

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 12, No. 1, Mar, 1983

<기술해설>

최근의 부식억제제

김 면 섭
한양대학교 화공과

Corrosion Inhibitors

Myun Sup Kim

Dep't of Chemical Engineering, Haryang Univ.

1. 서언

부식억제제는 옛날부터 알려져왔다. Lignin sulpho-nate 로 알려져있는 pulp 폐액이나, sodium tannate 가 boiler 의 방식에 사용되었고 당류가 공업용수의 부식 억제에 사용되었고, coal tar 의 한성분으로 알려진 quinaldine 이 담수중에 사용되었다. 또한 내연기관의 냉각제의 철과 구리의 부식억제제로 각각 triethanol amine 과 mercaptobenzotriazole 을 사용하여 효과를 올렸다. 그런데 근래에는 크롬산염등의 부식억제제가 공해문제로 사용이 어려워짐에 따라 부식억제제가 세로이 합성되었으며 그 경제성이 문제되어 근래에는 자동제어에 의한 첨가방법이 시도되고 있다. 이들에 대신할 ethanoldiphosphonate, alkylphosphates, phosphoramides 등이 수년전부터 알려졌다. 이들 인화합물에 mercaptobenzothiazole 를 변용하여 상승효과를 얻는 방법도 알려져 한편 인화합물로 곤란한 구리계금속의 방식도 분담하고 있다.

2. 부식억제제의 구비조건¹⁾

- (1) 공해방지 기준에 저촉되지 않을 것
- (2) 정지나 유동시에도 부식억제 효과가 클것
- (3) 저농도로 부식억제 효과가 클것
- (4) 적정농도 이하 또는 이상에서도 극부부식 공식 또는 부식촉진이 없을것
- (5) scale 생성을 조장하지 않을것
- (6) 방식피막이 두꺼우며 열전도에 저항이 없을것
- (7) 녹이 발생된 계에도 부식억제 효과가 있을것.

- (8) 이중금속과의 접촉부식 및 이중금속에 대한 부식 촉진작용이 없을것
- (9) 장시간 분해되지 않고 안정하게 부식억제 효과를 발휘할것
- (10) 적수 방지효과가 있을것
- (11) 값이 싸것

3. 부식억제제의 종류

(1) 무기계 부식억제제

(i) 단일계 : Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , 각종 poly 인산염, 각종 poly 규산염, CrO_4^{2-} , NO_2^- , MoO_4^- , WO_4^- , TcO_4^- , $Li(OH)$, $Na_3PO_4 \cdot 12MoO_4 \cdot 24H_2O$

(ii) 혼합계 : $CrO_4^{2-} + Zn^{2+}$, MoO_4^{2-} 또는 Cr^{3+} , poly 인산염 + (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , 몰리브도 인산염 또는 $Fe(CN)_6^{4-}$, poly 규산염 + (Ca^{2+} 또는 Zn^{2+}), poly 인산염 + $CrO_4^{2-} + Zn^{2+}$, $Na_2MoO_4 + (Zn^{2+}$ 또는 $NO_2^-)$

(2) 유기계 부식억제제

(i) 단일계 : phosphonates ($HO-\overset{O}{\parallel}P-OR$ 의 염), aminotris(methylene phosphonates

$(MO)_2OPCH_2 [N(CH_2)_2 PO(OM)_2]_n N[CH_2 PO(O)M]_2$, 1-hydroxy-ethylidene-1, 1-diphosphonate ($H_3C C(OH) [PO(OH)_2]_2$, HEDP, 유기인산 ester ($PO(O)R(OH)_2$, $PO(OR)_2OH$, $PO(OR)_3$), amino 인산염 ($N(PO(OM) [O-PO(OM)]_n OM)_3$, phosphonium 화합물 (R_4PX), glycine 류 (CH_3NHCH_2COOH , N-methy-

lycine, 안식향산염, oxycarbonates(주석산염등), amine 류(di 또는 triethylamine, dibutylamine, cyclohexylamine, adamantane hexamethyltetramine 의 유도체등), lygnin sulphophonates, polyacrylamides, 2,3-diethyl-1-nitro-2-butene, p-aminobenzaldehyde, 제피산염(C₆H₅CH=CHCOONa), methyl(또는 trimethyl) ammonium-2, 4-dinitro 안식향산염, 고급지방산염, HOOC(CHOH)₄·CH₂·O·B(OH)₂의 금속염, 호박산나트륨, sodium benzoylacrylate, 2,3-dimethyl-1-nitro-2-butene, gluconates, N-lauroylsarcosine (C₁₁H₂₃CON(CH₃)CH₂COOH)

(ii) 혼합계 : phosphonate + 고분자전해질

(3) 무기-유기 혼합계 부식 억제제

sodium aminomethylsulphonate + Zn²⁺, 유기인산ester 류 + Zn²⁺ + glycine, poly 규산염 + (gluconate 또는 tannin), Na₂MoO₄ + (1-hydroxyethylidene-1, 1-phosphonic acid, 1-diphosphonic acid 또는 mercaptobezothiazol, lygninsulphonate + 인산염 + Zn²⁺, Na₂MoO₄ + MBT (2-mercaptobenzothiazol) + HEDP, 규산염 + (phosphonate 또는 유기인산 ester)

4. 무기계 부식 억제제

4.1. 크롬산염

크롬산염은 오래전부터 사용되어 왔으며 많은 연구가 이루어져 있다. 그러나 독성이 크므로 완전밀폐계에서 사용되지 않는 이상 급후 이용이 기대되지 않는다. 주로 크롬산나트륨(Na₂CrO₄) 또는 중크롬산나트륨(Na₂Cr₂O₇·2H₂O)가 사용되며 이것은 전형적인 부동태화제로 내연기관, 정류기, 냉각기등의 밀폐순환식 냉각계의 방식에 널리 사용되고 있다. 개방순환계에서는 다른 억제제와 변용한다. 크롬산나트륨의 실질적인 첨가농도는 300-1200 ppm 로 온도가 높을때나 10ppm 이상의 염화물을 함유하는 담수에서는 이농도범위내에서 높은 값을 사용한다. 예를들면 하천수등의 냉각수의 경우에는 300-500ppm, 기관의 밀폐순환수에서는 800-1200ppm 로 하는것이 보통이나 염분이 2%정도이면 4000ppm 정도로함이 필요하다.

중크롬산염은 7.2 이하의 pH 에서 사용해야하며 크롬산염은 8.2 이상의 약간 높은 pH 에서 사용해야하며 많은 경우에 NaOH 또는 소다회(Na₂CO₃·2H₂O)를 변용하여 pH 를 위와같이 조절하여 사용한다. 크롬산염보다 중크롬산염이 값이싸므로 중크롬산나트륨과 NaOH 를 100:27 의 비율로 혼합하여 크롬산나트륨으로하여 사용하는 것이 경제적이다. 첨가농도가 부족하면 공식할 위험이 있으므로 어느정도 고농도로 사용하

는 것이 좋다. poly 인산염을 크롬산염과 변용하면 공식의 발생이 현저히 완화된다. 크롬산염을 첨가한 물에 장시간 접촉하면 피부염을 일으키는 일이 있으며 접촉즉시 씻어야 한다.

4.2. 아질산염

아질산염은 철을 부동태화하고 20ppm 정도의 저농도에서 또한 정지액 중에서도 극히 높은 억제율(90% 이상)을 나타낸다. 좋은 조건하에서는 적청, 적수, 공식을 전혀 발생하지 않고 장기간 표면상태가 변하지 않고 우수한 효과를 나타낸다. 그러나 문제점도 많은데 그 중 하나는 아질산상태 질소의 배수 규제에 저촉된다. NaCl 농도가 500ppm 의 경우에는 억제제의 농도를 300ppm 까지 증가시켜야하며, 300ppm 의 NaCl 농도의 용액중에서는 400ppm 까지 증가해야한다. 50%의 농후해수중에서는 소요량이 10%로 된다.

pH 가 6 이하에서는 아질산염은 분해하여 과산화질소와 산화질소를 발생하므로 거의 효과가 없으나 pH 를 증대시키면 그 방식효과가 향상되며 9-10의 pH 범위에서 최대의 효과를 나타낸다. 따라서 아질산염은 NaOH 또는 붕산과 같은 pH 왕충제와 변용하여 pH를 적정범위로 조절하면 좋다.

아질산염은 크롬산염과 같이 anode 억제제 즉 부동태화제이므로 적정농도가 용존하여 있으면 형성된 산화피막을 끊임없이 보수하도록 작용한다. 저농도의 경우에는 위험한 억제제로 된다. 담수중에서는 아질산염의 농도가 2000ppm 이하이면 수선부에 부식이 일어난다. 이런 부식은 고온일수록 심해진다. 아질산염의 농도가 한계값 부근이면 Cl⁻이나 SO₄²⁻의 존재에 의하여 공식이 생기게하는 경향이 있다. 크롬산의 경우에는 SO₄²⁻보다 Cl⁻에 민감하나 아질산염의 경우에는 그 반대이다. 따라서 아질산염을 사용할때에는 적정 농도의 유지에 유의하여야 한다.

