

<기술해설>

부식 억제제

김 면 섭 (金冕燮)

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

Corrosion Inhibito

Myun Sup Kim

College of Engineering, Hangang University

1. 서론

“부식환경에 소량가하여 효과적으로 방지할 수 있는 물질”을 부식억제제라 한다. 부식억제제는 부식억제기구면으로 보아 세가지로 분류할 수 있다.

첫째는 증성액에서의 부식인자의 하나인 “용존산소 제거제”로 아황산나트륨 히드라진 등 이고, 둘째는 금속표면에 화합물을 만들게하여 이 치밀한 화합물의 피막이 금속을 부식시키는 부식성 물질의 침입을 막게하는 “부동태화제”로 주로 무기질 부식억제제인 크롬산염 등 이고, 셋째는 금속표면에 물리적 또는 화학적으로 흡착하여 부식성 물질이 금속에 접근하는 것을 방해하는 “흡착피막제”로 주로 유기질 부식억제제인 아민류 등 이다. 이 외에 기화성 부식억제제가 있다.

2. 무기부식억제제의 부식억제기구

2-1 anode 부동태화제

부식억제제는 anode의 반응속도를 우선적으로 감소시켜 부식속도를 감소시키는 것으로 이것은 주로 금속의 부동태화 현상에 기인하고 있다. Fig. 1의 분극곡선에서 A 곡선은 부동태화 되기 어려운 부식계에 대한 anode 분극곡선이고 K 곡선은 그의 cathode 분극곡선이다. 부식하고 있는 금속에서는 anode 전류와 cathode 전류가 같으므로 양분극곡선의 교점 M가 금속의 부식상태를 나타내고 이 교점의 전위가 부식전위이고 이에 대응하는 전류가 부식전류이다.

용액중에 용존하는 anode 억제제의 부동태화제는 cathode 분극곡선에는 거의 영향을 미치지 않으나 anode 분극곡선에 특징적인 변화를 일으킨다. 이것은

산화성 이온 또는 용존산소의 흡착 또는 표면의 산화작용에 의한 피막 형성에 의해 anodic 반응이 억제되기 때문이다. 그 결과 부동태화에 필요한 전류인 한계부동태화 전류 i_p 와 부동태화에서의 용해전류 i_s 의 크기가 감소하든가 부동태화 전위 E_p 또는 i_{anode} 전위 E_F 가 비전위방향으로 옮겨지고 부동태피막의 파괴전위인 과부동태 전위 E_t 가 귀전위 쪽으로 옮겨진다.

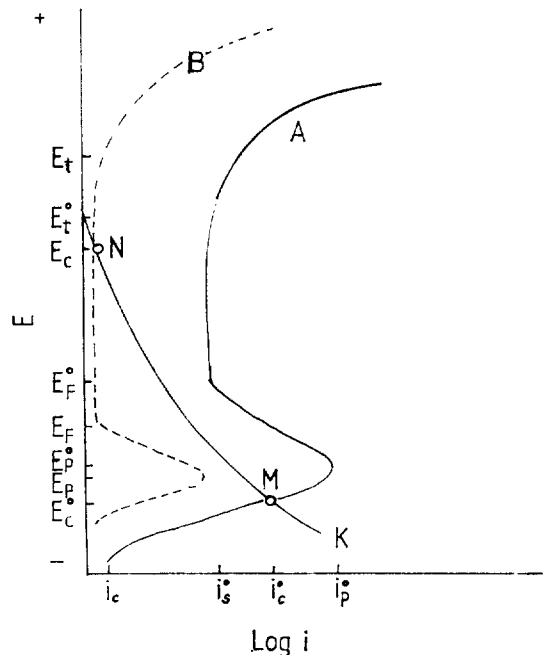


Fig. 1. passivation of anodic inhibitor.

부동태화가 어려운 부식계에 대한 A의 anode 분극 곡선에서는 i_p° 와 i_s° 는 크고 E_F° 가 귀전위에 있고 E_i° 가 비전위에 있으므로 부동태를 나타내는 전위범위 ($E_F - E_i^\circ$)가 좁다. 이것에 비하여 억제제를 첨가하면 A곡선이 B곡선으로 변화하기 때문에 i_p 와 i_s 가 작아지고 $E_t - E_i$ 의 전위영역이 넓어진다. 따라서 anode 분극 곡선과 cathode 분극곡선의 교점이 억제제의 첨가에 의하여 M점에서 N점으로 변화하여 금속은 더욱 부동태화되어 부식속도는 저하한다.

중성액 중에서의 chrom 산염은 이 령의 억제제이다. 또 인산염, 규산염, 붕산염 등도 이 령의 억제제이나 이것은 비산화성으로 부동태화에 직접 역할을 하는 것은 산소이므로 보통 부식억제작용을 나타내려면 용액 중에 산소의 존재를 필요로 한다.

2-2 cathode 극형 부동태화제

Anode 반응의 속도에는 거의 영향을 미치지 않으나 cathode 분극을 감소시키는 부극현상에 의해 제 전체의 전위를 부동태화 전위 보다 귀한 전위로 이행시키는 것이다.

