주조용 Al-Si-Cu 알루미늄 합금의 기계가공 및 주조된 표면에서의 양극산화피막 형성

문성모*, 남윤경, 양철남, 정용수
한국기계연구원부설 재료연구소

Formation of Anodic Oxide Films on As-Cast and Machined Surfaces of Al-Si-Cu Casting Alloy

Sungmo Moon*, Yoonkyung Nam, Cheolnam Yang, Yongsoo Jeong
Korea Institute of Materials Science

(Received November 30, 2009 ; revised December 14, 2009 ; accepted December 30, 2009)

Abstract

The anodic oxidation behaviour of a cast component of AC2A Al alloy with machined surface and as-cast surface was investigated in sulfuric acid solution. The anodized specimen showed relatively uniform and thick anodic oxide films on the as-cast surface, while non-uniform and very thin oxide films were formed on the machined surface. Non-anodized as-cast surface was observed to be covered with thick oxide scales and showed a number of second-phase particles containing Si, while non-anodized machined surface showed no oxide scales and relatively very small number of Si particles. Thus, the very limited growth of anodic oxide films on the as-cast surface was attributed to the presence of thick oxide scales and Si-containing second-phase particles on its surface.

Keywords: Anodic oxide film, Al casting alloy, Anodizing, cast surface, Machined surface

1. 서 론

알루미늄은 비행기, 자동차, 가전제품 등 산업적으로 널리 쓰이고 있는 금속 중 하나로서 보통 기계적 물성을 향상시키기 위하여 합금의 형태로 사용된다. 알루미늄 합금은 기계적 성질 뿐만 아니라 가공성 및 열처리의 용이성 측면에서 다양한 합금 원소들을 포함하고 있어 그 종류도 매우 다양하다. 특히 주조용 알루미늄 합금은 Si를 다량 포함하고 있는데 이는 규소가 용탕의 유동성을 증가시켜 복잡한 형상까지도 제조가 가능하기 때문이다.

알루미늄 합금들은 함유된 합금원소들로 인하여 순수 알루미늄에 비해서 내식성이 매우 낮다. 따라서 내식성을 증가시키기 위하여 표면에 두꺼운 산

화피막을 전기화학적으로 형성시켜 주는 양극산화 피막 처리를 행한다. 내식성 및 내마모성을 향상시키기 위한 양극산화처리는 보통 산성용액에서 수십 μm 두께의 다공성 산화피막을 형성시키고 기공을 메워주는 봉공처리를 행하는 공정으로 이루어진다¹⁾. 알루미늄 합금에 포함된 합금원소들은 내부에 석출물들을 형성시키고 이러한 석출물들은 포함된 성분 에 따라 양극산화 과정에서 다양한 거동을 보인다. 알루미늄보다 전기화학적으로 활성이 낮은 Cu나 Fe 성분은 일부분 양극산화 피막 내부에 잔존할 수 있으며^{2,4)}, 알루미늄보다 활성이 높은 Mg이나 Li 원소들은 쉽게 용해되어 내부에 빈 공간을 형성하는 특징을 보인다^{4,5)}. 그리고 주조용 알루미늄 합금에 다량 포함되어 있는 Si는 전기화학적으로 매우 안정하여 양극산화 과정에서 용해되지 않고 대부분 그 자리에 남아 있게 된다^{6,9)}. 일반적으로 양극산화

*Corresponding author. E-mail : sungmo@kims.re.kr

피막의 내식성이나 내마모성 등은 알루미늄 합금 내부에 존재하는 석출물들의 종류, 크기, 밀도에 의해서 크게 달라진다. 따라서 양극산화피막형성 거동에 미치는 석출물들의 영향에 대한 연구는 매우 중요하다.

