

한국부식학회지  
Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 10, No. 2, June 1981

<研究論文>

Li<sub>2</sub>S 로 포화된 LiCl-KCl 용융염 (450°C) 내에서  
Armco 철의 부식에 미치는 산소 및 수분의 영향

朴 寧 愚\* · 尹 勝 烈\*\*

\*한국과학기술원 화학공학연구원

\*\*漢陽大學校 工科大学

The Effect of Oxygen and Moisture on Corrosion  
of Armco Iron in Molten LiCl-KCl Eutectic Salt  
Saturated with Li<sub>2</sub>S at 450°C

Y. W. Park\*, S. R. Yoon\*\*

\*Chem. Eng. Division, Korea Advanced Institute of Research and Technology

\*\*College of Engineering, Hanyang University

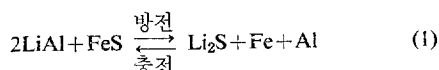
Abstract

Effect of oxygen and moisture on the corrosion of Armco iron in molten LiCl-KCl eutectic salt with and without Li<sub>2</sub>S saturation at 450°C has been studied with electrochemical techniques. In both cases oxygen appeared to enhance the corrosion, but the effect of moisture was negligible within the experimental error. Shapes of cyclic voltammograms in both cases were similar to each other, except the appearance of anodic and cathodic peak currents corresponding to formation and reduction of iron sulfide in the Li<sub>2</sub>S saturated melt. The magnitude of polarization current in the Li<sub>2</sub>S saturated melt was higher by an order of magnitude than that in the pure melt. This was explained in terms of the increase in surface area due to the sulfide reduction. Measurements of potential-time curves showed that the corrosion potential of Armco iron in the molten salt with and without Li<sub>2</sub>S saturation was determined solely by the dissolved oxygen.

1. 서 론

요즈음 에너지 효율향상과 관련하여 새로운 고성능 축전지로 LiAl/LiCl-KCl/FeS 코온전지가 개발되고 있으며<sup>1,2)</sup> 집전체(current collector) 및 電槽材料의 부식 문제가 관심의 대상이 되어 있다.<sup>1,3,4)</sup>

위의 전지에서는 다음 반응,



에 의해 Li<sub>2</sub>S가 용융염 중에 포화되며, 한편 LiCl은 용

해성이 강하고 O<sub>2</sub>는 산화제이기 때문에 전지제작과정에서 수분과 O<sub>2</sub>는 최대한도로 조절하고 있다.

실제 전지개발연구 과정<sup>2)</sup>에서 경험한 바에 의하면 저탄소강으로 된 電槽가 어떤 때에는 극심하게 부식당하고 어떤 때는 그 부식도가 아주 미미하였었는데 이처럼 같은 재료가 같은 부식매질 조건 하에서 극단적으로 다른 부식현상을 나타내는 것은 어떤 불순물이 부식반응에 크게 영향을 끼치고 있기 때문이라 생각되었다.

그리하여, 코온의 LiCl-KCl 용융염 내에서 Armco 철의 부식특성에 관한 체계적 연구를 계획하게 되었고<sup>2)</sup>

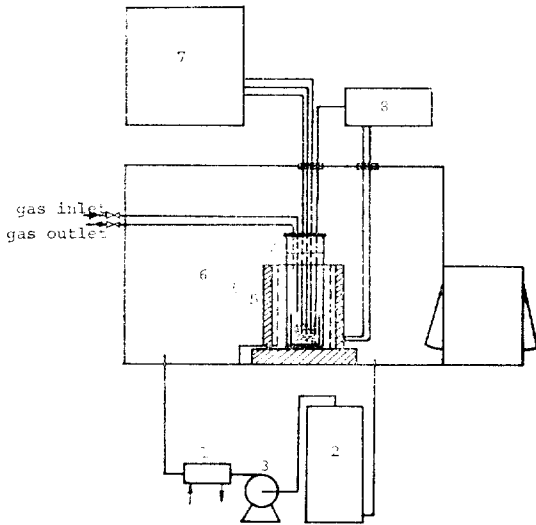


Fig. 1 Schematic drawing of experimental system  
1; cooler 2; gas purifier 3; blower 4; electrolysis cell assembly 5; furnace 6; inert atmosphere glove box 7; potentiostat/galvanostat 8; temperature controller

본 논문은 그 중의 일부로서  $\text{Li}_2\text{S}$ 로 포화된  $450^\circ\text{C}$   $\text{LiCl-KCl}$  용융염 내에서 시편의 분극특성을 측정하여 Armco철의 부식에 미치는  $\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{O}_2$ 의 영향을 조사한 것이다. 이렇게 측정된 분극특성으로부터  $\text{H}_2\text{O}$  보다는  $\text{O}_2$ 가 부식에 큰 영향을 미치는 인자임을 알아 낼 수 있었고 이들 근거로 하여 산소의 오염도와 시편의 전극전위 사이의 관계를 잘 설명할 수 있었다. 또  $\text{Li}_2\text{S}$ 를 포함하지 않은 용융염내에서  $\text{H}_2\text{O}$  오염에 따르는 시편의 부식속도를 정전류법으로 측정하여 실제로  $\text{H}_2\text{O}$  효과가 미미한 것을 확인하였다.

