

Bicarbonate 완충용액에서 코발트의 부식에 대한 대류와 염화이온의 영향

김연규* · 천정균
한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(2007. 10. 4 접수)

Hydrodynamic and Chloride Ion Effects on Corrosion of Cobalt in Bicarbonate Buffer Solution

Younkyoo Kim* and Jung-Kyoon Chon

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin,
Kyunggi-Do, 449-791, Korea
(Received October 4, 2007)

요 약. Bicarbonate 완충용액에서 Co-RDE를 이용하여 RDE 회전속도와 완충용액 속의 염화이온이 Co의 부식과 부동화에 미치는 영향을 연구하였다. Co-RDE의 회전속도가 부식에 미치는 영향은 Levich 식과 일치하였으며 부동화 막을 파괴하는데 염화이온의 효과가 큼을 알 수 있었다. 혼합 전위 이론을 사용하여 대류확산 조건에서 회전속도의 증가에 따라 부식전위가 양의 방향으로 증가하는 모형을 발견하였다. Tafel 영역에서 Co의 용해반응과 수소가 발생하는 환원반응은 전하이동과 물질이동을 이용하여 설명할 수 있었다.

주제어: Cobalt, Corrosion, Passivation, Chloride Ion, Bicarbonate Buffer, Hydrodynamic Effect

ABSTRACT. The chloride ion effects on corrosion and passivation of cobalt for the rotation rate of the cobalt rotating disk electrode (Co-RDE) were investigated in bicarbonate buffer solution. The influence on the rotation rate of Co-RDE for the corrosion of cobalt can be explained with Levich equation and the breakdown of cobalt passivation was influenced on the chloride ion. Using mixed potential theory, we found out that the increase of rotation rate is related to the positive shift of the corrosion potential under the convective diffusion. The cobalt anodic dissolution in Tafel region and the hydrogen evolution in reduction reaction can be explained by charge and mass transfer.

Keywords: Cobalt, Corrosion, Passivation, Chloride ion, Bicarbonate Buffer, Hydrodynamic Effect

서 론

코발트(Co)의 부식과 부동화에 관한 전기화학적 연구는 20세기 초에 Byers¹, Grube와 Feucht²에 의하여 시작된 후, 현재까지 많은 연구자들의 지속적인 관심의 대상이었으며 주로 산성과 염기성 수용액에서 일어나는 부식 반응구조와 부동화(passivation) 현상으로 생성되는 피막의 성질에 관한 연구가 주를 이루고 있다.³⁻⁹ 아울러서 염화이온(Cl⁻)과 같은 할로겐

화 이온의 첨가에 따라 일어나는 공식(pitting corrosion)에 관한 연구도 활발하게 진행되었다.¹⁰⁻¹² 그러나 다른 철족-금속(ferrous metals)인 철(Fe)과 니켈(Ni)보다는 연구의 관심도가 부족하였다. 이는 Co와 Co-관련 물질의 상업적 응용도가 Fe와 Ni에 비하여 낮았기 때문이다. 지금까지 금속의 부식 억제력을 높이기 위한 크롬(Cr)의 전기 도금이 산업 현장에서 흔히 사용되었으나 Cr의 유해성이 심각하게 알려지면서 Cr의 기능을 Co로 대체하기 위한 연구가 시작되었으며,

Na_2SO_4 용액에서 electrodeposited nanocrystalline Co와 Co-P 합금에 관한 부식과 nanocrystalline Co에 존재하는 S 불순물이 Co 부식에 미치는 영향 등이 보고된 바 있다.¹³⁻¹⁴ 최근에 우주항공 기술 개발의 일환으로 Co의 초 합금(superalloy)이 개발되어¹⁵⁻¹⁶ Co의 부식과 부동화에 관한 연구가 활발해 지면서 Foelske는 X-선 광전자 분광법에 의하여 Co의 부동화 피막이 일차적으로 낮은 전위에서 Co(II)-oxide가 생성되고, 더 높은 전위에서는 Co(III)-oxide가 생성된다고 제안한 바 있다.⁹

금속의 부식반응 속도는 일반적으로 물질의 이동 속도(mass transfer rate)와, 전자전이 속도(charge transfer rate) 또는 화학반응속도(chemical reaction rate)에 의존한다. 물질이동속도가 반응속도 보다 느릴 경우 확산지배(diffusion control), 그 반대의 경우를 속도지배(kinetic control) 또는 화학반응지배(chemical control)라고 한다. 금속의 회전원판전극(RDE: rotating disk electrode)을 사용하면 확산지배와 속도지배를 쉽게 구별할 수 있는 장점이 있다.¹⁷⁻¹⁸

본 연구에서는 Co-RDE를 작업 전극으로 사용하고 변전위 분극법(PD: potentiodynamic polarization method)을 적용하여 bicarbonate 완충용액에서 Co-RDE 회전속도와 완충용액 속의 염화이온이 Co의 부식과 부동화에 미치는 영향을 연구하였다.

