

Heptanoic Acid Sodium Salt에 의한 탄소강의 부식억제 기구에 관한 연구

원 덕 수 · 김 영 근 · 이 성 민 · 고 영 태 · 김 형 준* · 박 용 수**

한국가스공사 연구개발원, *포항제철(주), **연세대학교 금속공학과

A Study on the Corrosion Inhibition Mechanism of Heptanoic Acid Sodium Salt for Carbon Steel

D. S. Won, Y. G. Kim, S. M. Lee, Y. T. Kho, H. J. Kim*, Y. S. Park**

R&D Center, KOGAS, 277-1, Il-dong, Ansan, Kyunggi 425-150, Korea

*Technical Research Laboratories, POSCO, 1, Koedong-dong, Nam-ku, Pohang, Kyungbuk 790-785, Korea

**Yonsei Univ., Dept. of Metallurgical Eng. 134, Shinchon-dong Seodaimoon-ku Seoul 120-749, Korea

Inhibition film by inhibitor of sodium heptanoate on steel surface was characterized by FT-IR spectra in this study. In the early stage of immersion, weak aliphatic stretching bond is observed, while carbonyl stretching bond is not clearly identified. This means that the inhibition film is only physically adsorbed, not in stable condition. After 10 hours immersion, aliphatic stretch intensity is increased and carbonyl stretching bond is observed, which results from stable film for corrosion inhibition. From FT-IR spectra analysis, it can be known that film for corrosion inhibition is mixture of sodium heptanoate and iron (II) heptanoate as reaction product of iron surface and sodium heptanoate, and iron (II) heptanoate forms bidentate complex.

Keywords : carboxylate, inhibitor, iron heptanoate, FT-IR spectrum, inhibition film.

1. 서 론

유기물질인 sodium benzoate의 부식억제능 발견 이후 부식억제제로써 유기계 카르복실산염이 주목받기 시작하였고, 이들은 단독 혹은 다른 화합물과 함께 사용되며 그 작용 기구에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.^{1,3)} 곧은-사슬 지방족(straight chain aliphatic) carboxylate들은 탄소강등의 금속들에 좋은 부식억제 성능을 보인다. 게다가 carboxylate들은 독성이 낮고 생분해가 쉬워 환경 친화적이기 때문에 요즘새로운 주목을 받고 있다.⁴⁾

유기계 부식억제제가 함유된 중성 및 약 알칼리 용액에서 철은 산화 피막을 형성하고, 염소이온과 같은 공격성 이온에 의해서 혹은 기계적으로 피막의 파괴가 발생할 수 있는데, 이 경우 이들 파손된 결함부는 부식이 계속 진행될 수 있는 양극부가 된다. 이렇게 파괴된 결함부는 주어진 환경에 따라서는 스스로 치료될 수도 있다. 그러나, 공격성 이온이나 다른 용액 조건이 치료를 방해할 경우, 부식억제제의 역할은 공격성 이온과 경쟁하여 일시적으로 결함부에 흡착한다. 부식억제제는 용액에서 결함부에 직접 흡착하거나 이미 금속표면에 흡착

한 것이 다른 부위로 확산하여 이동하며, 확산의 경우가 보다 효과적이다. 이렇게 흡착된 부식억제제의 보호아래 표면의 파손부는 단시간내에 산화막이 재형성되고 부식억제제는 방출된다고 주장하기도 하나 직접적인 증거는 제시하지 못하였다.⁵⁾

한편, Mercer 연구팀에 의하면 카르복실레이트에 의한 철 표면에서의 부식억제효과는 Fe^{+3}/Fe^{+2} 시스템의 redox 전위에서의 치환에 의해 크게 영향을 받는다.⁶⁾ 카르복실레이트는 통상 redox 전위를 억제하여 용존 산소에 의한 빠른 산화로 불용성 Fe^{+3} 를 형성하며, 형성된 피막은 이온 교환 시스템으로써의 역할을 수행한다. 염소이온과 같은 공격성 이온의 이온 교환 과정에 의해 산화 피막이 약화되면 부식이 발생하지만 carboxylate는 이온 교환 site에 직접 흡착하여 이온 교환을 차단함으로써 부식이 더 이상 진행되지 않는다.⁷⁾

