

Non-amine계 부식방지제를 포함하는 자동차용 부동액의 구리 부식성 평가

소순영¹, 전용진¹, 박인하², 한상미², 장희진^{3*}
¹청운대학교 화학공학과, ²(주)동아특수화학, ³조선대학교 재료공학과

Evaluation of Corrosivity of Antifreeze for Automobiles Containing Non-amine Type Corrosion Inhibitors for Copper

Soon-Young Soh¹, Yong-Jin Chun¹, In-Ha Park², Sang-Mi Han², Hee-Jin Jang^{3*}

¹Department of Chemical Engineering, Chungwoon University

²DongA Specialty Chemicals Ltd.

³Department of Material Engineering, Chosun University

요약 환경 보호까지 고려한 Non-amine계 부식 방지제를 포함하는 새로운 부동액 개발이 주요한 이슈가 되고 있다. 본 연구에서는 Non-amine계 부식 방지제 4종을 합성하고 이를 이용하여 새로운 자동차용 부동액 5종을 제조하여 무게 변화량, 표면 관찰, 거칠기 측정, 용액 중 구리 용출량 측정을 통해 구리의 부식 속도를 평가하였다. 평가 결과 부동액 5종중에서 Sample 4가 유도결합 플라즈마 광도계로 측정하였을 때 구리의 용출량이 적고 용출 속도가 매우 느렸다. Sample 4는 시험 후 금속 표면이 매끄러운 편이나 표면에 작은 국부 부식이 관찰됨에 따라 표면에 부식 생성물 층을 고르게 형성한 것으로 보여 구리의 부동태화에 따른 부식 억제 효과가 있으므로 가장 양호한 부식방지 성능을 보였다. Sample 4에 첨가된 주요 부식방지제는 1-Aminomethyl(N',N'-di(2-hydroxyethyl) benzotrazole로, 이 부식 억제 성분은 국부부식은 상대적으로 높으나 부동태화가 진행된 Sample 5에도 일정 함량 포함되었다. 따라서 본 연구에서 사용한 4종의 부식 방지제 중 1-Aminomethyl(N',N'-di(2-hydroxyethyl)benzotrazole이 가장 부식 억제 효과가 높았다. 이는 상기의 부식 방지제가 부동액상에서 구리의 부동태화를 촉진함으로써 부식을 방지하는 것으로 판단된다.

Abstract The development of new antifreeze mixtures containing non-amine-type corrosion inhibitors, which considers environmental protection, has become a major issue. In this study, four non-amine-type corrosion inhibitors were synthesized and used to produce five kinds of new antifreeze for automobiles to evaluate the rate of copper corrosion. The effects were evaluated by the weight change, surface observation, roughness measurement, and measurement of copper elution in the solution. The amount of copper eluted measured by ICP from Sample 4 was small, and the elution rate was prolonged. Sample 4 showed the best anti-corrosion performance owing to a corrosion suppression effect by passivating copper because the metal surface was smooth after the test, and the corrosion product layer was formed evenly on the surface as small local corrosion was observed. The major corrosion inhibitor added to Sample 4 was 1-aminomethyl(N',N'-di(2-hydroxyethyl)benzotrazole, which contained a certain amount in Sample 5 to show relatively high local corrosion but passivation in progress. Therefore, among the four corrosion inhibitors, 1-aminomethyl(N',N'-di(2-hydroxyethyl)benzotrazole had the highest corrosion inhibitory effect. This corrosion inhibitor prevents corrosion by promoting the passivation of copper on the antifreeze.

Keywords : Antifreeze, Copper, Corrosion Inhibitor, Non-Amine Type, Surface Analysis

본 논문은 2019년도 청운대학교 학술연구조성비 지원 및 중소기업부의 지원(과제번호 : S2629586)으로 수행되었음.

*Corresponding Author : Hee-Jin Jang(Chosun Univ.)

email: heejin@chosun.ac.kr

Received December 26, 2019

Revised February 6, 2020

Accepted February 7, 2020

Published February 29, 2020

1. 서론

자동차는 내연기관의 폭발력을 이용하는 운송 수단으로서, 내연기관의 폭발행정에서 추진력을 얻는 것은 기관 전체에서 발생하는 열량의 1/3정도이고 나머지 2/3은 엔진에서 열로 표출되므로 이를 적절히 냉각 시켜주어야 엔진이 정상적으로 작동한다. 이때 사용하는 냉각제로서는 물이 가장 좋은 물질로 알려져 있으나 물의 특성상 0℃ 이하의 온도에서는 고체인 얼음으로 변하므로 이를 방지하기 위해 물의 응고점을 낮출 수 있는 물질인 에틸렌 글리콜을 주성분으로 하는 부동액을 섞어 사용한다. 또한 물에 용존된 이온들에 의해 냉각기관을 형성하고 있는 금속들의 부식을 막기 위해 부식방지제등의 첨가제를 부동액에 첨가한다.

