

< 研究論文 >

알루미늄 양극산화피막의 생성기구

박 순* 강 탁**

The mechanism of the formation of an anodic oxide layer on the aluminium.

Soon Park Tak Kang

ABSTRACT

The structure of anodic aluminium oxide films formed in 2% oxalic acid at constant temperature was studied by the aid of the transmission and replica electron microscopy. For the initial stage of oxidations, it is observed that pores are initiated from lattice defects as subgrain boundaries, and then spread radially. Some pores merge each other and the others cease to grow until the current density reaches to the steady state. The pore diameter and the cell size are proportional to the anodizing voltages, and it is considered that the pore initiation and growth are largely controlled by the field - assisted oxide dissolution.

초 록

2% 수산용액중에서 일정한 온도로 양극산화처리를 하여 형성된 알루미늄 다공질 산화피막의 구조를 투과전자현미경을 이용하여 조사하였다. 산화초기에 기공은 subgrain boundary 와 같은 격자결함이 있는 곳에서부터 생성되어 점차 주위로 전파되며 이 기공들은 전류밀도가 정상상태에 도달할 때까지 서로 합쳐지기도 하고 성장이 중지되기도 한다. 양극산화처리에 의해 형성되는 기공과 Cell 은 모두 그 크기가 전해전압에 비례하여 증가하였는데 이것은 기공의 생성과 성장이 전장에 의한 산화물의 용해와 밀접한 관계가 있기 때문이라고 생각된다.

I. 서 론

알루미늄은 양극산화처리 (Anodizing) 에 의하여 내식성과 내마모성이 우수한 산화피막이 형성되는 것이 잘 알려져 있다. 이 알루미늄 양극산화피막은 일반적으로 무수한 기공이 있는 다공질

의 것과 기공이 전혀 없는 피막의 두 종류로 크게 나누어진다. 이것은 주로 전해액의 성질에 기인하여 붕산암모니움 또는 구연산염 용액이나 사과산등의 유기산에서는 기공이 없는 활성층 (barrier layer) 으로 이루어진 피막이 생기고, 황산, 수산, 크롬산 등에서는 전해액의 산화피막을 녹여내는 용매작용 (solvent action) 에 의해 다공층의 산화막이 생성된다.^(1~5) 그러나 이러한 구별은 절대적인 것이 아니고, 최근에는 활성층을 이루는 구연산 암모니움용액에서도 오랜시간 산화처리를 하면 다공질의 구조를 갖는 피막이 얻어진다고 보고 되고 있다.⁽⁶⁾

이 두종류의 피막은 기공의 유무 뿐만 아니라 피막의 두께 및 그 두께를 제어할 수 있는 인자등에 있어서도 뚜렷이 차이가 있다. 활성질피막의 두께는 주로 형성전압에만 관계되며⁽⁷⁾ Al 에 있어서 전압과 피막 두께와의 비-anodizing ratio-는 약 $14 \text{ A}^\circ\text{V}^{-1(1)}$ 정도이나 다공질형은 훨씬 복잡하여 형성전압 뿐만 아니라 전류밀도, 시간등에 비례하게 되고 특히 시간의 함수이므로 활성형에 비해 수십배의 두께를 가질 수 있다. 그리고 다공질피막에서는 온도도 중요한 역할을 하는데 낮은 온도 (0~5°C)에서는 두껍고 치밀한 산화피막이 생성되며 높은 온도 (60~75°C)에서는 비교적 얇고 무른, 전해연마에서 얻어질 수 있는 것과 같은 피막이 생성된다.⁽⁴⁾

본 연구에서는 2% 수산용액중에서 일정한 온

* 서울대학교 대학원 금속공학과

** 서울대학교 공과대학 금속공학과 조교수

도 ($21 \pm 1^\circ\text{C}$) 로 양극산화처리한 Al 산화피막의 구조를 투과전자현미경 (TEM) 을 사용하여 관찰하였는데, 특히 양극산화 전압에 따른 기공 및 cell 의 변화와 초기 전류밀도의 변화에 따른 피막구조의 형성을 집중적으로 알아보았으며 같은 산화전압하에서의 시간에 따른 기공의 변화도 관찰하였다.

