

무기 방청 안료

류 홍 열 발표

(유원화성. 주 대표이사)

1. 부식이란 무엇인가?

전기 화학적 반응으로 금속 표면의 질을 저하시키는 것을 부식이라고 한다. 이러한 반응은 액상 또는 기상의 환경에서 일어나며 화학 침식, 전기 화학 반응, 전기 분해 또는 산화 반응의 형태로 진행된다. 부식의 결과 금속 물질은 일반적으로 산화물, 탄산염, 황산염으로 분해되면서 열역학적으로 더 안정된 원광석 상태로 돌아간다. 일반적으로 열역학적으로 불안정한 금속, 이온 전도체, 전해질, 전자 흡수체(산소)가 존재하는 곳에서 부식이 일어나게 된다.

부식이 일어나는 금속 물질은 일반적으로 전기적 도체로서 소금물과 같은 전해질 용액, 또는 산성 용액과 접촉할 때 부식이 급속히 진행되며, 중성이나 알칼리성 용액에서는 부식이 느리게 일어난다.

2. 부식의 방지

부식의 방지를 위한 여러 가지 방법중에서 이 곳에서는 도료를 사용함으로써 금속 표면을 보호하는 아래의 다섯가지 방법에 대해서 고찰하고자 한다.

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

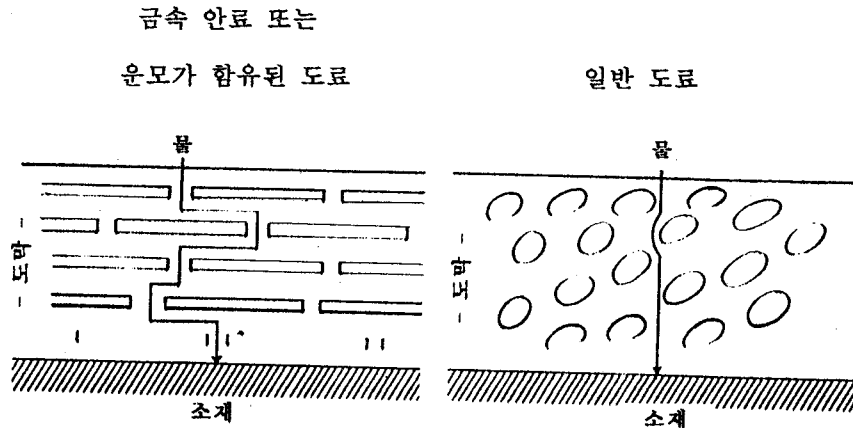
Halox Pigment 의 부시장 M Jay Austin 저 "Inorganic Anti-corrosive Pigment" 참조

1) 차폐막 효과 (Barrier Effect)

공기, 습기, 또는 부식성 화학 물질이 금속 표면에 접촉하는 것을 방지하는 차단막을 형성하는 것으로 유기 페인트, 락카, 금속 도료, 같은 것이 이에 속한다.

2) 차폐 안료 (Barrier Pigment Effect)

운모나 운모가 함유된 철 산화물 같은 얇은 편상 구조를 갖는 안료는 페인트 도막의 내부에 얇고 평평한 입자의 벽을 형성하여 (그림 1)에서 보는 바와 같이 공기, 습기 등의 부식성 물질이 소재에 도달하는 경로를 굴곡시켜 침투를 어렵게 한다. 알루미늄, 청동, 철강의 얇은 편상 조각들이 사용되기도 한다.



(그림. 1) 물이 금속 조각, 운모등의 편상조각으로 인해 소재에 도달하기 힘들다.

3) 부식성 안료 (Sacrificial Pigment)

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

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, 항균성 등을 개선시킬 수 있다. 바인더의 선택과 제조방법에 따라 방청효과를 향상시킬 수 있다.

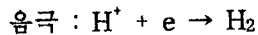
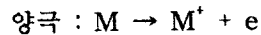
5) 무기 방청 안료

이 장의 대부분을 무기 방청 안료에 초점을 맞추어 논의하기로 하겠다. 무기 방청 안료는 금속 표면에 방청 피막을 형성하는 화학 반응을 일으키거나 금속과 부식을 일으키는 용액간의 화학 반응을 억제함으로써 부식을 방지하도록 한다. 즉, 금속 표면을 부동태화(Passivation)시켜 부식을 방지하는데 여기에는 음/양극형과 산화형 두 가지가 있다.

a. 음/양극형 부동태

무기 방청 안료는 부식과정의 세 가지 요소인 음극반응, 양극반응, 용액과 금속 간의 이온의 흐름 등 이상 세가지 요소의 진행을 지연시키는 분극제로 작용하여 부식을 방지한다.

