

전기화학적 부동태화에 의한 동관의 내식성 개선 연구

민 성 기[†] · 김 경 태 · 황 운 석

인하대학교 신소재공학부, 인천시 남구 용현동 253
(2011년 7월 26일 접수, 2011년 8월 26일 수정, 2011년 8월 26일 채택)

Improvement of Corrosion Resistance for Copper Tube by Electrochemical Passivation

Sung-Ki Min[†], Kyung-Tae Kim, and Woon-Suk Hwang

School of Materials Science and Engineering, Inha University
253 Yonghyundong, Namgu, Incheon, 402-751, Korea

(Received July 26, 2011; Revised August 26, 2011; Accepted August 26, 2011)

This study was performed to improve the corrosion resistance and the stability of passive film on copper tube by potentiostatic polarization method in synthetic tap water. Formation of passive film was carried out by anodic potentiostatic polarization at various passivation potentials and passivation times in 0.1 M NaOH solution. Stability of passive film and corrosion resistance was evaluated by self-activation time, τ_0 from passive state to active state on open-circuit state in 0.1 M NaOH solution. Addition of polyphosphate in NaOH solution prolonged the self-activation time and improved the corrosion resistance, and the addition of 5 ppm polyphosphate was most effective. It was also observed that better corrosion resistance was obtained by potentiostatic polarization at 1.0 V (vs. SCE) than at any other passivation potentials. Passivated copper tube showed perfect corrosion resistance for the immersion test in synthetic tap water showing that the anodic potentiostatic polarization treatment in 0.1 M NaOH with 5 ppm polyphosphate solution would be effective in improving the corrosion resistance and preventing the blue water problem.

Keywords : copper, tube, tap water, passivation, self-activation

1. 서 론

동관은 가공성과 더불어 내식성이 우수하기 때문에 각종 설비의 냉각수관을 비롯하여 건축토목 분야에서 산업용 뿐만 아니라 가정용 수도관과 난방관으로 많이 사용되고 있다.^{1)~3)}

통상적인 담수 중에서 동관은 표면에 Cu_2O 나 염기성 탄산동($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)의 치밀한 보호피막이 형성되어 평균 부식속도가 0.005 mm/y 정도로 내식성이 매우 우수하다.^{4)~6)}

한국의 하천수는 아메리카, 유럽, 그리고 호주 등의 하천수와 비교하여 경도가 낮은 연수인 것이 잘 알려져 있다. 따라서 국외에서의 동관 부식기구가 국내의 부식메커니즘과 일치한다고는 할 수 없다.⁷⁾ 방식방법 또한 서구에서 적용하고 있는 방법을 그대로 적용하는 데에는 많은 문제점이 있다. 즉, 한국의 음용수 수질 기준에서는 Cu의 허용기준이 1 ppm이하로 되어있으며, WHO의 음용수 수질기준은 2

ppm이하이고, 미국의 USEPA에서는 1.3 ppm 이하이다. 미국에서는 급수관로로서 동관이 사용되고 있기 때문에 최종 수도관에서는 1.3 ppm 이하로 하는 것이 쉽지 않아 정수장에서 정인산염, 인산아연, 올드린산염 또는 polyphosphate를 주입하는 대책이 수행되고 있다.

또한, 미국을 비롯한 서구의 음용수는 대부분 경수이기 때문에 LSI지수가 0이상이고 탄산칼슘에 의한 치밀한 피막이 형성되기 쉬운 반면, 한국의 경우 LSI 값이 -1이하의 음수이므로 탄산염 피막의 형성이 쉽게 진행되지 않아 통수 후 상당기간은 피막형성이 지연되어 상대적으로 부식성이 높다고 할 수 있다.⁷⁾

따라서, 이와 같은 경우에 육조나 세면기의 물이 푸른색으로 보이는 등의 청수현상이 발생하기도 한다. 특히 한국이나 일본과 같이 수돗물이 연수인 지역에서는 청수현상이 사회 문제화되는 경우가 적지 않다.

