

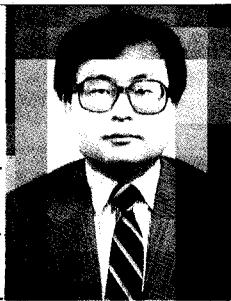
# 티타늄의 착색 및 응용기술



현 용 택

(KIMM 내열재료실)

- '89. 2 인하대학교 금속공학과 (학사)
- '91. 2 인하대학교 대학원 금속공학과 (석사)
- '91-현재 한국기계연구원 연구원



이 용 태

(KIMM 내열재료실장)

- '70-'74 서울대학교 금속공학 (학사)
- '74-'76 한국과학기술원 재료공학 (석사)
- '76-'80 국방과학연구소 (선연 및 연구원)
- '80-'85 Case Western Reserve Univ. 재료공학 (박사)
- '85-'85 Case Western Reserve Univ. 연구원
- '85-'90 독일 항공우주연구소(DLR) 연구원
- '80-현재 한국기계연구원 책임연구원

## 1. 서 론

티타늄의 표면은 본래 전형적인 금속의 은백색으로 내식성이 우수하여 쉽게 변색되지 않기 때문에 건축용 외장재로 사용되어져 왔다. 최근에는 티타늄 판재의 표면에 각종의 색깔을 발현시켜 보다 미려하고도 내구성이 높은 건축용 재료로 사용되어질 뿐만 아니라 인체와 천연 반응하지 않기 때문에 악세사리나 개인 장식품 등에 보다 다양하게 이용되고 있다.

착색처리는 표면처리의 한 분야로서 흔히 스텐레스강 및 알루미늄 기지에 특정의 처리에 의한 산화피막을 형성시켜 발색시키는 방법이 일반적으로 수행되어 왔다. 최근들어 새로운 용도로 개발된 칼라티타늄은 알루미늄이나 스텐레스강 등에서는 얻을 수 없는 독특한 색을 나타낼 뿐만 아니라 소재 자체로서도 경량, 고강도와 더불어 내식성이 우수하기 때문에 향후 의장성 재료로서 그 응용분야가 확대될 것으로 기대된다. 티타늄 표면에 색깔을 띠게하는 착색방법으로는 대기산화법, 양극산화법, 화성처리법, 화학산화법, 이온주입법 등이 있는데 이 중에서도 선명하고도 다양한 색깔을 낼 수 있는 양극산화법이 가장 많이 이용되고 있다. 이러한 다양한 착색방법을 이용하여 시계, 만년필, 도장, 문패, 도안 등의 소형 악세사리에 실용화되고 있을 뿐만 아니라 대형 건축물의 외장 및 내장으로도 이용되어 티타늄 재료의 다양한 이용에 가일층 기여를 하고있다.

본 글에서는 티타늄의 착색방법과 그로 인하여 얻어지는 색깔의 종류 및 특성들을 알아보고, 아울러 이러한 착색방법을 이용하여 생산되어지는 새로운 상품들을 살펴봄으로써 칼라티타늄의 이

용전망에 대하여 알아보려 한다.

## 2. 티타늄의 착색법

### 2.1 대기산화법

대기산화법은 전기로 등을 사용하여 대기중에서 가열하여 티타늄 표면에 얇은 산화피막을 형성시키는 방법이다. 티타늄에서의 독특한 색깔은 가열에 의해 표면에 성장한 산화피막으로 부터의 반사광과 산화피막 내부를 통과하여 산화피막과 티타늄의 계면에서 반사한 내부반사광의 간섭작용에 의해 발생하기 때문에, 다양한 색조는 피막의 두께에 의해 결정된다. 그림 1에 가열온도와 피막두께에 따른 색조의 관계를 나타내었다.<sup>(1)</sup> 가열온도가 높아질수록 산화피막의 두께가 증가하며, 이에 따라 티타늄 표면의 색깔은 황금색, 청색, 자색, 회색의 순서로 변화됨을 알 수 있다. 이와같은 대기산화에 의한 착색 방법은 제조비용이 저렴하고 산화피막과 기지 티타늄과의 밀착성은 우수한 반면에, 다음에 설명할 양극산화법에 비하여 색조변화가 3~4종류로 한정되고, 가열온도 및 시간에 따른 균일성, 재현성에 있어서 뒤떨어지기 때문에 다양한 색깔과 대량생산이 요구되는

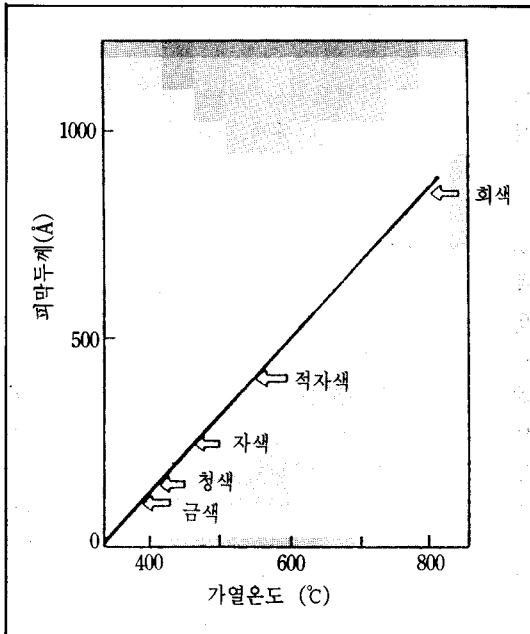


그림 1. 대기산화에 의한 가열온도와 착색피막두께

장식용 상품의 착색법으로는 적합치않다. 또한 넓은 면적의 티타늄을 착색시키고자 할 때, 황금색 이외의 색으로 균일하게 착색시키는 것이 어렵기 때문에 한정적인 목적에만 사용된다.

