

Al-Si 합금의 양극산화거동 및 규소화합물 제어

박종문* · 김주석*** · 김재권* · 김수림* · 박노진* · 오명훈*†

*금오공과대학교 신소재공학부, **재료연구소 전기화학 연구실

Anodizing Behavior and Silicides Control in Al-Si Alloy System

Jong Moon Park*, Ju Seok Kim***, Jae Kwon Kim*, Su Rim Kim*,
No Jin Park*, Myung Hoon Oh*†

*School of Advanced Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology (KIT),
61 Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea

**Surface Technology Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwon-daero, Changwon,
Gyeongnam 51508, Korea

Abstract The anodic oxidation behavior of Si-containing aluminum alloy for diecasting was investigated. Especially, the property changes during anodization both on aluminum 1050 and 9 weight percentage silicon containing aluminum (Al-9Si) alloys were analyzed by the static current test. In order to fabricate a uniform anodic oxidation film by effect of Al-Si compound, nitric acid containing hydrofluoric acid had been used as a desmutter for aluminum alloy after alkaline etching. It was found that the level of voltage of Al-9Si alloy during the static current test was almost as double as higher than aluminum 1050 through anodization. By adding hydrofluoric acid in the nitric acid electrolyte, the silicon compound on the surface was removed, and the optimum amount of added hydrofluoric acid could be derived. It was also observed that the size of silicon compound formed on the surface could be refined by heat treatment at 500°C and followed water quenching.

(Received January 7, 2017; Revised January 13, 2018; Accepted January 26, 2018)

Key words : Al-Si alloy, Anodizing, Hydrofluoric acid, Desmut, Oxide film

1. 서 론

알루미늄 합금은 대표적인 경량금속재료로서 자동차와 같은 수송기기 또는 전자기기와 같은 휴대용의 외장재로 많이 사용되어 왔으며, 최근 들어서 고가용 휴대폰의 외장재로 알루미늄 합금이 채택됨에 따라 그 사용량이 급증하고 있다. 기존에 알루미늄 합금을 이용하여 전자기기용 외장재를 생산하는 공정은 주조용 알루미늄의 표면처리 문제로 인하여 대부분 가공을 통해 생산을 해왔으나, 재료가 소모되는 비율이 상대적으로 많아 제조단가가 높아지는 단점이 있으며, 따라서 주조공정을 이용한 제품생산을 채택하는 경향이 증가하고 있다. 알루미늄 합금을 사용하여 주조제품을 생산하는 대표적인 제조방법은 제품형상에 맞는 다이틀 제작하여 활용하는 다이캐스팅(diecasting) 공

정이 주로 응용되고 있는데, 이 때 생산된 제품이 외장재로 사용되기 위해서 갖추어야 할 적절한 인장강도 및 주조성 개선 등을 위해서 첨가되는 합금원소들이 후 공정인 표면처리를 통해 구현되는 금속질감의 미려함을 저하시키는 문제가 발생하게 된다[1]. 따라서 최근에는 이러한 다이캐스팅 공정을 통하여 생산된 알루미늄 합금 제품의 표면처리에 관한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다.

알루미늄 합금의 대표적인 표면처리 방법인 양극산화(anodizing)는 전기도금법과는 달리 양극(anode)에서 발생하는 산소를 금속과 반응시켜 산화피막을 형성하는 공법이다. 양극산화공정은 간단하고 짧은 제조시간 및 저렴한 비용 때문에 실제 산업현장에서 주로 사용되고 있다. 하지만 양극산화공정을 이용하여 다이캐스팅용 알루미늄 합금의 표면에 산화피막을

†Corresponding author. E-mail : ohmyung@kumoh.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

