운모상에 인산아연이 도포된 방청안료의 제조 및 성능평가

이유진, 박성수, 홍성수[†], 이승호[‡], 김대성[‡], 이근대*

[†]부경대학교 공업화학과, 화학공학과
608-739 부산광역시 남구 용당동 산 100
[‡]한국세라믹기술원 에코복합소재센터
153-801 서울특별시 금천구 가산동 233-5

(2013년 8월 3일 접수; 2013년 9월 10일 수정본 접수; 2013년 9월 10일 채택)

Preparation and Performance Evaluation of Zinc Phosphate-Coated Mica Anticorrosive Pigment

Yu Jin Lee, Seong Soo Park, Seong Soo Hong[†], Seung Ho Lee[‡], Dae Sung Kim[‡], and Gun Dae Lee*

[†]Department of Industrial Chemistry, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
Eco Composite Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology
233-5 Gasan-dong, Guemcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

(Received for review August 3, 2013; Revision received September 10, 2013; Accepted September 10, 2013)

요 약

인산아연이 도포된 운모 안료(ZP/mica)를 인산, 질산아연 그리고 운모를 출발물질로 하여 제조한 후, 방청안료로 사용하였다. 주사전자현미경 및 X-선 회절분석기 등을 이용하여 제조된 안료의 형상과 결정구조를 관찰하였다. 제조된 안료와 에폭시수지를 배합하여 도막을 형성시킨 다음 전기화학적 임피던스법을 이용하여 안료의 방청성을 평가하였다. 70 °C에서 합성된 ZP/mica 안료의 방청성이 20 °C에서 제조된 안료보다는 우수하다는 것을 알 수 있었다. 70 °C에서 합성된 ZP/mica 안료 표면에는 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 이외에도 ZnO가 동시에 생성되어 있음을 볼 수 있었다. 합성된 ZP/mica 안료의 우수한 방청성은 운모표면의 아연화합물에 의한 전기화학적 방청기구와 판상구조의 운모에 의한 장벽 방청기구의 상승작용에 기인한 것으로 생각된다.

주제어 : 인산아연, 운모, 방청안료, 전기화학적 기구, 장벽 기구

Abstract : The zinc phosphate-coated mica (ZP/mica) pigments were prepared using phosphoric acid, zinc nitrate and mica as starting materials, and used as anticorrosive pigments. The scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) techniques were used to observe the morphology and crystal structure of prepared pigments. The prepared pigments were incorporated into an epoxy binder to prepare coating and the corrosion inhibition performance of the pigments was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was found that the anticorrosive performance of the ZP/mica pigment prepared at 70 °C was the better than that prepared at 20 °C. The formation of ZnO, in addition to $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, was observed on ZP/mica pigment prepared at 70 °C. The excellent anticorrosive performance of ZP/mica pigment could be ascribed to the synergistic effect with electrochemical anticorrosive mechanism from zinc compounds on mica and barrier anticorrosive mechanism from lamellar mica.

Keywords : Zinc phosphate, Mica, Anticorrosive pigment, Electrochemical mechanism, Barrier mechanism

1. 서 론

유기도막은 다양한 부식요인으로부터 금속을 보호하는데

있어서, 기술적인 면에서 뿐만 아니라 경제적인 면에 있어서도 많은 장점을 지닌 것으로 알려져 있다[1]. 이 때 유기도막은 여러 가지 방식기구를 통해 금속을 부식으로부터 보호하게 된다. 즉 도막이 부식환경과 금속의 접촉을 차단하여 부식을 방지하는 장벽 기구(barrier mechanism), 그리고 도막내 방청안료의 희생양극 역할을 통한 금속소지의 보호 혹은 방청

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: gdlee@pknu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2013.19.3.257

안료와 도막내에 침투한 부식인자와의 반응에 의한 소지표면의 부동태피막 형성에 따른 금속재료 보호 등과 같은 전기화학적 기구(electrochemical mechanism)를 통해 부식반응이 억제되게 되며, 각각의 방식기구들은 상호보완적으로 작용하기도 한다[2]. 이와 같은 유기도막의 방식성능은 그 도막의 구성성분인 수지 혹은 방청안료의 기능에 의존하게 되며, 특히 최근에는 방청안료의 역할이 증시되고 있다. 따라서 최근에는 보다 효율적인 방식기능을 지닌 방청안료가 크게 요구되고 있다.

