

조화 전류 측정에 의한 분극 저항 평가

김 종 집[†] · 유 미 영

한국표준과학 연구원, 대전광역시 유성구 도룡동 1, 305-600
(2012년 10월 09일 접수, 2012년 12월 20일 수정, 2012년 12월 21일 채택)

Determination of Polarization Resistance by Harmonic Current Measurements

Jong Jip Kim[†] and Yu Mi Young

Korea Research Institute of Standards and Science
Doryong dong 1, Yusong, TaeJön, 305-600, Korea

(Received October 09, 2012; Revised December 20, 2012; Accepted December 21, 2012)

Harmonic current was measured for a dummy cell with various values of resistance, and the procedure developed through the measurements was applied to the investigation of effects of the amplitude of applied frequency and applied potential on the harmonic current of a stainless steel and a carbon steel in chloride containing solutions. From the measurements of harmonic current in the dummy cell, the optimum values of applied frequency and applied potential in harmonic current measurements were found to be 1 mHz and 20 mV (or lower), respectively. Increase in harmonic current with applied frequency was observed in the case where the level of harmonic current is low as in a stainless steel. Decrease in polarization resistance was also noted in this corrosion system with either increasing applied frequency or decreasing applied potential. However, no obvious effects of applied frequency was observed on harmonic current and polarization resistance in a carbon steel in which the level of harmonic current is high.

Keywords : harmonic current, applied frequency, applied potential, polarization resistance

1. 서 론

전기화학적 부식 속도 측정에는 주로 직류 분극(d. c. polarization) 저항 측정법과 교류 저항(electrochemical impedance) 측정법이 사용된다. 그러나 이 방법들을 활용하여 부식 속도를 측정하기 위해서는 분극 저항(polarization resistance)을 측정하고, 음극 및 양극 영역에서의 전류-전위(current-potential) 곡선의 기울기로 정의되는 Tafel slope을 별도로 측정하여야만 한다. Tafel slope을 측정하기 위해서는 보통 부식 전위에서 -150 mV에서 +150 mV까지 전위를 scan하여야 하여야 하므로, 시편 손상과 이에 의해 발생하는 부식 특성에 미치는 영향을 피할 수 없다.

이러한 영향을 최소화하고 1회의 실험만으로 부식 저항을 측정할 수 있으며, 시편 손상과 이에 의해 발생하는 부식 특성 측정에 미치는 영향을 최소화 할 수 있는 방법이 harmonic current(조화 전류) 측정법이다.¹⁾⁻⁸⁾ 그간 이 방법은 Cu, Zn, mild steel,^{1),4),6),7)} Fe,^{4),5)} 콘크리트 철근^{2),3),8)} 및 부식 방지제⁵⁾ 등의 연구에 활용되어 왔다. 그러나 이

연구들은 주로 특정한 시험 조건에서 교류 또는 직류 분극 저항 값과의 비교 연구를 목적으로 수행되었으므로, 시험 방법의 표준화를 위한 인가 주파수(applied frequency)와 인가 전위(applied potential) 등의 실험 변수의 영향에 대한 체계적인 연구는 등한시되어 왔다.

본 연구에서는 부식계를 모사하는 모사셀(dummy cell)을 활용, 실험 변수가 실험 결과에 미치는 영향을 조사하여 최적 조건을 도출하였으며, 최적 조건 및 그 인접 조건에서, 스테인리스강과 탄소강에서의 실험 변수의 영향을 조사하였다.

2. 실험 및 data 분석 방법

2.1 실험 방법

사용한 시편은 모사 셀, 1080 °C에서 3 시간 유지 후에 수냉시켜 annealing한 316 스테인리스강과 600 °C에서 1 시간 annealing한 AISI 1020 탄소강이다. 스테인리스강과 탄소강 시편은 직경이 20 mm이고 두께가 1.8 mm인 disc type이며, 600 grade의 SiC 연마지로 polishing한 후에 사용하였으며, 모든 전기화학적 측정에서는 포화 칼로멜 기준 전극과, graphite 보조전극을 사용하였다.

[†] Corresponding author: jjkim@kriss.re.kr

시험은 스테인리스강 시편의 경우는 1.0% NaCl (pH=1.9), 2.0% NaCl (pH=1.9) 2.0% NaCl (pH=1.6) 용액에서, 탄소강 시편의 경우는 1.0% NaCl(pH=1.9) 용액에서 실시하였다. 시험 용액은 질소 가스로 1시간 purging 한 후에 사용하였다. 조화 전류는 시편을 용액에 담가 1시간 동안 부식 전위를 측정 한 후에 측정하였으며, purging은 시험 종료시까지 계속하였다. 조화 전류는 인가 주파수 $10^{-3} \sim 1$ Hz, 인가 전위는 10 ~ 30 mV 범위에서 측정하였으며, 비교 시험을 목적으로 교류 및 직류 분극 저항의 측정도 병행하였다.

2.2 data 분석

부식 전위 부근에서 분극 시 전류와 전위의 관계는 다음의 식 (1)로 표시된다.

$$j = j_{corr} \cdot [\exp(2.3 \Delta E / \beta_a) - \exp(-2.3 \Delta E / \beta_c)] + C_{dl}(d \Delta E / dt) \tag{1}$$

이 식에서 β_a 와 β_c 는 각각 양극 및 음극 영역에서의 Tafel constant이며, ΔE 와 j_{corr} 는 각각 인가 전위와 부식 전류밀도(corrosion current density)를 나타낸다. 또한 ΔE 는 식 (2)에서와 같이 인가 전위의 크기인 E_o 와 주파수인 ω 로 나타낼 수 있다. 식 (1)에서 non-faradaic current 또는 charging current인 마지막 term의 크기가 작아 무시할 수 있을 경우, 식(1)을 series expansion하여 정리하면, 다음의 식 (3)~식(7)과 같이 정리할 수 있다.

$$\Delta E = E_o \sin \omega t \tag{2}$$

$$j_1 = j_{corr} \cdot E_o \{1/\beta_a + 1/\beta_c\} \tag{3}$$

$$j_2 = j_{corr} \cdot E_o^2 \{(1/\beta_a)^2 - (1/\beta_c)^2\} / 4 \tag{4}$$

$$j_3 = j_{corr} \cdot E_o^3 \{(1/\beta_a)^3 + (1/\beta_c)^3\} / 24 \tag{5}$$

$$j_{corr} = j_1^2 / (48)^{0.5} (2j_1j_3 - j_2^2)^{0.5} \tag{6}$$

$$1/\beta_{a/c} = 2(j_1/j_{corr} \pm 4j_2/j_1) / E_o \tag{7}$$

이 식들에서 j_1 은 first harmonic, j_2 는 second harmonic, j_3 는 third harmonic current를 나타낸다.

3. 시험 결과 및 고찰

3.1 dummy cell에서의 결과

조화 전류 측정을 위한 모사 셀은 Fig. 1과 같으며, 이 cell은 용액의 저항을 모사하는 1개의 저항 (10 ohm)과 시

편의 분극 저항을 모사하는 1개의 저항(100, 1 k 및 3 k ohm 중 하나)과 병렬로 연결된 1개의 capacitor (100 μ F)로 구성된다.

