

〈技術講座〉

防 蝕 과 鉛, 亞 鉛

水 室 貢 二\*      李 鍾 南\*\* 譯

1. 序 言

근래에 여러가지로公害問題가 提起되는 가운데에 重金屬汚染의 問題가 있다. 이러한 것이 話題가 되고 보면, 우리의 生活에 여러가지 重金屬이 意外的 形態로 各各의 役割을 해나가고 있다는 것을 알 수 있는데에도 우리의 生活과 너무나 가깝기 때문에 空氣와 같이 重要하면서도 意外로 그것을 意識하지 못하는것에 鐵鋼과 그의 防蝕의 問題가 있다.

數千年의 人類의 歷史와 文化를 구축하고, 지평해은 最大의 立役者는 鐵鋼이면서도, 一般사람들의 關心에서 멀어지고 있다. 鐵이 녹스는것을 防止할 수 있게 되어 여러가지 工業技術이 急速한 發展을 보게된 것이지만, 아직도, 年間 數百萬톤의 鐵鋼이 녹슬기 때문에 버림을 받는 現狀에 있다.

鐵이 녹스는 것은 短時間에는 눈에 띄이지 않으나, 언젠가는, 그의 強度를 잃고, 어느 경우에는 보리비아號나 캐리콜니아號와 같이, 그部分만의 損失에 그치지 않고, 人間의 勞苦를 文字 그대로 水泡로 돌아가게 한다.

에네르기의으로 보면, 鐵이 그의 產出原形인 酸化鐵로 되돌아 가려는 작용을 本質적으로 막을수는 없다 하더라도, 構造材로서, 原料 및 冶金學的으로도 經濟的이며 應用性이 있는 材料인 鐵의 魅力은 큰 바 있으며, 人類의 徻知로서도, 이를 대신할 材料를 찾아내어, 만들어내는 것이 적어도 數世紀동안에는 期待하기 어렵다면, 우리는 鐵의 効用을 未來永劫까지는 가지 않는다 해도, 長期間에 걸쳐 持續시키는 努力을 기울이지 않으면 안된다.

이 努力을 한마디로 말하면 防蝕이다. 이 努力은 마치 우리의 生活이 汚染에 의해 잠식되는 것을 公害問題로서 解決하는 것과 같다.

鐵이 잠식되는 것이 腐蝕이며 公害 排除가 防蝕에 해당한다.

鐵이 自然속에서 가장 安定된 狀態의 녹이 되기 위

해서는, 生物의 生活과 똑같이 물과 酸素가 必要하다. 우리에게 利用價値가 있는 鐵을 金屬鐵 그대로 保存하기 爲해서 거기서 물과 酸素를 빼앗고 重金屬이온을 주게 하는 것은 좀 거처장스러운 일이다. 또 합부로 取扱하면 防蝕方法은 環境汚染을 일으키기 쉽게 될지도 모른다. 따라서 보다 좋은 防蝕方法, 보다 높은 技術에의 努力이 要求되는 所以가 여기에 있다.

2. 腐 蝕

防蝕의 必要性이나 方法에 對하여 좀 더 理解하려면 腐蝕의 理論을 알지않으면 안되며, 그러기 위하여는 鐵을 잘 理解하지 않으면 안된다. 그러나 여기에서는 이것이 主體가 아니므로 그 언저리만 紹介하고자한다. 說明의 미비나 言語의 不足으로 理解하기 어려운 點은 그方面의 參考書를 보아주시 바란다.

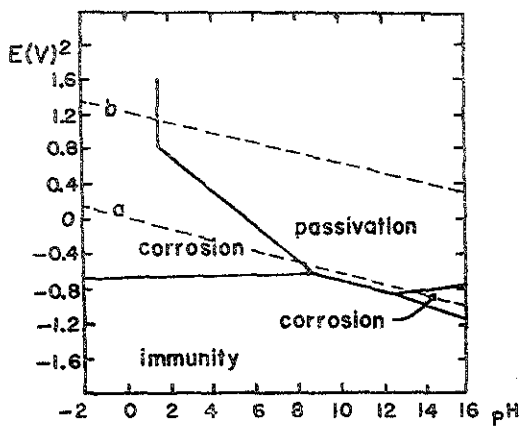
1. 鐵의 性質

鐵이 녹으로 變하는 것이 腐蝕이며 녹은 一般적으로 水酸化物, 含水酸化物을 主體로하는 鐵化合物의 複合物이며 이것이 生成하기 위하여는 적어도 물과 酸素(물에 包含되는 溶存酸素도 包含)가 必要하다. 生物에서 絕對必要한 물과 酸素가 鐵을 金屬鐵의 狀態로 存保하는데는 大敵이다.

물과 鐵의 系에 있어서의 에네르기授受의 狀態를 여러가지로 熱力學的인 考究計算에 依하여 圖表化한 有名한 푸루베—敎授(배루기—)와 그—派 사람들의 表를 그림 1에 表示한다. 이는 電位—pH 平衡圖임으로 腐蝕反應만을 說明하기에는 不足하나 鐵氛圈氣에 對하여 어떠한 舉動을 表示하는가를 一見하여 아는데에는 有益한 圖表라 할수있다. 水中의 鐵自身の 電位임으로, +側이 氛圈氣上으로는 酸化性, -側이 還元性이며, 各 pH 値에 있어서의 鐵의 動向이 表示된다.

그림 1의 (a)(上)은  $Fe_2O_3$  系의 不動態膜을 假定한 것이며, 또 (b)(下)는,  $Fe_2O_3$  外  $Fe_3O_4$  系의 不動態膜의 存在를 假定한 것이다. 어느것이고 金屬鐵은 中性(pH=7)의 물에서는, 腐蝕域에 있음이 表示되어 있

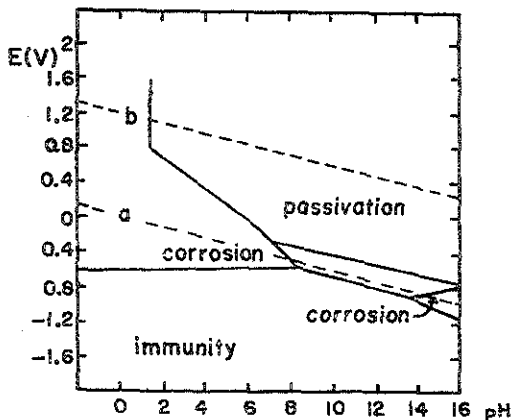
\* 三金特殊塗料株式會社  
\*\* 고려대학교 이공대학 교수



(a)

그림 1.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의한 不動態膜을 假定한 경우의 鐵-水素의 電位-pH 平衡圖



(b)

그림 1.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 의한 不動態膜을 假定한 경우의 鐵-水素의 電位-pH 平衡圖

으며, 從來, 鐵面의 微크로的 에너지기狀態의 貴, 卑의 差에 依해 電池가 되어 腐蝕이 始作된다는 神話의 端緒가 必要한 腐蝕理論을 「물과 金屬鐵은 反應하여 金屬面에는 必然的으로 에너지기-保存의 法則에 依해 電池가 생기며 陰極部에는……」로 써서 說明이 可能할 수도 있는 時代로 되어가고 있다.

鐵의 表面의 腐蝕을 막기 위하여는 이 그림에서 볼 것같은, 基本的으로는 두가지方向(우리들의 이와같은 경우의 x-y座標의 既成概念으로는 +y, -y, +x의 三方向으로 되나)에서 達成될 수 있음을 알 수

있다. 要컨데, 그림에 있어서의 passivation 域이나 immunity 域이나 어느쪽이든 좋다. 其외의 域이 裂컨데 鐵이 녹아서 녹스는 경우이다. 이와같은 域에서의 陰이온種에 依한 영향, 一部 陽이온의 錯鹽, 錯體化가 防蝕에 있어서 最近 重要해가고 있으나 말을 複雜하게 할뿐 一般的인 防蝕方法과는 直接 別關係가 없으므로 圖表를 省略하는데 크롬酸이온類가 酸化性이며, 그림 1에서도 a線 (Fe 金屬→Fe<sup>2+</sup>에 이온化하는線) 部에서 b線 (Fe<sup>3+</sup>→Fe<sup>2+</sup>로 되는線)部까지의 鐵의 passivation 域이 擴大되어 있음을 念頭에두면 充分하다고 할 수 있다. pH가 變하면 腐蝕速度가 달라진다.(그림 2)

2. 性質과 速度(腐蝕의 進行이란 速度다)

以上은 腐蝕과 防蝕을 알기위한 重要한 鐵이란 金屬의 性質에 對하여 말한 것이다. 現實로는 基本的으로 不安定하나 그 速度가 최소되되어 無視 될 수 있다고 하더라도 하나의 對策은 세울 수 있다.

