

論 文

항만센서용 수정진동자의 해수에 의한 부식⁺

최 광 재* · 장 상 목* · 김 영 한**

Corrosion of Quartz Crystal Marine Sensors in Sea Water

K. J. Choi · S. M. Chang · Y. H. Kim

Key Words : 수정진동자(Quartz Crystal), 센서부식(Sensor Corrosion), 공진주파수(Resonant Frequency), 공진저항(Resonant Resistance), 해양오염(Marine Pollution)

Abstract

A quartz crystal analyzer is utilized to monitor the corrosion process of an aluminum surface of a quartz crystal for marine sensor by sea water. A quartz crystal having 2000 Å of aluminum layer is installed in a specially designed cell and is in contact with sea water imitated electrolyte solution. While a constant potential is applied to the cell, the resonant frequency and resonant resistance are simultaneously measured using the quartz crystal analyzer. In addition, surface topographs are taken with an atomic force microscope(AFM) and the element analysis of the surface is conducted using an energy dispersive X-ray spectrometer(EDX).

The simultaneous measurement of resonant frequency and resonant resistance during the corrosion process explains the change of surface structure caused by the corrosion. The variation of resonant frequency addresses the amount surface metal dissolution. As a conclusion, it is found that a simple measurement using the quartz crystal analyzer can replace the complex monitoring employing large equipments in the investigation of a corrosion process of sensor surface.

1. 서 론

항만오염의 빈도가 증가함에 따라 항만오염의 연속적인 측정이 필요하게 되고 수정진동자 센서는 이러한 요구를 만족시킬 수 있는 조건을 갖고 있다.

그러나 센서의 부식문제로서 전기화학적 방법은 부식의 연구 조사에서 가장 효과적인 방법의 하나이다.¹⁾

수정진동자는 질량과 점탄성의 매우 작은 변화 감지를 위하여 응용되어 왔으며, 해수의 수질분석

+ 본 연구는 한국과학재단지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

* 동아대학교 화학공학과

** 정회원, 동아대학교 화학공학과 교수

에 응용하기에 아주 적합하다. 또 부식이 센서표면을 파괴하여 접촉된 액체의 점탄성 변화와 센서의 질량변화를 가져오기 때문에 센서표면의 구조적 변화와 질량변화 다 감지하기에 적합하다.²⁾

COD 센서로 사용할려는 수정진동자 표면의 알루미늄부식은 알루미늄에 포함된 불순물에 크게 의존하며 알루미늄의 부식에 대해 많은 연구^{3,4)} 들이 수행되었다. 또 이들 연구에서 수정진동자는 연속적으로 공진저항과 공진주파수를 측정함으로써 수정진동자 표면의 부식과정을 관찰하기 위해 사용되었다.

본 연구에서는 수정진동자에 피막된 알루미늄 표면을 염화나트륨 용액과 접촉하고 알루미늄의 부식 전위보다 높거나 낮은 두 개의 다른 전위를 수정진동자에 가하여 서로 다른 표면 구조를 만들었다. 이때 공진주파수와 공진저항을 측정하여 부식과정을 설명하고 또 EDX를 사용한 표면금속 분석의 결과와 AFM으로 얻은 표면형상의 사진과 비교하여 분석하였다. 여기서 파괴전위는 금속의 산화가 급격히 일어나서 용해되기 시작할 때의 전위이다.

2. 실험

2.1 공진주파수

수정진동자의 표면에 작은 양의 물질이 부착될 때 진동자의 주파수는 어떤 범위 내에서 부착된 물질의 양에 거의 선형적으로 변화하며, 질량변화와 주파수변화의 민감도는 매우 크다. 수정을 X축에 대하여 35° 각도에서 얇게 잘라서 얻어지는 수정판으로 만들어진 9 MHz AT-cut 수정진동자는 구리를 증착하는 경우 1.37 ng/Hz의 민감도를 가지고 납을 증착할 때는 1.40ng/Hz의 민감도를 가진다. 전기화학적 민감도 S는 다음 식으로부터 계산된다.

$$S = \left(-\frac{QM}{ZF} \right) / \Delta f \quad (1)$$

여기서 Q는 Coulomb 단위의 전기량이고 F는 페

러데이 상수, M은 분자량 Z는 이온가 그리고 Δf 는 주파수 변화량이다.

수정진동자 상에 증착된 알루미늄이 부식에 의해 감량이 되면 발진 주파수를 측정함으로써 관찰할 수 있다. 만약, 증착된 물질이 고체물질과 다르게 점탄성을 가진다면 주파수는 그 영향이 질량변화보다 적지만 점탄성 변화에 의해 영향을 받는다.