많은 억제제와는 달리 아질산염은 금속표면에 발청하는 경우에도 효과가 있다. 어떤종의 bacteria 는 아질산염을 산화하여 질산염으로 변화하여 억제 효과를 감소시키므로 냉각계에 사용할 때에는 주의해야 한다. 아질산염은 Sn 합금, monel, Al 등의 부식에 어느정도 방식효과가 있다. braine 중에서도 250-2500ppm 의 아질산염이 Sn 의 부식을 억제하나 강이나 Sn 에 비하여 부동태화작용이 적은 구리에 대하여는 실제적으로 효과가 작다. 아질산염은 황동의 부식에는 효과가 없다. 이것은 아연이 Cu²⁺을 Cu⁺로 환원하므로 아질산나트륨의 산화작용을 소멸하기 때문이다.

아질산염은 alcohol 나 ethylene glycohol 와 반응하기 어려우므로 기관 냉각수나 부동액첨가의 방식체로서

사용된다. 금속의 가공용 절삭용 emulsion 의 억제제로서 0.1-1.2%의 아질산염이 사용된다. 또 석유의 pipe line 이나 tank 에서는 석유중에 용해되어 있는 수분에 의한 강의 부식에 대하여 5-30% NaNO₂ 용액을 연속적으로 주입하는 방법이 사용되고 있다.

아질산의 ammonium 염은 보통 40ppm 로 방청효과가 좋으며 120ppm 이상첨가에서는 거의 완전히 방청된다.

현재 boiler 의 보존에 채용되는 방법에는 alkali 와 아질산나트륨이 첨가되고 있으나 boiler 가 고압이면 고형물이 문제가 되므로 hydrazine-ammonia 가 사용된다.

그러나 이들을 사용했을 때에는 공기가 새어들어가면 효과가 감소하고 뜻하지 않은 장애가 일어날 수 있다. 그리하여 아질산 ammonium 을 사용하면 높은 온도 조건하에서는 물과 질소 기체로 분해하여 고형물이 생기지 않으므로 고압 boiler 에 좋다.

4.3. Ca²⁺

Calcium 이온은 금속표면에 탄산 calcium 의 피막을 형성하므로 오래전부터 값싸고 유용한 부식억제제로 알려졌으나²⁾ 사용조건이 잘못되면 과량으로 석출되어 scale 이 생성되는 결점이 있다. poly 인산염이나 poly 규산염등의 부식억제 효과도 Ca²⁺의 공존으로 증대한다. 탄산칼슘의 침전생성은 질량작용의 법칙에 의하여 CO₃²⁻의 농도에 의존하나 그 농도는 pH 에 의존한다. 그리하여 물이 CaCO₃에 관하여 과포화인가 불포화인가를 판정하기 위하여 Langelier 지수(포화지수)³⁾이 사용되고 있다. 즉 물이 고체의 CaCO₃와 평형에 있을때의 pH 를 pH_s 라하면

$$pH_s = (pK_2 - pK_s) + p[Ca^{2+}] + p[Alk] \quad (1)$$

로 표시된다. 여기에서 $p = -\log$, $K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$, $K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$, [Alk]는 M-alkali 도 즉 [Alk] = $[HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}]$, 따라서 실제의 물의 pH 를 pH_o 라면 포화지수는 다음과 같다.

$$\text{포화지수} = pH_o - pH_s$$

지수의 값이 정이면 과포화로 방지효과가 있고, 부이면 불포화로 부식성이 크다. 이때 물 중의 CO₂와 온도에 따라서 pH 에의 영향이 크므로 측정에 주의해야하며⁴⁾ 액체면에서의 pH 는 액중에서의 pH 에 비하여 크다는 점도 유의해야 한다. 또한 대기중의 CO₂와 평형에 있는 물에서는

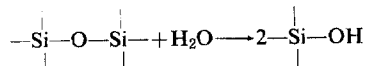
$$p[Ca^{2+}]_s = pK_s - pK_1 - pK_2 - p[CO_2(\text{수중})] + 2 pH_3 = -13.6 + 2pH_s \quad (2)$$

여기에서 $K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ 이다. 그리고 s 는 포

화상태 e 는 평형상태를 표시한다. 그러나 과포화가 과대해지면 scale 가 생성하므로 엄밀한 제어는 어려워, 물을 일단 alkali 성으로하여 CaCO₃의 피막이 철의 표면에 입혀 그의 피막이 계관절질 정도의 두께가 된 다음 alkali 성을 줄여 거의 평형 pH 로 돌리는 방법이 사용되기도 한다.⁵⁾

4.4. Poly 규산염

Siloxane 결합($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)에 의한 3 차원 당상구조인 비결정고체이다. 한개의 Si 에 대한 가교산소의 수 n 가 영이면 orth, 2 개이면 meta, 4 개이면 silica 로 되며 $2.5 < n < 4$ 면 poly 라 한다. poly 규산이 물에 용해하면 가교가 분단되어



로 되나 완전히 monoma 로 되지는 않고 가교산소를 가진 저 용합도의 polymer 로 존재한다. 이 polymer 는 수중에서 anion 및 부전하의 micell 을 형성하여 colloid 로 존재하고 이것이 철표면의 극부 anode 에 흡착하여 부식생성물과 불용성 방식피막을 형성하여 황금색을 띤다. 또 $-\text{Si}-\text{O}^-$ 의 비공유 전자쌍이 철이온에 배위되어 가용성 chelate 를 형성하여 poly 인산염과 같이 적수방지 작용을 가지며 SiO₂가 20ppm 이상이면 흐르는 물의 적침의 발생이 극히 적다. 독성은 없다. 억제 효과는 SiO₂/Na₂O 의 몰비나 제법에 따라 다르나 정지 조건하에서는 억제효과는 거의 없다.⁷⁾ 순환냉각계의 적용은 거의 없으나, 무독, 무공해, 부형양화현상, 가수분해가 없고 장기 안정사용이 가능하므로 금후 기대되나 문제점은 규산 calcium 등의 scale 이 생성되므로 csale 방지제와의 변용으로 개량이 바람직하다. SiO₂/Na₂O 몰비 3.0 의 poly 규산나트륨을 SiO₂로서 50내지 10ppm 첨가하면 물의 pH 는 9.5으로 되나 대기중의 CO₂를 흡수하여 2시간후면 7.0내지 7.5 로 저하하므로 pH 가 배수기준에 저축될 위험은 없다. 저 농도에서는 방식피막의 현성에 3주간이 요하므로⁸⁾ 처음에 고농도로 급속히 피막을 형성시킨 후 저 농도로 하는 것이 좋다. Dow Chemical 사의 순환냉각계에 poly 규산염 (SiO₂/Na₂O=3.3)을 60일간 사용한 결과⁹⁾ 억제 효과가 98%였다.

규산염은 구미에서 도시금수관이나 큰 건물의 철관 등 일과식 계통에 속하는 배관의 부식 및 적수의 장애를 방지하기 위하여 1920년 이후 사용되어 왔다. 상수도에 상용시 적수는 방지되나 인산염에 비해 못하다.

물유리는 큰 건물의 철체온수계에는 좋으며 Na₂O-SiO₂=1:3.22 의 조성의 것 8ppm 전후 첨가하면 효과

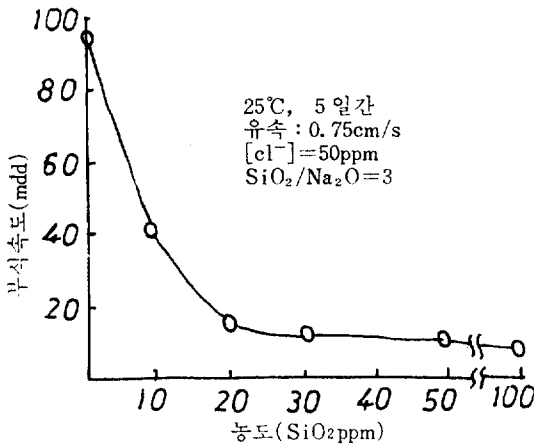


그림 1 Poly 규산염의 부식억제효과

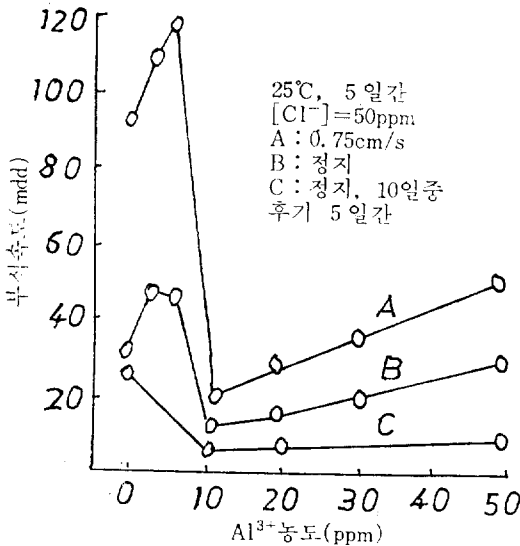


그림 2 Al³⁺의 부식억제효과

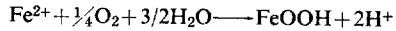
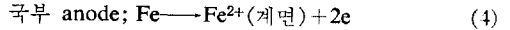
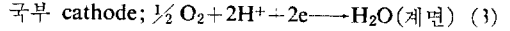
가 있다. 그러나 적수는 방지되나 60°C 이상에서는 부적당하며 급수계와 같은 아연 철계에 대하여는 pH 8.6 이상 또는 경도나 CaCO₃로써 250ppm 이상이면 효과가 감소한다.

납관의 경우에는 불용성의 피막이 형성하므로 연수에 의한 납독의 발생을 방지하며 또 황동관의 탈아연을 방지한다. 또 불유리는 세제 용액에 의한 aluminium, 아연등의 부식을 방지한다. 수압기액체에 1%가 하여 stainless steel 특수강의 부식방지도 사용되고 있다.