주조용 알루미늄 합금은 포함된 성분에 따라 다양한 종류가 있다. 그 중에서 자동차 부품으로 널리 사용되고 있는 주조용 합금은 비교적 강도가 높고 주조성이 좋은 AC4종 및 AC2종이다. 이러한 주조용 알루미늄 합금의 표면 특성이나 양극산화 거동에 대한 연구는 매우 제한적으로 이루어지고 있는 실정이며, 특히 주조표면과 기계가공된 표면의 양극산화피막 형성특성에 대한 연구결과는 현재까지 보고된 바가 없다. 본 연구에서는 Si 및 Cu를 다량 포함하고 있는 AC2A 주조용 알루미늄 합금에 대하여 주조된 상태의 표면과 절삭가공된 표면의 양극산화피막 형성 거동을 황산용액에서 경질양극산화처리 조건하에서 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 주조용 알루미늄 합금으로서 Si 및 Cu를 주요합금성분으로 하고 있는 AC2A 합금으로서 화학적 조성은 표 1과 같으며 형상은 그림 1과 같다. AC2A 시편의 바닥면 및 원통의 내면은 절삭 가공된 상태이고 외부표면은 주조된 상태 그대로 되어 있으며, 탈지 후 양극산화공정에 투입되었다.

양극산화 피막은 $1 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 의 2.25 M 황산용액에서 50 mA/cm^2 의 전류를 20분 동안 인가하여 형성시켰다. 형성된 산화피막의 표면구조에 대한 정보는 Desktop Phenom SEM(FEI Co.) 장비를 이용하여 Back Scattered Electron(BSE) 사진 및 표면구조 영상들로부터 얻었으며, 양극산화된 표면의 성분에 대한 정보는 EPMA(Electron Probe Micro Analysis) 분석을 통하여 얻었다. 형성된 산화피막 단면의 구조 및 성분에 대한 정보는 SEM(Model JSM-5800, JEOL) 및 EPMA 먼분석을 통하여 얻어졌다.

양극산화 처리전의 시편표면은 공초점 주사레이저현미경(CSLM, Confocal Scanning Laser Microscope, Lasertec VL2000) 및 SEM을 이용하여 관찰되었다. 특히 주조된 표면에 잔존하고 있는 산화스케일의 존재여부를 확인하기 위하여 1 M NaOH 용액에서

Fig. 1. Photograph of a cast component of AC2A alloy anodized for 20 min at 50 mA/cm^2 and $1 \pm 0.5^\circ\text{C}$ in 2.25 M sulfuric acid solution: (A) as-cast surface, (B) machined surface.

에칭 전 및 후에 각각 사진을 찍어 비교 분석해 보았다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 시편은 자동차 부품으로 사용되는 그림 1과 같은 형태의 제품으로서, 일부는 기계가공된 표면과 나머지는 주조된 표면이 그대로 잔존하는 AC2A 알루미늄 주조 합금이다. 그림 1은 황산용액에서 경질 양극산화 처리된 시편의 외관을 보여주는 사진이다. 양극 산화 처리된 표면을 자세히 살펴보면, 기계 가공된 부분(B로 표시된 부분)은 매우 어둡게 보이는 반면 주조된 표면(A로 표시된 부분)은 밝게 나타나고 있음을 쉽게 알 수 있다. 일반적으로 양극산화 처리된 표면은 산화피막이 두껍게 형성되어 있거나 작은 입자들이 표면에 다량으로 존재할 때 빛의 산란이 조장되어 더 어둡게 보인다. 따라서 동일 제품상에 주조된 표면과 기계 가공된 표면이 동시에 존재할 때 양극 산화 처리 후 밝기의 차이가 나타나는 것은 형성된 산화피막의 두께 또는 석출물 입자들의 존재와 연관되어 있을 것으로 보인다.

