



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 3, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.3.121>

알루미늄의 아노다이징과 나노 다이아몬드 분말 봉공처리에 의한 내식성과 내마모성 향상에 관한 연구

강수영*, 이대원^a

*인하공업전문대학 금속재료과, ^a인하대학교 신소재공학부

Study on Improvement of Corrosion Resistance and Wear Resistance by Anodizing and Sealing Treatment with Nano-diamond Powder on aluminum

Soo Young Kang*, Dae Won Lee^a

^{*}Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

^aSchool of materials science and engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received June 10, 2014 ; revised June 15, 2014 ; accepted June 22, 2014)

Abstract

In this study, in order to improve corrosion resistance and wear resistance of aluminum, surface treatment was made by anodizing with oxalic acid solution and sealing with nano-diamond powder. Average size of nano-diamond powder was 30nm. Anodizing with oxalic acid made many pores in the aluminum oxide layer. Pore size and oxide thickness were investigated by scanning electron microscope (SEM). Pore size increased as temperature increased and voltage increased. It was possible to make oxide layer with pore diameter more than 50 nm. Oxide thickness increased as temperature and voltage and treatment time increased. Oxide layer with above 10 μm thickness was made. Aluminum oxide layer with many pores was sealed by water with nano-diamond powder. Surface morphology was investigated by SEM. After sealing treatment with nano-diamond powder, corrosion resistance, wear resistance and hardness increased.

Keywords : Anodizing, Nano-diamond powder, Sealing treatment, Corrosion resistance and wear resistance

1. 서 론

일반적으로 알루미늄 내식성과 내마모성 향상을 위해 가장 많이 사용하고 있는 방법으로는 양극산화와 도장 등의 방법이 있다. 그 중에서 양극산화 공정이 가장 많이 이용되고 있다. 또한 양극산화 피막 처리 후에 생기는 기공 속에 봉공처리를 함으로써 내식성과 내마모성 향상을 극대화할 수 있다.

양극산화란 금속 표면처리중의 하나로, 상대적으로 간단한 전기화학반응이며 금속 부품의 표면에 단단하고 투명한 산화피막을 형성한다. 알루미늄 표

면 위에 전기 화학적 방법에 의해 형성되는 양극산화피막은 다공형과 장벽형 산화피막으로 구분된다. 다공형 산화피막은 원통형 육각주 모형을 하여 이중구조로 이루어져 있으며 높은 기공도로 인해 전해착색과 도료를 입혀 색을 내는 것이 쉬울 뿐만 아니라 내식성과 내마모성의 특성을 가지고 있다. 또한 양극산화 후 소지금속인 알루미늄을 용해시켜 다공형 산화피막을 분리하여 이용할 수 있을 뿐만 아니라 기능의 다양화도 유도할 수 있다. 전해 콘덴서에 주로 사용되는 장벽형 산화피막의 경우는 다공형 산화피막이 산성이나 알칼리성에서 형성되는 것과 달리 중성의 전해액에서 형성이 된다¹⁻⁸⁾.

다공형 양극 산화법은 알루미늄 재료를 양극으로

*Corresponding author. E-mail : sykang@inhac.ac.kr

하고 전기를 통하면 양극에 발생하는 산소에 의해서 알루미늄 표면이 산화되어 알루미늄의 피막이 생기게 된다. 이들 피막은 대단히 단단하고 치밀하여 내식성이 크며, 다공성이어서 염색 등도 가능하며 공업용은 물론 장식용으로도 많이 사용되고 있다. 다공성 양극산화에 사용되는 전해액은 용액의 용도에 따라 황산, 옥살산, 크롬산, 붕산, 인산염 등이 있다⁹⁻¹⁰⁾.

양극산화공정 후 봉공처리 하는 방법은 수화봉공과 금속염 봉공등이 있다. 최근에 기존에 가장 많이 사용하는 금속염 봉공액 소재인 니켈과 크롬 등이 환경오염 및 인체 유해성과 니켈 방출량 규제 논란으로 대체 봉공소재의 연구 개발이 일본 및 선진국에서 진행되어 지고 있다. 그 중에 한 방법으로 나노다이아몬드 입자를 기공에 함침 시켜서 내식성과 내마모성을 향상시킬 수 있는 방법이 각광을 받고 있다¹¹⁾.