### 2.2 양극산화법

티타늄의 양극산화는 용액중에서 티타늄을 양극으로하여 전압을 걸어주면 양극의 티타늄 표면에 1 $\mu$ m이하의 산화피막이 성장하게 되는데, 이 얇은 피막이 빛과의 간섭작용에 의하여 그림 2에 나타낸 것과 같은 다양한 색을 띠게된다. 티타늄의 양극산화에 사용되는 전해액은 수용액, 비수용액, 용융염 등이 있지만 일반적으로는 인산, 황산, 붕산 등의 산과 식염의 염용액등 주로 이온 전도성을 갖는 용액이 사용된다. 양극산화에 의한 피막의 두께는 주로 전압을 변화시켜 조절할 수 있다. 피막형성에 미치는 전해조건의 영향은 전압에 의해 가장 크게 좌우되며 용액의 온도, 농도 및 전류밀도 등의 영향은 그리 크지 않다. 그리고 간섭색에 의한 발색을 고려하면 티타늄 소재의 표면조도의 영향도 크다. 따라서 티타늄 소재를 고온으로 가열하여 결정립을 조대화시켜 표면에 요철을 형성시키면 독특한 장식성을 갖는 색을 얻을 수도 있다.

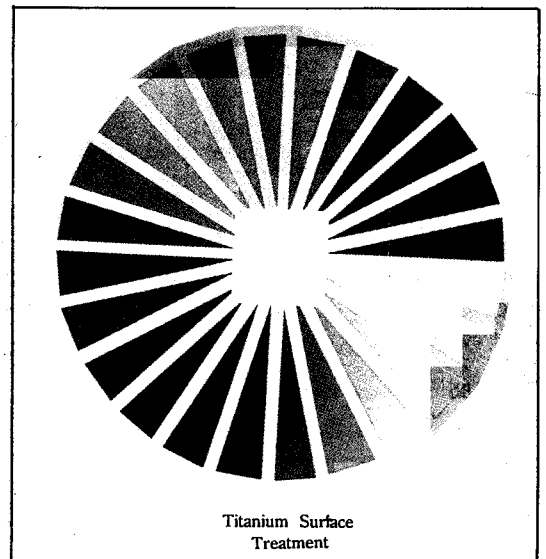


그림 2. 양극산화에 의한 티타늄 색상

양극산화법에 의한 착색의 특징은 색조가 풍부하여 10종류의 기본 유채색 전부를 발색시킬 수 있고 다른 착색 금속재에 비하여 채도가 높고 페인트와 같은 선명한 색채를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 색조가 양극산화 전압에 의하여 결정되기 때문에 색조 제어가 용이하다.

여기서는 가장 일반적인 직류전원을 이용하여 수용액중에서 양극산화하는 방법, 레이저 조사(laser irradiation)에 의한 착색기술, 교류전해에 의한 양극산화법, 전해액으로 용융염을 사용한 용융염 전해법과 같은 다양한 양극산화법에 대하여 살펴보고자 한다. 이와같은 착색법은 모두 양극산화에 의해 표면에 생성된 얇은 산화피막 표면의 반사광과 내부 반사광의 간섭작용에 의하여 일어나는 발색원리를 이용한 것이다.

### 2.2.1 직류전원을 이용한 수용액 중에서의 양극산화

그림 3에 나타난 양극산화 장치의 양극에 착색할 티타늄을 설치하고, 정전압으로 직류전류를 흐르게 하면 티타늄의 표면에 산화피막이 생성되고, 일정한 두께의 산화피막이 형성되면 전류가 거의 흐르지 않게 된다. 전해전압의 상승과 더불어 산화피막의 두께는 증가하고, 빛의 간섭작용에 따라 색조가 황금색, 갈색, 청색, 황색, 자색, 녹색, 황록색, 분홍색으로 변화한다. 따라서 전압을 제어하는 것만으로도 피막 두께를 제어할 수 있기

때문에, 재현성이 높은 목적하는 색조를 얻을 수 있다. 반면에 이 방법으로는 색조가 지문에 의해 다르게 나타나기도 하며, 착색피막의 내마모성이 나쁜 결점이 있다. 아울러 이 방법에서 사용되는 빛의 간섭작용에 의한 발색에서는 백색, 흑색은 얻을 수 없다는 단점이 있다.

직류전원을 사용한 수용액중에서의 양극산화시키는 방법은 많은 문헌에서 보고 되고 있다.<sup>(2,3,4)</sup> 공업적으로는 양극산화의 전처리로서 탈지만을 행한 방법이 사용되고 있지만, 이러한 단순한 전처리 방법으로는 황금색 이외의 색조를 균일하게 발색하는 것은 어렵다. 또 탈지만으로는 미리 존재하는 표면 산화피막을 제거할 수 없고, 사용재료가 달라짐에 따른 산화피막의 두께차가 양극산화 후에 색오차로 나타난다. Yamaguchi 등은 양극산화의 전처리법을 개선하여 넓은 면적의 티타늄판의 균일 착색기술을 개발하여 공업적으로 실용화하고 있다.<sup>(2)</sup> 이 방법에 대한 전체적인 공정을 그림 4에 나타내었다. 이 공정에서 사용하는 전처리로는 탈지에 의해 압연유를 제거한 후 산세를 2회 수행하는데, 1차산세는 불산수용액, 2차산세는 불산과 과산화수소를 혼합한 수용액을 사용한다. 그 후 양극산화 방법에 의해 티타늄을