부동액은 크게 열전달 매체인 글리콜 류, 거품을 제거 해 주는 소포제 및 금속의 부식을 막아주는 부식방지제로 구성된다. 그런데 부동액의 부식방지제로 사용되는 2-Ethylhexanoic acid(2-EHA)가 라디에이터 가스킷 재료로 사용하는 Nylon-66의 용출을 발생시키는 문제가 발생함에 따라, 이의 해결 방안으로 환경 보호 측면까지 고려한 Non-amine계 부식방지제를 포함하는 새로운 부동액 개발이 주요한 이슈가 되고 있다[1-2]. 일반적으로 부식억제제는 금속 표면에 균일한 피막을 생성하여 금속표면의 전기화학적 반응성을 변화시켜 부식속도를 감소시키는 것으로 알려져 있으며[3] 부식에 의한 금속의 열화 속도는 부식 환경에 따라 큰 차이가 있다. 부식 저항성을 평가하는 방법은 여러 가지가 있으나, 짧은 시간에 내식성 평가가 가능한 표면 분석법 및 전기화학적 시험법이 널리 활용되고 있다[4-8].

본 실험에서는 먼저 Non-amine계 부식방지제 4종을 합성하고 이를 이용하여 새로운 자동차용 부동액 5종을 제조하였다. 이 부동액이 냉각 계통에 사용되는 구리 소재 부품의 부식에 미치는 영향을 파악하기 위하여 구리 시편의 무게 감량 측정 및 시험용액 내 용출된 구리 이온 함량 분석을 위하여 유도결합 플라즈마 광도계(Inductively Coupled Plasma, ICP)를 사용하였다. 또한 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)과 3-D분석법을 이용한 구리 표면분석법을 사용하여 자동차용 부동액이 순환과정에서 접촉하는 구리의 부식 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 부식방지제 합성

2.1.1 Tri-acid계 부식방지제 합성

2.1.1.1 Amino-hexanoic Acid Sodium Salt 합성
NaOH 12.8g(320mmol, 3.2 당량)과 물 70ml을 Flask에 넣고 녹인다. Amino-hexanoic Acid 42g(320mmol, 3.2 당량)를 상온에서 투입하고 서서히 교반한다. 이때 발열을 조절하기 위하여 ice-Bath를 사용하였으며 반응물이 완전히 녹여서 반응을 완결하였다.

2.1.1.2. Tri-acid계 부식방지제 합성

Cyanuric chloride(18.5g, 100mmol)을 물 150ml에 현탁시킨 뒤 Ice-bath를 이용하여 5℃정도로 냉각시킨다. 위에서 만들어진 Amino-hexanoic acid sodium salt용액 1/3을 서서히 투입한다. 이때 발열이 심하므로 5℃를 넘지 않도록 유의한다. 투입이 끝나면 1시간 정도 교반한 뒤 나머지 2/3의 Amino-hexanoic acid sodium salt용액을 투입하고 반응물의 온도를 상온으로 승온시킨다. 20wt% NaOH 용액을 상온 반응물에 서서히 적가하여 반응물의 pH를 10~11정도 될 때까지 투입한다. 투입이 끝나면 반응물을 서서히 가열하여 80℃까지 승온시킨다. 반응물을 80℃에서 4시간 교반한 뒤 50℃로 냉각시키고 여과한 후 물로 세척하고 여과액을 상온으로 냉각시킨다. 여과액을 서서히 교반하면서 진한 HCl용액을 투입하여 pH가 4~5정도가 되도록 조정하면 후 상온 방치하면 결정이 석출된다. 석출된 결정을 여과하고 2회 세척한 뒤 감압 하에서 건조하여 39.8g(85%)의 2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)1,3,5-triazine을 얻었다.

2.1.2 Triazol계 부식방지제 합성

Benzotriazole 1당량을 Flask에 상온에서 투입하고 Diethylamine을 투입한다. 서서히 가열하여 Benzotriazole을 모두 녹인 뒤 반응물이 맑아지면 반응물의 온도를 65~70℃로 유지한다. 반응물의 온도가 안정해지면 Formaline 1.08당량을 서서히 적가한 후 65~70℃에서 1시간 정도 숙성한다. 숙성이 끝나면 상온으로 냉각하여 보관한다.

