

CM440 강에 대한 트리에탄올아민의 부식억제에 관한 연구

박근호[†]

[†]창원대학교 화공시스템공학과
(2015년 2월 9일 접수; 2015년 3월 2일 수정; 2015년 3월 12일 채택)

A Study on the Inhibiting Corrosion of Triethanolamine for the SCM440 Steel

Keun-Ho Park[†]

[†]*Dept. of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwonsi, Gyeongnam, 641-773, Korea
(Received February 9, 2015; Revised March 2, 2015; Accepted March 12, 2015)*

요약 : 일반적인 3-전극 시스템의 순환전압전류법을 사용하여 유기부식억제제인 트리에탄올아민 (TEA)을 첨가하여 SCM440 강에 대한 전류-전압 곡선을 측정하였다. 그 결과 SCM440 강의 C-V특성은 순환전압전류법으로부터 산화전류에 기인한 비가역 공정으로 나타났다. 확산계수는 부식억제제 TEA의 농도를 2.5×10^{-4} M에서 5.0×10^{-4} M로 2배로 증가시킴에 따라 확산계수는 각각 $2.561 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 에서 $1.707 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 로 1.5배로 감소하므로 부식억제효과가 좋음을 알 수 있었다. 그리고 전해질 농도변화에 따르는 효과는 전해질 농도를 0.5 N에서 1.0 N로 증가시키면, 확산계수는 각각 $5.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 에서 $2.56 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 로 2배로 감소하므로 1.0 N의 전해질의 사용이 적합하였다.

Abstract : In this study, the current-voltage curves for the SCM440 steel by the addition of an organic corrosion inhibitor triethanolamine(TEA) was measured using the conventional three electrodes of cyclic voltammetry. As a result, the C-V characteristics of SCM440 steel were to be for an irreversible process due to the oxidation current from the cyclic voltammetry. Diffusion coefficient according to the twice increasing the concentration of TEA in the corrosion inhibitor from 2.5×10^{-4} M to 5.0×10^{-4} M, the diffusion coefficient was found to be a good corrosion-inhibiting effect is reduced by 1.5 times, so for each $2.561 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ to $1.707 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. When according to the electrolyte concentration and the effect is to increase the electrolyte concentration to 1.0 N at 0.5 N, the diffusion coefficient is $2.56 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ to $5.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, each 2 times decrease in the use of the electrolyte of 1.0 N, because this was more appropriate.

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

Keywords : SCM440 steel, C-V characterization, triethanolamine, diffusion coefficient(D), oxidation current.

1. 서론

최근 SCM440 강 of 수소첨가는 인장 특성에 현저한 효과가 있으며, 크롬-몰리브덴계 저합금 강인 SCM440 강은 수소 스테이션의 축압기재료나 압축기의 구성부품으로서 사용이 검토되고 있다[1]. 또한 SCM440 강은 차축, 기어, 캠, 레일 등의 부품과 자주포 또는 원자로와 같은 두꺼운 실린더는 압력용기 내부에 유익한 잔류 압축응력을 유도하여 작용압력과 피로수명을 증가시키도록 자진 가공되고 있다[2]. 천연해수에 침지된 콘크리트 내부의 철근부식거동이나 해수의 금속 부식에 대한 영향[3,4]에 관한 연구와 그리고 부식억제제를 이용한 pilot plant에서의 제철소 개방순환형 냉각시스템 부식제어[5] 등 부식이 여러 가지 합금강의 금속 제품 등에 많은 영향을 주고 있어 금속들의 부식억제에 관하여 많은 연구가 진행되고 있다[6,7]. 한편, 이동억제 및 보호, 부식완화, 표면억제에 관한 연구[8]와 A. Phanasgaonkar 등[9]은 디메틸에탄올아민을 유기 부식억제제로 사용하는 경우, 부식억제 효과의 증가로 지속적인 부식잠재성의 강하가 있고 이는 음극억제 과정과 일치한다고 하였다.

