

동전위 분극저항 측정에서의 불확도

김 종 집

한국 표준과학연구원 소재측정센터
(2009년 7월 31일 접수, 2009년 8월 7일 채택)

Uncertainty in Potentiodynamic Polarization Resistance Measurement

Jong Jip Kim

Center for Materials Measurement, Korea Research Institute of Standards and Science,
P.O. Box 102, YuSong, TaeJen, 305-600, KOREA

(Received July 31, 2009; No Revision; Accepted August 7, 2009)

For the estimation of uncertainty in potentiodynamic polarization resistance measurement, the type A uncertainty was measured using type 316 stainless steel in an acidified NaCl solution. Sensitivity coefficients were determined for measurand such as scan rate of potential, temperature of solution, concentration of NaCl, concentration of HCl, surface roughness of specimen and flow rate of purging gas.

Sensitivity coefficients were large for the measurand such as the scan rate of potential, temperature of solution and roughness of specimen. However, the sensitivity coefficients were not the major factors influencing the combined standard uncertainty of polarization resistance due to the low values of uncertainty in measurements of the measurands. A major influencing factor was the concentration of NaCl. The value of type A uncertainty was 1.1 times the value of type B uncertainty, and the combined standard uncertainty was 10.5 % of the average value of polarization resistance.

Keywords : potentiodynamic polarization, polarization resistance, uncertainty, measurand, sensitivity coefficient

1. 서 론

측정 결과의 정확성 또는 불확실한 정도를 나타내는 불확도(uncertainty)는 측정 결과의 품질을 나타낸다. 불확도의 평가는 측정의 결과가 측정의 대상이 되는 측정량(measurand)에 대한 추정 값에 불과하므로, 측정 결과의 품질을 정량적으로 표시하려는 시도에서 비롯되었다. 그간 국제표준화기구(ISO)를 포함한 측정 관련 전문 국제기구는 공동으로 측정 및 시험에서 통일적으로 적용할 수 있는 불확도 평가 지침서를 발간하였으며,¹⁾ 산업이나 상업적 분야에도 확대 적용하도록 정한 바 있다.

현재 온도 및 저항 등을 포함하는 물리량의 측정에 대한 불확도 평가 기법은 이미 개발되어 적용되고 있으며, 재료 시험 중에서는 비교적 시험 변수가 많지 않고 시험 절차가 간단한 경도 및 인장 시험에 대한 불확도 평가 기법에 대한 연구가 수행되고 있다.^{2),3)} 불확도는 조만간 부식 시험에도 적용되어 일반적으로 표준편차로 나타내는 시험 결과의 재현성 또는 정확도 표시를 대체할 것이며, 향후 모든 시험법의 국가 및 국제 규격에는 필수적으로 포함될 것으로 예상된다

다. 본 연구는 기 보고한 교류 저항(a.c. impedance) 측정 시험의 불확도 평가⁴⁾에 이어서, 재료의 내식성을 측정하는 가장 보편적인 직류 분극 시험법 중 분극 저항 측정에 관련된 합성 표준불확도(combined standard uncertainty) 평가 기법을 개발하고, 불확도 요소의 영향을 평가할 목적으로 수행되었다.

2. 불확도 평가 방법

우연효과(random effect)로 발생하는 불확도는 반복 측정값을 통계적으로 처리하여 평가하는 A형 평가 방법으로, 계통효과(systematic effect)로 발생하는 불확도 성분은 모든 가용한 정보로부터 가정한 확률분포 또는 감도 계수(sensitivity coefficient)로부터 평가하는 B형 방법에 의해 평가하였다.

A형 불확도는 동일한 기준 실험 조건에서 분극 저항을 반복 측정하여 결정하였으며, 사용한 시편은 1080 °C에서 3 시간 유지 후에 수냉시켜 annealing한 경도가 HRB 90±2인 316 스테인리스강이다. 기준 시험 용액은 HCl을 첨가한 pH가 2.1±1인 1% NaCl 수용액이며, N₂ 가스로 수용액을 탈기하여 22 °C에서 1시간 동안 시편의 부식 전위

* Corresponding author: jjkim@kriss.re.kr

를 측정된 후에 부식 전위를 기준하여 -30 mV에서 +30 mV까지 0.167 mV/s로 전위를 scan(기준 실험 조건)하여 분극 저항을 반복 측정하였다.

