



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

운모 상에 인산 아연이 도포된 고기능성  
방청안료의 합성 및 성능평가



2012年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

李 有 進

工學碩士 學位論文

운모 상에 인산 아연이 도포된 고기능성 방청안료의  
합성 및 성능평가

지도교수 이 근 대

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 제출함



2012년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

공 업 화 학 과

이 유 진

李有進의 工學碩士 學位論文을  
認准함

2012年 2月



主 審 工學博士 손 민 영 (印)

委 員 理學博士 문 명 준 (印)

委 員 工學博士 이 근 대 (印)

# 목 차

목 차 .....	i
List of Figures .....	iii
List of Tables .....	iv
Abstract .....	v
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이 론 .....	3
2.1 mica에 대한 일반적인 이론.....	3
2.2.부식 방지 메커니즘 .....	6
2.2.1 차폐막 효과 (Barrier Effect).....	6
2.2.2 차폐 안료 (Barrier Pigment Effect).....	6
2.2.3 부식성 안료 (Sacrificial Pigment).....	7
2.2.4 전색제 기능 보강 (Vehicle Enhancement).....	7
2.2.5 무기 방청 안료.....	7
2.2.6 배합에 따른 방청안료의 성능.....	17
2.3. 교류 임피던스 측정법 .....	18
2.3.1.교류 임피던스 이론.....	19
2.3.2.부식계의 등가회로.....	24
제 3 장 실 험 .....	26
3.1. 시 약 .....	26
3.1.1. Zinc phosphate coated mica의 합성.....	26
3.1.2. 수지 및 경화제.....	26
3.1.3. 시험편 제작.....	27

3.2 Zinc phosphate-coated mica 방청안료의 물성측정.....	28
<b>제 4 장 결 과 및 고 찰 .....</b>	<b>30</b>
4.1 Zinc phosphate coated mica의 합성결과.....	30
4.1.1 농도가 Zinc phosphate coated mica 합성에 미치는 영향...	31
4.1.2 반응종결 pH가 Zinc phosphate coated mica 합성에 미치는 영향.....	34
4.1.3 반응온도가 Zinc phosphate coated mica 합성에 미치는 영향.....	37
4.2 교류 임피던스 측정결과.....	39
4.2.1 온도에 따른 Zinc phosphate coated mica 교류임피던스 측정결과.....	44
<b>제 5 장 결 론 .....</b>	<b>48</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>49</b>
<b>감사의 글 .....</b>	<b>51</b>

## List of Figures

Figure 1. Schematic diagram of anti-corrosion coating formation	6
Figure 2. Barrier effect of flake type pigment	6
Figure 3. The typical corrosion cell	8
Figure 4. Schematic of frequency response analyzer	23
Figure 5. Zinc phosphate coated mica synthesis flow charts	26
Figure 6. Impedance cell	28
Figure 7. FE-SEM images of ZP/mica prepared using the solutions of 1.3M zinc nitrate and 1.4M phosphoric acid	31
Figure 8. EDAX data of ZP/mica prepared using the solutions of 1.3M zinc nitrate and 1.4M phosphoric acid	32
Figure 9. XRD data of ZP/mica prepared using the solutions of 1.3M zinc nitrate and 1.4M phosphoric acid	34
Figure 10. EDAX data ZP/mica prepared using the solutions of 1.3M zinc nitrate and 1.4M phosphoric acid, pH 5.0	35
Figure 11. XRD data of ZP, ZP/mica prepared at different temperatures and mica	37
Figure 12. EIS data of the coatings unpigmented and pigmented with mica and ZP/mica(initial)	39
Figure 13. EIS data of the coatings unpigmented and pigmented with mica and ZP/mica(1week)	40
Figure 14. EIS data of the coatings (including Dispersing agent)	41
Figure 15. EIS data of ZP/mica (10wt%)	42
Figure 16. EIS data of ZP/mica 1wt% (70°C)	44
Figure 17. EIS data of ZP/mica 5wt% (70°C)	45
Figure 18. EIS data of ZP/mica 10wt% (70°C)	46

## List of Tables

Table 1. Chemical composition of mica.....	4
Table 2. Properties of some pigment .....	6



# Preparation and evaluation of anticorrosive properties of zinc phosphate-coated mica pigment

Yu Jin Lee

Department of Industrial Chemistry, Graduate school  
Pukyong National University

## Abstract

Organic coatings are widely used to protect metal substrate from corrosion via the electrochemical mechanism or the barrier mechanism. In this work the anticorrosive behavior of zinc phosphate-coated mica (ZP/mica) pigment was studied. Zinc phosphate is one of the most commercially successful non-toxic inhibitive pigments used in paint formulations. And mica is widely used lamellar pigment for anticorrosive coating. In order to improve the protective action, the corrosion inhibition properties of zinc phosphates and mica were combined. The ZP/mica pigments were prepared by deposition of zinc phosphate on mica using zinc nitrate and phosphoric acid as starting materials for formation of zinc phosphate. The organic coatings were formulated using epoxy resin as binder and ZP/mica pigments and the pigment concentration ranged from 1 to 10%. The scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) techniques were used to observe the composition and morphology of the pigment. The corrosion inhibition performance of the pigments was monitored using electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS). It found that the anticorrosive performance of the ZP/mica pigment prepared at 70°C is the better

than that prepared at 20°C and it may be ascribed to the difference in chemical structure of zinc phosphate compounds prepared at different temperatures. During corrosion test, the impedance of coatings formulated with ZP/mica pigment prepared at 70°C increased with time. The inhibitive performance of coating was enhanced by increasing the pigment content.



## 1장 서론

유기 도막은 부식인자로부터 금속을 보호하는데 있어서, 기술적으로 경제적으로 많은 이점을 가지고 있다고 알려져 있다. 유기도막의 방청성은 주로 도막 내에 방청안료를 첨가하여 부식인자에 대해 장벽으로 작용하는 장벽효과와 관련이 있다. 과거에는 이런 방청안료로 Zinc chromate, 광명단, 납 등의 안료 등이 값이 저렴하고 그 성능이 좋아 주로 사용되어 왔다. 그러나 1990년대 이후로 이러한 방청안료가 유독하고 안전하지 않다는 사실이 알려짐에 따라 전 세계적으로 사용이 금지 되었다[1]. 따라서 기존의 방청안료를 대체할 안료에 대한 개발의 필요성이 대두되었다. 그 결과 1990년대 이후로, phosphate화합물, borate 화합물 등이 개발되어 현재도 보편적으로 사용되고 있다. 그 중에서도 zinc phosphate는 chromate와는 다른 친환경방청안료로써 가장 많이 알려져 사용되어 왔다[2~4]. 그러나 zinc phosphate를 포함해서 현재까지 주로 쓰이고 있는 대체 방청안료들은 기존의 방청안료에 비해서 고가이고 적용대상이 한정적이며 그 성능이 기존의 안료보다 우수하지 못하다. 예를 들어, Meta borate의 경우에는 가격이 아주 고가라서 방청보조제로만 사용이 되고 Aluminium phosphate는 소부식 탈리된 수분으로 인해서 표면에 기포가 생기는 문제점을 가지고 있다. 따라서 기존 대체안료들의 단점을 보완할 새로운 방청안료 개발이 필요하게 되었다. 기존 방청안료를 대체하기 위해서 여러 가지 연구가 진행되었는데 나노 복합체 체질안료를 개발하거나, 방청안료를 나노 사이즈로 줄이는 등의 연구가 현재 활발히 진행되고 있다[5].

본 연구에서는 체질안료로 사용되는 나노 mica에 대체 방청안료인 zinc phosphate를 코팅함으로써 소량 사용으로도 방청효과를 유지하는 방청

안료의 합성을 목표로 한다. Zinc phosphate가 코팅 된 Mica는 Mica와 Zinc nitrate, Phosphoric acid를 이용하여 다양한 조건하에서 코팅되었다. 물질의 특성은 XRD, SEM 등을 통해 분석하였고, 안료의 방청성능은 안료를 에폭시 수지에 배합하여 도막의 장벽특성 및 방청성능을 교류 임피던스법을 이용하여 평가하였다.

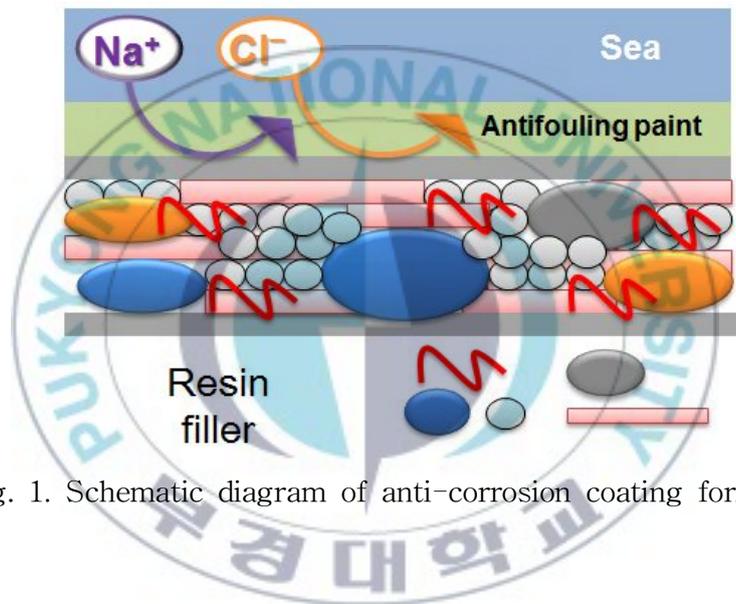


Fig. 1. Schematic diagram of anti-corrosion coating formation

## 제 2 장 이 론

### 2.1 mica에 대한 일반적인 이론

운모는 광물의 물리-화학적인 특성이 비슷한 종류의 group 이름이다. 이들 성질은 일반적으로 매우 얇은 판상과 매끄러움, 탄성력과 광택을 갖는 성질이 있다. 화학적으로는 potash를 포함한 aluminium orthosilicate계이고, hydrogen이나 magnesium 및 ferrous iron을 함유한다. Fluorine 은 매우 주요한 구성물질이다. 매우 적은 양의 ferric iron, sodium lithium이 함유되고 극소수의 rubidium과 cesium도 함유되며, 때때로 드물게 vanadium, barium, manganese, chromium 이 함유되기도 한다. 모든 운모들은 수분을 약 4~5% 함유하고 있다. 예로써 chlorite는 10~13%, vemuculite는 11~21%의 수분을 함유한다.

운모는 일반적으로 다음과 같은 두 그룹으로 분류된다. 첫째, 물리적 성질을 기준으로 백운모, 금운모, 흑운모, 견운모, 질석 이고 둘째, 화학적 화합물로 분류하면 함유상태에 따라 lepidolite, zinnwaldite(lithium), roscoelite(vanadium)이다. 이들 각종 운모에 대한 구성특성은 다음과 같으며, 표1은 이들 각종 운모의 화학조성을 나타내고 있다.

- ① Muscovite potash mica ( $H_2KAl_3CSiO_4$ )이며 potassium aluminum hydrogen의 silicate 복합체이며 때때로 sodium iron, magnesium, calcium fluorine이 치환된다.
- ② Phlogopite : amber mica, bronze mica, magnesium mica [ $(K, H)_3Mg_3Al(SiO_4)_3$ ]이며 magnesium, aluminium, potassium, hydrogen의 silicate 복합체이고, 때때로 iron, sodium, fluorine이 친

환한다.

- ③ Biotite : black mica, magnesium-iron mica[ $K_2H_2 \cdot 2(Mg, Fe)_2(Al, Fe)_2(SiO_4)_3$ ]이며 magnesium, iron, aluminum, potassium, hydrogen의 silicate 복합체이고, 역시 titanium, sodium fluorine이 치환된다.

