

Borate 완충용액에서 구리의 부식과 부동화에 미치는 대류 영향

천정균* · 김연규

한국의국어대학교 자연과학대학 화학과

(2006년 11월 7일 접수 : 2006년 12월 18일 채택)

Hydrodynamic Effects on Corrosion and Passivation of Copper in Borate Buffer Solution

Jung-Kyoon Chon* and Younkyoo Kim

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies,
Yongin, Kyunggi-Do, 449-791, Korea

(Received November 7, 2006 : Accepted December 18, 2006)

초 록

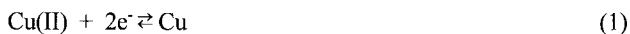
Cu-RDE를 이용하여 borate 완충용액에서 Cu의 부식과 부동화 과정의 반응구조를 연구하였다. 혼합 전위(mixed potential) 이론을 도입하여 대류확산의 조건(convective diffusion)에서 회전속도의 증가에 따라 부식전위가 양의 방향으로 증가하는 모형을 발견하였다. 산화에 의한 생성물은 중간물질 $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 를 거쳐, 부식, 부동화의 시작, 중간, 마지막 등의 영역에서 각각 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO 인 것으로 제안하였다

Abstract: The corrosion and passivation of copper was investigated with the copper rotating disk electrode (Cu-RDE) in borate buffer solution. It has been observed with the mixed potential theory that the corrosion potential for the rotation rate increase under the convective diffusion condition was increased. It was suggested that the chemical intermediates and product for the copper oxidation were $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, and CuO .

Keywords: Corrosion, Passivation, Copper, Borate buffer, Hydrodynamic effect.

1. 서 론

역사적으로 구리(Cu)는 인류가 가장 먼저 사용한 금속 중의 하나로, 지금도 일상 생활용품뿐만 아니라 산업현장(특히 반도체산업)에서도 가장 많이 사용되는 금속이다. 그러므로 구리의 부식(corrosion)과 부동화(passivation)에 관한 연구는 많은 연구자의 관심의 대상이 되었다.¹⁻⁶⁾ 구리의 부식과 부동화는 모두 산화반응으로 용액의 조성에 따라 큰 영향을 받는 것으로 알려져 왔다.²⁾ 착 화합물을 잘 형성하지 않는 황산이온(SO_4^{2-}), 과염소산이온(ClO_4^-), 질산이온(NO_3^-)과 같은 음이온을 갖는 수용액에서 구리의 산화 환원 반응은 일반적으로 (1)식으로 나타낼 수 있다. 그러나 (1) 식과 같은 반응은 불안정한 중간물질인 Cu(I)을 거쳐서 일어나는 것으로 알려져 있으며 산화 환원 과정에서 Cu(I) 이온이 전기화학적 방법으로 측정되었다.⁷⁾



Cu(II)/Cu(I)/Cu 계에서 Cu(I)이 열역학적으로 매우 불안정하며 (2)식과 같은 불균등화 반응(disproportionation)의 평형상수는 1.7×10^6 으로 보고된 바 있다.⁸⁾ 결과적으로 일반 수용액에서 존재할 수 있는 Cu(I)의 농도는 매우 낮을 것이나 Cu(II)보다 Cu(I)와 강한 착 화합물을 생성하는 리간드가 첨가되면 Cu(I)이온의 안정도는 증가할 것이다. 실제로 Cu(I) 이온과 염화이온(Cl^-)은 강한 착 화합물을 형성하여 Cl^- 의 농도에 따라 Cu(I)이온이 CuCl , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} 등의 상태로 존재함이 알려진 바 있다.⁹⁾ 이는 구리계에 대한 형식전위(formal potential)의 상대적 크기가 일반수용액에서는 (3)식과 같으나 Cl^- 가 녹아 있는 수용액에서 (4)식으로 바뀌기 때문이다.¹⁰⁻¹¹⁾

$$E^0_{\text{Cu(II)/Cu(I)}} (=0.153 \text{ V}) < E^0_{\text{Cu(II)/Cu}} (=0.337 \text{ V}) < E^0_{\text{Cu(I)/Cu}} (=0.520 \text{ V}) \quad (3)$$

$$E^0_{\text{Cu(II)/Cu(I)}} (=0.559 \text{ V}) > E^0_{\text{Cu(II)/Cu}} (=0.337 \text{ V}) > E^0_{\text{Cu(I)/Cu}} (=0.121 \text{ V}) \quad (4)$$

따라서 일정량 이상의 Cl^- 가 존재하는 용액에서, Cu(II)와

*E-mail: jkchon@huf.ac.kr

Cu 사이에 일어나는 산화 또는 환원반응은 1-전자전이가 연속적으로 일어날 수 있으며, 이에 관한 많은 연구결과가 보고되었다.^{8,12-14)}

황산 또는 황산염 수용액에서 일어나는 Cu의 부식에 대하여 Bockris가 제안한 반응구조,¹⁵⁾ 즉 Cu(I)를 거쳐 Cu(II)로 녹아 나오는 반응구조가 현재까지 지배적으로 인용되고 있으나¹⁶⁻²³⁾ Cu의 부식반응은 음이온의 영향이 크므로, 용액의 성질에 따라 반응구조 역시 다를 것이다.

