

# 헤테로고리계 부식방지제를 함유한 부동액에서 알루미늄 및 철 이온이 구리의 부식에 미치는 영향

소순영<sup>1</sup>, 이주희<sup>2</sup>, 장희진<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>청운대학교 화학공학과, <sup>2</sup>조선대학교 신소재공학과

## Effects of Aluminum and Iron Ions on the Copper Corrosion in Antifreeze Solution Containing Heterocyclic-type Corrosion Inhibitors

Soon-Young Soh<sup>1</sup>, Ju-Hee Lee<sup>2</sup>, Hee-Jin Jang<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Chemical Engineering, Chungwoon University

<sup>2</sup>Dept. of Material Science and Engineering, Chosun University

**요약** 헤테로고리계 부식방지제를 포함하는 6종의 부동액에서 알루미늄과 철 이온이 구리의 부식에 미치는 영향을 검토하였다. ICP-OES로 구리 이온 농도 분석 결과, 단독으로 침지된 경우에 비해 구리의 용출량이 검출 한계치 이하이거나 2~13% 수준으로 낮아졌다. 이는 용액 내의 알루미늄 이온 또는 용액 내에 함께 침지된 알루미늄 또는 철 표면에서의 변화가 구리의 부식을 방지하거나 구리 산화물의 석출을 촉진할 가능성을 시사한다. 전기화학 실험 결과, 3개 금속 동시 침지의 경우 주로 트리아진계 부식방지제를 사용한 용액에서 부식전위는 낮아지고 부식속도는 증가한 반면, 트리아졸계 부식억제제만 사용한 용액은 부식전위가 별 차이가 없고 부식속도가 감소하였다. 전체적으로 부식전위는 -0.25 ~ -0.15 V로 0.05 V가량 상승하였으며, 부식속도는  $9 \times 10^{-9} \sim 9 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>였다. 이는 함께 침지된 다른 금속이 구리의 부식에 영향을 미치고 있으나, 그 영향은 부식방지제의 분자량과 용액의 조성 및 pH에 따라 달라지는 것을 의미한다.

**Abstract** The effects of concurrently immersed aluminum and iron on the corrosion of copper in six types of antifreeze solution containing heterocyclic corrosion inhibitors were studied. As a result of copper ion concentration analysis using ICP-OEs, the amount of copper dissolution was lower than the detection limit, or decreased to between 2% and 13%, compared to immersion alone. This suggests the possibility that aluminum ions in a solution, or changes on the surface of aluminum and iron co-immersed in a solution, may prevent corrosion of copper or may promote precipitation of copper oxide. As a result of the electrochemical test, for simultaneous immersion of three metals, the corrosion potential was lowered and the corrosion rate was increased in the solutions mainly using a triazine-based corrosion inhibitor, whereas the solutions using only a triazole-based corrosion inhibitor showed no difference in corrosion potential and a decrease in the corrosion rate. Overall, the corrosion potential was -0.25 to -0.15 V, increasing by about 0.05 V, and the corrosion rate was  $9 \times 10^{-9}$  to  $9 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. This means that co-immersed metals affect the corrosion of copper, but the effect depends on the molecular weight of the corrosion inhibitor and the composition and pH of the solution.

**Keywords** : Antifreeze, Copper, Electrochemistry, ICP-OES Analysis, Heterocyclic-Type Corrosion Inhibitor

본 논문은 2022학년도 청운대학교 학술연구구성비의 지원으로 수행되었음.

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

email: heejin@chosun.ac.kr

Received July 8, 2022

Revised August 9, 2022

Accepted October 7, 2022

Published October 31, 2022

## 1. 서론

자동차용 부동액은 자동차 엔진의 온도를 일정하게 유지함과 아울러 라디에이터 및 워터펌프 등 순환시스템 내부의 부식을 방지하는 것이다. 자동차용 부동액에는 여러 종류의 유기계 및 무기계 부식방지제가 사용되지만, 부식방지제의 종류 및 배합비율은 각 제조사의 know-how로 공개되지 않는다. 일반적으로 부식방지제는 금속 표면에 균일한 피막을 생성하여 금속표면의 전기화학적 반응성을 변화시켜 부식속도를 감소시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있다[1]. 현재 내연기관 자동차는 물론 전기자동차(EV) 및 하이브리드 자동차(HEV)의 경우에도 시스템의 온도제어 및 리튬 이온 이차 전지의 저온 성능을 향상시키기 위해 수성 전해액용 에틸렌 글리콜을 베이스로 하는 부동액 첨가제가 사용된다[2]. 모든 자동차에는 다양한 금속 소재가 사용되는데, 특히 구리, 철 및 알루미늄이 다양한 부품의 형태로 사용되고 있다[3]. 또한 자동차의 경량화에 따른 냉각 배관의 조성 변화가 진행됨에 따라 기존의 부동액의 조성 변경이 진행되고 있다[4,5].

