

EDTA·2Na를 이용한 구리 부식생성물의 화학세정 및  
NALCO-39L에 의한 표면처리효과

Chemical Cleaning of Copper Corrosion Product Using EDTA·2Na Salt  
and Effect of Surface Treatment by NALCO-39L

이 한 철\* · 이 창 우\*\* · 현 성 호\*\*

H.C. Lee · C.W. Lee · S.H. Hyun

(1998년 10월 15일 접수, 1999년 2월 9일 채택)

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the effect of chemical cleaning of corrosion product on cooling system made of copper as a basic material and using cooling water as pure water. We studied chemical cleaning condition that minimizes the influence on basic material by means of EDTA solution so as to eliminate the slurry in cooling system. In addition, the proper amount of NALCO-39L (Nitrite-Borate-BZT mixture) as a inhibitor was determined in order to protect the copper in cooling system against corrosion after chemical cleaning and the effect of corrosion resistance on the copper surface treated was excellent in comparison with surface untreated.

As a result, we found that the main components of sludge in cooling system produced by corrosion of copper were  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Cu$ , and  $Fe$ . The optimum condition of chemical cleaning was 400ppm EDTA solution at  $60^\circ C$ . Inhibitor concentration needed to treat the surface of pure copper was 15~20ppm per unit area and corrosion rate of copper treated with 500ppm inhibitor solution for 72 hrs at  $60^\circ C$  was remarkably decreased as compared with that of pure copper.

1. 서 론

동은 불활성 금속으로서 전기전도도, 열전도

도 및 내식성에 있어서 비교적 양호하기 때문에 오래 전부터 지붕, 미술품 및 도선으로 많이 사용되어 왔다. 특히 동은 대기 중에 장시간 방치

\* 인하대학교 생물·고분자·화학공학부

\*\* 경민대학 소방안전관리과

하면 염기성 탄산염이 생기며 어느 정도 부식속도를 감소시키는 보호층으로서의 역할을 하게 된다<sup>12)</sup>. 또한 산소 및 산화제가 존재하지 않는 한 산에 대한 부식률이 매우 낮아 담수, 해수 및 대부분의 실용수에도 견디므로 선박, 배관, 열교환기 튜브의 재질로 널리 이용되어 오고 있다. 한편 순동의 표면이 부식되면  $Cu_2O$  부식피막을 형성하게 되며, 이  $Cu_2O$  피막은 매우 불안정한 구조로서  $Cu^+$  이온은 p형 반도체와 같이 부족한 양전하를 인접한 양대전 공극으로부터 전하를 받아  $Cu^{++}$  이온 상태로 평형화된다. 이온 및 전자의 이동현상이 심하게 되면  $Cu^+$  이온이  $Cu^{++}$  이온으로 되어 부식은 가속화된다<sup>3)</sup>. 따라서, 순동의 내식성을 높여주기 위해 구리에 Ni, Zn, Sn, Al 및 Fe와 같은 성분을 주입하여 구리합금 표면에 생성되는 산화피막에 화학적 안정성을 부여하기도 하며, 유체의 화학적 분위기를 중성 또는 약알칼리성으로 전환시켜 부동태화를 유도한다. 또한 전기음극방식으로도 부식방지가 가능하여 전해액 용액에 따른 방식전위를 부가함으로써 부식억제가 가능하다<sup>4,5)</sup>. 이와 같은 부식 억제 노력에도 불구하고 순수를 사용하는 냉각설비에 구리의 부식이 발생하여 설비의 세관에 부식 생성물이 침적되어 세관을 막아 냉각수 유량 저하로 냉각 효율이 저하되는 사례가 보고되었다<sup>6)</sup>. 침적된 부식 생성물을 제거하기 위하여 세정을 실시하여 설비를 정상적 상태로 유지하기 위한 연구도 병행되고 있으며, 부식 억제제(inhibitor)를 사용하여 부식률을 감소시키고자 하는 연구가 진행 중에 있다. 부식 억제제로는 흡착형, 환원제형, 산소 제거제, 산화제 및 기체상 부식 억제제 등으로 분류된다. 특히 동에 대한 부식 억제제로는 각 유체의 화학적 환경에 따라 연구가 진행되고 있으며, 황을 포함한 유기물에는 p-hydroxybenzophenone을, 희석된 황산 용액에 대해서는 benzyl thiocyanate을, alcohol을 포함한 용액에 대해서는 sodium nitrate, sodium chromate, benzoic acid 등을 사용한 현장 사례가 보고된 바 있다<sup>7,8)</sup>.

