

〈연구논문〉

알루미늄 자연발색에 관한 연구

이 구 종* · 박 광 자*

Integral coloring of aluminum

Koo Jong Lee*, Kwang-Ja Park*

ABSTRACT

Integral coloring of aluminum and its alloy with the electrolytic solution of sulfosalicylic acid and sodium hydroxide was investigated in this study.

Addition of hydrogen peroxide and potassium permanganate accelerated the anodizing speed and deepened the color of anodized film.

Electron microscopic study was also performed on the surface and cross section.

1. 서 론

알루미늄 및 알루미늄 합금을 착색시키는 방법은 여러가지가 알려져 있으며 그 가운데 오늘날 널리 이용되고 있는 것은 1차 전해발색인 자연발색과 2차 전해착색방법이다¹⁻⁵⁾. 자연발색방법은 1962년 미국의 Kaiser 회사가 Kalcolor[®] 방법을 개발한 이래 Duranodic⁷⁾ Veroxal[®] 등 상업화된 방법이 개발되었다.

이들 방법은 유기산을 주제로 한 전해액에 황산을 첨가하여 알루미늄을 양극전해할 때 양극산화 피막이 생성됨과 동시에 피막의 발색이 이루어지는 것으로서 피막이 치밀하고 경도가 높으며 내식성 및 내후성이 좋고 색의 퇴색성이 거의 없어서 창호 등의 건축자재로 널리 이용되고 있다.

일본에서는 Asada 가 2차전해착색방법을 개발

한 이래 이 방법에 대한 특허등이 많이 쏟아져 나오고 있으며 사용되는 전기가량이 적고 다양한 색상을 나타낼 수 있어서 거의 모든 업체가 이 방법을 응용하고 있다. 국내의 알루미늄업계에서도 이 Asada 법이 많이 보급되어 있다.

본 연구에서는 유기산을 주제로한 자연발색용 전해액에 주로 쓰여온 황산축매 대신에 이 황산의 역할에 대응할 수 있다고 생각되는 가성소오다를 첨가하여 알루미늄을 발색시키는 방법을 개발하고자 수행하였다.

2. 실험 및 결과

알루미늄 자연발색용 알루미늄소재로는 1050 (50×50mm)을 사용하였다. 시험에 사용한 유기산,

* 공업진흥청 국립공원시험원

가성소오다 및 과망간산카리 등의 약품은 모두 시약급이다.

알루미늄을 알칼리탈지-에칭-중화-전해(자연발색)-봉공처리의 순서로 처리하여 자연발색피막을 만들었으며 이 피막시편에 대하여 피막두께, 내식성, 내마모성 및 피막비를 구하였다.

피막두께는 독일 Fischer사의 Permascope를 사용하여 측정하였으며 내식성 및 내마모성은 KSD

8301에 명시된 알칼리적하시험과 카보란담낙하마모시험을 하여 구하였다.

2.1 유기산-가성소오다욕에 의한 발색

전해액은 유기산인 설퍼살리실산을 주제로 하고 가성소오다를 첨가하여 조제하였다. 전해액 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of the Primary Anodizing Solution

Main Solution	Additive
Sulfosalicylic Acid 50, 100(g/l)	Sodium Hydroxide 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8(g/l)

Table 1의 전해액에서 온도 20°C, 전류밀도 3A/dm²의 조건으로 20분간 전해하여 얻은 자연발색피막의 색조는 거의 모두 회색이었으며 피막두께는 설퍼살리실산 100g/l 와 가성소오다 0.1g/l 로 조합된 전해액(P)에서 가장 두꺼웠다. P전해액에서 같

은 전해조건으로 전해시간을 변화시켜 얻은 피막의 색과 두께는 Table 2와 같다.

또한 p전해액에서 전해조건을 변화시켜 얻은 피막의 성능은 Table 3과 같다.

