



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년12월31일
(11) 등록번호 10-0876736
(24) 등록일자 2008년12월23일

(51) Int. Cl.
C25D 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-7017106
(22) 출원일자 2003년12월29일
심사청구일자 2007년05월25일
번역문제출일자 2003년12월29일
(65) 공개번호 10-2004-0045406
(43) 공개일자 2004년06월01일
(86) 국제출원번호 PCT/IL2002/000513
국제출원일자 2002년06월25일
(87) 국제공개번호 WO 2003/002776
국제공개일자 2003년01월09일
(30) 우선권주장
60/301,147 2001년06월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04247378 A1*
US05234796 A1
US0419606 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
알로님 홀딩 애그리컬처럴 쿠퍼러티브 소사이어티
엘티디.
이스라엘 알로님 키부츠 (우:30040)
(72) 발명자
오스트로프스키, 일리야
이스라엘알로님키부츠30040
(74) 대리인
남상선

전체 청구항 수 : 총 98 항

심사관 : 이성렬

(54) 마그네슘 및 마그네슘 합금의 양극산화 방법 및양극산화된 표면에 전도층을 생성시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 금속 표면의 가공분야에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 마그네슘 및 마그네슘 합금을 양극산화시키고 양극산화된 표면에 전도층을 생성하기 위한 조성물 및 그 방법에 관한 것이다. 이 조성물은 하이드록실아민, 인산 음이온, 비이온성 계면활성제를 포함하는 염기성 수용액이다. 본 발명은 또한 양극산화된 금속 표면, 특히 마그네슘 표면에 전도성을 제공하기 위한 조성물을 조제하는 방법 및 그 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 2가 니켈, 피로인산 음이온, 차아인산 나트륨 및 티오시안산 암모늄이나 납 질화물을 포함하는 염기성 수용액이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 마그네슘, 마그네슘 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 베릴륨, 베릴륨 합금, 알루미늄 및 알루미늄 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 표면을 제공하는 단계와,
- b) 양극산화 용액내에 상기 표면을 침지시키는 단계와
- c) 상기 양극산화 용액에 음극을 제공하는 단계와, 그리고
- d) 상기 양극산화 용액을 통해 상기 표면과 상기 음극 사이에 전류를 통과시키는 단계를 포함하는 피가공재를 처리하는 방법으로서,

상기 양극산화 용액은 8보다 큰 pH를 갖는 실질적으로 수용액이고 최대 60 °C까지 상승되며,

- i) 하이드록실아민,
 - ii) 인산 음이온,
 - iii) 비이온성 계면활성제, 및
 - iv) 알칼리 금속 수산화물을 함유하는,
- 피가공재 처리 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 알칼리 금속 수산화물은 NaOH 및 KOH로 이루어진 군에서 선택되는,
피가공재 처리 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 알칼리 금속 수산화물의 농도는 0.5M 내지 2M인,
피가공재 처리 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 양극산화 용액내의 상기 하이드록실아민의 농도는 0.001M 내지 0.76M인,
피가공재 처리 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 양극산화 용액내의 상기 인산 음이온의 농도는 0.001M 내지 1.0M인,
피가공재 처리 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 양극산화 용액내의 상기 비이온성 계면활성제의 농도는 20ppm 내지 1000ppm인,
피가공재 처리 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제가 폴리옥시알킬렌 에테르인,
피가공재 처리 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 양극산화 용액의 pH가 9보다 큰,
피가공재 처리 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 양극산화 용액의 pH가 10보다 큰,
피가공재 처리 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 양극산화 용액의 pH가 12보다 큰,
피가공재 처리 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
상기 전류의 밀도는 스팅킹 상황 전류 밀도 이상인,
피가공재 처리 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,
상기 전류의 밀도는 상기 표면의 dm^2 마다에 대해 4A보다 작은,
피가공재 처리 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,
상기 전류의 밀도는 상기 표면의 dm^2 마다에 대해 4A보다 큰,
피가공재 처리 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,
e) 상기 전류를 통과시키는 단계 동안, 상기 양극산화 용액을 0℃ 내지 30℃의 온도로 유지시키는 단계를 더 포함하며,
상기 양극산화 용액내의 상기 인산 음이온의 농도가 0.05M 내지 1.0M인,
피가공재 처리 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 표면은 마그네슘, 마그네슘 합금, 베릴륨, 베릴륨 합금, 알루미늄 및 알루미늄 합금으로 이루어진 군에서 선택되는,

피가공재 처리 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 양극산화 용액내의 상기 인산 음이온의 농도는 0.05M보다 작은,

피가공재 처리 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 표면은 마그네슘, 마그네슘 합금, 티타늄 및 티타늄 합금으로 이루어진 군에서 선택되는,

피가공재 처리 방법.

청구항 18

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물로서,

- a) 하이드록실아민,
- b) 인산 음이온,
- c) 비이온성 계면활성제,
- d) 알칼리 금속 수산화물, 및
- e) 물을 포함하며,

상기 조성물의 pH가 8보다 크고 최대 60℃까지 상승되며,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 하이드록실아민의 농도가 0.001M 내지 0.76M인,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 하이드록실아민의 농도가 0.007M 내지 0.30M인,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 하이드록실아민의 농도가 0.015M 내지 0.15M인,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 22

제 21 항에 있어서,
상기 하이드록실아민의 농도가 0.015M 내지 0.076M인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 23

제 18 항에 있어서,
상기 인산 음이온의 농도가 0.001M 내지 1.0M인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 24

제 18 항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제의 농도가 20ppm 내지 1000ppm인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 25

제 24 항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제의 농도가 100ppm 내지 900ppm인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 26

제 25 항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제의 농도가 150ppm 내지 700ppm인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 27

제 26 항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제의 농도가 200ppm 내지 600ppm인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 28

제 18 항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제가 폴리옥시알킬렌 에테르인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 29

제 28 항에 있어서,
상기 폴리옥시알킬렌이 폴리옥시에틸렌 에테르인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 30

제 18 항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테

아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 도데실 에테르로 이루어진 군에서 선택되는,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 31

제 18 항에 있어서,
상기 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌(10) 올레일 에테르인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 32

제 18 항에 있어서,
상기 알칼리 금속 수산화물은 NaOH 및 KOH로 이루어진 군에서 선택되는,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 33

제 18 항에 있어서,
상기 알칼리 금속 수산화물의 농도는 0.5M 내지 2M인,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 34

제 18 항에 있어서,
상기 pH가 9보다 큰,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 35

제 34 항에 있어서,
상기 pH가 10보다 큰,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 36

제 35 항에 있어서,
상기 pH가 12보다 큰,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 37

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법으로서,
a) 하이드록실아민을 제공하는 단계와,
b) 인산 음이온을 제공하는 단계와,
c) 비이온성 계면활성제를 제공하는 단계와,
d) 상기 하이드록실아민, 상기 인산 음이온 및 상기 비이온성 계면활성제를 물과 혼합하여, 용액을 조제하는 단계와,
e) 상기 용액의 pH가 8보다 크고 최대 60 °C까지 상승 되도록 조절하는 단계를 포함하는,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 38

제 37 항에 있어서,

상기 용액내의 하이드록실아민의 농도가 0.001M 내지 0.76M이 되도록 충분한 하이드록실아민이 제공되는,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 39

제 37 항에 있어서,

상기 하이드록실아민은 실질적으로 순수한 하이드록실아민과 인산 하이드록실아민으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물로서 제공되는,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 40

제 37 항에 있어서,

상기 용액내의 상기 하이드록실아민의 농도가 0.001M 내지 1.0M이 되도록 충분한 인산 음이온이 제공되는,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 41

제 37 항에 있어서,

상기 인산 음이온은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NaH_2PO_4 및 Na_2HPO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물로서 제공되는,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 42

제 37 항에 있어서,

상기 하이드록실아민 및 상기 인산 음이온은 인산 하이드록실아민으로서 제공되는,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 43

