

Al-Si 합금의 경질양극산화피막의 형성과 기계적 성질에 미치는 Si 함량과 전해액의 유속의 영향

김경택*, 안명규**, 이진형**, 권혁상**

*대방여자중학교

**한국과학기술원 재료공학과

Effects of Silicone Contents and Flow Rates on the Formation and Mechanical Properties of Hard Anodized Film of Al-Si alloys

Kung-Taek Kim*, Myung-Kyu Ahn**,

Jin-Hyung Lee**, Hyuk-Sang Kwon**

* Taebang Girls' Middle School

**Dept. of Materials Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology

Abstract

The effects of silicone contents and flow rates (agitation rates) of electrolyte on the formation and mechanical properties of hard anodized film of Al-Si alloys have been studied in 12% H₂SO₄ + 1% Oxalic acid with varying the silicone contents in the range of 0 to 11.6% and the flow rates of electrolyte in the range of 0 to 90cm/sec.

The film forming voltage required to maintain an equivalent current density significantly increases with the silicone content of Al-Si alloys due to a low conductivity of silicone. Hardness and wear resistance of the anodized film of Al-Si alloys decreases with increasing the silicone content.

The increase in the flow rate of electrolyte has a similar influence on the formation and mechanical properties of anodized film as does the decrease in bath temperature. Hardness of anodized film is rapidly increased with the flow rate being increased from 10cm/sec. It is observed that the increase in the flow rate from 11cm/sec. It is observed that the increase in the flow rate from 11cm/sec to 48cm/sec is more effective in enhancing the hardness of film than is the decrease in bath temperature from 10°C to 0°C.

1. 서 론

알루미늄의 양극산화피막은 소지금속과 피막의 계면 사이에 형성되는 barrier층과 그 바깥쪽에 형성되는 다공질 층으로 구성된다. Barrier층은 기공이 없고 치밀하며 주어진 전압에 비하여 1μm이하의 일정한 두께를 유지하는 반면 다공질층은 전해액과 접촉하여 전기화학적 용해를 받아 cylindrical기공을 중심으로 갖는 육각원주형 cell로 구성된다.¹⁾ 양극산화피막의 특성을 결정 짓는 것은 다공질 층으로 내마모 및 내식성을 향상시킬 목적으로 두께 40μm 이상이고 VHN 350 이상의 산화피막을 형성하는 양극산화처리를 경질양극산화처리로 분류한다.²⁾

양극산화피막의 두께 및 기계적 성질은 전해액의

조성, 온도, 전류밀도 등의 양극산화처리 조건과 소지금속의 화학조성 및 조직의 균일성에 의존한다. 일반적으로 전해액의 산성도와 온도가 낮을수록, 그리고 전류밀도가 높을수록 전기화학적 피막용해반응 ($Al_2O_3 + 6H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$)이 억제되어 피막의 경도화 내마모성 그리고 피막의 한계 두께가 증가한다²⁾³⁾. 또한 소지금속의 조직이 균일할수록 그리고 알루미늄의 순도가 증가할수록 치밀한 피막을 얻을 수 있다.

양극산화처리시 산화피막의 두께가 증가함에 따라 피막형성에 따른 반응열 ($2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 + 400 Cal$)과 피막의 저항열의 방출로 인하여 피막과 접하고 있는 용액의 온도가 상승하게 된다. 용액의 온도의 상승의 피막용해반응을 촉진시킨다. 그러므로 기

의 tube내에 시편(양극)과 음극을 설치하였고 순환 펌프를 사용하여 전해액의 유속이 시편의 표면에서 11cm/sec, 27cm/sec, 48cm/sec, 90cm/sec가 되도록 조절하였다. 12% H_2SO_4 +1% Oxalic acid 수용액을 사용한 전해액의 온도는 0, 5, 10 $^{\circ}C$ 로 변화를 주었고 양극 전류밀도는 2.5A/dm 2 로 유지하였다.

피막의 두께는 양극산화처리된 시편을 10mm \times 10mm의 크기로 절단한 후 bakelite로 mounting하고 연마하여 광학 현미경으로 피막 두께를 5군데 이상 측정하여 평균값을 취하였다. 같은 시편을 사용하여 산화피막의 중앙부위를 microvickers hardness tester로 50g의 하중하에서 경도를 10회 이상 측정하여 평균값으로 취하였다. 양극산화피막의 내마모성은 Tokyo Testing Machine Co.의 Type OAT-U시험기를 이용하여 일정 하중하에 회전하고 있는 디스크(disc)에 의하여 마모된 부피로서 비교하였다.

