

<研究論文>

페놀올토 誘導體에 의한 가성소다의 알루미늄 부식 억제효과

金 起 柱

전북대학교 工科大学

Influence of ortho-substituted phenols as Corrosion Inhibitors  
on the Corrosion of Aluminium in Sodium Hydroxide

K. J. Kim

College of Engineering Jeonbug National University

ABSTRACT

The inhibition of corrosion of the commercial aluminium in solutions of sodium hydroxide, by o-substituted phenols(o-cresol, o-chlorophenol, o-aminophenol and o-nitrophenol), has been studied with respect to concentration of inhibitor and alkali, period of immersion and temperature. the results are as follows;

1. The order of inhibitive efficiency in 0.1 M NaOH containing 0.01-0.5 wt % of inhibitor was o-nitrophenol (-15~15%) < o-cresol (0~18.6%) < o-chlorophenol (2.1~30%) < o-aminophenol (20~70%) and at an inhibitor concentration of 2.0%, o-nitrophenol (98.7%) > o-aminophenol > o-chlorophenol > o-cresol (89.6%).
2. O-substituted phenols, except for o-aminophenol, were effective as corrosion inhibitors in sodium hydroxide lower than 0.2 M.
3. Although the weight loss due to corrosion increased with rise in temperature (from 30°C to 60°C), the inhibitive efficiency remained almost constant.
4. Depletion of inhibitor appeared in 0.1 M NaOH containing 1.0% inhibitor by the corrosion process after immersion period of 45 minutes.
5. Inhibitive efficiency of substituent groups was different from the results by weight concentration of the inhibitor and there was very little correlation between pka values of the inhibitor or its molecular weight or solubility and its efficiency.

制效果를 本 研究의 內容으로 定했다.

1. 序 論

알루미늄의 아노다이징, 메기, 塗裝 및 無光澤 處理를 하기 위한 前處理 工程으로 알루미늄 表面을 洗滌하여 脫脂한다<sup>1-2)</sup>. 洗滌液으로 酸이나 알칼리 液이 보통 使用되는데 腐蝕성이 크므로 이를 抑制할 必要가 있다.

현재 NaOH 液의 알루미늄合金 腐蝕 및 腐蝕抑制에 關한 研究는 계속되고 있다<sup>3-12)</sup>. 그러나 아직은 데이터가 充分하지 못하다. 이에 이바지 하고자 本人은 알칼리의 알루미늄 腐蝕에 페놀誘導體의 腐蝕抑制성에 關해 研究를 하고 있다.<sup>14-15)</sup> 그중 페놀 올토유도체의 腐蝕抑

2. 實 驗

두께 0.8 mm 인 市販品 알루미늄 板을 5 cm×4 cm 크기로 잘라 上部 中心에 직경 10mm 구멍을 만들어 혹크에 걸수있게 試片化했다. 試片의 不純物 含量은 Si: 0.11, Fe: 0.20, Ti: 0.03%였다.

試片의 洗面은 이미 前實驗에서 使用한 方法에 의해 處理하였다.<sup>13-15)</sup>

一級 試藥인 NaOH를 0.1-1.0M로 調劑했고 페놀 올토 誘導體는 特級인 o-cresol, o-nitrophenol, o-aminoph-

enol, o-chlorophenol 이었고 0.01~2.0wt%를 NaOH 에 添加하였다.

調劑된 250ml NaOH 液을 비커에 넣고 한 試片씩 完全浸漬시켜 15-60分間 持續하며 空氣中에서 放置했다.

反應온도는 25°C 와 30-60°C 였으며 所定の 實驗은 3번 반복하여 平均 값으로 데이터를 구했다.

### 3. 結果 및 考察

Fig. 1-4 와 Table 1-3 에 結果를 나타냈다. 페놀 유도체의 腐蝕抑制效果 ( $\tau$ )는 一般的인 方法인

$$\tau = \frac{\Delta w - \Delta w_i}{\Delta w} \times 100$$

式에 의해 구했다.

