

Al의 陽極處理에 關한 研究(第1報)

(電解條件이 皮膜에 미치는 影響)

Anodizing of Aluminium (Part 1)

(The effects on film by electrolytical conditions)

國立工業研究所 研究官

國立工業研究所 研究官

國立工業研究所 研究官

李 鍾 南

李 成 柱

金 會 楨

By C. N. Lee

S. I. Lee

H. J. Kim

The characteristics of sulfuric acid anodized layer was studied under various Conditions, acid concentration: 5-20%, temperature: 5-25°C, bath voltage: 16 volts, bath agitation: mechanical.

The Al^{+++} ion increase in anodizing bath, the film thickness under microscope, the comparative porosity and the thickness were determined. It was found that film thickness and the porosity which are the main factors of determining anodized layer quality, rule the corroding and abrasion resistance of the film, and that the porosity is increasing in the outer layer.

The formation mechanism was assumed as follows:

The film thickness-increase is due to OH^- ion diffusion into compact non-conductive layer and $Al^+ + OH^- \rightarrow Al(OH)$, $Al(OH)^+ + OH^- \rightarrow Al(OH)_2$, $Al(OH)_2^+ + OH^- \rightarrow Al(OH)_3$. the strong adhesion force is also due to $Al(OH)$ or $Al(OH)_2$ in transition layer. And the pore-nucleation is produced by volume change between Al and Al_2O_3 and activated H_2O gas created by large reaction heat of $Al^{(x)} + OH^- \rightarrow Al(OH)_x$.

1. 緒 論

Al의 陽極處理에 關하여 많은 研究가 進行되어 왔으나 아직까지 酸化皮膜의 形成過程을 正確히 把握할 수 없이 大概의 研究가 어느 한 因子의 film에 미치는 影響을 耐蝕, 耐磨耗性 등으로 檢討하는데 그쳤다. (1)-(6), 그러므로 著者는 酸化皮膜의 基本形成過程을 調査하여 黃酸溶液에서의 酸化皮膜 形成에 있어서 溶液溫度, 溶液濃度 및 處理時間이 皮膜에 미치는 影響을 實驗檢討하였다. 여기에서는 特別히 上記 因子가 有孔度와 皮膜두께에 미치는 影響을 조사하기 爲하여 陽極處理溶液中の Al ion의 增加量을 電解條件에 따르는 皮膜두께와 有孔度に 結付시켜 檢討하였다.

2. 實 驗

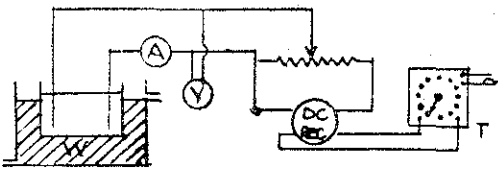
2. 1 試 料

陽極: 純度 99.9%의 50 μ Al foil

陰極 : 純度 99.9%의 pb plate
 電解溶液 : 化學用 黃酸

2. 2 實驗裝置

電解槽로는 四角유리 製容器(4cm×5cm×8cm)를 陽極은 4cm×8cm의 Al foil을 유리板에 붙인것을 陰極은 4cm×8cm의 Pb 板을 各各 使用했다. 裝置配列은 Fig. 1과 같이 하였고, V-meter와 A-meter는 미리 Standard로써 Calibration하였다. Bath의 溫度調節을 爲해서 Bath에 어음을 넣고 流水量을 調節한 다음 苛性소오다로 脫脂한 Al-foil을 陽極에 달고 電壓을 맞춘다음, 電解溶液 100 ml를 넣어 所定時間 處理한後 陽極과 陰極을 물로 잘 洗滌하고 電解液中的 Al이온量을 比色法에 依하여 分析하였다.



W: Anodizing bath with water bath
 A: Amperemeter
 V: Voltmeter
 DC: Rectifier
 T: Transformer

Fig. 1 1, Experimental spereture

이때 形成된 皮膜의 두께를 測定기 위하여 處理된 試片을 fine-grinding 한다다음 10% NaOH 溶液으로 1分間 腐蝕하여 顯微鏡下에서 測定하였다.

