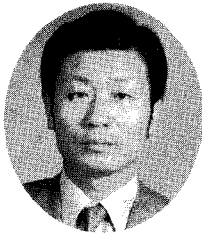


운 활 기 술



수용성 방청제의 기술

한전유화공업주식회사
부 사장 김 주 향

1. 서 론

인류가 철을 이용하고 있는한 녹이라고 하는 부식과의 전쟁은 계속 이어진다고 해도 과언이 아니며 녹을 방지하는 기술이란 매우 어려운 문제인 것이다.

녹이라 함은 물의 존재하에서 전기화학적으로 일어난다고 생각되며 녹의 원흉은 바로 물이라고 보아도 틀림이 없다.

녹방지제는 보통 녹방지제유 또는 방청유라고 불리워지고 있는 것과 같이, 비수용성으로서 사용하고 있지만, 작업공정상 어쩔 수 없이 물중에서 녹방지를 하지않으면 안될 경우가 우리 주변에는 대단히 많다.

따라서 본 기고에서는 제목건에 대하여 간략하게 해설하여 보기로 하겠다.

2. 방청제의 특성

금속의 부식은 크게 나누어 건식(乾式)과 습식(濕式)으로 분류하며 후자의 경우 수용액중에서의 부식, 비수용액중에서의 부식 및 대기부식(大氣腐蝕)으로 세분된다. 건식의 경우는 수분이 없는 환경하에서의 부식으로서 일반적인 경우 고온산화(高温酸化) 고온gas 부식을 뜻한다.

또한 습식의 경우는 용액(溶液) 작용에 의해 부식이 일어나며 대기부식은 수용액에 담겨진 상태가 아닌 대기중 수증기의 영향이 대단히 큰것으로 습식의 일부로서 취급하고 있다.

실제 우리주변에서 우리들이 경험하고 있는 부식의 대부분은 습식이 되며 유용성(油溶性) 방청제는 유막(油膜)의 차단효과에 의한 대기부식 억제제를 주요 목적으로 하는데 대하여 수용성 방청

제는 수용액중에 부식억제를 목적으로 하는 경우가 많다.

용도면에서도 세정(洗淨), 산세(酸洗), 냉각수 등 수용액과 접하는 금속표면의 방식방청(防食防鏽)이 주체로 되고 있다. 수용성방청제에는 Chemical Solution Type과 Emulsion Type의 2종류가 있고 여기서 Chemical Solution Type의 경우는 Inhibitor가 주성분으로 되고 있다.

또한 Emulsion Type의 경우는 방청력을 갖는 계면활성제와 광유, 또는 동식물유와 물(H₂O)과의 Emulsion화한 것으로서 Chemical Solution Type보다 방청력은 우수하지만 제거성(除去性)은 약간 뒤떨어진다.

수용성 방청제의 내수성이나 방청효과의 지속력(持續力)은 유용성 Type에는 못미치고는 있지만 다음과 같은 특징을 갖고 있다.

- 안전성이 높고 가격이 저렴하다.
 - 공장의 오염이 적고 작업성이 양호하다.
 - 제거가 용이하다.
 - 소량의 첨가량으로서 수용액중에서 부식을 억제한다.
 - 방청피막(防鏽皮膜)을 제거하지 않아도 도장이 가능한 경우가 있다.
 - 세정과 방청을 동시에 행할 수 있다.
- 이밖에 수용성 방청제와는 그취지가 다르지만 물을 용매로한 방청제에 Wax Emulsion이 있다. 이것은 비교적 높은 융점의 Wax를 소량의 유화제로 Emulsion화한 것으로 방청력은 유용성 Type에 가깝고 Wax상의 건조피막을 형성하기 때문에 끈적끈적함이 적고 취급이 용이한 이점등이 있다.

3. Inhibitor

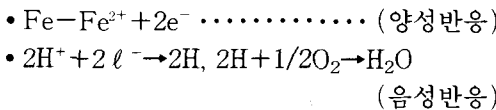
수용성 방청제에는 방청력을 부여하기 때문에 첨가제로서 Inhibitor가 단독이거나 또는 2종류 이상 배합시키고 있다.

