

부식억제제로 모노에탄올아민을 사용한 금속의 전기화학적 특성

박근호[†]

[†]창원대학교 화공시스템공학과
(2012년 2월 13일 접수 ; 2012년 3월 23일 수정 ; 2012년 3월 25일 채택)

Electrochemistry Characterization of Metal Using Monoethanolamine
as Corrosion Inhibitor

Keun-Ho Park[†]

[†]Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwonsi, Gyeongnam, 641-773, Korea

(Received February 13, 2012 ; Revised March 23, 2012 ; Accepted March 25, 2012)

요약 : 순환전압전류법을 사용하여 전류-전압 곡선을 측정하였다. 전기화학적 특성과 금속의 표면상태간의 관계는 전자현미경(SEM)을 사용하여 조사하였다. 그리고 순환전압전류법에 의한 전기화학적 측정은 3 전극 시스템을 사용하였다. 측정 범위는 초기 포텐셜에서 -1350 mV까지 환원시키고, 연속적으로 1650 mV까지 산화시키고, 다시 초기지점으로 환원시켜 측정하였다. 스캔속도는 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s를 선정하였다. 그 결과, 부식억제제로 모노에탄올아민(MEA)을 사용하여 금속의 C-V 특성은 순환전압전류법으로부터 산화 전류에 기인한 비가역 공정으로 나타났다.

부식억제제로 MEA을 사용하였을 경우에는 전해질의 농도가 증가할수록 확산계수가 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 구리의 SEM 이미지를 보면, 전해질 농도를 증가시키면 표면부식은 증가하였다. 부식억제제로 $1.0 \times 10^{-3} M$ MEA를 첨가시키면, 전해질 농도 0.1 N의 경우 확산계수가 상대적으로 커서 부식억제 효과가 적었다.

Abstract : In this study, the current-voltage curves for metals were measured using cyclic voltammetry. The relationship between the electrochemical properties and surface states of metals were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM). In cyclic voltammetry, we used a 3-electrode system for the electrochemical measurements. The measurement was conducted at the condition that consists of the first reduction from the initial potential to -1350 mV, continuous oxidation to 1650 mV, and last reduction to the initial potential. The scan rates were 50, 100, 150 and 250 mV/s. The results show the C-V characteristics of metals to be for an irreversible process, which was caused by the oxidation current from cyclic voltammogram, when monoethanolamine (MEA) was used as a corrosion inhibitor.

When we used MEA as a corrosion inhibitor, the diffusion coefficient was decreased as the concentration of electrolyte was increased. In the SEM images of copper, we observed an

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

increase of surface corrosion at the increased electrolyte concentration. Addition of $1.0 \times 10^{-3}M$ corrosion inhibitor MEA reduced the effect of corrosion prevention due to the relatively large diffusion coefficient at the electrolyte concentration of 0.1N.

Keywords : corrosion inhibitor, C-V characterization, monoethanolamine, metal, oxidation current.

1. 서 론

순환전압전류법은 전극표면에서나 전극표면 근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 직접적으로 파악할 수 있는 가장 좋은 방법이다. 이를 사용하여 산화·환원전위와 농도, 전극반응에 관여하는 전자수 및 화학반응의 확산계수 등을 구할 수 있다[1]. 최근에는 상수도나 배급수계통에서 부식억제제 적용[2-4]과 해수의 금속 부식에 대한 영향[5,6]이나 화학플랜트에서의 부식제어[7] 등 부식이 여러 가지 금속 제품 등에 많은 영향을 주고 있어 금속들의 부식억제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다[8].

본 연구에서는 전보[9,10]에 이어 유기물질인 모노에탄올아민을 부식억제제로 침가시켜 강제부식시 전류-전압 특성을 측정하여 이들의 부식에 관여하는 영향을 조사하였다. 그리고 SEM을 통하여 각각의 금속 표면 부식상태를 관찰하고자 하였으며, 에탄올아민의 농도를 변화시켰을 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 모노에탄올아민을 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]. 주사속도(scan rate)는 50~250

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

SUS-304에 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[13].