여기에서는 친환경 봉공제의 소재로서 폭발법에 의해서 만들어진 나노다이아몬드 입자를 사용하였다. 폭발 직후에 형성된 나노다이아몬드 결정들은 폭발 잔여물인 여러 불순물과 뒤섞여 있는 슈트(soot) 속에 응집되어 존재한다. 이를 여러 공정의 정제과정을 거치면서 다른 불순물들이 제거되면 다이아몬드 핵과 표면의 그래파이트 층이 특징인 나노다이아몬드 입자만 생성 된다. 정제된 나노다이아몬드를 물에 단순 혼합한 경우 침전이 형성된다. 10시간 동안 강한 초음파로 분산하면 침전물이 사라지고 적갈색을 띠는 나노다이아몬드가 분산된 봉공액이 완성된다.

본 연구에서는 30 nm의 나노다이아몬드를 함침시킬 수 있는 기공크기(최소 50 nm)를 얻을 수 있는 옥살산 법을 이용하여 다공성 양극 산화 피막을 제작하였다. 온도, 전압과 처리시간에 따른 기공, 양극산화 두께와 표면형상의 특성을 평가하였다. 또한 여기서 제조된 다공성 알루미늄 피막을 활용하여 나노다이아몬드 봉공처리를 하였고, 내식성과 내마모성을 평가하였다. 나노다이아몬드 봉공처리와 비교를 위해 수화봉공을 실시하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 알루미늄(5052)의 화학 조성은

Table 1. Chemical composition of aluminum specimen.

	Composition			
	Si	Fe	Cu	Mg
Weight Ratio(%)	0.25	0.40	0.10	2.2

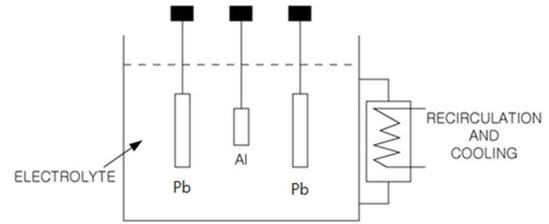


Fig.1. Shape drawing of anodizing cell.

표 1에 나타내었다. 입수된 알루미늄판은 50 mm × 100 mm × 2 mm의 크기의 시험편으로 가공하였다. 음극은 전류공급원으로 역할을 하며 여기서는 제작이 용이한 납을 이용하였다.

그림 1에 사용된 전해조의 개략도를 도시하였다.

여기에서 알루미늄 산화피막 제조에 사용된 옥살산법의 공정은 표 2에 나타내었다. 탈지는 상용 알루미늄 탈지제(YL-AL-A, 50 g/L)를 60°C 2분 처리하였고, 수산화나트륨 에칭은 수산화나트륨(50 g/L)를 60°C 2분 처리하였고, 디스머트는 질산(50 g/L)를 상온에서 2분 처리하였다. 양극산화의 경우는 다양한 조건에서 실험을 진행하였다. 옥살산의 농도는 0.3 M로 고정하였고, 온도는 10와 20°C, 처리시간은 10분과 20분, 전압은 30과 45 V의 다양한 조건으로 행하였다.

알루미늄 산화피막 제조 후 수화봉공은 물 90°C에서 20분간 처리하였고, 나노다이아몬드 봉공은 평균입도 30 nm인 나노다이아몬드 3 wt%를 물속에 넣고 초음파처리하여 용액을 제조하여 90°C에서 20분간 처리하였다.

양극산화와 봉공 피막에 대해 JEOL사의 주사전자현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰하고 기공크기와 두께를 측정하였으며, 양극산화와 봉공 피막의 화학 조성은 에너지 분산 분광분석기(EDS)를 이용하여 분석하였다. 수화봉공과 나노 다이아몬드 봉공처리 후에 알카리 내식성 시험을 KS D 8316규격에 의해 실시하였고, 내마모성 시험은 KS D 8314 규격에 의해 실시하였다.