2.2 공진저항

수정진동자에 도포된 물질의 점성변화는 공진주파수 뿐 만 아니라 공진저항에 영향을 주며 점도와 공진저항 사이의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁵⁾

$$\sqrt{\rho\eta} = 0.0035R \quad (2)$$

여기서 ρ 는 g/cm³ 단위의 밀도이고, η 는 cP 단위의 점도이며 R은 공진저항이다. 표면거침이나 수정진동자의 미세구조 변화는 표면과 접하는 액체의 거동이 공진저항에 영향을 미친다. 그러므로 공진저항의 변화로부터 표면구조의 변화를 측정할 수 있다.

2.3 실험 장치 및 방법

9 MHz AT-cut 수정진동자는 Fig. 1에서 보는 것처럼 2000 Å의 알루미늄과 200 Å의 백금 그리고 200 Å의 크롬의 3개의 층을 CVD로 증착시켰고 특별히 고안된 셀에 설치되었다. 크롬층은 수정판에 증착이 용이하기 때문이고 백금은 크롬층의 보호를 위하여 증착하였다. 전극의 직경은 5 mm이다. 알루미늄 층은 순도 99.999%의 3인치 알루미늄극을 사용하여 0.5 Pa의 아르곤 기류하에서 증착하였다. X-ray spectrometer (EDX)에 의한 분석결과에 의하면 증착된 알루미늄의 순도는 매우 높아, 함유된 불순물이 거의 존재하지 않았다.

전극의 한쪽 면은 전해질 용액에 접촉하고 나머

지는 용액과 접촉되지 않은 상태에서 사용하였다. 전극은 해수보다 염농도가 낮지만 부식특성이 유사한 0.1 M 염화나트륨 수용액에 담겨지고 정전압장치(Solartoron, model 1286)를 사용하여 일정한 전위를 가하였다. 실험은 25 °C 실온에서 하였고 용액은 실험실 대기에 노출되었다. 전위를 가하는 동안 공진주파수와 공진저항을 연속적으로 측정하였다. 측정은 컴퓨터에 연결된 수정진동자분석기(Seiko EG & G Co. Ltd., model QCA917)⁶⁾로 하였다. 실험장치와 실험방법은 문헌⁶⁾에 소개된 바와 같다.

알루미늄 표면의 분석은 energy dispersive X-ray spectrometer(JEOL Ltd., model JED-2100)를 사용하였고, 알루미늄 표면의 형상조사는 AFM(Seiko Instruments Inc., model SPI 3700)으로 하였다.

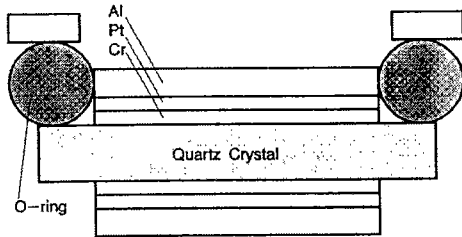


Fig. 1 Illustration of cell and mount

3. 결과 및 고찰

두 개의 서로 다른 표면구조를 만들기 위해 다음에 설명한 두 가지 전위를 가하여 알루미늄 부식과정을 관찰하였다. 두전위는 알루미늄의 산화가 급격히 일어나는 전위와 그렇지 않은 전위의 두가지이다. 표면의 거침이 점탄성의 변화를 일으키고 수정진동자의 공진에 영향을 준다. 점탄성의 변화는 수정진동자의 공진저항으로 관찰할 수 있다. 알루미늄의 파괴전위(부식전위)가 약 -690mV⁷⁾이므로 실험에서 이 전위 보다 하나는 높은 -300mV를 다른 하나는 더 낮은 -1000mV를 가하였다. 참조전극

Ag/AgCl에 대하여 -1000mV의 일정한 전위를 알루미늄에 가한 후 전류의 변화, 공진주파수와 공진저항의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 중간 그림은 전해질 용액에서 층의 분리를 나타내는 알루미늄 층의 질량 변화를 나타낸 것으로 실제 부착된 알루미늄의 1/2인 약 5,000 ng이 전극에서 분리된 것임을 알 수 있다. 최상부 그림은 두가지 명백한 과정 즉 280초에 대한 첫 번째 단계와 다음 단계를 나타낸다. 처음 단계에서 알루미늄은 용액에 용해되고 수소를 방출하면서 산화된다. 비록 알루미늄 용해가 산화과정이라고 할지라도 연속적인 수소 방출은 전체에서 전체공정을 환원과정으로 만든다.³⁾ 대부분의 알루미늄 층은 이 단계에서 분리된다. 두 번째 단계에서 표면의 산화에 의해 피막이 형성되므로 알루미늄의 용해가 없이 백금 층으로부터 수소방출이 일어나고 결과