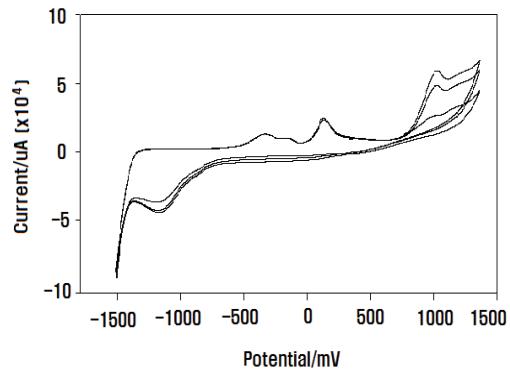
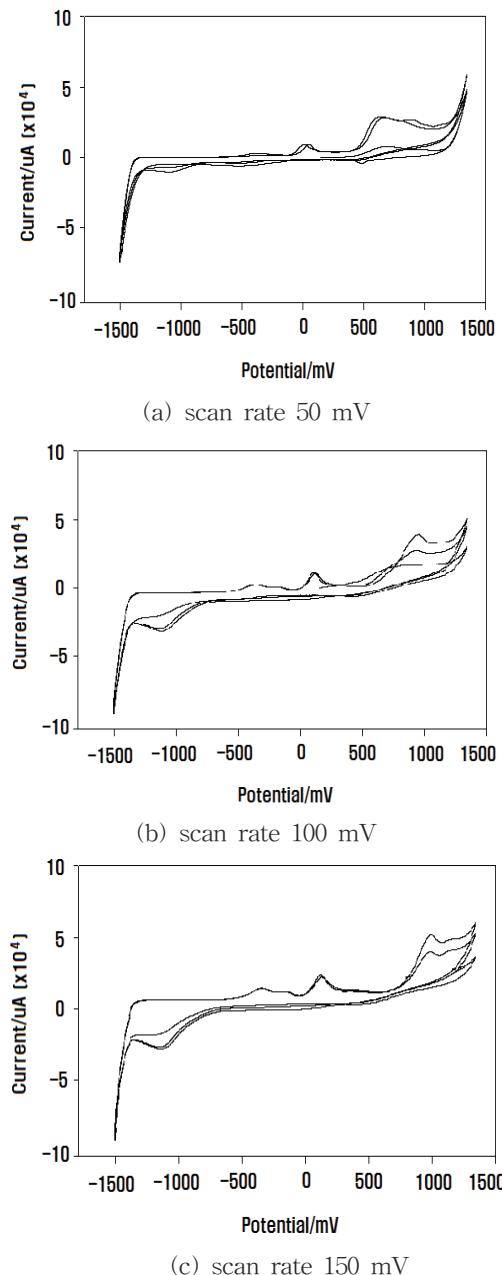
Fig. 1은 SUS-304의 강제부식에 대하여 전해질의 농도가 0.5N NaClO₄, 모노에탄올아민을 부식억제제로 $1.0 \times 10^{-3}M$ 을 사용하였을 때의 전류-전압(C-V)측정 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 산화와 환원이 비가역 적임을 보여준다. 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 증가시킴에 따라 임계 산화전류가 각각 8.5×10^{-5} , 13.7×10^{-5} , 19.9×10^{-5} , 23.9×10^{-5} 및 26.1×10^{-5} μA로 전류값이 나타났다.

따라서 비가역반응에서 나타나는 봉우리전위 (E_p)는 전극반응 속도상수 k^0 와 이동계수 a 를 포함하는 식(1)과 같이 나타난다[14,15].