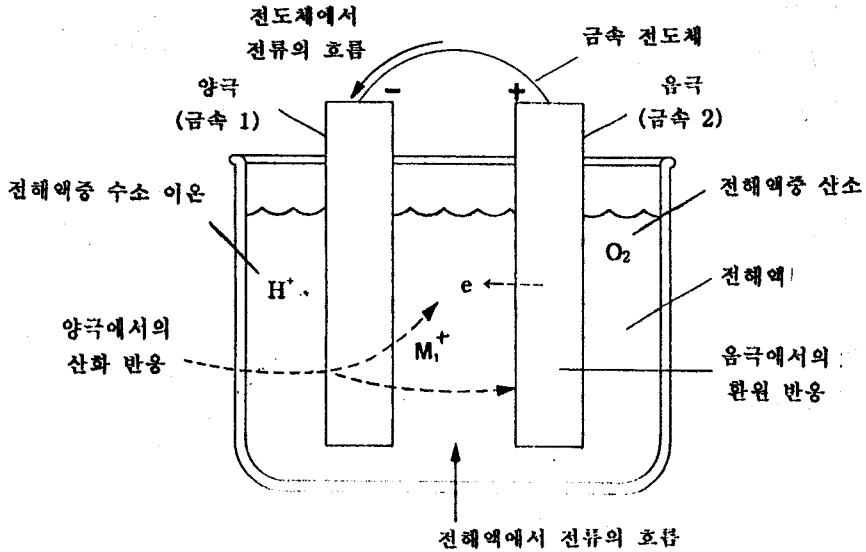
음극 반응은 금속으로부터 나온 전자가 음극에서 수소 이온이나 산소와 결합하는 과정이고, 양극 반응은 금속 이온들이 양극의 용액으로 이동하는 것이다. (그림 2)



분극제로서 방청 안료는 다양하게 작용한다. 어떤 경우에는 양극과 음극 표면의 도막 전기 저항을 증가시킴으로써 전체 공정을 지연시킨다. 아연, 마그네슘, 망간과 같은 몇몇 방청 안료는 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 촉진시

킨다.

Zinc chromate, phosphate, silicate, borate와 같은 방청 안료들은 산성 용액에서 양극 부동태화를 증진시킴으로써 부식을 억제한다. 중성 용액에서 안료는 금속 표면에 부착하여 양극의 활성을 감소시킨다.



(그림 2) 전기화학적 부식, 음극과 양극 부식반응에 요구되는 요소들이 위의 간단한 전지 그림에 나타나 있다

b. 산화 부동태

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

3. 무기 방청 안료

도료에 쓰이는 무독성 방청 안료를 포함한 일반 무기 방청 안료에 대한 그 특성, 및 기능, 장단점에 대해 논의하고자 한다.

비중은 g/cm^3 , 색상은 일반적인 외관, PH는 10% slurry 상에서의 측정치, 흡유량은 g/100g , 물에 대한 용해도는 %, 충전량은 페인트 밀도 1200g/L 를 기준으로 총중량에 대한 %로 나타낸 것이다.

1) Borates

a. Barium Metaborate ($\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도	충진량
3.3-3.7	백색	9.1-10.0	20-30	0.2-0.4	3-15%

Barium Metaborate는 유성과 수성에서 다양한 용도에 사용되며 알칼리성으로 방청에 도움을 주고 양극 부동태화로 방청성을 준다. 기존 독성 안료의 대체품으로 사용되지 만물에 용해된 barium은 독성이 강해서 주의를 요한다.

용해도를 조절하기 위해 silica와 함께 쓰이기도 하며 수용성 latex 수지 계에 사용할 때는 용해도와 반응성을 최소화하도록 주의해야 한다.

b. Zinc Borate

Zinc borate는 섬유에서 방염제로 주로 쓰이는데, 최근 barium metaborate 또는 zinc phosphate와 혼합 사용할 때 방청을 증진시키는 상승 효과가 일어남이 밝혀 졌다.

2) Chromates

크롬은 오래동안 방청안료로 사용되어 왔는데 그것은 크롬이 가장 효과적으로 부동태를 생성시킨다고 알려져 있기 때문이다. 그러나 육가 크롬 안료가 발암 물질로 알려지면서 점차 사용에 제한을 받고 있다.

a. Zinc Potassium Chromate ($4ZnO \cdot 6K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$)

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도
3.45	황색	7.5	25	0.1

낮은 충전량으로 효율적인 방청성을 나타내는 안료이다. 황색으로, 제한 값이 $0.001mg/m^3$ 이고 상당히 독성인데도 널리 사용되는 제품이다. Zinc chromates는 양극 방청 안료로서 기존 산화 피막의 방청력을 향상시킨다.

b. Zinc Tetraoxochromate ($ZnCrO_4 \cdot 4Zn[OH]_2$)

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도
3.65	황색	7.5	53	<0.01%

Zinc chromate로 알려져 있는 이 방청 안료는 철, 아연 도금, 알루미늄 표면을 부동태화 시키며 상도와의 부착성을 향상시키는데 사용되며 고형분이 적고 대단히 얇은 도막에 적용되며 매우 낮은 은폐력을 가진다.

c. Strontium Chromate ($SrCrO_4$)

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도
3.70	황색	8.5	35	0.05%

Strontium chromate는 주로 알루미늄의 방청에 사용되고 항공 산업에 규격화된 제품이다. 낮은 충전량으로 효율적이므로 가격이 비싸지만 coil coating에 자주 사용된다. 수용성 배합에서 징크-크롬과 혼합사용되는데 안정성 문제 때문에 충전량을 2% 로 유지해야한다.

