

<번역論文>

Alumina 被膜의 構造와 發色에 關한 研究(I) *

高橋俊郎**

1. 緒 言

日本에 있어서 알루미늄製品の生産量은 거의 100萬톤을 돌파하여 머지않아 200萬톤에 達할 氣勢에 있다.

從來 알루미늄이 腐蝕이 잘 안되는 金屬이라는 것은 잘 알려져 있으나 그 表面을 處理하지 않은 그대로 使用하고 있는 例는 極히 드물다. 알루미늄製品은 그 用途에 따라 어떠한 表面處理 - 塗裝, 鍍金, 化學被膜, 陽極酸化處理 等 - 가 實施되고 있다. 따라서 요즘과 같이 알루미늄이 여러 分野에서 사용되게 된 背景에는 表面處理技術의 向上에 그 공이 크다고 해도 過言이 아니다.

알루미늄製品은 通常 機械의 前處理, 化學의 前處理 및 電氣化學의 前處理에 의해 表面이 調製되고 그다음 거의 대부분이 陽極酸化處理가 實施되고 있다.

陽極酸化處理法은 알루미늄防蝕法의 中心을 이루고 있고 그 種類도 各樣各色이다.

이 알루미늄陽極酸化處理法은 電解質의 種類에 따라 다음의 2가지로 大別할 수가 있다. 즉 電解液中에서 電解反應에 의해 生成된 酸化被膜의 두께가 電解時間의 增加에 따라,

(i) 被膜이 生長하는 것

(ii) 極히 生長이 미미하거나 生長하지 않는 것 등의 2種類로 나눌 수 있다.

(i)에 屬하는것은 일반적으로 增厚性被膜이라고 불리우고 그 電解質로서는 黃酸, 檸檬酸, 磷酸, 크롬酸등이 使用된다.(ii)에 屬하는 것은 絶緣性被膜이라 불리우고 電解 condenser 등에 使用되고 있다. 이이 電解質로서는 硼산, 硼산암모늄, 구연산등이 使用되고 있다. 前述한 2種類中 工業의 大量處理가 되고 있는 防蝕法은 (i)에 屬하는 增厚性被膜의 主成을 수반하는 것이다.

增厚性被膜에 關한 陽極酸化法은 1923년에 日本의 鯨井·植本¹⁾의 兩氏가 檸檬酸溶液中에 알루미늄을 陽極으로하여 電解酸化하여 이것을 耐熱性的 絶緣物로 利用한것이 그 始初이다. 다음에 英國의 Bengough와 Stuart²⁾가 크롬酸溶液中에서 被膜을 生成시켰다. 그結果 이 被膜生成法이 듀랄루민의 表面處理法으로서 가장 좋기 때문에 航空機部品 및 精密機械部品등의 防蝕法으로서 급속히 世界各國에서 注目하게 되었다. 한편 이들의 알루미늄陽極酸化被膜이 耐磨耗성과 耐蝕성에 優秀하므로 陽極酸化處理法이 알루미늄防蝕法의 主流가 되었다. 處理量은 겨우 겨우 조금씩 增加해 오다가 특히 알루미늄押出機의 開發과 그에 따른 窗틀샷시를 主体로 한 建築用材에의 反應으로 用途가 急激히 擴大하였다.

現在 開發되어있는 各種 陽極酸化法中 가장 大規模로 實施되고 있는 方法은 黃酸을 主電解質로한 電解系로서 生成되는 酸化被膜이 無色透明으로 알루미늄素地の 色調가 그대로 製品의 色調가 된다. 上記한 바와같이 이들의 被膜은 단지防蝕效果를 내는데 지나지 않았으나 最近의 傾向으로는 防蝕效果만이 아니고 被膜을 여러가지 色調로 發色시킨 裝飾의 效果가 要求되게끔 되었다.

陽極酸化法을 利用한 알루미늄의 發色法은

* 本論文은 11월 23일 本工學會 定期總會 및 學術發表會時 "Al陽極酸化被膜의 發色機構와 새로운 陽極酸化法"이란 演題下의 特別講演한 內容으로 앞으로 4회에 걸쳐 掲載할 豫定임.

** 日本 輕金屬工業(株) 取締役 研究開發本部長

- (i) 電解發色法
- (ii) 電解着色法
- (iii) 電氣泳動着色法

으로 大別된다. (i)의 發色法에는 2種類가 있다. 그 하나는 알루미늄中の 合金成分을 利用하여 發色시키는 合金發色法³⁾으로 알루미늄材料中에 Cr, Si, Mn 및 V 등의 合金元素를 添加함에 의해 여러가지의 色이 얻어진다. 그러나 그 反面 合金의 鑄造, 加熱, 展伸加工 및 熱處理 등의 工程上的 相異에 따라 被膜의 色이 變化함에 의해 色을 맞추기가 어렵다고 하는 缺點을 갖고 있다. 合金發色法에 의한 發色機構는 金屬組織의 影響을 強하게 받고 發色을 左右하는 것은 固溶體와 共晶 및 材料에서 析出하는 合金元素이다. 合金元素가 固溶體로 되어있는 部分은 色이 오르지 않으나 이것이 共晶이 되면 色이 붙고 다시 合金元素가 析出하면 매우 진한 發色이 나타남을 알 수 있다.⁴⁾

合金元素가 析出하여 發色하는 原因은 析出部分에 電流가 通하지 않으므로 被膜中에 微細한 合金元素가 떠있게 되는 形態가 되어 外部로부터의 光線을 屈折散亂 및 吸收하여 濃色化하기 때문이다.⁵⁾ 代表的인 것으로 Al-Si合金이 있다.⁶⁾ 特히 遷移金屬이 合金元素로 되어있을 때에는 때에는 이들의 元素가 움직이기 쉬운 電子를 갖고 있으므로⁷⁾⁸⁾ 可視光線을 吸收하기 좋아 被膜中에 微量이라도 含有되어 있으면 發色한다.