안정적으로 형성하는 과정에는 몇 가지 어려움이 있는데[1-3], 그 중에서도 가장 시급히 해결되어야 할 문제는 다이캐스팅용 알루미늄합금 내 규소 화합물의 영향이다. 복잡한 형상을 구현하기 위한 주조성 향상을 목적으로 첨가된 규소는 금속 표면에서 Al-Si계 화합물을 형성하는데, 형성된 화합물은 기지금속인 알루미늄에 비해 낮은 전기전도성을 가지므로 양극산화를 통한 피막형성에 악영향을 미친다[3-5]. 알루미늄 합금의 기계적 특성 향상을 위해 첨가되는 Mg이나 Li 원소들이 쉽게 용해되는 것과 달리, 규소 화합물은 전기화학적으로 매우 안정하여 양극산화 과정에서 용해되지 않는다[6]. 양극산화 과정에서 합금 표면의 이물질 및 합금원소의 영향을 최소화하기 위해 양극산화공정 전에 알칼리로 에칭(etching)하여 표면의 이물질을 제거하고, 알칼리 에칭 과정에서 제거 되지 않은 잔류 합금원소를 디스머트(desmut)라는 공정을 통해서 제거한다. 하지만 다이캐스팅용 알루미늄 합금의 규소 화합물을 포함하는 스머트는 일반적인 화학적 디스머트 공정을 통해 제거하기가 어렵기 때문에 다이캐스팅용 알루미늄 합금의 디스머트 공정은 통상 물리적인 방법으로 수행되고 있다[7-9].

본 연구에서는 규소가 9wt.% 첨가된 알루미늄 합금(이하 Al-9Si 합금으로 칭함)과 규소 함량이 없는 알루미늄 1050 합금의 양극산화 거동을 비교, 분석하기 위하여 정 전류시험을 수행하였다, 또한 알칼리 에칭 후에 잔존하는 규소 화합물이 포함된 스머트(smut)를 불산이 첨가된 질산용액에서 화학적으로 디스머트하기 위한 최적의 불산 첨가량을 도출할 목적으로 불산 함량의 변화에 따른 표면상태의 변화를 관찰하는 실험을 수행하였다. 또한 첨가된 규소 때문에 알루미늄 합금 표면에 형성되는 규소 화합물의 미세화 가능성을 확인하기 위하여 양극산화공정 전에 열처리를 수행하여 표면에 형성되는 규소 화합물의 미세조직 변화를 관찰하는 연구도 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시편은 상용합금 중 첨가 합금 원소가 가장 적은 알루미늄 1050과 다이캐스팅용 알루미늄 합금으로 개발된 9 wt.%의 규소가 포함된 Al-9Si 합금이며, 이에 대한 화학조성을 Table 1에 표기하였다. 시편의 크기는 $10 \times 100 \text{ mm}^2$ 의 직사각형 형태로 두께는 1 mm로 가공하였다. 가공된 시편은 SiC paper를 이용하여 #2,000까지 연마한 후 5몰의 수산화나트륨(NaOH) 용액에서 알칼리 에칭 및 질산(HNO_3) 30 vol.% 용액에서 디스머트를 수행하였다. 전처리를 마친 시편은 마스크테이프를 사용하여 노출 면적이 5 cm^2 가 되도록 마스크 하였다. 양극산화는 0.5몰의 황산(H_2SO_4) 전해질을 이용하여 직류전류 40 mA/cm^2 의 정 전류를 30분 동안 인가하여 시간에 따른 전압의 변화를 관찰하였다. 또한, Al-9Si 합금을 대상으로 질산 30 vol.%에 불산(HF) 첨가량을 1~5 vol.%까지 변화를 주어가며 디스머트 실험을 수행함으로써 규소가 포함된 알루미늄 합금의 화학적 디스머트에 대한 불산의 영향을 조사하였다. 양극산화공정 전에 표면에 존재하는 규소 화합물의 미세화하기 위해 500°C 에서 4시간동안 열처리한 후 수냉하여 열처리 효과를 조사하였다. 형성된 산화피막의 표면구조를 분석하기 위하여 FE-SEM (Model JSM-6500F)을 이용하여 관찰하였고, 양극산화된 표면의 성분변화는 에너지분산형 분광분석법(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄 1050과 Al-9Si의 양극산화 거동비교

Fig. 1은 알루미늄 1050과 Al-9Si 합금을 0.5몰의 황산 전해질(H_2SO_4)에서 40 mA/cm^2 의 일정한 직류

Table 1. Chemical compositions (wt.%) of aluminum 1050 and Al-9Si alloys

	Si	Mg	Cr	Ti	Sn	Mn	Zn	Fe	Cu	Ni	Al
Al-9Si	9.2 -9.7	1.2 -1.7	0.35 -0.5	0.17 -0.25	0.015- 0.04	0.07 -0.13	0.07 -0.13	0.3 max	0.015 max	0.015 max	Bal.
Aluminum 1050	0.25 max	0.05 max	-	0.03 max	-	0.05 max	0.05 max	0.4 max	0.05 max	-	Bal.

