



분광측색계, 색차계의 색 수치 값을 이용한 타이타늄 산화막의 두께 정량화

이다영^a, 한아영^b, 하동흔^a, 유현석^a, 김훈식^b, 정나겸^b, 장관섭^b, 최진섭^{a,*}

^a인하대학교 화학·화학공학 융합학과, ^b(주) 영광 YKMC

The Quantification of TiO₂ Thickness Using Color Values by Spectrophotometer and Chromameter

Dayoung Lee^a, Ayoung Han^b, Dongheun Ha^a, Hyeonseok Yoo^a, Hunsik Kim^b,
Nagyeom Jung^b, Kwanseop Jang^b and Jinsub Choi^{a,*}

^aDepartment of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, Incheon, 22212, Korea

^bYoungkwang YKMC Co., Asan, 31409, Korea

(Received 13 June, 2018 ; revised 27 June, 2018 ; accepted 27 June, 2018)

Abstract

The anodic TiO₂ layers which are prepared in various anodization conditions exhibit their specific color depending on the thickness of TiO₂. In this study, the relationship between the color of TiO₂ layer, which is grown by PEO (Plasma electrolytic oxidation), and the thickness of the TiO₂ layer is investigated. To evaluate the color change of the TiO₂ layer, the value of color (dE*ab) is measured and calculated by spectrophotometer and chromameter. As a result, it is found that dE*ab values and thickness of TiO₂ layers form a linear relationship with meaningful formular. This formula can be helpful to quantify the thickness of the TiO₂ layer by the numerical dE*ab values. In this process, the spectrophotometer shows more precise results than the chromameter dose. If fluoride ions (F⁻) are included in the electrolyte, it will affect the dE*ab values of the TiO₂ layer. This is against the propensity, which is analyzed by XRD (X-ray diffraction) and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). It is important that the formular suggested in this study provides other metals which can be also anodized with the possibility of quantifying the thickness of the TiO₂ layer by the dE*ab values.

Keywords : Anodization, Plasma electrolytic oxidation, Titanium oxide layer, Quantifying of anodic TiO₂, Spectrophotometer, Chromameter

1. 서 론

양극산화 (Anodization) 란 전해질 내 금속에 인위적으로 전위를 가해 금속 표면에 얇은 산화막 (Oxide layer) 을 형성하여 금속의 내식성, 내마모성을 향상시키는 공정이다. 이러한 양극산화에 이용되는 금속

은 Ti, Al, Nb 등이 존재한다. 이 중 타이타늄은 가볍고 단단하여 산업분야, 특히 항공산업에 유용하게 사용되며 양극산화 공정을 통해 내식성, 내마모성을 크게 높일 수 있다[1-5]. 양극산화 공정 중 하나인 PEO (Plasma electrolytic oxidation) 를 이용하면 항공기 부품용 타이타늄의 산화막을 형성할 수 있다. PEO 공정이란, 전해질 내 금속에 고압의 전위를 가해 플라즈마 방전을 발생시켜 일반 양극산화 대비 수십, 수백 μm 의 두꺼운 산화막을 성장시키는 방법이다. 이렇게 형성된 산화막은 금속과의 밀착성이 매우 우수하며 내식성, 내마모성이 뛰어나다[6-8]. 또한 타이

*Corresponding Author: Jinsub Choi

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University
Tel: +82-32-860-7476 ; Fax: +82-32-872-4046
E-mail: jinsub@inha.ac.kr

타늄 산화막은 두께에 따라 색이 달라지며, 이는 양극산화 조건을 변화시켜 원하는 색을 얻음으로써 심미적인 응용이 가능하다는 것을 나타낸다[9]. 이러한 산화막의 색은 분광측색계 (Spectrophotometer), 색차계 (Chromameter) 의 색 수치 값을 측정하여 알 수 있다. 색 재현성이 우수한지, 산화막이 같은 길이로 고르게 성장되었는지 또한 산화막 표면에서 색 수치 값 (dE^*ab) 을 측정하여 판단할 수 있다. 분광측색계와 색차계는 색의 색상, 명도, 채도에 값을 부여하여 색을 수치화 하는 방법으로 사람의 눈으로 알 수 없는 미세한 색 차이의 구분이 가능하다. 현재는 색상, 명도, 채도의 데이터 값을 하나의 데이터로 관리하기 위해 측정 기준 값과 대상 값의 색상, 명도, 채도 값의 거리를 dE^*ab 로 나타낸다[10].

