



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월25일
 (11) 등록번호 10-1464962
 (24) 등록일자 2014년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25D 11/30 (2006.01) C25D 21/12 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0141160
 (22) 출원일자 2013년11월20일
 심사청구일자 2013년11월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100002745 A
 KR1020120110965 A
 KR1020120121025 A
 KR1020100113230 A

(73) 특허권자
 배재대학교 산학협력단
 대전광역시 서구 배재로 155-40 (도마동)
 (72) 발명자
 임대영
 대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트
 212- 901
 송정환
 대전광역시 중구 계룡로 852 삼성아파트 14- 305
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 9 항

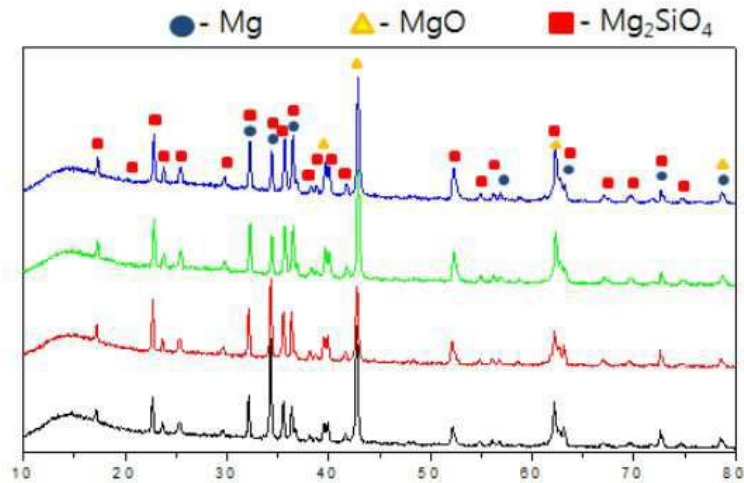
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리방법 및 이로 제조되는 마그네슘 금속 산화막

(57) 요약

본 발명은 마그네슘계 금속을 소듐실리케이트 또는 소듐알루미늄에이트에서 선택되는 어느 하나, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨에서 선택되는 어느 하나 및 플루오르화 칼륨을 포함하는 전해액에 침지시키고 상기 전해액이 소정의 몰농도의 비율을 만족하고 전류를 인가하는 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법에 관한 것이다. 본 발명은 마그네슘계 금속 산화막의 견고성 및 치밀성이 향상되며, 산화막의 에지부분과 중간부분의 두께 편차를 감소시켜 균일한 산화막을 형성할 수 있으며, 추가 공정없이 수용성 금속염의 첨가만으로 산화막의 다양한 색상을 구현할 수 있으며, 내식성 및 내산화성이 향상되는 장점이 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

블라디미르 페도로프

아카데미 라브리엔티에브, 3, 노보시비르스크,
630090, 러시아

니키프로프 알렉세이 알렉산드로비치

콜트소보, 에이치14, 노보시비르스크, 630559, 러
시아

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-00030868

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산학연합회

연구사업명 2008년도 산학연공동기술개발의 국제사업

연구과제명 Plasma Electrolytic Oxidation(PEO)를 이용한 기능성 표면처리 기술 및 착색 기술 개발

기여율 1/1

주관기관 배재대학교 산학협력단

연구기간 2008.07.01 ~ 2010.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

마그네슘계 금속을

- (a) 소듐실리케이트 또는 소듐알루미늄에이트에서 선택되는 어느 하나;
- (b) 수산화나트륨 또는 수산화칼륨에서 선택되는 어느 하나;
- (c) 플루오르화 칼륨; 및

Trilon B가 첨가된 Cu(I)의 킬레이트, $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 에서 선택되는 어느 하나의 수용성 금속염을 포함하는 전해액에 침지시켜 전류를 인가하여, 생성되는 마그네슘 금속 산화막을 착색시키며,

상기 전해액이 하기 식 1 및 식 3을 만족하는 것인 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법.

[식 1]

$$0 < F^-/K^+ \leq 1$$

(상기 식 1에서 F^- 는 플루오르 음이온의 몰농도이며, K^+ 는 칼륨 양이온의 몰농도이다.)

[식 3]

$$0.5 \leq I_a/I_c \leq 2.0$$

(상기 식 3에서 I_a 는 양극의 전류 값이고, I_c 는 음극의 전류 값이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전해액이 하기 식 2를 만족하는 것을 특징으로 하는 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법.

[식 2]

$$0.3 \leq F^-/K^+ \leq 1$$

(상기 식 2에서 F^- 는 플루오르 음이온의 몰농도이며, K^+ 는 칼륨 양이온의 몰농도이다.)

