

## 알루미늄 양극산화 피막의 전해착색에 관한 연구

정순오·한성호\*·백영현

고려대학교 공과대학 금속공학과  
\* 한국생산기술연구원

## Electrocoloring during Anodic Oxidation of 6063 Aluminium Alloy

S. O. Jung, S. H. Han\*, Y. H. Paik

Division of Material Science & Engineering, Korea University Seoul 136-701  
\*Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 404-310

### Abstract

The 6063 Aluminium alloy were electrocolored and anodized at the same time in addition of  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  in the electrolyte and investigated by AES/SAM. It was found that the thickness of anodic oxide film is increased linearly in DC type, and DC combined AC type, the more ratio of anodic portion in AC, the more increased of anodic film thickness. The color of anodic film was changed from silver to yellow when the increase of the ratio of cathodic portion in AC. Also the increase of  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  in the electrolyte, the coloring time is decreased. From the AES/SAM results, the element of anodic oxide film are  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and S. The result of depth profile, the most of the S distributed on the surface and the more S is in DC combined AC type than only DC type.

### 1. 서 론

알루미늄 표면처리의 대표적인 공정중 하나인 양극산화 공정은 내식성 및 내마모, 내열성이 우수하여 자동차, 전자제품, 건축 내·외관재 등 중요한 산업공정에 많이 이용되는 표면처리 공정이다.<sup>1)</sup> 알루미늄의 전해착색법은 일반적으로 교류법과 직류법으로 나뉘어지게 된다. 교류 전해 착색법은 1936년 이탈리아의 V. Carboni에 의하여 발전된 방법으로 다공질 양극산화 피막의 기공중에 금속을 석출시키는 것이다. 이 방법은 황산, 크롬산,

수산 중에서 양극산화 피막을 무기물질을 첨가한 전해액 중에서 전해하여 착색시키는 방법으로 옥외폭로재료로 우수하며, 건축용품용 착색법으로 이용된다. 또한 내식성이 강하게 요구되는 알루미늄 건재의 착색법으로 전해욕 조성에 따라 황산니켈욕, 황산니켈-황산코발트 혼합욕 및 황산니켈-황산석 혼합욕 등이다.<sup>2, 3)</sup> 직류 전해착색법은 Sumaldic법과 아이딘 법이 알려져 있다. Sumaldic법은 양극산화 처리를 한 알루미늄 합금을 여러 가지 금속염을 포함한 수용액 중에서 음극으로 배치해, 직류 전해를 행하는 것에 의해 착색을 하는

기술이다. 직류법에 의해 얻어지는 색조는 착색욕 중에 포함되는 이온의 종류에 의해 색상이 결정된다. 교류법의 경우와 매우 비슷하지만, 사용되는 금속염에 의한 착색성에 큰 차이가 있고, 실용성과 공업화의 어려움을 생각하면 니켈 및 석의 황산염이 가장 효과적으로 사용된다.<sup>2)</sup> 아이던법은 2차 전해착색법에서, 양극산화 피막의 장벽층의 특성과 구조가 착색시의 금속 석출의 용이, 색의 균일도, 색상에 깊게 관련되어 있는데, 예를 들면 착색공정에서 처리조건을 일정하게 하는 경우 장벽층의 전기적 피막두께와 금속의 석출이 용이하고 고속으로 착색이 가능하다.<sup>4, 5)</sup>

본 실험에서는 양극산화 공정과 electrolytic coloring을 동시에 병행하는 실험을 하여 착색의 mechanism을 규명하고자 한다. 이러한 연구를 원활하게 수행하기 위해서 원하는 주파수와 파형을 발생시킬 수 있는 computer control system을 부착시킨 universal power supply를 제작하여 실험하였다. 알루미늄 양극산화에 의한 피막형성과 착색을 한 전해조에서 실시하여 동시작업에 의한 피막을 생성하였고 AES/SAM에 의하여 표면분석을 실시하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 알루미늄 피막을 용해시켜 기공성 피막을 만드는 양극산화처리와 피막색상을 나타나게 하기 위해서 공업용 압출재로 쓰이는 알루미늄에 마그네슘과 규소가 주성분인 알루미늄 6063 (Al 99.9% + Mg 0.45~0.9% + Si 0.20~0.6% + 기타 0.1% 이하)를 모재로 하여 실험하였다. alternating current (AC)와 direct current (DC)의 파형을 자유자재로 입력할 수 있는 programmable power supply를 사용하여 computer로 전해시간, 파형, 전류밀도와 주파수를 제어 하면서 양극산화를 실시하였다. air agitation 방법으로 전해시 욕조내의 온도를 일정하게 하고, 전해액과의 반응이