과거에는 방청안료로 크롬산염계 화합물 혹은 납 성분의 안료 등이 많이 사용되고 그 성능이 좋아 주로 사용되었다. 그러나 1990년대 이후로 이러한 방청안료가 유독하고 안전하지 않다는 사실이 알려짐에 따라 그 사용이 금지 되었다[3]. 따라서 기존의 방청안료를 대체할 환경친화적인 새로운 안료에 대한 개발의 필요성이 대두되었고, 그 결과 최근에는 인산염계 화합물 등이 개발되어 널리 사용되고 있다. 이와 같은 인산염계 화합물중에서도 특히 인산아연계 안료가 친환경 방청안료로서 가장 큰 관심을 모아 왔고, 실제로 상업적으로 가장 많이 사용되고 있다[2,3]. 그러나 인산아연계 안료를 포함해서 현재 널리 사용되고 있는 새로운 대체 방청안료들은 기존의 방청안료에 비해서 고가이고 적용대상이 한정적이며 그 성능이 기존의 안료보다 우수하지 못하다는 것이 단점으로 지적되기도 한다[4-6].

또한 인산아연계 방청안료의 경우, 그 방식기능을 보면 철 소지 표면에 인산염 피막을 형성하거나 혹은 이 안료가 수지의 카복시기 또는 하이드록시 작용기와의 반응한 후 다시 부식생성물과 반응하여 최종적으로 철소지 표면에 부동태 피막을 형성함으로써 철의 부식을 억제하는 것으로 발표되었다[2]. 그러나 이와 같은 인산아연계 방청안료에 대해서는 아직까지 그 방식기능에 대해 여러 가지 이견이 제시되고 있고[1,3], 실제로 일부 경우에 있어서는 방청기능이 나타나지 않는다는 연구결과가 발표되기도 하였다[7]. 또한 일부 수지와 혼합하여 사용하는 경우에 있어서는 방식기능을 저하시키는 부작용이 발생하는 것으로 보고되었다[5,8]. 따라서 이와 같은 대체 안료들의 단점을 보완하고 성능을 향상시킨 새로운 방청안료 개발이 계속적으로 요구되고 있다

본 연구에서는 체질안료로도 사용되기도 하지만 판상구조를 지니고 있어 그 단독으로도 방청안료로 응용되기도 하는 운모 표면에 친환경 방청안료로 알려진 인산아연을 도포함으로써 방식효과가 향상된 방청안료를 제조하고 그 성능에 대한 연구를 수행하고자 한다. 즉 운모에 의한 장벽 효과와 인산아연에 의한 전기화학적 효과를 동시에 나타낼 수 있는 안료를 합성함으로써 보다 성능이 향상된 방청안료를 제조하고자 하였다.

인산아연이 도포된 운모 안료는 운모와 질산아연 그리고 인산을 이용하여 다양한 조건하에서 제조하였다. 제조된 안료의 물성은 X-선 회절분석기 및 주사전자현미경 등을 이용하여 분석하였다. 그리고 안료의 방청성능 평가에 있어서는 에폭시수지와 안료를 배합하여 도막을 형성시킨 다음 교류 임피던스법을 이용하여 그 도막의 방청성능을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 인산아연이 도포된 운모(zinc phosphate-coated mica; ZP/mica) 방청안료의 합성

인산아연 화합물은 물이나 기타 용매에 대한 용해도가 매우 낮으므로, 이러한 화합물을 용매에 녹인 후 다시 운모 표면에 석출시키는 방법으로 필요한 안료를 제조하는 것이 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 운모 표면에 다른 화합물들의 반응을 통해 인산아연 화합물을 생성시키는 방법으로 ZP/mica 안료를 제조하고자 하였다.

인산아연이 도포된 운모 안료의 합성에서는 문헌에 보고된 일반적인 인산아연의 합성방법을 이용하였으며[9], 그 자세한 제조방법을 보면 다음과 같다. 먼저 1,000 mL 크기의 반응기에 평균 입경이 약 50 μm 인 운모 0.5 g과 증류수 250 mL를 넣고 30 분 동안 교반시킨다. 여기에 50 mL의 1.3 M 농도 질산아연 용액과 50 mL의 1.4 M 농도 인산용액을 동시에 천천히 적하시키면서 계속적으로 교반한다. 두 용액을 모두 적하시킨 후, 0.4 M 농도의 KOH 용액을 이용하여 pH를 5.7로 조절한다. 반응물 적하와 pH 조절을 완료한 후 2 시간 동안 숙성시킨다. 이 때 반응초기부터 숙성까지의 반응온도는 20 $^{\circ}\text{C}$ 혹은 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시킨다. 숙성한 후 침전된 반응물을 필터로 걸러준 후 증류수로 완전히 세척한 다음 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24 시간 건조하여 최종 ZP/mica 방청안료를 얻는다.

