

## 전기화학적 임피던스 측정에 의한 알루미늄 산화층의 구조적 특성 파악

김 용 철

한국가스공사 연구개발원

### Characterization of Structural Properties of Conversion Oxide Film on Aluminum by Electrochemical Impedance Measurement

Yong-Cheol Kim

R & D Center, Korea Gas Corporation

Effects of anodizing conditions on various properties of electrochemical conversion oxide films on aluminum were investigated. Oxide films on AlMg1-surface were formed by anodizing either at 40 V for 30~700 seconds or at 109 V for 3~150 seconds in 1 M  $H_3PO_4$  electrolyte at room temperature. Thicknesses of the films, determined by a spectroscopic reflectance measurement, were in the range of 100 to 800 nm. In order to characterize the oxide film surface, electrochemical impedance spectroscopy(EIS) was utilized. Using the equivalent circuit considering two layers of barrier and porous layer, the characteristic parameters such as the barrier layer thickness( $d_b$ ) and the relative cross-sectional area( $A_p$ ) in pore of the films were calculated. It was found that the barrier layer thickness increased with increasing anodizing voltage and it's proportionality constant was determined to be  $1.14 \pm 0.12 \text{ nm/V}$  which is a comparable value with that observed by electron microscopy. The behavior of the maximum value of pore resistance( $R_p$ ) of porous layer, obtained by EIS result, can be attributed to the interaction between the thickness and the relative cross-sectional area of porous layer. Chemical dissolution of pore wall during anodizing is responsible for the increase in the relative cross-sectional area. It is suggested that the measured corrosion potential( $E_{corr}$ ) in the presence oxide film is influenced not only by the thickness of barrier layer but also by the pore resistance of porous layer.

*Keywords : oxide film, aluminum, reflectance, impedance, corrosion potential.*

### 1. 서 론

수 십년 전부터 부식 저항성 및 내, 외부 건축자재로써의 장식성 등 여러 특성으로 인해, 표면에 산화층(oxide film)을 인위적으로 형성시킨 알루미늄 합금이 넓은 응용범위에 이용되고 있다.<sup>1)</sup> 일반

적으로 이러한 산화층의 표면특성 연구를 위해서는 여러 분석방법(TEM, AES, XPS, SIMS 등)이 이용되어 왔다.<sup>2-4)</sup> 그러나 이러한 방법들은 고진공 기술 및 표면 여기(excitation)를 위한 높은 빛에너지 등이 필수적이다. 게다가 산화층의 구조 관찰을 위한 박막시편 절단의 고난도 ultramicrotomy

활용기술<sup>5)</sup> 또한 요구된다.

본 연구에서는 여러 산화조건에 따라 달리 형성되는 산화층의 구조적 특성 변화를 조사하기 위하여 시편을 손상시키지 않으면서 실험이 가능한 분광학적(spectroscopic)인 방법과 전기화학적(electrochemical)인 방법을 이용하였다. 산화층의 특성에 영향을 미칠 수 있는 산화조건으로는 알루미늄 모재의 성분, 산화전압, 산화시간, 산화 전해액(electrolyte)의 종류, 농도, 온도 및 교반속도 등 여러 가지가 가능하다. 본 실험에서는 대부분의 조건들은 고정하고, 산화전압과 산화시간을 달리하여 산화층을 형성하였다. UV/VIS 분광계(spectrometer)를 이용하여 측정된 산화층 표면에서의 반사능 스펙트럼(reflectance spectrum)으로부터 전체 산화층의 두께를 계산하였다. 산화층 계면에서 임피던스 특성을 측정한 후, 산화층의 구조적 모델을 설정하고 이 회로의 전기적 요소들을 계산하였다. 이 값들로부터 생성된 산화층의 구조적 특성 인자를 유도하고, 이들을 비교, 검토함으로써 산화조건과 구조 인자간의 의존성을 파악하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

상온의 1M(mol/l) 인산용액 내에서 AlMg1(독일 Alusingen 제공) 알루미늄 합금 표면에 산화층을 형성하였다. 모재 표면은 산화층 형성 전에 아세톤 용액 내에서 초음파 세척되었다. 산화층의 두께 조절을 위해, 40V의 전압 하에서는 30~700초 또는 109V의 전압으로 3~150초의 산화시간을 변화시켰다. 위의 산화조건에 의해 100~800nm 범위의 산화층 두께 형성을 목표로 하였다. 산화층 제조시 판상의 스테인리스강을 상대전극(counter electrode)으로 사용하였고, 균일한 산화층의 제조를 위해 1,000rpm의 속도로 전해액을 교반시켰다. 제조된 시편은 증류수로 수세한 후, 압축가스로 건조하였다.

