

Aluminum 합금소재의 알칼리에칭 공정으로 발생한 Smut 제거를 위한 무질산 혼합산용액 개발

추수태*, 최상교¹

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, 포항산업과학연구원 환경에너지연구센터¹
(stchoo@iae.re.kr*)

Development of Nitric Acid Free De-smut Solution for the Aluminum Alloy in the Alkaline Etching

Soo-Tae Choo*, Sang Kyo Choi¹

Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering (IAE)/
Environmental & Energy Research Center, Research Institute of Industrial
Science and Technology (RIST)¹
(stchoo@iae.re.kr*)

서론

폐수 발생의 대표적인 사업장으로 알려진 도금공정의 경우 알루미늄 혹은 stainless steel(STS) 소재의 안전한 도금표면 형성과 표면 활성화를 위해 에칭공정을 거치게 되는데, 스테인레스강은 질산(HNO₃) 및 불산(HF)을 함유한 산용액에서 에칭을 하고, 알루미늄 소재에 대해서는 알칼리 용액에서 에칭을 한다. 특히, 알루미늄 소재에서는 알칼리에칭 후 표면에 합금성분인 Mg, Cu, Si, Mn 등의 성분이 모재의 에칭속도와 차이가 나서 표면에 흑색의 스머트(smut)를 형성하게 되고 이의 제거를 위해 고농도 질산을 사용하고 있다. 따라서 이들 공정으로 인하여 도금공정에서는 총 질소(total nitrogen, T-N)의 관점에서 폐수의 질산성 질소(NO₃⁻-N)의 함유량이 높게 분포하고 있다. 현재까지 폐수 중에 포함된 질산성 질소를 제거하기 위해 이온교환법, 막을 이용한 기술, 생물학적 탈질법 등 다양한 방법이 제시되고 있으며[1], 이들 방법은 폐수의 성상 및 요구되는 운전조건에 따라서 선택할 수 있다. 그러나 대부분의 도금사업장은 기업규모가 영세하기 때문에 적용기술의 경제성 및 효과적인 처리 효율 문제와 함께 작업장 및 처리시설에 대한 공간적 제약에 기인하여 기술적용 범위가 넓지 않은 실정이다.

이와 같은 문제의 심각성에 발맞추어 사후처리기술적 접근이라는 시각을 바꾸어 최근에 제기된 청정생산기술(cleaner production technology)의 개념[2]을 도입할 필요가 있으며, 질산성 질소의 문제해결을 위해 질산사용을 억제 혹은 질산대체 시약을 적용할 필요성이 있다. 질산은 스테인레스강, 알루미늄, 구리 등 제품의 표면처리에 모재손상이 없으면서 미려한 표면을 얻을 수 있어 다양한 공정에 사용되고 있으며, 특히 알루미늄 소재의 알칼리 에칭 후 표면에 발생한 흑색의 스머트를 제거하기 위해서 사용되는 화합물로서 합금의 종류에 관계없이 가장 우수한 제거 효능을 갖는 것으로 알려져 왔다[3]. 본 연구는 여러 가지 질산사용 공정 중 도금공정에서 가장 많이 질산을 사용하는 알루미늄소재의 디스머트(desmut) 공정의 질산 대체를 위하여 알루미늄 합금소재를 대상으로 표면에 발생한 스머트 제거를 위해 질산을 사용하였을 경우와 동일한 효과를 보여줄 수 있는 산용액을 개발하고자 하였다. 이를 위해 과산화수소(H₂O₂)를 기본 물질으로 하여 2~3 종의 산성 시약을 추가로 혼합하여 적용해 보았으며 발생한 스머트가 효과적으로 제거되는 것을 SEM (Scanning Electron Microscope) - EPMA (Electron Probe

Microanalyzer)를 사용하여 확인하였다.

