

論 文
B1-1

항만센서용 수정진동자의 해수에 의한 부식

최광재* · 김영한* · 장상목*
A. Egawa** · H. Muramatsu**

Corrosion of Quartz Crystal Sensors in Sea Water

K. J. Choi · Y. H. Kim · S. M. Chang
A. Egawa · H. Muramatsu

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

Abstract

A quartz crystal analyzer is utilized to monitor the corrosion process of an aluminum surface of a quartz crystal by sea water. A quartz crystal having 2000Å of aluminum layer is installed in a specially designed cell and is in contact with an 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 metal surface.

* 동아대학교 공과대학 화학공학과

** Seiko첨단기술연구소 기반기술 연구센터

1. 서 론

부식은 식유화학제품, 자동차 그리고 전자산업같은 다양한 산업에 심각한 영향을 끼치며, 전기화학적 방법은 부식의 연구 조사에서 가장 효과적인 방법의 하나이다.[1]

수정진동자는 질량과 점탄성의 매우 작은 변화감지를 위하여 응용되어 왔으며, 해수의 수질분석에 응용하기에 아주 적합하다. 또 부식이 구조적 파괴에 의해 야기된 점탄성 변화와 질량변화를 가져오기 때문에 연속적으로 구조적 변화와 질량변화 둘다 감지하기에 적합하다.[2]

알루미늄의 부식은 불순물에 크게 의존하고 분순물의 역할을 찾고 알루미늄의 부식저항을 증진시키기 위해 많은 연구[3,4]들이 수행되었다. 또 연구에서 수정진동자는 연속적으로 공진저항과 공진주파수를 측정함으로써 수정진동자 표면의 공정을 관찰하기 위해 사용되었다. 수정에 피막된 알루미늄 표면은 염화나트륨 용액에 접촉되고 breakdown potential보다 더 높고 또 더 낮은 두개의 다른 potential에 접촉된 수정진동자는 다른 표면 구조를 만들기 위해 적용되었다. 측정치는 EDX를 사용한 표면금속분석의 결과와 AFM으로 얻은 형상과 비교하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 공진주파수

수정진동자의 표면에 작은양의 물질이 부착될 때 발진기의 주파수는 어떤 범위내에서 부착된 금속의 양에 거의 선형적으로 변화하며, 질량변화와 주파수 변화의 감응성은 매우 크다. 수정을 X축에 대하여 35° 각도에서 자름으로써 얻어지는 얇은 수정 wafer로 만들어진 9 MHz AT-cut 수정진동자는 구리를 침전하는 경우 1.37 ng/Hz의 감응성을 가지고 납침전을 가진 것은 1.40ng/Hz의 감응성을 가진다. 전기화학적 감응성 S는 다음 식으로부터 계산된다.

$$S = \left(\frac{QM}{F} \right) \bigg| \Delta f \quad (1)$$

여기서 Q는 Coulomb전기양이고 F는 페러데이 상수, M은 분자량 그리고 Δf 는 헤르쯔에서의 주파수 변화이다.

수정진동자상에 스퍼터링된 알루미늄의 부식은 발진기 주파수를 측정함으로써 관찰하였다. 만약, 부착된 물질이 고체물질과 다른 점탄성 특징을 가진다면 주파수는 또한 비록 그 영향은 질량 변화보다 작지만 점탄성 변화에 의해 영향 받는다.