실 험

RDE-system과 전극은 모두 BAS(bioanalytical Systems, Inc.)사 제품으로 구성된 전기화학 셀(cell)을 사용하였으며, 작업 전극은 직경이 3.0 mm인 Co-RDE, 기준전극은 포화Ag|AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag|AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 전극의 회전 속도에 대한 영향을 관찰하는 전기화학 실험은 주괴형(ingot) Co-RDE를 작업전극으로 사용하였다. Co-RDE 전극은 No. 1000의 emery paper에 이어서 0.1 μm alumina 끈 죽으로 덮인 emery cloth로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 실험하였다.

시약은 시중에서 구입할 수 있는 분석급(AR grade) 시약이며, 모든 실험은 측정 용액을 10분간 Ar purging 후 Ar 분위기에서 하였으며 pH가 8.70인 0.1 M NaHCO_3 용액으로부터 필요한 용액을 만들어 사용하였다.

Potentiodynamic polarization curve는 3회 이상 측정하여 오차 범위 안에서 일치한 data를 평균하여 취하였으며 polarization curve 측정시 scan rate는 5 mV/sec이었다. Gamry사의 PC로 조정하는 Potentiostat hardware G750과 software DC105를 사용하여 E_{corr} 과 I_{corr} 을 계산하였다.

결과 및 고찰

부식과 부동화에 미치는 회전속도의 영향

pH=8.70 bicarbonate 완충용액에서 측정된 Co-RDE의 potentiodynamic curve는 Fig. 1과 같다. 각 전압-전류 곡선은 약 -0.3 V 부근에서 폭이 넓은 산화피크를 보이며, 양의 전위로 이동함에 따라 점차적으로 전류가 감소하여 부식 활성화 상태에서 부동화 상태로 전이됨(active to passive transition)을 알 수 있다. 그러나 약 0.2 V 부근에서 산화 반응에 의한 약한 어깨(shoulder)전류가 나타나며, 약 0.5 V 부근에서 부동화 막이 깨지는 현상을 보인다. Fig. 2는 Fig. 1의 -0.3 V 부근에서 얻은 산화피크의 전류밀도(I_p)를 전극의 회전속도에 따라 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 I_p 는 회전속도의 제곱근에 대하여 두 가지 유형의 기울기로 비례하고 있다. Fig. 2가 Levich 식과 일치하는 것으로 보아 Co의 부식반응은 확산 지배(diffusion control)에 의존하여 일어나며 1000 rpm 부근에서 기울기가 크게 변하는 것으로 보아 두 종류의 확산 지배 반응이 일어나는 것으로 보인다.¹⁹ 높은 회전속도의 경우 borate의 경우와 비슷한 것으로

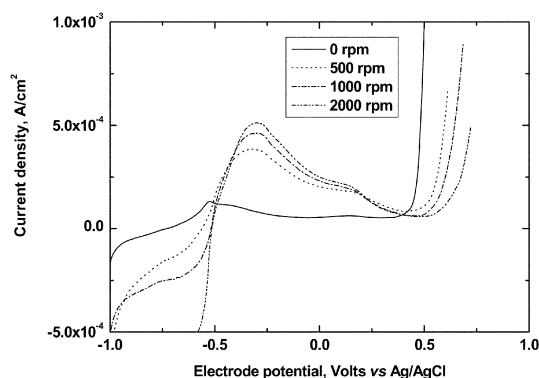


Fig. 1. Potentiodynamic curves for the different rotation rate of Co-RDE in 0.10 M bicarbonate buffer (pH=8.70. dE/dt = 5 mV/s).

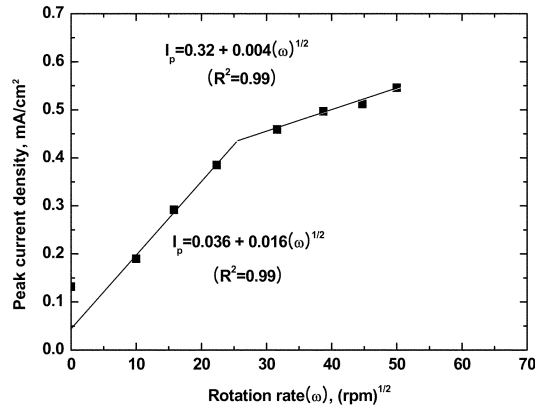


Fig. 2. The Co-RDE anodic peak current density in the different rotation rate.

보아 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 또는 CoO 피막이 생성되는 것으로 보이며,²⁰ 낮은 회전속도의 경우 HCO_3^- 이온의 영향으로 CoCO_3 혹은 Co_3O_4 가 생성되는 과정일 것으로 보인다.^{8,12} 낮은 회전속도의 기울기와 높은 회전 속도의 기울기가 각각 0.016 mA/cm^2 , 0.004 mA/cm^2 로 낮은 회전속도의 기울기가 높은 회전속도의 기울기보다 약 4배 정도 크게 측정되었다. 이는 다공성 피막이 생성되어 표면적이 넓어지는 속도가 증가함을 의미한다. 즉 CoO 를 주축으로 한 피막이 CoCO_3 를 주축으로 한 피막보다 조밀한 구조를 만들기 때문일 것이다.

