

## Al 6061 합금 양극산화피막의 성장과 부식특성에 미치는 혼합 전해용액의 영향

류한웅 · 김용환 · 정우창\* · 정원섭†

부산대학교 재료공학부

\*한국생산기술연구원 디지털 생산기술 혁신센터

## Effect of the Mixed Electrolyte on the Film Growth and Corrosion Characteristics of Anodized Al 6061 Alloy

Han-Woong Ryu, Yong-Hwan Kim, Uoo-Chang Chung\* and Won-Sub Chung†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, 609-735, Korea

\*Digital Manufacturing Technology Innovation Center, KITECH, Busan, 609-735, Korea

(2007년 3월 16일 받음, 2007년 4월 27일 최종수정본 받음)

**Abstract** The properties of anodized films on aluminum 6061 alloy in single electrolyte of sulfuric acid and mixed electrolyte of sulfuric-boric acid and sulfuric-boric-nitric acid have been studied. Polarization tests in NaCl solution were used to investigate the corrosion performance. Characteristics of film formation and surface morphology were examined by optical microscopy, FE-SEM and EDS. The results obtained have indicated that oxide films growth have been promoted by nitric acid and anodized films in mixed electrolyte have superior corrosion resistance. In case of anodic films formed in mixed electrolyte, some grooves and numerous crazings were also observed at the surface.

**Key words** Anodic oxidation, Electrolyte, Corrosion, Film formation, Polarization.

### 1. 서 론

양극산화 반응을 통해 생성된 산화피막은 경도 및 내식성의 증가, 다양한 색상의 착색 등의 표면 물성의 개선을 통해 공업적으로 유용하여 사용되어지는 용도가 매우 다양하다. 알루미늄의 양극산화는 전해용액의 산소이온과 수산이온이 알루미늄 표면으로 전진하여 금속의 알루미늄 이온과 결합하여, 금속과 산화피막 층의 계면 부근에 얇은 장벽층(barrier layer)과 두꺼운 다공성층(porous layer)의 이중구조를 갖는 알루미늄의 산화피막과 수산화피막을 만든다.<sup>1-3)</sup> 알루미늄 또는 그 합금을 양극산화하여 생성된 산화피막의 특성은 전해용액의 조성 과 양극산화 조건에 따라 크게 달라진다는 것은 선행 연구자들에 의해 잘 알려져 있다.<sup>2-5)</sup> 따라서 알루미늄의 양극산화는 사용목적에 따라 전해용액의 선택이 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히, 알루미늄 합금의 크롬산( $H_2CrO_4$ ) 양극산화는 인산( $H_3PO_4$ )이나 황산( $H_2SO_4$ ) 전해용액에 비해 매우 뛰어난 내식성을 갖는 산화피막을 형성시키는 것으로<sup>6,7)</sup> 고내식성을 요하는 우주항공부품 산업에서 많이

사용되어져 왔다. 그러나, 오늘날에는 6가 크롬화합물의 위해성으로 인한 환경규제로 크롬산의 사용이 제한되고 있는 실정이다. 이로 인해 크롬산 양극산화를 대체할 수 있는 새로운 양극산화 법의 필요성이 요구되었으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근에는 산화피막의 내식성 향상을 위해 크롬산 대체제로서 황산 전해용액에 부식억제제를 첨가하거나 황산과 다양한 산성 용액의 혼합 전해용액이 제안되어지기도 하였다.<sup>8-10)</sup> 그중에서 황산과 붕산( $H_3BO_3$ )의 혼합 전해용액이 크롬산에 준하는 내식성을 갖는 것으로 보고되고<sup>9,10)</sup> 있으나 이에 대한 논쟁의 여지는 여전히 남아있다.

