

다결정 아연 결정립의 전기화학적 성질에 미치는 결정방위의 영향

박 찬 진 · 권 혁 상 · *M. M. Lohrengel,
*T. Hamelmann, and *M. Pilaski

한국과학기술원 재료공학과

*Institute for Physical Chemistry and Electrochemistry, Heinrich-Heine-University
Duesseldorf, Duesseldorf 40225, Germany

Effects of Crystallographic Orientation on the Electrochemical Properties of Single Grains in Polycrystalline Zinc

Chan-Jin Park, Hyuk-Sang Kwon, M. M. Lohrengel,
T. Hamelmann, and M. Pilaski

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Taejeon 305-701, Korea

*Institute for Physical Chemistry and Electrochemistry, Heinrich-Heine-University
Duesseldorf, Duesseldorf 40225, Germany

Effects of crystallographic orientation on the electrochemical behaviors of single grains in polycrystalline zinc were investigated using a capillary based droplet cell. Potentiodynamic sweeps and capacity measurements were carried out in pH 9 borate buffer solution. The cyclic voltammograms and the capacity measurements on single grain with different crystallographic orientation in polycrystalline Zn showed a strong dependence of oxide growth on crystallographic grain orientation. The total charge consumed for oxide formation and the inverse capacitance increased with an increase in surface packing density of grain, suggesting that the oxide formation was greater on grains with higher surface packing density.

Keywords : Zinc, Droplet cell, Crystallographic orientation, Cyclic voltammogram, Capacitance, Oxide growth

1. 서 론

금속표면의 부동태 피막을 분석하는 연구에는 전통적으로 전기화학적 기법들이 사용되어 왔다. 그러나 최근까지 사용되고 있는 전기화학적 표준 시험 방법들의 경우, 장비의 분해능 (resolution)이 낮아 큰

시편에 있어 평균화된 전기화학적 성질을 분석하는 것만이 가능하다. 따라서 여러 개의 결정립 (grain)으로 이루어진 다결정 재료 (polycrystalline material)에 있어 서로 다른 결정방위를 갖는 결정립 개개의 전기화학적 성질을 분석하는 연구는 거의 시도되지 못했다. 응고중에 특수하게 결정방위가 제



Fig. 1. Typical experimental setup of the micro-droplet cell.

어되는 단결정 재료를 제외한 대부분의 금속들은 서로 다른 결정방위를 갖는 여러개의 결정립으로 구성되어 있다. 따라서, 이들 금속의 거시적인 전기 화학적 거동은 각각의 결정립의 분율에 비례해서, 결정립 개개의 전기화학적 성질이 모두 반영된 결과이다. 때로 주위의 결정립들과 판이하게 다른 특성을 보이는 몇몇 결정립들에 의해 전체 시료의 전기 화학적 성질이 결정되기도 한다.

결정립과 같은 극부적인 영역의 전기화학적 성질을 조사하기 위해 특별히 고안된 장치가 Figure 1의 capillary based droplet cell [1]이다. 그림에서 capillary 끝이 시편과 닿는 부분이 작동전극(working electrode)으로 정의되며, 기준전극(reference electrode)과 대전극(counter electrode)은 20~600 μm 의 내경을 갖는 capillary와 결합된 구조를 가지고 있다. 수십 μm 정도의 작은 작동전극의 표면적은 단결정립 (single grain) 내의 좁은 영역의 전기화학적 신호를 측정하는 것을 가능하게 한다. 또한, droplet cell은 STM(scanning tunneling microscopy)과 같은 여타 탐침기법(probe technique)들에 비해 분해능은 다소 떨어지지만, 임피던스(impedance) 측정을 비롯한 정전위(potentiostatic), 동전위(potentiodynamic) 시험 및 정전류(galvanostatic), 동전

류 (galvanodynamic) 시험 등 기존의 장비들로 할 수 있는 대부분의 전기화학적 시험들을 가능하게끔 해준다. 이 실험기법은 앞서 Al, Ta, Nb, Hf 등과 같은 다결정 재료에 응용된 바 있으며 이들 재료에 있어 결정립의 전기화학적 성질이 결정방위와 밀접한 관련이 있음을 밝힌 바 있다[2].

Zn의 경우, 결정방위가 Zn의 부식저항성에 미치는 영향에 대해 과거 몇몇 연구자들의 연구 [3,4]가 있었다. 그러나, 이들 연구에서는 실험재료로 (0001), (1010), (1120)면과 같이 잘 제어된 결정방위를 갖는 단결정 재료나 전해 아연도금재 등이 사용되었다. 따라서, 이러한 면(plane)들 외에 다양한 결정방위를 갖는 표면에 대한 측정에 제약을 받아왔다. 또한, 기존의 연구에 있어서는 시험 후 비록 면적보정이 이루어지긴 했지만, 실제 결정립의 크기에 비해 시험면적이 상대적으로 큰 것이 단점이었다. 무엇보다도, 기존의 연구에서는 Zn의 부동태 과정(passivity)에 미치는 결정방위의 영향은 소홀히 다루어졌다.

