

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 15, No. 2, June, 1986

〈研究論文〉

Al brass의 부식 억제제로서의 Benzotriazole

국명호 · 이 철 · 제원목

한 양 대 학 교

Benzotriazole as a Inhibitor for Al-brass

Myung Ho Kuk, Chul Lee, Won-Mok Jae

Hanyang University

ABSTRACT

The inhibition effect of BTA (Benzotriazole) on corrosion of Al-brass in nitric acid has been studied using weight loss and polarization techniques.

A significant retardation of corrosion rate is observed in the nitric acid containing the inhibitors. The rate of corrosion depends on the concentration of BTA and temperature of the system.

The results obtained from weight loss measurements are agreed to those obtained from polarization studies.

At the concentration of 6×10^{-2} M BTA in 1M HNO_3 , the inhibition effect of corrosion is observed as a maximum extent.

The BTA adsorption on Al-brass in 1M HNO_3 is correlated as Langmuir adsorption isotherm, from which ΔG_a° is calculated and the values of ΔH_a° and ΔS_a° are also obtained from the correlation of ΔG_a° and T.

1. 서 론

금속에 대한 부식과 유기 화합물에 의한 부식억제력과 분자구조와의 관계에 대한 연구는 근래에 큰 흥미를 끌고 있다.

Al-brass는 열교환기등에 주로 사용되며 약 2% 정도의 Al이 첨가되어 표면에 치밀한 Al에 의한 강한 산화막을 형성하여 방식에 매우 효과적이다. 그러나 이러한 Al-brass도 배관의 내면이나 표면등에 Stain, Tarnish, Pitting등을 일으킨다. 따라서 이에

대한 적당한 유기부식 억제제의 선택이 필요하다.

Prall가 Cu의 Corrosion Inhibitor로 Benzotriazole (BTA)를 처음 소개하였으며, Mansfeld와 Parry는 Permalloy (Cu-Ni)에 Cu를 coating한 wire가 NaCl 용액에서 부식될 때 BTA가 좋은 부식 억제작용이 있음을 알았다. 그후 Evans와 Cotton²도 Cu의 부식에 BTA에 의한 방지효과를 연구하였으며, Parry³는 BTA의 Chemisorbed를 제안하였고 Mayanna⁴등도 Mechanical Passivity를 제안하였다. 이와 같이 BTA의 Cu에 대한 방지효과에 대한 많은 연구들이

있었지만¹⁾ 대부분 NaCl 용액에서의 연구들이었다. 본 실험에서는 현장에서 열교환기의 재료로 널리 쓰이는 Al-brass를 강한 산화제인 HNO₃ 용액에서 BTA를 부식 억제제로 첨가하여 부식 감량법과 분극실험을 행하여 활성화 에너지를 구하였으며 부식억제 효율과 흡착등온식에 의한 흡착형태를 알아보았다.

2. 실험

1) 부식용액

질산은 1급 시약을 사용하였고 BTA는 화학용을 사용하였으며 용액은 증류수를 써서 만들었다.

부식용액은 HNO₃에서 BTA의 농도가 10⁻⁷ - 10⁻⁶ M 되게 부식용액에 첨가하여 각각의 부식 억제효과를 실험하였다. BTA는 물에는 잘 녹지 않으므로 소량의 에타놀에 녹여 부식용액에 첨가하였다.

시편은 ASTM B 111-NO. 687 규격을 사용하였으며 성분 조성은 Table 1과 같다.

2) 장치 및 실험방법

A. 부식감량법

시편을 표면적이 10cm²되게 잘라 표면을 1200CW emery paper로 다듬고 아세톤과 증류수로 세척한 후 공기중에서 건조하여 500ml Erlenmyer 플라스크 속에 장치하여 항온조내에서 실험하였다.

실온도는 20°, 30°, 40°, 50°C에서 각각 실험을 반복하여 평균치를 취하였다.

B. 분극실험

시편을 표면적이 0.25cm²가 되게하여 한쪽면에 도

선을 부착하고 에폭시 수지 가운데 시편을 고정하고 1200CW emery paper로 표면을 연마하고 다시 연마 도중의 표면 산화를 방지하기 위하여 석유를 윤활제로 용단위에서 표면을 연마한후 에타놀로 탈지하고 증류수로 세척한후 사용하였으며 시편은 300 ml 부식 용액중에 Fig 1과 같이 장치하였다.