실험

본 연구에서 사용한 알루미늄합금 시편은 5052 및 6061 소재를 대상으로 실시하였으며, 이들 소재들은 국내에서 생산·판매되는 합금규격의 제품으로 구한 것이다. 실험을 위해서 5052 및 6061소재는 1 mm 두께에 가로 세로 각각이 200 mm, 30 mm 크기로 실험의 목적에 맞게 절편하여 사용하였다. 금속 표면에 스머트 발생을 위해 3% NaOH 수용액을 50 °C에서 1 min 동안 처리를 하였으며, 이렇게 스머트가 형성된 시편을 질산과 본 연구에서 제조된 과산화수소 혼합산 용액에 침적하여 스머트 제거 성능을 비교 분석하였다. 본 연구에서 사용한 시약은 질산 (60% 시약급, 삼전화학), 불산(55% 시약급, 울산화학), 과산화수소(50% 공업용(안정제포함), 한솔케미언스)를 사용하였으며, 용액 처리 전·후 소재 표면에 물리화학적 변화를 분석하기 위해서 SEM-EPMA(JEOL-840A) 분석을 통해 확인하였다. 실험의 진행은 먼저 질산이 금속표면에 산화피막을 안정하게 형성해줄 수 있는 성질을 대체하기 위하여 과산화수소를 기본적으로 사용하였으며, 금속 용해 후 과산화수소의 급격한 분해현상을 방지하기 위하여 특별히 고안정화된 과산화수소수[4,5]를 이용하였다. 이 안정화 과산화수소수는 철이온 20 g/L에서 과산화수소의 반감기가 2시간 이상인 안정제가 포함된 것이다. 여기에 스머트 성분을 용해시킬 수 있는 산성분위기를 만들기 위하여 황산과 불산의 혼산을 우선 적용하였다. 이는 염산의 경우 금속의 용해속도는 매우 빠르지만, 핏팅(pitting)을 쉽게 형성하고 자극성 가스를 유발하여 용액관리가 어렵기 때문에 선정에서 배제하였다. 황산 단독 사용의 경우에는 온도를 높게 하지 않으면 금속 용해속도가 너무 낮으므로 보조 용액으로 불산을 활용하였다. 각 산의 조성은 여러 번의 실험을 통하여 최적화 하였다.

결과 및 토론

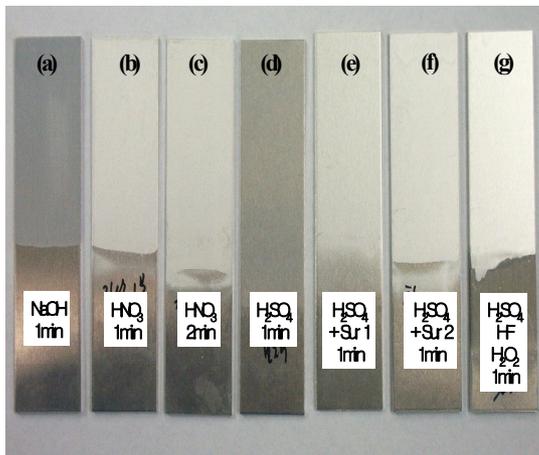


Figure 1. Al6061 samples treated with various chemicals after NaOH etching: (a) NaOH (1min), (b) HNO₃ (1 min), (c) HNO₃ (2 min), (d) H₂SO₄, (e) H₂SO₄ +additive 1, (f) H₂SO₄ + additive 2, and (g) H₂O₂ + H₂SO₄ + HF.

Figure 1은 3% NaOH 수용액으로 1 min 동안 표면처리를 한 Al6061소재에 대해 다양한 산용액에 대해서 스머트 제거 결과를 보여주고 있는 그림이다. Figure 1(a)는 NaOH 수용액 1 min 동안에 침 처리한 Al6061 소재의 표면에 스머트가 발생하여 흑색으로 변화된 모습을 보여주고 있다. 이들 스머트를 제거하기 위해 사용한 산용액은 질산을 1 min(b), 2 min(c) 침적한 경우와 황산(d), 황산+계면활성제(e, f), 불산+황산+과산화수소(g)의 혼합산용액을 사용하였으며 이들 용액을 사용하여 침적한 결과를 Figure 1(b)~(g)에서 보여주고 있다. 질산을 사용한 (c)의 경우, 침적한 소재의 표면에서 거의 대부분의 스머트가 제거된 것을 확인할 수 있는데