그러므로, 통수 초기에 Cu 표면에 부동태피막의 형성 여부가 중요하다. 본 연구에서는 전기화학적 방법을 이용하여 Cu 표면에 부동태 피막을 형성시키고 그 내식성을 평가하였다. 즉, 용액조성, 부동태화 전위, 부동태화 처리시간

[†] Corresponding author: 886sungki@hanmail.net

등을 변수로 하여 Cu 표면에 부동태피막을 형성하였다. 그리고 이와 같이 형성된 부동태피막의 내식성을 검토하여 최적의 내식성을 갖는 부동태화 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 인공수돗물 제조

실험에 사용된 전해질은 수돗물을 모사하기 위하여 서울 지역 수돗물의 대표성분인 경도, Cl⁻농도, SO₄²⁻농도, pH를 맞추어 제조하였다. 경도는 칼슘 농도와 마그네슘 농도를 8:2비율로 하였다. 서울시의 2006년 연평균 경도, 염소이온 농도, 황산이온 농도 및 pH를 Table 1에 나타내었다. 이러한 조건의 인공수돗물 용액을 만들기 위하여 Table 2와 같은 희석용액 1L를 만들어 사용하였으며, 모든 희석용액의 제조에는 이온교환수지를 거친 순수로 제작하였다.⁸⁾

칼슘농도는 CaCO₃ 0.05 g을 첨가하여 48.9 ppm이 되도록 하였다. 마그네슘의 농도는 MgSO₄ · 7H₂O 희석 용액을 12.2 ml 첨가하여 12.2 ppm으로 하였다. 염소이온 농도를 15.4 ppm으로 조절하기 위하여, 희석한 HCl 용액을 15.4 ml 첨가하였다. 황산이온의 농도는 이미 MgSO₄ · 7H₂O 를 12.2 ml 첨가하여 11.7 ppm이 용액 안에 포함되어 있는 상태이기 때문에, 2.3 ppm에 해당하는 2.3 ml의 H₂SO₄ 희석용액을 첨가하였다.

용액의 pH를 조절하기 위하여 0.1 M HNO₃와 0.1 M NaOH를 사용하였다.

2.2 시험편 준비

시험편으로는 두께 1 mm의 순Cu판을 사용하였다. 각 시험편은 1.4 cm로 절단하여 준비하였고, 시험편과 전기적 접촉을 위하여 시험편 뒷면에 단자를 도타이트로 연결하였다. 충분한 시간이 지난 다음 에폭시수지를 사용하여 시험편의 면적만이 용액에 노출되도록 나머지 부분은 마운팅 처리하여 제작하였다. 그 후 시험편 측면에 구멍을 내어 피복된 구리선으로 연결한 뒤 RTV 고무로 구멍과 도선 사이의 틈

Table 1. Analysis results of tap water in Seoul

Hardness	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	pH
61.1 ppm	15.4 ppm	14 ppm	7.2±0.05

Table 2. Preparation method of synthetic tap water

	Concentration	Addition
HCl(35%)	1,000ppm (Cl ⁻)	2.93g/l
MgSO ₄ · 7H ₂ O(99%)	1,000ppm (Mg)	24.6g/l
	960ppm (SO ₄ ²⁻)	
H ₂ SO ₄ (95%)	1 1,000ppm (SO ₄ ²⁻)	1.07g/l

을 봉하였다.

시험편 표면은 에머리지 #600까지 연마한 후, 메틸알코올로 60s간 초음파 탈지하고, 60s간 이온교환수에서 초음파 세척 후, 이온교환수로 다시 수세하였다. 그리고 10 mm x 10 mm의 창을 낸 절연 고무테이프로 마스킹하여 노출면적을 1 cm²으로 고정하였다.

2.3 전기화학실험

기준전극으로는 포화칼로멜전극을 사용하였고, 대극으로는 백금전극을 사용하였다. 전기화학시험용 전해조는 1 L 용량의 파이렉스 전해조를 사용하였다. 전해조는 항온조에 설치하여 온도조절을 하였다. 대부분의 실험은 25±1 °C를 유지한 상태에서 수행하였다.