3) 납

납은 직접적으로 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)

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도
8.85	오렌지색	6.5	6	<0.001

최초 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 기계적 특성을 향상시키고 부동태를 형성하여 방청성을 준다.

b. Basic Lead Silicochromate (BLSC)

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도
4.1	오렌지색	-	14	<0.01%

광명단을 대체하기 위해 개발된 BLSC는 증방식 보수용 도료에 광범위하게 사용된다. 여러 가지 특성이 있지만 납과 육가 크롬을 함유하고 있기 때문에 사용이 감소되고 있다.

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.

다음의 네 가지 제품이 오늘날 업계에서 사용되는 가장 일반적인 molybdate 방청 안료이다.

a. Basic Zinc Molybdate

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도	충진량
5.06	백색	6.5	14	<0.01%	5-15%

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

b. Basic Calcium Zinc Molybdate

비 중	색 상	PH	흡유량	충진량
3.0	백색	8.5	18	2.5-10%

이 안료는 수용성, latex 수지계, 이액형 polyurethane과 epoxy 계에 적합하다.

c. Basic Zinc Molybdate/Phosphate

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도
4.0	백색	5.5	14	<0.01%

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

d. Basic Calcium Zinc Molybdate/Zinc Phosphate

비 중	색 상	PH	흡유량	충진량
3.0	백색	7.5	18	5-15%

철 금속의 부착성을 향상시키며, 수성과 유성계에 모두 사용된다.

5) Phosphates

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

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도	충진량
3.2	백색	7.5	25	<0.01%	5-10%(수성계) 5-15%(유성계) 10-30%(보수도)

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 개발되었

다. 그것은 다른 무기물과 함께 유기물로 표면처리 한 것으로 다음과 같은 제품들이 있다

Aluminum zinc phosphate

Basic zinc phosphate hydrate

Basic zinc molybdenum phosphate

Zinc silicophosphate hydrate

c. Aluminum Triphosphate

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도
3.0-3.1	백색	6.5	30-37	1%

세 가지 종류가 있으며 최근에 chromate를 사용하지 않는 방청 안료로 개발되었다.

6) Phosphite

a. Zinc Hydroxy Phosphite $\{[2ZnO(OH)_2 \cdot ZnHP_3O_3] \cdot X_2H_2 \cdot O, \text{ where } X = 1 \text{ to } 17\}$

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도	충진량
3.9	백색	7.0	18	0.04%	10-25% (보수 용도) 5-15% (일반 산업 수용성 용도)

Zinc Phospho-oxide 라고도 불리는 이제품은 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 함유수지계에서 barium, calcium, strontium, 아연과의 금속염을 형성한다. 방청 성능은 안료의 알칼리도와 용해도에 따라 더욱 향상된다.

a. Calcium Borosilicate

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도	충진량
2.65-2.71	백색	10.1	27-41	0.34-0.37%	10-20%

세가지 grade가 있으며 두가지 grade는 일반적인 알키드를 기초로 한 방청 도료에 적용되며 B₂O₃의 함량에 따라 다르다. 콘테이너, 산업 보수용, 철판과 tank등에 사용된다. 나머지 한가지 grade는 위의 두 grade에 비해 낮은 흡유량을 가지는 안료로 고 고형분, 중간 광택의 상도, direct-to-metal (DTM)과 self-priming alkyd 계에 사용된다. PVC값은 프라이머에서는 40-45%, 상도와 DTM 도료에서는 15-25%이다.

b. Phosphosilicate

비 중	색 상	PH	흡유량	용해도	충진량
2.97-3.01	백색	7.0-8.3	26.0-53.5	0.02-0.03%	2.5-15%

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 메카니즘을 이용한 것이다. 충전량은 일반적인 방청 안료의 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 철합금은 철강 후레이크를 만드는데 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.

4. 환경 문제

건강과 안전 문제를 고려하여 납과 육가 크롬 화합물, 기타 유독성 안료의 사용에 대한 규제가 점점 강화되고 있고 이를 대체할 무독성 안료가 계속 개발되고 있다. 작업자의 보호와 폐기물 처리라는 2가지 기본적인 환경 문제에 대한 관심이 증가되고 있다.

작업자의 보호

- 유독 물질의 조작에서 일어날 수 있는 위험에 대한 올바른 교육
- 안전하게 조작하는 능력 배양
- 환기와 공정 제어로 작업 환경 개선
- 보호 마스크, 장갑, 기타 안전 장구 착용 습관

폐기물 처리

- 유해성 공장 폐기물 별도 수거 처리
- 도장 공정에서 발생하는 오버 스프레이 감소 및 수거 처리
- 수질 오염 방지 - 규제가 점점 강화되고 있음
- 미국에서는 유독 물질 관리 처리 비용으로 인해 보수 재도장 비용이 과거 수년간 10

배료 증가

5. 배합에 따른 방청 안료의 성능

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

1) Pigment Volume Concentration (PVC)