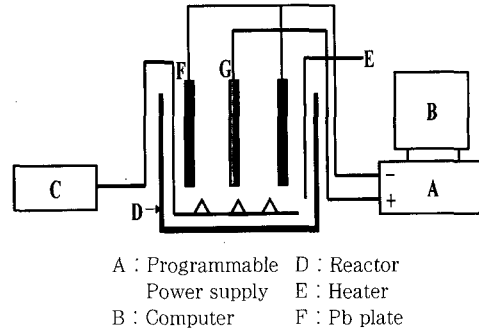


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup

균일하게 일어나 피막이 일정해 지도록 PVC tube에 일정간격으로 구멍을 내어 욕조바닥에 설치하였다. 전해온도를 24~26°C로 맞추기 위해서 온도 조절 장치가 부착된 히터를 사용하였다.

시편의 전처리 과정으로 알루미늄 압출재인 Al 6063 합금 rod를 시편위의 기름기나 기타 불순물을 제거하기 위하여 50°C의 10 wt% 수산화나트륨 수용액에서 20초간 액중에서 알카리 에칭 시킨 시편을 수세 후 질산 10 wt% 수용액에서 스머트를 완전히 제거시켰다. 양극산화 공정과 전해 착색 공정으로 10 l 전해욕조 중에 10 wt% 황산을 첨가하고, CoSO<sub>4</sub>를 15g/l, 30g/l, 45g/l, 60g/l, 75g/l로 잘 녹여서 각각 황산 액중에 첨가하였다.

또한 FeSO<sub>4</sub> 30g/l, 75g/l를 각각 첨가하여 비교실험을 실시하였다. 대극으로는 전해액과 반응성이 적은 납판을 사용하였으며 중간부분에 구리봉으로 브릿지를 설치하여 알루미늄 rack를 걸어 시편을 연결하였다. 실험에 사용한 파형은 3종류로 DC type, DC : AC=10 : 1 type, DC : AC=2 : 1 type의 파형을 사용하여 각각의 파형에서의 DC와 AC의 비율에 따라 양극산화 및 전해착색에 미치는 영향을 알아 보았다.

피막의 두께 분석을 위하여 Fischer 사의 dual scope를 사용하여 eddy current에 의한 순간 전류값을 측정하여 피막두께 값을 측정하였으며, AES/SAM (Model PHI 680)를 이용하여 피막의 성분분석 및 depth profile를 실시하였다.

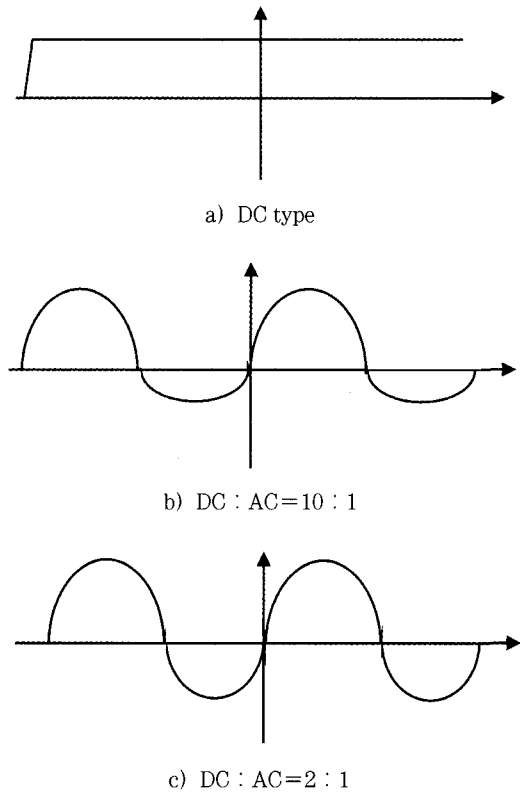


Fig. 2. A schematic diagram of kind of current wave from using this experiment

### 3.결과 및 고찰

CoSO<sub>4</sub>를 첨가한 전해욕에서 파형의 변화에 따른 양극산화 피막의 두께 변화는 Fig. 3과 같이 각각 DC와 AC voltage의 양극비율과 음극비율을 달리하여 전해 하였을 경우 피막의 두께는 시간의 증가에 비례하여 거의 직선적으로 증가하는 경향이 나타나고 있다. (a)에서 (e)까지 대체적으로 DC에서 현저하게 피막두께가 증가하는 경향이 있었으며 DC와 AC 중첩파형에서는 AC의 양극비율이 높아질수록 피막두께가 증가하는 경향이 나타났다. 이것으로 AC의 양극비율이 피막 성장에 영향을 미쳐 양극비율의 비가 클수록 피막의 성장이 촉진되는 것으로 사료된다.

