

## 린산에 기초한 녹변성제의 제조

봉철웅, 김옥순

지금까지 많은 린산계 녹변성제들이 개발되었지만 처리대상의 재질과 처리조건이 다르고 처리제의 조성과 방법이 다양한것으로 하여 그것에 대한 연구가 계속 심화되고있다.[1, 2] 그러나 린산에 기초한 녹변성제에서 기본성분들로 되는  $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zn}^{2+}$  질량비를 전기화학적인 방법으로 결정한 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 린산계 녹변성제에서  $\text{PO}_4^{3-}/\text{Zn}^{2+}$  질량비를 전기화학적으로 결정하여 린산계 녹변성제의 합리적인 제조방법을 확립하였다.

### 실험 방법

강철시편의 조성분석 X선형광분석기(《ZSX Primus III》, X선관전압 50kV, 전류 50kA, PC 검출기, SC검출기)를 리용하여 강철시편(3.2cm×3.2cm)의 조성을 분석하였다.

녹변성제의 제조 실험에서는 순급의 82% 린산, 산화아연, 린산나트륨, 중크롬산칼리움, 뇨소를 리용하였다.

먼저 250mL들이 2구플라스크에 82% 린산용액을 일정한 량 넣고 저어주면서 산화아연 가루를 조금씩 넣어 용해시켰다. 이때 반응은 발열반응이므로 가열하지 않아도 된다.

다음으로 일정한 량의 린산나트륨과 중크롬산칼리움을 물에 용해시켜 얻은 용액에 뇨소를 첨가하였다. 이 용액을 고르롭게 저어주면서 위에서 만든 용액과 혼합한 다음 5~6h 동안 방치하여 노란갈색의 흐린 액체인 녹변성제를 제조하였다.

녹변성제에서 강철시편의 전극포텐셜측정 탱크압연강판을 크기가 2mm×16mm 되게 절단하여 강철시편을 얻고 다음과 같이 전처리하였다.

시편을 3.5% NaCl용액에서 처리[1]하여 시편결면에 녹층이 형성되게 하였다.

녹슨 시편에서 가루모양의 녹을 제거하고 굳게 붙은 녹만 남겨놓은 상태에서 5% 탄산나트륨수용액으로 시편결면의 기름기를 제거하고 다시 물로 세척한 다음 방온도에서 건조시켰다.

$\text{PO}_4^{3-}$  과  $\text{Zn}^{2+}$ 의 합리적인 질량비는 전기화학분석기(《CV-50W》)로 시편의 전극포텐셜 변화를 검토하는 방법으로 확증하였다.

### 실험결과 및 해석

실험에 리용한 강철시편(탕간압연강판)의 원소조성분석결과는 표와 같다.

표에서 보는바와 같이 탱간압연강판은 96.8%의 철을 포함하는 저탄소강이다.

표. 강철시편의 원소조성

원소	함량/%	원소	함량/%	원소	함량/%
Fe	96.8	Ca	0.427	S	0.069 8
Si	0.830	K	0.275	Al	0.018 0
Na	0.658	C	0.263	Cl	0.008 5
Mg	0.568	P	0.082 7		

강철시편의 전극포텐셜변화 강철시편을 녹변성제로 처리하면 시편에 형성된 녹의 부식과 함께 린산염피막의 형성과정도 동시에 일어난다. 따라서 강철시편의 전극포텐셜변화를 관찰하여 부식과정의 속도변화와 린산염피막의 형성속도 및 그 변화과정에 대하여 많은 자료를 얻을수 있다.

린산계 녹변성제에서  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $CO(NH_2)_2$ 의 역할은 이미 선행연구[1]에서 밝혔지만 녹변성제에서 중요한것은  $PO_4^{3-}/Zn^{2+}$ 질량비와  $Zn^{2+}$ 의 함량이다.