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전해액은 하기 식 4를 만족하는 것을 특징으로 하는 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법.

[식 4]

$$3 \text{ A/dm}^2 \leq I_{AD} \leq 10 \text{ A/dm}^2$$

(상기 식 4에서 I_{AD} 는 양극 전류 밀도이다.)

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 전류비와 전류밀도는 하기 식 5와 하기 식 6을 만족하는 것을 특징으로 하는 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법.

[식 5]

$$0.5 \leq I_a/I_c \leq 1.0$$

(상기 식 5에서 I_a 는 양극의 전류 값이고, I_c 는 음극의 전류 값이다.)

[식 6]

$$3 \text{ A/dm}^2 \leq I_{AD} \leq 6 \text{ A/dm}^2$$

(상기 식 6에서 I_{AD} 는 양극 전류 밀도이다.)

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 수용성 금속염은 농도 0.1 ~ 2 g/L으로 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 4항 및 제 6항에서 선택되는 어느 한 항의 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리방법에 따라 제조되는 산화막의 결정상이 Mg_2SiO_4 또는 MgO 를 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 금속 산화막.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 제조된 마그네슘 금속 산화막의 두께가 90 ~ 140 μ m인 것을 특징으로 하는 마그네슘 금속 산화막.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 제조된 마그네슘 금속 산화막의 경도가 500 ~ 900 Hv인 것을 특징으로 하는 마그네슘 금속 산화막.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 제조된 마그네슘 금속 산화막 표면의 평활도가 1 ~ 45 μ m인 것을 특징으로 하는 마그네슘 금속 산화막.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법 및 이로 인해 제조되는 마그네슘 금속 산화막에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재, 마그네슘은 알루미늄과 비교하여 질량이 더 가벼우면서도 가격이 거의 비슷하여, 경량화에 큰 비중을 두고 있는 자동차, 비행기, 랩탑 컴퓨터 또는 휴대폰 등에서 알루미늄보다 유리한 위치를 차지하고 있으며, 장래에 가장 유망한 엔지니어링 소재가 될 것으로 예상되고 있다. 예를 들어, 자동차 분야에서는 연비향상을 목적으로 하는 차량 경량화를 위해 철강이나 알루미늄 합금을 사용하고 있던 부재에 마그네슘 합금을 적용하기 시작하고 있다.

[0003] 또한, 환경적인 측면에서도 리사이클성이 우수한 마그네슘 합금을 구조용 금속 재료로서 적극적으로 사용하는 경향이 있다. 예를 들어, 가전분야에서는 노트북 컴퓨터, 개인용 컴퓨터, 휴대전화의 케이스를 중심으로 종래의 플라스틱으로부터 리사이클성이 우수한 마그네슘 합금으로 이행하는 경향이 있다. 이러한 마그네슘 합금은 대기속에서 용이하게 산화된다는 성질을 갖는다. 그로 인해, 부품으로 사용되는 경우에 있어서는, 실용적으로는 마그네슘 합금의 표면에 대해 임의의 처리를 실시하여 내식성 및 내산화성을 부여할 필요가 있다.

[0004] 이와 같은 내식성 및 내산화성 부여 수단의 하나로서 화성 처리가 알려져 있는데, 화성 처리에서는 소정의 약액에 마그네슘 합금을 침지함으로써 재료 표면에 피막이 형성된다. 그러나, 화성 처리는 마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면에서 자발적으로 생기는 화학 반응을 이용하는 것이고, 막 두께 제어에 있어서 자유도가 뒤떨어진다. 또한, 피막이 얇게 형성되는 경향이 있다. 그로 인해, 이와 같은 화성 처리로서만 피막을 형성할 경우 마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면의 내식성 및 내산화성을 충분히 확보할 정도까지 향상시키는 것은 곤란하다.

