

# 녹제거 폴리머겔의 제조 및 특성

강영구<sup>†</sup> · 김정훈<sup>\*</sup>

호서대학교 안전시스템공학과 · <sup>\*</sup>호서대학교 대학원 안전공학과  
(2003. 12. 24. 접수 / 2004. 2. 25. 채택)

## Preparation and Properties of Rust-Removing Polymer Gel

Young-Goo Kang<sup>†</sup> · Jeong-Hun Kim<sup>\*</sup>

Department of Safety System Engineering, Hoseo University · <sup>\*</sup>Department of Safety Engineering, Hoseo University  
(Received December 24, 2003 / Accepted February 25, 2004)

**Abstract** : The formation of rust on metallic substrate is known to cause the damages and destructions of raw materials, which is one of the leading reasons of structural collapses and many kind of hazards in modern industry. Polymer gels with rust removing effects were compounded in this study by employing various kinds of acids like hydrochloric acid, phosphoric acid, gluconic acid, oxalic acid as the rust removing ingredients. TEA(Triethanolamine) as dispersant and hydrophilic chemical were used for effective gelation of acids. Also corrosion inhibitor was added to enable the coating effect and to improve rust removing effect on metallic surface. In order to investigate the rust properties on metallic substrate, artificial rusts were prepared in salt solution, using iron, copper, aluminium and brass as the base metals. The properties of gel compounds were checked by gelation, pH, viscosity, morphology property and rust removing test. Developed gel compounds in this study have a good rust removing property, showing a strong adhesion on horizontal and vertical metallic surface, and can be easily rinsed off by water.

**Key Words** : hydrochloric acid, phosphoric acid, gluconic acid, oxalic acid, TEA, corrosion inhibitor, rust removing property

### 1. 서 론

부식은 다양한 형태로 존재하며, 그 중 금속 부식은 대기중, 수용액, 지표면, 화학약품 등 각종 부식 환경에 의해 영향을 받는다<sup>1-3)</sup>. 특히 항공기, 선박, 철도, 차량을 포함한 일반구조물, 산업설비, 전자부품, 전기기구, 농기계 등 각종 기기 및 설비에 사용되는 주요 금속인 iron, steel, bronze, brass, copper, monel, nickel, aluminium, chromium plated metal 등의 표면 산화반응에 의한 녹생성은 전면 혹은 국부부식을 초래하여 원재료 손상·파괴, 구조물 붕괴·도괴, 화재 및 폭발위험성 등 안전상의 심각한 문제점이 대두되고 있다<sup>4)</sup>. 따라서 금속 표면에서 발생하는 산화·환원 반응을 실질적으로 제어하여 녹생성을 억제할 수 있는 조성물에 대한 연구가 전세계적으

로 광범위하게 수행되고 있다<sup>5-7)</sup>. 현재까지 개발되어 있는 녹제거제의 성분은 액상 형태로서<sup>8,9)</sup> 소형 부품의 경우 침적 방식에 의한 녹제거 공정이 가능하다. 그러나 침적 방식을 적용하기 어려운 중·대형 구조물은 액상일 경우 저점성 특성으로 인해 도포시 적하 현상이 발생할 뿐만 아니라 수직면에 효과적으로 분사 혹은 칠의 형태로 도포가 용이하지 않다<sup>10)</sup>. 또한 부식억제제의 적용과 물성 제어가 되지 않을 경우 기계를 손상시키고, 외관상 작은 구멍 형태의 침식 등을 일으킨다<sup>11)</sup>.

따라서 이와 같은 액상 형태의 화학조성의 단점을 개선하기 위하여 최근 유기용제, 인화성 용제, 코팅제를 포함한 다양한 적용분야에 겔화 기술을 도입함으로써 인체 유해성을 최소화하고 작업공정상 안전성을 확보할 수 있는 겔 제품 개발에 대한 연구가 폭넓게 수행되고 있다<sup>12)</sup>. 특히 안전분야와 밀접하게 연관된 제품으로서 폭발성 가스 차단용 방폭구역 케이블 실링<sup>13)</sup>, 케이블 연결부위 수분차단

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
ykgang@office.hoseo.ac.kr

용 겔<sup>14)</sup>, 오일 누출 흡착용 겔<sup>15)</sup>, 전자파 차폐(EMI) 용 겔<sup>16)</sup>, 피부 보호용 겔 폼파우더<sup>17)</sup>, 방수용 겔 코팅<sup>18)</sup>, HF 피부 노출시 국소 해독용 calcium gluconate 겔<sup>19)</sup>, fire blanket 겔<sup>20)</sup>, 방사능 피폭 방지용 겔<sup>21)</sup> 등이 개발되고 있다.