$\Delta w_i$ ,  $\Delta w$ 는 抑制劑가 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우의 試片의 무게減量을 의미한다.

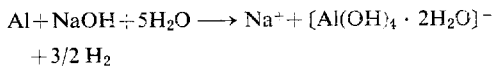
알루미늄은 溶液의 酸度범위가  $4.5 < \text{pH} < 8.5$ 에서 酸素와 自발적인 反應에 의해 表面에 酸化皮膜을 形成하여 防蝕性을 갖는다.<sup>4)</sup> 實驗用 알칼리液은 酸度の 범위가  $10 < \text{pH} < 14$  이므로 알루미늄은 溶解되고 만다.

증류수에 1%의 페놀유도체가 添加된 液은 pH 값이 5.2~7.0으로 알루미늄 腐蝕에 影響을 주지 않았다. 1% 페놀유도체가 添加된 0.1M의 NaOH 液의 pH값은 11.2~12.6으로 알루미늄의 防蝕 pH 領域에 該當되지 않았다.

NaOH 와 알루미늄의 腐蝕反應은



또는



가 된다.<sup>5)</sup>

#### (1) 페놀 올토 誘導體의 影響

페놀 올토 유도체 0.01~0.5%가 첨가된 NaOH와 反應한 알루미늄은 表面이 疋빛 皮膜으로 變했고, 이 皮膜은 쉽게 除去할 수 있었다. 1.0% 以上이 첨가되던 皮膜은 썩기 지 않고, 鈍濁한 表面을 이루었다.

Fig 1. 은 25°C 에서 0.1M NaOH 에 알루미늄을 30分間 浸漬하며 페놀 올토 유도체의 添加量을 變化시켜 腐蝕抑制效果를 얻은 것이다. 대체적으로 腐蝕抑制效果는 페놀誘導體의 添加量에 比例하여 증가하나 o-nitrophenol 의 0.01~0.1%에서는 腐蝕促進現象을 나타낸다. 이와같은 現象은 o-nitrophenol 의 復極作用에 起因된 듯하다.<sup>7)</sup>

o-chlorophenol 과 o-cresol 의 0.5% 添加까지는 效果가 그리 크지 않고, 0.5~1.0%에서 急增하여 억제효과가 良好하다. 小量의 페놀올토유도체는 알루미늄과 可溶

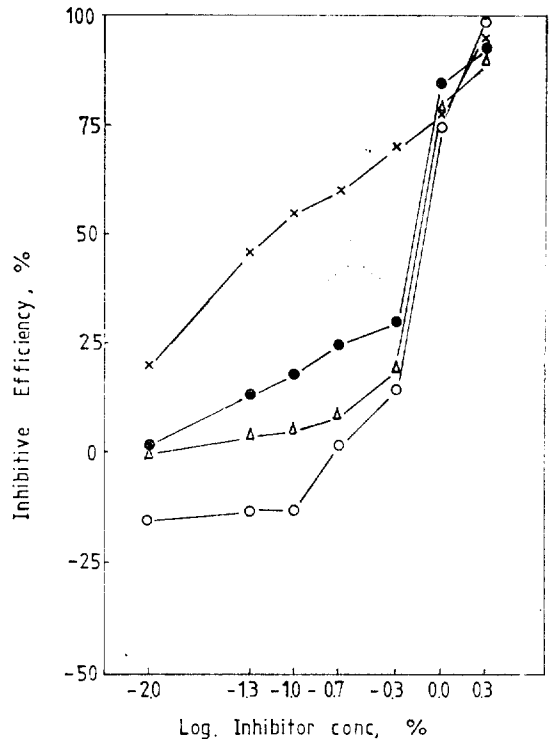


Fig. 1 Effect of inhibitor concentration on inhibitive efficiency of o-substituted phenols for aluminium in 0.1M NaOH at 25 C; immersion period 30 min.