제 37 항에 있어서,

상기 용액내의 상기 비이온성 계면활성제의 농도가 20ppm 내지 1000ppm이 되도록 충분한 비이온성 계면활성제가 제공되는,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 44

제 37 항에 있어서,

상기 비이온성 계면활성제가 폴리옥시알킬렌 에테르인,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 45

제 37 항에 있어서,

상기 pH가 9보다 크게 되도록 조절되는,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 46

제 45 항에 있어서,
상기 pH가 10보다 크게 되도록 조절되는,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 47

제 46 항에 있어서,
상기 pH가 12보다 크게 되도록 조절되는,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 48

제 47 항에 있어서,
상기 pH가 NaOH의 첨가에 의해 조절되는,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 49

제 48 항에 있어서,
상기 pH가 KOH의 첨가에 의해 조절되는,
마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

청구항 50

a) 마그네슘, 마그네슘 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 베릴륨, 베릴륨 합금, 알루미늄 및 알루미늄 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 표면을 제공하는 단계와,
b) 양극산화 용액 내에서 상기 표면을 양극산화시키는 단계와, 그리고
c) 상기 양극산화시키는 단계에 연속해서, 양극산화된 표면의 적어도 일부분을 2가 니켈 용액과 접촉시키는 단계를 포함하며,
상기 2가 니켈 용액의 pH가 7 이상이고,
상기 2가 니켈 용액이 티오시안산 암모늄을 함유하는,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 51

제 50 항에 있어서,
상기 2가 니켈 용액은,
a) 2가 니켈,
b) 피로인산 음이온,
c) 차아인산 나트륨, 및
d) 티오시안산 암모늄 및 질산납으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 중 하나 이상인 제 4 성분을 함유하며,
상기 2가 니켈 용액의 pH가 7이상인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 52

제 51 항에 있어서,
상기 pH가 8보다 큰,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 53

제 51 항에 있어서,
상기 pH가 9 내지 14인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 54

제 51 항에 있어서,
상기 2가 니켈 용액내의 상기 2가 니켈의 농도가 0.0065M 내지 0.65M인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 55

제 51 항에 있어서,
상기 2가 니켈 용액내의 상기 피로인산 음이온의 농도가 0.004M 내지 0.75M인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 56

제 51 항에 있어서,
상기 2가 니켈 용액내의 상기 차아인산 음이온의 농도가 0.02M 내지 1.7M인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 57

제 51 항에 있어서,
상기 제 4 성분은 티오시안산 암모늄이며, 상기 2가 니켈 용액내의 상기 티오시안산 암모늄의 농도는 0.05ppm 내지 1000ppm인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 58

제 50 항에 있어서,
상기 2가 니켈 용액의 온도는 30℃ 내지 96℃인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 59

제 58 항에 있어서,
상기 2가 니켈 용액의 온도는 50℃ 내지 95℃인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 60

제 59 항에 있어서,

상기 2가 니켈 용액의 온도는 70℃ 내지 90℃인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 61

제 50 항에 있어서,
상기 양극산화 용액이 염기성인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 62

제 61 항에 있어서,
상기 양극산화 용액은,
a) 하이드록실아민,
b) 인산 음이온,
c) 비이온성 계면활성제,
d) 수산화 알칼리 금속, 및
e) 물을 포함하는,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 63

제 50 항에 있어서,
d) 상기 양극산화시키는 단계 및 상기 2가 니켈 용액과 접촉시키는 단계에 연속해서, 양극산화된 표면의 적어도 일부분에 마스크 물질을 도포하는 단계를 더 포함하는,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 64

제 63 항에 있어서,
상기 마스크 물질은 마이크로셴드 스톱-오프(등록상표) 락퀸(MICROSHIELD STOP-OFF® LACQUER)인,
피가공재를 처리하는 방법.

청구항 65

a) 2가 니켈,
b) 피로인산 음이온,
c) 차아인산 나트륨, 및
d) 티오시아산 암모늄을 함유하는 제 4 성분을 함유하는,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 66

제 65 항에 있어서,
상기 2가 니켈의 농도가 0.0065M 내지 0.65M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 67

제 66 항에 있어서,
상기 2가 니켈의 농도가 0.0026M 내지 0.48M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 68

제 67 항에 있어서,
상기 2가 니켈의 농도가 0.032M 내지 0.39M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 69

제 68 항에 있어서,
상기 2가 니켈의 농도가 0.064M 내지 0.32M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 70

제 65 항에 있어서,
상기 피로인산 음이온의 농도가 0.004M 내지 0.75M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 71

제 70 항에 있어서,
상기 피로인산 음이온의 농도가 0.02M 내지 0.66M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 72

제 71 항에 있어서,
상기 피로인산 음이온의 농도가 0.07M 내지 0.56M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 73

제 72 항에 있어서,
상기 피로인산 음이온의 농도가 0.09M 내지 0.38M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 74

제 65 항에 있어서,
상기 차아인산 음이온의 농도가 0.02M 내지 1.7M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 75

제 74 항에 있어서,

상기 차아인산 음이온의 농도가 0.06M 내지 1.1M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 76

제 75 항에 있어서,
상기 차아인산 음이온의 농도가 0.09M 내지 0.85M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 77

제 76 항에 있어서,
상기 차아인산 음이온의 농도가 0.11M 내지 0.57M인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 78

제 65 항에 있어서,
상기 제 4 성분은 티오시안산 암모늄이며, 상기 티오시안산 암모늄의 농도가 0.05ppm 내지 1000ppm인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 79

제 78 항에 있어서,
상기 티오시안산 암모늄의 농도가 0.1ppm 내지 500ppm인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 80

제 79 항에 있어서,
상기 티오시안산 암모늄의 농도가 0.1ppm 내지 50ppm인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 81

제 80 항에 있어서,
상기 티오시안산 암모늄의 농도가 0.5ppm 내지 10ppm인,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 82

제 65 항에 있어서,
상기 pH가 7보다 큰,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 83

제 82 항에 있어서,
상기 pH가 8보다 큰,
양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 84

제 83 항에 있어서,

상기 pH가 9 내지 14인,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물.

청구항 85

a) 2가 니켈을 제공하는 단계와,

b) 피로인산 음이온을 제공하는 단계와,

c) 차아인산 나트륨을 제공하는 단계와, 그리고

d) 티오시아산 암모늄을 함유하는 제 4 성분을 제공하는 단계와,

e) 상기 2가 니켈, 상기 피로인산 음이온, 상기 차아인산 나트륨 및 상기 제 4 성분을 물과 혼합하여, 용액을 조제하는 단계와, 그리고

f) 상기 용액의 pH를 7보다 크게 조절하는 단계를 포함하는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 86

제 85 항에 있어서,

상기 용액내의 상기 2가 니켈의 농도가 0.0065M 내지 0.65M이 되도록 충분한 2가 니켈이 제공되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 87

제 85 항에 있어서,

상기 2가 니켈은 NiSO_4 및 NiCl_2 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물로서 제공되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 88

제 85 항에 있어서,

상기 용액내의 상기 피로인산 음이온의 농도가 0.004M 내지 0.75M이 되도록 충분한 피로인산 음이온이 제공되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 89

제 85 항에 있어서,

상기 피로인산 음이온은 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 또는 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물로서 제공되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 90

제 85 항에 있어서,

상기 용액내의 차아인산 음이온의 농도가 0.02M 내지 1.7M이 되도록 충분한 차아인산 음이온이 제공되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 91

제 85 항에 있어서,

상기 차아인산 음이온은 차아인산 나트륨으로서 제공되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 92

제 85 항에 있어서,

상기 pH가 8보다 크게 되도록 조절되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 93

제 85 항에 있어서,

상기 pH가 9 내지 14가 되도록 조절되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 94

제 85 항에 있어서,

상기 pH가 상기 용액에 염기를 첨가함으로써 조절되는,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 95

제 94 항에 있어서,

상기 염기가 NH_4OH 인,

양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 전도성을 가지도록 하는데 유용한 조성물을 제조하는 방법.

