

아연정광으로 제조한 린산아연의 녹방지특성에 대한 연구

김광민, 장서의

지난 시기 금속아연과 산화아연, 린산아연은 기능성 녹방지충진제로 많이 리용되었는데 특히 린산아연은 철결면의 부동태화피막효과로 하여 녹방지칠감에서 매우 좋은 충진제로 인정되고있다.

연구자료[1, 2]에 의하면 린산아연은 인체에 독성을 주는 광명단이나 크롬산아연과 달리 인체와 환경에 아무런 영향도 주지 않을뿐아니라 녹방지특성이 훨씬 우월한 우점을 가지고있다.

론문에서는 금속아연이나 산화아연을 리용하지 않고 아연정광으로부터 직접 린산아연을 제조하는 방법과 녹방지충진제로서의 리용가능성에 대하여 서술하였다.

린산아연은 연구지역 광산에서 생산되는 아연정광과 85% 린산을 직접 반응시키는 방법으로 제조하였다.

연구지역 광산에서 생산되는 아연정광은 부선평정을 거쳐 나온 $70\mu\text{m}$ 이하의 분말이다.

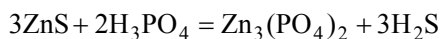
아연정광의 화학조성은 표 1과 같다.

표 1. 아연정광의 화학조성

성분	Pb	Zn	Cd	Mn	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	P	Tl	Ni	SiO ₂
함량/%	1.84	47.73	0.08	0.04	3.85	1.01	9.70	0.06	0.02	0.01	0.01	2.01

표 1에서 보는바와 같이 아연정광에 린산을 그대로 작용시켜 린산아연을 제조할 때에는 린산아연과 함께 칼시움 및 연을 비롯한 일련의 린산염들이 동시에 생기게 된다. 그러나 이러한 염들도 녹방지특성을 가지고있는것으로 하여 녹방지충진제로서의 린산아연생산에서는 아연정광을 그대로 리용하는것이 경제적으로 매우 효과적이라고 볼수 있다.

아연정광과 린산은 상온상압조건에서 센 반응을 일으키면서 린산아연을 형성한다. 이때 결정성린산아연이 얻어진다.



반응과정에 나오는 류화수소가 린산아연에 있으면 철의 부식을 일으켜 부식방지에 역효과를 주게 된다. 따라서 류화수소를 제거하는 온도를 결정하기 위한 열분석을 진행하였다.

열분석결과에 의하면 아연정광과 린산의 반응물의 질량은 115.7°C 부터 시작하여 999.42°C 까지 련속적으로 감소된다는것을 알수 있다. 이것은 결정수화물들의 분리와 함께 류화수소의 열분해와 관련된다고 볼수 있다.

린산아연(4수화물)은 100°C 에서 2수화물로, 190°C 에서 1수화물로, 250°C 에서 무수물로 된다. 한편 류화수소는 400°C 에서 분해되기 시작하여 1700°C 에서 수소와 류황으로 완전히 분해된다. 그러므로 가열온도를 500°C 이상 보장하면 아연정광과 린산의 반응물에서 류화수소를 제거할수 있다.

아연정광에 린산을 반응시킨 반응물을 800°C 에서 2h동안 소성하고 X선구조분석을 진행하였는데 그 결과는 그림 1, 표 2와 같다.

