

〈연구논문〉

말릭산과 수산혼합욕에서 경질양극 산화처리

정용수\*, 장도연\*, 권식철\*

Hard Anodizing Treatment in Malic Acid  
Bath mixed with Oxalic Acid

Yong-Soo Jeong\*, Do-Yon Chang\*, Sik-Chol Kwon\*

ABSTRACT

Hard anodic oxide film was investigated formed on pure aluminium with various temperature ( $30^{\circ}\text{C}$ - $60^{\circ}\text{C}$ ), current densities ( $1.5$ - $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ ) and concentrations ( $3$ - $15\text{g}/\text{l}$ ) of oxalic acid in  $0.5\text{M}$  malic acid bath.

The resulting characteristic of the anodic oxide film obtained were summarized as follows in the view point of physical and mechanical properties in relation with the above process variables.

1. The film thickness increased with oxalic acid concentration and bath temperature, while the reversed phenomena were obtained at a high concentration of oxalic acid and high temperature due to the severe dissolution of the anodic oxide film.
2. The hardness and the abrasion resistance were improved by lowering the addition of oxalic acid and the bath temperature. This feature was directly dependent on the porosity formed on the anodic oxide film.
3. The maximum hardness of anodic oxide film showed Hv 579 in the temperature of  $30^{\circ}\text{C}$  with the current density,  $2.5\text{A}/\text{dm}^2$  in the  $0.5\text{M}$  malic acid bath mixed with  $5\text{g}/\text{l}$  oxalic acid.

1. 서 론

알루미늄 및 알루미늄 합금은 전기전도도, 열전도

한국금속표면공학회, 추계학술 강연대회 및 연구발표회에서 발표한 논문임

\* 한국기계연구소

율, 반사율, 비강도등이 크며, 내식성이 좋으나, 그 전극전위 ( $-1.65\text{V}$ )가 낮아 대기중에서 즉시 산화된다. 이때 형성된 산화물은 두께가 얇고 균일성이 없어 인위적인 방법으로 알루미늄제품의 표면에 내식성이 좋은 산화물을 형성시킨다.

특히 중량이 문제시 되는 고속기계부품이나 항공 제품등에는 경도, 내마멸성 및 내식성이 크게 요구되는바, 경질피막을 입혀야 한다. 일반적으로 경질 양극산화피막은 저온(0℃) 황산욕에서 형성시키고 있으나 피막 형성시 급격한 욱온상승에 따른 피막의 용해를 줄이기 위해 냉각장치가 필요하며, 욱온유지를 위한 냉각부대설비비 및 운영비가 많이 들고, 또한 저온에서 생성된 피막은 전해욕에서 꺼내어 상온에 도달하면 소지와 산화피막간의 열팽창계수의 차이에 의해 균열이 쉽게 일어나는 단점이 있다.

이러한 저온 황산욕에서의 단점을 보완하기 위하여, 용해력이 낮은 말릭산과 수산을 혼합한 용액에서 상온 혹은 그 이상의 욱온으로 경질양극 산화피막처리를 하였다.

말릭산<sup>1</sup>은 단독욕으로 산화피막을 형성시킬 경우, 욱전압이 너무높고 피막형성 속도가 낮다. 수산을 첨가하면 피막형성 전압을 낮추고 피막형성속도를 높여줌과 동시에 균열이 없는 양질의 피막을 얻을 수 있다.

본 연구는 말릭산과 수산의 농도변화, 욱온변화, 전류밀도의 변화에 따라 전류·전압특성곡선과 피막표면조직을 관찰하여 피막의 두께, 경도 및 내마멸성을 비교 연구 하였다.

## 2. 실험 결과

### 2-1. 시편 및 전처리

시료는 상업용의 Al 1100의 압연판을 사용하였으며, 100×30×3mm 크기로 절단된 시료는 1w/o NaOH, 0.5w/o sodium silicate, 0.25w/o C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na 수용액에서 60°~80℃ 온도로 2분간 탈지처리하여 표면의 오물을 제거하였다. 탈지된 시료는 5w/o NaOH, 4w/o NaNO<sub>3</sub>, 0.1%w/o C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> 수용액을 55°~65℃로 유지시켜 1~2분간 Etching 한후 15v/o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5w/o CrO<sub>3</sub> 수용액에서 Smut 제거처리를 하였다.

