

알킬기를 가진 에탄올아민용액에서 스테인리스 강의 전기화학적 특성에 관한 연구

박근호[†]

[†]창원대학교 화공시스템공학과

Electrochemical Characterization of Stainless Steel in Ethanolamine Solution Containing Alkyl Group

* Keun-Ho Park

1. 서 론

최근에는 해수의 금속 부식에 대한 영향이나 화학플랜트에서의 부식제어 등 부식이 여러 가지 금속 제품 등에 많은 영향을 주고 있어 금속들의 부식억제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다.

순환전압전류법[1]을 사용하여 18Cr-10Ni-Fe 합금인 스테인리스 304(SUS-304)를 사용하여 유기부식억제제인 알킬기를 가진 에탄올아민을 첨가시켜 강제부식시 전류-전압 특성을 측정하여 이들의 부식억제에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 부식억제제들을 첨가하였을 경우 여러 가지 금속 표면 부식상태를 관찰하고자 하였으며, *N,N*-디메틸에탄올아민과 *N*-에틸에탄올아민의 농도를 변화시켰을 경우 스테인리스강에 대한 산화-환원반응의 해석과 전류-전압 특성을 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. 그리고 부식억제제로 사용한 유기화합물은 *N,N*-디메틸에탄올아민과 *N*-에틸에탄올아민을 선택하였다. 전기화학적 특성은 미국의 Bioanalytical System, Inc의 모델 BAS 100W/B 전위차계를 사용하여 순환전압전류법으로 측정하였다. 측정장치의 기준전극은 Ag/AgCl, 상대전극은 Pt선, 작업전극으로는 각 금속 3전극 시스템으로 측정하였다[2]. 주사속도(scan rate)는 50~250 mV/s까지 50 mV/s 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 스테인리스의 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 순환전압전류 곡선을 측정하였다[3,4].

Fig. 1(a)에서는 부식억제제로 0.5 M의 *N,N*-디메틸에탄올아민을 사용하였을 경우를 나타낸 것이다. 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 증가시키에 따라 임계 산화전류가 각각 1.082×10^{-4} A, 1.411×10^{-4} A, 1.7881×10^{-4} A, 2.026×10^{-4} A, 2.185×10^{-4} A로 산화전류값이 증가하는 것을 알 수 있다.

따라서 비가역반응에서 나타나는 봉우리전위(E_p)는 전극반응 속도상수 k^0 와 이동계수 a 를 포함하는 식(1)과 같이 나타낼 수 있다[3].

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

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[5,6]. 그리고 Fig. 1(b)는 1.0 M의 *N,N*-디메틸에탄올아민을 사용하였을 경우를 나타낸 것이다. 역시 주사속도를 50에서 250 mV/s까지 50 mV/s로 증가시키기에 따라 임계 산화 전류가 각각 1.120×10^{-4} A, 1.808×10^{-4} A, 2.479×10^{-4} A, 3.007×10^{-4} A, 3.582×10^{-4} A로 산화전류값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 Fig. 3에서 보면 1.5 M로 *N,N*-디메틸에탄올아민의 사용량을 증가시켰을 경우에도 역시 주사속도를 50~250 mV/s까지 50 mV/s로 증가시키면 임계 산화전류가 각각 1.082×10^{-4} A, 1.812×10^{-4} A, 2.477×10^{-4} A, 2.987×10^{-4} A, 3.512×10^{-4} A로 증가하는 것을 알 수 있다.