앞에서 언급한 바와 같이, 상업화되는 운모는 Aluminum, potassium을 주성분으로 hydrogen, magnesium, iron, sodium, lithium과 fluorine을 함유하는 silicate 복합물이다. 이들의 성질은 완전히 쪼개지는 성질과 탄성력을 가지고 부드러우며, 용해하기 어렵고 일반적으로 얇은 운모는 투명체이나 두꺼운 것은 불투명체로 전기절연체로 쓰인다. 이들 운모의 물리적 특성으로는, 백운모는 모스 경도가 2~3 정도이고, 비중은 2.8~3.1, 용융점은 1250-1300℃이고 반사율은 1.561~1.594이며 색깔은 검정계통이다. 백운모에 열을 가했을 시 약 550℃에 전기적 특성 값은 변하며, 700℃에서 무수화현상이 일어나지만, 좋은 금운모는 약 1000℃까지 전기적 특성 값이나 무수화현상이 일어나지 않는다.

Table 1. Chemical composition of mica

	Muscovite, %	Phlogopite, %	Biotite, %
SiO <sub>2</sub>	45.40	39.66	34.67
TiO <sub>2</sub>	1.10	0.56	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.66	17.00	30.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.36	0.27	2.42
FeO	-	0.20	16.14
BaO	-	0.62	0.85
MgO	1.86	26.49	1.98
Na <sub>2</sub> O	1.41	0.60	1.67
K <sub>2</sub> O	8.33	9.97	7.55
H <sub>2</sub> O	5.46	2.99	4.64
F	0.69	2.24	0.28
Less O <sub>2</sub> equivalent of F	100.27	100.60	100.29
	0.29	0.94	0.12
	99.98	99.66	100.17

운모는 산출 형태에 따라 high-grade sheet mica(muscovite, phlogopite), low-grade sheet mica와 dry-ground mica로 나누며, 이를 특징적으로 구별할 수는 없으나, 이 모두가 산업적으로 쓰이는 곳이 다르다.

견운모의 용도는 다양하지만, 그 중에 대표적인 용도로서는 화장품용, 공업용, 용접봉용 및 기타 각종 안료 및 도료의 첨가제용으로 사용되고 있다. 화장품에 쓰이는 광물의 종류와 특성을 보면, 활석과 견운모가 주로 사용되며, 활석에서 견운모로 전환되고 있는 실정이며, 활석은 흡수율이 높아 보습성이 뛰어나나 습기로 인해 화장품의 색상에 변화를 주고, 미생물이 자라거나, 석면류 함유 확률이 견운모에 비해 높아 기피하고 있는 실정이다.

## 2-2 부식 방지 메커니즘

부식을 방지하기 위한 여러 가지 방법 중에서 도료를 사용함으로써 금속 표면을 보호하는 방법은 여러 가지가 있다. 다음은 그 중 다섯 가지 방법에 관한 내용이다.[3]

- 차폐막 효과 (Barrier Effect)
- 차폐 안료 (Barrier Pigment Effect)
- 부식성 안료 (Sacrificial Pigment)
- 전색제 기능 보강 (Vehicle Enhancement)
- 무기 방청 안료

### 2.2.1 차폐막 효과 (Barrier Effect)

공기, 습기, 또는 부식성 화학 물질이 금속 표면에 접촉하는 것을 방지하는 차단막을 형성하는 것으로 유기페인트, 금속도료, 락카 등이 이에 속한다.

### 2.2.2 차폐 안료 (Barrier Pigment Effect)

mica나 mica가 함유된 철 산화물 같은 얇은 편상 구조를 갖는 안료는 페인트 도막의 내부에 얇고 평평한 입자의 벽을 형성하여 그림에서 보는 바와 같이 공기, 습기 등의 부식성 물질이 소재에 도달하는 경로를 굴곡시켜 침투를 어렵게 한다. 알루미늄, 청동, 철강의 얇은 편상 조각들이 사용되기도 한다.

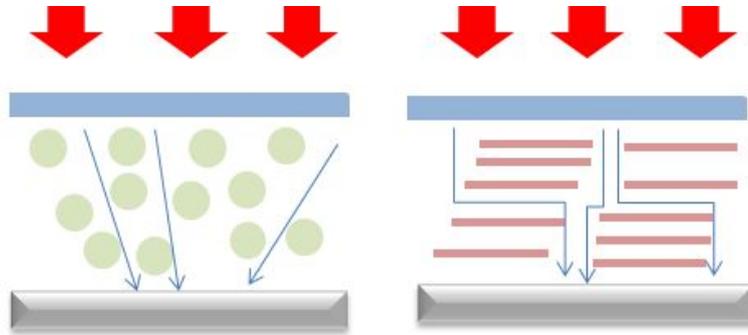


Fig. 2 Barrier effect of flake type pigment

### 2.2.3 부식성 안료 (Sacrificial Pigment)

아연 말 강화 (Zinc-rich) 도료를 철 소재에 도포할 때 아연 분말이 양극으로 작용하여 철이 받게 되는 침식을 대신 감수함으로서 소재의 부식을 방지한다. 도료의 도막 두께에 따라 방식 효과 지속 기간이 다르다.

### 2.2.4 전색제 기능 보강 (Vehicle Enhancement)

광명단은 아마인유나 알키드 수지와 반응하여 납 금속염을 만들어서 방청성을 증가시키는 전색제를 형성하게 하여 준다. 여러 가지 첨가제의 선택에 따라 건조시간, 흐름성, 부착성, 향균성 등을 개선시킬 수 있다. 수지의 선택과 제조방법에 따라 방청효과를 향상시킬 수 있다.

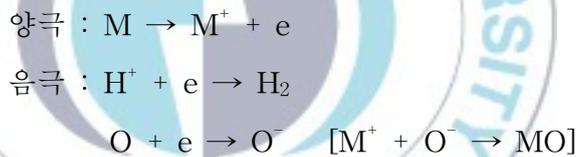
### 2.2.5 무기 방청 안료

무기 방청안료는 금속 표면에 방청 피막을 형성하는 화학반응을

일으키거나 금속과 부식을 일으키는 용액간의 화학 반응을 억제함으로써 부식을 방지하도록 한다. 즉, 금속 표면을 부동태화 시켜 부식을 방지하는데 여기에는 음/양극형과 산화형 두 가지가 있다.

가. 음/양극형 부동태

무기 방청 안료는 부식과정의 세 가지 요소인 음극반응, 양극 반응, 용액과 금속 간 이온의 흐름 등 이상 세 가지 요소의 진행을 지연시키는 분극제로 작용하여 부식을 방지한다. 음극 반응은 금속으로부터 나온 전자가 음극에서 수소 이온이나 산소와 결합하는 과정이고, 양극 반응은 금속 이온들이 양극의 용액으로 이동하는 것이다.



분극제로서 방청 안료는 다양하게 작용한다. 어떤 경우에는 양극과 음극 표면의 도막 전기 저항을 증가시킴으로써 전해공정을 지연시킨다. 아연, 마그네슘, 망간과 같은 몇몇 방청안료는 음극에서 수산화 이온과 난용성 침전물을 형성한다.  $[\text{M}(\text{OH})_x]$  이러한 침전물은 금속 표면에 막을 형성하여 음극 분극 저항을 증가시킨다. 몇몇 방청 안료는 산성 용액에서 작용하여 음극에서 수소 이온의 농도를 증가시켜 분극 현상을 촉진시킨다.

Zinc chromate, phosphate, silicate, borate와 같은 방청안료들은 금속 표면에 부착하여 양극의 활성을 감소시킨다.

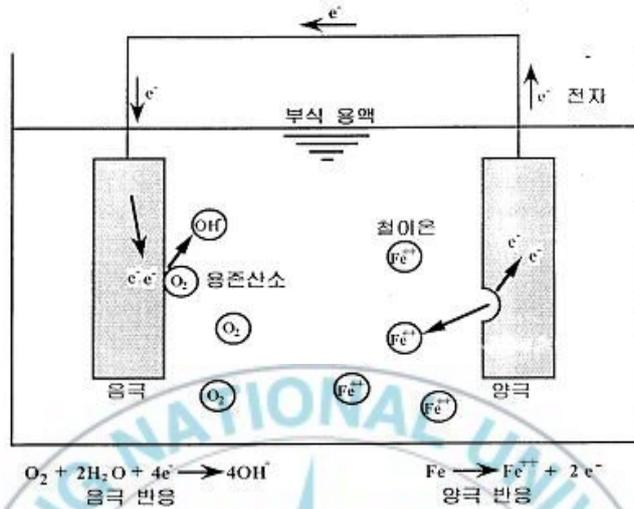


Fig. 3. The typical corrosion cell

#### 나. 산화 부동태

산화는 일반적으로 금속을 부식시키는 역할을 하지만 때로는 금속 표면에 보호막을 형성하기도 한다. 알루미늄 표면에 산화 알루미늄의 부동태 막이 형성되면 대기 중에서 부식이 거의 일어나지 않는다. 강한 산화 상태에서는 일반적으로 부동태가 생성된다. 희석된 질산은 금속을 부식시키지만 고농도 질산에 노출된 철은 매우 얇은 방청 부동막을 형성해 부식이 더 이상 진행되는 것을 방지한다.

#### 1) Borates

##### a. Barium Metaborate ( $BaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ )

Barium Metaborate는 유성과 수성에서 다양한 용도로 사용

며 알카리성으로 방청에 도움을 주고 양극 부동태화로 방청성을 준다. 기존 독성 안료의 대체품으로 사용되지만 물에 용해된 barium은 독성이 강해서 주의를 요한다. 용해도를 조절하기 위해 silica와 함께 쓰이기도 하며 수용성 latex수지 계에 사용할 때는 용해도와 반응성을 최소화하도록 해야 한다.

#### b. Zinc Borate

Zinc borate는 섬유에서 방염제로 주로 쓰이는데, 최근 barium metaborate 또는 zinc phosphate와 혼합 사용할 때 방청을 증진시키는 상승효과가 일어난다.

#### 2) Chromates

크롬은 오랫동안 방청안료로 사용되어 왔는데 그것은 크롬이 가장 효율적으로 부동태를 생성시킨다고 알려져 있기 때문이다. 그러나 육가 크롬 안료가 발암 물질로 알려지면서 사용이 금지되었다. zinc chromate는 양극 방청 안료로써 기존 산화 피막의 방청력을 향상시킨다.

#### 3) 납

납은 집적적으로 방청 안료로 작용하지는 않지만 특정 수지와 반응하여 방청 안료인 납 금속염을 형성한다. 표면 처리되지 않은 소재에 탁월한 방청력을 갖지만 환경 규제 대상이 되어 그 사용이 감소되고 있다.

#### a. 광명단 ( $Pb_3O_4$ )

최근 사용된 방청 안료들 중의 하나로서 철 구조물의 방청에 널리 사용된다.  $Pb_3O_4$ 를 85에서 98%까지 함유한 네 가지 등급이 있다. 아마인유와 배합할 때 광명단은 금속염을 형성하여 수용액 상태에서 수용성 납 화합물과 유기산을 생성한다. 이러한 금속염은 페인트 피막의 기계적인 특성을 향상시키고 부동태를 형성하여 방청성을 준다.

#### b. Basic Lead Silicochromate (BLSC)

광명단을 대체하기 위해 개발된 BLSC는 중방식 보수용 도료에 광범위하게 사용된다. 여러 가지 특성이 있지만 납과 육가 크롬을 함유하고 있기 때문에 사용이 금지 되었다.

#### 4) Molybdates

표면에 철을 함유한 molybdate의 보호막을 형성하여 부식을 방지하는 양극 부동태 형성제이다. 가격이 비싸기 때문에 널리 쓰이지 않고 있지만 미립화된 molybdate와 phosphate의 혼합물의 출현으로 실용화 되고 있다.

##### a. Basic Zinc Molybdate

Alkyds, epoxides, epoxy esters, polyesters와 같은 유성 수지 계에 적합하다.

##### b. Basic Calcium Zinc Molybdate

이 안료는 수용성, latex 수지계, 이액형 polyurethane과 epoxy 계

에 적합하다.

c. Basic Zinc Molybdate/Phosphate

용도는 Basic zinc molybdate와 같고 녹이 슨 철강재에 우수한 성능을 나타낸다.

d. Basic Calcium Zinc Molybdate/Zinc Phosphate

철 금속의 부착성을 향상시키며, 수성과 유성계에 모두 사용된다.