일반적으로 사용되고 있는 경우는 수종(數種)이상의 Inhibitor를 용해시키고 있는 것이 많다. 이와같이 서로 다른 Inhibitor 배합에 의한 상승효과(相乘效果)에 의하여 새롭고 우수한 특성을 갖게 되는 것이 많이 있기 때문이다.

습식의 경우에 있어서는 전기화학적인 구조에 의한 것이라고 밝혀지고 있다. 예를 들어 철의 경우 철표면은 조성, 조직, 표면상태의 불균일성 등으로부터 전위분포(電位分布)가 일정하지 못하고 물중에서 국부적인 전지(電池)가 형성되며 철은 양극(陽極)으로 부터 철 ion으로 되어 용출(溶出)한다.

또한 음극(陰極)에는 수소 ion이 환원되어 수소원자로 된다. 이의 반응에 의해서 생겨진 수소는 수소 gas로 되어 발산(發散)하기도 하고 물중의 용존산소(溶存酸素)와 결합하여 물로 된다.

따라서 이와같은 형상을 화학반응식으로 나타내보면 다음과 같다.



따라서 부식억제는 양극반응을 억제하거나 음극반응을 억제하던가 또는 양자를 동시에 억제하는 것에 의해서 그의 목적을 달성하게 된다.

이같은 작용방식에 의해 Inhibitor는 각각 Positive electrode Type Inhibitor, cathode Type Inhibitor 및 양극형(兩極型) Inhibitor라고 부른다.

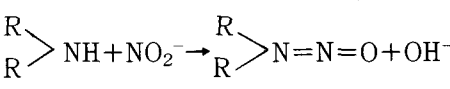
(1) Positive electrode Type

어느 수의 산화생성물은 양극부(陽極部)에 작용하여 이것을 부동태화(不動態化)하여 금속용출을 억제한다.

Chromium 산염이나 아초산염(亞硝酸鹽)이

이의 대표적인 것으로 된다. 따라서 이같은 것은 방식력(防食力)이 크고 비교적 가격도 저렴하기 때문에 광범위하게 사용되고 있지만 Chromium산은 독성이 강하고 수질오염 방지법 및 노동안전 위생법에서 엄격하게 규제되고 있기 때문에 현재에는 거의 사용하지 않고 있다.

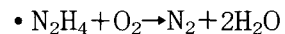
또한 아초산염은 Amine과 병용해서 사용하는 경우가 많이 있지만 Amine과 반응하여 발간물질로 되는 Nitroso Amine을 생성하게 되므로 이것이 문제가 되어 절삭유 업계에서는 절삭유제조에 사용을 중지하고 있다.



또한 이밖에 Phosphate, silicate, Borate가 있지만 이와 같은 것은 비산화성(非酸化性)으로서 부식억제 작용을 나타내는 것은 용액 가운데 산소의 존재를 필요로 하고 있다.

(2) Cathode Type

아초산소나 Hydrazine에 의해 산소를 흡수하는 물질은 중성수용액(中性水溶液) 가운데에서 음극반응(陰極反應)을 억제한다.



또는 중합인산염이나 중탄산 Calcium, 유산 아연(硫酸亞鉛)등은 음극반응(陰極反應)에 의해서 생긴 Alkali와 반응하여 금속표면에 수산화물(水酸化物)이나 탄산염(炭酸鹽)의 피막을 형성하여 이것이 산소의 확산(擴散)에 대한 장벽(障壁)으로 되어 부식을 억제하게 된다.

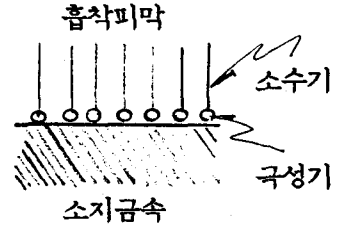
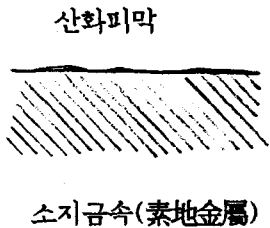
(3) 양극형(兩極型)

이의수의 것은 같은 분자내에 친수기(親水基)와 소수기(疎水基)를 갖는 일종의 계면활성제로서 수용성 방청제에 광범위하게 이용되고 있다.

