

한국부식학회지
Journal of the corrosion science society of Korea
Vol. 11, No. 1, Mar, 1982.

<研究論文>

알칼리 용액中 디-하이드로 옥시 벤젠에
의한 알루미늄板 부식억제효과

金 起 柱* · 曹 棕 鉉**

*全北大學校工科大學

**全南大學校工科大學

Dihydroxy-Benzenes as Corrosion Inhibitors for
Aluminium Sheet in Alkali Solution

K. J. Kim*, J. H. Cho**

*College of Engineering Jeonbug National University

**College of Engineering Jeonnam National University

Abstract

Additions of dihydroxy-benzenes (such as catechol, hydroquinone and resorcinol) as corrosion inhibitors decrease the corrosion of aluminium sheet (which is given in the market) in 0.1M-1.0M sodium hydroxide solutions. The decrease is dependent upon the concentration of the sodium hydroxide and that of the inhibitor.

Inhibitive efficiency is resorcinol < catechol < hydroquinone < resorcinol + hydroquinone at a concentration of 0.005% (w/w) dihydroxy-benzenes, and catechol < hydroquinone < resorcinol < resorcinol + hydroquinone at 0.5%, whereas the efficiency of all three inhibitors reaches approximately 100% at a concentration of 2% inhibitors in 0.1M NaOH.

No correlation appears to exist between the inhibitor efficiency and the dissociation constant (P_k values) of the inhibitor.

It can be said that 0.5M concentration of sodium hydroxide is the fittest for reducing the aluminium sheet by hydroquinone and formation of catechol-aluminium complex ions in the sodium hydroxide solutions.

1. 서 론

알루미늄 금속의 매트 휘니싱이나 화학被覆(Chemical conversion coating)을 위하여 알루미늄 금속表面을 洗滌(Pickling)하게 된다¹⁾.

洗滌液으로는 NaOH 溶液이 一般적으로 사용된다. NaOH 溶液은 腐蝕성이 대단하여 알루미늄 금속을 溶解하기 쉽다. 그러므로 NaOH 溶液의 腐蝕성을 適當하게 抑制할 必要가 있다²⁾.

現在 目的을 充足할 腐蝕抑制劑는 알려져 있지 않다.

알루미늄 合金인 2S, M57S, B26S 등의 알칼리性 溶液中에서의 腐蝕과 몇가지 化學物質에 依한 腐蝕抑制性은 밝혀져 있다¹⁻⁴⁾.

本 研究에서는 市中 알루미늄板에 洗滌液으로 NaOH 溶液을 利用 할때 디-하이드로 옥시 벤젠의 腐蝕抑制 效果를 밝히는 데 노력 했다.

2. 실험

시험편은 크기 5×4cm, 두께 0.8mm인 평활한 적 사각형이며 上部 中心에 직경 10mm의 구멍을 뚫어 흑크에 걸 수 있게 했다.

시험片 성분은 Si : 0.09%, Fe : 0.17%, Ti ≤ 0.03% 이고 나머지는 알루미늄이다.

시험片은 증류수로 깨끗이 씻어 에칠알콜 가제로 表面을 닦아낸 후 트리 클로로 에칠렌, 에칠 알콜, 에테르 順으로 充分히 씻고 공기中에서 건조하여 實驗에 使用

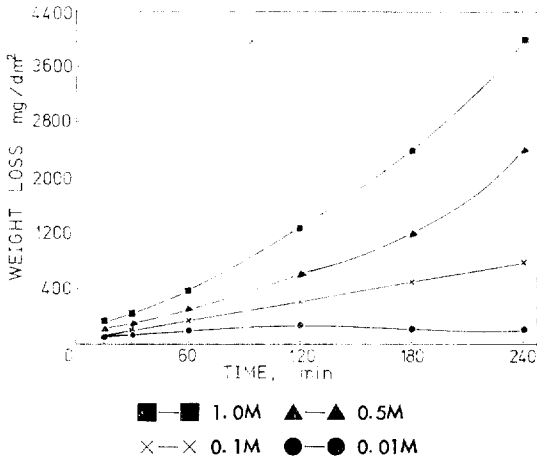


Fig. 1. Effect of period of immersion on weight loss of aluminium sheet in NaOH at different concentrations