따라서, 본 연구에서는 크롬산 양극산화를 대체하기 위한 전해용액으로 황산과 붕산의 혼합 전해용액을 사용하는 한편 질산을 첨가제로 사용하여 경질 및 연질양극산화 처리를 실시하였다. 이때 이들 전해용액에 따른 산화피막의 생성 거동을 조사하였으며 또한 생성된 산화피막의 부식 특성을 전기화학적 방법을 통해 비교 분석하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 시편 준비

본 연구에서는 상용 6061 알루미늄 합금 평판을  $40 \times$

†Corresponding author

E-Mail : wschung1@pusan.ac.kr (W. - S. Chung)

50 × 10 mm로 자른 후 양극산화용 양극으로 사용하였다. 양극산화에 앞서 다음과 같은 전처리 과정을 거쳤다. 먼저 준비된 양극산화용 시편의 표면에 있는 불순물을 제거하기 위해 아세톤에 5분간 침지한 다음, 80°C에서 100 g/l의 NaOH 용액에 침지하여 30초 동안 에칭을 행하였다. 에칭으로 발생한 Smut를 제거하기 위해 상온에서 50%(v/v) HNO<sub>3</sub> 용액에 60초 동안 침지해 두었다. 전처리 과정의 각 단계가 끝날 때 마다 시편의 표면에 묻어있는 용액을 제거하고자 순수로 수회 세척하였다.

양극산화는 직류전원을 이용하여 25 V 정전압을 인가하였으며 전해 용액의 온도는 경질양극산화 온도 0°C와 연질양극산화 온도 25°C로 다르게 하여 고정하였다. 또한 양극산화 동안 전해 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위해 저온순환수조를 이용하여 이중관내에 냉각수를 순환시켜 주었고 확산에 의한 영향을 효과적으로 제거하기 위해 교반기를 이용하여 교반시켜주었다. 상대전극으로는 반응극과 같은 알루미늄을 사용하였으며 전극간 거리는 5 cm로 고정시켜 양극산화를 실시하였다. 본 연구에 사용된 전해 용액은 Table 1에 나타내었다.

## 2.2. 전기화학적 시험

전기화학적 시험에는 EG&G PAR 사의 상용 Flat cell 을 사용하여 3전극 시스템을 구성하여 실행하였다. 양극산화 처리한 시험 시편은 작업전극(working electrode)과 연결하였고 상대전극(counter electrode)은 Pt mesh를 사용하였으며, 기준전극(reference electrode)으로는 은-염화은전극(Ag/AgCl electrode)을 사용하였다. 모든 시편은 일정 노출면적을 제외한 이외의 부분은 실리콘을 이용해 완전히 밀폐시켜 미소 결함부를 완벽히 차단하였다. 시험 용액으로는 3.5 wt.% NaCl을 사용하였고, 용존산소를 제거하기 위하여 초고순도 질소(N<sub>2</sub>, 99.999%) 가스로 1시간 동안 탈기한 후 상온에서 실행하였다.

동전위 분극시험(Potentiodynamic polarization test)은 EG&G Model 273을 이용하여 행하였다. 동전위 분극시험에 앞서 개방전위회로(open-circuit potential)를 측정하였고 이에 안정화된 시간은 3시간이었다. 따라서 부식전위의 안정화를 위해 3시간 침지 후 0.166 mV/s의 속도로 평형전위 아래 -250 mV에서부터 전위를 변화시키며

이에 대한 전류밀도의 변화를 관찰하였다. 모든 시편은 상온에서 실시하였고, 각 시편마다 실험결과에 대한 재현성과 신뢰성을 위해 3회 이상 시험을 행하였다.

## 2.3. 기공률과 보호율

코팅을 통한 표면처리의 가장 큰 문제점중의 하나가 반응 중에 기공(pore)이나 핀홀(pinhole)이 형성된다는 것이다. 이들은 피막과 모재사이의 계면 결합력과 밀착력을 저하시키고 물과 이온들이 쉽게 이동할 수 있는 통로 역할을 하기 때문에 기공률의 측정은 피막이 갖는 내식성에 대해 중요한 요소로 작용한다. 이와 같은 피막의 기공률은 전기화학적 방법을 이용해서 정량적으로 구할 수 있다. 기공률의 이론적 계산식은 일반적으로 A. Matthews가 제안한 식 (1)이 가장 널리 사용되고 있으며 다음과 같다.<sup>12)</sup>

$$F = \frac{R_{p,m}}{R_p} \times 10^{(-|\Delta E_{corr}|)b_a} \quad (1)$$

여기서, F는 전체 기공률, R<sub>p,m</sub>는 모재의 분극저항, R<sub>p</sub>는 피막 처리된 시편의 분극저항을 나타낸다. ΔE<sub>corr</sub>는 모재와 피막사이의 부식전위 차이를 나타내고 b<sub>a</sub>는 모재의 양극 Tafel상수를 나타낸다. 피막의 보호율(protective efficiency)은 다음 식 (2)에 의해서 산출하였다.