UV/VIS 분광계 "Lambda 9"(Perkin Elmer Co.)을 이용하여 산화층 표면의 반사능 스펙트럼을 측정하였다. 산화층이 형성되지 않은 알루미늄 표면을 기준(standard)으로 하고, 800~300nm의 파장

(wavelength)에 따른 산화층 표면에서의 반사능 스펙트럼을 기록하였다. 이때 산화층 표면에 대한 빛의 입사각은 30°로 고정하였으며, 측정조건을 조절하기 위해 "UV-WinLab"(Perkin Elmer Co.) 프로그램이 사용되었다.

산화층 표면의 임피던스 측정을 위해서 3극 시스템을 구성하였는데, 스테인리스강 봉의 상대전극과 Hg/HgSO<sub>4</sub> 기준전극을 사용하고, 전해액에 작업전극(working electrode) 1cm<sup>2</sup>의 측정 표면적이 노출되게 하였다. 산화층 표면의 전기적 특성은 상온의 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에서 frequency response analyser(Solatron FRA 1255 HF)와 potentiostat(EG&G 273)를 사용하여 측정하였다. 산화층 세공 내로 전해액이 충분히 침투되게 하기 위해서 개방회로(open circuit) 상태에서 2,000초의 지체시간 후에 측정을 시작하였으며, 10mV의 진폭(amplitude)으로 5mHz~100kHz 주파수 범위에서 측정하였다. 시뮬레이션 프로그램 "Equivalent circuit (B.A.Boukamp)"을 이용하여 계면에서 측정된 임피던스의 전기적 요소를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분광학적 측정 결과

#### 3.1.1 산화층의 두께

UV/VIS 분광계를 이용하여 산화층 표면에서의 반사능 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 산화층이 형성되지 않은 모재의 파장에 따른 광학상수 데이터(data)와 Fresnel 식<sup>6-7)</sup>을 이용하여 모재/산화층/공기의 3상 구조 모델에 대한 반사능<sup>8-9)</sup> 스펙트럼을 시뮬레이션하였다. 측정 곡선과 잘 일치되는 곡선을 시뮬레이션하여, 산화층의 광학상수(index of refraction)와 두께(d<sub>1</sub>)를 결정할 수 있었다. 이러한 시뮬레이션의 한 예를 Fig. 1에 나타내었다.

두 곡선의 최고 또는 최소 반사능 사이의 파장 간격 및 반사능이 일치되게 시뮬레이션하였는데, 두 곡선이 거의 잘 일치하고 있음을 보여준다. 큰 파장 영역에서의 두 곡선 차이는 모재 표면의 거칠기에 따른 반사 빛의 일부 산란에 기인한 것으

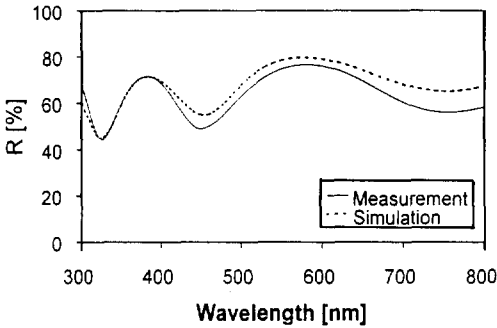


Fig. 1. Fitting example of reflectance spectrum for determining the total thickness of oxide layer ( $d_t$ ).

로 생각된다. 이러한 방법으로 계산한 결과, 제조된 산화층의 두께는 목표치인 100~800nm 범위 내에 놓여 있었다.