2.2. 도료제조

본 연구에서 도료제조에 사용된 수지로는 Bisphenol-A 에폭시수지(YD-128, 국도화학(주))를 그리고 경화제로는 Domide (GX-5022X70, 국도화학(주))를 사용하였고, 수지와 경화제를 1:1.34의 무게비율로 혼합하여 사용하였다. 그리고 안료의 함량은 0~10 wt%로 조절하여 최종 도료를 제조하였다. 이 때 도료제조에 사용한 안료로는 순수한 인산아연, 순수한 운모, 그리고 인산아연이 도포된 운모 3종류를 사용하여 전체 안료를 구성하는 각각의 물질들의 역할을 검토하였다.

2.3. 도막 시험편 제작

시험편은 7×5 cm의 크기의 철 시편을 blast 처리한 후, 아세톤으로 탈지, 메탄올로 세척한 후 도장하였다. 도장은 스프레이법으로 하였으며, 도막은 도장 후 실온에서 5일간 건조시켰다. 건조도막 두께는 도막두께 측정기 LE-200C (KETT, Japan)를 이용하여 측정하였으며, 건조도막 두께는 100±10 μm 가 되도록 조절하였다.

2.4. 인산아연이 도포된 운모 방청안료의 물성측정

2.4.1. X-선 회절분석

안료 표면에 도포된 물질의 결정구조를 조사하기 위해서 Cu K α 방사선(radiation)과 곡선 흑연 결정 모노크로미터(curved graphite crystal monochromatator)를 장착한 X-선 회절분석기(PHILIPS, X'Pert-MPD System)를 이용하여 시료의 X-선 회절 패턴을 측정하였다.

2.4.2. FE-SEM분석

최종 생성물의 미세구조 및 입자 크기와 입자 모양 등을 알아보기 위해 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM; field emission scanning electron microscope, JSM-6700F, JEOL, JAPAN)을 이용하였다. 또한 표면조성을 조사하기 위하여 EDAX 분석도 수행하였다.

2.4.3. 교류 임피던스를 이용한 방청성능 측정

안료의 방청성능 측정에 있어서는 안료를 배합한 도막을 형성시킨 다음, 도막 시편의 열화 축진을 위해 실린더 형태의 부식셀에 일정 농도의 전해질 용액을 넣고 도막과 접촉시킨 상태에서 일정 시간간격으로 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정은 3전극법으로 측정하였다. 기준전극은 포화 칼로멜 전극, 보조전극은 탄소전극을 사용하여 측정하였다. 전해질 용액은 0.5 M NaCl을 사용하였고, 전극 면적은 13.9 cm^2 로 하였다. 그리고 10 mHz~100 kHz 주파수 범위에서 임피던스를 측정하였다. 본 연구에 사용된 임피던스 측정 장비로는 ZAHNER사의 IM6을 사용하였고, 인가 교류 진폭은 20 mV~50 mV, 측정점은 decade당 10으로 하였고, 적분 횟수는 100회로 하여 측정하였다. 측정한 임피던스는 각 주파수에 대한 임피던스의 절대치 $|Z|$ 의 대수를 표시하는 Bode plot으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인산아연이 도포된 운모(ZP/mica) 안료의 제조 및 물성분석

여러 가지 예비실험을 통해 인산아연이 도포된 운모 안료(ZP/mica)를 제조하는 과정에 있어서는 pH, 반응물의 농도, 반응온도 등 여러 가지 반응변수 중에서도 특히 반응온도가 최종 생성물의 물성 및 방청성능에 가장 큰 영향을 미치는 요소라는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 안료의 제조과정에 있어서는 반응온도에 중점을 두고 연구를 수행하였다. 즉 순수한 인산아연을 합성하는 과정에 있어서는 20 °C에서 반응한 경우에도 인산아연이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Figure 1에서 볼 수 있듯이, 인산아연이 도포된 운모 안료

Figure 1. Photographs of specimens under corrosion test (a) unpigmented coating (after 1 week) (b) coating containing 10 wt% ZP/mica prepared at 20 °C (after 1 week) (c) coating containing 10 wt% ZP/mica prepared at 70 °C (after 2 weeks).