그러나 鐵의 경우는 알루미늄과 같이 空氣中에서 酸化하여 그結果 생기는 酸化物被膜이 너무 反應速度가 充分함과 天稟의 結晶狀態가 相當히 緻密함으로 스스로 安定, 強固한 酸化膜을 만들어 固定된 아루마이트로 되는 것과 같이 便利하지 않아 점점 녹이 쫓겨간다. 나쁜것은 그녹은 水酸化物로부터 風化脫水한 물을 濕氣로 吸藏하여 다시 腐蝕을 되풀이한다. 勿論 이 되풀이는 조건의 惡化를 수반하지 않으면, 對數的으로 漸

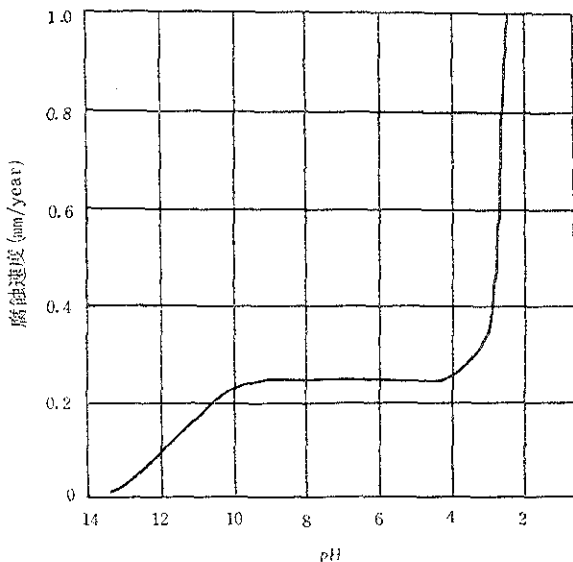


그림 2. 暴氣한 室溫水中에서의 鋼의 腐蝕에 對한 pH에 對한 影響 Whitman(1924)

次로 減速되나 그것은 이 녹이 十重 二十重으로된 層을 通하여 새로운 물이나 酸素가 浸透擴散치 못하게 되었을 때 비로서 終熄될 수 있게 되므로 아마 地球上의 우리들의 生活圈에 있어서 自然放置에서의 녹의 發展을 初期의 段階로 머무르게 함은 困難하다.

이速度는 미크로腐蝕電池의인 觀點에 있어서의 陰極部, 陽極部가 確實히 形成되는 狀態에서 甚하며(표 1) 그의 起電力的이 큰 곳에서 다시 增大한다.

一般으로 田園環境에 軟鋼을 放置했을 경우의 腐蝕消耗量은 J. E. O. Mayne 等に 依하면  $70 \text{ mg/cm}^2/\text{年平均}$ 으로 이에 要하는 물의 量은  $1 \text{ cm}^2$  當年間  $11 \text{ mg}$  또, 酸素는  $30 \text{ mg/cm}^2/\text{年}$ 으로 되어 있다.

防蝕을 위하여서는 적어도, 이數字보다 鐵의 消耗量을 減하지않으면 안된다. (勿論最少는 0임으로 이것을 目標로 할것이지만)

표 1. 양극·음극 面積比와 腐蝕速度 Ffield (1952)

산도부라스트面積 sand blast	음극面積 : 양극面積	부라스트部 腐蝕速度(mm/y)
5	19 : 1	1.10
10	9 : 1	0.81
25	3 : 1	0.37
50	1 : 1	0.20
100	—	0.12

여기에 우리들이 간혹 범할 수 있는 잘못이 있음으로 특히 이項을 마련하였으나 學問的으로는 防蝕을 完全히 할 수 있어도 工學的으로 반드시 完全치 못하다고 할 수 있을지도 모르며 또, 完全을 必要치 않을 경우도 있다고도 할 수 있다. 特別히 今後의 工學的 價値判斷에 는, 學問的으로는 範疇外이지만, 實際的으로 評價된다. 면, 하나의 엔지니어링으로서 훌륭하게 通用될 수 있는 길이 있다는 것을 잊어서는 안된다.

### 3. 防蝕(에네르기一의 反逆은 努力以外는 없다)

鐵의 性質은, 自然賦存의 狀態로 되돌아가는 性向이 있어, 에네르기一의으로 그것이 當然하다 하면 녹을 防止하는데는 方法이 있다 하여도 그方法에 따라 에네르기의 努力이 隨伴되지 않으면 안된다. 「녹을 막고 싶은 것이다. 그러나, 돈이없으니 어떻게하면 값싸게 녹을 막는 方法은 없을까?」하는 質問이 나온다.

鐵을 녹슬게하는 에네르기를 逆反向으로 注入하여 效率을 100% 效果를 낼 수 있다 해도 에네르기 값은 거저는 아니다.

防蝕에 關하여서 뿐아니라 누구든 經濟的인 길을 求

함은 當然한 일이다. 鐵 손이나 化粧品과같은 사치스런 일은 必要치 않음은 常識이다. 이와같은 分野에서 돈이없다, 豫算이 없다하여 仕方을 備는 일은 結局에 네르기를 줄이는 結果가된다는 認識이 되어있지 않음은 유감스러운 일이다. 勿論 보다 效率的인 方法이나 技術을 求하는 것은 곧 研究이며 開發이다. 더욱이 經濟的으로 또는 工學的으로 追求된 것이 現在에 있어서의 結論으로서 하나의 仕方이라 할 수 있으며 王道가 없다고 한다면 最低, 그것만의 에네르기를 주지않는 限 要求되는 雰圍氣에 있어서 希望하는 만큼의 防蝕效果를 얻을수 없음은 오히려 當然한일이다. GNP를 자랑하다 公害를 남기게 된것과 같이 防蝕豫算을 줄이다가는 속으로부터 報復을 당한다.

다음章부터 그 간에 開發된 몇가지의 防蝕方法을 紹介하면서 經濟的으로나 確實性으로나 또는 實績으로서의 하나의 結論처럼 되어있는 現在에 있어서 鉛, 亞鉛과 그係累가 如何히 役割을 하고 있는가를 說明하고자 한다.

### 3. 防蝕方法

#### (1) 腐蝕

腐蝕과 防蝕의 關係는 前述한바 있으나 要約해보면, 다음과 같다.

가. 金屬鐵은 물과 反應한다(pH에 依해 달라지나)나. 물과 酸素의 供給은 腐蝕을 進行시킨다.

다. 水中의 鐵面에 있어서 陰極的으로되는 部分과 陽極的으로되는 部分의 腐蝕進行을 하게 한다.

라. 特別한 이온의 存在도 速度에 關係된다. 이와같은 것이 腐蝕의 原因이된다.

#### (2) 防蝕

防蝕은 이와같은 原因을 解消시킨다.

가. 金屬鐵面을 金屬鐵로 改치않게한다→化處處理等나. 물, 酸素의 供給을 斷絶한다.

다. 兩極反應을 抑制한다→pH調節, 電極으로되는 部分의 除去(부라스트, 酸洗等)等

라. 特別한 이온 가령  $\text{Cr}^{++}$  등을 逆用한다.

이以外에 分極不動態化나 鐵全體의 電位를 그림 1의 immunity 域에 놓는다. 즉 鐵보다 電位的으로 卑金屬을 接觸시켜 電氣 에네르기를 流込시켜 鐵全體의 陽極反應을 阻止시키고 陰極的으로 하는 등이 防蝕을 爲한 基本的 思考方式이된다.

以上은 어디까지나 理論이며, 實際로는 從來 世上에서 말하는 防蝕法의 說明과는 몇가지 틀리는 點이 있음으로 基本的 方法에 對하여 補充하면서 說明하고자 한다.

표 3. 各種蒸氣의 透過係數 35°C (mol/cm·sec·cm Hg×10<sup>13</sup>) Simril (1950)

名 稱	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COO C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
鹽化비닐렌아크릴共重合體	21.6	0.05	0.01	0.015	60.6	0.8
포리에치렌	236.5	130.1	170.0	2.5	23	4.5
鹽化비닐, 제칠화마라트共重合體	46.2	溶	5.6	0.2	93	22.9
포리아크릴로니트릴	0.12	0.07	0.006	0	0.06	18.7
포리스칠렌	475.4		304.3	0	溶	48.3
비닐부치라비닐알콜(89/11)	196.4	溶	98.3	148.5	187	98.2
나 이 론	0.17	0.20	0.05	137	0.13	156.1
포리비닐알콜	0.16	0.10	0.07	1.46	0.1	575
酢酸셀룰로스(可塑劑 없음)	22.9	0.12	0.17	133	160.5	1016
再生셀룰로스( " )	0.06	0.04	0.037	3.8	0.6	615.7

3-1. 塗裝—防錆은 不可缺要素

가장 손쉽게 施工할 수있는 方法이라 等閑視하기 쉽고 또한 從來 打算의인 說明이 橫行하여 그의 應用例가 多彩로운 關係로 省略形이 賞用되기 쉬우므로 이機會에 警告的 說明을 해둔다.

3-1-(1) 從來의 說明과 그의 過誤

從來, 녹을막는 塗料의 役割로서 顏料와 有機物로 된 塗膜이 어느 경우이든

(가) 鐵面이 外界로부터 遮斷(물, 酸素, 有害 이온等)

(나) 兩極反應間에 絶緣膜을 凝으므로써 抑制할 수 있다고 宣傳되어왔다. 철저히 순서로 따져보면 (가)를 도모할 수도 있고 (나)를 도모할 수도 있다고 생각할 수 있다.

그러나, 이 從來의 說明을 덮어 놓고 받아들인 結果 어는것이든 페인트만 발라두면 充分하다고 생각하는 風潮가 남아 있음은 유감스런 일이다.

여러가지 有機物이, 물이나 酸素(空氣)와 鐵을 物理的으로 包圍할수 있다고하나 現實로서는 이것들의 有機物은 모든 透濕恒數나 酸素擴散速度를 갖는다. 一般的으로 行해지고있는 數十micron 乃至 數百micron의 塗膜으로 果然 물이나 酸素의 遮斷이 充分한가의 與否를 생각할 必要가 있다. 많은 實驗測定價는 否라 答할 수 있게한다.(표 2~표 8)

鐵面을 大氣中에 放置하여 自然의인 發錆量에 對하

표 2. 各種物質의 蒸氣透過係數 37.8°C Morgan (1953)

名 稱	透濕係數 × 10 <sup>13</sup>	
	( $\frac{\text{mol}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$ )	0.1mm 두께의 透濕量 (g/m <sup>2</sup> ·24hr)
나 이 론	1.6	1.3
포리소부치렌	5.1	3.7
포리鹽化비닐리렌	1.6	1.2
포리에치렌	5.1	4.3
부 칠 고 무	6.5	4.8
마 이 라	13	9.5
鹽化고무	15	11
포리鹽化비닐	30	22.1
나 이 론	60	43.8
벤 리스 치 렌	61	45
네 오 푸 렌	75	55
포리비닐알콜	710	520

여는 前述한바와 같이

물(H<sub>2</sub>O) : 11 mg/cm<sup>2</sup>/year

酸素(O<sub>2</sub>) : 30 mg/cm<sup>2</sup>/year

녹(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O) : 70 mg/year (J. E. O. Mayne)

은 假定하여 大體로 充分한 量이, 이것들의 塗膜을 거쳐 鐵面에 達한다는것을 알수 있다.