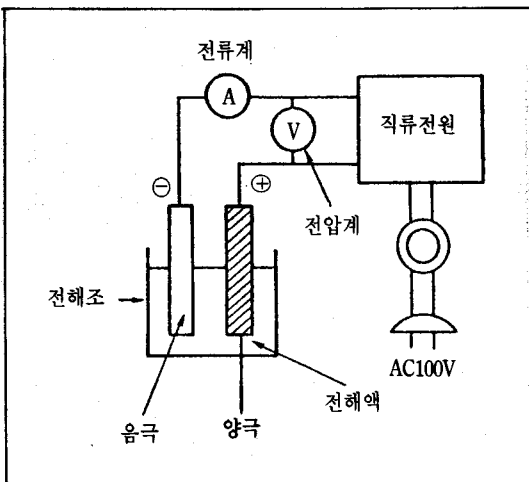


그림3. 양극산화 장치 개략도

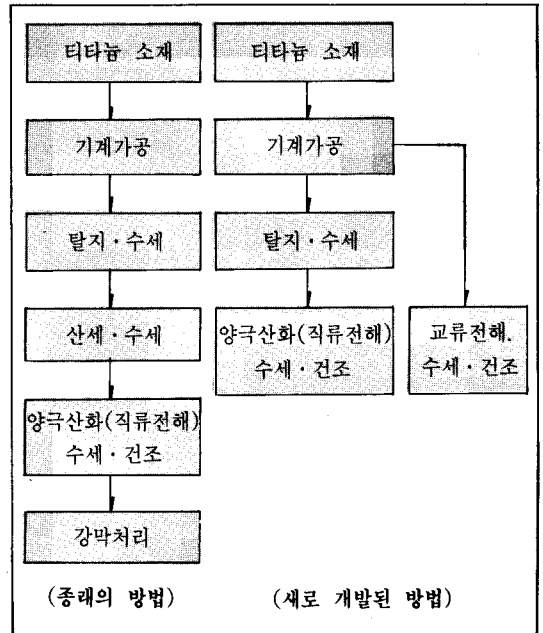


그림4. 양극산화에 의한 착색공정

착색시킨다. 1차산세는 직물형태의 무늬를 주기 위한 것으로 5wt.%의 불산수용액을 사용한 경우 14-2분 정도면 가능하다. 2차산세는 1차산세에서 발생한 스마트의 제거를 목적으로 한다. 착색에는 그림 3의 장치를 사용하여 음극에 알루미늄판, 양극에는 전처리를 실시한 티타늄판을 사용한다. 전해액은 1wt.%인산 수용액을 사용하여 정전압 전해를 행한 티타늄에 산화피막을 성장시킨다.

그림 5에 양극산화 전압과 피막두께와 색조와의 관계를 나타내었다.<sup>(2)</sup> 전압이 상승함에 따라 피막두께는 증가하고 황금색, 갈색, 청색, 황색, 자주색, 녹색, 황록색, 분홍색으로 변화한다. 양극산화에 있어서 전류와 생성되는 피막 두께와의 관계는 다음과 같은 식으로 나타내어진다.<sup>(5)</sup>

$$d = d_0 + \frac{M}{ZF\rho} \int_0^t idt \quad (2. 1)$$

- d<sub>0</sub>: 초기 산화물의 두께(cm)
- M: 산화물의 몰(mol) 중량(g)
- Z: 반응전자수
- F: Faraday 상수 (96500 coulomb)
- ρ: 산화물의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)

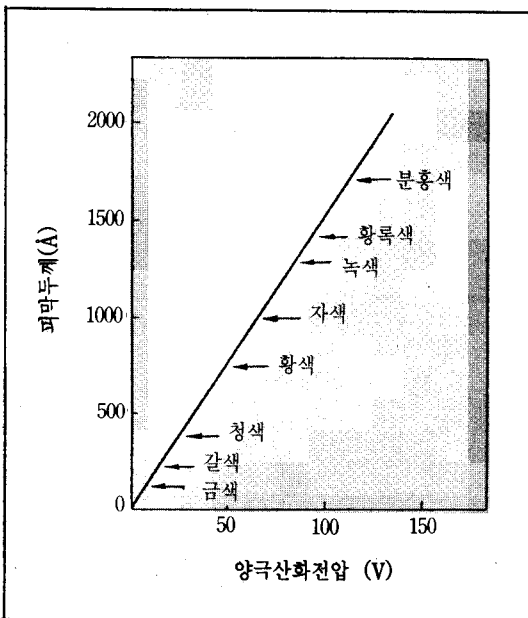


그림5. 양극산화 전압과 피막 두께의 관계

이 식은 전류가 일정하면 생성되는 피막의 두께는 M/ZFρ를 비례상수로 하여 시간에 대하여 직선적으로 증가하는 것을 나타낸다. 따라서 색조의 변화는 전류가 일정한 경우 작업시간에 따라 변하게 된다.

### 2.2.2 레이저에 의한 착색법

금속 전극 표면에 레이저를 조사하면 전해액 중의 음극에서는 금속의 석출이 일어나고 양극에서는 전극의 용해가 가속된다.<sup>(6)</sup> 티타늄을 양극산화와 동시에 레이저 조사를 행하면 이 부분에서 산화막이 에칭되고 조사부의 산화막은 얇게 된다. 그림 6은 티타늄 표면의 양극산화 피막에 레이저 조사를 할 경우 그 주위의 두께 변화를 나타낸 것이다.<sup>(6)</sup> 레이저가 조사된 부위는 에칭에 의해 산화피막이 매우 얇게 된 것을 알 수 있다. 계속해서 레이저 처리를 행하면 조사부(凹부)의 산화피막 성장속도는 전류집중이 일어나기 때문에 미조사부보다 훨씬 빠르게 산화피막의 두께가 감소한다. 따라서 레이저 조사 후에 인가전압을