B형 불확도를 평가하기 위하여 시편에 직접 관련된 요소인 노출 면적과 표면 조도, 시험용액과 관련된 시험 용액의 농도, 온도, 산성도, 시험 과정에 관련된 전위 이동 속도와 탈기 가스의 유량 측정의 불확도가 분극저항 측정의 불확도에 미치는 영향, 즉 감도계수를 측정하였으며, 아울러 측정 장비의 저항 측정 불확도를 평가하였다.

상세한 내용은 전에 보고⁴⁾한 바와 같으며, B형 불확도 평가에서 고려한 인자들을 정리하면 다음의 Table 1과 같다. 보통 감도계수는 측정량을 함수로 표시한 수식으로부터 구할 수 있으나, 동전위 분극시험에서의 분극 저항의 불확도 평가에서는 다른 물리량의 불확도 계산에서와는 달리 함수로 수식화할 수 있는 양이 없으므로 실험적으로 측정하였다.

용액의 온도, 농도, 전위 이동 속도, 시편의 표면 조도, 탈기 가스 유량의 감도계수를 측정하기 위한 실험 조건은 Table 2와 같다.

Table 1. Evaluation of type B uncertainty.

Measurand	Uncertainty evaluation
Resistance	- system(using dummy cell)
Exposed area	- micrometer
Concentration- solution	- balance(NaCl weight) - pipette(HCl volume) - mass(chemicals: NaCl, HCl) - beaker(volume of H ₂ O) - sensitivity coefficient(NaCl, HCl)
Scan rate-potential	- potentiostat - sensitivity coefficient
Temperature-solution	- thermometer - sensitivity coefficient
Surface roughness	- surface roughness tester - sensitivity coefficient
Flow rate for degassing	- flow meter - sensitivity coefficient

Table 2. Test conditions for sensitivity coefficient measurement.

Measurand	Test condition
Concentration-test solution	- NaCl; 1.0 & 1.5 % - HCl; 0.5 & 1 cc/L
Scan rate	- 0.166 & 0.250 mV/s
Temperature-solution	- 22 & 29 °C
Surface roughness	- 0.02 & 0.08 μm(Ra)
Flow rate for degassing	- 50 & 100 cc/min

3. 불확도 측정 결과

A형 불확도를 구하기 위하여 동일한 실험 조건에서 분극 저항을 9회 반복 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 분극 저항의 평균값과 표준 편차는 각각 1081.7, 225.7 Ω · cm²이며, A형 불확도는 75.2 Ω · cm² 이다. 참고로 A형 불확도는 표준편차를 반복한 회수의 제곱근으로 나누어 계산하였다.

Fig. 2~7은 앞의 실험 조건(Table 2)에서의 동전위 분극 곡선을 최소 자승법으로 fitting한 결과이다. 이 그림들에서 ●로 표시된 것이 기준 시험 조건에서의 측정 결과이며, ○로 표시된 것은 기준 시험 조건에서 약간 벗어난 조건에서의 측정 결과를 나타낸다. 분극 저항은 각 분극곡선의 기울기이므로, 감도 계수는 기준 시험 조건에서부터 약간 벗어난 시험 조건으로 이동할 때의 기울기의 변화로 표시된다.

이 그림들에서 보는 바와 같이, scan rate 감도 계수, 제외된 NaCl 농도 감도 계수, HCl 농도 감도 계수, 표면

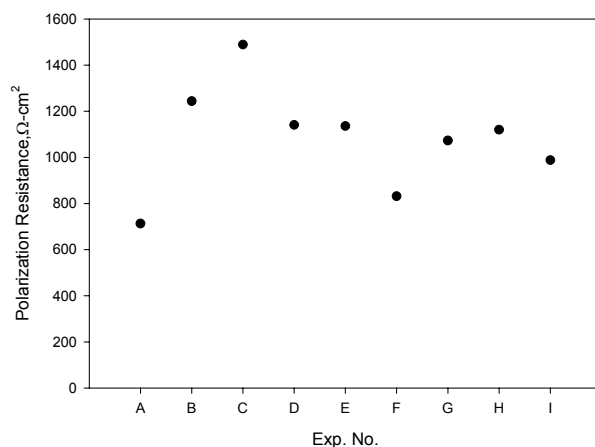


Fig. 1. Polarization resistance measured for the evaluation of type A uncertainty.