[0005] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 대한민국등록특허 제 10-0962418 호 “마그네슘합금 제품용 PEO 표면처리용액의 배합물”에는 마그네슘계 금속의 표면 처리 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 마그네슘 합금 제품의 표면에 산화막을 견고하고 치밀하고도 균일하게 형성할 수 있도록 하는 마그네슘 제품용 PEO 표면처리에 사용되는 저알칼리 용액의 배합물에 관한 것이다. 그러나, 산화막의 두께, 강도, 내식성 및 절연성에서 충분한 효과를 얻지 못하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제 10-0962418 호 (2010.06.03)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기의 문제점을 극복하기 위한 것으로, 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화표면처리 방법 및 그로 인해 제조되는 마그네슘 산화막을 제공하는 것에 그 목적이 있다. 더욱 구체적으로 약알칼리 용액을 사용하여 친환경적이고, 안전하면서도 간단한 플라즈마 전해 산화 표면처리방법으로 마그네슘계 금속의 표면을 처리하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0008] 또한, 상기 약알칼리 용액에 플루오르화 칼륨을 포함함으로써, 표면처리하고자 하는 부분의 에지부분과 중심부분의 두께 차이를 현저히 감소시켜 균일한 산화막을 형성할 수 있는 마그네슘계 금속의 표면을 처리하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 표면처리 방법으로 제조되는 산화막의 표면이 치밀하게 형성되고, 절연성과 내식성 및 내산화성이 향상되며, 착색을 위한 첨가물에 따라 자유롭게 여러 가지 색깔을 구현할 수 있는 착색 마그네슘 금속 산화막을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 본 발명은 금속재로 중에서 비중이 1.74로 가장 낮고 비강도가 크고, 주조성이나 절삭가공성, 치수 안정성, 내흔집성 등이 우수하며, 화학적 활성이 큰 금속인 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명은 마그네슘계 금속을 (a)소듐실리케이트 또는 소듐알루미늄네이트에서 선택되는 어느 하나; (b)수산화나트륨 또는 수산화칼륨에서 선택되는 어느 하나; (c)플루오르화 칼륨;을 포함하는 전해액에 침지시켜 전류를 인가하며, 상기 전해액이 하기 식 1을 만족하는 것인 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법에 관한 것이다.
- [0012] [식 1]
- [0013] $0 < F^-/K^+ \leq 1$
- [0014] (상기 식 1에서 F^- 는 플루오르 음이온의 몰농도이며, K^+ 는 칼륨 양이온의 몰농도이다.)
- [0015] 또한 본 발명은 마그네슘계 금속에 전류를 인가시, 하기 식 3과 하기 식 4를 만족하는 것을 특징으로 하는 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리방법에 관한 것이다.
- [0016] [식 3]
- [0017] $0.5 \leq I_a/I_c \leq 2.0$
- [0018] (상기 식 3에서 I_a 는 양극의 전류 값이고, I_c 는 음극의 전류 값이다.)
- [0019] [식 4]
- [0020] $3 \text{ A/dm}^2 \leq I_{AD} \leq 10 \text{ A/dm}^2$
- [0021] (상기 식 4에서 I_{AD} 는 양극 전류 밀도이다.)
- [0022] 또한 본 발명은 상기 전해액에 과망간산칼륨, Trilon B가 첨가된 Cu(I)의 킬레이트, $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 등에서 선택되는 어느 하나의 첨가물을 더 첨가하여, 제조되는 마그네슘 금속 산화막을 착색시키는 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법에 관한 것이다.
- [0023] 또한 본 발명은 상기의 방법으로 제조되는 마그네슘 금속 산화막의 두께가 90 ~ 140 μm 이고, 경도가 500 ~ 900 Hv 인 것을 특징으로 하는 마그네슘 금속 산화막에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명에 따른 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법은 친환경적이면서 경제적인 전해액을 사용하여 환경오염 방지와 비용 절감의 효과가 있으며, 상기 전해액을 이용하여 제조되는 마그네슘 금속 산화막은 막의 견고성 및 치밀성이 향상되고, 산화막의 컬러성 및 균일성을 확보 할 수 있게 되어 IT,자동차 부품, 항공기 부품, 공구의 몸체 등에 활용 될 수 있다.
- [0025] 이하 본 발명의 구성요소에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0026] 본 발명에 따른 전해액은 마그네슘 금속 산화막의 형성, 두께, 평활도 및 균일한 산화막이 제조될 수 있도록 하는 역할을 할 수 있다. 상기 전해액은 소듐실리케이트 또는 소듐알루미늄네이트에서 선택되는 어느 하나, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨에서 선택되는 어느 하나 및 플루오르화 칼륨을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 전해액에 소듐실리케이트 또는 소듐알루미늄네이트에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것은 마그네슘 금속 산화막의 기공크기와 기공의 양이 줄어들어 산화막의 표면을 더욱 치밀하게 할 수 있고, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것은 Na^+ 및 K^+ 이온 성분으로 인해 전해질의 전기전도도를 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0028] 더욱 바람직하게는 수산화나트륨과 수산화칼륨 중에서 수산화칼륨을 사용하는 것이 좋은데, 이는 제조되는 마그

네슘 금속 산화막의 기공 발생을 좀 더 줄일 수 있기 때문이다.

