<번역論文>

Alumina 被膜의 構造와 發色에 關한 硏究 (Ⅲ)

高 橋 俊 郎* 呂 運 寬**

7. 黃酸單独浴에 의한 電解発色法

7-1 序 言

前章에서 蓚酸-黃酸被膜의 電解條件과 發色의 關係를 硏究한 結果, 電壓의 上昇에 따라 發色性이 向上되는 것이 밝혀졌다. 즉 有機酸 혹은 混酸에 의한 被膜에서는 發色에 効果를 미치는 電壓은 대략 40~70 v의 範圍이다. 그러나 黃酸에 의하는 경우에는 20 v以上으로 電壓을 올리면 타는현상이 發生하고 均一한 被膜生成은 期待할 수 없다. 그러므로 本章에 있어서는 黃酸만을 電解液으로하여 生成하는 被膜을 發色시키는 方法에 관하여 檢討하였다. 그 結果 被膜이 타는 현상을 일으키기 前에 電氣를 차단하면 될 것으로 생각하여 이操作을 되풀이 하는 方法으로서 펄스(pulse) 波形을 使用한 電解法을 開發하였다.

7-2 実驗方法 및 試料調製法

7-2-1 試料調製法

알루미늄素材는 原則적으로 A 1100 P (100×50×1㎜) 材 一種類로 하였지만 發色機構를 조사할 때에는 99.99% Al 板과 A 6063 S 材를 追加하였다.

前處理는 脫脂 (5 wt % NaOH, 60℃, 60 sec) → 流水洗淨 → 中和 (10 wt % HNO_3, 室溫, 20 sec) → 流水洗淨 → 自然乾燥의 順으로 행하였다. 그리고 이것을 바로 陽極酸化處理를 행하였다.

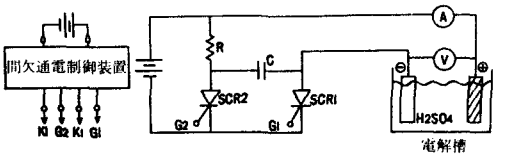


圖 7-1 SCR를 사용한 장비方式에 의한 펄스電解法

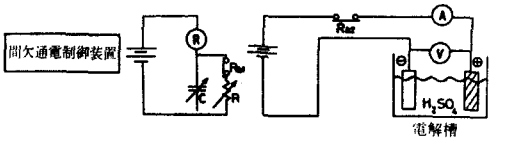


圖 7-2 리레를 사용한 장비方式에 의한 펄스電解法

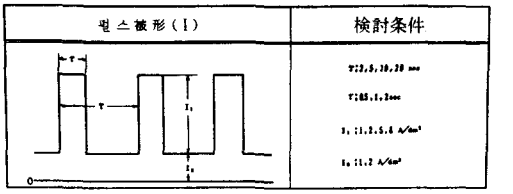


圖 7-3 펄스波形과 그 檢討條件

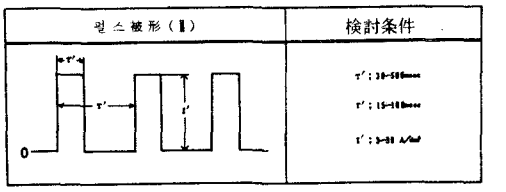


圖 7-4 펄스波形과 그 檢討條件

---

* 日本 輕金屬工業㈱ 取締役 開發本部長
** 弘益工業專門大學 敎授

表7-1 秒單位로 펄스幅을 變化시켰을 때의 電解條件의 檢討

項目		條件
時間(min)		5,10,20,30,40,50,60
溫度(℃)		5,10,15,20,30,40
陰極材料		Al,C,Cu,Fe,Ni
電解液成分(wt%)	黃酸	8, 15, 30
	溶存알루미늄濃度	0, 1, 2, 3
알루미늄素材		A1100P, A6063S, 99.99%Al

表7-2 마이크로秒單位로 펄스幅을 變化시켰을때의 電解條件의 檢討

項目	條件
電解時間(min)	10,30,60
浴溫度(℃)	10,15
陰極材料	Al
黃酸被膜(wt%)	15

溶存알루미늄濃度(wt%) 0, 10, 20, 30

7-2-2 펄스発生裝置와 펄스波形의 檢討

펄스幅이 m sec單位의 펄스波形을 發生시키는裝置는 圖7-1 및 圖7-2에 나타낸 것과 같이 SCR에 의한 方式과 릴레이에 의한 方式을 채택하여 被膜의 生成과 發色에 어느쪽이 有效하냐 하는것을 檢討하였다. 그리고 펄스幅이 秒單位의 實驗에서는 手動方式에 의하여 펄스波形을 發生시켰다. 이때의 電解條件은 標準電解條件으로서 黃酸 濃度는 15wt%로 하였다. 펄스波形과 發色의 関係에 관하여서는 圖7-3 및 圖7-4에 나타낸 것과 같은 條件으로 實驗을 행하고 각각 發色에 最適한 펄스幅과 周期 및 電流密度를 選擇하였다. 그리고 秒單位의 펄스波形은 베이스電流위에 펄스電流가 重疊된 波形을 使用하였다.

7-2-3 電解条件과 発色의 檢討

펄스幅이 秒單位의 펄스波形에서는 表7-1에 나타낸 電解條件에서 最適 電解條件을 選擇하고 이어서 이것을 基本으로하여 m sec單位의 電解條件의 檢討를 表7-2에 따라서 행하였다.

7-2-4 後処理

試料는 電解 終了後 流水洗淨한 후 沸騰水中에서 20分間 封孔處理 하였다. 단 發色原因을 檢討하기 위한 試料는 封孔處理를 행하지 않았다.

7-2-5 被膜의 性能試験

펄스波形에 의한 黃酸被膜(以下 펄스黃酸被膜이라함)의 諸性能 試驗은 第6章과 마찬가지 方法으로 행하였다.

7-2-6 表面 및 断面構造의 観察

펄스黃酸被膜의 表面 및 斷面 觀察은 走査型電子顯微鏡을 使用하여 행하였다. 測定裝置 및 測定條件의 詳細는 6-2-4-2 및 6-2-4-3 과 같다.

7-2-7 紫外可視吸収스펙틀의 測定

펄스黃酸 被膜이 特定 波長의 選擇吸收를 나타내느냐 아니냐를 測定하였다. 裝置는 島津製作所製, MPS-50L 分光光度計를 使用하였다.

7-2-8 ESR 스펙틀의 測定

直流 黃酸被膜과 펄스黃酸 被膜에서는 被膜 生成時의 電氣的 衝擊의 度가 다르므로 被膜의 電子스핀(spin)의 共鳴 吸收가 있느냐 어떠냐 또 그 경우 兩者間의 差는 어느程度있느냐에 관하여 檢討하였다. 被膜剝離는 逆電解法을 使用하고 剝離한 被膜을 粉末化하여 試料로 하였다. 裝置는 日本電子株式會社製・JES-ME-3X 型을 使用하였다.

7-2-9 加熱에 의한 脱色과 被膜中의 諸元素의 濃度分布

直流黃酸 被膜과 펄스黃酸 被膜을 逆電解法으로 剝離한 被膜을 600, 800 및 1050℃까지 서서히 加熱하고 그때의 脱色變化와 元素의 濃度分布 變化를 檢討하였다.

