

〈研究論文〉

1.0 N NaHCO₃ 流速의 구리의 腐蝕에 미치는 영향

金 起 柱

전북대학교 공과대학 화학공학과

The Effect of Fluid Velocity on the Corrosion of Pure Copper Metal in 1.0 N NaHCO₃

Ki Ju Kim

Dept of Chemical Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University

ABSTRACT

The effect of fluid velocity on the corrosion of Copper metal (purity of 99.99%) was examined using a Rotating-ring-ring electrode in 1.0N NaHCO₃.

The increase in fluid velocity activated the corrosion and, therefore, promoted the formation of soluble ions and insoluble films. Soluble ion current was detected as a cupric ion current, not as a cuprous ion current. The corrosion product might contain more insoluble films rather than soluble ions. The increase in fluid velocity was found to cause the film which was formed on the metal surface to provide less of a barrier to the production of soluble ions.

1. 서 론

流體의 접촉에 의한 부식은 선박기계, 用水와 폐수의 수송관, 열 관계설비 및 제조 장치의 교반설비 등의 설계와 재료 선택의 중요한 요소가 되고있다.

그런데 流體는 주로 두가지 방법으로 접촉되어부식에 영향을 준다. 즉 관의 표면을 흐르면서 접촉하는 경우와 정지상태의 용액내에 금속면이 회전을 함으로써 접촉영향을 받는 경우가 있다.

이와같은 접촉방법의 부식특성에 관해서는, J. Sedzimir¹⁾, A. L. Bacarella등²⁾과 M. Brawn등³⁾의 연구에서 밝혀져 있다.

또 시편의 형태는 Rotating disc형, Rotating cylinder형, Impinging jet형, Nozzle형, Orifice형,

Tube형, Single 또는 Multiple plate형, Annulus형 및 Plates in duct wall형 등이 알려져 있는데 이들의 특징에 관해서는 B. Poulson⁴⁾이 연구한 바 있다.

본 연구는 Rotating disc를 개조한 Rotating-Ring Ring-Electrode(이하는 RRRE라 함)의 회전에 의해 생긴 1.0 N NaHCO₃용액의 유속이 구리의 부식 반응에 미치는 영향에 관한 것으로써 전기화학적인 실험방법을 이용하여 Total anode current 및 Soluble ion current를 측정하고 Film formation current, Soluble ion production efficiency 및 Film formation efficiency를 구하여 유속변화에 따른 각각의 특징을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 장치 및 방법

RRRE는 陽極의 Inner ring (99.99%의 구리)과 陰極의 Outer ring(graphite)으로 구성된 同心 圓柱形으로써 Ring과 Ring사이 및 원주의 중심부는 Epoxy 수지로 구성되었다.

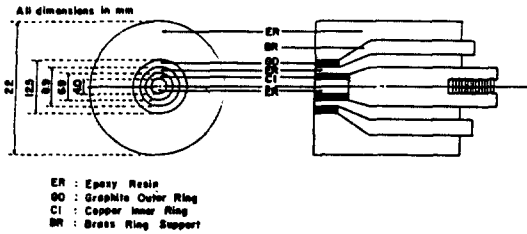


Fig. 1. Schematic representation of a rotating ring-ring electrode.

RRRE의 재료 및 크기는 그의 Geometry의 영향이 극소화 될 수 있도록 반복 제작 및 실험 과정을 통하여 정하였다.

RRRE의 표면은 Grit No. 180, 320 및 6- μ m, 1- μ m의 Diamond paste 順으로 연마를 한 후 증류수로 씻고 Ethyl alcohol로 脫脂한 후 豫熱 공기로 건조 하였다.

실험조는 Rotator에 장치된 RRRE를 중심으로 일정한 위치에 백금전극 및 Luggin capillary를 持持하였고 1.8ℓ의 1.0N NaHCO₃를 채워 20±0.5℃의 恒온을 유지하였다.

1.0N NaHCO₃는 증류수와 一級시약(美, Fisher)으로 조제하였고 실험직전에 0.5시간 동안 질소기체에 의해 脫氣시켰으며 실험중에는 보정하지 않고 그대로 방치하였다.