본 연구에서는 PEO 공정을 통해 항공기 부품용 타이타늄의 표면처리에 적용이 가능한 양극산화 실험을 진행하였고, 실험과정 중 다양한 두께의 산화막을 가진 타이타늄 시료들을 얻었다. 분광측색계, 색차계를 통해 이러한 시료들의 색 수치 값을 측정해 타이타늄 산화막 두께와의 경향성을 찾아내었으며, 최종적으로 타이타늄 산화막 두께와 색 수치 값의 관계식을 도출하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 타이타늄 포일은 grade 5 이며 크기는 100 mm × 100 mm 이다. 실험은 타이타늄의 탈지, 에칭, 양극산화의 순서로 진행하였다. 탈지의 경우 1 M NaOH, 20 g/l 알칼리염류 (Na_2CO_3), 1 g/l 비이온계 계면활성제 PC-10를 사용하여 40°C, 10 분 동안 진행하였다. 에칭은 전해질 15 wt.% HCl를 사용하여 50°C, 75 초 동안 진행하였다[11].

양극산화는 500 L의 도금조에서 진행하였으며 전처리가 끝난 타이타늄 포일을 양극으로, SUS 304를 음극으로 사용하였다. 생성된 각 시료의 산화막 두께는 비파괴식 피막 두께 측정방법인 와전류법 (Dualscope® MP0R-FP, Fischer) 을 통해 측정하였다. (그림 1 (a)) 또한 피막의 색 수치 값은 분광측색계 (Spectrophotometer, CM-2600d), 색차계 (Chromameter, CR-400)를 이용하여 아래의 식 (1) 과 같이 구하였다.

$$dE^*ab = \sqrt{\Delta L^*2 + \Delta a^*2 + \Delta b^*2} \tag{1}$$

- L: Lightness
- a: Color directions (+a: Red, -a: Green)
- b: Color directions (+b: Yellow, -b: Blue)

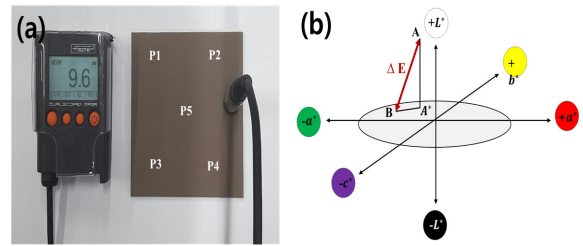


Fig. 1. (a) Picture of instrument for eddy current method for the TiO_2 thickness (μm) measurement and (b) schematic image for the calculation of $\Delta E^*ab(=dE^*ab)$ color space by spectro photo meter; A is the target color, B is the specimen color and A' is the target color at the same lightness as specimen color.

Table 1. Chemical species and concentration of each electrolyte.

Electrolyte	Chemical species	Concentration
A	KOH	0.213 mol/l
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	0.014 mol/l
B	KOH	0.213 mol/l
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	0.014 mol/l
	$H(CH_2CH_2O)_nOH$ 2,000	0.0025 mol/l
C	KOH	0.213 mol/l
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	0.014 mol/l
	HOC_2H_4OH	0.161 mol/l
	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	0.004 mol/l
D	KOH	0.213 mol/l
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	0.014 mol/l
	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	0.070 mol/l
E	KOH	0.213 mol/l
	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	0.014 mol/l
	NH_4F	0.162 mol/l

L은 명도, a의 양의 방향은 빨간색, 음의 방향은 초록색으로 색상을 나타내며 b의 양의 방향은 노란색, 음의 방향은 청색으로 채도를 나타낸다. (그림 1 (b)) 즉 좌표의 영점에 위치한 target color와 specimen color의 상대적인 거리 측정값이 색 수치 값 (dE^*ab) 이 된다[12]. 두께측정, 색 수치 값은 모두 시료의 5 개 지점에서 측정하여 평균값을 얻었다. 이렇게 얻은 데이터를 바탕으로 타이타늄 산화막 두께와 색 수치 값의 관계식을 도출해 내었다. 이에 이용된 타이타늄 시료는 다음의 세 가지의 양극산화 실험 I, II, III를 통해 얻은 것이다.

첫 번째 실험 I은 DC 140 V 에서 전해액의 조성을 다르게 하여 전해액 A, B, C, D, E에 따라 타이타늄을 양극산화하였다. 이러한 전해액의 구성 성분과 성분들의 농도에 대해 표 1 로 나타내었다.