한편 (나) 의쪽의 塗膜의 電氣抵抗值에 對하여 10<sup>5</sup>

표 4. 塗料의 水分透濕量 (Thomas; Edwards; Anderson)

組 成	透濕量 g/cm <sup>2</sup> ·year		
桐油/槐—늘樹脂	0.431		
기루소나이트/亞麻仁油	0.202		
槐늘—樹脂	0.048		
포리스칠렌	0.202		
아스팔트	0.079		
배 허 클 組 成	顏 料	塗裝回數	透濕量 g/cm <sup>2</sup> ·year
구리세롤—후다레—도	—	3	
"	알미粉	3	0.266
베—크 라이 트 樹 脂	—	3	0.957
"	알미粉	3	0.255
에 스 델 고 무	알미粉	3	0.255
亞 麻 仁 油	리도뽕	3	1.500
아 스 팔 트	라루구	—	0.101

표 5. 各種物質의 透過係數 (Davis 1946)

名 稱	溫 度 (°C)	相對濕度 (%)	O <sub>2</sub>   CO <sub>2</sub> (cc/cm·sec· cmHg × 10 <sup>11</sup> )	
			O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
포리비닐알콜	8	0	<0.0044	<0.0044
	8	75	0.068	2.4
	21	50	0.95	1.16
사 단	8	0	0.165	0.165
	8	75	5.158	0.178
	21	0	—	0.24
나 이 톤	21	50	0.002	0.07
	8	0	0.22	1.05
	8	75	0.16	0.59
포리鹽化비닐	8	0	0.78	3.1
	8	75	0.59	—
포리비닐부꺼람	21	0	37	260
	21	75	40	260
포리에찌렌	22	0	13.6	55
에칠셀루로스	21	50	84	460
酢酸셀루로스	21	0	88	73
	21	0	7.8	59.5

표 6. 各種物質의 透過係數 30°C. (Weller 1950)

名 稱	O <sub>2</sub>   N <sub>2</sub> (cc/cm·sec· cmHg × 10 <sup>11</sup> )	
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
포리鹽化비닐	8.2	3.3
포리鹽化비닐-부나 N	15	13
鹽化비닐-酢酸비닐共重合體	40	26
포 리 스 찌 렌	29	9.7
포 리 에 찌 렌	46	17
酢 酸 셀 로 스	46	26
에 칠 셀 로 스	106	44
天 然 高 무	400	190

표 7. 塗膜의 酸素透過量 (Anderson; Cherry; Davis)

塗膜의 組成	膜 厚 (mm)	透 過 量 ( $\frac{g}{cm^2 \cdot year}$ )
아 스 팔 트	0.1	0.053
아 스 팔 트 타 르	0.1	0.039
셀로-스아세테-도	0.1	0.004~0.009
에 칠 셀 로 - 스	0.1	0.051~0.058
포 리 스 치 렌	0.1	0.013
포리비닐부치람	0.1	0.027
페 인 트 一 般	—	0.057~0.57

표 8. 各種塗膜(두께 0.1mm)의 透過量 (Guruviah 1970)

塗 膜	酸素의 透過量   水分의 透過量 ( $\frac{mg}{cm^2 \cdot year}$ )   ( $\frac{mg}{cm^2 \cdot year}$ )	
	酸素의 透過量	水分의 透過量
아 루 깃 도 15% PVC	2.51	839.5
아 루 깃 도 35% PVC	2.97	751.9
폭 시 폴 탈	1.50	390.5
에폭시 포리아미드 35% PVC	2.32	1810.0
鹽化고무 35% PVC	6.2	1272.0

표 9. 腐蝕生成物과 그때문에 消費되는 물과 酸素의 量

腐蝕生成物	물 (g)	酸 素 (g)
Fe(OH) <sub>2</sub>	0.034	0.030
FeOOH(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)	0.011	0.030
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.008	0.027
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> (FeO·H <sub>2</sub> O)	0.023	0.020

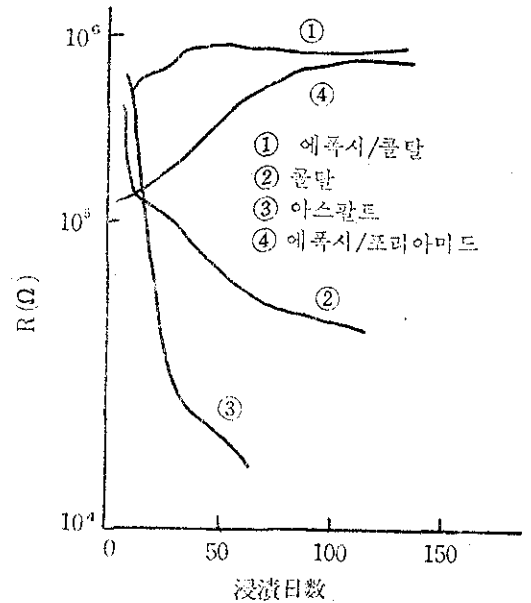


그림 3. 塗膜의 抵抗 (吉田)

入에 依하여 大幅 低下를 表示하는것이 많음으로 이와 같은 생각은 通用되기 어렵다.

3-1-(2) 塗裝係와 防鏽塗料

乃至 10<sup>6</sup>Ω·cm (一部 보류페단, 테프론 등으로 10<sup>8</sup>의 오—다—에 達하는것도 있다) 程度로 (그림 3) 물의 浸

上 述한 바와같이 많은 實驗值가 塗膜을 하나의 有機 필름으로 보는 限, 塗膜, 卽 防蝕膜이 제대로 되지 못

함을 示唆하고 있다.

그러면 從來塗膜이 現實의으로는 防蝕에 極히 有効하며 그의 質績이 있음은 어떤 理由나는 點인페 여기에 防蝕顏料의 存在가 意義있지 않느냐 하는 것을 생각하게 된다.

防蝕顏料없이 充分하게 다이오의 구리야-塗膜을 두껍게 塗裝한 軟鋼板에서는 表 9에 表示한바와 같이 水分이나 酸素消費量이 一般의으로 赤錆와는 全然 다른 比率를 갖는 黑紫色의 所謂 糸狀녹이라는것이 生長한다고 알려져 있다. 이것은 주로, 酸素濃淡電池의 所産으로서 限定된 部分의 녹이 나서 이것이 連續線의으로 生長하는 結果, 糸狀으로 蔓延하는 것으로서, 구리야-塗膜 以外에도 소켓一家具나 事務器에 메타민燒付塗料를 一回塗裝한 경우 下地에 化成處理나 防蝕劑가 들어 있지않는 경우에도 간혹 볼 수 있다.

어젯든간에 물이나 酸素가 鐵面에 닿아도 鐵이 녹슬지 않도록 雰圍氣를 維持하든가 鐵面을 化成할 必要가 있어 鐵面側에서 이處理를 行하는 것이 化成處理이며 塗料側에서 行하는 것이 防蝕塗料이다.

3-1-(3) JIS 防蝕塗料

大概의 有機皮膜에서는 機構의으로 防蝕에 對해서 大同小異한지 어떤지는 關係없이 別途로 JIS에서는 顏料別로 規定되어 있다.

가. 一般防蝕 : JIS K 5621

要件에 他的 防蝕範疇에 들지 못하는 것들을 위한 項目이며 規定다운 것이 없다. 이것들은 一般의으로 行하여지고 있는 酸化鐵主體의 防蝕(?)이라 생각되고 있다.

나. 鉛丹防蝕 : JIS K 5622

옛부터 防蝕으로 信賴性을 가지고 널리 使用되어왔다. 그生産量 使用量도 格別히 많다. JIS에서는 배허를로서 기름(乾性油)을 使用한 것과 와니스를 使用한 것으로 區分(前者가 1種, 後者가 2種)되어 있으며, 鉛丹量도 그나름대로의 規定이 있다.

鉛丹은 燒成되는 生成物로 85%~95% 程度의 四三酸化鉛과 殘餘의 大部分은 酸化鉛(PbO-리사-지)으로 되어 있다.

옛날에는 92%以上의 四三酸化鉛을 含有하고 있는 것이나, 기름以外의 極性基가 적은 와니스가 얻어지지 못하여 기름에 鉛丹을 미리 넣은 所謂 既調合型塗料로서 供給되지 못하고 現場에서, 또는 前日에 作業人이 處理를 했던 것이다. 오늘날에서는 四三酸化鉛成分이 높은 鉛丹(논셋팅型이라함)이나, 反應性酸이 낮은 배

허클이 얻어짐으로 官公廳의 指定에서도, 所謂 溶解鉛丹이라 稱하는 既調合型도 있다. (JIS에서는 특히 이 規定은 되어있지 않다)

鉛丹塗料는 他的 防蝕塗料와 다른 點은 顏料와 배허클이 어느程度 反應에 依한 鉛石酸의 生成을 期待할 수 있으므로 乾燥時間을 충분히 가지고 中塗上塗 하는 것이 必要하다. 그效果의 一例를 그림 4에 表示하였다.

이 圖表는 乾燥日數를 달리한 鉛丹塗膜을 食鹽水中에 浸漬시켜, 塗膜診斷值(塗膜診斷 테스트)가 使用되고 있다. 이테스타-는 素地鐵과 亞鉛과를 極으로하여 鹽化암모늄溶液을 診斷液으로 한 것으로서, 鐵面의 塗膜이 健全한 경우는 絶緣된 메-타는 零이나, 塗膜이 劣化되어 있으면 診斷液이 塗膜을 通하여 兩極이 短絡하여, 亞鉛/液/鐵의 電池를 形成하여 메타는  $\mu A$  值를 나타내는것)를 測定한 結果이다.