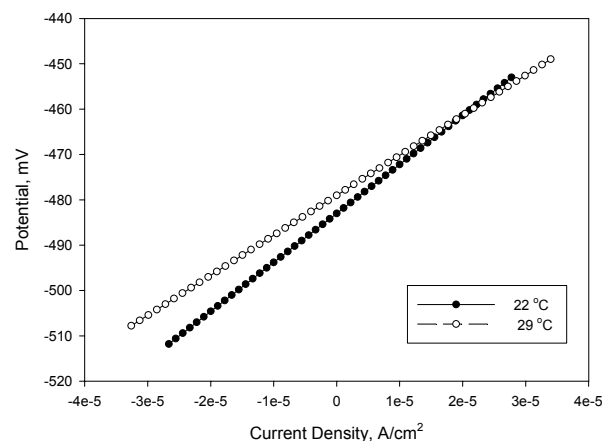


Fig. 2. Polarization plots for the determination of sensitivity coefficient of the solution temperature.

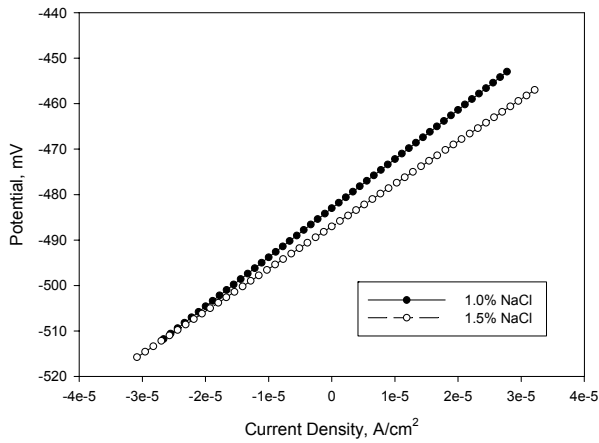


Fig. 3. Polarization plots for the determination of sensitivity coefficient of the NaCl concentration of solution.

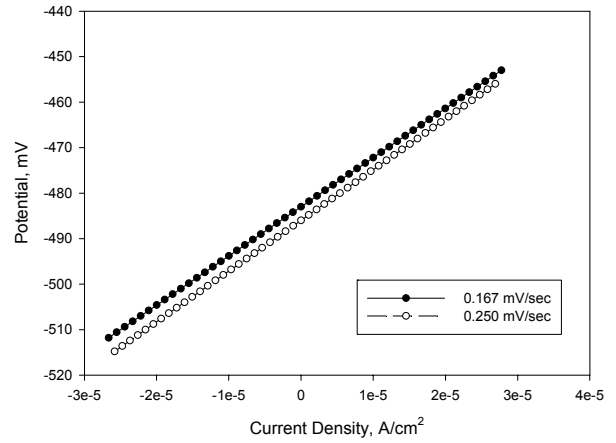


Fig. 6. Polarization plots for the determination of sensitivity coefficient of the scan rate.

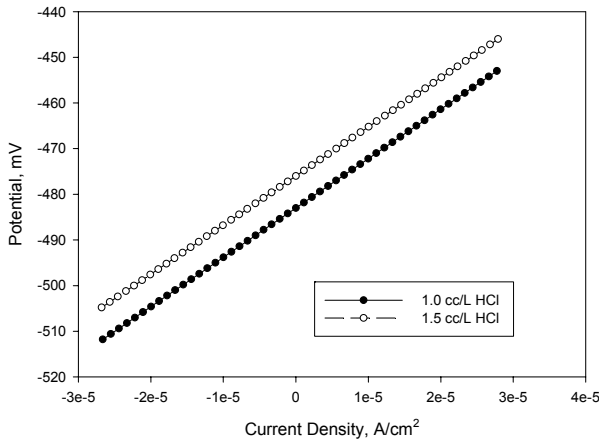


Fig. 4. Polarization plots for the determination of sensitivity coefficient of the HCl concentration of solution.

