

# 황을 포함한 유기화합물인 NaDDTC의 CuNi합금에 대한 화학적 흡착에 관한 정량적 분석

정길봉<sup>\*1)</sup> · 김동영<sup>1)</sup> · 장요한<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 국방기술품질원 부산2팀

<sup>2)</sup> 한국화학융합시험연구원 응복합소재평가팀

## Quantitative Analysis on Chemisorption of NaDDTC as Organic Compound containing Sulfur for Cu-Ni Alloy

Gilbong Jung<sup>\*1)</sup> · Dongyung Kim<sup>1)</sup> · Yohan Jang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Busan 2nd Team, Defense Agency for Technology and Quality, Korea

<sup>2)</sup> Convergence Materials Analysis Team, Korea Testing and Research Institute, Korea

(Received 13 March 2015 / Revised 19 August 2015 / Accepted 25 September 2015)

### ABSTRACT

This paper is results on Chemisorption of organic compound for the sea water fire fighting line of naval vessels. The quantitative analysis of Chemisorption has been investigated in seawater after immersion in 0.1 % of NaDDTC solutions for 43 hours. The morphology and topography were investigated by FE-SEM and AFM. The chemical elements were analyzed by SEM-EDS, XPS and the depth of chemical elements was measured by depth profiles.

The effect of NaDDTC comes from Chemisorption between Copper and Sulfur of NaDDTC. As a result, test results showed that sulfur is helpful to protect a corrosion of seawater line.

Key Words : Corrosion Inhibitor(부식억제제), Chemisorption(화학적 흡착), Organic Compound(유기화합물)

### 1. 서론

해수 배관에 사용되는 CuNi 90/10소재(C7060)는 다른 구리합금 소재에 비해 해수에 대한 부식 저항성이 높은 것으로 알려져 있다. 이는 염화니켈이 구리의 환원과 염화구리의 생성을 방해하기 때문이다. 하지만

염화이온의 연속적인 구리의 환원작용인  $CuCl_2$  생성을 원천적으로 차단할 수 없어 추가적인 방식 처리가 요구된다.

질소와 황 그리고 산소 원자 등을 포함한 유기 방식제에 의한 표면 처리는 추가 방식 처리로 가장 잘 알려진 방법이다. 이 유기 방식제중 하나인 Sodium Diethyldithio-Carbamate(이하 NaDDTC)는 상온에서 분말 상태의 결정 고상으로 존재하며 친수성에 친환경적이라 구리 합금을 위한 새로운 부식 방지제로 주목

\* Corresponding author, E-mail: jgb6804@dtq.re.kr

Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

을 받고 있다<sup>[1]</sup>.

NaDDTC의 최초사용<sup>[2]</sup>은 1950년 Sedivec와 Vasak에 의해 폐기물의 중금속 침전을 위해 사용되었으며, 그 이후 청동유물의 부식을 방지하기 위해 사용하기도 했다. 이는 NaDDTC의 S나 N원자를 통해 Cu가 흡착된다<sup>[3,4]</sup>는 것에 기인하고 있다.

CuNi합금에 대한 NaDDTC의 적용성에 관한 부식억제 연구는 2011년 선행 연구결과<sup>[5]</sup>에 의해 최적농도는 100 mg/L(0.1 %)이며, 최적 침지시간은 36시간(20 °C)임을 알아내었다.

따라서, 본 연구에서는 상기 선행연구에서 하지못했던 표면흡착층의 두께와 결합구조의 분석을 위해 Depth Profile분석과 X-Ray 광전자 분광 분석기((X-ray Photoelectron Spectroscopy, 이하 XPS)를 사용하여 표면 흡착층의 정량적 분석을 실시하였다.

NaDDTC농도는 선행 연구결과와 동일한 100 mg/L(0.1 %)를 유지하고, 침지시간은 43시간으로 처리하여 NaDDTC 수용액에 침지 처리된 CuNi합금소재((test group: 시험군)와 침지 처리되지 않은 원재료(control group: 대조군)를 비교 분석하였다. 이를 위해 먼저 모재의 화학 성분을 분석하였고, 이후 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)과 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope, 이하 AFM)을 이용하여 표면 구조 및 거칠기를 정량적 형상(topography)으로 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편제작

시료는 CuNi합금 (Cu:90 % Ni:10 %) 소재의 파이프(내경 50 mm)로 길이 20 cm로 잘라 시험군 1개와 대조군 1개를 각각 준비하였다. 각각의 파이프는 다시 반으로 절단하여 표면 분석용 시료와 염수분무시험용 시료로 구분하였다.

각 시료는 각종 오염제거와 녹 및 산화 피막을 제거하고 균일한 표면을 확보할 수 있도록 유기산인 구연산 ( $15 \pm 5$  %) 수용액 [온도 ( $60 \pm 5$  °C)]에 1시간 담근 후 정제수로 세척후, 2 % 구연산 (pH 3)과 암모니아 수용액 (pH 8 ~ 9)을 차례로 거치면서 중화되었다. 여기서 시험군 시료는 0.1 % NaDDTC 수용액(온도 40 °C)에 43 시간 침지시킨 후 질소 가스를 이용하여 건조시켰으며, 대조군은 표면세척만 실시하였다.

Fig. 1은 NaDDTC에 침지한 시험군과 표면세척후 NaDDTC에 침지하지 않은 대조군 시료를 각각 보여준다. 시험군의 경우 대조군과 달리 침지에 의해 표면은 흑갈색을 나타내었다.

### 2.2 시험준비

FE-SEM과 AFM 그리고 XPS 분석을 위해서 시험군과 대조군 시료를 가로 2 cm 세로 2 cm 크기로 절단하였다. 먼저 시료가 CuNi합금(C7060) 성분 규격에 부합하는지를 확인하기 위하여 대조군 시료를 이용하여 모재의 화학 성분 분석을 실시하였다.

