


알루미늄 6061 합금의 양극 산화 인가 전압과 시간에 따른 표면의 산화피막층 형성 거동

박영주, 정찬영 

동의대학교 신소재공학과

The Formation of Anodic Oxide Film by Anodizing Voltage and Time of 6061 Aluminum Alloy

Youngju Park and Chanyoung Jeong

Department of Advanced Materials Engineering, Dong-eui University, Busan 47340, Korea

(Received September 29, 2020; Revised October 14, 2020; Accepted October 15, 2020)

Abstract: Aluminum is a lightweight metal and has excellent properties with regard to conductivity, workability, and strength. It has been used in various industries owing to its economic benefits. To improve upon the mechanical properties and processability by adding various alloying elements to aluminum, improving the corrosion resistance and heat resistance by electrochemically forming a porous anodic film having a thickness and hardness on the surface of the aluminum alloy is crucial. In this study, the aluminum 6061 alloy was controlled by an anodization process in a 0.3M oxalic acid electrolyte at room temperature to investigate the oxide film parameters such as porosity and thickness depending on the modulating applied voltage and time. The anodizing experiment was performed by increasing the time from 1 h to 9 h at 2-h intervals at applied voltages of 50 V and 60 V.

Keywords: Alumina nanostructure, Aluminum alloy, Anodizing, Thickness, Pore size, Interpore distance

1. 서론

알루미늄은 지구상에 존재하는 여러 가지 원소 중 실리콘 및 산소 다음으로 많은 원소이다. 알루미늄은 경량금속으로 전기전도도, 열전도도, 내식성이 우수한 특성을 지니고 있으며 가공성 및 기계적 특성을 높이기 위해 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 규소(Si), 등을 첨가하여 알루미늄 합금으로 사용된다. 알루미늄

합금은 종류가 다양하고 여러 가지 합금원소들로 인하여 조선, 자동차, 비행기, 가전제품, 반도체 등과 같은 산업 분야에서 이용되고 있다. 다양한 알루미늄 합금 중에서 열처리가 된 알루미늄 6061 합금은 내식성과 높은 경도를 가진다. 그러나 준안정상인 알루미늄은 안전하게 존재하기 위해 자연산화 피막이 대기 중의 산소로 인해 형성되며, 자연산화 피막은 다양한 환경에 노출되었을 피막의 두께가 얇으므로 부식 저항성, 내열성이 취약한 문제를 일으킨다 [1-4].

자연산화 피막으로 인한 알루미늄 합금의 문제를 해결하기 위해 알루미늄 합금 표면에 두께 및 경도를 가진 다공성 산화피막을 전기화학적 표면 처리방법으로 형성시켜 내열성 및 내부식성을 향상시켜야 한다 [5-9]. 다공성 산화피막을 형성시킬 수 있는 대표적인 전기화학적 표면처리 방법으로는 양극 산화법이 있다. 양극

✉ Chanyoung Jeong; cjeong@deu.ac.kr

Youngju Park and Chanyoung Jeong contributed equally to this work.

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

산화법은 산업에서 많이 사용되고 있는 알루미늄, 마그네슘, 스테인리스 스틸 금속 표면 처리방법으로 금속 시편에 양극 전류를 인가하여 표면에 다공성 산화피막을 형성시키며, 양극 산화피막이 두꺼워짐으로 인하여 내식성 및 내마모성 등 특성을 증가시킬 수 있다. 또한 형성된 양극 산화피막의 물성은 합금의 조성, 용액의 조성, 농도, 온도, 인가 전류 밀도 인가 전압, 처리 시간, 전처리 및 후처리에 의해서 영향을 받으며 양극 산화 인가 전압, 처리 시간, 알루미늄 합금의 성분은 피막의 성장하는 데 크게 기인한다 [10-14].

본 연구에서는 전기화학적으로 다공성 산화피막을 형성시키는 여러 가지 표면처리 방법들이 있으나 그 중 하나인 양극 산화 방법을 이용하며, 자연산화막을 화학적 연마로 제거한 후, 옥살산 용액에서 알루미늄 6061 합금에 인가 전압과 처리 시간을 다르게 하여 양극 산화피막 형성 거동을 관찰하였다 [15,16].

