

전기화학적 노이즈 저항 측정에서의 불확도 평가

김 종 집[†] · 강 수 연

대전광역시 유성구 도룡동 1, 한국 표준과학연구원 신기능재료 센터
(2013년 10월 14일 접수, 2013년 10월 22일 수정, 2013년 10월 23일 채택)

Uncertainty evaluation in electrochemical noise resistance measurement

Jong Jip Kim[†] and Su Yeon Kang

Center for New Functional Materials Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science, 1
Doryong-dong, Yusong-ku, TaeJön, 305-600, KOREA

(Received October 14, 2013; Revised October 22, 2013; Accepted October 23, 2013)

The uncertainty in statistical noise resistance measurement was evaluated for a type 316 stainless steel in NaCl solutions at room temperature. Sensitivity coefficients were determined for measurands or variables such as NaCl concentration, pH, solution temperature, surface roughness, inert gas flow rate and bias potential amplitude. The coefficients were larger for the variables such as NaCl concentration, pH, inert gas flow rate and solution temperature, and they were the major factors increasing the combined standard uncertainty of noise resistance.

However, the contribution to the uncertainty in noise resistance measurement from the above variables was remarkably low compared to that from repeated measurements of noise resistance, and thus, it is difficult to lower the uncertainty in noise resistance measurement significantly by lowering the uncertainties related with NaCl concentration, pH, inert gas flow rate and solution temperature. In addition, the uncertainty in noise resistance measurement was high amounting to 17.3 % of the mean, indicating that the reliability in measurement of noise resistance is low.

Keywords : electrochemical noise, noise resistance, uncertainty, sensitivity coefficient

1. 서 론

불확도(uncertainty)는 측정이나 시험의 결과치와 이를 결정하기 위하여 사용되는 표준물질의 특성치의 참값은 알 수 없다는 데에서 도출되었으며, 기존의 오차와는 다른 개념으로서 결과/특성 값의 불확실한 정도 또는 이들의 품질을 나타내며, 측정 및 시험 결과와 같이 기록된다. 국제표준화기구(ISO)는 국제도량형국(BIPM), 국제 전기기술위원회(IEC) 위원회를 포함한 7개의 측정 관련 전문 국제기구와 공동으로 모든 측정 및 시험에서 통일적으로 적용할 수 있는 불확도 평가 지침서를 발간하였으며¹⁾, 산업 및 상업적 분야에도 확대 적용하도록 권장하고 있다. 이 지침에 의하면 시험의 결과는 시험의 대상이 되는 특정한 양, 즉 측정량(measurand)에 대한 추정 값에 불과하며, 따라서 시험 결과는 불확도가 정량적으로 표시되어야만 완전한 결과로 인정받

을 수 있다.

불확도는 계통효과(systematic effect)로 발생하는 성분과 시간 및 공간적으로 예측할 수 없게 변동하는 우연효과(random effect)로 발생하는 성분으로 구성된다. 불확도는 반복 측정값을 통계적으로 처리하여 평가하는 A형 평가 방법과 시험에 사용되는 장비 및 도구의 분해능과 정확도 등, 알려진 모든 유용한 정보를 사용하여 가정한 확률분포로부터 평가하는 B형 평가 방법에 의해 구하며, 측정결과와 표준 불확도는 평균의 실험 표준편차(standard deviation) 또는 분산(variance)의 양의 제곱근과 같다.

현재 길이, 질량, 온도, 전압 등의 물리량의 측정에 대한 불확도 평가 방법은 이미 개발되어, 널리 사용되고 있으며, 재료 시험 중에서도 비교적 시험절차가 간단한 경도 및 인장 시험에 대한 불확도 평가 방법도 개발된 상태이다^{2,3)}. 불확도는 조만간 부식 시험을 포함한 재료 시험 결과에도 기재되고, 불확도 평가는 향후 모든 시험법의 국제 및 국가 규격에 필수적으로 포함될 것으로 예상된다. 본 연구는 이를 감안하

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

여, 직류 및 교류 분극 저항과 함께 재료의 내식성 평가 인자로서 널리 사용되는 인자의 하나인 전기화학적 노이즈 저항 (noise resistance)의 측정에 관련된 불확도 요소를 도출하고, 각 요소에서의 불확도를 평가, 합성하여, 합성 표준불확도(combined standard uncertainty)의 산출 방법을 개발할 목적으로 수행하였다.

2. 실험 및 불확도 평가 방법

전기화학적 노이즈 저항의 불확도 평가에는 1080 °C에서 3 시간 유지 후에 수냉시켜 annealing한 경도가 HRB 90±2인 316 스테인리스강을 사용하였으며, 미세조직은 Fig. 1과 같다. 시편은 plate 상태로 annealing한 후에 disc 형으로 가공하고 연마(polishing)하였으며, 연마에는 # 400 또는 # 1200 SiC 연마지를 사용하였는데, 참고로 최종 연마 후의 표면 조도는 Ra 값으로 각각 0.008 및 0.002 μm 이다.

