

질산 용액에서 Al-brass의 부식억제제로서의 Thiourea

국명호·김면섭
 한양대학교 화공과

Thiourea as Corrosion Inhibitor for Al-brass in Nitric Acid

Myung Ho Kuk · Myun Sup Kim
 Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

The corrosion inhibition of thiourea on Al-brass in nitric acid was studied using weight loss measurement, polarization and SEM techniques.

A significant retardation of corrosion rate was observed in nitric acid inhibited by thiourea. The value of inhibition efficiency from weight loss measurement was in good agreement to those obtained from polarization technique.

Thermodynamic parameters of adsorption were obtained using Flory-Huggins adsorption isotherm of this inhibitor on Al-brass surface.

The corrosion inhibition effect of thiourea on Al-brass also was observed directly using SEM.

1. 서 론

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

Al-brass는 구리, 아연과 알루미늄의 합금으로 증기 기관의 콘덴서 열교환기등에 주로 사용된다. Al-brass는 표면에 산화물 피막이 형성되어 있어 방식에 매우 효과적인 것으로 알려졌으나 이러한 Al-brass도 환경에 따라서는 표면등에 부식을 일으킨다. 따라서 이에 대한 적당한 유기 부식억제제의 선택이 필요하다.¹⁾

Thiourea에 의한 부식억제작용 메카니즘은 아직도 많은 논쟁이 되고 있다. 이는 부식억제제의 최대 억제 효율 농도 이상에서의 효율 감소와 그 원

인등이다.^{2),3),4)}

본 실험에서는 현장에서 열교환기의 재료로 널리 쓰이는 Al-brass를 HNO₃ 용액에서 thiourea를 부식억제제로 첨가하여 부식감량법과 분극 실험을 행하여 부식억제 효율을 구했으며 흡착등온식에 의한 흡착형태, SEM에 의해 Al-brass표면의 부식억제 효과를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 부식 용액

부식용액으로 0.1M 질산수용액을 사용하였다. 부식억제제인 thiourea는 농도가 10⁻⁵—3×10⁻²M 되게 부식용액에 첨가하여 각각의 부식억제 효과를 실험하였다.

질산, Thiourea는 1급 시약을 사용했으며 용액은 증류수를 써서 만들었다.

Al-brass시편의 성분 조성은 Table. 1과 같다.

Table. 1. Chemical composition of the specimen.

Composition Compound	Cu	Zn	Al	As	Pb	Fe
Al-brass (%)	77.53	remainder	1.94	0.037	0.0031	0.0031

2. 2 장치 및 실험방법

가. 부식 감량법

시편을 표면적이 6cm² 되게 잘라 표면을 1200cw paper로 다듬고 아세톤과 증류수로 세척한 후 공기 중에서 건조하여 300ml polyethylene병에 장치하여 항온조내에서 실험하였다.

실험온도는 30, 40, 50℃이며 각각의 실험은 세번 반복하여 평균치를 취하였다.

나. 분극 실험

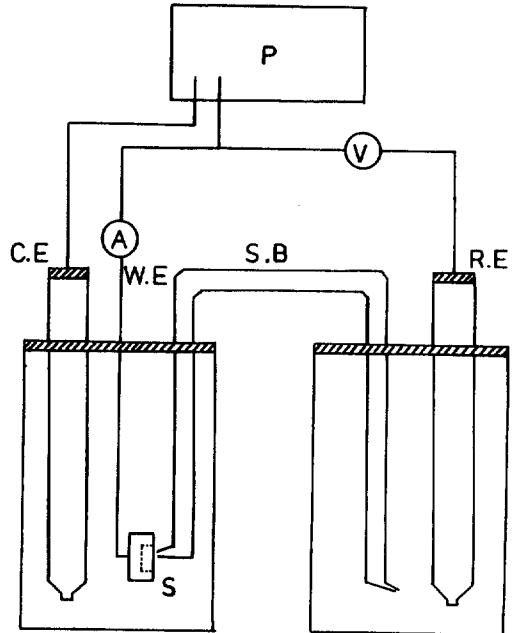
시편을 표면적이 0.25cm² 가 되게하여 한쪽면에 도선을 부착하고 epoxy수지 가운데 시편을 고정하고 1200cw paper로 연마하고 가죽위에서 alumina powder로 표면을 연마하여 경면이 되게 한 후 아세톤으로 탈지한 후 증류수로 세척하여 사용하였으며 시편은 300ml부식용액 중에 Fig. 1과 같이 장치하였다.

