

순환전압전류법에 의한 알킬기를 함유한 에탄올아민용액에서 스테인리스의 전기화학적 특성

박근호[†]

[†]창원대학교 화공시스템공학과
(2014년 2월 6일 접수; 2014년 2월 26일 수정; 2014년 2월 28일 채택)

Electrochemical Characterization of Stainless Steel in Ethanolamine Solution Containing an Alkyl Group using Cyclic Voltammetry

Keun-Ho Park[†]

[†]*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwonsi, Gyeongnam, 641-773, Korea
(Received February 6, 2014 ; Revised February 26, 2014, Accepted February 28, 2014)*

요약 : 전형적인 3-전극 시스템의 순환전압전류법을 사용하여 알킬기를 가진 에탄올아민 용액 중에서 스테인리스에 대한 전류-전압 곡선을 측정하였다. 스테인리스는 작업 전극으로, Ag/AgCl 전극은 기준 전극으로, 그리고 백금선은 상대 전극으로 각각 사용하였다. *N*-에틸에탄올아민과 *N,N*-디메틸에탄올아민 용액에서의 스테인리스의 C-V 특성은 순환전압전류법으로부터 산화전류에 기인한 비가역 공정으로 나타났다. 부식억제제의 확산계수의 효과는 각각 농도 증가에 따라 감소하였다. 금속의 SEM 이미지로부터 0.5 N의 전해질에서 부식억제제인 *N,N*-디에틸에탄올아민 (1.0×10^{-3} M)을 첨가한 경우, 구리와 니켈에서 부식억제 효과가 향상되었다.

Abstract : In this work, the current-voltage curves for stainless steel in the ethanolamine solution containing alkyl group were 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 *N*-ethylethanolamine and *N,N*-dimethylethanolamine solutions. Effective diffusivity of corrosion inhibitors was decreased with increasing concentration. It was found from SEM images of the metal that the electrolyte (specific name ?)(0.5 N) as corrosion inhibitor was added into a *N,N*-diethylethanolamine solution (1.0×10^{-3} M) containing copper and nickel, the corrosion inhibiting effect was enhanced.

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

Keywords : stainless steel, C-V characterization, N,N-dimethylethanolamine, diffusion coefficient(D), oxidation current.

1. 서론

최근에는 상수도 모의 배급수관망을 이용한 부식억제제의 부식특성 평가나 급배수 계통에서 부식억제제 적용[1-3]과 천연해수에 침지된 콘크리트 내부의 철근부식거동이나 해수의 금속 부식에 대한 영향[4,5]에 관한 연구와 그리고 부식억제제를 이용한 pilot plant에서의 제철소 개방순환형 냉각시스템 부식제어[6], 질산화 억제에 대한 니켈이나 카드뮴 효과[7]가 있다. 또한 가정용 소형 냉난방기의 부식문제 해결을 위한 스테인리스 강에 대한 부식억제제로서 LiMoO_4 및 LiNO_3 첨가[8], 흡수식 냉방기 설비용 금속 소재에 대한 유기계 부식억제제(benzotriazole) 및 무기계 부식억제제(LiOH)의 복합효과[9,10] 등 부식이 여러 가지 합금강의 금속 제품 등에 많은 영향을 주고 있어 금속들의 부식억제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다[11,12]. 한편, 콘크리트 사용에서 강재로의 흡수이동형(migrating corrosion inhibitors) 부식방지제[13], 이동억제 및 보호, 부식완화, 표면억제에 관한 연구[14]와 A. Phanasgaonkar 등[15]은 dimethylethanolamine을 유기부식억제제로 사용하는 경우, 부식억제 효과의 증가로 계속적인 부식잠재성의 강하가 있고 이는 음극억제 과정과 일치한다고 하였다.

본 연구에서는 사전 연구[16,17]에 이어 순환 전압전류법[18]을 사용하여 18Cr-10Ni-Fe 합금인 스테인리스 304(SUS-304)에 사용하여 유기 부식억제제인 알킬기를 가진 에탄올아민을 첨가시켜 강제부식시 전류-전압 특성을 측정하였고, 이들의 부식억제에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 SEM을 통하여 이들을 첨가하였을 경우 여러 가지 금속 표면 부식상태를 관찰하였다. 본 연구에서는 N,N -디메틸에탄올아민과 N -에틸에탄올아민의 농도를 변화시켜 전류-전압 특성에 의해 스테인리스강에 대한 산화-환원반응의 해석하였다.

