

Inhibitor 에 관한 研究 (II)

全南大學校 化學科

李 啓 水

(1966. 5. 14 접수)

Studies on the Corrosion Inhibitor (II)

by

Kae Soo Lee

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,

Chonnam National University

(Received May, 1966)

ABSTRACT

This investigation was made to evaluate the corrosion inhibiting effects of urotropine for mild steel in HCl.

- 1) Formaldehyde produced by the decomposition of urotropine also showed positive inhibiting effects.
- 2) In the presence of the ions, such as Cu^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , SO_3^- , SO_4^- , NO_2^- , NO_3^- , Cr_2O_7^- , the inhibiting capacity of the urotropine was decreased. Alkali and alkaline-earth metal ions had no effects but the halogen ions improved it.
- 3) From measurements of polarization curves, it was assumed that the anode reaction was more retarded by the urotropine and the halogen.

1. 結 言

窒素를 갖는 環狀化合物이 一般的으로 酸性 溶液中에서 軟鋼에 대해 防蝕效果를 나타낸은 이미 널리 알려진 事實이다¹⁾ 著者는 암모니아 工場에서 安價로 얻을 수 있는 urotropine 을 利用하여 化學裝置의 酸洗滌時의 防蝕效果를 研究하였다. 이때 銅(I, II) 鐵(IV) 이온 같은 酸化性 金屬 이온은 防蝕劑의 抑制效果를 顯著하게 底下시켰으며 金屬表面을 거칠게 했다. 銅이온은 어느 濃度 以上이면 還元되어 鋼材의 表面에 析出하여 심한 孔蝕의 原因이 되었다.²⁾ 알칼리 및 알칼리 土 金屬은 抑制效果에 별로 影響을 주지 않았다. 陰이온

에 대해서는 酸化性 및 還元性 이온은 全般的으로 抑制效果를 底下시켰으며 halide 이온은 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 의 順序로 相乘的 防蝕效果를 주며 urotropine 을 NaI 와 適當한 비로 混合 使用한다면 97% 以上の 좋은 抑制率을 나타냄을 알 수 있었다.

2. 實驗方法

urotropine 은 市販 一級 試藥을 使用하였으며 軟鋼은 Din (獨逸工業 規格)의 ST. 35.29 (化學組成 % C=0.14, Si=0.20, Mn=0.40 P & S=0.05)을 使用하였다. 試驗片을 $50 \times 25 \times 2.5\text{mm}$ 로 切斷하여 研磨 脫脂해서 썼다. 200cc beaker 에 所定量의 防蝕劑를 包含하

는 鹽酸溶液 150cc 를 取하여 恒溫槽 中에서 所定溫度 까지 加溫한 다음 試驗片을 浸漬한다. 이와 같이 하여 開放式으로 所定時間 維持시킨 다음 試驗片을 防蝕溶液과 溫 Alcohol 로 씻고 乾燥秤量하여 다음 式에 의해서 抑制率을 計算했다.

$$\text{Inhibitor efficiency} = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (\text{I. E})$$

a: 防蝕劑를 넣었었을 때의 腐蝕量.

b: 防蝕劑를 넣었을 때의 腐蝕量

防蝕劑의 作用機構을 考察하기 爲하여 Fig. 1의 裝置를 使用하여 分極曲線을 測定하였다.

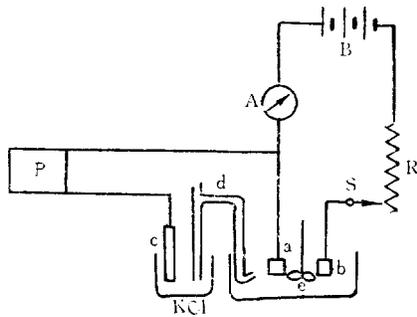


Fig. 1. Schematic sketch for the measurement of Current-Potential Curve

- a. test specimen
- b. auxiliary Pt electrode
- c. S. C. E.
- d. salt bridge
- e. stirrer
- A. ammeter
- B. D. C supply (110v)
- S. dial switch
- R. resistance
- P. potentiometer

即 試料板을 emery 研磨 脫脂한 다음 銅線에 連結하고 電極面積이 2.5~3.0 cm² 되게끔 一定한 表面積을 계외하고 側面裏面 및 上部를 全部 Paraffin 으로 被覆한다. dial switch 에 의해서 電流密度를 段階的으로 가능한 迅速히 增加시키면서 + 혹은 - 分極 電流 曲線을 얻는다.

