표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol.23, No.1, Mar, 1990
〈연구논문〉

Al-Si계 피스톤 합금의 경질양극산화피막의 특성에 관한연구

문종환* · 이진형** · 권혁상**
* 충남대학교 금속공학과
** 한국과학기술원 재료공학과

A Study on the Characteristics of Hard Anodizing film of Al-Si Piston Alloys

Jong-Wan Moon Jin-Hyung Lee**, Hyuk-Sang Kwon****
Department. of Metallurgical Engineering, Choongnam National University
Dept. of Materials Science and engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology.

Abstract

Al-Si piston alloys such as AlSi10Cu3Mg and AlSi12CuMg have been anodized to examine a possibility of forming a hard film at relatively higher temperatures compared with those in conventional sulfuric acid processes. Three types of electrolytes have been employed in this study : electrolyte A(15% H_2SO_4, 0℃), electrolyte B(12% H_2SO_4+1% oxalic acid, 10℃), electrolyte C(tartaric acid 125g/L+oxalic acid 75g/L+aluminum sulfate 225g/L, 25℃). Hard anodizing process in electrolyte B at a current density of 1.5A/dm^2 produced a harder film of VHN 397 at a relatively low film forming voltage compared with those obtained in other electrolyte at equivalent current density. A linear relationship between hardness and abrasion resistance exists for Al-Si piston alloys. The hardness of anodized film decreases with increasing silicon content in Al-Si alloys and also with bath temperature. The film hardness of Na-modified alloy is higher than that of P-modified alloy due to its finer microstructure. The film on the silicon phase in Al-Si alloys is observed to be formed by lateral growth of oxide film nucleated at surroundings.

1. 서 론

알루미늄의 양극산화처리시 형성되는 산화피막은 금속과 피막의 계면사이에 형성되는 barrier층과 그 바깥쪽에 형성되는 다공질 층으로 구성된다. Barrier 층은 기공이 없고 치밀하며 주어진 전압에 비례하여 1μm 이하의 일정한 두께를 유지하는 반면 다공질층은 전해액과 접촉하여 화학적 용해를 받아 cylindrical. 기공을 중심에 갖는 육각원주형 cell로 구성된다[1]. 일정한 전압에서 피막의 두께는 피막 용해속도가 피막의 성장속도와 같을때 최대치인 한계두께(limiting thickness)서 도달된다. 양극산화피막의 특성을 결정 짓는 것은 다공질 층으로 내마모 및 내식성을 향상시킬 목적으로 두께 40μm 이상이고 VHN 350 이상의 경질산화피막을 입히는 양극산화처리를 경질양극산화처리로 분류한다[2].

양극산화피막의 두께 및 기계적 성질은 전해액 조성, 온도, 전류밀도 등의 산화처리 조건과 소지금속의 화학조성 및 조직의 균일성에 의존한다. 일반적으로 전해액의 산성도와 온도가 낮을수록, 그리고 전류밀도가

높을수록 전해액의 피막 용해반응이 억제되어 피막의 경도와 내마모성 그리고 피막의 한계 두께가 증가한다[2,3]. 또한 소지금속의 조직이 균일할수록 그리고 알루미늄의 순도가 증가할수록 치밀한 피막을 얻을 수 있다.

피스톤의 Crown은 연소불꽃이 직접 접촉하는 곳으로 온도의 영향을 가장 많이 받는 부위이다. Crown 중앙의 연소실의 모서리는 엔진의 열효율을 증가시키기 위하여 곡율반경이 작게 설계되어 있어 엔진 부하의 변동과 가열-냉각의 반복으로 열피로 균열이 쉽게 발생한다. 이를 방지하기 위하여 피스톤 Crown표면에 50~90μm두께의 경질산화피막을 형성시키면 연소불꽃이 직접 소지금속과 접촉하는 것을 방지하고, 열전도를 감소시켜 열피로(thermal fatigue)로 인한 균열을 경감시킬 뿐만 아니라 고온부식으로 부터 소지금속을 보호하여 피스톤의 수명을 연장시키는 것으로 알려졌다[4,5].

일반적으로는 알루미늄의 경질양극산화처리 전해액으로는 황산용액이 가장 널리 이용되고 있다. 이는 황산이 값싸고, 양극산화처리시 안정하고, 다양한 성질을 갖는 산화피막을 생산할 수 있기 때문이다. 황산법으로 양호한 경질산화 피막을 얻으려면 온도를 5℃이하의 저온으로 유지하여야 하기 때문에 특별한 냉각 장치가 필요하다. Burrows[6]는 황산용액에 dry ice를 넣어 용액의 냉각 및 교반을 시키는 Martin Hard Coat법을 개발하였다. Campbell[7]은 −5~5℃의 황산용액에서 직류전류에 교류전류를 중첩하여 높은 피막경도를 얻는 Hardas법을 개발하였다. 황산법에서 용액을 저온으로 유지하는 단점을 해결하기 위하여 유기산을 이용한 상온 경질양극산화처리 방법이 모색되었다. Kape[8]은 malonic산을 이용하여 40~50℃에서 경질양극산화처리가 가능함을 보였고, 최근에 malic산과 tartaric산을 이용 60℃에서 미세균열이 없는 VHN 500 이상의 경질피막을 얻을 수 있다고 보고 되었으나[9] 욕전압이 150V 이상으로 매우 높아 0.2~1mol/dm^{3}의 옥살산을 첨가하여 전압을 낮추는 방법[10,11] 이 시도되었다.

