



工學碩士學位論文

부식 환경에 따른 아연 입자의 산화 거동 연구



工業化學科

金多廷

工學碩士學位論文

부식 환경에 따른 아연 입자의 산화 거동 연구

指導教授 朴 振 換

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2016年 2月

釜慶大學校大學院

工業化學科

金多廷

金多廷의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2016年 2月 26日



1. 서론1
2. 이론적 배경
2.1 아연의 개요
2.1.1 아연의 역사
2.1.2 아연의 발생
2.1.3 아연의 광상
2.1.4 아연 광물
2.1.5 아연의 생산 _ 광석으로부터 금속 아연광
2.1.6 아연 용도
2.1.7 아연의 지속성
2.1.8 도장10
2.1.9 아연 도금 유형
2.1.10 제품유형13
2.1.11 일반적인 아연 도금
2.2 안료
2.2.1 안료의 정의
2.2.2 안료의 역할
2.2.3 안료의 요구 물성19
2.2.4 안료의 분류
2.2.5 안료의 성질23
2.2.6 안료의 종류별 특성
2.3 유기 도막의 방식 특성
2.4 음극방식
3. 실험방법
3.1 시험편 제작
3.2 가속노화시험
3.2.1 염수분무시험

3.2.2 증류수 노출시험
3.3 주사전자현미경 분석
3.4 Auriga CrossBeam
4. 결과 및 고찰
4.1. 아연 입자 증류수 침지시간에 따른 SEM 비교42
4.2 아연 입자 증류수 침지 후 시간에 따른 FIB-Cross section 관찰46
4.3 아연 입자 0.5M NaCl 침지 후 시간에 따른 FIB-Cross section 관찰…53
5. 결론
Reference



List of Figures

Fig. 1 아연도금 강이 사용된 태양 판을 지지하는 구조물8
Fig. 2 아연강판 및 아연 도금 강판이 사용된 건축물9
Fig. 3 아연이 사용된 자동차
Fig. 4 다양한 도장법이 응용된 아연 코팅10
Fig. 5 아연코팅 전과 후
Fig. 6 아연 도금 강판 생산라인
Fig. 7 아연이 사용된 제품 유형
Fig. 8 일반적인 아연도금 순서
Fig. 9 아연 도금된 철제 구조물
Fig. 10 열 분사식 아연 기반 도장이 사용된 풍력에너지 설치물
Fig. 11 기계로 도금을 실시한 패스너
Fig. 12 아연 피복법이 실시된 부품18
Fig. 13 Air spray 장비를 이용해서 아연 도막을 형성18
Fig. 14 안료의 역할19
Fig. 15 안료의 분류 ···································
Fig. 16 도막에서의 안료의 역할
Fig. 17 불투과성 코팅
Fig. 18 방청 코팅
Fig. 19 다른 전위에서 금속 부식
Fig. 20 (a)염수분무실험 장비, (b)시편
Fig. 21 (a) 증류수 제조기, (b) 침지시편
Fig. 22 SEM 장비
Fig. 23 Auriga CrossBeam 장비 ···································
Fig. 24 증류수에 침지한 아연 입자 표면 SEM 사진43
Fig. 25 증류수에 침지한 아연 입자 FIB-Cross section47
Fig. 26 증류수에 침지한 아연 입자 FIB-Cross section 후 단면 위치별 산소함량
52
Fig. 27 응집 현상

Fig.	28	0.5%	NaCl에	침지한	아연	입자	FIB-Cross	section	•••••		
Fig.	29	0.5%	NaCl에	침지한	아연	입자	FIB-Cross	section	후 단면	위치별	
		산소	함량	•••••	•••••		•••••	••••••			



List of Tables

Table 1. 유/무기 안료들의 일반적인 성질
Table 2. Acrylamide Yellows(Pigment Yellow 1 or 3)에서 1차 입자의 크기에
따른 비교
Table 3. 백색안료와 체질안료의 굴절표 비교표
Table 4. 체질안료의 분류와 특징
Table 5. 색상안료의 종류와 형태
Table 6. GRADE : ZD-46 (4.0~ 6.0µm) 제품 시험 성적서
Table 7. Performance of Auriga CrossBeam 40
Table 8. Electron Optics of Auriga CrossBeam 41



A study on oxidation behavior of zinc on corrosion environment

Da Jeong Kim

Department of Industrial Chemistry, The Graduate school,

Pukyong National University

Abstract

Zinc are widely used to control the corrosion of metal. so this thesis study deep into a zinc particle.

Zinc particle were tested on SEM-EDS and FE-SEM. First, zinc particle were immersed in distilled water during 20days. Second, another zinc partice were immersed in distilled water and 5% NaCl solution during 30days.

After 300h in distilled water, a zinc particle seems like white rusts. 5% NaCl solution's oxidation rate is faster than distilled water. Because chemical potential is different between distilled water and 5% NaCl. zinc's corrosion product is variable and function as protective film.

Keyword : zinc, zinc particle, sem-eds, fe-sem, white rust, oxidation rate, chemical potential.

1. 서론

금속 미분체는 각각의 금속이 가지고 있는 독특한 성질과 기능을 바탕으로 보다 다양한 산업분야로 응용폭을 넓혀가고 있다. 특히 아연분말 제품은 선박 및 자동차, 강교 및 강철 구조물의 부식방지를 위한 방식도료의 가장 중요한 원료로서 활용되 고 있다.[1]

장재의 부식은 수분과 산소가 주위의 황, 염소 등의 오염물과 반응하여 발생하므 로 적정 도장시스템은 이 부식인자들이 침투하지 못하게 하고, 또 이런 인자들이 확산되어 장재에 접촉했을 때 부식속도를 늦추어 주는 보호막 역할을 하게 된다. 무기징크계 도장은 갈바닉 계열(galvanic series)상에서 전기화학적으로 철보다 활 성 양극성이 높은 아연(Zn)을 다량 함유하고 있는 도장재료로서 희생양극법의 원리 를 응용하였기 때문에 도막에 약간의 흘리데이가 발생하여 강재가 공기 중에 노출 되어도 어느 정도 부식을 지연시켜 줄 수 있어 하도용 도료로 각광 받고 있는 도장 계열이다.

특히 도료를 구성하는 성분 중에 안료는 도막의 강도, 내마모성, 내후성 등을 향 상시키는 역할 및 장벽 특성을 향상시키는 역할 및 장벽특성을 향상시키는 역할도 동시에 한다. 희생양극으로 작용하는 안료의 경우는 부식 인자에 대해 양극으로 작 용하여, 금속소지를 음극 보호하며, 또한 부식생성은 도막 내의 공극을 막음으로 장 벽 특성을 향상시킨다. 특히 수지 속에 함유되어 있는 아연은 도막 내부에서 부동 태화하여 도막의 기공이나 공극을 막아 도막의 장벽특성을 높이는 것이 주된 역할 을 하는 것으로 알려져 있다[2].

실제 아연의 방식 거동은 이들의 입자 크기, 형상, 도막의 안료 함유량에 따라 크 게 다른 것으로 알려져 있다[3].

현재 아연을 이용하여 방식목적을 갖는 하도용 도료는 널리 사용되고 있지만 아연 자체에 대한 기초 산화 연구는 부족한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 부식 환경 에 따른 아연 입자의 산화거동의 차이를 연구하고자 한다. 아연 입자가 일반적으로 가장 쉽게 노출 될 수 있는 담수환경과 해양환경으로 나누어 시험하였다. 담수환경 은 다른 이온들에 의한 산화를 최대한 제한시키기 위해 증류수를 사용하였다. 그리 고 해양환경은 해수에서 아연 입자의 산화 거동을 확인하기 위해 5% NaCl을 시용 하였다. 기존 연구된 보고에 의하면 약 1~5% NaCl에서 부식속도가 극대를 나타내 는 것으로 알려져있고, 해수의 염농도는 약 3% 이다.[4] 따라서 해수와 유사한 환경 에서 실험을 진행하기 위해 5% NaCl용액에 실험을 진행하였다.

환경에 따라 시험한 아연 분말 표면을 SEM을, 아연분말 자체의 산화정도를 확인 하기 위하여 FIB cross section 결과를 통해 잘린 단면을 위치별 산화정도를 EDS 로 분석하였다. 그 결과, 환경에 따른 아연 입자의 부식메커니즘의 차이를 확인할 수 있었다.



2. 이론적 배경

2.1 아연의 개요

2.1.1 아연의 역사

수백년 전에, 아연은 금속 형태로 발견되었다. 아연 광석은 약용 청동 및 아연 화 합물을 제작하기 위해 사용되었다. 아연 화합물은 구리를 얻기 위하여 200 B.C.에 금속 제련되었으며, 청동 계열인 구리 및 아연의 합금을 생산했다. 로마인들은 청동 의 주요 사용자들이었다. 또한 그리스인들은 이름을 몰라도 아연을 아는 것처럼 보 였다.

동유럽, 트랜실바니아의 선사시대 유적에서 발견된 87.5% 아연을 포함한 고대 우 상(idol)은 가장 오래된 아연 물체이다. 500 B.C.으로 거슬러 올라가는 은팔찌로 제 작된 아연은 Rhodes 섬에서 발견되었으며, 로마인들은 은 합금을 사용하여 동전을 주조했다.

일부 인디아는 아연 smelting에 대한 최초의 지식을 개발하고 있으며, 일부는 해당 발견을 중국인에게 돌리고 있다. 금속 아연의 생성은 기타 일반적인 금속들보다 더 훨씬 더 늦게 이루어졌다. 구리는 약 5000 B.C. 무렵에 광석으로부터 제련되었고, 납은 약 4000 B.C. 무렵에 제련되었으며, 철은 약 2000 B.C. 무렵에 제련되었다. 반 면, 아연은 A.D. 14세기에 상업용 규모로 이용 가능해졌다.

