



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월08일  
(11) 등록번호 10-1316251  
(24) 등록일자 2013년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/513 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0053181  
(22) 출원일자 2012년05월18일  
심사청구일자 2012년05월18일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090104596 A  
KR101056199 B1  
EP0599730 A2  
JP2000216154 A

(73) 특허권자  
주식회사 포스코  
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)  
(72) 발명자  
정현주  
경상북도 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내  
김병수  
경상북도 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

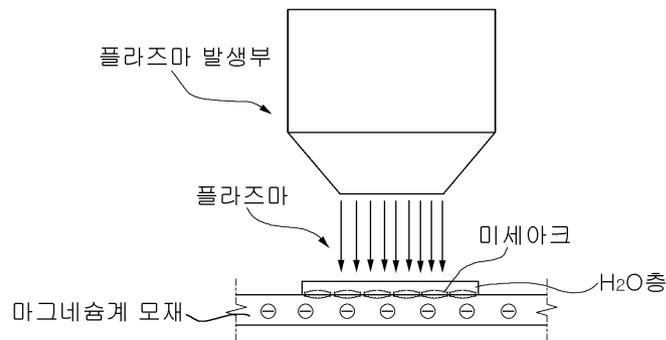
심사관 : 최병철

(54) 발명의 명칭 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일측면인 마그네슘계 금속재의 제조방법은 마그네슘계 모재를 준비하는 단계, H<sub>2</sub>O층을 형성시키는 단계 및 소스가스를 사용하는 플라즈마를 상기 마그네슘계 모재에 조사함으로써 상기 마그네슘계 모재에 산화층을 형성하는 단계를 포함하고, 플라즈마를 모재에 조사할 때, 상기 마그네슘계 모재에 음극을 인가한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**최석환**

경상북도 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내

**신용태**

경상북도 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내

**이재곤**

경상북도 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

마그네슘계 모재를 준비하는 단계;

상기 마그네슘계 모재의 표면에 H<sub>2</sub>O층을 형성시키는 단계; 및

소스가스를 사용하는 플라즈마를 상기 마그네슘계 모재에 조사함으로써 상기 마그네슘계 모재에 산화층을 형성하는 단계를 포함하고, 플라즈마를 모재에 조사할 때, 상기 마그네슘계 모재에 음극을 인가하는 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 H<sub>2</sub>O층은 스프레이 공정에 의해서 형성되는 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 소스가스는 질소, 공기 및 산소 중 1종 이상을 포함하는 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 플라즈마의 온도는 100~500℃인 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 플라즈마는 3~30mm의 조사거리에서 1~10분 동안 조사시키는 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 플라즈마의 전압은 200~400V인 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법.

### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 마그네슘계 모재는 Mg, Mg-Al, Mg-Zn 및 Mg-Al-Zn으로 이루어진 그룹 중 1종 이상인 것인 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법.

## 명세서

**기술분야**

[0001] 본 발명은 마그네슘계 금속재의 산화층 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 마그네슘은 전자파 차폐성, 방진성, 치수안정성, 절삭가공성 등에 우수한 특성을 가진 친환경적 소재이다. 상온에서 압연가공이 어려운 마그네슘은 최근 가공성 확보에 대한 문제점이 극복되면서 그 활용처가 증가되고 있다. 특히, 자동차, 항공 및 선박 소재의 경량화 추세에 따라 마그네슘이나 마그네슘합금의 개발이 주목 받고 있다. 그러나, 기존의 마그네슘은 수분 및 염분에 의하여 부식이 가속화되어 내식성에 대한 심각한 문제점을 안고 있다.

[0003] 내식성을 향상하기 위한 마그네슘 표면처리 기술로는 대표적으로 크로메이트 처리법, 화성처리법, 양극 산화법(anodizing), 플라즈마 전해질 산화법(plasma electrolyte oxidation, PEO)등이 있다. 화성처리 기술은 공정이 까다롭고 품질이 낮다는 단점이 있다. 알루미늄 산화층 형성에 널리 사용되고 있는 양극 산화법은 마그네슘 표면에 산화층 형성시 치밀도가 떨어지는 문제점을 안고 있다.

[0004]

[0005] 일반적으로 양극 산화법 또는 플라즈마 전해질 산화법을 이용하여 마그네슘계 금속의 표면에 산화층을 형성시킴으로써 내식성을 향상시키게 된다. 그러나, 상기에서 언급한 바와 같이, 양극 산화법을 이용하여 산화층을 형성시키는 경우에는 치밀하지 못한 산화층의 형성으로 인해 내식성이 떨어진다는 문제점이 있다.