Table 2. Process flow chart of oxalic acid method

	Process
Pretreatment	degreasing → water claning → NaOH etching → water claning → desmut
Anodizing	water claning → anodizing → water claning

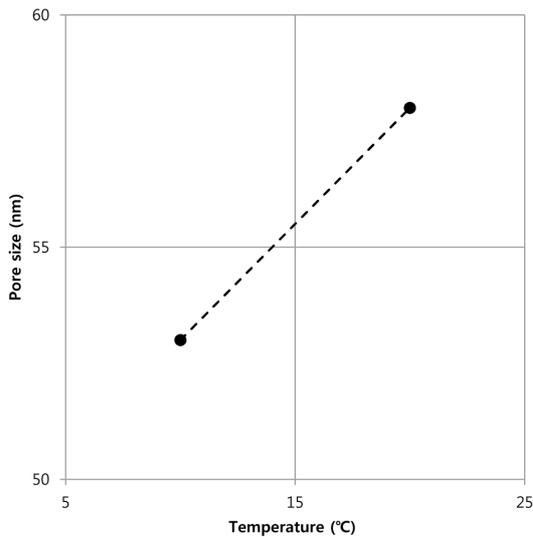


Fig. 2. Pore size of specimen treated at 10 and 20°C.

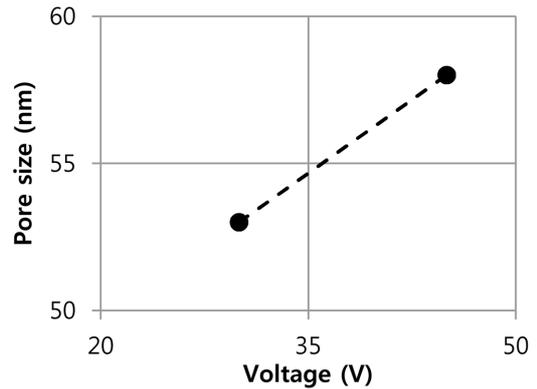


Fig. 3. Pore size of specimen treated at 30 and 45 volt.

3. 실험결과

3.1 양극산화피막의 기공 제조

3.1.1 기공크기

다공질 산화피막의 기공의 직경과 산화피막 층의 두께는 전해액의 종류, 온도, 전압 등에 영향을 받기 때문에 양극산화조건을 변화시킴으로써 피막의 경도, 내마모성, 밀도 등의 물리적 성질을 조절할 수 있다.

옥살산 법에 의해 제작된 산화피막의 온도에 따른 기공크기의 그림 2에 나타내었는데, 생성된 산화피막의 처리시간은 10분이고 전압은 45 V이다. 그림을 보면 온도가 증가함에 따라 기공크기가 증가한다. 다공질 피막의 생성과 성장기구에 관하여 Keller 등은 화학적으로 산화피막을 용해할 수 있는 전해액에서 양극산화처리를 하면 우선 Barrier 피막이 빠르게 형성된 후 산화피막 층에 국부적으로 전류밀도가 높은 곳에서 열이 발생하여 이 Joule 열에 의한 단순한 화학적 용해작용으로 산화피막이 용해되어 기공이 생성되며, 일단 기공이 생성되면 그곳은 전류밀도가 더욱 높아져서 열의 발생이 더 많아지게 되고 따라서 기공은 표면의 수직방향으로 계속 성장하게 된다고 설명하였다^{8,12,13}. 실험결과로부터 기공의 크기는 전해액의 온도가 높을수록 증가한다는 것을 알 수 있다. 전해액의 온도가 높을수록 산화피막의 넓은 범위에서 용해작용이 일어날 수 있다. 온도가 높을수록 산화피막의 기공의 크기가 증가한다. 옥살산을 이용하여 제작된 다공질 산화피막의 기공의 크기는 50 nm 이상이다.

옥살산 법에 의해 제작된 산화피막의 전압에 따

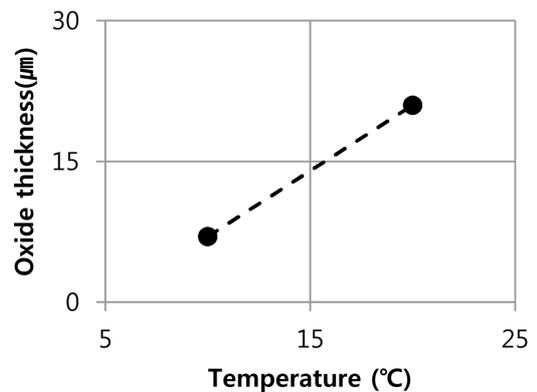


Fig. 4. Oxide thickness of specimen treated at 10 and 20°C.