2.2 공진저항

수정진동자에 코팅된 물질의 점성변화는 발진 주파수 뿐만 아니라 공진저항에 영향을 주며 점도와 공진저항 사이의 관계[5]는 본 실험의 경우

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

여기서 ρ 는 g/cm^3 에서 밀도이고, η 는 cP에서 점도이고 R은 공진저항이다. 표면거침이나 수정진동자의 미세구조(micro-structure)의 변화는 표면과 접하는 액체의 거동이 공진저항의 변화를 생기도록 영향을 미친다. 그러므로 공진저항의 정보는 표면구조를 알기 위한 근거를 제시할 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 층으로부착시켜 준비되었고 특별히 고안된 셀에 설치되었다. 수정은 직경 5 mm의 전극을 가진다. 알루미늄 층은 순도 99.999%의 3인치 알루미늄기판을 사용하여 0.5 Pa의 아르곤 대기압 하에서 RF 스퍼터링 기술에 의해 부착시켰다. X-rayspectrometer (EDX)에 의한 분석결과에 의하면 부착된 알루미늄의 순도는 매우 높아, 함유된 불순물이 거의 존재하지 않음을 나타내었다.

전극의 한쪽면은 전해질 용액에 놓이고 나머지는 용액과 접촉되지 않은 상태에서 사용하였다. 전극은 0.1 M 염화나트륨 수용액에 담겨지고 포텐시오스

타트(Solartoron, model 1286)를 사용하여 일정한 potential을 적용하였다. 실험은 25°C 실온에서 행해졌고 용액은 실험실 대기에 노출된 상태에서 행하였다. 포텐셜을 적용하는동안 공진주파수와 공진저항은 연속적으로 측정된다. 측정은 컴퓨터에 연결된 수정진동자 분석기(Seiko EG&G Co. Ltd., model QCA917)[6]로 행해졌다.

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

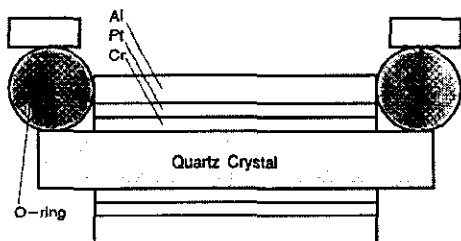


Fig.1 Illustration of cell and mount.

3. 결과 및 고찰

두 개의 다른 표면구조를 만들기 위해 두 개의 다른 potential을 적용하여 알루미늄 부식과정을 관찰하였다. 구조의 거침이 점탄성 특징의 변화를 초래하는 수정진동자의 공진모드에 영향을 준다. 점탄성 특징의 변화는 수정의 공진저항으로 관찰된다. 알루미늄에 대한 breakdown potential이 대략 -690mV [7]이므로 실험에서 potential이 적용될 때 보다 하나는 더 낮은 다른 하나는 더 높게 적용하였다. 참조전극 Ag/AgCl에 대하여 -1000mV의 일정한 potential을 알루미늄에 가한 후 전류의 변화, 공진주파수와 공진저항이 Fig.2에 나타내었다. 중간 그림은 전해질 용액에서 층의 분리를 나타내는 알루미늄 층의 질량 변화를 나타낸 것으로 실제 부착된 알루미늄의 1/2인 약 50,000 ng이 전극에서 분리된 것임을 알 수 있다. 제일 위의 그림은 두가지 명백한 공정 즉 280

초에 대한 첫 번째 단계과 다음 단계를 나타낸다. 처음 단계에서 알루미늄은 용액에서 분리되고 수소를 방출하기위해 산화된다. 비록 알루미늄 분리가 양극(+)의 공정이라고 할지라도 연속적인 수소 방출은 전체에서 전체공정을 음극공정으로 만든다.[3] 대부분의 알루미늄 층은 이 단계에서 분리된다. 두 번째 단계에서 알루미늄의 분리가 없이 백금 층으로부터 수소방출이 발생하고 결과로써 전류가 감소한다. 첫 번째 단계에서 알루미늄의 질량이 철저히 감소되는 반면에 Fig.2의 중간의 두 번째 단계에서 더 이상 공진주파수의 증가가 없는 것은 알루미늄의 분리가 없다는 것을 나타낸다.

