

# Anodizing

---

금속 또는 반도체를 전해액 속에서 산화물피막이 형성되도록 하는 것.



Colored iPod Mini cases are dyed following anodization, before thermal sealing

Anodizing titanium medical devices





## Titanium Promise Rings

***View  
Rings by***

You cannot scratch off the color with a fingernail, and the color will not fade from sunlight or solvents, including acetone. Color that is anodized onto smooth titanium or niobium could scratch off with a sharp object. That's why when we color our rings we use either narrow, deep grooves that will trap the color or

- Sizing: Guaranteed to Fit You
- Free Shipping and Other Ordering Information
- Engraving: Free Inside All Rings
- Quality Titanium, Niobium and Platinum



# 양극산화 (Anodizing Process)

- ▶ Al, Mg, Zn, Ti, Hf, Nb 등의 금속을 전해액에서 양극(anode)으로 하고 전류를 흘려주면 양극(anode)에서 발생하는 산소에 의해서 금속이 산화되어 산화막 형성
- ▶ 양극(anode)과 산화(oxidizing)의 합성어
- ▶ 전기도금에서 피도금물을 음극(cathode)으로 하는 것과는 차이가 있음
- ▶ 피막은 단단하고, 내식성이 크며 다공성, 섬유상으로 되어 염색이 가능
- ▶ 일본에서는 알루미이트(Alumite)라고도 함

기공안으로 염료가 들어가서 염색가능

| 표 6·1 양극산화용 주요 Al재료 |   |
|---------------------|---|
| 분류                  | Al재료의 명칭 (ALCOA 호칭)   |
| 압연재                 | Al<br>고순도Al(99.8% Al), EC(99.5% Al), 2S(99.0% Al)               |
|                     | Al-Mn<br>3S(1.2% Mn)  |
|                     | Al-Mg<br>52S(2.5% Mg, 0.25% Cr), 56S(5.2% Mg, 0.1% Mn, 0.1% Cu) |
|                     | Al-Cu-Mg<br>두랄루민 17S(4% Cu, 0.5% Mg), 24S(4.5% Cu, 1.5% Mg)     |
|                     | Al-Mg-Si<br>61S(1.0% Mg, 0.6% Si)                               |
| 주물재                 | Al-Si<br>실루민(11~14% Si)   |
|                     | Al-Cu-Si<br>라우탈(3~5% Cu, 2~5% Si)                               |
|                     | Al-Mg<br>히드로나트륨(4~10% Mg)                                       |

# Anodizing 속도

---

1) 순수한 알루미늄위에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  산화막 형성 속도

$$d = d_0 + A \log(t + B)$$

$d$  : 막두께( $\text{\AA}$ ),  $d_0$  : 초기 막두께( $\text{\AA}$ ),  $t$  : 시간(s),  $A$ 와  $B$ 는 상수

$\text{Al}_2\text{O}_3$  는 절연체로 전자도 이온도 통과 곤란

2) 강한 전기장 ( $10^6 \sim 10^7 \text{ V/cm}$ )을 부가

$\Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  에서 알루미늄이온이 이동가능  $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  가 성장

$$i = i_0 \exp\left(B \frac{V}{d}\right)$$

$i$  ; 전류밀도( $\text{mA/cm}^2$ ),  $i_0$  ; 상수 ( $\text{mA/cm}^2$ ),  $B$  ; 상수( $\text{cm/V}$ ),  $V$  ; 피막의 양 끝에 걸리는 전압(V),  $d$  ; 피막의 두께(cm)

산화막의 두께는

$$d = d_0 + \frac{M}{ZF\rho} \int i dt$$

$M$  ; 산화알루미늄의 분자량,  $\rho$  ; 산화알루미늄의 밀도,  $F$  ; Faraday 상수

---





표 6·2

각종 금속산화물 생성의 전기화학적 파라미터

| 산화물                            | 분자량(M) | 밀도( $\rho$ ) | 전하(Z) | $M/ZF \rho$ (cm)      |
|--------------------------------|--------|--------------|-------|-----------------------|
| TiO <sub>2</sub>               | 79.90  | 3.84         | 4     | $5.37 \times 10^{-5}$ |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 411.96 | 8.74         | 10    | 5.23                  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 123.22 | 5.59         | 4     | 5.81                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 101.94 | 3.40         | 6     | 5.20                  |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 265.82 | 4.47         | 10    | 5.14                  |
| HfO <sub>2</sub>               | 210.60 | 9.68         | 4     | 5.61                  |
| GeO <sub>2</sub>               | 104.60 | 4.70         | 4     | 5.73                  |

표 6·3

Kubashevsky의 VR

| 금속 | 산화물                            | 부피   $\alpha$ |
|----|--------------------------------|---------------|
| Na | Na <sub>2</sub> O              | 0.55          |
| Be | BeO                            | 1.68          |
| Mg | MgO                            | 0.81          |
| Ca | CaO                            | 0.64          |
| Ti | TiO <sub>2</sub>               | 1.20          |
| Zr | ZrO <sub>2</sub>               | 1.56          |
| Nb | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.68          |
| Ta | Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 2.50          |
| Cu | Cu <sub>2</sub> O              | 1.64          |
| Cu | CuO                            | 1.72          |
| Cr | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.07          |
| Al | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.49          |

- Anodizing 에 따른 부피 변화 (적절한 값이 필요)

$$VR = \frac{V_{oxide}}{V_{metal}}$$

- 산화와 용해(전해질에 의한)의 밸런스에 따라 기공이 형성

# 양극산화에 사용하는 전해액

Al의 경우 황산, 인산, 옥살산 등 사용 (표 6.4)

표 6·4

각종 전해액과 피막의 특징

| 주성분  | 농도(wt.%) | 온도(℃) | 전류밀도(A/dm <sup>2</sup> ) | 피막의 특징               |
|--|----------|-------|--------------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                       | 10       | 20 이하 | 0.5~2                    | 무색 투명, 염색성이 우수       |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                       | 1        | 20    | 0.5~2                    | 유백색, 다공성, 도금의 하지로 최적 |
| (COOH) <sub>2</sub>                                  | 3~5      | 25~35 | 2~3                      | 황갈색, 약간 경질, 형광특성이 있음 |
| HSO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>                     | 7.5      | 25~35 | 1                        | 유백색, 약간 경질           |
| 설펜산  | 25       | 30 이하 | 3~6                      | 청동에서 검게 자연착색, 경질     |
| H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                      | 2.5~3    | 40    | 0.1~0.5                  | 회색 불투명, 내식성이 우수      |
| NH <sub>4</sub> B <sub>5</sub> O <sub>8</sub>        | 5        | 90 이상 | 전압제어                     | 바리어형 피막, 내고전압성       |
| 아디프산암모늄  | 15       | 90 이상 | 전압제어                     | 바리어형 피막, 내고전압성       |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                      | 2 M      | 5~80  | 150V 전압제어                | 백색 불투명, 약간 연질        |
| NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> +NaHSO <sub>4</sub> | 혼합용융물    | 200   | 2~8                      | 결정성의 알루미나 피막         |
| 포름아미드+붕산   | 27       | 50~70 | 1~5                      | 황갈색, 약간 경질, 내알칼리성    |

# 양극산화피막의 생성과 구조

## ① Barrier-type

- 일반적으로 중성 또는 약산성용액 ( $5 < \text{pH} < 7$ )에서 형성
- 최대 산화막 두께는  $1\mu\text{m}$  이하 // 전기절연의 목적

## ② porous-type

- 강산성 용액에서 형성
- $100\mu\text{m}$  이상의 산화막을 얻을 수 있으며, 산화막의 두께는 양극산화시간에 의해 영향을 받음
- 일반적으로 저온( $0^\circ\text{C} < T < 5^\circ\text{C}$ )에서는 두꺼우면서 조밀하고 단단한 다공성 산화막이 형성되며, 고온( $60^\circ\text{C} < T < 75^\circ\text{C}$ )에서는 얇고 부드럽지만 보호성이 없는 산화막이 형성
- 염색, 촉매지지체, 템플릿등으로 활용
- 온도와 전해질에 따라 다른 구조가 형성

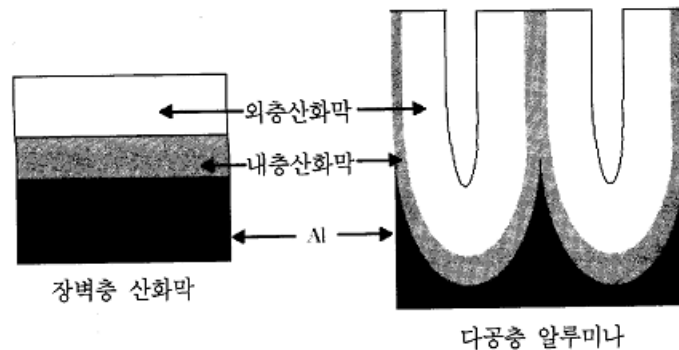


그림 11-1 Barrier-type 과 porous type의 알루미늄

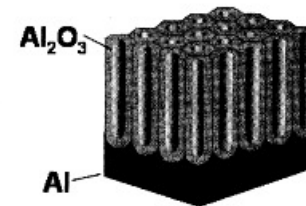


그림 11-2 다공성 알루미늄의 모델

---

### ③ 구조

- inner oxide

- 산화막/금속 계면부근에서 형성
- 순수한 알루미나로 구성

- outer oxide

- 전해질/산화막 계면 부근에서 형성
- 전해질로부터 이동한 음이온이 존재





# 다공성 알루미나 형성과정

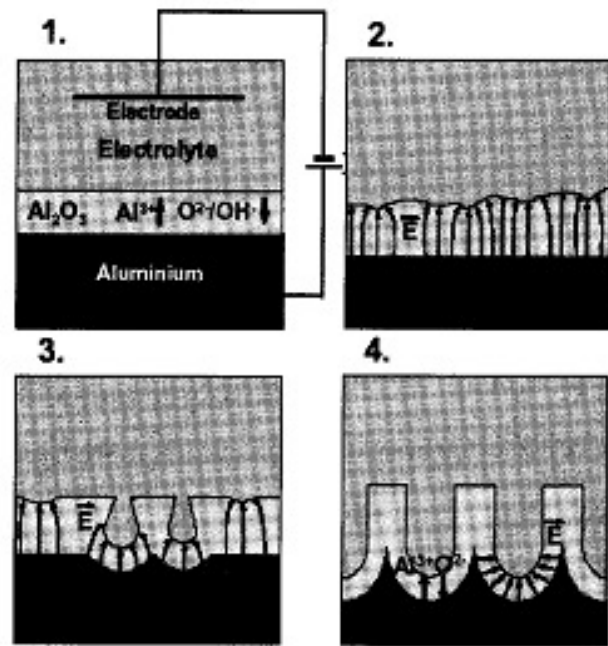


그림 11-3 가공형성과정

## · 1 단계

:알루미늄은 약 1nm 내외의 자연산화막을 가지고 있으며, 양극산화시 **Al<sup>3+</sup>** 는 산화막을 통해 음극쪽으로 이동하고, 전해질에 포함된 음이온들은 알루미늄 방향으로 이동하여 양이온과 음이온이 함께 새로운 막 형성에 참여.