被膜의 加熱은 被膜을 알루미나製 도가니에 넣어 酸化雰圍氣下의 電氣炉中에서 昇溫速度 3.3℃/min으로 행하였다.

X線回折裝置와 測定條件은 第2章과 꼭 마찬가지 方法으로 행하였다.

X線 마이크로아나라이저에 의한 線分析에서는 Al, S, O 및 Fe의 濃度分布變化를 조사하였다. 裝置 및 測定條件은 第4章과 마찬가지 方法으로 행하였다.

7-2-10 被膜의 光学的測定

펄스黃酸 被膜의 反射光強度, 透過光強度 및 色差를 測定하였다. 그리고 比較를 위하여 直流黃酸被膜, 蓚酸被膜 및 蓚酸-黃酸被膜에 대하여서도 測定하였다. 直流黃酸被膜과 蓚酸被膜은 標準電解法으로 蓚酸-黃酸被膜은 6章에서 確立한 電解法으로 被膜을 生成시켰다. 反射光強度의 測定

에는 알루미늄上에 被膜이 붙어있는 試料와 剝離被膜의 兩者를 試料로 하였다.

裝置는 Olympus 製·PME型 萬能顯微鏡同社製·EMM Ⅱ型 寫眞撮影用露出計 및 東洋理化工業株式會社製·CH-G型 測色色差計를 사용하였다. 그리고 色差는 上記四種類의 被膜에 대하여 封孔前後의 二種을 대상으로 測定하였다.

7-3 実験結果

7-3-1 펄스発生装置와 펄스波形

手動式에 의한 펄스波形과 發色과의 関係는 表 7-3에 나타낸 것 같은 結果로 되었다. 이表에

表 7-3 펄스幅과 發色状態의 良否

T(sec)	A_2	1 A/dm²			2 A/dm²			
		2 A/dm²	5A/dm²	8A/dm²	1A/dm²	2A/dm²	5A/dm²	8A/dm²
0.5	2	−	−	△	−	−	△	○
1.0		−	−	△	−	−	△	△
0.5	5	−	△	○	−	−	△	○
1.0		−	−	−	−	−	○	○
2.0		−	△	△	−	−	○	◎
0.5	10	−	△	△	−	−	−	△
1.0		−	△	○	−	−	−	○
2.0		−	○	○	−	−	○	○
0.5	20	−	−	△	−	−	−	△
1.0		−	−	△	−	−	−	△
2.0		−	−	△	−	−	△	△

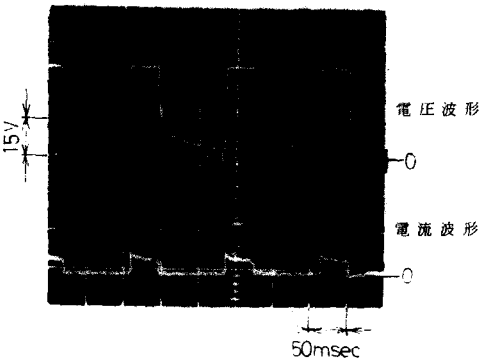
注) ◎; 良好한 發色. ○; 대단히好한 發色.
△; 담색화된 發色. −; 發色하지 않음.

서도 明白하듯이 秒單位의 펄스波形을 使用하면 發色被膜이 얻어진다. 그리고 이때 良好한 發色을 나타낸 펄스波形은 周期가 5秒, 펄스幅이 2秒, 베이스電流가 2A/dm² 및 펄스電流가 8A/dm² 의 條件下에서였다. 한편 SCR方式과 릴레이方式에 의한 m sec 單位의 펄스波形에 있어서는 寫眞 7-1, 寫眞 7-2 에 나타낸 것 같은 電壓波形 및 電流波形으로 되었다. 發色에의 効果는 펄스波形이 理想的인 矩形波에 가까울수록 發色性은 向上하였다. m sec 單位의 펄스波形에 의한 色差와 펄스주기 / 펄스幅의 関係를 圖 7-5에 나타낸다. 圖 7-5의 試料는 15wt %, H_2SO_4, 液溫 15℃ 溶存알루미늄 濃度 Owt % 및 平均 電流密度 4 A/dm² 의 電解條件에서 生成되었다. 이 結果로 하여서 펄스幅이 50m sec에서 T/τ 가 5인 펄스波形이 가장 良好한 被膜을 生成할 수 있다는 것이 判明되었다.

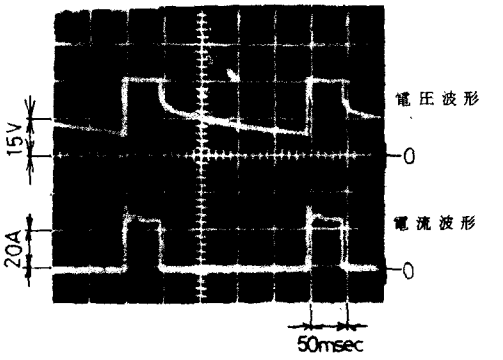
7-3-2 電解条件과 発色性의 상위점

펄스幅이 秒單位의 波形으로서는 7-3-1 에서 얻어진 가장 적당한 펄스波形을 使用하여 表 7-1 에 나타낸 電解條件으로 發色性을 檢討한 結果

(i) 電解時間이 20分以上이 되면 發色하고 時



寫眞 7-1 SCR을 사용한 장바方式에 의한 펄스波形



寫眞 7-2 리레를 사용한 장바方式에 의한 펄스波形

間이 길어질수록 濃色化한다.

(ii) 浴溫度의 上昇과 함께 色이 若干淡色化한다.

(iii) 黃酸濃度는 約 8 wt%가 下限値이고 이 値보다 濃度가 낮으면 孔蝕 및 타는현상을 發生한다.

(iv) 溶存알루미늄量이 增加했을 경우 圖 7-6에 나타낸 것 같이 電壓이 上昇하는데도 불구하고 發色의 程度에는 거의 變化가 없다.

펄스幅이 50 m sec, 30 m sec, 15 m sec 로 T/τ 이 5인 펄스波形에 의하여 表 7-2의 電解條件下에서 被膜의 發色性을 檢討한 結果를 圖 7-7, 圖 7-8, 圖 7-9, 에 나타낸다. 이것으로부터 被膜의 發色성이 뛰어난 것으로는 펄스幅이 50 m sec

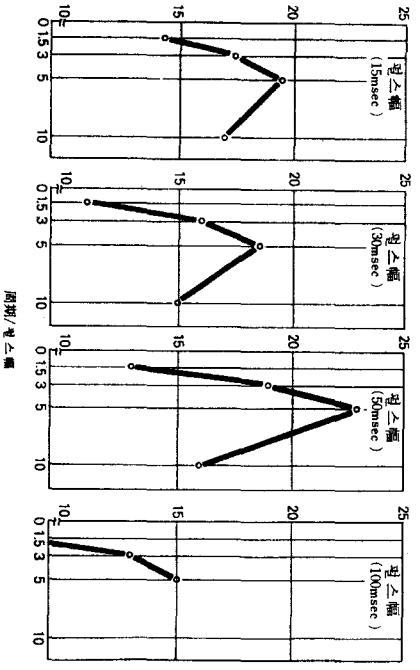


圖 7-5 色差와 周期/펄스幅의 關係

平均電流密度 8 A／d m^2, 電解時間 60分 및 溶存알루미늄濃度 Owt %의 條件이었다. 단 電流密度는 펄스幅이 50 m sec 인때 8 A／dm^2 와의 差가 극히 근소하였다.