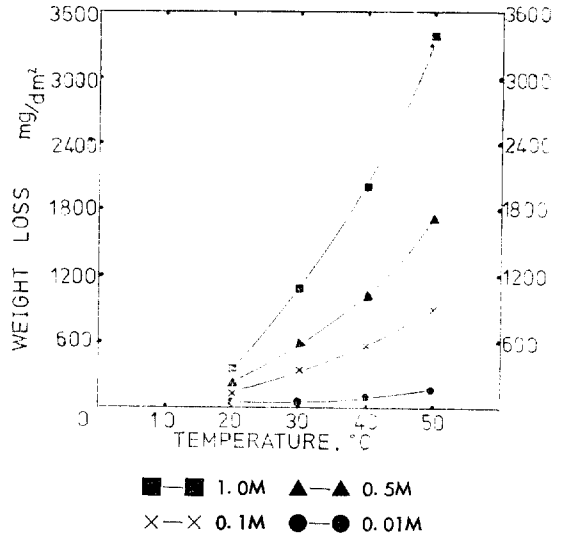


Fig. 2. Influence of temperature on the weight loss of aluminium sheet in NaOH at different concentrations

했다⁵⁾. 또 230ml 實驗液이 들어 있는 各各의 비-커에 한 試片씩을 完全 浸漬시켜 4時間까지 支持되게 했고 30±0.5°C의 溫度(온도변화에 의한 實驗은 除外)를 維持 하였다.

NaOH 0.01M~1.0M 濃度の 溶液을 實驗液으로 定하였고 抑制劑는 0.005~2.0% (w/w) 濃度 範圍에서 實驗液에 添加되었다.

所定の 實驗은 各各 3번씩 反復 하였고 얻어진 부

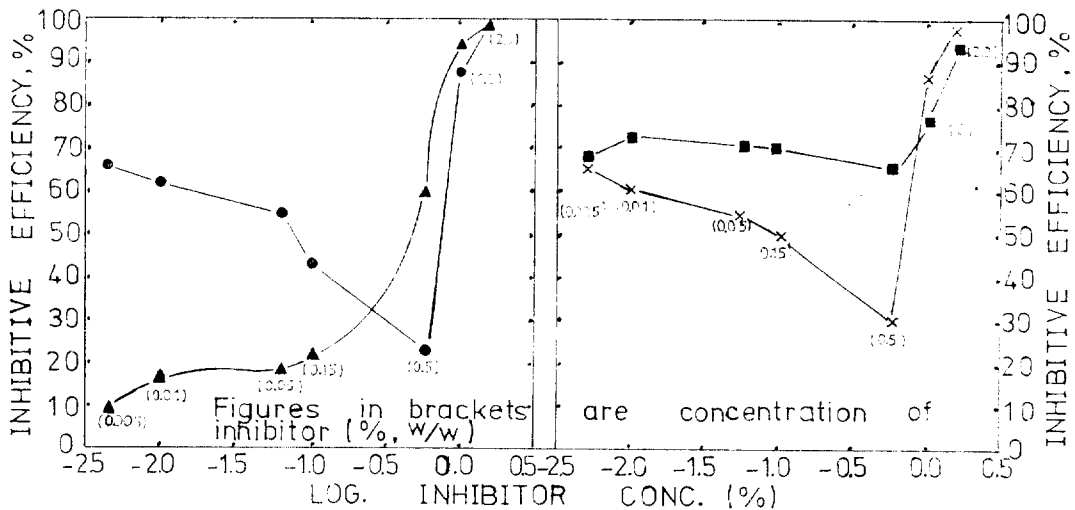


Fig. 3. Effect of inhibitor concentration on inhibitive efficiency of dihydroxy benzenes for aluminium sheet in 0.1M NaOH

