

< 翻譯論文 >

Alumina 被膜의 構造와 發色에 關한 研究 (Ⅲ)

高橋 俊郎\* 呂 運 寬\*\*訳

表 5-1 새로운 電解法에 의한 發色實驗과 그의 判定結果

電解條件 電解液	化學式	液濃度 (wt%)	液溫度 (°C)	電 壓 (V)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電解時間 (min)	判定結果
P-페놀 설펜산	<chem>Oc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	1-4	20-35	20-100	2-3	30-40	×
P-설펜 安息香酸	<chem>O=C(O)c1ccc(S(=O)(=O)O)cc1</chem>	0.5-5	15-30	30-70	2-3	30-40	×
설펜부탄	<chem>CC(O)(C(=O)O)S(=O)(=O)O</chem>	1-13	4-45	32-70	1.2-3.9	30	△
나부타린 더설펜산	<chem>O=C(O)c1ccc2c(c1)ccc(S(=O)(=O)O)c2</chem>	5-6	15-25	20-80	1.5-3	40-60	×
그로모프 트우르프	<chem>O=C(O)c1ccc2c(c1)ccc(O)c2</chem>	2.5-10	29-31	40-53	1.5-2.5	30-45	×
더 설펜산	<chem>CC(O)(C(=O)O)S(=O)(=O)O</chem>	1-4	20-30	20-80	2-3	30-40	×
m-크레 졸설펜산	<chem>CC(O)(C(=O)O)S(=O)(=O)O</chem>	1-50	19-21	17-55	2	30	○

※ 判定結果는 다음 記號를 使用해 分類하였다.  
○: 良好 △: 普通 ×: 不適當

5. 芳香族설펜산을 電解液으로하는 電解發色法

5-1 序 言

本章에서는 前章까지의 發色原因에 關한 研究 結果로서 電解質로서 사용한 설펜과사리틸酸과 P-페놀설펜산은 모두가 벤젠環에 설펜酸基와 갈복실기등이 付加된 化合物이며 生成된 被膜의 構造도 전적으로 類似했다는데에 바탕을 두어 芳香族설펜酸系列 中에서의 새로운 電解液의 開發을 目的으로 하였다.

實驗은 처음에 發色狀態의 良否와 電解條件으로하여 가장 뛰어난 被膜을 選擇하고 다음에 이 新電解液을 사용한 경우의 發色性, 經濟性 및 作業性에 主眼을 두어서 實施하였다.

그리고 本章에 있어서도 얻어진 被膜에 關하여 4章까지에서 實施한 各種의 機器分析을 行하여서 설펜과사리틸酸 被膜 및 P-페놀설펜酸 被膜의 結果와 比較 檢討하였다.

5-2 實驗方法 및 結果

5-2-1 電解液의 選擇

새로운 芳香族설펜酸은 表5-1에 나타난 7種類를 선택하고 각각에 대하여 發色被膜이 生成하느냐 어떠한를 檢討하고 이어서 短時間, 低電壓, 그리고 低電流密度에서 發色하는 被膜을 檢

討하였다.

그 檢討의 結果, m-크레졸설펜산에 의한 發色이 가장 均質이었으므로 電解液은 m-크레졸설펜산으로 決定하였다.

5-2-2 試料調製法

알루미늄素材는 A 1100 p (100×10×1mm)를 사용하였다. 단, 合金發色을 檢討함에 있어서는 表5-2에 나타내는 種類를 사용하였다.

前處理는 脫脂(5% NaOH, 60°C, 60sec)→流水洗淨→中和(10% HNO<sub>3</sub>, 室溫, 20sec)→流水洗淨→自然乾燥를 行하였다. 이 處理濟試料를 陽極酸化에 제공했다. 陽極酸化의 電解條件을 表5~3에 나타낸다. 後處理는 流水洗淨→封孔處理(끓는물 中에 20分間 浸漬)를 행하였다.

\* 日本輕金屬工業(株) 取締役 開發本部長

\*\* 弘益工大 金屬科 教授

表 5-2 電 解 條 件

項 目	電 解 條 件
電 流 波 形	直 流 (三 相 全 波 整 流)
電 流 密 度 (A/dm <sup>2</sup> )	2
電 解 時 間 (min)	30
試 料 面 積 (dm <sup>2</sup> )	1
陰 極 面 積 (dm <sup>2</sup> )	3
陰 極 材 料	흑 연
攪 拌 方 法	空 氣
液 溫 度 (°C)	19 ~ 21
電 解 液 量 (l)	2
極 間 距 離 (cm)	7
溶 存 알루미늄濃度 (wt%)	0.1

表 5-3 알루미늄합금의 化學成分

(單位: wt%)

알루미늄 합금의 種類	系 列	化 學 成 分							
		Si	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg	Cr	Al
A1100P	純 Al	0.16	0.60	0.08	0.07	0.05	-	-	殘部
A3003P	Al-Mn 系	0.13	0.45	0.13	tr	1.14	tr	-	殘部
A5062P	Al-Mg 系	0.10	0.26	0.03	tr	0.02	2.39	0.21	殘部
A6061S	Al-Mg-Si系	0.63	0.17	0.21	tr	tr	0.98	0.15	殘部
A6063S	Al-Mg-Si系	0.45	0.14	tr	tr	tr	0.69	tr	殘部

注) tr. 은 微量임을 나타낸다.  
-은 없음을 나타낸다.

5-3 메타크레올실폰酸 陽極酸化 被膜의 生成法

5-3-1 實驗方法

實驗을 다음 順序로 행하였다.

(i) m-크레올실폰酸의 濃度가 發色에 影響을 주는 限界를 알아낼 目的으로 m-크레올실폰酸의 濃度를 1~50 wt%까지 變化시켜 發色狀態를 조사하였다. 그리고 被膜의 均一性 및 均質인 發色을 얻기 위하여 黃酸을 0.6 wt% 添加하였다.

(ii) 添加黃酸의 濃度가 發色에 미치는 影響을 알아내기위해 m-크레올실폰酸 濃度를 10 wt% 一定으로하고 黃酸濃度를 0~4.0 wt%까지 變化시켰다.

(iii) 알루미늄합금의 種類를 달리했을때의 色調의 差를 檢討하였다. 또한 이때의 電解液의 組成은 m-크레올실폰酸 10wt%+黃酸 0.6wt%로 하고 電解條件은 素材의 여하에 관계없이 一定하게 하였다.

(iv) 最適인 電解條件에서 生成한 發色被膜에 對하여 JIS에 의거한 被膜의 性能試驗을 行하였다.

5-3-2 實驗結果

5-3-2-1 m-크레올실폰酸 濃度의 發色에의 影響

表 5-4 m-크레올 실폰酸濃度가 發色에 미치는 影響

電 解 液 組 成 (wt%)		電 壓 (V)	被 膜 의 外 觀	
m-크레올 실 폰 酸	黃 酸		表面色調	判定結果
1	0.6	35-20	孔蝕이크다	×
2	0.6	35-28	孔蝕이크다	×
2.4	0.6	30-45	黃 褐 色	△
5	0.6	30-45	黃 褐 色	△
10	0.6	30-45	黃 褐 色	◎
20	0.6	30-45	黃 褐 色	○
30	0.6	30-45	黃 褐 色	△
40	0.6	30-45	炭 黃 褐 色	△
45	0.6	30-45	炭 白 色	×
50	0.6	30-45	炭 白 色	×

注) 判定結果는 다음 記號를 使用하여 分類하였다.

