

## 〈研究論文〉

산성 황산동 용액 내에서 동판 위에 녹청  
형성에 관한 기초적 조사\*

尹 勝 烈\*\*

An Investigation on the Patination of Copper  
in Acidic Copper Sulfate Solution

S. R. Yoon

## Abstract

A method of preparation of synthetic inorganic coating on copper (patina) has been presented. An Eh-pH diagram was constructed for the present Cu-H<sub>2</sub>O-SO<sub>4</sub> system using the most recently available thermodynamic data. In the path of the patination at room temperature the general behavior of copper in acidic copper sulfate solutions with potassium chlorate as an oxidizing agent appeared to follow those predictable in this Eh-pH diagram. In the presence of 0.05 molar cupric sulfate at a temperature of about 28°C a green brochantite (CuSO<sub>4</sub> · 3Cu(OH)<sub>2</sub>) layer was formed on copper sheet in 20 days. In a solution having an initial pH of 3.5 the development of a brochantite coating has been observed to take place in two stages. In the first, a layer of cuprous oxide formed on the copper at a relatively rapid rate. In the ensuing step the outer layer of cuprite was oxidized at much slower rate to form brochantite. The synthetic coatings appeared to consist of crystallites of brochantite growing perpendicular to the cuprous oxide surface. The outer tips of the crystallites were easily broken off and gave to the layer a rather chalky character. Underneath, at the brochantite Cu<sub>2</sub>O interface, however, the green layers were firmly attached. The effect of reagent concentration, solution agitation, and moderate temperature increase were investigated to improve the quality of coating. So also in a qualitative way were the effect of light.

## 1. 서 론

구리를 화학적 방법으로 처리하여 그 표면을 아름답게 착색시키고자 하는 노력은 옛 부터 있어 왔으며 그 대략을 비교적 간단하게 설명한 것도 문헌상에 보고 되어 있다<sup>1)</sup>.

근래에 와서 INCRA\*에서는 장차 금속 구리의 사용을 확대시킬 수 있는一案으로 동판 위에 인공적인 녹청을 형성하면 이를 장식용, 방식용, 건축자재로서 쓸 수 있다는데 착안하여 많은 관심을 가져왔으나 이미 문헌상에 보고 된 제법들은 그 방법이 대량 생산을 하

기에는 실제적이 못 되거나 또는 어떤 처방에 의한 것은 대기중에 오래 방치하면 변색하는 단점이 있었다.

자연적인 녹청 형성 반응은 그 반응 속도가 아주 느려 구리판으로 덮은 지붕위에 천년적으로 균일한 녹청층이 형성되려면 적어도 10년이 걸리므로 상온 상압에서 비교적 단시일 내에 구리판 위에 녹청층을 형성한다는 것은 거의 불가능한 듯이 생각되어져 왔었다. 따라서 INCRA의 목적은 비교적 단 시일내에 인공적으로 균일하고 미려한 녹청층을 구리판위에 제조하여 대기 중에 방치했을 때 변색되지 않고, 오히려 貯藏효과를 가지며 밀의 구리층을 방지하는 역할을 오래 지속하도록 하는데 있었다.

이러한 목적에 부합될 수 있는 한가지 제법은 산성 황산동 용액내에서 염소산카리를 산화제로 사용하는 것으로서 미국 Utah 대학 금속과 Hanson 교수가 처음

\* 이 조사는 미국 유타대학 금속과에서 수행되었었음.

\*\* 瀋陽大學校 工科學 教授

\* International Copper Research Association, Inc. 825 3rd Ave., Suite 3100, N. Y.

으로 연구 개발하였는데<sup>3)</sup> 저자가 그의 지도하에 기초적 조사를 수행한 것을 여기에 옮기고자 한다.

### 2. 열역학적 고찰

세계 여러 지역에서 발견되는 천연 녹청의 화학조성

은 주로 열기성황산동 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , brochantite) 이라 알려져 있고 기타는 열기성탄산염 및 열기성염화염으로 되어 있다<sup>3)</sup>. 이들 화학조성에서 알 수 있는 바와 같이 녹청을 형성하려면 금속구리의 산화를 전제로 한다.

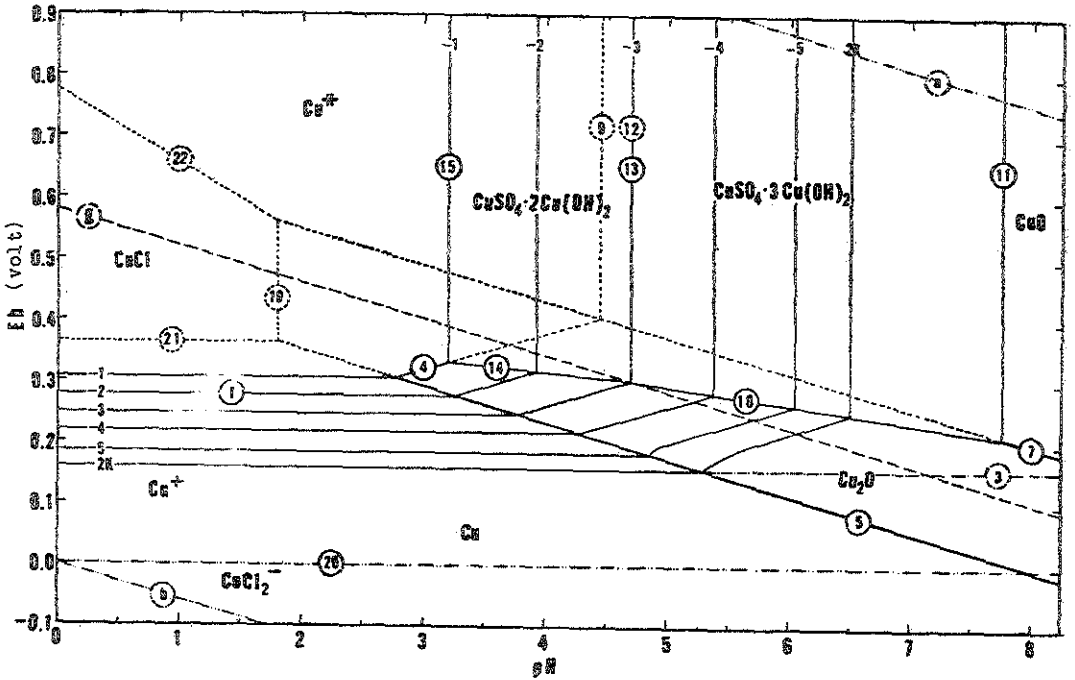
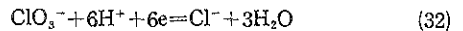


Fig. 1. Eh-pH diagram for the system at 25°C with the fixed concentration of sulfate and chloride ion  $10^{-1}$  and  $10^{-4}$  molar, respectively. (Solid lines indicate stability with respect to the others. Line indices are same as those in Table 1.)