RRRE의 회전속도는 Rotator(美, Pine제, ASR-2형)에 의해 100, 500 및 1000 RPM까지 변화시켰다. 전압의 印加는 Potentiostat(美, Pine제, RDE 3형)에 의했고 Current의 측정은 Autoranging digital multimeter(美, Simpson제, Model 465형)를 이용했으며 측정은 Ambrose의 방법⁵⁾을 택하였다.

2-2. 음극의 Collection Efficiency

RRRE의 회전은 용액을 강제환류 시켜 RRRE의

표면에 유동현상을 일으키며 그의 Tangential 유속은 두가지의 특성을 갖고 있다. 즉 용액을 Inner ring (이하 R1, 陽極이라함)의 중심으로 부터 Inner ring과 同心인 Outer ring(이하 R2, 陰極이라함)을 향해 放射形으로 흐르게 하여 R1의 표면에 존재한 용액의 임의의 성분을 R2에 운반한다. (Fig.2, 3) 또 RRRE 표면의 유동층에 존재한 氧化층의 두께

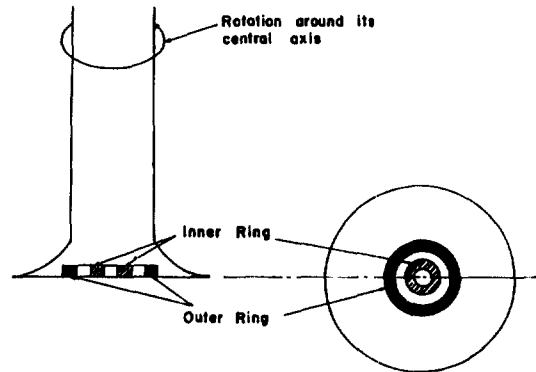


Fig. 2. Schematic representation of a rotating ring-ring electrode, showing forced convection fluid transport path for species generated at the inner ring being transported to the outer ring.

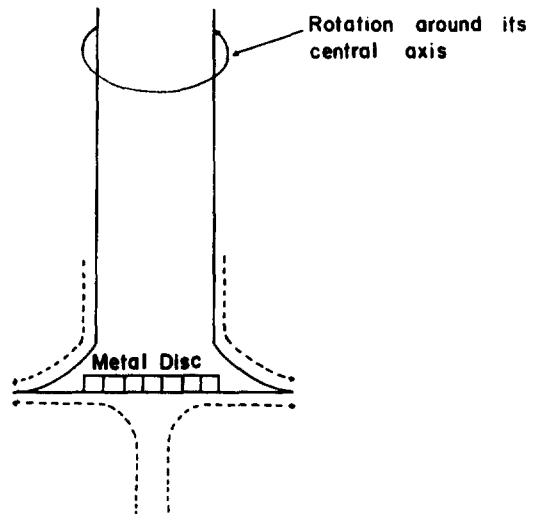


Fig. 3. Schematic representation of a rotating ring-ring electrode, showing forced convection fluid transport with respect to angular rotation velocity of the electrode.

에 영향을 준다. Levich⁶⁾에 의하면 유속이 증가하면 확산층은 최소의 두께에 이르기까지 계속 감소된다. 이 최소 두께를 확산층의 한계 두께라고 하며 이 두께에서 운반층에 진입될 물질의 농도는 최대가 된다.

그런데 유동층에 Redox potential을 印加하면 유동층에 존재한 물질은 전기 화학반응을 일으켜 Current가 생성되는데 R1의 Current 측정치는 R2의 측정치와 동일하지는 않다. 그래서 R2의 Current collection efficiency를 R1과 R2의 Limiting current를 각각 측정하여 구하였다. 즉 脫氣된 불활성인 1.0 N Na₂SO₄(Na₂SO₄: EP, 美, Fisher제)의 電解液

에 CuSO₄(EP, 美, Fisher제)를 용해시켜 0.001M Cu²⁺의 용액을 만들었다.