이에 따라 본 연구자들은 부동액 제조사인 D사의 협조를 받아 기존의 부동액에 헤테로고리를 가지고 있는 트리아진 및 트리아졸계 부식방지제로 추가하여 구리에 대한 부식방지 성능을 시험하였다. 새로운 헤테로고리계 부식방지제는 벤조트리아졸계 화합물[6-9] 및 트리아진계 화합물[10-12] 계열의 구조를 갖는 유도체로서, 기존 화합물 구조에 탄화수소 계열의 기능기를 도입함으로써 부동액이 흐르는 배관을 구성하는 금속들의 부식방지에 어떠한 역할을 하는지 검토한 바 있다[13,14]. 본 연구에서는 여기에 추가하여, 부동액의 순환과정에서 접촉하는 구리 이외의 금속재료가 구리의 부식에 미치는 영향을 검토하기 위하여 냉각 장치에 사용되는 구리, 철 및 알루미늄의 시편들을 부동액 6종에 함께 함침시켰다. 자동차 제조사에서 요구하는 특수금속 부식 평가법에 기초하여 신규로 제조된 자동차용 부동액 시료에 3종의 금속 시편을 넣고 98℃ 오븐에서 3주간을 경과시킨 후 부동액 및 시편의 상태를 전기화학[15-17] 또는 표면분석[18,19] 방법을 사용하여 분석하였다. 이를 통하여 헤테로고리계 부식방지제를 포함하는 부동액에서 알루미늄과 철 이온이 구리의 부식에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시험용액(부동액) 제조

본 연구자들이 기 보고한 문헌[20]에서 제조한 방식을 따라 제조한 6종 부동액의 조성은 Table 1에 표시된 바와 같다.

사용한 유기계 부식방지제는 트리아진 계열의 2,4,6-Tirs(5-carboxypentylamino)1,3,5-triazine (M.W. ; 440, 이하 8901), 2,4,6-Tris(11-carboxy undecylamino) 1,3,5-triazine(M.W. ; 713, 이하 8903)과 벤조트리아졸 계열의 1-Aminomethyl(N' N' -di(2-hydroxyethyl) tolutri azole(M.W. ; 250, 이하 8902), 1-Aminomethyl (N',N'-di (2-hydroxy ethyl)benzotriazole(M.W. ; 236, 이하 8904)로서 Table 1에 기재된 바와 같이 0.3 ~ 1.1 wt% 농도로 부동액에 첨가하여 제조하였다.

### 2.2 부식성 평가

제조된 자동차용 부동액 시료 6종에 3종(구리, 철, 알루미늄)의 금속 시편을 넣고 98℃ 오븐에서 3주간을 경과시켰다. 이 실험은 자동차 업체에서 일반적인 주행 조건으로 환산하면 6년에 해당한다고 인정하는 실험 조건이다. 부식실험에 사용된 시편은 각각 2 cm × 2 cm × 0.2 cm 크기로 제작하여 사용하였으며, 오븐에서 3주간 경과시킨 구리시편을 꺼내어 아세톤으로 세척하여 사용하였다.

Table 1. Recipe of Antifreeze Formulation

| Contents                  | No. 1               | No. 2               | No. 3                                 | No. 4                                 | No. 5               | No. 6               |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Ethylene glycol           | 300g                | 300g                | 300g                                  | 300g                                  | 300g                | 300g                |
| Benzoic acid              | 25g                 | 25g                 | 12.5g                                 | 12.5g                                 | -                   | -                   |
| Benzotriazol              | -                   | -                   | 12.5g                                 | 12.5g                                 | 25g                 | 25g                 |
| Water                     | 10g                 | 10g                 | 10g                                   | 10g                                   | 10g                 | 10g                 |
| Sodium molybdate          | 0.5g                | 0.5g                | 0.5g                                  | 0.5g                                  | -                   | -                   |
| Sodium nitrite            | -                   | -                   | -                                     | -                                     | 0.3g                | 0.3g                |
| Corrosion Inhibitor (wt%) | 8901<br>3g<br>(0.9) | 8903<br>3g<br>(0.9) | 8903<br>3g +<br>8902<br>0.7g<br>(1.1) | 8903<br>3g +<br>8904<br>0.7g<br>(1.1) | 8904<br>1g<br>(0.3) | 8904<br>2g<br>(0.6) |
| Total (g)                 | 338.5               | 338.5               | 339.2                                 | 339.2                                 | 336.3               | 337.3               |

