

양극산화로 제작된 티타늄의 발색효과 연구

송오성, 홍석배, 이정임*

서울시립대학교 신소재공학과
* 국민대학교 테크노디자인전문대학원 금속주얼리

Color Evolution in Anodized Titanium

Ohsung Song, Sukbae Hong, Jeonglim Lee*

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul
*Techno Design Graduate School, Metal Jewelry, Kookmin University

Abstract

We oxidized pure titanium by anodizing oxidation process in the range of 590V, within 1.5A, 30seconds. we investigated color evolution with a spectrophotometer. Surface images and surface roughness were characterized by an optical microscope and an atomic force microscope, respectively. Below the thickness of 40 μ m, metallic yellow, blue, and pink colorsn were obtained. Lightness decreased, increased, and decreased again as titanium oxide thickness increased. Blue color at the applied voltage of 30V showed the best lightness and reproducibility with surface roughness below 1 μ m. Bare titanium and titanium oxide films had micro pits more than 10ea/ μ m². We report that we successfully made colors by varing thickness below 40 μ m with anodizing oxidation of method.

Keywords : Titanium, Titanium oxide, Anodized oxidation, Lightness

1. 서 론

티타늄은 1910년 금속으로 추출을 성공한 이래 내식성이 크고 고강도이면서도 비중이 철의 반정도로 작아 가볍고, 특히 산화막을 이용한 발색가능성 때문에 최근 산업용이나 스포츠, 생활용품 분야에서 각광을 받고 있다.¹⁾

산업적으로 이미 많이 채용된 우주, 항공 및 화학플랜트 분야 외에 최근 부가가치가 높은 주얼리

분야에서도 티타늄을 활용한 예가 많다. 티타늄 주얼리는 주로 신체의 특정부위를 관통시켜 체결하는 귀걸이와 같은 피어싱(piercing) 제품에 유리하다. 순티타늄은 강도가 크고 특히 인체에 대해 알러지(allergy)와 같은 부작용이 없기 때문에 신체를 관통하거나 신체에 가까이 접촉하는 주얼리 제품의 특성상 매우 우수한 소재이다.

특히 티타늄 산화막을 생성시켜 균일한 발색을 하면 최종 주얼리 제품에 부가가치를 더 줄일 수

있는데, 이러한 심미적 기능을 위해서는 단시간내에 원하는 두께로 산화막 생성은 제어하여 원하는 균일한 발색을 하는 기술개발이 필요하다.

산화막을 생성하는 방법으로는 건식산화법과 습식산화법의 두가지가 주로 쓰인다. 건식산화법은 산소 분위기에서 온도를 상승시켜 확산을 통하여 진행되는 방법인데 열처리시의 온도구배 때문에 균일한 색상을 얻지 못하고 특히 확산에 의해 치밀한 수 μm 정도의 산화막이 형성되어 이에 따라 급격히 색상이 변화하므로 공업적인 공정조건을 확보하기 어려운 단점이 있다.

반면 정류기를 이용하여 발색을 원하는 티타늄 대상을 양극(+)으로 잡고 전해액을 통하여 양극 산화를 진행하여 산화막을 생성시키는 습식산화방법이 있다. 습식방법은 비교적 설비가 간단하고 건식산화방법에 비하여 공장범위가 매우 높아 원하는 색을 구현하기 용이한 특징 이외에, 복잡한 형상의 제품이라도 제품의 전면에서 균일한 산화반응에 의해 산화막이 생성되므로 최종적으로는 건식방법에 비해 전체표면적에 대해 균일한 색상을 내는데 유리한 점이 있다.²⁻⁵⁾

습식산화법으로 티타늄표면이 발색되는 것은 전압의 증가에 따라 노란색-보라색-파란색-핑크색-초록색 등으로 변화하는 것으로 알려져 있으나 정량적으로 정확히 어떤 색이 나오는지에 대한 연구는 매우 미흡한 상태이다.

