

금속유물 강화용 아크릴수지 수명예측

곽홍인 * · 김진국

* 국립진주박물관 보존과학실 · 경상대학교 고분자공학과

Lifetime Prediction of Acrylic Resin for Metal Artifacts Reinforcement

Hongin Gwak * and Jinkuk Kim

* Conservation Science Lab., Jinju National Museum

Department of Polymer Science and Engineering, Gyeongsang National University

요 약 금속유물 강화제로 널리 사용 중인 아크릴계 수지 Paraloid™ B-72(EMA copolymer)의 수명예측을 위한 연구이다. 수명인자로서는 온도를 고려하였으며, 수명예측을 위한 test parameter로써 색도를 선택하였다. 그 결과, 같은 농도의 도막에서 온도에 대한 노화가 주요 요인이라는 것을 알았다. 즉 환경온도 24℃에서 24시간일 때 수명은 12.0년, 20℃에서 24시간일 때 수명은 17.1년, 16℃에서 24시간일 때 수명은 24.5년으로 예측되었다. 이 실험을 평가는 Arrhenius 관계식을 이용하여 예측하였다

Abstract The purpose of this study is to determine the lifetime of acrylic resin Paraloid™ B-72(EMA copolymer), which is widely used as a coating for metallic artifacts to prevent corrosion. Lifetime factor with temperature, selected chromaticity as the test parameter for lifetime prediction.

The found result is that the temperature is the most crucial factor influencing the prediction of the lifetime of the EMA copolymer coated iron surface against corrosion.

The simulation results, based on Arrhenius Equation, showed that the lifetime prediction of the EMA coated iron surface was 24.5 years at 16℃, 17.1 years at 20℃, and 12.0 years at 24℃, respectively.

I. 서론

1. 개요

일반적으로 도료란 물체의 표면에 유동상태로 도포되어 얇은 층을 형성한 후 일정시간의 경과나 가열 또는 기타 에너지의 공급에 의해 고착·고화되어 연속피막(도막, Coating)을 형성하는 것을 말한다. 이러한 도막은 수 μm ~수십 μm 의 얇은 층으로 미적 감각이나 화학적, 물리적, 전기적, 계면물리화학적 성질에 이르기까지 광범위한 기능을 가지고 있어야 하는 기능성 제품이다.¹⁻² 하지만 모든 만물이 영원히 불변하는 것은 아니다. 각각의 고유수명이 있으며, 도막의 경우에도 고유의 수명이 있다. 도막형성 후, 일정기간이 지나 최고 성능에 달하며 이후 점차 노화(Aging) 또는 열화(Deterioration)되어 간다.

금속유물의 보존처리에 사용되는 강화제도 문화재가 전시 또는 보관되어 있는 장소의 온도, 습도, UV, 대기성분, 피도물의 상태, 방사선 등의 열화요인에 의해 서서히 성능이 저하되어 간다. 하지만 이러한 열화요인에 대하여 금속유물 강화제가 어느 정도의 기계적 물성을 가지고 있는지에 관한 연구는 수행되지 않는 실정이다. 그러므로 환경변화에 따른 강화제의 기계적 물성변화가 어느 정도까지 변화되는지에 관한 연구가 먼저 수행되어야 만이 문화재를 보존관리 하는데 그 역할을 다 할 수 있을 것이다.

금속유물 강화제에 대해 자주 접하는 질문 중에 하나는 신뢰성 문제로 얼마나 오랫동안 사용 가능한가이다. 그러나 일반적으로 합성수지는 사용 환경과 조건이 복잡하고 수명 예측에 필요한 데이터가 절대적으로 부족하기 때문에 합성수지의 기대수명을 예측하는 것은 쉬운 일이 아니다. 합성수지는 사용조건에 따라 배합조건, 가공방법 등이 다양하다. 특히 실제 사용될 때와 동일한 조건에서의 실험을 설계하여 수명을 예측하기란 매우 어려운 문제이다.

따라서 본 연구에서는 금속유물 강화제로 널리 사용 중인 Acrylic resin EMA copolymer(Paraloid™ B-72)의 수명을 예측하였다. 가속실험을 통하여 얻어진 데이터로 합성수지의 수명을 예측하기 위하여 아레니우스

(Arrhenius) 모델을 사용하여 여러 온도에서 합성수지의 초기 특성 값의 일정 변화가 발생하는 시점을 수명으로 판단하여 시간-온도 master curve 및 관계식을 이용하여 수명예측을 시도하였다.

본 연구에서 개발한 프로그램을 이용해 수명예측을 함으로써 Paraloid™ B-72의 노화에 따른 금속유물 재처리 시기를 결정할 수 있는 수명예측 방법을 제시하였다.

2. 이론적 배경

합성수지의 수명을 판단하는 방법에는 크게 세 가지가 있다. 첫째, 실제 합성수지제품을 필요한 곳에 사용하여 수명을 직접 판단하는 것인데 시간이 너무 많이 소요되는 단점이 있다. 둘째, 경험(Experience)에 의한 방법으로 보다 짧은 시간에 비교적 정확한 수명예측이 가능하지만 이는 오랜 시간 동안 관련된 제품을 다룬 기술자가 필요로 한다. 마지막으로 실제 사용 환경이나 조건보다 가혹하게 하는 가속시험(Accelerated test)방법으로 비교적 빠른 시간에 제품의 수명을 판단할 수 있기 때문에 시간, 경제적으로 절약할 수 있지만 시험조건 및 모델에 따라 수명예측 오차가 발생할 수 있다.

가속시험의³ 기본개념은 특성저하 인자의 수준을 증가시켜 합성수지제품의 특성이나 성능을 감소시키는 것으로, 사용온도를 높게 하여 합성수지제품의 노화속도를 빠르게 하거나 오존농도를 증가시켜 균열이 보다 빠르게 진행되도록 하는 것이다.

본 연구에서는 여러 특성저하 인자 중 가장 주요한 인자인 온도를 고려하여 실제 제품이 사용되는 곳의 온도 보다 높은 온도조건에서 열 노화(Heat aging)시키는 가속 시험 방법을 선택하였다.

