



〈Research Article〉

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Surf. Sci. Eng.

Vol.57, No.3, 2024.

<https://doi.org/10.5695/JSSE.2024.57.3.201>

Al6061 합금의 양극산화 봉공 처리 방법에 따른 양극산화 피막의 내화학 특성 비교

한영욱^a, 이상섭^a, 이준석^a, 장기범^b, 조성열^{a,*}

^a(주)영광와이케이엠씨 연구개발센터, ^b(주)영광와이케이엠씨

Comparison of chemical resistance properties of anodized film according to anodized sealing treatment method of Al6061 alloy

Young Uk Han^a, Sang Sub Lee^a, Jun Seok Lee^a, Gibum Jang^b, Sung Youl Cho^{a,*}

^aR&D center, YKMC Inc., 77-34 Yeonamyulgeum-ro, Asan 31413, Korea

^bYKMC Inc., 161, Asanvalleyjungang-ro, Asan 31409, Korea

(Received 16 April, 2024 ; revised 09 May, 2024 ; accepted 16 May, 2024)

Abstract

This study compared the chemical resistance properties according to various sealing treatment methods for the anode film formed during the anodization process of Al6061 alloy. Al6061 aluminum was used in four different sealing treatment methods: boiling water sealing, lithium sealing, nickel sealing, and pressurized sealing, and each sample was evaluated for corrosion resistance through a 5% HCl bubble test and the microstructure was observed through a scanning electron microscope(SEM). According to the results, corrosion resistance increased as time and temperature increased in all sealing treatment methods. Relatively, corrosion resistance was high in the order of boiling water sealing, lithium sealing, nickel sealing, and pressure sealing, and the best corrosion resistance was found in pressure sealing. These research results can be helpful in selecting a process necessary to improve the efficiency and performance of anodizing process in the industrial field using aluminum alloys.

Keywords : Anodizing; Oxide film; Al6061 alloy; Sulfuric acid anodizing; Sealing; Acid resistance; Hydrogen Chloride bubble stream.

1. 서 론

양극산화는 알루미늄 합금의 낮은 경도와 그로 인한 부식 문제를 해소하기 위해 적용되는 표면처리로 알루미늄의 부식 문제를 해결하여 줄 뿐만 아니라 봉공 공정을 통한 내식성, 내전압, 내화학성 등의 특성을 극대화할 수 있어 반도체, 디스플레이 장비 산업을 포함한 다양한 산업에 적용되고 있다.[1-5].

양극산화는 전기화학적 반응으로 형성되는데, 피막처리 대상인 알루미늄을 양극으로 하여 전기를 가하면 양극에서 발생하는 산소에 의해 알루미늄 표면이 산화하여 산화피막(Al_2O_3)이 형성된다. 이 피막층은 조밀하고 방수성이 있으며 모재와의 접착력이 우수하여 내식성 및 내마모성을 가지게 한다[3-6].

양극산화에 의해 형성된 산화알루미늄(Al_2O_3) 피막의 특성은 전처리, 전해액의 종류와 조건, 전압에 의해 달라지며, 두꺼운 다공성 층과 내부의 얇은 조밀 층으로 구성된다. 이 다공성 층에 있는 원기둥꼴 셀의 기공은 전해 착색이나 염색 도료를

*Corresponding Author : Sung Youl Cho
R&D center, YKMC Inc.
Tel: +82-41-580-9520 ; Fax: +82-41-580-9515
E-mail: sycho@ykmc.kr

이용하여 색을 낼 수 있으나, 불순물이 침투할 수 있는 이동 경로가 된다. 이로 인해 높은 흡습성과 함께 불순물의 침투로 표면이 오염되기 쉽고 부식을 초래하여 내식성 측면에서 산화알루미늄 피막의 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 양극산화 이후 표면의 미세공을 폐쇄하는 후처리인 봉공처리(sealing)를 수행한다[7-9].