5) Phosphates

a. Zinc Phosphate [ $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ]

이것은 다양한 배합성 때문에 무독성 방청 안료로 가장 널리 사용되는 것 중의 하나이다. 높은 산값의 알키드 수지, 수용성 도료, 고성능 수지와 산-촉매 가열 건조계 등 다양한 수지에서 쉽게 사용할 수 있다.

이 안료는 실제 환경 시험에서는 효과적인 성능을 나타내지만 염수 분무 시험에서는 낮은 성능을 나타낸다. 이러한 낮은 성능은 염수와 높은 습도가 종종 안료의 성능을 떨어뜨리기 때문이다.

b. 변형 Zinc Phosphates

염소 분무 시험에서 좋은 성능을 얻기 위해 Zinc Phosphate의 변형체가 개발되었다. 그것은 다른 무기물과 함께 유기물로 표면처리 한 것으로 다음과 같은 제품들이 있다.

Aluminum zinc phosphate

Basic zinc phosphate

Basic zinc molybdenum phosphate

Zinc silicophosphate hydrate

c. Aluminum Triphosphate

세 가지 종류가 있으며 Chromate를 사용하지 않는 방청안료로 개발되었다.

6) Phosphite

a. Zinc Hydroxy Phosphite  $\{[2ZnO(OH)_2 \cdot X_2H_2 \cdot O, \text{ where } X = 1 \text{ to } 17)\}$

Zinc phospho-oxide 라고도 불리는 이 제품은 아연산화물과 이산의 반응으로 생성된다. Phosphite 이온의 양극 부동태형 방청 안료로 높은 산값과 수용성 수지를 제외한 다양한 수지에 적합하다.

7) Silicates

Silicate 안료는 주로 양극과 음극 부동태형 방청안료로서 함유 수지계에서 barium, calcium, strontium, 아연과의 금속염을 형성한다. 방청 성능은 안료의 알카리도와 용해도에 따라 더욱 향상된다.

a. Calcium borosilicate

세 가지 grade가 있으며 두 가지 grade는 일반적인 알키드를 기초로 한 방청 도료에 적용되며  $B_2O_3$ 의 함량에 따라 다르다. 콘테이너, 산업 보수용, 철로와 tank등에 사용된다. 나머지 한 가지

grade는 위의 두 grade에 비해 낮은 흡유량을 가지는 안료로 고품 분, 중간 광택의 상도, direct-to-metal (DMT)과 self-priming alkyd 계에 사용된다. PVC값은 프라이머에서는 40~45%, 상도와 DTM 도료에서는 15~25%이다.

b. Phosphosilicate

상업적으로 서로 다른 4 가지 종류가 있으며 다양한 용도에 사용되고 있다.

Calcium Barium Phosphosilicate I, II

Calcium Strontium Phosphosilicate

Calcium Strontium Zinc Phosphosilicate

8) 기타 방청 안료들

a. 이온 교환 안료

모든 페인트에 효과적인 이 안료는 부식 방지를 위해 방청 물질과의 이온 교환 메커니즘을 이용한 것이다. 충전량은 일반적인 방청안료의 절반이다.

b. 아연 산화물

아연 산화물은 부동태와 양극 방청 특성을 가지고 있다. 또한 latex 금속 프라이머와 특정 함유수지 계에 사용될 때 아연 산화물은 명확한 방청 특성을 나타낸다. 이 안료는 자외선을 흡수하여 수지를 보호하지만, seeding 문제를 일으키는 경향이 있고 도막이 깨질 수 있기 때문에 도료에 사용할 때 주의를 요한다.

## 9) 차폐 안료 (Barrier Pigments)

### a. 알루미늄 Flake

일반적으로 현탁액으로 공급되는 알루미늄 후레이크는 용해된 알루미늄의 미립화와 용제 속의 분체를 불밀로 분쇄 시켜서 만든다. 이렇게 만든 후레이크는 탱크, 교량, 지붕, 기차 자동차 사무용 기구의 외관과 방청성을 향상시키는데 사용된다. 알루미늄 도료는 열과 습기에 잘 견딘다. 또한 자외선에 의한 손상, 기질의 온도 저하와 바인더의 질 저하를 방지한다.

알루미늄 후레이크는 leafing과 non-leafing의 두 가지 등급이 사용된다. leafing 스테아르산염 도료는 안료가 페인트 도막 위에 뜨도록 한다. 또한 프라이머 도장에서 내부 부착성을 떨어뜨리기 때문에 leafing 알루미늄 flake는 일반적으로 상도 배합에서 사용된다. 일반적인 충전량은 20~25%이다. 알루미늄 flake의 단점은 물과의 반응성이 매우 좋다는 것과 습기를 0.15% 이상 함유할 경우 수소 가스를 발생시킨다는 것이다.

### b. 철강 Flake

스테인레스 철강과 다른 많은 철 합금은 철강 후레이크를 만드는 데 종종 사용되며 내마모성이 최대한 요구되는 도료에서 사용된다.

### c. 운모 형태의 철 산화물 (MIO)

$Fe_2O_3$ 를 약 92~95% 함유한 적철광 형태의 자연산 MIO는 100년 이상동안 방청 도료 배합에 사용되어 왔다. MIO의 판상 구조 때문에 일반적으로 프라이머에서 차폐 효과를 향상시키는데 사용된다. 상도에서 사용될 때 MIO는 자외선에 대한 저항력을 향상시킨다.

Table 2. Properties of some pigment

물 질	비 중	색 상	pH	흡유량	용해도	충진량
boreate	3.3~3.7	백 색	9.1~10.0	20~30	0.2~0.4	3~15%
광명단	8.85	오렌지색	6.5	6	<0.001	-
BLSC	4.1	오렌지색	-	14	<0.01%	-
Basic Zinc Molybdate	5.06	백색	6.5	14	<0.01%	5~15%
Basic Calcium Zinc Molybdate	3.0	백색	8.5	18	-	2.5~10%
Basic Zinc Molybdate/Phosphate	4.0	백색	5.5	14	<0.01%	-
Basic Calcium Zinc Molybdate/Zinc Phosphate	3.0	백색	7.5	18	-	5~15%
Zinc Phosphate [Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O]	3.2	백색	7.5	25	<0.01%	5~10%(수성계) 5~15%(유성계) 10~30%(보수도)
Aluminum Triphosphate	3.0	백색	6.5	30~37	1%	-
Zinc Hydroxy Phosphite	3.9	백색	7.0	18	0.04%	10~25%(보수용도) 5~15%(일반산업수용성용도)
Calcium borosilicate	2.65~2.71	백색	10.1	27~41	0.34~0.37%	10~20%
Phosphosilicate	2.97~3.01	백색	7.0~8.3	26.0~53.5	0.02~0.037%	2.5~15%

## 2.2.6. 배합에 따른 방청 안료의 성능

방청안료 특히 무독성 방청 안료는 같은 안료 일지라도 배합에 따라 그 성능에 많은 차이를 나타낸다. 주요 요인들로는 PVC (Pigment Volume Concentration), 체질안료, 용해도, 반응성 등이 있다.

### 1) Pigment Volume Concentration (PVC)

PVC는 도료에서 비 휘발성 물질의 총 부피에 대한 안료 부피의 비이다. 방청 안료를 평가할 때 고려되는 가장 중요한 배합 인자인 PVC는 특별히 두 가지 또는 그 이상의 방청 안료를 주어진 용도에 고려할 때 중요하다. PVC의 중요성을 이해하는데 필수적인 “배합 허용 범위(formulation window)”이다. 이것은 어느 PVC 범위에서 방청안료가 가장 좋은 성능을 나타내는지 나타낸다.

1940년대 후반에 소개된 CPVC의 원리는 안료 입자를 둘러싸고 있는 입자들 사이의 공간을 채워주기에 충분한 수지 성분을 가진 건조 도막에서 적정 안료의 기준이 존재한다고 가정한다. 많은 무독성 방청 안료는 기존의 방청 안료보다 낮은 비중과 높은 흡유량을 가지기 때문에 CPVC를 초과하는 방청 도료와 배합하기 쉽고 따라서 부적절한 방청성을 나타낸다. 이러한 상태를 막기 위해서는 최적의 성능에 부합되는 PVC 범위 내에서 방청 안료의 성능을 평가하여야 한다. 이렇게 하기 위해 양극단의 PVC 값을 갖는 도료를 만들어 각 도료들을 적정 중량비로 혼합하여 중간 수준으로 만들어서 사용해야 한다.

### 2) 방청안료의 충전량

환경 규제가 나타나기 전에 방청 도료 배합은 가능한 많은 방청안료를 첨가한다는 법칙을 따랐다. 예를 들어 약간 첨가해서 좋다면 더 넣으면 더 좋아질 것이 틀림없다는 식이었다. 이러한 법칙은 매우 높은 비중과 낮은 흡유량을 가지고 비교적 높은 충전량이 허용되는 광명단과 기타 납을 사용하는 안료를 사용하는 동안에는 잘 적용이 되었다. 납이 없는 안료가 많이 들어가는 배합에 응용될 때도 부식 촉진 시험에서 종종 좋은 결과를 나타내었다. 그러나 대부분의 납을 사용하지 않는 방청 안료는 납을 원료로 한 방청안료보다 전색제와 더 쉽게 반응하고 이러한 높은 반응성으로 인해 방청제의 충전량을 늘리면 도료의 실제성능을 떨어뜨릴 수 있다.

일반적으로 방청 안료의 충전량을 조심스럽게 조절되어야 하고 적어도 독성이 적고 더 반응성이 좋은 방청 안료에서는 많이 첨가한다고 성능이 좋아지는 것이 아니라는 것을 인지해야 한다.

### 3) 체질 안료

다양한 체질 안료와 방청 도료 배합에 유용함에도 불구하고 체질 안료의 선택은 과거에는 많은 주목을 받지 못했다. 이것은 체질 안료에 의해 훌륭한 성능에 어떤 결점도 발생하지 않는 납과 크롬을 원료로 한 무해한 방청 안료가 주목을 받으면서 적합한 체질 안료의 선택은 방청 도료의 배합에서 중요한 인자로 부각되었다.

## 2.3 교류 임피던스 측정법

Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)는 금속에 대한 유기도막, 즉 도료를 평가하는 빠르고 편리한 기술을 제공한다. 이 기술은

도료를 개발하고 개선하는데 있어서 매우 유용한 속도론과 메커니즘에 관한 정량적인 data를 제공한다. 교류 임피던스법은 직류 측정법에 비해서 작은 전압 및 전류로도 측정이 가능한 비파괴시험법이라는 장점을 가지고 있다.

### 2.3.1 교류 임피던스 이론

임피던스는 간단히 말해서 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor) 및 유전기(inductor) 등으로부터 생기는 복합 저항으로 생각할 수 있다. 이들 중 저항을 제외하고는 직류나 또는 교류냐에 따라 그 대응 신호가 매우 다르므로 이들의 전기회로 속에서 각기 따로 생각해야 한다.

우선, 저항인 경우 직류와 교류에 상관없이 저항  $R$ {단위, ohm( $\Omega$ )}은 전기의 양과 연결되는 가장 간단한 방정식인 ohm's law로 정의할 수 있다.

$$V = I \cdot R \text{ (직류회로)} ; v = i \cdot R \text{ (교류회로)} \quad (1)$$

저항은 직류회로건 교류회로건 간에 회로 안에서의 이들의 역할은 정확히 같다. 그러나, 축전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로에 있느냐에 따라서 다르다. 따라서, 임피던스 측정법은 교류전원을 걸어 줌으로서 생기는 전류를 측정하므로 축전기가 회로에 존재하는 경우 축전기의 역할에 대한 이해가 요구된다. 교류는 어떤 일정한 시간 간격에 따라 주기적으로 변하며, 식 (2)로 나타내어진다.

$$v(t) = v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2)$$

여기서  $v_{\max}$ 는 주기적으로 변화하는 전위 중  $\omega t$ 의 값이  $\pi/2$  또는  $3\pi/2$ 일 때에 가지는 최고값이며,  $\omega$ 는 각속도(angular velocity)로서 그 값은  $2\pi f$ 이다. 여기서  $f$ 는 단위  $\text{sec}^{-1}$ 를 가지는 주파수를 나타낸다. 교류회로에 저항만 끼어 있을 때는 이미 지적한 바와 같이 옴의 법칙을 그대로 사용할 수 있으므로, 이때 얻는 전류는 식(3)과 같다.

$$i(t) = v(t) / R = v_{\max} \cdot \sin(\omega t) / R = i_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (3)$$

법칙을 그대로 사용할 수 있으므로, 이때 얻는 전류는 식(3)과 같다.