본 연구에서는 겔 응용분야 중 금속 표면의 산화 반응에 의한 녹생성물을 효과적으로 제거하기 위하여 acid based 겔 조성물을 제조하여 그 특성을 연구하였다. 액상형 인산화 용제, 단일 및 다성분 유기 용제의 겔화, 산성의 겔성분의 녹제거 효과 등<sup>22-24)</sup>에 대한 특성 개선 및 보완 연구의 일환으로서 겔화 및 점도 특성, pH 특성, morphology 특성 및 녹제거 특성 등을 시험하여 금속재료 손상 및 결함 방지, 겔 제품의 도포력 및 부착력 제어, 녹제거 작업시 분사에 의한 작업공정상 위험성 감소, 유동성 억제 등을 통한 화재·폭발 위험성 감소, 금속의 녹제거 적용 가능성, 녹제거 후 세척 용이성 등을 제어할 수 있도록 원료물질의 조성비 변화에 따른 최적의 특성을 도출하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

녹은 강우·수증기의 반복적 습윤 환경, 일광·바람의 건조 환경, 온도 변화 등 부가적 인자들의 외부 노출 환경에 의해 생성되며, 철의 녹생성으로 해석이 가능하다. 반복되는 순환계에서 용해된 철이온은 Fe(OH)<sub>2</sub>로 변환되어 용액으로부터 분리, 결정 성장을 통하여 Fig. 1과 같이 최종적으로 녹의 층을 형성하게 된다<sup>25)</sup>.

부식 초기에 용해된 금속 이온은 응집 및 결정 성장을 통하여 γ-FeOOH 구조의 콜로이드상 부식생성물을 형성한다. 이후 양극 부식 반응은 금속 기재와 녹 계면의 오목한 면에서 주로 진전되어 여타 원

소의 첨가에 의해 부식이 확대된다. 동시에 γ-FeOOH network 구조는 α-FeOOH와 유사한 구조를 형성하기 위해 변환되어 γ-FeOOH와 α-FeOOH가 혼성된 안정한 녹 상태에 도달된다. 기본 용액에서는 공기와의 접촉을 통하여 Fe(OH)<sub>2</sub>는 강염기성 구조의 α-FeOOH 또는 약염기성 구조의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 나타내지만, 중성 및 산성 용액에서는 Fe(OH)<sub>2</sub>가 형성되지 못하고 Fe(II)의 수산기를 갖는 화합물인 γ-FeOOH 구조를 갖는다<sup>26)</sup>.

이상과 같은 부식 메카니즘에 의해 생성되는 녹은 원재료의 손상 및 결함, 구조물 강도 저하 등 치명적 결함 요소를 내포하고 있어 전세계적으로 녹 및 부식을 사전 방지 및 제거하기 위한 광범위한 R&D 개발이 수행되고 있다. 그 중 부식억제제는 금속 표면의 정전기적 인력에 의한 물리적 흡착 또는 배위결합에 의한 화학적 흡착에 따라 금속 표면위에 자체 보호 피막을 형성하여 부식을 억제하는 효과를 갖고 있다<sup>27)</sup>. 산 침투 용이성 및 scale 분산 효과, 산액과 금속 계면간 부식속도 제어, 금속표면 보호 피막 형성 기능, 물의 연화작용 및 용존산소 제거 기능, 수소가스의 흡 발생 억제에 의한 인체유해성 최소화, 산세후 수세기 녹재발생 억제효과 등의 다양한 특성에 의해 부식을 효과적으로 억제 및 제어한다.