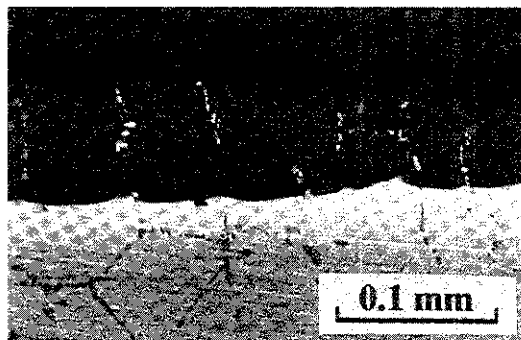
피막의 단면조직은 광학 현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 주사전자 현미경으로 피막의 단

면조직을 관찰하기 위하여 시편을 액체질소를 냉각한 후 취성파괴시키고, Ion Sputter로 피막 부위에 70 \AA 두께의 gold를 입혀 전도성을 주었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 양극산화피막의 형성

Fig. 2(a), (b)는 Si함량이 각각 3, 8% 함유한 합금을 10 $^{\circ}C$ 의 12% H_2SO_4 +1% Oxalic acid에서 2.5A/dm 2 의 전류밀도로 양극산화처리한 시편의 단면조직으로서 소저금속의 현미경조직과 양극산화피

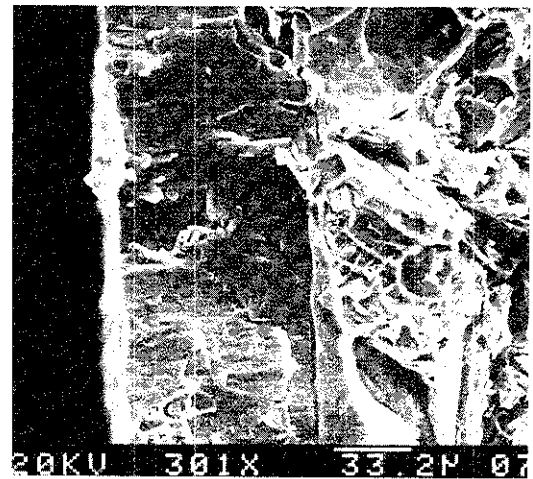


(a) Al-3% Si



(b) Al-8% Si

Fig. 2. Optical micrograph showing cross section of anodized film for Al-Si alloys; anodized for 75min. in 12% H_2SO_4 +1% Oxalic acid at 10 $^{\circ}C$, 2.5A/dm 2 , 27cm/sec(flow rate of electrolyte)



(a)



(b)

Fig. 3. SEM morphology showing cross section (a) and pore tunnels (b) of anodized film for Al-8%Si alloy; anodized for 75min. in 12% H_2SO_4 +1% Oxalic acid at 5 $^{\circ}C$, 2.5A/dm 2 . 48dm/sec.

막의 단면을 보여준다. Al 3% Si 합금은 공정 실리콘이 주로 결정입계에 석출한 반면 Al-8% Si 합금은 공정 실리콘이 결정입계를 중심으로 결정대로 부분적으로 분산되어 석출한 것을 보여준다. 소지금속에서의 실리콘 결정의 크기와 분포는 양극산화피막에서도 동일하게 관찰되었다. 이는 실리콘 결정이 양극 산화처리 반응에 대하여 반응성이 매우 낮음을 보여준다. 실리콘함량이 공정조성(12.6%)에 근접한 Al-11.6% Si는 실리콘이 비교적 균일하게 석출하였다.

피막두께는 순수 알루미늄에서 균일한 반면 Al Si 합금에서는 실리콘 결정이 석출한 주위가 그렇지 않은 부분사이에 이온전도도의 차이로 두께가 약간 감소된 형태로 형성되었으나 전체적으로 피막이 비교적 균일하게 성장하였다.

Fig. 3은 5℃의 전해액에서 Al 8% 합금을 양극산화 처리한 시편을 액체질소에서 냉각한 후 취성과파괴한 단면의 주사전자현미경 사진으로 다공질층 피막의 pore tunnel을 보여준다. Pore 직경은 약 40~60nm로 5℃에서보다 증가하였다. 이는 전해액의 온도증가가 피막용해속도를 증가시켜 직경이 큰 pore 가 형성되기 때문이다.