I. 실험 방법

(1) 전해액과 시편

다공성 양극산화피막을 제조하기 위하여 두께 100μ 의 Al 박판을 $5.5 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm}$ 로 잘라 시편으로 사용하였으며 박판의 순도는 공업용 고순도 (99.7%) 이었다.

시편은 60°C 의 5% NaOH 용액에서 탈지처리를 하고 10% HNO_3 용액에서 중화시킨 후 H_3PO_4 78% + HNO_3 11% + H_2SO_4 11% + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.8g/l 의 혼합용액에서 (95°C) 60~90 초간 화학광택처리를 하였다. 광택처리를 한 시편은 흐르는 증류수로 충분히 세척한 후 곧 산화처리를 하였다. 전해액은 2% 수산용액을 사용하였으며 산화처리시 냉각수를 돌려 $21 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지시켰다. 산화처리가 끝난 시편은 증류수로 세척한 후 alcohol 에 잠시 담구었다가 뜨거운 공기로 건조시켰다.

(2) 실험장치

Fig-1 에 전해조와 부속장치의 구성을 나타내었다. 전해조로는 둥근 유리관을 사용하였으며 시편을 한 쪽으로만 산화시키기 위하여 전해조의 밑면에 직경 4cm 의 O-ring 을 끼우고 지지대로 시편을 받쳐 전해액을 Al 의 뒷면에만 닿게 하였다. 지지대로는 투명한 유리판을 사용하여 산화의 정도를 관찰하였다. 음극으로 stainless steel 을 원형으로 잘라 사용하였다. 부속장치는 D.C. 정류기, 순환펌프, 냉각기, 기록계 등으로 구성되며 정전압으로 산화처리를 할 때 시간에 따른 전류밀도의 변화를 알아보기 위하여 Fig-1 에서 보는 바와 같이 0.2Ω 표준저항을 달아서 XY 기록계 (RIKEN DENSHI F-42 CP) 로 연속적으로 기록하였다. 전해액은 펌프로 전해조와 냉각기 사이를 순환시켜 주었으며 이것은 교반의 효과가 있어 전해조내의 온도를 일정하게 유지하는

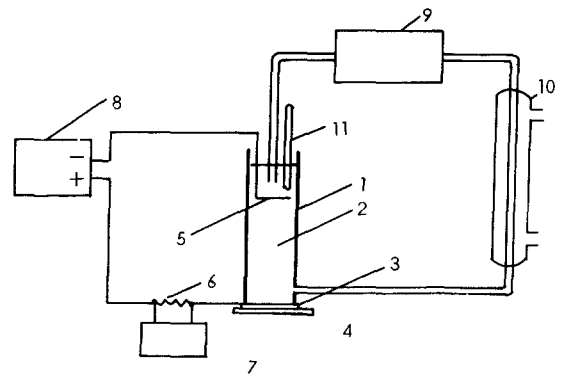
데 큰 도움이 되었다.

(3) 전자현미경 관찰

산화피막의 표면과, Al-산화층의 계면의 Al 쪽 (cell base) 을 120 KV 투과전자현미경 (JEOL; JE-120) 으로 직접 관찰하였는데 산화피막의 성질에 따라 다음과 같은 3 가지 방법을 사용하였다.

1. thin foil : 산화처리 시간이 120 초이내의 피막 표면
2. carbon replica : 산화처리 시간이 120 초 이상일 때의 피막 표면
3. 2 단 replica : cell base pattern

산화처리시간이 120 초이내 일때는 산화층의 두께가 충분히 얇아서 TEM 으로 직접 관찰할 수 있었다. 그런데 이 산화막은 대단히 얇고 또 부스러지기 쉬워 다음과 같은 특별한 방법을 사용하였다. 즉 피막의 표면에 methyl acetate 를 몇 방울 떨어뜨려서 셀룰로이드를 붙인 다음 충분히 말랐을 때 끝이 날카로운 칼로 표면에 가로세로 2mm 간격의 금을 긋고 진한 염화제 2수은 용액에 담겨 amalgam 처리를 하여 Al 을 녹여냈다. Al 이 녹아 셀룰로이드가 붙은 산화막과 완전히 분리되면 이것을 다시 acetone 에 담겨 셀룰로이드를 녹여내고 남은 피막을 400 mesh 의 grid 로 건져 증류수로 세척한 후 잘 건조시켜서 관찰하였다. 이때 acetone 을 담은 용기는 작을수록 편리하며 또 용기의 걸을 검은 베이프로 둘러싸면