2.4 부동태피막의 형성 및 내식성 평가

Cu 표면에 부동태피막을 형성하기 위하여 0.1 M NaOH 수용액, 또는 여기에 polyphosphate를 일정량 첨가한 용액 중에서 정전위 부동태화처리를 하였다. 시편이 안정한 OCP에 도달할 수 있도록 300s간 침지시킨 후 정전위를 인가하였고, 이 때 측정된 전류를 시간에 대하여 적분하여 전기량을 계산하였다.

부동태피막 생성조건을 NaOH용액의 농도, 부동태화 전위, 처리 시간을 변수로하여 정전위 실험을 수행하고, 그 결과 얻어진 피막의 내식성을 비교하였다.

0.1 M NaOH 용액 중에서 회로를 개방하여, 부동태피막이 파괴 되어 활성화할 때까지의 자연전위 변화를 측정하고, 자연전위가 활성화 전위로 이행할 때까지의 시간을 자기 활성화시간 τ_0 라고하고 τ_0 값을 측정하였다. 이와 같이 수행한 일련의 과정에서 시험편의 전위변화에 대한 모식도를 Fig. 1에 정리하였다.

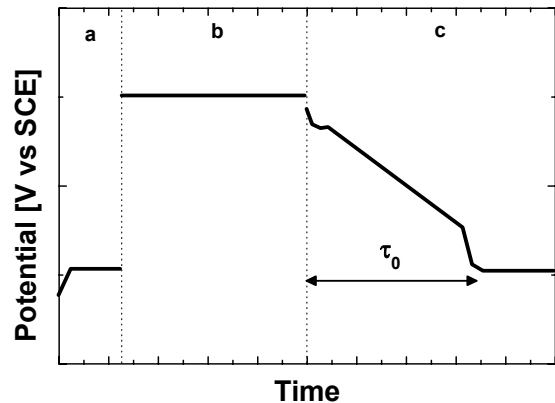


Fig. 1. Procedures for passivation and self-activation process. (a) measuring open-circuit potential (b) potentiostatic passivation process (c) self-activation process.

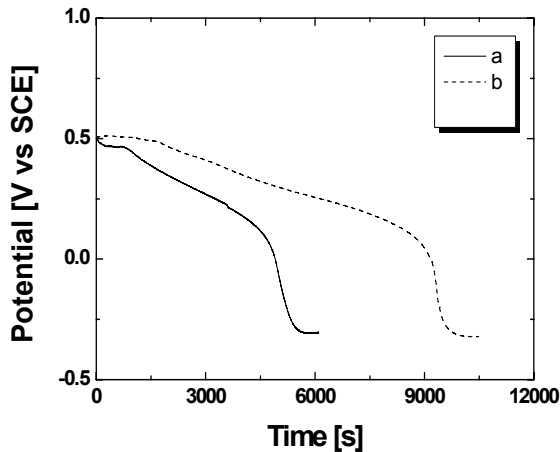


Fig. 2. Potential-time curves during self-activation process of passivated copper at 1.0V in 0.1M NaOH solution. (a) passivated in 0.1M NaOH solution (b) passivated in 0.1M NaOH +2.5ppm polyphosphate.

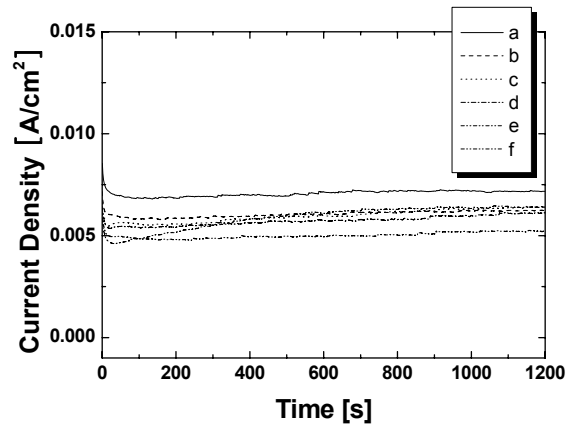


Fig. 3. Effect of polyphosphate concentration on current density for potentiostatic passivation process at 1.0V in 0.1M NaOH. (a)no addition (b)2.5ppm (c)5ppm (d)10ppm (e)15ppm (f)20ppm