상대전극은 Pt 전극을 사용하였고 기준 전극으로는 포화 카로멜 전극(S.C.E)을 사용하였으며 기준 전극의 Cl⁻이온이 부식용액중으로 이동하여 실험중 계의 조성을 변화시키는 것을 방지하기 위하여 KNO₃와 KCl의 2중염 다리를 사용하였다.

분극실험은 시편을 부식 용액중에 장치하고 10분 정도 지난후에 전위가 정상 상태에 도달하였다. 이 점에서 부터 분극 실험을 행하였으며 실험기기는 Corrosion measurements console Model 350A (EG & G PARC)를 사용하였다.

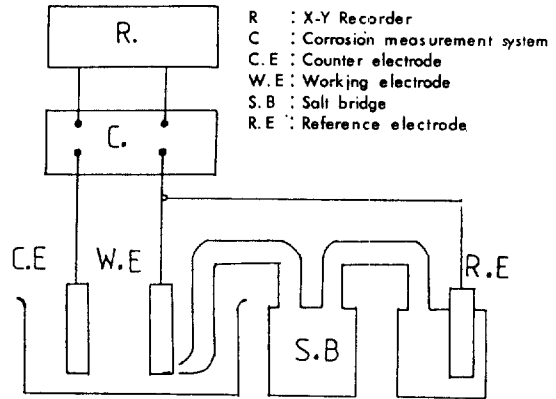


Fig 1. Experimental Apparatus

Table 1. Chemical composition of the Al-brass

Composition Compound	Composition							
	Cu	Zn	Al	As	Si	Sb	Pb	Fe
BSTF 2	76.0	remain-	1.8	0.02	0.2	≤0.08	≤0.07	≤0.06
ASTM B-111-No.687	79.0	der	2.5	0.08	0.5			

3. 결과 및 고찰

질산에서 Al-brass의 부식에 대한 BTA의 부식 억제효과를 1 M HNO₃에서 억제제의 농도별(10⁻²M - 10⁻⁵M BTA)로 온도와 시간에 따라 실험하였다.

Table 2는 30°C에서 시간에 따른 부식감량을 측정한 결과이다.

부식감량은 시간에 따라 증가함을 알수 있다. 여기에서 10⁻²M BTA의 농도에서의 부식감량과 1M HNO₃에서의 부식감량을 Fig 2에 Plot하였다.

Fig 2의 시간에 따른 부식감량의 변화량에서 10⁻²M BTA+1M HNO₃는 시간에 따라 부식감량이 증가하지 않고 거의 일정하였다. Fig.2에서 보듯이 BTA의 부식억제 능력이 아주 좋음을 곧 알수 있다.

Table 3은 1M HNO₃용액과 부식 억제제를 포함하는 1M HNO₃ 용액에서 온도에 따른 부식속도를 측정한 결과이다. 1M HNO₃ 부식용액에서 BTA의 농도별(10⁻²-10⁻⁴M BTA) 부식속도를 보면 온도가 상승하면 10⁻²-10⁻⁴M BTA의 부식억제제 농도에서 부식속도가 증가함을 알수 있고 억제제 농도가 증가함에 따라 부식속도가 감소됨을 알수 있다.

Table 3에서 1M HNO₃와 1M HNO₃+10⁻²M BTA를 Arrhenius Plot하여 Fig 3에 나타내었다. 여기에서 구한 활성화 에너지는 1M HNO₃에서 6.05Kcal/mol이었고 1M HNO₃+ 10⁻²M BTA에서 9.7Kcal/mol이었다. 10⁻³M와 10⁻²M BTA의 활성화 에너지와 10⁻⁴M BTA에 무첨가시의 활성화 에너지는 유사하

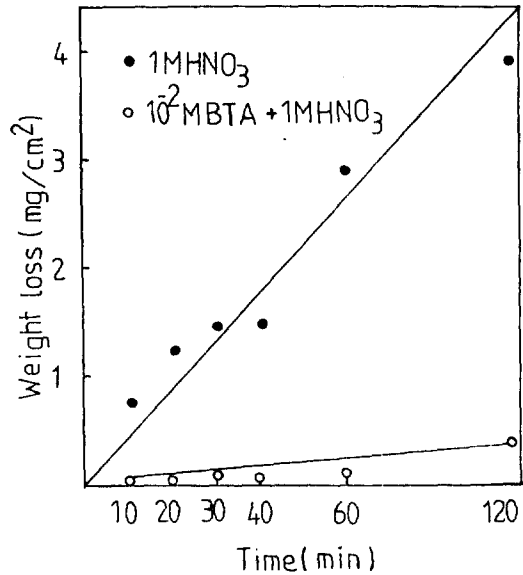


Fig 2. Variation of weight loss of Al-brass with time in 1M HNO₃ and 10⁻²M BTA+1M HNO₃.

