

알루미늄 양극산화피막의 반사율 특성연구

(Study of reflection rate character of anodized aluminum thin film)

김승겸 · 김동현* · 주인중 · 남인탁 · 김훈

(Seung-Gyeom Kim · Dong-Hyoun Kim · In-Joong Ju · In-Tak Nam · Hoon Kim, Kangwon National University)

Abstract

Anodizing film was prepared by anodic oxidation of pure aluminum(purity > 99.50) using DC power supply for constant current mode in an electrolytic solution of surface of sulfuric acid. Effects of pre-treatment process such as chemical polishing, acid cleaning, alkali etching before anodic oxidation, were studied to microstructures and surface morphologies. A roughness on surface of anodizing film had to be decreased for amorphous phase by anodic oxidation. A roughness on surface of anodizing film decrease as annealing temperature increased in chemical polishing.

1 서 론

현재 야외에서 사용되고 있는 도로조명이나 투광 조명등은 실내조명에 비하여 매우 넓은 면적을 조명대상으로 하고 있고, 조명의 질이 생산성이나 안전에 미치는 영향이 매우 크므로 조명기구의 성능이 엄격하게 규정되어 있으며, 광을 조명공간에 적절히 전달하는 기능이 중요시되어지고 있다. 이를 구현하기 위해서는 램프성능의 향상과 함께 광을 적절히 유도하고 반사할 수 있는 알루미늄 반사판의 역할이 중요하다. 특히 에너지를 절약이라는 측면을 고려한다면 기존의 반사판 보다 더욱 우수한 반사율과 내식성 및 내열성이 좋은 고조도 반사판이 요구되고 있는 상황이다. 그러나 이러한 조명기구는 야외나 작업현장에서 주로 사용되기 때문에 반사판의 성능을 저하시키는 환경에 많이 노출될 수 있어 이러한 환경에 적응할 수 있는 새로운 처리기법의 개발이 필요한 실정이다.

모든 광원에서 발산되는 빛은 물체의 표면에서 반사가 되는데 이때 반사되는 빛은 반사체의 재질이나 모양에 따라 광량, 색도, 휘도 등이 광원에서 발산되는 초기값에 비해 변하게 된다. 기존의 기계적 가공 방법으로는 알루미늄 판재의 표면에 미소한 가공 흔적이 남아있어 빛의 반사율이 저하되고 조도가 낮아지게 된다. 따라서 기존의 공구와 공작물이 접촉하는 방식의 가공법에서 탈피하여 새로운 비접촉 연마방식을 사용하므로써 알루미늄 판재의 표면 거칠기를 줄이고 표면 평활도, 정반사율을 늘리는 표면처리방법이 필요하게 되었다. 그러나 비접

촉 연마방식 중의 하나인 전해연마(electrolytic polishing)방법은 반사도를 유지하는데 한계가 있다는 단점이 있고, 전해연마는 알루미늄 표면상에 광택도를 높이는 최상의 방법이나, 경도 및 내식성 향상을 위한 양극산화 처리시 광택이 많이 감소되어 반사도를 높이는 용도에 활용되고 있지 못하다. 또한 국내 생산기반 구축이 어렵고 높은 전류밀도로 고농도의 전해액 속에서 고온으로 작업하므로 전해액의 관리가 어려우며 위험요소가 크다는 단점도 지니고 있다. 따라서 그 대처방안으로 위험요소가 적고 전해액 관리가 쉬운 화학연마로 대체하여 대부분 처리하고 있는 실정이다. 알루미늄을 전기화학적 방법으로 처리하여 자연산화 피막보다 더 두꺼운 양질의 산화피막을 형성시킬 수 있는 양극산화법은 알루미늄을 보다 다양한 용도의 금속재료로 개발하기 위한 기술의 하나로 이러한 양극산화 기술은 오래 전부터 산업적으로 활용하기 위한 연구가 많이 이루어져 왔다[1-4]. 또한 알루미늄 시편에 수화처리를 실시할 경우 100[°C]에 근접함에 따라 결정형 수화피막(hydrous oxide layer, $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$)의 형태의 피막이 형성되며, 수화처리를 하지 않고 양극산화를 실시했을 경우 비정질 구조의 산화피막이 생성되며 이 시편에 500[°C]의 열처리를 추가로 실시해도 결정질로의 상전이(phase transition)는 발생되지 않는다고 하였다[5].