3. 결과 및 고찰

3.1 부동태 Cu의 자기활성화

0.1 M NaOH 수용액에서 1.0 V에서 정전위를 유지하며 1,200s 동안 부동태화 처리한 Cu 시험재를 처리 직후 0.1 M NaOH 용액에 침지하여 시간에 따른 자연전위의 변화를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

전위의 경시변화 곡선은 시간경과에 따라 부동태 상태에서 부터 활성태로 이행하는 전형적인 자기활성화 곡선을 나타내고 있다. 즉, 침지 초기의 전위는 약 0.5 V로 부동태 전위를 나타내며, 침지 후 시간의 경과와 함께 전위는 서서히 감소하여 일정한 전위에 도달하면 급격히 감소하고 있다. 이때 전위의 급격한 감소는 부동태 상태에서 활성상태로의 이동을 나타낸다. 다시 말하면 정전위 처리에 의해 형성된 부동태 피막이 서서히 용해되어 활성태 전위에 도달하면 대부분이 제거되었음을 의미한다.

본 저자⁹⁾⁻¹²⁾는 Ti, Fe, 스테인리스강 등에서 이와 같은 자기활성화 현상을 확인하고, 부동태 상태에서부터 피막이 용해되어 활성화할 때까지의 시간을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 자기활성화시간 τ_0 로 명하여, τ_0 의 크기로서 내식성을 평가하였다. 즉, 자기활성화시간 τ_0 가 클수록 부동태금속의 피막용해 속도가 작고 내식성이 우수한 것을 나타낸다.

Fig. 1에는 0.1 M NaOH용액과 더불어 이 용액에 poly-phosphate를 2.5 ppm 첨가한 용액에서 부동태화 처리한 경우도 같이 나타내었다. polyphosphate를 첨가하지 않은 NaOH 용액에서 부동태화처리한 경우에는 자기활성화시간 τ_0 는 5,400s이었으나, polyphosphate를 첨가한 경우는 9,000s로 자기활성화시간이 증가하였다.

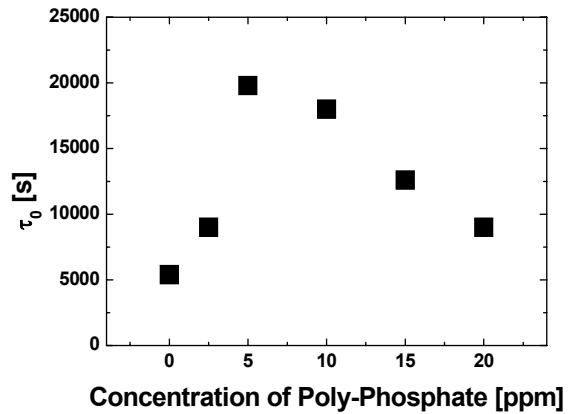


Fig. 4. Effect of polyphosphate concentration on self-activation time of passivated copper in 0.1M NaOH solution.

3.2 polyphosphate 첨가 농도에 따른 자기활성화 거동

polyphosphate를 0.1 M NaOH 용액 중에 2.5, 5, 10, 15, 20 ppm 첨가하여 1.0 V (vs. SCE)의 인가전위에서 1,200s 동안 처리하여 부동태 피막을 생성한 후, 0.1 M NaOH 용액 중에 침지하여 형성된 부동태피막의 내식성을 자기활성화 거동을 분석하여 평가하였다.

부동태피막 형성과정에서의 부동태화처리 전위에 따른 전류밀도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. polyphosphate를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 첨가한 경우에는 첨가 농도가 증가할수록 부동태화 전류밀도는 감소하였으며, 첨가하지 않은 경우와 비교하여 1 - 2 mA/cm²정도 작은 값을 나타내었다.

그리고 부동태화처리한 Cu 시험재를 0.1 M NaOH용액에 침지하여 활성화할 때까지의 자기활성화시간 τ_0 를 측정하여 이를 Fig. 4에 도시하였다. polyphosphate의 농도 2.5

ppm에서는 9,000s, 5 ppm에서는 19,800s로 자기활성화시간이 급격히 증가하여 5 ppm에서 자기활성화시간이 최대값을 나타내었으며, 그 이상인 10 ppm첨가에서는 18,000s, 20ppm에서는 9,000s로 활성화시간이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나, polyphosphate를 첨가하지 않은 조건에서 생성한 부동태 피막에 비하여 실험한 모든 농도 범위에서 자기활성화시간은 증가하여, polyphosphate의 첨가가 내식성 개선에 크게 기여하는 결과가 얻어졌다.

