

技術報告

Al 上에 不透明 白色被膜 形成法

佐藤敏彦** 生天目幸子** 前田公康**

呂 運 寬 譯*

1. 最近의 不透明 白色被膜 形成法

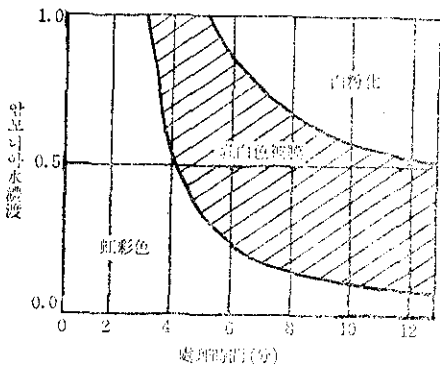
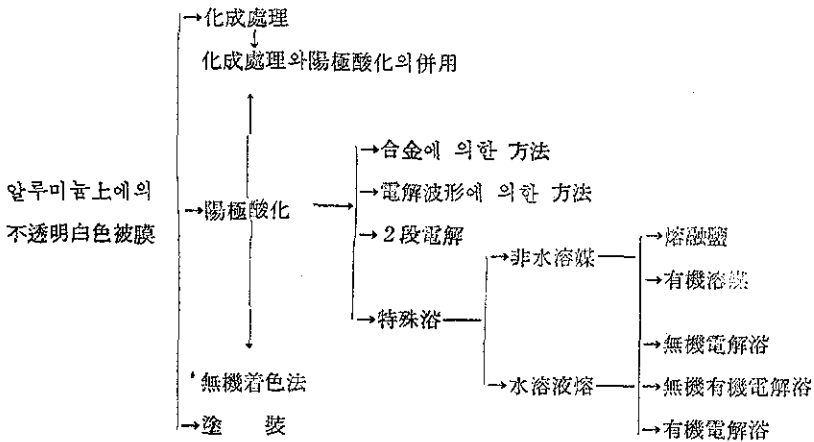
알루미늄上에 不透明白色被膜을 形成하는 方法을 分類하면 第 1表와 같다. 大別하면 化成處理에 의한 方法, 化成處理와 陽極酸化를 併用하는 方法, 陽極酸化에 의한 方法, 無機着色에 의한 方法 및 塗裝에 의한 方法 등 5가지가 있다. 本稿에 있어서는 塗裝에 의한 方法에 관해서는 略及하지 않겠다.

(I) 化成處理에 의한 方法

化成處理에 의한 不透明白色被膜形成의 一例로서, Boehmite 處理를 할 때, 암모니아水를 添加한 浴에서 處理하는 方法이 報告되었다¹⁾. 處理時間과 암모니아水 濃도에 의한 被膜外觀의 모양과의 關係를 第 1圖에 나타내었다.

特許로서는 珪酸鹽浴에서 化成處理에 의한 不透明白色被膜을 形成하는 方法이 있다²⁾. 條件은 水酸化나

第5表 알루미늄上에 不透明 白色被膜을 形成하는 方法의 分類



第 1 圖 純水煮沸時의 암모니아 添加量과 處理時間 및 被膜狀態와의 關係

트륨 또는 水酸化 칼륨 5~150g/l, 珪酸나트륨 또는 珪酸칼륨 5~350cc/l 浴溫 55~80°C, 處理時間 1~2分이다. 이때 珪酸鹽은 腐蝕抑制劑의 役割을 한다. 珪酸鹽이 過多하면 浴의 粘性이 높아져 操業上 좋지 않다고 한다. 化成處理한 試料를 clear 塗裝하거나 珪酸浴에서 陽極酸化하면 더욱 良好한 被膜이 일어난다.

化成處理에 의한 其他의 方法으로서는 크롬 酸 칼륨 13g, 炭酸 나트륨 48g, 珪酸나트륨 25g, 水酸化 나트륨 50g, 弗化 칼륨 3g, 을 1l의 물에 溶解한 浴이 特許로 되어있다³⁾. 處理溫度 80°C, 處理時間 30秒로써 耐蝕性도 良好하고, 合金材에도 適用된다고 報告하고 있다.