20°C에서  $PO_4^{3-}/Zn^{2+}$ 질량비와  $Zn^{2+}$ 의 함량을 변화시키면서 시간에 따르는 강철시편의 전극포텐셜변화를 검토하였다.(그림 1, 2)

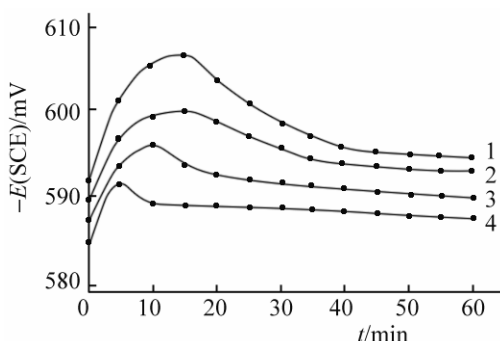


그림 1.  $PO_4^{3-}/Zn^{2+}$ 질량비에 따르는 강철시편의 전극포텐셜변화

1-4는  $PO_4^{3-}/Zn^{2+}$ 질량비가 각각 5/1, 10/1, 15/1, 20/1인 경우  
 $Zn^{2+}$  1.5g,  $K_2Cr_2O_7$  0.5g,  $Na_3PO_4$  0.67g,  
 $CO(NH_2)_2$  0.3g

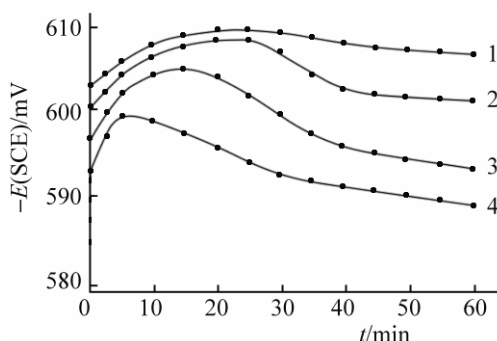


그림 2.  $Zn^{2+}$ 함량에 따르는 강철시편의 전극포텐셜변화

1-4는  $Zn^{2+}$ 함량이 각각 1, 2, 3, 4g인 경우  
 $K_2Cr_2O_7$  0.5g,  $Na_3PO_4$  0.67g,  
 $CO(NH_2)_2$  0.3g,  $PO_4^{3-}/Zn^{2+}=10/1$

그림 1에서 보는바와 같이  $PO_4^{3-}/Zn^{2+}$ 질량비가 증가함에 따라 시편이 처리액과 접촉하는 초기순간의 전극포텐셜값과 부의 최대전극포텐셜값은 정의 방향으로 증가하였다. 이것은 녹변성제에서  $PO_4^{3-}$ 의 함량이 높아짐에 따라 아노드용해과정이 촉진된다는것을 보여준다.

그림 2에서 보는바와 같이  $Zn^{2+}$ 함량이 높아짐에 따라 최대전극포텐셜값에 도달하는 시간이 짧아진다는것을 알수 있다. 이것은  $Zn^{2+}$ 함량이 높아짐에 따라 린산염피막형성시간이 줄어든다는것을 보여준다.

따라서 녹변성제에서  $PO_4^{3-}/Zn^{2+}$ 질량비를 10/1~20/1,  $Zn^{2+}$ 의 함량을 1.2~1.3g(5질량%) 정도로 하여야 한다.

방치시간에 따르는 녹변성제의 pH와 산비의 변화  $PO_4^{3-}/Zn^{2+}$ 질량비 20/1,  $Zn^{2+}$ 의 함량 5질량%일 때 방치시간에 따르는 녹변성제처리액의 pH와 산비변화를 측정 한 결과는 그림 3, 4와 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 녹변성제의 pH는 방치시간에는 관계없이 거의 일정하게 유지되었다. 이것은 녹변성제에서 린산염이 해리되면서 일정한 시간이 지나서 해리평형상태에 도달하지만 용액의 pH에는 큰 영향을 주지 못한다는것을 보여준다.

