

## 아미드 작용기를 가진 부식억제제를 사용한 금속의 전기화학적 특성

박근호<sup>†</sup>

<sup>†</sup>창원대학교 화공시스템공학과  
(2011년 2월 14일 접수 ; 2011년 3월 16일 채택)

### Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group

Keun-Ho Park<sup>†</sup>

<sup>†</sup>*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Gyeongnam,  
Changwon, 641-773, Korea*

*(Received February 14, 2011 ; Accepted March 16, 2011)*

**Abstract :** In this study, we investigated the C-V diagrams and metal surface related to the electrochemistry characterization of metal(nickel, SUS-304). We determined electrochemical measurement by using cyclic voltammetry with a three-electrode system. A measuring range was reduced from initial potential to -1350mV, continuously oxidized to 1650 mV and measured to the initial point. The scan rate were 50, 100, 150, 200 and 250 mV/s. As a result, the C-V characterization of metal using *N,N*-dimethylacetamide and *N,N*-dimethylformamide inhibitors appeared irreversible process caused by the oxidation current from the cyclic voltammogram. After adding organic corrosion inhibitors, adsorption film constituted, and the passive phenomena happened. According to the results by cyclic voltammetry method, it was revealed that the addition of inhibitors containing amide functional group enhances the corrosion resistance properties.

**Keywords :** *organic corrosion inhibitor, C-V characterization, potentiostat. metal, oxidation current.*

### 1. 서론

전기화학측정법 중에서 전극표면 또는 전극 표면근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 파악할 수 있는 방법이 순

환전압전류법이다. 이와 같은 순환전압전류법을 사용하여 산화·환원 쌍의 형식(forml)산화·환원전위와 농도, 전극반응에 관여하는 전자수 및 화학반응의 확산속도계수 등도 구할 수 있다 [1,2]. 최근에는 일반적으로 환경분야나 공업적으로 많이 사용되고 있는 금속(니켈 등)의 부식억제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : khopark@changwon.ac.kr)

[3-7].

본 연구에서는 전보[8, 9]에 이어 유기화합물 부식억제제를 첨가하여 강제금속부식시 전류-전압 특성을 측정하여 이들 첨가물들의 부식에 관여하는 특성을 조사한다. 그리고 각각의 금속 표면 부식상태를 관찰하고자 하였으며, 또한 유기부식억제제로서 사용되고 있는 유기물 중에서 메틸기가 함유되어 있는 유기화합물을 사용하였을 경우 금속에 대한 전류-전압 특성과 금속표면 부식상태를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시편제작 및 실험방법

실험에 사용한 시편의 크기는 가로 1.0 cm, 세로 1.0 cm, 두께 0.2 cm 시편을 제작하여 전처리를 거친 후 사용하였다[10]. 그리고 부식억제제로 사용한 유기화합물은 *N,N*-dimethylacetamide 및 *N,N*-dimethylformamide를 선택하였다[11].

전기화학적 특성은 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B 전위차계를 사용하여 순환전류전압법으로 측정하였다. 측정장치의 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 각 금속 3전극 시스템으로 측정하였다[12, 13]. 주사속도(scan rate)는 100~250 mV/s까지 50 mV/s 간격으로 측정하였다.

또한 강제 부식시킨 금속표면 및 부식억제제를 사용한 금속표면 형태를 확인하기 위해서 scanning electron microscope (SEM/EDS-jeol): JSM-5610을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 금속의 전기화학적 특성

금속 중에서 SUS-304, 니켈을 선정하여 전해질 NaClO<sub>4</sub>의 농도를 0.5 M에서 2.0 M까지 0.5 M 간격으로 농도변화를 시켰다. 그리고 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 50 mV/s 씩 증가시켜 주사속도 변화에 따른 순환전류전압 곡선을 측정하였다[14].