본 연구에서는 droplet cell을 이용하여 다결정 Zn 결정립의 전기화학적 거동, 특히 부동태 과정에 미치는 결정방위의 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

시편은 다결정 Zn(99.9999 %) 막대(rod)로부터 직경 10 mm의 디스크 형태로 가공되었으며, 재료 내의 결함을 줄이고 측정에 알맞게끔 결정립을 키우기 위해 시편을 280 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 소둔처리(annealing) 하였다. 가공된 시편의 표면은 다이아몬드 페이스트 1 μm 급까지 연마하였으며, 10 % HClO_4 + 90 % CH_3COOH 용액에서 최종적으로 전해연마(electropolishing) 하였다.

Zn 시편에 대해 Figure 1의 droplet cell을 이용하여 pH 9, borate buffer 용액에서 동전위 분극시험과 동시에 커패시턴스(capacitance)를 측정하였다. 측정시에는 내경 약 40 μm (area: $4.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$)의 capillary가 사용되었다. 한 번의 측정이 끝나고 다음 위치로 capillary를 이동하기 전 cell내부의 오염을 막기 위해 capillary를 충분히 세척한 후 사용하였다.

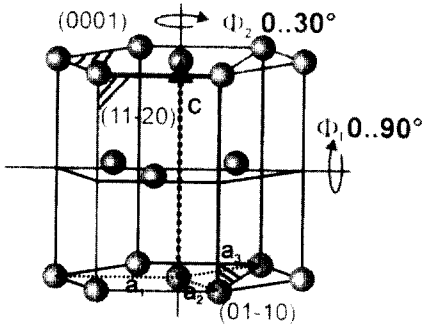


Fig. 2. Typical hexagonal close packed structure and rotation axis ϕ_1 and ϕ_2 for the determination of crystallographic grain orientation.

전기화학적 시험이 끝난 후 측정이 끝난 결정립은 EBSD(electron back scattering diffraction)를 이용하여 결정방위를 분석하였다. 결정방위 분석을 위해서 조밀육방구조(hcp)의 방위를 결정하는 두 개의 중요한 방위각 ϕ_1 , ϕ_2 를 Figure 2와 같이 정의하였다. hcp구조는 6부분 회전(sixfold symmetry) 축과 수직 거울면(perpendicular mirror plane)을 가진 D6h대칭을 갖기 때문에 ϕ_1 는 0~90°, ϕ_2 는 0~30°의 범위를 갖는다. 예를 들어, 최조밀면인 (0001)면의 경우 $\phi_1=0^\circ$, $\phi_2=0\sim30^\circ$ 의 값을 가지며, (01-10)면의 경우 $\phi_1=90^\circ$, $\phi_2=30^\circ$, (11-20)면의 경우 $\phi_1=90^\circ$, $\phi_2=0^\circ$ 의 값을 갖는다. (01-10)면과 (11-20)면은 (0001) 기저면의 표면충진밀도(surface packing density)를 1로 보았을 때, 각각 0.54, 0.47의 상대 표면충진밀도를 갖는다. 일반적으로 ϕ_1 이 0에 가까울수록 (0001) 기저면에 가까운 표면충진밀도를 보이게 된다.

3. 실험 결과

Figure 3은 10 % HClO₄ + 90 % CH₃COOH 용액에서 전해연마(electropolishing)한 Zn의 표면조직을 보여준다. 그림에서 작은 원은 전기화학시험이 수행된 지점을 가리킨다. Figure 3에서 각 결정립은 균형색에서 흰색에 걸쳐 다양한 색을 나타내었다. 결정립의 색상 차이는 전해연마중에 표면에 형성된 피막의 상이한 전자적 특성에 기인한 것으로 보여진다. 또한 이들 피막의 특성은 기관 결정립의 결정방위와 연관된 것으로 사료된다.



Fig. 3. Microstructure of pure Zn, which was electropolished in 10 % HClO₄ + 90 % CH₃COOH solution. The small circles indicate the points where the electrochemical tests were performed.