RRRE의 크기 및 제작방법은 Fig. 1과 동일하였으며 R1과 R2는 용액과 불활성인 Graphite를 이용하였다.

RRRE를 0.001M Cu²⁺ 용액의 충분한 浸漬상태에서 회전시키면서 R1에 전압, E(R1),을 1000mV/min의 Scan rate로 +1000mV --- 1000mV(포화 Calomel 전극기준)까지 印加하여(R2의 전압은 인가하지 않음) Table. 1 및 Fig. 4와 같은 R1의 Current를 얻었다.

Fig. 4의 각 유속은 R1의 전압의 -200mV --- 300

Table. 1. RRRE calibration and cupric ion reduction potential.

POTENTIAL	R1 CURRENT			R1 CURRENT			R1 CURRENT (CORRECTED FOR Cu ²⁺)		
	I(R1), BLANK milliamperes			I(R1), 0.001 M Cu ²⁺ milliamperes			I(R1), 0.001 M Cu ²⁺ milliamperes		
E(R1) mV	100RPM	500RPM	1000RPM	100RPM	500RPM	1000RPM	100RPM	500RPM	1000RPM
1000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
900	0	0	0	0	0	0	0	0	0
800	0	0	0	0	0	0	0	0	0
700	0	0	0	0	0	0	0	0	0
600	0	0	0	0	0	0	0	0	0
500	0	0	0	0	0	0	0	0	0
400	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300	0	0	0	0	0	0	0	0	0
200	-0.0001	-0.0002	-0.0003	-0.0001	-0.0002	-0.0003	0	0	0
100	-0.0005	-0.001	-0.0015	-0.0005	-0.001	-0.0015	0	0	0
0	-0.001	-0.002	-0.003	-0.001	-0.002	-0.003	0	0	0
-100	-0.001	-0.002	-0.003	-0.005	-0.011	-0.017	-0.004	-0.009	-0.014
-200	-0.001	-0.002	-0.003	-0.011	-0.022	-0.03	-0.01	-0.02	-0.027
-300	-0.001	-0.002	-0.003	-0.011	-0.022	-0.03	-0.01	-0.02	-0.027
-400	-0.001	-0.002	-0.003	-0.015	-0.025	-0.035	-0.014	-0.023	-0.032
-500	-0.001	-0.002	-0.003	-0.021	-0.032	-0.04	-0.02	-0.03	-0.037
-600	-0.001	-0.002	-0.003	-0.021	-0.032	-0.04	-0.02	-0.03	-0.037
-700	-0.005	-0.005	-0.005	-0.029	-0.044	-0.054	-0.024	-0.039	-0.049
-800	-0.01	-0.01	-0.01	-0.044	-0.059	-0.079	-0.034	-0.049	-0.069
-900	-0.1	-0.1	-0.1	-0.199	-0.199	-0.199	-0.099	-0.099	-0.099
-1000	-1	-1	-1	-1.999	-1.999	-1.999	-0.999	-0.999	-0.999

mV와 -500mV - -600mV에서 Current의 Plateau region을 갖는다. 두 전압 범위중 前者의 Plateau region은 $Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+1} + e$ 의 환원반응으로 인해 생성된 Current에 의한 것이고 후자는 Cu^{+1} 이온 또는 Cu^{+2} 이온의 Cu^0 생성으로 인한 Current에 의한 것으로서 R1의 각 유속의 Limiting current는 前者의 Plateau region에 해당된 0.01, 0.02 및 0.027(약 0.03mA) mA이다.

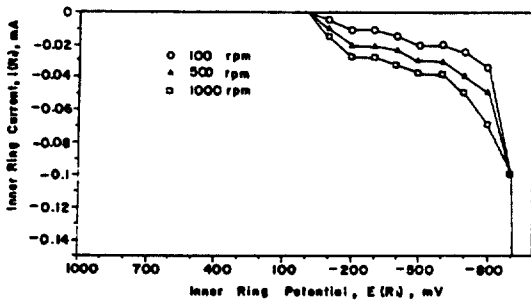


Fig. 4. Schematic plot of current vs potential, E(R1), applied to an inert inner ring(R1), during calibration of a RRRE at different electrode angular velocities.

