

## 비정질 중합인산염 방청제의 부식억제에 관한 연구

조 원 일 · 김 운 석 · 김 형 선 · 조 병 원 · 윤 경 석  
한국과학기술연구원 전기화학연구소

### A Study on the Anti-Corrosive Properties of Glassy Polyphosphate Inhibitors

Won-Il Cho, Un-Suk Kim, Hyung-Sun Kim, Byung-Won Cho and Kyung-Suk Yun  
*Electrochemistry Lab., KIST*

In order to develop an inhibitor for portable and industrial water, the fabrication methods of polyphosphate inhibitor and its anti-corrosive properties were investigated. The fabrication process of polyphosphate inhibitor comprised mixing, drying, pulverization, polymerization and molding. The polyphosphate inhibitor consisted of primary sodium phosphate, dibasic sodium phosphate, zinc carbonate, calcium carbonate and aluminum oxide. The polymerization was performed in the muffle furnace at 850°C for 1 hr and then glassy polyphosphate inhibitor was obtained by pouring the melts into stainless steel mold which was pre-heated to 200°C. The solubility of polyphosphate was determined by measuring the phosphate ion concentration and the conductivity of polyphosphate solution. The anti-corrosion effects were investigated with the anodic polarization experiment of steel plate and the field test performed in both stationary state and dynamic state. The dissolution bath should be controlled to maintain the phosphate ion concentration of solution at 5~10ppm.

#### 1. 서 론

고도화된 산업사회의 전환에 따라서 식수 및 공업용수의 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 이로 인하여 식수 및 공업용수 관계시설이 크게 증가하였으나, 이러한 시설의 증대와 함께 부식에 의한 설비의 파손은 경제적 손실은 물론 일생생활과 산업활동에 커다란 제약을 야기시키고 있다. 선진국에서는 이미 이러한 급수시설 또는 배관시설의 방지효과를 높이기 위하여 많은 부식억제제를 개발하여 사용하고 있으나 국내에서는 이를 수입에 의존

하거나, 급수용으로는 부적합한 환경 및 제조기술에 의하여 소규모로 제조되고 있는 실정이다.

인산염계 방청제는 이미 1940년 부터 사용되어 왔으며, Hatch 등은 이 물질의 방식특성이 금속의 표면에 방식막을 형성시키는 것으로 보고하였으나 이 막이 어떠한 기구에 의하여 금속표면에 형성되는가는 자세히 알려지지 않았다.<sup>1)</sup> 1950년에는 Mansa 등이 differential aeration cell을 이용하여 이 재료의 방식작용이 음극에 방식막을 형성시켜서 음극전위를 낮추는 것으로 보고하였으며, 방식막의 형성이 금속의 노출면에 phosphate의 커다란 분자 또는 착

화합물의 흡착에 기인한다고 하였다.<sup>2)</sup> Evans 등은 1946년에 이 재료는 음극에 calcium carbonate층을 형성하고, phosphate가 이 층위에 흡착하여 용액으로 calcium carbonate층이 녹아들어 가는 것을 방해하여, 결과적으로 phosphate가 방식막을 안정하게 하는 작용을 한다고 보고하였다.<sup>3,4)</sup> 한편 Hatch 등은 이 재료가 부식에서 음극에 우선적으로 작용한다고 하였고, 따라서 이를 음극방식제로 분류하였으며, 방식작용은 음극에 calcium meta-phosphate막이 전착되기 때문이라고 보고하였다.<sup>5,6)</sup>

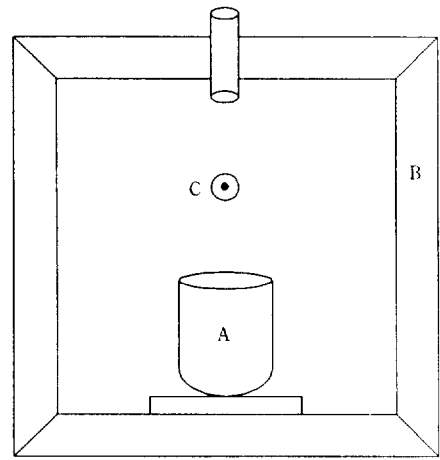
본 연구에서는 이러한 보고에 기초하여 제1인산소다, 제2인산소다, 탄산아연, 탄산칼슘 및 산화알루미늄을 일정한 조성으로 혼합한 후 고온에서 용융축합하고 급냉시켜서 glass형의 새로운 중합인산염을 제조하였으며, 소량의 아연을 첨가하여 수중에서의 용해특성과 방식특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 제조장치 및 방법

본 실험에서는 회분식 인산염 제조장치를 사용하였는데, 이 장치는 연속제조공정을 위한 예비장치로서 전기로에서 인산염을 용융과 축합과정으로 제조하게 되며, 원료를 alumina-도가니에 장입하여 850°C에서 용융축합시킨 다음, Fig. 1(b)에 나타낸 스테인레스 몰드에 주입하여 제조된다.

