

## 친환경 유기화합물(NaDDC)에 의한 90Cu10NiFe합금의 부식억제 연구

Studies on Corrosion inhibition of 90Cu10NiFe Alloy by Eco-Friendly Organic Compound ; Sodium Diethyl Dithio Carbamate(NaDDC)

정길봉\*  
Gil-Bong Jung

김두한\*  
Doo-Han Kim

이성도\*  
Sung-Do Lee

### Abstract

The improved properties of corrosion for 90Cu10NiFe alloy in natural seawater were explained by sodium diethyl dithio carbamate(NaDDC), namely organic compound, which is reagent for heavy metal extractions of waste water. The efficiency of NaDDC as corrosion inhibitor for 90Cu10NiFe alloy has been investigated in seawater after immersion in various concentrations of NaDDC solutions for 12~36hrs at pH 8.2 by weight loss test and electrochemical techniques including potentiodynamic polarization and SEM-EDS measurements.

The results showed that the corrosion resistance of 90Cu10NiFe alloy improves with the increasing concentration of NaDDC but it did not improve with increasing time any more, so the highest inhibition efficiency was 93% at 100mg/L, 36hrs. The results obtained from weight losses and corrosion rates in polarization curve measurements were in good agreement. Therefore, it showed that NaDDC is a good inhibitor for copper corrosion of 90Cu10NiFe alloy.

Keywords : Corrosion Inhibitor, Chemisorption, Sodium Diethyl Dithio Carbamate, Inhibition Efficiency

### 1. 서론

Cu-Ni합금은 우수한 열전도도, 기계가공성과 내식성을 가진 소재로 해수에 직접적으로 노출되는 해상용 배관부품으로 널리 사용되고 있다. 해수에 대한 내식성은 자연적으로 형성되는 표면에 얇고 강한  $\text{Cu}_2\text{O}$ 에

의해 보호받지만, 해수에 녹아 있는 염소이온( $\text{Cl}^-$ )과 황산이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )이 존재하는 한 영구적으로 보호받지는 못한다.

일반적으로 Cu합금은 해수와 같은  $\text{Cl}^-$ 이온매질에서는 일차적으로  $\text{CuCl}$ 피막이 생성되나, 이는 Cu표면의 부식을 막아주는 효과가 충분하지 못하며  $\text{Cl}^-$ 이온 증가에 따라 부식속도가 증가하는 것으로 알려져 있다<sup>[1,2]</sup>.

다년간 연구<sup>[3~5]</sup>에 의해 Cu합금은 CuNiFe합금으로 개량<sup>[6,7]</sup>되었으나, 해수에 녹아 있는 염분(Salinity), 용존 산소량(Dissolved Oxygen), 유기염소, 유속(Sea Velocity),

† 2011년 6월 30일 접수~2011년 10월 21일 게재승인

\* 국방기술품질원(DTaQ)

책임저자 : 정길봉(dqaajgb@korea.com)

생물의 활동도(Biological Activity) 그리고 온도 변화 등 다양한 환경변화에 의해 부식이 촉진된다<sup>[8]</sup>고 지적하고 있다. 특히, 해수중에는 3.3~3.5%의 염류(NaCl, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> 등)를 포함하고 있어 이로 말미암아 Cl<sup>-</sup>이온이 부식에 미치는 영향이 매우 크다. 또한, 해양식물들이 광합성을 하기 때문에 CO<sub>2</sub>를 소비함에 따라 그 활동도에 따라 pH가 8.0~8.2로 바뀌게 되거나, 해양 유기물들이 부착되어 성장(Biofouling)하면서 떨어져 나가거나, 유기물이 내놓는 부산물에 의해 국부부식을 촉진시키게 된다<sup>[9]</sup>.

최근의 Cu에 대한 부식억제제에 관한 연구로는 아민류, 벤조트리아졸(BTA : Benzotriazole)과 같은 흡착 방법에 대한 연구<sup>[10,11]</sup>가 활발하였으나, 최근에 환경규제가 강화되면서 BTA의 독성이 문제가 되면서 친환경적인 유기화합물로 대체되고 있다. 이중 염소이온 매질에서의 부식억제 연구가 활발히 진행되어 N, S를 포함하는 유기화합물이 구리의 부식억제에 뛰어난 효과가 있는 것으로 보고<sup>[12]</sup>된 바 있다.

따라서, 이러한 Cu-Ni합금의 내식성을 개선하기 위해 모재 금속의 최소한의 용해를 허용하면서 모재와 화합물 형성이나 흡착을 통한 부식억제를 연구검토하게 되었다.

NaDDC의 최초사용은 1950년 Sedivec와 Vasak<sup>[13]</sup>이 중금속이 포함된 폐수의 침전용 시약으로 처음 사용하였으며, 금속의 양이온에 따라 안정성이 결정됨을 언급하였다. 이후 많은 연구에 의해 밝혀진 부식억제제의 공통점은 N나 S를 포함하는 유기화합물로 금속에 흡착될 때 S나 N원자를 통해 Cu금속에 흡착된다고 보고<sup>[14]</sup>하고 있다.