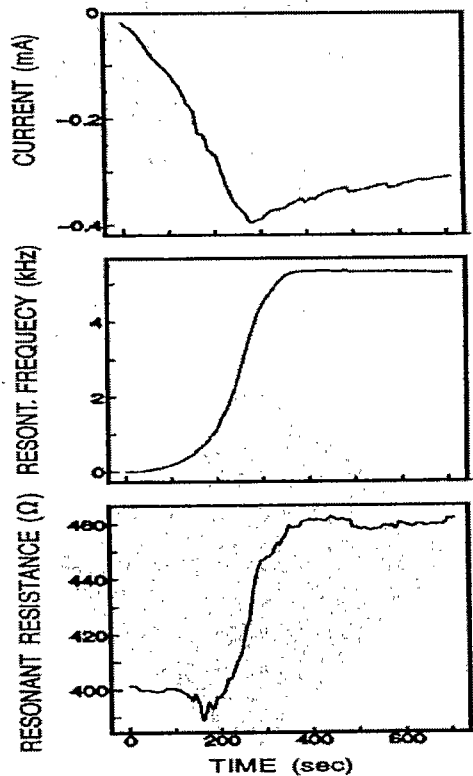


Fig. 2 Changes in aluminum electrode when applying -1000mV vs. Ag/AgCl

로써 전류가 감소한다. 첫 번째 단계에서 알루미늄의 질량이 감소되는 반면에 Fig. 2의 중간 두 번째 단계에서 더 이상 공진주파수의 증가가 없는 것은 알루미늄의 분리가 없다는 것을 나타낸다.

Fig. 2에서 중간과 하부의 그림이 나타내는 유사한 형태변화는 표면분리가 표면활동을 억제하는 거친표면을 만든다는 것을 설명한다. Fig. 2의 중간 그림과 하부 그림의 비교에 의하면 표면의 분리는 표면형상을 거칠게 만들고 이로 인하여 수정진동자의 진동에너지를 감소시킨다. 즉, 공진저항과 공진주파수의 변화가 동시에 발생하므로 알루미늄의 해리에 의해 마치 점탄성막이 도포된 것과 같은 효과를 가진다.

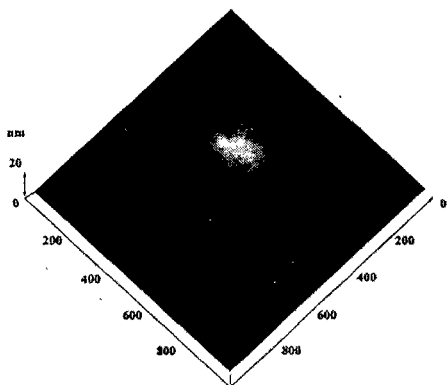


Fig. 3 Topograph of aluminum electrode(Scan area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

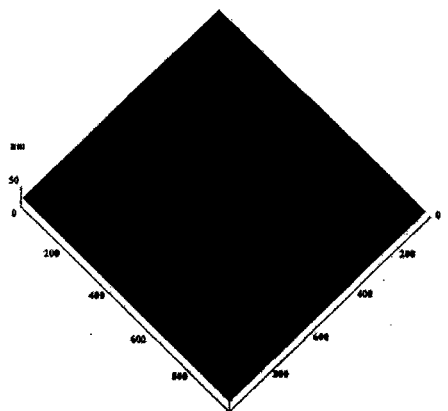


Fig 4 Topograph of aluminum electrode after the voltammetry of -1000mV for 1hr(Scan area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

거친 표면은 처리되지 않은 수정 표면(Fig. 3)의 형상과 처리된 수정(Fig. 4)의 형상을 비교함으로써 관찰된다. 표면은 SEM을 가지고 관찰하기에는 매우 정밀하기 때문에 SEM에 의한 관찰로부터 의미 있는 사진을 얻는 것은 불가능하다. 알루미늄의 고순도 때문에 Nisacioglu의 연구³⁾와 같은 불순물을 포함한 알루미늄으로부터 한 부분에 국한된 부식은 관찰되지 않았다. 그러나, 매우 정밀한 미세공들은 Fig. 4의 표면분석에서 얻어졌는데 미세공의 깊이는 수백 나노미터였다.