본 연구에서는 사전 연구[10,11]에 이어 순환전압전류법[18]을 사용하여 크롬몰리브덴강인 SCM440 강에 유기부식억제제인 트리에탄올아민을 첨가시켜 강제부식 시 전류-전압 특성을 측정하였고, TEA의 농도를 변화와 전해질의 농도변화에 따르는 영향을 조사하였다.

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[12]. 그리고 부식억제제로 사용한 유기화합물은 일반적으로 유기부식억제제로 가장 많이 사용되고 있는 트리에탄올아민을 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[13,14]. 주사속도(scan rate)는 50~250 mV/s 까지 50 mV/s 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SCM440 강 of 전기화학적 특성

SCM440 강에 1.0 N의 NaClO₄ 전해질을 사용하여 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 50 mV/s 씩 증가시켜 주사속도 변화에 따른 순환전류전압 곡선을 측정하였다[14]. Fig. 1에서는 부식억제제를 사용하지 않은 경우의 C-V 곡선을 나타낸 것이다. 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 증가시키기에 따라 임계 산화전류가 각각 4.08x10⁻⁴ A, 4.98x10⁻⁴ A, 5.35x10⁻⁴ A, 5.66x10⁻⁴ A, 5.71x10⁻⁴ A로 증가하였다.

따라서 비가역반응에서 나타나는 봉우리전위 (E_p)는 전극반응 속도상수 k^0 와 이동계수 α 를 포함하는 식(1)과 같이 나타낼 수 있다[15,16].

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

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

그리고 Fig. 2는 전해질의 농도를 0.1 N, 0.5 N 및 1.0 N로 변화시켜 사용량을 증가시켰으며, Fig. 2에서는 일정하게 주사속도를 50 mV/s로 고정시켰을 경우를 나타낸 것이다. 각 전해질의 농도에 따른 임계 산화전류는 0.1 N ~ 1.0 N까지 각각 1.05x10⁻⁴ A, 2.72x10⁻⁴ A 및 4.06x10⁻⁴ A로 전해질의 농도를 증가시키면 임계 산화전류 값은 증가하는 것을 알 수 있다.

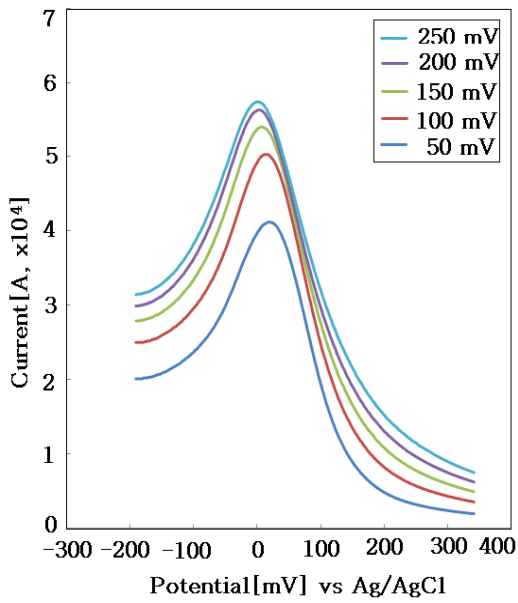


Fig. 1. C-V Curves of SCM440 steel in 1.0 N NaClO₄ electrolyte.