## 2. 실험

Fig. 1은 전체 실험장치의 개략도이며 다른 곳<sup>2)</sup>에 자세히 부연되어 있다. 모든 실험은 탈산소촉매 및 molecular sieve 제습기가 부실된 不活性雰圈氣箱(Kewanee Scientific Engineering Co.) 내에서 수행하였고 Ar를 불활성가스로 사용하였다.

전자식자동온도조절기(Rika Kogyo Co. Model DN-48)와 연결된 소형 전기로(비유전성 권선법으로 제작한 것임)를 분위기상 내에 설치하고 흑연製 電解槽(한가람카본사)를 그림에 보인 바와 같이 Pyrex 유리용기에 넣어 전기로 내에 설치하였다. 유리용기의 뚜껑은 Teflon으로 만들었고 이 뚜껑을 통하여 시험전극 및 기준전극 기타 리—드線, 열전대 보호관, 전해조 내의 가

스분위기 조절용 관을 삽입하였다. 전해조 내의 분위기 조절 가스는 분위기상 밖에서 箱壁에 설치된 밸브를 통하여 공급하고 전해조로 거쳐 나온 가스는 다른 밸브를 통해 분위기상 밖으로 배출되도록 하여 분위기상 내의 불활성 분위기를 보호하였다. 시험전극은 직경  $0.318\text{cm}$ 의 Armco 철봉을 직경  $1\text{cm}$  길이  $1.5\text{cm}$ 의 질화붕소(BN) 봉에 구멍을 뚫어 밀착되게 삽입하므로서 철봉의 단면( $0.079\text{cm}^2$ )만이 부식매질에 노출되도록 하였다. BN은  $\text{LiCl-KCl}$  용융염에 대단히 안정하고 또 큰 접촉각을 가져<sup>1)</sup> 시험전극의 측면부 절연에 대단히 효과적이었다.

분극특성의 측정에는 정전류법과 동전위분극법을 사용하였다. 정전류법은  $150\text{V}$ 의 건전지에  $\text{M}\Omega$  크기의 저항과  $0.5\%$  級정밀도의 전류계(Yokogawa Co.)를 직렬로 연결하여 전원으로 사용하고 전위의 측정은 Digital electrometer (Keithley Co. Model 616)와 Strip chart recorder (Hewlett Packard Co. Model 714A)를 사용하였다. 또 동전위 분극시험에는 Electroscan (Beckman Co. Model TM-30)을 potentiostatic mode로 하여 사용하였다.

對極으로는 흑연전해조 자체를 그대로 이용하였는데 Mo棒을 흑연전해조에 접속하여 전해장치와 연결시켰다. 기준전극으로는  $\text{Ni/Ni}_3\text{S}_2/\text{S}^{-2}$ : 반쪽전지 전극<sup>5)</sup>을 사용하였으며 이 후에 나오는 모든 전위값은 이 기준전극에 대한 값이다.

한편 시험온도( $450 \pm 2^\circ\text{C}$ )의 오차를 최소로 하기 위하여 고순도 알루미늄아관(McDaniel Co.)으로 보호된 Chromel-Alumel 열전대를 전해조내의 용융염에 직접 침적시켰다.

전해조 분위기 중의 산소함량은 유량을 조절하여 Ar 가스에 동반시켜 원하는 산소분압을 얻었고, 수분은 황산수용액에 Ar가스를 통과시켜 황산의 수증기압에 해당하는 수분을 운반 공급케 하였는데 사용한 황산의 농도 및 온도에 따르는 수증기압은 Table 1과 같다.

부식매질인  $\text{LiCl-KCl}$  용융염은 Anderson Physics Laboratories Co.의 polarographic grade를 미국 국립알곤연구소(ANL)를 통해 입수한 것을 그대로 사용하였으며  $\text{Li}_2\text{S}$ 는 Foote Mineral Co. 제품을 역시 ANL을 통해 입수하여 그대로 사용하였다. 위에 말한 Anderson社  $\text{LiCl-KCl}$ 은 Laitinen<sup>7)</sup>들이 제안한 방법에 따라서 장시

Table 1. Vapor pressure of sulfuric acid<sup>6)</sup>

conc. (%)	65	50	10
vapor pressure (mmHg)	1.61	6.2	16.6

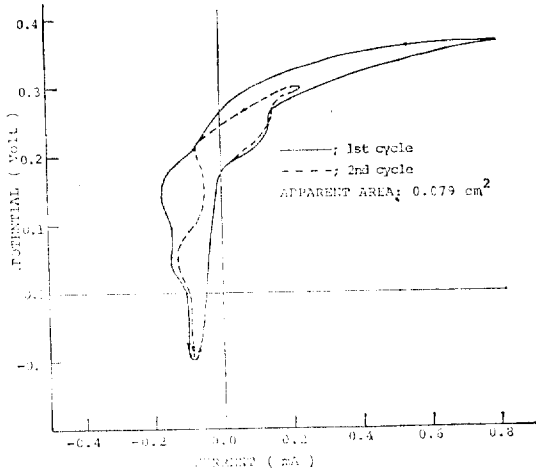


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves for Armco iron in molten LiCl-KCl eut. salt at 450°C

간 진공 건조후 진공 HCl 가스로 처리하고 다시 용융 Li와 접촉시킨후 Ar 분위기에서 냉각, 포장한다고 한다.