양극산화 반응시 알루미늄 합금원소중 Cu는 전해액에 쉽게 용해되고, Si은 반응성이 너무낮아 Cu가 5%, Si 7% 이상인 알루미늄 합금은 양극산화처리용 소재로 부적합한 것으로 알려졌다. 피스톤용 알루미늄 합금은 Si이 9%이상이고 가공조직이 아닌 주조조직으로서 양호한 경질양극산화피막을 얻기에 매우 부적합한 소재이다. 더구나 실리콘 함량이 9% 이상인 알루미늄 합금에 대한 경질양극산화처리에 대한 연구자료가 거의 발표된 바 없다.

본 연구는 피스톤용 고 실리콘 알루미늄 합금의 경질양극산화처리에 저온(0℃), 중온(10℃), 상온(25℃ 이상)에서 각각 적합한 전해액을 택하여 양극산화피막의 성질을 비교 분석하여 중온 및 상온에서의 고실리콘 알루미늄 합금의 경제적인 양극산화처리 방법을 찾는데 목적을 두었다.

2. 실 험 방 법

2. 1. 실험재료 및 시편준비

본 실험에는 피스톤 소재로 개발된 AlSi10Cu3Mg 합금과 AlSi12CuMg합금을 실험재료로 택하여 실리콘 함량과 개량처리 방법이 양극산화피막에 미치는 영향을 조사 하였다. 표1은 각 합금의 화학조성을 보여준다. 시편은 알루미늄 99.5% 지금, 금속실리콘, 동, 마그네슘 순금속을 15Kg용량 SiC 도가니를 사용, 유도로에서 용해하였고 용탕처리시 P 또는 Na을 소량첨가하여 개량처리 한후 주조하였다. 주괴는 210℃에서 3시간 어닐링한후 수냉하는 T5처리를 한후 70mm(L)×20mm(W)×3mm(T)의 크기로 절단하여 양극산화처리용 시편으로 사용하였다.

시편은 #1000 연마지에서 연마한후 NaOH로 세척하고 아세톤에서 15분간 초음파 탈지 양극산화처리를 하였다.

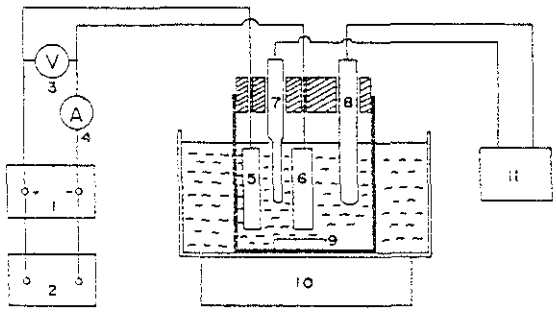
2. 2. 경질양극산화처리

그림1은 양극산화처리에 사용된 실험장치의 모식도를 보여준다. 실험장치는 양극과 음극사이에 직류전원을 공급하는 직류 전원공급기, 전해조, 전극사이에 전압의 변화를 기록하는 chart recorder로 구분된다. 전해액의 온도를 −5℃~30℃범위로 변화시킬수 있도록 직경 105mm의 전해조를 직경 350mm의 냉각수조내에 설치하였다. 냉각수조에는 −10℃에서도 얼지 않도록 소금물을 넣고 dry ice를 첨가하여 저온으로 유

지하였다. 전해액의 온도를 균일하게 하고 냉각속도를 증가시키기 위하여 양극산화처리중 자기 교반기를 전해조 아래에 설치하였다.

전해액은 욕온이 0℃, 10℃, 25℃의 각 온도에서 경질산화피막 형성이 가능한 3종류의 전해액을 택하였다. 0℃의 저온용으로는 15% H_2SO_4용액을, 10℃에서는 Alumilite 255법[12]의 전해액과 동일한 12% H_2SO_4+1% oxalic acid 수용액을 이용하였다. 25℃의 상온용 전해액으로는 최근에 Shenoi[13]가 개발한 액을 사용하였다. 이상 3종류의 전해액을 각각 A, B, C로 구분하여 전해액 조성과 실험조건을 표2에 나타내었다.

전해액의 온도가 양극산화피막의 성질에 미치는 영향을 조성하기 위하여 전해액 A를 0℃, 5℃, 10℃로 온도를 변화시키어 B-P 합금에 양극산화처리를 하였다. 전류밀도가 양극산화피막의 형성에 미치는 영



1. Power Supply
2. Strip Chart Recorder
3. Volt Meter
4. Ammeter
5. Anode(specimen)
6. Cathode(Al)
7. Thermosensor & Thermoregulator
8. Immersion Heater
9. Magnetic Stirring Bar
10. Magnetic Stirrer
11. Temp. Controller

Fig. 1. The schematic diagram of hard anodizing experimental apparatus.