친수기는 극성(極性)을 갖고 있어 친수기가 금속표면에 흡착하여 소수기가 액(液)의 것에 배향(配向)한 Type의 균일한 피막을 형성하여 금속표면을 보호하게 된다.

표1 유기계 Inhibitor의 종류⁽³⁾

극성기	화합물	극성기	화합물
Amine Radical	<ul style="list-style-type: none"> • Dibutyl Amine • Cyclohexy Amine • Dicyclohexy Amine • Triethanol Amine • Morpholine 	Carboxyl Radical	<ul style="list-style-type: none"> • Caproic Acid • Oleic Acid • Naphthenic Acid • Adpic Acid • Alkenyl Succinic Acid • t-Naphthyl Benzoic Acid
	Aamide Radical		<ul style="list-style-type: none"> • Oleic diethanol amide • Adipic Cyclohexy Amide • Alkenyl Succinic Amide
Este Radical	<ul style="list-style-type: none"> • Sorbitanmono oleate • Monobutyl phosphate • phosphate류 	<ul style="list-style-type: none"> • Benzotriazole • Methyl Benzotriazole • Mercapto Benzothiazole • Mercapto Benzoimidazole • Triethanol 인산염 • Phosphoric ester의 Imidazole염 • naphthalene Sulfonate 	
thio Radical	<ul style="list-style-type: none"> • Petroleum Sulphate • α-Mercapto Stearic Acid • Dimethyl Dithio carbamate 		



또한 이의 방식효과(防食效果)는 극성기(極性基)의 쌍극자(雙極子) 능률(能率)의 대소(大小), 흡착분자층의 흡착강도 두께, 치밀함 등에 의하게 된다.⁽¹⁾

따라서 지금까지 기술한 개념적 방식피막(防食效果)의 모형(model)을 살펴보면 그림1과 같으며 표1에는 유기계 Inhibitor의 대표적인 예를 참고적으로 나타내 보았다.

4. 방청제의 적용

수용성방청제의 사용 목적에는 수중방청(水中防鏽)과 대기중(大氣中)의 단기방청(短期防鏽)이 있지만 이러한 적용에 따른 적중이란 그의 특

성을 최대한으로 생기게 하기 때문에 몇개의 조건들이 뒤따르게 된다.

(1) 수질

경수는 유화성이나 용해성 다시 방청효과에 영향이 뒤따르게 된다. 특히 Chemical Solution Type에 많이 사용되고 있는 Carboxylic Acid계 Inhibitor는 Ca^{2+} 나 Mg^{2+} 와 반응하여 불용성염(不溶性鹽)을 생성하게 된다.

또한 SO_4^{2-} 나 Cl^- 의 용존염류(溶存鹽類)는 방청효과를 저하시키기 때문에 경수(硬水)의 사용은 바람직하지 못하다. 실제로 지하수(地下水)를 수도수로 교체함으로써 문제점을 해결한 사례가 있다.

(2) 환경

방청피막은 내수성(耐水性)이 부족하여 결로(結露)등으로서 파괴되기 쉽기 때문에 높은 습도의 환경, 예를 들어 장마철 등에는 문제점이 발생되기 쉽다.

따라서 이와 같은 경우에는 사용농도를 높이기도 하며 보관기간의 단축(短縮)등 대책을 세우기도 한다.

(3) 비철금속

비철금속의 영향에 대해 살펴보면 철강재료(鐵鋼材料) 방청에 대하여서는 유효하지만 비철금속에는 부식적 작용이 되는 것도 있다.

일반적으로 Chemical Solution Type은 Emulsion Type에 비교하여 비철금속에 대한 반응성이 크고, 변색이나 부식의 원인도 되어지기 쉽다.

이의 대책으로서 비철금속(非鐵金屬)이 포함되는 경우에는 사전조사가 필요하게 된다.

(4) 사용농도와 방청성능

방청피막의 형성은 피막형성으로부터 파괴의 평형반응으로서 되며, 이의반응은 좌측(左側)으로 이행(移行)시키는 것이 방청효과를 유지하는 조건으로 된다.

