Journal of the Korean Chemical Society
2009, *Vol. 53, No. 6*
Printed in the Republic of Korea

단신

Bicarbonate 완충 용액에서 니켈의 부식에 대한 대류와 산소의 영향

천정균 · 김연규*
한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2009. 9. 29; 수정 2009. 11. 6; 게재확정 2009. 11. 6)

Hydrodynamic and Oxygen Effects on Corrosion of Nickel in Bicarbonate Buffer Solution

Jung-Kyoon Chon and Younkyoo Kim*
Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Kyunggi-Do 449-791, Korea
(Received September 29, 2009; Revised November 6, 2009; Accepted November 6, 2009)

주제어: 니켈, 부식, 산소, 대류, Bicarbonate 완충용액

Keywords: Nickel, Corrosion, Oxygen, Hydrodynamic effect, Bicarbonate buffer

서론

철(Iron)이나 연 강철(mild steel)에 니켈(Nickel, Ni), 크롬(Chrome, Cr) 및 아연(Zinc, Zn)을 도금한 재료는 부식을 방지하는 효과가 있어 공업적으로 광범위하게 사용되고 있다.[1] 특히 다른 철 족(iron-group) 금속보다 화학적으로 안정한 니켈을 도금한 연 강철은 자동차 부품과 공구 류 제작에 널리 사용하기 때문에 산성 및 염기성 수용액에서 니켈의 부식에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔으며,[2-3] 최근에는 더 좋은 방식효과를 얻기 위한 부식 억제제와 합금에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[4-9] Ni의 부동화 피막은 $Ni(OH)_2$와 NiO로 구성된 것으로 알려졌으며,[10] 이 부동화 피막을 충전전지, 연료전지 등의 전극으로 사용하는 응용성에 관한 연구도 진행되고 있다.[11-12] 아울러서 대기 중에 CO_2 증가로 인한 HCO_3^-이온에 의한 수질오염으로 발생할 수 있는 HCO_3^-수용액에서 일어나는 Ni의 부식반응에 관한 연구도 진행되고 있다.[13]

금속의 부식반응 속도는 (1)물질의 이동속도(mass transfer rate)와, (2)전자전이 속도(charge transfer rate) 또는 화학반응속도(chemical reaction rate)에 의하여 크게 영향을 받는다. 따라서 부식속도를 지배하는 단계를 규명하기 위하여 금속의 RDE전극(회전원판전극, rotating disk electrode)을 사용하여 부식반응구조를 조사하는 방법을 널리 사용하고 있다.[14-17]

본 연구에서는 변전위 분극법(potentiodynamic polarization method, Pd.)을 적용하여 bicarbonate 완충용액에서 Ni-RDE 회전속도와 완충용액 속에 녹아 있는 산소가 Ni의 부식과 부동화에 미치는 영향을 연구하였다.

실험

RDE-system과 전극은 모두 BAS(Bioanalytical Systems, Inc.)사 제품으로 구성된 전기화학 셀(cell)을 사용하였으며, 작업 전극은 직경이 3.0 mm인 Ni-RDE, 기준전극은 포화Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되어있다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. Ni-RDE 전극은 No. 1200의 emery paper로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 실험하였다.

실험에 사용한 모든 시약은 분석급(AR grade) 시약을 구입하여 사용하였으며, bicarbonate 완충

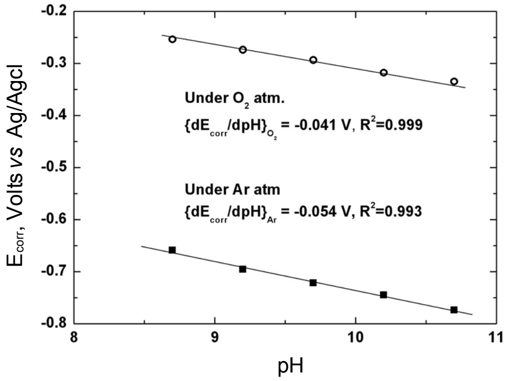

Fig. 1. The pH dependence of the corrosion potential.