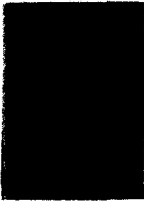



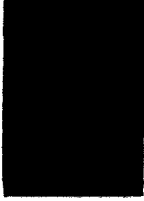
◎; 良 好 ○; 尙 良 好  
△; 普 通 ×; 不 適 當

表 5-5 黃酸濃度가 發色에 미치는 影響

電 解 液 組 成 (wt%)		電 壓 (V)	被 膜 의 外 觀	
m-크레올 실 폰 酸	黃 酸		表面色調	判定結果
10	0	35-38	黃 褐 色	×
10	0.05	35-33	黃 褐 色	△
10	0.4	34-55	黃 褐 色	○
10	0.6	30-42	黃 褐 色	◎
10	0.8	28-36	黃 褐 色	○
10	1.0	26-31	黃 褐 色	△
10	1.5	24-29	炭 黃 褐 色	△
10	2.0	21-27	炭 黃 色	△
10	3.0	20-24	炭 白 色	△
10	4.0	17-20	無 色	×

注) 判定結果는 다음 記號를 使用하여 分類하였다.

◎; 良 好 ○; 尙 良 好  
△; 普 通 ×; 不 適 當

高 眞 色 調					
	4.5 μ	7.8 μ	10.7 μ	16.0 μ	22.6 μ
色 調	5.0G 6.1/1.7	6.0GY 6.3/1.6	4.0GY 4.8/1.6	2.5GY 4.0/1.6	6.5GY 3.3/1.9

高眞 5-1 m-크레올설펜산피膜的 두께와 색調變化

m-크레올설펜산의 濃度를 變化시켰을때의 電解電壓과 被膜의 表面色調의 關係는 表 5-4 와 같다. 表面에 etch 피트가 發生하기 때문에 正常的인 被膜은 얻을 수 없었다. 그러나 濃度가 5~40wt %에서는 정상적인 被膜이 얻어지고 色調도 黃褐色系였다. 그런데 濃度가 40wt%를 넘으면 서서히 失色化하는 傾向이 있었다. 가장 發色性이 좋았던 電解條件에 의거하여 被膜의 두께의 變化에 대한 表面色調의 變化를 高眞 5-1에 나타낸다.

5-3-2-2 黃酸濃度の 發色에의 影響

黃酸濃度를 變化시켰을때의 電解電壓과 表面色調의 關係를 表 5-5에 나타낸다.

黃酸의 濃度가 0.05wt %以下인 경우에는 電解液의 電氣傳導度가 극히 작고 電壓을 올려도 거의 酸化被膜을 生成하지 않았다. 또한 電流密度를 올리면 絶緣破壞가 發生했다.

黃酸濃度가 3 wt %보다 클때에는 電氣傳導度가 너무 커져서 所要의 發色被膜을 얻기가 困難하였다. 黃酸濃度가 2~3 wt %의 範圍内에서는 表面에 etch 피트와는 달랐다. 微細한 凹窟을 發生하는 部分이 있었다.

5-3-2-3 알루미늄合金 成分의 發色에의 影響

以上の 것으로 보아 m-크레올설펜산과 黃酸의 最濃度는 각각 10wt %와 0.6wt %였다. 여기서 이 電解液을 사용하여 알루미늄素材의 合金成分의 差가 發色에 미치는 影響을 조사했

다. 그 結果를 表 5-6에 나타냈지만 電解條件이 같아도 合金成分의 差에 따라 多樣한 色調가 얻어지고 특히 A 3003 p에서는 電解中の 電壓의 上昇이 현저하여 濃色化가 현저하였다.

5-3-2-4 被膜의 踏性能

A 1100 p材를 사용하여 最濃電解 條件에 따라서 發色被膜을 生成시키고 JIS에 規定되어 있는 각종 被膜性態 試驗을 행하였던바 表 5-7과 같은 結果를 얻었다. 나아가서 웨더메터로 1000時間의 促進耐侯性 試驗을 하였던바 被膜의 表面을 전혀 變化하지 않고 工業적으로 뛰어난 被膜임이 인정되었다.

表 5-7 被膜의 性能試驗結果

被膜의 種類 試驗方法	JIS 規 格 值	
	m-크레올 설펜산被 膜(18μ)	黃酸被膜 (14μ 以上) 砒酸被膜 (14μ 以上)
JIS 알카리滴下 耐蝕試驗 (sec)	276	75 以上 230以上
性 개스試驗 試驗 (R.N)	10	9 以上 9 以上
JIS 耐摩耗性 試驗 (sec)	2410	500 以上 1180 以上





色調에 관한 再現性에 관하여 實驗해본바 電解液中の 알루미늄溶存量을 規定대로 管理함으로써 良好한 結果를 얻었다.

5-4 考 察

m-크레졸설펜산과 황산의 혼산에 있어서의 각濃度 변화와 發色狀態를 圖示하면 圖 5-1 과 같이 된다. m-크레졸설펜산의 濃度가 2.5wt % 보다 低濃度로 되면 被膜의 表面에 局部的 腐蝕 또는 被膜의 缺陷이 발생하였다. 이것은 被膜生成時에 있어서 局部的으로 알루미늄의 溶解와 被膜生成의 平衡이 무너져 均一한 多孔質層이 生成 되기 어려운 것이라 推察되었다. 따라서 活性層의 溶解가 充分치 못하고 電流의 阻止作用이 크기때문에 層이 弱하 部分에 局部的인 電流集中

表 5-6 알루미늄합금이 發色에 미치는 影響

알루미늄 합금의 種類	電解液 組成 (wt%)		電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電解時間 (min)	電 壓 (V)	被 膜의 表面色調
	m-크레졸 설펜산	黃 酸				
A1100P	10	0.6	2	30	30-43	黃 褐 色
A3003P	10	0.6	2	30	32-58	暗 黑 色
A5052P	10	0.6	2	30	30-42	明 黃 色
A6061S	10	0.6	2	30	33-49	暗 褐 色
A6063S	10	0.6	2	30	31-45	茶 褐 色

-  : 가장 良好한 發色
-  : 良好한 發色
-  : 어느정도 良好한 發色
-  : 不良

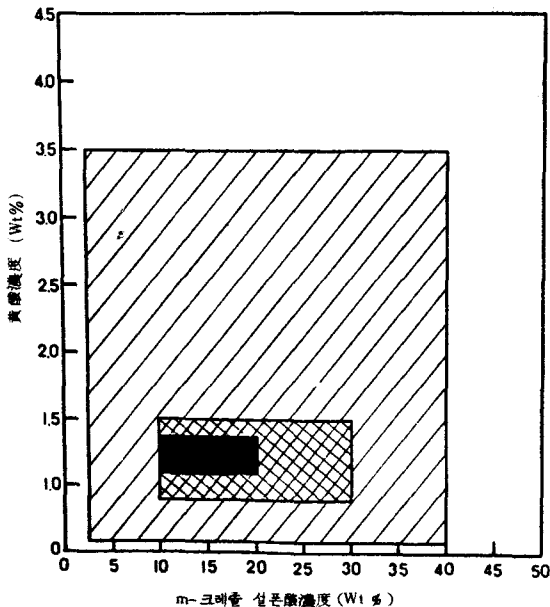


圖 5-1 電解液의 濃度化와 發色關係

이 일어나 絶緣破壞를 발생시키는 것이라 생각 된다. 반대로 m-크레졸설펜산의 濃度가 40wt %를 넘게되는 경우에는 活性層의 溶解가 充分하기 때문에 電流의 阻止作用은 작다. 그러므로 電解의 初期에 있어서는 均一한 多孔層이 生成 하지만 잠시 지나면 被膜의 溶解量이 크기때문에 逆으로 生成效率이 나빠져서 두터운 被膜을 얻기 어렵고 被膜의 色調도 淡白化한다.

黃酸濃度를 서서히 증가해 나가면 정상적인 均一發色被膜이 얻어지지만 最適의 濃度範圍를 넘으면 電解電壓은 低下하고 同時에 被膜의 色調도 淡色化의 傾向을 나타낸다.

合金成分의 含有量의 差에 따른 被膜의 表面色調의 상위는 被膜中에 擴散하는 金屬元素의 影響이다.<sup>35)</sup> 合金成分인 微量元素의 發色被膜에 주는 影響은 주로 Fe와 Si가 顯著하고 더욱이 Fe는 被膜을 黃色系로 發色시키고 Si는 明度の 低下에 關與하고 있다고 推定되었다.