Table 1. Chemical Compositions of Al-Si Alloys used in Hard Anodizing Experiments

Alloy Designation	Chemical Compositions (wt%)			Modification Treatmdnt
	Si	Cu	Mg	
A-P	12.1	1.8	0.8	0.3% P
A-Na	12.8	1.9	0.8	2.5% Na Salt
B-P	9.4	3.8	0.5	0.3% P
B-Na	9.4	3.9	0.5	2.5% Na Salt

Table 2. Compositions of Electrolytes and Hard Anodizing Conditions.

Electrolyte Designation	Compositions	Hard Anodizing Conditions	
		Temp. (℃)	Current density
A	H_2SO_4 15wt%	0~10℃	1.5~4A/dm^2
B	H_2SO_4 12wt% Oxalic Acid 1 wt%	10℃	1.5A/dm^2
C	Alumium Sulfate 225g/L Tartaric Acid 125g/L Oxalic Acid 75g/L Triethanolamine 50ml/L	25℃	1.5A/dm^2

향은 합금 B-P를 양극으로 0℃의 전해액 A에서 전류밀도를 각각 1.5, 2.5, 4 A/dm²로 변화시켜 조사하였다.

2. 3. 피막두께 및 경도측정

피막두께는 양극산화처리한 시편의 단면을 연마한후 광학현미경으로 피막두께를 5회이상 측정하여 평균값을 취하였다. 피막의 경도는 피막두께를 측정하기 위하여 준비된 시편의 피막단면 중앙부위의 경도를 Micro Vickers 경도기를 사용하여 20g의 하중하에서 10회이상 측정하여 평균값을 취하였다.

2. 4. 내마모 시험

피막의 내마모성은 일정 하중하에서 회전하고 있는 디스크(disc)에 의하여 마모된 부피로서 내마모성을 비교하는 Tokyo Testing Machine Co.의 Type OAT-U 시험기에서 측정하였다. 마모시험은 하중 2.1Kg하에서 1.37m/sec의 속도로 회전하는 HRc 62의 steel 디스크로 700 회전한 후 마모된 부분의 체적을 구하여 내마모성을 비교하였다.

2. 5. 피막조직 관찰

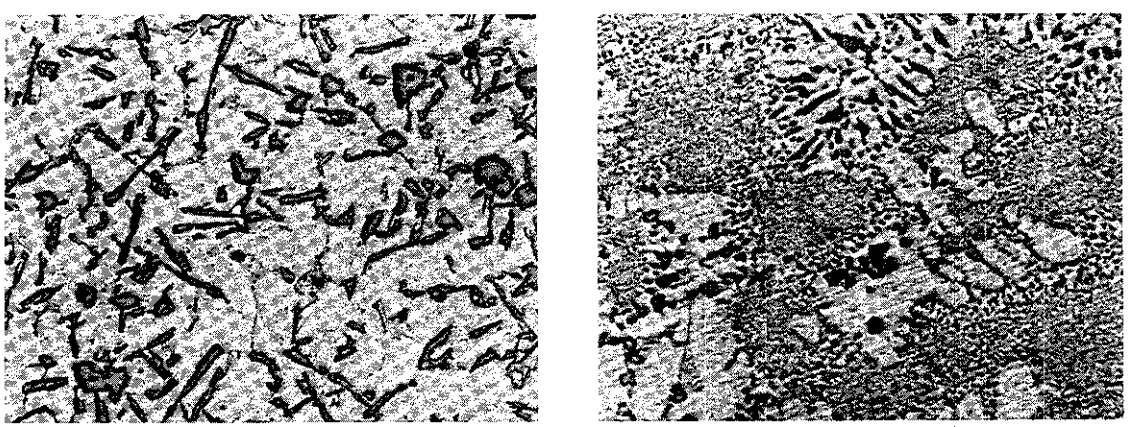
피막의 단면조직은 광학현미경으로 관찰하였고 표면조직은 진공 증착기로 약 70Å 두께의 gold를 입혀 전도성을 준후 주사전자현미경 (AKASHI DS-130, 40 KV) 으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 피막형성 및 표면관찰

양극산화피막의 형성은 합금의 미세조직에 의하여 영향을 받는다. 사진1은 본 실험에 사용된 합금의 주조조직을 보여준다. Al-Si 합금은 개량처리를 하지 않으면 공정실리콘이 얇은 판상의 층상구조 (lamellar) 를 형성하나 P 처리를 하면 lamellar 실리콘 보다 짧고 두꺼운 입상 및 침상조직이 얻어진다. 반면에 Na-처리를 하면 사진1(B)와 같이 실리콘이 미세하게 분산된 점의 형태로 석출한다.