유럽에서, 아연은 인도 및 중국으로부터의 수입을 통해서 최초로 알려졌다. 아연은 유럽에서 Agricola (1490 - 1555) 및 Paracelsus (1493 - 1541)가 "아연"라고 부르 는 금속에 대해서 쓴 16세기에 별도의 금속으로 인식되었다.

아연의 상업용 제련은 유럽 최초의 아연 제련소가 일종의 수직 휴양지 건설 절차 에 따라 영국, Bristol에 세워진 18세기 중반에 유럽에서 시작되었다. 그러나 현대적 기법의 실제적 출현 시기는 19세기 초에 수평적인 휴양지 프로세스의 도입 시점으 로 거슬러 올라간다. 1836년에, 고온 담금질 아연도금(가장 오래 된 부식 방지 공 정)은 프랑스에 도입되었다. 미국에서의 아연 제련은 1850년대에 시작되었다.

2.1.2 아연의 발생(Natural Occurrence)

아연은 지각을 형성하는 자연 성분이며, 환경의 본질적인 일부이다. 아연은 암반, 토양, 대기 및 물속에 존재한다. 식물, 동물 및 인간 역시 아연을 포함하고 있다. 지각에 존재하는 아연의 평균 자연 수준은 70 mg/kg (건조 중량 기준)이며, 10 ~ 300 mg/kg (Malle 1992)의 범위를 가진다.

일부 지역에서, 아연은 자연적인 지리적 및 지구화학적 과정을 통해 훨씬 더 높은 수준(5-15% 또는 50,000-150,000 mg/kg)으로 농축되었다. 지구 표면 및 지하에서 발견된 이러한 농축물은 광체(ore bodies)로 발굴되고 있다.

2.1.3 아연 광상(Zinc Deposits)

아연 광석 광상은 전 세계에 널리 분포하고 있다. 아연 광석은 50여 개 국가에서 추출되고 있다. 호주, 캐나다, 중국, 인디아, 페루 및 유럽은 최대 생산자국이다. 통 상적으로 아연은 납과 구리, 금 및 은을 포함한 기타 금속들과 관련된다. 다음과 같은 4개의 주요 아연 침적들이 존재한다.

(1) Volcanic hosted massive sulfides (VMS)
 VHMS 침적은 비금속이며, 흔히 은, 금, 카드뮴, 비스무트 또는 주석의 중요한 농
 축물과 관련된 구리 및 아연의 중요한 재료이다.

(2) Carbonate hosted (Mississippi Valley & Irish types)

석회석 및 백운석은 가장 보편적인 모암(host rocks)이다. 아연 납 함량은 통상적 으로 5%-10%이며, 아연은 납을 압도적으로 능가한다. 형석의 구리, 은 및 중정석 (fluorite)의 농도 또한 존재할 수 있다.

(3) Sediment hosted (sedex deposits)

모암은 주로 이판암(shale), 실트암(siltstone) 및 사암이다. Sedex 광상은 세계 최 대의 아연, 납 및 은의 축적물의 일부를 제시한다. 납/아연 함량은 10-20%의 범위 를 갖는다. (4) Intrusion related (high sulfidation, skarn, manto, vein)

이러한 광상들은 마그네틱-열수 작용에 의한 시스템과 관련하여 탄산염암에서 주 로 발견되며, 칼슘 및 마그네슘의 수반 광물에 의해 특성화된다. 흔히, 광체(ore body)는 아연보다 더 많은 납을 포함하며, 은과 관련된다.

2.1.4 아연 광물(Zinc Minerals)

가장 일반적으로 발견되는 아연 광물은 현재 채굴되는 거의 모든 아연 광상에서 발견되는 섬아연석(ninc blender)으로도 일컬어지는 섬아연석(ZnS)이다. 이 광물은 열수 용액(hydrothermal solution)으로부터 순수한 아연 황화물로서 결정화된다. 철성아연광 광물(mineral marmatite)은 쉽게 녹지 않기 때문에 흔히 발견되지만 거 의 이용되지는 않는 아연 철 황화물 합성물이다.

지표 근처의 아연 광상은 산화물 및 탄산염으로 흔히 전환된다. 북미에서 발견되 는 소량의 산화물과 탄산염-칼루민 광물(능아연석)은 이극석(hemimorphite)으로도 불려지는 함수 실리케이트 광물(hydrated silicate mineral)을 흔히 나타낸다.

황철석 및 방연석 광물 형태로 존재하는 철 및 납 황화물은 보다 작은 수량의 기 타 금속들이 널리 발견되기는 하지만 상당량과 반드시 관련되어 있다.

야금학적으로 형성되는 프랭클리나이트(franklinite) 또는 홍아연광(zincite) 같은 산 화아연 광물은 소수의 광상으로만 한정된다.

2.1.5 아연 생산 _ 광석으로부터 금속 아연광 (Zinc Production - From Ore to Metal Zinc Mining)

아연 광상의 80%는 지하에 위치하며, 8%는 노천광 형태로 존재하며, 나머지는 이 2개의 합성 형태를 띤다. 생산량 면에서, 지하 광상은 전체 아연 생산량의 64%나 되며, 지하 매장량과 노천광의 합성 형태는 21%을 제공하며, 나머지 15%는 노천광 으로부터 채굴된다.

광석은 더러는 채굴되지만 충분히 풍부한 분량은 용광로에 의해 직접적으로 사용 된다. 그것은 농축되어야 한다. 아연 광석은 5-15% 아연을 포함하고 있다. 이 광석 을 농축시키려면, 우선 분쇄한 다음 기타 광물들로부터 최적 분리를 위해 빻아 주 어야 한다. 흔히 아연 농도는 약간의 구리, 납 및 철과 함께 약 55%의 아연을 포함 하고 있다. 아연 농축은 용광로까지의 운반비용을 가능한 낮추기 위하여 광산에서 흔히 이루어진다.

(1) 굽기 및 신터링(Roastering & Sintering)

전 세계 아연의 95% 이상은 섬아연광(ZnS)으로부터 생산된다. 아연과는 별도로, 농축물은 상이한 분량의 철, 납, 은 및 기타 광물질뿐만 아니라 약 25-30% 이상의 황화물을 포함하고 있다. 습식 제련 또는 건조 야금 기법을 사용하여 금속 아연이 회수되기 전에, 농축 상태의 황화물은 제거되어야 하며, 이는 굽기 또는 신터링을 통해 실시된다. 농축물은 900°C 이상의 온도로 옮겨진다. 이 경우, 황화 아연(ZnS) 은 보다 활성화된 산화 아연(ZnO)로 변환된다. 동시에, 황화물은 산소와 반응하여 나중에 중요한 상업용 부산물인 황산화물로 변환되는 이산화황을 방출한다.

(2) 습식 제련법(The Hydrometallurgical Process)

표백 단계에서, 아연산화물은 기타 소성물(calcines)로부터 분리된다. 황산은 이러 한 목적으로 사용된다. 아연 함량은 용해되지만 철은 침전되며, 납과 은은 용해되지 않는 상태로 남아 있다. 그러나 용해된 용액은 생산 공정이 끝난 시점에서 고 순도 의 아연 제품을 얻기 위해 제거되어야 하는 약간의 불순물을 포함하고 있다. 정제 는 용액에 아연 먼지를 추가하는 방식으로 주로 실시된다. 제거되어야 하는 모든 요소들은 전기화학적 배열에서 아연 밑에 놓여 있기 때문에, 시멘트 고화 (cementation) 후, 침전된다. 다음으로 정제된 용액은 전해 공정을 통과하며, 이곳에 서 납 합금 양극과 알루미늄 음극 사이에서 전기분해 된다. 전류는 양극과 음극 사 이에 3.3-3.5V에 달하는 전위차를 가해서 아연을 고 순도의 알루미늄 음극 위에서 침전시켜서 전해질을 통해 순화된다. 침전된 아연은 용광로 안에서 껍질 벗김, 건 조, 용해 및 주입된다. 아연 용광로는 아연의 High Grade (HG) 99.95% 및 Special High Grade (SHG) 99.99% 등과 같은 상이한 등급을 가질 수 있다. 오늘날, 아연의 90% 이상은 전해질 플랜트에서 습식 야금 기법으로 생성된다.

(3) 고온 야금법(The Pyrometallurgical Process)

Imperial Smelting 공정은 특수하게 설계된 Imperial Smelting 노 안에서 아연가납

을 탄화금속으로 환원시키는 방식으로 이루어진다. IS 공정은 에너지 집약적인 공 정이므로, 에너지 가격 인상으로 인해 매우 값비싼 공정이다. 오늘날, Imperial Smelting 노는 중국, 인디아, 일본 및 폴란드에서만 가동되고 있다.

2.1.6 아연 용도(Zinc Uses)

2013년에 13백만 톤 이상의 아연은 전 세계에서 생산된다. 그 중 60%는 철 부식을 방지하기 위하여 아연 도금으로 사용되며, 강철 제품의 사용 수명이 크게 증가하고 있다. 약 15%는 아연 기반 합금의 생산에 투입되며, 다이 캐스팅 산업용으로 주로 공급되며, 14%는 청동 및 황동의 생산에 투입되며, 8%는 아연 산화물과 아연 황화 물을 포함한 혼합물의 생산에 투입된다.

나머지는 주화 및 아키텍처 응용기기들을 포함한 반-제조된 어플리케이션에서 주 로 압연, 활용되는 아연 합금에 사용된다.

