

C-4 환경친화성 방청안료의 개발과 그 방청효과에 관한 연구

강전택*, 박진환¹, 정기호²

한국신발피혁연구소, ¹부경대학교 공업화학과,

²부산대학교 화학과

1. 서론

산업이 발달함에 따라 산업체로부터 배출되는 유독성 가스와 해마다 증가하는 자동차의 매연으로 인하여 각종 철 구조물은 심한 부식환경에 노출되어 방식도장의 중요성이 새롭게 부각되고 있다. 방식도장은 일반적으로 교량, 해상 구조물, 원자력 발전소, 각종 플랜트의 대형구조물, 선박, 컨테이너 등 부식으로부터 보호하기 위하여 장기간에 걸쳐 심한 부식환경에 견딜 수 있어야 한다.

현재 부식방지용 안료로 사용하고 있는 Red lead 비롯한 Zinc chromate, Lead cyanide, Strontium chromate 등은 Cr, Pb와 같은 유해한 중금속을 함유하기 때문에 이러한 물질들은 우수한 방식성능을 갖고 있기는 하지만 환경오염의 요인이 된다. 따라서 환경문제가 심각하게 대두되고 있는 현 시점에서 방청력이 우수한 환경친화성 방청안료의 개발이 절실히 요구되고 있다.

한편 방청도막의 부식은 주로 도막의 노화에 의한 것이 많고, 그 노화는 매우 많은 인자에 의존하기 때문에 복잡하게 진행된다. 그 중에서도 물 또는 수증기는 가장 활성적인 도막부식의 원인제공뿐만 아니라 다른 노화작용을 촉진시키기도 한다. 도막에 물이 침투하면 팽윤이나 용해 등을 일으켜서 도막의 고분자 물질을 노화시키는 작용을 한다. 그 노화된 부위에 물이나 산소 등의 부식인자가 침투하여 도막계면의 부식을 촉진시키게 된다. 따라서 도막의 방식성에 있어서는 물의 작용이 큰 영향을 미치게 되며, 일반적으로 흡수성이 큰 도막일 수록 방식성이 낮은 것으로 알려져 있다.¹⁾

본 연구에서는 반도체 제조공정에서 발생하는 폐슬러지를 이용하여 자원절약 및 재활용 측면에서 결정성 Hydroxyapatite(이하 HAp로 표기함)를 합성하여 기존에 일반적으로 가장 많이 사용하고 있는 Red lead(RL)와 방청력이 우수한 것으로 알려진 Zinc potassium chromate(ZPC)를 도막의 물의 흡수량과 도막계면의 부식정도를 교류 임피던스법²⁻⁵⁾을 이용하여 비교 평가함으로써 HAp의 환경친화성 방청안료로서의 적용가능성을 검토하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 방청안료 제조

본 연구에서는 반도체 제조시 etching 공정에서 발생한 폐산을 수산화칼슘으로 중화시킨 함수율이 30%인 슬러지를 방청안료의 원료로 사용하였다. 슬러지를 120℃의 건조기

에서 건조한 후 700°C의 전기로에서 30분간 소성한 다음 화학양론 조성의 HAp를 합성하기 위하여 다시 반응용액의 온도를 70°C로 유지하면서 1%-H₃PO₄ 용액으로 반응시켰다. 탈수 후 120°C의 건조기에서 건조한 다음 1000°C에서 2시간 동안 결정화하여 습식블밀로 평균입도가 약 3.4 μm가 되도록 분쇄하여 안료로 사용하였다.

2.2 시편 제조

10mm×10mm×5mm 크기의 탄소강 2매를 mounting용 에폭시 수지로 전극을 만든 다음 표면을 연마하고 아세톤과 메탄올로 세척 후 도장하였다. 도료는 KS M 5701 자연건조형 알키드수지 에나멜 2종 흰색도료에 일정량의 HAp, ZPC, RL 안료를 첨가한 것을 사용하였고, 도막두께는 약 35 μm 정도 되도록 조절하였다. 도막은 20°C, 69% RH의 항온항습기에서 7일간 건조하여 시험에 사용하였다. 이 시료를 실험조 설정온도 35°C, 공기포화기 설정온도 47°C, 0.5M-NaCl 수용액의 분위기의 염수분무시험기에서 시간 경과에 따른 도막의 용량성분의 변화와 도막의 부식정도를 교류 임피던스로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항 R_c와 전기 2중층 용량 C_d의 병렬회로에 용액저항 R_s가 직렬로 결합한 회로를 식 (1)과 같이 나타낼 수가 있다.

