

아민기를 가진 유기물을 사용한 금속의 부식억제효과

박근호[†]

[†]창원대학교 화공시스템공학과
(2010년 8월 12일 접수 ; 2010년 9월 24일 채택)

A Study on the Inhibition Effect of Metal Corrosion Using Organic Compound Containing an Amine Group

Keun-Ho Park[†]

[†]Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea
(Received August 12, 2010 ; Accepted September 24, 2010)

Abstract : A study on the corrosion inhibition of metals is important in many industrial applications (carbon steel, copper, aluminum, SUS 304, nickel). In this study, we investigated the C-V diagrams related to the surface corrosion of metals. It was observed through the SEM that the surface corrosion state of the various metals had the corrosion potential by the scan rate and the organic inhibitor containing an amine group. We determined to measure cyclic voltammetry using the three-electrode system. The measurement of oxidation and reduction ranged from -1350mV to 1650mV. The scan rate was 50, 100, 150, and 200mV/s. It turned out that the C-V characterization of SUS 304 was irreversible process caused by the oxidation current from the cyclic voltammogram. After adding organic inhibitors, the adsorption film was constituted, and the passive phenomena happened. As a result, it was revealed that the inhibition effect of metal corrosion depends on the molecular interaction, and the interaction has influence on the adsorption complex.

Keywords : corrosion, organic inhibitor, C-V characterization, amine groups, potentiostat.

1. 서론

부식(corrosion)이란 특히 주위환경 변화에 따라 화학반응에 의한 어떠한 금속 또는 금속 류로된 장치재료가 기체나 액체류와 접촉하므로 반응을 일으켜 장치설비 등의 본래의 기능을 상실하고 그 성질이 악화되어 말은바 역할을

을 못하게 하는 현상을 말한다.

예로서, 급수시설 공업에 있어서 변질되는 물질은 주로 금속관, 파이프 속에 시멘트 또는 고정 파이프들이다. 내부를 부식하는 물질은 주로 물(H₂O)이다. 즉 부식의 원인은 물 자체의 물리적이나 화학적 성질에 달려있다. 금속과 물 사이에 물리·화학적 작용은 부식을 일으킨다. 물리적 작용으로는 배관에 흐르는 유체의 속도가 너무 빠르면 배관과 배관사이 이음부분이 침식

[†]주저자 (E-mail : khopark@changwon.ac.kr)

되거나 마멸되는 경우가 있다. 한편 화학작용으로서 철재배관이 산화되므로 부식이 되는 경우도 있다. 혼합계에서 미생물의 성장은 물리·화학적 작용이 일어날 수 있는 적절한 환경을 제공해줌으로서 부식이 일어난다[1].

순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 많은 전기화학측정법 중에서 전극표면 또는 전극표면근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 파악할 수 있는 방법의 하나이다.

그러므로 CV는 전기화학적으로 활성인 산화·환원 화학종의 전극반응의 "초기진단법"으로 유용하여, 다른 전기화학적 측정법과 조합하여 이용하고 있다. 순환전압전류곡선은 결과로 얻어지는 전류-전위곡선을 말하는데, 이것은 전위주사의 함수로서 산화·환원 화학종에 관한 정보를 준다는 점에서 보통의 여러 스펙트럼과 유사하다. 전기화학 이외에도 무기화학, 유기화학, 고분자화학, 생화학 등의 분야에서 빈번히 이용되고 있다. 예를 들면, 산화·환원 쌍의 형식(forml)산화·환원전위, 평형상수, 농도, 전극반응에 관여하는 전자수, 화학반응의 속도상수, 흡착현상, 전이동반응의 속도론적 파라미터 등도 구할 수 있다[2-4].

본 연구에서는 강제부식시 전류-전압 특성과 각각의 금속의 표면 부식상태를 관찰하고자 하였으며, 또한 유기부식억제제의 사용에 따르는 전류-전압 특성과 각각의 금속의 표면 부식상태의 관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시편의 제조

실험에 사용한 시편은 SUS 304, carbon steel, copper, aluminum, nickel을 사용하였다. 크기는 가로 1cm, 세로 1cm, 두께 0.2cm 시편을 제작하여 전처리를 거친 후 사용하였다[1]. 그리고 부식억제제는 아민기를 함유한 유기물질을 선택하였다[5].