3. 實驗結果 및 考察

陽極酸化條件이 陽極酸化層에 미치는 影響.

a. 浴電壓 :

電壓과 電流密度와의 關係를 一定한 電壓에서 一定한 電流密度를 나타내는 값과의 關係를 Fig. 2에 表示하였다. 여기서 보면 10 volt 以上에서 電流密度電가 電壓 上昇과 더불어 急激히 增加함을 볼 수 있다. 一旦形成된 酸化皮膜에 對한 電解液의 溶解能은 電解液의 酸濃도와 溫度에만 左右된다는 것을 생각하면, 電流密度가 크면 클수록 less porous한 硬固한 皮膜을 얻을 수 있을 것으로 思慮되나, Al의 合金程度, 酸濃度 및 溫度에 따라 어느 一定한 電壓 以上이면 陽極에서 O₂의 發生을 볼 수 있게된다. 이것은 non porous한 擴散層이 전되지 못할 만큼의 電壓이 걸려 放電하기 때문이다. 그러므로 理想的인 電流密度는 陽極에서 O₂가 發生치 않는 最大의 電流密度를 使用함이 妥當하다.

b. 溶液溫度 :

溫度와 電解時間에 따른 電解液中的 Al 이온 量과의 關係를 나타낸 것이 Fig.3이고, Fig.3에서 얻은 試料의 皮膜두께를 溫度, 時間에 關係지은 것이 Fig. 4이다. Fig. 3에서 보면 첫째 溫度의 上昇에

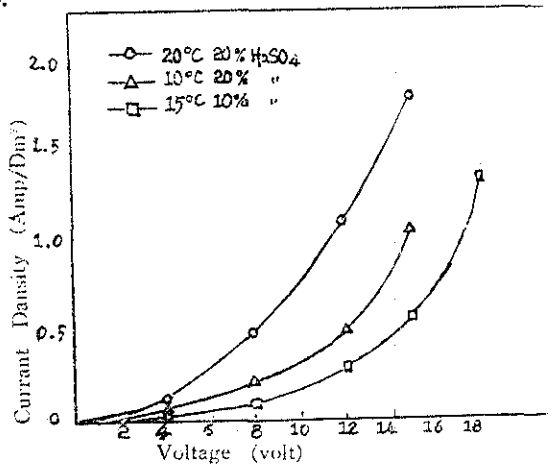


Fig. 2. Bath voltage, vs, current density

對하여 Al 이온의 增加가 大端히 鋭敏하다. 即 微小의 溫度變化가 porosity에 至大한 影響을 미치고 있음을 나타내고 있다. 이 porosity는 製品着色에 있어서 색깔의 均一性에 影響하는바 가 크므로, 같은 製品에서는 porosity가 같아야만 均一한 着色을 얻을 수 있다. 그렇게 하기 위하여는 같은 製品에서는 浴溫度 一定하여야 하겠고 또한 製品 全面에 걸쳐 溫度의 差異를 招來치 않아야 한다. 그러므로 Andozing bath中的 電解液을 甚히 攪拌하여야 한다.

둘째 Al⁺⁺⁺ion의 增加가 處理時間에 따라 加速的으로 增加됨을 볼 수 있다. 그러나 Fig.4에서 皮膜두께의 時間에 따른 增加는 實驗時間內에서는 거의 一定하다. 이것으로써 皮膜內面에서부터 外面으로 나올수록 porosity가 增加됨을 알 수 있다. 또 Fig.4에서보면 22°C에서 Anodizing한 것은 皮膜두께가 30分 以上이 되면 時間에 對한 增加가 一定치 못하고 오히려 조금씩 減少됨을 알 수 있다. 이 現象은 pore의 內面과 film 表面의 酸에 對한 溶解를 生覺하여 봄으로써 說明이 可能하다. 即 이 酸化皮膜은 一種의 Oriented된 film으로서 表面보다 側面의 溶解速度가 더 크다고 假定하면 一定時間이 經過하면 表面이 없어지고 針狀으로 될 것이다. 이렇게 됨으로써 側面의 溶解速度가 film의 두께를 決定하게 될 것이다. 그러므로 陽極酸化處理를 너무 長時間하면 針狀組織을 얻게 되고 皮膜의 成長도 期待키 어려울 것이다.