Fig. 2에서 anode 분극곡선은 억제제를 첨가하여도 변하지 않지만 cathode 분극곡선은 K에서 K'로 변화한다. cathode 분극곡선은 부동태화제의 환원반응의 특성을 표시하는 것으로 이런 령의 억제제로 될 수 있는 이온일 수록 귀한 산화환원전위 즉 강한 산화력을 가지는 것이며 분극곡선의 기울기가 작은 즉 환원되기 쉬운 것이다. 억제제의 환원에 의해 cathode 전류가 부동태화에 필요한 전류보다 클 때 anode 분극곡선과 cathode 분극곡선이 부동태영역에서 만나므로 금속은 부동태화하여 부식속도가 감소된다.

이 령의 억제제에서는 K곡선과 같이 첨가량이 불충분하면 양 분극곡선이 환원태 영역에서 만나므로 억제제의 첨가량 보다 부식이 촉진된다. 이것에 비해 anode 억제제 령의 억제제에서는 비록 첨가량이 불충분하더라도 부식이 극부적으로 집중하는 일은 있어도 전체의 부식량은 감소한다.

아질산염, 질산염 및 고인산가의 금속이온인 Cu^{2+} , Fe^{3+} 이온 등은 cathode 부극 령의 억제제이다. 또 MO_4^{2-} 령의 산화성이온을 함유하는 염류, 예를 들면 chrom 산염(CrO_4^{2-}), 인산염(PO_4^{3-}), molibden 산염(MoO_4^{2-}), tungsten 산염(WO_4^{2-})과 technetium 산염(TeO_4^{2-}) 등도 산성액 중에서는 이 령의 억제제에 속한다.

Anode 억제제와 cathode 극 령의 양 작용을 가진 억제제도 존재한다. 또 같은 억제제라도 금속이나 환경 조건에 따라서는 다른 작용기구를 가진 것도 있다. 예를 들면 chrome 산염이 증식에 가까운 액 중에서 철에

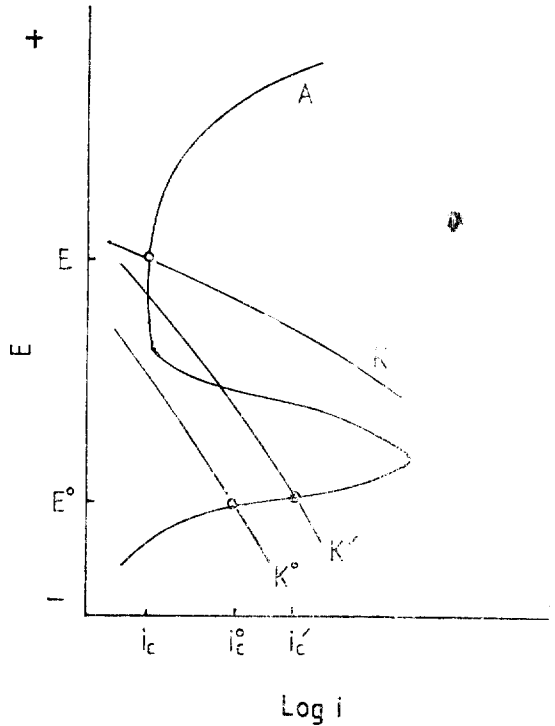


Fig. 2. passivation of cathodic inhibitor.

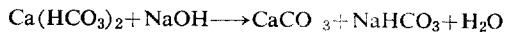
대하여 부식억제 효과를 가져나 산성액 중에서는 cathode 부극제로서 간접적으로 anode 반응을 억제하는 작용을 한다.

2-3 cathode 억제제

cathode 억제제는 주로 금속의 환원영역에서의 부식 반응을 억제하는 작용을 한다. Fig. 3에서 cathode 억제제가 cathode 반응을 억제하던 cathode 분극이 증대하여 분극곡선이 K에서 K'로 변화하므로 부식전위는 E에서 E'로 떨어지며 부식전류는 i_c 에서 i_c' 로 감소한다.

2-3-1 화합물 피막을 형성하는 cathode 억제제

부식에서의 cathode 반응에 의해 생긴 alkali와 반응하여 금속표면에 수산화물이 생긴다. 이것에 속하는 중요한 억제제는 Ca, Zn, Mg, Mn 등의 염류이다. 또 석회도 pH를 증가시키면 cathode 억제제로서 작용한다. 예를 들면 가용성 중탄산칼슘은 cathode 반응에서 생긴 알칼리와 반응하여 다음과 같이 불용성의 탄산칼슘을 만들어 금속표면에 방석성피막을 형성한다.



$ZnSO_4$ 나 $ZnCl_2$ 의 억제작용은 이것들이 알칼리와 반응하여 $Zn(OH)_2$ 의 피막이 형성되는 것으로 되어 있

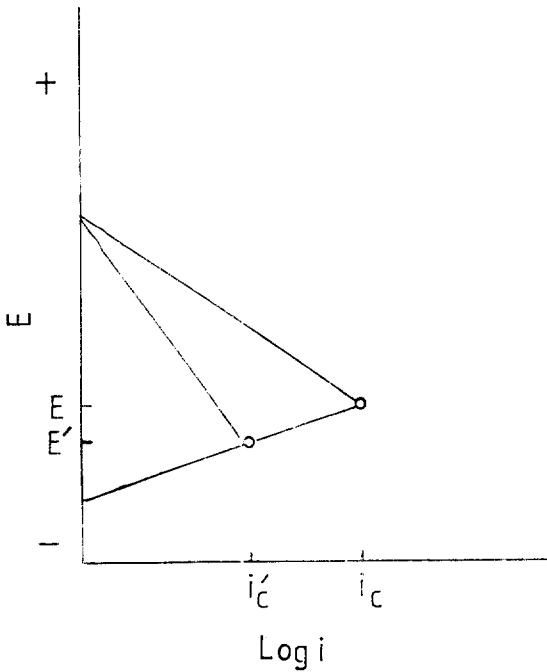


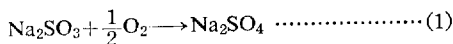
Fig. 3. Inhibition of cathodic mbibitor.