3.1.2 산화층의 성장속도

이상의 분광학적인 방법에 의해 결정된 알루미늄 합금 산화층의 두께와 산화시간의 관계로부터 산화층의 성장속도식을 구하고자 하였다. Fig. 2의 우측 상단에서 시간에 따라 형성된 산화층의 두께 변화를 볼 수 있는데, 두 변수의 관계에서 간단한 식은 유도되지 않았다.

시간에 따른 산화층 두께의 역수를 취하여 Fig. 2에 나타내었는데, 이 그림 상에서 두 변수의 상관관계식을 식 (1)과 같이 간단히 구하였다.

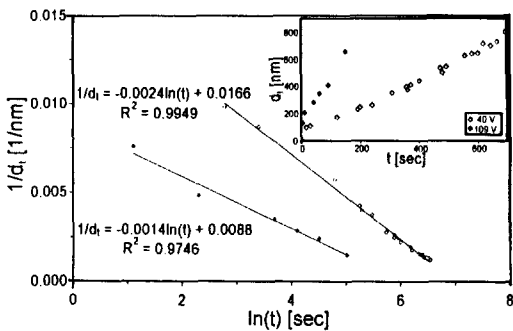


Fig. 2. Growth rate of conversion oxide layer formed on AlMg1 in phosphoric acid. Anodizing conditions; electrolyte -1M  $H_3PO_4$ , applied voltage -40V or 109V, room temperature.

$$\frac{1}{d_t} = -a \ln(t) + b \tag{1}$$

여기서  $t$ 는 산화시간,  $d_t$ 는 전체 산화층 두께이며,  $a$ 와  $b$ 는 산화조건에 따른 상수이다. 이러한 관계식을 이용하면, 일정 산화조건 하에서 알루미늄 합금 표면에 형성하고자 하는 산화층의 두께 조절이 가능하게 된다.

3.2 전기화학적 임피던스 측정 결과 및 분석

Fig. 3에 알루미늄 표면에 생성된 산화층의 모델과 이에 따른 전기적 등가회로<sup>10-11)</sup>를 함께 나타내었다.

Barrier 층과 다공층의 이중 구조를 전제로 하고, 각 층마다 저항(resistance)과 커패시턴스(capacitance)를 가진 전기적 등가회로를 구성하였다. 시뮬레이션 프로그램 "Equivalent circuit"을 이용하여 등가회로의 임피던스 성분을 각각 구분하여 계산하였다. 이 때의 측정 임피던스 스펙트럼과 시뮬레이션 스펙트럼의 한 예를 Fig. 4에 동시에 나타내었다.

두 스펙트럼이 잘 일치하고 있으며, 본 실험조건

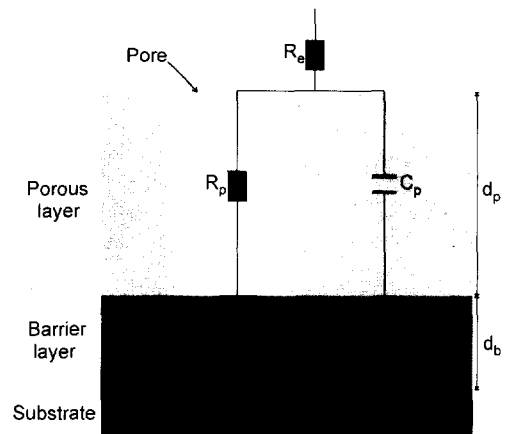


Fig. 3. Simplified equivalent circuit of the porous oxide layer on aluminum.  $R_e$ ; electrolyte resistance,  $R_p$ ; pore resistance,  $R_b$ ; resistance of barrier layer,  $C_p$ ; capacitance of porous layer,  $C_b$ ; capacitance of barrier layer,  $d_p$ ; thickness of porous layer,  $d_b$ ; thickness of barrier layer.