청구항 96

a) 마그네슘, 마그네슘 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 베릴륨, 베릴륨 합금, 알루미늄 및 알루미늄 합금으로 이루어진 군에서 선택되는, 8 이상의 pH와 최대 60℃까지 상승되는 양극산화 용액에 의해 양극산화된 표면과, 그리고,

b) 상기 표면의 적어도 일부분 상에 위치하며 니켈 원자를 함유하는 전도성 코팅을 포함하는 물품으로서,

상기 전도성 코팅이 상기 표면을 통해 상기 물품의 부피체에 전기를 통하게 하며, 상기 양극산화 용액은,

i) 하이드록실아민,

ii) 인산 음이온,

iii) 비이온성 계면활성제, 및

iv) 알칼리 금속 수산화물을 함유하는 물품.

청구항 97

제 18 항에 있어서,

상기 조성물이 사용 중에 0℃ 내지 30℃의 온도로 유지되는,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 양극산화시키는데 유용한 조성물.

청구항 98

제 37 항에 있어서,

상기 혼합 및 조제하는 단계는 0℃ 내지 30℃의 온도에서 실시되는,

마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는데 유용한 용액을 조제하는 방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 금속 표면의 가공분야에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 마그네슘 및 마그네슘 합금을 양극산화시키고 양극산화된 표면에 전도층을 생성하기 위한 조성물 및 그 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 가벼운 중량과 강도를 갖는 마그네슘 및 마그네슘 합금은 예를들어, 항공기, 육상 운동기구 및 전자 장비의 주요 부품들을 제조하는데 매우 바람직하게 사용된다. 마그네슘 및 마그네슘 합금의 가장 중요한 단점들 중의 하나는 부식성이다. 부식 원소들에의 노출로 인해 마그네슘과 마그네슘 합금은 더욱 빠르게 부식되어 미적인 표면이 손상되고 강도가 감소된다.
- <3> 피가공재의 표면을 변경시킴으로써 마그네슘 및 마그네슘 합금 피가공재의 내식성을 개선하는 방법이 많이 공지되어 있다. 일반적으로 마그네슘 및 마그네슘 합금 표면에 내식성을 제공하는 가장 양호한 방법은 양극산화 방법이다. 양극산화에 있어서, 금속 피가공재는 피가공재가 침지되는 전해욕을 포함하는 전기 회로의 양극(anode)으로서 사용된다. 전류, 전해욕의 온도 및 조성에 따라서, 피가공재의 표면은 다양한 방식으로 변경된다. 다수의 용액 및 첨가제의 예가 미국 특허 제 4,023,986호[트리할로젠화 화합물 및 1b, 2, 3a, 4b, 5b, 6b 및 8족 금속과 알카릴아민(alkarylamine)], 미국 특허 제 4,184,926호(알칼리 금속 실리케이트 및 알칼리 금속 수산화용액), 미국 특허 제 4,551,211호(알루미늄산염 및 알칼리 수산화물 및 붕소/황산염/페놀/이오딘 용액), 미국 특허 제 4,620,904호(염기성 실리케이트 및 수산화물과 불화물), 미국 특허 제 4,978,432호(붕산염/황산염, 인산염 및 불화물/염화물 용액을 갖는 염기성 pH), 미국 특허 제 5,470,664호(염기성 수산화물 및 불화물/불화 실리케이트 및 실리케이트 용액에 중속된 중성 NH_4F 용액), 미국 특허 제 5,792,335호(적절한 암모늄 염과 적절한 과산화물을 갖는 암모니아 및 인산염 용액), 및 미국 특허 제 6,280,598호(적절한 밀봉제를 갖는 다수의 아민/암모니아 및 인산염/불화물)에 제시되어 있다.
- <4> 양극산화가 피가공재 표면의 내식성과 경도를 증가시키는데 효과적이지만, 양극산화가 완전한 것은 아니다.
- <5> 양극산화처리된 마그네슘 표면은 양극산화 과정 중의 스파크로 인해 다수의 공극(pore)을 갖는 매우 거친 표면이다. 이러한 공극들은 습기와 기타 부식 유도 물질을 함유한다. 극한의 조건에 노출될 때, 습기는 공극 내에 갇히게 되어 부식을 초래한다. 미국 특허 제 5,792,335호 및 미국 특허 제 6,280,598호에 제시된 용액에 암모니아 또는 아민을 사용하는 것에 의해 스파크의 범위를 현저히 감소시켜 작은 공극만을 초래한다.
- <6> 추가의 단점은 양극 처리된 표면이 전기 절연성을 가진다는 점이다. 따라서 양극산화는 전도성 피가공재를 필요로 하는 분야에는 사용될 수 없다. 강도와 경량을 필요로 하지만 내식성과 전도성도 필요로 하는 마그네슘이 필요한 분야는 휴대용 통신기기, 우주 탐사 및 해양 분야이다.
- <7> 하나의 바람직한 용액은 본 발명의 발명자에 의해 공동 계류중인 미국 가출원 번호 60/301,147호에 설명된 혁신적인 실란 코팅이다. 비스-트리에톡실프로필테트라설파온(bis-triethoxysilylpropyltetrasulfane)과 같은 설펜 실란을 함유하는 용액이 비양극산화처리된 전도성 표면을 코팅하는데 사용된다. 이러한 실란 층이 표면에 코팅되면 습기와의 접촉을 차단하며 부식을 방지한다. 또한, 실란 층이 매우 얇으므로, 돌파 전압(break-through voltage)이 매우 낮아져 피가공재가 효과적으로 전도체가 된다. 상기 용액으로 처리된 표면의 현저한 내식성에도 불구하고, 그 내식성은 약간 양극산화된 표면보다 작다. 실란 코팅된 표면이 반복적으로 문질러지거나 마모되는 곳에서 실란 층이 닳아 부식 원인에 미처리된 표면이 노출되어 부식을 초래한다. 마지막으로, 양극산화와는 달리 실란 층은 표면의 경도를 증가시키지 않는다.
- <8> 본 기술분야에 있어서, 도전층을 마그네슘 및 마그네슘 합금에 증착시키는 다수의 방법이 공지되어 있다. 다수의 방법에는 니켈 층을 마그네슘 표면에 직접 도포하는 방법을 포함한다. 가장 잘 알려진 방법은 다단계 무

전(electroless) 공정을 사용하여 니켈 층을 마그네슘 피가공재에 도포된 아연 층에 구리 층을 도포하는 무전 니켈 방법이다(약칭; Ni/Cu/Zn/Mg 샌드위치). 이는 경질의 내식성 및 전도성 피가공재를 제조하는 매우 유용한 방법이지만, 유독성 시안화물 화합물의 과도한 사용으로 인해 고가이고 비친환경적이다.

- <9> 인그람 앤드 글라스 리미티드(영국 슈레이 소재)는 Ni/Cu/Zn/Mg 샌드위치를 도포하는 무전 방법을 제공한다. 이렇게 처리된 피가공재는 전도성과 경질성을 갖지만 다소 용이하게 부식된다. 니켈과 아연 층이 공극들을 가지므로 습기가 마그네슘 표면을 관통하여 갈바닉 부식을 초래한다.
- <10> 아토텍(미국 사우스 캐롤리나 록 힐 소재)과 엔톤-오엠아이(미국 메사츄세츠 폭스보로그 소재)는 전도성 니켈 층을 결과적인 마그네슘 불화물(MgF) 층 상에 무전 도포한 후에 불화물 용액으로 마그네슘 표면을 강하게 에칭 시키는 방법을 제공한다. 이러한 방법은 전도성을 제공하지만 내식성은 약하다. 또한, 에칭단계에서 특히 다이-케스트 부품의 표면을 손상시켜서 고정밀 피가공재에는 바람직하지 못하다. 상기 아토텍의 방법은 매우 유독하고 비친환경적인 크롬산염을 사용한다.
- <11> 전술한 단점들 이외에도, 상기 모든 방법들은 단지 피가공재의 전체 표면을 도포하는데에만 적합하다. 본 기술 분야에 공지된 기술들을 사용하여 선택된 영역들만 전도성 표면을 가지며 나머지 영역들은 비전도성 표면을 갖도록 마그네슘 또는 마그네슘 합금 피가공재를 처리하는 것은 어렵다.
- <12> 고도의 내식성과 경도를 갖지만 전도성도 갖는 표면을 제공할 수 있는 마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면을 처리하는 방법을 제공하는 것이 매우 유용하다. 또한, 그러한 처리가 선택적이고 처리 후에 단지 선택된 표면 영역만이 전도성을 갖는 것이 바람직하다.

