

나노 다이아몬드 분말 봉공처리 적용을 위한 정전류에서의 알루미늄 양극산화 제조 연구

강수영* · 이대원^a

인하공업전문대학 금속재료과, ^a인하대학교 신소재공학부

Study on Anodizing at Constant Current for Sealing Treatment of Nano-diamond Powder

Soo Young Kang* and Dae Won Lee^a

Department of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College, Incheon 402-752, Korea

^aSchool of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received March 4, 2014; Revised April 1, 2014; Accepted April 18, 2014)

Abstract In this study, an aluminum oxide layer for sealing treatment of nano-diamond powder was synthesized by anodizing under constant current. The produced pore size and oxide thickness were investigated using scanning electron microscopy. The pore size increased as the treatment time increased, current density increased, sulfuric acid concentration decreased, which is different from the results under constant voltage, due to a dissolution of the oxide layers. The oxide layer thickness by the anodizing increased as temperature, time, and current density increased. The results of this study can be applied to optimize the sealing treatment process of nano-diamond particles of 4-10 nm to enhance the resistances of corrosion and wear of the matrix.

Keywords: Anodizing, Nano-diamond, Powder, Sealing treatment, Constant current

1. 서 론

일반적으로 알루미늄, 마그네슘 금속의 부식을 방지하기 위해 가장 많이 사용하고 있는 방법으로는 양극산화와 도장 등의 방법이 있다. 그 중에서 양극 산화 공정이 가장 많이 이용되고 있다. 양극산화 공정 중에 나노 다이아몬드 분말을 첨가하여 제조된 봉공처리 액을 사용하였을 때 기존에 비해 내부식성과 내마모성이 향상된다. 나노 다이아몬드 분말은 평균 입경 4~10 nm 정도의 구형에 가까운 단결정의 일차 입자로, 충격 압축 법을 이용하여 러시아에서 처음으로 제조되었다. 미국 듀폰사에서 1963년에 최초로 합성을 성공하고 1987년도에 상업화되었다[1-2].

양극산화란 금속 표면처리 기술중의 하나로, 전기화학 반응 중 양극의 산화반응을 이용하여 금속 부품의 표면에 단단하고 투명한 산화피막을 만든다. 목적하는 금속을

양극에 연결하여 양극산화를 행하여 양극에서 발생하는 산소에 의해서 소지금속과 밀착력을 가진 산화 피막을 생성한다. 양극산화의 가장 대표적인 소재는 알루미늄이고 그 외에 마그네슘, 티타늄, 아연, 지르콘 등의 금속에도 양극산화를 행하고 있다. 최근에는 마그네슘과 티탄소재상의 양극산화 처리도 점차 그 용도가 늘어가고 있다[3-5].

양극산화 시 알루미늄의 표면형태와 피막의 형태는 전해액의 성질 및 실험조건에 따라 다르다. 알루미늄의 양극산화피막은 다공질 피막과 장벽피막으로 크게 나눌 수 있다(그림 1). 알루미늄이 대기중의 노출 시에 항상 존재하는 얇은 천연의 산화 알루미늄피막(1~5 μm)을 양극산화를 통해 인공적으로 두껍게 만들 수 있다. 양극산화 중에 전해액의 산소이온과 수산이온이 알루미늄 표면에서 금속의 알루미늄이온과 결합하여 알루미늄의 산화피막을 만든다. 전해액은 기공을 통해서 이동하며, 기공을 통하

*Corresponding Author : Soo Young Kang, TEL: +82-32-870-2183, FAX: +82-32-870-2512, E-mail: sykang@inhac.ac.kr

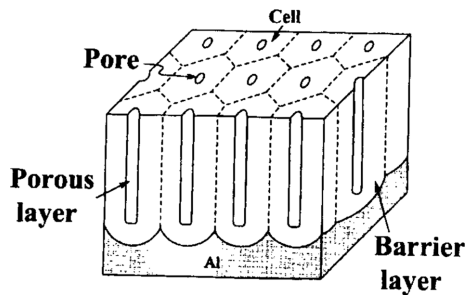


Fig. 1. Horizontal and sectional view of oxide layer [10].