가속시험을 통하여 얻어진 데이터로 합성수지의 수명을 예측하는 방법에는 아레니우스 모델이 있다.⁴⁻⁶ 아레니우스 모델은 여러 온도에서 합성수지제품의 초기 특성 값의 일정 변화가 발생하는 시점을 수명으로 판단하여 시간-온도 master curve 및 관계식으로 표현된다. 이러한 관계로부터 특정 온도에서 예측 수명을 계산할 수 있으며, 상온에서의

자연노화(Natural aging)에 의한 수명을 가속 시험 결과로 얻어진 데이터를 이용하여 예측할 수 있다.⁷

$$\ln k(T) = -\frac{E}{RT} + C \quad (3)$$

1) 가속수명시험(Accelerated Life Test)

제품의 잠재적인 고장모드를 조사하거나, 설계 또는 제조 방법의 비교, 신뢰성 평가를 위하여 가속수명 시험을 실시한다. 가속수명 시험은 제품의 수명에 영향을 주는 가속인자, 즉 온도를 사용 조건 보다 높게 설정하여 실험하는 것으로, 제품의 수명 단축 또는 열화를 촉진시켜 빠른 시간 내에 제품의 수명 데이터를 얻는 시험이다.

가속수명 시험^{8~11}을 적용하기 위해서는 가속 조건하에서 발생하는 특성변화와 정상 조건하에서 발생하는 특성변화가 비슷하게 가속시험을 설계하는 것이 매우 중요하다.

여기서, A, C : 상수

E : 활성화에너지

(Activation Energy, J/mol)

R : 기체상수

(Gas Constant, 8.314J/mol · K)

T : 절대온도(Absolute Temperature, K)

식 (3)에서 $\ln k(T)$ 는 $1/T$ 와 기울기가 E/R 인 선형적인 관계를 보인다. 식 (1)에서 노화시킨 특성값 P가 있는 시점을 수명이라고 하면 그 시점의 수명 t는 식 (4)을 통하여 얻을 수 있다.

$$t = -\ln(P/P_0)/k \quad (4)$$

2) 아레니우스 관계식(Arrhenius Equation)

아레니우스 식은 온도와 물성과의 관계를 나타내는 식으로 1889년부터 매우 널리 사용되고 있다. 아레니우스 관계식에 대해서 알아보기 위해 노화반응에서 수지의 특성값을 P라고 하면 다음 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.^{12~13}

$$-\frac{dP}{dt} = kP \quad \text{즉, } \ln\left[\frac{P}{P_0}\right] = -kt \quad (1)$$

여기서, P : 합성수지의 특성값

P_0 : 노화전 합성수지의 특성값

t : 시간

k : 반응속도 정수

(Reaction rate Constant)

식 (1)에서 반응속도 정수 k는 특성값 P의 노화반응을 나타내는 정수로 S. Arrhenius는 식 (2) 및 (3)과 같은 실험식을 구하였다.

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (2)$$

식 (2)를 식 (4)에 대입하고 $\ln t$ 에 대해서 풀면 식 (5)이 구해진다.

$$\ln t = \ln\left(-\frac{1}{A} \times \ln \frac{P_0}{P}\right) + \frac{E}{RT} \quad (5)$$

그러므로 P가 어느 일정치 P_0 로 저하되기까지의 시간 (Lt)를 수명으로 하면 식 (6)과 같이 된다.

$$\ln(Lt) = B + \frac{E}{RT} \quad (6)$$

여기서, Lt : Life Time(hr)

E : Activation Energy(J/mol)

B : Frequency Factor

($T \rightarrow \infty$ 일 때 $\ln(Lt)(hr) \rightarrow 0$)

그러므로, $\ln(Lt)$ 와 $1/T$ 의 직선관계를 이용하면 고온에서의 가속실험결과를 이용해서 사용온도에 대한 수명을 추정하는 것이 가능해진다.

즉 식 (4)에서 수명 t는 반응속도 정수 관계식 (2)로부

터 온도의 관계로 표현되어 수명의 온도 환산이 가능해진다. 특성값 P로 온도 T_1 에서의 수명 t_1 은 온도 T_2 에서의 수명 t_2 와 같은 것이 되어 이것을 표현하면 식 (7)과 같다.

$$\ln\left[\frac{t_1}{t_2}\right] = \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (7)$$

다시 말하면 저온-장시간의 변화는 고온-단시간의 변화와 같게 되어 상온에서 수년의 변화를 고온 가속 노화로 단시간에 평가하는 것이 가능해진다.

3) 활성화 에너지와 빈도인자

아레니우스 식에 나타나는 활성화 에너지(E_a)와 빈도인자(B)¹⁴을 합성수지 노화에서 고려하여 보면, 활성화 에너지는 Fig. 1과 같이 초기 상태로부터 노화 후의 상태로 될 때 필요로 하는 최소 에너지이다. 이 활성화 에너지는 합성수지 재료와 노화모드에 따라서 달라진다. 활성화 에너지는 여러 온도에서 합성수지의 특성치 변화를 이용하여 아레니우스 선도의 기울기로부터 구할 수 있다. 또한 빈도인자는 합성수지 노화에 얼마나 많은 인자가 얼마만한 속도로 기여하는가 하는 것이다. 이 빈도수 또한 합성수지 재료와 노화온도에 따라 달라지는데 아레니우스 선도 절편값으로부터 결정한다.

3. 아크릴수지(Acrylic resin)

1) Paraloid™ B-72(EMA copolymer)

Paraloid™ B-72는 미국 Rohm & Hass 社에서 개발된 열가소성 상품으로써 Table 1, Fig. 2와 같이 Polyethylmethacrylate와 Polymethylacrylate가 70:30으로 공중합체된 EMA copolymer (Polyethylmethacrylate) 고분자물질이다.

Paraloid™ B-72는 부드러운 Film-forming을 가진 열가소성이며, Ethanol에 대해 높은 내구력(Tolerance)을

소유하고 있으며, 무색(또는 조금 황갈색)투명하고 변색과 실투(失透)가 가장 적은 수지로 상온 건조나 가열에 의한 건조로 연속피막을 형성할 수 있다. 이러한 특성으로 다양한 문화재 재질 강화를 필요로 하는 모든 문화재에 광범위하게 사용되고 있다.¹⁵⁻¹⁶

Table 1. Typical properties of Paraloid™ B-72

Physical Form	Pellets
Bulk Density, 25℃, 1b/1gal	9.6
Solubility Parameter	9.3
Tg(℃)	40
Ultimate Hardness of Clear Films, KHN	10 to 11
Chemical Composition	EMA copolymer