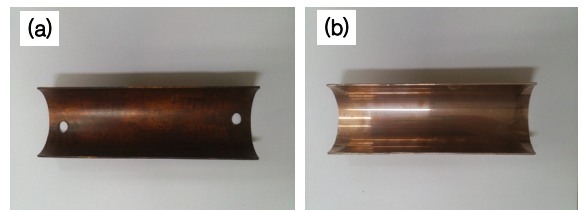


Fig. 1. test group (a) and control group (b) of CuNi 90/10 (C6070) alloy

화학 성분 분석은 구리 제품 및 구리합금 분석방법 총칙(KS D 1651 : 2008)과 글로우 방전 분광 분석기를 이용한 화학 성분 분석법(ISO 11505 : 2012)에 따라 이루어졌다.

표면정량형상관찰(topography)은 AFM을 이용하여 가로 70  $\mu\text{m}$   $\times$  세로 70  $\mu\text{m}$  영역에서의 X-Y축 2차원 이미지와 Z축 스캔을 이용한 3차원 이미지를 얻었다. 대조군과 시험군 시료로부터 표면 조도값(Ra,Rq)과 표면 고도의 분포도를 얻었다.

표면 흡착층의 정량분석은 XPS를 이용하여 표면 5 nm 깊이에서의 화학성분을 정성적으로 분석하여 나타난 성분의 Peak의 넓이와 Intensity값을 이용하여 농도값을 Atomic %로 환산하였다. 그 다음 표면 5 nm 깊이에서 존재하는 주요 성분들의 한하여 Detailed Scan을 실시하였다. 이를 통해 얻어지는 원소들의 Photoelectron 결합 에너지를 분석하여 표면 흡착층과 관련된 원소들이 어떤 화학적인 조성으로 결합되어 있는지를 파악하였다. 마지막으로 흡착층의 두께를 측정하기 위하여 깊이에 따른 주요 성분들의 농도를 나타내는 Depth Profile을 얻었다<sup>[6]</sup>.

각 시험은 정밀도를 확인하기 위하여 대조군과 시험군 시료를 각각 3 개씩 준비하였고 3 회 반복시험하

었다.

염수분무시험을 통한 내식성시험은 따로 준비한 파이프 반쪽 전부를 사용하였다. 대조군과 시험군 시료는 규정된 분사 장치를 통해 염수(50g/L, pH 6.5 ~ 7.2)에 24 시간동안 노출시켰다.

시험이 완료된 시료는 증류수를 이용하여 표면에 남아 있는 염수를 충분히 제거하였고 상온에서 자연 건조하였다. 건조된 시료들은 표면을 최대한 보존하는 방법으로 가로 2 cm 세로 2 cm 크기로 절단하였고 FE-SEM과 EDS를 이용하여 표면부식 생성물을 관찰하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 모재성분 분석

구리제품 및 구리합금 분석방법 총칙(KS D 1651)에 따라 Cu, Fe, Pb, Mn, Ni이 정량되었고, 글로우 방전 분광분석기를 이용한 화학 성분 분석법(ISO 11505)에 따라 Zn이 정량되었다. Table 1은 C7060 소재에 대한 JIS H 3300 화학성분 규격과 실제 정량값을 보여준다. 이는 시료 모재가 C7060 화학 성분 규격에 잘 부합됨을 나타낸다.

Table 1. Chemical composition of C7060(wt %)

component	Cu	Ni	Fe	Mn	Zn	Pb	S
content	88.1	9.58	1.46	0.62	0.01	0.007	0.003

#### 3.2 표면 정성관찰

FE-SEM을 이용하여 표면 형상을 정성적으로 관찰하였다. Fig. 2는 대조군과 시험군 표면의 2000배, 5000배, 10000배 확대 사진을 나타낸다. 대조군의 표면은 연마 작업으로 인해 일정한 방향으로 스크래치가 나타났지만 상당히 균일한 구조를 나타냈다. 10000배 이미지에서 약간의 입자들이 나타났지만 분포가 불균일하고 영역이 작아 무시할만하다. 시험군의 표면은 대조군의 표면과 확연한 차이를 나타냈다. 연마 작업으로 일정한 방향으로 생기는 스크래치가 일부 조대한 스크래치를 제외하고 사라졌고 작은 언덕 형상의 새로운 구조물들이 나타났다.

좀 더 확대된 이미지를 통해 밀도가 매우 높은 새로운 형상 주위로 크기와 모양이 다른 섬(Island)모양의

형상들이 뺏뺏하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 NaDDTC 코팅이 표면 구조를 물리적으로 크게 바꾸어 결과적으로 불균일한 형상으로 만든다는 것을 보여준다. 또한 코팅층은 균일한 층상으로 성장하는 것이 아니라, 표면 스크래치 방향을 따라 작은 코팅 핵들이 성장하여 섬 형상으로 나타나고 섬 형상들이 다시 작은 언덕 형상으로 성장하는 표면 양상을 나타내었다.

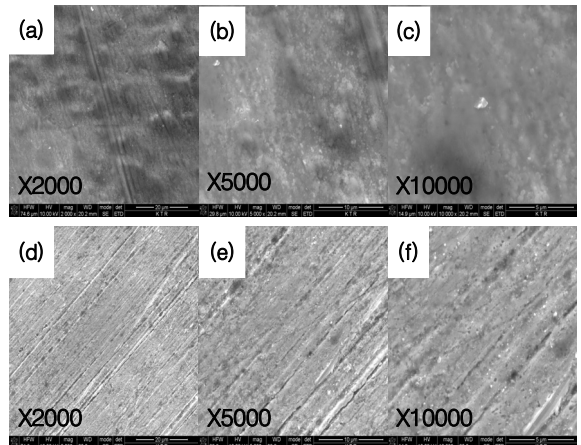


Fig. 2. FE-SEM images of test group(a ~ c) and control group (d ~ f)

#### 3.3 표면정량 관찰

AFM을 이용하여 표면 형상을 정량적으로 관찰하였다. Table 2와 Fig. 3에 시험군(a)와 대조군(b) 시료에 대한 표면거칠기와 AFM 스캔 이미지를 나타내었다.