두 번째 실험 II는 전해액 C를 이용하여 전류를

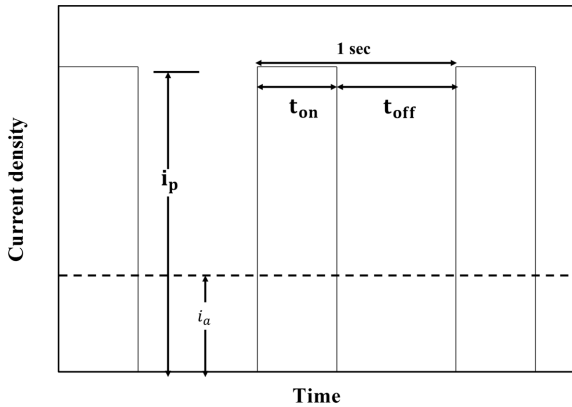


Fig. 2. Current waveform for PEO process; i_p is the applied current density and i_a is the average current density for PEO process. t_{on} and t_{off} is the on-time and off-time for the anodic oxidation current, respectively.

Table 2. Current waveform for pulse PEO process.

DC	140 V, 170 V, 200 V		
Pulse (at. Peak 140 V)	Duty Cycle	t_{on}	t_{off}
	80%	80 msec	20 msec
	50%	50 msec	50 msec
	25%	25 msec	75 msec

DC와 pulse로 조절하여 DC 140 V, 170 V, 200 V, pulse duty cycle 80%, 50%, 25%로 양극산화 하였다. Duty cycle에서 t_{on} 은 전류 통전시간, t_{off} 는 전류 중단시간, i_a 는 평균 전류밀도, i_p 는 pulse 전류밀도를 나타내며 duty cycle (%) 은 $t_{on}/(t_{on}+t_{off})$ 으로 계산한다. (그림 2) 전류 통전시간이 길어질수록 duty cycle (%) 이 커지며 duty cycle 80% 는 1 s 기준 t_{on} 이 80 ms이며 t_{off} 는 20 ms이다. Duty cycle 50%는 t_{on} 이 50 ms, duty cycle 25%는 t_{on} 이 25 ms이다. Duty cycle 모두 전압은 140 V로 동일하다. (표 2)

세 번째 실험 III는 전해액 C, DC 140 V을 조건으로 하여 동일한 양극산화를 5 번 반복하여 실험하였다.

불소 이온 (F⁻) 이 포함된 전해액으로 양극산화하여 생성된 타이타늄 산화막은 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 산화막에 생성된 물질과 결정성을 분석하였다.

3. 결 과

실험 I은 타이타늄 시료를 서로 조성이 다른 전해액 A, B, C, D, E를 이용하여 DC 140 V로 양극산화 하였다. 그림 3은 시료의 5 개 지점에서 측정 한 산화막 두께와 색 수치 값의 평균을 전해질의

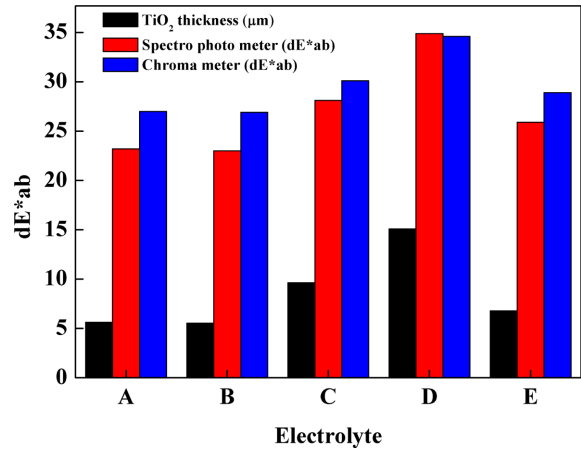


Fig. 3. The relationship between dE*ab values and TiO₂ thickness (μm) in terms of different electrolyte types (Experimental I). Notice that A, B, C, D, and E is the electrolyte type described in Table 1.

