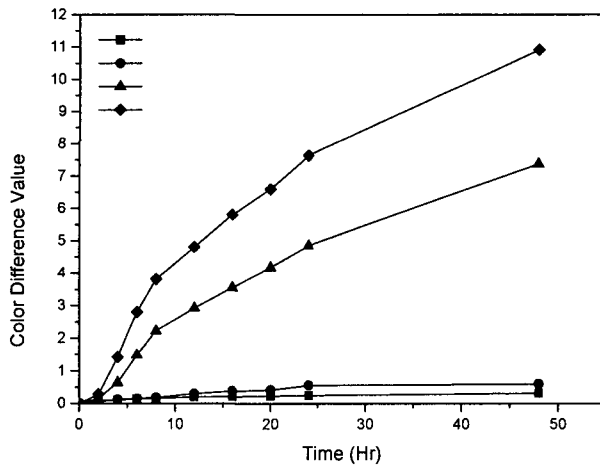


그림 5. 젖산에 의한 도장 변색도 측정

이 결과 48Hr 동안 5wt% 젖산 용액에 침지하여 상온 방치 실험 한 시료는 ΔE 가 0.6 수준으로 인공 땀에 침지 후 상온 방치한 시료($\Delta E=0.3$) 보다 2배 가속 효과가 있는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 방치 온도를 60°C로 승온시키면 ΔE 가 7.3 수준으로 KS K 0715 규격에 의해 제조된 인공 땀 상온 방치 실험에 비해 24.3배의 가속효과를 보였다. 이에 더 높은 가속 효과를 얻기 위해서 젖산의 희석 농도를 5wt%에서 10wt%로 증가시키고 온도를 60°C로 승온하여 실험 한 결과 48시간 시험 진행 후 ΔE 가 10.9 정도로 36.3배의 가속 효과를 보이는 것을 확인 할 수 있었다. AC1의 경우 60°C, 10wt%의 젖산 농도에서 48시간 이상 실험을 진행 할 경우 도장 변색이 $\Delta E=10.9$ 수준에서 더 이상 진행되지 않았으며 Al paste 변색에 의한 도장 변색의 한계는 $\Delta E=10.9$ 인 것으로 확인되었다. 60°C, 10wt%의 젖산 농도에서 48시간 이상 실험을 진행한 시료의 변색 메커니즘이 KS K 0715 규격에 의해 제조된 인공 땀에 의한 변색 메커니즘과 동일한지를 확인하기 위해 Binder 수지의 성분 변화와 도막 단면 분석을 진행 한 결과 인공 땀에 의해 변색 되었을 때와 동일하게 Binder 수지의 열화 현상은 확인되지 않았으나 도막 단면 분석시 Al paste 입자의 색은 원래의 은색에서 회색 또는 검은 색으로 바뀌어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 젖산을 이용한 시험 방법은 KS K 0715 규격에 제시된 인공 땀을 이용한 변색 시험과 같은 메커니즘으로 변색을 촉진시켜 주므로 유효한 시험 기법이라 말할 수 있을 것이다. 또한 60°C, 10wt%의 젖산 침지 후 48시간 안에 땀에 의한 변색의 한계를 확인 할 수 있고 24시간 이내의 실험 결과를 통해 사람이 인지하는 수준의 도장 내한성을 검증 할 수 있을 것으로 생각된다.

이러한 실험 결과를 통해 도장 내한성의 개선 방법에 대해 접근해 보았다. Charles M. Hansen은 도장 외부에서 내부로의 수분 침투에 의해 도장의 변색, Blister, 박리가 발생되고

이러한 현상의 발생 원인인 수분 침투 정도는 도장 경도, Filler의 Pore Size 및 온도 등에 의해 결정된다고 이야기하였다.(8) 이는 즉 도장의 내한성을 개선하기 위해서는 Al Paste와 땀과의 접촉을 줄일 수 있도록 도장이 설계 되어야 한다는 것을 의미한다. 이를 확인하기 위해 AC1과 동일한 Binder 수지와 수지 코팅된 Al Paste를 적용한 도장 AC2, AC1에 투명 도장을 적용한 AC3를 60℃, 10wt% 젖산 용액에 침지하여 변색 정도를 관찰하였다.