Fig. 3로부터 얻은 Tafel plot의 $\{dE/d\log I\}_a$ 직선과 $\{dE/d\log I\}_c$ 직선이 만나는 점으로부터 부식전위(E_{corr} , Volts)와 부식전류(I_{corr} , $\mu\text{A/cm}^2$)를 구하고, Ohm의 법칙이 적용되는 $E_{\text{corr}}-20 \text{ mV}$ 에서 $E_{\text{corr}}+20 \text{ mV}$ 사이의 전위-전류관계로부터 분극 저항(R_p)를 계산하여 Table 1에 요약하였다. 전극의 회전속도에 대한 electrochemical parameters의 의존성을 보다 명확하게 보기 위하여

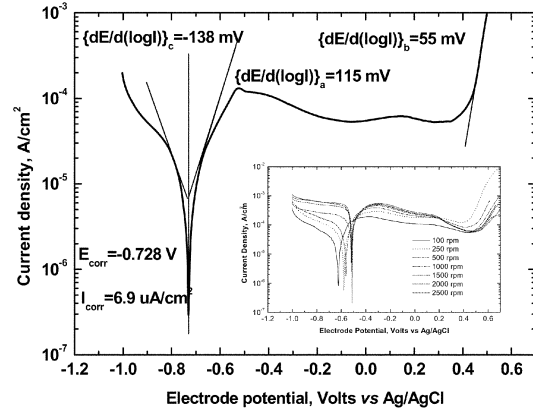


Fig. 3. Tafel plot for the Co-RDE in 0.10 M bicarbonate buffer (pH=8.70) at $\omega=0 \text{ rpm}$. ($dE/dt=5 \text{ mV/s}$). Inset show the Tafel plot for the different rotation rate of Co-RDE at same condition.

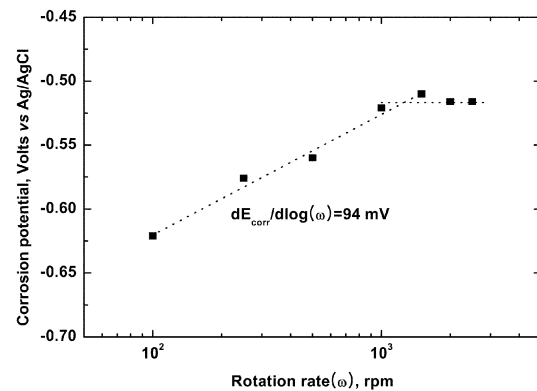


Fig. 4. The corrosion potential for the different rotation rate of Co-RDE in 0.10 M bicarbonate buffer.

Table 1로부터 회전속도에 대한 부식전위를 Fig. 4에, 부식전류 및 분극 저항을 Fig. 5에 나타내었다.

Table 1. Electrochemical parameters obtained from Tafel plots and linear polarization curve of Co-RDE in bicarbonate buffer solution. (pH = 8.70).

ω , rpm	I_{peak} , mA/cm^2	E_{corr} , Volts	I_{corr} , $\mu\text{A/cm}^2$	R_p , $\text{k}\Omega\text{cm}^2$
0	0.132	-0.728	6.9	3.74
100	0.19	-0.621	19.3	1.34
250	0.292	-0.576	27.9	0.933
500	0.385	-0.56	42	0.622
1000	0.459	-0.521	133	0.159
1500	0.497	-0.51	195	0.132
2000	0.512	-0.516	179	0.145
2500	0.546	-0.516	214	0.122

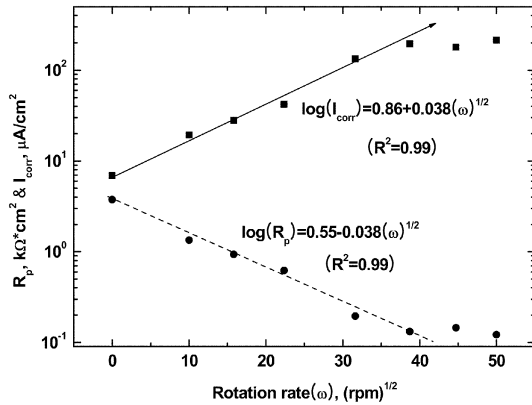


Fig. 5. The corrosion current and polarization resistance for different rotation rate of Co-RDE in 0.10 M bicarbonate buffer.

Fig. 4는 부식전위를 회전속도의 대수함수로 표현한 것이며 보는 바와 같이 부식전위의 회전속도에 대한 의존성은 1000 rpm 이하에서 $dE_{\text{corr}}/d\log\omega^{1/2} = 0.094$ V이었다. 뿐만 아니라 전류와 저항은 반비례하므로 Fig. 5는 회전 속도가 1000 rpm 이하에서 $d\log I_{\text{corr}}/d\omega^{1/2}$ 와 $d\log R_p/d\omega^{1/2}$ 의 기울기가 절대값은 같으나 부호가 반대이며 1000 rpm 이상에서는 일정함을 보여 주고 있다. 이는 회전속도 1000 rpm까지는 부식반응이 물질 이동 속도(mass transfer rate)에 의존하나, 1500 rpm 이상에서는 물질이동 속도가 전하이동 속도보다 충분히 빨라져서, 반응과정이 전하이동 속도의 지배를 받기 때문에 일어나는 현상일 것이다.