이러한 1차용도 공급자들은 아연을 다양한 제품에서 변환할 수 있다. 지금까지 최 대의 응용 분야는 이 부문에서 사용되는 1차용도 아연 제품의 45%을 차지한다. 교 통 부문은 23%을 차지하는 전기/전자 응용기기를 포함한 글로벌 아연 소비 및 소 비재의 25%을 소비한다. 나머지 7%는 산업용 기계 제조에 사용된다.

H Ot M

2.1.7 아연 지속성(Sustainability)

(1) 에너지 및 전력(Energy and Power)

유지가능성 고려사항들은 보다 다양한 연료 혼합을 이미 초래해 왔다. 이로 인해, 에너지 생성에 필요한 자재들 또한 변화하고 있다. 현재 날로 증가하는 에너지 비 율은 아연 및 기타 금속들에 대한 함축성과 더불어 재생 및 대체 연료로부터 온다. 예를 들어, 2014 LCA에서 실현된 1차 에너지 수요의 25% 감소는 재생 에너지원 (하이드로, 풍력 및 태양열)의 사용 수준의 22% 증가를 수반했다. 게다가, 풍력 및 태양열 기술은 기타 에너지원보다 훨씬 더 많은 강철을 필요로 한다.

서비스 시간은 이러한 설치물들의 경제적 생존 능력에서 중요한 요인들이 되고 있다. 아연 코팅 (아연 도금, 용사(thermal spray) 및 아연이 풍부하게 함유된 페인트) 은 풍차의 사용 수명을 확장시키며, 특히 적대적인 연안 및 off-shore 환경에서 부 식으로 인해 생긴 비용이 많이 드는 유지보수 및 중단 시간을 크게 제한한다. 또한 아연은 태양 에너지에서 중요한 역할을 한다. 아연도금 강은 태양판을 지지 하고 배영하는 구조물들에 대한 선택 재료이며, 아연은 태양 전지 자체의 구성 성 분이기도 하다. 아연 산화물의 박막을 사용하여 연구자들은 기존의 것보다 매우 효 율적인 태양 전지를 최근에 제작했다.

수소 연료 전지 및 원자력의 사용 증가는 아연 및 백금과 같은 금속 촉매의 수요 증가를 의미한다. 연료 전지와 관련해서, 아연의 매우 높은 에너지 전위차는 그리드 저장 및 마이크로-그리드 생성용 연료 전지 및 배터리 설계의 영역에서 아연을 선 도적인 후보자로 만들었다. 아울러, 니켈 아연 배터리는 하이브리드 전동차용으로 개발된 반면, 아연-공기 전지는 다양한 전동차에 걸쳐서 입증되었다. 스탠포드 대학 교의 연구자들은 훨씬 더 높은 에너지 밀도 및 낮은 비용으로 인해 아연-공기 전지 를 차세대 리튬 이온 대체물로 명시했다.



Fig. 1. 아연도금 강이 사용된 태양판을 지지하는 구조물

(2) 건축(Buildings)

본질적 속성으로 인해서, 금속은 건축 및 시공 부문에서 널리 사용되고 있다. 아연 강판 및 아연 도금 강판은 피복, 지붕 공사, 창틀, 우수 수집 시스템, 난방 장비 및 카운터 톱(counter tops)용으로 우수한 재료이다. 청동 및 아연 다이캐스팅은 배관 작업, 건축업자의 하드웨어 및 기타 수많은 응용기기들에 널리 사용된다. 아연은 새 로운 현대식 건축에서뿐만 아니라 노후하고 역사적인 건물에도 마찬가지로 사용된 다. 아연 건축 구성부품들은 내후성, 부식 저항성을 가지며, 자외선의 유해 효과에 대한 면역성을 가지며, 품질 저하 없이 매우 긴 서비스 수명을 갖는다. 내구성과 더 불어, 아연 도금강 framing은 dimensional lumber보다 적은 재료를 사용하여 더 높 은 하중을 견뎌낼 수 있다. 이것은 높은 수준의 설계 신축성을 제공하지만 재료 사 용 수준을 현저히 절감할 수 있다.

건물 수평이 다해갈 때, 아연 함유 제품의 상당 부분은 직접 재사용될 수 있으며, 이러한 부품들의 기능적 수명은 연장될 수 있다. 아연 함유 건축 제품의 수명이 다 했을 때, 그것은 완전히 재생(recycle)될 수 있다. 오늘날, 건축에서 사용되는 아연 제품들의 95% 이상은 수명이 다했을 때 수거될 수 있다. 이렇게 수거된 아연은 품 질 손실 없이 재생될 수 있다. 금속 결함이 재응고(re-solidification)에서 복구되기 때문에, 금속들은 다수의 재생 기간(recycling loops)이 경과한 후에도 본래의 성능 속성을 지속적으로 회복할 수 있다. 이를 통해서, 금속 제품들은 동일한 도포를 위 해 반복적으로 사용할 수 있다. 이와 달리, 대부분의 비금속 재료들의 성능 특성들 은 재생 후 품질이 저하된다.



Fig. 2. 아연강판 및 아연 도금 강판이 사용된 건축물

(3) 이동성(Mobility)

아연 도금은 다리 난간 및 지지용 빔, 철도 선로 및 대중교통용 허브 및 터미널에 서 사용되는 강철의 수명을 확장시킴으로써 대중교통 및 인프라에서 중요한 역할을 담당한다. 또한 아연은 부식에 의한 조기 고장으로부터 포함된 강철 보강재를 보호 함으로써 콘크리트 교량, 주차장 및 부두의 유지수명 및 유지 기간을 연장시킨다. 아울러, 아연은 더 큰 연료 효율성 및 더 낮은 방출 수준을 가진 차량 설계를 가능 하게 하는 더 가볍고, 강한 차세대 강철을 제공한다. Galvanized Autobody Partnership (GAP)을 통해, IZA는 자동차 제조업체들이 미국의 평균 연료 경제성 수준(CAFE)을 현재의 29마일/갤런에서 2025년 54.5 mpg까지 증가시키고, EU 지역 에서의 CO₂ 방출 수준을 현재의 160g/km에서 2020년까지 최대 95g까지 감소시키 는 목표를 충족시키는 강철 기반 차량을 생산하도록 하기 위하여 차세대 강철을 기 반으로 한 세계 강철 업계 및 자동차 제조업체들과 협력하고 있다.

아연 산화물은 낮은 회전 저항 타이어의 한 성분이며, 아연 배터리는 향후 전동차에서 게임 변환 기술이 될 만반의 채비를 갖추고 있다.



Fig. 3. 아연이 사용된 자동차

2.1.8 도장(Coatings)



Fig. 4. 다양한 도장법이 응용된 아연 코팅

(1) 아연 보호방법(How Zinc Protects)

아연의 가장 두드러진 특성들 중 하나는 부식으로부터 강철을 보호할 수 있는 고 유한 능력이다. 부식 손상은 비용이 많이 들고, 시간 소모적인 수리를 초래하며, 전 세계 경제에 대하여 추정되는 비용은 점차적으로 증가되는 추세이다.

보호되지 않고 방치했을 때, 강철은 거의 모든 환경에서 부식한다. 아연 도금은 기 저 강철에 대한 음극 보호뿐만 아니라 물리적 방어벽을 제공하여 강철을 보호한다. 정확한 아연 도금은 도금이 이루어지는 노출 조건에서 최적 성능을 제공하기 위하 여 반드시 명시되어야 한다.

(2) 방어벽 보호(Barrier Protection)

아연 도금은 수분이 강철과 접촉하는 것을 방지하는 지속적인 불 투과성 금속 방 어벽을 제공한다. 직접적인 수분 접촉이 없는 상태에서는 부식이 없다. 그러나 탁 트인 공기 적용에서는 수분 및 대기 오염물질이 존재하는 가운데 훨씬 더 느린 퇴 화 속도로 인해서 아연 도금은 점진적으로 부식하기 때문에, 방어벽의 수명은 도금 두께에 비례한다. 이러한 주제는 여러 해에 걸쳐서 논의되었으며, 관련 문헌은 상이 한 기후에서의 아연 성능에 관한 보고서, 아연 도금에 대해서나 상이한 도금 두께 에서의 상이한 합근 추가와 더불어 충분히 공급되고 있다. Duplex 시스템으로 통하 는 아연 도금 위에서의 페인트 도포는 방어벽 도금 수명을 확장시킬 수 있다.

(3) 음극 방식(Cathodic Protection)

또 하나의 우수한 보호 메커니즘은 강철을 전기 방식으로 보호할 수 있는 아연의 우수한 능력이다. 피복이 되지 않은(bare) 절단 엣지나 표면 긁힘 등에서와 같이 강 철이 수분에 노출될 때, 강철은 노출된 강철의 근처에 아연의 인위적인 손실(loss) 에 의해 보호된다. 아연이 직접적으로 존재할 때, 강철은 모든 아연이 희생될 때까 지 부식하지 않는다. 이것은 부식이 알루미늄이나 페인트 방어벽 도금의 하단부를 지속적으로 부식시키기 때문에 도금된 강판에 특히 중요하다.

