

# 양극산화 방법을 이용한 기능성 알루미늄 3003 합금의 표면 특성 및 부식 거동 연구

김지수 · 정찬영<sup>†,‡</sup>

동의대학교 신소재공학과, 부산광역시 부산진구 엄광로 176  
(2022년 7월 8일 접수, 2022년 8월 9일 수정, 2022년 8월 10일 채택)

## A Study on the Surface Properties and Corrosion Behavior of Functional Aluminum 3003 Alloy using Anodization Method

Jisoo Kim and Chanyoung Jeong<sup>†,‡</sup>

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

(Received July 08, 2022; Revised August 09, 2022; Accepted August 10, 2022)

Anodizing is an electrochemical surface treatment method conferring corrosion resistance and durability by forming a thick anodization film on the metal surface. Aluminum has a long service life and high thermal conductivity and formability, as well as excellent corrosion resistance. Aluminum 3003 alloy has improved formability, strength, and corrosion resistance due to the addition of a small amount of manganese. However, corrosion occurs in seawater and environments polluted with corrosion-inducing substances, which reduce corrosion resistance. Therefore, it is necessary to artificially form a thick anodized film to improve corrosion resistance. In this study, the anodization treatment time was 4 minutes, and voltages of 10 V, 20 V, 30 V, 40 V, 50 V, 60 V, 70 V, 80 V, 90 V, and 100 V were applied. The thickness and pore size of the oxide film increased according to the applied voltage. A barrier film was formed under voltage conditions from 10 V to 50 V, and a porous film was formed under voltage conditions from 60 V to 100 V. After anodizing, coating was applied. Wettability and corrosion resistance were observed before and after coating according to the surface shape and thickness of the oxide film.

**Keywords:** Anodization, Aluminum alloy, Hydrophilicity, Hydrophobicity, Corrosion resistance

### 1. 서론

금속 소재는 일반적으로 적당한 내식성을 가져 다양한 분야에서 사용된다. 하지만 부식 유발 물질인 염소 이온이나 불순물이 다량 존재하는 해양 및 대기 환경에서는 충분한 내식성을 확보하기 어렵다 [1]. 특히 선박, 자동차, 건축 자재 등의 산업에서 사용되는 금속 소재는 장기간의 수명이 필수적이므로 내구성 및 내식성 향상이 매우 중요하다. 금속의 내식성을 확보하기 위한 방법은 지속적으로 연구되고 있는데, 그중 대표적으로 사용되는 방법 중 하나인 양극산화법은 친환경적이며 처리 비용이 적다는 이점이 있어 최근 금속 재료 산업에

서 주목받고 있다 [2-4].

양극산화란 금속의 내식성 및 내마모성을 향상시킬 수 있는 전기화학적 표면 처리법 중 하나이며, 대표적으로 옥살산, 크롬산, 황산, 인산, 유기산, 혼산 용액 등 다양한 산에서 적용될 수 있다 [5,6]. 산성의 전해질 내에 작용하는 전기장 속에서 양이온과 음이온이 이동하며 금속과 반응해 단단하고 두꺼운 산화피막이 형성된다. 산화피막은 금속 표면에 비정질 산화물 형태로 생성되어 금속에 부식 물질이 침투하는 것을 방해하므로 부식 및 마모로부터 금속을 보호하는 역할을 한다 [7-12].

양극산화 피막은 장벽형 피막과 기공형 피막으로 나뉜다 [13]. 치밀한 장벽형 피막은 두께가 증가할수록 양극산화 처리 과정에서 이온의 이동이 어려워져 두꺼운 산화피막을 만들기 위해서는 높은 전압을 인가해야 한다. 기공형 피막은 산화피막 내에 기공이 형성된 구조

<sup>†</sup>Corresponding author: cjeong@deu.ac.kr

<sup>‡</sup>These author contributed equally to this work as the first author.  
정찬영: 교수, 김지수: 학부연구생

이며, 기공을 통해 이온이 침투하기 쉬워 비교적 낮은 전압으로 두꺼운 산화피막을 형성할 수 있다. 하지만 기공은 부식물질 이동의 통로로 작용하므로 내식성은 저하될 수 있다 [14-17]. 양극산화로 형성된 산화피막은 기공을 형성하여 친수 특성을 나타내며, 이는 부식성 물질이 침투하기 쉬워 낮은 내식성을 가진다는 단점이 있다. 젖음성 거동을 통해 친수성과 발수성을 정의할 수 있는데, 젖음성(Wettability)이란 고체표면에 액적을 주사하였을 때 고체와 액체 그리고 기체간 작용하는 힘의 열역학적 평형 상태의 결과이다. 이를 접촉각을 통하여 수치화 할 수 있으며 표면과 물 사이의 접촉각이 30° 이하일 때 친수성을, 90° 이상일 때 발수성을 가진다고 통상적으로 알려져 있다 [18,19]. 양극산화를 통해 기공이 형성되어 친수 특성이 나타나는 산화피막 표면을 표면 에너지가 낮은 물질로 코팅하면 젖음성이 낮아지며 발수성이 구현되어 방식, 방오, 부착 방지, 결빙 방지, 자가 세정 등 산업에서 요구하는 여러 특성을 나타낼 수 있다 [20].

최근 다양한 산업에서 발생하는 환경문제로 인해 무게를 줄일 수 있는 소재로 경량화 금속이 주목받고 있는데, 그중에서도 매장량이 풍부한 알루미늄이 많이 사용되고 있다. 알루미늄은 수명이 길고 우수한 열 전도성, 성형성 및 낮은 밀도를 가진다. 알루미늄은 절강 재료에 비해 낮은 내마모성과 내식성을 가지지만 비강도가 높고 가공성이 뛰어나며, 표면 처리를 통해 높은 경도와 부식 저항성, 내마모성을 가질 수 있다. 알루미늄 합금은 다양한 원소를 첨가함으로써 다른 특성이 나타난다 [21,22]. 그중 알루미늄 3000 계열 합금은 소량의 망간이 첨가되어 금속 간 화합물을 형성하고 알루미늄 기지와의 전위차를 감소시켜 내식성을 향상시킬 뿐만 아니라 적당한 강도를 가지며 성형성이 우수하여 화학장비나 식품 가공 장비, 건축용 제품 및 생활용품에 사용된다 [23-28].

