

열 피로에 미치는 알루미늄 양극산화 제조방법의 융합연구

강수영

인하공업전문대학교 금속재료과

Convergent Study of Aluminum Anodizing Method on the Thermal Fatigue

Soo Young Kang

Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College

요약 알루미늄의 양극산화는 황산법, 수산법과 황산과 수산을 활용한 혼산법 등이 있다. 산업체에서 만들어지는 양극산화는 황산법으로 전해액속의 황산농도가 15 ~ 20 wt %이다. 연질 양극산화피막을 생성할 경우는 전해액의 온도가 20~30℃ 범위에서 생산되고 있으며, 생산 전압은 직류전압으로 13~15 V 이내가 가장 많이 사용된다. 경질 양극산화피막을 생성할 경우는 전해액의 온도가 0 ~ -5 ℃에서 생산되어지고 있다. 본 연구에서는 황산법과 수산법을 이용하여 50 μ m 두께의 양극산화피막(알루미나)를 제작하였다. 황산법과 수산법에 의해 시편을 제조하여 열 피로시험을 수행하였다. 황산법과 수산법의 균열발생온도는 500℃와 600℃이었다. 황산법의 균열발생온도는 수산법의 균열발생온도보다 낮았다. 시험결과 수산법의 열 피로는 황산법의 열 피로 특성보다 좋았다. 그 이유를 알루미늄과 알루미나의 열팽창계수와 제조온도로 설명하였다. 고온에서 사용되는 양극산화제품의 제조방법을 여기서의 융합 연구를 통해 제안 가능하게 되었다.

• 주제어 : 양극산화, 알루미늄, 황산, 수산, 열팽창계수

Abstract Anodic oxidation of aluminum has a sulfuric acid method and a oxalic acid method. Sulfuric acid concentration of the sulfuric acid method is 15~20 wt%. In the case of soft anodizing used in the 20 ~30 ℃ range, and voltage is the most used within a DC voltage 13~15V. In the case of hard anodizing used in the 0 ~ -5 ℃ range. An aluminum oxide layer is made using sulfuric acid and oxalic acid. In this study, thermal fatigue of aluminum oxide layer which is made using sulfuric acid and oxalic acid is compared. Crack generating temperature of a sulfuric acid method and a oxalic acid method is 500℃ and 600℃. Thermal fatigue of aluminum oxide layer which is made using oxalic acid is better than thermal fatigue of aluminum oxide layer which is made using sulfuric acid. The characteristic of thermal fatigue can be explained by using thermal expansion coefficient of Al and Al₂O₃ and manufacturing temperature on Al anodizing. It was made possible through the convergent study to propose the manufacturing method of the anodic oxidation product used at a high temperature.

• Key Words : anodizing, Al, sulfuric acid, oxalic acid, thermal expansion coefficient

*Corresponding Author : 강수영(sykang@inhac.ac.kr)

Received August 24, 2016
Accepted October 20, 2016

Revised September 30, 2016
Published October 31, 2016

1. 서론

양극산화(아노다이징)란 양극이라는 단어인 아노드(Anode)와 산화라는 Oxidizing의 합성어인 아노다이징(Ano-dizing)이다. 양극산화는 금속의 표면을 처리하는 기술 중의 하나로, 전기화학반응의 양극에서 일어나는 산화반응을 이용하여 금속 부품의 표면위에 강도가 강한 산화피막을 만든다. 표면처리가 요구되는 금속을 전해액 속의 양극에서 양극산화처리하면 표면에 발생하는 산소에 의해서 표면처리가 요구되는 금속과 밀착력을 가진 산화 피막이 생성한다. 양극산화의 표면처리가 행하여지는 대표적인 소재는 알루미늄이고 마그네슘, 티타늄, 아연 등의 표면에도 양극산화 표면처리가 행하여지고 있다. 마그네슘과 티탄의 사용이 최근 늘어나고 있어, 그 표면 위에 양극산화 처리의 사용양도 점점 늘어나고 있다[1-4].

