

비스페놀 A형 에폭시수지의 Corrosion 및 Erosion에 관한 연구

金起柱*·金東燮**

* 全北大學校 工科學 化學工學科

** 産業技術 情報院

A Study on Corrosion and Erosion of Bisphenol A-Type Epoxy Resin

K. J. Kim*· D. S. Kim**

* *Dep. of Chemical Engineering, Chonbuk National University*

** *Korea Institute of Industry and Technology Information*

The experiments of corrosion and cavitation erosion for the specimen of bisphenol A-type epoxy resin were carried out in water and KOH solution.

The corroded layer of constant depth was formed on the specimen surface of the bisphenol A-type epoxy resin immersed in KOH solution.

The damage by erosion-corrosion was much greater than that either by erosion or corrosion. This result may be explained by the fact that corrosion decreased the mechanical strength of specimen resulting in increasing crack occurrence and its propagation. Erosion also increased the corrosion damage by removing the corroded layer and generating new cracks.

1. 서 론

고분자 재료나 섬유강화 플라스틱(FRP)은 輕量, 성형의 용이성, 큰 비강도 및 우수한 내식성 등의 특성을 이용하여 산업 전반에 응용되고 있다. 특히 내식성에 중점을 둔 내식 FRP는 대형 저장탱크, 반응탑 및 배관 등의 화학 장치 재료로서 범용된다. 그러나, 이러한 고분자재료도 전혀 부식을 발생하지 않는 것이 아니라, 환경조건에 따라서는 금속재료와 유사한 부식거동을 나타낸다¹⁾. 또한, 여기에 기계적인 손상(erosion)이 부가되면 손상이 더욱 가속되어 erosion-corrosion 손상이 발생할 가능성도 크다²⁻⁶⁾.

고분자재료의 부식(corrosion)이란 그것을 들

러싼 환경에 의해 수지 중의 결합이 절단되어 화학적, 기계적 성능을 잃거나, 손상을 일으키는 현상을 말한다. 예를 들면, 주쇄나 가교부에 에스테르 결합을 가진 에폭시 수지 및 불포화 폴리에스테르 수지 등은 알칼리 수용액중에서 에스테르 결합이 가수분해됨에 따라 부식이 진행된다. 아미드 결합을 가진 폴리아미드 수지는 산성 수용액중에서 부식을 일으키고, 이 밖에도 산소, 오존 및 산화제 등에 의한 고분자재료의 산화반응도 부식의 일종이라 할 수 있다. 이와 같은 고분자재료의 부식형태는 수지의 종류와 환경액의 조합에 따라 표면반응 형태, 부식층 형성 형태 전면 침입 형태로 나누어진다¹⁾.

Erosion이란 유체에 의한 재료의 손상, 즉 유체가 반복충돌하므로써 재료표면이 기계적으로 손상 또는 파손되어 재료의 일부가 탈락하는 현상을 말한다. Erosion은 사용되는 유체 및 그것의 기계적 작용에 따라 rain erosion, sand erosion, slurry erosion, cavitation erosion으로 대별된다⁷⁻⁸⁾. Erosion-corrosion이란 erosion과 corrosion이 동시에 일어나는 현상으로, 실제의 장치에 있어서는 erosion 혹은 corrosion이 단독으로 발생하는 것보다 이들이 동시에 발생하는 경우가 대부분으로 큰 문제가 되고 있다. 이러한 erosion-corrosion 손상에 관해서는 그 동안 금속재료를 중심으로 그것의 손상기구에 관한 연구가 많이 되어 있으나⁹⁻¹⁰⁾, 고분자재료의 경우 이 분야에 관한 연구는 거의 전무한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 에폭시 수지를 사용하여 단순 침지실험과 부식성 환경하에서의 cavitation erosion 실험을 행하여 에폭시 수지의 부식특성, erosion 특성 및 erosion-corrosion 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시편

시편은 경화제로서 무수프탈산, 경화 촉진제로서 옥틸산 제1주석을 사용하여 경화시킨 비스페놀 A형 에폭시 수지(중합도 $n=0$)이다. 이 수지는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 에스테르 결합에 의해 가교되어 있다.

Corrosion 실험용 시편은 길이 60mm, 폭 25mm 및 두께 2mm (ASTM D790)의 직사각형의 크기로 제작하였고, Erosion용 시편은 직경 14.3mm 및 두께 3mm의 원판상으로 제작하였으며 실제로 손상을 받는 부분의 직경은 12mm이다.