FeSO<sub>4</sub>를 첨가한 전해욕 역시 피막의 두께는 시간에 비례하여 거의 직선적으로 증가하는 경향이 나타났으며 DC에서의 피막 두께가 증가하는 경향이 현저하였으며 DC와 AC 중첩 파형에서는 AC의 양극비율이 높아질수록 피막두께가 증가하는 경향이 나타났다. 이것 역시 AC의 양극성분이 피막 성장에 영향을 미쳐 피막의 성장이 촉진된 것으로 사료된다.

CoSO<sub>4</sub>를 첨가한 전해욕에서 파형의 변화에 따른 양극산화 피막의 색상변화는 AC의 음극비율이 많아 질수록, 전해시간이 길어질수록 피막색상이 짙은 노란색으로 변화하는 경향이 나타났다. 또한 전해액 속에 CoSO<sub>4</sub>의 양이 증가할수록 착색에 걸

Table 1. Variation of color of anodic films formed in various amount of CoSO<sub>4</sub>

a) CoSO<sub>4</sub> 15g/l

	DC	DC : AC=10 : 1	DC : AC=2 : 1
10min	Silver	Silver	Silver
20min	Silver	Silver	Silver
30min	Silver	Silver	Yellow Silver

b) CoSO<sub>4</sub> 30g/l

	DC	DC : AC=10 : 1	DC : AC=2 : 1
10min	Silver	Silver	Silver
20min	Silver	Silver	Yellow Silver
30min	Silver	Silver	Yellow Silver

c) CoSO<sub>4</sub> 45g/l

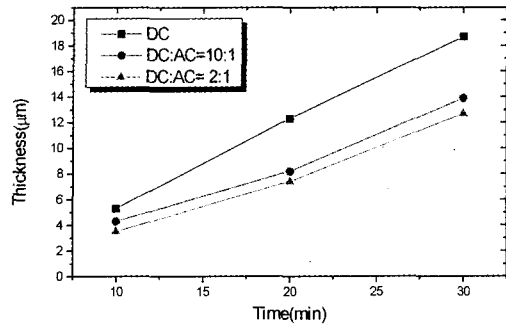
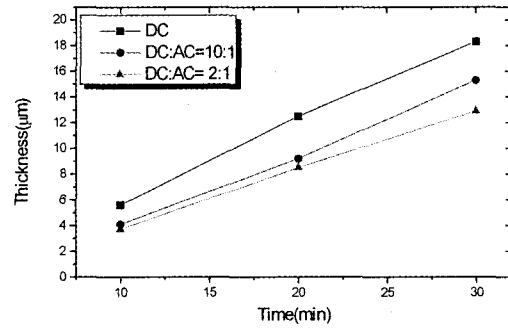
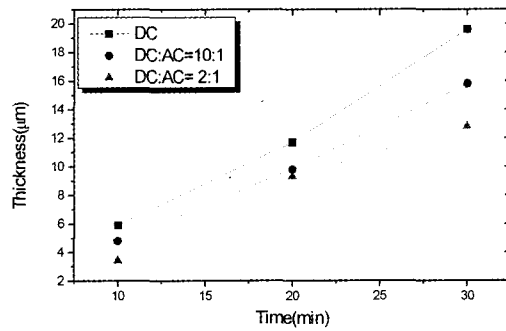
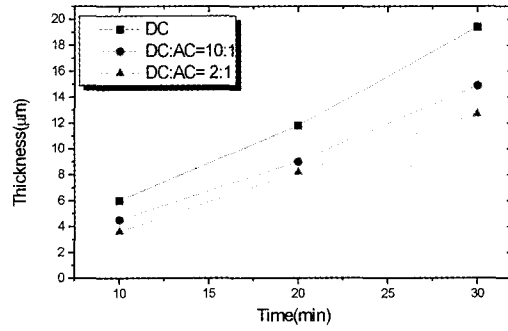
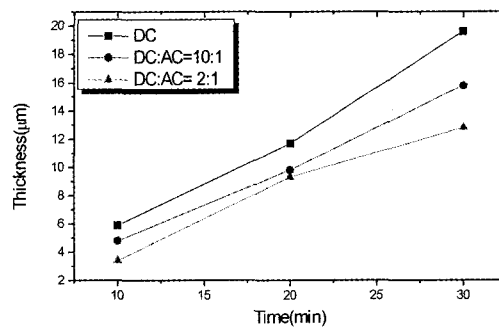
	DC	DC : AC=10 : 1	DC : AC=2 : 1
10min	Silver	Silver	Yellow Silver
20min	Silver	Silver	Yellow
30min	Silver	Silver	Yellow

d) CoSO<sub>4</sub> 60g/l

	DC	DC : AC=10 : 1	DC : AC=2 : 1
10min	Silver	Silver	Yellow Silver
20min	Silver	Silver	Yellow
30min	Silver	Silver	Dark Yellow

e) CoSO<sub>4</sub> 75g/l

	DC	DC : AC=10 : 1	DC : AC=2 : 1
10min	Silver	Silver	Yellow
20min	Silver	Silver	Dark Yellow
30min	Silver	Silver	Gold

a) CoSO<sub>4</sub> 15g/lb) CoSO<sub>4</sub> 30g/lc) CoSO<sub>4</sub> 45g/ld) CoSO<sub>4</sub> 60g/le) CoSO<sub>4</sub> 75g/lFig. 3. Variation of thickness of anodic films formed in various amount of CoSO<sub>4</sub>