## · 2 단계

:약산성의 전해질에 담겨져 있는 알루미늄은 국부적으로 표면이 용출되어 미세적으로 거친 표면을 형성하게 되고, **인가된 전기장은 산화막이 용출되어 만입된 부분에 집중 (얇은 산화막이 있는곳에)**

## · 3단계

:**전기장이 집중된 부분에는 더 빠른 속도로 용출이** 일어나고, 이 부분에 좀 더 강한 전기장이 집중되어 다공성 구조를 형성 < field-enhanced dissolution >

## · 4단계

:다공 구조에서 전기장이 집중될 수 있는 반구(semi-circle) 부분에서만 전기화학반응이 일어나 시간에 따라 다공성 산화막의 두께가 증가

## Electrochemistry Encyclopedia

<http://electrochem.cmu.edu/ed/encycl/>

### ANODIZING

Robert S. Alwitt  
Boundary Technologies, Inc.  
Northbrook, IL 60065-0622, USA  
(December, 2002)

An oxide film can be grown on certain metals – aluminum, niobium, tantalum, titanium, tungsten, zirconium – by an electrochemical process called [anodizing](#). For each of these metals there are process conditions which promote growth of a thin, dense, [barrier oxide](#) of uniform thickness. The thickness of this layer and its properties vary greatly depending on the metal, with only the aluminum and tantalum (and recently niobium) films being of substantial commercial and technological importance as [capacitor dielectrics](#). Aluminum is unique among these metals in that, in addition to the thin barrier oxide, anodizing aluminum alloys in certain [acidic electrolytes](#) produces a thick oxide coating, containing a high density of microscopic pores. This coating has diverse and important applications including architectural finishes, prevention of [corrosion](#) of automobile and aerospace structures, and [electrical insulation](#). In fact, it is this porous coating that is most often thought of as the product of anodizing. Since both barrier and porous oxides can be grown on aluminum, we will use that metal for most of the examples in the discussion that follows. The same principles hold for the growth of barrier oxide on other metals.

In an anodizing [cell](#), the aluminum workpiece is made the [anode](#) by connecting it to the positive terminal of a [dc power supply](#). The [cathode](#) is connected to the negative terminal of the supply. The cathode is a plate or rod of [carbon](#), lead, nickel, stainless steel – any [electronic conductor](#) that is unreactive ([inert](#)) in the anodizing [bath](#). When the circuit is closed, [electrons](#) are withdrawn from the metal at the positive terminal, allowing [ions](#) at the metal surface to react with water to form an oxide layer on the metal. The electrons return to the bath at the cathode where they react with hydrogen ions to [make hydrogen gas](#). (See the [Appendix](#) for the chemical reactions occurring during this process.)

Bath [electrolytes](#) are selected in which the oxide is insoluble, or dissolves at a slower rate than it deposits, and then an adherent oxide layer grows. The bath composition is the primary determinant of whether the film will be barrier or porous. Barrier oxide grows in near [neutral solutions](#) in which aluminum oxide is hardly soluble, most commonly ammonium borate, phosphate, or tartrate compositions. Porous oxide grows in [acid electrolytes](#) in which oxide can not only be deposited but also dissolves. The most widely used bath is dilute sulfuric acid, typically about 1 [molar](#) or 10 weight percent [concentration](#). Other baths used for particular applications are made with oxalic acid or phosphoric acid.

#### Barrier oxides

Metals that can be anodized also react readily ([oxidize](#)) with oxygen in air, so that under ambient conditions the surface is always covered with a thin oxide film. The details of film

## Wikipedia → chatGPT

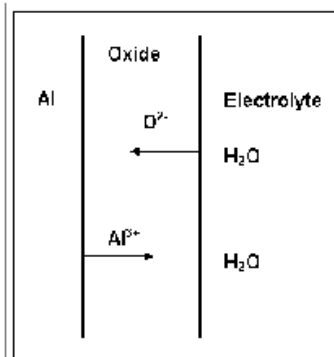


Fig. 1. Sketch illustrating ion transport through the oxide film.

central to anodization. Oxide [anions](#) move inward to react with aluminum at the metal/oxide interface to form oxide. Aluminum [cations](#) move outward from the metal to react with water at the oxide/electrolyte interface to form oxide at that surface. At the [cathode](#), the circuit is completed by the [reduction](#) of hydrogen ions to hydrogen gas. New oxide deposits at both oxide interfaces, as illustrated in Figure 1. (See the [Appendix](#) for the chemical reactions occurring during this process.)

The rate at which the oxide thickens is proportional to the [current density](#) ( $A/cm^2$ ). The field in the oxide does not change with oxide thickness, and has only a small dependence on current density and temperature. As the oxide thickens the voltage across the oxide increases proportionally, and at room temperature the thickness/voltage ratio is close to 1.2  $nm/V$ . Thickness is very uniform across the surface because everywhere the voltage drop must be the same.

For each bath composition and temperature, there is a maximum voltage that can be supported before breakdown occurs. At breakdown, reactions other than oxide growth occur: [oxygen evolution](#), [solute oxidation](#), or sparking due to electron avalanche through the oxide. The more dilute the [electrolyte concentration](#), the higher the breakdown voltage, and the highest voltage that is reached in [aqueous](#) electrolytes is about 1000  $V$ . At this voltage the barrier oxide is about one  $\mu m$  thick, 300 to 500 times thicker than the ambient native oxide.

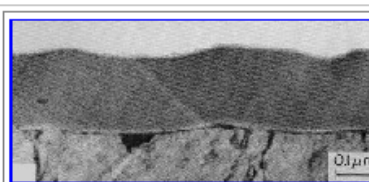


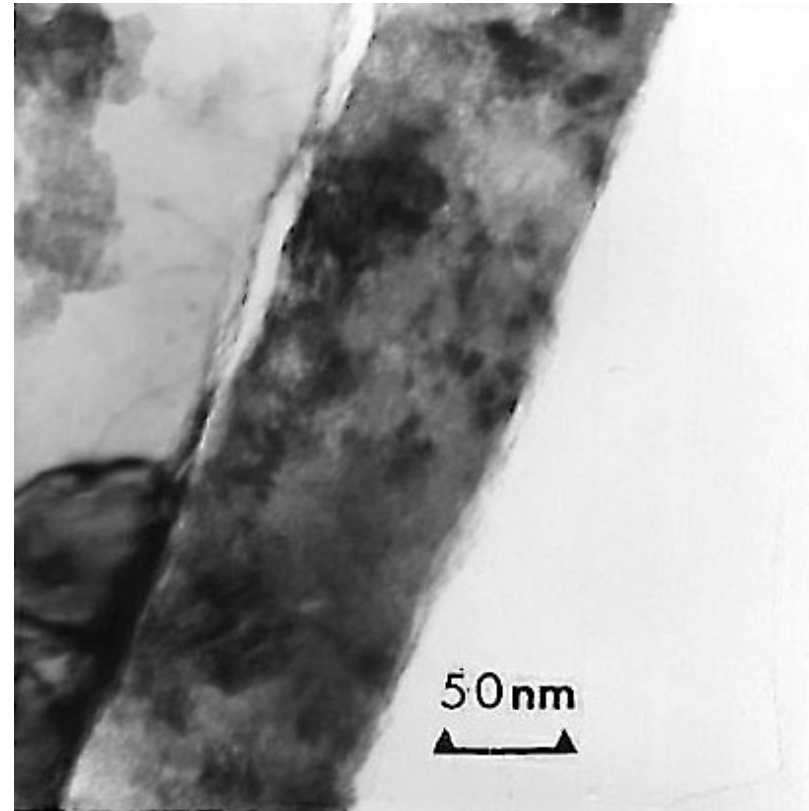
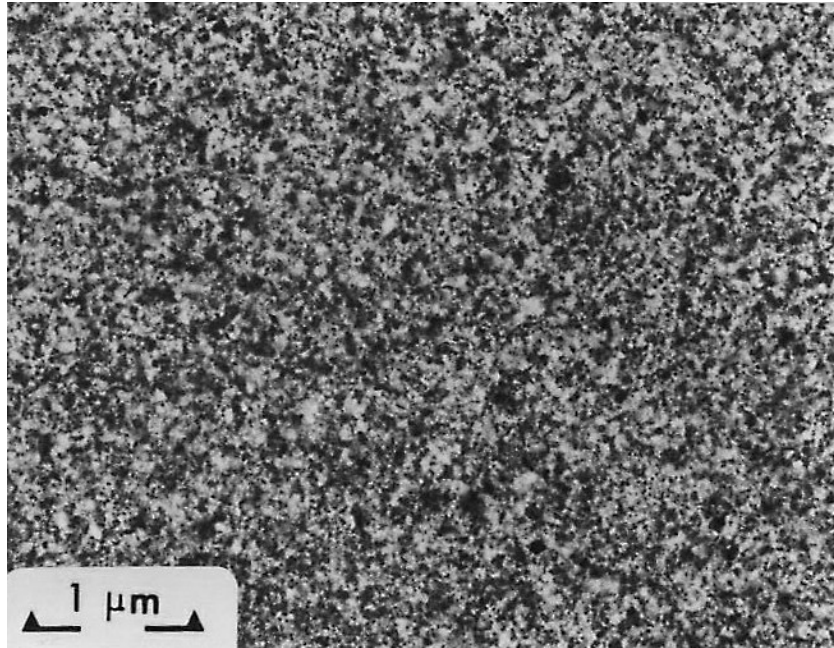
Fig. 2. Cross section of amorphous barrier oxide (From R. C. Furneaux, G. E. Thompson, and G. C. Wood, *Corrosion Science*, Vol. 18, p 853, 1978).