- ×—× : o-aminophenol
- : o-chlorophenol
- △—△ : o-cresol
- : o-nitrophenol

性 錯鹽을 형성하고 多量이 첨가되던 이온이나 分子形態로 알루미늄表面에 吸着되어 不溶性鹽을 形成하여 防蝕性이 커진다.<sup>7)</sup> 그래서 페놀올토유도체의 0.01~0.5% 添加에 의한 腐蝕抑制效果는

o-nitrophenol (-15%~15%) < o-cresol (0~18.6%) < o-chlorophenol (2.1~30%) < o-aminophenol (20~70%) 이었고, 2%에서는 o-nitrophenol (98.7%) > o-aminophenol (95%) > o-chlorophenol (93.2%) > o-cresol (89.6%) 이었다.

#### (2) NaOH 의 影響

Fig 2 는 0.1, 0.2, 0.5, 1.0M의 NaOH 에 페놀올토誘導體(이하 抑制劑라고 함) 0.1, 1.0 2.0 wt%를 첨가하여 求한 腐蝕抑制效果이다.

NaOH의 濃度增加에 따라 效果는 감소하고, o-nitro-

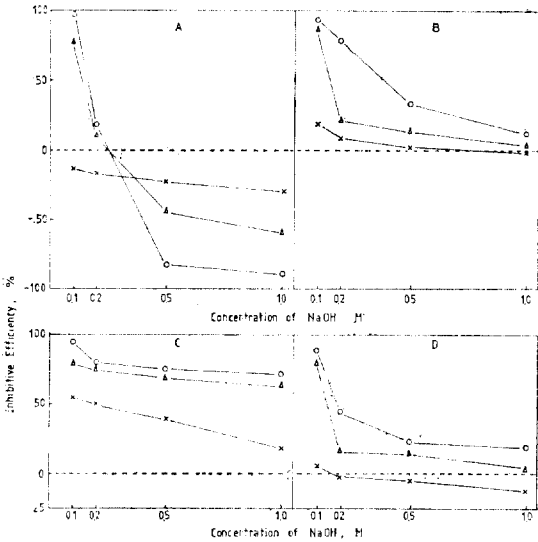


Fig. 2 Effect of concentration of NaOH on inhibitive efficiency of o-substituted phenols for aluminium: temperature 25°C; immersion period 30min.

- 2.0% inhibitor
- △—△ 1.0% inhibitor
- ×—× 0.1% inhibitor

A: o-nitrophenol    C: o-aminophenol  
 B: o-chlorophenol    D: o-cresol

phenol 外에는 抑制劑의 添加量에 比例하여 效果가 增加한다. 그러나 o-nitrophenol 은 NaOH의 0.1~0.2M 에서는 다른 抑制劑의 效果와 같은 傾向을 보이나 0.5~1.0M에서는 抑制劑의 量이 클수록 腐蝕反應이 오히려 活發하다. 이것은 NaOH 濃度增加에 따른 o-nitrophenol 의 復極作用 범위의 擴大에 의한 듯하다. 또 o-aminophenol 은 NaOH가 0.2M 以上인 경우에도 效果가 있으나 다른 抑制劑는 0.2M 以下에서 대체적으로 腐蝕抑制效果를 기대할 수 있는 것으로 나타났다.

(3) 反應溫度 變化에 의한 影響

0.1M NaOH에 1.0%의 抑制劑를 添加하여 알미늄을 浸漬하고 反應溫度를 10度間隔으로 30~60°C까지 各各 30分씩 持續하여 알미늄의 무게減量을 Fig 3에 나타냈다. 溫度增加에 따라 알미늄의 무게減量은 增加하나 腐蝕抑制效果는 거의 一定하다. 즉 o-chlorophenol 은 30~40°C에서 85%의 抑制效果를 나타내고 50~60°C에서 84%이며, o-cresol 은 30~60°C 범위에서 78%, o-aminophenol 은 30~40°C에서 77%, 50~60°C에서 75% 이고 o-nitrophenol 은 30~40°C에서 75%, 50~60°C에서 73%의 抑制效果로 溫度增加에 따른 約간(1~2%)의 差異는 있으나 거의 一定하다고 할 수 있다. 結

