한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 35, No. 5,
Oct. 2002
<연구논문>

열산화에 의한 티타늄의 발색효과

송오성, 홍석배, 이정임*

서울시립대학교 신소재공학과
*국민대학교 테크노디자인전문대학원 금속주얼리

Color Evolution in Anodized Titanium

O. H. Song, S. B. Hong, J. L. Lee*

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

Abstract

We investigated the oxide thickness and color evolution with the oxidation temperatures between 370 ℃ and 950 ℃ for 30 minutes in an electric furnace. Oxide thickness and color index were determined by cross sectional field emission scanning electron microscopy (FESEM) images and digital camera images, respectively. We confirmed that thermal oxidation was suitable for the mass production of color-titanium products, while coloring process window was narrow compared with anodizing oxidation process.

Keywords : Oxidation, lolor-titanium products, anodizing oxidation process.

1. 서 론

티타늄은 고유한 성질인 강인성, 경량성, 고내식성, 환경친화적인 성질에 의한 우주 항공산업용과 의료용 분야에서 폭넓게 채용되었으나, 최근에는 표면에 산화막을 생성시켜 심미적인 발색이 가능한 특성 때문에 이를 이용하여 신체에 착용하는 장신구 분야에서도 수요가 급격히 늘고 있다.[1)]

장신구는 주로 신체에 접촉하고 특히 신체의 일부를 관통하는 귀걸이나 피어싱(piercing) 제품에도 가능하므로 고내식성이며 생체와 반응하지 않는 티타늄의 물성 때문에 앞으로도 계속 수요가 증가할 것이 예상된다.

이러한 티타늄 장신구에 전체 또는 국부적으로 선택적으로 산화막으로 발색을 시켜 금속광택을 가진 은색 이외에 가시광선대의 내면 장신구로서의 심미적인 기능이 향상되므로 최근에는 산화막을 생성시켜 발색한 장신구 제품의 개발이 절실하다.

티타늄에 발색을 하는 방법으로는 습식산화막 방법과 건식산화박 방법이 있다. 습식산화막방법은 원하는 티타늄 재료를 양극(+)으로 대전시키고 전해액을 투입한 후 직류정류기로 양극을 강제적으로 산화시키는 방법으로, 알루미늄의 경우 산화막의 미세크랙에 염료를 투입하여 발색을 하나 티타늄은 자체

발색만으로 미려한 발색이 가능한 장점이 있다. 그러나 습식산화방법은 전해액의 처리 및 과전류가 흐를 때 유해가스의 발생가능성과 대량생산 시 전극의 설계방안이 문제가 되는 등 대형장신구의 제작과 장신구의 대량생산에 적합하지 못한 단점이 있다.[2-6]

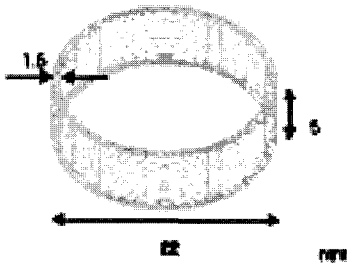
건식산화방법은 티타늄 제품을 세척하고 전기로에 넣은 후 특정온도 특정시간 동안 열산화시켜 산화막을 얻는 것으로 이미 반도체 실리콘 열산화막 기술이 잘 확립되어 있고 전기로의 특성상 많은 양의 제품투입이 한번에 가능하며, 전해액 처리 등 환경부담 요소가 없는 장점이 있다. 반면에 형상에 따른 열구배 차이로 인해 형상이 복잡하거나 대형 제품인 경우에는 국부적으로 최종 산화막 두께가 달라서 최종 제품의 발색이 균일하지 못한 경우가 발생하는 단점도 있다.