이러한 알루미늄 합금은 대기 중에서 안정한 상태로 존재하기 위해 자연 산화막을 형성한다. 이는 알루미늄 모재를 부식 물질로부터 보호할 수 있지만 피막의 두께가 충분하지 않아 해양 및 오염 환경에서는 산화피막 생성을 방해받거나 파괴되어 부식 손상이 발생할 수 있다. 특히 해수 분위기의 염도, 산소농도, 온도, 유속 등 다양한 영향에 의해 부식이 더욱 빠르게 진행될 수 있다 [29,30]. 이러한 부식 환경에서의 알루미늄 내식성 개선을 위해 양극산화와 코팅을 이용한 표면처리로 산화피막 두께 확보 및 표면 발수성 구현이 필요하다. 양극산화 처리 시 인가 전압, 인가 전류, 용액의 조성 및 농도, 온도 등의 변수를 적용시켜 적절한 산화피막 두께를 형성하고 표면 봉공처리를 행하면 적당한 강도 증가

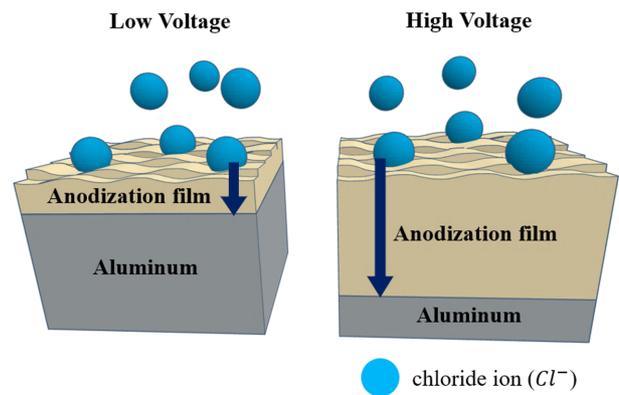


Fig. 1. Schematic diagram of penetration of corrosion-inducing substances in anodized films produced at low and high voltages

뿐만 아니라 부식 물질이 모재로 침투하는 것을 막아 내식성을 향상시킬 수 있으며, 이를 Fig. 1의 모식도로 나타냈다 [31-37].

본 연구에서는 전해질 내에 알루미늄 3003 합금을 양극으로 하여 인가 전압을 변수로 적용하고 그 외 양극산화 조건은 모두 동일하게 하여 산화피막을 형성한 후 표면을 코팅하여 전압별 생성된 산화피막 두께와 기공 크기가 내식성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 양극산화 처리한 알루미늄 3003 합금의 산화피막 표면 형상과 구조물을 관찰하였으며, 표면의 성분과 화학적 상태를 분석하였다. 인가 전압별 코팅 전, 후 표면의 젖음성을 확인하기 위해 접촉각을 측정하였으며, 생성된 산화피막과 표면 코팅이 내식성에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 연구방법

알루미늄 3003 합금 시편의 작업 크기는 2.5 cm × 3 cm로 하였으며, 표면의 이물질 제거를 위해 아세톤 및 에탄올로 초음파 세척하였다. 에탄올(Ethanol, 95%)과 과염소산(HClO<sub>4</sub>, 70%)을 부피 비 4:1로 혼합한 용액에 작업 전극을 알루미늄 3003 합금으로 하고 보조 전극을 백금으로 고정시켜 침지한 후 상온에서 1분간 20 V의 전압을 인가하여 대기 중에서 생성된 자연 산화피막을 제거하는 전해연마 과정을 수행하였다. 자연 산화막이 제거된 깨끗한 표면에 산화피막을 형성하기 위해 0°C의 0.3 M 옥살산(Oxalic acid) 용액 하에서 처리 시간을 4분으로 고정하여 정전압을 인가하였는데, 10 V부터 100 V까지 10 V씩 증가시켜 총 10개의 시편을 제작하였다. 전압별 생성된 산화피막 표면에 발수성을 부여하기 위해 표면에너지가 낮은 물질인 FDTS (1H, 1H, 2H,

2H-Perfluorodecyltrichlorosilane)를 이용하여 자기 조립 단분자막(Self-Assembly Monolayer) 코팅을 행하였다. 인가 전압에 따른 산화피막의 구조물 변화를 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 관찰하였다. 에너지 분산형 분광 분석법(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)으로 산화피막을 구성하는 화학 성분의 조성 및 함량을 확인하고, X선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)로 화학적 상태를 분석하였다. 인가 전압에 따라 생성되는 기공과 표면 코팅으로 인한 젖음성을 확인하기 위해 액적은 3  $\mu$ L의 증류수로 하여 시편 당 5번의 접촉각을 측정하여 평균을 계산하였다. 코팅 전, 후의 전압별 내식성을 비교하기 위해 동전위 분극시험(Potentiodynamic Polarization Test)을 행하였는데, 3.5 wt%의 NaCl 수용액 하에서 알

루미늄 3003 합금을 작업 전극으로 고정하였으며, 은/염화은(Ag/AgCl)을 기준 전극으로 하고 백금(Pt)을 상대 전극으로 하는 3 전극 시스템으로 수행하였다. 측정 조건으로 주사 속도는 1 mV/sec로 하였으며, -1,500 mV ~ +1,500 mV의 범위를 측정하였다.

### 3. 연구결과 및 고찰

본 연구에서는 알루미늄 3003 합금을 인가 전압별 양극 산화하여 생성된 산화피막의 구조물 및 표면 형상을 관찰하였으며, 이에 따른 코팅 전, 후의 표면 젖음성과 부식 특성을 확인하였다. 양극산화 처리 시간을 4분으로 동일하게 하였으며, 인가 전압은 10 V부터 100 V까지 10 V씩 증가시켰다.