봉공 처리에 의한 양극산화피막의 특성은 봉공처리 방법에 따라 차이가 나타나기 때문에 내식성, 내전압 및 내마모성과 같은 특성을 향상하게 시키기 위해 반도체, 항공 방산, 전자, 자동차 및 건축 자재 분야 등의 다양한 분야에 적용 시, 용도에 적합한 봉공 처리 방법을 선택하는 것이 중요하다. 산업 분야에서 가장 일반적으로 사용되는 봉공 처리 방법은 비등수 봉공, 금속염을 이용한 봉공 등이 있다. 비등수 봉공은 끓는 물을 이용하여 기공으로 유입된 물이 양극산화로 인해 형성된 산화 피막 층과 반응하여 형성된 베마이트(Boehmite, AlOOH)를 형성하여 미세기공을 메우게 된다 [9,10]. 비등수 봉공이 비용 대비 성능이 매우 뛰어나지만, 피막의 내식성을 더욱 증가시키기 위하여 다양한 밀봉처리 방법이 연구되었다. 1929년 Setoh와Miyata에 의해 가압증기를 이용한 밀봉 방법이 보고되었으며, 금속염 봉공은 금속염 수용액이 산화 피막 층의 미세공에 침투하게 되면 가수분해되어 생성되는 침전물이 미세공을 메우게 되는 메커니즘으로 니켈, 크롬산, 아세트산 나트륨 등 다양한 금속염을 이용한 봉공처리 방법들이 개발되었다. 니켈 및 크롬산과 같은 중금속을 이용한 봉공처리 방법은 끓는 물을 이용한 봉공처리방법보다 뛰어난 내식성이 나타나지만, 환경문제가 나타나므로 이를 대체하기 위해 Koerner에 의해 리튬 밀봉 처리 방법이 보고되었다[10-13].

본 연구에서는 황산법을 이용하여 Al6061 알루미늄 표면에 양극산화를 진행하여 알루미늄 산화 피막을 제작한 후, 봉공 처리 방법에 따른 성능을 비교하기 위해 비등수, 니켈, 리튬, 가압 봉공처리를 시간 및 온도에 따라 진행하였으며, 염산을 이용한 산화피막의 파괴 거동을 관찰하여 봉공처리 방법에 따른 내식성을 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 샘플준비

실험에서 사용된 알루미늄 시편은 Al6061 소재를 25 mm × 25 mm × 5 mm 크기로 제작한 뒤 Al 6063 와이어를 사용하여 렉킹 하였다.

2.2. 전처리 및 양극산화

본 연구에서 진행한 전체적인 공정 흐름도를 그림 1에 나타내었다. 렉킹 된 시편은 전처리 과정에서 탈지에서는 렉킹 된 시편을 NaCO₃를 주성분으로 하는 알칼리성 탈지액 7 wt.% 수용액을 사용하여 40°C에서 5분간 침지하였으며 에칭에서는 NaOH 10 wt.% 수용액을 사용하여 30°C에서 40초간 침지하였다. 중화 및 디스머트에서 HNO₃ 20 wt.% 수용액을 사용하여 상온에서 1분간 침지하였다.

전처리 과정을 진행한 시편을 2°C에서 14 wt.%의 황산 수용액에서 양극산화를 실시하였다. DC 정류기를 사용하여 정전류 방식으로 진행하였으며, 목표 피막 두께 40 μm를 기준으로 전류 밀도 값이 1.0 ~ 3.4 A/dm²를 유지하도록 진행하기 위해, 전류밀도 값이 감소하는 기준을 적용하여 황산 전해액에서 3 A ~ 12 A까지 6 step, 4,000 sec를 적용하여 진행하였다.

