

< 研究論文 >

黃酸溶液에서의 硬質陽極酸化에 관한 研究

金 宗 燦* 朴 龍 鎮**

Studies on the Hard Anodizing in Sulphuric Acid Solution

Kim, Jong Chan Park, Yong Jin

ABSTRACT

The critical voltage of hard coat range of Al alloys (K 186, 43S) at various electrolytes and the effects of voltage, temperature of electrolytes and concentration of sulfuric acid were investigated, in the hope that to find the adequate voltage. Two kind of Al alloys were anodized in three typical electrolytes and micro vickers hardness of the films were measured.

With respect to the relationship between the hardness of the film and the voltage
The result of this experiment are as follows.

1. The critical voltage of hard coat ranges for the electrolytes H₂SO₄ 10%, H₂SO₄ 10% + H₂C₂O₄ 2H₂O 10g/l, H₂SO₄ 10% + NaHSO₄ 5% was 20V 22V 24V respectively.
2. H₂SO₄ 10% + NaHSO₄ 5% electrolyte was most advantageous among the three electrolyte in the respect of hardness.
3. The effect of concentration of sulphuric acid was not appeared.

1. 序 論

순수한 Al은 그 機械的 性質이 우수하지 않지만 많은 바람직한 性質을 가지고 있어 工學的 應用分野에 많이 이용되고 있으며 그 合金의 用度는 더욱 다양하다. 즉 Al 合金은 重量에 비해 強度가 크기 때문에 항공기 스포츠用品 라이플 그밖의 고속機械 특히 重量이 問題시되는 경우에 적절히 이용되고 있다.^{1,2)}

그러나 硬度 및 내마모성은 상당히 제한을 받고 있어 이것을 개선하기 위해 陽極酸化 특히 硬質陽極酸化皮膜을 생성시킴으로서 效果의으로 硬度 및 내마모성을 개선하게 되어 1920년 초에 陽極酸化法이 발명되면서 부터 空氣中에서 自然

酸化된 皮膜보다 우수한 性質을 갖는 oxide, Hydroxide 皮膜을 Al 表面에 生成시키는 方法이 개발되어 電解質의 種類와 濃度 電解浴溫度 電力 供給方法 등을 變化시킴으로서 皮膜의 성질을 개선해 왔다. 1923년에 Bengough와 Stuart³⁾가 chromic acid에 의한 陽極酸化工程을 발표하여 아직까지 이 方法이 개량되어 産業的으로 이용되고 있으며 1924년에 oxalic acid에 의한 方法이 개발되었고 그 후에 CHR Gower⁴⁾에 의해 electrolyte를 이용한 sulphuric acid 工程이 발표되어 現在까지 가장 보편적으로 이용되고 있다.

1930년대에 새로운 많은 工程이 발표되었으나 産業的으로 이용된 것은 2~3가지에 불과하였다. 그리하여 最近 15년에 이르러 이러한 여러 方法을 이용 또는 개선하여 着色 酸化皮膜을 生成하기에 이르렀다. 世界 2次大戰後 硬質陽極酸化法이 M. Tomashov⁵⁾, P. Smith⁶⁾등에 의해 黃酸電解液을 使用하여 研究開發되었으며 M. Schenk⁷⁾ 등이 藤酸電解液을 使用하여 研究된 바

* 大洋實業(株) 代表理事
** 弘益大學校 金屬工學科 教授

있고 그 후 50여가지의 방법이 개발 發展되었으나 현재까지 이용되고 있는 방법은 Martin hard coat法⁸⁾ Sandford hard coat法⁹⁾ Hardas法¹⁰⁾ 등으로 이들은 모두 黃酸電解質을 교환하면서 陽極酸化를 실시하는 방법들이다.

이와 같이 陽極酸化에는 黃酸溶液을 주로 사용하는데 黃酸溶液을 主体로 한 溶液中에서 硬質陽極酸化條件과 各 溶液中에서의 特性 특히 電壓에 대한 硬度變化에 대해서는 검토되어 왔으나^{11~15)} 많은 問題點이 남아 있다. 그래서 本 研究에서는 H_2SO_4 10% 溶液, H_2SO_4 10% + $H_2C_2O_4$ 10g/l 溶液 그리고 H_2SO_4 10% + $NaHSO_4$ 10% 溶液을 사용했을 때 各各의 硬質陽極酸化皮膜을 形成하는 臨界電壓과 이 臨界電壓 以上에서의 경도와의 관계 등을 究明하였다.

2. 實驗方法

2-1 試片 및 前處理

試料은 Table 1 과 같은 成分을 갖은 43S K1 86 Al 合金으로서 두께 1.0mm 인 板을 使用하였다.

試片은 幅 20mm, 길이 125mm 의 크기로 切斷해서 幅 20mm, 길이 25mm 의 안팎 兩面을 處理面으로 하기 위해 기타의 部分은 epoxy coating 을 하여 絶緣하였다.