이러한 결과는 사업장에서 조업중인 결과와 동일한 것으로 이해 될 수 있다. 그런데, Figure 1(d), (e) 및 (f)처럼 황산 또는 첨가제로 구성된 용액의 경우는 Figure (c)와

유사한 결과를 얻을 수 없었지만, Figure 1(g)와 같이 황산(10%), 불산(0.5%), 과산화수소(2%)의 혼합 산용액에서는 질산처리에서와 유사한 스머트 제거 성능을 보여주었다. 이러한 결과는 5052소재에서도 동일한 효과를 본 연구에서 얻을 수 있었다. 결국, 본 연구에서는 이들 혼합 산용액이 스머트를 제거하기 위해 질산과 동일한 효과를 보여주는 것이라고 판단하였다.

소재의 표면에 스머트를 발생시키기 위해 NaOH 에칭처리를 하면, A15052 및 A16061소재의 표면에는 여러 개의 핏홀(pit holes)이 발생하는데 흰색 반점이 소재의 내부로부터 나와 표면에 부착되어 있는 형상을 취하며 줄 무늬의 굴곡이 상당히 없어져 표면이 다소 평탄화가 진행된다. 사용한 소재 대부분이 유사하게 이러한 현상이 관찰되었는데, 본 연구에서는 이를 관찰하기 위해서 Figure 2처럼 1 min 동안 NaOH를 처리한 A16061 소재에 대해 SEM-EPMA를 분석하였다. 소재의 표면에 흰색, 검은색, 그리고 회색 hole 지점 등이

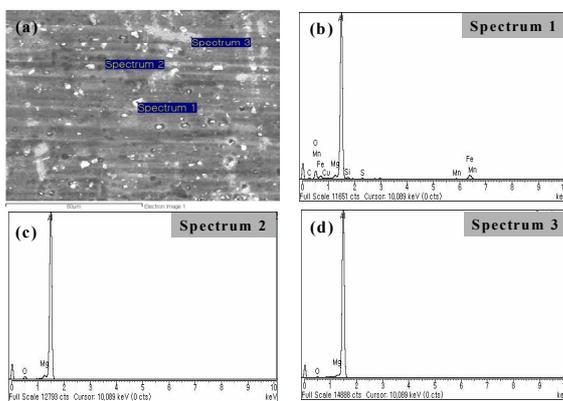


Figure 2. SEM (a) and EPMA (b, c, and d) analysis of Al6061 treated with NaOH solution; (b) for spectrum 1 position, (c) for spectrum 2 position, and (d) for spectrum 3 position on the SEM image (a).

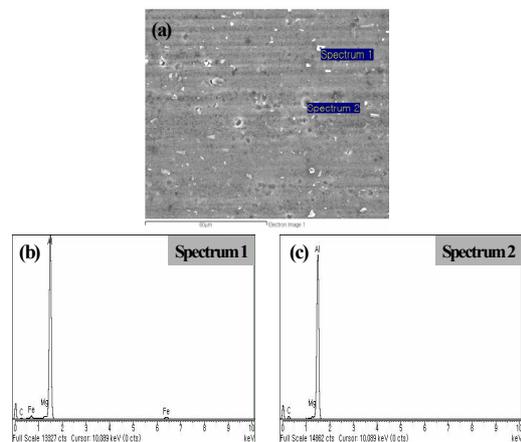


Figure 3. SEM (a) and EPMA (b and c) analysis of Al6061 treated with nitric acid solution on the sample of Figure 2; (b) for spectrum 1 position and (c) for spectrum 2 on the SEM image (a).

관찰되었으며, EPMA 결과에서처럼 흰색지점은 Mn, Fe 성분이 많이 분포된 것으로 나왔으며, Si도 관찰되어 스머트의 주요 부분인 것으로 판단된다. 그러나 검은색 부분과 회색 부분은 거의 순수한 알루미늄 모재인 것을 알 수 있다.

Figure 3은 Figure 2에서 모재 표면에 발생한 스머트를 제거하기 위해서 5% 질산수용액에 처리한 A16061소재의 표면을 보여주고 있다. 표면이 균일하여 졌으며, 에칭 된 홀(hole)이 잘 나타나고 흰색의 결정들이 거의 없어진 것을 확인할 수 있다. 질산에 0.5 min 동안 침적하는데, 짧은 침적시간에도 스머트가 효과적으로 제거될 수 있음을 알 수 있다. 검은색 결정부분은 순수 알루미늄이며, 흰색 결정은 Fe, Mn 성분이 일부 검출되었다.