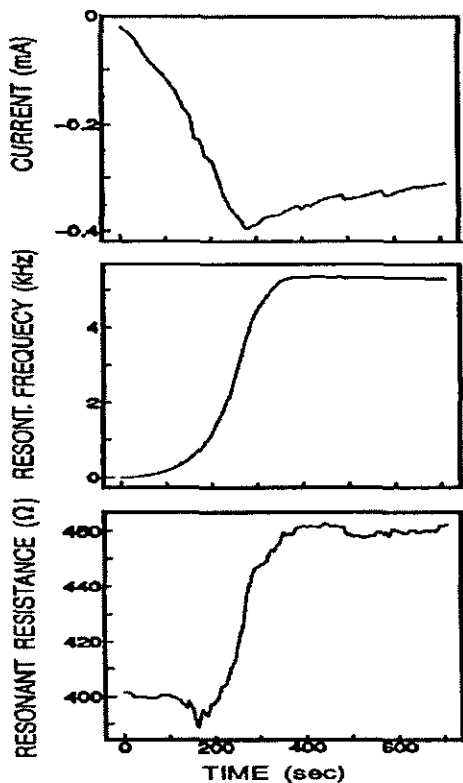


Fig. 2 Changes in aluminum electrode when applying -1000mV vs. Ag/AgCl.

Fig. 2에서 중간과 밑의 그림의 유사한 형태변화는 표면분리가 표면활동을 억제하는 거친표면을 만든다는 것을 설명한다. Fig. 2의 중간 그림과 밑 그

립의 비교에 의하면 표면의 분리는 표면형상을 거칠게 만들고 이로 인하여 수정의 진동 에너지를 감소시킨다. 즉, 공진저항과 공진주파수 변화가 동시에 발생하므로 알루미늄의 해리에 의해 마치 점탄성막이 피막된 것과 같은 효과를 가진다.

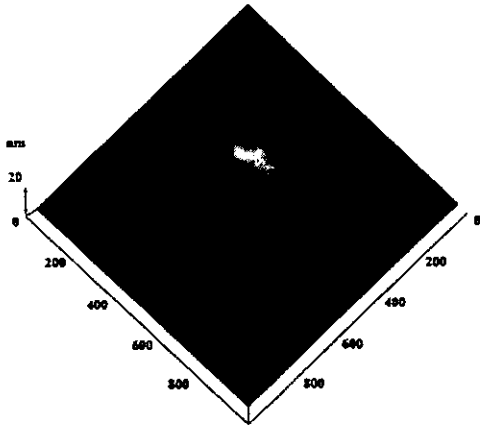


Fig. 3 Topograph of aluminum electrode.. Scan area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

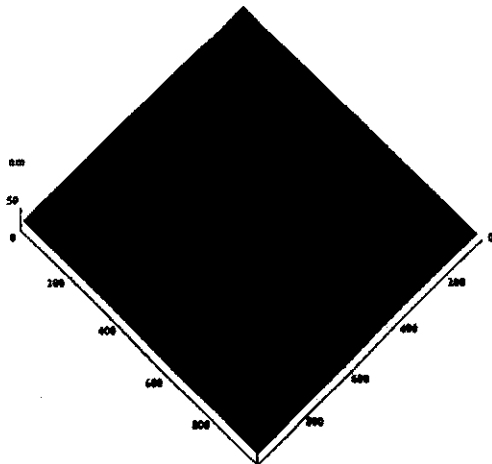


Fig. 4 Topograph of aluminum electrode after the voltammetry og -1000mV for 1hr. Scan area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$

거친 표면은 처리되지 않은 수정 표면(Fig.3)의 형상과 처리된 수정(Fig.4)의 형상을 비교함으로써

관찰되었다. 표면은 SEM을 가지고 관찰하기에는 매우 정밀하기 때문에 SEM에 의한 관찰로부터 의미있는 사진을 얻는 것은 불가능하다. 알루미늄의 고순도 때문에 Nisacioglu의 연구[3]와 같은 불순물을 포함한 알루미늄으로부터 한 부분에 국한된 부식은 관찰되지 않았다. 그러나, 매우 정밀한 미세공들은 Fig. 4의 표면분석에서 얻어졌는데 미세공의 깊이는 수백 나노미터였다.

breakdown potential보다 더 높은 -300mV 의 potential이 셀에 공급되고 공진저항과 공진주파수 그리고 전류의 변화는 Fig.5에 나타내었다.