Edwards등¹³⁾은 Cu이온의 용출을 통한 인산염계 부식억제제의 효과에 대한 실험에서 인산염계 부식억제제를 사용한 경우, 사용하지 않은 경우보다 용출량이 1/2 정도로 감소하였다고 보고하고 있다. 윤경석¹⁴⁾은 중합인산염 방청제의 효과를 분석하여 5 ~ 10 ppm 첨가에 의해 부동태화가 촉진됨을 보고하고 있다. 또한, 박영복 등¹⁵⁾은 부식억제제로 첨가한 인산염이 Ca등의 금속양이온과 반응하여 녹물 저감에 기여하는 것으로 보고하였다.

이들 결과는 본 실험의 결과와 일치하고 있으며, 0.1 M NaOH용액에 polyphosphate를 첨가함으로써 피막 형성 과정에 인산염이 관계하여 치밀한 피막을 형성하여 부동태피막의 내식성을 증대시키고 소지Cu의 용출을 억제하는 것을 알 수 있다.

3.3 부동태화 전위에 따른 자기활성화 거동

polyphosphate를 5 ppm 첨가한 0.1 M NaOH 용액 중에 부동태화 전위를 달리하여 1,200s동안 처리한 시험편을 0.1 M NaOH 용액 중에 침지하여 자기활성화시간의 변화를 측정하였다. 부동태화 처리과정 중의 전류밀도 변화를 Fig. 5에 나타내었으며, 부동태화 처리 후의 자기활성화시간 τ_0 를 Fig. 6에 정리하였다.

인가전위 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 V (vs. SCE)에 대하여 자기활성화시간 τ_0 는 각각 300, 19,800, 10,080, 4,680s로

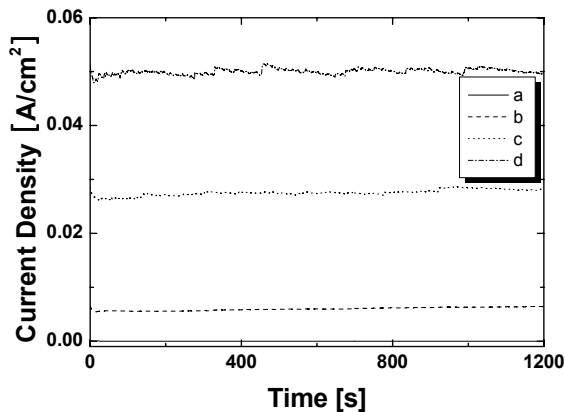


Fig. 5. Effect of passivated potential on current density for potentiostatic passivation process in 0.1M NaOH+5ppm polyphosphate solution.

나타났다. 0.5 V (vs. SCE)에서 부동태화 처리한 경우에는 자기활성화 현상을 거의 나타내지 않고 침지 후 5분만에 활성화하여 내식성이 거의 개선되지 않음을 알 수 있다. 반면에 부동태화 전위 1.0 V (vs. SCE)의 경우가 자기활성화시간이 가장 길게 나타났으며, 그 이상의 인가전위에서는 전위가 증가할수록 활성화시간은 단축되는 경향을 보였다.

3.4 부동태화 처리시간에 따른 자기활성화 거동

polyphosphate를 0.1 M NaOH 용액 중에 5 ppm 첨가하여 1.0 V (vs. SCE)의 인가전위에서 부동태화 피막처리시간을 1,200, 1,800, 2,400, 3,600s로 하여 피막을 형성한 후, 0.1 M NaOH 용액 중에 침지하여 내식성을 평가하였다. 부동태화 처리시간에 따른 자기활성화시간 τ_0 의 변화를 Fig. 7에 정리하였다.