3. 實驗 結果 및 考察

Fig. 2 에서와 같이 urotropine 은 90%까지의 抑制率을 나타내며 20 mM 以上の 濃度에서는 抑制率 向上은

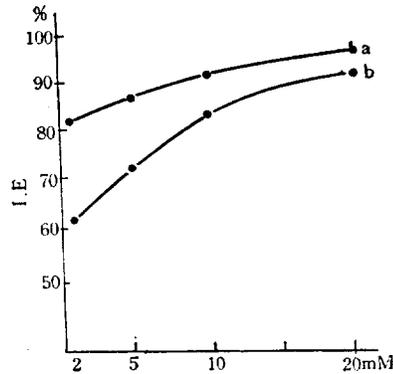


Fig. 2. Effect of urotropine (a) and formaldehyde (b) Conc. on inhibitor eff, 5% HCl, 60°C, 2hrs

TABLE 1. EFFECT OF METALLIC IONS ON INHIBITOR EFF. 2mM UROTROPINE, 5% HCl, 60°C, 2hrs

Salts	Conc. mM	I. E.
CuCl ₂	10	68.9
	100	—
CuCl	10	70.3
	100	—
FeCl ₃	10	80.1
	100	32.3
FeCl ₂	10	88.2
	100	87.9
ZnCl ₂	10	84.8
	100	85.9
CoCl ₂	10	88.0
	100	85.3
MgCl ₂	10	86.0
	100	85.2

TABLE 2. EFFECT OF ANIONS INHIBITOR EFF. 2mM UROTROPINE, 5% HCl, 60°C, 2hrs

anions	Conc. mM	I. E.
CN ⁻	10	83.6
	100	90.6
CNS ⁻	10	88.5
	100	89.8
PO ₄ ⁼	10	83.7
	100	83.3
B ₄ O ₇ ⁼	10	85.4
	100	87.5
SO ₃ ⁼ , SO ₄ ⁼ , NO ₂ ⁻	10	—
NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ⁼		

별로 볼 수 없다. urotropine 의 酸에 의한 分解生成物은 ammonia 와 formaldehyde 혹은 methyl amine 과 二酸化炭素라고 한다.⁴⁾ 그러므로 formaldehyde 에 의한 抑制率을 檢討하였다. 같은 濃度에 대하여 比較해 본 結果 81% 까지의 抑制率을 나타내며 urotropine 보다 若干 떨러지나 거의 비슷한 값을 나타냈다.

urotropine 의 腐蝕抑制作用에 對한 各種 金屬이온의 影響을 檢討한 結果 알칼리 및 알칼리土金屬은 濃度를 相當한 程度로 높여도 抑制效果의 減少를 볼 수 없었으며 銅 鐵等 酸化性 金屬이온은 濃度의 增加에 따라 抑制效果는 顯著하게 底下되며 銅이온에서는 材質의 表面을 相當히 거칠게 하였으며 10 mM 以上에서는 銅의 析出과 同時에 甚한 點蝕을 觀察할 수 있었다. 그러나 銅이온이 2 mM 以下이면 銅이온에 의한 影響은 거의 없어지며 urotropine 單獨에와 같아졌다.

陰이온에 對해서도 表 I 에서와 같이 CN^- , CNS^- , PO_4^{3-} 및 $B_2O_3^{2-}$ 등은 抑制效果를 底下시키지 않았으나 中性 및 鹽基性에서 防蝕作用을 하는 PO_4^{3-} 및 $B_2O_3^{2-}$ 는 酸性에서 좋은 效果는 주지 못했다. 還元性인 SO_3^{2-} 및 NO_2^- 는 中性 및 鹽基性에서 防蝕效果를 가지나 酸性에서는 底下되었으며 PH 7~8 에서 좋은 passivator 인 $Cr_2O_7^{2-}$ 도 抑制效果를 底下시켰다.

TABLE 3. EFFECT OF ACID AND INHIBITOR CONC. ON CORROSION RATE (mg/cm²/hr) 60°C, 2HRS.

acid \ m.M. u	rate	2	5	10	20
1% HCl	1.2	1.0	0.7	0.6	
5% "	1.3	1.0	0.7	0.6	
10% "	2.1	1.4	1.0	0.9	
5% H ₂ SO ₄	1.5	1.3	1.0	0.9	
10% "	1.6	1.5	2.6	2.9	
20% "	1.7	1.5	1.4	2.0	

化學裝置의 酸洗滌時 酸의 選擇에 對해서 考察하였다. scale 除去는 酸度에 依存됨으로 같은 酸度에서 材質의 損失을 表 I 에 表示하였다. 一般적으로 黃酸은 鹽酸에 比해서 많은 腐蝕을 가져오고 있음을 알 수 있는데 SO_3^{2-} 는 表 2 에서 보는 바와 같이 抑制率을 底下시키고 있다. N. Hackerman 은 Br^- 나 I^- 가 界面과 防蝕劑 分子와의 架橋를 形成한다고 했다.⁵⁾ 各 halogen 을 比較해 본 結果 $I > Br > Cl > F$ 의 順으로 相乘效果가 있었으며 urotropine 과 I^- 를 適切하게 混合함으로써 96~97%의 抑制率을 나타냄을 알 수 있다.

TABLE 4. INHIBITOR EFF OF HALIDE

HALIDE C 20mM, 20% H₂SO₄, 60°C, 2hrs

halide	NaF	NaCl	NaBr	NaI
I. E	2.7	41.2	69.6	97.3

TABLE 5. EFFECT OF IODIDE CONC. ON INHIBITOR EFF

5% HCl 60°C, 2hrs.