### 2-2. 실험장치

경질산화피막 처리용 실험장치는 Fig. 1과 같다.

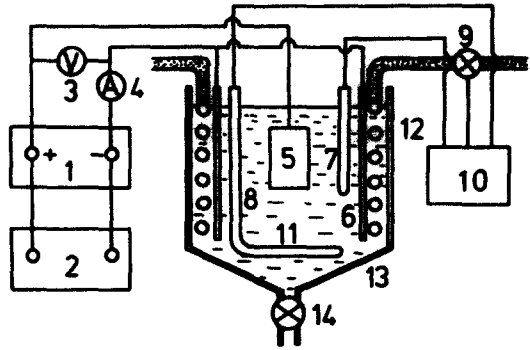


Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus for Organic Acid Bath

- |                          |  |
|--------------------------|--|
| 1. Power Supply          | 8. Immersion Heater                    |
| 2. Strip Chart Recorder  | 9. Solenoid Valve                      |
| 3. Volt meter            | 10. Temp. controller & Temp. indicator |
| 4. Ammeter               |  |
| 5. Anode (Specimen)      | 11. Stirrer                            |
| 6. Cathode (Pb)          | 12. Cooling tube                       |
| 7. Thermosensor (Pt100Ω) | 13. Bath                               |
|                          | 14. Drain Cock                         |

전해욕조는 230mmφ의 경질유리로 제작되었고 내부에 온도를 균일하게 유지하기 위해 Immersion Heater, 냉각튜브 및 교반기를 장치 했으며, 음극은 납판을 사용하였다. Power Supply는 정전압, 정전류조절이 가능한 것으로써 용량은 200V·30A(ripple : 50mV, 30mA rms)이며, Recorder를 통하여 전류 전압특성곡선을 기록하였다.

### 2-3. 양극산화처리

전해욕은 말릭산과 수산을 혼합하여 사용하였으며 말릭산은 0.5M, 수산은 3, 5, 10, 15g/l 를 첨가 하였다. 이 혼합액을 30°, 40°, 50° 및 60℃로 한시간 동안 정전류 방식에 의해 양극산화처리 하였으며 피막의 물성은 각 전해욕의 농도변화, 욱온변화, 전류밀도 변화에 따라 측정하였다.

### 2-4. 피막조직, 두께, 경도, 마멸량 관찰

양극산화피막표면의 Pore 크기를 측정하기 위해 Ion sputter로 약100Å 정도 Gold를 입혀 주사전자 현미경(JSM-35-CF)으로 관찰하였다.

피막의 두께는 와류식 두께측정기(Permascope EW, Fisher 사)를 사용하여 5 회이상 측정하여 그 평균값을 취하였다.

피막경도는 단면으로 절단하여 호마이카로 Mounting 하여 polishing 한후 microvickers 경도계로 하

중 25g에서 3 회이상 측정후 평균하였다.

마멸량은 Taber Abraser를 사용하였으며 연마석은 재현성이 좋은 Resilient type인 CS-17을 사용하여 하중 1 kg으로 20,000회 회전후 무게감량으로 마멸량을 측정하였다.