상대 전극은 Pt전극을 사용하였고 기준 전극으로는 포화 카로멜 전극(S. C. E)을 사용하였다.

분극 실험은 시편을 부식용액 중에 장치하고 전위가 정상 상태에 도달할 때까지 기다린 후(약 10-15분 정도) 이점에서부터 분극 실험을 하였으며 실험 기기는 Corrosion Measurements Model 350A (EG and G회사, 미국)를 사용하였다.

다. SEM

SEM은 분극 실험과 같은 방법으로 시편을 준비하여 촬영하였다.



- P : Potentiostat
- A : Ammeter
- V : Volt meter
- C. E : Counter electrode
- W. E : Working electrode
- R. E : Reference electrode
- S. B : Salt bridge
- S : Sample

Fig. 1. The apparatus of the polarization experiments.

3. 결과 및 고찰

Al-brass의 부식에 대한 thiourea의 부식억제효과를 0.1M HNO₃에서 억제제의 농도별로 온도와 시간에 따라 실험하였다.

Fig. 2는 30℃에서 시간에 따른 부식억제제 농도별 부식감량 변화량이다. 이 그림에서 thiourea의 농도가 증가하면 부식이 더 잘 억제되며 thiourea의 농도가 10⁻²M에서 부식이 가장 잘 억제되고 그 이상의 농도에서는 오히려 부식이 더 억제됨을 알 수 있다.

Fig. 3, 4는 40°, 50℃에서 각각 시간에 따른 부식억제제 농도별 부식 감량이다. 30℃에서와 같은 경향을 보임을 알 수 있다.

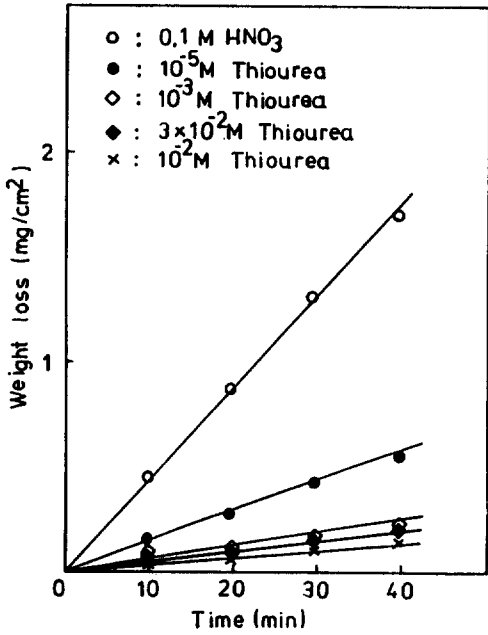


Fig. 2. Variation of weight loss of Al-brass in 0.1M HNO₃ containing thiourea with immersion time at 30°C.

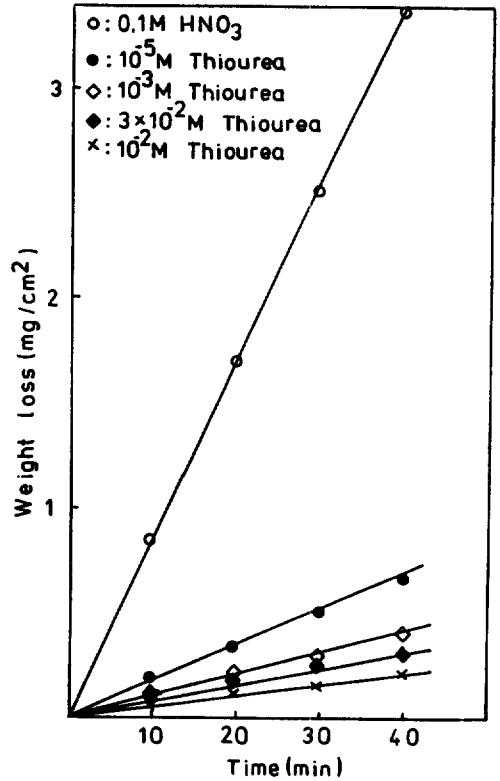


Fig. 4. Variation of weight loss of Al-brass in 0.1M HNO₃ containing thiourea with immersion time at 50°C.