Hal Conc. mM	10	20	50	100
I. E	89.5	90.0	91.5	92.2

TABLE 6. EFFECT OF IODIDE AND UROTROPINE CONC. ON INHIBITOR EFF. 5% HCl, 60°C, 2hrs.

mM urotropine \ mM NaI	10	20	50	100
2	95.2	95.4	95.6	95.8
5	95.4	95.7	96.0	96.4
10	95.8	96.2	96.5	96.9
20	96.6	96.4	97.0	97.2

分極曲線

urotropine 은 + - 兩側으로 多少 分極이 일어남으로써 腐蝕試驗의 結果를 立證해 주고 있으며 formaldehyde 는 + 極은 顯著하게 分極되나 - 極은 거의 分極 않됨으로써 交點(自然電極電位 및 自然腐蝕電流)은 若干적만 左側으로 移行하고 있을 뿐이며 따라서 urotropine 을 따르지 못하고 있다. halide 를 添加함에 따라

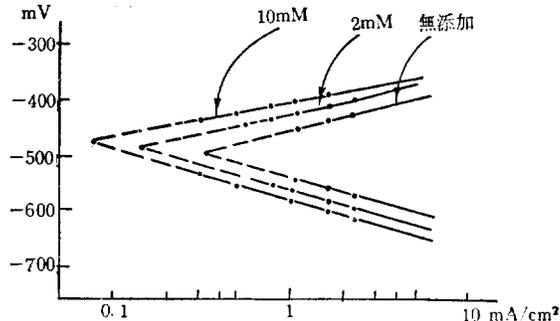


Fig 3. polarization curves by addition of urotropine 5% HCl, 23°C vs S. C. E

+極이 더욱 優勢하게 分極되며 傾斜도 urotropine 보다 완만하여 交點도 많이 左側으로 옮겨 가고 있음을 알 수 있다.

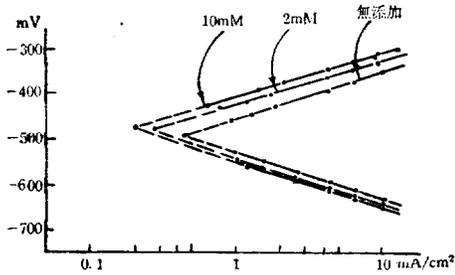


Fig 4. polarization Curves by addition of formaldehyde 5% HCl, 23°C vs S. C. E

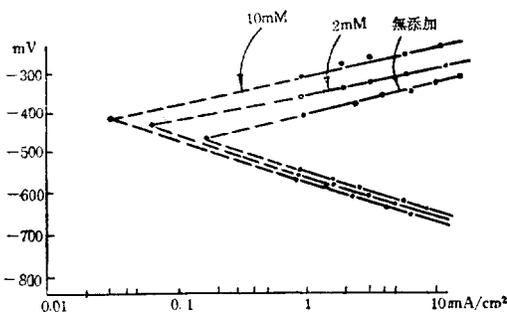


Fig 5. polarization Curves by addition of iodide 2mM. urotropine 5% HCl 23°C vs S. C. E

4. 總 括

以上の 實驗結果에서 다음과 같은 事實들을 알 수 있었다.

1. urotropine 의 分解에서 生成되는 formaldehyde 도 腐蝕抑制效果를 갖는다.
2. 銅 및 鐵같은 酸化性 金屬이온은 抑制率을 底下시킨다. 陰이온에서는 酸化性 및 還元性을 莫論하고 抑制率을 底下시켰으며 酸性에서는 不働態 形成 같은 것은 볼 수 없었다.
3. halide 이온은 I>Br>Cl>F의 順序로 抑制作用에 相乘效果를 준다.
4. 分極曲線을 測定함으로써 一般的으로 窒素를 갖는 環狀化合物이 一極 Control 을 優勢하게 하는데 反해서 urotropine 이 + - 兩極으로 거의 同量 分極된 은 urotropine 이 酸性에서 formaldehyde 로 分解하는 까닭이라 볼 수있다. halide 가 +極을 많이 分極시키는 +極에서 halide film 이 形成되는 까닭이며 따라서 腐蝕電流를 減少시켜 腐蝕量 測定結果를 立證해 주고 있다. 끝으로 本實驗을 하는데 많은 協調를 해주신 湖南肥料會社 當局에 感謝드리며 아울러 同實驗室의 林鍾根君의 協力에 깊은 謝意를 表하는 바이다.

參 考 文 獻

- 1) F.H. Rhodes and W. E. Kahn, *Ind. Eng. Chem*, 21, 1066 (1929)
- 2) Tsutomu Yoshino and Coworkers, *Corrosion Eng*, 12, 514 (1963)
- 3) H. C. Gatos, *Corrosion*, 12, 322t (1956)
- 4) E. H. Rodd, *Chem. of Carbon Comps*, 1, 4949
- 5) N. Hackerman, *Corrosion*, 18, 332t (1962)