



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

양극 산화된 알루미늄 합금의
내식성 향상을 위한 불화암모늄-
아세트산니켈 혼합 봉공 처리액



2021년 2월

부경대학교 대학원

금속공학과

조현빈

공학석사 학위논문

양극 산화된 알루미늄 합금의
내식성 향상을 위한 불화암모늄
-아세트산니켈 혼합 봉공 처리액

지도교수 이 정 훈

이 논문을 석사학위논문으로 제출함.

2021년 2월

부경대학교 대학원

금 속 공 학 과

조 현 빈

조현빈의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021년 2월 19일



위 원 장 공학박사 왕 제 필 (인)

위 원 공학박사 이 정 훈 (인)

위 원 공학박사 김 동 현 (인)

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 배경	4
2.1 전기화학 이론	4
2.1.1 전기화학적 포텐셜	4
2.1.2 전기화학반응 속도	8
2.2 알루미늄 합금	12
2.2.1 알루미늄 합금의 종류 및 활용	12
2.2.2 알루미늄의 부식	15
2.3 알루미늄 양극 산화	19
2.3.1 알루미늄 양극 산화 원리	19
2.3.2 알루미늄 양극 산화 종류	23
2.4 봉공 처리	26

2.4.1 고온 봉공 처리	26
2.4.2 저온 봉공 처리	28

III. 실험 방법 29

3.1 실험 개요	29
3.2 시편 전처리	30
3.3 양극 산화	30
3.4 봉공 처리의 영향	31
3.5 내식성 평가	32

IV. 실험결과 및 고찰 36

4.1 양극 산화 피막의 형상 및 내식성	36
4.2 봉공 처리가 피막 내식성에 끼치는 영향	40
4.2.1 기존 봉공 처리법에 의한 표면 형상 변화	40
4.2.2 처리 시간에 따른 내식성의 변화	44
4.3 혼합 용액을 이용한 봉공 처리의 영향	48

4.3.1 이온 농도에 따른 표면 형상 변화 48

4.3.2 이온 농도 및 처리 시간이 내식성에 끼치는 영향
. 54

4.3.3 혼합 용액 종류에 따른 내식성 61

V. 결론 68

참고 문헌 72



**Nickel Acetate-Ammonium Fluoride Mixed Sealing Solution for Enhancing
Corrosion Resistance of Anodized Aluminum Alloy**

Hyunbin Jo

Department of Metallurgical Engineering,
Pukyong National University

Abstract

Aluminum alloy have been used various fields such as mobile due to its high strength, thermal conductivity and lightness. However, high reactivity of aluminum alloy causes corrosion problem. Anodic oxidation (or anodizing) is one of effective method that creates passive layer on aluminum to improve corrosion resistance. Anodizing makes nanoporous oxide on the surface, so it should be sealed because they provide paths of corrosive media into aluminum substrate. High temperature sealing high energy consumption and expensive to maintain solution temperature. Low temperature sealing such as Nickel fluoride has a long processing time and low solubility. In this study, we designed a new solution for low temperature sealing treatment includes ammonium based materials and nickel based materials. Nickel and fluorine ion spices make hydroxide and fluoride during sealing. With the concentration of solution, sealing treatment time reduced to minimize the corrosion current density of aluminum alloy. MNFS 2 showed better corrosion resistance than traditional cold sealing and hot sealing.

I. 서론

알루미늄 합금은 가볍고 강도 및 경도 등의 기계적 특성이 우수하여 차세대 경량 금속 소재로 떠오르고 있으며 자동차, 항공기, 선박 컨테이너 등 수송기기 분야에 적극적으로 활용되고 있다¹⁻⁴. 알루미늄 합금은 대기에서 공기와 접촉해 Al_2O_3 피막을 형성하여 다른 금속 합금에 비해 내식성이 좋은 것으로 알려져 있다. 하지만 피막 두께가 100 nm 수준으로 매우 얇고⁵, 전기적 반응성이 매우 높기 때문에 해수나 고온의 분위기에서 여전히 부식에 취약한 단점이 있다.

알루미늄의 높은 반응성을 억제하고 내식성을 확보하기 위해 다양한 표면 처리 방법들이 적용되어왔다^{6, 7}. 합금 표면을 도장하여 오염 분위기와 접촉을 막거나 스프레이 코팅을 통해 표면에 새로운 산화물을 형성시키는 방법들이 최초로 개발되었으나 그러나 박막의 접착성이나 균일함 등이 문제가 된다^{8, 9}. 이러한 문제를 해결하기 위하여 알루미늄의 높은 반응성을 이용한 도금과 양극산화와 같은 전기화학적 공정이 개발되었다¹⁰⁻¹³. 특히 양극 산화는 치밀하고 두꺼운 Al_2O_3 피막을 형성함

으로써 가장 효과적이고 경제적인 방법으로 현재까지도 산업에서 가장 많이 이용되고 있으며 알루미늄의 양극 산화를 특별히 아노다이징(Anodizing)이라고 한다¹⁴⁻¹⁶.

아노다이징 처리 후 알루미늄 산화 피막 표면에는 다공성 기공이 형성된다¹⁷⁻¹⁹. 두꺼운 산화 피막 형성을 통해 내식성이 확보됨에도 불구하고, 다공성 기공들은 부식성 물질의 침투 경로으로써 존재하게 되어 내구성 및 부식 특성에 영향을 줄 수 있다^{20, 21}. 따라서 기공을 통한 부식성 물질의 침투를 억제하기 위한 적절한 후처리가 반드시 요구된다. 비등수 또는 금속염을 이용하여 화학적 반응을 통해 표면의 기공을 막는 봉공 처리가 가장 대표적인 후처리로 적용되고 있다^{22, 23}.

봉공 처리는 처리 온도에 따라 고온 봉공, 저온 봉공으로 분류한다. 고온 봉공은 90°C 이상의 증류수 또는 아세트산니켈을 이용하는 방법이 대표적으로, 고온에서 반응하기 때문에 반응 속도를 빠르게 할 수 있으나 활성화에 많은 에너지가 소비되며 처리액을 고온으로 유지하기 위해 큰 비용이 드는 단점이 있다²⁴⁻²⁶. 위의 문제점을 개선하기 위해 상온에서 봉공이 가능한 저온 봉공이 개발되었으며 불화니켈을 사용한 방법이 대표적이

다. 그러나 불화니켈은 수용액 내의 용해 한도가 낮고 가격이 비싸 산업에 적용하기에는 한계가 있다^{25, 27}. 따라서 에너지 소비를 낮추기 위해 상온에서 반응이 가능함과 동시에 용해 한도가 높아 물질 공급이 원활하며 가격이 저렴한 물질을 사용한 봉공 처리가 지속해서 요구되고 있다.

본 연구에서는 니켈 및 플루오린 이온을 포함하고 있으며 상온에서 높은 용해한도를 가지고, 가격이 비교적 저렴한 아세트산니켈과 불화암모늄 용액을 혼합하여 봉공 처리하였을 때의 효과에 대해 연구하고자 하였다. 아세트산니켈, 불화니켈 처리액과 혼합 용액을 이용하여 봉공 처리한 후 표면 형상 및 조성을 분석함으로써 봉공 효과를 확인하고자 하였다. 이후 처리방법에 따른 부식 특성의 변화를 분극 시험을 통해 분석하고자 하였다. 혼합 용액의 경우 이온의 몰 농도 조절이 가능하다는 점을 이용하여 다양한 농도에서 봉공 처리하여 처리 조건을 최적화하고자 하였다. 혼합 용액을 이용한 봉공 처리를 통해 기존 처리에 비해 우수한 내식성을 확보할 수 있는 조건이 있다면, 향후 산업의 적용도 가능할 것으로 예상된다.

II. 이론적 배경

1. 전기화학 이론

1. 전기화학적 포텐셜 (Electrochemical potential)

전위 (Electric potential)는 전자의 전기적인 위치 에너지를 뜻하며, 부호에 따라 상대적인 전기적 위치 에너지의 높고 낮음을 구별한다. 전위가 낮다는 것은 전자의 에너지가 높음을, 전위가 높다는 것은 전자의 에너지가 낮다는 것을 의미한다. 임의의 두 전극을 접촉하게 되면 상대적으로 전자의 에너지가 높은 (전위가 낮은)극의 전자는 전자의 에너지가 낮은 (전위가 높은)극으로 이동하게 된다. 전위는 볼트 (V)로 표시되며 상대적인 값이기 때문에 절대적인 값의 측정이 불가능하다. 따라서 임의의 물질의 전위를 비교하기 위해서는 기준이 필요하며, 표준상태의 수소 전극을 0 V라 가정하여 측정한 표준 전극 전위를 기준으로 한다 (Table 1). 수소 전극에 비해 높은 전위를 가지는 금속은 상대적으로 전자와 반응하여 환원하려는 경향이 강하고,

낮은 전위를 가지면 상대적으로 전자를 내놓으며 산화하려는 경향이 강한 금속이다.

기전력은 전위가 평형을 이루는데 필요한 힘을 뜻한다. 즉, 전기화학반응의 자발성에 대한 척도이자 반응의 구동력이며, 자유 에너지의 변화량과 관련이 있다. 다음과 같은 화학 반응이 있을 때, 위의 수식을 이용하여 자유에너지 변화량을 정의할 수 있다.



$$\Delta G = n_c \Delta G_c + n_d \Delta G_d - n_a \Delta G_a - n_b \Delta G_b \cdots \cdots (2)$$

$$= \Delta G^\circ + RT \log \left(\frac{\alpha_c^{n_c} \alpha_d^{n_d}}{\alpha_a^{n_a} \alpha_b^{n_b}} \right) \cdots \cdots (3)$$

전기화학반응에서 자유에너지 변화는 전자의 에너지 이동을 의미하므로 각 항을 전자 수 n 과 패러데이 상수 F 를 이용해 나타내면,

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (RT/nF) \log \left(\frac{\alpha_c^{n_c} \alpha_d^{n_d}}{\alpha_a^{n_a} \alpha_b^{n_b}} \right) \cdots \cdots (4)$$

위의 식을 네른스트 (Nernst)식이라 하며 전기의 기전력은 반

응 물질의 농도에 의존하는 함수가 된다. 물질의 활동도가 모두 1인 표준상태의 기전력을 표준 기전력 (Standard electromotive force) 라고 한다. 계가 평형에 도달하면 ΔG 는 0이 되므로, 평형 상수 k 와 표준기전력은 다음의 관계가 성립하게 된다.

$$\Delta E^\circ = (RT/nF)\log\left(\frac{\alpha_c^{n_c}\alpha_d^{n_d}}{\alpha_a^{n_a}\alpha_d^{n_d}}\right) = (RT/nF)\log(k) \quad \cdots(5)$$

Nernst식을 이용하여 어떠한 전기화학시스템의 기전력 변화를 나타낼 수 있으며 이를 통해 산화 및 환원 반응의 자발성, 반응의 이동경로에 대한 정보를 얻을 수 있다. 또한, 수용액 내에서 수소 및 산소 발생 반응과 금속의 반응을 Nernst식으로 나타냄으로써 pH 및 기전력 변화에 따른 금속의 반응을 예측할 수 있는 포베 다이어그램(Pourbaix diagram)을 표시할 수 있다.

Standard Potential (V)	Reduction Half-Reaction
0.59	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{aq})$
0.54	$\text{I}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$
0.40	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$
0.34	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
-0.28	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.44	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.76	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$
-1.66	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$

Table 1. Standard electrode potential (vs. hydrogen) of materials at standard state.

2. 전기화학반응의 속도

전기화학시스템 내에서 기전력의 변화는 반응의 방향을 예측할 수 있는 정보를 제공해주지만 이는 안정한 상태에서만 유효하며, 반응이 평형에 도달하는 시간에 대한 정보는 알 수 없다. 따라서 어떠한 화학 반응의 속도를 알 수 있다면 그 반응이 실제로 일어날 가능성을 예측할 수 있다.

임의의 금속을 회로로 연결하게 되면 전선 및 용액 내부의 저항 등으로 인해 평형 상태에서의 기전력이 더 이상 유지되지 않는다. 기전력 (E)과 실제 측정된 전압 (V)의 차를 과전압 (η)이라고 하며, 과전압의 발생은 계가 산화 및 환원 반응의 평형을 유지하기 위한 구동력이 된다. 평형 상태에서 벗어나면 과전압에 의해 활성화에너지 크기 또한 변화한다. 전기화학반응 속도는 결국 과전압의 발생에 따른 활성화에너지의 변화에 의해 결정된다.

전류는 단위시간 당 흐르는 전자의 양이므로 결국 반응 속도를 의미한다. 전극 표면에서 산화 및 환원 반응이 일어난다고 가정할 때, 전자의 이동속도 k 와 전극 부근 반응 물질의 농도 c 를 이용해 전류의 크기를 나타낼 수 있다.

$$i_{ox} = nFk_{ox}C_{ox} \dots\dots\dots (6)$$

$$i_{red} = nFk_{red}C_{red} \dots\dots\dots (7)$$

또한, 아레니우스 수식을 이용해 전자의 이동속도 k 를 표현할 수 있다.

$$k = \exp\left(\frac{-G^*}{RT}\right) \dots\dots\dots (8)$$

R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타낸다. 총 전류의 양은 산화 반응 및 환원 반응 전류의 합으로 표현된다. 전극 표면의 반응 물질의 농도가 충분한 상태일 때 계가 평형을 이룬다면 외부에서 측정되는 전류는 0이므로,

$$k_{ox} = k_{red} = k_{eq} = k_0 \exp\left(\frac{-G^*}{RT}\right) \dots\dots\dots (9)$$

$$i_{net} = i_{ox} + i_{red} = 0 \dots\dots\dots (10)$$

$$i_{eq} = nFk_0C_{exp}\left(\frac{-G^*}{RT}\right) \dots\dots\dots (11)$$

회로가 연결되어 평형에서 벗어나게 되면 과전압이 발생하게 된다. 또한 산화 및 환원 전류밀도의 차이가 발생하여 전류가 흐르게 된다. 이 때 각 반응의 활성화에너지는 과전압의 크기에 의해 결정된다. 만약 산화 반응이 자발적으로 일어난다고 가정

하면,

$$k_{ox} = k_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{-G^*}{RT}\right) \dots\dots\dots (12)$$

$$k_{red} = k_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{-G^*}{RT}\right) \dots\dots\dots (13)$$

α 는 대칭인자라고 하며 산화 및 환원 반응의 자유에너지가 평형에서 벗어난 정도를 의미한다. 즉 각 반응의 활성화에너지의 변화를 나타낸다. i_{net} 은 산화 및 환원 전류밀도의 합이므로,

$$i_{net} = nFck_0 \exp\left(\frac{-G^*}{RT}\right) \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right\} \quad (14)$$

$$= nFck_{eq} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right\} \dots\dots\dots (15)$$

$$= i_{eq} \left\{ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right\} \dots\dots\dots (16)$$

위의 수식을 버틀러-볼머 (Butler-Volmer)식이라고 하며 전기화학반응의 속도를 과전압을 이용하여 표기한 식이 된다. 산화 반응이 자발적일때 산화 반응이 지배적으로 일어난다고 가정한다면 $\eta > 0$ 이고, 전류가 0보다 크게 나타난다. 반대로 환원 반응이 지배적인 경우, 즉 $\eta < 0$ 이라면 전류는 0보다 작게 나타난다. 또한 위의 수식을 log의 형태로 정리하게 되면, $\log i$ 에 관한 1차함

수로 표시 가능한데 이를 타펠(Tafel) 관계식이라고 한다.

$$\log(i_{\text{net}}) = \beta \log(i_{\text{eq}}) + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \dots \dots \dots (17)$$

임의의 금속의 부식 경향을 예측할 때, 전위차계를 이용하여
분극 시험을 실시함으로써 전압의 변화에 따른 전류 밀도를 측
정하게 된다. 이 때 Butler-Volmer식을 따라 산화 및 환원 반응
에서의 전류 밀도가 지수함수의 형태로 측정되는데, 실제로 부
식이 시작되는 지점인 부식 전위와 그 때의 부식 전류 밀도를
예측하기 위해 Tafel 관계식이 사용된다.