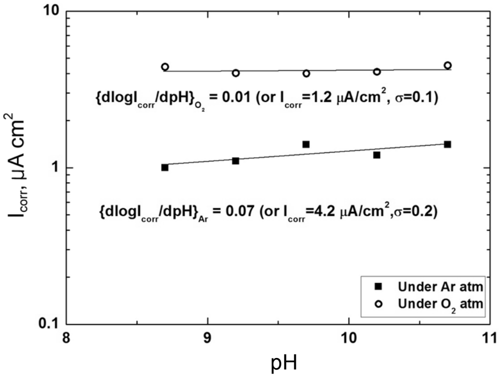

Fig. 2. The pH dependence of the corrosion current.

용액은 0.10 M $NaHCO_3$ 수용액에 1 M NaOH 수용액을 첨가하여 제조하였다. 공기가 제거된 용액(deaerated solution)에서의 측정은 10분 동안 Ar-purging후 Ar 분위기에서 수행하였으며, 산소가 포화된 용액에서의 측정은 산소로 10분간 purging한 후 산소 분위기에서 수행하였다. Potentiodynamic polarization curve는 3회 이상 측정하여 오차 범위 안에서 일치한 data를 평균하여 취하였으며 polarization curve 측정 시 scan rate은 5 mV/sec이었다. Gamry사의 PC로 조정하는 Potentiostat hardware G750과 software DC105를 사용하여 Pd를 측정하고 E_{corr}과 I_{corr}을 계산하였다.

결과 및 고찰

부식 전위와 부식 전류의 pH 의존도와 산소의 영향

pH 8.70에서 10.70사이의 bicarbonate완충용액에서 측정한 Ni-RDE의 pH에 따른 부식전위의 변화를 *Fig*. 1, 부식전류의 변화를 *Fig*. 2에 각각 나타내었다. 부식전위의 pH 의존도(dE_{corr}/dpH)는 Ar 분위기와 산소분위기에서 각각 -0.054 V와 -0.041 V로 비슷한 경향을 보이고 있으며 동일한 pH에서의 부식전위의 차이($E_{corr}(O_2)$-$E_{corr}(Ar)$)는 약 0.4 V 정도였다. 예상되는 부식전위의 pH 의존도는 계산 값 -0.059 V와 비교할 때 Ar 분위기에서는 거의 일치하는 것으로 보이나, 산소분위기의 경우 상당한 차이를 보이고 있다. 이는 Ni전극 표면에서 일어나는 환원반응이 서로 달라 Ar 분위기의 경우 반응(1), 산소분위기의 경우 반응(2)에 주로 의존하며, 산화반응은 두 경우 모두 반응(3) 또는 (4)에 의존하기 때문으로 보인다.[18]

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^- \quad (1)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^- \quad (2)$$

$$Ni + 2OH^- \leftrightarrow Ni(OH)_2 + 2e^- \quad (3)$$

$$Ni + 2OH^- \leftrightarrow NiO + H_2O + 2e^- \quad (4)$$

산소 분위기의 경우 용액에 녹아 있는 산소의 농도가 포화상태이므로 환원의 한계전류(limiting current)가 나타나고, 산화반응은 염기성 용액에서 반응(3)과 같이 쉽게 부동화가 일어나 한계전류가 나타날 것이다. 따라서 부식전위의 pH 의존도가 이론 값 -0.059 V에서 벗어나, 산소 분위기에서 dE_{corr}/dpH = -0.041 V 로 나타난 것으로 보인다. 그러나 *Fig*. 2에서 보는 바와 같이 부식전류의 pH 의존도는 거의 없으며 평균 부식전류는 Ar 분위기에서 1.2 ± 0.1 μA/cm^2, 산소 분위기에서는 4.2 ± 0.2 μA/cm^{2}로 측정되었다. 이는 Ni 전극이 염기성 용액에서는 pH와 관계없이 반응(3)또는 (4)에 의해 쉽게 부동화되기 때문일 것이다.