본 연구에서는 Cu의 회전원판전극(RDE: rotating disk electrode)을 작업 전극으로 사용하고 변전위 분극법(Pd: potentiodynamic polarization method)을 적용하여 borate 완충용액에서 일어나는 Cu의 부식과 부동화 현상을 연구하였다.

2. 실험 방법

RDE-system과 전극은 BAS(bioanalytical system)사 제품으로 구성된 전기화학 cell을 사용하였으며 작업 전극은 직경이 3.0 mm 인 Pt-RDE 위에 Cu를 황산염 전해 셀(sulfate bath: $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$)에서 64 mA/cm²의 전류밀도로 환원 전기분해에 의하여 석출한 Cu-RDE를 사용하였다.²⁴⁾ Cu 도금에 Pt를 사용한 이유는 부식실험 중에 Cu가 벗겨지더라도 육안으로 쉽게 구별할 수 있기 때문이다. 기준전극은 포화 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 모든 전기화학 실험은 Ar 분위기 아래에서 수행하였다. 모든 전기화학 실험은 Gamry사의 DC 105 corrosion measurement software와 동일사의 PCI4 Potentiostat를 사용하였다. 붕산, 붕산 염 등의 시약은 시중에서 구입한 분석 급(AR grade) 시약을 사용하였으며, 이온세기가 0.10 M 이고 pH가 8.86 인 borate buffer 수용액을 모 액으로 사용하였다. Cu-RDE 전극은 No. 1000의 emery paper에 이어서 0.1 μm alumina 페이스트로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부식과 부동화에 미치는 회전속도의 영향

0.10 M borate(0.050 M $\text{H}_3\text{BO}_3 + 0.050 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 완충용액에서 측정된 Cu-RDE의 potentiodynamic curve는 Fig. 1과 같다. 회전 속도에 따른 각각의 전압-전류 곡선은 약 -0.10~0.0 V 사이에서 산화피크를 보이며, 양의 전위로 이동함에 따라 점차적으로 전류가 감소하여 Flade 전위 (E_F , 부동화가 시작되는 전위)로 보이는 0.2 V 부근에서 전류가 극소화 되었다가 다시 산화되어 0.5 V 부근에서 폭이 넓은 산화 피크가 다시 나타나고 있다. 첫 번째 산화피크는 Cu에서 Cu_2O 로, 두 번째 산화피크는 Cu_2O 에서 CuO로 산화되는 반응에 의하여 나타나는 것으로 보인다. 이러한 산화 과정은 전극의 회전속도에 영향을 받는 것으로 보이나 부동화 막이 깨지는 전위(E_b)는 약 0.9 V로 회전속도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 보인다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 얻은 첫 번째 산화피크의 전류밀도(I_{p1}), Flade 전위의 전류밀도(I_F) 그리고 두 번째 산화피크의 전류밀도(I_{p2})를 전극의 회전속도에 따라 나타낸 것이다. Flade 전위의 전류밀도 I_F 는 100 rpm 이상에서 선형 fitting이 잘 맞는 것으로 보아 Levich 식이 잘 적용되는 확산지배적(diffusion control)인 변화일 것이다.²⁵⁻²⁶⁾ I_F 를 제외한 I_{p1} , I_{p2} 와 같은 전류밀도는

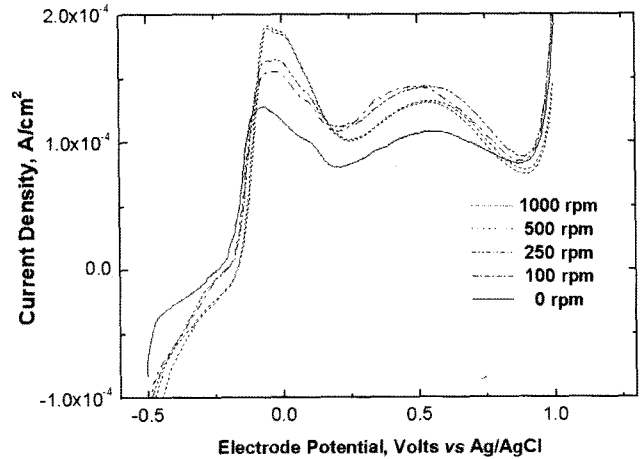


Fig. 1. Potentiodynamic curves for the different rotation rate of Cu-RDE in 0.10 M borate buffer. (pH=8.86. dE/dt=5 mV/s.)