※ These properties are typical but do not constitute specifications

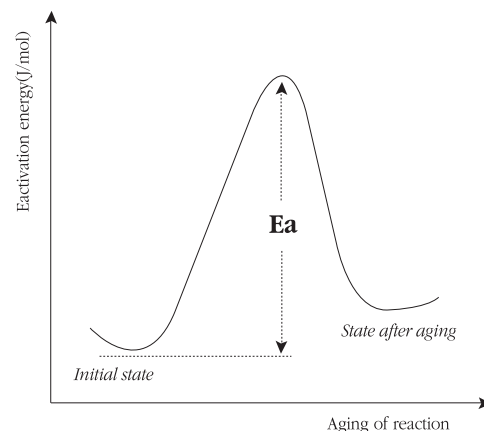


Fig. 1. Schematic representation of activation energy

2) 아크릴 수지의 수명저하 요인

(1) 온도

온도는 일반적인 화학반응에서와 같이 온도 상승에 따라 반응속도가 증가되어 태양광선 중 적외선이 열선으로 작용하여 물질은 열에 의해 팽창되고 이 팽창 비율은 물질에

따라 다르며, 도막과 피도물은 팽창계수가 달라 열팽창에 의한 응력(應力, Stress)과 부착력(Adhesion)이 관련되어 도막의 층간 노화를 일으키며 열냉반복에 의해 도막은 피로하여 노화된다.¹⁷⁾

(2) 습도

수분은 도막 중에 침투하여 도막을 팽윤시키므로 도막의 흡수성, 투과성, 밀착성 등과 상관관계가 있으며, 도막 내부의 산소 운반체 역할을 한다. 도막은 자외선이나 온도에 의해서 주쇄의 절단 등을 일으켜 새로운 극성기를 만들 경우, 수분의 작용을 받기 쉽다.¹⁷⁾

(3) 광(光)

모든 도료 재료들은 빛에 노출된다. 빛에는 각 파장별로 약간의 차이를 보이지만, 빛 에너지가 합성수지의 분자가 가지는 결합력 보다 크면 빛에 의한 화학적인 변화가 일어날 수 있다.

이때 화학 반응이 일어나기 위해서는 화학구조의 결합을 깨기 위한 최소한의 에너지가 필요하며 자외선은 중합체내의 화학 결합을 깰 만큼 충분한 에너지를 가지고 있다.

(4) 대기환경

대기 중의 오염물질은 산소와 물보다는 적지만 중합체에 영향을 준다. 이산화황이나 산화질소는 자외선의 영향아래 산화를 가속시키고 결합의 절단을 불러온다. 특히 대기 중의 이산화황은 황화합물로 되며 자외선에 의해 광화학반응이 일어나서 무수황산이 되고 다시 대기 중의 수분을 흡수하여 황산이 되어 도막에 부착하므로 수지가 분해 노화된다.

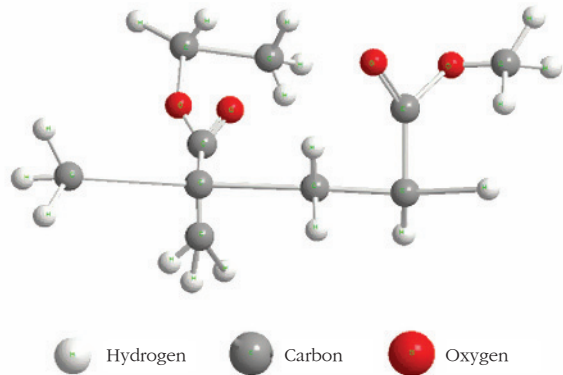


Fig. 2. Structure of Paraloid™ B-72

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

1) 시편 준비

본 연구는 Paraloid™ B-72용액의 도막이 나타내는 기계적 물성을 알아보고자 하였다. 이를 위하여 Fig. 3(a)와 같이 150×70×1mm 크기의 시편(철, Iron)을 사용하였으며, Ethyl alcohol로 세척하여 표면의 이물질 등을 제거하고 자연 건조한 다음 진공건조기를 사용하여 100±2℃로 48hr동안 건조하였다.

2) 도막 제작

Paraloid™ B-72의 적정 농도는 그 사용목적에 따라 달라지기 때문에 금속유물의 수지함침에 가장 일반적으로 사용하는 10wt%용액에 침전시킨 다음 진공함침기(Jeio tech, JVO-500)를 이용하여 70cmHg에서 처리하였다. 이후 대기압 하에서 공기순환조건과 햇빛에 직접 노출되지 않은 조건에서 24hr동안 자연 건조하였다.

금속유물의 경우 부식된 상태에서 강화제를 사용하여 도막을 형성시켜 외부의 부식인자와 유물의 강화시키는 역할을 하기 때문에 표면처리는 실시하지 않았다.

Fig. 3은 10wt% Paraloid™ B-72용액으로 도막 처리된 시편과 금속현미경(Leica, DMLM)으로 도막 처리된 부분을 관찰하였다.

2. 실험방법

1) 도막 두께측정

도막 두께는 자성 소지 위의 비자성(Non-magnetic) 도막의 두께를 비파괴로 측정할 수 있는 측정기(Elcometer사의 Ferrous F type)를 사용하여 측정하였으며, 도막 두께의 신뢰도를 위하여 시편 8개를 동일한 조건에서 측정하였다.

자기식 도막 두께측정 장치는 도막의 존재에 의해 영향을 받은 상자성체와 자석과 소지금속 간의 자기적 인력을 측정하거나, 도막과 소지금속을 통해 지나가는 자속의 자기저항을 측정해서 두께를 구하는 방법이다.¹⁸⁾

2) 가속 열 노화시험(Accelerated heat aging Test)

온도를 고려한 가속시험에서 시편의 신뢰도를 위하여 시편 3개씩 한 세트를 동일한 조건에서 실험하였다. 노화시험기의 설정 온도는 $140\pm 2^{\circ}\text{C}$, $150\pm 2^{\circ}\text{C}$, $160\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 3, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 72, 96, 120시간 및 23일간의 24배수로 552시간까지 일정기간동안 가속 열노화시험을 하였다. 가속 노화 시킨 시편에 대하여 육안조사 및 분광측색계(Spectrophotometer)를 이용하여 색도변화를 관찰하였다.

3. 도막의 진단과 평가

일반적으로 도장은 피도장물의 보호를 목적으로 한다. 따라서 도막의 진단과 평가는 도막의 기능이 이러한 목적에 부합되는 지 또는 내구성이 충분한 지 등을 판단하기 위하여 실시된다.