수용액내에서 구리 및 이의 산화물들이 열역학적으로 안정 될 수 있는 범위는 Pourbaix<sup>4)</sup> 및 기타 여러사람들에<sup>5)</sup> 의하여 시도된 Eh-pH diagram 을 작성하여 보면 명백히 알 수 있다. 여기에서 Eh는 표준수소전극에 대한 전극전위의 값이다. 따라서 Fig. 1에는 Cu-H<sub>2</sub>O-SO<sub>4</sub> 계의 Eh-pH diagram 을 산성범위내에서 작성하여 나타내었고 이를 작성하는 데 필요한 열역학자료 및 화학방정식들은 Table I에 놓았다. 열역학자료는 그 출처에 따라 다소 차이가 있었는데 선택이 가능한 곳에서는 가장 최근의 것을 택하였고, 어떤 것은 원래의 실험자료로부터 다시 산출하였다. Half cell electrode의 화학반응식 및 전극전위의 표기법은 유럽식을 따랐다. 이들은 Table I-B)에 식 (1)부터 (31)까지로 나타내었다. 앞서 서술한 바와 같이 본조사에는 염소산 이온 ( $\text{ClO}_3^-$ )

을 산화제로 사용하였기에 아래의 식 (32)에 나타낸 환원반응에 의하여 coating 용액 (이하 용액이라고 함) 내



에 염소이온이 존재하게 되므로, Table 1 및 Fig. 1에는 이의 영향도 고려하여 삽입하였다. 그러나 예들들어, 염소산카리를 산화제로 사용하였을 때 용액내에 도입되는  $\text{K}^+$  이온 및  $\text{ClO}_3^-$  이온은 현 조건에서 구리와 안정한 화합물을 형성하지 않는다고 가정하였다.

Fig. 1에서 구리염소, 이온 및 화합물의 열역학적 안정 범위를 정의하는 경계선들에 표시된 숫자는 Table I-B)에 나타난 방정식의 번호와 일치하도록 하였다. ㉔와 ㉖로 나타난 직선은 아래에 식 (a)와 (b)로 나타낸 바와 같이 각각 산소 1기압 및 수소 1기압하에서

**Table 1.** Standard free energy for formation of the substances concerned and equations for constructing Eh-pH diagram

**A) Std. free energy of formation,  $\Delta G_f^\circ$ , kcal/mole**

Substances	$\Delta G_f^\circ$	Source in Ref.
Cu (s)	0	6
Cu <sub>2</sub> O (s)	-34.98	6
CuO (s)	-30.40	6
Cu(OH) <sub>2</sub> (s)	-85.30	7
Cu <sup>+</sup> (aq)	+11.857	a
Cu <sup>++</sup> (aq)	+15.53	6
CuCl (s)	-28.40	6
CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	-58.10	6
CuSO <sub>4</sub> · 3Cu(OH) <sub>2</sub> (s)	-434.62	8
CuSO <sub>4</sub> · 2Cu(OH) <sub>2</sub> (s)	-345.5	8
CuCl <sub>2</sub> · 3Cu(OH) <sub>2</sub> (s)	-131.552	b
H <sub>2</sub> O (l)	-56.69	6
OH <sup>-</sup> (ab)	-37.595	6
Cl <sup>-</sup> (aq)	-31.35	6
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-0.62	6
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> (aq)	-177.34	6
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-179.94	6

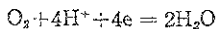
a. Calculated from Fenwick's constant<sup>9</sup> and free energy of formation of Cu<sup>++</sup> following Latimer's suggestion<sup>7</sup>.

b. Calculated from Näsänen's solubility product data<sup>10</sup>.

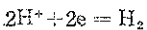
**B) Equations for constructing Eh-pH Diagram**