전류를 가하였을 때 나타나는 시간에 따른 전압의 변화를 나타낸 그래프이다. 산화피막의 두께가 증가하는 1단계와 기공(pore)의 형성으로 인하여 산화피막의 두께가 감소하는 2단계는 빠르게 진행되었고, 마지막으로 기공이 깊어지는 정도와 산화피막이 형성되는 비율이 일정하게 유지되는 3단계 평행구간이 관찰되었다. 순 알루미늄에 가까운 알루미늄 1050의

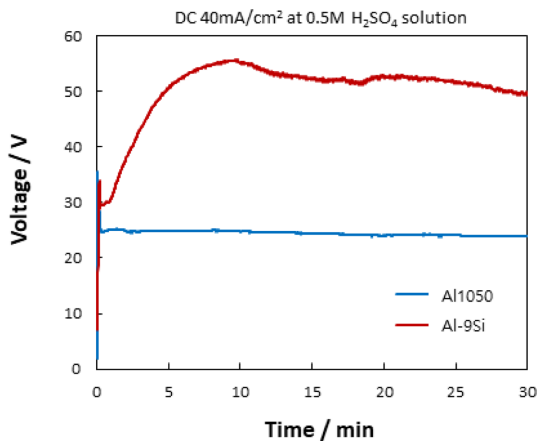


Fig. 1. The plot of voltage vs. time during anodizing treatment on aluminum 1050 and Al-9Si aluminum alloys.

경우에는 불순물이 거의 없기 때문에 25V를 유지하고 있지만, 규소가 다량 첨가된 Al-9Si 합금의 경우에는 초기 30초까지는 30 V를 유지하다가 10분까지 55 V로 증가한 후에 약 50 V로 유지되는 전압의 변화현상이 관찰되었다. 양극산화에서 전압의 세기는 생성되는 양극산화피막의 두께와 비례한다고 보고되어 있으며[10], 특히 양극산화를 통하여 피막을 형성할 때 다이캐스팅용 알루미늄합금의 경우에는 주조성 개선을 목적으로 첨가한 규소 때문에 전기 통전성이 좋지 않은 규소 화합물이 형성되어서 산화피막의 성장이 방해 받는 것으로 보고되고 있다[7]. 따라서 본 연구결과에서도 규소가 첨가된 Al-9Si의 경우에는 표면에 존재하는 규소 화합물에 의해서 도전성이 떨어지게 되므로 보다 높은 전압조건에서 산화피막이 형성되고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 양극산화공정에 의해서 형성된 알루미늄 1050과 Al-9Si 합금 표면의 산화피막을 관찰한 결과이다. 여기서 Fig. 2(a)는 알루미늄 1050, 2(b)는 Al-9Si의 산화피막을 SEM으로 관찰한 결과이고, EDS를 이용하여 산소에 대한 면적분석을 통해서 2(c) 알루미늄 1050 및 2(d) Al-9Si 합금의 산화피막을 확인하였다. Fig. 2의 (a)와 (c)에서 확인할 수