양극산화시간에 따른 피막형성을 관찰하기 위하여 0℃의 전해액 A에서 시편 B-P를 1.5 A/dm²의 전류밀도로 각각 5, 10, 15, 30, 60, 120분 양극산화처리를 한후 주사전자현미경으로 표면을 관찰하여 사진2에 나타내었다. 양극산화처리 5분후 산화피막이 실리콘 결정부위를 제외한 전 표면에 형성되었고 (사진2(A)),



(A) (B)

Photo. 1. Optical micrographs of Al-Si alloys at 200× magnificaitons.

(A)A-P (B)A-Na

산화피막이 측면 방향으로 성장하여 실리콘 결정을 덮는 것은 양극처리 10분 후의 표면관찰 (사진2(B))을 통하여 확인하였다. 산화피막의 측면 방향으로의 성장은 Csokan[4]의 관찰과 일치한다. Csokan은 0.5~2.0 %의 저농도 황산용액에서 양극산화 실험을 통하여 산화물 핵 (oxide nuclei) 들이 활성 에너지가 높은 장소에서 분균일하게 생성하여 측면으로 성정하여 이웃에 성장하는 oxide와 만나게 되는 단계 (nucleation stage) 와 이온의 이동이 표면에 수직한 방향으로 이동하게 되고 측면으로의 성장도 계속되는 단계 (forming stage) 로 양극피막 형성과정을 구분하였다. Arowsmith[15]도 이와같은 양극산화피막 형성과정을 10% 황산용액에서 경질양극산화 피막의 핵생성 및 성장과정을 관찰하여 확인하였다.

사진2-(C), (D), (E)는 양극산화처리후 15분 부터 피막에 미세한 균열이 발생하기 시작하여 피막이 계속 성장함에 따라 균열의 크기와 발생 빈도가 증가함을 보여준다. 일반적으로 양극산화피막은 취성이 높고, 경도가 증가할수록 취성도 증가한다. 실제로 0.5%의 연신에 의하여 피막에 균열이 발생하는 것으로 보고되었다[16]. 경질양극산화피막에서 관찰되는 미세균열은 소지금속과 양극산화피막사이에 열팽창 계수의 큰 차이 (약 5 : 1)로 차거운 전해액에서 시편을 꺼낼 때 온도의 급격한 변화에 기인하는 것으로 알려졌다[16]. 실제로 욕온이 60℃의 Tartaric산이나 Malic산에서 균열없는 경질양극산화피막이 형성된다고 보고되었다[17]. 전해액 A에서 욕온을 5℃와 10℃로 증가하여 양극산화피막을 형성한 결과 균열의 크기와 빈도수는 소폭 감소하였으나 완전히 제거되지 않았다. 뿐만 아니라 25℃의 유기산 전해액 C에서 120분 양극처리한 시편의 피막에서도 미세한 균열이 관찰되었다. 물론 균열의 크기가 0℃의 전해액 A에서 형성된 균열 (사진2-(F)) 보다 미세하고 발생 빈도수도 낮았다. 상온에서 형성된 피막에서도 균열이 발생하는 것은 균열의 발생원인이 소지금속과 산화피막사이의 열팽창계수 차이뿐만 아니라 균열이 실리콘 결정주위에서 피막의 내부응력의 불균일에 기인하는 것으로 사료된다. 이 외에도 경질양극산화피막의 균열원인은 피막내의 수분이 제거됨 (dehydration) 에 따른 피막의 수축[16]과 피막내의 응력이 피막두께가 15μm 이상이 되면 압축응력에서 인장응력으로 바뀌게 되는것[18]도 이유가 될수 있을 것이다.

3. 2. 피막형성 전압

그림4는 0℃의 전해액 A에서 2.5 A/dm²의 전류밀도를 유지하기 위한 각 합금의 시간에 따른 피막형성 전압의 변화가 합금의 원소와 개량처리 방법에 의하여 영향을 받음을 보여준다. 그림2에서 순수 알루미늄보다 피스톤 합금의 피막형성 전압이 높고 실리콘 함량이 높은 합금 A-P와 A-Na가 B-P보다 더 높은 피막형성 전압을 요구하는 것은 실리콘이 피막의 전기전도도를 감소시키기 때문이다. 일반적으로 알루미늄의 합금원소중 구리는 양극산화피막의 전기전도도를 증가시키어 피막형성 전압을 낮추는 반면 실리콘은 전기전도도를 낮추어 피막형성전압을 상승시킨다. 흥미있는 것은 실리콘 함량이 유사할때 피막형성전압은 실리콘 결정의 분포방법 즉 개량처리 방법에 영향을 받는 것이다. 그림2에서 Na처리한 B-Na가 P처리한 B-P보다 피막형성 전압이 높다. 이는 사진1에서 알수 있듯이 P처리보다 Na 처리할때 공정실리콘이 보다 미세한 입자로 분산되어 피막의 전기전도도를 효과적으로 낮출뿐만 아니라, 또한 실리콘 결정의 표면적이 증가하여 양극산화반응이 일어나는 표면적이 감소하므로 유효전류밀도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 그림2의 합금 A-P의 전압 시간곡선에서 40분과 50분 사이에서 피막형성전압이 낮아지는 것은 전류밀도의 국부적인 증가로 인한 피막의 급격한 용해 (burning) 때문이다. 전해액의 온도가 상승하면 전해액의 전기저항이 감소하고 피막용해 반응속도의 증가로 다공질 피막의 pore 크기가 증가한다. 그 결과 이온의 이동속도 (전도도) 를 증가시켜 피막형성전압을 감소시킨다. 그림3은 1.5 A/dm²의 전류밀도를 유지하기 위한 피막형성전압이 전해액의 온도가 증가함에 따라 감소함을 보여준다.