Barrier oxide deposited on clean aluminum at room temperature has an amorphous (non-crystalline) structure, that is, its x-ray diffraction pattern is a diffuse halo. Figure 2 shows a cross section of an amorphous oxide grown at a fixed [current density](#) of 10  $mA/cm^2$  in 0.16  $M$  ammonium tartrate at 20°C (68°F) to a [voltage](#) of 200  $V$ . The oxide thickness is 220  $nm$ , equivalent to 1.1  $nm/V$ . As expected for an amorphous structure, there are no distinguishing structural features. The micrograph in Figure 2 (and also in Figure 3) was obtained using a transmission electron microscope, which can show fine detail at very high magnification.

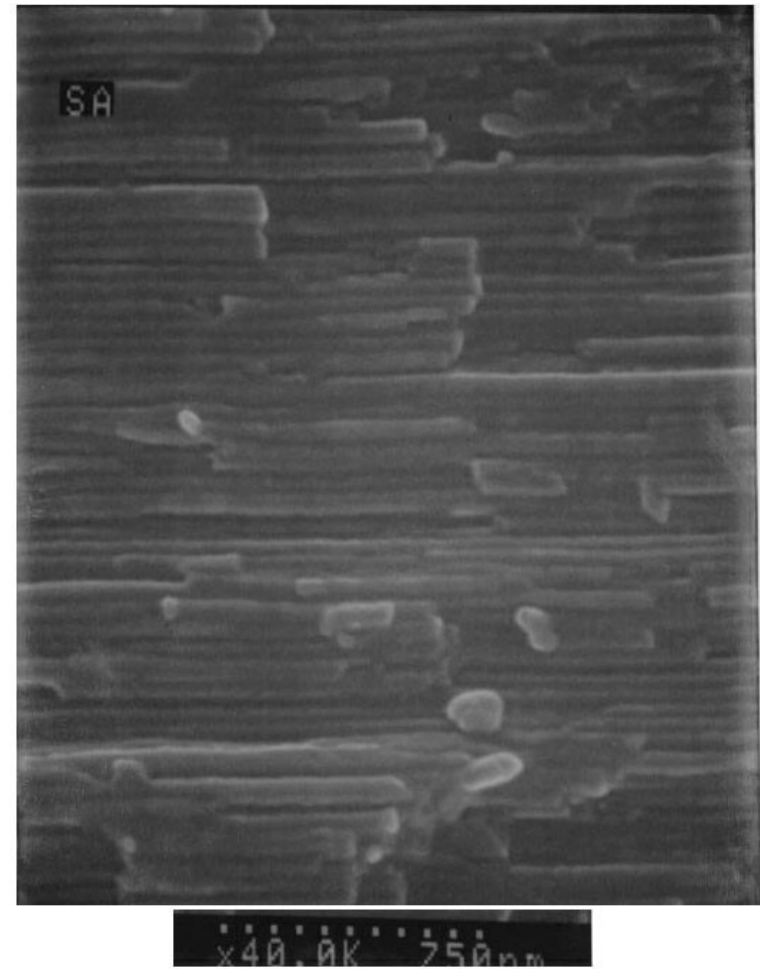
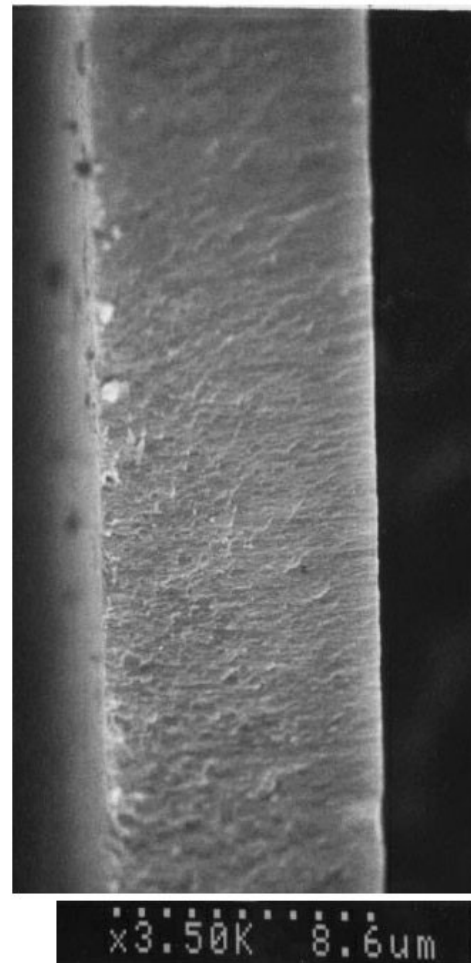
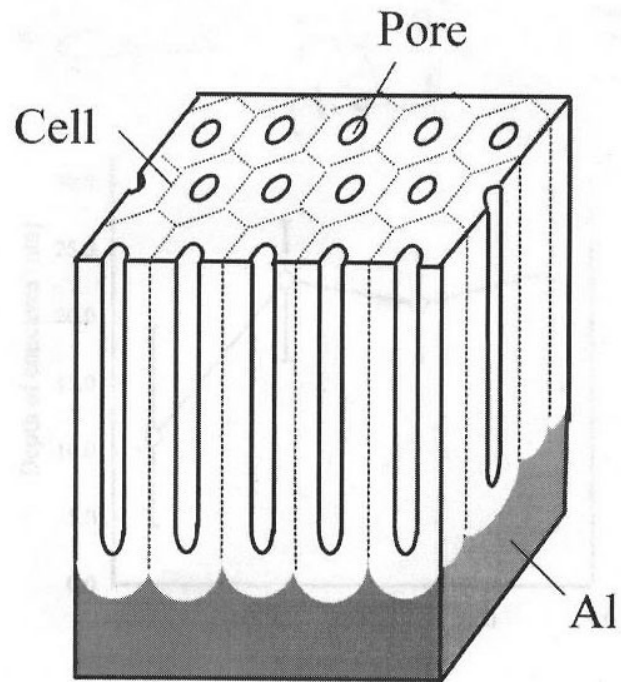
Modifying the initial native oxide in certain ways, for example, by heating in air at high temperature, and

## Plane view and cross section of crystalline barrier oxide

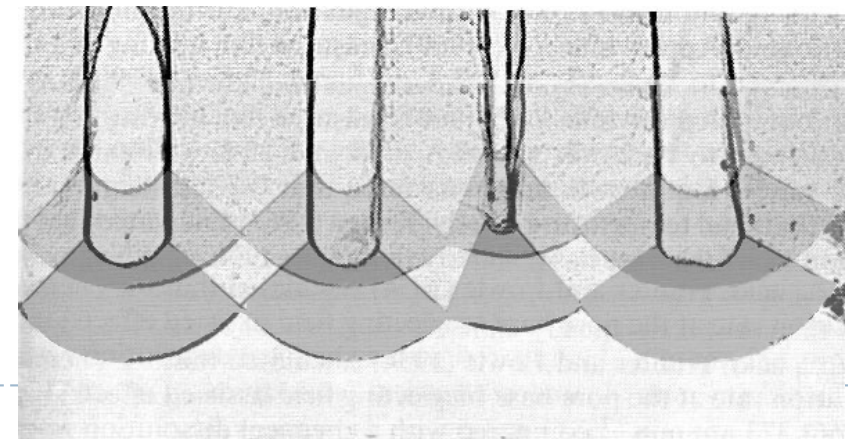
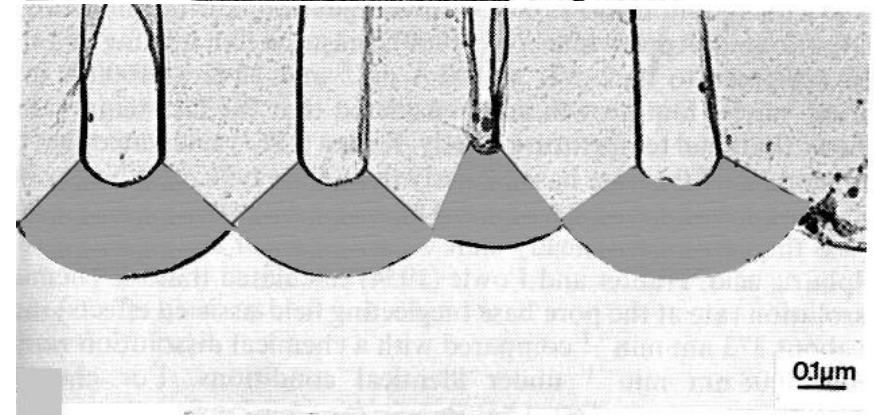
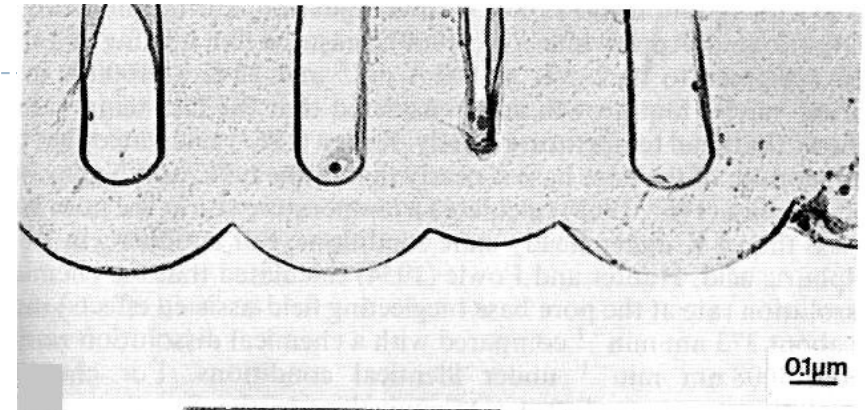
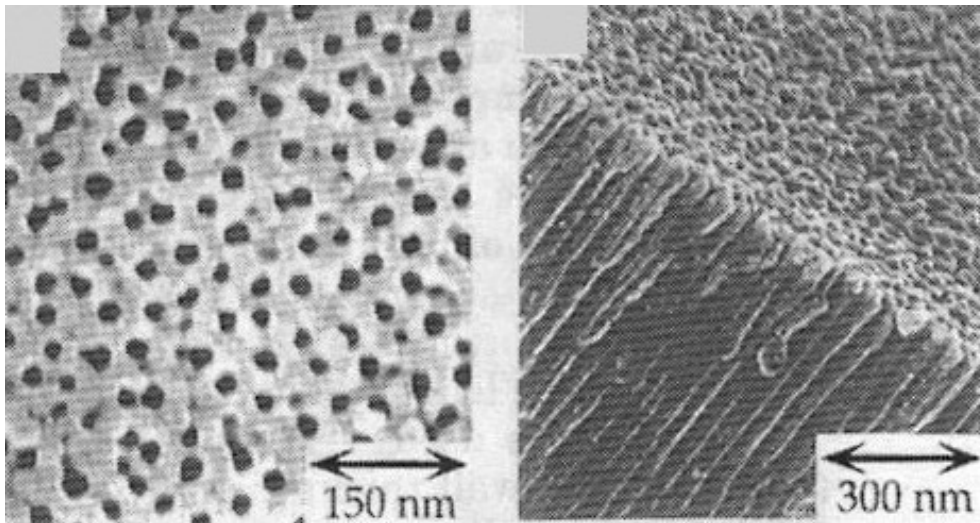
---