2. 실험 방법

본 연구에서는 6061 알루미늄 합금을 가공하여 20 mm × 30 mm × 1 mm 크기로 가공하여 양극 산화 용 양극으로 사용하며 음극으로 25 mm × 50 mm × 10 mm 크기의 백금을 사용하였다. 양극 산화 공정에 앞서 에탄올 및 아세톤으로 표면 이물질 등을 제거하기 위해 10분간 초음파 세척을 실행하며, 전해연마 공정을 수행하여 표면에 있는 자연산화막을 제거하였다. 전해연마 공정은 에탄올과 과염소산(HClO₄, 70%)을 4:1 비율로 혼합한 용액을 사용하여 20 V의 인가 전

압과 상온에서 1분간 진행하였다. 전해연마 후의 알루미늄 샘플을 상온에서 0.3 M 옥살산(oxalic acid) 전해액에서 직류 전원 공급장치(DC power supply)를 이용하여 50 V, 60 V 인가 전압으로 1, 3, 5, 7, 9시간 동안 양극 산화를 진행하였으며, 전극간의 거리는 5 cm로 일정하게 유지하였다. 생성된 양극 산화 산화피막을 관찰을 위해 전계 방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)으로 관찰하였으며, 방계형 주사전자 현미경 관찰을 위해 1분 동안 백금 코팅을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 50 V 인가 전압 조건에서 시간에 따른 양극 산화 처리 시 알루미늄 6061 합금 표면에 양극 산화 피막의 형상을 나타내었다. 50 V의 인가 전압 조건에서 처리 시간은 1시간에서부터 9시간까지 수행하였으며 그 주기는 2시간으로 하였다. 처리 시간이 1, 3, 5, 7, 9 시간별로 양극 산화 피막의 두께는 8.620 μm, 19.257 μm, 21.886 μm, 33.851 μm, 24.189 μm이다. 그림 2는 60 V 인가 전압 조건에서 시간에 따른 양극 산화 산화피막의 형상을 나타낸 FE-SEM 이미지이다. 60 V 인가 전압 조건에서 그림 1의 조건과 같이 처리 시간이 1시간에서부터 9시간까지 2시간 주기로 수행하였으며, 양극 산화 피막의 두께는 처리 시간별로 각각 14.144 μm, 36.847 μm, 42.883 μm, 42.973 μm, 55.74 7 μm이다. 그림 1, 2를 통해 인가 전압과 처리 시간이 높아질수록 양극 산화 피막의 두께가 증가하며

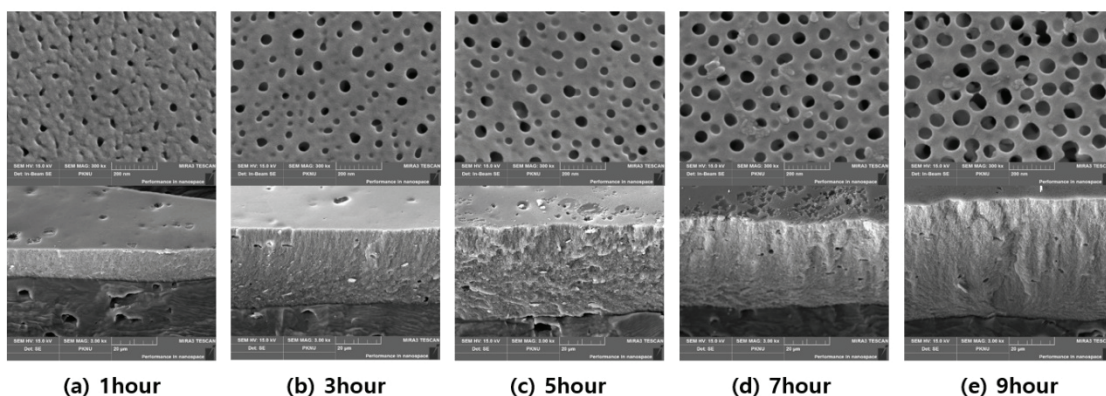


Fig. 1. FE-SEM of surface morphology and thickness of the aluminum oxide prepare by modulating anodization time under applied voltage at 50 V. Scale bars (top = 200 nm, bottom = 20 μm).

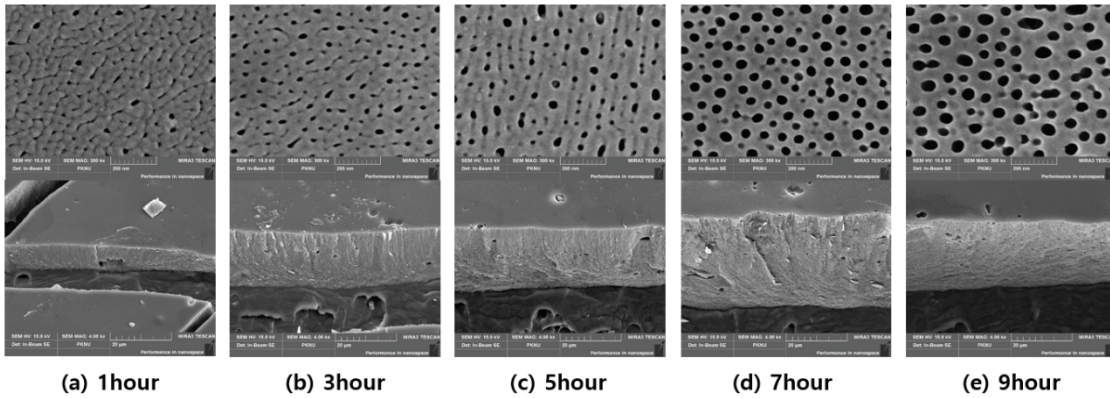


Fig. 2. FE-SEM of surface morphology and thickness of the aluminum oxide prepare by modulating anodization time under applied voltage at 60 V. Scale bars (top = 200 nm, bottom = 20 μm).