Fig. 1은 SUS-304의 강제부식에 대하여 *N,N*-dimethylacetamide 부식억제제를 사용한 것의 current-voltage 측정결과를 나타낸 것이

다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 산화와 환원이 비가역적임을 나타내어 주고 있다. 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 증가시키기에 따라 임계 산화 전류가 각각 266.3x10<sup>-5</sup>, 301.7x10<sup>-5</sup>, 325.6x10<sup>-5</sup>, 337.4x10<sup>-5</sup> 및 479.1x10<sup>-5</sup> μA로 전류값이 나타나는 것을 볼 수 있다.

한편, 비가역반응에서 나타나는 봉우리전위 ( $E_p$ )는 전위주사속도  $v$ 의 함수로서 산화반응에 대해서는  $v$ 가 증가함에 따라 (+)방향으로 변화한다.

$E_p$ 는 전극반응 속도 상수  $k^0$ 와 이동계수  $a$ 를 포함하는 다음 (1)식과 같이 나타낼 수 있다 [15, 16].

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0 - \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\alpha n_a F}{RT} v \right) \quad \text{----- (1)}$$

Fig. 2는 전해질의 농도 변화에 따르는 SUS의 강제부식에 대한 *N,N*-dimethylacetamide 부식억제제를 1.0x10<sup>-3</sup> M 첨가한 C-V의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 전해질을 0.1 M에서 2.0 M까지 0.5 M 간격으로 전해질의 농도를 일정하게 증가시켰을 경우 전형적인 산화와 환원반응이 비가역적임을 잘 나타내어 주고 있음을 볼 수가 있다. 또한, 전해질의 농도를 증가시켰을 경우에는 일반적인 경향과 같이 산화반응이 증가하는 경향을 나타내고 있음을 볼 수가 있다. 따라서 (1)식을 이용하여  $a n_a$ 나  $k^0$ 를 구할 수 있다.

또한  $i_p$ 를 주사속도  $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여  $299n(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 을 이용하여 그 기울기 값으로부터 확산계수(D)를 구하였다[17]. 위식을 이용하여 계산한 확산계수는 전자 1개가 금속표면에 분자 하나에 전달하여 n=1이라고 가정하여 산출하였으며, *N,N*-dimethylacetamide를 부식억제제로 사용한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면 전해질의 농도가 저농도인 경우 확산계수 값이 가장 크며, 중간 정도 농도인 1.0 M인 경우가 비교적 확산 계수가 큼을 알 수 있으며, 고농도일 경우에는 확산계수가 적음을 알 수 있다.

