

## Inhibitor 에 관한 研究

全南大學 化學科  
李 曙 水  
(1966. 11. 22. 受理)

### Studies on Corrosion Inhibitors

by Kae Soo Lee  
Dept of chem. Chonnam Univ.  
(Received November 22, 1966)

#### Abstract

This investigation is to make comparative evaluation of the corrosion inhibiting effects of quinoline, oxine and 7-nitroso 8-hydroxy quinoline (7NHQ)

In case of quinoline, and oxine, since the N atom in them functions as cation, the process involved is assumed to be cathode control. On the other hand 7-NHQ was found to form a stable chelate compound with  $Fe^{++}$  ion in acidic solution and shows as anode control predominantly. After plotting polarization curves, Tafel parameters were calculated in each solution involving the inhibitors, at the same time corrosion inhibiting effects were separately measured and compared from data of both corrosion current and analytical method.

#### 1. 緒 言

窒素를 갖는 環狀 化合物이 酸性에서의 軟鋼에 對한 防蝕效果가 있으며 methyl phenyl 및 Amino 基를 導入 함으로써 그 效果가 增大하여 감을 알수있다<sup>1)</sup> 著者는 Ligand 인 Oxine 과 7-NHQ 를 防蝕劑로 使用한 結果 Quinoline 보다 좋은 效果를 보았으며 7-NHQ 는 酸性에서  $Fe^{++}$  와 比較的 安定한 Chelate 化合物을 形成하여 90% 以上の 防蝕效果를 증을 알았다. 5-NHQ 는 Oxine 과 비슷한 效果밖에 주지 않았으며 Chelate 化合物도 形成 하지 않았다. 分極曲線을 Plot 함으로써 Quinoline 과 Oxine 은 Cathode Control 을 優勢하게 하는데 反하여 7-NHQ 는 Anode Control 을 優勢하게 함을 알 수 있었다.

#### 2. 實 驗

7-NHQ 의 合成: Alduan 氏 法<sup>2)</sup>에 따라 Oxine 15g 를 2M HCl 100cc 에 녹여 ice bath 에서 0~5° 로 維持하면서 1M  $NaNO_2$  250cc 를 30 分間에 걸쳐 加한 다음 一晝夜 放置한다. 生成物인 5-NHQ 와 7-NHQ 의 混合物을 잘 씻은 다음 이를 1M  $Na_2CO_3$  에 녹혀 다시 1M

$CH_3COOH$  에서 再沈澱 시킴으로써 溶解度가 더 큰 7-NHQ 를 分離한다. (PH 6.0) 이 操作을 3~4 회 되풀이 하던 filtrate 가  $Hg^{++}$  에 對해서 着色않게 된다. 母液을 減壓濃縮시켜 n-butyl alcohol 에서 再結晶 하였다.

抑制率의 測定: 軟鋼 DiN ST 35.29 (化學組成 % C=0.14 Si=0.20 Mn=0.40 PbS=0.05)를 50×25×2.5mm 로 切斷 研磨 脫脂한 다음 恒溫槽中的 鹽酸溶液 150cc 에 浸漬한 다음 所定時間 經過後 溶液中的 鐵을 Rhodanate 比色法으로 定量하여 다음 式에 依해서 抑制率을 計算했다.

$$\text{Inhibitor Efficiency (R)} = \frac{a-b}{a} \cdot 100$$

a: 防蝕劑를 넣지 않을 때의 腐蝕量

b: 防蝕劑를 넣었을 때의 腐蝕量

防蝕劑의 作用 機構를 考察하기 爲하여 分極曲線을 Plot 하였다.