- | | |
|------------------------|---------------------|
| 1. ELECTROLYTIC CELL | 7. RECORDER |
| 2. ELECTROLYTE | 8. D.C RECTIFIER |
| 3. ANODE (Al) | 9. CIRCULATING PUMP |
| 4. SUPPORTER | 10. COOLING JACKET |
| 5. STANDARO RESISTANCE | 11. THERMOMETER |

Fig. 1 Anodizing cell and apparatus

아주 얇은 산화피막을 건져낼때 훨씬 용이하였다.⁽⁸⁾

산화처리시간이 120 초 이상일 때는 산화층이 너무 두꺼워 전자빔이 투과하지 못하므로 이 때는 carbon replica 방법을 사용하였다. 피막의 표면에 직접 Cr으로 shadowing 을 하고 탄소를 진공증착 시킨후 amalgam 처리를 하여 Al 을 녹여내고 다시 85°C 의 인산-크롬산 용액 (1ℓ 당 85% H₃PO₄ 35 ml과 CrO₃ 20 g 의 혼합용액⁽¹⁾) 에서 산화피막을 완전히 제거하여 위에 뜬 carbon replica 를 grid 로 건져 증류수로 몇번 세척한 후 관찰하였다. cell base pattern 은 2 단 셀루로이드 replia 방법을 이용하였는데 산화막은 위의 인산-크롬산 용액으로 벗겨내었으며 이 용액은 Al 에는 전혀 영향을 미치지 않았다.⁽¹⁾

Ⅱ. 실험결과 및 고찰

(1) 전류밀도의 시간에 따른 변화

Fig - 2 는 전류밀도의 시간에 따른 변화를 산화전압 별로 나타낸 것이다. 이들 곡선은 어느 것이나 전류밀도가 최소점과 최대점을 가지는 유사성을 보이고 있으며 전류밀도의 최소값은 양극 산화전압이 높을수록 일찍 나타나며 그 값은 전압이 높을수록 커진다

Hoar 와 Yahalom⁽⁹⁾ 에 의하면 기공의 생성은 H⁺ 이온이 산화층으로 확산되어 들어갈 때 일어나며, 양성자가 +전장에 대항하여 산화층 속으로 침투하려면 산화층-전해액 계면에서의 전장의 세기가 양성자의 열운동에 의한 활성화 에너지의 값보다 작아져야 한다고 말하였다. 다시 말하면 산화층의 두께가 어느 특정한 값 이상으로 두꺼워져야 기공이 생기기 시작한다는 것을 의미한다. 산화층의 형성속도는 전압이 증가함에 따라 지수함수적으로 증가하므로⁽¹⁰⁾ 산화층-전해액 계면에서의 전장의 세기도 지수함수적으로 감소하여 전류밀도의 최소점은, 이점에서 기공이 생성된다는 것을 생각하면, 전압이 높을수록 일찍 나타나게 된다. 또한 전류밀도가 최대점을 지난 후 얼마간 시간이 경과한 뒤부터는 다소 감소하게 되는데 전압이 높을수록 이러한 경향은 크게 나타난다. 이것은 기공의 성장과 관련된다고 생각된다. 즉 기공이 질어질수록 기공내의 Al³⁺ 이온은 기공 밖의 전해액과 잘 섞여지기 힘들어 Al³⁺ 이온이 점차 기공내에 축적되며, 이렇게 되면 기공 밑바닥에서의 Al³⁺ 이온의 용출