양극산화피막의 형성은 피막의 색상변화로 확인되었다. 양극산화시간이 증가함에 따라 피막의 색상은 회색 → 갈색 → 검은색으로 변화하였고, 2.5A/dm²의 전류밀도로 75분 동안 양극산화처리한 결과 전해액의 온도가 낮을수록 피막은 더욱 진한 검은색으로 변화하였다. 이는 용인이 낮을수록 전해액의 피막용해작용이 감소하여 cell벽이 두꺼운 피막이 형성된 것을 반영한다.

3 2 피막형성 전압

Fig. 4는 5℃의 전해액에서 전류밀도 2.5A/dm²를 유지하기 위한 Al Si합금의 시간에 따른 피막형성 전압을 보여준다. 양극산화 처리시간이 증가함에 따라 피막형성전압은 증가하고, 증가하는 양상이 실리콘 함량에 따라 크게 영향을 받은 것을 보여준다. 동일한 전류밀도를 유지하기 위하여 피막형성전압이 시간에 따라 증가하는 것은 저항이 큰 산화피막의 두께가 증가하는 것을 말해준다.

피막형성 전압은 피막의 전도도 영향을 주는 합금 원소의 함량에 의존한다.¹¹⁾ 일반적으로 알루미늄 합금원소중 구리는 피막의 전도도를 증가시키어 피막형성 전압을 낮추는 반면 실리콘은 피막의 전도도를 감소시키어 피막형성전압을 높인다. Fig. 4에서 2.5A/dm²의 전류밀도를 유지하는데 필요한 피막형성 전압이 실리콘 함량이 높을수록 증가하는 것은 알루미늄에 고용된 실리콘 뿐만 아니라 공정실리콘이 피

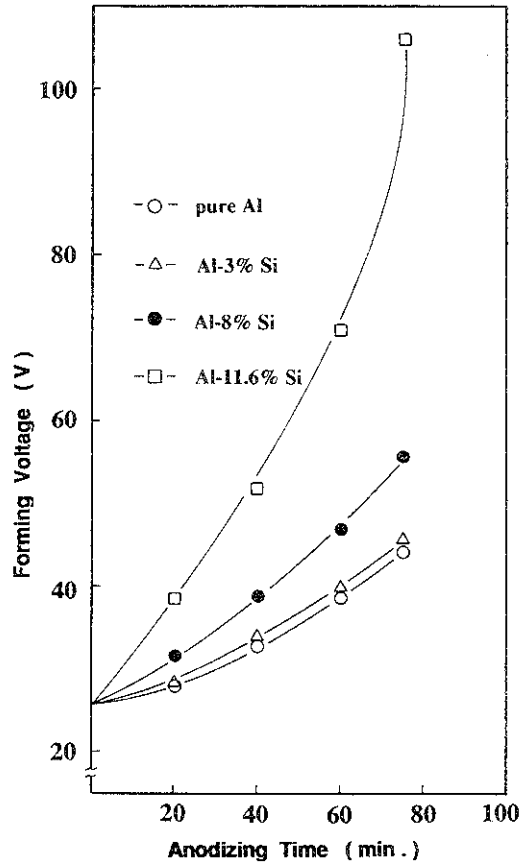


Fig.4. Relationship between film forming voltage and time for Al-Si alloys to maintain a current density of 2.5A/dm²; anodized in 12% H₂SO₄+1% Oxalic acid at 5 °C, 27cm/sec

막의 전도도를 낮추기 때문이다.

피막형성 전압은 피막의 구조에 영향을 주는 전해액 온도, 전류밀도, 교반속도에 의하여 영향을 받는다. Fig. 5는 2.5A/dm²의 전류밀도를 유지하기 위한 피막형성 전압이 전해액의 온도가 증가함에 따라 감소함을 보여준다. 이는 전해액의 온도가 증가함에 따라 피막용해 속도가 증가하여 다공층 피막의 pore 크기가 증가하고 그결과 기공내의 이온의 속도(이온전도도)를 증가시키기 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 전해액의 온도와 전류밀도가 동일한 조건 일지라도 시간에 따른 피막형성 전압의 변화가 전해액의 유속에 영향을 받아 유속이 증가함에 따라 더 높은 피막형성 전압이 필요한 것을 보여준다. 양극산화처리시 반응열과 Joule열은 다공층의 pore내의 용액과 피막에 근접한 용액의 온도를 상승시킨다.