한편, 전기화학적 특성에 사용된 전위차계는 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B로 순환전압전류법으로 측정하였다. 측정 장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 각 금속 3전극 시스템으로 측정하였다[6]. 그리고

주사속도(scan rate)는 50~250 mV/s까지 50mV/s 간격으로 측정하였다. 그리고 전해질 농도는 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 N NaClO₄에 대해 각각 측정하였다[7,8].

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

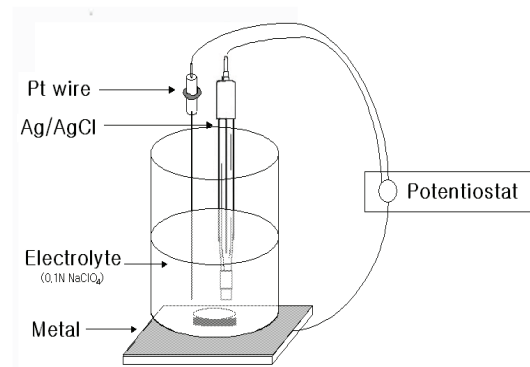


Fig. 1. Experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

3.1. SUS-304의 전기화학적 특성

금속 중에서 SUS-304를 선정하여 전해질 NaClO₄의 농도를 0.5 N에서 2.0 N까지 0.5 N 간격으로 농도변화를 시켰다. 그리고 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 50 mV/s 씩 증가시켜 주사속도 변화에 따른 순환전류전압 곡선을 측정하였다[9, 10].

Fig. 2는 SUS-304를 사용한 강제부식에 따른 current-voltage의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 산화와 환원이 비가역적임을 잘 나타내어 주고 있음을 볼 수가 있다. 주사속도가 50, 100, 150, 및 200mV/s의 증가에 따라 임계 산화 전류가 각각 166.7 μ A, 183.3 μ A, 250.0 μ A 및 333.3 μ A로 전류값이 증가하는 것을 알 수 있었다.

비가역적인 반응으로 전류 i 는 식(1)에 의해 표시된다. 그리고 곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev}=0.4958$ 이라고 가정하면 피크전류는

