

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C25D 11/14(45) 공고일자 1995년01월13일  
(11) 공고번호 특 1995-0000313

(21) 출원번호	특 1992-0010051	(65) 공개번호	특 1993-0000716
(22) 출원일자	1992년06월10일	(43) 공개일자	1993년01월15일

(30) 우선권주장	3-165221 1991년06월11일 일본(JP)
(71) 출원인	와이케이케이 가부시키가이샤 요시다 다다히로 일본국 도오교오도 지요다구 간다 이즈미죠오 1반지

(72) 발명자	나카다 노리오 일본국 도야마켄 도야마시 오이즈미 1구 난부 215-2 후쿠이 히데오 일본국 도야마켄 쿠로베시 미카이치 4024 히로노 하츠오 일본국 도야마켄 시모니이카와군 뉴우젠마치 아오기 2035 이토오 세이시로 일본국 나라켄 이코마시 야수카노키타 3-1-11
(74) 대리인	차윤근, 차순영

심사관 : 서병령 (책자공보 제3846호)(54) 알루미늄 또는 알루미늄 합금에 청색을 부여하는 방법**요약**

내용 없음.

**명세서**

## [발명의 명칭]

알루미늄 또는 알루미늄 합금에 청색을 부여하는 방법

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 알루미늄 또는 알루미늄 합금(이하, 총괄하여 "알루미늄"으로 언급)에 청색을 부여하는 방법에 관한 것이다.

이제까지, 양극 산화물 필름의 형성을 위한 처리를 한 알루미늄에 청색을 부여하는 수단으로서 전해 착색방법을 둘러싼 몇가지 방법이 공지되었고, 무기 화합물을 사용한 침지에 의한 착색 방법 및 염료를 사용한 다른 방법들이 또한 공지되었다.

그러나, 이러한 통상적인 기술에서, 전해 착색 방법이 유일하게도 어렵게 투명한 청색을 생성한다. 한편, 무기 화합물을 사용한 침지에 의한 착색 방법은 여기 사용된 착색물질이 양극 산화물 필름의 미소공 길이를 쉽게 투과하지 않아서, 즉 처리된 알루미늄의 탈색 및 후처리에 있어 옥의 오염이 결과되는 단점을 수반한다. 또한 단시간 내에 통상적인 방법에 의해 생성된 양극 산화물 필름에 원하는 밀도의 청색을 부여하는 것은 어렵다. 염색 방법에 의해 중간 두께(약 10 $\mu\text{m}$ )의, 양극 산화물 필름의 내구성 착색을 얻는 것은 어렵다.

이러한 문제점을 해결하도록 강구함에 따라, 일본 특허 공개번호 소화 52-5010은 수성 용액내에서 알루미늄에 양극 산화를 적용하고, 처리된 알루미늄을 수성 안료의 미세분산용내에 침지시켜 알루미늄 표면상에 형성된 다공성 양극 산화물 필름에의 안료의 흡수를 유도하여 알루미늄의 착색을 실시하는 방법, 또는 상기한 바와 같이 얻어진 착색 알루미늄을 열경화성 수지로 부가적으로 코우팅하는 방법을 제안한다. 일본 특허 공개번호 소화 51-35177은 수성 유기 안료의 미분산액의 비이온성 또는 비이온성-양이온성 용내에 양극 처리된 알루미늄을 침지시키고, 용내의 알루미늄에 질류 또는 교류를 통과시켜 알루미늄의 표면상에 형성된 다공성 양극 산화물 필름에의 안료의 흡수를 유도하여 알루미늄의 착색을 얻는 방법, 또는 상기한 바와 같이 얻어진 착색된 알루미늄을 열경화성 수지로 부가적으로 코우팅하는 방법을 제안한다. 이러한 특허 공개는 알루미늄의 양극 산화물 필름의 청색 착색을 얻는 작업 실시예를 기술한다.

