

크롬산용액의 온도변화에 따른 FRP의 부식에 관한 연구

金 起 柱 · 成 德 勳
全北大學校 工科大學 化學工學科

A Study on the Corrosion of FRP With Temperature Changes of Chromic Acid Solution

K. J. Kim and D. H. Sung

Det't of Chemical Engineering, Chonbuk National University

In order to improve corrosive resistance of FRP(Glass Fiber Reinforced Plastics), the effect of temperature on corrosion behavior was studied for FRP based on vinyl-ester epoxy acrylate/E-glass fiber mat in 20wt.% chromic acid solution.

The corrosion of FRP immersed in chromic acid solution was mainly the scission of ester bond by hydrolysis, and the corrosion was started preferentially at the resin-glass fiber interface,

The wet weight change pattern of FRP immersed in 20wt.% H_2CrO_4 solution was increase-decrease-increase, and peak time of weight changes was decreased with increasing temperature.

It is supposed that corrosion behavior of FRP was affected by diffusion rate at low temperature and by chemical reaction rate at high temperature.

Mechanical strength of FRP was closely related with the behavior of the wet weight changes. Also, corrosion modes of FRP were penetration corrosion in the ranges of 10-50°C, and a surface reaction at 70°C.

Thermal stability of FRP immersed in 20wt.% H_2CrO_4 solution was remarkably decreased.

1. 서 론

최근 FRP에 대한 수요는 부식환경에 있는 화학 장치, 건축재 및 공해 방지재 등에 두드러지게 증가하고 있다. 이에 따라 FRP에 대한 관심이 높아지고, 이것의 내식성을 증가시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

K. H. G. Ashbee 등은 poly ester 수지의 순수에 의한 노화현상으로 crack의 발생에 관해 보고하였고,¹⁾ R. C. Allen은 vinyl ester의 부식을 환경액의 확산에 의한 물리적 노화와 화학적 노화 현상으로 설명하였다.²⁾ 그리고, G. S. Springer는 수지의 부식을 수지 내에 환경액의 확산 모델과 이에 의한 수지의 중량변화로 설명하였다.³⁾

일반적으로 FRP는 matrix와 보강재로 구성된 복합재료로서, matrix는 부식저항에 기여하고, 보강재인 유리섬유는 강도 및 matrix의 안정성을 개선시킨다.⁴⁾ 그러므로 matrix의 내식성을 증가시키는 것은 중요하고 이에 대한 연구가 필요하다.

저자는 FRP의 부식에 관하여, 크롬산용액의 온도변화에 따른 부식거동 및 부식기구에 대하여 보고한 바 있다.⁵⁾ 따라서, 본 연구에서는 FRP의 환경액(순수 및 20wt. % 크롬산용액)의 온도변화에 따른 부식거동 및 부식기구를 검토함으로써 FRP의 부식에 미치는 크롬산용액의 온도에 대한 영향을 밝히고자 노력하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 시편제작

본 실험에서 사용한 matrix는 내식성이 우수한 bis-phenol A형 vinyl ester계 epoxy acrylate 수지(미원제, RF1001)이고(Fig. 1), 이는 SM(styrene monomer)으로 55% 희석한 액상수지였다. 보강재는 실란 처리한 E-glass의 매트형(럭키제)으로, fiber의 직경은 11 μ m 정도였다.

bis-phenol A형 vinyl ester계 epoxy acrylate액상수지 100g에 MEKPO (methyl ethyl ketone peroxide) 1.3g, DMA(di-methyl aniline) 1.0g, Co-ocate 1.0g을 혼합하고, 이것에 glass fiber 매트를 hand lay-up법으로 Fig. 2와 같이 적층하여 24시간 상온 경화시켰다(glass 함유량 : 30-35wt. %).⁶⁾ 그리고, 이 적층판을 120 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 후경화시켰다. 이렇게 제작한 적층판을 ASTM D790에 의하여 80 \times 25 \times 3mm의 크기로 절단하여 시편으로 사용하였다.

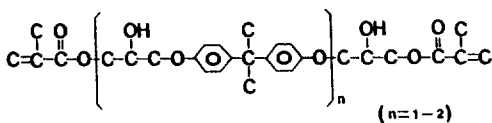


Fig. 1 Chemical structure of bis-phenol A type vinyl ester epoxy acrylate resin.