인산염계 방청제는 sodium phosphate mono basic을 주원료로 하는 중합인산염으로 그 제조과정은 Fig. 2에 나타냈는데, 각각의 원료를 임의의 양으로 혼합하여 건조한 다음 전기로 중에서 10°C/min의 승온속도로 가열하여 850°C에서 용융시켜서 1시간 동안 유지하여 중합하였고, 200°C로 예열시킨 성형 장치에 주입하여 무색투명한 glass형태의 방청제를 제조하였으며, 각 원료 혼합비는 Table 1에 나타내었다.



A : Alumina crucible  
B : Furnace  
C : Thermocouple  
(a)

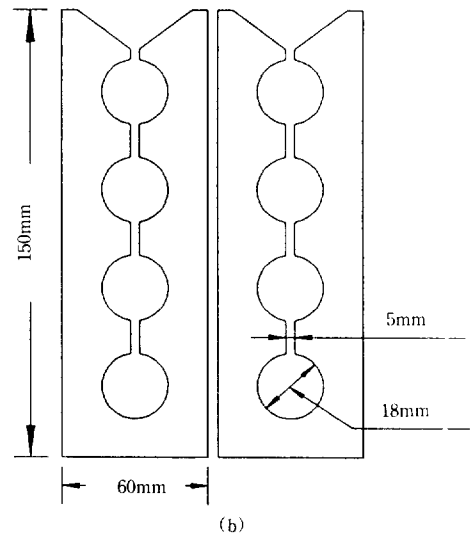


Fig. 1. Schematic diagram of fabrication apparatus for glassy polyphosphate inhibitors. (a) melting furnace, (b) stainless steel mold

### 2.2 방청제의 특성측정

방청제로서 사용하기 위해서는 여러가지의 요구되는 조건이 있는데 본 연구에서는 그 중에서 물에 대한 용해도와 방식특성에 대하여 조사하였고, 용해도는 인산의 농도를 직접적으로 측정하는 방법과

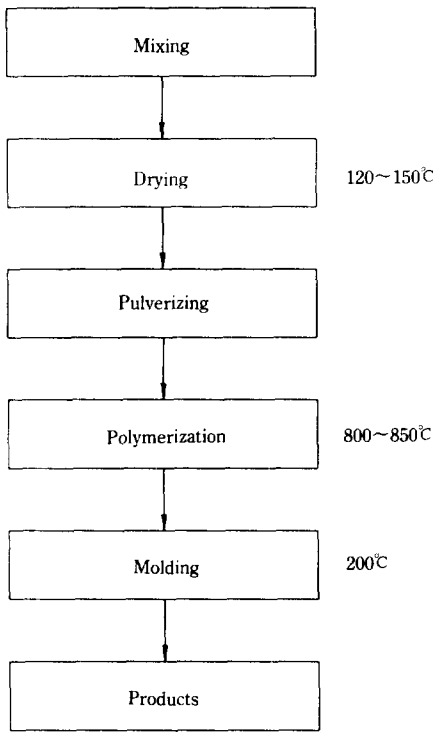


Fig. 2. Fabrication process of glassy polyphosphate inhibitors.

방청제의 용해에 다른 수중에서의 이온농도의 증가를 수용액의 전기전도도 변화로 측정하는 간접적인 방법을 사용하였으며, 방식특성은 탄소강에 대한 분극실험과 정지상태와 유동상태에서의 부식실험을 통하여 측정하였다.<sup>7,8)</sup>

2.2.1 용해도 측정

중합인산염의 수용액 중에서의 용해도는 매우 중요한데, 그 이유는 방청제의 방식특성이 우수하

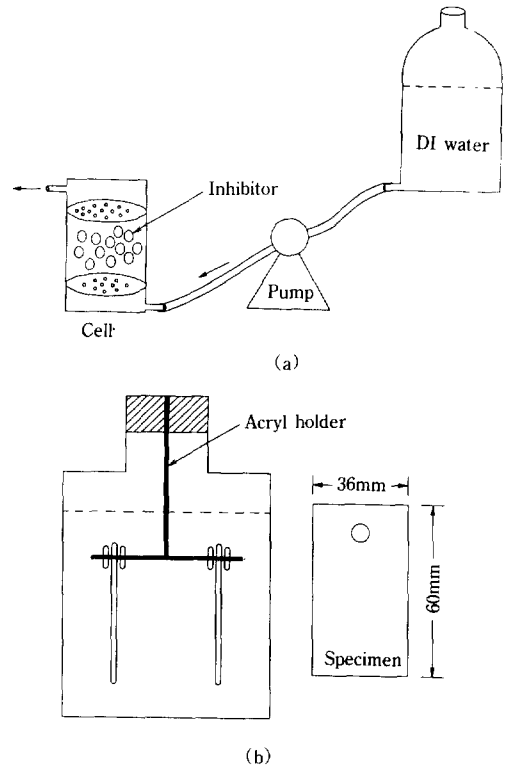


Fig. 3. Schematic diagram of (a) dissolution bath for glassy polyphosphate inhibitors and (b) corrosion test cell and specimen.