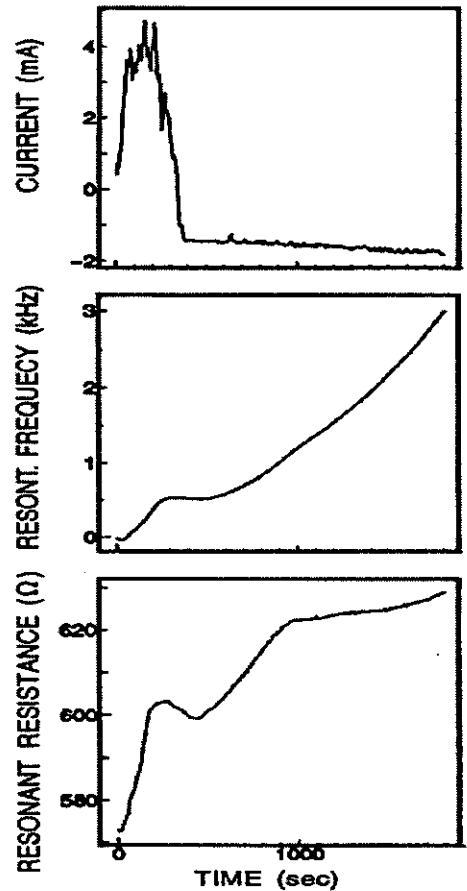


Fig. 5 Changes in aluminum electrode when applying -300mV vs. Ag/AgCl .

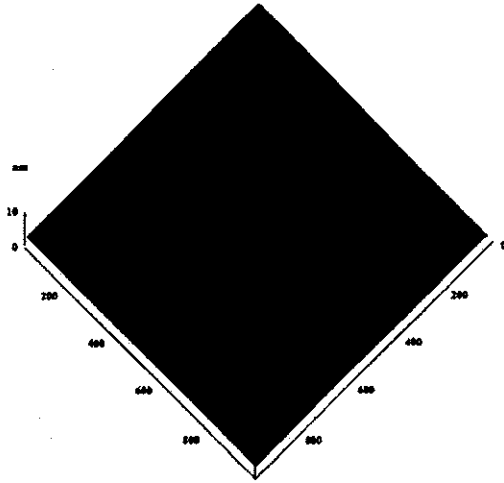


Fig. 6 Topograph of aluminum electrode after the voltammetry of -300mV for 10 min. Scan area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

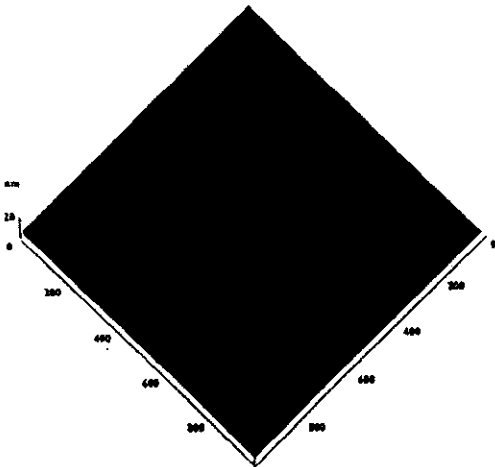


Fig. 7 Topograph of aluminum electrode after the voltammetry of -300mV for 1 hr. Scan area is $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

이 경우에 공정은 앞의 경향과는 꽤 다르다. 처음 300초 동안 양 전류(+) 흐름 후에 음 전류(-)가 측정되었다. 양 전류는 수소방출이 없이 분리를 나타내지만 표면은 앞의 것보다 더 큰 표면적을 가진다. 공진주파수의 더 작은 증가는 처음 경향보다 더 작은 질량의 감소를 의미한다. 시간이 경과함에 따라 표면 산화와 수소방출이 음극의 net 전류를 가지고 발