電解發色法의 또 다른 하나는 電解液 組成의 特徵을 利用해서 發色시키는 方法으로서 有機酸을 主体로한 電解液을 사용하는 方法이다. 主要한 電解質로서는 모노칼본酸, 디칼본酸, 옥시모노칼본酸, 옥시디칼본酸등과 같이 鎖狀化合物 및 슬포살질산, 페놀슬폰산등과 같은 炭素環狀化合物의 2가지로 分類된다. 또 有機칼본酸에 의한 實驗結果에 의하면 마론酸, 酒石酸, 구연酸 및 檸檬酸의 各各 單獨浴으로부터 均一한 發色被膜이 얻어진다.⁹⁾¹⁰⁾ 그리고 有機슬폰酸의 一種인 푸라비안酸으로부터 黑色의 發色被膜이 얻어지고¹¹⁾ 糖類의 中間生成物인 킬린酸으로부터 灰色의 硬한 被膜이 얻어진다고 한다.¹²⁾ 그러나 일반적으로 有機酸의 單獨浴에서는 均一한 發色被膜이 얻어지기 어려우므로 混酸에 의한 發色被膜이 開發되어 있다. 그 代表的인 것은 슬포푸탈-黃酸, 슬포살질산-黃酸, 슬포살질酸-마레인酸 등이 있다. 이들의 混酸浴을 使用해서 暗灰色으로부터 靑銅色에 이르는 發色被膜이 얻어진다.¹³⁾ 그리고 有機칼본酸-

14) 脂肪酸 脂肪族有機酸 - 슬파민酸 - 黃酸¹⁵⁾ 등의 系에서도 여러가지 發色被膜이 얻어진다. 그러나 電解發色被膜의 發色機構에 관해서는 決定的인 見解는 確定되어있지 않으나 다음과 같은 事項이 알려져 있다. 즉

- (a) 有機酸의 폴리머화¹⁶⁾
- (b) 有機酸의 酸化物 또는 還元物¹⁶⁾
- (c) 被膜의 格子缺陷狀의 空間에 드롭된 (머무른) 不對電子¹⁷⁾
- (d) 混入有機酸과 被膜의 相互作用¹⁸⁾
- (e) 구릿시 매트릭스에 드롭된 有機의 라디칼¹⁹⁾ 등이다.
- (f) 被膜의 結晶 構造²⁰⁾

(ii)의 電解着色法의 特徵은 發色을 2段階로 나누어 行하는 것이다. 第1段階로서는 黃酸등에 의해 被膜을 生成시키고 第2段階로서 여러 가지 金屬鹽을 電解液中에 交流電解하여 發色시키는 것이다.

電解着色法의 發色機構는 被膜의 微細孔中에 金屬 또는 그 水酸化物 또는 그 酸化物을 析出시키면 析出物質은 主로 微細孔의 밑의 배리어層에 가까운곳에 集中으로 分布하여 이것이 發色의 原因이 된다고 한다.²¹⁾ 金屬의 析出狀態를 電子線回折에 의해 研究할 結果에 의하면 그 狀態는 金屬에 의해 달라서 Ni나 Cu는 金屬으로서 析出한다. Se은 SeO_3^{2-} 의 形態로 Mn은 MnO_4^- 의 形態로 析出한다.²²⁾²³⁾ 그러나 發色原因에 관해서는 이 電解着色法에 있어서도 電解發色과 같이 그 發色機構 및 發色因子는 明確히 되어있지는 않다.

(iii)의 電氣泳動着色法이란 染料의 懸濁液이나 에멀존中에 電極을 넣어서 이것에 直流電壓을 加하면 微細粒子가 한쪽의 極에 析出하는것에 의해 表面을 着色하는 方法으로서 이것에 관해서는 發色機構 및 發色因子가 明確하다.

以上에 記述한 바와같이 被膜의 研究에 관해서는 現象記述의 報告가 많고 被膜自體의 構造, 被膜의 表面物性 및 被膜內에 含有되는 不純物-例를 들면 合金成分元素나 電解液成分元素 또는 라디칼 등-의 擧動 및 그 存在形態등을 系統을 세워 行할 研究報告는 極히 적다.

알루미늄陽極酸化被膜의 構造는 現在까지 아직 明確히 되어있지 않다. 陽極酸化의 機構自體는 物理的으로도 化學的으로도 明確히 되어있으나 生成된 被膜構造는 充分히 檢討가 되어있지 않은것이 現狀이다. 그 가장 커다란 理由는 被膜이 非晶質

이러는데 있으며 이것은 構造解析이 어렵다는 것을 말해주고 있다. 그 점에도 불구하고 陽極酸化機構가 거의 明確하게 된것은 理論과 實際가 잘 一致하기 때문이다. 例를 들면 理論 그대로의 電解條件으로 被膜을 生成시키면 理論 그대로의 膜 두께가 얻어진다. 따라서 實用的으로는 micro 한 視點까지 파고들어갈 필요성이 생기지 않았다. 이때문에 現在까지 現象面에 重要性이 두어져 왔다. 그리하여 本 論文에서는 우선 첫째로 被膜의 構造를 明確히 하기 위하여 各種 機器에 의한 測定과 分析을 行하여 그 解析을 試圖하였다.

理論적으로는 生成하는 被膜은 Al_2O_3 의 化學式을 갖는 物質이라고 알려져 있으나 本 研究에서는 推定된 構造는 Al이 被膜중에 4 配位와 6 配位の 中間으로 (X線의으로는 非晶質이나, 加熱에 의해 $\gamma-Al_2O_3$ 로 轉移하기 쉬운 狀態에 있는) 생각되었다.

둘째로 被膜構造에 關連해서 被膜의 發色이 어떠한 機構에 의해 發生하는가?

또 그 因子는 무엇인가에 關해 檢討를 行하였다. 被膜의 發色에 關한 因子로서는

- (1) 電解液中의 成分이 被膜중에 含入되어 發色 因子로 된다.
- (2) 알루미늄素材中の 合金成分元素가 被膜중에 拡散되어 發色因子로 된다.
- (3) 電解條件이 發色因子로 된다. 등등이 생각된다. 從來는 (1) 또는 (2)가 타당하다고 하였으나 本 研究의 結果 (3)이 極히 重要な 因子로서 특히 그중에서도 電解電壓이 가장 重要因子라는 結論을 얻었다.