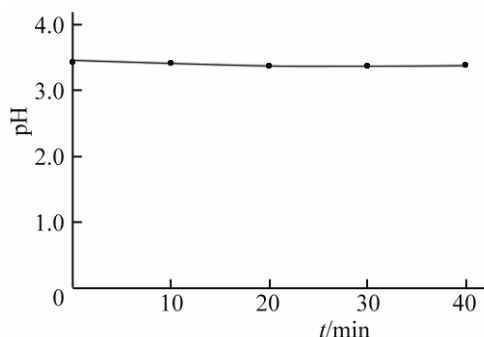


그림 3. 방치시간에 따르는 pH변화

그림 4에서 보는바와 같이 방치시간이 길어짐에 따라 산비는 감소하다가 5h후에는 거의 변하지 않았다. 이것은 초기에 린산2수소아연의 물작용분해가 일어나면서 유리린산이 형성되기때문이다.

유리린산의 형성에 의하여 유리산도가 커지게 되며 결국 산비가 약간 작아지게 된다. 즉 방치시간이 5h 이상일 때 처리액이 기본적으로 평형상태에 도달한다는것을 알수 있다.

방치시간에 따르는 녹변성제의 산화환원포텐셜변화

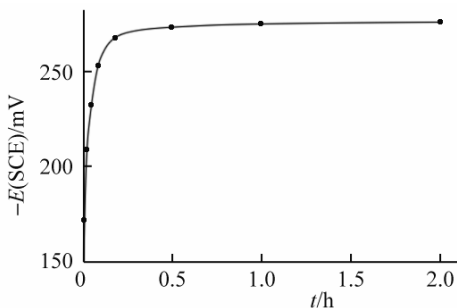


그림 5. 방치시간에 따르는 녹변성제의 산화환원포텐셜변화

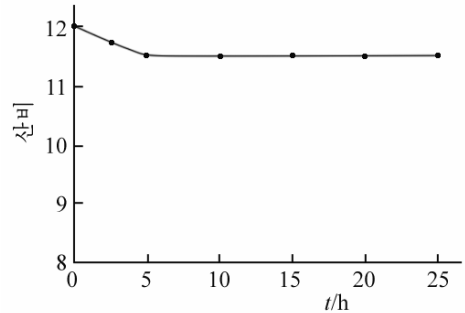


그림 4. 방치시간에 따르는 산비변화

20℃에서 방치시간에 따르는 녹변성제의 산화환원포텐셜변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 녹변성제의 산화환원포텐셜값은 초기에는 급격히 증가하다가 1h후에 일정한 값에 도달하였다.

실험결과로부터 녹변성제를 제조한 다음 1h후에 산화환원포텐셜값이 거의 평형값에 도달하며 5h후에는 산비변화도 거의 없다는것을 알수 있다. 이로부터 제조한 다음 5h후에는 녹변성제로 리용할수 있다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

린산계 녹변성제의 합리적인 조성은 산화아연 5%, 오르토린산 40%, 중크롬산칼리움 2%, 린산나트륨 2%, 뇨소 1%, 물 50%이다. 녹변성제를 제조한 다음 5h후 pH, 산비, 산화환원포텐셜이 모두 일정해지므로 제조후 5h 지나서 녹변성제로 리용할수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] Xiaodong Zhao et al.; J. Chem. Pharm. Res., 5, 12, 495, 2013.
- [2] K. E. García et al.; Corros. Sci., 50, 763, 2008.

주체105(2016)년 12월 5일 원고접수

## Preparation of Rust Converter based on Phosphoric Acid

Pong Chol Ung, Kim Ok Sun

The reasonable composition of rust converter involving phosphate is as follows: zinc oxide is 5%, ortor-phosphoric acid is 40%, potassium dichromate is 2%, sodium phosphate is 2%, urea is 1% and water is 50%. The rust converter can be used after 5 hours since preparation.

Key words: rust converter, phosphate