또한 부식억제제는 적용 대상에 따라 염산용, 고온 및 저온형 EDTA용, 인산용, 유기산용, 불산용, 황산용 등으로 그 종류가 다양하며, 공정상 전기화학적 반응에 대한 영향에 따라 부동태화 억제제, 유기 억제제, 침전 억제제로 분류할 수 있다<sup>28)</sup>. 부동태화 억제제는 용해된 산소의 금속 표면위에 흡착이 용이한 chromate, nitrate와 같은 화학적 산화 물질 또는 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaBrO<sub>7</sub>과 같은 물질 등이 있다. 그리고 유기 억제제는 금속 표면위에 흡착 분자의 보호 피막을 형성하여 전해질내에서 금속 용해에 대한 barrier 역할을 수행하는 sodium benzoate, sodium cinnamate 등이 있으며, 침전 억제제는 금속 표면위에 침전물을 생성하여 보호 피막을 형성하는 화합물로서 sodium pyrophosphate 등이 있다.

## 3. 실험

### 3.1. 녹생성 시험

본 연구에서는 주요 금속 기재인 철, 구리, 알루미늄, 황동 4종을 대상으로 rust 생성 조건을 유도하였

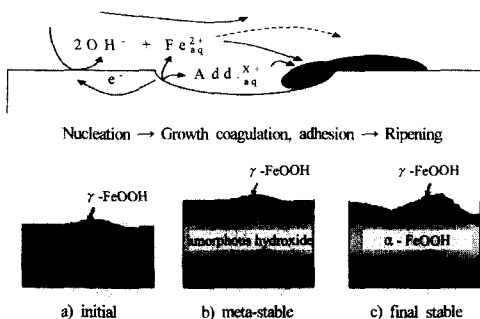


Fig. 1. Rust formation process in atmospheric exposure.

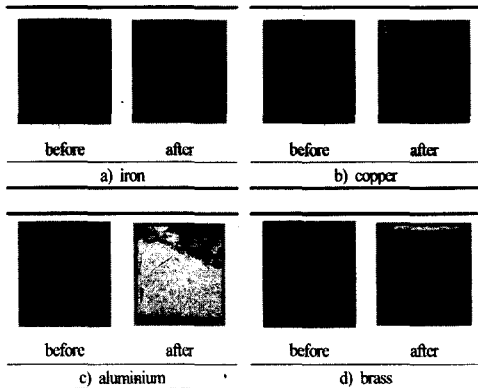


Fig. 2. Preparation of rust formed test pieces.

다. 수용액 125mL 기준으로 염분(순도; 99.5%)이 1M(mol/L)이 되도록 한 상태에서 30×30×3mm 크기의 각 금속재 시편을 침지하였다. 녹 생성을 촉진하기 위해 60℃ 항온조에서 24Hr 방치한 후 상온에서 12Hr동안 냉각하였다. 용액에서 금속 시편을 꺼낸 후 상온에서 72Hr동안 건조 및 산화과정을 거친 후 Fig. 2와 같이 rust가 생성된 최종 시편을 제조하였다.

### 3.2. 겔 화합물 제조

#### 3.2.1. 원료 선정 및 배합

예비실험을 기초로 녹제거 특성이 우수한 염산, 인산, 글루콘산, 옥살산 4종을 녹제거용 유효성분으로 겔 화합물을 제조한 후 그 특성을 비교하였다. 친수성 겔화제(hydrophilic gelation agent)로는 예비 실험 결과 최적의 특성을 나타낸 Carbopol®934(BF Goodrich, USA)를 혼합하였으며, 겔화제의 균일 분산을 위해 분산제로 triethanolamine(TEA)를 첨가하였다. 또한 산에 의한 금속 기재의 손상 방지와 녹제거 특성의 상승 효과를 부여하기 위해 부식억제제로 PVP(polyvinyl pyrrolidone)를 사용하였다.

#### 3.2.2. 제조 방법

예비실험을 통한 겔 형성 범위를 고려하여 다음과 같이 32종류의 시료를 조제하였다.

2L 기준으로 산의 양과 물의 조성비, 겔화제와 부식억제제의 양을 변화시키면서 Homomixer (HM-200, Young Ji Hana)로 약 2,000rpm의 속도로 교반시킨다. 1차 교반후 부식억제제를 투입하면서 동일 Homomixer로 5,000rpm의 속도로 2차 교반시켜 겔 화합물을 제조하였다.