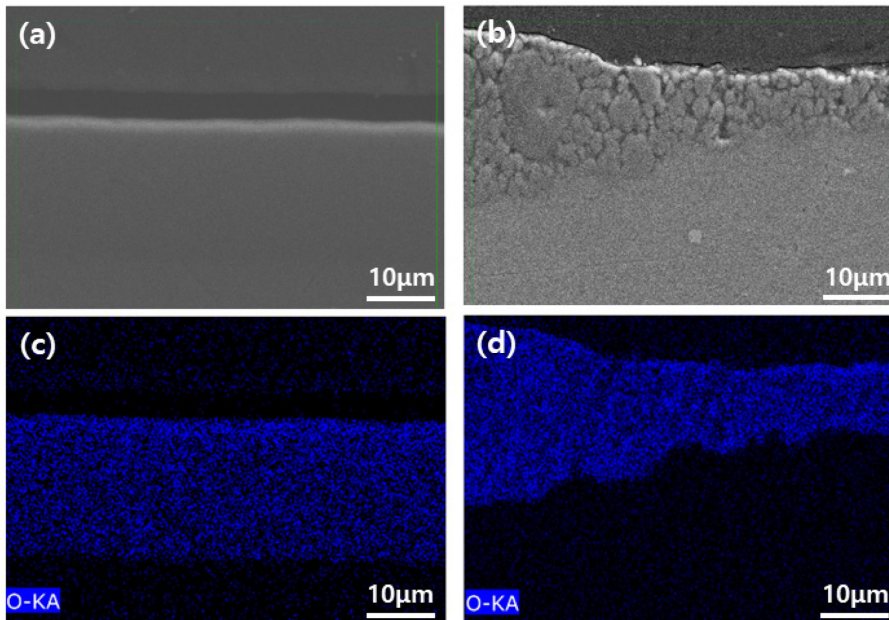


Fig. 2. FE-SEM micrographs showing the morphology of anodized surface in (a) aluminum 1050 alloy and (b) Al-9Si alloy, and results of EDS analysis from (c) aluminum 1050 alloy and (d) Al-9Si alloy, respectively.

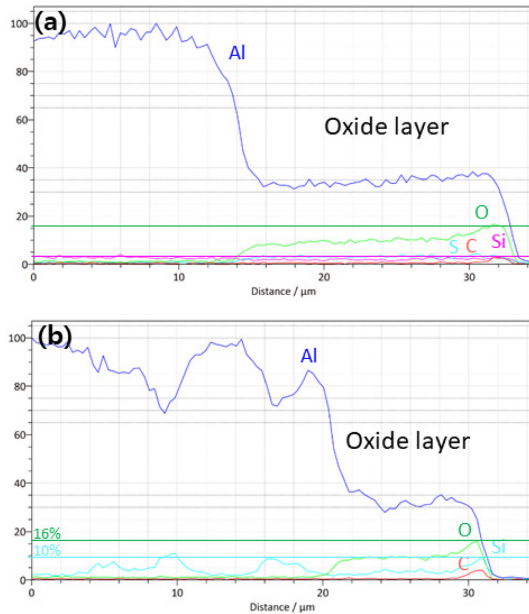


Fig. 3. EDS line scan analysis of the anodized surface on (a) aluminum 1050 and (b) Al-9Si alloys.

있듯이 상대적으로 불순물이 적은 알루미늄 1050에서는 약 20 μm 정도의 균일한 산화피막이 생성되었다. 반면에 규소가 첨가된 Al-9Si 합금의 경우에는 Fig. 2의 (b)와 (d)에서 관찰되듯이 거칠고 불균일한 산화피막이 10~30 μm의 두께로 생성되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 Fig. 3의 피막 분석결과에서와 같이 표면에 존재하는 규소 화합물에 의하여 도전성에 차이가 발생되기 때문에 높은 전압조건에서 양극산화가 수행되어도 균일하지 못한 산화피막이 생성되는 것으로 판단된다.

Fig. 3의 (a)는 알루미늄 1050, (b)는 Al-9Si 합금의 표면에 생성된 산화피막의 조성을 EDS line scan을 통하여 분석한 결과이다. 표면의 산소 비율은 16%로 비슷하나 Fig. 3(a)에서와 같이 알루미늄 1050의 경우에는 약 20 μm 두께의 균일한 산화피막이 생성되어 있지만, Al-9Si 합금의 경우에는 Fig. 3(b)에서 알 수 있듯이 산화피막의 두께가 약 10 μm로 상대적으로 얇게 생성되었으며, 이는 내부에 최대 10%의 비율로 규소 화합물이 존재하게 됨으로서 산화피막의 성장을 억제하는 방해물로 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

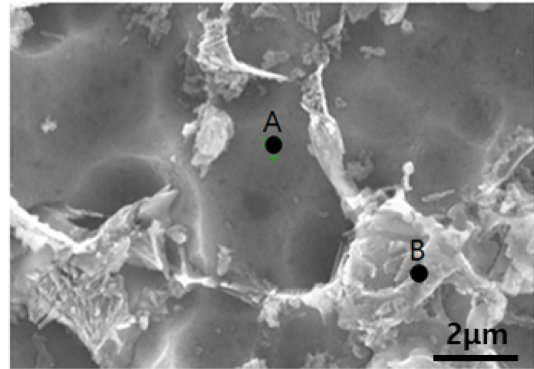


Fig. 4. FE-SEM micrographs showing the morphology of surface in Al-9Si alloy after smut using Nitric acid (HNO₃) electrolyte.