시험 용액은 HCl을 첨가한 다음의 3항에서 상술하는 바와 같은 2 % NaCl 수용액이며, N₂ 가스로 수용액을 탈기하였다, 탈기 시의 N₂ 가스의 flow rate는 100 cc/min이며, 필요 시 N₂ 가스를 차단한 조건에서도 실험하였다. 탈기는 실험의 종료시까지 계속하였으며, 전류 및 전위의 노이즈는 상온에서 1 시간 동안 시편의 부식 전위를 측정 한 후에 ZRA (zero resistance ammeter) mode에서 동시에 측정하고, 전위의 표준 편차를 전류의 표준편차로 나누어 통계적 노이즈 저항 (statistical noise resistance)을 구하였다. 또한 전기화학적 노이즈 측정 결과와 비교 분석을 위해 교류저항을 측정하였으며, 교류 저항은 크기가 10 mV인 교류 전압을 10 mHz와 10 kHz 범위에서 주사하여 측정하였다.

우연효과(random effect)로 발생하는 전기화학적 노이즈 저항의 불확도를 결정하기 위해 동일한 실험 조건에서 노이즈 저항을 반복 측정하였다. 또한 시험 변수의 측정 오차에 의해 발생하는 불확도의 평가를 위해 시편의 표면 조도, 시험 용액의 농도, 온도, pH, 탈기 가스의 유량 측정의

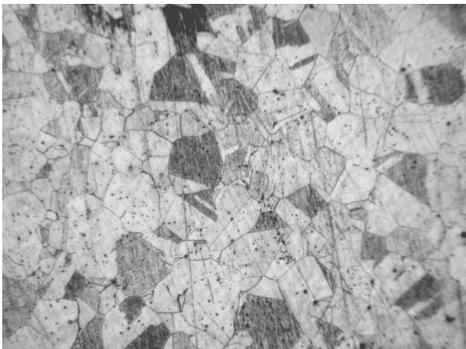


Fig. 1. Microstructure of a type 316 stainless steel used for uncertainty measurements (mag. 1000 X).

불확도가 노이즈 저항 측정의 불확도에 미치는 영향, 즉 감도계수 (sensitivity coefficient)를 측정하였으며, 아울러 측정 장비의 저항 측정 불확도도 평가하였다.

앞에서 언급한 바와 같이 표준 불확도, u_c(y)는 평균의 실험 추정 표준편차(standard deviation) 또는 추정 분산(variance)의 양의 제곱근이며, 이를 수식으로 나타내면 식 (1)과 같다.

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

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

이 식들에서 u_c(y)는 합성 표준불확도, u(x_i)는 입력량 x_i의 표준불확도, δf/δx_i는 감도계수(sensitivity coefficient), n은 측정회수, X_{i,k}는 반복 측정값, \bar{X}_i 는 입력량 x_i에 대한 추정 값이다.

또한 합성 표준 불확도를 구하기 위하여 용액에 노출되는 시편의 면적과 저항 측정의 불확도를 산출하였다. 노출 면적이 A인 시편의 전기화학적 노이즈 저항(R_{n,A})은 용액에 노출되는 시편의 면적과 이를 저항 측정 값에 곱하여 계산하였다. 직경이 d인 원판(disc type) 시편에서의 노출 면적 A 및 불확도 u_A는 다음 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$A = \pi d^2 / 4$$

$$\frac{\partial A}{\partial d} = \frac{\pi d}{2}$$

$$u_A = \sqrt{\frac{\pi^2 d^2 u_d^2}{4}} \dots\dots\dots (2)$$

u_d: 노출 직경 불확도

또한 R_{n,1}을 단위 면적당 노이즈 저항이라 하면, 노출 면적이 A인 시편의 노이즈 저항 R_{n,A} = AR_{n,1}이므로, 노이즈 저항 측정 불확도 u_{Rn,A}는 다음의 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$(u_{Rn,A})^2 = (u_A)^2 (\delta f / \delta A)^2 + (u_{Rn,1})^2 (\delta f / \delta R_{n,1})^2 =$$

$$R_{n,1}^2 (u_A)^2 + A^2 (u_{Rn,1})^2 \dots\dots\dots (3)$$

상세한 내용은 전에 보고^{4,5)}한 바와 같으며, 노이즈 저항 측정 불확도 평가에서의 불확도 요소 및 평가 내용은 Table 1과 같다.