2.2 부동액 제조

에틸렌 글리콜 250 g을 1,000 ml 3구 플라스크에 넣고 서서히 교반한다. 250 ml 비이커에 첨가하는 첨가제(Molybdate 또는 Nitrate)를 각각 5 g 혹은 3 g을 에틸

렌 글리콜 50 g에 넣고 60℃에서 5분간 교반시켜서 완전히 용해되면 3구 플라스크에 투입하고 교반한다. 다른 250 ml 비커에 부식방지제 3 g을 2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)1,3,5-triazine(이하 부식방지제 1801)과 2,4,6-Tris(5'-carboxyundelamino) 1,3,5-triazin(이하 부식방지제 1802)는 Benzoic acid 25 g 에, 1-Aminomethyl (N',N'-di(2-hydroxyethyl)tolutrazole(이하 부식방지제 1803)과 1-Aminomethyl(N',N'-di(2-hydroxy ethyl) benzotriazol(이하 부식방지제 1804)는 Benzotriazol 25 g 에 넣고 60℃에서 5분간 교반하여 완전히 용해되면 3구 플라스크에 투입하고 교반한다. 배합조건에 따라 기타 첨가제(기업 비밀로 공개 불가) 2.5 g 을 플라스크에 투입 후 에틸렌 글리콜 50 g 을 추가로 투입하고 30분 동안 교반하여 부동액 시료를 제조하였다. 이와 관련된 부동액 시료 5종을 제조하는 성분 에 대한 사항을 Table 1에 수록하였다.

2.3 부동액 구리부식성 평가실험

부식실험에 사용된 구리시편은 99.9 % 순도의 구리 판재로, 5cm×15cm×0.2mm 크기로 제작하였다. 자동차 제조사에서 요구하는 특수금속 부식 평가법에 기초하여 신규로 제조된 자동차용 부동액 시료에 구리 시편을 넣고 120℃ 오븐에서 최대 3주간(504시간)을 경과시켰다. 시편을 꺼내어 무게감량을 분석하고 유도결합 플라즈마 발광광도계(Inductively Coupled Plasma-Optical emission Spectrometer, ICP-OES ; Varian 710)를 이용하여 합침액에 용출된 구리의 농도를 분석하였다.

2.4 구리표면 분석

구리 시편의 부식 양상을 정성적으로 파악하기 위하여 SEM(JEOL, JSM-6490LV)으로 구리시편의 표면을 관찰하는 한편, 3-D 표면분석기(Bruker, Contour GT)를 이용하여 부식 후 표면의 3차원 프로파일을 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

기존의 여러 문헌[9-13]을 참조하여 물에 대한 용해도를 증가시키고 부식성을 증가시키기 위하여 Tri-acid계 유도체를, 구리에 대한 색변화 및 부식방지를 감소하기 위한 물질로 알콜기가 도입된 Triazol계 유도체를 각각 2종류를 합성하였다. Table 2에 합성한 부

식방지제의 구조를 표기하였다.

이렇게 합성한 부식방지제를 이용하여 신규로 제조된 자동차용 부동액 시료에 구리 시편을 넣고 120℃ 오븐에서 3주간을 경과시켰다. 구리 시편을 꺼내어 무게감량을 분석하고 ICP-OES를 이용하여 합침액에 용출된 구리 성분을 분석하였다. 또한 구리 시편의 표면을 SEM으로 분석하여 구리의 부식정도를 파악하였다.

Table 1. Recipe of Antifreeze Formulation

Contents	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
Etylene Glycol	o	o	o	o	o
Molybdate	o	o	o	o	
Nitrate					o
Inhibitor	1801	1802	1803	1804	1802 + 1804 (4 : 6)
Other	o	o			

3.1 시편 무게 감량 측정

시험 전 구리 시편의 무게를 측정 후, 각각의 부동액 샘플에 침지시킨 구리 시편을 120℃ 오븐에서 3주간을 경과시켰다. 시편을 꺼내어 아세톤으로 세척한 후 무게를 측정하여 침지하기 전의 구리 시편 무게와 비교하여 무게의 변동량을 측정하였다. 실험 후 무게감량법에 의한 구리의 부식도 측정 결과를 종합하여 Table 3에 수록하였다.

구리 시편 무게의 변동량을 측정한 결과 Triazol계 부식방지제가 Tri-acid계 부식방지제보다 구리 시편 무게의 변동 비율이 작아 보다 양호한 부식방지성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 즉 Tri-acid계 부식방지제를 사용한 Sample 1과 Sample 2의 경우 각각 0.62%와 0.29%의 변동율을 보인 반면, Triazol계 중에서 Benzotriazol계 유도체인 부식방지제 1803을 사용한 Sample 1은 0.058%의 무게 변동율을, Tolulyltriazol계인 부식방지제 1804를 사용한 Sample 4는 0.12%의 변동율을 보여 줌으로서 Triazol계 부식억제제를 사용한 부동액에서의 무게 변동이 더 적었다. 한편 Sample 5의 경우 Tolulyltriazol계인 부식방지제 1804와 Tri-acid계 부식방지제 1802를 6:4의 비율로 혼합하여 사용하였음에도 불구하고 시편 무게 변동율이 0.057%로 가장 적었다.

