

<研究論文>

Na₂SO₄ 融液 내에서 Ni의 熔融鹽腐蝕에 대한 電氣化學的 연구

尹 勝 烈
漢陽大學校 材料工學科

An Electrochemical Study on the Hot Corrosion of Nickel
in Molten Sodium Sulfate

S. R. Yoon
Dept of Materials Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

Hot corrosion behavior of Ni dipped in 1200 K molten Na₂SO₄ has been studied by means of electrochemical methods controlling the gas atmosphere over the melt. The high temperature electrode Ag (s)/Ag₂SO₄(1) contained in a mullite membrane functioned well as a reference electrode. Potential-time behavior of Ni wire specimen under freely corroding condition showed three potential plateaus which could be ascribed to the mixed potential, grain boundary attack and passivation potential. Potentiostatic anodic polarization curve for Ni plate specimen disclosed an definite active-passive transition behavior but no clear passive region indicating the passive film corresponding to NiO is nonprotective in the melt. Potentiostatic cathodic polarization curve for Au measured under pure O₂ and 20%O₂+0.465%SO₂ atmosphere revealed that there are at least two different cathodic reactions involved in the Na₂SO₄-induced hot corrosion of Ni. One is for reduction of O₂ or SO₃ controlled by concentration polarization, the other is for the reduction of sulfate ion controlled by activation polarization with the Tafel slope of -480 mV/decade. Under sulfur containing gas atmosphere, although the sulfur content was small, much higher limiting current density was observed than under pure O₂ atmosphere. At very negative potential the surface of Au cathode was found corroded, this was considered probably due to the electrodeposition of sodium ion followed by Na alloying with Au cathode.

1. 서 론

항공기나 선박, 산업용 가스터빈엔진에 쓰이는 Ni-, Co-base 초합금은 용융염부식(hot corrosion)을 당하여 순수한 공기중에서 이 합금들이 나타내는 부식속도보다 훨씬 큰 부식속도를 나타낸다. 이러한 용융염부식의 근본원인은 연료에 소량 포함된 유황성분과 공기중 또는 연료중에 불순물로 포함된 알카리 금속성분이 燃燒時 Na₂SO₄를 형성하고 이것이 터빈 날개에 용착되어 부식반응 메카니즘을 바꾸어 놓기 때문이라고 알려져 있다¹⁾.

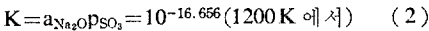
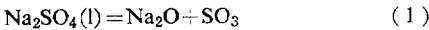
Na₂SO₄로 인한 용융염부식의 뚜렷한 특징은 반응생성물의 morphology에서 볼 수 있는데 일반적으로 제일 바깥 쪽에 비교적 얇은 산화물 층이 나타나고 속의 금속 쪽으로 가면서 비교적 두꺼운, 금속과 금속산화물의 혼합층이 존재하며 더 안쪽의 금속/산화물 경계면에 황화물을 포함하는 층이 형성되어서 전반적으로 부식 생성물은 보호성 피막이 되지 못한다는 것이다²⁾.

이러한 부식에 대처하기 위하여 IN 738, Udimet 500 등 더 나은 내식합금이 개발되었고, 한편 부식메카니즘을 체계적으로 연구하려는 노력이 많이 있어 왔는데 이 중 여러 사람들에게 주목을 받아온 것은 열역학 배

이타로부터 얻은 상의 안정도표를 사용하여 반응경로를 해석하려는 방법³과, 원래는 내식성을 나타내는 산화물 피막이 용융염의 존재로 인하여 용해되어 버린다는 salt-fluxing model^{2,4,5} 등이다.

한편, 많은 학자들은 오래전부터, 용융염부식도 수용액 내에서의 금속부식과 마찬가지로 전기화학적 메카니즘이 관련되어 있을 것이라는 생각을 가져왔으나 Na₂SO₄로 유발되는 용융염부식은 반응온도가 750°C ~ 950°C로 상당히 높기 때문에 기존전극문제, residual current 문제 등 實驗上의 어려움으로, 전기화학적 방법에 의한 부식메카니즘 연구는 그다지 진척을 보지 못하다가 최근에 미국 OSU 대학의 Rapp 교수 group에 의해 많은 진전이 이루어지고 있다^{5,6,7}.

Na₂SO₄로 유발되는 용융염부식 메카니즘에 관하여 지금까지 많은 논란의 대상이 되어 온 것은 부식생성물인 황화물(예를 들어 NiS, Ni₃S₂)의 유황성분이 Na₂SO₄에서 온 것인지 또는 연소가스 중의 SO₂, SO₃에서 온 것인지에 대한 것이다. 반면에 누구나 수긍하고 있는 것은, 마치 수용액에서 H₂O=H⁺+OH⁻의 산-염기 이온평형이 부식반응에 중요한 영향을 미치듯이, Na₂SO₄는 고온에서 식(1)과 같은 평형을 이루고 있어



SO₃가 산성성분, Na₂O는 염기성성분으로 작용, 부식반응에 참여한다는 것이다. Na₂O는 용융염 내에서 다시 식(3)과 같은 이온평형을 이루고 있다고 알려져 있다.



위에 언급한, 황화물 내의 유황성분의 근원에 대한 내용을 다른 논문으로서 많이 인용되고 있는 것은 Goebel과 Petit의 것²인데 이들은 純 산소 분위기 하에서 Ni 시편의 용융염부식 실험을 하였을 때 황화니켈이 생성되는 것을 관찰하고 소위 basic salt fluxing model을 제시하면서 유황성분의 source는 Na₂SO₄ 용액 자체가 된다는 부식메카니즘을 제안하였다.