발명의 상세한 설명

- <13> 본 발명은 금속 표면, 특히 마그네슘 표면을 양극산화시키기 위한 제 1 조성물 및 그러한 조성물을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 제 1 (양극산화)조성물은 하이드록실아민, 인산 음이온, 비이온성 계면활성제 및 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 염기성 수용액이다.
- <14> 본 발명은 또한 양극산화처리된 금속 표면, 특히 양극산화처리된 마그네슘 표면이 전도성을 갖게 하기 위한 제 2 조성물과 그 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 제 2 조성물은 2가 니켈, 피로인산 음이온(pyrophosphate anions), 차아인산 나트륨(sodium hypophosphite) 및 티오시아산 암모늄이나 납 질화물을 포함하는 염기성 수용액이다.
- <15> 본 발명에 따라서, 마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면의 양극산화에 유용한 조성물이 제공되는데, 그 조성물은 약 8 이상의 pH를 갖는 하이드록실아민, 인산 음이온, 비이온성 계면활성제 및 수중 알칼리 금속 수산화물의 양극산화 용액이다.
- <16> 본 발명의 특징에 따라서, 양극산화 용액의 하이드록실아민의 농도는 바람직하게 약 0.001 내지 약 0.76 M, 더 바람직하게 약 0.007 내지 약 0.30 M, 더 더욱 바람직하게 약 0.015 내지 약 0.15 M, 가장 바람직하게 약 0.015 내지 약 0.076 M이다.
- <17> 본 발명의 다른 특징에 따라서, 양극산화 용액의 인산 음이온의 농도는 바람직하게 약 0.001 내지 약 1.0 M이다.
- <18> 본 발명의 또다른 특징에 따라서, 양극산화용액의 비이온성 계면활성제의 농도는 바람직하게 약 20 내지 약 1000 ppm, 더 바람직하게 약 100 내지 약 900 ppm, 더 더욱 바람직하게 약 150 내지 약 700 ppm, 가장 바람직하게 약 200 내지 약 600 ppm이다.
- <19> 본 발명의 또다른 특징에 따라서, 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌 올레인 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 스티릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 도데실 에테르, 및 폴리옥시에틸렌(10) 올레일 에테르로 이루어진 군으로부터 바람직하게 선택되는 폴리옥시알킬렌 에테르, 바람직하게 폴리옥시에틸렌 에테르이다.
- <20> 본 발명의 또다른 특징에 따라서, pH는 바람직하게 약 9 이상, 더 바람직하게 약 10 이상, 가장 바람직하게 약 12 이상이다. 또한, 첨가된 알칼리 금속 수산화물은 바람직하게, 약 0.5 M 내지 약 2 M의 농도를 갖는 KOH 또는 NaOH이다.
- <21> 또한 본 발명에 따라, 필요한 구성요소들을 혼합함으로써 전술한 바와 같은 본 발명의 양극산화 용액을 제조하는 방법이 제공된다. 본 발명의 특징에 따라, 하이드록실아민은 상당히 순수한 하이드록실아민 또는 하이드록

실아민 인산염으로서 조제된다. 본 발명의 특징에 따라서 인산 음이온은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물로서 제공된다. 본 발명의 또다른 특징에 따라서, 하이드록실아민과 인산 음이온은 하이드록실아민 인산염으로 조제된다.

- <22> 본 발명의 또다른 특징에 따라서, 양극산화 용액의 pH는 바람직하게 약 9 이상, 더 바람직하게 약 10 이상, 가장 바람직하게 약 12 이상이다. 상기 pH는 KOH, NaOH 또는 NH_4OH 의 첨가에 의해 달성된다. 또한, 첨가된 알칼리 금속 수산화물은 바람직하게, 약 0.5 M 내지 약 2 M의 농도를 갖는 KOH 또는 NaOH이다.
- <23> 또한, 본 발명의 특징에 따라서 (마그네슘, 마그네슘 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 베릴륨, 베릴륨 합금, 알루미늄, 알루미늄 합금 표면을 갖는)피가공재를 처리하고, 양극산화 용액내에 상기 표면을 침지시키고, 양극산화 용액에 음극(cathode)을 제공하고, 전술한 대로의 양극산화 용액을 통해 상기 표면과 음극 사이에 전류를 통과시키는 단계들을 포함하는 방법이 제공된다.
- <24> 본 발명의 특징에 따라서, 주어진 양극 전위에서의 전류 밀도는 스파크 발생 범위를 벗어나도록 충분히 낮거나 (일반적으로 표면의 모든 dm^2 에 대해 약 4 A 이하) 스파크 발생 범위 내에 있도록 충분히 높게(일반적으로 표면의 모든 dm^2 에 대해 약 4 A 이상인) 선택될 수 있다.
- <25> (마그네슘, 마그네슘 합금, 베릴륨, 베릴륨 합금, 알루미늄 및 알루미늄 합금 표면에 특히 적합한 고농도 인산염으로서 공지된)본 발명의 하나의 특징에 따라서, 양극산화 용액의 인산 음이온의 농도는 약 0.05 내지 약 1.0 M 범위이며 전류가 피가공재를 통과할 때인 실제 양극산화 공정 중에 양극산화 용액의 온도는 약 0 내지 약 30 °C 범위로 (냉각에 의해)유지된다.
- <26> (마그네슘, 마그네슘 합금, 티타늄 및 티타늄 합금 표면에 특히 적합한 저농도 인산염으로서 공지된)본 발명의 또다른 특징에 따라서 양극산화 용액의 인산 음이온의 농도는 약 0.05 M 이하이다.
- <27> 본 발명에 따라서, 양극처리된 마그네슘 또는 마그네슘 합금에 전도성을 부여하는데 유용한 조성물이 제공되는데, 2가 니켈, 피로인산 음이온, 차아인산 나트륨 및 제 4 성분의 수용성 니켈 용액이며, 제 4 성분은 티오시아산 암모늄 또는 납 질화물이다.
- <28> 본 발명의 특징에 따라, 니켈 용액내의 2가 니켈의 농도는 바람직하게 약 0.0065 M 내지 약 0.65 M, 보다 바람직하게는 약 0.0026 M 내지 약 0.48 M, 보다 더 바람직하게는 약 0.032 M 내지 0.39 M, 가장 바람직하게는 약 0.064 M 내지 0.32 M 이다.
- <29> 본 발명의 특징에 따라, 니켈 용액내의 피로인산 음이온의 농도는 바람직하게 약 0.004 M 내지 약 0.75 M, 보다 바람직하게는 약 0.02 M 내지 약 0.66 M, 보다 더 바람직하게는 약 0.07 M 내지 0.56 M, 가장 바람직하게는 약 0.09 M 내지 0.38 M 이다.
- <30> 본 발명의 특징에 따라, 니켈 용액내의 차아인산염(hypophosphate; 次亞磷酸鹽) 음이온의 농도는 바람직하게 약 0.02 M 내지 약 1.7 M, 보다 바람직하게는 약 0.06 M 내지 약 1.1 M, 보다 더 바람직하게는 약 0.09 M 내지 0.85 M, 가장 바람직하게는 약 0.11 M 내지 0.57 M 이다.
- <31> 본 발명의 특징에 따라, 제 4 성분이 티오시아산염(thiocyanate)인 경우, 니켈 용액내의 제 4 성분의 농도는 바람직하게 약 0.05 ppm 내지 1000 ppm, 보다 바람직하게는 약 0.1 ppm 내지 500 ppm, 보다 더 바람직하게는 약 0.1 ppm 내지 50 ppm, 가장 바람직하게는 약 0.5 ppm 내지 10 ppm 이다. 납 질산물이 제 4 성분인 경우에, 동등한 양의 물 농도가 첨가된다.
- <32> 본 발명의 특징에 따라, 니켈 용액의 pH 는 바람직하게 약 7 이상이고, 보다 바람직하게는 8 이상 그리고 보다 더 바람직하게는 9 와 14 사이이다.
- <33> 본 발명의 내용에 따라, 필요 성분을 혼합함으로써 전술한 본 발명의 니켈 용액을 제조하는 방법이 제공된다. 본 발명의 특징에 따라, 2가 니켈이 NiSO_4 및 NiCl_2 로서 제공된다. 본 발명의 특징에 따라, 피로인산 음이온은 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 또는 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물로서 제공된다. 본 발명의 또 다른 특징에 따라, 차아인산 음이온은 차아인산 나트륨으로서 제공된다. 본 발명의 특징에 따라, 본 발명의 니켈 용액에 대한 적절한 pH 는 염기를 첨가함으로써, 바람직하게는 NH_4OH 를 첨가함으로써 얻어지는 것이 바람직하다.
- <34> 본 발명의 내용에 따라, 피가공재의 표면(마그네슘, 마그네슘 합금, 티탄, 티탄 합금, 베릴륨, 베릴륨 합금, 알