본 연구에서는 냉각수를 순수로 사용하고 있으며 동을 모재로 사용한 냉각수 계통의 부식 생성물의 화학적인 특성을 살피고, 냉각 계통

내에서 부식 생성물인 고형 불순물을 제거하고자 EDTA를 이용하여 모재에 미치는 영향을 최소화하는 화학세정법에 대하여 연구하였으며, 구리의 화학세정 후 냉각계통의 부식 방지를 위해 표면처리제로서 NALCO-39L(Nitrite-Borate-BZT 혼합물)을 사용하여 표면처리에 필요한 양을 결정하고, 표면처리 전·후의 구리 시편에 대한 용해실험을 통해 표면처리에 따른 효과를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 순동의 부식으로부터 생성된 고형 불순물의 화학세정 및 표면처리를 위한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 반응기 내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 순환장치(warm water circulator)를 사용하여 이중관 반응기로 순환시켰으며, 동일한 속도로 교반시켜 반응을 시켰다. 본 실험의 전체적인 공정도를 Fig. 2에 나타내었다.

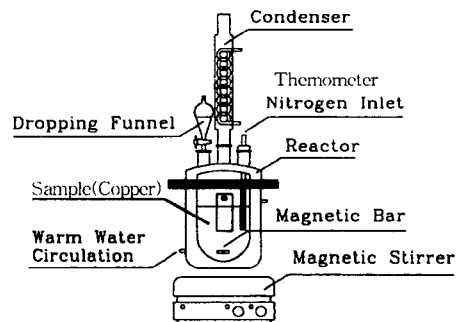


Fig. 1 Experimental apparatus for chemical cleaning and passivation

### 2.1 시편제작 및 전처리

본 연구에 사용된 구리는  $10 \times 60 \text{mm}$  (1mm, thickness) 크기로 절단하여 시료로 사용하였다. 구리는 대기중의 산소와 쉽게 반응하여 구리 산화 피막이 형성되므로 암모니아 및  $H_2O_2$  용액을 이용하여 표면의 산화막을 제거하였으며, Elga Stat사의 초순수 제조장치 UHQ II에 의해 제조

된 초순수를 사용하여 시편을 세척한 후 진공건조기에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다

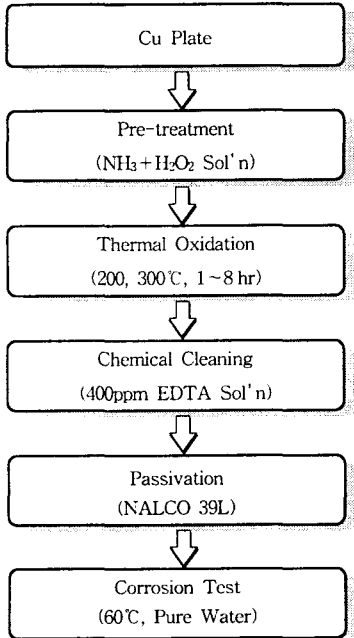


Fig. 2 Schematic diagram of experimental procedure

2.2 화학세정제 및 화학세정

본 연구에서는 냉각계통의 구리의 부식에 따른 구리 산화물의 세정을 위하여 EDTA(ethylene diamine tetracetic acid)를 이용하였다. 앞서 제작된 시편을 공기분위기하의 로(furnace)에서 200, 300°C로 열산화를 시켜 부식 생성물과 동일한 성분을 표면에 만든 후 이를 EDTA 수용액으로 세정하였다. 또한 냉각계통 내의 filter에 침적되어 있는 슬러지를 동일한 세정조건으로 화학세정을 하였다.

