

수화과정에서 전처리가 알루미늄 합금의 용출에 미치는 효과

이 병 구 · 이 호 연 · 탁 용 석[†]

인하대학교 화학공학과

(2013년 10월 8일 접수, 2013년 10월 23일 수정, 2013년 10월 25일 채택)

Effect of Pretreatment on the Dissolution of Aluminum Alloy during Hydration Process

Byoung-gu Lee, Hoyeon. Lee, and Yongsug Tak[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, 402-571, South Korea

(Received October 08, 2013; Revised October 23, 2013; Accepted October 25, 2013)

Aluminum alloy(3003) can be dissolved during hydration process with hot tap water. In order to increase the stability of aluminum alloy, it was pretreated with anodization and phosphoric acid before hydration process. The effect of pretreatment on the surface property changes was analyzed with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) and their results supported that the increase of hydroxyl group (-OH) on the surface formed during anodization and phosphorous acid treatment prevented the dissolution of aluminum alloy during hydration process at high temperature.

Keywords : aluminum alloy 3003, hydration, anodization, phosphoric acid, XPS, ICP-OES

1. 서 론

알루미늄은 대기중의 산소와 반응하여 표면에 균일하고 얇은 보호 산화막을 형성하며, 이는 주변 환경과 알루미늄의 직접적인 접촉을 방지함으로써 높은 부식 저항성을 나타내게 된다¹⁻⁵. 알루미늄 표면에 존재하는 보호 산화막은 '장벽층 산화막'이라 불리우며, 전기화학적으로 최대 수까지 형성시킬 수 있다^{6,7}. 장벽층 산화막은 전해 커패시터 제조, 액정 디스플레이 속 박막 트랜지스터(TFT), 집적회로(IC)와 같은 산업분야에 이용되고 있다⁸⁻¹⁰.

알루미늄 3003합금은 기존의 알루미늄에 비해 망간(Mn)이 추가되어 물성이 향상된 알루미늄으로, 고강도, 높은 효율의 열전달 특성을 지니고 있으며 자동차와 에어컨의 열교환기에 주로 이용되고 있다.^{11,12} 그러나 열교환 과정에서 알루미늄 금속이 장시간 동안 고온의 물에 접촉하게 되면 수화에 의하여 알루미늄 산화물이 형성되고, 그 결과 열전도도 감소와 함께 궁극적으로 알루미늄 이온이 물에 용출되는 현상이 일어나게 된다.¹³⁻¹⁵ 따라서 고온의 물속에서 알

루미늄 금속의 용출을 감소시키기 위하여 알루미늄 표면에 화학적 전처리 또는 양극산화막을 형성시킴으로써 수화물 억제하는 방법이 알려져 있다¹⁶. 화학적 전처리 중 한가지 방법인 인산 처리는 알루미늄과 반응하여 표면에 얇은 인산막을 형성하여 물에 의한 수화 반응을 방지하는 효과가 있다.¹⁶⁻¹⁸ 그러나 열교환기와 같은 고온의 물과 알루미늄 금속이 장시간 접촉시에 인산막이 불안정하게 되며, 그 결과 수화가 진행되는 것으로 알려져 있다¹⁶.

본 연구에서는 알루미늄 금속표면에 양극산화를 이용한 산화막 형성과 인산 전처리를 통하여 고온의 물에 노출되었을 때 일어나는 알루미늄 표면 성질의 변화와 용출특성 분석을 하였으며, 전처리가 알루미늄 금속의 안정성에 미치는 효과를 조사하였다.

2. 실험

시편으로는 120 두께의 알루미늄 합금 (Al3003, Dong-il)를 사용하고, 아세톤과 물을 이용하여 세척후 실험을 진행하였다.