2.2. 실험방법

본 연구에서 Corrosion 실험은 온도가 60°C로

일정한 10~31.4wt.%의 수산화칼륨 수용액 중에 시편을 단순침지하여 실시하였고, 또한 Erosion 실험은 Fig. 2의 실험장치를 사용하였으며, 이때 진동자의 선단에 홀더(holder)로 원판상의 시편을 고정하고, 실험용액 중에 액면으로부터 3mm 정도 잠긴 상태로 종진동시켜 시편표면에서 기포의 발생과 붕괴가 되풀이되도록 하였다. 실험용액으로는 순수과 10~31.4wt.%의 수산화칼륨 수용액을 사용하였다. 종진동의 진폭은 20~40 μ m이었고, 용액의 온도는 corrosion 실험용액의 온도와 동일한 60°C로 일정하게 유지시켰다. 그

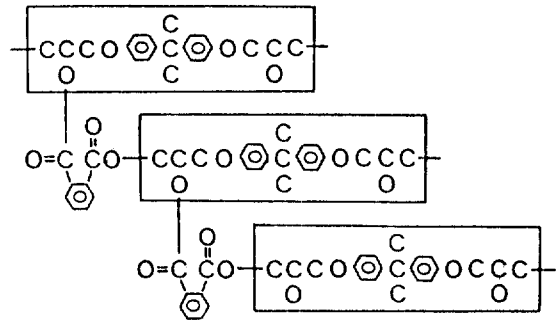


Fig. 1 Chemical structures of cured epoxy resins bisphenol A-type epoxy resin cured with phthalic anhydride.

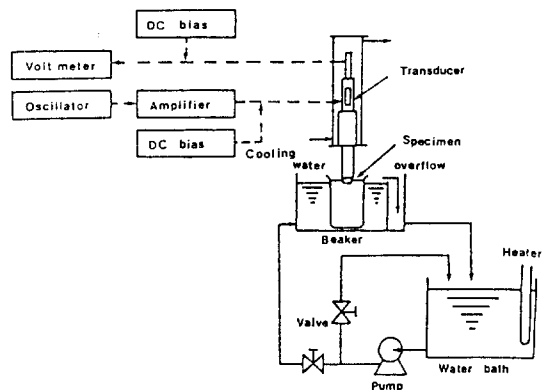


Fig. 2 Schematic diagram of magnetostriction vibratory apparatus.

리고 기포의 거동에 미치는 용존가스의 영향이 일정하도록 하기 위해서 순수의 경우에는 공기로, 수산화칼륨 수용액의 경우에는 질소로 미리 포화시킨 용액을 사용하였고, 20~30min마다 새로운 용액으로 교환하였다. 이들 실험에서 시편의 손상정도는 중량변화, 두께변화, 손상부의 적외흡광분석(IR) 및 현미경 사진의 관찰에 의해 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Corrosion

준비된 시편을 여러가지 농도의 수산화칼륨 수용액중에 일정 기간 동안 침지한 결과 표면이 갈색으로 변하였다. 그 시편의 단면을 광학현미경으로 관찰하면, Fig. 3과 같이 접액면으로 부터 일정한 폭으로 변색층이 형성되어 있음을 알 수 있다.

무수프탈산과 같은 산무수물로 경화시킨 에폭시 수지는 알칼리 수용액 중에서 가교부의 에스테르 결합이 가수분해되어 절단되기 때문에 부식이 일어난다는 사실은 이미 알려져 있다¹¹⁻¹²⁾. 본 실험에서는 비스페놀 A형 에폭시 수지에 대한 부식기구를 검토하기 위하여 적외선 분광법을 이용하였다. 즉, Fig. 4(a)는 실험 전의 수지 표면에 대한 것이고, (b)는 침지실험 후의 변색층에 대한 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. (a)에

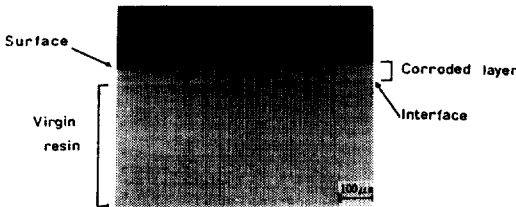


Fig. 3 Optical micrograph of the corroded cross section of bisphenol A-type epoxy resin after immersion.