2. 알루미늄 합금

1. 알루미늄 합금의 종류 및 활용

알루미늄은 원소기호 13번, 원자량 26.9815 g/mol을 갖는 금속이다. 알루미늄은 보크사이트(Bauxite) 광석을 가성 소다액으로 녹여 알루미나 파우더를 추출한 다음, 전기 분해를 통해 얻는다. 알루미늄은 비중이 2.7로 7.85를 갖는 철이나 8.93인 동 등의 금속에 비해 매우 낮다. 자동차, 철도, 항공기 등 수송기기 분야에 적극적으로 사용되고 있으며, 강도가 우수하여 구조재료로 많이 적용되며 가공성이 좋아 압출재로 제조하는 것이 용이하다. 알루미늄은 합금 첨가 원소의 종류 및 열처리유무, 냉간 가공이나 석출 등의 후처리 방법에 따라 구분한다. **Fig. 1**에 다양한 알루미늄 합금의 종류를 나타냈다. 주로 구리, 마그네슘, 규소, 망간 등이 강도나 마모 특성 등의 기계적 성질 및 내식성을 개선하기 위해 첨가된다.

1000계 알루미늄은 우수한 열 및 전기 전도체로 고압 송전선 및 히트 싱크 등에 적용되고 있다. 2000계 및 7000계 알루미늄은 구리를 포함하고 있어 강도가 매우 우수하여 항공기용 재료

나 스포츠용품류에 사용되고 있다. 그러나 2000계의 경우 구리 함량이 높아 부식에 취약하므로 적절한 방식 처리가 필수적이다. 5000계 및 6000계 합금은 마그네슘 및 규소를 포함하고 있으며 강도와 내식성이 양호하여 구조재로 많이 사용되고 있다.





Figure 1. Various type of aluminum alloy according to added alloy element.

2. 알루미늄의 부식

알루미늄은 대기중에서 산화피막을 형성하여 다른 금속에 비해 내식성이 좋은 것으로 알려져 있다. 하지만 이 현상은 빠르게 부식되어 표면에 산화 피막이 형성된 것이라 볼 수도 있다. 또한 FCC 구조는 치밀한 원자 구조를 가지므로 산소가 침투하여 피막을 두껍게 형성하기 어렵다. 알루미늄은 산, 알칼리, 해수 환경에서 다음과 같은 반응에 의해 이온화되며 부식된다.



표준상태의 수소 전극과 임의 금속 전극 간의 전위차를 측정한 표준 수소 전극 전위에 의하면 (Table 1) -1.6 V 정도로 산화하려는 경향이 강한 금속이며, 이종 금속과 접촉 시의 부식 특성을 나타내는 갈바닉 시리즈에서도 쉽게 부식되는 금속에 속한다 (Figure 2). 표준 상태에서 수용액 내의 pH 및 기전력 변화에 따른 알루미늄의 상변화에 대한 정보를 나타낸 포베 다이어그램을 통해 알루미늄의 안정상에 대한 정보를 얻을 수 있으며

이를 **Fig. 3**에 나타냈다. 그림 내의 직선은 반응이 평형에 도달하기 위한 pH 및 기전력을 의미한다. 알루미늄의 표준 전극 전위는 약 -1.6 V 이므로, 외부 인가 전압이 없다고 가정하면 pH 4.2 이하의 영역에서 알루미늄은 Al^{3+} 형태로 이온화 되면서 수소를 발생시킨다. 산에서 부식이 쉽게 일어난다는 것을 알 수 있다. 중성의 pH 영역에서 알루미늄은 산화 피막을 형성하여 추가적인 부식이 발생하지 않는다. 알칼리 영역은 역시 외부 전압이 없다면 AlO_2^- 로 이온화 되면서 알칼리 용액 내에서 쉽게 부식되어 용해될 수 있다.

열처리 이후 경화 및 시효 처리를 통해 제조된 알루미늄 합금의 경우 표면에 합금 원소가 석출되어 존재할 수 있다. 석출물은 수용액 내에서 순수한 알루미늄에 비해 높은 전위를 가지게 되며 그 주위는 알루미늄에 의해 낮은 전위를 형성하여 전위차가 발생한다. 특히 해수 환경에서 염소 이온에 의해 석출물 주위에 부식이 집중적으로 가속되는 공식 현상이 발생하기 쉽다.

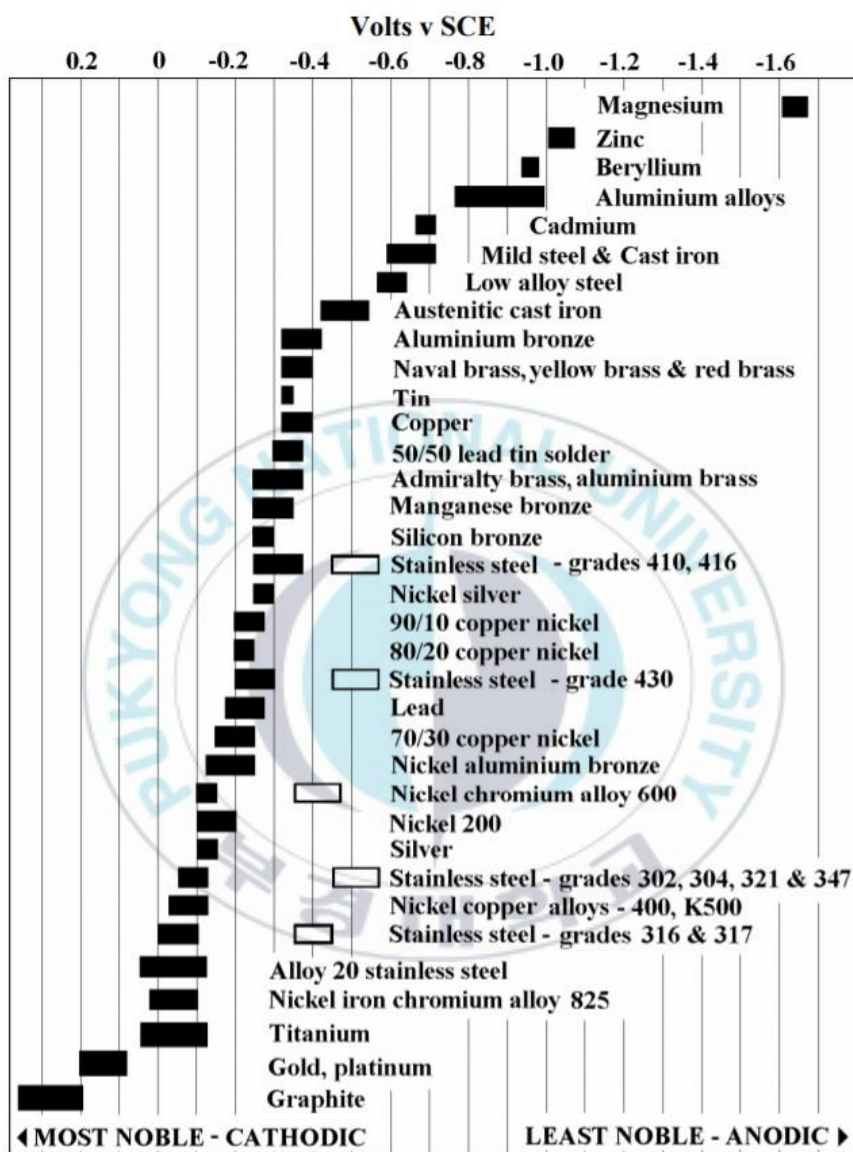


Figure 2. Galvanic series of various metals.²⁸

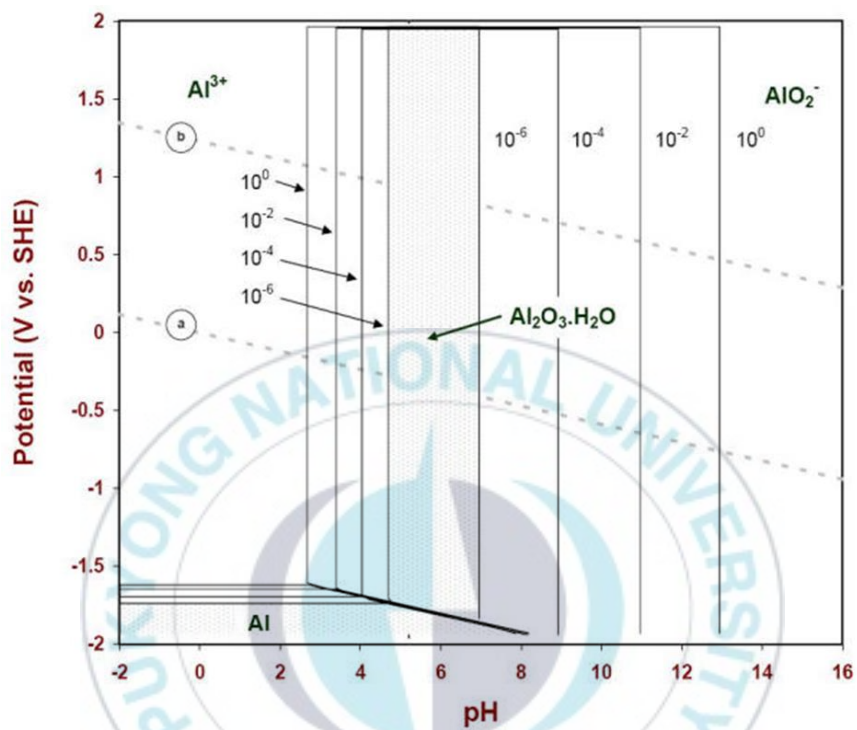


Figure 3. Pourbaix diagram of Aluminum alloy at standard state ²⁹.

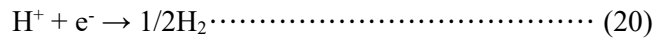
3. 알루미늄 양극 산화

알루미늄의 산업적 이용을 위해서는 적절한 표면 처리를 통해 전기적 반응성을 낮추어야 한다. 양극 산화는 알루미늄의 대표적인 표면 처리 공정이다. 양극 산화(Anodic Oxidation)란 산성의 수용액 내에서 양극과 음극을 두고 전압을 인가하여 양극에 피막을 생성하는 전기화학적 공정이다. 양극에서 발생하는 금속 이온이 용액 내의 산소와 반응하여 금속 산화물이 피막 형태로 형성된다. 주로 산용액에서 이온을 형성하는 마그네슘, 알루미늄, 티타늄 등의 금속에 적용되고 있다. 알루미늄 양극 산화 처리는 내식성 및 내마모성 개선의 효과가 있고 다공성의 기공을 가지는 피막이 형성되기 때문에 착색이 유리한 장점이 있다.

1. 알루미늄 양극 산화 원리

아노다이징(Anodizing)으로도 불리는 알루미늄 양극 산화는 산성 수용액을 전해질로 하여 알루미늄을 양극, 보조 전극을 음극에 둔다. **Figure 4**에 알루미늄 양극 산화 공정의 모식도를 나

타냈다. 전류를 통해 전압을 인가하면 수용액 내의 음극 표면에는 알루미늄의 이온화에 의해 생성된 전자가 과포화 상태가 되며, 용액 내의 수소 이온이 환원 반응을 함으로써 소비된다.



양극에서는 알루미늄이 이온화 되면서 전자를 내놓음과 동시에 용액 내의 산소와 반응하여 표면에 Al_2O_3 를 형성하게 된다.



반응 초기에는 전류가 증가하면서 장벽형의 피막이 성장한다. 장벽형 피막 성장 시 절연 효과에 의해 점점 전류가 감소하게 된다. 산성의 전해질에서 실시되는 경우, 피막 일부가 용해되어 국부적 부위에 전기장이 집중된다. 이후 반응이 국소 부위에 집중되면서 기공형 피막이 성장하게 된다. 이 때 다시 전류가 증가하며 이후로는 전류가 큰 변화 없이 유지되면서 기공형 피막이 성장하게 된다 (Figure 5).