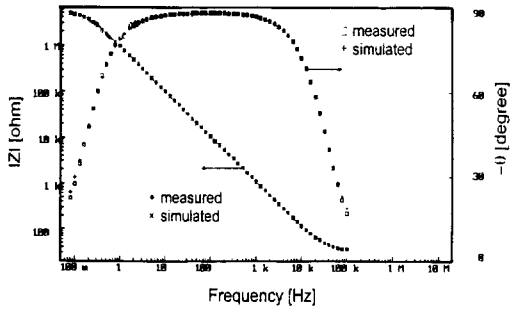


Fig. 4. Bode plot of impedance spectrum of oxide layer after 2,000 seconds in 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

내에서 형성된 산화층의 측정 스펙트럼으로부터 산화층 계면에서의 확산효과(예를 들면 Warburg 또는 Nernst impedance)는 관찰되지 않았다. 계산된 회로 요소의 값으로부터 산화층의 전기적 특성을 고찰하고, 산화층의 구조적 특성 인자를 유도하고자 한다.

### 3.2.1 Barrier 층의 두께

식 (2)<sup>12)</sup>를 이용하여 barrier 층의 커패시턴스( $C_b$ ) 값으로부터 그 두께( $d_b$ )를 계산할 수 있다.

$$C_b = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_b \cdot A}{d_b} \quad (2)$$

여기서  $\epsilon_0$ 와  $\epsilon_b$ 는 진공 및 barrier 층 내에서의 유전상수( $\epsilon_0=8.854\text{pF/m}$ ,  $\epsilon_b=8^{13}$ )이며, A는 측정 단면적을 나타낸다. 이와 같이 계산된 barrier 층 두께변화를 전체 산화층의 두께 증가에 따라 Fig. 5에 나타내었다,

산화전압이 다른 경우 barrier 층 두께가 명확하게 구분되어 나타남을 알 수 있으며, 동일 산화전압에 대해서는 barrier 층의 두께는 일정한 값을 보이고 있다. 즉, barrier 층의 두께는 산화층 형성 시 가해진 전압에 의존하여 변화되는 것을 알 수 있다. 이러한 경향으로부터 두 변수 사이의 상관성을 알아보고자, 두께값을 산화전압으로 나누어 비례상수를 계산하였다. 일정한 비례상수  $1.14 \pm 0.12\text{nm/V}$ 가 구해졌는데, 이는 문헌에 나타난 전자현미경 관찰을 통해 구한 값과 비교될 수 있었다 (Table 1).

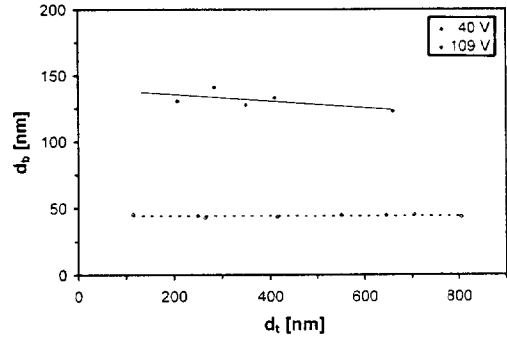


Fig. 5. Thickness of barrier layer ( $d_b$ ) of the oxide layer formed in 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  with 40V or 109V at room temperature.

Table 1. Proportionality constant with respect to the anodizing voltage of the thickness of barrier layer formed in phosphoric acid

Researcher	$c(\text{H}_3\text{PO}_4)$	$d_b/\text{Vol.}$ [nm/V]	Method of measurement
Keller <sup>2)</sup>	4%	1.14	TEM
Wood <sup>3)</sup>	4~25%	0.96~1.08	"
O'Sullivan <sup>14)</sup>	0.4M	1.04	"
Kim	1.0M	$1.14 \pm 0.12$	AC impedance

### 3.2.2 다공질 산화층의 구조적 특성

본 절에서는 산화조건이 다공질 산화층(porous layer) 내 세공(pore)의 형상에 미치는 영향을 분석해 보고자 한다. 우선 산화층 표면에서의 임피던스 측정 결과로부터 다공층의 특성을 나타내는 세공 내 저항(pore resistance,  $R_p$ )의 거동을 비교하였다. Fig. 3에 나타낸 산화층 표면의 등가회로로부터 계산되어진 세공 내의 저항을 전체 산화층 두께 변화에 따라 Fig. 6에 나타내었다.