여 전류가 흘러 알루미늄이 이온화한다. 다공성의 산화피막 구조는 피막의 생성과 용해가 계속 이루어져 피막의 두께가 증가한다. 다공성의 산화피막 구조는 표면적 비율이 대단히 높은 상태로, 통상적으로 수화봉공 처리한다.

양극산화의 전해액으로는 여러 가지 산과 알칼리용액을 사용하는데, 그 중에서 황산 법은 전도 성이 좋고, 처리비용도 적게 들고, 연질과 경질에서 다양하게 활용할 수 있다[6-10]. 일반적으로 양극산화는 정 전압으로 실험을 수행한다. 정 전류에서 실험을 수행하면 정 전압과는 다른 특성들이 도출된다. 여기에서는 정 전류에서 수행한 평가 결과를 정 전압법과 비교하였다.

본 연구에서는 전도성이 좋고 처리비용이 적게 드는 황산법을 이용하여 양극산화피막을 정 전류에서 제작하였다. 온도, 전류밀도와 황산농도에 따른 기공, 양극산화 두께, 표면형상의 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 알루미늄(6061-T2)의 화학 조성은 표 1에 나타내었다. 입수된 알루미늄판은 50 mm × 100 mm × 2 mm의 크기의 시험 편으로 가공하였다.

여기에서 사용된 황산법의 공정은 표 2에 나타내었다. 여기에서 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. 양극산화 시 황산의 농도

Table 1. Chemical composition of aluminum specimen

	Si	Fe	Cu	Mn
Weight Ratio(%)	0.4	0.35	0.15	0.1

Table 2. Process flow chart of sulfuric acid method.

degreasing → water claning → NaOH etching → water claning → desmut → water claning → anodizing → water claning

는 10과 20 wt%, 온도는 5, 15와 30°C, 처리시간은 10분과 20분, 전류밀도는 1.5, 3, 4.5과 25A/dm²의 다양한 조건으로 행하였다.

양극산화 처리된 피막에 대해 JEOL사의 주사전자현미경(JSM-7001F))을 이용하여 미세조직과 화학성분을 관찰하고, 기공크기와 두께를 측정하였다.

3. 실험결과

3.1. 산화피막 표면 및 단면형상

그림 2에 대표적인 산화피막의 표면형상을 나타내었다. 산화피막생성 조건은 황산농도는 10 wt%이고 온도는 30°C이고 처리시간은 20분이고 전류밀도는 1.5 A/dm²이다. 표면의 형상을 보면 기공의 형성이 잘 되어있고 기공이 균일하게 분포되어 있다.

그림 3에 대표적인 산화피막의 단면형상을 나타내었다.

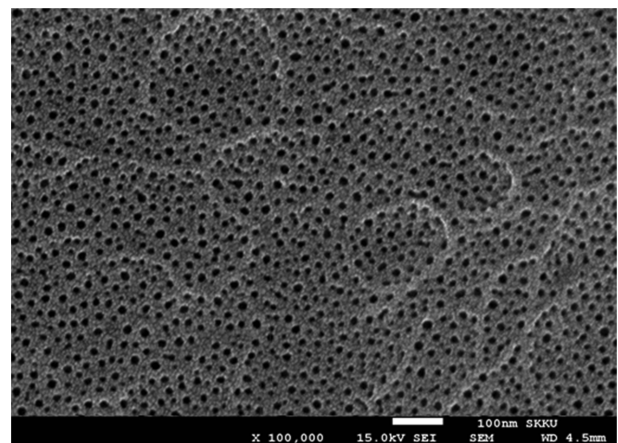


Fig. 2. Surface morphology of specimen at sulfuric acid 10 wt%, Temp. 30, Time 20 min. and current density 1.5 A/dm².