Table 1. Measurand and measurement for uncertainty evaluation

Measurand	Uncertainty evaluation
Noise resistance	-measurement system -repeated measurement
Exposed area	-micrometer
Concentration of solution	-balance -pipette -atomic weight of NaCl and HCl -weight of NaCl -volume of HCl -beaker -sensitivity coefficient
Bias voltage	-measurement system -sensitivity coefficient
Temperature of solution	-thermometer -sensitivity coefficient
Surface roughness of specimen	-roughness tester -sensitivity coefficient
Flow rate of inert gas	-flow meter -sensitivity coefficient

Table 2. Conditions for sensitivity coefficient measurements

Variables	Conditions
Concentration	1 % NaCl (pH=1.9) 2 % NaCl (pH=1.6, 1.9)
Roughness, Ra (μm)	0.02, 0.08
Flow rate (cc/min)	0, 100
Temperature (oC)	22, 30
Bias voltage (mV)	0,10

감도계수 측정에서 고려한 주요 인자와 측정 조건을 정리하면 다음의 table 2와 같다. 보통 감도계수는 측정량을 함수로 표시한 수식으로부터 구할 수 있으나, 전기화학적 노이즈 측정에서의 불확도 평가에서는 다른 물리량의 불확도 평가에서와는 달리, 함수로 수식화할 수 있는 양이 없으므로 실험적으로 측정하였다.

3. 불확도 평가 결과 및 고찰

노이즈 저항은 전기화학적 노이즈의 시간 데이터를 변환하지 않고 time record로부터 직접 구하였다. 일정한 기간 동안 채취한 전위 노이즈 (Fig. 2(a))의 표준편차 (V_{σ}) 값을 전위 (Fig. 2(b))의 표준편차 (I_{σ}) 값으로 나눈 값 (V_{σ}/I_{σ})이 노이즈 저항 또는 통계적 (statistical) 노이즈 저항으로 정의된다.

전기화학적 노이즈 측정에서는 측정 초기에 전위 및 전류 값이 불안정하며, 따라서 전위 및 전류 값의 표준편차와 노이즈 저항의 값이 크게 요동치므로 이 시기의 노이즈 데이터를 노이즈 저항의 계산에 사용하지 않는 것이 좋으며, 시험 시작 초기의 안정화에 필요한 초기 시간 중에 얻은 데이터

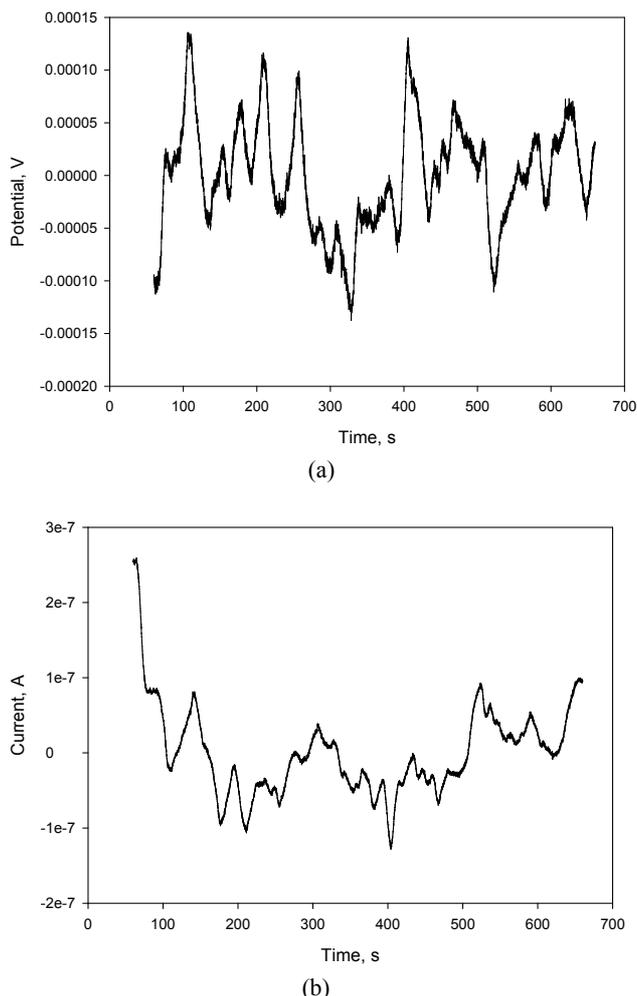


Fig. 2. Typical electrochemical noise data obtained during electrochemical noise resistance measurements; potential (a) and current noise (b).

를 배제하여야 한다. 또한 노이즈 저항 값은 데이터 채취 기간 (sampling duration)의 길이나 데이터 채취 주파수 (sampling frequency)에 의해서도 크게 변한다. 그러나 이에 대한 정보가 많지 않으며, 표준화된 규격도 없으므로 불확도 평가를 위해서는 이를 결정해야 한다.