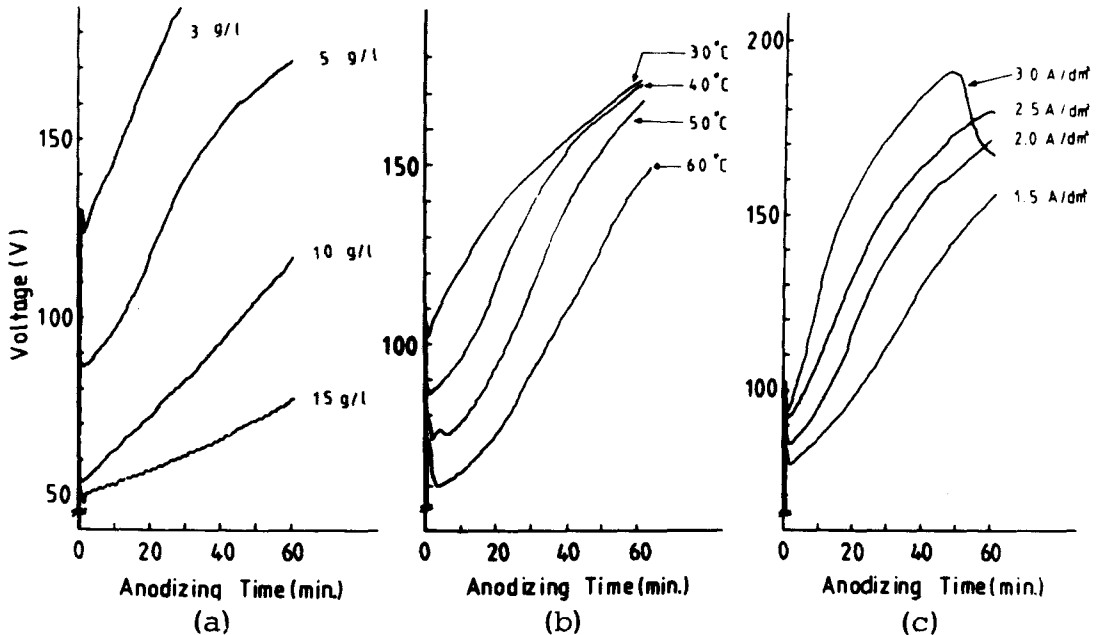


Fig. 2 Voltage-Time Transition Curves in 0.5M Malic Acid Bath mixed with Oxalic Acid for 60min.  
(a) Various Concentrations of Oxalic Acid at

2A/dm<sup>2</sup>, 40°C  
(b) Various Bath Temperatures at 2A/dm<sup>2</sup>  
(c) Various Current Densities at 40°C

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 옥전압과 Pore의 크기

##### 3-1-1 수산농도 변화

Fig. 2는 0.5M 말릭산에 수산을 첨가한 혼합욕에서 수산농도변화, 옥온변화 및 전류밀도 변화에 따른 옥전압 변화곡선을 나타내고 있으며 Fig. 3 ~ Fig. 5는 이때 양극산화피막 표면의 Pore Morphology를 나타내고 있다. Fig. 2(a)에서 초기형성 전압은 수산농도 증가에 따라 감소(130V → 50V)하며

수산의 농도가 증가하면 욕의 전도도가 증가하고 산화반응에 참여하는 이온의 수가 증가하여 옥전압이 감소하고 피막성장속도가 증가한다. 또한 산도의 증가에 따라 용액중의 수소이온에 의한 피막의 용해작용이 활발하여 피막저항을 감소시킴으로써 시간에 따른 옥전압의 상승속도도 작아진다.

Porous type의 피막형성에서 pore는 barrier 층의 산화피막이 빠른 속도로 형성된 후 피막중 국부적으로 전류가 높은곳에서 Joule열에 의한 단순한 화학작용으로 산화피막이 녹아내려 생성되거나<sup>3)</sup>,