서와 같이 실험 전에 볼 수 있었던 $1,720\text{cm}^{-1}$ 부근의 에스테르의 카르보닐 흡수대가 실험 후에는 소멸하고, 변색층에서는 새롭게 카르보산 음이온의 흡수대($1,570\text{cm}^{-1}$, $1,440\text{cm}^{-1}$ 부근)가 형성됨을 볼 수 있다. 이로써 가교부의 에스테르 결합이 가수분해되었음을 알 수 있다. 또한 XMA의 분석결과로부터도 변색층(부식층)에서만 K원자가 존재함이 확인되었다. 한편, 가교부의 에스테르결합이 절단되어도 분자쇄의 절단위치에 따라서 부식된 부분의 전부가 용출되지 않고 수지 표면과 결합한 채 부식의 잔사층 즉, 부식층을 형성하게 된다.

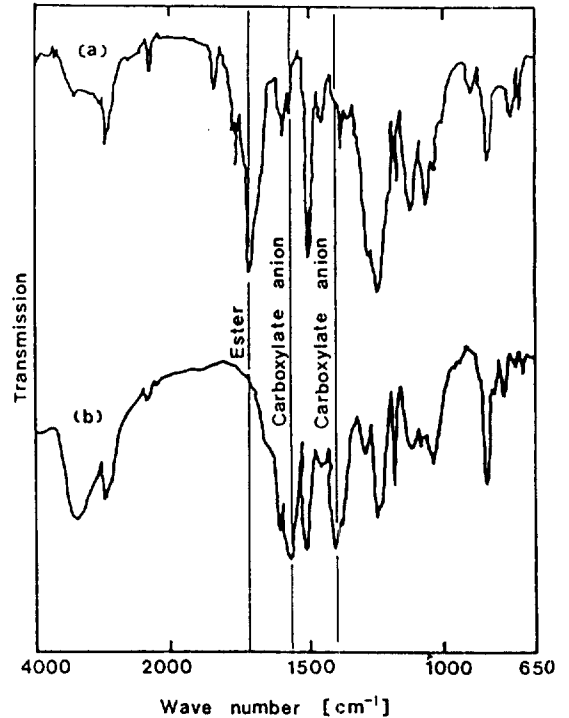


Fig. 4 IR spectra of bisphenol A-type epoxy resin: (a)the surface of the resin before immersion and (b)the corroded layer of the resin after immersion in KOH solution.

비스페놀 A형 에폭시 수지의 손상깊이의 시간에 따른 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 손상깊이 h 는 실험 전의 두께에서 실험 후 부식이 일어나지 않은 부분의 두께를 빼 값의 절반으로 계산하였다. 어느 농도에 있어서도 손상깊이 h 는 시간 t 에 대해서 직선적으로 증가하고 있다. 이것은 생성된 부식층이 KOH에 대해 확산의 저항층이 되지 못하고, 부식이 부식층과 미부식층 사이의 경계부분에서의 반응에 의해 지배되고 있음을 의미한다.

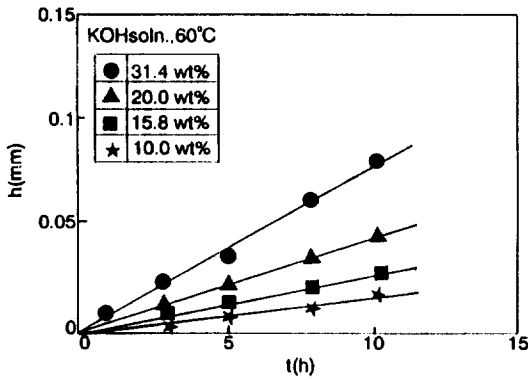


Fig. 5 Variations of the corrosion depth with the immersion time for bisphenol A-type epoxy resin in KOH solution of 60°C.

상술한 바와 같이 비스페놀 A형 에폭시 수지는 에스테르 결합이 가교부에만 존재하므로 알칼리 수용액 중에서는 가교부에서만 가수분해가 일어난다. 에테르 결합에 의해 길어진 분자쇄는 가수분해의 영향이 적기 때문에 수지는 완전히 용해하지 않고 Fig. 6의 모식도 처럼 표면에 부식층을 형성한다.