루미늄 또는 알루미늄 합금 표면)을 양극산화시키고(바람직하게, 염기 양극산화 용액내에서의 양극산화, 가장 바람직하게는 실질적으로 전술한 바와 같은 본 발명의 양극산화 용액내에서의 양극산화) 이어서 상기 양극산화된 표면의 적어도 일부(반드시 모든 표면일 필요는 없다)에 2가 니켈 용액을 도포함으로써 피가공재를 처리하는 방법이 제공되며, 실질적으로 상기 2가 니켈 용액은 바로 위에서 설명한 바와 같은 본 발명의 2가 니켈 용액이다. 본 발명의 2가 니켈 용액이 사용된 경우, 용액의 온도는 바람직하게 약 30℃ 내지 약 96℃, 보다 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 95℃, 보다 더 바람직하게는 약 70℃ 내지 약 90℃이다.

<35> 본 발명의 특징에 따라, 표면의 양극산화에 이어서 그리고 2가 니켈 용액과의 접촉에 앞서서, 마스크 재료가 양극산화된 표면의 적어도 일부에 도포된다. 바람직한 마스크 재료는 마이크로셴드 스탑-오프 락쿼(등록상표)(MICROSHIELD®STOP-OFF LACQUER)이다. 마스크 재료는 양극산화된 표면의 마스크처리된 부분이 2가 니켈 용액과 접촉하는 것을 방지하여, 표면의 마스크처리되지 않은 부분만이 전도성을 가지게 한다.

<36> 따라서, 본 발명의 내용에 따라, 마그네슘, 마그네슘 합금, 티탄, 티탄 합금, 베릴륨, 베릴륨 합금, 알루미늄 또는 알루미늄으로 이루어진 양극산화 표면을 가지는 물품이 제공되며, 이 때 상기 양극산화된 표면의 적어도 일부에는 니켈 원자로 이루어진 전도성 코팅이 존재하며, 따라서 상기 전도성 코팅은 양극산화된 표면을 통해 물품의 벌크(bulk)로 전기를 전도한다.

<37> 이하에서, "마그네슘 표면"이라는 용어는 마그네슘 금속 또는 마그네슘-합유 합금의 표면을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 마그네슘 합금은, 예를 들어, AM-50A, AM-60, AS-41, AZ-31, AZ-31B, AZ-61, AZ-63, AZ-80, AZ-81, AZ-91, AZ-91D, AZ-92, HK-31, HZ-32, EZ-33, M-1, QE-22, ZE-41, ZH-62, ZK-40, ZK-51, ZK-60 및 ZK-61을 포함한다.

실시예

<38> 본 발명은 본 발명의 양극산화 용액내에서 마그네슘 표면을 양극산화하는 방법에 관한 것이고, 또한 본 발명의 니켈 용액을 이용하여 양극산화된 층을 코팅하여 내식성의 전도성 코팅을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<39> 본 발명 방법의 이용 및 원리는 이하의 상세한 설명을 참조하면 보다 잘 이해될 것이다. 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명하기에 앞서서, 본 발명이 두 세트의 특징들을 제공한다는 것을 이해하여야 하며, 상기 각각의 세트는 독자적으로 이용될 수도 있고 또는 조합되어 특징의 유용한 방법을 제공할 수도 있다는 것을 이해하여야 한다.

<40> 제 1 특징은 마그네슘 표면의 양극산화를 위한 진보적인 방법에 관한 것이다. 제 2 특징은 양극산화된 표면에 대한 전도성 코팅 및 그 도포 방법에 관한 것이다. 그 후에, 상기 표면들은 본 발명의 발명자와 동일한 발명자에 의한 계류중인 특허 출원으로서 본 명세서에 기재된 특허 출원 및 미국 가명세서 출원 제 60/301,147 호의 실란 용액으로 처리될 수 있다.

<41> 금속 표면, 특히 마그네슘 및 마그네슘 합금 표면을 양극산화하는 공정

<42> 본 발명의 양극산화 방법은 마그네슘 표면을 가지는 피가공재를 본 발명의 양극산화 용액내에 침지시키는 단계와 상기 표면이 전기 회로의 양극으로서 작용하도록 하는 단계를 포함한다. 회로를 통해서 DC(직류) 또는 펄스화된 DC 전류가 인가된다.

<43> 소위 당업자에게 명백한 바와 같이, 양극산화 공정 중에 전위를 제어할 필요가 있다. 전위가 매우 낮다면, 양극산화가 일어나지 않는다. 반대로, 높은 전위는 피가공재의 과도한 가열을 초래한다. 실험에 따르면, 유효 양극산화가 약 50V의 최소값에서 시작되었다. 약 500V 이상에서는, 피가공재의 가열이 격렬하게 발생하였다. 가이드라인으로서, 약 90V 내지 약 200V의 전위가 본 발명의 방법에 따른 양극산화에 적합한 것으로 발견되었다.

<44> 마찬가지로 당업자에게 명백한 바와 같이, 양극산화 공정 중에 전류 밀도를 제어할 필요가 있다. 본 발명의 용액을 사용하는 경우에, 두 구역의 전류 밀도가 존재하는 것을 발견하였다. 전류 밀도가 낮은 경우, 예를 들어 약 $4A/dm^2$ 이하인 경우, 스파크가 발생하지 않는다. 전류 밀도가 높은 경우, 예를 들어 약 $4A/dm^2$ 이상인 경우, 스파크가 관찰된다.

<45> 일반적으로, 소위 당업계에 공지된 방법에 따라 마그네슘 표면이 양극산화되는 경우에, 스파크가 발생한다. 스파크는 양극산화 표면에 대형 공극을 형성하여, 표면이 마모되기 쉽게 만들고 그리고 몇몇 용도의 경우에 미관을 해치게 된다. 이와 대조적으로, 본 발명의 양극산화가 스파크 영역($4A/dm^2$ 이상)내의 전류를 사용하여 실시

되는 경우, 공극은 매우 작게된다. 층은 상대적으로 두껍다(예를 들어, 15 분 이후에 20 미크론).