본 연구는 티타늄 금속을 습식산화법으로 임의의 발색을 원할 때 이를 색도분석기(spectrophotometer)를 통하여 정량화하고 인가전압의 증가에 따른 두께와의 관계를 확인하여 보았다.

2. 실험방법

티타늄 시편은 두께 1mm의 순수 티타늄 판재를 이용하여 직경 10mm의 디스크형으로 준비하였다. 기계적인 전단가공을 이용하여 프레스로 찍어서 가공하였고, 완성된 디스크형 시편은 4000

번의 연마지로 회전판으로 경면 연마하여 색도판별을 용이하게 하였다.

준비된 시편은 양극산화를 진행하기 직전 아세톤에 담가 초음파 세척기로 5분간 유기물을 제거한 후 10% 질산용액에 침지 시키고 다시 초음파로 5분간 산세후 순수로 세척시켜 양극산화를 진행하도록 하였다.

양극 산화는 그림 1에 나타난 바와 같이 전압이 120 V, 전류 1.5 A까지 출력이 조절되는 DC정류기를 초기효과를 방지하기 위해 RS232케이블로 연결하고 PC에 장착된 소프트웨어로 주어진 정전압하에서 정확한 시간을 조절하여 출력 될 수 있도록 하고 진행하였다.

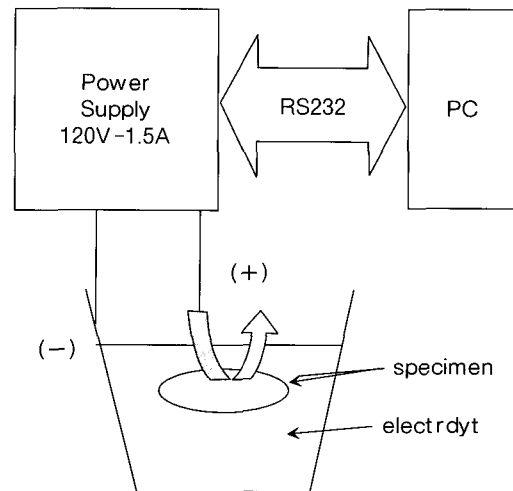


Fig. 1 Illustration of the experimental setup.

전해액으로는 0.63 M/l의 황산구리(cupric sulfate) 수용액을 사용하였다. 양극은 직경 1mm의 Ti wire를 사용하여 시편 disk의 양쪽 모서리에 압축 응력이 작용하여 양극 산화도중 원활한 통전이 되도록 하였다. 음극으로는 317스테인레스강 용기를 사용하여 진행하였다. 정류기는 590 V로 전압을 일정하게 유지한 상태에서 양극산화시간을 5-30초 범위에서 변화시키며 시편의 발색을 확인하였다.

공정조건에 따라 완성된 시편은 색도분석기(Spectrophotometer : Minolta CR-300)를 활용하여 반사도에 의한 광도(Lightness)와 산화막 발색시 나오는 빛의 삼원색인 RGB(red, green, blue) 정도를 국제조명위원회 정한 CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) function으로 각각의 RGB값에 가중치를 고려하여 100을 기준으로 정량화 한 값으로 변환하여 각 시편의 R(red), G(green), Y(yellow), B(blue)값으로 정량화 하였다. 색도측정기는 직경 6mm의 크세논(Xenon) 램프광원을 시료의 표면에 조사하고 이때 256개의 다이오드를 이용하여 반사도와 투과율을 측정함과 동시에 삼원색 파장의 세기를 측정하여 이를 CIE function으로 변환시켜 판단하게 된다. 광도(lightness)는 0T00까지의 지수로서 결정되는데 높을수록 광택이 우수함을 의미하며, RGBY 각 지수의 값도 클수록 각 원색의 함유가 많음을 의미한다.