전기화학 특성평가는 Potentiostat(CS-150, Wuhan Corrtest Instrument사)를 이용하여 통상적인 3전극 전기화학 셀로 동전위 분극곡선을 측정하였다. 전해질 용액은 부동액을 별도의 탈기 없이 실온에서 사용하였으

며, 작동전극은 구리 시편, 대전극은 탄소봉, 기준전극은 Ag/AgCl로 하였다. 20분 동안 개방회로 전위를 측정하고, 개방회로 전위로부터 0.5V 낮은 전위에서 시작하여 10 mV/s의 속도로 개방회로 전위에서 0.5V 높은 전위까지 전위를 상승시키면서 전류를 측정하였다.

3주간 시편을 침지했던 용액에 대하여, 유도결합 플라즈마 발광광도계(ICP-OES; Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer, Varian 710)를 사용하여 매주 용액 내의 금속 이온 농도를 측정하였다. 아울러 부식생성물의 조성 분석을 위하여 X선 광전자 분석기(XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy, K-alpha Thermo VG Scientific사)를 사용하여 구리 및 구리화합물 피크 이동을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 용액 내 금속 이온 농도 분석

제조한 부동액 시료에 구리, 알루미늄 및 철 시편을 각각 단독으로 넣어 98°C 오븐에서 각각 3주일을 경과시켰다. 다른 한편으로 동일한 부동액 시료에 구리, 알루미늄 및 철 시편을 같이 함침시켜 단독으로 함침시킨 것과 동일한 조건으로 3주일을 경과시켰다. 매주 함침액을 채취하여 함침액에 용출된 금속 이온 함량을 ICP-OES로 분석하였으며 그 결과를 Table 2에 수록하였다.

ICP-OES로 분석한 결과 구리의 경우 구리 시편을 단독으로 함침시킨 경우의 용존 이온량보다 철 및 알루미늄과 함께 함침한 경우의 이온량이 훨씬 낮았다. 따라서 알루미늄 및 철이 구리의 부식 속도를 늦추는 효과가 있는 것으로 보인다.

본 연구와 동일한 조성의 용액에서 구리를 단독으로 부식시켜 연구한 논문[13]에서 이미 보고한 바와 같이, 용액의 종류에 따라서 3주 경과 후에 누적 구리 용출량이 가장 높은 것은 No5 용액이며 그 다음으로 No6 용액, No3 용액 순이다. No2, No4, No1 용액의 누적 구리 용출량은 서로 유사한 수준이었다. No4 용액과 No1 용액에서 구리는 시험 기간 전체에 걸쳐 매우 느린 용출 속도를 유지하였으며, 따라서 이 두 용액은 부식 저항성이 가장 우수한 것으로 판단된다. 독특하게 No2 용액에서는 2주까지 급격히 구리 이온 농도가 증가하다가 3주차에 급격히 감소했는데, 이것은 2주까지 구리 이온의 용출이 활발히 일어나다가 이후 구리 산화물이 석출되었기 때문으로 설명된다[13].

Table 2. Concentration (ppm) of copper, aluminum, and iron elements in the antifreeze solution after metal specimen immersion, measured by ICP-OES.

| Week | Solution No | Cu    |    | Al | Fe |
|------|-------------|-------|----|----|----|
|      |             | S[13] | C  | C  | C  |
| 1    | 1           | -     | -  | 37 | -  |
|      | 2           | -     | -  | 7  | -  |
|      | 3           | -     | -  | 2  | -  |
|      | 4           | -     | -  | 45 | -  |
|      | 5           | 16.9  | -  | -  | -  |
|      | 6           | 13.8  | -  | -  | -  |
| 2    | 1           | -     | -  | 64 | -  |
|      | 2           | 37.2  | -  | 15 | -  |
|      | 3           | 8.6   | -  | 15 | -  |
|      | 4           | 0.1   | -  | 72 | -  |
|      | 5           | 37.6  | -  | -  | -  |
|      | 6           | 40.3  | 1  | -  | -  |
| 3    | 1           | 3.4   | -  | 69 | -  |
|      | 2           | 7.3   | -  | 21 | -  |
|      | 3           | 16.3  | -  | 18 | -  |
|      | 4           | 5.2   | -  | 82 | -  |
|      | 5           | 87.5  | 11 | 6  | -  |
|      | 6           | 57.9  | 7  | 11 | -  |