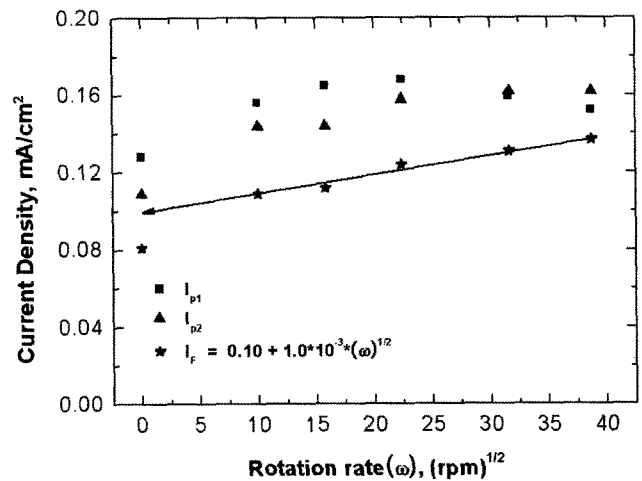


Fig. 2. Variation of the Cu-RDE anodic current density in the different rotation rate. I_{p1} (■): the first anodic current density, I_{p2} (▲): the second anodic current density, I_F (★): the current density at Flade potential.

Levich 식에 따르는 선형 fitting이 맞지 않으나 회전속도 500 rpm 전후에 I_{p1} , I_{p2} 가 증가하다가 감소하는 경향을 보아 I_{p1} , I_{p2} 는 확산 지배와 반응속도 지배(kinetic control)가 혼합된 것으로 보인다. 특히 I_{p1} 과 I_{p2} 의 절편이 원점을 지나지 못하고 각각 0.13과 0.11 mA/cm²인 것으로 보아 이는 금속이 산화되면서 다공성 피막이 생성되어 표면적이 넓어지는 효과가 발생한 것으로 보인다.²⁷⁻²⁹⁾

Fig. 2에서 Levich 식이 적용되는 I_F 를 Koutecky-Levich 식^{25,26)}에 적용하여 물질이동의 영향을 배제한 반응 전류밀도 (kinetic current density) I_k 를 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 전극표면의 Cu 농도는 1.0이므로 Fig. 3에서 구한 $I_k = Fk_h$ 이다. 따라서 불균일 반응속도상수(heterogeneous rate constant)는 $k_h = 1.67 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 가 된다.

3.2 Tafel relation과 회전속도의 영향

Fig. 4는 전극의 서로 다른 회전 속도에 대하여 Tafel plot들

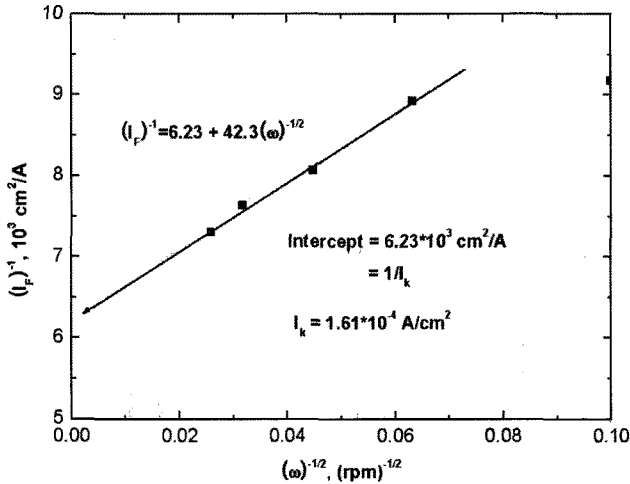


Fig. 3. Koutecky-Levich plot at Flade potential. I_p : the current density at Flade potential, i_k : the kinetic current density.

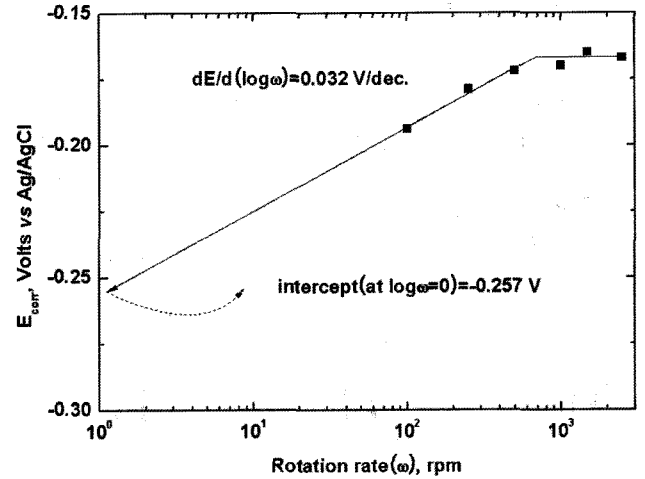


Fig. 5. The corrosion potential for the different rotation rate of Cu-RDE in 0.10 M borate buffer.

