Pore-Widening 시간에 따른 단계적 양극산화방법을 이용한 초친수 알루미늄 6061 합금 개발

박영주[†] · 지혜정 · 정찬영^{†,*}

동의대학교 신소재공학과

Development of Superhydrophilic 6061 Aluminum Alloy by Stepwise Anodization According to Pore-Widening Time

Youngju Park[†], Hyejeong Ji, and Chanyoung Jeong^{†,*}

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

Abstract: This study created alumina structures with the highest hydrophilic properties on 6061 aluminum alloy. The anodization process was applied to make various aluminum oxide structures. To create uniform alumina structures on top of a 6061 aluminum alloy surface, after conducting the first anodization in 0.3 M oxalic acid at 40 V at 0 °C, the alumina was removed using a mixture of chromic acid and phosphoric acid. Then, secondary and tertiary anodization was performed using the same electrolyte conditions as the primary anodization for 30 minutes at 40 V, respectively. Pore-widening (PW) of oxide film formed after the secondary anodic oxidation was performed for 20, 30, and 40 minutes in 0.1 M phosphoric acid solution. The PW time control allowed various oxide structures to be created, and reduced the area of the outermost surface in contact with water droplets. The smaller the initial area of water droplets, the better the hydrophilic phenomenon. The surface area can be represented as a solid fractional value. Surfaces with solid fraction values of less than or equal to 0.5 were superhydrophilic. This well-controlled anodization process with a pore-widening step can be used to create excellent superhydrophilicity on various metallic substrates, expanding their usefulness and efficacy.

(Received October 21, 2019; Accepted December 19, 2019)

Keywords: alumina structure, aluminum alloy, anodizing, pore-widening, superhydrophilicity, solid fraction

1. 서 론

알루미늄은 다양한 원소 중 지구에서 산소와 실리콘 다음으로 풍부한 원소이다. 경량금속으로 가공이 편리하며, 전도성 및 강도가 우수한 특성을 가지고 있다.

기계적 특성 및 가공성을 향상시키기 위해 Mg, Si 등 다양한 합금 원소를 첨가하여 사용한다. 또한 경제성을 가지고 있어 최근에 자동차, 항공기, 건설, 반도체 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 알루미늄 합금들 중 Al과 Mg, Si 이 다량 포함된 알루미늄 6061합금은 비교적 높은 경도,

양호한 내식성을 지닌다 [1,2]. 그러나 합금은 대기 중 산소와 반응하여 얇은 자연 산화 피막을 형성한다.

자연 산화 피막은 대기보다 더 혹독한 부식 및 오염을 유발하는 환경에서 부식에 대한 저항성이 취약하다는 심각한 문제가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 인위적으로 다공성 산화 피막을 형성하여 알루미늄 합금의 내부식성 및 내열성을 향상시킬 필요가 있다 [3-6].

최근 알루미늄 합금의 표면처리 분야 중 나노 크기의 다양한 구조물 형태를 구현하는 방법에 대해 연구가 진행되고 있다. 그 중 대표적인 공정인 양극산화 방법이 있다 [7-11]. 양극산화 법은 저렴한 비용이며, 노화 부식 등의 문제의 해결방안으로 널리 사용되고 있다 [12]. 양극산화 매개 변수인 전해질의 온도 및 조성, 전압과 처리시간 등을 조절함에 따라 기공의 크기 및 산화 피막의 두께를 조절할 수 있다 [13-15]. 이와 같은 조절방법으로 생성된 산

[†]These authors contributed equally to this work as first author.

- 박영주·지혜정: 석사과정, 정찬영: 교수

*Corresponding Author: Chanyoung Jeong

[Tel: +82-52-890-2286, E-mail: cjeong@deu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical compositions of Al 6061 alloy.

Sample	Elements	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
Al 6061		0.4~0.8	0.7	0.15~0.4	0.15	0.8~1.2	0.25	0.04~0.35	0.15

Fig. 1. (a) Schematic illustration of anodization system. (b) Concept of top view and cross view by pore-widening step.