(2) 化成處理와 陽極酸化의 併用에 의한 方法

化成處理와 陽極酸化를 併用하여 알루미늄上에 不투

** 芝浦工業大學 金屬工學科
* 弘益工專 副教授 韓國 金屬表面 工學會 理事

明白色被膜을 形成하는 方法에 關해서는 5件의 特許가 있다.

非水나트륨과 非化칼슘의 飽和水溶液을 使用하여 溶溫 40~60°C에서 數分間 處理한後 炭酸나트륨 50g/l, 硼砂 30g/l의 浴에서 5~10分間 陽極酸化하면 不透明白色被膜이 얻어진다⁹⁾. 溶溫은 30~60°C, 電壓 50~60V, 電流密度 1.0~1.2A/dm²이다. 얻어진 被膜은 보통의 陽極酸化被膜에 비해 數倍의 硬度를 나타낸다.

電解→化成處理→陽極酸化의 3段階處理에 의해 不透明白色被膜을 形成하는 特許가 있다¹⁰⁾. 黃酸암모늄 100g/l, Sulfamin酸 50g/l, 界面活性劑 少量인 浴에서 溶溫 40°C, 交流電解 25V, 10A/dm²로 30秒間 處理한後에 水酸化나트륨 50g/l, 磷酸第2나트륨 50g/l, 溶溫 80°C의 浴에서 10秒間 處理하고 最後에 보통 浴에서 陽極酸化를 한다.

마찬가지로 3段階處理에 의한 方法으로써 一段階의 交流電解를 35% 鹽酸 20cc/l, 界面活性劑 1cc/l에서 行하는 特許가 있다¹¹⁾ 또 3段階處理方法에서 一段階의 交流電解를 鹽化암모늄 150g/l Sulfamin酸 15g/l, 鹽화 마그네슘 8g/l의 浴에서 行하는 特許도 報告되어 있다¹²⁾ 이들 特許의 경우 2段階 및 3段階의 處理는 上記의 特許⁹⁾와 거의 같다.

2段階의 化成處理를 한後 陽極酸化를 하여 不透明白色被膜을 形成하는 方法의 特許가 있다¹³⁾ 濃窒酸과 5% 非酸浴에서 20秒間의 化成處理를 한後 窒酸 70部 衆酸 3部 非化암모늄 10部 磷酸암모늄 5部の 溶液을 濃도로 10倍로 稀釋한 浴에서 20秒間 處理한다. 이 試料를 다시 보통의 黃酸浴에서 陽極酸化한다.

(3) 陽極酸化에 의한 方法

陽極酸化에 의한 不透明白色被膜을 얻는 方法은 第1表에 나타낸바와 같이 合金에 의한 方法, 電解波形成에 의한 方法, 2段階電解에 의한 方法 및 特殊浴에 의한 方法등 4가지로 分類된다. 여기서 特許浴이라하는 것은 黃酸浴이나 蓆酸浴 以外의 浴이라는 意味이다.

合金에 의한 方法은 合金成分의 種類와 量에 依한 方法과 金屬組織에 의한 方法으로 나누어진다¹⁴⁾. Ba (0.5~1.5%), Be(0.5~2.5%), Ca(0.3~2.5%), Mg (1~3%), Mg₂Si(0.5~8%) 등의 合金에서 陽極酸化에 의해 白色被膜이 形成된다. 또 어느 合金成分의 材料과 닮더라도 熱處理에 의한 金屬組織이 變化하는 것에 의해 白色被膜이 얻어지는 경우가 있다. 예를들면 0.8% Si를 含有한 알루미늄合金을 500°C에서 2時間 加熱한後 水冷한 試片을 陽極酸化하면 白色被膜이 얻어진다.