#### 3. 實驗結果 및 考察

7-NHQ 는 酸濃도에 따라 一定한 抑制率을 가지나 Quinoline 과 Oxine 은 酸의 濃度の 增加에 따라

그 抑制率이 顯著하게 떨어진다. 그것은 鹽酸鹽의 解離度가 酸의 濃度の 增加에 따라 減少하여지며 (一)極面에 吸着膜을 形成하기 어려운 까닭이다<sup>3)</sup> 防蝕劑의 濃도에 對해서는 大略 15~20mM에서 Max. 抑制率을 나타내며 7-NHQ는 5mM 以上에서 若干 減少하는데

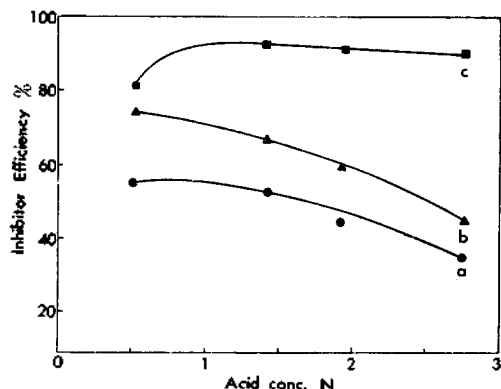


Fig I. Effect of acid conc on inhibitor eff. inhibitor conc. 5mM. acid HCl. 60°C. 2hrs  
a) Quinoline b) Oxine c) 7-NHQ

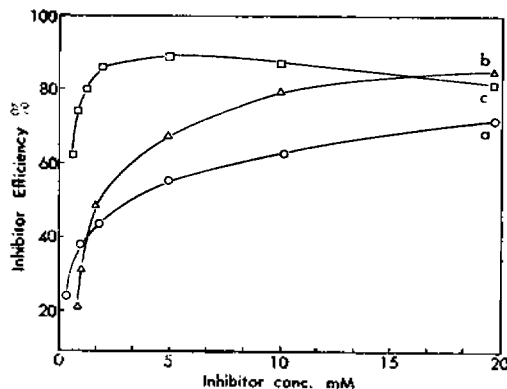


Fig II. Effect of inhibitor conc on inhibitor eff. 1.40HCl. 60°C. 2hrs  
a) quinoline b) oxine c) 7-NHQ

7-NHQ가 還元系에서 Azoxy 或은 Amine 型으로 變化하는 까닭이라고 생각할 수 있다. 7-Amino-8-hydroxy quinoline은 Oxine 보다는 좋으나 7-NHQ 보다는 떨어지는 抑制率을 나타냄을 알 수 있었다. 時間에 對해서는 大略 2時間 以上에서는 一定하며 酸洗滌의 操業에서도 大略 2~4時間은 所要된다.

軟鋼의 酸性溶液에서의 腐蝕은 Cathode Control을 받는 것으로써<sup>4)</sup> 一極 電位는 電流密度的 增加에 따라 指數 函數의 形式으로 增加한다.

Quinoline과 Oxine의 添加에 對하여 (一)極이 (十)極보다 많이 分極됨은 이와같은 物質들이 (一)極面에

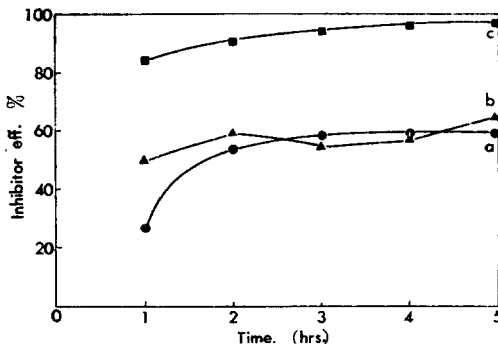


Fig III Effect of time on inhibitor eff. 1.40N HCl 60°C inhibitor conc. 5mM  
a) quinoline b) oxine c) 7NHQ