특히 건식방법으로 제작된 열산화로 생성된 TiO_2 산화막은 광촉매 특성을 지녀 빛을 받는 경우 산화, 환원 작용에 의해 멸균효과 및 먼지 분해능력이 있고 환경재료로 알려져 있다.[7]

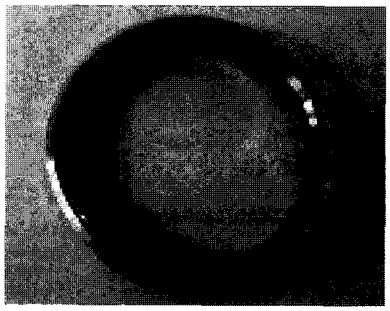
본 연구에서 특히 열산화방법을 사용하여 30분간의 열처리로 370~950℃까지 온도 범위에서 각 조건에서의 발색을 확인하고, 확산현상으로 알려진 산화막의 두께를 정량화 하고이때의 색을 디지털지수화 하여 재현성을 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

내경 21mm×두께 3mm의 순 티타늄(grade1) 파이프재를 이용하여 선반가공으로 Fig. 1과 같이 내경 22mm×두께 1.5mm×길이 5mm의 링 형태로 다수 개의 시편을 준비하였다. 선반가공에 의해 링 형태 시편은 경면을 가지도록 쉽게 가공할 수 있었다. 링 형의 시편은 반지 등 장신구의 기본 요소이고, 곡면에 따른 열산화 정도와 열산화 피막의 균일도를 육안 확인하기 용이하므로 채택하였다.



(a)



(b)

Fig. 1 Design and lathed ring specimen.

완성된 링형의 가공시편은 아세톤에 담가 초음파 세척기로 5분간 세척하여 대부분의 유기물을 제거하고 다시 10%질산 수용액에 담가 초음파로 5분간 세척하고 최종적으로 순수로 세척하여 표면 이물질을 제거한 후 열처리를 진행하였다.

열처리는 1150℃까지 승온이 가능한 튜브형 전기로를 활용하여 대기분위기에서 적정한 온도를 맞추어 세척하고 시편은 하나씩 투입하여 특정온도에서 30도씩 유지되도록 하였다. 시편은 알루미나 보트를 이용하여 튜브로의 중심부로 위치시키고 열처리 후에는 대기 중에서 공랭시켰다.

열처리 방법은 370℃부터 950℃까지 2030℃ 간격으로 진행하였다. 열처리 후에는 링의 일부를 다이아몬드 쏘로 잘라내어 티타늄산화막의 수직단면이 보이도록 하고 도전성 있는 구리분말이 혼합된 마운팅 재료로 고정시키고 연마한 후 field emission scanning electron microscope (FE-SEM)으로 모든 시편의 두께를 확인하였다.

Fig. 2에 실제 예로써 850℃-30 min 열처리한 시편의 FE-SEM 수직단면이미지를 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 각 시편의 산화막 두께를 전자현미경의 스케일바를 이용하여 결정하였다.

한편 온도별로 산화막이 생성된 각 시편은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 디지털카메라(SONY DSC-F505V)로 같은 시간대의 자연광 하에서 촬영하고, 이들의 색을 photoshop 6™ 소프트웨어의 색확인 옵션을 이용하여 RGB값으로 색을 결정하였다.

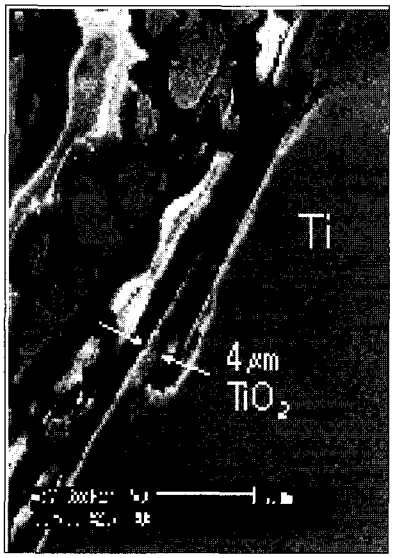


Fig. 2 FESEM image of a cross sectional thermal oxidized titanium. (850℃-1800s oxidized in air)