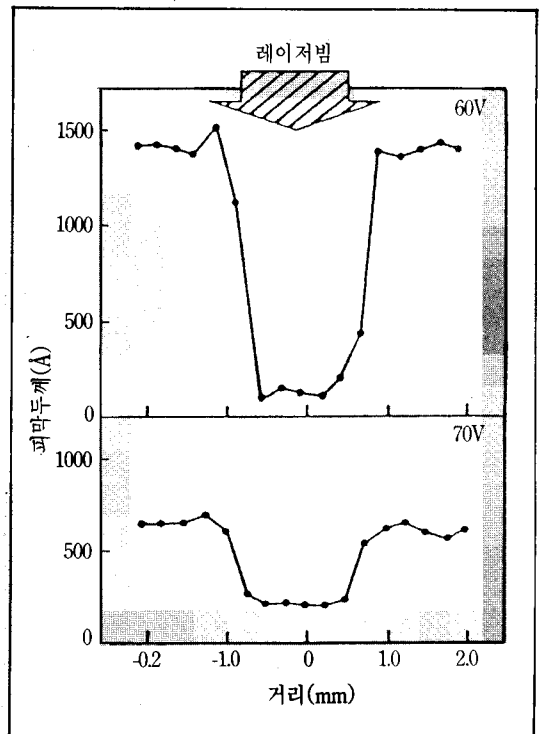


그림6. 레이저 조사에 의한 피막두께의 변화

적당히 변화시키므로써 주변부와는 다른 색으로 발색시킬 수가 있다. 이것을 반복하면 1회의 공정으로 다색화가 가능하다. 이때 인가전압과 레이저 조사는 컴퓨터에 의해 제어할 필요가 있는데, 그림 7은 CAD 방식에 의한 YAG pulse laser 조사 시스템으로 시료는 전해질 용액에 침적시켜 외부에서 pulse 형상의 레이저를 조사하는 방법이다. (6) 시료는 전해가 필요하므로 외부의 정전압 회로에 연결되어 있다. 전해액으로는 인산을 이용하며, 상대 전극으로는 백금을 사용한다. 이 기술은 종래의 masking에 의한 다색화 공정을 간단하게 할 수 있지만, 미묘한 도안이나 색조의 차이를 구분해서 그릴 수 없는 단점이 있다. 이것은 레이저의 빔 지름과 에너지의 균일성에 기인한다.

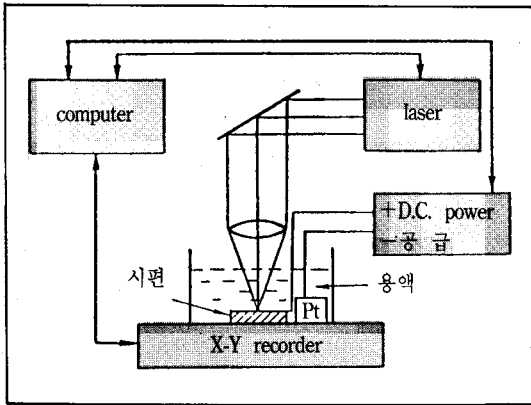


그림7. 레이저 전해 예칭 시스템

또 레이저는 변환효율이 나쁜 에너지원이기 때문에 비용면에서 불리하다. 그러나 이러한 단점은 기술의 발달과 함께 해결되어 불원 보다 다양한 산업화가 가능하리라 생각된다.

### 2.2.3 교류전해에 의한 양극산화법

교류전해에 의한 양극산화법은 인산에 과산화수소를 첨가한 용액을 전해액으로 사용한 것으로 양극산화 전처리공정의 산세와 양극산화후의 강막처리(強膜處理)를 생략할 수 있다. 이 전해액을 사용하여 Hayasi 등은 교류전해를 행하여 간편하면서도 양산에 적용할 수 있는 티타늄의 착색법을 개발하였다.(7) 이들은 1%의 인산과 1%의 과산화수소의 혼합용액을 전해액으로 하여 전처리로서 탈지만을 행한 2장의 티타늄판을 전극으로 사용하여 교류전해를 행하였다. 그 결과 양쪽 극의 티타늄판 결과 안쪽이 같은 색으로 착색되었다. 표 1에 교류전해와 직류전해의 설정전압과 색조의 관계를 나타내었다.(7) 전해전압이 상승함에 따라 착색피막은 금색, 적자색, 청자색, 황색, 자색, 청색, 청록색, 녹색, 황록색으로 변화된다. 실험 결과 교류전해 설정전압의 1.4배 정도되는 전압이 직류전해 전압과 동등하며, 따라서 동가의 전압에서는 같은 색조가 얻어진다. 교류전해에 의한 착색의 특징은 착색피막의 밀착성이 우수하며 전처리의 산세 및 착색 후의 강막처리(強膜處理)가

표1. 교류전해와 직류전해의 설정전압 및 색조

색 조	금색	적자색	청자색	황색	자색	청색	청록색	녹색	황록색
교류전해 전압(V)	7	15	30	70	80	90	95	105	110
직류전해 전압(V)	10	20	40	100	110	120	130	140	150

표2. 용융염법과 수용액법에 의한 티타늄의 색조와 인가전압

색 조	인가전압 (volt)	
	용융염법 (KNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub> )	수용액법 (5%Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
금 색	6	8
청 색	14	32
분 홍 색	32	60
녹 색	48	80

불필요하고 또 상대전극이 불필요하기 때문에 동시에 2장의 티타늄판을 균일하게 발색시킬 수 있고 설비가 싸기 때문에 간편하게 양산에 적용시킬 수 있다.