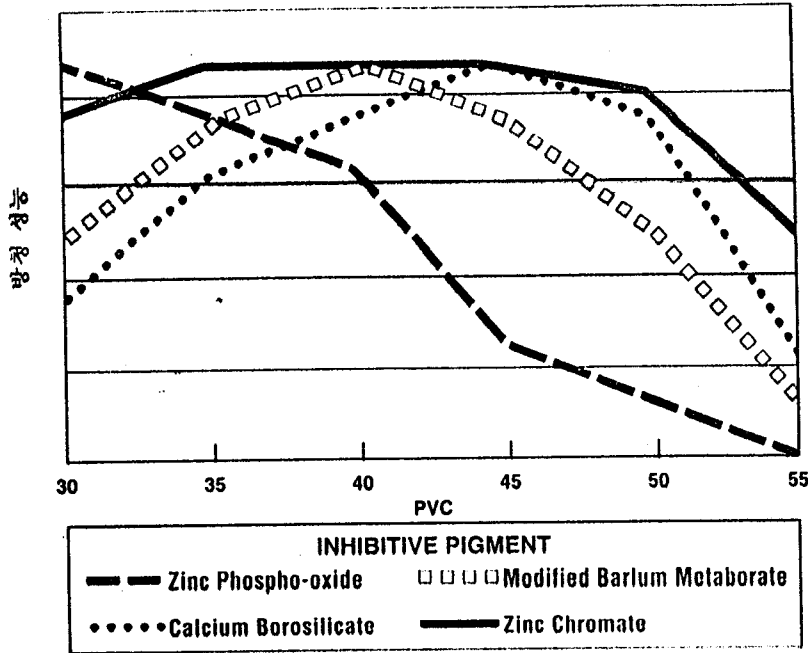
PVC는 도료에서 비휘발성 물질의 총부피에 대한 안료 부피의 비이다. 방청 안료를 평가할 때 고려되는 가장 중요한 배합 인자인 PVC는 특별히 두 가지 또는 그 이상의 방청 안료를 주어진 용도에 고려할 때 중요하다. PVC의 중요성을 이해하는데 필수적인 것은 “배합 허용 범위(formulation window)”이다. 이것은 어느 PVC 범위에서 방청 안료가 가장 좋은 성능을 나타내는지 나타내며 (그림 3)에 명확하게 묘사되었다. 이 그림에서는 프라이머에서 zinc chromate와 다른 세 가지 일반적인 크롬을 사용하지 않은 방청 안료의 성능을 염수 분무 시험을 통해 비교한 것이다. 동일한 부피의 고형분에서 PVC 수치에 따른 충전량은 전체 중량의 약 10%로 같다.

그림에서 세 가지 무독성 방청 안료는 각각 특정한 PVC 범위와 더 좁은 배합 허용 범위 상에서만 zinc chromate와 거의 같은 성능을 나타낸다. 반대로 zinc chromate는 더 넓은 PVC 범위에서 좋은 성능을 나타내며 더 광범위한 배합 성능을 나타낸다.

또한 이 그림은 적절한 PVC 값을 찾는 것에 대한 중요성과 사용자가 부딪히게 되는 어려움을 잘 나타내고 있다. 위의 세 가지 무독성 안료를 포함한 어떤 무독성 안료로도 기존의 납과 크롬을 원료로 한 안료들의 전체적인 효율과 배합 적응성에 일치시킬 수는 없다. 위의 세 가지 크롬을 사용하지 않은 방청 안료 각각은 더 좁은 배합 허용 범위 상에서 zinc chromate와 같은 성능을 나타내고 따라서 이 안료들의 사용은 대단히 제한된다. 많은 인자들이 주어진 배합에서 방청 안료의 배합 허용 범위에 영향을 미친다. 최대한의 성능을 얻기 위해서는 이러한 모든 인자들이 만족되어야 한다. PVC와 관련되어서 고려해야 할 중요한 인자들은 다음과 같다.

(1) 방청 안료의 비중, 흡유량과 나머지 물리적 특성들

(2) 최적 PVC (CPVC, critical pigment volume concentration)에 이러한 물성들이 미치는 영향



크롬을 함유하지 않은 방청도료와 Zinc Chromate

(그림 3) 염수분무 시험법에 의한 중유성 알키드의 PVC 에 따른 방청성능

1940년대 후반에 소개된 CPVC의 원리는 안료 입자를 둘러싸고 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 방청 성능을 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 전의 방청 도료 배합은 가능한 한 많은 방청 안료를 첨가한다는 법칙에 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 적용되었다. 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 방청 안료보다 전색제와 더 쉽게 반응하고 이러한 높은 반응성으로 인해 방청제의 충전량을 늘리면 도료의 실제 성능을 떨어뜨릴 수 있다.

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

방청 안료들의 비교 - 사과와 오렌지를 비교하는 것이 단순하지 않은 것처럼 안료들의 비교도 동일한 부피, 동일한 중량, 동일한 비용, 또는 동일한 성능을 기초로 하는 몇 가지 다른 방법이 있다. 방법의 선택은 사용자의 평가 결과에 절대적인 영향을 미칠 수 있다.