여기서,  $i_{\max}$ 는 최고 전류값이다. 이 식(3)을 식(2)와 비교해 보면, 전류의 값은 저항  $R$ 의 값에 달라진다고 하지만 전위가 올라갈 때엔 전류도 올라가는 등 두 양들이 함께  $\sin$ 함수에 따라다닌다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다. 그러면 축전기가 전기회로 중에 연결된 경우, 대부분의 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질을 채워넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질이 충전된다. 충전된 양  $Q$ 는 다음과 같다.

$$Q = C \cdot V \quad (4)$$

$C$ 는 축전기의 크기이고, 단위는 faraday(=F)이다. 교류의 경우  $V$ 의 값이 식(2)로 표현되고 축전기에 충전되는 전기양은 다음과 같다.

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (5)$$

그리고 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ/dt = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (6)$$

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (7)$$

이 식으로부터 전류는 전위와  $\pi/2$  라디안만큼의 위상차를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 식(6)과 식 (7) 으로부터 다음을 알 수 있다.

$$i_{\max} = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \quad (8)$$

옴의 법칙으로부터  $I = v/R$  이므로 식(7)에 의하여 축전기의 회로의 경우 저항R에 해당하는 양은 식 (9)로 나타내어진다.

$$Z_c = v_{\max}/i_{\max} = 1/(\omega \cdot C) = 1/(2\pi fC) \quad (9)$$

이때 교류회로안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항이 행동하듯 하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는  $\Omega$ 이다. 저항에 연결된 교류원으로 인한 전류는 전위의 변화와 일치하는 위상으로 진행하지만, 축전기에 연결된 전원 때문에 흐르는 전류는 전압보다  $90^\circ$  앞서 진행하며 이들의 크기와 서로간의 위상관계를 벡터의 합으로 나타낸다.

저항까지 합친 임피던스는 이들 전체의 벡터 합이 되는데, 위상이 서로 다를 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로, 축전기는 허수

라는 것을 나타내기 위하여 허수 상수  $j(=\sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 식(10)과 같이 표기한다.

$$Z = R - jZ_c \quad (10)$$

식(10)에 나타난 내용을 좀 더 새겨보면, 실수항  $R$ 과 허수항  $Z_c$ 가 함께 섞여있다. 임피던스 측정결과를 도시하는데 Cartesian 방식을 많이 사용하므로, 식(10)을 Cartesian 방식으로 표기하면 식 11과 같다.

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (11)$$

여기서 실수항인  $Z'$ 은 x좌표로 나타내고 사용하고 허수인  $Z''$ 의 값을 y좌표 값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다. 또한 이렇게 정해진 값을  $Z(\omega)$ 라고 표시함으로써 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 알 수 있다.  $Z''$ 의 값이 축전기에서 나오는 경우 y축의 값은 음(-)의 값을 나타낸다. 같은 결과를 극좌표로도 표기할 수 있는데, 이 경우에는 식(12)로 나타낼 수 있다.

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (12)$$

#### 나. 교류 임피던스 측정법

전기화학적 임피던스 측정법의 가장 기본적인 작동원리는 측정하고자 하는 전기화학 시스템에 대해 전압 또는 전류의 형태로 작은 진폭의 sin곡선형태의 여기신호를 가하고 그에 수반된 전기화학 시스템의 전류 또는 전압응답을 측정하여 진폭과 위상 차이를 측정한다는 것이다. 주파수 응답 분석기(FRA)로 전기화학 시스템의 임피던스를 측정하는

방법을 살펴보면, 교류 발생기에서 나온 신호(기준 신호)가 시스템에 가해지고 이 때 시스템으로부터의 반응을 기준신호와 비교하여 진폭 비 및 위상 차이를 측정한다. 한편, FRA가 전기화학 시스템에 직접 연결되는 것이 아니라 적절한 입/출력과 제어 특성을 가진 전기화학 인터페이스와 함께 구성되기도 한다.

열화한 도장강판의 도막화 부식에 대한 등기회로 및 전형적인 임피던스 특성에 대한 계산을 예로 들자면, Fig1의 등가회로에 대하여  $C_{dl}$  및  $R_c$  는 도막하의 물에 의한 금속/용액 계면에 생기는 전기 이중층 용량과 반응저항이다.  $C_f$ 는 도막의 정전용량,  $R_f$ 는 도막의 저항, 그리고  $R_s$ 가 전해질 용액의 저항에 해당한다. 임피던스는 고주파수에서 저주파수까지의 변화를 보면 각각의 저항 및 정전용량의 주파수 특성에서 먼저 고주파수영역에서 용액저항  $R_s$ 가 나타난다. 다음의  $-1$ 의 기울기로 증가하는 임피던스는 100Hz의 근처에서 수평으로 된다. 이 기울어진 임피던스가 도막의 정전용량  $C_f$ 의 임피던스이고, 수평부분의 임피던스가  $R_f$ 와  $R_s$ 의 합으로 나타난다. 저주파수 영역에 있어서 수평으로 나타나는 부분의 임피던스는  $R_c$ ,  $R_f$ ,  $R_s$ 의 세 가지 저항의 합이다. 그리고 0.1Hz 부근에서의 경사진 임피던스가 전기 이중층 용량  $C_{dl}$ 의 임피던스가 된다. 또한 이 때의 위상차는 임피던스가 수평일 때는 거의  $0^\circ$ 가 되지만, 약  $-35^\circ$ 까지 변해서 계곡부분을 만든다. 이 작은 계곡은  $C_{dl}$ 의 값이 크게 되면 저주파수 측으로 벗어난다.

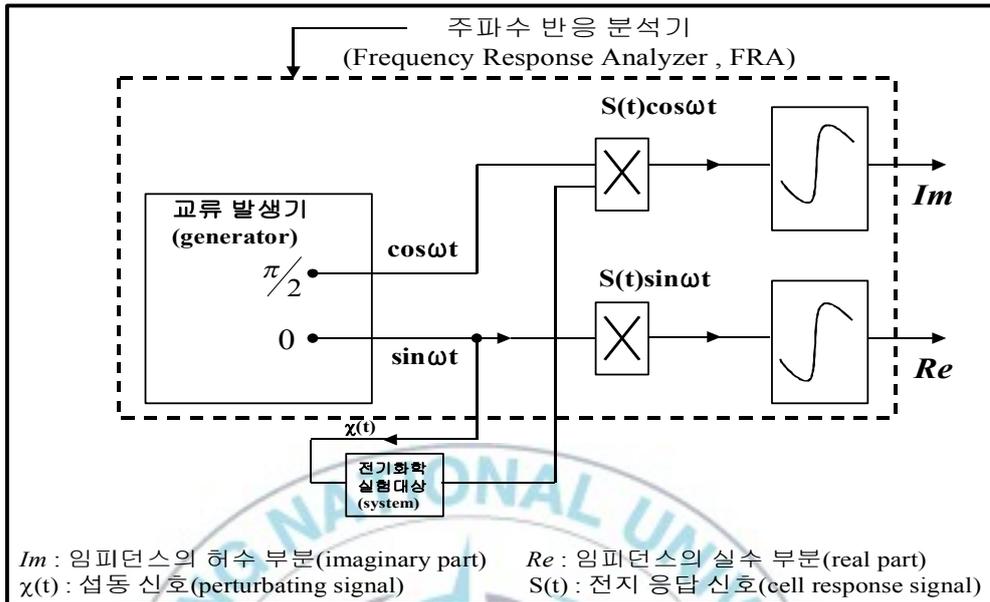


Fig. 4. Schematic of frequency response analyzer

### 2.3.2 부식계의 등가회로

가장 단순한 부식계의 등가회로는 전하이동저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ (전기 이중층)의 병렬회로에 용액저항  $R_s$ 가 직렬로 결합한 회로를 Fig.9(a)와 같이 나타낼 수가 있다. 그리고 Fig.9(b)는 음극반응에 확산이 관여하는 경우의 등가회로이다. 부식반응에 확산이 관여하는 경우에는 확산 임피던스인 Warburg 임피던스  $W$ 가 도입된다.

Fig.9(a)의 등가회로에 미소진폭(일반적으로 10mV이하)의 교류전압을 Fig.9(c)와 같이 인가시켰을 때 도막/용액 계면에는  $C_{dl}$ 이 존재하기 때문에 인가한 전압의 주파수로부터 다른 진폭 및 위상차(인가전압과 응답전류의 위상차, Fig.9(c)를 가진 전류응답을 얻게 된다.

교류 임피던스법이란 측정계에 여러 가지 주파수의 교류를 인가하여 그

임피던스의 절대값 ( $=\Delta V/\Delta i$ )과 위상차  $\theta$ 를 측정하는 것이다. Fig.9(a)와 같은 등가회로에 나타난 두 임피던스 성분, 즉 저항  $R_{ct}$ 와  $C_{dl}$ 로부터 유래 되는 admittance의 합은

$$\frac{1}{Z(\omega)} = \frac{1}{R_{ct}} + j\omega C$$

이 되는데 이를  $Z(\omega)$ 에 대하여 풀은 다음 이들과 직렬로 연결된  $R_s$ 와 합쳐서 적당히 정리하면 등가회로의 임피던스  $Z$ 는 식 (18)로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} Z(\omega) &= R_s + \frac{R_{ct}(1 - j\omega C_{dl}R_{ct})}{(1 + j\omega C_{dl}R_{ct})(1 - j\omega C_{dl}R_{ct})} \\ &= R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - \frac{j\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \end{aligned} \quad (13)$$

여기서  $\omega$ 는 각 주파수( $\omega=2\pi f$ ,  $f$ : 주파수)이다. 고주파수( $\omega \rightarrow \infty$ )에서는  $C_{dl}$ 의 임피던스가  $1/\omega C_{dl} \rightarrow 0$ 로 되기 때문에 전류는  $C_{dl}$ 와  $R_s$ 를 통해서 흘러 결과적으로 전기이중층 용량  $C_{dl}$ 과 용액저항  $R_s$ 가 측정된다. 한편 저주파수( $\omega \rightarrow 0$ )에서는  $C_{dl}$ 의 임피던스가 무한대로 되어 전류는  $R_{ct}$ 와  $R_s$ 를 통해서 흐르기 때문에  $R_{ct}$ 와  $R_s$ 가 측정된다. 그러므로 저주파수의 임피던스와 고주파수의 임피던스의 차로부터 전하이동 저항  $R_{ct}$ 를 구할 수 있다. 여기서 앞에서 설명한 분극저항  $R_s$ 는 정상 분극곡선에 있어서 전류-전위곡선의 미소과전압 영역(<10mV)의 기울기에 상당하는 값으로 교류 임피던스에 있어서는  $\omega \rightarrow 0$  때의 임피던스로서 정의할 수 있다. 따라서 anode반응, cathode반응이 전하 이동 율속의 경우에는  $R_s=R_{ct}$ 로 된다. [7-9]

## 제 3 장 실험

본 연구는 크게 두 가지의 실험 과정으로 이루어졌다. 첫째 나노크기의 mica위에 zinc phosphate를 코팅시키는 과정이고, 둘째는 zinc phosphate 코팅된 mica안료를 유기도막에 배합하여 방청성능이 향상된 도막 물성을 얻는 것이다.