른 기공크기의 그림 3에 나타내었는데, 생성된 산화피막의 처리시간은 10분이고 온도는 20°C이다. 그림을 보면 전압이 증가함에 따라 기공크기가 증가한다. 전압이 높을수록 산화피막의 넓은 범위에서 용해작용이 일어난다. 즉 전압이 높을수록 산화피막 기공의 크기가 증가한다.

3.1.2 산화피막 두께

옥살산 법에 의해 제작된 산화피막의 온도에 따른 두께를 그림 4에 나타내었는데, 생성된 산화피막의 처리시간은 10분이고 전압은 45 V이다. 그림을 보면 온도가 증가함에 따라 산화피막의 두께가 증가한다. 일단 기공이 생성되면 그곳은 전류밀도가 더욱 높아져서 열의 발생이 더 많아지게 되고 따라서 기공은 표면의 수직방향으로 계속 성장하게 된다. 온도가 높으면 기공첨단부의 용해가 쉬워지므로 전류가 많이 흐를 수 있어 산화피막의 두께는 증가한다.

옥살산 법에 의해 제작된 산화피막의 전압에 따른 산화피막의 두께를 그림 5에 나타내었는데, 생성된 산화피막의 처리시간은 10분이고 온도는 20°C이다. 그림을 보면 전압이 증가함에 따라 산화피막

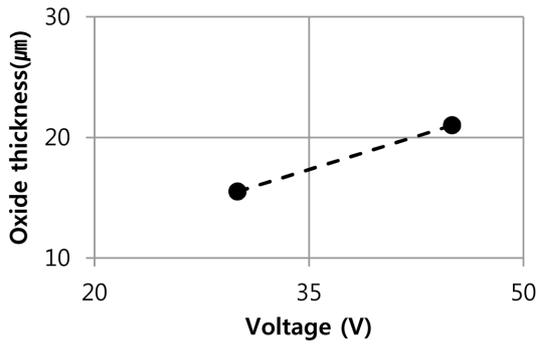


Fig. 5. Oxide thickness of specimen treated at 30 and 45 volt.

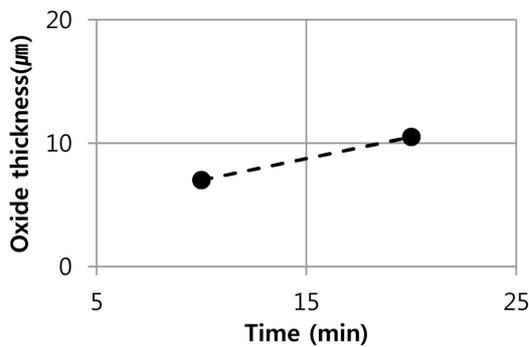


Fig. 6. Oxide thickness of specimen treated at 10 and 20 minute.

의 두께가 증가한다. 전압이 높으면 기공침단부의 용해가 쉬워지므로 전류가 많이 흐를 수 있어 산화피막의 두께는 증가한다.

옥살산 법에 의해 제작된 산화피막의 처리시간에 따른 산화피막의 두께를 그림 6에 나타내었는데, 생성된 산화피막 생성시의 전압은 45 V이고 온도는 10°C이다. 그림을 보면 처리시간이 증가함에 따라 산화피막의 두께가 증가한다. 처리시간이 길어지면 기공침단부의 용해하는 시간이 증가하므로 전류가 많이 흐를 수 있어 산화피막의 두께는 증가한다.

3.1.3 산화피막 표면 및 단면형상

그림 7에 대표적인 산화피막의 표면형상을 나타내었다. 옥살산 농도는 0.3 M이고 온도는 20°C이고 처리시간은 10분이고 전압은 45 V의 조건에서 생성된 산화피막의 표면 형상을 그림 7에 나타내었다. 표면의 형상을 보면 산화피막의 기공 형성이 잘 되어있고 기공이 균일하게 분포되어 있다.

옥살산 농도는 0.3 M이고 온도는 10°C이고 처리시간은 20분이고 전압은 45 V의 조건에서 생성된 산화피막의 표면 형상을 그림 8에 나타내었다. 산화층의 형성이 잘되어 있고 균일하게 형성되어있다.