동일한 부피 - 이것은 가장 쉬운 평가 방법이지만 바람직한 방법은 아니다. 주어진 부피를 가진 어떤 방청 안료를 같은 부피의 다른 안료로 교체하는 것은 간단하고 최소한의 배합 변화만으로도 가능하다. 그러나 방청 안료의 비중을 2.5에서 9.1까지, 흡유량을 10에서 70까지 광범위하게 변화시킬 때 이 평가 결과는 대단히 의심스럽다.

동일한 중량 - 이것은 120g/l 이상의 충전량을 가지는 방청 안료를 평가하는 유효한 방법이다. 하나의 방청 안료를 다른 것으로 교체할 때 체질 안료와 전색제의 양을 주의해서 조절해야 한다. 이것은 동일한 부피의 고흡분에서 주어진 PVC 범위를 가지고 동일한 충전량에서 방청 안료들을 비교할 수 있는 확실한 방법이다.

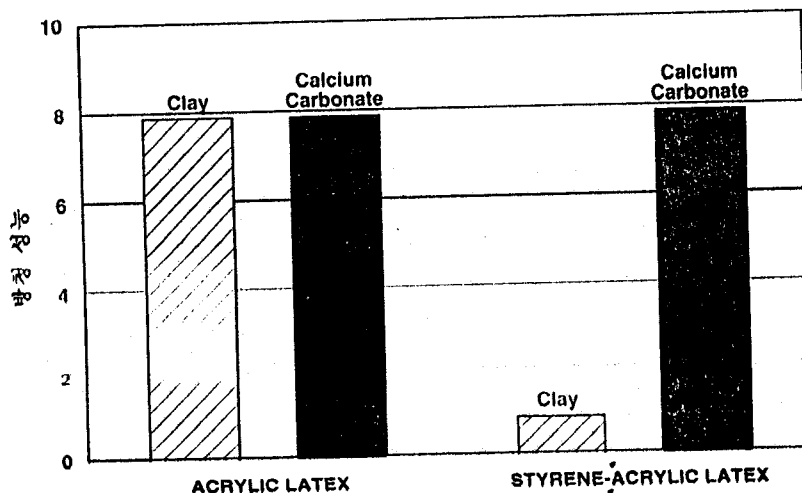
동일한 비용 - 이 방법은 방청 안료의 충전량이 120g/l 미만일 때 유효하다. 단, 동일한 부피의 고형분에서의 PVC 범위를 가지고 동일한 충전량에서 비교하여야 한다.

동일한 성능 - 이것은 가장 지루한 접근 방법으로 가능한 한 가장 경제적인 배합을 확인하는 것이다. 근본적으로 PVC 레지와 방청 안료의 충전량 레지를 동시에 평가하여 조합하는 이 접근 방법은 사용자가 안료의 최적 배합 허용 범위를 찾을 수 있도록 한다.

3) 체질 안료

다양한 체질 안료가 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 방청 안료를 과거에 광범위하게 사용한 결과일 것이다. 그러나 환경 적으로 무해한 방청 안료가 주목을 받으면서 적합한 체질 안료의 선택은 방청 도료의 배합에서 중요한 인자로 부각되었다.

(그림 4)에는 라텍스 보수용 도료에서 작업 결과들이 나타나 있다. 체질 안료의 성능은 배합에서 사용되는 전색제와 방청 안료의 형태에 따라 많이 좌우된다는 것, 즉 계에 따라서 다양하다는 것이 그림에 명확히 나타나 있다. 따라서 체질 안료의 선택은 전색제의 선택이나 방청 안료의 선택만큼 도료의 성능에 매우 중요하다.



(그림 4) 체질 안료에 따른 방청 성능

4) 반응성과 용해도

방청 안료는 반응성과 용해도에 의해 일어나는 일반적인 배합 문제들을 방지하기 위해 주어진 도료계와 상용성이 나오도록 주의 깊게 선택되어야 한다. 예를 들어 안료는 부동태 생성에 적극적으로 기여하기 위해 주어진 계에 대해 어느 정도 용해도를 가지고 있어야 한다. 또한 대단히 반응성이 좋은 안료는 바인더 또는 다른 원료들과 반응해서 불안정한 상태를 일으킬 수 있다. 용기 또는 경화된 도막에 있는 방청 안료와 전색제 사이의 역반응이 일어나면 점도, 건조 시간, 경화, 부착과 내후성 같은 도료 물성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 방청 안료는 이러한 배합 문제들을 방지하도록 주의 깊게 선택되어야 한다.

염기성 안료와 산 촉매 사이의 반응 같은 어떤 화학 반응이 일어나면 도막 경화를 막음으로써 방청 기능을 중화한다. 어떤 반응들은 부식을 촉진시키기도 한다. 또 다른 경우에는 반응이 일어나는 장소에 따라 좋게 또는 나쁘게 작용한다. 예를 들어 광명단과 아마인유 사이의 반응에 의해 생성된 도막 위의 금속염은 방청을 촉진한다. 그러나 이러한 같은 반응이 페인트 용기에서 일어난다면 점도가 증가되어 액체 페인트가 못 쓰게 되도록 한다.