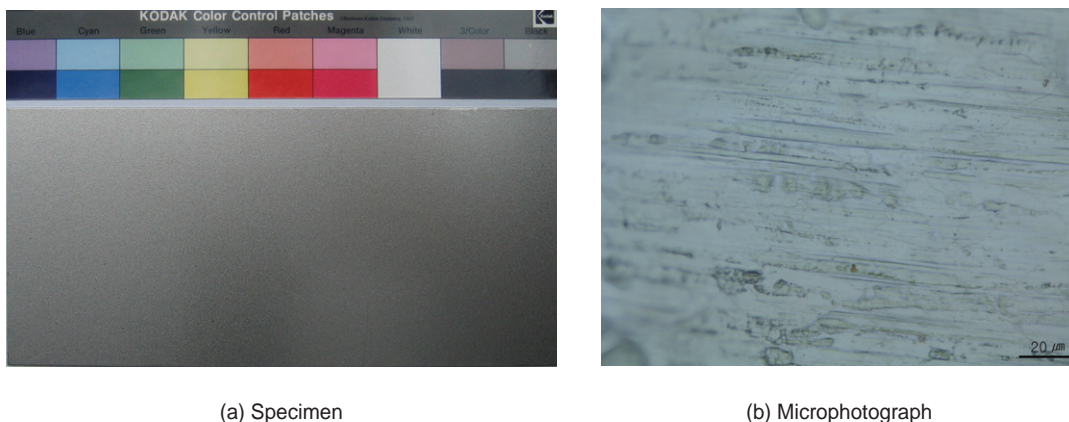


Fig. 3. The coated specimens using 10wt% Paraloid™ B-72

1) 육안조사

온도에 의한 합성수지의 손상은 표면에서부터 시작되기 때문에 표면의 화학구조가 변화되어 원래의 표면에 비하여 빛에 대한 굴절율이 달라지므로 색상의 변화가 야기되는 것이다.

따라서 육안에 의해 도막의 상태가 정상인가의 여부를 점검하는 방법으로 정해진 견본품과 비교하는 방법으로 시험하였다.

2) 색도 변화율 시험

위에서 언급한 바와 같이 온도에 의한 합성수지의 손상은 색상을 변화시킨다.

따라서 본 연구에서는 분광측색계(Minolta, CM-2600d)를 이용하여 온도변화에 따른 도막의 색도(Chromaticity) 변화율을 측정하고 KS A 0063 색차 표시 방법 L^* , a^* , b^* 표색계의 색차로 표시하였으며, L^* , a^* , b^* 값을 이용하는 식(8)로 색차 값을 산출하였다.¹⁹⁻²⁰

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (8)$$

L^* , a^* , b^* 표색법은 명도(Luminosity)를 중축으로 하고, 직교좌표 a 와 b 에 의하여 색상을 나타내는 방법으로서 $+a$ 는 Red, $-a$ 는 Green, $+b$ 는 Yellow, $-b$ 는 Blue로 변화되는 경향을 의미한다. 특히 색좌표 상의 b^* 은 Yellow와 관계된 값으로 수지의 황변현상과 관련된 지수이다.¹⁾

3) 표면관찰

도막의 노화는 육안이나 실체 현미경으로 표면을 관찰

하기는 매우 어려운 일이다. 따라서 금속현미경(Leica, DMLM)을 통하여 500×로 관찰한 후 디지털 카메라(Leica, FC 290)로 촬영하였다.

4) 내구성 시험(Test Durability)

가속노화 실험 후 색도변화에 따른 도막의 성능저하 시기를 알아보기 위하여 금속 시편, 도막 처리된 시편, 가속 열 노화시험 후 색도 b^* 값의 변화가 있는 시편, 즉 색도 b^* 값이 $9.1 \times^{2)}$, $9.9 \times$, $10.8 \times$ 인 시편 2개씩 한 세트를 동일한 조건에서 실험하였다.

항온항습 시험기(Jeio tech, TH-GA-408)의 설정 온도와 습도(Relative humidity)는 $20 \pm 1^\circ\text{C}$, $45 \pm 2\%$ 에서 각각 24, 48, 72시간 및 15일간의 24배수로 360시간까지 일정기간동안 내구성 시험을 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 기계적물성

일반적 경향으로 온도와 노화시간이 증가하면서 합성수지에 요구되는 기본 특성이 저하되는데 이는 열, 도막의 두께, 기계적 물성에 의한 변형(Strain) 등으로 인해 특성이 저하된다.

1) 도막 두께측정 결과

Paraloid™ B-72의 도막 두께는 용액의 농도 등에 의해 결정되어지며, 도막의 내구성과도 밀접한 관계가 있으므로 이를 알아보기 위하여 비자성 도막 면의 두께 측정이 가능한

1) 일반적으로 색차값은 ΔE 값으로 표기하지만, 본 연구에서는 Paraloid™ B-72의 황변현상에 대한 정확한 데이터 값을 산출하기 위하여 b^* 값으로 표시하였다.

2) 색도 b^* 값이 $9.1 \times$, 이때 \times 는 가속 열 노화시험 후 시편 3개를 색도 측정한 평균값을 의미한다.(즉, 0~9까지의 임의의 값)

Table 2. Measurement of coating thickness using 10wt% Paraloid™ B-72

Number	Base Sample	Coating(μm)									
		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10
1	0.0	2.5	4.2	3.0	3.0	2.1	2.3	1.8	1.8	3.7	3.1
2		2.7	2.3	2.7	2.7	3.6	4.5	2.9	2.2	4.9	2.5
3		4.9	1.9	2.8	4.0	3.8	3.5	3.2	3.3	3.8	2.1
4		2.5	2.4	3.6	3.1	2.5	3.0	2.4	3.6	3.9	1.8
5		3.8	2.7	2.4	1.9	2.3	3.6	2.1	3.4	2.8	1.5
6		4.4	2.4	3.9	2.3	4.5	1.5	2.2	3.3	2.7	2.5
7		3.5	2.6	2.6	2.3	3.5	2.3	3.5	3.0	2.0	2.7
8		3.5	3.3	4.1	3.0	3.3	2.4	2.5	3.7	2.7	2.0
Average	2.58~3.31 μm	3.48	2.73	3.14	2.79	3.20	2.89	2.58	3.04	3.31	2.28

측정기기를 사용하여 측정하였다.

또한, 도막 두께의 신뢰도를 위하여 시편 8개를 동일한 조건에서 타격 지점을 10개로 하여 측정한 결과 Table 2와 같이 평균 2.58~3.31μm로 도막의 상태가 비교적 규칙적인 것을 볼 수 있었다.