[†] Corresponding author: ystak@inha.ac.kr

알루미늄 합금의 전처리

알루미늄 합금의 양극산화는 3M의 H₃BO₃ (99.999%, SIGMA ALDRICH) 의 온도에서 진행하였고, 전원 공급장치 (Agilent, HP 6035A)를 이용하여 2mA/cm²의 조건에서 진행하였다. 또한, 장벽층 산화막의 안정성을 증가시키기 위해 목표 전압에 도달한 후 30분간 유지시켰다. 인산처리는 양극산화된 시료 또는 순수 알루미늄 시료의 표면에 55℃ 1M 인산 (85.0wt%, SIGMA ALDRICH)을 이용하여 6분 동안 반응 후, 표면에 남아있는 인산을 완전히 제거하기 위해 증류수를 이용하여 충분히 세척하였다.

알루미늄 합금의 수화반응

알루미늄 합금으로 된 열교환기를 사용시 용출되는 알루미늄 이온의 양을 확인하기 위해 802℃의 온도에서 2시간 동안 수화 반응을 진행하였다. 인산 또는 양극산화를 이용하여 전처리한 시편의 전기전도도 변화는 4-probe method (LORESTA -GP/MCP-T610)를 사용하여 측정하였다. 그리고 알루미늄 합금의 표면 형상은 Scanning Electron Microscope (Hitachi, S-4300)를 이용하여 관찰하였으며, 알루미늄 이온의 용출량은 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (Perkin Elmer, Optima 5300DV)로 분석하였다. 그리고 알루미늄 표면 조성의 변화는 X-ray Photoelectron Spectroscopy (Thermo Electron U.K, XPS K-Alpha)를 이용하였으며, C 1s peak (284.5eV)를 이용하여 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 처리된 알루미늄 합금의 수화 시 형상 변화

알루미늄 합금이 고온의 물에 노출되면 Fig. 1와 같이 표면에 눈꽃 모양의 알루미늄 산화막 또는 수산화막이 형성되게 된다. 고온의 물과 알루미늄이 알루미늄 수산화물을 형성하는 반응을 제어하기 위해 양극산화를 통해 생성되는 장벽층 산화막을 이용하여 외부 환경에 의한 부식 저항성을 높이는

방법과 양극산화 처리를 한 시편에 추가적으로 인산 처리를 하는 방법을 이용하여 실험을 진행하였다. Fig. 2은 양극산화를 한 시료(a,b)와 양극산화에 인산처리가 추가된 시료(c)를 고온의 물에 노출시 알루미늄의 표면 형상 변화를 보여준다. 양극산화 만 처리한 경우 장벽층 산화막의 표면(Fig. 2-(a))이 2시간 동안 수화시킨 후에는 Fig. 2-(b)와 같이 표면에 수산화물이 형성됨을 확인할 수 있었다. 그러나 양극산화와 인산 처리를 연속적으로 처리(Anodization-Phosphorus acid(A.P.) 처리)한 경우 Fig. 2-(c)와 같이 수화에 의한 새로운 물질의 형성은 관찰되지 않았다. 따라서 양극산화의 단독적인 처리만으로는 고온의 물에서 장시간 동안 수화를 방지하는데 효과가 없지만, A.P. 처리를 한 경우 수화에 의한 형상 변화가 억제되어 비교적 매끈한 표면을 관찰할 수 있다.

3.2 양극산화에 의한 알루미늄 합금의 전기전도도

알루미늄 금속의 표면에 존재하는 산화막 또는 수산화막은 알루미늄으로 제작하는 열교환기의 열전달 특성을 감소 시키게 된다. 금속의 열전도 특성은 전자의 움직임에 의한 것으로 전기 전도도 측정을 통하여 열전도 특성을 조사할 수 있다.

Fig. 3는 양극산화 전압을 100V에서 500V까지 변화했을 때, 인산 처리와 수화된 알루미늄 합금의 전기 전도도를 측정한 결과이다. 4-probe method를 이용하여 측정한 100V와 300V에서 양극산화한 시료의 전기 전도도는 2.7510⁵ S/cm,

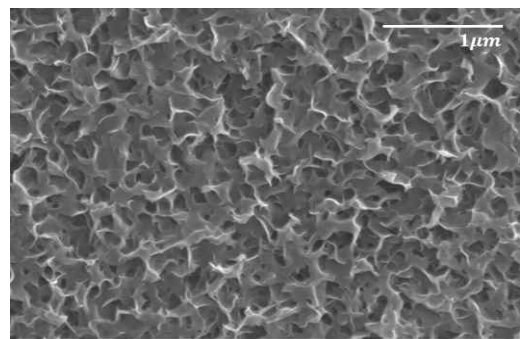


Fig. 1. SEM image of aluminum alloy surface exposed to hot water at 80℃ for 2hrs.