따라서, 해상용 소화주관에 사용되는 90Cu10NiFe합금에 부식억제제인 NaDDC를 처리농도와 처리시간을 다르게 적용하여, SEM-EDS(Scanning Electron Microscope Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 사용하여 표면의 반응생성물과 미세조직을 분석하고, 분극시험(Polarization Test)을 통해 부식억제효율을 측정하였으며, 또한 해수에서 504시간동안 침지하여 내식성을 직접적으로 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 가. 시편제작

본 실험에 사용된 시편은 Table 1에 나타난 바와 같

이 JIS H-3300의 90Cu10NiFe합금인 Ø250mm 튜브를 잘라 Ø20mm, 두께 2mm판을 만들어 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of 90Cu10NiFe alloy(wt %)

component	Cu	Ni	Fe	Mn	Zn	P	S
content	87.62	10.89	1.2	1.0	0.3	0.009	0.003

상기의 소재를 샌드페이퍼로 400, 800, 1200 및 2000등급까지 기계적인 연마를 한 후, 산화 알루미늄 분말로 마무리 표면연마를 하였고, 표면의 불순물제거를 위해 증류수에 담근 후, 초음파세척장치를 이용하여 아세톤으로 세척하였다.

준비된 시편은 NaDDC농도를 50mg/L, 100mg/L, 150mg/L로 달리하여 각 농도에 대해 12, 24, 36시간동안 침지하였다. 이때 처리온도는 23±3℃로 일정하게 유지하였다. 또한, 용액의 pH조절을 위해 가성소다(NaOH)를 첨가하면서 pH8~9를 유지시켰다. 이는 Fig. 1의 Cu의 pH-전위도<sup>[15]</sup>에 나타난 바와 같이 Cu의 부식이 일어나는 pH 7이하와 10이상을 피하고자 하였다.

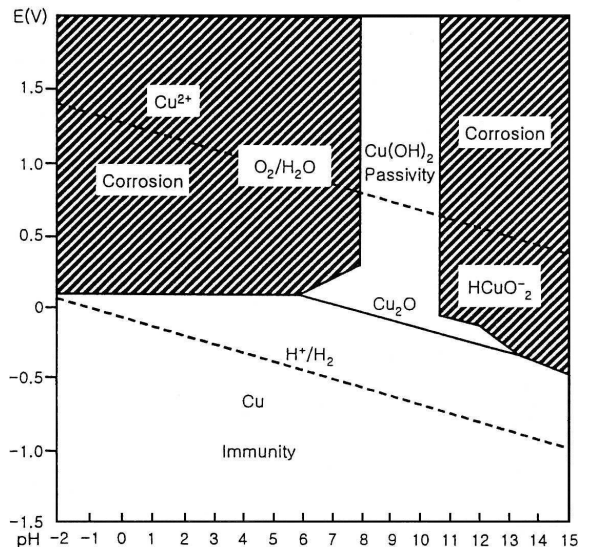


Fig. 1. Cu-pH potential diagram

90Cu10NiFe합금에 대한 NaDDC의 부식억제효과는 NaDDC처리시편과 미처리된 시편을 해수(pH = 8.2)에 24, 48, 72, 144, 504시간까지 침지후 중량변화(Weight Loss Test)와 부식속도(Corrosion Rate)를 측정하였고, 분

극시험(Polarization Test)을 통한 부식전류밀도(Corrosion Current Density ;  $i_{corr}$ )를 측정하여 부식억제효율을 계산하였다. 또한, 주사전자현미경 분석(SEM-EDS)을 실시하여 표면 반응생성물을 분석하여 흡착생성에 대한 간접적인 이론을 추론하였다.

나. 분극실험

분극실험은 음극의 환원반응( $M+e^- = M^-$ )과 양극의 산화반응( $M = M^++e^-$ )이 만나는 점의 부식전류를 측정하여 부식전류밀도를 계산하는데, 90Cu10NiFe합금이 작동전극(Work Electrode)으로 양극이 되며, 백금전극은 상대전극(Counter Electrode)으로 음극이 된다. 이때 기준전극으로는 포화칼로멜전극(SCE : Saturated Calomel Electrode)을 사용하였다. Fig. 2에 전형적인 3상 전극(Three-Electrode Cell) 분극실험 장치를 나타내었다.