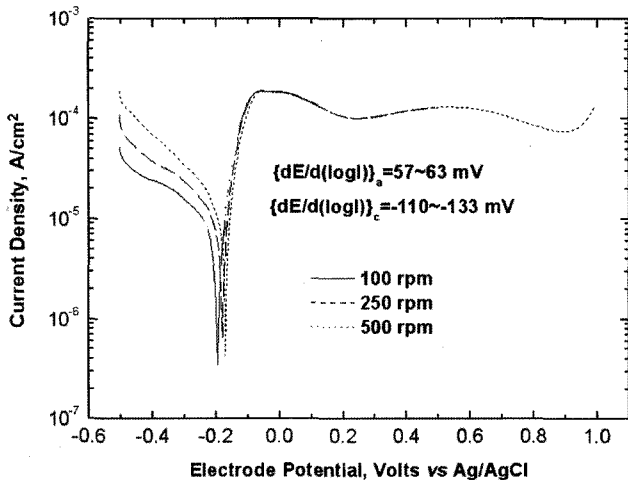


Fig. 4. Typical Tafel plots for the different rotation rate of Cu-RDE in 0.10 M borate buffer. (pH=8.86, dE/dt=5 mV/s.)

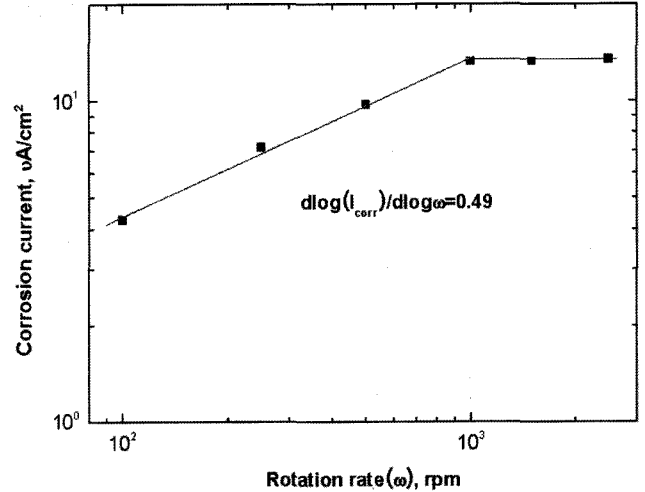


Fig. 6. The corrosion current for the different rotation rate of Cu-RDE in 0.10 M borate buffer.

을 나타낸 것이다. Tafel plot 들로부터 구한 부식전위(E_{corr})와 부식전류(I_{corr})의 회전속도에 대한 의존성을 각각 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5는 부식전위를 회전속도의 대수함수로 표현한 것이며, 회전속도의 대수함수에 대하여 표현하면, 부식전위의 회전속도에 대한 의존성은 1000 rpm 이하에서 $dE_{corr}/d\log(\omega) = 0.032$ V이었다. Fig. 6에서 부식전류의 대수값이 회전속도 1000 rpm까지는 회전속도의 대수함수에 비례하며 그 기울기가 약 0.5인 것으로 보아 부식전류는 전극 회전속도의 제곱근에 비례하여 증가함을 보여 주고 있다. 이는 회전속도 1000 rpm 미만에서는 부식반응이 물질이동 속도(mass transfer rate)에 의존하나, 1000 rpm 이상에서는 물질이동 속도가 전하이동 속도보다 충분히 빨라져서, 반응과정이 전하이동 속도의 지배를 받기 때문에 일어나는 현상일 것이다.

3.3 회전속도에 의한 부식전위의 변화 (Evans diagram)

회전전극을 사용하는 전극반응에서 convective diffusion의 경

우 측정되는 전류밀도는 Koutecky-Levich 식, $1/I = 1/I_k + 1/I_l$ 또는 $I = I_k * I_l / (I_l + I_k)$ 에 따른다.^{22,25-26} 회전속도 ω 가 충분히 증가하면 물질이동 속도가 빨라져서 전하이동 속도가 반응속도를 지배하므로 이 경우 측정되는 전류밀도(I)를 속도지배 전류밀도(kinetic current density, I_k)라 한다. 반면에 회전속도가 느려 $\omega \rightarrow 0$ 일 때는 물질이동 속도가 반응속도를 지배하며 이 때 측정되는 전류밀도(I)는 일정한 값으로 제한 받게 되는 데 이 경우의 전류밀도를 한계 전류 밀도(limiting current density, I_l)라 한다. 따라서 I_k 와 I_l 은 각각 $I_k = nFC^b \exp(\pm \alpha nF/RT)$, $I_l = 0.62nFv^{1/6}D^{2/3}\omega^{1/2}C^b$ 로 표시 된다.²⁵⁻²⁶ 그러므로 물질이동 속도가 전하이동 속도보다 느릴 때 ($I_l \ll I_k$) $I \approx I_l$ 이고, 전하이동 속도가 물질이동 속도보다 느릴 때 ($I_l \gg I_k$)는 $I \approx I_k$ 이다. 만일 금속의 산화용해 반응이 느린 전하이동에 의존하고, 용매인 물이 분해하여 수소가 발생하는 환원반응이 느린 물질이동 속도에 의존한다면, 다른 변수를 일정하게 한 조건에서 측정된 전류밀도는 (5)과 (6)식으로 표현할 수 있다. (여기에서 $k_1 = nFC^b$,