2.3 표면처리제 및 표면처리

본 연구에서는 구리의 화학세정 후 냉각계통의 운전을 개시하면 산화피막이 형성되면서 구리가 용출된다. 구리의 부식 방지를 위해 보편적으로 사용되고 있는 표면처리제로서 NALCO-39L(Nitrite-Borate-BZT 혼합물)을 사용하

였다. 표면처리에 필요한 표면처리제의 양을 결정하고, 표면처리 전·후의 구리 시편에 대한 용해실험을 통하여 표면처리 효과를 살펴보았다.

2.4 기기분석

냉각계통 내의 구리 부식에 따른 고형 불순물의 화학적 조성을 확인하고자 ICP(Perkin Elmer, Model: Optima 300DV)를 이용하여 분석하였으며, 산화물 형태를 분석하고자 X-선 회절 분석을 하였다. 화학세정에 따른 세정액 중의 Cu 농도를 측정하고자 원자흡광광도계(flame loss atomic absorption spectrophotometer, Perkin Elmer 2280)를 이용하여 측정하였다. 또한 표면처리시 구리의 침지시간에 따른 용액중의 NO<sub>2</sub> 농도 변화를 이온농도측정기(ion chromatograph, Dionex 21201)를 사용하여 NO<sub>2</sub>의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 불순 고형물의 화학적 조성 및 성분 분석

냉각계통 내의 filter에 침적되어 있는 슬러지의 화학적 조성을 확인하고자 냉각수를 채취하여 ICP를 이용하여 조성 분석을 행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 불순 고형물 조성 중 주성분은 Cu로 약 80wt%가 존재하였으며 Fe를 비롯한 SiO<sub>2</sub> 및 C 성분이 검출되었고, 그 외 기타 성분도 미량 검출되었다. 이와 같이 불순 고형물 중 주성분이 구리로 나타나는 것은 냉각계통의 모재인 구리가 냉각수에 의해 부식반응이 진행하여 발생한 것으로 80wt%의 구리 성분은 구리 산화물의 형태로 존재할 것으로 생각된다. 또한 슬러지 중 10.4wt%의 강열감량은 금속성분 이외의 유기물질도 불순 고형물 조성에 포함되어 있음을 알 수 있었다.

화학적 조성 분석 결과 고형 불순물 내의 주성분이 Cu 산화물임을 확인하였으며, 산화물의 구조를 확인하고자 냉각계통 내의 filter에 침적되어 있는 슬러지를 X-선 회절법을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서

알 수 있는 바와 같이 피크의 세기로부터 고품 불순물의 주성분인 Cu 산화물은 Cu<sub>2</sub>O의 형태가 대부분이며, CuO와 Cu의 결정형태가 다소 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. Fe의 경우 주피크가 나타나지 않는 것으로 보아 무결정형의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 사료된다.