Table 2. Color and Thickness of the oxide film from the P solution

Anodizing Time (min)	Color	Film Thickness (μm)
5	gray	2 - 3
10	"	4 - 5
15	pale yellowish gray	6 - 7.5
20	"	8 - 9
25	bronze	11 - 13
30	"	15 - 17
35	"	17 - 20

Table 3. Electrolyzing condition and properties of oxide film from the P solution

Current Density (A/dm ²)	Voltage (V)	Temperature (°C)	Time (min)	Film Thickness (μm)	Alkali Dropping Test (sec)	Abrasion Test (sec)
2	60~85	20	20	8	150 up	3600up
		30		9	"	"
3	60~85	20	20	10	"	"
		30		12	"	"

2.2 산화촉진제의 영향

자연발색방법으로 알루미늄을 착색시킬 때는 2차전해착색에 비해 고전압(60~80V)으로 전해하기 때문에 전기에너지 소모가 많은 단점이 있다. 따라서 피막생성속도를 빨리하기 위해서 산화촉진제 과산화수소를 첨가하여 그 영향을 검토하였다. 기본전해액으로 설퍼살리실산 100g/l, 가성소오다 0.1g/l 인 P욕을 선정하여 여기에 과산화수소를 0.1, 0.5, 1, 2g/l 가하여 2.2에서와 같은 조건으로 전해한

결과 20분 전해에서 9~11μm의 산화피막을 얻을 수 있었다. 그러나 과산화수소의 양이 증가함에 따른 피막속도의 증가는 없었으므로 과산화수소의 양은 0.1g/l로 고정시킨 개량전해액(M)으로 피막성능에 대한 시험을 하였다.

개량전해액(M)의 조성과 이 전해액에서 자연발색시킨 피막의 피막성능은 Table 4 및 Table 5와 같다.

Table 4. Chemical Composition of the Modified Anodizing Solution (M-soln)

Main Solution	Additive
Sulfosalicylic Acid 100g/l	Sodium Hydroxide 0.1 g/l
	Hydrogen Peroxide 0.1 g/l

Table 5. Electrolyzing Condition and Properties of the oxide film from the M solution

Current Density (A/dm ²)	Voltage (V)	Temperature (°C)	Time (min)	Film Thickness (μm)	Alkali Dropping Test (sec)	Abrasion Test (sec)
2	55~80	20	20	10	150 up	3600up
		30		10	"	"
3	55~80	20	20	11	"	"
		30		13	"	"

2.3 금속산알칼리염 첨가의 영향

개량전해액(M)으로 부터 얻은 발색피막의 색상이 비교적 엷은 청동색-회색이어서 이들 피막색상을 진하게 하고 금속산알칼리염 첨가의 영향을 살펴 보기 위해 다섯종류의 염을 10g/l 씩 첨가하여 색상의 변화와 피막두께를 검토하였으며 그 결과는 Table 6과 같다.

시험결과 과망간산칼리 이외의 금속산알칼리염 첨가에 의해서 피막의 색상이 불균일해지고 피막두께도 첨가이전의 M욕에서 보다도 낮아지는 경향이 나타났다. 과망간산칼리염 첨가 전해액(K)의 조성과의 전해액에서 얻은 자연발색피막의 성능은 Table 7 및 Table 8과 같다.

Table 6. Effect of the Alkaline metallate additives

Alkaline Metallate	Color	Film Thickness (μm)
Na ₂ SnO ₃	gray-etched	4 - 6
KMnO ₄	bronze	9 - 10
Na ₂ WO ₄	bronze	6 - 8
K ₂ CrO ₄	gray	6 - 7
Na ₂ MoO ₄	gray-etched	5 - 6

Table 7. Chemical Composition of the K anodizing solution

Main Solution	Additive
Sulfosalicylic Acid 100g/ℓ	Sodium Hydroxide 0.1 g/ℓ
	Hydrogen Peroxide 0.1 g/ℓ
	Potassium Permanganate 10g/ℓ

Table 8. Electrolyzing Condition and Properties of the oxide film from K-solution

Current Density (A/dm ²)	Voltage (V)	Temperature (°C)	Time (min)	Film Thickness (μm)	Alkalidropping Test (sec)	Abrasion Test (sec)
2	50~80	20	20	10	150 μp	3600 up
		30		10		
3	50~80	20	20	15	150 μp	3600 up
		30		17		