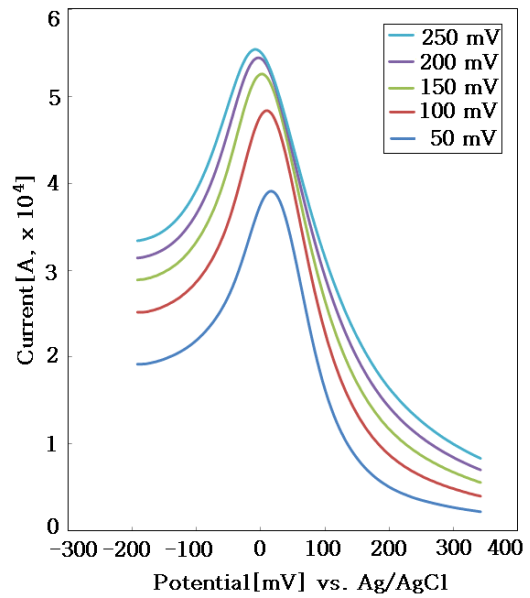


Fig. 3. C-V Curves of SCM440 steel using 2.5x10⁻⁴M TEA corrosion inhibitor in 1.0N NaClO₄ electrolyte.

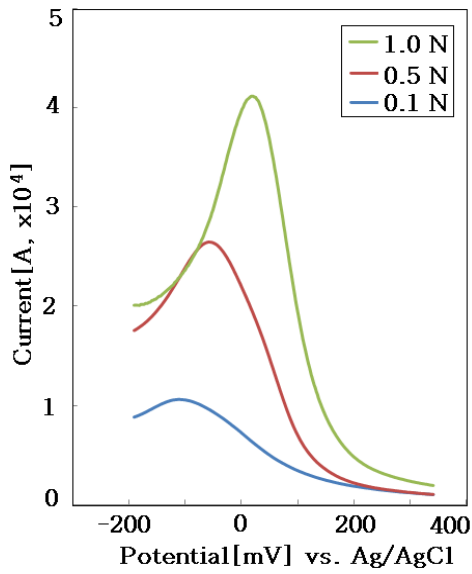


Fig. 2. C-V Curves of SCM440 steel at various concentrations of NaClO₄ electrolyte.

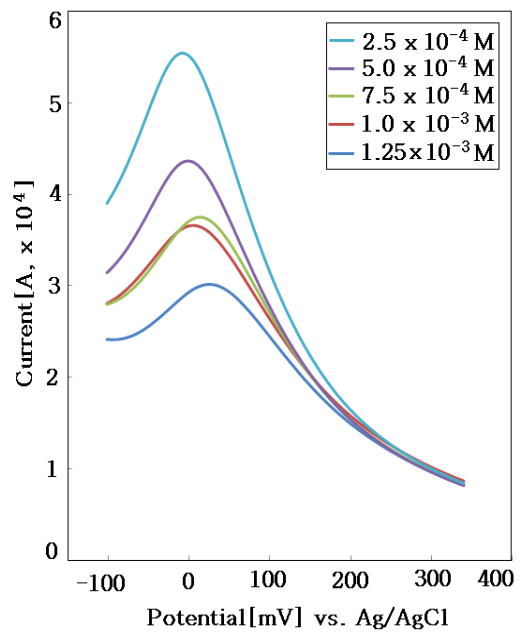


Fig. 4. C-V Curves of SCM440 steel at various concentrations of TEA corrosion inhibitor in 1.0 N NaClO₄ electrolyte.

Fig. 3에서는 전해질 1.0 N에서 부식억제제로 2.5×10^{-4} M의 TEA를 사용하였을 경우 주사속도에 대한 경향을 나타내었다. 동일 조건으로 주사속도를 50, 100, 150, 200 및 250 mV/s로 50 mV/s 간격으로 증가시키면 임계 산화전류가 각각 3.87×10^{-4} A, 4.83×10^{-4} A, 5.24×10^{-4} A, 5.48×10^{-4} A, 5.53×10^{-4} A로 산화전류 값이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 주사속도를 250 mV/s로 일정하게 하고 부식억제제인 TEA의 농도를 2.5×10^{-4} M에서 1.25×10^{-3} M까지 2.5×10^{-4} M씩을 증가시킨 경우를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 부식억제제인 TEA의 농도를 2.5×10^{-4} M에서 1.25×10^{-3} M까지 2.5×10^{-4} M씩을 증가시키면 임계 산화전류는 각각 5.54×10^{-4} A, 4.36×10^{-4} A, 3.75×10^{-4} A, 3.73×10^{-4} A, 3.01×10^{-4} A로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 부식억제제인 TEA의 첨가량이 증가하면 부동태를 형성하여 산화전류 값이 순차적으로 감소하는 것을 의미하고 있다.