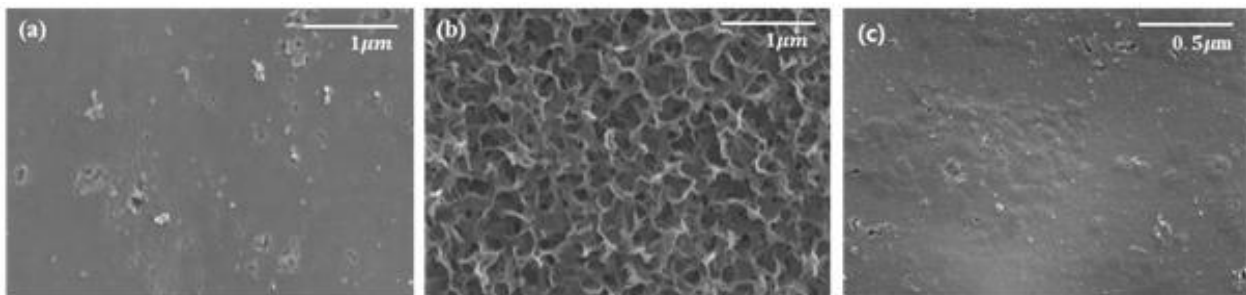


Fig. 2. SEM image of aluminum alloy surface. (a) anodized upto 300V, (b) hydrated after anodization at 80℃ for 2hrs, (c) hydrated after anodization followed by phosphorus acid treatment.

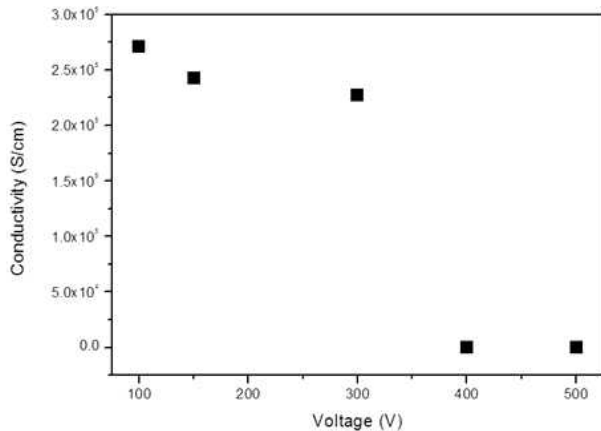


Fig. 3. Electrical conductivity of aluminum alloy surface after anodization. Anodization voltage is varied from 100V to 500V.

2.25×10^5 S/cm이며, 양극산화 전압이 400V로 증가하게 되면 알루미늄 합금의 전기전도 특성은 거의 사라지게 된다. 따라서 양극산화를 이용한 표면처리는 300V이하의 전압에서 가능하다고 판단된다. 고순도 알루미늄의 경우 양극산화 시 표면의 전기전도도는 거의 없으나, 합금의 경우 양극산화과정에서 표면에 존재하는 불순물인 Fe, Si등이 함께 산화되면서 Al_2O_3 와 함께 산화물이 혼재하게된다. 이 과정에서 Al_2O_3 , FeO_x , SiO_2 의 성장속도의 차이가 산화막의 균열을 일으킴으로서 일정전압까지 양극산화 시 전기전도도를 나타내는 것으로 판단된다¹⁹⁾.

3.3 알루미늄 이온(Al^{+3})의 용출

300V로 양극산화한 알루미늄 합금과 100V와 300V로 양극산화한 후 인산 처리(A.P. 처리)한 알루미늄 합금이 80°C의 물에 노출되었을 때 용출되는 알루미늄 이온의 양을 Table 1에 나타내었다.