양극산화를 할 때 전해액의 성질 및 실험조건에 따라 금속의 표면형태와 피막형태는 다르다. 금속의 양극산화 피막의 형태는 다공질 피막과 장벽피막으로 크게 나눌 수 있다. 알루미늄의 경우 대기 중의 노출 시에 항상 표면에 얇은 산화피막이 존재하는 데 전해액속에서 양극산화를 하면 원하는 두께를 조절하여 만들 수 있다. 양극산화 과정에 전해액 속의 산소(O)와 수산(OH)이온이 알루미늄 표면에서 금속의 알루미늄이 알루미늄이온화 된 것과 결합하여 알루미늄의 산화피막인 알루미늄나를 만든다. 전해액은 기공을 통해서 확산하며, 계속하여 기공을 통하여 전류가 공급되어 알루미늄이 이온화한다. 다공성의 산화피막 구조는 산화피막 인 알루미늄의 생성과 용해가 반복되면서 산화피막의 두께가 증가하게 된다. 다공성의 산화피막 구조는 물리적으로 보면 표면적이 상당히 증가한 형태로, 이후 표면기공의 오염을 방지하기 위해 수화 봉공 처리를 한다.

알루미늄의 양극산화는 황산법, 수산법과 황산과 수산을 활용한 혼산 법 등이 있다. 산업체에서 만들어 지는 양극산화는 황산법으로 전해액속의 황산농도가 15 ~ 20 wt %이다. 연질 양극산화피막을 생성할 경우는 전해액의 온도가 20~30℃ 범위에서 생산되고 있으며, 생산 전압은 직류전압으로 13~15 V 이내가 가장 많이 사용된다. 경질 양극산화피막을 생성할 경우는 전해액의 온도가 0 ~ -5 ℃에서 생산되어지고 있다. 일반적으로 음극으로는 납 판과 순도가 좋은 알루미늄 판을 사용하고, 양극은 양극산화를 할 알루미늄 제품이 놓이게 된다[5-15].

수산은 고가이고 소비전력이 높고 피막의 색은 황색

이다. 황산피막보다 내식성과 내마모성이 우수하다. 수산법 수행시 전해액 조성은 옥살산 30~100g/L, 전해액 온도는 약 27~32℃, 전류는 직류로 약 50V를 사용한다.

본 연구에서는 황산법과 수산법을 이용하여 50μm 두께의 양극산화피막(알루미나)를 제작하였다. 두 제조 방법의 열 피로 시험을 수행한 결과, 수산법의 열 피로는 황산법보다 좋았다. 그 이유를 알루미늄과 알루미늄의 열팽창계수와 제조온도로 설명하였다.

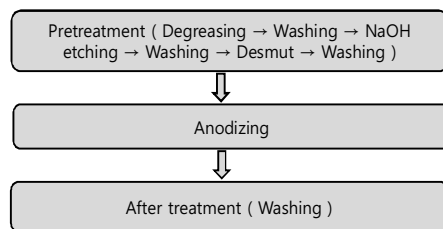
2. 실험방법

본 연구에서 사용된 소재인 알루미늄(6061-T2)의 화학 조성이 표 1에 나타내져 있다. 입수된 알루미늄 판은 50mm × 100mm × 2mm의 크기의 시험으로 가공하였다.

<Table 1> Chemical composition of aluminum specimen

	Si	Fe	Cu	Mn
Weight Ratio(%)	0.8	0.7	0.4	0.15

여기에서 사용된 황산법과 수산법의 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 여기에 사용된 탈지제 알루미늄 전용 탈지제(YL-AL-A, 50g/L)를 사용하여 60℃에서 2분 처리하였고, 에칭은 수산화나트륨(50g/L)를 사용하여 60℃ 2분 처리하였다. 디스머트는 질산(50g/L)를 사용하여 상온에서 2분 처리하였다. 양극산화의 경우는 다양한 전해액 온도, 농도 및 전류조건에서 실험을 진행하였다. 황산법은 양극산화 시 황산의 농도는 20wt%, 온도는 0℃, 처리시간은 20분, 전압은 10V 조건으로 행하였다. 수산법의 경우 양극산화 조건은 다음과 같다. 옥살산 농도는 50g/L, 온도는 30℃, 처리시간은 20분, 전압은 10V 조건으로 행하였다. 황산법과 수산법은 실제 양산조건과 유사하게 하여 제조하였다.



