

정상상태 회전원판전극(RDE) 방법과 유체역학적 요동에 의한 전기화학적(EHD) 임피던스방법을 이용한 금전극표면에 형성된 PVC 피막내 산소확산계수의 온도의존성에 대한 연구

연제원 · 변수일*† · 이우진* · 최인규

한국원자력연구소 원자력화학연구팀, *한국과학기술원 재료공학과

(1999년 12월 8일 접수 : 2000년 1월 25일 채택)

Temperature Dependence of Oxygen Diffusivity in the PVC Film on Gold Electrode Using Steady-State Rotating Disk Electrode Technique and Modulated Electrohydrodynamic Impedance Technique

Jei-Won Yeon, Su-Il Pyun*†, Woo-Jin Lee* and In-Kyu Choi

Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Chemistry Lab., Taejon 305-353, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea

(Received December 8, 1999 : Accepted January 25, 2000)

초 록

정상상태 회전원판전극(RDE) 방법과 유체역학적 요동에 의한 전기화학적(EHD) 임피던스방법을 이용하여 금(Au) 회전 원판전극(rotating disk electrode) 표면에 형성된 PVC(polyvinyl chloride) 피막내 산소확산계수의 온도의존성에 대한 연구를 수행하였다. PVC 피막내에서의 산소확산속도(산소확산계수와 피막두께의 비) D_f/δ_f 는 한계전류 대 전극회전각속도의 변화로부터 측정하였고, 확산시간상수(diffusion time constant) δ_f^2/D_f 는 측정된 임피던스 값을 「비전도성, 다공성 피막을 통한 물질이동」에 대한 확산방정식으로부터 계산된 값에 피팅(fitting)하여 얻었다. 이 측정된 확산속도와 확산시간상수로부터 상온에서 PVC 피막의 두께 δ_f 와 피막내에서의 산소확산계수(diffusivity) D_f 를 각각 결정하였다. 온도가 증가함에 따라 측정된 PVC 내에서의 산소확산계수가 용액에서의 산소확산계수 D_s 보다 더 빠르게 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 PVC 피막내 공극이 성장하고, 이 공극들이 피막내에서 유효한 확산경로로 작용한다는 것을 의미한다. 본 정상상태 및 유체역학적 요동상태 실험방법을 이용하여 금속표면에 존재하는 비전도성 다공질피막의 두께와 피막내 산소확산계수를 동시에 측정할 수 있었으며, 피막의 다공도를 정량적으로 계산할 수 있었다.

Abstract : In the present work, temperature dependence of oxygen diffusivity in the polyvinyl chloride (PVC) film D_f formed on gold electrode was investigated using steady-state rotating disk electrode (RDE) technique and modulated electrohydrodynamic (EHD) impedance technique. Both the diffusion rate defined as the ratio of oxygen diffusivity in the PVC film to the film thickness D_f/δ_f and the time constant δ_f^2/D_f for oxygen diffusion through the PVC film were obtained from plot of the limiting current versus disk rotation speed and from fitting the EHD impedance spectra experimentally measured to those theoretically calculated on the basis of the diffusion equation for mass transport through the non-conductive and porous film, respectively. By combining measured D_f/δ_f with δ_f^2/D_f , we determined δ_f and D_f at room temperature separately. As temperature increased, it appeared that the D_f value measured for the PVC film-covered gold RDE was enhanced more rapidly than that D_s value in the solution measured for the PVC film-free gold RDE. This means that the pores growing with increasing temperature act as effective diffusion paths within the film. The present in-situ steady-state and modulated EHD measurements prove to be effective for determining δ_f and D_f separately and at the same time the porosity of the PVC film at temperatures below glass temperature T_g of the film.

Key words : Oxygen diffusivity, PVC film, EHD, Film thickness, Porosity

†E-mail: sipyun@sorak.kaist.ac.kr

1. 서 론

철이나 철이 주성분인 저합금강은, 중성인 자연수나 해수 중에서는 용존산소(dissolved oxygen)의 환원반응에 의해 부식이 진행된다. 그러므로 이러한 금속의 초기 부식율은 대부분 비슷한 값을 가지나, 부식이 진행되면서 용존산소의 환원반응은 금속표면에 생성되는 부식생성물층에 의하여 제한을 받으므로, 부식율은 각 재료의 피막특성에 따라 각기 다른 값을 가지게 된다고 알려져 있다.¹⁾ 즉 철계열 금속의 부식율은 금속자체의 성질에 의해서 결정되는 것이 아니라, 그것의 산화물이 산소확산(oxygen diffusion)을 억제하는 특성에 의존하게 된다. 따라서 부식생성물 내의 산소확산계수와 부식생성물의 두께를 결정하는 것은 일반적인 부식율 예측 뿐 아니라 부식억제제, 금속표면에 형성된 미생물피막, 방식목적으로 코팅하는 유기고분자 피막 등의 특성평가에 유용하다.^{2,3)} 또한, 사용후핵연료(spent nuclear fuel) 처분용기 부식연구처럼 온도가 변하는 환경에서 장기간(약 $10^3 \sim 10^4$ 년)에 걸쳐 부식되는 재료의 건전성을 부식모델을 이용하여 컴퓨터계산으로 예측하는 경우, 부식생성물피막의 두께와 피막의 다공도 및 이들의 온도 의존성을 산출하는 것은 필수적으로 선행되어야 할 작업이다.^{4,5)}

그러나 여기서 요구되는 피막의 다공도는 피막의 공공(pore)이 용액으로 포화된 상태에서 분자나 이온이 피막내에서의 이동에 의해 결정되므로, 일반적으로 다공도 측정에 사용하는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 법으로 측정된 값의 적용은 장기부식 예측에 큰 오차를 유발시킬 수 있다. 이러한 이유로 올바른 피막의 다공도를 측정하기 위해서는 피막내의 확산계수와 용액에서의 확산계수의 관계로부터 유도되는 실험식을 이용하는 방법이 적합하며,⁶⁾ 이에 따라 장기부식예측 분야에서도 피막내의 확산계수의 측정이 요구된다.