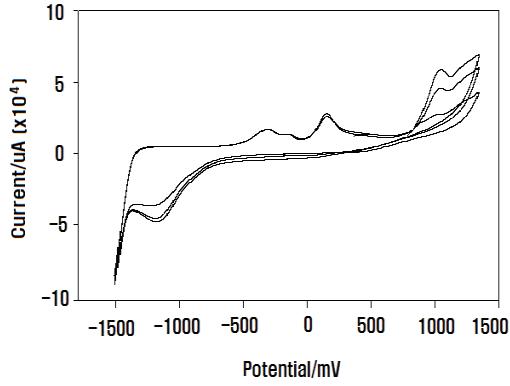
$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0 - \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} v \right) \quad (1)$$

Fig. 2는 전해질의 농도 변화에 따른 SUS-304의 강제부식에 대한 모노에탄올아민

부식억제제를 1.0×10^{-3} M 첨가한 순환전류전압의 측정결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 전해질을 0.1 N에서 2.0 N까지 0.5 N 간격으로 전해질의 농도를 일정하게 증가시켰을 경우 전형적인 산화와 환원반응이 비가역적임을 잘 나타내었다. 또한, 전해질의 농도를 증가시키면 산화반응이 증가하는 경향을



(d) scan rate 200 mV



(E) scan rate 250 mV

Fig. 1. C-V curves of SUS-304 using 1.0×10^{-3} M monoethanolamine inhibitor in 0.5 N NaClO_4 electrolyte.

보였다. 따라서 식(1)을 이용하여 αn_a 나 k^0 를 구할 수 있다.

또한 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여 $299n(\alpha n_a)^{1/2} AD_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 을 이용하여 그 기울기 값으로부터 확산계수(D)를 구하였다[15]. 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 전자 1개가 금속표면에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 산출하였으며, 모노에탄올아민을 부식억제제로 사용한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 전해질의 농도가 낮으면 확산계수가 가장 크며, 고농도일 경우에는 확산계수가 감소한다.

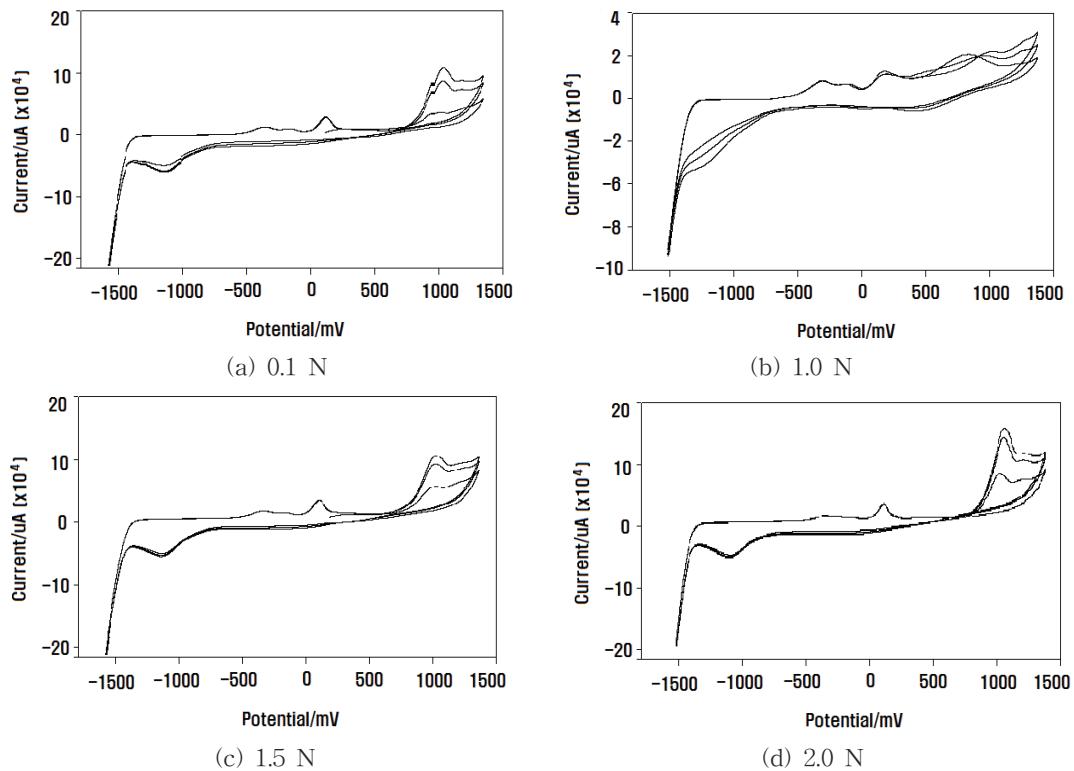


Fig. 2. C-V curves of SUS-304 using 1.0×10^{-3} M monoethanolamine inhibitor at various electrolyte concentration (scan rate 200 mV).