Fig. 3은 적절한 초기 제외 시간과 데이터의 채취 기간을 결정하기 위하여 3 종류의 수용액, 즉 1 % NaCl (pH=1.9), 2 % NaCl (pH=1.9)과 2 % NaCl (pH=1.6)에서 초기 제외 시간을 1, 2, 3, 4, 5 분으로 하고, 데이터 채취 기간을 10, 15, 30 및 60 분인 조건에서 측정한 결과이다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 3 종의 용액에서 데이터 채취 기간 4 개와 초기 제외 시간 5 개에서 노이즈 저항을 결정한 결과, 데이터 채취 기간이 10, 15 분인 경우에만 초기 제외 시간에 무관하게, 3 종의 용액에서의 노이즈 저항 값의 변화 경향이 교류 분극 저항과 같은 경향을 나타내었다. 이는 데이터 채취기간이 과도하게 길어지면 데이터의 안정성이 혼

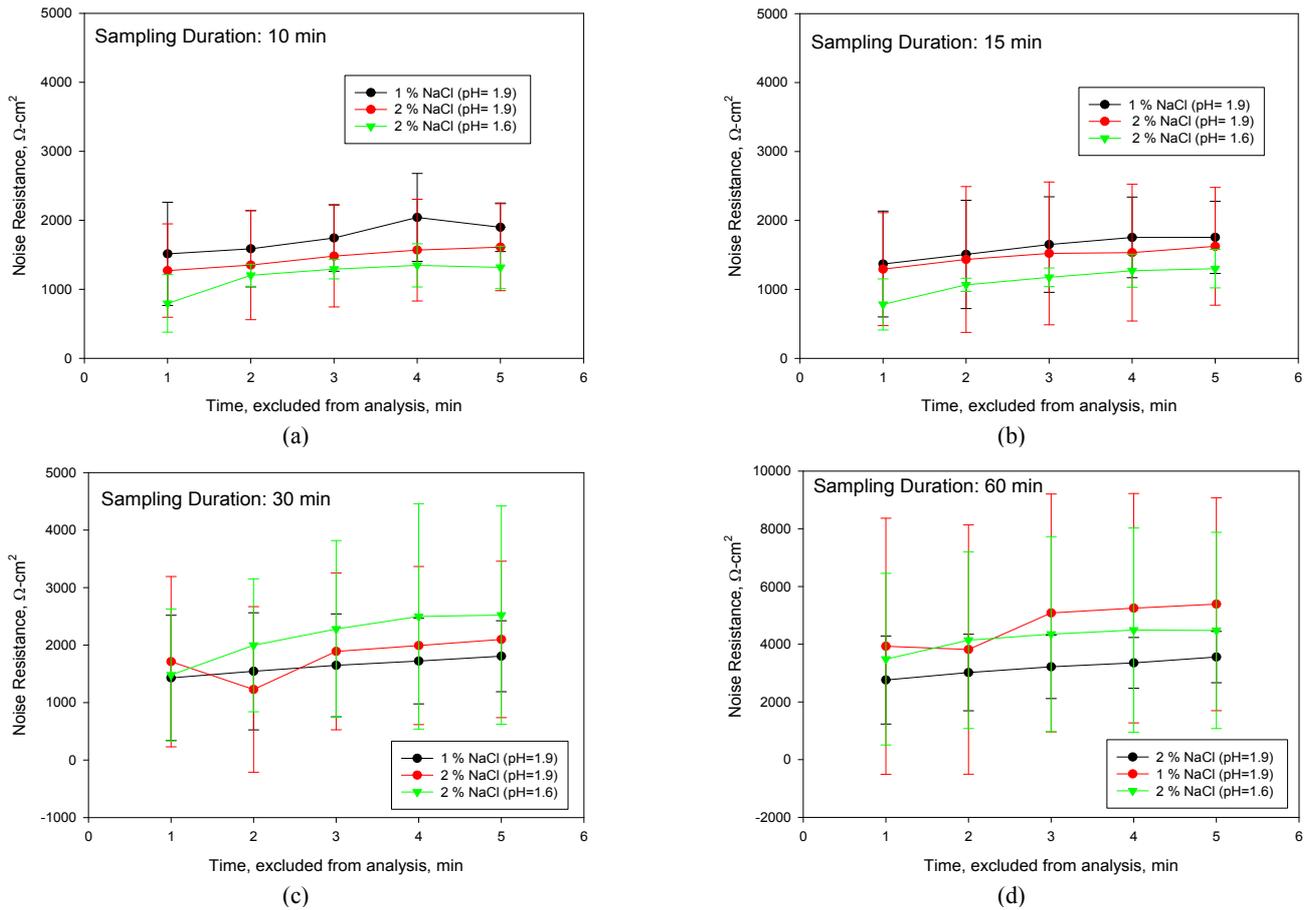


Fig. 3. Plots of electrochemical noise resistance vs the time excluded from data analysis for various sampling durations: 10 min (a), 15 min (b), 30 min (c) and 60 min (d).