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[17]. 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[19,20]. 주사속도(scan rate)는 50~250 mV/s 까지 50 mV/s 간격으로 측정하였다.

또한 강제 부식시킨 금속표면 및 부식억제제를 사용한 금속표면 형태를 확인하기 위해서 scanning electron microscope (SEM/EDS-jeol, JSM-5610)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 스테인리스의 전기화학적 특성

SUS-304에 전해질 NaClO_4 의 농도를 0.5 N에서 2.0 N까지 0.5 N 간격으로 변화 시켰다. 그리고 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 50 mV/s 씩 증가시켜 주사속도 변화에 따른 순환전류전압 곡선을 측정하였다[21]. Fig. 1에서는 부식억제제로 0.5 M의 N,N -디메틸에탄올아민을 사용하였을 경우를 나타낸 것이다. 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 증가 시킴에 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 증가하였다.

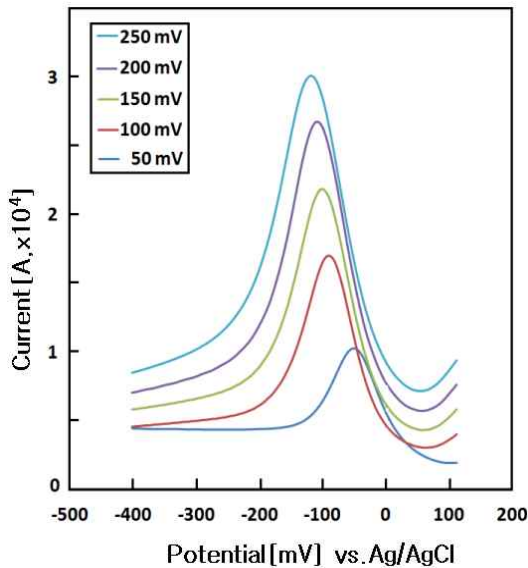


Fig. 1. C-V Curves SUS-304 using 0.5M *N,N*-dimethylethanolamine corrosion inhibitor in 0.5N NaClO₄ solution.

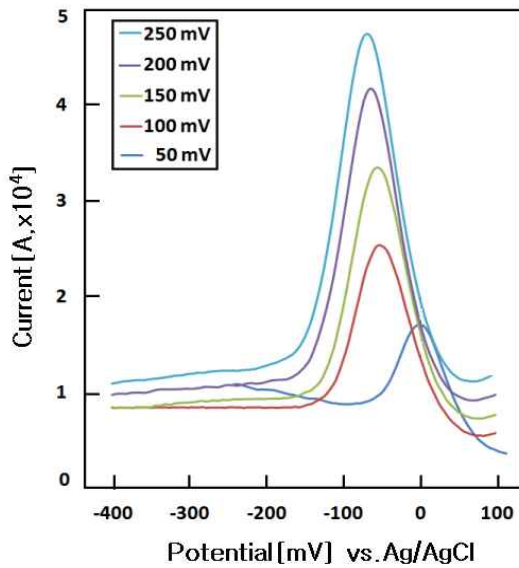


Fig. 2. C-V Curves SUS-304 using 1.5M *N,N*-dimethylethanolamine corrosion inhibitor in 0.5 N NaClO₄ solution.

따라서 비가역반응에서 나타나는 봉우리전위 (E_p)는 전극반응 속도상수 k^0 와 이동계수 α 를 포함하는 식(1)과 같이 나타낼 수 있다[21,22].

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} 0.780 + \frac{1}{2} \ln D_0$$

$$- \ln k^0 + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} v \right) \text{ --- (1)}$$

그리고 1.0 M의 *N,N*-디메틸에탄올아민을 사용하였을 경우에도 주사속도를 50~ 250 mV/s 까지 50 mV/s로 증가시키면 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 증가함을 알 수 있다.