다.

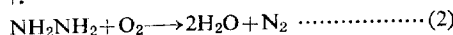
cathode 억제제는 금속표면에 비교적 다공성 밀착피막을 형성하므로 일반적으로 anode 억제제 만큼 유효하지는 않고 완전히 부식을 방지할 수 없다. 한편 이것들은 첨가량이 불충분하다도 국부적 부식을 조장하는 경향이 있다. 또 이것들이 유효하게 작용되고 있는 한 금속의 전위는 첨가전의 부식전위와 같든가 그것보다 비의 값을 나타낸다.

2-3-2 산소를 흡수하는 cathode 억제제

중성액 중에서의 주 되는 cathode 반응은 산소의 환원이므로 산소를 흡수하는 억제제를 첨가하여 산소를 제거 또는 고정하면 부식을 경감할 수 있다. 이런 종류의 억제제는 밀폐계에서만 사용된다. 가장 대표적인 것은 아황산나트륨(Na₂SO₃)으로 다음과 같은 반응에 의해 산소를 흡수하고 황산염을 생성한다.



다른 하나는 hydrazine(NH₂NH₂)로 고온 수중에서 다음 반응에 의해 액중에서 산소를 흡수하고 질소와 물로 된다.



hydrazine은 고압 boiler의 내면의 방식을 위해 boiler

용수에 첨가하는 억제제로서 사용된다.

2-3-3 반응의 과전압을 증가시키는 cathode 억제제

산성액 중에서 As, Sb, Bi, 등의 염류는 cathode 면에 석출되어 수소과전압을 높여 방지한다. 이 종류의 억제제는 수소발생형의 부식에 유효한 것으로 산소와 원형의 부식에는 효과가 없다.

3. 유기 부식억제제의 부식억제 기구

흡착형 부식억제제는 금속표면 상태를 변화시켜 부식을 억제하므로 일종의 계면 활성제이다. 전기음성도가 큰 O,N,S,P 등의 원소를 함유하는 극성기와 주로 CH 등의 원소를 함유하는 비극성기에 의해 구성되는 전자는 친수성으로 부식억제제가 금속에 흡착하는 데 사용되며 후자는 소수성으로 alkyl기 CnH_{2n+1}가 한 예이다. 부식억제제가 금속표면에 흡착하면 극성기는 금속표면의 전하상태를 변화시켜 부식반응의 활성화 에너지를 높여 반응을 일으키기 힘들게 하고 한편 비극성기의 배열에 의해 생긴 피막이 전하의 이동에 저항을 주어 또한 부식에 관계있는 물질의 이동을 저지한다. 따라서 부식반응이 억제된다.

유기 부식억제제 중에도 용액 중 또는 금속표면에서 화학반응에 의하여 단분자피막 또는 두꺼운 피막으로 치밀하게 금속표면을 피복하여 부식반응을 억제하는 침전형 부식억제제 일명 2차억제제도 있다.

산소를 함유하는 중성에 가까운 수용액 중에서 Fe에 유효한 안식향산나트륨(C₆H₅CooNa)등은 흡착, 산화 피막생성의 촉진, 금속이온에 불용성침전 생성 등에 의해 anode 반응을 억제하는 산화형 부식억제제이다.

부식억제효과는 금속의 종류, 부식환경의 조건에 따라 현저하게 영향을 받는다. 일반적으로 부식억제제의 농도에 따라 억제효과는 증가한다. 많은 흡착형 부식억제제는 Langmuir 등온 흡착식

$$\theta/(1-\theta) = A \cdot C \cdot \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots(3)$$

에 따른다. θ는 피복률로 방식물에 해당된다. C는 부식억제제의 농도, Q는 흡착열, T는 절대온도, R은 기체상수, A는 상수이다. C의 증가는 Q 즉 방식물을 증가한다. 이 관계는 흡착형 부식억제제의 흡착 피막이 단분자막일때 성립하며 θ가 약 1 근방에서는 성립되지 않을 때도 있다.

부식억제제의 흡착이 충분히 강하면 부식반응은 피복되지 않은 금속표면에서 일어나므로 방식물이 유지된다.

RSH는 낮은 온도에서는 흡착이 어려우나 높은 온도에서는 흡착이 비교적 강하다. 한편 낮은 온도에서 흡착하는 amine RNH₂는 높은 온도에서는 내구성이

없다.

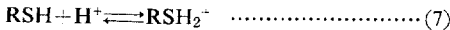
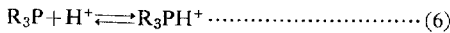
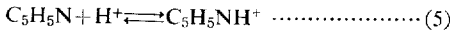
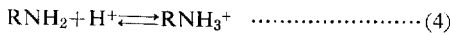
흡착에는 정전기력과 van der Waals 력에 기인하는 물리흡착과 금속과 극성기의 전자의 공유에 의한 화학흡착이 있다.