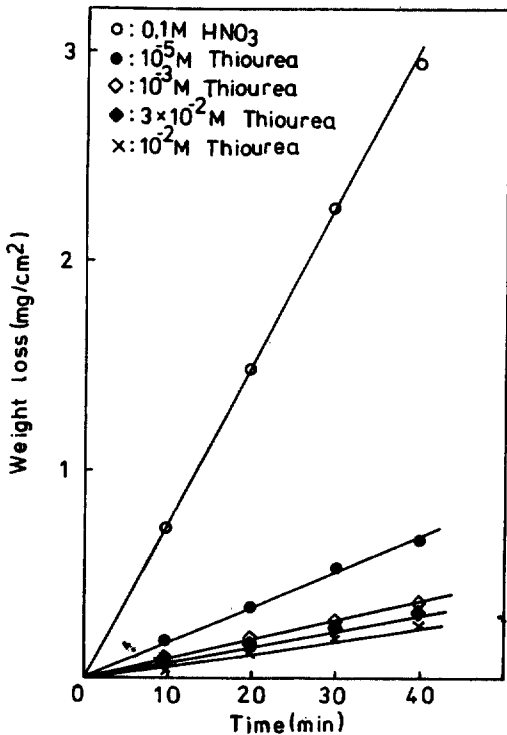


Fig. 3. Variation of weight loss of Al-brass in 0.1M HNO₃ containing thiourea with immersion time at 40°C.

0.1M HNO₃ 용액에서 thiourea에 의한 Al-brass의 부식억제 효율은 다음식을 사용하여 계산하였다.

$$P = (W_0 - W / W_0) \times 100 \quad (1)$$

여기서 W₀ : 부식억제제 첨가없을시 부식감량

W : 부식억제제 첨가시 부식감량

P : 억제제의 효율

Table. 2에 온도에 따른 thiourea의 농도별 부식억제제의 효율을 (1) 식을 사용하여 구한 값으로 나타내었다.

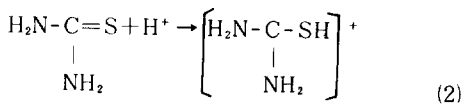
Table. 2에서 thiourea의 농도가 증가하면 억제제의 효율도 점차 증가하나 3x10⁻²M 억제제 농도에서의 효율은 10⁻²M thiourea에서보다 오히려 감소됨을 알 수 있었다. 부식반응은 표면 부식 반응으로 조절되어 질 수 있으며 10⁻²M-10⁻⁵M 부식억제제의 농도에서 농도와 온도가 증가하면 효율도 증

Table 2. Inhibitor efficiency (%).

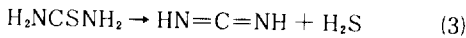
Inhibitor concentration	Temp (°C)		
	30	40	50
10 ⁻⁵ M Thiourea	67	76	77
10 ⁻³ M Thiourea	88	89	89
10 ⁻² M Thiourea	90	91	92
3x10 ⁻² M Thiourea	89	90	90

가하므로 계는 온도와 thiourea 농도의 함수임을 알 수 있다.

Thiourea는 수용액 중에서 H⁺를 받아들여 다음과 같이 부식을 억제한다.⁵⁾



그런데, B. C. Ateya 등은²⁾ thiourea의 높은 농도에서의 억제 효율 감소는 다음과 같이 되어 부식 촉진 작용에 기인한다고 하였다.



즉, H₂S의 HS⁻이온이 금속 표면에 흡착하여 부식 반응을 촉진시키는 촉매 작용을 하며⁶⁾ HS⁻이온 농도는 부식억제제 농도에 따르며 높은 농도의 thiourea에서 HS⁻이온이 증가하므로 부식을 촉진한다.

