

양극산화방법으로 착색한 티타늄 안경테의 산화막 두께에 따른 색상 연구

현승철 · 진문석* · 김용근**

성화대학 안경광학과, *동신대학교 안경광학과, **동강대학 안경광학과
투고일(2009년 10월 26일), 수정일(2009년 11월 19일), 게재확정일(2009년 12월 8일)

목적: 본 연구에서는 양극산화방법을 이용하여 티타늄 안경테를 다양한 색상으로 착색하는 조건들을 규명하고자 한다. **방법:** 자체 제작한 양극산화막 제조 장치를 사용하였다. 음극에는 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 백금판을 사용하였으며, 양극에는 티타늄 안경테 재료 시편을 장착한 다음 전해액이 접촉하도록 하였다. 전원 장치는 정전류 방식으로 시간에 따라 일정한 전류가 미세하게 조정되도록 고안 설계하였다. 산화막의 색분석은 분광측색계의 적분구를 이용하였고, 색좌표는 CIE L^*a^*b color system를 사용하였다. **결과 및 고찰:** 전극에 인가되는 시간을 조정하여 티타늄 안경테 재료의 산화막(TiO_2) 두께를 변화시킴으로서 호도색, 황갈색, 군청색, 파란색, 연푸른색, 녹두색, 황록색, 연보라색, 보라색, 꽃분홍색, 청록색, 에메랄트색, 녹색등 다양한 색상을 얻을 수 있었다. 정확한 색상 변화를 CIE L^*a^*b 값을 측정하였다. 그 결과 티타늄 안경테 재료 산화막의 두께가 두꺼워지면서 색좌표 상에서 시계방향으로 변화가 진행 되는 것을 알 수 있었다. **결론:** 티타늄 안경테 재료에 양극산화에 의해 착색원리를 규명하였다.

주제어: 양극산화, 티타늄, 산화막(TiO_2), CIE L^*a^*b , 분광측색계

서 론

최근에 금속 안경테에서 가장 인기 있는 소재로 티타늄(Ti)과 다른 금속 합금이 주로 사용 되고 있다.

티타늄과 다른 금속 합금은 가벼우면서도 비교적 높은 비강도, 고온에서 기계적으로 성질 및 내식성이 우수하여 각종 공업용, 스포츠용 및 일상생활용품에 까지 그 사용영역이 넓어지고 있으며, 최근에는 생체적합성 및 부식 저항성 때문에 치과 재료 등에서도 각 광을 받고 있다^[1-3].

또한 이산화티타늄(TiO_2)은 가시광선과 근자외선 영역에서 높은 투과율과 굴절률을 가지며, 화학적으로 안정성이 뛰어나, 다양한 분야에 응용이 가능한 물질로 보고되고 있다^[4].

TiO_2 코팅 제조법으로는 화학 기상 증착법(Chemical vapor deposition)^[5], 스펀코팅(Spin-coating)^[6] 등이 있다. 이러한 TiO_2 코팅은 코팅 두께와 조성에 따라 다양하게 색상이 변화된다.

본 연구에서는 티타늄 안경테 금속의 착색을 위하여 양극산화방법을 도입하였다. 양극산화방법은 금속 표면에 부동태 TiO_2 산화막을 형성시켜 부식저항성을 높이는 방법으로서 공업적으로 많이 사용되어지고 있는 전기화학적

인 방법이다^[7]. 이 방법은 비교적 저렴한 비용으로 금속을 코팅할 수 있을 뿐만 아니라. 기저 금속과 코팅막과의 접착강도가 강하고, 티타늄 금속의 경우에는 산화막의 두께에 따라 색상을 변화시킬 수 있는 장점이 있는 것으로 보고되고 있다^[8]. 따라서 본 연구에서는 양극산화방법을 이용하여 티타늄 안경테를 다양한 색상으로 착색하는 조건들을 규명하고자 한다.