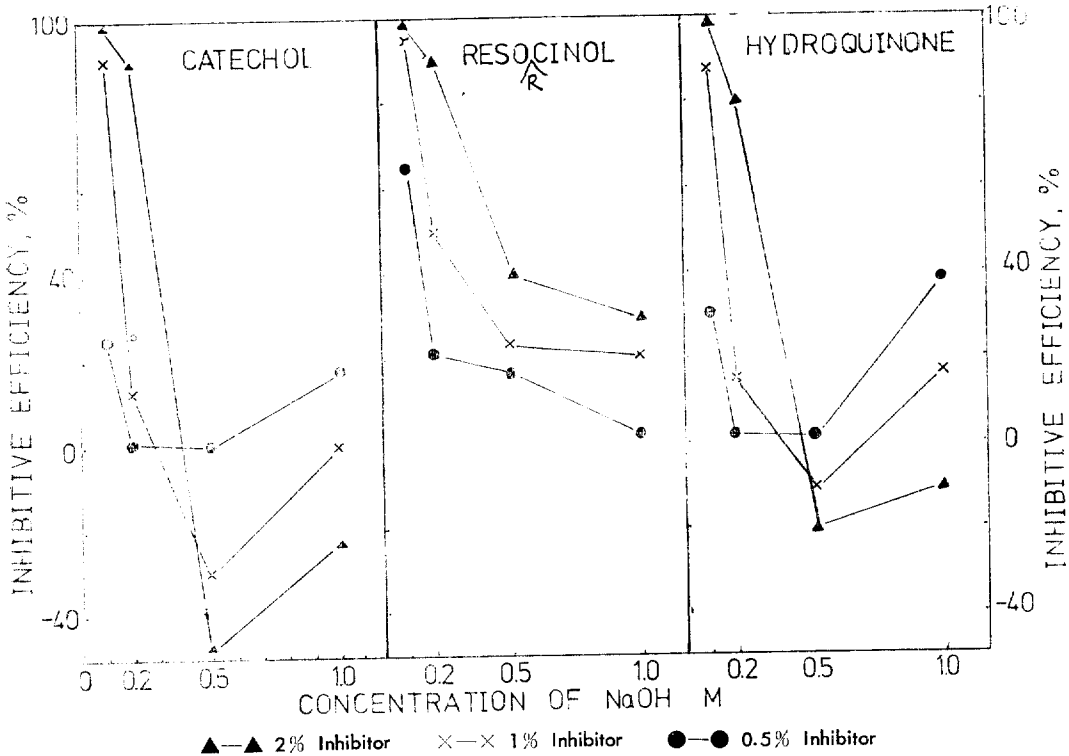


Fig. 4. Effect of Concentration of NaOH on inhibitive efficiency of dihydroxy-benzenes for aluminium sheet.

게 減量의 平均 값을 데이터를 구하는데 利用했다.

3. 결과 및 고찰

實驗 結果는 그림 1~4 (Fig. 1~4)와 같다.

抑制劑의 腐蝕 抑制 效果(Inhibitor Efficiency, %)

I는

$$I = \frac{W_u - W_i}{W_u} \times 100\%$$

단 W_i : 抑制劑가 添加된 實驗 液에서의 試片의 무게 減量

W_u : 抑制劑가 添加 되지않는 實驗 液에서의 試片의 무게 減量

의 式을 利用하여 구하였다³⁾.

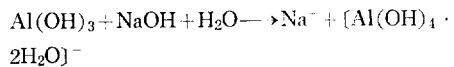
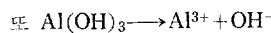
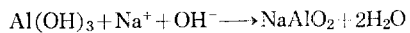
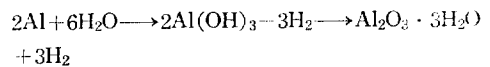
1) NaOH 溶液의 腐蝕性

NaOH 0.1M 以下の 實驗 液에 浸漬된 試片은 灰色 혹은 黑灰色의 얇은 皮膜이 생겼고 이 皮膜은 噴射水로 쉽게 제거 될 수 있었다. 皮膜이 제거 되고 깨끗이 닦아진 試片의 表面은 酸化된 상태였다.