Al-brass에 대한 HNO₃ 용액에 부식에서 thiourea에 의한 부식억제 작용에서도 부식억제 농도가 10⁻²M보다 더 많은 3x10⁻²M에서는 오히려 부식 억제 효과가 저하되는 원인은 HS⁻이온의 생성으로

인한 부식 반응을 촉진시키는 촉매 작용에 기인한다고 추정할 수 있다.

Fig. 5는 0.1M HNO₃에서 thiourea의 농도별 분극 data로부터 부식 억제효율은 다음식을 사용하여 계산하였다.

$$P = \frac{(i - i^*)}{i} \times 100 \quad (4)$$

i와 i*는 각각 부식억제제를 첨가하지 않았을 때와 첨가했을 때의 부식 전류 밀도이다.

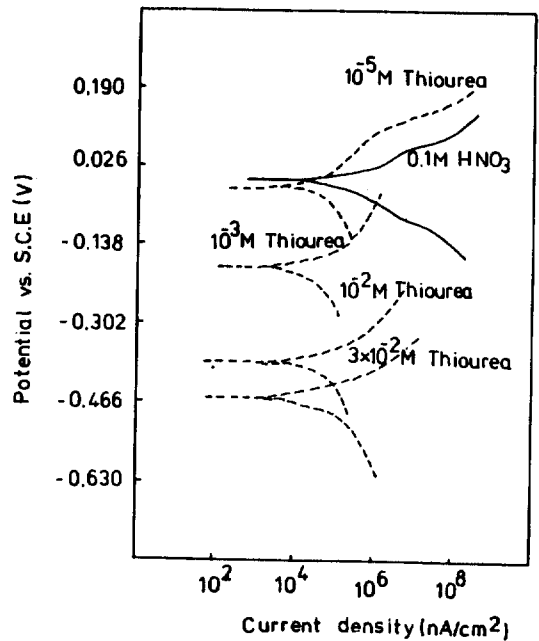


Fig. 5. Polarization curves for Al-brass in 0.1M HNO₃ containing 3x10⁻²M - 10⁻⁵M concentration of inhibitors.

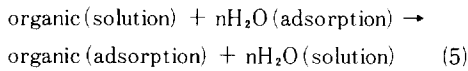
Table 3. Inhibition effect of thiourea.

Corrosive medium	Corrosion current density (A/cm²)	Free corrosion potential (V)	Percent inhibitor	
			From weight loss (%)	From polarization (%)
0.1M HNO ₃ .	46	-0.008	-	-
10 ⁻⁵ M Thiourea	10	-0.096	67	78
10 ⁻³ M Thiourea	5	-0.201	88	9
10 ⁻² M Thiourea	2	-0.374	90	95
3x10 ⁻² M Thiourea	3	-0.454	89	93

Table. 3에서 부식 감량에서 얻은 부식억제 효율과 분극 data로 부터 얻은 부식억제 효율이 부식억제제의 농도 $10^{-5} - 10^{-2} M$ 에서 부식억제제의 농도가 증가하면 효율도 증가한다는 점에서 일치한다고 할수 있다. 또한 thiourea의 농도가 $10^{-2} M$ 이상에서는 억제 효율이 감소 됨을 알 수 있다.

수용액에서 부식억제제가 금속 표면에 흡착하려면 금속 표면의 물 분자와 치환이 일어나야 한다. 부식억제제 흡착의 열역학적 특성은 부식억제제 분자와 물분자 (n)에 의존한다.

금속과 용액의 접촉면에서 유기물질의 흡착은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기서 n : size factor

흡착물질의 상호 작용계수를 고려할 경우 일반적으로 Frumkin type isotherm을 적용할 수 있으며^{10,11} size factor (n)을 고려할 경우에는 처음으로 Bockris Swinkells⁹가 대수적으로 mole fraction에 대한 피복률의 비율로서 흡착식을 유도하였으며 이에 대해 Flory Huggins^{9,12}는 Chemical potential term을 Statistical mechanic을 사용하여 유도하였다.