3. 2. Erosion

부식을 무시할 수 있는 순수¹³⁾중에서 행한 비스페놀 A형 에폭시 수지의 cavitation erosion 손상실험의 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 각 진폭에 있어서 손상량 W 의 시간에 따른 변화를 표시한 것으로 진폭이 커짐에 따라 손상량도 현저하게 증가한다.

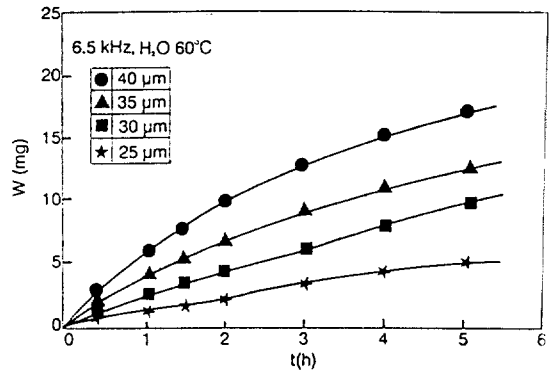


Fig. 7 The weight loss of bisphenol A-type epoxy resin by cavitation erosion in water of 60°C at the various Samplitudes.

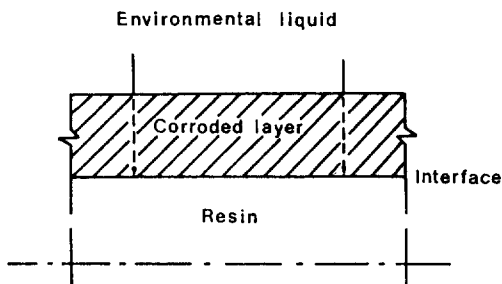


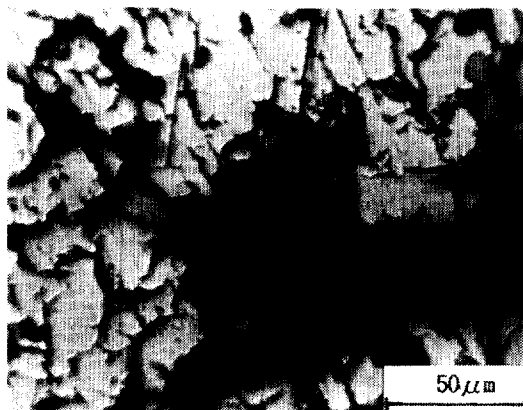
Fig. 6 Corrosion type of bisphenol A-type epoxy resin; the corrosion layer type.

Fig. 8에 손상초기에 있어서 표면의 시간에 따른 변화를 나타내었다. 에폭시 수지와 같이 취성적인 재료의 경우, 시편 표면의 근방에서 기포가 붕괴 될 때 생기는 충격압력에 의해 (a)와 같이 재료의 표면에 균열이나 pit가 발생한다. 이 때 생기는 균열 등은 제조시 또는 표면 가공시에 생긴 결함부에서 부터 우선적으로 발생한다¹⁴⁾. Cavitation에 노출되는 시간이 증가함에 따라 균

열의 성장과 새로운 균열 등의 발생이 되풀이 되어 손상이 진행됨을 (b)로 부터 관찰할 수 있다.



(a) t = 20 sec



(b) t = 40 sec

Fig. 8 The initial damage of the surface by cavitation erosion for bisphenol A-type epoxy resin in water of 40°C at 30µm.

3. 3. Erosion-Corrosion

지금까지의 결과들을 참고로 하여 부식층 형성 형태를 나타내는 비스페놀 A형 에폭시 수지의 erosion-corrosion손상실험을 행하여 그 손상 거동을 검토하였다. Fig. 9는 진폭을 25µm로 일

정하게 유지하면서 수산화칼륨 수용액의 농도를 변화시켜 실험한 결과를 나타내고 있다. 종축은 erosion-corrosion손상량 W_t 를 표시하고, 그래프 중의 별표는 순수 중에서의 손상량을 나타내며, 이 경우는 단지 erosion에 의한 손상량으로 간주할 수 있다. 순수에서 보다 알칼리 용액에서 손상이 더 크며, 농도가 증가할 수록 손상량도 증가함을 알 수 있다. 또한 농도를 일정하게 하고, 진폭을 변화시킨 경우에도 Fig. 7과 같이 진폭과 함께 손상량도 증가한다.