하지만 일부 시편의 두께 측정지점에서 도막의 상태가 불규칙한 것을 볼 수 있으며, 이는 도막 형성과정에서 표면처리를 하지 않아 나타나는 결과라 볼 수 있다.

2) 가속 열 노화시험 결과

Paraloid™ B-72를 가속 열 노화시험한 결과 Fig. 4와 같이 노화시간에 따른 색도 b*값의 변화양상을 확인할 수 있었다.

색도변화에서 b*값은 Yellow와 관계된 값으로 아크릴 수지의 황변을 결정적인 요인과 관련된 지수이다. 그러므로 140℃에서는 552hr, 150℃에서는 408hr, 160℃에서는

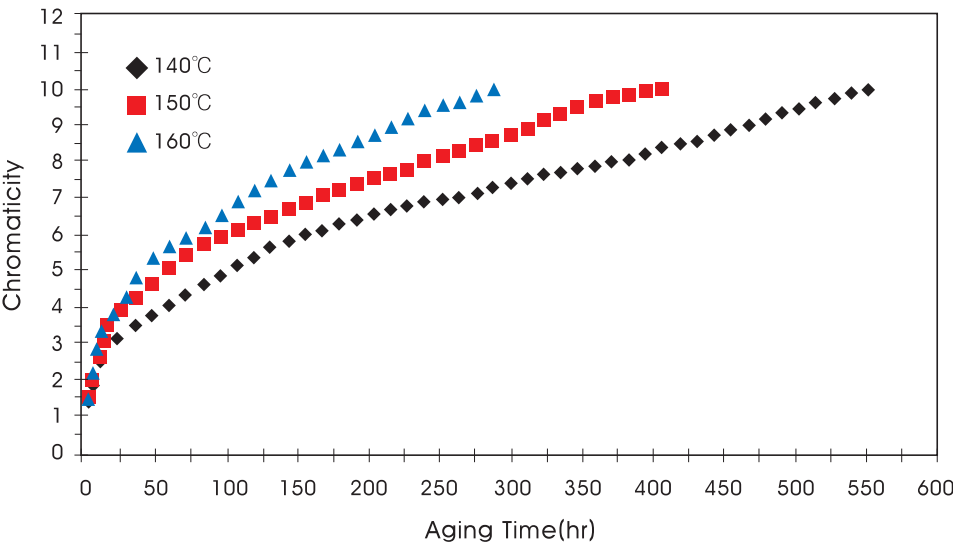


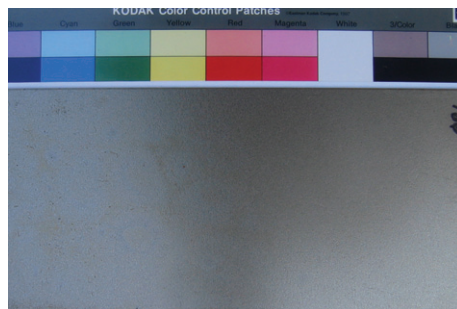
Fig. 4. Chromaticity change at different exposure temperatures

288hr만에 b^* 값이 9.9 \times 값을 나타내었다.

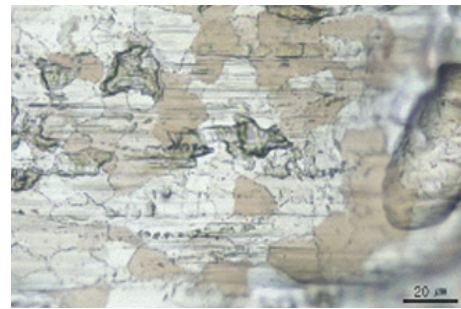
색도 b^* 값의 변화양상을 살펴보면, 140℃에서 노화 시간이 24hr일 때 색도 b^* 값이 3.11이며, 150℃, 160℃에서 노화시간이 36hr일 때 색도 b^* 값이 각각 4.20, 4.80으로 급격한 변화를 나타낸다. 하지만 24hr이후부터는 140℃, 150℃, 160℃에서 각각 72hr, 84hr, 132hr동안 약

간을 변화를 보이며 증가하다가 그 이후부터는 어느 정도 일정한 양상으로 변화하는 것을 볼 수 있다.

그리고 가속 열 노화시험 후 Fig. 5~7과 같이 일정한 형태변화를 보이지는 않지만 도막의 두께가 비교적 얇은 층에서 색도가 급격히 변화되는 양상을 확인할 수 있었다.



(a) Specimen

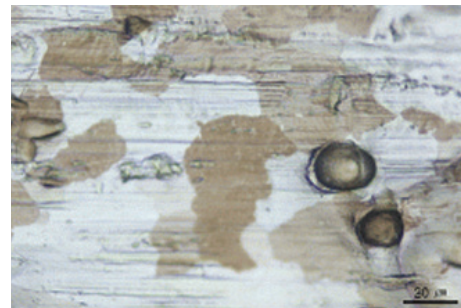


(b) Microphotograph

Fig. 5. The specimens of after accelerate heat aging test at 140℃



(a) Specimen



(b) Microphotograph

Fig. 6. The specimens of after accelerate heat aging test at 150℃



(a) Specimen



(b) Microphotograph

Fig. 7. The specimens of after accelerate heat aging test at 160℃

2. 도막의 평가

1) 표면관찰 결과

도막 처리된 시편의 표면은 육안으로 색도변화를 확인할 수 있었으며, 보다 정확한 노화정도를 관찰하기 위하여 금속현미경으로 표면을 관찰하였다. 노화시간에 따른 형태학적 특성이 Fig. 5~7과 같이 달려짐을 볼 수 있었다.

노화온도와 노화시간이 증가함에 따라 열분해(도막의 열화) 등의 현상으로 색도가 증가하는 것을 볼 수 있다.