A 1100 p材의 被膜은 不純物 元素도 적고 被膜의 色도 黃褐色이고 鮮명한 色임에 대하여 A 3003 p材에서는 暗黑色의 被膜이 일어났다. 이것은 Mn이 原因으로 되어있는 것으로 생각된다. 또 A 6061 S와 A 6063 S는 被膜中의 Fe, Si 및 Mg가 發色에 影響을 주는듯 하다.

被膜의 表面構造는 寫眞 5-2에 電子顯微鏡 寫眞을 나타냈지만 微細孔의 크기 및 分布狀態는 黃酸被膜과 類似하였다.



寫眞 5-2 m-크레졸 설펜산被膜의 表面構造

被膜의 螢光X線에 의한 分析에서는 被膜中에서 Fe, Cu, Zn이 檢出되고 또한 電解液側으로부터 S가 들어가는 것도 불수있었다.

X線回折에 의한 分析에서는 非晶質을 나타내는 차드가 얻어졌지만 그 패턴은 실파사리틸酸被膜의 그것과 類似하였다.

被膜中の 알루미늄의 Alka線의 케미칼시프트는  $0.073^\circ (2\theta)$ 로 되고 실파사리틸酸과 같은 值였다.

또한 X線動徑分布 解析法에 의한 結果는 表 5-8과 같으며 p-페놀설푼酸 被膜과 잘 一致되었다.

表 5-8 被膜의 示差動徑分布曲線의 最大値에 의한 原子間距離

原子間距離 (Å)	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5
被膜의 值	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
m-크레졸 설푼酸被膜	1.90	—	—	3.25	—	4.05	4.60	5.30	5.95	—	6.55	7.25	7.95	—	8.60	9.25	9.85

赤外線吸收스펙틀의 測定結果는  $1300\text{ cm}^{-1}$  附近에 黃酸이온의 吸收는 볼 수 없었다. 또한 吸收스펙틀의 패턴은 실파살틸酸 被膜과 p-페놀설푼酸 被膜과 類似하였다.

X線 마이크로 아나라이저에 의한 被膜斷面의 線分析의 結果를 圖 5-2에 나타낸다. Al과 O는 근소한 濃度均配를 나타내며 Fe는 不均한 分布를 나타내고 있다. S는 被膜의 表面側이 高濃度로 되어있는 실파살틸酸 被膜中の 그것과 類似하였다.

可視吸收스펙틀은 실파살틸酸 被膜과 p-페놀설푼酸 被膜과 類似하며  $500\text{ m}\mu$ 附近에 피크를 갖는 극히 브로드한 曲線이고 吸光度는 1%前後였다.

以上の 結果로서 m-크레졸설푼酸 被膜은 表面色調, 化學組成, 被膜構造, 電子狀態 및 含有陰이온의 種類에 이르기까지 모두 실파살틸酸 被膜과 p-페놀설푼酸 被膜과 類似하며 m-크레졸설푼酸의 發色原因도 이 兩者와 같다고 推定되었다.

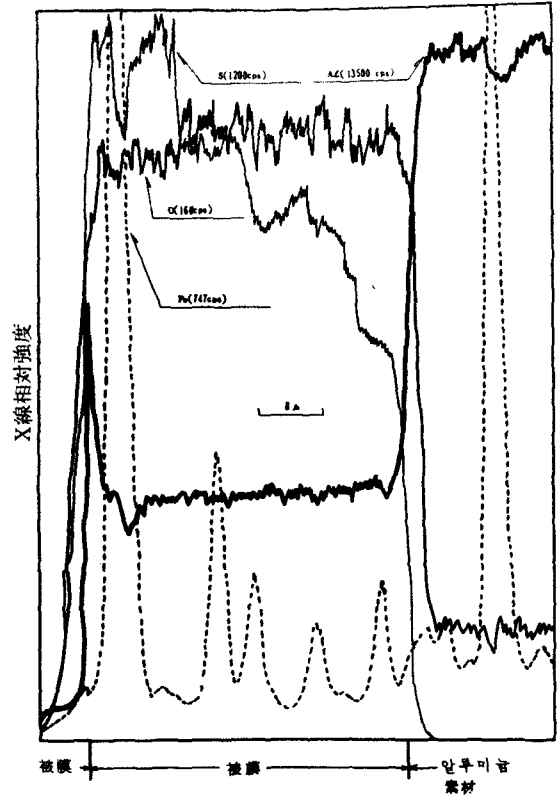


圖 5-2 m-크레졸 설푼酸被膜의 元素의 濃度分布

## 6. 羧酸과 黃酸의 混酸溶液에 의한 電解發色法

### 6-1 序 言

本章에 있어서는 前章에서 행한 m-크레졸설푼酸 被膜보다도 工業的 價値가 뛰어난 被膜의 開發을 目的으로 發色性이 뛰어난 有機酸에 黃酸을 添加한 混酸을 사용함으로써 그 相乘效果로 良好한 發色被膜을 얻을 수 있지 않을까 하여 그 開發을 행하였다. 이 目的을 위하여 有機酸으로서 는 羧酸을 사용하여 實驗하였다.

### 6-2 實驗方法 및 試料調製法

#### 6-2-1 試料調製法

實驗에 제공된 알루미늄 素材는 原則적으로 A 1100 P (100×50×1mm)-種類로 限定하였지만 發色機構를 研究하는 關係上 99.99% 알루미늄 板도 一部 使用하였다.

前處理는 脱脂(5% NaOH, 60°C, 60sec) → 流水洗淨 → 中和(10% HNO<sub>3</sub>, 室溫, 20sec) → 流水洗淨 → 自然乾燥의 順으로 行하고 이 試料를 陽極酸化하였다.

6-2-2 陽極酸化浴組成 및 電解條件의 決定

陽極酸化浴組成 및 條件의 決定은 下記에 나타내는 順序로 行하였다.

(i) 黃酸濃度를 0.1, 0.2, 0.3wt%로 각각 一定으로하고 이에 舊酸을 1~3.0wt%까지의 範圍內에서 5段階의 濃度로 구분하여 添加하여 混酸을 作成하였다. 이것들을 종합하면 表6-1과 같이 된다. 그리고 溶存알루미늄量을 0.05~0.3wt%까지의 範圍內에서 4段階로 變化시켜 電解電壓 50v(最大), 電流密度 2A/dm<sup>2</sup>(最大), 溫度 10±2°C에서 陽極酸化를 行하였다. 그 結果를 圖6-1, 圖6-2 및 圖6-3에 나타낸다.

(ii) (i)에서 選擇된 最適浴組成 밑에서 浴溫度를 變化시켜 그 發色에의 影響을 조사하였다. 단 電解는 定電流 密度로 行하였다. 그 結果 低溫이 될수록 電解電壓은 上昇하였다.

(iii) (i), (ii)에서 電解浴組成 및 電解浴溫度를 決定한 후 電解電壓의 決定을 行하였다. 電壓은 45, 48 및 50v의 三段階로 變化시켜 被膜의 發色性을 檢査하였다.

그 結果를 表6-2에 나타낸다.

(iv) 다음으로 陰極과 陽極과의 面積比를 2, 1 및 1/2로 變化시켰을때의 電壓變化와 被膜의 色調과의 關係를 檢査하였다. 그 結果를 表6-3에 나타낸다.

以上 (i)~(iv)까지의 實驗의 結果, 다음과 같은 것이 밝혀졌다.

(a) 最適電解液組成은 黃酸 0.2 wt%, 舊酸 2.5wt%, 溶存알루미늄 0.2wt%이고 溶液中의 알루미늄이온의 濃度가 增加하면 被膜의 色調은 濃色化하는 傾向이 있다.

(b) 低溫이 될수록 發色性은 向上한다.