부식과 부동화에 미치는 회전 속도의 영향

pH 8.90인 bicarbonate 완충용액에서 Ni-RDE의 회전속도를 0 ~ 1500 rpm까지 변화시키면서 측정한 Ni-RDE의 Pd polarization curve들을 *Fig*. 3(Ar 분위기), *Fig*. 4(산소분위기)에 나타내었다. 그림

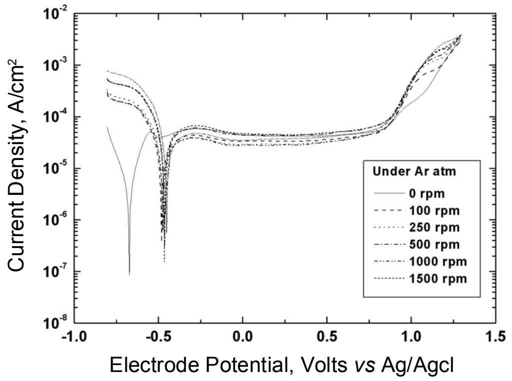

Fig. 3. Potentiodynamic polarization curve for the different rotation rate of Ni-RDE in bicarbonate buffer under Ar atm (pH = 8.90. dE/dt = 5 mV/s.).

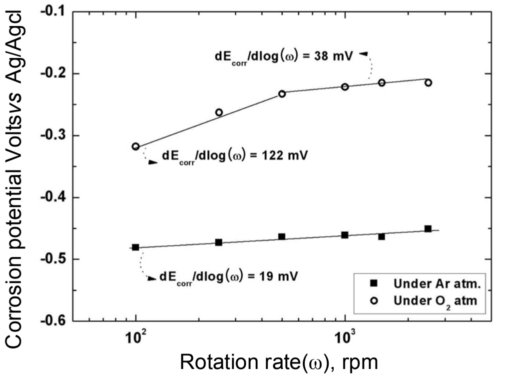

Fig. 5. The corrosion potential for the different rotation rate of Ni-RDE under Ar and O_2 atm.

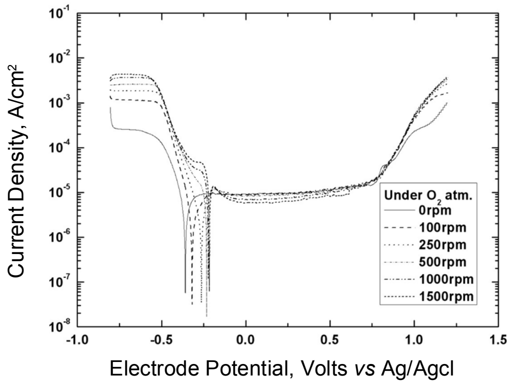

Fig. 4. Potentiodynamic polarization curve for the different rotation rate of Ni-RDE in bicarbonate buffer under O_2 atm (pH = 8.90. dE/dt = 5 mV/s.).

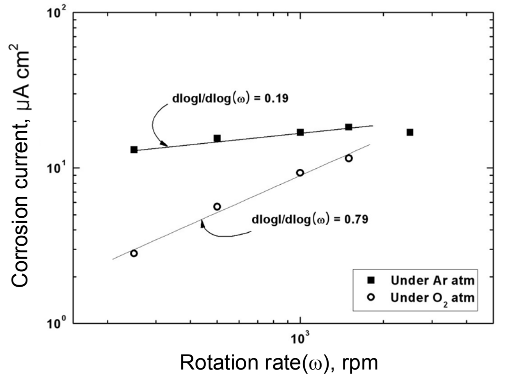

Fig. 6. The corrosion current for the different rotation rate of Ni-RDE under Ar and O_2 atm.