2.4 피막비

피막비는 전해로 소모된 알루미늄 무계에 대한 산화물피막의 무게비로 나타나는 것으로서 피막처리의 알루미늄 합금판 시료의 무게를 w_1 , 주어진 전해조건에서 피막처리를 한 후의 무게를 w_2 , 그리고 형성된 피막을 피막 제거제로 제거한 후의 무게를

w_3 라고 할 때 다음과 같이 표시된다.

$$\text{피막비} = \frac{w_2 - w_1}{w_1 - w_3}$$

본 연구에서 제조한 자연발색전해액에서 얻은 피막의 피막비를 구한 것은 Table 9와 같다.

Table 9. Coating Rate of the Colored Aluminum

Type of Solution	Current Density (A/dm ²)	Temperature (°C)	Coating Rate
P	2	20	1.61
		30	1.60
	3	20	1.55
		30	1.60
M	2	20	1.69
		30	1.60
	3	20	1.68
		30	1.65
K	2	20	1.79
		30	1.79
	3	20	1.80
		30	1.78

2.5 전자현미경 사진

알루미늄양극산화피막의 구조에 관해서는 미지의 것이 많다. 일반적으로 알려진 것은 Keller와 Hun-

ter 등이 제안한 다공성 관상조직의 model²⁰⁾이며 대부분의 연구가 이를 근거로 이루어져 있다.

그러나 전자현미경 관찰에 의해 이같은 Keller 모형의 이상적인 규칙적 배열과는 다른 기공의 가지치기, 기공 다발 등의 불규칙적 구조가 알려졌다.^{21, 22)} 아직 자연발색피막에 관한 현미경적 구조연

구가 발표된 것이 많지않다.^{23, 24, 25)}

전해액 P와 M에서 얻은 피막의 표면과 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것은 Fig1. 2. 및 3와 같다.



Fig. 1 Surface of the Aluminum Oxide of P solution (x 49800)

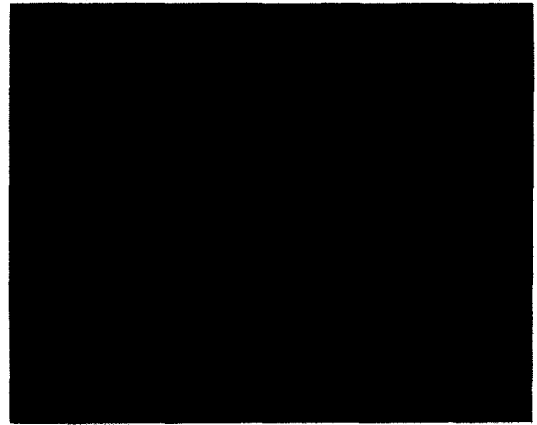


Fig. 2 Surface of the Aluminum Oxide of M solution

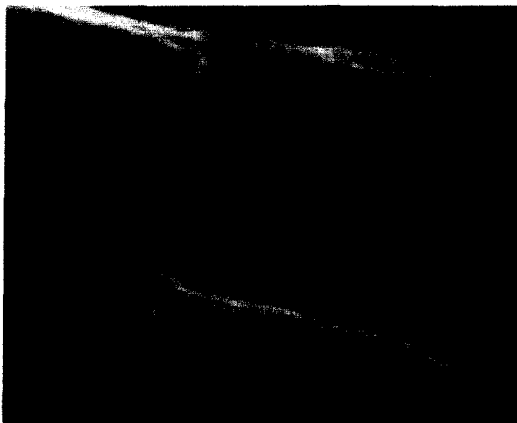


Fig. 3 Cross Section of the Aluminum Oxide of P solution

3. 고 찰

알루미늄 자연발색방법으로는 합금발색법, 유기산전해액법 및 전류과형에 의한 방법등이 있으며 가

장 실용적인 방법으로서 유기산 전해법이 발달하였다. 대표적인 자연발색방법은 Table 10과 같다.