以上의 結果로 하여 펄스波形에 의한 電解法의 最適의 電解條件을 종합해보면 表 7-4와 같이 된다.

表 7-4 新電解法에 있어서의 펄스波形에서 檢討한 最適電解條件

項 目	條 件
黃酸濃度 (wt %)	15
溶存알루미늄濃度 (wt %)	0
浴溫度 (℃)	10
印加電壓 (V)	30
平均電流密度 (A／dm^2)	6
펄스幅 (m sec)	50
周期／펄스幅	5

表 7-4의 條件에서 電解時間을 30分, 60分, 및 120分까지 變化했을때의 被膜의 表面色調를 寫眞 7-3에 나타낸다.

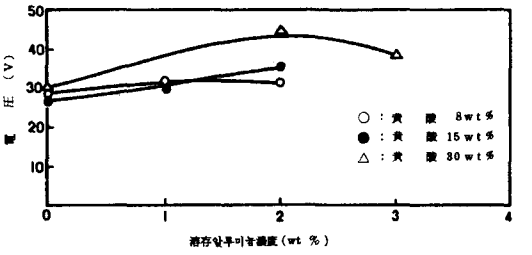


圖 7-6 溶存알루미늄과 電解電壓의 關係

7-3-3 被膜의 性能試驗

각종의 促進耐候試驗을 행한 結果를 表 7-5에 나타낸다. 이 結果에서 直流黃酸 被膜보다도 펄스黃酸 被膜쪽이 諸性能에 있어서 뛰어나며 또한 發色이 잘되고 있으므로 工學的으로 극히 有利하다.

7-3-4 表面構造와 斷面構造

펄스黃酸 被膜의 表面과 斷面을 走査型電子顯微鏡으로 撮影한 結果를 寫眞 7-4, 寫眞 7-5에 나타낸다. 그리고 比較를 위해 蓚酸-黃酸被膜의 그것을 寫眞 7-6, 寫眞 7-7에 나타낸다.

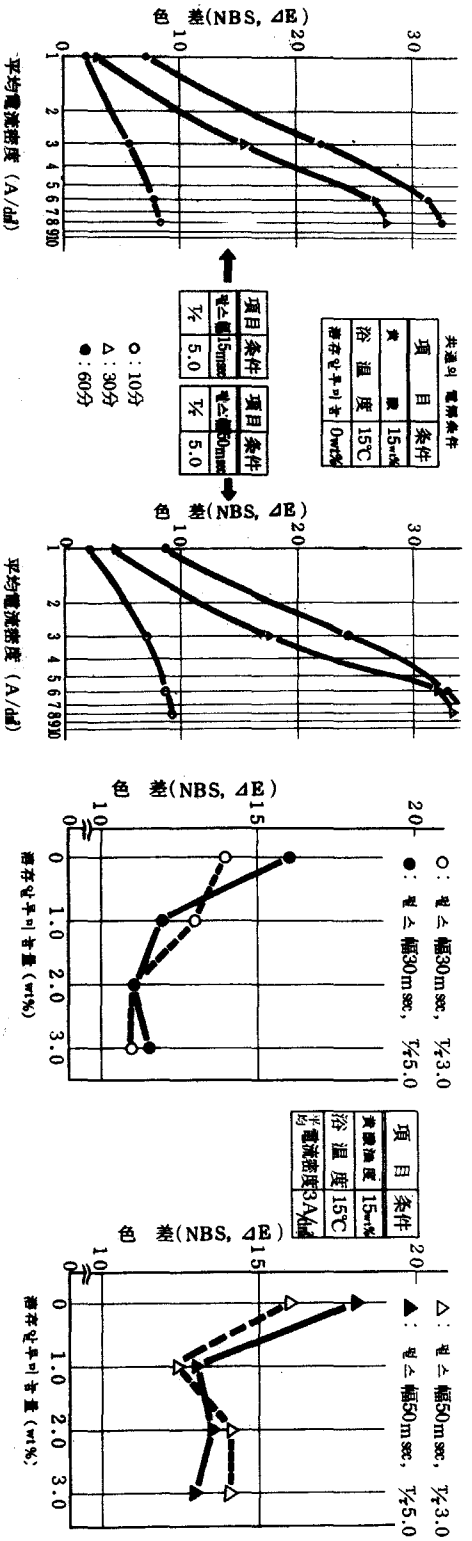
이들의 被膜 表面構造의 大差는 없고 모두 微細孔의 分布는 確認되지 않았다. 그러나 被膜斷面에서는 差를 볼 수 있었는데 被膜을 쪼갤때 應力에 따라 상이한 양상으로 쪼개지는것이 그를 나타내었다. 한편 偏光顯微鏡으로 被膜의 微細構造를 觀察해본바 斷面은 直流黃酸 被膜과 마찬가지로 複屈折性을 나타내지는 않았다. 단 表面으로 부터는 寫眞 7-8에 나타낸것 같이 어느 被膜에서나 複屈折性을 볼 수 있었다.

7-3-5 紫外可視吸收스펙틀의 測定結果

圖 7-10에 透過法에 의한 紫外可視吸收스펙틀의 測定結果를 나타낸다. 圖에서 明白하듯이 電解波形, 電解條件 및 알루미늄素材에 거의 關係없이 280 $m\mu$ 付近의 紫外部에 브로우드한 吸收를 볼 수 있었다. 단 A1100P材의 펄스黃酸被膜의 5℃에 있어서의 被膜에서는 紫外部에 현저한 吸收는 볼 수 없고 吸光度도 가장 낮았다.

7-3-6 ESR 스펙틀의 測定結果

直流黃酸被膜과 펄스黃酸被膜의 X線照射前後의 ESR스펙틀을 測定한 바 圖 7-11에 나타낸 것 같은 結果로 되었다. 또 그解析 結果를 表 7-6에 나타낸다. X線을 照射하지 않는 被膜은 모두 電解波形, 電解條件 및 알루미늄 材料의 差에 關係없이 弱한 共鳴吸收의 스펙틀을 나타냈다. 그런



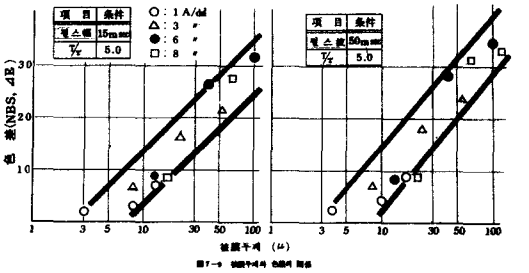


表7－5 被膜의 諸性能試験結果

試験項目	試験條件	結果		
		黄酸被膜 (DC)	黄酸被膜 (펄스)	硫酸－黄酸被膜
CASS 試験	24時間連続噴霧後 16時間放置	R. N. = 9	R. N. = 9	R. N. = 10
알카리 滴下試験	35℃ 10% NaOH－溶液	5 sec／μ	7 sec／μ	10 sec／μ
砂落下耐磨耗試験	카보런담 80#	60 sec／μ	90 sec／μ	180 sec／μ
熱冷사이클試験	200℃, 1時間 0℃, 1時間 4사이클	－	※⊿E＝1.1 NBS	※⊿E＝1.06 NBS
dew 사이클 耐候試験	200 사이클	－	※⊿E＝0.7 NBS	※⊿E＝0.68 NBS

注)※試験前後의 色의 變化를 色差로 나타내었다.