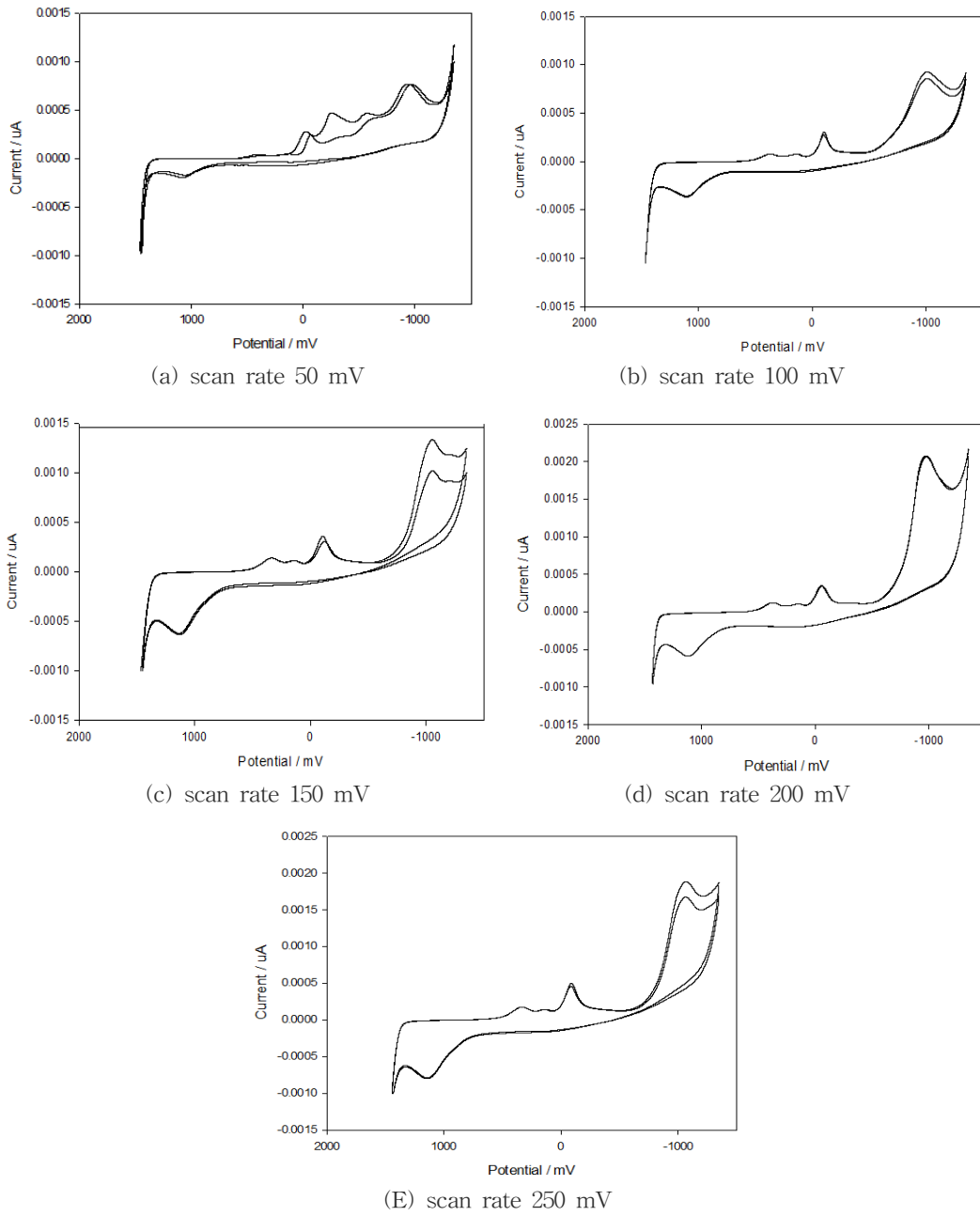


Fig. 1. C-V curves of SUS-304 using  $1.0 \times 10^{-3}$  M *N,N*-dimethylacetamide inhibitor in 0.5 M  $\text{NaClO}_4$  electrolyte.

