



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098331  
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.

C25D 11/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0041479

(22) 출원일자 2008년05월02일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

11/744,829 2007년05월04일 미국(US)

(71) 출원인

듀라코치 인터내셔널 리미티드

영국령 버진군도 토르톨라 로드 타운 아보트 빌딩 2층

(72) 발명자

웅, 띄츄

홍콩, 노스포인트, 668 킹스 로드, 홍콩 코트, 17층, 플랫폼

리, 슈청

영국, KT228LY, 썬리, 레더헤드, 기본스 그로브, 기본스 마너

(74) 대리인

김영철, 김 순 영, 이준서

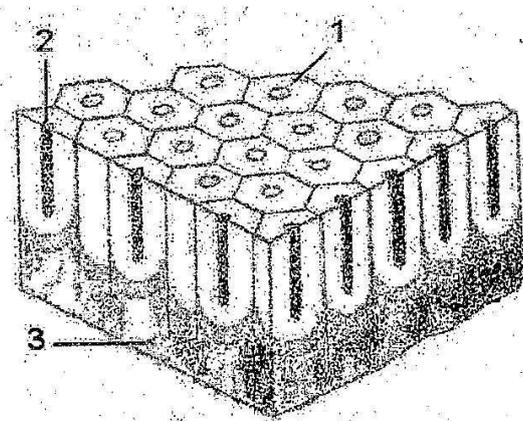
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 알루미늄 및 알루미늄 합금의 아노다이징

(57) 요약

본 발명에 따른 제조방법은 착색된 산화물 층을 제조하는 방법으로서, 물, 황산 및 옥살산(oxalic acid)을 포함하는 전해질 중에서 알루미늄 기재를 아노다이징(anodize)하여 알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 아노다이징 단계는 전해질을 통해 적어도 2개의 시퀀스 전류 밀도가 통과되는 것을 포함할 수 있다. 상기 방법에 의해 제조된 알루미늄 기재상의 착색된 산화물 층으로 이루어진 물품의 제조방법 및 용도 역시 개시되어 있다.

대표도 - 도1



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 제조하는 방법으로서,

(a) 물, 옥살산(oxalic acid) 및 황산을 포함하는 전해질 중에 알루미늄 기재를 애노드(anode)로 배치하는 단계; 및

(b) 밀도  $0.8 \text{ A/dm}^2$  미만의 제 1 전류로 1분 내지 1시간 동안 알루미늄 기재를 아노다이징(anodize)한 다음, 밀도  $1.5 \text{ A/dm}^2$  내지  $2.5 \text{ A/dm}^2$ 의 제 2 전류로 아노다이징하여 산화물 층을 제조하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄 기재는 밀도  $1.0 \text{ A/dm}^2$  내지  $1.5 \text{ A/dm}^2$ 의 제 3 전류로 더욱 아노다이징하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서, 상기 제 1 전류, 제 2 전류 및 제 3 전류는 각각 독립적으로 정직류(constant direct current) 또는 펄스 직류(pulsed direct current)에 의해 생성되는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 제조방법은 교반 장치(gitation device)를 통해 전해질을 교반하는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 교반 장치는 교반 튜브를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기 산화물층 위에 염료층(dye layer)을 형성하는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 상기 전해질은 알루미늄 이온, 금속 설페이트(sulfate), 유기산 또는 그들의 조합을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 2g 내지 11g의 알루미늄 이온을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 5g 내지 40g의 옥살산 및 전해질 1 리터당 100g 내지 360g의 황산을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 12g 내지 20g의 옥살산 및 전해질 1 리터당 140g 내지 220g의 황산을 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 14g 내지 18g의 옥살산 및 전해질 1 리터당 160g 내지 200g의 황산을 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, 상기 아노다이징 단계는 5℃ 내지 25℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 상기 아노다이징 단계는 10℃ 내지 15℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서, 상기 제조방법은 산화물 층의 표면을 Ra 값이 0.1 미크론 미만이 되도록 연마하는 단계를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 착색된 산화물 층의 제조방법.

**청구항 15**

알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 보유한 알루미늄 기재를 포함하는 물품(article)으로서, 상기 착색된 산화물 층은

- (a) 물, 옥살산(oxalic acid) 및 황산을 포함하는 전해질 중에 알루미늄 기재를 애노드로 배치하는 단계; 및
  - (b) 밀도 0.8 A/dm<sup>2</sup> 미만의 제 1 전류로 1분 내지 1시간 동안 알루미늄 기재를 아노다이징한 다음, 밀도 1.5 A/dm<sup>2</sup> 내지 2.5 A/dm<sup>2</sup>의 제 2 전류로 아노다이징하여 산화물 층을 제조하는 단계;
- 를 포함하는 방법을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 물품.

**청구항 16**

제 15 항에 있어서, 상기 착색된 산화물 층은 미세경도(microhardness)가 280 내지 1000 Hv인 것을 특징으로 하는 물품.

**청구항 17**

제 15 항에 있어서, 상기 착색된 산화물 층은 두께가 15 미크론 내지 50 미크론인 것을 특징으로 하는 물품.

**청구항 18**

제 15 항에 있어서, 상기 알루미늄 기재는 알루미늄 및, 선택적으로 실리콘, 붕소, 게르마늄, 비소, 안티몬, 텔루르, 구리, 마그네슘, 망간, 아연, 리튬, 철, 크롬, 바나듐, 티타늄, 비스무스, 갈륨, 주석, 납, 지르코늄, 니켈, 코발트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품.

**청구항 19**

제 15 항에 있어서, 상기 산화물층 위에 염료층을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 물품.

**청구항 20**

제 15 항에 있어서, 상기 착색된 산화물 층의 표면은 Ra값이 0.01 내지 0.1 미크론인 것을 특징으로 하는 물품.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은 알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 물, 옥살산(oxalic acid) 및 황산을 포함하는 전해질 중에서 알루미늄 기재를 아노다이징(anodize)하여 착색된 산화물 층을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 알루미늄 및 알루미늄 합금은 경량성, 강도, 내구성 및 구조적 유연성 과 같은 적합한 특성들을 가지는 것으로 알려져 있다. 1889년, Alcoa, Inc 사는 알루미늄 산화물로부터 알루미늄을 제조하는 전기 분해 방법으로서, 상기 공정을 통해 알루미늄의 제조 비용을 현저히 낮춘 방법에 대한 특허(U.S. Pat. No. 400,664)를 획득한 바 있다. 이후, 적합한 특성 및 낮은 비용으로 알루미늄 및 알루미늄 합금은 항공, 교통, 건설, 반도체 및 전자 산업 등에서 널리 사용되어 왔다. 그 결과, 알루미늄의 광범위한 사용은 양 및 가격의 측면에서 철을 제외한 다른 모든 금속의 사용량을 넘어서고 있다.

<3> 알루미늄 금속과 합금은 시계, 컴퓨터(예를 들어, CPU용 열흡수원), 컴퓨터 관련 제품(하드 드라이브 및 플래쉬 드라이브용 포장재), 텔레비전, 라디오, 냉장고, 에어컨, 교통 수단(자동차, 항공기, 트럭, 철도차량, 해양 선박, 자전거 등), 포장재(캔, 호일 등), 구조물(창, 문, 판자벽, 건물 전선 등), 요리 용품, 송전선, MKM 강철 및 Alnico 자석 등과 같은 다양한 상품의 부품 또는 구성 요소로 사용될 수 있다.

<4> 상기 언급한 적합한 특성들 외에도, 알루미늄 금속 및 합금은 부식 저항성, 마모 저항성, 전기 절연성, 유착 특성 및/또는 미적 특성을 개선하기 위해서, 아노다이징할 수 있다. 일반적으로, 아노다이징은 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 자연적으로 생성된 보호 산화층을 두껍게 하고, 강화하는 전기화학적 공정이다. 공정에 따라 제조된 산화물층 또는 애노드 코팅층은 아마도 다이아몬드 다음으로 인류에 알려진 강도가 우수한 물질일 것이다. 산화물 층은 일반적으로 표면의 변형을 위해 두 번째 주입물(유기 및 무기 착색, 윤활산 등)을 허용할 수 있는 공극 구조를 보유하고 있다.

<5> 알루미늄 아노다이징 공정은 뱃치, 연속 코일, 연속 부품 및 배스킷 아노다이징을 포함할 수 있다. 이러한 아노다이징 공정은 페인팅, 래커칠 및 물리적 증착(PVD)와 같은 다른 기술과 경쟁하여, 다양한 색상을 선택할 수 있는 장식 또는 보호용 코팅을 형성할 수 있을 뿐 아니라, 이러한 기술들에서 찾아볼 수 없는 기술적 이점 및 아노다이징의 미학을 제공할 수 있다. 예를 들어, 페인팅과 래커칠은 일반적으로 지속성이 약하고, 유럽 연합에 의해 규정되어 중금속과 독성 물질을 규제하는 유해물질 제한 지침(RoHS:Restriction of Hazardous Substances)에 부합하지 못한다. 반면에, PVD공정은 소정의 경우에 소망하는 색상 선택성을 제공하지 못할 뿐 아니라, 대량 생산시 요구되는 공정 안정성 역시 만족시키지 못한다.

<6> 다양한 아노다이징 공정들이 개발되었다 할지라도, 알루미늄 아노다이징에는 주요한 세 가지 예를 들어, 크롬 아노다이징, 황산 아노다이징 및 하드코트 아노다이징을 들 수 있다. 이러한 아노다이징 공정은 S. Kawai, "Anodizing and Coloring of Aluminum Alloys," ASM International (2002)에도 개시되어 있으며, 본 발명에 참조로서 함체된다.