$$Pi = 100(1 - i_{corr}^0 / i_{corr}^i) \quad (2)$$

여기서 i<sub>corr</sub><sup>0</sup>와 i<sub>corr</sub><sup>i</sup>는 각각 피막 층의 부식전류밀도와 모재의 부식전류밀도를 나타낸다.<sup>13)</sup>

## 2.4. 표면분석

양극산화 된 시편에 대한 산화피막 층의 두께와 표면의 형태학적 미세 구조는 각각 광학현미경과 주사전자현미경(SEM) 이용하여 관찰하였고 EDS를 통해 피막 층의 화학적 조성분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화피막의 성장

Fig. 1은 다양한 전해용액에서 양극산화 시간에 따른 생성된 산화피막의 두께 변화를 나타낸 것이다. 우선,

Table 1. Condition of electrolyte composition for anodic oxidation.

Name	Composition	Temperature
Electrolyte 1	10 wt.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0°C
Electrolyte 2	10 wt.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /0.005M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	0°C
Electrolyte 3	10 wt.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /0.005M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O + 1M HNO <sub>3</sub>	0°C
Electrolyte 4	10 wt.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25°C
Electrolyte 5	10 wt.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /0.005M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	25°C
Electrolyte 6	10 wt.% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /0.005M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O + 1M HNO <sub>3</sub>	25°C

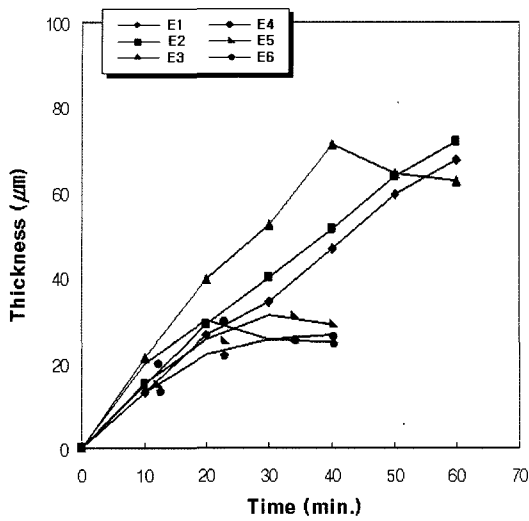


Fig. 1. Relationship between film thickness and anodic oxidation time with various electrolyte at 0°C and 25°C.