일반적으로 방청 안료는 미세한 구멍, 균열에서의 부식, 또는 부식 부위의 전기적 활성 요인에 의해 생긴 습기로 인하여 도막이 부풀어 오르는 현상을 지연시킨다. 그러나 방청 안료의 사용은 특별히 습기와 응축 시험동안에 삼투 기포가 발생할 수 있다. 삼투 기포는 기질과 도막의 접촉면에서 물과 용해 가능한 안료가 존재할 때 발생한다. 이러한 상태를 막기 위해 용해도가 낮은 안료들이 사용되어 진다.

6. 도장과 방청 도료 성능

기존의 유독성 안료에 대해 환경 적으로 무해한 대체품을 배합할 때 도료의 도장은 주의 깊게 고려되어야 한다. 방청 도료가 효과적으로 철 표면을 보호할 수 있는 시간의 길이는 환경, 도료의 도장 방법, 소재, 소재의 표면 처리 같은 도장 인자들에 달려있다고 말할 수 있다.

먼저 방청 도료가 사용될 환경에 대해 고려해야 한다. 도료가 가혹한 화학 물질, 마

찰, 공업 지역의 대기, 교통 혼잡 지역, 고열 또는 다른 가혹한 상태에 노출될 것인가? 또는 교의 환경에서 사용될 것인가? 이 질문에 대한 대답은 적절한 전색제와 도료 사용에 연관된 도장 기술을 결정하는 것을 도울 것이다. 방청 도료를 어떻게 적용하는가를 결정할 때 고려하는 다른 인자들은 붓, 롤러, 스프레이 또는 dip 같은 도장 기구의 형태, 적절하고 균일한 도막 두께, 건조 시간과 온도이다. 흔히 도장 기술에는 거의 관심을 기울이고 않고 있지만 방청 도료의 성능에 심각한 영향을 미칠 수 있다.

또한 소재는 방청 도료와 안료를 시험하는 데에 중요한 인자이다. 예를 들어 표면 처리되지 않은 냉연강은 일반적으로 굽힌 부위에서 sandblast 된 열연강 또는 표면 처리된 철강보다 더 깊이 침식되는 것을 볼 수 있다. 표면 처리되지 않은 철강에서 안료가 분리되기 쉽기 때문에 종종 서로 다른 방청 안료들의 성능을 비교하는데 사용된다. 반면에 인산염 처리된 기질의 사용은 방청 도료의 성능을 개선하고 명확하게 부착성을 향상시키며, 표면을 부동태화 시키고, 도료의 방청 물성들을 향상시킨다.

주의 사항: 방청 도료계를 시험하기 위해 소재를 선택할 때 도료가 실제 용도에 적용되는 소재의 최종 평가는 조심스럽게 해야 한다. 성능을 시험할 때는 적절한 소재에서 평가가 이루어져야 한다.

방청 안료는 냉연강, 연마된 냉연강, zinc phosphate로 표면 처리된 냉연강, iron phosphate로 표면 처리된 냉연강, 열연강, 연마된 열연강, 이미 녹슬어 있는 열연강, 갈바니화된 철강과 같은 철 재질에 종종 사용된다. 소재의 종류나 상태에 상관없이 소재의 표면 처리는 방청 도료의 성능을 평가하고 도료계의 성능 유효 기간을 결정하는데 대단히 중요한 인자이다. 표면 처리는 표면을 깨끗하게 하고, 부착성을 향상시키며, 방청 안료의 성능을 최대로 만들어 줄 뿐만 아니라 염화물과 황산염 같은 오염 물질이 소재 표면으로부터 제거되도록 한다.

많은 방법의 표면 처리가 존재함에 따라 그것의 효과 또한 다양하다. 예를 들어 연마 처리된 표면은 손으로 닦거나 외부에 저장된 소재에 비해 방청 도료가 4배이상 오래 견딘다는 연구보고가 있다. 이렇게 오랜 기간 견디는 것은 소재와 도료 사이의 밀접해진 접촉에 기인하며 이것은 방청 안료의 성능을 최대화시킨다.

원심 blasting, 금속과 비금속 연마, 공기 연마 blasting과 water blasting, 손과 동력 기구의 이용, 화학 물질의 이용, 침적 같은 표면 세척 기술이 일반적으로 사용된다. 흔치 않은 방법으로는 고온가스, 화염, 세균, zinc shot, 얼음 입자, 초음파 같은 것들을

이용한 방법들이 있다.

7. 방청 안료의 평가와 도료 성능

촉진 시험 같은 안료와 도료의 평가 기술은 과거보다는 요즘에 더 중요하다. 그 이유는 사용자와 생산자들 모두가 새로운 방청 제품들이 환경 규제를 만족해야 할 뿐만 아니라 기존의 환경적으로 유해한 안료들과 비교할 때 성능이 비슷하거나 더 나아야 한다는 일치된 요구를 하고 있기 때문이다. 여기서는 도료 업계에서 사용되는 두 가지 기초적인 평가 방법인 촉진 시험과 실제 환경 시험에 대해서 논의하기로 하겠다.