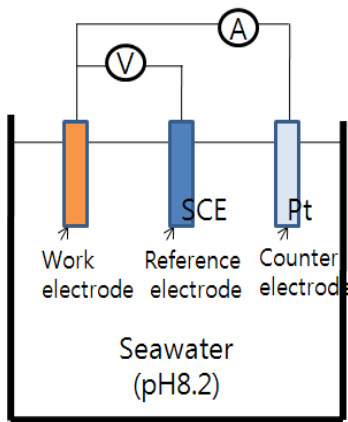


Fig. 2. Three electrode cell for Polarization test of 90CuNi10Fe alloy at pH 8.2 seawater

시편은 대기와 노출된 상태(O.C.P : Open Circuit Potential)를 유지하였으며, 전해욕조는 온도조절이 가능한 욕조로 23±3℃를 유지한 상태에서 수행하였다.

다. 부식억제효율 측정

해수에 504시간 까지 침지후 NaDDC의 사용농도와 처리시간에 따른 부식억제효과를 알아보기 위해 무게를 평량하여 중량감소율(Weight Loss : %)과 부식속도(CR : Corrosion Rate)를 식 (1)과 (2)에 의해 계산하였고, 부식억제효율(Inhibition Efficiency; IE%)<sup>[6]</sup>은 분극실험을 통해 얻어진 부식전류밀도를 식 (3)에 의거 계산하였다.

$$\text{Weight Loss}(\%) = (W_i - W_o) / W_i \times 100 \quad (1)$$

$$\text{CR}(\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}) = W_i - W_o / A \cdot T \quad (2)$$

$$\text{IE}(\%) = (i_{\text{corr}}^o - i_{\text{corr}}) / i_{\text{corr}}^o \times 100 \quad (3)$$

여기서,  $W_i$ 는 침지전 무게,  $W_o$ 는 침지후 무게, A는 시편 표면적, 그리고 T는 시간이며,  $i_{\text{corr}}^o$ 는 NaDDC에 침지하지 않는 시편의 부식전류 밀도,  $i_{\text{corr}}$ 는 NaDDC에 침지한 시편의 부식전류 밀도이다. 이때 표면적은 7.18cm<sup>2</sup>로 동일하게 적용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

가. 중량변화

90Cu10NiFe합금에 대해 농도에 따른 NaDDC처리후 시편을 해수에 침지후 24, 48, 72, 144, 504시간마다 꺼낸 후 건조하여 중량을 측정하였으며, 그 결과를 정리하여 Fig. 3에 나타내었다.

전반적으로 시간이 경과함에 따라 중량감소율은 증가하였고, 144시간 까지는 NaDDC에 침지를 하지 않은 시편이 NaDDC에 침지한 시편보다 중량감소율이 작게 나타났는데, 이는 NaDDC에 처리하지 않은 시편의 표면에 나타난 부식에 강한 Cu<sub>2</sub>O피막생성에 기인한 것으로 사료되나, NaDDC에 침지한 시편에서는 Cu<sub>2</sub>O피막생성이 거의 일어나지 않았으며, 농도에 따른 중량감소율도 거의 무시할 정도로 미미하였다.

하지만, 504시간이 경과하였을 때 NaDDC에 침지한 모든 시편은 중량감소율이 서서히 증가하였으나, NaDDC에 침지를 하지 않은 시편은 중량감소율이 크게 증가 하였는데 이는 침지시간 증가에 따라 Cu<sub>2</sub>O피막이 더 이상 보호피막기능을 하지 못하고, Cl<sup>-</sup>이온의 표면 흡착과 CuCl<sub>2</sub>생성에 의해 부식전류밀도가 증가함에 따라 중량감소율이 증가하는 것으로 사료<sup>[7]</sup>된다. 결과적으로 농도대비 침지시간이 긴 시편일수록 중량감소율이 작게 나타났으며, 100mg/L, 36hrs에서 양호한 결과를 보였다.

나. 부식속도 및 부식억제효율 측정

Fig. 4는 90Cu10NiFe합금의 NaDDC처리이후에 해수에 침지후 부식속도의 변화를 식 (2)에 의해 계산하여 나타내었다.