$k_2=0.62nFv^{-1/6}D^{2/3}C^b$, n 은 이동한 전자 수, α_a 는 전이 계수 또는 대칭 인자, F 는 Faraday 상수, E 는 전극 전위, R 은 기체 상수, T 는 절대 온도, ω 는 전극 회전 속도이다.)

$$I_{diss} = k_1 \exp\{n\alpha_a FE/RT\} \quad (5)$$

$$I_{cath} = -k_2 \omega^{1/2} \quad (6)$$

(5)식과 (6)식을 실온(25°C)의 조건에서 대수함수로 표현하면 (7)식과 (8)식이 된다.

$$\log(I_{diss}) = \log k_1 + n\alpha_a E/0.0592 \quad (7)$$

$$\log(-I_{cath}) = \log k_2 + (1/2)\log \omega \quad (8)$$

전극전위가 부식전위(E_{corr})와 일치할 경우 $I_{diss} = -I_{cath} = I_{corr}$ 이므로 $n=1$, $\alpha_a=1/2$ 일 경우 $dE_{corr}/d\log\omega=0.0592$ V가 될 것이다. Tafel 영역에서 금속의 용해반응이 전하이동에만 의존하고, 수소가 발생하는 환원반응은 물질이동에 의존한다면, (5)과 (6)식은 Fig. 7과 같은 Evans 그림으로 나타낼 수 있다. 이 경우 전극의 회전속도가 증가하면 환원반응의 전류밀도도 증가하여 Fig. 7과 같이 부식전위는 양의 방향으로 이동할 것이다.

그러나 금속의 용해반응이 물질이동에 의존하고 환원반응이 전하이동에만 의존한다면 측정된 전류밀도는 (9)과 (10)식으로 표현할 수 있을 것이다.

$$I_{diss} = k_3 \omega^{1/2} \quad (9)$$

$$I_{cath} = -k_4 \exp\{-n\alpha_c FE/RT\} \quad (10)$$

앞에서처럼 실온(25°C)에서 전류밀도를 대수함수로 표현하면 (11)식과 (12)식이 된다.

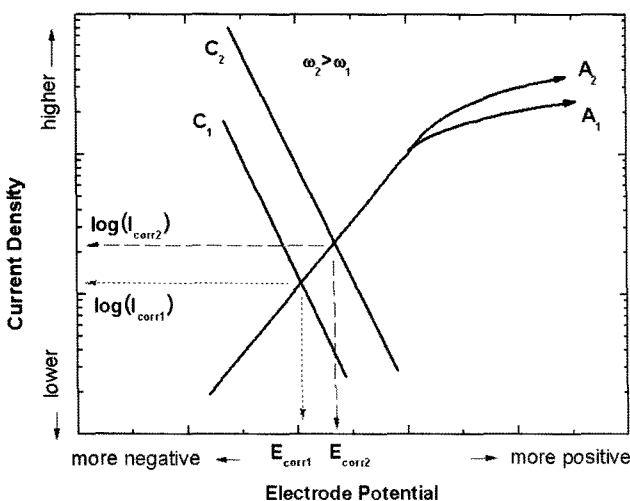


Fig. 7. Schematic polarization curves for metal corrosion in deaerated aqueous solution for two different mass-transfer conditions, ω_1 and ω_2 . Anodic polarization curve (A_x) depends on the charge transfer rate and cathodic polarization curve (C_x) depends on the mass transfer rate.