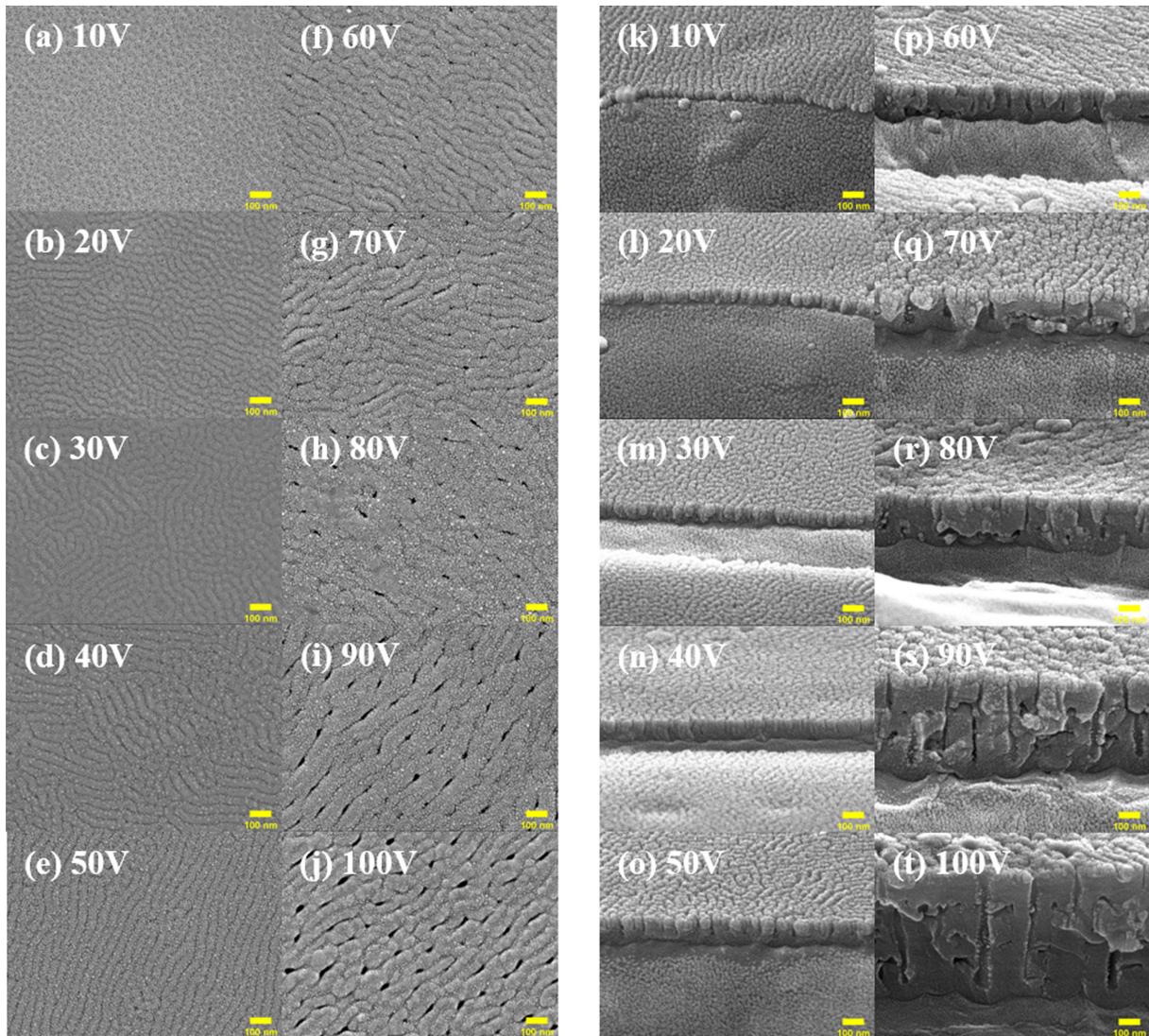
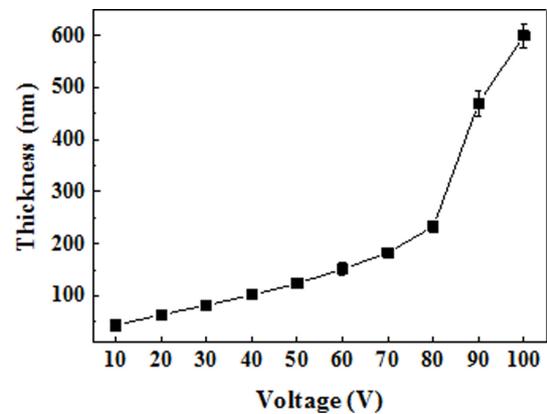


Fig. 2. Top view and cross view of aluminum 3003 alloy SEM image that is anodized by applying a voltage of 10 V, 20 V, 30 V, 40 V, 50 V, 60 V, 70 V, 80 V, 90 V and 100 V

**Table 1. Measurement of oxide film thickness, pore size, interpore distance, and solid fraction of anodized aluminum 3003 alloy by applying different voltages**

Voltage	Thickness (nm)	$D_p$	$D_{int}$	Solid Fraction
10 V	43.85 ± 2.06	None	None	None
20 V	64.04 ± 5.45	None	None	None
30 V	82.29 ± 5.31	None	None	None
40 V	101.83 ± 3.96	None	None	None
50 V	124.02 ± 9.10	None	None	None
60 V	151.35 ± 11.82	9.06 ± 1.87	98.09 ± 27.05	0.9923
70 V	183.10 ± 9.76	12.59 ± 2.96	128.22 ± 33.07	0.9913
80 V	233.08 ± 9.58	15.46 ± 2.24	153.44 ± 51.03	0.9908
90 V	469.93 ± 4.86	18.61 ± 4.32	183.70 ± 47.03	0.9907
100 V	600.00 ± 23.29	23.74 ± 2.89	193.70 ± 41.72	0.9864

Fig. 2는 양극산화 인가 전압별 구조물 형성 후 SEM 이미지를 분석한 것이다. 10 V ~ 100 V 인가 전압에서의 표면 이미지는 Fig. 2a ~ j이며, 단면 이미지는 Fig. 2k ~ t이다. 10 V에서 50 V까지의 전압에서는 표면에 기공이 형성되지 않아 장벽형 산화피막이 형성되었음을 알 수 있으며, 표면의 굴곡은 전압이 증가할수록 더욱 깊어지는 것을 관찰할 수 있다. 또한 60 V에서 100 V까지의 전압에서는 표면에 기공이 관찰되는 것으로 보아 기공형 산화피막이 형성되었음을 알 수 있다. Table 1은 SEM 이미지의 표면 및 단면 형상을 바탕으로 산화피막 두께, 기공의 직경(Pore Diameter,  $D_p$ ), 기공간 거리(Interpore Distance,  $D_{int}$ ), 고체분율(Solid Fraction)을 측정 한 값이다. 산화피막 두께는 10 V에서 43.85 ± 2.06 nm로 가장 얇은 두께를 가지며, 100 V에서 600.00 ± 23.29 nm로 가장 두껍게 형성된 것으로 보아, 양극산화 인가 전압이 상승할수록 산화피막은 더욱 빠르게 성장하여 동일 시간 대비 높은 전압을 인가할수록 두꺼운 산화피막이 형성됨을 알 수 있다. 이는 양극산화 처리 과정에서 전압이 상승함에 따라 이온의 이동 속도가 증가하여 반응이 활발해지며 구조물 성장에 영향을 미친 것으로 사료된다. 10 V에서 50 V까지의 비교적 낮은 전



**Fig. 3. A graph of oxide film thickness growth according to applied voltage for anodization**

압 조건에서는 충분한 전류가 흐르지 않아 기공이 형성되지 않았으나, 60 V에서 100 V까지의 비교적 높은 전압 조건에서는 기공을 형성하기에 충분한 전류가 흘러, 기공은 60 V에서 9.06 ± 1.87 nm의 크기로 형성되어 100 V에서 23.74 ± 2.89 nm까지 확장되었으며 기공간 거리 역시 증가하였다. 이러한 결과로 동일 시간 양극산화 처리하였을 때, 인가 전압에 따라 기공 형성 유무가