초기에 다공질 산화층 내의 저항이 증가하는 경향은 전체 산화층의 두께 증가로 인해 전류 흐름이 지체되기 때문으로 생각된다. 즉, 다공층 내의 저항은 그 두께 변화에 의해 우선적으로 영향을 받게 된다. 그러나 산화층이 두꺼운 영역에서의 다공층 내의 저항은 오히려 감소하는 경향이 관찰되었다. 산화층 형성 시 사용된 전압이 증가함에 따라 그 영향은 더욱 크게 작용하는 것으로 나타나는데, 이러한 감소 경향은 세공의 또 다른 형상 인자에

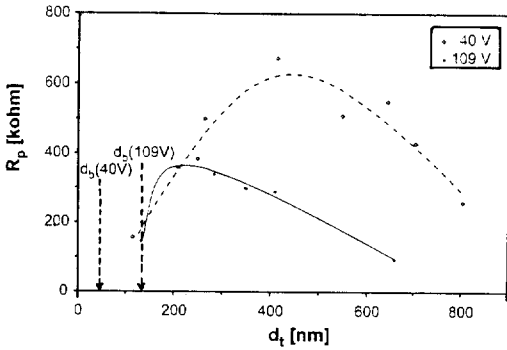


Fig. 6. Pore resistance ( $R_p$ ) of the oxide layer formed in 1M  $H_3PO_4$  with 40V or 109V at room temperature.

의한 것으로 생각된다. 이 영향을 알아보기 위하여 산화층의 세공 내 저항( $R_p$ )과 세공의 형상 인자(다공층 두께( $d_p$ )와 세공 단면적(cross-sectional area,  $A_p$ )) 사이의 관계식 (3)<sup>12)</sup>을 이용하였다.

$$R_p = \rho_p \cdot \frac{d_p}{A_p} = \frac{d_p}{\sigma_p \cdot A_p} \quad (3)$$

여기서  $\rho_p$ 와  $\sigma_p$ 는 세공 내의 비 저항율(specific resistivity)와 비 전도도(conductivity)를 나타낸다. 산화층의 임피던스 특성은 일정 용액(0.1M  $Na_2SO_4$  용액) 내에서 측정되었으므로 세공 내의 비 전도도값은 일정하다고 보면, 관계식 (3)에 의해 산화층의 세공 내 저항은 다공층 두께에 비례하고, 세공 단면적에 반비례하게 된다.

이미 구해진 전체 산화층과 barrier 층의 두께로부터 다공층의 두께가 간단히 계산될 수 있다 ( $d_t = d_b + d_p$ ). 이미 Fig. 5에서 설명한 바와 같이, barrier 층의 두께는 전압에 따라 일정한 값을 나타내므로, 전체 산화층과 다공층의 두께는 직선적으로 비례한다. 다른 인자인 산화조건에 따른 세공 단면적의 거동을 알아보고자 식 (3)을 이용하여 계산한 값을 Fig. 7에 나타내었다.

전체 산화층의 두께가 증가할수록, 다공층 세공의 단면적은 급격히 증가하는 경향을 띠는데, 이는 산화과정이 진행됨에 따라 산화과정 초기에 형성된 산화층의 세공 내벽이 산성의 전해액에 의해

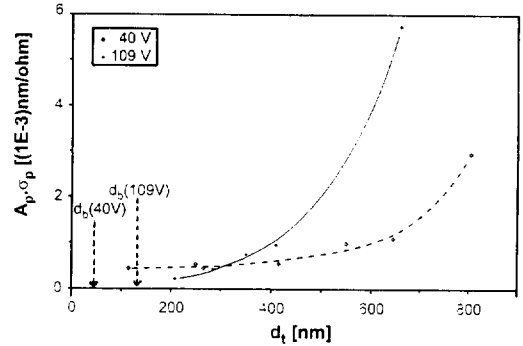


Fig. 7. Relative cross-sectional area of pore ( $A_p \cdot \sigma_p$ ) of the oxide layer formed in 1M  $H_3PO_4$  with 40V or 109V at room temperature.

화학적 해리(chemical dissolution<sup>15-16)</sup>)되어 확장된 때문으로 생각된다. 이 결과, 두꺼운 다공층의 저항은 두께 증가로 인한 영향보다는 화학적 해리에 의한 세공 단면적의 증가가 더욱 지배적으로 작용하게 될 것이다. Keller 등의 결과<sup>2)</sup>에 의하면 산화전압의 증가에 따라 세공 크기 또한 증가하는데, 이와 같이 크게 제조된 세공에서 화학적 해리에 의한 단면적의 증가 효과는 더욱 크게 나타날 것이다. 이것으로 Fig. 7에 나타난 산화전압에 따른 세공 단면적 증가의 거동을 설명할 수 있다.