화 피막은 매끄럽고 깨끗한 표면에서 다공성의 거칠기를 가진 표면으로 제작이 가능하며, 이는 액적의 흡수를 유발한다. 액적의 흡수는 잉크젯 기술, 페인트, 입자 증착을 포함한 생산 및 제조 기술의 도구로 응용 범위가 넓으며 중요한 역할을 한다. 액적 흡수 모델은 일반적으로 두 가지 이상적인 모델을 이용하여 표현되었다. 첫번째 모델은 액적 흡수 속도가 시간이 경과함에 따라 일정하고 고체-액체-기체 계면의 접촉 반경이 일정하다. 그러나 이는 최근 연구 결과에 따르면 액적의 흡수 속도가 비선형적이라고 보고되었다 [16-18]. 두 번째 모델은 액적 흡수 속도가 시간이 경과함에 따라 감소하고 고체-액체 계면의 접촉 반경이 감소한다. 이는 고체-액체 계면이 액적의 젖음성에 중요한 역할을 하는 결정적인 요소임을 의미한다 [19,20]. 일반적으로 접촉 계면의 반경이 일정할 경우 접촉각이 작으며 이를 친수성 표면(Hydrophilic surface) 이라고 하고, 접촉각이 일정할 경우 즉, 액적의 흡수 속도가 일정할 경우 발수성 표면(Hydrophobic surface) 이라고 한다. 친수성 표면은 고체 계면과 접촉하는 물방울의 반경이 30° 이하의 크기를 나타낼 경우를 의미하며, 그 크기가 10° 이하일 경우 초친수성 표면(Super-hydrophilic surface) 이라고 한다 [21,22]. 고체 표면에서 발생하는 액적의 습윤 즉, 흡수 현상은 주로 고체의 표면에너지와 기하학적 구조에 의해 좌우되며, 이는 앞에서 제시한 양극산화의 매개변수를 제어하여 다양한 표면 구조물을 재현할 수 있다. 특히 양극산화 법을 통해 마이크로 또는 나노 크기의 다공성을 가진 산화 피막을 제작하여 표면의 거칠기 또는 표면 형상을 제

어함으로써 고체 표면의 젖음성에 크게 향상시키는 데 영향을 미친다. 또한 이러한 표면 형상은 액적의 습윤성에도 큰 영향을 줄 수 있으며, 매끄럽고 깨끗한 표면과 비교하였을 때 그 속도에서 큰 차이가 있다. 이렇게 고체 표면의 형상을 제어하여 액적의 습윤성에 영향을 미치는 기술을 이용하여 에어컨, 건조기 및 냉각 시설과 같이 물이 빠르게 흡수 또는 증발되어야 하는 분야에서 다양한 제품의 형태로 적용할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 알루미늄6061 합금에 단계적 양극산화 공정을 수행하며, 2차 양극산화와 3차 양극산화 단계의 사이에 Pore-widening(PW) 단계를 조절하여 알루미늄 합금 산화물의 표면 구조물 형상을 변화함으로써 나노 크기의 다공성 양극산화 피막을 제작하였고, 고체-액체 계면의 액적의 습윤성을 제어하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 알루미늄6061합금을 $20 \times 30 \times 1$ mm 로 가공하여 양극으로 사용하였다. 알루미늄 6061합금의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 양극산화 공정을 시작하기 앞서 표면에 존재하는 자연산화막을 제거하기 위해 전해연마 공정을 수행하였다. 전해연마 공정은 과염소산(HClO_4 , 70%)과 에탄올(Ethanol, 95%)을 1:4 부피 비율로 혼합한 용액을 사용하여 20 V의 전압을 인가하여 상온에서 1분간 전해연마 공정을 실시하였다. 전해연마 공정으로 자연 산화막을 제거한 샘플을 0.3 M 옥살산(Oxalic acid) 전해액을 이용하여 1차 양극 산화를 실시하였으며 온도를 0°C 로

Fig. 2. FE-SEM images of the after anodization with intermediate pore-widening duration of ((a), (e), (i)) 20 min, ((b), (f), (j)) 30 min, ((c), (g), (k)) 40 min, ((d), (h), (l)) 50 min.