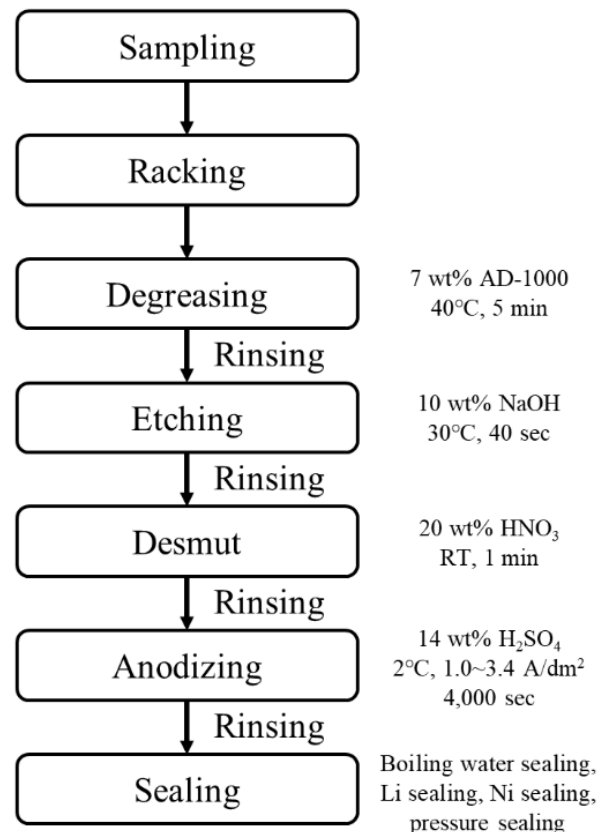


Fig. 1. Process flow chart of anodizing and sealing.

2.3. 봉공처리

봉공처리 방식에 대한 비교를 위해 봉공처리액을 제조하였다. 비등수 봉공처리액과 가압 봉공처리액은 18 Mohm.cm 초순수를 사용하였다. 리튬 봉공은 Lithium carbonate 1g/L, Sodiumlaurylsulfate(SLS) 4.2 g/L 및 Acetic acid 1.6 g/L를 첨가하여 제조하였고 니켈 봉공처리액은 Nickel acetate 10 g/L와 SLS 40 g/L를 첨가하여 제조하였다.

봉공처리 방법에 따른 성능을 비교하기 위해 비등수 봉공, 리튬 봉공, 니켈 봉공은 온도와 시간을 변수로 각각 60, 80, 99℃에서 60, 120, 240분씩 진행하였으며, 가압 봉공은 압력 및 온도를 변수로 각각 3, 4, 5 kg/cm³의 압력에서 60분간 진행하였다. 3, 4, 5 kg/cm³의 압력을 스팀온도와 압력 변환표를 이용하여 환산하면 각각 135, 145, 155℃에서 진행한 것과 같다.

2.4. Hydrogen Chloride Bubble Stream Test

황산법으로 양극산화를 진행한 시편의 각각의 봉공처리를 실시한 후, 내식성을 측정하기 위해 5% HCl 수용액을 이용하여 Bubble stream test를 진행하였다. 염산은 양극 산화층을 용해시켜 Aluminum Chloride(AlCl₃)과 물을 형성하는 반면에 양극 산화물 층이 모두 용해되어 알루미늄 기

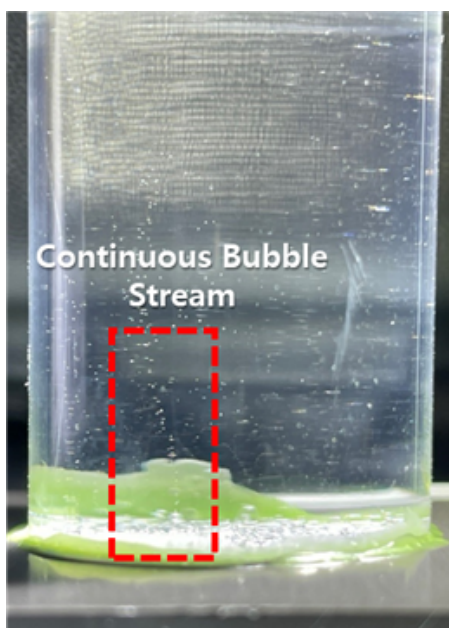
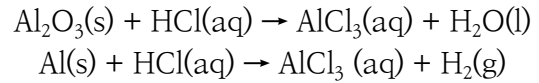


Fig. 2. Image of 5 wt.% HCl bubble stream test: Hydrogen bubbles are continuously generated by HCl reacting with Al as a result of the erosion of the anodized layer in the red dash rectangle area.