그러나, 이러한 부식억제 피막의 작용기구에 대한 주장에도 불구하고, 지금까지의 carboxylate에 대한 대부분의 연구는 용액의 pH 혹은 알칼리 그룹의 탄소 chain 길이 변화 혹은 치환 등에 따른 부식억제 성능의 변화 실험 및 이론적 분석을 통한 고찰에 중심을 두었으나, 금속표면에서 형성된 부식억제 피막에 대한 직접 분석은 거의 이루어지지 못하였다. 이는 carboxylate와 같은 유기화합물에 의한 금속 표면 분석의 어려움에 기인한다.

이와 같은 유기화합물의 모든 성질 중에서 그 구조에 대해서 가장 많은 자료를 제공해 주는 방법 중의 한가지는 적외선스펙트럼(Fourier Transform infrared refraction spectroscopy (FT-IR) spectrum)이다.

분자는 항상 진동하고 있는데, 그 결합이 신축진동(stretch)하기도 하고, 결합 구조간에 굽힘진동(bend)하기도 한다. 분자 진동의 변화는 적외선을 흡수함으로써 일어난다. FT-IR은 분자내의 어떤 기(group)의 존재 여부를 말해 주므로 새로운 화합물의 구조를 밝히는데 도움이 된다. 특정한 기는 화합물이 달라도 거의 같은 특징적인 흡수띠(absorption band)를 나타낸다. 다시 말하면 특정한 기는 화합물이 달라도 거의 같은 특정한 진동수의 빛을 흡수한다. 특정한 기의 흡수띠는 여러

가지의 구조적인 요인, 즉 콘주게이션, 이웃 치환기의 전자끌기, 각스트레인(angle strain), 혹은 van der Waals 스트레인, 수소결합 등에 의하여 이동하기도 하므로, 전혀 다른 기의 띠로 오해될 수 있으나, 어떤 인자 때문이라는 것을 알게 되면 그와 같은 이동을 보고 그것을 일으키는 구조적 면모를 밝힐 수 있다.⁸⁾

이에 본 연구에서는 이전 연구⁹⁾에서 확인된 유기화합물인 sodium heptanoate에 의한 탄소강의 부식억제 피막에 대하여 흡착의 관점에서 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 어떤 형태의 피막을 형성하는지에 대하여 분석하고, 유사 화합물을 합성하여 비교, 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 bulk 시편 및 철박막 시편이며, bulk 시편은 이전 연구에서 사용된 가스히터 열 교환 튜브 재료인 ASTM A210 Grade A1이다.⁹⁾ Bulk 시편은 20×30 mm로 절단, #2,000 연마포까지 연마한 후, 6 μm 다이아몬드 페이스트를 이용 polishing 하여 준비하였다. 한편, 상기와 같은 bulk 시편을 polishing 한 후 숙성된 부식억제 피막에 대한 FT-IR 스펙트럼 결과 뚜렷한 경향을 보이는 peak를 얻지 못하였다. 이와 같이 bulk 시편의 polishing에 의한 표면의 FT-IR 스펙트럼 결과가 만족스럽지 못한 것은 형성된 부식억제제의 피막의 두께가 매우 얇기(약 10~20 Å)¹⁰⁾ 때문이거나, 측정 기술상의 문제로 추측된다. 일반적으로 bulk 시편을 polishing하여 사용할 경우, 표면 거칠기의 정밀한 제어가 힘들고, 표면의 거칠기에 비하여 훨씬 얇은 피막이 형성되면, 재현성 있는 스펙트럼을 얻기가 매우 어려우므로, 박막을 이용한 FT-IR 스펙트럼 분석을 주로 사용한다.^{11,12)} 이에 이전 연구¹³⁾에서 bulk 시편과 거의 동일한 결정성과 비저항을 갖는 것으로 확인된 철 박막을 6,000 Å 두께로 제조하여 철 박막 표면에서의 부식억제 피막 형성에 대하여 FT-IR 분석을 행하였다. 철 박막은 Corning사의 슬라이드 글라스 위에 DC magnetron sputtering을 이용하여 제작하였다. 이때 기본압력