2.2.4 용융염 전해법

이 방법은 수용액의 전해액 대신에 용융염을 사용한다. 표 2에 용융염 전해법과 수용액을 사용한 양극산화법의 인가전압과 색조의 관계를 나타내었다.<sup>(8)</sup> 용융염을 사용한 경우에도 색조는 인가전압에 따라서 변화된다. 또 같은 색조를 얻는데에는 용융염 전해법이 수용액을 사용한 경우보다도 낮은 전압에서 처리할 수 있다. 표 3에 용융염 전해법과 수용액법에 의한 칼라티타늄의 피막 밀착성을, 그림 8에 그 내식성을 나타내었다.<sup>(8)</sup> 이 결과로부터 용융염 전해법에 의하여 형성된 피막의 밀착성과 내식성이 수용액에 의한 방법보다 우수한 것을 알 수 있다. 이는 용융염 전

해법에 의한 발색피막은 P, Na, Ca 등의 불순물 농도가 양극산화법의 농도보다 낮고, 더구나 용융염 전해법에서는 피막중에 rutile 형  $TiO_2$ 가 많은데 비하여 양극산화법에서는 anatase형과 비정질형  $TiO_2$ 가 많은데 기인한다.<sup>(8)</sup>

2.2.5 후막 양극산화법

빛의 간섭작용에 의해 발색시킨 칼라 티타늄에서는 백색, 흑색을 얻을 수 없고, 지문이 묻기 쉬워 그 부분의 색이 다르게 보이고 또 내마모성이 좋지 못한 단점을 지니고 있다. 따라서 이러한 결점을 개선하기 위한 새로운 방법으로 빛의 간섭작용을 이용하지 않고 착색하는 후막 양극산화법이 개발되었다.<sup>(9,10)</sup> 이 방법은 인산, 황산의 혼합용액, 또는 이것에 과산화수소를 첨가한 용액에 철, 코발트, 크롬 등의 금속염을 가한 것을 전해액으로 사용한다. 이 용액중에서 불꽃 발생 전압 이상의 전압으로 양극산화를 하면 수  $\mu m$ 의 두께를 갖는 회색계통의 다공질 양극산화 피막이 생성된다. 또한 피막생성과 동시에 피막표면과 표면의 미세구멍 중에 금속 산화물 또는 수화물이 석출되면서 고정화되고 금속 산화물에 의한 간섭색이 아닌 견고한 착색피막을 얻을 수 있다. 표 4에 각종 착색피막의 전해조건, 피막두께 및 색조와의 관계를 나타내었다.<sup>(9)</sup> 이와같은 방법으로 생성된 착색피막은 모두 균일하게 착색되어진다. 아울러 이 방법의 일환으로 크롬염이나 코발트 염을 사용하여 얻어진 피막은 어두운 회록색을 띤다. 또 금속염에 황산알루미늄을 사용한 경우 빛의 간섭작용으로는 발색할 수 없는 백색의 착색이 가능하다. 더구나 이 방법에 의한 착색피막은 지문에 의해 변색되지 않고, 피막자체가 색을 갖는 수  $\mu m$  두께의 후막이기 때문에 내마모성도 우수하다.

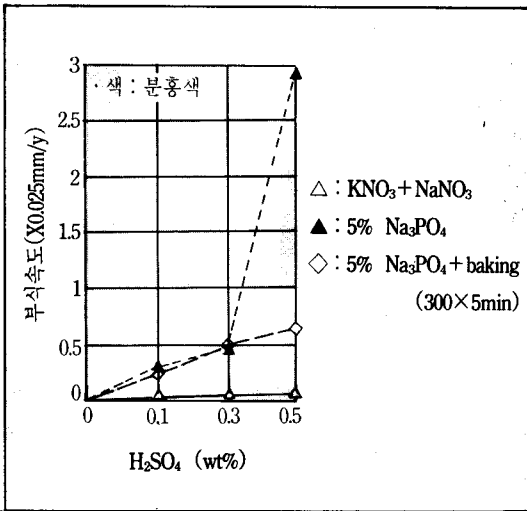


그림 8. 20%NaCl-x% $H_2SO_4$ 에 의한 칼라 티타늄의 내식성 시험 결과

표 3. 용융염 전해법과 수용액법의 밀착성 시험 결과

착색방법 \ 색	색			
	금 색	청 색	분 홍 색	녹 색
용융염전해법	○	○	○	○
수 용 액 법	△	×	×	×

○ : 박리일어나지 않음    × : 박리일어남

표4. 전해 조건과 색조와의 관계

시 No.	전 해 조 건		피막두께 ( $\mu\text{m}$ )	색 조
	전 해 액 조 성	전해전압(V)		
1	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.5mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	3.9	회 색
2	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.5mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.2mol/l-CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	200	2.8	암록색
3	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.5mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.2mol/l-Co(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	200	7.6	회청색
4	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.0mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.3mol/l-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +0.01mol/l-Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	200	3.1	회록색
5	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.5mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.2mol/l-Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·16.2H <sub>2</sub> O	230	6.2	백 색
6	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.5mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.1mol/l-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	190	4.2	회록색
7	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.5mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.3mol/l-NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	240	13.2	황토색
8	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.5mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.1mol/l-CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	190	2.7	갈 색
9	0.3mol/l-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +1.5mol/l-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +0.03mol/l-Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·20H <sub>2</sub> O	200	5.6	갈 색

표5. 흑색화처리의 전해액 조성 및 명도와의 관계

	1차처리	2차처리	명 도 L* (-)
1	25 vol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	38.8
2	25 vol% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 vol% HF	14.4
3	25 vol% HCl	1 vol% HF	24.2
4	25 vol% HNO <sub>3</sub>	1 vol% HF	35.7
5	—	1 vol% HF	41.5