판과 반응하게 되면 수소 가스를 발생시켜 연속적인 기포를 형성시킨다.



시험 초기 산화층 내부 트랩된 공기층이나 양극 산화 결합에 의해 산발적인 기포가 발생할 수 있기 때문에 시각적으로 뚜렷한 연속적인 수소 기포 흐름이 관찰되는 시점을 종료 시점으로 하여 5 wt.% 염산에 대한 내식성을 시간으로 평가하였다. 시험 환경은 20℃에서 습도 40 ~ 45%를 유지하여 진행하였으며, 직경 20 mm, 길이 80 mm의 아크릴 파이프를 양극 산화된 시편에 부착 후 Bubble stream이 발생하는 시간을 측정하였으며 그림 2과 같이 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

양극산화 처리한 시편을 비등수 봉공, 리튬 봉공, 니켈 봉공, 가압 봉공처리를 실시한 시편에 Hydrogen Chloride bubble stream test를 진행한 결과를 표 1에 나타내었으며, 봉공처리 방법의 온도와 시간에 따른 차이를 명확히 나타내기 위해 그래프를 그림 3에 나타내었다. 모든 봉공처리 방법에서 봉공처리 온도와 시간이 증가할수록 Bubble stream이 발생하는 시간이 비례하여 증가함에 따라 내식성이 향상된 결과를 알 수 있다. 특히, 비등수 봉공처리시 온도 99℃에서 봉공시간이 길어질수록 Bubble stream 발생 시간이 크게 증가하였다. 그 이유는 다공성의 산화 알루미늄층과 끓는 물과 반응하여 표면 및 기공 벽이 용해되고 생성된 수화 알루미늄 젤(gel)이 봉공처리 용액과 포화 침전되어 기공 안을 채우게 되며, 밀봉 시간이 지날수록 박편형 베마이트가 형성되고, 양과 크기가 증가하여 촘촘하게 기공을 메우게 된다 [14,15]. 95℃ 이상에서 표층에 베마이트상이 나타나고, 기공 안에 존재하는 알루미늄 젤은 결정화되어 내식성이 증가하게 되는데, 해당 현상이 고온 및 장시간에 의해 발생되므로 내식성 향상 효과를 크게 증가시킨 것으로 볼 수 있다[14-17].

그림 3에 대한 결과를 봉공처리 방법에 대한 내식성 차이를 명확하게 하기 위해 비등수 봉공, 리튬 봉공, 니켈 봉공은 99℃, 가압 봉공은 155℃(=5 kg/cm³)에서 60분 실시한 시편에 대한 Bubble

Table 1. Results of 5% HCl bubble test according to sealing process.

Temperature (°C)	Time (min)	bubble stream generation time(min)			
		Boiling water sealing	Lithium sealing	Nickel sealing	Pressure sealing
60	60	6	20	95	-
	120	20	75	145	
	240	50	95	220	
80	60	10	35	120	
	120	35	90	180	
	240	80	120	295	
99	60	30	50	155	
	120	60	100	210	
	240	150	130	320	
135 (= 3kg/cm ²)	60			310	
145 (= 4kg/cm ²)				400	
155 (= 5kg/cm ²)				460	