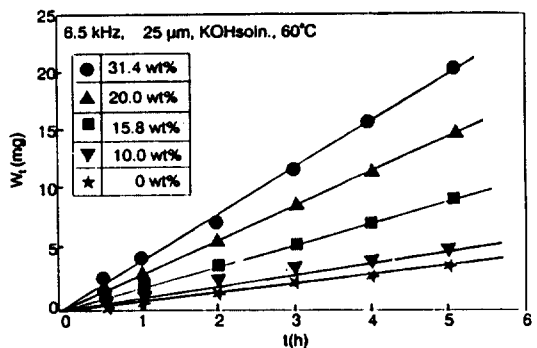
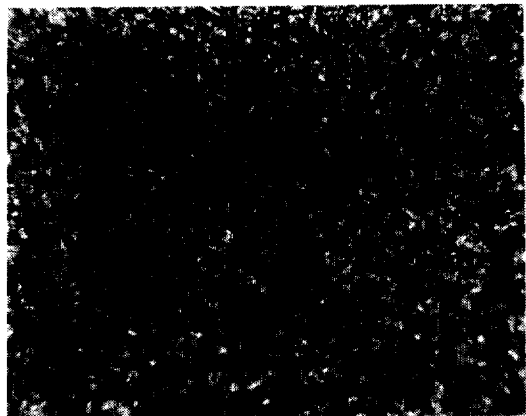


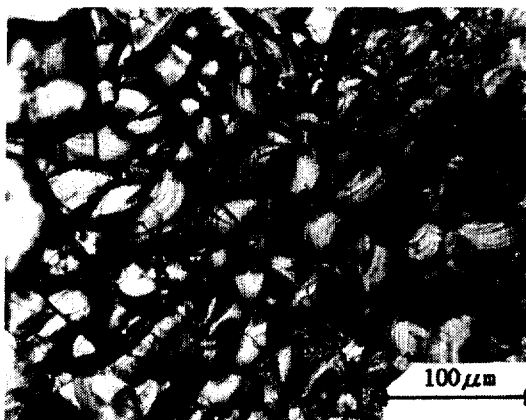
Fig. 9 The weight loss of bisphenol A-type epoxy resin by cavitation erosion in various concentrations of KOH solution of 60°C at 25µm.

순수 및 부식환경 하에서 각각 300min동안 erosion실험을 행한 후 시편 주변부의 손상상태를 비교한 것이 Fig. 10이다. 순수인 경우(Fig. 10(a))시편의 표면은 크기가 작은 균열이나 pit로 덮여 있으나, 부식환경 하(Fig. 10(b))에서는 부식의 영향을 받는 수지가 erosion되어 조개껍질 모양의 취성적인 손상을 일으키고 있다.

이처럼 부식환경 하에서는 원래의 수지에 비해 강도 등이 떨어지므로 erosion의 영향을 쉽게 받아 손상량이 훨씬 증가하게 된다. 또한, corrosion도 erosion에 의해 가속될 것이 예상되므로 이하에서는 corrosion이 erosion에 미치는 영향과 erosion이 corrosion에 미치는 영향을 나누어 고찰하였다.



(a)



(b)

Fig. 10 Optical micrographs of the cavitation erosion damage of bisphenol A-type epoxy resin for 300min of 60°C at 25µm: (a)water and (b)31.4wt. % KOHsolution.

3. 3. 1. Corrosion이 erosion에 미치는 영향

Erosion에 미치는 corrosion의 영향을 검토하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다. 먼저 시편을 부식액중에 150분간 침지시켜 미리 수지의 표면에 부식층을 만든 후, 그 시편을 사용하여 순수 중에서 행한 erosion실험의 결과를 Fig. 11

에 나타내었다. 여기서 W는 10또는 31.4wt.%의 부식액에 단순 침지하여 erosion손상을 입혔을 경우의 손상량이고, W_E 는 부식액에 담그지 않은 시편의 순수 중에서의 손상량으로, 종축은 그들의 비율을 나타낸다. 어느 농도에 있어서나 미리 부식시킨 시편의 초기손상량이 많다. 따라서 corrosion이 erosion을 가속시켰음을 알 수 있다.

