

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 18, No. 2, June, 1985

〈기술해설〉

알루미늄 자연 발색에 관한 연구

박 광 자 *

국립공업시험원

1. 서 론

오늘날 공업화 되었거나 연구되어온 알루미늄의 전해액에 의한 자연발색 방법은 거의 모두가 유기산 전해액에 의한 것이다.

이 유기산 전해액 자연발색 방법은 설포살리실산, 설포프탈산, 수산, 마레인산등과 황산을 첨가한 혼합용을 사용하거나 두가지 이상의 유기산 혼합용을 사용하고 있다. (1) - (9)

본 연구에서는 설포살리실산과 가성소오다로 이루어진 전해액 (10)에 과산화수소 및 과망간산칼륨을 첨가한 전해액에서의 피막 생성속도 및 색상을 검토하고 이것을 전자현미경으로 관찰하였다.

2. 실험

알루미늄 시험편은 알루미늄합금 A6063S 판재 (50×50×1mm)를 사용하였고 시험편을 알칼리탈지—중화(질산침지)—양극산화 순서로 처리하여 자연발색 피막을 만들었다. 양극산화 처리는 정전류 및 정전압으로 행하였으며, 그 처리 조건은 표 1과 같다.

자연발색된 알루미늄 시편에 대하여 피막두께 및 색상을 검토하였으며 피막생성 과정을, 주사전자현미경으로 관찰하였는데 시편은 금으로 증착시켜 만들었다.

Table 1 Chemical composition and integral coloring conditions

Bath No	Chemical composition (g/l)				Integral Coloring Condition		
	S. S. A	NaOH	H ₂ O ₂	KMnO ₄	Current Density (A/dm ²)	Voltage (V)	Cathode
M	100	0.5	1	-	2	30-80	Carbon
K	100	0.5	1	10	2	30-80	Carbon

* 무기화학과 (공업연구원)

3. 결과 및 고찰

정전압하에서 자연발색 양극산화 처리를 한 경우

전해시간에 따른 전류의 변화는 그림 1 과 같고 정전압하에서 양극산화 할때의 전해시간에 따른 전압의 변화는 그림 2 와 같다.

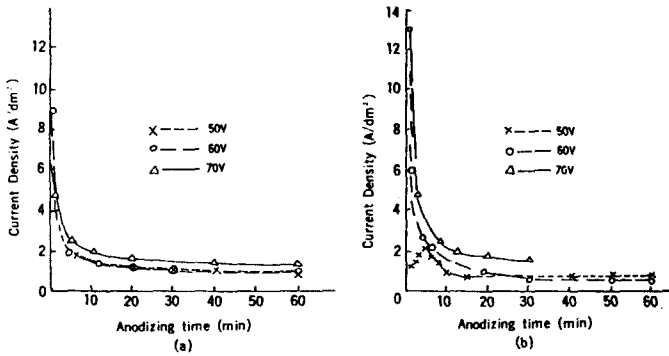


Fig. 1 Relation between current density and anodizing time (a) M bath, (b) bath

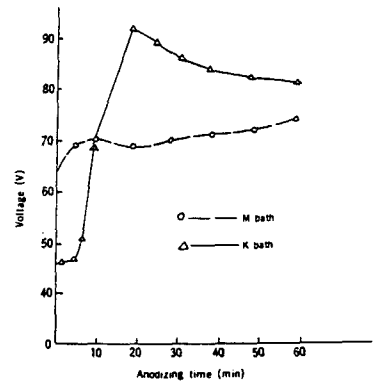


Fig. 2 Relation between bath voltage and anodizing time

전류밀도는 전해초기에 급격히 감소하여 10분 이상이 되면 거의 일정한 값을 가지고 약간씩 상승하며, 전압이 높을수록 전류강하는 심하였다.