를 제조하는 과정에 있어서는 반응온도를 20 °C로 한 경우에는 최종 안료의 방청성능이 거의 나타나지 않았지만, 반면에 70 °C에서 합성한 안료의 경우에는 뛰어난 방청성능이 확인되었다. 즉 안료를 포함하지 않은 도막이나 20 °C에서 제조된 ZP/mica 안료를 10 wt% 배합한 도막의 경우에는 0.5 M NaCl 용액과 접촉하면서 진행된 방청성능 실험에서 1주일 후 도막에 많은 부식 생성물이 발생한 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 그러나 70 °C에서 제조된 ZP/mica 안료를 10 wt% 배합한 도막은 방청성능 실험 2주일 후에도 육안으로 관찰되는 아무런 변화가 나타나지 않음으로부터 이 안료는 상대적으로 우수한 방청성능을 지니고 있음을 알 수 있다.

따라서 반응온도를 각각 20 °C 및 70 °C로 조절하여 제조한 두 종류의 ZP/mica 안료 분말에 대한 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그리고 상호비교를 위하여 본 연구에서 직접 합성한 순수한 인산아연 및 안료제조에 사용된 운모에 대한 XRD 분석 결과도 Figure 2에 함께 나타내었다.

먼저 Figure 2(a)를 보면 본 연구에서 사용된 운모는 $2\theta = 9.0, 17.9, 26.9^\circ$ 등에서 특성피크를 나타내는 muscovite 구조를 지니고 있음을 알 수 있다[10]. 그리고 Figure 2(b)에 나타낸 물질, 즉 운모가 존재하지 않는 조건하에서 질산아연과 인산을 이용하여 20 °C에서 합성한 물질은 다른 문헌에 보고된 전형적인 인산아연 화합물 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 과 같은 XRD 패턴을 지니고 있음을 확인할 수 있다[11]. 반면, 20 °C에서 운모 슬러리 용액중에서 질산아연과 인산을 이용하여 합성한 안료에 대한 XRD 분석 결과인 Figure 2(c)를 보면 Figure 2(a)의 운모와 거의 유사한 결과를 보여줌을 알 수 있다. 따라서

Figure 2. XRD patterns of pigments (a) mica (b) zinc phosphate prepared at 20 °C (c) ZP/mica prepared at 20 °C (d) ZP/mica prepared at 70 °C.

20 °C에서 반응하는 경우, 운모 표면상에 인산아연 화합물이 거의 생성되지 않음을 알 수 있다. 그러나 Figure 2(d)를 보면 70 °C에서 반응하는 경우 20 °C와는 달리 운모 표면상에 또 다른 화합물들이 도포되었음을 알 수 있다. 이 때 Figure 2(d)의 XRD 패턴에서 피크들을 자세히 관찰해보면, 먼저 $2\theta = 11.3$ 및 22.7° 에서 특성피크를 나타내는 인산아연 화합물 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 이 생성되었음을 확인할 수 있다[12,13]. 또한 $2\theta = 32.8, 34.4, 36.2^\circ$ 등에서 특성피크들을 나타내는 산화아연도 동시에 생성되어 운모 표면상에 도포되어 있음을 알 수 있다[14].