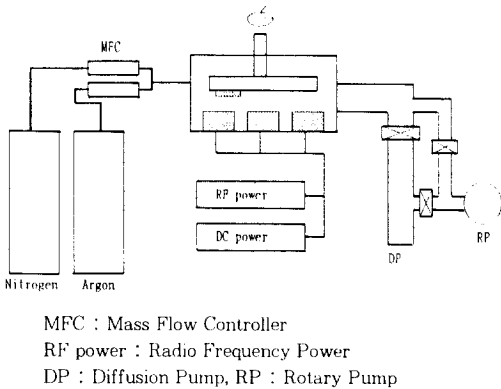
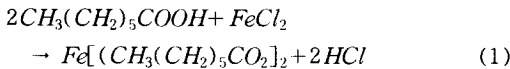


Fig. 1. Schematics of magnetron sputtering system.

(base pressure)은 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ torr.이었으며, 공정가스는 아르곤(Ar)이고 공정압력은 1~8 mtorr이었다. 박막 증착 장치의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.¹³⁾

사용된 부식억제제는 heptanoic acid(CH₃(CH₂)₅COOH)를 NaOH로 중화시킨 sodium heptanoate(CH₃(CH₂)₅COONa) 34% 원액을 사용하였으며, 희석액은 3차 증류수를 사용하였다. 그리고 부식억제 피막의 형성 조건 조절을 위하여 sodium heptanoate의 농도, 침지 시간과 탈기 조건을 변화시키면서 부식억제 피막을 형성시켰다.

한편, 철 표면에 형성된 부식억제 피막의 구조를 확인하기 위하여 iron (II) heptanoate를 다음과 같이 제조하였다. 대기 중의 산소에 의한 산화를 방지하기 위하여, 모든 실험을 질소 분위기 중에서 행하였으며, 30 ml의 methanol에 FeCl₂ 380 mg 및 heptanoic acid 781 mg을 각각 넣고, 상온에서 3시간동안 교반 하였다. 화학 반응 식 (1)에 의해 형성된 부유물을 여과시키면 노란색 침전물을 얻는다. 이 침전물을 잔류 heptanoic acid의 제거를 위하여 에칠 아세테이트(ethyl acetate)로 씻은 후 건조시키면 iron (II) heptanoate가 얻어진다.



FT-IR 분석은 Bomem사의 모델 DA8을 이용하

였으며, Seagull 악세사리와 액체 질소로 냉각되는 MCT(Mercury Cadmium Telluride) 검출기를 사용하여 외부반사 적외선 스펙트럼을 얻었다. 외부 반사법으로 얻어진 적외선 스펙트럼은 입사각이 84°이고, p-편광 빛살(p-polarized radiation)을 사용하였다. 모든 스펙트럼은 진공 상태(1torr. 이하)에서 얻어졌고, 주사회수는 1,024이며, 분해능(resolution)은 2 cm⁻¹이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Heptanoic acid와 sodium heptanoate의 FT-IR 스펙트럼

Fig. 2는 heptanoic acid 원액의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과이다. 이 스펙트럼에서 2500~3300 cm⁻¹의 넓은 영역은 OH stretching bond(ν(OH))이고, 2956 cm⁻¹은 알킬 그룹의 지방족 chain에 해당하는 CH₃ stretching bond(ν(CH₃))을 나타내고, 2930, 2860 cm⁻¹은 각각 비대칭과 대칭 CH₂ stretching bond(ν_a(CH₂), ν_s(CH₂))을 나타낸다. 그리고 carbonyl 그룹에 해당하는 1707 cm⁻¹은 C=O stretching bond(ν(C=O))를 의미한다.¹⁴⁾