**Table 2. Analysis of composition and content by EDS of oxide film for different applied voltages**

Element (Atomic %)	Voltage									
	10 V	20 V	30 V	40 V	50 V	60 V	70 V	80 V	90 V	100 V
Al	63.64	62.20	59.33	58.91	57.18	54.27	50.83	49.80	45.23	41.82
O	4.92	8.79	11.06	12.60	13.26	17.38	23.49	25.79	32.43	38.35
Mn	0.24	0.22	0.22	0.22	0.26	0.74	0.19	0.18	0.14	0.15
C	31.20	28.79	29.39	28.27	29.30	27.61	25.49	24.23	22.20	19.68

좌우됨을 알 수 있다. 또한 기공이 확장됨에 따라 고체 분율이 낮아지는 것을 확인하였으며, 이는 equation (1) 을 통하여 산출하였다.  $f_{SL}$ 은 고체 분율이며,  $a$ 는 기공간 거리,  $r$ 은 기공의 반지름이다.

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

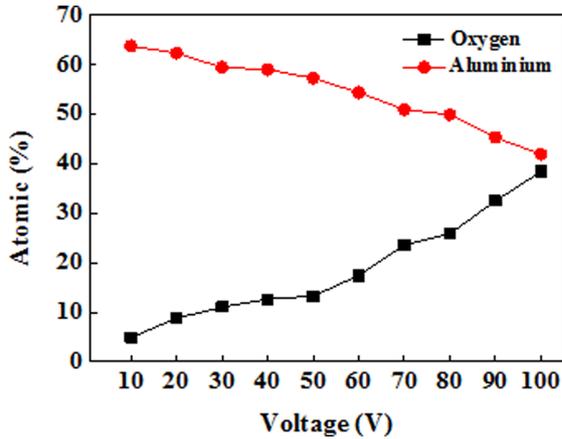


Fig. 4. EDS component analysis result, aluminum and oxygen content graph by anodization at different voltages

Fig. 3은 Table 1을 바탕으로 인가 전압에 따른 산화 피막 두께의 성장을 나타낸 것이다. 산화피막 두께 증가에 따른 화학 성분 및 함량을 알아보하고자 EDS 성분 분석하였으며, 이를 Table 2와 Fig. 4에 나타냈다. 성분 분석 결과, 알루미늄 3003 합금에 첨가된 망간 성분이 관찰되었으며, 전압이 상승함에 따라 산소 성분은 증가하고 알루미늄 성분은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전압이 상승함에 따라 두꺼운 산화피막이 형성되어 산소 성분이 증가한 것이며, 양극산화 시 알루미늄 모재에서 생성된 양이온과 음극에서 방출된 산소 이온이 반응하여 산화피막을 형성하였기에 알루미늄의 함량이 감소한 것으로 사료된다. Fig. 5는 100 V의 전압을 4분간 인가하여 형성된 산화피막의 화학적 상태를 알아보기 위해 분석한 XPS 결과이다. Al 2p 와 O 1s의 결합 에너지(Binding Energy, BE)의 Peak는 각각 74.8 eV, 531.49 eV의 값을 나타내며, 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결합 에너지 Peak와 일치하는 것으로 보아 산화피막의 결합 형태는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을 확인하였다 [38].

인가 전압이 상승하면서 10 V에서 50 V까지는 표면의 굴곡이 깊어지고, 60 V에서 기공이 형성되며 100 V까지 기공의 크기가 확장됨에 따른 표면의 코팅 전, 후

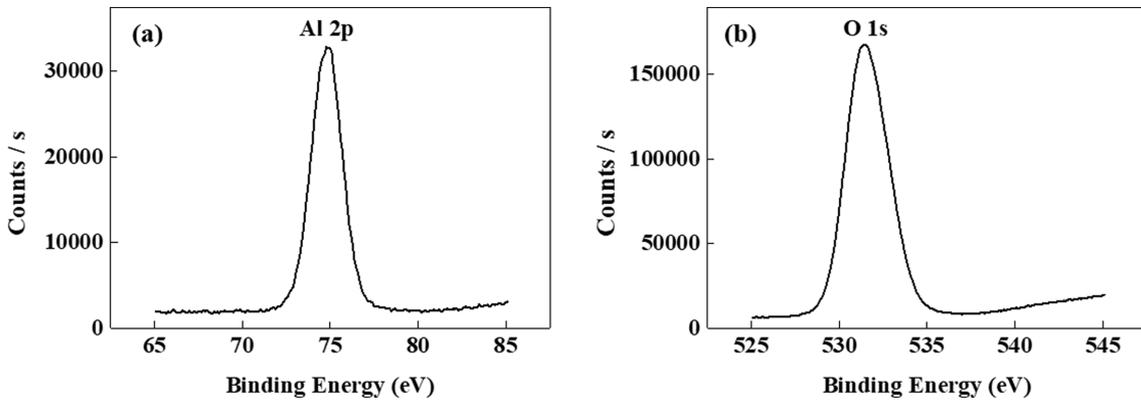


Fig. 5. XPS spectra of (a) Al 2p and (b) O 1s regions after anodization at 100 V for 4 minutes

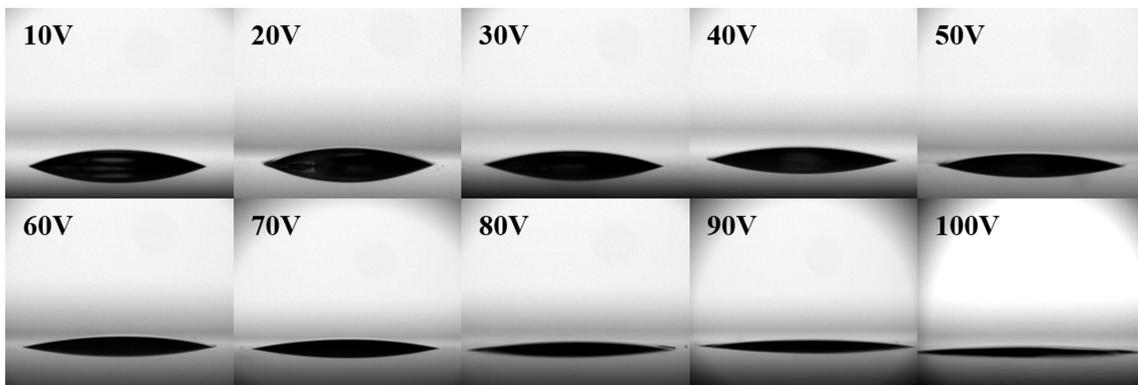


Fig. 6. Contact angle images of the surface after anodization for different voltages