Fig. 1에서 나타나듯이 전해용액에 관계없이 기존에 알려진 바와 같이 시간이 증가할수록 산화피막의 두께가 증가함을 알 수 있다.<sup>1-3)</sup> 0°C의 황산 단독 전해용액 E1 (Electrolyte 1, Table 1.)과 E2에서 생성된 산화피막의 경우 60분의 처리시간에서 최대 70 μm의 두께를 얻을 수 있었으며 시간에 따른 산화피막의 생성율(forming ratio)은 큰 차이가 없음을 확인하였다. 반면에 질산이 첨가된 혼합 전해용액 E3는 E1과 E2보다 짧은 시간인 40분의 처리시간에서 70 μm의 최대 두께를 얻을 수 있었고 이로부터 질산의 첨가는 산화피막의 생성율을 증가시킴을 확인할 수 있었다. 이와 같은 이유는 질산이 혼합 전해용액 내에서 뛰어난 흡착효과(adsorption effect)를 보이기 때문이다.<sup>11)</sup> 질산은 용해력(dissociation)과 산성도(acidity)가 황산에 비해 크기 때문에 양극산화 동안에 알루미늄 표면에서 더욱 많은 Al<sup>3+</sup> 이온이 잘 용해되어 나와 전해용액내의 O<sup>2-</sup> 이온과 결합하여 짧은 시간에 더욱 두꺼운 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화피막을 형성하게 되는 것이다. 그러나 양극산화 처리시간이 매우 길어지거나 질산의 첨가량이 증가하면 양극산화시 산화피막의 생성속도(film formation rate)보다 전해용액에 의한 산화피막의 용해속도(film dissolution rate)가 크게 되어 산화피막이 타버리는(burning) 현상이 발생하였다. 25°C의 전해용액 E4~6에서 생성되는 산화피막의 경우 역시 질산이 첨가된 E6에서 빠른 성장을 보였으나 전반적으로 35 μm 이상의 두꺼운 피막을 생성시키지는 못하였다. 이는 전해용액의 온도가 높기 때문에 피막 표면의 용해가 강하게 일어나기 때문이다. 결국 20분 정도의 양극산화 처리시간에서 최대 두께를 형성하였고 이후로는 더 이상 피막의 성장이 일어나지 않았다.

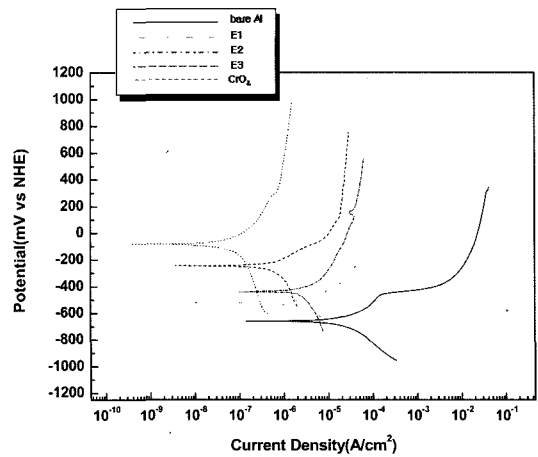


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves for anodic films formed at 0°C.

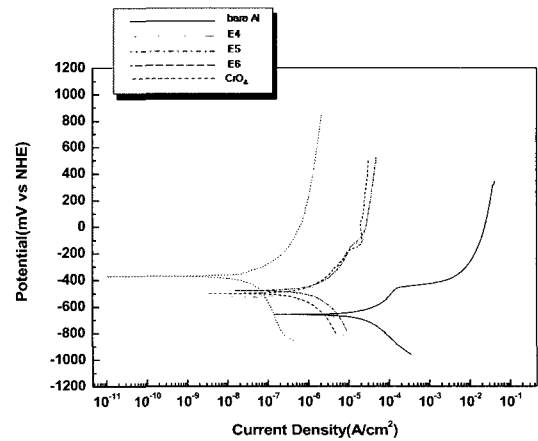


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves for anodic films formed at 25°C.

### 3.2. 전기화학적 특성분석

일반적으로 양극산화는 높은 정도와 내마모성을 목적으로 피막의 두께가 두껍고 치밀한 산화피막을 생성시키는 경질양극산화와 피막의 두께가 얇고 각종 염료에 의한 다양한 색상처리가 목적인 연질양극산화로 크게 나뉘어진다. 이러한 경질양극산화와 연질양극산화처리의 가장 큰 변수중의 하나가 전해용액의 온도이며 0°C는 경질양극산화의 최적의 온도이고 25°C는 연질양극산화의 최적 온도라고 알려져 있다.<sup>1-6)</sup> Fig. 2는 0°C에서 양극산화 처리한 시편, 즉 경질양극산화를 각각의 전해용액에서 행하여 제작된 시험시편의 동전위 분극곡선을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보여 지듯이 전해용액에 따라 생성된 시편의 분극곡선이 확실한 차이가 있음을 알 수 있다. 일반적으로 산화피막은 모재에 대한 부식저항성을 향상시키므로 모재에 비해 높은 부식전위(E<sub>corr</sub>)와 부식전류밀도