따라서 본 연구에서는 현재 비접촉 연마방식 중 알루미늄 판재에 적용 가능성이 가장 좋은 것으로 평가되고 있는 양극산화(anodizing) 방법을 이용하

여 수화처리를 하지 않고 알루미늄 시편을 처리한 후 미세구조 및 표면 특성을 살펴봄으로써 알루미늄 표면의 정반사율 향상에 양극산화가 미치는 영향을 알아보는데 그 목적을 두었다. 또한 알루미늄 피막상의 화학연마 또는 양극산화의 결과를 비교함으로써 기존의 복잡한 제작공정상의 문제점들을 대체하고 작업상의 간편화를 이룰 수 있는지를 연구하였다.

2. 본 론

2.1 시편

본 실험에서는 1000계 알루미늄인 1050을 사용하여 시편을 처리하였다. 이 시편은 가공성, 표면처리성이 우수하며 내식성은 알루미늄 합금 중 최상으로 알려져 있다. 표 1에서는 실험에 사용된 알루미늄 1050의 조성에 대해 나타내었다.

표 1. 1050 알루미늄의 화학성분
Table 1. The chemical component of 1050 aluminum

성분	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
성분량	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	-	0.05	0.03	99.50
	<	<	<	<	<		<	<	>

2.2. 실험방법

본 실험에서는 시편처리의 기본적인 공정을 다음과 같이 실시하였다. 알루미늄 시편의 산성탈지(산세정)는 표면의 오물을 제거하는 것과 산화물을 제거하기 위하여 실시하였다. 알루미늄은 양쪽성 금속이기 때문에 산과 알칼리에 반응하지만, 비교적 산에 강하고 알칼리에 약하다. 따라서 약한 산성용액에서 주로 탈지를 하였다. 화학연마는 알루미늄이 화학적으로 양극이 되어 표면이 용해하여 평활하게 되는 것이다. 화학연마에서 가장 많이 사용하는 인산-황산-질산계 용액을 사용하였고, 연마 온도에 대한 영향을 알아보기 위해 80, 90[°C]에서 각각 3분간 처리하였으며, 다른 시편은 100[°C]에서 2분 30초, 110[°C]에서 1분 30초간 침지하였다. 양극산화시 표면 반사도(광택)가 가장 높은 것으로 알려져 있는 황산법으로 산화피막을 형성하였다. 처리시간, 즉 산화피막 두께에 따른 피막의 특성을 알아보기 위하여 시편 종류별로 시간을 변화시키며 처리하였다. 최종적으로 만들어진 시편의 열에 의한 내열성 및 내구성, 정반사율과 결정구조의 변화를 확인해보기 위해 급속열처리기(RTA, rapid thermal analysis system)를 이용하

여 온도 및 시간의 변화를 주며 열처리를 실행하였다.

2.3. 시편 분석 방법

알루미늄 처리공정을 통하여 제조한 시편의 결정구조는 X-ray 회절분석기(XRD)로, 표면의 형상 및 거칠기는 AFM과 박막용 주사전자현미경(FESEM)으로 관찰하였다.

2.4. 결과 및 고찰

그림 1과 2에서는 알루미늄 시편의 표면처리 단계에 따른 결정구조의 변화와 버프연마를 한 알루미늄 기판을 100[°C]에서 화학연마한 뒤 양극산화 처리한 시편의 XRD pattern을 나타내었다. 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 모든 단계에서 α, γ 의 결정질 알루미나상($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)이 나타나지 않았고 단계별 처리과정에 따른 결정구조는 별다른 차이 없이 알루미늄 원자재의 결정구조인 (200) peak와 (220), (311) peak를 나타내고 있었다. 또한 알루미늄 원자재의 (200) peak와 (220), (311) peak의 intensity가 각 공정별 처리 후 낮아진 것을 알 수 있었다. 이러한 결정구조의 결과는 그림 2에서 보여지는 화학연마 처리 후의 피막의 두께 변화에 따른 XRD pattern에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 이렇게 표면처리 후의 결정구조의 변화가 알루미늄 원자재와 크게 차이가 나지 않고 처리 후 intensity만 낮아지는 이유는 전처리와 양극산화 처리 후 알루미늄 원자재의 기판 위에 어느 정도 두께의 피막이 생성됐으나 비정질의 피막형태를 나타내었기 때문으로 판단되어진다.