# Porous oxide









# Self-ordered porous alumina

·by Gösele, 기공이 스스로 정렬되는 현상은 알루미늄이 알루미나로 양극산화시 일어나는 부피팽창과 이에 따른 기계적인 힘에 의한 것으로 밝히고 있음.

·산화막 형성을 위한 전기화학적 산화조건에 의하여 부피팽창율(volume expansion coefficient)이 변화

- 최대값인 2에 가까우면, 기계적인 힘이 너무 크게되어 기공이 형성되지 않음
- 1.2보다 작으면, 기계적힘이 매우 작아 정렬되지 않은 다공성 알루미나 구조가 형성
- 정렬된 다공성 알루미나는 부피팽창률이 1.2와 매우 가까울 때 얻어지며, 1.3과 2 사이에서는 정렬된 다공성 알루미나의 영역이 점점 줄어들고 궁극적으로는 사라지게 됨.

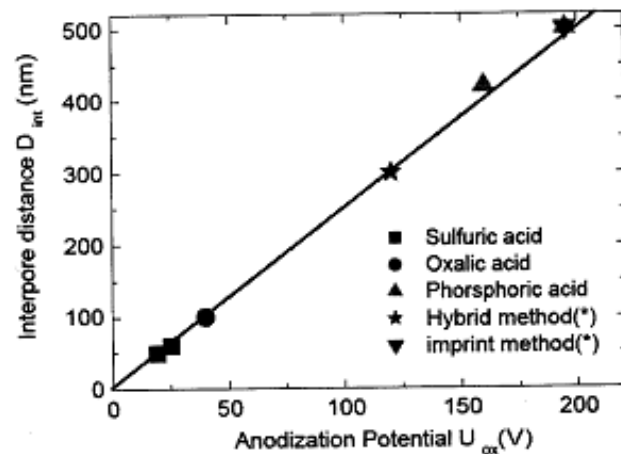


그림 11-5 정렬된 다공성 알루미나에서 전압과 기공과 기공사이의 거리

표 11-2 자기정렬된 다공성 알루미나의 전기화학적 형성조건

|            | 전압 범위 | 다공크기     | 기공과 기공사이의 거리 |
|------------|-------|----------|--------------|
| 황산 (1M)    | 19V   | ~ 14 nm  | ~ 50 nm      |
| 황산 (0.3M)  | 25V   | ~ 19 nm  | ~ 65 nm      |
| 옥살산 (0.3M) | 40V   | ~ 35 nm  | ~ 100 nm     |
| 인산 (1M)    | 160V  | ~ 120 nm | ~ 400 nm     |
| 인산 (0.1M)  | 195V  | ~ 180 nm | ~ 500 nm     |

- 
- by Masuda, two-step anodization → 정렬된 다공성 알루미나를 만드는 방법 개발
- 자기정렬된 영역(domain boundary)을 확대; 알루미늄 시편을 400~500°C에서 Ar(또는 질소) 분위기하에서 3시간 동안 열처리를 통하여 결정경계(crystal boundary)를 성장
  - 평탄화: 전기화학적 식각을 통해 표면조도를 최소화 (기공이 표면과 직각방향으로 생성되기 때문에 표면의 거칠기가 거칠수록 기공의 정렬도가 떨어지기 때문)

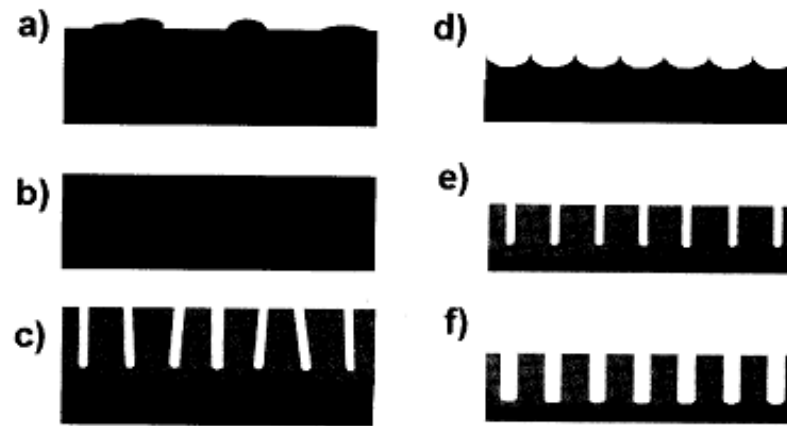
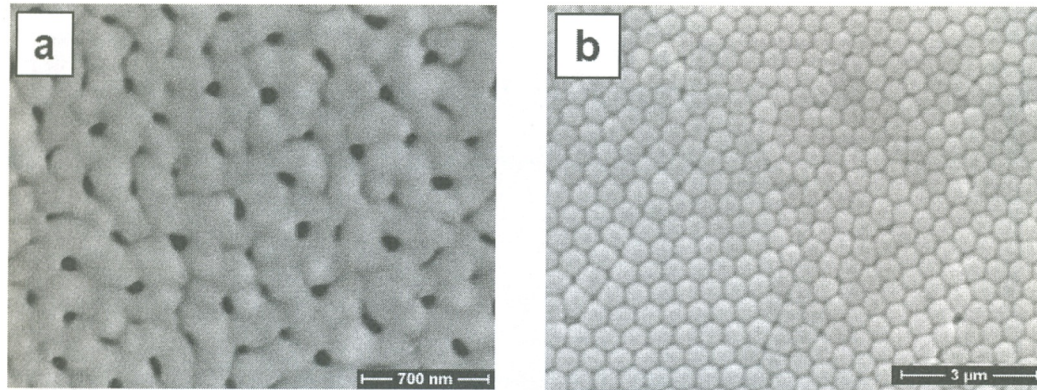


그림 11-6 다공성 알루미나 제조 공정

- 1차 양극산화; 산화반응이 길수록 정렬도가 높은 다공성 알루미나 형성



(a) 1차 양극산화후 산화막 표면 사진, (b) 산화막의 밑면 사진 (산화막 밑에 있는 알루미늄 금속을 녹인 후 관찰)

그림 11-7 다공성 알루미나의 표면사진

- 알루미늄표면에 정렬된 다공성 알루미나의 형태 형성; 1차 양극산화에 의해 형성된 다공성 알루미나를 선택적으로 제거
- 2차 양극산화; 1차 양극산화와 동일한 전기화학적 조건에서 실시, 다공성 알루미나의 두께는 양극산화시간에 의하여 결정됨.
- 기공크기 조절; 후처리과정으로 인산용액에서 기공벽면을 화학적으로 용출하여 기공의 직경이 큰 균일한 크기의 다공성 알루미나를 얻음.