Figure 4 및 Figure 5는 각각 6061, 5052소재에 대해서 NaOH 에칭 처리한 경우와 본 연구에서 개발된 과산화수소(H_2O_2 , 2%), 불산(HF, 0.5%) 및 황산(H_2SO_4 , 10%)을 혼합한 산용액으로 스머트를 제거한 경우에 대해서 보여주고 있는 그림이다. SEM 분석을 통해서 본 연구에서는 에칭한 모재의 표면에서 흰색의 결정부분이 발생한 것이 혼합 산용액 처리 후 대부분 제거가 되는 것을 확인할 수 있어 질산과 동일한 효과를 갖는 새로운 스머트 제거용 혼합산용액을 개발한 것을 확인할 수 있었다. 특히, 본 연구와 병행해서 과산화수소와 불산의 양을 일정하게 하여 황산의 함량을 변화시켜 본 결과 황산이 10% 정도 일 때 가장 우수한 스머트 제거 성능을 관찰하였다.

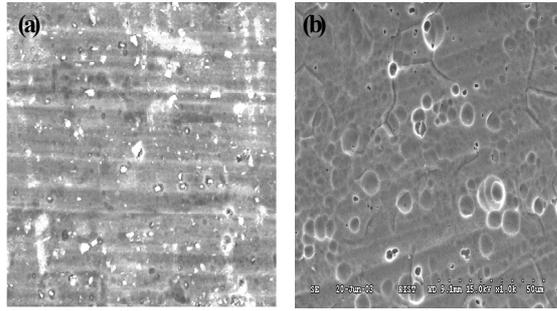


Figure 4. SEM images of Al6061 of (a) after treatment with NaOH solution and (b) after treatment of H₂O₂ mixed acid on sample (a).

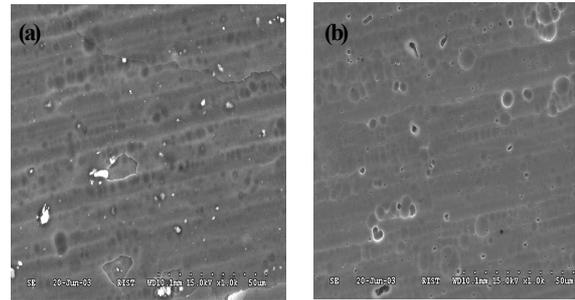


Figure 5. SEM images of Al5052 of (a) after treatment with NaOH solution and (b) after treatment of H₂O₂ mixed acid on sample (a).

결론

본 연구는 알루미늄 합금소재의 알칼리 에칭 후 표면에 발생하는 스머트를 제거하기 위해서 질산을 사용하지 않은 새로운 디스머트(desmut)용액을 개발하였다. 과산화수소(2%), 불산(0.5%) 및 황산(10%)을 혼합한 산용액이 Al5052 및 Al6061소재에 질산과 유사하게 스머트를 제거할 수 있음을 SEM-EPMA 분석으로 확인하였으며, 이러한 결과들은 도금사업장에 총질소 문제 해결에 큰 도움이 될 수 있을 것이라고 판단된다.

감사

본 연구는 국가청정생산지원센터(KNCPC)에서 주관하는 청정생산기술 이전확산사업 연구비 지원으로 추진된 결과의 일부에 해당되며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Fanning, J. C.: Coordi. Chem. Rev., **199**, 159(2000).
2. 김상용, 이종대, 전계택, 이진원, 장용근: 청정생산기술 (Industrial Pollution Prevention, Thomas T. Shen) 시그마프레스(1997).
3. Lunder, O., Olsen, B., and Nisancioglu, K.: Inter. J. Adhe. Adhes., **22**, 143(2002).
4. 최상교, 김미주, 전희동: 과산화수소의 안정화 방법, 대한민국특허 출원 2002-0083681.
5. 추수태, 최상교, 대한민국특허 출원(2003).