### 3. 실험결과 및 검토

Fig. 2는 불순물 오염에 대한 기준 데이터로 삼기 위하여 순수한 LiCl-KCl 내에 담근 Armco 철의 동전위 분극특성을 측정할 것이다. 이 때 전해조 내의 가스분 위기는 glove box 내의 가스분위기, 즉 탄산소축매 및 molecular sieve 제습기를 장시간 통과시킨 Ar 분위기였다. 분극측정은 시편을 용융염 내에 담근후 일단 rest potential이 定常값(0.25-0.28)에 도달할 것을 확인하고 난, 다음, -0.2V에 10분이상 유지한 뒤 전류값이 안정되면 시작하였다. 분극방법은 0.5mV/sec의 전위주사속도로 높은 (noble) 전위 쪽으로(이하 정방향 분극이라 약칭함) 먼저 분극시키고 0.8V 근처에서 다시 낮은 (base) 전위 쪽으로(이하 역방향 분극이라 약칭함) 분극시켰으며 첫번째 cyclic voltammogram을 얻은 뒤 곧이어 측정할 2차 cycle 때에는 정방향 분극을 0.2V까지만 행하였다. 2차 cycle 때의 정방향 분극곡선은 그림에 나타난 바와 같이 1 cycle 때의 것과 일치하였다.

Fig. 2의 분극특성을 보면 1차 및 2차 cycle 때 모두 0.175V 부근에서 시편의 용해를 뜻하는 산화전류가 처음으로 나타나기 시작하며, 전위가 0.25-0.28V 범위에 있을 때에는 한계확산전류(limiting diffusion current)와 유사한 분극현상을 보이고 있다. 양극(anodic) 분극시의 한계확산전류는 시편 표면에 용해된 이온이 포화되어 있는 상태라 할수 있으므로 만일 용융염중에 산화

제가 들어 있어 시편의 전위를 한계확산전류 범위까지 올릴 수 있다면 이때에는 그 용해도에 따라 산화물을 형성 不動態化 현상을 일으킬 것이 예상된다. 또, 전위가 더욱 상승하여 0.28V 이상이 되면 전위상승에 따르는 전류증가율이 급격히 변하고 있는 것을 알 수 있는데 이는 시편에 새로운 전극반응이 일어나고 있음을 뜻한다.

한편 역방향 분극시에는 2개의 완만한 환원 peak를 확인할 수 있고 좀 더 낮은 전위(0.05V 근처)에서 일어나는 환원 peak의 크기는 1차 및 2차 cycle의 경우 거의 비슷하나 높은 전위(0.15-0.22V)에서의 peak 크기는 1차 cycle 때의 값이 2차 때의 것보다 뚜렷이 증가되어 있음을 볼 수 있다. 이것은 말할 것도 없이 1차 cycle 때의 분극 폭이 더 넓어서(0.8V까지) 나타내게 된 현상이라 생각할 수 있으므로 역방향 분극시 높은 전위의 peak는 정방향 분극시 높은 전위에서 용해된 물질의 환원에 해당하는 것이라 판단할 수 있다. 이러한 판단은 높은 전위까지 정방향 분극시켰을 때의 LiCl-KCl 용융염을 상온으로 냉각한 뒤 물에 용해하였을 때 Fe<sup>3+</sup> 이온 색인 黄色이 나타나는 것을 보고 타당할 해석이라 생각하였다. 또 문헌에 나타난 바에 의하면 Colom 등<sup>8)</sup>은 LiCl-KCl 용융염 내에 FeCl<sub>3</sub>를 첨가하고 음분극 실험을 한 결과 높은 전위에서는 철 3가 이온이, 낮은 전위에서는 철 2가 이온이 환원된다고 報告하고 있다. 이상 논한 바에 따르면 Fig. 2의 정방향 분극시 한계 확산 전류는 Fe<sup>2+</sup>로의 용해에 관련된 것이고 더 높은 전위에서의 산화전류는 Fe→Fe<sup>3+</sup>+3e를 나타내는 것이며, 역방향 분극시 2개의 환원 peak는 각각 이들 이온들의 환원에 해당하는 것이라 해석할 수 있겠다.

Fig. 3은 Li<sub>2</sub>S로 포화된 용융염 및 그위에 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 통과시킨 상황에서 얻은 Armco철의 전형적인 동전위 분극곡선을 나타낸 것이다. 여기에서도 용융염내에 시편을 담근 후 몇 시간 동안 rest potential이 定常값(0.25-0.30V)에 도달하기를 기다렸었고 이후 시편의 전위를 -0.2V에 10분이상 유지하여 전류값이 안정된 것을 확인한 뒤 1mV/sec의 주사속도로 분극측정을 하였다. 분극은 정방향으로 시작하여 0.4~0.5V 전위에서 역방향으로 이동시켰다.