Table 1. Blending ratio of gel composition. [unit : wt(%)]

Sample No.	Acids *	Gelation agent	Dispersant	Corrosion Inhibitor **	Water
Sample #1	12	1	1	8	78
Sample #2	12	2	1	7	78
Sample #3	12	3	1	6	78
Sample #4	12	4	1	5	78
Sample #5	12	5	1	4	78
Sample #6	12	6	1	3	78
Sample #7	12	7	1	2	78
Sample #8	12	8	1	1	78
Sample #9	30	1	1	8	60
Sample#10	30	2	1	7	60
Sample#11	30	3	1	6	60
Sample#12	30	4	1	5	60
Sample#13	30	5	1	4	60
Sample#14	30	6	1	3	60
Sample#15	30	7	1	2	60
Sample#16	30	8	1	1	60
Sample#17	18	1	1	8	72
Sample#18	18	2	1	7	72
Sample#19	18	3	1	6	72
Sample#20	18	4	1	5	72
Sample#21	18	5	1	4	72
Sample#22	18	6	1	3	72
Sample#23	18	7	1	2	72
Sample#24	18	8	1	1	72
Sample#25	35	1	1	8	55
Sample#26	35	2	1	7	55
Sample#27	35	3	1	6	55
Sample#28	35	4	1	5	55
Sample#29	35	5	1	4	55
Sample#30	35	6	1	3	55
Sample#31	35	7	1	2	55
Sample#32	35	8	1	1	55

\*Acids : hydrochloric acid(35%, Sample #1~#8), phosphoric acid (85%, Sample #9~#16), gluconic acid(50%, Sample #17~#24), oxalic acid(100%, Sample #25~#32)

\*\*Corrosion inhibitor : polyvinyl pyrrolidone(Sigma Chemical Co., MW 360,000)

예비실험 결과 HCl과 H3PO4와 같은 무기산은 미소한 함량 변화에 따라 겔화에 큰 차이를 나타내어 별도 시료를 조제하여 그 특성을 비교하였다. 또한 부식억제제를 겔화제와 동시 혼합시 다량의 기포발생 또는 상분리 현상이 나타남으로써 교반과정을 2단계로 분리, 겔화시키는 Fig. 3의 제조 공정을 도출하였다.

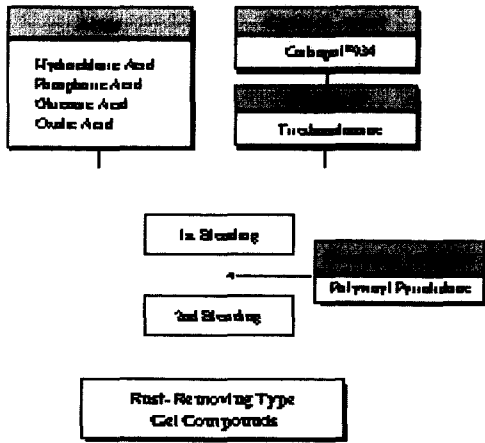


Fig. 3. Schematic of acid gelation process.

### 3.3. pH 및 점도 시험

산의 종류별로 제조된 겔 화합물을 대상으로 pH 측정기(Cyberscan 510; Eutech Instrument)를 이용하여 기준액에 의해 보정 후 검출부에 시료의 표준액을 침적하여 상온에서 안정된 pH값을 측정하였다.

점도 측정은 각 함량비에 따른 시료를 대상으로 고점도용 점도계(Brookfield DV-II+)를 이용하여 60 rpm으로 2Hr 경과한 후 측정하였다.

### 3.4. 녹제거 시험

제조된 고분자 겔의 녹제거 효과를 측정하기 위하여 각 금속 기재의 녹부위에 겔 화합물을 도포하였다. 이때 도포가 용이하도록 약 4,000c.p의 점도를 갖는 시료를 대상으로 도포하였으며, 상온에서 5Hr 동안 방치한 상태에서 증류수로 세척한 후 Zoom Stereo Microscope(동원정밀, OSM-1)를 사용하여 ×60배율로 녹제거 전후의 morphology 특성을 관찰하였다.