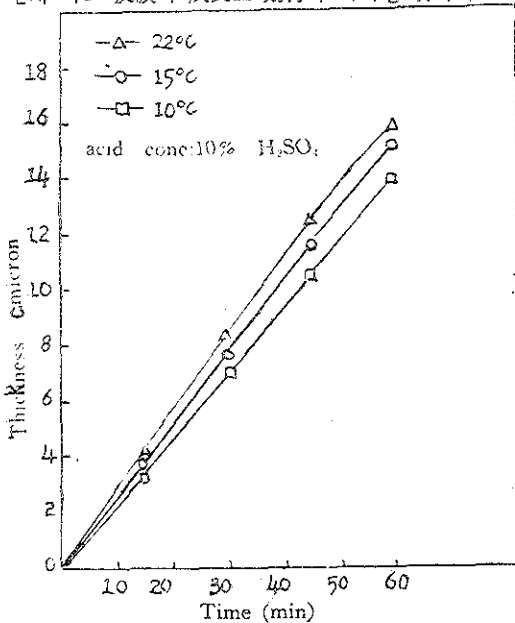


Fig. 4. thickness, vs, treating time

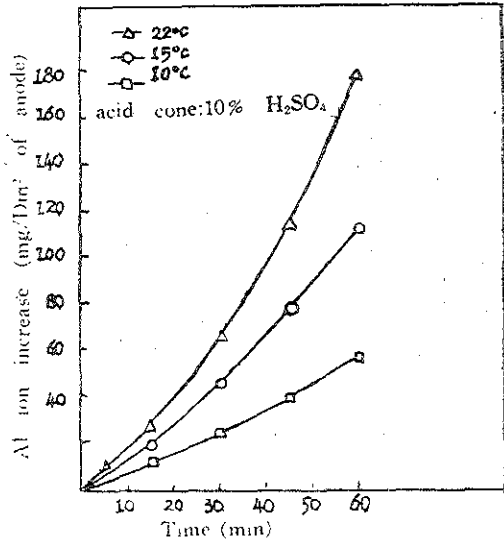


Fig. 3. Al ion increase on treating time

C, 酸濃度 :

같은 電解條件, 即 浴電壓과 浴溫度를 一定하게 維持하고 處理時間과 酸濃度에 따른 Bath中的 Al 이온의 增加量과의 關係를 나타낸 것이 Fig.5이다. 處理時間에 따른 皮膜 두께와의 關係는 Fig.6에 表示한다. 即 酸濃度 約 5% 程度에서는 溶解量이 거의 時間에 따라 一定하게 變化하나 濃도가 클수록 漸漸溶解量이 時間에 따라 加速的으로 增大함을 알 수 있다. 皮膜두께의 變化는 實驗時間內에서는 거의 全部가 直線的으로 變化함을 보여 준다. 酸濃度の 增加가 porosity를 增加시키는데 한 因子가 됨을 알 수 있다. 그러나 實際로 現場操作에 있어서는 酸의 濃도가 낮으므로 같은 浴電壓下에서는 電流密度가 減少되에 皮膜의 成長이 느리고 溶液의 Contamination이 쉬워질 것이다. 이때 또한 電流密度를 增加시키기 爲하여 浴電壓을 높이면

O₂가 Anode에서 發生하게 된다.