Table 2. Relative surface roughness of test group and control group

component	maximum	minimum	devia.(Ra)
test group	4548 nm	2296 nm	733 nm
control group	1853 nm	337 nm	92 nm

표면 조도를 측정함에 있어 가장 중요시 되는 값인 표면 높이 편차값( $R_a$ )이 대조군은 92 nm로 나타났고 시험군은 733 nm로 나타났다. 이는 NaDDTC코팅이 표면 구조를 8 배 거칠게 바꾼다는 것을 의미한다. 대조군과 시험군의 3차원 스캔 이미지를 보면 대조군의 경우 일부를 제외하고 일자 모양의 균일한 패턴을 보이고 있음을 알 수 있다. 하지만 시험군의 경우 불균

일한 언덕과 계곡형상이 뚜렷하다. 이는 표면 정성 형상 관찰에서도 언급한 것처럼 NaDDTC코팅층의 성장은 표면거칠기에 따라 편차값의 차이가 달라지며 이 편차값을 더 크게 바꾸는 것으로 판단된다.

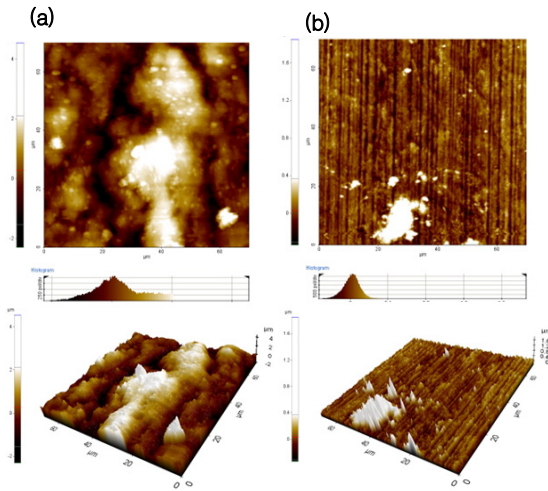


Fig. 3. AFM images according to 2 & 3 dimension scan of (a) test group and (b) ontrl group

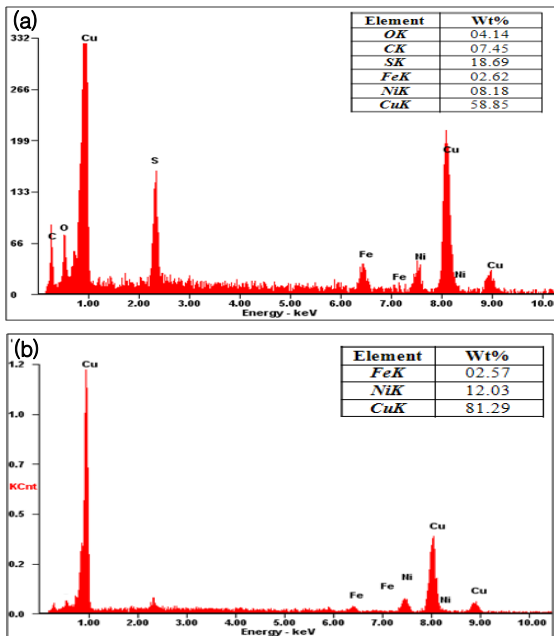


Fig. 4. SEM micrographs and EDS spectrum of surface layer of CuNi alloy(C6070) (a) test group (b) contro l group

Fig. 4는 육안으로 확인한 흑갈색의 표면피막층에 대해 EDS로 확인한 결과를 나타내었다. 시험군(a)와 비교해보면 대조군(b)에는 Cu, Ni 그리고 Fe의 결정피크만 보였으나, 시험군(a)에는 Cu, Ni, Fe외에 S, O, C의 성분이 나타났다. 특히, 유기물 원소 S의 피크가 크게 관찰되었다. 이는 DDC-음이온이 S원자를통해 Cu원자와 결합한 CuS로 Cu-Complex를 형성하는 것으로 사료된다.

### 3.4 표면 흡착층의 분석

#### 3.4.1 정량 및 정성분석

표면 흡착층에 대한 정량 분석을 위해 XPS를 이용하여 대조군과 시험군에서 각각 3 회 반복시험을 실시하였다.

Fig. 5는 대조군과 시험군의 표면 피막 5 nm 깊이 (이하 극표면)에서 존재하는 모든 성분들을 파악하기 위하여 전 결합에너지 구간을 스캐닝하였다.

대조군의 경우 285 eV에서 탄소(C1s), 532 eV에서 산소(O1s), 855 eV ~ 856 eV에서 니켈(Ni2p<sub>3</sub>) 그리고 933 eV에서 구리(Cu2p<sub>3</sub>)성분이 검출되었다.

시험군의 경우 162 eV ~ 163 eV에서 황(S2p), 285 eV에서 탄소(C1s), 532 eV에서 산소 (O1s), 853 eV ~ 856 eV에서 니켈(Ni2p<sub>3</sub>) 그리고 933 eV에서 구리(Cu2p<sub>3</sub>) 성분이 검출되었다.

원자 개수(concentration)와 검출신호강도(intensity)는 정비례하는 원리를 이용하여 각 검출 원소의 Peak 넓이와 상수인 원자민감계수(atomic sensitivity factor)를 구한 후 원소들의 상대적인 농도를 산출하였다.

Table 3. Relative concentration of test group and control group at 5 nm depth(wt %)

component	C	O	Cu	Ni	S
control group	70.7±1.2	20.1±1.6	2.18±0.63	0.71±0.05	검출안됨
test group	63.9±1.5	13.8±3.3	1.93±0.38	0.13±0.04	9.60±3.19

Table 3은 대조군과 시험군의 극표면에서 검출된 원소들의 상대적인 농도를 나타낸다. 결과값의 정밀도를 표현하기 위해 3회 반복 시험에 따른 표준 편차값을 표기하였다. 대조군과 시험군의 극표면은 주로 탄소와 산소 그리고 질소로 구성되었다. 이는 정량 깊이가 대기와의 접촉에 따른 물질 교환이 활발한 영역이기 때문이다.