그림 2(a)와 2(b)는 각각 그림 1에서 밝게 보이는 부분 A(경질양극산화 처리된 주조 표면)와 어둡게 보이는 B 부분(경질양극산화 처리된 기계가공 표면)을 주사전자현미경으로 관찰한 사진들이다. 경질양극산화 처리된 주조 표면에서는 상대적으로 밝으면

Table 1. Composition of AC2A alloy

Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn
Balance	4.0-6.0	0.70max	3.0-4.5	0.55max	0.25max	0.30max	0.55max

Fig. 2. BSE images and topographs of AC2A alloy anodized in 2.25 M sulfuric acid solution for 20 min at 50 mA/cm² and 1±0.5°C: (a) as-cast surface, (b) machined surface.

서 치밀하게 보이는 10~20 µm 크기의 석출물 입자들이 다량으로 관찰된 반면, 기계가공 표면에서는 소량의 석출물 입자들만이 관찰되었다. 기계가공된 표면에서 석출물 밀도가 낮게 나타난 이유는 주조 표면에 물려 있는 석출물들을 기계가공에 의해서 제거하였기 때문이다.

경질양극산화처리된 주조표면을 보다 자세하게 관찰해 보면, 석출물들의 주변을 감싸고 있는 상대적으로 어두우면서 균열이 군데군데 생성되어 있는 피막층과 석출물/피막층 계면에 형성된 균열들을 볼 수 있다. 또한 그림 2(a)의 아래 그림에서 보는 것처럼 피막층이 석출물 입자들보다 튀어나온 형태임을 알 수 있다.

경질양극산화 처리된 기계가공 표면에서는 그림 2(b)에서 보는 것처럼 상대적으로 적은 양의 석출물들과 수많은 균열들이 형성된 피막층이 관찰되었으며, 피막층의 표면구조를 보면 (그림 2(b)의 아래 그림) 부분적으로 솟아 있는 부분과 움푹 들어가 있는 부분들을 관찰할 수 있다. 피막층에 균열이 형성되는 주요 원인은 저온에서 형성된 피막이 상온으로 온도가 올라갈 때 일어나는 소지금속의 부피팽창이 산화피막층의 부피팽창에 비해 더 커서 피막층에 인장응력이 가해지기 때문이다. 또한 합금성분을 다량 함유한 알루미늄 합금의 경우 양극산

화처리 과정에서 합금성분들이 녹아나거나 산화물을 형성하지 않고 피막 내부에 잔류하기 때문에 형성된 산화피막의 물부피가 작아서 균열이 더 쉽게 일어날 수 있다.

경질양극산화 처리된 주조표면에서 관찰된 석출물 입자들은 (그림 2(a)) 그림 3의 EPMA 결과에서 보는 것처럼 규소를 주성분으로 하고 있으며, 주조 표면 전체에 걸쳐서 분포하고 있었다. 반면에 경질양극산화 처리된 기계가공 표면에서는 그림 2(b)에서 보는 것처럼 소수의 규소입자들만이 국부적으로 존재하고 있음을 알 수 있다.

그림 4는 주조표면 및 기계가공 표면에 형성된 양극산화 피막의 단면을 보여주는 주사전자현미경 사진이다. 주조표면에서는 1~2 µm 두께의 산화피막들이 군데군데 형성되어 있는 반면 (그림 4(a)에서 동그라미로 표시된 부분), 그림 4(b)의 기계가공 표면에서는 30~40 µm 두께의 두꺼운 양극산화피막이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 한 시편에 기계가공 표면과 주조 표면이 동시에 존재할 때 양극산화피막의 성장이 주조표면에서보다 기계가공된 표면에서 비교할 수 없을 정도로 빠르게 일어난 이유는 주조표면에 다량으로 존재하는 석출물의 영향(그림 3참조)으로 볼 수 있다.

그림 5는 주조표면 및 기계가공 표면에 형성된

Fig. 3. EPMA of the AC2A alloy surfaces anodized in 2.25 M sulfuric acid solution for 20 min at 50 mA/cm² and 1±0.5°C: (a) as-cast surface, (b) machined surface.