여도 수중에서의 용해도가 낮으면 방식효과가 나쁘게 나타나며, 너무 높으면 방식효과는 좋아도 식수 또는 공업용수로서 유해한 성분의 함량이 증가하기 때문이다. 용해조는 Fig. 3(a)와 같은 장치를 사용하였는데, 아크릴을 사용하여 인산염 방청제가 골고루 용해되고 또한 용기안에 지지되도록 분배기

Table 1. Chemical compositions of inhibitors.(mole %)

	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	ZnCO <sub>3</sub>
Inhibitor-A	2.0	0.28	0.05	0.10	0.24
Inhibitor-B	2.0	0.06	0.05	0.10	0.37
Inhibitor-C	2.0	0.28	—	0.20	—
Inhibitor-D	2.0	0.06	0.05	0.05	0.37
Inhibitor-E	2.0	0.06	0.05	0.20	0.37
Inhibitor-F	2.0	0.06	0.05	0.15	0.37

(distributor)를 설치하였으며, 용해도는 인산농도를 Perkin Elmer사의 Model 1 spectro-photometer를 사용하여 비색법으로 측정하였다.<sup>9)</sup>

중합인산염의 수용액 중에서의 용해도 측정은 실제로 현재 사용되고 있는 방청제용기와 유사하도록 아크릴 용기에 80g의 중합인산염을 장입한 다음 펌프로 증류수를 계속하여 용기에 흐르게 하고, 용해조 출구에서 나오는 인산염이 용해된 용액을 채취하였으며, 펌프의 유량을 변화시켜 유속의 변화에 따른 용해도도 아울러 측정하였다.

### 2.2.2 전도도 측정

중합인산염의 용해에 따른 전도도 변화를 측정함으로써 용해도 변화를 조사하는 방법으로 Cole Parmer사의 model 31 전도도 측정기를 이용하였다. 우선 전도도 측정기를 20분 이상 예열한 다음 측정 전극을 증류수로 2~3회 수세하고, 증류수 200ml가 담긴 삼각 플라스크에 침적하여 교반기를 천천히 회전시켰으며, 중합인산염 10g을 넣고서 시간변화에 따른 전도도 변화를 측정하였다.

## 2.3 부식실험

본 실험에서 제조된 인산염 방청제의 방식특성을 조사하기 위하여 Table 2에 보인 성분을 갖는 탄소강을 사용하여 분극 실험과 정지상태 및 유동상태 하에서의 실지실험을 통하여 기타 방청제와 비교·검토하였다.

### 2.3.1 분극실험

Table 2의 조성을 갖는 탄소강판을 10mm×10mm×1.6mm의 크기로 가공한 다음 뒷면에 구리선을 연결하여 접속시키고, 용액에 한쪽 면 만이 노출되도록 아크릴 수지로 밀봉하였다. #150 사포로 연마하여 요철부분과 녹을 제거하고 증류수로 세척한 다음 메탄올로 탈지하여 건조시켰다.

Table 2. Chemical compositions of test specimen.

Composition	Mn	Cr	P	Si	Fe
Content(wt %)	0.28	0.16	0.025	0.02	balance

Table 3. Chemical composition of potable water (pH=5.8).

Composition	Fe	Ca	Mg	Cu	Cl	D.O.
Content(ppm)	0.06	13.4	3.6	0.04	10.26	8.7

양극과 음극은 각각 탄소강 전극과 흑연전극을 사용하였고, 기준전극은 포화 칼로멜 전극(SCE)을 사용하였으며, PAR 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 전위주사법(potentiodynamic method)으로 분극곡선을 구하였다. 이 때의 전위주사속도는 0.5mV/sec로 하였고, 전해액으로는 수질의 균일성을 유지하기 위하여 미리 저장해 놓은 수도물을 사용하였으며, 수질분석결과는 Table 3에 나타내었다.

각각의 제조조건에 따라 만들어진 중합인산염을 0.2, 5, 10, 20, 40 및 80ppm의 농도로 변화시켜서 분극 cell에 250ml가 되도록 채운 다음 교반기를 사용하여 일정한 유동상태하에서 분극실험을 실시하였으며, 또한 국산 및 외산 인산염 방청제에 대해서도 동일하게 실험하였다.

### 2.3.2 실지상태에서의 부식실험

정지상태하에서 중합인산염의 부식억제 효과를 검토하기 위하여 분극실험에 사용한 것과 동일한 조성을 갖는 탄소강을 60mm×36mm×1.6mm의 크기로 가공한 다음 상부에 구멍을 내고 #150 사포로 연마 후 증류수로 수세하였으며, 메탄올로 탈지한 후 건조하여 최종시료로 준비하였다. 본 실험에 사용된 실험장치는 Fig. 3(b)에 보였는데, 유리용기속에 준비된 시편을 아크릴 봉과 튜브를 사용하여 지지되게 하였고, Siliphos(독일), 일신니크론(일본), Mikrophos(독일), Aqua-clear(미국) 및 국산 방청제를 각각 0, 2, 5, 10, 20, 40 및 80ppm 농도로 만들어 500ml를 채운 다음 마개를 막고 시간에 따른 시편의 부식속도와 용액의 변색을 관찰하였다.