### 3.5. 겔 부착 시험

점성 제어에 따른 금속 표면상 겔 부착력을 시험하기 위해 일정량의 겔 화합물을 금속 표면에 1g으로 칭량한 후 균일 도포하였다. 고분자 겔이 도포된 상태인 금속 시편 전체의 중량을 측정하고, 수직으로 유지한 상태에서 시간 경과에 따른 잔존량 변화를 녹제거 시험과 동시에 측정하였다.

## 4. 실험결과

### 4.1. pH 및 점도 특성

4종의 acid를 겔화하여 pH를 측정한 결과 HCl 산성화 겔은 pH 1.1, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 산성화 겔은 pH 1.2, gluconic 산성화 겔은 pH 3.2, oxalic 산성화 겔은 pH 1.1값을 각각 나타내었다. 또한 제조된 겔 화합물의 점도 특성은 Fig. 4와 같이 글루콘산 및 옥살산과 같은 유기산은 겔화제의 함량 증가에 따라 가교특성 향상에 따라 고점성을 나타내었으며, HCl 및 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 산성화 겔은 동일 조건에서 1,000c.p 이하의 저점도 특성을 나타내었다.

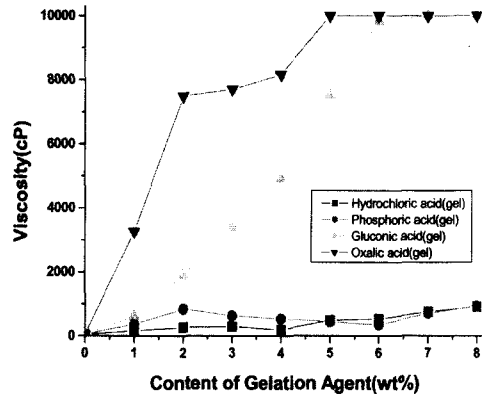


Fig. 4. Comparison on characteristics of viscosity at various gelation conditions [hydrochloric acid: 12wt(%), phosphoric acid: 30wt(%), gluconic acid: 18wt(%), oxalic acid: 35wt(%)].

그러나 비교시험을 위해 염산의 함량을 10wt% 또는 15wt(%), 인산의 함량을 24wt% 또는 35wt%로 각각 변화시키면서 특정 조건에서 겔화를 형성한 결과 2,000~10,000c.p 이상의 점도값을 얻을 수 있었다.

### 4.2. 녹제거 특성

고분자 겔의 녹제거 특성을 관찰한 결과 Fig. 5와 같이 대부분 시험전 금속표면에서 관찰된 녹이 효과적으로 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 녹제거 유효성분으로 사용한 산의 종류에 따라 특정 금속의 녹에 선택적으로 작용하는 양상을 나타내었다. HCl 산성화 겔은 철성분에, 글루콘산 및 옥살산 겔은 황동에 우수한 녹제거 특성을 나타내었다. 특히 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 산성화 겔은 황동을 제외한 대상 금속에 녹제거 특성을 나타내었으며, 인산의 자체 피복 효과에 의해 금속 기재의 손상 방지 및 광택 특성이 우수하였다.

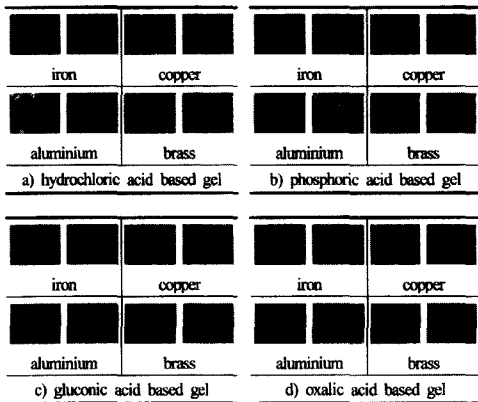


Fig. 5. Morphology of rust removing effects (left: before treatment, right: after treatment).