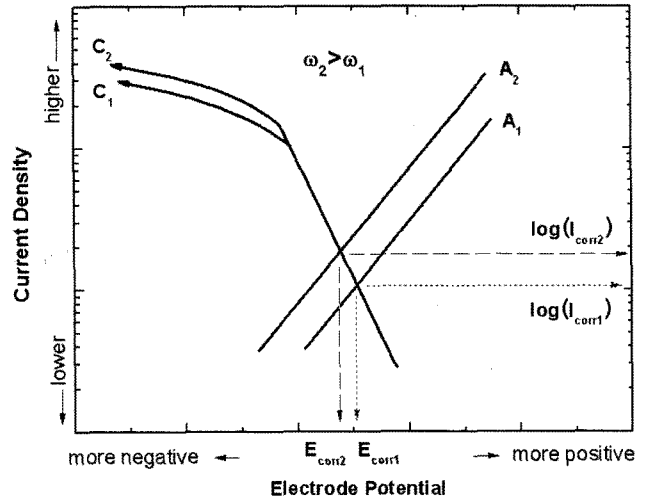


Fig. 8. Schematic polarization curves for metal corrosion in deaerated aqueous solution for two different mass-transfer conditions, ω_1 and ω_2 . Anodic polarization curve (A_x) depends on the mass transfer rate and cathodic polarization curve (C_x) depends on the charge transfer rate.

$$\log(I_{diss}) = \log k_3 + (1/2)\log \omega \quad (11)$$

$$\log(-I_{cath}) = \log k_4 - n\alpha_c E/0.0592 \quad (12)$$

전극전위가 부식전위(E_{corr})와 일치할 경우($I_{diss} = -I_{cath} = I_{corr}$), $-n\alpha_c E_{corr}/0.0592 = (\text{const.}) + (1/2)\log\omega$ 이므로 $n=1$, $\alpha_c=1/2$ 이라면 $dE_{corr}/d\log\omega = -0.0592$ V이 되어 Fig. 8과 같은 Evans 그림이 될 것이다. 이 경우 전극의 회전 속도가 증가하면 부식전류밀도는 증가하지만 부식전위는 음의 방향으로 이동한다. 많은 연구자들은 공기가 포화된 수용액에서 Cu의 부식을 연구하면서 회전속도가 증가함에 따라 부식전위가 음의 방향으로 이동한다고 보고하였다.²⁵⁾ 이는 Fig. 8과 같은 Evans 그림으로 설명할 수 있다.

Fig. 5에서 측정된 부식전위의 회전속도 의존성은 $dE_{corr}/d\log(\omega) = 0.032$ V이었다. 우리가 수행한 다른 연구에 의하면 Cu 뿐만 아니라, Ni, Co의 경우에도 공기가 제거된 수용액에서는 모두 양의 방향으로 이동하고 있다. 최근에 Normand등도 Carbon Steel의 일종인 SAE 1038 RDE를 전극으로 하여 부식전위의 회전속도 의존성 $dE_{corr}/d\log(\omega)$ 이 양의 방향으로 이동하고 있음을 보고한 바 있다.³¹⁾ 이는 Fig. 7에 따라 부식과정이 일어남을 의미한다. Fig. 4의 Tafel plot에 의하면, 회전속도의 영향이 산화반응의 경우 작지만 환원반응의 경우는 상대적으로 크게 미치고 있다. 그러므로 Cu 부식전위의 회전속도 의존성 $dE_{corr}/d\log(\omega)$ 은 Fig. 7과 8, 즉 환원반응의 물질이동과 산화반응의 물질이동이 혼합된 경우로 보인다. 환원반응의 물질이동이 부식전위의 변화에 미치는 기여도를 x , 산화반응의 기여도를 y 라 하면, $x+y=1$, 그리고 $0.0592x + (-0.0592y) = 0.032$ 가 성립될 것이다. 따라서 $x=0.77$, $y=0.23$ 이 된다. 즉, 부식전위의 변화는 환원반응의 물질이동속도에 의한 의존도가 약 77%, 산화반응의 물질이동속도에 의한 의존도가 약 23% 기여하는 것으로 보인다.

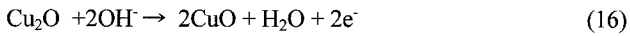
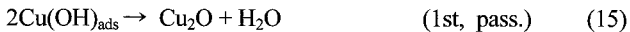
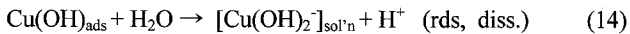
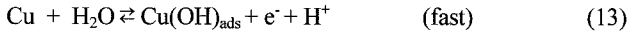
Fig. 6은 전극 회전속도와 부식 전류밀도 I_{corr} 의 관계를 나타낸 것으로 회전속도가 1000 rpm보다 작을 때 $d\log I_{corr}/d\log(\omega) = 0.49$ 로 (8)과 (11)식에 의한 이론 값 0.5와 잘 맞는다. 회전속

도가 1000 rpm보다 커질 경우 $d\log I_{\text{corr}}/d\log(\omega) \rightarrow 0$ 로 이는 1000 rpm 이상에서는 물질이동 속도가 빨라져 전하이동이 반응 속도를 결정함을 보여 주고 있다. 이 경우 전극 회전속도 ω 는 전류밀도 I_{corr} 과 무관함을 알 수 있다.