3-1 물리흡착

chlorotetra alkylammonium 수용액중에서 $R_4NCl \rightarrow R_4N^+ + Cl^-$ 로 되어 양이온은 음전하를 가진 금속에 흡착한다. 따라서 cathode 반응에 영향을 준다. cathode 가 양이온으로 덮이면 금속표면은 마치 양전하를 가진 것같이 되어 H^+ 이 금속표면에 접근하는 것을 막아 부식반응을 억제한다.

흡착된 양이온이 충분히 금속면을 덮으면 전하의 이동도 제어된다. 충분히 표면을 덮어 높은 방식률이 얻어 질때는 cathode 반응 뿐만 아니라 anode 반응도 억제된다. 이 흡착은 신속하나 가역적이다. 또 흡착열은 작고 온도의 영향은 작다.

alkylamine RNH_2 , Pyridine C_5H_5N , trialkylphosphine R_3P , mercaptane RSH 등은 산 중에서 proton 과 반응하여 양이온으로 된다.



이들의 양이온도 부전하를 가진 금속면에 흡착하여 주로 cathode 반응에 영향을 준다. Fig. 4의 B, B'는 이 현상의 한 예이다.

amine, aniline $C_6H_5NH_2$, mercaptan, ketone $RCOR$, thiourea $CS(NH_2)_2$, dialkylsulfoxide R_2SO 등은 산 중에서 Fe 에 양이온으로 흡착하고 수소발생반응을 억제한다. 이 종류의 흡착을 위하여는 강한 열기 일수록 방식효과는 크다. 예를 들면 Fig. 5는 bipyridine 과 pyrrolidine $(CH_2)_4NH$ 유도체를 6N HCl 중에서 Fe 에 사용했을 때이다.

$$I_c = \frac{\Delta W_B - \Delta W_1}{\Delta W_B} \times 100 \dots\dots\dots(8)$$

ΔW_B 는 부식억제제를 첨가하지 않았을 때의 시험편의 부식감량, ΔW_1 은 부식억제제를 첨가했을 때의 부식감량이다. proton 부가반응에 의해 양이온으로 만드는 부식억제제는 중성분자로서 화학흡착할 가능성이 있으므로 그 효과가 병합되어 방식효과를 나타낸다. 양이온의 흡착에 관계하는 다른 인자는 수화이다. 물과 수소결합하기 쉬운 RNH_3^+ 은 수화때문에 금속에 접근하기 어려워 흡착능력은 저하하고 방식효과도 저하한다.

흡착성이 없는 용액 중에서 금속의 표면장력 σ 는

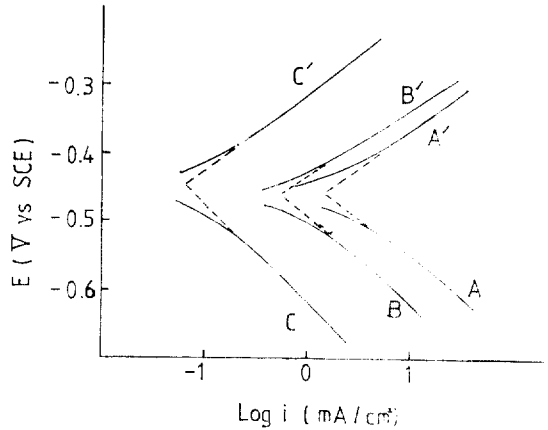


Fig. 4. Polarization curves of Fe in 6N HCl. (AA' : none BB' : 0.01M pyridine CC' : 0.01M decamethyleneimine)

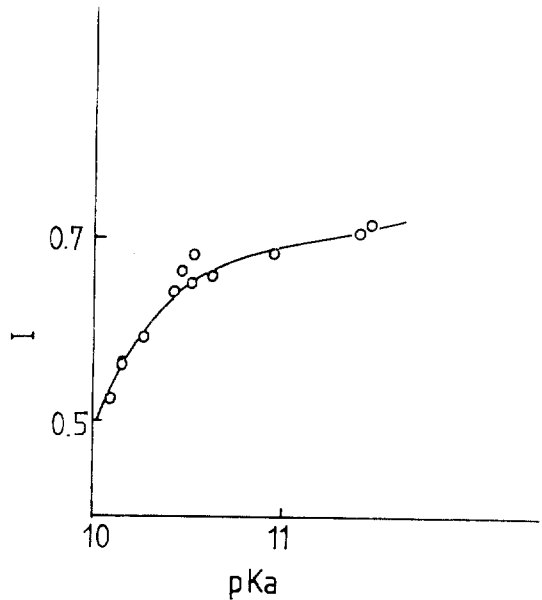


Fig. 5. Relationships of ratio (I) and pKa in cathode section of pgidine deinties.