4.5. Aluminium 이온

Al 염이 부식억제작용이 있음이 잘알려져 있다⁷⁾. 이것은 무공해이며, 적청이나 적수발생이 없고 풍식이나

국부부식의 발생이 근소하며, 저 농도에서 효과를 발생하고 값이 싼 장점이 있으나 고온에서의 억제효과는 적고 SO₄²⁻의 억제효과를 약간 방해하며 pH가 배수 기준보다 낮다는 결점이 있다. 억제작용은 철표면에 극히 얇은 수산화 aluminium의 보호피막을 형성하기 때문이다. 피막의 두께는 수천 Å으로 표면은 황금의 간섭색을 띤다. 억제기구는 다음 식과같다.



(계면 및 내부) (5)

(3)식에서 소비된 H⁺은 (5)식으로 재생되므로 용액 전체의 pH에는 변화가 없으나 (3)식이 계면에서만 일어나는데 대해 (5)식은 계면과 내부의 양쪽에서 일어나므로 계면의 pH는 증가한다. 부식중 시편계면의 pH를 조사하면 부식억제제가 없을때에는 계면의 pH가 증가함이 알려져 있다. 그러나 Al³⁺을 첨가한 액에서는 Al³⁺의 부분적인 (6)식등의 가수분해 때문에 액의 pH는 4.0-4.7로 저하하므로 (5)식의 반응은 일어나지 않아 적청이 일어나지 않고 (3)식에 의한 계면 pH의 증가는 (1)식의 반응을 오른쪽으로 진행시키므로 피막이 형성된다. 그리고 동시에 생성되는 H⁺ 때문에 계면 pH의 상승은 Al³⁺가 없을 때보다 작아진다.

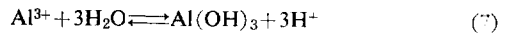


그림 2의 저 농도영역에서 부식이 촉진되는 것은 피막의 생성이 불완전하기 때문이다. 또 고농도영역에서 억제효과가 감소하는 것은 액의 pH가 지나치게 작아지기 때문이며 피막형성이 불완전하게 됨과 동시에 일부 수소발생형의 부식이 일어나기 시작하기 때문이다. 그러나 처음 5일간은 적정 농도인 10ppm로 부식시킨 후 다음 5일간을 여러 농도의 액중에 침적했을 때의 후기 5일간의 부식 속도는 그림의 C와 같이 되어 저 농도에서도 부식 촉진 작용이 없으며 전 농도 영역에서 억제 효과를 나타낸다. 따라서 부식의 초기만이 적정농도로 유지하여 균일한 피막을 형성 시키면 그후는 그렇게 엄밀한 농도 관리가 필요하지 않다. Cl⁻으로 50ppm의 NaCl 용액중에서 25°C, 정지 조건에서 5일간 부식후의 액중의 시료의 표면 상태는 적청이 발생할 것을 볼 수 있으며 액 바닥에도 표면으로부터 떨어진 다량의 적청을 볼수 있다. 그러나 염화 aluminium을 Al³⁺로서 20ppm 가한 액중에서의 같은 조건하에서의 부식시편은 전혀 적청이나 국부 부식은 없다. 그러나 이 Al³⁺ 첨가용액에 미리 alkali를 첨가하여 pH를 5이상으로 조절한 후 부식시킬 경우는 Al(OH)₃의

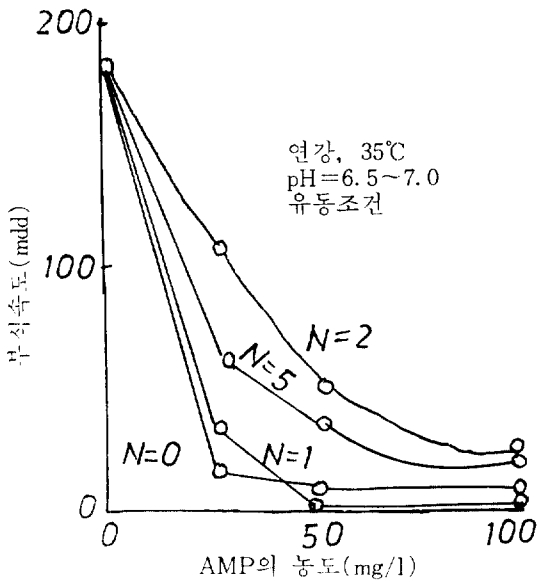


그림 3 AMP의 부식억제효과

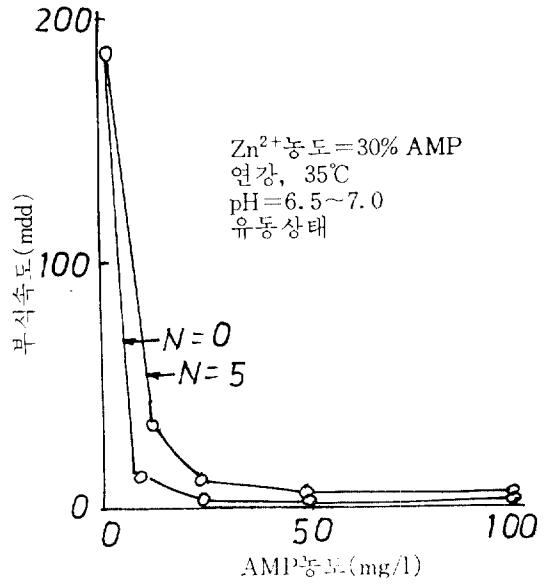


그림 4 AMP-Zn²⁺계의 부식억제효과

표 1 철에 대한 molibdenate의 부식억제효과

(연 수)	부식억제제 (ppm)					부식속도 (mil/y)	배수 100만 lb 당의 \$
	HEDP	benzotriazole	sodium benzodiazole	Zn ²⁺	Na ₂ MoO ₄		
0	0	0	0	0	0	103.6	—
3	0	0	11.4	0.72	0	21.6	—
3	0	0	11.4	0.72	5	3.3	18.9
3	0	0	11.4	0.72	10	2.9	26.7
3	0	0	2.3	0.72	5	4.0	15.1
3	0	1	0	0.72	5	2.2	17.0
(경 수)							
0	0	0	0	0	0	55.6	—
3	0	0	11.4	0.72	0	5.0	—
3	0	0	11.4	0.72	5	1.6	18.9
3	0	0	11.4	0.72	10	1.7	26.7
3	0	1	0	0.72	5	0.9	17.0

침전이 시료 표면에 생기지 않고, 용액내 전체에 생성되므로 억제 효과는 전혀 없어진다. 이 점이 응집제로 사용될때의 조건과 크게 다르다.

Al 염으로는 Al(NO₃)₃ > AlCl₃ > Al₂(SO₄)₃의 순으로 억제효과가 감소한다. 즉 SO₄²⁻은 억제 효과를 약간 방해하므로 SO₄²⁻ 농도가 큰 물은 별로 좋지 않다. 또 pH는 4.2-4.6의 범위가 효과적이므로 배수기준에는 저속되거나 배수할 때에 소량의 소석회 또는 NaOH로 용이하게 급속히 중화할수 있으므로 이점은 별 문제로 되지 않는다. 이상의 특성으로 보아 Al³⁺은 담수중에서

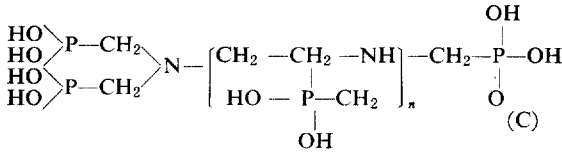
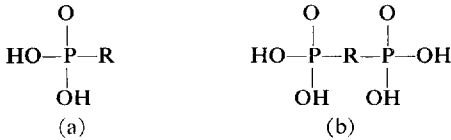
표 2 급성독성시험

시약	어종	TL-50 (h)	첨가농도 (ppm)
몰리브덴산염	water flea	48	3,220
크롬산염	water flea	48	3

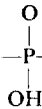
의 철의 부식에 대한 부식억제제로 많이 기대 된다.

4.6. Phosphonates,

Ortho 인산의 한개의 OH 대신에 C가 직접 P와 결합된 화합물을 유기 phosphonates라 한다.



Phosphonic acid의 가장 간단한 구조는 (a)와 같은데 그외에 (b)와 같이 alkyl기에 의해 phosphonic acid 2개를 함유하는 것도 있고 (c)와 같이 aminomethyl phosphonic acid와 같이 저중합의 고분자 화합물로 생각되는 것도 있다. 그리고 sodium phosphonate는 OH가 ONa로 되어 있는 것으로 phosphonic acid의 해리상수와 수용액의 pH에 따라 OH와 ONa 사이의 평형



상태가 결정된다. 이인산(HO-P(H)-OH)와는 달리 환원

성은 극히 약하고 강산화제가 아니면 산화되지 않는다. 부식억제 작용을 가진 것이나 금속이온과의 가용성착제를 형성하는 것은 poly인산염과 같으나, 다른 점은 P-R-P의 결합이 강하여 안전하므로 가수 분해에 의하여 ortho인산을 생성하기 어려운 점이며 따라서 scale형성이 어려워 poly인산염의 결점을 충분히 보충한다.