<7> 크롬 아노다이징은 일반적으로 유형 1 아노다이징이라고 한다. 크롬산을 포함하는 약 40℃의 전해질 용액, 약 0.15 A/dm<sup>2</sup> 내지 0.45 A/dm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 반응이 이루어질 수 있다. 상기 공정은 일반적으로 약 40분 내지 60분이 소요된다. 크롬 아노다이징을 통해, 일반적으로 두께가 1 내지 2.5 미크론인 얇은 산화물층을 생성할 수 있다. 크롬 산이 황산에 비해 덜 부식되기 때문에, 크롬 아노다이징은 세척하기 어려운 복합체 부품에 사용할 수 있다. 크롬 아노다이징은 이하에서 설명하는 다른 방법에 비해 알루미늄의 피로 강도(fatigue strengt h)를 감소시킬 수 있다.

<8> 황산 아노다이징은 유형 2 아노다이징이라고 한다. 황산을 포함하는 약 25℃의 전해질 용액을 사용하여 약 1.0 A/dm<sup>2</sup> 내지 1.5 A/dm<sup>2</sup>의 전류 밀도에서 반응이 이루어질 수 있다. 상기 공정은 사용된 합금에 따라 일반적으로 약 30 내지 60분 정도가 소요된다. 황산 아노다이징은 일반적으로 두께가 약 10 내지 14 미크론인 산화물 층을 생성할 수 있다. 상기 유형 2라는 기호는 황산 아노다이징을 지칭하는데 사용할 수 있는 반면에, 유형 2의 클래스 1이라는 기호는 자연스러운 색깔이거나, 또는 염색되지 않았음을 구체화하는데 사용될 수 있으며, 클래스

2는 염료를 지칭하는데 사용될 수 있다.

- <9> 하드코트 아노다이징은 일반적으로 유형 3 아노다이징이라고 한다. 유형 3 산화물 층은 일반적으로 매우 낮은 온도 및 높은 전류 밀도에서 제조된다. 예를 들어, 유형 3 아노다이징은 황산을 포함하는 약 0 내지 5 °C인 전해질 용액에서 수행될 수 있으며, 전류밀도는 약 3.5 A/dm<sup>2</sup> 내지 4.0 A/dm<sup>2</sup>이다. 상기 공정은 일반적으로 20분 내지 120분이 소요된다. 하드코트 아노다이징은 일반적으로 두께가 약 30 내지 60 마이크론인 산화물층을 생산한다.
- <10> 아노다이징 공정은 다른 기술에 비해 장점을 제공할 수 있으며, 염색 또는 염색하지 않고, 하나 또는 그 이상의 색으로 이루어진 장식용 산화물 층을 제공할 수 있으나, 유형 2 및 유형 3 공정과 같은 아노다이징 공정은 몇 가지 단점을 가진다. 예를 들어, 유형 3 아노다이징 공정은 일반적으로 경도가 높고, 불투명한 산화물 층을 제조하는 바, 염색하고 광택 처리 과정이 어려울 수 있다. 또한, 유형 2 아노다이징 공정은 높은 경도 및/또는 소정의 장식용 코팅에 적용할 만한 정도의 광택을 만들 수 없다. 더욱이, 유형 2의 애노드 산화물 층은 부식 아노다이징 배스(bath)에 용해될 수 있으므로, 유형 2의 산화물 층의 두께가 제한될 수 있다. 더 두꺼운 제품에는 부식이 영향을 미치지 않을 수 있으나, 그럼에도 불구하고 부식을 통해 표면이 약화될 수 있고, 산화물 층에 플로우 마크(flow mark), 티어드롭(teardrop), 에칭된 트렌치(etched trench) 등과 같은 표면 결함이 생성될 수 있다.
- <11> 상기 언급한 페인팅, 래커칠, PVD 및 종래의 아노다이징 기술의 단점을 극복하기 위해서, 장식용 및/또는 보호용으로 적용되는 경우, 염색 및 경면 가공(mirror finish)되는 아노다이징된 표면의 경도가 우수하고, 지속력이 우수한 아노다이징된 표면을 제공할 수 있도록 알루미늄 기재를 표면 처리하는 향상된 기술의 개발이 필요한 실정이다.

### 발명의 내용

#### 해결 하고자하는 과제

- <12> 따라서, 본 발명은 알루미늄 기재를 서로 다른 두 가지 전류 밀도로 아노다이징하는 것을 포함하는 알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이하에서 설명하는 원료 조성물의 구체적인 예들은 상기 언급한 필요성을 충족할 것으로 판단된다.

#### 과제 해결수단

- <13> 본 발명에 따른 제 1 발명은 알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 제조하는 방법으로서, (a) 물, 옥살산(oxalic acid) 및 황산을 포함하는 전해질 중에 알루미늄 기재를 애노드(anode)로 배치하는 단계; 및 (b) 밀도 0.5 A/dm<sup>2</sup> 미만의 제 1 전류로 1분 내지 1시간 동안 알루미늄 기재를 아노다이징(anodize)한 다음, 밀도 1.5 A/dm<sup>2</sup> 내지 2.5 A/dm<sup>2</sup>의 제 2 전류로 아노다이징하여 산화물 층을 제조하는 단계;를 포함하는 착색된 산화물 층의 제조방법에 관한 것이다.
- <14> 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기재는 밀도 1.0 A/dm<sup>2</sup> 내지 1.5 A/dm<sup>2</sup>의 제 3 전류로 더욱 아노다이징할 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 제 1 전류, 제 2 전류 및 제 3 전류는 각각 독립적으로 정직류(constant direct current) 또는 펄스 직류(pulsed direct current)에 의해 생성될 수 있다.
- <15> 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 제조방법은 교반 장치를 통해 전해질을 교반하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 교반 장치는 교반 튜브를 포함할 수 있다.
- <16> 하나의 구체적인 예에서, 상기 산화물층 위에 염료층을 형성하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 전해질은 알루미늄 이온, 금속 설페이트(sulfate), 유기산 또는 그들의 조합을 추가적으로 포함하는 것일 수 있다. 또 다른 구체적인 예에서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 2g 내지 11g의 알루미늄 이온을 추가적으로 포함할 수 있다.
- <17> 하나의 구체적인 예에서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 5g 내지 40g의 옥살산 및 전해질 1 리터당 100g 내지 360g의 황산을 포함할 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 12g 내지 20g의 옥살산 및 전해질 1 리터당 140g 내지 220g의 황산을 포함할 수 있다. 또 다른 구체적인 예에서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 14g 내지 18g의 옥살산 및 전해질 1 리터당 160g 내지 200g의 황산을 포함할 수

있다.

- <18> 하나의 구체적인 예에서, 아노다이징 단계는 5℃ 내지 25℃의 온도에서 수행될 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 아노다이징 단계는 10℃ 내지 15℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- <19> 하나의 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기체는 알루미늄 및, 선택적으로 실리콘, 붕소(boron), 게르마늄, 비소, 안티몬(antimony), 텔루르(tellurium), 구리, 마그네슘, 망간, 아연, 리튬, 철, 크롬, 마나듐, 티타늄, 비스무스, 갈륨, 주석, 납, 지르코늄, 니켈, 코발트 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 원소를 포함할 수 있다.
- <20> 본 발명은 또한, 알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 보유한 알루미늄 기체를 포함하는 물품(article)으로서, 상기 착색된 산화물 층은
- <21> (a) 물, 옥살산(oxalic acid) 및 황산을 포함하는 전해질 중에 알루미늄 기체를 애노드로 배치하는 단계; 및
- <22> (b) 밀도 0.8 A/dm<sup>2</sup> 미만의 제 1 전류로 1분 내지 1시간 동안 알루미늄 기체를 아노다이징(anodize)한 다음, 밀도 1.5 A/dm<sup>2</sup> 내지 2.5 A/dm<sup>2</sup>의 제 2 전류로 아노다이징하여 산화물 층을 제조하는 단계;를 포함하는 방법을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는 물품에 관한 것이다.
- <23> 하나의 구체적인 예에서, 상기 착색된 산화물 층은 미세경도(microhardness)가 280 내지 1000 Hv일 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 착색된 산화물 층은 두께가 15 마이크론 내지 50 마이크론일 수 있다. 또 다른 구체적인 예에서, 상기 물품은 산화물층 위에 염료층을 추가적으로 포함할 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 착색된 산화물 층의 표면은 Ra값이 0.01 내지 0.1 마이크론일 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <24> 정의
- <25> 여기서 사용되는 "실질적으로 순수한" 금속은 실질적으로 하나 또는 그 이상의 다른 원소 또는 화합물이 존재하지 않는 금속 또는 합금을 의미하며, 예를 들어 금속 또는 합금의 총 중량에 대하여 80 중량% 초과, 90 중량% 초과, 95 중량% 초과, 96 중량% 초과, 97 중량% 초과, 98 중량% 초과, 99 중량% 초과, 99.5 중량% 초과, 99.6 중량% 초과, 99.7 중량% 초과, 99.8 중량% 초과 또는 99.9 중량% 초과와 금속 또는 합금을 포함하는 금속 또는 합금; 또는, 금속 또는 합금의 총 중량에 대하여 20 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만의 하나 또는 그 이상의 다른 원소 또는 화합물이 포함된 금속 또는 합금을 의미한다.
- <26> 여기서 사용되는 원소 또는 화합물이 "실질적으로 존재하지 않는" 금속 또는 합금은, 금속 또는 합금의 총 중량에 대하여 20 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 4 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 0.1 중량% 미만, 또는 0.01 중량% 미만의 원소 또는 화합물을 포함하는 금속 또는 금속 합금을 의미한다.
- <27> 여기서 사용되는 합금은 둘 또는 그 이상의 금속으로 이루어진 재료를 의미한다. 일반적으로 합금은 강도, 성형성(formability) 및 부식 저항성을 포함하여 소정의 특정한, 소망하는 특성을 가지도록 설계되고, 제조된다.
- <28> 여기서 사용되는 Ra는 평균선 또는 중심선으로부터 측정되는 조도(roughness) 프로파일(profile)의 절대값에 대한 산술 평균 편차를 의미하며, 중심선평균조도(centerline average roughness:CLA)로 알려져 있다. 중심선은 그 위의 모든 영역을 그 아래 있는 모든 영역과 동등하게 나눈다.
- <29> 여기서 사용되는 Rq는 샘플 길이에서 측정되는 평균선으로부터 조도 프로파일의 제곱평균 또는 기하평균 편차를 의미한다.
- <30> 여기서 사용되는 "버핑(buffing)" 또는 "광택 처리"는 금속 또는 합금과 같은 제품을 밝게, 부드럽게 경면 가공할 수 있도록 연마하는 공정을 의미한다.
- <31> 하기의 상세한 설명에서, 개시된 모든 숫자는 "약" 또는 "대략"이라는 용어가 그에 관계하여 사용되었는지 여부에 관계없이 대략적인 수치들을 나타낸다. 그들은 1 퍼센트, 2 퍼센트, 5 퍼센트 또는 때때로 10 내지 20 퍼센트로 다양화할 수 있다. 하한 R<sup>L</sup> 및 상한 R<sup>U</sup>이 기재된 숫자의 범위가 개시되어 있을 때마다, 상기 범위 내에 들