- <46> 비-스파크 영역내의 전류 밀도를 이용하여 처리된 표면은 보다 얇으나(예를 들어, 5 분 후에 4 미크론), 스파크 영역내의 경우 보다 훨씬 작은 공극을 가지고 있으며 매우 조밀하다. 그러한 표면은 매우 뛰어난 내식성을 가지며 E-코팅에 대한 예비처리로서 이용하기에 적합하다. 또한, 낮은 전류 밀도는 전력을 덜 소비하며 그에 따라 경제적이고 친환경적이다.
- <47> 양극산화 공정의 전기 파라미터들이 욕(bath)의 정확한 조성, 욕(bath)의 형상 및 피가공재 자체의 크기 및 형상을 포함하는 다양한 인자들에 따라 달라지기 때문에, 전류의 정확한 세부사항은 일반적으로 본 발명에 중요하지 않으며, 전술한 바와 같이 양극산화를 실시하는 분야의 소위 당업자에 의해 과도한 실험을 거치지 않고도 용이하게 결정될 수 있다.
- <48> 본 발명의 양극산화 용액의 조성
- <49> 본 발명의 양극산화 용액은 적어도 이하의 4 성분: 즉, a. 히드록실아민(Hydroxylamine); b. 인산 음이온; c. 계면활성제 및 d. 알칼리 금속 수산화물로 이루어진 수성 용액이다.
- <50> a. 양극산화 용액은 히드록실아민(H_2NOH)을 임의의 양 만큼, 그러나;
- <51> 바람직하게는 0.001-0.76 M
- <52> 보다 바람직하게는 0.007-0.30 M
- <53> 보다 더 바람직하게는 0.015-0.15 M
- <54> 가장 바람직하게는 0.015-0.075 M 의 양 만큼 포함한다.
- <55> 히드록실아민은 순수하게 또는 인산염으로서 용이하게 이용될 수 있다. 본 발명의 양극산화 용액에서 인산염의 존재가 필요하기 때문에(이하 참조) 그리고 히드록실아민의 인산염이 상대적으로 운반, 저장 및 사용하기 편리하기 때문에, 인산염이 바람직하다.
- <56> b. 양극산화 용액은 임의 양 만큼, 바람직하게는 0.001-1.0 M 만큼의 인산 음이온을 포함하며, 상기 인산 음이온은 바람직하게 수용성 인산염, 가장 바람직하게는 $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, NaH_2PO_4 또는 Na_2HPO_4 으로서 첨가된다.
- <57> c. 폴리옥시알킬 에테르(polyoxyalkyl ether), 바람직하게는 폴리옥시에틸렌 에테르, 보다 바람직하게는 폴리옥시에틸렌 올레일(oley) 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸(cetyl) 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 도데실(dodecyl) 에테르 중에서 선택된 것, 그리고 가장 바람직하게는 폴리옥시에틸렌(10) 올에일 에테르(Brij®97 이라는 상표로 판매됨)와 같은 비이온성 계면활성제의 임의의 양을 양극산화 용액이 포함한다. 첨가된 Brij®97 의 양은 바람직하게 20 내지 1000 ppm, 보다 바람직하게는 100 내지 900 ppm, 보다 더 바람직하게는 150 내지 700 ppm, 가장 바람직하게는 200 내지 600 ppm 이다. Brij®97 이외의 계면활성제가 첨가된 경우, 전술한 양과 동등한 양의 몰 농도(molar amount)가 바람직하다.
- <58> d. 본 발명의 양극산화 용액은 염기성이며, 바람직하게는 8 이상, 보다 바람직하게는 9 이상, 보다 더 바람직하게는 10 이상의 pH 를 가진다. 마그네슘은 염기성 pH 에서 부식될 수 있으며, 소위 당업자에게 명백한 바와 같이 마그네슘은 12 이상의 pH 에서는 부식되지 않기 때문에, 가장 바람직하게 본 발명의 양극산화 용액의 pH 는 12 이상이다. 히드록실아민이 원래 염기성이고 용액 구성에 사용된 인산염 화합물은 원래 산성이기 때문에, 본 발명의 양극산화 용액의 pH 는 추가적인 염기의 첨가없이 명확하게 규정되지 않는다. 따라서, 용액의 pH 를 제어하고 원하는 값을 가지도록 하기 위해 염기를 첨가할 필요가 있다.
- <59> 비록, 양극산화 용액의 pH 를 원하는 값이 되도록 하기 위해 많은 염기들이 사용될 수 있지만, KOH 또는 NaOH 가 바람직하다. 둘 중에서, KOH가 보다 더 바람직하다. 나트륨 및 칼륨 이온이 본 발명의 양극산화된 층내로 함체된다는 것을 실험으로 확인할 수 있다. 임의의 하나의 이론으로 제한하려는 것은 아니지만, 본 발명의 양극산화된 층내에 나트륨과 칼륨 이온들이 존재하는 것은 층의 성질 특히, 경도 및 내식성에 더욱 영향을 미치는 것으로 믿어진다. 일반적으로, 칼륨 이온을 가지는 양극산화 용액이 보다 양호한 결과를 제공한다는 것을 발견하였다. 이러한 결과들을 얻기 위해, 최소 0.5 M 알칼리 금속 수산화물. 원하는 pH 가 얻어졌다고 가정하면, 2M 이상의 알칼리 금속 수산화물의 농도는, 피가공재의 과다 가열이 관찰되는 지점까지 용액의 전도도가 감소됨에 따라, 바람직하지 못하다는 것이 실험적으로 관찰되었다.