생한다. 300에서 500초 사이의 공진주파수 변화가 없는 것은 질량 변화가 없다는 것을 의미한다. 다시 말해서 수산화 알루미늄의 형성에 의해 얻어진 질량의 합은 분리에 의해 잃은 질량과 거의 같다. 더 큰 potential의 적용은 표면의 계속된 용해를 증가시킨다 사료된다.

이 공정은 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,

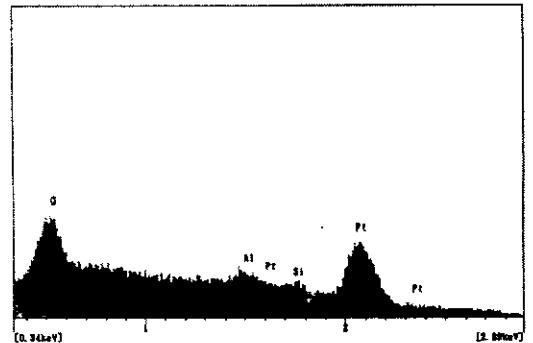


Fig. 8 An energy dispersive spectrum of aluminum electrode after the voltammetry of -300mV for 1 hr.

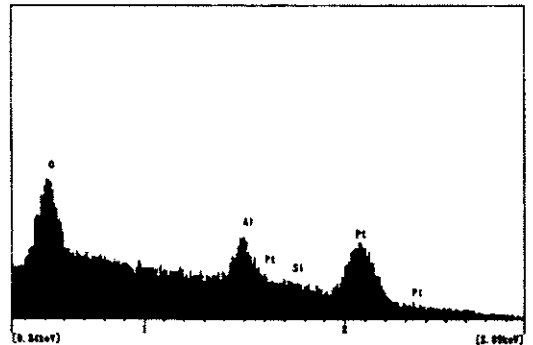


Fig. 9 An energy dispersive spectrum of aluminum electrode after the voltammetry of -1000mV for 1 hr.

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

4. 결 론

해수수질분석에 사용하는 수정진동자를 사용하여 공진주파수와 공진저항의 연속적인 측정이 수정진동자에 부착시킨 알루미늄 부식의 특징을 조사하였다.

또한 표면형상은 AFM으로 확인하고 표면성분은 부식과정의 설명을 위해 EDX로 분석되었다.

실험결과들은 연속공진주파수 측정기의 사용이 알루미늄 부식과정을 관찰하기에 효과적이라는 것을 알 수 있다. 공진주파수를 측정함으로써 알루미늄 해리의 과정을 설명하였다. 공진저항은 표면 거칠과 구조의 변화를 나타낸다.

감 사

본 연구는 한국과학재단지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. W.Kautek, M. Gauss, M. Sahre, P. Zaho and S. Mirwald, Surf. Interf. Anal., 25(1997) 548
2. H. Muramatsu and K.Kimura, Anal. Chem., 64(1992) 2502
3. K. Nisancioglu, K. Y. Davanger and O. Strandmyr, Electrochem. Sci. Tech., 128(1981) 1523.
4. G. D. Davis, B. A. Shaw, B. J. Rees, E. L. Principe, C. A. Pecile and A. S. Iyengar, Tech. Rep., Martin Marietta Lab. (1993) MML TR 93-04
5. H. Muramatsu, E. Tamiya and I. Karube, Anal. Chem., 60(1988) 2142.
6. H. Muramatsu, X. Ye and T. Ataka, J. Electroanal. Chem., 347(1993) 247.
7. G. S. Frankel, M. A. Russak, C. V. Jahnes, M. Mirzamaani and V. A. Brusic, J. Electrochem. Soc., 136(1989) 1243.