3.4 Reaction mechanism

3.4.1 산화반응

Fig. 4에서 산화반응의 anodic Tafel 기울기(β_a)가 약 60 mV이었으므로, Cu 부식은 가역적인 1-전자 산화반응(반응식 13)에 이어서 화학반응(반응식 14)이 일어나는 반응일 것이다.



반응식(13)에 의하여 생성된 중간물질 $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 의 coverage가 낮은 경우($\theta \rightarrow 0$ 인 경우) 반응식 (14)가 속도 결정단계로 부식반응이 일어나고, 전극전위가 증가하여 $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 의 coverage가 높아지면($\theta \rightarrow 1$ 인 경우) 반응식 (15)가 전체 반응을 조절하여 부동화 반응이 일어날 것이다. 반응식 (13)에 대한 평형식으로부터 $\theta/(1-\theta) = K_5(1/[\text{H}^+])\exp\{FE/RT\}$ 가 성립하므로 부식전류밀도와 부동화 전류밀도는 각각 (17), (18)식이 된다.

$$I_{\text{diss}} = Fk_6K_5(1/[\text{H}^+])\exp\{FE/RT\} \quad (17)$$

$$I_{\text{pass}} = Fk_7\theta^2 = Fk_7 \quad (18)$$

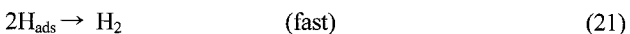
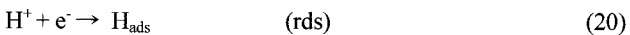
식 (17)에 log를 취해 정리하면 식 (19)이 된다.

$$\log I_{\text{diss}} = \text{const.} + \text{pH} + E/0.0592 \quad (19)$$

식 (19)로부터 구한 산화반응의 Tafel slope ($\beta_a = dE/d\log I_{\text{diss}}$)은 ~60 mV로 이는 Fig. 4의 실험결과와 잘 일치한다.

3.4.2 환원반응

Fig. 4에서 환원반응의 Tafel 기울기(β_c)는 약 120 mV이었으므로, 비 가역 1-전자 환원반응(반응식 20)이 속도결정단계인 반응 메커니즘을 제안할 수 있다.



속도 결정단계인 반응식 (20)으로부터 얻어지는 환원전류 I_{cath} 는 식 (22)에 의해서 주어질 것이다.

$$I_{\text{cath}} = 2k_{12}F[\text{H}^+]\exp\{-\alpha_{c12}FE/RT\} \quad (22)$$

산화반응의 경우와 마찬가지로 식 (22)에 log를 취해 정리하면 식 (23)가 된다.

$$\log I_{\text{cath}} = \text{const.} - \text{pH} - E/0.118 \quad (23)$$

식 (23)로부터 얻은 환원반응의 Tafel slope ($\beta_c = dE/d\log I_{\text{diss}}$)

은 ~120 mV로 이는 Fig. 4의 실험결과와 잘 일치한다.

4. 결 론

약 염기성 (pH 8.86) borate 완충용액에서 Cu-RDE의 부식 과정은 전극 회전속도에 의존함을 알 수 있었다. 부식전류의 경우 전극 회전속도가 1000 rpm 미만에서는 회전속도의 제곱근에 비례하여 증가하였으나 1000 rpm 이상에서는 일정하였다. 이는 회전속도 1000 rpm 미만에서는 부식반응이 물질이동 속도에 의존하나 물질이동 속도가 전하이동 속도보다 충분히 빨라지는 1000 rpm 이상에서는 전하이동속도가 부식반응을 주도하기 때문일 것이다. 부식전위의 전극 회전속도 의존성 역시 1000 rpm 이하에서 $dE_{\text{corr}}/d\log(\omega) = 0.032$ V로 회전속도의 증가에 따라 부식전위가 양의 방향으로 이동함을 보여 주고 있다. 이러한 현상은 산화반응의 물질이동과 환원반응의 물질이동이 각각 부식전위의 변화에 영향을 주고 있기 때문이다. Cu-RDE의 산화에 의한 생성물은 Tafel slope을 분석한 결과 중간물질 $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 를 거쳐, 부식, 부동화의 시작, 중간, 마지막 등의 영역에서 각각 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO 인 것으로 보인다.

감사의 글

이 연구는 2006년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어 졌습니다.