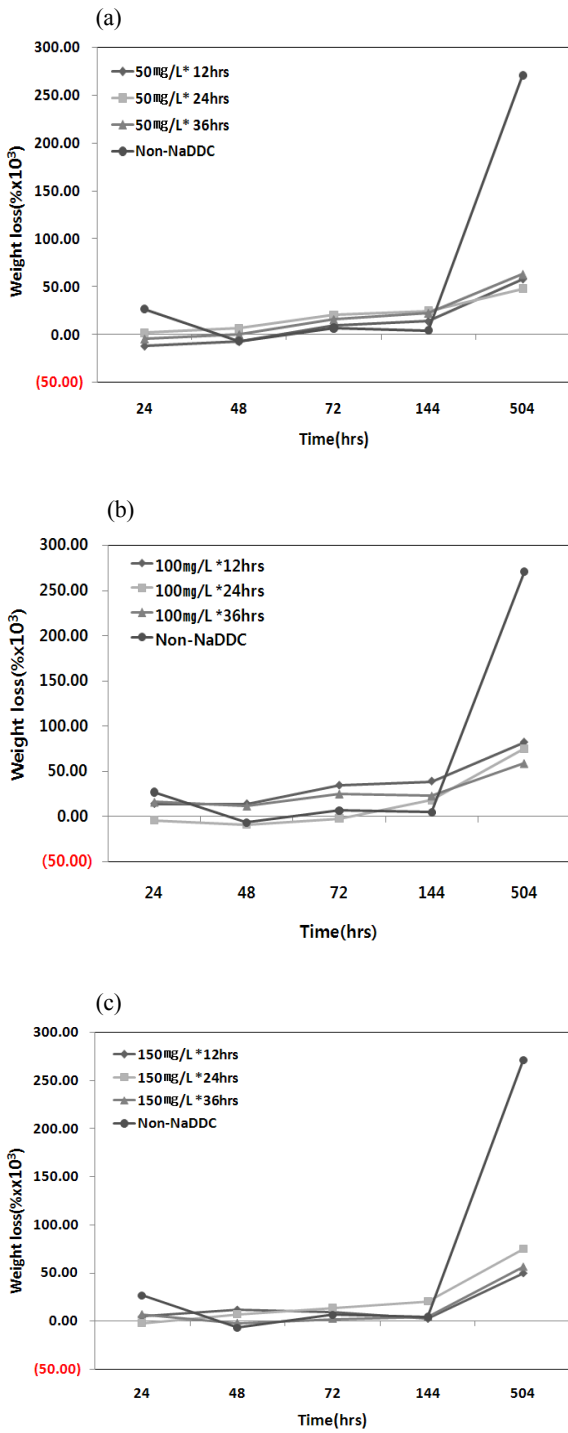


Fig. 3. Weight loss measurements of 90Cu10NiFe alloy with the various concentration of NaDDC in seawater (a) 50mg/L, (b) 100mg/L, (c) 150mg/L

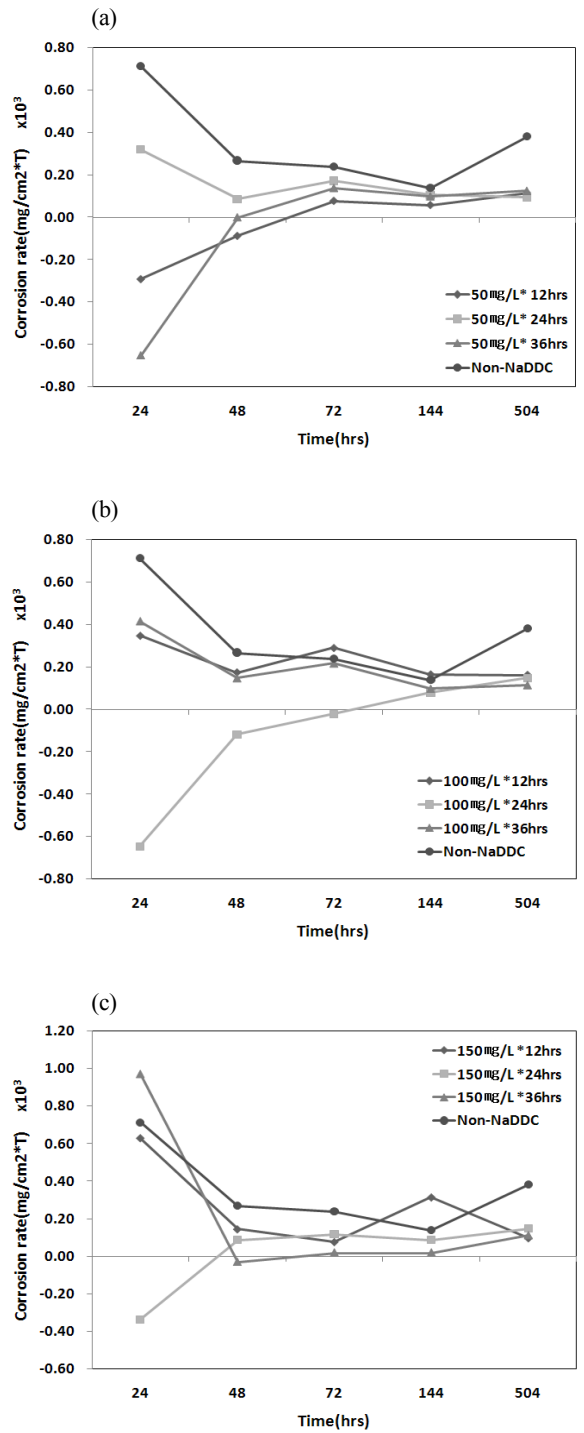
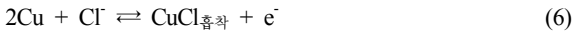
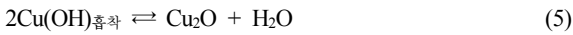
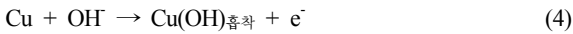