데 X線을 照射하면 弱한 共鳴吸収외에 더욱 強한 共鳴吸収를 나타내며 被膜의 電子構造가 變化한 것이 明白해졌다. 또 被膜의 表面色調는 모두 X線照射에 의하여 褐色系의 發色을 나타냈다.

7－3－7 加熱에 의한 脱色変化와 諸元素의 濃度変化

直流波形으로 低溫 電解한 暗灰色의 黄酸被膜과 펄스波形에 의한 暗灰褐色과 暗灰色의 黄酸被膜에 관하여 加熱에 의한 表面色調 變化를 조사한 結果를 表7－7에 나타낸다.

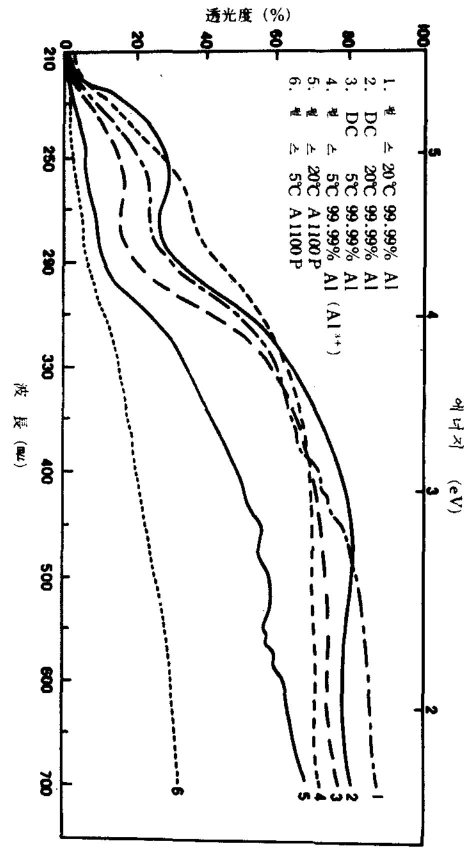
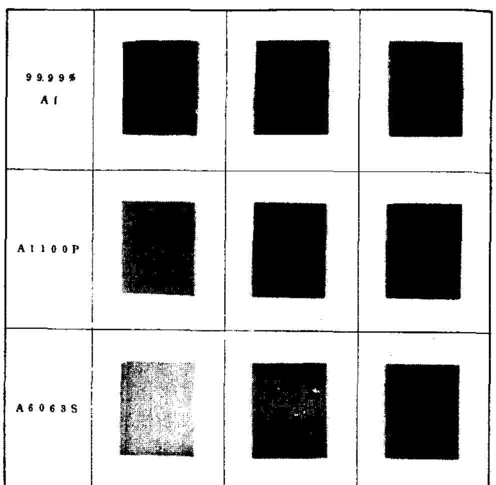
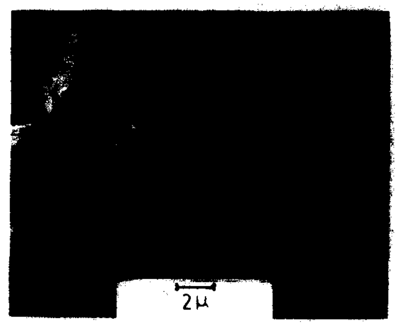


圖7-10 各種 黃酸發色被膜의 紫外可視吸收스펙트럼

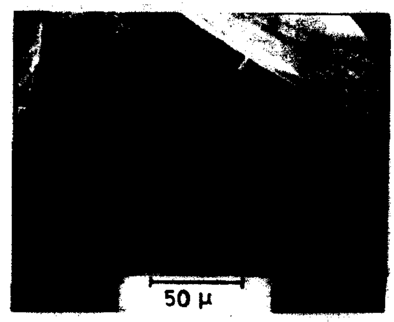


	電解時間(min) 素材	30	60	120
色	99.99% Al	9.0G3.9／2.0	8.54G3.0／2.6	5.5G2.4／2.8
	A1100P	5.5GY6.4／1.0	2.5GY5.2／1.4	2.5G3.0／2.0
調	A6068S	7.5Y7.0／1.8	5.0GY5.2／1.2	1.5G3.8／1.8

寫眞7-3 펄스波形에 의한 黃酸被膜의 表面色調

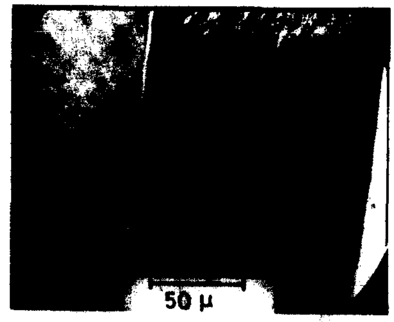


寫眞7-4 펄스法에 의한 黃酸發色被膜의 表面構造

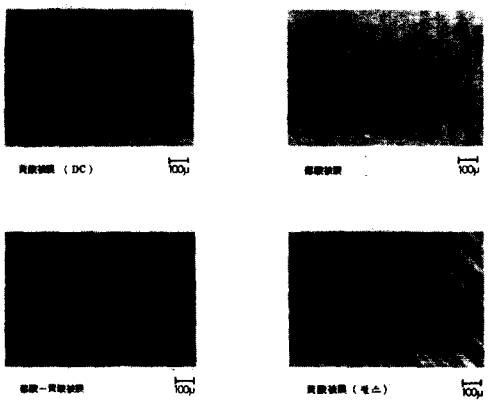


寫眞7-5 펄스法에 의한 黃酸發色被膜의 破斷面構造

寫眞7-6 蓚酸—黃酸被膜의 表面構造



寫眞7-7 蓚酸—黃酸被膜의 破斷面構造



寫眞 7-8 各種酸化被膜의 偏光寫眞

表 7-6 ESR 스펙틀의 分析結果

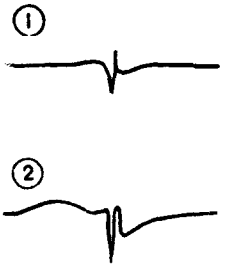
試料	電解條件	알루미늄素材	共鳴吸收(I)		共鳴吸收(II)	
			G_1	ΔH_1	G_2	ΔH_2
1	DC, 20℃	99.99% Al	2.0033	11 G	–	
2	DC, 20℃	A 1100 P	2.0033	10 G	–	
3	DC, 5℃ (X線照射後)	A 1100 P	2.0032	7G	※ 2.0044	47 G
4	펄스(I), 5℃	A 1100 P	2.0032	8.5G	–	–
5	펄스(II), 5℃ (X線照射後)	A 1100 P	2.0026	7.5G	※ 2.0055	46 G
6	펄스(I), 5℃	99.99% Al	2.0032	10G	–	–
7	펄스(I), 5℃ (X線照射後)	99.99% Al	2.0032	7G	※ 2.0050	44 G