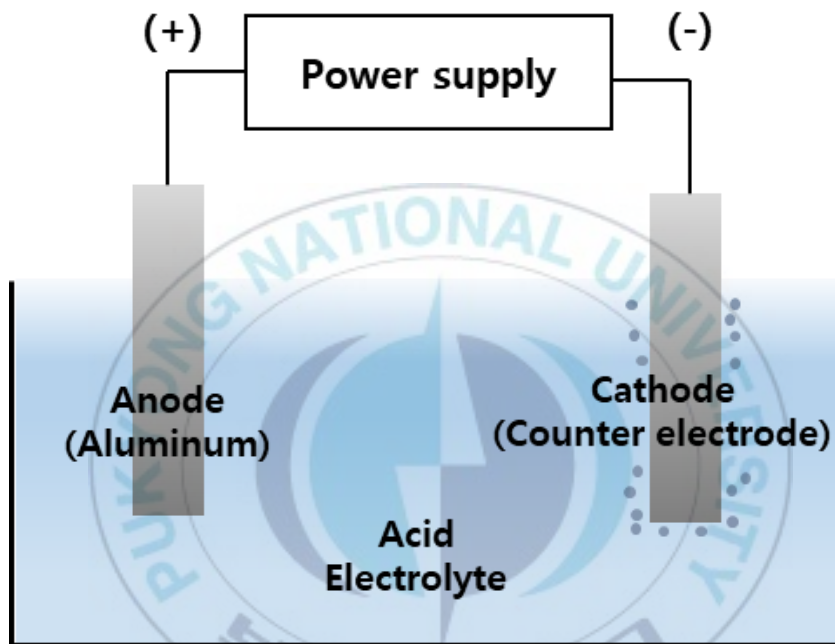


Figure 4. Schematic of anodic oxidation system for aluminum alloy.

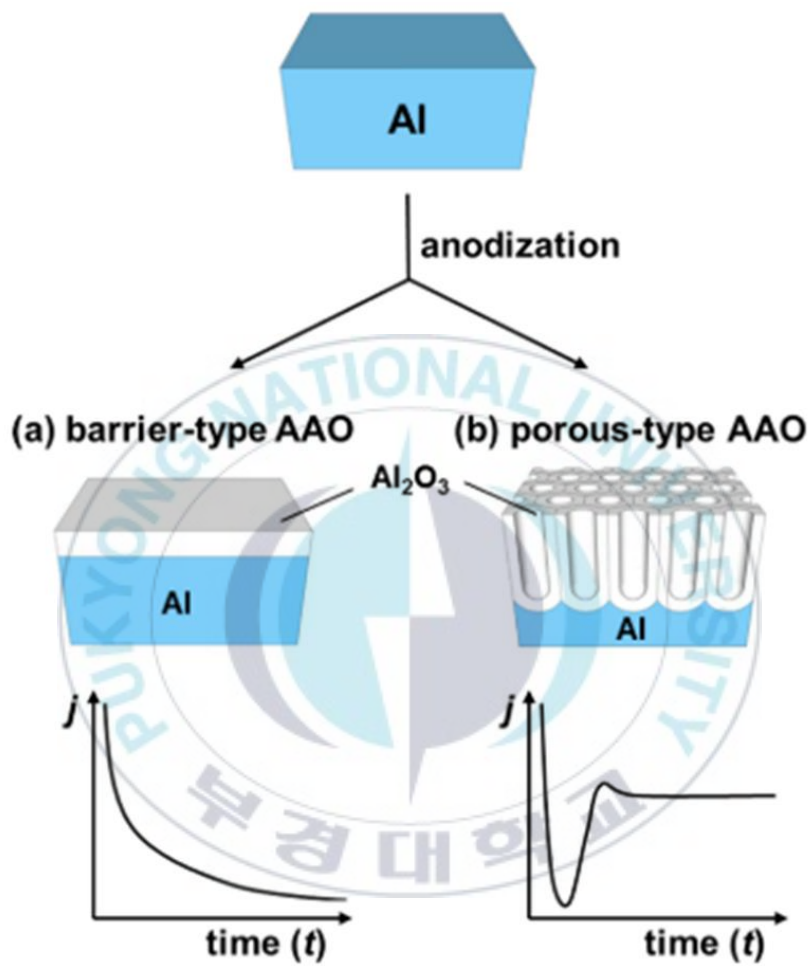


Figure 5. Current density dependent on time from different oxide layer type during the anodic oxidation of aluminum ³⁰.

2. 알루미늄 양극 산화의 종류

알루미늄 양극 산화는 사용한 용액의 종류, 온도에 따라 다양한 피막 특성이 나타나며 목적에 맞게 적용된다. 0°C 수준의 저온에서 형성하는 방법을 경질 양극 산화라 하며 20°C 이상의 비교적 높은 온도에서 행해지는 양극 산화를 연질 양극 산화라고 한다. 경질 양극 산화는 두께가 약 20 μm 이상이며 경도가 높은 것이 특징이다. 반면 연질 양극 산화는 두께는 얇지만 착색이 잘 돼서 장식용 소재에 적용된다.

일반적으로 양극 산화는 산성 전해질에서 실시하며 최종적으로 기공형 피막이 형성되지만 반응 초기에는 장벽형 피막이 성장한다. 이 때 전해질의 pH에 따라 장벽형 피막 두께가 결정되며 이는 피막 내식성에 영향을 끼치는 요인이 된다. 자연에서 생성된 산화 피막을 inner oxide, 양극 산화 시 생성된 장벽형 피막을 outer oxide라 하며, 양극 산화 시 주로 이용되는 산성 전해질 종류에 따른 inner 및 outer oxide의 두께를 **Fig. 6**에 나타냈다. 황산의 경우 가격이 저렴하고 전도성이 높아 산업에서 가장 많이 사용되나, inner oxide 두께가 매우 얇아 내식성이 떨어지는 단점이 있다. 반면 크롬산을 사용하여 양극산화를 할 경우 장벽

형 피막이 형성되지 않고 inner oxide에서 바로 기공형 피막이
성장하게 되어 가장 강한 내식성을 가진다.



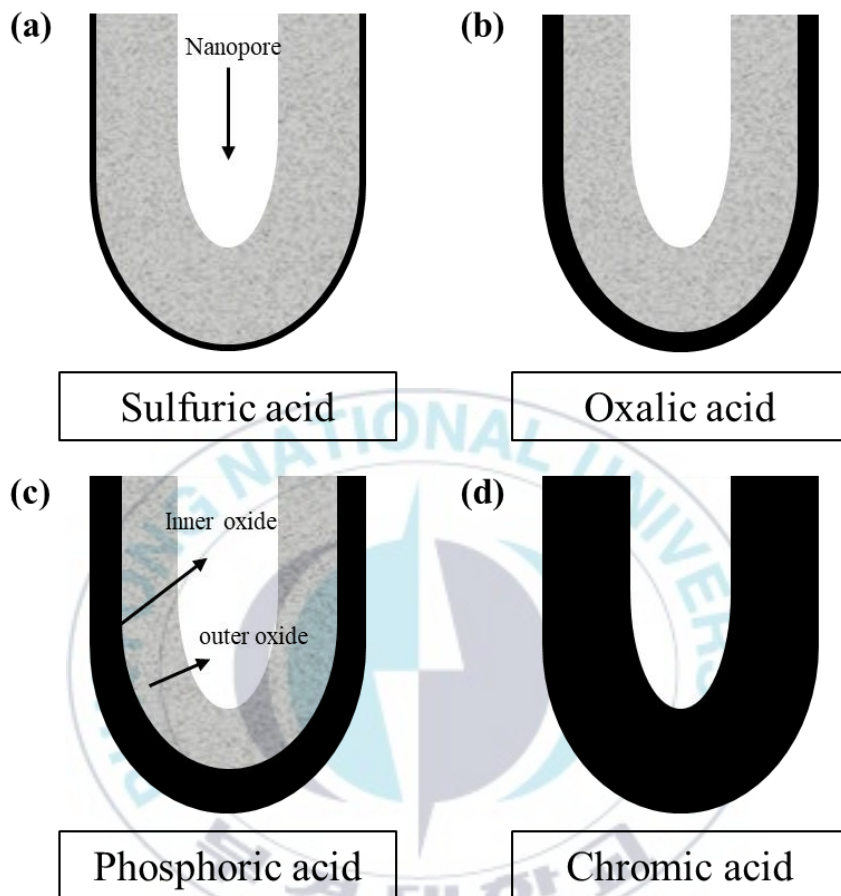


Figure 6. Inner & outer cell according to different type of electrolyte.

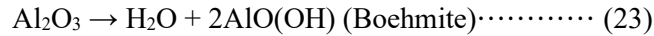
3. 봉공 처리

알루미늄 양극 산화 공정은 내식성 개선을 위해 두꺼운 피막을 형성하기 쉬운 강산의 전해질 내에서 실시하며, 따라서 다공성의 기공형 피막이 성장하게 된다. 이는 여전히 부식성 물질의 침투가 가능한 경로가 되며 내식성 효과를 더 보강하기 위해 반드시 후처리가 필요하다. 알루미늄 합금 양극 산화 후 고온 또는 저온의 비등수 또는 금속염 등에서 화학 반응을 통해 기공을 막는 봉공 처리는 대표적인 후처리로서 적용되고 있으며, 일반적으로 온도나 처리 용액 종류에 따라 구분한다.

1. 고온 봉공 처리

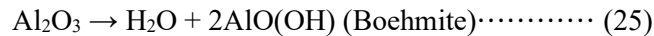
알루미늄 양극 산화 시 Al_2O_3 가 형성되며 피막으로 성장한다. Al_2O_3 은 수용액 내에서 수산화기와 반응하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 상변화가 일어나게 된다. 그러나 80°C 이상에서는 보헤마이트 (Boehmite, $\text{AlO}(\text{OH})$)로의 상변화와 함께 부피가 팽창하게 된다. 이를 이용해서 OH^- 를 공급할 수 있는 비등수를 약 95°C 이상으로 가열한 뒤 시편을 침지시키면 보헤마이트 형성에 의해 부피

가 팽창하면서 기공을 막는 효과를 얻을 수 있다.



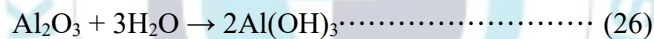
일반적으로 중성의 pH에서 행해지며, 비등수를 사용하면 간단히 처리할 수 있으나 반응의 활성화가 느려 에너지 소비가 크고 처리 시간이 길어지는 단점이 있다.

금속염을 이용한 고온 붕공 처리는 아세트산니켈을 이용한 붕공 처리가 대표적이며, 약 90°C 이상에서 실시한다. 비등수의 붕공 처리에 비해 상대적으로 낮은 활성화 에너지를 가지므로 에너지 소비 면에서 조금 더 효율적이라 할 수 있다. 보헤마이트 뿐만 아니라 니켈 이온의 수산화물이 형성되며 기공을 막는다.



2. 저온 봉공 처리

고온 봉공 처리는 기본적으로 높은 에너지 소비가 동반되며, 용액의 온도 유지에 많이 비용이 소모된다. 저온 봉공 처리는 일반적으로 상온에서 행해지는 봉공 처리를 의미하며, 봉공 처리액을 가열하지 않고 침지하면 화학반응이 바로 발생하므로 에너지 소비가 적은 장점이 있다. 대표적인 처리로써 불화니켈을 이용한 방법이 있다. 이 때 알루미늄 양극 산화 피막은 용액 내에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 상변화가 일어나게 된다.



용액 내의 플루오린 이온은 표면과 반응하여 AlF_3 를 형성하게 된다.



플루오린 이온의 반응에 의해서 용액에 OH^- 가 생성됨에 따라 용액의 pH가 증가하게 된다. 니켈 이온은 Al_2O_3 와 반응하여 니켈수산화물을 형성하게 된다.



III. 실험 방법

1. 실험 개요

양극 산화 피막이 내식성에 끼치는 영향과 다공성 기공의 형성을 확인하기 위해 알루미늄 6061-T6 합금에 황산 연질 양극 산화를 실시하였으며 화학 조성을 **Table 2**에 나타내었다. 이후 혼합 봉공 처리액의 봉공 효과를 확인하기 위해 기존 처리인 아세트산니켈을 이용한 고온 봉공(NAHS, Nickel Acetate Hot Sealing), 불화니켈을 이용한 저온 봉공(NFCS, Nickel Fluoride Cold Sealing) 및 아세트산니켈-불화암모늄의 혼합 용액을 이용한 저온 봉공 처리(MNFS, Mixed Nickel – Fluorine Sealing)를 실시하였다. 양극 산화 피막 및 봉공 처리한 피막의 반응 시간에 따른 기공의 변화를 FE-SEM (Field emission – Scanning Electron Microscope)를 이용하여 분석하였다. 봉공이 완료된 표면은 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 통해 F 및 Ni의 표면 분포 변화를 확인함으로써 AlF_3 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 이 형성됨을 확인하고자 하였다. 마지막으로 전기 화학 특성 분석 장비인 전위차계 (Versastat

4), 3전극셀 (3-Electrode cell)을 이용하여 분극 시험을 통해 붕공 처리 별 시간에 따른 부식 전류 밀도를 측정하였다. 기준전극으로는 Saturated Calomel Electrode (SCE)를 사용하였다.

2. 시편 전처리

본 실험은 알루미늄 6061-T6을 사용하였으며, 두께 1 mm, 가로 30 mm, 세로 40 mm 크기의 시편에 양극 산화 및 붕공 처리를 실시하였다. 알루미늄 6061-T6 합금의 성분 조성을 **Table 2**에 나타냈다. 표면의 평탄화 및 오염 물질 제거를 위해 전해 연마를 실시하였다. 전해 연마는 과염소산(HClO_4)과 에탄올을 1:4 부피비로 혼합한 용액을 사용하였으며 음극으로는 동일한 알루미늄 6061-T6 시편을 사용하였다. 5°C 혼합 용액에서 20 V 인가하여 약 8분 간 실시하였으며 연마가 완료된 시편을 증류수로 깨끗이 세척하였다.

3. 양극 산화

양극 산화 피막을 형성이 내식성에 끼치는 영향, 다공성 기

공의 형성을 확인하기 위하여 연질 양극 산화를 실시하였다. 17 wt. % 황산 용액 21°C에서 17 V를 인가하여 30분 간 실시하였다. 음극은 동일한 알루미늄 6061-T6 시편을 사용하였으며, 양극 산화가 완료된 시편은 증류수를 이용하여 깨끗이 세척하였다.