이와 같이 20 °C에서 안료제조 반응이 진행되는 경우에는 운모 표면상에 인산아연 화합물이 거의 생성되지 않는 반면 70 °C에서는 운모 표면상에 인산아연 및 산화아연 등의 화합물이 생성됨으로부터, 운모 표면상에서의 아연 화합물의 생성반응에는 반응온도와 운모의 존재가 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 안료합성 반응 초기에 반응물로 첨가되는 3 가지 물질, 즉 운모, 인산 및 질산아연 중에서 인산과 운모가 우선적으로 반응한 것에 기인한 것으로 추정된다. 즉 반응을 시작하기 위해 증류수에 인산만을 첨가하였을 때 전체 용액의 pH가 1.2로 나타났으며, 증류수에 인산과 운모를 각각 가하였을 때에는 pH가 1.6으로 관찰되었다. 그리고 증류수에 운모, 인산 및 질산아연을 모두 동시에 첨가하였을 때도 pH가 1.6으로 측정되었다. 이로부터 여러 가지 반응물 중 인산과 운모가 우선적으로 반응한 것으로 유추하였다. 따라서 안료합성 반응 초기에 인산아연을 생성시키기 위해 양론적으로 필요한 인산과 질산아연을 반응기에 투입하지만, 일부 인산이 운모와 우선적으로 반응함으로써 미반응 질산아연이 남게 되는 것으로 예측된다. 그리고 이와 같은 미반응 질산아연은 안료합성 반응 후기에 pH 조절을 위해 첨가되는 알칼리와 반응하여 산화아연을 생성시키는 것으로 생각된다. 즉, 질산아연은 일정조건하에서 알칼리 화합물과의 반응에 의해 산화아연을 쉽게 생성할 수 있는 것으로 보고되고 있다[15]. 그리고 질산아연과 인산만을 이용하여 합성한 인산아연 화합물은 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 구조를 지니지만 운모 표면상에서 질산아연과 인산으로부터 합성된 인산아연 화합물은 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 구조를 가지는 것을 관찰할 수 있었으며, 이와 같은 차이점이 발생하는 현상에 대해서는 계속적인 연구가 필요한 것으로 생각된다.

그리고 실험에 사용된 운모와 합성된 ZP/mica 안료의 형상을 관찰하기 위해 주사전자현미경 분석을 행하였으며, 그 결

Figure 3. SEM images of pigment (a) mica (b) ZP/mica prepared at 70 °C (c) cross section of ZP/mica prepared at 70 °C.

Figure 4. EDAX results for the compound formed on ZP/mica.

과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)로부터 운모의 판상 구조를 확인할 수 있으며, 또한 Figure 3(c)의 ZP/mica 안료의 단면에 대한 주사전자현미경 사진으로부터 운모 표면에 새로운 화합물 층이 형성되어 있음을 볼 수 있다.

또한 ZP/mica 안료의 표면에 형성된 물질들의 조성을 알아보기 위해 EDAX 분석을 행하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 즉 이러한 EDAX 분석으로 부터 정확한 화학구조는 유추하기 힘들지만 ZP/mica 안료의 표면에는 아연, 인 및 산소 등으로 구성된 화합물이 존재한다는 것을 알 수 있다. 그리고 EDAX 분석에서 나타난 그 외 Mg, Al, Si, K, Fe 등의 원소는 기저물질인 운모에 의해 나타난 것으로 생각된다.

3.2. 안료의 방청성능 평가

본 연구에서는 제조된 안료들의 방청성능을 평가하기 위하여, 일정량의 안료와 에폭시수지로 배합된 도막을 형성한 다음, 임피던스 측정을 통하여 그 안료들의 성능을 평가하였다. 특히 건조도막이 부식매체와 접촉하는 과정에서 시간에 따른 임피던스의 변화로부터 도막의 방식기구와 방청성능을 유추하였다.

이와 같은 임피던스 측정법은 오래전부터 전극반응, 금속의 내식성 평가 그리고 부식반응의 관찰 등에 사용되어 왔으며, 최근에는 도장된 금속재료의 방식성능을 연구하는 도구로서 널리 사용되고 있다. 특히 임피던스 측정법은 도장된 금속시편의 내식성 평가에 대한 여러 가지 방법 중에서도 가장 정량적인 결과를 제공하며 또한 금속소지와 도막 사이의 계면에서 일어나는 반응에 대한 정보도 제공하는 것으로 알려져 있다[16,17].

먼저 아무런 안료를 첨가하지 않은 도막 그리고 순수한 인산아연, 순수한 운모 및 인산아연 화합물이 도포된 운모(ZP/mica) 등의 3가지 안료를 각각 사용하여 제조한 도막을 제조한 다음 임피던스 측정을 행하였다.