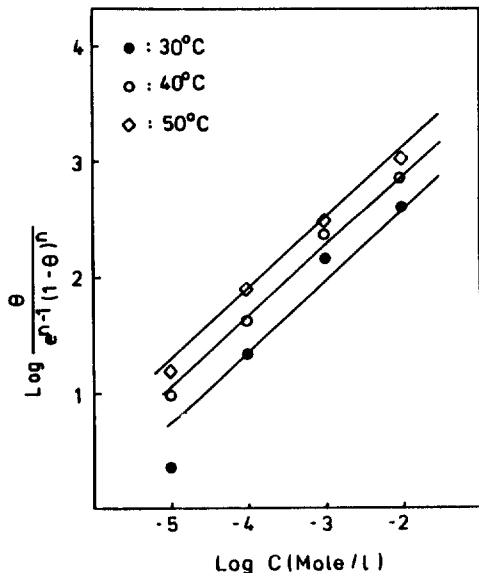


Fig. 6. Test of the experimental results at 30-50°C and n=4 according to Flory-Huggins isotherm.

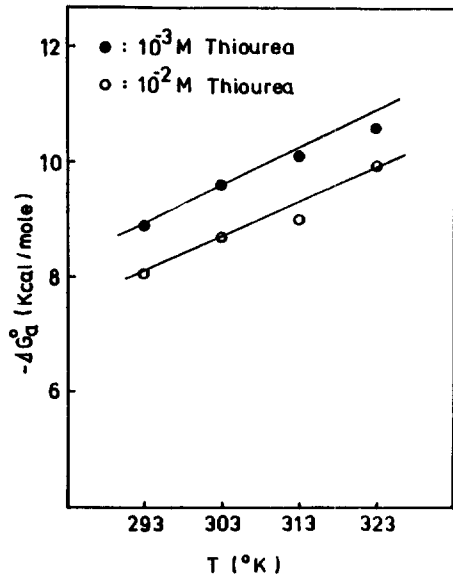


Fig. 7. Effect of temp. on the free energy of adsorption.

$$\theta / e^{n-1} (1-\theta)^n = (C/55.5) e^{\Delta G_a / RT} \quad (6)$$

(6) 식이 Flory-Huggins adsorption isotherm equation이며, 여기서 n=1이면 Langmuir type이 된다. 위 식에서

$$\Delta G_a = -2.303 RT \log (55.5 \times \theta) / C (1-\theta)^n e^{n-1} \quad (7)$$

여기서 C는 부식억제제의 농도이다.

(6) 식을 사용하여 Fig. 6에 plot 하여 n=4에서 직선이 얻어지므로 Flory-Huggins 흡착 등온식에 적용됨을 알 수 있으며 (7) 식으로부터 구한 흡착 자유 에너지 변화량 $\Delta G^{\circ}a$ 와 Fig. 7의 $\Delta G^{\circ}a$ 와 T의 관계로부터 구한 $\Delta S^{\circ}a$ 와, $\Delta G^{\circ}a$ 와 $\Delta S^{\circ}a$ 의 관계로부터 구한 $\Delta H^{\circ}a$ 를 table 4에 나타내었다.

Table. 4. Free energy ($\Delta G^{\circ}a$), enthalpy ($\Delta H^{\circ}a$) and entropy ($\Delta S^{\circ}a$) of Thiourea in 0.1M HNO₃ at 30°C

Inhibitor	$-\Delta G^{\circ}a$ (Kcal/ ol)	$\Delta H^{\circ}a$ (Kcal/mol)	$\Delta S^{\circ}a$ (cal/mol °K)
$10^{-2} M$ thiourea	8.9	9.0	59
$10^{-3} M$ thiourea	9.7	8.5	60



Fig. 8. SEM of the surface of Al-brass.