3.2. 확산계수의 산출

Fig. 5는 유기 부식억제제인 TEA의 농도를 12.5×10^{-3} M에서 2.5×10^{-4} M까지 2.5×10^{-4} M씩을 감소시켜 부식억제제의 부식억제 성능을 구하기 위하여 측정된 산화전류 피크로부터 확산계수를 산출하기 위하여, 그리고 Fig. 6은 전해질의 농도 변화에 대한 확산계수를 산출하기 위하여 i_p (A) 대 $V^{1/2}$ 에 대한 그래프를 각각 도시하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 전해질의 양을 변화시킬 경우 농도에 대한 차이가 현격하게 나타남을 볼 수 있다.

따라서 TEA를 부식억제제로 사용한 경우와 사용하지 않는 경우 모두 산화반응 피크만이 나타나므로 비가역 상태를 알 수 있었다. 비가역적인 산화반응의 전류 i 는 다음 식(2)에 의해 구할 수 있다[15].

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

그리고 곡선의 극대값을 가지는 $X_{irrev} = 0.4958$ 로 가정하면 피크전류는 식(3)와 같이 나타낼 수 있다.

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

여기서, αn_a 는 식(2)로 구할 수 있다.

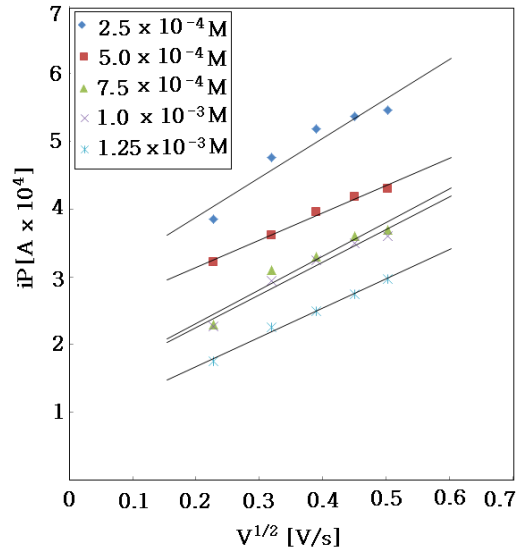


Fig. 5. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ using TEA corrosion inhibitor.

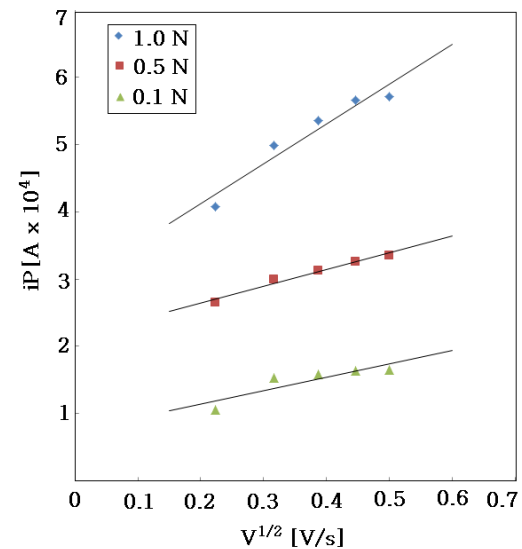


Fig. 6. Plot of i_p vs $v^{1/2}$ for SCM440 steel at various concentrations of NaClO_4 electrolyte.

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 산출하였으며[16], 그 결과를 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1에서 보면 부식억제제인 TEA의 농도가 클 경우에 확산계수가 가장 작게 산출되었으며, 부식억제제의 농도를 증가시킬 경우에는 확산계수도 감소함을 알 수 있다. 따라서 부식억제제의 농도를 증가시키면 알킬기의 탄소 사슬이 많아져서 입체장애 효과를 유발하여 부식억제 효과가 증가하였다고 생각된다.