3. 3. 피막 두께

양극산화피막의 두께는 이론적으로 Farady 법칙에 따라 전류밀도에서 시간에 직선적인 관계를 가지고 증가하지만 전해액의 피막용해반응이 왕성하게 되면 직선적인 관계에서 벗어난다. 그림4는 일정한 전류밀도에서 전해액의 온도가 시간에 따른 피막의 두께 변

화에 미치는 영향을 보여주고 그림5는 전류밀도가 시간에 따른 피막두께의 변화에 미치는 영향을 나타낸다.

피막의 성장속도는 온도가 낮을수록 그리고 전류밀도가 높을수록 증가한다. 피막의 두께가 증가함에 따라

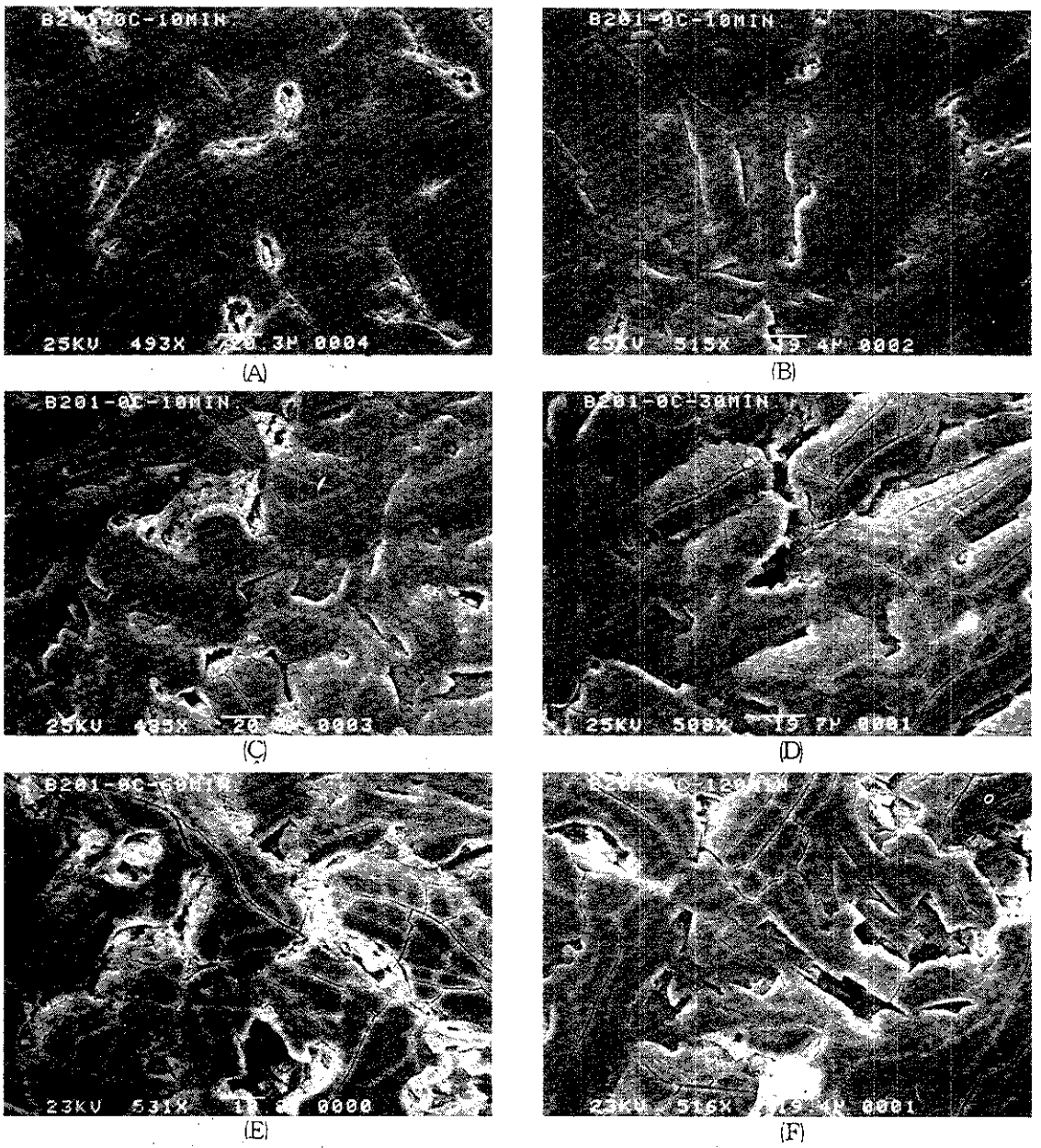


Photo. 2. SEM morphology of chromium plating contained carbon sputtering with thitanium after annealing at 500° and 600 ℃.
Carbon content ; (a) 2.01wt.%, (b) 2.51wt.%, (c) 3.84wt.%