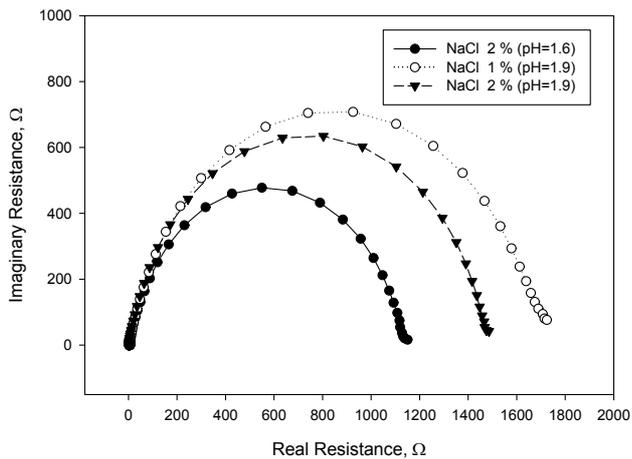


Fig. 4. Nyquist plots of a type 316 stainless steel in NaCl solutions.

들리고 표준편차도 요동하므로, 데이터의 신뢰성이 낮아지는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 노이즈 저항과 비교할 목적으로 측정된 교류 분극 저항은 Fig. 4에서 보는 바와 같이, 1 % NaCl (pH=1.9), 2 % NaCl (pH=1.9), 2 %

NaCl (pH=1.6)의 순으로 감소하였다. 그러나 각 용액에서의 노이즈 저항 값과 교류 저항 값의 차이를 비교하면, 데이터 채취 기간이 10 분인 경우가 15분인 경우에 비해 작으며, 따라서 적정 데이터 채취 기간을 10 분으로 결정하였다.

적정 데이터 채취 기간인 10 분 동안 채취한 데이터로부터 노이즈 저항의 결정에서 제외해야 할 초기시간 또는 초기 제외 시간을 결정하기 위하여, 앞의 교류 저항 값과 비교하여 보면, 초기 제외 시간이 1, 2 및 3 분인 경우에 노이즈 저항과 교류 저항이 근접한 값을 보이니, 제외 시간이 각각 1, 2 및 3 분에서 노이즈 저항과 교류 저항 값의 차이는 크지 않다. 따라서 신속한 시험을 위해서는 초기 제외 시간이 짧은 것이 좋으므로 적정 초기 제외 시간을 1분으로 결정하였다.

또한 불확도 평가에 더 적합한 시험 용액을 선택하기 위하여 NaCl 1 % (pH 1.9)와 NaCl 2 % (pH 1.9) 수용액에서의 노이즈 저항을 반복 측정하였으며, 교류 분극 저항과 노이즈 저항 값의 차이를 비교해 본 결과 NaCl 2 % (pH 1.9) 수용액에서 NaCl 1 % (pH 1.9) 수용액에서 보다 그 차이가

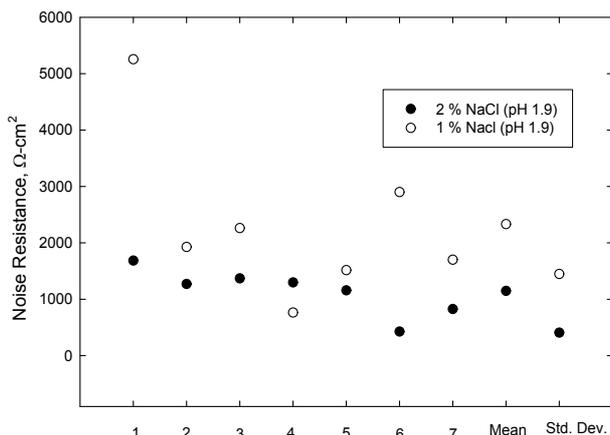


Fig. 5. Comparison of the scatter of electrochemical noise resistance in a type 316 stainless in 1 % and 2 % NaCl solutions.

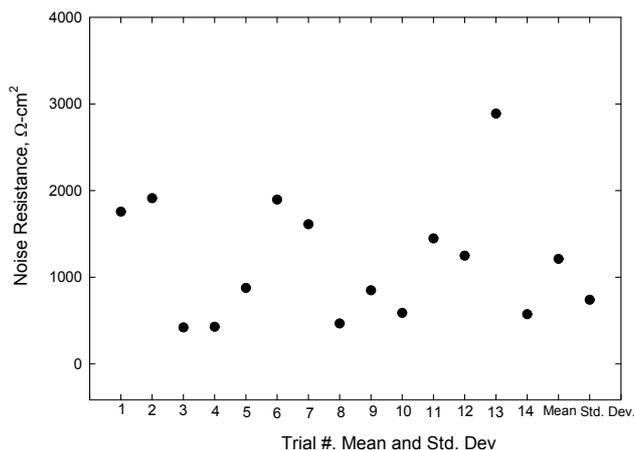


Fig. 7. Scatter in electrochemical noise resistance of a type 316 stainless steel in a 2 % NaCl solution.