Fig. 3은 sodium heptanoate 원액의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과로써 3000~3500의 O-H stretching bond(ν(O-H)), 2923, 2857 cm⁻¹의 비대칭 및 대칭 CH₂ stretching bond(ν_a(CH₂), ν_s(CH₂)), 1559 cm⁻¹의 강한 비대칭 CO₂ stretching bond(ν_a(-CO₂⁻)), 1445, 1420 cm⁻¹의 약한 대칭 -CO₂⁻ stretching bond(ν_s(-CO₂⁻))가 관찰된다. 여기에서 주목할 점은

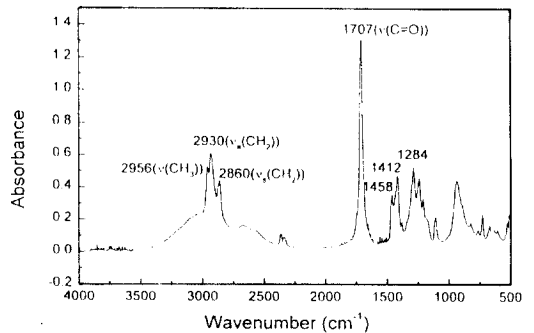


Fig. 2. FT-IR spectrum for heptanoic acid solution.

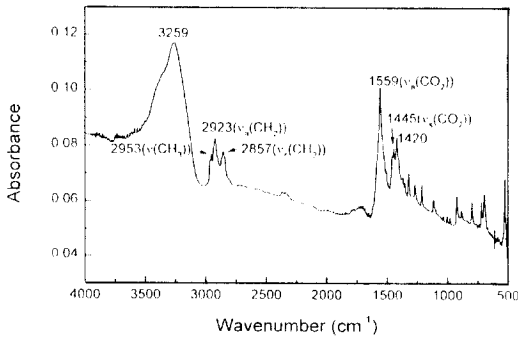


Fig. 3. FT-IR spectrum for sodium heptanoate solution.

heptanoic acid가 sodium과 결합하면서 acid 상태의 C=O stretching bond 위치가 1707 cm^{-1} 에서 salt 형성에 의해 1559 cm^{-1} 로 이동하였다는 점이다.

3.2 침지 시간에 따른 거동

침지 직후의 피막 형성이 가능한지를 확인하기 위하여 2% sodium heptanoate 용액에 철 박막을 30초간 침지한 후, 증류수 세척 후 FT-IR 스펙트럼을 분석하였지만 만족할 만한 peak이 검출되지 않았다. 그러나, 용액 중에 40분간 침지시킨 후, 증류수 세척, 건조 후의 FT-IR 스펙트럼에서는 미약하지만 약간의 peak이 관찰되고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 눈에 띄는 신축진동 모드는 wave number $2,966$ 과 $2,929\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피크이다. 이 피크는 전술한 바와 같이 sodium heptanoate의 알킬 그룹에 해당하는 지방족 CH_3 와 CH_2 의 stretching bond를 의미한다. 그러나, sodium heptanoate의 carbonyl 그룹의 CO_2^- bond에 해당하는 $1,400\sim 1,600\text{ cm}^{-1}$ 대의 피크는 명확하게 감지되지 않고 있다. 이로 미루어 볼 때, 철 박막 표면에 sodium heptanoate에 의한 부식억제 피막은 아직 초기상태로 완전하게 형성되지 않았음을 의미하며, 이는 흡착량이 작거나, 피막이 불완전하기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다.

그러나, 10시간 동안 침지한 경우는 Fig. 5와 같이 뚜렷한 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 즉, $2,960\text{ cm}^{-1}$ 과 $2,925\text{ cm}^{-1}$ 에서의 지방족 CH_3 와 CH_2 stretching bond의 강도가 현저하게 증가하여 뚜렷하게 감지

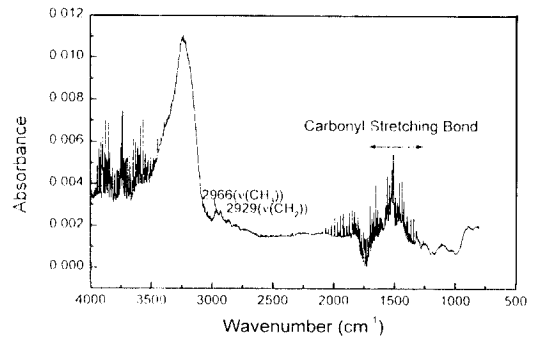


Fig. 5. FT-IR spectrum for the iron surface after 40 mins. immersion in 2.0% sodium heptanoate solution.