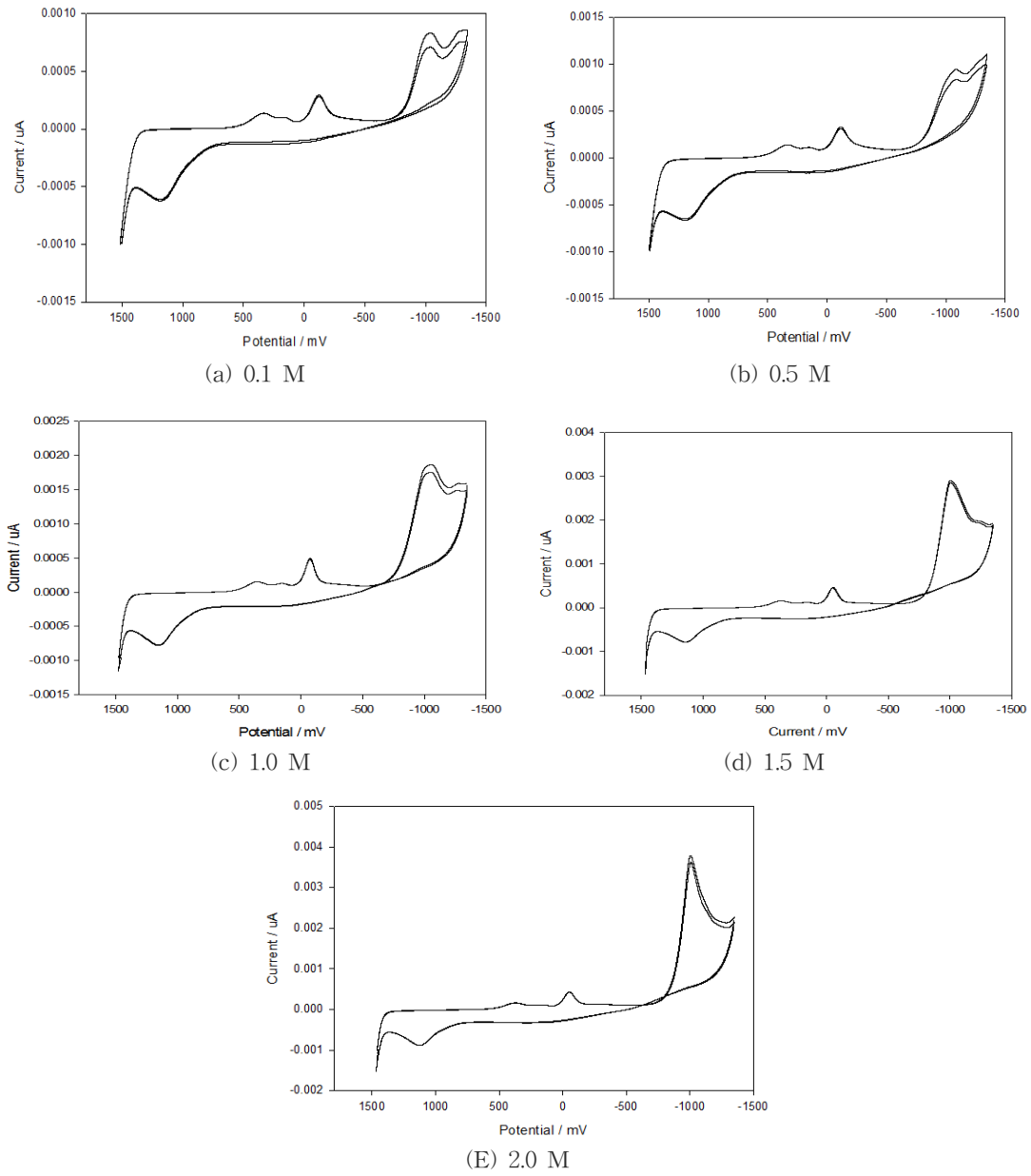


Fig. 2. C-V curves of SUS-304 using  $1.0 \times 10^{-3}$  M *N,N*-dimethylacetamide inhibitor at various electrolyte concentration (scan rate 250 mV).