었다. 이것은 부식반응 기구에 관련되는 것 같다.

1M HNO₃에서 BTA에 의한 Al-brass의 부식 억제효율은 다음식을 사용하여 계산하였다.

$$P = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

- 단) W₀ : 부식 억제제 첨가없이 부식감량
- W : 부식 억제제 첨가시 부식감량
- P : 억제제의 효율

Table 2. Weight losses of different time in presence of BTA at 30°C in 1 M HNO₃

(mg/cm²)

Time (min) \ Solution	10	20	30	40	60	120
1 M HNO ₃	0.795	1.267	1.449	1.544	2.956	3.937
10 ⁻⁴ M BTA	0.221	0.333	0.270	0.309	0.308	—
10 ⁻³ M BTA	0.1135	0.218	0.144	0.201	0.264	1.662
10 ⁻² M BTA	0.032	0.057	0.116	0.073	0.193	0.488

Table 3. Corrosion rates at different temperatures in presence of BTA in 1 M HNO₃

(mg/cm².min × 10)

Temp(°C)	Solution	10 ⁻⁴ M BTA	10 ⁻³ M BTA	10 ⁻² M BTA
	1 M HNO ₃	+1 M HNO ₃	+1 M HNO ₃	+1 M HNO ₃
30	0.795	0.221	0.1135	0.032
40	1.167	0.242	0.240	0.065
50	1.481	0.444	0.307	0.081

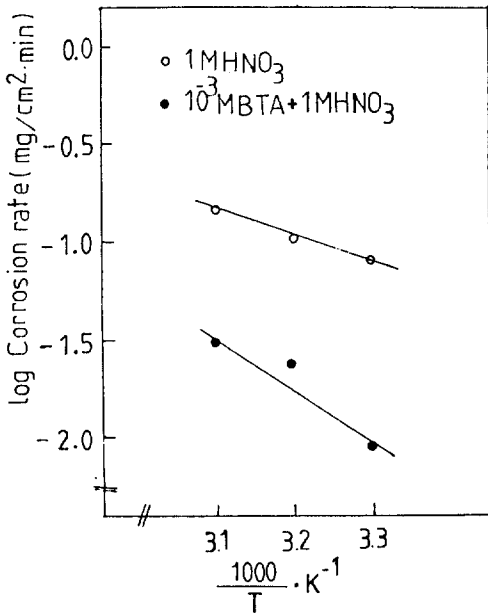


Fig 3. Arrhenius plot of the corrosion rate in absence and in presence of 10⁻³M inhibitor(BTA) in 1 M HNO₃.

Table 4에 온도에 따른 BTA의 농도별 부식억제제의 효율을 (1)식을 사용하여 구한 값으로 나타내었다.

BTA의 농도가 증가하면 억제제의 효율도 점차적으로 증가하고 6 × 10⁻²M BTA 농도 이상에서 부식억제제의 최대효율을 나타내었다. 또한 부식반응속도는 표면 부식 반응으로 조절되어 질수 있으며 온도와 BTA의 농도의 함수임을 알수 있다.

또한 부식 생성물인 yellowish film은 종류수로 세척하여도 없어지지 않았다. 구리와 BTA의 반응에서 Polling⁹은 이때 생긴 부식생성물은 단 분자층 이라기 보다는 Cu-BTA 착중합의 생성을 의미한다

Table 4. Percentage of inhibitor efficiencies at different concentration of BTA in 1 M HNO₃

(%)

Inhibitor	Temp(°C)		
	30	40	50
6 × 10 ⁻² M BTA	99	99	99
10 ⁻² M BTA	96	95	95
1 0 ⁻³ M BTA	86	79	79
1 0 ⁻⁴ M BTA	72	79	70

고 하였으며, Fox와 Bradely¹⁰는 BTA⁻ 이온의 농도가 높으면 Cu(1) BTA-Complex는 빨리 나타난다고 하였으며 Haruyama¹¹등은 Cu-BTA의 물이스며 들지 않는 피막을 형성한다고 하였으며 방어막 형성에 제 1 구리 이온이 필요하다고 하였다.