- <60> 인산염 함량
- <61> 본 발명의 양극산화 용액내의 정확한 인산염 함량은 표면 성질에 영향을 미친다.
- <62> 높은 인산염 함량 용액
- <63> 본 발명의 높은 인산염 함량 용액은 바람직하게 약 0.005 내지 약 1.0 M 의 인산염 농도, 보다 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.4 M의 인산염 농도, 그리고 보다 더 바람직하게는 약 0.1 내지 약 0.4 M 의 인산염 농도를 가진다.
- <64> 높은 인산염 함량 용액이 사용되는 경우, 양극산화중에 냉각을 통해 용액 온도를 제어할 필요가 있다. 양극산화중의 용액의 온도는 바람직하게 약 30℃ 이하, 보다 바람직하게는 약 25℃ 이하이다.
- <65> 본 발명의 높은 인산염 함량 용액이 사용되는 경우, 비교적 두껍고(15 내지 40 마이크론) 경질인 양극산화 층이 얻어진다. 마그네슘과 별도로, 본 발명의 높은 인산염 함량 용액은 알루미늄, 베릴륨 및 합금들을 포함하는 양극산화 표면에 유용하다. 몇몇 경우에, 용액 냉각에 대한 추가 비용으로 인해 높은 인산염 함량의 사용이 매력적이지 않을 것이다.
- <66> 낮은 인산염 함량 용액
- <67> 본 발명의 낮은 인산염 함량 용액은 통상적으로 0.05 M 이하의 인산염 농도를 갖는다. 생성된 양극산화 층은 비교적 얇고(예를 들어, 10 마이크론) 매우 매끄러워, 미려한 외관을 가진다. 마그네슘과 별도로, 낮은 인산염 함량 용액은 티탄 및 합금을 포함하는 양극산화 표면에 유용하다.
- <68> 공정의 간결성 및 비용적인 측면에서, 히드록실아민 인산염으로서 인산염을 첨가하는 것이 가장 편리하다는 것을 발견하였다. 그렇게 첨가되는 인산염의 양은 유효한 양극산화 층을 생성하기에 충분한다. 그러나, 일부 인산염이 본 발명의 양극산화 용액내에 반드시 존재하여야 한다는 것을 이해하는 것이 중요하다. 만약 인산염이 전혀 존재하지 않는다면, 적절하지 못한 결과가 얻어진다.
- <69> 낮은 인산염 함량 용액이 사용되는 경우, 양극산화중에 용액 온도를 제어할 필요가 없다. 생성되는 층에 부정적인 영향을 미치지 않고 용액의 온도가 60℃까지 상승된다는 것이 실험적으로 증명되었다.
- <70> 본 발명의 양극산화 용액과 미국 특허 제 6,280,598 호에 기재된 양극산화 용액 사이에 유사점들이 있지만, 본 발명의 양극산화 용액은 완전히 다르다.
- <71> 본 발명의 용액에서는, 미국 특허 제 6,280,598 호의 암모니아 또는 알킬 및 아릴 아민 대신에 히드록실아민이 사용된다. 또한, 미국 특허 제 6,280,598 호에서는 알칼리 수산화물 염의 사용이 바람직하지 못하다고 명백히 기재되어 있는 반면, 본 발명의 용액에서는 알칼리 금속 수산화물, 특히 NaOH 및 KOH 의 사용이 요구된다.
- <72> 따라서, 양극산화 중에 스파킹의 발생을 중단시키는 미국 특허 제 6,280,598호의 개시와는 반대로, 본 발명의 해결 방안에서 스파킹의 발생은 조절될 수 있는 다수의 매개변수 중 하나이다. 본 발명의 양극산화 용액의 특유의 조성은 스파킹 상태에서조차 우수한 양극산화된 층의 생성을 허용한다.
- <73> 또한, 상술한 바와 같이, 본 발명의 양극산화 용액에 대한 칼륨 이온과, 심지어 나트륨 이온의 추가는 바람직한 물성을 가지는 양극산화 층을 생성시킨다.
- <74> 양극산화된 금속 표면에 대한 전도성 코팅
- <75> 본 발명의 방법에 따른 양극산화는 예외적으로 양호한 양극산화된 표면을 생성시키는데, 이러한 양극산화된 표면은 상당히 작은 공극을 거의 가지지 않으며, 본 발명의 양극산화된 층이 마모 및 부식에 대해 내성을 가지게 한다. 그러나, 다른 양극산화 방법과 마찬가지로, 생성된 이러한 양극산화 층은 전기 절연체이다.
- <76> 본 발명의 제 2 특징은 본 발명의 니켈 용액을 양극산화된 표면에 도포함으로써 양극산화된 금속 표면, 특히 양극산화된 마그네슘 또는 마그네슘 합금 표면에 전도성을 부여하기 위한 방법이다. 본 발명의 니켈 용액의 도포는 염기 양극산화 용액 내에 형성된 임의의 양극산화된 층에 전도성을 처리하고 부여하는데 사용될 수 있지만, 이 니켈 용액은 본 발명의 양극산화된 층과 함께 사용하는데 예외적으로 적합하다.
- <77> 본 발명의 방법에 따라 양극산화된 표면에 니켈 용액을 도포하는 경우, 처리된 영역 전도성이 제공될 뿐만 아니라, 니켈함유 층은 양극산화된 층을 통해 피가공체의 용적 안으로 전기를 전도시킨다. 따라서, 본 발명의 니켈 용액은 표면의 영역만을 처리하는데 사용될 수 있다. 예컨대, 마그네슘 실린더는 와이어로서 형성될 수

있는데, 여기서 전체 실린더(측면 및 단부)는 내부식성을 가지도록 양극산화되지만 2개의 단부는 본 발명의 니켈 용액에 의해 또한 처리된다. 실린더의 측면들은 절연되지만, 실린더의 일단부로부터 타단부까지 전류가 흐를 수 있다.

<78> 본 발명의 니켈 용액의 4개의 필수 성분은 수용액 내에 a. 2가 니켈 양이온(Ni^{2+}), b. 피로인산 음이온($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), c. 차아인산 음이온(PH_2O_2^-), 및 d. 티오시안산 암모늄(NH_4SCN) 또는 질산납(PbNO_3)이다.

<79> 이러한 용액의 4가지 성분의 바람직한 양은:

<80> a. 예컨대 NiSO_4 또는 NiCl_2 와 같이 임의의 양의 2가 니켈 양이온(Ni^{2+})이 사용되지만, 그러나;

<81> 바람직하게는 0.0065 M 내지 0.65 M;

<82> 보다 바람직하게는 0.0026 M 내지 0.48 M;

<83> 보다 더 바람직하게는 0.032 M 내지 0.39 M;

<84> 가장 바람직하게는 0.064 M 내지 0.32 M이고,

<85> b. 예컨대 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 또는 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 와 같이 임의의 양의 피로인산 음이온($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)이 사용되지만, 그러나;

<86> 바람직하게는 0.004 M 내지 0.75 M;

<87> 보다 바람직하게는 0.02 M 내지 0.66 M;

<88> 보다 더 바람직하게는 0.07 M 내지 0.56 M;

<89> 가장 바람직하게는 0.09 M 내지 0.38 M이고,

<90> c. 예컨대 차아인산 나트륨 또는 차아인산 칼륨과 같이 임의의 양의 차아인산 음이온(PH_2O_2^-)이 사용되지만, 그러나;

<91> 바람직하게는 0.02 M 내지 1.7 M;

<92> 보다 바람직하게는 0.06 M 내지 1.1 M;

<93> 보다 더 바람직하게는 0.09 M 내지 0.85 M;

<94> 가장 바람직하게는 0.11 M 내지 0.57 M이고,

<95> d. 임의의 양의 티오시안산 암모늄(NH_4SCN)이 사용되지만, 그러나;

<96> 바람직하게는 0.05 ppm 내지 1000 ppm;

<97> 보다 바람직하게는 0.1 ppm 내지 500 ppm;

<98> 보다 더 바람직하게는 0.1 ppm 내지 50 ppm;

<99> 가장 바람직하게는 0.5 ppm 내지 10 ppm이다.

<100> 티오시안산 암모늄을 대신해서 질산납이 사용되면, 상기한 티오시안산 암모늄의 양과 동일한 물량이 바람직하게 추가된다.

<101> 본 발명의 니켈 용액의 pH는 바람직하게 7초과, 보다 바람직하게는 8초과, 보다 더 바람직하게는 9 내지 14이다. 원하는 값으로 니켈 용액의 pH를 조절하기 위해서, 필요하다면, 염기, 특히 NH_4OH 가 첨가된다.

<102> 본 발명의 니켈 용액은 30 내지 96°C, 보다 바람직하게는 50 내지 95°C, 보다 더 바람직하게는 70 내지 90°C의 상승된 온도에서 피가공체의 표면에 30분 내지 60분 동안 도포된다. 본 발명의 니켈 용액은 디핑(dipping), 스프레이(spraying), 와이핑(wiping) 또는 브러싱(brushing)에 의해 도포될 수 있지만, 가열된 용액기 내로의 디핑이 도포의 방법을 제어하는데 가장 경제적이며 용이하다. 니켈 용액에서 제거한 후, 이 표면을 다량의 물로 씻어낸다.