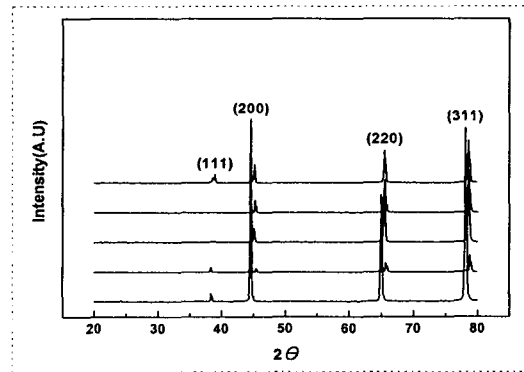


그림 1. 처리단계별 결정구조의 변화
Fig. 1. Exchange of crystal structure on experimental procedure

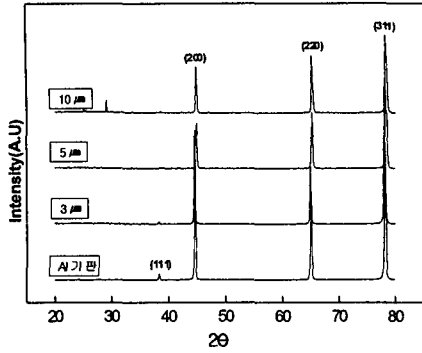


그림 2. 100[℃]에서 화학연마 후 여러 두께로 양극산화된 알루미늄 시편의 XRD 패턴

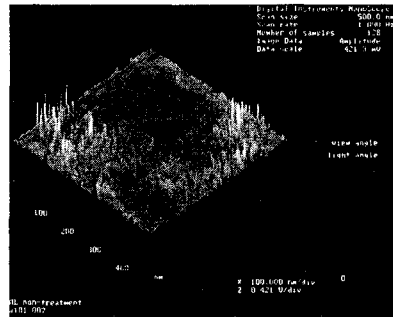
Fig. 2. XRD patterns of anodized aluminum sample according to various thicknesses after chemical polishing at 100[℃]

알루미늄 시편에 수화처리를 실시하지 않고 양극산화를 실시했을 경우 비정질 구조의 산화피막이 생성된다고 하였는데[5], 이와 마찬가지로 XRD의 결과로는 알루미늄 peak만 관찰되므로 비정질의 양극산화 피막이 생성되었음을 알 수 있었다. 특성면에서도 비정질의 알루미늄 양극산화피막의 생성으로 인해 결정질의 피막보다 표면 거칠기의 감소와 반사율의 증가가 나타날 것으로 기대되어진다. 또한 원자재의 peak에 비해 θ 값이 약간 증가되었는데 $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ 의 관계에서 확인 할 수 있는 것처럼 양극산화처리 후 비정질 피막이 알루미늄 원자재의 결정격자 d값 감소에 영향을 미친 것으로 사료되어진다.

그림 3에서는 알루미늄 원자재 시편과 산성엠틱한 시편, 그리고 양극산화 처리를 한 시편의 표면 거칠기를 50[μm]×50[μm] 범위로 측정된 AFM 이미지를 보여주고 있다. 그림 3(a)에서 알 수 있듯이 접촉연마방식에 의해 가공된 알루미늄의 표면은 가시가 돌아난 것과 같이 매우 거친 모양을 나타내고 있으나 비접촉 연마방식으로 표면처리를 한 그림 3(b)의 산성엠틱 시편과 그림 3(c)의 양극산화 시편의 표면은 알루미늄 시편에 비하여 훨씬 부드럽고 매끈한 모양을 나타내고 있다. 반사되는 빛은 반사체의 재질이나 모양에 따라 광량, 색도, 휘도 등이 광원에서 발산되는 초기값에 비해 변하게 된다. 따라서 기존의 기계적 가공방법으로는 가공한 알루미늄 판재의 표면에는 미소한 가공흔적이 남아있어 빛의 반사율이 저하되거나 조도가 낮아지

게 될 것이나 새로운 비접촉 연마방식인 산성엠틱과 양극산화 처리방법을 사용함으로써 알루미늄 판재의 표면 거칠기를 줄이고 표면 평활도, 정반사율을 늘리는데 좋은 영향을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다.