알루미늄陽極酸化被膜의 構造나 發色機構가 크로즈업된것은 現時點에서의 알루미늄陽極酸化處理被膜의 發色에 關한 理論的 展開가 막바지에 다 달았음을 들 수 있다.

그리하여 本 研究에서는 처음에 記述한 바와같이 주로 被膜의 構造와 發色因子를 追求하여 그의 體系化를 세우는것을 目的으로 하고 다시 이 基礎研究의 成果를 基盤으로하여진 新새로운 電解發色法의 開發을 檢討하였다.

이 論文은 8章으로 되어있다. 第1章에서는 이미 記述한 바와같이 從來의 研究에 대해서 發色被膜에 關한 研究結果를 論하고 다음에 本 研究의 目的 및 方針에 關하여 記述하였다.

第2章「알루미늄陽極酸化被膜의 表面構造와 被膜組成」에서는 從來의 研究와 比較 參照를 하여

알루미늄의 組成, 電解液의 組成 및 電解條件의 變化등이 被膜表面의 微細構造에 미치는 影響을 檢討하였다.

第3章「陽極酸化被膜의 構造」에서는 電子線回折法, X線micro analyser 分析法 및 X線動徑分布解析法등의 結果에 의한 考察을 加해, 被膜이 $\gamma-Al_2O_3$ 에 類似한 非晶質의 알루미늄이며, 被膜中の 알루미늄은 4 配位와 6 配位の 거의 中間의 配位數를 取한다는것에 關해 記述하였다.

第4章「被膜의 發色原因에 關한 檢討」에서는 第3章까지의 結果를 基礎로 또다시 여러가지 機器分析을 行하여 얻어진 結果로부터 被膜의 構造 특히 被膜中の 諸元素의 濃度分布, 被膜中の $-COO^-$ 또는 SO_4^{2-} 등의 陰이온을 主体로한 原子團의 發色現象에의 影響 및 被膜의 脫色過程과 熱轉移와의 關係등에 關해 考察하였다.

第5章「芳香族슬론酸을 電解液으로 하는 電解發色法」에서는 前章까지에서 電解質로서 벤젠環에 슬론酸基나 칼부식基등이 付加된 化合物을 使用함에 의해 均質한 被膜이 얻어진것에 基礎를 두고 本章에서는 여러가지 芳香族슬론酸을 電解質로 하는 電解發色法을 檢討하였다.

第6章「蓆酸-黃酸의 混酸溶液에 의한 電解發色法」에서는 4章까지의 基礎的 研究結果로부터 發色性이 우수한 有機酸과 黃酸의 混酸은 均質한 發色被膜을 生成하는것이 判명되었으므로 本章에서는 그와같은 目的에 적합한 여러가지 混酸溶液의 組成 및 電解條件에 關하여 檢討하였다. 그리고 生成된 被膜의 構造가 表面色調에 미치는 影響에 關하여 檢討하였다.

第7章「黃酸軍獨浴에 의한 電解發色法」에서는 高電壓電解를 目的으로 하였다. 一般的으로 有機酸이나 混酸으로부터 良好한 發色被膜이 얻어질때의 電壓은 50~60V의 高電壓이다. 그러나 黃酸은 傳導度가 높기 때문에 被膜生成電壓은 15V程度로서 그 以上の 電壓에서는 被膜에 타는 現象을 일으켜 均一한 被膜을 生成시킬수가 없다. 그리하여 從來의 直流電解法을 變更하여 高電壓電解가 可能한 方法으로서 펄스波形電壓에 의한 새로운 電解法에 關하여 研究을 行하였다. 또 이 被膜의 發色機構를 主로하여 構造面에서 考察을 하고 다른 被膜의 發色과의 相違를 比較 檢討하였다.

第8章「總括 및 結論」에서는 基礎研究와 그 反應에 關해서 總合的으로 考察을 加해 本 研究의 結論으로 하였다. 被膜의 發色上 重要的 것은

電解液의 種類 및 電解法이다. 그러나 電解液은 被膜을 染色시키기 위한 媒體일뿐이며 가장 重要한 因子는 電解法이라는것에 關하여 考察을 하여 全然 새로운 概念에 의한 電解染色法의 技術開發이 可能하다는 것을 示唆한 것이다.

2. 알루미늄陽極酸化被膜의 表面構造와 被膜組成

2-1 序言

本章에 있어서는 被膜의 染色과 構造의 關係를 檢討함에 있어서 미리 既知의 被膜中에서 代表的인것을 擇하여 그것들의 表面의 微細構造의 差를 檢討하였다.

被膜의 選擇에 關하여서는 本研究의 目的과 方針을 고려하여 되도록 많은 種類에서 選擇하도록 留意하였다. 選擇한 8 種類의 被膜에 대하여 電子顯微鏡에 의한 表面觀察을 行하여 알루미늄 素材와 電解條件 특히 電解液의 種類의 差가 表面構造에 如何히 影響하느냐를 檢討하고 나아가서 化學分析과 螢光 X線分析에 의하여 이들의 被膜에 含有되는 元素의 定性 및 定量分析을 行하여 被膜의 構成元素와 그 組成을 檢討하였다. 그리고 이 章에서는 被膜의 構造를 解析하는 前段階로서 X線回折에 의한 分析을 行하여 構成元素가 어떠한 形態로 存在하느냐에 關하여 考察하였다.

2-2 實驗方法 및 測定方法

2-2-1 試料 및 試料調製法

試料에 사용한 알루미늄 素材는 JIS 規格 A 1100P (100×50×1mm) 및 JIS 規格 A 4043P (100×50×1mm) 의 2 種類이다. 發光分光分析法으로한 各各의 分析結果를 表 2-1에 나타낸다.