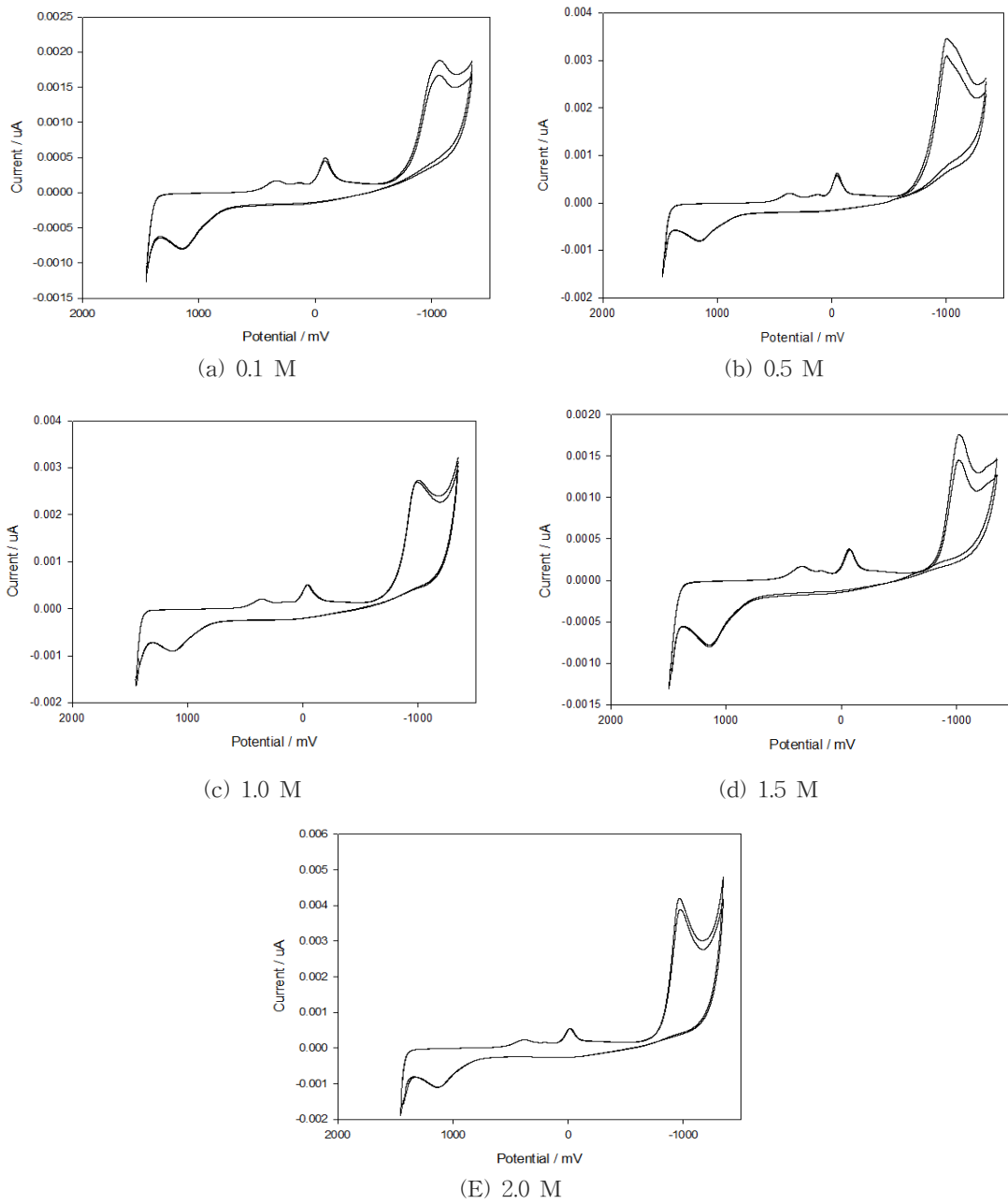


Fig. 3. C-V curves of SUS-304 using  $1.0 \times 10^{-3}$  M *N,N*-dimethylformamide inhibitor at various electrolyte concentration(scan rate 250 mV).

