오존에 노출된 에폭시 코팅재의 표면 열화특성 평가기술

Techniques for Characterizing Surface Deterioration of Epoxy Exposed to Ozone Damage

최 성 민^{1)*}

Sung-Min Choi

Abstract

New technologies for water purification are continuously emerging to address global water quality problems, and one such technology involves advanced hermetic water purification facilities made by concrete that utilize ozone treatment processes. Better knowledge about surface deterioration of epoxy coating exposed to ozone treatment is needed as a foundation for development of improved methods and materials in the future.

This study utilized atomic force microscopy (AFM), nanoindentation methods, and existing indirect methods such as visual observation, changes in mass, surface observation and chrominance analysis, to evaluate epoxy water-resistance and anti-corrosiveness. This study considered six different epoxy formulations to assess typical degradation characteristics of epoxy surfaces with regard to water-resistance/anti-corrosiveness.

AFM and nanoindentation techniques emerged as promising direct methods with potential to provide quantitative measures of surface quality that are improvements upon existing indirect methods. The experiments also confirmed that some of the epoxy-coatings were severely impacted by ozone exposure, and thus the results demonstrate that concern about such deterioration is justified.

Keywords : Concrete water tank, Epoxy coating, Advanced water purification processes, Ozone damage

1. 서 론

최근 다양한 환경적 요인으로 인한 상수원의 수질오염은 해마다 심각해지고 있으며, 특히 새롭고 다양한 유해물질의 유입은 기존정수 방법에 의한 처리능력에 있어 한계에 이르렀다 (Oh et al., 2003). 정수처리 구조물은 처리조별 복합구조로 계층화되어 조합되어 있고, 이와 함께 처리조별 다양한 화학·물리적 환경이 구조체 내부에 장기적으로 작용되고 있다. 이러한 사용환경은 콘크리트 구조체에 영향을 미쳐 부식 및 열화를 발생시키고 성능저하를 가져온다 (Office of Waterworks, 1997).

현재 정수처리시설은 처리방법에 있어, 염소를 이용한 시설과 염소에 의한 정수방법으로 완전히 제거되지 않은 맛·

냄새 유발물질, 미량 유기물질, 암모니아성 질소 등을 제거하기 위하여 생물처리, 오존처리, 활성탄처리 등의 공정을 단위 또는 조합하여 신설 또는 기존 정수공정에 추가하여 설치하는 시설로 나뉘어지고 있다 (Oh, 1998).

특히 최근 날로 심해지는 수질악화를 계기로 빠르게 도입되고 있는 고도정수처리 시스템의 경우 주요 시설물중 하나인 밀폐형 오존처리조는 강력한 산화력을 가진 오존 (O_3)이 수처리제로 사용되고 있다 (Oh et al., 2003).

오존은 매우 강한 산화제로서 천연물질로는 불소 다음으로 가장 높고, 상온에서 은, 수은도 산화될 정도로 매우 강한 산화력을 지니고 있으며, 염소 살균력보다 5~6배 이상의 효과가 있다 (Kwak et al., 2010). 그러나 문제는 이 용존 오존이 콘크리트 표면에 도포된 방수 혹은 방식재 (기존의 에폭

1) 정회원, 서울과학기술대학교 건설기술연구소 수석연구원, 공학박사, 교신저자

* Corresponding author : housedoctor@naver.com

• 본 논문에 대한 토의를 2014년 6월 30일까지 학회로 보내주시면 2014년 7월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

시수지계 또는 우레탄계 재료 등)를 침식시켜 성능을 저하시킨다. 즉, 분자상태의 오존은 물에 용해될 때 O_3 상태로 존재하던가, 분자 상태의 오존보다 훨씬 강한 산화력을 갖는 하이드록실 로지컬 (Hydroxyl logical, OH)을 생성하고, 이러한 물질이 용존된 수중에서 유기물질은 오존과 직접 반응에 의해 그 성질이 변하게 된다 (Ozone Association of Japan, 2008).

결과적으로 이러한 오존은 오존처리조와 같은 밀폐된 공간에서 방수방식층에 직·간접적으로 접촉되어 장기적인 내구성 저하를 유발한다. 또한 이러한 방수방식층의 내구성 저하는 구조체 열화를 가속화시킴으로써 수처리구조물의 내구성 유지 및 수질안정성을 저해하게 되어 수질 신뢰성 저하 및 막대한 구조체 보수비용을 추가 발생시킨다 (Kim, 2004).

최근 이러한 문제가 지속적으로 발견됨에 따라 관련 제조사에서는 오존처리조용 에폭시계 방수방식재를 개발하고 있으나 이에 따른 품질관리 기술은 전혀 진전을 이루어내지 못하고 있다. 즉, 기존의 일반적인 에폭시 코팅재료를 평가하는 방법을 주로 적용함으로써 개발되는 제품들의 오존에 대한 저항성능을 정밀하게 평가하지 못하고 있는 실정이다.

따라서 이 연구에서는 수처리구조물에 주로 사용되는 에폭시를 대상으로 오존에 의한 성능변화를 관찰하기 위해 AFM과 나노인덴테이션 장비를 이용하여 보다 정밀하게 열화 상태 및 성능변화 특성을 파악하고자 하며, 이를 통해 오존처리조용 에폭시의 품질관리에 활용성을 평가하고 장기 내구성 평가가능여부를 판단하고자 한다.