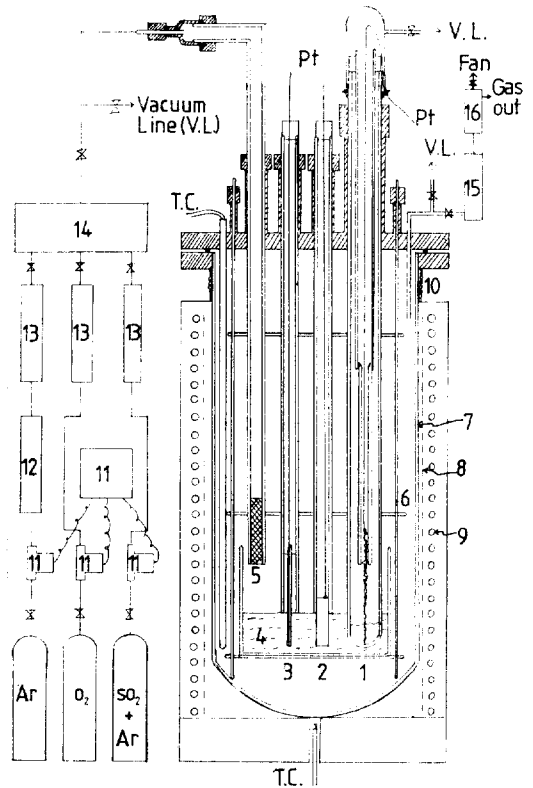
한편 Rapp⁶와 Shores⁸는 최근에 발표한 논문에서 용융 Na₂SO₄의 두께가 부식반응에 중요한 영향을 미치며, 용융 Na₂SO₄내에 O₂의 용해도는 아주 작아 오히려 연소가스 내의 SO₃가 S₂O₇²⁻의 형태로 Na₂SO₄에 용해되어 이 S₂O₇²⁻가 電子의 acceptor가 되므로서 부식반응의 환원반응 쪽으로 작용한다고 제안하고 있다.

이러한 사실들을 종합해 볼 때 기체분위기(O₂, SO₃)의 조성은 Na₂SO₄의 산-염기 평형을 좌우하며, 용융염 부식에도 電子의 授受에 의한 산화-환원 반응이 밀접히 관련되어 있음을 알 수 있고 따라서 금속시편

의 전위가 어떤 값을 갖는가에 따라 부식반응의 메카니즘이 달라질 것이 예상된다. 본 연구는 이러한 점에 착안하여 Na₂SO₄ 용액 위의 기체분위기를 조절하면서 Ni의 용융염부식을 전기화학적 방법으로 연구하고자 시도한 것이다.

2. 실험장치 및 방법

Fig. 1은 사용한 실험장치의 개략도이다. 모든 실험은 vacuum tight 한 黃銅製 cover를 부착시킨 mullite tube 反應室 내에서 수행하였고, proportional-type 자동온도조절기로 작동되는 수직관상로 내에서 가열시켜 원하는 실험온도(927°C)를 ±1°C 오차범위내에서 얻을 수 있었다. 황동제 cover에는 역시 O-ring으로 vacuum tight된 여러개의 통로를 만들어 이들을 통하여 Ni, Au, 기준전극, Pt/Pt-Rh 열전대, 가스出入管등을



- 1. Reference electrode
- 2. Ni electrode
- 3. Au electrode
- 4. Na₂SO₄ melt
- 5. Pt catalyst
- 6. Alumina disc assembly
- 7. Mullite reaction chamber
- 8. Stainless steel plate
- 9. Heating element
- 10. Cooling water jacket
- 11. Electronic flowmeter
- 12. BASF catalyst
- 13. CaSO₄ columns
- 14. Gas mixing chamber
- 15. NaOH column
- 16. Gas flow indicator

Fig. 1 Schematic drawing of experimental set up.

삽입하였다. 반응실 내에 적절한 간격으로 충분히 설치해 놓은 alumina disc assembly는 원하는 균일온도 구간을 넓히는 heat baffle로서의 효과가 있었을 뿐만 아니라 위에 말한 전극들의 위치를 수직으로 고정시키는 역할도 하였다. alumina disc assembly 중 제일 밑의 디스크 위에는 원통형 알루미늄나 도가니를 놓고 여기에 Na₂SO₄ 용액을 담았다. 용액은 일정량의 一級試藥用 Na₂SO₄ 無水物을 알루미늄나 도가니에 장입하여 실험온도에 도달하였을 때 그 높이가 약 1cm 되도록 하였고 각 전극들은 이 용액에 담가 通電시켰다.

기준전극의 構造는 McDanel 사 제품 MV 30 mullite tube(외경 3/8", 내경 1/4", 길이 24")내에 10 m/o Ag₂SO₄+Na₂SO₄ 혼합물을 소량 용융시키고 이 용액에 Ag 선의 한쪽을 담고그 Ag 선의 다른 쪽 끝에는 Pt lead 선을 spot welding 시킨 것으로, 고온에서 이 mullite tube는 mullite grain을 둘러 싸고 있는 silica film을 통하여 Na⁺이온이 전도될 수 있어서 고온 기준전극의 液間半透膜으로 작용할 수 있다고 알려져 있다⁹⁾. 앞으로 나오는 전위값은 모두 이 기준전극에 대하여 잰 값이며, Ag(s)/Ag₂SO₄(l) 고온 기준전극의 제작 및 특성에 대한 연구는 다른 곳¹⁰⁾에 자세히 발표될 예정이다.