試料의 前處理는 脱脂 (5% NaOH, 60°C, 60sec) - 流水洗淨 - 中和 (10% HNO₃, 25°C, 20sec) - 流水洗淨 - 自然乾燥의 順으로 行하고 이 處理가 끝난 試料를 陽極酸化하였다. 陽極酸化는 表 2-2에 제시한 8 種類의 電解液을 사용하여 行하고 電解條件은 無機酸, 有機酸 및 이들의 混酸을 電解液으로 하여 三相全波整流을 사용하여 陽極과 陰極과의 面積比를 1:2로하여 試藥은 原則의으로 試藥特級을 使用하였다. 電解液 組成 및 電解條件은 表 2-2와 같다. 試料는 陽極酸化後 流水洗淨 - 蒸溜水洗淨을 行하고 自然乾燥한것을 以下의 諸分析에 使用하였다.

2-2-2 被膜의 表面色調測定法

被膜의 色調는 色差計 (東洋理化製, CH-G型) 를 사용하여 測定하였다. 三屬性에 의한 色의 表示方法은 JIS Z 8721에 따랐다.

2-2-3 電子顯微鏡에 의한 觀察

被膜의 表面觀察에 사용한 試料는 表 2-2의 8 種類로서 카본 레프리카法 (二段 레프리카) 으로 觀察用試料를 作成하고 日本電子株式會社製의 JEM-30B型의 電子顯微鏡으로 觀察하였다. 또 參考를 위해 被膜의 斷面觀察도 行하여 礬酸被膜 黃酸被膜 (A 1100P), 슬포살질酸 被膜에 대하여 被膜을 逆電離하여 日立製作所製 電子顯微鏡 HU-12型을 使用하였다.

2-2-4 被膜의 化學分析

試料中의 元素中 素材로부터 들어가는 元素와 電解液으로부터 被膜中에 들어가는 元素와를 區分하기위해 定性 및 定量分析을 濕式法에 의하여 行하였다. 各 元素의 分析法을 以下의 記述한다.

(i) Al의 分析

被膜을 피로黃酸칼륨과 融解後, 鹽酸으로 溶解하여 0.05 N의 EDTA로 適定하여 이것을 다시 Zn으로 逆適定하여 Al을 定量하였다.

表 2-1 알루미늄 材料의 分析結果

(單位: wt %)

成分元素 材料의 種類	Fe	Si	Cu	Zn	Mn	Mg	Ni	Co	Ti	Cr	기타	Al
A 1100P (2S)	0.60	0.16	0.08	0.07	0.05							殘部
A 4043P (43S)	0.80	6.0	0.30	0.05	0.05	0.05						殘部

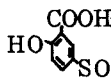
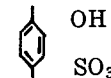
(ii) Fe의 分析

페넨트로린으로 比色하였다.

(iii) Si의 分析

被膜을 王水로 溶解한 후 過鹽素酸을 加하여 濾過하여 燒成한 후 炭酸나트륨을 加한 後 融解하였다. 이에 過鹽素酸을 加하고 다시 鹽酸을 加

表 2-2 各種被膜의 電解條件.

被膜의種類 \ 電解條件	電解質	電解質濃度 (Wt%)	浴溫度 (°C)	電密度 (A/dm ²)	電壓 (V)	電解波形	陰極材料
黃酸皮膜	H ₂ SO ₄	13.7	21 ~ 23	1	20	DC	炭素
蔞酸皮膜	(COOH) ₂ · 2H ₂ O	3.7	22 ~ 24	1	DC ; 40 AC ; 80	DC+AC ※ 2	"
에마탈皮膜	※ 1	※ 1	47 ~ 63	2.4	120	DC	"
크롬酸被膜	Cr O ₃	8.0	34 ~ 36	0.3	40	DC	"
슬포살칠酸被膜	 HO-C ₆ H ₂ (COOH) ₃ -SO ₃ H	5.0	20 ~ 23	2	50	DC	"
P - 페놀 슬폰酸被膜	 OH-C ₆ H ₂ (OH) ₃ -SO ₃ H	9.8	18 ~ 23	2	60	DC	"
알카리被膜	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	26.6	20 ~ 23	3	60	DC	"
黃酸被膜 (A4043 P)	H ₂ SO ₄	20.5	20 ~ 21	3	20	DC	"

註) ※ 1. 酸티타늄칼륨 4Wt% + 붕酸 0.8Wt% + 구연酸 0.1Wt% + 酸 0.12Wt%
 ※ 2. 交直重疊
 ※ 3. 黃酸添加

하여 SiO₂를 瀘別하고 白金도가니중에서 燒成後 弗化水素로 處理하여 SiO₂의 量을 求하여서 Si를 算出하였다.

(iv) S의 分析

被膜을 鹽酸과 臭素水로 溶解한 후 鹽化바륨을 하여 黃酸바륨으로서 定量하였다.

(v) P의 分析

被膜을 王水로 分解後 過鹽素酸을 加하여 白煙化處理하고 이것에 구연酸 바나딘酸안몬, 물리브렌酸안몬을 加하여 메틸이소브틸케톤으로 抽出後 比色定量하였다.

(vi) C의 分析

被膜을 電氣炉中에서 1,250°C로 加熱하여 容量法으로 測定하였다.

2-2-5 螢光X線에 의한 定性分析

被膜中에 含有되는 諸元素中 化學分析法으로 確因할 수 없었던 微量成分을 조사하기 위하여 螢光X線分析을 行하였다. 使用한 裝置는 理學電機株式會社製 · KG-3型 螢光X線分析裝置이다. 그리고 分析用의 試料는 逆電解法으로 剝離한 粉末狀의 被膜을 微粉化하여 直径 25mm의 알루미늄環中에 넣어 約 1 ton/cm²로 加壓成形하였다.