전위에 따라 변화한다. 이 관계 즉 전기모판곡선은 Fig. 6에서와 같이 zero 전하전위 $Eg=0$ 에서 최대값을 나타낸다. 이 용액에 흡착성 음이온을 가하면 B에서와 같이 $Eg=0$ 보다 귀한 전위에서 흡착이 일어난다. 또 흡착성 양이온을 가하면 $Eg=0$ 보다 비한 전위에서 흡착이 일어나 곡선 C와 같이 변하고 흡착성 중성분자에서는 $Eg=0$ 의 부근에서 변화가 일어난다. 이와 같은 현상은 금속과 용액의 계면에 있는 전기에는 금속표면이 정으로 대전되어 있는가 ($Eg=0$ 보다

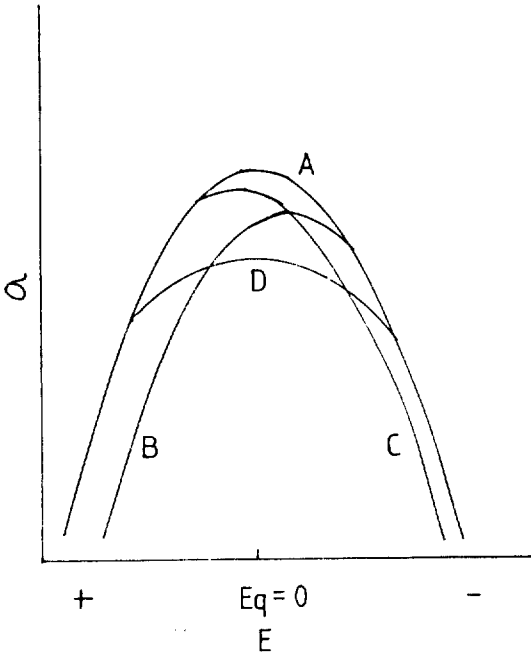


Fig. 6. Electrocapillary curves C : 10^{-4} M KI 'D : 10^{-3} M tetrabutylammonium 10^{-4} M KI

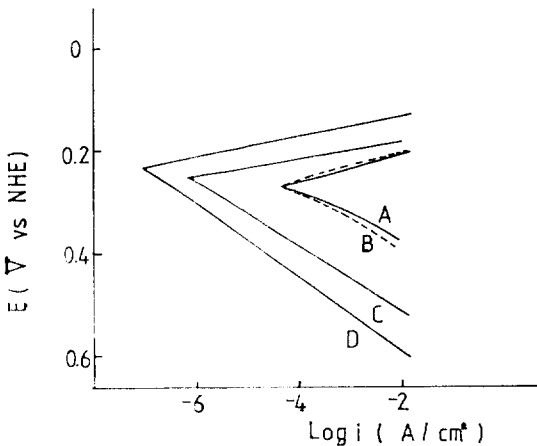


Fig. 7. Polarization curves of Fe in 1N H₂SO₄

음) 부로 대전되어 있는가 부식억제제의 흡착성에 중요한 역할을 한다. 부식전위 E_c 와 $E_g=0$ 는 일치하지 않은 것이 보통이며

$$\phi_c = E_c - E_g \dots\dots\dots (9)$$

라면 $\phi_c > 0$ 이면 부식되고 있는 금속표면은 정으로 대전되어 있고 $\phi_c < 0$ 면 부로 대전되고 있는 것으로 된다. 따라서 양이온의 부식억제제는 후자와 같은 금속

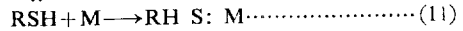
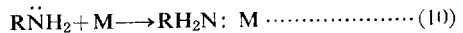
에 흡착되기 쉬우며 cathode 분극곡선의 전류밀도를 작게 한다.

H₂SO₄ 용액 중의 Fe 에 황산 tetraalkylammonium(R₄N)₂SO₄ 를 가하여도 Fe 에 별로 흡착되지 않아 방식효과가 작다. Fe 의 $E_g=0$ 는 $-0.61V(SCE)$ 이고 E_c 는 $-0.52V(SCE)$ 정도이므로 (9) 로 부터 $\phi_c = -0.52 - (-0.61) = 0.09$ 로 표면은 정으로 대전되어 있으므로 양이온인 R₄N⁺ 은 흡착되지 않아 방식효과가 낮다. Fig. 7A 는 1N H₂SO₄ 중의 Fe 의 분극곡선으로 $10^{-3}M$ 의 황산 tetrabutylammonium [(C₄H₉)₄N]₂SO₄ 를 가해도 B 와 같이 거의 효과가 없다. 이 용액에 $10^{-4}M$ 의 KI 를 가하면 방식효과는 대단히 좋아진다. Fig. 7 D 곡선 C 는 KI 만 가했을 때이다. 즉 KI 와 (C₄H₉)₄N⁺ 의 양존에 의해서 방식효과가 얻어진다. 그 이유는 I⁻ 와 양이온의 흡착이 있는 음이온이 Fe 에 흡착되면 Fe 의 표면은 부전하를 가지므로 $E_g=0$ 가 귀한 방향으로 이동한 것과 같은 효과로 된다. 그리하여 용액 중의 양이온은 부전하에 끌려 Fe 표면에 물리적 흡착을하여 부식억제제로서의 효과를 나타내게 된다.

음이온의 흡착성의 순서는 $I^- > Br^- > Cl^- < SO_4^{2-} > ClO_4^-$ 으로 SH⁻ 나 CNS⁻ 도 강한 흡착성이 있고 PO₄³⁻, RCOO⁻, F⁻ 는 흡착성이 약하다. 따라서 H₂SO₄ 중에서는 흡착성이 강한 음이온과 양이온을 조합하여 부식억제제로 하면 좋다.