젖음성을 알아보기 위해 접촉각을 측정하였다. 인가전압별 양극산화하여 코팅하기 전, 후의 표면에 놓인 액적의 형상은 Fig. 6, 7에 나타냈으며, 측정된 접촉각은 Table 3과 같다. 모든 인가 전압에서 코팅 전의 표면 젖음성은 접촉각이 30° 이하이므로 친수성이 나타나며, 코팅 후의 접촉각은 90° 이상이므로 발수성이 나타난다. Fig. 8은 코팅 전, 후 접촉각의 경향성을 나타낸 것이다. Table 3과 Fig. 8a를 바탕으로 코팅 전의 접촉각은 인가전압이 증가함에 따라  $20.19 \pm 3.22^\circ$ 에서  $4.33 \pm 4.35^\circ$ 로 낮아지는데, 이는 표면의 굴곡이 깊어지고 기공의 크기가 확장됨에 따라 액적의 퍼짐 정도가 증가해 표면의 젖음성이 높아진 것으로 볼 수 있다. Table 3과 Fig. 8b

를 통해 알 수 있는 코팅 후의 접촉각은 인가전압이 증가함에 따라  $105.75 \pm 0.68^\circ$ 에서  $120.13 \pm 0.60^\circ$ 까지 높아지는데, 이는 표면에너지가 낮은 물질인 FDTS로 코팅되어 액적과 계면과의 접촉 면적이 감소한 것으로 볼 수 있다. 또한 60 V ~ 100 V의 전압조건에서 형성되는 기공형 피막의 코팅 후 접촉각이 증가하는 것은 Cassie-Baxter 이론을 바탕으로 설명할 수 있는데, 고체분율이 0.9923에서 0.9864로 감소하면서 기공벽이 얇아지고 기공이 확장되며 내부에 보다 많은 공기를 가두어 코팅된 표면에는 물방울을 떠받드는 형상이 나타나 접촉각이 증가하는 것으로 판단된다 [39,40].

Fig. 9는 양극산화 후 코팅하지 않은 시편을 장벽형

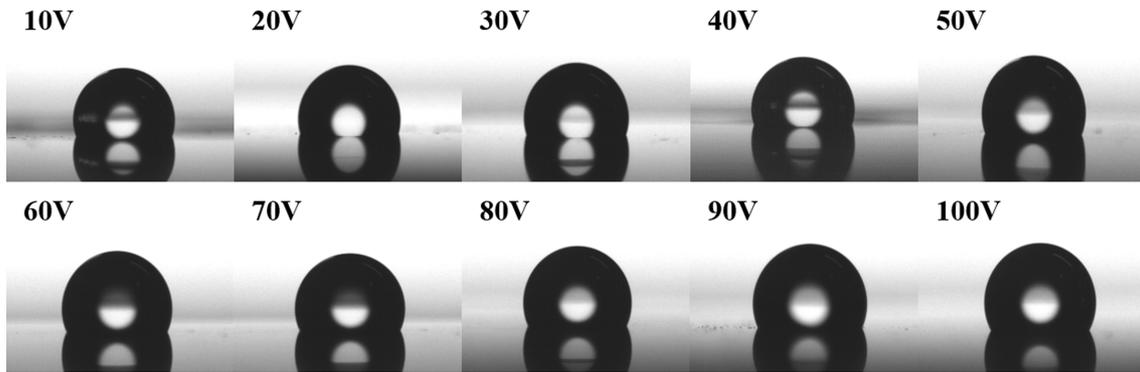


Fig. 7. Contact angle images of SAM coated surfaces after preliminary anodized for different voltages

Table 3. Contact angles before and after coating of anodized oxide films with different voltages

		10V	20V	30V	40V	50V	60V	70V	80V	90V	100V
Contact Angle (°)	Before Coating	20.19 ± 3.22	18.40 ± 4.35	17.47 ± 3.54	16.87 ± 5.65	15.14 ± 4.28	14.77 ± 4.51	11.98 ± 2.26	8.85 ± 2.53	7.98 ± 2.37	4.33 ± 4.35
	After Coating	105.75 ± 0.68	106.23 ± 1.42	106.85 ± 0.91	108.41 ± 1.38	110.93 ± 0.94	114.03 ± 0.57	115.12 ± 0.17	116.53 ± 0.60	117.55 ± 0.27	120.13 ± 0.60

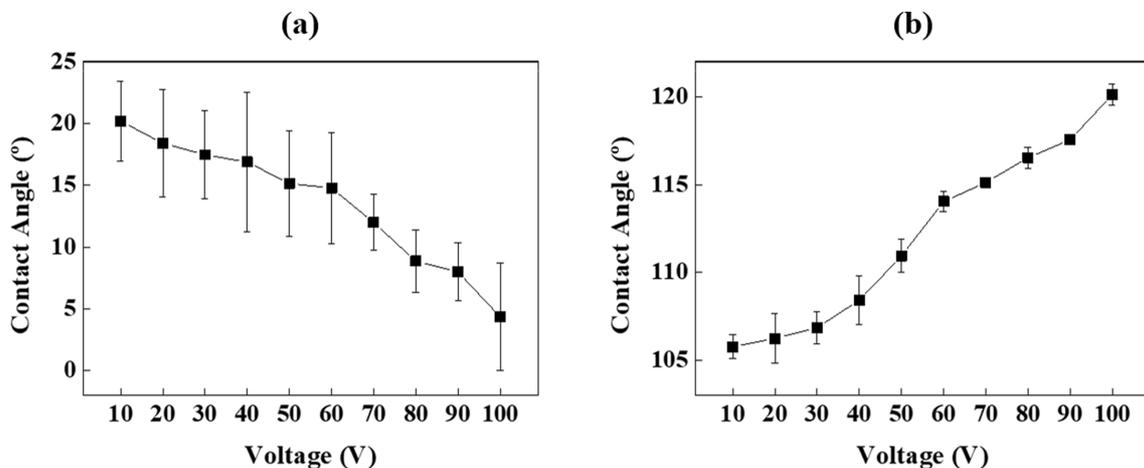


Fig. 8. Graphs of contact angles before and after coating of surfaces anodized with different voltages; (a) before coating (b) after coating