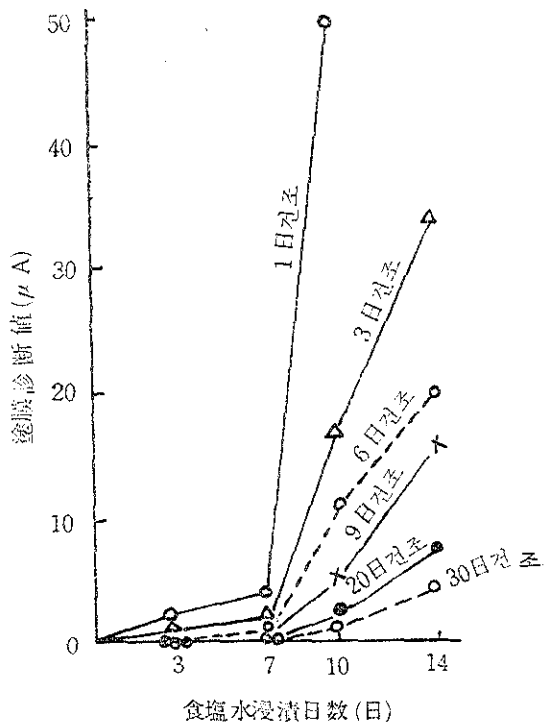


그림 4. 鉛丹塗膜의 乾燥와 防蝕性(吉田)

圖表에 明示된 바와 같이 乾燥日數가 긴 塗裝일수록 防蝕力이 크다는 것을 알 수 있다. 舊帝國海軍의 화려한 時節의 軍艦은 鉛丹塗料를 길게 여러번 칠하여 6個月~1年程度 乾燥 시켰다고 한다. 勿論 鉛石酸은 加熱하여서도 生成하나 防蝕力은 長時間 乾燥 시킨것 보다는 훨씬 떨어진다고 한다.

鉛丹의 鐵面에 對한 效果는 이 鉛石酸의 生成에 依한

塗膜의 緻密化, 撥水化(물, 酸素의 遮斷效果를 높임)外에  $Pb_3O_4$ 는  $2PbO \cdot PbO_2$  이며 이  $PbO_2$  성분作用에 의해 鐵面을 不動態化하기 爲해서라고 하나 어쨌든 現在 알려져 있는, 防鏽顏料, 防鏽塗料中에서, 作業性을 度外 視한다면 더욱 強力하고도 確實性이 있으리라는 自信이 있음과 同時에 그러한 實績도 있다.

鉛丹顏料의 問題로서 既調合型으로 하기위한 논셋팅 型은 中心에 未燒成膜  $PbO$ 가 남아도 周圍가 完全히  $PbO_2$ 로 둘러싸여있는 所謂 코아드피그멘트로 되어있음이 必要하며 燒成時 아무리 化學分析의 結果가 四三酸化鉛이라 해도 燒成直後에 急冷시키든지 하면  $PbO_2$ 는  $O$ 를 放出하여 完全한  $PbO$ 로 되돌아 가기때문에 燒成보다도 後冷却의 스케줄에 有意함이 重要하다.

$PbO$ 와 베히클의 相乘防鏽에 對하여는 다음에 記述하는 亞酸化鉛에 있어서 특히 重要한 問題점으로 거기에서의 說明을 參考하기 바란다.

#### 다. 亞酸化鉛防鏽: JIS K 5623

亞酸化鉛은 간혹  $PbO$ 란 化學方式을 쓰나  $Pb$ 는 原子價 1을 취하지는 않는다. 卽  $Pb$ 는 細粉되면 活性化하여 空氣中에서 酸化하여 表面은  $PbO$ (리사-지)로 덮혀지는데 이狀態를 가리키는  $Pb+PbO$ 인 코아드피그멘트이다. 表面의  $PbO$ 를 擴散하여 다시  $O_2$ 가 있으면 코아에 該當되는  $Pb$ 는 充分히  $O$ 를 취하여  $PbO$ 로 變化한다. 鉛丹의 燒成前에, 鉛粉을 濕氣를 含有한 空氣에 쪼여서 熟成하는 工程이 先行되지만 亞酸化鉛防鏽은 塗膜을 通하여 擴散浸透하여오는  $O_2$ 나  $H_2O$ 를 鐵面에 達하기 前에 없애준다. 말하자면 장벽의 役割을 하고서 다시  $PbO$ 는 透過水分에 의해 이온化하여, 페인트, 베히클中의 여러가지 活成成分과 反應하여 鉛石鹼을 만들거나 기름이나 樹脂의 重縮合時에 觸媒의 役割을 遂行한다고 알려져 있다.

예를 들면

1. 기름의 遊離脂肪酸과 的 中和反應에 의한 鉛石鹼化  
기름의 酸化를 나타내는 遊離脂肪酸을 中和하여 鹽基酸 乃至는 中性의 鉛石鹼을 만들어 塗膜을 緻密化시킨다.

2. 물의 存在下에서 油脂(脂肪酸구리세린에스텐)의 加水分解에 의한 脂肪酸구리세린의 反應處理

塗膜은 初期부터 油脂分이 浸透水에 의해 一部 加水分解하여 脂肪酸과 구리세린을 生成한다.  $PbO$ 는 이것들과 化合하여 1)과 같이 鉛石鹼等을 만든다.

3. 특히  $PbO$ 는, 中性의 油脂單分子(塗膜까지 重縮合기 前의)에게도 作用되어 鉛付加物이나 鉛還元體를 生기케 한다. 鉛丹에 比하여 亞酸化鉛防鏽에서는 貯藏中에도 短期間에 增粘된다 使用에 견디지못함은 이러

理由이다. 따라서 논셋팅 亞酸化防鏽은 있지않고 꼭 二價性의 現場調合型이 된다.

4. 乾性油의 塗膜形成 酸素架橋의 觸媒로 된다.

기름의 樹脂의 重縮合(복킹)의 觸媒에도 使用되는 程度이나, 強力하게 油塗膜의 乾燥에 貢獻한다.

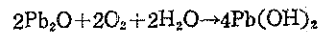
5. 4)에 對하여 또는 油性塗膜의 오존이나 紫外線의 作用에 의해 分解生成된다. 酢酸, 蠟酸等의 低級脂肪酸을 處理한다.

酢酸鉛, 蠟酸鉛을 生成한다는 것이 알려져 있으며 塗膜의 脆化劣化(風化, 紫外線等에 依함)을 未然에 防止한다.

上記한바와같이 油性 베히클의 缺陷을 보완하는데에 絶好의 役割을 한다. 勿論, 亞鉛末이나 亞鉛華等에 있어서 後述한바와 같이, TT-P-641b型 塗料에서는 이것을 노력하고 있으나, 確實히 베히클側의 缺陷을 處理하는 것은 같으나, 生成하는 鉛石鹼類와 亞鉛石鹼에서는 前者는 緻密하며 치즈狀撥水性인데 對하여 後者は 脆化性, 親水性(濕潤劑로 利用하는 수도 있다)으로서 매우 生成物의 補強效果에 餘裕가 있다.

이點으로 鉛酸化物系 防鏽顏料는 異色の인 存在로서 이와같은 好條件의 防鏽顏料가 今後 無害性의 物質로부터 開發될 可能性을 期待해볼만하다.

鐵面에의 效果는 前述한바와 같이 浸透擴散하여오는 물, 酸素와 亞酸化鉛(鉛도리사지의意)이 反應하여 鹽基性으로 되며 鐵面을 不動態화한다.



#### 라. 鹽基性크롬鉛防鏽: JIS K 5624

이顏料는 着色顏料로서 使用되는 크롬에로우와 類似하나 역시  $PbO$ 의 周圍를  $PbCrO_4$ 가 둘러싸고있는 코아드피그멘트의 一種으로 생각되는 橙黃色顏料이다.

鹽基性이란 이름에 眩惑되기 쉬우나 이顏料및 페인트配合物은 鉛石鹼以前에는 약한 弱酸性의 抽水 pH를 나타내는 일이 많으므로 注意를 要한다. (鉛丹防鏽等에 있어도 같은 傾向이 있다)

主된 防鏽性은

① 鉛石鹼의 生成

② 크롬酸 이온의 鐵不動態化作用

과 完成된 塗膜中의 물, 酸素의 捕捉性等 鉛丹, 亞酸化鉛防鏽과같이 화려함은 없으나 結合力에 있어서는 매우 效果가 있다.

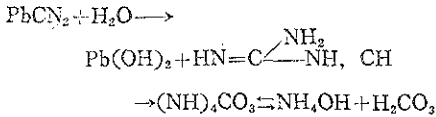
#### 마. 시안아미드鉛防鏽: JIS K 5625

鉛酸化物系의 防鏽顏料의 大部分이 에집트時代부터 傳統의 經驗에 근거한 發祥에 對하여 이顏料는 大戰下의 獨逸의 困苦缺乏時代의 研究로부터 생긴 近世發展의 防鏽이란 點이 特異하다.

히도라진(NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)이 有機物과 混同되어 特許係爭이 일어난 時代에 이 顏料은 有機鉛化合物과의 混合種 같은 것으로서 製造法, 防銹메카니즘은 無機顏料이다. 그러나 이것이 後述한 바와같이 後年에 有機鉛高分子나 有機抑銹劑에 密與하게 되었음은 評價할만하다.

**防銹性은**

① 加水分解에 依해 低級아민이나 암모니아를 만들어 鐵面을 鹼性性 雰圈氣로 維持할것



② 배히클成分과 Pb(OH)<sub>2</sub>가 反應하여 鉛石鹼을 生成하여 腐蝕性이온의 透過를 막을것. 이 두가지에 있다고 한다.