파과전위보다 더 높은 -300mV 의 전위가 셀에 공급되고 공진저항과 공진주파수 그리고 전류의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

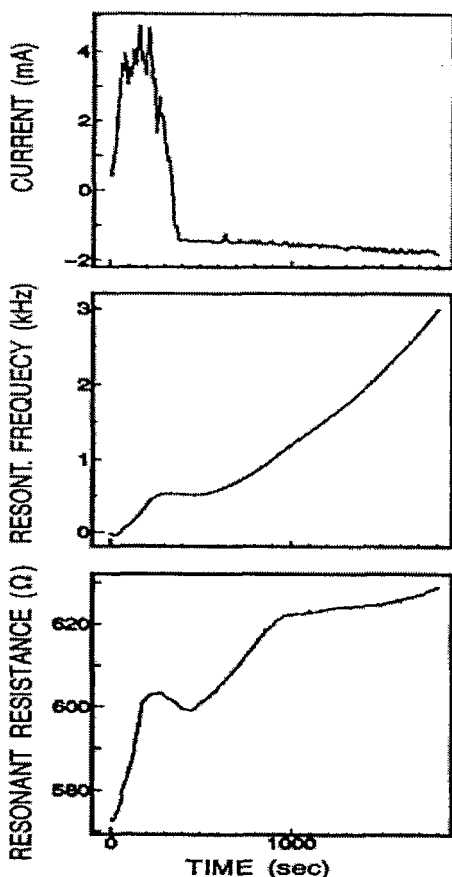


Fig. 5 Changes in aluminum electrode when applying -300mV vs. Ag/AgCl

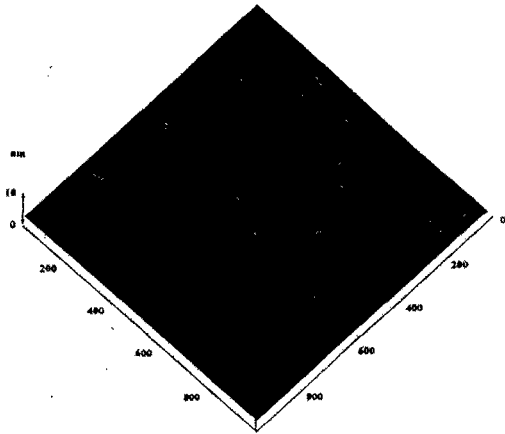


Fig. 6 Topograph of aluminum electrode after the voltammetry of -300mV for 10 min. (Scan area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

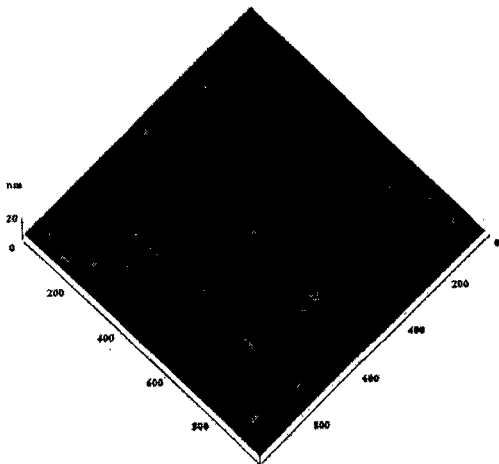


Fig. 7 Topograph of aluminum electrode after the voltammetry of -300mV for 1 hr. (Scan area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

이 경우에 과정은 앞의 경향과는 다르게 알루미늄의 용해가 급격히 일어나는 처음 300초 동안 양 전류(+)가 흐른 후에 음 전류(-)가 측정되었다. 양 전류는 수소방출이 없는 용해를 나타내지만 전류는 앞의 것보다 더 큰 전류를 나타낸다. 공진주파수의 작은 증가는 처음보다 더 적은 질량의 감소를 의미한다. 시간이 경과함에 따라 급격한 용해가 줄어들

고 수소방출에 의해 음의 순전류를 일으킨다. 300초에서 500초 사이의 공진주파수 변화가 없는 것은 질량 변화가 없다는 것을 의미한다. 다시말해서 수산화 알루미늄의 형성에 의해 얻어진 질량의 합은 분리에 의해 잃은 질량과 거의 같다. 더 큰 전위의 적용은 표면을 계속 용해시킨다.