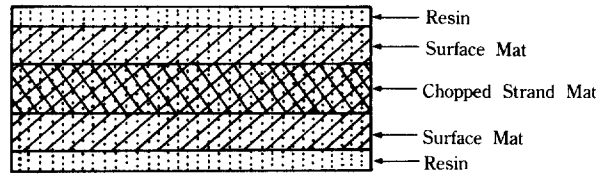


Fig. 2 Laminating structure of FRP.

2.2 침지실험 및 부식상태 확인

침지실험에 사용한 환경액은 크롬산(일본, 순정 화학, EP) 수용액이었고, 용액의 온도 변화에 따른 FRP의 부식 거동을 고찰하였다. 크롬산용액의 온도는 10, 30, 50, 70 $^{\circ}$ C로 각각 유지하였고, 용액의 농도는 20wt. %로 일정하게 하였다. 시편을 각각의 환경액에 360-2160시간 침지시킨 후, 시간에 따라 각각 취하여 유수에 깨끗히 세척한 다음, 가제로 담아 20시간 동안 테시케이터에 보관한 후, 다음과 같은 실험을 하였다.

즉, 시편의 부식기구를 규명하기 위해 부식된 시편 표면을 절삭하여 그 분말의 흡광도를 적외선 흡광광도계(미국, Perkin Elmer co.)로 KBr법에 의해 측정하였다. 시편의 중량 변화는 직시천칭(최소눈금 : 0.1mg)을 이용하여 침지 전과 후의 중량변화를 구하였고, 굴곡강도 변화는 ASTM D790에 의하여 만능시험기(미국, Instron, Model 1115)를 이용하여 측정하였다. 시편의 부식형태를 알아보기 위해 주사 전자현미경(scanning electron microscopy : SEM, Hitachi, X-650)을 이용하여 부식된 표면 및 단면을 관찰하였다. 그리고, DSC(differential scanning calorimeter, 미국, Dupont TA 2000) 및 TGA (Thermogravimetry analyzer, 미국, Dupont TA 2000)를 이용하여 30-300 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 20 $^{\circ}$ C/min의 속도로 승온시키면서 부식 전과 후의 시편에 대한 열적 특성 변화를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

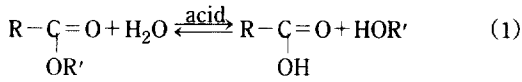
3.1 부식기구

FRP의 부식은 주로 기지재료인 수지 부분에서

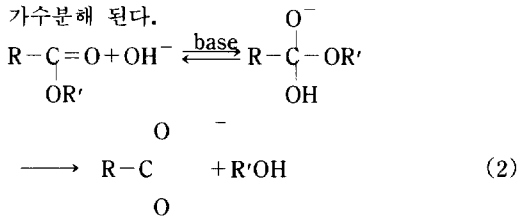
발생하며 노화현상을 이용하여 부식기구를 설명하고 있다.^{7,8)}

그런데 일반적으로 vinyl ester 경화물의 화학적 노화는 주쇄 및 가교부에 존재하는 ester 결합이 가수분해되어 발생한다. 그러므로 이것의 화학적 노화는 경화물 내의 ester 농도에 의해 크게 좌우된다.^{9,10)}

가수분해 반응은 산 용액과 염기 용액에 있어서 각기 다른 반응식에 따라 일어난다.^{11,12)} 즉, 산 용액에 있어서는, 다음의 식과 같이 가역적으로 일어난다.



그리고 염기 용액에서는, 다음의 반응식에 의해 가수분해 된다.



(2)식과 같은 반응은 매우 안정한 공명구조의 카르복실산 음이온을 생성하기 때문에 비가역적으로 일어난다.

Fig. 3은 ester의 가수분해 반응을 규명하기 위해 침지 전과 20wt. % 크롬산용액에 침지한 후의 시편표면을 적외선 흡광 광도계(IR)를 이용하여 분석한 것이다. (a)는 부식 전의 것이고, (b)는 70℃에서 720시간 동안 침지시킨 시편표면의 IR분석이다. Fig. 3에서, 1,720cm⁻¹ 부근에 나타난 peak는 ester결합 중의 C=O 신축진동에 의한 흡수 peak이고, 1,560cm⁻¹과 1,400cm⁻¹부근에 나타난 peak는 카르복실산의 신축진동에 의한 peak이다.¹²⁾ 부식 전과 후의 IR분석을 고려해 볼 때, 부식 후의 에스테르 peak가 감소하였으며, 또한 카르복실산의 peak 역시 감소하였음을 알 수 있다. 이로써 matrix내의 에스테르 결합이 크롬산용액에서 (1)식과 같은 반응식에 따라 카르복실산을 생성하고, 생성된 카르복실산은 역반응을 통해 다시 에스테르로 환원되거나 용액 내로 용출되는데, 이 때는 환원되는 양에 비해 용출되는 양이 많을 것으로 판단된다.