Fig. 3을 보면 Li<sub>2</sub>S로만 포화된 경우(곡선(1)), -0.048V 근처에서 처음으로 산화전류가 나타나기 시작하고 부동태화 현상을 뜻하는 2개의 anodic peak가 0.0V 부근에 생기면서 산화전류는 감소하다가 0.12V 부터는 다시 증가하여 Fig. 2의 분극특성과 유사한 꼴을 나타내고 있다. 한편 역방향 분극시에는 Fig. 2에서 지적한 peak는 나타나지 않으나(이는 전위 주사속도가 2배로

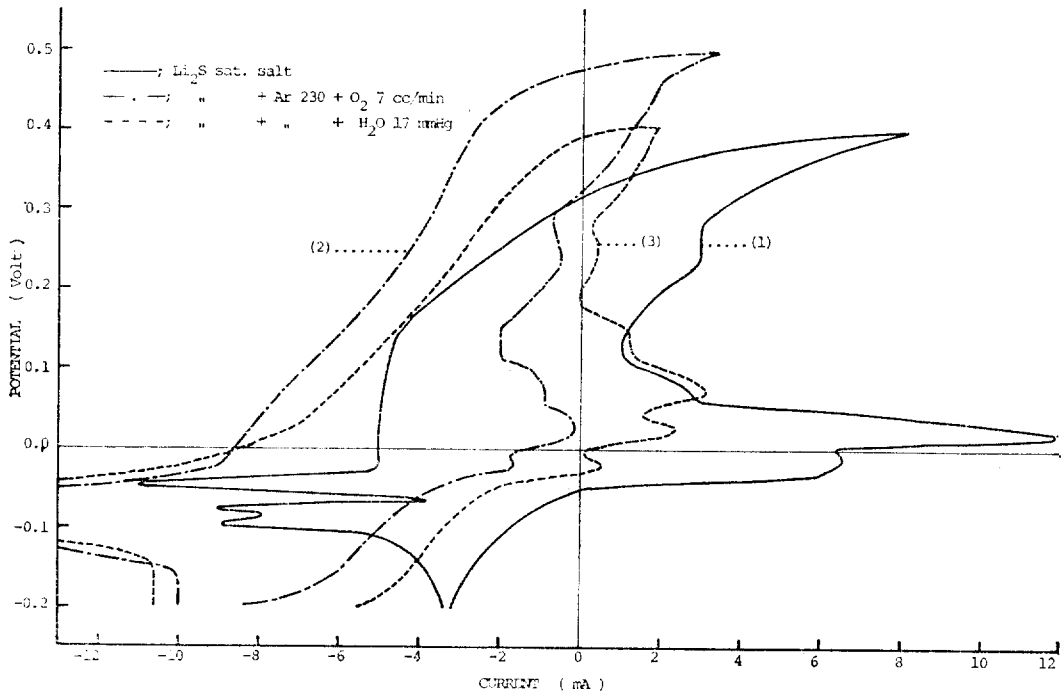


Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves for Armco iron in molten LiCl-KCl eut. salt saturated with Li<sub>2</sub>S and contaminated with oxygen and moisture

Table 2. Electrode reactions and their potentials for charge and discharge of FeS electrode<sup>9)</sup>

ELECTRODE REACTIONS			Volts vs. ref.**
charge reaction	overall	$Fe + 2Li_2S \longrightarrow Li_2FeS_2 + 2Li$	-0.018~-0.022
		$Fe + Li_2FeS_2 \longrightarrow 2FeS + 2Li$	0.022~-0.052
		$Fe + Li_2S \longrightarrow FeS + 2Li$	
discharge reaction	surface	$6Li + 26FeS + 6KCl \longrightarrow LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl + 2Fe + 5LiCl$	-0.018~-0.048
	interior	$2Li + 2FeS \longrightarrow Li_2FeS_2 + Fe$	-0.048~-0.098 (complex)
	interior	$2Li + 2Li_2FeS_2 \longrightarrow 2Li_2S + Fe$	
	surface	$46Li + LiK_6Fe_{24}S_{26}Cl + 5LiCl \longrightarrow 26Li_2S + 24Fe + 6KCl$	-0.098~-0.148
	overall	$2Li + FeS \longrightarrow Li_2S + Fe$	

\*\*Converted value with respect to Ni/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/S<sup>2-</sup> reference electrode.<sup>5)</sup>

증가하였기 때문인지도 모르겠음), 비교적 넓은 전위 범위에 걸쳐 일정한 환원전류를 나타낸 뒤, 경방향 분극시 2개의 peak에 상응하는 뚜렷한 환원전류 peak가 나타나 있다.

또 특히 주목할 사실은 Fig. 3의 전류의 크기가 Fig. 2의 전류의 크기에 비해 약 10배 정도 증가된 것으로

Li<sub>2</sub>S 첨가에 의한 분극특성의 변화는 여러가지 흥미 있는 현상을 많이 나타내고 있다.

Fig. 3의 peak에 해당하는 전극반응에 관하여는 LiAl/LiCl-KCl/FeS 전지 개발에 관련된 문헌<sup>1,8)</sup>에 FeS 전극의 충전 및 방전반응에 해당하는 것으로 報告되어 있는데 특히 방전반응은 전해질 쪽에 가까히 있는 FeS

입자에서의 반응(surface reaction)과 내부 전극 쪽에 가까이 있는 FeS 입자에서의 반응(interior reaction)이 다소 틀린 것으로 규명되어 있다. Table 2는 Steunenberg 등<sup>8)</sup>이 700°K LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>S 용융염 내에서의 FeS 전극반응에 대하여 발표한 결과를 요약한 것이다. 이 표의 전위값은 본 연구에서 사용한 Ni/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>/S<sup>-2</sup> 기준 전극에 대한 값으로서 온도 보정은 무시한 채 환산한 것이다.