이러한 특허 공개는 1 $\mu\text{m}$ (1000nm)내의, 바람직하게 0.5 $\mu\text{m}$ (500nm)이하의 입자크기를 갖는 안료의 미분산액이 사용됨을 지시한다. 안료의 미분산액이 사용되는 양극 산화물 필름은 일반적으로 50nm이하의 소공직경을 갖는다. 대개의 안료 입자가 소공직경보다 크므로, 알루미늄의 착색은 안료가 양극 산화물 필름내의 소공 입구 및 산화물 필름의 표면상에서 충내에 흡수되어 부착되는 방식으로 일어난다. 그러므로, 이러한 방법의 착색된 및 소공-밀봉 알루미늄은 부여된 색의 마모 충격에 대한 열등

한 고착성 및 연속되는 안료의 신속한 박리 문제를 갖고, 더욱이 상기 언급한 특허 공개에 기소공-확대 처리에 적용하고, 무기 제 1 철염을 주성분으로서 함유하는 욕내에서 상기 알루미늄을 AC전해에 적용하여, 상기 양극 산화물 필름의 소공내에 철의 부착을 유도한 후, 헥사시아노 철(II)산염을 주성분으로 함유하고 양극으로서 알루미늄을 사용하는 욕내에서, 상기 처리된 알루미늄을 DC전해에 적용하는 단계들로 구성됨을 특징으로 하는, 알루미늄에 투명하고 조밀한 청색을 부여하는 방법을 제공하는데 있다.

본 발명은 통상적인 방법으로 생성된 양극 산화물 필름에 신속한 절차에 의해 자유로이 조절된 밀도의 내구성 청색을 부여하는 방법을 제공한다. 먼저, 본 발명의 첫 번째 방법을 설명할 것이다. 이 첫 번째 방법은 통상적인 예비처리→양극 산화→철 부착 처리→헥사시아노 철(II)산염 욕내에서 DC 전해의 일련의 단계들로 구성되고, 철 부착 처리는 통상적인 방법으로 얻어진 알루미늄의 양극 산화물 필름의 소공을 착색하는데 필요한 양으로 철이 부착되도록 하고, 청색의 부여를 얻기 위해, 처리된 알루미늄은 헥사시아노 철(II)산염 욕내에서 DC전해에 적용됨을 특징으로 한다. 구체적으로, 첫 번째 단계는 통상적으로 실시된 바와 같이 수행된 DC전해에 의해 알루미늄 상에 양극 산화물 필름을 형성하는데 있고, 두 번째 단계는 제 1 철 이온을 함유하는 용액내에서 상기 결과 생성된 양극 산화된 알루미늄을 AC전해에 적용하여 산화물 필름의 소공내에 착색에 필요한 양의 철 부착을 얻는데 있고, 및 세 번째 단계는 상기 알루미늄을 양극으로 사용하여 헥사시아노 철(II)산염 욕내에서 알루미늄을 DC전해에 적용함으로써 전기 영동에 의해 양극 산화물 필름의 소공에 이동된 헥사시아노 철(II)산 철이 상기 산화물 필름의 소공내 철이온과 반응하도록 유발하고 그 결과로 소공내에 청색 화합물이 부착되도록 유도하고 내구성이 우수한 청색 산화물 필름을 생성하는데 있다.

이제, 상기 서술한 방법을 구체화하기 위한 다양한 방식이 하기에 더욱 구체적으로 기술될 것이다. 첫째, 알루미늄을 탈지, 엣칭, 및 중화와 같은 적합한 예비처리를 한 후, 양극 산화를 위한 매우 공지된 처리를 적용하여 양극 산화물 필름이 생성된다. 구체적으로, 미네랄산 및 / 또는 유기산의 매우 공지된 전해 용액, 예를 들어 황산, 크롬산, 인산 또는 이들의 혼합산, 옥살산, 또는 옥살산 및/ 또는 상기 언급한 미네랄산을 사용한 임의의 혼합산을 함유하는 전해 용액에서, 일반적으로 수성 황산 용액에서, 알루미늄은 직류를 사용한 양극 산화 처리에 적용된다. 적용되는 전압 및 이 양극 산화 처리를 위한 이 적응시간은 통상적인 방법과 동일할 수 있다.