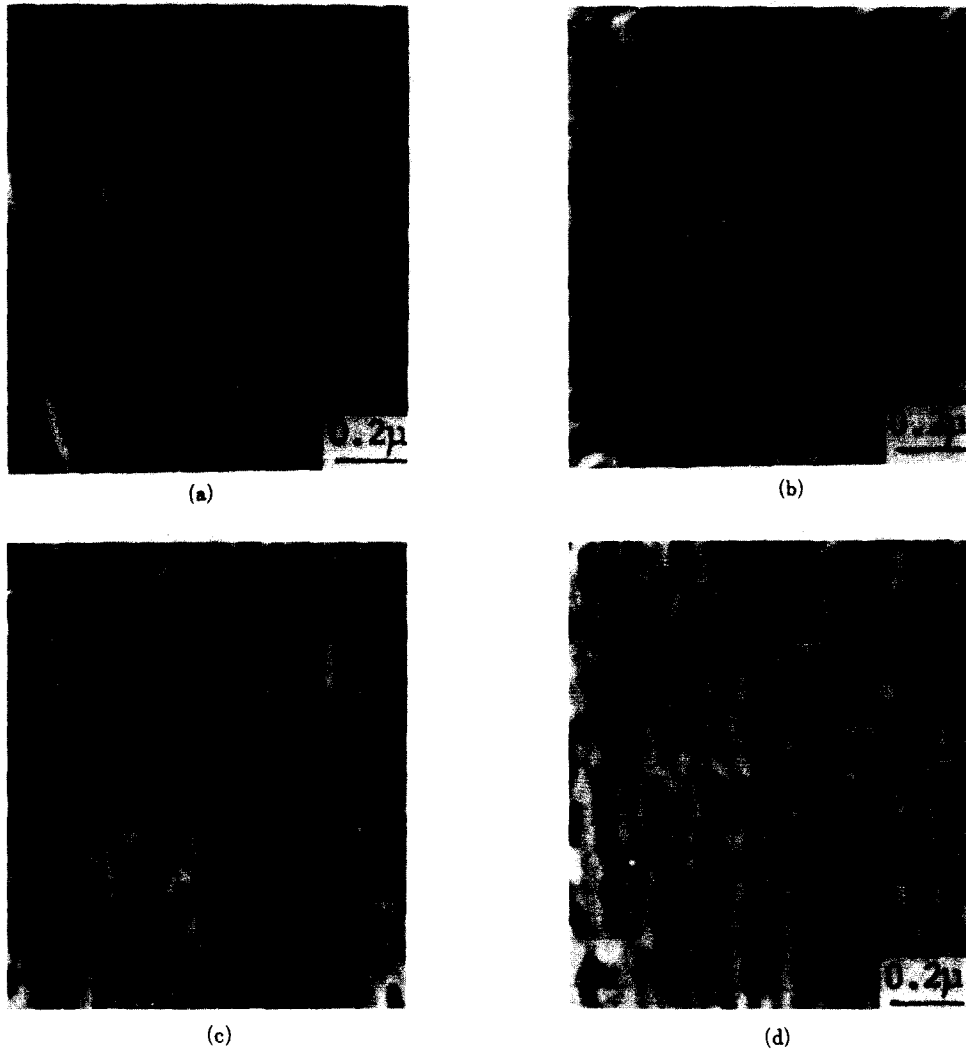


Fig. 3 Variation of Pore Size with Oxalic Acid Concentration in 0.5M Malic Acid Bath at 40°C, 2A/dm<sup>2</sup> for 60 min. (a) 3g/l (b) 5g/l (c) 10g/l (d) 15g/l

Barrier 층이 어느정도 두꺼워져 산화층과 전해액 계면에서의 전장의 세기가 양성자(H<sup>+</sup>)의 열운동에 의한 활성화에너지값 보다 작을때 양성자가 +전장에 대하여 산화층을 침투하게 되고 barrier 층은 수화가 되며, 수화가 된 부분은 전기저항이 작아져서 전류가 집중적으로 흘러 barrier 층이 국부적으로 용해되어 작은 pore핵이 생성된다<sup>4)</sup>. 이렇게 형

성된 pore에 의해 수산량이 증가함에 따라 pore의 형성저항이 작아져서 초기 형성전압을 감소시키며, pore가 형성된후 porous 층이 성장함에 따라 피막 저항이 점차 증가하여 전압이 증가하게 된다. Fig 3에서 pore의 크기는 수산량이 증가 할수록 작아 지며 pore의 수와 porosity는 증가함을 볼 수 있다. pore의 크기는 형성전압이 증가 함에 따라 po-