### 3.1. 시약

#### 3.1.1. Zinc phosphate coated mica의 합성

먼저 1,000 mL 반응기에 평균 입경 약 50  $\mu\text{m}$ 의 mica 0.5 g과 증류수 250 mL를 넣고 30 분 동안 교반시킨다. 1.3 M 농도의 zinc nitrate 용액과 1.4 M 농도의 phosphoric acid 용액을 동시에 적하시킨다. 0.4M 농도의 KOH 용액을 이용하여 pH를 5.7로 조절한다. 반응물 적하와 pH 조절을 완료한 후 2시간 동안 aging 시킨다. 반응초기부터 aging 후까지의 반응온도는 70  $^{\circ}\text{C}$ 로 고정한다. aging 한 후 필터로 걸러준 후 70  $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 건조하여 최종 zinc phosphate-coated mica 방청안료를 얻는다. 이러한 과정은 Fig2의 flow chart에 도시 되어 있으며, 앞으로 본 연구에서 zinc phosphate-coated mica는 ZP/mica로 표기한다.

#### 3.1.2. 수지 및 경화제

본 연구에서 코팅에 사용된 수지는 Bisphenol-A 에폭시 수지(YD-128, 국도화학(주))를 사용하였고, 경화제는 열경화제인 Domide(GX-5022X70, 6도화학(주))를 1:1.34 의 무게비율로 사용하였다.

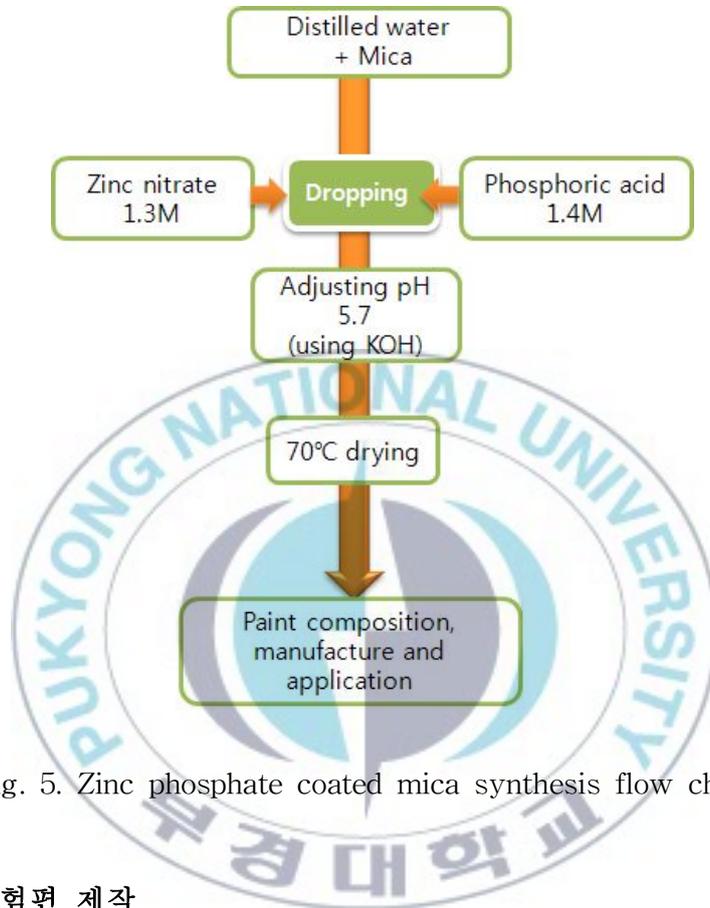


Fig. 5. Zinc phosphate coated mica synthesis flow charts

### 3.1.3. 시험편 제작

시험편은 ISO규격 1677을 따라, 7x5 cm의 크기의 철 시편을 blast로 처리한 후, 아세톤으로 탈지, 메탄올로 세척한 후 도장하였다. 도장은 spray법으로 하였으며, 도막은 실온에서 5일간 건조 시켰다. 건조도막 두께는 도막 두께 측정기 LE-200C(KETT,Japan)을 이용하여 측정하였으며, 건조도막 두께는  $100 \pm 10 \mu\text{m}$  이 되도록 조절하였다.

## 3.2. Zinc phosphate-coated mica 방청안료의 물성측정

### (ㄱ) X-선 회절분석

안료 표면에 코팅된 물질의 결정상을 조사하기 위해서 X-선 회절 패턴은 Cu K $\alpha$  radiation과 curved graphite crystal monochromatator 을 장착한 X-선 회절 분석기(PHILIPS, X'Pert-MPD System)를 이용하여 측정하였다.

### (ㄴ) FE-SEM분석

최종 생성물의 미세구조 및 입자 크기 입자 모양 등을 알아보기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6700F, JEOL (JAPAN) )를 이용하였다. 또한 표면조성을 조사하기 위하여 EDAX 분석도 수행하였다

### (ㄷ) 교류 임피던스 측정

임피던스 측정은 Fig6에 나타낸 것과 같이 3전극법으로 측정하였다. 기준전극은 포화 칼로멜전극, 보조전극은 탄소전극을 사용하여 측정하였다. 전해질 용액은 0.5M NaCl을 사용하였고, 전극 면적은 13.9cm<sup>2</sup>로 하였다. 그리고 100kHz에서 10MHz까지 주파수 범위의 임피던스를 측정하였다. 본 연구에 사용된 임피던스는 ZAHNER사의 IM6을 사용하였고, 인가 교류 진폭은 20mV~50mV, 인가 직류 전압은 0.02V~0.05V, 측정 점은 decade당 10으로 하였고, 적분 횟수는 100회로 하여 측정하였다. 측정된 임피던스

각 주파스(대수)에 대한 임피던스의 절대치  $|Z|$ 의 대수와 위상차  $\theta$ 를 표시하는 Bode plot으로 나타내었다.



Fig. 6. Impedance cell.

## 제 4 장 결 과 및 고 찰

### 4.1 Zinc phosphate coated mica의 합성결과

Zinc phosphate를 mica위에 균일하게 도포하기 위해서 다양한 합성 방법을 시도하였다. 그 중에서도 기존의 zinc phosphate를 합성하는 과정에 mica를 첨가하는 방식으로 실험이 주로 진행되었으며, Zinc phosphate coated mica 합성 시 다음의 세 가지 변수를 두고 실험을 진행하였다.

첫째, 전구체 농도를 변화하여 실험을 진행하였다. Fig7의 FE-SEM 측정결과를 보면, mica 입자에 zinc phosphate가 불균일한 형태로 코팅되어 있음을 확인할 수 있다. 따라서 보다 균일한 코팅을 위해 zinc phosphate 전구체의 농도를 1/10배 낮추어 실험을 진행한 결과, XRD data를 통해서도 zinc phosphate의 합성 유무를 확인 할 수 없었다. 따라서 EDAX를 이용하여 표면조성을 측정한 결과, mica 표면에 아연 및 인산염 성분이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

둘째, 반응 종결 pH를 변화시켜서 실험을 진행하였다. 보다 균일한 coating을 위해서 mica와 zinc phosphate의 제타포텐셜 값을 측정하였다. Mica입자와 zinc phospahte 입자의 전기음성도 차가 큰 pH에서 반응을 진행함으로써 coating을 균일성을 높이려 했다.

셋째, 반응온도를 변화한 실험을 진행하였다. 70℃ 및 실온에서 실험을 진행한 결과 반응온도 70℃에서만 XRD peak가 달라졌음을 확인할 수 있었다.

#### 4.1.1 농도가 Zinc phosphate coated mica 합성에 미치는 영향

선행된 연구결과를 바탕으로 coating의 균일성을 높이기 위해서 zinc phosphate의 전구체의 농도를 1/10배로 낮추어서 실험을 진행하였다. 전구체의 농도를 낮추자, XRD 데이터 상에서 zinc phosphate peak은 발견되지 않았다. 따라서 mica 표면의 zinc phosphate의 coating 여부를 확인하기 위해서 EDAX를 측정하였다. Fig 5, 6을 비교하면 균일하진 않지만 표면에 드물게 zinc phosphate가 존재함을 확인할 수 있다. 전구체 농도를 낮추었을 때, 보다 균일하게 zinc phosphate가 도포된 mica 입자를 얻을 수 있을 것으로 예상했으나, 입자가 미리 형성되거나 mica와 zinc phosphate의 표면 전기음성도가 유사해서 mica표면에 zinc phosphate는 고르게 도포되지 않은 것으로 관찰되었다.

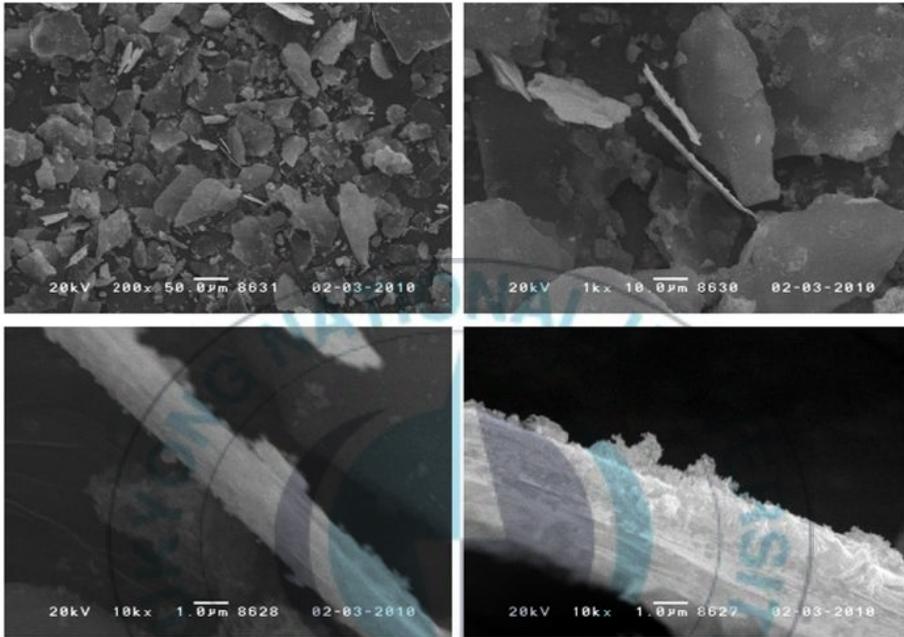


Fig. 7. FE-SEM images of ZP/mica prepared using the solutions of 1.3M zinc nitrate and 1.4M phosphoric acid

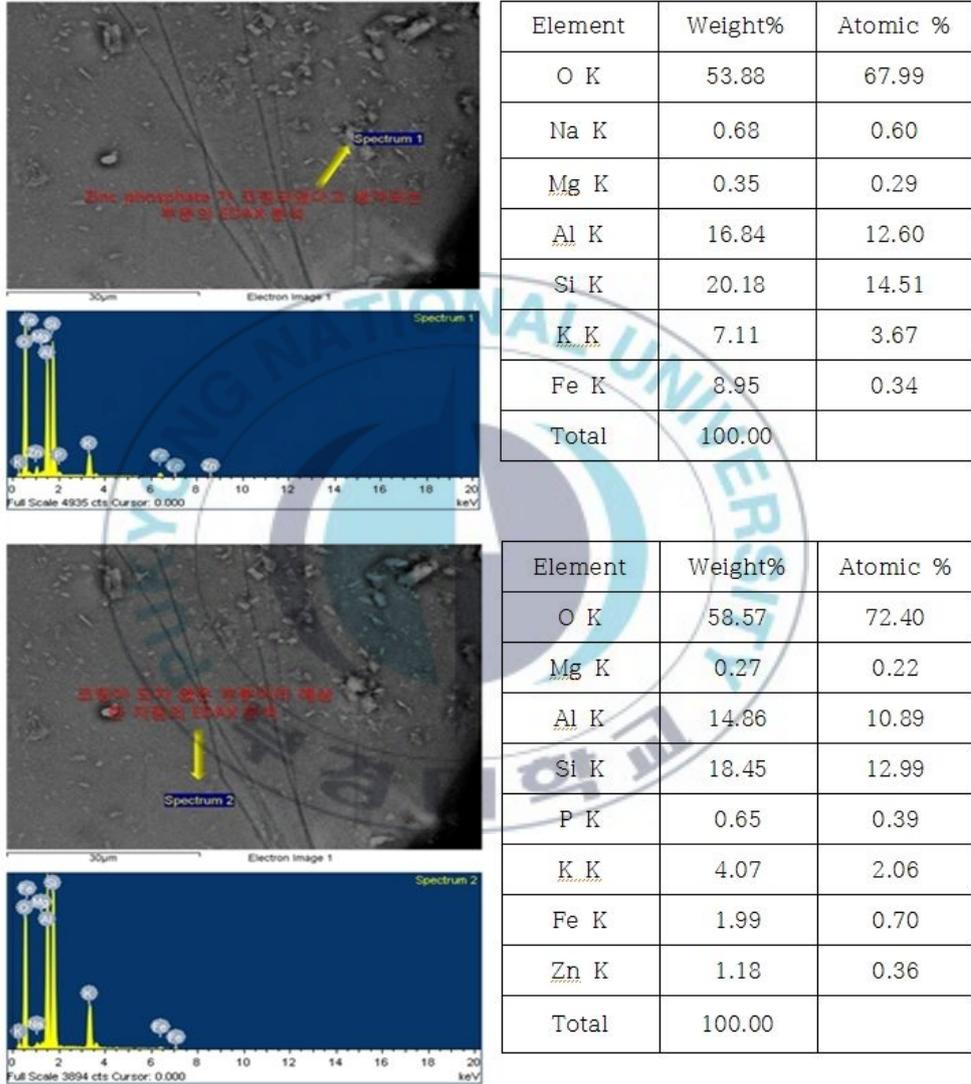


Fig. 8. EDAX data of ZP/mica prepared using the solutions of 1.3M zinc nitrate and 1.4M phosphoric acid