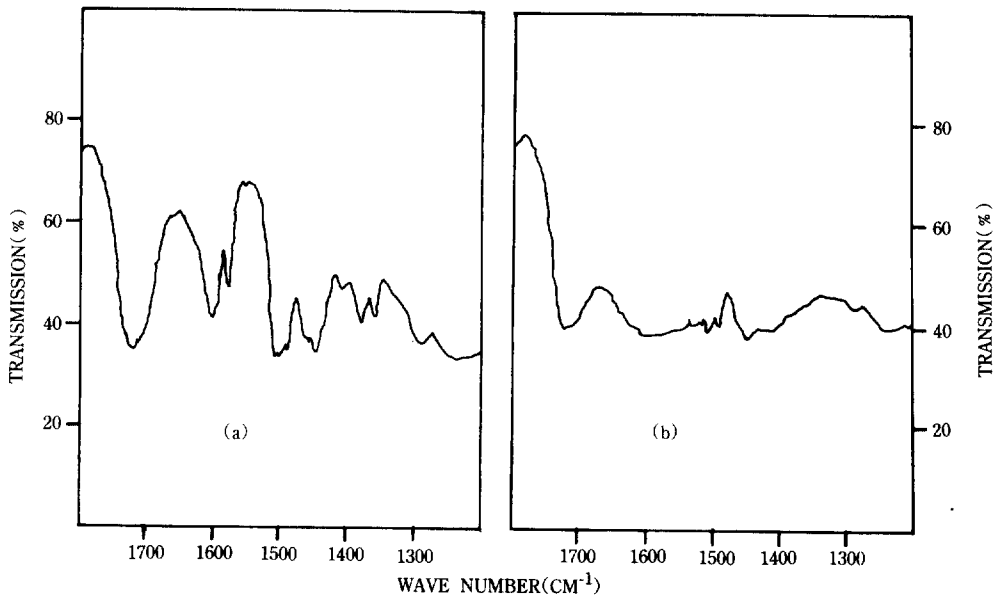


Fig. 3 IR spectra of FRP surface immersed in 20wt. % H₂CrO₄ solution at 70°C ; (a) before immersion and (b) after 720hrs immersion.

Fig. 4는 360시간 동안 크롬산용액에 침지한 시편표면의 전자현미경 사진이다. Fig. 4로부터, 시편의 화학적 노화의 위치와 형태를 알 수 있다. 즉, 화학적 노화는 수지와 유리섬유의 결합이 우선적으로 절단되어 그곳에 노화가 집중됨에 따라 crack이 발생한 후 성장하는 것을 볼 수 있다(Fig. 4(a)). 그리고, matrix부분에서는 pin-hole을 관찰할 수 있는데 (Fig. 4(b)), 이는 에스테르의 가수분해에 의해 생성된 저분자 물질(카르복실산) 및 가교시 미반응한 저분자 물질(MEKPO, DMA, Co-ortate등)의 용출에 의해 생성된 것으로 판단된다.

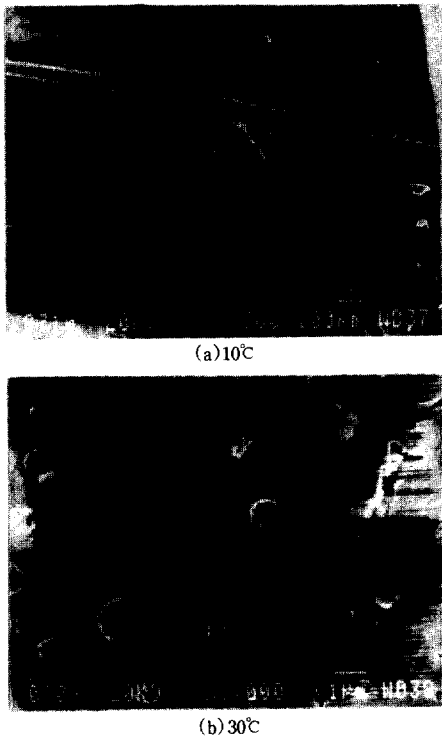


Fig. 4 Scanning eletron microscopy of FRP surface immersed in 20wt% H₂CrO₄ solution at various temperatures for 360hrs.