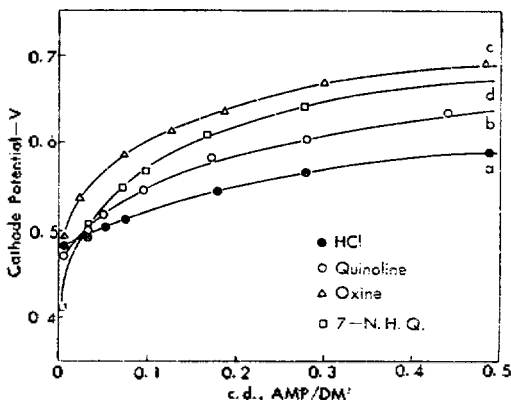


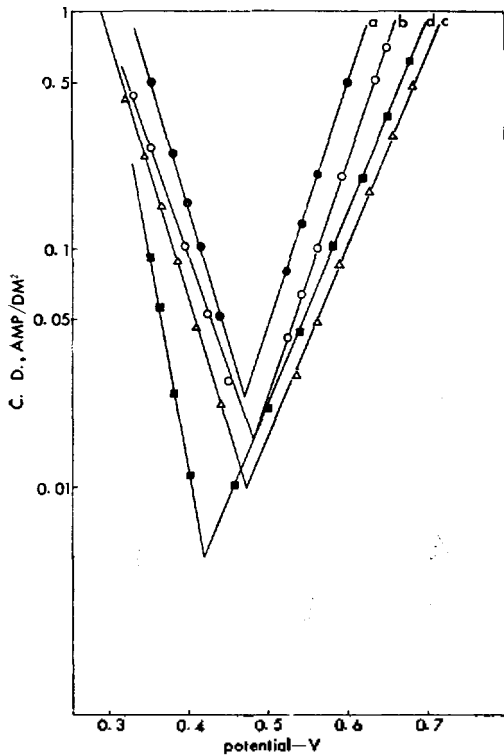
Fig IV Effect of inhibitor on cathode potential 1.40 N HCl. inhibitor conc. 5mM  
a) nil b) quinoline c) oxine d) 7-NHQ

吸着됨으로써 겉보기 表面積이 變化하는 까닭이다.

이와 같은 事實은 (一)極에서의 水素發生反應과 有關하며 反應速度를 決定하는 것은 水素 이온의 放電이기 때문에 Tafel Parameter를 求하여 文獻과 比較하였다 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中의 純鐵에서의 Tafel 直線 기울기 f 값은 0.12 이고 交換電流密度 i<sub>0</sub> 값은 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> 로 報告되어 있다<sup>5)6)</sup>

	Inhibitor			
	nil	Quindine	Oxine	7-NHQ
Slope b	9.13	0.1	0.11	0.34
Exchange c. d. i <sub>0</sub> A/cm <sup>2</sup> 10 <sup>-8</sup>	15	0.8	1	4
Transfer coefficient α	0.43	0.56	0.53	0.19

Table I Tafel parameters 1.40HCl. inhibitor conc. 5mM apparent surface area 3.38 cm<sup>2</sup> at 25°C



**Fig V** Effect of current density on anode & cathode potential 1.40N HCl inhibitor conc. 5mM  
 a) nil b) quinoline c) oxine d) 7-NHQ

	HCl	Quinoline	Oxine	7-NHQ
inor. A/cm <sup>2</sup>	$2.35 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$9.8 \times 10^{-5}$	$5.8 \times 10^{-5}$
Calc. Inhibitor Eff. (%)		43.5	54.8	78.2
found		43.8	58.5	84.4

**Table II** Inhibitor eff. from *icorr* conditions same as in Table I

7-NHQ 는 Fig V 에서와 같이 異例的으로 (+)極을 優勢하고 分極하는데 7-NHQ 가 (+)極에서 Fe<sup>++</sup> 이온과 Chelate 化合物을 生成함으로써 (+)極에서의 保護膜을 形成하는 까닭이라 볼 수 있다. 分極曲線에서 얻은 自然腐蝕電流 *icorr* 와 分析法에서 얻은 腐蝕量에서 各抑制率을 計算하여 比較한 結果 表 II 에서와 같이 一致함을 알 수 있다.

考 參 獻 文

- (1) F. H. Rhodes & W. E. Kuhr: *Ind. Eng. Chem* 21 1066 (1929)
- (2) J. A. Alduan, *Ph. D paper* (1961)
- (3) V. K. V Unni & T. L Rama Char: *Corrosion* 22 53 (1966)
- (4) N. Hackerman: *Corrosion* 18 332t (1962)
- (5) J. O'M Bockris, Editor: *Modern Aspects of Elec. Chem.* (1954)
- (6) A. Hickling & F. W. Salt: *Trans. Farad. Soc.* 36, 1226 (1940)