은 Ni-RDE의 회전속도가 증가함에 따라 부식전위가 양의 방향으로 이동하고 있음을 보여주고 있으며, Ar 분위기 보다 산소 분위기에서 더 크게 양의 방향으로 이동하고 있다. *Fig*. 3와 4에서 환원반응이 일어나는 영역과 산화 용해 반응이 일어나는 영역에서 각각 linear fitting을 적용하여 두 영역의 Tafel 선이 만나는 점의 전위와 전류로부터 부식전위(E_{corr})와 부식전류(I_{corr})를 구하여, Ni-RDE의 회전속도(ω)에 대한 부식전위와 부식전류 변화를 *Fig*. 5과 6에 각각 나타내었다.

Ar 분위기에서 일어나는 환원반응(*Fig*. 3)은 반응식 (1)과 같이 물이 분해하는 환원반응에 의한 Pd curve만 보이나, 산소 분위기에서 일어나는 환원반응(*Fig*. 4)의 경우 약 -0.3 V 부근에서 산소의 환원반응(반응식 2)에 의한 Pd curve가 추가로 나타나고 있음을 알 수 있다. 반응 (2)는 전극표면으로 다가가는 산소 이동 속도의 영향(mass transfer effect)을 받으므로, 전극의 회전속도에 크게 영향을 받을 것이다. 예상한 바와 같이 *Fig*. 5에서 dE_{corr}/dlog(ω)는 Ar 분위기에서 19 mV로 측정되었으나, 산소분위기에서는 500 rpm을 전후하여 dE_{corr}/dlog(ω)는 122 mV에서 38 mV로 급격한 변화를 보여주고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 환원반응이 Ar 분위기에서는 반응(1)에 만 의존하나, 산소분위기에서는 반응(1)과 (2)가 관여하며 반응(2)는 용액에 녹아있는 산소의 물질이동속도의 영향을 크게 받기 때문일 것이다. *Fig*. 6에서 $dlogI_{corr}$/dlog(ω) 역시 산소 분위기에서 더 크게 나타남은

반응(2)에 의한 물질 이동 효과(mass transfer effect) 때문일 것이다. 각 경우에 회전속도에 대한 부식 전위의 변화가 양의 방향으로 이동하는 것은 Ni 역시 코발트나 구리와 마찬가지로 환원반응이 물질이동 속도의 영향을 크게 받기 때문이며 이러한 현상은 Evans diagram으로 설명할 수 있다.[16-17]

산화반응의 경우 Ar 또는 산소 분위기에 관계없이 부동화 현상이 쉽게 일어나고 있으며 회전속도가 증가할수록 부식전류는 증가하였으나, 부동화 전류가 감소하는 것으로 보아 산화피막이 잘 생성되는 것으로 보인다. 약 0 V에서의 전류를 부동화 전류로 가정할 경우 부동화 전류는 Ar 분위기에서 약 45(0 rpm)에서 28 μA/cm^2 (1500 rpm), 산소 분위기에서 약 9.2(0 rpm)에서 5.1 μA/cm^2 (1500 rpm)로 감소하였다. 부동화를 일으키는 산화피막의 구조가 더 조밀하면 더 작은 전류가 측정될 것이다. NiO의 밀도는 6.67 g/cm^{3}로 $Ni(OH)_2$의 밀도 4.15 g/cm^{3}보다 큰 것으로 보아[19] Ar 분위기에서는 반응(3)에 의하여 $Ni(OH)_2$가 생성되며, 산소 분위기에서는 산소의 영향으로 부식전위가 보다 양의 값을 갖게 되어 반응식 (4)에 의한 산화반응이 주도적으로 일어나 더 조밀한(compact) 구조의 NiO 산화 피막이 생성되므로 작은 부동화 전류가 관측된 것으로 보인다.