\* Notation : S-Single immersion, C-Concurrency immersion

3개 시편을 동시에 함침시킨 경우 구리 이온은 3주 후에 No5 용액에서 11 ppm, No6 용액에서 7 ppm이 검출된 반면, 다른 4개의 용액에서는 구리 이온이 검출되지 않았다. 즉, No5 용액 및 No6 용액은 다른 금속 이온 없이 구리를 단독으로 부식시킨 경우에서와 마찬가지로 다른 용액에 비해 상대적으로 부식성이 강한 것으로 보인다. 세 가지 시편을 동시에 침지한 경우, No1 용액과 No4 용액에서 알루미늄 이온 용출이 다른 네 가지 용액보다 높았고, 특히 No4 용액에서 3주 경과되었을 경우 최대 82 ppm이 검출되었다. 이것은 단독으로 함침시킨 구리의 경우에는 No1 용액과 No4 용액에서의 용출량이 다른 용액보다 낮았다는 점과 대조된다. 3주 후 알루미늄 이온 농도는 No5 용액과 No6 용액에서 가장 낮게 검출되었는데, 단독으로 함침시킨 구리의 용출량은 No5 용액과 No6 용액에서 상대적으로 높았다. 따라서, 같은 조성의 용액이 구리와 알루미늄 각각에 대해 나타내는 부식성이 크게 다를 수 있다.

No1 용액~No4 용액은 pH가 11 근방으로, 알루미늄의 Pourbaix 도표를 살펴보면 용액 내 알루미늄의 농도가 약  $10^{-3}$  M 이상으로 높을 때는 안정한 알루미늄 산화물을 형성하지만, 알루미늄 농도가 낮을 때는 부식이 일어날 수 있는 환경이다. No5 용액과 No6 용액은 No1 용액~No4 용액과 달리 벤조산과 폴리브렌산 나트륨을 함유하지 않고 아질산 나트륨을 함유한 용액으로, pH가

8이다. Pourbaix 도표에서 알 수 있듯이 pH 8인 용액은 안정적인 알루미늄 산화막 형성에 열역학적으로 유리한 조건이므로 알루미늄 이온의 용출 속도는 매우 낮게 된다. 반면에 구리는 pH가 11인 용액에서의 부동태 전위 구간이 pH가 8인 경우보다 더 넓어, No5 용액과 No6 용액보다 No1 용액~No4 용액에서 더 안정적인 부식 저항성을 보일 것으로 생각된다.

철 이온은 3주간의 실험 기간에 전혀 검출되지 않아서 본 연구에서 사용한 용액 모두에서 매우 높은 부식 저항성을 갖는 것으로 판단된다. 이것은 철의 부동태 피막이 중성에서 염기성에 걸친 넓은 구간에서 열역학적으로 안정하다는 사실과 잘 일치한다.

구리가 용액 내에 단독으로 침지된 경우와 비교하여 알루미늄과 철이 함께 침지된 환경에서는 구리의 용출량이 검출 한계 이하로 낮아지거나 No5 용액과 No6 용액의 경우 2~13% 수준으로 낮게 검출되었다. 이것은 용액 내의 알루미늄 이온 또는 용액 내에 함께 침지된 알루미늄 및 철 표면에서의 용액 상태의 변화가 구리의 부식을 방지하거나 혹은 구리 산화물의 석출을 촉진할 가능성을 시사한다.

### 3.2 구리 시편 표면 분석

3주 동안 침지한 후의 구리 시편의 경우 각각의 부동태 피막의 형성 조건이 다르므로 부동태 두께 및 표면 상태 또한 차이를 보이게 된다. 이러한 차이를 알아보기 위하여 XPS를 이용하여 표면 분석을 실시하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

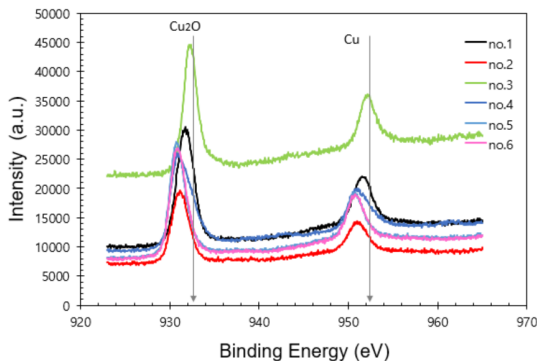


Fig. 1. XPS patterns of copper specimen after 3 weeks in case of concurrency specimen immersion (a) solution no1, (b) solution no2, (c) solution no3, (d) solution no4, (e) solution no5, and (f) solution no6.