#### 4.1.2 반응종결 pH가 Zinc phosphate coated mica 합성에 미치는 영향

Zinc phosphate를 합성 시 pH 5.0 부근에서 이미 입자가 생성됨을 선행 연구결과를 통해서 확인하였다. 따라서 mica 입자위에서 zinc phosphate를 고르게 도포하기 위해서는 mica 표면상에서 Zinc phosphate의 생성이 이루어져야 한다. 제타포텐셜 측정결과 pH 5.0 부근에서 mica와 zinc phosphate의 전기음성도 차이는 가장 크게 측정되었다. 제타포텐셜의 값을 반영하여, 종결 pH 5로 조절하여 실험을 진행한 결과, XRD data에서는 zinc phosphate peak을 확인할 수 없었다. EDAX 측정결과를 통해서 표면에 도포된 아연 및 인산염 성분을 어느정도 확인 할 수 있었으나, pH 5.7과 비교하였을 때 상대적으로 그 생성량이 적음을 확인할 수 있었다. Zinc phosphate를 합성 시에는 pH 5에도 입자생성이 일어났으나, mica를 첨가한 경우 pH 5.7이하의 pH에서는 입자가 아주 소량만 생성되었고 수득률이 매우 낮았다. 이는 pH5.7이하의 pH에서 mica가 Zinc phosphate 입자 생성에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

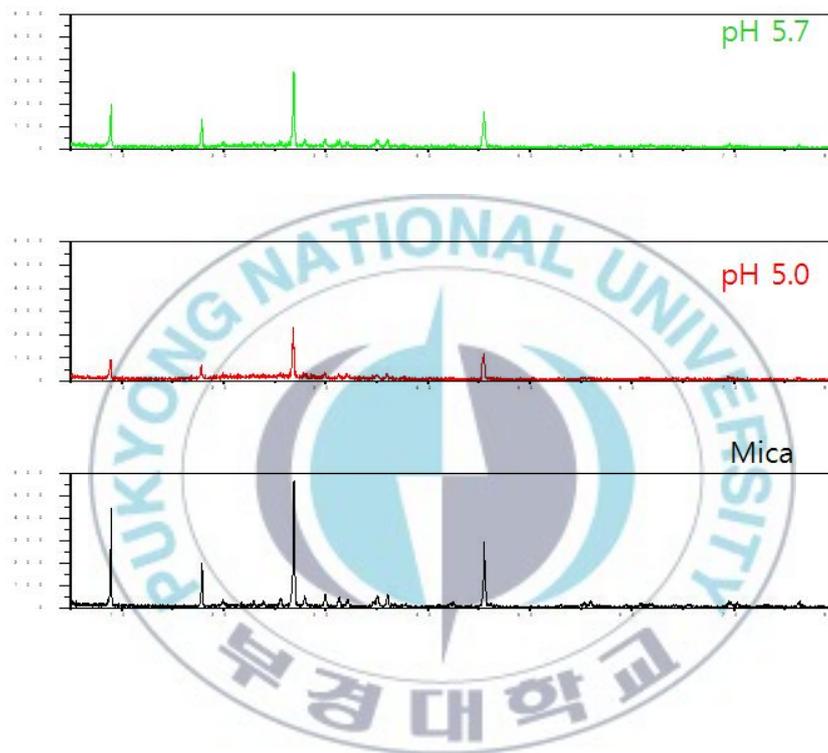


Fig. 9. XRD data of ZP/mica prepared using the solutions of 1.3M zinc nitrate and 1.4M phosphoric acid

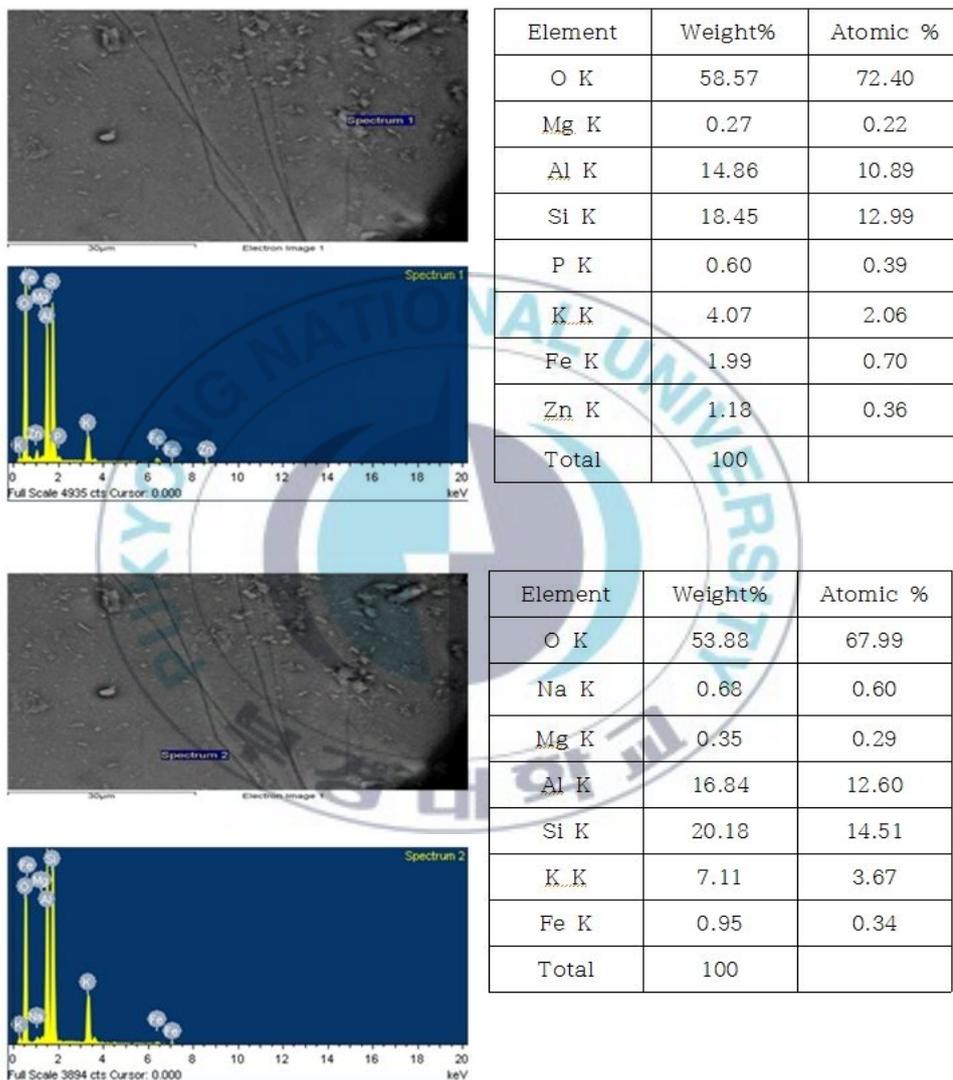


Fig. 10. EDAX data ZP/mica prepared using the solutions of 1.3M zinc nitrate and 1.4M phosphoric acid, pH 5.0

#### 4.1.3 반응온도가 Zinc phosphate coated mica 합성에 미치는 영향

앞의 실험을 통해 zinc phosphate를 mica에 균일하게 도포하기 위해 zinc phosphate의 전구체 농도와 종결 pH를 변화시켰음에도 불구하고, zinc phosphate는 mica위에 균일하게 도포되지 않음을 알 수 있었다. 따라서 전구체의 농도와 pH의 농도를 기존의 방식으로 유지하고, 반응온도를 변화시켜서 실험을 진행 하였다. 합성결과 실온에서 반응을 진행시켰을 경우와는 달리, 70°C로 반응을 진행한 경우 XRD data를 통해서 Zinc phosphate와 함께 ZnO가 함께 합성되었음을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 현상은 안료합성 반응 초기에 반응물로 첨가한 3가지 물질, 즉 phosphoric acid, mica alc zinc nitrate 중에서 phosphoric acid 와 mica가 우선적으로 반응한 것에 기인한 것으로 추정된다. 반응을 시작하기 위해 증류수에 phosphoric acid만을 첨가하였을 때 전체 용액의 pH가 1.2로 나타났으며, 증류수에 phosphoric acid와 mica를 각각 가하였을 때에는 pH가 1.6으로 그리고 증류수에 phosphoric acid, mica 및 zinc nitrate를 모두 동시에 첨가하였을 때도 pH가 1.6으로 측정되었다. 이로부터 여러 가지 반응물 중 phosphoric acid와 mica가 우선적으로 반응한 것으로 유추하였다. 따라서 phosphoric acid와 반응하지 못한 미 반응 zinc nitrate는 안료 합성 반응 후기에 첨가되는 알카리와 반응하여 zinc oxide를 생성시키는 것으로 생각된다. 즉, nitrate는 일정조건하에서 알카리와 반응에 의해 zinc oxide를 생성시키는 것으로 생각된다. 즉, zinc nitrate는 일정조건하에서 알카리와 반응에 의해 zinc oxide를 쉽게 생성할 수 있는 것으로 보고 되고 있다. [10]

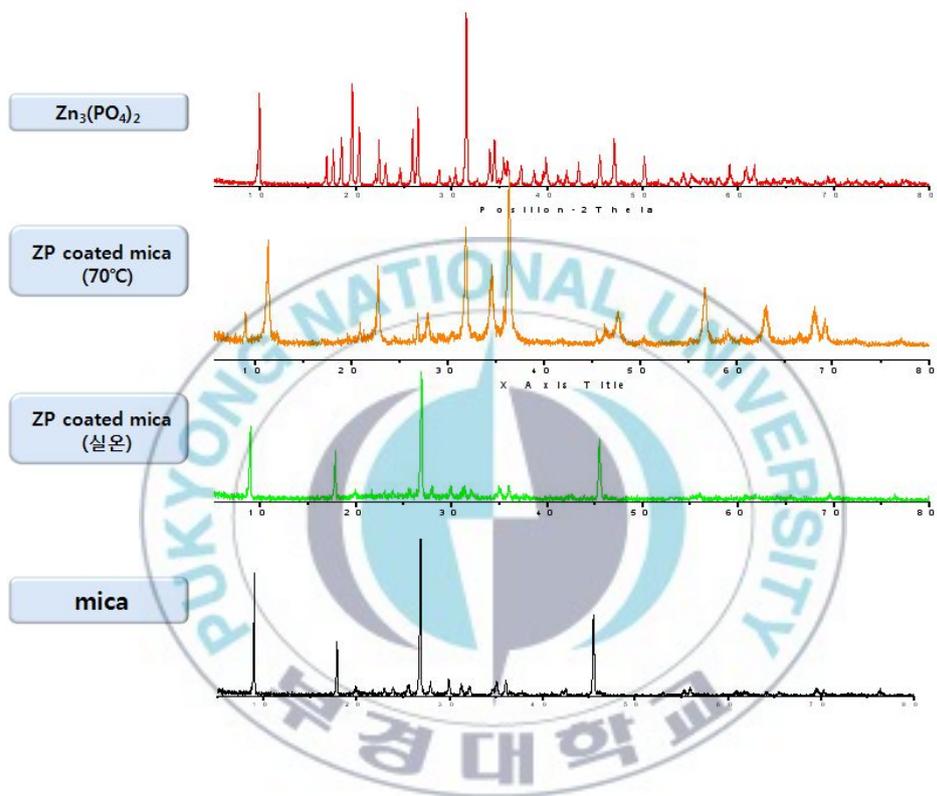


Fig. 11. XRD data of ZP, ZP/mica prepared at different temperatures and mica

## 4.2 교류 임피던스 측정결과

일반적으로 도장물의 전기 저항은 도장 상태를 평가하는 indicator이다. 보통 초기저항이  $10^8\Omega/\text{cm}^2$  이상이면 우수한 내식성을 가진다고 하고,  $10^6\Omega/\text{cm}^2$  이하이면 쉽게 부식이 발생 할 수 있다고 평가한다. 이와 같이, 도막의 저항은 시간에 따라 감소하고, 이것은 도막을 통한 물이나 이온의 투과, 그리고 금속과 도막의 계면 사이에서 일어나는 부식 반응과 관계된다.