- [0029] 상기 전해액에 플루오르화 칼륨은 제조되는 산화막의 평활도와 두께를 조절하기 위하여, 하기 식 1을 만족하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 하기 식 2를 만족하는 것이 산화막의 평활도가 더욱 향상되고, 균일한 산화막을 제조되기 때문에 효과적이다.
- [0030] [식 1]
- [0031] $0 < F^-/K^+ \leq 1$
- [0032] [식 2]
- [0033] $0.3 \leq F^-/K^+ \leq 1$
- [0034] (상기 식 1 및 식 2에서 F^- 는 플루오르 음이온의 몰농도이며, K^+ 는 칼륨 양이온의 몰농도이다.)
- [0035] 또한, 상기 식 1, 바람직하게는 상기 식 2의 몰농도 비율이 상기 범위를 만족하는 것이 산화막이 두껍고 균일하게 제조될 수 있도록 도와줄 수 있다. 특히, 상기 범위를 만족할 때 산화막의 에지부분과 중심부분의 두께차이를 감소시켜 줄 뿐만 아니라 산화막의 무게가 증가되는 장점이 있다.
- [0036] 상기 전해액은 하기 식 3과 4를 만족하는 전류비와 전류밀도를 인가하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 하기 식 5와 식 6의 범위로 전류를 인가하는 것이 좋다.
- [0037] 하기 식 3 ~ 6의 범위의 전류비와 전류밀도를 인가하게 되면 마그네슘 금속 산화막의 경도를 더욱 향상 시키고, 산화막을 보다 치밀하게 제조할 수 있다.
- [0038] [식 3]
- [0039] $0.5 \leq I_a/I_c \leq 2.0$
- [0040] (상기 식 3에서 I_a 는 양극의 전류 값이고, I_c 는 음극의 전류 값이다.)
- [0041] [식 4]
- [0042] $3 \text{ A/dm}^2 \leq I_{AD} \leq 10 \text{ A/dm}^2$
- [0043] (상기 식 4에서 I_{AD} 는 양극 전류 밀도이다.)
- [0044] [식 5]
- [0045] $0.5 \leq I_a/I_c \leq 1.0$
- [0046] (상기 식 5에서 I_a 는 양극의 전류 값이고, I_c 는 음극의 전류 값이다.)
- [0047] [식 6]
- [0048] $3 \text{ A/dm}^2 \leq I_{AD} \leq 6 \text{ A/dm}^2$
- [0049] (상기 식 6에서 I_{AD} 는 양극 전류 밀도이다.)
- [0050] 본 발명의 양극전류밀도가 상기 범위 미만일 경우에는, 플라즈마 전해 산화시 에너지가 충분하지 않아 표면에서 절연과피가 일어나지 않기 때문에 산화막이 원활하게 형성되지 못하는 문제가 발생할 수 있으며, 상기 범위 초과일 경우에는 경도 등의 산화막 물성이 현저히 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0051] 또한, 식 3 또는 식 5에 나타나 있는 양극 및 음극의 전류비에 있어서도 상기 범위를 벗어날 경우, 경도 등의 산화막 물성이 현저히 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 전류밀도 및 전류비를 상술한 범위로 인가하는 것이 치밀하고 균일한 산화막 형성에 바람직하다.
- [0052] 본 발명에서 마그네슘 금속은 산화막을 형성하기 위한 산화 반응시 마그네슘 금속 표면에 무수히 많은 플라즈마가 형성되게 되고, 이는 전해액의 온도상승으로 이어진다. 그러나 재현성 있는 플라즈마 전해 산화 표면처리 방법과 마그네슘 금속 산화막의 경도를 향상시키기 위해서는 온도상승을 제어하여 일정한 수준으로 유지하는 것이 바람직하다. 따라서 본 발명에서는 전해액의 온도를 20 ~ 40℃으로 하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는

30 ~ 35℃인 것이 바람직하다. 이는 전해액에 녹아 있는 이온들이 활발히 이동하여 치밀한 마그네슘 산화막을 제조하기 때문에, 경도가 향상된 마그네슘 금속 산화막을 얻을 수 있기 때문이다.

[0053] 또한, 본 발명은 상기 전해액에 과망간산 칼륨, Trilon B가 첨가된 Cu(I)의 킬레이트, $\text{Na}_2\text{CrO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 및 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 등에서 선택되는 수용성 금속염 중에 어느 하나를 더 첨가하여, 생성되는 마그네슘 금속 산화막을 착색시킬 수 있으며, 동시에 내식성을 향상시킬 수 있다.