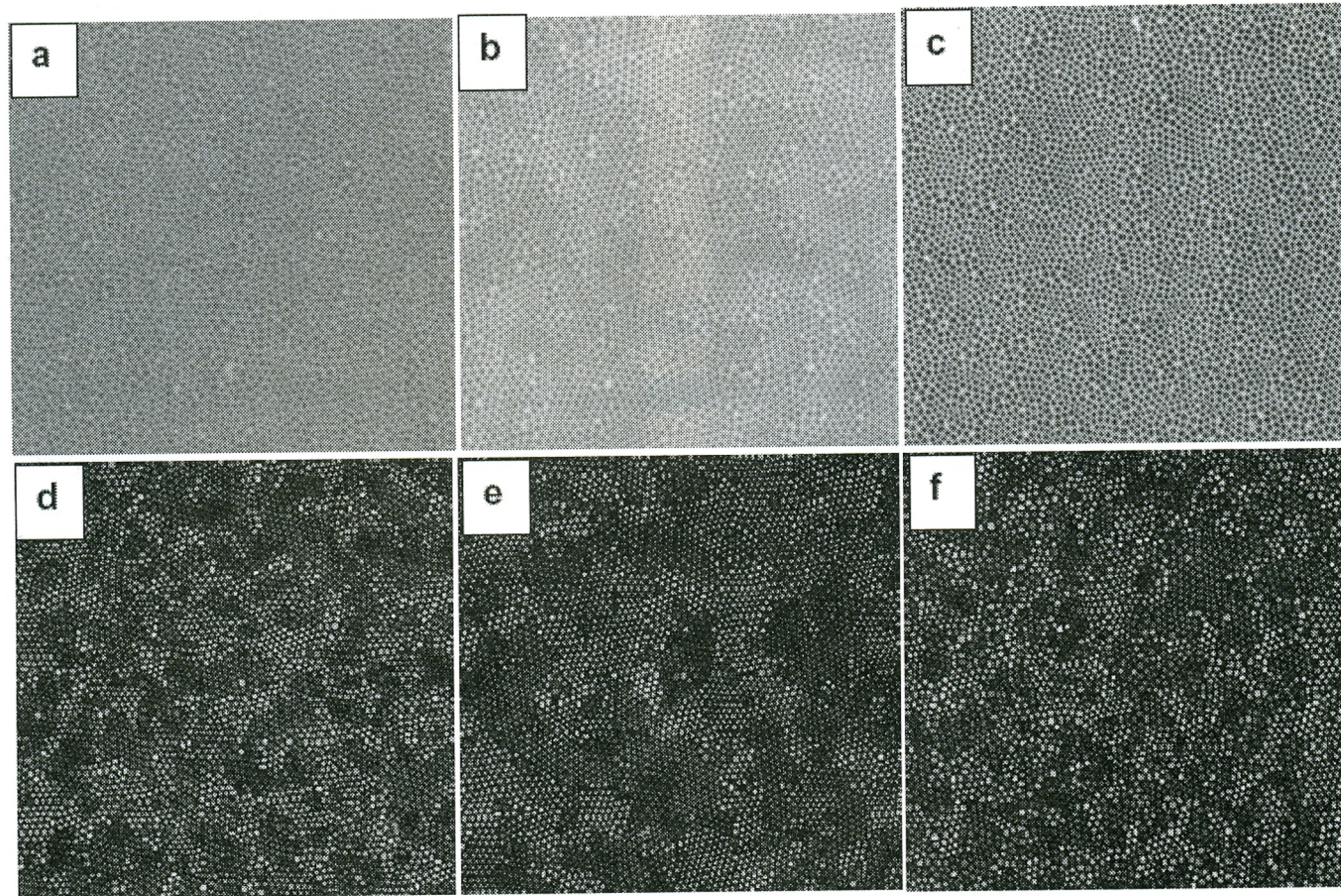


그림 11-8 Domain 성장과 감소



## monodomain porous alumina 제조-완벽정렬

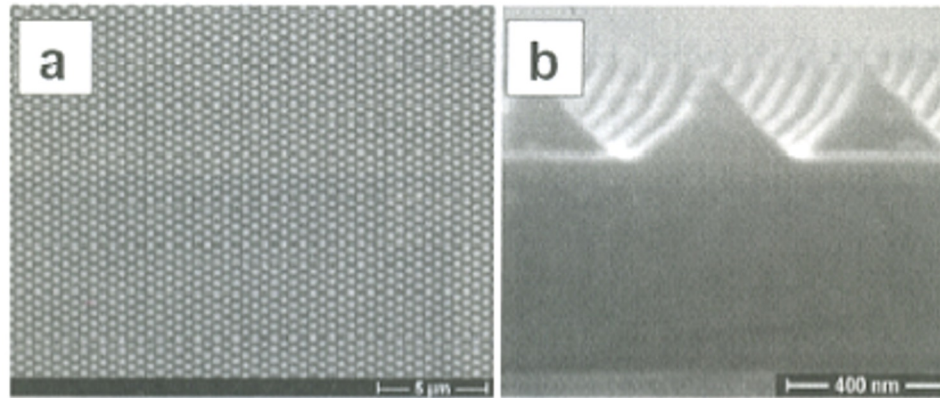


그림 11-10  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 로 구성된 나노와이어 스택 (a) 표면사진, (b) 단면사진

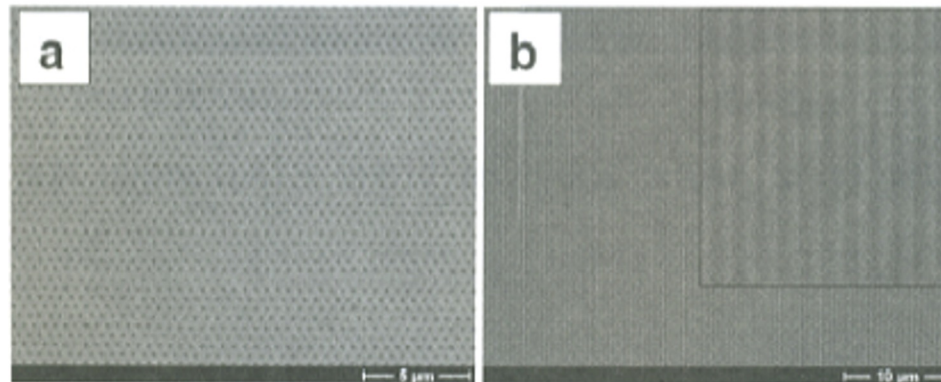
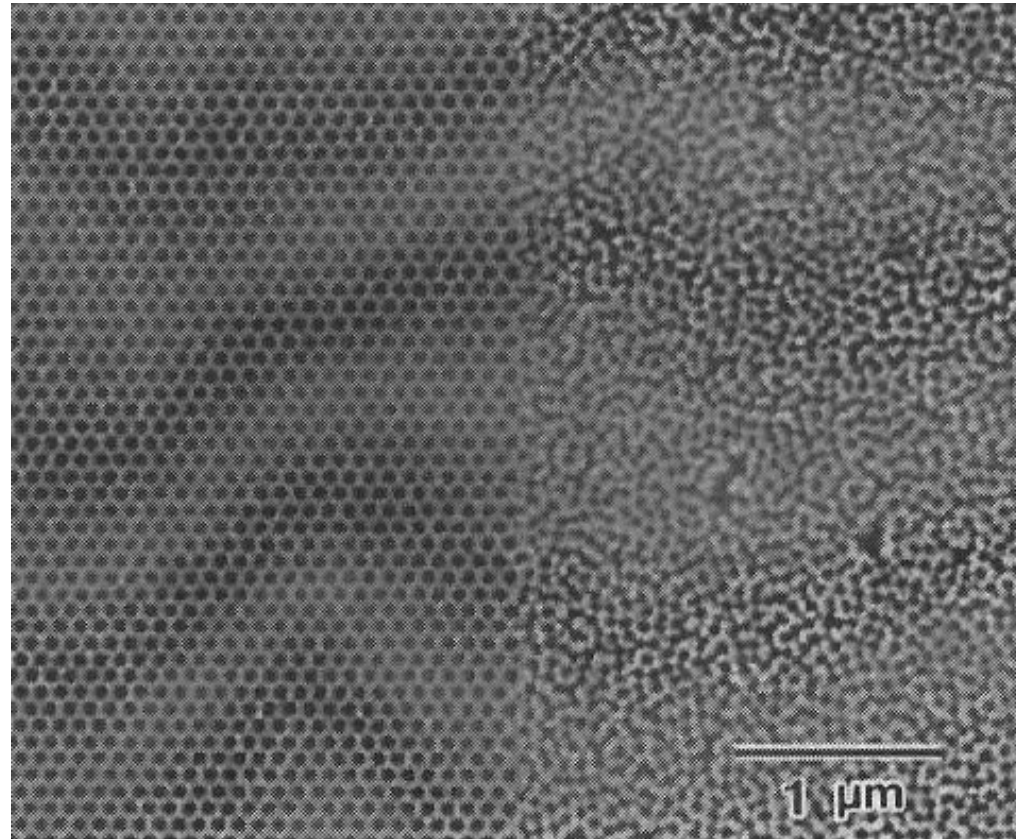
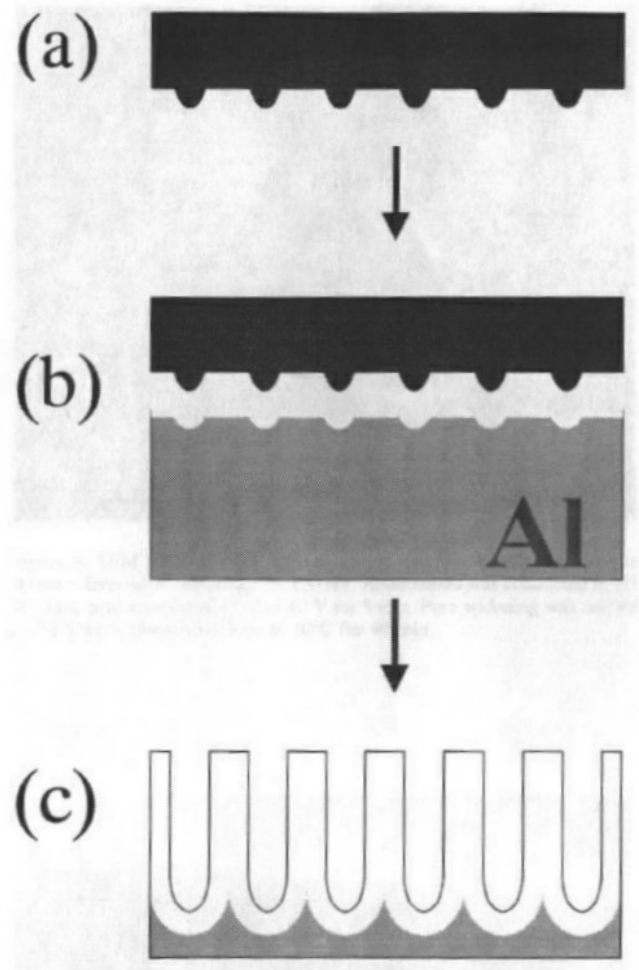