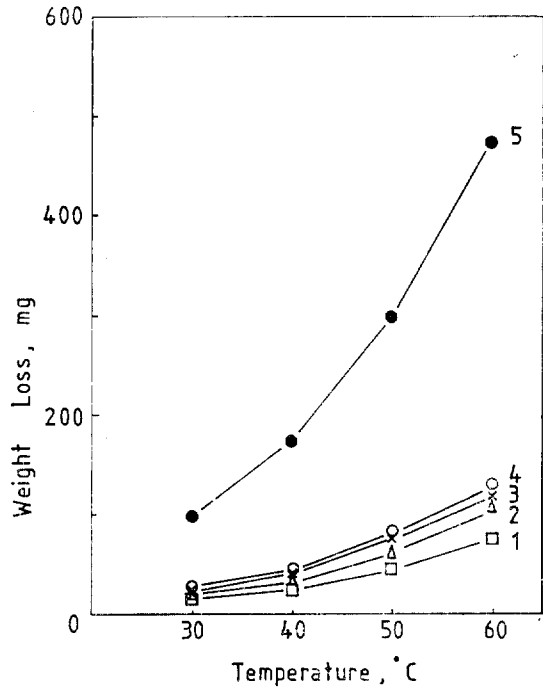


Fig. 3 Influence of temperature on weight loss of aluminium in 0.1M NaOH containing 1.0% o-substituted phenols; immersion period 30 min.

- 1. o-chlorophenol                      4. o-nitrophenol
- 2. o-cresol                                5. 0.1M NaOH alone
- 3. o-aminophenol

果의으로 30~60°C의 溫度範圍에서 腐蝕抑制效果의 크기는 o-nitrophenol(75%) < o-aminophenol (77%) < o-cresol(78%) < o-chlorophenol(85%)였다.

反應에서 活性化에너지(E)를 式<sup>6)</sup>

$$E = \frac{2.303 RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{e_2}{e_1}$$

으로부터 求하여 Table 1에 收錄했다. e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>는 絶대 온도 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>에서 알미늄의 무게減量이다.

反應溫度 30~60°C에서 活性化에너지는 抑制劑의 種類나 溫度變化에 큰 差異없이 비슷하여 약 10.8 kcal/mole 이다.

이로써 添加된 抑制劑의 分子構造나 反應機構가 서로 類似하다는 것을 알 수가 있다.<sup>7)</sup>

(4) 浸漬시간의 影響

Fig. 4는 0.1M NaOH에 1.0%의 抑制劑를 添加하여 25°C에서 알미늄의 浸漬시간 15~60分 동안의 알미늄 무게減量을 나타낸 것이다. 浸漬時間에 比例하여 알미

높의 무게減量은 커지고, 抑制劑의 效果도 45分까지는 增加한다. 그러나 Table 2 에서와 같이 o-cresol과 o-aminophenol 은 浸漬時間 45分 以上이 되면 抑制效果

**Table 1** Energy of activation, E, for the corrosion of aluminium in 0.1M NaOH containing 1.0% of O-substituted phenols.

Inhibitor	E, kcal/mole, for the temperature range:			Mean value of E, kcal/mole
	30~40°C	40~50°C	50~60°C	
o-chlorophenol	9.63	11.8	10.92	10.8
o-cresol	10.5	11.6	11.1	
o-aminophenol	11.9	12.0	9.3	
o-nitrophenol	9.2	12.2	9.7	

**Table 2** Effect of immersion period on inhibitive efficiency of 1.0% o-substituted phenols for aluminium in 0.1M NaOH. Temp.: 25°C.

Inhibitor	Inhibitive efficiency (%) for an immersion period of			
	15min.	30min.	45min.	60min.
o-cresol	81.8	82.5	86.1	85.0
o-aminophenol	77.3	79.4	84.4	83.3
o-chlorophenol	87.3	87.6	92.5	92.6
o-nitrophenol	69.0	74.2	78.9	79.0

가 감소한다. o-chlorophenol 과 o-nitrophenol은 增加度가 둔화된다. 이 사실로써 抑制劑의 消耗現象을 예측할 수 있다.