[0054] 수용성 금속염을 추가하는 것만으로, 다른 추가 공정 없이 마그네슘 금속 산화막을 착색시킬 수 있으며, 첨가되는 수용성 금속염의 종류에 따라, 암갈색, 초록색, 다크그레이, 검은색 등 원하는 색상을 선택적으로 착색시킬 수 있는 장점이 있다.

[0055] 첨가되는 수용성 금속염의 농도는 원하는 색상 또는 농도에 따라 적용할 수 있으며, 바람직하게는 수용성 금속염의 농도를 0.1 ~ 2 g/L로 포함하는 것이 바람직하며, 상기의 농도 범위일 경우 마그네슘 금속 산화막의 두께가 향상되며, 원하는 색상이 균일하게 나타나며, 마그네슘 금속 산화막의 결정성이 좋아져 내식성이 향상될 수 있다.

[0056] 또한 본 발명은 상기의 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리방법으로 마그네슘계 금속 표면에 제조되는 마그네슘 금속 산화막에 관한 것이다. 도 6(B)는 마그네슘 금속산화막의 단면 모폴로지를 나타낸 SEM 사진으로써 이를 참조하면, 제조되는 마그네슘 금속 산화막은 마그네슘 기관과 접해 있는 매우 치밀하게 형성된 막과 가장 바깥쪽에 있는 기공성이 있는 막으로 크게 2부분으로 형성되는 것을 알 수 있다.

[0057] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 마그네슘 금속 산화막을 X-ray 회절분석법(XRD)으로 측정한 그래프로써, 이를 참조하면, 상기 마그네슘계 금속의 표면에 생성된 마그네슘 금속 산화막은 MgO의 결정상과 전해질에 소듐실리케이트를 포함할 경우는 전해질 성분인 실리케이트와 Mg가 반응하여 얻어지는 Mg_2SiO_4 결정상으로 형성되는 것을 알 수 있다. 이러한 같은 Mg_2SiO_4 또는 MgO 결정상을 포함함으로써 마그네슘 금속 산화막의 경도가 더욱 향상될 수 있는 것이다.

[0058] 또한 마그네슘계 금속의 표면에 생성된 마그네슘 금속 산화막의 총 두께가 90 ~ 140 μm 이며, 경도가 500 ~ 900 Hv이고, 마그네슘 금속 산화막 표면의 에지부분과 중심부분의 차이를 나타내는 평활도가 1 ~ 45 μm 인 것이 바람직하며, 35 ℃, 5% 염수인 NaCl 연무 조건에서 시편의 부식성 테스트에서 1000 시간동안 안정성을 보여주었다. 이는 향후 IT,자동차 부품, 항공기 부품, 공구의 몸체 등의 경도 및 내식성이 요구되는 다양한 용도에 활용될 수 있다.

발명의 효과

[0059] 본 발명은 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리방법으로 마그네슘계 금속 표면에 마그네슘 금속 산화막을 형성하여 친환경적으로 마그네슘 금속 산화막을 형성하였으며, 생성된 마그네슘 금속 산화막의 견고성 및 치밀성이 향상되는 장점이 있다.

[0060] 또한, 산화막 표면의 에지부분과 중간부분의 두께 편차를 감소시켜 균일한 산화막을 형성할 수 있으며, 추가 공정 없이 수용성 금속염의 첨가만으로 산화막의 다양한 색상을 구현할 수 있으며, 내식성 및 내산화성이 향상되었다.

[0061] 따라서 향후 IT,자동차 부품, 항공기 부품 및 공구의 몸체 등에 활용 될 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 본 발명의 마그네슘계 금속의 플라즈마 전해 산화 표면처리장치를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따라 생성된 마그네슘 금속 산화막을 X - ray 회절분석법 (XRD)를 측정한 그래프이다.

도 3는 본 발명의 실시예 7에 의한 마그네슘 합금 위에 형성된 마그네슘 산화막을 나타낸 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 8에 의한 마그네슘 합금 위에 형성된 착색 마그네슘 산화막을 나타낸 사진이다.

도 5(A)는 본 발명의 비교예 1로 제조된 산화막의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이며, 도 5(B)는 본 발명의 실시예 3으로 제조된 산화막의 표면 형상을 나타낸 SEM 사진이다.

도 6(A)는 본 발명의 비교예 1로 제조된 산화막의 단면 형상을 나타낸 SEM 사진이며, 도 6(B)는 본 발명의 실시예 3으로 제조된 산화막의 단면 형상을 나타낸 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 이하는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 구체적인 예를 들어 설명하며, 본 발명은 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 1. X-선 회절 측정

[0065] 마그네슘계 금속에 형성된 마그네슘 금속 산화막의 결정성 및 조성을 관찰하기 위해 XRD (Cu K α)를 이용하여 2°/min의 스캔속도로 2 θ =10~80°의 조건에서 측정을 행하였다.