그림 11-11 monodomain 다공성 알루미나 (a) 표면사진, (b) 단면사진





### (3) 전처리

기계적 전처리: 버프연마법, 분사법, 브러시법

화학적 전처리: 탈지법, 전해연마, 화학연마

### (4) 양극산화 특징

| 표 6·6 주요 양극산화법 |  |  |  |
|----------------|--|--|--|
| 종류             | 옥살산법   | 황산법  | 크롬산법   |
| 조건             |  |  |  |
| 농도(중량%)        | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (옥살산)<br>(1) 3~5% (2) 10%                               | $\text{H}_2\text{SO}_4$ 10~20%   | $\text{CrO}_3$ 3%  |
| 온도             | (1) 20~30℃<br>(2) 15~60℃   | (1) 15~22℃<br>(2) 옥살산을 첨가하면<br>35℃까지   | 40±20℃   |
| 전압             | (1) AC 40~80 V<br>(2) DC 25~30 V   | (2) AC 15~25 V   | DC = 0V로부터 서서히 상승해서 40V로 하고, 최후 5분간은 50V로 한다.                    |
| 전류밀도           | (1) AC 1~3 A/dm <sup>2</sup><br>(2) DC 1~3 A/dm <sup>2</sup>                             | 0.5~1.5 A/dm <sup>2</sup>  | 0.3~0.4 A/dm <sup>2</sup>  |
| 시간             | 10~60분   | 5~100분   | 60분  |
| 피막두께           | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 5%, 30±2℃<br>AC 3 A/dm <sup>2</sup> , 40분간에<br>10~12 μm | $\text{H}_2\text{SO}_4$ 20%, 30±5℃<br>DC 1.0 A/dm <sup>2</sup> , 20분간에<br>5~7 μm | 15분간에 3~3.5 μm   |
| 특징             | 특히 순Al에 대해서는 경도, 내식성 등 가장 우수한 피막을 얻는다.<br>탈지력이 좋고, 저질Al에도 광택이 좋으며, 단점으로 전력과 약품의 소비가 많다.  | 설비가 많이 드나, 유지가 용이하고, 유지비가 적으므로, 보급이 많아지고 있다.<br>탈지력은 작으나, Al합금 및 착색용 양극산화에 적합하다. | 두랄루민계에 적합한 양극산화법이며, 내식성이 있고 회색의 무광택 피막이며, 강도가 약하다. 착색에는 적합하지 않다. |

표 6·7

옥살산법의 종류

|       | 피막의 성질                                     | 피막의 생성                                 | 온도/농도의 영향                     | 조작               | 실시조건의 예  |
|-------|--|--|-------------------------------|------------------|--|
| 전류용   | 연하고 표면에 요철이 있으며 직류법과 동일한 두께의 경우 내식성이 양호하다. | 적다.<br>교류전류계의 읽기에 0.36을 곱하면 직류값에 해당한다. | 액온은 보다 높아도 좋다.<br>농도의 영향은 크다. | 간단하다.            | 40~60 V<br>2~3 A/dm <sup>2</sup><br>25~30 ℃<br>5~60분   |
| 직류용   | 경도가 크나 침식에 의해 구멍이 생기기 쉽다.                  | 많다.                                    | 액온을 낮게 유지해 주어야 하고 농도의 영향은 작다. | 간단하다.            | 40~60 V<br>1~2 A/dm <sup>2</sup><br>18~20 ℃<br>10~60분  |
| 교류전류용 | 경하고 내식성이 있고 최상의 피막을 얻을 수 있다.               | 많다.<br>단시간에 두꺼운 피막을 얻을 수 있다.           | 중간                            | 복잡하고 전력 소모량이 많다. | DC 25~30 V<br>1~3 A/dm <sup>2</sup><br>AC 40~80 V<br>1~3 A/dm <sup>2</sup><br>20~30 ℃<br>15~60 분 |

표 6·8

경질양극산화 전해용액별 전해조건

| 전해조건                      | Alumilite                    | Martin                           | Hardas     | Sanford     |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------|-------------|
| ① 조성                      | 12w/o 황산<br>+1w/o 옥살산        | 15w/o 황산<br>(CO <sub>2</sub> 포화) | 황산, 옥살산    | 황산, 유기산     |
| ② 온도(°C)                  | 48~52                        | 25~32                            | 32         | 0~15        |
| ③ C.D(A/ft <sup>2</sup> ) | 36                           | 25~30                            | 100~300    | 12~15       |
| ④ 전압                      | 10~60                        | 10~75                            | DC/AC 중첩   | 15~150      |
| ⑤ 피막생성속도(mils)            | 1mil/60분                     | 1mil/50분                         | 1mil/5~10분 | 1mil/10~20분 |
| ⑥ 합금성분제한                  | 4% Cu<br>7% Si<br>7~9% Cu+Si | 5% Cu                            | —          | —           |

표 6·9

ASTM 규격에 의해 분류된 양극산화의 7가지 형태

| 형태 | 적용            | 최소한 두께(μm) |
|----|---------------|------------|
| A  | 경질양극산화        | 50         |
| B  | 건축용(class I)  | 17.5       |
| C  | 건축용(class II) | 10         |
| D  | 자동차(외장용)      | 7.5        |
| E  | 내장재(내마모성)     | 5.0        |
| F  | 내장재           | 2.5        |
| G  | 크롬산           | 1.2        |



표 6·10

양극산화 특성에 미치는 전해조건의 영향

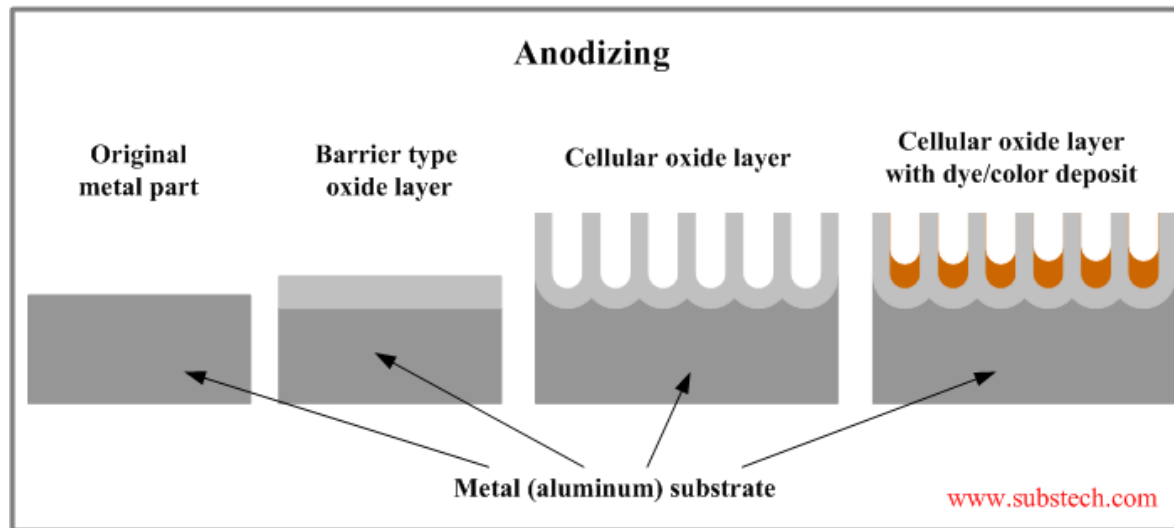
|            | 산화층 두께한도 | 경도 | 내식성 | 기공률 | 점착력(염색성) |
|------------|----------|----|-----|-----|----------|
| ① 온도증가     | ↓        | ↓  | →   | ↑   | ↑        |
| ② 전류밀도증가   | ↑        | ↑  | →   | ↓   | ↓        |
| ③ 양극산화시간증가 | ↓        | ↓  | ↑   | ↓   | ↑        |
| ④ 산농도증가    | ↓        | ↓  | →   | ↑   | ↑        |
| ⑤ 용해성낮은 용액 | ↑        | ↑  | →   | ↓   | ↓        |
| ⑥ 합금균일성증가  | ↑        | ↑  | ↓   | ↓   | ↓        |

\* ↑ : 증가, ↓ : 감소, → : 최대 후 감소

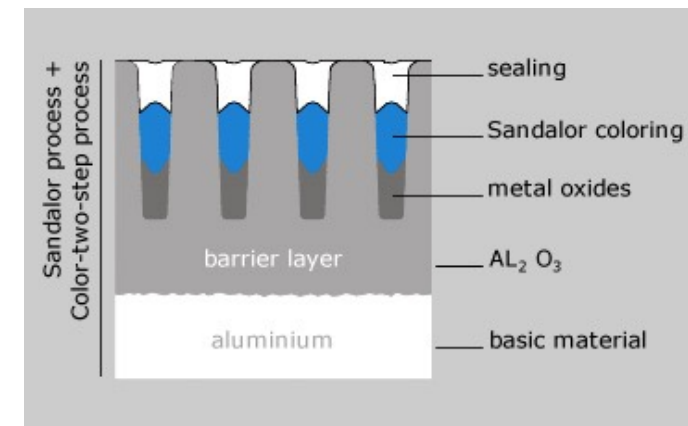
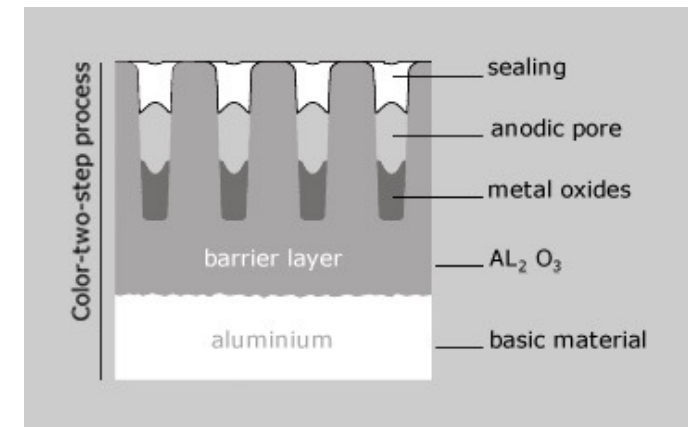
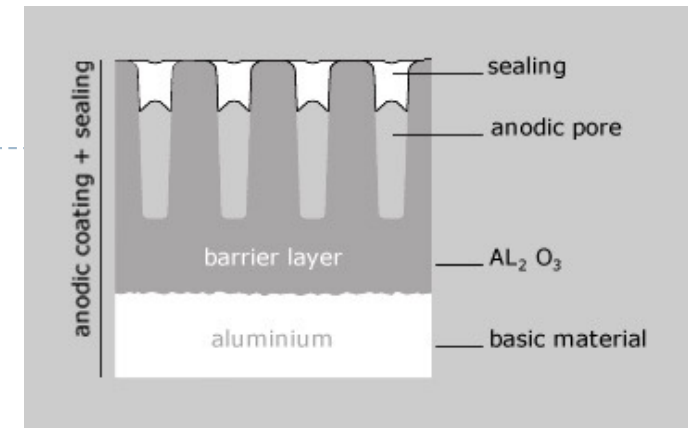