어있는 어떠한 숫자든지 구체적으로 개시되어 있는 것으로 본다. 특히, 상기 범위 내에 있는 하기의 숫자는 구체적으로 개시되어 있는 것으로 본다:  $R = R^L + k*(R^U - R^L)$ , 상기 k는 1 퍼센트 내지 100 퍼센트까지 1 퍼센트씩 차이가 나는 범위에 있는 변수이며, 예를 들어 k는 1 퍼센트, 2 퍼센트, 3 퍼센트, 4 퍼센트, 5 퍼센트, ..., 50 퍼센트, 51 퍼센트, 52 퍼센트, ..., 95 퍼센트, 96 퍼센트, 97 퍼센트, 98 퍼센트, 99 퍼센트 또는 100 퍼센트 일 수 있다. 더욱이, 상기에 정의된 바와 같이 2개의 숫자 R 에 의해 정의된 숫자 범위 역시 구체적으로 개시되어 있는 것으로 본다.

<32> 발명의 실시를 위한 구체적인 예

<33> 본 발명은 알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 제조하는 방법으로서, (a) 물, 옥살산(oxalic acid) 및 황산을 포함하는 전해질 중에 알루미늄 기재를 애노드로 배치하는 단계; 및 (b) 밀도 0.8 A/dm<sup>2</sup> 미만의 제 1 전류로 1분 내지 4시간 동안 알루미늄 기재를 아노다이징(anodize)한 다음, 밀도 1.5 A/dm<sup>2</sup> 내지 2.5 A/dm<sup>2</sup>의 제 2 전류로 아노다이징하여 산화물 층을 제조하는 단계;를 포함하는 착색된 산화물 층의 제조방법에 관한 것이다.

<34> 본 발명은 또한, 알루미늄 기재상에 착색된 산화물 층을 보유한 알루미늄 기재를 포함하는 물품(article)으로서, 상기 착색 산화물 층은 (a) 물, 옥살산(oxalic acid) 및 황산을 포함하는 전해질 중에 알루미늄 기재를 애노드로 배치하는 단계; 및 (b) 밀도 0.8 A/dm<sup>2</sup> 미만의 제 1 전류로 1분 내지 1시간 동안 알루미늄 기재를 아노다이징한 다음, 밀도 1.5 A/dm<sup>2</sup> 내지 2.5 A/dm<sup>2</sup>의 제 2 전류로 아노다이징하여 산화물 층을 제조하는 단계;를 포함하는 방법을 통해 제조되는 물품에 관한 것이다. 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 산화물 층은 착색된 산화물 층일 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 산화물 층은 불투명하면서, 착색된 것일 수 있다. 또, 다른 구체적인 예에서, 상기 산화물 층은 투명하면서, 착색된 것일 수 있다.

<35> 상기 물품은 펜, 라이터, 시계, 컴퓨터, 컴퓨터 관련 제품(하드 드라이브, 플래쉬 드라이브, DVD 드라이브 등), 프린터, 복사기, 팩스기, 텔레비전, 라디오, 냉장고, 에어컨, 교통 수단, 포장재, 구조물, 요리 기구, 건축 마감재 및 장식재, 기계와 같은 다양한 제품 또는 우수한 강도로 코팅된 알루미늄의 장식 및 특별한 물리적 특성이 요구되는 다른 분야에서 부품 또는 구성 요소로 만들어지거나 사용될 수 있다.

<36> 상기 방법 및 물품에 적합한 알루미늄 기재는 다른 원소 또는 화합물이 실질적으로 존재하지 않는 알루미늄 금속이거나 공지의 알루미늄 합금일 수 있다. 수 많은 적용 분야에서 알루미늄 금속이 적합할 수 있으나, 소정의 경우에는 알루미늄 금속에 비해 개선된 화학적, 물리적 및 기계적 특성 때문에 알루미늄 합금을 사용하는 것이 더 바람직할 수 있다. 일반적으로, 알루미늄을 다른 원소와 열-기계 공정(thermo-mechanical process)을 통해 섞음으로써, 알루미늄 합금을 제조할 수 있다. 합금 및 그것의 제조 기술에 대한 간략한 역사적 개요는 Joseph R. Davis의 "Aluminum and Aluminum Alloys," ASM International, (1993); 및 R.E. Sanders의 "Technology Innovation in Aluminum Products," The Journal of The Minerals, 53(2), pp.21-25(2001)에 설명되어 있으며, 이들은 모두 본 발명에 참조로서 함체된다.

<37> 일반적으로, 알루미늄 합금은 특히 합금을 단련(temper)하였을 때 높은 강도:중량비와 같은 향상된 기계적 특성을 보인다. 다량의 금속재가 넓은 범위로 "알루미늄"이라 명명되나, 사실은 그 중 많은 부분이 알루미늄 합금을 대신하고 있는 것이다. 예를 들어, 대부분의 알루미늄 호일은 92 중량% 내지 99 중량%의 알루미늄을 포함하는 합금으로 이루어져 있다.

<38> 하나의 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기재는 실질적으로 구리, 아연, 마그네슘, 망간, 실리콘, 리튬, 철, 크롬, 바나듐, 티타늄, 비스무스, 갈륨, 납, 지르코늄 및 그들의 조합과 같은 다른 원소를 실질적으로 포함하는 알루미늄 금속일 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기재는 알루미늄 기재의 전체 중량을 기준으로 95 중량% 초과 알루미늄, 96 중량% 초과 알루미늄, 97 중량% 초과 알루미늄, 98 중량% 초과 알루미늄, 99 중량% 초과 알루미늄, 99.5 중량% 초과 알루미늄, 99.9 중량% 초과 알루미늄, 또는 99.99 중량% 초과 알루미늄을 포함할 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기재는 알루미늄 기재의 중량 전체를 기준으로 99 중량% 또는 그 이상의 알루미늄을 포함할 수 있다. 상기 알루미늄은 1000시리즈 알루미늄 금속 예를 들어, 표 1에 기재된 1060 및 1100을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<39> 또 다른 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기재는 알루미늄 합금일 수 있다. 알루미늄은 반금속, 금속 및 이들의 조합과 용이하게 합금을 형성할 수 있다. 상기 반금속은 실리콘, 붕소, 게르마늄, 비소, 안티몬, 텔루드 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속은 구리, 아연, 마그네슘, 망간, 리튬, 철, 크롬, 바나듐, 티타늄, 비스무스, 갈륨, 납, 지르코늄 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일반적으로, 구



<49> 적합한 가공 알루미늄 합금 및 그들의 조성을 하기 표 1에 개시하나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<50> [표 1] 가공 합금 조성 구분(중량%)

합금	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Y	Ti	B	Ga	Pb	Zr	기타		Al
														각각	전체	
1060	0.25	0.35	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03		99.6
1100	0.95 Si+Fe		0.05-0.20	0.05			0.10							0.05	0.15	99.0
2014	0.50-1.2	0.7	3.9-5.0	0.40-1.2	0.20-0.8	0.10	0.25		0.15					0.05	0.15	잔량
2024	0.50	0.50	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10	0.25		0.15					0.05	0.15	잔량
2219	0.20	0.30	5.8-6.8	0.20-0.40	0.02		0.10	0.05-0.15	0.02-0.10				0.10-0.25	0.05	0.15	잔량
3003	0.6	0.7	0.05-0.20	1.0-1.5			0.10							0.05	0.15	잔량
3004	0.30	0.7	0.25	1.0-1.5	0.8-1.3		0.25							0.05	0.15	잔량
3102	0.40	0.7	0.10	0.05-0.40			0.30		0.10					0.05	0.15	잔량
5052	0.25	0.40	0.10	0.10	2.2-2.8	0.15-0.35	0.10							0.05	0.15	잔량
5083	0.40	0.40	0.10	0.40-1.0	4.0-4.9	0.05-0.25	0.25		0.15					0.05	0.15	잔량
5086	0.40	0.50	0.10	0.20-	3.5-	0.05-	0.25		0.15					0.05	0.15	잔량