4. 봉공 처리의 영향

양극 산화 피막에 형성된 기공을 막고 내식성을 확보하기 위해 봉공 처리를 실시하였다. 또한, 시간에 따른 기공 변화를 관찰하기 위하여 시간 별로 봉공 처리를 실시하였다. 혼합 용액의 경우 추가로 농도에 따른 반응의 차이를 확인하기 위해 불화니켈 봉공 처리의 니켈 이온 농도를 기준으로 총 4 종류의 봉공 처리를 실시하였다. 고온 봉공 처리는 아세트산 니켈 5.5 g/L, pH 조절을 위한 붕산 8.2 g/L 첨가한 수용액을 이용하였으며, 93°C에서 실시하였다. 불화니켈 봉공 처리는 불화니켈 수산화물을 4.35 g/L 첨가하여 니켈 이온 농도를 1.5 g/L로 제어하였으며, 25°C에서 실시하였다. 아세트산니켈-불화암모늄 혼합 용액을 이용한 봉공 처리는 니켈 이온 함량을 기준으로 총 4 종류의 봉공액을 제조하였다. 저온 봉공의 가능

성을 확인하기 위해 저온 봉공 처리와 동일하게 25°C에서 실시하였다. **Table 3**에 용액별 봉공 처리 조건을 나타냈다.

5. 내식성 평가

각 피막의 내식성을 평가하기 위해 전위차계 (Versastat 4)와 3전극셀을 사용하여 분극 시험을 실시하였다. 3전극셀은 백금 전극이 CE(Counter Electrode), RE(Reference Electrode), WE(Working Electrode)를 연결할 수 있는 전극으로 구성된 전기화학특성 분석 장비이다.

분극 시험은 전위 안정화 및 표면 활성화를 위해 전위차계를 이용하여 OCP(Open Circuit Potential) 측정을 30분 간 실시한 뒤, OCP 전위 대비 -400 mV 부터 800 mV 사이의 전류밀도 값을 측정하였다. SCE 전극 (0.244 V vs. SHE (Saturated Hydrogen Electrode))을 참고 전극으로 사용하였으며, 3.5 wt. % NaCl 수용액을 전해질로 사용하였다. 일반적으로 부식 전류 밀도 비교를 통해 내식성 평가를 하므로, 타펠 관계식 fitting을 통해 부식 전류 밀도와 부식 전위를 계산하였다³¹. 각 반응에서의 최저 부식 전류 밀도를 양극 산화 시편의 값과 비교하여 방식 효율을 확인하였다.

방식 효율은 다음과 같이 계산된다.

$$\text{Anti - corrosion efficiency (\%)} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} \times 100 \dots\dots\dots (29)$$

I_1 은 기준이 되는 양극 산화 피막의 부식 전류 밀도, I_2 는 봉공 처리 후 피막의 부식 전류 밀도이다.



Material	Component								
Al6061-T6	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
	0.66	0.36	0.17	0.08	0.84	0.07	0.12	0.02	Bal.

Table 2. Alloy element composition of Aluminum 6061-T6.

Method	Time (min.)	Solution	Temperature (°C)
NAHS	10, 20, 30, 45, 60	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ •4H ₂ O: 5.5 g/L	93
		H ₃ BO ₃ : 8.2 g/L	
		(Ni ²⁺ : 0.0221 M)	
NFCS	10, 20, 30, 45, 60	NiF ₂ •4H ₂ O: 4.35 g/L	25
		(Ni ²⁺ : 0.0258 M)	
MNFS 1	10, 30, 60, 90, 120	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ •4H ₂ O: 2.14 g/L	25
		NH ₄ F: 0.64 g/L	
		(Ni ²⁺ : 0.0086 M)	
MNFS 2	10, 20, 30, 45, 60	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ •4H ₂ O: 4.28 g/L	25
		NH ₄ F: 1.28 g/L	
		(Ni ²⁺ : 0.0172 M)	
MNFS 3	10, 20, 30, 45, 60	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ •4H ₂ O: 6.42 g/L	25
		NH ₄ F: 1.92 g/L	
		(Ni ²⁺ : 0.0258 M)	
MNFS 4	5, 10, 15, 30, 45	Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ •4H ₂ O: 12.84 g/L	25
		NH ₄ F: 3.84 g/L	
		(Ni ²⁺ : 0.0516 M)	

Table 3. Sealing treatment conditions of each sealing solution.

IV. 결과 및 고찰

1. 양극 산화 피막의 형상 및 내식성

황산 연질 양극 산화 후 주사전자현미경으로 표면의 형상 및 두께를 분석하여 **Fig. 7**에 나타냈다. 표면에 다공성의 기공이 생성된 것을 확인할 수 있으며 기공의 지름은 약 10 nm 수준으로 매우 작으며 ³²(**Fig. 7(a)**) 두께는 약 10 μm 정도이다(**Fig. 7(b)**). 또한 피막 표면의 원소 분포를 **Table 4**에 표시하였다. 알루미늄과 산소가 검출된 것을 통해 Al_2O_3 가 형성되었음을 알 수 있다.

알루미늄 양극 산화 피막의 부식 특성을 분석하기 위해 분극 시험을 실시하였으며 아무 처리도 하지 않은 모재와 비교한 결과를 **Fig. 8**에 나타냈다. 모재의 부식 전류 밀도는 $2.59 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 양극 산화 피막이 형성된 경우 부식전류밀도가 $3.45 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되었으며 모재에 비해 약 98.67 %의 방식 효율을 보였다.

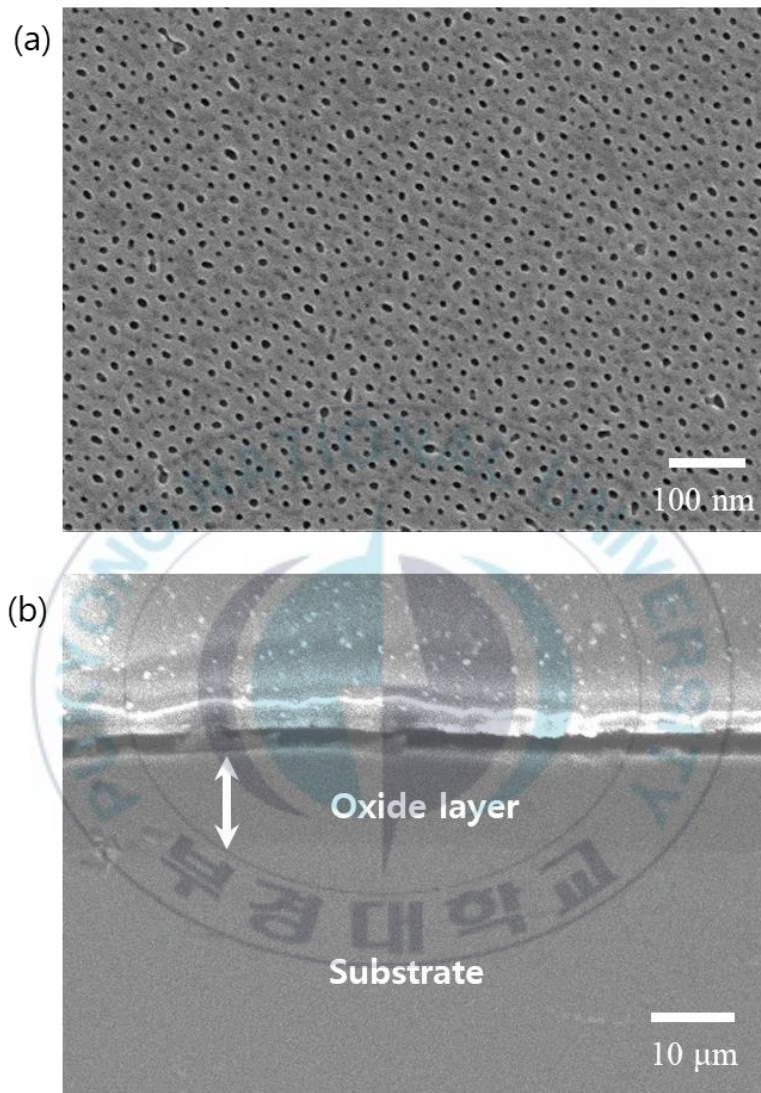


Figure 7. (a) Surface & (b) cross-sectional morphology of anodized aluminum oxide layer analyzed by FE-SEM.

Name	Al	O	Ni	F
Anodized surface	28.1 ± 1.4	61.3 ± 3.0	0.22 ± 0.1	0.1 ± 0.1

Table 4. Chemical composition of anodized aluminum surface (in at. %) analyzed by EDS.

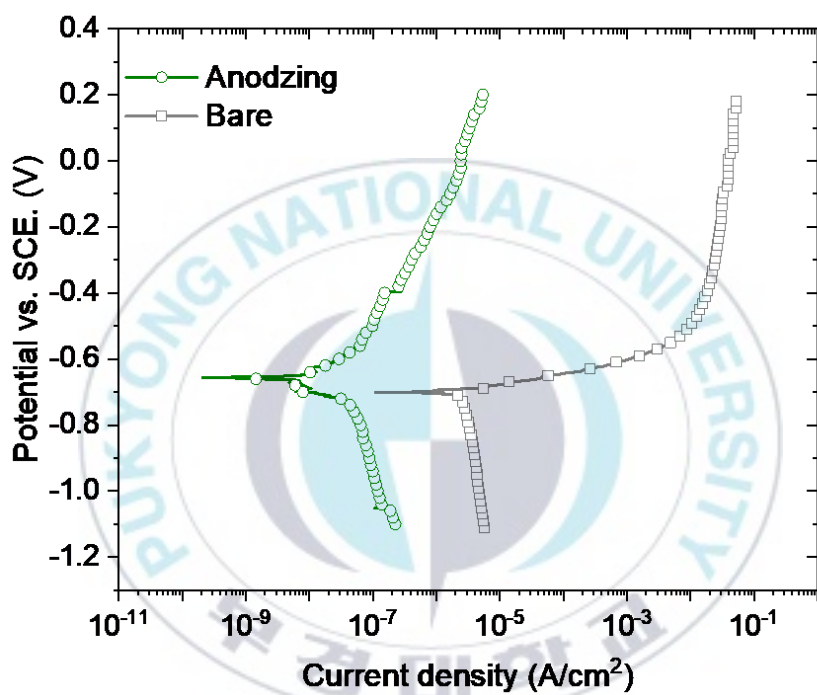


Figure 8. Potentiodynamic curve of anodized aluminum surface compared with bare aluminum 6061 alloy.

2. 봉공 처리가 피막 내식성에 끼치는 영향

1. 기존 봉공 처리법에 의한 표면 형상 변화

봉공 처리를 통해 내식성을 개선하기 위해 기존 처리 방법인 NAHS, NFCS를 실시하였다. 봉공 처리 별 시간에 따른 형상의 변화를 **Fig. 9**에 나타냈다. NAHS의 경우 고온 봉공 처리에서 쉽게 관찰되는 플레이크 형태의 피막이 형성되는 것을 확인하였다 (**Fig. 9(a)**). **Figure 9(b)**에 NFCS시의 형상 변화를 나타냈으며, 30분 처리 시 완전히 봉공 되어 표면에서 기공이 관찰되지 않는다. 그러나 60분 처리 시 다시 기공이 관찰되는데 이는 용액 내 pH 증가로 인해 피막 용해가 빠르게 일어나면서 표면에 기공이 형성된 것이라 할 수 있다. 이러한 현상을 과실링(Over-sealing)이라 하며, NFCS의 경우 과실링이 발생하지 않도록 농도나 처리 시간의 조절이 필요할 것으로 보인다.

Table 5는 NAHS 및 NFCS의 피막 표면의 조성을 나타낸다. 봉공 처리가 완료된 경우 **Table 4**과 비교하여 표면 니켈 및 플루오린 분포가 증가한 것을 확인할 수 있다. NAHS는 고온에서 반응하여 $AlOOH$ 이 형성되며, 니켈이 표면에 검출되는 것을 통

해 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 형성되었음을 알 수 있다 ²⁵. NFCS의 경우 니켈과 플루오린이 분포한다. 이를 통해 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 AlF_3 가 표면에 생성되어 기공을 덮고 있음을 알 수 있다 ²⁷.



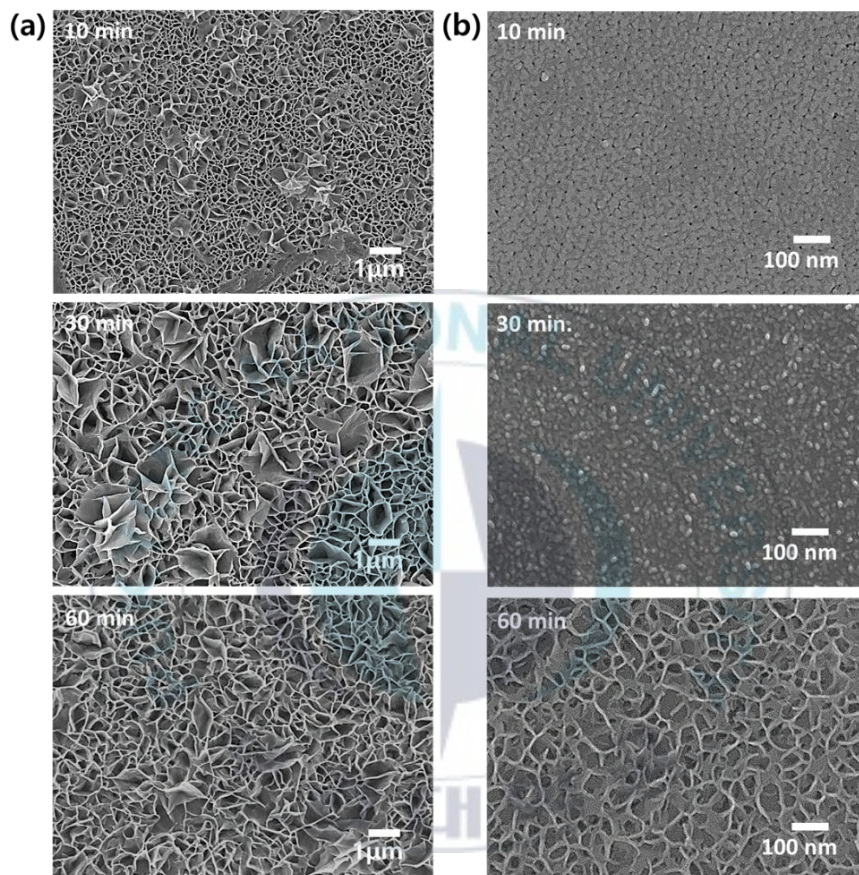


Figure 9. Surface morphology of anodized aluminum surface sealed with (a) NAHS, (b) NFCS with the respect to sealing times analyzed by FE-SEM,

Name	Al	O	Ni	F
NAHS	26.4 ± 1.9	71.0 ± 2.3	2.63 ± 1.1	-
NFCS	22.3 ± 1.7	69.0 ± 2.1	1.53 ± 0.8	7.2 ± 1.2

Table 5. Chemical composition of anodized aluminum surfaces sealed with NAHS and NFCS (in at. %)

2. 처리 시간에 따른 내식성의 변화

Figure 10은 NAHS 및 NFCS의 시간별 분극 시험 결과를 나타낸다. 처리 시간이 증가함에 따라 부식 전류 밀도가 감소하며, 두 봉공 처리 모두 30분에서 최저 부식 전류 밀도를 보인다. 30분 이후 부식 전류 밀도가 다시 증가하는데, 이를 통해 봉공 처리 시간에 비례하여 부식 전류 밀도가 감소하지 않고 최적의 부식 전류 밀도를 갖는 반응 시간이 존재함을 알 수 있다. 처리 시간에 따른 부식 전류 밀도 변화의 그래프를 **Fig. 11**에 나타냈다. NAHS는 30분이 최적의 봉공 처리 시간이라고 할 수 있다. NAHS 30분 처리 시 부식 전류 밀도는 $0.31 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 봉공 처리 전 양극 산화 피막의 부식 전류 밀도에 비해 ($3.45 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$) 약 99.11 %의 방식 효율을 보였다(**Fig. 11(a)**).

