

부품소재의 내식성 평가기술

김정구

성균관대학교 신소재공학과

1. Polarization test(분극시험)

재료의 공식에 대한 저항성을 분극시험을 통해서 평가할 수 있다. 분극곡선에서 부동피막의 상대적 안정도는 부동태전류밀도(i_{pass})와 공식전위(E_B)로 알 수 있다. 즉, 부동태전류밀도는 낮을수록, 공식전위는 높을수록 부동피막이 안정하여 공식에 대한 저항성이 크다고 할 수 있다. ASTM G5에 의거하여 potentiostat를 사용하여 0.6 V/h의 주사속도로 전위를 인가하면서 전류를 측정하는 시험이다. 부식조는 시편, 상대전극, 참고전극으로 구성된다. 상대전극은 부식 환경과 반응이 없는 고순도 탄소봉이나 백금을 사용하는데 산화, 환원반응을 지원한다. 참고전극은 포화감홍전극, 포화황산동전극 등이 있는데 시편과의 전위를 측정한다.(그림 1)

활성태-부동태 금속의 양극 거동은 3개의 영역 즉, 활성 영역, 부동태 영역, 부동태 통과 영역으로 나누어진다.(그림 2) 활성 영역에서는 Tafel 관계식을 따르며, 전위를 인가함에 따라 부식속도가 급격히 증가한다. 기본 부동태 전위(E_{pp})를 지나면 금속표면에서의 부동태 피막 형성으로 부식속도는 부동태전류밀도(i_{pass})로 알려진 작은 값으로 감소하기 시작한다. 이와 같은 거동을 활성태-부동태 천이라 한다. 부동태 영역에서 전류밀도는 인가전위에 무관하다. 이는 금속표면에 무공성이고 불용성의 보호피막이 생성되었기 때문이다. 마지막으로, 전위가 공식전위보다 크게 증가하면 부식속도가 다시 증가하는 영역이 나타나게 되는데 이를 부동태 통과 영역이라한다. 이는 부동태 영역에서 형성되었던 부동 피막이 파괴되기 때문이다.