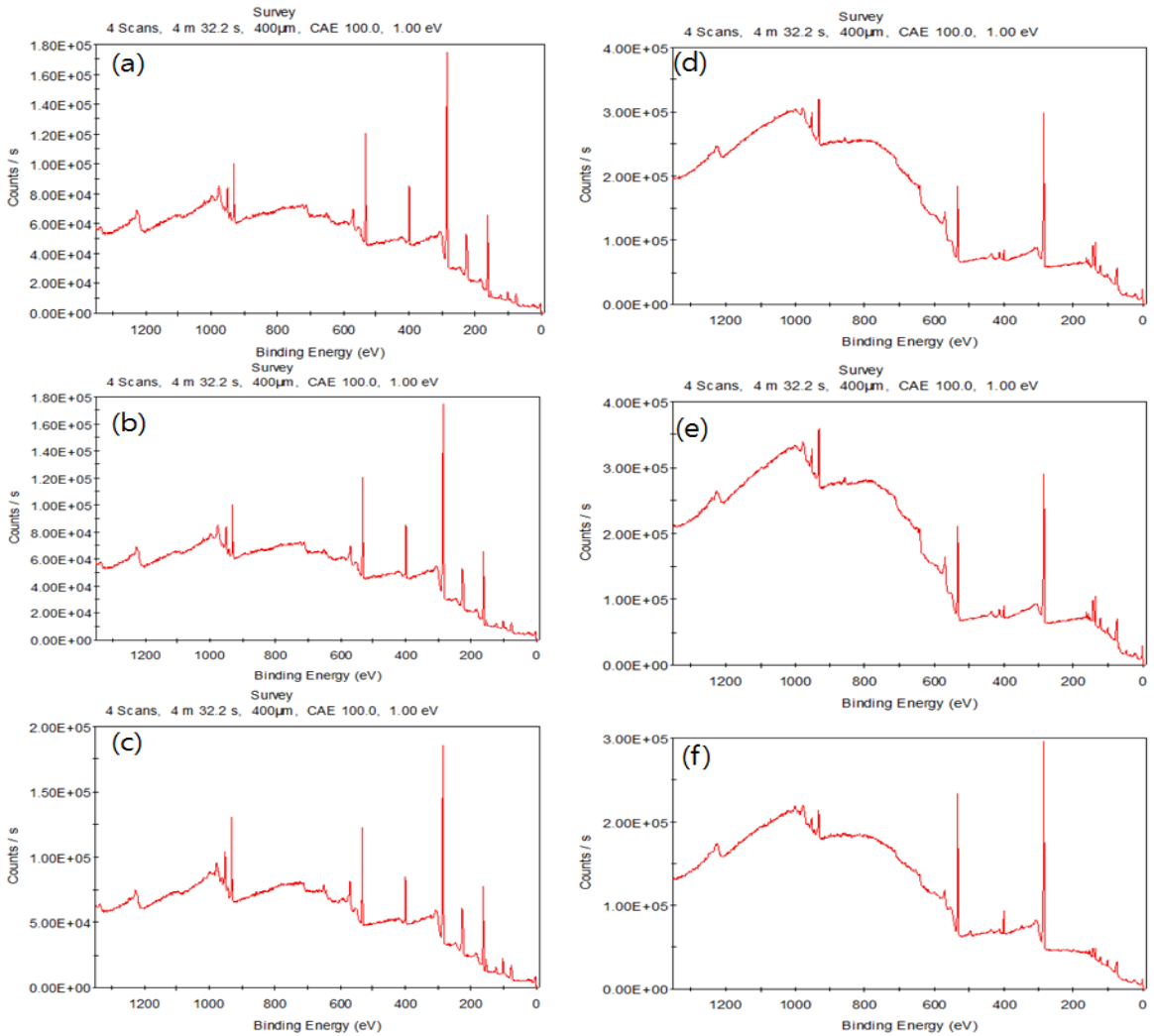


Fig. 5. XPS survey spectrum of test group (a ~ c) and control group (d ~ f) at 5 nm depth

대기에 노출되는 대부분의 시료들은 1 nm ~ 2 nm 두께의 산화물층(Cu<sub>2</sub>O, CuO)이 생기는 것으로 알려져 있다. 시험군의 경우 산소의 농도가 대조군 보다 낮았고 질소와 황의 농도가 대조군보다 높았다. 금속의 경우 산소가 부식을 야기하므로 극표면에서의 산소 확산의 확인은 방식 검증에 있어서 중요하다. 이런 관점에서 볼 때 시험군의 NaDDTC 코팅은 표면으로의 산소 확산을 어느 정도 감소시킨다고 볼 수 있다. 시험군에서 황의 농도가 대조군 보다 높은 이유는 NaDDTC (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>Na)가 두개의 황 원자가 포함된 화합물<sup>[7]</sup>이기 때문이다.

극표면에서 모재의 주요 성분인 구리와 니켈의 농도는 대조군과 시험군 모두에서 유사하였다.

#### 3.4.2 결합구조의 확인

정량된 성분들의 화학적인 결합 상태를 확인하기 위해 에너지 구간별 시간에 따른 정밀 스캔(Detailed Scan)을 실시하였다.