陽이온側의 Pb와 同時에 陰이온側의 CN<sub>2</sub>도 有害하다는데 對하여 注意를 要하는 化合物이다.

또 鐵의 防銹에는 有效한 아민, 암모니아등도 다음章以後에 記述하는 亞鉛에 依한 防蝕方法과 共用할때는 亞鉛을 顯著하게 水溶性化合物으로 진크릿치 페인트나 亞鉛被復의 補修用이나 세컨드코트 材로서 利用하려면 이 防銹은 適合치 않은點이 많으므로 注意할 必要가 있다.

**바. 亞鉛末防銹 : JIS K 5626**

기름이나 기름와니스를 使用한 亞鉛末防銹塗料를 規定하고 있으나, 現在 이것들의 배히클이 亞鉛末과 함께 使用될이 거의 없을 뿐 아니라, 該當되는 것이 없다. 後 段에 진크릿치·페인트項을 마련한 것도 이 때문이다.

油脂防蝕이나 油自身이 前項에서 鉛鹼化合物과의 反應을 論한 바와같이, 亞鉛과 反應하여 여러가지 問題를 惹起함으로 連邦規格 TT-P-641b 型塗料(亞鉛末-亞鉛華塗料) 以外에 實用性이 있는 것은 드물다.

**사. 진크로메-트防銹 : JIS K 5627**

他的 크로메트는 JIS에서 크롬酸 무엇무엇이라고 불리우는데, 이것만이 英語와는 그대로 타이틀이 된다.

쉽게 말하자면 크롬酸亞鉛인데 이 顏料도 大別하여 뉴-양스가 다른 두가지의 系統이 있음으로 一括하기 위하여 不得已한 手段일뿐지도 모른다.

하나는 ZPC라 略稱되는 《파크로메트型》으로 可溶性의 크롬酸이온이 많은 것으로서 또 하나는 ZTO라 略稱되는 《테트라히도로지시크로메트型》이다. 어느 것이 고 塗膜中에 沒入하여오는 물에 對하여 溶解하여 크롬酸이온을 주어, 이 이온의 活動에 依해 鐵面의 不動態化域을 適應시켜서, 腐蝕치 못하게 하는 것으로서 所謂 인히비타의 役割을 지키는 防銹塗料다.

크롬酸의 不動態化作用에 對하여는 不確定要素가 強하며 現在에도 두가지說이 있는듯한데 하나는 鐵面에 初期酸化물이 存在하고있을때, 그 欠陷部인 金屬鐵의 面이 陽極으로되어 鐵이온이 생기는것을 크롬酸이온이 酸化하여, 緻密한 不溶性의 混合酸化物皮膜을 生成시킨다는 酸化皮膜說과 또 하나는 化學吸着說로, 酸素나 크롬酸이온이 鐵面에 化學吸着 함으로써, 金屬(鐵뿐아니라 어느경우는 알루미늄, 亞鉛, 銅등도)의 電子配置가 變하여, 反應活性이 減退되어 陽極溶出速度를 低下시킨다는 생각이다.

크롬酸鹽顏料에는 共通的으로 이作用이 있어 可溶性 크롬酸含有量이 많을수록 防銹性이 좋으며 너무 많은 塗膜의 胞化나 耐水性의 減退가 顯著함으로 JIS에서도 크롬酸亞鉛塩의 量을 制限하고 있다.

**아. 鉛丹진크 크로메트防銹 : JIS K 5628**

두가지의 防銹顏料를 併用하여 그 相乘效果를 求하고자 자주 試圖하여보는데 이것이 그代表例다.

鉛丹의 效果로 塗膜의 補強을 行하여 크롬酸이온의 系外로의 溶出을 最少限으로 막고자 하는데 있다. 鉛石鹼의 이온遮斷性을 系外로부터나 系內로부터 活用하고자 한다는 것이다.

以上이 JIS의 防銹의 項에서 規定되어 있는 代表的 防銹이나, JIS에서는 이밖에 JIS K 5631, 5634로 각각, 鋼船의 船底塗料, 所謂 A/C (anti-corrosive 의略)의 油性, 비닐系의 것이 規定되어있어, JIS K 5633으로 金屬用前處理塗料, 俗稱 워쉬, 프라이마가 規定되어있다.

**자. 金屬前處理塗料 : JIS K 5633**

오르도磷酸으로서 赤銹을 磷酸鐵로 變成하여 녹을 떼지 않고, 皮膜을 鐵面에 남겨 塗裝下地로 할 可能性이 있다. 이와같이 녹손면에 발라지는 塗料를 만들려고 始作한, 系內에 正磷酸의 알칼溶液이 들어간型的 塗料다. 배히클에는 폴리비닐·부치랄單獨이나, 若干의 蠟 樹脂를 補強한 것이 使用된다. 顏料로서는 진크로메트가 防銹顏料로서 使用된다.

發想은 녹손面 前處理였음에도 불구하고 現在는 完全한 脫銹 大部分은 부라스트크리닝에 이어 발라진다. 所謂 프라이마로서 大量利用되고있다. 녹손면에 對하여 斷念한 理由는 다음과 같다.

- ① 녹손面の 深淺이 一定치않고 녹化合物도 一定치않아 均質緻密한 化成層을 얻지 못한다.
- ② 이와같은 理由로서 消費되는 磷酸의 過不足이 생기기 쉽고 所期の 均質性 性能을 發揮할 수 없다.
- ③ 完成된 面이 亂雜하게 된다.

一時期에는 一次防銹劑로서 上塗前에 다시 한번 二次表



面處理 부라스트를 行하여 皮膜과 化成層(殘留층)을 完全히 除去하는 方法이 取하여졌으므로, 녹을 씻어버리는 부라이마 즉 윗슈·부라이마란 俗名이 붙어 現在에 이르렀다.

또한가치의 役割은 鐵以外的 輕金屬 또는 亞鉛面의 塗裝의 下地로 利用된다. 一般의 亞鉛의 面은 活性이므로 油性塗料의 附着力이, 亞鉛石鹼의 生成 때문에 短期間에 消失되어 剝離함으로 金屬亞鉛의 面을 亞鉛으로 없애기 위한 化成이 實施되지 않으면 안된다 고 믿고있다(仔細한것은 亞鉛被覆의 塗料와의 併用項에서 記述코자한다)

磷酸鹽化成處理液(가령 본테라이트 處理等)에 依한 充分한 管理下에 있어서의 化成處理는 工程의것, 또는 라인것 밖에는 使用할 수 없기 때문에 不便하며 處理槽에 들어갈 수 없는 큰物件이나 現場에서의 作業에는 오로지 이磷酸을 系內에 갖는 프라이마에 依存하여 金屬面을 磷酸鹽으로 變케하여 塗裝下地를 남게하는 方法을 取하고 있다.

녹슨鐵의 面과 같이, 若干의 問題가 있어, 四圍條件이 管理下에 있지 않음으로 化成層의 完成面이 본테液 등의 工程下의 化成層에 比하여 아무래도 粗雜하게되는 것을 免키 어려움으로 一般的으로 補強의 意味로 이위에 다시 鍍素地라던 前述한 防鏽을 亞鉛素地라던 거의 例外없이 진크크로메트防鏽을 적어도 一層 普通 2層塗裝하는 것이 慣習으로 되어있다.

### 3-1-(4) JIS 以外的 防鏽

上述의 JIS의 防鏽에는 一應普遍的인것, 傳統的 實績이 있는것이 規定되어있다. 그러나 이分野에서도 技術의 進歩에 따라 몇가지의 要求에 答하는 防鏽으로서의 塗料의 出現을 볼 수 있다. 그 몇가지는 JIS에 規定되어있지 않아도 防蝕의 分野에서 重要한 地位를 占하고 있는 것이며, 이것들에는 鉛, 亞鉛이 不可缺한 要素인 것이다.

#### 가. 진크·릿치·페인트

이塗料는 金屬의 이온化電位列에 根據하여 亞鉛과 鐵을 電氣의으로 接觸시키면, 鐵보다 卑한 亞鉛이 鐵의 電位를 감소一의으로하여 第1回에 있어서 Immunity 領域에 놓는것을 出發點으로 하고있는 것이며 다른 大概의 防鏽塗料와 틀리다. 이때문에 亞鉛源으로서 利用되는 亞鉛末同志가 塗膜으로되어도 電氣電導度를 크게 維持할 수 있을 만큼의 接觸充塡를 期待할 수 있게되며, 組成的으로는 진크다스트릿치·페인트로 된다. 이塗料에 對하여 詳細한것은 「鉛과亞鉛」 通卷31號(1969年9月)號에 詳述하였으므로 參照하기 바란다. 亞鉛에 依한 防蝕

法中에서도 亞鉛被覆에 依한 方法은 亞鉛電流陽極等の 電氣防蝕法과 그趣向이 좀 다르며, 端面이나 損傷部 以外는 亞鉛의 二次의 生成物에 依한 化成被覆에 依한 外界遮斷을 期待하는것이 本旨이나 그중에서도 진크릿치 페인트는 다시 亞鉛鍍金과는 다르며 連續亞鉛面이 아니며 물, 酸素 등의 鐵面으로의 到達을 許容하고 있는 點으로 特異하다. 鐵의 腐蝕電池의 陽極을 亞鉛이 代身해서 에너지를 注入하기 때문에 鐵은 完全히 防蝕하게 되나 陰極部의 鐵面은 依然하게 알카리(OH-)의 發生을 계속한다. 이 알카리는 진크릿치·페인트의 皮膜內를 浸透擴散하여 亞鉛電池의 分極을 도와, 同時에 生기는 亞鉛의 二次生成物의 不溶化沈着에 貢獻하여 空際充塡를 行한다.