[0006] 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 마그네슘 표면에 고전압을 걸어줌으로써 플라즈마를 발생시켜 보다 치밀한 산화층을 형성하는 플라즈마 전해질 산화법 기술이 제안되고 있다. 그러나, 플라즈마 전해질 산화법은 고전압을 요구하기 때문에 양산화에 어려움을 가지고 있을 뿐 아니라 균일한 산화층 형성이 어려워 산화층에 부식이 일어나는 문제점이 있다. 또한, 기존의 플라즈마 전해질 산화법은 습식 공정으로 폐수처리의 문제점을 가지고 있어 친환경적 표면처리 방법이 요구되는 실정이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명은 마그네슘계 모재의 표면에 산화층을 형성시키는 방법을 제공하고자 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명의 일측면인 마그네슘계 금속재의 제조방법은 마그네슘계 모재를 준비하는 단계, 상기 마그네슘계 모재의 표면에 H<sub>2</sub>O층을 형성시키는 단계 및 소스가스를 사용하는 플라즈마를 상기 마그네슘계 모재에 조사함으로써 상기 마그네슘계 모재에 산화층을 형성하는 단계를 포함하고, 플라즈마를 모재에 조사할 때, 상기 마그네슘계 모재에 음극을 인가한다.

[0009] 덧붙여 상기한 과제의 해결수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니다. 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 실시형태를 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있을 것이다.

**발명의 효과**

[0010] 본 발명에 의하면 아크 플라즈마를 이용한 건식 표면처리방법으로써 마그네슘 및 마그네슘 합금 표면에 치밀한 산화층을 형성이 가능하여 내식성을 향상시킬 수 있다. 또한, 비교적 낮은 전압에서 원하는 두께의 치밀한 산화층 형성이 가능하다.

[0011]

**도면의 간단한 설명**

[0012] 도 1은 본 발명을 일 실시한 형태를 나타낸 모식도이다.

도 2a는 실시예 1에서 마그네슘 합금 AZ31(Al: 3중량%, Zinc: 1중량%)모재의 SEM사진이다.

도 2b는 실시예 1에서 마그네슘 합금 AZ31(Al: 3중량%, Zinc: 1중량%)모재를 시간에 대한 성분분석을 한 그래프이다.

도 3은 실시예 1에서 마그네슘 합금 AZ31(Al: 3중량%, Zinc: 1중량%) 모재의 표면에 H<sub>2</sub>O층을 형성시키고, 고 에너지 아크 플라즈마를 조사한 후, 상기 모재를 시간에 대한 성분 분석을 한 그래프이다.

도 4a는 실시예 2에서 마그네슘 합금 AZ61(Al: 6중량%, Zinc: 1중량%) 모재의 SEM사진이다.

도 4b는 실시예 2에서 마그네슘 합금 AZ61(Al: 6중량%, Zinc: 1중량%) 모재를 시간에 대한 성분 분석을 한 그래프이다.

도 5는 실시예 2에서 마그네슘 합금 AZ61(Al: 6중량%, Zinc: 1중량%) 모재의 표면에 H<sub>2</sub>O층을 형성시키고, 고 에너지 아크 플라즈마를 조사한 후, 상기 모재를 시간에 대한 성분 분석을 한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 측면에 따르는 산화층 형성 프로세스 공정에 관한 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 전술한 바와 같이, 기존의 양극 산화법을 이용하여 마그네슘계 모재의 표면에 산화층을 형성시키는 방법은 산화층 형성 자체가 용이하지 않거나, 산화층이 치밀하지 못하여 내식성이 떨어지는 문제가 있다. 한편, 플라즈마 전해질 산화법을 이용하는 경우에는 치밀한 산화층을 형성하기 위해 고전압을 인가해야하며 처리속도에 있어서 효율이 떨어지는 단점을 안고 있다. 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 일 실시형태로 마그네슘계 모재를 준비하는 단계, 상기 마그네슘계 모재의 표면에 H<sub>2</sub>O층을 형성시키는 단계 및 소스가스를 사용하는 플라즈마를 상기 마그네슘계 모재에 조사함으로써 상기 마그네슘계 모재에 산화층을 형성하는 단계를 포함하고, 플라즈마를 모재에 조사할 때, 상기 마그네슘계 모재에 음극을 인가한다.