실 험

1. 티타늄 안경테 재료 시편 전처리

A회사에서 티타늄 안경테 원자재를 $10 \times 20 \times 1.2 \text{ mm}^3$ 절단한 후 아세톤으로 기름 성분을 제거 하였다. 시표 표면은 #1200부터 #2000연마지 까지 순차적으로 연마한 후, 질산에 넣어 티타늄에 산화물을 제거시킨 후, 증류수와 알코올로 수회 반복하여 깨끗이 세척하여 건조시켜 시편을 준비하였다.

2. 양극산화막 제조 장치

티타늄 안경테 재료 시편의 표면에 산화막을 형성시키기 위하여 본 연구에 도입되어진 양극산화(anodization)방

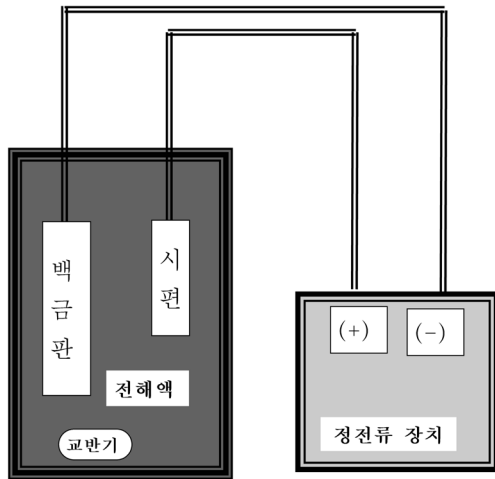


Fig. 1. Diagram of anodic oxidation apparatus.

법은 양극에 티타늄 안경테 재료시편을 음극에 백금판을 연결하고 직류 전압을 인가하면 티타늄 안경테 재료 표면에 산화층이 생성되는 원리를 이용한 것이다. 여기서 정전류(galvanostatic)방식에서는 시간에 따라 일정한 전류가 인가되어지기 때문에 산화막의 생성 속도조절이 용이하고, 색상의 변화도 쉽게 추적하면서 제조 할 수 있는 장점이 있다⁹⁾.

Fig. 1은 본 연구를 위하여 사용된 양극산화막 제조 장치의 개요도를 나타낸 것이다. 음극에는 3×3 cm²의 백금판을 사용하였으며, 양극에는 티타늄 안경테 재료 시편을 장착한 다음 전해액이 접촉하도록 제작하였다. 온도조절이 가능한 순환수조(water circulator)를 이용하여 반응조(reactor)외벽으로 일정온도의 물이 순환하도록 함으로서 전해액의 온도를 일정하게 유지하였으며, 양극산화 시 발생하는 기포를 제거하기 위하여 교반기(stirrer)를 사용하였다. 전원 장치는 정전류 방식으로 티타늄 표면에 산화막이 형성되어 저항이 높아지더라도 시간에 따라 일정한 전류가 미세하게 조정되도록 고안 설계하였으며, 시간에 따른 전압의 변화를 컴퓨터 인터페이스를 통하여 기록되도록 프로그램을 작성하였다.

3. 제조된 실험군의 색상분석

양극산화방법에 의하여 제조된 티타늄 안경테 산화막의 색분석은 분광측색계(Minolta-CM508i)의 적분구를 이용하였고, 광원 조건은 W-D65-10°이었다. 색좌표는 CIE L*a*b color system를 사용하였다.

결과 및 고찰

1. 티타늄 안경테 재료에 산화막 형성

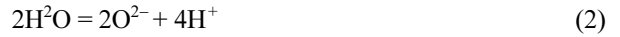
티타늄 안경테 재료에 대한 양극산화방법에 의한 산화

물 형성의 원리는 티타늄 안경테 재료의 양극 산화막은 다음과 같은 과정을 통하여 형성된다¹⁰⁾.