Fig. 6은 염수분무시험전 대조군과 시험군의 정밀 스캔 스펙트럼 결과이다. (a) C1s Peak의 경우 대조군이 284.5 eV, 시험군이 285 eV로 유사한 값이 나타났는데, 이는 대기와의 접촉에 의해 자발적으로 발생하는 탄소

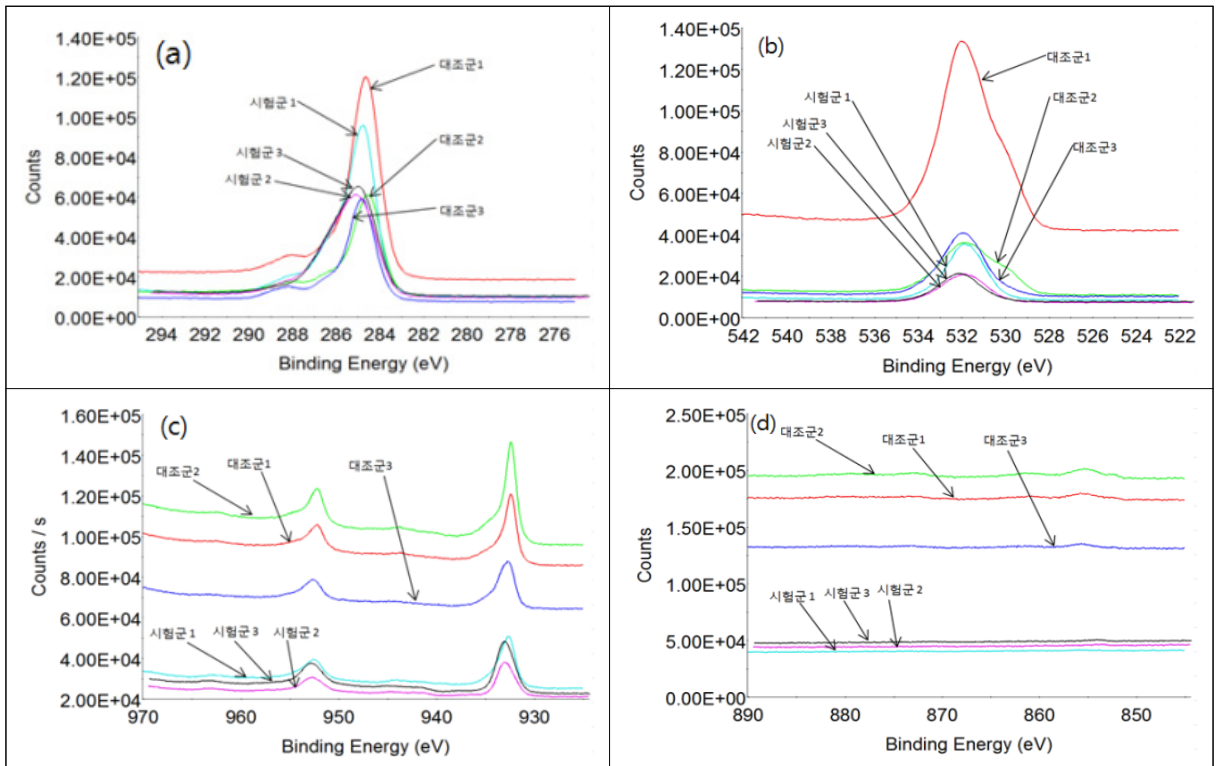


Fig. 6. XPS spectrum of test group and control group (a) C1s Peak, (b) O1s Peak, (c) Cu2p Peak, (d) Ni2p Peak

결합에너지인 284.8 eV임을 고려할 때 대기 접촉에 의한 C-C 결합으로 여겨진다.

시험군과 달리 대조군의 경우 288 eV에서 위성 Peak이 관찰되는데 이는 탄소와 산소의 O-C = O 결합이 관찰되는 위치이다. 이를 통해 볼 때 극표면에서 대조군이 시험군보다 산소 결합이 우세함을 알 수 있다. (b) O1s Peak의 경우 대조군과 시험군 모두 532 eV에서 관찰되었다. 이는 C-O 결합이 관찰되는 에너지 영역과 일치하므로 대조군과 시험군의 극표면에서 산소는 주로 C-O 결합을 하고 있는 것으로 여겨진다.

(c) Cu2p Peak의 경우 대조군과 시험군 모두 932.5 eV에서 1차 Peak 그리고 952 eV에서 2차 Peak이 관찰되었다. 이는 Cu Metal 혹은 Cu Oxide결합에서 관찰되는 전형적인 Spin-Orbit Coupling이다. 구리의 경우 Cu Metal과 Cu<sub>2</sub>O 결합 구조가 932.5 eV에서 동일하게 관찰되어 결합 구조를 구분하기가 어렵다. 다만 CuO 결합의 경우 933.8 eV에서 1차 Peak이 관찰되고 943 eV에서 강한 위성 Peak이 관찰되므로 쉽게 구분이 가

능하다. 대조군과 시험군의 극표면에서 산소가 Metal Oxide 결합이 아닌 탄소와의 결합으로 관찰되므로 두 종류의 극표면에서 구리는 Cu Metal 혹은 다른 원소와의 결합 형태로 존재 하는 것으로 여겨진다.

(d) Ni2p Peak의 경우 대조군이 855 eV~856 eV 시험군이 853 eV~856 eV에서 관찰되었다. 하지만 두 종류 모두 Peak Intensity가 낮아 극표면에서 결합 구조를 구분하기가 어렵다.

### 3.4.3 Depth Profile 분석

정량된 주요 원소들이 깊이에 따라 어떻게 화학조성을 달리하는지 깊이에 따른 축적된 스펙트럼을 확인하였다.

Fig. 7(a)는 시험군에서 깊이에 따른 주요 원소들의 스펙트럼 결과이다. 탄소의 경우 극표면에서 285 eV의 결합 에너지를 가졌으나 깊이가 증가할수록 284 eV로 변화하였다. 이는 극표면에서 C-C결합을 한 후 NaDDTC 코팅층을 거치면서 탄소가 수소, 질소, 황과 다양한 결합을 이루면서 동반되는 변화로 여겨진다.