그림 3, 4는 aminomethyl phosphonic acid(AMP)의 부식속도에 미치는 영향의 그림이다. 그림에서 N은 화학식(C)에서의 N의 값이고 억제효과는 N가 적은 것이 좋다. 또 그림 3의 AMP 단독 사용의 경우보다 그림 4의 Zn²⁺의 병용 쪽이 AMP 첨가 농도가 적어도 됨이 잘 알려져 있다. 또 구리에 대하여 20%의 Zn²⁺을 첨가하면(pH=6.9) 약 80%의 억제율을 나타낸다. 또 각종 phosphonic acid에 공통으로 억제효과는 pH 7.5에서 큼이 알려져 있다. phosphonic acid의 scale 억제효과는 1) 석출하는 CaCO₃의 결정을 미립자로 하고 특정의 결정이 커짐을 방지하며 2) 커지기 쉬운 결정핵의 성장면에 변형을 주어 결정이 정상적으로 성장하는 것을 방지(threshold 효과)하기 때문이다. 물론 이 외에도 phosphonic acid가 ortho인산염으로 가수분해되기 어려운 점도 한 원인이 된다.

또 poly인산염은 정지 수중에서는 거의 억제효과가 없으나 phosphonic acid 중에서는 정지 수중에서도

큰 효과가 있는 것도 있다. 단지 phosphonic acid의 문제점으로서 유기물 이므로 COD, BOD가 높고 미생물의 부영양화 효과가 높아지는 결점이 있다.

4.7. Moiybdenates

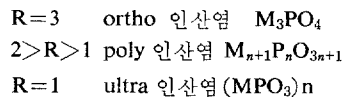
1939년에 철에 대한 부식억제제로 알려 졌다.

Chromates와 같이 철에 부동태 영역을 유지함에 의하여 방청효과를 발휘하는 것으로 알려져 있으나 용존 산소가 없으면 부동태 영역에 달하지 못하는 점이 chromates와 다르다¹²⁾. 처음에는 부식매질 중에서 철표면에 흡착된 MoO₄²⁻에 Fe²⁺와 착체를 만들고 이것이 용존 산소에 의하여 산화되어 불용성 폴리브덴산 제 2철의 피막이 형성되어 동시에 철의 전위는 부동태 영역으로 돌아오게 된다.¹³⁾ MoO₄²⁻의 흡착은 Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ 등과 경합하므로 이것들의 이온이 공존하면 다량의 MoO₄²⁻을 필요로 한다. 따라서 폴리브덴산염 단독으로 사용시는 200ppm 이상을 필요로 하며 경제적이 못된다. 그러나 근년에 이 염과 다른 부식 억제제를 변용하여 폴리브덴산염 자체의 첨가 농도를 저하시켜도 부식 억제 효과를 높일수 있었다¹⁴⁾. 표 1은 폴리브덴산염을 함유하는 다성분계의 부식억제제를 사용했을 때의 부식 시험결과인데 다성분계에 의한 상승효과가 현저히 인정된다. 또 표 2는 고기에 대한 급성독성의 시험결과를 나타낸 것인데 크롬산염에 비해 현저히 독성이 적은 것을 알 수 있다. 이 표에서 TL-50이란 50%의 고기가 사망하는 시간이다.

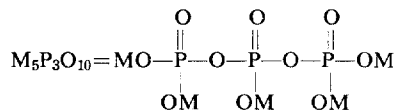
이상과 같이 폴리브덴산염은 유효한 부식억제제로서 금후의 발전이 기대되지만 역시 중금속이라는 점에서 규제에 저촉된다는 결점이 있다.

4.8. Poly인산염

부식 억제제로 사용되고 있는 것으로는 ortho인산염, pyro인산염, tripoly인산염, poly인산염 및 그의 Ca, Mg 염이다. 이전에는 ortho인산나트륨이 많이 사용되었으나 최근에는 방식효과가 좋은 poly인산염이 많이 사용된다. xM₂O·yP₂O₅에서 x/y=R의 R 값에 의해 다음과 같이 분류 된다.



예로 tripoly인산염(R=1.967)은 다음과 같다.



또 n=3,4의 tri와 tetrameta인산염은 환상구조이며 방식효과는 없다 축합도가 큰것은 장쇄상 구조라 생각

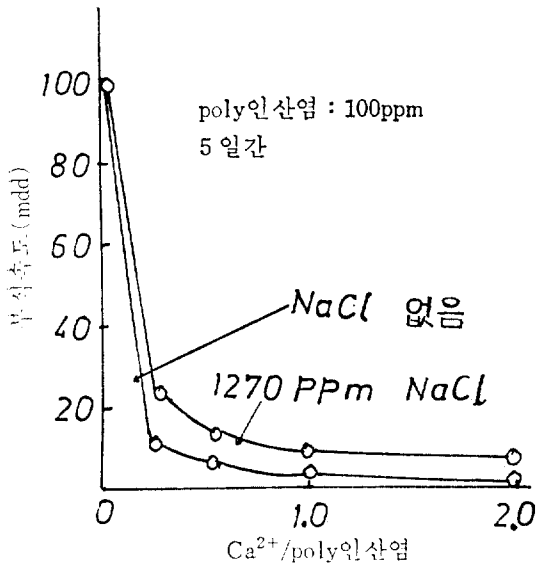


그림 5 연강의 부식속도

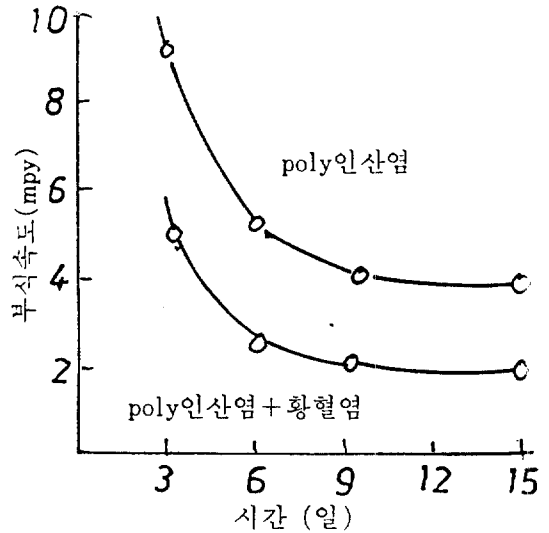


그림 6 Poly 인산염의 방짜효과

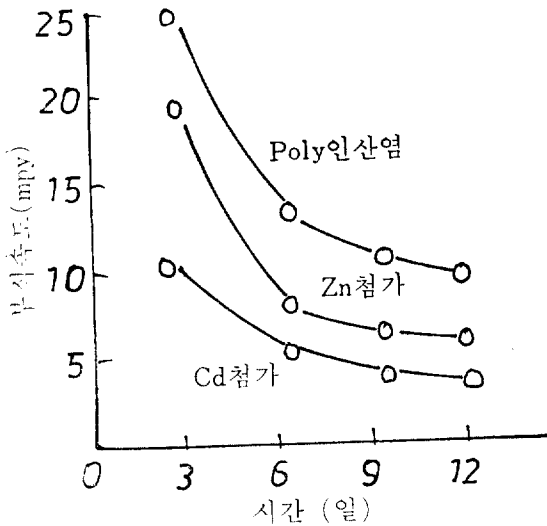


그림 7 Poly 인산염의 방식효과

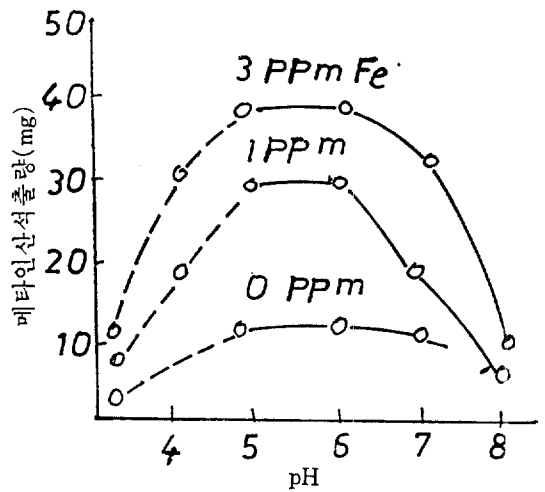


그림 8 메타인산석출에 미치는 pH 영향

된다.

장체의 길이를 m 이라면 $R = \frac{m+2}{m}$ 로 표시된다.

상품명 calgon 은 hexameta 인산나트륨을 주성분으로 하는 혼합물로 Na_2SO_4 0.2, NaCl 0.1%이다.

(1) 금속 이온효과

Poly 인산염의 효과는 수질에 좌우된다. 자연수에서는 효과가 크나 중류수 특히 공기 개방 정지 상태에서는 거의 효과가 없고 오히려 부식을 촉진한다. 자연수에서 효과가 있는 것은 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등 금속이온 때문이다. Ca^{2+} 공존시의 poly 인산염의 방식효과를 나타내는 그림 5에서 Ca^{2+} 의 농도는 poly 인산염과 착염을 만

드는 양이상 필요하다. 식염의 농도가 작을때 Ca^{2+} 와 poly 인산염의 중량비가 0.2 이상으로 하면 부식속도를 저하시킬수 있으나 식염 농도가 크면 0.5 이상이어야 한다. Ca^{2+} 외에 이것과 같은 작용을 하는것에 Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 의 효과가 크다. 그림 6,7 은 poly 인산염에 황철염, Zn^{2+} , Ca^{2+} 를 가했을때의 부식억제 효과를 나타내는 그림이다.