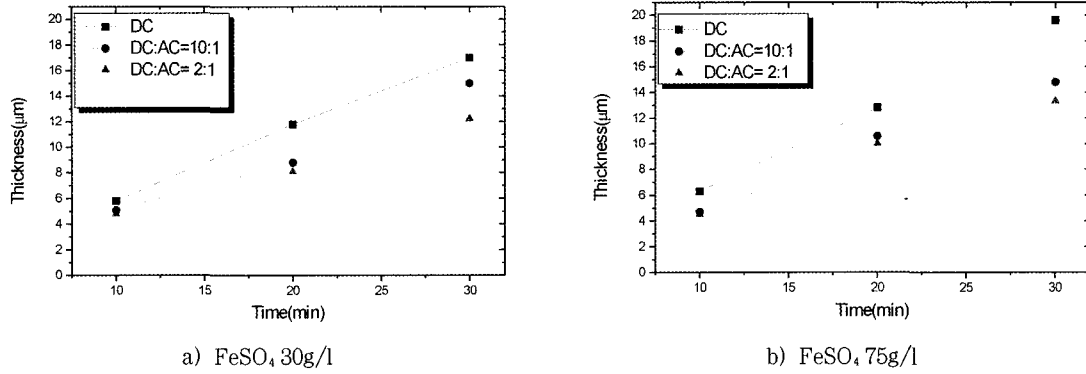


Fig. 4. Variation of thickness of anodic films formed in various amount of FeSO<sub>4</sub>

Table 2. Variation of color of anodic films formed in various amount of FeSO<sub>4</sub>

a) FeSO<sub>4</sub> 30g/l

	DC	DC : AC=10 : 1	DC : AC=2 : 1
10min	Silver	Silver	Yellow
20min	Silver	Silver	Dark Yellow
30min	Silver	Silver	Gold

b) FeSO<sub>4</sub> 75g/l

	DC	DC : AC=10 : 1	DC : AC=2 : 1
10min	Silver	Silver	Yellow
20min	Silver	Silver	Dark Yellow
30min	Silver	Silver	Gold