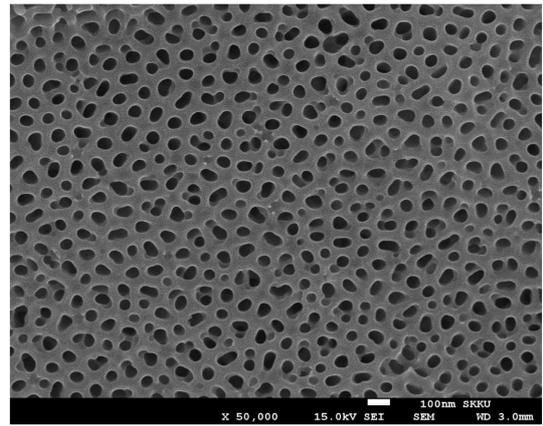


Fig. 7. Surface morphology of specimen at 0.3 M oxalic acid, 20°C, 45 V and 10 minute treatment time.

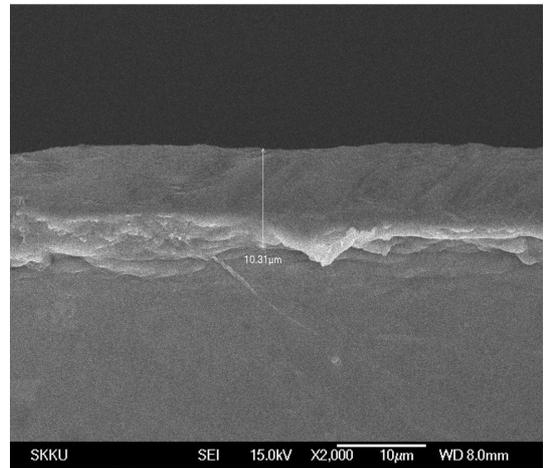


Fig. 8. Morphology of cross section in specimen at 0.3 M oxalic acid, 10°C, 45 V and 20 minute treatment time.

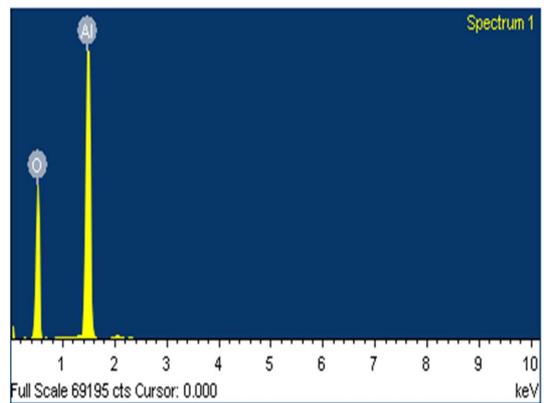


Fig. 9. EDS Result of specimen at 0.3M oxalic acid, 20°C, 45V and 10 minute treatment time.

EDS 분석결과 O와 Al이 검출되었고, 이로부터 알루미늄 시편이 산화되어 알루미늄과 산소로 구성된 산화피막을 형성함을 알 수 있다(그림 9).

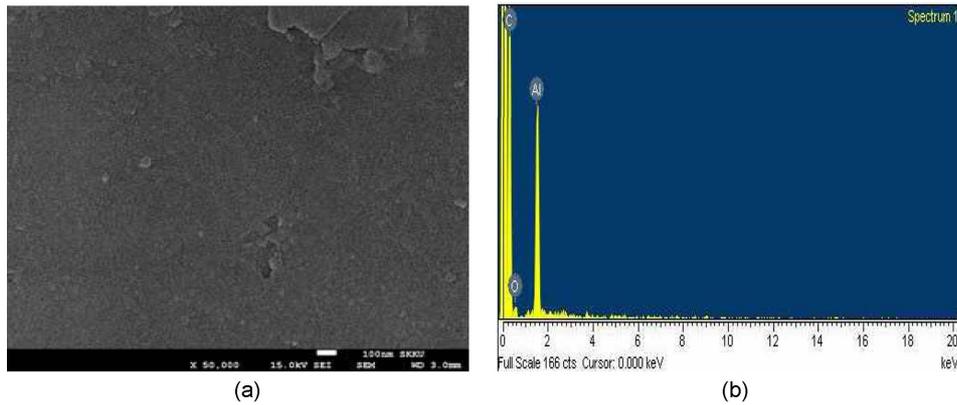


Fig. 10. Surface morphology (a) and EDS result (b) after nano diamond powder sealing treatment.