Table 10에서 보는 바와 같이 이들 자연발색법에서는 유기산의 종류에 관계없이 모두 황산을 첨가제로 사용하고 있다. 본 연구에서는 황산 대신 가성소오다의 사용을 시도하였으며 그 결과 회색 또는 청동색의 기존 발색피막과 거의 같은 발색피막을 얻을 수 있었다. 그러나 가성소오다의 양이 많을 경우 알루미늄소지 및 형성된 산화피막의 용해속도가 빨라져서 피막형성속도가 느려지거나 색상등의 외관이 좋지 않았다. 가성소오다 함유량 0.02M (0.8g/l) 이하에서 피막형성이 양호했으며 피막형성속도를 높이기 위해 과산화수소의 영향을 검토하였다. 과산화수소는 첨가량에 상관없이 일정하게 피막속도를 증가시켰으며 과망간산칼리의 첨가로색상이 짙어지는 효과가 있었다.

한편 피막비를 살펴보면 반응에 쓰인 모든 알루미늄이 산화피막을 형성했다면 피막비는 1.89가 될 것이며 일반 황산피막에서도 1.2~1.4 정도가 되는데 본 연구에서 시도한 자연발색전해액에서는 1.6

Table 10. Integral Color Process of Aluminum

Type	Color	Composition of the Electrolyte	Remark
Kalcolor	Amber, Brown Bronge, Black	Sulfosalicylic acid, Sulfophalic acid	Kaiser Aluminum CUS. Pat 3, 031, 387)
Duranodic	Gold, Bronze, Black	Sulfophthalic acid Sulfuric acid	ALCOA (U. S. Pat. 3, 227, 639)
스미톤	Bronge. Gold	Phenol sulfonic acid Sulfure acid	住反輕金屬
	Bronge, Gray	Oxalic acid Sulfuric acid	ALCONA (U. S. Pat 3, 252, 875)
昭和 Color	Gold, Amber, Gray	Maleic acid Sulfuric acid	昭和 Aluminum) (日本特許 701292号)
Veroxal	Gray, Brown, Black	Maleic acid, Oxalc acid, Sulfuric acid	British Pat 1, 026, 609

이상이 되는 것으로 보아 액중에 용해되는 알루미늄이 적어 전해액 수명이 매우 길 것으로 생각된다. 또한 용출 알루미늄에 의한 액관리의 어려움이 감

소될 것으로 본다.

정전류로 전해할 때의 전압곡선은 Fig. 4와 같으며 이 그림에 의하면 P 및 M 전해액에서는 전압이 일

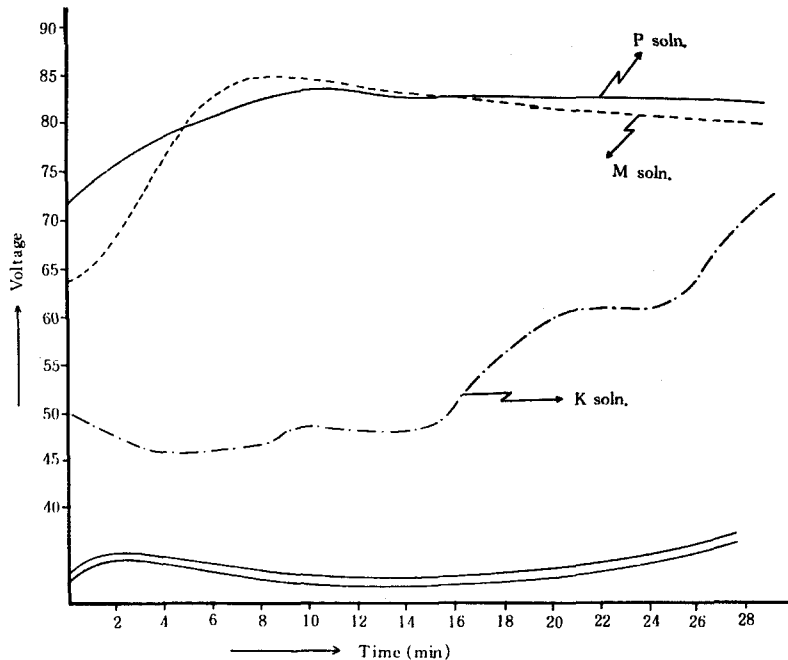


Fig. 4 Voltage-Time Curve of the Anodizing Solution

시에 급히 증가하였다가 서서히 떨어지면서 일정한 값을 유지하고 있으나 K액에서는 갑자기 높아졌다 낮아지면서 전해시간이 경과함에 따라 서서히 증가하고 있다. K액에서 얻은 전압곡선은 Al-coa의 Wfer박사가 발표한 전압곡선과 비슷하나 P 및M 전해액과는 그 모양이 다르다. 이 같은 차이는 과망간산카리에 의한 영향이라 여겨진다.