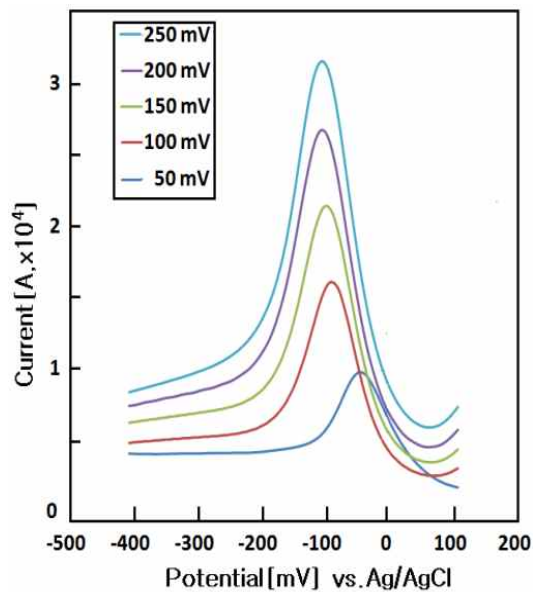


Fig. 3. C-V Curves SUS-304 using 1.0M *N*-ethylethanolamine corrosion inhibitor in 0.5N NaClO₄ solution.

그리고 Fig. 2는 부식억제제인 *N,N*-디메틸에탄올아민의 농도를 1.5 M로 사용량을 증가시켰을 경우이며, 마찬가지로 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.

또한, *N,N*-디메틸에탄올아민을 2.0 M로 증가시킨 경우에도 마찬가지로 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 있었다. 그리고 전자와 달

리 알킬기가 에틸기인 부식억제제로서 0.5 M의 *N*-에틸에탄올아민을 사용하였을 경우에도 주사속도를 50~250 mV/s로 50 mV/s로 증가시키면 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 증가하였으며, Fig. 3에는 1.0 M의 *N*-에틸에탄올아민을 사용하였을 경우를 나타내었다. 동일 조건으로 주사속도를 증가시키면 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} A로 산화전류값이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 *N*-에틸에탄올아민의 사용량을 1.5 M로 증가시켰을 경우에도 역시 주사속도를 50~250 mV/s까지 50 mV/s로 증가시키면 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 증가하였다.

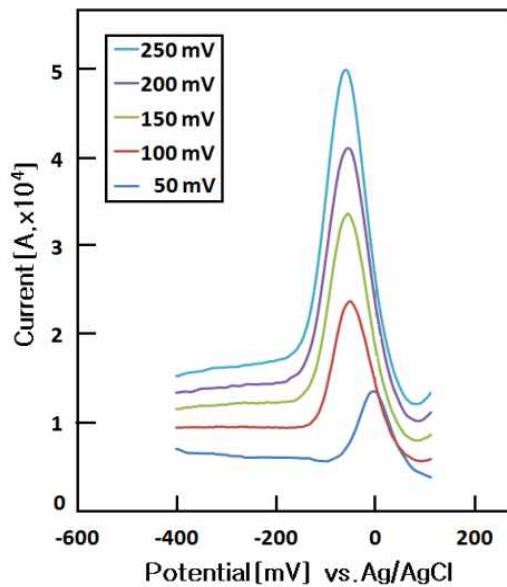


Fig. 4. C-V Curves SUS-304 using 2.0M *N*-ethylethanolamine corrosion inhibitor in 0.5 N NaClO₄ solution.

Fig. 4는 부식억제제인 *N*-에틸에탄올아민 2.0 M을 사용한 경우를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보면 Fig. 3의 경우와 마찬가지로 주사속도를 증가시키면 임계 산화전류도 순차적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다.

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 피크로부터 확산계수를 추산하여, i_p (A) 대 $V^{1/2}$ 에 대한 그래프를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 도시하였다. Fig. 5에서 보면 주사속도를 200 mV로 일정하게 고정시키고, 부식억제제의 농도를 0.5 M~2.0 M로 0.5 M씩 증가시키면 임계 산화전류가 각각 12.5×10^{-5} A, 29.1×10^{-5} A, 30.8×10^{-5} A 및 32.8×10^{-5} A로 산화전류값이 증가하였다. 따라서 부식억제제인 *N,N*-디메틸에탄올아민과 *N*-에틸에탄올아민을 사용하여 부식억제제의 농도를 증가시키면 산화 피크가 증가하는 경향을 보여주었다.