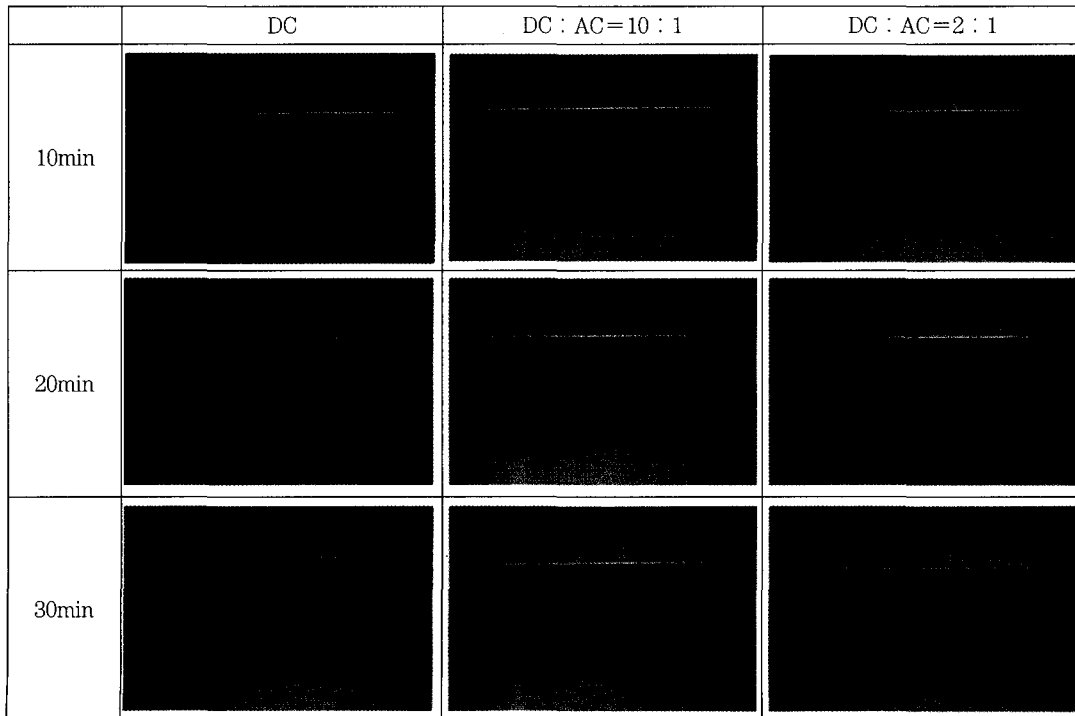


Fig. 5. Variation of color of anodic films formed in 75g/l CoSO<sub>4</sub>

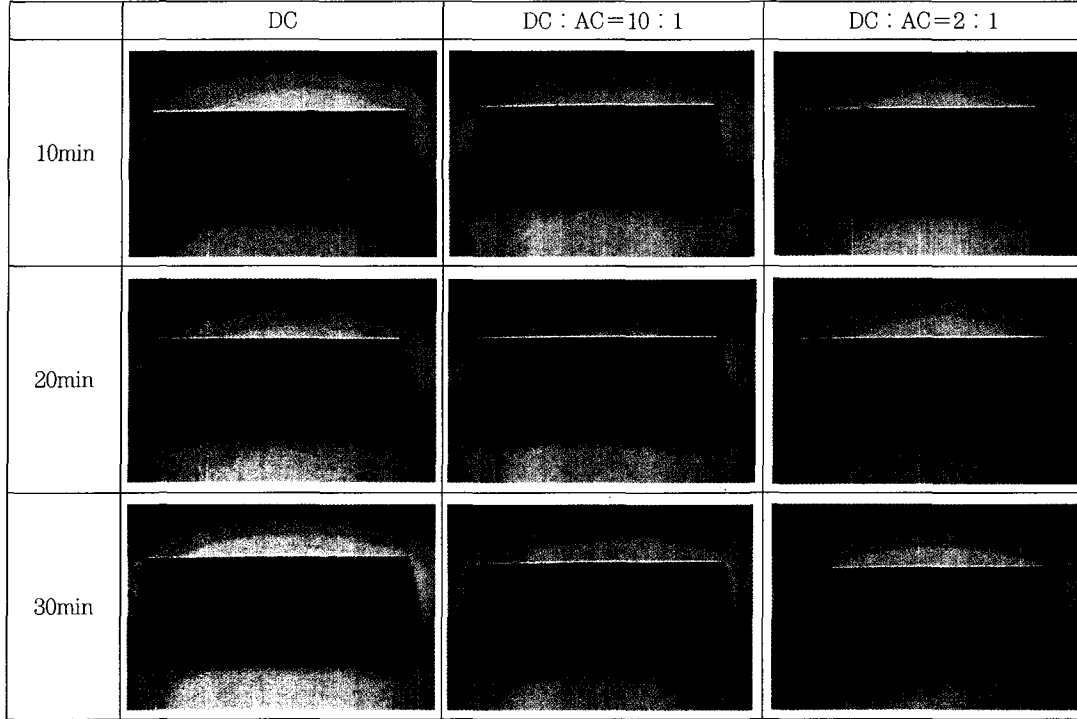
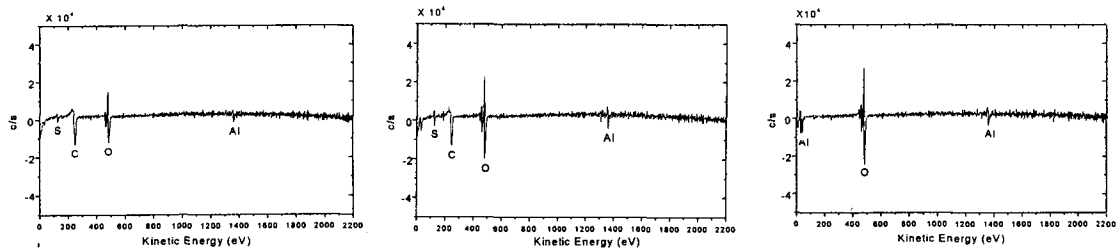


Fig. 6. Variation of color of anodic films formed in 75g/l FeSO<sub>4</sub>



a) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film as received    b) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film after 0.3min sputtering    c) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film after profile sputtering

Fig. 7. A schematic AES/SAM spectrum of anodic film formed in CoSO<sub>4</sub> by DC

리는 시간이 짧아지는 경향이 나타났다. 그러나 DC만 걸어준 경우와 AC의 비율이 상당히 낮은 DC : AC=10 : 1인 경우는 CoSO<sub>4</sub>의 양이 증가함에 무관하게 착색은 되지 않는 결과가 나타났다. 이 결과로 보아 양극산화 피막의 착색에 영향을 주는 인자는 AC의 음극비율과 전해액 안의 무기

물 임을 알 수 있다.