위의, 實驗結果와 顯微鏡下의 觀察을 土臺로하여 皮膜形成機에 構對하여 一考해 操기로 한다

Al 陽極酸化處理 皮膜의 形成에 關한 機構를 알기 위하여 處理된 皮膜의 斷面을 顯微鏡으로 觀察하여 보면 thickness는 全斷面에 克하여 一定하고 表面은 極히 porous한 層으로 形成되어 있는것을 알 수 있다. Al과 形成皮膜層 {Al₂O₃·xH₂O(x=1~3)}의 Specific gravity差 即 體積膨脹으로 因하여 初期形成 酸化層은 Compressional stresses를 받게 되고 앞으로 튀어나오는 同時에 그 層은 全表面에 걸쳐 micro stress를 받게된다. 이 micro stress의 大小가 電流密度와 關係있는 것으로 본다. 이와 같이 micro stress가 加해진 全表面이 Solution에 의하여 選擇的으로 먼저 腐蝕을 받게 되고 Al⁺⁺⁺+OH⁻→Al(OH)₃+H₂O의 反應에 隨伴되는 發熱量에 依하여 遊離되는 H₂O로 因하여 初期 pore이 形成되며 또 이 層이 밖으로 成長함에 따라 Solution과의 接觸 時間이 걸어지면서 漸漸 더 porous하게 된다고 보겠다. Anodizing bath에서의 通電時 電壓降下를 觀察하면 Cathode에서의 分解電壓과 濃度分極이 있다고 假定할 수 있는데 電流密度로 보아 이들은 대개 1Volt 內外가 된다. 그럼으로 大部分의 電壓降下는 內部的 極히 얇은 non porous한 層에서 消耗되는 것을 알 수 있다. 特히 이層은 Al-oxide로서 絶緣層이지만 純粹한 Al의 Anode current efficiency는 100%이다. 電流密度가 Anode layer에 미치는 影響을 檢討하기 爲하여 電壓과 電流密度의 關係를 調査하였다. Bath에 一定한 電壓을 加하면 電流의 變化가 H₂SO₄ 溶液에서 溫度와 濃도에 따라 若干의 差異는 있으나 5~7Volt 以下에서는 徐徐히 增加하여 어느 一定值에 達하여 7Volt 以上에서는 增加하였다가 다시 減少하여 一定

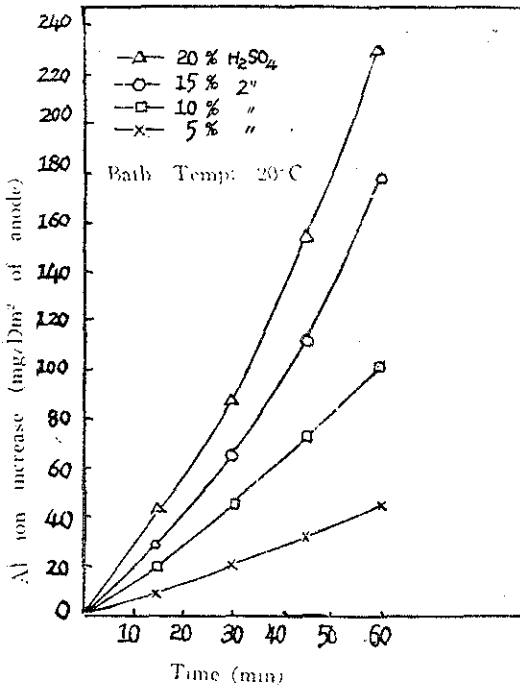


Fig.5. Al ion increase in different acid cone. on treating time.

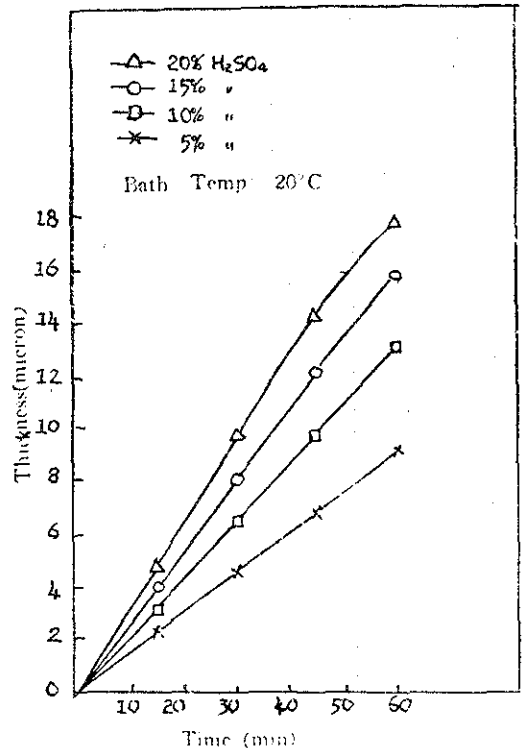


Fig.6. Thickness. vs. treating time

值에 달한다. 그리고 보다 높은 電壓에서 電解하다가 보다 낮은 電壓으로 維持해 주면 처음에는 極히 微 電流가 흐르고 漸漸 徐徐히 增加되어 一定值에 達함을 알 수 있다.