2-2-6 X線回折法에 의한 分析

被膜中의 알루미늄酸化物이 어떠한 形態로 存在하느냐 또 알루미늄과 酸素以外的 元素가 單體로서 存在하느냐 或은 化合物로서 存在하느냐를 明白하게 할 目的으로 X線回折을 行하였다. 裝置는 理學電機株式會社製의 X線回折裝置를 使用하였다. 試料는 機械的으로 구부려서 剝離시킨 粉末狀被膜을 다시 微粉化하여 無反射 시리카홀더中에 裝填하여 測定하였다.

2-3 實驗結果

2-3-1 表面色調

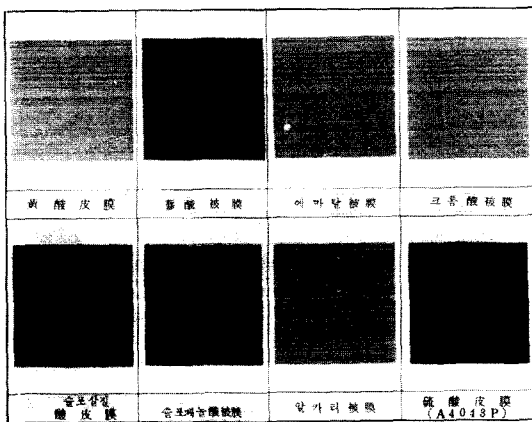
色差計에 의한 表面色調測定結果 및 目視로 觀察한 色名을 表 2-3에 나타낸다. 또 測定한 被膜의 寫眞을 寫眞 2-1에 나타낸다. 그리고 色差計와 目視와의 사이에는 어느 정도의 差를 발견할 수 있으며 예컨대 黃酸被膜의 目視結果는 無色透明이었지만 色差計로는 紫色系의 表示로 되었다.

2-3-2 電子顯微鏡에 의한 觀察結果

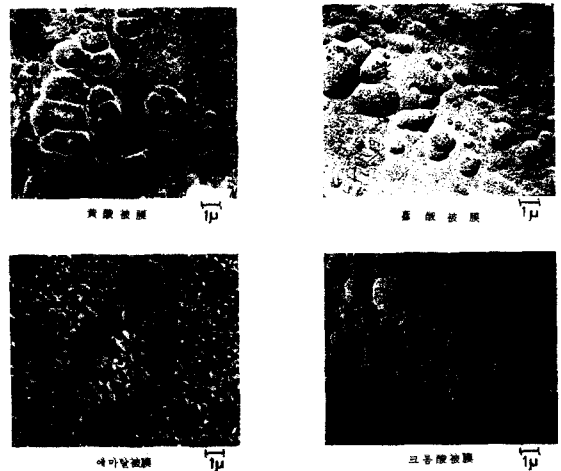
表面電子顯微鏡寫眞을 寫眞 2-2에 斷面顯微鏡寫眞을 寫眞 2-3에 나타낸다. 表面觀察에 있어서는 알카리被膜 에마탈被膜의 2개는 特異한 表

表 2-3 各種 陽極酸化被膜의 表面色調

酸化被膜의 種類	色差計에 의한 表示	目視에 의한 色名
黃酸被膜 (A 1100 P)	8.0 P 7.9 / 3.0	無 色 透 明
蓼酸被膜	6.0 Y 6.3 / 3.1	黃 色
에마탈被膜	6.0 BG 7.0 / 1.1	黃 灰 色
크롬酸被膜	3.0 GY 7.3 / 0.4	黃 白 色
슬포살질酸被膜	3.5 GY 3.6 / 1.9	暗 褐 色
P-페놀술폰酸被膜	2.5 GY 4.4 / 1.6	暗 褐 色
알카리被膜	2.5 BG 6.7 / 1.3	黃 白 色
黃酸被膜 (A 4043 P)	6.0 B 3.8 / 0.3	黑 灰 色



寫眞 2-1 各種酸化被膜의 表面色調寫眞



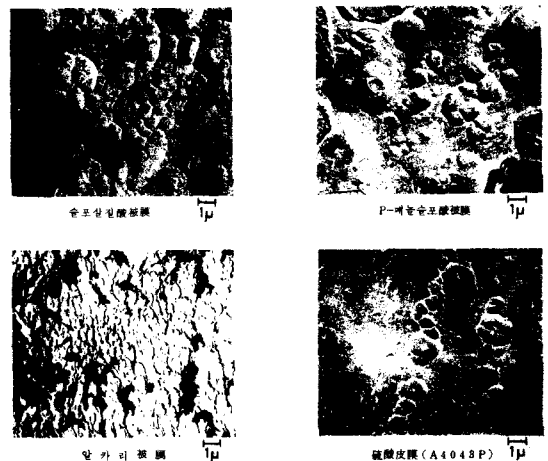
寫眞 2-2 酸化被膜의 表面構造

面을 나타냈지만 기타의 被膜은 구멍을 無數히 볼 수가 있어서 類似한 表面構造를 나타냈다. 表面의 둥근 凹凸은 前處理 時의 가성소다에 의한 에칭에 의하여 發生한 것이다. 또 斷面寫眞에서는 從來의 研究에서 볼 수 있는 筒狀構造가 觀察되었다.

2-3-3 化學分析結果

化學分析에 의한 被膜構成元素의 定性 및 定量 分析의 結果를 表 2-4에 나타낸다.