- $Cu^{++} + 2e = Cu$   
 $E = 0.337 + 0.0295 \log[Cu^{++}]$
- $Cu^+ + e = Cu$   
 $E = 0.485 + 0.0591 \log[Cu^+]$
- $Cu^{++} + e = Cu^+$   
 $E = 0.159 - 0.0591 \log [Cu^+]/[Cu^{++}]$
- $2Cu^{++} + H_2O + 2e = Cu_2O + 2H^+$   
 $E = 0.203 + 0.0591pH + 0.0591 \log [Cu^{++}]$
- $Cu_2O + 2H^+ + 2e = 2Cu + H_2O$   
 $E = 0.471 - 0.0591pH$
- $CuO + 2H^+ + 2e = Cu + H_2O$   
 $E = 0.570 - 0.0591pH$
- $2CuO + 2H^+ + 2e = Cu_2O + H_2O$   
 $E = 0.669 - 0.0591pH$
- $Cu_2O + 2H^+ = 2Cu^+ + H_2O$   
 $\log [Cu^+] = -0.735 - pH$
- $CuO + 2H^+ = Cu^{++} + H_2O$
- $\log[Cu^{++}] = 7.89 - 2pH$
- $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 2H^+ + 4e = 2Cu_2O + SO_4^{=2} + 4H_2O$   
 $E = 0.428 - 0.0295pH - 0.0148\log[SO_4^{=2}]$
- $4CuO + SO_4^{=2} + 2H_2O + 2H^+ = CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$   
 $2pH = 16.35 + \log[SO_4^{=2}]$
- $Cu_2O \cdot 3Cu(OH)_2 + 6H^+ = 4Cu^{++} + SO_4^{=2} + 6H_2O$   
 $6pH = 15.21 - 4\log[Cu^{++}] - \log[SO_4^{=2}]$
- $3[CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2] + SO_4^{=2} + 2H^+ = 2H_2O + 4[CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2]$   
 $2pH = 10.396 + \log[SO_4^{=2}]$
- $2[CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2] + 2H^+ + 6e = 3Cu_2O + 2SO_4^{=2} + 5H_2O$   
 $E = 0.376 - 0.0197 \log [SO_4^{=2}] - 0.0197pH$
- $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 4H^+ = 3Cu^{++} + SO_4^{=2} + 4H_2O$   
 $4pH = 8.805 - 3\log[Cu^{++}] - \log[SO_4^{=2}]$
- $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 7H^+ = 4Cu^{++} + HSO_4^{-} + 6H_2O$   
 $7pH = 17.111 - 4\log[Cu^{++}] - \log[HSO_4^{-}]$
- $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2 + 5H^+ = 3Cu^{++} + HSO_4^{-} + 4H_2O$   
 $5pH = 10.711 - 3\log[Cu^{++}] - \log[HSO_4^{-}]$
- $Cu^+ + 2Cl^- = CuCl_2^-$   
 $\log[CuCl_2^-] = 5.32 + \log[Cu^+] + 2\log[Cl^-]$
- $Cu_2O + 2Cl^- + 2H^+ = 2CuCl + H_2O$   
 $pH = 5.795 + \log[Cl^-]$
- $Cu^{++} + 2Cl^- + e = CuCl_2^-$   
 $E = 0.474 - 0.9591 \log [CuCl_2^-]/[Cu^{++}][Cl^-]^2$
- $CuCl + e = Cu + Cl^-$   
 $E = 0.128 - 0.0591 \log [Cl^-]$
- $CuO + 2H^+ + Cl^- + e = CuCl + H_2O$   
 $E = 1.012 - 0.1182pH + 0.0591 \log[Cl^-]$
- $Cu^{++} + Cl^- + e = CuCl$   
 $E = 0.546 + 0.0591 \log[Cu^{++}][Cl^-]$
- $CuCl = Cu^{++}Cl^-$   
 $\log[Cu^+] = -6.530 - \log[Cl^-]$
- $CuCl + Cl^- = CuCl_2^-$   
 $\log[CuCl_2^-] = -1.210 + \log[Cl^-]$
- $Cu_2O + 2H^+ + 4Cl^- = 2CuCl_2^- + H_2O$   
 $pH = 4.586 + 2\log[Cl^-] - \log[CuCl_2^-]$
- $CuCl_2^- + e = Cu + 2Cl^-$   
 $E = 0.199 - 2\log[Cl^-] + \log[CuCl_2^-]$
- $CuO + 2H^+ + 2Cl^- + e = CuCl_2^- + H_2O$   
 $E = 0.941 - 0.1182pH - 0.0591 \log[CuCl_2^-]/[Cl^-]^2$
- $Cu^{++} + Cl^- + e = CuCl$   
 $E = 0.546 + 0.0591\log[Cu^{++}][Cl^-]$
- $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 4Cl^- + 6H^+ + 4e = 4CuCl + SO_4^{=2} + 6H_2O$   
 $E = 0.770 - 0.0887pH + 0.0591 \log[Cl^-] - 0.0148\log[SO_4^{=2}]$
- $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2 + 2H^+ + 4e = 2Cu_2O + 2Cl^- + 4H_2O$   
 $E = 2.427 - 0.0295pH - 0.0295 \log[Cl^-]$

물의 stability range 를 표시한 것이다.



$$E = 1.229 - 0.0591pH \quad P_{O_2} = 1 \text{ atm.} \quad (a)$$



$$E = -0.0591pH \quad P_{H_2} = 1 \text{ atm} \quad (b)$$

기타 각 반응식들을 살펴보면, 전극전위와 무관한 반응, 용액의 pH와 무관한 반응, 전극전위 및 pH에 모두 영향을 받는 반응, 세가지로 대별할 수 있다. 첫째 경우는 종속에 평행한 선들로 나타나게 되고 두번째 경우는 횡축에 평행한 선으로 나타내며 마지막 경우는 일정한 기울기를 가진 선들로 나타난다.

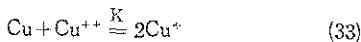
Table 1-B에 half cell electrode의 방정식과 並記한 전극전위의 값은 환원전극전위를 나타내므로, 모든 다른 조건이 같을 때 어떤 반응식의 전극 전위의 값이 다른 반응식의 값보다 크면, 전자의 반응은 후자보다 더욱 더 환원될 가능성이 많으므로 후자의 반응에 의한 생성물이 열역학적으로 안정된 상태를 갖는다. 위의 사실과 비슷한 법칙이 전극전위와 무관한 반응에도 적용된다.

Table 1 식(9)에서 CuO phase가  $10^{-1}$  molar  $Cu^{++}$  용액과 평형을 이룰 때의 pH는 4.45이나,  $10^{-1}$  molar의  $SO_4^{=}$  이온이  $10^{-1}$  molar의  $Cu^{++}$  이온과 공존하는 용액과  $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$  (antlerite) phase가 평형을 이루는 pH는 식(15)에서 3.2이다. 따라서  $Cu^{++}$  및  $SO_4^{=}$ 가 공존할 때 CuO phase는 antlerite phase에 비하여 높은 산성도에서는 불안정 하며 비교적 pH가 높은 영역에서 안정한 상태를 갖게 된다.

위에 기술한 법칙들은 Eh-pH diagram을 작성하는데 언제나 적용하는 것으로, 불안정한 반응은 점선으로 표시하고, 따라서 점선으로 둘러 싸인 영역은 그 phase가 다른 phase에 비하여 불안정함을 나타낸다.

용액내에 존재하는 각 성분 이온의 농도는, 황산이온( $SO_4^{=}$ ) 및 염소이온( $Cl^-$ )은 각각  $10^{-1}$  molar 및  $10^{-6}$  molar로 고정된 것이고 구리이온들( $Cu^+$  및  $Cu^{++}$ )의 농도는  $2 \times 10^{-6}$  부터  $10^{-1}$  molar까지 변화시킨 것이다.

구리 이온 농도를 변화시킴에 따라서 고찰하고 있는 구리 원소, 이온, 및 화합물들의 안정범위가 달라지는 모양은 구리이온농도의 저수값을 사용하여, 예를들어 농도가  $10^{-2}$  molar인 경우 --2로서 표기하였다. 특히 여기에서  $2 \times 10^{-6}$ 의 값은 식(33)에 나타난 반응의 평형정수 K 값 ( $10^{-6}$ )과 관련된 것으로 이 농도에서 용액중에 녹아있는 구리이온의 양은  $Cu^+$ 가  $10^{-6}$  molar



이고  $Cu^{++}$ 도  $10^{-6}$  molar이다. 용액중에 녹아 있는 구

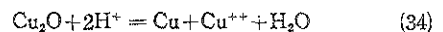
리이온의 양이 2K값 보다 현저히 많을 때는 Table 1에 식(1) 및 (2)에서 알 수 있듯이 disproportionation에 의하여  $Cu^+$ 는 불안정하며 거의 전부의 구리이온이  $Cu^{++}$  상태로 존재한다고 볼 수 있다.