Fig 1,2 및 3에서 보는 바와 같이 본 자연발색피막은 그 조직이 매우 치밀하고 기공이 작으며 다공층의 성장도 끝은 관상조직을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 Doshihiko Sato 가 발표한 가지치기 구조와는 다르다.

자연발색공정을 살펴보면 전류세기에 상관없이 전해전압은 일정전압을 유지했으며 전류밀도가 3A/dm²을 넘어서면 피막이 타는 현상을 나타내었다. 전해온도에 있어서도 35°C까지는 피막생성이 균일했고 40°C 이상에서는 피막의 용해속도가 커서 피막형성 속도가 늦었다.

실퍼살리실산에 가성소오다를 첨가하여 만든 전해액으로서 자연발색피막을 만들때는 작업온도 범위가 넓고 알루미늄의 용출이 적어 용존알루미늄에 의한 액 수명의 단축이 거의 없어 액관리가 쉬운 장점이 있다고 생각된다. 또한 액상의 황산 보다 입상의 가성소오다 이므로 보관·관리 등 여러 이점이 있다고 생각된다.

4. 결 론

알루미늄 자연발색방법을 연구함에 있어서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유기산에 가성소오다를 첨가하여 재래식 자연발색피막과 같은 발색피막을 얻을 수 있다.
- 2) 온도 범위가 15~35°로 넓어 액관리가 용이하다.
- 3) 색상은 회색 - 청동색을 나타낸다.
- 4) 피막형성속도가 빨라 (1μm/2min) 고속양극산화가 가능하다.
- 5) 자연발색전해액으로 다음의 두 가지를 새로운 전해액으로 확정하였다.

M전해액	실퍼살리실산	100g/l
	가성소오다	0.1g/l
	과산화수소	0.1g/l

K전해액	실퍼살리실산	100g/l
	가성소오다	0.1g/l
	과산화수소	0.1g/l
	과망간산카리	10 g/l

참 고 문 헌

- 1) 黒田考一：金属表面技術 25〔4〕43~(1974)
- 2) Toshihiko Sato: Plating and Surface Finishing, 65〔3〕53~(1975)
- 3) S. John and B. A. Senoi : Metal Finishing, 74〔9〕48~(1976)
- 4) 佐藤敏彦：金属表面技術, 28〔2〕117~(1977)
- 5) 佐藤敏彦：金属材料, 16〔5〕85~(1976)
- 6) U. S. P 3031387
- 7) 日本特公昭39-18313
- 8) 日本特公昭40~1732
- 9) 日本特公昭52-45549
- 10) 日本特公昭52-94832
- 11) 日本特公昭52-135841
- 12) 日本特公昭52-102845
- 13) 日本特公昭53-114741
- 14) 日本特公昭53-112236
- 15) 日本特公昭53-64632
- 16) 日本特公昭54-28740
- 17) 日本特公昭54-31044
- 18) 日本特公昭54-31046
- 19) 日本特公昭54-32141
- 20) F. Keller and M. S. Hunter : J. Electrochem. Soc., 100, 411~(1953)
- 21) P. Csokin : Trans. Inst. Metal Finishing, 41, 51~(1964)
- 22) H. Ginsberg and K. Wefer : Metall, 17, 202~(1963)
- 23) T. Abe and T. Uchiyama : Metal Finishing Soc., Japan 27. 90(1976)
- 24) Toshihiko Sato : Advanced Metal Finishing Technology in Japan-1980 p28
- 25) 佐藤敏彦：金属表面技術, 27〔10〕549~(1976)