3.2 부식거동

3.2.1 시편의 중량변화

Fig. 5는 일정한 농도(20wt.%)에서 크롬산용액

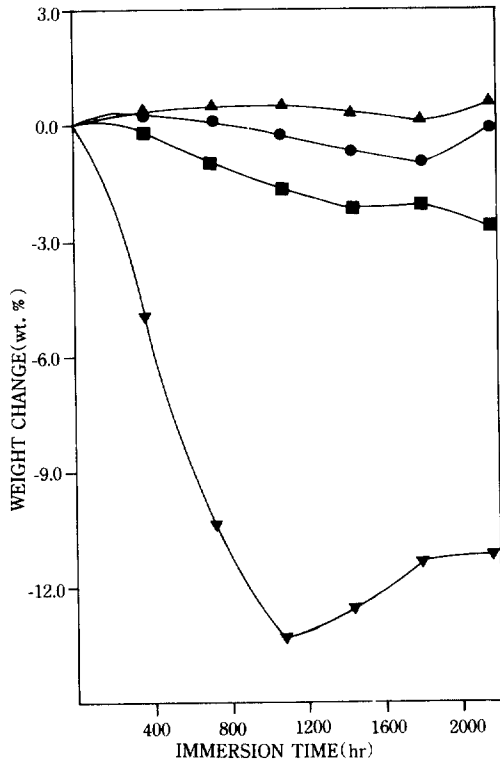


Fig. 5 Effect of temperature on wet weight changes of FRP immersed in 20wt.% H₂CrO₄ solution ; ▲ : 10°C, ● : 30°C, ■ : 50°C, and ▼ : 70°C.

의 온도에 따라 침지시킨 시편의 습윤 중량변화를 나타낸 것이다. 시편의 습윤 중량변화는 겉보기 변화로서 수지중에 확산된 크롬산용액의 양과 저분자 물질의 용출량의 차이로 나타난다.¹³⁾ Fig. 5에서, 50°C이하의 경우 시편의 중량변화는 증가, 감소 다시 증가의 현상이 나타난다. 이는 용액의 확산과 저분자 물질의 용출사이의 상호작용 때문으로 보인다. 특히, 초기 시간범위에서 peak를 형성하는데, 이는 초기에 시편 내로의 크롬산용액의 확산양이 저분자 물질의 용출량 보다 크지만, 어느 정도 확산량이 증가하게 되면 화학반응이 활발해지기 때문에 용출량이 확산량보다 커지게 되기 때문이다. 크롬산용액의 온도가 증가함에 따라 중량변화 peak는 더욱 짧은 시간 내에 형성되는 것을 알 수 있는데, 이를

Table 1. Peak time of wet weight changes of FRP immersed in 20wt. % H_2CrO_4 solution at various temperatures

Temperature(°C)	10	30	50	70
Time(hrs)	1000	200	80	--

좀 더 자세히 알아 보면, Table 1과 같다. 그런데, 70°C의 경우에는 이러한 peak를 거의 관찰할 수 없다. 이는 크롬산용액의 온도가 증가할 수록 화학적 노화 속도가 증가하기 때문으로 생각된다. 또한, 70°C의 경우 약1,000시간 경과 후에는 중량증가가 일어난다. 이는 시편의 심한 손상으로 인해 발생된 pin-hole 및 crack에 의해 확산량이 대단히 증가하기 때문이다.¹⁴⁾ Fig. 6에서는 70°C의 건조중량 감소율이 50°C이하에 비해 초기시간 부터 현저하게 큰 것을 알 수 있다. 따라서 Fig. 5 및 Fig. 6의 결과로부터 20wt. % 크롬산용액의 부식거동은 저온(10-50°C)에서는 용액의 확산속도에 의한 영향이 크고,

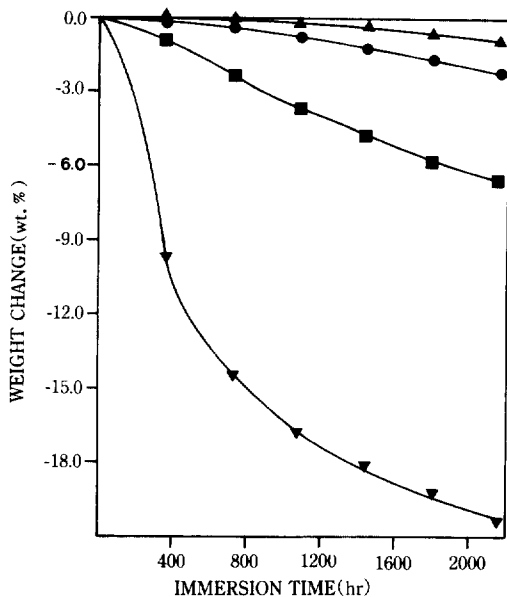


Fig. 6 Effect of temperature on dry weight changes of FRP immersed in 20wt. % H_2CrO_4 solution ; ▲ : 10°C, ● : 30°C, ■ : 50°C, and ▼ : 70°C.