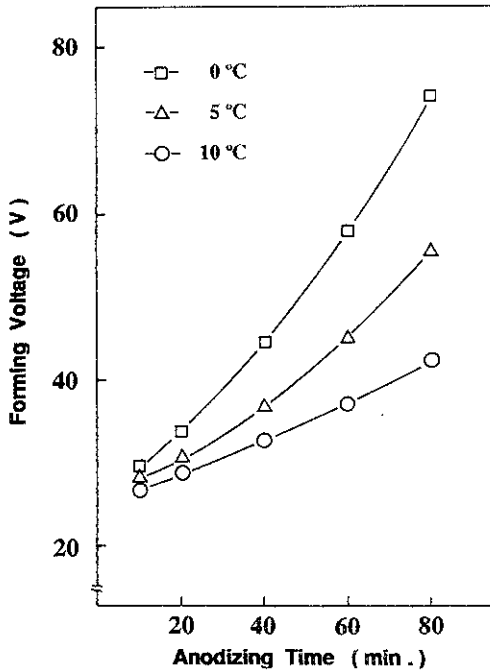


Fig. 5. Effects of bath temperature on the film forming voltage vs time curves for Al-8% Si alloy; anodized in 12% H_2SO_4 + 1% Oxalic acid at a flow rate of 27cm/sec, 2.5A/dm²

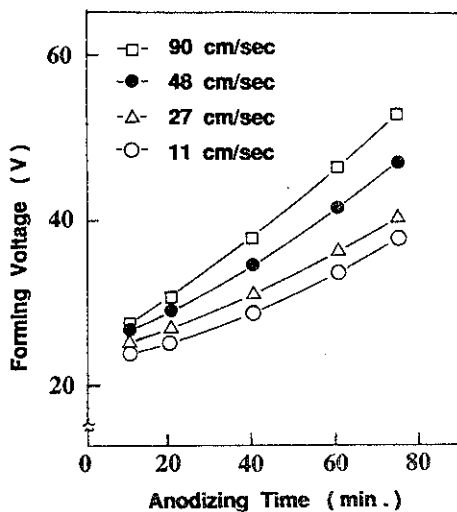


Fig. 6. Effects of flow rate of electrolyte on the film forming voltage vs time curves of Al-8%Si alloy; anodized in 12% H_2SO_4 + 1% Oxalic acid at 10°C, 2.5A/dm²

전해액의 온도는 bulk 용액의 온도를 나타내기 때문에 피막 근처 용액의 온도보다 낮다. 그러므로 양극산화 반응시 전해액의 유속이 증가할수록 열방출이 빨라져 피막에 근접한 용액의 온도 상승이 감소된다. 즉 유속의 증가가 전해액의 온도를 낮추는 것과 유사하게 피막형성 전압에 영향을 줄 것으로 사료된다. 실제로 Fig. 5와 Fig. 6을 비교하면 5°C와 유속 27cm/sec에서 Al-8%Si의 피막형성 전압-시간 곡선과 유사하다. 즉 전해액의 유속을 27cm/sec로부터 48cm/sec로 증가시키는 것은 전해액의 온도를 10°C에서 5°C로 낮추는 것과 유사한 효과를 보여준다.

3-3 피막두께

Fig. 7은 전해액의 온도와 유속이 각각 10°C, 27cm/sec이고 전류밀도 2.5A/dm²에서 시간에 따른 피막두께의 변화를 보여준다. 피막의 두께는 시간에 직선적으로 증가하여 75분의 양극산화처리 후 순수 알루미늄은 피막의 두께가 73 μ m로 피막이 약 1 μ m/min.의 속도로 증가하였다. 피막의 성장속도는 합금의 실리콘 함량이 증가함에 따라 소폭 증가하여 Al-11.8%Si의 경우 75분 양극산화처리 후 84 μ m의 피막두께를 보였다.

양극산화 피막두께는 이론적으로 Faraday법칙에 따라 일정한 전류밀도에서 전해시간에 직선적인 관계를 가지며 증가하지만 전해액의 피막용해 작용이 왕성하게 되면 직선적인 관계에서 벗어난다. 이로부터 Fig 7은 주어진 전해 조건에서 75분까지는 피막용해 반응이 비교적 낮아 피막의 두께와 시간의 직선적인 관계가 유지됨을 보여준다.