조화 전류 측정 결과와 비교하기 위하여, 전위의 크기는 10 mV, 측정 주사 주파수는 $10^5 \sim 10^{-1}$ Hz 범위에서 모사

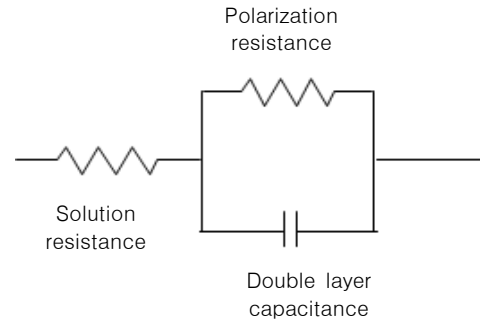


Fig. 1. A dummy cell for harmonic current measurements.

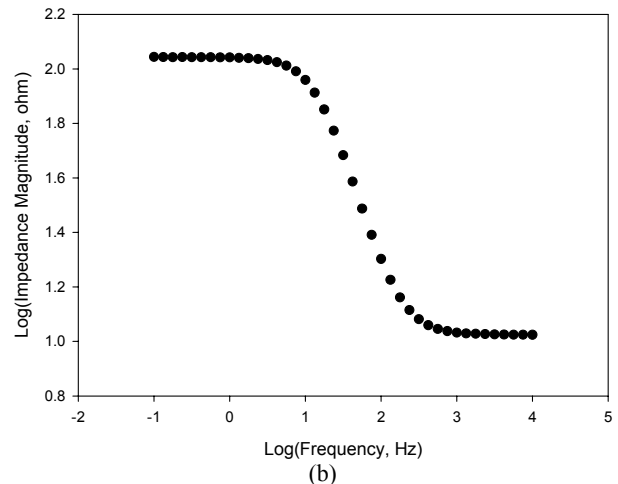
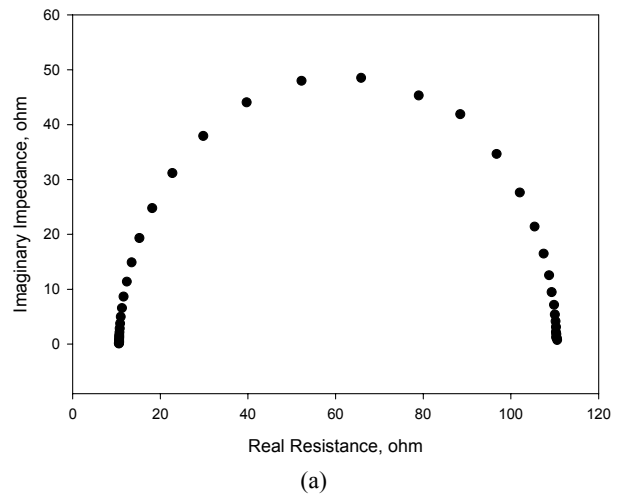
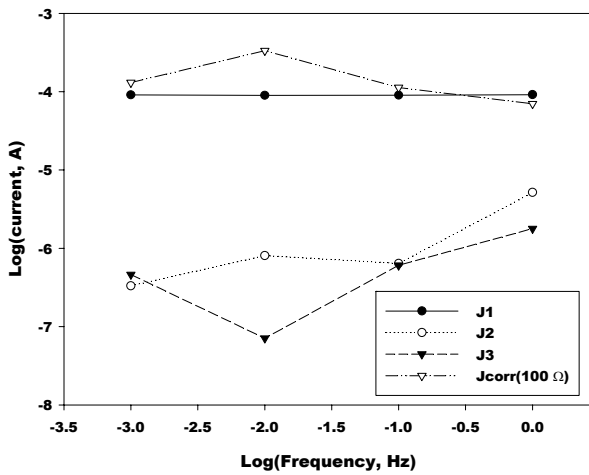
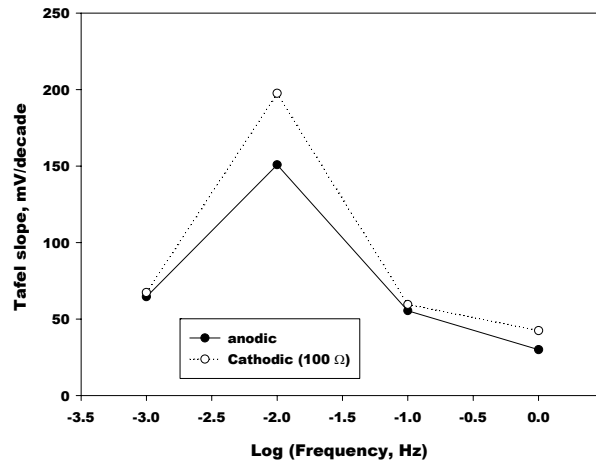


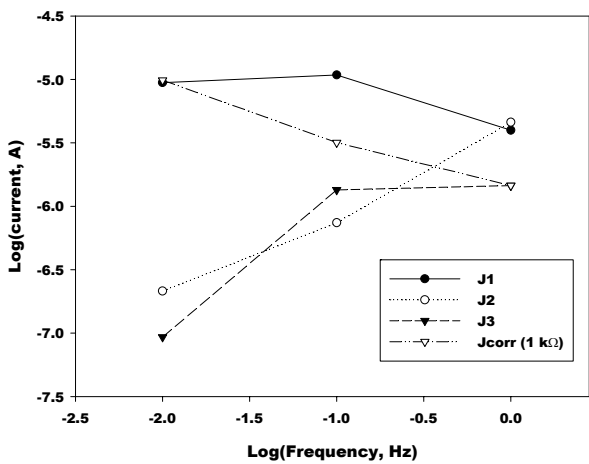
Fig. 2. Nyquist (a) and Bode (b) plots for the dummy cell in Fig. 1.



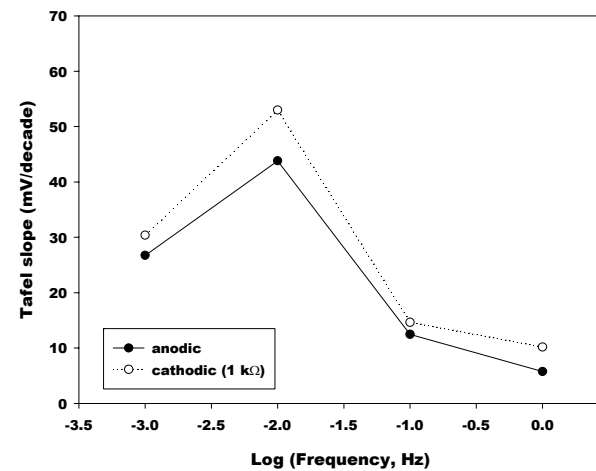
(a)



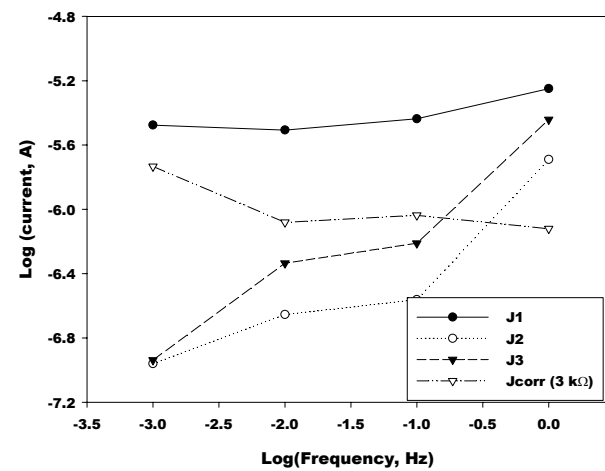
(a)



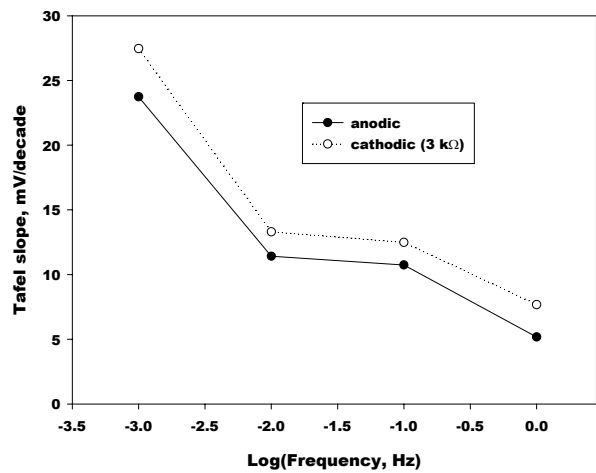
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 3. Harmonic currents measured from the dummy cell in Fig. 1 for resistors of 100 ohm (a), 1000 ohm (b) and 3000 ohm (c).