되고 있으며, 40분 침지한 경우에는 관찰이 어려웠던 $1,600\text{ cm}^{-1}\sim 1,400\text{ cm}^{-1}$ 대에서의 carbonyl stretching bond에 해당하는 peak가 $1600, 1559, 1521, 1436\text{ cm}^{-1}$ 에서 뚜렷이 관찰된다. 이 결과로 볼 때, 표면에 sodium heptanoate에 의한 피막이 확실하게 형성된 것을 확인할 수 있다. 그런데 여기에서 주목할 것은 sodium heptanoate에서는 관찰되지 않았던, 1600 과 1521 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 관찰된 점이다. 이에 따라 이들 새로운 peak가 철 표면에서의 부식억제 피막 형성과 깊은 관련이 있을 것으로 판단되어 iron (II) heptanoate를 제조, 분석하여 보았다.

Iron (II) heptanoate는 산화 방지를 위하여, 질소 분위기 중에서 FeCl_2 와 heptanoic acid를 반응시켜 제조하였으며, 그 반응식은 전술한 식 (1)과 같다. 제조된 노란색의 iron (II) heptanoate의 FT-IR 스펙트럼(transmittance)을 Fig. 6에 나타내었다. 미약하지만 2930 cm^{-1} 에서의 지방족 C-H stretch가 관찰되고 1600 cm^{-1} 에서의 강한 peak가 관찰된다. 이는 철 박막을 2% sodium heptanoate 용액에 10시간 동안 침지시킨 후의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과(Fig. 5)와도 정확히 일치한다.

이상의 실험 결과, 탄소강을 heptanoic acid sodium salt가 함유된 용액 중에 침지할 경우, 금속 표면에 소수성을 부여하는 지방족 C-H stretching bond($\nu(\text{C-H})$)만 약하게 관찰된다. 이는 앞서 검토한 바와 같이, 흡착량이 작거나, 피막이 불완전함을 의미한다. 그러나 침지 시간이 10시간 경과하

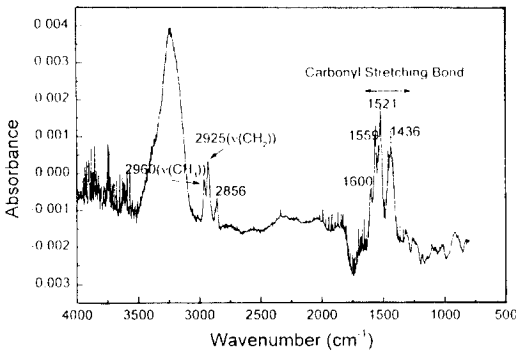


Fig. 5. FT-IR spectrum for the iron surface after 10 hrs. immersion in 2% sodium heptanoate solution.

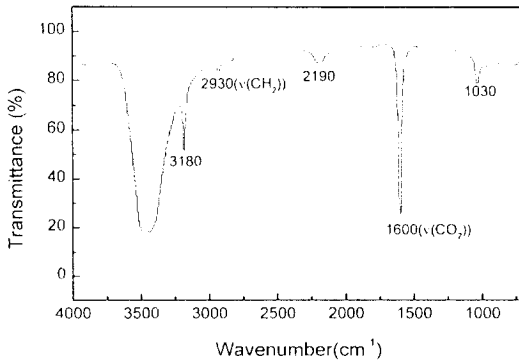


Fig. 6. FT-IR spectrum for reaction product of iron (II) heptanoate.