2. 기존의 연구

정수처리 구조물에 사용되는 에폭시와 같은 고분자 재료들은 최종적으로 열화되어 박리, 박락, 균열, 곰보 등의 현상들이 구분되는 문제를 일으키기 직전까지는 대체로 열화상태를 진단하거나 정량화하기 힘들었다. 이에 이 연구에서는 오존처리조용 에폭시 방수방식재에 대한 성능평가 방법연구와 AFM 및 나노인덴테이션을 활용한 기존의 연구에 대해 다음과 같이 고찰하였다.

Oh et al. (2003)은 표면중량변화, SEM을 이용한 표면침식 분석, 육안관찰을 통한 표면 공극분석, IR분석을 통한 침출물질 성분 분석, 음용수 용출성 등을 통하여 평가할 것을 제안하였다. Kwak et al. (2010)은 겔모양 관찰 방법, 표면 미세공극 변화 관찰 방법, 표면 색차 분석방법, 음용수 용출 방법 등을 기본적인 오존영향에 대한 방수방식재의 시험평

가방법으로 제안하였다. Park et al. (2012)은 Kwak et al. (2010)이 제안한 4가지의 평가방법 중 열화상관성 분석이 어려운 음용수 용출성을 제외하고, 육안관찰, 질량변화, FE-SEM을 이용한 표면관찰, 색차분석 등을 이용한 성능평가 시험방법으로 제안하였다.

Lee et al. (2012)은 나노인덴테이션은 얇은 마이크로 스테일의 재료의 기계적 특성을 측정하기 위해 널리 사용되는 방법이라고 언급했다. Ramos et al. (2009)은 원자현미경 (AFM)과 나노인덴테이션을 복합적으로 적용하여 여러 가지의 열가소성 중합체에 에폭시와 아민계에 의해 형성된 인터페이스를 통한 확산과정과 강성에 대해 분석하였다. Shen et al. (2006)은 나노인덴테이션기법을 이용해 에폭시 유기점토 나노복합재료의 기계적 특성 분석결과를 제시하였다.

에폭시와 같은 고분자재료는 오존 등과 같은 열화조건에 있어서 그 성능변화에 매우 미세한 변화를 보이는 것이 특징적이며, 특히 방수방식재료 시공시 매우 얇은 박막으로 시공되기 때문에 이에 대한 정량적 성능평가는 더더욱 어렵다. Park et al. (2012)이 제안한 4가지의 평가방법의 경우 질량변화를 제외한 육안관찰 및 표면관찰은 정성적 관찰 결과에만 의존하고 있어 미세한 차이점에 대한 상호 비교 검토가 어려운 단점이 있으며, 색차분석 또한 색차변화와 성능변화에 대한 상관관계 등에 대한 추가적인 검증이 필요한 실정이다. 그러나 짐 리, 호세 엘겔 라모스, 루 쉐 등의 연구에서 검증된 AFM 및 나노인덴테이션 기술을 활용할 경우 상기와 같은 문제점에 대해 보완이 가능할 것으로 판단된다.

3. 시험체 구성 및 시험 방법

3.1 시험체 구성

3.1.1 재료의 준비

시험체는 내오존용으로 개발된 6종의 에폭시 시험체를 사용하였으며, 시험체 준비 현황은 다음 Table 1과 같다.

3.1.2 오존처리조

오존처리용 수조는 약 $90 \times 70 \times 120$ cm의 스테레스 챔버로 제작되었다. 오존처리 수조 (챔버) 내부의 환경은 Table 2에 나타낸 바와 같이 수조 내에 물을 담아 오존 농도를 용존 오존 상태에서 5 ± 0.5 ppm이 되도록 하였고, 챔버 내 수중 온도는 $10 \pm 2^\circ C$ 범위로 하였으며, 1.5 mm 두께의 유리판위에 방수재가 도포된 시험체를 챔버 내 수중에 50시간, 100시간

Table 1 Preparing materials

	Major ingredient	Notes
Type A	Ceramic metal-type I (Metallic compounds)	- Color: Blue - Size: 210×70×2 mm - Base plate: Glass (t=2 mm)
Type B	Ceramic metal-type II (Metallic compounds and different color)	
Type C	Ceramic coating material	
Type D	Solventless epoxy	
Type E	Water-soluble acrylic	
Type F	Water-soluble hybrid acrylic	

Table 2 Experimental setup in the ozone chamber

Classification	Condition	Notes
Size	90 (L)×70 (W)×120 cm (H)	※ The water in chamber is circulating until done to the test.
Water	Drinking water	
Water level	0.8m	
Ozone concentration	5±0.5ppm	
Water temperature	10±2℃	
Exposure time	50, 100h	

정치하였다. 이 시험에 사용된 오존 발생장치는 시간당 최대 20 ppm의 오존을 발생시킬 수 있으며, 용존 오존 측정기는 미국 ATI사의 Q45h-64모델로 측정범위는 0~200 ppm까지 측정할 수 있다.

오존 발생 장치 및 오존 측정 장치의 제원은 Table 2에 제시된바와 같다.

3.2 시험방법

이 연구에서는 Park et al. (2012)이 제안한 시험방법 4가지 (육안관찰, 질량변화, 표면관찰, 색차분석 등)를 활용하여 기초적인 평가를 실시하였으며, 표면 미세분석방법으로는 AFM 및 나노인덴테이션 기법을 적용하여 평가한다.