Fig 12, 13에서는 초기에 pH와 반응온도, 전구체의 반응농도를 변화시키지 않은 zinc phosphate coated mica를 배합한 도막의 임피던스 특성을 나타내었다. 초기 저항 값은 zinc phosphate coated mica 20wt%, 30wt% 모두에서 임피던스 수치는 안료를 넣지 않은 Epoxy Clear 도막의 수치보다 낮게 측정되었고, 일주일 후에도 가장 낮은 수치를 나타내었다. 분산성의 영향을 조사하기 위하여 20wt%가 첨가된 도막에 세 가지 분산제 (anti-terra 203, anti-terra 204, BYK-p-104)를 첨가한 실험을 진행 하였다.

Fig 14에서의 분산제를 첨가한 도막의 낮은 초기저항으로부터 선행 실험의 결과가 낮은 분산성에 기인한 것이 아님을 확인시켜주었다. 따라서 적절한 PVC 측정을 위해 Zinc phosphate coated mica 10wt%를 첨가한 도막의 임피던스를 측정하였다. Fig 13의 실험결과는 Fig 10의 낮은 초기 저항의 원인이 안료 배합 시 부적절한 PVC에 의한 것임을 확인 시켜주었다. 반면, 시간이 갈수록 안료 10wt%를 함유한 도막의 임피던스가 감소하는 것은 Zinc phosphate coated mica의 방청효과가 미비함을 보여주었다.

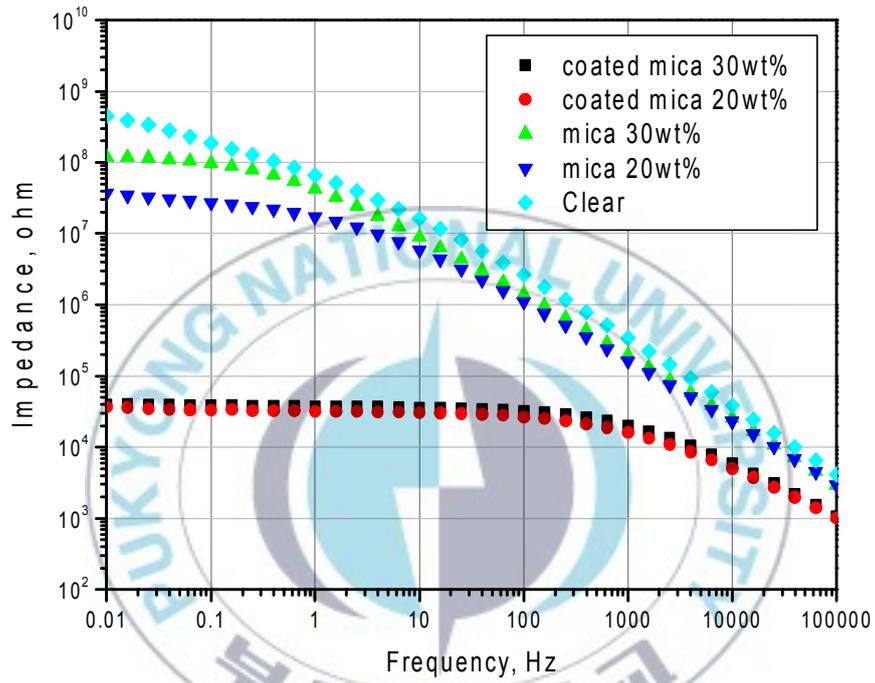


Fig. 12. EIS data of the coatings unpigmented and pigmented with mica and ZP/mica(initial)

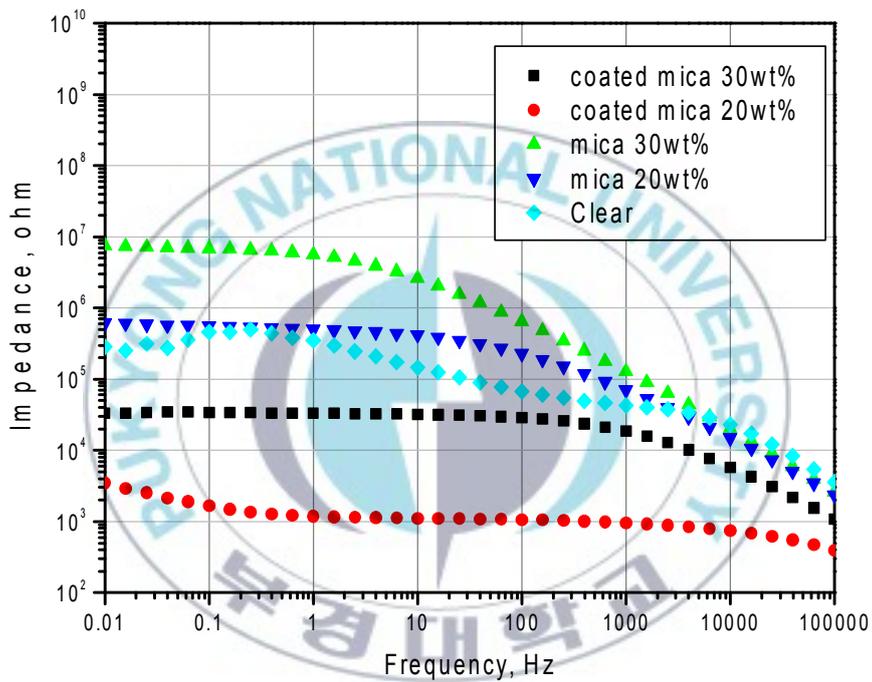


Fig. 13. EIS data of the coatings unpigmented and pigmented with mica and ZP/mica(1week).

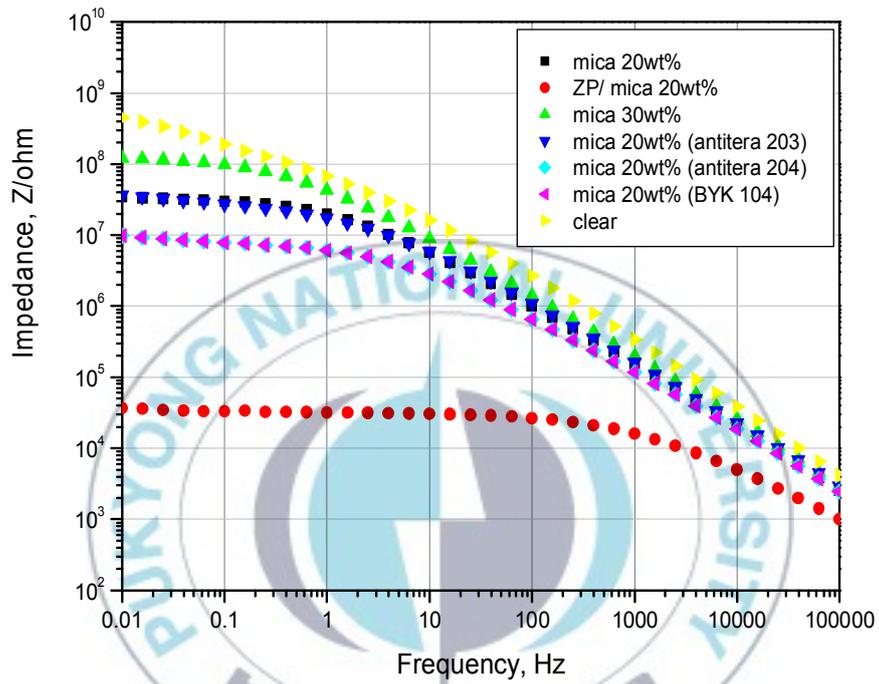


Fig. 14. EIS data of the coatings (including Dispersing agent)

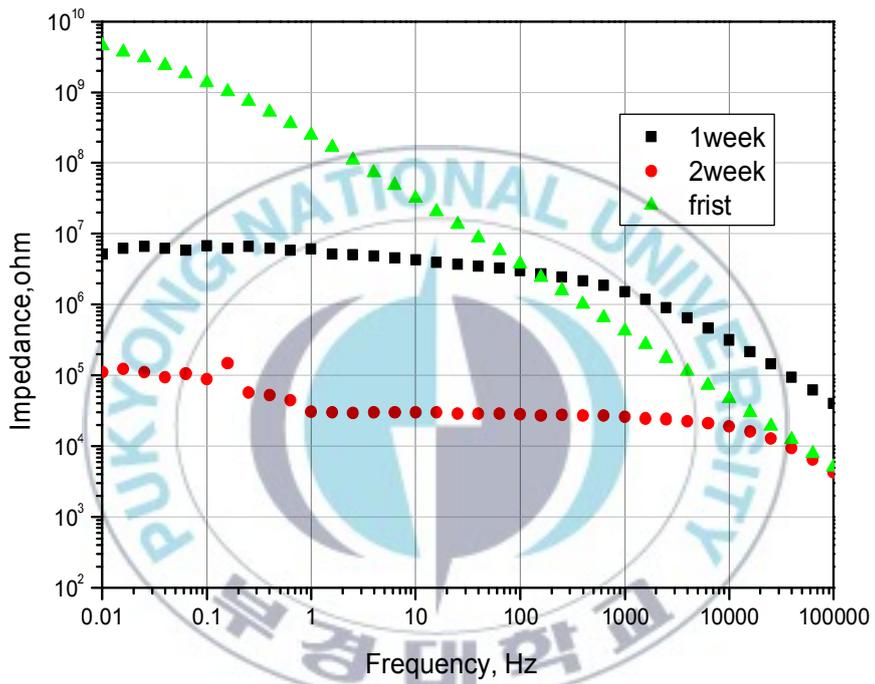


Fig. 15. EIS data of ZP/mica (10wt%)

#### 4.2.1 온도에 따른 Zinc phosphate coated mica 교류임피던스 측정 결과

온도에 따른 교류 임피던스 측정은 선행실험에 결과에 따라, 1wt% ~10wt% 안료가 첨가된 도막의 교류임피던스 측정값으로 측정되었다. Fig16, 17 그리고 18은 각각 안료의 첨가량과 시간에 따른 임피던스 변화를 나타내었다. 1wt%를 제외한 5wt%와 10wt%의 ZP/mica를 사용한 코팅의 경우, neat epoxy 도막에 비해서 뛰어난 물성을 나타 내었다. 또한 Fig 10, 11에서 도막의 임피던스 값은 시간이 흐름에 따라서 증가하였다. 이는 Mayer에 이론에 따라 mica 표면에 생성된 zinc phosphate 서서히 해리하여 인산이온 혹은 인산 아연이온이 금속소지와 반응하여 화성피막을 형성함으로써 금속 소지를 부동태화하여 방식 성능을 나타내는 것으로 생각된다. [11,12] 한편, 실온에서의 반응과는 달리, 70℃에서 합성한 ZP/mica의 방청 성능이 우수한 것은 다음과 같다. 부가적으로 생성된 Zinc oxide가 NaCl 용액과 반응하여  $Zn_{1+x}O$ 의 부식 생성물을 형성 하는 희생양극 반응을 통해서 소지의 방청성능을 높이기 때문이다.[13] 또한 ZP/mica의 경우 일반 Zinc phosphate에 비해 적은 양으로도 우수한 방청성능을 유지하였는데, 이는 mica는 입자형태가 판상이기 때문에 구형입자보다 같은 도막 내에서의 부식 인자의 통로를 늘여주는 역할을 하였기 때문으로 생각된다.