그림 2 에 의하면 설퍼살리실산과 가성소오다로 이루어진 M욕은 전해 초기에 전압이 약간 상승하다 균일해지나 K욕에 있어서는 초기전압은 낮은 값을 나타내다 전해시간이 경과함에 따라 급격히 상

승하며 20분 이상 경과하면 다시 낮아지는 현상을 보이고 있다. 초기전압이 낮은것은 K욕에 첨가된 과망간산 칼륨의 이온화에 따른 이온량의 증가로 저항이 낮아지기 때문이며, 피막이 형성됨에 따라 저항이 커지므로 전압이 상승하는 것으로 사료된다.

M욕과 K욕에서 각종 전해조건으로 얻은 자연발색 피막의 피막두께와 색상은 표 2 와 같다.

Table 2. Thickness and color of the oxide film

Bath Ho		M										K												
Anodizing Condition	Current density (A/dm ²)	2										2												
	Voltage (V)											30 40 50 50 70											70	30 40 50 60
	Time (min)	1 7 12 20 60	60 60 60 60 60	1 7 12 20 60	1 7 12 30 60	60 60 60 60																		
Film Thickness (um)		0 2 4 7 20 3 5 21	0 2 10 21 23 3 24	0 3 7 10 24 26	2 9 12 18 30 10 13 19 25	0 4 18 27 19 28																		
Color		H C PB B DB	W PB B B PB	W PB B B DB	W B B B DB	W B B B DB																		

*W: White . B: Bronze . P.B: Pale Bronze . D.B: Dark Bronze.

같은 양극산화조건에서는 과망간산칼륨을 첨가한 K욕에서의 피막형성 속도가 훨씬 크며 색상도 진하다. 정전류 전해에서 얻은 피막과 정전압 전해에서 얻은 피막을 비교하여 보면 전자의 경우보다 후자에서 얻은 피막의 색상이 진했다.

30V에서는 피막이 거의 성장하지 않았으며

50V에서는 짙은색의 청동색 피막이 안정하게 성장하였고

60V에서는 피막이 타는 현상이 나타났다.

정전류 전해로 얻은 피막 표면의 전자현미경 사진은 그림 3 및 4와 같고 정전압 하에서의 전압변화에 따른 피막표면의 전자현미경 사진은 그림5 및 6과 같다.

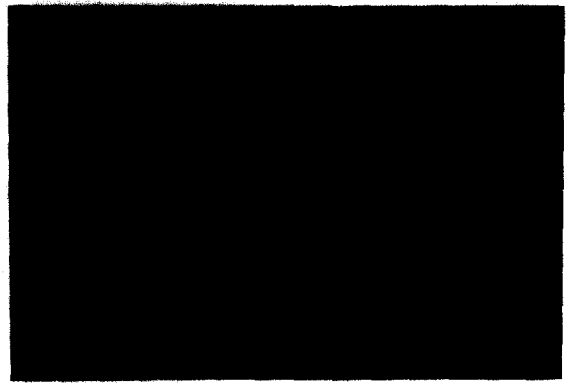
정전류하에서의 시간에 따른 피막구조의 변화는 M욕과 K욕이 비슷하며 전해반응 초기에는 표면에 hole과 cell이 생기기 시작하여 시간이 경과할수록 소지를 향해 산화피막이 성장하여 hole을 없애고 균일한 피막이 덮힌다.



(A)



(B)



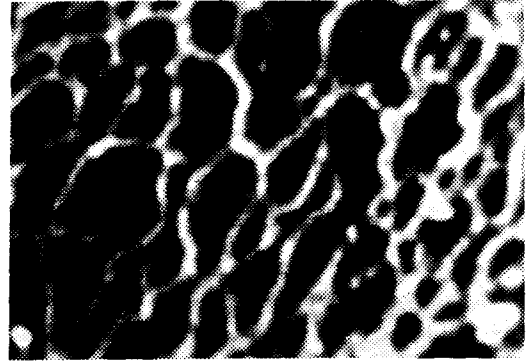
(C)

Fig. 3 Scanning electronmicrograph of the oxide film formed at current density $2A/dm^2$ (— : $0.2 \mu m$)