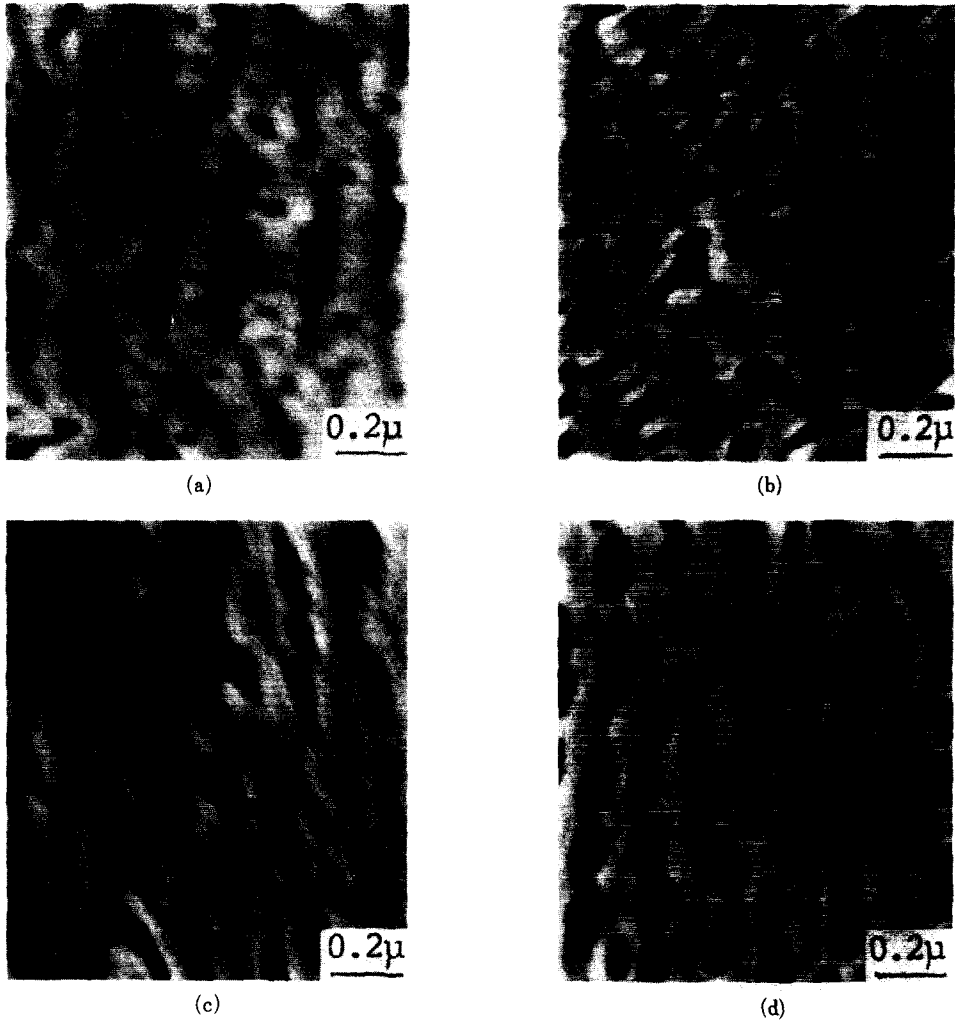


Fig. 4 Variation of Pore Size with Bath Temperature in 0.5M Malic Acid Bath mixed 5g/l Oxalic Acid at 2A/dm<sup>2</sup> for 60min. (a) 39°C (b) 40°C (c) 50°C (d) 60°C 30 60

re 핵 생성속도가 증가하고 Paolini 등<sup>6)</sup> 과 같이 기공의 입구가 단순한 화학작용에 의해 pore가 커져서 증가되는 것으로도 생각된다. 특히 수산량을 다량 첨가시 (Fig. 3 (d))는 피막표면에서 전해액과 산화피막과의 극심한 반응에 의해 피막이 용해되어 Pore가 합쳐진 것을 볼 수 있다.

### 3-1-2 욱온변화

Fig. 2(b)와 Fig. 4는 0.5M 말릭산과 5g/l 수산의

혼합욕에서 욱온변화에 따른 욱전압 및 pore morphology를 나타내고 있다. 욱온이 증가하면 전해액의 산의 전리도가 높아져서 H<sup>+</sup> 이온을 증가시켜 다음의 식 (1)과 같은 반응을 일으킨다.



이러한 용해작용에 의해 pore의 크기가 증가하게 되면 피막형성저항이 감소되어 전압이 낮아지게 되고 porosity는 증가하게 된다.