고온(70°C)에서는 화학반응 속도에 의한 영향이 클 것으로 판단된다.

3.2.2 기계적강도 변화

Fig. 7은 일정한 농도(20wt. %)의 크롬산용액에 있어서 온도에 따른 굴곡강도 보존율을 나타내고 있다. 10°C의 크롬산용액에 침지한 경우에는 강도의 변화가 거의없는 시간대(0-350 시간)가 있는데, 이는 환경액이 시편 내로 확산하는 경우로 화학적 손상이 거의 일어나지 않기 때문이다. 이는 일반적으로 환경액에 의한 FRP의 부식거동을 3단계로 구분할 경우¹⁵⁾의 제 1 단계에 해당되며, 시편의 부식속도가 확산에 의해 지배를 받는 경우이다. 그리고, 제 2 단계 액의 확산에 의한 물리적 손상과 산의 공격에 의한 화학적 노화가 서서히 일어나 강도의 저하가 발생하기 시작하는 경우로서 10°C의 경우에는 400시간 이상에서 시작되어 1,000시간이 되면 확실하게 나타난다.

이는 Fig. 5의 습윤 중량변화 peak가 형성된 시간(1,000시간)과 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 제 3 단계는 시편의 물리, 화학적 노화가 극대화되어 강도 저하가 현저하게 일어나는 경우로서 10°C의

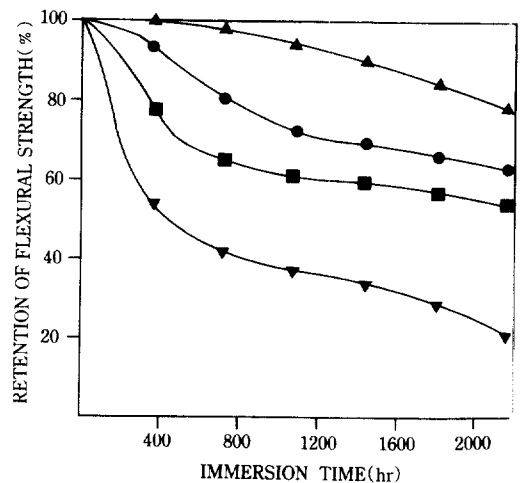


Fig. 7 Effect of temperature on retention of flexural strength of FRP immersed in 20wt. % H_2CrO_4 solution ; ▲ : 10°C, ● : 30°C, ■ : 50°C, and ▼ : 70°C.

경우는 1,200시간 이상에서의 현상으로 생각된다. 이와 같이 강도저하 거동이 3 단계로 뚜렷이 구분되는 경우는 침입형 반응형태의 주된 특성이고(Fig. 5 및 Fig. 7로부터 10, 30, 50°C의 경우), 이러한 구분이 분명하게 나타나지 않는 경우(70°C)는 표면 반응 형태의 두드러진 특징으로 알려져 있다¹⁶⁾.

그리고 70°C의 경우, 초기에 강도 저하가 현저하게 일어나다가 약 600시간 이후에는 강도변화율이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 보강재로 사용한 유리섬유의 영향때문이라 생각한다.

3.2.3 전자현미경에 의한 고찰

Fig. 8은 70°C에서 20wt. % 크롬산용액에 침지한 시편의 시간에 따른 표면사진이다. 시간이 경과할수록 유리섬유를 따라 성장하는 crack이 더욱 심화

되어 결국에는 matrix가 용액 내로 용출됨을 관찰할 수 있다.

Fig. 9는 각각의 온도(10-70°C)에서 1,800시간 동안 20wt. % 크롬산용액에 침지한 시편의 표면사진이다. 온도가 증가함에 따라 crack이 심화되어 유리섬유가 완전히 노출될 정도로 matrix가 용출됨을 볼 수 있다. 이러한 FRP의 노화에 대한 온도의 영향은 반응 속도론적 영향과 확산에 의한 영향의 복합적인 형태로 해석할 수 있을 것이다.