R2의 Limiting current를 구하기 위하여 R1에는 -200mV의 전압을 印加하고 R2에는 R1의 Limiting current를 구하기 위해 R1에 인가했던 방법과 동일한 전압을 인가하여 Table.2 및 Fig.5를 얻었다. Fig.5에도 -700mV - +1000mV의 전압에서 역시 Current의 Plateau region이 존재한다. 이는 Cu^{+1} 이온이 Cu^{+2} 으로 산화 됨으로써 생성된 Current에 의한 것이므로 R2의 각 유속의 Limiting current는 0.00647,

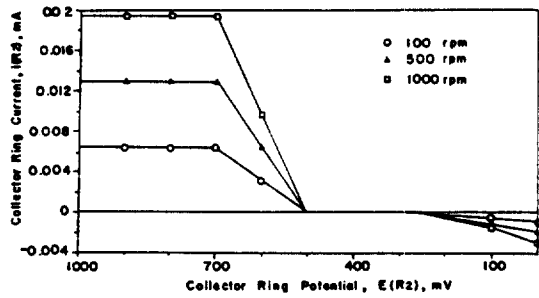


Fig. 5. Schematic plot of current vs potential, E(R2), applied to an inert collector ring(R2), during calibration of a RRRE at different electrode angular velocities.

Table.2. Cuprous ion oxidation potential and calculation of collection efficiency (N)

POTENTIAL	R2 CURRENT			RRRE ELECTRODE VELOCITY	R1 CURRENT (CORRECTED FOR Cu^{+2}) E(R1) = -200 mV	R2 CURRENT E(R2) = +700 mV	COLLECTION EFFICIENCY (N)
E(R2) mV	I(R2), 0.001 M Cu^{+2} milliamperes				I(R1), 0.001 M Cu^{+2} milliamperes	I(R2), 0.001 M Cu^{+2} milliamperes	I(R2)/I(R1)
	100 RPM	500 RPM	1000 RPM	RPM			
1000	0.00647	0.01294	0.01941	100	0.01	0.00647	0.647
900	0.00647	0.01294	0.01941	500	0.02	0.01294	0.647
800	0.00647	0.01294	0.01941	1000	0.03	0.01941	0.647
700	0.00647	0.01294	0.01941				
600	0.00325	0.00647	0.0097				
500	0	0	0				
400	0	0	0				
300	0	0	0				
200	-0.0001	-0.0002	-0.0003				
100	-0.0005	-0.001	-0.0015				
0	-0.001	-0.002	-0.003				

0.01294 및 0.01941mA이다. 그래서 구하는 각 유속의 Collection efficiency는 Table.2에서도 밝힌 바와 같이 R2와 R1의 각 Limiting current의 비인 0.647이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Total anode current

조제된 1.0N NaHCO₃에 침漬되어 500 RPM으로 회전하는 RRRE의 R1에 전압, -1000mV → +1200 mV → -1000mV를 1000mV/min의 Scan rate로 印加하여 Forward sweep cycle과 Reverse sweep cycle의 Current 곡선을 구하였다.(Fig.6) 이와 같은 Current는 R1의 전기화학 반응으로 인한 Cu²⁺, Cu¹⁺ 및 불용성 물질의 생성에 의한 것이므로 생성물질의 Total current에 해당된다. 印加된 전압의 +900 mV까지는 전압에 비례하여 Current는 증가한다. 그런데 약 0 mV를 제외한 대부분의 전압에서는 Reverse sweep cycle의 Current에 대한 Forward sweep cycle의 Current의 비는 1보다 크다. 이와 같은 현상은 Forward sweep cycle이 진행되는 동안에 생성된 불용성 물질이 R1의 표면에 殘存하여 Reverse sweep cycle에서 생성된 Current의 흐름을 방해하기 때문이거나 또는 殘存한 Cu²⁺ 이온이나 Cu¹⁺ 이온의 환원반응에 의한 원인으로 여겨진다.^{5,7}

같은 방법으로 100 및 1000RPM의 Total anode current를 구하고 印加된 전압중 -75mV에서 +225 mV 까지의 Forward sweep cycle의 Current 만을 Fig.7에 나타냈다.