$$1/R_p = 1/R_{c(a)} + 1/R_{c(c)} = 1/R_c \quad (1)$$

식(1)과 같이 R_c는 anode반응의 전하이동저항 R_{c(a)}와 cathode반응의 전하이동저항 R_{c(c)}의 병렬의 합으로부터 얻을 수 있다. 또 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스 W가 도입된다. Fig. 1(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10 mV이하)의 정현파 교류전압을 Fig. 1(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는 콘덴서(전기 2중층)가 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig. 1(c) 참조)를 가진 전류응답을 얻을 수 있다.

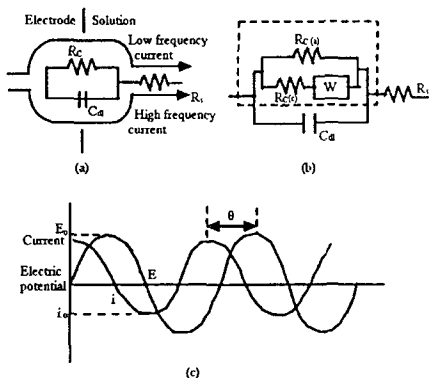


Fig. 1. Equivalent circuit, and current response.

- (a) Charge transfer control,
- (b) Anode reaction : Charge transfer control
Cathode reaction : Diffusion,
- (c) Current response to applied alternating current potential.
Resistance: $\theta = 0^\circ$ Coil : $\theta = 90^\circ$
Condenser : $\theta = -90^\circ$

교류 임피던스법이라고 하는 것은 측정계에 여러 가지 주파수에 교류를 인가했을 때, 그 임피던스의 절대값 $|Z| (= \Delta V / \Delta i)$ 와 위상차 θ 를 측정하는 것이다. Fig. 1(a)의 등가 회로의 임피던스 Z 는 식(2)로 나타낼 수 있다.

$$Z = R_s + R_c / (1 - j\omega R_c C_{dl}) \quad (2)$$

여기서 ω 는 각주파수($\omega = 2\pi f$, f : 주파수)이다. 고주파수($\omega \rightarrow \infty$)에서는 콘덴서의 임피던스는 $1/\omega C_{dl} \rightarrow 0$ 로 되기 때문에 전류는 Fig. 1(a)와 같이 C_{dl} 와 R_s 를 통해서 흘러 결과적으로 용액저항 R_s 가 측정된다. 한편 저주파수($\omega \rightarrow 0$)에서는 콘덴서의 임피던스가 무한대로 되어 전류는 R_c 와 R_s 를 통해서 흐르기 때문에 R_c 와 R_s 가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동 저항 R_c 를 구할 수 있다.

Capacitance만의 회로에서

$$Z = 1/\omega C_{dl} \quad (3)$$

로 나타낼 수 있다.

도막의 capacitance (C_f)는 식(4)로 주어진다.

$$C_f = \epsilon \epsilon_0 A/d \quad (4)$$

ϵ 은 도막의 유전율 상수이고, ϵ_0 는 진공에서의 유전율 상수($8.86 \times 10^{-14} \text{F/cm}$)이며, A 는 도막의 면적, d 는 도막두께를 나타낸다. 식(4)에서 간단히 각 두께에 따른 도막의 유전율을 구할 수 있다. 이렇게 구한 대부분의 도막은 유전율이 3~4정도이고, 물이 침투하여 유전율이 증가하는 것은 물이 매우 큰 유전상수 80을 가지고 있기 때문이며, 따라서 도막에 물이 침투하면 C_f 가 증가하는 것으로 생각된다.