[Fig. 1] Process flow chart

열 피로 시험의 경우는 스미토모의 오븐 (S-A 1700)을 이용하여 150℃~600℃까지 50℃씩 온도를 상승 및 30분 유지하고 밖으로 꺼내어 사진 촬영하여 표면의 균열 유무를 확인한 후 다시 오븐에 넣어 50℃온도를 상승시켜 실험을 반복하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1 열 피로 시험결과

열 피로 시험의 경우는 오븐 (S-A 1700)을 이용하여 150℃~600℃까지 50℃씩 온도를 상승 및 30분유지 후 사진 촬영하여 표면의 균열 유무를 확인한 결과를 표 2에 정리 하였다.

<Table 2> Crack generating temperature with manufacturing method

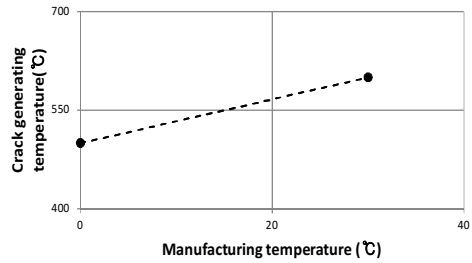
Manufacturing method	Crack generating temperature
Sulfuric acid method	500℃
oxalic acid method	600℃

황산법과 수산법의 균열발생온도는 500℃와 600℃이었다. 황산법의 균열발생온도는 수산법의 균열발생온도보다 낮았다. 표 3는 제조방법 별 제조온도를 나타내었다.

<Table 3> Manufacturing temperature with manufacturing method

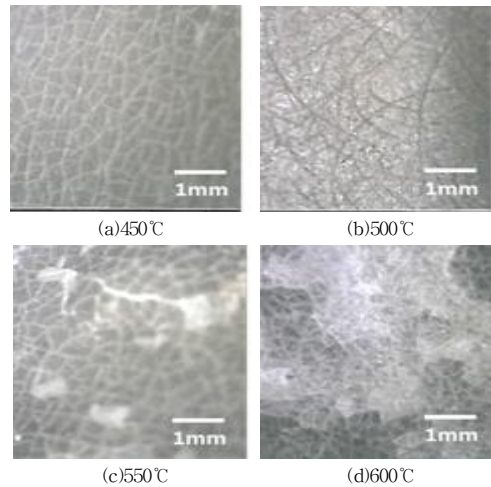
Manufacturing method	Manufacturing temperature
Sulfuric acid method	0℃ (273 K)
oxalic acid method	30℃ (303 K)

황산법과 수산법의 제조온도는 0℃와 30℃이었다. 황산법의 제조온도는 수산법의 제조온도보다 낮았다. Fig. 2. 에 황산법과 수산법의 제조온도와 균열발생온도를 나타내었다. 제조온도가 0℃ (273 K)와 30℃ (303 K)의 경우 균열발생온도는 500℃와 600℃이었다. 즉 제조온도가 증가하면 균열발생온도도 증가하였다.



[Fig. 2] Crack generating temperature with manufacturing temperature

Fig. 3. 에 황산법에 의해 제조한 시편의 열 피로 시험 후 균열이 발생한 사진을 나타내었다. 450℃에서는 연마시의 표면 스트레치가 보이고 있다. 500℃에서부터 전형적인 열 피로 균열인 악어피부와 같은 균열이 표면에 발생되었다. 550℃에서는 발생된 균열이 파괴되는 양상이 나타났으며, 600℃에서는 표면의 알루미늄이 거의 파괴되었다.