Fig. 4. Corrosion rate of 90Cu10NiFe alloy with the various concentration of NaDDC in seawater (a) 50mg/L, (b) 100mg/L, (c) 150mg/L

NaDDC에 침지하지 않은 시편은 침지초기에는 부식 속도가 높게 나타났으나, 시편 표면에 생성된 Cu<sub>2</sub>O 피막에 의해 부식속도가 점차 감소하였으며, 144시간 이후에는 다시 증가하는 반면에, NaDDC에 침지한 시편은 농도와 시간경과에 따라 부식속도의 차이는 다소 있으나, 오차범위내에서 거의 무시할 정도이며, 144시간 이후 504시간경과 시에는 부식속도가 거의 증가하지 않았다.

여기서, NaDDC에 침지하지 않은 시편은 식 (4)~(7)의 해수에서의 Cu원자의 반응으로 설명할 수 있다. 침지 24시간 까지는 식 (4)에 의해 부식전류밀도가 증가하여 부식속도가 증가하나, 식 (5)의 의해 생성된 Cu<sub>2</sub>O 피막에 의해 부식속도는 감소된다. 하지만, 144시간 이후의 더욱 시간이 경과함에 따라 식 (6)의 Cl<sup>-</sup>에 의해 다시 부식전류밀도가 증가하여 부식속도도 증가하며, 식 (7)에 의해 가속화 되는 것으로 사료된다.



이상의 실험에서, NaDDC에 침지한 시편중 504시간 경과후에 부식속도측면에서 가장 양호한 시편은 100 mg/L, 36hrs이었다.

Table 2에 90Cu10NiFe합금의 NaDDC의 농도별 침지 시간에 따른 분극실험 결과를 나타내었다. NaDDC의 처리농도중 100mg/L, 36hrs에서 부식전류밀도가 1.221 × 10<sup>-9</sup> I/Acm<sup>2</sup>로 가장 작아 내식성이 우수한 것으로 나타났다.

또한, 식 (3)에 의해 부식억제효율을 계산하여 나타내었는데, NaDDC농도 100mg/L, 36hrs에서 93.33%로 가장 높게 나타났으며, 150mg/L에서는 침지시간이 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타났다. 따라서, NaDDC의 농도가 150mg/L를 초과할 경우 부식억제 효과가 다소 떨어지는 것으로 판단된다.

이는 Cu대비 DDC의 농도가 높으면 Cu:DDC의 비율이 1:1 Complex에서 1:2 complex로 되면 DDC 음이온이 soluble상태에서 insoluble상태로 되어 Cu를 구속하지 못한다는 보고<sup>[18]</sup>와 일치한다.

Table 2. Inhibition efficiencies of NaDDC in seawater (pH = 8.2) for the various treated 90Cu10NiFe alloy

concentration (mg/L)	Time (hrs)	Polarization potential (V)	Corrosion current density (I/Acm <sup>-2</sup> )	IE (%)
50	12	-0.361	7.935×10 <sup>-9</sup>	56.67
	24	-0.278	5.799×10 <sup>-9</sup>	68.33
	36	-0.289	1.526×10 <sup>-9</sup>	91.67
100	12	-0.257	5.493×10 <sup>-9</sup>	70.00
	24	-0.282	3.357×10 <sup>-9</sup>	81.67
	36	-0.286	1.221×10 <sup>-9</sup>	93.33
150	12	-0.267	3.052×10 <sup>-9</sup>	83.33
	24	-0.271	1.465×10 <sup>-8</sup>	20.00
	36	-0.494	1.221×10 <sup>-8</sup>	33.33

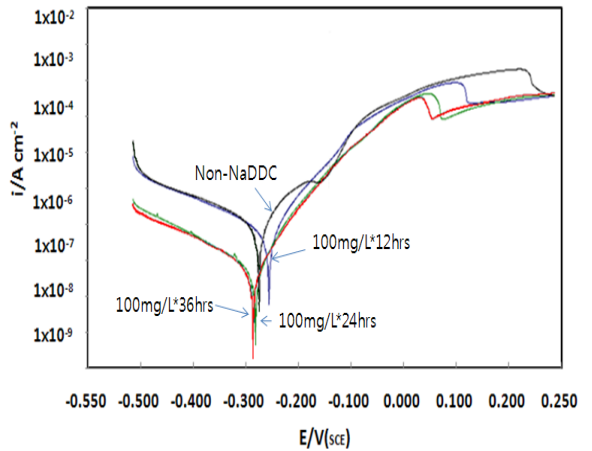


Fig. 5. Polarization curves for 90Cu10NiFe electrodes with different concentration of NaDDC in seawater at 20°C, pH8.2.