면, C-H stretching bond가 보다 강하게 감지되고, sodium heptanoate의 비대칭 $-CO_2^-$ stretching bond ($\nu_a(-CO_2^-)$)와 대칭 $-CO_2^-$ stretching bond ($\nu_s(-CO_2^-)$)에 해당하는 peak외에 1600 cm^{-1} 및 1521 cm^{-1} 에서 새로운 peak가 감지되고 있다. 이로 미루어 볼 때 sodium heptanoate의 단순 흡착이외에 어떤 화학 결합이 진행된 것을 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위한 iron (II) heptanoate의 FT-IR 스펙트럼 확인 결과 1600 cm^{-1} wave number에서 동일한 peak를 얻을 수 있었다. 그리고 그 세기는 약하지만 지방족 chain에 해당하는 peak도 관찰되어 금속 표면에서의 물질과 동일한 것으로 보이는 물질임을 확인할 수 있었다.

이와 같은 peak의 wave number 변화를 이론적

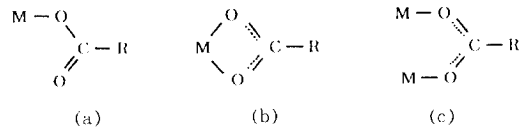


Fig. 7. Possible coordination of carboxylate ion to a metal.

- (a) unidentate complex
- (b) bidentate complex
- (c) bridging complex

으로 고찰해보면, carboxylate ion이 금속에 흡착할 때 가능한 흡착 모드는 Fig. 7의 3가지로 나타낼 수 있다.¹⁵⁾ (a)의 경우와 같이 unidentate complex를 형성하는 경우는 자유이온 상태의 C=O stretching bond($\nu(C=O)$)는 complex 상태의 비대칭 $-CO_2^-$ stretching bond($\nu_a(-CO_2^-)$)보다 커지고 자유이온 상태의 C-O stretching bond($\nu(C-O)$)는 complex 상태의 대칭 $-CO_2^-$ stretching bond ($\nu_s(-CO_2^-)$)보다 작아져 분리도가 자유이온(free ion) 때보다 unidentate complex에서 훨씬 커진다. 그러나 (b)의 구조와 같이, bidentate(chelate) complex를 형성하는 경우, 두 개의 CO stretching bond($\nu(CO)$)간의 분리되는 자유이온 때보다 작아진다. 끝으로 (c)의 구조와 같이 bridging complex를 형성하는 경우는 두 개의 CO stretching bond ($\nu(CO)$)들이 자유이온 값에 근접하게 된다.

이와 같이 이유로, sodium heptanoate가 철 표면에 위의 3가지 구조 중 한 형태로 흡착을 하여, Fig. 5 및 Fig. 6에서와 같이 iron heptanoate를 형성하면, C=O stretching bond($\nu(C=O)$)의 wave number 변화가 발생되며, 그 가능한 구조식은 Fig. 8의 (a) 혹은 (b)중의 한 형태를 취할 것으로 예상된다. 즉, 앞서 고찰한 바와 같이¹⁵⁾ (a)와 같은 unidentate를 형성할 경우에는 $\nu(C=O)$ 의 wave number가 보다 커지지만, (b)와 같은 bidentate (chelate) complex를 형성하여 공진(resonance)할 경우는 보다 작아질 것이다. 따라서, 실험실적 방법에 의해 (1) 식과 같은 화학 반응에 의해 제조한 iron (II) heptanoate의 FT-IR 스펙트럼은 wave number 1600 cm^{-1} 에서 강한 단일 peak를 보여주며, 자유이온 상태의 C=O stretching bond($\nu(C=O)$)의 wave number 1707 cm^{-1} 보다 작은 값을

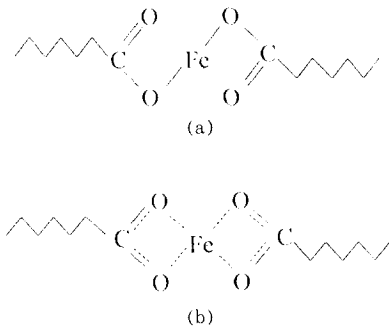


Fig. 8. Possible chemical structure for iron (II) heptanoate.