한편 공정이 끝난 시편은 수직 단면 시편을 만들어서 산화막의 두께를 정량적으로 관찰하였다. 시편은 다이아몬드 쏘(saw)를 이용하여 매우 정밀하게 수직단면이 보이도록 절단하고, 파면 관찰 시 티타늄 산화막 두께의 대비를 향상시키기 위해서 산수용액(HNO₃ 40%, HF10%, water)에 90

초간 침지하고 500 배 광학현미경으로 관찰하여 두께를 결정하였다. 그림 2에 5 V-20 sec 경우의 예를 나타내었고 한 시편 당 5곳의 두께를 평균하여 두께를 결정하였다.

3. 실험결과

3.1 티타늄산화막 두께에 따른 색 변화

티타늄 산화막의 생성에 따라 가시광선의 산란, 선택적 흡수, 반사에 의해 여러 가지 색이 나게 되는데 가장 중요한 것은 산화막의 두께라고 할 수 있다. 그림 3에 양극산화 시간의 증가에 따른 산화막 두께의 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 산화막 두께가 초기에 급격히 자라서 특정 전압에서 특정 두께에 수렴하여 더 이상 성장하지 않는 특성을 보였고 이는 산화막의 성장이 전압보다는 전류 밀도에 비례하기 때문이다. 일반적으로 양극산화에 의한 산화막의 두께(d)는 식 (1)로 주어진다.⁶⁾

$$d = 5.37 \times 10^{-7} \int I dt \quad [m] \quad (1)$$

여기서 I는 mA의 단위로 주어지는 전류이다. 즉 식(1)에 나타난 바와 같이 티타늄산화막의 두께는 전류와 시간에 정비례하게 된다.

본 실험에 채용된 정류기는 constant voltage에서 전류를 출력한다. 특정 전압에서 전류가 흐르

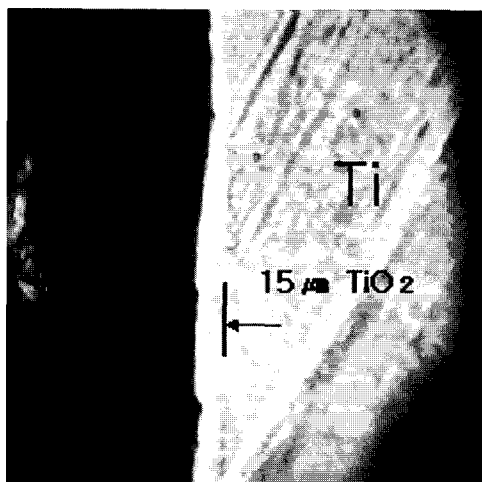


Fig. 2 Cross sectional optical microscope image of an 15 μm-thick TiO₂ on titanium.

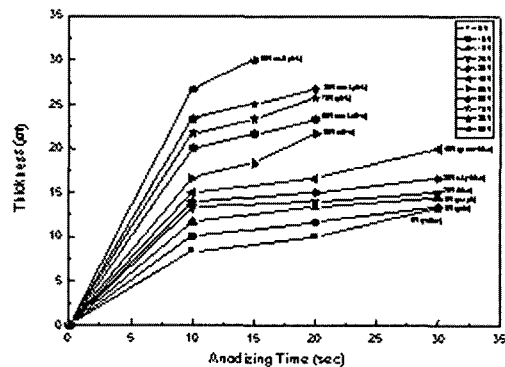


Fig. 3 Plot of TiO₂ thickness

면 산화막이 생성되고, 이 산화막이 성장하면서 시간이 지남에 따라 전류밀도는 급격히 지수함수적으로 감소한다. 따라서 산화막 두께는 그림 3과 같이 초기에 빨리 성장한 후 포화된 이후는 별로 변하지 않는 특성을 지니게 된다.⁶⁾

이러한 특성을 이용하면 하나의 시편에 복수 개 이상의 색을 구현하고 싶은 경우라도 먼저 테이프와 같은 표면 접착력이 우수한 마스크를 선택적으로 티타늄 표면에 부착하여 고전압에서 먼저 원하는 발생을 하고, 나머지 부분에는 마스크를 제거하고 저전압에서 발생시키면 먼저 생성된 산화막은 더 이상 성장하지 않고, 노출된 부분만 발색하므로 원하는 색상을 1개만의 마스크를 이용하여 만들고 나머지는 마스크 없이 먼저 생성된 산화막이 마스크 역할을 하는 자가생성형 이중발색(self-aligned multi-coloring) 처리가 가능하다. 이러한 방법을 반복 사용하면 하나의 시편에 다수의 색상을 갖는 심미적인 시편의 제작이 가능하다.