이點에서 連續亞鉛面인 鍍金等の 表面보다 一般環境에서는 表面二次生成膜의 不溶化, 緻密化는 잘되어가는 수가 많다. 後述한바와같이 勿論 이 二次生成物(白극)의 沈着化成에는 空氣中の 炭酸가스가 크게 支配力을 갖고 있음에는 變함이 없다. 그러나 最近 大氣汚染이 甚하며 連續金屬亞鉛表面을 만드는 鍍金은 完全活性表面일 수록, 亞硫酸가스, 鹽素에 對하여 弱하며, 새로운, 600g/m<sup>2</sup> 程度의 鍍金材로도 京浜, 尼崎, 泉北等の 工業地區에서는 1年~2年에 δ<sub>1</sub>層에 達하는 侵蝕을 받음에 對하여, 75% 程度(위의같은 量에서 이程度의 皮膜두께로 된다)의 無機質 진크·릿치·페인트에서는 1~2年에서 겨우 空際充塡를 다한 結果가 나온 報告도 있고, 若干의 매카니즘의 差가 나타난 것으로 생각된다. 勿論 高度의 汚染이나 암모니아性 汚染을 받는 곳에는 진크릿치·페인트도 效果는 없다.

또 2年째 以後의 壽命豫測이나 部分的 不確實性, 表面의 거칠름등도 있해서 이러한 地域에서 亞鉛에 依한 防蝕을 行하는데에 限界가 왔다고 생각하지 않을 수 없다.

여하튼 世界各國에서 防蝕에 對한 認識向上에 隨伴하여 亞鉛에 依한 防蝕이 增加하고 있으나 溶融亞鉛鍍金으로는 鍍金浴의 形狀, 치수에 依한 制限때문에 언제 어디서나 무엇이든지 라는 式으로서는 되지 않으며, 船舶, 海上콘테이너, 橋梁等에는 다시 이塗料에 依한 防蝕으로의 指向이 強해지고 있다.

試驗結果와 工程에서의 要求와의 適合性을 믿고어져다 쓰기 始作한 것이 最近에 와서 確認되어 上塗와의 關連도 大體로 把握되어 부라스트 코리닝이면 되는 大型物도 亞鉛에 依한 防蝕이 잘 된 다는 것을 알게되어 여러가지 方面의 工程의 要求에 對한 모디피케이션의 方法도 願하는 바에 따라 實用期에 접어든 느낌이 있다. 가령 船舶用 숄루·부라이마로서 예복시 진크, 프

라이마가 사용되어 왔으나 탱크의 內面에 無機質 진크, 락치, 코트를 솟부·푸라이마工程形式 그레로 適用함은 에폭시·진크로는 不適當하며, 全船共通푸라이마로서 無機質 진크푸라이마쪽이, 工程嵌合性, 防錆性에 있어서도 좋다는것은 알고있으나 熔接時의 熔斷性때문에 一步不備였으나 最近 多少 解決에 가까와져 日本에서는 無機質 진크푸라이마가, 全船共通솟부푸라이마로서 工程組込의 솟트라부스트素地에 에아레스·스프레이로서 使用되는날도 멀지 않았다.

歐米에서는 아직 「無機質진크 락치는 에아패스로 吹付하는것은 아니다」 「세미화이트는 無理로 니어화이트 부라스트가 必要.」 「上塗性이 좋은 진크 락치·페인트는 熔接熔斷性이 워쉬·푸라이마에 比하여 3~5 割程度 뒤떨어졌다」란 말이 適用될 程度임으로 日本造船界의 입김이 周邊技術을 끌어올리는데 牽制하는 底力이었다는 것은 놀랄만 하다.

생각컨대 앞으로 어떠한 顏料가 開發된다 하여도 적어도 經濟性, 工程嵌合性때문에 이分野에 있어서 基本的으로 亞鉛의 이러한 性質을 利用한 塗料以外的것이 果然 나올 가능성이 있을것인지.

적어도 向後數十年間은 鉛丹과 이亞鉛末이 역시 雙璧을 이루지는 않을런지 모른다.

나. 鉛酸칼슘塗料

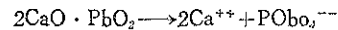
鉛丹(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)은 2PbO·PbO<sub>2</sub> 라는 示性式으로 表示되는데, 이 Pb<sup>++</sup>(2個의鉛)은 Ca<sup>++</sup>로 置換한것이 올도鉛酸칼슘이다. 計算量의 生石灰 또는 石灰石과, 리시지 또는 熟成鉛粉에서 注意깊게 攪成에 依하여 만들어진 淡黃褐色(그림一色)의 顏料로 空氣中の水分, 炭酸가스에도 바로 變色할 程度의 活性한(不安全한) 顏料이다.

未燒成의 PbO 나 CaO는 塗料로한 경우, 鉛丹塗料나 亞酸化防錆에서 說明한 바와같이 베히클中の 酸基와 反

應하여 增粘劑化等을 일으킨다.

이 올도鉛酸칼슘도, 數十年 以前부터 日本에서도 페인트메이커—各社에 依해 여러가지 形態로 製品化가 論議되었으나 結局 이상과같은 理由때문에 빛을 보지 못했다. 그러나, 各社의 努力에 依해 例를들면 日本特許第605146號(公告·昭45.10.7) 등의 技術을 얻어, 安定한 塗料로서 發展을 거듭하고있다.

이顏料의 鐵에對한 防錆性은 올도鉛酸칼슘의 加水分解에 依해 생긴다.



의 兩이온이 鐵面腐蝕電池의 各陰陽兩極反應을 中和抑制하는 結果로 되어 있음으로 陰, 陽 어느쪽의 反應만을 抑制하는 것보다 效果의이라 한다.

前述한 數많은 防錆顏料는 어느것이고 色度높은 有色顏料임으로 自由로히 着色치 못하였으나, 이顏料는 크림색임으로 着色上塗의 體質顏料成分을 置換함으로 어느程度의 色의範圍에서 調色한 防錆塗料, 즉 원코트 仕上塗料의 調製를 可能케 한點이 獨特하다.

또 올도鉛酸칼슘塗料는 鐵面의 防錆性外, 그 加水分解에 依해 생기는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 PbO<sub>2</sub>가 나타낸 pH가 顏料單의 抽出水보다 오히려 塗料組成物의 抽出水에 있어서 pH의 再現性이 좋다는 特長이, 經驗의으로, 亞鉛被覆上 長期密着維持性에의 期待와 上記 色調의 有利함과 더불어 亞鉛表面用의 塗料로서, 確固한 地位를 얻고있다.

各種의 防錆과, 鉛酸칼슘(올도)使用의 塗料의 抽出水가 나타낸 pH의 比較를 表10에 表示한다.

亞鉛의 性質에 對하여는 後의 亞鉛被覆의 章에서 記述하나 水中에서는 pH 9~11 附近에서 安定하다. 다만 이온種으로서, SO<sub>4</sub><sup>--</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 아민等이 存在하면, 거의 全 pH에 있어서 水溶化한다고 알려져 있다.

表 10. 各種顏料·塗料의 pH值(水室: 1968)\*

(A) 顏料

顏料	pH	顏料	pH
루질型酸化치탄	6.5	포트란드세멘트	12.9
亞鉛華 JIS 1號	7.0	市販鉛酸칼슘	12.7
亞鉛華 JIS 3號	7.6	특許칼슘	11.7
辯柄(體質用)	7.3	메타硼酸바름	10.0
" (마베코이에도-XLO)	5.8	炭酸칼슘(重質)	8.6
푸닥로서아닌부루(a다이부)	7.6	炭酸칼슘(沈降性)	7.9
黃鉛 5G	5.9	鹽基性크롬酸鉛	6.7
硫酸바름(沈降性)	7.9	진크로메타(ZTO型)	8.7
탈크(韓國)	8.6	鉛丹特號	6.3

表 10에 表示한바와같이 鉛酸칼슘塗料, 亞鉛末—亞鉛華塗料, 시아나미트鉛防錆塗料가 이範圍에 있지만,

(B) 塗 料

塗 料	組 成	pH
鉛 丹 防 錆 페 인 트	J I S K 5622 1 種	4.85
亞 酸 化 防 錆 페 인 트	" " 5623 1 種	5.15
鹽 基 性 크롬 酸 防 錆 페 인 트	" " 5624	5.80
시 아 나 미 트 鉛 防 錆 페 인 트	" " 5625 1 種	7.15
鉛 丹 진 크 크 로 메 트 防 金	" " 5628	6.85
市 販 鉛 酸 갈 슌 페 인 트	와 니 스 型 下 塗	11.70
特 許 鉛 酸 갈 슌 푸 라 이 마	에 폭 시 에 스 델 下 塗	9.20
特 許 鉛 酸 갈 슌 완 코 트 퍼 니 싱	에 폭 시 아 크 릴 塗 付	8.60
亞 鉛 華 · 亞 鉛 未 塗 料 (푸 탈 酸)	TT-P-641b	8.00
푸 탈 酸 上 塗 (白)	(저 단 白 使 用)	5.05

pH 測定法: 日立掘場. 유리電極 pH 메—타—測定溫度 20°C±1°C

顏 料: 純水中에 懸濁後 1 晝夜放置後測定

塗 料: 脂觸乾燥後의 塗膜을 純水와 攪拌(乳鉢)한後 24 時間放置測定, 어느것이오 對象試料 5g/100g 凝水로 스타—트

시아나미트鉛防錆의機構는 아민이나 암모니아를 生成함으로 이경우 逆效果가 생겨 亞鉛被覆위에다 다시 行하는 경우에는 앞의 두가지가 알맞다고 할 수 있다.