電解液中에 黃酸을 含有하는 被膜에서는 모두 S가 檢出되고 또 Ti, Cr, P 등의 元素가 被膜中에 들어있는 것을 볼 수 있었다. 合金成分으로서 Fe와 Si가 檢出되었지만 Cu, Zn, Mn 등의 微量元素는 檢出되지 않았다. 그리고 O의 分析値는 被膜의 組成을 Al_2O_3 , $Al_2(SO_4)_3$

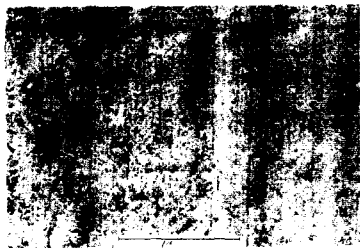


寫眞 2-3 酸化被膜의 表面構造

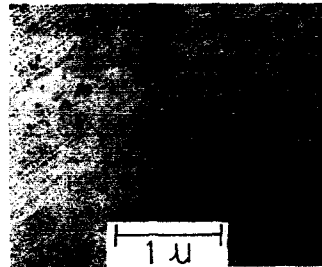
表 2-4 各種被膜의 化學分析結果

(單位: Wt %)

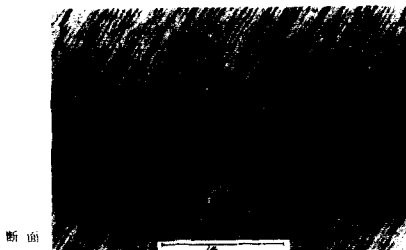
成分元素 被膜의 種類	Al	Q	Fe	Cu	Mg	Zn	Mn	Si	S	C	其 他
黃 酸 被 膜	46.00	48.94	0.08	-	-	-	-	-	5.36	-	-
修 酸 被 膜	58.97	41.31	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-
에 마 틸 被 膜	53.42	47.37	0.05	-	-	-	-	-	-	-	Ti : 0.37
크 롬 酸 被 膜	54.15	46.35	-	-	-	-	-	-	-	-	Cr ; 0.01 以下
슬 포 살 질 酸 被 膜	47.60	48.28	0.15	-	-	-	-	-	3.98	-	-
P - 페 늘 슬 폰 酸 被 膜	45.08	49.85	0.32	-	-	-	-	-	4.75	0.02 以下	-
알 카 리 被 膜	51.74	46.37	1.31	-	-	-	-	-	-	-	P ; 0.16
黃 酸 被 膜 (A4043 P)	41.16	43.93	0.24	-	-	-	-	5.61	4.89	-	-



表面



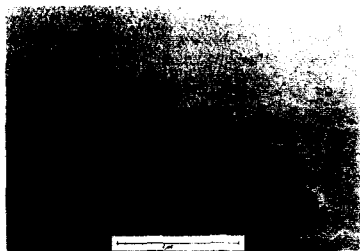
表面



断面



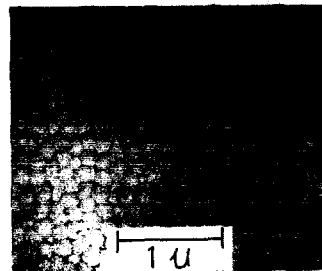
断面



基部(비리어-1層)

(a) 黃酸被膜

寫眞 2-4 各種被膜의 断面寫眞



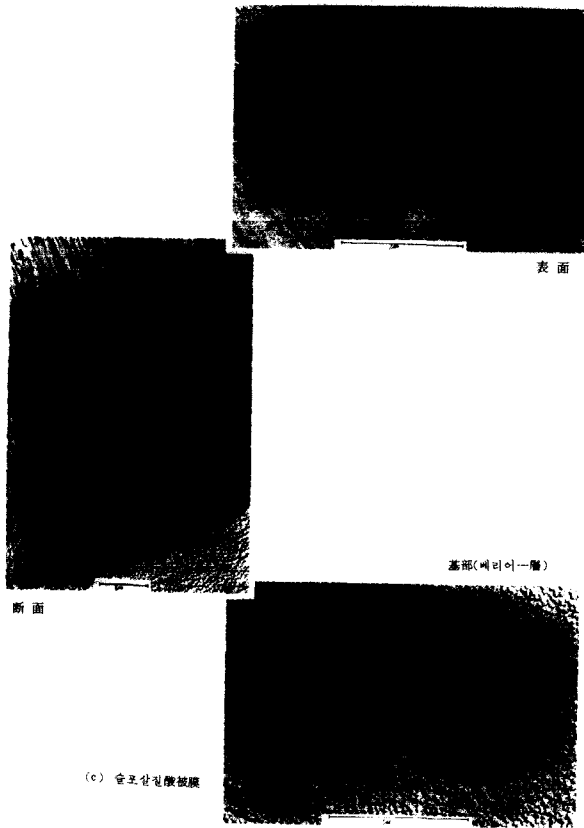
基部(비리어-1層)

(b) 修酸被膜

)₂, AlPO₄로 假定하여 구하였다. 또 S는 被膜中과 微細孔中의 것을 포함한 值이다.

2-3-4 螢光X線에 의한 結果 螢光X線에

의하여 被膜의 定性分析을 行하여 그 構成元素를 조사한 結果를 表 2-5에 나타낸다. 螢光X線에 의한 分析에서는 化學分析으로 驗出되지 않았던



Cu, Zn, Mn 등이 檢出되었다. 그 결과 圖 2-2, 圖 2-3, 圖 2-4 에 代表的인 螢光X線分析의 차트를 나타낸다.

2-3-5 X線回折에 의한 結果

X線回折의 結果, 8種類의 被膜은 모두 X線의 으로 非晶質이었다. 이 中 代表的인 回折그림形을 圖 2-5, 圖 2-6, 圖 2-7, 圖 2-8에 나타낸다.

2-4 考察

2-4-1 表面色調에 의한 考察

被膜의 表面色調測定의 結果에서 電解質에 無機酸에 의한 發色을 無色透明내지 白色系를 中心으로 한 色調이고 有機酸의 경우는 一般적으로 黃褐色系의 發色을 나타냈다. 따라서 色調觀察에 의하여 有機酸系에 電解質에 의하여 生成되는 被膜은 無機酸系 電解質에 生成되는 被膜과의 사이에는 被膜의 構造的인 差가 推定된다. 또 被膜內의 擴散物質 — 元素種類基등 — 에도 상당한 差가 있는 것으로 考察되었다.