### 4.3. 겔 부착 특성

Fig. 6, 7에서 도시된 바와 같이 제조된 겔 화합물 중에서 점도 특성이 우수하고, 금속시편에 도포가

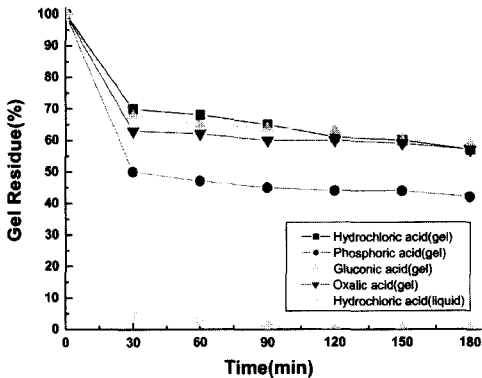


Fig. 6. Profiles of residual gel on Fe substrate: as time variation.

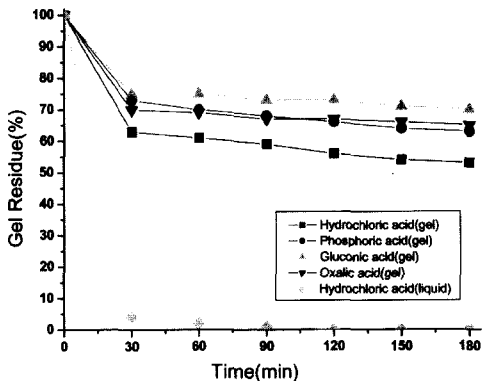


Fig. 7. Profiles of residual gel on Cu substrate: as time variation.

용이한 녹제거용 겔을 Fe와 Cu 표면에 도포 후 시간 경과에 따른 부착력을 시험하였다. 액상 HCl이 초기 30분 이내에 점성 저하에 의해 금속 표면에서 적하되는 것과 비교하여 겔 화합물은 30분 경과후에 약 30~35%의 무게 감소를 나타내었으나 이후 완만한 감소를 보였다. 또한 3시간 경과후에도 철과 구리에 관계없이 초기값 대비 약 40~45%의 무게 감소를 나타내어 도포 후에도 금속표면에 효과적으로 점착되는 것을 확인할 수 있었다.

## 5. 결론

녹제거 특성을 고찰하기 위해 금속 기재에 인공적으로 녹을 생성시킨 후, 염산, 인산, 글루콘산 및 옥살산에 의한 녹제거용 유효성분과 부식억제제를 첨가한 겔 화합물을 제조하여 시험한 결과에 의해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 염류로 된 용액에 금속 시편을 침지한 후 녹을 생성시킨 결과에 의하면 녹의 생성속도는 철과 알루미늄에서 최대를 나타내었으며, 구리, 황동의 순서로 감소되는 것을 확인할 수 있었다.
- 2) 4가지 종류의 산을 겔화하여 pH를 측정된 결과에 의하면 약 1.1~3.2 범위의 pH값을 나타내었으며, 겔화제를 소량 첨가시에도 점성 변화에 따른 겔화 현상이 관찰되었다. 특히 유기산에서 고점성을 나타내었으며, acid의 함량 감소에 따라 가교 특성에 의해 점도 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.
- 3) 금속 시편의 녹부위에 제조된 고분자 겔을 도포하여 5시간 경과 후의 녹제거 특성을 고찰한 결과 금속 표면에서 녹이 분해되는 것을 확인할 수 있었다.
- 4) 겔화에 따른 표면 점착 특성을 시간 경과에 따른 무게 손실로 측정된 결과에 의하면 도포 후 3시간 이상이 경과후에도 약 50% 이상의 잔류 겔을 얻을 수 있었다.

## 참고문헌

- 1) Corrosion Data Survey, Metals Section, 6th Ed., NACE, Pub., 1985.
- 2) A. J. Bard, M. Stratmann, Encyclopedia of Electrochemistry-Corrosion and Oxide Films; pp. 3~5,