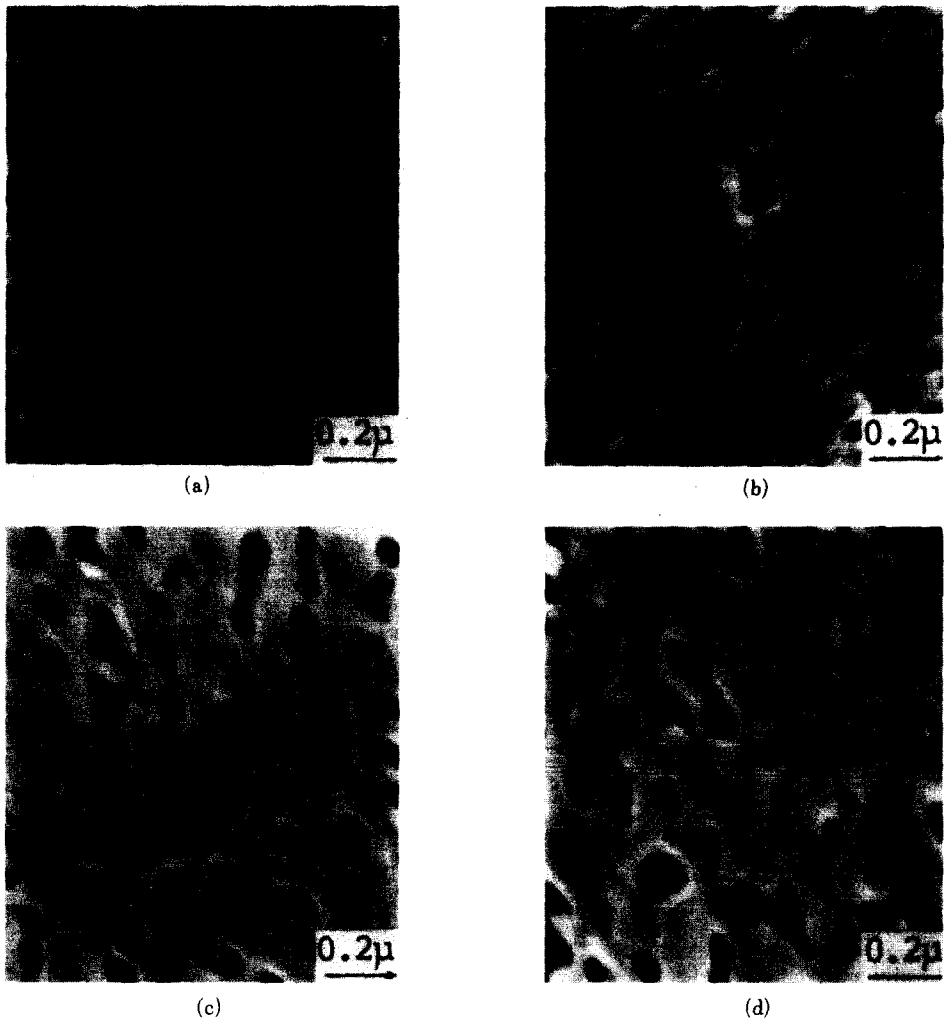


Fig. 5 Variation of Pore Size with Current Density in 0.5M Malic Acid Bath mixed with 5g/l Oxalic Acid at 40 °C for 60 min. (a) 1.5A/dm<sup>2</sup> (b) 2.0A/dm<sup>2</sup> (c) 2.5 A/dm<sup>2</sup> (d) 3.0 A/dm<sup>2</sup>

3-1-3 전류밀도 변화

Fig. 2 (c)와 Fig. 5는 전류밀도 변화에 따른 옥전압과 pore의 크기를 나타내고 있다. 전류밀도의 증가는 피막형성속도 및 피막형성저항을 증가시켜 옥전압은 증가하게 되며 pore의 크기도 증가시킨다. 고전류밀도(3A/dm<sup>2</sup>)에서 양극산화피막 형성시에는 피막의 국부적인 전류집중에 의해 피막파열이 일어나서 burning이 생기게 된다. 이러한 burning은

고전류밀도에서 발생한 많은 Joule열이 피막에 국부용해를 일으켜 생긴다고 생각된다.

3-2. 피막두께, 경도 및 마멸량

3-2-1 피막두께

Fig. 6은 첨가된 수산농도, 옥온, 전류밀도 변화에 따라 피막두께변화를 나타낸 것으로, Fig. 6(a)에서와 같이 수산의 농도와 옥온이 증가하면 전해

액의 전도도가 증가하여 porous 층의 성장에 참여할 수 있는  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ 의 ion을 증가시켜 피막의 성장속도를 증가시키지만, 고농도, 고온의 욕에서는 피막표면의 용해작용이 극심하여 오히려 피막형성

속도가 감소하게 된다. Fig. 6(b)와 같이 전류밀도의 증가는 고전류집중에 의한 피막의 용해작용보다도 형성속도가 크기때문에 피막의 두께를 증가시킨다.

