



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월11일
(11) 등록번호 10-1817872
(24) 등록일자 2018년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/24 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 11/24 (2013.01)
C25D 11/246 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0115668
(22) 출원일자 2016년09월08일
심사청구일자 2016년09월08일
(56) 선행기술조사문헌
JP60024398 A*
KR1020060031135 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
최진섭
경기도 부천시 원미구 조마루로 212, 1202동 1202호 (중동, 무지개마을 동신)
김문수
경상북도 안동시 황토마을2길 40-3, 1층 (노하동)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김재중

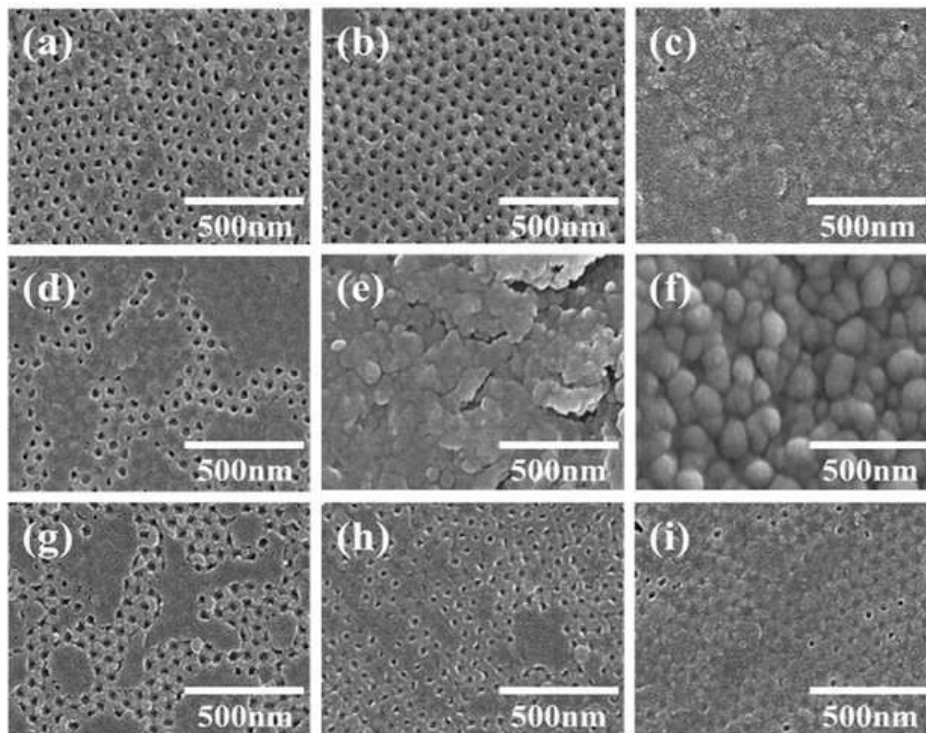
(54) 발명의 명칭 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 붕공처리제 및 이를 이용한 알루미늄 붕공처리 방법

(57) 요약

본 발명은 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 붕공처리제 및 이를 이용한 알루미늄 붕공처리 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 알루미늄 붕공처리 방법에 있어서, 알루미늄의 양극산화 공정에 의해 얻어진 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 침지시켜 아노다이징 피막을 붕공처리하는 것을 특징으로 하는, 알루미늄

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



미나 봉공처리 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 봉공처리제를 이용하여 친환경적으로 알루미늄 산을 봉공처리할 수 있다. 특히, 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 용액을 염산과 중화시킴으로써 베아미트($\text{Al}(\text{OOH})$)의 성장을 위한 핵으로써 작용할 수 있고, 균일한 베아미트의 성장으로 인하여 봉공처리 후에, 알루미늄 산의 표면을 밀집되고, 견고한 표면을 갖게 할 수 있다. 따라서, 본 발명은 종래 니켈을 이용한 봉공처리방법과 비교하여 비독성이고, 저비용이며, 빠른 봉공처리를 가능하게 할 수 있는 장점이 있다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0004909

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 경제협력권산업육성사업(지역주도형 R&D)

연구과제명 디스플레이 및 반도체 CVD용 Diffuser 기능의 AAO 소재 개발(Develop of AAO Material for the Diffuser Function for Display and Semiconductor CVD)

기 여 율 1/1

주관기관 (주)포인트엔지니어링

연구기간 2015.12.01 ~ 2018.09.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

알루미나 봉공처리 방법에 있어서,

알루미늄의 양극산화 공정에 의해 얻어진 다공성 알루미늄을 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 침지시켜 아노다이징 피막을 봉공처리하는 것으로서,

상기 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 용액은,

pH가 5 내지 8로 조절된 것을 특징으로 하는, 알루미나 봉공처리 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 알루미늄 염은,

상기 알루미늄 염은 알루미늄 나트륨(sodium aluminate), 알루미늄 칼슘(calcium aluminate), 알루미늄 칼륨(potassium aluminate), 및 알루미늄 마그네슘(magnesium aluminate)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 알루미나 봉공처리 방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 용액은,