H OI

아연의 존재는 음극 보호에 중요하다. 아연이 풍부한 페인트를 포함한 모든 아연 포함 금속 도금들은 이러한 이로운 특성들을 공유한다.[5]



2.1.9 아연 도금 유형(Types of Zinc Coatings)

전해 또는 용융 아연 속에 침지하여 철강제품 표면에 아연의 엷은 층을 형성시키 는 방법을 이른다. 용융 아연에 담가서 도금하는 용융 아연 도금과 전기 분해에 의 한 전기 아연 도금의 두 가지 방법이 있다. 아연 도금에 의해서 철강재의 부식은 현저하게 방지할 수 있다.[6]

(1) 용융아연도금(Zinc Hot Dip Galvanizings, Hot Dip Galvanizing) 아연은 융점이 약 420℃로, 가격이 싸며, 철강의 방식 도금으로써 효과가 크며, 경 제적이기 때문에 용융도금의 수요가 많다. 도금공정은, 탈지 세정→산세→플럭스 처 리→건조→용융 아연욕 침적→수냉→건조이다. 예를 들어, 철근에 도금을 할 경우, 욕 온도 460±5℃, 침적 시간은 약 1분간으로 500~1500g/m³의 아연 부착량이 된다. 일반적인 아연도금의 두께는 아연철판에서 8~20µm, 관이나 구조물에서 75~125µm이 다. KS D 8308「용융 아연도금」, D 9521「용융 아연도금 작업표준」, D 0201「용 용 아연도금 시험방법」에 규정되어 있다.[7]

(2) 전기아연도금[electrogalvanizing , 電氣亞鉛鍍金]
황산 아연 또는 청화 아연 액에 전류를 통하여 음극의 강철 제품에 아연 박층을 전 착(電着)시키는 것을 이른다.[8]



Fig. 6. 아연 도금 강판 생산 라인

2.1.10 제품 유형(Types of Products)

고 순도 아연을 비롯하여 다양한 종류의 합금들은 상이한 속성을 가진 아연도금을 생성하기 위해 사용된다. 아연 도금의 몇 가지 종류를 아래에 나타내었다.

- (1) 아연 도금(Galvanized)
- (2) 전기 아연 도금(Electrogalvanized)
- (3) 갈바닐(Galvanneal)

- (4) 갈바륨(Galvalume)
- (5) Galfan



2.1.11 대표적인 아연 도금(General Galvanizing)

Hot Dip Galvanizing, After-Fabrication Galvanizing 또는 Batch Galvanizing으로 도 불리는 아연도금은 제조된 강철 품목들 표면에 아연이 입혀지는 것을 의미한다. 제작된 강철 품목은 세척된 후 개별적으로 아연 조(bath) 안에 담금질된다.



Fig. 8. 일반적인 아연 도금 순서

(1) 코팅 - 아연 공정(coatings_galvprocess)

이 공정에 따른 아연 도금은 연속 아연도금 도장에 비해 5-10배 더 두꺼우며, 대 부분의 환경에서 장기적인 실외 보호 기능을 제공할 수 있다. 이러한 저항은 산업 현장의 경우 20년에서 농촌 환경에서 100년 이상까지 변화할 수 있다.

일반적인 아연도금은 우수한 부식 보호 기능을 제공한다. 침수 공정(immersion process)의 특성은 부품의 내부 보호뿐만 아니라 가장자리 보호 및 외부 표면적을 완전히 보호한다. 일반적으로, 최소한 60-70 µm의 아연도금이 적용된다.

아연도금은 유지보수를 필요로 하지 않기 때문에 연결, 대중 운송 역, 신호 구조의 초기 비용이 최종 비용이므로 보통 아연도금된 강철을 이용 가능하게 한다. 고온 담금 아연도금은 강철 구조물(핸드레인, 유도 레일, 교량, 간판)을 더 안전하게 한 다. 아연도금 공정은 다가가기 어려운 구석진 곳, 구멍의 내부 및 핸드레일 상에 부 식이 발생하거나 도장되지 않은 강철 위에 아연을 도포한다.

공장 제어식 아연도금 공정은 기후와는 무관하다. 강철은 연중무휴로 아연을 사용 하여 도장될 수 있으며, 아연도금업체들은 전 세계 거의 모든 지역에 위치해 있다.



Fig. 9. 아연 도금된 철제 구조물

(2) 금속 증착(Metallizing)

아연 증착 또는 용사(thermal spraying)는 아연 분말을 스프레이 건에 주입하고, 작업물 위에 분사되는 공정이다. 용융은 산소-연료 가스 화염 형태의 연소나 2개의 아연 와이어들 간의 전기 아크를 통해서 이루어진다. 파생적인 금속 도장은 라멜라 (lamella) 또는 계층식 구조를 가진 상태에서 약간 다공성을 띤다. 금속 증착 도장 은 장기적 부식 보호에 이상적인 높은 두께(100 - 200 µm)로 도포된다.

열 분사식 아연 기반 도장은 주로 아연 및 알루미늄 도장 또는 그것들의 합금 형 태(주로 Zn 및 Zn-15% Al 도장)이다.

열 분사는 아연도금 조에 담금질을 하기에는 너무 큰 풍력 탑(wind energy towers) 등과 같은 품목들을 보호하는 데 특히 적합하다.

아연 열 분사의 또 다른 이점은 아연이 풍부한 페인트와 마찬가지로, 이미 설치된 강철을 도장 처리할 수 있다는 것이다.



Fig. 10. 스프레이식 아연 기반 도장이 사용된 풍력에너지 설치물

(3) 기계로 작동되는 도금(Mechanical Plating)

이 공정은 주로 소형(<0.5kg) 나사가공 작업 또는 기타 소형품목에 사용된다. 도금 을 할 부품들은 물속에 아연 분말 및 유리구슬과 함께 섞어 준다. 섞는 과정은 유 리구슬이 도금 할 부품과 아연의 충돌을 발생시킨다. 이 공정은 고강도 패스너의 수소 취성(hydrogen embrittlement) 가능성을 제거한다. 도장 두께는 추가되는 아연 분말의 양과 공정시간에 의해 조절된다.



Fig. 11. 기계로 도금을 실시한 패스너

(4) 아연 피복법(Sherardizing)

아연 피복법은 아연-철 합금 도장을 생성하는 확산 제어 과정(diffusion controlled process)이다. 소형 제작 품목들은 아연 분말이 들어 있는 조에 채워진다. 조는 최 대 3 시간 동안 아연이 용융점, 통상적으로 380°C 미만의 온도에서 회전한다. 균일 하고, 단단하며, 마찰 저항성이 있는 혼합 부품들 상에서 이루어진다.

Fig. 12. 아연 피복법이 실시된 부품

(5) 아연이 풍부한 페인트(Zinc-Rich Paint)

아연이 풍부한 페인트는 통상적으로 도료의 80% 이상의 아연을 함유하고 있으며, 아연에 의해 제공되는 방어벽과 음극 보호 기능이 있다. 아연이 풍부한 페인트는 사용되는 바인더(binder)에 따라 유기물 또는 무기물로 분류된다. 그것들은 브러시 나 분사를 통해 도포되며, 반드시 적절히 준비된 강철 기질 위에서 도포되어야 한 다.[9]



Fig. 13. Air spray 장비를 이용해서 아연 도막을 형성

2.2 안료

2.2.1 안료의 정의

용제나 물 등에 녹지 않는 색상을 가진 POWDER이다. 염료와 다른 점은 물이나 용제에 녹는 일 없이 입자로서 바인더에 분산되어 있다는 것이다. 입자의 크기는 0.3~0.4µm에 이르는 것도 있다. 또한 형상도 구형, 바늘 모양, 박편상 등의 여러 가 지가 있다.

2.2.2 안료의 역할



Fig. 14. 안료의 역할

2.2.3 안료의 요구 물성

안료로써 역할을 하기 위해서는 아래와 같은 물성들이 요구된다.

(1) 외형: 착색안료와 충진용안료(체질안료)

(2) 저항성: 다른 구성 물질, 즉 물이나 용제 그리고 도막이 노출될 때 접촉되는
 화학성분등에 대한 저항력이 필요하며, 도막형성물질이 도막을
 형성하기 위해 열이 필요한 경우 열에 안정해야함

(3) 내구성: 색상유지력, 결합력, 경도, 도막의 탄성, 도막의 내마모성, 부식 저항력

(4) 은폐와 투명성: Solid색상은 은폐된 도막을 의미하고, 은폐를 시킬 수 있는

안료를 필요로 하고, Metallic, Pearlescent 도료와 같은 특별한 효과의 도막은 투명이나 반투명 안료와 함께 Aluminium, Coated Mica Flakes 안료들을 사용한다.

(5) 안료의 혼합과 색상

a. 색상이 단일 착생안료들로부터 얻어질 수 있는 색상들의 중간 정도일 경우b. 반광이나 무광 마감등과 같이 낮은 조도를 원하는 경우

c. 도막의 흐름성질이나 도장 중 또는 용기 내에서 액체 도료의 유동성이 필
 요한 경우

(6) 도료에서의 안료의 함량 결정: 안료의 착색력과 강도, 요구된 은폐력, 광택과
 조도 수준, 한정된 내구성과 저항성

2.2.4 안료의 분류



Fig. 15. 안료의 분류

도료용 안료는 크게 무기안료와 유기안료로 구분되며 각각에 따라 다음과 같이 분 류된다.

(1) 무기안료

무기안료는 아연, 티탄, 납, 철, 동 등의 금속 화합물에서 생겨나며, 일반적으로 내후성, 내열성, 폐력은 우수하지만 색의 선명함(채도), 투명성이 유기안료에 미치지 못한다. 또한 환경적인 관점에서 카드뮴, 크롬과 같은 유해한 중금속을 포함하는 안 료는 사용하고 있지 않다.

무기안료는 열과 빛에 안정하고 유기안료보다 저렴하다. 덧붙이면 그들은 부식방 지안료나 방청안료 같은 특수한 안료로 쓰이기도 하고 흑색안료와 백색안료로 쓰이 기도 한다.

이산화 티탄과 같은 흰색 안료는 현재로썬 가장 중요한 안료로 알려져 있다. 불 투명성과 착색력이 강한 안료이다. 안료 사용량을 줄이고 높은 은폐력과 함께 불투 명 필름을 만드는데 사용되어진다. 이러한 점들로 인해 페인트의 탄력성과 내구성 이 강화되었다.