<51>

				0.7	4.5	0.25										
5154	0.25	0.40	0.10	0.10	3.1-3.9	0.15-0.35	0.20		0.20					0.05	0.15	잔량
5454	0.25	0.40	0.10	0.50-1.0	2.4-3.0	0.05-0.20	0.25		0.20					0.05	0.15	잔량
5456	0.25	0.40	0.10	0.50-1.0	4.7-5.5	0.05-0.20	0.25		0.20					0.05	0.15	잔량
6005	0.6-0.9	0.35	0.10	0.10	0.40-0.6	0.10	0.10		0.10					0.05	0.15	잔량
6005A	0.50-0.9	0.35	0.30	0.50	0.40-0.7	0.30	0.20		0.10					0.05	0.15	잔량
6060	0.30-0.6	0.10-0.30	0.10	0.10	0.35-0.6	0.5	0.15		0.10					0.05	0.15	잔량
6061	0.40-0.8	0.7	0.15-0.40	0.15	0.8-1.2	0.04-0.35	0.25		0.15					0.05	0.15	잔량
6063	0.20-0.6	0.35	0.10	0.10	0.45-0.9	0.10	0.10		0.10					0.05	0.15	잔량
6066	0.9-1.8	0.50	0.7-1.2	0.6-1.1	0.8-1.4	0.40	0.25		0.20					0.05	0.15	잔량
6070	1.0-1.7	0.50	0.15-0.40	0.40-1.0	0.50-1.2	0.10	0.25		0.15					0.05	0.15	잔량
6105	0.6-1.0	0.35	0.10	0.10	0.45-0.8	0.10	0.10		0.10					0.05	0.15	잔량
6162	0.40-0.8	0.50	0.20	0.10	0.7-1.1	0.10	0.25		0.10					0.05	0.15	잔량

<52>

6262	0.40-0.8	0.7	0.15-0.40	0.15	0.8-1.2	0.04-0.14	0.25		0.15	0.40-0.7	0.40-0.7			0.05	0.15	잔량
6351	0.7-1.3	0.50	0.10	0.40-0.8	0.40-0.8		0.20		0.20					0.05	0.15	잔량
6463	0.20-0.6	0.15	0.20	0.05	0.45-0.9		0.05							0.05	0.15	잔량
7005	0.35	0.40	0.10	0.20-0.7	1.0-1.8	0.05-0.20	4.0-5.0		0.01-0.06				0.08-0.20	0.05	0.15	잔량
7072	0.7 Si+Fe		0.10	0.10	0.10		0.8-1.3							0.05	0.15	잔량
7075	0.40	0.50	1.2-2.0	0.30	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1		0.20					0.05	0.15	잔량
7116	0.15	0.30	0.50-1.1	0.05	0.8-1.4		4.2-5.2	0.05	0.05		0.03			0.05	0.15	잔량
7129	0.15	0.30	0.50-0.9	0.10	1.3-2.0	0.10	4.2-5.2	0.05	0.05		0.03			0.05	0.15	잔량
7178	0.40	0.50	1.6-2.4	0.30	2.4-3.1	0.18-0.28	6.3-7.3		0.20					0.05	0.15	잔량

<53>

<54>

당업자에 알려진 어떠한 가공된 알루미늄 합금이라도 여기서 설명하는 산화물 층을 형성하는데 적합할 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 합금은 2000 시리즈, 3000 시리즈, 4000 시리즈, 5000 시리즈, 6000 시리즈, 또는 7000 시리즈 합금 중의 하나일 수 있다. 일반적으로, 1000 시리즈, 2000 시리즈, 3000 시리즈, 4000 시리즈, 5000 시리즈, 6000 시리즈, 또는 7000 시리즈 알루미늄 합금에 사용되는 주요한 비-알루미늄 합금 구성 성분은 각각 구리, 망간, 실리콘, 마그네슘, 마그네슘/실리콘 및 아연일 수 있다. 적합한 가공용 알루미늄

늄 합금에는 표 1에 기재된 합금 뿐 아니라, 2011, 2017, 4032, 5005, 6061 등이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- <55> 다른 구체적인 예에서, 1000 시리즈, 2000 시리즈, 3000 시리즈, 4000 시리즈, 5000 시리즈, 6000 시리즈, 또는 7000 시리즈 알루미늄 합금 각각은 가열처리될 수 있으며, 따라서, 하기에 기재된 질별 기호(temper code designation) F, O, T 또는 H 중 하나일 수 있다.
- <56> 상기 기호 "F"는 성형 가공(shaping process) 후의 열 처리 또는 변형경화(strain hardening)에서 주조(casting), 열간 가공(hot working) 또는 냉간 처리(cold working) 등과 같은 어떠한 특별한 처리없이 제조된(fabricated) 그대로의 상태를 의미한다.
- <57> 상기 기호 "O"는 어닐링(anneal)된 합금을 의미한다. 이는 강도가 가장 낮고, 연성(ductility temper)이 가장 우수하다.
- <58> 상기 기호 "T"는 연속적인 변형 경화 처리 하거나 또는 처리하지 않고, 열처리에 의해 강화된 합금을 의미한다. 상기 T 질별 코드는 하기와 같다.
- <59> T1 높은 온도에서 성형 가공(shaping process)한 다음 냉각하고 자연 시효 처리하여 실질적으로 안정시킨 상태.
- <60> T2 높은 온도에서 성형 가공한 다음 냉각하고, 다시 냉간 처리한 다음, 자연 시효 처리하여 실질적으로 안정시킨 상태.
- <61> T3 용체화(solution) 열처리 후, 냉간 가공하고, 자연 시효 처리하여 실질적으로 안정시킨 상태.
- <62> T4 용체화 열처리 후, 자연 시효 처리하여 실질적으로 안정시킨 상태.
- <63> T5 높은 온도에서 성형 가공한 다음 냉각하고, 인공 시효한 상태.
- <64> T6 용체화 열처리 후, 인공 시효한 상태.
- <65> T7 용체화 열처리 후, 과시효에 의해 안정시킨 상태.
- <66> T8 용체화 열처리한 다음 냉간 가공하고 나서, 인공 시효한 상태.
- <67> T9 용체화 열처리한 다음 인공시효하고 나서 냉간 가공한 상태.
- <68> T10 높은 온도에서 성형 가공하고, 냉간 가공하고 나서 인공 시효한 상태.
- <69> 상기 기호 "H"는 연속적인 열처리 또는 열처리 없이 변형 경화에 의해 강화된 합금을 의미한다. H 질별 변형 경화 코드는 아래와 같다.
- <70> H1 변형 경화처리만 한 상태.
- <71> H2 변형 경화처리하고 부분적으로 어닐링된 상태.
- <72> H3 변형 경화처리하고 안정화된 상태.
- <73> H4 변형 경화처리하고, 래커칠 또는 페인트칠한 상태. 이는 코팅 공정에서 온도 효과가 변형 경화에 영향을 미칠 수 있음을 고려한 것이며; 자주 발생하지는 않는다.
- <74> 하나의 구체적인 예에서, 여기서 설명하는 산화물층의 형성에 적합한 알루미늄 합금은 주조 알루미늄 합금(cast aluminum alloy)일 수 있다. 일반적으로, 주조 알루미늄 합금은 구분점과 함께 기재된 4에서 5 자리의 숫자로 구별될 수 있다. 상기 백의 자리에 있는 숫자는 합금 원소를 지칭하는 반면에, 구분점 뒤의 숫자는 형태(주조 형태 또는 잉곳)을 의미한다. 예를 들어, 주조 합금은 적어도 99%의 알루미늄을 포함하는 x1xx.x 시리즈; 구리를 포함하는 x2xx.x 시리즈; 실리콘, 구리 및/또는 마그네슘을 포함하는 x3xx.x 시리즈; 실리콘을 포함하는 x4xx.x 시리즈; 마그네슘을 포함하는 x5xx.x 시리즈; 아연을 포함하는 x7xx.x 시리즈; 주석을 포함하는 x8xx.x 시리즈; 여러가지 금속을 포함하는 x9xx.x 시리즈;를 포함할 수 있다. 적합한 가공 알루미늄 합금은 355, 356, 357, 360, 380, 319 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- <75> 하나의 구체적인 예에서, 여기서 설명하는 산화물 층 형성에 적합한 상기 알루미늄 합금은 알려진 알루미늄 합금일 수 있다. 상기 알려진 알루미늄 합금에는 Al-Li 합금(알루미늄과 리튬의 합금), Duralumin(알루미늄과 구리의 합금), Nambu(알루미늄과 다른 개시되지 않은 일곱 가지 금속의 합금), 마그녹스(Magnox: 알루미늄과 마그네슘의 합금), Zamak(알루미늄, 아연, 마그네슘 및 구리의 합금), Silumin(알루미늄과 실리콘의 합금) 및 AA-