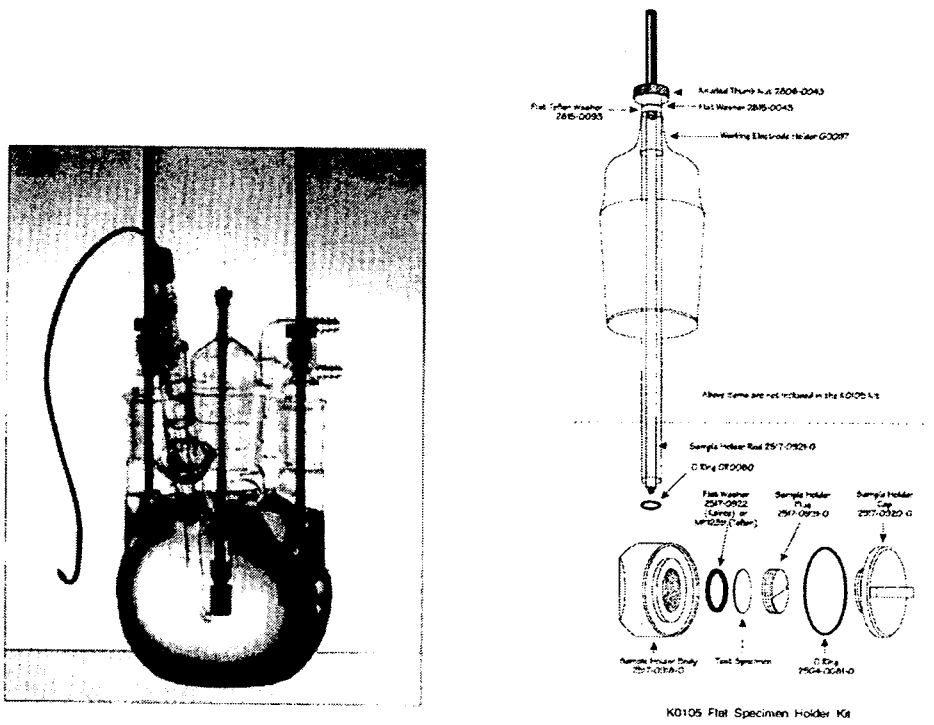


Fig. 1. Electrochemical Corrosion Cell

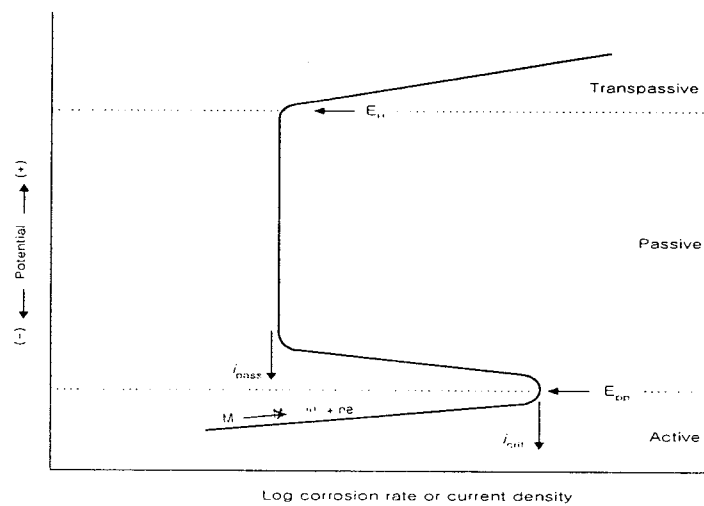


Fig. 2. Schematic active-passive polarization behavior

2. Tafel 외삽법

부식전류밀도를 실험적으로 평가하는 가장 기본적인 방법은 Tafel 외삽법에 의한 것이다. 이 방법은 전위 대 로그 전류밀도의 그래프에서 직선 또는 Tafel영역을 단순히 부식전위로 외삽하는 것이다. 부식전위(E_{corr})의 교차점에서 결정된 전류밀도가 부식전류밀도(i_{corr})이다. 직선영역의 기울기가 Tafel 기울기 β_a 와 β_c 이다(그림 3). 정확성을 위해서는 최소 한차수 이상의 전류범위를 정하여야 한다. Faraday 법칙에 의거하여 부식전류밀도로부터 부식속도를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\text{부식속도(mpy)} = \frac{0.13 \times i_{corr} (\mu\text{A}/\text{cm}^2) \times E.W}{\text{밀도}(\text{g}/\text{cm}^3)}$$

$$E.W(\text{equivalent weight}) = \sum f_i M_i / n_i$$

f_i : 원자분율, M_i : 원자량, n_i : 원자가

여기서 0.13은 단위 변환요소이며, E.W.은 그램으로 표시되는 당량이다. 합금의 경우에 있어서 당량은 다음의 식처럼 각 성분원소의 원자분율을 사용하여 계산되어야 한다. ASTM G102에는 상용금속의 당량이 도표화되어 있다.