(c) 電解電壓이 높을수록 發色性은 뛰어나지만 電壓이 너무 높아지면 타는 현상이 생긴다.

(d) 被膜의 色調은 極間距離가 길어질수록 濃色化한다.

(e) 極比가 커질수록 電解電壓은 上昇하고 이에 수반하여 被膜의 色調도 濃色化한다.

表6-1 舊酸-黃酸被膜의 電解條件

項 目	電 解 條 件
電 解 質 (wt%)	舊 酸 1.0 ~ 3.0 黃 酸 0.1 0.2 0.3
電 解 液 形	直 流 (三相全波整流)
浴 溫 度 (°C)	10 ± 2
電 流 密 度 (A/dm <sup>2</sup> )	~ 2.0
電 壓 (V)	37 ~ 50
時 間 (min)	30
膜 厚 (μ)	25 ~ 24

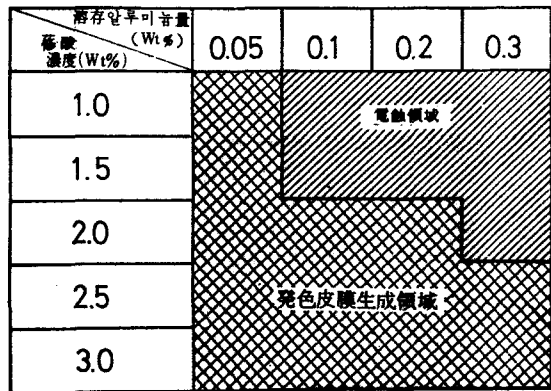


圖6-1 浴組成이 發色에 미치는 영향

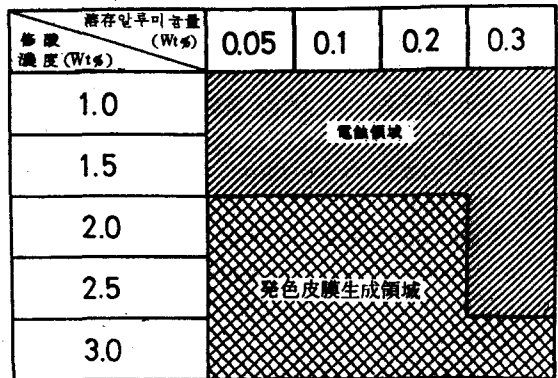


圖6-2 浴組成 發色에 미치는 영향

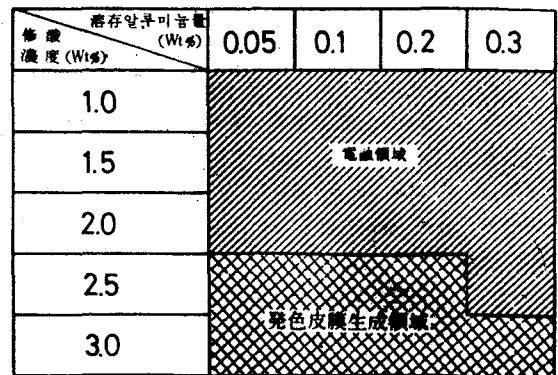


圖6-3 浴組成 發色에 미치는 영향

表 6-2 表面色調과 電壓變化

電 壓 (V)	電解時間 (min)	電氣量 (A.hr/dm <sup>2</sup> )	膜 厚 (μ)	表面色調
45	60	118.2	32	明 褐色
48	50	104.2	29	褐 色
50	45	92.1	24	暗 褐色

表 6-3 發色과 極間距離 및 兩極面積比의 關係

極間距離 (cm)	陰極面積 : 陽極面積					
	2 : 1		1 : 1		1 : 2	
	色 差 (NBS)	電 壓 (V)	色 差 (NBS)	電 壓 (V)	色 差 (NBS)	電 壓 (V)
5	3.04	51.5	2.52	53.0	規 準	53.2
15	3.65	53.5	2.87	54.0	1.83	56.0
24	3.88	55.0	2.97	55.0	2.86	57.0

注) 規準色 : 陰極面積 : 陽極面積 = 1 : 2

表 6-4 萘酸-黃酸被膜의 發色最適條件

項 目	條 件
電解質組成 (wt%)	萘 酸 2.5 黃 酸 0.2 海存알루미늄濃度 0.2
電解波形	直流 (三全波整流)
電 壓 (V)	50~70
電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	2
消費電力 (kWh/m <sup>2</sup> )	1.5
浴 溫 度 (°C)	8~12
陰極材料	흑연

以上的 點을 정리해보니까 表 6~4에 나타낸 것 같은 最適電解 條件이 決定되었다. 이와같은 條件下에서 生成된 陽極酸化 被膜의 後處理는 流水洗淨後 품을물 中에서 20分間 封孔處理하였다. 단 發色原因에 關하여 檢討하는 試料에 대해서는 封孔處理는 行하지 않았다.

6-2-3 被膜의 性能試驗

萘酸-黃酸被膜의 諸性能이 既存의 黃酸被膜과 실과산질酸 被膜에 比하여 뛰어나느냐 아니냐에 關하여 JIS被膜試驗法, 熱冷사이클試驗 및 듀사이클試驗에 의하여 被膜의 耐蝕성과 耐摩耗性能을 測定하였다.

6-2-3-1 JIS알카리落下試驗

35±1°C로 加溫된 裝置內에 試料을 놓고 이 위에 10% NaOH 溶液을 滴下하여 被膜이 녹아 버릴때까지의 時間을 測定하였다.

6-2-3-2 JIS케스試驗

裝置內에 試料을 놓고 이 위에 調製된 塩溶液을 規定時間 噴霧시키고 測定面의 腐蝕 發生 狀態를 레이팅넘버로 判定하였다.

6-2-3-3 DEW 싸이클試驗

裝置內에 試料을 놓고 썬샤인 카본에 의한 아크光을 一時間 照射시킨다. 다음으로 照射를 停止하여 試料과 面의 裏面으로부터 冷却水를 一時間 스프레이하고 과열表面에 結露시킨다. 以上の 操作을 1 싸이클로하여 200 싸이클 試驗을 행하여 試驗前後의 色差를 測定하였다.

6-2-3-4 熱冷사이클試驗

試料을 200°C의 電氣炉에서 一時間 加熱後, 0°C의 水水에 一時間 浸漬한다. 이 操作을 1 싸이클로 하여 4 싸이클 試驗을 행하고 試驗前後의 色差를 測定하였다.

6-2-3-5 JIS모래落下 摩耗試驗

試料위에 粒度 80의 炭化矽素를 落下시켜 被膜이 剝除되기까지의 時間을 測定하였다. 또한 落下距離는 1m이고 落下量은 320±10 g/min으로 하고 試料表面은 45°로 傾斜시켰다.

6-2-4 被膜의 機器分析

6-2-4-1 被膜의 表面色調과

斷面色調의 觀察  
萘酸-黃酸被膜의 表面色調과 斷面色調의 差異를 觀

表 6-5 斷面觀察被膜의 電解條件

電解質	濃 度 (wt%)	溫 度 (°C)	時 間 (min)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	電 壓 (V)	膜 厚 (μ)	高麗番號
萘 酸 + 黃酸(1)	3	0	230	2	53-72	120	6-2
	0.15						6-7
萘 酸 + 黃酸(2)	3	10	580	2	58-76	304	6-8
	0.15						6-9
萘 酸 + 黃酸(3)	3	20	450	1	46-65	113	6-3
	0.15						6-10
黃 酸	3	20	35	7	21-24	70-90	6-4
	0.15						6-11
萘 酸	15	20	120	2	64-105	52	6-5
	3						6-12
萘 酸	3	20	120	2	64-105	52	6-6
	0.15						6-13

注) 萘 醇알루미늄 사용; 純度 99.9%

察하였다. 試料은 表 6-5에 나타낸 被膜을 사용하였다.

斷面色調은 オリンパス工業株式會社製・POM型顯微鏡을 使用하고 倍率 80倍로 觀察하였다.