알루미늄 합금 (Al3003)의 경우 2시간의 수화 반응에 의해 6.121 ppm의 알루미늄 이온이 용출되었지만, A.P 처리를 한 시료의 경우 용출된 알루미늄 이온의 양이 100V일 땐 3.724 ppm, 300V일 땐 4.299 ppm으로 알루미늄 합금과 비교하여 감소하는 것을 확인하였다. 그러나 300V 양극산화만 한 시료의 경우 알루미늄 합금보다 높은 용출량인

Table 1. Concentration of dissolved Al^{+3} when aluminum alloy is exposed to water at 80°C for 2hrs

Pretreatment method before hydration	Al^{+3} Conc. (ppm)
Bare Al	6.121
100V anodization and 1M H_3PO_4	3.724
300V anodization and 1M H_3PO_4	4.299
300V anodization	10.432

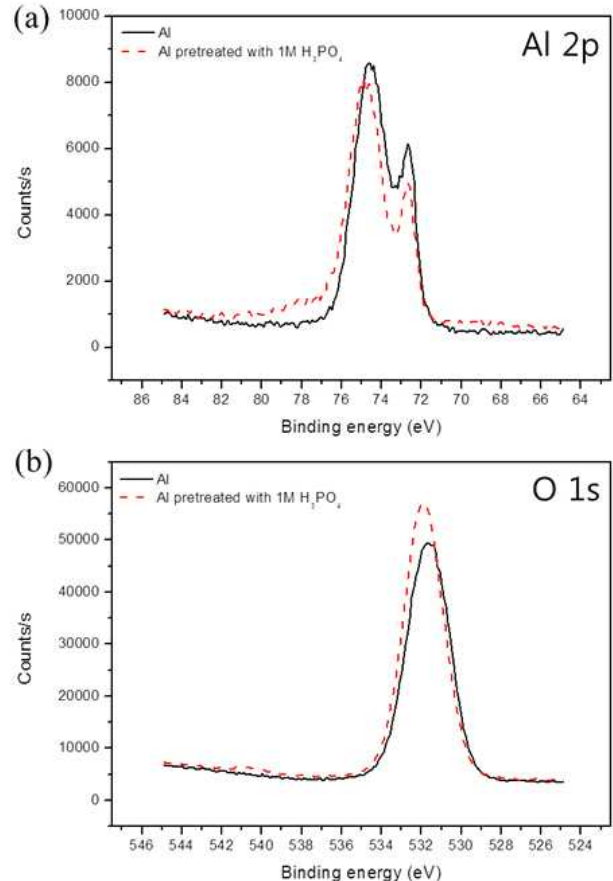


Fig. 4. XPS spectra of (a) Al 2p and (b) O 1s for bare aluminum alloy and pretreated aluminum alloy with 1M H_3PO_4 .

10.432 ppm이 검출되었다. 이는 양극산화막이 직접 고온의 물과 접촉시 알루미늄의 용출을 억제하지 못하지만, A.P. 처리를 하였을 때는 알루미늄 이온의 용출이 억제된다는 것을 확인할 수 있었다.

3.4 알루미늄 합금 표면의 성분분석

A.P. 처리가 수화과정에서 알루미늄 용출특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 XPS를 이용하여 표면성분을 분석하였다. 우선적으로, 인산이 알루미늄 합금 표면에 미치는 영향을 알아보기 위해 알루미늄 합금과 인산이 처리된 알루미늄 합금을 각각 XPS로 비교 분석을 하였고, 이를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 Al 2p의 Al_2O_3 피크 (74.4 eV)와 Al-metal 피크 (72.9 eV)를 이용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 비율을 구해보면 알루미늄 합금은 1.42, 인산 처리된 알루미늄 합금은 1.61의 비율로 변하는 것을 확인하였다. 따라서 단독적인 인산 처리에 의해 알루미늄 표면에 Al_2O_3 의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 이리인해 Al 2p와 O 1s 피크가 비교적 높은 에너지 영역으로 이동되었음을 확인할 수 있었다. 알루미늄이 인산과 접촉시 계면에서 산화 반응이 발생하므로 표면에 Al_2O_3 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 비율이 증가하게 되어