한편 Ni 전극 재료로는 99.998% 직경 0.5mm의 Ni wire와 같은 순도의 직경 1/8" Ni棒 및 두께 1mm의 Ni 판 등을 사용하였는데 이 전극재료를 필요한 길이만큼 여러개로 자르고 이렇게 해서 얻은 小型 시편들을 50 milli torr 진공하에서 silica capsule 내에 밀봉하여 넣은뒤 950°C에서 3시간 균질화처리 한후 전극시편으로 만들었다. 또 이 Ni 전극 및 Au 전극(99.9+, 직경 1mm wire)에는 10 mil pt 연결선을 spot welding 한 뒤 alumina 보호판으로 이 백금선을 주위분위기와 절연시켰고 Au, Ni 전극과 백금선 연결부에는 alumina cement를 발라 전극의 일정한 걸보기 면적만이 용액에 노출되도록 하였다. 이렇게 만든 전극들은 실험하기전 알콜 내에서 초음파 세척한 후 더 이상 전처리를 하지 않고 사용하였다.

상온에서 전극들을 爐의 균일온도구간에 설치한 뒤 爐를 가열하는 과정은 다음과 같았다. 먼저 400°C까지는 반응실 내의 진공도를 100 milli torr 이하로 脫氣하고 Ar 가스를 흘려보내는 과정을 3회 반복하였다. 이러한 과정은 반응실 내의 습기를 제거하고 산소의 오염도를 최소로 해주기 위함이었다. 이렇게 한 후에는 계속 Ar 가스를 소량씩 흘려보내면서 실험온도에 도달하도록 하였다.

실험에 사용한 가스는 각각 공칭 five nine grade Ar 및 O₂와 0.93% SO₂+Ar 혼합가스 3종이었는데 Ar은

170°C로 유지된 BASF Catalyst R-11 脫酸素 trap과 CaSO₄ 건조제층을 통하여 반응실로 들어가게 하였고 다른 2종의 가스는 CaSO₄ 건조제 층만을 통과시켰다.

실험온도에 도달한 후에는 전극들을 용액 내에 담고 electronic flowmeter로 그 流量이 조절된 Ar, O₂ (SO₂+Ar)가스를 단독으로 또는 混合하여 400cc/min 속도로 흘려보내면서 통상의 방법으로 Ni 및 Au의 부식전위 측정과 定電位 分極曲線을 측정하였고 아울러 부식된 시편의 현미경조직도 관찰하였다.

한편 로의 열선에서 생기는 전자기유도 현상 및 기타 방해전파로 인한 전위측정지의 교란을 미연에 방지하기 위하여 반응실의 균일온도구역 바깥 mullite tube의 벽에는 stainless steel 박판을 감싸주었고 여기에 Ni 선을 연결 접지 시켰다.

SO₂와 O₂의 혼합가스는 Fig. 1의 백금촉매층을 지나면서 일부는 SO₃로 전환되는데 927°C에서의 평형치에 완전히 도달하였다고보고 정량분석은 하지 않았다. 또 SO₃ 가스는 유독한데다 비점이 44.6°C로 낮아 가스통로 상에 응축되기 쉽기 때문에 NaOH 층을 통과시킨후 fan으로 흡입하여 대기중으로 방출시키는 작업이 필요하였다.

3. 실험결과 및 검토

Fig. 2는 Ar 가스 분위기 하에서 Na₂SO₄ 용액내에 함께 담겨있는 Au와 Ni wire 시편의 전극전위를 시간에 따라 동시에 측정하여 얻은 결과이다. Au와 Ni 전위의 동시 측정에 앞서 Au만을 용액 내에 넣었을 때 Au의 정상전위값은 대략 -0.14V이었다. 이러한 電位 同時測定은 우선 산화도가 낮은 분위기에서 용액의

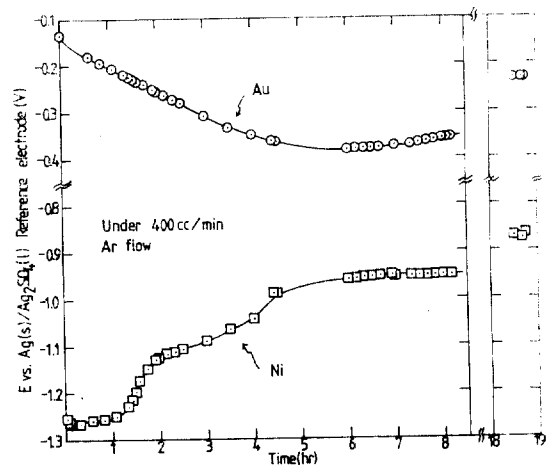


Fig. 2 Potential-time behavior of Ni and Au electrode dipped together in 1200°K Na₂SO₄ melt.

성질과 Ni 시편의 부식거동을 파악해 두고자 수행한 것이었는데 몇번의 재현 실험에서 여러가지 흥미있는 현상들이 관찰되었고 이러한 현상들은 뒤에 설명할 정전위 분극실험 결과와 깊은 연관이 있었다.

Au 를 용액에 그대로 담가 놓은채 Ni wire 시편을 용액 내에 넣으면 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 Au의 전위값은 곧 낮은 전위값으로 떨어지면서 계속 내려가다가 어느정도 시간이 경과되면 거의 일정한 값을 유지하였으며 이후에는 10mV/hr 정도로 아주 서서히 상승하는 경향을 보였다.

한편 Ni wire의 전위값은 Ni 전극을 용액에 담근 후 일단 낮은 전위값으로 떨어지다가 약 15분이 경과하면 -1.26V로 거의 일정한 값을 나타내었고 약 1시간이 지난후 다시 상승하기 시작하여 -1.10V 근처에서 水平한 經時變化를 약간 보이다가 다시 계속 상승하여 약 6시간이 지난 후에는 -0.95V로 일정한 전위값을 유지하였고 18시간이 지난 후의 전위값은 -0.86V까지 높아져 있었다.