Tafel relation and Reaction Mechanism

Fig. 7은 Ar 또는 산소분위기의 bicarbonate 완충용액(pH = 8.90)에서 Ni-RDE 전극을 정지시킨 상태에서 측정한 potentiodynamic polarization curve (log(I) *vs* E)이다. 환원반응이 일어나는 영역(reduction region), 산화용해 영역(active anodic dissolution region), 그리고 부동화를 넘는 영역(trans passive region)으로 구분하여 각 영역에서 linear fitting을 적용하여 얻은 각각의 Tafel 기울기는 $\{dE/dlogI\}_c$ = -0.115 V(RED. Ar 및 산소 분위기), $\{dE/dlogI\}_a$ = 0.107 V(DISS. Ar 분위기), $\{dE/dlogI\}_{TP}$ = 0.161 V (TRANS-P. Ar 및 산소 분위기)이었으며 산소 분위기에서 $\{dE/dlogI\}_a$는 산화용해 영역이 짧아 구할 수 없었다.

25 ^oC 수용액에서 이론적 Tafel 기울기는 2.303 RT/αnF로 1-전자전이 반응(n = 1)과 전이계수 또는 대칭인자 α를 1/2로 가정할 때, 0.118 V 이다.

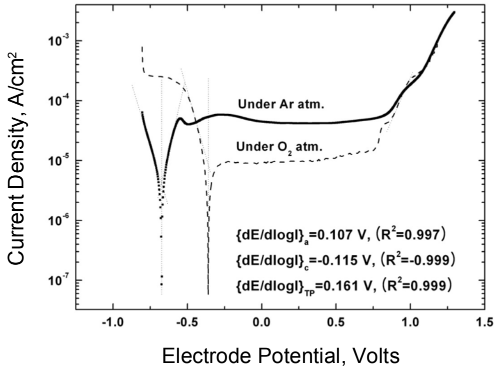

Fig. 7. Potentiodynamic polarization curve for the Ni-RDE in a solution of bicarbonate buffer (pH = 8.90) when w = 0 rpm and dE/dt = 5 mV/s.

Bicarbonate 완충용액에서 환원영역의 Tafel 기울기는 0.115 V, Ni이 녹아 나오는 영역의 Tafel 기울기가 0.107 V인 것으로 보아 Ni의 부식반응의 속도 결정 단계와 환원반응의 속도결정단계는 모두 1-전자이동반응으로 보인다. 약한 염기성 용액에서 일어나는 반응이므로 H^+ 이온 보다 OH^-, HCO_3^-, 또는 H_2O 분자가 전극반응에 관여할 것이다. 그러나 HCO_3^-이 전극반응에 관여하는 Co의 경우[16]와 달리, Ni전극은 pH 범위가 비슷한 borate 완충용액에서 일어나는 산화환원 현상과 거의 유사하였다.[20] 따라서 HCO_3^- 보다는 OH^-와 H_2O 분자가 전극반응에 참여할 것으로 보인다.

Anodic dissolution

Fig. 7에서 Ar 분위기의 경우 Ni이 녹아 나오는 영역(약 -0.7 V 부근)에서 Tafel 기울기가 0.107 V인 것으로 미루어 Ni의 산화용해 과정에서 속도결정단계는 1-전자이동반응으로 보인다. 일반적으로 전극표면에서 일어나는 반응은 흡착된 중간물질을 거쳐 표면에서 생성된 물질이 탈착되는 과정을 포함하고 있다. 용액이 약한 염기성 이므로 H^+ 이온이나 H_2O보다는 OH^- 이온이 전극반응에 포함될 것이며 이 경우 Ni 전극 표면에서 일어나는 반응들은 반응식(5)와 같이 흡착된 중간물질 ($Ni(OH)_{ads}$)를 거쳐 부식(반응 6a) 또는 부동화 (반응 7)과정이 일어날 것이므로 다음과 같은 반응구조를 가정하였다.

$$Ni + OH^- \rightarrow Ni(OH)_{ads} + e^- \quad (5)$$

$$Ni(OH)_{ads} \rightarrow Ni^+ + OH^- \quad \text{(corr.)} \quad (6a)$$

$$2Ni^+ \rightarrow Ni^{2+} + Ni \quad \text{(corr.)} \quad (6b)$$

$$Ni(OH)_{ads} + OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 + e^- \quad (1^{st}\ \text{pass.}) \quad (7)$$

$$Ni(OH)_2 \rightarrow NiO + H_2O \quad \text{(E-field ass'ed)} \quad (8a)$$

$$Ni(OH)_2 \rightarrow NiOOH + H^+ + e^- \quad (2^{nd}\ \text{pass.}) \quad (8b)$$