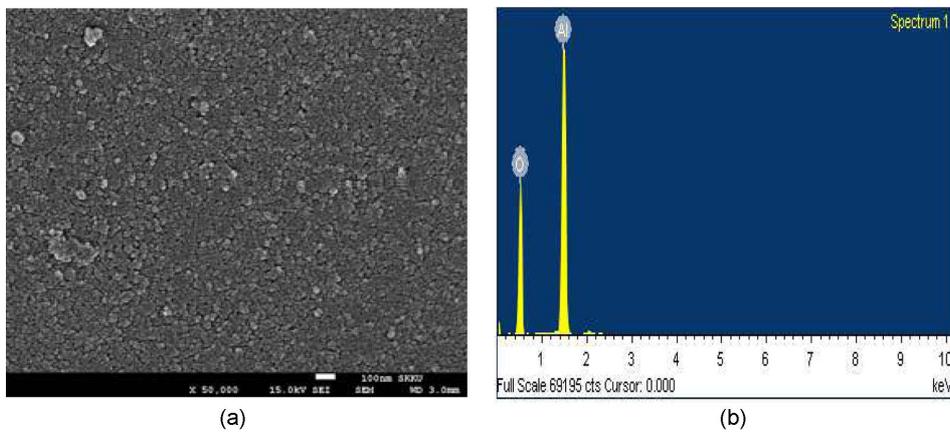


Fig. 11. Surface morphology (a) and EDS result (b) after water sealing treatment.

3.2 나노다이아몬드 봉공처리

3.2.1 표면 및 단면형상

양극산화피막(그림 7)에 나노다이아몬드 봉공처리 후의 표면형상을 그림 10(a)에 나타내었다. 표면을 보면 산화물들이 미세하고 균일하게 생성되었다. 그림 10(b)에는 나노다이아몬드 봉공처리후의 표면의 성분분석결과를 나타내었다. 성분 중에는 다량의 탄소가 들어있으므로 보아, 봉공 처리시 나노다이아몬드가 충분히 함침되었다. 또한 내식성과 내마모성의 시험결과가 의미 있는 결과가 나온다면 나노다이아몬드 봉공처리후의 의미성이 있는 것으로 판단할 수 있다.

비교를 목적으로 나노다이아몬드 봉공처리후의 표면형상을 그림 11(a)에 나타내었다. 표면을 보면 산화물들이 나노다이아몬드 봉공처리후의 것보다는 조대한 산화물이 형성되었다. 산화물 크기의 차이는 고찰부분에서 상세히 고찰하였다. 그림 11(b)에는 수화 봉공처리후의 표면의 성분분석결과를 나타내었다. 주로 알루미늄과 산소로 구성된 산화피막이 생성되었다.

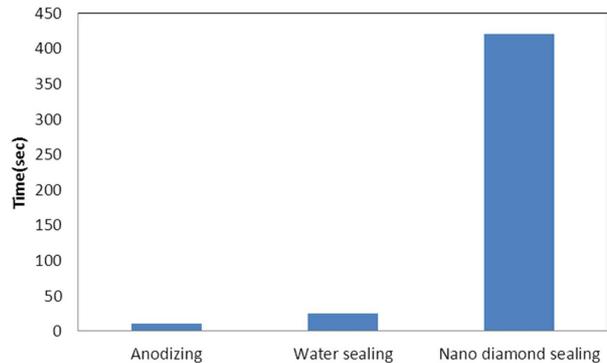


Fig. 12. Corrosion resistance test result with anodizing, water sealing and nano diamond sealing.