유동상태하에서 중합인산염의 부식억제 효과를 검토하기 위하여 동일하게 준비된 탄소강 시편을 중합인산염의 농도를 각각 0, 2, 5, 10, 20, 40 및 80ppm으로 한 용액이 400ml 채워진 500ml 비이커에

수직으로 침적시켜 약 100rpm의 속도로 교반하였다. 그리고 시간에 따른 부식정도를 용액의 색변화와 시편의 녹 발생정도를 목측 및 사진으로 관찰하였으며, 일주일 후 시편을 꺼내어 건조시키고 20% NaOH 수용액에 침적하고 90°C로 가열하여 부식생성물을 제거하였다. 녹과 부식생성물이 제거된 시편을 증류수로 세척하고 메탄올로 탈지한 다음 무게를 측정하여 부식시험 전의 무게와의 차이를 다음식에 의하여 구하였다.<sup>10)</sup>

$$\text{부식속도} = \frac{W_L \times 534}{A \times T \times D} \quad (1)$$

여기서  $W_L$ 은 무게감량(mg), A는 시편면적(in<sup>2</sup>), T는 시간(hr), D는 시편의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 중합인산염의 제조 및 물성

본 연구에서 제조된 중합인산염은 무색 투명한 고체이다. Sodium phosphate mono basic은 약산성을 갖는 화합물로서 상온에서 2수화물을 갖고 있으며, 그 자체만으로도 방식효과를 가지고 있으나 물에 대한 용해도가 크므로 물속에 과량의 인산염이 존재하게 되어 물의 부영양화를 초래한다. 따라서 이러한 문제점을 해소하고 또한 방식특성이 더 우수한 poly phosphate 형태의 방청제가 연구되어 왔는데, 본 연구에서는  $XNa_2O \cdot YP_2O_5$  형태의 poly sodium phosphate 형태의 방청제를 제조하였으며, 여기서 X/Y의 값은 다음과 같다.<sup>11,12)</sup>

$$2 > R > 1, R = X/Y$$

방청제의 제조과정에서 sodium phosphate mono basic, sodium phosphate dibasic, calcium carbonate, zinc carbonate 및 aluminum oxide의 혼합비는 물에 대한 용해도를 조절하는데 있어서 매우 중요한 인자이며, 약산성인 sodium phosphate mono basic에 sodium phosphate dibasic를 적당량 혼합하면 중성의 sodium phosphate 화합물 상태로 존재하게

된다.<sup>13)</sup> 여기에 zinc carbonate, calcium carbonate 및 aluminum oxide를 넣어서 그대로 가열하여 건조하면 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>가 발생하여 거품이 발생하므로 heat gun으로 120°C 정도에서 가열 건조시켜서 거품을 파괴하면서 수화물을 제거한 다음 생성된 고체 덩어리를 분쇄하여 알루미늄 도가니에 넣고 850°C까지 10°C/min의 가열속도로 용융시켜 1시간동안 용융축합한 결과 엷은 노랑색의 액체가 형성되었으며, 이 액상의 물질을 200°C로 예열된 성형장치에 주입하여 성형하여 무색 투명한 고체상의 시료를 얻었다. 이 시료에 대한 X-ray diffraction 결과를 Fig. 4에 나타냈는데, 비정질 구조임을 명확히 알 수 있었으며, 시료중에 함유된 중금속 성분의 분석 결과는 Table 4에 나타낸 바와 같이 식품 첨가물의 허용 기준치 보다 적게 나타나 인체에 거의 무해한 방청제로 생각된다.

#### 3.2 중합인산염의 용해도

##### 3.2.1 비색법에 의한 용해도 분석

2.1의 제조방법에 의하여 만들어진 중합인산염의 용해도는 물중에 용해되어 있는 인산이온을 측정함

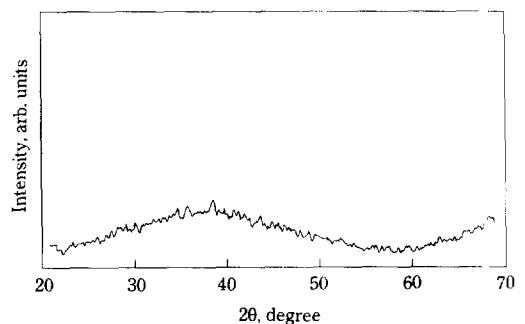


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of polyphosphate inhibitors.