[0066] 2. 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM) 측정

[0067] 마그네슘계 금속에 형성된 마그네슘 금속 산화막의 표면과 단면을 관찰하기 위해 SEM을 이용하여 10.0 kV의 가속전압 조건에서 이미지 측정을 행하였다.

[0068] 3. 미소경도 측정(micro-hardness) 측정

[0069] KS D 8515에 따라 마그네슘계 금속에 형성된 마그네슘 금속 산화막의 단면에 대해 수직으로 하여 Micro Vickers Hardness Tester를 사용하여 50 g의 하중을 주어 측정하였다.

[0070] 4. 염수분무

[0071] KS D 8334에 따라 마그네슘계 금속에 형성된 마그네슘 금속 산화막에 대해 5%의 염수를 이용하여 분무실험을 통해 내식성을 측정하였다.

[0072] 5. 산화막의 평활도 측정

[0073] 산화막의 에지부분과 중심부분의 두께를 도막 두께측정기(PosiTector 6000)로 각각 5회 이상 측정하거나 SEM 단면 이미지로 그 두께의 차이를 측정하여 이들의 평균값으로 나타내었다.

[0074] [실시예 1]

[0075] 하기 도 1를 참조하여 설명한다. 양극으로 마그네슘계 합금 AZ91(3)를 사용하였으며, 음극으로는 일반적인 18 Cr - 8 Ni 비율의 오스테나이트계 스테인레스스틸(4)을 사용하였다. 물 1L당에 소듐실리케이트 8g 과 플루오르화 칼륨 (50% 함량) 3g을 녹여 F⁻/K⁺의 몰비가 1.00인 전해액(2) 10L을 사용하였으며, 반응기의 온도를 30℃로 유지하였다. 상기 양극(3)에, 양극과 음극의 전류비(Ia/Ic)는 1.0이고, 전류밀도가 3 A/dm²인 전류를 양극성 펄스방식으로 2시간 동안 인가하여 마그네슘 합금 AZ91 표면에 마그네슘 금속 산화막을 제조하였다. 본 실험에 사용된 상기 마그네슘 합금 AZ91의 조성은 하기 표 1에 나타내었으며, 상기 제조된 마그네슘 금속 산화막의 물성을 측정하기 위하여 증류수와 에탄올을 사용하여 제조된 마그네슘 금속 산화막을 세척하였다. 측정된 물성은 하기 표 3에 나타내었다.

[0076] [표1]

Magnesium alloys					
	화학 조성비 (중량 %), 나머지 Mg				
	Al	Zn	Mn	Fe	other
AZ91	0.5	4.35	0.6	0.5	0.25

[0077]

- [0078] [실시예 2 ~ 3]
- [0079] 하기 표 2에 기재된 바와 같이, 플루오르화 칼륨의 함량을 달리한 것을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 마그네슘 금속 산화막을 제조하였다. 제조된 마그네슘 금속 산화막의 물성을 하기 표 3에 나타내었다.
- [0080] [실시예 4 ~ 7]
- [0081] 하기 표 2에 기재된 바와 같이, 물 1L당에 수산화칼륨 2g, 소듐실리케이트 8g 및 플루오르화 칼륨 (50% 함량) 2g을 녹여 K^+ 의 농도를 0.071 mol/L로 일정하게 유지하였다. 여기에 추가로 HF를 첨가함에 따라 각각 F^-/K^+ 의 몰비를 변화시킨 전해액(2) 10L을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 마그네슘 금속 산화막을 제조하였다. 제조된 마그네슘 금속 산화막의 물성을 하기 표 3에 나타내었다.
- [0082] [실시예 8 ~ 10]
- [0083] 하기 표 2에 기재된 바와 같이, 물 1L당에 소듐실리케이트 8g 과 플루오르화 칼륨 (50% 함량) 4g을 녹여 F^-/K^+ 의 몰비가 1.00이며, 착색시킨 마그네슘 금속 산화막을 얻기 위해 수용성 금속염을 첨가한 전해액(2) 10L을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 같은 방법으로 마그네슘 금속 산화막을 제조하였다. 제조된 마그네슘 금속 산화막의 물성을 하기 표 3에 나타내었다.
- [0084] [비교예 1]
- [0085] 하기 도 1를 참조하여 설명한다. 양극으로 마그네슘 합금 AZ91(3)를 사용하였으며, 음극으로는 일반적인 18 Cr - 8 Ni 비율의 오스테나이트계 스테인레스스틸(4)을 사용하였다. 물 1L당에 수산화칼륨 3g 및 소듐실리케이트 8g을 녹인 전해액(2) 10L을 사용하였으며, 반응기의 온도를 30℃로 유지하였다. 상기 양극(3)에, 양극과 음극의 전류비(Ia/Ic)는 1.0이고, 전류밀도가 3 A/dm²인 전류를 양극성 펄스방식으로 2시간 동안 인가하여 마그네슘 합금 AZ91 표면에 마그네슘 금속 산화막을 제조하였다. 본 실험에 사용된 상기 마그네슘 합금 AZ91의 조성은 하기 표 1에 나타내었으며, 상기 제조된 마그네슘 금속 산화막의 물성을 측정하기 위하여 증류수와 에탄올을 사용하여 제조된 마그네슘 금속 산화막을 세척하였다. 측정된 물성은 하기 표 3에 나타내었다.
- [0086] [비교예 2 ~ 3]
- [0087] 하기 표 2에 기재된 바와 같이, 전해액의 조성을 변화시킨 것을 제외하고, 상기 비교예 1과 같은 방법으로 마그네슘 금속 산화막을 제조하였다. 제조된 마그네슘 금속 산화막의 물성을 하기 표 3에 나타내었다.