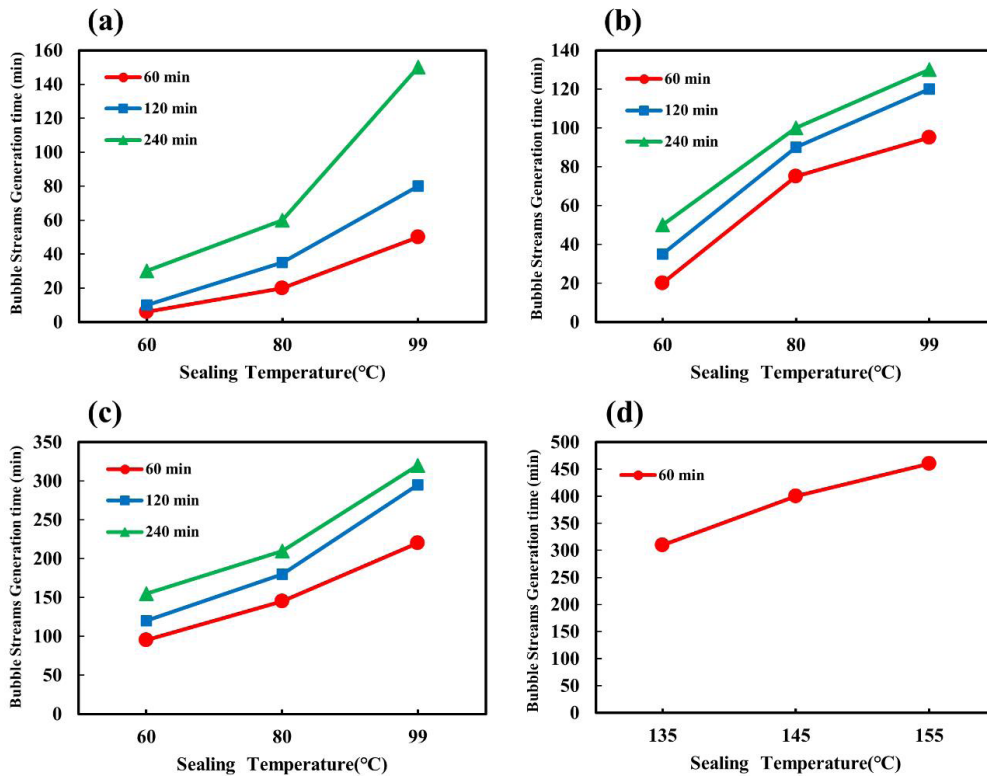


Fig. 3. Bubble stream generation time and sealing temperature for sealing type: (a) boiling water sealing, (b) Lithium sealing, (c) Nickel sealing and (d) pressure sealing.

stream 발생 시간 값을 그림 4에 비교하였다. 비등수 봉공은 50분, 리튬 봉공은 95분, 니켈 봉공은 220분 후에 bubble stream이 발생되었으며, 가압 봉공은 460분으로 가장 긴 시간 후에 bubble stream이 관찰되어 가장 높은 내식성을 가지는 결과가 나타났다. 비등수 봉공보다 금속염을 이용한 봉공처리가 더 긴 bubble stream 생성 시간이 관찰되었는데, 그 이유는 가수분해로 인해 수산화염과 베마이트가 생성되어 산화피막의 기공에 더 우수한 차단 성능이 나타난다. 니켈 봉공은 Ni(OH)₂와 베마이트가 기공을 폐쇄하며, 니켈 이온은 베마

이트의 형성을 촉진시키는 역할을 한다. 리튬 봉공은 LiH(AlO₂)₂·5H₂O와 알루미늄 수화물로 인해 기공이 채워지게 되어 기공을 차단하게 된다. 이와 같이 금속염으로부터 생성된 수산화염과 알루미늄 수화물이 동시에 생성되어 기공을 채우기 때문에 치밀도가 향상되어 비등수 봉공보다 금속염 봉공에서 더 높은 내식성이 나타나게 된다[14,18]. 가압 봉공은 비등수 봉공과 같이 산화 알루미늄과 물이 반응하여 베마이트가 형성되어 기공을 채우는데, 압력으로 인한 더 높은 온도 환경인 155°C(=5 kg/cm³)에서 진행된다. 이로 인해, 가압 봉공은 비