Figure 5에는 아무런 안료를 첨가하지 않은 도막 및 10 wt% 운모를 배합한 도막에 대한 임피던스 측정결과를 나타내었다. 일반적으로 도료의 방식성능 평가를 위한 임피던스 측정에 있어서는, 0.01 Hz에서의 임피던스 값으로부터 방식성능을 간편하게 예측하는 방법이 널리 이용되고 있다[17]. 그리고 Figure 5에는 나타내지 않았지만 순수한 인산아연만을 10 wt%로 배합한 도막을 형성하여 임피던스 측정을 진행한 결과, 초기 저항값이 $10^3 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ 이하로 나타나 방청도막으로 는 의미가 없는 결과로 판단되었다[16,18]. 이와 같은 현상은

Figure 5. Impedance evolution with immersion time (a) unpigmented coating (b) coating pigmented with 10 wt% mica.

인산아연이 일부 에폭시수지와 배합될 경우, 인산아연이 아미드를 강하게 흡착하는 경향이 있으므로 에폭사이드 작용기가 아미드와 충분히 반응할 수가 없어 가교결합에 의한 경화반응이 수지내에서 제대로 진행되지 않기 때문인 것으로 생각된다[8].

Figure 5에서 보면 안료를 첨가하지 않은 도막은 초기에는 높은 저항값을 보이다가 방청성 실험 1주일 후에 급격한 감소를 보이고 있다. 즉, 안료가 첨가되지 않는 경우 수지만으로 구성된 도막은 방청성능을 거의 나타내지 못함을 알 수 있다. 이로부터 안료가 전혀 배합되지 않는 도막은 순수한 유기물질로만 구성되어 있어 초기 저항값은 높게 나타나지만 부식환경과 접촉할 경우 부식인자들이 매우 쉽게 도막을 통해 침투하는 것으로 판단된다. 그리고 10 wt% 운모를 안료로 배합한 도막에 있어서는 초기 저항값도 상대적으로 낮으며 또한 방청성 실험 1주일 후에 저항값의 감소가 나타남을 볼 수 있

고, 이로부터 10 wt% 운모 안료를 배합한 도막도 충분한 방청성을 가지지 못함을 알 수 있다. 특히 10 wt% 운모 안료를 배합한 도막의 초기 저항값이 안료가 전혀 배합되지 않는 도막에 비해 오히려 낮은 것은, 도막에 안료가 첨가되는 경우 안료와 수지의 계면이 부식매체나 수분 등의 통로로도 작용할 수 있기 때문인 것으로 생각된다[19]. 그러나 위의 2가지 도막의 1주일 후 저항값을 비교해보면, 운모 안료를 배합한 도막의 저항값이 오히려 높게 나타남을 볼 수 있다. 이로부터 판상구조의 운모가 어느 정도로는 부식인자나 수분 등의 도막내 침투를 억제하는 효과가 있는 것으로 판단된다.

앞서 언급한 바와 같이 방청성 실험 후 육안검사에서부터 방청성이 상대적으로 우수한 것으로 판단된 ZP/mica 배합 도막에 대해서는, ZP/mica 안료의 함량을 각각 1, 5, 10 wt%로 다르게 조절하여 3 종류의 도막을 형성하여 안료의 방청성능에 대해 보다 자세하게 조사하고자 하였다. 1, 5, 10 wt%의 ZP/mica를 배합한 각각 도막에 대한 임피던스 측정을 진행하였고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

1 wt%의 안료를 배합한 도막의 경우, 부식매체와 접촉시간의 경과에 따라 계속적으로 저항값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 1 wt%의 안료함량은 필요한 방청성능을 나타내기에는 충분하지 못한 안료배합량임을 알 수 있다. 반면에 5 wt%의 안료를 배합한 도막에 있어서는 방청성 시험의 시간 경과에 따라 계속적으로 저항값이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 특히 10 wt%의 안료를 배합한 도막에 있어서는 시간에 따른 저항값 증가현상이 더욱 현저하게 나타남을 볼 수 있다. 즉 70 °C에서 합성된 10 wt%의 ZP/mica 안료는 도막의 방청성을 나타내기에는 충분한 함량인 것으로 판단된다. 이와 같이 부식매체와의 접촉시간 경과에 따라 오히려 도막의 저항값이 증가하는 것은 방청안료의 전형적인 전기화학적 기능에 기인한 것으로 생각된다. 즉 부식인자와 안료와의 전기화학적 반응에 의해 도막과 소지와의 계면에 부동태 피막과 같이 화학적으로 안정한 피막이 형성되거나 안료로부터의 생성된 부식 생성물이 도막내 부식인자가 침투하는 경로를 차단하기 때문인 것으로 판단된다[16].