( $i_{corr}$ )를 나타내고 있다. 특히 질산 첨가 혼합 전해용액(E3)에서 생성된 산화피막은  $-248.2\text{ mV}$ 의 가장 높은 부식전위와  $0.623\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 가장 낮은 부식전류밀도를 나타내었다. 이는 E3에서 생성된 산화피막이 가장 우수한 부식저항성을 가짐을 의미한다. 황산과 붕산의 혼합 전해용액(E2)에서 생성된 산화피막 또한 황산 단독 전해용액(E1)에서 생성된 산화피막 보다 높은 부식전위와 부식전류밀도를 나타내고 있음을 보이고 있으나 기타 연구자의 연구결과와는 다르게 황산과 붕산의 혼합 전해용액이 크롬산을 대체할 수준의 내식성을 가지지는 못하는 것으로 판단된다. Fig. 3는  $25^\circ\text{C}$ 의 전해용액에서 생성된 산화피막의 분극곡선이다. Fig. 2의 분극곡선 결과와 마찬가지로 각각의 전해용액에서 생성된 산화피막은 부식에 대한 보호역할을 함을 알 수 있다. 그러나 앞서  $0^\circ\text{C}$ 에서의 분극곡선과는 다르게 모든 시험시편이  $-525.2\sim-478.5\text{ mV}$  사이의 부식전위를 가지며 부식전류밀도 역시 큰 차이가 없음을 확인하였다. 이는 연질양극산화의 경우 부식저항성에 미치는 전해용액의 영향이 크지 않음을 의미한다.

Table 2는 동전위 분극시험을 통해 얻어진 전기화학적인자들의 수치이다. A. Matthews가 제안한 식을 통해 모든 시험 시편의 기공율(Porosity)을 구하여 첨부하였다.

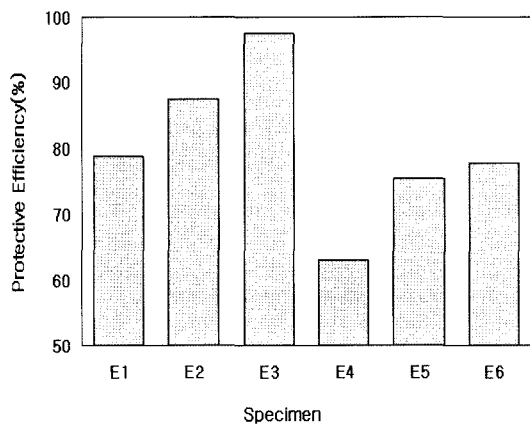


Fig. 4. Comparison protective efficiency for the anodic films formed in various electrolyte.