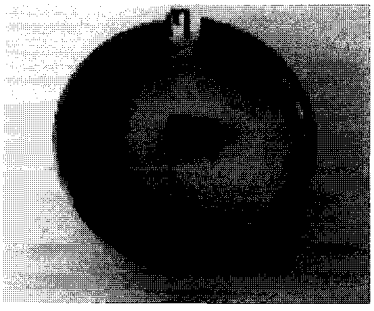


Fig. 3 Digital camera image of a colored specimen. (850℃-1800s oxidized in air)

3. 실험결과 및 검토

Fig. 4에 FESEM 수직단면 촬영에 의해 결정된 각 온도별 조건에서의 1800 sec 산화한 경우의 두께를 수직 점선으로 표시하였다. 또한 같은 그림안의 선은 이들 산화막의 성장이 산소의 확산에 의한 산화막내 이동이 반응율속이라고 가정하여 산화막 두께가 산화시간의 1/2 승에 비례한다고 추정하여 추세선으로 연결하여 나타내었다.[8]

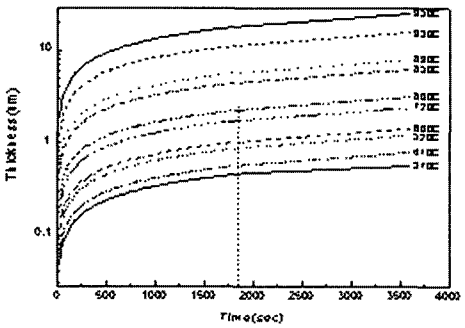


Fig. 4 Thermal oxide thickness with oxidation time.

그림에 의하면 370~820℃ 까지는 약 2 ㎛정도로 매우 얇은 산화막이 생성된다. 대부분의 색이 이 영역에서 발색되는 특징이 있는데 이러한 현상은 습식산화의 경우 10-40 ㎛ 정도의 산화막 두께에서 대부분의 색이 발색되는 것과 비교하여 매우 독특한 현상이다[6].

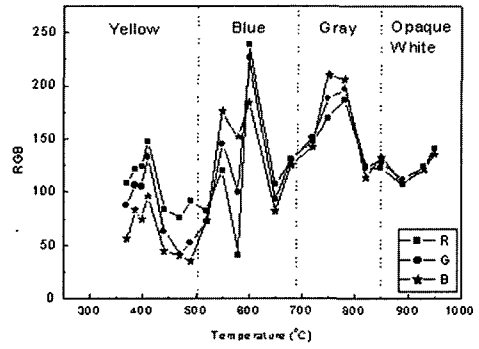
육안분석에 의한 발색은 노랑-진노랑-보라-청색-하늘색-보라-회색-흰색 순으로 발색되어 수백 nm 정도의 두께차이로 여러 가지 색이 발색되며 2 ㎛이상에서는 금속광택이 없는 불투명한 흰색 티타늄산화막이 생성됨을 알 수 있었다. 특히 10 ㎛이상에서는 열충격에 의한 산화막의 부분박리가 확인되었다.

따라서 심미적인 목적으로 금속성 발색이 필요한 경우는 800℃이하의 비교적 저온에서 처리하는 것이 유리하며 산화시간을 조절함으로써 Fig. 4의 예측에 따라 원하는 발색에 이르도록 하는 것이 필요하다고 판단되었다.

