

트리에탄올아민용액에서 스테인리스강의 전기 화학적 특성

박진혁 · 이종호 · 박근호[†]

창원대학교 화공시스템공학과
(2015년 5월 31일 접수; 2015년 6월 14일 수정; 2015년 6월 14일 채택)

A Study on the Electrochemical Characterization of Stainless Steel in Triethanolamine Solution

Jin-Hyeog Park · Jong-Ho Lee · Keun-Ho Park[†]

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

(Received May 31, 2015; Revised June 14, 2015; Accepted June 14, 2015)

요약 : 본 연구에서는 스테인리스강을 사용하여 전형적인 3-전극 시스템의 순환전류전압법으로 트리에탄올아민(TEA) 용액 중에서 전류-전압 곡선을 측정하였다. 스테인리스강은 작업 전극으로, Ag/AgCl 전극은 기준 전극으로, 그리고 백금 선은 상대 전극으로 각각 사용하였고, 그 결과, 트리에탄올아민 용액에서의 스테인리스강의 C-V 특성은 순환전류전압법으로부터 산화전류에 기인한 비가역 공정으로 나타났다. 부식억제제의 확산계수의 효과는 농도 증가에 따라 감소하였다. 그리고 부식억제 효과는 농도 0.5 N의 NaClO₄, 2.5×10⁻³ M TEA용액에서 가장 컸으며, 1.5 N NaClO₄, 1.0×10⁻³ M TEA용액에서 가장 낮았다.

Abstract : In this study, the current-voltage curves for stainless steel in the triethanolamine(TEA) solution was measured using the conventional three electrodes of cyclic voltammetry. Stainless steel as working electrode, Ag/AgCl electrode as reference electrode and Pt wire as counter electrode were used respectively. As a result, the C-V characteristics of stainless steel were to be for an irreversible process due to the oxidation current from cyclic voltammogram, using triethanolamine solutions. Effective diffusivity of corrosion inhibitors was decreased with increasing concentration. And the concentration of 0.5 N NaClO₄, 2.5 × 10⁻³ M TEA solution when the corrosion inhibition effect is most great, and 1.5 N NaClO₄, 1.0 × 10⁻³ M TEA solution, the lowest corrosion inhibition effect.

Keywords : stainless steel(SUS 304), C-V characterization, triethanolamine, diffusion coefficient(D), oxidation current.

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

1. 서론

최근에는 천연 해수에 침지된 콘크리트 내부의 철근 부식 거동이나 해수의 금속 부식에 대한 영향[1,2]에 관한 연구가 이루어지고 있으며, 부식이 여러 가지 합금강의 금속 제품 등에 영향을 많이 주기 때문에 금속들의 부식 억제를 위한 연구가 많이 진행되고 있다.[3,4]

그리고 조선소 등에서는 일반적인 환경에서 부식에 강한 SUS-304가 많이 쓰이고 있지만 SUS-304는 염소 이온에 약하므로 부식 방지가 쉽지 않기 때문에 SUS-304와 같이 쓰일 부식 억제제가 필요하다. SUS-304는 18 % Cr, 10 % Ni, 그리고 소량의 Fe 합금으로 가장 대표적인 스테인리스강 제품이다.

부식억제제로 가장 많이 이용되는 것 중 하나인 TEA(triethanolamine)은 부식 억제 효과가 뛰어나고 경제적인 부담도 적다. 또한, 유전 독성, 발암성, 그리고 생식 및 발달 독성을 나타내지 않아 다른 부식억제제에 비해 생명체에 영향을 주는 독성이 적어 해양환경에서 사용되기에 적합하다.

순환 전류 전압 법(cyclic voltammetry, CV)이란 많은 전기 화학 측정법 중에 전극 표면 또는 전극 표면 근방에서 일어나는 반응을 가장 직접적으로 파악 할 수 있는 방법 중 하나이다.[5]

순환 전류 전압 법은 산화-환원 전극반응의 초기 진단법으로 유용하며, 다른 전기 화학적 측정법과 조합하여 많이 이용하고 있다.