注) ※損壞係數

表 7-7 加熱前後에 있어서의 色調와 黃變濃度

酸化被膜	電解條件		色調 加熱前後의 色調變化			黃變濃度		
			加熱前	600℃	1050℃	加熱前	600℃	1050℃
黃酸被膜	DC	5℃, 36 A/dm²	暗灰色	灰色	白灰色	172 cps	165 cps	31 cps
	펄스	5℃, 36 A/dm²	暗灰褐色	灰色	白灰色	193 cps	188 cps	167 cps
	펄스	5℃, 76 A/dm²	暗灰色	灰色	白灰色	191 cps	189 cps	33 cps

注) EPMA 測定條件 : 印加電壓 20KV, 電子電流 0.01μA, 走査速度 8μ 12cm/min



X線照射前
DC 5℃ A1100P
DC 20℃ 9999% Al
펄스(I) 5℃ A1100P
펄스(II) 5℃ 9999% Al

X線照射後
DC 5℃ A1100P
펄스(I) A1100P
펄스(I) 9999% Al

圖 7-11 各種黃酸被膜의 ESR 스펙틀

600℃ 加熱後는 모든 被膜은 脫色하고 미미한 透明灰色빛을 띠고 있었다. 1050℃로 加熱하면 被膜은 모두 失透化하고 거의 白色에 가까와졌다.

한편 被膜斷面에 있어서의 Al, O, S 및 Fe의 濃度變化를 測定한바 Al, O 및 Fe는 加熱前後에 현저한 變化는 볼 수 없었다. 그러나 S의 濃度에는 1050℃ 前後에서 濃度低下를 볼 수 있었다. 단 펄스波形으로 알루미늄을 溶存하고 있지 않은 浴으로 處理한 被膜에는 현저한 濃度低下는 볼 수 없었다.

無色透明한 直流 黃酸被膜과 펄스黃酸被膜을 600℃, 800℃ 및 1050℃로 加熱하여 X線回折으로 測定한바 600℃에서는 모두 非晶質이고 差는 발견할 수 없었다. 마찬가지로 800℃에서도 현저한 差는 볼 수 없었다. 그런데 1050℃에서는 圖 7-12에 나타낸 것 같이 双方의 被膜으로부터 γ-Al_2O_3과 α-Al_2O_3의 피크를 보게 됨으로써 펄스波形으로 處理한 被膜쪽이 結晶化는 현저하고 双方간의 加熱前의 構造에 差가 있음이 確認되었다.

7-3-8 被膜의 光学的 性質

無色透明의 直流 黃酸被膜을 規準으로 하여 펄스 黃酸被膜, 蓚酸被膜 및 蓚酸-黃酸被膜의 反射光 強度와 透過光 強度를 測定한 結果를 圖 7-13, 圖 7-14, 圖 7-15에 나타낸다.

目視로 짙은 被膜은 모두 反射光 및 透過光 強度도 낮은 値였다.

色差의 測定에서는 表 7-8의 電解條件으로 作成한 펄스 黃酸被膜과 蓚酸被膜 및 蓚酸-黃酸被膜의 封孔前後에 있어서의 結果는 圖 7-16과 같았다. 즉 펄스波形에서 發色한 黃酸被膜은 封孔前後의 色差의 차이는 별로 없었다. 이것으로 보아 펄스 黃酸被膜은 극히 安定된 被膜이라고 推定되었다. 이에 比하여 蓚酸被膜은 褐色化하여 蓚酸-黃酸被膜에서는 濃色化 하였다.

7-4 考 察

被膜이 發色에 影響을 주는 펄스波形은 秒單位거나 m sec 單位거나 어떠한 一定値 以上의 電壓을 印加하면 被膜은 發色하고 펄스幅과 周期의 関係는 必然的으로 정해지는듯 하였다.

秒單位의 펄스波形에서는 電壓이 25 V를 넘으면 電流가 지나치게 흐를 傾向이 있고 m sec 單位의 波形에서는 30 V까지 올릴 수가 있었다. 이

差는 펄스幅의 差에 關係가 있는 듯이 생각 되었다. 被膜의 發色性과 表面狀態는 周期(T)와 펄스幅(τ)의 比(T/τ)가 크게 影響을 주며 이 大小에 따라 褐色味가 우선하거나 灰色味가 우선하거나 하는데 이 詳細한 原因은 밝힐 수가 없었다. 또 m sec 單位의 波形에서는 T/τ의 値가 커지면 被膜中에 금이가서 터지게 되는 傾向이 있었다.

이의 原因은 平均電流密度를 一定하게하여 實驗을 행하였으므로 一定時間內에 있어서의 電氣的 衝擊의 數가 많을때에는 印加電壓이 낮고 금이가서 터지는 일이 없으나 衝擊數가 적어지면 加電壓이 높아져서 被膜이 그 衝擊을 견딜 수가 없게되어 금이가서 터지는 것으로 推定되었다.

한편 電解條件의 影響은 既存의 被膜만큼 현저하지는 않았다. 그것은 電解時의 電流密度와 電壓이 높으므로 他의 因子에 의한 影響을 덜 받는 것으로 생각된다. 또 蓚酸-黃酸被膜의 경우에는 溶存알루미늄을 함유하는 편이 發色性은 좋았지만 펄스 黃酸被膜에서는 逆으로 溶存알루미늄을 含有하지 않는 편이 發色性이 좋았다. 그 原因은 펄스 黃酸被膜에서는 發色에 必要한 一定値 以上의 電壓이 印加되어 있으면 電流量이 우선적으로 發色性을 左右하는 것으로 생각되었다. 알루미늄 材料別로 보면 發色性은 A 6063, A 1100, 99.99 % Al의 順으로 나빠지는 것으로 보아 合金成分과 不純物도 影響을 미치고 있는 듯 하였다. 99.99 % Al에서는 120分 電解하면 透明한 褐色被膜으로 되므로 이 色이 펄스波形에 의한 効