特殊電解波形成에 의한 不透明白色被膜을 얻었다고하

는 報告는 現在 없으나 不透明淡黃色被膜이 黃酸浴에 의해 얻어졌다고하는 報告는 있다¹⁵⁾. 今後, 不透明白色被膜이 形成될 可能性이 있다고 생각된다

2段階電解에 의한 不透明白色被膜을 形成하는 方法으로서는 3件의 特許가 있다. 黃酸浴 또는 蓆酸浴에서 10^μ 以上の 被膜을 形成한後 黃酸마그네슘 0.5%, 크롬酸나트륨 1% 溶溫 60°C의 浴에서 電壓 60V로 7分間 陽極酸化하면 不透明白色被膜이 얻어진다¹⁶⁾.

마찬가지로 黃酸浴 또는 蓆酸浴에 의한 보통의 陽極處理를 한後 크롬酸 0.5~3%, 溶溫 20~40°C의 浴에서 電壓을 40V로부터, 100V까지 段階의 으로 上昇시키 15分間 陽極酸化하면 不透明白色被膜이 얻어진다¹⁷⁾ 이때 2段階의 크롬酸浴 대신 크롬明반 5%, 溶溫 23°C의 浴에서 電壓 45V로 30分間 陽極酸化하여도 不透明白色被膜이 얻어진다.

2段階電解에 의한 方法으로써 鹽化암모늄 10~50g/l, 界面活性劑 0~0.5cc/l의 浴에서 電壓 5~30V의 交流電解를 10分間 行한後 보통의 陽極酸化를 行하여 不透明白色被膜을 얻는 方法이 있다¹⁸⁾.

特殊浴에 의한 方法은 非水溶媒浴에 의한 方法과 水溶液浴에 의한 方法으로 나누어진다. 非水溶媒에 의한 方法은 다시 熔融鹽에 의한 方法과 有機溶媒에 의한 方法으로 나누어진다. 熔融鹽에 의한 方法에 관해서는 數件의 特許가 있으나 예를 들면 重黃酸암모늄熔融浴 (溶溫 140°C) 重黃酸암모늄-重黃酸나트륨 同 mol 混合 熔融浴 (溶溫 100°C) 黃酸나트륨-重黃酸나트륨 同 mol 混合熔融浴 (溶溫 400°C)에 의한 方法이 있다¹⁹⁾. 이들 熔融浴에서 얻어진 被膜의 組成은 α-Al₂O₃ 일로 硬度 및 耐磨耗性이 말할수없이 優秀하다.

有機溶媒浴에 의한 方法에 관해서도 얼마간의 報告는 있다. 예를들면 호름아미드 1kg, 硼酸 270g의 浴에서 陽極酸化하면 不透明被膜이 얻어진다²⁰⁾.

特殊水溶液浴에 의해 不透明白色被膜을 얻는 方法은, 無機化合物을 含有한 水溶液에 의한 方法, 無機化合物과 有機化合物을 含有한 浴에 의한 方法, 有機化合物을 含有한 浴에 의한 方法의 3가지로 區分된다.

無機化合物을 含有한 水溶液에 의해 不透明白色被膜을 形成하는 方法으로서는 크롬酸 2.5~3%의 浴에 의한 크롬酸法, 크롬酸 5~10%의 浴에 의한 促進크롬酸法이 알려져있으나 그외에 크롬酸 3%, 硼酸 0.1~0.2%의 浴에 의한 方法이 있다²¹⁾.

無機化合物과 有機化合物을 含有한 水溶液에서 陽極酸化에 의해 不透明白色被膜을 얻는 方法으로서는 에마탈法이 有名하다²²⁾. 에마탈法은 蓆酸칼륨·티타늄 40g/l, 硼酸 8g/l 구연酸 1g/l, 蓆酸 1.2g/l의 浴에서

陽極酸化하는 方法으로써 不透明白色被膜의 代表라고 할수있으나 溶費用이 매우 高價이다.