이 現象은 陽極酸化處理가 陰 ion의 non-porous한 層의 擴散에 依하여 이루어 진다는 것을 立證하 는 것이다. 그러므로 大部分의 電壓은 어떠한 陰ion이 nonporous한 層을 擴散하는데의 driving force로 消耗된다고 볼 수 있다. 그런데 陰 ion으로서 는 SO_4^{--} 와 OH^- ion이 있을 것이다. OH^- ion의 濃度가 常溫에서는 極히 稀薄하겠으나 이 極히 얇은 nonporous한 層을 中心으로 電氣的 condenser가 形成되어 最少限 이 層 바로 表面 近方에는 SO_4 의 過剩으로 陽 ion과 陰 ion의 濃度가 局部 的으로 간지 않을 것이다. 萬若 SO_4^{--} ion의 이 non-porous한 層으로의 擴散을 考慮하여 볼 때 $Al_2(SO_4)_3$ 를 形成한 後 어느 過程에서 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 로의 反應을 隨伴하여야 할 것이다. 即 $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O + 3H_2SO_4$ 의 反應이 일어날 수 있는 條件은 過量의 H_2O 와 H_2SO_4 의 極少한 狀態에서 單 可能한 것으로서 이 層 內部에서는 H_2O 가 없고 SO_4^{--} 만이 存在하므로 不可能하며 이 層 表面에서 過量의 H_2O 는 있으나 H_2SO_4 의 濃度도 높으므로 이 反應이 일어나지 않는다.

다음으로 OH^- ion의 擴散을 考慮하여 보면 OH^- ion의 크기가 SO_4 ion에 比하여 大端히 적으며, 또 OH^- ion의 濃度는 極히 적으나 一旦 擴散하면 溶液의 OH^- ion의 濃度가 더 減少되어 다시 OH^- ion이 再生되어 繼續的인 擴散이 可能하다. 即 擴散過程을 보면 OH^- ion이 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 의 non porous한 層을 擴散하여 Al 表面에 到達하여 $Al(OH) \rightarrow Al(OH)_2 \rightarrow Al(OH)_3$ 를 形成하고 이때 形成된 局部的인 熱에 依하여 $Al(OH)_3$ 에서 大部分의 H_2O 가 脫水되어 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 가 된다고 보겠다. 또한 이것으로 서 陽極處理酸化皮膜의 Al에 對한 強한 Bonding이 說明된다. 即 $AlOH$ 와 $Al(OH)_2$ 의 存在에 의한다. 陽極處理酸化皮膜이 以上과 같은 過程으로 形成됨으로 이 皮膜의 諸 性質을 支配하는 要因이 porosity로서 이 porosity는 酸化皮膜層의 non-porous한 內部層의 micro stress와 溶液의 Solution ability에 依하여 決定된다고 보겠다. 그러므로 Porosity를 決定해 주는 因子는 電流密度, 溶液組成 및 溫度라는 것을 알 수 있다. 以上の 形成機構에 關하여는 實驗이 完全히 끝난것은 아닌데 Al^+ , Al^{++} 등의 酸化物을 形成된 皮膜에서 確認하는 實驗 또 正確한 Pore의 수와 크기를 測定하는 實驗등이 끝나 지 않았으나, 이는 極히 困難한 實驗으로 다음에 미루기로 하고 本實驗을 基礎로 하여 形成機構를 以上과 같이 生覺한 것이다.

4. 結 語

本 實驗에서 얻은 結果를 綜合해 보면 大略 다음과 같다.

- ① Porosity를 支配하는 因子는 電流密度, 溶液의 酸濃度 및 液溫과 電解時間이다.
- ② 緻密한 皮膜을 얻으려면 電流密度의 增加, 液溫의 低下, 低濃度의 酸을 使用하면 좋다.
- ③ 均一한 陽極處理 酸化皮膜을 얻으려면 液溫을 均一하게 해야하며 그러기 爲해서는 攪拌을 해야 한다.

參 考 文 獻

1. F Keller and Junier b, Edwards Iron Age 156. No.21 (1945) 75~8
2. J, J Trillet and R. Tertair Aluminium 26 (1949) 315~19
3. N, c Cethran anP F Keller Tech, Proc An, Electroplating sec, 48(1911) 82~9
4. C, L Mantell, Electrochemical Engineering (1960) 107~10
5. H, L Pingerton Electroplating eng Handbook (1962) 387
6. Drinberg Gurevich and Tikhomirov Technology of Nonmetallic Coating (1960) 126.