8000이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- <76> 여기서 설명하는 상기 아노다이징 방법은 일반적으로, 적어도 세 가지 처리 공정 예를 들어, 전처리, 아노다이징 및 후처리를 포함할 수 있다. 당업자에 알려진 어떠한 전처리 공정이라도 아노다이징 단계 전에 알루미늄 기재의 표면을 전처리하는 데 사용할 수 있다. 적합한 전처리 공정은 기계적 및/또는 화학적 수단에 의해 표면을 세척, 코로나 방전(corona discharge), 플레임(flame), 플라즈마(plasma), 알칼린 및/또는 산 에칭 및 이들의 조합에 의해 표면 처리하는 공정을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기재의 표면은 먼저 세척된 다음, 화학적으로 처리되거나, 에칭될 수 있다. 상기 세척은 알려진 기계적 수단, 화학적 수단 또는 이들의 조합에 의해 행해질 수 있다. 세척에는 표면 상의 오일 및 미립자를 제거하기 위해, 탈지(degreasing) 공정에서 용매를 사용하고, 기계적 스테어링(stirring) 또는 울트라소닉 바이브레이션(ultrasonic vibration)을 사용하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- <77> 선택적으로, 상기 세척된 표면은 바람직하게 높은 온도에서, 연속적으로 비-에칭 알칼린 용액으로 화학 처리하여, 오염 물질을 더욱 제거할 수 있다. 또한, 상기 세척된 표면은 무기 산, 강한 유기산 또는 이들의 조합으로 이루어진 수용액에 의해 에칭될 수 있다. 적합한 무기산은 황산, 질산, 염산, 플루오르화 수소산, 브롬화 수소산, 요오드화 수소산, 인산 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 적합한 강한 유기산은 p-톨루엔설폰산, 트리플루오로아세트산, 4-(트리플루오로메틸)벤조산, 메탄설폰산, 아세트산 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 에칭산 용액은 중크롬산 금속(metal dichromate: 예를 들어, 중크롬산 리튬, 나트륨 및 칼륨) 또는 과망간산 금속(metal permanganate: 예를 들어 과망간산 리튬, 나트륨 및 칼륨), 과산화물( Peroxide: 예를 들어, 과산화수소) 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- <78> 일반적으로, 다양한 에칭 정도(예를 들어, 약, 중, 강)는 에칭 공정의 시간 및 온도를 다양화함으로써 조절될 수 있다. 상기 에칭 시간은 약 1분에서 4시간 까지, 약 10분에서 2시간 까지, 및 약 15분에서 1시간 까지로 다양화할 수 있다. 상기 에칭 온도는 약 20℃에서 90℃, 약 25℃에서 80℃, 약 30℃에서 75℃, 또는 약 30℃에서 60℃의 범위일 수 있다. 상기 에칭 정도는 일반적으로 에칭 시간을 늘리거나, 에칭 온도를 높이거나 또는 이들의 조합에 의해 증가시킬 수 있다.
- <79> 하나의 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기재의 표면은 Forest Product Laboratories(FPL) 에칭 공정에 의해 전처리 될 수 있다. 상기 FPL 공정은 일반적으로 하기의 단계를 포함하고 있다;
- <80> 1) 탄화수소 및 할로겐화된 탄화수소(예를 들어, 트리클로로에틸렌) 등의 용매를 이용하여 유지(oil) 및 미립자를 제거하는 단계;
- <81> 2) 알루미늄 기재를 50°F 내지 140°F에서 비-에칭 알칼리 용액에 침윤시켜 오염물을 더욱 제거하는 알칼리 세척 단계;
- <82> 3) 알루미늄 기재를 황산 및 중크롬산 나트륨 수용액에서 9-15분간 침윤하여 에칭하는 단계;
- <83> 4) 알루미늄 기재를 50℃ 이하에서 약 1 내지 2분 동안 물로 세척하는 세척 단계;
- <84> 5) 알루미늄 기재를 65℃ 미만에서 한시간 동안 대기 건조하는 건조 단계.
- <85> 다른 구체적인 예에서, 상기 알루미늄 기재의 표면은 인산 아노다이징(phosphoric acid anodize: PAA) 에칭 공정에 의해 전처리될 수 있다. 일반적으로 PAA 에칭 공정이 스테인리스 스틸 애노드를 통해 약 10V의 바이어스(bias)가 적용되어, 제품에 우수한 애노드층을 형성할 수 있는 아노다이징 공정을 포함한다는 것을 제외하고는, 상기 PAA 에칭 공정은 FPL 에칭 공정과 유사하다.
- <86> 선택적으로, 상기 알루미늄 기재의 표면은 화학적으로 알루미늄의 표면을 연마하는 인산 및 질산의 농축 혼합물로 표면을 전처리함으로써, 밝아지도록 할 수 있다. 몇 가지 구체적인 예에서, 근경면가공(near mirror finishing)이 생성될 수 있다.
- <87> 상기 아노다이징 단계에서, 상기 알루미늄 기재는 전해질을 포함하는 배스(bath)에 침윤될 수 있는 한편, 전류가 배스를 통과하여 알루미늄 기재의 표면에 산화물 층이 생성될 수 있다. 상기 산화물층은 주로 알루미늄 기재 자체에서 유도되며, 전해질로부터 유도되는 것은 아니다. 알루미늄 기재에 따라, 상기 산화물 층은 투명, 불투명 또는 착색된 것일 수 있다. 더욱이, 상기 산화물 층은 다양한 장식 및/또는 보호용에 적합한 하나 또는 그 이상의 적합한 색으로 동시에 또는 연속적으로 염색될 수 있다.
- <88> 상기 수용성 전해질은 일반적으로 물, 황산 및 옥살산(oxalic acid)을 포함하고 있다. 어떠한 상업적으로 이용

가능한 황산이라도 사용될 수 있다. 상기 황산의 양은 전해질 1 리터당 약 100g 내지 360g, 약 140g 내지 220g, 약 160g 내지 200g, 일 수 있다. 어떠한 상업적으로 이용 가능한 옥살산이라도 사용될 수 있다. 상기 옥살산의 양은 전해질 1 리터당 약 5g 내지 40g, 약 12g 내지 20g, 약 14g 내지 18g일 수 있다. 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 전해질은 전해질 1 리터당 약 160g 내지 200g의 황산, 전해질 1 리터당 약 14g 내지 18g의 옥살산을 포함할 수 있다.

<89> 선택적으로, 상기 전해질은 알루미늄 이온, 금속 설페이트(metal sulfate), 옥살산 외의 유기산, 금속 카르복실레이트(metal carboxylate) 또는 이들의 조합을 추가적으로 포함할 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 전해질은 알루미늄 이온을 포함할 수 있다. 상기 알루미늄 이온의 양은 전해질 1 리터당 약 0.5g 내지 30g, 약 1g 내지 20g, 또는 2g 내지 11g일 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 전해질은 금속 설페이트, 옥살산 이외의 유기산 또는 유기산의 금속 염을 포함할 수 있다. 상기 금속 설페이트, 유기산 및 금속 카르복실레이트 각각의 양은 전해질 1 리터당 0 내지 100g일 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 전해질은 실질적으로 금속 설페이트, 옥살산 이외의 유기산 또는 금속 카르복실레이트가 존재하지 않는 것일 수 있다.

<90> 상기 금속 설페이트는 리튬, 나트륨(sodium), 칼륨(potassium), 구리, 마그네슘, 망간, 실리콘, 아연, 철, 크롬, 바나듐, 티타늄, 비스무스, 갈륨, 주석, 납, 지르코늄, 니켈, 코발트 또는 이들의 조합의 설페이트를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유기산의 적합한 예에는 포화 지방족 알파-히드록시 모노 카르복시산(saturated aliphatic alpha-hydroxy monocarboxylic acid: 예를 들어, 글리콜산, 젯산 및 말산) 및 옥살산 이외의 포화 및 불포화 지방족 디카르복시산(예를 들어, 말론산, 숙신산 및 말레산)이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 금속 카르복실레이트의 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 구리, 마그네슘, 망간, 실리콘, 아연, 철, 크롬, 바나듐, 티타늄, 비스무스, 갈륨, 주석, 납, 지르코늄, 니켈 또는 코발트일 수 있다. 상기 카르복실레이트는 포화 지방족 모노카르복시산, 포화 지방족 알파-히드록시 모노 카르복시산 및 옥살산을 포함한 포화 및 불포화 지방족 디카르복시산 또는 이들의 조합으로부터 유도될 수 있다.

<91> 상기 아노다이징 베스의 온도는 약 5°C에서 25°C 또는 약 10°C에서 15°C일 수 있다. 상기 아노다이징 단계는 제 1 기간에 0.8 A/dm<sup>2</sup> 미만, 0.7 A/dm<sup>2</sup> 미만, 0.6 A/dm<sup>2</sup> 미만 또는 0.5 A/dm<sup>2</sup> 미만의 제 1 전류밀도에서, 제 2 기간에 약 1.5 A/dm<sup>2</sup> 내지 2.5 A/dm<sup>2</sup>, 약 1.6 A/dm<sup>2</sup> 내지 2.4 A/dm<sup>2</sup>, 약 1.7 A/dm<sup>2</sup> 내지 2.3 A/dm<sup>2</sup>에서 수행할 수 있다. 제 1 기간은 약 0 내지 10시간일 수 있으며, 약 0.5분 내지 약 5시간 또는 약 1분 내지 약 1시간일 수 있다. 제 2 기간은 약 1분 내지 약 5시간, 약 5분 내지 약 1.5시간, 또는 약 5분 내지 약 45분일 수 있다. 상기 아노다이징 단계는 제 3 기간에 약 0.5 A/dm<sup>2</sup> 내지 약 2.0 A/dm<sup>2</sup>, 약 0.75 A/dm<sup>2</sup> 내지 약 1.75 A/dm<sup>2</sup> 또는 약 1.0 A/dm<sup>2</sup> 내지 약 1.5 A/dm<sup>2</sup>의 제 3 전류밀도를 이용하는 것을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 제 3 기간은 약 1분 내지 약 5시간, 약 1분 내지 약 2시간 또는 약 1분 내지 약 30분일 수 있다.

<92> 상기 특정 범위의 전류밀도를 유지하기 위하여, 알루미늄 기재상에 형성된 산화물층의 두께에 따라, 전극 사이의 적용 전압을 시간에 맞추어 약 10V에서 250V로 점진적으로 증가시키는 것이 필요하다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 적용 전압은 약 10V에서 200V로, 약 15V에서 150V로, 약 20V에서 100V로 증가하여, 전류밀도를 일정 또는 특정 범위로 유지할 수 있다. 여기서 설명하는 상기 아노다이징 단계는 정직류(constant direct current) 또는 펄스 직류(pulsed direct current), 정류 펄스 직류(rectified pulsed direct current), 교류전류(alternative current), 정류 교류 전류(rectified alternative current), 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

<93> 선택적으로, 상기 전해질은 교반 장치 또는 냉각 장치에 의해 교반 또는 냉각하여 아노다이징 단계동안 알루미늄 기재의 표면에 형성된 열을 제거할 수 있다. 전해질 온도의 효율적인 조절은 일반적으로 코팅질(coating quality)을 안정화시킬 수 있고, 코팅의 물리적 특성을 향상시킬 수 있다. 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 교반 장치는 예를 들어, 교반기(stirrer), 믹서(mixer) 및 균질기(homogenizer)와 같은 기계적 혼합 장치 또는 울트라소닉 바이브레이터(ultrasonic vibrator) 또는 알루미늄 기재 표면 주위 전해질의 순환을 촉진시킬 수 있는 믹서일 수 있다.