이제 구리시편을 염소산카리와 황산이온이 들어 있는 용액속에 넣는다면 처음순간에는 시편의 전극전위가 마이너스 무한대일 것이나, 염소산 이온이 구리시편 내부의 전자를 받아서 환원되면서 산화작용을 시작하면 용액내의 구리이온의 양은 점점 증가하여 용액의 pH도 식(32)에 의하여 증가하게 된다. 이와같이 하여 식(1) 및 식(5)로 정의되는 직선들이 만나게 되면 그 때의 시편의 Eh와 용액의 pH에서 안정한  $Cu_2O$  층을 형성하기 시작한다. 염소산이온에 의하여 식(4)의 반응이 계속되면 시편의 Eh 및 용액의 pH는 위에 서술한 것과 비슷한 양상으로 변화하여 결국에는 구리이온과 황산이온의 농도에 따라 antlerite 또는 brochantite phase가 형성된다.

이상으로 얻어진 Fig. 1로부터 실험에 앞서 몇가지 유용한 자료들을 추론할 수 있는데 이는 아래와 같다.

첫째, 녹청은 항상  $Cu_2O$ 가 소모되므로서 형성된다. 즉  $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2/Cu$  couple의 환원전극전위가  $Cu_2O/Cu$  couple의 것보다 쏙 pH 범위내에서 더욱 noble하기 때문에 열역학적 전지에서 볼 때 구리판 위에는 일단  $Cu_2O$  층이 형성될 가능성이 많으며 이차적으로, 이것이 녹청으로 변하게 됨을 알 수 있다. 따라서 구리판 위에 녹청을 형성하려면 우선 안정한  $Cu_2O$  층을 먼저 얻어야 할 것이다.

둘째,  $Cu_2O$  층이 녹청 형성의 전제 조건이라면 용액의 pH는  $Cu_2O$  안정도에 중요한 역할을 하게 된다. 즉  $Cu_2O$ 는 약산성 용액내에서 안정한 산화구리 상태이고 너무 진한 산성 용액에서는  $Cu^{++}$ 로서 용해된다.  $Cu_2O$ 가 산성 용액내에서 용해하는 반응은 식(34)로서 표시될 수 있다.



이와같은 평형은  $Cu^{++}$  이온 농도와 밀접한 관계를 갖고 있어서 식(34)의 25°C에서 자유에너지 변화의 data를 사용하면  $Cu^{++}$  이온과 용액의 pH 사이에는 식(35)와 같은 관계식이 성립함을 알 수 있다.

$$\log[Cu^{++}] + 2pH = 4.53 \quad (35)$$

다른 용해 반응이 없는 한  $Cu^{++}$  이온의 농도가 크면 클수록  $Cu_2O$ 는 더욱 더 높은 산성범위에서 존재가 가능하므로  $CuSO_4$ 와 같은 구리이온과 황산이온이 모두 들어 있는 시약을 녹청형성 용액에 가하면 더욱 유리함을 알 수 있다.

셋째,  $Cu_2O$ 는 두개의 열기성황산동 (antlerite 및 brochantite)으로 변할 수 있지만, 녹청의 화학조성은 brochantite로 되어 있으므로 antlerite phase를 존재하지 않도록 하는 것이 중요하다, 이와같이 하려면  $Cu^{++}$  농도와  $SO_4^{=}$  농도 간에 어떤 한계조건이 있게 된다. 이 조건을 계산하면 식 (36)이 되는데 식 (13)으로 정의되는 pH가 식 (15)로 정의되는 pH보다 적지 않을 때 나타난다.

$$\log [Cu^{++}][SO_4^{=} ] \leq -4 \quad (36)$$

따라서 녹청 형성 용액은 식 (36)에 맞도록  $Cu^{++}$  및  $SO_4^{=}$ 의 농도를 조절함이 좋다. 식 (36)이 만족될 때  $Cu_2O$ ,  $Cu^{++}$  및  $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ 가 평형에 있을 조건은 식 (4), (12) 및 (36)에서 구할 수 있고 아래와 같다.

$$Eh = 0.581 - 0.0591pH \quad (37)$$

이는 Fig. 1에 직선 ④로서 정의되었는 바, 녹청의 형성에는 구리시편의 전극전위가 적어도 직선 ④로 정의되는 전극전위보다 더 noble하여야만 한다는 결론을 얻게 된다.

넷째, 소량의 염소이온으로서 구리 표면에 안정한  $CuCl$  층을 형성할 수 없다. Table 1 식 (18)부터 (31)까지는 염소이온이 용액내에 존재할 때  $Cu-H_2O-SO_4$ 계에 미치는 영향을 고려한 것으로 예를 들면 식 (19), (20), (21) 및 (22)에서 소량의 염소 이온 ( $10^{-4}$  molar)은  $Cu-H_2O-SO_4$ 계에 전혀 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 이들의 불안정한 상태를 Fig. 1에서 점선으로 표시하였다.

### 3. 실험 및 결과

#### 1. 녹청 형성

##### 1) 녹청 형성 속도

구리시편은 순도가 높은 약 0.7mm 두께의 구리판을 구입하여 사용하였다. 일정한 면적 ( $20.65cm^2$ )으로 자른 뒤 3:1  $HNO_3-CH_3COOH$  혼합용액에 2~3초간 담그어 표면의 유기물질 및 산화물을 제거하고 여러번 증류수로 세척한 다음 10%  $(NH_4)_2S_2O_8$  용액에 담그어 표면을 다시 화학 etching으로 깨끗이하고 증류수로 여러번 세척, 알콜로 시편의 수분을 제거하고, 사용할 때 까지 질소 분위기에 있는 데시케이터에 보관하였다. Coating 용액에 담그기 전에 전기전평으로  $10^{-5}g$ 까지 무게를 평량하고 일정한 시간 반응 시킨후 용액에서 꺼내어 시편에 부착된 반응생성물의 손실이 없도록 주의하며 증류수로 세척, 알콜로 건조한 후 그 무게를 전과 같은 방법으로 평량하여 시간에 따르는 무게의 변화를 조사하였다.