試片의 前處理는 trichroethylene 으로 豫備洗淨하고 10% NaOH 溶液中에서 70°C 로 알칼리洗淨하고 5% H_2SO_4 液中에서 酸洗하고 水洗하여 陽極酸化 實驗을 行하였다.

2-2 陽極酸化 實驗裝置

陽極酸化用 電解裝置는 Fig. 1 과 같다.

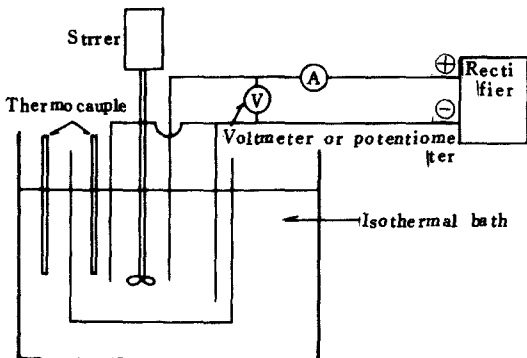


Fig. 1 Anodizing apparatus

電解槽는 3ℓ beaker 를 사용하고 陰極은 두께 2mm 의 Pb板 (20mm×25mm 기타부분 epoxy coating 절연) 2個를 사용하고 陽極陰極間의 距離는 4cm 로 하였다.

2-3 電解液

電解液은 10% H_2SO_4 溶液(S_1), 10% H_2SO_4 + 10g/l $H_2C_2O_4$ 용액(S_2), 10% H_2SO_4 + 5% $NaHSO_4$ 溶液(S_3)을 기본 농도의 液으로 하였으며, H_2SO_4 농도 5%, 10%, 15% 로 變更하여 使用하였다. S_1, S_2, S_3 3種類의 液을 選擇한 理由는 H_2SO_4 溶液¹⁶⁾, H_2SO_4 + $H_2C_2O_4$ 溶液¹⁷⁾, H_2SO_4 + $KHSO_4$ 溶液¹⁸⁾ 에 대한 硬質陽極酸化皮膜에 대한 言及이 있으며 이들에 對한 差異를 明確히 하기 위해서 이다.

2-4 電流-電壓曲線測定

電流-電壓曲線測定은 Potentiometer 에 의하여 電壓을 2~3V 간격으로 上昇시켜 電流值가 一定하게 되는 約 5分 後에 測定하였다.

溫度를 一定하게 維持하기 위하여 試片에 비하여 溶液의 양을 2ℓ로 많이 하고, 0°C 維持에는 恒溫槽에 얼음을 恒시 채워 두었다. 液은 機械적으로 교환하여 주었다.

2-5 硬質皮膜形成을 위한 試驗

各種液에 대하여 電流電壓曲線 測定值의 結果를 갖고 臨界電壓 以上에서 S_1, S_2, S_3 溶液에 對해 電壓을 變更 皮膜의 最高硬度值를 나타내는 條件을 求했으며 일단 求해진 最高硬度值를 나타내는 電壓下에서 溫度를 變更하여 電解溫度의 影響을 求했다. 最上의 電壓과 溫度下에서 濃도를 變更하여 皮膜의 最高硬度를 나타내는 濃度確認試驗을 行하였다. 處理時間은 皮膜두께가 50μ 以上이 되는 60分으로 一定하게 하여 陽極酸化를 行하였다.

2-6 皮膜두께 및 硬度試驗

硬度測定은 micro Vickers hardness tester 를 使用하고 荷重 100g 으로 表面으로부터 測定하였다. 陽極酸化皮膜은 50μ 以上이었으며 이는 壓 cone 의 깊이가 皮膜두께의 1/4 以上이었으므로 地金の 影響은 없는 것으로 보았다.¹⁹⁾

1個의 試料에 對해 7回 測定을 行하고, 最大

와 最小値는 버리고, 5 個의 값을 平均하여 硬度 値로 하였다. 이 때 硬度의 最大 最小値의 差는 대개 Hv 50의 數値를 나타내었다.

皮膜두께의 測定은 光學顯微鏡에 의해 倍率 400 倍로 5 個所를 觀察하여 算術平均하여 求하였다.

3. 結果 및 考察

3-1 電流 電壓曲線

Fig. 2는 各種 濃度의 黃酸溶液 속에서 43S(4043)와 K186(5086) 두 合金을 陽極酸化시켰을 때 各種 電壓에서의 電流를 나타낸 것이다. 電流의 單位는 편의상 代數 scale로 했다. 各 曲線은 모두 처음에는 電壓增加에 따른 電流增加가 完滿하다가 점차로 민감하게 變化하였으며, 어떤 最高의 電壓을 지나서는 서서히 減少하는 傾向을 보였다.