At Ti/Ti oxide interface:



At Ti oxide/electrolyte interface:



(oxygen ions react with Ti to form oxide)



(O₂ gas evolves or sticks at electrode surface)



따라서 티타늄 산화막(TiO₂)은 티타늄 안경테 재료에서 이온화된 티타늄 이온과 전해액내의 물 분자로부터 이온화된 산소이온들이 결합하여 형성된다.

본 연구에서 티타늄 안경테 재료에 산화막 실험군은 A 회사의 티타늄 안경테 원재료를 다음과 같은 처리를 통하여 제조하였다. 전해액은 0.5 mole의 황산을 사용하였으며, 전해액의 온도는 15°C를 유지하였다. 전극에 인가되는 전류 값을 5 mA와 10 mA로 각각 설정하고, Table 1과 같이 인가 시간을 조정하여 티타늄 안경테 재료의 산화막(TiO₂) 두께를 변화시킴으로서 Fig. 2와 같이 호도색, 황갈색, 군청색, 파란색, 연푸른색, 녹두색, 황록색, 연보라색, 보라색, 꽃분홍색, 청록색, 에메랄트색, 녹색등 다양한 색상을 얻을 수 있었다.

여기서 보면 인가 시간에 따라 Blue 계통 → Yellow 계통 → Red 계통 → Green 계통으로 색상의 변화는 것을

Table 1. Sample groups treated by various condition for anodic oxidation

No	Sample	Time(sec)
1	호도색	4sec(5mA/cm ²)
2	황갈색	7sec(5mA/cm ²)
3	군청색	15sec(5mA/cm ²)
4	청색	30sec(5mA/cm ²)
5	연푸른색	50sec(5mA/cm ²)
6	노란색	100sec(5mA/cm ²)
7	황록색	35sec(10mA/cm ²)
8	연 보라색	80sec(10mA/cm ²)
9	보라색	140sec(10mA/cm ²)
10	꽃 분홍색	110sec(10mA/cm ²)
11	청록색	200sec(10mA/cm ²)
12	에메랄트색	220sec(10mA/cm ²)
13	녹색	250sec(10mA/cm ²)



Fig. 2. Photographs of titanium specimens fabricated by anodization.

알 수 있다. 이는 J. H. Choi^[11] 연구한 순수한 티타늄에서 표면의 색상연구에서 시간 변화를 비교해보면 비교적 잘 일치하고 있다.

2. 색상 분석

칼라 CIE system^[12]의 표색법은 표준삼원색의 조합에 의해 모든 색을 표현할 수 있다. 측정시료의 색광 C는 R, G, B 3원색 광과 이들 삼원색광의 각각의 양을 XYZ라 하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$XR + YG + ZB = C \tag{5}$$

R, G, B는 색자극 중에서 혼색의 기본이 되는 자극 색광을 원자극이라 하며, 측정시료의 색광 C를 만들기 위해서 X, Y, Z는 R, G, B의 각각의 양이며, 이 양은 3자극치(tristimulus values)라 한다. 어떤 색광 색을 표시하는 방법은 이들 3자극치를 측정함으로써 가능하다. 백색광인 경우는 R=G=B=1인 값을 갖는다.

CIE가 1976년에 정의한 chromaticity diagram(u', v')은 다음과 같다.

$$u' = \frac{4X}{X+15Y+3Z}$$

$$v' = \frac{9X}{X+15Y+3Z} \tag{6}$$

이러한 좌표에 color space를 만들 수 있다. 1976년 CIE가 만든 CIE 1976(L*a*b*)의 color space 인 CIELAB

Table 2. Values of L*a*b* color coordinates

No	Sample	L*	a*	b*
0	회색	67.28	1.75	7.86
1	호도색	50.15	6.00	33.70
2	황갈색	42.17	12.08	38.56
3	군청색	33.23	15.43	-26.96
4	노란색	40.75	1.98	-39.58
5	연 푸른색	66.43	-9.23	-13.89
6	녹두색	67.84	0.58	38.06
7	황록색	63.34	0.25	30.35
8	연보라색	50.87	23.60	-28.99
9	보라색	47.82	19.13	-32.16
10	꽃분홍색	48.62	38.18	-38.99
11	청록색	55.27	-21.02	-4.52
12	에메랄트색	61.62	-22.57	-1.85
13	녹색	61.26	-17.79	4.53

system에서는 색의 보색관계인 녹색(G)-적색(R), 청색(B)-황색(Y)을 각각 a*, b*로 나타낸 2차원 평면 좌표로 나타낼 수 있고, 이것을 명암(light dark)을 한 축(L*)으로 하여 3차원 CIELAB L*a*b*를 만들 수 있다.