3.2.1 기초시험

(1) 육안관찰

각각의 시험편 대조를 위한 관찰작업 환경은 조도 1,000x 이상의 균제도 0.8 이상의 확산조명을 이용하고, 작업면의 색은 무광택, 명도 V가 5인 무채색으로 조성한 후, 관찰자의 관찰방향은 45°방향에서 관찰하여 외부 환경으로 인한 영향을 최소화 하도록 한다.

Table 3 Checking to the value of chrominance

Classification	Index	+ Value	- Value
L*	Lightness	Brighten	Darken
a*	Hue	Changed red	Changed green
b*	Hue	Changed yellow	Changed blue

(2) 중량변화

각 시험편의 표면이 열화되어 본래의 성능을 확보할 수 없는 부분과 이물질을 제거하기 위해 증류수에 10초정도 초음파 세척을 실시한 후 건전부만 대상으로 중량변화량을 측정한다.

(3) 전자현미경관찰

각 시험편의 표면을 건조시킨 후 주사전자현미경 (FE-SEM)을 이용하여 1,000배율로 표면을 관찰한다.

(4) 색차분석

분광측색계 CM-2500D 모델로 측정하여 사람의 눈으로 인지하기 어려운 범위까지 표면색 변화를 측정한다. 색차의 분석은 CIELAB 측정방법에 의거하여 L*, a*, b*로 나타낸다. L*, a*, b*는 3차원 XYZ 그래프상으로 구성되며, 상호간의 상관관계를 나타내는 총계산값을 현터의 색차 식 (1)을 이용하여 ΔE^*ab 로 나타낸다.

$$\Delta E^*ab = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

색 변화의 정도를 확인하기 위하여 Table 3과 같이 L*, a*, b*로 나타낸다.

일반적으로 공업계 등에서는 어느 정도 정해진 색과 비교했을 때 어느 범위까지 제품으로써 허용될 수 있는지가 중요하다. 이러한 색의 차이를 ‘허용색차’라고 한다. 색차의 표기는 ΔE^*ab 가 가장 일반적이며 대표적으로 사용되고 있다. 국제적으로 통용되는 표본의 합격은 개략적인 표본의 경우 $\Delta E^*ab \leq 1$ 이며, 정밀한 표본의 경우 $\Delta E^*ab \leq 0.5$ 를 기준으로 한다. 이 논문에서는 Table 4 and 5를 참고 기준으로 제시하였으며, 각국의 산업기준에 따라 차이가 있을 수 있다.

3.2.2 표면 미세분석

(1) AFM

원자현미경 (AFM)은 옹스트롬 (Angstroms) 또는 100 μm 스케일로 표면형상을 측정 하는 방법이다. 이 기술은 20 nm

Table 4 The chrominance criteria of ISCC–NBS

NBS	Chrominance degree (ΔE^*ab)
0~0.5	Trace
0.5~1.5	Slightly
1.5~3.0	Noticeable
3.0~6.0	Appreciable
6.0~12.0	Considerable (Much)
Over 12.0	Extremely (Very much)

Table 5 Government printing office in USA and Canada

Grade	Chrominance degree (ΔE^*ab)
Level I	Below 2
Level II	2~3
Level III	3~4

반경의 탐침 또는 팁을 사용하여 샘플을 이미지화할 수 있다. 나노사이즈의 작은 팁의 끝단부와 원자가 상호 힘의 작용을 측정하는 피드백 원리를 이용하여 수 나노미터의 표면 변화를 측정할 수 있다. 또한 팁의 반복적인 움직임을 이미지화 함으로써 표면탐침이 샘플 전면에 걸쳐 반복적으로 스캔하는 방법으로 표면형상 이미지를 생성할 수 있다. AFM은 기본 이미지 뿐만 아니라 자력, 전기 힘, 펄스 등의 분포 이미지를 생성 할 수 있다.

이 연구에서는 오존 열화된 에폭시 코팅재의 표면의 미세한 열화특성을 파악하기 위해 AFM (모델명: Nano-Scope IIIa)을 적용하여 표면의 형상을 이미지화 및 정량화하고자 하였으며, 탭핑모드 (Tapping mode)에서 스캔범위 50 μm , 데이터 스케일 (Data scale) 3 μm , 팁 속도 (Tip velocity) 1 $\mu\text{m/s}$ 조건으로 수행한다.

(2) 나노인덴테이션

나노인덴테이션 장비 (모델명: Hysitron TribolIndenter Hysitron Corporation)는 정전기적 변환기를 사용하여 시험체 표면에 압입한 후 표면경도와 탄성계수 등을 정량적으로 측정할 수 있다. 압입깊이를 측정하기 위해서는 커패시턴스 센서 (Capacitance sensor)가 사용된다. 다음 Fig. 1은 나노인덴테이션 하중재하 곡선을 나타낸 것이다.

경도는 재하 곡선 (Unloading curve)의 기울기로 구한다. 압자 (壓子)가 압입 될 때 재료의 표면과 완벽하게 접촉을 이루지 못하고 일정 부분은 접촉하지 못하게 되므로 실제 압입 깊이 (h_{max})와 실제 접촉된 깊이 (h_c)와는 차이가 있는데 이를 압자선단 형상함수 (Intercept factor)로 보정하며, 각

Fig. 1 Representative loading-unloading curve obtained from a nanoindentation test of polymer.