85 내지 100℃로 가열하여 얻어진 것을 특징으로 하는, 알루미나 봉공처리 방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 다공성 알루미늄을 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 5 내지 10분 동안 침지시키는 것을 특징으로 하는, 알루미나 봉공처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 봉공처리제 및 이를 이용한 알루미나 봉공처리 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 종래 니켈을 이용한 봉공처리 방법과 비교하여 비독성이고, 저비용이며, 빠른 봉공처리를 가능하게 할 수 있는 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 봉공처리제 및 이를 이용한 알루미나 봉공처리 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 알루미늄의 양극산화공정은 오랜 시간동안 연구되어 왔으며, 특히 장식 특성 뿐만 아니라 부식 저항을 개선할 수 있도록, 금속 표면 상에 두꺼운 산화층을 형성하는 데에 연구가 진행되어 왔다.
- [0003] 알루미늄의 양극산화공정을 통해 두꺼운 산화층을 형성하기 위해, 일반적으로 산 조건에서 다공성 구조를 얻을 수 있으며, 알루미나 층의 두께는 양극산화공정 시간에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.
- [0004] 또한, 다공성 산화물 층의 성장 속도는 전해질, 적용 전압, 및 배스 온도의 다양한 조건에 의존하고 있다. 게다가, 기공 직경 및 기공 간의 거리도 전해질 및 적용 전위에 따른 함수로서 다양하게 변경할 수 있으며, 다공성 산화물 층은 기공 내부의 착색에 따라 알루미나에서 다양한 색상을 나타낼 수 있다.
- [0005] 또한 다공성 산화물 층의 봉공처리는 기공 내부의 착색을 유지할 뿐만 아니라, 그것의 화학적, 기계적 특성을 개선하기 위해 필수적인 처리단계에 해당한다.
- [0006] 일반적으로, 기공의 봉공처리는 뜨거운 이온수에서 알루미나를 침지시키는 열수 봉공처리법이 있다. 그러나, 열수 봉공처리법은 느린 속도를 나타내며, 특히 높은 에너지 소비를 포함한다.
- [0007] 따라서, 상기 열수 봉공처리법의 문제점을 해결하기 위한 방안으로서, 냉각 또는 고온의 니켈 아세테이트 봉공처리법, 규산나트륨 봉공처리법, 냉각 니켈 플루오라이드 함침법, 크롬산화물(Cr_2O_3) 봉공처리법, 및 졸-겔 봉공처리법과 같은 다양한 봉공처리법이 보고되었다.
- [0008] 상기 보고된 다양한 봉공처리법 중에서, 고온의 니켈 아세테이트 봉공처리법은 고품질의 봉공처리를 가능하게 하는 그것의 우수한 특성에 기인하여 다양한 산업에서 널리 적용되고 있다.
- [0009] 그럼에도 불구하고, 니켈 아세테이트 봉공처리제는 독성 중금속 화합물을 포함하고 있어, 니켈 아세테이트에 기반한 봉공처리는 식품/의약 산업에 적용하는 데에 한계가 있다.
- [0010] 따라서, 알루미나의 봉공처리에 있어서, 친환경적이고, 낮은 에너지 소모가 가능한 봉공처리제의 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1585167호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 친환경적이고, 낮은 에너지 소모가 가능한 무니켈 봉공처리제를 이용함으로써 니켈 아세테이트로 봉공처리된 아노다이징 피막과 동일 내지 우수한 특성을 나타낼 수 있는 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 봉공처리제 및 이를 이용한 알루미나 봉공처리 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제에 있어서, 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는, 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 알루미나 봉공처리 방법에 있어서, 알루미늄의 양극산화 공정에 의해 얻어진 알루미나를 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 침지시켜 아노다이징 피막을 봉공처리하는 것을 특징으로 하는, 알루미나 봉공처리 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 봉공처리제를 이용하여 친환경적으로 알루미나를 봉공처리할 수 있다.

- [0016] 특히, 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액을 염산과 중화시킴으로써 베아미트($\text{Al}(\text{OH})_3$)의 성장을 위한 핵으로써 작용할 수 있고, 균일한 베아미트의 성장으로 인하여 봉공처리 후에, 알루미늄의 표면을 밀집되고, 견고한 표면을 갖게 할 수 있다.
- [0017] 따라서, 본 발명은 종래 니켈을 이용한 봉공처리방법과 비교하여 비독성이고, 저비용이며, 빠른 봉공처리를 가능하게 할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 20℃(도 1(a)), 55℃(도 1(b)), 100℃(도 1(c))에서 봉공처리한 아노다이징 피막; NaAlO_2 용액의 pH[pH 9(도 1(d)), pH 11(도 1(e)), pH 13(도 1(f))]; 및 봉공처리 시간[1분(도 1(g)), 3분(도 1(h)), 및 10분(도 1(i))]와 같은 다양한 봉공처리 조건 하에서 NaAlO_2 봉공처리된 약 24 μm 의 두께를 갖는 봉공처리된 아노다이징 피막의 상면도를 나타낸 것이고,
- 도 2는 실시예 1에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막과 종래 봉공처리법인 비교예 9 및 비교예 10에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막 간의 비교를 나타낸 도면이며,
- 도 3은 다양한 조건에서 봉공처리된 아노다이징 피막을 나타낸 도면이고,
- 도 4는 다양한 조건에서 봉공처리된 아노다이징 피막의 기계적 특성을 나타낸 도면이며,
- 도 5는 다양한 조건에서 봉공처리된 아노다이징 피막의 부식 특성을 확인하기 위해 테팔 플롯을 나타낸 도면이고,
- 도 6은 다양한 조건에서 봉공처리된 아노다이징 피막의 XPS 분석을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명인 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 봉공처리제 및 이를 이용한 알루미늄 봉공처리 방법을 보다 상세하게 설명한다.
- [0020] 본 발명의 발명자들은 알루미늄의 아노다이징을 연구하던 중 독성을 갖는 니켈 아세테이트를 이용한 봉공처리 방법 대신에 무니켈인 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 봉공처리제로 봉공처리 함으로써 니켈을 함유한 봉공처리제를 통한 봉공처리보다 우수한 성능을 보일 수 있으며, 친환경적으로 아노다이징 피막을 봉공처리할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.
- [0021] 본 발명은 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제에 있어서, 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는, 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제를 제공한다.
- [0022] 상기 알루미늄산 염은 알루미늄산 나트륨(sodium aluminate), 알루미늄산 칼슘(calcium aluminate), 알루미늄산 칼륨(potassium aluminate), 및 알루미늄산 마그네슘(magnesium aluminate)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제는 0.1 M 내지 1 M의 알루미늄산 또는 이의 염을 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0024] 상기 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제는 0.1 M 미만의 알루미늄산 또는 이의 염을 포함할 경우 봉공도가 저하되는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 상기 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제는 1 M을 초과하는 알루미늄산 또는 이의 염을 포함할 경우 상용화된 봉공처리법을 사용했을때에 비하여 경도 및 표면품질 저하와 같은 문제점을 야기할 수 있는 바, 상기 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제는 0.1 M 내지 1 M의 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 것이 바람직하며, 특히 염기로서 중화가 필요한 물질인 점을 고려하였을 때, 상기 알루미늄 양극산화 공정용 봉공처리제는 0.2 M의 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0025] 또한, 본 발명은 알루미늄 봉공처리 방법에 있어서, 알루미늄의 양극산화 공정에 의해 얻어진 알루미늄 산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 침지시켜 아노다이징 피막을 봉공처리하는 것을 특징으로 하는, 알루미늄 봉공처리 방법을 제공한다.
- [0026] 상기 알루미늄산 염은 알루미늄산 나트륨(sodium aluminate), 알루미늄산 칼슘(calcium aluminate), 알루미늄산 칼륨(potassium aluminate), 및 알루미늄산 마그네슘(magnesium aluminate)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일