처리시간 증가에 따라 자기활성화시간 τ_0 는 증가하였으

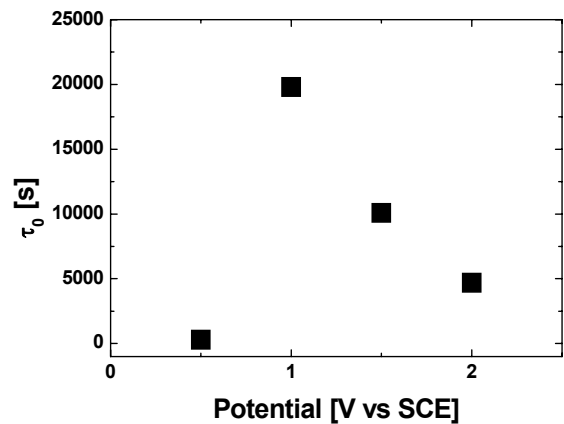


Fig. 6. Effect of passivation potential on self-activation time of passivated copper in 0.1M NaOH solution.

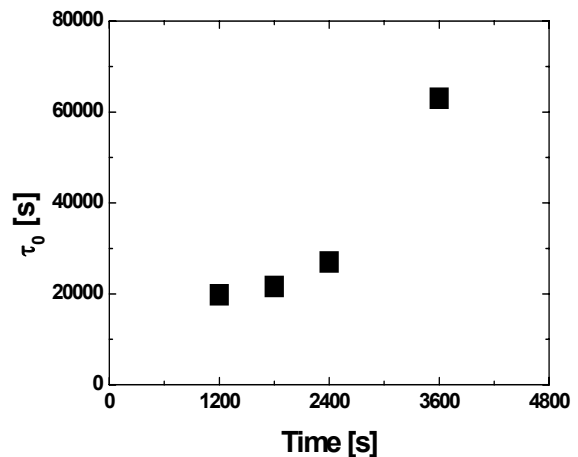


Fig. 7. Effect of passivation time at 1.0V on self-activation time of passivated copper in 0.1M NaOH solution.

며, 처리시간 3,600s에서 63,000s로 가장 높은 값이 얻어졌다.

이상의 결과를 정리하면 0.1 M NaOH 용액 중에 5 ppm의 polyphosphate를 첨가한 용액에서 인가전위 1.0 V (vs. SCE)로 하여 부동태화처리하는 것이 내식성이 가장 우수한 전기화학적 부동태화피막을 얻을 수 있는 조건임이 확인되었다. 또한 본 실험의 범위에서는 피막처리시간이 증가할수록 내식성이 개선되는 것으로 나타났다.

3.5 전기화학적 부동태피막의 동관 적용 연구

동관의 청수현상을 방지하고 부식을 억제하기 위하여 실험실적으로 Cu시험편을 대상으로 전기화학적 부동태화처리조건을 확립하였다. 이를 동관에 대한 적용시험을 통하여 향후 실제 동관에의 적용가능성에 대한 평가를 수행하였다.

동관에 대한 전기화학적 부동태화 처리는 최적 조건으로 판명된 0.1 M NaOH + 5 ppm polyphosphate 용액 조건, 그리고 인가전위 1.0 V를 기준으로 하여 동관내면을 부동태화 처리 후 인공수돗물을 통과시키며 동관내면의 변화양상을 관찰하였다.

부동태화 처리한 부분과 처리하지 않은 부분을 비교하기 위하여 공칭 3/4 inch(내경) 동관을 80 mm길이를 절단하여 40 mm까지만 부동태화 처리를 하였다.

Fig. 8은 인공수돗물을 72시간 통과시킨 후에 동관을 길이 방향으로 절단하여 내면을 관찰한 결과이다. 1.0 V (vs. SCE)에서 1,200s 처리한 경우는 산화피막도 형성되지 않고 부식도 전혀 일어나지 않은 상태로 금속광택을 유지하였다. 반면에 부동태화 처리하지 않은 부분은 흑색의 두터운 산화물이 존재하여 부식이 진행되기 시작하였음을 알 수 있다. 그리고 3,600s간 부동태화 처리한 경우는 녹색을 띤 흑색의 매우 치밀한 피막이 균일하게 형성되어 있음을 확인하였다. 이는 수돗물 중에 대기중의 CO₂가 용해되어 Cu₂(OH)₂CO₃와 같은 치밀한 Malachite계 산화피막을 혼재시

켜 내식성을 증대시키고 있음을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기화학적 방법을 이용하여 부동태화 용액조건, 부동태화 전위, 처리시간 등을 변수로 하여 Cu 표면에 부동태피막을 형성시키고, 0.1 M NaOH 용액에서의 자기활성화 과정을 분석함으로써 피막의 내식성을 평가하고 최적의 내식성을 나타내는 부동태화 조건을 확립하고자 하였다.