(2) pH의 영향

금속 표면에서의 poly 인산염의 석출량과 pH 및 철이온량과의 관계를 나타낸 그림이 그림 8이다. pH 5 부근에서 석출량이 최대이다. 따라서 poly 인산염은

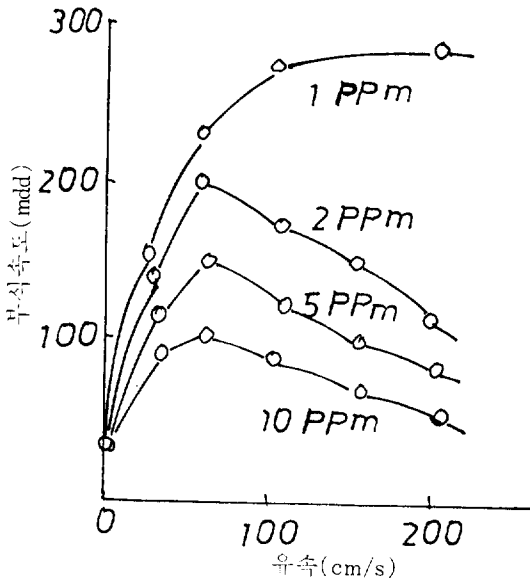


그림 9 Poly인산염의 억제효과에 미치는 유속의 영향

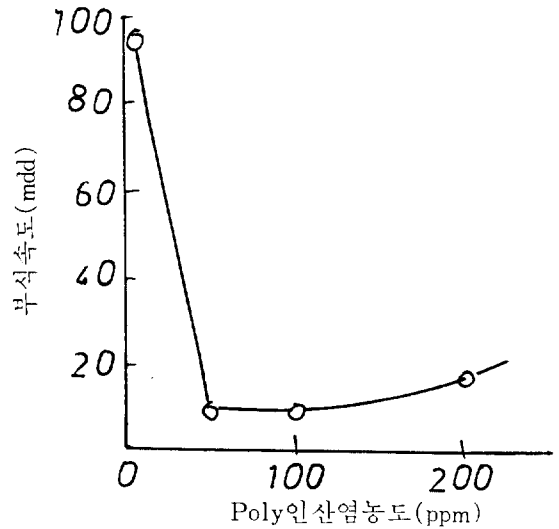


그림 10 연강의 부식에 미치는 Poly인산염의 농도의 영향

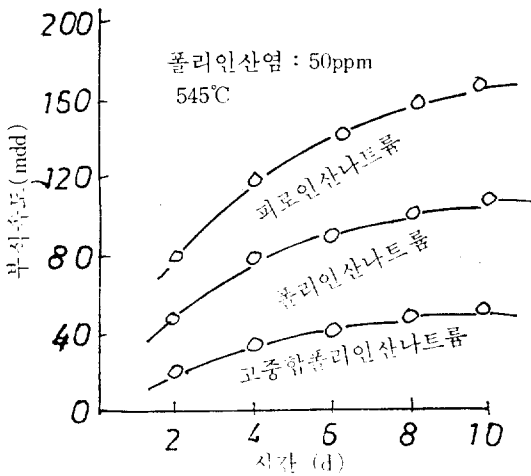


그림 11 중합도의 영향

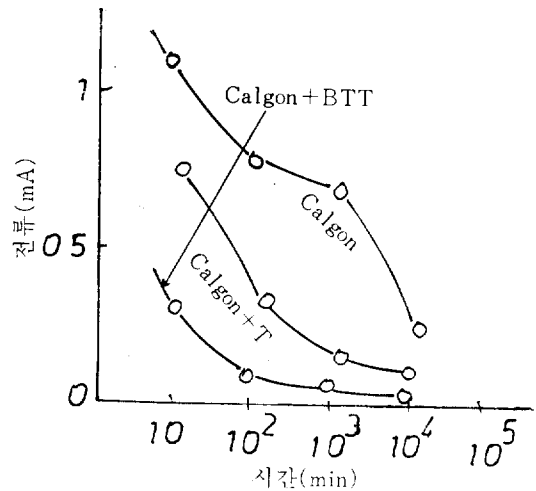


그림 12 각철가제의 Fe-Cu 계의 국부 전지구성

중성 부근에서 효과적이다.

(3) 유속의 영향

그림 9은 poly 인산염의 농도와 유속에 의한 방지 효과를 나타낸다. 일반적으로 부식 속도는 고유속일수록 크지만 억제제를 가했을때는 반대이다. 따라서 유속이 충분히 클때는 저농도로도 억제효과가 좋다.

(4) 농도의 영향

부식 속도는 어떤 농도에서 최소로 된다. 그림 10은 이의 예이다.

(5) 온도의 영향

일반적으로 공기 개방계에서는 철의 부식은 약80°C

에서 최대로 되고 그 이상의 온도에서는 용존 산소가 감소하므로 적어진다. poly 인산염을 가했을때도 이와 유사한 경향이 있다. 그러나 방식에 충분한 양을 가했을 때는 온도의 영향은 적다. poly 인산염의 가장 큰 문제점은 가수분해이며 최종적으로는 ortho 인산염으로 분해한다. 가수분해는 중성부근에서 가장 적고 금속이온의 존재에 의하여 촉진된다. 또 고온에서는 분해가 빠르므로 자동차의 radiator 냉각계에는 부적당하다. 개방 순환식 냉각계에서는 온도가 그렇게 높지 않으므로 적량의 flow down 및 억제제의 보급에 의하여 해결할 수 있다.

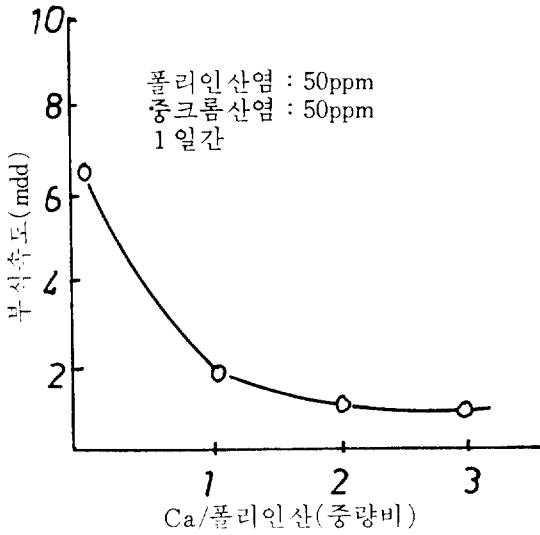


그림 13 연강 부식에서의 Ca²⁺ 영향

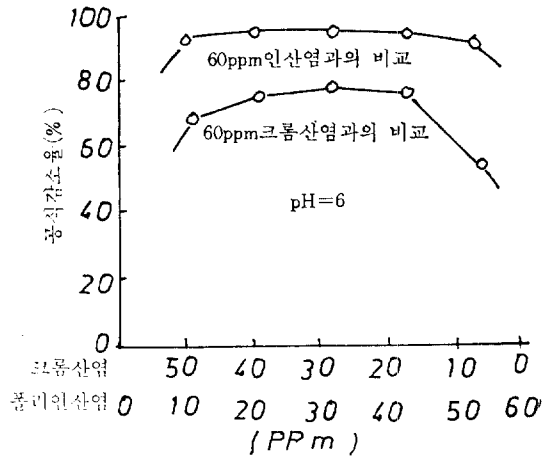


그림 14 크롬산염과 폴리인산염의 변용효과

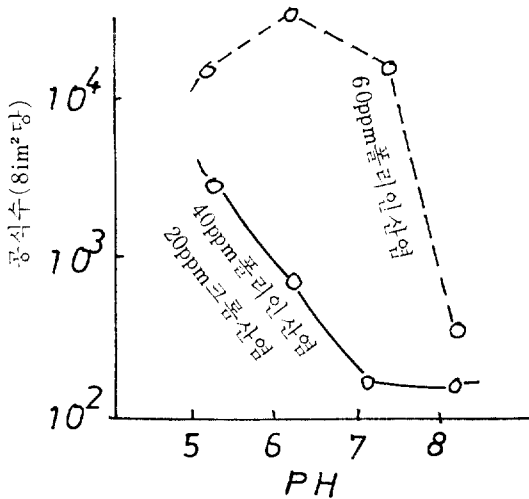


그림 15 공식수와 pH관계

(6) 중합도의 영향

그림 11은 중합도가 클수록 poly 인산염의 방지효과가 큼을 나타낸다.

(7) 이종 금속 접촉에 의한 부식의 억제

일반 공업용수의 배관계에서 가끔 일어나는 현상은 부식 생성물과 금속간 또는 이종 금속간에 생기는 국부 전기형성에 의한 부식이다. 이 문제에서 poly 인산나트륨을 중심으로한 첨가제에 의한 국부 전지 구성의 감소율을 그림 12에서 표시하였다. 즉 poly 인산나트륨의 50ppm의 첨가에 유효하게 작용하는데 200시간이 소요되나 Zn²⁺을 더 가하면 10시간이 소요되며

BTT(benzothiazole thiol)을 2ppm 첨가하면 약10분으로 부식을 방지할 수 있다. BTT는 구리의 용출을 억제하는 작용이 있고, 그 효력은 1.5ppm로부터 급속히 증가하여 2ppm 이상에서는 거의 일정 값을 나타낸다.