수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0027] 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액은 pH를 5 내지 8로 조절한 후, 85 내지 100℃로 가열하여 얻어진 것 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액의 pH가 5 미만일 경우 산에 의한 부착면 용출 및 세정 후 잔류한 산에 의한 내식성 저하와 같은 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액의 pH가 8을 초과할 경우 염기에 의한 알루미늄의 용출과 같은 문제점을 야기할 수 있는 바, 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액의 pH는 5 내지 8 인 것이 바람직하며, 특히 알루미늄은 산 또는 염기에 반응할 수 있는 금속 물질인 점을 고려하였을 때, 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액의 pH는 7인 것이 보다 바람직하다.
- [0029] 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액이 85℃ 미만일 경우 봉공 반응과 다른 반응이 진행되는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액이 100℃를 초과할 경우 봉공처리액이 끓는점에 도달하여 증발되는 같은 문제점을 야기할 수 있는 바, 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액은 85 내지 100℃로 가열하여 얻어지는 것이 바람직하며, 특히 봉공반응시점이 80℃ 이상인 점과 수용액인 점을 고려하였을 때, 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액은 85℃로 가열하여 얻어지는 것이 보다 바람직하다.
- [0030] 상기 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액의 pH 조절은 황산(H_2SO_4), 인산(H_3BO_4), 탄산(H_2CO_3), 붕산(H_3BO_4) 및 아세트산(CH_3COOH)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 산을 사용하여 pH를 조절할 수 있다. pH 조절에 필요한 산의 양은 산이 보유하는 수소이온의 당량에 따라 조절할 수 있다.
- [0031] 상기 알루미늄을 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 5 내지 10분 동안 침지시킬 수 있으며, 침지 시간은 상기 아노다이징 피막의 두께에 따라 조절할 수 있다.
- [0032] 상기 알루미늄을 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 5분 미만 동안 침지시킬 경우 봉공도가 저하되는 문제점이 발생할 수 있으며, 또한 상기 알루미늄을 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 10분을 초과하여 침지시킬 경우 피막의 열에 의한 분해 및 변형과 같은 문제점을 야기할 수 있는 바, 상기 알루미늄을 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 5 내지 10분 동안 침지시키는 것이 바람직하며, 특히 고온처리가 필요한 공정인 점을 고려하였을 때, 상기 알루미늄을 알루미늄산 또는 이의 염을 포함하는 용액에 5분 동안 침지시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0033] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0034] **<실시예 1> 알루미늄산나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리**
- [0035] 알루미늄을 아노다이징 하기 전에 초음파세척기를 통하여 세척한 후에 1.0 M 수산화나트륨(NaOH) 용액에 30초 이상 담그어 자연적으로 생성된 산화알루미늄 막을 제거하여 알루미늄을 개질하였다.
- [0036] 상기 개질된 알루미늄을 아노다이징용 셀에 장착하여 0.3 M 황산(H_2SO_4)용액 100 ml를 셀에 주입하였고, 전해질 온도를 5℃ ± 2℃로 유지하여 20 V 이상의 전압을 가한 후 1시간 이상 반응을 진행하여 1차 아노다이징 피막을 제조하였다.
- [0037] 1차 아노다이징 피막을 제조한 후에 아노다이징 피막을 선택적으로 제거하기 위한 에칭 용액으로 50℃ 이상으로 유지시킨 인산과 크롬산의 혼합물인 오렌지 용액(orange solution)에 1차 아노다이징 피막이 제조된 알루미늄 디스크를 3 내지 8시간 동안 침지하여 1차 아노다이징 피막을 제거하였다.
- [0038] 1차 아노다이징 피막의 제거 후에 알루미늄을 아노다이징용 셀에 장착하여 0.3 M H_2SO_4 용액 100 ml를 셀에 주입하였고, 전해질 온도를 5℃ ± 2℃로 유지하여 20 V 이상의 전압을 가한 후 1시간 이상 반응을 진행하여 2차 아노다이징 피막을 제조하였다.
- [0039] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄산나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 200 ml를 첨가하여 pH 7로 조절한 용액을 85℃까지 가열한 후, 5분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리하였다.
- [0040] **<실시예 2> 알루미늄산나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리**