Ni wire 전극의 전위-시간 곡선에서 나타난 3개의 potential plateau(-1.26V, -1.10V, -0.95V)는 Ni wire 시편이 용융 Na₂SO₄ 내에서 부식될 때 적어도 3단계 이상의 반응경로가 관련되어 있음을 뜻하는 것으로서 이와 같은 전위변화거동은 사용한 Ni 시편이 wire 형태가 아닐 때의 거동과 조금 달랐는데 후자의 경우 potential plateau는 ±50mV 오차 범위 내에서 -1.26V의 낮은 전위에서만 나타났고 24시간이 경과하여도 오직 완만하게 전위가 높아지는 경향만을 보이었던가.

Fig. 3은 Ar 분위기하의 Na₂SO₄ 용액 내에 12시간 담그어 두었던 Ni wire 시편의 길이 방향 단면을 금속현미경으로 관찰한 결과이다. 사진에서 밑부분은 mounting 재료에 해당하는 것이다. 부식된 wire 시편은 표면이 흑색 NiO로 덮혀 있었고 아주 취성이 커져서 조금만 힘을 주어 다루어도 wire 길이 방향에 수직하게 푹푹 부러져 나가는 성질을 나타내었다. 현미경 조직관찰결과 예상하였던 바와 같이 부식은 완전히 입계를 관통하면서 일어나 있었고(Fig. 3 참조) 입계 내에서의 부식형태를 보면, 시편 표면에서의 부식(시편과 mounting 재료 사이의 회색부분, 입계를 향하여 돌출되어 있음을 주목하기 바란다)에 해당하는 형태가 잔존해 있으면서 또 다른 부식이 추가로 일어난 모양을 나타내고 있다.

일반적으로 wire 시편은 장시간 annealing 하면 소위 bamboo structure를 나타내어 입계부식을 연구하기에 안성맞춤이라 생각되었는데, 과연 wire 시편을 쓴 경우에만 전위-시간 곡선에서 제 2, 제 3의 potential plateau



Fig. 3 Micrograph of the corroded Ni specimen showing severe intergranular attack.

가 나타나고(Fig. 2) 다른 시편에서는 관찰되지 않은 이유는 아마도 후자의 경우 입계부식이 실험시간 내에서 충분히 진행되지 못했기 때문이라고 판단되었다.

Fig. 4는 대기분위기 하에서 Ni 판 시편의 정전위 양분극곡선을 측정된 결과이다(그림에서 실선은 전위 상승 방향 즉 정방향, 점선은 역방향). 분극측정은 용액 내에 담근 시편의 전위가 定常값(E_{corr})에 도달된 뒤 시작하였다. 정방향으로 분극시켰을 때, -0.94V까지는, potentiostat로 전위를 일정한 값에 설정한 뒤 1분이내에 定常電流값을 나타내었는데 -0.905V에 전위를 설정하였을 때에는 초기전류값이 2.47mA로 나타났다가 계속 감소하면서 20여분이 지나서야 0.85mA의 정상전류값에 도달하여 전극의 부동태화가 이루어지고 있음을 알 수 있었고(Fig. 4에 이 과정을 화살표로 표시하였음), -0.8V 이상에서는 다시 전류가 증가하기 시작하였는데 이때에는 전위설정후 2분 이내에 변화폭이 비교적 작은 전류값을 나타내었다.

그러나 설정전위가 -0.266V에 도달하면 1mA 정도의 큰 전류진동현상을 나타내었으며 여기서 역방향으로 설정전위를 바꾸어주었다. 역방향으로 전위변화를시켰을 때 -0.61V부터는 0.05mA 이하의 전류진동만을 보이는 비교적 고른 전류값을 나타내었으며 -1.00V에서는 전위 설정후 22분이 지나서도 0.01mA/min의 속도로 전류값이 증가하여 전극의 再活性化가 이루어지고 있음을 알 수 있었다. 이후 -1.05V 이하에서는 또다시 거의 1분 이내에 정상전류값을 얻을 수 있었다.

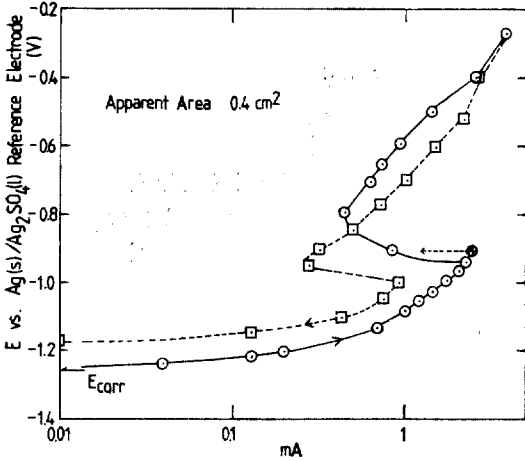


Fig. 4 Potentiostatic anodic polarization behavior of Ni in 1200°K molten Na₂SO₄ under laboratory air atmosphere.

Fig. 4를 보면, 확실한 부동태 영역이 있어서 아주 작은 부동태전류를 나타내는 그러한 끝은 아니나 -0.95V 근처에서 뚜렷한 active-passive transition 현상이 나타나고 있으며 또 역방향으로 순환전위분극 시켰을 때 분극곡선에 이상한 hysteresis 현상(부동태 전위 범위에서는 전류값 증가, 활성태 전위범위에서는 전류값 감소)이 일어나고 있다. 이로 미루어 보아 Na₂SO₄ 용액 내에서 Ni 표면에 생기는 부동태피막은 견고한 피막이 못되고 오히려 제 2의 전극반응이 유발되는 그러한 피막이라 생각되었다.