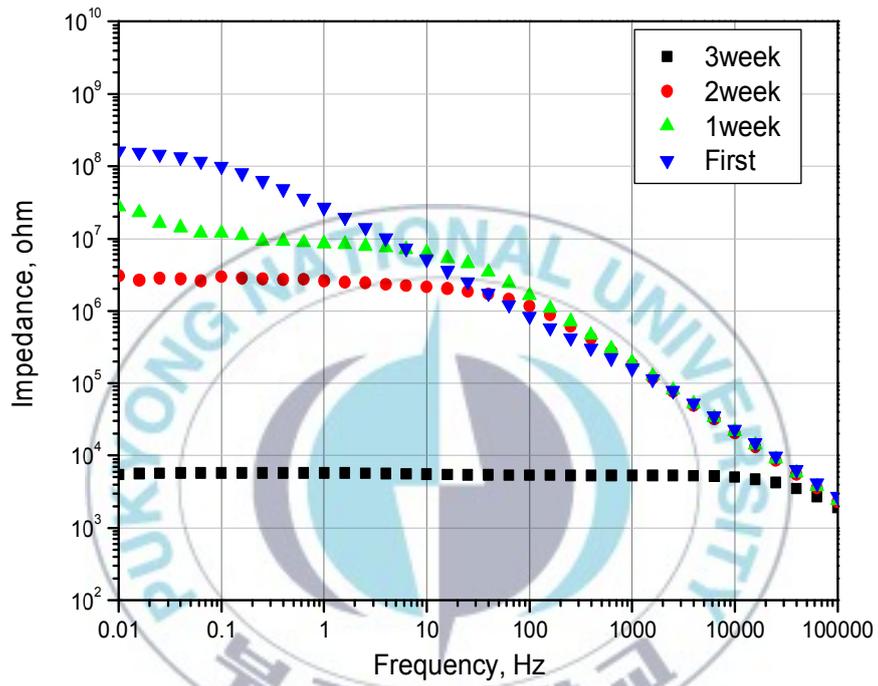


Fig. 16. EIS data of ZP/mica 1wt% (70°C)

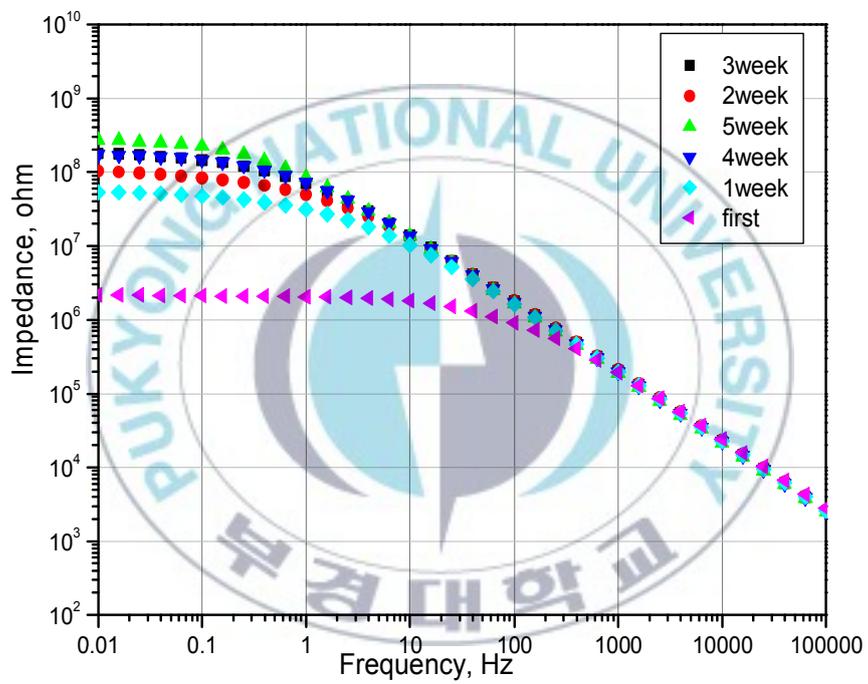


Fig. 17. EIS data of ZP/mica 5wt% (70°C)

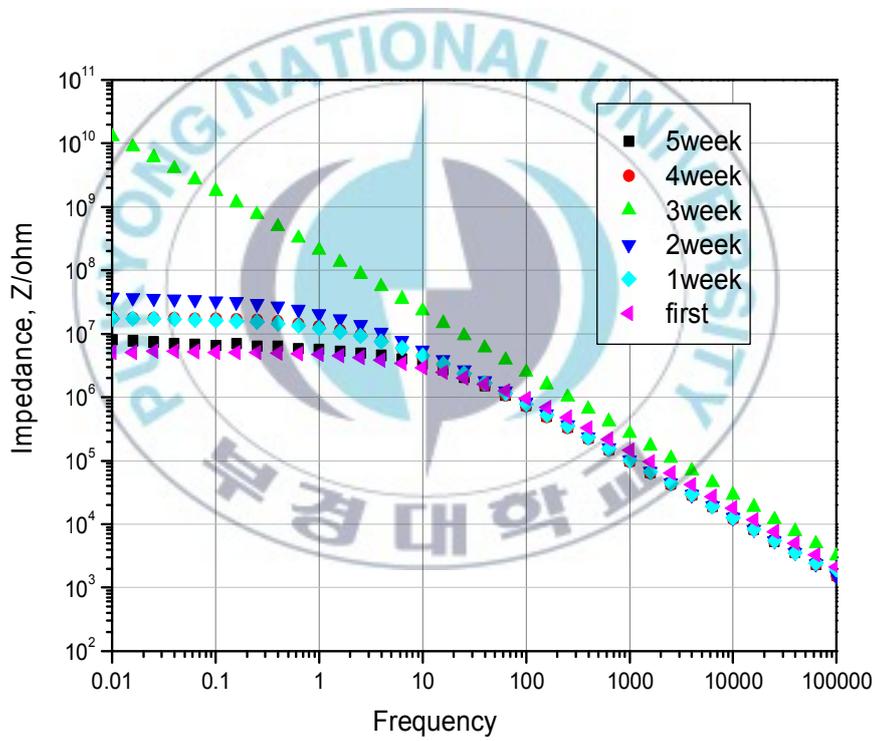


Fig. 18. EIS data of ZP/mica 10wt% (70°C)

## 제 5 장 결 론

(1) 본 연구에서는 친환경 안료인 zinc phosphate를 mica위에 코팅한 안료를 에폭시 수지에 배합하여 만든 도막을 제조하였으며, 교류 임피던스 법을 이용하여 도막의 방청성능을 평가하였다.

(2) Zinc phosphate를 균일하게 mica에 도포하기 위해서 반응종결 pH, 온도, 농도 등의 변화를 두며 실험을 진행하였다. 그 결과 반응 온도를 70°C로 합성한 ZP/mica의 안료가 높은 방청성능을 나타내었다. 이러한 방청성능의 향상은 다음의 세 가지 이유로 설명된다.

첫째, mica 입자가 판상으로 이루어져 부식인자의 침투경로를 늘인다.

둘째, mica 표면에 생성된 zinc phosphate의 화학적 작용에 의해 방청 성능을 나타내는 것으로 판단된다.

셋째, mica 표면에 Zinc phosphate를 70°C의 온도에서 합성 시 Zinc phosphate와 ZnO가 함께 생성된다. 이 때 형성된 ZnO가 Zinc phosphate와 함께 시너지 효과를 통해 도막의 방청성능을 높이는 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, Organic Coatings, Science and Technology, 1998..
2. J. Elvins, J.A. Spittle, D.A.Worsley, Corros. Sci. 47 (2005) 2740.
3. J. Sinko, Prog. Org. Coat. 42 (2001) 267 - 282.
4. G.W. Walter, A critical review of the protection of metal by paints, Corrosion Science, Vol 26, No. 1, 27-38,1986
5. R.H. Cayton, T. Sawitowski, The impact of nanomaterials on coating technologies, NSTI-Nanotech 2005, [www.nsti.org](http://www.nsti.org), ISBN0-9767985-1-4, Vol. 2, 2005.
6. Bodo Muller, Ulrich Poth, Coatings Formulation and Technical Terms, Vol 1, (2006) 65 - 70
7. 변수일, 최신 재료 전기 화학, 579-588 (2003)
8. 이우진, 변수일, 전기화학적 교류 임피던스법의 원리 및 부식과학에의 응용, J. Corros. Sci. of Korea, Vol 26, 120-140, 1997
9. U. Steinsmo and E. Bardel, Corrosion, 48, 910 (1992)
10. Virendra prasad, A.g.Shaikh, A.A. Kathe, D.K. Bisoyi, A.K.Verma, Journal of Materials Processing technology 210 1962-1967

11. R. Romagnoli, B. del Amo, V.F. Veter, L.S.Hernandez, *Progress in Organic coatings*, 33, 28-35 (1998)
12. R. Naderi, MM. Attar, MH. Moayed, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 162 - 165.
13. Vigneshwaran, N., Kumar, S., & Kathe, A. A. (2006). Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology*, 17, 5087 - 5095.



## 감사의 글

졸업하는 선배들을 볼 때면, '난 언제쯤 졸업을 할까' 하고 막연한 생각만 했었는데, 감사의 글을 쓰고 있는 지금 졸업이 아쉽게만 느껴집니다. 먼저, 저를 늘 믿어주시고 지지해주셨던 부모님께 감사의 말씀을 드립니다. 제 모자란 부분을 항상 살피주시고 늘 아버지와 같은 마음으로, 저를 돌봐주신 이근대 교수님 감사합니다. 그리고 저를 항상 바른길로 이끌어 주신 박성수 교수님, 박진환 교수님 조언을 아끼지 않으셨던 문명준 교수님과 손민영 교수님 그리고 진영읍 교수께도 감사의 말씀을 드립니다.

실험실 생활을 하면서, 돌이켜 보면 감사하지 않은 일이 없는 것 같습니다. 특히 지금은 모두 졸업했지만, 함께했던 선배들이 많이 생각이 납니다. 처음 실험실 생활을 시작했을 때 아무것도 모르던 저를 처음부터 하나 하나 가르쳐 준 정자언니, 보현언니 그리고 정말 절 많이 걱정해주고 아껴 준 태희언니 같이 실험실 생활 하면서, 모자란 부분이 많은 저를 많이 가르쳐 주고 조언을 아끼지 않은 상근선배, 진웅선배 고마워요. 선배들이 있어서 정말 다행이었어요. 그리고 동기로 지내면서 가장 많은 시간을 보냈던 착한 두철선배 그리고 묵묵하게 내 애길 들어준 상진 선배 너무 고맙고, 선배들이 있어서 즐겁게 실험실 생활 할 수 있었어요. 선배들이 누구보다 잘 되길 바라요. 그리고 같이 오래 있진 못했지만 진욱 선배, 고마웠어요. 제 실험을 가장 많이 도와주고 조언해준 동호 선배와 혜리에게 진심으로 고맙고, 때때로 찾아가도 늘 반갑게 맞아준 부방식 실험실 선배들 잊지 못할 거예요. 마지막으로, 항상 제 곁에서 저를 지켜주고 응원해 주었던 DH에게 미안하고 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.