양극 산화를 위한 상기 처리에 이어, 제 1 철 이온을 함유하는 용액내에서 AC전해를 수행함으로써, 산화물 필름 소공의 저부에 원하는 밀도의 청색을 생성하는데 필요한 양으로 철이 부착된다. 산화물 필름의 소공에 소량의 제 2 철 이온의 흡수가 이 경우 철의 부착과 동시에 실시될 때, 연속 단계의 착색 반응이 용이하게 된다. 제 2 철 이온의 흡수를 용이하게 하고, pH의 가능한 변화를 감소시키고, 침전을 저해하는 바와 같이 상기 조건을 충족시키는 적합한 욕으로서 임의의 하기 욕들이 적용될 수 있다. 첫 번째 욕은 주성분으로서 황산 제 1 철 또는 황산 제 1 철 암모늄을 10 내지 200g/리터, 바람직하게는 10 내지 100g/리터 내의 비율로 사용하고, 부가적으로 여기에 봉산을 20 내지 50g/리터 내의 비율로 혼입시켜 제조한다. 이 욕이 며칠간 정치되어 있으면, 이는 3 내지 3.5 내의 수준에 달하는 pH값으로 안정화된다. 이 안정화는 소량의 제 2 철 이온의 첨가로 촉진된다. 임의의 제 2 철 염이 이 목적을 위해 사용될 수 있으나, 황산염이 특히 바람직한 것으로 밝혀져 있다. 황산 제 2 철의 농도는 1 내지 10g/리터, 바람직하게는 1 내지 5g/리터 내 일수 있다. 봉산의 첨가는 AC전해 방법도중 pH의 가능한 변화를 감소시키고, 착색 정도에 있어 가능한 차이를 배제하는 목적을 제공한다. 욕의 pH가 2 내지 5내에 있는 동안 철의 부착이 얻어질 수 있으나, pH가 3.5를 초과하면 욕은 갈색 침전을 생성하기 쉽고, pH가 30이하이면 욕은 철의 부착을 위한 고압을 요하므로, 욕의 pH는 3 내지 3.5내로 제한하는 것이 바람직하다.

두 번째 적합한 욕은 주성분으로서 황산 제 1 철 또는 황산 제 1 철 암모늄을 10 내지 200g/리터, 바람직하게 10 내지 100g/리터 내의 비율로 사용하고, 부가적으로 여기에 봉산을 20 내지 50g/리터 내의 비율로 혼입시켜 제조한다. 부가적으로, 철 분말이 0.5 내지 10g/리터 내의 비율로 욕에 첨가될 수 있고, 철에 대한 마스킹제로 사용되고 매우 강한 착체-형성 능력을 갖지 않는 타르타르산, 시트르산, 글루콘산 및 히드록시숙신산과 같은 유기산 중 적어도 하나가 0.1 내지 1g/리터 내의 비율로 욕에 첨가될 수 있다. 이 욕의 pH는 3 내지 6내의 임의 값일 수 있으나, 4.5 내지 5.5내의 pH값을 갖는 욕은 제 2 철 이온의 첨가를 요하지 않고 착색에 필요한 철의 안정한 부착을 실시할 수 있다. 제 1 철 이온이 높은 pH값 때문에 쉽게 산화를 하나, 소량의 상기 마스킹제의 첨가는 제 2 철 이온과 침전의 발생을 억제하는 목적을 제공한다. 이 경우, 충분하게 공급된 유기산이 철의 부착을 방해하므로 유기산은 과도하게 다량으로 사용하는 것이 바람직하지 않다. 침전 생성이 저해된 제 2 철 이온은 철 분말과의 접촉시 제 1 철 이온으로 환원된다. 부가적으로, 봉산의 첨가는 첫 번째 욕에서와 동일한 방식으로 전해 방법도중 pH의 가능한 변화를 감소시키고, 균일성의 부족을 적게 갖는 청색의 생성을 확보하는 목적을 제공한다.

상기한 첫 번째 또는 두 번째 욕에서, 부착될 철의 양은 AC전압을 5 내지 35V내로 15 내지 300초, 바람직하게는 15 내지 180초의 시간동안 적용하여 조절할 수 있고, 따라서 생성될 청색의 밀도는 상기 언급한 부착량을 조정함으로써 조절할 수 있다. 더욱 구체적으로, 고밀도의 청색을 얻기 위해, 전압은 높이고 전압적용 기간은 길게 한다. 저밀도의 청색을 얻기 위해서는 이러한 양을 감소시킨다. 부착된 철은 부착량이 지나치게 많으면 다음 단계에서 부분적으로 반응하지 않은채 남아 있다. 철의 부착량이 지나치게 소량이면 생성 색은 균일성을 잃는 경향이 있다. 전압이 지나치게 높으면 산화물 필름이 파괴될 수 있으므로, 착색을 위한 최적 조건으로서, 논의중인 양은 상기 언급한 적절한 범위내에 두는 것이 바람직하다.