<94> 다른 구체적인 예에서, 상기 교반 장치는 직경이 약 5 내지 50 마이크로(μm), 약 10 내지 40미크론, 또는 약 15 내지 25미크론인 홀을 가진 하나 또는 그 이상의 교반 튜브를 포함할 수 있다. 공기가 홀을 통과하도록 하여, 알루미늄 기재의 표면 또는 그 가까이에 매우 미세한 공기 버블을 형성시킬 수 있다. 상기 공기 버블은 알루미늄 기재의 표면에 생성된 열 에너지를 상대적으로 차가운 전해질에 전이할 수 있다.

<95> 후처리 단계에서, 상기 다공성의 애노드 산화물층에는 염색 또는 착색, 실링, 광택처리 또는 이들의 조합이 수행될 수 있다. 몇 가지 바람직한 예에서, 상기 산화물 층은 실링하기 전에 염색되어 그 위에 염료층을 형성할 수 있다. 여기서, 애노드 산화물 층의 염색 또는 착색에 적합한 무기 및 유기 염료 또는 착색제가 사용될 수 있다. 도 1은 알루미늄 기재(3) 상에 존재하는 애노드 산화물의 애노드 셀(1)의 공극(2)을 나타낸다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 공극의 직경은 0.005 내지 약 0.05미크론 또는 0.01 내지 약 0.03 미크론일 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 염색 또는 착색 분자의 입자크기는 약 5nm 내지 60nm 또는 15nm 내지 30nm일 수 있다. 상기 염색 또는 착색은 착색제 또는 염료가 애노드 셀의 공극으로 들어가거나 축적되어 염료층을 형성할 수 있도록 하는 당업자에 알려진 어떠한 염색 또는 착색 방법을 통해서도 수행될 수 있다.

<96> 몇 가지 유기 및 무기 염료는 예를 들어, "Anodizing and Coloring of Aluminum Alloys" by S.Kawai ASM International(2002)에 개시되어 있으며, 이하 참조로서 함체된다. 유기 염료는 산 염료(acid dyes), 산 금속 복합체 염료(acid metal complexes dyes), 산 매개 염료(acid medium dyes), 직접 염료(direct dyes), 약산 염료(weak acid dyes), 분산 염료(disperse dyes), 용해 환원 염료(dissolved reductive dyes), 활성 염료(active dyes), 알칼린 염료(alkaline dyes) 및 알코올에 용해되는 염료, 오일에 용해되는 염료 등과 같은 용매 염료일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 무기 염료는 하기 표 2에 기재되어 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 무기 염료로부터 얻을 수 있는 색 역시, 하기 표 2에 기재되어 있다.

<97> [표 2]

수득 가능한 색	무기 염료의 명칭
red brown	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $[Fe(CN)_5]K_4$

<98>

brown	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $[Fe(CN)_6]K_3$
	$HOCH_2CH_2NH_2$ $NiCl_2$
	$AgNO_3$ $K_2Cr_2O_7$
	$CoAc_2$ $NH_2CH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O$
dark brown	$NiSO_4$ $NH_2CH_2CH_2NH_2 \cdot H_2O$
	$PbAc_2$ $(NH_4)_2S$
	$Co(NO_3)_2$ $H_2O_2$ $NH_4OH$

<99>

yellow	PbAc <sub>2</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	PbAc <sub>2</sub> K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
	Cd Ac <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S
white	PbAc <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
black	Co Ac <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> S
	CoAc <sub>2</sub> KMnO <sub>4</sub>

<100>

blue	[Fe(CN) <sub>6</sub> ]K <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	[Fe(CN) <sub>6</sub> ]K <sub>4</sub> FeCl <sub>3</sub>
chryso	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> KMnO <sub>4</sub>
orange yellow	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> AgNO <sub>3</sub>
	CuAc <sub>2</sub>

<101>

	2-Aminopropane
	CuAc <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
Golden-yellow	Zn(CrO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZnF <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>
	FeAc <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>
	Olive Drab
	FeSO <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
bronze	CoAc <sub>2</sub> KMnO <sub>4</sub>
chryso(light)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
chryso(dark)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O

<102>

<103>

일반적으로, 염색 또는 착색은 하기의 방법 중 하나로 달성될 수 있다. 아노다이징 이후의 전해질 착색에서, 상기 제품은 무기 금속염을 포함하는 전해질 베스에 침윤될 수 있다. 이후, 전류를 적용하여, 애노드 셀 공극의 기저에 금속염을 축적할 수 있다. 나타나는 색은 일반적으로 사용된 금속 및 처리 조건에 따라 다르다. 더욱이, 색깔의 범위는 유기 염료로 과염색하여 확장될 수 있다. 적합한 금속은 주석, 코발트, 니켈 및 구리일

수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- <104> 일체형 착색(integral coloring)은 아노다이징 및 착색을 조합하여 동시에 산화물 셀벽을 브론즈와 블랙 웨이드(black shade)와 같은 다른 색 및 형상으로 착색하여 형성할 수 있다. 일반적으로, 일체형 착색은 종래의 아노다이징에 비해 마모에 더 저항성이 있다. 이는 현저하게 더 많은 전력이 요구되기 때문에, 가장 비용이 많이 드는 공정 중 하나일 수 있다.
- <105> 유기 염료는 다양한 색깔을 제조하는 데 사용될 수 있다. 유기 염료는 통상 사용하는 다른 페인트 시스템과 일치하지 않을 수도 있는 강도 높은 강렬한 색상을 제공할 수 있다. 일반적으로, 이들은 우수한 내후성(weather fastness) 및 내광성(light fastness)을 제공할 수 있다. 상기 색의 범위는 더 넓은 범위의 색과 음영(shade)을 위해 유기 염료로 전해질 색을 과잉염색함으로써, 확장될 수 있다. 이러한 방법은 상대적으로 비용이 저렴하며, 어느 다른 착색 공정보다도 초기 자본이 최소로 포함될 수 있다.
- <106> 간섭 착색(interference coloring)은 황산을 포함한 전해질에서 제조된 공극 구조의 변형을 포함할 수 있다. 공극 확장은 공극 기저에서 일어날 수 있다. 이러한 위치에서 금속의 축적은 파랑, 녹색 및 노랑에서 빨강에 이르는 수 많은 내광성 색(light-fast color)을 제조할 수 있다. 상기 색들은 기본적인 전해질 착색과정에서와 같이, 빛의 산란에 의해서라기 보다는 일반적으로 광 간섭 효과에 의해 유도된다.
- <107> 몇 가지 구체적인 예에서, 유기 염료는 상기 애노드 산화물 층의 공극을 색으로 채우는 데 사용될 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 무기 염료 또는 금속 염은 공극의 기저에서 전기화학적으로 축적되어 넓은 스펙트럼의 색을 만들어낼 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 금속(예를 들어, 주석)은 애노드 산화물 층의 공극에 전기적으로 축적되어 색을 제공할 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 아노다이징 공정 동안 소정의 유기산을 황 전해질에 추가하고, 펄스 전류를 사용함으로써, 산화물 층과 일체형으로 또는 내부에 상기 색이 형성될 수 있다. 상기 산화물 층의 색은 빨강, 오렌지, 노랑, 녹색, 파랑, 인디고, 보라, 핑크, 은색, 금색, 브론즈, 갈색, 검정, 회색, 페일 샴페인(pale champagne), 흰색 및 이들의 알려진 모든 음영 및 색조(tint)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- <108> 염색 이후, 상기 산화물 층의 표면은 애노드 산화물 층을 실링함에 있어서, 당업자에 알려진 방법에 의해 선택적으로 실링될 수 있다. 일반적으로, 실링을 통해 상기 애노드 셀에서 공극을 닫으며, 이를 통해 표면에 스테이닝(staining), 마모, 크레이즈(craze) 및 색의 퇴화에 대한 저항성을 제공할 수 있다. 더욱이, 실링은 염색이 번지는 것을 감소시키거나 제거할 수 있으며, 부식 저항성을 증가시킬 수 있다. 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 실링은 20℃의 니켈염, 코발트 염 및 이들의 조합으로 이루어진 염에서 침투시킴으로써 이루어질 수 있으며, 이를 통해 염으로 공극을 닫을 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 실링은 열수(hot water) 또는 증기를 이용하여 산화물을 그것의 수화물 형태로 변환시킴으로써 수행될 수 있다. 이러한 변환은 애노드 셀의 공극의 크기를 감소시키고, 산화물이 팽창함에 따라 표면의 공극 역시 감소시킬 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 상기 실링은 중크롬산 나트륨과 같은 중크롬산 금속의 존재하에서 수행될 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 실링은 니켈 아세테이트와 같은 금속 아세테이트 또는 다른 부품을 방지제(anti-bloom agent)의 존재하에서 수행될 수 있다.
- <109> 실링한 후에, 상기 산화물 층의 표면은 당업자에 알려진 광택 처리 또는 버핑 방법에 의해 선택적으로 광택 또는 버핑처리 할 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 산화물 층의 표면은 버핑 또는 광택용 화합물에 의해 버핑 처리 또는 광택 처리될 수 있다. 상기 버핑 또는 광택용 화합물은 일반적으로 연마제 입자, 바인더 및 선택적 추가물을 포함할 수 있다. 상기 버핑 또는 광택용 화합물은 대리석(marble), 석고(gypsum), 수석(flint), 실리카, 철 산화물, 알루미늄 실리케이트 및 글라스(글라스 버블 및 글라스 비드 포함)와 같은 희석제 입자를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 버핑 또는 광택용 화합물은 덩어리(cake), 튜브, 페이스트, 또는 액상의 형태일 수 있다. 광택용 화합물 또는 버핑용 화합물은 Rhone-Poluenc Co., France사의 오파린(Opaline) 광택 화합물 및 Formax Manufacturing Corp., Grand Rapids, MI의 트리폴리(Tripoli) 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- <110> 알려진 종래의 연마제 입자는 화합물을 버핑 또는 광택하는 데 사용할 수 있다. 적합한 연마제 입자는 용융된 알루미늄 산화물 입자(fused aluminum oxide: 백색의 용융 알루미늄, 열처리 알루미늄 산화물 및 브라운 알루미늄 산화물을 포함), 실리콘 카바이드(silicon carbide: 그린 실리콘 카바이드 포함), 붕소 카바이드, 티타늄 카바이드, 다이아몬드, 큐빅 붕소 질화물(cubic boron nitride), 석류석(garnet), 트리폴리(tripoli: 미세결정 SiO<sub>2</sub>), 크롬 산화물, 세륨 산화물, 용융된 알루미늄-지르코니아, 졸-겔-유도 연마제 입자들 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 어떠한 종래 버핑 화합물 바인더도 화합물을 버핑하거나 광택