이제 Ni의 양분극곡선과 전위-시간 곡선(Fig. 2)을 비교해 보면 상호 연관성이 있음을 알 수 있다. 즉 Fig. 4의 부동태화 전위값은 Fig. 2에서 제 3의 potential plateau 값에 해당된다. 따라서 이 potential plateau는 Ni 시편의 부동태에 관련된 것으로 판단되었다. 또 Fig. 2에서 제일 낮은 potential plateau 값은 Fig. 4의 E_{corr} 값에 해당된다. 따라서 제일 낮은 potential plateau는 Ni의 산화반응 및 이와 짝지어진 어떤 환원반응과의 混成電位(mixed potential)에 관련된 것이라 생각되었다. 이 환원반응이 무엇인지는 뒤에 Au의 음분극곡선 측정결과를 다루면서 언급하겠다. 한편, Fig. 2의 -1.1V에서 나타난 전위-시간 곡선의 수평변화거동은 Fig. 4와 비교해보면 부동태화 전위값 이하에서 일어나고 있는데 앞서 언급한 바와 같이 wire 시편에서만 특별히 이러한 특징이 나타나는 것을 보면 아마도 용액이 Ni 시편의 입계 내로 쉽게 침투하면서 입계 내에서 Ni의 부식반응이 새로이 진행되어 이제는 wire 표면에서와는 다른 混成電位가 나타나게 된것이 아닌가 생

각된다.

Fig. 5는 Gupta와 Rapp가 작성한¹¹⁾ 1200°K에서의 Na-Ni-Si-O계의 상평형도를 몇가지 좀더 최근의 열역학 데이터를 사용하여 재현한 것이다. Fig. 5에서 각 상의 영역을 구분하는 실선 및 점선들은 평형반응에 관련된 화학종의 활동도를 1로 놓고 계산한 것이며, 도표에 나타낸 바와 같이 활동도가 변하면 상의 안정영역을 나타내는 선들도 상대적으로 이동된다. 도표에서 곧 알 수 있는 바와 같이 Ni의 산화에 대한 평형산소분압은 log P_{O2} = -11.5 이므로 NiO는 P_{O2} = 10^{-11.5} 이상의 산소분압 하에서 Ni 위에 부동태 피막을 형성할 수 있으며 주어진 log P_{O2}와 log P_{SO3} 조건하에서 해당 활동도에 상응하는 농도로 NiSO₄와 NaNiO₂의 형태로 Na₂SO₄내에 용존될 수 있음을 알 수 있다. Fig. 5에서 점 A는 Ar 분위기 하에 있는 中性 Na₂SO₄ 용액의 상태를 나타낸 것인데 이 상태는 탈산소 촉매를 통과한 순수한 Ar 내의 산소분압을 10⁻⁵atm으로 가정하고 또 1200K에서 식(1)의 평형상수 K = a_{Na₂O} P_{SO₃} 값이 10^{-16.656} 이므로 중성 Na₂SO₄ 내에서의 P_{SO₃} 값을 10^{-8.328}로 놓아 결정할 것이다. 그러니까 Fig. 2의 Ni wire 시편은 용액 내에 담그기 전에 이미 그 표면이 NiO 피막으로 덮혀 있었다고 생각할 수 있다.

한편 산소분위기 하에서 Na₂SO₄ 용액내에 담긴 Au의 전위는 식(4)와 같은 반쪽 전지 반응에 관련된 것이라 알려져 있다¹⁰⁾.



$$E = E^0 - 0.119 \frac{[O^{2-}]}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (1200K \text{ 에서}) \quad (5)$$

Fig. 2에서 Ni을 용액 내에 담긴 순간 Au의 전위가 떨어지는 것은 식(5)에 따르면 용액 내에 O²⁻이온의 농도가 증가하고 있음을 뜻하는 것이며 따라서 Ni의 부식반응에 관련된 환원반응 적은 O²⁻를 발생하는

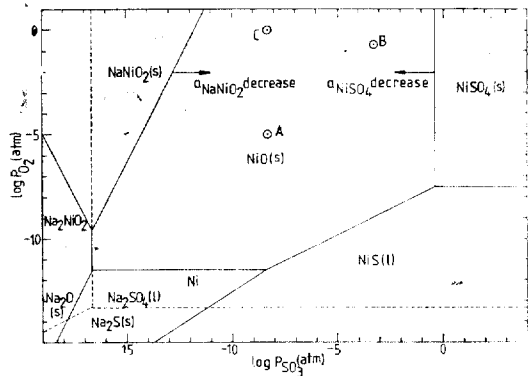


Fig. 5 Thermodynamic phase stability for Na-Ni-S-O system at 1200°K after Gupta and Rapp¹¹⁾

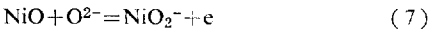
반응이어야함을 알 수 있다. 이러한 반응은 Ar 또는 O₂ 분위기 하에서는 식(4)와 같은 산소의 환원반응이 될 것이 예상된다.

또 Ni 전극을 용액에 담근 직후 Ni 전위자체가 낮아지는 현상은 용액에 담기전 Ni 전극 표면에 형성되어 있던 NiO가 식(6)과 같은 평형에 따라 용액 내에 용해되어 생긴 현상이라 간주할 수 있다. 산화피막이 벗

$$\text{NiO} = \text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-} \quad (6)$$

겨질 때 이와 같이 전위값이 내려가는 현상은 수용액 내의 부식에서는 빈번히 관찰되는 현상으로서 Na₂SO₄ 내에서의 Ni의 부식이 전기화학적 메카니즘으로 일어남을 설명할 수 있는 또 하나의 좋은 예이라고 하였다.