반응열과 저항열로 인하여 피막의 용해반응이 심하여 피막 성장속도가 감소하고 4 A/dm²의 높은 전류밀도로

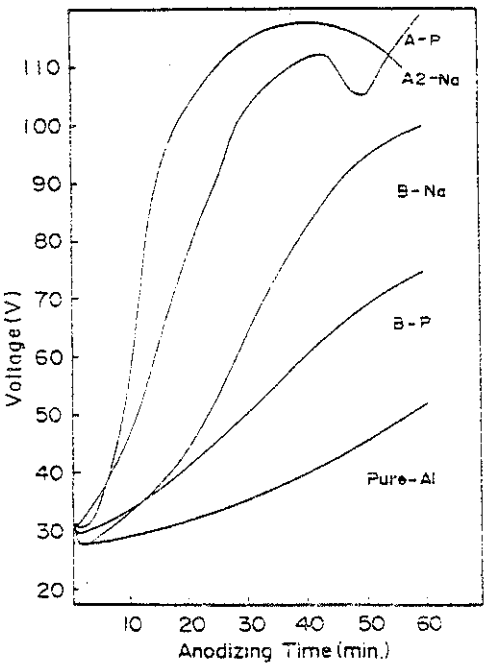


Fig. 2. Film forming voltage vs time curves of Al alloys in the electrolyte A at 0℃, 1.5A/dm²

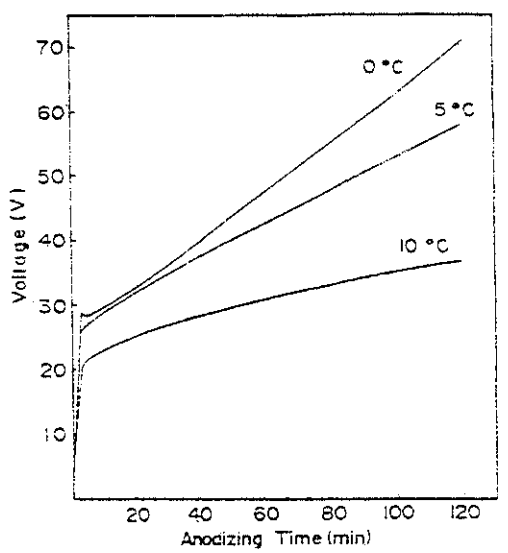


Fig. 3. The effect of bath temperature on the film forming voltage vs time curves of alloy B−P in

50분이상 양극산화처리시 burning이 일어났다.

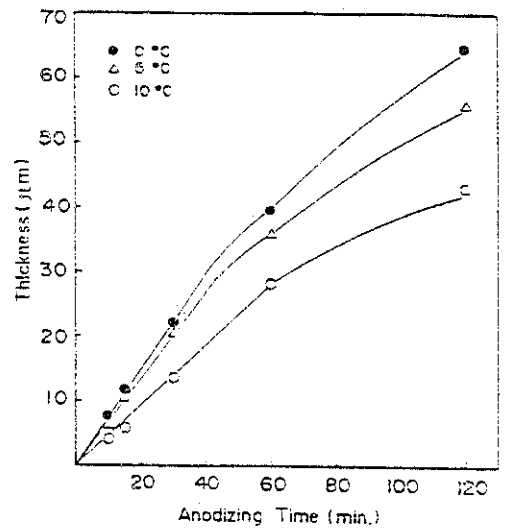


Fig. 4. The effect of bath temperature on the anodized film thickness vs. time curves of alloy B−P in the electrolyte A at 1.5A/dm²

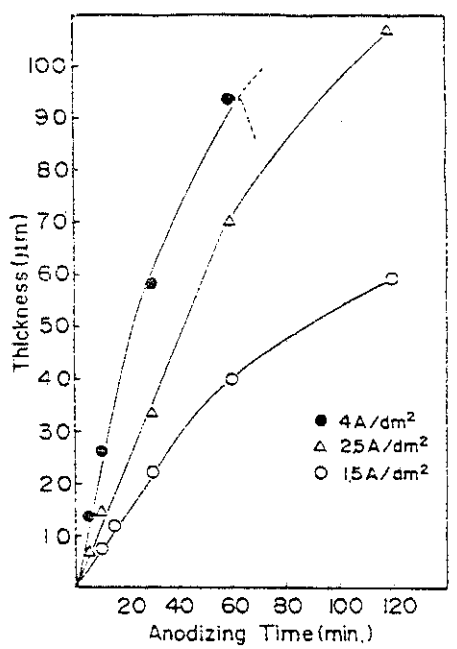


Fig. 5. The effect of current density on the film thickness vs. time curves of alloy B−P in the electrolyte A at 0C