이 경우 반응식(5)에 의하여 중간물질, $Ni(OH)_{ads}$가 생성된 후, 부식과정 반응(6a)와 부동화 과정 반응(7)이 서로 경쟁적으로 일어날 것이다. 반응(7)은 (6a)보다 전극전위에 대한 의존성이 크므로 Ar 분위기의 경우 첫 번째 산화피크(약 -0.55 V)보다 음의 영역 (Tafel 영역, 부식이 잘 일어나는 영역)에서는 반응(6a)가, 그리고 보다 양의 전위에서는(부동화 영역) 반응(7)이 지배적으로 일어날 것이다. 전극전위가 더 양으로 이동하여 약 -0.25 V에서 나타난 폭이 넓은 산화피크는 반응(7)에 이어서 전기장의 도움으로 속도가 빨라질 수 있는 반응 (8a)가 일어나는 것으로 보이며, 전극전위가 더욱 양의 방향으로 이동하여 약 0.8 V 부근에 도달하면 반응 (8b)가 일어날 것이다. *Fig.* 7에서 산소분위기의 경우 산화반응이 일어나는 전위는 반응 (7)에 이어서 (8a)가 일어나는 영역이므로, NiO의 산화피막이 바로 생성될 수 있을 것이다.

부식이 잘 일어나는 활성화 영역(active zone)에서의 반응속도는 반응 (5) (6a), (6b)에 의하여 결정될 것이며, 낮은 전류밀도 즉 흡착물질의 coverage가 낮은 영역에서는 반응 (5)가 속도결정단계일 것이다. 따라서 측정되는 전류밀도 I_{diss}는 (9) 식이 된다.

전극전위가 양의 방향으로 이동하여 부동화 현상이 일어나는 영역에서는 반응 (5)의 속도가 빨라져서 흡착물질의 coverage가 1에 접근할 것이다. 따라서 부동화 영역에서는 반응 (5)가 빠른 평형을 유지하고 반응 (7)이 속도결정단계가 되어 측정되는 전류밀도 I_{film}는 (10) 식과 같이 된다.

$$I_{diss} = 2Fk_5[OH^-]\exp\{\alpha_{5a}FE/RT\} \quad (9)$$

$$I_{film} = F(k_5k_7/(k_{-5})[OH^-]^2\exp\{(1+\alpha_{7a})(FE/RT)\} \quad (10)$$

여기서 α_{5a}과 α_{7a}는 반응(5)과 (7)의 전이계수(또는 대칭인자); k_5, k_{-5}, k_7는 반응 (5)의 정방향, 역방향, (7)의 속도상수; R은 기체상수; F는 Faraday 상수; T는 절대온도; E는 전극전위이다. 앞에서 언급한 것처럼 α_{5a}과 α_{7a}를 각각 1/2이라 하면, (9)식에 의한 Tafel 기울기는 $2.303RT/\alpha_{5a}F$ 이므로, 상온에서 계산 값은 0.118 V이다. 실험에서 얻은 측정 값 0.107 V는 계산 값 0.118 V에 근접하고 있다.

Cathodic reaction and corrosion potential

Fig. 7에서 cathodic Tafel slope {dE/dlogI}c의 측정값은 -0.115 V로 이 역시 계산 값 -0.118 V와 매우 근접하고있다. 따라서 환원반응 역시 1-전자 이동에 의해서 일어나는 (11)식과 (12)식처럼 slow discharge-fast electrochemical desorption 반응구조를 제안할 수 있다.