일반적인 전극반응에서 회전전극을 사용하는 convective diffusion의 경우 측정되는 전류밀도는 아래 Koutecky-Levich 식 (1)에 따른다.^{19,21} 여기에서 식 (2) I_k 는 속도지배 전류밀도(kinetic current density), 식 (3) I_l 는 제한 전류밀도(limiting current density)이다.

$$1/I = 1/I_k + 1/I_l = I_k \cdot I_l / (I_l + I_k) \quad (1)$$

$$I_k = nFC^b \exp(\pm \alpha nFE/RT) \quad (2)$$

$$I_l = 0.62nFv^{-1/6}D^{2/3}\omega^{1/2}C^b \quad (3)$$

물질이동 속도가 전하이동 속도보다 느릴 때($I_l \ll I_k$)는 $I \approx I_l$ 이고, 전하이동 속도가 물질이동 속도보다 느릴 때($I_l \gg I_k$)는 $I \approx I_k$ 이다. 만일 금속의 산화용해반응이 느린 전하이동에 의존하고, 용매인 물이 분해하여 수소가 발생하는 환원반응이 느린 물질이동 속도에 의존한다면, 다른 변수를 일정하게 한 조건에서

측정한 전류밀도는 식 (4)과 식 (5)으로 표현할 수 있다(여기에서 $k_1 = nFC^b$, $k_2 = 0.62nFv^{-1/6}D^{2/3}C^b$, n 은 이동한 전자 수, α_a 는 전이 계수 또는 대칭 인자, F 는 Faraday 상수, E 는 전극 전위, R 은 기체 상수, T 는 절대 온도, ω 는 전극 회전 속도이다).

$$I_{\text{diss}} = k_1 \exp(n\alpha_a FE/RT) \quad (4)$$

$$I_{\text{cath}} = -k_2 \omega^{1/2} \quad (5)$$

식 (4)과 식 (5)을 실온(25 °C)의 조건에서 각각 대수함수로 표현하면 식 (6)과 식 (7)이 된다.

$$\log(I_{\text{diss}}) = \log k_1 + n\alpha_a E/0.0592 \quad (6)$$

$$\log(-I_{\text{cath}}) = \log k_2 + (1/2)\log \omega \quad (7)$$

전극전위가 부식전위(E_{corr})와 일치할 경우 $I_{\text{diss}} = -I_{\text{cath}} = I_{\text{corr}}$ 이므로 $n=1$, $\alpha_a=1/2$ 일 경우 $dE_{\text{corr}}/d\log\omega = 0.0592$ V가 될 것이다.

Tafel 영역에서 금속의 용해반응이 전하이동에만 의존(charge-transfer control)하고, 수소가 발생하는 환원반응은 물질이동에 의존한다면, 식 (6)과 (7)은 Fig. 6과 같은 Evans 그림이 될 것이다. 이 경우 전극의 회전속도가 증가하면 환원반응의 전류밀도도 증가하여 Fig. 6처럼 부식전위는 양의 방향으로 이동할 것이다.

Fig. 4에서 측정한 Co 부식전위의 회전속도 의존성 $dE_{\text{corr}}/d\log\omega^{1/2} = 0.094$ V이었다. 이는 Fig. 6과 같

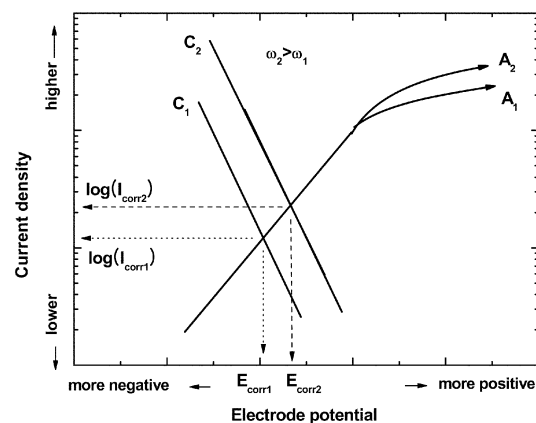


Fig. 6. Schematic polarization curves for metal corrosion in deaerated aqueous solution for two different mass-transfer conditions, ω_1 and ω_2 . Anodic polarization curve (A_x) depends on the charge transfer rate and cathodic polarization curve (C_x) depends on the mass transfer rate.

이 Co의 용해반응은 전하이동에 의존하고 수소가 발생하는 환원반응은 물질이동에 의존하는 부식과정이 일어남을 의미한다. Co뿐 아니라 Cu와 Fe의 경우에도²²⁻²³ 부식전위의 회전속도 의존성 $dE_{\text{cor}}/d\log \omega^{1/2}$ 는 양의 방향으로 이동하고 있다.