3.2 불산 첨가된 질산 용액을 이용한 규소 디스머트

Fig. 4는 알칼리 에칭을 거친 Al-9Si 합금의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. 사진의 A 부분은 알루미늄으로 EDS 분석결과 거의 100%의 알루미늄 함량을 나타내었고, B 부분은 알칼리 에칭 후에 남아 있는 불순물인 스머트로 EDS 분석결과 규소는 26.26 wt.%, 크롬은 2.65 wt.%인 규소 화합물로 확인되었다. 즉 불순물 제거를 위해서 질산을 사용한 알칼리 에칭에서도 규소 함량이 높은 다이캐스팅용 알루미늄 합금에서는 규소 화합물이 화학적 에칭 방법을 통해 제거 되지 않고 남아있는 것을 알 수 있었다. 이렇게 잔존하는 스머트를 제거하는 디스머트 과정에서 표면에 잔존하는 규소 화합물을 제거하기 위하여 질산에 불산을 첨가하여 실험을 수행한 결과, Fig. 5에 제시한 것과 같이 불산의 첨가량에 따라서 표면에 잔존하는 규소의 농도가 변하는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 질산만 사용하였을 경우에는 규소 함량의 변화가 거의 없으나, 불산 첨가량이 1 vol.%일 때 0.6%, 3 vol.%에서 23%, 5 vol.%에서 41.19% 그리고 8 vol.%에서 35.13% 정도 규소의 농도가 감소함을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 규소 화합물로 구성된 스머트를 제거하는데 가장 효율적인 디스머트 용액은 질산에 5 vol.%의 불산을 첨가한 용액이 가장 효과적인 것으로 판단된다. 불산 첨가량이 5 vol.%일 때 가장 최적의 규소 농도 감소폭을 나타내는 이유는 Fig. 6에 제시한 것과 같이 디스머트 후의 두께 변화에서

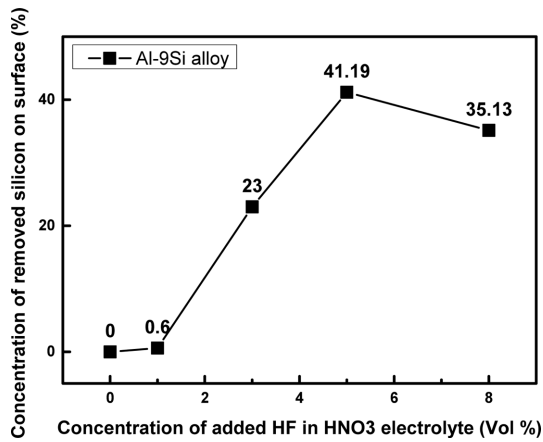


Fig. 5. Concentration variations of removed silicon on surface of Al-9Si alloy by de-smut using added Hydrofluoric acid (HF) in Nitric acid (HNO₃) electrolyte.

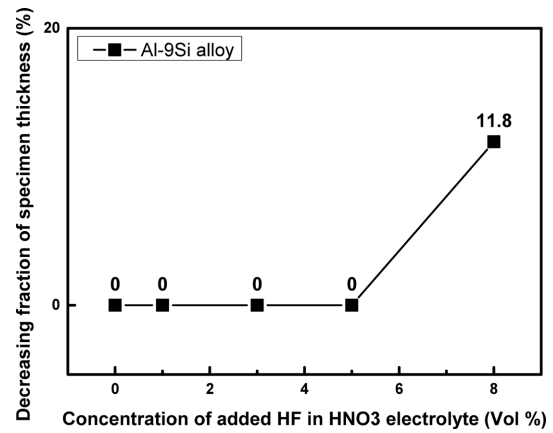


Fig. 6. Decreasing amount of specimen thickness on Al-9Si alloy by de-smut using added Hydrofluoric acid (HF) in Nitric acid (HNO₃) electrolyte.