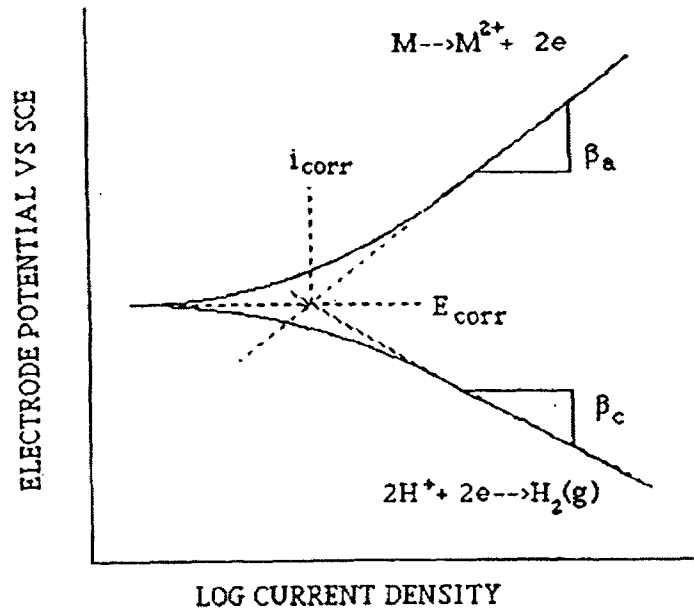


Fig. 3. Tafel Extrapolation Method

3. Linear polarization resistance measurements(직선 분극저항 측정)

직선 분극저항측정법은 Tafel 외삽법에 비해 신속하게 측정할 수 있을 뿐만 아니라 작은 전위를 이용하기 때문에 시편표면에 거의 영향을 주지 않는 장점이 있다. 따라서 실험실이나 현장조건에서 순간부식속도를 측정하는 방법으로서 널리 사용되고 있다. 분극저항은 E_{corr} 에서 전위 대 전류의 기울기로서 정의된다 (그림 4). 분극저항값(R_p)을 구하면 Stern-Geary 식에 의해서 부식전류밀도를 구할 수 있다.

$$i_{corr} = \frac{\beta_{ox,M} \times \beta_{red,C}}{2.3 \times R_p \times (\beta_{ox,M} + \beta_{red,C})}$$

$i_{corr} = I_{corr}/A$, $\beta_{ox,M}$: the anodic Tafel constant in mV/decade
 $\beta_{red,C}$: the cathodic Tafel constant in mV/decade, A : area