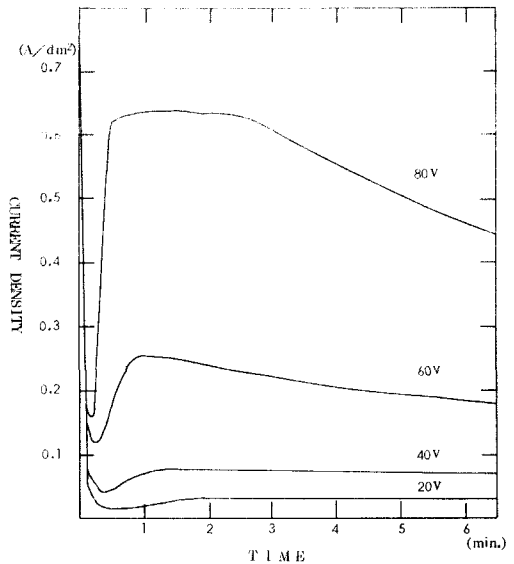


Fig.2 Influence of cell voltage on current transients 2% oxalic acid at 21°C

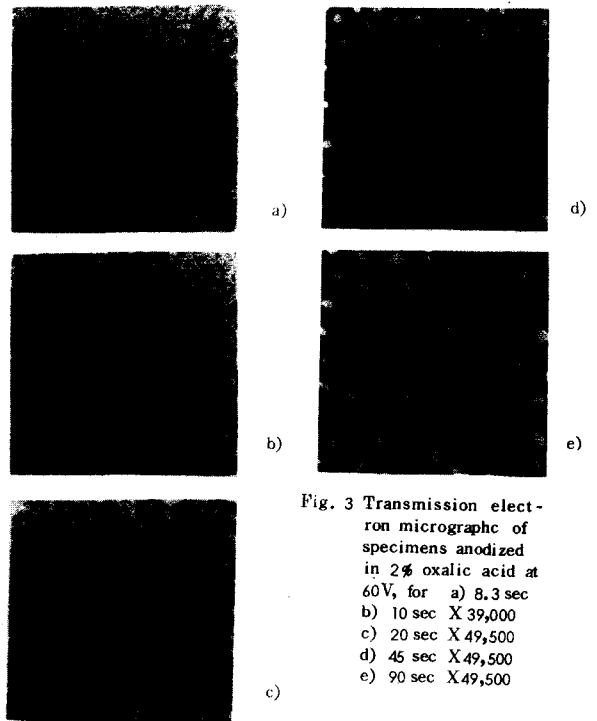


Fig. 3 Transmission electron micrographic of specimens anodized in 2% oxalic acid at 60V, for a) 8.3 sec b) 10 sec X39,000 c) 20 sec X49,500 d) 45 sec X49,500 e) 90 sec X49,500

이 억제되고 따라서 결과적으로 산화속도가 조금씩 떨어지게 된다고 믿어진다.

Fig - 3 은 60V의 전류밀도 곡선을 따라 산화피막의 표면을 연속적으로 관찰한 결과이다. a) 에서부터 각각 8.3 초, 10 초, 20 초, 45 초, 90 초 일때의 표면형태를 나타낸다. a) 에서부터 다른 기공의 모양은 나타나지 않고 따라서 다공질 산화피막도 초기에는 활성질의 피막이 형성

된다는 사실을 확인할 수 있었다. b) 에서부터 점차 기공이 생겨나게 되는데 사진상의 검은 줄은 subgrain boundary 부분이며 이곳은 다른 곳보다 더 부식을 심하게 당하여 두꺼워져서 투과전자 현미경상에 검게 나타나게 되는데 기공은 이 sub-grain boundary 를 따라서 생성되고 시작함을 알 수 있다.

이러한 현상은 c) 에서 보다 뚜렷이 나타나며 c) 에서는 b) 보다 기공의 갯수도 훨씬 많아졌고 기공의 형태도 비교적 원형으로 뚜렷해졌으며 또한 cell이 생기기 시작함을 알 수 있다.