Coating 용액의 조성 및 농도는 염소산카리는 0.04 molar 이고 황산동은 0.05, 0.02, 및 0.01molar 세가지 이었다. 용액의 초기 pH ( $pH_1$ )는 Beckman Model Expandomatic pH meter를 사용하여 묽은 황산을 가하여 3.5로 하였다. 질소가스를 통과시켜 용해된 대부분의 산소를 제거한 뒤, coating 용액은 구리 시편이 들어 있는 용량 100 ml 구경 약 1 인치의 시험관에 옮기고 고무마개로 대기와 접촉을 막았다.

반응 온도는 온도조절이 가능한 실험실에서  $25 \pm 3^\circ C$ 를 유지하며 행하였다.

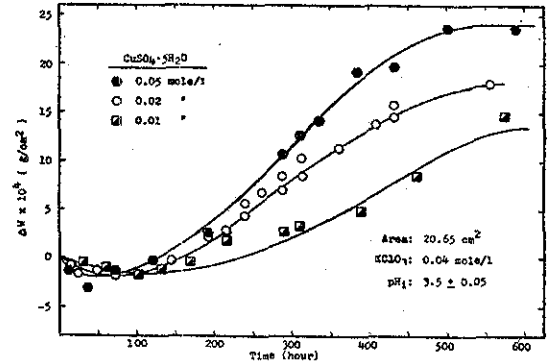


Fig. 2 Weight change of copper specimens immersed in corroding solution in the patination process at room temperature. ( $28^\circ C$ ).

위와 같은 과정을 거쳐, 얻은 시편의 단위면적당 무게 변화를 시간에 따라 측정된 결과는 그 실험방법상 정확도를 약간 결여하고 있지만 반응의 trend를 충분히 나타내고 있으며 Fig. 2에 도시 하였다. 그럼에 나타낸 smooth한 곡선은 data point들을 가장 많이 지나도록 그려 넣은 것이다.

시편의 무게는 비교적 단시간에 일단 감소하였다가 구리표면의 색이 점차 자주빛에서 연 초록색, 진한 초록색으로 변함과 더불어 장시간에 걸쳐 증가하는 현상을 보였다. 자주빛 물질은  $Cu_2O$ , 녹색물질은  $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ 로 X선 회절방법에 의하여 확인되었다.  $Cu_2O$ 가 형성된 뒤 나타나기 시작하는 녹색층을 묽은 염산으로 용해하면 그 밑에는 언제나  $Cu_2O$ 층이 구리판 위에 남아 있는 것을 볼 수 있었으며, 또한 X선 회절 방법으로 시편의 표면을 반응시간에 따라 단계적으로 분석하여 보면 점차적으로 brochantite peak가 나타나는 반면  $Cu_2O$  peak는 점점 없어지는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 Fig. 1에서 예상했던 바와 같이 현 coating 용액에서 녹청층의 형성도 두 단계의 과정을 거침을 알 수 있다. 즉  $Cu_2O$ 층이 먼저 형성되고

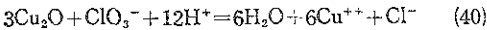
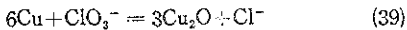
여기에 용액중의  $SO_4^{2-}$  이온이 반응하여 녹청층을 형성한다고 보아야 한다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 금속 구리가 1가의 산화물( $Cu_2O$ )로 산화되는 속도는 이것이 다시 2가 구리 화합물로 산화되는 시간보다 훨씬 빠르다. 따라서 녹청 형성이 느린 원인으로 cupric form으로의 산화 과정이 느리기 때문인 것 같다.

Fig. 2에서 초기단계에 시편의 무게가 감소하는 것은 염소산이온에 의한 구리의 직접산화인, 식 (38) 과정



및 일단 형성된  $Cu_2O$ 의 분해과정인, 식 (39), (40)과 같은 과정을 거치기 때문인 것으로 간주된다. 그러나



$Cu_2O$ 의 용해는 식(40)에 의한 것 보다 식 (34)에 의한 반응이 더욱 지배적인 것이다. Fig. 2에서 무게 감소의 최저점을 지난 뒤 시편의 무게가 증가함은 coating 용액의 조건이 안정한  $Cu_2O$ 층을 형성하는 단계에 도달하여 녹청형성이 시작되기 때문이다.

용액의 pH는 식 (34), (38), (39), (40)에서 예상되듯이 증가하였으나 속도곡선의 최저점을 지난 뒤에는 그 변화를 측정하기가 거의 불가능하였다. 염소산이온이 산화제의 역할을 하려면  $H^+$  이온이 필요한데, 녹청형성은  $Cu_2O$ 층이 생성된 뒤 이루어 지므로 안정된  $Cu_2O$ 층이 형성되려면 용액의 pH는 어느정도 높은 값을 가져야 한다. 따라서 이와같은  $H^+$  이온의  $Cu_2O$  용해작용, 또  $H^+$  이온이  $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ 로의 산화에 필요한 사실들은 녹청형성을 내재적으로 느리게 함을 알 수 있게 한다.

염소산이온의 환원 생성물은 별개의 실험으로, 비색법<sup>11)</sup>에 의하여, 염소 이온으로 확인되었고, Tabl 2에 나타내었다.

Table 2  $Cl^-$  as a reaction product

Reaction time (hrs.)	$Cl^-$ (p. p. m.)		
	0.04M/l*	0.06M/l*	0.08M/l*
8	11.6	17.6	20.4
20	15.8	20.0	21.2
32	19.4	21.1	18.3
44	20.8	22.6	23.2
120	22.8	—	—

\*Concentration of  $KClO_3$

소량의 염소이온을 정량하여야 하므로 구리시편은 면적을 크게하여 3"×4" 구리판 두장을 800 ml 용액에서

반응 시켰다.

일정한 시간이 지난후 용액내에 염소이온의 증가량이 아주 적게되는 것은  $Cu_2O$ 가 2가구리화합물로 산화하고 반응이 매우 느리기 때문이다.

2) 녹청층의 量

시편 위에 생성된 녹청층의 황산기( $SO_4$ )의 양을 결정하기 위하여 상온에서 0.008 molar  $KClO_3$ , 0.06 molar  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  용액을 사용하여 얻은 녹청 형성 결과를 Table 3에 모았다.