[0014] 이하 본 발명의 일측면인 마그네슘계 금속재의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0015] 즉, 본 발명의 플라즈마는 종래의 전해질을 이용하여 발생된 것과는 상이한 것으로서 소스가스를 사용한 건식 플라즈마인 것이 특징이다. 상기 소스가스를 통해서 마그네슘계 모재의 표면에 산화층이 형성되도록 한다. 본 발명자의 연구결과에 따르면 이러한 건식 플라즈마를 사용할 경우 양산화에 유리하고 균일한 산화층을 형성할 수 있으며 폐수 처리시의 문제점을 해결할 수 있다는 사실을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.

[0016] 이를 위하여 마그네슘계 모재에 플라즈마 조사시, 상기 소스가스는 질소, 공기 및 산소로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 포함한다. 그 중에서 산소 및 공기를 이용하는 것이 보다 바람직하다. 보다 더 바람직하게는 산소를 이용할 수 있다.

[0017]

[0018] 상기 소스가스 중 질소를 이용하는 경우에는 플라즈마 발생부에서 발생된 플라즈마는 대기중의 산소원자 또는 산소를 이용하여 마그네슘계 모재의 표면에 산화층을 형성시킨다.

- [0019] 또한, 상기 소스가스 중 산소 및 공기를 이용하는 경우에는 플라즈마 발생부에서 발생된 플라즈마는 질소와 마찬가지로 대기중의 산소원자 또는 산소를 이용할 뿐만 아니라, 발생된 플라즈마의 산소이온 및 산소라디컬도 이용하여 마그네슘계 모재의 표면에 산화층을 형성시킨다.
- [0020] 플라즈마 발생부에서 발생된 플라즈마는 일정한 온도를 가지는 것이 바람직한데, 이는 마그네슘계 금속재의 용융점 이하의 온도를 가지는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100~500℃의 플라즈마 온도를 갖는다. 플라즈마의 온도가 100℃이상인 경우에는 반응성을 확보 할 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 플라즈마 온도는 마그네슘의 용융점 보다 낮은 온도를 가져야 함으로 500℃로 한정하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 200~500℃로 제어한다.
- [0021] 플라즈마 조사시, 플라즈마를 3~30mm에서 조사하는 것이 바람직하고, 1~10분 동안 플라즈마를 조사시키는 것이 바람직하다.
- [0022]
- [0023] 이때, 상기 플라즈마의 조사거리가 3mm미만인 경우에는 마그네슘계 모재 표면의 손상(damage)가 발생하며, 30mm를 초과하는 경우에는 마그네슘계 모재에 산화층이 충분히 형성되지 않는다. 또한, 플라즈마를 1분 미만으로 플라즈마를 조사시킬 경우에는 마그네슘계 모재를 보호할 만큼의 산화층 형성이 용이하지 않다. 또한, 10분을 초과하여 플라즈마를 조사시킬 경우에는 효과의 정도가 미미하다.
- [0024] 종래의 플라즈마 전해질 산화법을 이용할 경우에는 400~800V의 고전압을 요구로 하여 양산화에 어려운 문제를 가지고 있었으며, 또한 마그네슘계 모재의 표면에 산화층 형성 후 표면 기공 및 크랙이 발생하는 문제점이 있었다. 그러나, 본 발명에서는 플라즈마를 조사할 때 낮은 전압을 유지하는 것이 가능하며, 이를 통하여 종래에 발생한 문제점을 해결하였다. 바람직하게는 플라즈마를 조사할 때 플라즈마의 전압은 200~400V이다.
- [0025] 이때, 상기 플라즈마 조사시 마그네슘계 모재를 음극으로 사용함으로써, 플라즈마를 가속시킬 수 있다. 또한, 플라즈마 노즐 입구에서 발생된 미세아크는 음극이 인가된 마그네슘계 모재에 의하여 상기 마그네슘계 모재의 표면위에 존재한다. 이와 같이, 상기 마그네슘계 모재의 표면에 존재하는 미세 아크는 강한 열에너지를 가지고 있는데, 이 에너지는 상기 마그네슘계 모재 위에 형성되는 산화층에 영향을 미친다.
- [0026] 상기 마그네슘계 모재에 음극을 인가해주기 위한 방법은 특별히 한정하지는 않는다. 일 실시형태로, 전류가 잘 흐르는 강판에 마그네슘계 모재를 놓아둔 후, 강판에 음극을 가해주면 강판의 전류가 마그네슘계 모재에 전도되어 마그네슘계 모재에 음극이 인가된다.
- [0027] 또한, 도 1에 나타난 바와 같이, 마그네슘계 모재의 표면에 산화층 생성을 가속시킬 수 있는 H<sub>2</sub>O층을 형성시킨다. 이때, H<sub>2</sub>O층을 형성시키는 방법 또한 특별히 한정하지 않는다. 다만 본 발명의 일 실시형태를 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타난 바와 같이 마그네슘계 모재를 전처리(탈지) 공정(S11) 및 린스 공정(S12)을 행한 후 H<sub>2</sub>O 스프레이 공정(S13)을 통하여 H<sub>2</sub>O층을 형성시킬 수 있다. 이와 같이 H<sub>2</sub>O층이 형성된 마그네슘계 모재에 고 에너지 아크 플라즈마 조사(S14)시, 수소와 산소로 분해가 일어나면서 산소이온 및 산소라디컬이 산화층 형성을 가속시키는 역할을 하게 된다. 또한, 상기와 같이 H<sub>2</sub>O층에 의하여 비교적 낮은 전압에서 마그네슘계 금속을 보호하기 위한 적절한 두께를 가진 산화층을 형성할 수 있다.
- [0028] 상기와 같은 조건으로 조사된 플라즈마는 도 1에 나타난 바와 같이, 대기 중의 산소원자 또는 산소 및 플라즈마에서 조사되는 산소 이온 및 산소 라디컬이 마그네슘계 모재의 표면에 부딪히는 충격(bombardment)에 의해 열이 발생하게 되며 이렇게 발생한 열은 마그네슘계 모재 표면에 열적 효과로 산화층 형성을 향상시킨다. 더불어, 대