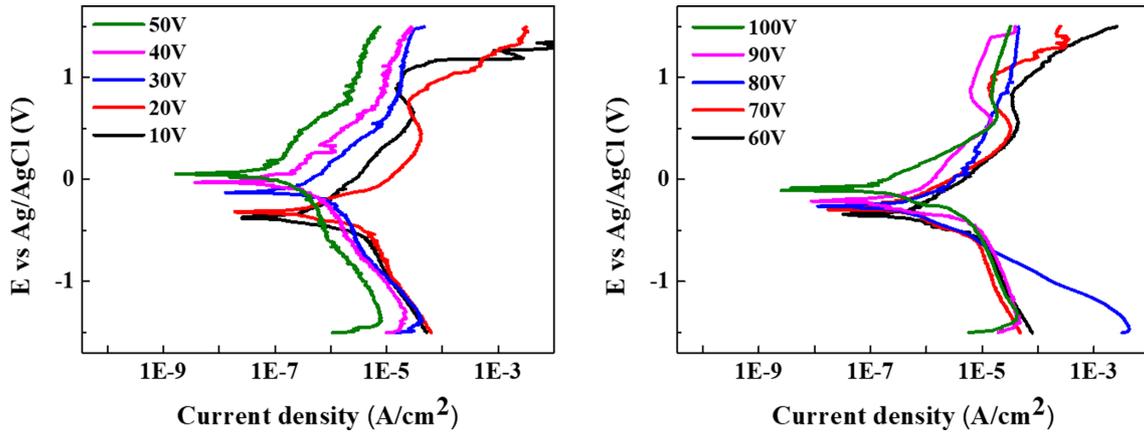


Fig. 9. Electrochemical polarization curves in 3.5 wt% NaCl solution of oxide films produced by anodization at different voltages

Table 4. Corrosion current density ( $I_{corr}$ ) and corrosion potential ( $E_{corr}$ ) of the uncoated surface after anodization as a result of the Potential polarization test

	10V	20V	30V	40V	50V
$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$5.94 \times 10^{-8}$	$5.15 \times 10^{-8}$	$2.88 \times 10^{-8}$	$7.95 \times 10^{-9}$	$1.25 \times 10^{-9}$
$E_{corr}$ (mV)	-499	-482	-298	-119	+33
	60 V	70 V	80 V	90 V	100 V
$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$6.37 \times 10^{-8}$	$4.50 \times 10^{-8}$	$2.22 \times 10^{-8}$	$1.24 \times 10^{-8}$	$4.14 \times 10^{-9}$
$E_{corr}$ (mV)	-451	-282	-280	-205	-104

피막이 생성되는 전압 조건과 기공형 피막이 생성되는 전압 조건을 나누어 동 전위 분극 시험한 전기화학적 분극 곡선이며, Table 4는 인가 전압별 부식 전류밀도( $I_{corr}$ )와 부식 전위( $E_{corr}$ )를 나타낸 것이다. 10 V에서 50 V까지 전압이 증가함에 따라 부식 전류밀도는  $5.94 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>에서  $1.25 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>까지 감소하며, 부식 전위는 -499 mV에서 +33 mV까지 양의 방향으로 이동한다. 60 V에서

100 V까지의 전압 조건에서도 전압이 증가함에 따라 부식 전류밀도는  $6.37 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>에서  $4.14 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>까지 감소하며, 부식 전위는 -451 mV에서 -104 mV까지 양의 방향으로 이동한다. 따라서 장벽형 산화피막과 기공형 산화피막 모두 양극산화 인가 전압이 증가함에 따라 산화피막이 두꺼워지므로, 내식성이 증가하는 경향이 나타났다. 이는 산화피막의 두께가 두꺼울수록 부식물질

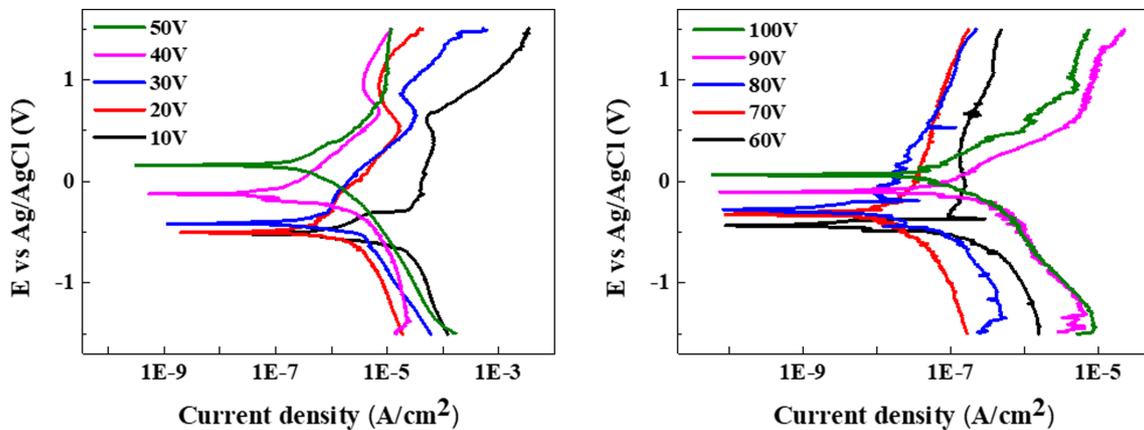


Fig. 10. Electrochemical polarization curves in 3.5 wt% NaCl solution after coating of aluminum oxide films produced by anodization at different voltages

**Table 5. Corrosion current density ( $I_{corr}$ ) and corrosion potential ( $E_{corr}$ ) of the coated surface after anodization as a result of the potential polarization test**

	10V	20V	30V	40V	50V
$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$5.16 \times 10^{-9}$	$4.68 \times 10^{-9}$	$2.88 \times 10^{-9}$	$7.51 \times 10^{-10}$	$1.69 \times 10^{-10}$
$E_{corr}$ (mV)	-498	-481	-301	-108	+115
	60 V	70 V	80 V	90 V	100 V
$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$1.08 \times 10^{-10}$	$1.04 \times 10^{-10}$	$6.90 \times 10^{-11}$	$3.08 \times 10^{-11}$	$2.55 \times 10^{-11}$
$E_{corr}$ (mV)	-438	-272	-262	-90	+112

이 표면에서부터 모재까지 침투하는 거리가 멀어지면서 부식 저항성이 증가한 것으로 사료된다. 60 V ~ 100 V의 전압 조건에서는 두꺼운 기공형 산화피막을 형성함에도 불구하고 얇은 장벽형 산화피막을 형성하는 10 V ~ 50 V의 전압 조건보다 비교적 낮은 내식성이 나타났는데, 이는 기공형 피막의 표면에 존재하는 기공 구조가 부식 물질의 침투 경로로 작용한 것으로 판단된다.