두 부식방지제의 혼합에 따른 부식방지 성능에 대한 영향은 추후 다양한 배합실험을 통하여 확인할 예정이다.

Table 2. Chemical Structure of Synthetic Inhibitors

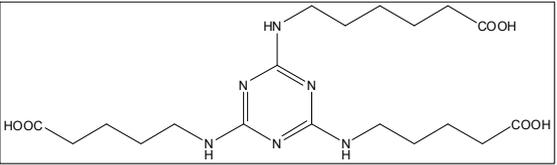
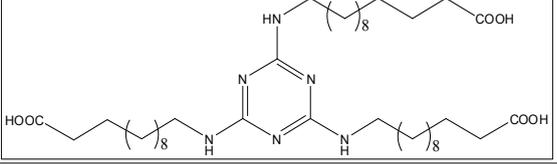
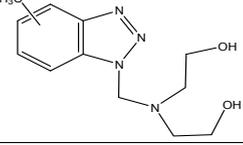
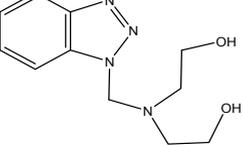
Denomination	Chemical Name	Structure
1801	2,4,6-Tris(5'-carboxypentylamino)1,3,5-triazine	
1802	2,4,6-Tris(5'-carboxyundelamino)1,3,5-triazine	
1803	1-Aminomethyl(N',N'-di(2-hydroxyethyl)toltrazole	
1804	1-Aminomethyl(N',N'-di(2-hydroxyethyl)benzotrazole	

Table 3. Corrosion Rate by Weight Loss Method

	Specimen Weight(g)			
	W ₀ (weight before test)	W (weight after 3 weeks)	Weight Change	
			W-W ₀ (g)	$\frac{ W-W_0 }{W_0}$ (%)
Sample 1	17.74	17.62	-0.11	0.62
Sample 2	17.32	17.27	-0.05	0.29
Sample 3	17.15	17.14	-0.01	0.058
Sample 4	17.02	17.04	+0.02	0.12
Sample 5	17.36	17.35	-0.01	0.057

3.2 구리 시편 함침액에 잔존하는 구리 함량 분석

제조한 부동액 시료에 구리 시편을 넣고 120°C 오븐에서 각각 1주일/2주일/3주일을 경과시키면서 함침액을 채취하여 함침액에 용출된 구리 이온 함량을 ICP로 분석한 결과(Table 4) Sample 4가 구리가 가장 적게 용출되었음을 보여주었으며, Sample 2의 경우 2주차와 3주차의 함량 차이는 분석상의 오차라고 판단된다. ICP의 분석 결과는 구리시편의 무게 감량과는 다른 결과로서 그 원인은 아직 명확하지 않지만, 구리의 용출을 방지하기 위한 첨가제가 구리 표면에 작용하여 구리의 용출을 최대한 억제한 결과로 추정된다.

Table 4. Copper Content(ppm) in the Solution Analyzed by ICP-OES after Test

Samples	Before test	After 1 Week	After 2 Weeks	After 3 Weeks
Sample 1	0.1	2.2	22.5	43.8
Sample 2	0.1	9.1	11.2	11.1
Sample 3	Not Detected	Not Detected	3.8	21.5
Sample 4	Not Detected	0.3	1.7	3.1
Sample 5	2.5	30.9	36.4	40.5

이는 Molybdate(MoO₄²⁻)가 구리의 부식을 방지하지만 금속의 표면에 형성된 보호층의 불안정성으로 인하여 구리의 부식 방지성능이 충분하지 못하다는 Mustafa 등[14]의 연구 결과에 비추어 볼 때 Table 1에 기업의 know-how관계로 표기하지 못한 무기계 첨가제의 사용량과 관련이 있을 것으로 추정된다. 아울러 구리 표면의 이미지 분석을 통하여 산성 용액에서 부식방지 화합물이 구리 표면에 보호 층을 형성하여 구리의 부식 속도가 느려진다는 Savita 등[15]의 연구 결과도 반영되고 있음을 보여준다.