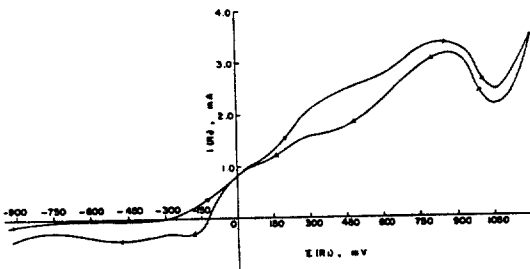


Fig. 6. Copper inner-ring electrode currents, $i(R1)$, vs applied potential, $E(R1)$, in 1.0N NaHCO₃ at 20°C. Arrows indicate potentiodynamic sweep direction.

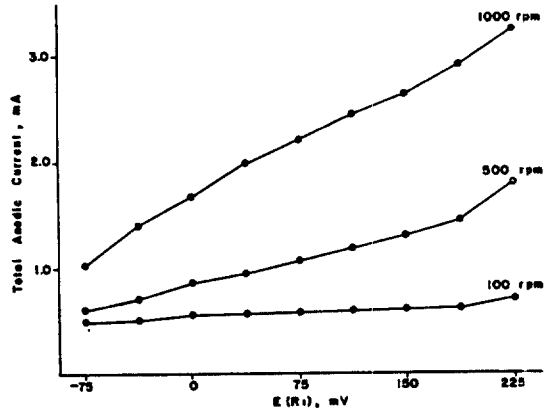


Fig. 7. Effect of relative solution velocity on total anodic current for copper, $i(R1)$, vs applied potential, $E(R1)$, in 1.0N NaHCO₃ at 20°C.

유속이 증가하면 Total anode current도 증가 되는 것을 알 수 있는데 이와 같은 결과로부터 유속의 증가는 금속의 표면에 존재한 성분의 이동을 촉진하여 유동층에서 일어나는 전기화학 반응을 활발하게 한다고 할 수 있다.

3-2. Soluble ion current 및 Film formation current.

Total anode current는 R1 전극인 구리의 전기화학 반응으로 생긴 Cu²⁺, Cu¹⁺ 및 불용성 물질의 Current의 합이다

Cu²⁺ 이온에 의한 Current는 Fig.4의 결과로 부터 R2에 -200mV의 전압을 印加하여 R2의 Current를 측정함으로써 구할 수 있는데 R2의 측정된 Current, $i(R2, Cu^{2+})$ 는 Cu²⁺ 이온이 Cu¹⁺ 이온으로 되는 반응의 전자 1몰의 이동에 의해 생긴 Current이다. 그런데 실제로 R1에서는 Cu⁰가 Cu²⁺ 이온으로 산화되면서 전자 2몰이 이동되므로 구하고자 하는 Cu²⁺이온의 Current는 $i(R2, Cu^{2+})$ 의 2배에 해당되며 Collection efficiency를 고려하면 $2i(R2, Cu^{2+})/N$ 이다. 단 N은 R2의 Collection efficiency이다. 같은 방법으로 각 유속의 Cu²⁺ 이온의 Current를 구하여 Fig.8에 나타냈다. 이 그림으로부터 Cu²⁺ 이온의 생성은 유속에 비례한다는 것을 알 수 있다.

Cu¹⁺ 이온의 current는 Fig.5의 결과를 이용하면 구할 수 있다. 즉 R2에 +700mV의 전압을 印加하

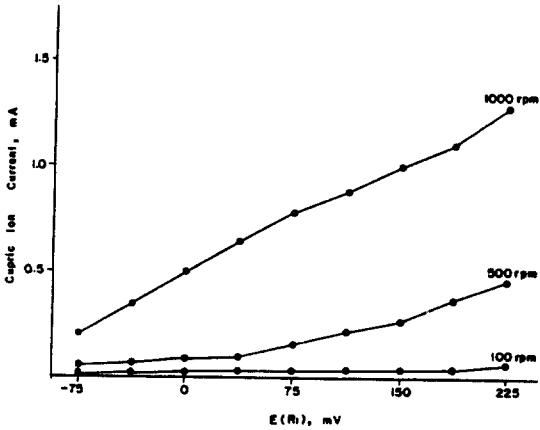


Fig. 8. Effect of relative solution velocity on cupric ion current, $2i(R2, Cu^{2+})/N$, vs applied potential, $E(R1)$, in 1.0N NaHCO₃ at 20°C.