지금까지 산소의 확산연구는 주로 회전원판전극(rotating disk electrode: RDE)을 이용한 정상상태(steady-state) 실험방법을 이용하여 왔다.⁷⁾ 그러나, 전극표면에 피막이 존재하는 경우에는 이러한 정상상태 방법으로는 확산속도(diffusion rate) D_f/δ_f 를 측정하게 되므로, 피막내의 확산계수를 결정하기 위해서는 피막의 두께를 다른 방법으로 측정하여야 한다. 하지만 피막의 두께가 아주 얇거나 건조 시 피막구조가 변하는 경우에는 ex situ 한 방법으로는 정확한 측정에 어려움이 예상된다. 이에 대하여 Deslouis 등⁸⁾은 비전도성, 다공성 피막을 통한 물질이동에 대한 수학적 모델을 이용하여, 피막이 있는 시스템에서 RDE의 전극회전각속도에 섭동(perturbation)을 주어 얻어진 유체역학적 요동에 의한 전기화학적(electrohydrodynamic: EHD) 임피던스 데이터로부터 확산시간상수(diffusion time constant; δ_f^2/D_f)를 산출하는 방법을 제시 하였다. 즉, 전기화학적 방법만으로 확산시간상수와 확산속도를 구하여 피막의 두께와 피막 내에서의 확산계수를 결정하게 되었으며, 용액 내에서 in situ 하게 측정하므로 data의 신뢰도를 높일 수 있었다. EHD 임피던스는 피막의 두께, 확산계수, Schmidt 수(Sc)에 의해서만 결정되므로, 이 세 인자를 포함하여 최소 8개 이상의 인자에 의해서 결정되는 교류 임피던스 결과보다 정확도 면에서 우수하다.⁸⁾ 그러나 EHD 임피던스 방법의 이러한 유용성에도 불구하고, 상용 측정시스템의 부재와 유체역학적 요동에 의한 전기화학적 현상의 이해부족 및 복잡한 컴퓨터해석과정을 수반하는 응용초기의 기술이므로 이를 이용한 연구가 미비한 실정이다.

본 연구에서는 철의 산화반응을 피하면서 피막의 특성을 측정하기 위하여, 산소의 환원전류밀도가 비슷하며 비활성 금속인 금(Au) 전극 위에 인위적으로 PVC(polyvinyl chloride) 피막을 형성시켜, 정상상태 RDE 측정방법과 EHD 임피던스방법을 이

용하여 온도에 따른 피막의 두께 δ_f 와 피막내의 산소의 확산계수 D_f 를 결정하였다. 그리고 온도에 따른 용액과 피막내의 산소 확산계수를 측정하여 피막의 다공도를 산출하였고, 피막존재 시 온도가 금속의 부식에 미치는 영향을 예측하였다. 여기서 D_f 의 온도의존성은 PVC 피막의 구조변화로 설명하였다.

2. 다공성피막을 통한 물질이동(mass transport)에 대한 이론적분석

어떠한 반응물질이 다공성피막이 존재하는 RDE 전극표면에서 전기화학적으로 빠르게 산화 혹은 환원반응이 일어나는 조건에서는, 반응물질의 농도구배(concentration gradient)를 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다. 그림에서 c_s 는 용액에서의 반응물질의 농도이며, δ_f 는 피막의 두께, δ_N 는 확산층의 두께이다. 그리고 x 와 ξ 는 각각 금속/피막의, 피막/용액의 계면으로부터의 거리를 나타내는 축으로, $\xi = x - \delta_f$ 관계를 가지고 있다. 다공성 피막내부($0 \leq x \leq \delta_f$)에서의 반응물질의 이동은 단순히 분자 확산(molecular diffusion)에 의해서만 영향을 받는다고 생각할 수 있으므로, 일차원적 확산을 가정하는 경우 반응물질의 이동을 지배하는 식은 아래와 같은 Fick의 확산 방정식이다.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_f \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (1)$$

여기서, c_1 은 피막 내에서의 반응물질의 농도, t 는 시간, 그리고 D_f 는 피막 내에서의 반응물질의 확산계수를 의미한다.

한편, 용액 내($x > \delta_f$, $\xi > 0$)에서는 확산 이외에도 반응물질의 대류(convection)가 반응물질의 이동에 큰 영향을 미치므로, 반응물질의 이동을 지배하는 아래와 같은 확산-대류 방정식을 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 c_2}{\partial \xi^2} - v_\xi \frac{\partial c_2}{\partial \xi} \quad (2)$$

여기서, c_2 는 용액 내에서의 반응물질의 농도, D_s 는 용액 내에서

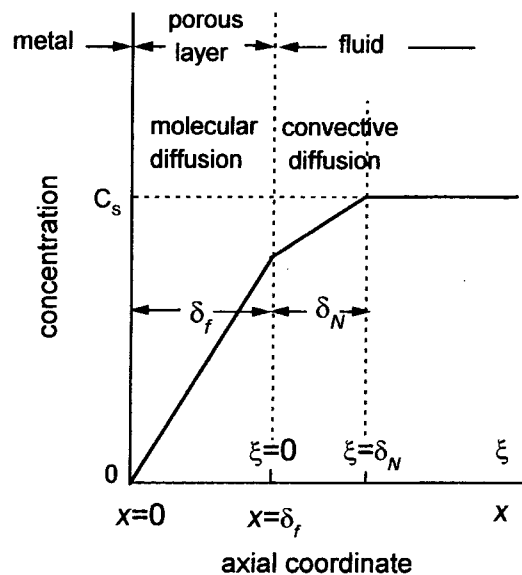


Fig. 1. Schematic diagram of the concentration profile of reacting species across the porous film-covered metal electrode and electrolyte.

의 반응물질의 확산계수, 그리고, v_ξ 는 ξ 축을 따른 반응물질의 이동 속도를 의미한다.

이 때 반응물질의 농도 및 유속의 연속성(continuity)를 고려할 때 아래와 같은 경계조건을 세울 수 있고,

$$c_1(\delta_f) = c_2(0) \quad (t > 0), \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} c_2(\xi) \rightarrow c_{sol} \quad (3)$$

$$D_f \left[\frac{\partial c_1}{\partial x} \right]_{\delta_f} = D_s \left[\frac{\partial c_2}{\partial \xi} \right]_0 \quad (t > 0) \quad (4)$$

또한 금속 표면으로 확산되는 반응물질의 양은 금속 표면에서 전기화학반응에 의해 소모되는 반응물질의 양과 같아야 하므로, 아래와 같은 유속 균형(flux balance)식을 쓸 수 있다.

$$D_f \left[\frac{\partial c_1}{\partial x} \right]_{\delta_f} = k c_1(0) \exp(b\eta) \quad (5)$$

여기서, k 는 반응 속도 상수, b 는 Tafel 상수, η 는 과전압(overpotential)을 의미한다.

2.1. 정상상태(steady-state)에서의 해

RDE 전극의 회전각속도 $\Omega = \bar{\Omega}[\text{rad/s}]$ 는 일정한 값 가 정상 상태일 때 식 (1)이 아래와 같이 되고,

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_2}{\partial x^2} = 0 \quad (6)$$

여기서 변수 위의 ‘-’ 표시는 그 변수의 정상상태 성분을 의미한다. 그리고 식 (5)를 이용하여, 식 (6)의 일반해($\bar{c}_1(x) = A \cdot x + c_1(0)$)를 정리하면,

$$\bar{c}_1(x) = A \left\{ x + \frac{D_f}{A \exp(b\eta)} \right\} \quad (7)$$

을 얻는다. 여기서, A 는 상수이다.