Table 2는 본 연구에서 티타늄 안경테에 제조되어진 시료에 대해서 측정되어진 CIE L*a*b* 값의 색상을 나타낸 것이다. L*a*b* 값의 a*와 b* 값을 이용하여 2차원 평면 색 좌표를 Fig. 3에 그래프로 나타내었다.

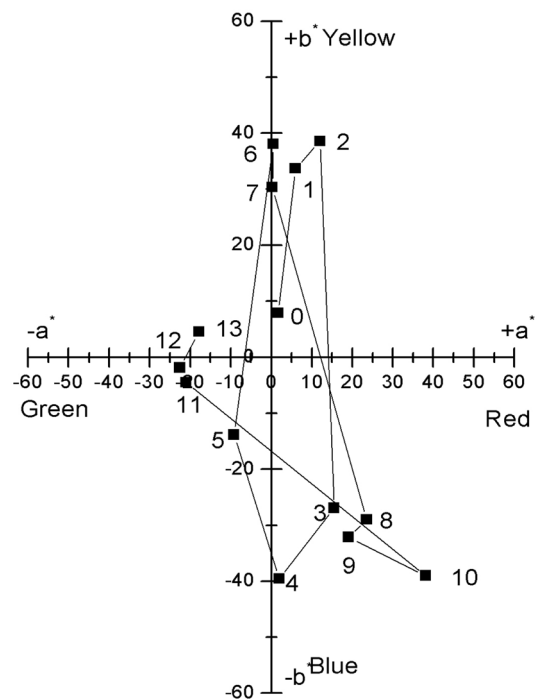


Fig. 3. Plot of L*a*b* color coordinates for sample groups.

따라서 티타늄 안경테 재료 산화막의 두께가 두꺼워지면서 색상이 변화되는 시계방향으로 색상의 변화가 진행되는 것을 알 수 있었다.

결 론

본 연구는 티타늄 안경테 원재료를 이용하여 양극산화 방법으로 티타늄 산화막의 두께를 변화시킴으로써 티타늄 안경테 재료의 색상을 변화시키는 방법을 연구하였다. 실험군 제조는 자체 제작한 정전류 방법의 양극산화 장치를 이용하여 티타늄 안경테 원자재를 실험군들을 0.5 mole 분산 전해액내에서, 전류값을 5 mA/cm²와 10 mA/cm²로 각각 설정하여 다양한 두께의 산화막을 제조할 수 있었다. 이때 인가 시간을 조정하여 티타늄 안경테 재료의 산화막 (TiO₂) 두께를 변화시킴으로써 호도색, 황갈색, 군청색, 파란색, 연푸른색, 녹두색, 황록색, 연보라색, 보라색, 꽃분홍색, 청록색, 에메랄트색, 녹색등 다양한 색상을 얻을 수 있었다. 각 실험조건에 따른 시편군의 정확한 색상 변화를 색차계를 이용하여 CIE L*a*b* 값의 구하였으며, 이는 산화막의 두께 증가에 따라 색좌표 상에서 시계방향의 순차적으로 변화를 보였다. 따라서 대부분 티타늄 안경테에 색상을 얻기 위해서는 증착법을 이용하여 코팅방법을 사용하고 있는데, 이번 연구에 의해서 티타늄의 원래 성질을 이용한 양극산화에 의한 티타늄 안경테의 착색원리를 명확하게 규명할 수 있었다.