Table 4. Heavy metal concentration in polyphosphate

Composition	As	Cd	Pb	Hg
Content(ppm)	1.1	< 1	< 5	< 0.05
Criteria(ppm)	< 2	< 2	< 15	< 0.02

으로써 구할 수 있는데, 유속변화에 따른 용해도를 각각의 방청제에 대하여 측정하였으며 그 결과를 Table 5에 나타냈다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 국산인산염은 유속이 증가할수록 인산이온의 농도와 용액의 전도도가 모두 감소하였으나, 본 실험에서 제조된 것은 유속변화에 따른 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 일반적으로 유속이 증가하게 되면 방청제의 용해속도가 증가하게 되나 용액중의 인산이온의 농도는 유속이 증가하면 용액이 방청제가 담겨져 있는 용기내에서의 체류 시간이 짧아지게 되어 희석효과가 나타나게 되므로 감소하게 된다. 방청제-B의 경우에는 유속이 증가하여도 인산이온 농도의 변화가 없는 현상은 유속증가에 따른 용액 속도의 증가와 농도감소현상이 서로 상쇄되기 때문인 것으로 생각된다. 방청제-A와 방청제-B를 비교하여 보면 방청제-A의 용해가 더 빠르게 일어나는 것을 알 수 있는데 그 조성을 살펴보면 이 방청제가 방청제-B 보다 sodium phosphate dibasic이 더 많이 함유되어 있는 것으로 미루어 보아 이 성분이 방청제의 용해속도를 촉진시키는 것으로 생각된다.<sup>14)</sup>

3.2.2 전기전도도에 의한 용해도분석

각각의 조성에 따라 제조된 방청제의 물에 대한 용해도를 측정하기 위한 방법의 하나로 용액중에 이온의 농도가 증가하면 수용액의 전기전도도가 증가하는 원리를 이용하였으며, 그 측정 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 이 결과를 보는 바와 같이 시간이 경과함에 따라 즉 중합인산염의 용해량이 증가함에 따라

전도도는 증가하였고, 방청제-A가 용해되는 수용액의 전도도가 방청제-B 보다 큰 것으로 나타났으며, 이는 방청제-A의 sodium 함량이 방청제-B 보다 많은데 기인된다.

방청제-C와 방청제-D를 비교하여 보면 모두 방청제-A, B에 비하여 전도도가 큰 것으로 나타났는데, 이러한 결과는 방청제-C의 성분중에는 인산염의 용해를 억제하는 zinc carbonate와 aluminum oxide가 없기 때문이며, 방청제-D에는 이들 성분이 함유되어 있지만 인산염의 용해를 억제하는 또 다른 성분인 calcium carbonate의 함량이 방청제-A, B

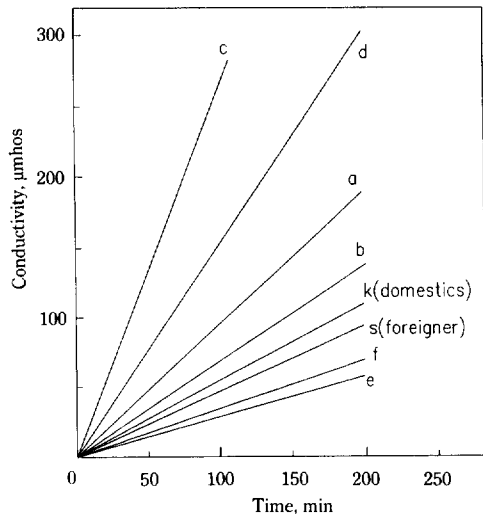


Fig. 5. Solubility changes of various polyphosphate inhibitors with the dissolution time.

Table 5. Solubility of varioud inhibitors vs. water flow rate.

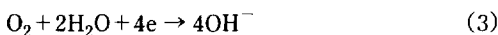
	Flow rate(ml/sec)	Flow rate(cm/sec)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (ppm)	G (µmhos)
Inhibitor-A	20	1.2	1.3	4.0
	25	1.7	1.0	3.8
	60	3.8	1.0	3.8
Inhibitor-B	20	1.2	0.5	1.9
	25	1.7	0.5	1.9
	60	3.8	0.5	1.7
Domestic-Inhibitor	20	1.2	1.3	3.2
	25	1.7	0.8	3.0
	60	3.8	0.6	2.2

보다 낮은 0.5mol 정도인 것에 기인한다. 방청제-E와 방청제-F는 모두 다른 방청제에 비하여 낮은 전기전도도를 나타냈고, 방청제-A, B, C, D는 국산이나 외산방청제보다 용해도가 크게 나타났으며, 방청제-E, F는 작게 나타났다. 이러한 결과는 calcium carboate의 함량이 큰 것에 기인하며, 이로써 중합인산염 방청제의 물에 대한 용해도는 중합인산염에 함유되어 있는 sodium과 calcium의 양이 매우 중요하다는 사실을 시사하고 있어, 중합인산염의 조성비를 적합하게 조절함으로써 적절한 용해도를 갖는 중합인산염 방청제의 제조가 가능할 것으로 생각된다.

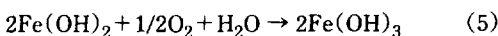
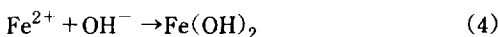
Sodium 농도의 증가는 용해도와 증가를 일으키고, sodium이 과량으로 첨가되면 중합인산염이 알칼리성을 나타낼 수 있으며, 반면에 calcium 농도의 증가는 용해도의 감소를 가져오나 과량으로 첨가되면 급격한 용해도의 감소로 인하여 용액중의 적정 인산 농도인 5~10ppm을 유지할 수 없으므로 부식억제능력이 감소하게 된다.