- [0041] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 200 ml를 첨가하여 pH 7로 조절한 용액을 100℃까지 가열한 후, 5분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0042] <실시예 3> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0043] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 140 ml를 첨가하여 pH 9로 조절한 용액을 85℃까지 가열한 후, 5분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0044] <비교예 1> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0045] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 200 ml를 첨가하여 pH 7로 조절한 용액을 20℃까지 가열한 후, 5분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0046] <비교예 2> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0047] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 200 ml를 첨가하여 pH 7로 조절한 용액을 55℃까지 가열한 후, 5분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0048] <비교예 3> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0049] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 70 ml를 첨가하여 pH 11로 조절한 용액을 85℃까지 가열한 후, 5분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0050] <비교예 4> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0051] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4)을 첨가하지 않은 용액, 즉 pH 13으로 측정된 용액을 85℃까지 가열한 후, 5분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0052] <비교예 5> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0053] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4)을 첨가하지 않은 용액, 즉 pH 13으로 측정된 용액을 85℃까지 가열한 후, 20분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0054] <비교예 6> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0055] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 200 ml를 첨가하여 pH 7로 조절한 용액을 85℃까지 가열한 후, 1분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0056] <비교예 7> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0057] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 200 ml를 첨가하여 pH 7로 조절한 용액을 85℃까지 가열한 후, 3분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0058] <비교예 8> 알루미늄나트륨을 포함하는 봉공처리 용액을 이용한 봉공처리
- [0059] 2차 아노다이징 피막의 봉공처리를 위해 0.2 M의 알루미늄나트륨을 물 200 ml에 녹인 후 0.1 M 황산(H_2SO_4) 200 ml를 첨가하여 pH 7로 조절한 용액을 85℃까지 가열한 후, 10분 동안 상기 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0060] <비교예 9> 알루미늄의 열수 봉공처리

- [0061] 85℃ 조건에서, 상기 실시예 1에 따라 제조된 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 이온수에서 5분 동안 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0062] <비교예 10> 니켈아세테이트 봉공처리제를 이용한 알루미늄의 봉공처리
- [0063] 85℃ 조건에서, 상기 실시예 1에 따라 제조된 2차 아노다이징 피막을 갖는 알루미늄을 0.7 중량% H-298 (니켈(II) 아세테이트 유형 베스, 오쿠노) 용액에 5분 동안 침지시켜 봉공처리한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0064] <비교예 11> 봉공처리를 하지 않는 알루미늄 양극산화
- [0065] 봉공처리 하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건이었다.
- [0066] <실험예 1> 봉공처리된 알루미늄의 FE-SEM 분석
- [0067] 형태학적 변화를 분석하기 위해, 전계 방사 주사형 전자 현미경(S-4300SE, Hitachi)을 사용하여 전계 방사 주사형 전자 현미경 분석(field-emission scanning electron microscope analysis; 이하 'FE-SEM')을 수행하였다.
- [0068] 도 1은 20℃(도 1(a)), 55℃(도 1(b)), 100℃(도 1(c))에서 봉공처리한 아노다이징 피막; NaAlO₂ 용액의 pH[pH 9(도 1(d)), pH 11(도 1(e)), pH 13(도 1(f))]; 및 봉공처리 시간[1분(도 1(g)), 3분(도 1(h)), 및 10분(도 1(i))]와 같은 다양한 봉공처리 조건 하에서 NaAlO₂ 봉공처리된 약 24 μm의 두께를 갖는 봉공처리된 아노다이징 피막의 상면도를 나타낸 것이다.
- [0069] 도 2(a)는 실시예 1에 따른 최적화된 봉공처리 조건(pH 7, 85℃, 및 5분) 하에서 준비된 알루미늄의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0070] 도 1을 참조하면, 봉공처리 온도와 관련하여 비교한 것으로서, 비교예 1(20℃, pH 7, 및 5분)에 따라 알루미늄을 봉공처리 하였을 때 실시예 1에 비해 알루미늄의 기공이 완벽하게 봉공처리 되지 않음을 알 수 있으며, 도 1(c) 및 도 2(a)를 참조하면, 85℃ 이상의 온도에서 완벽한 봉공처리가 가능함을 알 수 있다.
- [0071] 또한, 도 4(a)를 참조하면, 실시예 1에 따라 85℃에서 봉공처리함으로써 얻어진 아노다이징 피막은 실시예 2에 따라 100℃에서 봉공처리하여 준비된 아노다이징 피막과 비교하여 기계적 특성이 우수함을 나타내었는 바, 최적의 봉공처리 온도는 실시예 1에 따른 85℃임을 알 수 있다.
- [0072] 또한, 도 3(b) 및 도 3(c)를 참조하면, 실시예 1(85℃, pH 7, 및 5분)과 실시예 2(100℃, pH 7, 및 5분)에 따라 봉공처리하였을 때, 아노다이징 피막의 두께가 현저히 감소되지 않음을 알 수 있다.
- [0073] 또한, 도 1(d) 내지 도 1(f)를 참조하면, 봉공처리 시 pH와 관련하여 아노다이징 피막의 형태학적 변화를 비교한 것으로서, 높은 pH 값은 다공성 산화물 표면의 과용해(over-dissolution)를 야기함을 증명하였다.
- [0074] 보다 상세하게는, 도 2(a) 및 도 1(d)를 참조하면, 실시예 1(85℃, pH 7, 및 5분) 및 실시예 3(85℃, pH 9, 및 5분)에 따라 봉공처리 하였을 때, 알루미늄 시료의 표면 상에 기공을 밀폐시키는 것을 확인 할 수 있는 반면, 도 1(e) 및 도 1(f)를 참조하면, 비교예 3(85℃, pH 11, 및 5분) 및 비교예 4(85℃, pH 13, 및 5분)에 따라 봉공처리 하였을 때 알루미늄 시료의 표면은 실시예 1 및 실시예 3과 다르게 완전히 상이한 표면 형태를 나타내었음을 확인하였다.
- [0075] 또한, 횡단면도 SEM 이미지(도 3(d))를 참조하면, 비교예 4(85℃, pH 13, 및 5분)에 따라 알루미늄을 봉공처리 하였을 때 아노다이징 피막의 두께는 19.2 μm로 감소하였고, 또한 횡단면도 SEM 이미지(도 3(e))를 참조하면, 비교예 5(85℃, pH 13, 및 20분)에 따라 알루미늄을 봉공처리하였을 때 아노다이징 피막의 두께는 9.1 μm로 더 많이 감소하였음을 확인하였다.
- [0076] 따라서, 비교예 5와 같이 장시간 동안 높은 pH 값으로 알루미늄산나트륨으로 봉공처리하는 것은 최적의 조건이 아님을 알 수 있다.
- [0077] 반면에, 도 2(a) 및 도 3(b)를 참조하면, 실시예 1((85℃, pH 7, 및 5분)에 따라 알루미늄을 봉공처리하였을 때 아노다이징 피막의 상당한 두께변화 및 표면 용해 없이 기공이 완벽히 밀폐되었음을 확인하였다.
- [0078] 따라서, 최적의 봉공처리 시간은 도 1(g) 내지 도 1(i)에 나타낸 상면도를 통해 확인하였고, 특히 도 1(g) 및 도 1(h)를 참조하면, 부분적으로 밀폐 및 개방된 기공의 혼재하는 것은 비교예 6(85℃, pH 7, 및 1분) 내지 비교예 7(85℃, pH 7, 및 3분)에 따라 알루미늄을 봉공처리한 아노다이징 피막에서 관찰되었다.