부식과 부동화에 미치는 염화이온(Cl⁻)과 회전속도의 영향

pH 8.70의 bicarbonate 완충용액에 NaCl을 첨가하여, 부동화 피막(passive film)이 깨지는 현상(breakdown)을 조사하였다. Co-RDE의 회전속도를 1000 rpm으로 고정하고, NaCl을 0.001 M부터 0.05 M까지 첨가한 완충용액에서 측정된 대표적인 전류-전압 곡선은 Fig. 7과 같다. Fig. 7의 각 곡선에서 부동화 영역을 벗어나며 급격히 증가하는 전류는 Co의 산화피막이 깨지면서 흐르는 산화전류이다. 따라서 이 전류곡선의 접선(tangent line)이 x-축과 만나는 점(zero point)의 전위를 피막이 깨지기 시작하는 전위(breaking potential, E_b)로 간주하였으며 첨가한 NaCl의 농도에 대한 E_b 는 Fig. 8과 같다.

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 -0.3 V 부근의 산화피크는 NaCl의 농도가 증가하여도 오차범위 안에서 변화가 없다. 이는 Co의 양극용해(anodic dissolution) 반응은 본 연구에서 사용한 NaCl의 농도범위(0.001 ~ 0.05 M) 안에서 영향을 받지 않음을 의미한다. 그러나 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 NaCl의 농도에 대한 부동화 피막이 깨지는 전위의 변화 $dE_b/d\log[\text{NaCl}]$ 는

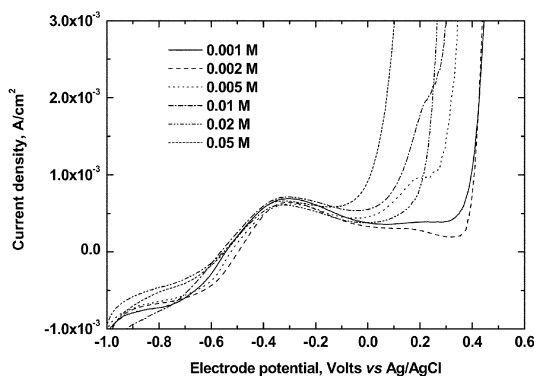


Fig. 7. Linear polarization curves for the Co-RDE in 0.10 M bicarbonate buffer solution with the different NaCl concentrations at pH=8.70. (the rotation rate of Co-RDE(ω)=1000 rpm, $dE/dt=5\text{mV/s}$.)

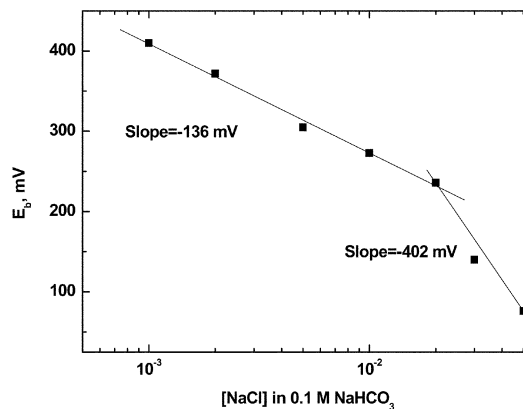


Fig. 8. The passive film breakdown potential for the different NaCl concentrations in 0.1 M bicarbonate buffer.

NaCl의 농도에 따라 -136 mV ($[\text{NaCl}] \leq 0.02\text{ M}$ 일 때)와, -402 mV ($[\text{NaCl}] \geq 0.02\text{ M}$ 일 때)로 두 가지 유형으로 나타난다. 이는 앞에서 논의한 바와 같이 산화 피막이 CoO와 CoCO_3 두 종류가 경쟁적으로 생성되기 때문 일 것이다. Borate 완충용액에서 측정된 $dE_b/d\log[\text{NaCl}]=-540\text{ mV}$ 와 제안한 산화피막 CoO를 고려하면,²⁰ NaCl농도가 낮은 영역의 경우 CoCO_3 , 높은 경우 CoO 산화피막이 깨지는 것으로 추정된다.

NaCl 0.05 M을 포함하는 0.1 M bicarbonate 용액에서 Co-RDE의 회전속도를 변화시키면서 측정된 potentiodynamic curve는 Fig. 9와 같다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 각 전압-전류 곡선은 약 -0.3 V 부근에서 폭이 넓은 산화피크를 보이며, 양의 전위로 이동함에 따라 점차적으로 전류가 감소하여 부식 활성화 상태에서 부동화 상태로 전이됨(active to passive)

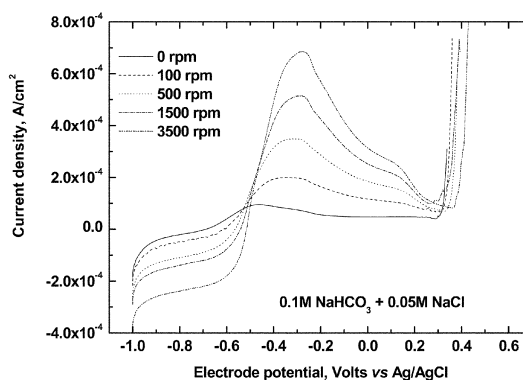


Fig. 9. Linear polarization curves for the Co-RDE in 0.1 M $\text{NaHCO}_3 + 0.05\text{ M NaCl}$ solution.