(a) 1 (b) 7 (c) 60min. in M bath



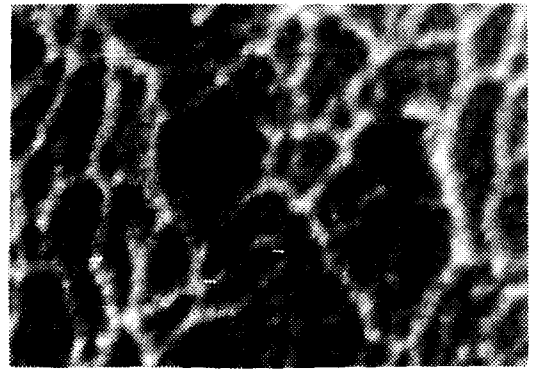
(a)



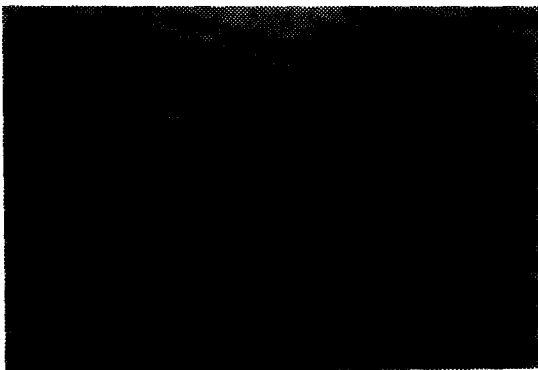
(A)



(b)



(B)



(c)



(C)

Fig. 4 Scanning electronmicrograph of the oxide film formed at current density $2A/dm^2$
(— : $0.2 \mu m$)

Fig. 5 Scanning electronmicrograph of the oxide film formed at 70 Voltage (— : $0.2 \mu m$)
(a) 1 (b) 7 (c) 20min. in K bath