Fig. 10은 1,800시간 동안 크롬산용액(20wt. %)에 침지한 시편의 단면사진을 온도에 따라 나타낸 것이다. 사진에서 밝은 부분은 섬유층이고, 어두운 부분이 matrix이다. 10°C 및 30°C의 경우에는 두께 방향으로의 손상이 거의 일어나지 않았지만, 70°C의

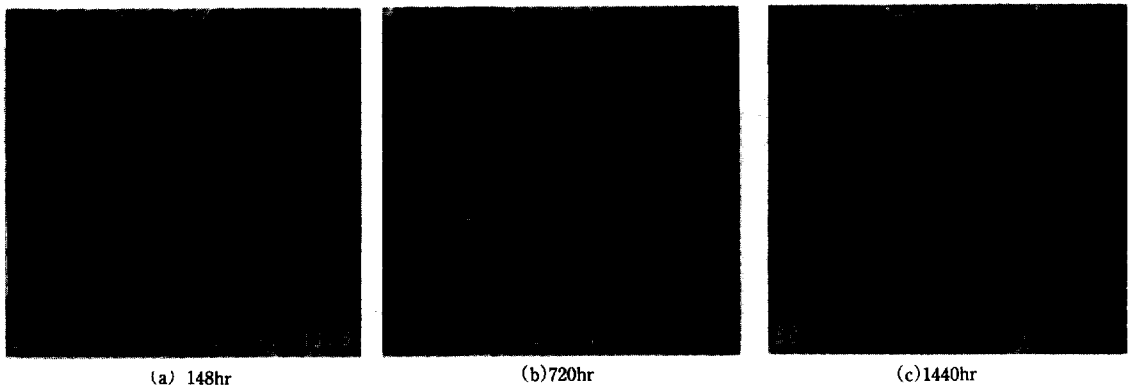


Fig. 8 Scanning electron microscopy of FRP surface immersed in 20wt. % H₂CrO₄ solution at 70°C.

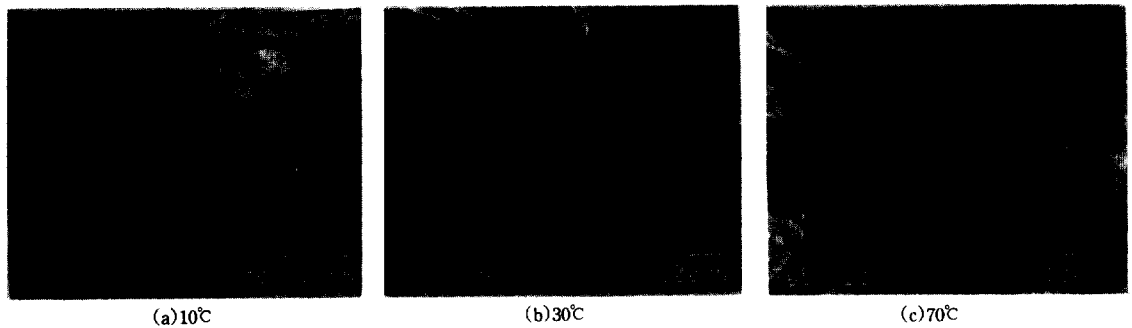


Fig. 9 Scanning electron microscopy of FRP surface immersed in 20wt. % H₂CrO₄ solution at various temperature for 1,800hrs.

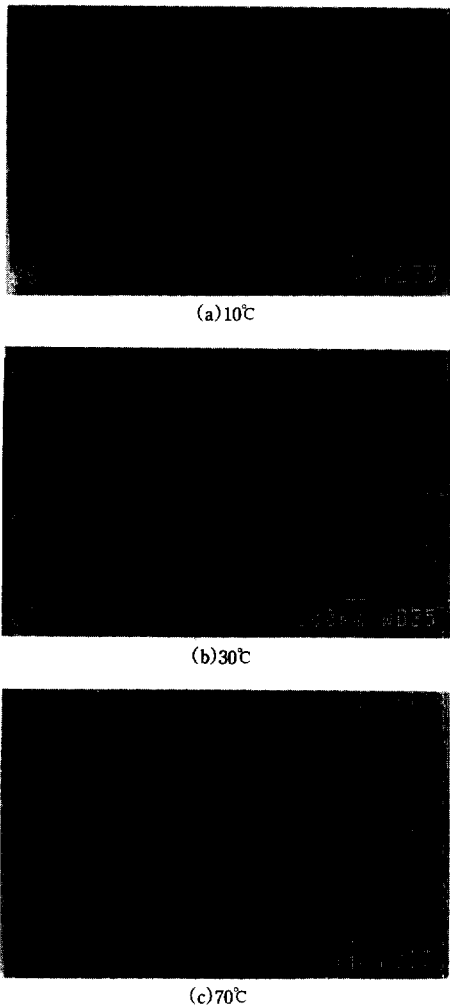


Fig. 10 Scanning electron microscopy of cross-section of FRP immersed in 20wt.% H₂CrO₄ solution at various temperatures for 1,800hrs.