Fox와 Lewis 그리고 Boden¹²은 Cu와 BTA 분자와의 공유결합을 제안하였고 Cu-BTA 복합체의 형성 기능을 impedance method로 측정하였다. 또한 Mayanna등은¹³ Cu-BTA의 mechanical passivity를 제안하였다.

대부분의 금속은 질산과의 반응에서 수소가 많은 화합물(NH₃나 NH₂OH)을 형성하는 것으로 알려진 반면, 은이나 구리같은 귀금속은 산소가 많은 화합물(NO⁻, NO와 HNO₂)을 생성하는 것으로 알려져 있다. 질산용액중에서 구리 화합물의 부식 거동은 Al-brass에도 확대 적용할 수 있으며 양극과 음극 반응에 의해서 산소가 많은 화합물이 생성되어 Al-brass 표면에 보호막을 형성하는 것으로 된다. 따라서 Al-brass의 BTA에 의한 부식억제 효과도 BTA

의 흡착에 의한 Al-brass-BTA complex의 생성이라고 추정할 수 있다?

Al-brass의 부식 억제제에 의한 표면 피복을 θ (surface coverage) 값을 다음식에 사용하여 계산하였다.

$$(1 - \theta) = W/W_0 \dots\dots\dots (2)$$

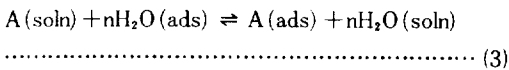
(2)식을 사용하여 구한 θ 값을 Table 5에 나타내었다. 온도범위 20°C - 40°C에서 억제제의 온도와 농도가 증가하면 θ 값도 증가함을 알 수 있다.

Table 5. Surface coverages of BTA on Al-Brass in HNO₃ at Temp. 20°, 30° and 40°C

Temp (°C) \ Inhibitor	20	30	40
20 μ mol BTA	0.1414	0.2856	0.4028
40 μ mol BTA	0.2887	0.4151	0.6924
60 μ mol BTA	0.5048	0.5447	0.7558
80 μ mol BTA	0.5222	0.5787	0.7927

부식 억제제에 의한 부식 억제정도는 표면조건과 부식억제제의 흡착형태에 의존하며 수용액중에서 표면은 항상 흡착된 물분자로 덮여 있다. 그러므로 수용액으로부터 부식 억제제가 표면에 흡착할려면 물분자와 치환이 일어나야 한다. 부식억제제 흡착의 열 역학적 특성은 부식억제제 분자와 물 분자 (n)에 의존한다.

금속과 용액의 접촉면에서 유기물질의 흡착은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁾



여기서 n은 피복률이나 전하에는 무관하다고 가정한다. 위 공정에 대한 표준 자유에너지를 용액과 표면의 유기물이나 물의 물(mol) 분자로 나타내면

$$\Delta G_a^\circ = -RT \ln \frac{(X_a, ads)}{(X_w, ads)} \frac{(X_w, soln)}{(X_a, soln)} \dots\dots\dots (4)$$

dil. solutions에서는 $X_w, soln = 1$, $X_a, soln = C/55.5$

이다.

$$\text{표면에서는 } X_a, ads = \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a + \Gamma_w} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 Γ_a 와 Γ_w 는 각각 단위 면적당 유기물질과 물의 물(mol) 수이다. $\Gamma_a = \theta \Gamma_{max, a}$ 와 $\Gamma_w = n \Gamma_{max, a}$ 를 사용하면

$$X_a, ads = \frac{\theta \Gamma_{max, a}}{\theta \Gamma_{max, a} + (1-\theta)_n \Gamma_{max, a}} \dots\dots\dots (6)$$

$$= \frac{\theta}{\theta + n(1-\theta)}$$

X_w, ads 에 대해서도 위와 같이 하면

$$X_w, ads = \frac{n(1-\theta)}{\theta + n(1-\theta)} \dots\dots\dots (7)$$

(6)식과 (7)식을 (4)식에 대입하여 정리하면

$$G_a^\circ = -RT \ln \left[\frac{55.5}{C} \cdot \frac{\theta}{(1-\theta)^n} \cdot \frac{\theta + n(1-\theta)^n}{n^n} \right] \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} \cdot \frac{\{\theta + n(1-\theta)^n\}}{n^n} = \frac{C}{55.5} \exp(-\Delta G_a^\circ / RT) \dots\dots\dots (9)$$

위 식이 Bockris - Swinkels equation이다.