3-2 화학흡착

극성기에 고립전자대가 있을 때 금속의 비어 있는 d 궤도에 공유하여 화학흡착을 한다. 예를 들면 mercaptane 은



로 흡착한다. 이중결합 phenyl 기 등이 존재하면 π 전자도 고립전자대와 같이 사용된다. 이 흡착은 느리나 비가역적이므로 물리흡착보다 유리하다. 일반적으로 흡착력이 크고 온도의 영향도 크다. 금속전하는 $E_g=0$ 부근이 흡착되기 쉬우나 그렇게 중요하지 않고 극성기에서 금속에 전자를 제공하므로 anode 측의 방식에 유리하다. 용액중의 amine 이나 mercaptan 은 (4), (7) 식과 같이 양이온으로 되며 처음에 물리 흡착하였다 다음에 화학평형 또는 $RNH_2 + e \rightarrow RNH_2 + \frac{1}{2}H_2$ (12) 에 의하여 중성분자가 되었다. 화학흡착한다. 따라서 Fig 4 의 C, C' 와 같이 amine 이라도 anode 반응도 크게 억제한다.

중성분자가 수용액 중의 금속에 화학흡착 할 때에는 표면에 흡착되어 있는 물분자와 교환흡착된다. 흡착수

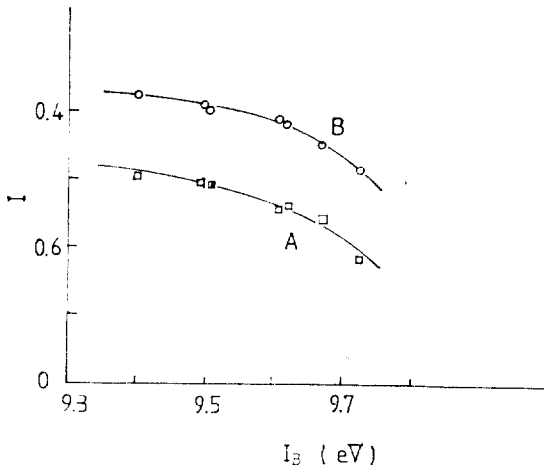


Fig. 8. Relationships of Corrosion resistance ratio (I) and ionization potential (I_B) of pyridine derivatives for in 6N HCl at 35C (A : 0.05M B : 0.5M)

Table 1. Ionization Potential (I_B) of $CH_3 \times$

\times	I_B (eV)	\times	I(eV)
F	12M85	SH	9.44
Cl	11.3	NH ₂	8.97
Br	10.53	NHCH ₃	8.27
I	9.54	N(CH ₃) ₂	7.82
OH	10.84	CH	12.2
CHO	10.2	CHNH ₂	9.77
COOH	10.36	PH ₂	9.72

분은 보통 부식억제제와 수소 결합하여 금속표면에서 제거된다. 화학흡착하더라도 극성기와 금속의 관계가 중요하다. 경험적으로는 Fe는 N 화합물 Ca는 S 화합물이 유효한 것으로 알려져 있다. 또 극성의 중심원소가 O, N, S, Se의 순으로 방식효과가 높아진도 알려져 있다. 화학흡착은 전자의 공유로 일어나므로 극성기의 전자공여성이나 전자밀도가 크면 화학흡착은 용이하고 방식효과도 높아진다. 이온화 potential I_B 가 작을수록 전자공여성이 크므로 Fig. 8에서와 같이 6N HCl에서의 Fe의 부식억제제로 methyl 치환 pyridine을 사용했을 때의 방식률 I_B 의 감소에 따라 증한다. Table 1에 의하면 CH_3 에서 Cl나 O를 함유하는 화합물보다 S나 N의 화합물의 화학흡착능이 우수함을 알수 있다. CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$ 의 순으로 I_B

가 감소하여 N와 결합하는 H를 CH_3 로 치환하면 N의 전자공여성은 커진다. 즉 극성기와 결합하는 비극성기에 의하여 극성기의 성질이 달라진다. 전자공여성의 비극성기에서는 전자를 극성기쪽으로 편기시키므로 극성기의 전자공여성이 커져 전자구인성인 때에는 전자를 극성기에서 끌어 전자공여성을 작게 하는 유기효과가 있다. aniline이나 pyridine과 같이 이중결합이 많을 때에는 이중결합의 π 전자가 자유롭게 이동하므로 극성기의 고립전자대가 영향을 받는 공명효과가 있다. 유기효과와 공명효과를 합한 영향의 상대값을 Hammett 정수로 표시하기도 한다. Hammett 정수 σ 가 작을 수록 극성기의 전기 밀도가 커져서 흡착이 용이해질 것이다.

aniline, pyridine, Thiophene(C_4H_4S)등 유도체의 $\log r$ 와 σ 사이의 관계를 Fig.9에 표시하였다. 여기에서

$$r = \gamma_0 / r = 1 / (1 - I) \dots\dots\dots (13)$$

r_0 와 r 은 부식억제제를 첨가하기 전과 후의 부식속도이다. $\sigma > 0$ 에서는 극성기의 전자밀도가 작을 수록 방식효과가 크고 화학흡착에의 관계에 모순된다. 이것은 σ 가 증대하면 극성기의 전자밀도가 감소하므로 이중결합의 전자는 어디에선가 전자밀도가 커져 있을 것이다. 이 증가된 전자밀도가 화학흡착에 기여할 수 있다. 이것은 aniline이나 pyridine이 금속면에 평행하게 흡착하는 사실 부터도 타당하다고 할 수 있다.