0.1M 보다 큰 濃度의 NaOH 實驗 液에서는 試片 表

面의 灰色皮膜은 두텁게 形成 되었고 이 皮膜이 제거된 表面은 孔蝕 痕跡이 나타났다.

實驗 液에서 알루미늄 金屬의 腐蝕 反應은



이다^{1-3, 6)}.

生成된 수산화 알루미늄은 pH 4.5~8.5 범위에서만 알루미늄의 腐蝕을 막으므로 實驗 液인 NaOH 溶液은 알루미늄 金屬의 腐蝕 反應을 招來하게 한다^{1-3, 6-7)}.

그림 1로 부터 NaOH 0.01M의 實驗 液에 浸漬된 試片의 무게 減量(腐蝕速度)은 浸漬 時間의 持續과 함께 완만하게 증가 하다가 2時間 經過 後부터는 다시 완만하게 減少하는 傾向이 있고, 0.1M의 實驗 液에서는 腐蝕速度와 浸漬時間과는 거의 直線 增加의 關係를 나타내며, 0.5M과 1.0M의 實驗 液에서는 NaOH 濃度와

浸漬時間에 比例하여 腐蝕速度는 急増 함을 알 수가 있다.

腐蝕速度의 減少 現象은 NaOH 濃도가 0.1M 以下인 0.01M 에서 顯著한데 이는 腐蝕 反應이 계속 됨에 따라 稀 NaOH 溶液인 實驗 液中的 알칼리性 消耗 또는 空氣中 CO₂ 게스의 吸收로 인한 알칼리性의 消耗로 腐蝕 反應性의 弱화에 依한 듯 하다¹⁾.

한편 NaOH 濃도가 0.1M 보다 큰 0.5M 과 1.0M 에서는 腐蝕 反應이 進行 됨에 따라 生成된 Al³⁺ 이온의 濃度를 減少시킬 수 있는 錯 알미네이트 이온을 形成 함으로써 Al³⁺ 이온의 生成을 더욱 活發하게 하므로 腐蝕 速度는 急増하게 된다고 할 수 있다²⁾.

그림 2는 實驗 液의 溫度를 10°C 씩 增加 시켰을 때의 腐蝕 速度를 나타낸 것이다. 實驗 液의 濃도가 클 수록, 溫度를 높일수록 腐蝕 速度는 2倍 以上으로 急増 됨을 알 수가 있다.

2) 디-하이드로 옥시 벤젠의 腐蝕抑制 效果

腐蝕 抑制劑의 抑制 效果를 알기위해 카테콜(o-hydroxy phenol), 레솔신올(m-hydroxy phenol), 하이드로큐논(p-hydroxy phenol) 및 混合劑(resorcinol+hydroquinone)를 抑制劑로 定하고 이 들을 0.005~2.0% (w/w) 濃度로 만들어 實驗 液에 添加 했다. 抑制劑의 P_K 값³⁾은 카테콜 : 9.31, 하이드로큐논 : 10.35, 레솔신올 : 9.81, 로 하이드로큐논 < 레솔신올 < 카테콜의 順으로 붙어 잘 녹는다.

抑制劑가 添加된 實驗液에 浸漬된 試片의 表面은 實驗 液과 같은 색인 흑갈색에서 황복색의 광택이 나는 皮膜이 形成 되었다. 그러나 그 皮膜은 噴射水로 쉽게 제거 되었다.

2%의 카테콜이 添加된 實驗 液에서는 皮膜은 形成 되지 않고 둔탁한 表面으로만 되었다.