6-2-4-2 走査型電子顯微鏡에 의한 觀察

蔞酸-黃酸被膜의 表面 및 斷面 微細構造가 기타의 被膜의 그것들과 相 가 있느냐 없느냐를 觀察하였다. 試料은 表 6-5에 나타낸 것 중에서 No 1 및 No 2의 被膜을 사용하였다.

走査型電子顯微鏡은 日立製作所製・H5 M-2型을 使用하여 觀察하였다.

6-2-4-3 偏光顯微鏡에 의한 被膜의 斷面觀察

試料은 表 6-5에 나타낸 被膜을 사용하였다. 裝置는 Olympus 工業株式會社製・PME型 方能顯微鏡을 使用하여 行하였다.

6-2-4-4 X線回折에 의한 解析

裝置, 測定條件 및 試料의 調製는 2-2-6과 마찬가지로 方法으로 行하였다.

6-2-4-5 X線單結晶 카메라에 의한 解析

第3章에 있어서는 X線의 으로는 非晶質인 被膜이 電子線 回折法에서는  $r-Al_2O_3$ 을 볼 수가 있었다. 그리하여 本章에서는 電子線의 熱의 影響을 考慮하여 X線單結晶 카메라에 의하여 被膜構造를 檢討하였다. 測定에 제공한 試料은 表 6-5에 나타낸 것을 使用하였다.

6-2-4-6 赤外線吸收 스펙틀에 의한 分析

試料은 表 6-7 (원본에 없음. 表 2-1의 2 S, 43 S 및 純 Al)에 나타낸 것을 使用하였다.

裝置 및 測定條件은 4-2-3과 마찬가지다.

6-2-4-7 X線마이크로아나라이저에 의한 被膜斷面의 線分析

試料은 表 6-5에 나타낸 것을 使用하였다. 裝置 및 測定條件은 4-2-4와 마찬가지이다.

6-3 實驗結果

6-3-1 被膜의 性能

蔞酸-黃酸被膜에 對하여 行한 各種의 性能試驗의 結果를 表 6-6에 나타낸다.

被膜의 두께는  $10\mu$ 이다. 그리고 比較를 위하여 실과살틸酸과 黃酸被膜에 대하여 行한 性能試驗 結果도 아울러 記載하였다.






이들 結果로서 밝혀졌듯이 蔞酸-黃酸被膜의 諸性能은 극히 뛰어나 있었다.

6-3-2 被膜의 表面色調과 斷面色調

表面色調은 高眞 6-1에 被膜의 두께의 變化에 대한 色調의 變化로서 나타냈다.

蔞酸被膜의 表面色調은 從來의 실과살틸酸 被膜이나 m-크레올술포酸 被膜과 마찬가지로 褐色系에서 黑色에 이르기까지 여러가지 發色을 나타냈다. 단 從來의 被膜보다 얇은 두께로 黑色被膜이 얻어졌다.

斷面色調은 高眞 6-2, 高眞 6-3, 高眞 6-4에 나타낸 것과 같이 靑色系와 綠色系の 色이 觀察되었다. 99.99% Al 素材에서는 선명한 靑色분이 있으나 A 1100 P材의 경우에는 色層을 볼 수가 있었다. 99.99% Al 素材의 表面色調은 透明한 黃褐色임에도 불구하고 斷面色調은 前述한 바와 같이 補色の 靑色이었다. 比較를 위해 黃酸被膜과 蔞酸被膜의 斷面色調을 高眞 6-5, 高眞 6-

高眞					
	3.6 μ	9.2 μ	12.7 μ	17.4 μ	30.1 μ
色調	5.0 GY 6.5/11	4.0 GY 4.5/1.5	4.0 GY 4.3/16	6.5 GY 3.4/19	5.0 G 2.5/2.6

高眞 6-1 蔞酸-黃酸被膜의 두께와 色調變化



A-帶黃 青色 B-黃褐色

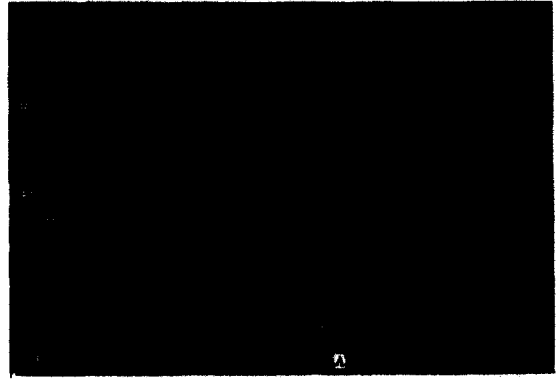


안투미늄      被膜      100μ

高眞 6-2 蔞酸-黃酸被膜의 斷面色調

A-黃褐色 B-帶黃青色

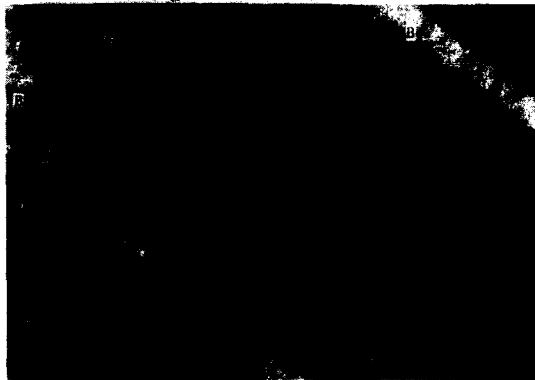
A-靑色 B-黃褐色



안투미늄      被膜      200μ

高眞 6-4 蔞酸-黃酸被膜의 斷面色調 (99.99% Al)

A-靑色 B-黃褐色



안투미늄      被膜      150μ

高眞 6-3 蔞酸-黃酸被膜의 斷面色調



被膜      안투미늄      100μ

高眞 6-5 黃酸被膜의 斷面色調

6에 나타났다. 이 兩者에서는 表面과 斷面의 色調에 큰 差는 볼 수 없었다.

蔞酸-黃酸被膜에서는 電流密度가 上昇하면 斷面色調은 黃綠色, 黃色 및 靑色을 볼 수있게 되는데 蔞酸被膜에서는 淡靑色으로 變化했다.

### 6-3-3 被膜의 表面構造와 斷面構造

蔞酸-黃酸被膜의 表面高眞을 高眞 6-7에 斷面高眞을 高眞 6-8에 나타낸다.

被膜의 表面에는 孔徑이 均一한 微細孔은 볼 수 없었고 大小 여러가지의 微細孔이 不均一하게 分布하고 있다. 한편 斷面高眞에서는 孔徑이 均一한 微細孔이 整然하게 줄지어 있는 것을 볼 수 있었고 微細孔은 円筒狀으로 되어있고 孔徑의 조여짐이나 差등을 觀察할 수 없었다. 이같이 相反하는 事實은 表面에 溶解作用을 받기때문이라 생각된다.