무기 안료의 분류는 다음과 같다.

a. 산화물: 이산화티탄, 아연화(산화아연), 산화크롬, 코발트 블루

b. 수산화물: 알루미나백, 산화철황, 빌리디안

c. 규산염: 화이트 카몬, 클레이, 탈크, 군청

d. 크롬산염: 황염, 몰리브데이트 오렌지, 징크로데이트, 스트론튬크로메이트

e. 황산염: 침강성 황산바륨, 베어라이트

f. 탄산염: 탄산칼슘

g. 기타: 페로시안화물(감청), 인산염(망간바이올렛), 탄소(카본블랙)

(2) 유기안료

유기합성에 의하여 제조된 것이 주종을 이루고 있으며, 물에 녹지 않는 염료 그 자체라고 할 수도 있다.

유기안료에서는 공액계에서 비국소전자가 흡수한 빛 에너지에 의해 색이 만들어 진다. 전자들은 모든 빛의 파장을 흡수하지 않기 때문에 그냥 통과되는 주파수도 있다. 이렇게 그냥 통과되는 주파수의 색을 우리가 보게 되므로, 안료가 흡수한 주 파수의 색과 우리가 보는 색은 서로 반대되는 색이가. 가시광선을 흡수하는 기능 그룹을 발색단이라고 말하며 널리 알려진 기능 그룹으로는: -N=N-, -C=C-, -C=O. -C=S. -C=NH, -N=O, -NO₂ 유기 안료의 분류는 다음과 같다.

- a. 염료계 안료: 로더민레이크, 메틸바이올렛레이크
- 염기성 안료: 로더민레이크, 메틸바이올렛레이크
- 산성안료: 키놀린 옐로우레이크
- 건염안료: 말라카이크 그린레이크
- 매염안료: 알리자린레이크
- b. 아조계 안료
- 용성아조: 카민 6B, 레이크레드 C
- 불용성 아조: 디아조옐로우, 레이크레드 4R

Table 1. 유/무기 안료들의 일반적인 성질

		A /
안료 성질	무기 안료	유기 안료
색상	약간 탁함	밝음
은페력	높다	상대적으로 낮다
착색력	낮다	높다
용제안정성	ゆす	나쁘 것부터 좋은 것까지
(Bleed Resistance)	0	
화학적 저항성	변화 심함	변화 심함
열 저항력	양호	변화 심함
내구력	ণ্ট ই	변화 심함
가격	상대적으로 저가	고가

2.2.5 안료의 성질

(1) 화학적 성질

용제에는 민감하다.

안료의 색상은 안료에 조사되는 400~700nm 가시광선의 여러 파장을 반사 또는 선 택적 흡수함에 의해 결정되어진다. 보통 색상으로 분류는 다음과 같다.

a. 흑색 안료: 입사된 광선의 거의 모든 파장 흡수

b. 백색 안료: 가시광선의 대부분 반사

안료들이 갖는 흡수와 반사특성이 각기 다른 이유는 안료 분자 내에서 전자들의 배열과 그들의 에너지와 진동수에 기인한다. 안료 분자에 의한 빛의 흡수는 전자들 을 여기하고, 분자 내에서 낮은 에너지인 E1의 궤도에서 높은 에너지인 E2로 전자 상승을 유도한다. 상승된 전자는 과잉 에너지가 일반적으로 열로서 사라지면서 낮 은 에너지로 돌아간다. 이에 대한 기본 공식은 다음과 같다.

⇒ dE=E2-E1=hc/ λ (h: Plank 상수, c: 광속, λ : 빛의 파장)

그러므로 안료 분자는 주어진 분자 종류의 특징과 에너지 차(De)에 의해 결정된 특정 파장에서 빛을 흡수하며 다른 파장들은 반사되며 이것이 안료의 색상을 결정 하게 되는 것이다.

안료의 은폐 성질은 기본적으로 그것의 화학적 성질에 의해 결정된다. 이 두 가지 현상이 도막에서 은폐효과를 나타내고, 착색 안료는 가시광선의 다른 영역에서 흡 수와 산란에 의해 다른 은폐효과를 갖게 되는 것이다.

무기안료는 일반적으로 가시광선에 대한 산란영역과 굴절률 차이에 기인하여 유기 안료보다 높은 은폐력을 갖는다.

안료의 화학적 성질은 열, 용체, 산 또는 알칼리와 다른 화학적 시약에 대한 기초 적인 저항성을 가진다.

안료에 따라 어떤 색상을 가지는지에 대한 간단한 예시는 다음과 같다. 단순 monoazo안료들(적색, 오렌지, 황색): 양호한 내산성과 내구력을 갖지만 열과 a. Prussian Blue: 산에 안정하고 알칼리에 서는 Brown Ferric Hydroxide로 색 상을 잃는다.

b. Ultramarine Blue: 산에 민감하고 색상을 잃는다.

c. Phthalocyanine Blue: 여기 조건에서는 안정하다.

(2) 결정구조

안료는 기본적으로 결정 또는 비결정이다. 또한 어떤 물질들은 열 개의 다른 결정 현채로 존재가 가능한데, 이러한 것은 다 결정물질로 알려졌다. 이들은 일반적으로 타 결정구조와 화합하여 다른 성질들을 갖는다.

타 결정 안료로는 Phthalocyanine Blue, Quinacridone, Lead chromate, Titanium dioxide등이 있다.

안료 제조의 현대적 기술은 특정 색상과 기능상의 이익을 얻기 위해 안료 생산자 들이 결정형태와 크기를 조절하는 것을 가능하게 한다.

(3) 입자형태

착색입자들의 1차적 형태는 안료의 제조 환경에 의해 결정된다. 1차 입자의 안료 형태로 구형, 불규칙한 구형, 육면체, 침상, 엷은 판상으로 구분된다. 그러나 일반적 으로 사용자들에게는 Aggregate 혹은 Agglometerate상태로 공급된다.

(4) 입자크기와 입자분포

안료의 입자크기는 보통 널리 쓰이는 방법으로서, 1차 안료입자를 구형으로 간주 하여 표준 직경으로 표현한다. 안료 크기의 다음과 같다.

- a. 유기 안료: 0.1~100µm,
- b. 무기안료들: 0.1~500µm,
- c. Carbon Black: 0.01~0.08µm,

d. Titanium dioxide:0.02~0.24µm(평균입자크기: 0.23µm),

e. 체질안료 500µm의 거친 것으로 미세한 것(용융Silica)까지 범위가 넓음

흡유량(Oil Absorption)은 안료 100g을 산이 정제된 Linseed Oil로서 Paste를 만드 는데 소요되는 Linseed Oil 무게로 정의. 흡유량은 주로 입자 크기 분포에 의지되는 데, 비록 Paste상태의 내부 안료가 Aggregation상태에 머문다 하여도 안료들의 충 진도, Oil에 대한 습윤성의 평가를 할 수 있음으로 해서 중요한 인자로 작용한다. 안료의 입자크기는 도료의 기본물성에 직접적인 영향을 준다.

이와 같은 영향에 대한 자세한 설명은 아래와 같다.

- a. 은폐성질에 의한 영향: 백색안료는 산란을 잘 시킬 수 있는 적정크기(0.25µm)
 로 입자들의 크기를 축소하고, 착색안료의 경우 산란과 흡수를 고려하여 은 페를 이한 입자크기를 축소한다.
- b. 색감에 대한 영향: 이러한 현상은 구형 입자의 Iron Oxide Red에서 가장 극 적으로 나타난다.
 - · 0.09~0.12µm: 황미가 있는 적색 · 0.17~0.70µm: 청미가 있는 적색
- c. 착색력에 대한 영향: 미세한 입자인 유기안료는 높은 착색력을 갖고 안료에 따라 변화가 심함
- d. 도막 광택에 대한 영향: 높은 광택을 얻기 위해서는 안료 입자크기가 0.3µm
 를 넘지 않아야 함
- e. 저분자량인 특정 안료들의 내구성

Table 2. Acrylamide Yellows(Pigment Yellow 1 or 3)에서 1차 입자의 크기에 따른 비교

구분	큰 입자	작은 입자
착색력	낮다	높다
은폐력	높다	낮다
빛 안정성	높다	낮다

(5) 안료 표면성질과 안료 입자의 coatings

안료 입자들의 표면성질은 가장 중요한 물성으로 안료의 극성은 Alkyds, Polyesters, Acrylics,와의 친화력을 관장하며, 더 나아가서 용제들의 기능 수행, 수 용성 용액들과 도막형성 물질들의 분산에도 관여한다. 이것은 안료들이 어떻게 쉽 게 응집된 상태에서 깨뜨려지고, 분산에 영향을 주며, 액체도료의 안정성에 어떤 영 향을 미치는지 결정한다.

안료의 표면처리는 안료의 기능을 바꾸기 위해서 또는 안료 제조를 쉽게 하기 위 해 첨가하는 물질에 따른 부수효과에 의해서 수정되어 진다. 첨가 되는 부수 효과 에 따른 변화되는 안료의 기능에 대한 예시는 다음과 같다.

- a. Lead Chromate Yellow와 Red: Alumina, Titanium dioxide, Silica or Metal Phosphate로Coating → 내열성, 내광성, 내화학성 증가
- b. Titanium dioxide: Alumina, Silica or Fatty acid, Amines로 Coating → 주 어진 도료 형에서의 분산도, 은폐와 착색력, 내구성(광택유지력, 내 Chalking, 색상유지력), 도막 고착물(Binder)의 보호성 증가

(6) 굴절률

물질의 굴절률은 안료의 기능 수행에 있어서 중요한 인자이다. 안료와 안료가 분 산되는 매개체의 굴절률 차가 크면 은폐효과는 상대적으로 크게 나타난다. 아래 표 에 나타난 주요한 몇 가지 백색과 체질안료들의 굴절률에서 Titanium dioxide는 Zinc oxide보다 높은 은폐력을 부여하고 Talc와 탄산칼슘은 도장 후에는 거의 투명 해진다.