- [0079] 따라서, 도 2(a) 및 도 1(i)를 참조하면, 적어도 5분 이상 봉공처리 하여야 하며, 완벽한 봉공처리를 위해서는 실시예 1에 따라 pH 7, 85℃, 및 5분의 최적의 조건에서 알루미늄의 봉공처리를 수행하여야 함을 확인하였다.
- [0080] 또한, 도 2는 실시예 1에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막과 종래 봉공처리법인 비교예 9 및 비교예 10에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막 간의 비교를 나타낸 것으로서, 도 2(b)에 나타낸 알루미늄 시료의 기공이 알루미늄산 나트륨을 포함하는 봉공처리제를 이용하여 봉공처리하였을 때 완전히 밀폐됨을 확인하였다(도 2(a) 참조).
- [0081] 또한, 도 2(c)를 참조하면, 비교예 9에 따른 열수 봉공처리법을 이용할 경우 알루미늄 시료의 기공이 완전히 밀폐되지 않음을 확인하였다. 또한, 도 2(d)를 참조하면, 비교예 10에 따른 니켈-아세테이트 봉공처리제를 적용할 경우 완전히 기공이 밀폐됨을 확인하였다.
- [0082] **<실험예 2> 버스커 경도 평가**
- [0083] 봉공처리된 알루미늄 시료의 버스커경도를 측정하기 위해, HV 0.05 (490.3 mN)에서 마이크로 버스커 경도 측정기(HMV-G, Shimadzu)를 이용하여 수행하였다.
- [0084] 도 4를 참조하면, 기계적 특성을 분석하기 위해, 다양한 조건 하에서 알루미늄산나트륨으로 봉공처리된 아노다이징 피막의 버스커 경도를 측정하여 비교분석 하였다.
- [0085] 보다 상세하게는, 봉공처리 온도와 관련하여, 높은 온도에서 봉공처리함으로써 얻어진 시료에 대해 높은 버스커 경도를 얻었다. 특히, 도 4(a)를 참조하면, 85℃ 및 100℃에서 봉공처리함으로써 얻어진 아노다이징 피막의 버스커 경도 값은 ~ 650 Hv 및 ~ 670 Hv의 값으로 유사하게 나타났으며, 수계 전해질의 끓는점 때문에 100℃ 이상의 온도에서는 봉공처리를 수행하지 못하였다.
- [0086] 버스커 경도는 pH 값에 따라 상당히 변화하였다. 보다 상세하게는, 도 4(b)를 참조하면, 높은 pH에서 알루미늄을 봉공처리하였을 때 아노다이징 피막의 구조적 손상 때문에 pH 13에서 버스커 경도 값이 150 Hv로 감소하였다.
- [0087] 또한, 도 4(c)를 참조하면, 봉공처리 시간 또한 버스커 경도를 결정하는 중요한 요소임을 확인하였다. 보다 상세하게는, 5분 동안 봉공처리하였을 때, 아노다이징 피막의 버스커 경도 값이 유지되었으나, 5분 이상 봉공처리하였을 때, 아노다이징 피막의 표면 산화물 층의 용해에 기인하여 버스커 경도 값이 감소하기 시작함을 확인하였다.
- [0088] 또한, 도 4(d)를 참조하면, 실시예 1에 따른 NaAlO₂계 봉공처리법은 비교예 9 및 비교예 10에 비해 높은 버스커 경도값을 갖게 하며, 특히 비교예 11에 따라 봉공처리되지 않은 아노다이징 피막과 비교하여 2배의 버스커 경도값을 나타내었다.
- [0089] 상기 실시예 1에 의한 봉공처리가 완료된 아노다이징 피막은 평균적으로 600의 버스커 경도를 가지는 반면, 비교예 9 및 비교예 10에 따른 열수 봉공처리 또는 니켈 봉공처리된 아노다이징 피막보다 최대 100정도의 버스커 경도가 증가하였음을 확인하였다.
- [0090] 따라서, 상기 버스커 경도 실험에 의해 알루미늄산나트륨을 이용한 봉공처리는 실시예 1(85℃, pH 7, 및 5분)에 따라 알루미늄을 봉공처리하는 것이 최적의 조건임을 확인하였다.
- [0091] **<실험예 3> 부식전위 실험 및 품질 테스트 분석**
- [0092] 봉공처리된 알루미늄 시료의 부식 저항을 측정하기 위해, 0.5 mV/s의 스캔 속도(AutoLab), 0.6 M NaCl, 및 -2.0 V에서 0 V의 전압 범위 내에서 선형주사전위법(linear sweep voltammetry; 이하 'LSV')을 이용하여 테펠 실험(Tafel experiments)을 수행하였다.
- [0093] 봉공처리된 알루미늄 시료를 작업전극으로 이용하였고, 백금 와이어, 및 Ag/AgCl은 각각 상대전극 및 기준전극으로 이용하여 모든 전기화학적 측정은 3전극-셀을 이용하였으며, 0.3 M 내지 1 M의 염화나트륨 용액에서 수행하였다.
- [0094] 상기 부식전위의 시험에 사용되는 염화나트륨 용액은 아노다이징 피막의 용도 및 환경에 따라 상이한 용액으로 시험할 수 있었으며, 상기 용액은 아노다이징 피막의 용도 및 환경과 적합한 용액이면 무관하게 사용할 수 있었다.
- [0095] 봉공처리된 아노다이징 피막의 부식 특성을 확인하기 위해 테펠 플롯을 측정하였다(도 5(a)참조).