경우에는 심하게 손상된 것을 관찰할 수 있다. 따라서 이 사진으로 부터 부식형태를 분류할 수 있는데, 본 시편의 부식형태는 10°C 및 30°C에 침지한 경우에는 침입형 반응 형태를 나타내고(Fig. 10(a) 및 (b)), 70°C의 경우에는 표면반응 형태를 나타내고 있다.(Fig. 10(c)) 이러한 형태는 시편의 기계적 강도 저하 특성에 의한 고찰과 일치함을 알 수 있다.

3.2.4 열적특성 변화

일반적으로 고분자 물질의 열적 안정성은 T_g

(glass transition temperature)로 표현하는데, T_g가 높을 수록 가교밀도가 높아 열적 안정성이 우수하게 된다.^{17, 18)} Fig. 11은 시편의 열적 안정성을 고찰하기 위하여 DSC를 이용하여 측정한 열적 특성 곡선이다. (a)는 후경화시키지 않은 시편으로서 온도가 증가함에 따라 시편은 경화반응이 일어나는 것을 관찰할 수 있다. 이 때의 발열량은 10.84cal/g이었다. 그리고 (b)와 (d)는 각각 유리섬유를 함유하지 않은것과 30-35wt.%의 유리섬유를 함유한 것의 열적 특성곡선이다. 이들을 비교해 보면, 유리섬유를 함유한 시편의 T_g가 약 4.51°C 정도 높음을 알 수 있다. 이로써 보강재인 유리섬유가 matrix의 열적 안정성을 증가시켰다고 판단할 수 있다. 또한 (c)는 10°C의 20wt.% 크롬산용액에 2,160시간 동안 침지한 시편의 것으로 (c)와 (d)를

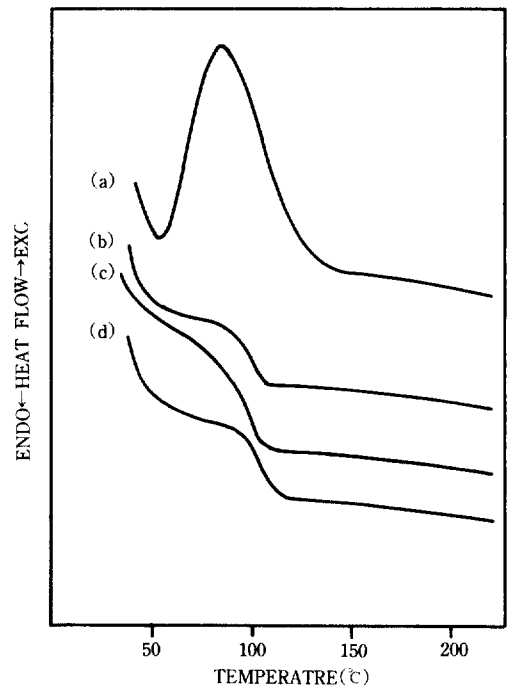


Fig. 11 DSC thermograms of prepared specimen ; (a) uncured laminating specimen, (b) cured clear casting specimen, (c) after immersed in 20wt.% H₂CrO₄ solution(10°C) for 2,160hrs and (d) cured laminating specimen.

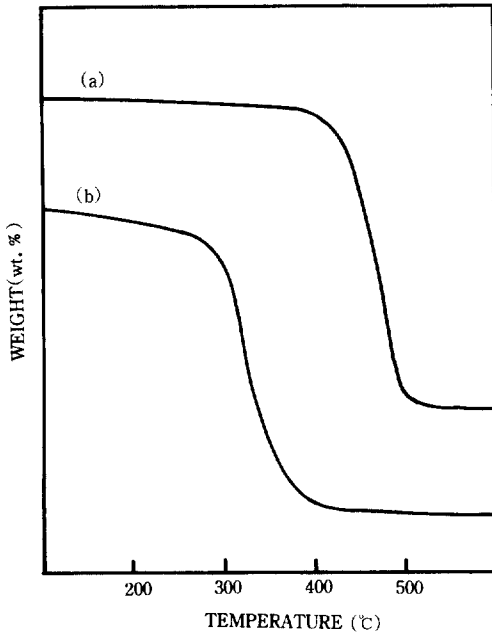


Fig. 12 TGA thermograms of FRP ; (a) before immersion and (b) after immersion in 20wt. % H₂CrO₄ solution at 70°C for 2,160hrs.