K186(5086) 各 曲線의 最高 電壓은 대체로 43S(4043) 各 曲線의 最高 電壓 보다 낮았으며 最高 電壓에 따르는 最高 電流 역시 대체로 낮음을 알 수 있다. 各 溶液中 10% 黃酸溶液의 경우

가 最高 電壓이 가장 낮은 現象을 나타내었고, 그 다음이 15% 溶液, 5% 溶液의 順序로 되었음을 보였다. 또 最高 電壓은 24~28 V의 범위내임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 10g/l의 $H_2C_2O_4$ 의 溶液에 5%, 10%, 15%의 黃酸을 가한 電解質溶液속에서 43S(4043)와 K186(5086)의 두 合金을 陽極酸化시켰을 때 電流-電壓과의 關係를 나타낸 曲線이다.

이 曲線의 特徵은 最高 電壓 以後 대체로 完滿하게 電流가 增加하는 現象이었으며, 各 曲線의 最高 電壓은 Fig. 2의 各 경우 보다 대체로 낮아지는 傾向을 나타내었다. (22~25 V)

K186(5086)에 대한 曲線의 最高 電壓이 43S(4043)에 대한 Fig. 4는 5% $NaHSO_4$ 溶液에 5%, 10%, 15% 黃酸을 가한 電解質 溶液속에서 두 合金의 陽極酸化時 電流-電壓 關係를 나타낸 것으로 曲線의 전반적 特性은 Fig. 3 Fig. 4와 비슷한 점이 많다. 各 濃度에서의 曲線은 거의 비슷한 電流-電壓의 값을 나타내었으며 最高 電壓 以後 電流가 一定한 값을 유지하는