d) 에서는 큰 기공 주위에 cell을 이루지 못한 작은 pore들이 모여 있는 것을 볼 수 있는데 이러한 부분은 기공의 성장이 중지된 것이라 생각된다. e) 에서는 d) 보다 단위면적당의 기공 갯수는 줄어들었고 기공의 크기는 증가하였는데 이는 가까이 인접해 있는 기공들이 합쳐진 것으로 생각되며 특히 큰 기공 주위에 있는 작은 기공들은 주기공에 흡수되고 따라서 기공의 모양도 한 쪽이 뾰족한 타원형이 되었다가 시간이 경과하면 다시 더 큰 원형을 이루는 것을 볼 수 있다. a) 에서 e) 까지를 종합하여 볼 때 기공은 sub-grain boundary 등 격자결함이 있는 곳에서 먼저 생성되어, 그 주변으로 전파되며, 어느 정도 성장되었을 때 cell이 생겨나며 기공과 cell이 정확히 1:1이 되는 것이 아니라 cell을 이루지 못한 즉 성장이 중지된 기공도 존재함을 알 수 있었다. 이러한 사실은 cell base pattern의 관찰에서도 확인할 수 있었다. (Fig-4)

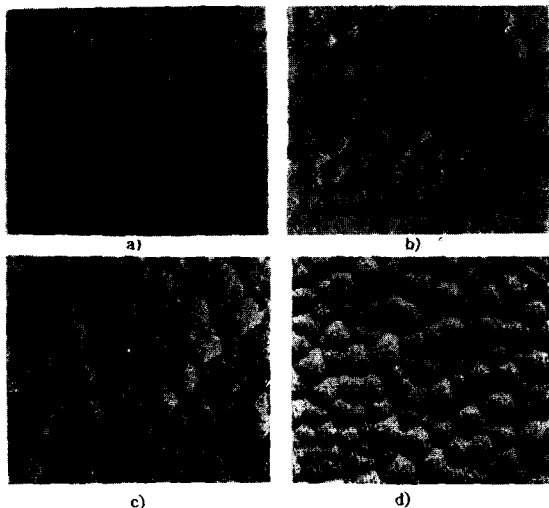


Fig. 4 Electron micrographs of cell base patterns of Specimens anodized in 2% oxalic acid at 60V (2 stage replica, Cr shadowing, X49,500) Anodizing time a) 10 sec b) 15 sec c) 20 sec d) 45 sec

(2) 전해전압에 따른 가공 및 Cell의 크기의 변화

15~80 V사이의 일정한 전압으로 120도간 산화처리하였을 때 cell의 크기가 변하는 것을 Fig 5에서 알 수 있다. 사진에서 직접 측정된 결과를 Fig 6에 plot하여 보았다. 이 결과는 다른 연구자들의 결과와 (1,11,12) 오차 범위내에서 일치하며 특히 이동녕등(11)의 결과와 정확히 일

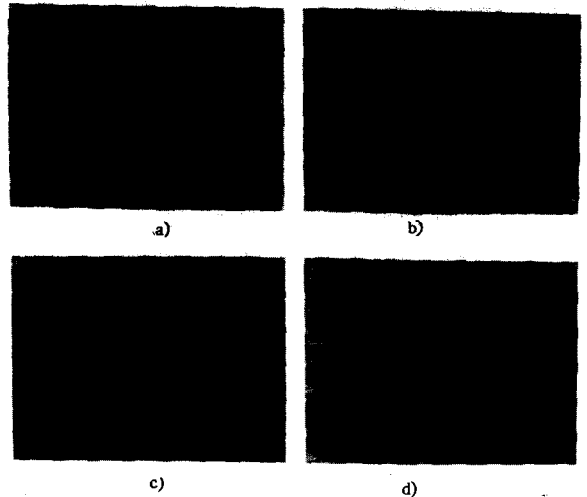


Fig. 5 Effect of anodizing voltage on cell diameter. Specimens anodized in 2% oxalic acid at a) 30V b) 40V c) 60V d) 80V (2 stage replica, Cr shadowing, X49, 500)