가장 높은 굴절률을 갖는 Rutile Titanium dioxide는 빛의 산란이 양호한 0.25µm로 제조가 가능하여 이들의 조합에 의해 강화된 은폐력을 얻는다.

유색안료는 비흡착(공기중)에서 안요 자체의 굴절률 또는 색상에 따른 가시광선의 높은 굴절 부분이 은폐 물질로서의 수행에 영향을 준다.

영향을 받는 가장 일반적인 예시는 다음과 같다.

인자가 유사한 Pigment Yellow 1(Acrylamide Yellow)은 Pigment Yellow 34(Lead
Chromate Yellow)보다 은폐가 낮다.

물질	굴절률	물질	굴절률	물질	굴절률
공기	1.00	탄산칼슘	1.58	Lithopone	
				20L(Zinc	1.84
				sulphide/	
				Barium	
				Sulphate)	
물	1.33	Chios Clay	s Clay ninium 1.55 cate)		
		(Aluminium		Zinc oxide 2.01	2.01
		Silicate)			
도마청서묘기		Talc (Megnesiu m Silicate)	1.55	Zinc sulphide	2.37
노막영성물실	1.4 1.0	Barytes	Barytes (Barium 1.54 Sulphate)	Titanium	2.55
		(Barium		dioxide	
				Anatase	2.76
		Sulphate)		Rutile	
		a	191		

Table 3. 백색안료와 체질안료의 굴절표 비교표

2.2.6 안료의 종류별 특성

(1) 부식방지용 안료

몇몇 안료들은 프라이머에 쓰이기도 하는데 이는 금속/프라이머의 접촉면에서 금 속이 부식 반응을 억제하게끔 하기 위해서이다. 위와 같은 역할을 하는 광명단과 크롬화 아연 안료는 수년간 사용되어왔지만 오늘날에는 건강과 환경상의 이유로 많 이 쓰이지 않고 있다. 광명단: 방청 프라이머로서 가장 널리 사용되었던 장우성 기반의 도료, 건조 가 느리고 심각한 독성문제로 드물게 해양업계에서 사용하는 것을 제외하면 사용이 금 지되어있다. 광명단은 산화철과 철 제품에 납을 기반으로 한 부식 방지 페인트의 기반이 되는 철 원소가 만났을 때 불용성 철(Ⅱ)과 철(Ⅲ)납산염을 형성. 하지만 광 명단의 독성물질 때문에 현재는 사용이 제한되어있다. [Plumbate:Pb(Ⅱ)₂Pb(Ⅳ)O₄] Zinc chromate: 물에 부분적으로 용해되는 징크 클로메이트는 안료로써 우수한 방청 효과를 지녔으며 수년간 널리 사용되어 왔다. 'zinc chromate red oxide primer'는 건축용 프라이머로 가장 선호되는 것중의 하나이다. 이것들은 비철금속의

세정 또는 에치 프라이머로 널리 사용되어 왔다. [2Cr⁶⁺ + 2Fe + 6OH⁻ → 2Cr³⁺ + Fe₂O₃(hard, protective coating) + 3H₂O]

인산아연 염: 다른 안료들과 함께 독성문제 때문에 사용이 제한되는 대표적 방청 안료이다. 인산아연염은 아주 살짝 물에 용해된다. 물속에서 가수분해되어 아연 이 온과 인산 이온을 생성한다. 인산아연은 철을 인산화하여 양극 억제제 역할을 하고 아연 이온은 음극 억제제 역할을 한다.



Passive Film Surface of steel beneath inhibitive primer is comprised of a passive layer which prevents metal ions from entering electrolyte.

Fig. 16. 도막에서의 안료의 역할

(2) 체질 안료

체질안료(Filler)는 색상에는 영향을 주지 않으나 도료의 점성조정, 소형분의 조정, 물성의 보강 들을 위해 사용되는 보조안료의 일종이다.

Table 4. 체질안료의 분류와 특징

화학 조성별	Filler		
SiO₂로 이루어진 것	규석, 규조토		
수산화물로 이루어진 것	소석회, 수활성, 수산화 알루미늄, 염기성탄산마그네슘		
탄산염으로 이루어진 것	탄삼칼슘, 돌로마이트, 탄산마그네슘, 탄산아연, 탄산바륨, 하이드로탈사이트		
황산염으로 이루어 진 것	황산칼슘, 석고, 황산바륨, 석고섬유		
규산염과 알루미나를 가지는 것	클레이, 마이카, 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 활석백토, 이모도라이트, 세리사이트, 유리섬유, 그라스비스, 시리카계발륜, 녹니석		
규산염을 가지는 것	상기 Filter이외의 슈산칼칼슘(윌라스토나이트), 세피오라이트, 탈크		
MgO을 가지는 것	탈크, 세피오라이트, 흑운모, 금은모, 수활석, 녹니스		
CaO를 가지는 것	생석회(산화칼슘), 소석회(수산화 칼슘), 규회석, 탄산칼슘, 돌로마이트		
K ₂ O를 가지는 것	견운모, 운모류, 카라장석		
Fe ₂ O ₃ 를 함유하는 것	녹니스, 산화철		
유기물로 이루어진 것	테프론분, 목분, 펄프, 고무분, 아라미드등 섬유		

(3) 색상안료

안료의 대표적 기능인 색상을 내는 안료는 색상 Imdex 분류내에서 보통명 또는 상품명으로 분류된다.

그 외에도 광휘성안료, Aluminum Pigment (Silver 안료)등이 있다. [10]

안료	형태	
Cl pigment White 6	Titanium Dioxide	
Cl pigment Red 101	Red Iron Oxide	
Cl pigment Yellow 42	Yellow Iron Oxide	
Cl pigment Blue 15,15:1, 15:3, 15:4	Copper Phthalocyanine	
Cl pigment Red 40:1	Monoazo, Lithol Red(Barium salt of acid	
CI pignient Ked 49.1	azo dye) 주로 인쇄 잉크에서 사용	
	Monoazo, 주로 인쇄 잉크에서 사용하는	
Cl pigment rED 57:1 Metal	Lithol Rubine Tonor (Calcium salt of acid	
0	azo dye)	
41 -	III III	
6		

Table 5. 색상안료의 종류와 형태

2.3 유기 도막의 방식 특성

유기 도막은 부식으로부터 금속 소지를 보호하는 목적으로 사용되고 있다. 일반적 으로 유기도막은 폭로되는 부식 환경이나 그에 따라 요구되는 방식조건에 따라 달 라지지만 기본적으로 유기도막의 방식성능은 도막을 구성하는 성분들의 물리화학적 물성에 의존하게 된다. 따라서 유기도막을 구성하는 성분을 요약하여 설명하면 다 음과 같다[11]. (1) 수지 (Resin)

수지는 고분자막을 형성하는 기질로서 밀도와 조성에 의해서 부식인자의 침투성, 화학적 저항성 그리고 자외선에 대한 저항성 등을 결정되게 된다. 도막의 형성은 도장 후 물리적 경화, 화학적 경화 또는 양쪽의 작용에 의해서 이루어진다. 물리적으로 건조되는 도료의 경우는 미립화된 수지입지가 금속소지에 도장 공정을 통하여 도막을 형성시킨다. 도장 후 도막형성 방법은 자연건조 및 가열건조와 화학 적인 반응을 통한 경화, 즉 산화경화제 및 축합 중합에 의해서 형성되는 두 가지 방법에 의해서 이루어지고 있다.

(2) 안료 (Pigment)

안료는 도막에 색의 부여하는 역할 및 방식 특성을 향상시키기 위한 목적으로 첨 가되며 특히, 방식 안료의 경우는 금속소지에서 발생하는 부식을 억제하는 역할을 한다. 이들 안료는 도막 내에서 서서히 용해하여 희생 양극으로 작용하거나 부동태 화하여 금속소지에 보호피막을 형성시키는 역할을 한다. 장벽용 안료의 경우는 금 속소지에 흡착하여 금속소지의 부식 활성 면적을 감소시키며, 이온의 이동에 장벽 역할을 한다. 희생양극으로 작용하는 안료는 주로 금속 입자로 구성되어 있으며, 이 들 안료가 부식 환경에 노출되면 선택적으로 부식되어 금속소지를 음극 보호하는 작용을 한다. 또한 부동태피막을 형성하는 안료는 폭로된 금속 소지의 산화막을 안 정화시키는 작용을 한다.

(3) 용제(Solvent)

용제는 도료의 점도를 조절하여 도료를 균일한 혼합물로 만드는 역할을 하며 또 한 도막 형성 시 증발되면서 연속된 도막을 얻게 한다.

위와 같은 성분들로 이루어진 도료가 금속소지에 적용될 때 유기도막은 일반적인 대기환경에서부터 강한 부식 환경에 이르기까지 넓은 범위의 부식 환경에서 오랜 기간 동안 철강구조물을 보호하기 위한 목적으로 사용되고 있다. 도막은 그 자체가 구조적 강도의 역할은 할 수 없지만, 구조물의 강도유지 및 유지관리 작용을 한다. 다시 말해 도막은 구조물을 산소, 수분, 염분, 가스 및 대기 오염물들로부터 금속을 보호하는 작용을 한다. 이러한 개념은 부식전류의 차단 또는 부식인자에 대한 장벽 효과라고도 정의된다. 유기도막에 의한 금속 구조물 방식 원리는 3가지로 정리해 볼 수 있다[12].