Fig. 3과 Table 2를 비교해 보면 정방향분극시에 0.0V 전후에서 나타난 peak는 바로 FeS 충전반응 때의 전극반응 순서와 일치하고 역방향 분극시의 -0.05~-0.11V에서 나타난 peak들은 FeS 방전반응 때의 전극반응 순서에 해당함을 알 수 있다. 또 정방향 분극시 0.1V 이상에서 나타나는 산화전류의 증가현상은 FeS 부동태층의 파괴로 인한 전류의 증가현상으로 설명할 수 있겠다.

이렇게 분석해 보면 Li<sub>2</sub>S 첨가시에 분극전류 값이 첨가 안할 때에 비하여 10여배나 대폭 증가하게 된 이유도 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 Armco 전극시편을 Li<sub>2</sub>S로 포화된 용융염 내에 담그고 定常 rest potential에 도달되기를 기다릴 때 오염된 산화제(O<sub>2</sub>)에 의하여 시편의 부식이 진행될<sup>5)</sup> 것이다. 오염된 O<sub>2</sub>에 의한 Fe의 산화는 10<sup>-3</sup>amp/cm<sup>2</sup> order에 있고<sup>5)</sup> 이 논문의 뒤에서도 H<sub>2</sub>O의 영향과 함께 추가하여 검토하겠다.

이렇게 Fe의 부식에 의하여 생성된 Fe<sup>+3</sup>이온은 前述한 바와 같이 -0.2V에서 환원전류가 안정되기를 기다릴 때 Fe<sup>+2</sup>로 환원, 용융염 내의 S<sup>-2</sup>와 결합하여 FeS 결정으로 성장, 방전반응식에 따라 Fe로 환원되는 연속반응이 진행될 것이 예상된다. 문헌<sup>10)</sup>에 의하면 FeS 전극 충전전시 생성되는 FeS 결정의 크기는 수 마이크로(μ) 정도가 된다고 보고하고 있다.

따라서 전극표면은 -0.2V에서 환원전류가 안정되기를 기다릴 때 이미, 수 μ크기의 FeS가 환원되어 생긴 sponge형의 Fe로 되어 있어 전극표면의 roughness factor는 많이 증가하였을 것이다. 그러니까 Li<sub>2</sub>S 첨가시의 전류값의 증가는 이러한 전극표면의 roughness 증가현상으로 귀착시킬 수 있겠다. 또, 철이온의 환원및 FeS 환원의 가능성은 Fig. 3 곡선(1)의 역방향 분극시에 한계환산전류 현상과 FeS 방전 peak들이 실측된 것을 보면 自明해 진다.

Fig. 3의 곡선(2)와 (3)은 Li<sub>2</sub>S로 포화된 용융염 내에 산소와 H<sub>2</sub>O가 오염되었을 때의 동전위 분극특성을 나타낸 것이다. 분극측정방법은 Li<sub>2</sub>S로 포화되었을 때와 마찬가지로 하였으나 산소 및 H<sub>2</sub>O 분압은 前述한 바와 같이 O<sub>2</sub>와 수증기를 Ar가스에 동반시켜 얻었

다. 이들 곡선들을 Li<sub>2</sub>S로 포화되었을 때의 경우와 비교해 보면 정방향 분극시 0.25V 근처에서의 peak 현상 이외에는 기타 peak 위치들이 일치하는 등 전체적인 분극모양은 같으나 곡선(1)의 anodic peak 대신에 cathodic current minimum이 나타나 있다. 즉 전체분극곡선을 환원전류 방향으로 옮겨 놓은 형태이다.

이와 같은 현상은 混成電位說(mixed potential theory)<sup>11)</sup>에 따라 설명할 수 있다. 즉 외부 분극시험에서 실측된 전류는 전극반응계의 산화전류의 총화와 환원전류 총화의 차이만이 측정된 것이므로<sup>11)</sup> Fig. 3의 곡선(2)의 조건에서는 산소의 환원전류가 대단히 커서 전위가 0.32V 이상에서야 비로서 철의 산화전류가 측정되었다는 것이다. 즉 산소가 오염되었을 때에는 LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>S 내에서의 Armco철의 rest potential, 즉 부식 전위는 높은 전위로 상승하고 따라서 전극의 부식이 촉진될 것이 예상된다.

前述한 전극표면의 roughness 증가 현상은 정방향 분극시 최초로 산화전류가 나타나는 전위가 Li<sub>2</sub>S로 포화된 경우에는 -0.05V로 낮고 Li<sub>2</sub>S가 포함안된 경우는 0.175V로 높은(Fig. 2 참조) 이유를 설명할 수 있는 자료가 된다. 즉 실제 전극표면적이 넓으면 분극측정을 시작하기 전에 수행한 환원처리(0.1~-0.2V에서) 과정에서 용융염 내에 오염된 산소가 환원되는 양도 많아질 것이다(이때 對極에서는 앞의 실험 part에서 언급한 용융 Li이 산화될 것이 예상됨. 즉 Li<sub>2</sub>O 형성). 따라서 용융염 내의 산소 오염도는 Li<sub>2</sub>S가 존재할 때에는 -0.2V에 유지하는 동안 극미량으로 되었으리라 예상되며 산소 오염도가 적으므로 산소환원 전류도 작아질 것이고 정방향 분극시 최초로 산화전류가 나타나는 전위도 낮아질 것이다. 또 이렇게 산소 오염도가 극미량일 때에는 전극 시편은 부식에 대한 immune 상태에서 거의 자신의 reversible potential에 있을 것이 예상된다.