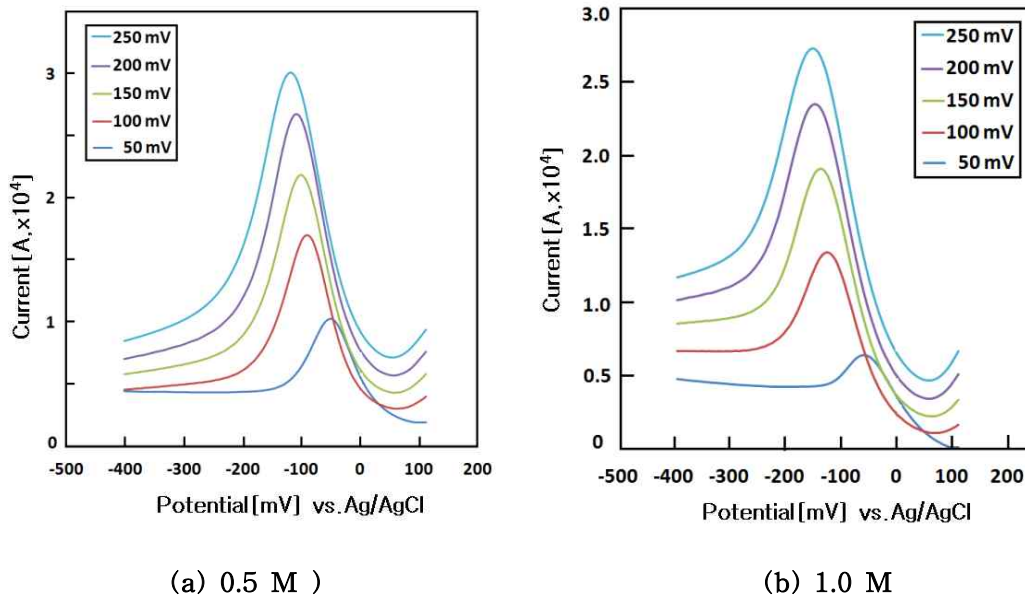


Fig. 1. C-V Curves SUS-304 using *N,N*-dimethylethanolamine corrosion inhibitor in 0.5N NaClO₄ solution.

한편, 2.0 M의 *N,N*-디메틸에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우에도 역시 임계 산화전류가 각각 1.083×10^{-4} A, 1.90×10^{-4} A, 2.641×10^{-4} A, 3.366×10^{-4} A 및 3.917×10^{-4} A로 순차적으로 부식이 심해짐을 알 수 있다.

Fig. 2(a)의 경우에는 전자와 달리 알킬기가 에틸기인 부식억제제로서 0.5 M의 *N*-에틸에탄올아민을 사용하였을 경우를 나타낸 것이다. 주사속도를 50~250 mV/s로 50 mV/s로 증가시키기에 따라 임계 산화 전류가 각각 1.082×10^{-4} A, 1.411×10^{-4} A, 1.7881×10^{-4} A, 2.026×10^{-4} A 및 2.185×10^{-4} A로 산화전류값이 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 2(b)에는 1.0 M의 *N*-에틸에탄올아민을 사용하였을 경우를 나타낸 것이다. 역시 주사속도를 50에서 250 mV/s까지 50 mV/s로 증가시키기에 따라 임계 산화전류가 각각 9.859×10^{-5} A,

1.617×10^{-4} A, 2.151×10^{-4} A, 2.679×10^{-4} A, 3.165×10^{-4} A 로 산화전류값이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 1.5 M로 *N*-에틸에탄올아민의 사용량을 증가시켰을 경우에도 역시 주사속도를 50에서 250 mV/s까지 50 mV/s로 증가시키기에 따라 임계 산화전류가 각각 1.89×10^{-4} A, 2.413×10^{-4} A, 3.464×10^{-4} A, 4.231×10^{-4} A, 4.451×10^{-4} A로 전류값이 증가하는 것을 알 수 있다.

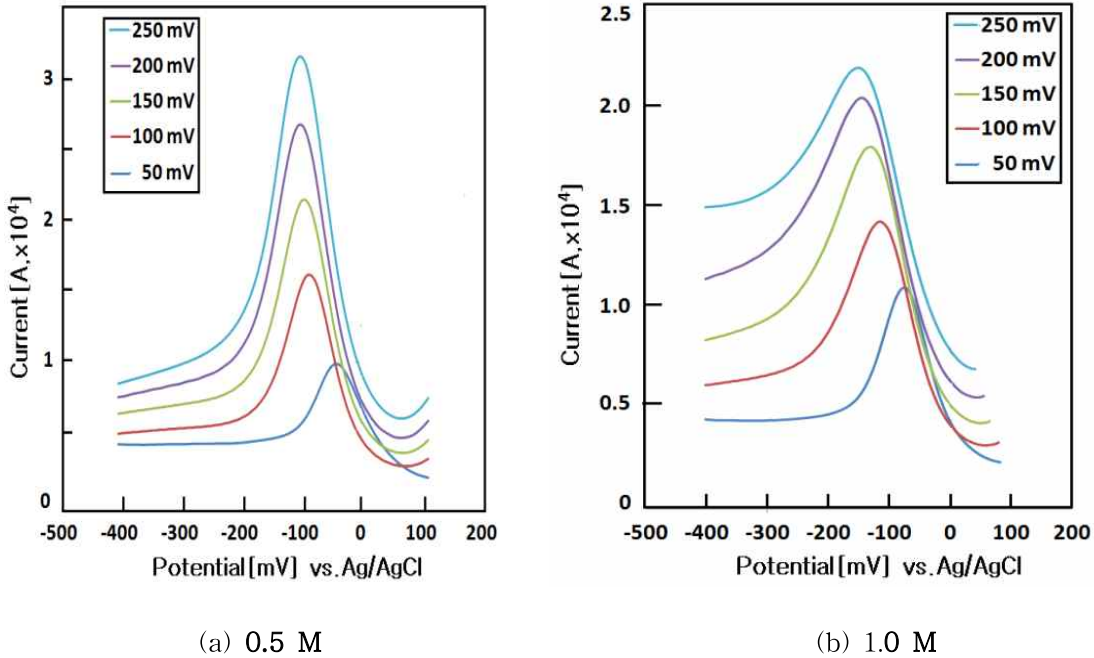


Fig. 2. C-V Curves SUS-304 using *N*-ethylethanolamine corrosion inhibitor in 0.5N NaClO₄ solution.