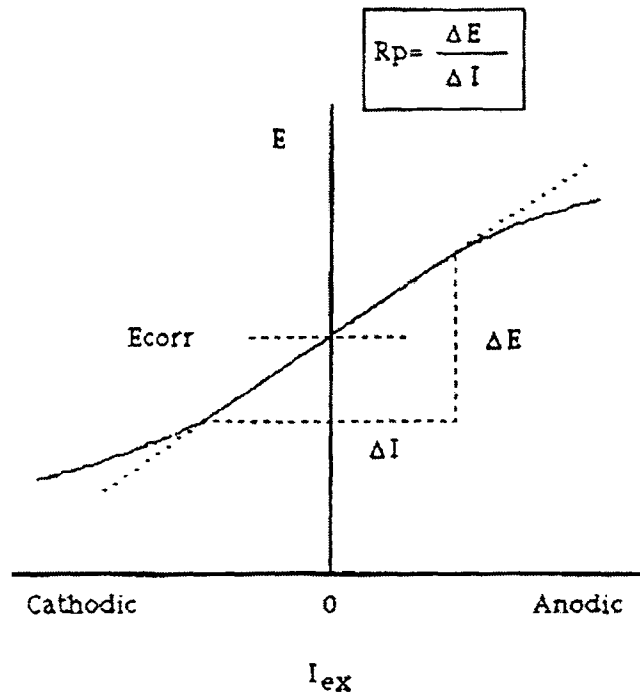


Fig. 4. Tafel Extrapolation Method

4. Galvanic corrosion test

박막층이 수용액상태에 노출이 되어 전기적으로 접촉되어 있을 때 갈바닉 전지(galvanic cell)가 형성된다. 특히, PVD코팅법으로 박막이 합성될 경우 박막층내 기공(pore)가 존재하며 이런 기공은 용액이 박막내부로 침투해 들어가 갈바닉 부식을 유발하는 통로(path) 역할을 하게 된다. 따라서, 모재와 박막층간의 전위를 측정하여 active한 것은 양극(anode)으로, noble한 것은 음극(cathodic)으로 연결한다. 이중에서 anode한 것은 갈바닉부식에 의해 우선적으로 부식되며 이때 흐르게 되는 전류를 갈바닉 전류라 한다. 이 갈바닉 전류는 마치 외부전극으로부터 분극전류가 인가된 것처럼 두 모재와 코팅층의 표면을 양극 및 음극분극시킨다. 그림 5에 갈바닉 부식에 의한 전형적인 곡선의 형태를 나타내었다. 점선은 각각 양극과 음극이 서로 쌍을 이루지 않았을 때의 부식전위 $E_{corr,A}$ 와 $E_{corr,C}$ 를 정의하는 반전지 반응에 대한 분극곡선이다. 양극과 음극이 분극되어 전류값이 I_{couple} 로 같게 되는 전위값을 갈바닉전위 E_{couple} 이라 정의한다. 갈바닉 전지에서는 음극과 양극의 상대적인 표면적이 갈바닉 부식속도에 영향을 크게 미친다. 음극면적이 클수록 환원반응을 위한 면적이 더 커지기 때문에 이에 대응하기 위해 양극용해전류(속도)가 증가한다.

ASTM G71에 의거하여 두 시편사이의 용액저항을 보정하는 zero resistance ammeter(ZRA)를 사용하여 갈바닉 전류를 시간에 따라서 측정하면 갈바닉거동을 정량적으로 예측할수 있다.(그림 6)

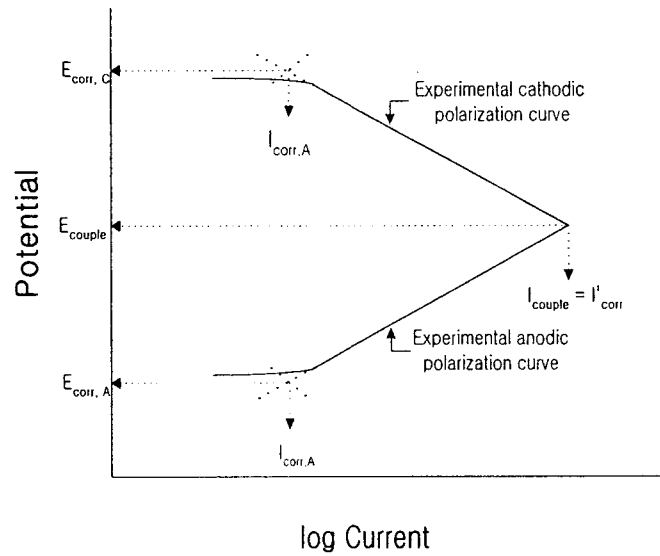


Fig. 5. Schematic experimental polarization of anode and cathode in a galvanic couple

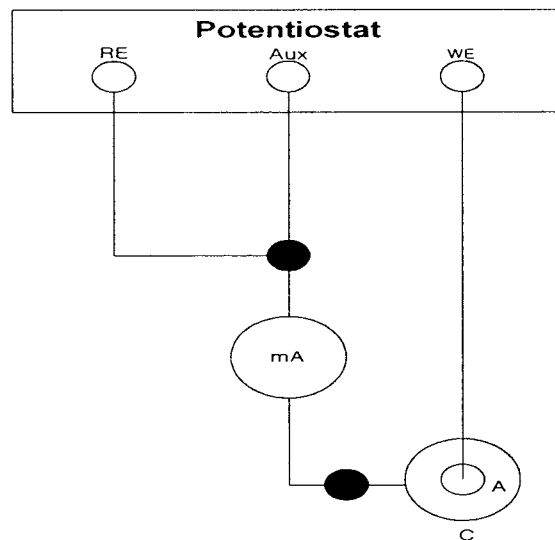


Fig 6. Zero resistance ammeter for measurement of galvanic current at short circuit