기 중의 산소원자 또는 산소( $O$ ,  $O_2$ ) 및 플라즈마에서 조사되는 산소 이온 및 산소 라디칼이 마그네슘계 모재의 표면에 산화되어 심는(implantation)효과를 통하여 산화층 형성을 가속시킬 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 적용될 수 있는 마그네슘계 모재는 마그네슘 단일 금속 또는 마그네슘 합금이 모두 적용될 수 있으며, 예를 들면, Mg, Mg-Al, Mg-Zn, Mg-Al-Zn 등이 있다.

[0030] 또한, 본 발명에서 의미하는 산화층은 Mg계 산화물로 이루어진 층을 의미한다.

[0031]

[0032] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

[0033] (실시예 1)

[0034] 비교예 1은, 마그네슘 합금 AZ31(Al: 3중량%, Zinc: 1중량%)모재를 대기 중에 노출시켰다.

[0035] 발명에 1은, AZ31은 후술하는 바와 같은 공정을 거친 최종 모재이다. 도 6에 나타난 바와 같이 전처리(탈지)공정(S11), 린스 공정(S12)를 행한 뒤,  $H_2O$  스프레이 공정(S13)에 의하여  $H_2O$ 층을 형성시켰다. 상기와 같은 공정을 거친 모재는 전류가 잘 통하는 강판 위에 놓아 둔 후, 강판에 전류를 인가해 주어 상기 모재에 음극을 전도시켰다. 그 후, 상기 발명에 1에 450W의 플라즈마를 5mm떨어진 거리에서 120초 동안 조사하였다. 이때, 플라즈마를 형성하기 위한 소스가스는 공기로 하였다.

[0036] 비교예 1 및 발명에 1의 산화층 두께를 측정하기 위하여,  $20\mu m \times 20\mu m$ 범위에서, SAM(Scanning Auger Microscopy) 깊이 방향 성분 분석을 하였다. 이 때, 스퍼터링 속도는 0~15분까지 2.7nm/분이고, 15분~30분까지 11nm/분이며, 30분~50분 17nm/분 및 50분 이후부터는 52nm/분이다.

[0037] 비교예 1은 부식성이 높아 대기와 반응하여 자연 산화층이 형성된 것을 도 2a에 나타난 SEM 사진 및 도 2b에 나타난 깊이 방향에 대한 성분 분석(AUGER)을 통하여 알 수 있었다. 이 때, 상기 마그네슘 합금 모재의 스퍼터링 시간 중 7분까지를 산화층으로 평가하였을 때, 18.9nm의 자연 산화층이 형성된 것을 확인 할 수 있었다.