이어서, 철의 부착을 위한 미리 언급한 처리가 적용된 알루미늄은 상기 헥사시아노 철(II)산염 욕내에서, 알루미늄을 양극으로 사용하는 DC전해에 적용되어 알루미늄에 원하는 청색의 부여를 얻는다. 몇가지 헥사시아노 철(II)산염이 당 분야에 공지되어 있다. 헥사시아노 철(II)산염 중에서, 페로시안화 칼륨 또는 페로시안화암모늄이 특히 바람직한 것으로 나타난다. 이 페로시안화물 화합물의 농도는 1 내지 100g/리터, 바람직하게 10 내지 100g/리터 내인 것이 바람직하다. 상기 알루미늄을 양극으로 사용하는 욕에 25V이상의 DC전압을 적용함으로써, 전기 영동에 의해 헥사시아노 철(II)산 이

온이 양극 산화물 필름의 소공으로 이동되고, 동시에 산화물 필름의 소공내에 부착된 철이 이온의 형태로 용액내에 용해되어 결과적으로 소공내에 청색 화합물이 형성되고 알루미늄이 청색으로 착색된다. 이때, 욕내에서 생성된 청색 화합물의 가능한 소위 "재 용해" 및 욕의 결과되는 오염은, 황산나트륨, 황산 칼륨, 염화나트륨, 및 염화 칼륨과 같은 무기 강전해질중 적어도 하나를 20 내지 50g/리터 내의 비율로 첨가하여 배제할 수 있다. 욕의 pH는 착색에 식별할 만한 영향을 미치지 않으며 일반적으로 2 내지 10 내에 고정할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 욕은 알칼리 pH값을 가지면 콜로이드 구조를 취하여 곤란하고, pH값이 낮은 수준으로 유지되면 헥사시아노 철(II)산 이온의 광-분해에 의해 탈색되기 쉬우므로 5 내지 7내로 pH를 보유하는 것이 바람직하다.

본 발명의 두 번째 방법은 통상적인 예비처리→양극 산화→소공-확대 처리→철 부착을 위한 처리→헥사시아노 철(II)산염 욕내의 DC전해의 일련의 단계들로 구성된다. 그러므로, 양극 산화 단계 다음에 소공-확대 처리가 부가되는 것을 제외하고는 상기한 첫 번째 방법과 동일하다. 이 소공-확대 처리는 황산 또는 인산내에 침지 또는 일반적으로 실시되는 바와 같이 인산 또는 인산 및 황산의 혼합욕내에서의 전해로 만족스럽게 날선될 수 있다. 처리의 이 특정 단계 부가로, 두 번째 방법에 의해 생성된 청색 산화물 필름은 명료도 및 색의 밀도에 있어 첫 번째 방법에 의해 생성된 것을 능가한다. 두 번째 방법의 다른 구성 단계들은 상기한 첫 번째 방법에서와 동일한 방식으로 동일한 조건하에서 수행된다. 상기한 바와 같이 형성된 청색 산화물 필름은 침지 방법에 의해 착색된 산화물 필름에 비해 빛에 대해 우수한 저항성을 나타낸다.

본 발명에 따라 청색으로 착색된 양극 산화물 필름은 경우에 따라 요구되는 바, 통상적인 소공-밀봉 처리 및/또는 피니쉬 투명 코우팅이 부가적으로 적용될 수 있다.

이제, 본 발명은 작업 실시예를 참고로 하기에 더욱 구체적으로 기술될 것이다. 당연히 본 발명은 하기 실시예에 제한되지 않는다. 본 발명은 본 발명의 범위내에서 다양한 변경이 허용된다는 것을 임의의 당업자에 의해 쉽게 이해되어야 한다.