$n=1$ 이면

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{C}{55.5} \exp(-\Delta G_a^\circ / RT) \dots\dots\dots (10)$$

정리하면

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots\dots\dots (11)$$

단) ΔG_a° : 흡착 자유에너지 변화량

C : 부식용액중 억제제의 농도

n : size factor

θ : 피복률(surface coverage)

(11)식은 Langmuir adsorption Eq.이다.¹⁾

$\frac{C}{\theta}$ 와 C의 변화량을 Fig 4에 나타내었다.

Fig 4에서 Al-brass의 부식 억제제인 BTA의 농도에 따른 흡착은 Langmuir adsorption isotherm을 따름을 알 수 있다.¹⁾

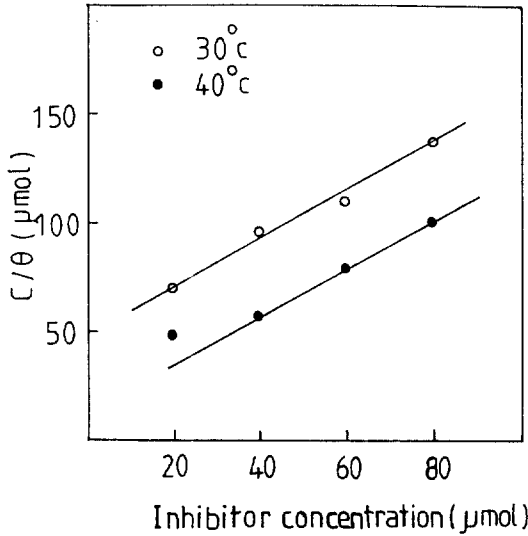


Fig 4. Langmuir adsorption isotherm for adsorption of BTA on Al-brass in 1M HNO₃ at 30° and 40°C.

(8)식으로부터 흡착 자유에너지 변화량 ΔG_a° 를 구하였으며, ΔG_a° 와 T관계로 부터 흡착엔트로피 변화량 ΔS_a° 를 구하고 ΔG_a° 와 ΔS_a° 의 관계로 부터 ΔH_a° 를 구하여 Table 6에 나타내었다.¹⁾

Table 6. Free energy of adsorption (ΔG_a°), Heat of adsorption (ΔH_a°), and Entropy of adsorption (ΔS_a°) of BTA

Inhibitors	$-\Delta G_a^\circ$ (at 30°C) (kcal/mol)	$-\Delta H_a^\circ$ (kcal/mol)	ΔS_a° (cal/deg/mol)
60μmol BTA	8.38	9.8	60
80μmol BTA	8.29	11.7	66

Fig (5)와 (6)은 1M HNO₃와 0.1M HNO₃에서 BTA의 농도별 분극 곡선이며, Tafel 기울기, 부식 억제효율, 부식전류 밀도, 부식전위에 미치는 영향을 나타내고 있다.

분극 data로 부터 부식억제제의 효율(P)는 다음 식으로 계산하였다.

$$P = \frac{i - i^*}{i} \times 100 \dots \dots \dots (12)$$

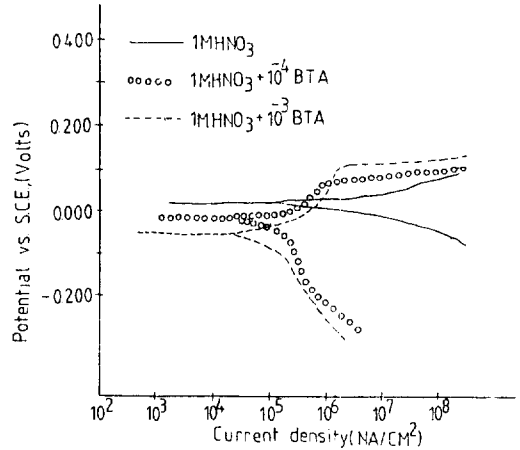


Fig 5. Potentiodynamic polarization curves for Al-brass in 1M HNO₃ containing 10⁻³ and 10⁻⁴M concentration of inhibitors