Table 1. Diffusivity(D) according to Electrolyte Concentration(NaClO_4) of SUS-304 using Monoethanolamine as Corrosion Inhibitor

Electrolyte concentration (NaClO_4)	Average $a n_a (\times 10^5)$	$299 n (\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} C_0^* (\times 10^7)$	$D^{1/2} (\times 10^3)$	$D [\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^3]$
0.1N	25.18	5.440	9.20	8.470
0.5N	15.03	11.682	6.62	4.387
1.0N	11.74	13.751	4.99	2.491
1.5N	11.09	14.428	3.74	1.396
2.0N	10.50	16.732	3.39	1.152

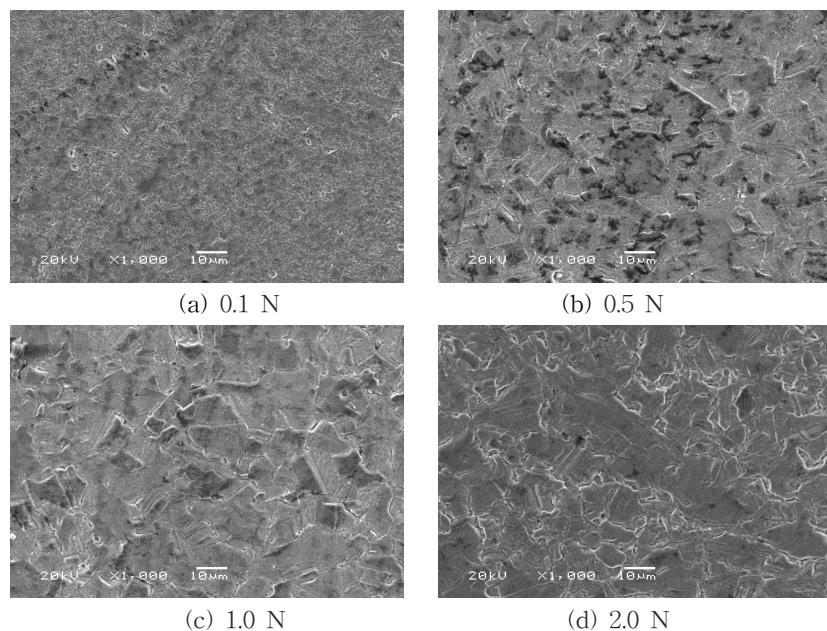


Fig. 3. SEM micrographs of copper using monoethanolamine 1.0×10^{-3} M at various electrolyte concentration(NaClO_4).

주사속도가 증가하면 화산효과가 크게 나타나며, C-V곡선에서 산화반응 peak가 나타나므로 비가역 상태임을 보여주었다.

Fig. 2에서 보면 주사속도를 200 mV로 일정하게 고정시키고, 전해질의 농도를 0.1 N, 1.0 N, 1.5 N 및 2.0 N로 0.5 N씩 증가시키면 임계 산화 전류가 각각 12.5×10^{-5} , 29.1×10^{-5} , 30.8×10^{-5} 및 32.8×10^{-5} μA 로 전류값이 증가하였다. 따라서 전해질의 농도를 증가시키면 산화 peak가 증가하는 경향을 보여주었다. 전해질 농도변화에 대해서도 모노에탄올아민을 부식억제제를 사용한 경우에는 산화반응 peak만이 나타나므로 비가역 상태임을 보여주었다.

3.2. 금속에 대한 부식억제제 영향

Fig. 3은 모노에탄올아민을 1.0×10^{-3} M을 부식억제제로 사용하여 구리표면에 대한 부식억제제의 영향을 알아보기 위하여 전해질의 농도변화에 따른 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 정상상태의 금속표면은 부식이 발생되지 않았으나 강제부식을 시키면 전해질의 농도가 낮은 경우에 억제제의 부식억제 효과를 보였지만, 전해질의 농도를 증가시키면 금속의 표면의 부

식이 더 많이 증가하였다.