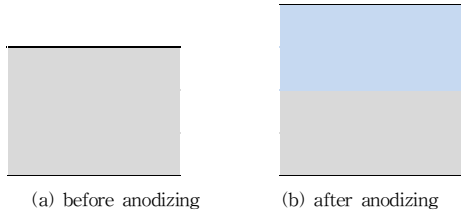
[Fig. 3] Crack generating morphology after thermal fatigue testing at (a)450℃, (b)500℃ (c)550℃ and (d)600℃

3.2 고찰

3.2.1 양극산화피막의 형성

Fig. 4는 알루미늄의 피막 처리 전 표면과 양극산화 처리 후에 형성된 양극산화피막의 단면을 비교하여 보인 것이다. 양극산화 후 양극산화 전 시편의 표면에서 단면위의 방향으로 피막두께의 약 1/2이 커지고, 단면 아랫방향으로 나머지 피막두께의 약 1/2의 치수가 커지게 된다.

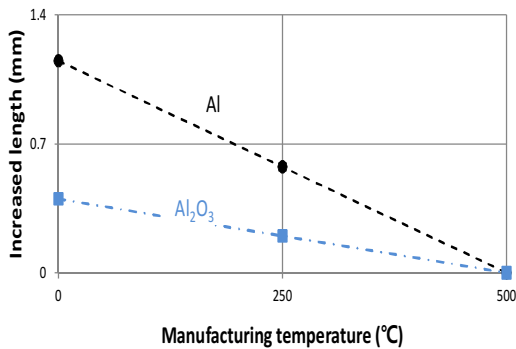
즉 피막두께의 약1/2은 알루미늄 소지를 침식하면서 알루미늄 산화피막으로 성장하고, 나머지 1/2은 알루미늄 소지를 침식하지 않고 표면방향의 알루미늄 산화피막으로 자란다. 그러므로 양극산화 제조온도에서는 알루미늄과 알루미늄의 열팽창에 기인한 차이는 발생하지 않는다.



[Fig. 4] Cross section of (a) before and (b) after anodizing

3.2.2 모재(알루미늄)와 양극산화피막(알루미나)의 열팽창

알루미늄과 알루미나의 열팽창계수는 각각 $23 \times 10^{-6}/K$ 과 $8 \times 10^{-6}/K$ 이다. 초기 10cm의 알루미늄과 알루미나의 시험편을 각각의 제조온도에서 제작 후 500°C로 가열 시 늘어난 길이를 Fig. 5에 나타내었다.



[Fig. 5] Increased length with manufacturing temperature of Al and Al₂O₃

양극산화 제조온도에서는 알루미늄과 알루미나의 열팽창차이는 없지만, 제조온도보다 가열온도가 높아지면 알루미나 보다 알루미늄의 늘어난 길이가 증가한다. 또한 가열온도가 높아질수록 알루미나와 알루미늄의 늘어난 길이의 차가 커진다. 만약에 가열온도가 같고 양극산화의 제조온도가 높아진다면 (가열온도에 가까워진다면) 알루미나와 알루미늄의 늘어난 길이의 차는 적어진다. 그리고 알루미나와 알루미늄의 늘어난 길이의 차가 어느

값 이상이 되면 균열이 발생한다. 즉 양극산화의 제조온도가 증가할수록 알루미나와 알루미늄의 늘어난 길이의 차가 작아지게 되어 균열시작온도는 증가한다.

수산법의 양극산화의 제조온도가 황산법의 양극산화의 제조온도보다 높기 때문에 균열시작온도는 증가한다.

4. 결론

황산법과 수산법을 이용하여 50 μ m 두께의 양극 산화 피막을 제작하였다. 두 제조 방법의 열 피로 시험을 수행하였다. 열 피로 시험결과와 차이를 알루미늄과 알루미나의 열팽창계수와 제조온도로 설명하였다.

1. 황산법과 수산법의 균열발생온도는 500°C와 600°C이다. 황산법의 균열발생온도는 수산법의 균열발생온도보다 낮다.
2. 황산법과 수산법의 제조온도는 0°C와 30°C이다. 황산법의 제조온도는 수산법의 제조온도보다 낮다.
3. 알루미늄과 알루미나의 열팽창계수는 각각 $23 \times 10^{-6}/K$ 과 $8 \times 10^{-6}/K$ 이다.
4. 가열온도가 높아질수록 알루미나와 알루미늄의 늘어난 길이의 차가 커진다.
5. 수산법의 양극산화의 제조온도가 황산법의 양극산화의 제조온도보다 높기 때문에 균열시작온도는 증가한다.
6. 고온에서 사용되는 양극산화제품의 제조방법을 여기서의 연구를 통해 제안 가능하게 되었다.