이와 같은 순환 전류 전압 법을 사용하여 산화-환원 쌍의 형식, 산화-환원 전위와 농도, 전극 반응에 관여하는 전자 수 및 화학반응의 확산 속도 계수 등도 구할 수 있다.

결과로써 얻어지는 곡선을 순환 전류 전압곡선이라 하며, 이것은 전위 주사의 함수로서 산화-환원 화학종에 관한 정보를 주어 여러 스펙트럼과 비슷하다.

본 연구에서는 SUS-304를 사용하여 부식 억제제인 트리에탄올아민의 농도를 변화시켜가며 이들의 부식 억제에 미치는 영향을 알아보고, 강제 부식 시 전류-전압 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시편 제작

실험에 사용한 시편은 SUS-304이고 크기는 가로 2cm, 세로 3cm, 두께 0.1cm로 제작하여 전처리 후 사용하였다. 그리고 강제 부식을 위한 산화제와 부식 억제제는 각각 NaClO_4 와 TEA를 사용하였다.

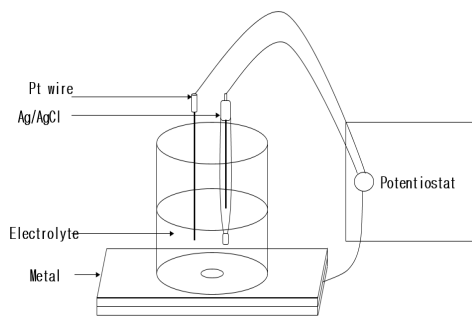


Fig. 1. The cell of electrochemical measuring equipment.

2.2. 실험방법

전기화학적 특성에 사용된 전위차계는 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B로 순환전압전류법으로 측정하였다. 측정 장치의 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업 전극으로는 각 금속 3전극 시스템으로 사용하였다. 측정 범위는 초기 포텐셜에서 -1350 mV까지 환원시키고, 연속적으로 1650 mV까지 산화시키고, 다시 초기지점으로 환원시켜 측정 하였다. 그리고 주사속도(scan rate)는 각각 50, 100, 200 및 250 mV/s까지 선정하여 50 mV/s 간격으로 측정하였다[6,7].

3. 결과 및 고찰

3.1. 스테인리스강의 전기화학적 특성

스테인리스강은 SUS-304를 선정하였다. 그리고 전해질 NaClO_4 농도를 0.5 N, 1.0 N, 및 1.5 N로 0.5 N 간격으로 농도 변화를 시켰으며, 부식억제제의 농도는 각각 1.0×10^{-3} M, 2.0×10^{-3} M, 2.5×10^{-3} M로 변화를 주었다. 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 50 mV/s 씩 증가시켜 주사속도 변화에 따른 순환전압전류 곡선을 측정하였다[7].

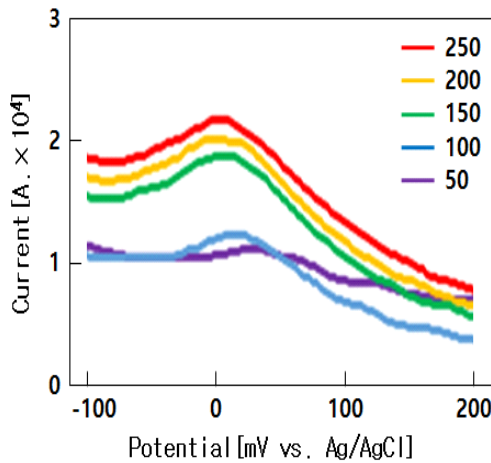


Fig. 2. C-V Curves SUS-304 using 2.5×10^{-3} M TEA corrosion inhibitor in 0.5 N NaClO_4 solution.

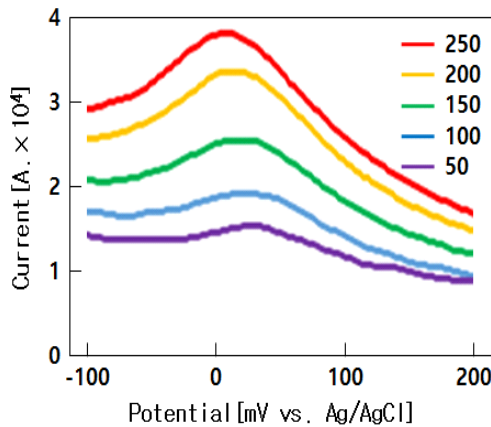


Fig. 3. C-V Curves SUS-304 using 2.5×10^{-3} M TEA corrosion inhibitor in 1.0 N NaClO_4 solution.