3.2.2 내식성, 내마모성과 경도

내식성은 산화피막에 수산화나트륨 용액을 적하시켜 산화피막이 용해 제거되어 소지가 노출되면그 지점의 전도성을 측정하는 방법으로 피막이 용해된 시간으로 내식성 평가한 결과를 그림 12에 나타내었다. 기공이 많은 산화피막, 산화피막에 수화봉공처리와 산화피막에 나노 다이아몬드를 이용한 봉공처리의 순으로 내식성은 증가한다. 이는 기공이 많

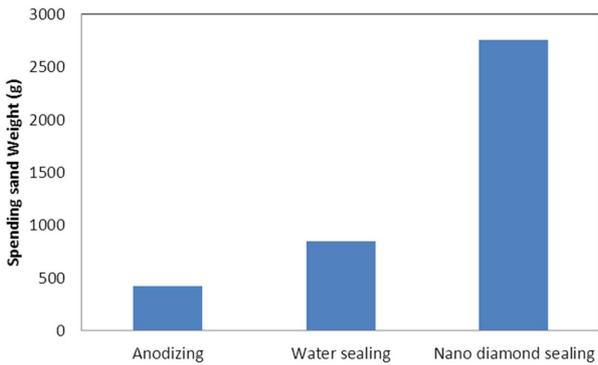


Fig. 13. Wear resistance test result with anodizing, water sealing and nano diamond sealing.

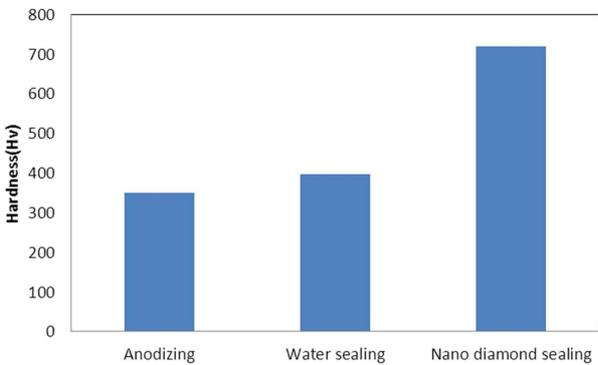


Fig. 14. Hardness test result with anodizing, water sealing and nano diamond sealing.

은 산화피막보다는 수화붕공과 나노 다이아몬드를 이용한 붕공처리를 한 시편의 경우가 산화층이 두꺼워서 내식성이 증가하였다. 여기에서 수화붕공보다 나노 다이아몬드 붕공처리를 한 시편의 경우가 내식성이 매우 크다. 이것은 나노 다이아몬드 붕공처리를 한 시편의 나노 다이아몬드 분말이 내식성에 우수한 효과를 주기 때문이다.

산화피막에 모래를 낙하시켜 산화피막이 제거되어 소지가 노출되면 전도성을 측정하는 방법으로 저항값이 측정되는 시점까지 사용된 모래양으로 내마모 평가한 결과를 그림 13에 나타내었다. 기공이 많은 산화피막, 산화피막에 수화붕공 처리와 산화피막에 나노 다이아몬드를 이용한 붕공처리의 순으로 내마모성은 증가한다. 이는 기공이 많은 산화피막보다는 수화붕공과 나노 다이아몬드를 이용한 붕공 처리한 시편의 산화층의 두께가 증가하여 내마모성이 증가하였다. 수화붕공 처리 시편보다 나노

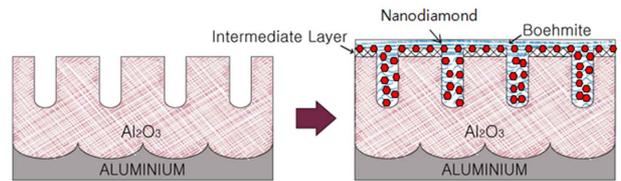


Fig. 15. Sealing mechanism of nano-diamond powder.

다이아몬드 붕공처리를 한 시편의 경우가 내마모성이 매우 크다. 이는 붕공속의 경도값이 큰 나노 다이아몬드의 영향으로 경도 값이 증가하였기 때문이다.

마이크로 비커스 경도를 이용하여 측정한 결과를 그림 14에 나타내었다. 수화붕공과 나노 다이아몬드 붕공처리를 한 시편의 경우, 경도값은 기공이 많은 산화피막의 시편보다 월등히 증가하였다. 이는 기공이 많은 산화피막보다는 수화붕공과 나노 다이아몬드를 이용한 붕공 처리한 시편의 산화층의 두께가 증가하여 경도값이 증가한 것이다. 수화붕공 처리 시편보다 나노 다이아몬드 붕공처리를 한 시편의 경우가 경도값이 매우 크다. 이 또한 붕공속의 나노 다이아몬드에 의한 경도의 증가에 기인하여 전체시편의 경도가 증가 되었다.