其他의 浴으로서는 크롬酸 10%, 蓚酸 2%, 磷酸 2%系 混合浴⁹⁾, 크롬酸 5%, 蓚酸 0.5% 硼酸 0.2~0.5%系 混合浴¹⁰⁾이 있다. 또 最近의 特許로서는 蓚酸 3~125g/l, 크롬酸 15~600g/l, 水酸化칼륨·또는 水酸化나트륨 3~125g/l 浴溫 25~75°C, PH. 0.75~5.0의 浴에서 105V 以上, 3A/dm²~0.5A/dm²로 陽極酸化하는 方法이 있다¹¹⁾.

有機化合物을 含有한 水溶液에서 알루미늄을 陽極酸化하는 것에 의해 不透明白色被膜을 얻는 方法으로서는 草酸에 의한 方法, 구연酸浴에 의한 方法, 酒石酸에 의한 方法 등이 報告되어 있다¹²⁾. 또 特許로서는 蓚酸 5g/l, 蓚酸알루미늄 20g/l, 浴溫 40°C의 浴에서 電壓 45V, 電流密度 1A/dm²로 30分間 陽極酸化하는 方法이 있다¹³⁾. 이 方法에 의해 얻어진 被膜은 黃酸溶酸化被膜에 比하여 同一時間을 嵩고올때 膜두께는 2배, 兩磨耗性을 約 5배, 耐蝕性은 約 3배의 優秀한 性能을 갖고 있다.

(4) 無機着色에 의한 方法

알루미늄 着色性의 1로서 알루미늄을 陽極酸化한後 試料를 無機鹽이 含有된 水溶液에 浸漬하여 多孔質層中에 無機化合物을 沈着시켜서 着色하는 方法이 있다 이 方法에 의해 不透明白色被膜을 얻을수가 있다. 黃酸浴에서 陽極酸化한 試料를 酢酸鉛水溶液과 黃酸나트륨 水溶液에 번갈아 浸漬하면 陽極酸化被膜의 구멍안에 黃酸鉛의 沈澱이 생겨서 不透明白色被膜이 얻어진다.

2 NASA에서 開發한 不透明白色被膜形成法

前節에 있어서는 最近의 文獻이나 特許에 나타난 不透明白色被膜을 形成하는 方法에 관해서 調査한 結果를 解説했으나 이제 美國의 NASA (National Aeronautics and Space Administration)에서 宇宙船때문에 『알루미늄 合金表面上에 白色陽極酸化被膜의 形成』이라는 研究를 行하여 PB report에 報告한 것이 있어서 그內容을 아래에 紹介한다¹⁴⁾. A4判 60面의 大論文으로서 여러가지 方法에 의해서 不透明白色被膜의 形成에 관하여 檢討하고 있다.

『問題를 推究한 方法』으로서는

- (1) 金屬表面의 機械的前處理 또는 化學的前處理에 의한 方法
- (2) 電解溶 및 電解條件에 의한 方法
- (3) 알루미늄 陽極酸化被膜에 無機化合物을 沈着시키는 方法

(4) 合金成分에 의한 方法

(5) 封孔 또는 化成處理에 의한 方法의 5가지의 方法을 列擧하고 있다. 이들 各方法에 관해서 많은 實驗을 行한 結果, 不透明白色被膜을 形成하는 方法으로서 下記 方法을 報告하고 있다.

보통의 脫脂를 行한後 alumina로 blasting을 行한다 洗淨을 하고서 水酸化 나트륨에 의한 etching을 10分間 行하고 陽極酸化를 한다. 浴組成을 乳酸암모늄·티타늄 1~5%, 乳酸 1~2% 그리세린 1~2%, 黃酸 24~26%의 混合浴이다 陽極酸化後 塗備封孔을 하고 그後에 酢酸바륨 2% 水溶液에 60分間 浸漬한다. 그 試料를 黃酸鉛을 包含한 酢酸-酢酸암모늄 混合液에 4時間 浸漬한다. 그後 30分間 封孔處理를 하고서 silicone 被覆을 한다 이와같은 處理를 하면 良好한 不透明白色被膜이 얻어진다.