### 3.3 방식효과

수용액 중에서 일어나는 부식반응기구를 살펴보면 다음과 같은 철의 양극산화반응과 산소의 음극 환원반응이 일어난다.<sup>15)</sup>



이 반응생성물은 계속적으로 다음과 같은 반응을 수반하게 된다.



부식생성물인  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 는 붉은 갈색을 띄며 금속표면에 부착하는데 이것이 흔히 말하는 녹이다. 여기서 중합인산염계 방청제는 음극부식 억제제로 작용하며,  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 와  $(\text{NaH})\text{FeCa}(\text{PO}_3)_5$ 의 피막을 금속표면에 형성하여 부식을 방지한다.<sup>15)</sup> 또한

약간의 용해성을 갖고 있는 무기물의  $\text{CaCO}_3$ 와  $\text{CaSO}_4$ 의 스케일의 형성을 억제하고 철과 망간의 안정화 작용을 한다. 이와 같은 스케일형성의 억제효과는 중합인산염의 스케일결정의 표면에 흡착하여 결정의 성장을 방해하기 때문이다.

일반적으로 부식 또는 방식성은 분극시험과 실지시험으로 부터 측정할 수 있는데, 분극시험방법은 방식성을 빠른 시간에 측정할 수 있으며, 이 결과로부터 방식성에 대한 예측이 가능하나 실제의 부식 조건과 동일한 부식환경을 만들 수 없으므로 방식시험은 실지시험과 병행하여야만 정확한 그 특성을 알아낼 수 있다.

#### 3.3.1 분극시험

각 방청제의 농도에 따른 탄소강에 대한 분극시험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 6~Fig. 8에 나타냈다. 여기에서 보듯이 각 방청제의 농도가 증가할수록 부식전위는 낮아지는 경향을 나타냈으며, 방식막이 70mV(vs. SCE) 근방에서 형성되었다. 방청제-B의 공식전위는 5ppm인 경우 약 150mV(vs. SCE)이었으며 방청제의 농도가 증가할수록 증가하여 80ppm인 경우에는 약 300mV(vs. SCE)로 나타났는데, 이는 방청제의 첨가가 탄소강에 대한 공식을 억제하는 효과도 크다는 것을 의미한다. 이에 반하여 외산 방청제의 경우는 오히려 방청제의 농도가 증가할수록 공식전위가 감소하였는데, 강의

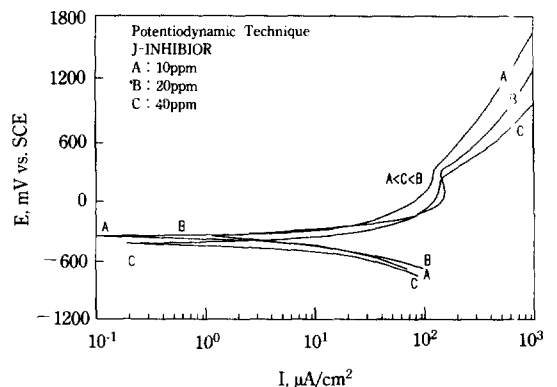


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves for Fe-plate vs. inhibitor concentration in portable water (Inhibitor-B).

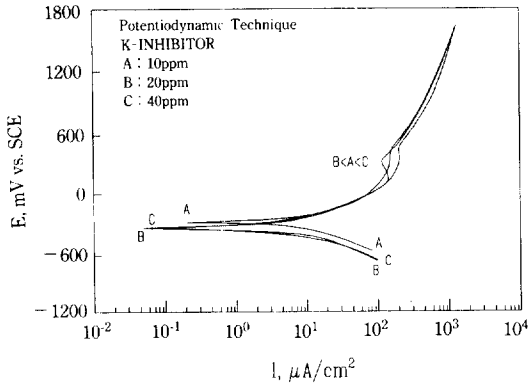


Fig. 7. Potentiodynamic polarization curves for Fe-plate vs. inhibitor concentration in portable water (Domestic inhibitor).

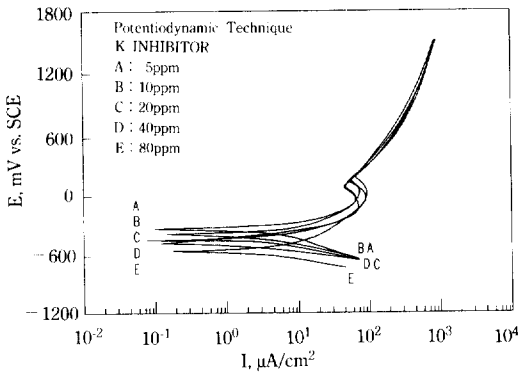


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves for Fe-plate vs. inhibitor concentration in portable water (Foreign Siliphos).