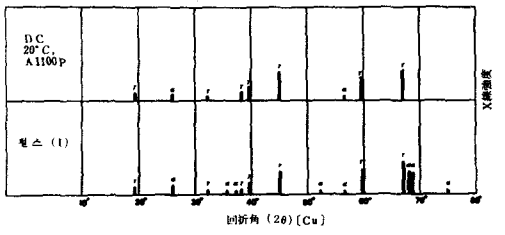


圖 7-12　1050℃ 加熱後의 各種黃酸被膜의 構造變化

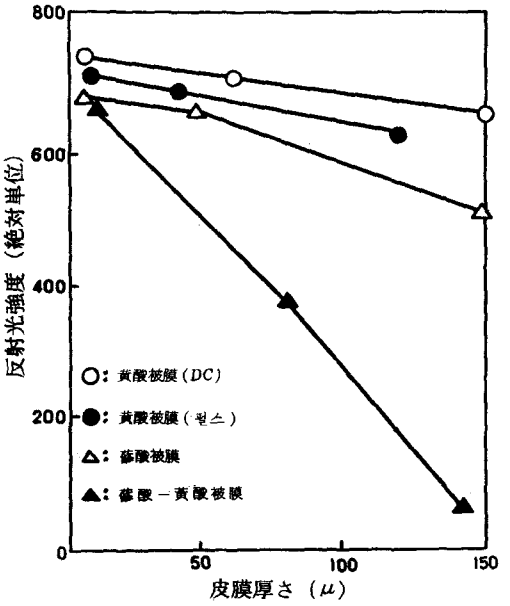


圖 7-13　酸化被膜의 反射光强度

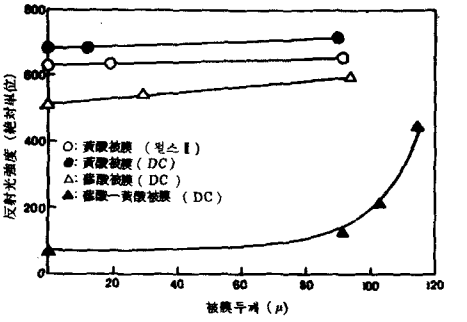


圖 7-14　剝離한 酸化被膜의 反射光强度

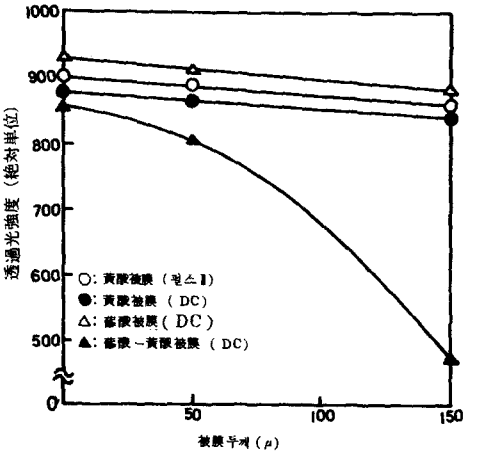


圖 7-15　酸化被膜의 透過光强度

表7-8 各種 酸化被膜의 電解條件과 色調

電解質	濃度 (wt%)	電解波形	電流密度 (A/dm²)	浴溫度 (℃)	두께 (μ)	알루미늄素材	表面色調
黃酸	15	※ 펄스	1~8	10	30~100	99.99% Al	透明褐色
硼酸	3	DC	1~3	25	20~150	99.99% Al	透明褐色
硼酸+黃酸	3 0.15	DC	1~2	10	20~150	99.99% Al	透明褐色

注) ※펄스波形 ; 펄스幅 50 m sec, T/τ=5

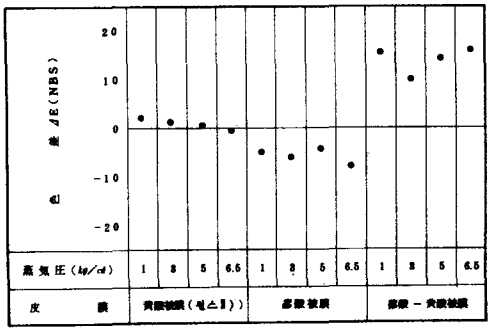


圖7-16 各種 發色被膜의 封孔前後에 있어서의 色差

果라 推定되었다. 또 合金元素를 많이 含有할수록 色은 黑色을 增大하고 明度를 低下시키는 傾向을 볼 수 있었다.

被膜의 諸性能은 直流波形에 의한 黃酸被膜보다 모두 良好하였지만 이것은 浴溫이 낮기 때문에 被膜이 硬質化하기 때문이라 생각된다.

表面微細孔은 볼 수 없었지만 이것은 단지 表面의 凹凸이 격심한데 起因하고 있는 것으로 생각된다. 또 目視로는 거의 無色의 被膜일지라도 可視吸收스펙틀이 280 mμ 付近에 피크를 갖는 브로우드한 吸收를 볼 수 있었다. 吸光度는 同一條件下라면 電解液溫度가 낮은 쪽이 低下했다. 또 吸光度를 左右하는 因子는 電解條件보다도 알루미늄材料에 있으며 99.99% Al 보다도 A1100P 材를 處理한 被膜쪽이 吸光度는 낮았다. 따라서 吸光度는 주로 被膜中에 含有되는 不純物에 따라서 변하는 것으로 생각된다.

ESR 스펙틀에서는 알루미늄材料, 溶存알루미늄濃度 및 기타의 電解條件의 差는 볼 수 없었고 微量의 不對電子의 存在를 나타내고 있고 스펙틀이 對稱인 형을 이루고 있는 것으로 볼때 이것은 自由電子라고 推定되었다. 또 이들 被膜에 X線을 照射하면 그 電子構造에 變化가 일어나는 것으로 생각된다.

加熱에 의한 被膜中의 S의 濃度變化는 800℃까지는 그리 變化하지 않으나 1050℃가 되면 濃度가 低下하였다. 이것은 被膜中의 SO_2 이온의 分解에 의한 것이라 생각된다. 그러나 被膜의 色과 被膜中의 S의 関係는 明白치가 않고 被膜이 1050℃에서 失透化하여 거의 完全하게 白色化하고 있는데도 불구하고 被膜中의 유황이 檢出된다. 따라서 被膜中의 유황은 熱에 의한 分解를 잘 일으키지 않는 形의 化合物로서 存在하고 있다고 推定되었지만 어떠한 化合物이냐 하는 것은 明確하지 않다. 단 펄스波形에 의한 5℃, 2A/dm² 의 被膜은 1050℃라도 S의 濃度變化는 볼 수 없었다. 이것으로 보아 被膜中의 유황의 分解는 被膜構造의 差에 의한다고 推察되었다. 또 直流 黃酸被膜보다도 펄스 黃酸被膜쪽이 γ로부터 α에로의 轉移溫度가 낮다고 하는 점으로부터 고찰해볼때 結晶化의 難易度와 發色間에는 関連이 있다는 것을 알수 있었다.

펄스 黃酸被膜에서는 封孔前後에 있어서의 色의 差는 거의 볼 수 없었으므로 이 發色은 被膜自體의 色이라 생각된다. 단 封孔處理의 壓力을 增大시키면 미소하나마 色差가 떨어지는 傾向을 나타내고 있는데 이 근소한 差가 色에 미치는 効果일 것이라고 推定할 수 있다.

以上과 같이 從來 發色被膜을 얻을 수 없었던 黃酸電解液을 使用하여도 펄스波形을 使用함으로써 發色被膜을 얻을수 있었다. 그리고 이 發色被膜은 諸性能이 뛰어나고, 色調가 微細構造의 變化에 따라서 變하지 않기 때문에 극히 實用的이고 工學的 價値도 높다고 할 수 있다.