한편, 식 (2)는 정상상태에서 아래와 같이 되는데,

$$D_s \frac{\partial^2 \bar{c}_2}{\partial \xi^2} - \bar{v}_\xi \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial \xi} = 0 \quad (8)$$

여기서, 정상상태에서의 반응물질속도 \bar{v}_ξ 는 다음과 같은 무한급수 형태로 표시됨이 잘 알려져 있다.⁹⁾

$$\bar{v}_\xi = -\bar{\alpha} \xi^2 + \bar{\beta} \xi^3 + \dots \quad (9)$$

여기서, $\bar{\alpha} = a\bar{\Omega}^{3/2} v^{-1/2}$, $\bar{\beta} = \bar{\Omega}^2 v^{-1/3}$, $a = 0.51023$ 으로 계산된다.

따라서, 식 (8)을 아래의 관계들을 이용해 변수 변환시켜 정리하면,

$$\zeta = \xi / \Psi \quad (10)$$

$$\Psi = (3D/\bar{\alpha})^{1/3} = \delta_N \Gamma(4/3) \quad (\text{여기서, } \delta_N: \text{Nernst 확산층의 두께}) \quad (11)$$

$$\bar{\alpha} = a\bar{\Omega}^{-3/2} v^{-1/2} \quad (\text{여기서, } v: \text{동적점성도}) \quad (12)$$

$$B = (3/\bar{\alpha}^4)^{1/3} \quad (13)$$

무차원 변수 ζ 에 대한 다음과 같은 미분 방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_2}{\partial \zeta^2} + (3\zeta^2 - B\zeta^3 Sc^{-1/3} + \dots) \frac{\partial \bar{c}_2}{\partial \zeta} = 0 \quad (14)$$

여기서, Sc 는 Schmidt number로, 이는 반응물질의 확산과 대류(convection)가 동시에 일어나는 용액 내에서 반응물질 이동의

원활성을 나타내는 척도를 의미하고, v/D_s 로 정의된다. 식 (14)에 대한 일반해는 아래와 같고,¹⁰⁾

$$\begin{aligned} \bar{c}_2(\zeta) &= \frac{c_{sol} - \bar{c}_2(0)}{\Gamma(4/3)(1 + 0.298Sc^{-1/3})} \int_0^\zeta \exp\left(-\lambda^3 + \frac{B\lambda^4}{4Sc^{-1/3}}\right) d\lambda + \bar{c}_2(0) \end{aligned} \quad (15)$$

경계조건 식 (3)과 식 (4)를 식 (7), 식 (15)에 적용하여, 아래의 식들을 얻는다.

$$A \left\{ \delta_f + \frac{D_f}{k \exp(b\eta)} \right\} = \bar{c}_2(0) \quad (16)$$

$$A \cdot D_f = D_s \frac{\{c_{sol} - \bar{c}_2(0)\}}{\delta_N} \quad (17)$$

이제, 식 (16)과 식 (17)을 연립하여 $\bar{c}_2(0)$ 및 A 값을 결정한 뒤, 정상상태에서의 유속 \bar{J} 를 구하면, 아래의 식 (18)로 나타난다.

$$\bar{J} = D_f A = \frac{c_{sol}}{\left\{ \frac{\delta_N}{D_s} + \frac{1}{k \exp(b\eta)} + \frac{\delta_f}{D_f} \right\}} \quad (18)$$

반응물질이 전극표면에서 빠르게 산화 혹은 환원반응이 일어나는 조건에서는, 식 (18)의 분모항중 $1/(k \exp(b\eta)) \rightarrow 0$ 이므로, 유속과 전류와의 관계로부터 식 (18)은 전류의 역수와 전극회전각 속도와의 관계식 (19)으로 표현될 수 있다.

$$\Gamma^{-1} = P + Q\Omega^{-1/2} \quad (19)$$

여기서, $P = \delta_f/(zFSD_f c_{sol})$ 와 Q 는 상수이고, S 는 전극의 노출면적 [cm^2]이다.

2.2. 비정상상태(non steady-state)에서의 해

RDE의 정상상태의 회전각속도 $\bar{\Omega}$ 에 $\Delta\Omega$ 의 작은 진폭을 갖는 사인함수형태의 각속도를 중첩시키는 경우, 그 때의 회전각속도 Ω 는 다음과 같다.

$$\Omega = \bar{\Omega} [1 + \varepsilon Re \{ \exp(j\omega t) \}] \quad (20)$$

여기서, $\varepsilon = \Delta\Omega/\bar{\Omega} \ll 1$, Re 는 복소수의 실수부분, $j = \sqrt{-1}$, ω 는 회전전극의 요동 각진동수(fluctuating angular frequency) [rad/s]이다. 이러한 조건에서는 반응물질의 농도 c 및 반응물질의 이동 속도 v_ξ 도 역시, 각각의 정상상태에서의 값 \bar{c} 및 \bar{v}_ξ 에 사인함수 형태의 성분을 포함하는 아래와 같은 식으로 표현된다.

$$c = \bar{c} \left(1 + \varepsilon Re \left\{ \frac{\bar{c}}{\bar{c}} \exp(j\omega t) \right\} \right) \quad (21)$$

$$v_\xi = \bar{v}_\xi \left(1 + \varepsilon Re \left\{ \frac{\bar{v}_\xi}{\bar{v}_\xi} \exp(j\omega t) \right\} \right) \quad (22)$$

여기서 ‘-’ 표시는 각 변수의 요동성분(fluctuating component)을 의미한다. 식 (22)의 반응물질속도의 요동성분 \bar{v}_ξ 는 Tribollet와 Newman에 의해 아래의 값으로 유도되었다.¹¹⁾

$$\bar{v}_\xi = -\bar{\alpha} \xi^2 + \bar{\beta} \xi^3 + \dots \quad (23)$$

여기서, $\bar{a} = \bar{f}'(0, p)\bar{\alpha}a$, $\bar{\beta} = 2\bar{\beta}$, 무차원 변수 $p = \omega/\bar{\Omega}$ 를 뜻한다. $\bar{f}'(0, p)$ 는 복소수의 형태가 되는데, 이 값으로 인해 RDE의 요

동속도 $\bar{\Omega}$ 와 반응물질의 요동속도 \bar{v}_x 사이의 위상차 및 감쇠(attenuation)현상이 생기게 된다.