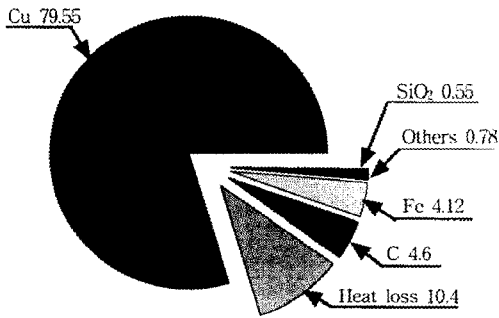


Fig. 3 Chemical composition of sludge in cooling system

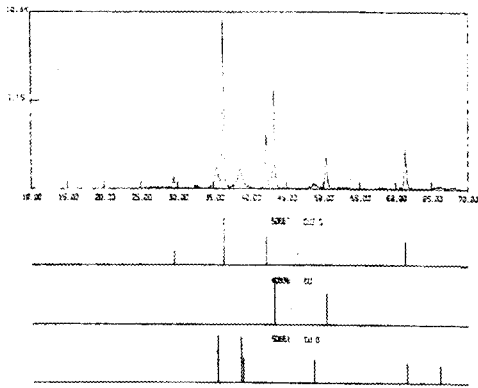


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of corrosion products

### 3.2 산화막의 형성 및 화학세정

냉각계통의 화학세정에 대한 Cu 시편 상태의 변화를 살펴보기 위하여 앞서 고품 불순물의 주성분이 Cu 산화물 및 Cu로 이루어져 있으므로 화학세정에 사용하기 위한 Cu 시편을 200℃와 300℃에서 공기 분위기 하에서 열산화 시켜 Cu 산화물을 형성시켰으며, 열산화 시간에 따른 시편의 무게증가율과 두께변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 열산화 온도에

관계없이 산화시간에 따라 시편의 두께 및 무게는 증가하는 것을 볼 수 있으며, 200℃로 열산화 시킨 시편에 비해 300℃에서 열산화 하는 경우 6시간 이후로는 시편의 두께에 변화가 없는 것으로 보아 안정한 상태를 이루고 있음을 알 수 있었다. 한편, 구리 시편의 표면 색깔에 있어 200℃에서 열산화 시킨 경우는 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 300℃에서 열산화 시킨 경우 갈색에서 표면이 완전히 검은색으로 변화된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 300℃에서 열산화함에 따라 CuO로 피막처리 되었음을 알 수 있었다. 또한, 300℃에서 열산화한 시편의 무게 증가량 5.866mg이 전부 산소의 무게로 가정한다면, 식(1)과 같은 구리의 산화 반응식으로부터 23.30mg이 산소와 결합한 구리의 양임을 알 수 있다.

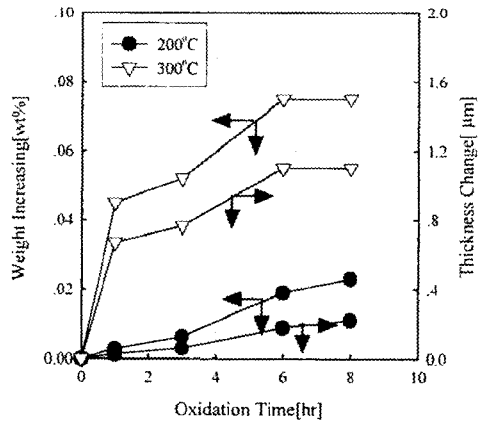
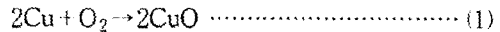


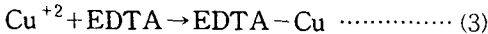
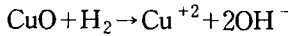
Fig. 5 Variation of weight and thickness according to thermal oxidation

화학세정시 모재에 영향을 미치지 않으며 효율이 좋은 EDTA의 농도조건을 규명하고자 EDTA의 농도를 200, 400 및 600 ppm으로 하여 300℃에서 열산화 시킨 시편을 냉각계통 내의 온도인 60℃로 하여 화학세정을 한 결과 세정액 내의 구리이온의 양을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 세정시간 및 세정액의 농도가 증가할수록 용해된 구리의 양은

증가하고 있음을 알 수 있다. 한편, 200, 400 및 600ppm의 EDTA 수용액에 대한 구리의 최대 용출량은 각각 10.85, 23.12 및 26.53mg으로 나타났으며, 이로부터 EDTA 수용액 농도에 따른 세정 효율은 식(2)로부터 계산하였다. 200, 400 및 600ppm의 EDTA 수용액을 이용하여 세정한 결과 화학세정에 따른 효율은 각각 46.6, 99.2 및 113.9%이다. 600ppm의 EDTA 수용액으로 세정할 경우 효율이 100%를 넘는 이유로는 산화구리 외에 순수한 구리가 반응하여 용해되었음기 때문이다. 따라서 모재에 영향을 미치지 않는 세정액 농도 조건인 400ppm의 EDTA 수용액을 이용하였다.

$$\text{Efficiency}(\%) = \frac{\text{용출된 Cu량}}{\text{산화된 Cu량}} \times 100 \quad \dots (2)$$

한편, EDTA가 시편 표면의 스케일인 구리 산화물을 용해하여 구리와 착염을 일으켜 킬레이트 화합물을 형성하게 된다. 구리를 용출시키는 반응은 다음의 식(3)과 같다.