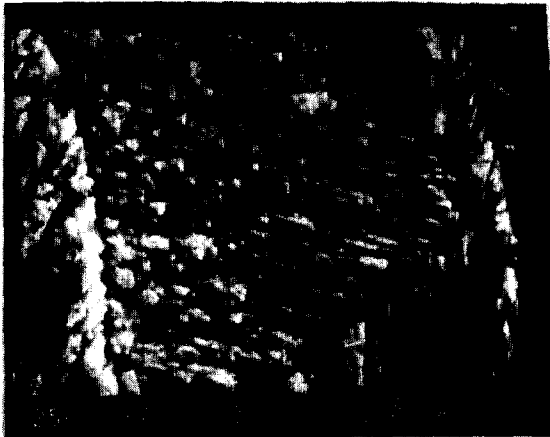


Fig. 9. SEM of the surface of Al-brass after corrosion in 0.1M HNO₃ at 30°C for 1 hr.

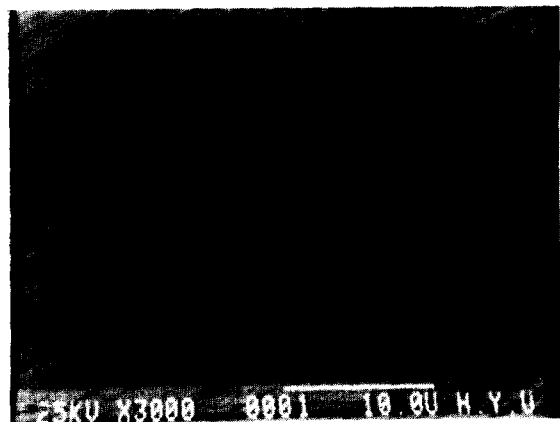


Fig. 10. SEM of the surface of Al-brass in 10⁻²M thiourea and 0.1M HNO₃ solution at 30°C for 1 hr.

Fig. 8은 Al-brass시편의 표면이고 Fig. 9는 질산 용액에서 부식된 Al-brass시편의 표면이며 Fig. 10은 inhibitor (thiourea)를 사용하였을 경우의 Al-brass시편의 표면이다. 이들 SEM사진을 비교하여 보면 thiourea의 부식억제 작용이 좋음을 곧 알 수 있다.

4. 결 론

질산 용액 중에서 thiourea에 의한 Al-brass의 부식억제 효과를 부식감량법, 분극, SEM에 의해 다음의 결과를 얻었다.

1. 부식 반응은 부식억제제의 농도 $10^{-3}M-10^{-2}M$ 에서 거의 온도와 농도에 따라 부식 속도가 감소함을 알았다.
2. $3 \times 10^{-2}M$ 부식억제 효율이 오히려 감소됨을 알았다.
3. Thiourea의 흡착은 30°C에서 Flory-Huggins adsorption isotherm을 따름을 알았다.

참 고 문 헌

1. R. K. Dinnappa and S. M. Mayanna, *Corrosion*, **38**(10), 525 (1982).
2. B. G. Ateya, B. E. Anadouli and F. M. Lizamy, *Corros. Sci.*, **24**(6), 497 (1984).
3. K. Chandrasehara pillai and R. Narayan, J. *Electrochem. Soc.*, **125**(a), 1393 (1978).
4. D. L. Dull, *Corrosion*, **10**, 535 (1979).
5. M. Tezuka and Y. Tome, *Boshoku Gijutsu*, **34**, 297 (1985)
6. A. Kawashima, K. Hashimoto and S. Shimodaira, *Corrosion*, **32**, 321 (1976).
7. B. E. Anadouli, B. G. Ateya and F. M. Nizamy. *Corrosion Science*, **26**(6), 419 (1986).
8. J. Bockris, J. *Electrochem. Soc.*, **111**, 736 (1964).
9. M. F. Ahmed, S. M. Mayanna and F. Pushapnaden, J. *Electrochem. Soc.*, **124**(11), 1667 (1977).

10. B. G. Ateya, B. E. Anaouli and F. M. Nizamy, *Corrosion Science*, **24**(6), 509 (1984).
11. N. C. Subramanyanna, *Corrosion Science*, **25**(3), 163 (1985).
12. H. P. Dhar, B. E. Conway and K. M. Joshi, *Electrochem. Acta.*, **18**, 789 (1973).
13. H. B. Rudesh and S. M. Mayanna, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(3), 340 (1977).