2.3 화학 산화법

화학산화법도 빛의 간섭작용에 의한 발색 방법의 하나로 티타늄을 무기산 중에서 끓이므로써 산화피막을 생성시켜 착색시키는 방법이다. 예를 들면 0.1wt.%이하의 황산에서 24시간 가열하면 청자색으로, 0.2wt.% 이하의 염산에서 가열하면 황금색으로 된다. 이 방법은 간단하지만 피막형성에 장시간을 요하고 또 색의 종류가 적은 결점이 있다. 그러나 대기산화법과 양극산화법에서는 발색할 수 없는 흑색을 얻을 수 있다는 특징이 있다. 최근들어 가전제품, 장식품, 건축자재에서 흑색의 수요가 많아짐에 따라 이 방법이 보다 광범위하게

사용되어질 전망이다. 티타늄의 흑색화 방법에는 티타늄의 표면에 석출된 동을 흑색화하는 방법<sup>(11)</sup>과 티타늄을 불산 용액중에 침적하는 방법<sup>(12)</sup>이 있지만, 두 방법 모두 흑갈색을 나타내는 문제점이 있다. Yamaguchi는 황산, 불산을 조합시킨 화학산화법으로 저명도, 저채도의 흑색 티타늄을 얻었다.<sup>(13)</sup>

탈지를 행한 티타늄판을 각종 산 용액에 침적시킨 후 불산 용액중에 침적시켜 흑색화 상태를 조사한 결과를 표 5에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 것과 같이 황산, 불산의 2단계 처리를 행한 경우에 가장 명도가 낮아진다. 그러나 이러한 2단계 처리시점에서의 채도는 높지만 350°C에서

90분간 가열하면 채도가 가장 낮게 되어 흑색에 가까운 색채로 변화된다. 이 방법에 의한 피막은 매우 미세한 섬유상조직이고 이것이 빛의 흡수를 용이하게 하기 때문에 흑색을 나타낸다.

Terashima 등은 질소 이온을 티타늄에 주입하여 착색성을 조사하였는데,<sup>(14)</sup> 그림 9에 이온 주입에 의한 질화물의 반사율과 색조변화를 나타내었다. 이 결과로부터 빛 에너지의 증가와 함께 반사율은 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 티타늄 질화물은 황금색을 나타낸다고 알려져 있다. 이러한 방법외에도 이온 주입에 의한 색조 변화가 시도되고 있으나 한정된 목적에만 사용 되어지기 때문에 본 글에서는 언급하지 않기로 한다.

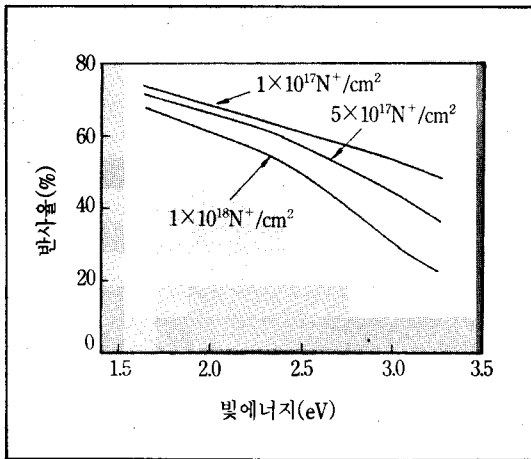


그림9. 티타늄 질화물의 반사율

### 3. 칼라티타늄의 특성

이상과 같은 여러 방법에 의해서 착색된 칼라 티타늄의 피막특성을 상호 비교해 봄으로써 사용목적에 따른 적절한 착색 방법이 고려될 수 있다. 표 6에 각종 금속의 착색피막의 밀착성 시험 결과를 나타내었다.<sup>(15)</sup> 양극산화 그대로의 티타늄 착색피막은 밀착성이 나쁘고, 급힘가공 전에도 쉽게 박리가 일어난다. 그러나 양극산화 후에 강막처리를 실시하면 밀착성은 현저히 향상된다. Hayashi등은 인산과 과산화수소의 혼합용액을 전해액으로 사용하여 강막처리뿐 아니라 전처리의 산세까지도 생략할 수 있다고 보고하고 있다.<sup>(7)</sup> 이것은 티타늄이온과 과산화수소가 반응하여 과산화 티타늄이 형성되어 용액중에서 안정화되기 때문에 산화피막의 급격한 성장이 억제되기 때문이라고 알려져 있다.

그림 10은 CASS(Copper Accelerated acetic acid Salt Spray)시험에 의한 칼라티타늄, 칼라알루미늄(교류 2차 전해법에 의한 착색), 칼라스테인레스(INCO법에 의한 착색)의 공식(pitting) 발생수와 시간과의 관계를 나타낸 것이다.<sup>(15)</sup> 칼라티타늄은 2000시간 경과 후에도 부식이 전혀 일어나지 않은 것을 알 수 있다. 반면에 칼라알루미늄은 2시간 경과 후에 공식이 발생하여 30시간 후에는 시편 전체에 걸쳐 부식이 일어난 것을 알 수 있다. 또한 칼라스테인레스는 약 400시간 후에 공식이 발생

표6. 각종 착색금속의 밀착성 시험 결과

Colored metals	Testing conditions	Primary adhesion	After bending (Diameter)			After Erichsen cupping
			90° (3φ)	180° (3φ)	180° (0φ)	
Colored Titanium	As anodized	×	×	×	×	×
	After improved treatment	○	○	○	○	○
Colored Stainless Steel		○	○	○	○	○
Colored Aluminium		○	○	×	○	○
Painted Stainless Steel		○	○	×	×	×
Painted Steel		○	○	○	○	○

(Note)

- Excellent(No exfoliation by adhesion test)
- ×
- × Poor (Partial or total exfoliation by adhesion test)