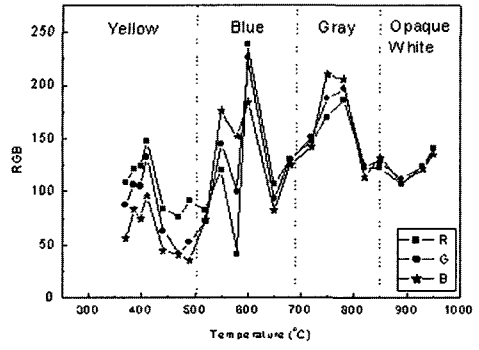
Fig. 5에는 각 두께별로 나오는 색상을 223을 최대값으로 한 RGB (red, green, blue) 지수로 표현하여 보았다. 두께가 증가함에 따라 빛의 혼합색을 고려하면 노랑, 보라, 파랑, 흰색순으로 색상이 변화함을 정량적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 5(a)에는 디지털카메라로 정량화된 RGB지수를 산화온도별로 표시하였다. 구간별로 노랑, 청색, 회색, 불투명 흰색구간으로 나눌 수 있었으며 같은 노랑구간에서도 각각의 RGB 지수의 비율로 정량화가 가능하였고 850℃ 이상에서는 RGB 지수가 비슷해지면서 흰색이 나올 수 있었다. 습식산화에서 알려진 올리브색이나 초록색을 확인할 수 없었고,[6] 이는 온도별 공정구간이 너무 얇아 실험범위에 들지 못하였기 때문으로 판단된다.

Fig. 5(b)에는 Fig. 5(a)와 마찬가지로 RGB지수



(a)



(b)

Fig. 5 Plot of RGB value with thermal oxide thicknesses.

를 산화막 두께에 따라 두께축을 로그 단위로 표시하여 보았다. 경도 2 ㎛ 구간 내에 많은 색이 발색함을 알 수 있고 수십 nm의 두께에 따라 급격한 발색이 진행됨을 알 수 있다. 습식산화의 경우 발색이 수십 ㎛두께범위에서 진행되지만 열산화의 경우는 수십 nm의 티타늄산화막의 두께에 의해 색상이 결정되므로 공정상 이를 정확히 예측하고 조절하는 것이 중요하였다. 반면에 전기로를 사용하므로 한번에 많은 시료를 투입하여 동일한 결과를 얻을 수 있는 공정상의 장점이 있었다.

4. 결 론

링 형태의 순 티타늄을 건식산화법으로 전기로에서 30분간 370~950℃로 열처리하여 이때의 산화막 두께에 따른 발색효과로 확인하였다.

1) 산화막 두께가 2 ㎛ 이내 범위에서 노랑과 청색을 위주로 대부분의 색이 구현되었고 그 이후는 RGB지수가 비슷한 회색, 흰색이 구현되었다.

2) 산화막 두께는 온도와 시간이 증가하여도 확산계수와 시간의 1/2승에 비례하여 성장하는 열성장 기구 때문에 급격히 증가하기 어려웠고 대부분 10 ㎛ 이내가 온도차에 의한 산화막 파괴 없이 성장 가능한 범위이었다. 목표하는 발색을 위한 효과적인 방법은 가능한 한 발색가능 온도를 낮게 설정한 후 산화시간으로 조절하는 것이 유리하였다.

3) 티타늄의 열산화방법은 습식산화(양극산화)법에 의한 산화막 두께에 비해 작은 두께범위에서 발색이 진행되는 특징이 있었으나, 목표한 색에 대해서는 대량으로 배치작업이 가능한 특징이 있었다.

감사의 글

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

참고문헌

1. Yong-Tae Lee, Jong-Hyung Lee: Manufacturing Technology of Titanium, Cheongmungak, Seoul (2002) 261
2. Joon-Yong Kim: Modern Electrochemistry and Industry, Seoul National Univ. Press, Seoul (1985) 359
3. T. Yashiki, H. Ooyama: Metals and Technology 166 (1996) 45
4. Y. Zhelong: Materials Protection 22 (1989) 11
5. R. Rokicki: Metal Finishing 88 (1990) 69
6. J. C. Marchenoir: Thin Solid Films 66 (1980) 357
7. B. H. Sohn: Applied Surface Science, 9182 (2002) 1
8. D. A. Porter, K. E. Estering: Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand, Newyork (1981) 60

accepted days : 2002. 7.15
received days : 2002.11.13