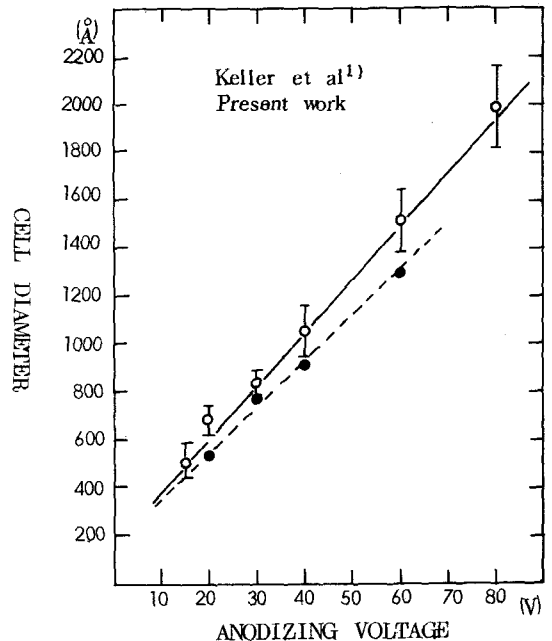


Fig.6 Effect of anodizing voltage on cell diameter

치하는 것을 알 수 있다. 한편 이 때 산화피막을 직접 투과시켜 찍은 전자현미경 사진은 Fig 7 과 같다. 이 사진으로부터 plot 의 직경을 직접 측정 한 결과를 Fig 8 에 pore 하여 보았다. 이 기공의 직경은 다른 연구자들의 결과와 큰 차이를 보이고 있다. 즉 Keller 등은 기공의 크기가 전해전압에 관계없이 일정한 것이라고 말하고 있으며 전압과 cell 크기의 관계에서 전압이 0 volt 일 때로 외삽한 cell 의 크기가 기공의 직경이 될 것이라고 했다.⁽¹⁾ 한편 이동녕 등은 본 실험에서와 동일한 전해액에서 양극산화처리할 때에 30V 미만의 전압에서는 Keller 등이 제시한 것과 같은 기공의 직경을 얻었으나 전해전압이 높아지면 기공이 커져서 60V 이상의 전압에서는 본 실험의 결과와 비슷해 진다고 발표하였다. 본 실험에

서 15V로 전해하여 얻은 피막의 기공은 이 둘 두 결과와 일치하고 있으나 20V와 30V 에서 얻어진 기공의 크기는 전해 전압에 따라 직선적으로 증가하고 있다. 물론 이 기공의 직경을 측정하는 방법이 고배율의 투과 전자현미경 사진으로부터 직접 측정 한 것이며 저전압으로 처리한 피막의 기공은 상당히 작아 측정오차가 클 것임을 고려할 때 이동녕 등의 결과와 경향은 비슷하다고 할 수 있다. 그러나 이동녕 등이 전압이 높아질 때에만 기공이 커진다는 설명과는 달리 기공의 크기가 전압에 비례하여 커진다고 생각된다. 즉 기공의 끝점에서의 전장의 분포가 구를 이룬다고 생각하고⁽¹³⁾ 이 전장의 세기가 금속이온을 산화층과 계면까지 끌어내거나 음이온을 금속쪽으로 침투시킬 수 있는 최대거리에서 cell이 형성된다고 할 때, 전장의 세기는 전압에 비례하므로 Cell의 크기 역시 전압에 비례할 것이고 또한 기공의 성장은 기공 밑바닥에서의 산화물의 용출이 전장의 세기에 의해서 조장된다는 field-assisted 이론에 따르면⁽¹⁴⁾ 전장의 세기가 클수록 산화물의 용출이 많은 것이므로⁽¹⁵⁾ 기공의 밑바닥은 금속쪽으로부터 아니라 옆으로도 성장할 것이다. 그러나 기공의 벽은 금속과의 거리가 멀어 전장의 세기가 적으므로 용출속도가 기공의 밑바닥보다는 늦어지고 또 기공벽에서의 전장의 세기가 바로 옆의 기공에서의 그것과 중립이 될 때 옆으로의 성장은 중지된다고 생각된다. 이때 기공의 크기는 피막 양단에 걸려있는 전압에 상응하는 크기로 될 것이므로 기공의 직경 역시 전압에 비례하게 된다고 할 수 있다.