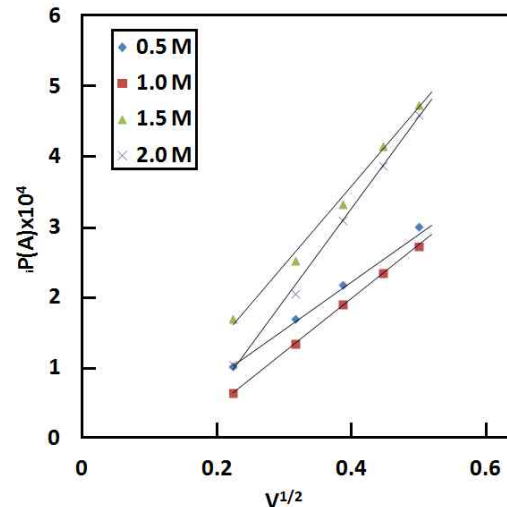


Fig. 5. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ using *N,N*-dimethylethanolamine corrosion inhibitor.

따라서 알킬기를 가진 에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우에는 산화반응 피크만이 나타나므로 비가역 상태를 알 수 있었다. 비가역적인 산화반응의 전류 i 는 다음 식(2)에 의해 구할 수 있다[22,23].

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

그리고 곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev} = 0.4958$

로 가정하면 피크전류는 식(3)와 같이 나타낼 수 있다.

$$i_p^{irrev} = 299(\alpha n_a)^{1/2} AD_0^{1/2} v^{1/2} C_0^* \quad (3)$$

여기서, αn_a 는 식(2)로 구할 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6에서 i_p 를 주사속도 $v^{1/2}$ 에 대해 plot하여 나온 기울기 값을 $299(\alpha n_a)^{1/2} AD_0^{1/2} v^{1/2} C_0^*$ 를 이용하여 확산계수 (D)를 산출하였다[24].

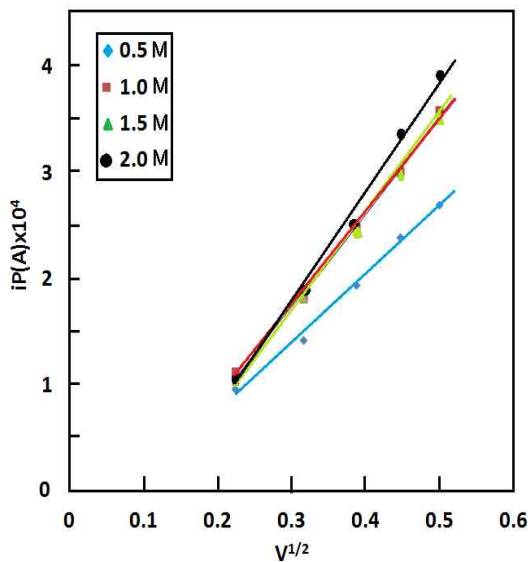


Fig. 6. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ using *N*-ethylethanolamine corrosion inhibitor.

N,N-디메틸에탄올아민과 *N*-에틸에탄올아민을 부식억제제로 사용하여 확산계수를 산출한 결과를 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1에서 보면 부식억제제인 *N,N*-디메틸에탄올아민의 농도가 낮을 경우에 확산계수가 가장 작게 산출되었으며, 부식억제제의 농도를 증가시킬 경우에는 확산계수도 증가함을 알 수 있다. 따라서 부식억제제의 농도를 증가시키면 치환된 알킬기의 수가 많음에도 불구하고 알킬기의 탄소길이가 짧아 입체장애효과를 유발하기가 어려워 부식억제 효과가 오히려 감소하였다고 사료되었다.