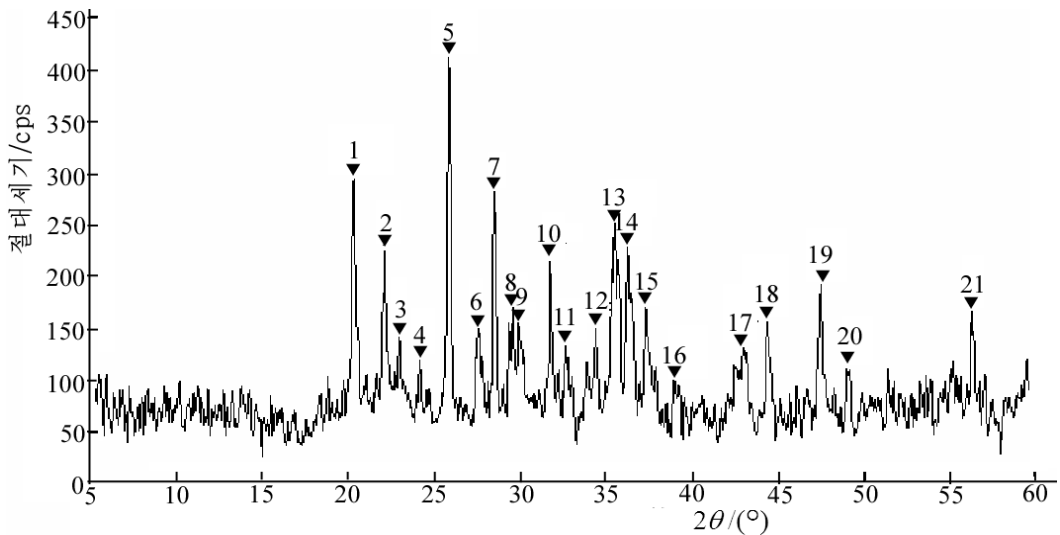


그림 1. 아연정광에 린산을 반응시킨 반응물의 X선회절곡선

표 2. 아연정광에 린산을 반응시킨 반응물의 X선구조분석결과

No.	$2\theta/(^{\circ})$	$d/\times 10^{-1}\text{nm}$	상대세기	절대세기/cps	No.	$2\theta/(^{\circ})$	$d/\times 10^{-1}\text{nm}$	상대세기	절대세기/cps
1	20.32	4.387	71	294	12	34.40	2.605	36	150
2	22.12	4.015	55	225	13	35.48	2.528	61	252
3	22.96	3.870	34	141	14	36.28	2.474	55	228
4	24.18	3.661	29	119	15	37.28	2.410	41	170
5	25.84	3.445	100	412	16	38.96	2.310	25	101
6	27.80	3.229	36	149	17	43.00	2.102	32	131
7	28.52	3.127	69	283	18	44.36	2.040	38	157
8	29.80	3.015	41	170	19	47.48	1.913	47	192
9	29.92	2.984	38	155	20	49.04	1.856	27	11
10	31.76	2.815	52	214	21	56.28	1.633	41	187
11	32.64	2.741	32	133					

그림 1과 표 2에서 보는바와 같이 아연정광과 린산을 물질량의 비로 반응시킨 반응물을 800℃에서 2h동안 가열하여 얻어진 물질은 결정수와 류화수소가 없는 단사정계의 린산아연이라는것을 알수 있다. 또한 칠감에서 린산아연의 분산안정성을 보기 위하여 전기삼투법에 의한 겔면전위를 측정하였다.(표 3)

표 3. 린산아연의 겔면전위

분체	측정량							
	전류세기 $/(\times 10^{-3}\text{A})$	삼투 시간/s	삼투량 $/(\times 10^{-8}\text{m}^3)$	전기전도도 $/(\times 10^{-3}\text{S})$	전하 부호	삼투속도 $/(\times 10^{-9}\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	비전기전도도 $/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	포텐셜 /mV
린산아연(*)	2.94	30.5	5.00	0.60	(-)	1.64	0.172	-150.6
린산아연(**)	1.94	32	5.00	0.41	(-)	0.32	0.117 3	-30.4
산화아연	2.08	64	5.00	0.114	(+)	0.78	0.032 6	20.0
금속아연	2.39	49	5.00	0.011	(-)	1.02	0.003 1	-2.09

린산아연(*)은 금속아연과 린산으로 제조한 사방정계 린산아연4수화물
 린산아연(**)은 아연정광과 린산으로 제조한 단사정계 린산아연무수물

표 3에서 보는바와 같이 두 종류의 린산아연의 결면전하부호는 <—>이며 전기전도도값은 산화아연이나 금속아연보다 큰것이 특징이다. 이것은 린산아연의 결면에서 이온해리가 일어나며 이러한 해리이온들에 의하여 철의 부동태화막이 형성된다는것을 보여준다. 또한 아연정광으로 제조한 린산아연은 금속아연으로 제조한 린산아연에 비하여 삼투속도나 결면전위가 5배정도 작은것이 특징이다. 이것은 아연정광으로 제조한 린산아연을 800℃로 가열하는 과정에 결정수가 빠지며 린산이 폴리린산염형태로 되면서 상대적으로 해리도가 낮아지기때문이다. 따라서 녹방지칠감속에서 아연정광으로 만든 린산아연은 일반적인 린산아연에 비하여 철의 보호작용을 서서히 오래동안 진행하게 된다.

또한 금속아연으로 만든 린산아연과 아연정광으로 만든 린산아연의 포텐살은 각각 -150.6, -30.4mV로서 칠감속에서의 분산성이 좋다는것을 알수 있다.