결과적으로, NaDDC에 침지한 시편이 NaDDC에 침지하지 않은 시편보다 부식억제효과가 우수함을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에는 90Cu10NiFe합금의 NaDDC의 농도별 처

리시간에 따른 중량감소 및 부식속도 측정결과중 NaDDC미처리보다 양호한 결과를 나타낸 NaDDC 100 mg/L에 대해 처리시간에 따른 분극저항(Polarization Resistance) 곡선을 나타내었다.

해수에서의 침지시간에 따른 중량감소와 부식속도를 비교해볼 때 NaDDC 농도 100mg/L, 36hrs에서 침지한 시편의 부식전류밀도가 가장 작아 내식성이 우수한 것으로 나타났다.

다. 표면층 관찰

NaDDC처리된 90Cu10NiFe합금의 표면을 SEM과 XRD로 관찰하여 Fig. 6에 나타내었는데, 육안으로 보아도 적갈색의 표면피막층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. XRD로 NaDDC에 침지전의 표면상태(a)와 비교해보면 침지전에는 Cu, Ni 그리고 Fe의 결정피크만 보였으나, 침지 후(b)에는 Cu, Ni, Fe외에 S, O, C의 성분이 나타났다. 특히, 유기물 원소 S의 피크가 크게 관찰되었다.

이는 NaDDC가 Cu표면에 흡착되었음을 보여주는 것으로 1985년에 Bhaskar Raju와 Khangaonkar<sup>[19]</sup>가 Cu표면에서의 NaDDC정량분석을 통해 NaDDC의 음이온이 Cu<sup>2+</sup>이온에 우선적으로 흡착되어 Cu-complex를 형성한다고 추론한 결과와 일치하는 것으로 사료된다.

이후 연구에 의해 이러한 Cu-complex는 유기화합물에 포함된 N, S에 의해 화학적 흡착(Chemisorption)을 하는 것으로 보고<sup>[20]</sup>된 바 있다. 특히, 방향족 원소인 N, S는 Cu<sup>2+</sup>나, Fe<sup>2+</sup>의 금속 양이온을 흡착시키는 고풍 역할을 하는 것으로 이는 Cu<sup>2+</sup>의 빈 d궤도에 S나 N원자를 공유하는 π결합<sup>[21]</sup>을 함으로써 부식환경에 놓여진 Cu원자를 보호하는 것으로 여겨진다.

Fig. 7과 8<sup>[22]</sup>에 DDC음이온이 S원자를 통해 4개의 Cu원자와 결합하여 Cu-Complex를 형성하는 모형을 나타내었다.

이상의 결과를 종합해볼 때 90Cu10NiFe합금은 NaDDC용액에서 전기화학적 반응이 없이 DDC음이온의 S원자가 Cu원자와 화학적 흡착을 하여 Cu-DDC complex를 형성함으로써 Cu원자의 부식을 억제시키는 작용을 하는 것으로 사료된다.

따라서, 해수에 대한 내식성을 확보하기 위해서는 부식억제제로서 특수한 유기분자가 90Cu10NiFe합금 표면에 형성되어야 하며 부식억제기구는 유기분자의 금속양이온(Cu<sup>+</sup>)과의 흡착능력과 복합체의 형성에 달려있는 것으로 판단된다.

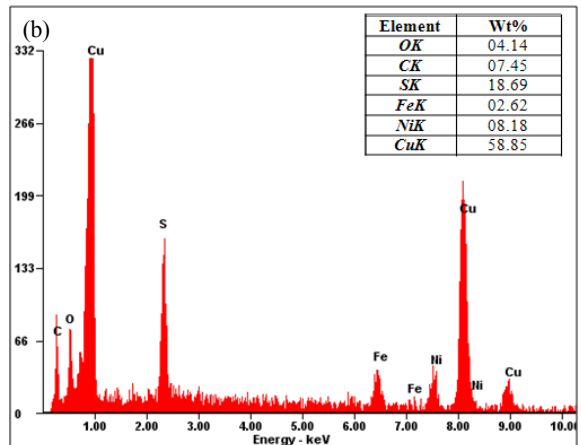
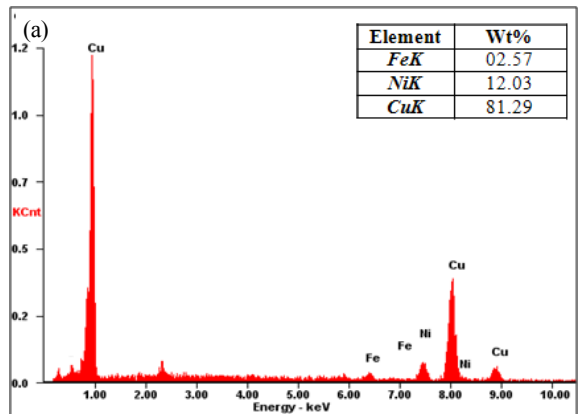
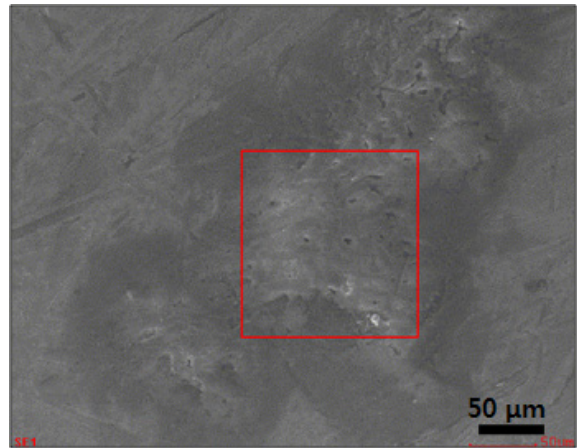