3. 4. 피막의 경도와 내마모성

양극산화 피막의 경도는 일반적으로 전해액의 온도와 농도가 낮을수록 전해액의 피막용해 반응이 억제되어 경도가 증가한다. 그림6은 전해액 A에서 전해액의 온도가 증가함에 따라 피막의 경도가 직선적인 관계를 가지며 감소함을 보여준다. 일반적으로 피막의 경도는 전류밀도가 증가함에 따라 증가한다. 이는 전류밀도가 증가하면 일정한 두께까지 피막을 형성하는 시간이 짧아 전해액의 피막용해 작용을 줄이고, 피막형성이 빨라져 다공질층의 cell벽이 두꺼워지므로[17] 경도가 증가하기 때문이다. 0℃의 전해액에서 A에서 합금 B-P에 형성된 피막경도의 전류밀도에 대한 의존성을 조사한 결과 전류밀도가 1.5 A/dm^2 로 부터 2.5 A/dm^{2}로 증가하였을때 피막의 경도는 VHN 377로 부터 VHN 395로 증가하였으나 전류밀도 4 A/dm^{2}에서는 burning의 영향으로 경도가 VHN 360으로 감소하였다.

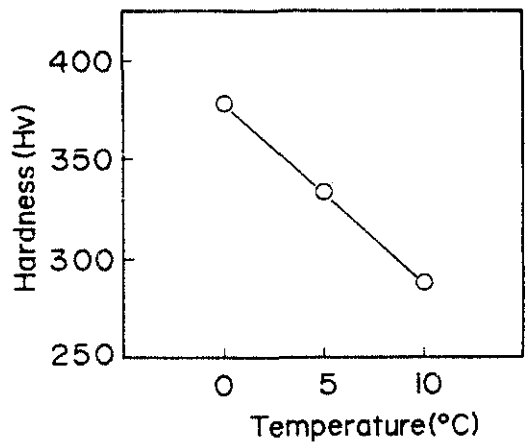


Fig. 6. Effects of bath temperature on the film hardness of alloy B-P anodized for 120 min. in electrolyte A at 1.5A/dm^2

표3은 합금의 실리콘 함량과 개량처리 방법이 피막의

Table 3. Hardness of Anodized Films Formed on Al-Si Alloys.

Alloy Designation	Hard Anodizing Conditions	Hardness (VHN)
A-P	15% H_2SO_4, 0℃	195
A-Na	1.5A/dm^2	210
B-P		377
B-Na		395

Table 4. Mechanical Properties of Oxide Films Formed on Alloy B-P in Various Electrolytes

Electrolyte	Anodizing Conditions		Mechanical Properties	
Designation	Current density (A/dm^2)	Temperature (℃)	Hardness (VHN)	Wear Amount (x10^{-3}mm^3)
A	1.5	0	377	18.5
		5	335	21.5
		10	290	27
B	1.5	10	398	14.3
C	1.5	25	298	31.7

경도에 미치는 영향을 나타낸다. 실리콘 함량이 높은 합금의 피막의 경도가 VHN 195~210으로 매우 낮고 P처리한 합금보다 Na처리한 합금의 피막경도가 다소 높음을 알수 있다. 이러한 이유는 피막형성전압-시간 곡선(그림2)에서 알수 있듯이 Al-Si합금의 Si 함량이 높으면 피막형성 전압이 높아져 저항열의 증가로 인한 피막 용해량의 증가로 다공질층의 cell 벽이 얇아지는 것에 기인한다. 또한 사진2의 미세균열이 실리콘상 주위에 집중하여 형성되는 것도 실리콘 함량이 높은 합금의 피막 경도감소에 영향을 줄 것으로 사료된다. 실리콘 함량이 동일한 경우 Na 개량처리한 재료의 피막경도가 P개량처리한 것보다 높은것은 Na개량처리한 합금의 실리콘입자가 미세하게 분포되어 양극산화 반응이 일어나는 면적의 감소로 인한 실질적인 전류밀도가 다소 상승하는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

전류밀도와 전해액의 온도가 Al-Si 합금의 양극산화 피막의 내마모성에 미치는 영향은 이들 변수들이 피막경도에 미치는 양상과 유사하였다. 이는 피막의 경도와 내마모성 사이에 직선적인 상관관계가 있음을 보여주는 그림7에 의하여 잘 알수 있다.