그런데 한편, 식 (21)를 이용하면, 다공성 피막 내에서의 반응물질의 확산방정식 (1)은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}_1}{\partial x^2} - j \frac{\omega}{D_f} \tilde{c}_1 = 0 \quad (24)$$

그의 일반해는 다음과 같다.

$$\tilde{c}_1 = M \exp\left(j \frac{\omega}{D_f} x^2\right)^{1/2} + N \exp\left\{-\left(j \frac{\omega}{D_f} x^2\right)^{1/2}\right\} \quad (25)$$

여기서, M 과 N 은 상수이다. 또한, 식 (9)~(13) 및 식 (21)~(23)를 이용하면, 용액에서의 반응물질의 확산방정식 (2)는 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}_2}{\partial \xi^2} + \left(3\xi^2 - \frac{B\xi^3}{S_c^{1/3}} + \dots\right) \frac{\partial \tilde{c}_2}{\partial \xi} - js\tilde{c}_2 = -\left(\frac{3\tilde{\alpha}}{\alpha}\xi^2 - \frac{2B\xi^3}{S_c^{1/3}} + \dots\right) \frac{\partial \tilde{c}_2}{\partial \xi} \quad (26)$$

여기서, $s = \omega \Phi^2 / D_s = (9/a^2)^{1/3} p S_c^{-1/3}$ 을 의미한다. 이 식의 해는 역시 Tribollet과 Newman에 의해서 구해졌으며,¹¹⁾ 그 해로부터 용액/피막 계면 $\xi = 0$ 에서의 농도 및 농도 gradient에 대한 관계가 아래와 같이 결정된다.

$$\left[\frac{\partial \tilde{c}_2}{\partial \xi}\right]_0 = \frac{\tilde{c}_2(0)}{\delta_N} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \theta'(0) - \frac{\tilde{\Omega} Z_c}{D_s z F} \quad (27)$$

여기서, $-1/\theta'(0)$ 은 무차원 대류 임피던스(convective impedance),¹²⁾ z 은 전기화학 반응에 관계된 전자의 수, F 는 Faraday 상수, 그리고, Z_c 는 $\tilde{c}_2(0) = 0$ 인 경우의 EHD 임피던스 값 Z_{EHD} 을 의미한다.

이제, 식 (27)과 경계조건 (3), (4)에 의해 아래의 식을 쓸 수 있고,

$$\left[\frac{\partial \tilde{c}_2}{\partial \xi}\right]_0 = \frac{D_f}{D_s} \left[\frac{\partial \tilde{c}_1}{\partial x}\right]_{\delta_f} = -\frac{\tilde{c}_1(\delta_f)}{Z_{DO}} - \tilde{\Omega} Z_{CO} \quad (28)$$

여기서, $Z_{CO} = Z_c / D_s z F$, $Z_{DO} = -(1/\theta'(0))(\delta_N / \Gamma(4/3))$ 을 의미한다. 식 (25)와 식 (28)로부터 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} & \frac{D_f}{D_s} \left(j \frac{\omega}{D_f}\right)^{1/2} \left[M \exp\left(\left(j \frac{\omega \delta_f^2}{D_f}\right)^{1/2}\right) - N \left\{ \exp\left(-\left(j \frac{\omega \delta_f^2}{D_f}\right)^{1/2}\right) \right\} \right] \\ & = -\frac{M \exp\left(\left(j \frac{\omega \delta_f^2}{D_f}\right)^{1/2}\right) - N \left\{ \exp\left(-\left(j \frac{\omega \delta_f^2}{D_f}\right)^{1/2}\right) \right\}}{Z_{DO}} - \tilde{\Omega} Z_{CO} \end{aligned} \quad (29)$$

또한, 식 (25)에 의하면,

$$\tilde{c}_1(0) = M + N \quad (30)$$

$$\left[\frac{\partial \tilde{c}_1}{\partial x}\right]_0 = \left(j \frac{\omega}{D_f}\right)^{1/2} (M - N) \quad (31)$$

이므로, 식 (29)~(31)을 이용하여, M , N 을 소거하고 식을 정리하면, $\tilde{c}_1(0) = 0$ 인 상황에서 아래와 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$Z_{EHD} = \frac{\Delta I}{\Delta \Omega} = \frac{1}{D_f \cosh S_f^{1/2}} \cdot \frac{D_s \cdot Z_c}{1 - \frac{\delta_f D_s}{D_f \delta_N} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \theta'(0) \frac{\tanh S_f^{1/2}}{S_f^{1/2}}} \quad (32)$$

여기서,

$$S_f = j \omega \frac{\delta_f^2}{D_f} \quad (33)$$

을 뜻한다. 피막이 없는 조건($\delta_f \rightarrow 0$, $D_f \rightarrow D_s$)하에 식 (32)로부터 Z_{EHD} 값은 Z_c 값이 된다. 실제로 피막이 있는 조건에서는, 우선 피막이 없는 RDE에 대해 EHD 방법을 통하여 Z_c 를 무차원진동수(dimensionless frequency) p 의 함수로 측정한다. 이 측정된 Z_c 값과 피막이 있는 RDE에 대해 정상상태방법을 통하여 측정된 확산속도 D_f/δ_f 값을 식 (32)에 넣어 Z_{EHD} 값을 p 의 함수로 반이론적(semi-theoretically)으로 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 Z_{EHD} 과 p 의 관계식에, 피막이 있는 RDE에 대해 직접 측정된 Z_{EHD} 와 p 의 관계식을 피팅함으로써 확산시간상수 δ_f^2/D_f 를 구할 수 있다. 정상상태방법을 통하여 피막이 있는 RDE로부터 얻어진 D_f/δ_f 값과 EHD 방법을 통하여 피막이 있는 RDE로부터 얻어진 δ_f^2/D_f 를 결합하면, 피막내 확산계수 D_f 와 피막의 두께 δ_f 를 분리하여 계산할 수 있는 것이다.

3. 실험

작업전극은, 피막이 없는 금(Au)전극(전극면적 0.07 cm²)과 PVC 피막을 도포한 금전극, 두 종류의 전극을 사용하였다. 금전극은 5,000 rpm까지 회전가능한 RDE(rotating disk electrode)로 BAS(USA)사의 상용제품이며, PVC가 도포된 전극은 PVC 분말(Aldrich 38929-3, 밀도 0.51) 1.225 g을 THF(tetrahydrofuran) 50 ml에 녹인 용액에 spin coating(2,000 rpm) 기법으로 제조하였다. 대응전극은 코일형태의 백금 선을 사용하였고, 기준전극으로 사용된 은/염화은(Ag/AgCl) 전극은 상온에서 표준 수소전극(SHE)에 대하여 206 ± 2 mV 값을 가지고 있었다. 모든 실험은 공기로 포화된 0.1 M NaClO₄ + 0.001 M NaOH 수용액에서 수행하였다.

정상상태 및 EHD 실험에서 요구되는, 확산 지배적으로 발생하는 산소환원영역을 결정하고, 또한 피막에 대한 영향을 철의 부식에 적용시키기 위하여 본 실험용액에서 피막이 없는 금 RDE 전극과 철 RDE 전극에 대한 potentiostatic 분극실험을 수행하였다. EG&G Model PAR273 Potentiostat을 이용하여 포텐셜을 -1.2 V에서 0.2 V까지 인가하였고, 전류는 전극이 400 rpm으로 회전하는 동안, 각 인가 포텐셜에서 10초간 유지 후 측정하였다.