FeSO<sub>4</sub>를 첨가한 전해욕에서 파형의 변화에 따른 양극산화 피막의 색상변화는 CoSO<sub>4</sub>와 마찬가지로 DC만 걸어준 경우는 착색이 일어나지 않았고 AC의 음극비율이 높아 질수록 짙은 노란색으로 착색이 되는 경향이 나타났으며, 전해액안의

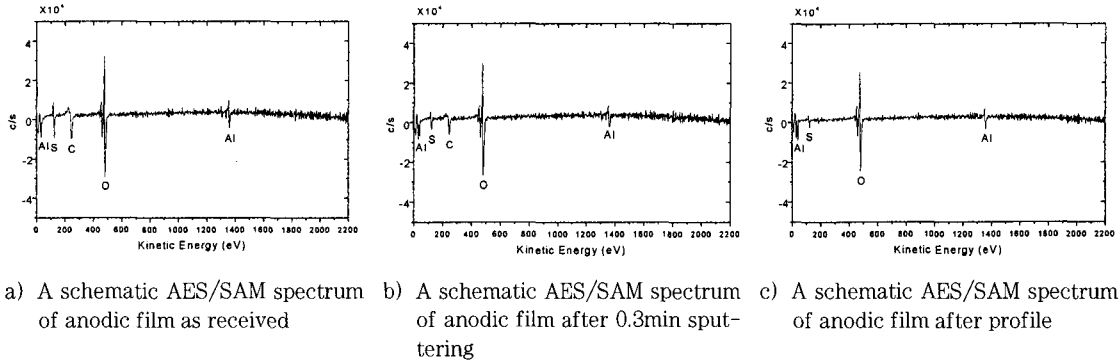


Fig. 8. A schematic AES/SAM spectrum of anodic film formed in  $\text{CoSO}_4$  by DC : AC=2 : 1

금속염의 증가에 따라 착색에 걸리는 시간이 단축되었다. 이러한 결과로 보아 착색에 영향을 주는 인자는 역시 AC의 음극비율과 전해액의 무기물의 양임을 알 수 있었다.

착색이 된 시편(DC : AC=2 : 1)과 착색이 되지 않은 시편(DC로만 전해)을 AES/SAM을 이용하여 표면의 성분분석과 depth profile을 실시하였다.  $\text{CoSO}_4$ 를 첨가하여 전해한 시편의 경우 착색이 된 시편과 착색이 되지 않은 시편 모두 표면의 조성은 S와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 주성분으로 나타났으며, 착색이 된 시편의 경우가 S의 양이 많은 것으로 나타났다. 이 결과로서 표면 착색에 영향을 준 성분은

S로 사료된다.

이 두 시편의 깊이 방향에 따른 성분 분석 결과 표면의 주성분은 S이며 깊이 방향에 따라 S는 감소하며 O는 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 이로서 표면 착색은 S에 의하여 일어난 것으로 사료되며 피막내부의 장벽층 부분에는 S가 존재하지 않는 것으로 보아 수소가스의 발생으로 S가 pore의 바깥쪽으로 밀려나가는 현상이 발생한다고 사료된다.

$\text{FeSO}_4$ 를 첨가하여 전해한 시편의 경우 역시 착색이 된 시편과 착색이 되지 않은 시편 모두 표면

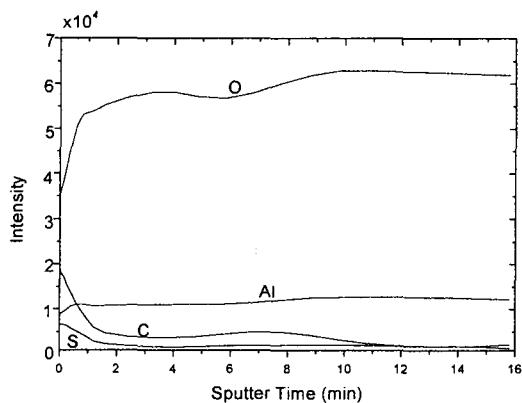


Fig. 9. A schematic AES/SAM depth profile spectrum of anodic film formed in  $\text{CoSO}_4$  by DC