우의 분석자료에 기초하여 5% 아크릴유락액을 전색제로 하고 금속아연과 아연정광으로 제조한 린산아연을 녹방지충진제로 하여 녹방지특성을 대비평가하였다. 유락액의 함량(표준 20~25%)을 낮춘것은 녹방지칠감의 도막적심성을 높여 녹방지충진제들의 부식방지능력을 충분히 평가하기 위해서이다.

녹방지특성평가를 위하여 규격 7746—7:1987에 따르는 점부식시험과 내염수성시험을 진행하였다.

점부식시험에 리용하는 점부식액은 0.4mol/L CuSO_4 용액 40mL, 10% NaCl용액 20mL, 0.1mol/L HCl용액 0.8mL를 혼합한 혼합액이며 내염수성시험에 리용하는 염용액은 3% 소금물이다. 점부식시험은 점부식액을 시료결면에 한방울 떨어 후 푸른색의 용액이 붉은색(동이 철을 치환하여 석출되면서 나타내는 색)으로 변화될 때의 녹발생시간을 측정평가하며 내염수성시험은 3% 소금용액에서 72h까지의 결면변화상태를 평가하는 방법으로 진행한다. 부식실험은 200mm×100mm×3mm 크기의 철판을 연마지로 깨끗하게 연마한 다음 녹방지칠감을 붓으로 2회 바르고 24h 경화시킨 후 진행하였다.

금속아연과 린산아연을 녹방지충진제로 한 녹방지칠감의 류산동점부식흔적은 그림 2와 같다.

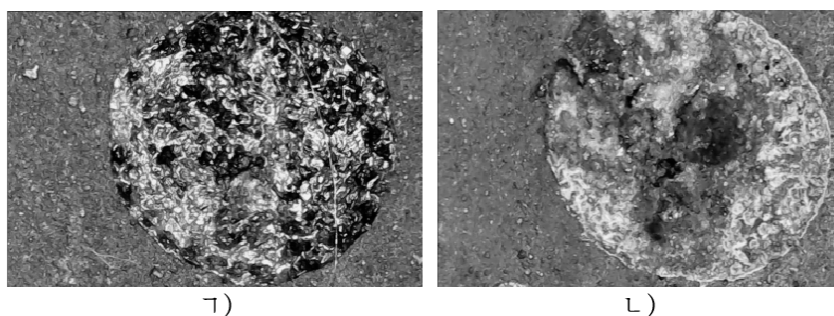


그림 2. 금속아연(Г)과 린산아연(Л)을 녹방지충진제로 한
녹방지칠감의 류산동점부식흔적(50배 확대)

류산동점부식측정결과 금속아연을 녹방지충진제로 한 도막의 부식시간은 1min 38s, 린산아연을 녹방지충진제로 한 도막의 부식시간은 2min 22s였다. 그림 2에서 보는바와 같이 린산아연을 녹방지충진제로 하는 도막은 금속아연을 녹방지충진제로 하는 도막에 비하여 동의 석출면적과 부식깊이도 작다.

금속아연을 녹방지충진제로 하는 도막에서는 점부식액이 닿은 모든 면에 동이 석출되었으며 부식깊이도 린산아연을 녹방지충진제로 하는 도막에 비하여 거의 2배나 깊었다. 또한 3% 소금물에 시료를 9, 72h동안 넣은 후의 결면부식정도를 보면 린산아연을 녹방지충진제로 한 녹방지칠감이 금속아연을 녹방지충진제로 한 녹방지칠감에 비하여 보다 우월하였다.

맺 는 말

아연정광과 린산으로 제조한 린산아연을 녹방지충진제로 리용하기 위하여서는 반응물을 800°C이상에서 2h이상 가열하여 류화수소를 제거한 후에 리용하여야 한다.

아연정광과 린산으로 제조한 린산아연은 녹방지특성이 좋을뿐아니라 아연정광을 그대로 리용하는것으로 하여 경제적효과성이 매우 높다.

참 고 문 헌

[1] A. Kalendova et al.; Progress in Organic Coatings, 57, 1, 2006.

[2] 亨纯; 实验与研究, 6, 120, 2003.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

Study on the Anti-melting Properties of Zinc Phosphate Prepared from Zinc Concentrates

Kim Kwang Min, Jang So Ik

The zinc phosphate prepared with zinc concentrates and phosphoric acid have not only good anti-melting properties but also a good economic effectiveness, for putting zinc concentrates to direct use.

Keywords: zinc concentrates, anti-melting property