종류에 따라 그래프로 나타낸 것이다. 양극산화 후 타이타늄 산화막의 색 변화는 눈으로는 감지할 수 없으나 분광측색계와 색차계를 이용하면 색 수치 값을 측정하여 미세한 색의 변화를 알아낼 수 있다. 그러나 같은 산화막 두께에서 분광측색계와 색차계의 색 수치 값은 서로 다르다. (그림 3) 전해액 A의 평균 산화막 두께가 5.62 μm일 때 분광측색계의 평균 색 수치 값은 23.2 dE*ab, 색차계의 평균 색 수치 값은 27.0 dE*ab 이다. 전해액 C의 평균 산화막 두께가 9.62 μm일 때 분광측색계의 평균 색 수치 값은 28.1 dE*ab, 색차계의 평균 색 수치 값은 30.1 dE*ab이다. 전해액 D의 평균 산화막 두께가 15.09 μm일 때 분광측색계의 평균 색 수치 값은 34.9 dE*ab, 색차계의 평균 색 수치 값은 34.6 dE*ab 이다. 초기에는 분광측색계보다 색차계의 색 수치 값이 높으나 산화막의 두께가 증가할수록 분광측색계와 색차계의 색 수치 값 차이가 Δ3.8 dE*ab, Δ2 dE*ab로 줄어들고, 산화막 두께가 15 μm 도달 후에는 분광측색계의 색 수치 값이 색차계의 색 수치 값보다 높아진다. 이처럼 분광측색계와 색차계의 색 수치 값의 차이가 존재하는 이유는 색 수치 값의 측정 원리는 같지만 반사율을 측정하는 방법이 다르기 때문이다. 색차계는 사람의 눈과 같은 구조로, 3 개의 센서를 이용하여 반사율을 측정하지만 분광측색계는 물체에서 반사되어 나온 빛을 가시광선의 영역에서 다시 프리즘으로 나누어 20-40 개의 센서로 반사율을 측정한다. 또한 타이타늄 산화막이 두꺼워질수록 색 수치 값은 증가하는 경향성을 보인다. 전해질 A, 전해액 C, 전해액 D 순서로 산화막 두께가 5.62 μm, 9.62 μm, 15.09 μm로

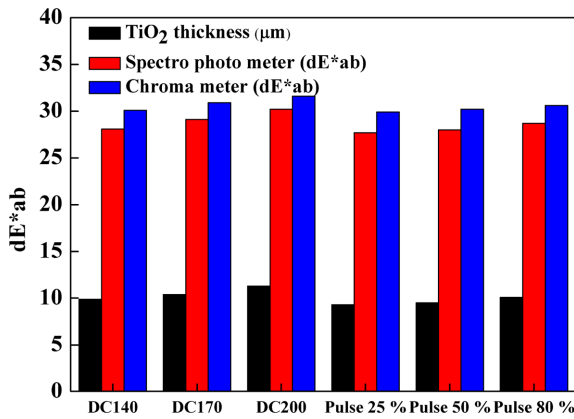


Fig. 4. The relationship between dE*ab values and TiO₂ thickness (µm) in terms of DC or pulse current (Experimental II): DC140, DC170 and DC200 are the results obtained by DC current at 140, 170 and 200 V, respectively. Current waveforms for pulse 25%, pulse 50%, and pulse 80% are described in Table 2 in detail.

증가함에 따라 분광측색계의 색 수치 값은 23.2, 28.1, 34.9 dE*ab, 색차계의 색 수치 값은 27.0, 30.1, 34.6 dE*ab로 증가한다. 같은 시료라도 측정 지점에 따라 산화막의 길이가 조금씩 다르고 이에 따라 색 수치 값도 달라지는데, 전해질 A, B, C, D, E 중에는 전해질 C가 색 수치 값 편차가 분광측색계, 색차계 모두 Δ0.2 dE*ab로 제일 작다. 이를 통해 전해액 C를 이용하여 양극산화한 시료가 산화막 표면이 가장 고르고 색 재현성이 우수하다 판단할 수 있다. 실험 I의 전해액의 종류를 다르게 하여 양극산화한 결과인 산화막 두께와 색 수치 값의 데이터만으로는 두 수치의 경향성을 판단하기 어렵다. 따라서 전류파형, 전압을 조절하여 실험한 실험 II, 실험 III의 진행으로 더 많은 양극산화 실험을 통해 타이타늄 시료의 분석을 진행하였다.

실험 II는 양극산화 시 전해액 C를 이용하였고 전류 파형을 DC 140 V, 170 V, 200 V, pulse duty cycle 80%, 50%, 25%로 조절하여 양극산화 하였다. 그림 4는 실험 II의 전류파형에 따른 타이타늄 산화막의 두께와 색 수치 값의 평균을 그래프로 나타낸 것이다. DC의 경우 140 V에서부터 전압을 170 V, 200 V로 높일수록 평균 산화막 두께는 9.61 µm, 10.4 µm, 11.3 µm로 증가하는 것을 볼 수 있다. 전압의 증가에 따라 분광측색계의 평균 색 수치 값은 28.1 dE*ab, 29.1 dE*ab, 30.2 dE*ab, 색차계의 평균 색 수치 값은 31.5 dE*ab, 30.9 dE*ab, 31.6 dE*ab로 산화막 두께의 증가에 따라 색 수치 값 또한 증가한다. Pulse의 경우, 140 V의 전압에서 duty cycle이 25%에서 50%, 80%로 길어질수록, 즉