한편 H<sub>2</sub>O로 오염된 경우에는 대체로 낮은 전위에서 최초의 산화전류가 나타나는 모양을 보이고 있는데 뒤에서(Fig. 5 및 Fig. 6) 논한 바와 같이 H<sub>2</sub>O가 Armco 철 부식에 미치는 영향은 아주 미미하게 나타나서 분극특성이 Fig. 3의 꼴로 나타난 것은 오히려 Ar 및 H<sub>2</sub>O 자체에 오염된 미량의 O<sub>2</sub> 때문인 것으로 생각되었다.

이상과 같이 논한 바에 따르면 Fig. 3의 0.25V 근처에서 곡선(1)에는 한계환산 전류가 나타나고 곡선(2)(3)에는 완만한 peak가 나타나는 것은 O<sub>2</sub>가 환원된 물질의 영향으로, 산화된 Fe<sup>+2</sup>가 침전되어 전극표면에 準不動態化현상을 일으킨 것이 아닌가 추정된다.

Fig. 4는 산소의 오염도와 Armco철의 전위 사이의

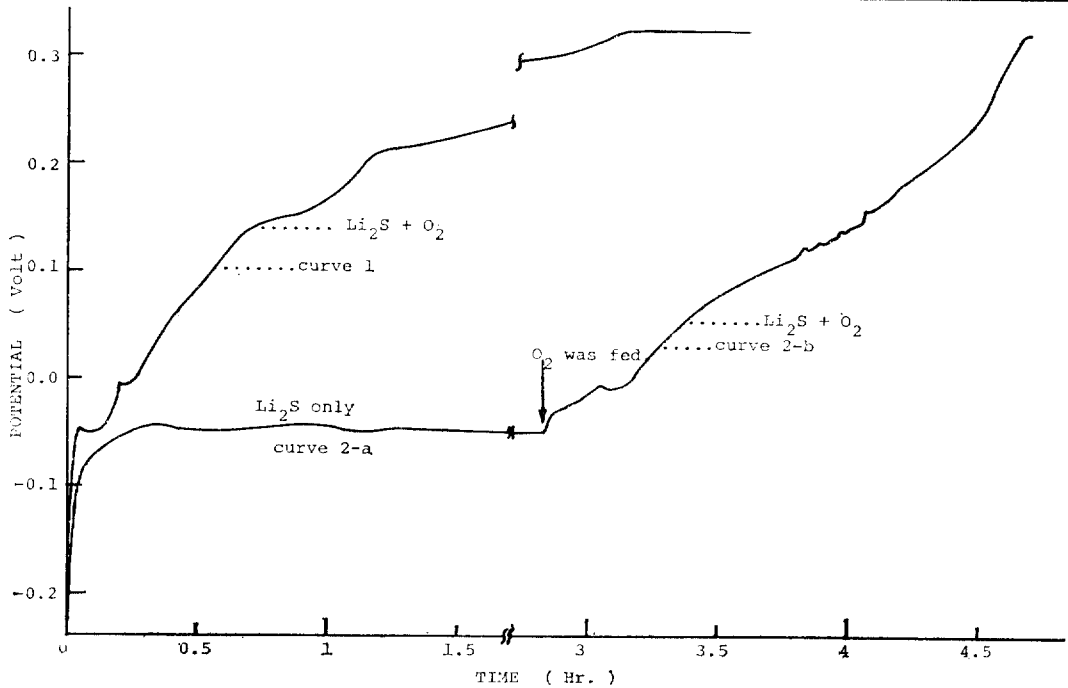


Fig. 4 Potential-time curves for Armco iron in molten  $\text{LiCl-KCl}$  eut. salt saturated with  $\text{Li}_2\text{S}$  and under contaminated atmosphere with  $\text{O}_2$

관제를 좀 더 구명해 보자 측정된 전위-시간 곡선이다. 그림의 curve 1은 전해조 내의 산소분압을  $0.0295 \text{ atm}$  ( $\text{Ar}$  유량  $230\text{cc/min}$ ,  $\text{O}_2$  유량  $7\text{cc/min}$ )으로 유지하면서  $\text{Li}_2\text{S}$ 와  $\text{O}_2$  존재하에서 얻은 것이고, curve 2-a는 산소의 오염이 없이(즉 glove box 분위기)  $\text{Li}_2\text{S}$ 만으로 포화된 용융염 내에서 얻은 것이다. Fig. 4의 실험을 할 때에도 역시 처음에 전극을  $-0.2\text{V}$ 에 유지하며 환원전류가 정상상태에 도달한 것을 확인한 뒤 전류를 차단하고 시간에 따른 전류변화를 기록하였다.

Fig. 4의 곡선 1에서 처음 나타나는  $-0.05\text{V}$  부근의 전위 평탄부(plateau)는 곡선 2-a의  $\text{Li}_2\text{S}$ 만 있는 경우의 안정 전위 및 Fig. 3의 곡선(1)에서 처음 양극산화전류가 나타나는 전위와 일치하고 있다. 따라서 이 전위는  $\text{O}_2$ 가 거의 없는  $\text{Li}_2\text{S}$ 로 포화된 용융염 내에서의 Armco철의 부식전위라 할 수 있으며 이로 미루어 보아 산소의 오염이 없을 때에는  $\text{Li}_2\text{S}$ 로 포화된 용융염 내에서 Armco철은 거의 자신의 reversible potential에 있는 것 같다(Fig. 3의  $-0.5\text{V}$  근처에서 분극현상이 거의 없는 것을 주목하기 바란다).