그러므로 浸漬時間 60分 以上이 必要한 경우는 o-chlorophenol 이나 o-nitrophenol 이 效果的이나 一般의 으로 浸漬時間 45分以後는 抑制劑의 消耗가 예상된다.

浸漬時間 60分 동안의 腐蝕抑制效果는 o-chlorophenol > o-cresol > o-aminophenol > o-nitrophenol 이順이다.

(5) 誘導基의 影響

페놀의 올토(ortho) 위치에 존재한 誘導基의 腐蝕抑制性에 미치는 影響을 比較하기 위해 抑制劑를 0.1M로 調劑하여 0.1M NaOH와 各各 混合했다. 이 混合液에 25°C 에서 30分동안 알루미늄을 浸漬한 結果 抑制效果는  $-NH_2(79.9\%) < -CH_3(84.7\%) < -NO_2(96.8\%) < -Cl(96.9\%)$  였다.

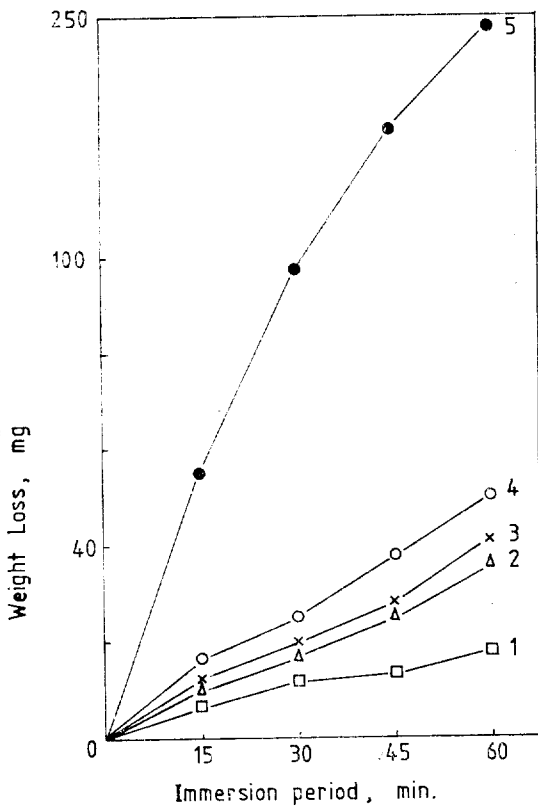
Table 3 에서 보면 同量 分子數의 페놀올토 유도체 첨가에 의한 抑制效果는 同重量퍼센트 첨가에 의한 效果와 다르다. 이와같은 現象은 페놀의 올토位置에 存在한 誘導基 種類의 特性에 의한 듯한다. 즉 콜로로기가 아미노기나 메칠기보다 腐蝕抑制性이 크다고 할 수 있다.

實驗에 使用된 페놀 유도체는 물보다 强酸이며, Pka 는 7.17~10.15 범위에 속한다. 水溶液中에서는 解離하여

$[C_6H_4(X)]OH \rightleftharpoons [C_6H_4(X)]O^- + H_3O^+$  가 된다. 여기서 X는 올토位置의 誘導基를 意味한다. 또한 NaOH 와는 反應하여

$[C_6H_4(X)]OH + NaOH \rightleftharpoons [C_6H_4(X)]O^- + Na^+ + H_2O$  가 되며 페노옥시 음이온을 生成한다.