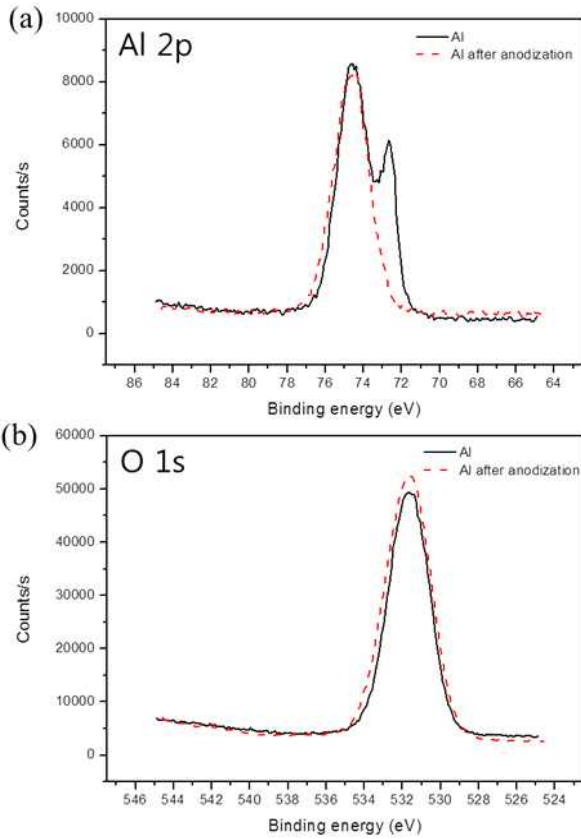


Fig. 5. XPS spectra of (a) Al 2p and (b) O 1s for bare aluminum alloy and anodized aluminum alloy up to 300V.

XPS의 피크가 높은 에너지 영역으로 이동되었음을 알 수 있다²⁰⁻²³.

A.P. 전처리가 수화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 우선적으로 알루미늄 합금의 표면에 300V 양극산화를 이용하여 장벽층을 형성하였다. Fig. 5은 양극산화 전후의 XPS 분석 결과로서 Al 2p 와 O 1s 피크는 양극산화 전 후에 각각 74.49 eV에서 74.62 eV로, 531.66 eV에서 531.65 eV로 크게 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 그러나 양극산화된 알루미늄 합금의 Al 2p 피크를 보면 Al 금속 피크가 나타나지 않은 것을 통해 양극산화에 의해 알루미늄 합금의 표면이 산화막에 의해 완전히 덮여짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 장벽층 산화막에 인산 처리를 하였을 때 알루미늄 표면을 XPS로 분석한 결과를 보여주고 있다. Fig. 6의 Al 2p 피크는 인산 처리 후에 75.2 eV로 높은 에너지 영역으로 이동된 것을 확인할 수 있으며, 이는 산성인 인산에 의하여 알루미늄 표면에서의 Al-O 결합이 증가하였기 때문이라고 추측된다. 그러나 O 1s 피크는 Fig. 4와 기존의 수화된 알루미늄에 대해 측정된 결과와는 다르게 531.65 eV에서 530.83 eV로 낮은 에너지 영역으로 이동하는 것을 나타내고 있다.²²⁾ 이와 같은 O 1s 피크가 낮은 영역으로 이동하는 이유는 금속이 물과 반응할 때 물의 온도가 증가함에 따