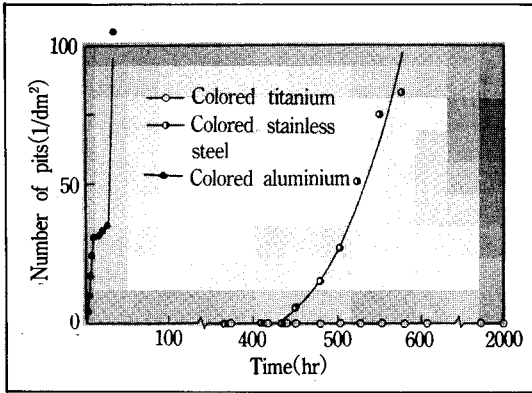


그림10. CASS 시험에 의한 각종 착색 금속의 내식성 평가

하였다. 이와같이 칼라알루미늄, 칼라스테인레스는 공식이 발생하기 쉬운데다 한번 공식이 발생하면 부식이 촉진된다. 이러한 면에서 칼라티타늄의 내식성이 월등히 우수함을 알 수 있다.

그림 11에 각종 착색재의 내후성을 비교한 결과를 나타내었다.<sup>(15)</sup> 칼라티타늄은 자외선에 의한 변색 및 광택도의 저하가 매우 작은 것을 알 수

있다. 반면 칼라알루미늄은 300시간 경과 후, 칼라스테인레스는 500시간 경과 후에 동색레벨 이상으로 현저한 색조변화를 일으킨다. 티타늄의 의장성 표면처리는 스테인레스강이나 알루미늄과 같이 도료에 의하지 않고, 티타늄 자체의 발색 특성을 활용하는 것이기 때문에 일반적으로 다른 착색재와 동등하거나 더 우수한 밀착성, 내식성, 내후성을 가지고 있고, maintenance free를 지향하는 고층 빌딩의 curtain wall, 해안지대의 지붕 등으로의 적용이 기대된다.

#### 4. 칼라티타늄의 이용 전망

현재까지 티타늄합금은 경량·고강도 및 내식성이 우수하여 항공우주용 및 화학공장의 부품으로 대부분이 이용되어 왔다. 즉 고온에서의 물성과 화학적 안정성이 요구되는 분야에 이 재료의 응용이 한정되어 왔으나, 최근의 화해무드에 따른 군수용 수요의 축소와 민수용 응용의 수요창출이 늘어남에 따라 티타늄의 착색 특성을 이용한 제반