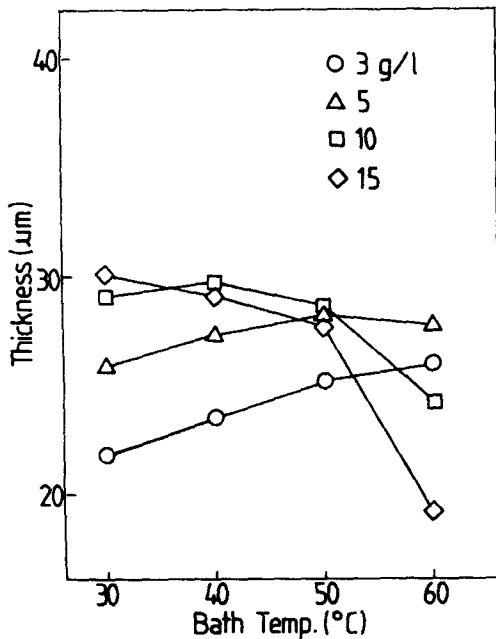


Fig. 6 (a) Relation between Thickness and Bath Temperature in 0.5M Malic Acid Bath mixed with Various Concentrations of Oxalic Acid at 2 A/dm<sup>2</sup>

### 3-2-2 피막의 경도

Fig. 7은 수산농도, 욕온, 전류밀도변화에 따른 경도변화를 나타내고 있다. Fig. 7(a)에서 피막경도는 수산량이 증가함에 따라 감소하고 있으며 5g/l 수산첨가시 최대경도를 나타내고 있다<sup>2)</sup>. Fig. 3에서와 같이 수산량이 증가하면 초기형성전압이 낮아 전압에 비례하는 pore의 크기는 감소하며 산도의 증가로 용해작용이 극심하여 porosity는 증가한다. 욕온이 증가하면 피막의 경도가 감소하게 되는데 이것은 Fig. 4에서 보는바와같이 온도증가로  $\text{H}^+$  이온에 의한 피막의 용해작용 상승으로 pore의 크기가 커져 porosity가 증가하기 때문이다. Fig. 7(b)에서 전류밀도가 증가함에 따라 피막의 경도도 증가하였다.

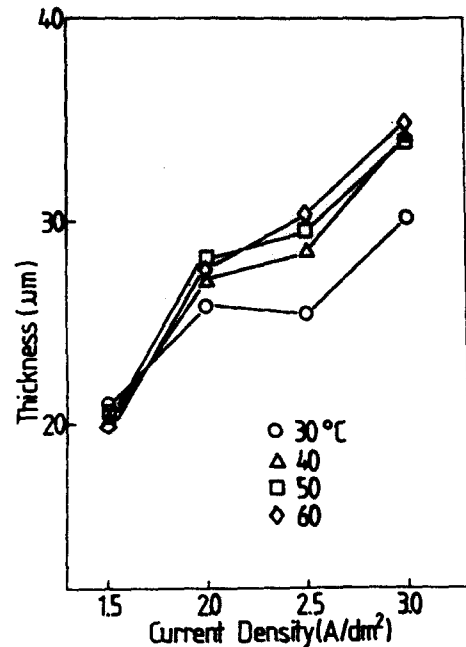


Fig. 6 (b) Relation between Thickness and Current Density in 0.5M Malic Acid Bath mixed with 5g/l Oxalic Acid at Various Temperatures

이와같이 피막의 경도는 pore의 크기에는 무관하고 porosity에 관계하는것을 알 수 있다<sup>7)</sup>. 즉 porosity가 적을수록 피막의 경도는 증가한다.

### 3-2-3 마멸량

Fig. 8은 수산첨가량, 욕온의 변화에 따른 마멸량의 변화를 나타낸 것이다. 첨가된 수산량과 욕온의 증가는 마멸량을 증가시키고 있다. 저온(0°C, 2A/dm<sup>2</sup>)의 180g/l 황산욕에서 1시간 동안 형성한 피막은 피막경도가 Hv410, 마멸량은 35.1mg으로 유기산 욕에서 형성한 피막에 비해 물성치가 상당히 떨어진다. 이는 황산욕에서 형성된 피막의 porosity가 유기산욕에 비해서 크기 때문이다. 밀릭산 혼합욕에서 형성된 산화피막의 마멸량은 피막경도에 반비례 하였으