다. 녹위에 바르는 防錆塗料

防蝕의 使命이 金屬인 鐵鋼에 녹이 나지 않게 한다 고하면 表面에 어떠한 녹이라도 우선 떨어져 나가는 防錆이, 말할 必要도없이 出發點이 되겠지만 現實의 鐵의 表面은 녹이 떨어지면 떨어질수록 一旦活性이 되어 初期의 發錆은 避할 수 없다. 이때문에 워쉬·푸라이마나 진크릿치·페인트가 솟푸프라이마로서 부라스팅을 한後의 鐵材에 塗裝되어, 以後의 組立工程에서 的 發錆을 防止하는 役割에 利用되는 理由가 바로 여기에 있는것이다.

그러나 現場에서의 塗裝에는 녹을 떨어뜨려도 完全하게 되지않을 경우와 떨어뜨려도 떨어뜨려도 밑에는 어느程度的 녹손面 밖에는 나오지 않는 경우도 있다. 이와같은 경우에도, 塗料에 依해 防錆을 圖謀할 수 없다는 問題에 자주 逢着한다.

「녹은 녹을 부른다」라고 하는데 그 原因은 다음과 같다.

- (i) 녹은 鐵面에 對하여 電位的으로 貴하여 鐵面을 腐蝕域에 둔다.
  - (ii) 녹속에는 結晶水外에 많은 濕氣나 遊離水를 含有하여 항상 局部電池를 만들고 있다.
  - (iii) 생기는 녹의 體積變化에 依해 녹은 緻密하게 되지않고 물이나 酸素나 다음 이온의 透過를 거의 妨害하지 않는다.
- 이와같은 原因을 除去하기 위하여
- (i) 녹을 變成하여 金屬鐵과의 接觸을 妨害한다.

(ii) 물을 固定시켜 消費시킨다.

(iii) 녹을 기름으로 발라 굳혀서 물을 움직이지않게 한다.

上記한 바에 依하여 녹層을 그대로 固定시켜 또는 變成固定시켜서 抑錆을 圖謀하기 始作하고 있다.

具體的인 方法으로서,

(a) 浸透성이 강한 기름으로 녹을 발라 굳힌다.

魚油等의 浸透성이 높은 기름을 베히클 또는 베히클의 一部를 使用하든가, 永久不乾膜(리깃도, 필립)으로서 녹속에 浸透시킨다.

前者에서는 防錆顏料를 補強하며, 後者에서는 有機系인히비타를 共用한다.

(b) 녹變成에 依한 方法

녹만으로는, 高溫에네르기를 必要로하나 그附近의 金屬鐵도 多少反應에 參加시킨다고하면, 常溫에서, 녹을 安全한 하이드로·마그네타이트로 變化시킴이 可하다. 이르기 위하여는 特殊한 樹脂와 特殊한 顏料가 使用된다.

알카리性 霧氣에서 還元劑와 脫水劑를 使用하면 이것도 붉은녹을 마그네타이트에 常溫으로 變하게 할 수 있다. 前項에서는 還元劑에 素地의 金屬素地를 活用한 것 뿐이나 이것은 녹을 抑制하는 本旨에 약간 違反된다. 亞鉛末 鉛粉(亞鉛化鉛) 등을 金屬鐵代身使用(具體的으로 是 鉛丹으로도 成功한다) 물을 強力히 吸收하는 所謂 水硬性物質을 잘 利用하여도 어떤 條件하에서 無定形에 가까운 마그네타이트와 하이드로·마그네타이트가 생겨 녹이 固定된다. 日本特許 No 557397(1969年10月) 등은 이것을 다시, 마그네타이트系 安定化와는 別塗로 大別하여 키레도化法이라 생각되는 方法이 있다.

鐵과 키레도하기석은 그물을 系內에 갖는 樹脂 또는 油變性物을 塗料베이크로하는 方法이다.

부부—블랙의 옛부터의 所謂 잉기나, 오히구토, 肥後象炭의 黑染等에 使用된다. 탄닝 類와 鐵의 結合은 일단 키레—도化合物로 생각된다. 이것들을 잘 塗料系內에 들어오게할 必要가 있으나, 가령 名譽가 있는 日本特許第1號에서는 明確히 이點에서 苦心이 認定되어 澆附의 活用, 鐵漿, 鉛丹의 使用等, 後世사람에 依해, 여러번 追試되어, 金屬素地에도 녹은 위에서도 극히 우수한 防銹性을 發揮하는 膜組成이 確認되고있다(표11)

칠(漆)을 使用하는 點에서 乾燥性和 供給의 安定性이 不足하기 때문에 現在로서는 實用性이 없다는것만이 欠點이다. 그러나, 日本 特許第1號(明治18年7月1日出願, 同年8月14日 特許)된 이堀田氏의 「堀田錆止塗料 및 塗裝法」의 技術的 意義는 크다.

現實問題로 돌아와서, 이 타닝系의 키레트를 使用하

표 11. 日本特許第1號(堀田錆止塗料)의 組成表

材料	種類	第1號	第2號	第3號	第4號
生	漆	100	100	100	100
鐵	粉	20	20	20	20
鉛	丹	2	2	2	2
油	煤	0.3	0.3	0.3	0.3
柿	澁	1.0	1.0	1.0	—
에	타	0.4	—	—	—
生	蠶	0.4	—	0.4	—
酢		1.0	1.0	1.0	1.0
鐵	漿	0.5	0.5	0.5	0.5

는것은 몇個人가가 實用되기 始作하였다.

또 그밖에 새로운 키레트樹脂를 使用하는 方法도 나타났다. 녹을 變成하는 意味에서는 JIS의 防銹에서 紹介한 바와같이 그나름의 條件에서 잇쉬프라이마도 使用될수 있을 것이며, 녹變成專用的 磷酸系變性劑도 使用된다.

(c) 有機鉛樹脂의 使用

鉛丹이나 亞酸化鉛防銹項에서 記述한 所謂 單純한 鉛石鹼에서는 成膜에 時間을 要하나 水遮斷性은 良好하다. 鉛을 더욱 效果的으로 樹脂主鎖에 갖고 들어감으로서, 水分遮斷뿐아니라, 녹의 風化作用을 有利하게 展開할 可能性이 있는 抑銹組成物도있다.

(d) 물의 固定

녹變性에서 記述한바있는 水硬性物質의 應用에 對하여는 녹속에 舍는되는 水分을 빨아올려 固定시키는것 뿐만 아니라 冒頭에 有機皮膜의 透濕性을 말하였으나 이有機皮膜속을 通過하는 물로 硬化시켜, 樹脂自身을

緊縛하는結果, 透濕恒數自體도 若干 變化시킴에 多少 關與하고 있는것 같다.

이것은, 塗膜의 暴濕恒數를 塗膜의 인피단스로 測定하고있으면, 一般的으로 樹脂塗膜에서는 연젠가는 인피단스의 低下가 오지만 回復되지 않는데에 反하여 이系統의 것에서는 初期透水에 依해 水硬性物質의 硬化가 始作 할 무렵에 一旦 인피단스가 減少하지만(2—4個月項) 거기서 徐徐히 回復하여 復元한다고한다. 從來의 인피단스法에 依한 塗膜劣化判定法에 앞침을 넣는것과 같은 意外的 結果를 나타내고있다.

勿論 正常인 鐵面에도, 防銹性을 發揮할 수 있게하고, 녹을 安定化하기 위하여 亞鉛末 鉛丹等의 顏料等이 併用되고 있다.

3—2 防銹顏料와 防銹塗料의 消費量

防銹에 쓰이는 顏料나 塗料를 그品種別로 正確히 把握하기는 困難하다. 通產統計나 業界의 集計에서도 防銹塗料는 하나로 取扱되고 있으며 겨우 油性, 合成樹

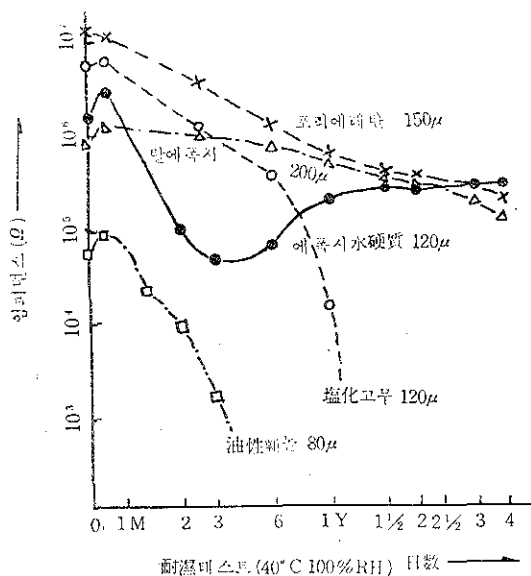


그림 5. 耐濕테스트에 있어서의 各種코팅의 인피단스의 變化

脂別로밖에 볼수 없다.

1969年度의 이것들의 數字는 防銹塗料 月間 3,000 噸 船底塗料 1,000 噸으로 推定되고 있다. 範圍에 들지않는 진크릿치·프라이마等은 別途 亞鉛末의 消費에서 推定한 月間 400 噸 前後로 推定된다.

또 防銹中 鉛丹이 約 2/3 를 占하고있다고 생각된다

月間 約 1,000 톤 가까운 鉛丹이 防鏽에 消費되었다고 推定된다. 鉛化合物에서는 크로메이트나 크롬·바-마리온(着色顏料)으로서 數百톤이 消費되고 있고 亞鉛華는 600~700 程度로 大략 每月 平均的으로 消費 되고있다.

그외에도 油性塗料의 드라이어로서의 鉛石鹼等 유나 크한 用途의 것이 이分野에 있으나 그量은 적다.