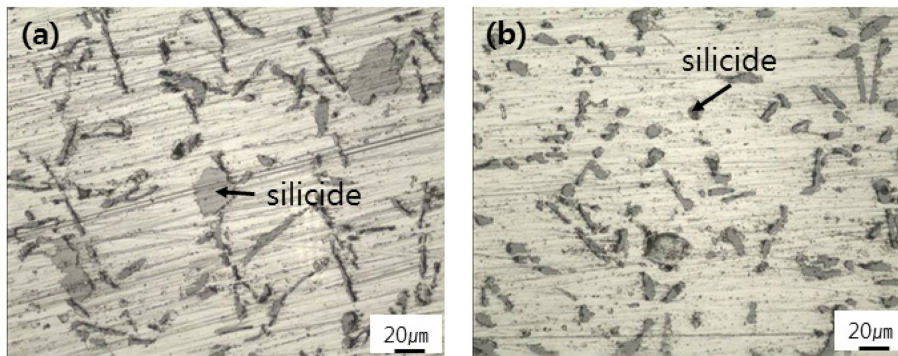


Fig. 7. OM micrographs showing the morphology of surface in Al-9Si alloy by heat treatment at 500°C, 4hr and followed water quenching: (a) before heat-treatment and (b) after heat-treatment, respectively.

알 수 있다. 질산만 이용하거나 불산 첨가량이 1~5 vol.%일 때에는 디스머트 후에 시편의 두께가 변하지 않았으나 8 vol.%의 불산을 첨가한 경우에는 과량의 첨가로 인하여 규소의 선택적 용해뿐만 아니라 기지금속인 알루미늄까지 용해되어서 그 두께가 약 10% 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 실험결과를 통해서 과량의 불산을 첨가하는 경우에는 기지금속의 용해가 동반되기 때문에 표면에 존재하는 규소의 농도 감소폭이 오히려 감소하는 경향을 보인다는 것을 알 수 있다.

3.3 열처리를 이용한 표면의 규소 화합물 미세화

규소가 9 wt.% 이상 첨가된 알루미늄 합금의 표면

은 Fig. 7과 같이 짧고 두꺼운 입상이나 침상조직이 얻어진다. Moon 등의[11] 보고에 의하면 규소가 첨가된 알루미늄 합금의 양극산화 피막에 대한 형성 거동은 표면에 형성된 규소화합물 주변에 순수한 알루미늄에서 생성된 산화피막이 시간이 지남에 따라 두꺼워지고 규소화합물을 덮을 수 있는 충분한 높이로 두꺼워지면, 알루미늄에서 생성된 산화피막이 규소화합물 위로 서로 이어지며 산화피막을 형성한다. Kim 등의[12] 보고에 의하면 규소가 첨가된 알루미늄 합금에 Na를 첨가하여 표면에 형성된 규소 화합물을 미세한 입자로 분산시키면 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다. 즉, 규소를 고용할 수 있는 온도에서 알루미늄 합금을 용체화 처리함으로써 표면에 형성되는 규소 화합물을 미세화 하였다. Fig.

7은 Al-9Si 합금의 (a) 열처리 전과 (b) 열처리 후의 광학현미경 관찰 결과이다. Fig. 7(b)에서와 같이 500°C에서 용체화 처리하고 수냉함으로써 표면에 형성된 침상의 규소 화합물이 구상화 되어 미세해 진 것을 확인 할 수 있다. 표면에 형성된 규소 화합물의 구상화 효과는 전기전도도가 상대적으로 낮은 규소 화합물의 영역이 줄어들게 된다. 또한, Fratila-Apachitei[13-14] 등의 보고에 의하면, 전기전도도가 낮은 규소 화합물이 표면근처에 형성되게 되면 산화피막의 형성에 방해요인으로 작용하기 때문에 구리를 첨가하여 이온의 통로 역할을 하는 Al_2Cu 화합물을 생성 할 수 있다는 결과를 나타냈다. 이와 같이 규소가 첨가된 알루미늄 합금을 용체화 처리하여 규소를 고용할 수 있는 온도에서 열처리하고 수냉함으로써 규소 화합물을 구상화하여 미세화하면 구리를 첨가하여 이온의 통로 역할을 하는 것과 같이 반응면적이 증가하여 양호한 산화피막 형성에 도움이 될 것으로 판단된다.