그림 4에서는 알루미늄 원자재 시편과 황산탈지, 산성엠틱한 시편, 화학연마 처리를 한 시편의 표면 미세구조를 FESEM으로 측정된 이미지를 보여주고 있다. 그림 4(a)에서 알 수 있듯이 접촉연마방식에 의해 가공된 알루미늄의 표면은 대각선으로 가공한 자국을 나타내고 있으나 그림 4(b)의 산성탈지 시편과 그림 4(d)의 화학연마 시편의 표면은 알루미늄 시편에 비하여 훨씬 부드럽고 매끈한 모양을 나타내고 있다. 특히 그림 4(c)의 산성엠틱 시편의 표면은 물방울들이 맺혀 있는 것과 같은 모양을 나타내었다. AFM 이미지에서 확인할 수 있었던 것과 마찬가지로 산성엠틱의 표면이 가장 매끄럽고 부드럽게 나타난 것과 연관지어 볼 때 좀더 확대되어 자세히 나타낸 FESEM 이미지의 물방울 모양의 표면이 반사율의 향상에도 도움을 줄 것으로 사료되어진다.



(a) 알루미늄 원자재

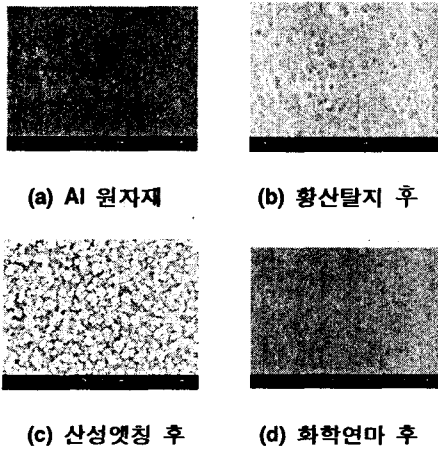


(b) 산성엠틱 시편



(c) 양극산화 시편

그림 3. 처리단계별 표면의 AFM 이미지
Fig. 3. AFM image of surface on experimental procedure



(a) Al 원자재

(b) 황산탈지 후

(c) 산성염청 후

(d) 화학연마 후

그림 4. 처리단계별 표면의 FESEM 이미지
Fig. 4. FESEM image of surface on experimental procedure

그림 5에서는 15[wt%]의 황산(H_2SO_4) 전해액 속에서 5분간 양극산화 처리를 한 알루미늄 시편의 전류변화에 따른 양극산화피막의 두께변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 가해진 전류값의 크기가 증가함에 따라 증착두께가 증가하고 있음을 알 수 있었으며, 처음 0.1[A]에서는 20[$^{\circ}C$]의 전해액에서 처리한 양극산화의 피막 두께가 두꺼웠으나 0.2[A]로 전류값이 증가함에 따라 10[$^{\circ}C$]의 전해액에서 처리한 전해액의 양극산화 피막두께가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 이유는 전류값이 증가함에 따라 흘러나오는 알루미늄의 양이 많아짐으로서 전해액과 반응하여 생성되는 양극산화 피막의 양이 증가하기 때문인 것으로 사

료되어지며 또한 양극산화 처리시의 전해액의 온도가 반응하여 생성되는 피막의 두께에도 많은 영향을 미치는 것으로 생각되어 진다. 하지만 양극산화에 의한 반사값의 특성을 나타내기 위해서는 무조건 두꺼운 피막이 아닌 어느 정도의 일정한 두께를 지니도록 해야하며 전류값을 적절히 조절해 주어야만 한다.

그림 6에서는 15[wt%]의 황산(H_2SO_4) 전해액을 이용하여 5분간 양극산화 처리를 한 알루미늄 시편의 전류변화에 따른 양극산화피막의 반사율 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 황산 전해액의 처리 온도가 10[$^{\circ}C$]인 경우 전류값의 증가에 의한 반사율의 변화가 크게 차이가 없는 것으로 나타났고, 20[$^{\circ}C$]의 경우에도 처음 0.1[A]에서 0.2[A]로 전류값이 증가하는 구간에서 반사율이 증가한 것을 제외하면 전체적으로 10[$^{\circ}C$]와 비슷한 반사율을 나타내었다. 따라서 황산 전해액을 이용한 양극산화 처리시 가해주는 전류값을 크게 하지 않고 낮게 조절하여도 반사율의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

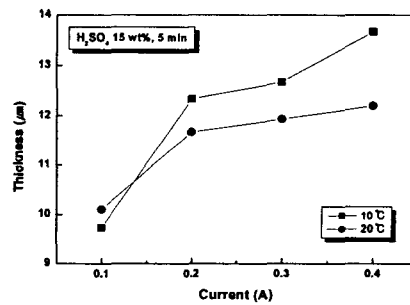


그림 5. 전류에 따른 양극산화피막의 두께변화
Fig. 5. Exchange of anodized thin film thickness for current