A-靑色 B-黃褐色



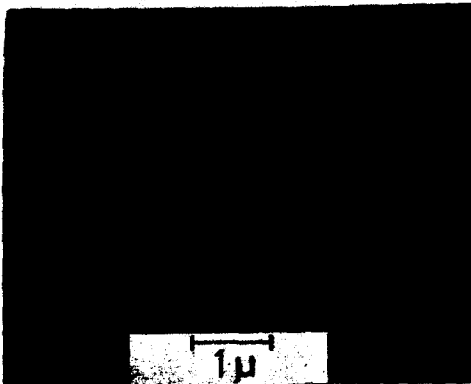
안투미늄      被膜      100μ

高眞 6-6 蔞酸被膜의 斷面色調

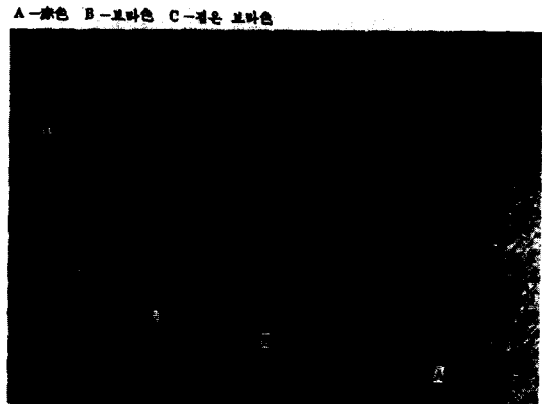
表 6-6 被膜의 性能試驗結果

試驗項目	試驗條件	結 果		
		醋酸-黃酸被膜	실과살릴酸被膜	黃酸被膜(DC)
케 스 試驗	24 時間連續噴霧後 16 時間放置	R.N = 10	R.N = 10	R.N = 9
알카리滴下試驗	35°C 10% NaOH 溶液	10 sec/μ	9 sec/μ	5 sec/μ
모래낙하耐摩耗 試驗	카보런덤 80#	180 sec/μ	120 sec/μ	60 sec/μ
熱冷사이클試驗	200°C, 1 時間 0°C, 1 時間 4 사이클	※ΔE = 1.08 NBS	※ΔE = 1.05 NBS	
dew 사이클試驗	200 사이클	※ΔE = 0.68 NBS	※ΔE = 0.98 NBS	

注) ※ 試驗前後에 있어서의 色差



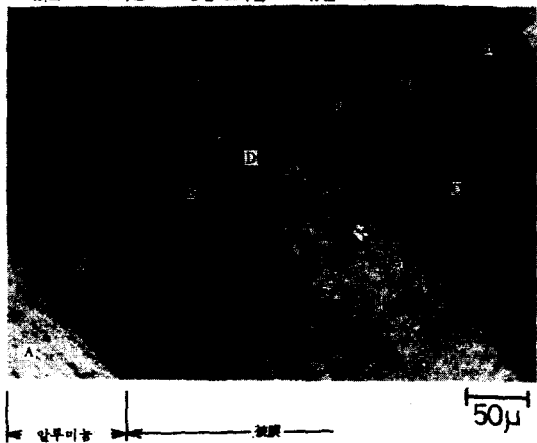
寫眞 6-7 醋酸-黃酸被膜의 表面構造



寫眞 6-9 醋酸-黃酸被膜의 偏光寫眞  
A-棕色 B-보라색 C-검은 보라색 D-靑色



寫眞 6-8 실과살릴酸被膜의 断面構造



寫眞 6-10 醋酸-黃酸被膜의 偏光寫眞

6-3-4 偏光顯微鏡에 의한 被膜의 断面構造의 觀察

蔞酸-黃酸被膜의 断面偏光顯微鏡 寫眞을 寫眞 6-9, 寫眞 6-10, 寫眞 6-11 에 나타낸다. 또 比較를 위하여 黃酸被膜과 蔞酸被膜의 그것을 寫眞 6-12, 寫眞 6-13 에 나타낸다.

蔞酸-黃酸被膜에서는 二~三層으로 되는 여러가지 層을 볼 수 있었고 이것들의 光學的 異方性이 나타나는 傾向은 常溫處理보다도 低溫處理한 쪽이 顯著하였다. 그리고 被膜의 두께가 두꺼울수록 光學的 異方性이 觀察된다. 한편 電流密度의 影響은 그리크지 않다. 特異한 現象으로서는 99.99% Al 素材 使用의 被膜은 全面이 거의 均一하게 異方性을 나타냈다. 黃酸被膜 以外의 것은 모두 局部的 혹은 全面에 걸쳐서 光學異方性을 나타내고 또한 그 대다수는 層狀構造를 이루고 있었다. 그리고 光學的 異方性을 나타내는 部分은 寫眞中的 黃綠色을 나타내는 部分이다.

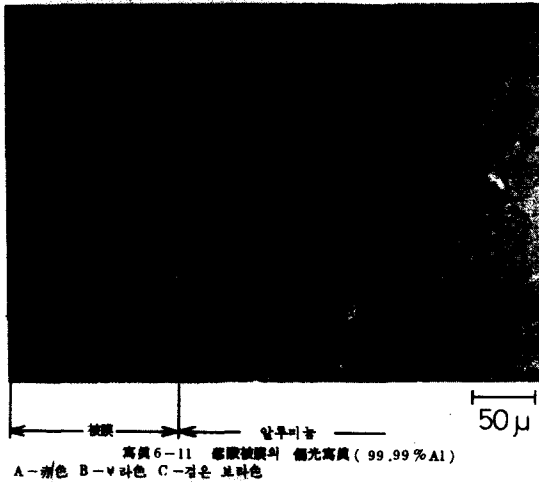
蔞酸被膜은 모두 異方性을 나타내며 電解條件의 差에 따라 一~三層으로되는 層이 觀察되었다.

6-3-5 X線回折에 의한 結果

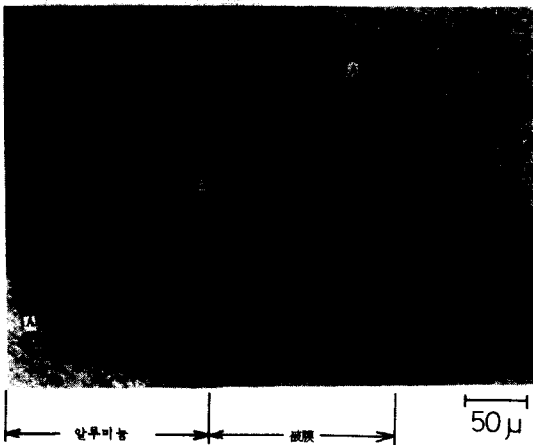
蔞酸-黃酸被膜의 X線回折 結果는 既存의 被膜과 마찬가지로 X線的으로는 非晶質이었다.

6-3-6 X線單結晶 카메라에 의한 結果

黃酸被膜, 蔞酸被膜 및 硃과살티酸 被膜의 振動 寫眞을 撮影한 結果 모두 할로우만이 얻어져 X線的으로는 非晶質이었다. 또 蔞酸-黃酸被膜

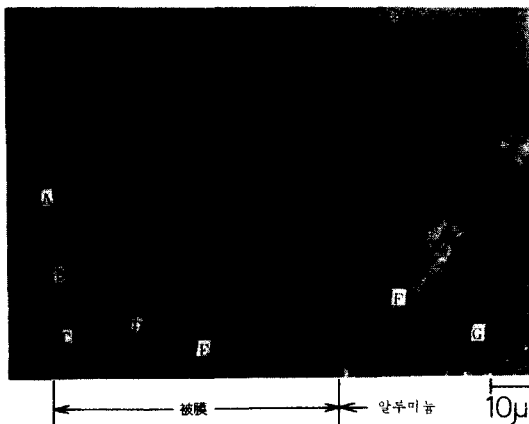


寫眞 6-11 蔞酸被膜의 偏光寫眞 (99.99% Al)  
A-靑色 B-V 라세 C-검은 보라색



寫眞 6-12 黃酸被膜의 偏光寫眞

—黃色 B-靑色 C-黑綠色 D-綠色 E-帶綠黃色 F-靑色 G-赤色



寫眞 6-13 蔞酸被膜의 偏光寫眞



寫眞 6-14 蔞酸-黃酸被膜中の 7-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 單結晶을 나타내는 振動寫眞

도 마찬가지로 결과였지만 表 6-5에 나타낸 試料 No 2의 304 μ의 被膜으로부터는 寫眞 6-14에 나타낸 것과 같은 格子定數가 約 8 Å의  $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 單結晶을 볼 수 있었다. 또한 그것이 三個 줄지어있는 것이 觀察되었다.