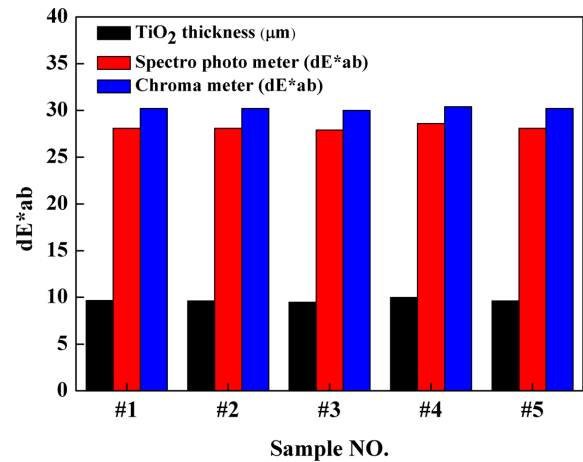


Fig. 5. The relationship between dE*ab values and TiO₂ thickness (µm), using electrolyte C at DC 140 V (Experimental III) In order to obtain reliability of the relationship, 5 different samples(#1, #2, #3, #4, and #5) are prepared under the same anodizing conditions.

전류의 통전시간이 길어질수록 평균 산화막의 두께가 9.28 µm, 9.51 µm, 10.08 µm으로 증가한다. 이는 통전시간이 길어진 만큼 전류가 흘러 금속의 산화 반응이 더 많이 진행되어 산화막이 두꺼워지기 때문이다. 실험 I에서는 타이타늄 산화막 두께가 15 µm 이상으로 넘어가면 분광측색계의 색 수치 값이 색차계의 색 수치 값을 넘어선다. 그러나 실험 II에서는 DC 와 pulse에 따라 생성된 산화막 두께가 9-11 µm 내외이기 때문에 분광측색계의 색 수치 값이 색차계의 색 수치 값 보다 항상 작다. 이처럼 분광측색계와 색차계는 어느정도 색 수치 값의 차이가 존재하지만 실험 II 역시 타이타늄 산화막이 두꺼워질수록 분광측색계와 색차계의 색 수치 값이 모두 증가하는 경향성을 보인다.

실험 III는 전해액 C와 DC 140 V의 조건에서 타이타늄 시료를 양극산화하였다. 그림 5는 총 5 개 타이타늄 시료의 양극산화 실험을 통하여 얻은 산화막의 두께와 색 수치 값의 평균을 그래프로 나타낸 것이다. 분광측색계의 평균 색 수치 값은 산화막 두께가 9.61 µm인 가장 얇은 5 번 시료에서 28.1 dE*ab, 산화막 두께가 9.98 µm인 가장 두꺼운 4 번에서 28.6 dE*ab이며 색차계의 평균 색 수치 값은 마찬가지로 5 번 시료에서 30.2 dE*ab, 4 번 시료에서 30.4 dE*ab이다. 이로써 전해액 C와 DC 140 V로 양극산화 하였을 때 평균 산화막의 두께는 9-10 µm 내외이며, 산화막이 두꺼워질수록 색 수치 값 또한 증가하는 것을 알 수 있다. (그림 5) 또한 분광측색계와 색차계의 색 수치 값은 시료의 5 개

측정 지점에서 조금씩 다른 값을 갖는데, 분광측색계는 최대 편차로 $\Delta 0.3 \text{ dE*ab}$ 을 가지며 색차계는 최대 편차로 $\Delta 0.6 \text{ dE*ab}$ 을 갖는다.

실험 I, II, III에서는 분광측색계, 색차계를 이용하여 시료의 산화막 두께에 따른 색 수치 값을 각각 측정하였다. 인가전압에 따른 산화막 두께 변화량 대비 색 수치 변화량은 분광측색계 $0.1 \text{ dE*ab} / \text{TiO}_2 \text{ } 0.08 \mu\text{m}$, 색차계 $0.2 \text{ dE*ab} / \text{TiO}_2 \text{ } 0.08 \mu\text{m}$ 이므로 산화막의 두께 측정 시 분광측색계가 색차계보다 정밀도가 높은 것을 알 수 있다. 또한 분광측색계와 색차계의 색 수치 값은 약간의 차이가 존재하지만 타이타늄 산화막 두께가 증가함에 따라 분광측색계와 색차계의 색 수치 값 모두 증가하는 경향이 존재한다. 이러한 경향성을 공식으로 도출해내기 위해 많은 데이터 값이 요구되었는데 본 논문에서는 전해액의 종류, 전류 과형을 조절하여 PEO 실험을 진행하였다. 결과적으로 다양한 산화막 두께를 갖는 타이타늄 시료가 형성되었으며 이를 바탕으로 타이타늄 산화막 두께에 따른 색 수치 값의