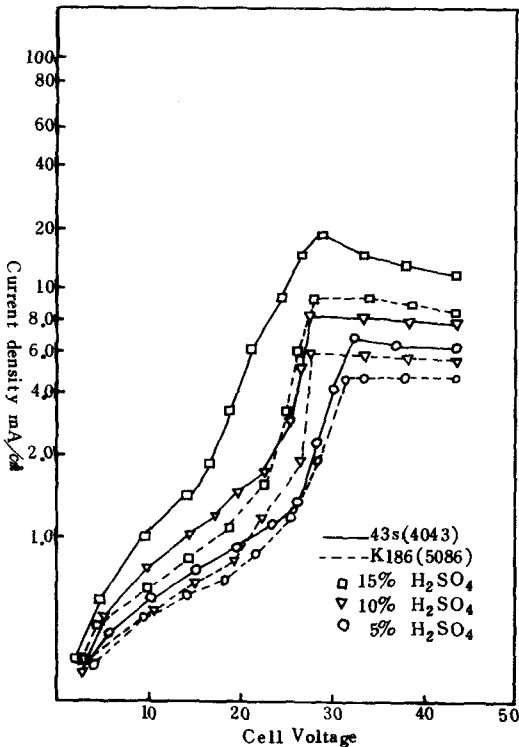


Fig. 4 Effect of H_2SO_4 at 0°C

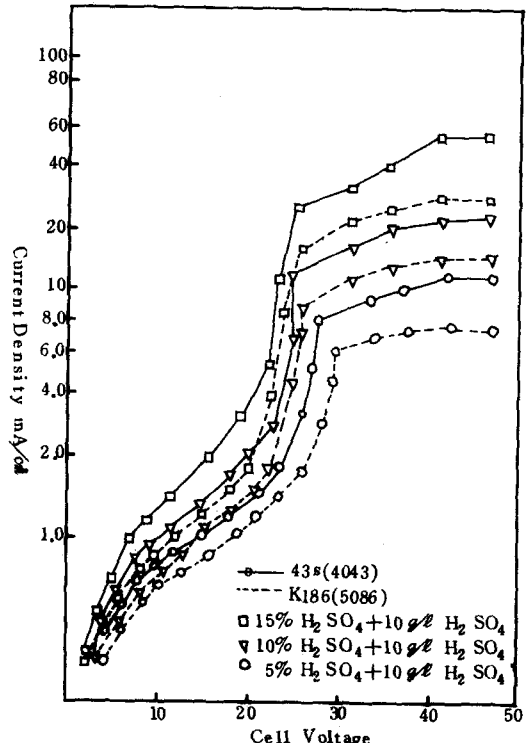


Fig. 3 Effect of $H_2SO_4 + H_2C_2O_4$ Solution at 0°C

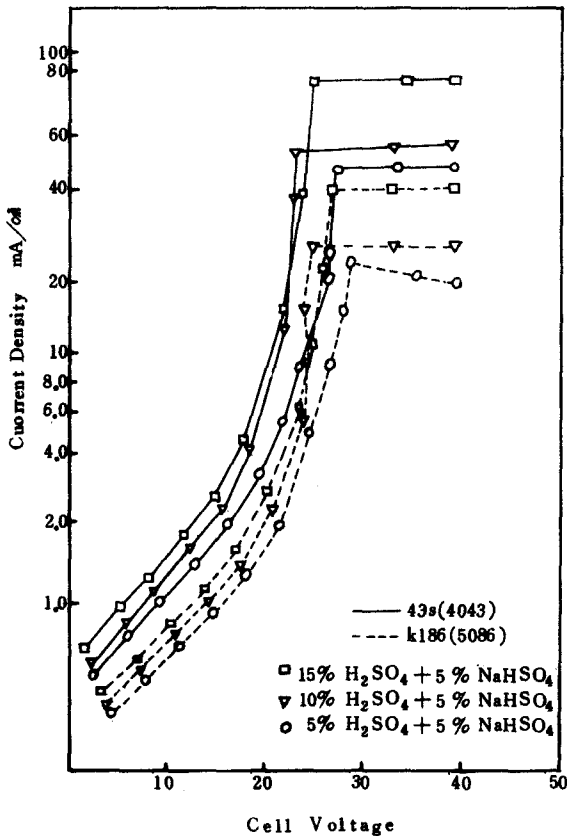


Fig. 4 Effect of H₂SO₄ + NaHSO₄ Solution at 0°C

것을 볼 수 있었다. 最高電壓(以後 臨界電壓이라 稱함)은 Fig. 3의 경우 보다 대체로 약간씩 감소하는 傾向을 보였다.(20~23 V).

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4에서 알 수 있듯이 各種 電解質에서의 電流-電壓 曲線은 相互 비슷한 特性을 가지는 것을 알 수 있다.

이 曲線은 모두 세가지 영역으로 구분되는데

- ① 낮은 電壓에서의 투명 연질피막영역
- ② 中間 電壓에서의 變異영역
- ③ 높은 電壓에서의 硬質皮膜영역

의 세가지 特性을 나타내며, 各 電壓영역에서의 陽極酸化皮膜은 硬度 색깔에 있어서 비슷한 性質을 나타냈다. 영역별로 考察해 보면

(1) 투명 연질 피막

logi와 電壓 관계가 一次적으로 變하는 영역으로 電壓의 上限界는 電解質의 濃度 變化에 따라 變化함을 알 수 있다. 대체로 酸性도가 낮을수록 上限界가 증가함을 알 수 있는데 아무리

낮아도 18 V 前後임을 알 수 있다. 이러한 電壓 範圍內에서 形成된 皮膜은 투명한 黃酸性 皮膜이었다. 또 이 경우에는 電壓增加에 따라 쉽게 定 電流가 얻어졌다.

(2) 變移영역

투명연질피막을 얻을 수 있는 낮은 電壓과 硬質皮膜을 얻을 수 있는 높은 電壓사이의 中間 電壓영역을 變移영역이라 보았고, 變移영역은 투명연질피막의 낮은 電壓에서 硬質皮膜의 높은 電壓으로 轉移되는 영역으로 電流가 투명연질피막의 영역보다 더 민감하게 變化하며, 硬質皮膜이 形成되기 시작하는 臨界電壓까지 電流가 上昇하여 임계전압에서 最高의 電流를 나타낸다. 臨界電壓時는 合金種類에 관계없이 종종 不均一한 皮膜이 形成되어 不連續的인 暗황색 내지 회색의 점들 모양으로 나타나며 이 점들의 皮膜은 硬質이었다.

(3) 硬質 皮膜영역

臨界電壓 이상에서 硬質皮膜이 形成되며 皮膜이 두꺼워진다. 時間이 지체할수록 색깔이 진해지는 傾向을 보였다. 어느 電壓에서나 電流는 時間에 따라 下降하여 定電流狀態가 얻기가 힘들었다. 合金 K186(5086)은 合金 43S(4043)보다 임계전압이 대체로 낮은 것으로 보아 電壓이 높아질에 따라 색깔이 더 일찍 나타나는 것으로 판단되며 各種 電解質溶液의 濃度가 증가함에 따라 임계전압시의 전류밀도가 증가함을 보인 것은 各種 電解質의 濃度가 증가에 따른 電氣傳導度의 증가때문으로 생각할 수 있다. 같은 理由로 수산+황산용액의 경우가 황산 단독용액 보다 임계전압시의 전류밀도가 증가한 것도 電解質의 傳導度 증가에 따른 전류밀도의 증가로 판단할 수 있다.

各 電解質溶液의 電流-電壓曲線에서 뚜렷하게 발견할 수 있는 점들을 다시 要約하면

- ① 10% H₂SO₄ 溶液의 臨界電壓이 다른 濃度의 黃酸溶液 보다 臨界電壓이 가장 낮았다.
- ② 電解質 濃度가 증가함에 따라 전류밀도가 증가하였다.
- ③ 43S(4043)의 陽極酸化가 K186(5086)보다 臨界電壓이 높다.

以上的 事實에서 다음과 같은 事實을 미루어 豫測할 수 있다.

㉞ 10% H₂SO₄의 경우가 다른 濃度의 경우 보다 陽極酸化硬度가 높을 것이다.

⊕ K186(5086)의 陽極酸化時 硬度는 43S(4043)의 경우 보다 硬度가 클 것이다.