REFERENCES

[1] Soo-Young Kang and Dae Won Lee, "Study on Anodizing at Constant Current for Sealing Treatment of Nano-diamond Powder", J. Kor. Powd. Met. Inst., Vol. 21, No. 2, pp. 114-118, 2014.

[2] Soo-Young Kang and Dae Won Lee, "Study on Hardness and Corrosion Resistance of Magnesium by Anodizing and Sealing Treatment With Nano-diamond Powder", J. Kor. Powd. Met. Inst., Vol. 21, No. 4, pp. 260-265, 2014.

[3] Soo-Young Kang and Dae Won Lee, "Study on

- Improvement of Mechanical Properties after Heat Treatment of Hard Chromium Electrodeposits with Additives”, J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol.47, No. 3, pp. 116-120, 2014.
- [4] Soo-Young Kang and Dae Won Lee, “Study on Improvement of Corrosion Resistance and Wear Resistance by Anodizing and Sealing Treatment with Nano-diamond Powder on aluminum”, J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol.47, No. 3, pp. 121-127, 2014.
- [5] SangYeob Oh, “Decision Tree State Tying Modeling Using Parameter Estimation of Bayesian Method”, Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 13, No. 1, pp. 243-248, 2015.
- [6] Tae-Won Kyung, Kyung-Hun Kim, “ELN Model Development for R&D Project Quality Management”, Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 13, No. 1, pp. 289-295, 2015.
- [7] Sung-Eon Hong, “Plans for Cadastral Information Quality Improvement”, Journal of digital Convergence, Vol. 13, No. 2, pp. 185-192, 2015.
- [8] Seung-Bum Kim, Hae-Sool Yang, “Real-time hacking, detection and tracking ICT Convergence Security Solutions Test and Evaluation”, Journal of digital Convergence , Vol. 13, No. 4, pp. 235-246, 2015.
- [9] Kwang-Ho Ko, Byung-Koo Moon, “An Experimental Study on Braking Thermal Damage of Brake Disk Cover”, Journal of digital Convergence , Vol. 13, No. 11, pp. 171-178, 2015.
- [10] Hyonseung Dho, “Convergence Process for the Removal of Heavy Metals in the Abandoned Mine”, Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 6, No. 7, pp. 161-166, 2016.
- [11] Jung-Ho Lee, Jae-Ung Cho, “Convergence Technique Study through Simulation Thermal Analysis due to the Shape of Electric Heater”, Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 6, No. 6, pp. 241-246, 2015.
- [12] Jeong Beom Ma, Jeong Ick Lee, “Mechanical Characteristics Analysis of Structural Light-weight Aluminum Foam”, Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 2, No. 3, pp. 1-6, 2011.
- [13] Kab-Yong Choi, “A Study on The Development of Process and Equipment for Heat Radiating Module Nano-Tube Manufacturing System”, Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 2, No. 3, pp. 45-50, 2011.
- [14] Jeong-Ick Lee, “Safety Equipment System for Bicycle”, Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 4, No. 1, pp. 1-7, 2013.
- [15] Jae-Ung Cho, “Structural Safety Analysis on Crack Propagation in Compact Tension Specimen”, Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 5, No. 1, pp. 23-27, 2014.

저자소개

강 수 영(Soo-Young Kang)

[정회원]



- 1991년 2월 : 서울대학교 공과대학 원 금속재료학과 (석사)
- 1994년 8월 : 서울대학교 공과대학 원 금속재료학과 (박사)
- 1995년 1월 ~ 1998년 8월 : 대우차 동차 선임

· 1999년 10월 ~ 2001년 11월 : 일본금속연구소 STA

· 2002년 2월 ~ 2011년 7월 : 포스코 기술연구소 선임

· 2011년 9월 ~ 현재 : 인하공업전문대학교 금속재료학과 교수

<관심분야> : 표면처리, 열처리