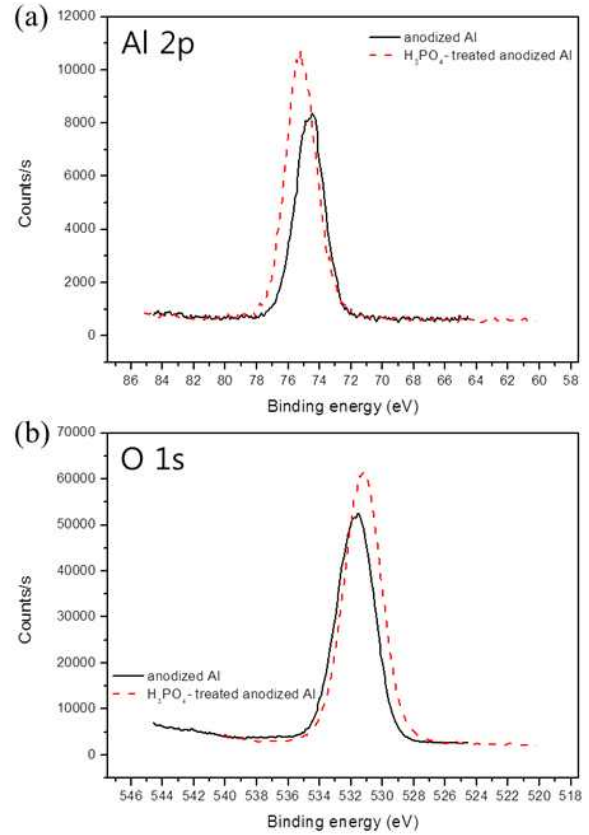


Fig. 6. Effect of phosphorus acid treatment on XPS spectra of (a) Al 2p and (b) O 1s for anodized aluminum alloy up to 300V.

라 75°C를 기준으로 피크가 OH(+H₂O) 피크 (530.85 eV)에서 OH_{pure} 피크 (530.45 eV)로 이동하기 때문으로 추측된다.²⁴⁾ 즉, 양극산화 된 표면에 인산 처리를 하게되면 표면에 생성된 Al₂O₃의 Al-O-Al 결합이 깨지면서 Al-OH 결합이 형성되게 되며, 이와 같은 표면 조성의 변화가 Al의 용출에 영향을 미치는 것으로 판단된다²⁴⁻²⁷.

다양한 전처리와 수화과정에서 발생하는 알루미늄 합금 표면의 변화를 비교해 보기 위해 전체 O 1s 피크를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 인산 처리 유무를 기준으로 피크의 이동을 비교하여 보면 양극산화 처리한 시료는 a (530.83 eV)에서 b (530.77 eV)로, e (531.65 eV)에서 f (531.22 eV)로 갈 때 피크가 낮은 에너지 영역으로 이동되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 양극산화를 하지 않은 알루미늄 합금의 경우 인산 처리를 하였을 때, c (531.66 eV)에서 d (531.89 eV)로 피크가 높은 에너지 영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 양극산화를 하지 않은 시료의 경우 인산과 알루미늄 금속이 직접적으로 반응하여 알루미늄을 산화시키고, 양극산화를 한 시료의 경우 Al₂O₃층과 인산이 반응하여 표면에 수산화기가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 따라서 A.P. 처리에 의해 표면에 생성된 수산화기가 수화과정에서 Al 용출을 억제하는 것으로 추측

참고문헌

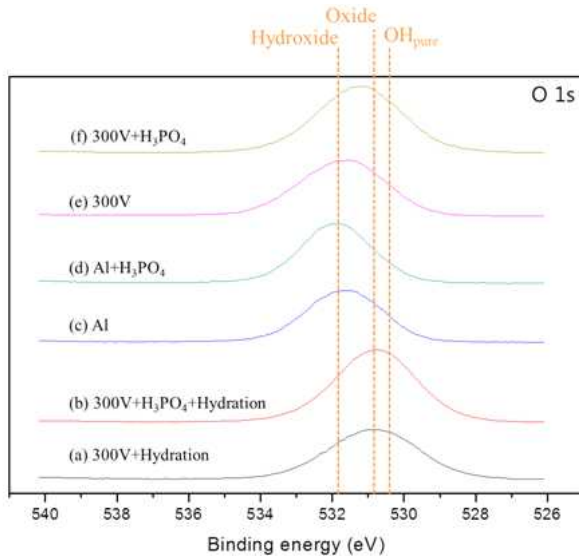


Fig. 7. XPS spectra of O 1s for aluminum alloy with different treatments: anodization, H₃PO₄ and hydration.

된다. 그리고 300V까지 양극산화한 시료와 A.P. 처리를 한 시료의 수화 처리하기 전과 후를 나타내는 Fig. 7의 (e)와 (a), (f)와 (b)를 분석하여 보면, O 1s 피크가 각각 531.65 eV에서 530.83 eV로, 531.22 eV에서 530.77 eV로 감소하며, 이를 통해 수화 반응이 표면처리 조건에 관계없이 알루미늄 표면에 수산화기를 증가시키는 것을 확인할 수 있었다.