3.3 구리 표면 분석

SEM을 이용하여 구리 표면 분석을 시도하고 부식된 구리 시편의 표면 거칠기를 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 1에 수록하였다. SEM 사진 판독 결과 상대적으로 Sample 1의 거칠기가 가장 심한 것으로 나타났다. Sample 2, 3, 4의 표면에서는 연마 흔적이 확인되는데, sample 2의 경우 연마 흔적을 따라 부식이 발생한 것으로 보인다. Sample 3의 표면에서는 구리 산화물로 보이는 입자들이 불규칙하게 부착된 것을 볼 수 있다. Sample 4와 Sample 5에서는 작은 구멍 형태의 국부 부식이 여럿 발생한 것이 관찰되었다. 전반적으로, Sample 5의 구리 표면이 5종의 부동액 Sample 중에서 상대적으로 매끄러운 것으로 나타났다. 이는 구리 시편을 부동액에 함침시키기 전, 원래 표면의 상태를 관찰한 SEM 사진 (Fig. 2)와 비교하면 보다 명확하게 부식된 표면의 거칠기 정도를 파악할 수 있다.

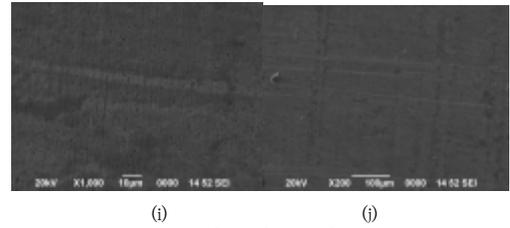
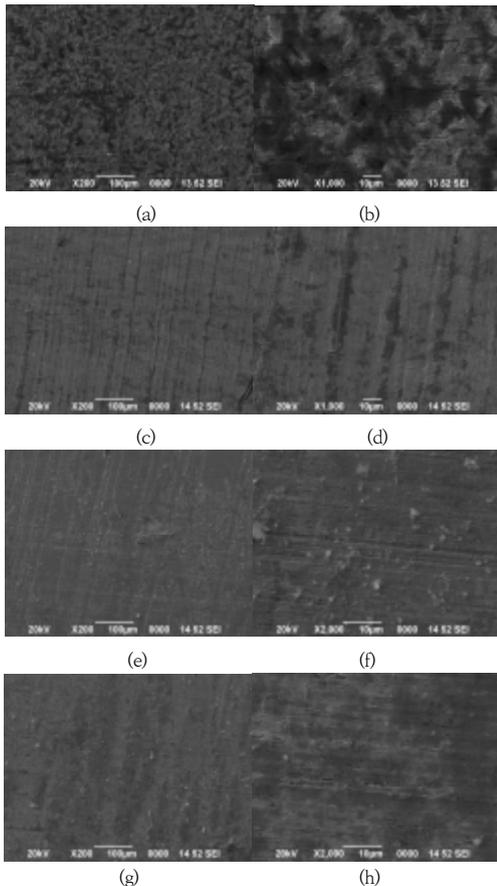


Fig. 1. SEM images of surface of copper specimens impregnated with antifreeze after 3 weeks

- (a) Sample 1 (x 200) (b) Sample 1 (x 1,000)
- (c) Sample 2 (x 200) (d) Sample 2 (x 1,000)
- (e) Sample 3 (x 200) (f) Sample 3 (x 2,000)
- (g) Sample 4 (x 200) (h) Sample 4 (x 2,000)
- (i) Sample 5 (x 200) (j) Sample 5 (x 1,000)

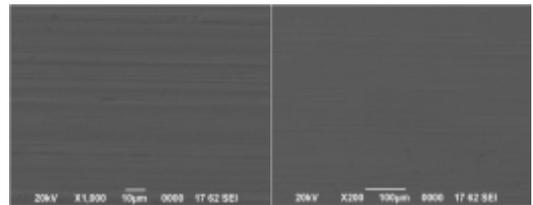
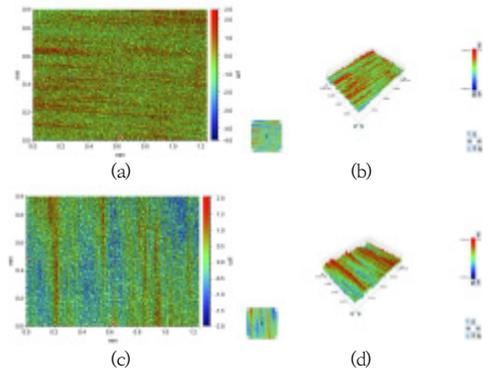


Fig. 2. SEM images of surface of copper specimen (original) before impregnation with antifreeze