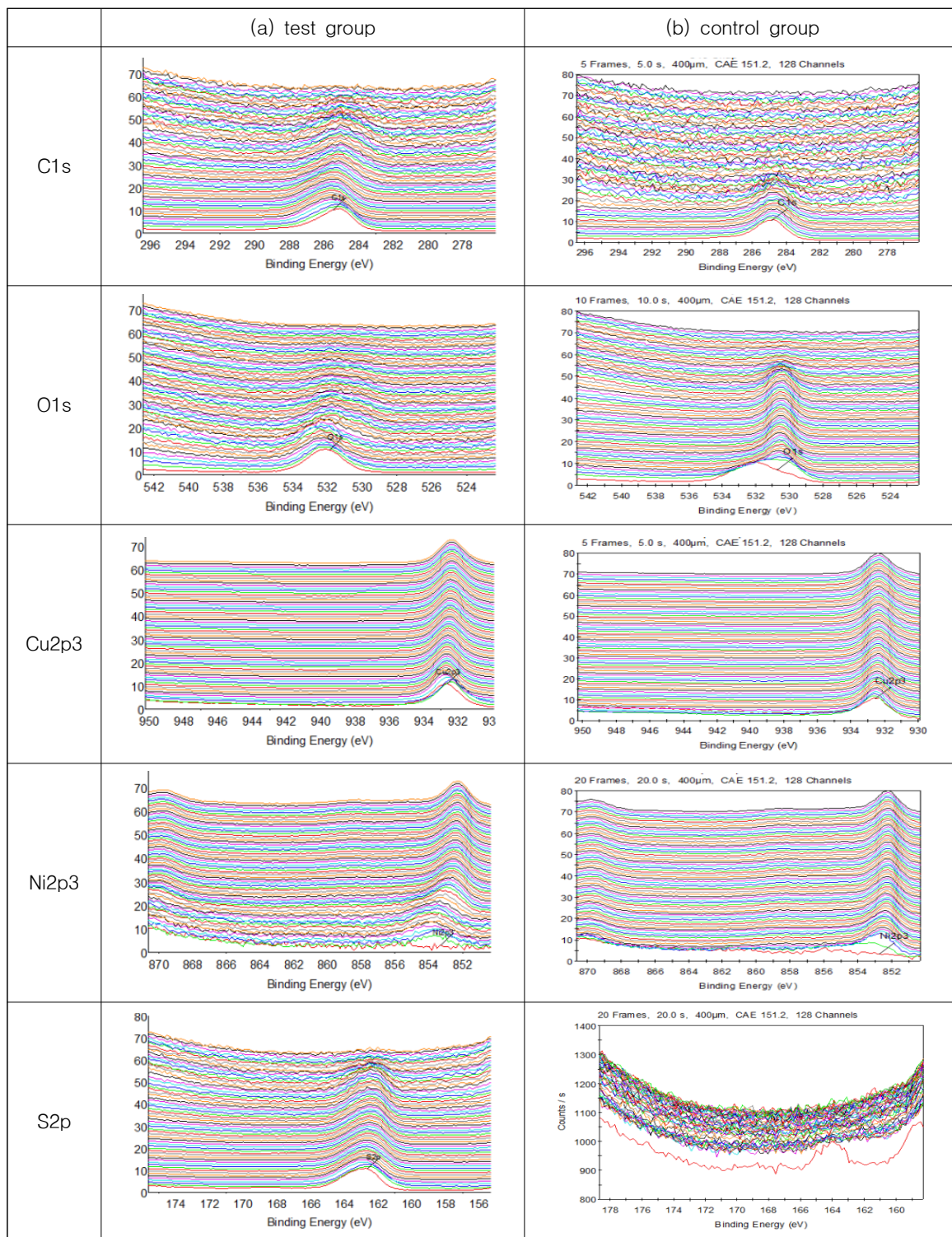


Fig. 7. XPS spectrum of major elements (a) test group and (b) control group

산소의 경우 깊이가 증가할수록 Intensity가 급격히 감소하여 어느 정도 깊이에서는 Peak이 관찰되지 않았다. 이는 극표면에서 C-O결합을 이룬후 Metal Oxide나 다른 결합으로 변화하지 않고 곧 결합이 소멸됨을 의미한다.

구리의 경우 특이할 만한 스펙트럼 변화는 관찰되지 않았지만 깊이가 증가함에 따라 스펙트럼에 큰 변화 없이 농도만 증가하였다. 니켈의 경우 극표면에서부터 일정 깊이까지 매우 낮은 농도를 유지하다 서서히 농도가 증가하였다. 농도가 증가하여 Peak이 관찰되는 위치가 모재의 Ni metal Peak 위치이므로 모재 이전의 NaDDTC 코팅층에서 니켈의 역할은 미미하다고 볼 수 있다.

황의 경우 시험군에서만 관찰되었고 NaDDTC코팅층에 화학적으로 흡착되어 물성에 중요한 영향을 미칠 수 있음은 V. Mangalam and P. R. Khangaonkar가 언급한 바와 일치한다. 결합에너지 162 eV ~ 163 eV에서 관찰되는 황은 깊이가 증가함에 따라 결합에너지 변화가 없었고 Intensity는 서서히 감소하여 어느 깊이 이상에서는 Peak이 더 이상 관찰되지 않았다.

고상의 Copper sulfide(CuS)를 대상으로 Photoelectron line을 스캔한 결과 162.4 eV의 결합에너지에서 S2p Peak가 관찰되는데<sup>8)</sup>. 시험군에서 162 eV ~ 163 eV 결합에너지 영역에서 임의의 깊이까지 관찰되는 S2p Peak은 CuS의 결합 구조를 가진 것으로 여겨진다. 이는 NaDDTC의 주요 성분중 하나인 황이 모재의 주요 성분인 구리와 화학적으로 결합되어 표면에 견고한 화학적 흡착층(Chemisorption layer)을 형성하는데 기여함을 의미한다.

CuNi합금은 염수에 침지되었을 때 자연산화피막인 Cu<sub>2</sub>O가 염소(Cl)에 의해 파괴되고 궁극적으로 구리가 염화구리의 형태로 용출되어 부식이 촉진되는 것으로 알려져 있다<sup>9)</sup>. 이 점을 고려하면 CuS에 의한 화학적 흡착층은 염소의 반응을 원천적으로 차단한다는 측면에서 훌륭한 방식막이 될 수 있다.