5. 결론

본 실험은 알루미늄 합금 3003이 고온의 물에서 갖는 안정성을 조사하기 위해 양극 산화 및 인산으로 전처리(A.P. 처리)된 시료를 수화시킨 후 표면의 조성변화 및 Al³⁺의 용출량을 측정하였다.

양극 산화 후 인산 처리한 알루미늄 시편의 경우 수화 과정에서 Al³⁺이온의 용출량이 약 35% 감소하는 것을 확인하였고, XPS 표면 특성 분석은 표면에 Al-OH 결합이 형성되고 있는 것을 보여주고 있다. 즉, 알루미늄의 A.P. 표면에 의해 형성되는 Al-OH 결합이 수화과정에서 Al 금속을 안정화 시키는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었습니다.

1. J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, 1st ed., ASM international, United States of America (1999).
2. Y. S. Tak, J. W. Kang and J. S. Choi, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **17**,335 (2006).
3. W. C. Mosheir, G. D. Davis and K. Ahera, *Corros. Sci.*, **27**, 785 (1987).
4. M. S. Hunter and P. Fowle, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 482 (1956).
5. S. Y. Lee, D. H. Park, J. P. Won, Y. H. Kim, M. H. Lee, K. M. Moon and J. H. Jeong, *Corro. Sci. Tech.*, **11**, 280 (2012).
6. K. Shimizu, G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood, *Electrochimica Acta*, **44**, 2297 (1999).
7. J. W. Diggle, T. C. Downie and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365 (1969).
8. R. L. Chiu, P. H. Chang and C. H. Tung, *Thin Solid Films*, **260**, 47 (1995).
9. N. F. Jackson and D. S. Campbell, *Thin Solid Films*, **36**, 331 (1976).
10. R. L. Chiu and P. H. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 525 (1995).
11. L. Bazzi, R. Salghi, Z. Ei Alami, E. Ait Addi, S. El Issami, S. Kertit and B. Hammouti, *Prog. Org. Coat.*, **51**, 113 (2004).
12. W. T. Tsai, Y. H. Hon and J. T. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, **31**, 365 (1987).
13. K. Wefers and C. Misra, *Proceedings of the 1st Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories (1987).
14. P. R. Underhill and A. N. Rider, *Surf. Coatings Tech.*, **192**, 199 (2005).
15. R. S. Alwitt, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1322 (1974).
16. Izaya Nagata, *Aluminum Electrolytic Capacitor*, Japan Capacitor Company, p.278, Japan (1983).
17. B. Cheng, S. Ramamurthy and N. S. McIntyre, *J. Mater. Eng. Perform.*, **6**, 405 (1997).
18. J. K. Chang, C. M. Liao, C. H. Chen and W. T. Tsai, *J. Power Sources*, **138**, 301 (2004).
19. Japanese Society of Light Metal, *Texture and Properties of Aluminum*, p.137, Japan (1991).
20. H. Konno, S. Kobayashi, H. Takahashi and M. Nagayama, *Corros. Sci.*, **22**, 913 (1982).
21. J. Zähr, S. Oswald, M. Türpe, H. J. Ullrich and U. Füssel, *Vacuum*, **86**, 1216 (2012).
22. Y. I. Seo, Y. J. Lee, D. G. Kim, K. H. Lee and Y. D. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 4434 (2010).
23. S. Geng, S. Zhang and H. Onishi, *Mater. Tech.* (2002).
24. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1st ed., Physical Electronics, USA (1995).
25. S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Ketteler, H. Ogasawara, M. Salmeron and A. Nilsson, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 184025 (2008).
26. B. C. Bunker, G. C. Nelson, K. R. Zavadil, J. C. Barbour, F. D. Wall and J. P. Sullivan, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4705 (2002).
27. W. J. Bernard and J. J. Randall Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 822 (1961).
28. X. Yang, Z. Sun, D. Wang and W. Forsling, *J. Colloid Interface Sci.*, **308**, 395 (2007).