아울러 부식이 진행된 구리시편의 표면을 3-D로 분석한 결과를 Fig. 3에 수록하였다. Sample 1은 $-4.6 \mu\text{m}$ 부터 $2.6 \mu\text{m}$ 까지 구리시편 두께의 편차를 보였으며 Sample 2는 $-2.0 \mu\text{m}$ 부터 $2.0 \mu\text{m}$ 까지 Sample 3는 $-2.5 \mu\text{m}$ 부터 $2.5 \mu\text{m}$ 까지 Sample 4는 $-2.4 \mu\text{m}$ 부터 $4.8 \mu\text{m}$ 까지 Sample 5는 $-3.0 \mu\text{m}$ 부터 $5.0 \mu\text{m}$ 까지 구리시편 두께의 편차를 보였다. 부식이 가장 심한 것으로 보이는 sample 1의 거칠기가 가장 크고, sample 4 및 sample 5의 거칠기가 비슷한 수준으로 낮으며 sample 2와 sample 3의 거칠기는 중간 수준이었다.



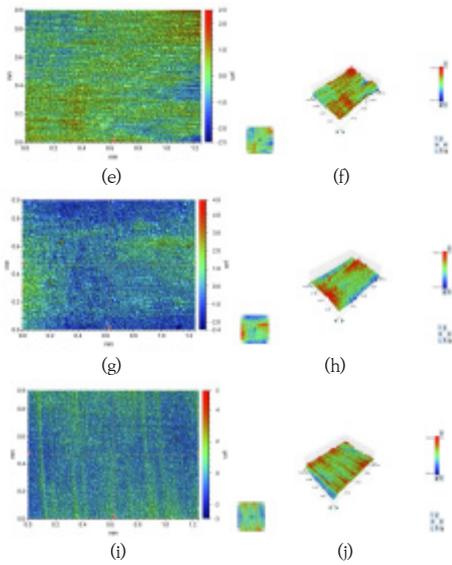


Fig. 3. 3-D images of surface of copper specimens impregnated with antifreeze for 3 weeks
 (a) surface of copper specimen sample 1
 (b) center magnification of specimen sample 1
 (c) surface of copper specimen sample 2
 (d) center magnification of specimen sample 2
 (e) surface of copper specimen sample 3
 (f) center magnification of specimen sample 3
 (g) surface of copper specimen sample 4
 (h) center magnification of specimen sample 4
 (i) surface of copper specimen sample 5
 (j) center magnification of specimen sample 5

이상의 결과를 요약하면, 표면 관찰에서는 sample1 > sample2 > sample3 ≈ sample4 ≈ sample5의 순으로 부식성이 높은 것으로 보인다. 각 부동액 시료 내에서 시험을 마친 구리 표면의 거칠기 값은 sample1 > sample2 > sample3 > sample4 ≈ sample5, 무게 변화 비율은 sample1 > sample2 > sample3 ≈ sample4 ≈ sample5로 표면 관찰 결과와 유사한 경향성이 있다. 한편 부동액 내 구리 농도 증가 폭은 sample1 > sample3 > sample5 > sample4 ≈ sample2로 sample1에서의 구리 용출 속도가 가장 느림을 확증한다. 그러나 sample5에서의 구리 용출 속도는 sample1과 sample2를 이어 중간 수준으로, 무게 변화량이나 표면 거칠기로부터 추측되는 것보다 빠름을 알 수 있다. 무게감량이나 거칠기 값이 ICP 분석과 다른 경향성을 나타내는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 부식 실험 중 금속 시편의 무게 변화는 금속이 용출되는 반응($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$)에 의한 무게 손실과 부식생성물의 석출(예: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+$, $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$)에 의한 무게 증가로 인해 발생한다. ICP 분석은 용액 속에 용해되어 있는 금속의 양을

측정하는 것이므로 부식생성물을 형성하여 금속 시편 위에 재 부착된 금속의 양은 반영하지 않는다. 무게 변화량은 금속의 용출과 부식생성물 형성에 의한 무게 변화를 모두 반영하지만 두 반응에 의한 무게 변화가 서로 반대 방향이므로 일부 상쇄되어 부식 속도를 실제보다 느리게 평가할 수 있다. 균일 부식이 진행되는 경우 금속 표면의 거칠기는 부식이 진행됨에 따라 대체로 증가하지만 작은 규모의 국부부식은 거칠기 값에 큰 영향을 주지 않기도 한다.