용액내의 산소확산계수 D_s 와 피막내의 확산속도 D_f/δ_f 를 측정하기 위한 정상상태실험은, 피막이 없는 금 RDE와 피막이 있는 금 RDE에 대하여 전극회전각속도 Ω 를 실험용액내에서 200 ~ 2200 rpm 범위로 변화시키면서 potentiostat로 환원포텐셜을 인가하였다.

피막내 산소의 확산시간상수 δ_f^2/D_f 산출을 위한 EHD 임피던스 측정시스템은 관련문헌^{6,13,14)}을 참조하여 Fig. 2와 같이 구성하였다. 그림에서 R, W, C는 각각 기준, 작업, 대응전극이며, RI, RO는 전극회전을 위한 제어신호 입력과 실제 전극회전에 대한 출력이다. V1, V2는 임피던스분석기(Solatron SI 1260)의 기준신호와 분석신호의 입력이며, SO는 내장 신호발생기의 출력이다. IO와 PA는 potentiostat의 전류출력과 pre-amplifier 이다. 측정된 EHD 임피던스의 검증을 위하여 120, 240, 360 rpm 3개의 다른 전극회전각속도에서 임피던스 측정을 수행하였고, 이 때 요동 각진동수 ω 의 진폭은 각 전극회전각속도 $\bar{\Omega}$ 의 10%(rms)를 인가하였다. EHD 임피던스 값으로부터 피막을 통과할 때의 용존산소의 확산시간상수의 결정은 Deslouis 등⁸⁾이 비전도성 다공질 피막이 코팅된 전극에서 물질이동에 대하여 유도한 식을 기초로 한 컴퓨터 계산프로그램으로 산출하였다. 계

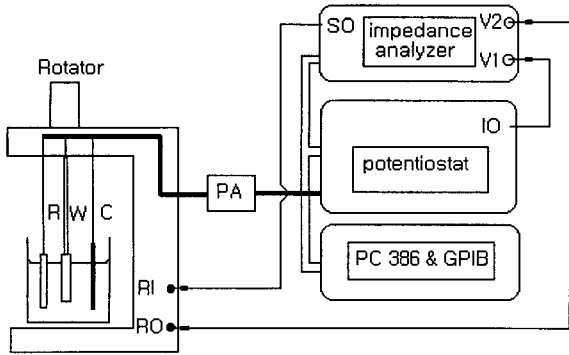


Fig. 2. Schematic diagram of the EHD impedance measurement system.

산 시 요구되는 물질이동에 대한 이론적인 자료는 Tribollet와 Newman^{11,12)} 등의 연구결과를 참조하였다. 측정된 모든 EHD 임피던스는 위상차(phase shift)로 바꾸어 무차원 진동수 p 의 함수로 표시하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 3은 금(Au)과 철(Fe)의 potentiostatic 분극실험 곡선이다. 금의 경우, 포텐셜이 $-1.0 V_{Ag/AgCl}$ 보다 캐소딕한 포텐셜영역에서는 전류가 급격히 변화하는 수소발생영역이 보이며, 포텐셜이 $-1.0 V_{Ag/AgCl}$ 부터 시작하여 $-0.2 V_{Ag/AgCl}$ 까지는 확산지배적인 반응을 나타내는 전류 plateau가 관찰되었다. 사용한 용액의 조성 과 캐소딕포텐셜의 위치로부터, 이 plateau는 전형적인 산소 환원반응에 기인함을 알 수 있었다. 한편, 철의 분극곡선은 수소 발생 과전압이 다소 낮아진 것을 제외하고는 포텐셜이 $-0.75 V_{Ag/AgCl}$ 까지, 금의 경우와 비슷한 분극개형을 보여 주고 있다. 그러나 이 포텐셜보다 아노딕영역에서는 철의 산화반응($E_{Fe/Fe(II)} = -0.70 V_{Ag/AgCl}$)에 의해서 급격하게 캐소딕전류가 감소되어, $-0.41 V_{Ag/AgCl}$ 부근에서 철의 아노딕전류와 산소환원전류의 크기가 같아지는 철의 부식포텐셜이 관찰되었다. 이 철의 부식포텐셜은 산소가 확산지배적으로 환원되는 영역에 포함되므로 철의 부식은 산소의 환원반응에 지배됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 피막이 형성된 금 RDE 전극을 이용하여, 전류의 역

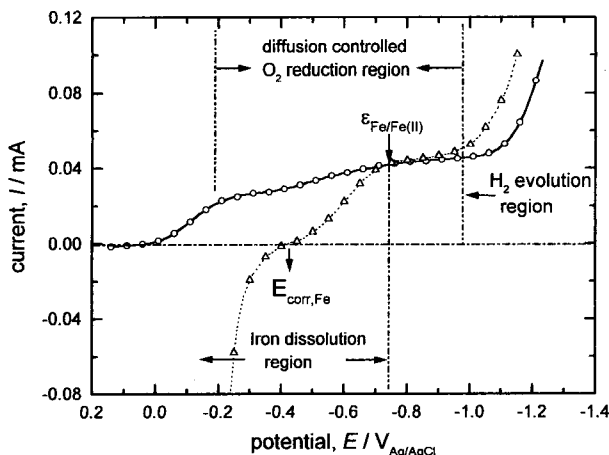


Fig. 3. Potentiostatic polarization curves for Au (O) and Fe (Δ) RDE specimens at 400 rpm in 0.1 M NaClO₄ + 0.001 M NaOH solution at 25°C. Exposed electrode area is 0.07 cm².

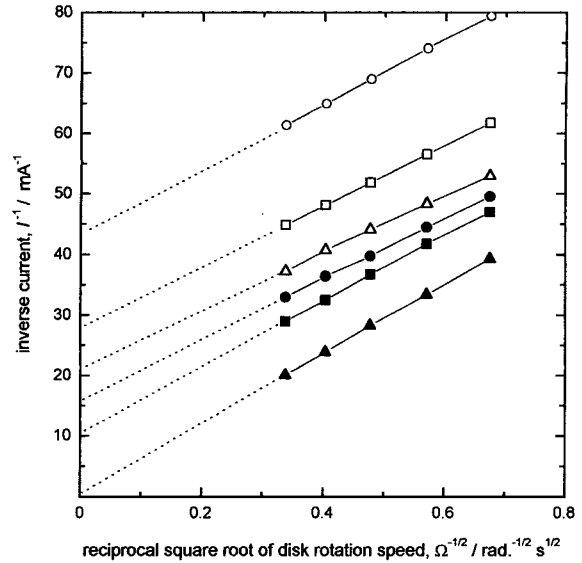


Fig. 4. Inverse current (I^{-1}) vs. reciprocal square root of disk rotation speed ($\Omega^{-1/2}$), obtained from PVC film-covered gold RDE specimen in 0.1 M NaClO₄ + 0.001 M NaOH solution at various temperatures of: O, 25°C; □, 38.5°C; Δ, 48.5°C; ●, 58°C; ■, 68.5°C; ▲, 77°C. Exposed electrode area is 0.07 cm².