#### [실시예 1]

탈지, 엣칭, 및 중화의 통상적인 예비처리를 한 알루미늄 A6063의 압출품을 190g/리터의 황산을 함유하는 수용액(20°C)내에서 보통의 방법으로 DC전해에 적용하여 그 위에 11μm두께로 양극 산화물 필름을 형성하였다. 그리고 나서, 50g/리터의 황산 제 1 철 암모늄, 30g/리터의 붕산 및 1g/리터의 황산 제 2 철을 함유하는 수용액(20°C, pH 3.0)내에서 상기 결과 생성된 양극 처리된 제품을 반대 전극인 스테인레스 스틸판에 마주두고, 양극 처리된 제품 및 스테인레스 스틸 반대 전극 사이에 15V의 교류를 1분간 적용하여 균일한 갈색 산화물 필름을 얻었다. 20g/리터의 페로시안화 칼륨 및 20g/리터의 황산 나트륨을 함유하는 수용액(20°C, pH는 아직 조정되지 않음)내에 결과 제품을 양극으로서 배치하고, 35V의 직류를 제품 및 반대 전극 사이에 약 30초 동안 적용하였다. 결과적으로, 약간의 암청색 산화물이 얻어졌다.

#### [실시예 2]

탈지, 엣칭, 및 중화의 통상적인 예비처리를 한 알루미늄 A6063의 압출품을 190g/리터의 황산을 함유하는 수용액(20°C)내에서 보통의 방법으로 DC전해에 적용하여 그 위에 11μm두께의 양극 산화물 필름을 형성하였다. 그리고 나서, 상기 결과 생성된 양극 처리 제품을 100g/리터의 인산을 함유하는 욕(20°C)내에 5분간 침지시켰다. 50g/리터의 황산 제 1 철 암모늄, 20g/리터의 붕산 및 0.75g/리터의 타르타르산을 함유하는 수용액(20°C, pH 4.5)내에 철 분말을 10g/리터의 비율로 침지시켜 제조한 욕내에, 양극 처리 제품을 반대 전극인 스테인레스 스틸판에 마주둔 후, 그 사이에 10V의 교류를 30초간 적용하여 균일한 회색 산화물 필름을 얻었다. 그리고나서, 20g/리터의 페로시안화 칼륨 및 20g/리터의 황산 나트륨을 함유하는 수용액(20°C, pH는 아직 조정되지 않음)내에 결과 제품을 양극으로서 배치하고, 제품 및 반대 전극 사이에 35V의 직류를 약 20초 동안 적용하였다. 결과적으로, 투명한 청색 필름이 얻어졌다.

#### [실시예 3]

실시예 2에서 얻어진 청색 알루미늄 제품의 샘플을 표1에 지시된 다양한 소공-밀봉 처리를 여러번 적용하고 나서, 이슬 패널 내후도 시험기로 100시간 노출 테스트를 적용하였다. 결과는 표 1에 제시되어 있다. 비교를 위해, 페로시안화물 욕에서의 착색 전에 황산 제 1 철 내의 전해 대신에, 20g/리터의 황산 제 2 철을 함유하는 욕내에 3분간 침지시키는 것을 제외하고는 실시예 2의 절차를 따랐다. 이 비교실험의 생성물의 샘플은 동일한 소공-밀봉 처리 및 노출 테스트를 적용하였다. 결과는 또한 같은 표에 제시된다.

[표 1]

샘플		노출전			노출후			ΔE
		L	a	b	L	a	b	
Ni염으로 소공밀봉	실시예	47.29	-1.51	-37.84	45.21	-2.29	-34.95	(3.8)
	비교 실험	50.15	-3.48	-35.77	56.05	-9.19	-28.68	10.8
끓는 물로 소공밀봉	실시예	46.80	-2.13	-37.87	44.15	-0.21	-33.04	(5.5)
	비교 실험	49.95	-2.10	-34.70	55.70	-5.11	-27.11	10.0

상기 표 1에서, 기호"ΔE"는 헌터(Hunter)의 색차식에 따라 색 차이를 나타낸다. 기호 "L"은 건습계 명도이고, "a" 및 "b"는 헌터의 색차식에서 채도 좌표이다. 양극 산화물 필름의 색은 색차계(모델 CR-300, 미놀라 카메라 주식회사 제조)에 의해 측정되었다. 표 1에 제시된 결과로부터, 비교 샘플은 큰 색차이를 보이고 노출 후 양 L(탈색)의 증가를 보이는 반면, 본 발명의 실시예의 샘플이 밀도에

있어 다소 증가를 보임이 명백히 지시된다.