### 3-3 顏料, 塗料로서의鉛, 亞鉛化合物的 將來와 새로운顏料, 塗料

防蝕에對한 認識이 달라지면 塗料로 하든것을 鍍金으로 바뀔지도 모른다. 그러나 逆으로 金屬被覆만으로는 問題라는 생각이 있어서 가령 亞鉛被覆위에 다시 塗裝한다는 케이스도 나올지 모른다. 그 塗裝法, 有機合成樹脂의 使用法等에 몇가지 變革이 생길지라도 塗裝에 있어서의 防鏽顏料의 實力이 無用하게 된다는것은 우선 생각할 수 없다. 몇가지의 提案을 베히클側에서도 하고 있으나 가령 이온交換樹脂塗料가 來日이라도 天下를 차지한다고는 생각할수없다. 鐵을 녹게 하는것은 물과 酸素이며 거기에서 생기는 鐵이온을 取하여 水素이온을 鐵面에 보내어 陰極面으로부터 OH 이온으로서 물이 생기면 鐵面의 消耗(틀림없이 二次生成物의 녹이 생기지 않아도)는 避할 수 없으므로 防蝕의 意味는 달성될수없다. 이것으로도 녹이 나지 않는다고하여 防鏽이라고 하는 것은 陳陳스라 할 수 있다. 그림 I에서 보는바와 같이 金屬鐵이 中性의물(HOH)과 反應하는 可能性은 避할 수 없으므로. 顏料側에서는 몇가지의 防鏽顏料의 提案이 있다. 어느것이요 實驗段階나, 試用的段階이며, 將來에 꼭有用한가에 對하여는 알 수 없다.

#### 가. 磷酸亞鉛, 重磷酸亞鉛類

磷酸亞鉛皮膜化성이, 工程塗裝時의 下塗의 役을 代하는 方法이 널리 行해지고있다. 이것은 防鏽顏料로서도 有效한 것이다.

또한가지는 重過磷酸石灰가 파이프埋設時의 保護劑로서 使用되고 있기에 塗膜에 應用코자 試圖하여 보았으나, 溶解度, 其他에서 所期の 것을 얻지못하고 磷酸亞鉛化성과의 折衷의 領域에 들어가서 開發研究되고 있는 것 같다.

#### 나. 메타硼酸鹽(-Ba -Zn)

벌써 메타硼酸바륨은, 技術導入되어 國産化되고있다. 防鏽성은 確實하나, 그것은 鉛酸갈습程度나 그以下이다. 防鏽外, 鉛化合物의 하나의 缺點인 耐候性이 좋은것과 곰팡이를 抑制하는 힘이 있다. 바륨을 亞鉛으로 代置하면 메타硼酸이 되나, 이것은 아직 始作의 段階이며 防곰팡이성은 떨어질지 모르나 다른點으로 유나

크한 顏料가될 可能性이 있다. 安全度에 對하여 防鏽力이 있는 種類의 것이다. 食品關係의 防鏽塗料가 必要하면 모리브덴酸亞鉛, 마그네슘과 같은것이 利用될 수 있을지도 모르며 防鏽이란 前に 記述한바같이 健康이란 뒤바퀴에 關連이 있다고 생각된다.

#### 다. 其 他

베히클의 透濕量, 酸素擴散量을 줄이려면 표 4와 같이 알루미늄·후레그등을 配合해야 한다는 것이다.

알루미늄外 最近에는, 雲母狀酸化鐵(MIO)이 頻用하기에 이르렀다. 그러나 紫外線放射量, 水分, 酸素遮斷率(MIO는 鑛物에서의 選別品으로 自身이 結晶水外相當한 水分을 갖고있다)에 있어서 알루미늄·후레그의 比는 아니다. 이런 思考方式에서의 새로운材料는 아직 볼 수 없는것 같다.

따라서 鐵鋼生産이 늘면 늘수록 大氣汚染이 심하면 심할수록 또 海岸地區나 海洋開發이 進歩하면 할수록 防鏽塗料의 需要는 漸増할 것이며 그中에서 若干의 順位變更이나, 化合物의形의 變化는 있어도 向後 數十年은 亦時 鉛, 亞鉛크롬酸系化合物에 依存할 可能性이 크다고 생각하지 않으면 안된다.

### 3-4 防鏽塗裝을 떠난 上塗, 코팅, 라이닝

勿論 特殊한用途, 特殊한 環境에 있어서 有機物皮膜 또는 被覆에 依해 外界와의 遮斷이 素地의 多少의 問題보다 優先하는 경우가 많다.

이와같은 경우에는 이미 페인트나 에나멜의 範疇가 아닌 코팅이나 라이닝 또는 크래드 등을 생각하지 않으면 안된다. 두께도 이미  $\mu$ 을 떠나 미리의 오-다-로 되지않으면, 侵攻하는 이온의 作用이라든가 塗膜中の 물, 酸素의 擴散問題도 나오게 될것이다.

핀홀을 絕對로 만들지말것, 含有될지 모르는 有機物 서로간의 膨潤浸透도 許容하여서는 안되며(有機物의 透過係數에 對하여는 표 3 參照) 그 材質의 選擇, 皮膜 두께에 對하여도 充分한 檢討가 必要하다.

有機物中에서 官能基를 갖는(이것이 또 有機物의 接着, 附着의 問題를 支配하는 것이다)것은 接着性, 溶解性, 施工性에 있어 우수하나, 逆으로 말하면, 이온의 侵攻에 對하여 弱하고, 水溶性樹脂는 거의 이 官能基의 이온화에 依해 물에 녹게 되어있음을 보고 알 수 있다.

勿論, 顏料를 갖이고 強化充塡함도 可能하나 라이닝 등에 있어서는 施工性이 떨어짐으로 반드시 理想的 配合까지 充塡된다고는 할 수 없다.

塗料에 가까운것의 하나로 는솔벤트형코팅(無溶劑코팅)이며 또하나는 吧-다-코팅(粉體塗裝, 塗料)이다.

가. 논솔벤트형코팅 : 에폭시 不飽和포리에스테르等 完全한 코팅에의 아프로치를 目標로한것과 皮膜두께가 얇은 鹽水系塗料의 皮膜두께를 크게하기 위하여 시작한 줄(올가노줄, 프라스티줄) 塗料라는것을 생각할 수 있다.

前者는 液狀의 合成樹脂의 모노머— 또는 프레포리마를 이것 또한 液狀의 硬化架橋劑의 觸媒에 依해 常溫에서 反應 架橋시키는 것으로서 100% 膜이 남는것이 可能하다.

後者는 鹽化비닐 또는 코-포리마를 液狀의 可塑劑 中에 溶解 또는 懸濁시켜서, 粘度를 底下시켜 약간의 溶劑로서 皮膜을 만들어 溶劑揮發에 依해 膜을 남기고자 하는 것이다. 이것은 鹽비鋼板等에 使用되나 鹽비自體는 接着性이 없으므로 프라이마—(接着劑)를 必要로 한다. 이 鹽비塗料는 低粘度를 給與하는 可塑劑를 使用하는 關係上, 그安定化에는 一般것보다 注意가 必要하며 많은 鉛安定劑(鉛石鹼鉛鹽)外 Ba-Cd 化合物, 錫石鹼, 錫化合物等이 使用된다.

나. 粉體塗料

빌써 數十年前부터 鹽加비닐콤포운드를 流動狀態로 하여 여기에 豫熱한 金網이나 糸網을 浸漬하여 넷트를 만들고 있었다.

여기에서 金網 以外라도 가루自體로 塗裝할 수 없나여 公害의 一源이기도한 塗料의 有機溶劑에서 脫却하기위한 手法으로서 開發되어왔다. 塗料는 溶劑型이며, 水性이며 그것들의 물과 溶劑는 膜의 流動狀態로 하기위해서만 必要하며, 膜形成에는 거의 無用인것(嚴密한 意味로는 여러가지로 所用되나)으로 생각된다.

따라서 프라스틱의 注型이나 押出成形과 같이 必要要素뿐이며 膜成形이 되면 公害도없이 핀홀도 없는 理想의인 塗膜이 얻어질 가능성이 있어 여러모로 開發되어

왔다.

그러나 그發端이된 鹽비는 接着性이 없어 프라이마—가 必要하고 熔融溫도와 分解溫도가 接近하여있고, 또 燒付熔融時 多量의 分解鹽酸가스와 有害한 可塑劑蒸氣를 내는것으로 公害에 對한 改善策에서 오히려 放任하면 公害源이 加重됨으로 오로지 熱可塑보다는 熱硬化性의 에폭시 포리에스테르 아크릴 등의 樹脂로 指向하고 있다. 이것들의 塗裝法, 回收法, 粉塵爆發防止法, 塵肺의 豫防法等에 對한 結論의 集約은 아직 不明이며 이와같은 것을 解決하는것을 先決로하는것이 將來의 코팅이라 할 수 있다. 防蝕性에 있어서도 이것을 文字대로 塗料의 範疇에 넣고자하면 經濟的 理由에서 從來의 塗裝에서 皮膜두께百 μ라는 狀態로 되돌아가지 않으면 안되며 이皮膜두께에서의 合成樹脂層의 遮斷性에 對하여는 처음으로 되돌아가 어떠한 防蝕機構의 新세를 지지않으면 안된다.

다. 耐環境向의顏料 스텐레스粉

이것을 防蝕顏料의 範疇에 넣고자하는 사람도 있으나 유감스럽게도 防鏽性도 防蝕性도 없다(오히려 鐵보다 높은 電位를 나타냄)

確實히 自己自身이 外界에 견디므로해서 그밑에있는 皮膜 또는 素材를 保護하는 役割을 遂行할 수 있는 顏料다.

紫外線에 견디며, 耐酸, 汚染物質에 對하여는 상당히 耐性을 가지고 있는것 같다. 다만 스텐레스粉릿지의 룰코트는 진크릿치·페인트의 上塗로서 直接 쓸 수 없다. (電池를 構成함으로, 亞鉛이 相當히 消耗된다) 亞鉛의 面에서도 같은일이 생기므로 반드시 絶緣層이 必要하다. 스텐레스粉은 高價이므로 아직 前述의 MIO 나 Al 후에—그를 置換하는 케이스는 나오지 않고있다.