(a) unidentate complex (b) bidentate complex.

나타내므로, Fig. 8(b)와 같은 구조를 취하는 bidentate complex를 형성하는 것으로 판단된다. 이는 문헌상의 대부분의 carboxylate ion은 공명구조에 의해 $1650\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ 근처에서 강한 비대칭 stretching band가 나타나고, 약한 대칭 stretching band가 1400 cm^{-1} 에서 나타난다는 사실과도 일치한다.¹³⁾

이상을 종합해보면, sodium heptanoate에 침지된 철은 초기에는 단순 흡착상태로 존재하나 시간이 경과함에 따라 산화 반응에 따라 철 표면에서 용출된 철 이온과의 화학 반응에 의해 iron (II) heptanoate가 형성되어 보다 안정화된 부식억제 피막을 형성한다. 그리고 형성된 부식억제 피막은 iron (II) heptanoate와 sodium heptanoate가 혼합된 상태로 존재한다.

4. 결 론

Heptanoic acid sodium salt에 의한 탄소강의 부식억제 피막의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sodium heptanoate에 의한 철의 부식억제 피막의 형성은 초기에는 단순 흡착에 의해 형성되는 것으로 보이며, 지방족 chain에 의한 peak는 감지가 가능하나, carbonyl의 bond는 뚜렷하지 않다.

2. 10시간이 경과하면, 안정된 부식억제 피막이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 부식억제 피막

은 sodium heptanoate 및 sodium heptanoate와 철 표면과의 반응물인 iron (II) heptanoate가 혼합된 상태로 구성되어 있다.

3. 부식억제 피막의 일부를 형성하는 것으로 확인된 iron (II) heptanoate는 bidentate complex를 형성하는 것으로 판단된다.

후 기

본 연구논문의 일부는 한국가스공사의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다. 그리고 FT-IR 분석실험에 협조해 주신 포항공대 진동분광학 연구실 그리고 SK 캐미칼 중앙연구소 ACT팀께 감사드립니다.

References

1. A. D. Mercer, *5th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, p. 563, Italy (1983).
2. James K. Mowlem, Paul Van de Ven, "Comperison of Surface Coatings Formed from Carboxylic Acid based and Conventional Coolants in a Field-Test Study," SAF 960640 (1996).
3. S. Bistac, M. F. Vallat and J. Schultz, *Applied Spectroscopy*, **51**, 1823 (1997).
4. G. T. Hefter, N. A. North and S. H. Tan, *Corrosion*, **53**, 657 (1997).
5. P. Hersch, J. B. Hare, A. Robertson and M. Sutherland Sheila, *J. Appl. Chem.*, **11**, 246 (1961).
6. J. E. O. Mayne, *4th Eur. Symp. Corrn. Inhibitors.*, p. 1, Universita degli studi di Ferra, Ferrara (1975).
7. M. Brasher Dora, D. Reichenberg and A. D. Mercer, *Br. Corros. J.*, **3**, 14 (1968)
8. R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Organic Chemistry* 4th edition, p. 680, Allyn and Bacon, Inc., Newton (1983).
9. D. S. Won, Y. G. Kim, S. M. Lee, Y. T. Kho, H. J. Kim and Y. S. Park, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea*, **28**, 327 (1999).
10. George A. Salensky, Michael G. Cobb and Dennis S. Everhart, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 133 (1986).

11. R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44**, 310 (1966).
12. D. L. Allara and R. G. Nuzzo, *Langmuir*, **1**, 52 (1985).
13. Y. G. Kim, D. S. Won, H. S. Song, S. M. Lee, Y. T. Kho, I. H. Bang and J. Kim, *The 194th Meeting of the Electrochemical Society*, Abstract No. 320 (1998).
14. Robert M. Silverstein, G. Clayton Bassler and Terence C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3rd edition, p. 101, p. 118, John Wiley & Sons, Inc. New York (1974).
15. Nakamoto, *Infrared & Raman Spectra of Inorganic & Coordination Compounds*, p. 232, John Wiley & Sons, Inc. (1978).