Figure 3에 표기된 결정립에 대해 pH 9, borate buffer 용액에서 분극시험과 동시에 커패시턴스를 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었으며, 해당 결정립의 결정방위를 나타내었다. 순환분극곡선(cyclic voltammogram)과 커패시턴스 곡선(capacitance curve)의 개형은 결정방위와 밀접하게 관련된 것으로 나타났다. 각각 $\phi_1=23^\circ$, $\phi_2=28^\circ$ 그리고 $\phi_1=58^\circ$, $\phi_2=9^\circ$ 값을 갖는 결정립 (a)와 결정립 (b)의 경우 다른 결정립에 비해 상대적으로 큰 활성화 전류 피크(activation current peak) 값을 보였으며, 안정전류(plateau current)에 보다 늦게 이르는 것으로 나타났다. 특히, 가장 높은 충전밀도를 갖는 결정립 (a)의 경우, 다른 결정립에 비해 커패시턴스 값이 현저히 낮은 것으로 나타났다.

Figure 4로부터 안정전류밀도(I_{plat} : plateau current density), 충전하량(Q_{tot} : total charge) 등의 전기화학적 특성값들이 결정되었으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다. $\phi_1=69^\circ$, $\phi_2=29^\circ$ 를 갖는 결정립

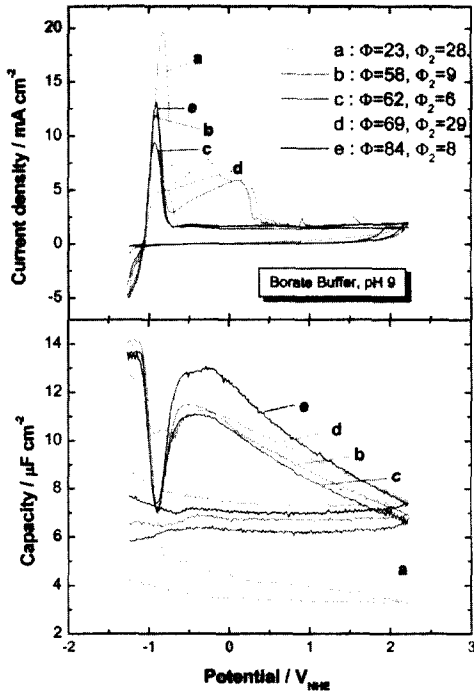


Fig. 4. Potential-current curves and corresponding capacitances of different grains of Zn in pH 9, borate buffer solution, $dU/dt=100 \text{ mV} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Table 1. Summary of electrochemical parameters determined from the cyclic voltammograms and capacity measurements on different grains of polycrystalline Zn.

Grain	ϕ_1	ϕ_2	I_{plat} [mA/cm ²]	I_{peak} [mA/cm ²]	Q_{tot} [mC/cm ²]	Q_{peak} [mC/cm ²]	C_{max} [mF/cm ²]	C_{min} [mF/cm ²]
a	23	28	1.82	19.6	140	45.0	5.0	3.33
b	58	9	1.90	11.9	106	23.0	11.5	6.93
c	62	6	1.51	9.4	61	17.4	11.1	6.54
d	69	29	1.95	5.0	66	16.5	11.2	7.50
e	84	8	1.90	13.0	73	22.5	13.0	7.46

* I_{plat} : plateau current; I_{peak} : active dissolution peak current; Q_{tot} : total charge, Q_{peak} : dissolution peak charge; C_{max} : maximum capacity; C_{min} : minimum capacity

(d)의 I_{plat} 가 가장 큰 것으로 나타났으며, I_{plat} 은 ϕ_1 보다는 ϕ_2 와 연관이 있는 것으로 보인다. (Table 1, Figure 5) I_{plat} 이 크다는 것은 산화피막내에 걸리는 전장(E_{ox} : electric field)의 크기가 작고 이온의 이동도 (ionic mobility)는 크다는 것을 의미한다. 그러나 결정립 (c)를 제외하고는 결정방위와