Table 3 Sulfate content of Brochantite layer

Sample Number	$KClO_3$ (M/l)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (M/l)	Time of Exposure	pH	Visual Quality of Coating	$SO_4^{2-}$ (mg/cm <sup>2</sup> )
1	0.008	0.06	72	3.0	Purple	none
2	"	"	168	"	Slight green	0.4
3	"	"	264	"	Good green	0.65
4	"	"	336	"	"	0.65
5	"	"	408	"	Heavy green	1.04
6	"	"	504	"	"	0.97
7	"	"	576	"	"	1.08

황산기의 양을 측정하는 데는 Fritz와 Yamamura의 방법<sup>12)</sup>을 채택하였다. Fig. 2와 Table 3에 나타난 결과를 비교하여 보면 실험 조건에 약간 차이가 있음에도 불구하고 서로 깊은 연관성을 가짐을 알 수 있다. 전술한 바와 같이 Fig. 2에서, 무게 변화의 최저점을 지난 뒤 녹색층이 형성되는 것을 육안으로 관찰할 수 있었는데 이 때에는 이미 단위면적당 약 0.4 mg의 황산기에 해당하는 만큼의 녹청층이 형성되었음을 Table 3에서 알 수 있다. 뒤에 녹청층의 현미경 조직을 관찰할 때 서술 되겠지만 형성된 녹청층의 구리시편에 가까운 내부는 단단히 구리 시편에 접촉되어 있었으나 最外端은 손가락으로 문지르면 쉽게 벗겨질 정도로 마치 분말 형태의 녹청층이 구리 시편에 부착되어 있는 듯 하였다. 따라서 황산기의 양으로부터 녹청층의 두께를 산출한다는 것은 형성된 녹청의 양을 나타낼 뿐이다. 약 17일이 경과한 뒤에는 녹청층에 들어있는 황산기의 양은 그 변화를 거의 측정할 수 없었는데 이는 황산기의 증가량이 실험오차 범위 내에 도달했기 때문이라고 생각된다. 녹청의 분자식을 살펴보면  $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ 로 황산기 1mole 당 OH기 6mole이 동반되는데 황산기의 분자량이 98, OH기의 분자량의 17이므로 1 mg/cm<sup>2</sup>의 황산기는 약 1 mg/cm<sup>2</sup>의, OH기를 동반한다. 따라서 약 2 mg/cm<sup>2</sup>의 무게 증가를 구리시편이

의부로부터 얻게 되는데 이를 Fig. 2에 나타난 단위 면적당 시편의 무게 증가와 비교하면 같은 order에 있었으며 따라서 초기 시편의 무게 감소가 작은 것에 비하여 볼 때 녹청형성에 필요한 구리 원자는 모두 구리 시편으로부터 공급되며 용액내의 황산동으로 가한 구리이온은 녹청 형성 과정에 거의 기여하지 않음을 알 수 있다.

3) 녹청층의 주사현미경 조직

위에 서술한 제법은 INCRA의 원래의 요구에 알맞게 고유한 방법이긴 하나 커다란 결점은 녹청층이 견고하지 않은 것이다. 녹청층의 가장 바깥부분은 손으로 문지르면 쉽사리 벗겨져 버리는 경향이 있었으며 광학현미경으로 표면을 조사해 보면 brochantite crystal들이 구리 시편에 대하여 수직으로 자라고 있음을 알 수 있었다. 그러나 구리시편과 접하는 부분은 매우 견고하게 정착되어 있었으며 천연으로 형성되는 녹청과 유사한 조직을 보였다. D. C. Hemming\*이 본 실험과 같은 제법에 의하여 제조한 녹청층의 조직을 주사현미경을 사용하여 시간에 따르는 녹청화 현상을 사진으로 찍은 것은<sup>13)</sup> 부록에 실렸다. 이 사진에 의하면 초기산화물은 입방체의 구조를 가지고 있고 완전히 절구리시편위에 덮혀 있음을 알 수 있으며 이는  $Cu_2O$ 로 추측된다. 녹청화가 진행됨에 따라 입방구조는 점점 흩어진 platelet형 구조의 녹청층으로 변하는 것을 알 수 있으며 이와같은 녹청층 사이에 구리시편은 상당히 etching된 모양을 나타내고 있다. 천연 녹청은 어떤 명확한 결정구조를 갖고 있지 않는 듯하며 완전히 시편을 덮고 있음을 알 수 있다. etching된 표면은 천연층과 다소 유사성을 나타낸다.

천연녹청의 형성과정이 현 인공적인 녹청화의 과정과 같은 것인지 아닌지는 전자에 대한 광범위한 주사현미경 조직을 검사하여 보든지, 또는 인공적으로 형성한 녹청을 대기중에 방치했을 때의 morphology 변화를 조사하여 보아야만 결론을 내릴 수 있겠다.

형성된 녹청의 시편을 coating 용액으로부터 꺼내어 그 표면을 가볍게 문질러 준뒤 세척 건조후 다시 coating 용액에 담그는 과정을 몇번 되풀이하면 녹청표면에 커다란 개선을 보임을 알았다. 이것은 문질러 준 것이 녹청 결정의 tip을 깨뜨려 결정성장의 방향을 무질서하게 만든 결과라고 생각된다. 이런 과정을 거친 제품은 더욱 더 단단하고 밀집된 입자로 구성된 녹청층을 나타내었다.

2 녹청 형성에 영향을 주는 요소들

녹청 형성 속도를 더욱 촉진하고, 아울러 형성된 녹청의 성질을 개량하기 위해 여러가지 방법을 시도하였는데 일반적으로 녹청 형성 속도가 촉진될 수록 형성된 녹청의 견고성은 감소하는 경향을 보였다. 아래에는 이와 같은 목적에서 시도된 간단한 실험 방법 및 그 결과를 요약하였다.

1). 시약 농도의 영향

황산이온의 농도 및 염소산이온의 농도를 변화시켰을 때 형성된 녹청의 모양과 녹청층의 황산기의 양을 Table 4에 모았다.