종합하면, 본 연구의 부동액 시료 중 부식성이 가장 높은 것은 Sample 1이며 부식성이 가장 낮은 것은 Sample 4이다. Sample 1은 구리의 용출 속도, 금속 표면의 거칠기, 무게 변화량이 다른 시료들보다 월등히 높아 부식 반응이 가장 활발하게 일어난 것으로 볼 수 있다. Sample 2는 무게 변화량과 거칠기가 크지만 용액 내 구리 농도 증가가 느린 것으로 보아 표면에서 부식생성물의 형성이 활발히 일어나는 것으로 추정된다. SEM 사진 및 3D 분석에서 Sample 2의 거칠기가 상당히 높은 것으로부터도 금속의 용출과 부식생성물의 불균일한 석출이 일어났음을 추정할 수 있다. Sample 3은 무게 변화량은 작지만 구리 용출속도가 높은 편이다. 따라서 부식생성물을 잘 형성하지 않고 구리가 이온 상태로 용출되며 부식이 진행되는 특성이 있는 것으로 판단된다. Sample 4에서는 구리의 무게가 감소하지 않고 증가하였으며 ICP로 측정된 구리의 용출 속도가 매우 느리다. 또한 시험 후 금속 표면이 매끄러운 편이나 표면에 작은 국부부식이 관찰되었다. 따라서 구리의 용출량이 적고 표면에 부식생성물 층을 고르게 형성하는 것으로 보인다. 부식생성물이 치밀하고 고르게 형성되면 이후 부식에 대한 보호막 역할을 할 수 있으나 국부부식에 취약해질 수 있다. 따라서 Sample 4의 조성은 구리의 부동태화에 부식 억제에 효과적인 것으로 보인다. Sample 5에서 구리의 무게 변화량은 매우 작았으며 용액 중 구리 용출 속도도 느린 편이었다. Sample 4와 유사하게 표면이 매끄럽지만 국부부식의 개수가 Sample 4보다 많았다. 따라서 Sample 5도 구리의 부동태화에 유리한 환경이나 Sample 4에 비해서는 국부부식과 관련한 부식성이 높은 편이다.

Sample 4에 첨가된 주요 부식방지제는 1-Aminomethyl(N,N'-di(2-hydroxyethyl)benzotrazole로, 이 부식 억제 성분은 Sample 5에도 일정 함량 포함되었다. 따라서 본 연구에서 가장 부식 억제 효과가 높은 부식 방지제는 1-Aminomethyl(N,N'-di(2-hydroxy ethyl) benzotrazole로, 구리의 부동태화를 촉진하는 효과가 있는 것으로 생각된다.

4. 결론

부식억제제를 각기 다르게 첨가한 부동액 5종에서 구리의 부식 속도를 평가하였다. 무게 변화량, 표면 관찰, 거칠기 측정, 용액 중 구리 용출량 측정을 통해 평가한 결과 Sample 4의 부식성이 가장 낮은 것으로 판단되었다. Sample 4에서는 ICP로 측정된 구리의 용출 속도가 매우 느렸으며, 시험 후 금속 표면이 매끄러운 편이나 표면에 작은 국부부식이 관찰되었으므로 구리의 용출량이 적고 표면에 부식생성물 층을 고르게 형성하는 것으로 보인다. 따라서 Sample 4의 조성이 구리의 부동태화에 의한 부식 억제에 효과적인 것으로 보이므로 본 연구에서 사용한 4종의 부식 방지제 중 Sample 4에 사용된 1-Aminomethyl(N,N'-di(2-hydroxyethyl)benzotrazole이 가장 부식 억제 효과가 높으며, 구리의 부동태화를 촉진함으로써 부식을 방지하는 것으로 판단된다.