[0038] 발명에 1은 도 3에 나타난 바와 같이,  $H_2O$ 층에 고에너지 아크 플라즈마를 조사하였을 경우에 상기 마그네슘 합금 모재의 스퍼터링 시간 중 75분 까지를 산화층으로 평가하였을 때, 1.8 $\mu m$ 의 산화층이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 이는 도 2와 같이 자연 산화층을 형성하였을 때 보다 98배 이상 향상된 것을 확인 할 수 있었다.

[0039] (실시예 2)

[0040] 비교예 2는, 마그네슘 합금 AZ61(Al: 6중량%, Zinc: 1중량%)모재를 대기 중에 노출시켰다.

[0041] 발명에 2는, AZ61은 후술하는 바와 같은 공정을 거친 최종 모재이다. 도 6에 나타난 바와 같이 전처리(탈지)공정(S11), 린스 공정(S12)를 행한 뒤,  $H_2O$  스프레이 공정(S13)에 의하여  $H_2O$ 층을 형성시켰다. 상기와 같은 공정을 거친 모재는 전류가 잘 통하는 강판 위에 놓아 둔 후, 강판에 전류를 인가해 주어 상기 모재에 음극을 전도

시켰다. 그 후, 상기 발명에 2에 450W의 플라즈마를 5mm떨어진 거리에서 120초 동안 조사하였다. 이때, 플라즈마를 형성하기 위한 소스가스는 공기로 하였다.

[0042] 비교예 2 및 발명에 2의 산화층 두께를 측정하기 위하여, 20 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ m범위에서, SAM(Scanning Auger Microscopy) 깊이 방향 성분 분석을 하였다. 이 때, 스퍼터링 속도는 0~15분까지 2.7nm/분이고, 15분~30분까지 11nm/분이며, 30분~50분 17nm/분 및 50분 이후부터는 52nm/분이다.

[0043] 비교예 2는 부식성이 높아 대기와 반응하여 자연 산화층이 형성된 것을 도 4a에 나타난 SEM 사진 및 도 4b에 나타난 깊이 방향에 대한 성분 분석(AUGER)을 통하여 알 수 있었다. 이 때, 상기 마그네슘 합금 소재의 스퍼터링 시간 중 12분까지를 산화층으로 평가하였을 때, 32nm의 자연 산화층이 형성된 것을 확인 할 수 있었다.

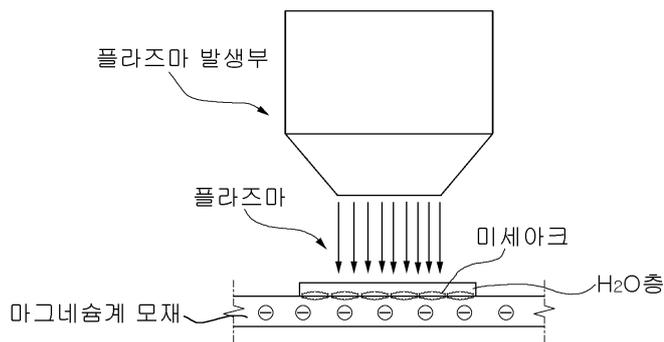
[0044] 발명에 2는 도 5에 나타난 바와 같이, H<sub>2</sub>O층에 고에너지 아크 플라즈마를 조사하였을 경우에 상기 마그네슘 합금 소재의 스퍼터링 시간 중 210분 까지를 산화층으로 평가하였을 때, 5.3 $\mu$ m의 산화층이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 이는 도 4와 같이 자연 산화층을 형성하였을 때 보다 165배 이상 향상된 것을 확인 할 수 있었다.

[0045] 이러한 결과를 통하여, 마그네슘 및 마그네슘 합금 표면에 치밀한 산화층을 형성하여 내식성을 향상시키는 것이 가능한 것을 알 수 있었다.

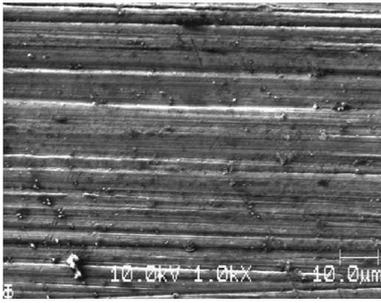
[0046] 이상 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