이상의 결과를 종합하면, 다공층 두께의 증가와 화학적 해리에 의한 세공 단면적 증가의 상호작용에 의해서, 전체 산화층 두께에 따른 세공 내 저항은 최고값을 가지는 경향을 나타낸다. 이 최대값을 나타내는 곡선의 형태는 산화층 제작을 위한 산화조건에 따라 다른 경향을 나타내는데, 이는 산화조건들의 상호작용에 의해 각기 다른 산화층의 구조가 형성된 때문이다.

### 3.2.3 부식전위의 거동

대기 중에 노출된 알루미늄 합금 표면에는 대단히 얇은 자연 산화층(natural oxide)이 형성되는데, AlMg1 계면에서의 임피던스 측정으로부터 그 두께는 약 4nm로 계산되었으며, 0.1M  $Na_2SO_4$  용액 내에서 Hg/HgSO<sub>4</sub> 기준전극에 대해 약 -1,300mV의 부식전위가 측정되었다. 내식성을 증가할 목적으로 합금 표면에 형성시킨 산화층에 의해 알루미늄

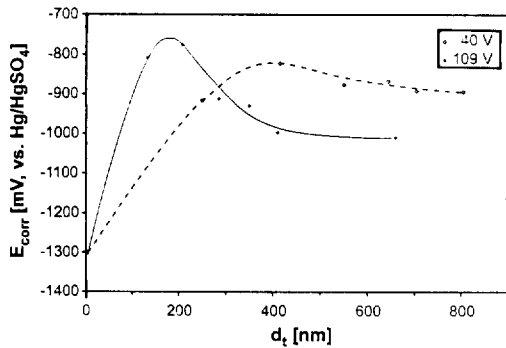


Fig. 8. Corrosion potential ( $E_{corr}$ ) of the oxide layer formed in 1M  $H_3PO_4$  with 40V or 109V at room temperature.

늄 합금 모재의 부식전위 값이 양의 방향으로 증가되었는데, 이것을 Fig. 8에 나타내었다.

부식전위가 산화층 두께에 따라 양방향으로 상당히 증가된 것을 알 수 있다. 이 역시 산화층 전체의 구조에 따른 거동으로 판단되는데, 그 영향인자를 산화층의 이중층 구조에 따라 구분하여 보았다. 즉, barrier 층의 두께 뿐만 아니라 다공층의 구조 인자(두께와 세공 단면적)에 따른 세공 내 저항이 부식전위를 결정하는 요인으로 설명될 수 있다. 산화층의 두께가 변화되더라도 동일한 산화 전압에 대해서는 barrier 층의 두께가 일정하므로, 다공층의 형상에 의해 부식전위의 일반적인 경향이 우선적으로 결정될 것이다. 높은 전압으로 형성된 산화층에 의해 부식전위가 초기에 급격히 증가하는 것은 높은 전압으로 형성된 두꺼워진 barrier 층의 효과 때문으로 생각된다. 이러한 부식전위의 거동에 대한 모델을 Fig. 9에 도식적으로 나타내었다.

다공질 산화층의 구조 인자인 두께( $d_p$ )와 세공 단면적( $A_p$ )의 상호작용에 의해 전체 산화층 두께( $d_t$ ) 변화에 따른 다공층 저항( $R_p$ )의 경향을 알 수 있다. 그리고 이 다공층 내의 저항이 우선적으로 부식전위( $E_{corr}$ )의 경향을 결정하고, 더불어 barrier 층의 두께에 따라서 부식전위가 양방향으로 이동되는 거동을 보인다. 이상과 같은 모델을 근거로 하여 산화조건들을 적절히 조합, 조절하면, 임의의 원하는 부식전위 특성을 가진 산화층 제조가 가능할 것이다.