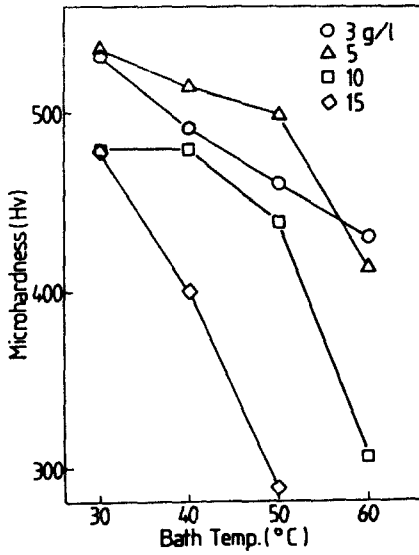


Fig. 7 (a) Relation between Microhardness and Bath Temperature in 0.5M Malic Acid Bath mixed with Various Concentrations of Oxalic Acid (2A/dm<sup>2</sup>, 1100)

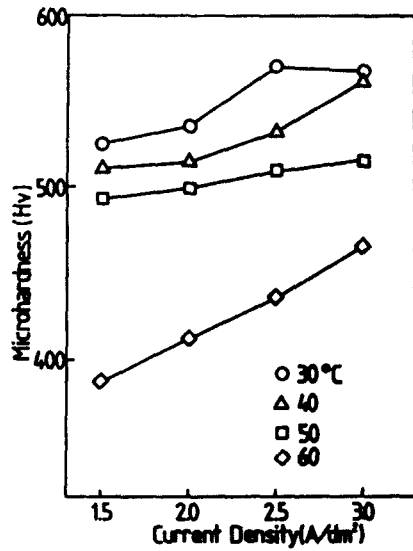


Fig. 7 (b) Relation between Microhardness and Current Density in 0.5M Malic Acid Bath mixed with 5g/l Oxalic Acid at Various Temperatures at 2A/dm<sup>2</sup>

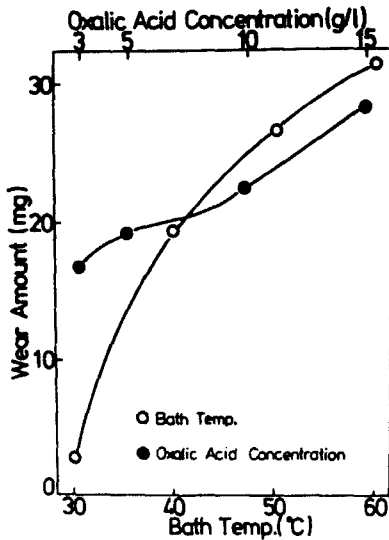


Fig. 8 Variation of Wear Amount with Oxalic Acid concentration and Bath Temperature in 0.5M Malic Acid Bath mixed with Oxalic Acid at 2A/dm<sup>2</sup>, 60 min.

○ : mixed 5g/l Oxalic Acid ● : at 40 °C

며, 즉 내마멸성과 피막경도는 같은 경향을 나타내며, Porosity가 감소함에 따라 내마멸성이 증가하는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

0.5M 말릭산에 수산을 첨가한 혼합욕에서 상온 혹은 그 이상의 욕온으로 한시간 동안 경질양극산화처리를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 피막의 두께는 수산량과 욕온이 증가 할수록 증가하나, 수산농도가 높고, 욕온이 높을때에는 피막은 표면에서 전해액의 극심한 용해작용으로 두께는 감소한다.

2) 피막의 경도와 내마멸성은 수산농도와 욕온의 감소에 따라 증가하였다. 경도와 내마멸성은 pore의 크기에 무관하며 Porosity에 관계있다. 즉, porosity가 감소할수록 경도 및 내마멸성이 증가하였다.

3) 피막의 최대경도는 5g/l 수산이 첨가된 0.5 M 말릭산 혼합욕에서 욕온 30°C, 전류밀도 2.5A/dm<sup>2</sup>에서 Hv579의 경도치를 얻었다.



## 참 고 문 헌

- 1) 福田芳雄 : 金属表面技術 29, 33 (1978)
- 2) Kimm Report, CRN 125-308. C
- 3) M. S. Hunter and P. Fowle : J. Electrochem. Soc., 101, 515 (1954)
- 4) T. P. Hoar and J. Yahalom : J. Electrochem. Soc., 110, 614 (1963)
- 5) 이동녕 등 : 대한금속학회지, 11, 348 (1973)
- 6) Paolini et. al : J. Electrochem. Soc., 112, 32 (1965)
- 7) Y. Fukuda, T. Fukushima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 366 (1980)