한편 Fig. 2에서 Ni의 전위가 0.95V에 도달된 후 Au의 전극전위는 약간씩 상승하는 경향을 보이고 있으며 시간이 경과함에 따라 Ni와 Au의 전위는 동시에 높아지는 경향을 보이고 있다. Au의 전위변화에 식(5)를 적용해 보면 O²⁻이온의 농도가 감소되어야 하며, 또 Ni의 전위변화를 Fig. 4의 양분극곡선과 비교해 보면 Ni의 전위는 거의 역방향 분극곡선의 부동태 전류가 증가하는 전위범위에 있다. 따라서 Fig. 4의 부동태 피막의 전위-전류 곡선은 NiO와 O²⁻사이의 반응이 관련된 식(7)과 같은 전극반응을 나타내는 것이라 생각하였다.



이 산화반응의 환원반응 짝을 식(4)와 같은 산소의 환원이라 생각하면 식(8)과 같은 반응식을 유도해 낼 수 있는데 식(8)은 바로 Fig. 5의 NaNiO₂/NiO 경계물 구분짓는 선과 일치하는 것이다.

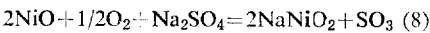


Fig. 6은 순산소 분위기 및 Ar, O₂, (0.93%SO₂+Ar) 혼합가스 분위기 하에서 Na₂SO₄ 용액내에 담긴 Au 전극의 정전위 음분극곡선을 측정된 결과이다. 對極으로는 역시 Au 전극을 사용하였다. 위의 혼합가스는 Fig. 1의 Pt 촉매층을 지나면서 SO₂+1/2O₂=SO₃ 반응에 의하여 SO₃를 형성하므로 1200K에서 SO₃ 형성반응이 평형에 도달하였다고 가정하고 Na₂SO₄ 용액위의 평형 가스분압을 구하면 P_{SO₃}=4.1×10⁻⁴ atm, P_{SO₂}=5.2×10⁻⁴ atm, P_{O₂}=0.2 atm, P_{Ar}=0.795 atm가 된다(Fig. 5의 점 B 상태).

순산소 분위기(Fig. 5의 점 C 상태)하에서의 음분극 거동은 앞서 언급한 바와 같이 환원반응 1/2O₂+2e=O²⁻에 관련된 것으로 볼 수 있는데 Fig. 6에서 분극도가 50mV만 되어도 벌써 분극곡선에 농도차분극의 영향이 나타나고 있으며 분극전위가 -1.0V가 되면 O₂의 한계확산전류라고 생각되는 i_{L,O₂}보다 더 큰 전류값

이 나타나 새로운 전극반응이 추가로 일어나고 있음을 알 수 있다. 또 이 새로운 전극반응은 분극도가 더욱 커짐에 따라 넓은 전위 범위에 걸쳐 뚜렷한 Tafel 거동을 나타내고 있다.

한편 혼합가스 분위기 하에서의 음분극 곡선은 그 형태가 순산소 분위기 하에서의 음분극 곡선과 비슷하나 가역전위가 적어도 120mV 이상 높았으며 한계확산전류 i_{L,1}(Fig. 6 참조)도 더 큰 값을 나타내어 혼합가스 내에서의 산소의 평형분압이 P_{O₂}=0.2atm 임을 감안할 때 산소가 아닌 다른 화학종이 환원반응에 관련되어 있음을 짐작할 수 있다. Andresen¹²⁾의 연구결과에 의하면 Na₂SO₄ 내의 SO₂의 용해도는 아주 작운데, 이로 미루어 보아 SO₂보다는 SO₃가 환원반응에 직접 관련될 것이 예상되며 혼합가스 분위기 내에서의 한계확산전류 증가는 SO₃에 기인된 것으로 판단할 수 있겠다. Fang과 Rapp⁶⁾는 최근 cyclic voltametry와 chronopotentiometry 방법을 사용하여 Na₂SO₄ 용액내에서 SO₃의 환원반응에 대하여 연구한 뒤 다음과 같은 CE 메카니즘을 제안하고 있다.

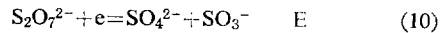


Fig. 6에서 더욱이 흥미있는 것은, 혼합가스 분위기 하에서의 분극곡선은 분극도가 커질수록 한계확산전류와 유사한 또 다른 일정전류(Fig. 6에서 i_{L,2}, i_{L,3})가 나타나고 있으며 분극전위가 -1.4V 이하가 되면 순산소 분위기 하에서 나타났던 Tafel 거동이 再現되고 있다는 점이다. 제 2, 제 3의 한계확산전류는 다수의 산화상태를 가진 화학종(여기서는 S)이 단단계 과정을 통하여 환원될 때 나타날 것이 예상되는데 과연 이것이 S의 단단계 환원에 관련된 것인지는 더욱 실험을 해보아야만 판명될 수 있을 것 같다.

Fig. 6에서 세모꼴로 나타낸 점들은 실측된 전류값 i에서 O₂의 한계확산전류값 i_{L,O₂}를 빼주어 앞서 언급한 새로운 전극반응의 전류값을 계산한 결과인데 이 결과에 의하면 실측된 분극곡선에서는 O₂의 확산전류 때문에 숨겨져서 -1.5V 이하의 낮은 전위범위에서만 나타났던 Tafel 거동이 실제로는 -1.0V 근처의 높은 전위까지 연장되어 있는 것이며 또 이 새로운 전극반응의 가역전위는 대략 -0.86V임을 알 수 있었다. Fig. 6에 나타낸 직선은 Tafel 기울기를 한 눈에 보기 위하여 data point들이 가장 잘 지나가도록 그려 넣은 보조선으로 그 기울기는 -480mV/decade이었다.