1) 부식 촉진 시험

실제 환경에서 방청 도료는 성능이 20년이상 지속되어야 한다. 촉진 시험은 반년에서 일년의 짧은 기간의 시험으로 방청 안료의 수명을 예측하는 것이다. 이 평가 방법의 신속성은 새로운 제품을 신속하게 개발하여 상용화 시켜야 하는 생산자와 사용자의 요구를 충족시킨다. 몇 가지 종류의 촉진 시험이 사용되고 있지만 도료가 성능이 떨어지는데 필요한 시간을 짧게 하고 그것의 원인을 평가한다는 목적은 서로 같다.

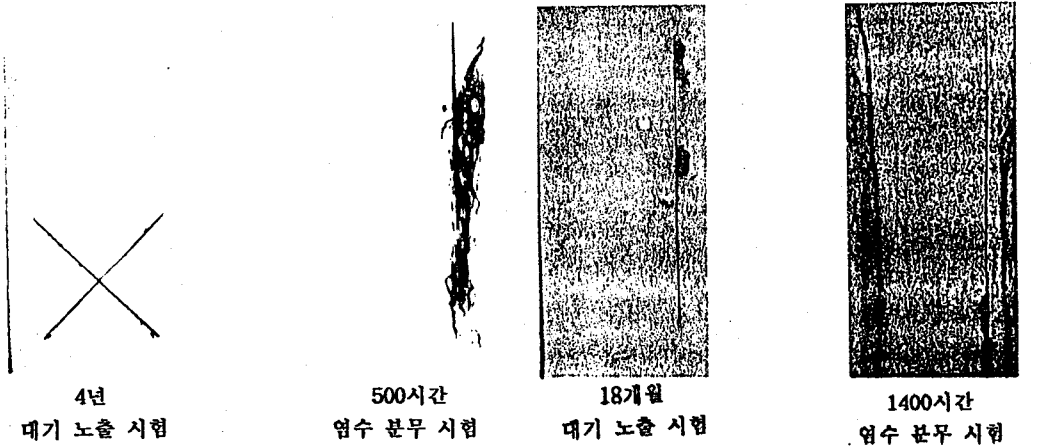
부식 촉진 시험은 가장 일반적으로 사용되는 방청 안료와 방청 도료의 시험 방법이지만 이 시험의 결과는 실제 환경 시험의 결과와는 별로 상호관계가 없다. 이러한 이유로 염수 분무 시험 같은 촉진 시험의 유효성은 심각한 의심과 질문의 대상이 되고 있다. 촉진 시험은 실제 환경 상태와 관련이 있는가? 이 시험은 제품 성능을 정확히 예측할 수 있는가? 이 물음에 대한 대답은 많은 다양한 배합에서 염수 분무 시험 성능은 향상되었지만 실제 환경에서 도료의 성능은 실제적으로 떨어지는 경우가 증가한다는 것으로부터 알 수 있다.

이미 많은 경우에서 촉진 시험이 도료의 장기간 방청 성능을 예측하기는 어렵다는 주장이 제기되고 있다. 두 가지 방청 도료에서 대기 노출 시험과 완전히 상반된 결과를 나타내는 염수 분무 시험 결과의 결합에 대해 (그림 5)에 명확하게 묘사되었다. 염수 분무 시험이 신빙성이 떨어진다는 이와 같은 명확한 증거에도 불구하고 그것은 여전히 공용되고 있다. 이 시험은 많은 방청 도료계의 성능 평가 원칙을 설립하는 원동력이 되고

때때로 방청 도료를 평가하는데 사용되는 유일한 기준이 된다. 어떤 경우에는 원료 공급업자들이 실제 환경에서의 도료의 성능에 대한 고려 없이 완전히 염수 분무 시험 성능을 기초로 하여 제품을 주문하도록 하고 있다.

중유성 알키드 프라이머

고 고형분 에폭시 프라이머



(그림 5) 외부 노출 시험과 염수 분무 시험에서 방청 도료의 성능 비교

2) 대기 노출 시험

방청 도료 성능을 예측할 수 있는 더 신빙성 있는 방법을 찾던 많은 연구가들에 의해 개발된 실제 환경 시험은 제품을 실제 대기 상태에서 실제 시간동안 노출시킨 것이다. 근본적으로 이 시험은 도료가 디자인되는 환경과 비슷한 상태에서 진행되어야 한다. 이 시험은 방청 도료의 성능을 측정하고 예측하는 데에 탁월하지만 촉진 시험에 비해 다음의 네 가지 명백한 단점을 가지고 있다.

1. 긴 소요시간 - 방청도료의 성능 저하를 점검하는 것은 5내지 20년이 걸리는 마라톤 같은 작업이다. 외부 노출에서 성능 저하를 촉진시키기 위해 실험실에서는 페인트를

매우 가혹한 환경에 노출시키거나 추천된 도막 두께보다 얇게 도장한다. 그러나 이러한 방법은 도료가 디자인되는 실제 용도에 맞지 않으므로 효과적이지 못하다.