Fig. 4. Tafel slopes determined from the dummy cell in Fig. 1 for resistors of 100 ohm (a), 1000 ohm (b) and 3000 ohm (c).

셀에 대한 교류 저항을 측정하였으며, 용액 저항 10 ohm, 시편의 분극 저항을 모사하는 저항 100 ohm과 capacitor (100 μ F)에서의 결과는 Fig. 2와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 모사 셀은 공히 Nyquist plot에서는 완전한 반원을, 그리고 Bode plot에서는 저주파수 및 고주파수 영역에서 뚜렷한 plateau가 나타나고 있으며, 이들로부터 분석한 저항 값 및 capacitance의 값은 저항 및 capacitance의 공칭 값과 오차 이내에서 일치하였다.

외부에서 전위를 인가하지 않은 상태에서 모사 셀에 분극 저항에 해당되는 저항 값을 바꿔가면서, 교류 인가 전위의 크기는 10 mV로, 측정 주파수는 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} 및 1 Hz에서 조화전류를 측정하였으며, 조화전류와 Tafel slope의 측정 결과는 각각 Fig. 3, 4와과 같다. 이 그림들에서 보는 바와 같이 10 mV를 인가하였을 경우 모든 인가 주파수에서 j_1 은 j_2 와 j_3 에 비해 대략 100배 정도 큼을 알 수 있으며, 이는 문헌상의 보고와 부합되는 경향이다.¹⁾⁻³⁾

그러나 j_1 , j_2 , j_3 는 인가 주파수가 커질수록 다음의 식 (8)에 나타낸 바와 같이, capacitance의 효과에 의해 charging current가 증가하므로, 증가하여야 하나, 저항이 3 k ohm인 경우를 제외하고는 이러한 경향이 분명하지 않다.

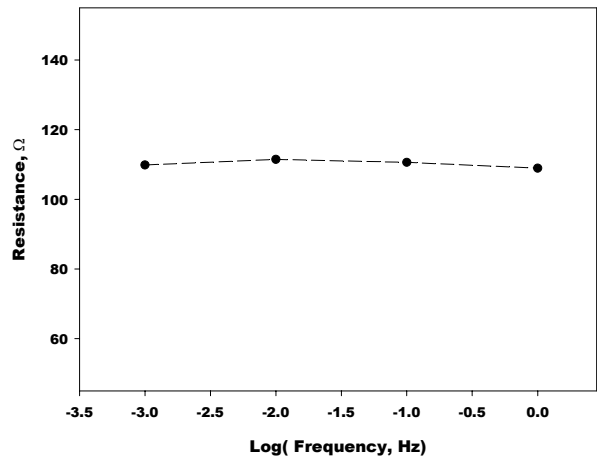
$$i_{\text{capacitive}} = C_{dl}(d \Delta E/dt) = C_{dl}d/dt(E_0 \sin \omega t) = \omega C_{dl}E_0 \cos \omega t \quad (8)$$

이는 본 연구의 실험 조건인 인가 전위의 크기 10 mV, 측정 주파수는 $10^{-3} \sim 1$ Hz에서 charging current의 값들이 작다는 것을 의미한다. 그러나 셀의 저항이 3 k ohm인 경우에 charging current의 영향이 나타나는 것은 측정된 조화 전류의 크기가 100 ohm 및 1000 ohm에 비해 작으므로 charging current의 영향은 상대적으로 더 커지는 것에 의한 것으로 추정된다. 참고로, 3 k ohm의 경우 j_{corr} 값은 대수 값으로 $-5.7 \sim -6.2$ 의 범위에 있으며, 저항이 100 ohm이나 1000 ohm의 경우 j_{corr} 의 대수값의 범위는 각각 $-3.4 \sim -4.0$, $-5.0 \sim -5.5$ 이다. 또한 Tafel slope은 다소 큰 폭으로 변화하였으며, 100 및 1000 ohm에서 인가 주파수가 10^{-3} Hz경우를 제외하고는 감소하는 경향을 나타낸다.

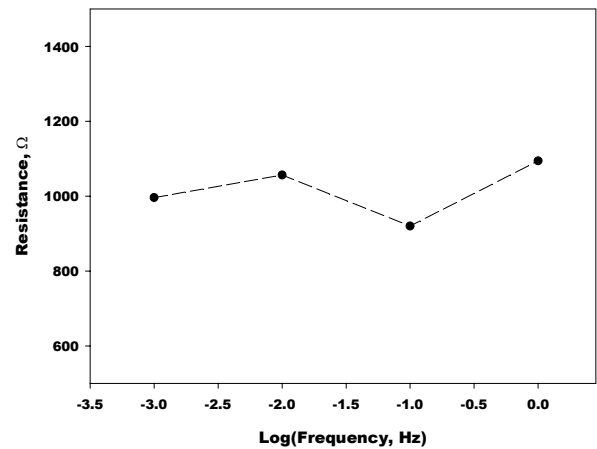
조화 전류 측정에서 얻은 j_1 , j_2 , j_3 로부터 Tafel 상수와 j_{corr} 을 구한 후, 식 (9)에 대입하여, 분극저항(R_p , polarization resistance)을 계산한 결과는 Fig. 5와 같다.

$$R_p = (1/2.303)\{(\beta_a \beta_c)/(\beta_a + \beta_c)\}(1/j_{\text{corr}}) \quad (9)$$

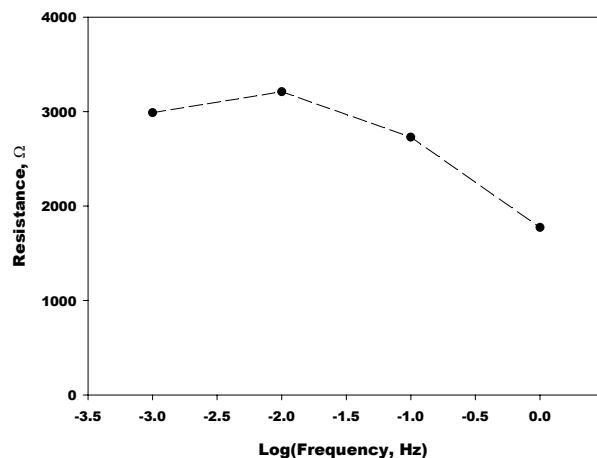
Fig. 5에서 보는 바와 같이, 분극 저항 값은 용액 저항을 포함하여 공칭 저항의 합이 110 ohm인 100 ohm 모사 셀 (Fig. 5a)에서는 주파수가 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} 및 1 Hz인 경우, 각각 109.8, 111.4, 110.6, 108.9 ohm으로서 공칭저항



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Polarization resistance vs. frequency plots in the dummy cell in Fig. 1 for resistors 100 ohm (a), 1000 ohm (b) and 3000 ohm (c).