Fig. 3에서 모노에탄올아민 부식억제제의 농도 1.0×10^{-3} M에서 전해질의 농도를 증가시키면, 전해질의 농도가 낮은 0.1 N 경우에는 억제제의 부식억제 효과가 나타났다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 모든 금속표면의 부식이 다양한 형태로 확산되어 부식방지 효과가 거의 없었다. 이것은 비가역과정에 기인한 것으로 간주되었다.

산업에서 가장 많이 사용되고 있는 금속을 선정하여 C-V의 전기적 특성을 조사하였다. C-V 전기적 특성과 부식억제제의 효과적인 관계를 조사하여 전해질의 농도와 강제부식 전류의 강도와 관계를 규명하였다. 따라서 알루미늄, 닉켈, 탄소강에 대해 모노에탄올아민의 부식억제효과가 감소하였다. 구리에서 모노에탄올아민의 저 농도일 경우에는 부식억제효과가 나타났다. 이러한 경향은 수용액 중에서 암모늄양이온으로 되어 금속표면이 negative charge를 가질 경우 정전기적으로 흡착하여 주로 cathode 반응을 억제한다. 이것은 아미드 작용기를 함유한 부식억제제가 가지고 있는 질소의 비공유전자쌍과 금속 중에 비어있는 d 궤도가

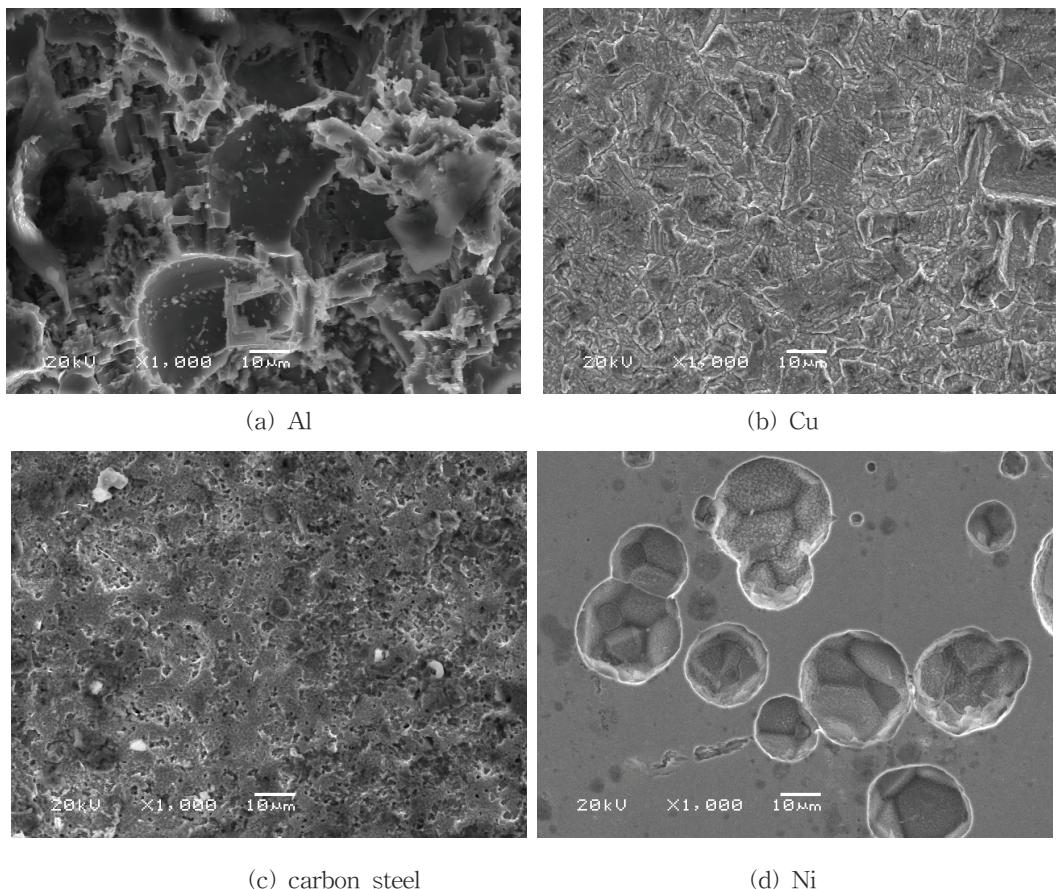


Fig. 4. SEM micrographs of metal using monoethanolamine 1.0×10^{-3} M (1.5 N NaClO_4 electrolyte).