참고문헌

1. G. Moretti and F. Guidi, "Tryptopan as copper corrosion inhibitor in 0.5 M aerated sulfuric acid", *Corr. Sci.*, **44**, 1995 (2002).
2. M. Scendo, D. Poddebnik, and J. Malyszko, "Indole and 5-chlorindole as inhibitors of anodic dissolution and cathodic deposition of copper in acidic chloride solutions", *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 287 (2003).
3. M. Scendo, "Corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions", *Corr. Sci.*, **47**, 2778 (2005).
4. K. Rahmouni, M. Keddou, A. Shiri, and H. Takenouti, "Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions", *Corr. Sci.*, **47**, 3249 (2005).
5. E. M. Sherif and S.-M. Park, "2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions", *Corr. Sci.*, **48**, 4065 (2006).
6. E. M. Sherif and S.-M. Park, "Inhibition of copper corrosion in acidic pickling solutions by N-phenyl-1,4-phenylenediamine", *Electrochim. Acta*, **51**, 4665 (2006).
7. W. J. Albery and M. L. Hitchman, "Ring-Disk Electrodes", Clarendon Press, Oxford, Chap. 6, (1971).
8. U. Bertocci and D. R. Turner, in A. J. Bard (Ed.) "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements," Marcel Dekker, New York, Vol. II, Chap. 6, (1974)
9. B. J. Hathaway, in G. Wilkinson, R. D. Gilard, and J. A. McCleverty (Eds), "Comprehensive Coordination Chemistry" Pergamon Press, Oxford, Chap., 53 (1987)
10. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," NACE, Houston, Chap. 14, (1974).
11. U. Bertocci and D. D. Wagman, in A. J. Bard, R. Parson, and J. Jordan (Eds), "Standard Potentials in Aqueous Solutions," Marcel Dekker, New York, Chap. 11, (1985).
12. D. T. Napp, D. C. Johnson, and S. Bruckenstein, "Simultaneous and independent potentiostatic control of two indicator electrodes. Application to the copper(II)/copper(I) system 0.5 M potassium

- chloride at the rotating ring-disk electrode.", *Anal. Chem.*, **39**, 481 (1967).
13. J. Crousier, L. Paradessus, and J. P. Crousier, "Voltammetry study of copper in chloride solution", *Electrochim. Acta*, **33**, 1039 (1988).
 14. H. Otmacic, J. Telegdi, K. Papp, and E. Stupnis-Lisac, "Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution", *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 545 (2004).
 15. E. Mattson and J. O'M Bockris, "Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper+copper sulphate system", *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1586 (1959).
 16. J. O'M Bockris and M. Enyo, "Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solution", *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1187 (1962).
 17. T. Hurlen, G. Ottesen, and A. Staurset, "Kinetics of copper dissolution and deposition in aqueous sulphate solution", *Electrochim. Acta*, **23**, 39 (1978).
 18. H. P. Lee and K. Nobe, "Kinetics and Mechanisms of Cu Electro-dissolution in Chloride Media", *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2035 (1986).
 19. S. Magaino, "Corrosion rate of copper rotating-disk-electrode in simulated acid rain", *Electrochim. Acta*, **42**, 377 (1997).
 20. I. V. Kreizer, I. K. Marshakov, and N. M. Tutukina, "Kinetics of Active Anodic Dissolution of Copper in Bicarbonate Media", *Protection of Metals*, **38**, 444 (2002).
 21. S. N. Ovchinnikova, T. P. Alekandrova, and A. A. Vais, "Copper in Acid Chloride Solutions: Electrochemical Behavior by Quartz Microgravimetry and Voltammetry", *Russ. J. Electrochem.*, **40**, 755 (2004).
 22. D. Tromans and R. Sun, "Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solution", *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3235 (1991).
 23. F. K. Crundwell, "The anodic dissolution of copper in hydrochloric acid solutions", *Electrochim. Acta*, **37**, 2707 (1992).
 24. W. H. Safranek, in F. A. Lowenheim(Ed), "Modern Electroplating," 3rd Ed. John-Wiley, New York, Chap.7 (1974).
 25. S. Treimer, A. Tang, and D. C. Johnson, "A Consideration of the Application of Koutecky-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk", *Electroanalysis*, **14**(3), 165 (2002).
 26. A. Bard and L. Faulkner, "Electrochemical Method," 2nd Ed. John-Wiley, New York, Chap. 9 (2001).
 27. D. Sazou and M. Pagitsas, "Current oscillations associated with pitting corrosion processes induced by iodide on the partially passive cobalt surface polarized in sulphuric acid solutions", *Electrochim. Acta*, **38**, 835 (1993).
 28. H. Takenouti, et al. "Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac", *Electrochim. Acta*, **49**, 2771 (2004).
 29. D. Gallant and S. Simard, "A study on the localized corrosion of cobalt in bicarbonate solutions containing halide ions", *Corros. Sci.*, **47**, 1810 (2005).
 30. G. Kear, B. D. Barker, and F. C. Walsh, "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media- a critical review", *Corr. Sci.*, **46**, 109 (2004).
 31. P. Bommersbach, C. Alemany-Dumont, J-P. Millet, and B. Normand, "Hydrodynamic effect on the behavior of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochim. Acta*, **51**, 4011 (2006).