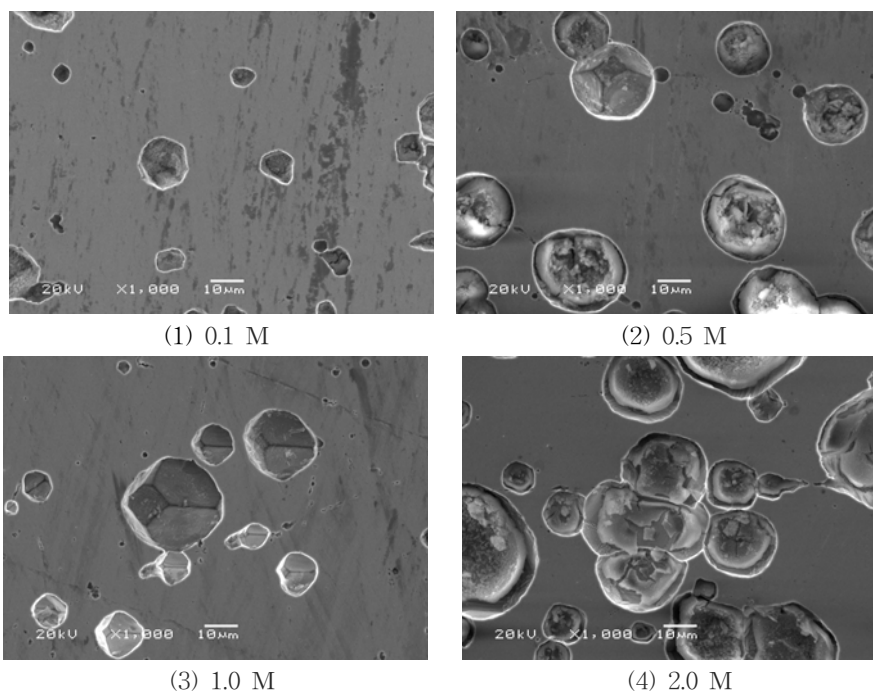


Fig. 4. SEM micrographs of nickel using *N,N*-dimethylacetamide  $1.0 \times 10^{-3}$  M at various electrolyte concentration ( $\text{NaClO}_4$ ).

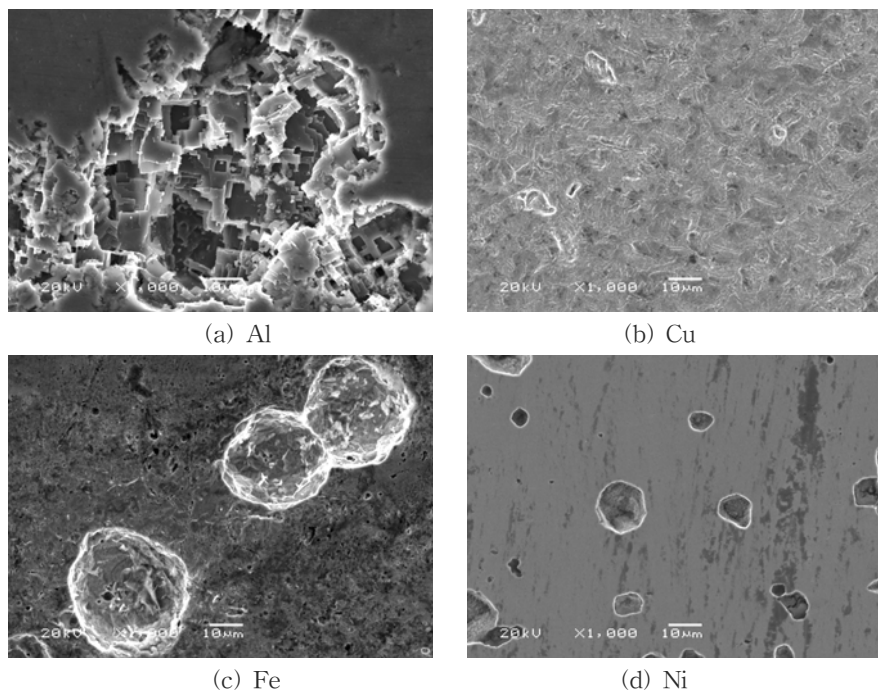


Fig. 5. SEM micrographs of metal using *N,N*-dimethylacetamide  $1.0 \times 10^{-3}$  M (0.1 M  $\text{NaClO}_4$  electrolyte).