Fig. 6. SEM micrographs and XRD peak of surface layer of 90Cu10NiFe alloy(100mg/L, 24hrs, 20 °C) (a) before immersion(as received) (b) after immersion



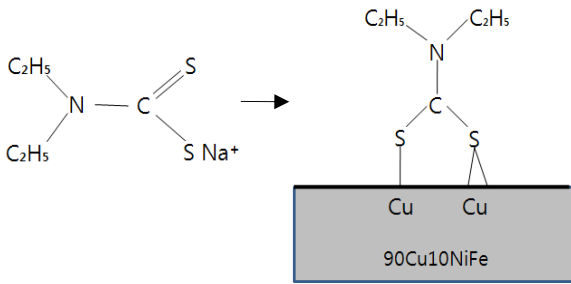


Fig. 7. Structure of NaDDC(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>Na) and Cu-DDC complex

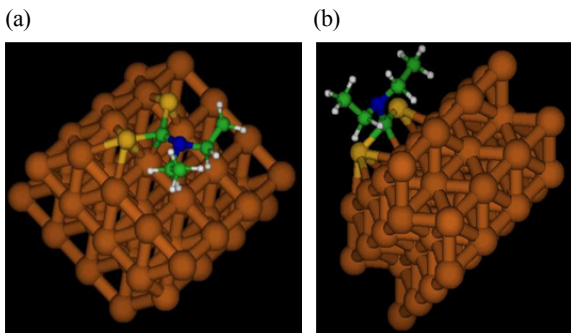


Fig. 8. The adsorption configuration of NaDDC on surface of 90Cu10NiFe alloy (a) top view, (b) side view

#### 4. 결론

본 연구는 수상함에 적용되는 소화주관인 90Cu10NiFe합금의 해수에 대한 내식성 개선을 위해 친환경 유기물 화합물계인 NaDDC 부식억제제를 적용한 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 90Cu10NiFe합금의 NaDDC농도에 따른 해수에서의 중량감소율과 부식속도를 조사한 결과, NaDDC에 침지한 시편이 침지를 하지 않은 시편보다 중량감소율이 시간이 경과함에 따라 작고, 부식속도도 침지를 하지 않은 시편보다 감소된 결과를 나타내어 부식억제효과가 있음을 입증하였다.
2. NaDDC농도에 따른 분극실험을 한 결과, NaDDC농도 100mg/L, 침지시간 36hrs에서 부식전류밀도가 제일 낮고, 부식억제효율도 93%로 제일 높아 내식성이 우수한 것으로 나타났다.

3. NaDDC처리 후의 90Cu10NiFe합금 표면 XRD관찰 결과, S의 유기물 원소가 관찰되었으며, 이 유기물 원소의 교량적 역할에 의해 DDC 음이온이 Cu원자에 화학적으로 흡착됨으로써 Cu의 부식억제에 기여한 것으로 판단된다.

결론적으로 90Cu10NiFe합금의 NaDDC처리에 의한 해수에서의 내식성 평가결과 부식억제제를 처리하지 않는 것보다 부식억제효과가 있는 것으로 나타났으며, 실제 함정에 의한 적용을 통해 장기적인 운용성을 평가해보아야 할 것으로 판단되며, 향후 유사장비의 동일소재에 적용분야를 확대해 볼 가치가 있을 것으로 사료된다.

#### 후 기

본 연구를 위해 아낌없는 지원을 해주신 거성씨엔티 임광선 사장님과 창원 재료연구소 이주열 박사님께 감사드립니다.