Fig. 2 Trace of Berkovich (SEM)

압자의 형상에 따라 다른데 평면압자 (flat tip)의 경우 1.0, 삼각뿔의 경우 0.75로 산정된다.

압자의 투영접촉면적 (Projected contact area, A)은 압입깊이에 따른 함수 $A=f(h_c)$ 에 의해서 산정되며 경도 (Hardness)는 최대 하중을 투영접촉면적으로 나눈 값으로 표현된다. 식 (2), (3), (4)와 같이 탄성계수는 원뿔형의 압자를 기준으로 산출하며, Fig. 2와 같이 다른 압자의 형상에는 보정상수 (β)를 써서 보정한다. 장비에서 측정되는 탄성계수 (E_{eff})는 압자 (E_i)와 접촉된 재료사이의 값이므로 시험 재료만의 탄성계수 (E)로 다시 보정하는 과정을 거친다 (Koch et al., 2009; Doerner et al., 1986; Flores et al., 1998; Gao et al., 2004; Oliver et al., 1992; Tehrani et al., 2010).

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A} \quad (2)$$

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (3)$$

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

이 연구에서는 상온조건 (20℃)에서 에폭시 코팅재에 대한 기존 연구에서 수행된 조건 (Jim Lee, 2006)을 고려하여 수행한다. 압입자는 Fig. 2와 같이 삼각뿔 모양 (Berkovich, 5μm)을 사용하며, 보정상수는 0.75를 적용한다.

힘과 변위에 대한 해상도는 각각 50 nN, 0.01 nm로 설정하였다. 압입 홀딩타임 (Holding time)은 10초, 표면 접근 속도는 10 nm/s, 최대변위는 1,000 nm로 설정하였다.

4. 시험 결과

4.1 기초시험 결과

4.1.1 육안관찰

육안관찰 결과는 다음 Table 6과 같다. 50시간 노출시 시험체 및 노출 조건별로 외관 변화는 다소 차이는 있으나 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 100시간 노출 후에는 시험체 C의 경우 약간 탈색되었으며, 시험체 D 및 E는 전체적으로 하얗게 탈색되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 F는 100시간 노출 후 광택이 일부 소실되었다.

4.1.2 중량변화

질량변화를 측정한 결과는 다음 Fig. 3과 같으며, 초기중량 대비 오존에 노출된 시간의 중량변화량을 나타내었다. 전체적으로는 0.5g이내의 미세한 중량변화를 나타내고 있으며,

Fig. 3 Results of changed mass

시험체 A와 B의 경우 각각 0.02g, 0.03g 이내의 비교적 적은 중량감소량을 나타내었고, 시험체 F의 경우는 0.23g으로 가장 큰 중량감소량을 나타내었다. 특히 시험체 C, D, E, F는 50시간에 비해 100시간에서 급격히 중량이 감소되는 것을 알 수 있다.

4.1.3 전자현미경 관찰 (SEM)

주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 5,000배율로 정밀 관찰한 결과는 Table 7과 같다.

시험체 A, B의 경우 오존을 처리하지 않은 무처리 시험체 (Standard)에서 작은 핀홀이 발견되었으며, 이것은 오존 처리 시간이 늘어날수록 점차 그 크기가 커지는 경향이 있음을 알 수 있다. 또한 핀홀부를 제외한 대부분의 표층부는 양호한 상태를 유지하는 것으로 나타났다. 그러나 B의 경우 A에 비해 핀홀의 크기나 사이즈 확장 비율은 그리 크지 않았다.

시험체 C, D, E의 경우 50시간 오존 처리후 표면 거칠기 증가, 필러 (회분: CaCO₃) 돌출, 불균질의 핀홀 등이 발생하는 등 어느정도 열화징후를 보이다가 100시간 오존 처리 후 급격하게 열화되는 것으로 나타났다. 그 중 시험체 D는 타 재료에 비해 비교적 큰 10 μm 이내의 골재형태의 필러재가 사용된 것을 알 수 있으며, 표층부의 열화 및 산화 침식 작용에 의해 대부분 외부로 노출되었다.

그러나 시험체 F의 경우 50시간 오존처리 후까지는 비교적 양호한 상태를 유지하다가 100시간 오존처리 후 시험체 C, D, E의 50시간 오존처리 후 표층상태와 유사한 열화징후를 보이고 있다.

4.1.4 색차분석

오존에 노출된 에폭시 코팅재의 색차를 측정한 결과는

Table 6 Results of observation by naked eye

	Standard	50h	100h
Type A	Surface: Luster Color: Sky blue	Keep luster	Keep luster
Type B	Surface: Luster Color: Sky blue	Unconverted	Unconverted
Type C	Surface: Matt Color: Sky blue	Unconverted	Little bleaching (White)
Type D	Surface: Luster Color: celadon green	Rose luster	Strong bleaching (White)
Type E	Surface: Luster Color: Celadon green	Rose luster	Strong bleaching (White)
Type F	Surface: Luster Color: Sky blue	Unconverted	Rose luster

Table 7 Results of epoxy surface observed by SEM

Fig. 4와 같다.