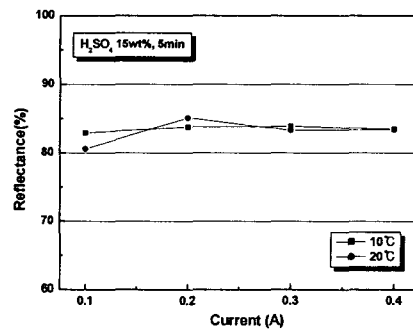


그림 6. 전류에 따른 반사율 변화
Fig. 6. Exchange of reflection for current

그림 7에서는 황산 전해액의 농도를 5~20[wt%]의 범위로 5[w%]씩 증가시키며 10[°C]에서 5분간 양극산화 처리를 한 알루미늄 시편의 전해액 농도 변화에 따른 양극산화피막의 반사율 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 황산 전해액의 농도가 5~15[wt%]인 경우 전류값의 증가에 의한 반사율의 변화가 크게 차이가 없는 것으로 나타났으며, 15[wt%]인 경우 0.4[A]에서 낮아지는 경향을 보였다. 또한 20[wt%]의 황산 전해액인 경우 처음 0.1[A]에서 0.4[A]로 전류값이 증가하는 구간에서 반사율이 점차 감소해 감을 알 수 있었다. 이러한 결과는 전해액의 농도가 낮을 경우 양극산화 반응에 참여하는 황산 전해액의 양이 적음으로서 전류가 증가해도 크게 영향을 주지 않았지만, 20[wt%]와 같이 황산 전해액의 농도가 증가할 경우 양극산화에 참여하는 황산 전해액의 영향이 증가하므로 전류값이 증가함에 따라 반사율의 감소에 영향을 주었기 때문인 것으로 판단되어진다. 하지만 전해액의 농도가 증가할 경우 전류값의 증가에 의해 두께가 증가하고 두께의 증가는 반사율을 감소시키는 반대 효과를 주든 것으로 판단되므로 가해주는 전류값과 전해액의 농도를 적절히 조절하여 주는게 중요하다.

그림 8에서는 5[wt%]의 황산 전해액 속에서 5분간 양극산화 처리를 한 알루미늄 시편의 온도변화에 따른 양극산화피막의 반사율 변화를 나타내고 있다. 그림 8에서 알 수 있는 바와 같이 황산 전해액의 처리 온도가 10[°C]인 경우 전류값의 증가에 의해 반사율이 감소하였고 반대로 20[°C]인 경우 증가하였으며 30[°C]로 증가함에 따라 한 반사율의 변화가 크게 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 낮은 전류를 가해주었을 경우에 좋은 반사율을 나타내기 위해서는 낮은 온도에서 양극산화반응을 수행하는 것이 좋을 것으로 사료되어진다.

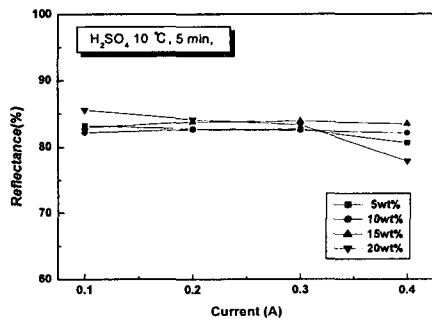


그림 7. 전해액 농도에 따른 반사율 변화
Fig. 7. Exchange of reflection for electrolyte density

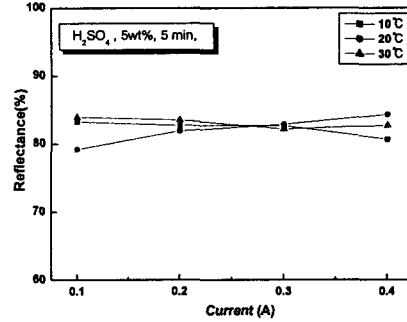
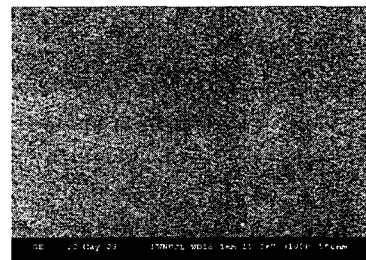


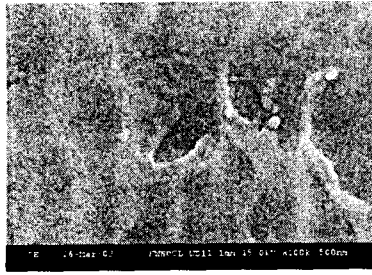
그림 8. 전해액 온도에 따른 반사율 변화
Fig. 8. Exchange of reflection for electrolyte temp.