(8) 다른 억제제와의 병용 효과

지금 개방 순환식 냉각계에 가장 널리 사용되고 있는 억제제는 poly 인산 크롬산염계이다. 이때도 Ca²⁺

표 3 용해성을 달리하는 억제제

억 제 제	첨가방법
A : CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH C ₁₂ H ₂₅	용제분산제
B : CH ₃ CH CH ₂ NH C ₁₂ H ₂₅	"
C : CH ₂ CH(OH) CH ₂ NH C ₁₂ H ₂₅	"
D : CH ₃ CH(OH) CH ₂ NH C ₁₂ H ₂₅	
E : CH ₃ CH CH ₂ NH C ₁₂ H ₂₅	
F : CH ₂ CH(OH) CH ₂ NH C ₁₂ H ₂₅	
G : [CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅] ⁺ Cl ⁻	
H : [CH ₃ CH CH ₂ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅] ⁺ Cl ⁻	
I : [CH ₂ CH(OH) CH ₂ NH ₂ C ₁₂ H ₂₅] ⁺ Cl ⁻	

이 존재해야 부식이 완전히 억제된다(그림13) 또한 Zn^{2+} 을 미량 가하면 방식 효과가 더 좋을 뿐만 아니라 첨가량이 부족해도 공식의 발생을 억제할 수 있다.

(9) 기타의 영향

금속이온이 존재하면 인산염은 금속이온과 결합하여 수용성의 착염을 형성하고 cathode 에 석출한 보호성 피막에 의하여 anode 반응을 억제하나 한편 anode 에서는 철표면에서의 산소의 흡착을 용이하게 하므로 부동태화가 일어나 방지하는 것으로 생각된다.

Poly 인산염은 정인산염과는 달리 표면 활성이 크므로 물중에서 2-5ppm 용존되면 Ca, Mg 에 의한 scale 부착을 방지할 수 있다. 또 수중의 Fe 의 배양을 가하면 철의 작색을 방지할수 있다. 따라서 부식성이 심하지 않은 일과식수 계통 및 도시수도 등에서는 최초 수일간 10ppm 을 적용한 후 2ppm 의 저농도로 유지하면 효과가 있다. hexameta 인산나트륨의 적용 농도는 수중의 염분에 따라 증가할 필요가 있어 해수에 대해서는 200ppm 냉동 용해수에 대해서는 400 ppm 가 적당하다. 그러나 이것은 공식발생의 경향이 있으므로 순환식 냉각수 등에서는 pH 를 6.5-7 정도로 유지하고 초기에는 100ppm 로 하고 시간경과에 따라 200ppm 로 하면 좋고 다른 억제제와 같이 쓰면 더 좋다.

4.9. 혼합 억제제

2 종의 anode 억제제를 사용하는 2 양극법에 의하여 방식 효과를 높이고 극부 부식을 방지할 수 있어 널리 사용되고 있다(그림 14,15). 또 물의 부식성이 일층 심하면 두 억제제의 합제량을 더욱 증가할 필요가 있으나 첨가농도를 그대로 하고 Zn^{2+} 이온을 100ppm 추가 하면 방지된다. 공기 조화 장치에는 크롬산나트륨 240 ppm 와 규산나트륨(350ppm SiO_2)의 혼합물이 사용되며 냉각수의 경우에는 규산나트륨과 poly 인산나트륨 각 30% 용액을 혼합한 것을 첨가하면 좋은 효과가 있다. anode 억제제와 유기억제제의 병용도 유효하다. 부동액의 부식억제제에 붕산 calcium, 아질산나트륨, benzotriazol, 황산유를 혼합한 것이 있다.

4.10 부식억제제와 음극 방식의 변용

어떤 종류의 부식억제제는 금속의 전위를 부쪽으로 이동하면 흡착되기 쉬워진다. 이와 같은 부식억제제와 음극방식을 변용하면 방식효과가 커진다. 예를들면 80°C 의 염화 ammonium, 식염, 물의 혼합액 (50: 20: 100)중에서 상용하는 여러 금속의 완전 방식에 요하는 전류밀도는 아비산동의 억제제를 소량가함으로서 현저히 저하된다. 또한 음극 방식과 부식억제제의 변용효과는 여러 유기 부식억제제를 함유하는 황산중의

철 및 아연에 관하여 입증되어 있다.

5. 유기부식 억제제

유기부식 억제제는 금속표면에 흡착되어 금속표면을 피복하여 산소, 물 및 부식성 물질의 침입을 방지하여 방지한다. 따라서 방식피막은 억제제 분자가 형성되므로 금속 표면은 아무 변화도 받지 않는다. 무기 억제제는 주로 alkali 성, 산화성에 한정되어 있으며 산화능력을 가진 크롬산염, 아황산염, 몰리브덴산염, 텅스텐염 외에는 산소가 없는 환경에서는 억제효과가 없는 것이 많으나 유기 억제제는 대부분 산의 존재시 또는 산성인 염수, 고온, 때로는 환원성의 환경에서도 방식효과가 있다. 더우기 미생물 부식억제제로 부터 출발한 유기계 부식억제제는 지금은 중성의 물, 해수, 부동액과 같은 물외의 용액 중에서의 부식억제에 사용되고 있다. 유기 방식제도 개면활성제로 볼 수 있으므로 친수성의 원자단과 친유성의 원자단의 두 부분으로 되어 있다. 친유성의 원자단이 금속에 접근하는 부식성 물질을 반발시켜 이들이 금속과 접촉하지 못하게 한다. 해수에서는 고분자량 amine(예 $C_{16}H_{33}NH_2$) 10 ppm 를 가하면 철이 방지된다.

5. 유기계 부식억제제의 금속에의 흡착

염산중에 철편이 있을때 amine($C_5H_{11}NH_2$)를 염산중에 100ppm 정도 첨가하면 철은 거의 부식되지 않는다. 이것은 금속면이 Fe^{2+} 의 용출로 인해 부전하 되어 이 부분에 $C_5H_{11}NH_2 + H^+ \rightarrow C_5H_{11}NH_3^+$ 로 된 polyammonium 이온이 정전기적으로 흡착된다. 금속에 흡착된 ammonium 이온의 탄화수소기 (C_5H_{11})가 물이

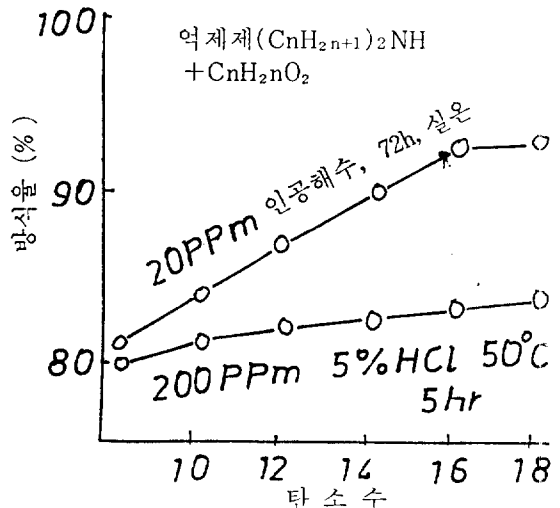
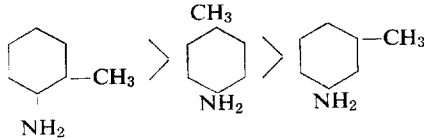


그림 16 억제제 탄화수소의 탄소수와 방식효과

나 염산분자등의 철을 침식하는 물질을 금속면에서 멀리하게 하여 방지한다. 한편 *toluidine* 의 세 이성체를 어떤 조건하에서 연강에 미치는 방지 효과를 비교하여 보면



의 순서이다. 이것은 질소 원자에 존재하는 비결합 전자쌍을 금속에 주는 능력의 차 때문이다. 따라서 이때는 금속면과 억제제분자 사이의 전자 공유에 의하여 일어난다.

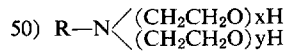
억제제가 부식환경에 가해지는 양은 금속의 표면적에 비례하며 환경에서의 부식성 물질의 농도에 지배된다. 부식억제제에 의해 처리된 환경에서는 금속 표면에 억제제의 흡착이 있으므로 이탈된 부분을 보충하지 않으면 부식성물질은 그곳에 부식을 집중시킨다. 이것을 방지하기 위해 독특한 상태의 억제제를 존재시키고 흡착층으로 옮기게 하며 다른 한편으로 탈착된 부분을 보충한다. 억제제가 화학 흡착을 하면 비가역에 가까운 흡착이 기대되므로 이온적으로 흡착할 수 있음과 동시에 금속에 줄 수 있는 전자를 가진 것 즉 **electron rich** 의 흡착기 중심원자를 가진것이 좋다. 이와같은 원자에는 제 5 족의 N, P 등, 제 6 족의 O, S등이 좋으며 **acetylene** 결합과 같이 π 전자를 주기 쉬운 구조도 흡착기로 가끔 사용된다. 금속면에 흡착된 억제제의 친수기가 금속면에 접해있고 친유기는 금속면에 접근하려는 물이나 부식성 물질의 접근을 저지한다. 따라서 친유기가 장쇄의 탄화 수소기이면 방지효과가 크다. 그림 16의 **amine** ($(C_nH_{2n+1})_2NH$)와 지방산 ($C_{n-1}H_{2n-1}COOH$)의 연강에 대한 방식에 미치는 직쇄 탄화수소의 영향을 보면 해수 중에서는 부식성 물질이 주로 용존산소이므로 장쇄일수록 효과가 크나, 염산중에서는 그렇지 않다. 용존 산소에 대하여 치밀한 방지막을 형성할 수 있는 정도의 억제제는 단독으로는 분산이 어려워므로 분산제를 병용한다. 억제제분자내에서 분산을 용이하게 하는 방법에는 친유기에 2중 결합의 도입, 측쇄의 도입이 생각된다. 그러나 이들의 위치가 흡착기의 전자를 흡입하든가 흡착기와 금속면의 접촉에서 공간적인 장애로 되는점은 주의 하여야 한다. 흡착 되었을때의 차폐층이 넓은 억제제가 좋으나 그런 분자는 금속면에 흡착시키기 어렵다. 즉 이런 억제제는 용해 또는 분산이 어렵기 때문이다. 따라서 금속면에서 이탈되기도 어려운 장점이 있다. 보통 사용되는 유기 억제제를 분류하면 다음과 같다.