6-3-7 赤外線吸收 스펙트럼에 의한 分析結果  
 磷酸-黃酸被膜에 있어서 黃酸濃度を 0.05 wt % 一定으로하여 磷酸濃度を 0.5~3 wt % 까지 變化시켰을때의 赤外線吸收 스펙트럼은 圖 6~4에 나타낸 것같은 結果로 되었다. 이 圖에서도 明白하듯이 磷酸濃도가 增加함에 따라  $-\text{COO}-$ 의 吸收強度가 增加하고 있다. 그러나  $>\text{SO}_2^{2-}$ 의 吸收強度는 逆으로 減少方向에 있었다. 또 이때의 表面色調는 磷酸濃도가 5 g/l 인때 가장 靑色하고 濃도가 增加함에 따라 淡色化의 傾向에 있었다.

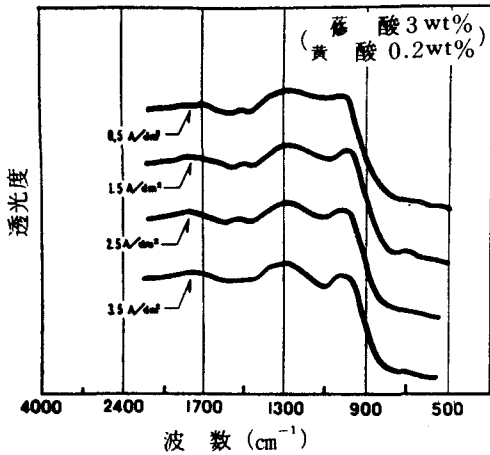


圖 6-4 電流密度를 變시켰을때의 磷酸-黃酸被膜의 赤外線吸收 스펙트럼

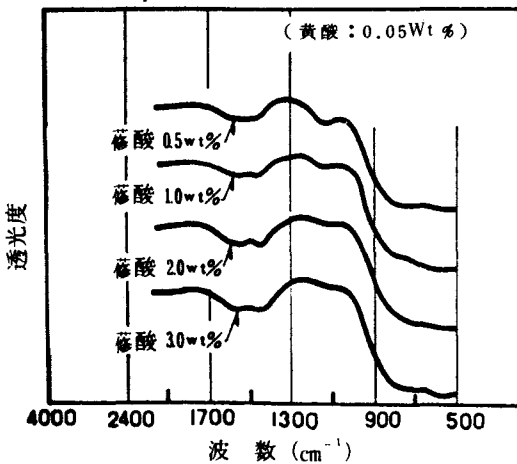


圖 6-5 磷酸濃度를 變시켰을때의 磷酸-黃酸被膜의 赤外線吸收 스펙트럼

한편 液組成을 一定으로 하여두고 電流密度를 0.5~3.5 A/dm² 까지 變化시켰을때의 陰이온의 吸收強度 變化를 圖 6~5에 나타냈다. 이 圖에서 電流密度를 올리면  $-\text{COO}-$ 의 吸收強度는 變化하지 않으나  $>\text{SO}_2^{2-}$ 의 그것은 높아지는 傾向을 나타냈다. 이때의 表面色調는 電流密度의 上昇에 수반하여 濃色化하였다.

6-3-8 X線마이크로아나라이저에 의한 被膜斷面의 線分析 結果

被膜斷面의 線分析의 結果를 圖 6-6 및 圖 6-7에 나타낸다. 表 6-5의 試料 No 1의 磷酸-黃酸被膜에서는 圖 6-6에서 볼 수 있듯이 S가 檢出되고 그 分布狀態는 상당히 均一된 二내지 三層으로 이루어져 있음을 볼 수 있고 表面色調에 의한 層과 잘 一致되어 있었다. Fe는 既存의 被膜과 마찬가지로 런덤한 分布를 나타냈다. 또 試料 No 2의 被膜에서는 圖에서 볼 수 있듯이 S의 分布가 五내지 六層으로 이루어져

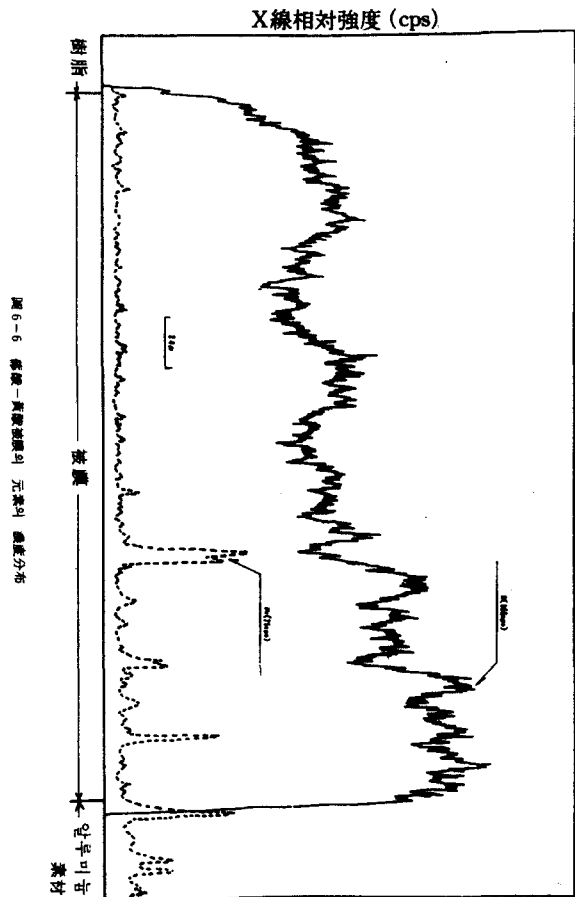


圖 6-6 磷酸-黃酸被膜의 元素의 濃度分布

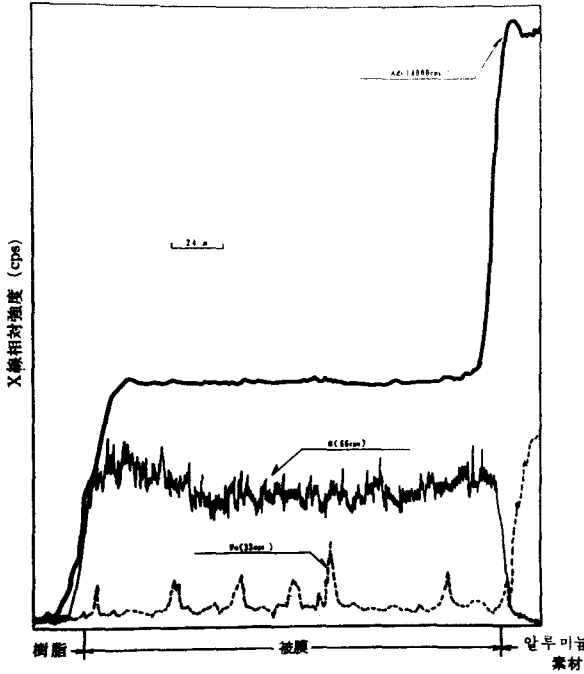


圖 6-7 舊酸-黃酸被膜中の 元素의 濃度分布

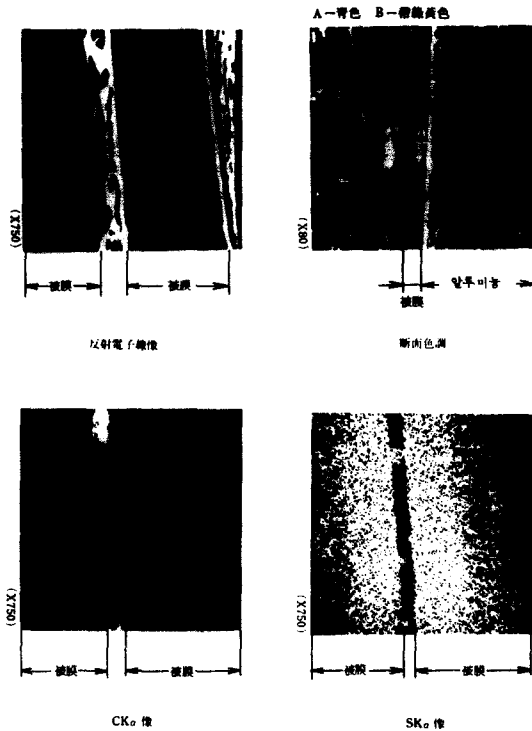
있는 것을 볼 수 있었다. Fe는 런던한 分布를 취하고 있었다. 試料 No3의 被膜에 있어서도 前記 兩者와 마찬가지로 S는 均一한 分布狀態를 나타냈다. 그러나 Fe는 檢出되지 않았다. 舊酸-黃酸被膜중에서 斷面色調가 青色과 綠色의 二層으로되는 被膜의 面分析 結果를 寫眞 6-15에 나타낸다. 이 寫眞에서도 S는 二層으로 되어 있는 것을 볼 수 있었지만 電解液 成分에 含有되는 C의 分布는 볼 수 없었다.