금속 상태의 Cu는 952.5 ~ 952.6 eV, CuO는 933.4 ~ 934.2 eV, Cu<sub>2</sub>O는 932.0 ~ 932.5 eV의 결합 에너지에서 피크가 나타내는 것으로 알려져 있다[21]. 그런데 본 연구에서는 이보다 1 eV 내외 낮은 에너지 방향으로의 XPS 피크 이동이 발생하였는데, 이것은 유기금속화합물 형성 가능성을 시사한다. 피크 이동은 모든 시편에서 관찰되었으나, 상대적으로 No1, No3 용액에 침적되었던 시편에서는 피크 이동의 정도가 약하였고 No5 용액과 No6 용액에서 가장 심하게 나타났다. 이는 3주간의 침지 기간 동안 8904가 다른 부식방지제들보다 구리의 표면에 더 강하게 결합되었음을 나타낸다.

### 3.3 분극 시험

본 연구와 동일한 조성의 용액에서 수행한 논문[13]에서, 새롭게 제조한 부동액을 전해질 용액으로, 구리 원시편을 작동전극으로 사용하여 측정된 구리의 분극 곡선에 대해 보고한 바 있다.

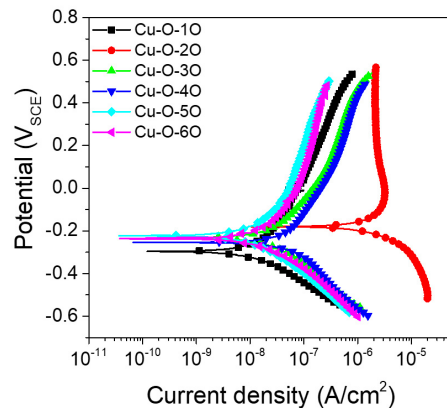


Fig. 2. Polarization curve of copper using in the antifreeze original solution and the original specimen as working electrode (Adapted from H. J. Jang et al. Metals, Vol. 12, No. 1192, 2022 [13])

Fig. 2에 따르면, 원 부동액에서 구리 시편의 부식전위는 -0.30 ~ -0.18 V로 No1 용액에서 가장 낮고 No2 용액에서 가장 높았다. 부식속도는 No2 용액이 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup> 부근으로 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup> 부근에서 부식속도를 형성한 다른 다섯 용액보다 수백 배 빠른 부식 속도를 나타내었다. 부동태화된 표면에서는 인가된 전위의 증가에 따라 양극 전류 밀도가 증가하지 않는 일반적인 경우에 반하여, No2 용액의 분극 곡선이 예외적인 형태를 보이고 있으며, 전류 밀도 또한 다른 용액들보다 높게 나타났다.

이는 No2 용액이 구리의 부식을 크게 방지하지는 못하지만, 전위가 상승함에 따라 산화물 형성에 상대적으로 유리함을 보여주는 것을 의미한다. 이 결과는 Table 1에서 보여주는 것처럼 구리 시편 단독 침침의 경우 2주보다 3주 침침 후에 측정된 구리 이온 농도가 구리 산화물 석출로 인하여 감소하는 경향과 일치한다고 판단된다.

Fig. 3은 3주간 세 가지 금속을 98℃ 오븐에서 3주간 함께 침지하여 세 금속 이온이 녹아있는 용액을 전해질 용액으로 사용하고, 3주간 침지시킨 구리를 작동전극으로 하여 측정한 분극곡선이다.

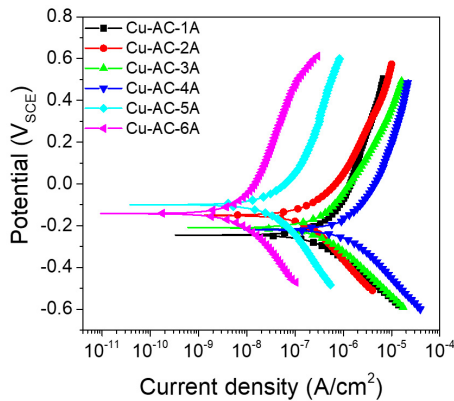


Fig. 3. Polarization curve of the copper using in the antifreeze solution immersed for 3 weeks and copper specimen immersed with aluminum and iron specimen for 3 weeks as working electrode

3주 경과 후의 부식전위는 -0.25 ~ -0.15 V로, 새로운 용액에서 새로운 시편으로 실험한 결과보다 약 0.05 V 상승하였으며, No1 용액에서 가장 낮고 No5 용액에서 가장 높게 나타났다. 세 가지 금속 동시 침지의 경우 3주 후에 측정된 구리의 부식속도는  $9 \times 10^{-9} \sim 9 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 였다. 금속 3종을 침지했던 용액에서는 새로운 부동액에 비해 용액별 부식 거동 차이가 컸다. 전반적으로 부식전위가 약간 높고, 부식속도도 높은 경우가 많았는데 이는 부식 저항성이 저하되었음을 보여준다.