Figure 11(b)는 NFCS의 처리 시간에 따른 부식 전류 밀도의 변화 그래프를 나타낸다. 30분에서 최저 부식 전류 밀도를 나타내며 $0.35 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 양극 산화 피막과 비교하여 98.99 %의 방식 효율을 보였다. 부식 전류 밀도는 30분 이후 다시 증가하며, 이는 표면에 다시 기공이 형성되는 FE-SEM 분석 결과와 일치한다. 처리 시간에 따른 부식 전류 밀도를 **Table 6**에 나타냈다.

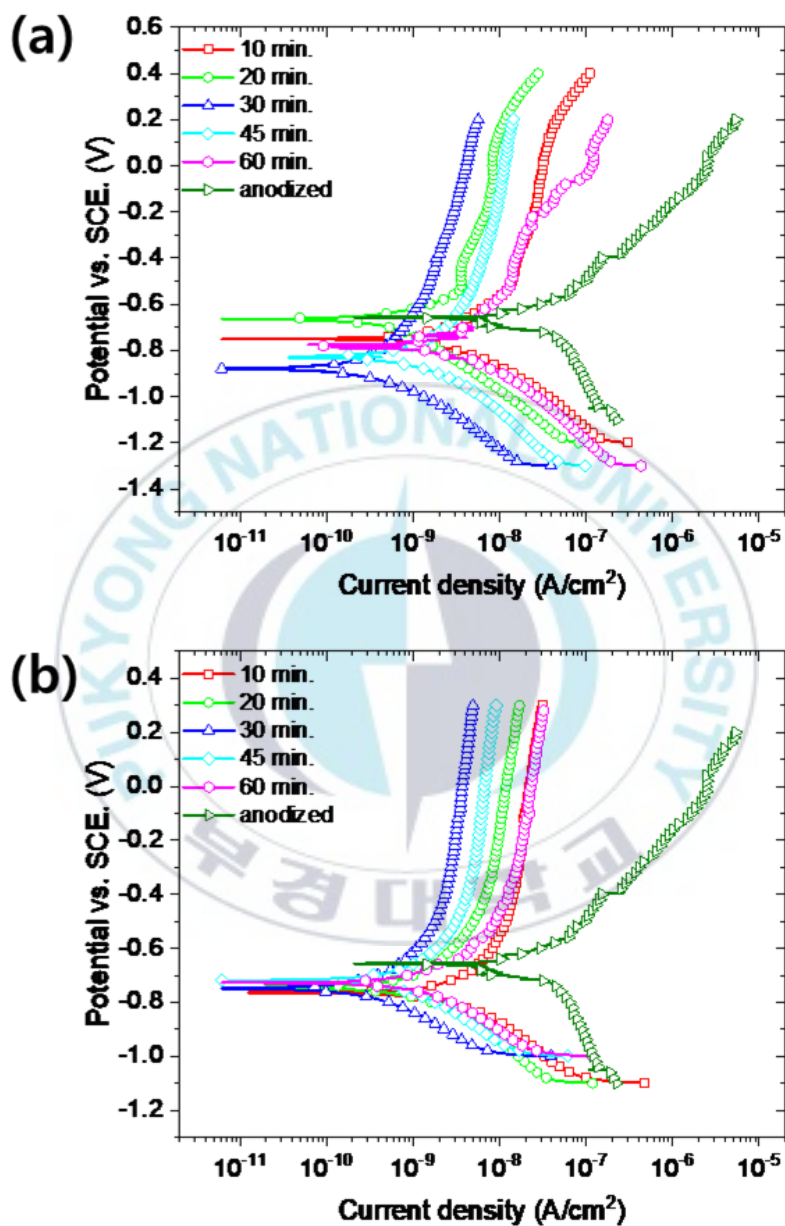


Figure 10. Potentiodynamic curve of anodized aluminum surface sealed with (a) NAHS and (b) NFCS compared with anodized surface.

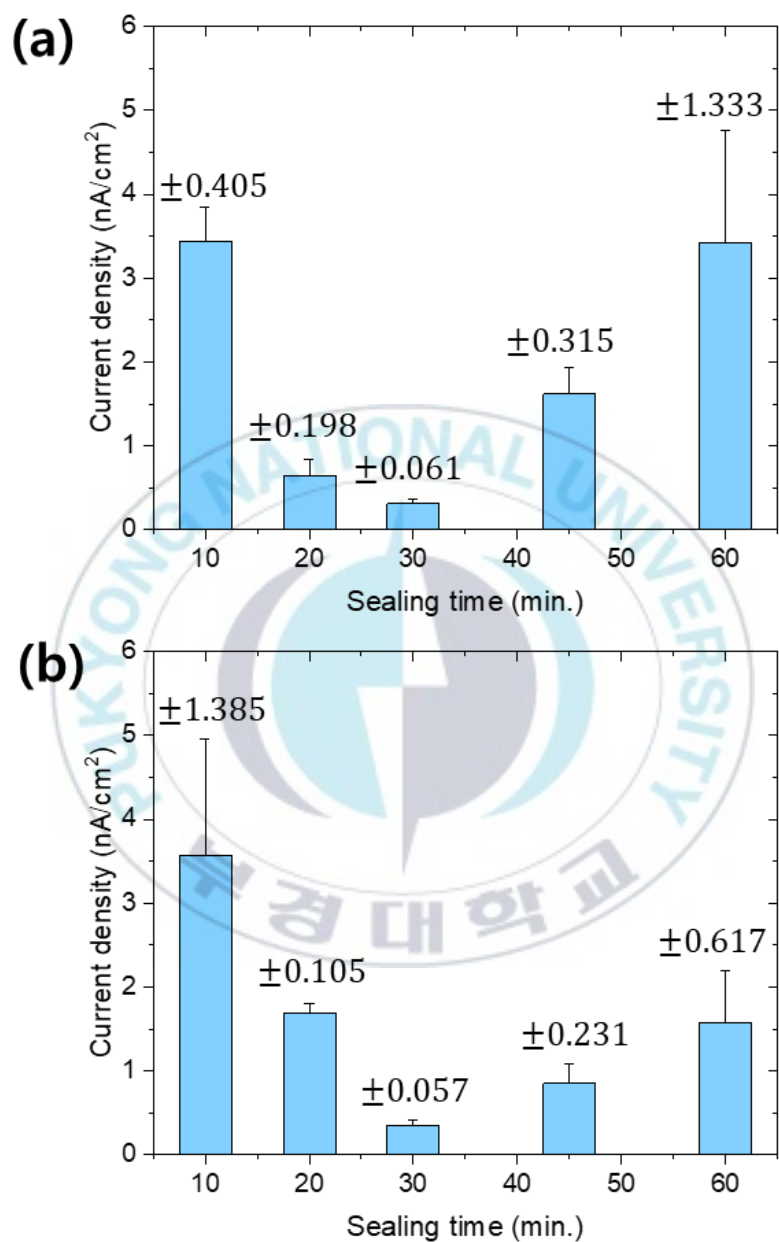


Figure 11. Corrosion current density according to sealing time of anodized aluminum surface sealed with (a) NAHS and (b) NFCS.

Name	Sealing time (min.)				
	Corrosion current density (A/cm ²)				
	10	20	30	45	60
NAHS	3.445×10^9	0.647×10^9	0.309×10^9	1.622×10^9	3.423×10^9
NFCS	3.576×10^9	1.694×10^9	0.351×10^9	0.851×10^9	1.575×10^9

Table 6. Estimated corrosion current density of anodized aluminum surfaces sealed with NAHS and NFCS according to sealing time.

3. 혼합 용액을 이용한 봉공 처리의 영향

1. 이온 농도에 따른 표면 형상 변화

혼합 용액 봉공 처리(MNFS)는 불화니켈 봉공 처리가 갖는 문제점을 개선하기 위해 용해한도가 높고 저렴한 아세트산니켈-불화암모늄 혼합 용액을 사용하였다. 또한 이온의 몰 농도를 조절하는 것이 가능하므로 농도에 따른 봉공 효과의 차이를 확인하기 위하여 니켈 이온 농도를 불화니켈을 기준으로 1/3, 3/2, 1, 2 비율이 되도록 하여 4 종류의 처리액을 사용하였다.

Table 7에 의하면 니켈 및 플루오린이 표면에 분포하는 것을 확인할 수 있으며 혼합 용액 내에서 피막 표면과 반응하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 및 AlF_3 가 생성되었다는 것을 알 수 있다. 또한 농도가 증가함에 따라 표면에 더 많이 검출되는 것은 농도 조절에 따라 피막 내에 용해되는 이온의 양이 증가하면서 반응이 더 활발히 일어난 것으로 판단된다.

Figure 12에 혼합 봉공 처리의 농도 별 시간에 따른 표면 형상 변화를 나타냈다. 불화니켈 저온 봉공 처리 후의 표면과 유사하였으며, 시간에 따라 봉공이 진행됨을 알 수 있다. 농도에

따라 봉공 완료 시간이 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 반응 속도가 용액 내의 이온 농도에 의해 달라질 수 있음을 의미한다. 같은 맥락에서, 과실링 현상이 빠르게 나타나는 것 역시 pH 변화 및 피막 용해 속도가 농도에 의존할 수 있음을 뜻한다. MNFS 1(**Figure 12(a)**)은 불화니켈 봉공 처리 대비 1/3 수준의 이온 농도를 가지며, 약 60분 처리 시 봉공이 완료된다. 낮은 이온 농도로 인해 반응이 상대적으로 느리게 진행된 것으로 보인다. **Figure 12(b)**에 MNFS 2의 표면 형상 변화를 나타냈다. 2/3 수준의 이온 농도로 기존 불화니켈 봉공 처리보다 낮은 이온 농도를 가짐에도 불구하고 30분에 봉공이 완료된다. 이는 불화니켈보다 높은 용해한도로 인해 2/3 수준의 이온 농도에서도 반응이 원활하게 일어날 수 있음을 의미한다. MNFS 3은 기존 처리와 동일한 이온 농도를 가지며, 30분에 봉공이 완료된다 (**Figure 12(c)**). MNFS 4는 가장 높은 이온 농도를 가지며, 15분만에 봉공이 완료된다. 하지만 피막 용해 역시 빠르게 일어나서 과실링 현상을 촉진하며 45분만에 다시 기공이 관찰된다 (**Figure 12(d)**).

농도에 상관없이 니켈 및 플루오린 이온으로 인해 산화 피막

표면에서 생성물이 형성되며, 이에 따라 봉공이 이루어지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 농도가 증가함에 따라 봉공 완료 시간이 다르게 나타나며, 과실링 현상은 농도 증가에 따라 빠르게 발생한다. 따라서, 표면의 형상을 제어하기 위해서는 적절한 이온 농도 및 처리 시간의 조절이 필요할 것으로 판단된다.



Name	Al	O	Ni	F
MNFS 1	28.1 ± 3.5	61.3 ± 3.7	2.2 ± 0.7	8.4 ± 1.2
MNFS 2	25.9 ± 2.2	62.8 ± 4.0	3.3 ± 1.1	8.0 ± 1.3
MNFS 3	23.7 ± 3.0	64.3 ± 3.3	5.0 ± 1.9	7.1 ± 1.8
MNFS 4	21.4 ± 2.7	66.5 ± 4.5	6.0 ± 1.5	6.2 ± 2.0

Table 7. Chemical composition of anodized aluminum surface sealed with MNFS 1, 2, 3 and 4 (in at. %)

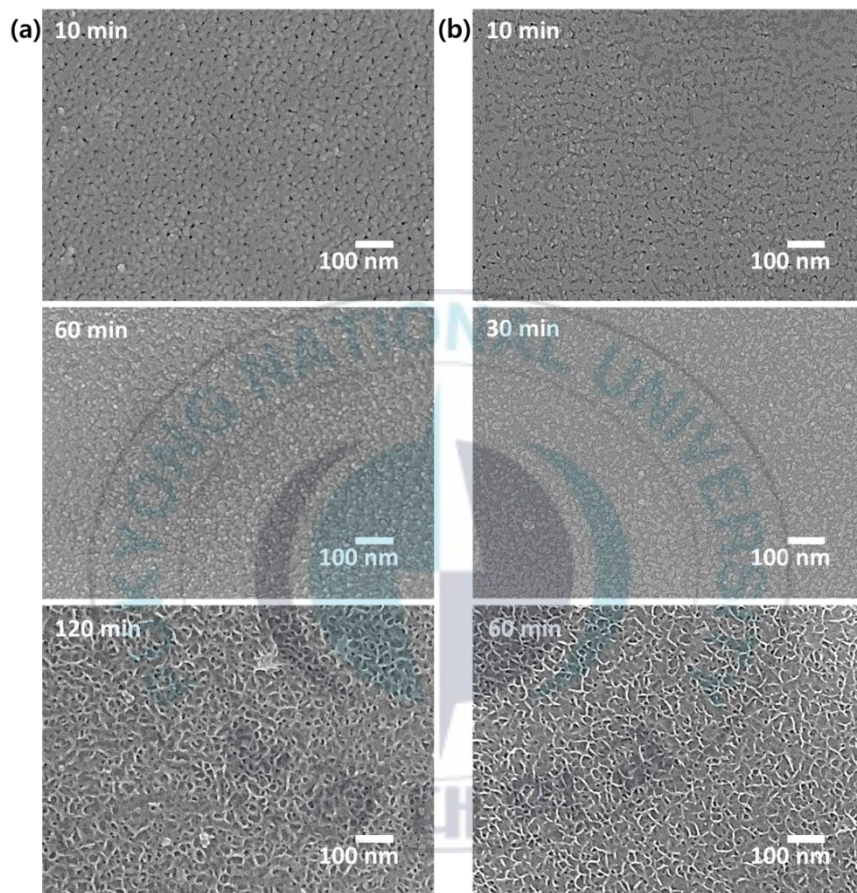


Figure 12. SEM images of anodized aluminum surface sealed with (a) MNFS 1, (b) MNFS 2 with respect to sealing times.