3.2. 확산계수의 산출

유기 부식억제제의 농도를 0.5×10^{-3} M에서 2.0×10^{-3} M까지 0.5×10^{-3} M씩을 증가시켜 부식억제제의 부식억제 성능을 구하기 위하여 측정된 산화전류 피이크로부터 확산계수를 구할 수 있으며, 그 결과 iP (A) 대 $V^{1/2}$ 에 대한 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보면 주사속도를 200 mV로 일정하게 고정시키고, 부식억제제의 농도를 0.5 M에서 2.0 M로 0.5 M씩 증가시키면 임계 산화전류가 각각 12.5×10^{-5} , 29.1×10^{-5} , 30.8×10^{-5} 및 32.8×10^{-5} A로 산화전류값이 증가하였다. 따라서 부식억제제의 치환기인 알킬기를 변화시켜 사용한 경우를 살펴보면 부식억제제인 *N,N*-디메틸에탄올아민과 *N*-에틸에탄올아민을 사용하여 부식억제제의 농도를 증가시키면 산화 peak가 증가하는 경향을 보여주었다. 따라서 알킬기를 가진 에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우에는 산화반응 peak만이 나타나므로 비가역 상태를 알 수 있었다.

식(1)을 이용하여 확산계수를 구하기 위해서는 전자 1개가 금속표면에 분자 하나에 전달하여 $n=1$ 이라고 가정하여 산출하였다.

부식억제제로 사용한 *N,N*-디메틸에탄올아민의 확산계수는 0.5~2.0 M농도에서 각각 2.8, 3.6, 4.5, 6.4 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^5$)이 산출되어 농도가 낮을 경우에 확산계수가 가장 작게 산출되었으며, 부식억제제의 농도를 증가시킬 경우에는 확산계수도 증가함을 알 수 있다. 따라서

확산계수가 더 증가하는 경향을 나타내고 있음은 치환된 알킬기의 수가 많음에도 불구하고 치환된 알킬기의 탄소길이가 짧아 입체장애효과를 유발하기가 어려워 부식억제 효과가 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있다고 생각된다.

그리고 *N*-에틸에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우의 확산계수는 0.5~2.0 M농도에서 각각 2.5, 4.0, 7.7, 4.3 ($\text{cm}^2\text{s}^{-1}\times 10^5$)이 산출되어 부식억제제의 농도를 증가시키면 어느 정도 확산계수가 증가하다가 다시 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이러한 현상은 일정농도 이상에서는 알킬에탄올아민의 $\text{R-N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ 에서 O^- 에 전해질의 Na^+ 이온이 부착되고, $-\text{N}^+$ 에 ClO_4^- 가 부착되는 형태로 부동태화를 형성하여 전해질의 Na^+ 이온의 통과를 차단한다는 것을 의미한다. 또한 알킬기의 탄소 길이가 길면 입체장애를 형성하여 부식억제효과를 증가시키는 것으로도 생각되어진다.

4. 결론

부식억제제로 알킬에탄올아민들을 사용하여 부식억제제의 농도변화에 따르는 부식억제 효과를 알아보기 위하여 전기적 특성을 관찰한 결과 본 연구의 범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C-V 전기적 특성을 조사한 결과 알킬에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우 스테인리스의 산화-환원반응이 비가역적으로 일어났다.
2. 부식억제제로 *N*-에틸에탄올아민을 사용하였을 경우에는 부식억제제의 농도를 증가시키면 부동태효과와 입체장애효과가 일어남으로 인하여 전해질의 Na^+ 이온의 통과를 차단시킴으로서 확산계수가 감소하는 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 교육부의 재원으로 지원을 받아 수행된 산학협력 선도대학(LINC) 육성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. D. Landolt, "Corrosion and surface Chemistry of metals", p. 204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland (2007).
2. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(1)**, 48 (2011).
3. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Nickel Using Ethanolamine Compound Additives, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(4)**, 531 (2010).
4. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **14**, 356 (2003).
5. 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).
6. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Monoethanolamine as Corrosion Inhibitor, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(1)**, 88 (2012).