Fig. 4는 Fig. 2와 Fig. 3의 조건으로 측정된 구리의 부식전위(Fig. 4(a))와 부식속도(Fig. 4(b)) 비교 그래프이다.

세 금속을 동시에 3주간 침지했던 용액의 경우 No1 용액~No4 용액 중에서는 No1 용액에서 부식전위가 가장 낮고 No5 용액과 No6 중에서는 No5 용액에서 더 높았다. 이것은 새 용액과 새 시편으로 실험한 경우와 같

은 경향성이다. 그러나 새 용액과 새 시편을 실험에 사용했을 때 No5, No6에서의 부식전위가 No3, No4 용액과 유사했던 것과 달리, 세 금속을 함께 3주간 침지한 용액에서의 부식전위는 No5, No6 용액에서 No3, No4 용액보다 약 0.1 V 높게 나타났다.

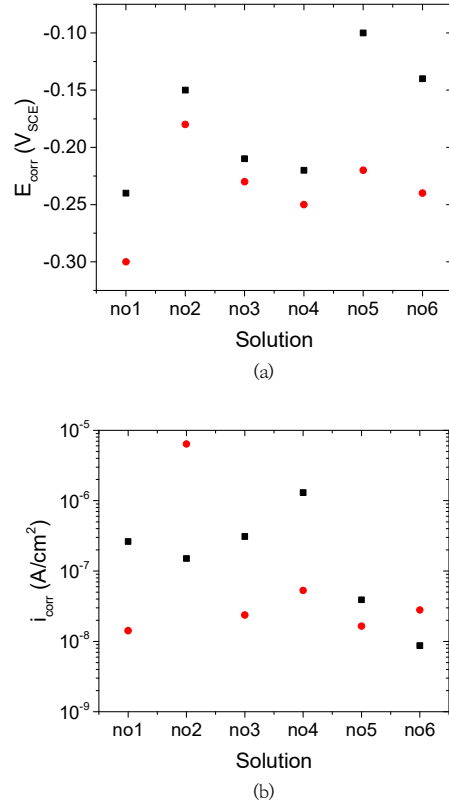


Fig. 4. Corrosion potentials(a) and corrosion rate(b) of copper in the antifreeze original solution and the original specimen as working electrode(red dots) and with copper specimens and solutions used for 3 weeks of concurrency specimen immersion test(black dots).

부식속도의 경우 세 금속을 동시에 3주간 침지했던 용액에서 새 용액에서 새 구리 시편으로 실험하였을 때의 부식속도보다 10배 정도 높거나(No1 용액, No3 용액~No6 용액), 1/10 수준으로 낮은(No2 용액) 부식속도를 나타냈다. 세 가지 금속을 함께 침지한 경우 No2 용액에서의 부식전위 상승이 약 -0.02 V, 부식속도 감소가 약 1/10 수준으로 8903의 부식 방지 효과가 구리 단독 침지의 경우보다 작았다. 이것은 용액에 첨가된 부식

방지제가 구리뿐만 아니라 알루미늄과 철의 부식 억제에도 소모되었기 때문으로 추정된다.

세 금속을 동시에 3주간 침지했던 용액의 경우 8903을 공통으로 함유하고 있는 No2, No3, No4 용액에서의 구리 부식속도는 No2 용액에서 가장 낮고 No3, No4 용액의 순으로 높았다. No3 용액에는 8902, No4 용액에는 8904가 추가로 포함되어 있는데, 이 두 가지 부식방지제는 분자량이 각각 250, 236으로 분자량이 713인 8903보다 분자량이 상당히 작다. 유기물 부식억제제는 대개 분자량이 높을수록 표면 흡착 면적이 넓어 부식 방지 효과가 크다. 즉 분자량 측면에서 8903의 부식방지 효과가 8901, 8902 및 8904와 비교하여 가장 큰 것으로 생각된다. 그러나 분자량이 큰 8903과 분자량이 작은 트리아졸계 부식방지제인 8902와 8904를 각각 첨가한 No3 용액 및 No4 용액에서의 부식속도가 8903만 사용한 No2 용액의 부식속도보다 높은 것은, 분자량이 작은 부식방지제의 확산 속도가 상대적으로 높아서 분자량이 큰 부식방지제의 안정적인 흡착을 방해하기 때문으로 추정된다. 한편 8904의 함량을 다르게 한 No5 용액과 No6 용액에서는 8904의 함량이 더 많은 No6 용액에서의 부식속도가 더 낮았는데, 부식방지제의 표면 흡착량이 증가함에 따라 부식 방지 효과가 상승한 것으로 보인다. 본 연구에 사용된 유기계 부식방지제 중 분자량이 가장 작은 8904를 함유하고 있음에도 불구하고, No5 용액과 No6 용액의 부식 속도가 가장 낮은 것은 이 두 용액에서 유기물과 구리 사이의 결합이 가장 잘 이루어졌기 때문일 것으로 보인다. 이러한 결과는 함께 침지된 다른 금속이 구리의 부식에 영향을 미치고 있으나, 그 영향은 부식방지제의 종류나 부식방지제의 구조, 용액의 조성과 pH에 따라 달라지는 것을 보여준다고 판단된다.