에 근접한 값들이 측정되었다. 공칭 저항이 1010 ohm인 1000 ohm 모사 셀 (Fig. 5b)에서는 996.2, 1056.5, 920.2, 1094.3, 공칭 저항이 3010 ohm인 3000 ohm 모사 셀 (Fig. 5c)에서는 2988.4, 3209.6, 2729.2, 1772.5이다. 따라서 3 종류의 저항 모두에서 주파수가 10^{-3} Hz인 경우에 공칭 저항에 가장 근접한 값이 측정되었으며, 결과적으로 10^{-3} Hz가 최적 주파수임을 알 수 있다.

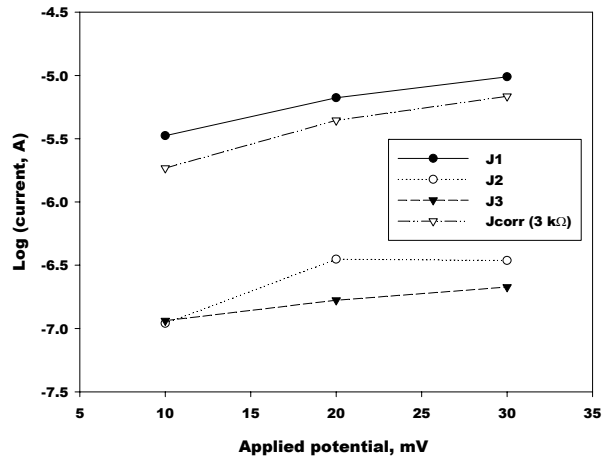
조화 전류 측정 값에 영향을 미치는 또 하나의 주요한 인자는 교류 인가 전위이다. 인가 전위의 영향을 공칭 저항이 3000 ohm인 모사 셀을 사용하여 인가 주파수 10^{-3} Hz에서 인가 전위를 10, 20 및 30 mV로 바뀌가면서 측정한 결과, 인가 전위를 증가시킬수록 j_1 , j_2 , j_3 와 Tafel slope은 증가하였으며, Tafel slope은 큰 폭으로 증가하였다. 따라서 인가 전위의 영향이 앞에서의 인가 주파수의 영향보다 더 분명하게 나타났다.

또한 조화 분극 저항은 인가 전위가 커질수록 큰 폭은 아니나 증가하는 경향을 나타낸다. 즉, Fig. 6(c)에 나타낸 바와 같이, 인가 주파수가 증가하면 10^{-3} Hz와 10, 20 및 30 mV에서는 2988.4, 2999.6, 3071.3로서 분극저항은 큰 폭은 아니나 증가하는 경향을 나타내며, 인가 전위 값이 10, 20 mV일 경우 모사 셀의 공칭 저항 값과 근접한다. 따라서 10, 20 mV가 최적 인가 전위임을 알 수 있다.

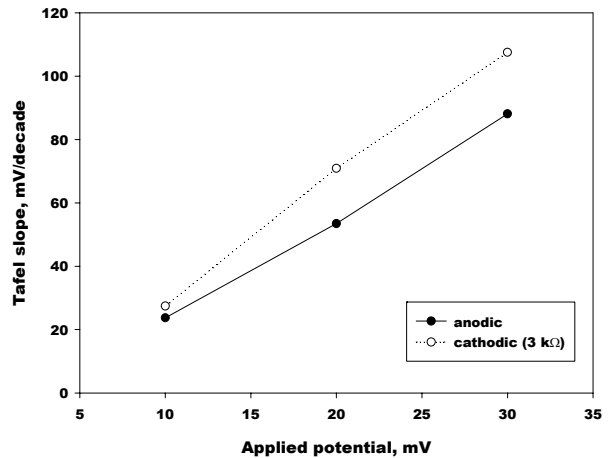
3.2 스테인리스 강(type 316)에서의 결과

교류 저항 측정을 위해, 스테인리스강 시편을 사용하여 크기가 10 mV인 교류 전위를 주파수 범위 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz 범위에서 3 종류의 수용액을 사용하여 반복 시험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 7과 같다. 또한 동전위 분극 시험도 실시하였으며, 그 결과는 Fig. 8과 같다. 스테인리스강 시편의 교류 분극 저항 값의 평균치는 1 % NaCl (pH=1.9), 2 % NaCl (pH=1.9), 2% NaCl (pH=1.6) 수용액에서 각각 1776.5, 1399.7 및 1149.3 $\Omega\text{-cm}^2$ 이며, 이는 NaCl의 농도가 높아질수록 또는 pH가 낮을수록 부식저항이 낮아지며, 따라서 부식이 더 빠르게 일어남을 나타낸다. 직류 선형 분극 시험 결과 분극 저항은 1 % NaCl (pH=1.9), 2 % NaCl (pH=1.9), 2% NaCl (pH=1.6) 수용액에서 각각 1353.4 1108.0 841.3 $\Omega\text{-cm}^2$ 로 측정되었으며, 분극저항의 절대 값은 차이가 있으나, 각 용액의 부식성은 교류 분극 저항 측정 결과와 동일한 경향을 나타내었다.

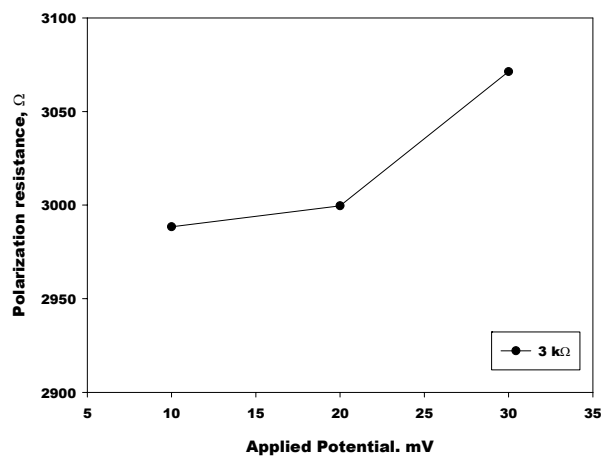
부식 전위(corrosion potential)에서 위의 3 종류 용액을 사용, 10 mV를 인가하여 조화전류를 측정 하였으며, 그 결과는 각각 Fig. 9~11과 같다. 이 그림들에서 보는 바와 같이, 3 종류의 용액에서 j_1 , j_2 와 j_3 는 인가 주파수가 증가하면 증가하는 경향을 보이며, 조화 분극 저항은 감소하는 경향을 보인다. 또한 3 종류의 용액에서 1 Hz의 결과를 제외하고, 3 종류 용액에서의 부식성의 차이가, 즉 조화 분극저항이



(a)

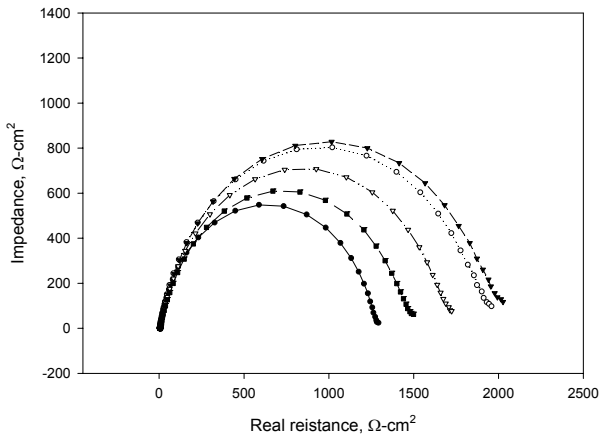


(b)