잘 알려진 바와 같이 E-log*i* 도표에서 음분극 Tafel 기울기는 -2.303 RT/(1-β)λF로 표시된다¹³⁾. 여기서 β는 symmetry factor, λ는 transmission coefficient로 환-

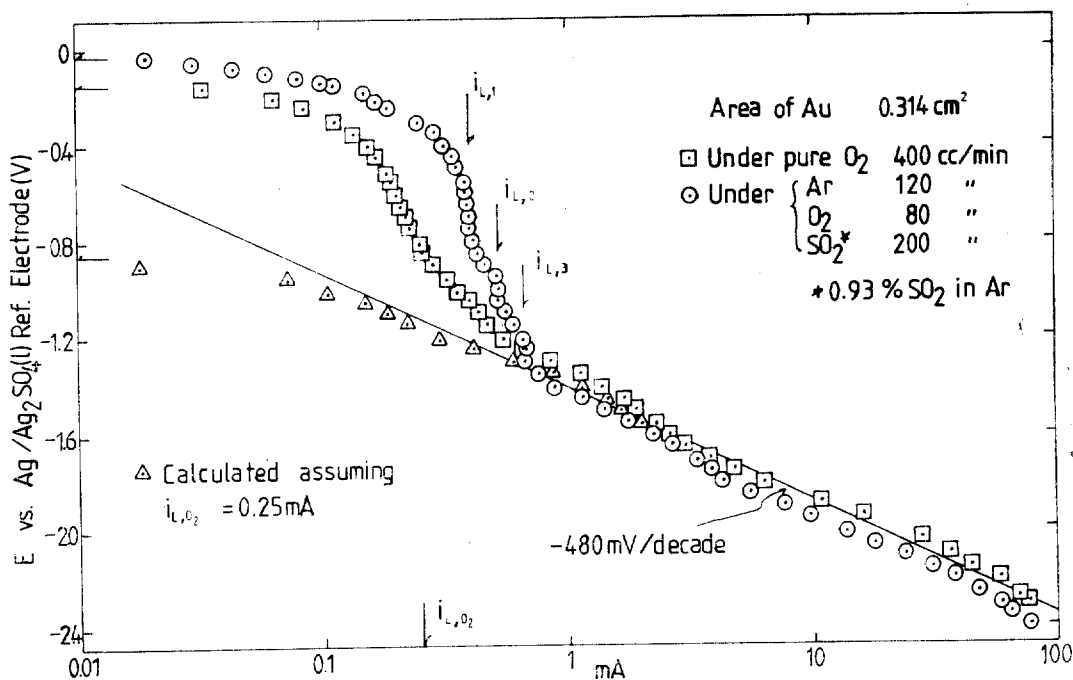


Fig. 6 Potentiostatic cathodic polarization behavior of Au in 1200K Na₂SO₄ melt under pure O₂ and SO₂ containing gas atmosphere.

성화분극으로 이루어지는 전극반응에서 律速反應이 1 번 일어날 때에 관련된 電子의 개수를 뜻한다. 이제 1200K 에서 β를 1/2 로 놓고 λ값을 구하면 1.0 이 되는데 이로 미루어보아 -480mV/decade 의 Tafel 기울기를 갖는 전극반응은 율속단계에서 1 electron transfer 가 관련된 반응이라 생각할 수 있다.

이 전극반응을 Na₂SO₄(l)의 분해에 관련된 것이라 보면, 첫째 SO₄²⁻이온의 환원반응, 둘째 Na⁺이온의 환원반응, 이 두가지 가능성을 생각할 수 있다. Fang 과 Rapp 는 900°C의 순수한 Na₂SO₄(l)를 아주 낮은 전위로 분극시키면 SO₄²⁻이온은 식(11)과 같이 분해된

$$\text{SO}_4^{2-} + 4e = \text{S}^{2-} + 2\text{O}^{2-} \quad (11)$$

다고 발표하고 있으며⁶⁾ 한편 Rahmel 등¹⁴⁾은 625°C(Li, K, Na)₂SO₄ 혼합용액 내에서 Ag/10m/o Ag₂SO₄ + (Li, K, Na)₂SO₄ 기준전극을 갖고 Pt, Ag, Cu의 분극특성을 연구하던 중 -2.5V 이하의 전위에서는 전극에 알카리 금속이 석출되어 전극재료와 합금을 형성하므로서 전극재료가 부식(cathodic corrosion)당하는 경험을 발표하였다. 본 연구를 수행하던 중에도 비슷한 현상을 경험하였는데, -2.4V 이하까지 분극된 Au 전극과 대극으로 쓴 Au 전극의 표면을 주사현미경으로 관찰하여 보니 Fig. 7에 보인 바와 같이 뚜렷한 차이점을 나타

내었다. 즉 대극으로 쓴 Au 전극(+극)은 wire 제조가 공시 받은 scratch가 그대로 남아 있었으나 작용전극(-극)으로 쓴 Au 전극은 표면이 심하게 부식된 현상을 나타내었다.

그러나 Fig. 6을 보면 Tafel 기울기는 -1.0V의 비교적 높은 전위까지 연장되어 있고 이것은 넓은 전위 범위에서 같은 메카니즘의 환원반응이 일어나는 것을 뜻하는 것이므로 이 환원반응은 아주 낮은 전위에서만 환원이 가능한 알카리금속이온(Na⁺)의 환원반응은 아닐 것 같다. 현재로서는 이 반응이 식(12)와 같은 one electron transfer 율속단계가 관련된 SO₄²⁻의 환원반응이 아닌가 추정할 따름이며 좀 더 자세한 메카니즘의 구명은 앞으로 연구의 대상이 된다.