**도면**

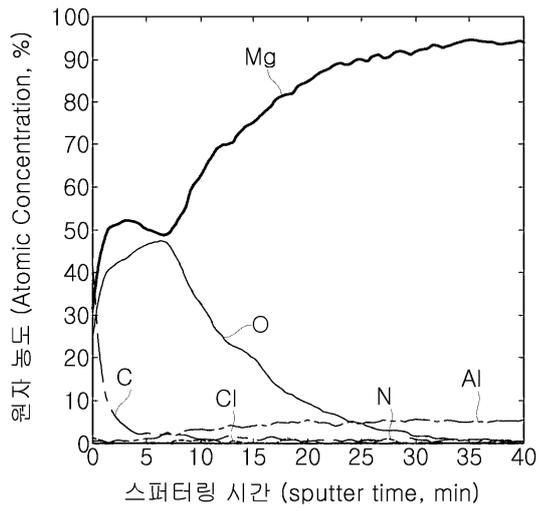
**도면1**



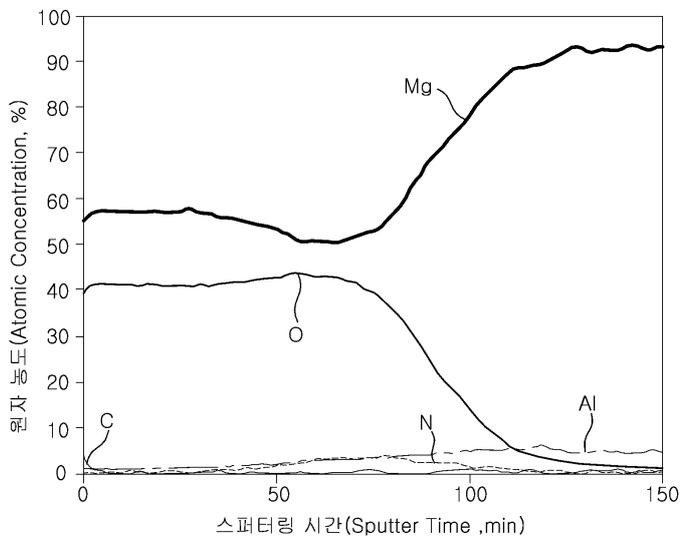
도면2a



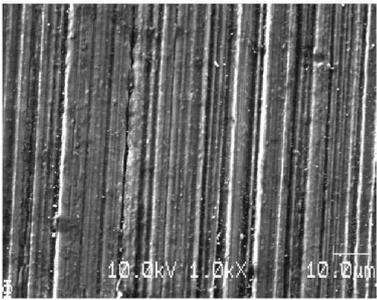
도면2b



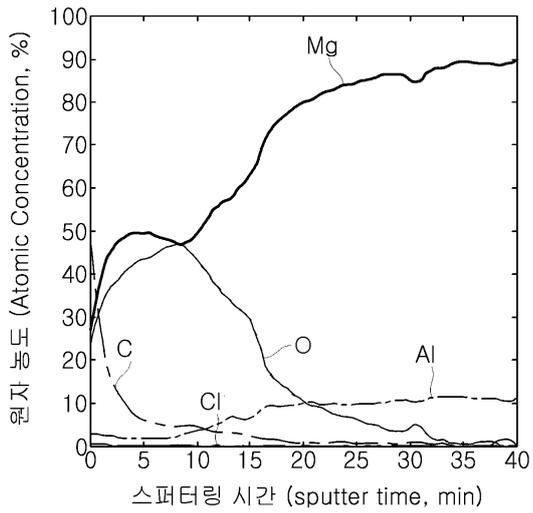
도면3



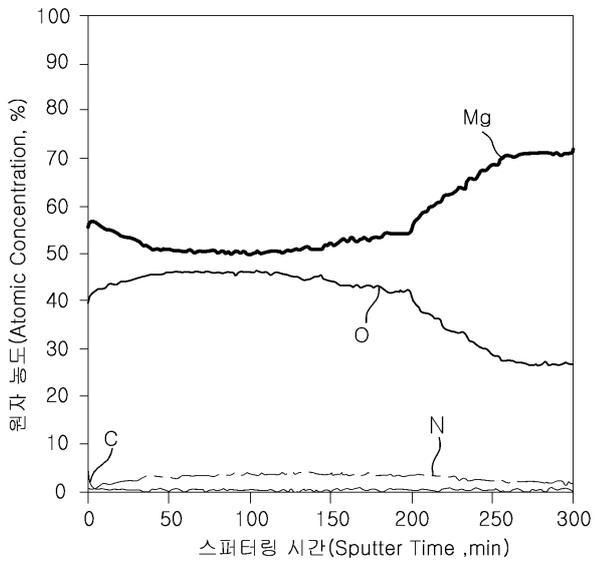
도면4a



도면4b



도면5



도면6