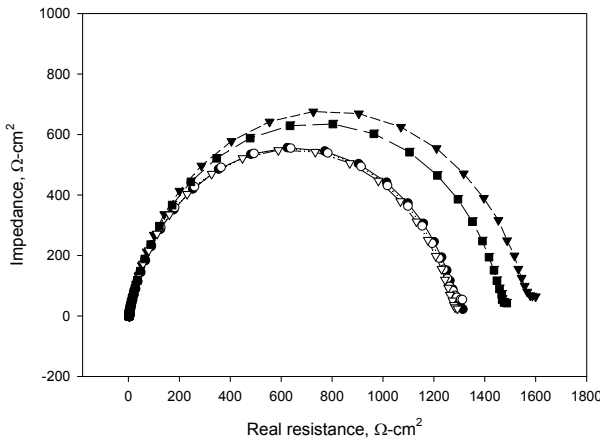


(c)

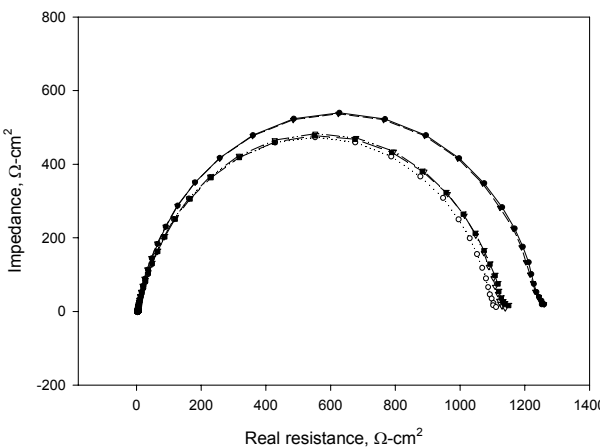
Fig. 6. Plots of harmonic current (a), Tafel slope (b) and polarization resistance (c) vs. applied potential in the dummy cell in Fig. 1 for a resistor of 3000 ohm.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Nyquist plots for a type 316 stainless steel in 1 % NaCl (pH 1.9) (a), 2 % NaCl (pH 1.9) (b) and 2 % NaCl (pH 1.6) (c) solutions.

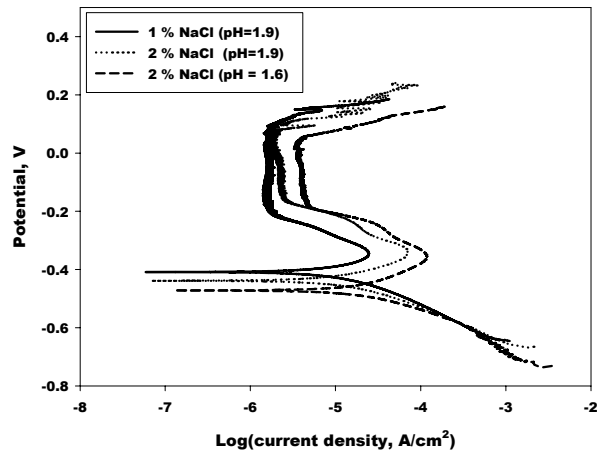


Fig. 8. Potentio-dynamic polarization plots for a type 316 stainless steel in 1 % NaCl (pH 1.9), 2 % NaCl (pH 1.9) and 2 % NaCl (pH 1.6) (c) solutions.

1 % NaCl (pH=1.9), 2 % NaCl (pH=1.9), 2 % NaCl pH=1.6) 용액의 순으로 감소하는, 앞의 교류 분극 저항 및 직류 분극저항의 측정 결과와 일치하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 1 % NaCl (pH=1.9), 2 % NaCl (pH=1.9), 2 % NaCl (pH=1.6) 용액에서의 분극저항 값을 10^{-3} Hz에서의 값으로 결정하면 (앞의 모사 셀의 결과에서 10^{-3} Hz에서 공칭 저항에 근접함을 고려하여), 각각 2609.9 2441.5 2092.5 $\Omega\text{-cm}^2$ 이며, 교류 분극 저항 및 직류 분극 저항의 평균값 보다 더 높다. 따라서 교류, 직류 및 조화 분극저항 값은 모두 차이를 보이고 있으며, 이는 분극 저항이 측정 방법에 따라 그 값이 달라지는 procedural property임을 나타낸다.

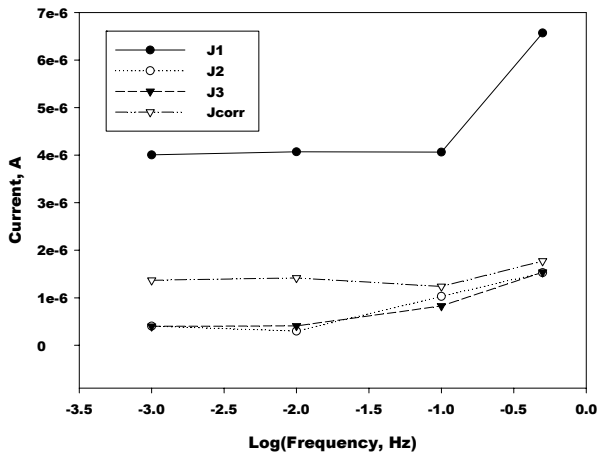
1 % NaCl (pH=1.9) 용액을 사용하여 부식 전위에서 조화 전류에 미치는 인가 전위 크기의 영향을 10^{-3} Hz에서 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 12와 같다. 이 그림들에서 보는 바와 같이 교류 전위의 크기를 증가시키면 j_1, j_2, j_3 와 조화분극 저항은 공히 증가하였으며, 이는 모사 셀에서의 결과와 일치한다.

3.3 탄소강에서의 결과

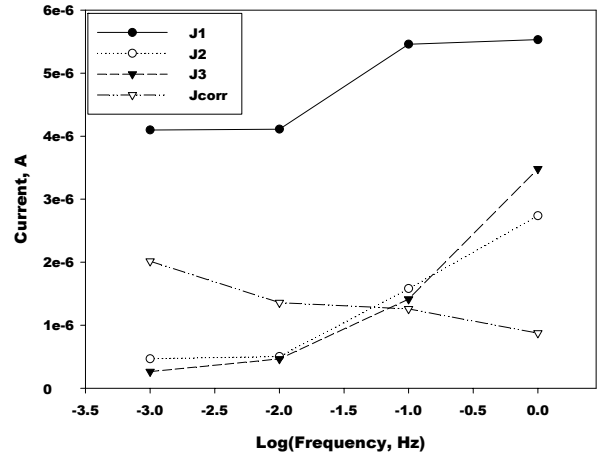
탄소강 시편을 사용하여 NaCl 1 % (pH=1.9) 용액에서 크기가 10 mV인 교류 전위를 주파수 범위 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz 범위에서 인가하여, 교류 저항을 반복 측정하였는 데, 그 결과는 Fig. 13(a)와 같다. 교류 시험 및 별도로 실시한 직류 선형 분극 시험에서 측정된 분극저항 평균 값은 각각 285.0 및 292.8 ohm-cm^2 이며, 상당히 근접된 값들이 측정되었다.