以上の事實을 確認키 위해 계속해서 硬質영역에서 硬度實驗을 해 보았다.

3-2 電壓이 皮膜硬度에 미치는 影響

Fig.2, 3, 4에서 나타난 臨界電壓 및 그 以上에서 電壓을 5 Volt씩 變化시킴에 따라 0℃의 H₂SO₄ 10%(S₁), H₂SO₄10%+H₂C₂O₄ 10g/l(S₂), H₂SO₄ 10%+NaHSO₄ 5%(S₃) 각각의 溶額에서 試料 K186(5086)과 43S(4043)을 각각 60분동안 陽極酸化했을 때의 電壓과 硬度와의 關係를 Fig.5, 6에 나타내었다.

여기서 보면 K186(5086)의 경우 S₃ 溶液에서 電壓이 30 Volt일 때 硬度值가 725 Hv로 최대로 나타났으며, 이 以上の 電壓에서는 硬度가 약간씩 감소한다. S₂ 溶液에서 최대 硬度值는 40 Volt에서 나타나며, 이 때 정도는 715 Hv로 S₃ 溶液의 最大硬度值와 큰 差異는 없었다. S₁

溶液에서는 45 Volt에서 最大硬度值는 590 Hv로 S₂와 S₃에 比해 크게 저하하였다.

또한 43S(4043)의 경우도 S₁, S₂와 S₃ 용액에서 最大硬度值는 K186(5086)에서와 같은 電壓에서 나타나고 있으나 그때 各各의 硬度值는 K186(5086)보다 낮은 값을 나타내었다. 특히 S₂ 溶液의 경우 그 硬度저하는 현저하게 나타났다.

이와 같이 S₃ 溶液에서 最大硬度值가 나타나는 電壓이 가장 낮고 S₁ 溶液에서 가장 크고 S₂ 가 그 中間값을 나타낸 것은 孔體積과 化成電壓과의 關係에 의해 孔體積감소에 따른 것이라 思料되나 앞으로 이것에 대해서는 별도의 研究가 必要할 것 같다.

또한 43S(4043)가 K186(5086)보다 硬度가 더 낮은 것은 Si가 Mg보다 陽極酸化에 더욱 크게 저해하기 때문이고, S₂ 용액에서 硬度가 더욱 감소한 것은 H₂C₂O₄·2H₂O 溶液에서 Si는 陽極酸化를 크게 저해하기 때문이라 생각된다.

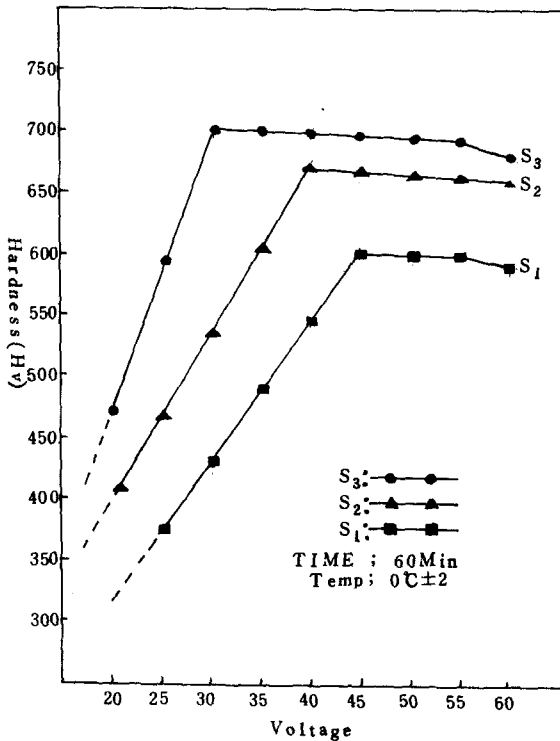


Fig.5 The relationship between Voltage and hardness of K186 in various electrolytes

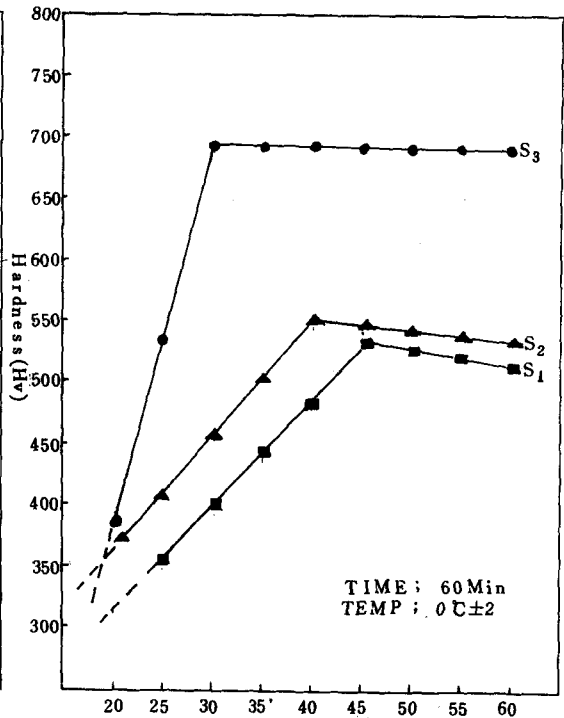


Fig.6 The relationship between voltage and hardness of 43S in various electrolytes.