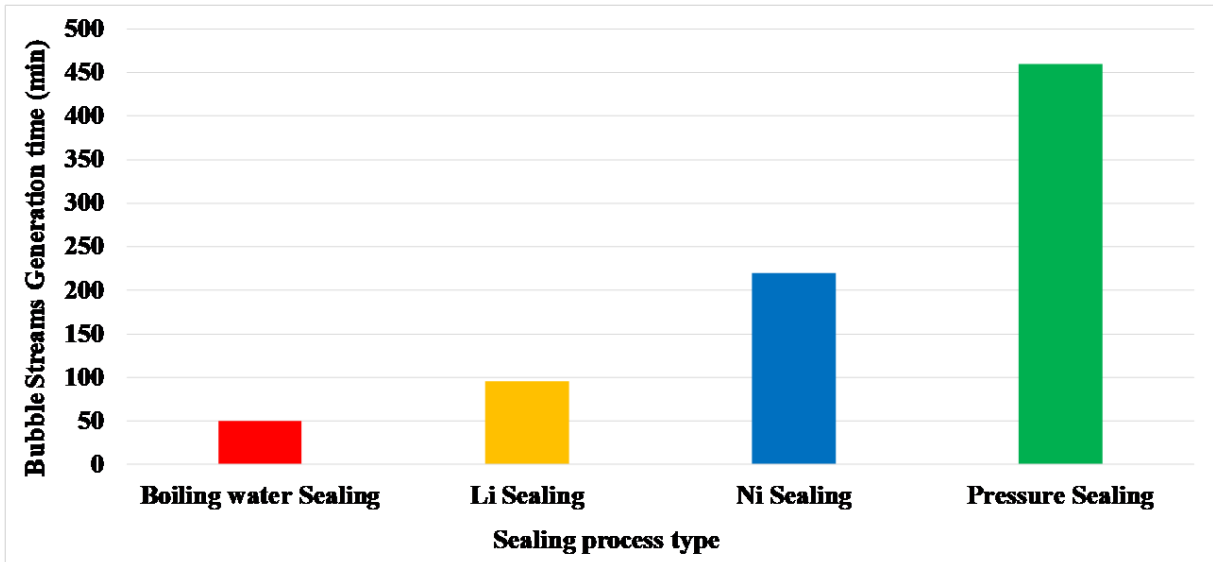


Fig. 4 Bubble stream generation time results of sealing for nickel, lithium, and boiling water at 99°C and pressurization at 155°C for 60 minutes.