실제로 인산아연은 물과 접촉할 때, 가수분해 반응을 일으켜 인산이온을 방출하고 이 인산이온이 철과 반응하여 화학적으로 안정한 인산철 화합물을 형성하는 것으로 발표되었다[8]. 또한 산화아연의 자체로도 방청안료로서의 우수한 기능을 나타낸다는 연구결과가 발표되고 있다[20,21].

따라서 70 °C에서 합성된 ZP/mica 안료는 인산아연 및 산화아연 등이 운모 표면에 생성되어 있으므로, 인산아연 및 산화아연 화합물들에 의한 전기화학적 방청기구와 운모의 형상에 의한 장벽 방청기구가 동시에 작용할 수 있으므로 우수한 방청성능을 나타내는 것으로 판단된다. 그리고 운모 표면에 도포된 산화아연은 앞서 언급한 도료배합시의 문제점, 즉 분말상태의 산화아연이 에폭시수지와 배합될 경우에 있어서 인산아연이 아미드를 흡착하여 아미드와 에폭사이드의 반응을 방해함으로써 수지의 가교결합을 억제하는 효과도 거의 나타나지 않는 것으로 생각된다.

Figure 6. Impedance evolution with immersion time for coating containing different amount of ZP/mica prepared at 70 °C (a) 1 wt% (b) 5 wt% (c) 10 wt%.

Figure 7. Photographs of coated specimens after 1 month corrosion test. (a) unpigmented coating (b) coating with 1 wt% ZP/mica prepared at 70 °C (c) coating with 5 wt% ZP/mica prepared at 70 °C (d) coating with 10 wt% ZP/mica prepared at 70 °C.

Figure 7에는 1개월의 부식실험을 마친 도막시편의 사진을 나타내었다. 안료가 전혀 첨가되지 않은 도막시편의 경우에는 부식이 심하게 진행된 것을 볼 수 있고, 또한 70 °C에서 합성된 ZP/mica 안료를 1 wt%로 배합한 도막시편에서도 일부 부식이 진행된 것을 알 수 있다. 그러나 5 및 10 wt%의 안료를 배합한 시편의 경우에는 육안으로는 아무런 부식발생이 관찰되지 않았다. 따라서 70 °C에서 합성된 ZP/mica 안료는 방청안료로서의 성능을 지니고 있다는 것을 다시 한 번 확인할 수 있다.

4. 결론

운모와 질산아연 그리고 인산을 이용하여 친환경 안료인 인산아연을 판상구조의 운모에 도포한 방청안료(ZP/mica)를 합성하고자 하였다. 제조된 안료의 물성은 X-선 회절분석기와 주사전자현미경 등을 이용하여 분석하였으며, 안료의 방청성능 평가에 있어서는 에폭시수지와 안료를 배합하여 도막을 형성시킨 다음 교류 임피던스법을 이용하여 그 도막의 방청성능을 평가하였다. 안료제조에 있어서는 제조온도가 중요한 변수로 작용하였으며, 20 °C보다는 70 °C에서 합성된 ZP/mica 안료가 우수한 방청성능을 나타내었다. 합성된 ZP/mica 안료 표면에는 인산아연 및 산화아연이 동시에 생성되어 있음을 확인하였다. 합성된 ZP/mica 안료는 인산아연 및 산화아연 화합물들에 의한 전기화학적 방청기구 및 판상구조의 운모 형상에 의한 장벽 방청기구가 동시에 작용할 수 있으므로 우수한 방청성능을 나타내는 것으로 판단된다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2013년)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lima-Netoa, P., Araújo, A. P., Araújo, W. S., and Correiaa,