Fig. 2 에서는 부식억제제로 2.5×10^{-3} M의 트리에탄올아민을 사용하고, 전해질 농도를 0.5 N 사용하여, 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 증가를 시킴에 따라서 임계 산화 전류가 각각 1.161×10^{-4} A, 1.273×10^{-4} A, 1.936×10^{-4} A, 2.061×10^{-4} A, 및 2.239×10^{-4} A로 증가하였다. 그리고 Fig. 3, Fig. 4 또한 마찬가지로 1.0 N, 1.5 N로 NaClO_4 농도를 증가 시키고 동일한 조건으로 주사속도를 50~250 mV/s까지 50

mV/s 씩 증가시키면 Fig. 3 에서는 1.161×10^{-4} A, 1.718×10^{-4} A, 2.457×10^{-4} A, 3.418×10^{-4} A, 및 3.957×10^{-4} A로 증가하며, Fig. 4 에는 1.661×10^{-4} A, 2.359×10^{-4} A, 3.015×10^{-4} A, 3.614×10^{-4} A, 및 4.626×10^{-4} A로 산화전류 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 비가역 반응에서 나타나는 봉우리 전위(E_p)는 전극반응 속도 상수 k^0 와 이동계수 α 를 포함하는 식(1)과 같이 나타낼 수 있다[8,9].

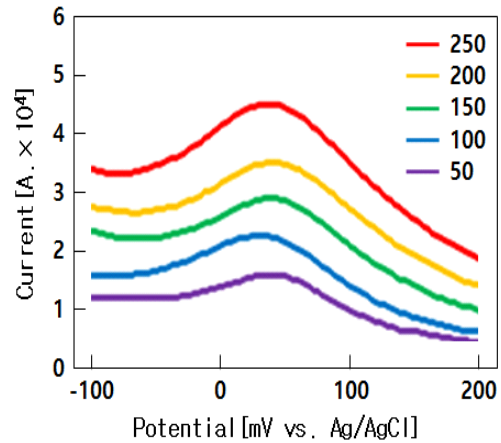


Fig. 4. C-V Curves SUS-304 using 2.5×10^{-3} M TEA corrosion inhibitor in 1.5 N NaClO_4 solution.

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

그리고 Fig. 5, 6 에서는 일정한 전해질 농도에 부식억제제로 사용한 트리에탄올아민의 M 농도를 각각 1.0 M, 2.0 M 변화를 시켰으며, Fig. 5는 주사속도를 50~250 mV/s까지 50 mV/s로 증가시키면 임계 산화전류가 각각 3.812×10^{-4} A, 5.603×10^{-4} A, 6.345×10^{-4} A, 7.333×10^{-4} A, 및 8.166×10^{-4} A로 증가하였다. Fig. 6에서는 임계 산화전류가 각각 1.782×10^{-4} A, 2.414×10^{-4} A, 3.627×10^{-4} A, 4.848×10^{-4} A, 및 5.774×10^{-4} A로 전류 값이 증가 하였다.

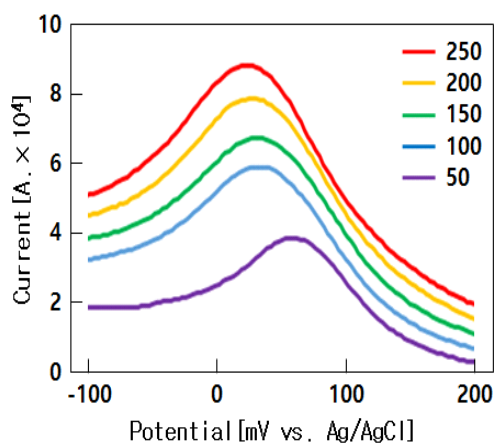


Fig. 5. C-V Curves SUS-304 using 1.0×10^{-3} M TEA corrosion inhibitor in 1.5 N NaClO_4 solution.