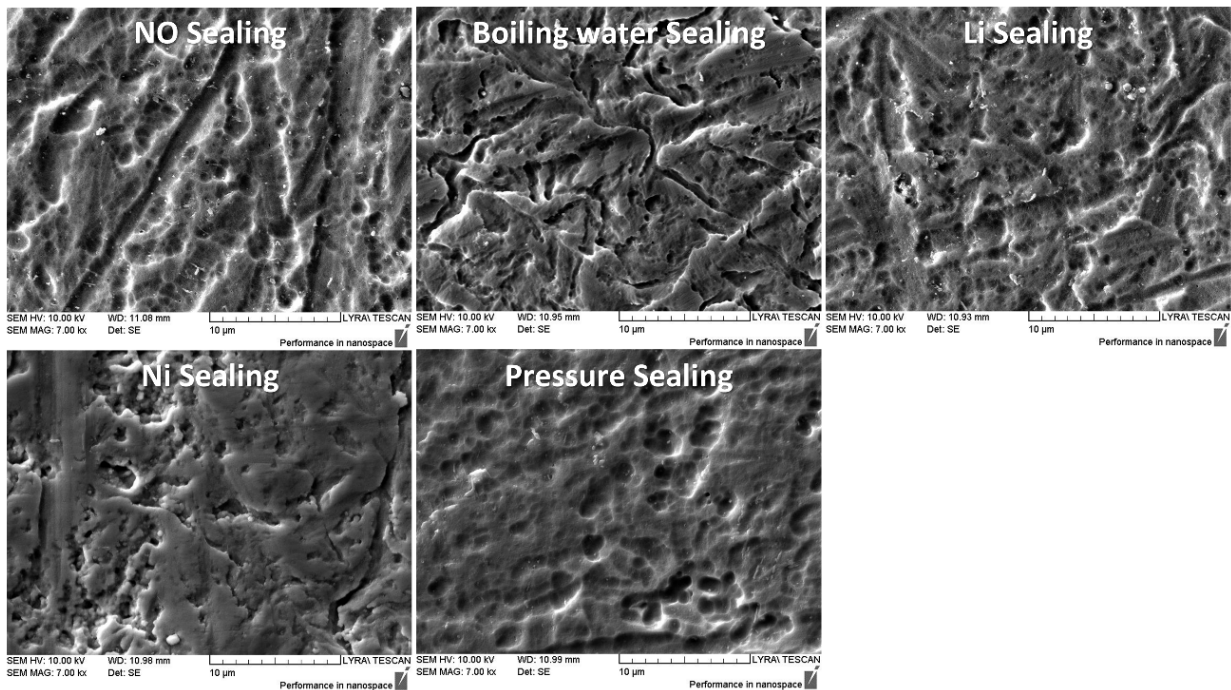


Fig. 5 FE-SEM surface image for nickel, lithium, and boiling water at 99°C and pressurization at 155°C for 60 minutes.

등수 봉공보다 화학 반응 속도가 2 ~ 4배 증가하며, 물질의 확산속도는 10°C 증가시, 약 30% 증가하여 더 많은 산화물들이 베마이트로 형성된다. 이에 따라, 다공성 산화 알루미늄 피막의 기공을 더욱 치밀하게 채우게 되어 가장 높은 내식성이 나타난다 [10,19,20].

그림 5은 SEM 장비를 이용하여 각각의 방법으로 가장 높은 온도 조건에서 60분 동안 봉공처리된 시편의 표면을 촬영한 사진이다. 봉공처리를 진행하지 않았던 시편과 비교하여, 비등수 봉공 및 금속염 봉공을 실시한 표면에서 베마이트로 보이는 층

이 생성된 것을 관찰할 수 있으며, 상대적으로 비등수 봉공, 리튬 봉공, 니켈 봉공, 가압 봉공 순으로 기공들이 막혀 더 넓은 표면적의 매끈한 표면을 관찰할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 알루미늄 합금의 양극산화 피막층의 내식성을 증가시키기 위한 봉공처리 방법들을 비교하기 위해 Al6061 소재를 이용하여 비등수 봉공, 리튬 봉공, 니켈 봉공, 가압 봉공처리를 온

도와 시간에 따라 붕공처리를 실시하고 5 wt.% Hydrogen Chloride bubble stream test를 통해 산화피막층의 파괴 거동을 관찰하여 붕공 처리 방법에 따른 내식성을 상대 비교하고자 하였다. 그 결과, 모든 붕공처리 방법에서 시간 및 온도가 증가할수록 내식성이 증가하였으며 가압 붕공은 bubble stream 발생 시간이 460분으로 비등수 붕공에 비해 약 8배, 리튬 붕공보다 약 4배, 니켈 붕공보다 약 2배 높아 가장 높은 내식성이 나타났다. 각 붕공처리 방법에 따라 설비 및 약품 비용 등 부가적인 고려 사항이 있으나, 본 연구의 비교 결과를 바탕으로 다양한 산업에서 내식성의 필요조건을 만족시키기 위한 붕공처리 방법과 온도 및 시간을 선택하여 적용이 가능하다고 판단된다.