## (5) 착색법

유기염료, 무기염료, 자연발색법, 전해착색법



<http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=anodizing>



[http://www.alutecta.de/alutecta\\_home/e\\_eloxal\\_rechts.html](http://www.alutecta.de/alutecta_home/e_eloxal_rechts.html)

표 6·11

각종 시 합금과 전해액에 의한 자연발색

| 합금                  | 피막색   |      |      |
|---------------------|-------|------|------|
|                     | 황산욕   | 옥살산욕 | 술폰산욕 |
| 1100-H              | 은백색   | 암황색  | 담다회색 |
| 3003-F              | 담베이지색 | 핑크회색 | 황색   |
| 4043-F              | 흑회색   | 녹회색  | 흑회색  |
| 5052-O              | 담녹황색  | 황색   | 명다회색 |
| 5356-O              | 담회색   | 암황색  | 다회색  |
| 5083-O              | 암회색   | 담회갈색 | 흑색   |
| 6061-T <sub>6</sub> | 담황색   | 회황색  | 암다황색 |
| 6063-F              | 은백색   | 암황색  | 명다회색 |

표 6·12

대표적인 자연발색피막법(전해발색법)

| 명칭                       | alcanodox | kalcolor                 | duranodic 300           | veroxal                   |
|--------------------------|-----------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 전해액계통                    | 농옥살산      | 술폰살리실산(약10%)<br>황산 등을 첨가 | 술폰프탈산(약10%)<br>황산 등을 첨가 | 술폰살리실산(약5%)<br>말레인산 등을 첨가 |
| 액온(°C)                   | 약 20      | 20~35                    | 약 20                    | 약 20                      |
| 전류밀도(A/dm <sup>2</sup> ) | D.C 1.5~2 | D.C 2~3                  | D.C 2.5 전후              |                           |
| 전압(V)                    | 50~80     | 45~80                    | 30~70                   | 30~80                     |
| 피막두께(μ)                  | 23~35     | 20~30                    | 30~60                   | 20~35                     |
| 피막색상                     | 황갈색       | 호박색~갈색                   | 다갈색~갈색                  | 암갈색                       |
| 특허소유자                    | Al. lab.  | Kaiser                   | Alcoa                   | V.A.W                     |

## (6) 봉공처리

증기실링, 순수실링, 아세트산 Ni-Co 실링

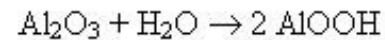
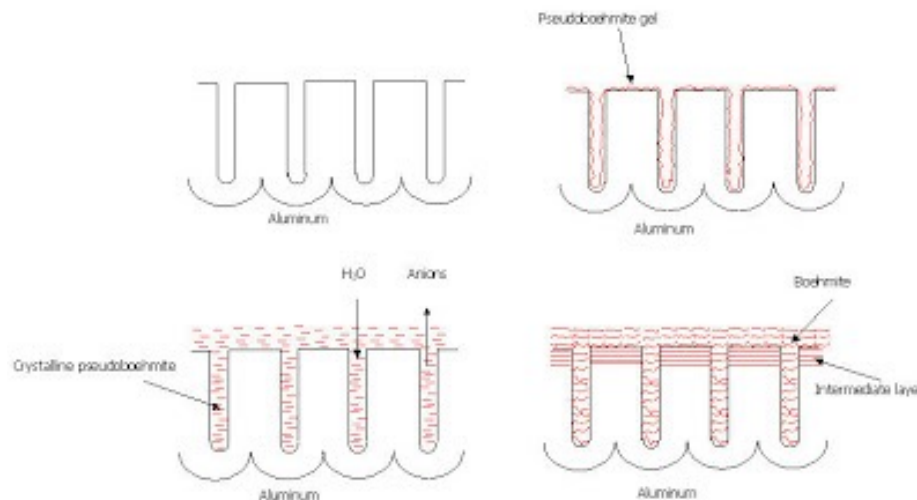
The most simple process **takes place in boiling, deionized water**. Other solutions with a variety of additions of sealing salts can be applied. The most common ones are:

Hot DI sealing

Mid-temperature sealing

Cold sealing

When **Hot DI sealing**, the anodized part is immersed into hot (96 – 100°C / 205 - 212°F) deionized water and a **hydrated aluminum oxide, boehmite**, will be formed in the pores, see the drawing below.

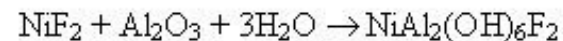


This process is very **dependent of the temperature and pH of the sealing solution**. Sealing at 96°C (210°F) requires about 6% longer sealing time than 98°C (210°F).

---

This dependency of the temperature makes **mid-temperature sealing**, which works at **60 - 80°C (160 - 180°F)**, a little more prone to leaching of colors. These solutions often contains metal salts and organic additives, but has a lower energy cost. The process is still using the fact that aluminum oxide is hydrated to boehmite.

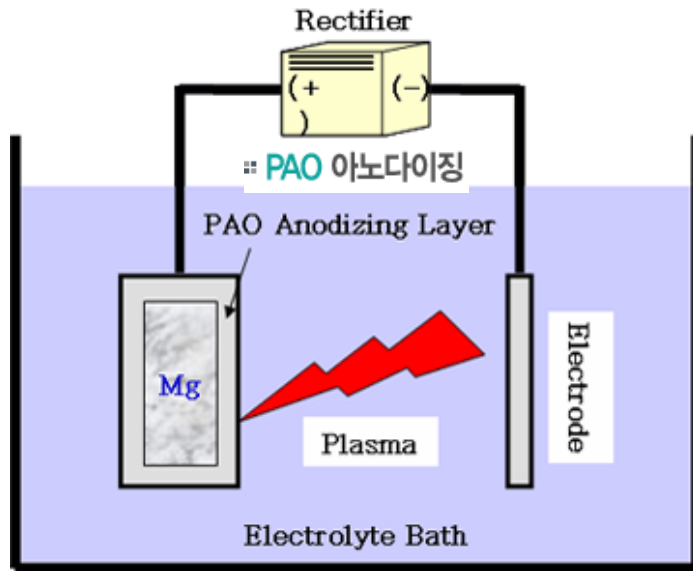
**Cold sealing** uses a totally different mechanism than the other two. In this process the sealing happens by an impregnation process **at 25 – 30°C (70 – 90°F)**. The following is suggested to happen; the fluoride in the solution dissolve the porous anodized layer and then deposit as a fluoro-aluminate at the top 3 – 6 µm (0.1 -0.2 mil) of the layer, as



This process **is very slow, so a warm water rinse after the sealing will accelerate the impregnation process.**



# PAO (plasma assisted oxidation), PEO (plasma electrolytic oxidation)

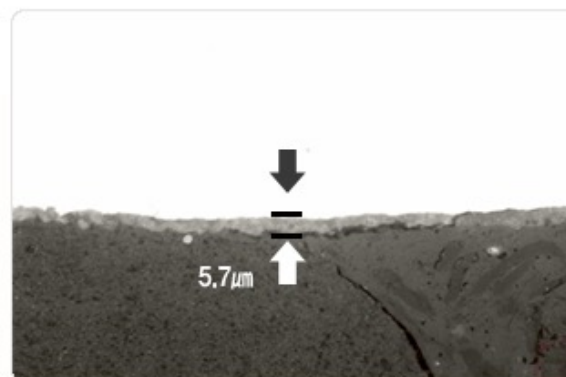


음극(cathode)에는 상대적으로 전기적 안정성이 높은 금속(스테인레스 스틸 또는 Pt계 합금 등)을, 양극(anode)에는 산화반응을 시키고자 하는 금속을 위치시켜, **직류 또는 교류 전원을 추가하여 (기존보다 훨씬 높은 전압)** 산화피막을 형성시킨다.

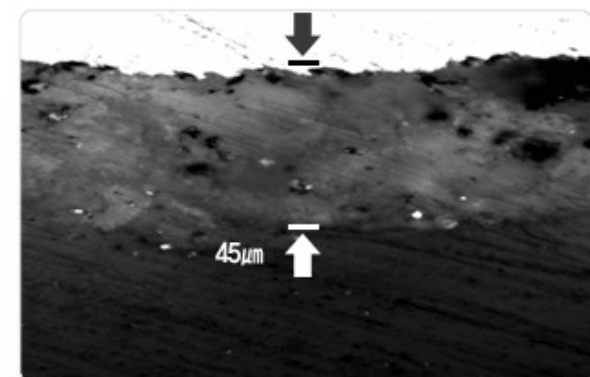
형성된 산화피막 내부에서 반응된 가스(O<sub>2</sub> 또는 H<sub>2</sub>)는 국부적으로 형성된 강한 전류장에 의해 PAO가 발생되며, 이들 에너지가 순간 형성된 산화물을 융착시키는 역할을 하게 되어, 매우 치밀하고 단단한 산화물이 형성된다  
(**훨씬 두껍고, 결정성이 높고, 열적안정성, 기공이 깊고, 복잡, 일부는 폐쇄형 기공**)