I_{plat} 의 관계를 말하기엔 각 결정립의 I_{plat} 의 차이가 너무 작은 것으로 보인다. 양극분극중에 측정된 총 전하량(Q_{tot})과 최저 커패시턴스의 역수(C_{min}^{-1} , inverse minimum capacitance) 값은 결정방위, 특히 ϕ_1 과 보다 뚜렷한 상관관계를 보이는 것으로 나타났다. Q_{tot} 는 ϕ_1 이 증가함에 따라 감소하였으며, 피막의 두께와 비례하는 C_{min}^{-1} 값도 유사한 경향을 보였다. 이는 또한 Q_{tot} 와 C_{min}^{-1} 이 서로 밀접하게 관련되어 있다는 사실을 보여주는 결과이다. 유전상수 (다결정 Zn의 경우, $\epsilon = 8.5$ [5,6])가 결정립 특성에 무관하다고 가정하고 표면에서의 석출반응이 없는 활성화 용해의 가능성을 배제할 때, 모든 전하량 (피크 + 부동태)은 피막의 형성에 소모되었다고 볼 수 있다. Popova, Bagotskii, Kabanov [7]등은 부동태에 필요한 총전하량 $Q_p = Q_1 + Q_2$ 를 제한하였으며, 이때 Q_1 은 Zn의 용해와 전극-용액 계면에서의 확산관련 농도 전하량 (diffusion-related concentration charges)과 관련된 값이고, Q_2 는 부동태 과정, 일종의 피막형성에 필요한 전하량이다. 대부분의 용매에서 부동태 과정에 직접적으로 관련된 전하량은 한 원자층의 산소 혹은 아연산화막 (zinc oxide) 생성에 필요한 전하량과 일치한다고 보고하였다[7]. Q_{tot} 와 C_{min}^{-1} 의 측정결과로부터 결정립의 ϕ_1 값이 작을수록 산화막 형성이 더 활발한 것으로 사료된다. 반면에, 양극용해 피크 (I_{peak} , anodic dissolution peak)나 소모된 전하량 (Q_{peak})은 Q_{tot} 이나 C_{min}^{-1} 에 비해 결정방위와 연관성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 전해연마후의 초기표면상태 (표면 거칠기, 초기피막형성)등이 다르기 때문인 것으로 사료된다. 문헌 [8]에서는 전해연마 초기에 Zn표면에 회색 빛깔의 피막층이 형성되고, 이 피막층은 부동태 피막과 같은 특성을 갖는 것으로 보고되었다. 또한, 금속표면과 접촉하고 있는 이 고체피막은 Zn-피막 계면에서 공공 (vacancy)을 형성시킴으로써 부식을 억제한다고 알려져 있다[8]. 본 연구에서도 전해연마중에 회색피막이 형성되는 것이 확인되었다. 따라서, 전해연마후에 수 십분 동안 초음파세척을 통해 침전물들을 충분히 제거했음에도 불구하고 전해연마시 형성된 피막은 결정립의 활성화 용해 (active dissolution)과정에 영향을 미치는 것으로 보여진다. 이러한 피막은 활성화용해 이후