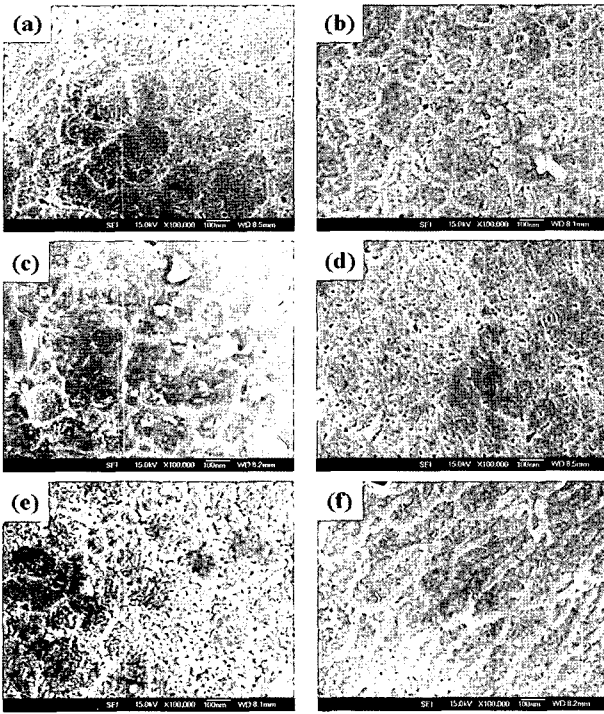
Table 2의  $0^\circ\text{C}$ 의 질산첨가 혼합 전해용액(E3)에서 생성된 산화피막이 가장 낮은 기공율을 보이고 있다. 반면에  $25^\circ\text{C}$ 의 전해용액(E4~6)에서 생성된 산화피막의 기공율은 크게 차이가 나지 않음을 또한 알 수 있다. 이는 동전위 분극곡선의 결과와도 일치함을 알 수 있다. 따라서 산화피막이 부식환경에 노출되었을 때 기공은 부식환경이 모재까지 침투하는 경로를 제공하는 역할을 하기 때문에 기공율이 낮을수록 내식성은 향상되는 것으로 사료된다. 또한, Table 2의 부식전류밀도( $i_{corr}$ )로부터 구한 산화피막 층의 보호율(protective efficiency)이 Fig. 4에 나타나 있다. 이러한 결과는 기공율의 값과 연관성을 보이는데 기공율이 낮을수록, 보호율이 높음을 알 수 있었다. 따라서, 가장 낮은 기공율을 보이는  $0^\circ\text{C}$ 의 E3가 부식에 대한 가장 좋은 보호특성을 갖는 산화피막을 생성시키는 전해용액이라 할 수 있다. 반면에,  $25^\circ\text{C}$ 에서 생성된 산화피막의 기공율 및 보호율이 전해액에 따라 큰 차이가 나지 않음은 다음과 같은 이유로 사료된다. 일반적으로 일정한 인가전압에서 행하여지는 양극산화는 전해용액의 온도가 높을수록 전해용액에 의한 산화피막의 용해가 증가하여 치밀한 산화피막을 형성시키지 못한다. 또한, 전해용액의 온도가 높으면 전류밀도가 증가하여 국부적인 전류의 집중현상으로 기공율(Porosity)이 증가하게 된다.<sup>2-5)</sup> 결국, 본 연구에서 수행된  $25^\circ\text{C}$ 의 양극산화는 전해용액 온도의 영향이 매우 커서 혼합 전해용액의 효과보다는 다량의 황산 전해용액의 효과만 나타나는 것으로 판단된다.

### 3.3. 산화피막층 표면분석

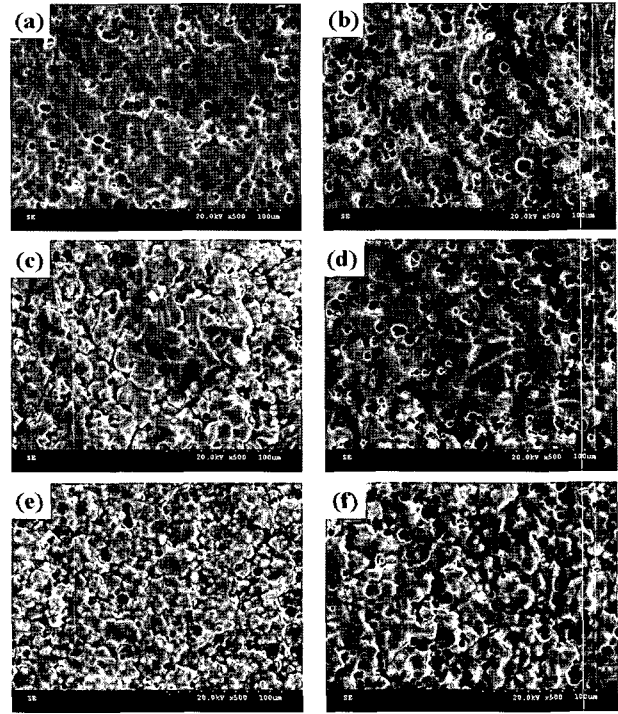
Fig. 5과 Fig. 6은 각각의 전해용액에서 생성된 산화피막의 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 것이다. Fig. 5는 고배율 사진으로 피막 표면의 미세 기공(pore)들을 나타내고 있다. (a)~(c)는  $0^\circ\text{C}$ 에서 생성된 산화피막의 기공 사진이며 (d)~(f)는  $25^\circ\text{C}$ 에서 생성된 산화피막의 기공 사진이다. (a)와 (d)는 황산 단독 전해용액에서 생성된 산화피막으로 기공들이 매우 균일하게 형성되어 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한 (a)에 비해 (d)의 기공 직경이 약간 크게 형성되었고 이는 전해용액 온도의 영향으로 온

Table 2. Results of potentiodynamic polarization tests.