파막두께 특성

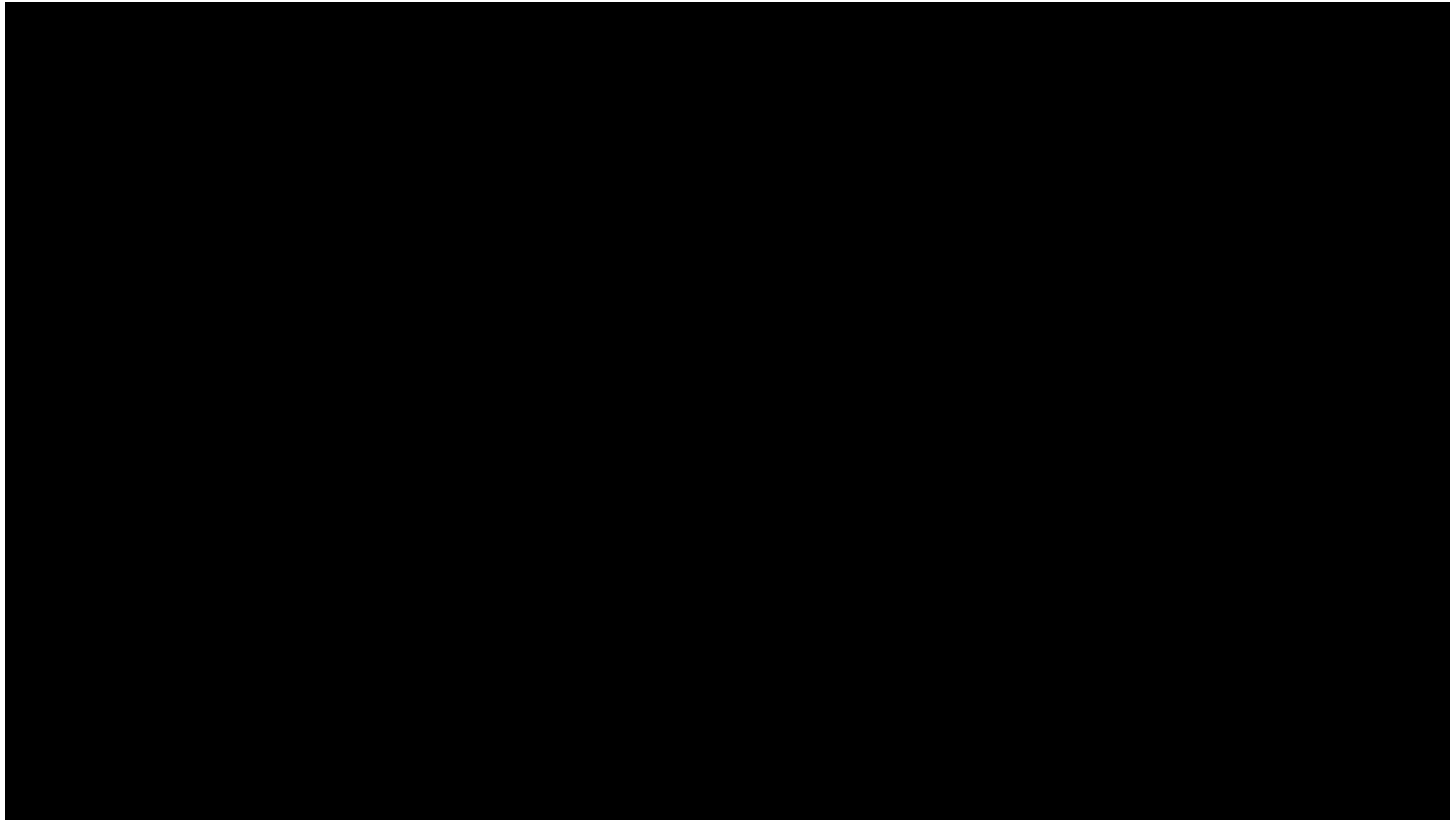


피막두께



4~45μm(조절가능)





PEO process of Al alloy, mode:AC-packet + cathodic half-waves packet

<https://www.youtube.com/watch?v=bqCnSs9MrDo>



## [ PEO 코팅 층의 물성: 경도, 내식성, 내마모성 ]

### Comparative **Hardness** (HV)



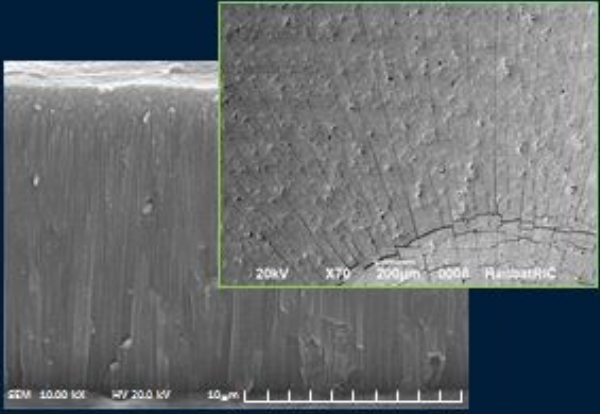
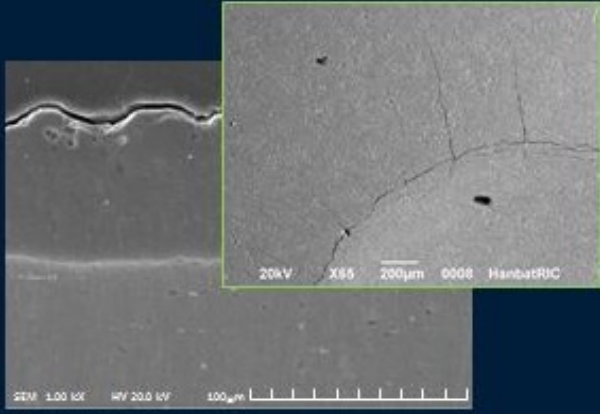
### Comparison of **Corrosion Resistance**

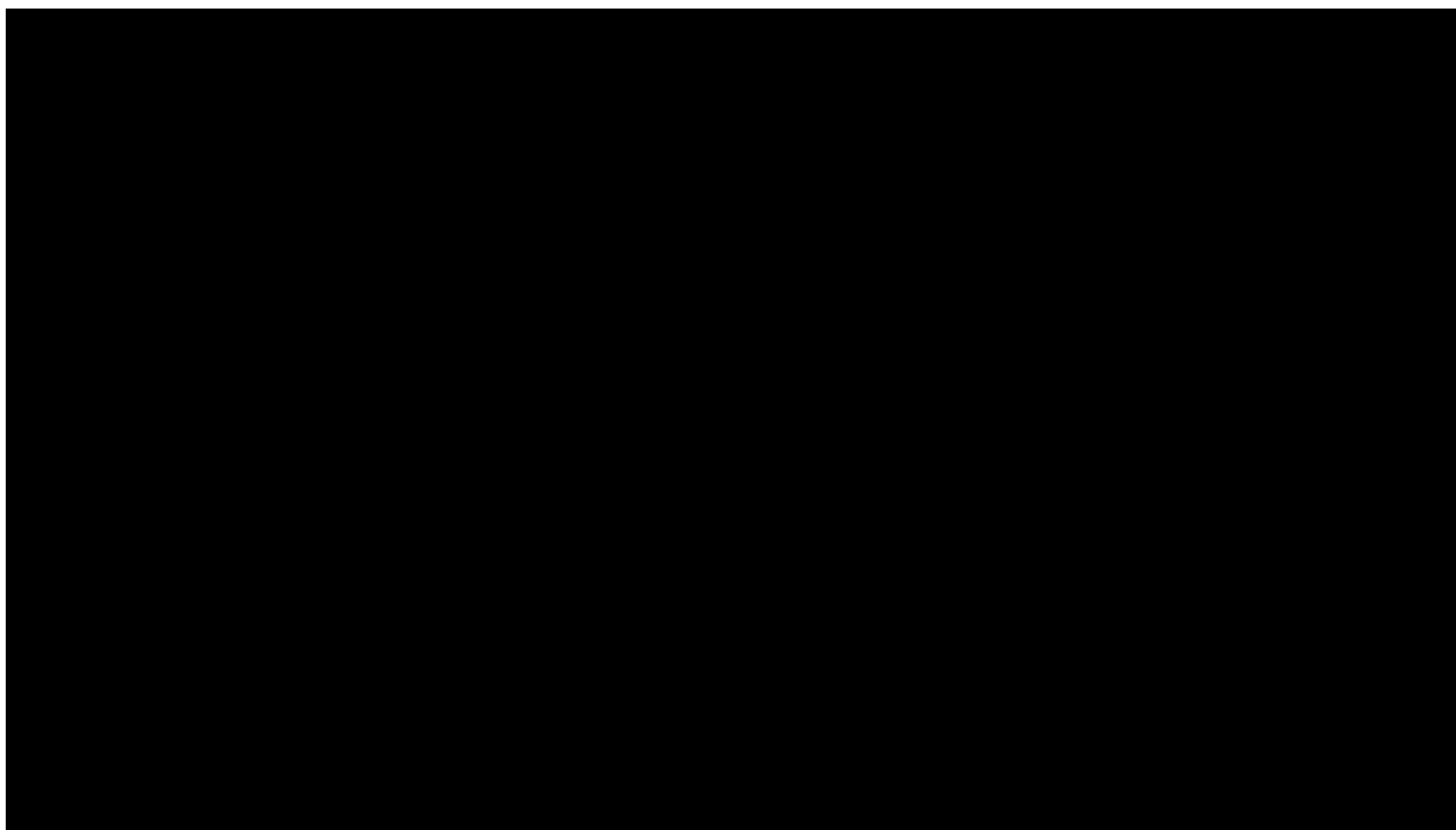


### Comparison of **Wear Factors**



[ 양극산화피막과 플라즈마전해산화처리의 비교]

| 구 분                              | Anodizing (양극산화피막처리)   | PEO (플라즈마 전해산화처리)  |
|----------------------------------|--|--|
| 코팅층<br>단면<br>및<br>표면균<br>열<br>특징 |    |   |
| 전해액                              | 산성용액 (황산, 인산, 옥살산 등)   | 알칼리용액 (규산나트륨수용액 등)   |
| 전력조<br>건                         | 직류(교류) 0.5~10 A/dm <sup>2</sup><br>코팅 전압 300 VDC 이하  | 교류(직류) 8~20A/dm <sup>2</sup><br>코팅 전압 최대 600 VAC   |
| 필수<br>장비                         | 폐수 처리장치  | 냉각 chiller (전해액용)  |
| 기타                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 코팅층 성분·구조 변경 어려움</li> <li>• 주조합금(고 Si합금) 적용 제한</li> <li>• 다양한 Color구현 (2차 공정)</li> <li>• 코팅층 최대 50μm</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 코팅층 성분·구조 변경 용이 (노하우)</li> <li>• Pb, Sn성분 Al합금에 제한적 적용</li> <li>• Intrinsic Colors (검정, 회색, 흰색)</li> <li>• 코팅층 200μm</li> </ul> |



<https://www.youtube.com/watch?v=O0GQPHh3Szk>