즉 EDTA는 Cu와 몰당량으로 반응한다. 따라서 본 실험에서 23.12mg( $0.369 \times 10^{-3}$  mole)의 구리가 용출되었으므로 화학세정시 반응에 참여한 EDTA는 전체량 400ppm(180mg,  $0.623 \times 10^{-3}$  mole) 중 약 60%임을 알 수 있었다.

Fig. 7은 열산화 시킨 시편을 60°C에서 400 ppm의 EDTA 용액을 이용하여 화학세정한 후 세정액 내의 용해된 구리의 양을 세정시간에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 세정시간이 증가함에 따라 구리의 용출량이 증가하고 있으며, 이는 화학세정 중 시편의 표면에서 Cu-EDTA 착염 색인 청색이 나타나는 것으로 보아 세정용액 중의 EDTA와 구리가 반응하여 Cu-EDTA 착염을 일으켜 용액 중에 용출되고 있음을 알 수 있다. 한편 200°C로 산화시킨 시편에서 구리 용출량이 일정한 상태를 유지하는 것은 12시간 이후이며, 300°C로 산화시킨 시편은 16시간 이후 더 이상의 용출은 일어나지 않았다. 구리의 최대 용출량은 200°C에서 산화시킨 시편의 경우 9.65mg이며, 300°C에서 산화시킨 시편의 경우 23.12mg으로 나타났다. 한편,

300°C에서 산화시킨 시편의 경우 화학세정에 따른 효율은 99.2%임을 알 수 있었다.

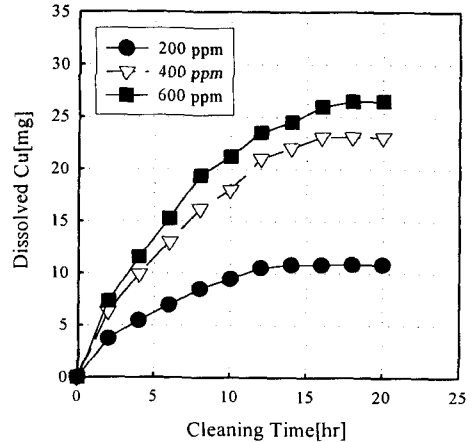


Fig. 6 Variation of amount of dissolved copper ion in various concentration according to cleaning time [Temp. = 60 °C]

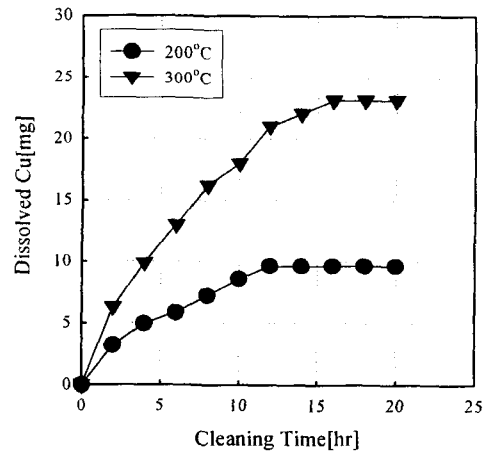


Fig. 7 Variation of amount of dissolved copper ion according to cleaning time [Temp. = 60 °C, Concentration = 400 ppm]

한편, 화학세정 시간에 따른 시편의 표면 색의 변화를 관찰한 결과 2시간 경과할 때까지는 CuO인 검은색을 유지하다가 하부층에 존재하는 붉은 갈색의 Cu<sub>2</sub>O가 나타나고 이후 지속적인 용해작용이 일어나고 세정시간 14시간 후에는

표면의 산화피막이 대부분 제거되어 산화처리 전의 순수 구리 시편과 동일한 색을 나타냄을 관찰하였다.