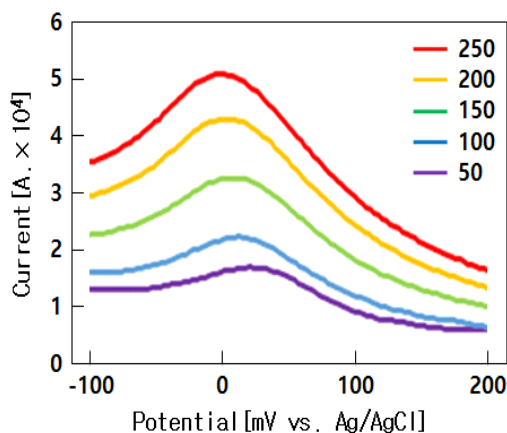


Fig. 6. C-V Curves SUS-304 using 2.0×10^{-3} M TEA corrosion inhibitor in 1.5 N NaClO_4 solution.

3.2. 확산계수의 산출

유기 부식억제제의 농도를 1.0×10^{-3} M, 2.0×10^{-3} M 및 2.5×10^{-3} M 로 변화시키고 유기 부식억제제의 각각의 농도에 따라 NaClO_4 의 농도를 0.5 N, 1.0 N 및 1.5 N 까지 각각 0.5 N 씩을 증가시켜 부식억제제의 부식억제 성능을 구하기 위하여 측정한 산화 전류 피크로부터 확산계수를 추산하여, $i_p(\text{A})$ 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대한 그래프를 Fig. 7, Fig. 8 및 Fig. 9에 각각 도시하였다.

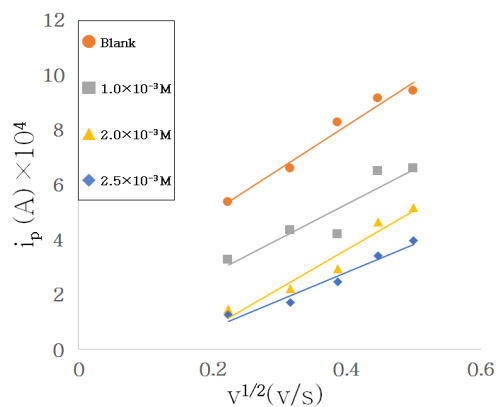


Fig. 7. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ using TEA corrosion inhibitor in 0.5 N NaClO_4 solution.

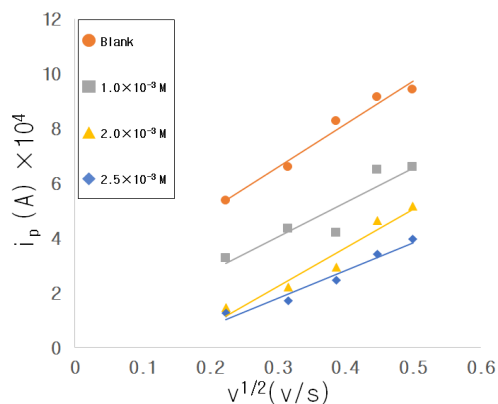


Fig. 8. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ using TEA corrosion inhibitor in 1.0 N NaClO_4 solution.

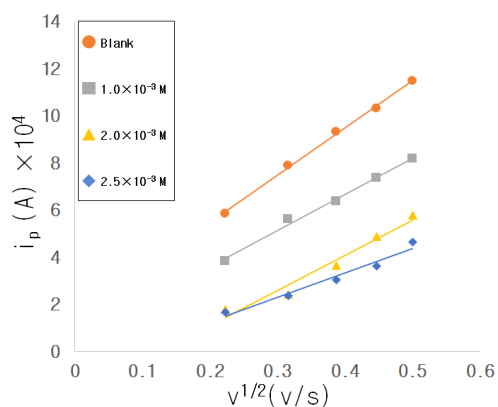


Fig. 9. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ using TEA corrosion inhibitor in 1.5 N NaClO_4 solution.