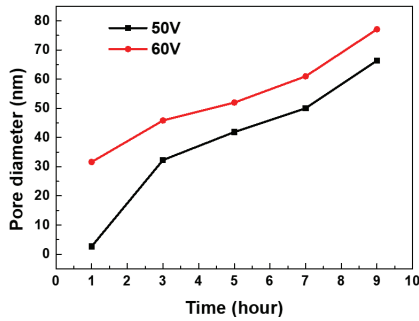


Fig. 3. Variation of pore diameter according to anodization time.

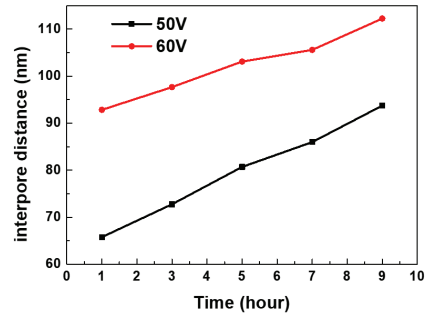


Fig. 4. Variation of inter-pore distance according to anodization time.

불균일한 기공 형상은 알루미늄 합금의 원소 중에 Si로 인하여 나타나는 것으로 보인다. Si는 비전도성 입자로서 양극 산화 반응에 참여하지 않으며 피막의 불균일한 기공 형상에 영향을 준다고 보고되어 있다. 그림 3은 50 V, 60 V의 인가 전압 조건에서 처리 시간별 기공직경을 나타내었다. 50 V 인가 전압에 처리 시간이 증가함에 따라 기공직경이 각각 2.674 nm, 32.273 nm, 41.984 nm, 50.017 nm, 66.389 nm이며, 60 V 인가 전압에서는 처리 시간별로 각각 31.601 nm, 45.845 nm, 51.968 nm, 60.987 nm, 77.088 nm이다. 50, 60 V의 인가 전압 조건에서 처리 시간별로 기공직경은 선형적으로 증가하는 것을 확인하였으며, 기공직경은 양극 산화 속도에 의해 형성되기 때문에 양극 산화 처리 시간에 영향을 받는다. 그림 4은 50 V, 60 V 인가 전압에서 처리 시간별 기공 사이 거리를 나타내었다. 인가 전압이 50 V에서 65.766 nm, 72.749 nm, 80.702 nm, 93.738 nm이며, 60 V에서는 92.831 nm, 97.670 nm, 103.102 nm, 105.583

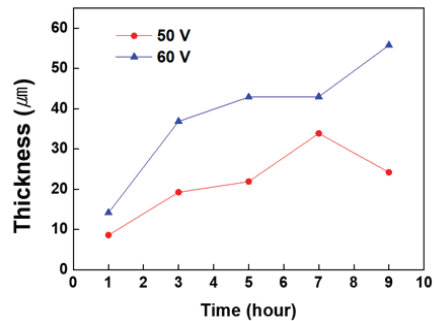


Fig. 5. Variation of thickness according to anodization time.

nm, 112.243 nm로 기공직경과 비슷한 양상으로 증가하는 것을 확인하였다. 그림 5는 50 V, 60 V 인가 전압에서 처리 시간별 양극 산화 산화피막 두께를 나타내었다. 인가 전압이 높을수록, 처리 시간이 길어질수록 양극 산화 피막의 두께가 증가하는 것을 알 수 있었다. 표 1은 양극 산화 인가 전압과 시간의 변화에 따른 양극 산화 후 기공률을 나타낸 것이다. 기공률은

Table 1. The parameter of aluminum 6061 oxide film according to modulating anodization time and voltage.

Sample	1 hour	3 hour	5 hour	7 hour	9 hour	
50 V	Pore diameter (nm)	2.674	32.273	41.894	50.017	66.389
	Interpore distance (nm)	65.766	72.749	80.702	85.986	93.738
	Porosity (%)	0.15	17.85	24.44	30.69	45.49
	Thickness (μm)	8.620	19.257	21.886	33.851	24.189
60 V	Pore diameter (nm)	31.601	45.845	51.968	60.987	77.088
	Interpore distance (nm)	92.831	97.670	103.102	105.583	112.243
	Porosity (%)	10.51	19.98	23.04	30.26	42.78
	Thickness (μm)	14.144	36.847	42.883	42.973	55.747