Fig. 7(b)는 대조군의 깊이에 따른 주요 원소들의 스펙트럼 결과이다. 탄소의 경우 특이할 만한 스펙트럼 변화는 관찰되지 않았지만 Peak Intensity는 깊이에 따라 감소하여 Peak가 더 이상 관찰되지 않았다.

산소의 경우 깊이에 따른 스펙트럼 변화가 컸다. 극표면에서 532 eV에 관찰되던 Peak이 깊이가 증가에 따라 530 eV로 변화하였다. 이는 Metal Oxide 상태의 산소가 530 eV에서 관찰된다는 사실을 고려할 때 극표면

에서 C-O 결합이 깊이가 증가에 따라 Cu<sub>x</sub>O 결합으로 전환되는 것으로 사료된다.

구리의 경우 시험군과 마찬가지로 깊이에 따라 농도만 증가했다. 니켈의 경우 극표면에서는 결합 구조를 구분할 수 없을 정도로 Peak Intensity가 낮았지만 깊이가 증가할 수록 Intensity가 증가하면서 853.7 eV에서 NiO 결합이 관찰되었고 852.6 eV에서 Ni metal Peak이 관찰되었다. 이는 극표면에서 니켈이 극미량으로 존재하여 물성에 거의 영향을 미치지 않지만 깊이가 증가함에 따라 NiO 결합을 형성하고 구리와 함께 금속산화필름(Metal Oxide Film)을 형성하는데 기여함을 의미한다. 황의 경우 초기 Survey Scan에서 특정한 Peak이 관찰되지 않은 것처럼 깊이에 관계없이 관찰되지 않았다.

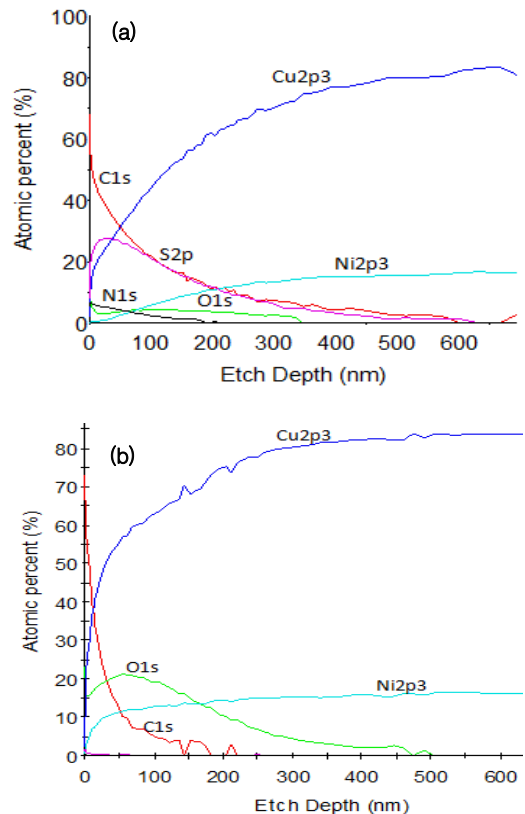


Fig. 8. Depth profile of major elements (a) test group and (b) control group

Fig. 8은 대조군과 시험군에서 주요 성분들의 Depth Profile로 깊이에 따른 주요 성분들의 농도변화를 나타냈다. 흡착층의 두께는 Depth Profile에서 모재의 주요



금속 원소의 농도가 평탄화(Plateau)되는 순간의 깊이라고 정의 내릴 수 있다. 이는 흡착층을 구성하는 주요 원소의 확산 깊이와 거의 일치하므로 대조군은 산소의 확산 깊이, 시험군은 황의 확산 깊이를 흡착층의 최종두께로 판단하였다.

대조군의 경우, 산소 확산깊이가 대략 500 nm 수준이었으나, 시험군의 경우 황의 확산 깊이가 측정부위에 따라 차이는 있으나 최소 400 nm에서 최대 600 nm 수준까지 보였다.

산소의 확산깊이는 동일한 제조과정으로 생산된 파이프 소재로 대조군과 시험군이 유사하다고 판단되나, 시험군은 NaDDTC처리(40 °C, 43시간)에 의해 황이 표면층에 흡착하여 확산함에 따라 상대적으로 산소층의 확산깊이는 작게 나타난 것으로 사료된다. 또한, 황의 확산 깊이의 측정부위 차이는 시험군의 표면거칠기에 따른 불균일한 표면 구조를 갖는데서 기인한다고 판단된다.

### 3.5 염수 분무 시험

대조군과 시험군에 대해 염수(50 g/L, pH 6.5 ~ 7.2)에 24 시간동안 염수 분무 시험(KS D 9502 : 2009)을 실시하였다. 일반적으로 평가는 시료에 발생한 pitting 부식의 밀도를 번호로 산정하는 레이팅법과 시험 전후 질량 변화를 측정하는 질량법이 대표적으로 사용되지만 CuNi합금의 24시간 염수 분무에 따른 질량변화는 미미하기에 부식정도를 고려하여 현미경 판정법인 FE-SEM과 EDS를 선택하였다.

Fig. 9는 24 시간 염수 분무 후 관찰된 시험군(a)와 대조군(b)의 전자현미경 표면 사진과 주요 생성물에 대한 EDS 스펙트럼 결과이다.

부식 생성물로 의심되는 부분에 대한 EDS 스펙트럼 결과 시험군인 Fig. 9(c)에서는 NaDDTC 코팅층의 주요 성분인 탄소(C)와 황(S) 그리고 모재의 주요 성분인 구리(Cu)만 나타났다. 이는 24 시간 염수 분무 후에도 NaDDTC 코팅이 훌륭한 방지막으로 유지되고 있으며 염수에 의한 구리 산화물 생성을 차단하고 있음을 의미한다.

대조군의 경우 염수분무후 EDS 스펙트럼 확인 결과 Fig. 9(d)에서는 표면을 덮을 정도의 많은 알갱이 형상들이 나타났다. 이는 구리(Cu)와 산소(O)로 구성된 산화물로 표면에 자연적으로 형성되는 얇은  $Cu_2O$ 로 염수분무 시험간에 대기중에 노출되어 산화된 것으로 여겨진다.