페놀類와 페노옥시 이온의 安定性을 比較하면 페놀類의  $-OH$  基中 酸素는 벤젠의 炭素와 한쌍 以上의 電子를 共有할 수 있는 性質이 있다. 그래서 페놀 分子內에 陰電荷와 陽電荷를 同時에 存在하게 하고 페노옥



**Fig. 4** Influence of immersion period on weight loss of aluminium in 0.1M NaOH containing 1.0% o-substituted phenols;

1. o-chlorophenol
2. o-cresol
3. o-aminophenol
4. o-nitrophenol
5. 0.1 M NaOH alone

**Table 3 Effect of substituent groups on inhibitive efficiency of ortho-substituted phenols for aluminium in 0.1M NaOH. Inhibitor conc.: 0.1M, temp.: 25°C, immersion period: 30 min.**

Inhibitor	o-substituent	Mol wt	Ka (Pka) *	Solubility g/100g of H <sub>2</sub> O (l) *	PH of 0.1M NaOH + 0.1M inhibitor	weight loss in 30 min mg	Inhibition %	Molarity of 2.0% conc of inhibitor	Inhibition in 0.1M NaOH + 2.0% inhibitor %
Nil					13	97			
o-cresol	-CH <sub>3</sub>	108.14	0.63 × 10 <sup>-10</sup> (10.15)	2.5	12.5	14.8	84.7	0.189	89.6
o-aminophenol	-NH <sub>2</sub>	109.12	2.0 × 10 <sup>-10</sup> (9.7)	1.70	12.6	19.5	79.9	0.187	95
o-chlorophenol	-Cl	128.56	77 × 10 <sup>-10</sup> (8.49)	2.8	11.2	3.0	96.9	0.159	93.2
o-nitrophenol	-NO <sub>2</sub>	139.11	600 × 10 <sup>-10</sup> (7.17)	0.2	11.8	3.1	96.8	0.147	98.7

\* Data from Ref 19.

시 이온은 陰電荷단을 갖게되어 安定성이 페놀류보다 크다. 그러므로 위의 두 反應은 페놀類 添加量에 比例하여 페노옥시 이온이 生成된다.

페노옥시 이온에 存在한 酸素原子의 非共有電子對에 의한 陰電荷性은 페노옥시 이온을 靜電氣的 引力으로 金屬表面의 陽極侵蝕點에 直接 附着 내지는 킬레이트를 形成하게 하고, 또는 페노옥시 分子重合體 形態로 金屬表面에 附着케 한다.

結果的으로 陽極侵蝕點은 電子 密度가增加하여 陽이온인 金屬이온의 分離를 어렵게 만든다.

또 誘導基(X)는 電子誘導效果나 共鳴效果를 가지고 있어서 페노옥시 이온의 電子密度에 影響을 주고 따라서 腐蝕抑制效果에 關係한다. 즉 -CH<sub>3</sub>基는 +I效果, -NO<sub>2</sub>基는 -I效果, -NH<sub>2</sub>基는 +R, -Cl基는 -I와 +R效果를 갖고 있다.<sup>19)</sup>

한편 페놀유도체의 解離常數나 分子量의 크기, 溶解도가 腐蝕抑制效果에 직접적으로 關係되지 않는 것도 Table 3에서 알 수 있다.

**(6) 알미늄이 含有한 不純物의 影響**

試片에 存在한 不純物인 Fe, Si, Ti 와 Al의 標準電極電位는 Al: -1.66<sup>16)</sup>, Fe: -0.44<sup>16)</sup>, Ti: -1.63<sup>17)</sup>volts이며, 電極電位는 Al: -0.85<sup>18)</sup>, Si: -0.26<sup>18)</sup> volts이다. 철과 실리콘은 알미늄에 비해 陰極의이다. 실리콘은 一般的으로 알미늄-철의 合金이나 알미늄에서는 固溶體 形態로 存在하여 電極電位에 거의 影響을 주지 않고, 알미늄-철의 合金 素地만이 알미늄 酸化膜을 弱화시킬 수 있는 陰極點을 形成하여 알미늄 表面을 電氣化學的으로 侵蝕한다.

티타늄-알미늄의 合金 역시 알미늄에 陰極의이나 알미늄 腐蝕에 影響을 주지 않으므로 小量은 알미늄合金에 이용된다.