Table 4 Effect of reagents concentration on coating time and quality

Sample Number	Reagent (mole/l) $KClO_3$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Time of Exposure (day)	Visual Coating quality	$SO_4^{2-}$ (mg/cm <sup>2</sup> )
1	0.008 0.01	23	thin green	0.50
2	" 0.06	"	heavy green	1.10
3	" 0.16	"	"	1.30
4	" 0.24	"	"	1.40
5	0.0008 0.01	27	purple	0.49
6	" 0.06	"	heavy green	1.14
7	" 0.10	"	"	1.30
8	" 0.16	"	"	1.27
9	" 0.24	"	"	1.43

이때에 염소산이온 농도를 0.0008 molar까지 감소시켰을 때도 녹청 형성이 가능하였으며 황산동의 농도는 0.24 molar까지 증가시켰었다. 그러나 황산동의 농도가 0.06 molar 이상일 때는 녹청 형성 속도와 질에 별로 뚜렷한 개선이 보이지않았으므로 0.06 molar 이상의 황산동을 사용하는 것은 실제적이라고 할 수 없다.

Table 3 및 4에서 coating의 질을 서술할 때 heavy green이라고 한 것은 두텁고 밀집된 모양의 녹청층을 나타낸 것이다. 이 때에도 녹청층의 最外端은 손으로 문지를 때 쉽사리 벗겨졌다. 물론 녹청의 내부층은 시편에 단단히 부착되어 있었다.

황산이온의 농도를  $Na_2SO_4$ 를 가하여 1 mole/l까지 증가시켰을 때는 24시간 경과 후에도 coating이 형성되지 않았다. 구리시편은 단지 약간 색이 변화하였을 정도였는데 위에 서술한 바와 같은 붉은 자루빛  $Cu_2O$ 층은 나타내지 않았다. 이상으로 보아 다량의 황산이온을 가하던 구리시편에 강하게 흡착되어 염소산이온에 의한 구리의 산화를 억제하는 것으로 생각된다

\*Revere Copper and Brass Inc., Research Development Center, Rome, N. Y.

2) 온도의 영향

구리 시편을 0.04 molar  $KClO_3$  용액 (pH 3.0~5.3) 을 약 100°C 로 한 것에 넣고 반응을 시키면 상온에서 얻어 지는 붉은 자주빛  $Cu_2O$  대신 경끄한 갈색 coating 이 30분 이내에 일어났다. 이때 황산동 용액을 끓는  $KClO_3$  용액에 가하면 거의 즉시 brochantite 가 형성되 기 시작하나 이것은 시편에 부착되지 않고 표면에서 계속 떨어졌다.

70°C 이상에서는 이와 같이 coating 이 이루어지지 않았으나 약 60°C 근처에서 0.05 molar  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 0.008 molar  $KClO_3$  용액 (pH 3.0) 을 사용하여 항온조에서 반응시키면 72시간내에 앞서 정의한 heavy green 의 녹청층이 형성되는 경우를 볼 수 있었다.

3) 용액 교반의 효과

現 system 과 같은 불균일계 (heterogeneous) 반응에서 용액의 교반은 속도를 촉진시킨다. 구리시편 표면에는 定常, 부동성의 diffusion limiting layer 가 있어서 반응에 참여하는 이온이 이와 같은 diffusion layer 를 넘어 구리시편 표면에 얼마나 빨리 도달하는가에 따라 반응 속도가 결정된다. 용액과 시간의 이와 같은 diffusion layer 의 두께는 교반에 의해 줄어들 수 있다. 교반 효과를 관찰하기 위하여 시편을 회전할 수 있는 polyethylene cylinder 에 감고 후자를 0.06 molar  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 0.008 molar  $KClO_3$  용액 (pH 3.0) 에서 400 r. p. m 으로 회전시키면서 반응시켰다.

7~8일경과 후 비교적 두껍고 단단한 coating 을 육안으로 관찰할 수 있었는데 coating 형성 과정은 전과 마찬가지로 이었다. 즉  $Cu_2O$  층이 12시간 이내에 완결되었으며 brochantite 층도 만족할 만한 두께로 형성되었다. 그 색은 靑灰色 이었고 교반하지 않은 용액에서 얻어진 아름다운 녹청색과는 달랐으나 X-ray 분석에 의하면 이것도 brochantite peak 를 나타내었다. 이와 같은 색의 변화는 형성된 녹청 입자간에 크기가 다른 것이 원인인 것 같다. 구리판을 회전시키며 녹청을 형성하였을 때 미세한 결정 입자가 생기는 것 같았다.

4) 빛의 영향

녹청 형성 실험을 적사광선 하에서 행하였을 때와 그늘에서 행하였을 때 전자의 경우 훨씬 더 반응이 촉진되는 것을 관찰할 수 있었을 뿐 아니라 그 표면도 훨씬 더 미세한 입자로 구성되어 있었고 덜 부서져 떨어지는 경향을 보임을 관찰할 수 있었다. 빛이 녹청 형성에 어떤 효과를 갖는가를 조사하기 위해 반응 용기를 알루미늄 箔으로 안을 둘러싼 나무 상자에 넣고 계속하여 형광을 쬐이며 실험하였다.

미세하고 단단한 coating 이 빛을 쬐었을 때 형성되

었는데 이것은 빛의 activation 효과라고 보여진다. 빛의 영향하에서는 빛의 방사에너지가 녹청형성을 단위면적당 더 많은 site 에서 자라게 하고 그 결과로 밀집하게 충전되고 덜 분발 형태인 녹청층이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이와같은 빛의 효과가 관찰된 후 어둠속에서도 녹청 형성이 가능한지를 조사하였는데 0.04 molar  $KClO_3$ , 0.028 molar  $Na_2SO_4$ , 0.01 molar  $CuSO_4$  용액 (pH 3.0) 에서 구리 시편에  $Cu_2O$  를 형성하고 이것을 증류수로 잘 닦은 후 pH 5.0 인 위와같은 조성의 용액속에 집어 넣고 후자의 반응은 검은 층이로 용기를 싸고 어둠속에서 행하였는데 36일이 지난 후 비교적 두터운 녹청층이 형성되었다. 이와 같은 서로 상반된 결과를 볼 때 빛은  $Cu_2O$  반응에 지배적 영향을 줄뿐이고 녹청 형성에는 위와 같은 coating 용액 조건에서 영향이 적은 것 같았다. Mott<sup>12)</sup>에 의하면 Cu-Cu<sub>2</sub>O couple 이 빛을 받았을 때,  $Cu_2O$ /용액의 경계면 쪽에서  $Cu_2O/Cu$  의 경계면으로  $Cu_2O$  층을 통한 광전자의 흐름이 있게 되며 따라서 구리시편의 전극전위는 이와같은 photo potential 에 의하여 더 noble (+ 쪽) 하게 된다. 이와같은 光電池 효과는 Fig. 1에서 알 수 있드시  $Cu_2O$  및 녹청형성을 촉진시키게 될 것이다.

