

모노에탄올아민을 부식억제제로 사용한 금속의 표면특성

박근호[†]

[†]창원대학교 화공시스템공학과

[†]e-mail : khopark@changwon.ac.kr

A Study on the Characterization of Metal Surface Using Monoethanolamine as Corrosion Inhibitor

[†]Keun-Ho Park

[†]Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University

[†]e-mail : khopark@changwon.ac.kr

1. 서론

순환전압전류법은 전극표면에서나 전극표면근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 직접적으로 파악할 수 있는 가장 좋은 방법이다. 이를 사용하여 산화·환원전위와 농도, 전극반응에 관여하는 전자수 및 화학반응의 확산속도계수 등을 구할 수 있다[1]. 최근에는 상수도나 배급수계통에서 부식억제제 적용과 해수의 금속 부식에 대한 영향[2]이나 화학프랜트에서의 부식제어[3] 등 금속들의 부식억제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 유기물질인 모노에탄올아민을 부식억제제로 첨가시켜 강제부식시 전류-전압 특성을 측정하여 이들의 부식에 관여하는 영향을 조사하였다. 그리고 SAM을 통하여 각각의 금속 표면 부식상태를 관찰하고자 하였으며, 에탄올아민의 농도를 변화시켰을 경우 금속에 대한 전류-전압 특성과 금속표면 부식상태를 조사하고자하였다.

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. 그리고 부식억제제로 사용한 유기화합물은 모노에탄올아민을 선택하였다.

전류-전압특성은 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B 전위차계를 사용하여 순환전압전류법으로 측정하였다[4]. 측정장치의 기준전극은 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt선, 작업전극으로는 각 금속 3전극 시스템으로 측정하였다. 주사속도(scan rate)는 50 ~ 250 mV/s까지 50 mV/s 간격으로 측정하였다. 또한 강제 부식시킨 금속표면 및 부식억제제를 사용한 금속표면 형태를 확인하기 위해서 SEM/EDS-jeol: JSM-5610을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속의 전기화학적 특성

SUS-304에 전해질 NaClO_4 의 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.

Fig. 1은 SUS-304의 강제부식에 대하여 전해질의 농도가 0.5N NaClO_4 , 모노에탄올아민을 부식억제제로 $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 을 사용하였을 때의 전류-전압(C-V)측정 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 산화와 환원이 비가역적임을 나타내어 주고 있다. 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 증가시킴에 따라 임계 산화 전류가 각각 8.5×10^{-5} , 13.7×10^{-5} , 19.9×10^{-5} , 및 $23.9 \times 10^{-5} \mu\text{A}$ 로 전류값이 나타나는 것을 볼 수 있다.

따라서 비가역반응에서 나타나는 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 (1)식과 같이 나타낼 수 있다[5,6].

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

Fig. 1에서 보는 바와 같이 전형적인 산화와 환원반응이 비가역적임을 잘 나타내어 주고 있음을 볼 수가 있다.