용존오존에 50시간 노출한 결과에서는 모든 재료가 육안으로 색상변화를 감지하기 어려웠다. 시험체 A, B, F의 경우 ΔL^* , Δa^* , Δb^* 가 0.5 이하로 나타남으로써 유의할만한 수준의 변화가 없는 것으로 나타났으며, 시험체C의 경우 Δb^* 가 1.78로 나타나 노란색으로 뚜렷하게 변화하였음을 알 수 있다. 또한 시험체 D의 경우 ΔL^* 이 1.46으로 나타나 명도가 약간 증가한 것으로 나타났으며, 재료 E의 경우 Δb^* 가 -0.55로 나타나 파란색으로 조금 변화한 것으로 나타났다.

용존오존에 100시간 노출한 결과에서는 시험체 A, B의 경우 육안으로는 색상변화를 구분하기 어려웠으나, 시험체 C, D, E의 경우는 육안으로도 구분할 수 있을 만큼 색상변화가 뚜렷하게 나타났다. 시험체 A의 경우 ΔL^* , Δa^* , Δb^* 가 0.5 이하로 나타남으로써 유의할만한 변화가 없는 것으로 나타났으나, 시험체 B의 경우 Δb^* 가 0.56으로 나타남으로써 노란색으로 약간 변화하였음을 알 수 있다. 시험체 C는 ΔL^* , Δa^* , Δb^* 가 각각 4.45, 2.99, 1.4으로 나타나 전체적으로 밝아지고, 빨간색, 노란색으로 조금 변화한 것으로 나타났으며, 시험체 D, E는 ΔL^* 가 각각 9.79, 10.13로 명도만 급격히 변

Fig. 4 Results of chrominance

화하였다. 시험체 F는 ΔL^* , Δa^* , Δb^* 가 각각 3.79, -0.072, 2.28로 나타나 전체적으로 밝아지고, 녹색, 노란색으로 조금 변화한 것으로 나타났다.

Fig. 4의 경우 색차 측정결과 ΔE^*ab 값을 그래프화한 것으로써 도출된 측정결과를 토대로 ISCC-NBS기준을 준용하여 판단할 경우 용존 오존 50시간 노출에서 시험체 A, B, E, F의 경우 ΔE^*ab 값이 각각 0.02, 0.00, 0.23, 0.02로 Trace 등급으로 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 그러나 시험체 C와 D는 ΔE^*ab 값이 각각 2.24 (Noticeable), 1.49 (Slightly) 등급으로 나타나 색상의 변화가 조금 있는 것을 알 수 있다.

용존 오존 100시간 노출에서도 시험체 A, B의 경우는 ΔE^*ab 값이 각각 0.18 (Slightly), 0.22 (Noticeable)로 색상의 변화가 미세하게 있는 것으로 나타났다. 그러나 시험체 F의 경우는 ΔE^*ab 값이 10.04 (Considerable)로 색상이 급격히 변화하였으며, 시험체 C, D, E의 경우 각각 ΔE^*ab 값이 15.35, 54.14, 51.48로 평가등급 한계치인 ΔE^*ab 값 12 (Extremely) 이상으로 나타나 색상변화가 매우 심하게 일어났음을 알 수 있다.

에폭시 코팅재 표면에 이러한 색상변화가 일어나는 것은 오존의 강력한 산화력에 의해 에폭시 분자고리가 끊어지면서 안료 성분들이 분리되어 나왔기 때문이다.

4.2 AFM

AFM을 활용하여 다양한 측정이 가능하지만 이 논문에서는 표면거칠기 측정결과와 표면을 이미지화한 결과를 활용하여 검토하고자 한다.

4.2.1 표면 거칠기

오존에 노출된 시간별로 각 시험체로 3개소를 AFM으로 이미지화하여 Z-range 및 Root mean square (Rms) 값을 도출한 결과는 다음 Fig. 5 and 6과 같다.

표면 거칠기를 관찰한 결과 무처리 시험체 (Standard)의 경우 Z-range 기준으로 볼 때 시험체 C가 3,303.33nm로 가장 높게 나타났고, 다음은 시험체 D 1,681.33nm, 시험체 F가 1,248.03nm, 시험체 B가 775.83nm, 시험체 A가 726, 시험체 E가 413.14nm 순으로 나타났다. 평균 표면거칠기 값 (Rms) 기준으로 볼 때 도 시험체 C가 462.12nm로 가장 높게 나타났고 그 외의 재료들은 대부분 32.39-55.21nm의 비교적 균등한 분포를 나타내었다. 시험체 C, E, F는 50시간 및 100시간의 오존노출 후 Z-range 및 Rms (Rq)가 지속적

Fig. 5 Results of Z-range and Rms (Rq)

Fig. 6 Results of the rate of change to Rms (Rq)

으로 증가하는 것으로 나타났으며, 시험체 A의 경우 Z-range는 지속적으로 증가하지만 Rms (Rq)는 오히려 감소하는 경향을 나타내는데 이는 오존 노출과정에서 표면에 규칙적으로 발생된 핀홀의 영향에 기인한 것으로 판단된다.

반면 시험체 D, F의 경우 50시간 이후 Z-range 및 Rms (Rq)가 급격히 증가되는 것을 알 수 있으며, 그림 5에 나타난 Rms (Rq) 증가율에서도 타 재료에 비해 급격히 거칠기가 증가된 것을 확인 수 있다. 시험체 A, E의 경우 전체적인 Z-range 및 Rms (Rq) 값은 비교적 낮거나 유사한 편이지만 거칠기 증가율은 매우 높은 것으로 나타났다.