실용상 방청피막이 하등의 요인으로 파괴되었을 경우, 이것을 보수하기 위하여 일정농도의 Inhibitor 분자를 용액 가운데에 유지시키는 것이 필요하지만, 이의 농도 이상으로 사용한다 하더라도 방청력 향상은 기대하기가 어렵다.⁽²⁾

일반적이긴하나 10%이하의 농도로서 사용되고 있을 뿐이다.

(5) 부패방지

장기간 연속적으로 사용하게 되면 부패가 되는 것이 있다. 부패에는 Bacteria나 조류(Algae)에 의해 되지만 Bacteria 중에서 철 Bacteria, Thiobacteria 유산염 환원 Bacteria 등은 부식을 촉진시킨다.

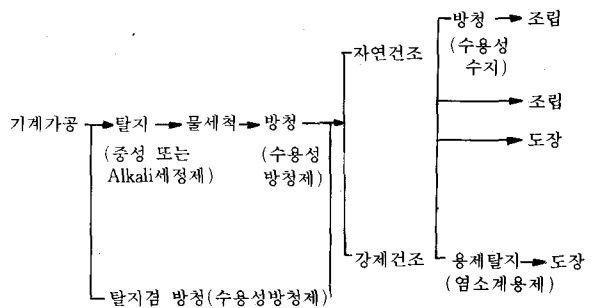
이에 대하여 살균제의 투입, 가열살균, 정화재생희석수(淨化再生稀釋水)의 선정, Aeration 등의 대책이 필요하게 된다.⁽⁴⁾

5. 방청제의 응용

(1) 일시방청

가공공정에서 방청이란 매우 중요한 것으로서 유용성 Type으로서는 한국공업규격 방청용활유⁽⁵⁾에 규정되어 있지만, 물을 사용하는 탈지(脫脂), 산세(酸洗), 절삭(切削)등의 공정에서는 적합하지 못한 것으로 수용성 방청제를 사용하게 된다.

이의 성능으로서는 방청처리후 그대로 도장공정등의 차기공정으로 이동하는 것이 가능하지만 가공공정간의 보관기간(保管期間) 즉 보통 7일내지 15일간의 방청을 유지하는 것이 요구된다. 따라서 가공공정의 한 예를 살펴보면 다음과 같다.⁽⁶⁾



여기서 탈지와 방청을 동시에 행할 경우는 탈지효율(脫脂效率)을 향상시키기 때문에 60~70℃까지 행한다.

또한 전기부품등은 조립이 들어가기전에 수용성수지 등으로서 장기방청을 행하며, 다시 도장(塗裝)으로 장애(障害)가 되는 경우는 용제탈지가 행하여지게 된다.

(2) Sand blasting

습식 Sand blasting이라는 것이 있다.

대형구조물의 녹이나 오물등을 제거하기 위하여 Silica Sand등의 연마재(研磨材)를 압축수로서 뿜어 칠하는 것을 말한다.

따라서 처리후 도장등이 행하여지게 되는데 이때 아초산염, 인산염을 배합한 방청제가 도장에도 영향이 없으며 유효한 것으로 전해지고 있다.⁽⁷⁾

(3) 수입 Test

대형 Tank의 내압(耐壓), 내구성검사에 물을 사용하고 있다.

이의 경우 수용성 방청제가 쓰여지고 있지만 Test한후 단기간(短期間)으로서 다량의 배수가 방출되기 때문에 배수처리가 문제로서 어독성(魚毒性), COD등의 환경공해를 고려하

여야 한다.

(4) 냉각수

이것에는 무기(無機) Inhibitor가 주체로 되어 사용된다.

이 중에서도 Chromic Acid염이 광범위하게 사용되고 있지만, 독성(毒性)이 문제가 되어 현재에는 비 Chromic Acid계 Inhibitor로 전환