5. AC impedance spectroscopy(EIS, 교류 임피던스 스펙트럼 분석)

임피던스 측정기술은 전기 및 전자 공학에서 전기회로를 분석하는 일에 사용될 뿐만 아니라, 부식, 전지, 전기도금 및 반도체 등 그의 반응을 저항, 축전기, 유전기로 이루어진 일련의 회로에 의하여 모사할 수 있는 전기화학계의 연구에도 이용이 증가하고 있다. 작은 진폭의 교류전위신호에 대한 부식전극의 반응을 여러 범위의 주파수에 걸쳐 전기화학적 임피던스 스펙트럼 분석을 통해 수행할

수 있다. 부식반응의 연구에서 EIS 기술은 부식속도의 연구, 수처리제 및 코팅층과 보호피막의 역할 등 다양하게 이용되고 있으며, DC 기술에 비하여,

① 5~10mV의 작은 진폭의 전위를 사용함으로써 측정기기의 오차에 의한 섭동이 작다는 것.

② 축전기와 전하이동 속도론에 의한 data를 얻을 수 있으므로 반응기구의 규명이 가능하다는 것.

③ potential scan을 하지 않음으로 측정의 정확성 및 낮은 전도도의 영역에서도 측정이 가능한 것.

등의 장점을 가지고 있다. 또한 등가회로의 구성에 인한 임피던스 성분의 보다 정확한 역할 규명과 DC 회로에 등가회로를 적용하여 DC 회로이론과 비교가 가능한 장점이 있다.

Evaluation on organic coating deterioration with EIS

최근 들어 재료의 표면을 변화시켜 그 특성을 향상시키는 코팅기술이 발달함에 따라 표면과 환경과의 상호작용에 따른 계면의 세부적인 거동을 이해해야될 필요성이 대두되었다. 특히, 유기코팅을 이용하여 금속 및 합금의 내식성을 향상시키기 위해서는 모재 뿐만 아니라 유기코팅에 대한 내식특성도 동시에 평가되어야 한다. 이러한 요구에 알맞는 평가방법으로 교류를 이용하는 전기화학적 임피던스 분광학(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 유기코팅재료의 부식거동 뿐만 아니라 다층계면에 대한 순차적인 부식거동을 살펴 볼 수 있다. 따라서, 본고에서는 전기화학적 임피던스 분광학을 이용하여 금속표면에 증착된 유기코팅에 대한 여러가지 평가 방법을 소개해 보고자 한다.

1) Model for analysis of EIS data for polymer coated metals and alloys

유기코팅된 금속이 부식환경에 노출되었을 때 대부분의 임피던스 측정값은 Fig. 7과 같은 등가회로 모델과 일치한다. 여기서, R_{Ω} 은 기준전극(reference electrode)과 작동전극(working electrode)사이의 용액저항을, R_{po} 는 코팅을 통과하는 이온들의 전도흐름에 따른 코팅저항을, R_p 는 코팅/금속계면에서의 분극저항을, C_{dl} 은 코팅/금속계면에서의 이중층 커패시턴스를 나타내며, C_c 는 유기코팅의 커패시턴스(capacitance)를 나타낸다.

$$C_c = \epsilon \epsilon_0 A/d$$

ϵ : dielectric constant of the organic coating

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$: dielectric constant of free space

A : exposed area of test electrode

d : thickness of coating

Fig. 8(a), (b)는 Fig. 7의 등가회로(equivalent circuit)를 각각 시뮬레이션하여 나타낸 이론적인 Bode 및 Nyquist plot이다. Fig. 8(a)는 실수축과 세 점에서 만나는 두 개의 반원을 관찰할 수 있는데 고주파 영역에서(실수축의 왼쪽)부터 저주파 영역(실수축의 오른쪽)으로 각각의 접점은 R_Ω , $(R_\Omega + R_{po})$, $(R_\Omega + R_{po} + R_{ct})$ 을 나타낸다. 그러므로 고주파 영역(왼쪽 반원)에서 반원의 지름은 코팅의 열화특성을 나타내는 R_{po} , 저주파영역(오른쪽 반원)에서 반원의 지름은 코팅내부의 금속에 대한 열화특성을 나타내는 R_{ct} 로 정의된다. Fig. 8(b)의 경우 아래로 부터 세개의 수평선은 각각 R_Ω , $(R_\Omega + R_{po})$, $(R_\Omega + R_{po} + R_{ct})$ 을 나타내며 두 수평선과의 차이가 각각 코팅(R_{po}) 및 코팅 내부의 금속(R_{ct})에 대한 열화특성을 나타내게 된다.