유지하기 위해 이중 비커를 이용하여 냉각수를 순환시켰다. 음극으로는 백금을 양극으로는 알루미늄 6061 합금을 사용하여 전극간의 거리는 5 cm로 일정하게 유지하였으며, 직류 전원 공급장치(DC Power Supply)를 이용하여 40 V 정전압을 인가하여 6시간 동안 1차 양극 산화를 진행하였으며, 균일한 산화물을 얻기 위해 산화물 제거 단계가 1.8 wt% 크롬산과 6 wt% 인산 혼합 용액을 이용하여 생성된 산화 피막을 65 °C에서 10시간동안 제거하였다. 산화 피막이 제거된 샘플을 0.3 M 옥살산 전해액에서 40 V 정전압을 인가하여 30분 동안 2차 양극 산화를 실시하고, 기공 벽을 감소시켜 기공의 부피를 증가시키기위해 0.1 M 30 °C 인산용액에서 Pore-widening(PW)을 20분부터 50분까지 10분단위로 단계적으로 진행하고, 2차양극산화 같은 조건인 40 V 정전압을 인가하여 30분동안 3차 양극 산화를 진행하였다. 그림 1은 양극산화 공정과 Pore-widening 모식도이다. 양극 산화 후 생성된 알루미늄 6061 합금 표면의 산화피막 관찰을 위해 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 관찰하였으며, 피막의 젖음성을 측정하기 위해 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 상온에서 ~3.5 μL에 탈 이온수를 이용하여 시편당 5회이상 측정하여 평균값을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fabrication results

그림 2는 단계적 양극산화 공정 및 Pore-widening(PW) 공정 시간의 변화에 따른 알루미늄 6061합금 표면에 제작된 산화 피막의 형상을 나타낸 FE-SEM 이미지이다. PW 처리 시간은 20분에서부터 50분까지 수행하였으며 그 주기는 10분으로 하였다. 그림 2를 통해 알 수 있듯이, 모든 샘플에서 다공성의 계층적 구조를 가진 산화 피막이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 2차 양극산화, PW 공정 그리고 3차 양극산화 서로 다른 기공의 형상을 가진 계층적 구조물이 제작된 것을 관찰할 수 있다. 양극 산화를 이용하여 제작된 산화 피막은 모태로부터 생성되며 2차 양극산화 후 수행되는 PW 공정은 2차 양극산화 시 생성되는 구조물의 형상에 큰 영향을 미친다. Cross-section 이미지를 통해 알 수 있듯이 2차 양극 산화와 3차 양극 산화 단계 사이에 수행되는 PW공정에 의해 2차 양극 산화에 의해 생성된 산화 피막의 기공의 직경이 증가함과 동시에 기공의 벽이 얇아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 양극산화 공정에 이용되는 옥살산 용액과 PW 공정에서 이용되는 인산 용액에 의해 에칭 되었다. PW 시간이 증가함에 따라 기공의 직경 증가하고 기공 벽의 두께가 얇아지는 것

Table 2. Fabrication process condition for multi-step anodization.

Sample	1 st Anodizing	AAO Removal	2 nd Andizing	Pore-widening	3 rd Anodizing
	Time (hour)	Time (hour)	Time (min.)	Time (min.)	Time (min.)
A	6 hr	10 hr	30	20	30
B	6 hr	10 hr	30	30	30
C	6 hr	10 hr	30	40	30
D	6 hr	10 hr	30	50	30

Table 3. The structural characteristics of the AAO nanostructures.

Sample	PW Time (min.)	D _p (nm)	D _{int} (nm)	Contact Angle (°)	Solid Fraction
A	20	53.98	88.03	25.74	0.659±0.0098
B	30	62.63	98.28	N/A	0.526±0.0123
C	40	85.73	115.45	N/A	0.499±0.0130
D	50	29.70	105.10	77.69	0.928±0.0172

* N/A: not available.