일반 알키드수지 도료에 HAp, ZPC, RL 안료가 일정한 비율로 첨가된 도막을 0.5M-NaCl 용액에 침지후 2시간까지의 capacitance의 변화를 측정한 결과를 각각 Fig. 2~4에 나타내었다. 여기서 전해질 용액에 침지한 초기의 임피던스 값의 차이가 나타났으며, 그에 따라 시간의 경과에 따른 capacitance의 값도 차이가 나는 것을 알 수 있었다. Fig. 2에서 HAp의 안료가 첨가된 도막의 capacitance의 변화는 기울기가 거의 1의 형태로 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있고, Fig. 3의 RL의 안료가 첨가된 도막의 경우는 거의 직선적인 형태로 증가하였으나 기울기는 약 0.5 정도로 나타났다. 한편 Fig. 4의 ZPC가 함유된 도막은 침지 초기의 약 30분 정도까지는 급속한 변화를 나타내다가 약 30분 이후부터는 서서히 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5는 3종류의 안료를 각각 첨가한 도막에 대한 capacitance변화를 비교하여 나타내었으며 여기서 물의 흡수에 따른 capacitance의 변화는 $RL > ZPC > HAp$ 순으로 나타났다.

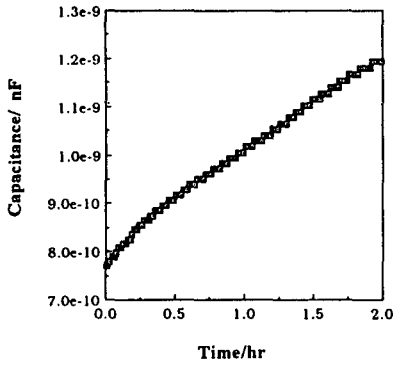


Fig. 2 Capacitance as a function of time in HAp coating.

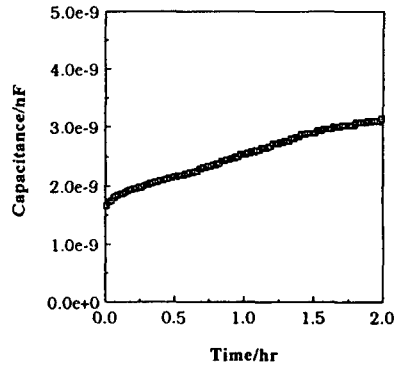


Fig. 3 Capacitance as a function of time in RL coating.

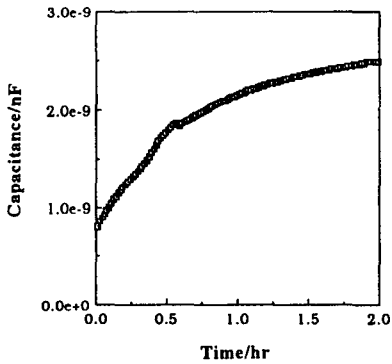


Fig. 4 Capacitance as a function of time in ZPC coating.

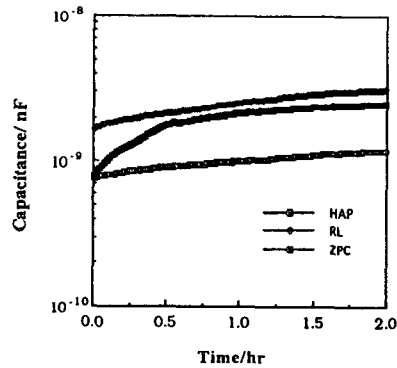


Fig. 5 Comparison of capacitance for paint containing HAp, RL and ZPC pigment.

4. 결론

방청력이 없는 일반 알키드수지 도료에 도료생산업체에서 기존에 사용하고 있는 RL, ZPC 방청안료와 HAp를 일정량 첨가한 도료의 물 흡수량과 도막계면의 부식정도를 교류 임피던스법을 이용하여 비교 측정된 결과 capacitance의 변화는 RL>ZPC>HAp 순으로 나타남으로서 HAp의 환경친화성 방청안료로서의 적용가능성을 나타내었다.

참고문헌

- 1) J. D. Keane, W. Wettach and W. Bosch, 1969, J. Paint Technol., 41, 372.
- 2) H. Xiao, Mansfeld, 1994, J. Electrochem. Soc., 141.
- 3) A.S.M. Rautenbach, P.C.Pistorius, J.E.Leitch, 1996, Poly.Mater.Sci.Eng. 74,14.
- 4) F. Mansfeld, 1996, Corrosion, 52, 417
- 5) J. H. Park, 1998, J. Korean Electrochem. Soc., 1(1), 55.