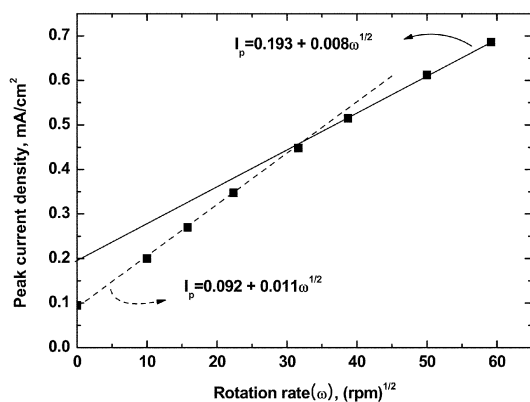


Fig. 10. Effect of rotation rate on the anodic peak current density of Co-RDE in 0.1 M NaHCO₃ + 0.05 M NaCl solution.

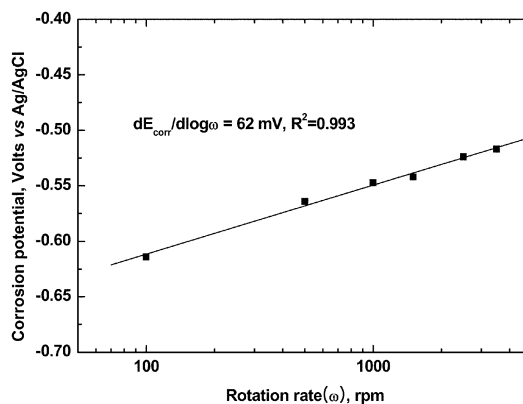


Fig. 11. The corrosion potential for the different rotation rate of Co-RDE in 0.10 M bicarbonate buffer containing 0.05 M NaCl at pH 8.70. (dE/dt=5mV/s).

transition)을 보인다. 그러나 약 0.1 V 부근에서 산화 반응에 의한 약한 어깨(shoulder)전류를 보이며, 약 0.4 V 부근에서 부동화 막이 깨지는 현상이 나타났다. 이는 NaCl이 없는 Fig. 1의 경우와 매우 유사하게 보이나, Fig. 2와 같이 -0.3 V 부근에서 보이는 산화피크의 전류를 전극의 회전속도의 제곱근에 대하여 도시하면 Fig. 2와는 확연히 구별되는 Fig. 10를 얻게 된다. Fig. 10은 Levich 식과 일치하나,^{19,21} NaCl이 존재하지 않은 0.1 M bicarbonate 용액에서 측정된 Fig. 2와는 절편과 기울기가 다른 것으로 보아 Cl⁻의 흡착으로 인한 영향이 추가된 것으로 보인다. 두 직선이 1000 rpm에서 교차하는 것으로 미루어 두 종류의 확산지배 반응이 일어나는 것으로 보인다. Cl⁻가 Co의 부식속도에는 영향을 미치지 않지만 금속표면에 잘 흡착하므로 산화 피막의 결합력을 약화시켜 피막이 깨지는 것을 돕고 있을 것이다.

앞에서 논의한 0.1 M NaHCO₃ 용액에서와 같은 방법으로 0.1 M NaHCO₃ + 0.05 M NaCl 용액에서도 Co-RDE 회전속도에 대한 부식전위, 부식전류등을 구하여 Table 2를 얻었다. Table 2로부터 회전속도에 대한 부식전위를 Fig. 11에, 부식전류 및 분극 저항을 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 11에서 측정된 부식전위의 회전속도 의존성은 측정된 전체 영역에서 dE_{corr}/dlog(ω)=0.062 V이었다. 반면 Cl⁻가 존재하지 않은 0.1 M NaHCO₃ 용액에서 측정된 부식전위의 회전속도 의존성(Fig. 4)은 1000 rpm을 기점으로 서로 다른 값을 보여 주고 있다. Fig. 12에서 보여주는 부식전류의 회전 속도 의존성은 약 500 rpm이하에서는 Cl⁻가 없을 때(Fig. 5)와 비슷하였으나, 500 rpm 이상에서는 감소하였다. 이는 500 rpm 이상에서 Cl⁻의 mass-transfer가 증가하여 상대적으로 전극표면에서 산화된 화학종이 용액으로 이동하는 mass-transfer가 감소하기 때문일 것이다.

Table 2. Electrochemical parameters obtained from linear and Tafel plots of Co-RDE in bicarbonate buffer containing 0.05 M NaCl.