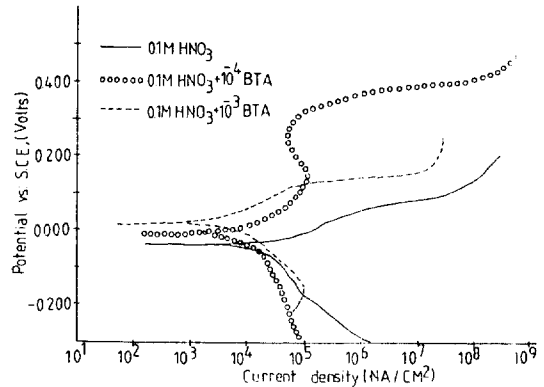


Fig 6. Potentiodynamic polarization curves for Al-brass in 0.1M HNO₃ containing 10⁻³ and 10⁻⁴M concentration of inhibitors

i와 i*는 각각 부식 억제제를 첨가하지 않을 때와 첨가했을 때의 부식전류 밀도이다. Table 7에서 부식 감량법으로부터 얻은 효율과 분극 data로 부터 얻은 효율이 일치한다고 할수 있다. 또한 부식 억제제의 농도가 증가함에 따라 부식억제 효율이 증가함을 잘 알수 있다.

1M HNO₃ 용액에서 BTA는 자유부식 전위가 음극쪽으로 이동하므로 음극 부식 억제제로 작용하며 0.1M HNO₃ 용액에서의 BTA는 자유 부식 전위가 양극쪽으로 이동하므로 양극 부식 억제제로 작용한다고 추정된다.

Table 7. Effect of BTA on polarizations, Inhibitor efficiency, Corrosion current density, and Free corrosion potential.

Corrosive medium	Corrosion current density ($\mu A/cm^2$)	Free Corrosion potential (mV)	Percent Inhibitor Efficiencies	
			From weight Loss method (%)	From polarization method (%)
1M HNO ₃	416	26	—	—
10 ⁻⁴ M BTA +1M HNO ₃	125	-15	72	70.5
10 ⁻³ M BTA +1M HNO ₃	54	-48	86	87.4
0.1M HNO ₃	14.96	-47	—	—
10 ⁻⁴ M BTA +0.1M HNO ₃	2.99	-16	—	80
10 ⁻³ M BTA +0.1M HNO ₃	2.24	+18	—	85.4

4. 결 론

질산 용액중에서 BTA(Benzotriazole)에 의한 Al-brass의 부식억제 효과를 부식감량법과 분극실험을 행하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 부식억제제가 첨가된 용액에서 시편의 부식속도는 상당히 감소하였고 부식속도는 부식억제제의 농도와 계의 온도에 의존하였다.
2. 부식감량법에 의하여 얻은 결과는 분극실험에 의한 결과와 잘 일치하였다.
3. BTA의 Al-brass에 대한 부식억제 효과는 1M HNO₃에서 6×10^{-2} M BTA의 농도에서 억제제의 최대 효율을 나타내었다.
4. BTA의 흡착은 Langmuir adsorption isotherm을 따른다.

인 용 문 헌

1. R. K. Dinnappa and S. M. Mayanna, Corrosion, **38**(10), 525(1982)
2. J. B. Cotton, Trans. Inst. Marine Eng., **77**, 165 (1965)
3. E. Parry, et. al, Corros. Sci., **27**, 289(1973)
4. S. M. Mayanna, et al, Corros. Sci., **15**, 627 (1975)
5. K. H. Walland & I. Davies, J. Appl. Chem., **15**, 389 (1965)
6. K. Nobe, Corrosion, **28**, 359(1976)
7. Neznamoya et. al, J. Appl. Chem. USSR, **38**, 2346(1965)
8. B. A. Balezin, Protection of Metals, **4**, 96 (1968)
9. G. W. Polling, Corros. Sci., **10**, 359(1970)
10. P. G. Fox and P. A. Bradley, Corros. Sci., **19**, 457 (1979)
11. Haruyama et. al, Corros. Sci., **20**, 887(1980)
12. P. G. Fox, G. Lewis and P. J. Boden, Corros. Sci., **19**, 457 (1979)
13. J. O' M. Bockris and D. A. J. Swinkels, J. Electrochem. Soc., **111**(6), 736 (1964)
14. S. M. Mayanna, J. Electrochem. Soc., **122**, 275 (1975)
15. H. B. Rudresh and S. M. Mayanna, J. Electrochem. Soc., **124**(3), 340 (1977)