References

- [1] R. Sadeler, S. Atasoy, A. Arici, Y. Totik, The fretting fatigue of commercial hard anodized aluminum alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 18 (2009) 1280–1284.
- [2] T. Aerts, Th. Dimogerontakis, I. De Graeve, J. Fransaer, H. Terryn, Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7310–7317.
- [3] V. Lopez, J.A. Gonzalez, E. Otero, E. Escudero, M. Morcillo, Atmospheric corrosion of bare and anodised aluminium in a wide range of environmental conditions. part II: electrochemical responses, *Surface and Coatings Technology*, 153 (2002) 235–244.
- [4] N. Jeong, J. Choi, Properties of double-layered anodizing films on Al alloys formed by two consecutive anodizings, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 54 (2021) 30–36.
- [5] J. Zhang, Y. Yu, P. Fang, L. Liu, H. Yue, J. Ou, A. Han, Anodization of aluminum in a sealed container, *Electrochemistry Communications*, 129 (2021) 107086.
- [6] S.Y. Kang, D.W. Lee, Study on improvement of corrosion resistance and wear resistance by anodizing and sealing treatment with nano-diamond powder on aluminum, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 47 (2014) 121–127.
- [7] M.Y. Lin, P.S. Hsiao, H.H. Sheu, C.C. Cang, M.S. Tsai, D.S. Wu, H.B. Lee, Improving the corrosion resistance of 6061 aluminum alloy using anodization and nickel-cobalt based sealing treatment, *International Journal of Electrochemical Science*, 16 (2021) 211053.
- [8] M. Ardelean, S. Lascău, E. Ardelean, A. Josan, Surface treatments for aluminium alloys, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 294 (2018) 012042.
- [9] N. Hu, X. Dong, X. He, J.F. Browning, D.W. Schaefer, Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide, *Corrosion Science*, 97 (2015) 17–24.
- [10] L. Hao, B.R. Cheng, Sealing processes of anodic coatings—past, present, and future, *Metal Finishing*, 98 (2000) 8–18.
- [11] H. Jo, S. Lee, D. Kim, J. Lee, Low temperature sealing of anodized aluminum alloy for enhancing corrosion resistance, *Materials*, 13 (2020) 4904.
- [12] S. Ono, H. Asoh, Mechanism of hot water sealing of anodic films formed on aluminum, *Corrosion Science*, 181 (2021) 109221.
- [13] Y. Wan, H. Wang, Y. Zhang, Y. Li, Study on anodic oxidation and sealing of aluminum alloy, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 2175–2185.
- [14] S.U. Ofoegbu, F.A.O. Fernandes, A.B. Pereira, The sealing step in aluminum anodizing: a focus on sustainable strategies for enhancing both energy efficiency and corrosion resistance, *Coatings*, 10 (2020) 226.
- [15] H. Zhao, X. Chen, X. Yuan, L. Zhou, X. Wang, Effect of different sealing treatments of oxide films on corrosion resistance

- [16] E. Rocca, D. Vantelon, S. Reguer, F. Mirambet, Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 134 (2012) 905–911.
- [17] J. Lee, U. Jung, W. Kim, W. Chung, Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 941–946.
- [18] Y. Suzuki, K. Kawahara, T. Kikuchi, R.O. Suzuki, S. Natsui, Corrosion-resistant porous alumina formed via anodizing aluminum in etidronic acid and its pore-sealing behavior in boiling water, *Journal of The Electrochemical Society*, 166 (2019) C261.
- [19] H. Zhao, X. Chem, X. Yuan, L. Zhou, X. Wang, Effect of different sealing treatments of oxide films on corrosion resistance of anodized ZL101A aluminum alloy in simulated marine atmospheric environment, *International Journal of Electrochemical Science*, 17 (2022) 220851.
- [20] A. Hakimizad, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, A comparative study of corrosion performance of sealed anodized layers of conventionally colored and interference-colored aluminium, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2012) 4628–4633.