References

- [1] S. I. Hong, "Automotive engine performance analysis of antifreeze content and water type", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol.16, No.3, pp. 1594-1599, Mar. 2015.
<http://www.ikais99.org/journal/Vol16No03/p2/6krv/6krv.pdf>
- [2] Y. Hagiwara, H. Aomatsu, "Supercooling enhancement by adding antifreeze protein and ions to water in a narrow space" *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol.86, pp.55-64, Jul. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.058>
- [3] D. A. Jones, *Principle and Prevention of Corrosion*, p592, Pearson Education, 2001, pp.489-530
<https://www.bookdepository.com/Principles-Prevention-Corrosion-Denny-Jones/9780133599930>
- [4] K. H. Lee, J. H. Park, S. H. Ahn, J. W. Seo, and H. J. Jang, "Study on Corrosion of Automotive Coil Spring Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Corrosion Science and Technology*, Vol.16, No.6, pp.298-304, Dec. 2017.
DOI: <https://doi.org/10.14773/cst.2017.16.6.298>
- [5] S. K. Min, K. T. Kim, and W. S. Hwang, "Improvement of Corrosion Resistance for Copper Tube by Electrochemical Passivation", *Corrosion Science and Technology*, Vol.10, No.4, pp.125-130, 2011.
http://www.i-cst.org/opensource/pdfs/web/pdf_view_er.htm?code=C00100400125
- [6] K. Krishnaveni and J. Ravichandran, "A Study on the Inhibition of Copper Corrosion in Sulphuric Acid by Aqueous Extract of Leaves of Morindatinctoria", *Journal of Failure Analysis and Prevention*, Vol.15, No.5, pp.711-721, Sep. 2015.
DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11668-015-0002-0>
- [7] T. T. Ngoc Lan, N. T. Thanh Binh, N. Nhi Tru, T. Yoshino, and M. Yasuki, "Development of Copper Corrosion Products and Relation between Surface Appearance and Corrosion Rate", *Corrosion Science and Technology*, Vol. 7, No.2, pp.99-111, 2008.
http://www.i-cst.org/opensource/pdfs/web/pdf_view_er.htm?code=C00070200092
- [8] M. L. Esther, L. Linsey, M. Vincent, De G. Iris, K. Lorena, M. Philippe, V. Kim, K. Leo, G. G. Yaiza, M. Arjan, and T. Herman, "Use of Local Electrochemical Methods (SECM, EC-STM) and AFM to Differentiate Microstructural Effects (EBSD) on Very Pure Copper", *Corrosion Science and Technology*, Vol.16, No.1, pp.1-7, Feb. 2017.
DOI: <https://doi.org/10.14773/cst.2017.16.1.1>
- [9] A. Fateh, M. Aliofkhaezrai, and A. R. Rezvanian, "Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors", *Arabian Journal of Chemistry*, Available online 8 June 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabic.2017.05.021>
- [10] M. M. Antonijevic, and M. B. Petrovic, "Copper Corrosion Inhibitors. A review", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol.3, pp.1-28, 2008.
<http://electrochemsci.org/papers/vol3/3010001.pdf>
- [11] S. Liu J. Dong W. W. Guan J. M. Duan R. Y. Jiang, Z. P. Feng and W. J. Song, "The synergistic effect of Na3PO4 and benzotriazole on the inhibition of copper corrosion in tetra-n-butylammonium bromide aerated aqueous solution", *Materials and Corrosion*, Vol.63, pp. 1017-1025, Jan. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1002/maco.201106346>
- [12] C. Jing , Z. Wang, Y. Gong, H. Huang, Y. Ma, H. Xie, H. Li, S. Zhang, and F. Gao, "Photo and thermally stable branched corrosion inhibitor containing two benzotriazole", *Corrosion Science*, Vol.138, pp.353-371, Apr. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.027>
- [13] H. Tian, Y. F. Cheng, W. Li, and B. Hou, "Triazolyl-acylhydrazone derivatives as novel inhibitors for copper corrosion in chloride solutions", *Corrosion Science*, Vol.100, pp. 341-352, Nov. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.08.022>
- [14] C. M. Mustafa, S. M. Shahinoor Islam Dulal, "Molybdate and nitrite as corrosion inhibitors for copper-coupled steel in simulated cooling water", *Corrosion*, Vol.52, No.1, pp.16-22, Jan. 1996.
DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3292090>
- [15] Savita, P. Mourya, N. Chaubey, V. K. Singh, and M. M. Singh, "Eco-Friendly Inhibitors for Copper Corrosion

in Nitric Acid : Experimental and Theoretical Evaluation", *Metallurgical and Material Transactions B*, Vol.47, No.1, pp. 47-57, Feb. 2016.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-015-0488-6#citeas>

소 순 영(Soon-Young Soh) [정회원]



- 1999년 2월 : 충남대학교 공과대학원 공업화학과 (공학박사)
- 1985년 3월 ~ 2012년 3월 : 한화케미칼 연구임원
- 2015년 4월 ~ 현재 : 청운대학교 화학공학과 부교수

<관심분야>
화학제품, 공정최적화, 경제성 평가

전 용 진(Yong-Jin Chun) [중신회원]



- 1994년 2월 : 고려대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 1987년 7월 ~ 1997년 2월: KIST 연구원
- 1997년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 화학공학과 교수

<관심분야>
유기합성, 친환경물질, 화장품

박 인 하(In-Ha Park) [정회원]



- 1987년 2월 : 부산대학교 화학과 (이학사)
- 2006년 3월 ~ 현재 : 동아특수화학 부장

<관심분야>
정밀화학, 제품 상용화

한 상 미(Sang-Mi Han) [정회원]



- 2006년 2월 : 청주대학교 화학과 (이학사)
- 2009년 ~ 2010년 : SK기술원 분석 Lab
- 2010년 ~ 현재: 동아특수화학 연구개발실 대리

<관심분야>
분석화학, 품질관리

장 희 진(Hee-Jin Jang) [정회원]



- 2006년 8월 : KAIST 신소재공학과 (공학박사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 조선대학교 재료공학과 부교수

<관심분야>
부식, 산화, 표면처리