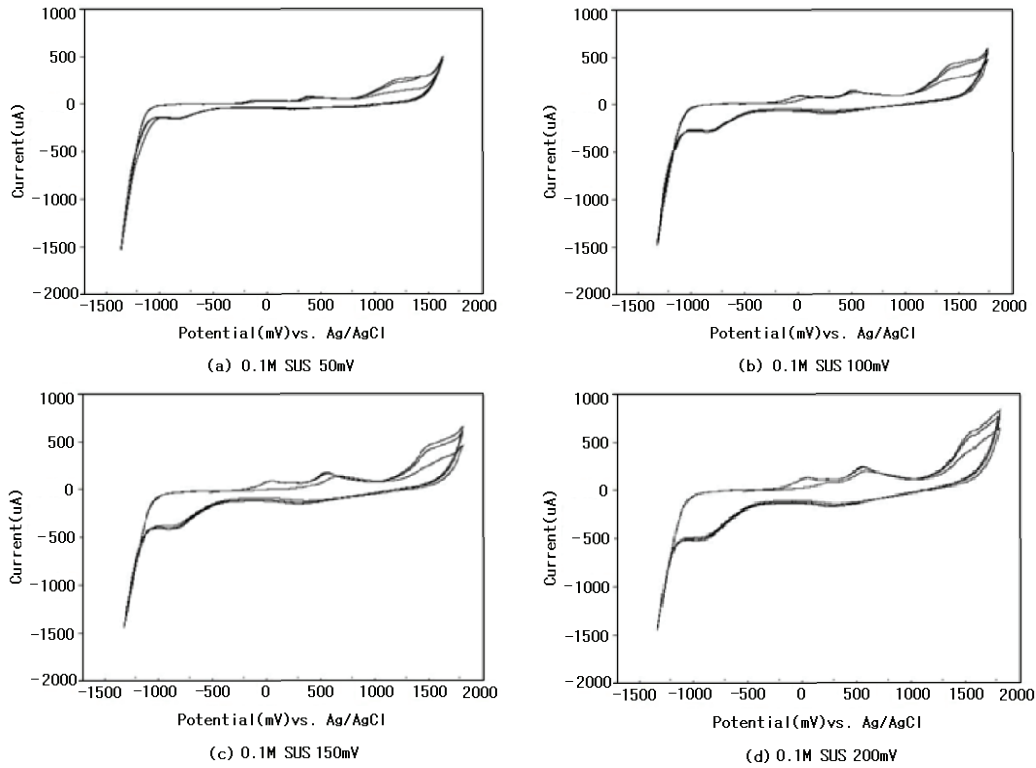


Fig. 2. C-V curves of SUS 304 by various scan rates in 0.1M NaClO₄ electrolyte.

$$i_p^{irrev} = 299n(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad \text{----- (1)}$$

여기서 αn_a 는 (2)식에 의해서 구할 수가 있다[11-13].

$$\begin{aligned} |E_p - E_{p/2}| &= (1.857 RT / \alpha n_a F) \\ &= (47.7 / \alpha n_a) [mV] \quad \text{----- (2)} \end{aligned}$$

그리고, i_p^{irrev} 은 C_0^* 나 $v^{1/2}$ 에 비례하지만, 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 (3)식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} E_p &= E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0 \\ &- \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} v \right) \quad \text{----- (3)} \end{aligned}$$

Fig. 3은 전해질의 농도 변화에 따르는 SUS-304의 강제부식에 대한 C-V의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 전형적인 산화와 환원반응이 비가역적임을 잘 나타내어 주고 있음을 볼 수가 있으며, 전해질의 농도가 증가함에 따라 일반적인 경향과 같이 전하량 Q가 증가하는 경향을 잘 나타내어 주고 있음을 알 수가 있다.

그러므로, (3)식을 이용하여 αn_a 나 k^0 를 구할 수 있다. 확산계수(D)는 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 구하였다[14,15].

그리고 전자 1개가 금속표면에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 계산하였고, 위식을 이용하여 계산한 확산계수는 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 전해질의 농도가 고농도일 때보다 저농도일 때 0.1N 경우가 확산계수가 가장 큼을 알 수 있으나 전체적으