참고문헌

[1] Kaneko K., Yokoyama K., Asaoka K., Sakai J., and

- Nagumo M., "Delayed fracture of beta titanium orthodontic wire in fluoride aqueous", *Biomaterials*, 24, pp. 2113-2120(2003).
- [2] 이용태, 김승언, 현용택, 정희원, "꿈의 신소재 티타늄", 2판, 한국철강신문, 서울, pp. 28-236(2003).
- [3] 강현석, "안경재료학", 신광출판사, pp. 141(2002).
- [4] Ting C. C. and Chen S. Y., "Changes in Venous Hemodynamics after Superficial Vein Surgery for Mixed Superficial and Deep Venous Insufficiency", *J. Mater. Res.*, 16(6):1712-1719(2001).
- [5] Ryu H. W., Park J. S., Hong K. J., Hwang K. S., Kang B. A., and Oh J. S., "Preparation of Titanium Oxide Layer on Silica Glass Substrate with Titanium Naphthenate Precursor", *Surf. & Coat. Tech.*, 173:19-23(2003).
- [6] 황규석, 김재민, 정주현, "스핀코팅으로 금속물질을 도핑한 TiO₂ 박막의 광학적 특성", *J. Korean Oph. Opt. Soc.*, 12(1):17-22(2007).
- [7] Kover F. and Musselin M. J., "A comparative study of anodic oxide films on titanium, niobium and tantalum", *Thin Solid Films* 2, pp. 211-234(1968).
- [8] Badekas H. E. L. and Panagopoulos C. H. R., "Titanium anodization under constant voltage conditions", *J. Surf. Coat. Tech.* 31:381-162(1987).
- [9] Delplancke J. L., Degrez M., Fontana A., and Winand R., "Self-colour anodizing of titanium", *Surface Technology* 16:153-162(1982).
- [10] Brunette D. M., Tengvall P., Textor M., and Thomsen P., "Titanium in Medicine", Springer, New York.
- [11] 최정훈, "양극산화에 의한 티타늄 표면의 색상구현 방법 연구", 전남대학교 대학원 석사논문(2004).
- [12] Fairchild M. D., *Color Appearance models Addison Wesley*(1997).

Study on Color and Oxidation Thickness for Titanium Spectacle Frames Colored by Anodization

Seung-Cheol Hyun, Moon-Seog Jin* and Yong-Geun Kim**

Department of Ophthalmic Optics, Sunghwa College, Gangjin 527-812, Korea

*Department of Optometry and Optic Science, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

**Department of Ophthalmic Optics, Dongkang College, Gwangju 500-714, Korea

(Received October 26, 2009; Revised November 19, 2009; Accepted December 8, 2009)

Purpose: To examine the coloring condition of titanium spectacle frames with various colors by using anodization method. **Methods:** We made an anodization coater. Platinum plate with $3 \times 3 \text{ cm}^2$ was used for a cathode and titanium spectacle frame specimens was mounted on an anode in an electrolyte. An electric source device were designed to supply steady state current. The color of the coated spectacle frame specimens were measured by a spectrophotometer equipped with an integrating sphere. We use CIE $L^*a^*b^*$ color system as chromaticity coordinates. **Results:** The thickness of TiO_2 of titanium spectacle frame specimens was varied as controlling current flow time for electrodes. The specimens with various kinds of color as a walnut, a yellow brown, a navy blue, a blue, a light blue, a mung bean, a yellowish green, a light purple, a purple, a flower pink, a bluish green, an emerald, and a green color etc. were obtained. The values of CIE $L^*a^*b^*$ for these specimens were measured and analyzed to be changed clockwise in chromaticity coordinates as the thickness of TiO_2 increases. **Conclusions:** We identified the coloring mechanism by anodization method in titanium spectacle frame specimens.

Key words: Anodization, Titanium, TiO_2 , CIE $L^*a^*b^*$, Spectrocolorimeter