4. 결 론

산성 황산동 용액내에서 염소산카리를 산화제로 사용하였을 때, 常溫에서 약 20일 경과후, 동판위에 녹청형성이 가능하다.

녹청형성은 두단계의 반응으로 이루어지는데 먼저 동판위에 일산화 구리 ( $Cu_2O$ ) 층이 비교적 빨리 형성되며 이것이 장 시간에 걸쳐 녹청으로 변환한다. Cu-H<sub>2</sub>O-SO<sub>4</sub> 系の Eh-pH diagram 을 작성하여 실험과 비교 검토한 바 위와 같은 녹청형성 반응은 Eh-pH diagram 에서 예측한 바와 같은 과정을 밟고 있다.

형성된 녹청은 견고성이 부족하며 특히 외부층은 손으로 문지르면 험사리 벗겨지는 단점이 있었으나 내부층은 구리시편에 견고히 밀착되어 있었다. 반응 도중 외부층을 가볍게 손으로 문질러 주고 다시 반응을 계속시키는 과정을 여러번 되풀이 하면 비교적 단단한 녹청층을 얻을 수 있었다.

황산동의 농도가 0.06 molar 이상일 때에는 시약의 농도 증가가 녹청 형성에 별로 큰 영향을 미치지 못하였으며 염소산카리 농도를 0.0008 molar 까지 감소시켜도 녹청형성이 가능하였다.

용액 교반 및 높은 온도의 반응은 녹청 형성을 촉진시키나 형성된 녹청층은 질이 향상되지 않았고 온도가 70°C 이상에서는 전혀 부착성이 없었다. 용액의 교반



은 현저히 녹청 형성 속도를 상승시켰으나 그에 얻은 녹청 층의 색은 녹청색 대신 회색이 섞인 靑灰色의 것이었다. 이는 particle size의 영향으로 본다.

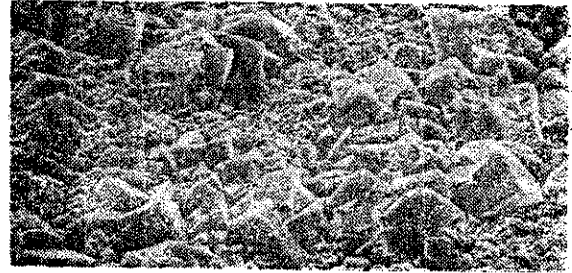
빛의 효과는 때때로 녹청층의 형성 속도 및 질을 향상시키는 역할을 하였으나 일단  $Cu_2O$ 를 형성한 뒤에는 어둠 속에서도 녹청 형성을 관찰할 수 있었다. 빛의 영향은  $Cu-Cu_2O$  光電池 효과에 의하여 주로  $Cu_2O$  층과 관계를 갖고 있는 듯 하였다.

### 5. 참고 문헌

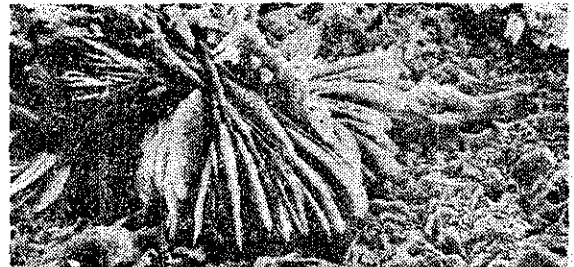
- 1). C. Harris: Metal Industry, Jan 12, 1951, 23 and 43 (1951)
- 2). C. K. Hanson: For International Copper Research Association No. 94, University of Utah, 1967
- 3). W. H. J. Vernon: J. Inst. Metals, Vol. 45, 255 and 582 (1931)
- 4). M. J. N. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibrium, Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 385
- 5). A. Bustoiff and J. Van Muylder: Electrochim. Acta, Vol. 9, 607 (1964)
- 6). F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine and I. Jaffe: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Natl. Bur. Standards Circ., 500, U. S. Dept. Commerce, 1952
- 7). W. M. Latimer: Oxidation Potentials, 2nd Ed., Prentice-Hall, New York, 1952, p185.
- 8). J. R. Silman: Unpublished Ph. D. Dissertation, Harvard University, Cambridge, Mass., July, 1958, p 25~26.
- 9). F. Fenwick: J. Am. Chem. Soc., Vol. 48, 860 (1926)
- 10). R. Näsänen and V. Tamininen; J. Am. Chem. Soc., Vol. 71, 1995 (1949).
- 11). F. Clarke: Anal. Chem., Vol. 22, 553 (1950)
- 12). J. S. Fritz and S. S. Yamamura: Anal. chem., Vol 27, 1461 (1955).
- 13). D. C. Hemming: Revere Project No. XX1351 (Ingra project No. 141) April 7, 1970
- 14). N. F. Mott: Proc. Roy. Soc. (London), Vol. 171A, 281 (1939)

### 부 록

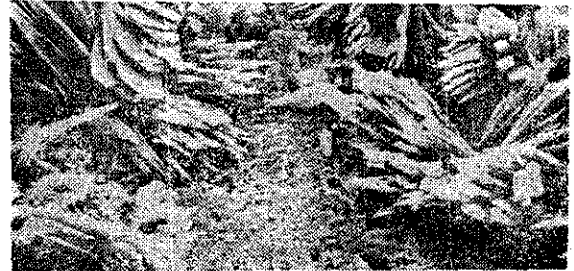
시간에 따르는 녹청 형성 과정의 주사 현미경 사진을 아래에 읊었다. (본문 참고문헌 13) 참조.



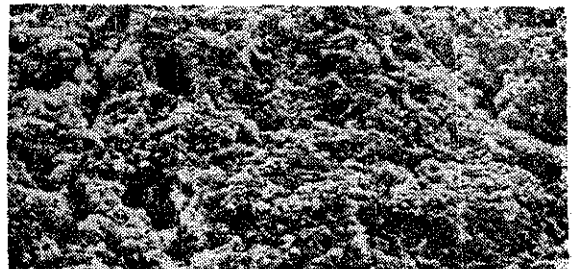
Accelerated Patination (2 hour exposure)



Accelerated Patination (3hour exposure)



Accelerated Patination (6 hour exposure)



Natural Patina (Approx. 50yrs. old)

Fig. Scanning Electron Microscope Study from Hemming's Report.