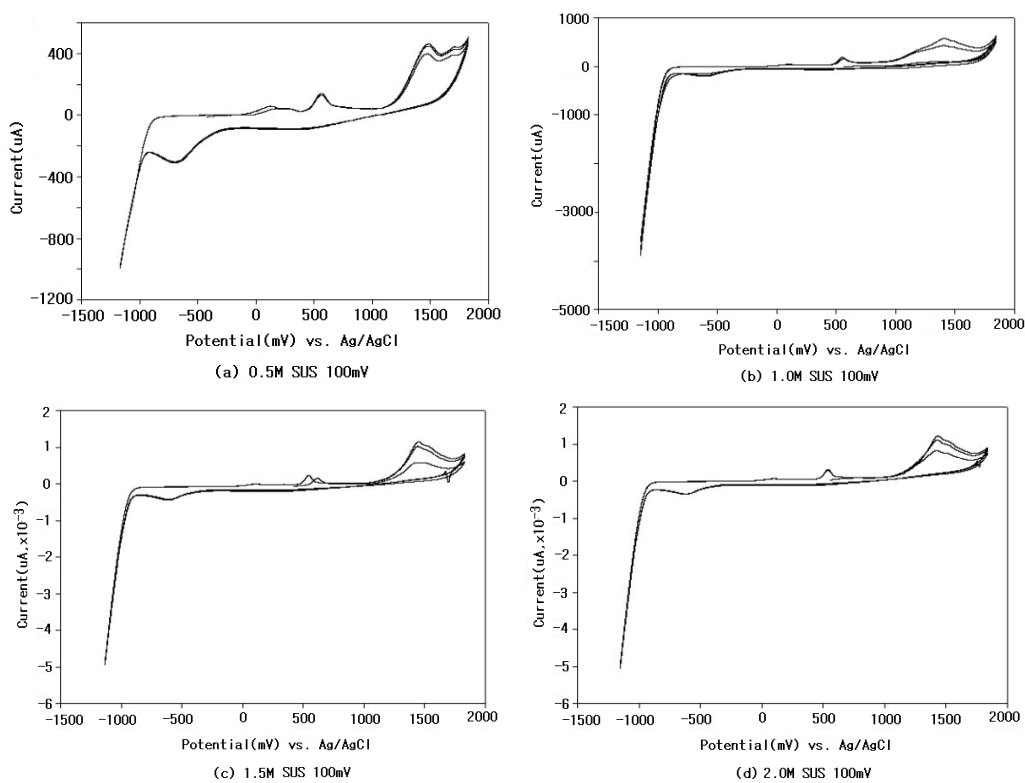


Fig. 3. C-V curves of SUS 304 by various electrolyte concentration.

Table 1. Diffusivity(D) according to Electrolyte Concentration(NaClO_4) of SUS 304

Electrolyte concentration (NaClO_4)	Average αn_a	$299n(\alpha n_a)^{1/2}AD_0^{1/2}C_0^*$ ($\times 10^5$)	$D^{1/2}$ ($\times 10^4$)	D [$\text{cm}^2\text{s}^{-1}\times 10^{10}$]
0.1N	1.8008	1.1777	2.7863	776.3485
0.5N	1.6667	1.2465	0.6373	40.6114
1.0N	1.1315	1.7443	0.6568	43.1372
1.5N	0.7091	2.7667	1.1082	122.8132
2.0N	0.6859	2.8444	0.8834	78.0401

로 농도에 크게 관계가 없음을 알 수 있으며, 주사속도는 작을 때보다 클 경우가 확산효과가 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 4는 여러 가지 금속의 CV특성을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 Al, Ni, Cu는 산화와 환원 반응이 가역 상태임을 알 수가 있지만, SUS 304는 산화반응 peak가 나타나므로 비가역 상태임을 알 수 있다.

Fig. 5는 SUS 304(a)와 carbon steel(b)의 SEM micrographs를 나타낸 것으로 SUS 304(a)는 강제부식 전과 후에 부식이 발생한 흔적을 찾을 수 없으나 carbon steel(b)의 경우에는 강제부식 후 아주 심하고 깊게 부식이 발생된 것을 볼 수가 있다.

또한 Fig. 6은 carbon steel의 전해질 농도(NaClO_4)의 변화에 따른 SEM micrographs를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 전

해질의 농도를 증가시키면 표면의 부식형태는 더 넓고 크게 확산되고 부식의 fitting 현상과 유사하게 일정 한부분이 깊게 부식되어감을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 7은 전해질 NaClO_4 0.1N의 일정농도에서 여러 가지 금속들의 SEM 이미지가 나타낸 것이다. 동일 농도에서 copper와 aluminium은 carbon steel과 nickel에 비해서 비교적 적게 부식되고 있음을 알 수 있다. 전해질 NaClO_4 0.1N 일정농도에서 부식억제제 alkylamine을 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 을 사용하여 부식억제제의 부식억제 효과를 알아보기 위하여 강제부식을 시켰다. 그 결과를 나타낸 것이 Fig. 8의 SEM 이미지이다. Fig. 8에서 보면 carbon steel은 비교적 폭넓게 부식이 일어남을 볼 수 있으며, nickel은 부식의 형태가 다른 금속에 비하여 아주 깊게 부식이 일어난다. 여기에 비해서 aluminium은 아주 적은 부식이 발생하므로