3-3 電解溫度가 皮膜硬度에 미치는 影響

Fig.7 은 H_2SO_4 10% 溶液의 電解槽 溫度를 0°C, 20°C, 30°C, 40°C에서 陽極酸化 하였을 때 K186(5086)과 43S(4043)의 皮膜 硬度變化를 나타낸 것이다. Fig.8 은 H_2SO_4 10% + $H_2C_2O_4$ 10 g/l 溶液을, Fig. 9 는 H_2SO_4 10% + $NaHSO_4$ 5% 溶液을 사용하였을 때 위와 같은 條件에서 陽極酸化시켰을 때 各各의 變化를 나타낸 것이다. 이 때 電壓은 Fig.5 및 6에서 最大硬度值를 나타낼 때의 電壓을 各各의 溶液에 적용하였다.

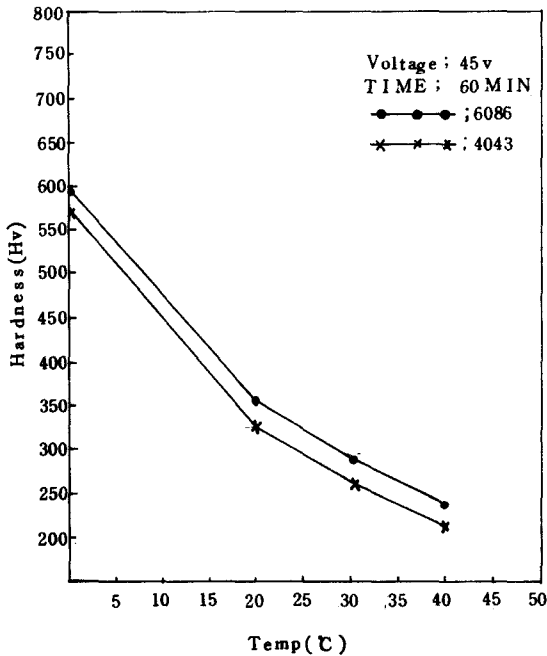


Fig. 7 The relationship between H_2SO_4 10% electrolyte temperature and hardness of K186 and 43S

즉 S₁의 경우 45V, S₂는 40V, S₃는 30V로 하였다.

이것에 의하면, 硬度는 溫度의 증가에 따라 현저히 감소하고 있음을 나타내고 있으며, S₁ 溶液의 경우 溫度 증가에 따른 硬度의 減少率이 20°C까지는 S₂ 및 S₃ 溶液에 비해 크게 나타났으며, 20°C 이상에서는 硬度減少率이 減少하였다.

S₂ 및 S₃ 溶液에서는 溫度에 따른 硬度의 減少率은 거의 비슷하게 나타났으며, 20°C 이상에서는 S₁ 溶液 보다 硬度減少率이 더 크게 나타났다. 이런 傾向은 K186(5086)과 43S(4043) 共に 유사하게 나타났다.

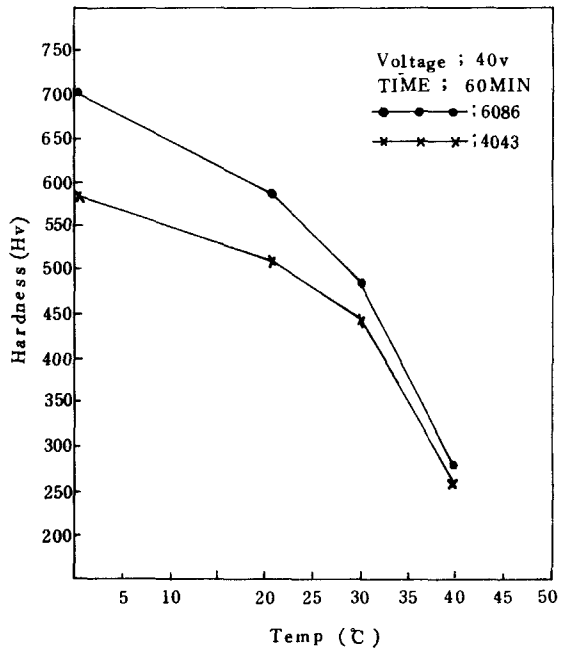


Fig. 8 The relationship between H_2SO_4 10% + $H_2C_2O_4$ 10 g/l electrolyte temperature and hardness of K186 and 43S

3-4 浴組成의 濃度가 皮膜硬度에 미치는 影響

Fig. 10 은 試料 K186(5086)을 S₁, S₂, S₃의 溶液에서 H_2SO_4 濃度를 5%, 10%, 15%로 각각 變化시켜, 0°C에서 60分間 陽極酸化시켰을 때의 硬度值를 나타낸 것이다. 이 때 電壓은 앞의 경우와 같이 Fig.5, 6에서 나타난 各 溶液에서의 最大硬度值를 나타내기 시작한 電壓으로 하였다.