2) 내구성 시험 결과

금속 시편, 도막 처리된 시편, 색도 b^* 값이 9.1 \times , 9.9 \times , 10.8 \times 인 시편 2개씩 한 세트를 일정한 온도와 습도 범위 내에서 15일(360시간)간 시험하였다. 그 결과 Fig. 9와 같이 금속 시편, 색도 b^* 값이 9.9 \times , 10.8 \times 인 시편에서 도막의 노화로 인하여 피도물인 금속이 부식되는 현상이 육안으로 관찰되었으며, 이는 KS M 5974 도장된 철판 표면의 녹 평가 시험방법에 따라 녹슨 표면의 면적을 백분율로 50%일 때를 기준으로 하였다.²¹⁾

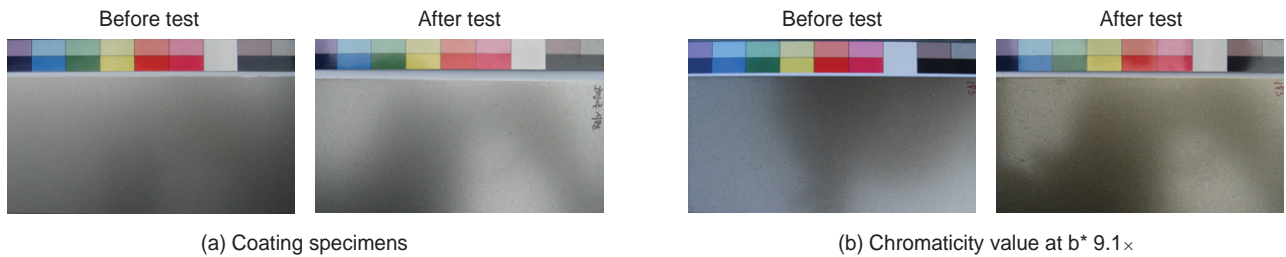


Fig. 8. Test durability (test comparison)

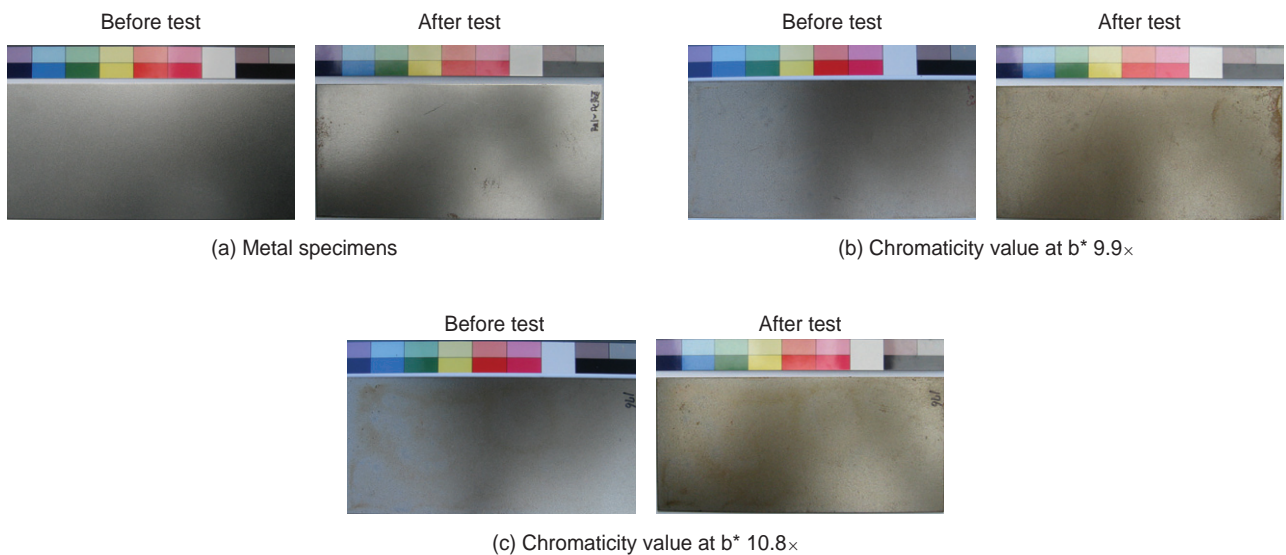


Fig. 9. Test durability (test comparison)

하지만 Fig. 8과 같이 도막 처리된 시편과 색도 b^* 값이 9.1×인 시편에서는 피도물인 금속이 부식되는 현상이 육안으로 관찰되지 않았다.

따라서 색도 b^* 값이 9.9×일 때 도막으로서 수명이 다한 것으로 판단할 수 있다.

IV. 수명예측

1. 수명예측 평가기준 선정

수명예측을 하기 위하여 우선적으로 결정하여야 할 것은 수명을 알기 위한 물성의 평가기준을 결정하는 것이다.

본 연구에서는 Paraloid™ B-72에 대하여 수명평가 기준 물성으로서 색도를 고려해 보았다. 보관 장소에 따라 여러 가지 노화원인이 있지만 여기서는 노화온도(Heat aging temperature)와 수명시간(Lifetime)의 관계로부터 아레니우스 관계식 (6)으로 계산되어진 사용시간(수명)이 Table 3과 같이 나왔다.

따라서 색도 b^* 값이 9.9×일 때 도막으로서 수명이 다한 것으로 판단할 수 있으며, 색도 b^* 값이 9.1×와 9.9×인 시편의 특성변화에 의해 그 중간 지점인 색도 b^* 값 9.5×일 때를 기준으로 수명 예측하였다.

결과적으로 본 연구에서는 색도가 수명예측 평가 기준에 적합하다는 결론을 얻을 수 있었다.

1) 사용 환경 조건

앞에서 논의한 바와 같이 온도와 색도가 수명예측에 미치

는 영향이 매우 큼으로 실제 사용 시의 환경온도가 중요하다. 따라서 금속유물은 일정한 장소에 보관되거나 전시되는 환경조건인 온도 $20 \pm 4^\circ\text{C}$, 습도 $40 \pm 5\%$ 로 규정되어 있다.

2. 수명예측

온도변화에 따른 Paraloid™ B-72의 특성변화율을 Fig. 10에 나타내었다. 각 온도에서 노화시간에 따른 색도 변화를 나타낸 것으로 시간이 증가하고, 노화온도가 높을수록 색도 변화율은 증가하는 것을 볼 수 있다. 온도를 고려한 아레니우스 관계식을 이용하여 예측한 사용시간(수명)의 신뢰성을 확보하기 위하여 색도 b^* 값이 9.1×와 9.9×인 시편의 특성변화, 즉 색도가 50% 감소하였을 때를 기준으로 하여 수명 예측하였다.