- 2003.
- 3) Nancy M. McGowan, John Hahn, "Aqueous Gel Compositions and Use Thereof", U.S. Pat. No. 6,309,478, 2001.
  - 4) 강영구, "잠재적 화재·폭발 위험 지역 작업용 녹전환형 중방식 코팅제의 특성에 관한 연구", Journal of KIIS, Vol. 13, No. 3, 1998.
  - 5) Peter F. Lott, "Acid Based Variable Viscosity Compositions such as Corrosion and Grease Removers and Polishes", U.S. Pat. No. 4,518,519, 1985.
  - 6) M. Morcillo, "Soluble Salts: Their Effect on Premature Degradation of Anticorrosive Paints", Progress in Organic Coatings 36, pp.137~147, 1999.
  - 7) C. A. Barrero, L. M. Ocampo, C. E. Arroyave, "Possible Improvements in the Action of Some Rust Converters", Corrosion Science 43, pp. 1003~1018, 2001.
  - 8) Rust Magic Liquid Rust Remover, Rust Stain Magic<sup>®</sup>, Product Item No. 01003509, Van Dyke Supply Co, Inc., 2003.
  - 9) Ecotec<sup>®</sup> Liquid Rust Remover, Product ID No. 28, Singerman Laboratories, 2003.
  - 10) Gel Rust-Scale Remover, VpCl<sup>®</sup>-426, Cortec Corporation, Product Data Sheet, pp. 1~2, 2003.
  - 11) Robert B. Faltermeier, "A Corrosion Inhibitor Test for Copper-Based Artifacts", Studies in Conservation 44, pp. 121~128, 1998.
  - 12) Y. Osada, K. Kajiwara, "Gels Handbook: Applications", Academic Press, pp. 4~502, 2001.
  - 13) Fiber Optic Gel Closure, FOSEC-450, Online Catalog pp. 396, Tyco Electronics, 2003.
  - 14) 8964 Pedestal Pressure/Moisture Blocking Kit, Product Id No. 80-6108-4776-8, 3M Corp., 2003.
  - 15) J. G. Reynolds, P. R. Coronado, L. W. Hrubesh, "Hydrophobic Aerogels for Oil-Spill Clean up-Synthesis and Characterization", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 292, pp. 127~137, 2001.
  - 16) Thermal Management HeatPath and EMI Protection dBseal, Tyco International Inc., Online Catalog, 2003.
  - 17) ZENMED<sup>™</sup> Derma Cleanse Micropeel, Online Catalog, Raging Creations Ltd, 2003.
  - 18) Cement Based Crystalline Waterproofing System, HEY'DI K11, Online Catalog, 2002.
  - 19) Calcium Gluconate Gel, Product Id No. 42, Calcoast Labs Canada Inc., 2002.
  - 20) Burn Relief<sup>®</sup> Fire Blanket-Single Blanket, Product Id No. 06BK1232S, CPR-Pro Company, 2003.
  - 21) D. Cheung, "How Gel Formulations Can Aid Decontamination", Nuclear Engineering International, Heywood-Temple Industrial Publications Ltd., pp. 22~23, 2000.
  - 22) 강영구, 정문호, "인화성액체의 겔화 특성에 관한 연구", 한국산업안전학회, 춘계학술발표회 논문집, pp. 185~188, 1998.
  - 23) 강영구, 김정훈, "Gel형 인화성 용제 Compound의 특성", Journal of KIIS, Vol. 18, No. 3, 2003.
  - 24) 강영구, 김정훈, "Acid Based Gel Compound의 녹제거 효과", 한국산업안전학회, 추계학술발표회 논문집, pp. 184~187, 2003.
  - 25) Masao Kimura, Tamaki Suzuki, Genichi Shigesato, Hiroshi Kihira, Koji Tanabe, "Fe(O,OH)<sub>6</sub> Network Structure of Rust Formed on Weathering Steel Surfaces and Its Relationship with Corrosion Resistance", Nippon Steel Technical Report No. 87, pp. 17~20, 2003.
  - 26) Tatsuo Ishikawa, Tomoya Ueno, Akemi Yasukawa, Kazuhiko Kandori, Takenori Nakayama, Takayuki Tsubota, "Influence of Metal Ions on the Structure of Poorly Crystallized Iron Oxide Rusts", Corrosion Science 45, pp. 1037~1049, 2003.
  - 27) Sastri, V. S., Corrosion Inhibitors, John Wiley & Sons Inc., pp. 3~4, 1998.
  - 28) Philip A. Schweitzer, P.E., Corrosion Engineering Handbook, pp. 555~558, 1996.