#### 4. 결론

헤테로고리를 가지고 있는 트리아진 및 트리아졸계 부식방지제를 함유한 부동액에 알루미늄, 철, 구리를 동시에 침지하여 3주 경과한 용액에서 구리의 부식 거동을 조사하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 침지 시험 후의 용액을 ICP-OES로 분석한 결과 용출된 구리 이온은 구리 시편을 단독으로 침지시킨 경우와 비교하여 미량 검출되었다. 3주 후에 용액 5에서 11 ppm, 용액 6에서 7 ppm이 검출된

반면, 다른 4개의 용액에서는 구리 이온이 검출되지 않았다. 이러한 결과는 No5 용액과 No6 용액에 사용한 부식방지제인 8904의 분자량이 작아 부식방지 효능이 상대적으로 낮은 것과 원 부동액의 pH가 8.0부근으로 낮아 CuO 및 Cu<sub>2</sub>O 안정 구간의 가장자리에 가까운 것의 영향이 복합적으로 작용한 것처럼 보인다.

2. 전기화학 실험 결과 주로 트리아진계 부식방지제를 사용한 No1 용액~No4 용액에서 부식전위는 낮아지고 부식속도는 증가한 반면, 트리아졸계 부식방지제만 사용한 No5 용액 및 No6 용액은 부식전위가 별 차이가 없고 부식속도가 감소하였다. 부식전위는 -0.25 ~ -0.15 V로 새 용액에서 새 시편으로 실험했을 때보다 0.05 V가량 상승하였으며, 부식속도는  $9 \times 10^{-9} \sim 9 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 였다. No5 용액과 No6 용액의 경우 분자량이 가장 작은 8904를 함유하고 있음에도 불구하고, 부식 속도가 낮은 것은 이 두 용액에서 유기물과 구리 사이의 결합이 가장 잘 이루어졌기 때문일 것으로 보인다. 이러한 결과는 함께 침지된 다른 금속이 구리의 부식에 영향을 미치고 있으나, 그 영향은 부식방지제의 종류나 부식방지제의 구조, 용액의 조성과 pH에 따라 달라지는 것을 보여준다고 판단된다.

#### References

- [1] C. G. Dariva and A. F. Galio, "Corrosion inhibitors - principles, mechanisms and applications", Nova Science Publishers, Feb. 2014, pp.365-379. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/57255>
- [2] A. Tron, S. Jeong, Y. D. Park, and J. Mun, "Aqueous Lithium-Ion Battery of Nano-LiFePO<sub>4</sub> with Antifreezing Agent of Ethyleneglycol for Low-Temperature Operation", *ACS Sustainable Chem. Eng.* Vol. 7, No. 17, pp.14531-14538, Aug. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02042>
- [3] K. Iijima, S. Ohkawa, and K. Iwakata, "Development of non-amine engine coolant", *Komatsu Technical Report* Vol. 48, No. 149, pp.3-10, 2002. [https://www.komatsu.jp/en/company/tech-innovation/report/pdf/149-02\\_E.pdf](https://www.komatsu.jp/en/company/tech-innovation/report/pdf/149-02_E.pdf)
- [4] V. V. Huy, H. D. Quang, A. Katolik, N. T. Dan, and S. M. Gaidar, "The Development of Corrosion Inhibitor Used in the Automotive Coolant", *Russ. J. Appl. Chem.* Vol. 94, pp.1577-1584, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427221120028>