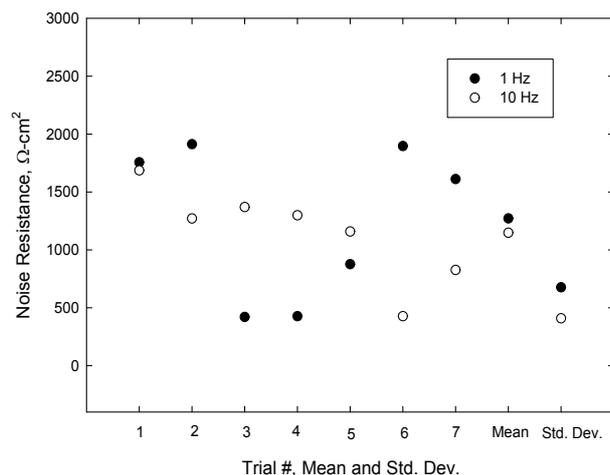


Fig. 6. Comparison of the effects of sampling frequency on the electrochemical noise resistance of a type 316 stainless steel in a NaCl solution.

더 작아 NaCl 2 % (pH 1.9) 수용액을 기준 또는 시험 용액으로 결정하였다 (Fig. 5 참조).

시험 결과에 영향을 미치는 또 하나의 기본적인 변수는 데이터 채취 주파수(sampling frequency)이다. 이를 결정하기 위하여 전기화학적 노이즈 측정에서 주로 사용하는 주파수 범위인 1~10 Hz이므로 1 Hz와 10 Hz에서 노이즈 저항을 7회 반복 측정하여 비교하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 10 Hz에서 측정한 노이즈 저항값이 1 Hz에서 측정한 값보다 다소 작으며, 교류 분극저항 값에 더 근접한다. 아울러 표준 편차도 10 Hz에서 더 작으므로 기준 데이터 채취 주파수를 10 Hz로 결정하였다. 이는 전의 보고⁶⁾와도 부합되는 결과이다.

노이즈 저항 값의 반복 측정에 의한 불확도를 평가하기 위하여 앞에서 언급한 2 % NaCl (pH=1.9) 용액에서 노이즈 저항을 데이터 채취 주파수를 10 Hz로 하여 14회 반복 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 7과 같다.

이 결과로부터 계산한 노이즈저항의 평균값은 1211 Ω-cm² 이고, 표준편차 및 불확도는 각각 740, 205 Ω-cm² 이다.

감도 계수를 평가하기 위하여 용액의 농도, 시편의 표면 거칠기, 탈기 가스의 유량, 용액의 온도, bias voltage를 기준 시험 조건에서부터 변경시켜가면서 실험하였으며 (표 2 참조), 그 결과는 Fig. 8과 같다.

용액의 농도의 경우 pH는 1.9로 유지한 상태에서 NaCl의 농도만 1 %로 낮춘 조건 (Fig. 8(a))과 NaCl 2 % 용액의 pH를 1.9에서 1.6으로 낮춘 조건 (Fig. 8(b))에서 시험하였는데, NaCl의 농도를 낮추면 노이즈 저항은 증가하며, pH가 낮아지면 노이즈 저항은 감소하는 일반적인 분극 저항의 변화 경향과 부합된다⁷⁾. 또한 시편의 표면이 거칠어질수록 노이즈 저항은 감소하고 (Fig. 8(c)), 탈기 가스의 유량이 감소하면 용존 산소가 증가하여 노이즈 저항은 증가하였으며 (Fig. 8(d)), 시험 온도가 증가하거나 (Fig. 8(e)) bias voltage가 증가하면 (Fig. 8(f)) 노이즈 저항은 감소하여 부식이 심하게 일어나는 것으로 측정되었다.