냉각계통의 필터에서 채취한 부식생성물인 슬러지 30 mg을 이용하여 60°C에서 400 ppm의 EDTA 수용액으로 화학세정을 한 결과 세정 시간에 따른 구리의 용출량을 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는바와 같이 세정 시간에 따라 용출된 구리의 양은 증가하고 있으나, 세정 시간 90분이 경과하면 용출된 구리의 양이 23.9mg으로 일정해진다. 이 때 화학세정에 따른 효율은 99.6%임을 알 수 있었다. 또한 구리용출에 이용된 EDTA는 61.4%임을 알 수 있었다. 이 결과 300°C에서 강제로 열산화 시켜 제조한 시편에 비해 슬러지의 경우 처리 시간의 1/10로 단축되었다. 이는 슬러지의 경우 입도분포 결과 평균입경이 10 $\mu$ m인 미립자로 비표면적이 넓어 화학 세정액과의 반응성이 높아 발생한 것이다.

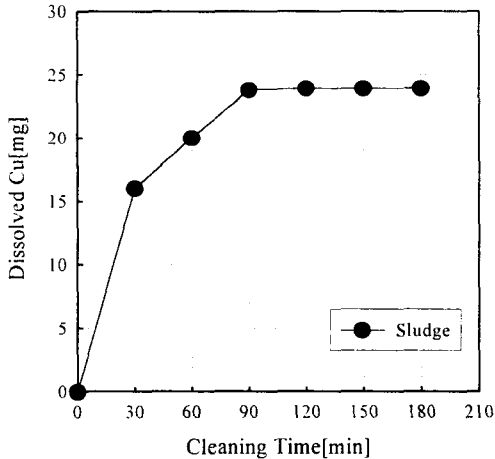


Fig. 8 Variation of amount of dissolved copper ion from sludge according to cleaning time [Temp.= 60 °C, Concentration=400 ppm]

Fig. 9는 냉각계통 내의 온도를 고려하여 반응 온도 60°C에서 표면처리제의 농도를 달리하여 보호피막처리를 행하는데 있어 처리 시간에 따른 용액 중의 NO<sub>2</sub> 농도를 측정하여 도시하였다. Fig. 9에서 보는바와 같이 처리 농도에 관계 없

이 72시간이 경과하면 NO<sub>2</sub>의 농도가 일정하게 유지되는 것으로 보아 반응이 종료됨을 알 수 있었으며, 표면처리 반응에 소모된 표면처리제의 농도는 구리 시료의 면적당 15~20ppm 정도가 소모됨을 알 수 있었다. 따라서 표면처리제의 농도를 크게 한다고 처리 시간이 빨라지지는 않았다. 이로부터 냉각계통의 모재가 구리로 이루어진 부분의 표면처리를 요하는 면적을 계산하여 표면처리제의 농도를 산출할 수 있을 것이다.

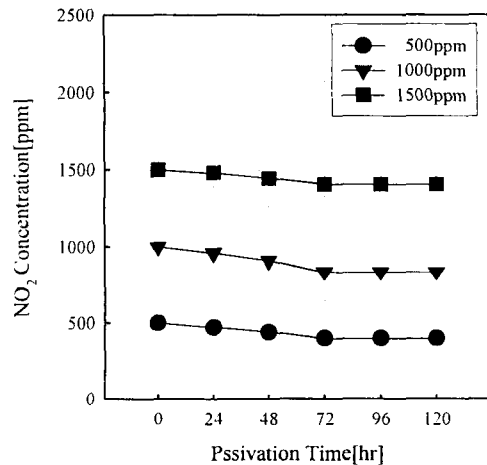


Fig. 9 Variation of NO<sub>2</sub> concentration according to passivation time at various inhibitor concentration [Temp.=60 °C]

반응 온도 60°C, NO<sub>2</sub> 농도 500ppm의 처리용액을 이용하여 72시간 동안 표면처리 한 구리시편과 처리하지 않은 구리시편을 60°C의 저전도도 수(<1.0 $\mu$ s/cm)에 침지시켜 용해실험을 하여 침지 시간에 따른 시료의 무게 감소율을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 알 수 있듯이 표면처리 한 구리에 비해 순수한 구리의 무게 감소율이 7~8배 정도 크게 나타났다. 따라서 화학세정 후 구리를 60°C, 500ppm의 처리 용액으로 72시간 표면처리 함으로서 구리의 부식속도가 현저하게 감소시킬 수 있었다.