이 과정은 Fig. 6과 Fig. 7에서 관찰될 수 있다. Fig. 6에서 처음으로 얻어진 정밀한 입자들은 용해되고 Fig. 7에서 큰 구멍이 보여진다. 공진저항의 변화는 표면의 거침을 설명한다. 구멍의 깊이가 증가함에 따라 저항은 표면 이동의 억제에 의해 증가한다. EDX를 이용한 표면 분석은 처리 후 셀 표면위의 알루미늄양의 차이를 의미한다,

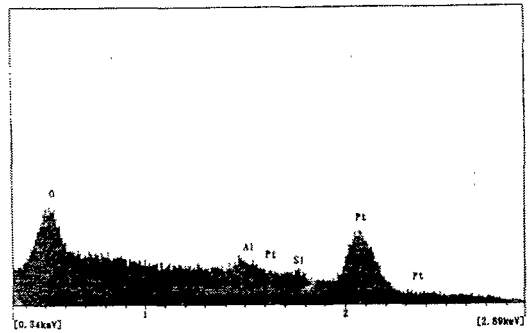


Fig. 8 An energy dispersive spectrum of aluminum electrode after the voltammetry of -300mV for 1hr

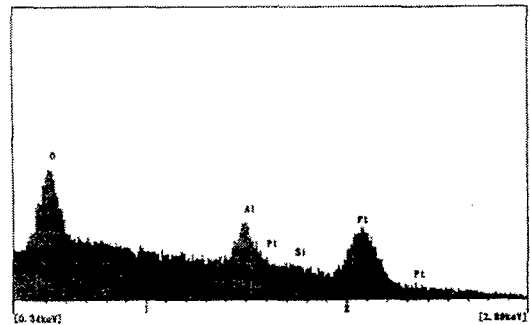


Fig. 9 An energy dispersive spectrum of aluminum electrode after the voltammetry of -1000mV for 1hr

같은 처리시간으로 두 번째 실험(Fig. 9) 보다 첫 번째 실험(Fig. 8)에서 보다 적은 알루미늄이 측정되었다. Fig. 4와 7의 형상은 그 차이를 보이고 이는 공진주파수 변화가 알루미늄 막의 분리를 의미함을 나타낸다.

4. 결 론

해수의 수질분석에 사용하는 수정진동자를 공진 주파수와 공진저항의 연속적인 측정으로 수정진동자에 증착시킨 알루미늄 부식의 특성을 조사하였다.

또한 표면형상은 AFM으로 확인하고 표면성분은 부식과정의 설명을 위해 EDX로 분석하였다.

실험결과로 부터 연속 공진주파수 측정기의 사용이 알루미늄의 부식과정을 관찰하기에 효과적이라는 것을 알 수 있다. 공진주파수를 측정함으로써 알루미늄의 해리 과정을 설명할 수 있고 공진저항은 표면 거칠기와 구조의 변화를 나타낼 수 있다. 이러한 부식의 측정이 가능한 수정진동자 센서를 이용하여 해수의 COD 측정을 간접적으로 산화능의 측정에 활용할 수 있을 것이다.

참고문헌

- 1) W. Kautek, M. Gauss, M. Sahre, P. Zaho and S. Mirwald (1997), "Multi-method Analysis of the Metal/Electrolyte Interface: Scanning Force Microscopy (SFM), Quartz Microbalance Measurements (QMB), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Grazing Incidence X-ray Diffractometry (GIXD) at a Polycrystalline Copper Electrode", Surf. Interf. Anal., Vol. 25, pp. 548-560.
- 2) H. Muramatsu and K. Kimura (1992), "Quartz Crystal Detector for Microrheological Study and Its Application to Phase Transition Phenomena of Langmuir-Blodgett Films", Anal. Chem., Vol. 64, pp. 2502-2508.
- 3) K. Nisancioglu, K. Y. Davanger and O. Strandmyr (1981), "Cathodic Behavior of Impure Aluminum in Aqueous Media", Electrochem. Sci. Tech., Vol. 128, pp. 1523-1526.
- 4) G. D. Davis, B. A. Shaw, B. J. Rees, E. L. Principe, C. A. Pecile and A. S. Iyengar (1993), "Electrochemical Behavior and Surface Chemistry of Aluminum Alloys: Solute-Rich Interphase Model", Tech. Rep., Martin Marietta Lab MML TR 93-04.
- 5) H. Muramatsu, E. Tamiya and I. Karube (1988), "Computation of Equivalent Circuit Parameters of Quartz Crystals in Contact with Liquids and Study of Liquid Properties", Anal. Chem., Vol. 60, pp. 2142-2146.
- 6) H. Muramatsu, X. Ye and T. Ataka (1993), "Micro-Rheology Changes of Nafion Films with Electrochemical Mass-Transport in Hydroquinone Solutions and in situ Measurement Using a Quartz Crystal Analyzer", J. Electroanal. Chem., Vol. 347, pp. 247-255.
- 7) G. S. Frankel, M. A. Russak, C. V. Jahnes, M. Mirzamaani and V. A. Bruslic (1989), "Pitting of Sputtered Aluminum Alloy Thin Films", J. Electrochem. Soc., Vol. 136, pp. 1243-1244.