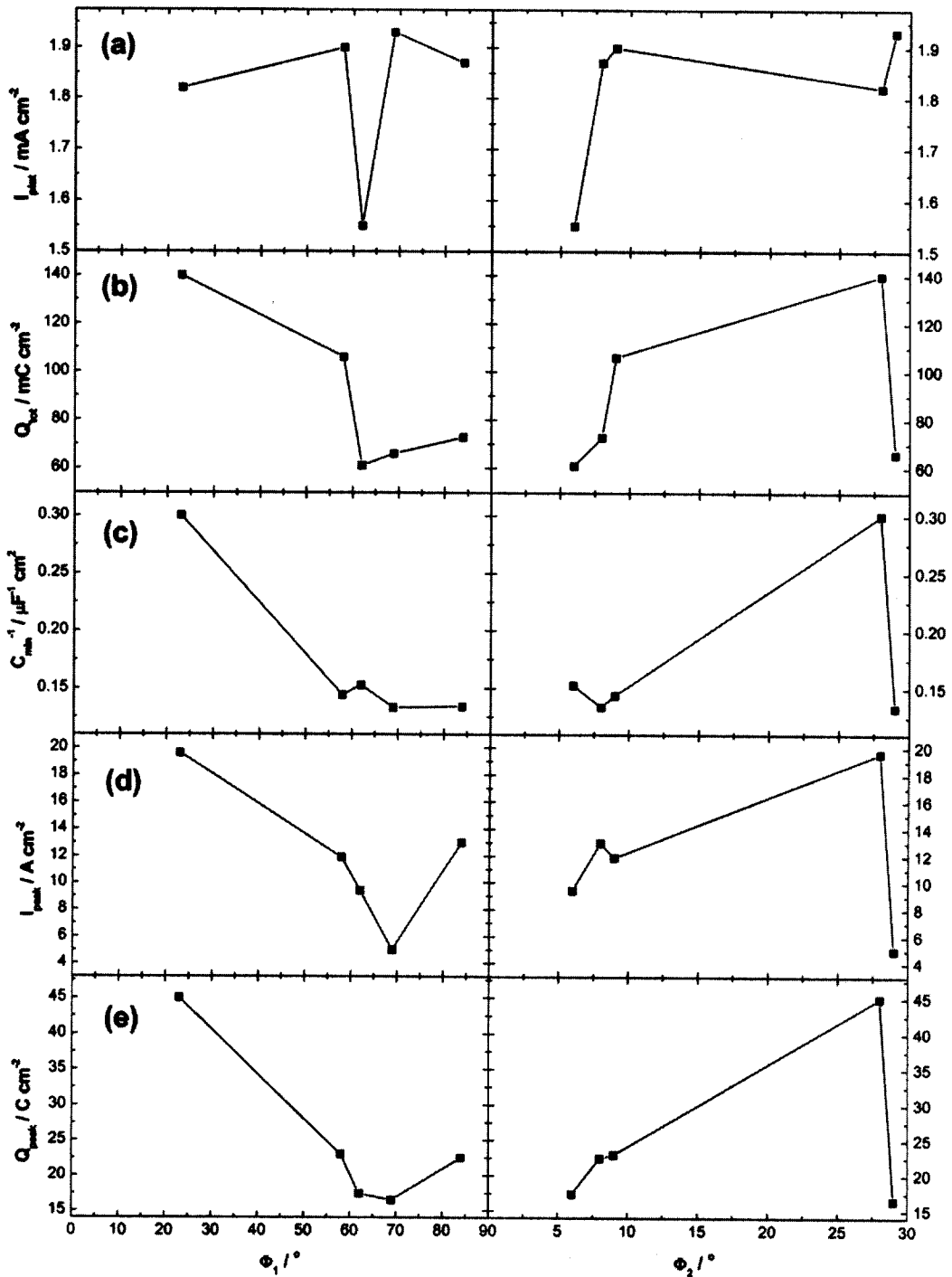


Fig. 5. The plateau current (a), the total charge (b), the inverse minimum capacitance (c), the peak current (d), and the peak charge (e) on different grains of polycrystalline Zn as a function of ϕ_1 and ϕ_2 .

계속된 부동태과정에도 영향을 미칠 수 있으나, 오래지 않아 산화피막이 성장해감에 따라 양극분극중에 형성된 피막이 전체 시료의 전기화학적 성질을 결정짓는 것으로 사료된다.

4. 토 의

결정립의 순환분극곡선과 커패시턴스는 결정방위에 민감한 것으로 나타났다. 결론적으로, 표면충진밀도가 높은 결정립의 산화피막 형성이 표면충진밀도가 낮은 결정립에 비해 활발한 것으로 확인되었다. 산화피막성장이 결정립의 결정방위에 의존한다는 것은 Zn표면에서 결정질(crystalline) 산화피막이 형성되었음을 의미한다. 구체적으로는 피막성장이 금속/피막 계면에서 이루어져 모재의 결정구조에 영향을 받는다는 것을 보여준다. 과거의 연구[9]에서도 Zn 산화피막이 3000 Å 정도의 크기를 갖는 육방셀 구조를 갖는다는 결과가 이를 뒷받침해 준다. 그러나, Zn의 산화기구에 대해서는 아직까지도 명확히 밝혀진 바가 없으며, 이에 대한 추후 연구가 필요하다고 사료된다.

5. 결 론

Droplet cell을 이용하여 Zn 결정립의 순환분극거동 및 커패시턴스를 조사한 결과, 산화피막의 성장은 결정립의 방위와 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. 산화피막 형성에 소모된 총 전하량 (Q_{tot})과 커패시턴스의 역수 (C_{min}^{-1})는 결정립의 표면충진밀도가 감소함에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 결정립의 표면충진밀도가 클수록 산화피막

형성이 더 활발함을 의미한다.

References

1. M. M. Lohrengel, A. Moehring, and M. Pilaski, *J. Anal. Chem.*, **367**, 334 (2000).
2. A. Moehring, M. M. Lohrengel in "PASSIVITY OF METALS AND SEMICONDUCTORS" Proceedings of the 8th International Symposium, edited by A. B. Ives, J. L. Luo, and J. Rodda, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, PV 99-42, 114 (2000).
3. R. F. Ashton and M. T. Hepworth, *Corrosion*, **24**, 50 (1968).
4. H. Park and J. A. Szpunar, *Corrosion Science*, **40**, 525 (1998).
5. J. R. Vilche, K. Juttner, W. J. Lorenz, W. Kautek, W. Paatsch, M. H. Dean and U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3773 (1989).
6. N. Sato and K. Kudo, *Electrochim. Acta*, **16**, 447 (1971).
7. T. I. Popova, V. S. Bagotski and B. N. Kabanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132**, 639 (1960).
8. Allen J. Bard, "Encyclopedia of electrochemistry of the elements", Vol. 5, MARCEL DEKKER, INC., pp 48 (1976).
9. H. Fry and M. Whitaker, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 606 (1959).