Fig. 6의 Tafel 거동을 나타내는 환원반응이 SO₄²⁻의 환원에 관련된 반응이라고 추정하면 Ni의 용융염 부식에서 생기는 니켈황화물의 유황성분 근원이 어디에 있었는지 어느정도 분명해진다. 즉, Fig. 6의 분극곡선과 Ni의 양분극곡선(Fig. 4)을 비교해 보면 Ni의 부식전위(E_{corr}) -1.26V는 Fig. 6에서 Tafel 거동을 나타내는 SO₄²⁻의 환원반응이 일어날 수 있는 전위 범위에 있다. 따라서 이 부식전위는 Ni의 산화반응과 SO₄²⁻

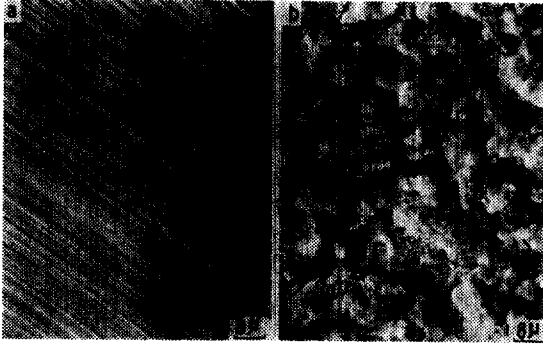


Fig. 7 SEM micrograph of the surface of Au electrode once used for potentiostatic polarization experiment in Na₂SO₄ melt a: anode b: cathode

의 환원반응이 작아져서 생긴 混成電位일 가능성이 많으며 이렇게 추론하면 위에 말한 유향성분의 근원은 바로 Na₂SO₄ 용액 자체가 된다. 특히 이러한 SO₄²⁻의 환원은, Na₂SO₄ 용액 내에 잠겨 있는 Ni의 입체나 또는 니켈 산화물 더께 내의 pore에 Na₂SO₄가 들어가 있을 때, 부식반응에 중요한 역할을 하리라 예상되는데 왜냐하면 Ni이 용액 내에 잠겨 있을 때에는 이러한 입체나 pore내에 O₂와 같은 기체 산화제가 침입하기 힘들것이라 생각되기 때문이다.

4. 결 론

1200°K, Na₂SO₄(l) 용액 내에서 순수한 Ni의 용융 염부식 현상을 전기화학적 접근방법을 사용하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ni의 電位는 시편의 형태와 열처리 여부에 따라 經時變化가 달랐으며 직경 0.5mm Ni線 시편의 전위는 부식반응의 混成電位에서 不動態電位 이상에 이르기까지 3개의 potential plateau를 나타내면서 시간에 따라 계속 변하였다. 이 potential plateau 중의 하나는 시편에서 입체부식이 진행되고 있음을 뜻하는 것으로 해석되었다.

2) Ni의 정전위 양분극곡선에는 뚜렷한 active-passive transition 현상이 나타났고 부동태 피막 NiO는 용액내에서 보호성 피막이 되지 못하고 NiO₂로 계속 산화되는 전극반응을 일으켰다.

3) 순수한 O₂ 및 20% O₂+0.465% SO₂(이때 P_{SO₂}=5.2×10⁻⁴ atm) 기체 분위기 하에서 측정된 Au의 정전위 음분극곡선에는 적어도 2개의 뚜렷히 구별할 수 있는 전극반응이 나타났다. 높은 전위범위에서 나타난 한계산화전류값은 순산소 분위기하에서보다 소량의 SO₂를 혼합하였을 때가 더욱 큰 값을 나타내어 SO₃(g)의

분압이 음극반응에 큰 영향을 끼침을 알았다. 낮은 전위범위에서 나타난 기울기-480mV/decade의 Tafel 기울기는 기체의 조성에 무관하였고 SO₄²⁻의 환원에 관련된 전극반응으로 추정되었다.

후 기

이 연구는 저자가 문교부 국비해외파견연구교수로 미국 University of Pennsylvania 재료공학과 W.L. Worrell 교수 연구실에 1년간 체재하는 동안 수행한 것이며 연구비 지원을 하여준 문교부당국 및 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. Stringer, Ann. Rev. Mater. Sci., 1977, 7, p 477.
- 2) J. A. Goebel and F. S. Petit, Met. Trans., I, 1943 (1970)
- 3) J. M. Quets and W. H. Dresher, J. Mater., 4 (3), 583 (1969)
- 4) N. A. Bornstein and M. A. De Crescenti, Trans TMS-AIME, 245, 947 (1969)
- 5) R. A. Rapp, "Electrochemistry of Hot Corrosion," A paper presented to the Proceedings of the 3rd JIM International Symposium on High Temperature Corrosion, November, 17-20, 1982.
- 6) W. C. Fang and R. A. Rapp, "Electrochemical Reactions in Pure Na₂SO₄ Melt," A paper submitted for publication in J. Electrochem. Soc.
- 7) W. C. Fang, Ph. D. Thesis, Ohio State University, Dep't of Metallurgical Eng., 1982.
- 8) D. A. Shores and W. C. Fang, J. Electrochem. Soc., 128, 346 (1981)
- 9) D. A. Shores and R. C. John, J. Appl. Electrochem., 8, 145 (1978)
- 10) 李晨圭·尹勝烈, 한양대학교 産業科學研究所 論文集 제17호, 1984년 1월.
- 11) D. K. Gupta and R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc., 127, 2194 (1980)
- 12) R. E. Andresen, J. Electrochem. Soc., 126, 328 (1979)
- 13) I. M. West, "Electrodeposition and Corrosion Processes," D. Van Nostrand, 1965, p 30.
- 14) E. Tatar-Moiescu und A. Rahmel, Electrochimica Acta, 20, 479 (1975)