을 확인할 수 있었으며, 50분까지 PW 수행하였을 때 2차 양극산화 단계에 의해 생성된 산화 피막이 모두 분해된 것을 확인하였다. 그리고 tilted 이미지를 통해 기공 벽 두께의 감소로 인해, 기공이 확장되는 것을 확인하였다. PW 시간에 따라 변함을 관찰하였고 이는 PW 시간이 증가함에 따라 표면 구조물 즉, 기공의 확장이 영향을 받는 것으로 확인하였다. 그 이유는 PW 단계가 에칭의 역할을 하는 것으로 관찰되었다.

3.2. Characterization of wetting property

표 3은 그림 2를 통해 측정한 구조물 표면의 기공의 직경(Pore diameter, D_p) 및 기공 간의 거리(Interpore distance, D_{int})를 측정한 수치 작성하였으며, 그림 3을 통해 모식화 하였다. 그림 3에 따르면 D_p, D_{int}의 크기는 PW 처리 시간이 증가함에 따라 각각 나타났다. PW 시간이 40분까지는 D_p 53.98~85.73 nm, D_{int} 88.03~115.45 nm로 선형적인 증가를 보이는 반면, 50분에서 D_p 29.7 nm, D_{int} 105.10 nm로 급격한 감소를 보임을 확인하였다. 이는 2차 양극산화 의해 생성된 산화 피막이 옥살산 용액과 인산 용액에 의해 모두 분해되어 3차 양극 산화에 의해 생성된 산화 피막의 D_p의 크기이다. D_{int} 또한 PW 시간에 따라 각각 나타내었으며, D_p와 유사한 양상을 보임을 확인하였다.

표 3은 PW 시간의 변화에 따른 D_p, D_{int} 및 고체 분율(Solid fraction)을 나타낸 것이다. 또한 그림 4를 통해 D_p와 D_{int}를 통해 산출된 고체 분율을 모식화 한 것이다. 고체 분율(Solid fraction)은 기공의 직경(D_p)과 기공 사이 거리(D_{int})에 직접적인 관계가 있으며 다음 식 (1)에 의해 산출할 수 있다.

Fig. 3. Variation of pore diameter and interpore distance according to pore-widening time.

$$f_{SL} = 1 - \frac{2\pi r^2}{\sqrt{3}a^2} \quad (1)$$

여기서, f_{SL} 은 고체 분율(Solid fraction), a 는 기공간의 거리(Interpore distance), r 는 기공의 반지름을 나타낸다. 고체 분율은 모든 Pore-widening 조건에서 40분 동안 양극산화 처리한 경우 가장 낮았으며, 20에서는 0.6590, 30분에서 0.5262, 50분은 0.9276을 나타냈다. 그림 5는 PW 시간에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. PW 시간의 경과에 따라 20분에서는 25.74°로 측정되었으며, 30분과 40분에서는 10° 이하의 접촉각이 측정되었으며, 50분에서는 77.69°로 측정되었다. 단계적 양극산화 및 PW 공정에 의해 생성된 양극산화피막에서 PW 시간이 50분인 샘플을

Fig. 4. Variation of solid fraction according to pore-widening time.

Fig. 5. Contact angle measurement on the under anodization by modulating pore-widening time.

제외한 나머지 샘플에서 친수의 젖음 특성을 나타내었으며 특히 PW 시간이 30분과 40분인 샘플에서는 초친수의 젖음 특성을 발견할 수 있었다. 나노 크기의 기공을 가진 계층적 구조물에서는 Wenzel-Cassie 상태에 의해 물방울이 고체-액체 계면위에 모양이 결정된다. 이러한 젖음성은 표면의 거칠기와 고체 분율(Solid fraction)이 초친수를 확인하는데 중요한 역할을 한다. 고체 분율(Solid fraction)이 가장 작은 샘플에서 초친수 결과를 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pore-widening 시간을 달리하여 양극 산화를 실행하였고, 동등한 양극산화 조건에서 Pore-widening 시간이 변화함에 따라 산화물 표면 구조가 변화하는 것을