첫째. 유기도막은 폭로된 부식 환경으로부터 금속소지를 격리시키는 물리적 장벽 기능을 수행한다. 즉 부식반응을 야기하는 물과 산소, 이온과 같은 부식인자들의 침 입을 일차적으로 차단함으로써 금속소지의 부식반응을 억제시킨다. 그러나 현실적 으로 유기도막이 금속소지와 부식 환경을 완벽히 차단시키는 것은 불가능하다. 이 는 실제 적용되는 유기도막이 아무리 두꺼워도 수백 µm정도이고 도막 내에 형성되 는 미세모세관이나 기공을 통해 부분적으로 부식인자들이 침투하기 때문이다. 따라 서 이런 유기도막의 제한적인 장벽특성은 노화가 진행됨에 따라 더욱 감소하게 된 다.

둘째, 도막 내의 방청안료나 부식억제제를 통해 부식으로부터 금속소지를 보호하 는 기능이다. 이는 도막의 장벽특성이 감소함에 따라 도막내로 부식인자들이 다소 침투하여도 부식반응 진행을 억제하거나 침투한 부식인자와 반응하여 부동태 피막 을 형성함으로써 장벽특성의 감소를 보완해주는 역할을 한다. 그리고 희생양극을 이용한 방식기구에서 zinc rich paint의 경우 아연은 철보다 전기화학적으로 이온화 경향이 큰 금속이므로 도막 내로 부식인자가 침투될 때 zinc rich 도막내의 아연 분 말 상호간 또는 아연분말과 금속소지면 사이에 전지가 형성되고 아연이 희생양극으 로 작용하여 아연에서 소지금속면으로 방식전류가 흐르는 기구가 형성되어 금속소 지를 부식으로부터 보호한다. 또한 발생된 부식생성물 층은 부식인자의 침투에 대 한 차단기능과 더불어 화학적 부식억제 기능도 가지고 있어 방식효과가 증대된다.

셋째, 금속소지와 도막의 우수한 접착력에 의한 방식기구를 제공한다. 이는 도막 과 금속소지 계면에 존재하는 오염물의 의해 도막이 반투막으로 작용하여 외부로부 터 부식인자들이 침투할 때 계면에서 blister가 발생하는 것과 전기화학적 반응에 의해 산소농담전지가 발생하게 되고 이로 인하여 양극부위의 부식반응이 촉진됨에 따라 상대적으로 음극부위에서 발생하는 blister 등 계면에서 일어나는 도막의 노화 에 지대한 영향을 미치며 이를 방지하고자 도막과 금속소지 사이에 우수한 접착력 이 요구된다.





Fig. 18. 방청 코팅

2.4 음극방식

Zinc-rich paint의 원리는 음극방식의 개념으로 설명할 수 있다. 금속소지의 음극 방식과정을 이해하기 위해서는 먼저 금속의 부식반응에 대한 기본적인 이해가 필요 하다. 침지환경에서 금속의 부식반응에 대해 간단히 살펴보면 두 이종금속이 해수 와 같은 전해질 내에 침지 되어 전기적으로 접촉하고 있을 때 이 계는 부식반응에 필요한 4가지 요건 (즉, 양극, 음극, 전자전도체, 이온전도체)이 모두 만족하는 상태 가 된다. 그 다음, 두 금속의 이온화 경향에 의해 한 금속 (양극)에서 다른 금속 (음 극)으로 전기적 흐름이 발생하게 되며 이러한 전기적 흐름은 이온화경향성이 큰 금 속 (양극)의 내부 전하 균형을 파괴하고 결국 이온화경향성이 큰 금속(양극)의 표면 에서 금속 이온이 전해질용액 속으로 용출되는 부식반응을 야기한다. 이런 일련의 부식반응에서 음극방식은 외부 전원에서 음극 전류를 공급하거나, 부식이 일어나는 금속보다 더 큰 이온화 경향성을 가지는 금속의 희생양극 반응을 이용하는 두 가지 방법이 있다. 금속을 음극방식을 하기 위해서 금속 표면으로부터 금속이온이 용출 되지 못하도록 금속은 충분한 negative charge를 유지되어야 한다. 일반적으로 강판 이 해수 중에서 음극보호가 되고 있을 때 참조전극 Ag/AgCl로, 강판의 전위가 -800mV이하로 유지되어야 한다[13]. 따라서 강판의 부식전위가 약 -600mV라고 했 을 때, 강판의 전위를 -200~300mV 정도 아래로 이동시킴으로써 적합한 음극방식 전위를 달성 할 수 있다.



Fig. 19. 다른 전위에서 금속 부식 (1 volt=1000mV)



3. 실험방법

3.1 시험편 제작

지름 35mm × 높이 10mm인 패트리 디쉬에 0.5g의 동일한 양으로 총 60개의 아연 을 소분한다.

시험편 제작에 사용된 아연 입자의 시험성적서는 아래 표에 나타내었다.

	Test Items	Specifications	UNIT	Test Methods	Test Results
1	APPEARANCE	Grey Powder		VISUAL	
2	MOISTURE	Max. 0.05	%	ASTM D 521	0.001
3	PARTICLE SIZE	6.0-9.0	μ	PSA	4.75(d <50)
4	SIEVE RESIDUE 100 MESH 200 MESH 325 MESH	NIL NIL Max. 0.03	%	ASTM D 521	
5	METALLIC ZINC	Min. 0.03	%	ASTM D 521	96.25
6	TOTAL ZINC	Min. 99	%	ASTM D 521	99.32
7	Pb	Max. 0.1	%	ASTM D 521	0.0055
8	Fe	Max. 0.02	%	ASTM D 521	0.0005
9	Cd	Max. 0.01	%	ASTM D 521	0.0003
10	Cl	Max. 0.01	%	ASTM D 521	0.0002
11	ZnO	Max. 4.0	%	ASTM D 521	3.07
13	SP/GR	7.0 - 7.2		ASTM D 153	7.06

Table 6. GRADE : ZD-46(4.0~ 6.0µm) 제품 시험 성적서

3.2 가속노화시험

3.2.1 염수분무 시험

ASTM B 117(Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus)에 준하여 해양환경을 모사하기 위하여 염수분무시험을 진행하였다. 염수분무시험은 해양대기 환경 에 노출되는 도막의 방식성능을 평가하는데 가장 널리 이용되는 시험법으로, 패트리 디 쉬에 소분하여 준비해둔 시험편은 chamber내에서 연속적으로 습윤한 salt fog환경에 노 출된다. 시험에 사용되는 salt fog용액은 5% NaCl용액이며 chamber내 온도는 35℃로 유 지된다. 본 연구에서는 총 30일 간의 염수분무시험을 진행하였다(Fig 20).



Fig. 20. (a) 염수분무실험 장비, (b) 시편

3.2.2 증류수 노출시험

미리 패트리 디쉬에 소분하여 준비해둔 시험편을 상온(약 25℃)의 증류수에 노출하는 시험을 진행하였다. 노출시험은 방식성능을 평가하는데 일반적으로 이용되는 시험법이 고 용액으로 상온의 증류수를 사용하여 아연 입자 내부에 수분이 침투하여 표면의 산화 가 일어나고 나아가서 입자 내부까지 수분이 침투했는지를 관찰하였다. 본 연구에서는 총 30일 간의 증류수 노출시험을 진행하였다(Fig 21).



Fig. 21. (a) 중류수 제조기, (b) 침지시편

3.3 주사전자현미경 분석

사용된 Zinc dust의 형상 및 크기와 제작 시편의 표면을 관찰하기 위해 주사전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) 분석을 하였으며, 사용한 측정 장비는 TESCAN(Czech) 社의 VEGA II LSU이다.



Fig. 22. SEM 장비

3.4 Auriga CrossBeam

Auriga CrossBeam은 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용한 분석 장비이다. 이 장비는 관찰하고자 하는 물질을 3D영상으로 보여준다. 분석 할 수 있는 물질의 범위는 전도성 물질과 비전도성 물질까지 모두 가능하다. 다양한 물질을 분석하기 위해서 FIB(Foused Ion Beam), GIS(Gas Injection System), EsB(Energy Selective Backscatter), CC(Compensation System)와 같은 추가 장비를 갖추고 있다. Auriga CrossBeam의 구성성분은 6-axes monitorised high precision super-eucentric stage, dry pumping system(C- type), auto-pendulum damping system, Auriga specimen camber(15 accessory ports 포 함), dual joystick stage controller, SCM(specimen current monitor), in-lens SE-detector, chamber SE-detector, two IR-CCD cameras이다. 사용하기에 쉽고 유용하게 장비를 가동시키기 위해서 다양한 소프트웨어 옵션을 사용하게 되는데 작 동 시스템으로는 윈도우 XP를 사용하는 32bit 컴퓨터 시스템을 운영한다.