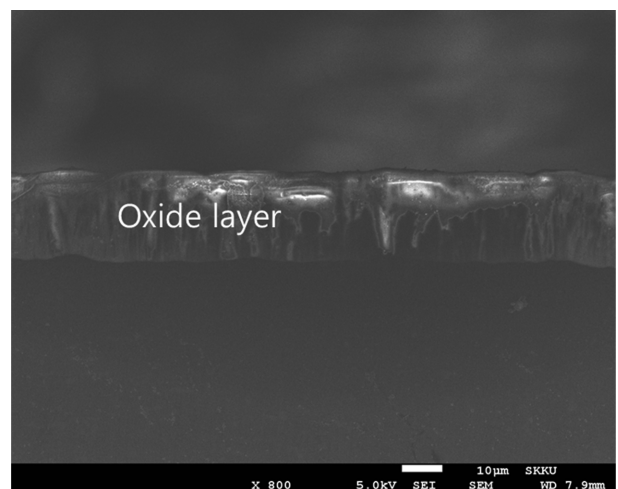


Fig. 3. Cross section view of specimen at sulfuric acid 20 wt%, Temp. 30, Time 20 min. and current density 3 A/dm².

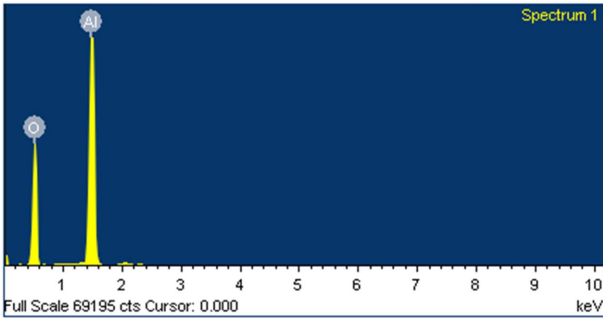


Fig. 4. EDS Result of specimen at sulfuric acid 10 wt%, Temp. 30, Time 20 min. and current density 1.5 A/dm².

이때의 조건은 황산농도는 20 wt%이고 온도는 30°C이고 처리시간은 20분이고 전류밀도는 3 A/dm²이다. 산화 피막층의 단면형성이 잘 되어 있고 균일하게 형성되어 있다.

EDS 분석결과 O와 Al이 검출되었고, 이로부터 알루미늄 시편이 산화되어 산화피막을 형성함을 알 수 있다 (그림 4).

3.2. 기공크기

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

황산법에 의해 제작된 산화피막의 온도에 따른 기공크기를 그림 5에 나타내었다. 이때의 시험조건은 처리시간은 10분이고 황산농도 10 wt%이고 전류밀도는 25 A/dm²이다. 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 피막층에 국부적으로 전류밀도가 높은 곳에서 열이 발생하여 이 Joule열에 의한 단순한 화학적 용해작용으로 산화

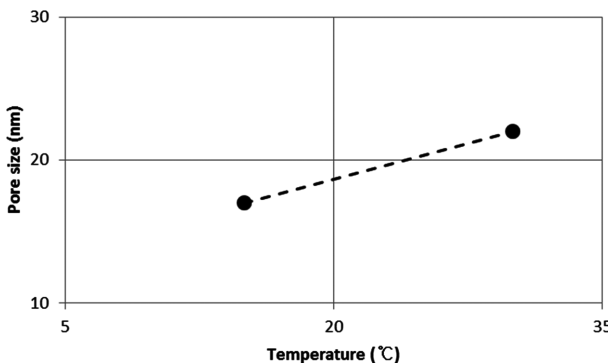


Fig. 5. Pore size of specimen treated at various temperatures.