한편 산소로 오염된 경우에는 Armco철의 전위가 시간에 따라 몇 개의 전위 평탄부를 보이면서 점점 높아지고 있는데 이 전위 평탄부는 Table 3에 요약한 바와 같이 Fig. 3의 분극특성과 흥미 있는 연관성을 보이고

Table 3. Correlations between potential plateaus on potential-time curves and characteristic points on voltammogram

전위-시간 곡선에서의 plateau 전위 (V)	Voltammogram에서의 특징
-0.05	산소의 오염이 없을 때 정방향 분극에서 최초로 산화전류가 나타난 위치
0.0	FeS 전극 충전시의 active peak 위치
0.14	FeS 부동태화 현상이 끝난 직후 산화전류의 증가 위치
0.22	곡선(1)의 한계확산전류와 곡선(2)의 peak가 나타난 위치
0.32	곡선(2)에서 처음으로 산화전류가 나타난 위치

있다. 이는 산소로 오염되었을 경우 용융염 내의 Armco철은 마치 동전위분극시에 정방향으로 전위주사를 하는 경우처럼 FeS 부동태 층도 파괴하면서 산소에 의하여 계속 분극되어 결국에는 부식전위에 도달하게 된다는 사실을 뒷받침하는 자료라 할 수 있다.

Fig. 4의 curve 2-b는 화살표로 나타난 시간에서  $\text{Li}_2\text{S}$

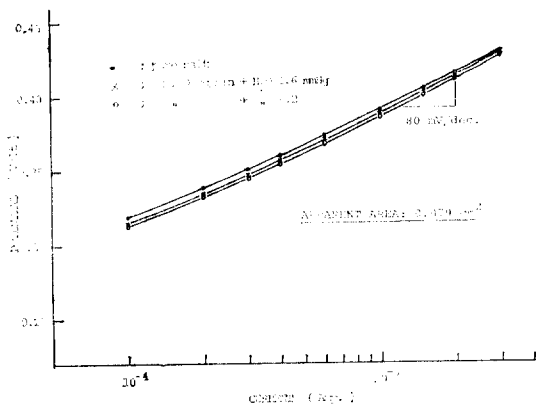


Fig. 5 Galvanostatic anodic polarization curves for Armco iron in molten LiCl-KCl eut. salt, contaminated with moisture at 450°C

로 포화된 용융염 위에 순 산소를 불어 넣었을 때의 전위-시간 곡선이다. 예상하였던 바와 같이 전위는 갑자기 상승하기 시작하였고 curve 1에서와 같은 전위 위치에서 plateau가 나타났으며 전위상승 속도도 거의 비슷하였다.

이상 논한 바에 따르면 LiCl-KCl-Li<sub>2</sub>S 용융염 내에서 Armco철의 부식전위는 산소의 오염도를 판별할 수 있는 기준이 된다 하겠다. 또 산소의 공급이 계속되지 않는 오염 상태에서는 전위의 상승 정도가 달라질 것도 예상된다.

Fig. 5는 Ar 가스만을 230cc/min로 전해조내에 통과시킨 경우와 같은 유량의 Ar에 수증기 분압이 1.6 및 6.2mmHg 퍼도복 수분을 동반시킨 가스를 전해조에 공급한 경우에 얻은 LiCl-KCl 공융염 내에서의 Armco 철의 정전류 anodic 분극곡선이다. Fig. 5를 보면 수분의 오염도가 증가함에 따라 분극곡선은 낮은 전위 방향으로 약간 평행이동하는 경향을 보이고 있으나 부식 전위는 거의 구별할 수 없을 정도이고 높은 전위 부분에서 각 경우에 모두 비교적 뚜렷한 80mV/decade의 Tafel 영역이 나타나는 특징을 보이고 있다. 또 Tafel 기울기를 부식전위까지 외삽하여 부식전류를 구해 보면 수분 함량에 따르는 경향을 다소 나타내기는 하나 이것 역시 실험오차 범위를 벗어날지 못하고 있다. 따라서 수분 단독으로는 LiCl-KCl 용융염 중에서 Armco 철의 부식반응에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며 오히려 Ar가스에 오염된 소량의 산소나 황산용액에 미량으로 남아 있던 용존산소가 수분과 함께 동반되어 부식반응을 좌우하지 않나 생각되었다.

Colom<sup>7)</sup>은 건조시키지 않은 LiCl-KCl 용융염이 건

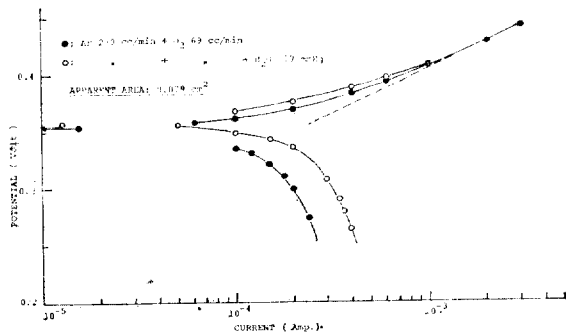


Fig. 6 Galvanostatic polarization curves for Armco iron in molten LiCl-KCl eut. salt contaminated with oxygen and moisture at 450°C

조시키지 것에 비해 약 2배의 부식속도를 나타낸다 보고하고 있는데 그들의 실험은 대기중에서 행하였으므로 산소의 영향이 크게 작용하였을 것으로 추측된다.