대체적으로 농도를 증가시키면 산화 피크가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 따라서 알킬기를 가진 트리에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우에는 비가역 상태임을 알 수 있었다. 비가역적인 산화반응의 전류 i 는 다음 식(2)에 의해 구할 수 있었다[9,10].

$$|E_p - E_{P/2}| = (1.857RT/\alpha n_a F) = (47.7/\alpha n_a) \quad (2)$$

그리고 곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev} = 0.4958$ 로 가정하면 피크 전류는 식(3)와 같이 나타낼 수 있다.

$$i_p^{irrev} = 299(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad (3)$$

여기서, αn_a 는 식(2)로 구할 수 있다.

Fig. 5, Fig. 6에서 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 plot하여 나온 기울기 값을 $299(\alpha n_a)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 를 이용하여 확산 계수(D)를 산출하였다[11].

Table 1. Diffusion Coefficient(D) Using TEA Corrosion Inhibitor in 0.5 N NaClO₄ Solution

Concentration of corrosion inhibitor [$\times 10^3$ M]	Average $\alpha n_a \times 10^{-5}$	D [$cm^2/s \times 10^{13}$]
1.0	2.661	563.541
2.0	5.244	45.604
2.5	5.911	7.081

Table 2. Diffusion Coefficient(D) Using TEA Corrosion Inhibitor in 1.0 N NaClO₄ Solution

Concentration of corrosion inhibitor [$\times 10^3$ M]	Average $\alpha n_a \times 10^{-5}$	D [$cm^2/s \times 10^{13}$]
1.0	2.061	1060.715
2.0	3.594	81.583
2.5	4.441	23.906

Table 3. Diffusion Coefficient(D) Using TEA Corrosion Inhibitor in 1.5 N NaClO₄ Solution

Concentration of corrosion inhibitor [$\times 10^3$ M]	Average $\alpha n_a \times 10^{-5}$	D [$cm^2/s \times 10^{13}$]
1.0	1.636	2044.716
2.0	3.114	112.006
2.5	3.531	38.931

TEA를 부식억제제로 사용하여 전해질 0.5 N, 1.0 N, 및 1.5 N에 따른 확산계수의 산출 결과를 Table 1~3에 각각 나타내었다. Table 1, Table 2 및 Table 3에서 보면 트리에탄올아민의 농도를 증가 시킬 경우에 확산계수가 감소함을 알 수 있다. 따라서 부식억제제의 농도를 증가 시킬 경우에는 확산계수도 감가함을 알 수 있다.

4. 결론

부식 억제제인 TEA의 농도 변화에 따른 부식 억제 효과를 알아보기 위하여 순환 전류 전압 법을 이용한 전기적 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. C-V의 전기적 특성을 조사한 결과 TEA를 부식 억제제로 사용한 경우 SUS-304의 산화-환원 반응이 비가역 반응으로 진행 되었다.
2. TEA 농도가 높을수록, NaClO₄가 낮아질수록 부식 억제 효과가 뛰어났고, TEA농도가 낮아질수록, NaClO₄가 높아질수록 부식 억제 효과가 낮아지는 일관성을 보였다.
3. 부식억제제의 농도 변화에 따른 확산계수를 측정 한 결과 NaClO₄ 0.5 N, TEA 2.5x10⁻³ M일 때 부식억제 효과가 가장 컸으며, NaClO₄ 1.5 N, TEA 1.0x10⁻³ M일 때 부식 억제 효과가 가장 낮았다.

References

1. 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).
2. 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).
3. A. Yildirim and M. Cetin, Synthesis and evaluation of new long alkyl side chainacetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors, *Corr. Sci.*, **50**, 155 (2008).
4. K. K. Baek and M. H. Ahn, Evaluation of Combined Effect of Organic and Inorganic Inhibitors on The Metals used in Absorption Chiller System, *J. Corros. Sci. Soc. Kor.*, **29(4)**, 217 (2000).
5. D. Landolt, "Corrosion and surface Chemistry of metals", p. 204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland (2007).
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, 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).
8. K. H. Park, Effect of Corrosion Inhibition of Metals Using Organic Compound Containing Amine Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(3)**, 88 (2009).
9. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **14**, 356 (2003).
10. P. T. Kissinger, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.86, Marcel Dkker (1984).
11. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(1)**, 48 (2011).