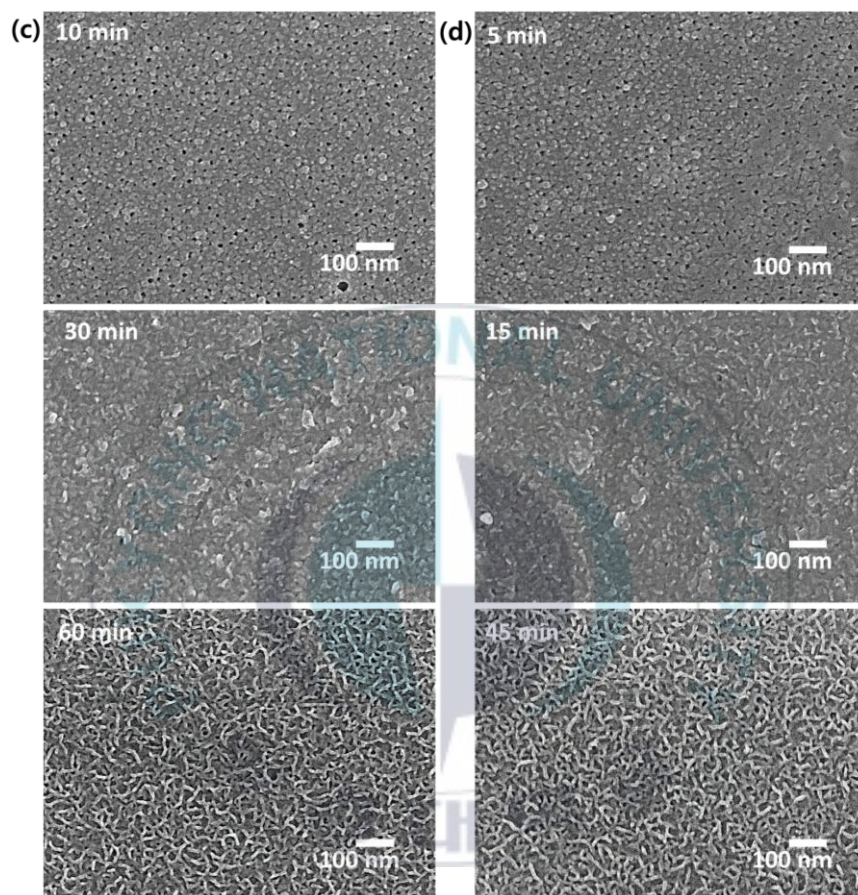


Figure 12. SEM images of anodized aluminum surface sealed with (c) MNFS 3, (d) MNFS 4 with respect to sealing times.

2. 이온 농도 및 처리 시간이 내식성에 끼치는 영향

MNFS 처리는 농도 및 처리 시간의 변화에 영향을 받는 것을 확인하였으며, 분극 시험을 통해 부식 전류 밀도의 변화를 분석하여 가장 효율적인 처리 조건을 찾고자 하였다. **Figure 13**에서 MNFS 농도 별 시간에 따른 분극 곡선을 확인할 수 있다.

Figure 14는 각 농도 조건에서 처리 시간에 따른 부식 전류밀도의 변화를 그래프로 나타낸다. MNFS 1의 경우 60분 처리 시 봉공이 완료되었으며, 최저 부식 전류 밀도를 보였다. 이후 과실링 현상이 나타나며 기공이 관찰되었으며 이에 따라 부식 전류 밀도 역시 다시 증가하는 것을 알 수 있다 (**Figure 14(a)**). 최저 부식 전류 밀도는 $0.41 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 양극 산화 피막의 부식 전류 밀도와 비교하여 98.81 %의 방식 효율을 보였다.

Figure 14(b)에 MNFS 2의 부식 전류 밀도 변화 그래프를 나타냈다. MNFS 2는 모든 봉공 처리 중 봉공 완료 시에 가장 작은 부식 전류 밀도를 가진다. 30분 처리 시 부식 전류 밀도는 $0.22 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로, 99.36 %의 가장 높은 방식 효율을 보였다. 또한 처리 시간에 따른 부식 전류 밀도의 변화가 상당히 안정적으로 나타났다.

Figure 14(c)에서 확인할 수 있듯이, MNFS 3은 NFCS와 동일한 이온 농도를 가지지만 처리 시간에 따른 부식 전류 밀도 변화가 안정적으로 나타난다. 최저 부식 전류 밀도는 30분 처리 시 $0.36 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로, 방식 효율은 98.95 % 이다.

MNFS 4는 가장 빠르게 반응이 일어났으며 15분만에 최저 부식 전류 밀도를 나타낸다 (**Figure 14(d)**). 하지만 과실링 현상 역시 빠르게 나타나면서 15분 이후 부식 전류 밀도가 급격히 증가하게 된다. 봉공 완료 시 최저 부식 전류 밀도는 $0.53 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 98.46 %의 방식 효율을 보였다. **Table 8**에 각 처리별 시간에 따른 부식 전류 밀도를 나타냈다.

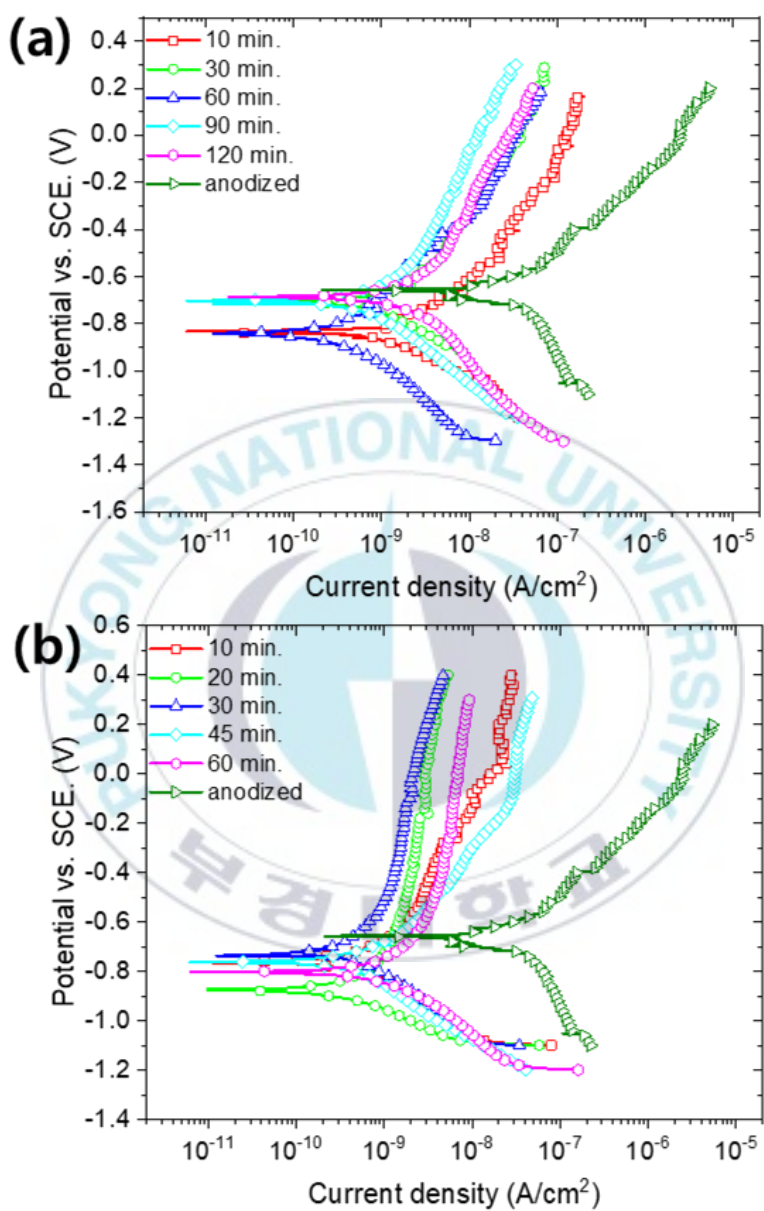


Figure 13. Potentiodynamic curve of anodized aluminum surface sealed with (a) MNFS 1, (b) MNFS 2 compared with anodized surface.

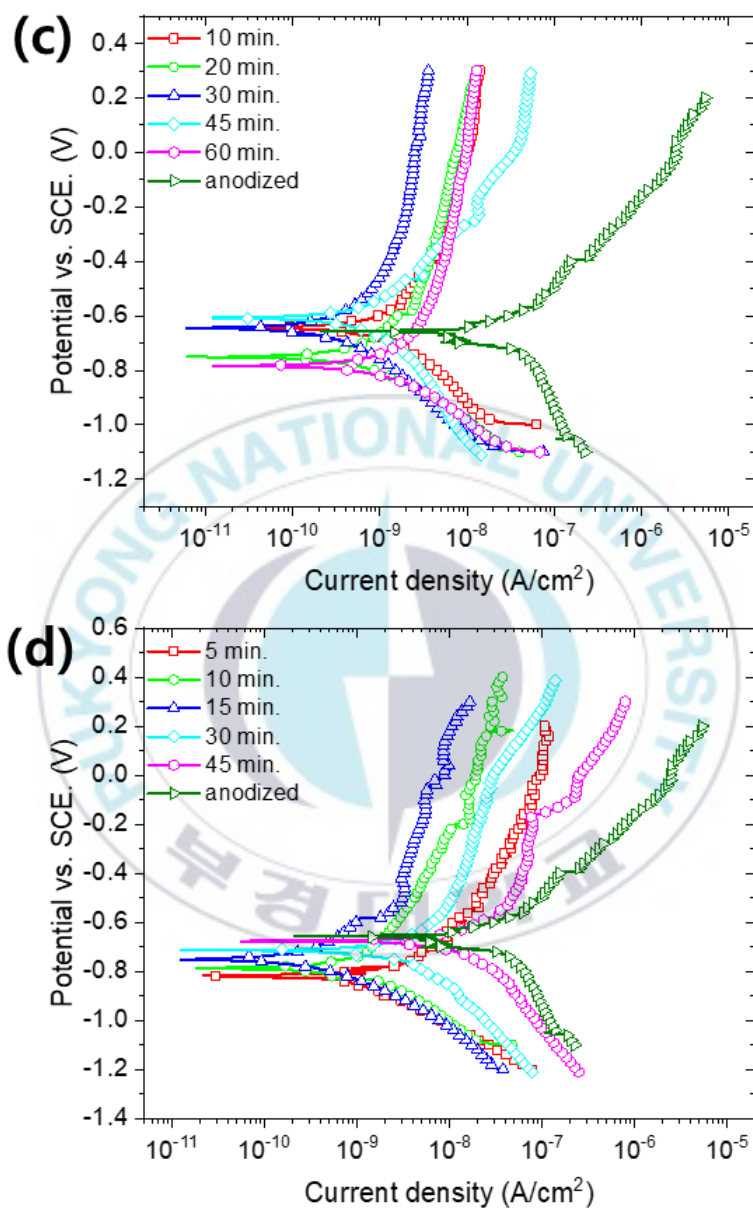


Figure 13. Potentiodynamic curve of anodized aluminum surface sealed with (c) MNFS 3, (d) MNFS 4 compared with anodized surface.

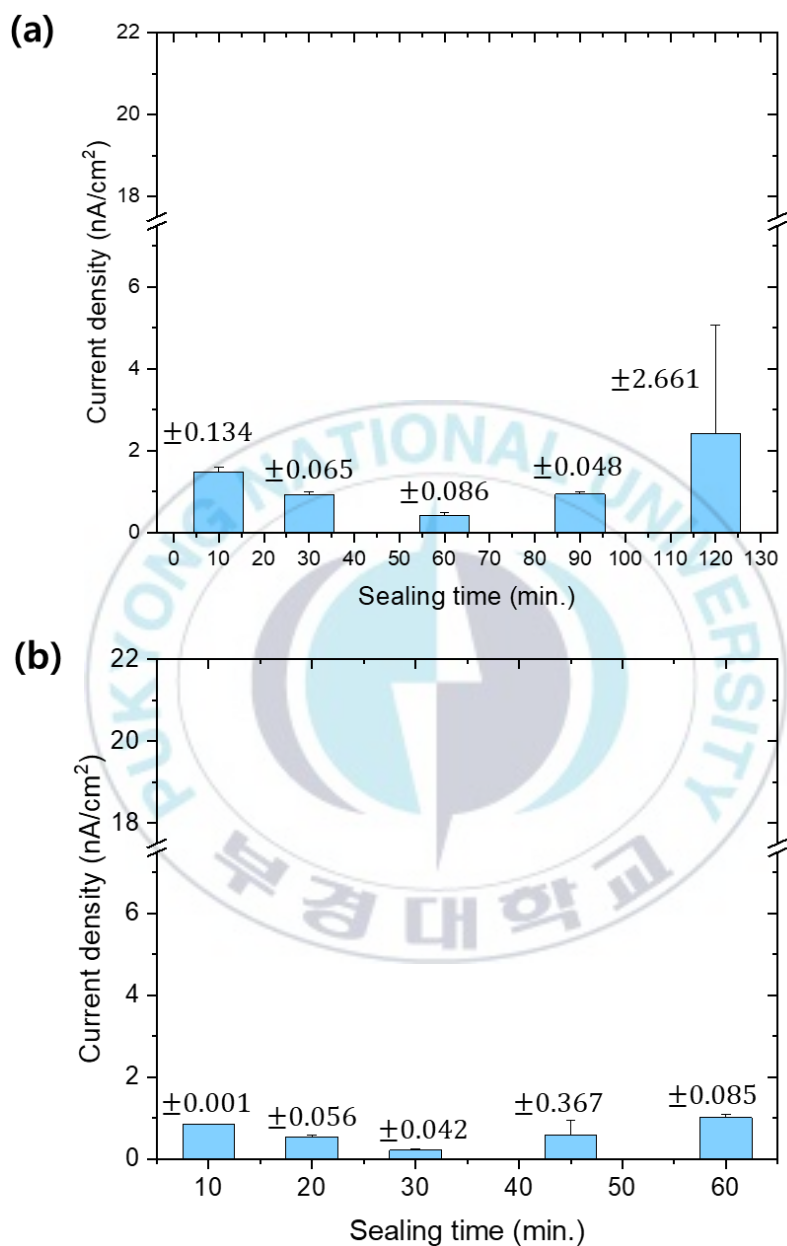


Figure 14. Corrosion current density according to sealing time graph of anodized aluminum surface sealed with (a) MNFS 1, (b) MNFS 2.