ω, rpm	I _{peak} , mA/cm ²	E _{corr} , Volts	I _{corr} , μA/cm ²	R _p , kΩcm ²
0	0.095	-0.689	5.6	3.71
100	0.20	-0.614	12.9	1.97
250	0.27	-0.542	20	0.83
500	0.35	-0.564	38	0.71
1000	0.45	-0.547	54.3	0.58
1500	0.52	-0.542	65.8	0.47
2500	0.61	-0.524	89.4	0.33
3500	0.69	-0.517	123	0.20

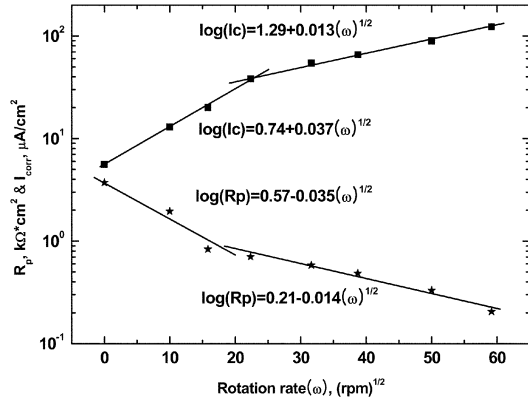


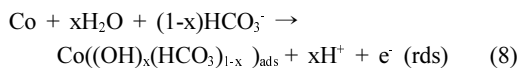
Fig. 12. The corrosion current and polarization resistance for the different rotation rate of Co-RDE in 0.10 M bicarbonate buffer containing 0.05 M NaCl at pH 8.70. ($dE/dt=5\text{mV/s}$).

Tafel relation and Reaction Mechanism

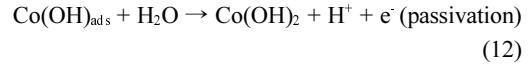
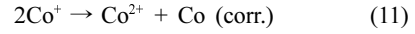
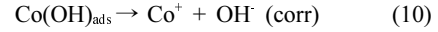
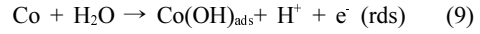
Fig. 3은 0.1 M NaHCO_3 용액에서 Co-RDE 전극을 회전시키지 않은 조건(회전속도(ω)=0 rpm)에서 측정된 전류밀도로부터 얻은 Tafel plot(E vs. $\log(I)$)이다. 환원반응이 일어나는 영역(reduction region, $\sim 1.0\text{ V} \sim 0.7\text{ V}$), 산화용해 영역(active anodic dissolution region, $\sim 0.7\text{ V} \sim 0.5\text{ V}$), 그리고 부동화를 넘은 영역(trans passive region, 약 0.3 V 이상)으로 구분하여 각 영역에서 linear fitting을 적용하여 얻은 각각의 Tafel 기울기는 -0.138 V (RED.) , 0.115 V (DISS.) , $0.055\text{ V (TRANS-P.)}$ 이었다.

25°C 수용액에서 이론적 Tafel 기울기는 $2.303RT/\alpha nF$ 로 1-전자전이 반응($n=1$)과 α 를 $1/2$ 로 가정할 때, 0.120 V 이다. 그러므로 Co-RDE를 회전시키지 않은 상태에서 bicarbonate 완충용액 속의 Co가 녹아 나오는 영역의 (약 -0.6 V 부근) Tafel 기울기가 0.115 V (Fig. 3)인 것으로 보아 Co 부식의 속도 결정 단계는 1-전자 이동반응일 것이다. 용액은 약한 염기성이므로 H^+ 이온보다 OH^- , HCO_3^- , 또는 H_2O 분자가 전극반응에 관여할 것이다. 따라서 다음과 같은 반응 메커니즘을 제안하고자 한다.

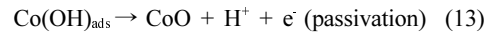
산화반응



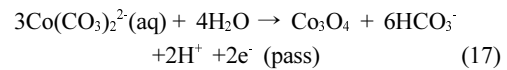
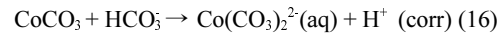
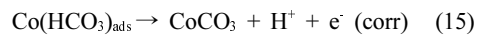
i) $x \rightarrow 1$ 인 경우



or



ii) $x \rightarrow 0$ 인 경우

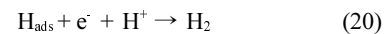


이 경우 산화전류 I_{diss} 는 반응식 (8)에 의해서 결정되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_{\text{diss}} = Fk_8[\text{HCO}_3^-]^{(1-x)}\exp\{\alpha_{\text{8a}}FE/RT\} \quad (18)$$

환원반응

Cathodic Tafel slope $\{dE/d(\log I)\}_c$ 의 측정치는 -0.138 V 로 이 역시 -0.12 V 에서 크게 벗어나지 않는다. 그러므로 환원반응 역시 1-전자 이동에 의해서 이루어질 것이다.