- <103> 부분적으로 전도성을 가지는 양극산화된 표면들
- <104> 상술한 바와 같이, 양극산화된 표면의 선택된 영역에만 본 발명의 니켈 용액을 도포할 수 있다. 여기서, 상술한 바와 같이 양극산화된 표면에 니켈 용액을 도포하면, 양극산화된 표면으로부터 피가공재의 용적 안으로 전도성 채널을 형성하는 층을 포함하는 니켈이 양극산화된 층에 투과된다. 원한다면 전도성 층이 복합 패턴으로 도포된다. 표면의 선택된 영역에만 본 발명의 니켈 용액과 같은 용액을 도포하는 다수의 방법들이 당업자들에게 알려져 있지만, 니켈 용액을 도포하기 전에 니켈 용액과 접촉하는 것을 방지하도록 영역상에 (예컨대 프린팅 방법에 의해) 마스크(mask)가 도포되는 것이 가장 유리하다는 것은 명확하다. 본 발명의 니켈 용액이 피가공재의 표면에 연속해서 도포된다. 마스크의 제거후에, 표면은 전도성 영역(니켈 용액이 양극산화된 표면과 접촉해 있는 영역)과, 절연 영역(양극산화된 표면이 니켈 용액과 접촉되는 것이 방지되는 영역)을 가진다. 마스크와 같이 사용하기에 적합한 물질들은 사용되는 상승된 온도로 양극산화된 표면에 적합하게 부착되어야 한다. 스트럭처 프로브, 인코포레이션(Structure Probe, Inc.)(미국 펜실베이니아 웨스트 체스터에 소재)에서 시판하는 MICROSHIELD STOP-OFF? Lacquer가 적합한 마스크 물질의 일례이다.
- <105> 설페인 실란 코팅(sulfane silane coating)
- <106> 상술한 바와 같은 본 발명의 니켈 용액에 의해 처리한 후, 및/또는 양극산화한 후, 본 발명자의 공동계류중인 미국 가특허 60/301,147에 완전히 개시된, 본 발명의 실란 실링 용액에 의해 표면을 처리하는 것이 유리하다.
- <107> 본 발명의 실링 용액은 설페인 실란 용액, 바람직하게는 비스-트리에톡시실리프로필 테트라설페인(bis-triethoxysilylpropyl tetrasulfane) 용액이다. 표면에 도포할 때, 실란은 공극의 내부면을 포함하는 처리된 표면에 효과적으로 달라 붙는다. 이 실란 표면은 방수 처리가 되어, 표면에 적용되는 물이 구슬 모양이 되어 표면에서 흘러내리는 것이 관찰된다. 어느 한 이론에 구속되는 것에 만족하지 않고, 명확하게 실란 표면은 금속 표면과의 접촉을 방지하고 공극 안으로 물이 유입되는 것을 방지하며, 부식을 방지한다. 마모 또는 마멸되는 표면의 노출된 부분 위의 실란 층을 제거할 수 있지만, 이 실란은 공극에 남아 있다. 당업자에게 알려진 바와 같이, 마그네슘 표면 위의 공극 내부에 포착된 물에 의해 부식이 종종 시작된다.
- <108> 상술한 바와 같은 실란 용액을 사용함으로써 갈바니 부식(galvanic corrosion)의 발생을 방지한다. 마스네슘과 니켈 사이의 포텐셜 차이가 갈바니 부식을 촉진시키는 것이 명확하다. 본 발명의 방법에 따른 실란 층의 도포는 갈바니 부식을 도우면서 방수성을 가진다.
- <109> 본 발명의 실란 용액을 조제하는 경우, 실란을 가수분해하는 것이 먼저 필요하다. 물 내에서 느린 속도의 가수분해로 인해, 비스-트리에톡시실리프로필 테트라설페인과 같은 설페인 실란은 바람직하게로는 산성 용액에서 개별의 단계에서 가수분해된다. 가수분해는 예컨대 실란 5, 물 4 및 빙초산 1의 비율의 조성을 가지는 용액에서 3시간 내지 4시간 동안 실행될 수 있다. 전형적으로, 3시간 이후에도, 용액이 탁해서, 실란 모두가 용액 내에 있거나 가수분해되지 않음을 나타낸다.
- <110> 가수분해 후에, 가스분해된 실란을 함유하는 용액은 물/유기 용매 용액에 의해 희석되어, 최종 용액은 70% 내지 100%, 보다 바람직하게로는 90% 내지 99%의 유기 용매를 가진다.
- <111> 사용되는 유기 용매는 물과 혼화될 수 있는 용매이며, 가장 바람직하게로는 메탄올 또는 에탄올과 같은 알코올, 또는 아세톤, 에테르 또는 에틸 아세테이트와 같은 용매이다.
- <112> 실링 용액은 4 내지 8, 바람직하게로는 5 내지 7.5, 가장 바람직하게로는 6 내지 7의 pH를 가진다. 이러한 pH는 가장 바람직하게로는 무기 염기를 사용하여 조절되며, 이러한 무기 염기는 바람직하게로는 NaOH, KOH, NH₄OH, 가장 바람직하게로는 NaOH 또는 NH₄OH이다.
- <113> 상술한 용액과 같은 실링 용액을 사용하는 본 발명의 표면 처리는 디핑, 스프레이, 와이핑 또는 브러싱에 의해 실시되는 것이 바람직하다. 용액에서 제거한 후, 표면을 드리핑(dripping), 블로우잉(blowing) 또는 공기 건조시킨다.
- <114> **구체적인 합성물 실험**
- <115> 양극산화 용액의 조제
- <116> 0.2몰의 Na₂HPO₄ · 2H₂O를 물 500ml에 용해하였다. 이 용액에 50% 용액의 NH₂OH 25ml를 첨가하고, 완전히 혼합하였다. 이 용액에 KOH 40g을 첨가하고 완전히 혼합하였다. 이 용액에 Brij?97 0.2g을 첨가하였다. 본 발명의

양극산화 용액 1리터 즉 용액 A를 만들기 위해 물을 첨가하였다.

<117>

본 발명의 니켈 용액의 조제

<118>

0.3몰의 NiSO_4 를 따듯한 물에 용해시킨 후, 0.3몰의 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 을 첨가하고 완전히 혼합하였다. 이 용액에 0.001g의 티오시안산 암모늄을 첨가하고 완전히 혼합하였다. 이 용액에 25g의 차아인산 나트륨을 첨가하였다. 본 발명의 니켈 용액 1리터 즉, 용액 B를 만들기 위해 물을 첨가하였다.

<119>

실링 용액의 조제

<120>

50mm의 물에 빙초산 5ml를 첨가하고 완전히 혼합하였다. 이러한 산성 용액에 비스-트리에톡시실리프로필 테트라설펜 50ml를 첨가하였다. 이러한 실란/초산 용액을 3시간 동안 휘저었다. 3시간 후에, 이 실란/초산 용액에 에탄올과 아이소프로판올의 4:1 혼합물을 첨가하여 1리터의 실링 용액을 얻었다. 1M NaOH 용액, 즉 용액 C를 첨가하여, 이 실링 용액의 pH를 대략 6.5로 조절하였다.

<121>

실례 1. 양극산화된 코팅의 내부식성

<122>

2블록의 마그네슘 합금 AZ91를 알카라인 클리닝 용액 내에서 클리닝했다. 제 1 블록은 MIL-M-45202 타입 II에 서 설명된 종래의 양극산화 용액에서 10분 동안 코팅되었다. 제 2 블록은 2 내지 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 의 전류 밀도에 의해 20°C 내지 25°C 에서 10분 동안 양극산화 용액 넘버 A에서 코팅되었다. 양 블록들을 ASTM-117에 따라서 5%의 염분 연무(salt fog)로 시험하였다. 제 1 표본은 110시간 후에 심하게 부식되었다. 제 2 블록은 330시간 후에 1% 미만 부식되었다.

<123>

실례 2. 양극산화 코팅의 내부식성 및 페이트 부착

<124>

하나의 블록의 마그네슘 합금 AM 50을, 2 내지 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 의 전류 밀도에 의해 20°C 내지 25°C 에서 10분 동안 양극산화 용액 넘버 A에서 코팅하고 양극산화시켰다. 이 블록을 E-코팅에 의해 코팅하고, 염분 분무(salt spray)/습도 사이클 시험 VDA 621-415로 시험하였다. 10분후에 이 블록은 스크라이브(scribe)에서 $U<1\%$ 의 라운드를 나타냈다.

<125>

실례3. 본 발명의 니켈 코팅의 내부식성 및 전기저항

<126>

하나의 블록의 마그네슘 합금 AZ 91을, 2 내지 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 의 전류 밀도에 의해 20°C 내지 25°C 에서 10분 동안 양극산화 용액 넘버 A에서 코팅하고 양극산화시켰다. 이러한 양극산화된 표면의 섹션을 MICROSHIELD STOP-OFF® LACQUER의 도포에 의해 마스킹하였다. 이 블록을 건조시키고 마스크를 제거하였다. 이 블록을 용액 C에 2분동안 담가 두었다.

<127>

이 블록을 Fed. Std No 141에 따른 전기저항을 시험하였다. 마스킹되지 않은 영역의 전기저항은 4000마이크로 오옴(micro Ohm)이었다. 마스킹된 영역은 전도성이 없었다.