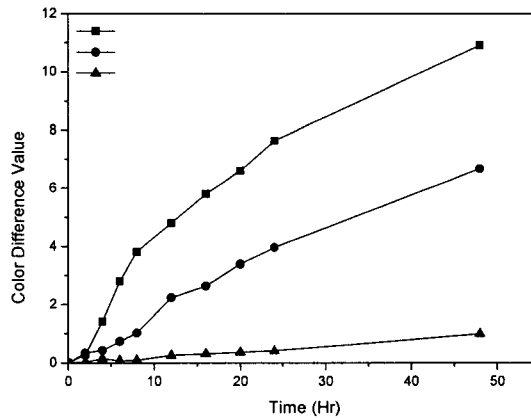


그림 6. 10wt%의 젖산, 60℃에서 방치 조건에서의 도장별 변색

실험 결과 AC1의 변색도는 $\Delta E=10.9$ 가 나온 반면 수지 코팅된 Al Paste를 사용한 AC2의 경우 AC1보다 1.6배 개선된 $\Delta E=6.6$ 을 보였고, 투명 도장을 적용한 AC3의 경우 AC1보다 11배 개선된 $\Delta E=0.99$ 의 변색도를 보였다. 이는 Al Paste가 땀과 접촉하기 쉬울수록 변색이 쉽게 일어난다는 것을 말해주는 결과라고 볼 수 있으며 Al Paste를 함유한 Metallic 컬러뿐만 아니라 일반 원색 칼라에서도 도장의 연성 여부 및 사용되는 Filler의 Pore Size에 따라 땀에 의한 변색 현상이 심해질 수 있다는 것을 말해주고 있다.

4. Conclusions

Mobile 제품의 내한 특성을 평가하기 위한 가속 시험 기법을 개발하기 위해 인공땀과 젖산에 침지하여 변색도를 평가한 결과 60℃, 10wt%의 젖산 침지 AC1 시료의 변색도가 48시간 만에 Al Paste 변색에 의한 도장 변색의 한계인 $\Delta E=10.9$ 까지 변색되었으며, 변색된 시료의 단면 분석 결과 땀에 의한 변색과 동일한 Al Paste의 변색이 확인된 바 이 가속 실험 기법은 도장의 내한성을 평가하는데 유효한 평가 기법이라 할 수 있다. 또한 도장의 내한성을 개선하기 위해서는 Al Paste와 땀과의 접촉을 방지하기 위해 투명 Clear 도장을 적용하는 방법이 효과가 있다는 것을 실험을 통해 확인하였다.

References

1. D. Katsamberis, K. Browall, C. Iacovangelo, M. Neumann, H. Morgner (1997), "Highly durable coatings for automotive polycarbonate glazing" , Prog. Org. Coat., 34, 130.
2. G.P. Bierwagen, D.E. Tallman (2001), "Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties" , Prog. Org. Coat., 41, 201.
3. J. Lange, A. Luisier, E. Schedin, G. Ekstrand, A.Hult (1998), "Development of scratch tests for pre-painted metal sheet and the influence of paint properties on the scratch resistance" , Journal of Materials Processing Technology, 86, 300.
4. L. Lin, G.S. Blackman, R.R. Matheson (2000), "A new approach to characterize scratch and mar resistance of automotive coatings" , Prog. Org. Coat., 40, 85.
5. S. Gonzalez, I.C. Mirza Rosca, R.M. Souto (2001), "Investigation of the corrosion resistance characteristics of pigments in alkyd coatings on steel" , Prog. Org. Coat., 43, 282.
6. K. M. Wernstahl (1993), "Service life prediction of automotive coatings" , Proc. Of ACS Spring Meet. 1993 PMSE, 89, 148.
7. K. M. Wernstahl (1996), "Service life prediction of automotive coatings, correlating infrared measurements and gloss retention" , Polymer Degradation and Stability, 54, 57.
8. Chales M. Hansen (1995), "New developments in corrosion and blister formation in coatings" , Prog. Org. Coat., 26, 113.