전류값이 0.1[A]인 경우 20[°C]의 반사율이 10[°C]와 30[°C]에 비해 낮은 이류를 확인해 보기 위해 20[wt%]의 황산 전해액에서 0.1[A]로 전류를 흘려 양극산화 피막의 시편표면을 알아본 그림 9의 FESEM의 이미지 사진에서 피막의 모양이 균일한 10[°C]의 시편 표면과는 달리 20[°C]의 시편 표면이 불균일하게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 결과로 양극산화 한 알루미늄 시편의 표면 반사율 차이를 나타내었을 것으로 사료되며 특히 30[°C]의 커다랗고 오목하게 들어간 표면의 모양이 반사된 빛을 모아주어 10[°C]에서 보다 30[°C]에서의 반사율 향상에 영향을 준 것으로 판단된다.

또한 그림 8의 0.1 A의 경우 보다 0.2 A의 전류를 흘려주어 제조한 양극산화 피막의 반사율이 저하된 이유는 그림 10의 FESEM 이미지 사진에서 확인할 수 있듯이 전류값이 증가하면서 피막의 두께가 두꺼워졌고, 그렇게 두꺼워진 피막의 커다랗고 오목하던 곳을 매워줌으로써 빛을 모아줄 수 있는 영역이 줄어들었기 때문인 것으로 생각되어진다. 따라서 표면을 오목하게 만들 수 있는 적당한 전류값과 더불어 양극산화 피막을 생성하는 전해액의 처리 온도 또한 반사율의 향상에 영향을 미치는 주요한 인자이므로 적당히 유지해야한다.



(a) 10°C

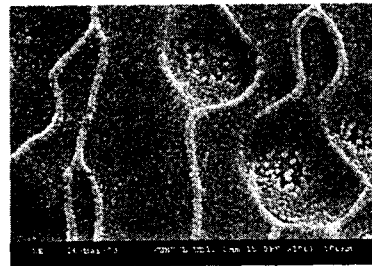


(b) 20°C

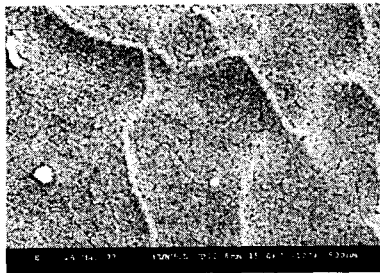


(c) 30°C

그림 9. 처리온도에 따른 양극산화피막의 FESEM 이미지
Fig. 9. FESEM image of anodized thin film for experimental temp.



(a) 0.1 A



(b) 0.2 A

그림 10. 전류값에 따른 양극산화 피막의 FESEM 이미지
Fig. 10. FESEM image of anodized thin film for current

3. 결론

전기화학적 방법의 하나인 양극산화법을 이용하여 알루미늄 표면처리를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 화학연마와 양극산화 처리를 한 시편들에서 비정질의 표면이 나타났음을 XRD와 SEM으로 관찰할 수 있었다.
- 2) 화학연마의 두께변화가 생겨도 비정질 상에는 거의 영향을 주지 않고 있음을 알 수 있었으며 원재에 비해 산성엠틡과 양극산화 후 피막의 표면이 부드러워지는 것을 알 수 있었다.
- 3) 양극산화 처리를 통하여 비정질의 피막을 얻음으로써 알루미늄 표면의 반사율이 향상되었음을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] P. V. Rysselberg, H. A. Johansen, J. of electrochemical Society, 106, 355 (1959).
- [2] R. W. Franklin, D. J. Stirland, J. of electrochemical Society, 110, 262 (1963).
- [3] J. Zahavi, M. Metzger, J. of electrochemical Society, 119, 1479 (1972).
- [4] C. J. Dellocai, P. J. Fleming, J. of electrochemical Society, 123, 1487 (1976).
- [5] 주은균, 김성수, 오한준, 조수행, 지충수, "알루미늄 양극산화 피막의 상전이에 미치는 수화처리의 영향", 한국재료학회지, Vol.12, No.7, P.540, 2002, 7.