#### [실시예 4]

탈지, 엣칭, 및 중화의 통상적인 예비처리를 한 알루미늄 A6063의 압출품을 190g/리터의 황산을 함유하는 수용액(20°C)내에서 보통의 방법으로 DC전해에 적용하여 그 위에 11μm두께로 양극 산화물 필름을 형성하였다. 그리고 나서, 상기 결과 생성된 양극 처리 제품을 100g/리터의 인산 및 10g/리터의 황산을 함유하는 혼합산(20°C)내에 두고, 여기에 10V의 DC로 5분간 전해에 적용하여 소공-확대 처리에 적용하였다. 50g/리터의 황산 제 1 철 암모늄, 20g/리터의 봉산, 및 0.75g/리터의 타르타르산을 함유하는 수용액(20°C, pH 4.5)내에 철 분말을 10g/리터의 비율로 침지시켜 제조한 욕에서, 결과 생성된 제품을 반대 전극인 스테인레스 스틸판에 마주둔 후, 그 사이에 10 내지 15V의 교류를 0.5-3분간 적용하여 균일한 회색 산화물 필름을 얻었다. 이어서, 20g/리터의 페로시안화 칼륨 및 20g/리터의 황산 나트륨을 함유하는 수용액(20°C, pH는 아직 조정되지 않음)내에서, 결과 생성된 제품을 양극으로 두고, 제품 및 반대 전극 사이에 35V의 직류를 약 20 내지 40초간 적용하여 철의 전착시간 및 적용된 전압양에 비례하는 밀도의 청색 산화물 필름을 얻었다.

상기한 바와 같이, 청색 부여를 위한 본 발명의 방법은 원하는 밀도의 색에 비례하여 양극 산화물을 필름의 소공내에 청색 화합물의 효율적인 부착을 허용함으로, 단순 절차에 의해 자유로이 조절된 밀도의 청색 부여를 허용한다. 두 번째 방법에 의해, 알루미늄의 산화물 필름에 투명하고 꽤 조밀한 청색이 부여될 수 있다. 산화물 필름은 효율적으로 착색되기 위해 보통두께(약 10μm)일 수 있다. 청색의 밀도는 양극 산화를 위한 통상적인 처리에 이어 통상적인 소공 확대 처리를 사용하여 증가될 수 있다. 원하는 소공-확대 처리는 생략될 수 있다. 부가적으로, 본 발명의 방법에 따라, 색 성분이 산화물 필름의 소공 바닥에까지 부착될 수 있으므로 부여된 청색은 내구성이 우수하고, 욕의 오염없이 안정한 착색이 얻어질 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

알루미늄 또는 알루미늄 합금상에 통상적으로 실시된 바와 같은 DC전해로 양극 산화물을 필름을 형성하고, 이어서 무기 제 1 철 염을 주성분으로 함유하는 수용액내에서 상기 결과 생성된 양극 처리 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 AC전해에 적용하여 상기 양극 산화물을 필름의 소공에 철의 부착을 유도하는 단계(A), 및 헥사시아노 철(II)산염을 주성분으로 함유하는 수용액내에 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 양극으로서 두고 여기에서 DC전해에 적용하는 단계(B)로 구성되는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금에 청색을 부여하는 방법.

##### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 양극 산화에 이어지는 철 부착의 단계(A)에서 상기 AC전해는, 10 내지 200g/리터의 황산 제 1 철 또는 황산 제 1 철 암모늄을 주성분 제 1 철 염으로 함유하고, 부가적으로 20 내지 50g/리터의 봉산 및 1 내지 10g/리터의 황산 제 2 철이 첨가제로 흔입되고, pH값이 3 내지 3.5내의 수준으로 유지되는 수용액 내에서 수행되는 방법.

##### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 양극 산화에 이어지는 철 부착의 단계(A)에서 상기 AC전해는, 10 내지 200g/리터의 황산 제 1 철 또는 황산 제 1 철 암모늄을 주성분 제 1 철 염으로 함유하고, 부가적으로 20 내지 50g/리터의 봉산, 0.5 내지 10g/리터의 철 분말, 0.1 내지 1g/리터의 타르타르산, 시트르산, 글루콘산, 및 히드록시숙신산 중에서 선택된 적어도 하나의 유기산이 첨가제로 흔입되고, pH값이 3 내지 6 수준으로 유지되는 수용액내에서 수행되는 방법.

##### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 부착될 철의 양을 조절하고 생성되는 청색의 밀도를 조정하기 위해 철 부착의 상기 단계(A)에서 상기 AC전해는 5 내지 35V내의 전압에서 15 내지 300초내의 시간동안 수행되는 방법.

##### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 헥사시아노 철(II)산염의 상기 수용액내에서 DC전해의 상기 단계(B)에서 상기 AC전해는, 1 내지 100g/리터의 페로시안화 암모늄을 주성분으로 함유하고, 부가적으로 20 내지 50g/리터의 황산나트륨, 황산 칼륨, 염화 나트륨, 및 염화 칼륨 중에서 선택된 적어도 하나의 무기 강전해질이 흔입되고, pH값이 5 내지 7내의 수준으로 유지되는 수용액내에 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 양극으로서 두고, 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금에 25V이상의 DC전압을 적용하여 달성되는 방법.

##### 청구항 6

알루미늄 또는 알루미늄 합금상에 통상적으로 실시된 바와 같은 DC전해로 양극 산화물을 필름을 형성하고, 이어서 황산 또는 인산내에 상기 결과 형성된 양극 처리 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 침지시키거나 인산 또는 인산 및 황산의 혼합용액내에서 전해에 적용하여 그 위에 소공-확대 처리를 수행하는 단계(A), 무기 제 1 철 염을 주성분으로 함유하는 수용액내에서 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 AC전해에 적용하여 상기 양극 산화물을 필름의 소공에 철의 부착을 유도하는 단계(B), 및 헥사시아노 철(II)산염을 주성분으로 함유하는 수용액내에 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 양극으로서 두고 여기에서 DC 전해에 적용하는 단계(C)로 구성되는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금에 특명하고 조밀한 청색을 부여하는 방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 상기 소공-확대 처리에 이어지는 철 부착의 단계(B)에서 상기 AC전해는, 10 내지 200g/리터의 황산 제 1 철 또는 황산 제 1 철 암모늄을 주성분 제 1 철 염으로 함유하고, 부가적으로 20 내지 50g/리터의 봉산 및 1 내지 10g/리터의 황산 제 2 철이 첨가제로 훈입되고, pH값이 3 내지 3.5내의 수준으로 유지되는 수용액내에서 수행되는 방법.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서, 상기 소공-확대 처리에 이어지는 철 부착의 단계(B)에서 상기 AC전해는, 10 내지 200g/리터의 황산 제 1 철 또는 황산 제 1 철 암모늄을 주성분 제 1 철 염으로 함유하고, 부가적으로 20 내지 50g/리터의 봉산, 0.5 내지 10g/리터의 철 분말, 0.1 내지 1g/리터의 타르타르산, 시트르산, 글루콘산, 및 히드록시숙신산 중에서 선택된 적어도 하나의 유기산이 첨가제로 훈입되고, pH값이 3 내지 6내의 수준으로 유지되는 수용액내에서 수행되는 방법.

**청구항 9**

제 6 항에 있어서, 부착될 철이온의 양을 조절하고 생성되는 청색의 밀도를 조정하기 위해 철 부착의 상기 단계(B)에서 상기 AC전해는 5 내지 35V내의 전압에서 15 내지 300초내의 시간동안 수행되는 방법.

**청구항 10**

제 6 항에 있어서, 헥사시아노 철(II)산염의 상기 수용액내 DC전해의 상기 단계(C)에서 상기 AC전해는, 1 내지 100g/리터의 폐로시안화 칼륨 또는 폐로시안화 암모늄을 주성분으로 함유하고, 부가적으로 20 내지 50g/리터의 황산 나트륨, 황산 칼륨, 염화 나트륨, 및 염화 칼륨 중에서 선택된 적어도 하나의 무기 강전해질이 훈입되고, pH값이 5 내지 7내의 수준으로 유지되는 수용액내에 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 양극으로서 두고, 상기 알루미늄 또는 알루미늄 합금에 25V이상의 DC전압을 적용하여 달성되는 방법.