8. 總括 및 結論

本 論文에 있어서는 알루미늄 陽極酸化 被膜의 構造와 그 發色機構를 밝힘과 同時에 그 研究結果를 應用하여 새로이 電解發色法의 開發을 研究目的으로 하였다. 被膜構造 및 被膜의 發色機構를 解明하기위해 수많은 機器分析, 즉 X線 마이크로아나라이저에 의한 被膜斷面의 線分析으로부터 被膜中의 諸元素의 濃度分布를 測定, Al Kα線 스펙틀의 케미칼쉽트로부터 Al의 配位數의 推定, X線回折法에 의한 被膜構造의 同定 및 熱轉移의 測定, X線散亂强度 및 X線動徑分布 解

析法에 의한 構造解析, 螢光X線 分折法에 의한 被膜內 元素의 定性分析, X線單結晶 카메라에 의한 振動寫眞撮影으로 부터의 構造解析, 赤外線吸收스펙틀에 의한 被膜內 原子團의 定性分析, 分光光度計에 의한 紫外可視吸收스펙틀 分析으로부터 被膜의 特定波長의 選擇吸收의 有無와 吸光度의 測定, 常磁性共鳴에 의한 被膜의 電子狀態解析, 電子顯微鏡 및 走査型 電子顯微鏡에 의한 被膜表面과 被膜斷面의 微細構造의 觀察, 電子線回折法에 의한 被膜構造의 解析, 偏光顯微鏡에 의한 被膜의 複屈折性의 判定, 色差計에 의한 被膜의 色調測定, 顯微鏡과 露出計에 의한 反射光强度, 透過光强度의 測定, X線照射에 의한 被膜色調의 變化 및 加熱處理에 의한 脫色過程의 測定등을 行하였다.

以上의 各種 分析 및 解析으로부터 알루미늄陽極酸化被膜의 構造에 関하여 다음과 같은 事實이 밝혀졌다.

(1) 陽極酸化被膜이 表面微細構造는 大別하여 二개로 分類된다. 第一은 黃酸被膜, 蓚酸被膜, 크롬酸被膜, 설파살칠酸被膜등의 表面의 거칠음이 적고 表面微細孔이 어느정도 均一하게 分布돼 있는 被膜, 第二는 에머탈被膜이나 알카리被膜 따위와 같이 表面이 아주 거칠어져 있는 被膜의 二개이다. 그리고 第一에 속하는 것이라도 無機酸系 被膜쪽이 有機酸系 被膜보다도 微細孔의 分布狀態는 均一하였다. 이들 表面微細構造의 相違는 주로 電解液組成, 電解浴溫度, 電解, 電壓 등의 電解條件의 相違에 起因하는 것으로 고찰 되었다.

(2) 그러나 被膜의 斷面微細構造에는 被膜 生成法에 의한 差는 그리 볼 수는 없었다.

(3) 被膜을 構成하는 元素는 주로 알루미늄과 酸素로서 이 兩者로 被膜構成元素의 거의 99.5 wt % 以上을 點하며 기타의 微量元素로서는 鐵, 硫黃, 珪素, 銅, 亞鉛, 망간, 티판, 燐, 크롬등이 있지만 그中에서도 鐵, 硫黃, 珪素의 含有量이 많았다.

(4) 또 이들 元素의 被膜中에 있어서의 濃度分布에 대하여 살펴보면 알루미늄, 酸素 및 硫黃은 均一한 分布를 나타내고 鐵, 珪素등은 均一하게 分布하는 傾向이 있다.

(5) 그리고 이들 被膜中의 元素에는 大別하여 二개의 그룹이 있다. 그 하나는 硫黃, 燐 및 티탄등과 같이 電解液으로부터 被膜에 侵入한 것, 다른 하나는 鐵, 珪素등과 같은 알루미늄素材의 合金成分元素가 被膜中에 擴散된 것이다.

(6) 이들 被膜中의 諸元素가 어떠한 形態로 存在하고 있는 지는 明確하게 할 수는 없었지만 赤外線吸收스펙틀 分析에 의하여 다음과 같은 吸收를 볼 수 있었다. 즉 AlO⇆H의 伸縮振動, Al⇆O의 伸縮振動, Al⇆OH의 變角振動, Al⇆OAl의 伸縮振動 및 $-COO^-$와 $>SO_2^{2-}$에 의한 吸收를 볼 수 있었다.

(7) 또 被膜中의 Al은 Al Kα線의 케미칼쉴트와 X線動徑分布解析에 의해 4配位와 6配位의 中間的 構造를 취하는 것으로 推定되었지만

(8) X線的으로는 非晶質이었다.

(9) 그러나 電子線回折像으로 부터는 ASTM카드 所載의 $r-Al_2O_3$와 일치하는 格子定數가 一部의 被膜에서 얻어졌는데 電子線照射에 의한 構造變化가 일어날 可能性을 考慮한다면 被膜構造가 $r-Al_2O_3$이라고 斷定할 수는 없다.

(10) 또 X線單結晶 카메라에 의하여서도 一部의 被膜으로 부터는 $r-Al_2O_3$가 含有될 可能性만이 推定되었다.

(11) (8)에서 기술한 바와 같이 X線的으로는 非晶質이었지만 그 X線回折圖形은 被膜에 따라 다르다는 점으로하여 같은 非晶質이라도 그 構造에 若干의 差가 있는 것으로 생각되며

(12) 被膜을 加熱해 나가면 800℃ 村近에서부터 $r-Al_2O_3$이 晶出되고 1050℃에서는 Al_2O_3에로 轉移하고 있고, 그 轉移溫度는 被膜에 따라 若干 다르다.

(13) 이 사실로 보아 被膜은 非晶質이지만 $r-Al_2O_3$으로 轉移하기 쉬운 構造라고 생각되었다.

(14) 또 被膜의 ESR스펙틀에 의하여 극히 미소하나마 不對電子의 存在가 밝혀졌는데 스펙틀의 對稱性으로 고찰해 보면 이것들은 被膜內의 自由電子라 생각된다.

(15) 被膜을 X線照射해보면 褪色하는 점으로 보아 被膜의 電子狀態가 變化함이 明白해졌다.

알루미늄 陽極酸化 被膜의 發色機構에 관하여는 다음과 같은 점이 밝혀졌다.

(1) 無機酸에 의한 發色被膜의 色調, 즉 黃酸被膜, 크롬酸被膜, 알카리被膜등의 色調는 主로

無色透明내지 白色系를 中心으로 한 色이다.

(2) 有機酸에 의한 發色被膜의 色調, 즉 蓚酸被膜, 설파살칠酸被膜, P-페놀설폰酸被膜등의 色調는 一般的으로 黃褐色系이다.

(3) 또 可視吸收스펙틀에 의하면 可視領域에 特定波長의 吸收는 볼 수 없고 브로우드한 吸收를 나타냈는데 被膜의 種類에 따라서 吸收帶域에 差가 있었다.

(4) 被膜의 表面色調는 被膜中에 含有되는 라디칼, 혹은 元素에따라 二개로 분류된다. 그 하나는 被膜中에 $-COO^-$ 나 SO_4^{2-} 등의 陰이온을 주로 含有하면 透明하고 黃色내지는 褐色系의 선명한 發色을 나타낸다. 다른 하나는 被膜中에 金屬元素를 주로 含有하며 不透明하고 乳白色系의 發色을 나타낸다.