Fig. 23. Auriga CrossBeam 장비

Performance			
	Basic unit		
Resolution	Electron-Beam	1.0nm @ 15kV 1.9nm @ 1kV (optical working distance)	
	FIB-Upgrade	cobra column: <2.5nm @ 30kV cobra column: <7.0nm @ 30kV	
Acceleration Voltage	Range	0.1 - 30kV(SEM) 1 - 30kV(FIB Upgrade)	
	Adjustment	Continuously variable in 10 Volt steps(SEM)	
Probe Current	Range	4pA to 20nA(SEM with integrated HC-DoF-module)(80nA optional) 1pA to 50nA(FIB Upgrade)	
0	Range	12x - 1,00,000x (SEM) 300x - 500,000x(FIB Upgrade)	
	Adjustment	Continuously variable in either coarse or fine modes	
	Pre-sets	Selectable from a user definable table	
Magnification	Auto-compens ation	Magnification is precisely correcte automatically for changes in workin distance or acceleration voltage	
	calibration	Display magnification is precisely corrected for changes in hard copy output device	

Table 7. Performance of Auriga CrossBeam

Electron Optics				
Electron Source	Filament	Scottky field emitter		
	Alignment	Two stage electromagnetic emitter alignment utilizing emission imaging mode		
	Automatic Emiiter	Safe controlled run-up of the target		
	Run-up	emitter conditions		
	Indicators	Satus information to indicate al emitter parameters		
	GNAT	Patented GEMINI electronmagnetic /		
/	Туре	electrostatics objective lens system(68°		
Lens Control		conical final-lens) with water cooling		
2		for best thermal stability and		
	5	reproducibility		
	E 14 3	CH OL IN Y		

Table 8. Electron Optics of Auriga CrossBeam

4. 결과 및 고찰

4.1 아연 입자 증류수 침지시간에 따른 SEM 비교

상온(약 25℃)으로 유지되는 항온기에 500ml 비커에 적당한 양의 아연 입자를 넣고 아연 입자가 충분히 침지 될 수 있는 양의 증류수를 넣어 전반적으로 균일하게 섞 이도록 마그네틱 교반기에서 교반을 시킨다. 이 후 시간대 별로 일정량의 아연 입 자를 채취해서 감압여과기를 이용해 최대한 증류수를 제거하고 건조 후 SEM으로 입자 표면을 확인하였다.

증류수에 노출하는 실험이었기 때문에 다른 부식인자에 의한 산화는 극히 제한되 어있다. 따라서 CF와 같은 염수에 의한 산화물은 관찰되지 않고 수분, 공기 중에 존재하는 인자와 반응을 하여 생긴 ZnO, Zn(OH₂), xZn(OH₂), ZnCO₃와 같은 산화 물을 관찰 할 수 있다. 초기에 생성된 산화물은 아연의 구형을 유지하면서 아연 표 면에서만 산화물이 축적되는 형태를 나타내었으나 점차적으로 산화가 진행되어 가 면서 아연 입자의 구형이 무너지고 산화물에 의한 응집현상을 관찰 할 수 있었다. White rust를 SEM으로 관찰한 사진을 보면 아연의 구형은 관찰 할 수 없었고 산 화물들에 의해 응집되어 하나의 덩어리와 같은 형태를 나타낸다.

결과적으로 아연의 산화물인 white rust의 생성으로 산화되는 시간을 확인할 수 있었다. 아연 입자 표면에 생성되는 부식생성물로 인하여 입자의 원형을 유지하지 못하는 시간은 약 168시간부터 이며, 300시간이 지나면서 white rust와 일치하는 현 상을 관찰할 수 있다.







Fig. 24. 증류수에 침지한 아연 입자 표면 SEM 사진



4.2 증류수 침지시간에 따른 FIB-Cross section 관찰(담수환경)

Fig. 25는 증류수에 침지한 아연 입자를 시간대 별 FIB-Cross section로 관찰한 현상을 나타내었다. 아연 표면에 가까울수록 산소의 함량이 많고 내부로 들어갈수 록 산소의 함량이 적은 것을 알 할 수 있었다. 이는 부식인자들에 의해 표면에서 내부로 그 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그리고 시간이 경과됨에 따라 아연의 산소함량이 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 26에서 완전한 일직선의 그래프가 나 타나지 않는 것은 아연 입자마다 환경에 노출되는 정도가 다르기 때문인 것으로 생 각된다.

아연이 증류수에 노출 되었을 때 예상 반응식은 다음과 같다.

Zn(metal) + H₂O → Zn²⁺ + 2e⁻ (아연의 일반적인 산화반응)

 $Zn + O_2 \rightarrow ZnO + \frac{1}{2}O$ $Zn + 2H_2O \rightarrow Zn(OH_2) + H_2$ $xZn + 2xH_2O \rightarrow xZn(OH_2) + xH_2$ $Zn + 2H_2O + CO_2 \rightarrow ZnCO_3 + H_2 [10]$

증류수에 노출된 경우 시간이 지남에 따라 ZnCO₃ · xZn(OH₂)와 같은 용해성이 있는 산화물이 생성된다. 이 산화물의 경우 도막을 강화시키고 pin hole들을 채워주 는 즉, cementation 현상이 발생하게 된다. 따라서 초기의 다공성을 메워주어 조밀 한 구조를 나타나게 되고 산화물 간의 물리적 반응에 의해 우수한 방식성능을 가지 는 보호피막의 작용을 한다.[11] 또한 ZnO, Zn(OH₂)과 같은 산화물은 활성적인 부 식 보호 안료로 작용한다. 4.3에서 언급될 부식을 촉진시키는 CI 이온을 막아주는. ZnCl₂ · 4Zn(OH₂)와 같은 생성물은 CI 주변을 수화시킴으로 부식인자의 활동을 화 학적 반응에 의해 지연시켜준다.[12]

















DAY

Fig. 26. 증류수에 침지한 아연 입자 FIB-Cross section 후 단면 위치별 산소함량

4.3 염수 침지 후 시간에 따른 FIB-Cross section 관찰(해양환경)

Fig 28은 5% NaCl에 침지한 아연 입자 FIB-Cross section의 사진을 나타내었고, Fig 29는 5% NaCl에 침지한 아연 입자 FIB-Cross section 후 단면 위치별 산소함 량의 변화를 나타내었다.

전체적으로 시간이 경과할수록 아연 입자표면의 산소함량이 증가하는 것을 보아 아연 입자의 산화가 진행되고 있음을 알 수 있었다.

4.2에서와 같이 아연 입자의 산화물에 인해 cementation이 발생하게 되고[13] 그로 인해 부식인자의 침투가 응집된 아연 입자마다 동일하게 작용 할 수 없었기 때문으 로 생각된다.

NaCl에 노출된 아연 입자의 예상반응식은 아래와 같다.

NaCl 용액의 chemical potential이 증류수보다 낮아서 상대적으로 시편의 chemical potential이 높아지게 된다. 이는 화학적으로 상태가 불안정해짐을 의미하고 화학적 으로 안정해지기 위해서 chemical potential이 낮은 쪽으로 반응을 진행한다. 따라서 5%의 NaCl에서 증류수보다 산화가 빨리 진행된다.

용액 속에 존재하는 아연이온은 다른 이온(O, CI, CO₂)들과 반응해서 불용성의 앙 금을 생성하게 되어 산화가 진행되는 주변의 아연 입자들과 함께 응집현상을 나타 낸다.





<증류수 노출>

<0.5% NaCl 노출>













Fig. 28. 5% NaCl에 침지한 아연 입자 FIB-Cross section



Fig. 29. 5% NaCl에 침지한 아연 입자 FIB-Cross section 후 단면 위치별



5. 결론

본 연구에서 아연 입자가 환경(증류수와 5% NaCl 용액)에 따른 부식생성거동 확 인한 결과는 다음과 같다.

- (1) 아연 입자를 상온에서 증류수에 침지시킨 결과 약 300시간이 지난 후부터 아연
 산화물인 white rust가 발생하는 것을 알 수 있었다.
- (2) 증류수와 5% NaCl에 노출시킨 아연 입자 모두 시간이 지남에 따라 산소함량이
 증가하는 경향을 보이고 5% NaCl에 노출되었을 때 약 500시간일 때 30배정도
 산소함량이 증가한다.
- (3) 5% NaCl에 노출한 경우 약 500시간이 경과하였을 때 아연 부식생성물의 산소 함량은 white rust의 산소함량과 유사해진다.

AT IN

References

- [1] 정헌석, 이희동, 안우영, 임준혁, Applied Chemistry, Vol. 14, No. 1, May 2010, 29-32
- [2] R. Romagnoli, B. del Amo, V.F. Vetere, L.S. Hemandez, Progress in Organic Coating, 33 (1998) 28–35
- [3] Andrea kalendova, Progress in Organic Coating, 46 (2003) 324-332
- [4] 한탑기술사사무소, 금속의 부식(腐蝕)과 방식(防蝕), 2006, 50
- [5] International zinc association, Coatings-Zinc, www.zinc.org/coatings
- [6] [네이버 지식백과] 아연도금 (용어해설)
- [7] [네이버 지식백과]용융 아연도금 [Zinc Hot Dip Galvanizings, Hot Dip Galvanizing] (도금기술 용어사전, 2000. 6., 도서출판 노드미디어)
- [8] [네이버 지식백과]전기 아연 도금 [electrogalvanizing, 電氣亞鉛鍍金] (전기용어사전, 2011. 1. 10., 일진사)
- [9] International zinc association, Coatings-Zinc, www.zinc.org/coatings
- [10] DOOLIM robotics, 도료와 도장기술 I, 도료이론 chapter 02, 92-103
- [11] J.R. Davis, CORROSION : Understanding the Basics, (2006) 363-405
- [12] H. Leidheiser and W. Fuke, JOCCA (1987) 121
- [13] J.E.O. Mayne and D.J. Mills, J. Oil. Colour Chem. Assoc, 58 (1975) 155
- [14] Charles G.Munger and Louis D. vincent, Ph.D, Corrosion protection by Protective coationgs Second edition, 138
- [15] 한탑기술사사무소, 금속의 부식(腐蝕)과 방식(防蝕), 2006, 22
- [16] Bodo Muller and Ulrich Poth, Coatings formulation and Rechnical termsVolume 1 coatings formulation, 95
- [17] Bodo Muller and Ulrich Poth, Coatings formulation and Rechnical terms Volume 1 coatings formulation, 95
- [18] Charles G.Munger and Louis D. vincent, Ph.D, Corrosion protection by Protective coationgs Second edition, 136