Specimen	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (V/decade)	$\beta_c$ (V/decade)	$R_p$ ( $\times 10^3\Omega\text{cm}^2$ )	Porosity
Substrate	-660.1	24.95	125.9	245.3	1.450	-
E1	-524.3	5.263	282.0	610.2	15.93	0.091
E2	-438.2	3.106	189.3	447.9	18.62	0.078
E3	-248.2	0.623	154.7	776.9	90.03	0.0162
E4	-525.2	9.236	419.4	602.6	11.64	0.124
E5	-501.6	6.125	287.2	364.6	11.40	0.128
E6	-478.5	5.562	289.7	339.8	12.22	0.118



**Fig. 5.** SEM images of micro pore formed in (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0°C, (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> at 0°C, (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> at 0°C and (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C, (e) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> at 25°C, (f) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> at 25°C.



**Fig. 6.** SEM images of surface formed in (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 0°C, (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> at 0°C, (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> at 0°C and (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C, (e) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> at 25°C, (f) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> at 25°C.

도가 증가하면 기공의 직경이 증가한다는 기존의 연구결과와 일치한다. (b), (e)와 (f)는 혼합 전해용액 E2, E5와 E6에서 생성된 피막의 기공들로 표면 형상의 차이가 있고 기공의 분포가 다소 불규칙하게 분포되어 있으나 기공 율에는 큰 차이가 없어 보인다. 그러나 (c)의 경우 E3에서 생성된 산화피막으로 다른 피막들에 비해 기공율이 매우 감소되었음이 확연히 나타나고 있다. 이것은 앞서 전기화학 적 방법을 통해 얻은 기공율의 결과를 증명해 주고 있다.

Fig. 6은 저배율 사진으로 전해용액의 조성과 용액의 온도에 따라 산화피막의 표면조직이 매우 다르게 형성되었음을 확인할 수 있다. 모든 전해용액에서 생성된 산화 피막은 1~10 μm범위의 직경을 갖는 다양한 크기의 분화 구 형태의 흡들이 표면 전 영역에 걸쳐 불균일하게 형성되었음이 관찰되었다. Fig. 6의 (a)와 (d)는 E1과 E4

와 같은 황산 단독 전해용액에서 생성된 산화피막 표면의 경우 흡이 없는 영역은 비교적 매끄러운 표면이 대부분을 이루고 있으나 (b), (c)와 (e), (f)는 E2, E3 그리고 E5, E6과 같은 혼합 전해용액에서 생성된 산화피막은 국부적으로 피막의 용해가 강하게 일어나 거대 크레이징(crazing)이 형성되었다. 특히, 질산이 첨가된 혼합 전해용액에서 생성된 산화피막의 표면에서 이러한 특징들이 뚜렷히 나타나는데 이는 질산의 용해력(dissociation)과 산성도(acidity)가 황산에 비해 매우 강하므로 양극산화 동안 생성되는 피막 표면의 용해가 잘 일어나기 때문이다. 그러나 이와 같은 흡이나 크레이징은 피막 극표층에만 형성된 것으로 미세 기공(pore)과 같은 부식환경이 모재까지 침투되는 경로 역할을 제공하지는 않는 것으로 사료된다.