하는 데 사용할 수 있다. 적합한 바인더는 자연 왁스, 합성 왁스, 테트라클로로나프탈렌, 펜타클로로나프탈렌 및 폴리비닐클로라이드와 같은 염소처리 왁스(chlorinated wax) 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<111> 종래의 알려진 연마용 첨가제(abrasive additive)는 화합물을 버핑 또는 광택하는 데 사용될 수 있다. 적합한 첨가제에는 티타늄 이산화물 또는 철 산화물과 같은 색소, 유화제(emulsifier), 계면활성제(surfactant), 침윤제(wetting agent), 거품 안정화제(foam stabilizer), 열 또는 UV 안정화제, 황산화제, 그라인딩 보조제(grinding aids) 및 이들의 조합이 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 그라인딩 보조제는 나트륨 클로라이드, 칼륨 크리올라이트(cryolite), 나트륨 크리올라이트, 암모늄 크리올라이트, 칼륨 테트라플루오로보레이트(tetrafluoroborate), 나트륨 테트라플로로보레이트, 실리콘 플로라이드, 칼륨 클로라이드 및 마그네슘 클로라이드와 같은 유기 할라이드 화합물(organic halide compound), 할라이드 염을 포함할 수 있다.

<112> 몇 가지 구체적인 예에서, 버핑은 제품의 표면과 접촉하는 버핑 화합물로 충전된 회전 버핑 휠(wheel)을 통해 이루어질 수 있다. 다른 구체적인 예에서, 버핑은 두 단계 예를 들어, 커팅 및 착색으로 이루어질 수 있다. 상기 커팅 단계는 연마제 버핑 화합물을 넓게 커팅하여 수행되는 전처리 단계일 수 있다. 예를 들어, 커팅 단계는 바람직한 표면 가공 또는 평탄성(smoothness)의 보장에 필요한 단계일 수 있다. 상기 착색 단계는 일반적으로 제품의 표면에 광택이 나도록 하기 위해 라이트-듀티 버핑(light-duty buffing)을 포함할 수 있다. 선택적으로, 착색용 화합물들이 사용될 수 있다. 소정의 착색용 화합물은 커팅 단계에서 버핑 화합물에 사용되는 것 보다 더 가는 메쉬(mesh) 크기의 연마제로 제형화될 수 있다. 하나의 바람직한 구체적인 예에서, 동일한 더블-듀티 버핑 화합물(double-duty buffing compound)은 커팅 및 착색 단계에서 모두 사용될 수 있다.

<113> 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 버핑 화합물은 액상 또는 페이스트 형태일 수 있다. 액상 또는 페이스트 버핑 화합물로 제형화하는 데 사용되는 연마제 입자 및 바인더는 일반적으로 고품질의 버핑 화합물에서 사용되는 것들과 동일할 수 있다. 상기 액상 또는 페이스트 버핑 화합물의 성분들은 수성 기반 및 스프레이 또는 브러쉬 형태로 적용될 수 있도록 유화된 유체(fluid)로 이루어질 수 있다.

<114> 하나의 바람직한 구체적인 예에서, 상기 버핑은 버핑 휠을 통해 이루어질 수 있다. 버핑휠은 일반적으로 두 가지 주요한 기능을 수행한다. 첫째는 연마제 입자를 제품의 표면으로 운반하여 커팅 및/또는 착색을 수행하는 것이다. 두번째는 필요한 경우에, 소성적으로(plastically) 유동하거나, 제품의 표면에 광택이 나도록 충분한 마찰열을 생성할 수 있다. 광택 또는 버핑 공정에 적합한 버핑 휠은 당업자에 알려진 디자인, 버핑 구조 및 설계의 범위 내에 있는 것일 수 있다.

<115> 다른 구체적인 예에서, 상기 산화물 층의 표면은 연마용 슬러리, 연마용 화합물 또는 알려진 연마용 미세 휠 또는 연마용 종지와 같은 연마용 제품에 의해 광택 처리할 수 있다. 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 산화물 층의 표면은 래핑 필름(lapping film)과 같은 종래의 알려진 미세-마무리 제품에 의해 광택 처리 또는 버핑 처리될 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 래핑 필름은 400 그릿( grit) 또는 더 가는 크기로 이루어진 연마제 제품을 포함할 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 산화물 층의 표면은 Ra 값이 0.1 마이크로 미만, 0.09 마이크로 미만, 0.08 마이크로 미만, 0.07 마이크로 미만, 0.06 마이크로 미만, 0.05 마이크로 미만, 0.04 마이크로 미만, 0.03 마이크로 미만, 0.02 마이크로 미만 또는 0.01 마이크로 미만일 수 있다. 상기 표면의 평탄성은 하기의 형상 측정법(profilometry method)에 의해 측정될 수 있다.

<116> 상기 산화물 층의 표면 거칠기는 Taylor Hobson, Leicester, 영국의 Talysurf PGI 1240 Aspherics Measuring System을 통해 측정할 수 있다. 게이지 거리는 직선상에서 약 10mm, 약 5mm, 약 1mm, 약 0.5mm, 약 0.25mm, 또는 약 0.1mm일 수 있다. 측정을 위한 상기 프로브 속도는 약 5mm/s, 약 1mm/s, 약 0.5mm/s, 약 0.25mm/s, 또는 약 0.1mm/s일 수 있다.

<117> 하나의 구체적인 예에서, 상기 산화물 층은 여기서 설명하는 방법에 의해 측정된 미세경도(microhardness)가 약 280 내지 1000 Hv, 약 280 내지 750 Hv, 약 300 내지 550 Hv, 약 320 내지 520 Hv, 또는 약 320 내지 500 Hv일 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 미세경도는 136도 각과 함께 비커스(Vickers) 직경(스퀘어 베이스: square base) 누름자(indenter)를 보유한 Buehler Micromet 2103에 의해 측정될 수 있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 미세경도는 당업자에 알려진 종래의 미세경도 측정법에 의해 측정될 수 있다.

<118> 몇 가지 구체적인 예에서, 상기 산화물 층은 약 15 마이크로 내지 100 마이크로, 약 15 마이크로 내지 75 마이크로, 약 15 마이크로 에서 50 마이크로, 약 15 마이크로에서 40 마이크로, 또는 약 15 마이크로에서 30 마이크로일 수

있다. 하나의 구체적인 예에서, 상기 두께는 피셔 이소스코프(Isoscope) MP30E 코팅 두께 테스터에 의해 측정될 수 있다.

<119> 여기서 설명하는 방법은 배치 아노다이징에 사용될 수 있고, 연속적 코일 아노다이징에 사용될 수 있다. 배치 아노다이징은 일반적으로 래킹(racking) 부품을 포함할 수 있고, 그들을 일련의 처리 탱크에 침윤시킬 수 있다. 배치 아노다이징에 적합한 부품은 압출(extrusion), 시트(sheet) 또는 만곡된 금속 부품(bent metal parts), 주물(castings), 조리기구(cookware), 화장품 케이스, 플래쉬라이트 바디(flashlight body) 및 기계 가공한 알루미늄 부품(machined aluminum parts)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

<120> 연속적 코일 아노다이징은 일반적으로 일련의 아노다이징, 에칭 및 탱크 세척을 통해 이미 감겨진 코일을 계속적으로 푸는 것을 포함하며, 그리고 나서 선박 및 구조용 아노다이징된 코일을 다시 감는 것을 포함할 수 있다. 이러한 방법은 부피가 큰 시트, 호일 및 라이팅 픽스처(lighting fixture), 리플렉터(reflector), 루버(louver), 절연 유리용 스페이서 바 및 연속적인 루핑 시스템(roofing system)과 같은 완제품이 아닌 제품에 적합하게 사용될 수 있다.

<121> 실시예

<122> 하기의 실시예들을 참조하여 본 발명은 구체적으로 설명하고 있으나, 이러한 실시예들이 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

<123> 실시예 1

<124> 알루미늄 합금 Al-6063 제품을 물, 황산(전해질 1리터 당 180g) 및 옥살산(전해질 16g/liter)을 포함한 전해질 배스에서 약 10 내지 16°C의 온도 조건으로 아노다이징하여 실시예 1을 제조하였다. 이러한 아노다이징 공정은 4개의 연속적인 단계로 이루어졌으며, 각각은 다른 전류밀도 및 전기분해 시간으로 이루어졌다. 제1단계의 전류밀도는 10분 동안 0 내지 0.7 A/dm<sup>2</sup>이었다. 제2단계의 전류밀도는 10분 동안 0.7 내지 약 2.0 A/dm<sup>2</sup>이었다. 제3단계의 전류밀도는 10분 동안 2.0 내지 2.5 A/dm<sup>2</sup>이었다. 제4단계의 전류밀도는 50분 동안 1.5 내지 2.5 A/dm<sup>2</sup>이었다. 전류밀도는 전압 포텐셜이 약 20V 내지 24V인 펄스형 직류에 의해 생성되었다. 제 1, 2 및 3 펄스 전류 시퀀스(sequence)는 0.8초 동안 켜지고, 0.2초 동안 꺼졌다. 제 4 펄스 전류 시퀀스는 0.6초 동안 켜지고, 0.4초 동안 꺼졌다.