데이터를 얻었다. 최종적으로 이러한 데이터 값으로 색 수치 값에 따른 타이타늄 산화막 두께의 정량화 공식을 도출하였다. 그림 6은 실험 I, II, III의 평균 산화막 두께와 평균 색 수치 값의 모든 데이터를 그래프로 나타낸 것이다. 산화막 두께가 증가할수록 색 수치 값이 일정하게 증가하는 형태를 보였으며 이 값들을 선형 회귀 (Linear regression)를 통해 일차식으로 나타내었다. 표 3은 그림 6의 일차식을 통해 도출한 정량화 공식을 분광측색계, 색차계의 색 수치 값에 대해 각각 나타낸 것이다.

그림 6에서 TiO_2 의 두께가 $15 \mu\text{m}$ 기준으로 분광측색계와 색차계의 색 수치 값이 역전되는 현상이 나타난다. 이는 분광측색계와 색차계의 반사율 측정법 차이로 색 수치 값이 달라지기 때문이며 도출한 공식의 그래프 기울기를 보면 분광측색계의 경우 0.8, 색차계의 경우 1.24로 서로 다른 것을 볼 수 있다.

한편 실험 결과 중에 이러한 데이터 경향에 어긋나는 현상이 발견되었는데 이는 실험 I에서 전해액 E를 사용한 경우이다. 1 번 시료의 측정 지점 P1에서 산화막 두께가 $7.1 \mu\text{m}$ 일 때 데이터 값 (Database value)은 25.0 dE*ab 이지만 실제 측정 값 (Experimental value)은 26.0 dE*ab 이며 나머지 측정 지점에서도 데이터 값과 실제 측정 값의 차이가 존재하는 것을 볼 수 있다. (표 4) 분광측색계의 평균 차이 값은 $\Delta 1.3 \text{ dE*ab}$, 색차계는 $\Delta 1.0 \text{ dE*ab}$ 이다. 이는 타

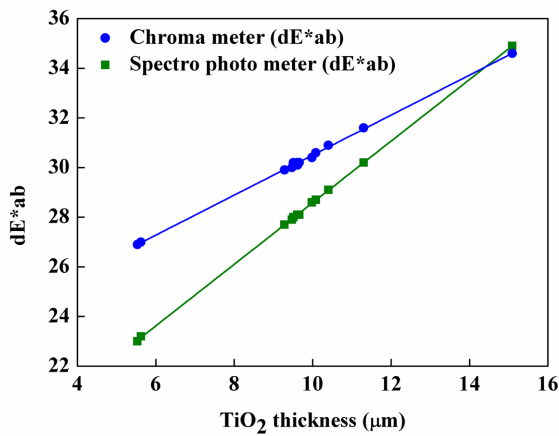


Fig. 6. The relationship between the thickness of TiO_2 (μm) and dE*ab measured in whole experiments, showing linearity between two factors.

Table 3. The formular describing the linear relationship between dE*ab and TiO_2 thickness (μm).

Color measurement	Model	Formular
Spectrophotometer	CM-2600d	$\text{dE*ab} = 1.24 \times \text{TiO}_2 \text{ Thickness } (\mu\text{m}) + 16.18$
Chromameter	CR-400	$\text{dE*ab} = 0.8 \times \text{TiO}_2 \text{ Thickness } (\mu\text{m}) + 22.44$

Table 4. The difference of dE*ab values in titanium sample prepared in the electrolyte E at DC 140 V

Electrolyte	Measurement point	TiO_2 thickness (μm)	dE*ab					
			Spectrophotometer			Chromameter		
			Experimental value	Database value	Value difference	Experimental value	Database value	Value difference
E	P1	7.10	26.0	25.0	+1.0	29.1	28.2	+0.9
	P2	6.80	25.8	24.6	+1.2	28.7	27.9	+0.8
	P3	6.80	25.9	24.6	+1.3	28.9	27.9	+1.0
	P4	6.30	25.7	24.0	+1.7	28.7	27.5	+1.2
	P5	6.90	26.0	24.7	+1.3	28.9	28.0	+0.9
	Average	6.78	25.9	24.6	+1.3	28.9	27.9	+1.0