그림 4에는 인가전압의 증가에 따른 티타늄산화막의 두께변화를 나타내었다. 인가전압의 증가에 따라 산화막의 두께는 선형적으로 증가하였다. 현상적으로는 8-12 μm 범위에서는 노란색, 12-14 μm 보라색, 13-20 μm 청색, 16-22 μm 올리브색, 21-30 μm 핑크색이 발색되었다. 이러한 추세로 미루어 본 연구에 사용된 기자재로는 140 V-40 μm 정

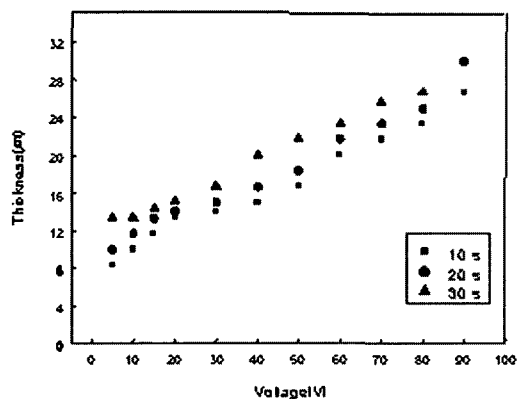
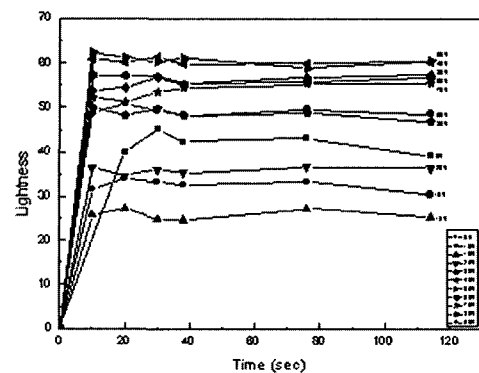


Fig. 4 Plot of TiO_2 thickness versus applied voltage.

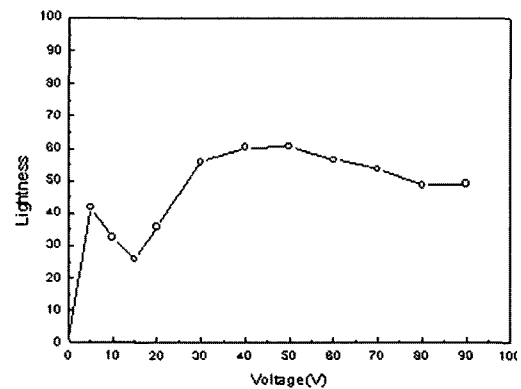
도의 두께에서 초록색이 발색된다고 예상되었다.

그림 5(a)에 광택(lightness)을 양극산화시간에 따라 나타내었다. 각 인가전압에서 광택증가는 시간에 따라 그리 변화가 없이 포화되며 이는 산화시간에 따른 두께의 증가현상과 흡사하였다. 따라서 산화시간의 증가에 따라 두께변화가 없어서 광택도 큰 변화가 없는 것으로 판단되었다.

그림 5(b)에는 (a)에서 구한 광택을 산화시간 범위에서 평균하여 인가전압에 따라 표시하였다. 두께가 인가전압에 따라 선형적으로 증가함에 따라 광택도 선형적으로 감소할 것이라는 예상과 달리 15 V까지는 감소하다가 40-50 V에서는 최대광택을 갖다가 다시 감소하는 현상을 보였다. 이는



(a)



(b)

Fig. 5 Plots of lightness with (a) anodizing time, and (b) applied voltage.