Fig. 4. SEM images of cross-sections of anodized AC2A alloy in 2.25 M sulfuric acid solution for 20 min at 50 mA/cm² and 1±0.5°C: (a) as-cast surface, (b) machined surface.

양극산화 피막의 단면을 EPMA 면분석을 행한 결과를 보여주고 있다. 주조표면부위의 단면을 자세히 관찰해 보면 얇게 보이는 산소층 뿐만 아니라 5 µm 이하의 두께를 가지는 Si 성분을 함유한 석출물들이 표면부위에 몰려 있음을 볼 수 있다. Si 성분을 함유한 석출물들은 시편의 내부에도 군데군데 존재하고 있음을 볼 수 있다. 또한 시편 전표면에 걸쳐서 Fe 성분 및 Cu 성분이 검출되었다. 기계가공된 표면에 형성된 양극산화 피막의 단면을 성분 분석한 결과를 살펴보면(그림 5(b)), Si 성분은 피막내부에서 일부가 관찰되고 있으나 표면부위에 모여 있는 현상은 나타나지 않음을 알 수 있다. 따라서 Si 성분이 표면부위에 몰려 있는 현상은 주조표면에서만 나타나는 것으로 볼 수 있다.

주조된 AC2A 합금의 내부는 표면과는 달리 Si

입자들이 상대적으로 매우 낮은 밀도로 존재하고 있다(그림 5(a)). 기계가공된 AC2A 합금의 표면을 양극산화 후 관찰하였을 때 Si 입자들의 밀도는 주조표면에 비해 매우 낮게 나타났다. 이는 주조된 AC2A 합금의 내부가 기계가공 후 표면에 노출되기 때문으로 볼 수 있다.

그림 4와 5에서 보면 AC2A 합금의 주조표면에서는 기계가공된 표면에 비해 비교할 수 없을 정도로 얇게 산화피막이 성장하였음을 볼 수 있다. 주조표면에서는 Si를 함유한 석출물들이 다량으로 관찰되고 있으나 석출물들 사이로 알루미늄이 노출되어 있기 때문에 주조표면에서의 느린 산화피막의 성장을 단순히 석출물들의 영향으로만 보기도 어렵다. 따라서 주조표면에서 양극산화피막의 성장이 크게 억제된 또 다른 원인이 존재할 수 있다. 이를 확

Fig. 5. EPMA of cross-sections of anodized AC2A alloy in 2.25 M sulfuric acid solution for 20 min at 50 mA/cm² and 1±0.5°C: (a) as-cast surface, (b) machined surface.

Fig. 6. CSLM (up) and BSE (low) images of AC2A alloy: (a) as-cast surface, (b) machined surface.

인하기 위하여 CSLM 및 SEM을 이용하여 양극산화 처리전의 주조표면 및 기계가공된 표면을 자세하게 관찰하였으며, 그 결과를 그림 6에 나타내었다.

그림 6(a)는 AC2A 합금의 주조표면을 보여주는 그림으로서 매우 울퉁불퉁한 모양을 하고 있으며 균열로 둘러싸인 약 10~15 μm 이하의 스케일들이

관찰된다. 반면에 AC2A 합금의 기계가공표면에서는 그림 2(b)에서 보는 것처럼 균열이나 스케일들이 관찰되지 않고 직선 모양으로 형성된 가공결들만 관찰되고 있다.

그림 7은 AC2A 합금의 주조표면을 1 M NaOH 용액에서 2초간격으로 4회 침지하여 총 8초간 에

Fig. 7. (a) CSLM, (b) BSE images of as-cast surface obtained after etching for 8s at RT in 1 M NaOH solution.