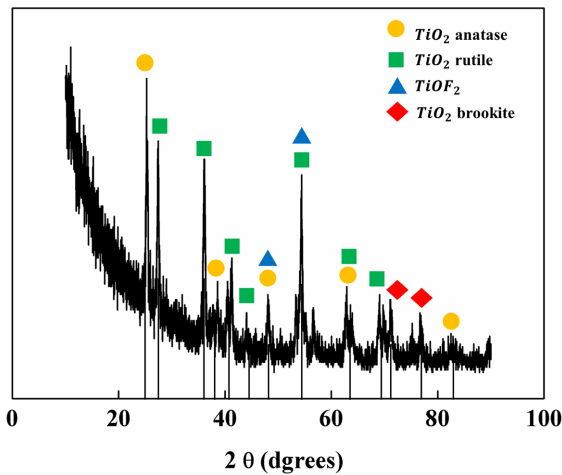


Fig. 7. XRD analysis of the sample prepared in the electrolyte E.

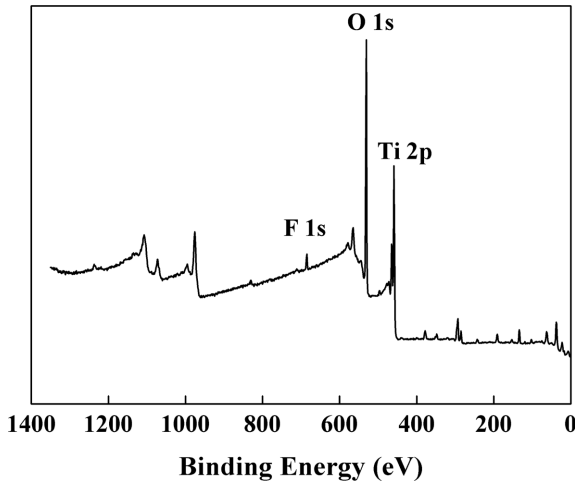


Fig. 8. XPS analysis of the sample prepared in electrolyte E.

이타늄 산화막 두께와 색 수치 값의 공식에 어긋나는 것으로, 원인을 알아내기 위해 전해액 E의 성분과 생성된 타이타늄 산화막의 표면을 XRD와 XPS를 이용하여 분석하였다.

전해액 E의 구성성분은 KOH 0.213 mol/l, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.014 mol/l, NH_4F 0.162 mol/l으로 다른 전해액 A, B, C, D과 달리 불화 암모늄 (NH_4F)이 포함되어 있다. NH_4F 이 색 수치 값에 끼치는 영향을 알아내기 위해 XRD를 이용하여 산화막의 결정구조를 분석하였고, 2θ가 48.103, 54.231인 peak에서 TiOF_2 결정의 존재가 확인되었다. 그 외는 TiO_2 의 anatase, rutile, brookite의 결정구조에 관련된 peak이다. (그림 7) 그림 8의 XPS 분석 결과 458.93 eV와 464.57 eV에서 Ti 2p의 peak이 검출되었으며 530.44 eV와 531.73 eV에서 O 1s의 peak이 검