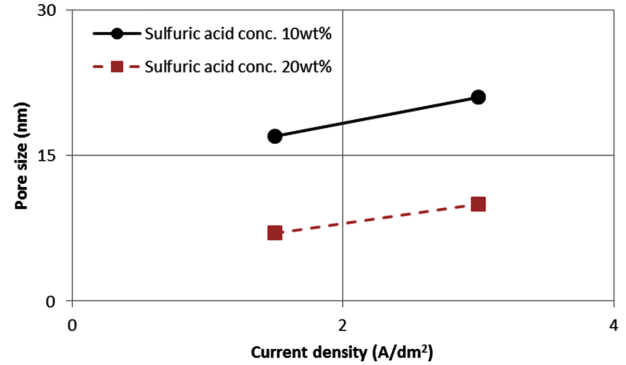


Fig. 6. Pore size of specimen treated at various current densities.

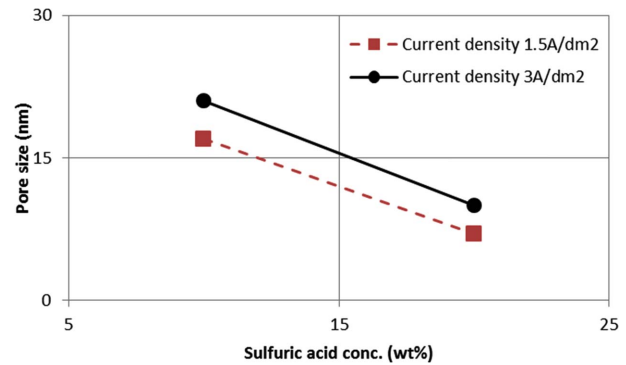


Fig. 7. Pore size of specimen treated at various sulfuric acid concentrations.

피막이 용해되어 기공이 생성되며, 일단 기공이 생성되면 그곳은 전류밀도가 더욱 높아져서 열의 발생이 더 많아지게 되고 따라서 기공은 표면의 수직방향으로 계속 성장하게 된다고 설명하였다[11-12]. 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.

황산법에 의해 제작된 산화피막의 전류밀도에 따른 기공크기를 그림 6에 나타내었다. 이때의 시험조건은 처리시간은 20분이고 온도는 30°C이다. 그림을 보면 전류밀도가 증가함에 따라 기공크기가 증가하고, 황산농도가 증가함에 따라 기공크기는 감소한다. 기공의 크기는 전류밀도가 높을수록 증가한다. 전류밀도가 높을수록 산화피막의 넓은 범위에서 용해작용이 일어난다. 즉 전류밀도가 높을수록 산화피막의 기공의 크기가 증가한다.

황산법에 의해 제작된 산화피막의 황산농도에 따른 기공크기를 그림 7에 나타내었다. 이때의 시험조건은 처리시간은 20분이고 온도는 30°C이다. 그림을 보면 황산농도가 증가함에 따라 기공크기는 감소하고, 전류밀도가 증가함에 따라 기공크기가 증가한다. 일반적으로 정 전압 실험의 경우는 기공의 크기는 황산농도가 높을수록 증가한다.

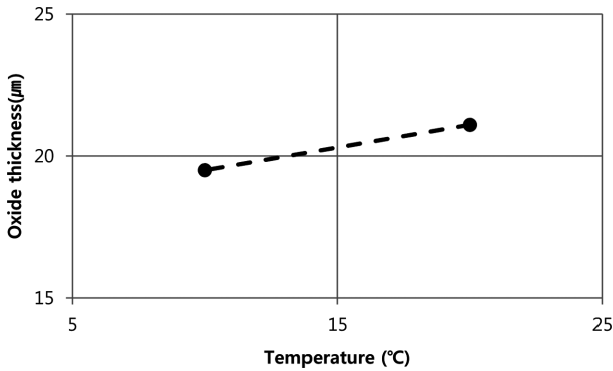


Fig. 8. Oxide thickness of specimen treated at various temperatures.

황산이 높을수록 산화피막의 넓은 범위에서 용해작용이 일어난다. 즉 황산농도가 높을수록 산화피막의 기공의 크기가 증가한다. 그러나 여기의 정전류 실험에서는 기공의 크기는 황산의 농도가 높을수록 감소한다. 이 부분은 고찰 부분에서 설명하겠다.