수 I^{-1} 와 전극회전각속도의 제곱근의 역수 $\Omega^{-1/2}$ 와의 관계를 여러 온도에 대하여 도시한 그림이다. 이 그림의 y 축 절편 값으로부터 식 (19)의 P 값을 구하여, PVC 피막에 대한 용존산소의 투과도를 반영하는 확산속도 D/δ 를 산출하였다. 이 그림에서 모든 선이 평형을 이루는 것은, 기울기 Q 가 용액내의 산소 확산계수에 의존하기 때문이다. 이 기울기로부터 EHD 임피던스 피팅 과정과 다공도산출과정에 필요한 산소확산계수 D_s 를 산출할 수 있으나, 보다 정확한 측정을 위하여, 피막이 없는 금전극으로 산소환원이 확산지배적으로 발생하는 영역인 $-0.9 V_{Ag/AgCl}$ 에서 전극회전각속도에 따른 전류를 측정하였다. 이때 전극회전각속도와 전류의 관계(Levich 식)는 다음식으로 주어진다.

$$I_{O_2} = 0.62 \cdot z F S D_s^{2/3} \Omega^{1/2} \nu^{-1/6} c_{sol} \quad (34)$$

위 식 (34)에서 용액내 산소의 농도 c_{sol} 은 대기압에서 증류수에 대한 문헌¹⁵⁾의 값을 이용하였고, I_{O_2} 대 $\Omega^{1/2}$ 직선의 기울기로부터 D_s 값을 측정할 수 있었다. 측정된 D_s 값은 상온에서 $1.70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었으며, 온도증가에 따라 약 2.0~2.4%/°C의 비율로 지수적으로 증가됨이 관찰되었다.

식 (32)에서 Z_c 와 $\theta'(0)$ 는 S_c 의 영향을 받으므로 측정된 EHD 임피던스로부터 피팅 과정을 통하여 확산시간상수를 산출하기 위해서는 해당 반응물질의 Schmidt 수를 결정하여야 한다. 그리고 EHD 임피던스는 피막의 두께, 피막내의 확산계수 그리고 S_c 에 의해서 결정되므로,⁸⁾ 피막이 없는 전극으로 EHD 임피던스를 측정하면, 피막이 있는 경우와는 달리 전극회전각속도 Ω 에 관계없이, 반응물질의 S_c 에만 의존하는 임피던스 값을 얻게 된다. 이러한 EHD 임피던스 특성으로, Tribollet와 Newman¹¹⁾의 균일 확산조건을 가정한 이론식을 이용하면, S_c 를 결정할 수 있으며, 더불어 측정시스템의 이상여부를 확인할 수 있다.

Fig. 5는 피막이 없는 금 RDE로 120, 240, 360 rpm의 여러 전극회전속도 Ω 에서 측정된 산소환원반응의 임피던스와 Schmidt 수가 '1000'과 '600'일 때 이론적으로 계산된 임피던스를 위상차로 바꾸어, 무차원진동수 p 의 함수로 도시한 Bode 플롯이다.

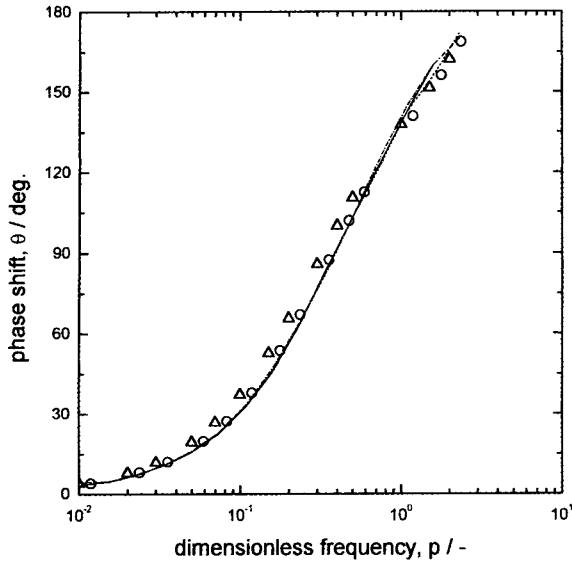


Fig. 5. Impedance spectra in Bode presentations obtained from PVC film-free Au RDE specimen in 0.1 M NaClO₄ + 0.001 M NaOH solution at three different rotation speeds of: —, 120; ----, 240; - · -, 360 rpm, and theoretically calculated data for two different Schmidt numbers Sc : ○, 600; △, 1000.

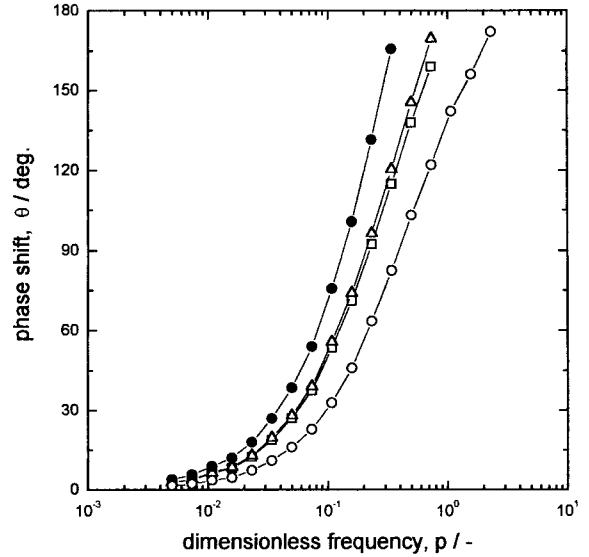


Fig. 6. Variation of EHD impedance Bode diagrams for PVC film-free Au RDE (○), theoretically calculated based upon Eq. (32) with different diffusion time constants δ_f²/D_f: □, 0.01; △, 0.1; ●, 1, using input constants of Sc = 600, Ω = 120 rpm, and D_f/δ_f = 3.52 × 10⁻³.

여러 전극각속도에 대해서 측정된 각각의 위상차값은 모든 p 값에 대하여 하나의 곡선으로 겹쳐지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 얻어진 EHD 임피던스 데이터가 산소의 Sc에 의해서만 변화한다는 결과로, 신뢰성 있는 시스템으로 측정되었음을 확인해 준다. 또한 실험값을 계산된 임피던스 값에 피팅하여 산소의 Sc가 수용액에서의 일반적인 값인 '1000' 보다는 '600'에 더 근접함을 Fig. 5로부터 알 수 있었다. 측정된 Sc 값과 Sc의 정의식 $Sc = v/D_s$ 으로부터 상온에서의 산소확산계수 D_s 를 계산할 수 있었다. 계산된 D_s 값은 $1.67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로, 정상상태 RDE 실험으로부터 얻은 값 $1.70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 과 거의 일치하므로, 측정된 Sc의 신뢰성을 확인할 수 있었다.