2. 환경조건 조정의 어려움 - 이 시험에서 환경을 조정하여 성능을 지속적으로 측정하는 것은 실제적으로 어렵다. 같은 지역에서도 해마다 바뀌는 온도와 습도 같은 환경 인자들은 외부 환경 시험에서 결과가 재현되도록 하는 것을 불가능하게 만든다.
3. 복합적인 부식 인자 - 외부 환경에 노출된 도료는 많은 부식 인자들에 의해 공격받기 때문에 각 인자가 미치는 영향을 결정하는 것은 어려운 일이다.
4. 다양한 환경들 - 외부 환경 시험에서 표준 시험 환경을 설정하는 것은 실질적으로 불가능하다. 환경은 한 지역과 다른 지역, 사막과 해안, 산악과 평야에 따라 매우 다양하다. 지역 산업들과 날씨의 변동 또한 이 문제에 영향을 준다.

이러한 결점에도 불구하고 실제 환경 시험은 기존 촉진 시험을 대체할 수 있는 시험으로 판명되고 있다. 6내지 8개월의 비교적 짧은 노출에서도 중요한 자료를 얻을 수 있다. 그러나 이 자료의 가치는 신뢰성 있는 실험과 적절한 평가 기술에 달려 있다. 배합자는 더 이상 "one paint/one panel"에 의존한 디자인에 따를수는 없다.

8. 최근 경향과 제품 개발

1) 신제품 개발

도료기술협회(FSCT)에서는 독성이 덜한 방청 안료를 사용하는 경향을 반영하는 많은 새로운 제품의 개발과 성능 평가를 체크하고 있다. 새롭게 일어나는 또 다른 경향은 고형분의 배합이 요구되는 보다 낮은 흡유량의 제품 개발이다. 보조 체질 안료의 적절한 사용은 방청 도료의 물성들을 향상시킬 수 있기 때문에 보조 체질 안료의 개발은 계속되고 있다. 보조 안료는 표준 체질 안료를 silanes, titanates, ziconates와 기타 다른 화합물들을 표면 처리하여 변형시킨 것이다. 보조 안료로 사용되는 몇 가지 일반적인 것들에는 calcium carbonates, clays, talcs, silicas, wollastonite 같은 것들이 있다.

2) 새로운 시험 방법

표준 규정의 변화와 업계의 신속한 제품 개발 필요성에 의해 다양한 대체 촉진 시험법이 연구되고 개발되었다. 이것은 촉진 시험이 실제 환경 상태를 정확하게 반영하고, 신빙성 있는 결과를 얻도록 만드는 것이다. FSCT의 부식 위원회는 방청 도료의 제조자와 사용자에게 의뢰를 받아 이러한 시험법을 검사하는 권한을 가지고 있다. 이러한 검사의 결과 (1) 순환 시험 (2) 대기 순환 노출 (3) 전기 화학적 시험 (4) 물리 화학적, 물리적, 기계적 시험 방법 같은 변형된 촉진 시험 기술이 사용되고 있음을 발견하였다. 철구조물 도장협회(SSPC)는 이러한 부식 촉진 순환 시험을 가장 유망한 것으로 평가하고 있다. 이러한 검사는 너무 방대해서 여기에 소개되지는 않지만 FSCT로부터 쉽게 구할 수 있다.

3) Prohesion 시험 방법

염수 분무 시험보다 더 실제 자연 환경에 가까운 시험 방법이며 최근 염수 분무 시험을 대체하는 경향이다. 기본 시험 방법은 0.4%의 Ammonium sulphate와 0.05%의 염분을 가진 용액을 일정 시간 분무한 다음 은풍으로 건조하고, 다시 분무-건조를 반복하는 시험이다. 이 때 온도는 35℃를 유지하고 분무 시간 1시간, 건조 시간 1시간씩 반복한다. 이 방법에 의한 시험 결과는 염수 분무 시험 결과보다 대기 노출 시험 결과와 더 일치하고 있음이 대부분 시험에서 판명되고 있다.

9. 결론

선사시대로부터 지금까지 부식으로부터 철 표면을 보호하는 것은 인류에게 있어 가장 보편적인 난제의 하나였다. 마차 바퀴에 바르던 호머의 대장장이의 납 화합물로부터 오늘날에 사용되는 정교한 방청 도료까지 부식을 방지하는 기술은 부식 공정만큼이나 복잡하다. 여러 해를 거치면서 소재의 선택, 표면 처리, 전색제와 안료의 선택, PVC 같은 인자들이 고려되어야 한다는 주장이 증가되고 있다.

이제 도료 업계는 기존의 납과 크롬을 원료로 한 안료들을 대체하는 효과적인 새로운 무독성 방청 안료의 개발을 통해 방청 문제에 대한 새로운 접근을 시도하고 있다. 이러한 연구는 잘 진행되고 있고 십년후에는 광범위한 적용 범위를 가진 안전하고 고성능의 대체품을 볼 수 있을 것이다. 이러한 진행은 과학적 호기심과 상업적 요구 뿐만 아니라, 우리의 손상되기 쉬운 자연 환경을 보호하기 위한 관심으로 인하여 완성될 것이다.