표2. 각종 Inhibitor의 비교⁽⁸⁾

Inhibitor 금속의 종류	용액		Borax	아초산 Na	안식향산 Na	중크롬산 Ca	Soluble Oil	Na MBT
	용액	없다						
Steel	(1)	140	<1	0	<1	0	1	<1
	(2)	510	355	0	4	1	<1	365
	(3)	460	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	(4)	465	255	<1	250	<1	<1	200
황 동	(1)	<1	<1	<1	1	<1	7	<1
	(2)	1	-	8	5	3	2	<1
	(3)	4	1	1	16	<1	2	<1
	(4)	108	33	1	71	<1	2	<1
Cu	(1)	1	3	3	1	1	2	<1
	(2)	3	3	14	11	1	3	1
	(3)	13	3	3	12	<1	1	<1
	(4)	185	45	20	169	<1	3	<1
Al	(1)	0	4	<1	<1	<1	3	13
	(2)	<1	15	<1	1	<1	2	10
	(3)	<1	5	1	1	<1	<1	<1
	(4)	3	7	1	3	<1	<1	<1
주 철	(1)	101	<1	1	91	2	<1	36
	(2)	98	144	3	107	2	1	109
	(3)	70	<1	1	52	1	<1	12
	(4)	82	79	2	55	1	8	47
땀 납	(1)	2	1	7	1	2	16	<1
	(2)	10	1	8	1	1	20	<1
	(3)	14	2	26	5	1	37	3
	(4)	12	10	19	16	<1	24	4

*비교 : 단위 mg/dm². day

(1) 수도수

(2) 수도수+NaCl(2 g / 1)+Na₂SO₄(1 g / 1)

(3) ethylene glycol+수도수(1 : 1)

(4) ethylene glycol+수도수(1 : 1)+NaCl(2 g / ℓ)+NaSO₄(1 g / 1)

(轉換)되었다.

비 Chromic Acid계 Inhibitor로서 좀더 사용되어지고 있는 중합인산염으로서는 현재 사용 기술도 개선되어 Chromium계와 비교하여 뒤떨어지지 않는 안정(安定)한 방식효과(防食效果)가 얻어지고 있다.

또한 냉각수계 중에서는 내연기관의 냉각수계는 대단히 가혹한 조건하에 놓이게 되기 때문에 이러한 방식(防食)은 극히 곤란하지만, 여러 종류의 Inhibitor를 배합하는 것에 따라 어느 정도는 효과가 기대되고 있다. 참고적으로 각종 Inhibitor로서 각종 금속에 대한 방식효과를 살펴보면 다음 표2와 같다.

6. 맺는말

지금까지 수용성 방청제의 종류와 특성, 적용조건과 응용에 대하여 살펴보았다.

수용성 방청제는 Chromic Acid염이나 아초산염의 독성문제가 대두된 이래, 공해나 독성의 저감(低減)을 중심으로 많은 연구를 통하여 개발이 진행되어 왔다.

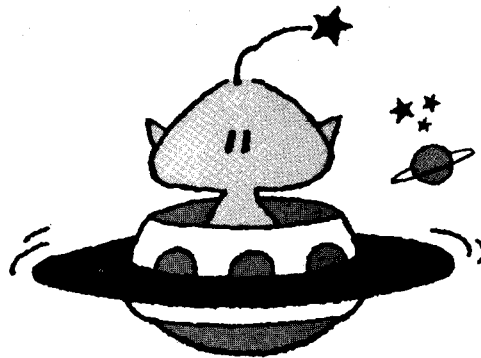
근년에는 여러가지 새로운 Inhibitor가 등장

되어 전환기를 맞이하고 있다고는 하나, 아직도 금후의 과제로서 성자원, 공정합리화를 비롯하여 새로운 기술과 함께 새로운 수용성방청제의 필요성이 고조되고 있음에 지속적인 검토가 필요한 것으로 사료된다.

비록 간략한 기고였지만 독자제위께 조금이라도 참고가 될 수 있는 해설이었다면 다행한 일로 생각하겠다.

참고문헌

1. 大谷南海南：金屬表面工學，月刊工業新聞社，p.24(1981)
2. 鈴木：石油學會誌，15(7)，p.48(1972)
3. 飯井基彥外：防鏽管理，25(6)，p.14(1981)
4. 管野良士：防鏽管理，25(9)，p.20(1981)
5. 한국공업표준협회：한국공업규격，방청윤활유(KSM 2211-90)
6. 奧山毅：潤滑通信，8月號，p.38(1986)
7. 和田研造：防鏽管理，28(10)，p.26(1984)
8. Rowe. L.C.: Corrosion, 13(11), p.750 (1957)



엑스포가 당긴 불꽃 또한번의 경제도약