Fig. 6은 산소로 오염된 Ar가스 분위기와 여기에 수분을 추가한 분위기 하에서 측정된 정전류 분극곡선이다. Ar과 O<sub>2</sub>의 유량비는 230/69이었고 추가된 수증기 분압은 17mmHg이었다. Fig. 6을 보면 부식전위는 수분의 유無에 따라 별변화가 없으며 분극특성을 살펴보면 anodic 분극시에는 역시 실험오차 내에서 수분의 영향을 찾아 볼 수 없고 높은 전위에서 두 경우의 분극곡선은 80mV/decade의 Tafel 기울기를 나타내며 일치하고 있다. 그러나 cathodic 분극곡선은 비교적 뚜렷한 수분의 영향을 보이고 있다. 이제 anodic 분극곡선은 Armco철의 용해에 대한 partial anodic polarization curve 임을 상기해 볼 때 부식전위를 결정하는 요소는 환원반응일텐데 두 경우에 부식전위는 비슷하면서 cathodic 분극곡선에 차이를 보인 것과 또 Fig. 5에서 수분 단독으로는 부식반응에 영향을 미치지 못함을 고려해 보면 수분이 존재할 때의 환원 메카니즘은 아마도 수용액 내에서 흔히 있는  $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$  처럼 산소의 공존하에서만 가능한 것이 아닌가 생각된다.

#### 4. 결 론

이상의 실험결과 및 검토로 부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Li<sub>2</sub>S로 포화된 용융염 중에서 Armco철은 LiAl/FeS 전지의 FeS 전극 층, 방전 반응에 해당하는 전극 반응을 일으킨다.
- 2) 또 산소의 오염이 극히 작은 경우에는 -0.05V 부근에서 부식에 대해 거의 immune 상태에 있게 된다.
- 3) Li<sub>2</sub>S가 포화된 용융염에서는 전극표면이 쉽게 sponge상으로 되는듯 하며 이때문에 분극전류가 Li<sub>2</sub>S가

들어 있지 않은 경우에 비하여 대단히 증가하는것 같다.

4)  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 포화된 용융염 중에서 Armco철의 부식전위는 산소에 의한 용융염의 오염도에 따라 상승하며  $\text{Li}_2\text{S}$ 가 들어 있지 않은 경우의 전위와 유사하게 된다.

5) 용융염에 오염된 산소는 전극표면의  $\text{FeS}$ 계 화합물에 의한 준 부동태화 피막도 파괴하고 Armco철의 부식을 촉진한다.

6)  $\text{Li}_2\text{S}$ 로 포화된 용융염에서 Armco 철의 부식전위는 용융염의 산소 오염도를 관별할 수 있는 수단이 될 수 있다.

7) 수분 단독으로는  $\text{LiCl-KCl}$  용융염 내에서 Armco 철의 부식에 영향을 미치지 않는다.

8) 산소와 수분이 함께 있을 때에는 부식속도는 산소의 영향에 따르지만 이때 cathodic 반응의 메카니즘은 산소 단독으로 존재할 때의 경우와 비교하여 변하는 것 같다.

#### References

1. P. A. Nelson, et al., Progress Report for the period October 1977-September 1978, Argonne National Laboratory Report No. ANL-78-94 (1978)
2. Y. W. Park and H. Shimotake, Proc. of 15th Intesoc. Energy Conversion Eng. Conf., Seattle WA, Aug. 18-22, 1980, American Institute of Aeronautics and Astronautics, New York, NY (1980)
3. D. O. Raleigh, J. T. White and C. A. Ogden, J. Electrochem. Soc., 126, 1087(1979)
4. ibid, 126, 1093 (1979)
5. Y. W. Park, "A Study on Corrosion of Armco Iron in Molten  $\text{LiCl-KCl}$  Salt System", Ph. D. Thesis, College of Eng., Hanyang University 1981,
6. R. Weast Ed. "Handbook of Chemistry and Physics, 56th ed., P. 3-64, CRC Press, Cranwood Parkway, Cleveland Ohio, (1976)
7. H. A. Laitinen, W. S. Ferguson, and R. A. Osteryoung. J. Electrochem. Soc. 104, 516 (1957)
8. F. Colom and A. Bodalo, Corrosion Science, 12, 731 (1972)
9. R. K. Steunenbergh and M. F. Roche, Proc. of the Symposium on Electrode Mat. and Processes for Energy Convers. and Storage, J. G. E. McIntyre, S. Srinivasen, F. G. Will, Eds., The Electrochemical Society, Inc., Prenceton, NJ, Vol. 77-6, p. 869-889 (1977)
10. C. A. Melandus and C. C. Sy, ibid, P925-936 (1977)
11. M. G. Fontana and N. D. Greene, "Corrosion Engineering, 2nd ed.", p313, McGraw-Hill Book Co., New York (1978)