Table 1. Diffusion coefficient(D) Using Triethanolamine Corrosion Inhibitor for SCM440 steel

Concentration of corrosion inhibitor [$\times 10^4$ M]	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^6$]
2.5	6.289	2.561
5.0	4.193	1.707
7.5	3.669	1.49
10.0	3.564	1.45
12.5	3.040	1.24

Table 2. Diffusion coefficient(D) according to NaClO_4 electrolyte concentrations for SCM440 steel

Concentrations of electrolyte [N]	Average $\alpha n_a \times 10^6$	D [$\text{cm}^2\text{s}^{-1} \times 10^6$]
0.1	1.782	72.60
0.5	3.145	5.12
1.0	6.289	2.56

그리고 Table 2는 전해질의 농도를 변화시켰을 경우에 있어서 확산계수를 산출하여 나타낸 것이다. Table 2에서 보는 바와 같이 전해질의 농도를 증가시키면 확산계수가 감소하는 현상을 볼 수 있다.

또한 $\text{TEA}(\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3)$ 의 $-\text{N}^+$ 에

ClO_4^- 가 부착되는 형태로 부동태화를 형성하여 전자의 이동을 상당히 차단한다는 것으로 생각되어진다. 또한 알킬기의 탄소가 많거나 길이가 길면 입체장애를 형성하여 부식억제효과를 증가시키는 것으로 사료되었다.

4. 결론

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

1. 전류-전압 전기적 특성을 조사한 결과 TEA를 부식억제제로 사용한 경우 SCM440 강의 산화-환원반응이 비가역적으로 진행되었다. 부식억제제 농도변화에 따르는 확산계수를 측정된 결과 높은 농도일 경우가 확산계수가 적어 부식억제효과가 양호하였다.
2. 부식억제제로 TEA를 사용하였을 경우에는 부식억제제의 농도를 증가시키면 부동태효과와 입체장애효과가 일어남으로 인하여 전자의 이동을 감소시킴으로서 확산계수가 감소하였다.
3. 전해질 농도변화 효과는 농도를 0.5 N에서 1.0 N로 증가시키면, 확산계수는 각각 $5.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 에서 $2.56 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 로 2 배로 감소하므로 1.0 N의 전해질의 경우가 더 적합하였다.

References

1. M. Imade, S. Fukuyama, L. Zhang, M. Wen and K. Yokogawa, Hydrogen Environment Embrittlement (HEE) of SCM440 Steel in High-pressure Hydrogen at Room Temperature, *J. Japan Inst. Metals*, **69(2)**, 190 (2005).
2. J. H. Kim, W. S. Shim, Y. K. Yoon, Y. S. Lee, K. U. Cha, and S. K. Hong, A Study on the Residual Stress Evaluation of Autofrettaged SCM440 High Strength Steel, *J. Kor. Soc. Pro. Eng.*, **14(4)**, 39 (2010).

3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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.
9. 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).
10. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Stainless Steel in ethanolamine Solution Containing an Alkyl Group Using Cyclic Voltammetry, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **31(1)**, 66 (2014).
11. 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).
12. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Monoethanolamine as Corrosion Inhibitor, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(1)**, 88 (2012).
13. E. E. Stansbury and R. A. Buchman, "Fundamentals of electrochemical corrosion", P. 63, ASM International, Ohio, U.S.A. (2004).
14. K. H. Park, Effect of Corrosion Inhibition of Metals Using Organic Compound Containing Amine Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27(3)**, 88 (2009).
15. D. S. Park, Study for Electrode Reaction Characteristics by Cyclic Voltammetry, *Poly. Sci. Tec.*, **14**, 356 (2003).
16. K. H. Park, Electrochemistry Characterization of Metal Using Corrosion Inhibitors Containing Amide Functional Group, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28(1)**, 48 (2011).