PVC 피막내 산소의 확산시간상수를 결정하기 위하여, 비전도성, 다공성 피막을 통한 물질이동에 대한 관계식 (32)를 이용하여 계산프로그램을 작성하였다. Fig. 6과 7은 작성된 계산프로그램에 상온에서 정상상태실험으로 구한 확산속도 D_f/δ_f 값과 피막이 없는 조건에서 EHD 임피던스실험으로 구한 산소의 Sc 값을 입력하여, 각각 확산시간상수 δ_f^2/D_f 와 전극회전각속도 Ω 에 따른 EHD 임피던스변화를 위상차로 바꾸어 표시한 그림이다. 위상차는 확산시간상수가 클수록, 전극회전각속도가 빠를수록, 무차원진동수 p 에 대하여 증가하는 양상을 보였다.

Fig. 8은 실제 PVC 피막에 대하여 상온에서 측정된 EHD 임피던스실험결과이다. 피막이 없는 전극에서의 결과와는 달리, 전극회전각속도의 변화에 따라 Bode 플롯이 전체적으로 낮은 p 값으로 이동함이 관찰되었다. 이 결과를 앞에서 언급한 계산프로그램을 이용하여 PVC 피막내 산소의 $\delta_f^2/D_f (= 0.02 \text{ s})$ 를 결정할 수 있었다. 이 결과와 정상상태에서 측정된 피막내의 확산속도 값으로부터, 상온에서 산소가 피막을 통과할 때의 D_f 와 피막의 두께 δ_f 를 각각 결정하였다.

일반적으로 PVC의 경우 유리화온도 이하에서는 온도에 따른 부피팽창율이 약 2% 이하의 작은 값이므로,¹⁶⁾ 상온에서 유리화온도까지 피막의 두께가 일정하다고 가정하여, 정상상태 실험으로 구한 온도변화에 따른 피막내의 확산속도 결과로부터 피막내의 산소의 확산계수를 산출할 수 있었다. Fig. 9는 용액과 피

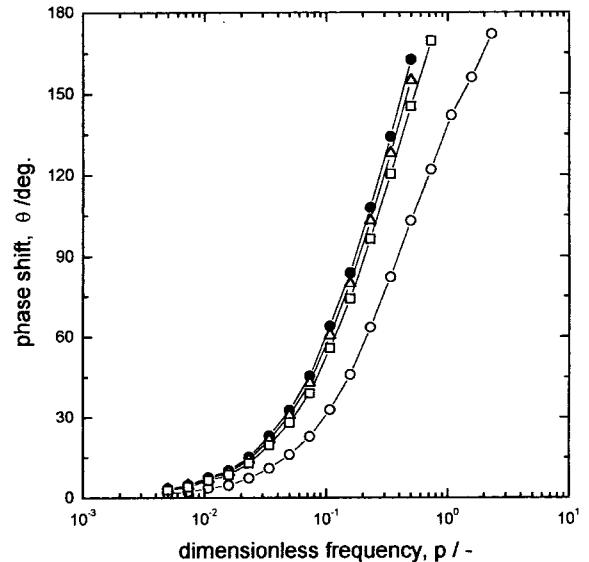


Fig. 7. Variation of EHD impedance Bode diagrams for PVC film-free Au RDE (○), theoretically calculated based upon Eq. (32) with different disk rotation speeds: □, 120; △, 240; ●, 360 rpm, using input constants of Sc = 600, D_f/δ_f = 3.52 × 10⁻³, δ_f²/D_f = 0.1.

막내에서의 산소확산계수의 온도의존성을 나타낸 그림이다. 여기서 확산계수의 로그값이 온도에 비례하는 실험적인 관계를 얻었다. 그리고 피막이 산소확산의 장벽으로 작용하므로 유리화온도 이하의 온도 범위에서는 피막내의 산소확산계수가 용액에서 보다 훨씬 낮은 값을 보이지만, 온도 증가에 따른 확산계수의 변화율은 피막의 경우가 용액의 경우보다 더 민감하게 증가하는 것이 관찰되었다. 한편 77°C의 확산계수 D_f 이 급격히 증가하는 것이 관찰되는데, 이것은 PVC 유리화온도(약 72~87°C)에 가까워지면, PVC의 점도가 감소되어 회전하는 전극표면에서 PVC가 피막으로의 기능을 상실하기 때문에 나타나는 현상이라고 판단된다.

기존 연구자들¹⁷⁾은 실험적으로 측정된 D_s 와 D_f 는 재료의 투

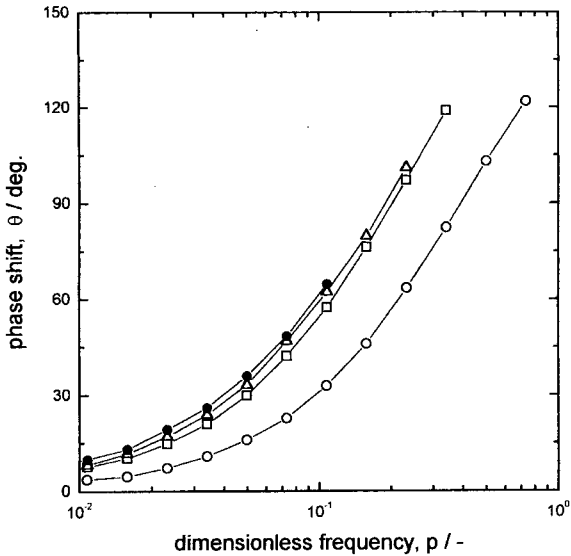


Fig. 8. EHD impedance Bode diagrams obtained from PVC film-free (○) and -covered Au RDE specimens in 0.1 M NaClO₄ + 0.001 M NaOH solution at different rotation speeds of: □, 120; △, 240; ●, 360 rpm.

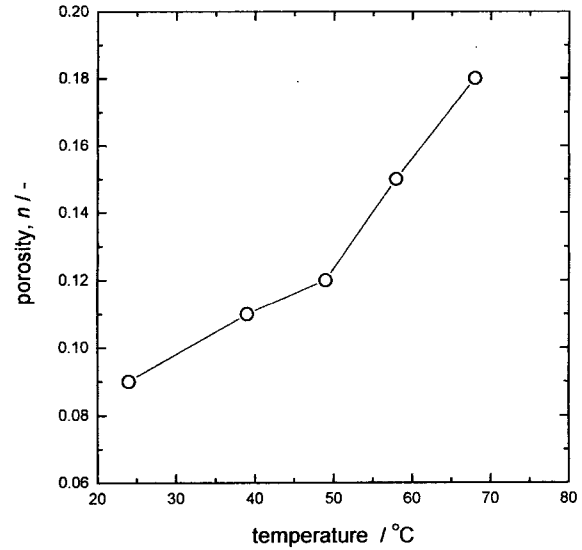


Fig. 10. Change in calculated porosity *n* of the PVC film with temperature.