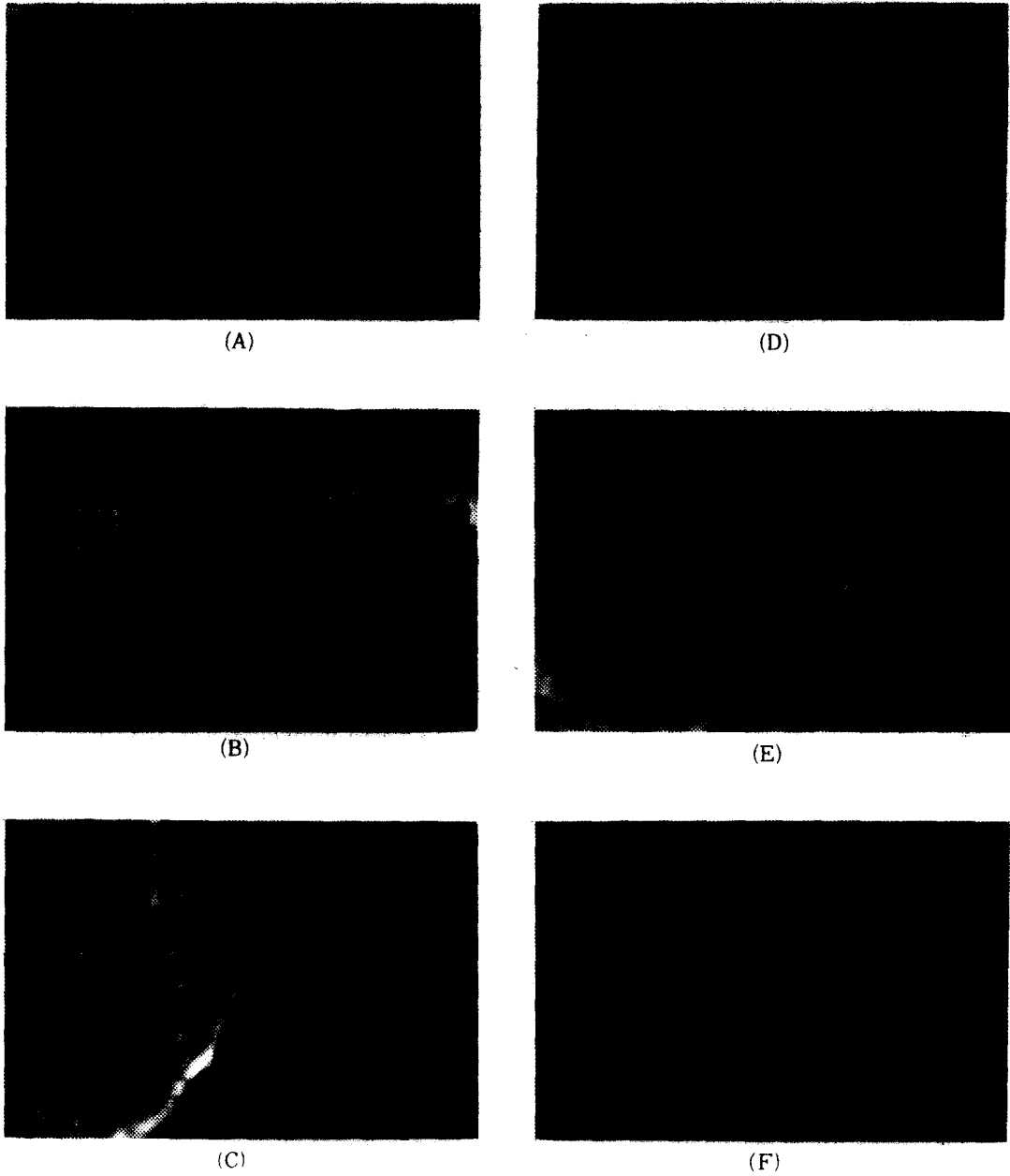


Fig. 6 Scanning electronmicrograph of the oxide film formed in M bath at constant voltage for 60 min. (— : 0.2 μm)

A: 30V, B: 40V, C: 50V
 D: 60V, E: 70V, F: 80V

K욕에 의한 피막이 M욕에 의한 피막보다 더욱 치밀하고 균일한 피막이 생김을 알 수 있다.

30V에서는 표면곳곳에 hole이 생기고 양극산화물의 cell이 생기기 시작하여 50V에서 hole이 없어지고 균일한 피막이 생기며 전압이 높아짐에 따라서 치밀한 피막이 생김을 알 수 있다. 이 전압에서 뚜렷한 청동색이 나타난다. 전압이 높아질수록 균일한 산화피막이 얻어지며 pore가 차차 커짐을 알 수 있다. (그림 6)

본 전자현미경 사진은 야마모드(11)가 설포살리실산과 황산혼합욕에서 관찰한 규칙바른 피막과는 다르게 pore와 산화물이 불규칙적으로 성장하고 있다.

4. 결 론

이상의 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 설포살리실산과 가성소오다 혼합액에 과산화수소 및 과망간산칼륨을 첨가한 전해욕으로 기존의 설포살리실산과 황산의 혼합욕과 같은 청동색 계통의 발색피막을 얻을 수 있다.
2. 10-30°C에서 2A/dm²로 정전류하에서 전해하거나 50-70V에서 정전압으로 전해할 경우 0.5 μm/min의 피막속도를 얻는다.
3. 피막은 소지로 향해 표면으로부터 불규칙적으로 성장하며 발색 전압에 이르러서는 전 표면에 균일하게 석출됨을 알았다.

5. 참고문헌

- 1) U. S. Pat. 3,031, 387
- 2) U. S. Pat. 3,227, 639
- 3) U. S. Pat. 3,280, 013
- 4) Brit. Pat. 1,026, 609
- 5) Japan. Pat. 1,026, 609
- 6) S. John & B. A. Sheno: Metal Finishing, 74(9) 48- (1976)
- 7) K. Wefers and W. T. Evans: Plating and Surface Finishing(10) 151- (1975)
- 8) Sachiko ONO and Toshihiko SATO: Journal of Metal Finishing Soc. of Japan 33, 74(1982)
- 9) Sachiko ONO and Toshihiko SATO: Journal of Metal Finishing Soc. of Japan 27, 537(1976)
- 10) Kwang Ja Park: Report of National Industrial Research Institute Vol. 31, 39(1981)
- 11) Yuzu Yamamo Do: Journal of the Metal Finishing Soc. of Japan 33(5) 31(1982)