탄소강 시편을 사용하여 부식 전위 및 0 V (기준 전극에 대한 전위)에서 조화전류를 측정하였으며, 그 결과는 각각 그림 14 및 15와 같다. 이 그림들에서 보는 바와 같이 $j_1,$

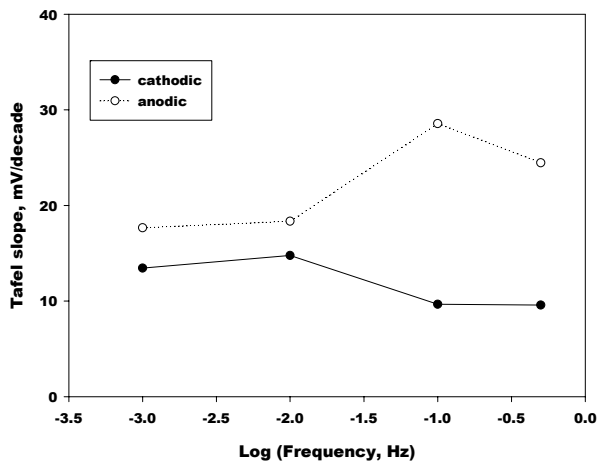
DETERMINATION OF POLARIZATION RESISTANCE BY HARMONIC CURRENT MEASUREMENTS



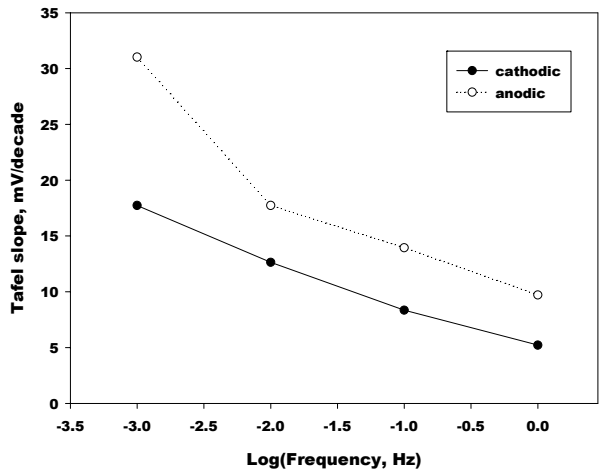
(a)



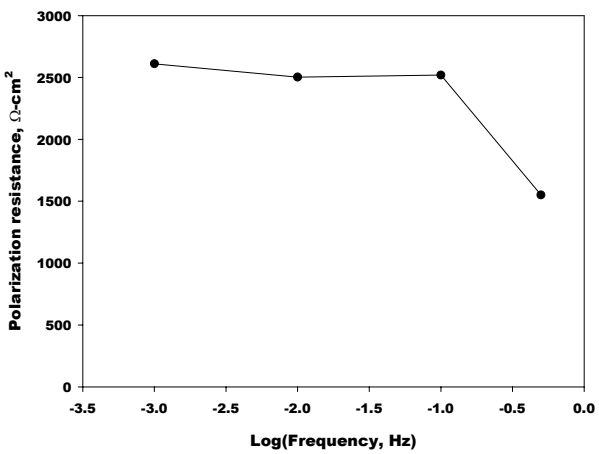
(a)



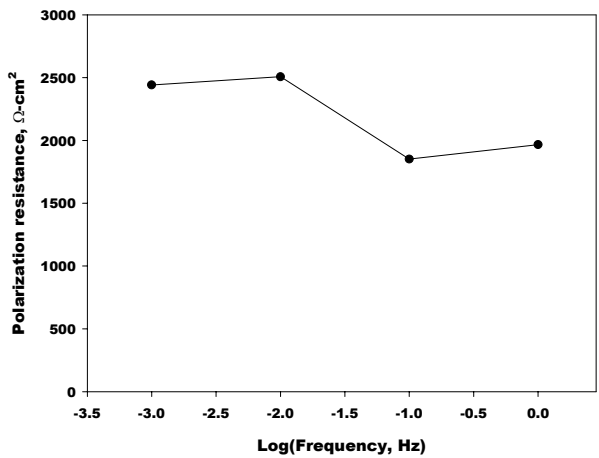
(b)



(b)



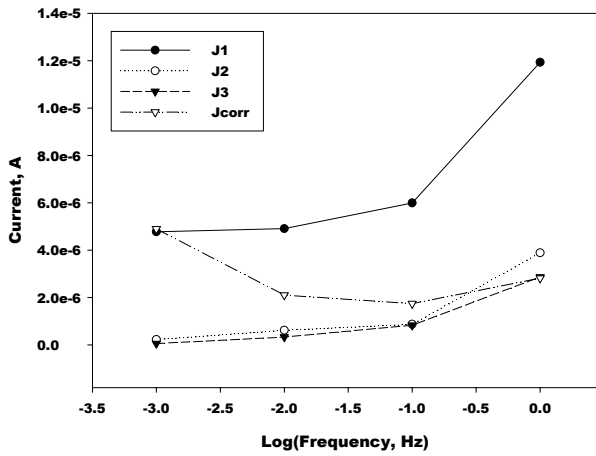
(c)



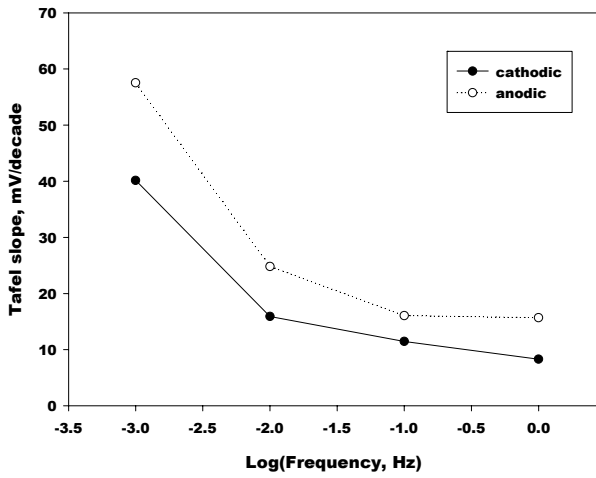
(c)

Fig. 9. Plots of harmonic current (a), Tafel slope (b) and polarization resistance (c) vs. applied frequency for a type 316 stainless steel in 1 % NaCl (pH=1.9) solution.

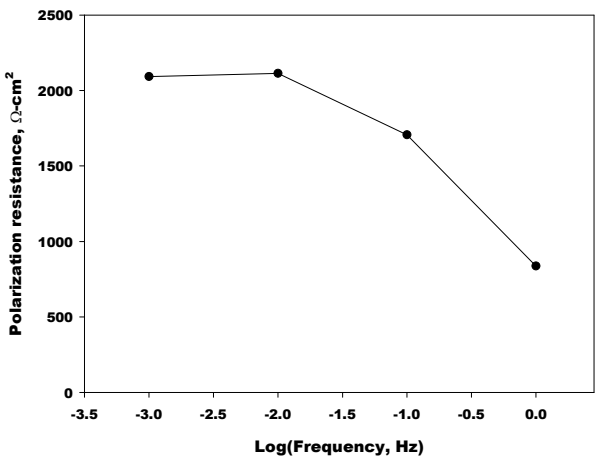
Fig. 10. Plots of harmonic current (a), Tafel slope (b) and polarization resistance (c) vs. applied frequency for a type 316 stainless steel in 2 % NaCl (pH=1.9).