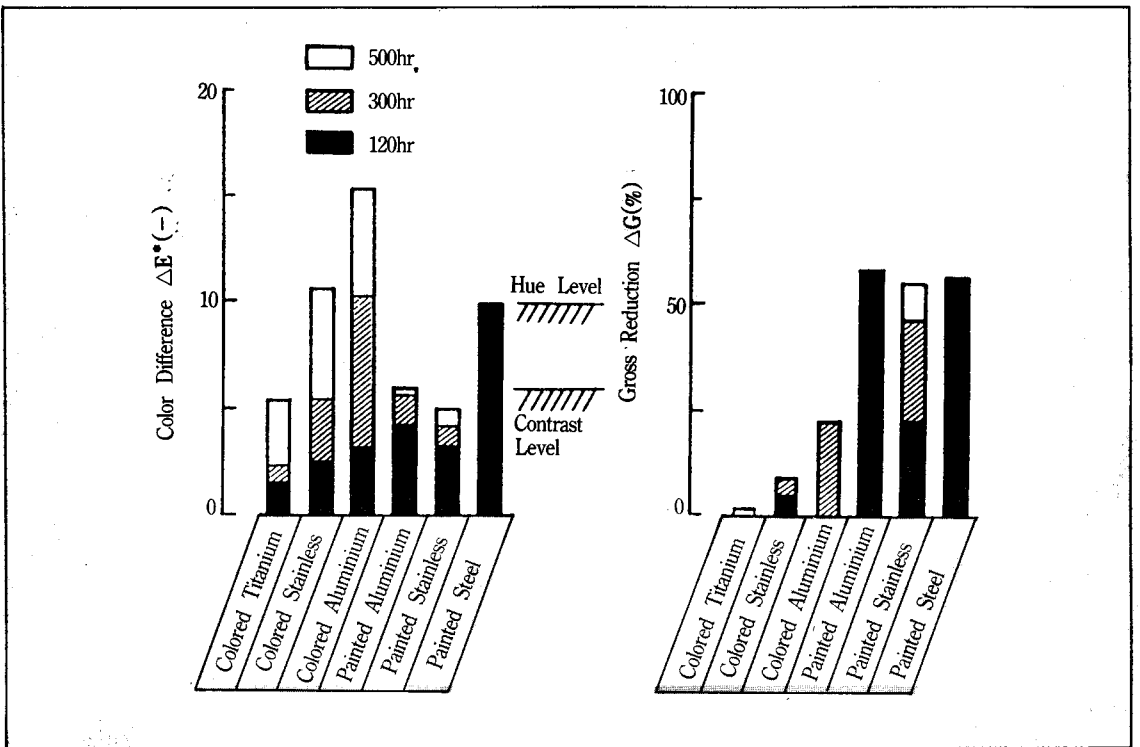


그림11. 각종 착색금속의 내후성 시험 결과

상품이 점차 많이 제조되어 지고 있다. 티타늄 표면에 선명하고도 미려한 색상 (그림 2 참조)을 앞에서 기술한 여러가지 처리에 의하여 다양하게 연출할 수 있고 또한 티타늄의 화학적 안정성에 따른 민감성 피부와도 알레르기를 전연 일으키지 않기 때문에 현재로는 대부분이 여성용 악세사리와 고가의 안경, 시계, 벽 장식재와 같은 분야에 적용이 시도되고 있다. 칼라티타늄 악세사리의 몇가지 예를 그림 12에 나타내었다.<sup>(16)</sup> 이러한 적용에서 알 수 있듯이 금속에 색채를 부여하여 예술과의 접목을 시도함으로써 다양한 수요가 창출되면 예측하기 힘들 정도의 시장이 형성되어 질 것으로 전망된다. 칼라티타늄의 선도 주자는 일본으로, 1992년 11월 동경에서 열린 JTS(Japan Titanium Society)모임에 전시된 다양한 상품은 모든 참석자들이 선물로 하나씩 사고 싶어 할 정도로 성황이었고, 1992년 7월에 San Diego에서 열린 제7차 국제 티타늄 학회에서도 미국의 Spectre사에서 전시대를 마련하여 다양한 미국 제품을 선전하고 있었다. 칼라티타늄이 적용된 상품으로는 여성용 악세사리외에도 시계, 안경, 카메라, 칼, 스포츠 용구, 보관함, 우승갑, 벽타일, 그림, 문패, 넥타이 핀, 단추, 도장, 가방 등등에 이르기 까지 예술성과 아이디어와 경제성이 고려된 신상품들이 무수히 창출되어 이용되어질 것으로 전망된다.

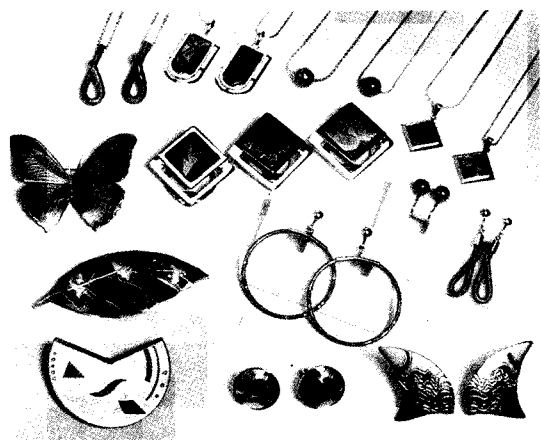


그림 12. 각종 악세사리에 이용된 칼라티타늄

### 5. 국내 현황

국내에서 사용되는 티타늄은 전량 수입에 의존하고 있는데, 92년도에 원자재 형태로 수입된 양은 무역협회의 통계에 의하면 약 80억원(부품 형태로 수입된 양까지 감안하면 약 300억원)으로 이 재료의 국내 수요량이 아직도 미미한 단계에 있다. 티타늄의 수입선은 주로 일본(약 65%)과 미국(약 30%)으로, 일본에서는 화학공장용 순수 티타늄 판재, 봉재, 파이프재가 대부분이고, 미국에서는 주로 고강도 티타늄합금 판재, 봉재 등이 수입되고 있다. 티타늄을 이용한 부품은 화학공장이나 항공산업 등에 한정적으로 사용되고 있지만, 칼라티타늄의 이용은 전무한 상태에 있다. 그러나 국내산업의 팽창과 재료 사용의 다양화 추세에 따라 티타늄의 수요는 지속적으로 늘어날 것으로 예측되며, 아울러 칼라티타늄의 수요도 증가될 것으로 예측된다. 특히 칼라티타늄의 분야는 알루미늄이나 스텐레스강에서의 착색연구와 달리 기술적으로 역사가 일천하기 때문에 보다 많은 연구가 요구되어지며, 이에 따라 다양하고도 미려한 색상의 창조가 가능하고, 또한 안정된 공정에 따른 다양한 신상품이 개발되어질 것으로 예측된다. 이 분야의 연구는 세계적으로도 완전히 정립되지 않은 새로운 분야 중의 하나이며, 아울러 이 분야의 상품 개발 연구는 한국적 특성에 맞는 중소기업형 표면처리 공장에 적합하기 때문에, 국내에서도 연구 개발을 통한 상품 수출이 가능한 분야로 예측된다. 한국인의 예술적 창조 능력과 결부된 다양한 칼라티타늄 제품이 선보일 날도 멀지 않았으며, 이를 통한 내수와 수출증대에도 많은 기여가 예상되는 신기술 분야 중의 하나가 될 것이다.

### 참고문헌

[1] 土屋正一：日本鐵健技術フォーラム4, p.7, 1989  
 [2] 山口英俊 他：アルトピア, 11, p.41, 1987  
 [3] J. L. Delplancke and M. Degrez : Surface Technology, 16, p.153, 1982

- [4] H. Geduld : Metal Finishing, 1967, p.62, 1967  
[5] 馬場, 藤原, 田島 : 電氣化學, 39, 42, 1971  
[6] R. J. Gutfeld : 電氣化學, 52, p.452, 1984  
[7] 林弘一郎 他 : 岐阜縣工業技術 센터 研究報告, 21, p.7, 1989  
[8] 御所窪賢一 他 : 日本鐵鋼協會 基礎研究會 第7回 耐熱鋼靱チタン研究會 資料  
[9] 伊藤征司郎 : 色材, 62, p.536, 1989  
[10] 大中降 他 : 色材, 64, p.305, 1991  
[11] 特公昭 58-23469  
[12] 芦浦保之 : Titanium & Zirconium, 32(2), p.85, 1985  
[13] 山口英俊 他 : 金屬表面技術協會 第77會 講演大會 要旨集, p.184, 1988  
[14] 寺島慶一 他 : 表面技術, 41(5), p.100, 1990  
[15] H. Yamaguchi, K. Miki, H. Satoh and K. Shinogori : 6th World Conf. on Titanium, Cannes, France, p.1817, 1988  
[16] アトリエ YOU Catalogue

환경보전 캠페인

환경마크 상품을 삽시다!



한국기계연구원