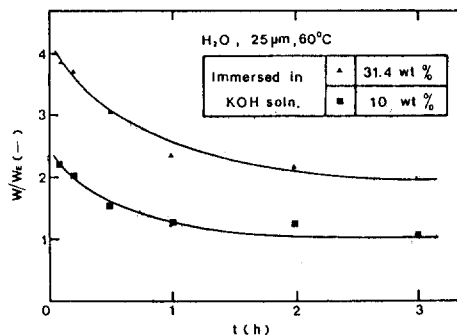


Fig. 11 W/W_E vs. time for bisphenol A-type epoxy resin; W_E : weight loss of the resin by cavitation erosion in water of 60°C at 25µm and W: weight loss by cavitation erosion under the same condition after immersion in KOH solution for 150min at 60°C.

손상표면 및 단면을 관찰하면, Fig. 12에 나타낸 바와 같이 부식층이 있는 경우는 쉽게 erosion의 영향을 받아 균열이 부식층 또는 그 밑의 미부식층까지 진전하고 있다. 또한 부식층이 침식된 부분은 매우 취성적인 손상이 나타나고 있다. Fig. 13에 부식층과 미부식층사이의 계면을 기준으로 하여 시편 표면방향의 거리 L에 있어서 경도의 보존율(부식층의 경도 H_V 와 부식되지 않은 수지의 경도 H_{V_0} 의 비율)을 나타낸다. 여기서 부식층의 Vickers 경도는 원래 수지의 경도보다 현저하게 저하하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 부식층의 기계적 강도의 저하나 취성화에 의해 균열의 발생과 성장이 용이해져 corrosion이 erosion을 촉진하게 된다.

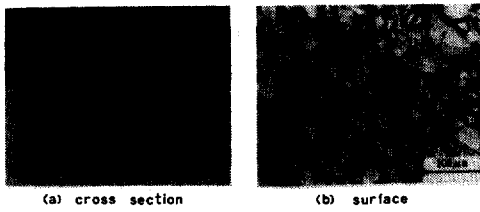


Fig. 12 The damage appearances of bisphenol A-type epoxy resin by cavitation erosion in water after immersion in KOH solution for 150min at 60°C.

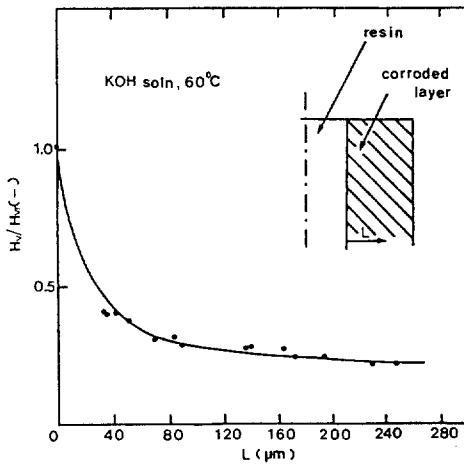


Fig. 13 Retention of the Vickers hardness of the corroded cross section of bisphenol A-type epoxy resin after immersion in KOH solution at 60°C.

3. 3. 2. Erosion이 corrosion에 미치는 영향

Corrosion에 미치는 erosion의 영향으로서는 erosion에 의한 부식층의 기계적인 손상에 따른 부식속도의 증가를 들 수 있다. Fig. 14에 31.4 wt.% 수산화칼륨 용액에서 단순침지 혹은 erosion 손상(25μm)을 주었을 때, 손상깊이의 시간에 따른 변화를 나타내었다(25μm의 경우, 여러 곳을 측정 한 값의 평균치를 나타낸다).

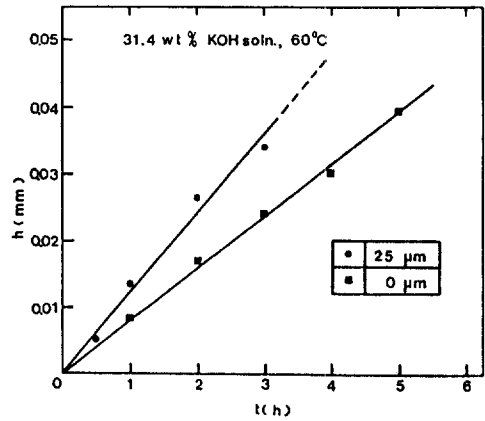


Fig. 14 Change of the corrosion depth of bisphenol A-type epoxy resin under the static and cavitation erosion condition in 31.4wt.% KOH solution at 60°C.