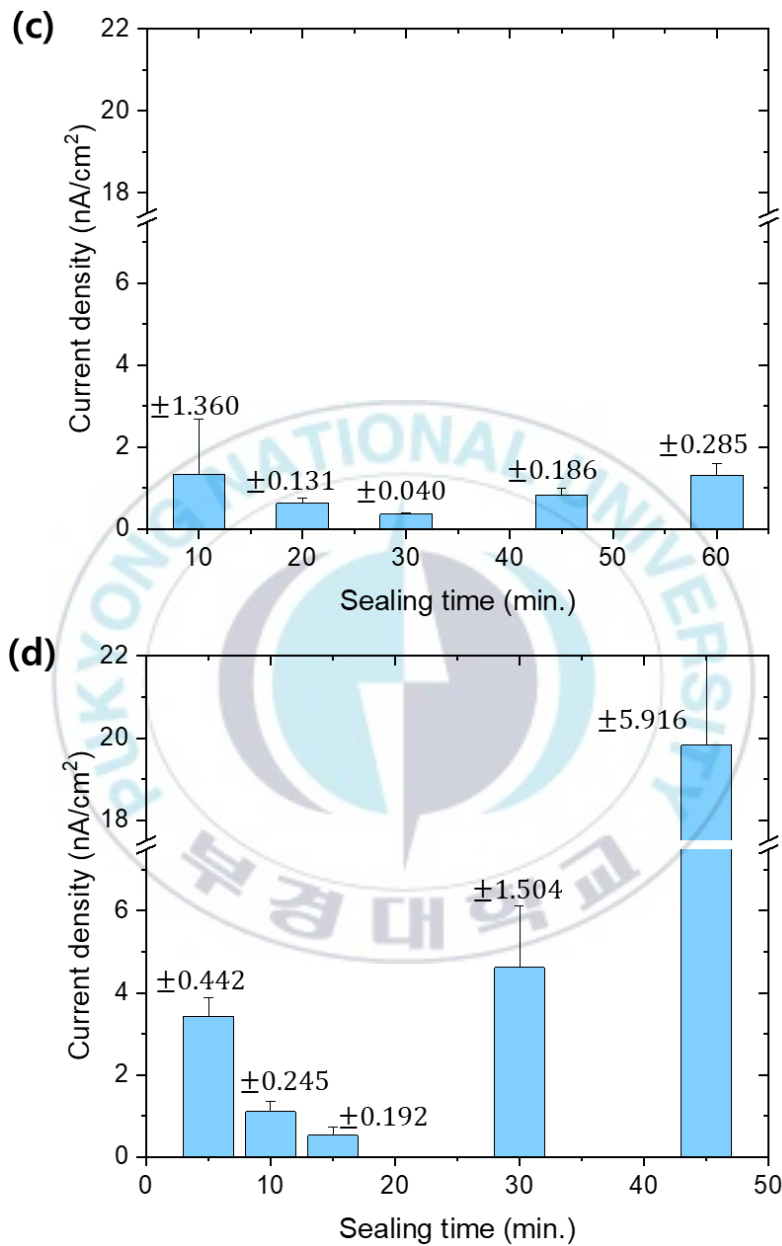


Figure 14. Corrosion current density according to sealing time graph of anodized aluminum surface sealed with (c) MNFS 3, (d) MNFS 4.

Name	Sealing time (min.)				
	Corrosion current density (A/cm ²)				
MNFS 1	10	30	60	90	120
	1.417×10^9	0.929×10^9	0.406×10^9	0.938×10^9	2.410×10^9
MNFS 2	10	20	30	45	60
	0.843×10^9	0.539×10^9	0.219×10^9	0.589×10^9	1.017×10^9
MNFS 3	10	20	30	45	60
	1.336×10^9	0.624×10^9	0.364×10^9	0.818×10^9	1.321×10^9
MNFS 4	5	10	15	30	45
	3.428×10^9	1.104×10^9	0.525×10^9	4.618×10^9	19.825×10^9

Table 8. Estimated corrosion current density of anodized aluminum surfaces sealed with MNFS 1, 2, 3 and 4 according to sealing time.

3. 혼합 용액 종류에 따른 내식성

아세트산니켈-불화암모늄 혼합 용액을 이용한 MNFS 처리를 통해 반응에 참여하는 니켈 및 플루오린 이온을 포함하는 물질을 혼합하였을 때의 효과를 확인하였다. 추가적으로, 니켈을 포함하는 설파민산니켈-불화칼륨 (MNFS 5), 설파민산니켈-불화나트륨 (MNFS 6), 황산니켈-불화칼륨 (MNFS 7), 황산니켈-불화나트륨 (MNFS 8) 용액을 혼합한 용액의 봉공 처리 효과를 확인하고자 하였다. MNFS 처리에서 최저 부식 전류 밀도를 보인 MNFS 2 (0.0172 M) 기준으로 봉공 처리액을 제조한 뒤, 동일한 시간을 처리한 시편으로 분극 시험을 실시하였다. 각 용액의 처리 조건을 **Table 9**에 나타냈다. **Figure 15**에 각 처리 용액에 따른 분극 시험 결과를 나타냈다. **Figure 16**을 통해 30분 처리 시 최저의 부식 전류 밀도가 나타나는 것을 확인하였으며, 아세트산니켈-불화암모늄 혼합 용액 수준의 방식효율을 보이지 않았다. 이는 용해도의 차이나 반응을 위한 활성화에너지 차이에 의해 나타나는 것으로 보이며, 따라서 농도를 조절하거나 처리 시간을 조절하여 용액 별 최적의 처리 조건을 찾는 과정이 필요할 것으로 보인다. **Table 10**에 각 처리별 시간에 따른 부식

전류 밀도를 나타냈다.



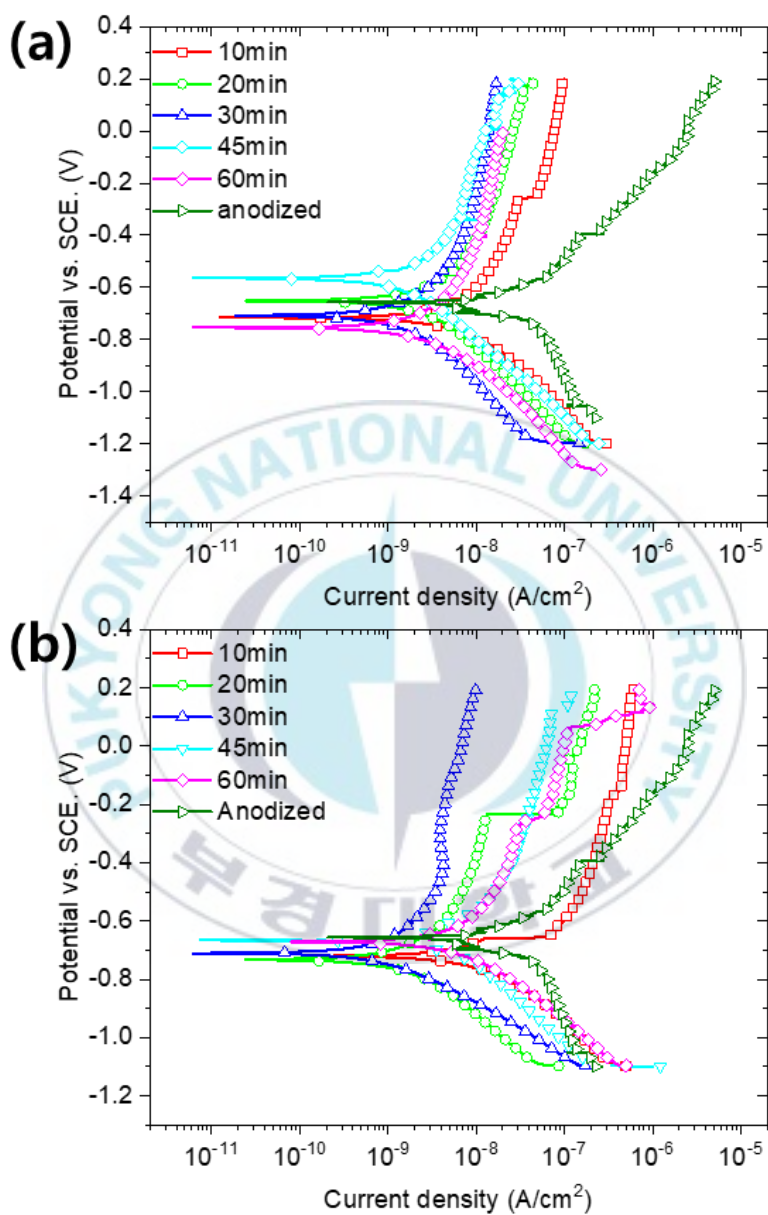


Figure 15. Potentiodynamic curve of anodized aluminum surface sealed with (a) MNFS 5, (b) MNFS 6 compared with anodized surface.

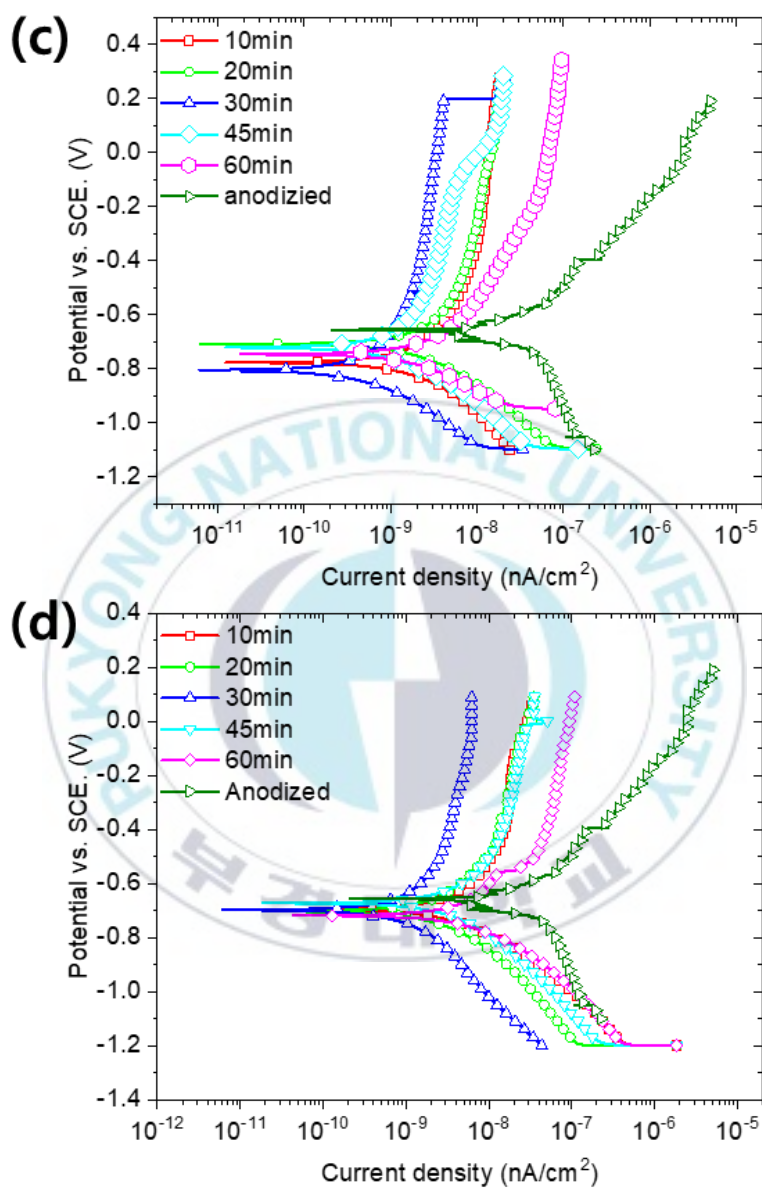


Figure 15. Potentiodynamic curve of anodized aluminum surface sealed with (c) MNFS 7, (d) MNFS 8 compared with anodized surface.