**4. 結 論**

1. 0.1M NaOH에 0.01~0.5%의 페놀 유도체가 添加된 경우의 알미늄의 腐蝕抑制 效果는 o-nitrophenol (-15%~15%) < o-cresol (0~18.6%) < o-chlorophenol (2.1~30%) < o-aminopheno.l (20~70%) 順이고, 2.0%가 添加된 경우는 o-nitrophenol(98.7%) > o-aminophenol > o-chlorophenol > o-cresol(89.6%)크기였다.

2. 페놀 올토유도체의 腐蝕抑制劑로서 效果는 NaOH의 濃도가 0.2M 以下인 경우에 크며, 그 以上の 濃度에서는 o-aminophenol이 有利하다.

3. 溫度 增加에 따라서 부식에 의한 알미늄 무게減量은 增加하나 페놀 올토유도체의 腐蝕抑制效果는 거의 一定하다.

4. 0.1M NaOH에 1.0% 페놀 올토유도체를 添加한 경우, 浸漬時間 45分 以後는 페놀유도체의 消耗성이 나타난다.

5. 誘導基에 의한 腐蝕抑制效果는 重量퍼센트 添加에 의한 效果와는 다르고, 또 페놀 유도체의 解離常數와 分子量의 크기, 溶解도는 腐蝕抑制效果와 無關하다.

**REFERENCE**

1. ASM, Metals Handbook 8th Ed. vol. 2. 1976 pp 317-325 (Heat treating, cleaning & finishing)
2. 高橋越氏外 3人共編, 界面活性劑ハンドブック 工學圖書(朱) 1975. p 324
3. Subramanvan, Narayanaswamy; Kapali, V.: Iyer, S. Venkita Krishna, "Influence of hydroxy compounds on the corrosion and anodic behavior of aluminium in sodium hydroxide solutions." Corros. Sci. 1971, vol. 11(2) pp 15-23

4. J. D. Talati and G. A. Patal, "Effect of substituted anilines on the corrosion of aluminium-manganese alloy in phosphoric acid." Br. J., 1976. vol. 11, No. 1 pp 47-51.
5. J. D. Talati and R. M. Modi, "Dihydroxy-benzenes as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in a sodium hydroxide." Br. Corros. J., vol. 10, No. 2 pp 103-105
6. J. D. Talati and R. M. Modi, "Colloids as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." Anti-corrosion 1976, January pp 6-9
7. J. D. Talati and R. M. Modi, "o-substituted phenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." Br. Corros. J., 1977, vol. 12, No. 3 pp 180-184.
8. F. Tirbonod and C. Fiaud, "Inhibition of the corrosion of aluminium alloys by organic dyes." Corrosion science, 1978, vol. 18, pp 139-149
9. J. D. Talati and R. M. Modi, "Aminophenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." Br. Corros. J., 1979 vol. 14, No. 2 pp 109-112
10. J. D. Talati and R. M. Modi, "p-substituted phenols as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." Corrosion science, vol. 19, pp 35-48
11. J. D. Talati and N. H. Joshi, "Corrosion of aluminium in aliphatic amines and its inhibition by some dyes." Werkstoffe und Korrosion 31,1980 pp 926-933
12. J. D. Talati and R. M. Modi, "Phenol and methyl phenols (cresols) as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in sodium hydroxide." Corrosion prevention & Control 1977 april pp 6-10
13. 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 1969 pp 171-177
14. 金起柱, 崔東珪, "알카리용액中 페놀파라유도체에 의한 알루미늄板 부식억제효과" 한국부식학회, Vol. 9. No. 4. Dec. 1980. pp 16-26
15. 金起柱, 曹棕鉉, "알카리용액中 디-하이드록시벤젠에 의한 알루미늄板 부식억제효과", 한국부식학회, Vol. 11. No. 1. Mar. 1982. pp 3-7.
16. P. W. Atkins, Physical chemistry, revised and corrected printing. Freeman, 1979, p 355
17. CRC press, Handbook of chemistry and physics. 55th ed. 1974-1975 p.D-122
18. ASM, Metals handbook (properties and selection of metals), vol. 8th ed. pp 916-918
19. Morrison and Boyd, Organic chemistry 3th ed. Allyn & Bacon, 1973 pp 359-361 787-798