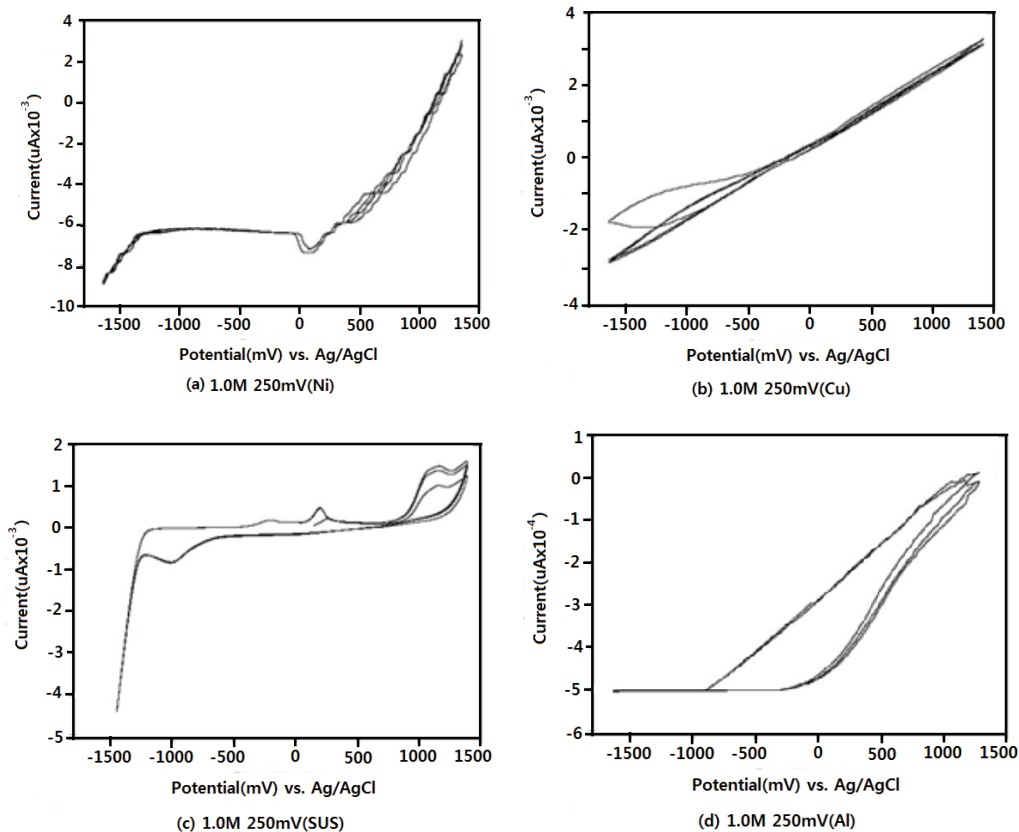


Fig. 4. C-V curves of various metals by scan rate of 250mV in 0.1M NaClO_4 electrolyte.