Al/Si 합금에서 실리콘 결정은 양극산화 반응성이

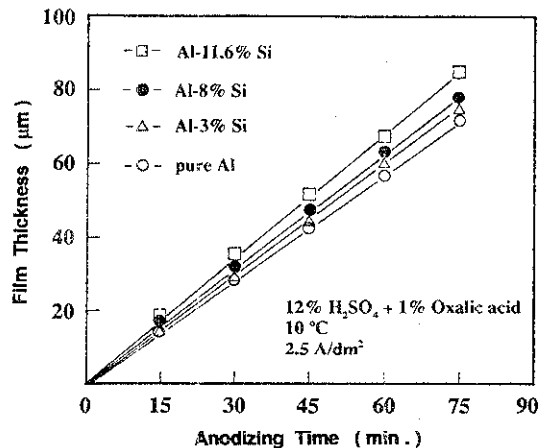


Fig. 7. Relationship between film thickness and time for Al-Si alloys; anodized in 12% H_2SO_4 + 1% Oxalic acid at 10°C, 2.5A/dm², 27cm/sec.

매우 낮아 양극산화처리시 반응에 거의 참여하지 않지만 양극산화피막이 실리콘 결정 주위에서 형성되어 피막의 두께 방향과 측면 방향으로 성장하여 실리콘 결정을 덮는다¹⁰⁾. 실리콘은 전기전도도가 매우 낮아 양극산화처리시 양극과 음극사이에 가한 전류의 대부분은 알루미늄의 고용체(solid solution)상을 통하여 흐를 것으로 사료된다. 75분 동안 2.5A/dm²의 전류밀도로 양극산화처리 후 Al-11.8%Si 합금의 피막두께(84 μ m)가 순수 알루미늄의 피막두께(73 μ m)보다 약 15% 증가한 것은 실리콘 결정의 부피분율(11.7%)의 영향과 또 다른 측면으로는 실리콘 결정이 양극산화반응에 참여하지 않으므로서 Al-Si합금에서 실리콘 함량이 증가할수록 양극산화반응이 일어나는 유효표면적은 감소하고, 그 결과 참전류밀도(net current density)가 증가하여 피막성장속도가 증가할 것으로 사료된다. 이런점에서 Fig.4에서 실리콘 함량이 증가함에 따라 Al-Si 합금의 피막형성전압이 증가하는 것은 피막내의 실리콘에 의한 전도도의 감소 뿐만 아니라 높은 피막성장속도로 인한 것으로 사료된다.

3-4. 피막의 경도와 내마모성

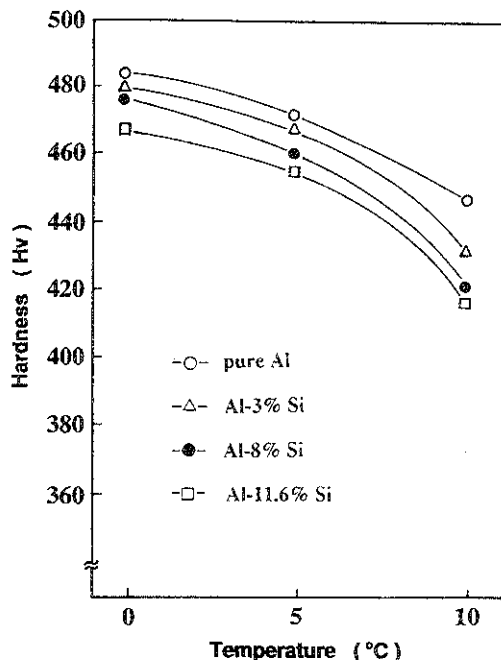


Fig.8. Effects of bath temperature on the film hardness of Al-Si alloys; anodized for 75min. in 12% H₂SO₄+1% Oxalic acid at 10°C, 2.5A/dm², 27cm/sec.

Fig. 8은 전류밀도 2.5A/dm², 유속 27cm/sec의 조건에서 전해액의 온도가 각 합금의 피막경도에 미치는 영향을 보여준다. 합금의 실리콘 함량이 증가함에 따라 피막의 경도는 온도가 0°C에서 10°C로 증가할수록 VHN 465-485로 부터 VHN 430~450으로 감소하였다. 또한 동일한 온도에서 실리콘 함량이 증가할수록 피막의 경도는 감소하였다. 전해액의 온도가 증가할수록 피막의 경도가 감소하는 것은 속온이 상승함에 따라 전해액의 피막용해 반응이 촉진되어 pore가 확장되므로서 cell벽의 두께가 감소하기 때문이다. Al/Si합금의 피막내에 박혀있는 실리콘 결정은 이를 둘러싸고 있는 피막과 결합력이 약하다. 이는 실리콘 결정 표면 위를 덮고 있는 피막은 주위의 양극산화피막이 측면으로 성장하여 형성되고 실리콘상 주위에 많은 미세균열이 발생되기 때문이다¹⁰⁾. 이러한 이유로 피막의 경도는 실리콘 함량이 증가할수록 감소한다.