기공의 직경과 기공 사이 거리와 직접적인 관계가 있으며 다음 식 (1)에 의해 산출할 수 있다 [17,18].

$$P = \frac{\pi}{\sqrt[3]{3}} \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (1)$$

여기서, P 는 기공률, D_p 는 기공간의 직경(pore diameter), D_{int} 기공간의 거리(interpore distance)을 나타낸다. 기공률(%)은 50 V 전압조건에서는 시간별로 0.15, 17.85, 24.44, 30.69, 45.49이며 60 V 전압조건에서는 10.51, 19.98, 23.04, 30.26, 42.78로 두 전압조건 모두 9시간에서 가장 높은 기공률을 타나내었다. 이를 통해 알루미늄 6061 합금의 양극 산화 양극 산화는 인가 전압과 처리 시간이 증가할수록 산화 피막의 두께, 기공의 직경, 기공사이 거리가 증가되는 것을 알 수 있으며(표 1), 양극 산화 피막의 성장은 합금원소, 온도 등의 요인으로 인해 성장이 방해되는 것으로 판단된다 [19-21].

4. 결론

본 연구에서는 알루미늄 6061 합금에 전해연마 단계로 자연산화 피막을 제거한 후 옥살산 용액에서 인가 전압은 50, 60 V이며, 처리 시간은 1시간, 3시간, 5시간, 7시간, 9시간의 양극 산화 조건으로 양극 산화 피막의 성장 거동에 대해 관찰하였다. 양극 산화 피막의 두께가 증가할수록 기공의 직경과 기공 사이 거리가 증가하는 것을 관찰하였으며, 양극 산화 피막은 인가 전압이 높을수록, 처리 시간이 증가할수록 피막의 두께가 증가되며, 양극 산화 피막의 성장 거동은 전압, 처리 시간에 영향이 주는 것을 확인하였다. 양극 산화

처리한 산화 피막의 두께를 두껍게 함으로써 자동차, 가전, 전자제품, 조선해양, 우주항공 등 다양한 산업분야에서 우수한 산화피막의 특성을 적용하여 사용할 수 있는 것으로 사료된다.

ORCID

Chanyoung Jeong

<https://orcid.org/0000-0003-0190-6288>

감사의 글

이 논문은 2020학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(202003440001).

REFERENCES

- [1] H. W. Ryu, Y. H. Kim, U. C. Chung, and W. S. Chung, *Korean J. Mater. Res.*, **17**, 244 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2007.17.5.244>]
- [2] S. Moon, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **51**, 1 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2018.51.1.1>]
- [3] Y. Park, H. Ji, and C. Jeong, *Korean J. Met. Mater.*, **58**, 97 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.3365/KJMM.2020.58.2.97>]
- [4] S. Moon, C. I. Yang, and S. Na, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **47**, 155 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.4.155>]
- [5] H. Ji and C. Jeong, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **51**, 372 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2018.51.6.372>]
- [6] C. Jeong, *Ph.D. Thesis*, p. 30-52, Stevens Institute of Technology, Hoboken (2013).
- [7] C. P. Ferreira, M. C. Gonçalves, R. Caram, R. Bertazzoli, and C. A. Rodrigues, *Appl. Surf. Sci.*, **285**, 226 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.041>]

- [8] H. Kim and J. Kim, *J. Micromech. Microeng.*, **20**, 045008 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/4/045008>]
- [9] C. Jeong and C. H. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 842 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am201514n>]
- [10] C. Jeong and H. Ji, *Materials*, **12**, 3231 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12193231>]
- [11] H. Ji and C. Jeong, *Corros. Sci. Technol.*, **18**, 228 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.6.228>]
- [12] E. Byon, S. Moon, S. B. Cho, C. Y. Jeong, Y. Jeong, and Y. T. Sul, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 1018 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.133>]
- [13] S. Moon, C. Jeong, E. Byon, and Y. Jeong, *ECS Trans.*, **1**, 151 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2215498>]
- [14] C. Jeong and C. H. Choi, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **50**, 427 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2017.50.6.427>]
- [15] C. Jeong, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, **26**, 35 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.6117/kmepps.2019.26.1.0035>]
- [16] F. Zhang, L. Zhao, H. Chen, S. Xu, D. G. Evans, and X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2466 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200704694>]
- [17] J. A. Davies, B. Domeij, J.P.S. Pringle, and F. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 675 (1965). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2423662>]
- [18] C. Jeong, J. Lee, K. Sheppard, and C. H. Choi, *Langmuir*, **31**, 11040 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02392>]
- [19] S. H. Moon, S. M. Moon, and S. Lim, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **52**, 203 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2019.52.4.203>]
- [20] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *Nano Lett.*, **2**, 677 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl025537k>]
- [21] C. Jeong, *Ph.D. Thesis*, p. 2-5, Stevens Institute of Technology, Hoboken (2013).