관찰하였다. 특히, Pore-widening 시간이 증가함에 기공의 벽이 얇아지면서 직경이 넓어지는 것을 확인하였고, 30분 이후로부터 기공 벽이 얇아져 고체 분율이 0.5이하로 작아짐을 확인하였다. 이로 인해 물방울이 기공 안으로 빠르게 침투하여 표면에서 사라지는 것을 Contact angle 값 (10° 이하)을 통해 알 수 있었다. 고체 분율 값은 Pore-widening 시간에 따라 달라지는데, 본 실험에서는 PW 30분 이후부터 산화물 기공이 에칭 효과로 인해 확장되기 시작하였고, 50분 이후부터는 에칭시간이 길어짐에 따라 최외각 산화물 층부터 없어지기 시작하였다. 다시 말해, 6061 알루미늄 합금 양극산화에서는 Pore-widening 시간이 30분과 40분에서 고체 분율이 작게 되므로 초친수 표면으로 변화된다는 것을 알 수 있었다. 이와 같이, 양극산화 기술을 이용하여 다양한 산화물 구조물을 구현하여 친수의 특성을 극대화할 수 있고, 이와 같은 특성을 물 부족 국가의 정수 및 담수와 같은 다양한 산업분야에 적용할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 타이타늄, 마그네슘과 같은 다른 경량 금속 합금에 적용하여 산업 전반에 적용될 수 있도록 지속적으로 연구되어야 한다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 한국연구재단 지원(NRF-2017R1C1B5075577), 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업 지원(2019-E-G027-010102)과 2019년도 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설 장비진흥센터의 지원을 받은 기초과학연구역량강화사업 핵심연구지원센터 조성 지원 과제에서 융합부품소재 핵심연구지원센터를 조성하여 수행된 연구 결과임(2019R1A6C1010045).

REFERENCES

1. H. Ji and C. Jeong, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **51**, 372 (2018).
2. J. R. Davis, *ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum alloys*, p. 59, ASM International, Ohio (1993).
3. C. P. Ferreira, M. C. Gonçalves, R. Caram, R. Bertazzoli, and C. A. Rodrigues, *Appl. Surf. Sci.* **285**, 226 (2013).
4. H. Kim and J. Kim, *J. Micromech. Microeng.* **20**, 045008 (2010).
5. F. Zhang, L. Zhao, H. Chen, S. Xu, D. G. Evans, and X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2466 (2008).
6. C. Jeong, *Ph. D. Thesis*, pp. 30-52, Stevens Institute of Technology, NJ (2013).
7. J. A. Davies, B. Domeij, J. P. S. Pringle, and F. Brown, *J.*

- Electrochem. Soc.* **112**, 675 (1965).
8. C. Jeong and C. H. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 842 (2012).
9. C. Jeong, J. Lee, K. Sheppard, and C. H. Choi, *Langmuir* **31**, 11040 (2015).
10. C. Jeong and C. H. Choi, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **50**, 427 (2017).
11. C. Jeong, *J. Microelectron. Packag. Soc.* **26**, 35 (2019).
12. J. G. Oh, J. S. Kim, J. J. Kang, J. D. Kim, K. H. Yoon, and C. J. Hwang, *Trans. Mater. Process.* **19**, 73 (2010).
13. M. S. Kim, Y. J. Kim, and Y. H. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 652 (2018).
14. S. Moon, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **51**, 1 (2018).
15. C. Jeong and H. Ji, *Materials* **12**, 3231 (2019).
16. M. E. Schrader and G. H. Weiss, *J. Phys. Chem.* **91**, 353 (1987).
17. K. S. Birdi and D. T. Vu, *J. Adhes. Sci. Technol.* **7**, 485 (1993).
18. S. M. Rowan, M. I. Newton, and G. McHale, *J. Phys. Chem.* **99**, 13268 (1995).
19. E. Widjaja and M. T. Harris, *Comput. Chem. Eng.* **32**, 2169 (2008).
20. F. Schönfeld, K. H. Graf, S. Hardt, and H. J. Butt, *Int. J. Heat Mass Transf.* **51**, 3696 (2008).
21. C. H. Choi and C. J. Kim, *Nanotechnology* **17**, 5326 (2006).
22. X. M. Li, D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1350 (2007).