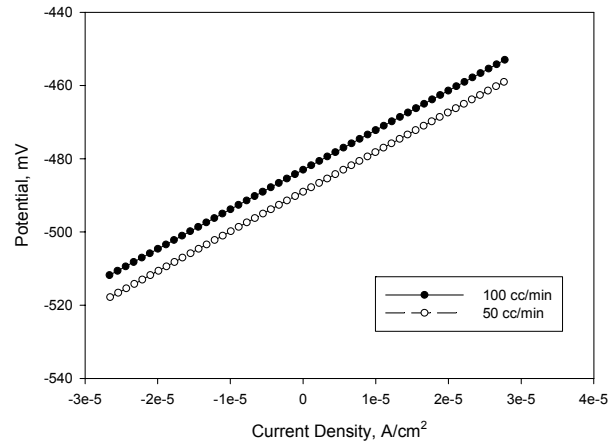


Fig. 7. Polarization plots for the determination of sensitivity coefficient of the flow rate of N₂ gas.

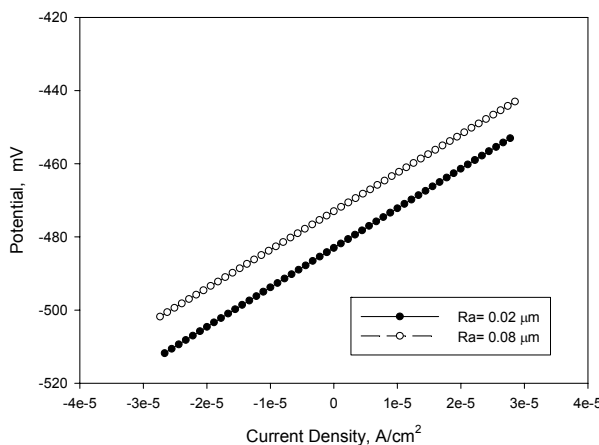


Fig. 5. Polarization plots for the determination of sensitivity coefficient of the surface roughness.

거칠기 감도 계수, flow rate 감도 계수는 모두 음의 값을 가지며, 즉 기준 시험 조건에서 벗어난 조건에서는 분극 저항이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 일반적인 스테인리스강의 NaCl 용액에서의 연구 결과와 일치하는 경향⁵⁾이며, 또한 감도 계수는 시험용액 온도, NaCl 농도에서는 큰 값을 나타내나, HCl 농도, 표면 거칠기, scan rate 및 탈기 가스 유량 등에서는 그 값이 작음을 알 수 있다.

4. 합성 표준불확도 산출 및 고찰

합성 표준불확도($u_c(y)$)를 구하기 위하여 감도계수를 다음의 식(1)에 대입하여 B형 불확도를 계산하였으며, 정리한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3. Type B uncertainty in polarization resistance measurement.

Measurand	$u(x_i)^2$	$(\delta f/\delta x_i)^2$	$u(x_i)^2(\delta f/\delta x_i)^2$
Temperature	3.54×10^{-2}	1.20×10^3	42.48
Roughness	3.99×10^{-5}	1.10×10^6	43.89
NaCl concentration	11.50	6.2×10^2	7130.0
HCl concentration	3.37×10^{-3}	1.44×10^2	0.48
Scan rate	2.07×10^{-5}	1.64×10^5	3.39
Flow rate	8.83	6.40×10^{-3}	0.06
Resistance	1.07×10^{-1}	4.0	0.43
sum			7220.7

$$u_c(y)^2 = \sum_{i=1}^N u(x_i)^2 (\delta f/\delta x_i)^2$$

$$u(x_i) = \left[\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (X_{i,k} - \bar{X}_i)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

이 식들에서 $u(x_i)$ 는 표준불확도로서 Table 1의 각 measurand에서의 불확도, $\delta f/\delta x_i$ 는 감도계수, n 은 측정회수, $X_{i,k}$ 는 반복 측정값, \bar{X}_i 는 입력량 x_i 에 대한 평균값이다.