심미적인 제품을 만들 때 광택은 단순한 두께의 함수가 아니라 색과도 관련이 있으며 같은 연마도의 제품인 경우 청색과 올리브색 계열의 색선택이 우수한 광택을 내는데 유리함을 알 수 있었다.

그림 6(a)에는 색도분석기에 나온 결과물인 YRBG지수를 각각 하나의 축으로 하여 각 인가전압에서 시간변화에 따른 색지수를 도시하여 보았다. 특히 인가전압이 10 V의 노랑-골드 색은 발색범위가 매우 큰 반면 30 V에서의 청색은 매우 재현성 있게 좁은 발색범위를 가짐을 알 수 있다. 따라서 실제 제품화에 있어서 티타늄의 경우 청색을 선택하면 매우 재현성 있는 양산공정이 가능함을 알 수 있었다.

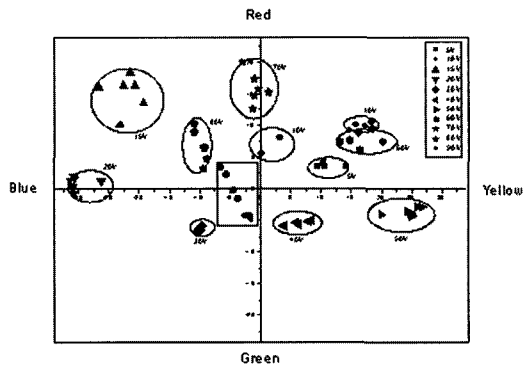


Fig. 6 RGBY color combination with applied voltage and oxidation time.

그림 7에는 색도분석기에서 결정된 RGBY지수를 인가전압에 따라 표시하여 나타나는 색상군을 도시하였다. 각 색별로 RGBY 중 두가지 색지수로 정량화 하였는데 대략의 주요색상에 따라 색의 분류가 가능하였다.

그림 8에는 AFM과 광학현미경으로 관찰한 이미지를 나타내었다. 양극산화전의 표준시편과 각각 10V와 40V의 전압을 인가하여 증착시킨 이미지를 나타내었다. 특이하게도 양극산화전의 순 티타늄 표면은 경면연마를 시행했음에도 불구하고 약 5 μm 정도의 피트(pits)가 10 ea/μm²의 밀도로 존재하여 대기중에 계속 방치하거나 맨손으로 취

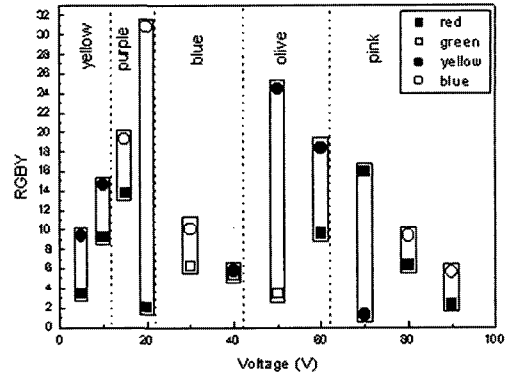


Fig. 7 RGBY with applied voltage.

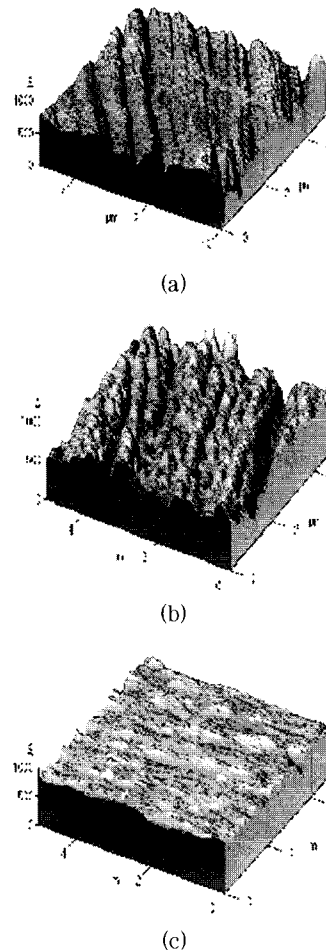


Fig. 8 AFM(left) and optical microscope (right) image of (a) bare titanium (b) 10V anodized Ti-20sec, and (c) 40V anodized Ti-20sec.