Fig.11 은 43S(4043)에 대하여 같은 方法으로 實驗한 結果를 나타낸 것이다. 여기서 보면 S₂ 및 S₃ 溶液에서는 H_2SO_4 濃度의 증가에 따라 硬度值는 거의 影響을 받지 않으나 S₁ 용액은 H_2SO_4 10% 溶液에서 가장 높은 값을 가지며 濃度 증감에 따라 감소하고 있음을 나타내고 있다. 그러나 현격한 차이는 아니다.

3-5 電壓이 皮膜두께에 미치는 影響

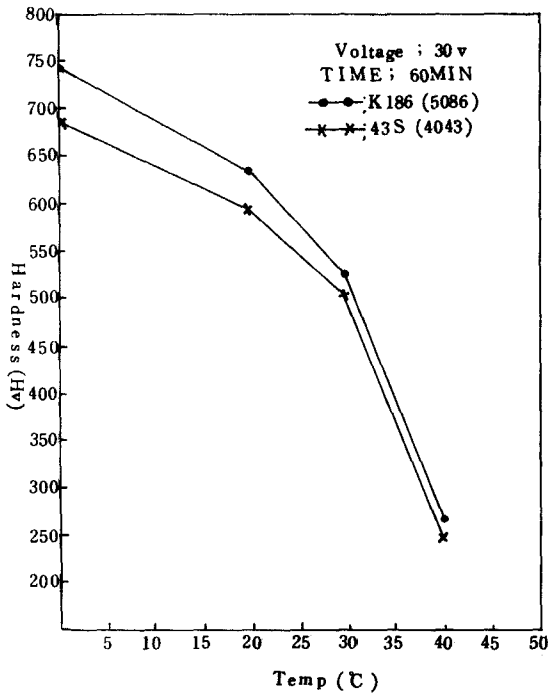


Fig. 9 The relationship between H_2SO_4 10% + $NaHSO_4$ 5% electrolyte temperature and hardness of K186 and 43S

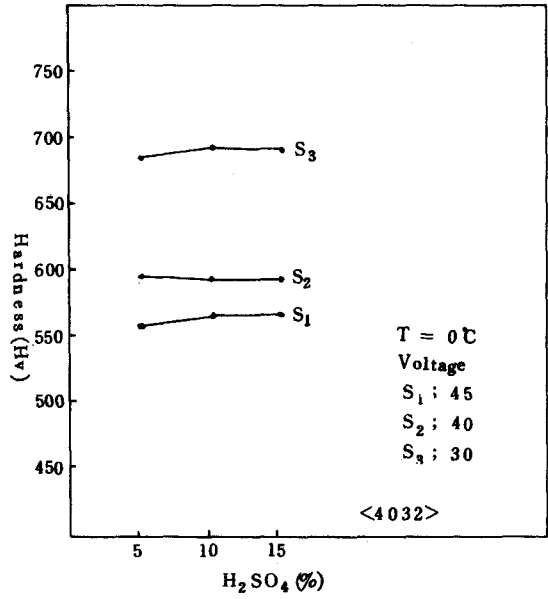


Fig. 11 The effect of concentration of H_2SO_4 for the each ox hardness of 43 S electrolytes

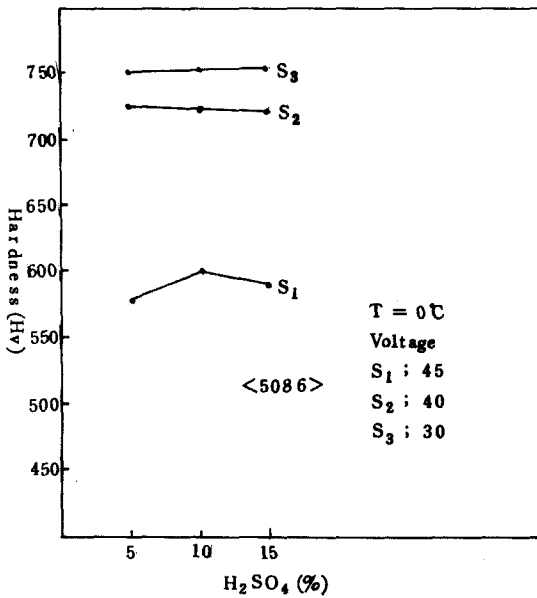


Fig. 10 The effect of concentration of H_2SO_4 for each electrolytes on hardness of K186.