그림 3은 0.1M 의 NaOH 實驗 液에 抑制劑를 濃度 0.005~2.0% (w/w)까지 變化시켜 添加 했을 때의 抑制 效果를 나타낸 것이다.

a) 카테콜

0.1M NaOH 實驗 液에 0.005%의 카테콜을 添加 했을 경우의 抑制 效果는 66% 였고 카테콜의 添加量을 증가하면 抑制 效果는 오히려 감소하여 0.5%의 카테콜에서는 最低인 24.2%의 抑制 效果를 나타냈다. 그러나 添加量을 그 以上으로 증가시키면 抑制 效果는 急增加하여 2%의 카테콜의 添加때는 약 100%의 抑制 效果를 나타냈다.

b) 하이드로큐논

하이드로큐논 역시 카테콜과 비슷한 抑制 效果의 樣相을 띄었다. 즉 抑制劑의 중간 濃度인 0.5%에서는 最

少의 腐蝕 抑制 效果를 나타냈고 2%에서는 最大 效果를 나타냈다.

c) 레솔신올

레솔신올의 抑制 效果 樣相은 카테콜이나 하이드로큐논과는 相異하였다. 즉 레솔신올의 添加量 증가에 따라 腐蝕 抑制 效果가 減少되다가 증가하는 樣相을 나타내지 않고 그림 3에서와 같이 添加된 레솔신올의 濃도가 0.005~0.15% (w/w) 범위에서는 腐蝕 抑制 效果가 완만하게 증가하고 0.15~2.0% (w/w) 범위에서는 急増하는 경향을 알 수가 있다.

언급된 바와 같이 3가지 腐蝕 抑制劑는 各各 多量 (2%)이 添加 될 때는 共히 100% 가까이 抑制 效果가 기대 되나 少量이 添加 될 때는 서로 다른 抑制 效果를 나타냈다.

d) 混合 抑制劑

腐蝕 抑制效果의 樣相이 비슷한 하이드로큐논과 카테콜 中 하이드로큐논을 擇하여 레솔신올과 混合되 하이드로큐논과 카테콜의 最低의 抑制 效果를 나타내는 濃度인 0.5% (w/w) 를 레솔신올의 一定量으로 取하고 여기에 하이드로큐논 0.005~2.0% (w/w) 를 各 各 加하여 混合 抑制劑로 定하고 이를 實驗 液에 添加 하여 抑制 效果를 實驗한 結果, 그림 3에서와 같이 添加된 하이드로큐논 濃도가 0.5%까지는 어떤 單一 抑制劑보다도 良好한 腐蝕 抑制 效果를 나타냈다. 그러나 0.5% 以上이 添加 될 경우는 單一 抑制劑보다 큰 效果는 기대하기 어렵다.

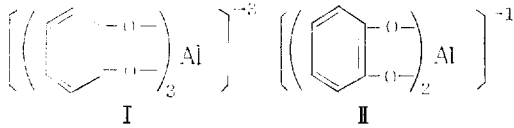
3) NaOH 濃度 變化와 抑制劑의 腐蝕 抑制

그림 4는 NaOH 0.1~1.0M 濃度에 腐蝕 抑制劑를 0.5%, 1%, 2% (w/w) 로 하여 添加 했을 때 各各의 腐蝕 抑制 效果를 나타낸 것이다.

카테콜과 하이드로큐논은 비슷한 腐蝕 抑制의 樣相을 보였다. 즉 NaOH 濃도가 묽은 때는 抑制劑의 濃도에 比例하여 抑制 效果가 存在하였으나 NaOH 濃도를 점점 크게 하면 抑制 效果는 急 降下하고 특히 抑制劑의 濃도가 클 수록 降下度는 더욱 甚하였다. 그래서 NaOH 의 濃도가 0.5M에서는 抑制劑의 濃도가 큰 것 일수록 오히려 腐蝕을 促進하는 結果를 나타냈다. 그러나 NaOH 의 濃도가 0.5M 以上으로 되면 抑制劑의 腐蝕 抑制 效果는 점점 增加하는 경향을 나타냈다. 抑制劑의 添加量에 比例하여 腐蝕이 促進되는 이유로서 하이드로큐논의 경우는 하이드로큐논이 갖는 還元性이 腐蝕 抑制性보다 커짐으로써 알루미늄 金屬이 還元되어 腐蝕을 促進하게 하기때문이다⁴⁾.

하이드로큐논의 濃도가 클수록 還元性은 더욱 클 것이므로 腐蝕은 그만큼 더 활발해질 것이다.