2-4-2 電子顯微鏡에 의한 考察

에머탈被膜과 알카리被膜을 除外한 6種類의 被膜에서는 表面에 無數한 微細孔이 觀察되었는데

表 2-5 各種被膜의 螢光X線에 의한 定性分析結果

成分元素 被膜의 種類	Al	Fe	Cu	Zn	Mn	Ni	Mg	Si	Ti	Cr	P	S
黃酸被膜	○	○△	△	△	-	-	-	-	-	-	-	○
蔞酸被膜	○	○△	△	△	-	-	-	-	-	-	-	-
에머탈被膜	○	○△	△	△	-	-	-	-	○	-	-	-
크롬酸被膜	○	○△	△	△	-	-	-	-	-	○	-	-
슬포살길酸被膜	○	○△	△	△	-	-	-	-	-	-	-	○
P-페놀 슬폰酸被膜	○	○△	△	△	-	-	-	-	-	-	-	○
알카리被膜	○	○△	△	△	-	-	-	-	-	-	○	-
黃酸被膜 (A 4043 P)	○	△	○△	△	-	-	-	○	-	-	-	○
素材의 金屬 알루미늄 (A1100 P)	○	△	△	△	△	-	-	-	-	-	-	-

註) ○: 分光結晶 EDDT로 檢出된 元素

△: 分光結晶 LiF로 檢出된 元素

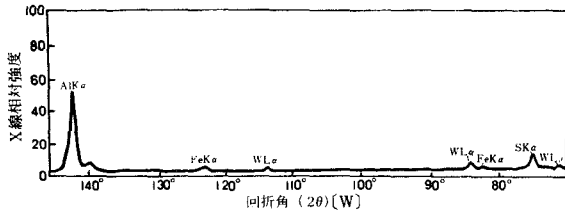


圖 2-1 有機酸被膜의 螢光X線에 의한 分析예인(分光結晶 EDDT로 檢出함)

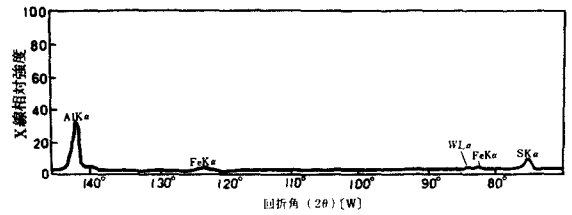


圖 2-3 술폰살리실酸被膜의 螢光X線에 의한 分析예인(分光結晶 EDDT로 檢出함)

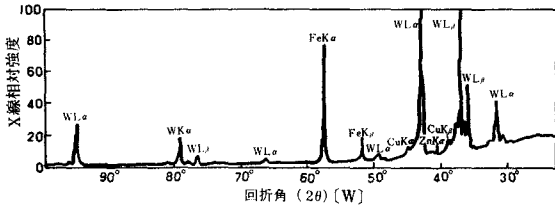


圖 2-2 有機酸被膜의 螢光X線에 의한 分析예인(分光結晶 LiF로 檢出함)

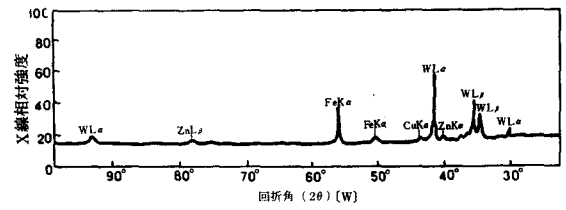


圖 2-4 술폰살리실酸被膜의 螢光X線에 의한 分析예인(分光結晶 LiF로 檢出함)

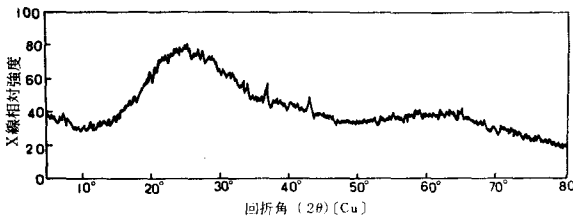


圖 2-5 有機酸被膜의 X線回折예인

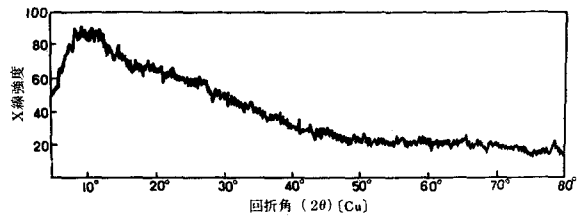


圖 2-7 술폰살리실酸被膜의 X線回折예인

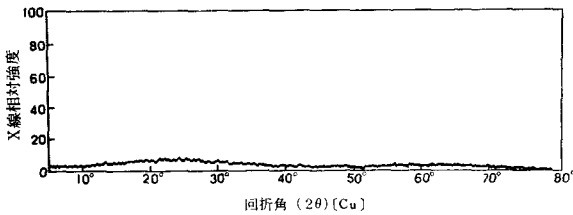


圖 2-6 無機被膜의 X線回折예인

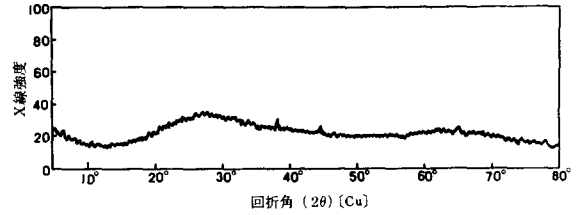


圖 2-8 술폰살리실酸被膜의 X線回折예인

이중에서도 특히 黃酸被膜에는 微細孔이 많이 分布하고 이에 이어서 鉻酸被膜, 술폰살리실酸被膜 P-페놀술폰酸被膜, 修酸被膜의 順으로 구멍수는 減少하고 있다. 또 黃酸被膜 및 鉻酸被膜의 微細孔이 均一로 分布하고 있는데 對하여 有機酸被膜의 微細孔은 偏在하고 있었다. 孔의 크기나 表面狀態는 有機酸系에서는 서로 類似했지만 無機酸系라도 A1100 P材의 A 4043 P材의 黃酸被膜에서는 類似하다. 그러나 鉻酸被膜의 孔徑은 他的 被膜에 比하여 크다는 것을 볼수 있었다. 이것은 電解液, 浴溫度, 電解電壓등의 電解條件의 相違가 表面構造에 影響을 주는 것으로 생각된다. 에마탈被膜과 알카리被膜의 表面構造는 極히 特異한 狀態여서 에마탈被膜의 表面微細孔은 유별나게 큰 孔이 複雜하게 엮갈려 있다. 또 알카리被膜의 表面은 極히 거칠어지고 비늘狀의 粒子

가 전면에 分布되어 있는 것이 觀察되었다. 그러나 表面을 魔察하여도 表面破壞가 발생하지 않으므로 이 表面狀態는 附着物에 의한 것이 아니고 表面構造 그 自体라고 생각된다.