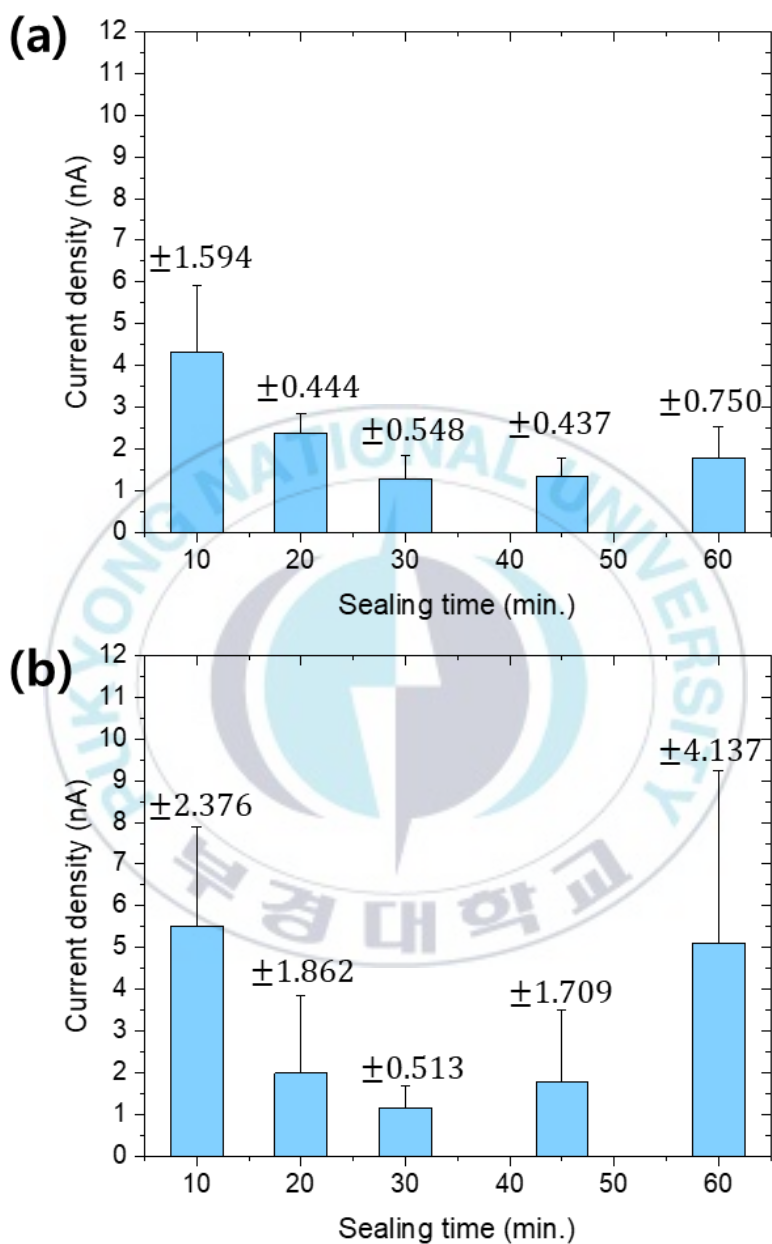


Figure 16. Corrosion current density according to sealing time graph of anodized aluminum surface sealed with (a) MNFS 5, (b) MNFS 6.

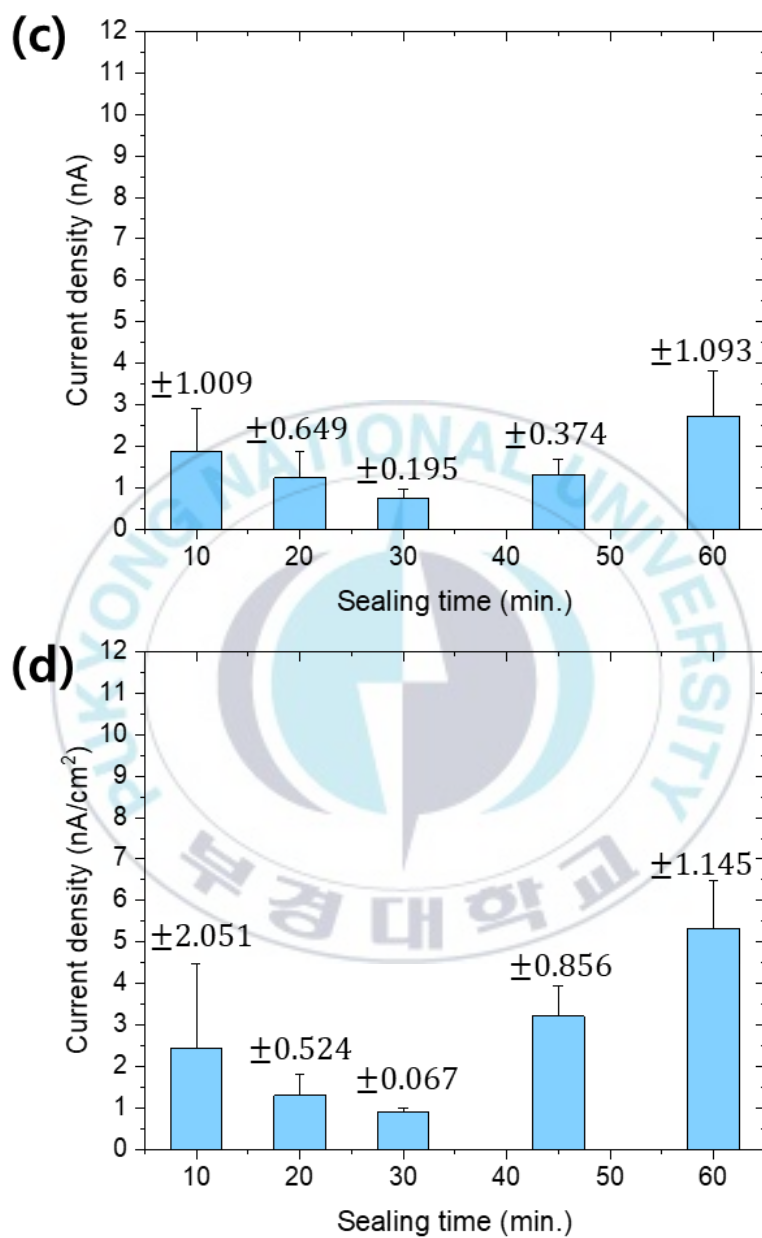


Figure 16. Corrosion current density according to sealing time graph of anodized aluminum surface sealed with (c) MNFS 7, (d) MNFS 8.

Name	Sealing time (min.)				
	Corrosion current density (A/cm ²)				
	10	20	30	45	60
MNFS 5	4.311×10^9	2.394×10^9	1.288×10^9	1.348×10^9	1.781×10^9
MNFS 6	5.525×10^9	1.991×10^9	1.171×10^9	1.800×10^9	5.097×10^9
MNFS 7	1.888×10^9	1.244×10^9	0.763×10^9	1.310×10^9	2.727×10^9
MNFS 8	2.426×10^9	1.301×10^9	0.924×10^9	3.217×10^9	5.320×10^9

Table 10. Estimated corrosion current density of anodized aluminum surfaces sealed with MNFS 5, 6, 7 and 8 according to sealing time.

V. 결론

기존의 고온 봉공 처리는 에너지 소비가 심하고 고온의 용액 상태를 유지하는 비용이 크다는 문제점을 가지고 있다. 불화니켈을 이용한 저온 봉공 처리는 에너지 효율이 높지만 낮은 용해한도와 비싼 가격으로 인해 산업 적용에 어려움이 있다. 본 연구에서는 기존 봉공 처리법의 문제점을 개선하고 알루미늄 양극 산화 피막의 내식성을 개선하기 아세트산니켈-불화암모늄 혼합 용액을 이용하여 봉공 처리를 실시하였다.

알루미늄 6061-T6 시편의 황산 연질 양극 산화를 실시하고 표면을 분석한 결과 표면에 다공성의 기공이 형성됨을 확인하였다. 또한 피막의 형성이 내식성을 개선함에도 불구하고 봉공 처리를 통한 보완이 필요하다는 것을 확인하였다.

봉공 처리의 효과를 확인하기 위하여 NAHS 및 NFCS를 실시하였으며, 시간에 따른 표면 형상 변화 및 조성을 분석하였다. 특히 부식 전류 밀도의 변화를 확인한 결과 부식 전류 밀도가 처리 시간과 비례하여 감소하지 않음을 알 수 있었으며, 내식성을 확보하기 위한 최적의 조건이 존재하는 것을 확인하였다.

NAHS 처리 후 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 및 $\text{AlO}(\text{OH})$ 가 피막 표면에 생성됨을 EDS 분석을 통해 확인하였으며 고온 봉공 처리 시 나타나는 플레이크 형태의 표면이 관찰되었다. 처리 시간에 따른 부식 전류 밀도 변화를 확인한 결과 30분에서 최저 부식 전류 밀도를 나타냈다. 기존 양극 산화 피막의 부식 전류 밀도와 비교하여 방식 효율을 계산하였으며 약 99.11 %의 효율을 보였다. NFCS의 경우 일반적으로 가장 많이 사용되는 Ni^{2+} 함량 1.5 g 기준으로 농도를 제어하였다. SEM 분석을 통해 30분에 완전히 봉공되는 것을 확인하였으나, pH의 변화 및 피막의 용해에 의해 과실링 현상이 발생하면서 표면에 다시 기공이 관찰되었다. 부식 전류 밀도는 표면 형상의 변화와 동일한 경향을 보였으며 30분까지 서서히 감소하다가 이후 다시 증가하기 시작하였다. 약 98.99 %의 방식 효율을 보였다.

아세트산니켈-불화암모늄 혼합 용액(MNFS)은 몰 농도를 다양하게 조절할 수 있으므로 이온 농도 및 처리 시간에 따른 최적의 봉공 처리 시간을 확인하고자 하였다. NFCS의 1/3, 2/3, 1, 2배 수준의 농도로 조절하여 총 4종류의 용액에서 실시하였으며, 기존의 저온 봉공과 마찬가지로 봉공이 완료된 이후 과실링이 현

상이 발생하는 것을 SEM 분석을 통해 확인하였다. 또한 농도의 증가에 따라 표면에 분포하는 Ni 및 F 농도가 증가하는 것을 EDS 분석을 통해 확인할 수 있었다. 용액 내 이온 농도의 증가는 봉공 완료 시간을 단축하는 효과를 보였지만, 그와 동시에 과실링 현상 역시 빠르게 나타났다. 따라서 원하는 피막의 성능을 얻기 위해서 혼합 용액의 농도 및 처리 시간의 조절이 요구된다.

MNFS 2는 NFCS 대비 2/3 수준의 니켈 이온 농도를 가짐에도 불구하고 본 연구에서 실시한 봉공 처리 중 0.22×10^{-9} A/cm²로 가장 낮은 부식전류 밀도를 보였으며 처리 시간에 따라 안정적인 부식 전류 밀도의 변화를 보였다. 99.36 %로 가장 높은 방식 효율을 보였으며, 처리 시간에 따른 변화폭도 굉장히 작기 때문에 가장 효율적인 농도라 할 수 있다.

황산니켈, 설펜산니켈, 불화칼륨 및 불화나트륨을 MNFS 2 물 농도인 0.0172 M로 혼합하여 제조한 MNFS 5, 6, 7, 8 역시 봉공 처리 효과를 나타냈다. 그러나 아세트산니켈-불화암모늄 혼합 용액보다는 개선된 부식 전류 밀도가 나타나지 않는데, 이는 용해 한도 차이에 의해 충분히 용해되지 않았거나, 물질에 따른

활성화에너지 차이에 의해 반응이 충분히 일어나지 않은 것으로 해석된다. 따라서 물 농도를 더 증가시켜 반응 조건을 최적화하는 과정이 필요하다.



참 고 문 헌

1. Shih, H.-H.; Tzou, S.-L., *Surf. Coat. Technol.*, 2000, 124 (2-3), 278-285.
2. González, J.; Morcillo, M.; Escudero, E.; López, V.; Otero, E., *Surf. Coat. Technol.*, 2002, 153 (2-3), 225-234.
3. López, V.; González, J. A.; Otero, E.; Escudero, E.; Morcillo, M., *Surf. Coat. Technol.*, 2002, 153 (2), 235-244.
4. Aerts, T.; Dimogerontakis, T.; De Graeve, I.; Fransaeer, J.; Terryn, H., *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 201 (16-17), 7310-7317.
5. Masuda, H.; Yada, K.; Osaka, A., 1998, 37 (11A), L1340.
6. Moutarlier, V.; Gigandet, M.; Normand, B.; Pagetti, J., *Corros. Sci.*, 2005, 47 (4), 937-951.
7. Hakimizad, A.; Raeissi, K.; Ashrafizadeh, F., *Surf. Coat. Technol.*, 2012, 206 (22), 4628-4633.
8. Leth-Olsen, H.; Nisancioglu, K., *Corrosion*, 1997, 53 (9), 705-717.
9. Hu, R.-G.; Zhang, S.; Bu, J.-F.; Lin, C.-J.; Song, G.-L., *Prog. Org. Coat.*, 2012, 73 (2-3), 129-141.
10. Hu, J.-M.; Liu, L.; Zhang, J.-Q.; Cao, C.-N., *Electrochim. Acta*, 2006, 51 (19), 3944-3949.
11. Hu, J.-M.; Liu, L.; Zhang, J.-Q.; Cao, C.-N., *Prog. Org. Coat.*, 2007, 58 (4), 265-271.
12. Wu, L.-K.; Liu, L.; Li, J.; Hu, J.-M.; Zhang, J.-Q.; Cao, C.-N., *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 204 (23), 3920-3926.
13. Ghanbari, S.; Mahboubi, F., *Materials & Design*, 2011, 32 (4), 1859-1864.
14. Diggle, J. W.; Downie, T. C.; Goulding, C., *Chem. Rev.*, 1969, 69 (3), 365-405.
15. Li, F.; Zhang, L.; Metzger, R. M., *Chem. Mater.*, 1998, 10 (9), 2470-2480.
16. Bai, A.; Hu, C.-C.; Yang, Y.-F.; Lin, C.-C., *Electrochim. Acta*, 2008, 53 (5), 2258-2264.
17. Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K., *Nature materials*, 2006, 5 (9), 741-747.
18. Stępniewski, W. J.; Bojar, Z., *Surf. Coat. Technol.*, 2011, 206 (2-3), 265-272.
19. Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K., 2006, 5 (9), 741-747.
20. Lee, J.; Jung, U.; Kim, W.; Chung, W., *Applied surface science*, 2013, 283 941-946.
21. Wu, Y.; Zhao, W.; Yu, J.; Xue, Q., *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1 (9), 5142-5147.

22. Hoar, T.; Wood, G., *Electrochim. Acta*, 1962, 7 (3), 333-353.
23. Mansfeld, F.; Chen, C.; Breslin, C. B.; Dull, D., *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145 (8), 2792.
24. González, J.; López, V.; Otero, E.; Bautista, A.; Lizarbe, R.; Barba, C.; Baldonedo, J., *Corros. Sci.*, 1997, 39 (6), 1109-1118.
25. Hao, L.; Cheng, B. R., *Metal Finishing*, 2000, 98 (12), 8-18.
26. García-Alonso, M.; Escudero, M.; González-Carrasco, J. L., *Mater. Corros.*, 2001, 52 (7), 524-530.
27. Kalantary, M.; Gabe, D.; Ross, D., *J. Appl. Electrochem.*, 1992, 22 (3), 268-276.
28. Reboul, M., 1979, 35 (9), 423-428.
29. Pourbaix, M., 1974, 307.
30. Lee, W.; Park, S.-J., *Chem. Rev.*, 2014, 114 (15), 7487-7556.
31. Mansfeld, F., *Corrosion*, 1973, 29 (10), 397-402.
32. Wang, F.; Liu, J.; Li, Y.; Wang, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 123 (5), 2906-2910.