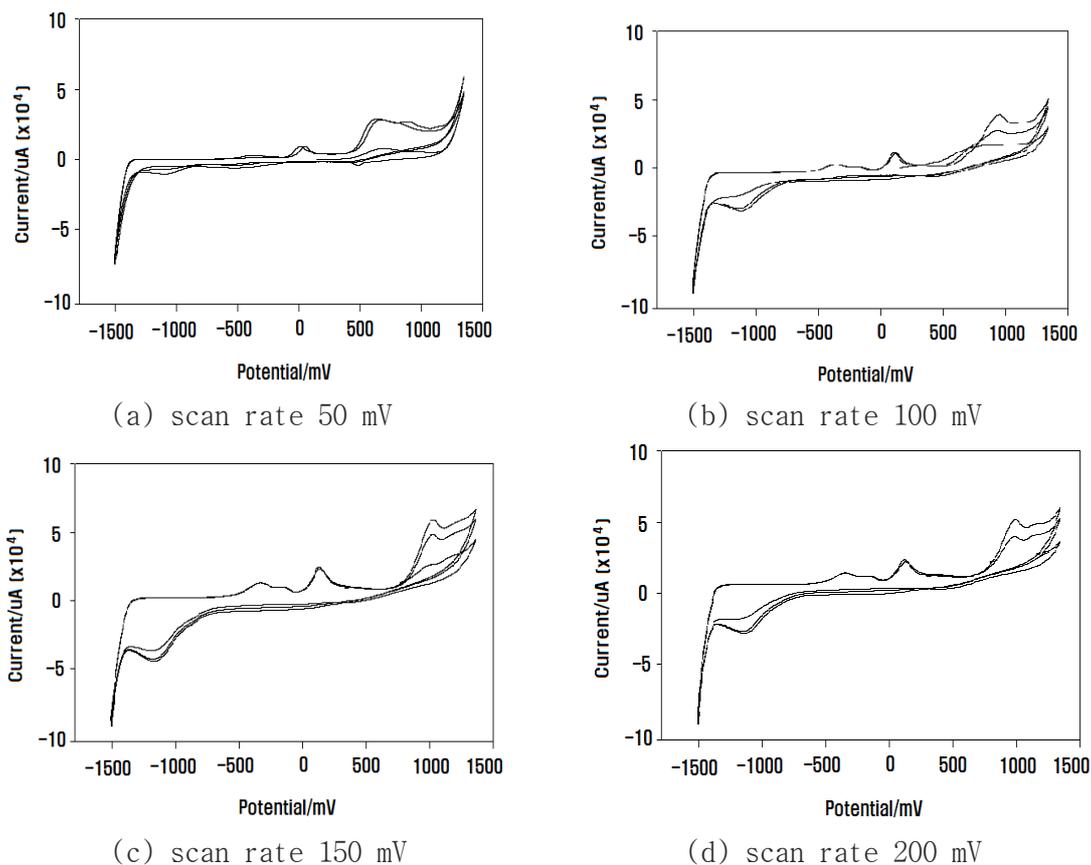


Fig. 1. C-V curves of SUS-304 using $1.0 \times 10^{-3} \text{M}$ monoethanolamine inhibitor in 0.5 N NaClO_4 electrolyte.

또한, 전해질의 농도를 증가시켰을 경우에는 일반적인 경향과 같이 산화반응이 증가하

는 경향을 나타내고 있음을 볼 수가 있다. 따라서 (1)식을 이용하여 an_a 나 k^0 를 구한다.

또한 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 도시하여 $299n(an_a)^{1/2}AD_0^{1/2}v^{1/2}C_0^*$ 을 이용하여 그 기울기 값으로부터 확산계수(D)를 구하였다[6]. 위 식을 이용하여 계산한 확산계수는 전자 1개가 금속표면에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 산출하였으며, 모노에탄올아민을 부식억제제로 사용한 결과 확산계수를 구할 수 있었다.

전해질농도가 0.1 N, 1.0 N, 1.5 N 및 2.0 N일 경우 확산계수(D)는 각각 8.470, 4.387, 2.491, 1.396 및 1.152 ($\text{cm}^2\text{s}^{-1}\times 10^3$)로 얻어졌다. 이로부터 0.1 N 전해질의 농도가 저농도인 경우 확산계수 값이 가장 크며, 고농도일 경우에는 확산계수가 적음을 알 수 있다.

주사속도는 작을 때보다는 클 경우가 확산효과가 크게 나타남을 알 수 있으며, C-V곡선에서 산화반응 peak가 나타나므로 비가역 상태임을 알 수 있다. 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 증가함을 알 수가 있다.