<125> 실시예 2

<126> 제품이 파란색(blue)으로 염색되었다는 것을 제외하고는 실시예 1의 과정과 유사하게 실시예 2를 제조하였다.

<127> 실시예 3

<128> 제품이 빨간색(red)으로 염색되었다는 것을 제외하고는 실시예 1의 과정과 유사하게 실시예 3를 제조하였다.

<129> 비교예 A

<130> 알루미늄 합금 Al-6063 제품을 물 및 황산(전해질 1리터당 180-200g)을 포함한 전해질 배스에서 온도는 약 24°C, 약 12-22V의 직류 및 전류 밀도가 약 1.0 A/dm<sup>2</sup>의 조건으로 15분 동안 아노다이징하여 비교예 A를 제조하였다.

<131> 비교예 B

<132> 알루미늄 합금 Al-6063 제품을 물 및 황산(전해질 1리터당 180-200g)을 포함한 전해질 배스에서 온도는 약 24°C, 약 12-22V의 직류 및 전류 밀도가 약 1.0 A/dm<sup>2</sup>의 조건으로 45-60분 동안 아노다이징하여 비교예 B를 제조하였다.

<133> 비교예 C

<134> 알루미늄 합금 Al-6063 제품을 다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon)로 물리적 증착 기술을 이용하여 코팅함으로써 비교예 C를 제조하였다. 이러한 과정은 2-2.5시간 지속되었다. 다이아몬드상 탄소 코팅의 두께는 약 1 마이크로미터였다. 계면(interface)은 크롬이었다.

<135> 비교예 D (유형 2 아노다이징)

<136> 알루미늄 합금 Al-6063 제품을 물 및 황산(전해질 1리터당 190-200g)을 포함한 전해질 배스에서 온도는 약 18-20℃, 약 15-17V의 직류 및 전류 밀도가 약 1.5 A/dm<sup>2</sup>의 조건으로 45-60분 동안 아노다이징하여 비교예 D를 제조하였다.

<137> 마모 시험(wear test)

<138> 비교예 A-C 및 실시예 1의 마모 저항성을 테스트하였다. 마모 시험은 1Kg의 로딩조건에서 CS-17 연마 헤드 방향을 이용하여 ISO5470-1 공정에 따라 Taber Abrasive Wearing tester를 통해 수행되었다. 마모 시험은 석션을 켜고, 40rpm의 속도로 수행되었다. 산화물 층의 두께는 Fischer Coating 두께 테스트에 의해 측정되었다. 마모 시험 결과를 하기 표 3에 나타내었다, 표 3의 결과들은 실시예 1이 비교예 A-C보다 더 우수한 마모 저항성을 보유하고 있음을 보여준다.

<139> [표 3] 마모시험 결과

마모 사이클 회수	잔존 코팅 두께			
	비교예 A	비교예 B	실시예 1	비교예 C
0	3	14	21	1
500	2			
1000		13		
1500	1.5			
3000	0			
4000		12		
5000			17	0
10000		5	15	
15000			12	

<140>

<141> 코팅 미세경도 시험(coating microhardness test)

<142> 비교예 D 및 실시예 1의 미세 경도를 측정하였다. 미세경도 테스트기는 136도 각과 함께 비커스 직경(스퀘어 베이스) 누름자를 보유한 Buehler Micromet 2103를 이용하였다. 비교예 D 및 실시예 1은 측정하기 전에 횡단면을 커팅하고, 플라스틱을 탑재하였으며, 광택처리하였다. 미세경도 테스트를 위한 하중(load)은 실시예 1의 경우 300gf이었으며, 비교예 D의 경우 500gf이었다. 미세경도 시험 결과를 하기 표 4 및 표 5에 나타내었다. 표 4 및 5의 데이터는 실시예 1이 비교예 D에 비해 우수한 평균 미세경도를 보유하고 있음을 보여준다.

<143> [표 4] 실시예 1의 미세경도 시험 결과

시험 하중(gf)	미세경도(HV)	비고
300	348.5	양호
300	342.5	
300	346.8	
Average	345.9	

<144>

<145> [표 5] 비교예 D의 미세경도 시험 결과

시험 하중(gf)	미세경도(HV)	비고
500	267.7	코팅 파단
500	258.8	코팅 파단
500	272.2	코팅 파단
Average	266.2	예측불가

<146>

<147>

실시예 2 및 3의 표면 거칠기는 Taylor Hobson, Leicester, 영국의 Taylsurf PGI 1240 Aspherics 측정 시스템에 의해 측정되었다. 게이지 거리는 0.25mm이었다. 측정을 위한 프로브 속도는 0.5mm/s였다. ISO형 필터가 사용되었다. 각 샘플은 동에서 서, 남에서 북 방향 모두에서 측정되었다. 실시예 2 및 3의 표면 거칠기 측정 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

<148>

[표 6]

Sample	동서방향 Ra	남북방향 Ra	평균 Ra
실시예 2	0.038 $\mu\text{m}$	0.040 $\mu\text{m}$	0.039 $\mu\text{m}$
실시예 3	0.038 $\mu\text{m}$	0.041 $\mu\text{m}$	0.040 $\mu\text{m}$

<149>

<150>

상기 언급한 바와 같이, 본 발명의 구체적인 예들은 장식용에 적용하기 위한 착색된 산화물 층을 제조하는 다양한 방법을 제공하고 있다. 발명이 비교적 제한된 수의 실시예를 통해 설명되었으나, 하나의 실시예에서 보여주는 구체적인 특징은 발명의 다른 실시예에 영향을 미치지 않는다. 몇 가지 구체적인 예에서, 방법들은 여기서 언급하지 않은 수 많은 단계를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 방법은 여기서 열거하지 않은 단계를 포함하지 않거나 또는 열거하지 않은 단계가 실질적으로 존재하지 않을 수 있다. 여기서 설명하는 착색된 산화물 층을 생성하는 방법은 수 많은 단계를 참조하여 설명하고 있다. 이러한 단계들은 어떠한 순서에서도 실행될 수 있다. 하나 또는 그 이상의 단계는 생략하거나 또는 결합될 수 있으나, 여전히 실질적으로 동일한 결과를 달성할 수 있다. 기재된 청구범위들은 본 발명의 범위에 속하는 모든 변화 및 변형을 포함하는 것을 목적으로 한다.

<151>

본 명세서에서 언급한 모든 출판물 및 특허 출원들은 구체적이고 개별적으로 지칭된 각각의 개별 출판물 또는 특허 출원이 참조로서 합체되는 것과 같이 동일한 범위로 본 발명에 참조로서 합체된다. 앞서 발명이 명확한 이해를 위해 구체적인 설명 및 실시예를 통해 자세하게 기재되었으나, 본 발명이 속하는 분야의 당업자가 본 발명의 범위 또는 범주를 벗어나지 않는 범위 내에서, 본 발명을 변화 및 변형시킬 수 있음은 자명하다 할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

<152>

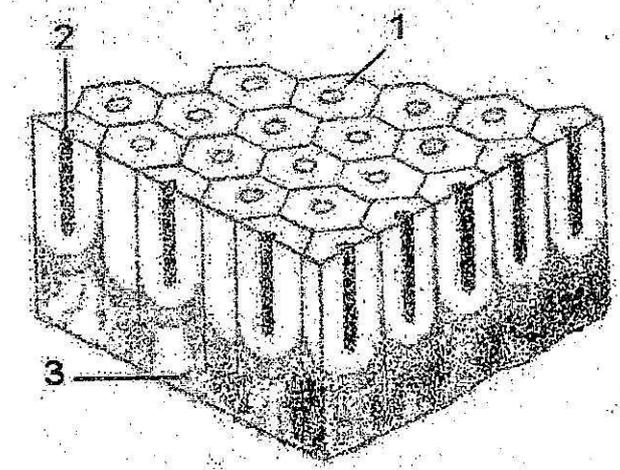
도 1은 각 셀마다 공극을 가진 애노드 셀을 포함하는 알루미늄 기재 상의 애노드 산화물 층을 나타낸 사진이다;

<153>

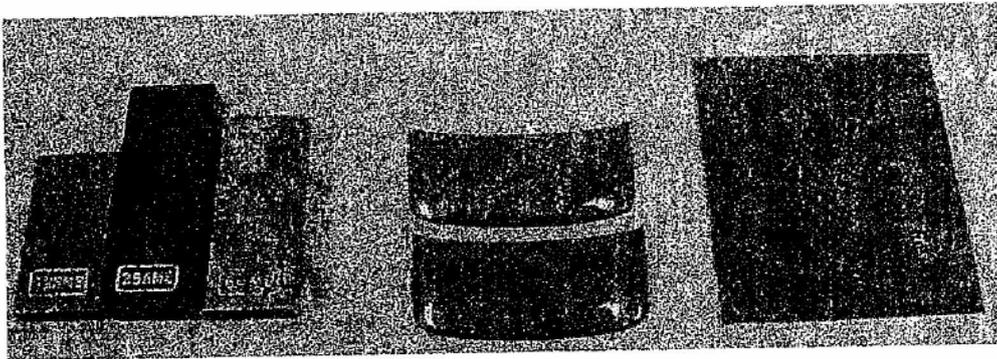
도 2는 실시예 1, 비교예 D 및 비교예 E의 표면 색상 및 마무리를 나타낸 사진이다.

도면

도면1



도면2



비교예 D

실시에 1

비교예 E