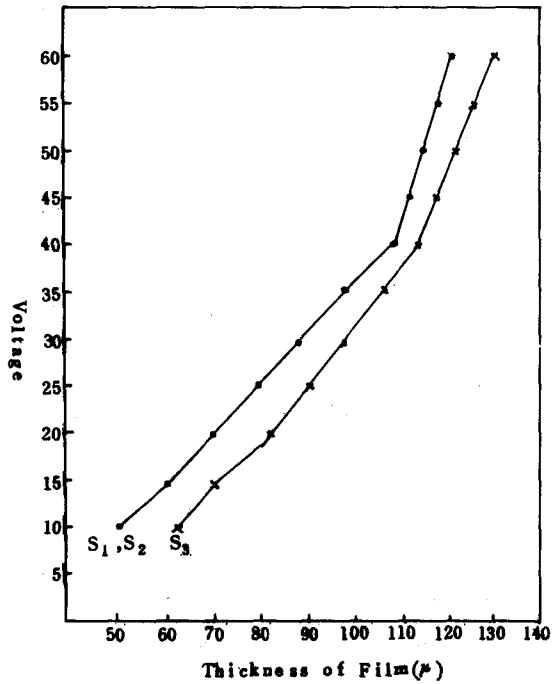


Fig. 12 The relationship between voltage and thickness of oxide film of K186 in various electrolytes.

Fig. 12는 電壓에 따른 皮膜 두께에 미치는 影響을 나타내었다. 일반적 傾向으로는 Fig. 12에서 보는 바와 같이 電壓에 거의 정비례 하였다. 이는 전류밀도의 影響에서 오는 것과 같다.

그러나 S_3 溶液을 S_1 , S_2 溶液과 比較할 때 같은 電壓에서 훨씬 두꺼운 層의 皮膜을 얻을 수 있었다. 이는 S_3 溶液이 낮은 電壓에서 硬質 皮膜을 얻을 수 있었고, 같은 電壓이라면 相對的으로 높은 電壓에 基因한 것이라고 생각된다.

4. 結 論

電解質의 種類와 電壓에 대한 硬質陽極酸化의 特性에 관하여 43S(4043) K186(5086)에 대하여 검토한 結果 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) 10% H_2SO_4 (S_1), 10% $H_2SO_4 + 10 g/l H_2C_2O_4$ (S_2), 10% $H_2SO_4 + 5\% NaHSO_4$ (S_3) 溶液에서 Al 合金 陽極酸化時 나타나는 電流電壓曲線은 透明軟質領域, 變移領域, 硬質 皮膜領域의 세가지 電壓領域을 나타냈으며 硬質 陽極酸化皮膜의 臨界電壓은 S_1 , S_2 , S_3 溶液에서 각각 20V, 22V, 24V 이었다.

2) 臨界電壓以上에서 陽極酸化 시킬때 S_1 , S_2 , S_3 溶液이 硬度에 미치는 影響은 S_3 가 가장 크며 最大硬度에 도달하는 電壓도 가장 낮으며 같은 電壓에서 皮膜의 두께도 두껍게 形成되어 經濟的인 浴이라 판단되었다.

3) 電解液의 溫度는 0°C 로 하는것이 모두 좋은 硬度值를 나타내었다.

4) Si가 많이 함유된 43S(4043) 合金은 Mg이 많이 함유된 K186(5086) 合金 보다 各種 溶液 및 各種 電壓條件에서 硬質陽極酸化性) 나았다.

5) 黃酸 농도의 變化에 따른 皮膜 硬度의 變化는 거의 없었다.

參 考 文 獻

- 1) Plating and Surface Finishing: Vol. 66 No. 2 P.30(1979)
- 2) Plating and Surface Finishing: Vol. 66 No. P. 10(1979)
- 3) 영국特許 223, 994(1923)
- 4) 영국特許 290, 910(1927)
- 5) M. D. Tomashov: Light Metals Vol. 8 P. 429(1946)
- 6) P. Smith: Light Metals Vol. 8 P. 515 (1936)
- 7) M. Schenk: Werkstoff Aluminum U. Seine Anodische Oxidation(1948)
- 8) 表面處理 Hand Book, P. 456(1969)
- 9) 金屬表面技術便覽 P. 707(1969)
- 10) 美國特許 226, 225, 725
美國特許 226, 225, 726
- 11) R. C. Spooner: Plating Vol. 53 P.451 (1966)
- 12) B. A. Shenoj et al: Metal Finishing Vol. 65 No. 37 P.60(1967)
- 13) 小泉宗榮 外: 金屬表面技術 Vol. 26 No. 1 P.38(1975)
- 14) 福田芳雄: 金屬表面技術 Vol. 27 P. 389 (1976)
- 15) 福田芳雄: 金屬表面技術 Vol. 29 P. 33 (1978)
- 16) 中山, 前川 松澤: 輕金屬 Vol. 13 No. 4 P. 5 ~ 61(1963)
- 17) 大久保: 金屬表面技術 Vol. 15 No. 1 P. 8 ~ 14(1964)
- 18) 木村正三: 日本特許 77-43772
- 19) 本村泰之, 福島敏郎: 都工變化學研究報告 47(1951)