**Table 3.** EDS results of anodic films formed in various electrolyte.

Specimen	Al content(at%)	O content(at%)	S content(at%)
E1	38.89	58.19	2.92
E2	38.14	56.05	5.82
E3	36.82	55.73	7.45
E4	39.30	58.80	1.90
E5	38.03	57.26	5.70
E6	37.84	56.50	5.67

또한, Table 3은 각각의 전해용액에서 생성된 산화피막의 EDS를 통한 성분분석을 표로 나타낸 것이다. 모든 시편의 Al과 O의 at%가 정확히 2대 3의 비율을 이루고 있어 양극산화를 통해 생성된 산화피막은  $Al_2O_3$  알루미나(alumina)임을 추정할 수 있다. 반면에 전해 용액에 따라 S의 양에는 차이가 있음이 나타났다. 황산 단독 전해용액에 비해 혼합 전해용액에서 S의 양이 증가하였는데 이는 붕산과 질산의 뛰어난 흡착효과에 의해 양극산화반응 중 더욱 많은  $SO_4^{2-}$ 이온이 피막의 기공 내부에 흡착된 것으로 판단된다. 그러나 S 양의 증가가 내식성 향상에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 혼합 전해용액 내에서 경질과 연질양극 산화를 실시하여 제조된 산화피막의 성장거동과 부식특성에 대하여 비교분석하였으며 이에 미치는 전해용액의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혼합 전해용액에서 경질 양극산화시 황산 단독에 비해 산화피막의 생성율이 증가하였으며 특히 질산의 첨가는 용해력과 산성도가 뛰어나 짧은 시간에 두꺼운 산화피막을 형성시킬 수 있었다. 반면 연질양극산화의 경우 전해용액 자체 온도가 높아서 전해용액에 관계없이  $35\ \mu\text{m}$  이상의 산화피막을 형성시키지 못하였다.

2. 경질양극산화의 경우 붕산과 질산이 첨가된 혼합 전해용액에서 생성된 산화피막은 동전위 분극곡선에서 높은 부식전위와 낮은 부식전류밀도를 나타내었으며 특히 질산의 첨가는 매우 낮은 기공율과 우수한 보호율을 나타냄으로서 부식환경에 대해 가장 효과적인 보호특성을 가짐을 알 수 있었다.

3. 산화피막 표면의 미세 기공의 직경과 분포는 전해용액에 따라 차이가 있으며 특히  $0^\circ\text{C}$ 의 질산이 첨가된 혼합 전해용액에서 생성된 피막 표면의 낮은 기공율은 전

기화학적 결과를 증명하였다. 또한, 모든 전해용액에서 생성된 산화피막의 표면에는 다양한 직경의 홈과 크레이징들이 매우 불균일하게 분포되어 있었으나 이는 극표층에만 형성된 것으로 기공과 같이 부식환경이 모재로 침투하는 경로 역할을 하지 않는 것으로 판단되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. A. Davies, B. Domeij and J.P.S Pringle, F. Brown and J. Electrochem. Soc., **112**, 675(1965).
2. F. Keller, M.S. Hunter, and D.L. Robinson, J. Electrochem. Sci., **100**, 411(1953).
3. R. W. Franklin and D. J. Stirland, J. Electrochem. Soc., **110**, 262(1963).
4. O.J. Murphy, J.S. Wainright and J.J. Lenczowski, J.H. Gibson, and M. W. Santana, J. Electrochem. Sci., **136**, 3518(1989).
5. G.E. Thompson, K. Shimizu, and G.C. Wood, Nature, **286**, 471(1980).
6. G.E. Thompson, G.C. Wood, Anodic Films on Aluminium, **23**, Academic Press, London (1983).
7. L. Young, Anodic Oxide Films, 163, Academic Press, New York (1961).
8. S.M. Cohen, Corrosion, **51**, 71(1995).
9. G.E. Thompson et al., Corros. Sci. Sect., **55**, 1052(1999)
10. L. Dominques, J.C.S. Fernades, Corros. Sci., **45**, 149(2003).
11. N.M. Yakovleva, L. Anicai, Thin Solid Film, **416**, 16(2002).
12. B. Matthes, E. Brozeit and J. Aromaa, H. Ronkainen and S.P. Hannula. A. Leyland, A. Matthews, Surf. Coat. Technol., **49**, 489(1991).
13. Y.J. Yu, J.G. Kim and S.H. Cho, J.H. Boo and Surf. Coat. Technol., **162**, 161(2003).