[0088] [표 2]

	전해액 (물 1L당)						수용성 금속염 (물 1L당)		
	수산화 나트륨 (g)	수산화 칼륨 (g)	소듐 실리케이트 (g)	플루오르화 칼륨 (g)	플루오르화 수소 (g)	F ⁻ /K ⁺ (몰비)	TrilonB가 첨가된Cu (I)의킬레이트	Na ₂ CrO ₇ 2H ₂ O	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O
실시예 1	-	-	8	3	-	1.00	-	-	-
실시예 2	-	-	8	4	-	1.00	-	-	-
실시예 3	-	-	8	5	-	1.00	-	-	-
실시예 4	-	2	8	2	-	0.49	-	-	-
실시예 5	-	2	8	2	0.53	0.68	-	-	-
실시예 6	-	2	8	2	1.07	0.87	-	-	-
실시예 7	-	2	8	2	1.42	1.00	-	-	-
실시예 8	-	-	8	4	-	1.00	0.1	-	-
실시예 9	-	-	8	4	-	1.00	-	0.25	-
실시예 10	-	-	8	4	-	1.00	-	-	0.2
비교예 1	-	3	8	-	-	0	-	-	-
비교예 2	3	-	8	-	-	0	-	-	-
비교예 3	-	2	8	2	2.84	1.50	-	-	-

[0089]

[0090] [표 3]

	두께 (μm)	색깔	경도 (HV)	평활도 (μm)	내식성 (시간)
실시예 1	90	밝은 회색	550	40	1000
실시예 2	100	밝은 회색	650	25	1000
실시예 3	120	밝은 회색	750	15	1000
실시예 4	90	밝은 회색	650	41	1000
실시예 5	100	밝은 회색	750	20	1000
실시예 6	120	밝은 회색	820	10	1000
실시예 7	140	밝은 회색	900	5	1000
실시예 8	120	암갈색	800	20	1000
실시예 9	90	올리브색	700	25	1000
실시예 10	90	카키색	700	25	1000
비교예 1	80	밝은 회색	350	50	500
비교예 2	80	밝은 회색	350	51	500
비교예 3	100	밝은 회색	400	25	700

[0091]

[0092]

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 3 내지 7은 비교예 1 내지 3에 대비하여, 견고하고 치밀한 마그네슘 금속 산화막을 형성함으로써, 경도 및 내식성이 현저히 향상되었으며, 산화막 표면의 에지부분과 중간부분의 두께 편차를 감소시켜 균일한 산화막을 형성할 수 있다는 것을 알 수 있다. 실시예 8, 9, 10은 수용성 금속염 첨가의 단순 공정만으로 마그네슘 금속 산화막의 다양한 색상을 구현할 수 있었다.