4.2.2 AFM 이미지화

오존에 각각 50시간 100시간 노출시킨 시험체와 노출시키지 않은 기준시험체를 AFM으로 이미지화 한 결과는 다음 Fig. 7, Table 8과 같다.

Fig. 7 Results of the rate of change to Rms (Rq)

Table 8 Results of the imagification of surface by AFM (Scan size: 50×50 μm)

	Standard	50h	100h
Type-A			
Type-B			
Type-C			
Type-D			
Type-E			
Type-F			

AFM을 이용하여 오존에 각각 50시간, 100시간 노출된 에폭시 표층부의 변화를 이미지화 한 결과 시험체 A의 경우 50시간에서 미세한 핀홀 (또는 곰보)이 전체적으로 균등하게 발생되었으며, 100시간째에서는 이러한 핀홀이 더욱 확대되고 커지는 것을 알 수 있다. 시험체 A에 대해 Fig. 7과 같이 측정단면을 관찰한 결과 50시간에서 핀홀은 지름 약 3,000

nm, 깊이 500 nm 또는 그 이하의 사이즈로 확인되었으며, 100시간에서는 지름 약 8,000 nm, 깊이 약 1,500 nm 전후의 큰 사이즈의 핀홀과 그 이하의 작은 핀홀들이 비교적 균등하게 발생되었다. 이는 오존의 산화작용에 의한 침식작용으로 핀홀 사이즈가 커지고 경계면이 매우 둥글게 변한 것으로 판단된다.

시험체 B의 경우 무처리, 50시간, 100시간 모두 특별한 변화가 없었으며, 100시간째에는 흡착물로 보이는 돌출부가 부분적으로 발생된 것을 확인할 수 있었다. 시험체 C는 무처리 시험체도 기본적으로 요철이 심한 것으로 나타났으며, 오존 처리 시간이 경과될수록 표면요철이 매우 심해지는 것을 확인할 수 있었다. 시험체 D의 경우 50시간까지는 매우 작은 요철이 균등하게 증가되었으나, 100시간째에는 불규칙하고 각진 형태의 큰 요철이 발생되었음을 확인할 수 있었다.

시험체 E의 경우 무처리의 경우 비교적 고른 표면을 가지고 있는 것으로 나타났지만 50시간, 100시간 노출 후 작은 요철이 비교적 균등하게 발생됨을 알 수 있으나, 시험체 F의 경우는 시험체 B와 유사하게 오존처리 전과 후의 표층부 상태에 크게 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

4.3 나노인덴테이션

다음의 Fig. 8은 나노인덴테이션 측정 후 출력된 하중곡선으로써 최초 하중을 가하는 10초간, 하중 재하는 멈추고 있는 10초간, 그리고 하중을 제거하는 10초간의 총 30초간 3단계로 변하는 하중곡선의 변화를 나타낸 그래프로써 Fig. 1에 제시된 개념도 형태와 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

4.3.1 표면경도 측정결과

나노인덴테이션을 이용하여 오존에 노출된 에폭시 시험체의 표층부 경도 (Hardness)를 측정한 결과는 다음 Fig. 9와 같다.

오존처리를 하지 않은 기준시험체의 경우 시험체 A, B, D

Fig. 8 Graph of nanoindentation test (Ex.)

Fig. 9 Results of hardness (MPa)

는 표면의 경도가 각각 188.78 MPa, 161.43 MPa, 246.80 MPa로 나타나 시험체 C 11.65 MPa, 시험체 E 31.67 MPa, 시험체 F 3.60 MPa에 비해 최소 약 5.1배에서 최대 약 68.5배 이상 높게 나타났다. 그러나 시험체 D는 용존 오존 처리 50시간 이후 100시간째에는 경도가 급격히 감소하는 현상이 발생되었으며, 측정값의 편차도 타 재료에 비해 큰 것으로 나타났는데 이는 표면의 균질성이 현저히 떨어지는 것을 의미한다.

이러한 현상은 50시간 이후 100시간 노출되는 동안 에폭시 표층부가 크게 산화됨으로 인해 실리카 분말과 카본층을 분리시킴으로써 실리카 분말의 고정력이 저하되면서 전체적 경도 값이 급격히 저하되는 현상이 나타난 것으로 판단된다. Table 7의 SEM 측정 결과를 통해서도 실리카 파우더 주변에 부스러진 카본 입자가 표층부에 흡착되어 있고 실리카 파우더가 표층에서 분리되고 있음을 확인할 수 있다.

에폭시 코팅재 표면 형상의 과도한 변형 및 급격한 표면강도 저하는 유지관리적 측면에서 장기적 내구성능 유지에 어려움이 있을 것으로 판단된다. 또한, 시험체 C와 E의 경우도 타재료에 비해 전체적인 값이 낮아 다소 편차는 있겠지만 50시간 이후 경도 값이 떨어지는 경향을 보이고 있다. 반면 시험체 A, B, F의 경우 용존 오존에 50시간 노출된 이후 오히려 경도가 증가되는 경향이 뚜렷한 것으로 나타났다. 이러한 현상은 에폭시 수지표면에 탄소가 오존과 결합하여 에칭 (Etching) 되는 과정에서 50시간 까지는 표면이 서서히 강도가 저하되지만 그 이후부터는 탄소 코팅막으로 감싸져 있던 실리카 (Silica) 성분 표면에 직접적으로 노출되면서 표면의 대부분이 실리카층으로 변화된 후부터는 표면경도가 급격히 증가하는 것으로 판단된다. 그 이유는 일반적으로 실리카 성

Fig. 10 Results of Er (GPa)

분은 오존에 의해 쉽게 분해되지 않으며 카본에 비해 높은 표면 에너지를 가지고 있기 때문이다.