(1) **monoamine** 류, a) 제 1 급 RNH_2 , b) 제 2 급 R_2NH , c) 제 3 급 R_3N

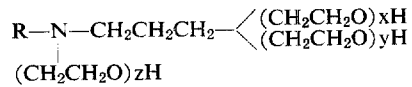
(2) **diamine** 류, $R-NH-R-NH_2$

(3) **amine** 류, $RCOONH_2$

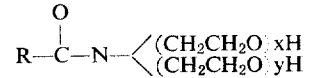
(4) **polyethoxy** 류, a) **amine** 류 ($x+y=2-$



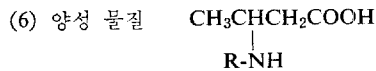
b) **diamine** 류 ($x+y+z=3-10$)



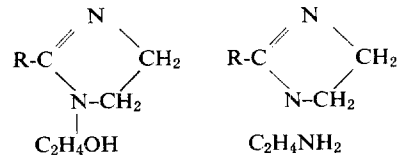
c) **amide** 류 ($x+y=5-50$)



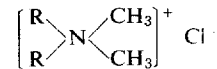
(5) 상기의 **acetates, oleiates, naphthenates, phosphates**



(7) **imidazoline** 류



(8) 제 4 급 **ammonium** 염



(9) **rosine** 류

이상은 석유 공업에 사용되는 억제제로 R은 $C_{18}H_{37}$ 이 많다.

5.2 부식억제제의 흡착에 필요한 상태

억제제의 흡착기가 금속에 접하여 흡착이 가능한데 그러기 위해서는 억제제가 분자 상태로 용해되어 있든가 흡착기가 유리된 상태에 있어야 한다. 금속에 흡착 되려고 할때는 억제제가 금속에 접할때 분자 상태에 가까운 상태로 있는것이 바람직하다.

Mercaptane 이 증기중에서 구리 표면에 막을형성 할때 $100^\circ C$ 부근에서 가장 잘 피막이 형성된다 이것은 수증기 증류에 의해 일단 단분자 상태로 된 **mercaptane** 이 구리 표면에 흡착되는 예이나 기체상태로 하지 않은 **mercaptane** 은 피막의 현성이 곤란하다. 이와같이 피막 형성 능력이 있는 억제제의 피막 현성이 어려운것은 전자의 공유성이 나쁜 흡착기 중심원자이든가 공유성이 좋더라도 어떤 형태로 공유한 전자가 다른것에 점유 되었기 때문이라 생각된다. **mercaptane(RSH)**에서의 S 원자가 주기표의 제 3열의

원소로 proton 공여성이 좋으나 전자의 공여성은 떨어짐이 알려져 있다.

억제제가 금속에 치밀하게 피막을 형성하기 위해 분자 상태로 존재하는 것이 좋으므로 액체중에서는 용해되어 있어야 한다. 그러나 금속과 억제제 분자가 흡착하는 것은 억제제 분자와 금속 사이에 생기는 흡인력이 다른 억제제분자와의 사이의 흡인력보다 크면 된다. 비교적 고분자량의 amine 류도, 적당한 용매에 용해한 것을 분산제로 수중에 분산하여 수중의 금속에 흡착할 수 있는 상태로 할수 있다. 이것은 amine 분자사이에 생기는 분자간 인력보다 금속과 amine 사이의 흡인력이 더 크다고 볼수 있다. 즉 고분자 amine의 응집하려는 분자간 인력을 약하게 함으로써 amine 이 금속에 흡착할 수 있었다고 볼 수 있다. 용해 또는 분산된 알의 amine 류는 금속에 흡착될 수 있다.

그러나 이것들이 금속을 방지하려면 강한 흡착을 하고 있어 일단 흡착된 것의 이탈이 어려운 것이 좋다. 이것을 위해서는 다시 금속면에서 용매 또는 분산대로 되돌아가기 어려운 것이 좋다. 물에 대해서 용해성이 비교적 좋은 것과 용해성이 나쁜것의 중간에 속하는 물질에 관한 방지능력을 조사한 것이 그림 17이다. 그림 17에서의 A-I 는 표 3에서의 A-I를 가한 것이다. A는 n-propyl-dodecyl amine 의 기본형이며, B와 C는 이 기본형의 propyl기에 수산기를 각각 1개, 2개 도입한 것으로 수산기의 도입으로 용해성이 점차적으로 좋아지는 것이다. 이들을 표 3의 방법으로 염수 중에 첨가하여 그 염수 중의 연강편에 대한 방지효과를 조사하면 그림 17에서와 같이 분산제를 사용하면 A가 가장 좋고 B, C의 순서로 방지효과가 저하되나 분산제를 사용하지 않으면 D, E, F에서와 같이 그 순서가 반대로 된다. 즉 용해도가 큰 물질은 부식 환경에 별 영향을 받지 않고 그 능력을 C, F에서와 같이 발휘한다. 그러나 용해성이나 분극성이 나쁜 물질은 부식환경의 상태에 많은 영향을 받는다. 그리고 충분히 분산되어 있을 때에는 용해성이 좋은 것에서는 얻어 질 수 없는 더 좋은 효과를 얻을 수 있다. 이 삼중의 억제제의 구조에서는 그 친유기의 차폐적인 효과나 흡착성기의 금속에의 전자공여성의 차이는 인정하기 어렵다.

따라서 이들의 방지효과가 충분히 발휘될 때에 생기는 큰 차이의 주 원인의 하나는 일단 금속표면에 흡착된 분자가 한편으로는 수산기를 중심으로 수화가 일어나 그 때문에 물쪽에 다시 끌리나 난용성인 것은 물쪽으로 다시 끌려갈 만한 인력이 생길 수 있는 기는 전혀 존재하지 않는 점이다. 또 위 세종의 amine 을 표 3의 G, H, I에서와 같이 염산기로 하여 이온적으로 흡

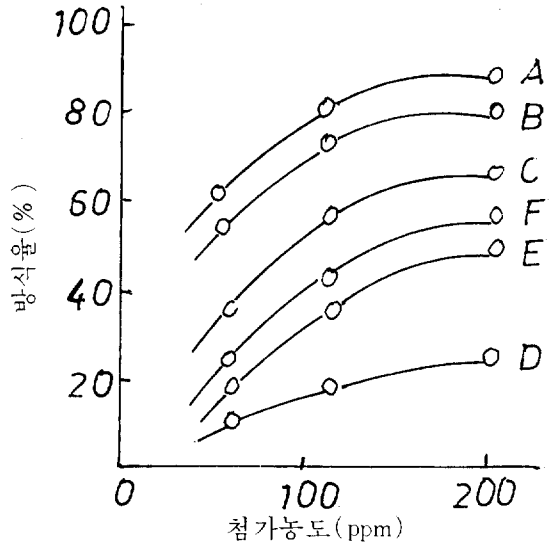


그림 17 용해성을 달리하는 억제제의 방지효과(I)

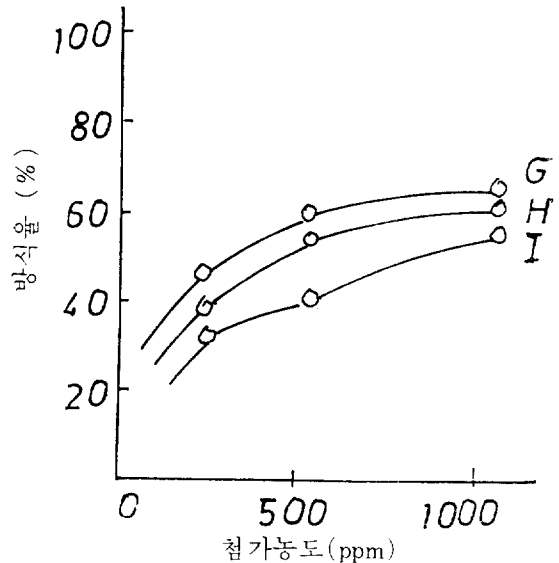
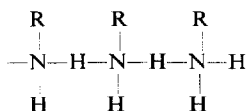


그림 18 용해성을 달리하는 억제제의 방지효과(II)

착을 용의하게 하도록 부식환경에 첨가하여 그의 효과를 조사한 그림 18에서 보면 특히 저 첨가농도에 있어서 억제제분자내의 친수성에 영향을 알 수 있다. 용해성이 최소인 물질에서는 그 분산이 나쁜 상태에서는 가장 효과가 크다. 이의 주되는 원인은 억제제분자의 응집에 의하는 것으로 수소결합 또는 극성화에 의한 분자간 인력에 의한 것이다. 수소결합에 의한 집합은 금속에 제공할 전자쌍도 없어 버리는 점으로 더우기 금속에 화학흡착하는 것을 방해하는 것으로 생각된다. 제 1급 amine 은 억제제로 가끔 사용된다. 예를 들면 저분자량의 것은 염산용액 중에 침적한 철편의 방식에

유익하며 고분자량의 것은 수(물), 비수에 관계없이 부식용액중에서 용해 또는 분산되면 그 액중에 침전한 금속을 피막한다. 이 피막이 금속에 내식성을 준다. 저분자량의 amine 이나 고분자량의 amine 의 금속에 대한 피막형성기구는 같으며 금속에 주는 피막의 조밀도가 그 내식성에 차이를 준다. 저분자량의 amine 이 만드는 피막은 염수용액 중에서의 입자들에 대하여는 치밀하나 염수용액중의 용존산소와 같은 부식성물질에 대해서는 조잡하다. 그러나 피막의 형성에서는 저분자량 amine 은 용해성이 커서 용의하나 고분자량의 amine 은 용제에 대하여 용해성이 떨어지므로 피막형성이 곤란하다. 제 1급 amine 이나 제 2급 amine 이 금속에 대한 방식성이 우수한 경우는 그 금속에 대한 전자공여성이 좋기 때문이라 할 수 있다. 그러나 이와같은 전자쌍의 존재는 그의 분자내에 활성수소가 존재하며 다음과 같이 수소결합에 의한 분자의 회합이 일어난다.