Table 1. Diffusivity( $D$ ) according to Electrolyte Concentration( $\text{NaClO}_4$ ) of SUS using  $N,N$ -Dimethylacetamide Corrosion Inhibitor

Electrolyte concentration ( $\text{NaClO}_4$ )	Average $\alpha n_a (\times 10^{-5})$	$299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0^*$ ( $\times 10^6$ )	$D^{1/2}$ ( $\times 10^6$ )	$D$ [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{10}$ ]
0.1M	1.001647	1.437	6.110	37.400
0.5M	1.118944	1.269	0.966	0.934
1.0M	0.69321	2.087	1.280	1.640
1.5M	0.717402	1.948	0.771	0.595
2.0M	0.834708	1.801	0.459	0.211

Table 2. Diffusivity( $D$ ) according to Electrolyte Concentration( $\text{NaClO}_4$ ) of SUS using  $N,N$ -Dimethylformamide Corrosion Inhibitor

Electrolyte concentration ( $\text{NaClO}_4$ )	Average $\alpha n_a (\times 10^{-5})$	$299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0^*$ ( $\times 10^6$ )	$D^{1/2}$ ( $\times 10^6$ )	$D$ [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{10}$ ]
0.1M	1.001647	1.970	6.110	37.400
0.5M	0.689992	2.050	1.570	2.640
1.0M	0.69321	2.300	1.280	1.640
1.5M	0.773259	1.824	7.150	0.512
2.0M	0.658505	2.183	5.820	0.339

주사속도는 작을 때보다는 클 경우가 확산효과가 크게 나타남을 알 수 있으며, C-V곡선에서 산화반응 피크가 나타나므로 비가역 상태를 알 수 있다.

Fig. 3은  $N,N$ -dimethylformamide를 부식억제제로  $1.0 \times 10^{-3}$  M 첨가한 C-V의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 전해질의 농도를 일정하게 증가시켰을 경우 산화반응 피크가 나타나므로 비가역적임을 잘 나타내어 주고 있음을 볼 수가 있다. 또한, 전해질의 농도를 증가시켰을 경우에는 일반적인 경향과 같이 산화 피크가 증가하는 경향을 나타내고 있음을 볼 수가 있다. 따라서 아미드계 부식억제제를 사용한 경우에는 산화반응 피크만이 나타나므로 비가역 상태를 알 수 있다.

한편 Table 2는  $N,N$ -dimethylacetamide 보

다 메틸기가 1개가 적게 치환된  $N,N$ -dimethylformamide를 부식억제제로 사용한 결과를 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 부식억제제로  $N,N$ -dimethylacetamide의 사용한 경우와는 달리 전해질의 농도가 증가할수록 확산계수 값이 감소하는 경향을 나타내고 있다.

### 3.2. 금속에 대한 부식억제제 영향

Fig. 4는  $N,N$ -dimethylacetamide를 부식억제제로  $1.0 \times 10^{-3}$  M을 사용하여 니켈표면에 대한 부식억제제의 영향을 알아보기 위하여 전해질의 농도변화에 따르는 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 정상상태의 니켈표면은 부식이 발생되지 않았으나 강제부식을 시킨 경우에는 전해질의 농도변화에 따라 부식상태가 달라졌다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 일정한 부식억제제의 농

도하에서 전해질의 농도를 증가시키면 니켈표면의 부식범위가 확대되고, 부식상태가 아주 깊게 부식한 것을 볼 수가 있다.

또한 Fig. 5는 여러 가지 금속에 대한 아미드 화합물의 부식억제 영향을 알아보기 위하여 전해질의 농도를 0.1 M NaClO<sub>4</sub>로 고정하고, *N,N*-dimethylacetamide 부식억제제를 1.0x10<sup>-3</sup> M 농도로 일정하게 첨가한 결과를 SEM 이미지로 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 니켈을 제외한 모든 금속표면의 부식이 다양한 형태로 확산되어 부식방지 효과가 거의 없음을 볼 수 있는데 이것은 비가역과정임과 일치하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