0.1 M NaOH 용액보다 polyphosphate를 첨가한 용액에서 부동태화처리한 피막의 내식성이 크게 우수한 결과가 얻어졌다. 부동태화처리 전위는 1.0 V (vs. SCE)에서 가장 우수한 것으로, 그리고 처리시간이 증가할수록 내식성이 개선되는 양상을 보였다.

이상의 결과를 볼 때, 전기화학적 부동태화 처리는 수돗물의 사용에 의해 내면에 Cu₂O, 그리고 외면에는 CuO를 기초로 하는 얇은 산화피막이 치밀하고 균일하게 형성될 뿐만 아니라, 대기 중에서 용해되어 들어간 CO₂가 반응하여 Cu₂(OH)₂CO₃와 같은 치밀한 Malachite계 산화피막을 혼재시켜 내식성을 증대시키는 것으로 판단되었다. 따라서 본 연구에서 수행한 전기화학적 부동태화 처리방법은 Cu의 내식성을 개선시키고 청수발생을 억제하는데 기여할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드린다.

참 고 문 헌

1. M. Sakai and O. Seri, *Corros. Sci. Tech.*, **1**, 203 (2002).
2. M. Edwards and N. Sprague, *Corros. Sci.*, **43**, 1 (2001).
3. J. S. Kim and H. S. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **6**, 154 (2008).
4. M. Kang and A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12211 (2002).
5. W. Xiao, S. Hong, Z. Tang, S. Seal, and J. S. Taylor, *Corros. Sci.*, **49**, 449 (2007).
6. K. Sobuea, A. Sugahara, T. Nakata, H. Imaia, and S. Magainob, *Surf. Coat. Technol.*, **169**, 662 (2003).
7. S. K. Min, S. C. Na, and W. S. Hwang, *Corros. Sci. Tech.*, **8**, 233 (2009)
8. <http://water.seoul.go.kr>
9. W. S. Hwang, K. Mushiake, and N. Masuko, *J. Jap. Inst. Metals*, **51**, 356 (1987)
10. W. S. Hwang, K. Mushiake, and N. Masuko, *J. Jap. Inst. Metals*, **52**, 670 (1988)

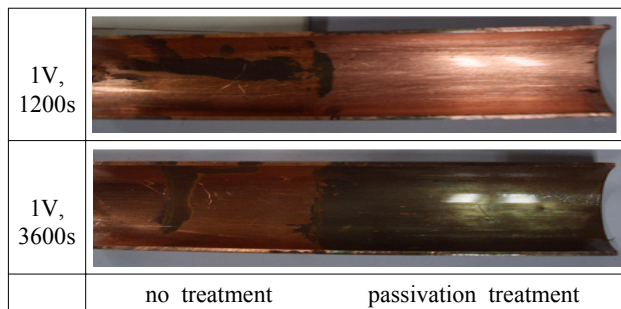


Fig. 8. Surface morphology of copper tube after immersion test for 72hours in artificial tap water. Right half of copper tube was passivated by potentiostatic polarization at 1.0V before immersion test.

11. W. S. Hwang, K. Mushiake, and N. Masuko, *J. Electrochem. Soc. Japan (Denkikagaku)*, **56**, 279 (1988)
12. J. J. Lee, W. S. Yang, S. C. Na, and W. S. Hwang, *Corros. Sci. Tech.*, **6**, 7 (2007)
13. M. Edwards, L. Hidmi, and D. Gladwell, *Corros. Sci.*, **44**, 1057 (2002)
14. K. S. Yoon, *Development of Inhibitor for Potable and Industrial Water*, KIST-Report (1988)
15. Y. B. Park and S. H. Kong, *J. the Korean Soc. Water and WasteWater*, **228**, 19 (2005)