4. 결 론

규소가 포함된 다이캐스팅용 알루미늄 합금의 양극산화 거동을 분석하기 위하여 정 전류 시험을 통한 산화피막의 형성 및 화학적 디스머트를 위하여 불산의 첨가량을 변화시킨 용액 하에서 화학적 에칭을 실시한 시험편의 표면을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 규소가 첨가된 Al-9Si 합금은 양극산화 시 표면에 존재하는 통전성이 낮은 규소 화합물 때문에 2배 이상 높은 전압 하에서 양극산화피막이 형성되었고, 알루미늄 1050 합금과 비교할 때 상대적으로 균일하지 못한 피막이 형성됨을 알 수 있다.

2. 알루미늄 합금의 표면에 잔존하는 규소가 포함된 스머트를 불산이 첨가된 질산 전해질을 사용해서 제거하는 화학적 디스머트의 가능성을 확인하였으며, 이 때 과량의 불산을 첨가하면 알루미늄 기지조직이 용해되는 문제가 발생하기 때문에 규소 스머트를 화학적 에칭법으로 제거하기 위한 최적의 불산 첨가량은 5 vol.% 정도인 것으로 판단된다.

3. 규소가 첨가된 알루미늄 합금의 표면에 형성된 침상 규소 화합물은 500°C에서 4시간 동안 열처리

한 후 수냉함으로써 구상화할 수 있었으며, 구상화를 통한 규소 화합물의 미세화는 전기전도도와 반응면적 증가효과를 가져오기 때문에 양극산화공정을 통한 피막형성에 긍정적인 영향을 나타낼 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지역신산업 선도인력양성사업 성과임(No. NRF-2016H1D5A1910938).

References

1. L. Wang and X. Nie : Thin Solid Films, **494** (2006) 211.
2. J. He, Q.Z. Cai, H. H. Luo, L. Yu and B. K. Wei : J. Alloys and Compounds, **471** (2009) 395.
3. S. -I. Jeon : J. Multimedia Services Convergent with Art, Humanities, and Sociology, **5**(4) (2015) 771.
4. J. -H. Lee : Master Thesis, Seoul University, Korea (1976) 17.
5. B. Zhu : Ph. D. Thesis, Jonkoping University, Sweden (2017) 17.
6. C. Blanc, Y. Roques, G. Mankowski : Corros. Sci., **40** (1998) 1019.
7. S. -M. Moon, Y. -K. Nam, C. -N. Yang and Y. -S. Jeong : J. Kor. Inst. Surf. Eng., **42**(6) 2009.
8. A. Forn, J. A. Picas, M. T. Baile, E. Martin and V. G. Gracia : Surface & Coatings Technology, **202** (2007) 1139.
9. L. E. Fratila-Apachitei, I. De Graeve, I. Apachitei, H. Terryn and J. Duszczyk : Surface & Coatings Technology, **200** (2006) 5343.
10. H. -Y. Kim : Master Thesis, Hanyang University, Korea (2010) **32**.
11. J. -W. Moon, J. -H. Lee and H. -S. Kwon : J. the korean institute of Surface Engineering, **23**(1) (1990) 34.
12. K. -T. Kim, M. -K. Ahn, J. -H. Lee and H. -S. Kwon : J. the korean institute of Surface Engineering, **24**(4) (1991) 179.
13. L. E. Fratila-Apachitei, H. Terryn, P. Skeldon, G. E. Thompson, J. Duszczyk and L. Katgerman : Electrochimica Acta, **49** (2004) 1127.
14. L. E. Fratila-Apachitei, F. D. Tichelaar, G. E. Thompson, H. Terryn, P. Skeldon, J. Duszczyk and L. Katgerman : Electrochimica Acta, **49** (2004) 3169.