Fig. 9는 전해액의 유속이 피막의 경도에 미치는 영향을 나타낸 것으로 유속이 증가함에 따라 각 합금의 피막 경도가 증가한다. 유속이 낮을때 경도의

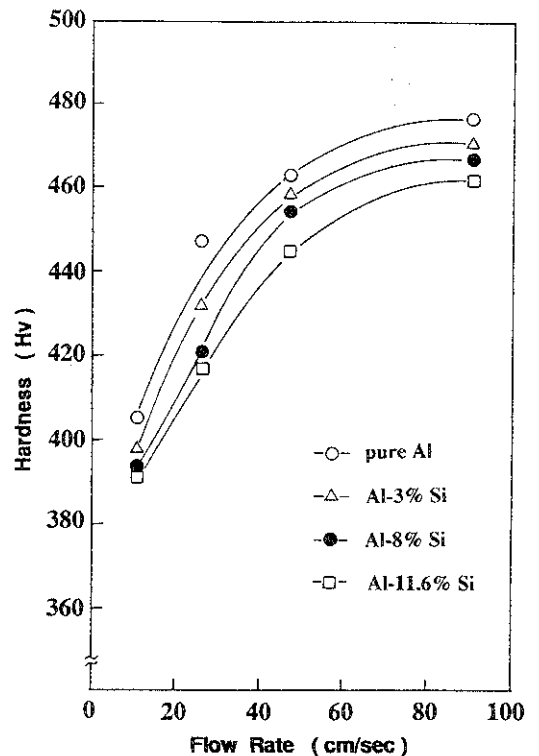


Fig.9. Effects of flow of electrolyte on the film hardness of Al/Si alloys; anodized for 75min. in 12% H₂SO₄+1% Oxalic acid at 10°C, 2.5A/dm².

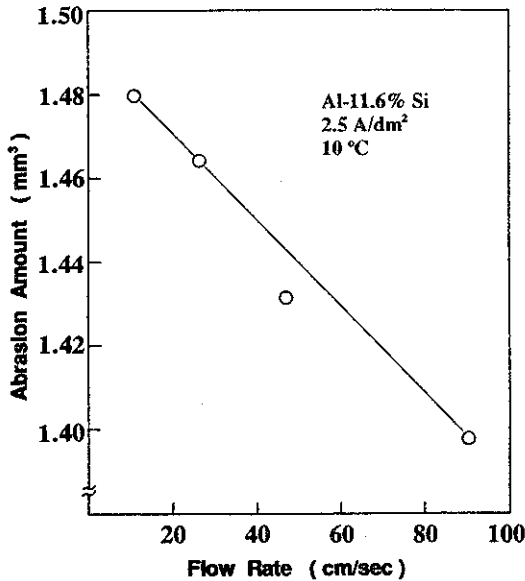


Fig.10. Effects of flow rate of electrolyte on the wear amount for Al-11.6%Si alloy; anodized for 75min. in 12% H₂SO₄+1% Oxalic acid at 10°C, 2.5A/dm².

증가율이 큰 반면 유속이 증가함에 따라 경도의 증가율이 감소하여 약 80cm/sec 유속에서 경도의 한계값에 도달한다.