칭한 후 얻은 표면사진들이다. 시편을 2초 간격으로 에칭하면서 관찰하였을 때 그림 7에서 보는 것처럼 4회 에칭후에는 균열로 둘러싸여 있던 스케일들이 모두 없어진 반면 주조표면 (그림 6(a))에서는 보이지 않았던 수많은 입자들이 관찰되었다. 알칼리 용액에서 에칭 후 사라진 스케일들은 주조과정에서 표면에 형성된 산화물들로 보인다. 이러한 산화스케일들은 주조표면의 경우 Si 석출물들 사이에 노출된 알루미늄 표면위에 두껍게 형성되어 있기 때문에 그림 4에서 보는 것처럼 양극산화피막의 성장을 크게 방해한 역할을 한 것으로 판단된다.

산화스케일이 존재하는 알루미늄 표면에서 양극산화피막을 성장시키기 위해서는 먼저 산화스케일을 제거해야 한다. 알루미늄 산화스케일은 그림 7에서 보는 것처럼 알칼리 에칭으로 쉽게 제거될 수 있다. 그러나 AC2A 합금 주조표면의 경우에는 산화스케일을 제거하더라도 Si 석출물들이 표면부위에 대량으로 몰려 있기 때문에 두꺼운 산화피막의 형성이 어려울 것으로 보인다. 따라서 보다 두꺼우면서 균일한 양극산화피막을 성장시키기 위해서는 산화스케일 뿐만 아니라 Si 석출물들까지도 모두 제거해야만 할 것이다.

4. 결 론

기계가공 표면과 주조 표면을 동시에 가지는 제품을 양극산화 처리할 경우 산화피막의 성장은 주조표면에는 거의 일어나지 않은 반면 기계가공된 표면에서는 매우 빠르게 일어났다. 주조표면과 기계가공된 표면의 SEM 관찰 및 EPMA 분석을 행한 결과 주조 표면에서는 상대적으로 밝으면서 치밀하게 보이는 10~20 µm 크기의 Si 석출물 입자들이 대량으로 존재하고 Si 석출물 사이에서 두껍게 형성된 산화스케일들이 관찰된 반면, 기계가공된 표면에서는 소량의 Si 석출물 입자들만이 관찰되었다.

따라서 AC2A 합금의 주조표면에서 양극산화피막의 성장이 크게 억제된 것은 표면에 다량으로 존재하는 Si 석출물들과 표면산화스케일들이 양극산화전류의 흐름을 방해하였기 때문이라 할 수 있다. 결론적으로 AC2A 합금의 주조표면상에 두껍고 균일한 양극산화피막을 성장시키기 위해서는 양극산화피막의 성장을 억제시키는 표면산화스케일 뿐만 아니라 Si 석출물들까지도 모두 제거해야 할 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 출연연 기관협동사업(B551179-08-01-00)으로 수행된 연구결과임.

참고문헌

1. S. Wernick, R. Pinner, P.G. Sheasby, The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys Vol. I, 5th Ed., Finishing Publications Ltd, U.K. 1987.
2. K. Shimizu, G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, Corros. Sci., 42 (2000) 831.
3. L. Iglesias-Rubianes, S. J. Garcia-Vergara, P. Skeldon, G. E. Thompson, J. Ferguson, M. Beneke, Electrochimica Acta, 52 (2007) 7148.
4. S.-M. Moon, M. Sakairi, H. Takahashi, J. of Electrochemical Society, 151 (2004) B399.
5. C. Blanc, Y. Roques, G. Mankowski, Corros. Sci., 40 (1998) 1019.
6. A. Forn, J. A. Picas, M. T. Baile, E. Martin, V. G. Garcia, Surface & Coatings Technology, 202 (2007) 1139.
7. L. E. Fratila-Apachitei, I. De Graeve, I. Apachitei, H. Terryn, J. Duszczek, Surface & Coatings Technology, 200 (2006) 5343.

8. L. E. Fratila-Apachitei, H. Terryn, P. Skeldon, G. E. Thompson, J. Duszczyk, L. Katgerman, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1127.
9. L. E. Fratila-Apachitei, F. D. Tichelaar, G. E. Thompson, H. Terryn, P. Skeldon, J. Duszczyk, L. Katgerman, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3169.