3-3 물리흡착과 화학흡착

화학흡착하는 극성기는 전자공여체이므로 Lewis 염기이고 금속은 전자수용체이므로 Lewis 산이다. 따라서 금속면에 흡착된 OH^- 이나 F^- 은 SH^- 이나 I^- 와 치환되며 공유결합성 화학흡착을 하며 Fe^{3+} 에 흡착하는 것은 OH^- 이나 F^- 로 물리흡착한다. S나 P가 강한화

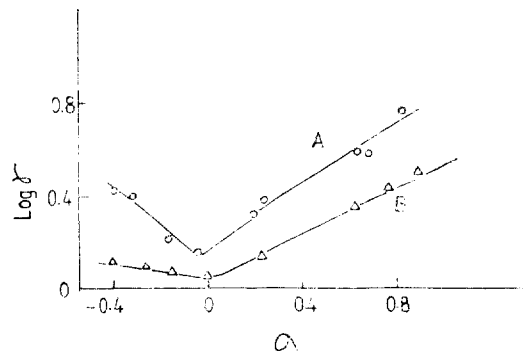


Fig. 9. Relationships of Corrosion resistance effect and Hammett constant of 0.02M aniline derivatives in 1N HCl (A : Fe B : Ni)

흡착을 하는 것도 이것으로 이해할 수 있다.

중성의 산소부식계에서 금속표면이 수산화물이나 산화물에 피복되면 화학 흡착되기 쉬운 약한 염기 보다는 강한 염기가 흡착될 가능성이 있다.

α, ω , Polymethylene bis-phosphoric acid $H_2O_3P-(CH_2)_n-PO_3H_2$ ($n=1\sim 8$), aminotrimethylene Phosphoric acid $N-(CH_2PO_3H_2)_3$ 나 acylsalcossine $RCON-CH_2COOH$ 는 산소는 함유하는 3% NaCl 중의 Fe 에 유효한 부식억제제이다. $H_2O_3P(CH_2)_n-PO_3H_2$ 는 anode, cathode 반응을 다 억제하나 anode 측에 효과적이다. 이들 부식억제제는 수산화물이나 산화물과 함께 방식성의 피막을 만드므로 침전형이나 산화형으로 된다.

3-4 비극성기의 작용

극성기로 금속에 흡착한 부식억제제의 비극성기는 표면을 덮도록 배열하여 전하나 물질의 이동을 억제하여 부식을 억제하는 차폐효과가 있다. 비극성의 배향은 흡착방법에 따라 변한다. 물리흡착일 때에는 비극성기는 금속면에 대해 자유로운 각도를 취한다. alkylamine 의 양이온은 저농도에서는 alkyl기가 금속면에 대하여 경사하고 있으나 농도가 크면 차차 수직에 가까워진다. 화학흡착일 때에는 극성기가 표면에 대하여 어떤 각도로 고정된다. 그러나 어느 경우에도 금속과 극성기의 결합을 축으로 하여 회전할 수 있으므로 인접분자가 가까이에 있으면 꼭 넓게 표면을 덮을 수 있다. Fig. 10에서와 같이 alkyl기의 탄소수가 증가하면 방식효과가 커진다. 이것은 유효피복단면적의 증가 뿐만 아니라 흡착된 인접분자의 비극성사이의 van der Waals 인력에도 기인된다.

비극성기의 양단에 극성기가 있는 polymethylenediamine $NH_2(CH_2)_nNH_2$ ($n=2\sim 12$)의 6N HCl 중에서의 Fe 에 대한 방식효과는 $n=2 < 3 \sim 8 < 11 < 12$ 의 순으로 증가한다. $n=3\sim 8$ 에서는 부식억제제는 평면적으로 흡착하고 $n=9\sim 12$ 에서는 비극성기가 중간에서 구부러 양단에서 흡착하고 있다. phridine 와 같이 평면적으로 흡착하는 환상화합물에서는 탄소수는 그렇게 중요하지 않을 때가 많다. 비극성기에 가지가 달리면 비극성기가 극성기의 화학흡착을 방해하므로 방식효과는 감소한다.

부식억제제는 계면활성제의 일종이므로 극성기와 비극성기의 성질이 균형되어야 한다. 비극성기의 소수성이 강하면 물에 불용으로 되어 금속면에 접근하기 어려워 방식효과가 적어진다. 그러나 일단 흡착되면 분자가 불용이므로 금속면에서 이탈되기 어려워진다.

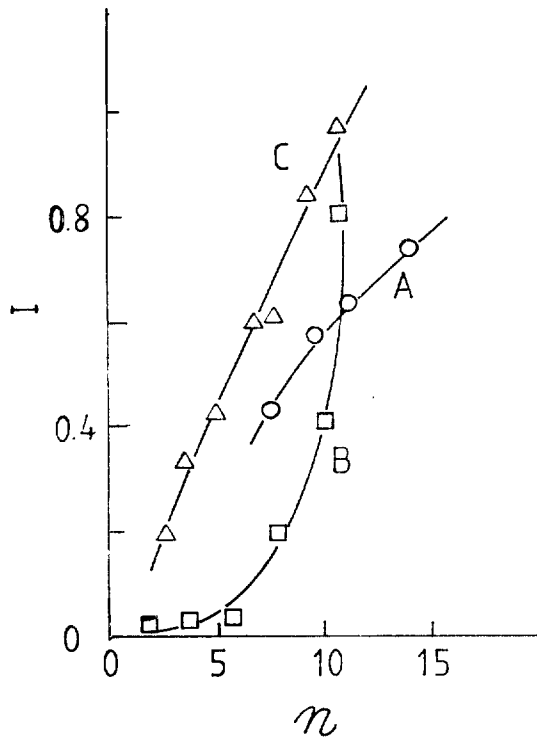
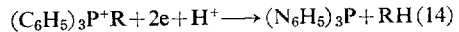