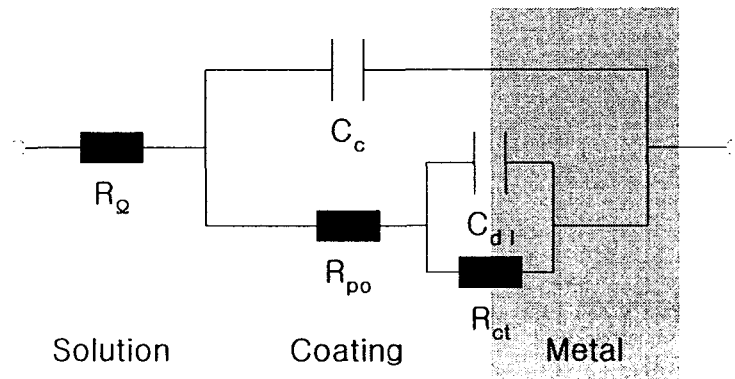
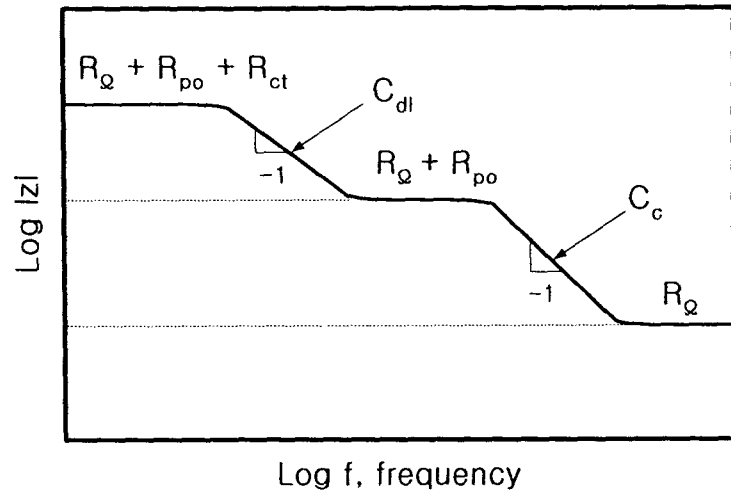
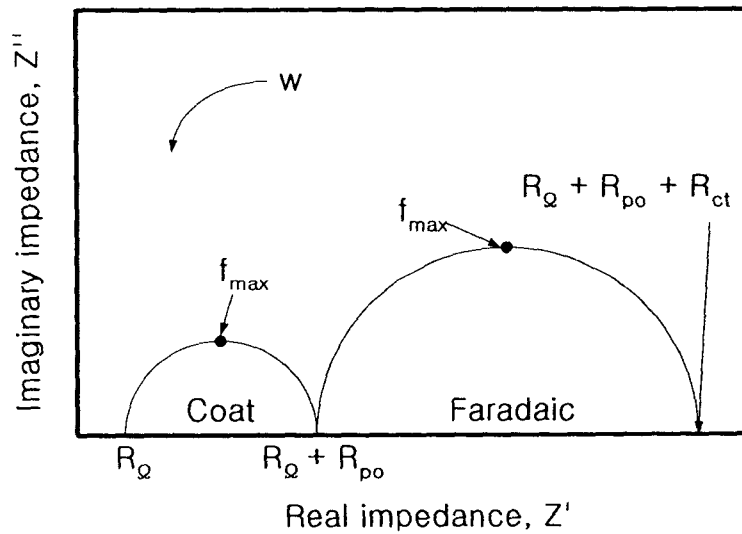


Fig. 7. General electrical equivalent circuit model for coated metal surface.