이 표에서 보는 바와 같이 분극저항 측정의 불확도에 영향을 미치는 주요 인자는 NaCl 농도, 시험 용액의 온도 및 시편의 표면 거칠기이다. NaCl 농도의 경우 감도 계수는 시험 용액의 온도, 시편의 표면 거칠기 및 scan rate에 비해 작으나, 불확도가 크게 산출되는 것은 시험 용액의 준비과정에서 용액의 부피 측정에서의 불확도가 큰 것에 기인한다. 결과적으로 NaCl 농도가 분극 저항 측정의 불확도에 미치는 영향을 줄이기 위해서는 용액의 부피 측정에서의 불확도를 낮춰야 한다. B형 불확도는 Table 3에서와 같이 $84.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (총합의 제곱근)이며, A형 불확도는 전술한 바와 같이 $75.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이므로 B형 불확도가 A형 불확도에 비해 대략 1.1 배인 것으로 나타났다.

최종적으로 합성 표준 불확도를 구하기 위하여 용액에 노출되는 시편의 면적과 저항 측정의 불확도를 포함시켰으며, 이에 대한 상세한 방법은 전에 보고⁴⁾한 바와 같다. 분극 저항 측정에서의 합성 표준불확도는 $113.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 계산되었으며, 이는 분극 저항 평균값 $1081.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 10.5%에 달한다. 참고로 보통 문헌에 표시되는 표준 편차 즉, 본 연구의 A형 불확도 평가에서의 표준 편차는 $225.0 \Omega \cdot$

cm^2 이므로 합성 표준불확도는 통상적인 표준 편차의 1/2 정도이다.

동전위 직류 시험법에 의한 분극 저항 측정에서의 합성 표준 불확도는 동일한 시편과 실험 조건에서 10 mV의 교류 전위를 인가하여 측정한 교류 시험법에서의 표준불확도인 $87.11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (평균값의 8.18%) 보다 다소 높다. 이 2가지 시험방법에서의 감도 계수를 비교해보면 온도 및 표면 거칠기의 감도 계수는 비슷한 수준이나, HCl 농도, 탈기 가스 flow rate 유량의 감도 계수는 직류 시험법에서 더 작았으며, NaCl 농도의 감도 계수는 크게 증가하였다. 따라서 2 가지 시험 방법에서 정밀하게 측정되는 measurand가 다른 것을 알 수 있으며, 즉 NaCl의 농도의 영향이 직류 시험법에서 더 민감하게 측정되는 데, 이의 원인 규명을 위해서는 많은 연구가 필요하다.

5. 요약 및 결론

Type 316 스테인리스강의 NaCl 상온 수용액에서의 동전위 선형 분극 방법에 의한 분극 저항 측정에서의 불확도를 평가 결과 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) 직류 분극저항 측정의 불확도에 영향을 미치는 주요 인자는 NaCl의 농도이며 이를 줄이기 위해서는 용액의 준비 과정에서의 정확한 부피 측정이 필요하다.
- 2) 시편의 표면 거칠기, 시험용액의 온도 및 scan rate는 감도 계수가 큰 것으로 측정되었으나, 이 변수들의 측정에 있어서의 불확도가 낮으므로 분극저항의 불확도에 미치는 영향은 작은 것으로 나타났다.
- 3) 직류 분극 저항 측정에서의 B형 불확도는 A형 불확도에 비해 대략 1.1배이고, 합성 표준 불확도는 교류 저항 측정에서보다 더 크며, 분극 저항 평균값의 10.5%에 달한다.

참 고 문 헌

1. ISO, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, 1993.
2. W. Gabauer, *The determination of uncertainties in tensile testing*, Code of Practice No 7, issue 1 (2000).
3. KRISS, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, p. 62 (1998).
4. J. J. Kim, *Corrosion and Protection*, **6**, 54 (2007).
5. A. U. Malik, P. C. M. Kutty, N. A. Siddiqi, I. N. Anduani, and S. Ahmed, *Corrosion Science*, **33**, 1809 (1992).