시험데이터에서 노화 온도와 수명시간의 관계로부터 최소자승법(Lest square method)을 이용하여 Fig. 10과 같이 색도변화에 따른 아레니우스 선도(Arrhenius plot) 및 관계식을 구할 수 있다. 아레니우스 선도 기울기로부터 각각의 색도에 따른 활성화 에너지 값을 나타내었고, Table 3과 Fig. 11에 아레니우스 관계식과 색도 b^* 값이 9.5×일 때를 기준으로 금속유물의 전시환경과 보관환경에서의 온도 최저 16°C , 최고 24°C 를 고려하여 24hr동안 온도를 유지했다고 가정하였을 때의 예측된 시간을 나타내었다.

시간과 온도 관계식인 아레니우스 결과식을 이용하여 임의의 온도에서 사용할 수 있는 수명을 예측할 수 있다. 그러나 예측된 수명은 하루 24hr을 기준으로 일정한 온도를 유지했을 때의 예측 수명이다.

Fig. 12는 금속유물 보존환경(온도) 기준 이외의 환경에서 예측한 수명이다.

Table 3. Predicted service time for chromaticity value $b^* 9.5 \times$ at 16°C , 20°C and 24°C

Chromaticity(gauge length)	Arrhenius relationship(hours)	Temperature	Lifetime
$b^* = 9.5 \times$	24hr	16°C	24.5 year
		20°C	17.1 year
		24°C	12.0 year

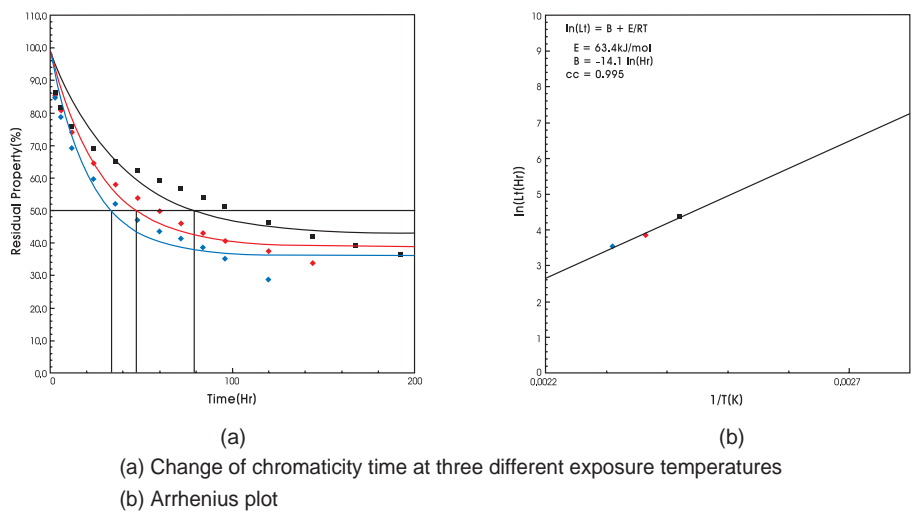


Fig. 10. Lifetime prediction of Paraloid™ B-72 at 140℃, 150℃ and 160℃

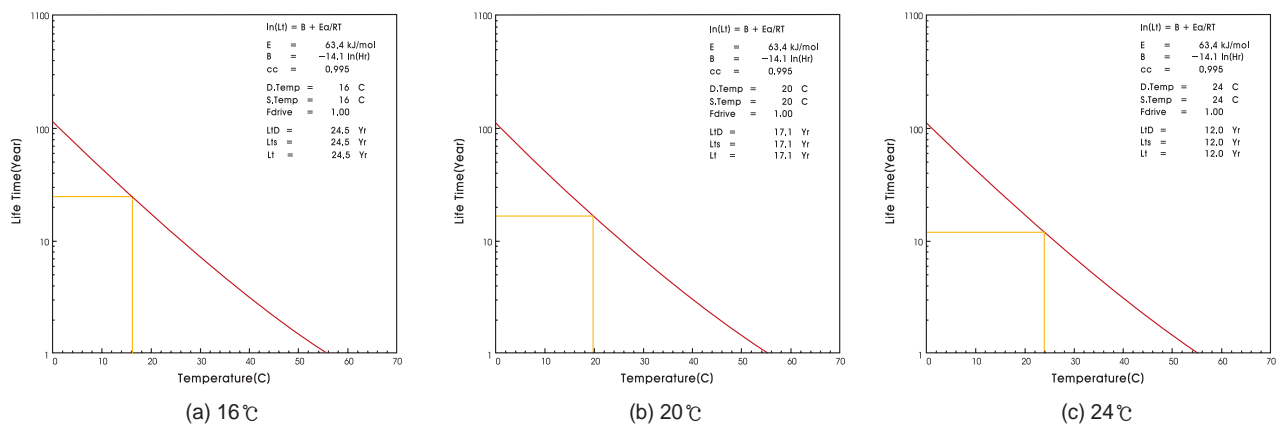


Fig. 11. Lifetime prediction of Paraloid™ B-72

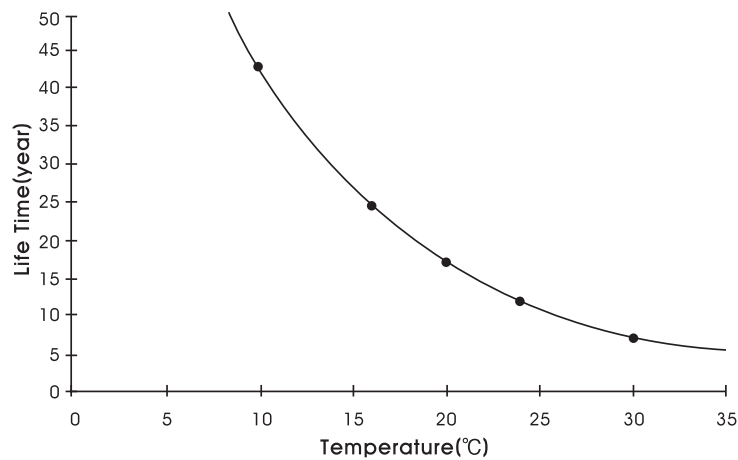


Fig. 12. Lifetime prediction of different temperatures

V. 결 론

1. 결론

1) 수명예측 평가기준 선정

Paraloid™ B-72의 기대 수명을 가속 열 노화시험을 통하여 예측하였고, 이때 수명예측을 위한 Test Parameter로써 색도를 선택하였으며, 아레니우스 관계식을 이용하여 온도 인자로서 수명을 예측하여 보았다.

온도에 따라 노화시킨 Paraloid™ B-72의 경우 가속 열 노화실험 결과 평가기준으로서 색도에 대하여 신뢰성이 있는 데이터를 수집할 수 있어 수명예측에 적합하다는 결론을 얻을 수 있었다.