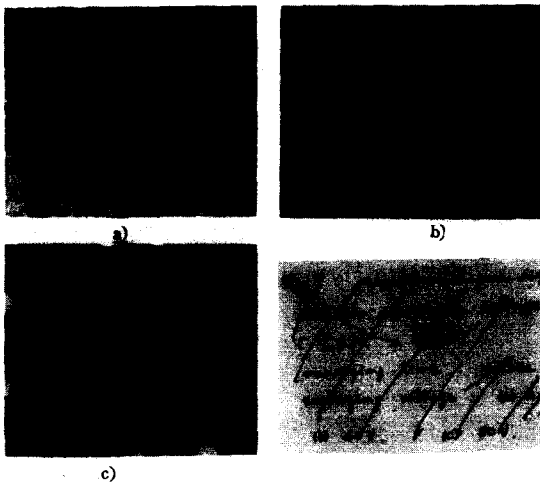


Fig. 7 Effect of anodizing voltage on pore diameter. Specimens are anodized for 120 sec in 2% oxalic acid solutions at a) 20V b) 40V c) 80V (thin foil T.E.M × 75,000)

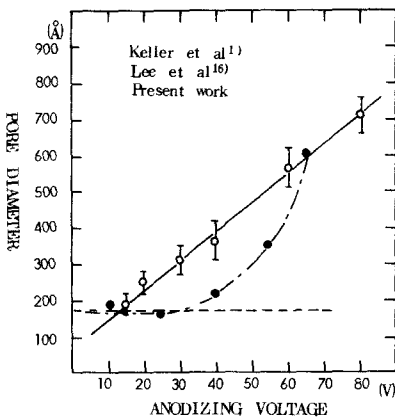


Fig. 8 Effect of anodizing voltage on pore diameter

(3) 전해시간에 따른 기공크기의 변화

일정한 전압으로 양극산화처리를 할 때 기공의 크기가 전해시간에 따라 변하는 가를 조사하기 위해 전해전압 80V로 5~20시간 산화처리한 알루미늄 산화피막의 표면을 carbon replica 방법에 의하여 전자현미경으로 조사하였다. 그 결과는 Fig 9 에 나타났으며 여기서 측정 한 기공의 크기를 Fig 10 에 plot 하여 보았다. 이 결과는 두꺼운 산화피막의 표면 사진이므로 여기서 측정되는 기공의 크기는 기공 입구의 크기라고 말할 수 있다.

Paolini⁽¹⁶⁾ 는 시간이 경과함에 따라 기공의

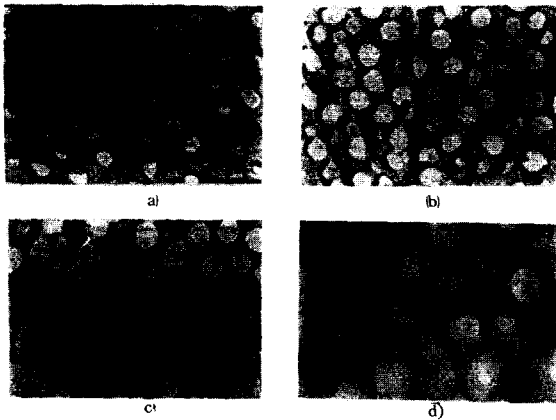


Fig. 9 Effect of anodizing time on pore mouth enlargement. Specimens anodized in 2% oxalic acid at a) 5 hours b) 10 hours c) 15 hours d) 20 hours (carbon replica, Cr shadowing, X 49, 500)