(a)



(b)

Fig. 8. (a) EIS Nyquist format (b) Bode magnitude format

Fig. 9는 유기코팅된 금속이 부식환경에 노출되었을 때 시간에 따른 곡선의 변화거동을 나타낸 것이다. 곡선 1로부터 3으로 이동함에 따라 코팅된 금속이 점차 열화가 진행되는 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 유기코팅된 금속의 경우 Bode plot을 이용하여 나타내는 것이 합리적인데, 그 이유는 Nyquist plot(Fig. 9(c))의 경우 고주파 영역에서 코팅열화에 따른 plot의 변화거동을 관찰하기가 쉽지 않기 때문이다.

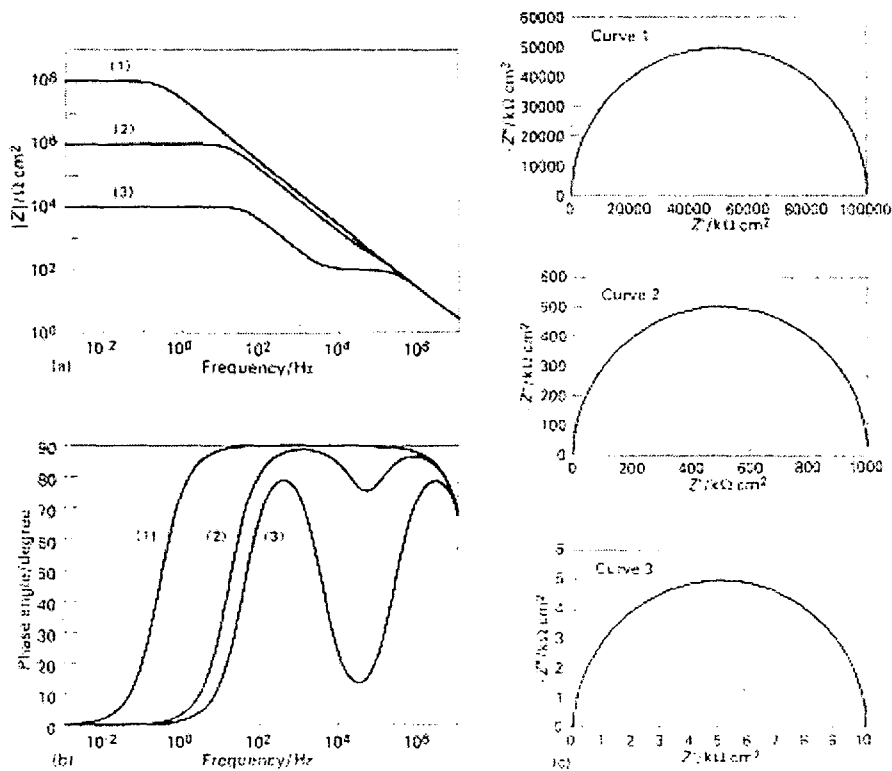


Fig. 9. Theoretical Bode plots((a) and (b)) and Nyquist plots (c) for different degrees of degradation and corrosion rates at the metal/coating interface.

2) Experimental considerations for the collection of EIS data

유기코팅된 금속의 경우 매우 낮은 커패시턴스 및 높은 저항값으로 인하여 전기화학적 임피던스 측정 및 데이터 해석시 상당한 어려움이 따르게 된다. 일반적으로 유기코팅된 금속의 전기화학적 임피던스 측정은 다음과 같은 측정절차를 따르며 데이터 평가해석 시에는 알맞는 software를 사용하여 적합한 시뮬레이션을 필요로 한다.