6-4 考 察

一般的으로 被膜이 生成될때에는 이온 電流와 電子電流가 作用한다. 이중 電場의 影響을 받는 것은 주로 이온電流로서 電解液中的 陽이온과 陰이온이 關與하고있다. 따라서 均一한 被膜을 生成시키기 위해서는 이들 이온量을 調節할 必要가 있고 이 調節을 不規則하면 被膜에 타거나 電蝕을 일으킨다. 이와같은 高갈방식을 舊酸-黃酸被膜에 適用하면 陰이온으로서는  $SO_4^{2-}$ ,  $-COO^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $OH^-$  및  $O^{2-}$  등이 있고 또 陽이온으로서는  $Al^{3+}$  및  $H^+$ 가 있다.

赤外線吸收스펙트의 結果로부터는 舊酸-黃酸被膜에 있어서는  $>SO_2^{2-}$  및  $-COO^-$ 의 吸收를 볼 수 있었다. 舊酸濃度가 增加함에 따라  $-COO^-$ 의 含有量도 增加하는 것을 볼 수 있었고 電解液의 組成比率와 被膜中的  $-COO^-$ 의 濃度는 相關되 있었다. 또한 液組成을 一定으로 하여 電流密度를 變化했을 경우에는 被膜中的  $-COO^-$ 의 濃度는 一定했지만  $>SO_2^{2-}$ 의 濃度는 電流密度에 相關되었다. 또 表面色調가 灰色일때는  $>SO_2^{2-}$ 의 吸收強度가 작고 被膜에 모래 낙하가 발생하고 있을때에는 그것이 컸다. 以上の 事實로 보아 被膜의 이온電流를 支配하는 것은  $-COO^-$ 보다도  $>SO_2^{2-}$ 이다.<sup>42)</sup> 이와같은 사실은 X線 마이크로아나라이저에 의한 線分析에 의한 S의 濃度分布가 被膜의 斷面色調와 相關되고 있는 점으로서도 明白하다.

電解液의 溫度를 낮추면 被膜의 發色性이 良好해지는 現象은 定電流密度電解이기 때문에 低溫으로하면 電壓을 올릴 必要가 있어 이 結果 濃色化하는 것이라 생각된다. 한편 定電壓電解에서는 低溫에 있어서 電解時間을 길게하면 똑같은 色調를 얻을수 있었다. 그리고 電解時間을 同一하게 했을때에는 어느 경우나



寫眞 6-15 舊酸-黃酸被膜의 斷面色調와 X線像

低溫쪽이 색은 짙었다. 또 均一한 發色被膜을 얻는데는 電壓을 서서히 올릴 必要가 있는데 蓆酸-黃酸被膜에서는 所定電壓으로 올릴때까지의 時間은 3~5分이 適當하였다. 極間距離와 電極面積比가 發色에 미치는 影響에 관하여는 다음과 같이 고찰된다. 즉 定電流密度電解일때 極間距離가 길어짐에 따라서 印加電壓을 올릴 必要가 있고 이때문에 被膜의 색은 濃色化의 傾向을 나타낸다. 逆으로 定電壓電解인 때에는 極間距離가 길어지면 電流가 低下하므로 색을 淡色化한다. 또 極比가 커지면 定電壓電解에서는 濃色化하고 定電流密度電解에서는 淡色化하는 것은 上記와 같은 理由에서이다.

한편 表面色調가 褐色으로부터 黑色에 이르는 색임에도 불구하고 그 斷面色調는 靑, 黃綠, 綠, 黃 및 橙色 등으로써 이루는 層狀態를 나타냈다. 이와같은 사실은 蓆酸-黃酸被膜에서는 被膜 内部에 있어서 特定波長의 選擇吸收가 存在하는 듯 하였지만 表面에서 보았을 경우 이들 可視光의 에 近紫外 및 近赤外領域의 波長을 吸收하여 모두가 褐色으로부터 黑色의 색으로서 感知되는 것으로 사료된다. 특히 既存의 被膜과 마찬가지로 近紫外部에 브로우드 하기는하나 강한 吸收를 볼 수 있는 것으로보아 表面色調는 거의 褐色系로 생각되었다. 또 알루미늄素材의 成分差도 斷面色調에 影響을 주며 99.99% Al과 A1100 P材를 比較하면 前者에서는 靑色 一層이지만 後者에서는 各種의 색으로 이루는 多層을 볼 수 있었다. 그러나 이 多層이 不純物에 起因하는 것인지 電解條件에 起因하는 것인지는 明白하지 않다. 한편 偏光顯微鏡에 의한 觀察에서 被膜斷面の 偏光에 關係되는 因子는 主로 알루미늄素材, 被膜의 두께 및 電流密度였다. 즉 被膜의 두께가 증대하면 異方性이 顯著해진다. 또  $3 A/dm^2$ 에서 電解後 계속하여  $1 A/dm^2$ 로 電解하면 偏光한 二段의 層이 觀察되었다. 그러나 被膜을 屈折率이 거의 같은 브롬나프타린溶液中에 침지해두면 複屈折性을 나타내지 않

게되는 試料도 있는 것이므로 複屈折性이 微細孔의 孔徑과 分布狀態의 影響을 받는 것으로 생각되며 偏光에 의한 被膜構造의 檢討는 할 수가 없었다. 단 被膜의 두께가  $304 \mu$ 의 것으로서는 斷面色調에 의한 層과 偏光顯微鏡에 의한 斷面の 層이 一致하는 被膜도 있고 被膜의 複屈折性에는 被膜構造와 微細孔중 어느쪽이 우선하고 있는지는 明白치 못하였다. 被膜構造는 既存의 被膜과 마찬가지로 X線의으로는 非晶質이었지만 두께  $304 \mu$ 의 것으로부터 振動高眞法에 의하여 格子定數가 約  $8 \text{Å}$ 의  $r-Al_2O_3$ 의 單結晶을 볼 수 있었다. 따라서 一般的인 電解法에서 生成하는 얇은被膜은 X線的으로는 非晶質이지만 極端한 電解條件에서 生成하는 被膜中에는 結晶体가 存在하는 경우도 있다고 생각된다.

被膜의 諸性能試驗으로 부터는 蓆酸-黃酸被膜이 既存의 被膜에 比하여 褪色性, 耐候性 및 耐蝕性등의 諸性能이 極히 뛰어나 있음이 밝혀졌다.

參 考 文 獻

33) A.Guntherschulze und H.Betz; Z.Phys. 92 367 (1934)  
 34) G.H.Kissin; Chimca Metallica, 1 12-3 (1964)  
 35) 江口; 金屬表面技術, 20 6 (1969)  
 36) Rummel; Z.Phys., 99 518 (1936)  
 37) Baumann; Z.Phys., 102 (1936)  
 38) J.E.Lewis, R.C.Plumb; J.Elec. Chem. Soc., 105 496 (1958)  
 39) Max Schenk, 「Werkstoff Aluminium- & Seine Anodische Oxydation」, 609  
 40) 馬場; 金屬表面技術, 24 38 (1973)  
 41) 吉野, 馬場; 金屬表面技術, 24 8 (1973)  
 42) N.Baba; Metalloberfläche Angew Elektrochemie, 27 8 (1973)