3.3. 산화피막 두께

황산법에 의해 제작된 산화피막의 온도에 따른 두께를 그림 8에 나타내었는데, 생성된 산화피막의 처리시간은 20분, 황산농도는 10 wt%이고 전류밀도는 3 A/dm²이다. 그림을 보면 온도가 증가함에 따라 산화피막의 두께가 증가하고, 처리시간이 증가할수록 산화피막의 두께가 증가한다. 일단 기공이 생성되면 그곳은 전류밀도가 더욱 높아져서 열의 발생이 더 많아지게 되고 따라서 기공은 표면의 수직방향으로 계속 성장하게 된다. 온도가 높으면 기공 침단부의 용해가 쉬워지므로 전류효율이 증가하여 산화막의 두께는 증가한다.

황산법에 의해 제작된 산화피막의 처리시간에 따른 두께를 그림 9에 나타내었는데, 생성된 산화피막의 황산농도는 20 wt%이고 온도는 15°C이고 전류밀도는 3 A/dm²이다. 그림을 보면 처리시간이 증가함에 따라 산화피막의

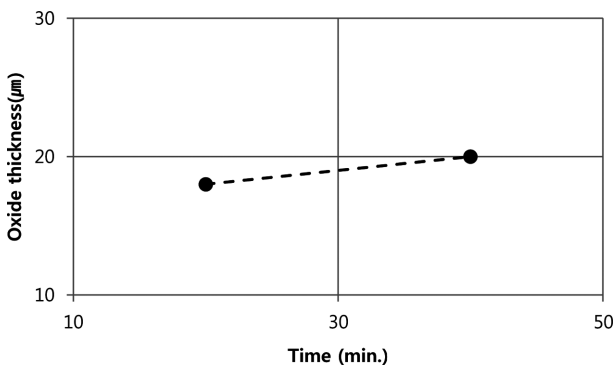


Fig. 9. Oxide thickness of specimen treated at various times.

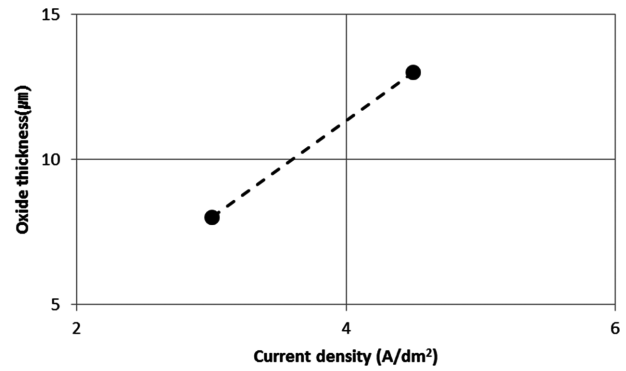


Fig. 10. Oxide thickness of specimen treated at various current densities.

Table 3. Comparisons between constant current method and constant voltage method.

Constant current method		Constant voltage method (experimental result)
Pore size ↑	Voltage ↑ Electrolyte temperature ↑ Electrolyte concentration ↑	Current density ↑ Electrolyte temperature ↑ Electrolyte concentration ↓
Oxide thickness ↑	Current volume ↑	Current density ↑ Electrolyte temperature ↑ Treatment time ↑

두께가 증가한다. 처리시간이 증가하면 전류량이 증가하여 산화피막의 두께가 증가한다.

황산법에 의해 제작된 산화피막의 전류밀도에 따른 두께를 그림 10에 나타내었는데, 생성된 산화피막의 황산농도는 20 wt%이고 온도는 5°C이고 처리시간은 20분이다. 그림을 보면 전류밀도가 증가함에 따라 산화피막의 두께가 증가한다. 전류밀도가 높으면 전류량이 증가하므로 산화막의 두께는 증가한다.