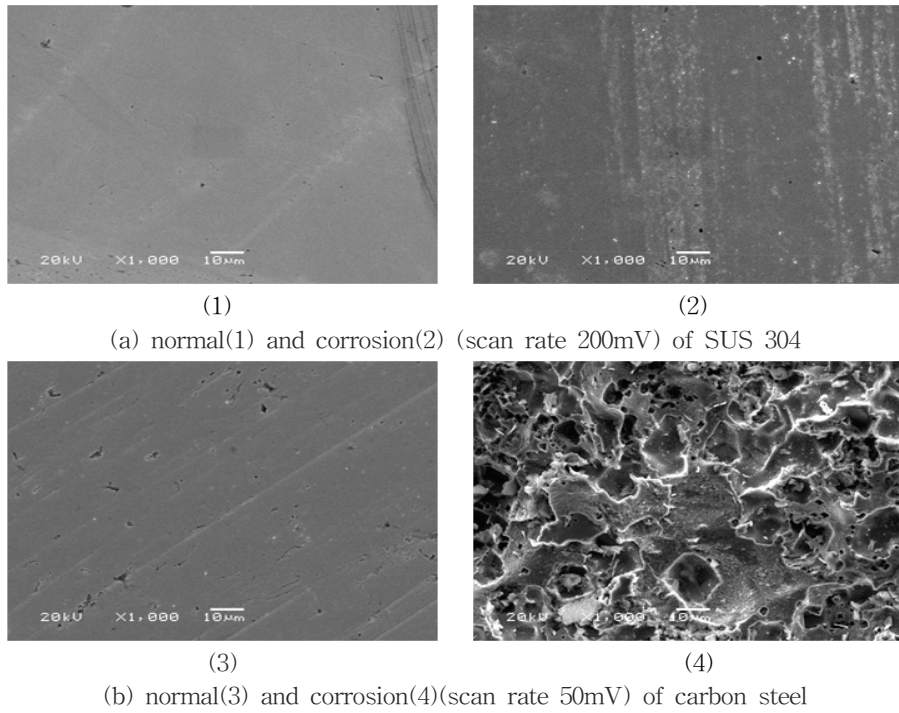


Fig. 5. SEM micrographs of SUS 304(a) and carbon steel(b).

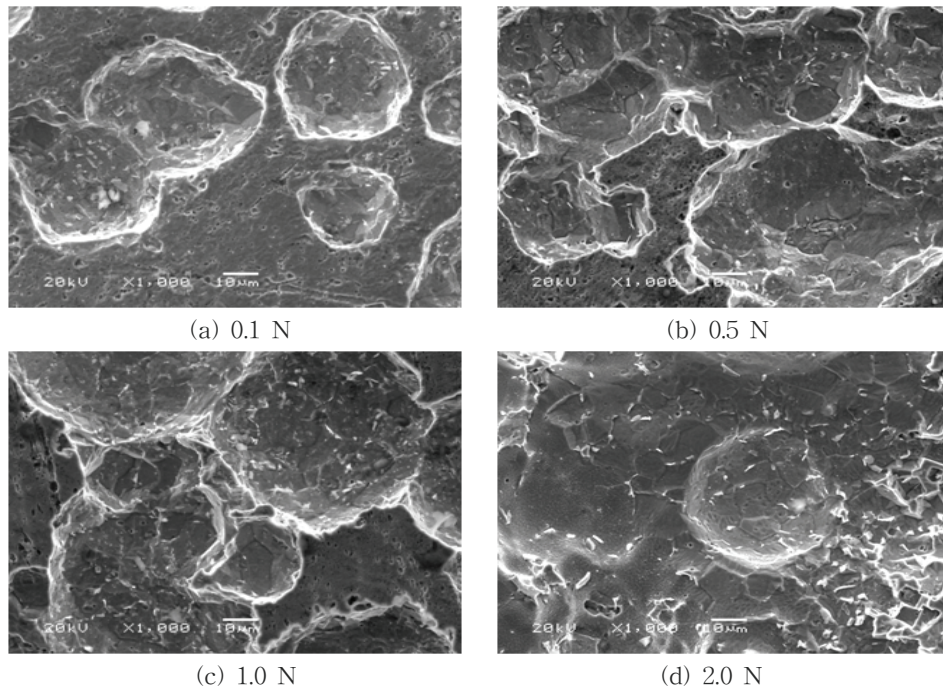


Fig. 6. SEM micrographs of carbon steel by various electrolyte concentration(NaClO_4).