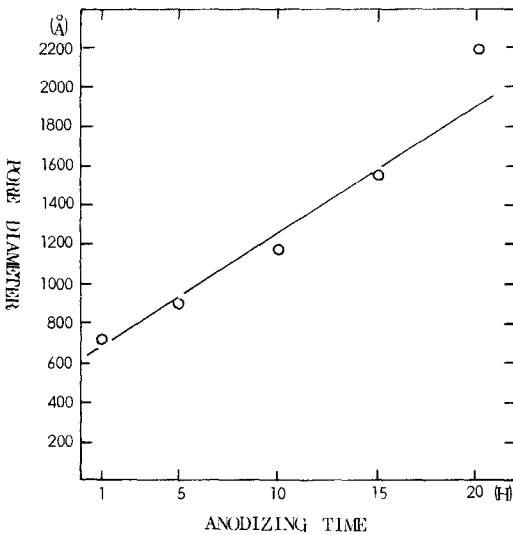


Fig. 10 Effect of anodizing time on pore mouth enlargement

입구 크기는 증가하지만 밑바닥의 크기는 변함이 없다고 말하고 있으며, Diggle 등⁽¹⁷⁾이 방사능 추적자를 써서 이같은 사실을 뒷바침하였다. 따라서 본 실험에서 측정된 기공의 확장은 기공입구가 전해액에 녹아 기공사이의 벽이 얇아진 결과라고 생각된다. Fig 9에서 전해시간이 길어지면 기공사이의 벽이 마침내 없어져 기공이 합쳐진것 같은 현상을 볼 수 있는데 이것 역시 피막표면에 국한된 현상이라고 생각된다. 기공입구의 크기가 시간에 따라 직선적으로 증가하는 것은 산화막 표면의 용해속도가 전류밀도에 관계없이 일정하다는 것을 의미하며(전해시 전류밀도는 피막이 두꺼워짐에 따라 감소하여 5시간후에는 $0.6A/dm^2$ 이었으나 20 시간후에는 $0.04 A/dm^2$

로 되었다), 따라서 산화막 표면의 용해는 단순한 화학적 용해작용이 주된 원인이라고 생각된다

IV. 결 론

21°C, 2% 수산용액에서 전해전압과 시간에 따라 양극산화처리한 알루미늄의 다공성 양극산화피막의 구조를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 즉 산화피막중의 기공은 sub-grain boundary 와 같은 격자결함이 있는 곳에서부터 생성되어 점차 주위로 전파되며 극히 작은 크기로부터 시작되어 전류밀도가 정상상태에 도달할 때까지 그 전해전압에 상응하는 크기로 커진다.

cell 은 기공이 어느 정도 성장한 후에 생성되며 산화피막의 표면에는 성장이 중지된, 따라서 cell 을 갖지 못한 작은 기공들이 존재한다. 그러나 성장이 계속되는 기공들은 cell 과 마찬가지로 전압에 비례하여 커진다.

한편 산화피막의 표면은 전해액에 용해되므로 기공의 입구는 산화처리 시간이 길어짐에 따라 점차로 커진다.

참 고 문 헌

1. F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc., 100, 411 (1953)
2. T.A. Renshaw: J. Electrochem. Soc., 108, 185 (1961)
3. R. W. Franklin and D. J. Stirland: J. Electrochem. Soc., 110, 262 (1963)
4. J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Goulding: Chem. Rev., 69, 365 (1969)
5. P. Neufeld and H. O. Ali: Trans. Inst. Metal Finishing, 48, 175 (1970)
6. Y. H. Choo and O. F. Devereux: J. Electrochem. Soc., 122, 1645 (1975)
7. A. Damjonvic and A. T. Eard: Electrochemistry (Physical Chemistry Series Two, Vol 6, ed. by J. O'M. Bockris) Butterworths, London/Now, York, 1975, p 103
8. G. Thomas: Transmission Electro Microscopy of Metals, John Wiley & Sons, Inc., 1966, p139
9. T. P. Hoar and J. Yahalom: J. Electrochem. Soc., 110, 614 (1963)
10. L. Young: Anodic Oxide Films, Academic

- Press, London/New York, 1961, p 220
11. 이동녕, 이진형, 강일구 : 대한금속학회지, 11 348(1973)
 12. K.N.Rai and E. Ruckenstein: J. Catalysis, 40, 117 (1975)
 13. J.P.O'Sullivan and G.C.Wood: Proc.Roy. Soc., A317, 511(1970)
 14. M. S. Hunter and P. Fowle: J. Electrochem. Soc., 101, 515(1954)
 15. C.J. Dell'Oca and P.J. Fleming: J. Electrochem. Soc., 123, 1487(1976)
 16. G. Paolini, M. Masaero, F. Sacchi, and M.

- Paganelli: J. Electrochem. Soc., 112, 32 (1965)
17. J.W. Diggle, T.C. Downie, and C.W. Goulding: J. Electrochem. Soc., 116, 1347 (1969)

후 기

이 연구는 한국과학재단의 1978년도 연구비 후원으로 이루어졌음을 밝히며 재단의 관계 제위께 사의를 표하는 바입니다.