4. 고찰

표 3에 본 논문에서 행한 정 전류법의 결과를 일반적인 정 전압법과 비교 정리하였다. 여기에서 실험한 정 전류법의 결과와 일반적인 정 전압법의 차이는 크게 전해액의 농도가 감소함에 따라 정 전류 법은 기공의 크기가 증가하였다. 정전압 법에서 전해액의 농도가 증가하면 기공크기가 증가하고 전압이 증가하면 기공크기 역시 증가한다. 정전류 법 실험에서는 전해액의 농도가 증가할수록 전압은 감소한다. 즉 정 전류 실험에서 전해액의 농도가 증가함에 따라 기공크기는 증가하여야 하나 전압이 감소함에 의한 기공크기의 감소분이 커서 결과적으로 기공크기가 감소한다. 향후 정 전압 법과 정 전류 법의 변수에 따른 기공크기와 산화 막 두께의 정량적인 이해가 필요하다.

결과적으로 전류밀도, 전해액의 온도, 황산농도와 처리시간의 변수로 기공크기제어가 가능하다. 이것을 이용하여 4-10 nm 크기의 나노다이아몬드 붕공처리가 가능하다.

5. 결 론

본 연구에서는 양극산화를 정 전류에서 수행하였다. 결과적으로 기공크기는 전류밀도가 높아짐에 따라 증가하고, 전해액의 온도가 상승함에 따라 증가하고, 황산농도가 높아짐에 따라 감소한다. 정 전압의 결과와 상반된 결과인, 황산농도가 높아짐에 따라 기공크기가 감소하는 현상을 산화피막의 용해작용으로 설명하였다. 또한 산화피막의 두께는 전류밀도가 높아짐에 따라 증가하고, 전해액의 온도가 상승함에 따라 증가한다. 이 현상을 산화피막 침단부의 용해작용과 전류의 증감으로 설명하였다. 생성된 산화피막의 EDS 분석 결과 O와 Al이 검출되었고, 이로부터 알루미늄 시편이 산화되어 산화피막을 형성함을 알 수 있었다. 이 연구결과를 이용하면 전류밀도, 전해액의 온도, 황산농도와 처리시간의 변수로 기공크기제어가 가능하고, 이것을 이용하여 4-10 nm 크기의 나노다이아몬드 붕공처리가 가능하다.

본 연구의 기공크기제어는 좋은 결과를 보였으며, 이러한 방법은 전자, 자동차 및 아노다이징 등에서 산업적으로 매우 유용한 tool로 이용될 수 있다. 이러한 기법을 응용하면, 다공질 재료의 강도와 부식 등의 여러 학문분야의 적용이 가능하다.

감사의 글

이 논문은 2013학년도 인하공업전문대학 교내연구비지원에 의하여 연구되었음에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] J. C. Hultten and C. R. Martine: J. Mater. Chem., **7** (1997) 1075.
- [2] C. R. Martine: Chem. Mater., **8** (1996) 1739.
- [3] S. J. Kim and M. Okido: Kor. J. Chem. Eng., **21** (2004) 4.
- [4] S. J. Kim, T. Zhou, R. Ichino, M. Okido and S. Tanikawa: Metals and Materials International, **9** (2003) 207.
- [5] S. J. Kim, R. Hara, R. Ichino, M. Okido and N. Wada: Materials Transactions, **44** (2003) 782.
- [6] Y. Mizutani, S. J. Kim, R. Ichino and M. Okido: Surface and Coating Tech., **143** (2003) 167.
- [7] Y. Fukuda: J. Metal Fin. Soc. Jpn., **27** (1976) 398.
- [8] N. Osawa and K. Fukuoka: Kor. J. Mater. Res., **50** (1999) 643.
- [9] T. Matsuzaki and T. Yamazaki: Fujitsu Scientific and Technical J., **6** (1980) 45.
- [10] I. Serbrennikova, P. Vanysek and V. I. Birss: Electrochim. Acta, **42** (1997) 146.
- [11] F. Keller: J. Electrochem. Soc., **10** (1953) 411.
- [12] J. P. Hoar: J. Phys. Chem. Solid, **9** (1959) 97.