Fig. 10은 양극산화 후 코팅한 시편을 장벽형 피막이 생성되는 전압 조건과 기공형 피막이 생성되는 전압 조건을 나누어 동 전위 분극 시험한 전기화학적 분극 곡선이며, 부식 전류밀도와 부식 전위는 Table 5에 나타났다. 코팅된 시편은 10 V에서 50 V까지 전압이 증가함에 따라 부식 전류밀도가  $5.16 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>에서  $1.69 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>까지 감소하며, 부식 전위는 -498 mV에서 +115 mV까지 양의 방향으로 이동한다. 60 V에서 100 V까지의 전압 조건에서도 전압이 증가함에 따라 부식 전류밀도는  $1.08 \times 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>에서  $2.55 \times 10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>까지 감소하며, 부식 전위는 -438 mV에서 +112 mV까지 양의 방향으로 이동한다. 따라서 질량 손실을 의미하는 부식 전류밀도가 코팅 후의 경우 코팅 전보다 낮은 것으로 보아, 코팅으로 인한 발수 특성으로 부식 물질이 산화피막 내부의 모재까지 침투하기 어려워져 내식성이 우수해진 것으로 판단된다. 또한 코팅 후의 분극 시험 결과, 높은 인가 전압으로 형성된 산화피막일수록 기공이 형성되고 확장됨에 따라 코팅층 아래의 기공 내부에 많은 공기를 가두며 산화피막 두께 또한 두꺼워져 부식 물질이 모재까지 유입되는 것을 막아 부식 방지 효율이 증가한 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구는 알루미늄 3003 합금에 양극산화 시간을 고정하고 인가 전압을 10 V에서 100 V까지 10 V씩 증가시켜, 전압별 생성된 산화피막 표면 형상과 구조물에 따른 코팅 전, 후의 표면 젖음성 및 부식 특성을 관찰하였다. 0°C의 옥살산 전해질 하에서 4분간 양극산화 시 10 V에서 50 V까지의 전압에서는 장벽형 피막이 형성되

었으며, 60 V에서 100 V까지의 전압 하에서는 기공형 피막이 형성되었다. 인가 전압의 상승으로 산화피막의 두께가 두꺼워짐에 따라 산소 함량의 증가와 알루미늄 함량의 감소를 관찰하였으며, 표면의 화학적 결합 상태를 분석하여 산화피막이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형태임을 확인하였다. 양극산화 피막 표면의 형상에 따라 접촉각의 경향성이 나타났는데, 10 V에서 50 V까지의 전압 조건에서는 기공이 형성되지 않았으나, 표면의 굴곡이 깊어짐에 따라 코팅 전의 접촉각이 감소하였으며, 코팅 후의 접촉각은 증가하였다. 60 V에서 100 V의 전압 조건에서는 기공의 형성 및 확장으로 인해 코팅 전의 경우 젖음성이 증가하여 접촉각이 감소하였으며, 코팅 후의 경우 기공 내부에 가두어지는 공기의 증가로 인해 젖음성이 감소하여 접촉각이 증가하였다. 장벽형 피막을 형성하는 전압 조건과 기공형 피막을 형성하는 전압 조건을 구분하고 코팅 전, 후의 내식성을 평가하였으며, 그 결과 코팅 전, 후의 장벽형 피막과 기공형 피막 모두 인가 전압의 상승에 따라 양극산화 피막의 두께가 두꺼워져 내식성이 우수해지는 것을 확인하였다. 코팅 전의 경우, 기공형 피막의 기공 구조물은 부식 물질 침투의 경로로 작용하므로 장벽형 피막에 비해 두꺼운 산화피막을 가짐에도 불구하고, 비교적 낮은 내식성이 관찰된다. 하지만 코팅 후의 경우, 기공형 피막은 코팅층과 기공 내부의 공간에 많은 공기를 가둘 수 있는 구조로 작용하여 발수 특성이 구현되므로, 장벽형 피막보다 내식성이 우수하게 나타난다. 따라서 적절한 양극산화 공정 조건을 적용하고 코팅 적용 유무를 조절하면 친수 및 발수 특성 등 각 산업에서 요구하는 물성을 가진 알루미늄 합금을 제조할 수 있으므로, 경제적이며 친환경적인 양극산화 표면처리법이 널리 적용될 수 있도록 공정 조건에 관한 많은 연구가 필요하다.

#### 감사의 글

이 논문은 2022학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(과제번호: 202201660001).

## References

1. C. Jeong, J. Lee, K. Sheppard, CH Choi, Air-Impregnated Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Layers for Enhancing the Corrosion Resistance of Aluminum, *Langmuir*, **31**, 11040 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02392>
2. C.J. Donahue, J.A. Exline, Anodizing and Coloring Aluminum Alloys, *Journal of Chemical Education*, **91**, 711 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1021/ed3005598>
3. M. Saeeddikhani, M. Javidi, A. Yazdani, Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in sulfuric-boric-phosphoric acids and its corrosion behavior, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **23**, 2551 (2013). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62767-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62767-3)
4. C. Jeong, A Study on Functional Hydrophobic Stainless Steel 316L Using Single-Step Anodization and a Self-Assembled Monolayer Coating to Improve Corrosion Resistance, *Coatings*, **12**, 395 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings12030395>
5. Y. Alivov, M. Pandikunta, S. Nikishin, Z.Y. Fan, The anodization voltage influence on the properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes grown by electrochemical oxidation, *Nanotechnology*, **20**, 225602 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/22/225602>
6. C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, Anodizing Treatments for Magnesium Alloys and Their Effect on Corrosion Resistance in Various Environments, *Advanced Engineering Materials*, **8**, 511 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1002/adem.200500257>
7. Z. Wu, C. Richter, L. Menon, A Study of Anodization Process during Pore Formation in Nanoporous Alumina Templates, *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, E8 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2382671>
8. M.D. Havigh, B. Wouter, N. Hallemans, Operando odd random phase electrochemical impedance spectroscopy for in situ monitoring of the anodizing process, *Electrochemistry Communications*, **137**, 107268 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107268>
9. Z.B. Xie, S. Adams, D.J. Blackwood, J. Wang, The effects of anodization parameters on titania nanotube arrays and dye sensitized solar cells, *Nanotechnology*, **19**, 405701 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/40/405701>
10. G.L. Song, Z. Shi, Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys, *Corrosion Science*, **85**, 126 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.008>
11. M. Mehdizade, M. Soltanieh, A.R. Eivani, Investigation of anodizing time and pulse voltage modes on the corrosion behavior of nanostructured anodic layer in commercial pure aluminum, *Surface and Coatings Technology*, **358**, 741 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.046>
12. S.H. Kim, C. Jeong, Feasibility of Machine Learning Algorithms for Predicting the Deformation of Anodic Titanium Films by Modulating Anodization Processes, *Materials*, **14**, 1089 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma14051089>
13. H. Takakashi, M.Chiba, Role of Anodic Oxide Films in the Corrosion of Aluminum and its alloys, *Corrosion Reviews*, **36**, 35 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0048>
14. W. F. Cui, L. Jin, L.Zhou, Surface Characteristics and Electrochemical Corrosion Behavior of a Pre-anodized Microarc Oxidation Coating on Titanium Alloy, *Materials Science and Engineering: C*, **33**, 3775 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.05.011>
15. C. Jeong, C. H. Choi, Single-Step Direct Fabrication of Pillar-on-Pore Hybrid Nanostructures in Anodizing Aluminum for Superior Superhydrophobic Efficiency. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 842 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1021/am201514n>
16. J. Li, H. Wei, K. Zhao, M. Wang, D. Chen, M. Chen, Effect of Anodizing Temperature and Organic Acid Addition on the Structure and Corrosion Resistance of Anodic Aluminum Oxide Films, *Thin Solid Films*, **713**, 138359 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138359>
17. F. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide, *Chemistry of Materials*, **10**, 2470 (1998). Doi: <https://doi.org/10.1021/cm980163a>
18. Y. Wang, W. wang, L. Zhong, J. Wang, Q. Jiang. X. Guo, Super-Hydrophobic Surface on Pure Magnesium Substrate by Wet Chemical Method, *Applied Surface Science*, **256**, 3837 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.037>
19. A. Milionis, E. Loth, I. S. Bayer, Recent Advances in the Mechanical Durability of Superhydrophobic Materials, *Advances in colloid and interface science*, **229**, 57 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>
20. X. Li, S. Yin, S. Huang, H. Luo, Q. Tang, Fabrication of durable superhydrophobic Mg alloy surface with water-repellent, temperature-resistant, and self-cleaning properties, *Vacuum*, **173**, 109172 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109172>
21. L. Bouchama, N. Azzouz, N. Boukmouche, J. P. Chopart, A. L. Daltin, Y. Bouznit, Enhancing Aluminum Corrosion