- [5] L. B. Coelho, M. Lukaczynska-Anderson, S. Clerick, G. Buytaert, S. Lievensc, and H.A.Terryn, "Corrosion inhibition of AA6060 by silicate and phosphate in automotive organic additive technology coolants", *Corrosion Science*, Vol. 199, article 110188, May 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110188>
- [6] 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 inhibitors containing two benzotriazole groups for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution", *Corrosion Science*, Vol. 138, pp.353-371, July 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.027>
- [7] 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 inhibitors containing two benzotriazole groups for copper in 3.5 wt% sodium chloride solution", *Corrosion Science*, Vol. 138, pp.353-371, July 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.027>
- [8] A. Shanaghi, A. R. Souri, M. Rafie, and P. K. Chu, "Effects of Benzotriazole on nano-mechanical properties of zirconia-alumina-Benzotriazole nanocomposite coating deposited on Al 2024 by the sol-gel method" *Applied Physics A*, Vol. 125, No. 10, Article No. 728, Sep. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3022-x>
- [9] S. Liu, J. Dong, W. W. Guan, J. M. Duan, R. Y. Jiang, Z. P. Feng and W. J. Song, "The synergistic effect of Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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>
- [10] M. Yadav, S. Kumar, N. Tiwari, I. Bahadur, and E. E. Ebenso, "Experimental and quantum chemical studies of synthesized triazine derivatives as an efficient corrosion inhibitor for N80 steel in acidic medium", *J. of Molecular Liquids*, Vol. 212, pp.151-167, Dec. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.019>
- [11] I. B. Obot, S. Kaya, C. Kaya, and B. Tuezuen, "Theoretical evaluation of triazine derivatives as steel corrosion inhibitors: DFT and Monte Carlo simulation approaches", *Res Chem Intermed*, Vol. 42, pp.4963-4983, 2016. <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11164-015-2339-0>
- [12] M. S. Zieger, D. S. Levine†, K. V. Lakshmi, and T. D. Tilley, "Aryl Group Transfer from Tetraarylborato Anions to an Electrophilic Dicopper(I) Center and Mixed-Valence  $\mu$ -Aryl Dicopper(I,II) Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 138, No. 20, pp.6484-6491, 2016. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b00802>
- [13] H. J. Jang, J. H. Lee, Y. J. Chun, and S. Y. Soh, "Corrosion of Cu in antifreeze solutions with triazine or triazole type corrosion inhibitors for 3 weeks", *Metals*, Vol. 12, No. 1192, July 2022. <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/7/1192>
- [14] S. Y. Soh, J. H. Lee, and H. J. Jang, "Effects of inhibitor concentration and immersion time on the corrosion of Cu in the antifreeze solution with benzotriazole-type corrosion inhibitor", *CSSK Spring Conference and Symposium*, Gyeongju, Korea, pp.116-117, June 2021.
- [15] 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>
- [16] 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. <https://www.kci.go.kr/kciportal/ci/sereArticleSearch/ciSereArtiView.kci?sereArticleSearchBean.artid=ARTO01585531>
- [17] G. L. F. Mendonça, S. N. Costa, V. N. Freire, P. N. S. Casciano, A. N. Correia, and P. de Lima-Neto, "Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods", *Corrosion Science*, Vol. 115, pp.41-55, Feb. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.012>
- [18] 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. [https://www.j-cst.org/opensource/pdfs/web/pdf\\_viewer.htm?code=C00070200099](https://www.j-cst.org/opensource/pdfs/web/pdf_viewer.htm?code=C00070200099)
- [19] M. Finšgar, "The first X-ray photoelectron spectroscopy surface analysis of 4-methyl-2-phenyl- imidazole adsorbed on copper", *Analytical Methods*, Vol. 7, pp.6496-6503, 2015. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ay/c5ay00896d/unauth>
- [20] S. Y. Soh, J. H. Lee, and H. J. Jang, "Effect of Copper and Iron Ions in Automotive Antifreeze on Aluminum Corrosion", *J. of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol.23, No.1, pp.1-8, Jan. 2022. <https://www.kais99.org/jkais/journal/Vol23No01/vol23no01p001.pdf>
- [21] [https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrChQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri\\_ex\\_dat&Elm=Cu](https://srdata.nist.gov/xps/EngElmSrChQuery.aspx?EType=PE&CSOpt=Retri_ex_dat&Elm=Cu)



소 순 영(Soon-Young Soh)

[정회원]



- 1999년 2월 : 충남대학교 공업화학  
학과 (공학박사)
- 1985년 3월 ~ 2012년 3월 : 한화  
케미칼(현 한화솔루션) 연구임원
- 2015년 4월 ~ 현재 : 청운대학교  
화학공학과 부교수

<관심분야>

화학제품 제조공정 개발, 부식, 공정최적화

---

이 주 희(Ju-Hee Lee)

[정회원]



- 2020년 2월 : 조선대학교 신소재  
공학과 (공학석사)
- 2020년 3월 ~ 현재 : 조선대학교  
신소재공학과 (박사과정)

<관심분야>

부식, 산화, 표면처리

---

장 희 진(Hee-Jin Jang)

[정회원]



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

<관심분야>

부식, 산화, 표면처리