각 불확도 요소와 Fig. 8로부터 계산한 감도 계수를 요약하면 표 3과 같다. 이 표에서 보는 바와 같이 분극저항 측정의 불확도에 큰 영향을 미치는 불확도 성분, 즉 $(\delta f / \delta u_{c,i})^2 \times u_{c,i}^2$ 값이 200 이상인 성분/변수는 NaCl 농도와 pH이며, 탈기 가스의 유량과 시험 온도도 이들 보다는 작으나 비교적 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 반면에 감도 계수 $(\delta f / \delta u_{c,i})$ 가 큰 것으로 나타난 표면 거칠기는 본 연구의 실험 조건 범위에서는 최종적인 분극 저항 측정 불확도에 미치는 영향이 적은 것으로 나타났다. 이것은 표면 거칠기의 경우, 정확한 측정이 용이하여, 표면 거칠기 측정 불확도가 낮으므로, 표면 거칠기의 불확도가 노이즈 저항 측정의 불확도에 미치는 영향 즉, 감도 계수는 크지만 노이즈 저항의 불확도에 미치는 영향은 작기 때문이다.

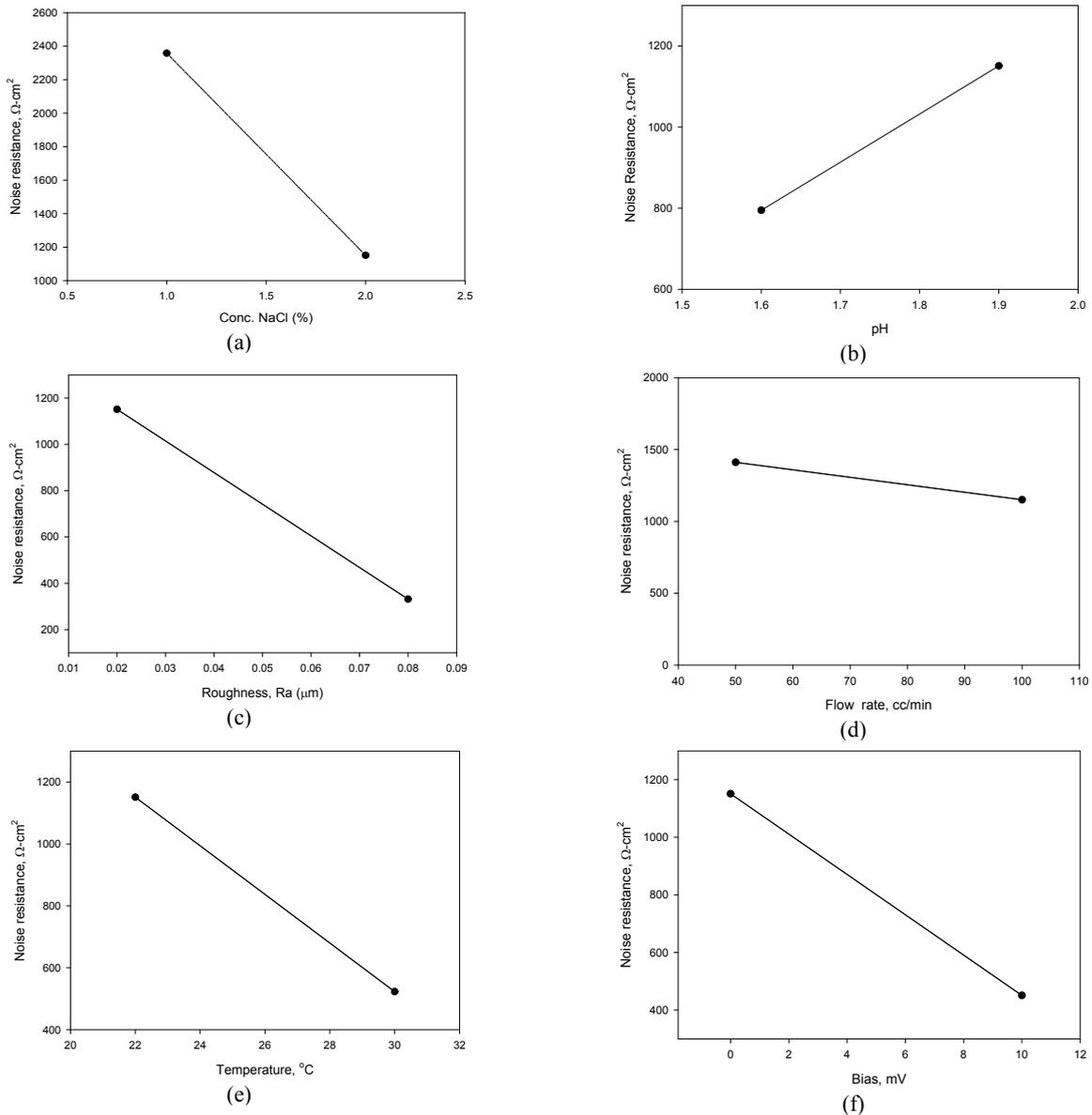


Fig. 8. Variation of noise resistance for a type 316 stainless steel with NaCl concentration (a), pH (b), surface roughness (c), flow rate of N₂ gas (d), solution temperature (e) and bias voltage (f).