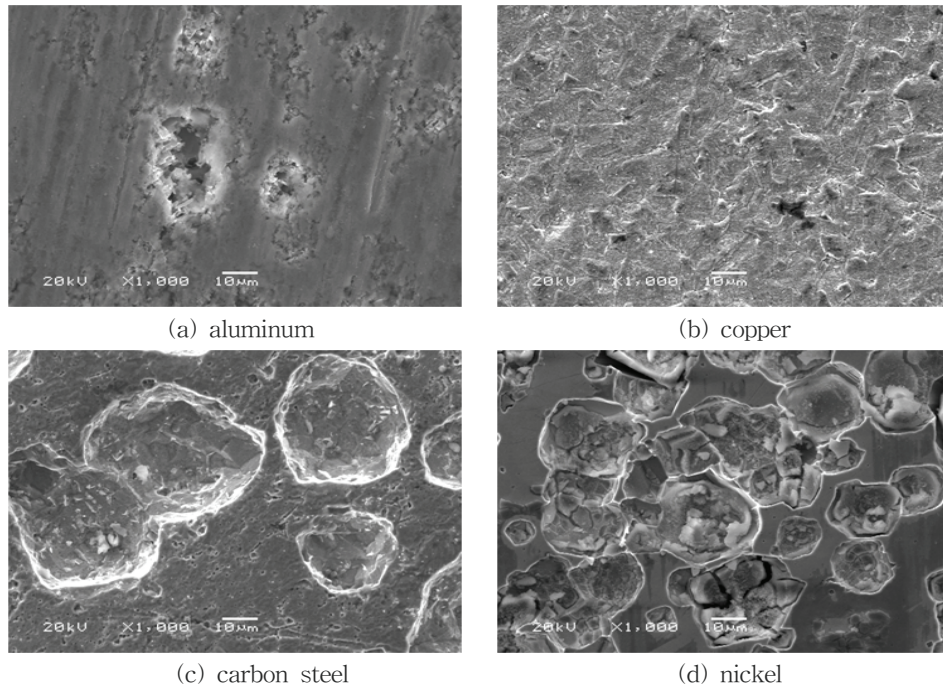


Fig. 7. SEM micrographs of various metals in 0.1N NaClO₄ electrolyte.

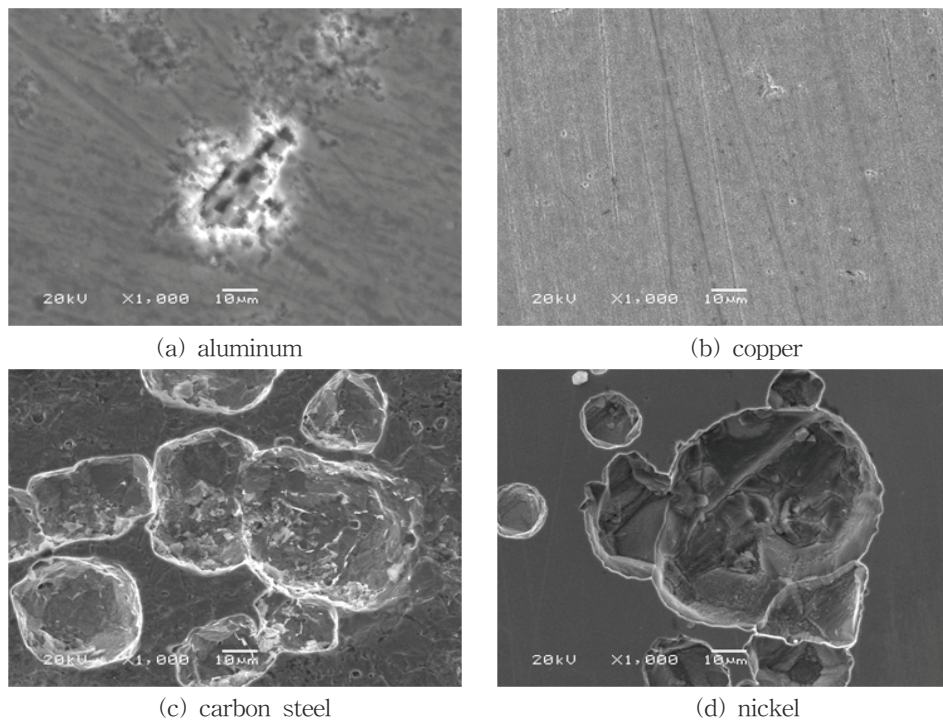


Fig. 8. SEM micrographs of various metals using alkyamine inhibitor in 0.1N NaClO₄ electrolyte.