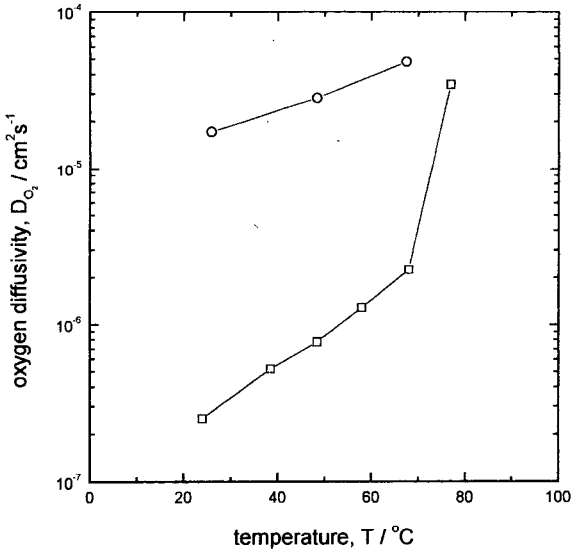


Fig. 9. Dependence of temperature on the oxygen diffusivities in the bulk solution (○) and PVC film (□).

과정을 나타내는 다공도 *n*과 다음과 같은 관계를 가졌다고 보고하고 있다.

$$D_f = D_s \cdot n^{1.5} \quad (35)$$

위의 식 (35)를 이용하여 본 연구결과로부터 온도증가에 따라 변하는 피막내 다공도를 정량적으로 계산할 수 있었고, 이를 Fig. 10에 도시하였다. 그림에서 온도가 증가함에 따라서 피막내 다공도는 비교적 선형적으로 증가하고 있음이 관찰되었다. 이는 온도가 증가함에 따라 PVC 피막내 공공들이 성장하고, 이 공공들이 유효확산경로로 작용함을 의미한다.

지금까지 온도변화에 따른 용액과 PVC 피막내 산소확산계수의 의존성을 정상상태 방법과 EHD 방법을 이용하여 측정하였다. 이를 부식현상에 대하여 종합적으로 고려해 보자면, 피막이 없는 철계열 금속은 온도가 상온에서 약 80°C까지 증가함에 따

라 산소농도 감소와 확산계수의 증가 효과가 서로 상쇄되어 약간의 부식율의 증가가 기대되는 반면, PVC 피막이 있는 조건에서는 피막이 용존산소의 확산장벽으로 작용하여 환원되는 절대 양은 적으나, 온도증가에 의한 확산계수의 상승효과가 상대적으로 크므로, 온도상승에 따른 부식속도의 증가율은 더 클 것으로 예상된다. 이러한 피막내 확산계수의 온도의존성 및 이로부터 정량적으로 계산된 피막의 다공도에 대한 정보는 피막이 존재하는 금속의 장기부식을 예측하는데 중요한 역할을 할 것이다.

5. 결 론

0.1 M NaClO₄ + 0.001 M NaOH 수용액내에서 피막이 없는 금회전원판전극(gold rotating disk electrode)을 이용한 정상상태 RDE 실험방법으로 온도에 따른 용액내에서의 산소확산계수 *D_s*와, 인위적으로 PVC 피막을 형성시킨 전극을 이용한 피막내의 산소확산속도 *D_f/δ_f*를 측정하였다. 또한, EHD 임피던스실험을 통하여 본 수용액내에서의 산소의 Schmidt 수 *Sc*를 구하였다. 이 *Sc* 값은 측정된 임피던스값을 피팅하여 확산시간상수(diffusion time constant) δ_f^2/D_f 를 산출시 발생하는 오차를 최소화하였다. 측정된 RDE 및 EHD 임피던스실험결과로부터 PVC 피막의 두께는 0.71 μm로 계산되었고, 상온에서 피막 내의 산소확산계수 *D_f*는 *D_s* 보다 약 70배 느린 2.5×10⁻⁷ cm²/s 이었다. 온도가 증가함에 따라 *D_f*는 지수적으로 증가하였고, 피막내에서의 증가율이 용액에서보다 높았다. 그리고 두 확산계수의 관계로부터 정량적으로 산출한 피막의 다공도 역시 온도에 따라 증가하였다. 이러한 확산계수의 온도의 민감성으로부터 피막내 공공이 유효 확산경로로 작용함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일부로 수행되었다. 재정적지원에 감사드립니다. 본 연구에 필요한 EHD 임피던스 컴퓨터 계산 프로그램을 작성하여준 한국과학기술원 재료공학과 박사과정 신현철군에게 심심한 사의를 표합니다.

참고문헌

1. L. L. Shreir, "Corrosion", 2nd Ed., Vol. 1, 3:23, Newnes-Butterworths, London and Boston (1979).
2. C. Fiaud, I. Vastra and B. Tribollet, *Materials Science Forum*, **44 & 45**, 205 (1989).
3. E. L'Hostis, C. Compere, D. Festy, B. Tribollet and C. Deslouis, *Corrosion*, **53**, 4 (1997).
4. D. Shoesmith, B. Ikeda and F. King, "Modelling Aqueous Corrosion", 201, Atomic Energy of Canada Limited, Netherlands (1994).
5. M. Kolar and F. King, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **412**, 547 (1996).
6. E. L'Hostis, C. Deslouis, B. Tribollet and D. Festy, *Electrochim. Acta*, **41**, 1393 (1996).
7. F. King, M. Quinn, and C. Litke, *J. Electroanal. Chem.*, **385**, 45 (1995).
8. C. Deslouis, B. Tribollet, M. Duprat and F. Moran, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2496 (1987).
9. A. Bard and L. Faulkner, "Electrochemical Methods", 284, John Wiley & Sons, New York (1980).
10. J. Newman, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1327 (1966).
11. B. Tribollet and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2016 (1983).
12. B. Tribollet and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 822 (1983).
13. C. Deslouis, C. Gabrielli, Ph. Sainte-Rose Fanchine and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 107 (1982).
14. M. Orazem, P. Agarwal, C. Deslouis and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 948 (1996).
15. J. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 7th Ed., 10-5, McGraw-Hill Book Company, New York (1973).
16. D. V. Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd. Ed., 88, Elsevier, Amsterdam (1990).
17. J. Newman, "Electrochemical Systems", 2nd. Ed., 455, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ (1991).