(5) 그러나 SO_4^{2-} 를 含有하는 것이라도 無色透明에서 暗褐色透明한것 까지 있어 SO_4^{2-} 가 發色因子라고는 생각되지 않는다.

(6) 또 發色被膜을 加熱하면 400℃付近으로부터 褪色이 시작되어 900℃에서는 完全히 脫色한다. 나아가서 1050℃에서는 失透化하여 白磁狀으로 된다. 이에 수반하여 유황농도도 減少하지만 硫黃濃度의 減少가 극히 미소한 것도 있고 脫色과 硫黃濃度와의 關係, 즉 硫黃이 發色因子로 되어있느냐 아니냐 하는 것은 明白하지 않다.

(7) 또 加熱에 의한 相轉移는 無色透明被膜보다도 發色被膜쪽이 顯著하였다.

(8) X線照射에 의해서도 褪色하며 이 前後에서 ESR스펙틀이 變化하는 것으로 보아 被膜의 電子構造의 극소한 相違가 發色因子라 고찰되지만 이 相違는 극히 작은 자릿수로 사료되며 被膜中의 알루미늄, 酸素以外의 不純物 元素의 影響에 起因하는 것으로 생각된다.

(9) 被膜의 偏光顯微鏡에 의한 斷面色調와 EPMA에 의한 硫黃의 分布狀態가 잘 一致해 있어 被膜의 發色의 度는 微細構造, 陰이온 및 有機物등이 關與하고 있는 것으로 推定되었는데 封孔處理하여도 色調變化가 없는것도 있는것으로 보아 微細構造의 影響도 그리 고려되지는 않는다. 따라서 發色은 電解法 특히 電壓依存性이 극히 크다는 것이 明白해졌다.

(10) 즉 電解液은 發色被膜을 얻기 위한 媒体라 생각되며 電壓變化가 알루미늄素材와 酸化被膜과의 界面에서 酸化被膜의 空間電荷層을 變化시켜 이 相違가 發色에 影響하고 있는 것이 아니냐 하는 것이 생각된다.

以上의 硏究結果로 보아 새로운 電解發色法을 開發하는 것을 目的으로 電解液組成, 電解方法等을 檢討한 結果, 지금까지 開發되지 않았던 電解液으로서 m-크레졸설폰酸浴 및 蓚酸-黃酸混浴의 開發, 電解法으로서 펄스波形을 사용하는 方法을 開發하였다. 특히 蓚酸-黃酸混浴에 의한 發色 被膜은 工業的으로 커다란 價値를 갖는 것이었다. 또 펄스波形을 사용하는 電解法은 전혀 새로운 構想밑에 開發된 方法으로서 高電壓을 印加할 수 없었던 電解液에 대해서도 非較的 높은 電壓을 印加할 수 있게 되고 生成되는 被膜性能도 뛰어난 것으로서 各種의 浴에 대하여 利用할 수 있는 利點을 가지며 工業的으로도 극히 뛰어난 電解法의 確立에 成功하였다.

以上 記述한 바와 같이 알루미늄 陽極酸化 被膜의 構造 및 그 發色機構에 관하여 若干이나마 明白히 한 것으로 생각되는데 그 어느 課題에 관해서도 確定的인 解析結果를 얻는데에는 이르지 못하였다. 그러나 構造 및 發色에 관하여 얻어진 若干의 知見으로하여 새로운 陽極酸化 被膜의 開發 및 工業化를 實施하는 것이 可能해졌다. 따라서 陽極酸化 被膜의 構造와 發色機構가 보다 明確해지면 被膜의 發色의 制御는 無色透明被膜에 外部因子를 印加시킴으로써 행할수 있을 것으로 생각된다.

끝으로 本硏究를 實施하여 얻은 多數의 成果를 日本및 諸外國에 対해서 特許出願을 하였다 參考資料로 아래에 기재한다

1. m-크레졸설폰酸被膜関係

特許出願番號		發色의名稱
1	昭 43-50442	알루미늄材料의 着色陽極酸化處理의 電解法
2	昭 43-50443	알루미늄 및 알루미늄合金材上에 着色酸化被膜을 生成하는 方法
3	昭 43-75839	알루미늄材上의 着色酸化被膜生成法
4	昭 43-25068	알루미늄 및 알루미늄合金의 着色陽極酸化處理用 電解浴

外國出願 ; 영국, 미국, 이탈리아, 불란서 모두 登錄

2．蓚酸－黃酸被膜関係

特許出願番號		發明의名稱
1	昭 46 - 83336	알루미늄 및 알루미늄 合金材의 着色酸化被膜生性法 …… Ⓐ
2	昭 46 - 83337	〃 …… Ⓑ
3	昭 46 - 83338	〃 …… Ⓒ
4	昭 46 - 95850	〃 ……
5	昭 47 - 46487	〃 …… Ⓑ
6	昭 47 - 52528	알루미늄 및 알루미늄合金材上에 高速으로 着色酸化被膜을 生成하는 방법
7	昭 47 - 66624	알루미늄 및 알루미늄合金材의 着色酸化被膜生成法
8	昭 48 - 109637	알루미늄 및 알루미늄合金材의 着色酸化被膜生成法
9	昭 49 - 57495	알루미늄 및 알루미늄合金材의 酸化被膜生成法
10	昭 49 - 72576	〃

外國出願；미국은 登錄
　　카나다, 호주, 영국, 독일, 불란서, 이탈리아, 台灣, 인도네시아는 出願中

3．펄스波形에 의한 黃酸發色被膜関係

特許出願番號		發明의名稱
1	昭 48 - 37397	알루미늄 및 알루미늄合金材의 發色酸化被膜生成法 …… Ⓐ
2	昭 48 - 37398	〃 …… Ⓑ
3	昭 48 - 54107	〃
4	昭 48 - 118694	알루미늄 및 알루미늄合金材의 着色酸化被膜生成法 …… Ⓐ
5	昭 48 - 118695	〃 …… Ⓑ
6	昭 48 - 118696	〃 …… Ⓒ
7	昭 48 - 118697	〃 …… Ⓓ
8	昭 48 - 118698	〃 …… Ⓔ
9	昭 48 - 118699	〃 …… Ⓕ
10	昭 48 - 118700	〃 …… Ⓖ
11	昭 48 - 118701	〃 …… Ⓗ
12	昭 48 - 118702	〃 …… Ⓘ
13	昭 48 - 118703	〃 …… Ⓙ
14	昭 48 - 118704	〃 …… Ⓚ
15	昭 48 - 121435	
16	昭 48 - 130591	알루미늄 및 알루미늄合金材의 着色酸化알루미늄 被膜生成法
17	昭 48 - 139970	〃
18	昭 49 - 16971	알루미늄 및 알루미늄合金材의 着色酸化被膜生成法 …… Ⓐ
19	昭 49 - 16972	〃 …… Ⓑ
20	昭 49 - 22070	〃
21	昭 49 - 78899	알루미늄 및 알루미늄合金材의 電解處理法
22	昭 49 - 79539	알루미늄 및 알루미늄合金材의 着色酸化被膜生成法

外國出願；出願中
　　영국, 독일, 카나다, 호주, 불란서, 미국, 스위스, 台灣, 韓國, 인도네시아