상당한 부식억제 효과를 볼 수 있다. 한편 copper는 부식억제제로 alkylamine이 사용되었을 경우 완벽하게 부식이 일어나지 않음을 볼 수가 있다.

따라서 Fig. 7과 Fig. 8에서 보면 각 금속의 종류에 따른 부식 상태를 알 수 있으며, alkylamine계의 부식억제제를 사용한 경우 다른 금속 중에는 비해 copper의 부식억제효과가 좋음을 볼 수 있다.

4. 결론

Stainless steel(SUS 304), carbon steel, aluminum, copper 및 nickel 등의 우리 일상에 가장 많이 사용되는 5종의 금속을 선정하여 금속의 부식억제의 효과를 조사하고자 하였다. 특히 C-V 전기적 특성과 부식억제제의 효과적인 관계를 조사하여 전해질의 농도와 강제부식 전류의 강도와 관계를 규명하고자 하였다. 그 결과 copper나 aluminium이 alkylamine계의 부식억제제를 사용한 경우 다른 금속에 비해서 비교적 부식억제효과가 좋아 부식이 잘 일어나지 않고, 경우에 따라서는 부식의 정도가 심하게 발생하지 않았다. Copper 등의 금속표면을 유기부식억제제를 사용하여 부식을 억제시킨 결과를 SEM 이미지로 관찰하였다. 강제 부식의 조건은 모든 금속을 동일하게 하였다. 또한 전해질의 농도도 0.1 M에서 2.0 M까지 0.5 M 단위로 증가시켜서 측정하였으며, 각 금속의 특성을 알아보기 위하여 유기부식억제제를 1.0×10^{-3} M로 고정시켜 그 영향을 관찰한 결과 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C-V 전기적 특성을 조사한 결과 SUS 304는 산화-환원반응이 비가역적으로 일어났으며, 전해질 농도변화에 따르는 확산계수를 측정된 결과 0.5 N일 경우가 확산계수가 가장 적음을 알 수 있었다.
2. 아민을 함유한 유기 억제제를 사용한 경우의 C-V 전기적 특성을 조사한 결과 금속의 종류에 따라서 부식억제 효과가 상이함을 확인할 수 있었다.
3. 금속의 SEM 이미지를 조사한 결과 저농도에서는 금속의 표면부식이 발생하지 않거나

표면 부식이 열게 발생함을 볼 수 있었으며, 전반적으로 강제로 부식시킬 경우 농도의 증가로 인한 부식 경향이 크게 나타났음을 볼 수 있다.

4. Copper의 경우 alkylamine을 부식억제제로 사용하였을 때 부식억제제의 효과가 가장 좋음을 알 수 있으며, 일부 금속의 경우 상당한 부식억제 효과를 볼 수 있다. 따라서 소량의 억제제를 사용하여도 그 효과를 볼 수가 있다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 교육과학기술부의 지원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 광역경제권 선도사업 인재양성사업에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. E. Singley and D. W. Deberry, Corrosion Prevention and Control in Water Treatment and Supply Systems, *Pollution Technology Review*, **122**, 8 (1985).
2. D. Landolt, "Corrosion and surface Chemistry of metals", p.204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland (2007).
3. R. S. Nicholson and I. Shain, Theory of Stationary Electrode Polarography, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
4. 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).
5. 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).
6. E. E. Stansbury and R. A. Buchman, "Fundamentals of electrochemical

- corrosion", P.63, ASM International, Ohio, U.S.A.(2004).
7. T. C. Son, N. S. Kim, and K. H. Park, The Electrochemical Characterization of Mixture LB Films of Fatty Acid and Phospholipids, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **20(2)**, 94 (2003).
 8. 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).
 9. 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).
 10. 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).
 11. 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).
 12. J. M. Ko and H. C. Park, Principles and Applications of Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **10**, 519 (1999).
 13. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **14**, 356 (2003).
 14. R. S. Nicholson and I. Shain, Theory of Stationary Electrode Polarography, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964).
 15. 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).