- [0096] 비교예 10에 따라 니켈-아세테이트로 봉공처리된 알루미늄 시료의 $\log I_{\text{corr}}$ 는 대략 -10 mA/cm^2 인 반면, 실시예 1에 따라 NaAlO_2 로 봉공처리된 알루미늄 시료의 전압 상관 신호(V_{corr})는 -0.73 V 이었고, 비교예 9 및 비교예 10에 따라 얻어진 봉공처리된 알루미늄 시료와 비교하였을 때 가장 낮은 값을 나타내었다.
- [0097] 따라서, 도 5(a)를 참조하면, 비교예 9 및 비교예 10에 따라 봉공처리된 알루미늄 시료와 비교하였을 때 실시예 1에 따라 봉공처리된 알루미늄 시료의 우수한 부식 특성을 가짐을 알 수 있다.
- [0098] 상기 실시예 1에 따라 알루미늄의 봉공처리가 완료된 아노다이징 피막에서 부식전위 및 ASTM-B680 시험 검사에서 동일 시간의 열수 봉공처리 또는 니켈 봉공처리된 아노다이징 피막보다 부식전위는 0.05 V 내지 0.25 V , 분당 0.5 g 내지 1 g 정도 손실이 감소하였음을 확인하였다.
- [0099] 또한, 봉공처리된 알루미늄 시료의 품질을 평가하기 위해, 미국 표준 ASTM-B680 시험법을 이용하였다.
- [0100] 구체적으로, 인산(6 중량%) 및 크롬산(1.8 중량%)의 혼합물인 orange solution에 봉공처리된 알루미늄 시료를 10분 동안 38°C 에서 침지시켰다.
- [0101] 봉공처리된 알루미늄 시료의 질량변화의 전 후를 측정하여 봉공처리 품질 테스트를 수행하였으며, 봉공처리된 알루미늄 시료의 질량이 테스트 전 후 동일하게 될 때 까지 반복적으로 수행하였다.
- [0102] 도 5(b)를 참조하면, 봉공처리된 아노다이징 피막의 품질 테스트의 결과를 나타낸 것으로서, 비교예 10에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막은 산성 조건에서 알루미늄 질량의 손실을 확인할 수 있었다.
- [0103] 따라서, 실시예 1에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막이 비교예 10에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막보다 산성 조건에서 질량손실이 적어 우수한 품질테스트 결과를 나타내었음을 확인하였다.
- [0104] <실험예 4> 봉공처리된 알루미늄 시료의 X선 광전자분광분석(XPS)
- [0105] 봉공처리된 알루미늄 시료의 조성을 분석하기 위해, X선 광전자분광분석기(Thermo Scientific사, K-alpha)를 이용하여 전자분광분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis; 이하 'XPS')을 수행하였다.
- [0106] 도 6 및 표 1을 참조하면, 실시예 1과 비교예 9 내지 비교예 11의 XPS 분석의 비교를 나타낸 것이다.
- [0107] [표 1]

Orbital	Materials (eV)	Binding energy (eV)			
		No sealed	Hydrothermal sealed	Ni-acetate sealed	AlO_2 sealed
Al2p	Al_2O_3	75.50	75.50	75.60	75.50
	AlOOH Al(OH)_3	74.50	74.50	74.24	74.40
	Al metal			72.00	
O1s	Only Al_2O_3	531.40	531.25		531.20
	Al_2O_3 Ni(OH)_2			531.18	
	AlOOH Al(OH)_3	532.39	532.24	532.17	532.26
	H_2O	533.39	533.39	533.08	533.40
	NiO			530.04	