4.3.2 탄성계수 (Er)

나노인덴테이션을 이용하여 오존에 노출된 에폭시 시험체의 표층부 탄성계수 (Er)를 측정된 결과는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 경도 측정결과와 유사하게 나타났다.

특히 무처리 시험체 (ST)의 Er 값의 최대치와 최소치의 편차가 경도에서 나타난 것에 비해서는 다소 줄어든 것을 확인할 수 있다. 시험체 D의 경우 에러 범위가 더욱 확대되는 것을 확인할 수 있는데 이러한 결과는 오존과 에폭시 성분의 산화작용에 의한 표층부 결정물 생성 및 분자 조직간 연결상태 변화에 기인한 것으로서 재료적 성질이 매우 불안정한 상태로 변하고 있으며, 50시간과 100시간 사이에서 그 임계치에 도달한 것으로 판단된다.

시험체 E는 50시간 이후 급격히 감소하는 경향이 있는 것으로 나타났으며, 경도 측정결과와 AFM 이미지화 결과에서도 이와 유사한 경향을 확인할 수 있다. 시험체 F는 시험체 A, B에 비해 Er 값은 다소 낮게 측정되었으나 오존 노출에 따른 변화 패턴은 전체적으로 유사한 경향을 보이고 있다. 그러나 AFM 시험결과 및 경도 측정 결과를 비교해 볼 때 100시간 까지는 어느 정도 성능을 유지하는 것으로 보이지만 시험체 C의 결과치와 비교해 보면 시험체 F도 어느 정도 성능저하 직전 단계인 임계치에 도달하고 있다고 판단된다. 이러한 사실은 SEM을 이용한 표면관찰 결과에서도 확인할 수 있으며, 시험체 D의 50시간 처리 후 표층부 열화상태와 시험체 F의 100시간 처리 후 표층부 열화상태가 유사한 형태를 띄고 있는 것을 확인할 수 있다.

5. 결 론

수처리구조물에 주로 사용되는 콘크리트 표층부 보호코팅용 에폭시도료를 대상으로 오존에 의한 성능변화 특성을 파악하기 위한 이 연구의 결론은 다음과 같다.

- (1) 에폭시와 같이 고분자 재료이고 박막인 재료의 성능평가에 있어서 AFM과 나노인덴테이션 장비를 이용할 경우 기존 시험방법인 육안관찰, 중량변화, 전자현미경 (SEM), 색차측정 등의 분석방법에 비해 보다 정밀하고 직접적으로 열화 상태, 성능변화, 처리조건에 따른 경향성 등을 정량화 하여 비교 검토할 수 있음을 확인하였다.
- (2) AFM 시험을 통해 기존 SEM을 이용한 표층부 관찰기법에 비해 나노단위에 이르는 세밀한 부위의 열화상태를 이미지화 할 수 있고, 표면 거칠기 분석과 단면 분석기법을 이용하여 정량화된 데이터 추출이 가능하지만 탐침에 의한 이미지화 과정상 SEM과 같이 실제적 데이터를 얻는데는 다소 부족한 점이 있는 것으로 판단된다. 따라서 이러한 장·단점을 고려하여 활용할 필요가 있다.
- (3) 나노 인덴테이션 시험을 통해 중량변화, 색차 등의 시험방법을 이용하여 간접적으로 내구성 변화를 추정하던 기존 시험평가 방법에 비해 내구성에 직결된 경도 값과 탄성계수 (Er) 값을 직접적으로 측정함으로써 보다 정밀한 성능변화 관찰 및 내구성 측정이 가능함을 확인하였다.
- (4) 기존 시험방법과 AFM과 나노인덴테이션 시험결과를 종합하여 판단할 때 용존 오존 100시간 까지는 재료 세라믹 메탈계 타입 II (Type B)와 수용성 하이브리드 아크릴계 (Type F)가 다른 재료들에 비해 전반적으로 높은 내구성을 확보하고 있는 것으로 판단된다.
- (5) 무용제계 에폭시의 경우 용제계에 비해 도막내 공극이 많이 존재하는 등 불완전한 표면에너지 값을 가지고 있으므로 오존열화에 매우 취약할 수 있으며, 특히 충전재료로 사용되는 탄산칼슘 (CaCO₃)의 사용량이 많을수록 표층부 피막두께를 얇게 하는 원인으로 작용되어 장기적 내구성이 현저히 떨어질 것으로 판단되므로 재료개발 시 이러한 특성에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

향후, XPS, SIMS 등의 물질분석 전문장비를 활용하여 오존과 코팅재료의 구성성분의 산화작용에 의한 표층부 결정

물 생성 및 분자 조직간 연결상태의 변화 등을 명확히 분석할 필요가 있다.