- A. N., "Study of the Anticorrosive Behaviour of Epoxy Binders Containing Non-Toxic Inorganic Corrosion Inhibitor Pigments," *Prog. Org. Coat.*, **62**, 344-350 (2008).
2. Zubielewicz, M., and Gnot, W., "Mechanism of Non-Toxic Anticorrosive Pigments in Organic Waterborne Coatings," *Prog. Org. Coat.*, **49**, 358-371 (2004).
3. Kalendova, A., Kalenda, P., and Vesely, D., "Comparison of The Efficiency of Inorganic Nonmetal Pigments with Zinc Powder in Anticorrosion Paints," *Prog. Org. Coat.*, **57**, 1-10 (2006).
4. R. Naderi, R., and Attar, M. M., "Electrochemical Assessing Corrosion Inhibiting Effects of Zinc Aluminum Polyphosphate (ZAPP) as A Modified Zinc Phosphate Pigment," *Electrochimica Acta*, **53**, 5692-5696 (2008).
5. Beiro, M., Collazo, A., Izquierdo, M., Novoa, X. R., and Perez, C., "Characterization of Barrier Properties of Organic Paints: The Zinc Phosphate Effectiveness," *Prog. Org. Coat.*, **46**, 97-106 (2003).
6. Austin, M. J., "Inorganic Anticorrosive Pigments," in J.V. Koleske (Ed.), *The Gardner Sward Handbook: Paint and Coating Testing Manual*, vol. 17, 14th ed., ASTM Manual, MNL, 1995, pp. 238-251.
7. Hare, C. H., and Kurnas, J. S., "Reduced PVC and The Design of Metal Primers," *J. Coat. Technol.*, **72**, 21-27 (2000).
8. Mahdavian, M., and Attar, M. M., "Investigation of Zinc Phosphate Effectiveness at Different Pigment Volume Concentration via Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Electrochimica Acta*, **50**, 4645-4648 (2005).
9. Deya, M. C., Blustein, G., Romagnoli, R., and del Amo, B., "The Influence of The Anion Type on The Anticorrosive Behavior of Inorganic Phosphates," *Surf. Coat. Technol.*, **150**, 133-142 (2002).
10. Singh, L., Kaur, N., and Singh, M., "Thermoluminescence Characteristics of High Gamma Dose Irradiated Muscovite Mica," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **50**, 14-18 (2012).
11. Pawliga, O., and Trettina, R., "Synthesis and Characterization of α -Hopeite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$," *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1959-1966 (1999).
12. Stoch, A., Paluszkiewicz, C., and Dlugon, E., "An Effect of Methylaminoethoxysilane on Zinc Phosphate Rehydration," *J. Mol. Structure*, **511**, 295-299 (1999).
13. Fedrizzi, L., Tomasi, A., Pedrotti, S., Bonora, P. L., and Balboni, P., "Modification of The Phosphate Coatings Microcrystalline Structure Induced by Dehydration and Rehydration Processes," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3928-3933 (1989).
14. Liu, Z., Li, J., Ya, J., Xin, Y., and Jin, Z., "Mechanism and Characteristics of Porous ZnO Films by Sol-Gel Method with PEG Template," *Mater. Lett.*, **62**, 1190-1193 (2008).
15. Prasad, V., Shaikh, A. J., Kathe, A. A., Bisoyi, D. K., Verma, A. K., and Vigneshwaran, N., "Functional Behaviour of Paper Coated with Zinc Oxide-Soluble Starch Nanocomposites," *J. Mater. Process. Technol.*, **210**, 1962-1967 (2010).
16. Park, J. H., Lee, G. D., Nishikata, A., and Tsuru, T., "Anticorrosive Behavior of Hydroxyapatite as An Environmentally Friendly Pigment," *Corros. Sci.*, **44**, 1087-1095 (2002).
17. Xu, A., Zhang, F., Luo, B., Jin, F., and Zhang, T., "Investigation The Deterioration Process of Organic Coating Using Changing Rate of Phase Angle at High Frequency United to Neutral Network," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 773-779 (2013).
18. Choi, H., Kim, K. Y., and Park, J. M., "Encapsulation of Aliphatic Amines into Nanoparticles for Self-Healing Corrosion Protection of Steel Sheets," *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1316-1324 (2013).
19. Keresse, P., Szadkowski, V., and Odenthal, R. H., Influence of Pigments on The Effectiveness of Anticorrosive Primes, in Leidheiser, Jr., H.(Ed.), *Corrosion control by organic coatings*, NACE, Houston, 1981, pp. 197-202.
20. Jagtap, R. N., Patil, P. P., and Hassan, S. Z., "Effect of Zinc Oxide in Combating Corrosion in Zinc-Rich Primer," *Prog. Org. Coat.*, **63**, 389-394 (2008).
21. Shi, X., Nguyen, T. A., Suo, Z., Liu, Y., and Avci, R., "Effect of Nanoparticles on The Anticorrosion and Mechanical Properties of Epoxy Coating," *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 237-245 (2009).