3 筆者의 研究室에서 開發한 方法

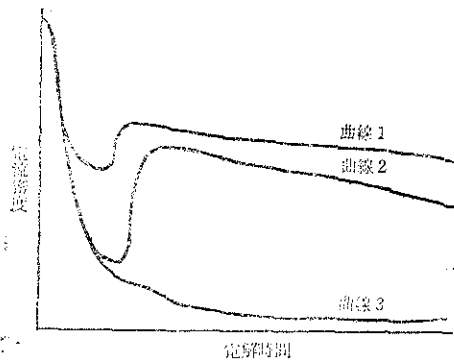
이제까지 記述한 바와같이 알루미늄 上에 不透明白色被膜을 形成하는 方法으로써는 아주 여러가지 方法이 報告되어 있다 그러나 크롬酸을 使用하는 方法일때는 被膜中에 크롬 ion의 混入이나 操業上 크롬 ion廢水의 處理가 問題로 된다 또 에메달法이나 非水溶媒浴과 같은 溶費用이 高價일 경우에는 그 方法의 適用은 特殊用途에 限定된다 또한 化成處理와 陽極酸化의 併用이나 2段陽極酸化에 의한 方法일 경우는 工程이 複雜하다 故로 筆者들의 研究室에서는 公害의 念慮가 없고 또한 高價의 試藥을 쓰지 않고서 알루미늄 上에 不透明白色被膜을 形成시키고자 試圖하였다. 이들의 方法을 大別하면 알칼리浴에 의한 方法과 有機化合物을 含有한 水溶液에 의한 方法의 2가지이다.

알칼리浴에 의한 알루미늄의 陽極酸化는 最近研究되어 나온 方法으로써 歷史가 짧다 歐美에서의 研究도 적고 日本에서는 近畿大學의 古村研究室에서 一連의 研究¹⁵⁾를 行하고 있는것에 不週하다 알칼리浴에 의한 陽極酸化는 不透明白色被膜에 限하지 않고 여러가지 재미있는 可能性이 內包되었을 것이라고 생각한다.

(1) 硼酸ion을 含有한 알칼리浴에 의한 方法^{20)~22)}
 酸性의 硼酸水溶液에서 알루미늄을 陽極酸化하면 從來부터 알려진바와 같이 바리야型 被膜밖에 얻어지지 않는다 이때에 硼酸은 解離定數가 작으므로 거의 硼酸分子로써 存在한다. 그러나 알칼리浴에 硼酸鹽을 添加하면 硼酸鹽은 거의 ion으로서 存在하며 이런狀態에서 알루미늄을 陽極酸化하면 多孔質形의 不透明白色被膜이 얻어진다 또한 硼酸鹽은 PH緩衝作用이 있음으로 알칼리單獨浴의 경우보다도 浴의 安全性이 좋다

(2) 珪酸ion을 함유한 알칼리용액에 의한方法^{20, 24)}
 筆者들의 研究室에서는 本稿의 안에서도 썼지만 알루미늄에 濼戶物을 만들수없을가 생각하였다 濼戶物은 알루미늄珪酸鹽이다 珪酸鹽을 함유한 水溶液에서 알루미늄을 陽極酸化하면 水溶液으로부터 珪酸ion이 供給되고 알루미늄 地金으로부터 알루미늄酸나트륨이 供給되어 [알루미늄珪酸鹽의 被膜이 形成되는것이 아닐가 생각된다 그러나 內田²⁵⁾이나 志村²⁶⁾에 의하면 珪酸ion이나 알루미늄ion은 anion 凝集을 이트켜서 angstrom (Å) 單位の 凝集層막에 形成하지 않는다고 報告하고 있다. 이것은 알루미늄과 水溶液表面에 低PH層이 存在하기 때문임으로 PH緩衝劑를 添加하여 anion凝集을 抑制하도록 하였다 그結果 水硝子-水酸化나트륨-硼砂, 混合浴에 의해 알루미늄에 不透明白色被膜을 形成할수가 있었다. 또한 X線回折의 結果에 의하면 그被膜의 組成은 알루미늄 珪酸鹽이라고 생각된다.