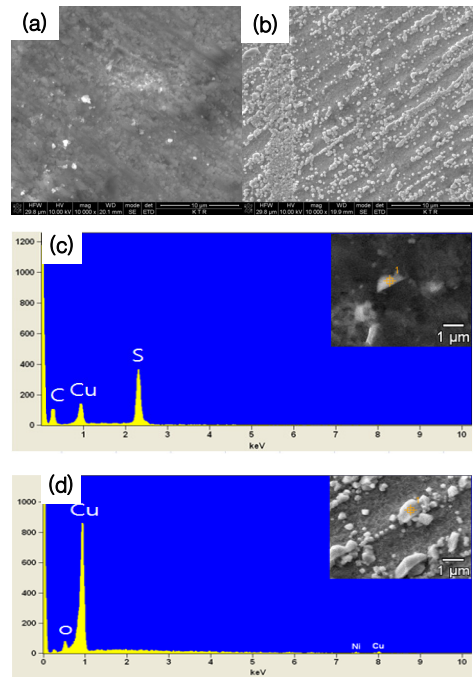


Fig. 9. EDS spectrum and surface image of FE-SEM after salt spray test. test group(a,c) and control group(b,d)

## 4. 고찰

구리와 니켈의 합금인 CuNi 90/10 파이프의 내부 부식억제를 위해 0.1 % NaDDTC 수용액에 43 시간침치시켜 FE-SEM과 AFM 및 XPS장비를 통해 정량적으로 분석한 결과, NaDDTC 흡착층이 표면 구조를 물리적으로 크게 바꾸어 결과적으로 불균일한 형상으로 변화시키는 것이 확인되었다.

이 표면층은 NaDDTC의 음이온이 황원자를 통해 모재의  $Cu^{2+}$ 이온에 우선적으로 흡착되어 Cu-complex를 형성하는 것을 확인하였다.

또한 흡착층은 균일한 층상으로 성장하는 것이 아니라 작은 코팅 핵들이 성장하여 섬 형상으로 자라나고 섬 형상들이 다시 작은 언덕 형상으로 성장하는 방식으로 흡착층이 형성되는 것으로 사료된다.

표면에서의 Depth Profile분석을 통해 시험군에서만 검출된 황은 CuS 결합을 유지하면서 400 ~ 600 nm까지 존재하였는데, 이는 NaDDTC의 주요 성분인 황이 모재의 주요 성분인 Cu와 화학적으로 결합하여 견고

한 흡착층을 형성하는 것으로 판단된다. 여기서, 대조군에서의 산소의 확산깊이가 시험군에 비해 깊은 것은 NaDDTC처리시 황의 확산에 따른 산소의 상호확산으로 이해는 되나 향후 후속연구를 통해 검토해볼 필요가 있겠다.

또한, 이 흡착된 NaDDTC코팅층은 염수 분위기에서 구리와 염소의 반응을 원천적으로 차단하여 구리의 부식을 억제하는 역할을 하는 것으로 사료된다.

## 5. 결론

CuNi합금소재에 0.1 % NaDDTC 수용액에 침지시킨 시험군과 침지하지 않은 대조군을 정량적으로 분석한 결과, 대조군은  $Cu_2O$ 의 자연산화층 피막을 형성한 반면 시험군은 CuS의 표면흡착층을 생성하였다.

또한, Depth Profile기법을 통해 시험군 황의 확산 깊이를 분석한 결과 NaDDTC방식막 두께가 400 nm ~ 600 nm 수준임을 확인했다. 이는 시험군의 표면거칠기에 따라 흡착층의 두께가 달라짐에 따라 균일한 표면 거칠기를 유지해야함을 확인하였다.

이상의 결과로 황을 포함한 NaDDTC유기화합물이 Cu이온에 우선적으로 흡착되어 Cu-complex를 형성함을 정량적으로 분석하였다.

향후, 운용 함정의 실효성 평가를 위해서는 내구성 시험이나 실선 함정의 운용성시험을 통해 판단해야 할 것으로 사료된다.

## 후 기

본 연구는 국방기술품질원과 한국화학융합시험연구원의 기술용역시험결과임을 밝힙니다.

## References

- [1] Q. Q. Liao et al, "Inhibition of Copper Corrosion in Sodium Chloride Solution by the Self-Assembled Monolayer of Sodium Diethyldithiocarbamate," Corros. Sci, 2011.
- [2] Walter S. Selig and Gerald L. Roberts, "A New Look at Sodium Diethyldithio Carbamate in Potentiometric Titrimetry," J. Microchem. Vol. 34, p. 141, 1986.
- [3] L. J. Aljinović, S. Gudić and M. Šmith, "Inhibition of CuNi10Fe Corrosion in Seawater by Sodium Diethylthio-Carbamate: an Electrochemical and Analytical Study," J. Appl. Electrochem. Vol. 30, 8, pp. 973-979, 2000.
- [4] V. Mangalam and P. R. Khangaonkar, "Zeta-Potential and Adsorption Studies of the Chalcopyrite Sodium-Diethyldithiocarbamate System," J. Mineral Processing, Vol. 15, pp. 269-280, 1985.
- [5] Gilbong Jung, "Studies on Corrosion Inhibition of 90Cu10NiFe Alloy by Eco-Friendly Organic Compound; NaDDC," Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology, Vol. 14, 6, pp. 1018-1025, 2011.
- [6] ASTM E 1127-08 Standard Guide for Depth Profiling in Auger Electron Spectroscopy.
- [7] Q. Q. Liao et al, "Inhibition of Copper Corrosion in Sodium Chloride Solution by the Self-Assembled Monolayer of Sodium Diethyldithiocarbamate," Corros. Sci, 2011.
- [8] Scheer R. et al., J.Vac. Sci. Technol. A12, 56, 1994.
- [9] J. Mathiyarasu et al., Portugaliae Electrochimica Acta. 17, 45-56, 1999.