Fig. 15에 erosion-corrosion 손상 후의 단면 일부를 표시하였다. 이 사진으로 부터 알 수 있는 것처럼 erosion-corrosion 환경 하에서는 단순침지에 비해 erosion에 의해 부식층이 파괴되거나, 커다란 균열이 발생하기 때문에 부식층이 더 두껍

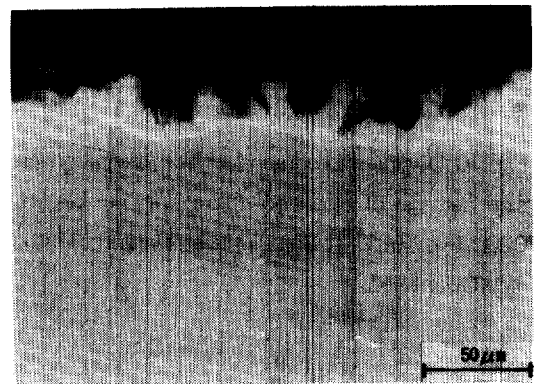


Fig. 15 An example of corroded layer formed under the condition of strong erosion; circumferential region: 31.4wt.% KOH solution, 25μm, 60°C and 300min.

게 형성되어 있다. 즉, 단순침지라면 그 수지가 갖는 고유의 부식형태에 따라 일정한 부식속도를 나타낼 것이지만, erosion-corrosion 환경하에서는 erosion에 의해 부식층이 떨어져 나가거나 균열이 미부식층의 근처까지 진전하는 것 등의 영향을 받아 부식이 촉진된다.

4. 결 론

비스페놀 A형 에폭시 수지를 이용하여 수산화칼륨 수용액 중에서의 corrosion 실험과 순수 및 수산화칼륨 수용액 중에서 cavitation erosion 실험을 행하여 그 손상거동을 검토한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

본 연구에서 사용한 비스페놀 A형 에폭시 수지는 알칼리 수용액에 침지하였을 경우 접액면으로 부터 일정한 폭의 변색층(부식층)을 형성하는 부식 형태를 나타내었다.

Erosion-corrosion 환경 하에서는 단지 erosion에 의한 손상량이나 corrosion에 의한 손상량에 비해 현저하게 손상량이 증가하였다. 즉, Erosion에 미치는 corrosion의 영향으로서는 corrosion에 의한 표면층의 기계적 강도 저하로 인한 균열의 발생과 성장을 촉진시키는 것 등으로 항상 corrosion은 erosion의 손상량을 증대시킨다. 또한, corrosion에 미치는 erosion의 영향으로서는 erosion에 의한 부식층의 제거나 새로운 균열의 발생으로 corrosion 손상이 촉진된다.

참 고 문 헌

1. 北條英光, 津田 健, 小笠原 強: 強化プラスチック, **34**, 49(1988).
2. 北條英光, 津田 健, 金東燮: 防食技術, **38**, 639(1989).
3. H. Hojo, K. Tsuda, K. Ogasawara and K. Mishima: *Proc. 4th Int. Conf. on Composite Materials*, 1017(1982).
4. H. Hojo, K. Tsuda and T. Yabu: *Wear*, **112**, 17(1986).
5. C. M. Thai, K. Tsuda and H. Hojo: *J. of Testing and Evaluation*, **9**, 359(1981).
6. 松村昌信, 岡良則: 防食技術, **31**, 67(1982).
7. A. Barletta and A. Ball: *Proc. 6th Int. Conf. on Erosion by Liquid and Solid Impact*, 1-1 (1983).
8. P. V. Rao: *Wear*, **122**, 77(1988).
9. S. Hogmark, A. Hammarsten & S. Sonderberg: *Proc. 6th Int. Conf. Erosion by Liquid and solid Impact*, 37-1(1983).
10. 松村昌信, 岡良則: 防食技術, **31**, 247(1982).
11. H. Hojo, K. Tsuda, K. Ogasawara and T. Takizawa: *ACS Symp. Ser.*, **322**, 314(1986).
12. 北條英光, 石塚 弘, 小笠原 強: 強化プラスチック, **36**, 138(1990).
13. 金東燮, 津田 健, 北條英光: 日本材料科學會誌, **28**, 109(1991).
14. 未澤慶忠, 松村昌信, 津田 健: 材料科學, **6**, 86(1969).