2) 수명예측 이론식 전개

가속인자인 온도에 대한 영향을 표현하기 위해서 기본적으로 아레니우스 식에 활성화 에너지(Ea)와 빈도수(B)를 온도의 함수로 하여 식 (7)과 같은 새로운 실험식으로 나타내었다. 실험결과 이 식은 색도변화에 따라 활성화 에너지와 빈도인자의 변화를 표현한 식으로 합성수지 제품이 받는 색도변화 값으로 수명을 예측할 수 있다.

$$\ln\left[\frac{t_1}{t_2}\right] = \frac{E}{R}\left[-\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$Ea = 63.4 \text{ kJ/mol}$$

$$B = -14.1 \ln(\text{hr})$$

3) 가속인자(온도)를 고려한 수명예측

수명예측 평가기준을 확립하기 위하여 금속유물 강화제에 가장 많은 영향을 미치는 온도를 고려한 가속 열 노화 시험을 하였다.

그 결과, 전시 및 보관 환경온도 16℃에서 24시간일 때 수명은 24.5년(294.0개월), 20℃에서 24시간일 때 수명은 17.1년(205.2개월), 24℃에서 24시간일 때 수명은 12.0년(144.0개월)으로 예측되었다.

이와 같이 온도가 수명에 미치는 영향이 높은 것으로 예측할 수 있다. 따라서 금속유물 보존환경 기준에 있어서 온도가 낮을수록 수명은 연장되는 것을 확인할 수 있었다.

또한 Paraloid™ B-72의 신뢰성 확보로 강화제의 노화에 따른 재처리시기를 결정할 수 있는 데이터를 적립할 수 있었다.

4) 노화도 분석

색도는 사용시간이 길어짐에 따라 점점 증가한다. 또한 시간에 따라 형태학적으로 변화가 일어나게 되어 있는데 금속현미경으로 확인한 결과 Paraloid™ B-72는 일정한 형태변화를 보이지는 않지만 도막의 두께가 비교적 얇은 층에서부터 Propagation에 의하여 황갈색으로 노화가 되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 내구성 시험한 결과 금속 시편, 색도 b*값이 9.9×, 10.8×인 시편에서 도막의 노화로 인하여 피도물인 금속이 부식되는 현상이 육안으로 관찰되어 제품의 노화 현상을 가져오는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서는 같은 농도의 도막에서 온도에 대한 노화가 주요 요인이라는 것을 알았다. 그러므로 금속유물 강화제 수명예측 시 온도를 반드시 고려하여야 정확한 수명예측이 된다는 것을 알았다.

2. 향후과제

금속유물 강화제의 수명을 예측하기 위하여 온도, 습도, 광, UV 등의 환경조건을 알아야 한다. 이러한 환경조건들은 꾸준한 데이터 적립에 의하여 가능하다고 생각된다.

본 실험을 수행하면서 수명예측 시 온도에 의해서만 시험이 이루어졌다. 하지만 다른 환경조건, 즉 습도, 광,

UV 등에 대한 연구도 선행되어야 할 것으로 생각된다.

특히 수분은 도막 중에 침투하여 도막을 팽윤시키므로 도막의 흡수성, 밀착성 등과 상관관계가 있으며, 도막 내부의 산소 운반체 역할하기 때문에 보존처리된 유물이라 할지라도 급격한 습도변화에 의해서 부식을 촉진시킬 수 있다.

따라서 Paraloid™ B-72의 주요 수명 인자인 온도, 습도, 광, UV 등에 대한 복합적인 실험을 통하여 신뢰성을 높이는 것이 앞으로의 과제라 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 日本塗裝技術協會 編, 1995, 『塗裝技術 핸드북』, 世和.
2. 박조순 역음, 1996, 『도장 이론과 실제』, 일진사.
3. KS A 3004, 가속시험, 1999.
4. R. P. Brown, 1996, 『Physical Testing of Rubber』, 3rd ed., Chapman & Hall Press, London.
5. S.H. Hamid, 2000, 『Handbook of Polymer Degradation』, 2nd ed., Marcel Dekker; Inc., New York, pp.645~699.
6. R.L. Clough, N. C. Billingham and K. T. Gillen, 1993, 『Polymer Durability』, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 538~575.
7. R.P. Brown, 2001, 『Practical guide to the assessment of the useful life of rubbers』, Rapra Technology.
8. K.S. Jung, J. B. Cha and G. S. Kim, 2001, 『A Design of Accelerated Life Testing for Plating Thickness of Lead fame using Arrhenius-Weibull Model』, Journal of the Korean Institute of Plant Engineering, 6, pp.85.
9. B. K. Hur, H. C. Choi and Y. I. Mok, 1979, 『Prediction of Property Degradation in Polymeric Systems by Means of Accelerated Aging』, Polymer, 3, pp.374~381.
10. 윤상운, 1996, 『신뢰성 분석』, 자유아카데미, pp.109~169.
11. 배도선, 전영록, 1999, 『신뢰성 분석』, 아르케, pp.373~417.
12. W.D. Kim, W.S.Kim, C. S. Woo, and S. J. Cho, 2002, 『Prediction of Useful Life by Heat Aging of Motor Fan Isolating Rubber』, Elastomer, 37, pp.107.
13. R. A. Pett, R. J. Tabar, 1978, 『The Oxidative Aging of a Compounded Natural Rubber Vulcanizate』, Reprinted for Rubber Chemistry and Technology, 51, pp.1~6.
14. 김완두 외, 2000, 『Development of Integrated Design System for Mechanical Rubber Components』, 과학기술부, UCN323-902.M, pp.70~120.
15. 馬淵久未, 2003, 『文化財 科學 の 事典, 朝倉書店』, p168.
16. N. S. Allen, M. Edge, C. V. Horie, 1992, 『Polymers in Conservation』, Royal Society of Chemistry.
17. 朴鍾喜, 1985, 『紫外線에 依한 塗膜의 變色과 老化에 關한 考察』, 檀國大學校.
18. KS D ISO 2178, 피막 두께 시험 방법, 2002.
19. KS A 0063, 색차 표시 방법, 2006.
20. 이상진 외, 2007, 『철기유물 복원에 사용되는 에폭시 수지의 내후성 연구』, 보존과학지 21, pp.44~45.
21. KS M 5974, 도장된 철판의 녹 평가 시험방법, 1994.