표4는 본 연구에 사용된 세 전해액을 비교하기 위하여 합금 B-P를 전해액 A, B, C에서 1.5 A/dm²의 전류밀도는 각각 120분간 양극산화처리된 피막의 경도와 내마모성을 보여준다. 흥미로운 것은 10℃ 전해액 B에서 형성된 피막의 경도가 0℃전해액 A에서 형성된 피막의 경도보다 높은 점이다. 이는 전해액 온도의 상승으로 인한 피막용해 작용의 증가보다 전해액 B에서 황산농도의 감소와 옥살산의 첨가로 인한 피막용해 반응의 억제효과가 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 전해액 B에서 옥살산 첨가의 또다른 장점은 옥살산이 전기전도도를 증가시키어 피막형성전압을 낮추는 점이다. 1.5 A/dm²의 전류밀도로 120분간 양극산화처리시 0℃의 전해액에서 피막형성전압이 70V인 반면 10℃의 전해액 B에서는 50V를 나타내었다. 전해액 C에서 형성된 피막의 경도는 VHN300 이하로 Al-Si계 피스톤 합금의 경질산화처리용 전해액으로 부적합 하였다. 전해액 C외의 유기산 전해액으로 4% malonic acid 또는 4% malonic acid+5% oxalic acid액을 사용하여 1.5~2.5 A/dm²의 전류밀도로, 18~25℃에서 양극산화처리를 하였으나 피막의 상태가 분말 혹은 spongy 상태로 매우 불량하였다. 이런점에서 순수 알루미늄에 대하여 상온 경질양극산화처리 용으로 개발된 유기산 전해액은 Al-Si계 피스톤 합금의 경질양극산화처리용으로 부적합한 것으로 판단되었다.

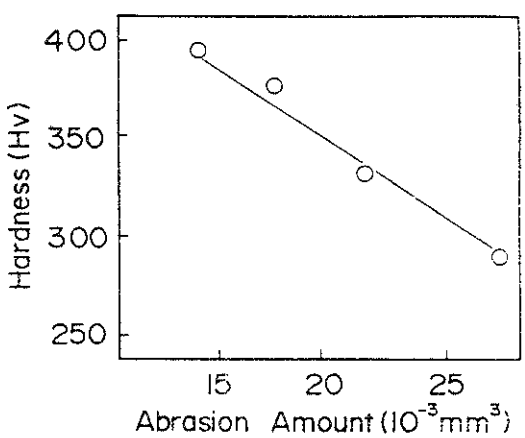


Fig. 7. The relationship between wear amount and hardness of anodized film of alloy B-P.

4. 결 론

Al-Si계 피스톤 합금을 저온용 전해액 A (15% H_2SO_4, 0~10℃) 중온용 전해액 B (12% H_2SO_4+10% oxalic acid, 10℃), 상온용 전해액 C (tartaric acid, oxalic acid, aluminum sulfate 혼합액 25℃) 에서 경질양극산화피막처리를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 0℃, 전해액 A와 10℃, 전해액 B에서 아공정 Al-Si계 피스톤 합금의 형성된 피막은 VHN 370 이상으로 비교적 양호한 기계적 특성을 나타내었다. 10℃, 전해액 B에서 가장 높은 경도 (VHN 398) 와 내마모성을 갖는 피막이 형성되었으며 전류밀도 1.5 A/dm²로 120분 양극산화처리시 피막형성 전압이 약 50V로 0℃, 전해액 A보다 약 20V 낮아 고 실리콘 피스톤 합금의 양극산화처리에 전해액 B가 가장 적합하였다.

2) 양극산화시 소지금보다 반응성이 낮은 Si의 결정표면에서는 산화피막이 형성되지 않았으며, 주변의 피막이 측면으로 성장하여 Si입자를 덮는

것으로 관찰되었다.

3) Al-Si계 피스톤 합금의 피막형성전압은 Si 함량이 많은 합금이 높고, 합금조성이 유사할 경우 Na 개량처리한 합금이 P 개량처리한 합금보다 높았다.

4) 피막의 경도와 내마모성은 직선적인 관계로 비례하였으며, Si 함량이 많을수록 경도와 내마모성이 감소하였다. Si 함량이 비슷한 합금의 경우는 Na 개량처리한 합금이 P 개량처리한 합금보다 경도가 높게 나타났다.

참 고 문 헌

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,* Vol. 1, Mars G.Fontana and R.W. Staehle ed. Plenum Press, (1970) 229
4. Ing. G.Schieber et al, MTZ Motortechnisch Zeitschrift 36, (1975) 234
5. Yshihiro Suzuki, J. Materials Eng. 10 (1988) 61
6. C.F. Burrows, US Pat 2,692,851
7. W.J. Campbell, J. Electrodep. Tech. Soc. 28 (1952) 273
8. J.M. Kape, Electroplating and Surface Finishing, Nov. (1961) 407
9. Y. Fukuda, J. Metal Fin. Soc. Jpn., 27(1976) 398
10. Y. Fukuda, J. Metal Fin. Soc. Jpn., 29 (1978) 33
11. 권식철 등, 한국기계연구소 보고서 CRN 125-308-C
12. Metals Handbook, ASM. 9th ed. Vol. 5(1982) 590
13. S.V. Balasubramanian and B.A. Shenoi : Metal Finishing, May 23(1985)
14. P. Csokan, Trans. IMF, 57(1976) 97
15. D.J. Arrowsmith and P.J. Cunnmgham, Trans. IMF, 60(1982) 5
16. P. Csokan, *Advances in Corrosion Sci. and Tech.* Vol. 7, M.G.Fontana and R.W.Staehle ed., (1970) 239
17. Yoshio Fukuda and Toshiro Fukushima, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53(1980) 360
18. M. Slatzer, Metalloberfaeche 18 (1964) 263