(a)

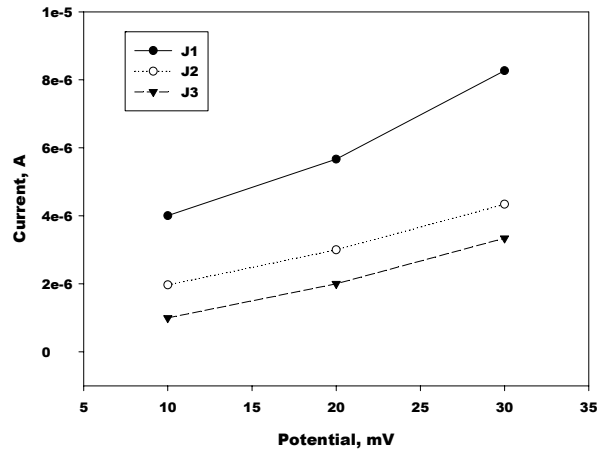


(b)

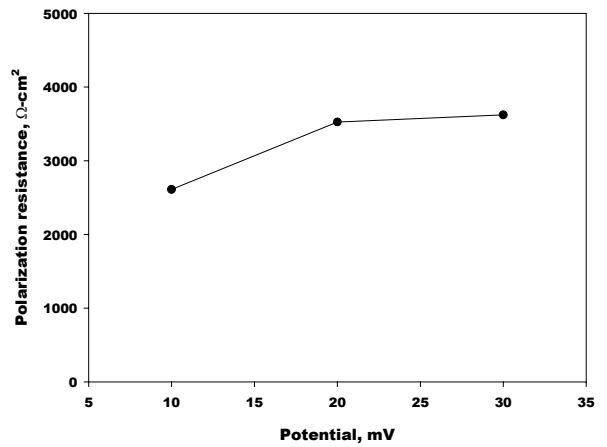


(c)

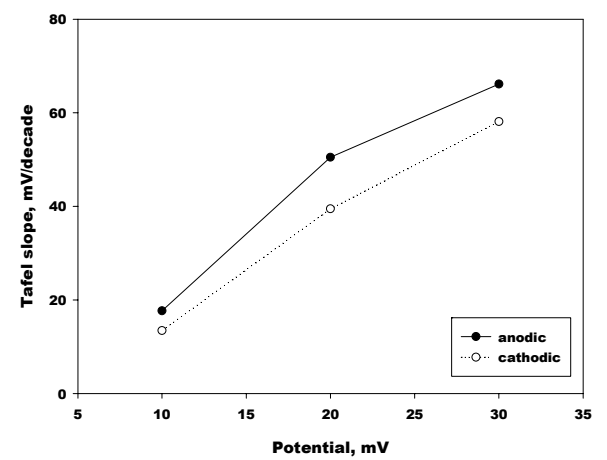
Fig. 11. Plots of harmonic current (a), Tafel slope (b) and polarization resistance (c) vs. applied frequency for a type 316 stainless steel in 2 % NaCl (pH=1.6) solution.



(a)

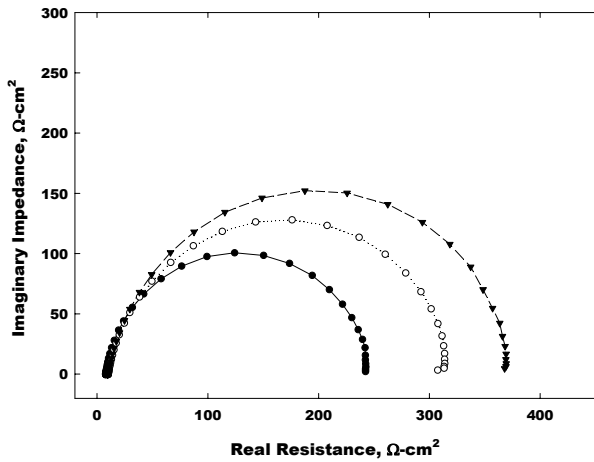


(b)

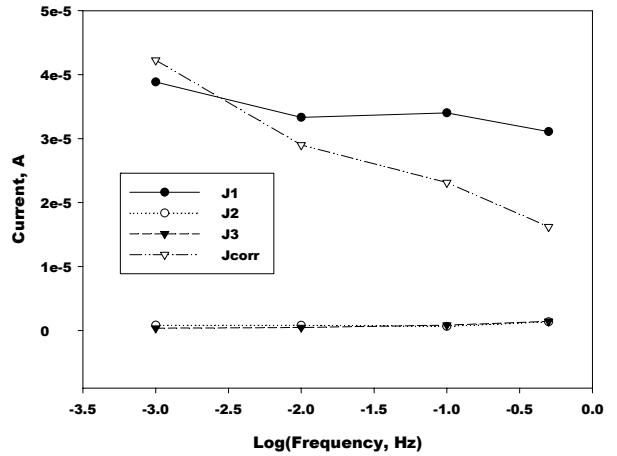


(c)

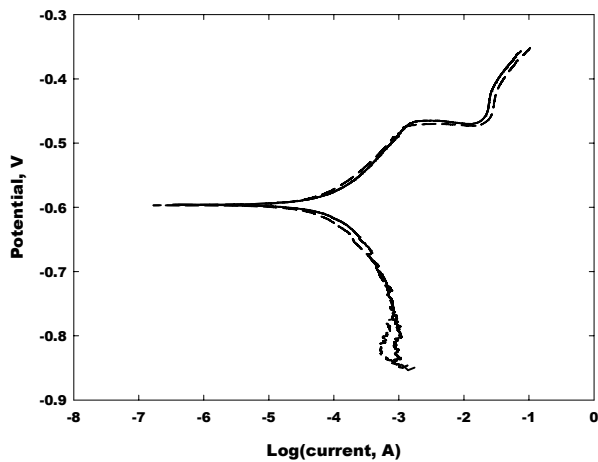
Fig. 12. Plots of harmonic current (a), Tafel slope (b) and polarization resistance (c) vs. applied frequency for a type 316 stainless steel in 1 % NaCl (pH=1.9) solution.



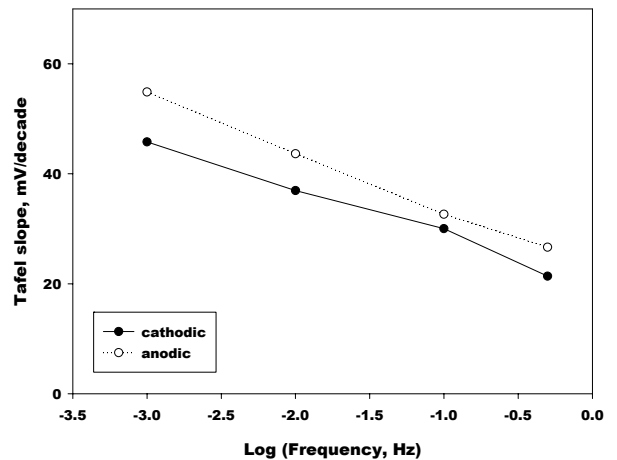
(a)



(a)



(b)