References

1. Doerner, M. F., Nix, W. D. (1986), A Method for Interpreting the Data from Depth-Sensing Indentation Instruments, *J Mater Res*, 1(4), 601-609.
2. Flores, A., Baltct Calleja, F. J. (1998), Mechanical Properties of Poly (Ethylene Terephthalate) at the Near Surface from Depth-Sensing Experiments, *Philos Mag A*, 78(6), 1283-1297.
3. Gao, F., Qian, Y. (2004), Micromechanical Properties of Heterogeneous Aluminium-Silicon Brazed Joint, *Mater Lett*, 58(22-23), 2861-2867.
4. Kim, M. H. (2004), The Present State of Maintenance and Direction of Rehabilitation, *Journal of Korea Concrete Institute*, KCI, 16(1), 6-9 (in Korean, with English abstract).
5. Koch, T., Evaristo, M., Pauschitz, A., Roy, M., Cavaleiro, A. (2009), Nanoindentation and Nanoscratch Behaviour of Reactive Sputtered Deposited W-S-C Film, *Thin Solid Films*, 518(1), 185-93.
6. Kwak, K. S., Seo, H. J., Miyauchi, H., Kim, G. Y., and Oh, S. K. (2010), A Study on Suggestion of the Evaluation Method of O₃ Deterioration of Waterproofing and Corrosion Prevention Materials in Concrete Facility for Advanced Water Treatment Using Ozone (O₃) Sterilization, *Journal of the Architecture Institute of Korea*, AIK, 26(9), 79-86 (in Korean, with English abstract).
7. Lee, J., Zhang, M. Bhattacharyya, D., and Yuan, Y. C. (2012), Micromechanical Behavior of Self-healing Epoxy and Hardener-Loaded Microcapsules by Nanoindentation, *Materials Letters*, 76, 62-65.
8. Office of Waterworks (1997), A Comparative Study on the Test Methods and the Best Suit Construction Methods of Waterproofing and Anti-Corrosion Materials in the Concrete Structure of Water Supply Facilities, Seoul Metropolitan Government, 1-85 (in Korean).
9. Oh, H. J. (1998), The Development and Application of Advanced Water Treatment Technologies that Best Suits in Korea, *Korea Institute of Construction Technology*, KICT, 1-99 (In Korean).
10. Oh, S. K., Kwak, K. S., and Yang, S. D. (2003), A Study on the Surface Deterioration Evaluation of Epoxy Resin Coating as Anticorrosive Material of Concrete Water Tank Using Ozone(O₃), *Journal of the Architecture Institute of Korea*, AIK, 19(7), 87-94 (in Korean, with English abstract).
11. Oliver, W. C., Pharr, G. M. (1992), An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *J Mater Res*, 7, 1564-1583.
12. Ozone Association of Japan (2008), *Ozone Handbook*, 71-78.
13. Park, Y. J., Koo, K. M., Kim, G. Y., Oh, S. K., Seo, H. J., and Miyauchi, H. (2012), A Study on the Performance Evaluation of Anti-Corrosive Material's Surface Quality Changes by the Ozone, *Journal of the Architecture Institute of Korea*, AIK, 28(3), 83-89 (in Korean, with English abstract).
14. Ramos, J. A., Blanco, M., Zalakain, I., and Mondragon (2009), Nanoindentation Study of Interphases in Epoxy/Amine Thermosetting Systems Modified with Thermoplastics, *Journal of Colloid & Interface Science*, 336(2), 431-437.
15. Shen, L., Wang, L., Liu, T., and He, C. (2006), Nanoindentation and Morphological Studies of Epoxy Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, 291, 1358-1366.
16. Tehrani, M., Safdari, M., Al-Haik, M. S. (2010), Nanocharacterization of Creep Behavior of Multiwall Carbon Nanotubes/Epoxy Nanocomposite, *Int J Plast*, 27(6), 887-901.

Received : 03/12/2014

Revised : 03/30/2014

Accepted : 04/04/2014

요 지

최근 수질오염의 악화로 고도정수처리시설에 대한 수요가 커지고 있으며, 오존처리와 같은 밀폐형 고도정수처리시설의 설치가 늘고 있는 실정이다. 그러나 오존의 강력한 산화작용으로 인해 콘크리트 구조물의 침식이 우려됨에 따라 오존에 대응 가능한 에폭시 방수방식재가 콘크리트 표층부 보호 코팅재로 적용되고 있다. 그러나 이러한 에폭시가 오존에 대한 성능수준 및 장기적 내구성을 명확히 측정할 방법과 기준이 없어 정확한 품질관리가 이루어지지 않고 있는 실정이며, 이로 인해 수처리용 콘크리트 구조물의 장기내구성 확보에 대한 우려가 제기되고 있다. 이 연구에서는 AFM과 나노인덴테이션 기법이 기존에 사용하던 평가방법인 육안관찰, 중량변화, 표면관찰, 색차분석 등의 간접적 평가방법과 함께 에폭시 방수방식재 평가방법으로써의 적합한지를 판단하고자 하였으며, 이를 위해 오존용으로 개발된 6종의 다른 성분으로 구성된 에폭시계 방수방식재를 대상으로 열화특성을 분석하였다. 연구결과 AFM과 나노인덴테이션을 활용할 경우 기존 평가방법 보다 직접적이고 정량적인 평가가 가능함을 확인하였으며, 일부 에폭시 코팅재료의 경우 오존에 대한 성능 한계치 (임계치)를 명확히 확인할 수 있었다.

핵심 용어 : 콘크리트 수조, 에폭시 코팅, 고도정수처리, 오존열화