[0093]

반면 비교예 1 및 2는 전해액에 플루오르화 칼륨을 포함하지 않음에 따라, 경도 및 내식성이 감소하고, 평활도의 편차가 커지는 것을 확인할 수 있었으며, 비교예 3은 F⁻/K⁺의 몰 비를 벗어남에 따라 비교예 1 및 2 보다는 우수하지만, 실시예에는 미치지 못하는 효과를 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0094]

이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지

식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

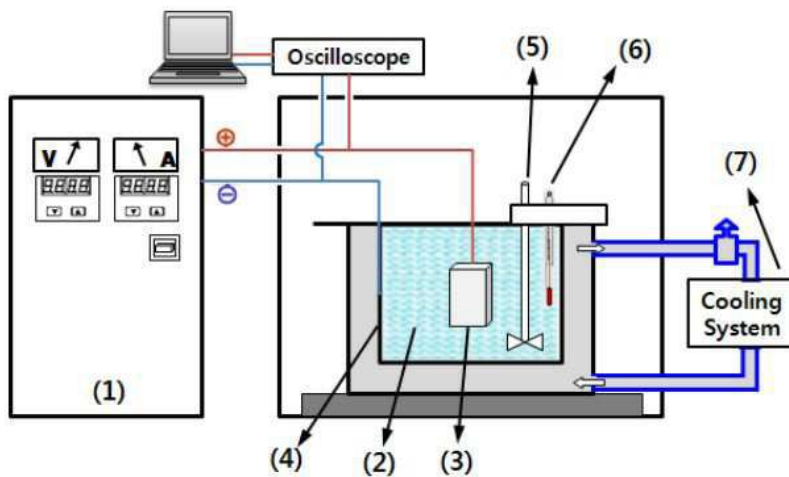
[0095] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

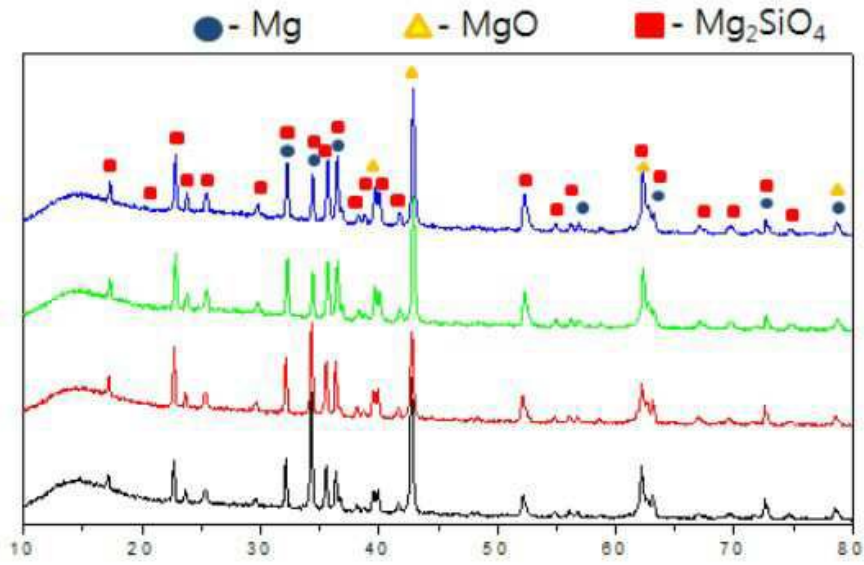
- [0096]
- (1) 전원공급기
 - (2) 전해질 용액
 - (3) 샘플 (양극)
 - (4) 스테인레스스틸 (음극)
 - (5) 교반기
 - (6) 온도계
 - (7) 냉각시스템

도면

도면1



도면2



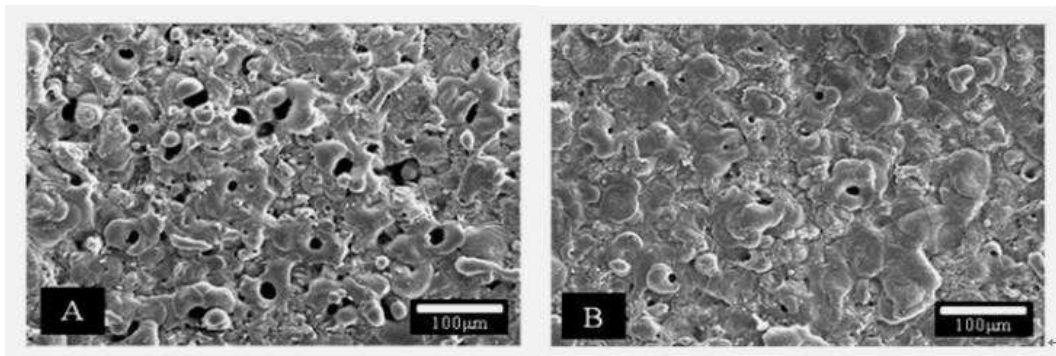
도면3



도면4



도면5



도면6