우리 일상에서 많이 사용되고 있는 5종의 금속을 선정하여 C-V의 전기적 특성을 조사하였다. C-V 전기적 특성과 부식억제제의 효과적인 관계를 조사하여 전해질의 농도와 강제부식 전류의 강도와 관계를 규명하고자 하였다. 그 결과 아미드계통의 부식억제제를 사용한 경우 비교적 부식억제효과가 좋지 않음을 알 수 있었지만, 니켈의 경우에는 부식억제효과가 나타났다. 전해질의 농도는 0.1 M에서 2.0 M까지 0.5 M 단위로 증가시켜서 측정하였다. 유기부식억제제를 1.0x10<sup>-3</sup> M로 일정하게 하였을 경우, 전해질농도 변화에 따르는 영향을 알아보기 위하여 전기적 특성을 관찰한 결과 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C-V 전기적 특성을 조사한 결과 아미드를 부식억제제로 사용한 경우 SUS-304의 산화-환원반응이 비가역적으로 일어났으며, 전해질 농도변화에 따르는 확산계수를 측정된 결과 0.1 M일 경우가 확산계수가 가장 큼을 알 수 있었다.
2. 부식억제제로 *N,N*-dimethylformamide을 사용하였을 경우에는 전해질의 농도가 증가할 수록 확산계수가 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 니켈의 SEM 이미지를 조사한 결과, 전해질 농도를 증가시키면 표면부식은 증가하였고, *N,N*-dimethylacetamide 1.0x10<sup>-3</sup> M을 부식억제제로 첨가한 전해질 농도 0.1 M의 경우에 부식억제 효과가 가장 좋

음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. D. Landolt, "Corrosion and surface Chemistry of metals", p. 204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland (2007).
2. J. Y. Lee and G. H. Suh, Methyl Amine as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 0.1N-HCl Solution-(I), *J. Corr. Sci. Soc. kor.*, **12(2)**, 27 (1983).
3. D. V. Andreeva, E. V. Skorb, and D. G. Shchukin, Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection, *App. Mat. Inter.*, **2(7)** 1954 (2010).
4. G. Gece and S. Bilgic, A theoretical study on the inhibition efficiencies of some amino acids as corrosion inhibitors of nickel, *Corr. Sci.*, **52**, 3435 (2010).
5. H. W. Song and V. Saraswathy, Analysis of Corrosion Resistance Behavior of Inhibitors in Concrete Electrochemical Techniques, *Metals and Materials Inter.*, **12(4)**, 323 (2006).
6. A. M. Alsabagh, M. A. Migahed, and H. S. Awad, Reactivity of polyester aliphatic amine surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in formation water(deep well water), *Corr. Sci.*, **48**, 813 (2006).
7. A. Yildirim and M. Cetin, Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors, *Corr. Sci.*, **50**, 155 (2008).
8. K. H. Park, A Study on the Inhibition Effect of Metal Corrosion Using Organic Compound Containing an Amine Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(3)**, 361 (2010).
9. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Nickel Using Ethanolamine Compound Additives, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(4)**, 531 (2010).
10. K. H. Park and B. C. Min, A Study on



- the behaviors of electrochemical polarization according to the organic inhibitor involved amine groups for carbon steel, *The Research Bulletin of Changwon National University*, **14**, 379. (1992).
11. E. E. Stansbury and R. A. Buchman, "Fundamentals of electrochemical corrosion", P. 63, ASM International, Ohio, U.S.A. (2004).
  12. S. H. Choi and T. C. Son, J. Y. Song, K. H. Park, Electrochemical Properties of Organic Ultra Thin Films of Fatty Acid and Phospholipid Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23(2)**, 137 (2006).
  13. T. C. Son, C. H. Mim, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Films of Alkyl Bromides, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(4)**, 451 (2009).
  14. C. H. Mim, T. C. Son, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Ultrathin Film Functional Polyimide by Langmuir-Blodgett Method, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(4)**, 400 (2009).
  15. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **14**, 356 (2003).
  16. T. C. Son, D. S. Kim, and K. H. Park, Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett (LB) Monolayer Films of Alkyl Bromides Mixture, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(2)**, 202 (2010).
  17. H. S. Kim Y. I. Yun, E. J. Cho, Y. H. Choi, and M. Y. Oh, Analysis of Electrocoagulation Process using Faraday's Law, *J. Ind. Tec.*, **21**, 351 (2001).