$$H_2O + e^- \rightarrow H_{ads} + OH^- \quad \text{(slow)} \quad (11)$$

$$H_{ads} + e^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^- \quad \text{(fast)} \quad (12)$$

$$I_{cath} = 2Fk_{11}\exp\{-\alpha_{11c}FE/RT\} \quad (13)$$

$$E_{corr} = \{2.303RT/F(\alpha_{5a} + \alpha_{11c})\}\log[H^+] + \text{const.} \quad (14)$$

반응식 (11)이 속도결정단계이므로 측정되는 전류밀도(I_{cath})은 (13)식과 같다. (13)식의 양변에 대수를 취하여 정리하면 Tafel slope는 -2.303 RT/F α_{11c}이므로 상온에서 α_{11c}를 1/2로 가정하면 -0.118 V이다. 본 연구에서 측정한 -0.115 V는 계산 값과 잘 일치하고있다. 부식전위에서는 (9)식 I_{diss}과 (13)식 I_{cath}이 같다. 따라서 (14)식이 얻어지고 이 식으로부터 계산되는 부식전위의 pH 의존성은 dE_{corr}/dpH = -0.059 V이다. 이는 *Fig.* 1의 Ar 분위기에서 측정한 dE_{corr}/dpH = -0.054 V와 잘 일치하고 있다.

본 연구는 2009년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. Gavrilla, M.; Millet, J. P.; Mazille, H.; Marchadise, D.; Cuntz, J. M. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, *123*, 164.
2. Rossi, R.; Chini, F.; Straffelini, G.; Bonora, P. L.;

Moschini, R.; Stampali, A. *Surf. Coat. Technol*. **2003**, *173*, 235.
3. Arvia, A. J.; Posadas, D. Nickel, in: A. J. Bard(Ed.), "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements," vol. III, Marcel Dekker, New York, **1975**, pp. 211-421.
4. Guo, R.; Liu, T.; Wei, X. *Colloids and Surf. A* **2002**, *209*, 37.
5. Mucalo, M. R.; Li, Q. J. *Colloid and Interf. Sci*. **2004**, *269*, 370.
6. Ozylmaz, A. T.; Kardas, G.; Erbil, M.; Yazici, B. App. *Surf. Sci*. **2005**, *242*, 97.
7. Martini, E. M. A.; Amaral, S. T.; Miiller, I. L. *Corros, Sci.* **2004**, *46*, 2097.
8. Crobu, M.; Scorciapino, A.; Elsener, B.; Rossi, A. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3364
9. Nűtgel, R.; Atteldt, E.; Gőken, M. *Zutern. J. Fatigue* **2008**, *30*, 313.
10. Schere, J.; Ocko, B. M.; Mognussen, O. M. *Electrochim, Acta* **2003**, *48*, 1169.
11. Kim, S. G.; Yoon, S. P.; Han, J.; Nam, S. W.; Lim, T. H.; Hong, S. A. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3081.
12. Vincente, F.; Gregori, T.; Garcia-Jareno, J. J.; Gimeneg-Romero, D. *J. solid state Electrochem.* **2005**, *9*, 684.
13. Badwe, S.; Raja, K. S.; Misra, M. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5836.
14. Guinon, J. L.; Garcia-Anton, J. and Perez-Herranz, V. *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 379.
15. Kear, G.; Barker, B. D. and Walsh, F. C. *Corr. Sci*. **2004**, *46*, 109.
16. Kim, Y.; Chon, J-K. *J. Kor. Chem. Soc.* **2007**, *51*, 479.
17. Chon, J-K.; Kim, Y. *J. Kor. Electrochem. Soc.* **2007**, *10*, 14.
18. Pourbaix, M. "*Atlas of Electrochemical Equilibria* (English Ed. By J. A. Franklin)," Nat. Assoc. Corr. Eng. Houston, **1974**. pp. 330-342.
19. Weast, R. C.(Ed.) "CRC Handbook of Chemistry and Physics," CRC Press, Boca Raton, pp. B101-B102.
20. Chon, J-K.; Kim, Y. Unpublished data. *Corrosion and Passivation of Nickel in Aqueous Borate Buffer Solution.*