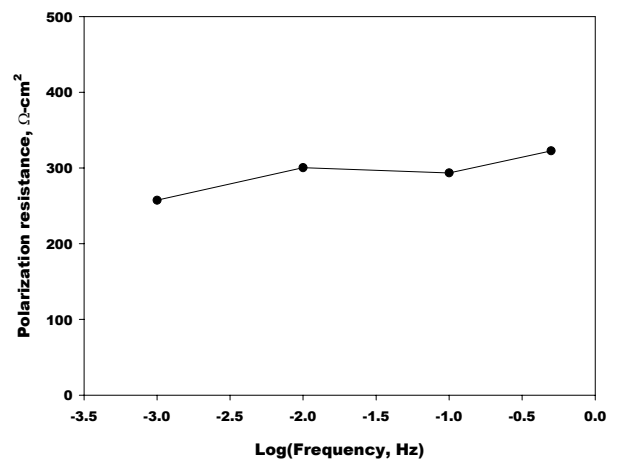


(b)

Fig. 13. Nyquist (a) and potentiodynamic polarization plots (b) for a carbon steel in 1 % NaCl (pH 1.9) solution.

j_2, j_3 는 부식 전위 및 0 V에서 주파수와 거의 무관한 경향을 나타내어, charging current의 효과가 불분명하다. 이는 스테인리스강 시편의 경우에서와 같이 조화 전류의 측정 값이 작은 경우에는 charging current의 영향이 크나, 조화 전류의 값이 큰 경우에는 상대적으로 charging current의 영향이 작은 것에 기인하는 것으로 판단된다.

분극 저항은 부식 전위 및 0 V에서 큰 폭으로 변하는 것은 아니나, 주파수가 증가하면 증가하는 경향을 보인다. 또한 분극 저항(부식 전위에서)의 평균값은 교류 분극 저항 및 직류 분극 저항의 평균값인 285.0 및 292.8 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 에 아주 근접한 270.5 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 이다. 따라서 본 연구에서 set up한 절차와 시험 방법이 적절함을 확인할 수 있다. 기준전극 전위 기준 0 V에서의 분극저항은 모든 주파수 범위에서 6 ~ 8 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 에 있으며, 따라서 0 V에서의 분극저항은 부식전위에 비해서 크게 감소하였는 데, 이는 Fig. 13(b)에



(c)

Fig. 14. Plots of harmonic current (a), Tafel slope (b) and polarization resistance (c) vs. applied frequency at corrosion potential for a carbon steel in 1 % NaCl (pH=1.9) solution.

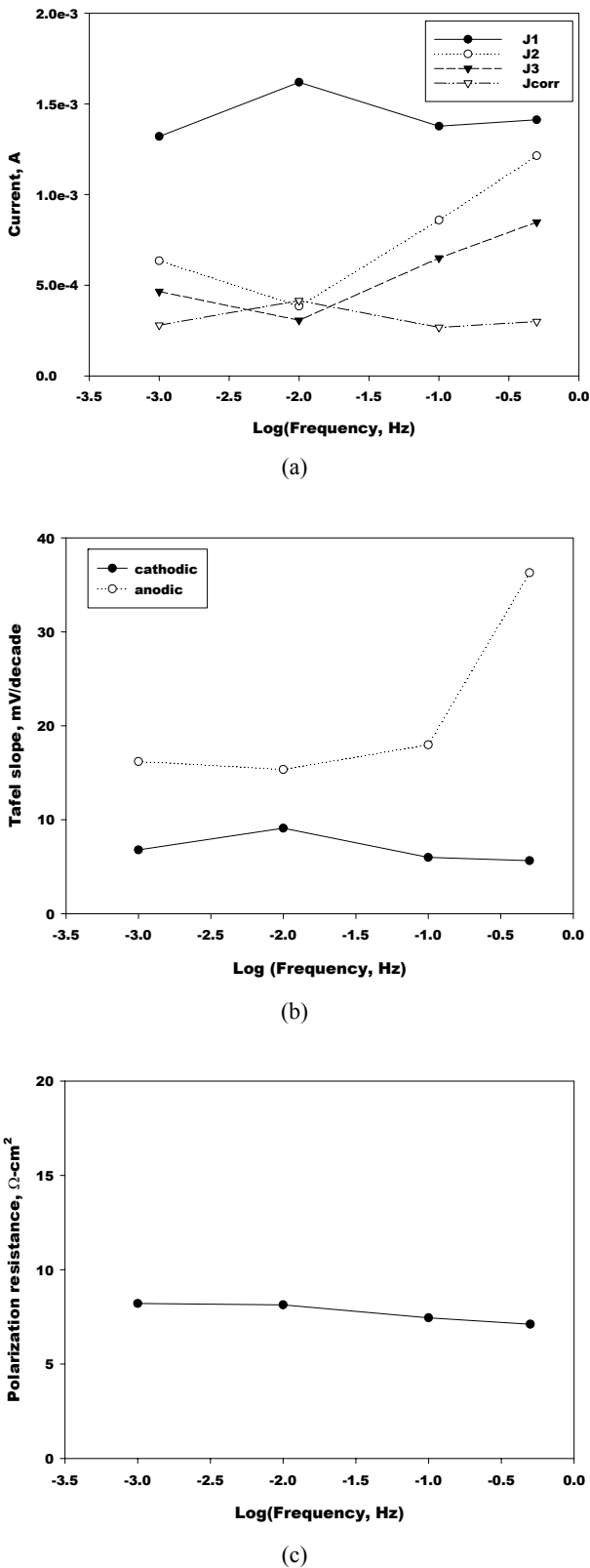


Fig. 15. Plots of harmonic current (a), Tafel slope (b) and polarization resistance (c) vs. applied frequency at 0 V for a carbon steel in 1 % NaCl (pH=1.9) solution.

서와 같이 0 V에서 부식 전류가 크기가 아주 큰 것으로 나타났으므로, 동전위 분극 시험 결과와 잘 부합되는 결과이다.

4. 요약 및 결론

모사 셀, 스테인리스강 및 탄소강의 조화 전류, 직류 및 교류 분극 시험 결과로부터 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

가) 모사 셀의 시험 결과로부터 인가 주파수가 1 mHz이고, 인가 전위가 20 mV 이하인 조건이 모사 셀의 공칭 저항 값과 근접하는 조화전류 측정의 최적 조건으로 도출되었다.

나) 인가 주파수를 증가시키면 조화 전류가 증가하였으며, 이러한 경향은 조화전류의 크기가 작은 스테인리스 강에서 나타났다. 스테인리스강에서는 주파수를 증가시키거나, 인가 전위를 감소시킬 경우에 분극저항이 감소하였다.

다) 탄소강과 같이 조화 전류의 크기가 큰 경우, 조화 전류와 분극 저항은 인가 주파수에 무관하게 변화하였다.

참 고 문 헌

1. J. S. Jill, L. M. Callow, and J. D. Scantlebury, *Corrosion*, **39**, 61 (1983).
2. M. C. H. McKubre and B. C. Syrett, *ASTM STP 908*, p. 433, ASTM, Philadelphia (1986).
3. K. L. Dawson and J. D. Scantlebury, *Mater. Sci. Forum*, **44**, 387 (1989).
4. L. Meszaros, G. Meszaros, and B. Lengyel, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2068 (1994).
5. S. Sathiyarayanan and K. Balakrishnan, *Br. Corrosion J.*, **29**, 152 (1994).
6. R. W. Bosch and W. F. Bogaerts, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 4033 (1996).
7. W. Durmie, RD. Marco, A. Jefferson, and B. Kinsella, *Corros. Sci.*, **44**, 1213 (2002).
8. R. Vedalakshmi, SP. Manoharan, and H. Song and N. Palaniswamy, *Corros. Sci.*, **51**, 2777 (2009).