4. 고 찰

표 3에 본 논문에서 행한 정 전압법의 결과를 정리하였다. 여기에서 실험한 정 전압 법에서 전해액의 온도가 증가하면 기공크기가 증가하고 전압이 증가하면 기공크기 역시 증가한다. 전해액의 온도가 증가할수록 산화피막의 두께가 증가하는 이유는 정 전압에서 온도가 증가하면 전류가 증가하기 때문이다. 향후 정 전압 변수에 따른 기공크기와 산화 막 두께의 정량적인 이해가 필요하다.

나노 다이아몬드 붕공의 경우에는 양극산화 피막의 베마이트 (Boehmite, AlO(OH))의 변환과 동시에 다이아몬드 나노 입자가 기공 안으로 물리적으로 채워지고(physically plugged), 또 피막 표면에 골고루 분포된 후 양극산화 피막과 강한 결합(bonding)을 형성한다(그림 15). 나노 다이아몬드 붕공(그림 10)과 수화붕공의 표면형상(그림 11)의 차이를 그림 15을 이해하면 설명이 가능하다. 나노 다이아몬드 붕공의 경우는 나노다이아몬드를 핵으로 수화물이 성장하게 되어 상대적으로 수화붕공보다 미세한 산화

Table 3. Summary of experimental result

	Constant voltage method (experimental result)
Pore size ↑	Voltage↑, Electrolyte temperature↑
Oxide layer thickness ↑	Voltage↑Electrolyte temperature↑, Treatment time ↑

물을 가지게 된다. 이러한 영향으로 내식성과 내마모성이 증가하였다.

5. 결 론

화성피막 처리후 기공크기는 전압이 높아짐에 따라 증가하고, 전해액의 온도가 상승함에 따라 증가한다. 이 현상을 산화피막의 용해작용으로 설명하였다. 산화피막의 두께는 전압, 전해액의 온도 및 아노다이징 처리시간이 높아질수록 더 증가하였다. 옥살산을 이용하여 제작된 다공질 산화피막의 기공의 크기는 50 nm 이상이어서, 30 nm의 다이아몬드 분말을 충분히 함침할 수 있다. 나노다이아몬드 봉공처리후의 내식성, 내마모성과 경도값을 아노다이징과 수화봉공처리 후와 비교하였다. 나노다이아몬드 봉공 처리후 시편의 내식성, 내마모성과 경도값은 양극산화피막과 수화봉공처리 시편의 내식성, 내마모성과 경도값과 비교하여 월등히 증가하였다.

기공생성시의 전압, 전해액의 온도와 유지시간의 변수로 기공크기제어가 가능하다. 이러한 기공크기제어를 통하여 수십 나노 크기의 나노 다이아몬드가 함침할 수 있도록 봉공처리가 가능하다. 이러한 결과는 전자, 자동차 및 아노다이징 등에서 산업적으로 매우 유용한 도구로 이용될 수 있고, 다공질 재료의 강도와 부식 등의 여러 학문분야의 적용이 가능하다.

References

1. J. Malbella, A. Hornillos, J. M. Snaz, J. Electrochem. Soc., 125 (1978) 1950.
2. D. Good, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1965.
3. T. Matsuzaki, T. Yamazaki, Fujitsu Scientific and Technical Journal, 6 (1980) 45.
4. J. Flis, L. Kowalczyk, J. Appl. Electrochem., 25 (1995) 501.
5. K. Hebert, R. Alkire, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2447.
6. N. A. Hampson, N. Jackson, B. N. Stirrup, Surf. Technol., 5 (1977) 277.
7. S. M. Moon, S. I. Pyun, J. Corr. Sci. Soc. of Korea, 26 (1997) 498.
8. F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100 (1953) 411.
9. Z. Ashitaka, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood, K. Shimizu, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 1380.
10. I. Serbrennikova, P. Vanysek, V. I. Birss, Electrochim. Acta, 42 (1997) 146.
11. L. Hao, R. R. Cheng, Metal Finishing, 20 (2000) 8.
12. J. P. Hoar, J. Phys. Chem. Solid, 9 (1959) 97.
13. S. Y. Kang, D. W. Lee, J. Kor. Powd. Metall. Inst., 21 (2014) 114.