(3) 低濃度 碳酸浴에 의한 方法²⁷⁾
 보통 碳酸으로 알루미늄을 陽極酸化하면 淡黄色의 被膜이 얻어진다. 그때의 電流-時間 曲線은 第2圖의 曲線 1로 된다. 한편 低濃度·碳酸浴(1~2g/l)에서 알루미늄을 陽極酸化하면 不透明白色被膜이 얻어진다. 이때의 電流-時間·曲線은 第2圖의 曲線 2와 같이 된다. 여기 第2圖의 曲線 3은 バリ야型被膜의 경우인 電流-時間·曲線이다. 低濃度碳酸浴 이기때문에 溶媒力이 弱하고 電流-時間 曲線은 電解初期에 있어서 는 바



第2圖 碳酸浴陽極酸化의 電流時間曲線 (模式圖)

리야型的 경우와 똑같은 舉動을 나타낸다. 그러나 曲線2의 最少值를 나타내는 時點에서 試料表面에 「電子沙汰」가 일어나 バリ야被膜이 破壞되어 電子電流와 함께 電流가 흘러나와 不透明白色被膜이 形成되는 것이라고 생각된다.

(4) 其他의 浴에 의한 方法
 上記한마외에 碳酸나트륨-硼砂混合浴²⁸⁾, 마르酸-

도리브덴酸암모늄混合浴²⁹⁾ 슬파민酸-過탄酸칼륨 混合浴³⁰⁾에 의해서도 不透明白色被膜이 얻어지었다. 이들에 대해서는 다른 機會에 報告하고 싶다.

參考文獻

- 1) 輕金屬製品協會編: Aluminum 表面處理 Hand Book, 輕金屬出版. 1971. p. 383
- 2) 日本特許 昭 40-28921
- 3) 日本特許 昭 44-32655
- 4) " " 35-7370
- 5) " " 36-2021
- 6) " " 39-2031
- 7) " " 43-7854
- 8) " " 41-16363
- 9) 山鳥榮編著: 表面處理 Hand Book, 産業圖書 1969, p. 439-444
- 10) 日本特許 昭 33-4310
- 11) " " 35-14519
- 12) " " 41-1523
- 13) " " 35-10117
- 14) 美國特許 2,231,373
- 15) 日本特許 昭 45-39448
- 16) " " 39-14364
- 17) 輕金屬製品協會編: Aluminum 表面處理 Hand Book 輕金屬出版, 1971, p. 362
- 18) NASA: Research, Development and Experimental work in Application of White Anodizing to Aluminum Alloy Surface, PB 184005 (1969)
- 19) 吉村長藏: 金屬表面技術, 23卷 8號(1972) p. 440
- 20) 前田, 佐藤: 金屬表面技術協會 第45回 講演要旨集 (1972) p. 140
- 21) 小川, 前田, 佐藤: 輕金屬學會 第43回 講演概要, (1972) p. 45
- 22) 西村, 芳賀, 前田, 小川, 佐藤: 金屬表面技術協會 第46回講演要旨集 (1972) p. 108 p. 112
- 23) 鶴房, 生天目, 佐藤: 輕金屬學會 第43回講演概要 (1972) p. 49
- 24) 生天目, 鶴房, 佐藤: 金屬表面技術協會 第46回講演要旨 (1972) p. 110
- 25) 內田, 小林, 外鳥: 電氣化學, 40卷(1972) p. 371, p. 437
- 26) 志村, 田鳥: 電氣化學 40卷 (1972) p. 675
- 27) 佐佐木, 生天目, 佐藤: 金屬表面技術協會 第回46 講演要旨集 (1972) p. 114
- 28) 國富, 齊藤, 生天目 佐藤: 同上 p. 118
- 29) 橋本, 西, 生天目, 佐藤: 同上 p. 116
- 30) 西, 富田, 佐藤: 金屬表面技術協會 第45回 講演要旨集 (1972) p. 142