출되었다. 이것으로 Ti와 O는 서로 결합하여 Ti-O 결합을 이루고 O는 -OH 결합을 추가로 형성하는 것을 알 수 있다. 또한 F 1s의 peak이 684.95 eV에서 검출되었고 이를 바탕으로 Ti-O와 반응하여 TiOF_2 가 형성됨을 구체적으로 확인하였다. 이로써 전해액에 포함된 NH_4F 내 F가 타이타늄 산화막과 반응하여 TiOF_2 를 형성하였음을 알 수 있다. 현재 타이타늄 산화막에 TiOF_2 가 생성되면 산화막 표면의 색상이 회색으로 변한다는 연구 결과가 공통적으로 존재하고 있다[13-15]. 이러한 이유로 전해액 E의 NH_4F 내 F이 타이타늄 산화막과 반응하여 TiOF_2 를 형성하였으며, 형성된 TiOF_2 가 타이타늄 산화막의 색상에 영향을 주어 색 수치 값을 변화시키고 결과적으로 도출한 공식과 맞지 않게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 항공기 부품용 타이타늄의 PEO 실험을 통해 타이타늄 표면에 타이타늄 산화막을 형성하였다. PEO는 실험조건에 따라 형성되는 산화막의 두께를 조절할 수 있으며 이를 바탕으로 실험 조건 중 양극산화의 전해액 구성 성분, 전류 파형을 조절하여 다양한 두께의 산화막을 갖는 타이타늄 시료들을 얻었다. 이렇게 형성된 타이타늄 산화막은 두께에 따라 색상이 달라지지만 눈으로는 산화막의 색 재현성 판단에 한계가 있기 때문에 분광측색계, 색차계를 이용하여 타이타늄 산화막의 색 수치 값을 측정하였다. 반사율 측정방법의 차이로 분광측색계와 색차계의 색 수치 값은 약간의 차이가 존재하지만 타이타늄 산화막의 두께가 증가할수록 색 수치 값이 증가하는 경향성이 존재한다. 또한 색 수치 값 측정에 있어서 색차계보다 분광측색계가 더 정밀한 측정값을 갖는다. 이러한 경향성을 바탕으로 5-15 μm 범위의 산화막 두께에서 색 수치 값에 대한 데이터 값을 분광측색계, 색차계에 대해 각각 구축하였고, 색 수치 값으로 산화막 두께를 정량화 할 수 있는 관계 공식을 도출하였다. 이는 타이타늄 외의 양극산화가 가능한 다른 금속의 경우에도 색 수치 값에 따른 산화막 두께의 정량화가 가능하다는 것을 의미한다. 다만 F이 포함된 전해액을 이용한 타이타늄 양극산화의 경우에는 본 논문에서 도출한 공식과 맞지 않았으며 이는 타이타늄 산화막의 색상에 영향을 주는 TiOF_2 가 형성되기 때문임을 XRD, XPS 분석을 통하여 확인하였다. 따라서 F가 포함된 전해액의 양극산화 경우에는 별도의 데이터 구축이 필요하다.

후 기

본 논문은 중소기업청에서 혁신기업기술개발사업 연구비를 지원받아 수행된 연구임. (과제번호 S2428153)

Refereneces

- [1] J. M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 2100-2102.
- [2] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* 16 (2011) 3331-3334.
- [3] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, C.A. Grimes, Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1291-1296.
- [4] R. Beraneka, H. Hildebrand, P. Schmuki, Self-organized porous titanium oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) B12-B14.
- [5] M. Paulose, H. E. Prakasam, O. K. Varghese, L. Peng, K. C. Popat, G. K. Mor, T. A. Desai, C. A. Grimes, TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: Phenol red diffusion, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14992-14997.
- [6] A.L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews, Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002) 172-184.
- [7] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy, *Surf. Coat. Technol.* 130 (2000) 195-206.
- [8] L.O Snizhko, A.L Yerokhin, A Pilkington, N.L Gurevina, D.O Misnyankin, A Leyland, A Matthews, Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 2085-2095.
- [9] Ji. Zhao, X. Wang, R. Chen, L. Li, Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *Solid State Commun.* 134 (2005) 705-710.
- [10] J. Serup, T. Agner, Colorimetric quantification of erythema—a comparison of two colorimeters (Lange micro color and minolta chroma meter CR?200) with a clinical scoring scheme and laser-Doppler flowmetry, *Clin. Exp. Dermatol.* 15 (1990) 267-272.
- [11] D. Ha, J. Choi, Optimization of pretreatment conditions for Ti surface in the low voltage PEO anodization process, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 50 (2017) 439-445.
- [12] A. Fullerton, T. Fischer, A. Lahti, K. P. Wilhelm, H. Takiwaki, J. Serup, Guidelines for measurement skin colour and erythema A report from the standardization group of the european society of contact dermatitis, *Contact Derm.* 35 (1996) 1-10.
- [13] C. Evangelisti, M. Hayatifar, F. Marchetti, M. Marelli, G. Pampaloni, F. Piccinelli, Synthesis of nanocrystalline TiOF₂ embedded in a carbonaceous matrix from TiOF₂ and d-Fructose, *Inorg. Chem.* 55.4 (2016) 1816-1820.
- [14] Y. Zhang, T. Xia, M. Shang, P. Wallenmeyer, D. Katelyn, A. Peterson, J. Murowchick, L. Dongcd, X. Chen, Structural evolution from TiO₂ nanoparticles to nanosheets and their photocatalytic performance in hydrogen generation and environmental pollution removal, *RSC Adv.* 4.31 (2014) 16146-16152.
- [15] V.G. Kuryavyi, A.Yu. Ustinov, D.P. Opra, G.A. Zverev, T.A. Kaidalova, Composite containing nanosized titanium oxide and oxyfluoride and carbon synthesized in plasma of pulse high-voltage discharge, *Mater. Lett.* 137 (2014) 398-400.