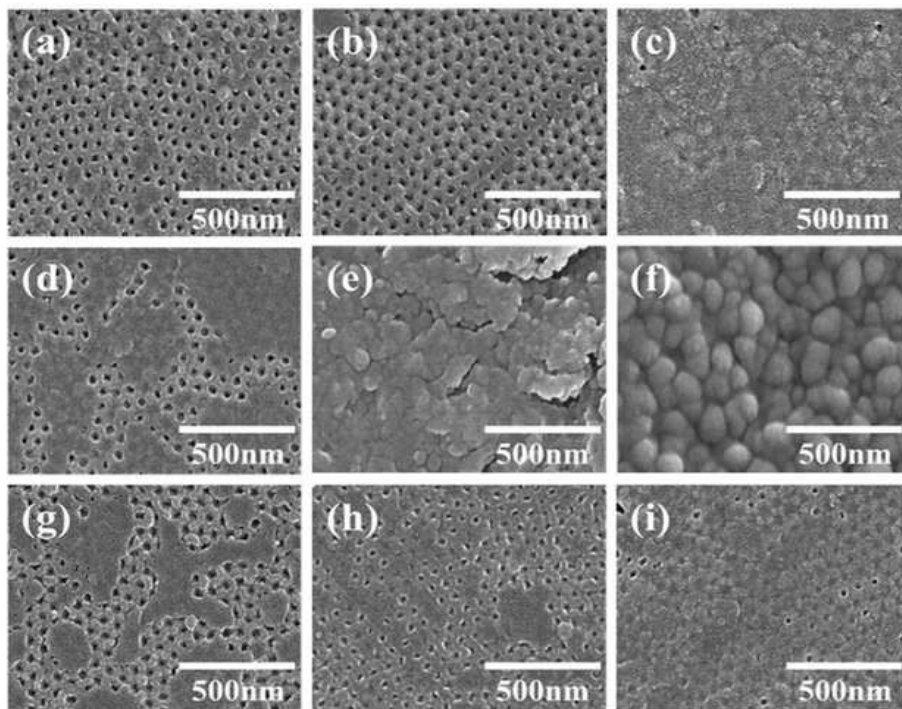
- [0108]
- [0109] 실시예 1과 비교예 9 및 비교예 10에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막의 경우, Al_2O_3 의 (Al2p) 및 (O1s)에 대응하는 75.50 eV 및 531.40 eV 의 피크가 검출되었고, 이를 통해 시료의 화학적 조성이 Al_2O_3 임을 확인하였다.
- [0110] 또한, 실시예 1과 비교예 9 및 비교예 10에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막의 스펙트럼에서 AlOOH/Al(OH)_3 피

크($\text{Al}2\text{p}$ 에 대응하는 74.24 ~ 74.50 eV 피크와 $\text{O}1\text{s}$ 에 대응하는 532.17 ~ 532.39 eV 피크)가 관찰되었다.

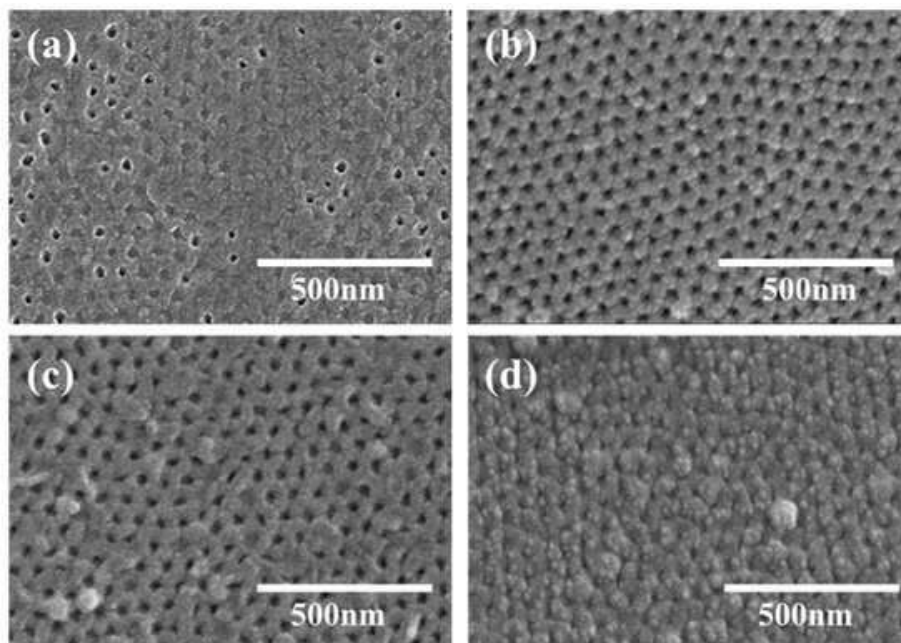
- [0111] 또한, 비교예 10에 따라 봉공처리된 알루미늄 시료를 제외하고는 $\text{Al}100\text{H}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 피크의 비율은 모든 시료에서 그 강도가 증가하였는 바, 상기 결과를 통해 $\text{Al}100\text{H}$ 는 봉공처리하는 동안 형성됨을 알 수 있다.
- [0112] 따라서, XPS 분석을 통해 관찰된 시료들의 화학적/물리학적 특성의 개선은 $\text{Al}100\text{H}$ 형성으로 기인될 수 있음을 알 수 있다.
- [0113] 비교예 10에 따라 봉공처리된 아노다이징 피막의 경우, 71 eV에서 $\text{Ni}3\text{p}$ 와 관련된 여러 피크들이 관찰되었고, 이는 알루미늄의 화학적/물리학적 특성을 개선하기 위한 것으로서 알려져 있다.
- [0114] 상기 결과를 언급한 바와 같이, 실시예 1에 따른 알루미늄나트륨을 이용한 봉공처리법의 메카니즘은 하기 화학식 1 및 화학식 2와 같다:
- [0115] [화학식 1]
- [0116] $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{Al}100\text{H}(\text{s})$
- [0117] [화학식 2]
- [0118] $\text{NaAlO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}100\text{H}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- [0119] 상기 화학식 1은 열수봉공처리의 봉공처리 메카니즘을 나타내고 있다.
- [0120] 유사한 $\text{Al}100\text{H}(\text{or } \text{Al}(\text{OH})_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ 피크 비를 고려하였을 때, 실시예 1 및 비교예 9에 따라 봉공처리법은 유사한 봉공처리 메카니즘일 것으로 추측할 수 있다.
- [0121] 또한, 상기 화학식 2를 참조하면, 알루미늄나트륨 용액에서 OH^- 가 발생하고, 발생된 OH^- 는 알루미늄의 쉬운 분리를 가능하게 하였다.
- [0122] 다만, pH를 7로 조정할 경우, 제한된 OH^- 의 발생으로 인하여 기공을 포함하는 알루미늄의 표면 상에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 $\text{Al}100\text{H}$ 를 형성하여 $\text{Al}100\text{H}$ 가 증착됨을 알 수 있다.
- [0123] 따라서, 실시예 1에 따른 봉공처리법을 이용할 경우, 더 빠른 시간 내에 화학식 1 및 화학식 2에 따른 반응을 통해 신속한 봉공처리가 가능하며, 시료의 화학적/물리적 특성을 개선할 수 있음을 알 수 있다.
- [0124] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