비교해 보면 부식 후의 시편에 대한 Tg가 약 14.71°C정도 감소하였음을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 12는 부식 전과 20wt. % 크롬산용액에 2,160시간 동안 침지한 후 시편의 TGA 열분석 곡선으로 부식 후의 시편에 대한 열분해 온도가 침지 전의 것 보다 약 127°C정도 낮아짐을 알 수 있다. 이와 같은 실험 결과들은 크롬산용액에 의한 부식의 영향으로 시편의 열적 안정성이 현저하게 감소되었기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

본 연구의 실험결과를 살펴볼 때, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 크롬산용액에 침지한 FRP 시편의 화학적 노화는 주로 에스테르 결합의 가수분해에 의한 절단이고, 이러한 화학적 노화는 수지와 유리섬유의 접착부에서 우선적으로 일어난다. 또한, 이 부분에서

crack이 발생한 후, 성장함을 알 수 있었다.

2) 20wt. % 크롬산용액에 침지한 시편의 습윤 중량변화는 증가, 감소, 증가의 형태를 나타내며, 온도가 증가함에 따라 peak가 나타나는 시간이 감소됨을 알 수 있었다. 따라서 시편의 부식거동은 저온에서는 용액의 확산속도에 의한 영향이 크고, 고온에서는 화학반응 속도에 대한 영향이 클 것으로 생각되었다.

3) 시편의 강도저하는 습윤 중량변화와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 또한, 시편의 부식형태는 10°C 및 30°C에 침지한 경우에는 침입형 반응 형태이고, 70°C의 경우에는 표면반응 형태임을 알 수 있었다.

4) 크롬산용액에 침지한 시편의 열적 안정성은 침지전 시편에 비해 대단히 저하되었다.

참 고 문 헌

1. Ashbee, K. H. G., et. al. : Proc. Roy. Soc., A **300**, 415(1967).
2. Allen, R. C. : Polym. Eng. Sci., **19**, 329(1979).
3. Springer, G. S. : J. Composite Mater., **14**, 213 (1980).
4. Ghosh, S. and Kannan, D. : Cew. Chem. Eng. World, **18**(4), 43(1983).
5. Kim, K. J., et. al. : J. Corrs. Sci. Soc. Korea, **19**(4), 169(1990).
6. JP Pat. **60, 184, 526**(1987)
7. 奥田聰：“プラスチックによる防食技術”，日刊工業新聞社, chap. 5, 9-30(1983).
8. Fontana, M. G. and Greene N. D. : “Corrosion Engineering”, Second Ed., Chap. 5, McGROW-HILL, New York, **184-5**(1978)
9. Papaspyrides, C. D. : J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., **C24**(2), 325-33(1984)
10. Ogasawara, K., Rijal, B. and Hojo, H. : Zairyo Kagaku, **22**(5), 280-90(1986).
11. Hojo, H., Tsuda, K. and Koyama, M. : Adv.

- Org. Coat. Sci. Technol. Ser., **1**, 227-8(1979).
12. Ogasawara, K., Tsuda, K. and Hojo, H. : Nippon Fugugo Zairyo Gakkaishi, **12**(1), 16-22 (1986).
13. Hojo, H., Tsuda, K., Ogasawara, K. and Takizawa, T. : polym. Mater. Sci. Eng., **53**, 475-9(1985).
14. Abeysinghe, H. P., Edwards, W., Pritchard, G. and Swampillai, G. J. : polymer, **23**(12), 1785-90(1982).
15. Hojo, H., Tsuda, K. and Ogasawara, K. : Kyoka Purasuchikkusu, **34**(2), 51(1988).
16. Hojo, H., Tsuda, K. and Ogasawara, K. : Kyoka Purasuchikkusu, **34**(2), 50-54(1988).
17. Koski, L. and Saarela, K. : J. Therm. Anal., **25**(1), 167-73(1982).
18. Apicella, A., Migliaresi, C., Nicolais, L., Iaccarino, L. and Roccotelli, S. : Composites(Guildford, U. K.), **14**(4), 387-92(1983).