Table 1. Diffusion coefficient(D) Using *N,N*-Dimethylethanolamine Corrosion Inhibitor

Concentration of corrosion inhibitor[M]	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^5$]
0.5	3.145	2.789
1.0	3.145	3.642
1.5	4.822	4.491
2.0	4.717	6.412

Table 2. Diffusion coefficient(D) Using *N*-Ethylethanolamine Corrosion Inhibitor

Concentration of corrosion inhibitor[M]	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^5$]
0.5	2.621	2.459
1.0	3.669	3.951
1.5	1.887	7.683
2.0	4.193	4.268

그리고 Table 2는 *N*-에틸에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우에 있어서 확산계수를 산출하여 나타낸 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이 부식억제제의 농도를 증가 시키면 어느 정도 확산계수가 증가하다가 다시 감소하는 현상을 볼 수 있다.

이는 일정농도 이상에서는 알킬에탄올아민 ($\text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$)의 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 것으로 사료되었다.

3.3. *N,N*-디에틸에탄올아민 부식억제제

사용에 따르는 금속표면의 SEM 분석

N,N-디에틸에탄올아민(1.0×10^{-3} M)을 부식억제제로 첨가하였을 경우에 산업에서 가장 많이 사용되고 있는 몇 가지 금속을 선정하여 강제부식에 따른 부식억제제의 효과를 고찰하였다.

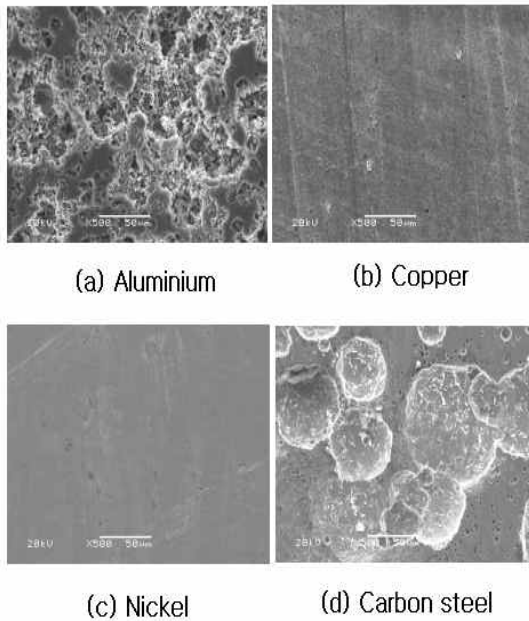


Fig. 7. SEM micrograph of carbon steel for scan rate of 250mV in 0.5N N,N -diethylethanolamine(1.0×10^{-3} M) solution.

Fig. 7은 전해질 0.5 N로 강제부식 시켰을 때 금속의 표면의 부식상태를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 N,N -디에틸에탄올아민 부식억제제를 일정 농도 하에서 강제부식 시켰을 때에 금속표면의 부식상태는 전해질의 농도와 주사속도를 증가시키면 부식이 심화되는 것으로 나타났다.

또한 알루미늄과 탄소강에 대해서는 대체적으로 N,N -디에틸에탄올아민의 부식억제효과가 적었다. 그러나 구리와 니켈에서 N,N -디에틸에탄올아민의 저 농도인 0.5 N 경우에는 부식억제효과가 나타났다. 이러한 경향은 수용액 중에서 암모늄양이온으로 되어 금속표면이 음이온 전하를 가질 경우 정전기적으로 흡착하여 주로 양극 반응을 억제한다.

이것은 아민 작용기를 함유한 부식억제제가 가지고 있는 질소의 비공유전자쌍이 금속 중에 비어있는 d 궤도에 채워져 나타나는 화학흡착으로 부식반응 면적이 감소되는 것에 기인한다고 사료되었다[24].

4. 결 론

부식억제제인 알킬에탄올아민의 농도변화에 따른 부식억제 효과를 알아보기 위하여 전기적 특성을 관찰한 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전류-전압 전기적 특성을 조사한 결과 알킬에탄올아민을 부식억제제로 사용한 경우 스테인리스의 산화-환원반응이 비가역적으로 진행되었다. 부식억제제 농도변화에 따르는 확산계수를 측정된 결과 대체적으로 저 농도일 경우가 확산계수가 적어 부식억제효과가 양호하였다.
2. 부식억제제로 N -에틸에탄올아민을 사용하였을 경우에는 부식억제제의 농도를 증가시키면 부동태효과와 입체장애효과가 일어남으로 인하여 전해질의 Na^+ 이온의 통과를 차단시킴으로서 확산계수가 감소하였다.
3. 금속의 SEM 이미지로부터, 저 농도인 0.5 N의 전해질에서 부식억제제인 N,N -디에틸에탄올아민 (1.0×10^{-3} M)를 첨가한 경우에 구리와 니켈의 부식억제 효과가 양호하였다.