(1) Hardware

- Schlumberger model 1286 potentiostat 또는 Princeton Applied Research model 273

- + Schlumberger model 1255/1260 frequency response analyser(FRA)

(2) software

- Z-plot software program
- Boukamp software program

(3) 실험적인 요구조건

- 코팅의 증착두께(d) 및 노출면적(A)비 : $A/d > 10^{-4}$
- Frequency range : 1mHZ ~ 100kHZ
- A.C. signal : 10mV

3) Experimental approach

가. Protective efficiency의 측정

유기코팅의 모재에 대한 보호특성은 모재와 코팅된 모재와의 상대적인 보호특성을 비교함으로써 측정가능하다. Protective efficiency, $P_R(\%)$ 은 다음과 같은 식(1)으로 주어진다.

$$P_R(\%) = 100 \left(1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}} \right) \quad (1)$$

나. Delamination area 및 코팅의 물흡수도(water uptake)의 측정

Fig. 7에 제시된 등가회로를 바탕으로 실험적으로 측정된 Bode 및 Nyquist plot으로부터 R_{ct} , R_{po} , C_{dl} 그리고 C_c 와 같은 물리적인 측정치를 분리하여 해석함으로써 코팅 내부의 부식거동에 대한 많은 정보를 얻어낼 수 있다. 특히, Mansfeld와 Haruyama 등은 이와 같은 물리적인 측정값들로부터 코팅열화에 따른 모재로부터의 delamination area(A_d)가 다음과 같은 상관관계가 있음을 밝혔다. 즉,

$$R_{po} = R_{po}^0 / A_d \quad (2)$$

$$R_{ct} = R_{ct}^0 / A_d \quad (3)$$

$$C_{dl} = C_{dl}^0 \cdot A_d \quad (4)$$

여기서, R_{po}^0 , R_{ct}^0 그리고 C_{dl}^0 등은 코팅의 열화에 따라 변화하지 않는 초기 특성값을 나타낸다. 방정식 (2), (3), (4)으로부터 코팅열화에 따른 delamination area(A_d)을 측정할 수 있다. 그러나, 코팅의 커패시턴스 값(C_c)은 delamination area와는 직접적인 연관성이 없으며 수용액중의 총노출면적(A), 코팅두께(d)

및 코팅의 유전상수(ϵ)에 의존한다. 따라서,

$$C_c = (\epsilon \epsilon_0/d)A = C_c^0 \cdot A \quad (5)$$

이 성립한다. 방정식 (5)를 바탕으로 Bellucci와 Niodemo등은 물의 흡수특성을 측정하였다. 일반적으로 물의 유전상수값은 코팅의 유전상수에 비해서 대략 20배정도 크기 때문에 코팅 커패시턴스(C_c)는 물의 흡수정도에 따라 그 값이 상당히 민감하게 된다. 초기시간 $t=0$ 에서 코팅의 커패시턴스를 $C_c(0)$ 라 하고 임의의 시간 t 에서의 코팅의 커패시턴스를 $C_c(t)$ 라하면 물의 흡수도는 다음과 같은 식(6)으로 나타낼 수 있다.

$$\nu \text{ (volume fraction)} = \log\{C_c(t)/C_c(0)\} / \log 80 \quad (6)$$

참고문헌

1. ASTM Standards G31, 03.02, p. 176 (1998).
2. S.W. Dean, Handbook on Corrosion Testing and Evaluation, Jhon Wiley, p. 171 (1971).
3. ASTM standards G59, 03.02, p. 335 (1998).
4. EG&G, Softcorr Corrosion Measurement Software, Eg&G, Princeton, NJ., p. 127 (1986).
5. B.C. Syrett, Electrochemical Impedance and Noise, NACE, p. 35 (1999)
6. F. Mansfeld, J. of Applied Electrochemistry, 25 (1995) 187.
7. C.H. Tsai, Corrosion, 49 (1993) 726.
8. F. Mansfeld, Corrosion, 47 (1991) 958.