#### 4. 결 론

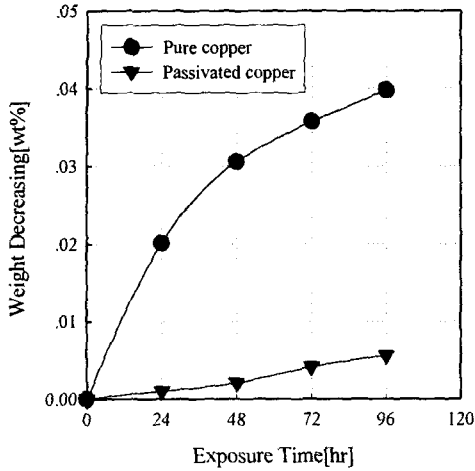


Fig. 10 Weight decreasing rate of pure copper and passivated copper according to reaction time

냉각계통의 구리 부식에 따른 고형 불순물에 대한 화학세정 및 표면처리를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 순동의 부식으로 인한 냉각계통의 고형 불순물의 주성분은  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Cu$  및  $Fe$ 인 것으로 나타났다.
- 2) EDTA의 농도를 변화시켜  $300^{\circ}C$ 로 열산화시킨 시편의 화학세정 결과 EDTA의 농도가 증가할수록 세정액 내의 구리이온은 증가하나, 600ppm에서는 모재에 영향을 미치므로 400ppm의 EDTA 수용액이 가장 적당하였다.
- 3) 순동을  $300^{\circ}C$ 에서 강제로 열산화시켜 제조한 시편을 이용하여 세정온도  $60^{\circ}C$ , 400ppm의 EDTA 수용액으로 화학세정 실험을 한 결과 14시간의 반응시간으로 처리할 수 있었다. 이때 세정용액의 60%가 반응에 참여하며, 제거 효율은 99.2%로 나타났다.

- 4) 냉각계통의 실제 부식생성물인 고형물을 채취하여 동일한 조건으로 EDTA 수용액으로 화학세정 실험을 한 결과 90분의 반응시간으로 처리할 수 있었으며, 강제 산화시킨 시료에 비해 처리 시간의 1/10 밖에 소요되지 않았다. 이 때 부식에 따른 고형 불순물의 제거 효율은 99.6%로 효율이 매우 높았다.
- 5) 순동의 표면처리에 소요되는 inhibitor의 농도는 면적당 15~20ppm 정도이며,  $60^{\circ}C$ , 500ppm의 처리 용액으로 72시간 표면처리 함으로서 순수한 구리에 비해 부식속도가 현저하게 감소하였다.

### 참 고 문 헌

- 1) Fontana, M.G., "Corrosion Engineering", 3rd ed., pp. 240~243, 1987.
- 2) 이지한, 이정중, 김변일, 배차현, "비철금속 재료", 3rd ed., pp. 69~92, 1997.
- 3) Mendenhall, J.H., "Understanding copper alloys", 1980.
- 4) Moriere, M., Verdier, Y., and Leymonie, C., Corrosion Sci., 30(2/3), 183, 1990.
- 5) Zoubov, N.D., Vanleu, C., Haghe, G., and Pourbik, M., "Corrosion Handbook", pp. 383~393, 1984.
- 6) 과학기술처, "발전소 수화학 신기술 산학연 협동 연구회 work shop", pp. 3~46, 1994.
- 7) Clending, K.A., Can. J. Res., 26F, 209, 1948.
- 8) Uhlig, H.H., "Corrosion Handbook", 1st ed., 1948.