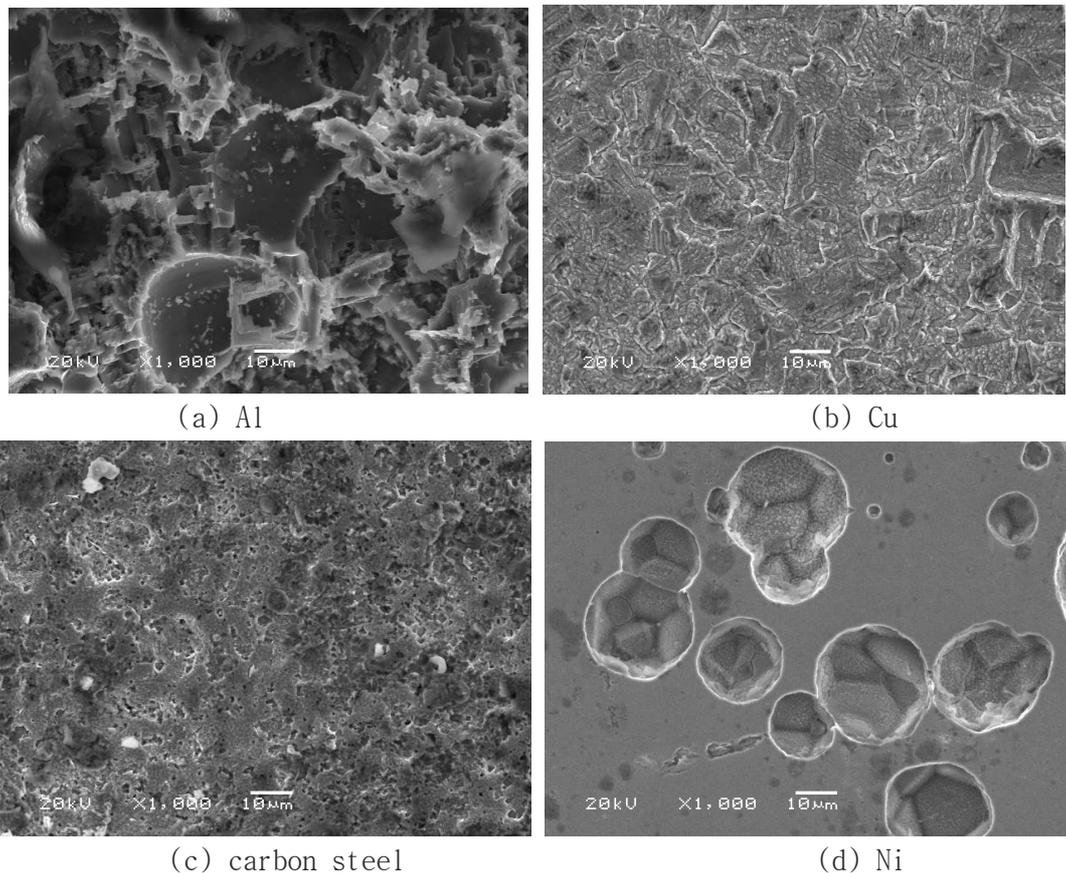


Fig. 2. SEM micrographs of metal using monoethanolamine 1.0×10^{-3} M (1.5 N NaClO_4 electrolyte).

따라서 전해질의 농도를 증가시켰을 경우에는 일반적인 경향과 같이 산화 피크가 증가하는 경향을 나타내고 있음을 볼 수가 있다. 전해질 농도변화에 대해서도 모노에탄올아

민을 부식억제제를 사용한 경우에는 산화반응피크만 나타나므로 비가역상태임을 알 수 있다.

3.2. 금속에 대한 부식억제제 영향

Fig. 2는 여러 가지 금속에 대한 부식억제 영향을 알아보기 위하여 전해질의 농도를 1.5 N NaClO₄로 일정하게 하고, 모노에탄올아민 부식억제제를 1.0x10⁻³ M 농도로 일정하게 첨가한 결과를 SEM 이미지로 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 금속표면의 부식이 다양한 형태로 확산되어 부식방지 효과가 거의 없음을 볼 수 있는데 이것은 비가역과정임과 일치하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 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 규명하고자 하였다. 그 결과 모노에탄올아민의 부식억제제를 사용한 경우 비교적 부식억제효과가 적음을 알 수 있었으며, 구리에서 저 농도일 경우에는 부식억제효과가 나타났다. 이러한 경향은 아마이드 작용기를 가진 부식억제제와 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다[6].

4. 결론

부식억제제로 모노에탄올아민을 사용하여 전해질의 농도변화에 따르는 부식억제 효과를 알아보기 위하여 전기적 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C-V 전기적 특성을 조사한 결과 모노에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우 SUS-304의 산화-환원반응이 비가역적으로 일어났으며, 전해질 농도변화에 따르는 확산계수를 측정된 결과 0.1 N일 경우가 확산계수가 가장 큼을 알 수 있었다.
2. 부식억제제로 모노에탄올아민을 사용하였을 경우에는 전해질의 농도가 증가할수록 확산계수가 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Landolt, D., *Corrosion and surface chemistry of metals*, p.204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland(2007).
2. Chon, J.K. and Kim, Y.k., "Inhibition Effect of Amino Acids on the Corrosion of Aluminum in Artificial Sea Water", *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **12(4)**, 311-316 (2009).
3. Woo, D.S., Myung, B.T., Moon, J.G. and Moon, K.S., "Corrosion Control in the Open Recirculating Cooling System Using Corrosion Inhibitor", *J. KSEE.*, **26(10)**, 1150-1157(2004).
4. Son, T.C., Mim, C.H. and Park, K.H., "Electrochemical Properties of Langmuir-Blodgett(LB) Films of Alkyl Bromides", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26(4)**, 451-456(2009).
5. Park, D.S., "Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry", *Poly. Sci. Tec.*, **14**, 356-361(2003).
6. Park, K.H., "Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group", *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(1)**, 48-56(2011).