이 경우 환원전류는 다음과 같다.

$$I_{\text{cath}} = Fk_{19}[\text{H}^+]^y\exp\{-\alpha_{19c}FE/RT\} \quad (21)$$

앞에서 언급한 바와 같이 Co의 부식반응은 1000 rpm을 기점으로 서로 다른 확산지배 반응이 일어나는 것으로 보인다. Co-RDE의 회전속도가 1000 rpm 이하일 경우 용매인 H_2O 의 흡착으로 인한 반응식 (9)를 거쳐 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 또는 CoO 피막이, 1000 rpm 이상일 경우 HCO_3^- 이온의 물질이동속도가 증가하여 HCO_3^- 이 흡착되는 반응식 (14)를 거쳐 CoCO_3 또는 Co_3O_4 가 생성되는 것으로 보인다. 따라서 Co-RDE의 회전속도가 증가할수록 위에서 언급한 반응구조에서 x 와 y 의 값이 0에 가까워질 것이다.

결 론

약 염기성(pH 8.70) bicarbonate 완충용액에서 Co-RDE의 부식과정은 전극 회전속도에 의존함을 알 수 있었다. Levich 식에 따라 부식전류는 전극 회전속도가 1000 rpm 미만에서는 회전속도의 제곱근에 비례하여 증가하였으나 1000 rpm 이상에서는 일정하였다. 이는 회전속도 1000 rpm 미만에서는 부식반응이 물질이동속도에 의존하나 물질이동속도가 전하이동 속도보다 충분히 빨라지는 1000 rpm 이상에서는 전하이동속도가 부식반응을 주도하기 때문일 것이다. 혼합전위 이론을 사용하여 대류확산의 조건에서 부식전위의 회전속도 의존성($dE_{\text{corr}}/d\log\omega^{1/2} = 0.094 \text{ V}$)이 양의 방향으로 증가함을 설명할 수 있었다. 또 Co-RDE 표면에 형성된 부동화 막을 파괴하는데 염화이온의 효과가 큼을 알 수 있었다. 이는 염화이온이 Co의 부식속도에는 영향을 미치지 않지만 금속표면에 잘 흡착하므로 산화피막의 결합력을 약화시켜 피막 파괴에 관여하기 때문일 것이다.

본 연구는 2007년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

인 용 문 헌

- Byers, H. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, 30, 1718.
- Gruber, G.; Feucht, O. *Z. Elektrochem.* **1922**, 22, 568.
- Heusler, K. E. *Corros. Sci.* **1965**, 6, 183.
- Sazou, D.; Pagitsas, M. J. *Electroanal. Chem.* **1991**, 304, 171.
- Badawy, W. A.; Al-Kharafi, F. M.; Al-Ajimi, J. R. *J. Appl. Electrochem.* **2000**, 30, 693.
- Behl, W. K.; Toni, J. E. *J. Electroanal. Chem.* **1971**, 31, 63.
- Chon, J. K.; Paik, W. J. *Kor. Chem. Soc.* **1974**, 18, 391.
- Davies, D. H.; Burnstein, G. T. *Corros. Sci.* **1980**, 20, 973.
- Foelske, A.; Strehblow, H. H. *Surf. Interface Anal.* **2000**, 29, 548.
- Pickering, H. W.; Frankenthal, R. P. *J. Electrochem. Soc.* **1972**, 119, 1297.
- Murphy, O. J.; Bockris, J. O'M.; Larbajal, J. L.; Zelenay, P.; Mizuno, T. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 1793.
- Gallant, D.; Simard, S. *Corros. Sci.* **2005**, 47, 1810.
- Kim, S. H.; Aust, K. T.; Erab, U.; Gonzalez, F.; Palumbo, G. *Scripta Materiala*, **2003**, 48, 1379.
- Aledresse, A.; Alpantazi, A. *J. Mater. Sci.*, **2004**, 39, 1523.
- Davis, J. R. "Nickel, Cobalt, and Their Alloys", ASM International, Materials Park, OH, **2000**, 442.
- Koch, G. H.; Brongers, M. P. H.; Thomson, N. G.; Virmani, Y. P.; Payer, J. H. "Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States (Report No. FHWA-RD-01-156)", CC Technologies Laboratories, Inc./NACE International, Dublin, OH/Houston, TX, **2001**, 773.
- Guinon, J. L.; Garcia-Anton, J.; Perez-Herranz, V. *J. Appl. Electrochem.*, **2000**, 30, 379.
- Kear, G.; Barker, B. D.; Walsh, F. C. *Corr. Sci.*, **2004**, 46, 109.
- A. Bard and L. Faulkner, "Electrochemical methods", 2nd Ed. John-Wiley, New York, **2001**, 341.
- Chon, J-K; Kim, Y. Unpublished data. In borate buffer solution, the Co-RDE anodic peak current density (I_p) in the different rotation speed is $0.062 + 0.004(\text{rpm})^{1/2}$ and $dE_b/d\log[\text{NaCl}]$ is -540 mV.
- Treimer, S.; Tang, A.; Johnson, D. C. *Electroanalysis*, **2002**, 14, 165.
- Chon, J-K; Kim, Y. *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **2007**, 10, 14.
- Chon, J-K; Kim, Y. Unpublished data. In borate buffer solution, $dE_{\text{corr}}/d\log(\omega)^{1/2}$ for Ni is almost zero.