고 R2의 current, $i(R2, Cu^{II})$,를 측정하여 구할 수 있는데 본 실험에서는 나타나지 않는다. 이에 관한 정확한 이유는 지금까지 밝혀있지 않으나 Cu^{II} 이온의 화학적 불안정성에 기인한 듯하다. 즉 구리의 전기화학 반응은 $Cu + Cu^{2+} \rightarrow 2Cu^{+}$ 의 불균등화 반응이며 Cu^{+} 이온은 구리가 Cu^{2+} 이온으로 용해되는 과정의 중간 생성물로서 생성 즉시 자발적으로 산화되어 Cu^{2+} 이온이 되기 때문일 것으로 여겨진다.

Ambrose(5)는 NH₄Cl을 첨가하여 Cu^{+} 이온의 Current를 측정 함으로써 Cu^{+} 이온의 존재를 확인할 수 있었으나 NH₄Cl의 농도가 0.05N 이하인 경우는 Cu^{+} 이온은 불안정하여 존재하지 않는다고 하였다. 결국 측정된 Soluble ion current는 Cu^{2+} 이온의 current만으로 이루어져 있다.

Film formation current는 직접 측정할 수는 없으며 Total anode current에서 Soluble ion current를 除하여 구할 수 있는데 이는 전극의 표면에 附着된 불용성 물질의 膜을 형성하는 Current라고 알려져 있다^{5,8}. Fig.9는 각 유속의 Film formation current를 나타낸 것으로서 유속이 증가하면 전극의 표면에서 불용성 膜도 성장된다고 할 수 있다. 즉 R1의 표면으로 부터 Soluble 이온의 이동속도의 증가는 불용성 膜의 성장을 촉진한다. 이 현상은 불용성 膜의 생성이 이동되는 Soluble 이온과는 무관하며 오직 陽極의 전기화학 반응에 의존함을 의미한다.

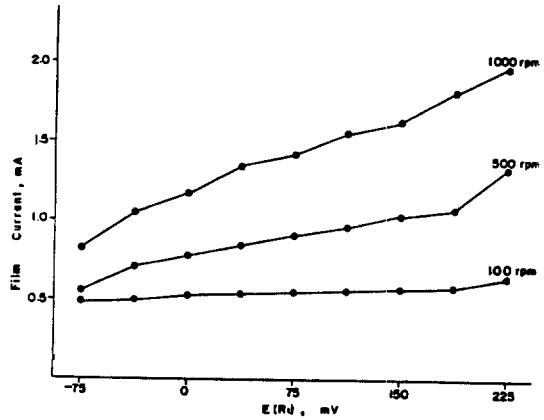


Fig. 9. Effect of relative solution velocity on film current, $i(R1) - 2i(R2, Cu^{2+})/N$, vs applied potential, $E(R1)$, in 1.0N NaHCO₃ at 20°C.

3 - 3. Soluble ion production efficiency와 film formation efficiency

3 - 2에서 언급한 바와 같이 陽極의 전기화학반응은 Soluble ion과 陽極의 표면에 불용성 膜을 생성한다.