감사의 글

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

References

1. J. H. Kim and D. S. Woo, A Study on the Estimation of Corrosion Characteristics of Corrosion Inhibitor using the Simulated Distribution Loop System, *J. KTSWT.*, **12(4)**, 67 (2004).
2. D. S. Woo, S. E. Kuh, B. D. Lee, J. H. Kim, and K. S. Moon, Correlation between Corrosion Rate and Red Water on Application of Corrosion Inhibitor in Drinking Water Distribution System, *J.*

- KSWW.*, 19(1), 68 (2005).
3. S. E. Kuh, D. S. Woo, D. J. Lee, J. H. Kim, H. W. Ahn, and K. S. Moon, Internal Corrosion Control of Drinking Water Pipes by pH and Alkalinity Control and Corrosion Inhibitor, *J. KSWW.*, 20(4), 215 (2006).
 4. 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).
 5. 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).
 6. D. S. Woo, B. T. Myung, J. G. Moon, and K. S. Moon, Corrosion Control in the Open Recirculating Cooling System Using Corrosion Inhibitor, *J. KSEE.*, 26(10), 1150 (2004).
 7. Z. Hu, K. Chandran, D. Grasso, and B. F. Smets, Effect of Nickel and Cadmium Speciation on Nitrification Inhibition, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3074 (2002).
 8. D. S. Won, Y. K. Kim, K. C. Shon, Y. W. Lee, J. H. Choi, and Y. T. Ko, A Study on the characteristics of corrosion inhibitor for stainless steel in LiBr Solution, *Proceedings of The SAREK Meetings(summer)*, 971 (2002).
 9. P. G. Cao, J. L. Yao, J. W. Zheng, R. A. Gu, and Z. Q. Tian, Comparative Study of Inhibition Effwcts of Benzotriazole for Metals in Neutral Solutions As Observed with Surface- Enhanced Raman Spectroscopy, *Langmuir*, 18, 100 (2002).
 10. G. B. Jung, KR Patent No. 10-2013-0093293(2013).
 11. A. Yildirim and M. Cetin, Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors, *Corr. Sci.*, 50, 155 (2008).
 12. 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).
 13. E. V. Starovoitova, N. N. Andreev, I. A. Gedvillo, A. S. Zhmakina, On the use of surfactants in the production of migrating corrosion inhibitors, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 45(7), 792 (2009).
 14. M. Forsyth, A. Phanasgaonkar and B. W. Cherry, Migratory Corrosion Inhibitors for Corrosion Control in Reinforced Concrete, *9th Eur. Symp. on Corrosion Inhibitors, Ferrara: 2000*, p. 335.
 15. A. Phanasgaonkar, B. Cherry and M. Forsyth, Organic Corrosion Inhibitors: How do They Inhibit and can They Really Migrate through Concrete?, *Australian Maritime Engineering Cooperative Research Centre*, Monash University, (1997).
 16. 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).
 17. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Monoethanolamine as Corrosion Inhibitor, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 29(1), 88 (2012).
 18. D. Landolt, "Corrosion and surface Chemistry of metals", p. 204, EPFL Press, Lausanne, Switzerland (2007).
 19. E. E. Stansbury and R. A. Buchman, "Fundamentals of electrochemical corrosion", P. 63, ASM International, Ohio, U.S.A. (2004).
 20. 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).
 21. K. H. Park, Effect of Corrosion Inhibition of Metals Using Organic Compound Containing Amine Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 27(3), 88 (2009).

22. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **14**, 356 (2003).
23. P. T. Kissinger, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, p.86, Marcel Dekker (1984).
24. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28**(1), 48 (2011).