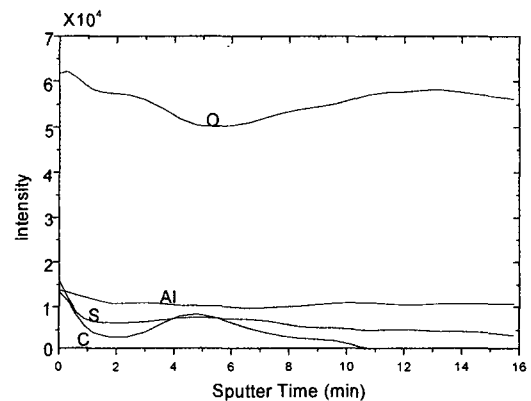
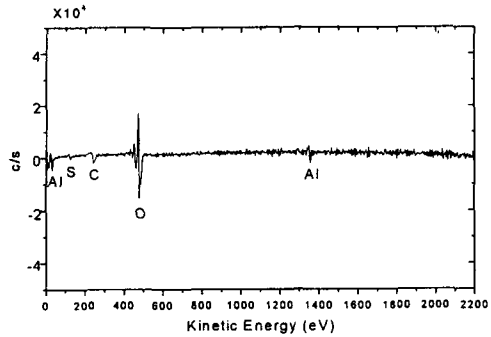
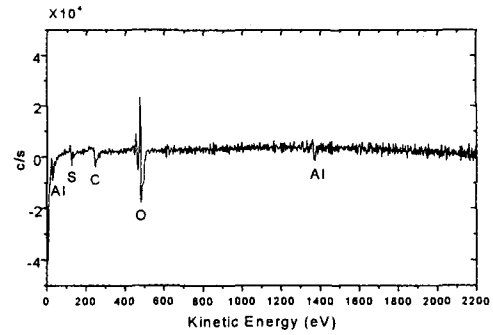


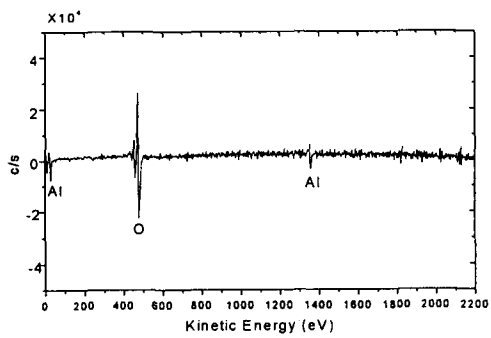
Fig. 10. A schematic AES/SAM depth profile spectrum of anodic film formed in  $\text{CoSO}_4$  by DC : AC=2 : 1



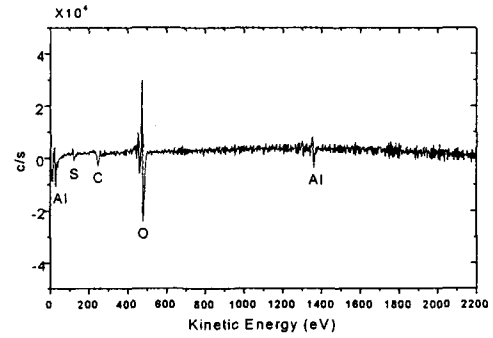
a) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film as received



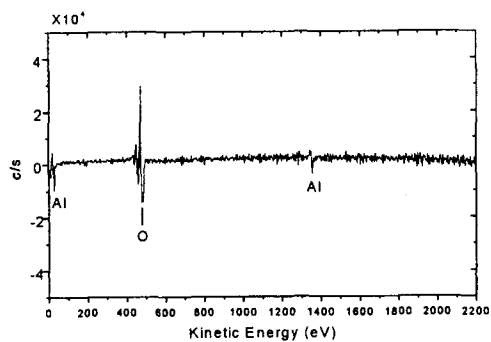
a) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film as received



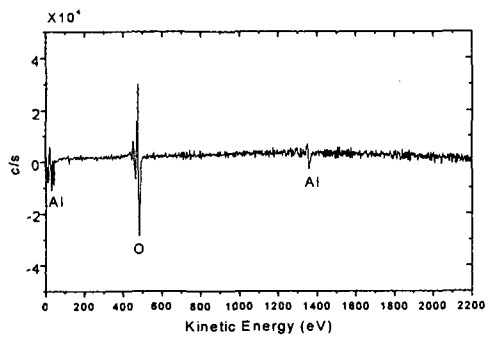
b) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film after 0.3min sputtering



b) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film after 0.3min sputtering



c) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film after profile



c) A schematic AES/SAM spectrum of anodic film after profile

Fig. 11. A schematic AES/SAM spectrum of anodic film formed in  $\text{FeSO}_4$  by DC

Fig. 12. A schematic AES/SAM spectrum of anodic film formed in  $\text{FeSO}_4$  by DC : AC=2 : 1