流速의 변화에 의한 이들의 생성률을 비교하기 위하여 각각의 Current를 Total anode current로 나누어 Efficiency를 구하였다(Fig. 10~11). 두 그림의 비교에서 Film formation efficiency는 Soluble ion production efficiency보다 월등하게 크다는 것을 알 수

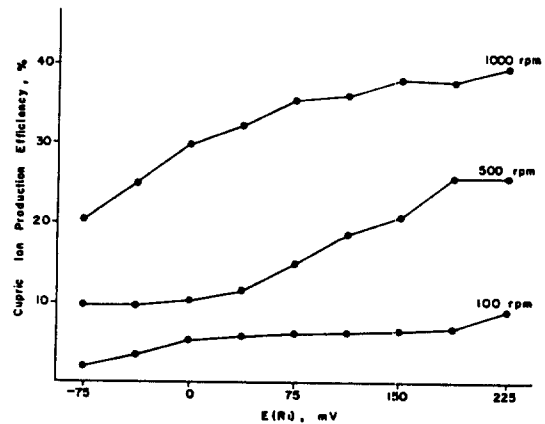


Fig. 10. Effect of relative solution velocity on cupric ion production efficiency vs applied potential, $E(R1)$, in 1.0N NaHCO₃ at 20°C.

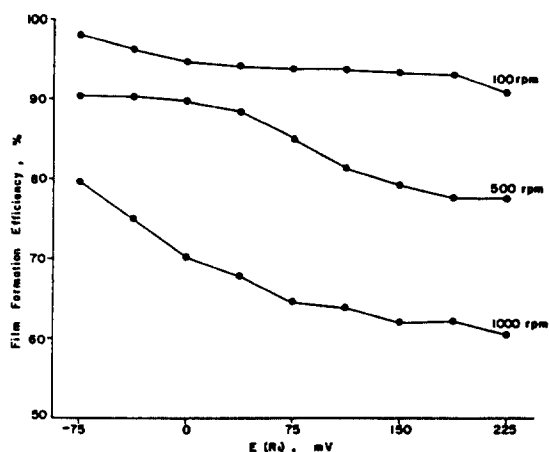


Fig. 11. Effect of relative solution velocity on film formation efficiency vs applied potential, E(R1), in 1.0N NaHCO₃ at 20°C.

있는데 이로써 전기화학 반응의 생성물 중 Soluble ion의 양에 비해 불용성 물질의 양이 많을 것으로 여겨진다. 그러나流速이 증가하면 Soluble ion의 Production efficiency는 증가되고 Film formation efficiency는 상대적으로 감소된다. 위의 두 결 과로부터 陽極 표면의 불용성 膜은 Soluble ion의 생성을 억제하며 流速의 증가는 그와 같은 억제력을 감소한다고 할 수 있다.

4. 결 론

Rotating Ring-Ring Electrode를 이용하여 1.0 N NaHCO₃의 流速변화(100~1000RPM)에 따른 구리(순도 99.99%)의 부식반응에 관한 연구 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 流速의 증가는 구리의 부식반응을 활발하게 하여 Soluble ion과 陽極 표면의 불용성 膜의 생성을 촉진한다.

2. Soluble ion의 Current는 Cu²⁺ 이온에 의한 Current만이 측정이 가능하다.

3. 구리의 부식반응의 생성물은 Soluble ion의 양에 비해 불용성 물질의 양이 많을 것으로 여겨진다.

4. 流速이 증가하면 Soluble ion의 생성을 억제하는 불용성 膜의 성질은 감소될 것으로 여겨진다.

5. 참고문헌

1. J. Sedzimir & M. Buganska, Corros. Sci., **20**, 1029(1980)
2. A. L. Bacarella & J. C. Griess, Jr., J. Electro Chem. Soc., **120** (4), 459(1973)
3. M. Braun & K. Nobe, J. Electro Chem. Soc., **126** (10), 1666(1979)
4. B. Poulson, Corros. Sci., **23** (4), 391(1983)
5. M. Akkaya & J. R. Ambrose, Corrosion, **41** (12), 707(1985)
6. Levich, V. G., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliff, New Jersey, (1962)
7. J. O'M. Bockris & B. T. Rubin, Electrochim. Acta, **17**, 973(1972)
8. Y. Takasu & H. Shimizu, Corros. Sci., **16**, 159(1976)

감사

본 연구는 한국과학재단의 지원에 의한 연구로 과학재단 및 University of Florida의 Ambrose교수에 대해 감사를 드린다.