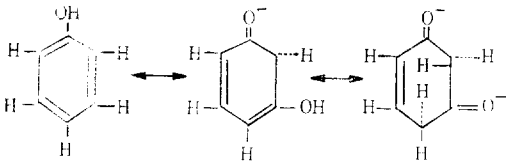
카테콜의 경우는 카테콜은 알루미늄 이온과 I, II 와 같은錯이온을形成하고



이는 腐蝕 反應에 의해 生成된 Al^{3+} 이온의 濃度를 減少시켜 腐蝕을 促進하게 하기 때문이다^{1,10)}. NaOH 의 濃度 0.5M 에서 하이드로퀴논은 알루미늄 金屬에 對한 還元性이 가장 활발하고, 카테콜은 알루미늄과의 錯이온 形成 反應이 가장 활발함을 알 수가 있었다.

레솔신올은 NaOH 의 濃度가 增加하면 腐蝕 抑制 效果가 減少는 되나 腐蝕 促進 現象은 나타나지 않았다. 레솔신올의 濃度가 增加 할 수록 抑制 效果는 良好 함을 알 수가 있었다.

레솔신올은 NaOH 溶液中에서 單一 또는 二重 케톤 型의 互變 異性體를 아래와 같이 形成하고



形成된 케톤기의 산소원자에 存在한 孤獨電子에 의해 互變 異性體는 알루미늄 金屬의 表面에 吸着 됨으로써 金屬과 알칼리性 液과의 接觸을 막아 腐蝕 反應을 抑制 한다.

카테콜과 하이드로퀴논의 腐蝕 抑制性도 레솔신올과 같은 理論에 의해 形成된 互變 異性體의 吸着에 起因 된다고 알려져있다^{1,9)}.

4. 결 론

0.1M의 NaOH 溶液에 0.005% (w/w)의 腐蝕 抑制 劑가 添加 될 때의 腐蝕 抑制 效果는 레솔신올<카테콜<하이드로퀴논<레솔신올+하이드로퀴논의 順이고 0.5%의 抑制 劑가 添加 될 때는 카테콜<하이드로퀴논 <레솔신올<레솔신올+하이드로퀴논 順이며 2%의 抑制 劑가 添加 될 때는 거의 100%의 抑制 效果가 예상 된다.

또 本 研究의 條件에서는 抑制劑의 溶解度와 抑制 效果의 크기는 無關하며 NaOH 濃度 0.5M 에서 하이드로퀴논의 還元性과 카테콜의 알루미늄 錯이온 形成의 反應이 가장 활발하다고 할 수있다.

5. REFERENCES

1. J. D. Talati and R. M. Modi, "Dihydroxy-benzenes as corrosion inhibitors for aluminium copper alloy in sodium hydroxide". Br. corros. J., Vol. 10, No.2, pp.103~106 (1975)
2. J. D. Talati and R. M. Modi, "Phenol and methyl phenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide". Corrosion prevention and Control, pp.6~10 April 1977
3. J. D. Talati and R. M. Modi, "p-substituted phenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium-copper alloy in sodium hydroxide". Corrosion science, Vol. 19, No. 1, pp. 35~48 (1979)
4. J. D. Talati and R. M. Modi, "Colloids as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide". Anti-corrosion, pp. 6~9, January 1976.
5. Kim Kyo soo, Influence of inorganic metallic ion on the corrosion of aluminium plates in the acetic media". Yeung nam university theses collection Vol. 3. pp.171~177, 1969.
6. ASM Metal hand book Vol.1. pp.926~927 3th edition 1975.
7. Arthur and Elizabeth rose. the Condensed chemical dictionary 7th edition pp. 37~38 Reinhold publishing Co. 1961
8. Robert C. Weast, Handbook of chemistry and physics pp. D161~167. CRC press 60th edition 1979~1980.
9. Syoung jwa kuoung, Organic chemistry. pp. 65, 67, 119, 165. Tamku Co. 1970
10. Encyclo paedia chimica book 2 printed in Japan pp.447~448, 1974.