Fig. 10. Relationships of corrosion resistance ratio (I) and carbon number (n) for Fe in 6N HCl (A : 0.01M monalhgamine, B : 0.01M diaclylgamine, C : 0.01M cgcolalbylamine)

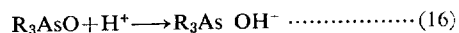
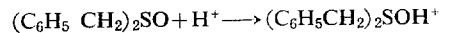
4. 복잡한 화학반응을 수반하는 부식억제제

4-3-1 환원반응

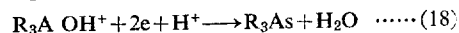
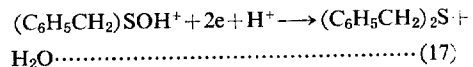
E_C 가 충분히 비하면 부식억제제는 금속표면에서 환원된다. triphenylalkylphosphonium ion $(C_6H_5)_3P^+R$ 은 cathode 에 물리흡착되어 환원된다.



생성된 $(C_6H_5)_3P$ 가 부식억제제의 역할을 하게 된다. diphenylsophoxide $(C_6H_5CH_2)_2SO_4$, trialkylarsinoxide R_3AsO 는 산성용액중에서

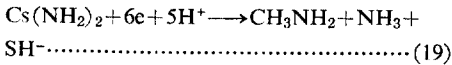


로 되어 Fe 표면에 물리흡착하고 cathode 표면에서 환원된다.



이 환원생성물이 부식억제제로 흡착한다. thiourea CS

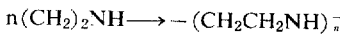
(NH₂)₂는 처음에 중성분자 또는 양이온으로 흡착하고 다음에 일부가 cathode 반응에 의해



로 되어 생성된 SH⁻은 흡착되어 양이온의 물리흡착을 돕는다. 그러나 이 반응이 심하면 생성된 SH⁻가 부식 반응을 촉진할 수도 있다.

4-3-2 종합반응

Ethyleneimine(CH₂)₂NH는 산성용액 중에서 환이 풀려 중합반응을 한다.



n가 클수록 방지효과는 크다. 일반적으로 중합체는 당량체 보다 소량으로 안정한 흡착피막을 만들어 방지 효과가 크다. 삼중결합을 함유하는 화합물 예로 propargyl alcohol(CH≡CH₂OH)는 처음에 삼중결합의 π 전자를 사용하여 흡착하고 중합반응을 함유하는 복잡한 반응을 거쳐 금속표면에 중합체의 피막을 형성한다. 그 결과 극성기로서 OH⁻기나 삼중결합 외에 COO⁻, CO 등의 존재가 인정된다. 중합피막은 anode, cathode 양 반응을 억제하며 1000Å의 두께에 달할 때도 있다.

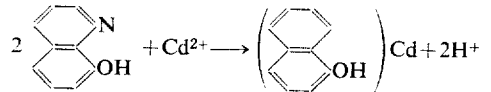
4-3-3 금속이온과의 반응

anode 반응에 의하여 용출된 양이온과 반응하여 불용성의 물질이 생기면 금속표면에 방지성 침전피막을 만들 수 있다. 중성산소계의 부식환경에서는 금속표면은 수산화물이나 산화물로 피복되어 있으므로 금속표면에 직접 흡착되어 피막을 형성하기 보다는 용액중의 금속이온과 반응하며 표면에 침전피막을 형성하는 것

이 용이하다. 예를들면 sodium aminofrimethylsulphonate N(CH₂PO₃Na)₃ 나 sodiuna hydroxyethylidem bisphosphonate CH₃CH(OH)(PO₃Na)₂ 가 이것으로 다인산염과 유사한 부식저동을 하며 Z²⁺와의 공존으로 방지효과가 크다.

4-3-4 chelate 화반응

한개의 금속이온과 수 개소에서 결합하여 안정한 착화합물을 만들어 치밀한 피막을 금속면에 만드는 침전형부식억제제는 두개 이상의 극성기를 가지고 금속과 결합하여 5원환이나 6원환을 만드는 것이 좋다. chelate 화합물이 물에 불용이 되려면 화합물이 전하를 거치지 않고 SO₃H 기와 같이 가용성으로 하는 기가 존재하지않아야 한다. 가용성 chelate를 만들 때에는 부식억제제의 첨가에 의하여 부식을 촉진한다. 또 침전피막이 다공질이 든가 금속면에 밀착성이 나쁘면 부식을 촉진한다. 8-hydroxyguanine은



로 되어 cadmiun bis-8-oxyguanone의 치밀한 침전을 만들어 Cd의 부식을 억제한다. 그러나 Fe에 대해서는 치밀성이 나쁜 피막을 만드므로 부식을 촉진한다. Fe의 부식에 대한 N-dodecanoylmethylamic acid

C₁₁H₂₃CONCH₃(CH₂)_nCOOH(n=1~3)의 방지물은 (n1)>2>>3으로 5원환 chelate(n=1)가 안정한 침전피막을 만든다.