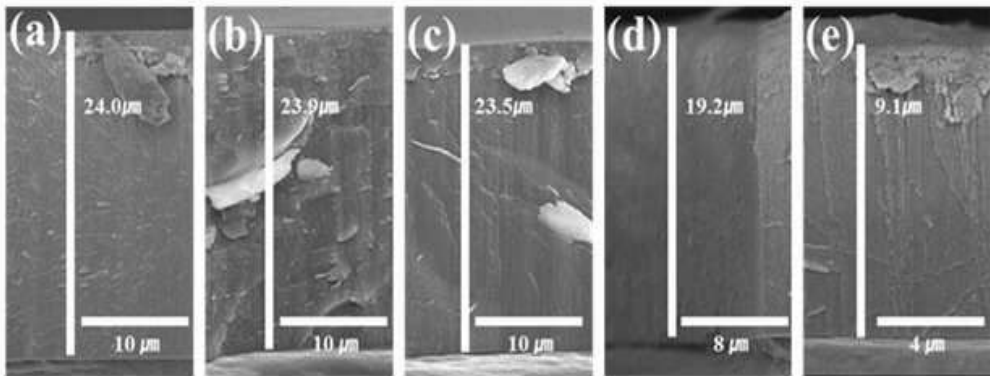
도면1



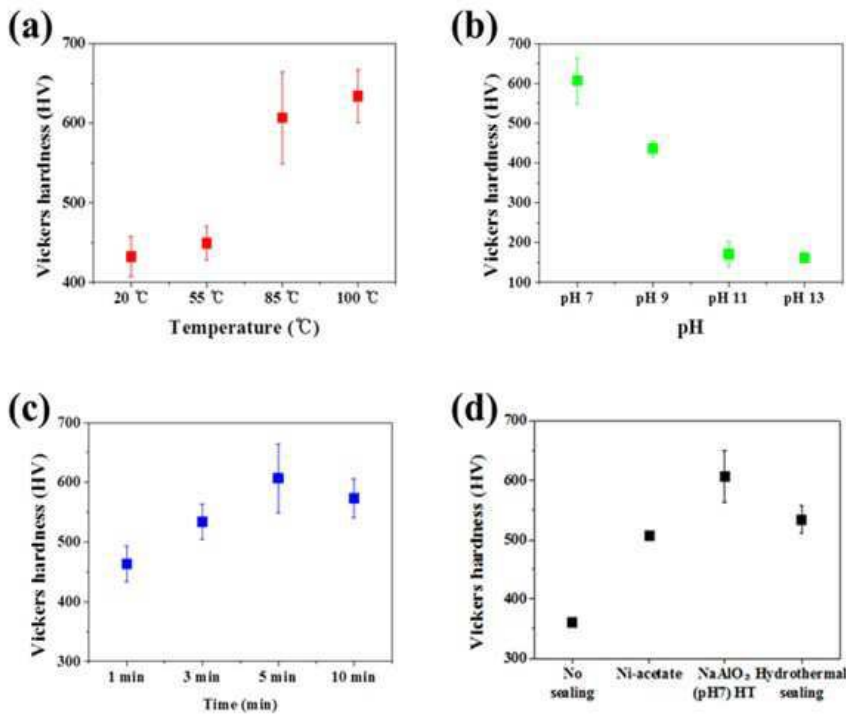
도면2



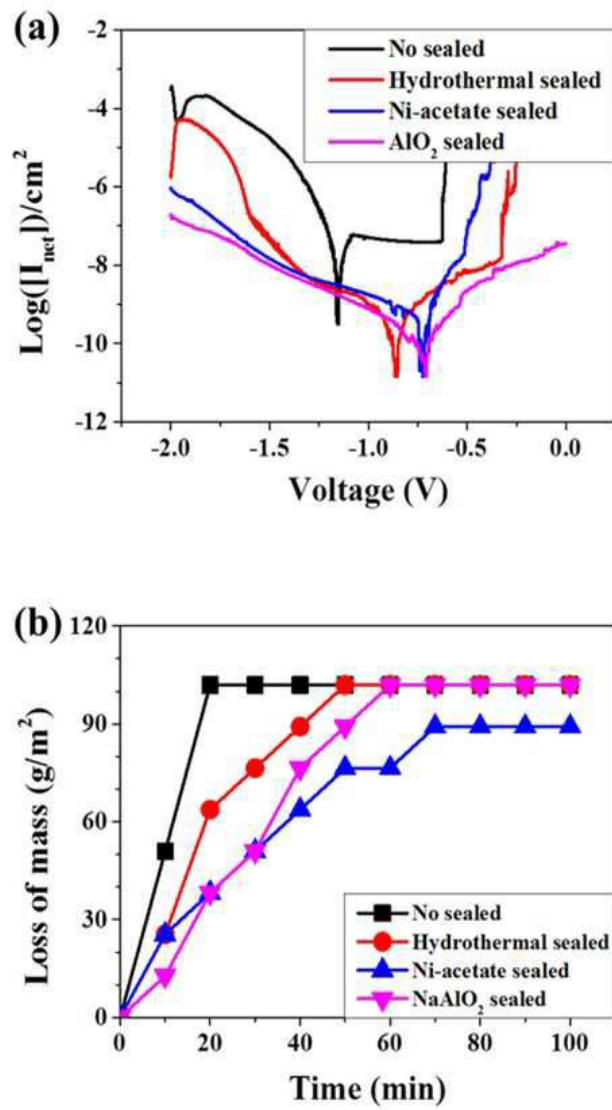
도면3



도면4



도면5



도면6