Table 3. Summary of sensitivity coefficients and uncertainty

	$u_{c,i}^2$	$(\delta f/\delta u_{c,i})^2$	$u_c^{2*}(\delta f/\delta u_{c,i})^2$
NaCl-conc. (solution)	1.15×10^{-3}	1.84×10^5	211.6
pH (solution)	3.37×10^{-3}	6.12×10^4	206.2
Potential (bias)	2.07×10^{-5}	4.9×10^3	0.1
Temperature (solution)	3.54×10^{-2}	2.15×10^3	76.1
Roughness (specimen)	3.99×10^{-5}	1.36×10^4	0.5
Flow rate (degassing)	8.83	1.07×10^1	94.5
Resistance	1.07×10^{-1}	4.0	0.43
Type A (noise resistance) ($u_{c,i}^2$)			42,025.0
Exposed area (specimen) ($u_{c,i}^2$)			1.54×10^{-6}

각 시험 변수가 미치는 노이즈저항 측정 불확도의 증가량을 줄이기 위해서는 NaCl 농도, pH, 탈기가스의 유량, 시험 용액의 온도와 관련된 불확도를 낮춰야하는 데, 이를 위해서는 NaCl의 정확한 정량과 pH의 정확한 조절, 눈금이 세분화 되어 있는 정밀도가 높은 유량계의 사용 및 제어와 시험 용액 온도의 정밀한 조절이 필요하다.

최종적으로 합성 표준 불확도를 구하기 위하여 용액에 노출되는 시편의 면적과 저항 측정의 불확도를 포함시켰으며, 이 과정을 거쳐 산출한 노이즈 저항 측정에서의 합성 표준 불확도는 $209.4 \Omega\text{-cm}^2$ 이며, 이는 노이즈 저항 평균값 $1211 \Omega\text{-cm}^2$ 의 17.3 %에 달한다. 이는 교류 분극 저항

측정의 합성 표준불확도가 교류 분극 저항 평균값의 8.2 %⁴⁾에 비해 2 배 이상이며, 결과적으로 노이즈 저항 측정값은 교류 저항 측정 값에 비해 정확도가 낮음을 알 수 있다.

또한 노이즈 저항을 동일한 기준시험 조건에서 14 회 측정한 우연 효과에 의한 표준 불확도가 205.0 $\Omega\text{-cm}^2$ 이므로 합성 표준 불확도에 거의 근접하는 97.9 % 수준이다. 이는 교류 분극 저항 측정의 불확도 평가에서의 60.5 %⁴⁾보다 훨씬 높은 수준이며, 따라서 시험 변수에 관련된 불확도는 합성 표준 불확도에 비해 미미하므로, 시험 변수의 정확한 측정과 제어를 통하여 합성 표준 불확도를 낮추는 데는 한계가 있음을 알 수 있다.

4. 요약 및 결론

Type 316 스테인리스강의 NaCl 상온 수용액에서의 노이즈 저항 측정의 불확도를 평가하기 위하여 적정 초기 제외 시간, 데이터 채취 기간과 데이터 채취 주파수를 결정하였으며, 노이즈 저항 측정의 불확도를 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 노이즈 저항 측정의 불확도에 영향을 미치는 주요 인자는 NaCl의 농도, pH, 탈기 가스의 유량과 시험 온도이다.
2. 시편의 표면 거칠기는 감도 계수가 큰 것으로 측정되었으

나, 표면 거칠기 측정에 있어서의 불확도가 낮으므로 노이즈 저항의 불확도에 미치는 영향이 작은 것으로 나타났다.

3. 노이즈 저항 측정의 합성 표준불확도를 노이즈 저항 평균값에 대비하여 보면 교류 분극 저항 측정에 비해 2 배 이상 크며, 결과적으로 노이즈 저항 측정값은 교류 저항 측정 값에 비해 정확도가 낮다.
4. 노이즈 저항 측정에서 시험 변수에 관련된 불확도는 합성 표준 불확도에 비해 미미하므로, 시험 변수의 정확한 측정과 제어를 통하여 합성 표준 불확도를 낮추는 데는 한계가 있다.

참 고 문 헌

1. ISO, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (1993).
2. URAMET, *Guidelines on the estimation of uncertainty in hardness Measurements*, v2.0 (2011).
3. W. Gabauer, *The determination of uncertainties in tensile testing. Code of Practice*, No 7, issue 1 (2000).
4. J. J. Kim, *Corros. and protect.*, **6**, 54 (2007).
5. J. J. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **8**, 193 (2009).
6. J. J. Kim, *Met. Mat. Int.*, **15**, 279 (2009).
7. A. U. Malik, P. C. M. Kutty, N. A. Siddiqi, I. N. Anduani and S. Ahmed, *Corros. Sci.*, **33**, 1809 (1992).