以上的 點으로 하여 皮膜表面微細構造에 關하여서는 同一의 電解液을 사용하는한 알루미늄素材의 相違에 의한 影響은 거의 없고 모두 類似한 構造를 取함이 明白해졌다.

2-4-3 化學分析結果의 考察

被膜의 化學分析의 結果에서 被膜은 大部分이 Al과 O로서 이루는 알루미늄酸化物임이 明白해졌다. 한편 電解液成分의 被膜中에의 擴散에 關하여 檢討하면 黃酸被膜, 술폰살리실酸被膜 및 P-페놀술폰酸被膜에서는 電解液으로부터 들어갔다고 생각되는 S가 5Wt %程度 檢出되었다. 이 S가 被膜中에 單體로 存在하는 것인지 혹은 SO₄²⁻나

SO₃H와 같은 형태의 라디칼로서 存在하는 것인지는 明白하지 않다. 또 알카리被膜으로부터는 P가 크롬酸被膜으로부터는 Cr이 그리고 에마탈被膜에서는 Ti가 각각 檢出되었다. 이事實에 의하여 電解液成分이 被膜中에 擴散되었다는 것은 明白하다. 다음으로 알루미늄素材中の 不純物의 被膜中에의 擴散에 관하여 檢討해 보면 크롬酸被膜을 除外한 모든 被膜으로부터 Fe가 檢出되었다. 특히 A 4043 P材使用의 黃酸被膜으로부터는 Si가 檢出되었다. 그러나 素材中の 이들以外的 微量成分인 Cu, Mg, Zn, Mn은 檢出되지 않았다. 그 原因은 陽極酸化할때에 電解에 의하여 微量元素가 溶解되는 것인지 혹은 被膜中の 存在量이 極히 微量이기 때문에 化學分析으로는 檢出할 수 없었던 것인지 明白하지 않다.

2-4-4 螢光X線分析의 考察

螢光X線에 의한 分析結果는 化學分析으로는 確認할 수가 없었던 各種의 微量成分이 檢出되었다. 그중에서도 알루미늄素材에 含有되어 있는 合金成分인 Cu, Zn 등이 被膜中에 存在한다는 것이 確認되었다. 그러나 Co, Ni, Mg, Mn 등은

檢出되지 않았다.

그 原因은 電解中에 이들 金屬元素가 表面에 析出하여 電解液에 의하여 溶解되는 듯이 생각된다. 한편 電解質組成元素에 S를 含有하는 電解液으로 處理된 被膜中에서는 S를 볼수 있었지만 電解液에 S를 含有치 않는 경우에는 被膜中에서는 S는 檢出되지 않았다. 이와 같은 것으로 보아 被膜中の S는 明白히 電解液으로부터 들어온 것이라고 생각하는 것이 妥當하다. 또 알카리被膜의 P, 크롬酸被膜의 Cr, 에마탈被膜의 Ti에 대해서도 마찬가지로의 推論이 成立하는 것으로 생각된다.

2-4-5 X線回折의 考察

X線回折法에 의하여 조사한 結果로는 어떠한 被膜도 X線的으로는 非品質이었다. 그러나 X線強度曲線의 형태는 被膜에 의하여 상당히 다른 것도 있어 이非晶質의 形態에도 다른 것이 있을 것으로 推察되었다. 또 被膜中の 諸元素가 單體 혹은 化合物의 어느쪽 形態로 存在하는 것인지는 明白해 지지는 않았다.

參 考 文 獻

- 1) 鯨井, 植木; 日本特許 61920, (1923)
- 2) Bengongh ϕ Stuart; 日本特許65742, (1924)
- 3) 中山; 「알루미늄의 表面處理」, 日刊工業新聞社, 152 ~ 159, (1969)
- 4) 日輕알루미늄(株); 日本特許昭和 34-6106
- 5) 야겐손, 스트라우마니스; 「코로이드化學」, 培風館 (1967)
- 6) 中山; 「알루미늄의 表面處理」, 154, (1973)
- 7) 蓮; 金屬化學, 107, (1973)
- 8) 大西, 中谷, 清水, 輕金屬, 23 58, (1973)
- 9) 田島, 馬場, 村楨; 電氣化學, 38, 118, (1970)
- 10) 小林, 滝口, 松山; 「第 17 回腐食防食討論會 要旨集」, (1970)
- 11) 小林, 滝口, 松山; 「第 16 回腐食防食討論會 要旨集」, (1969)
- 12) 吉野, 田島, 馬場; 金屬化學, 6 250, (1969)
- 13) 「Light Metal」, 25 Dec. (1963)
- 14) 小林, 滝口, 松山; 「第 18 回腐食防食討論會 要旨集」, 219, (1971)
- 15) 神山, 大須賀; 金屬表面技術, 8 459. (1967)
- 16) 田島; 輕金屬, 14 No. 4 31, (1964)
- 17) 吉野, 馬場; 金屬表面技術, 24 258, (1973)
- 18) 志村, 田氣化學, 41 911, (1973)
- 19) 吉野, 石井, 馬場; 金屬表面技術, 25 82, (1974)
- 20) 三田, 西村; 「金屬表面技術第 49 回 學術講演大會講演要旨集」, 7, (1974)
- 21) 淺田; 金屬表面技術, 21 490, (1970)
- 22) 川合, 水澤; 金屬表面技術, 20 272, (1969)
- 23) 川合, 水澤; 金屬表面技術, 20 272, (1969)