- Resistance By Two-Step Anodizing Process, *Surface and Coatings Technology*, **25**, 676 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.08.046>
22. H. A. Elkilany, M. A. Shoeib, O. E. Abdel-Salam, Influence of Hard Anodizing on the Mechanical and Corrosion Properties of Different Aluminum Alloys Metallography, *Microstructure, and Analysis*, **8**, 861 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1007/s13632-019-00594-5>
  23. C. Jeong, H. Ji, Systematic Control of Anodic Aluminum Oxide Nanostructures for Enhancing the Superhydrophobicity of 5052 Aluminum Alloy, *Materials*, **12**, 3231 (2019). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma12193231>
  24. C. Crossland, G. E. Thompson, C. J. E. Smith, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, Formation of Manganese-rich Layers during Anodizing of Al-Mn Alloys, *Corrosion science*, **41**, 2053 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00025-6](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00025-6)
  25. H. Voon, M. N. Derman, U. Hashim, K. L. Foo, T. Adam, Effect of Anodizing Voltage on the Morphology and Growth Kinetics of Porous Anodic Alumina on Al-0.5 wt% Mn Alloys, *Advanced Materials Research*, **832**, 101 (2014). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.832.101>
  26. J. Chen, J. Xiao, J. Poplawsky, F. M. Michel, C. Deng, W. Cai, The Origin of Passivity in Aluminum-Manganese Solid Solutions, *Corrosion Science*, **173**, 108749 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108749>
  27. C. H. Voon, M. N. Derman, Effect of Electrolyte Concentration on the Growth of Porous Anodic Aluminium Oxide (AAO) on Al-Mn Alloys, *Advanced Materials Research*, **626**, 610 (2013). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.626.610>
  28. J. Thangthong, S. Prombanpong, An Analysis of Burn Defect in Hard Anodized Process of Al 3003, *Advanced Materials Research*, **1119**, 475 (2015). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1119.475>
  29. Y. Suzuki, K. Kawahara, T. Kikuchi, R. O. Suzuki, S. Natsumi, 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**, C261 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.0221912jes>
  30. Y. Ma, X. Zhou, Y. Liao, X. Chen, C. Zhang, H. Wu, Z. Wang, W. Huang, Effect of Anodizing Parameters on Film Morphology and Corrosion Resistance of AA2099 Aluminum-Lithium Alloy, *Journal of The Electrochemical Society*, **163**, C369 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.1081607jes>
  31. C. Jeong, *Ph. D. Thesis*, p132, Stevens Institute of Technology, New Jersey (2013).
  32. A. S. Darmawan, T. W. B. Riyadi, A. Hamid, B. W. Febriantoko, B. S. Putra, Corrosion Resistance Improvement of Aluminum under Anodizing Process, *AIP Conference Proceedings*, **1977**, 020006 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1063/1.5042862>
  33. Y. Huang, H. Shih, H. Huang, J. Daugherty, S. Wu, S. Ramanathan, C. Chang, F. Mansfeld, Evaluation of the Corrosion Resistance of Anodized Aluminum 6061 using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), *Corrosion Science*, **50**, 3569 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.09.008>
  34. L. Benea, N. Simionescu-Bogatu, R. Chiriac, Electrochemically Obtained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoporouslayers with Increased Anticorrosive Properties of Aluminum Alloy, *Journal of Materials Research and Technology*, **17**, 2636 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.038>
  35. A. Rattanasatitkul, S. Prombanpong, P. Tuengsook, An Effect of Process Parameters to Anodic Thickness in Hard Anodizing Process, *Materials Science Forum*, **872**, 168 (2016). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.872.168>
  36. K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gosele, Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Hard Anodization, *ACS nano*, **2**, 302 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1021/nn7001322>
  37. C. L. Ban, F. R. Wang, J. H. Chen, Z. Q. Liu, Effect of Hydration on Microstructure and Property of Anodized Oxide Film for Aluminum Electrolytic Capacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **29**, 16166 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9705-9>
  38. J. Y. Kim, K. H. Lee, J. Sin, S. H. Park, J. S. Kang, K. S. Han, M. M. Sung, N. Pinna, Y. E. Sung, Highly Ordered and Vertically Oriented TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube Electrodes for Application in Dye-Sensitized Solar Cells, **25**, 504003 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/50/504003>
  39. A. Cassie and S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday society*, **40**, 546 (1944). Doi: <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>
  40. H. Y. Erbil, C. E. Cansoy, Range of Applicability of the Wenzel and Cassie-Baxter Equations for Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, **25**, 14135 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1021/la902098a>