부식에 있어서 형성되는 방지막(passivation film)은 일반적으로  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 얇은 막이 형성되고, 이 막은 자발적으로 형성되지 않으므로 그 형성에는 긴 시간이 걸리며 이 때에 전기화학적 파괴에 의하여 불연속적인 산화막이 되기 때문에, 이러한 공식전위의 감소는 매우 위험하다. 부동태의 형성을 살펴보면 본 실험에서 제조된 중합인산염의 경우가 가장 뚜렷하게 나타난 것으로 보아 이의 방청특성이 다소 우수한 것으로 여겨진다.

3.3.1 실시시험

국내외 각종 방청제의 정지상태에서의 실험결과

Table 6. Effect of inhibitor concentration on the corrosion of steel plate in stationary condition.

Inhibitor conc., ppm	0	2	5	10	20	40	80
T	○	○	○	○	○	○	○
I	△	△	△	△	△	△	○
M	□	□	□	□	□	□	△
E	□	□	□	□	□	□	△
(hr)	5	□	□	□	□	□	□
	12	×	×	×	×	×	×

○ : specimen and solution were not changed

△ : scale was appeared in small area, solution was changed to yellow

□ : scale was appeared in total area, solution was changed to red

× : scale was appeared in total area, solution was changed to turbidity and red

를 Table 6에 나타냈는데, 여기에서 알 수 있듯이 방청제의 종류와 농도에 관계없이 모두 2시간 내에 녹이 발생하였으며, 12시간 경과 후에는 용액의 색이 거의 붉게 변화였다. 따라서 정지상태 하에서 방청효과가 거의 없다는 보고와 일치하는 것으로 사료된다.

한편 중합인산염의 유동상태 하에서의 부식실험을 방청제-B 국산 및 외산방청제에 대하여 인산염의 농도를 변화시키면서 일주일간 조사한 결과를 Table 7에 보였는데, 시편의 상태에 따른 방청효과를 알기 위하여 기계연마를 실시한 시편과 하지 않은 녹은 상태의 시편에 대하여 각각 시험하였다. 식(1)에 의하여 구한 각 방청제의 농도변화에 따른 부식속도는 농도가 증가할수록 감소하였으며, 20ppm 이상에서는 거의 포화되는 것으로 나타났다. 본 방청제의 부식속도가 저농도 부근에서 다소 높은 부식속도를 갖는 것으로 나타났으며, 연마를 한 것보다 하지 않은 시편에 대한 부식속도는 연마하지 않은 시편의 경우가 크게 나타났는데 이는 금속의 표면에 이미 형성되어 있는 녹이나 시료의 굴곡 때문에 인산염 피막이 균일하게 피복되지 않으므로 국부적인 부식이 진행되어 부식이 빠르게 진행되기 때문인



Table 7. Corrosion rate changes of Fe-plate vs. inhibitor concentration in dynamic condition.(mpy)

Inhibitor conc., ppm		0	2	5	10	20	40	80
Inhibitor-B	A	12.1	9.2	6.1	2.4	0.3	0.2	0.2
	B	21.0	17.1	12.1	6.0	0.5	0.4	0.3
Domestic-Inhibitor	A	13.0	11.1	8.7	4.2	1.2	0.2	0.3
	B	22.0	19.7	12.5	6.2	1.3	1.2	1.2
Foreign-Siliphos	A	12.5	9.8	8.1	3.9	0.8	0.2	0.1
	B	20.5	14.8	9.4	6.2	1.1	0.3	0.2

A : polished specimen  
B : non-polished specimen

Table 8. Corrosion of steel plate in dynamic condition(Inhibitor-B).

Inhibitor conc., ppm		0	2	5	10	20	40	80
	0	○	○	○	○	○	○	○
T	1	△	○	○	○	○	○	○
I	2	□	△	○	○	○	○	○
M	3	×	△	△	○	○	○	○
E	4	×	□	△	○	○	○	○
(day)	5	×	□	△	○	○	○	○
	6	×	×	□	△	○	○	○
	7	×	×	□	△	○	○	○

Table 9. Corrosion of steel plate in dynamic condition(Domestic Inhibitor).

Inhibitor conc., ppm		0	2	5	10	20	40	80
	0	○	○	○	○	○	○	○
T	1	△	△	○	○	○	○	○
I	2	□	□	△	△	○	○	○
M	3	×	×	□	□	△	○	○
E	4	×	×	□	□	△	○	○
(day)	5	×	×	×	□	△	△	○
	6	×	×	×	×	△	△	○
	7	×	×	×	×	△	△	○

것으로 생각된다.

한편 Table 8~10에 나타난 목측에 의한 부식실험결과에서 보면, 시험에 사용된 모든 방청제의 방식효과가 뚜렷하게 나타났는데, 방청제-B는 인산염의 농도가 20ppm이상인 경우에도 시편과 용액의 모두 비교적 깨끗한 상태로 존재하였으나, 국산 및 외산 방청제는 모두 혼탁하게 나타났다. 또한 방청제-B는 20ppm이하의 인산염 농도에서도 푸른색의 인산염에 의한 피막이 잘 형성되는 것으로 나타났는데, 이는 부식속도의 측정결과에서 나타난 저농도에서의 방청제-B의 높은 부식속도와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 즉 저농도에서도 방식피막의 형성이 우수하므로, 부식속도의 측정에서는 높게 나타나지만 방식피막의 관점에서 보면 이 방청제의 방식특성이 더 우수한 것으로 간주할 수 있다. 방식의 관점에서 볼 때는 인산염의 농도가 증가할수록 좋지만 농도가 필요 이상으로 증가하면

Table 10. Corrosion of steel plate in dynamic condition(Siliphos Inhibitor).