전해액의 온도와 실리콘의 함량이 Al/Si 합금의 경도에 미치는 영향을 이들 변수들이 내마모성에 유사한 양상으로 영향을 줄 것으로 예측된다. 이는 Al/Si 합금의 경도와 내마모성이 직선적인 관계를 유지하기 때문이다¹⁰⁾ Fig. 10은 유속이 Al-11.6% Si 합금의 양극산화피막의 마모량에 미치는 영향을 보여준다. 유속이 증가함에 따라 마모량은 직선적으로 감소하였다. 즉 유속이 증가함에 따라 피막의 내마모성이 증가한다. 유속의 증가는 양극산화 반응시 발생하는 반응열과 Joule 열의 방출 속도를 증가시킴으로서 양극산화 반응이 일어나는 곳의 온도 증가를 감소시킨다. 그러므로 유속의 증가가 피막의 경도와 내마모성에 미치는 영향은 전해액의 온도감소가 이들 기계적 성질에 미치는 영향과 유사하다. 실제로 Fig. 8과 Fig. 9를 비교하면 2.5A/dm²의 전류밀도에서 유속을 27cm/sec에서 90cm/sec로 증가한 결과 Al-Si 합금의 경도가 평균적으로 VHN430에서 VHN470으로 증가하여 동일 전류밀도에서 유속을 27cm/sec로 유지하였을 때 전해액을 10°C에서 5°C로 낮추어 피막의 경도를 증가시킨 효과보다 더 큼을 알 수 있다. 유속의 증가가 피막의

경도의 증가에 미치는 영향은 유속이 낮을 때 심하여 Fig. 9에서 유속을 11cm/sec로부터 48cm/sec로 증가시키면 Al-Si 합금의 피막의 경도가 평균적으로 VHN395로부터 VHN450으로 증가하여 Fig. 8에서 전해액의 온도를 10°C에서 0°C로 낮추어 경도가 평균적으로 VHN430으로부터 VHN475로 증가하는 것보다 경도의 상승폭이 큼을 알 수 있다.

4. 결 론

0~10°C 의 12% H₂SO₄+1% Oxalic acid 에서 실리콘의 함량을 0~11.6%, 전해액의 유속(교반속도)을 1~90cm/sec로 변화시키며 실리콘의 함량과 유속이 Al-Si 합금의 양극산화피막의 형성과 기계적 성질에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al/Si 합금의 실리콘상은 양극산화 반응에 참여하지 않고 피막내에 소지금속에서와 동일한 형상과 분포 상태로 존재한다.
2. 동일 전류밀도를 유지하기 위한 피막형성 전압은 Al-Si 합금의 실리콘 함량에 의존하고, 실리콘 함량이 증가할 수록 증가한다.
3. 10°C 전해액과 2.5A/dm²의 전류밀도에서 Al-Si 합금의 피막 두께는 75분간의 양극 산화처리시간에 따라 증가하였다. 이는 공정 실리콘의 피막의 부피에 기여한 요인과 양극산화 반응에 참여하지 않은 실리콘상의 표면적을 제외한 실질적인 반응 표면에 대한 유효전류밀도의 증가에 기인한 것으로 사료된다.
4. 실리콘의 함량이 증가할수록 Al/Si 합금의 양극산화피막의 경도와 내마모성은 감소한다. 10°C 2.5A/dm²의 전류밀도에 Al-Si 합금의 피막경도는 실리콘의 함량에 따라 VHN415~450의 분포를 보였다.
5. 전해액의 유속이 증가함에 따라 피막형성 전압이 증가하고 피막의 경도와 내마모성이 증가하였다. 유속이 10~30cm/sec로 낮을 때 피막의 유속에 대한 경도 증가율이 큰 반면 유속이 증가함에 따라 경도 증가율이 감소하여 유속 80cm/sec 증가시키는 것이 전해액의 온도를 10°C로부터 0°C로 낮추는 것보다 피막의 경도를 증가시키는데 더 효과적이다.

5. 참고문헌

1. F. Keller, M.S. Hunter, and D.L. Robinson : J. Electrochem. Soc., 10 (1953) 411
2. V. F. Henley; *Anodic Oxidation of Aluminium and Its Alloys*, Pergamon Press, (1982)
3. S. Tajima; *Advances in Corrosion Science and Technology*, Ed. M. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, 1(1970) 229
4. C. F. Burrows : US Pat, 2,692,891
5. W. J. Campbell : *Electroplating Tech. Soc.*, 28 (1952) 273
6. J. M. Kape : *Electroplating and Surface Finishing*, Nov.,(1961) 407
7. Y. Fukuda : *J. Metal Fin. Soc. Jpn.*, 27 (1976) 398
8. Y. Fukuda : *J. Metal Fin. Soc. Jpn.*, 29 (1979) 33
9. 권식철 등 ; 한국기계연구소 보고서 CRN 125-308-C
10. 문종환, 이진형, 권혁상 : *한국표면공학회지*, 23 (1990) 34
11. S. John, V.Balasubaramanian, and B. A. Sheno: *Metal Finishing*, Sep., (1984) 33