#### References

- [1] K. F. Khaled, "Guanidine Derivative as a New Corrosion Inhibitor for Copper in 3% NaCl Solution", Mater. Chem. Phys., Vol. 112, pp. 104~111, 2008.
- [2] E. M. Sherif and Su-Moon Park, "Inhibition of Copper Corrosion in Acidic Pickling Solution by N-Phenyl-1, 4-phenylenediamine", J. Electrochem. Soc., Vol. 152, pp. 428~433, 2005.
- [3] B. Sanyal, "Organic Compounds as Corrosion Inhibitors in Different Environments - A Review", Progress in Organic Coatings, Vol. 9, pp. 165~236, 1981.
- [4] V. Mangalam and P. R. Khangaonkar, "Zeta-Potential and Adsorption Studies of the Chalcopyrite-Sodium-Diethyl Dithio Carbamate System", J. Mineral Processing, Vol. 15, pp. 269~280, 1985.
- [5] Joan Noguero, Cristina Palet, Manuel Valiente, "Transport of Selenite Through a Solid Supported Liquid Membrane using Sodium Diethyldithiocarbamate, Na(DDTC), as Carrier between Hydrochloric Acid

- Solutions”, *J. Membrane Sci.*, Vol. 134, pp. 261~269, 1997.
- [6] L. J. Swartzendruber and L. H. Bennett, “The Effect of Fe on the Corrosion Rate of Copper Rich Cu-Ni Alloys”, *Scripta Metallurgica*, Vol. 2, pp. 93~98, 1968.
- [7] Waheed A. Badawy, Khaled M. Ismail, Anlam M. Fathi, “Effect of Ni Content on the Corrosion Behavior of Cu-Ni Alloys in Neutral Chloride Solutions”, *Electrochem. Acta*, Vol. 50, pp. 3603~3608, 2005.
- [8] L. J. Aljinović, S. Gudić and M. Šmith, “Inhibition of CuNi10Fe Corrosion in Seawater by Sodium-Diethyldithiocarbamate : An Electrochemical and Analytical Study”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 30, 8, p. 973, 2000.
- [9] 한정섭, “알기쉬운 부식 및 방식공학”, pp. 204~205, 반도출판사, 1999.
- [10] Helena Otmačić, Ema Stupnišek-Lisac, “Copper Corrosion Inhibitors in Near Neutral Media”, *Electrochim. Acta*, Vol. 48, pp. 985~991, 2003.
- [11] T. Hashemi and C. A. Hogarth, “The Mechanism of Corrosion Inhibition of Copper in NaCl Solution by Benzotriazole Studied by Electron Spectroscopy”, *Electrochem. Acta*, Vol. 33, pp. 1123~1127, 1988.
- [12] L. J. Aljinović, S. Gudić and M. Šmith, “Inhibition of CuNi10Fe Corrosion in Seawater by Sodium-Diethyldithiocarbamate : An Electrochemical and Analytical Study”, *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 30, 8, pp. 973~979, 2000.
- [13] Walter S. Selig and Gerald L. Roberts, “A New Look at Sodium Diethyldithio Carbamate in Potentiometric Titrimetry”, *J. Microchem.* Vol. 34, p. 141, 1986.
- [14] V. Mangalam and P. R. Khangaonkar, “Zeta-Potential and Adsorption Studies of the Chalcopyrite-Sodium-Diethyldithiocarbamate System”, *J. Mineral Processing*, Vol. 15, pp. 269~280, 1985.
- [15] 권호영, 강길구, 양학회, 송광호, “금속표면처리공학 개론”, p. 361, 도서출판 골드, 2004.
- [16] Weihua Li, Lichao Hu, Shengtao Zhang, Baorong Hou, “Effects of Two Fungicides on the Corrosion Resistance of Copper in 3.5% NaCl Solution Under Various Conditions”, *Corros. Sci.*, Vol. 53, pp. 735~745, 2011.
- [17] F. King, M. J. Quinn, C. D. Litke, “Oxygen Reduction on Copper in Neutral NaCl Solution”, *J. Electroanalytical Chem.* Vol. 385, pp. 45~55, 1995.
- [18] A. Kaars Sijpesteijn, M. J. Janssen and G. J. M van der Kerk, “Investigations on Organic Fungicides xi. the Role of Metals and Chelating Agents in the Fungitoxic Action of Sodium Diethyl Dithiocarbamate (NaDDC)” *Organisch Chem. Inst. T.N.O., Utrecht (The Netherlands)* pp. 550~557, 1957.
- [19] V. Mangalam and P. R. Khangaonkar, “Zeta-Potential and Adsorption Studies of the Chalcopyrite-Sodium-Diethyldithiocarbamate System”, *J. Mineral Processing*, Vol. 15, p. 276, 1985
- [20] Samlee Mankhetkorn, Zohreh Abedinzadeh and Chantal Houee-Levin, “Antioxidant Action of Sodium Diethyldithiocarbamate Reaction with Hydrogen Peroxide and Superoxide Radical”, *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 17, pp. 517~527, 1994.
- [21] M. M. Antonijevic and M. B. Petrovic, “Copper Corrosion Inhibitors. A Review”, *J. Electrochem. Sci.*, Vol. 3, pp. 1~28, 2008.
- [22] Q. Q. Liao, Z. W. Yue, D. Yang, Z. H. Wang, Z. H. Li, H. H. Ge, Y. J. Li, “Inhibition of Copper Corrosion in Sodium Chloride Solution by the Self-Assembled Monolayer of Sodium Diethyldithiocarbamate”, *Corros. Sci.*, 2011.