Inhibitor conc., ppm		0	2	5	10	20	40	80
	0	○	○	○	○	○	○	○
T	1	□	△	△	○	○	○	○
I	2	□	□	△	△	○	○	○
M	3	×	□	□	□	△	○	○
E	4	×	×	□	□	△	○	○
(day)	5	×	×	×	□	△	○	○
	6	×	×	×	□	△	○	○
	7	×	×	×	×	△	○	○

이와 함께 인산염에 존재하는 중금속 성분까지 용해되므로, 용액내에 중금속 농도가 높아질 수 있고 또한 많은 인산염의 사용이 요구되므로 경제적인 측면에서도 바람직하지 않다. 예를 들어 물의 사용량이 많아서 관계 시설물내에서 중합인산염 용액의 체류시간이 짧은 경우에는 그 농도가 낮아도 방식

효과가 좋게 나타나나 체류시간이 긴 경우에는 방식효과가 나쁘게 되므로 농도를 높여야 하지만 농도의 증가는 잔류 중금속의 양과 경제적 측면에서 좋지 못하다. 그러므로 중합인산염의 농도는 관계시설물 내에서의 용액 체류시간과 본 실험에서 얻어진 시간 경과에 따른 부식상태의 변화를 고려하여 결정하는 것이 바람직한데 본 연구에서 제조된 방청제는 용액체류시간이 2일 미만일 경우에는 5ppm이 적합하며, 2일에서 5일 사이인 경우에는 5~10ppm의 농도를 유지하는 것이 타당한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

Sodium phosphate mono basic, sodium phosphate dibasic, zinc carbonate, calcium carbonate, aluminum oxide 등을 원료로 하여 850°C에서 1시간 동안 중합하여 중합인산염 방청제를 제조하여 그 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sodium phosphate mono basic, sodium phosphate dibasic, zinc carbonate, calcium carbonate, aluminum oxide 등을 원료로 하여 850°C에서 1시간 동안 중합하여 얻어진 무색투명한 고체는 비정질상이었으며, As, Cd, Pb 및 Hg의 함량은 각각 1.1 ppm, 1.0ppm 이하, 5.0ppm 이하 및 0.05ppm 이하로 나타났다.

2. 방청제의 용해속도는 sodium phosphate dibasic의 함량에 관계하며, 용액속의 인산이온의 양은 유속이 증가할수록 감소하였으나, 방청제-B는 유속과 무관하였다.

3. 중합인산염의 용해에 따른 수용액의 전기전도도는 시간이 증가할수록 증가하였으며, calcium carbonate, zinc carbonate 및 aluminum oxide는 중합인산염의 용해를 억제하였다.

4. 방청제-B에서 탄소강의 공식전위는 방청제의 농도가 증가할수록 증가하였으며, 국산 및 외산 방청제의 경우는 그 경향이 없거나 오히려 감소하였다.

5. 중합인산염의 방식효과는 정지상태 하에서는 나타나지 않았으며, 유동상태 하에서 부식속도는 방청제의 농도가 증가할수록 그 종류에 관계없이 감소하였다.

6. 방청제-B의 방식효과가 가장 좋게 나타났으며 그 사용량은 용액의 관내에서의 체류시간이 2일 미만인 경우에는 2ppm, 2일에서 5일 사이에서 5~10 ppm이 적합한 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. G. B. Hatch and Owen Rice, *Industrial and Engineering Chemistry* **32**, 1572 (1940).
2. J. L. Mansa and Waclaw Szybalski, *National Association of Corrosion Engineers* **8**, 381 (1952).
3. E. Li, Evans, and E. G. Strond, *Chemical and Industry*, 242(1957).
4. H. H. Uhlig, *J. of Electrochem. Soc.* **152**, 59 (1955).
5. G. B. Hatch, *Materials Protection*, 31 (1969).
6. G. B. Hatch, *Industrial and Engineering Chemistry* **31**, 51 (1939).
7. G. B. Hatch, *Ibid.*, **37**, 752 (1952).
8. G. B. Hatch, *Ibid.*, **44**, 1780 (1952).
9. ASTM Standards G 31-72(Reapproved 1979).
10. JIS K-0101 (1986).
11. G. B. Hatch, U. S. Patent 3,284,368 (1966).
12. M. Hiroshie, S. Takashi and M. Hiroshi, *European Patent* 0 035 798 A2 (1981).
13. Schuck and J. John, *European Patent* 0 018 083 A1 (1980).
14. R. J. Fuchs and N. J. Clark, U. S. Patent 3,272, 588 (1962).
15. B. P. Boffardi, *Materials Performance* **23**, 17 (1984).