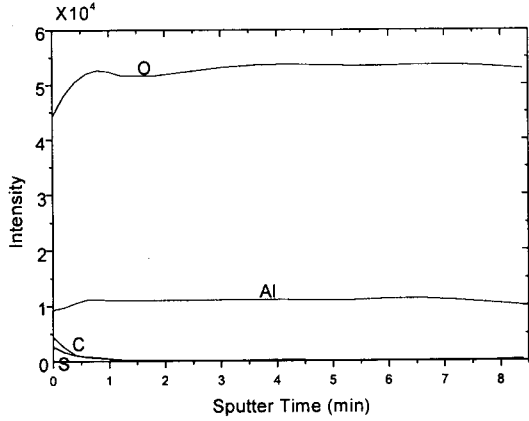


Fig. 13. A schematic AES/SAM depth profile spectrum of anodic film formed in FeSO<sub>4</sub> by DC

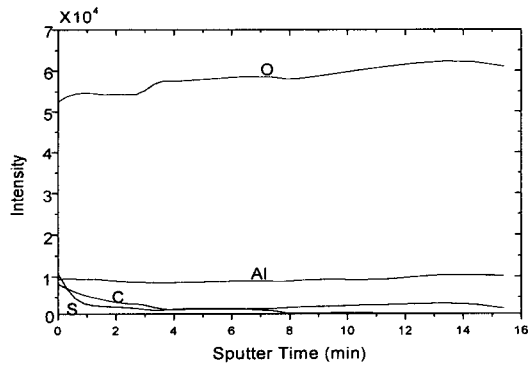


Fig. 14. A schematic AES/SAM depth profile spectrum of anodic film formed in FeSO<sub>4</sub> by DC : AC=2 : 1

조성은 S와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 나타났으며, 착색이 된 시편의 경우가 S의 양이 많은 것으로 나타나 역시 표면 착색에 영향을 준 성분은 S로 나타났다.

이 시편을 깊이 방향에 따라 성분 분석한 결과 S성분이 깊이가 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 O는 증가하는 것으로 나타났다. 이 역시 수소가스 발생으로 S가 pore 바깥쪽으로 밀려 일어나는 현상으로 사료된다.

CoSO<sub>4</sub>를 첨가하여 전해한 시편의 경우는 FeSO<sub>4</sub>를 첨가하여 전해한 시편보다 더 많은 양의 S 환원반응이 일어났으며, 표면분석 결과에서 Co와

Fe가 나타나지 않은 것은 Co와 Fe가 음극 환원반응으로 석출되었으나 피막내부의 pH가 낮은 관계로 석출되었다가 다시 전해액 중에 재용해되기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 과

알루미늄6063을 CoSO<sub>4</sub>와 FeSO<sub>4</sub>를 전해액 중에 첨가하여 양극산화 피막과 전해착색을 동시에 시행하였을 경우 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 양극산화 피막의 두께는 CoSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>의 경우 모두 전해시간에 비례하여 증가하였다. 특히 DC로만 전해한 경우 두께 증가가 현저하게 나타났으며, AC의 양극 비율이 높아질수록 피막 두께는 비례하여 증가하였다.

2) 양극산화 피막의 색상은 DC와 DC : AC=10 : 1의 경우에는 착색이 되지 않았으며 AC의 음극비율이 증가할수록 은색에서 짙은 노란색으로 착색되었다. 또한 전해액 중의 CoSO<sub>4</sub>와 FeSO<sub>4</sub>의 양이 증가함에 따라 착색에 걸리는 시간은 줄어드는 경향이 나타났다.

3) AES/SAM 분석결과 양극산화 피막의 주성분은 S와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 나타났으며 S는 표면에 주로 분포하고 있으며 깊이 방향에 따라 감소하는 경향이 나타났으며, CoSO<sub>4</sub>를 첨가하여 전해한 시편이 FeSO<sub>4</sub>를 첨가한 시편보다 더 많은 양의 S 환원 반응이 발생하였다.

4) DC : AC=2 : 1의 파형의 경우 시편의 색상이 노란색으로 착색되는 경향이 나타났다.

AES/SAM 분석결과 착색에 영향을 주는 원소는 황으로 나타났으며, 이러한 반응은 Co와 Fe가 황이 석출하는데 촉매로 작용하였기 때문으로 사료된다.

5) Co와 Fe가 양극산화 피막 중에서 나타나지 않은 것은 Co와 Fe가 음극 환원반응으로 석출되

었다가 피막내부의 pH가 낮은 이유로 전해액 중에 재용해 되었기 때문으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. George A. Dibari, "Pretreatments and Corrosion Performance", Plating and Surface Finishing, 64, 68 (1977)
2. 한성호 : 알루미늄 표면처리, 한국 알루미늄 표면처리 공업협동조합 (1993) 234-245
3. S. H. Han : Trends of Anodizing Technology, Met. Finish. Soc. Special Lecture, Korea (1987)
4. S. H. Han : Ph.D. Thesis, University of Manchester (1982)
5. S. H. Han , Ph.D : Theories and Applications of Anodic Film Formation on Aluminium. Bull. of the Korea Inst. of Metals Vol. 2 (1989)