급할 경우 검은색 스케일이 문제가 되었다. 이러한 pit는 광학현미경으로는 구분되지 않았고 인가 전압이 증가하여도 계속 잔류하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 일단 산화막이 형성되면 육안으로는 피트형성에 따른 변색효과는 확인할 수 없었다.

그림 9에는 AFM으로 측정한 rms(root mean square) 표면조도를 나타내었다. 낮은 인가 전압에서는 오히려 약간 증감하다가 산화막이 두꺼워지는 고전압에서는 감소하는 경향을 보인다. 이는 일반적인 박막의 성장기구에서 알려진 바와 같이 크기의 initial growth에서 여러 핵이 서로 성장하면서 표면이 거칠어지다가 columnar조직이 되면서 표면조도가 낮아지는 현상이라고 추측되었다.

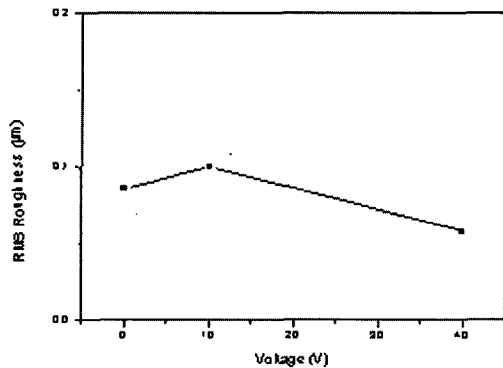


Fig. 9 RMS roughness with applied voltage.

4. 결 론

순티타늄을 90V-1.5A이내의 정전압상태에서 양극산화시켜 이때의 티타늄산화막 두께에 따른 발색효과를 색도분석기로 측정하여 보았다.

1) 산화막 두께는 인가전압에 따라 선형적으로 증가하며 이때 40 μm 정도의 두께범위 이내에서 노랑, 파랑, 올리브, 핑크로 발색되었고 동일한 두께에서도 전압에 따라 다른 색이 나타날 수 있었다.

2) 산화막 두께에 따라 광택은 감소하다가 증가, 감소하는 특성이 있었으며 특히 청색에서 최대 광택을 나타내었다.

3) 산화시간에 따른 색의 재현성에 있어서 30V의 인가전압에서 나타나는 청색의 경우가 가장 우수하였다.

4) 티타늄을 습식산화로 발색시켜 심미적인 제품을 만드는 경우에는 광택이나 재현성을 고려하면 파란색을 채택하는 것이 유리하였다.

5) 발색에 따른 산화막의 표면조도는 큰 차이없이 1 μm 이내로 광택을 유지할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업기술평가원의 2002년도 신기술 실용화기술개발사업(스핀오프분야 10005310)에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

1. Yong-Tae Lee, Jong-Hyung Lee : Manufacturing Technology of Titanium, Cheongmungak Seoul (2002) 261
2. T. Yashiki, H. Ooyama : Metals and Technology 166(1996) 45
3. Y. Zhelong : Materials Protection 22(1989) 11
4. R. Rokicki : Metal Finishing 88(1990) 69
5. J. C. Marchenoir : Thin Solid Films 66(1980) 357
6. Joon-Yong Kim : Modern Electrochemistry and Industry, Seoul National Univ. Press, Seoul (1985) 359
7. D. A. Porter, K. E. Esterling : Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand, Newyork(1981) 60

accepted days : 2002. 7.24

received days : 2002.11.20