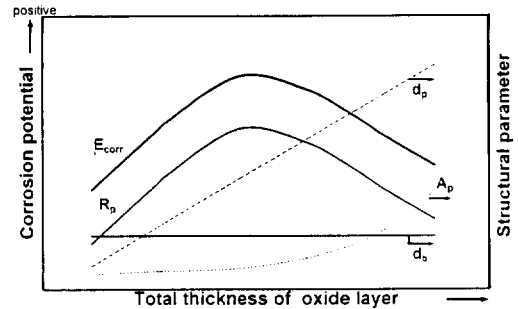


Fig. 9. Schematic correlation between corrosion potential ( $E_{corr}$ ), pore resistance ( $R_p$ ), thickness of barrier layer ( $d_b$ ) and total thickness of oxide layer ( $d_t$ ).

#### 4. 결 론

인산용액 내에서 산화 전압과 시간을 달리하여 AlMg1 알루미늄 합금 표면에 부식저항성을 증가시킬 목적으로 산화층을 형성하였다. 이러한 산화층의 특성 파악을 위해 분광학적인 방법과 전기화학적인 방법을 이용하였는데, 측정 결과분석을 위해서 산화층은 barrier 층과 다공층의 이중층 구조를 가진 모델을 전제로 하였다.

UV/VIS 분광계를 이용하여 측정된 반사능 스펙트럼으로부터 산화층의 두께를 계산하였는데, 본 산화조건으로는 100~800nm 범위의 두께 제작이 가능하였고, 이 결과를 이용하여 산화층의 성장 속도식을 구할 수 있었다. 산화층 표면의 임피던스 측정으로부터 barrier 층의 두께와 다공층의 구조 인자(두께 및 세공 단면적)의 크기가 계산되었다. 이 방법에 의하면 barrier 층의 두께는 산화층 형성 전압에 대해 비례관계를 나타내었으며, 본 산화조건 범위에서의 비례상수는  $1.14 \pm 0.12 \text{ nm/V}$ 로 계산되었다. 이 값은 문헌상에 나타난 전자현미경 관찰에 의해 구해진 값들과 비교될 수 있었다.

다공층의 저항은 전체 산화층 두께가 증가함에 따라 증가하다 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 두께와 세공 단면적 등 다공층의 구조 인자의 상호 증가에 의해 결정되었다. 세공 단면적의 증가는 산화 중 세공 내벽 면을 따라 발생하는 화학적해리에 의해 설명될 수 있다. 이러한 다공층 내의 저

항이 모재의 부식전위 거동에 우선적인 영향을 미치고, barrier 층의 두께 또한 부식전위를 양방향으로 이동시킨다.

## 후 기

본 연구는 IAF(Institut für Angewandte Forschung, FH Reutlingen, Germany)로부터 지원을 받아 수행되었고, 이에 감사드린다.

## References

1. W. Paatsch, *Metaloberfläche*, **45**, 8 (1991).
2. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
3. G. C. Wood, J. P. O'Sullivan and B. Vaszko, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 618 (1968).
4. G. E. Thompson, R. C. Furneaux, J. S. Goode and G. C. Wood, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **56**, 159 (1978).
5. R. C. Furneaux, G. E. Thompson and G. C. Wood, *Corrosion Sci.*, **18**, 853 (1978).
6. G. Kortüm, *Reflexionsspektroskopie*, p.8, Springer Verlag, Berlin (1969).
7. S. Bergmann, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Optik*, 8th Ed., Vol. 3, p.496, Walter de Gruyter, Berlin (1987).
8. J. K. Dohrmann und U. Sander, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 605 (1986).
9. D. Oelkrug, S. Reich, M. Specht und H. Stauch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, 1306 (1988).
10. F. Mansfeld, M. W. Kendig and S. Tsai, *Corrosion*, **38**, 478 (1982).
11. Y. -C. Kim, Ph. D. Thesis, University of Tübingen (1998).
12. D. Ende, Ph. D. Thesis, University of Tübingen (1993).
13. J. Bessone, C. Mayer, K. J. ttner and W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, **28**, 171 (1983).
14. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. Roy. Soc.*, **317**, 511 (1970).
15. M. Nagayama, K. Tamura and H. Takahashi, *Corrosion Sci.*, **12**, 133 (1972).
16. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1347 (1969).