관계하는 화학흡착과 같아 부식반응이 진행하는 면적을 감소시키는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다[15].

4. 결 론

부식억제제로 모노에탄올아민을 사용하여 전해질의 농도변화에 따른 부식억제 효과를 알아보기 위하여 전기적 특성을 관찰한 결과 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C-V 전기적 특성을 조사한 결과 모노에 탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우

SUS-304의 산화-환원반응이 비가역적으로 일어났으며, 전해질 농도변화에 따르는 확산계수를 측정한 결과 0.1 N일 경우가 확산계수가 가장 클을 알 수 있었다.

- 부식억제제로 모노에탄올아민을 사용하였을 경우에는 전해질의 농도가 증가할수록 확산계수가 감소하는 경향을 나타내었다.
 - 구리의 SEM 이미지를 조사한 결과, 전해질 농도를 증가시키면 표면부식은 증가하였다. 부식억제제로서 모노에탄올아민을 $1.0 \times 10^{-3} M$ 첨가한 경우, 전해질 농도 0.1 N의 경우 확산계수가 상대적으로 커서 부식억제 효과가 적었다.

참고문헌

1. D. Landolt, "Corrosion and surface Chemistry of metals", p. 204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland (2007).
2. J. H. Kim and D. S. Woo, A Study on the Estimation of Corrosion Characteristics of Corrosion Inhibitor using the Simulated Distribution Loop System, *J. KTSWT.*, **12(4)**, 67 (2004).
3. D. S. Woo, S. E. Kuh, B. D. Lee, J. H. Kim, and K. S. Moon, Correlation between Corrosion Rate and Red Water on Application of Corrosion Inhibitor in Drinking Water Distribution System, *J. KSWW.*, **19(1)**, 68 (2005).
4. S. E. Kuh, D. S. Woo, D. J. Lee, J. H. Kim, H. W. Ahn, and K. S. Moon, Internal Corrosion Control of Drinking Water Pipes by pH and Alkalinity Control and Corrosion Inhibitor, *J. KSWW.*, **20(4)**, 215 (2006).
5. K. E. Kim, B. H. Ryu, S. J. Kim, K. J. Kim, and K. M. Moon, An Electrochemical Study on the Effect of Salt Affecting to Corrosion Behavior of Concrete Reinforced Steel in Natural Sea Water, *J. Kor. Soc. Oce. Eng.*, **14(4)**, 23 (2000).
6. J. K. Chon and Y. k. Kim, Inhibition Effect of Amino Acids on the Corrosion of Aluminum in Artificial Sea Water, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **12(4)**, 311 (2009).
7. D. S. Woo, B. T. Myung, J. G. Moon, and K. S. Moon, Corrosion Control in the Open Recirculating Cooling System Using Corrosion Inhibitor, *J. KSEE.*, **26(10)**, 1150 (2004).
8. A. Yildirim and M. Cetin, Synthesis and evalution of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors, *Corr. Sci.*, **50**, 155 (2008).
9. K. H. Park, A Study on the Inhibition Effect of Metal Corrosion Using Organic Copmpound Containing an Amine Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(3)**, 361 (2010).
10. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Nickel Using Ethanolamine Compound Additives, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(4)**, 531 (2010).
11. E. E. Stansbury and R. A. Buchman, "Fundamentals of electrochemical corrosion", P. 63, ASM International, Ohio, U.S.A. (2004).
12. 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).
13. 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).
14. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **14**, 356 (2003).
15. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(1)**, 48 (2011).