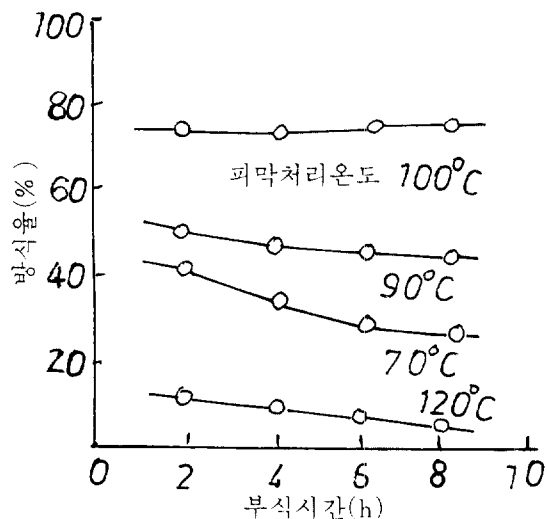
저 분자량의 amine 는 이와같이 분자회합하는 경향이 강하나 용매에 의하여 희석되면 단독분자로 떨어져나온다. 특히 물과 같은 용제중에서는 물분자와 amine 분자 사이에도 수소결합이 일어나 물과 amine 의 회합력이 amine 분자간의 회합력보다 크므로 용해하게 된다. 용해된 amine 분자는 물과의 수소결합에 의하여 수화상태의 분자로 존재할 것이다. 그의 수화분자가 금속에 접하면 amine 분자의 질소원자가 갖는 고립전자쌍은 금속과의 결합에 사용되어 화학적으로 흡착된다. 또 염산중에서와 같이 proton 이 존재하는 환경에 있는 amine 은 그 전자대를 proton 에 공여하여 alkylammonium 이온으로 되어 금속의 부전하의 부분에 흡착될 것이다. 이와같은 현상은 주로 $C_6H_{11}NH_2$ 이하의 저 분자량 amine 에서 일어날 것이나 amine 이 더욱 분자량을 증가하여가면 분자량의 증대에 따라서 분자내의 극성도 증대되는 것이니까 amine 부자는 수소결합에 의한 회합은 약해지나 물분자에 끌려 집합체를 떠나는 분자는 적어진다. 용존산소의 침입을 저지할 수 있는 피막을 만드는 정도의 고분자량의 amine ($C_{12}H_{25}NH_2$ 이상)에서는 그 수소결합에 의한 회합 분자보다도 분자의 극성화에 따르는 집합체를 형성하려는 경향이 증대한다. 이와같은 회합이나 집합체의 형성이 부식억제제 분자가 금속에 끌리는 것을 방해하여 금속표면에 억제제의 피막이 형성되는 것이 곤란해진다.

이와같이 억제제 분자가 금속에 흡착되지 않은 상태

로 존재하므로 억제제에 충분한 피막을 형성시키기 위해서는 억제제의 환경을 처리하는 것도 한 방법이다. 예를 들면 희석, 가온 때로는 피막처리시의 용매의 선택등이다. 그러나 이와같은 방법에는 한계가 있다. 희석하는 것은 억제제 분자가 금속표면에 도달하기 위해 자체 분자간의 인력을 감소시킬수 있으나 첨가 농도가 떨어짐으로 문제가 된다. 가온도 억제제의 흡착분자의 열진동에 견디는 한계가 있어 비록 분자상의 억제제가 금속과 결합 기회는 많아지나 흡착된 금속표면상에 머물러 있는다는 유효하지 못하다. 또 적당한 용매를 선택하여 금속표면에 흡착을 용의하게 하도록 용해나 분산상태를 부여할 수 있으나 반대로 억제제분자의 응집을 금지하는 동시에 금속에 공여할 전자를 가려 버릴 수도 있다. 억제제의 분자구조에 다소의 변화를 주어도 흡착을 용의하게 할 수 있다. 억제제 분자의 환성수소를 다른 원자단으로 치환하는 방법 더우기 환성수소를 ethoxyl 화하여 친수적인 원자단을 많게하는 방법 즉 물에 대한 용해성을 증대시켜 수중에서 유효한 억제제로 하는 방법이 있다.

5.3. 구리 표면의 흡착수와 mercaptan 류의 교대흡착

Mercaptan 이 구리에 흡착되면 우수한 흡착제로 될 것이다. acetylmercaptan 을 일단 수증기와 같이 기화시켜 응축면인 구리에 흡착을용이하게 할 수 있다. 그러나 염산중에서 구리편을 넣어 amine 류에서와 같이



피막처리 : xylene 용액
 methylmercaptane 농도 : 0.01 mol %
 처리시간 : 1hr
 0.5% HCl; 50°C; 40rpm 진탕

그림 19 Mercaptane 피막처리한 시료의 시간에 따른 방식율

mercaptan 을 사용해도 거의 구리의 방식에는 효과가 없다.

Mercaptan 이 구리표면에서 피막을 형성하지 않기 때문이다. 그러나 이 구리 시편으로 여러 온도에서 방식율을 측정해보면 높은 온도일수록 mercaptan 피막이 형성되기 쉽고 구리의 부식량이 감소한다. 100°C에서 가장 치밀한 피막이 형성되고 mercaptan 의 방식율도 좋다. mercaptan 에는 금속에 공여할 수 있는 전자쌍이 amine 과 같이 억제제로 적당하다고 생각되나 단지 S 원자는 N 원자와는 달리 전자공여성이 떨어진다. 그러나 proton 공여성은 N 원자보다 좋으며 이 때문에 mercaptan 은 가열하지 않으면 구리 표면에 흡착되지 않는다. xylene 증에 mercaptan 을 용해하여 미리 구리에 mercaptan 피막을 형성시켜 그 피막 시편을 5% HCl 수용액에 침적하여 방식율을 구한그림이 그림 19 이다. 100°C에서의 mercaptan-xylene 용액중의 피막은 내수성과 치밀성에서 우수하다. 그러나 120°C에서 피복한 시편은 내식성이 없으며 mercaptan 피막은 형성되지 않는다. 이것은 mercaptan 의 흡착을 물과 교대하여 비로써 흡착될 수 있기 때문이라 생각된다. Mercaptan 이 구리표면에 저온에서 흡착되지 않는것은 mercaptan 이 구리표면의 물을 떼어낼수 없기 때문이다. 한편 amine 은 저온처리에서 흡착되는 것은 구리 표면의 흡착수를 amine 이 떼어내고 그자리에 amine이 흡착되기 때문이라 생각된다.

6. 결론

부식억제제에 요구되는 조건은 많으므로 그 전부를 만족하는 것은 아직없다. 최소한 갖추어야할 조건은 부식 억제제효과가 첫째로 좋고 다음은 무공해여야 하며 또한 경제적이어야 한다. 이중 무공해여야 한다는 점은 앞으로 특히 중점적인 관심을 가져야할 점이 될 것이다.

7. 문헌

- 1) 加藤正義, 防食技術 29,89 (1980)
- 2) A.O. Fischer, Materials Protection, 1, 54 (1962)
- 3) W. F. Langelier, J. Am Works Assoc., 28, 1500 (1936)
- 4) J. I. Bregman, "Metallic Corrosion Inhibitors", P. 95, Pergamon Press, New York (1936)
- 5) G. Buther, "Corrosion and its prevention in Water", P. 162. Reinhold Pub. Co., New York (1966)
- 6) H. L. Schnldiner and S. Sussman, Corrosion, 16 354t (1960)
- 7) M. Kato, M. Koiwai and J. Kuwano, Corrosion Science, 19, 937 (1979)
- 8) J. W. Wood, National Association of corrosion Engineers, 13, 719t (1957)
- 9) J. J. Briggo, Materials Performance, 13 (1), 20 (1974)
- 10) G. B. Hatch and P. H. Ralston, Materials Performance, 11(1), 39(1972)
- 11) R. G. Varsanik, Materials Performance, 14(12), 16(1975)
- 12) R. F. Sympson and G. H. Cartledge, J. Phys. chem., 60, 1037 (1956)
- 13) E. A. Lizlovs, Corrosion, 32, 263 (1976)
- 14) D. R. Robitaille, Materials Performance., 15(11), 40(1976)
- 15) D. Cook, et al., Can. J. Chem. 34, 957(1957)
- 16) G. L. Foster, et. al., Ind. Eng. Chem., 51, 825 (1959).
- 17) 藤井등, 防食技術, 5,307(1956)
- 18) ibid., 8, 6(1960)
- 19) ibid., 12, 179(1963)