(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0098295
(43) 공개일자 2021년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/02 (2006.01) *C25D 11/30* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 11/026 (2013.01)
C25D 11/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0027196
(22) 출원일자 2020년03월04일
심사청구일자 2020년03월04일
(30) 우선권주장
1020200012268 2020년01월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
구본흔
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 229동 206호(반림동, 트리비앙아파트)
김민수
부산광역시 북구 화명신도시로 48, 202동 706호(화명동, 화명2차현대아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충정

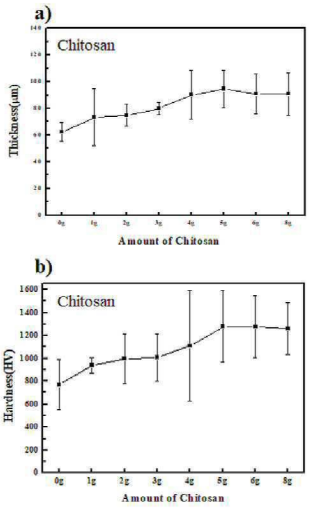
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **키토산을 이용한 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정**

(57) 요 약

본 발명은 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물에 있어서, 전해액(규산나트륨(Na2SiO3), 규불화나트륨(Na2SiF6), 수산화나트륨(NaOH)) 및 고분자인 키토산(chitosan))를 동시에 첨가하여 용액을 제조하는 것을 특징으로 안정적인 산화막을 제공하는 것이다.

대 표 도 - 도13



(72) 발명자

이형욱

부산광역시 부산진구 개금본동로9번길 7-6, 403호 (개금동, 대훈아트빌)

이지은

경상남도 창원시 마산합포구 해안대로 553, 나동 403호(산호동, 무궁화아파트)

김원웅

경상남도 창원시 성산구 반송로 177, 203동 301호 (반림동, 현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425133721
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	맞춤형 기술파트너지원사업
연구과제명	세라믹 층의 기공 감소를 위한 폴리머 첨가 전해플라즈마 공정 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교 산학협력단
연구기간	2019.06.24 ~ 2020.01.23

명 세 서

청구범위

청구항 1

마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물에 있어서,

고분자 및 전해액을 혼합하여 전해용액을 제조하는 것을 포함하는 것인, 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 고분자는 키토산(chitosan)인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전해액은 규산나트륨(Na2SiO3), 규불화나트륨(Na2SiF6) 및 수산화나트륨(NaOH) 중에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 전해액은,

규산나트륨(Na2SiO3) 15g/l;

규불화나트륨(Na2SiF6) 0.3g/l; 및

수산화나트륨(NaOH) 3g/l;을 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 키토산은 1g/l 내지 8g/l을 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 마그네슘 합금의 시편 크기는 직경 18㎜ 내지 35㎜이고, 두께는 3㎜ 내지 8㎜인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 전해플라즈마 공정의 등전위분극곡선 중 corrosion potential(Ecorr)은 -1.81V_{SCE} 내지 -0.29V_{SCE}이고, corrosion current(Icorr)는 3490uA/cm^2 내지 0.03uA/cm^2인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 전해플라즈마 공정의 표면 기공률은 6g/l에서 5.5% 내지 6.0%이고, 단면 기공률은 6g/l에서 11.2% 내지 11.7%인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 전해플라즈마 공정시 마그네슘 합금 위에 형성된 코팅층의 두께는 5g/l에서 60um 내지 100um인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 전해플라즈마 공정시 마그네슘 합금 위에 형성된 코팅층의 경도는 5g/l에서 700Hv 내지 1300Hv인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 마그네슘 합금의 표면에 키토산 고분자를 첨가하여 안정적인 산화막을 형성하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 마그네슘은 1808년 영국 화학자인 H. 데이비에 의해 처음 알려지게 되었으며 지구의 지각에서 2.5 %로 7번째로 많고 우주 전체로 보면 8번째로 많이 존재하고 있는 원소이다. 또한 밀도가 약 1.78 g/cm3 로 철의 1/4, 티타늄 합금의 1/3, 알루미늄 합금의 2/3 정도로 구조용 금속 가운데 가장 가벼우며 비강도가 높아 다른 소재에 비해 소량으로도 높은 강도를 구현 할 수 있다. 게다가 치수안정성, 전자파 차폐성, 기계 가공성, 진동흡수성, 재활용성, 친환경성, 생체적합성, 내연성, 경량성, 표면처리 용이성 등의 장점으로 인해 자동차, 선박, 드론, 항공기 같은 수송기기, 생체재료, 구조 재료 및 전자산업 등 다양한 산업에서 마그네슘 및 마그네슘 합금의 수요 및 생산량이 급증하고 있다. 하지만 마그네슘은 표준전극전위가 -2.363 VSHE(Standard Hydrogen Electrode potential, SHE)로 상용금속들 중에서 화학적 활성이 제일 큰 금속이므로 산화 분위기에서 낮은 부식저항성을 가지며 이는 마그네슘의 가장 큰 단점이다. 이러한 단점을 개선하기 위한 방법으로 도금법, 화성처리법, 도장법, 물리/화학적 기상증착법, 에어로 졸 증착법, 양극산화법 등의 수많은 표면처리 방법이 개발되고 사용되고 있으나 코팅층의 표면 밀착성이 부족하여 경제성 및 산화막 물성이 떨어지며 화성처리법에 사용되는 6가 크롬 이온은 발암물질로 지정되어 환경문제가 심각하게 대두되는 가운데 산업에 적용할 친환경적인 새로운 표면처

리 방법이 필요하다. 이러한 흐름에 따라 비 크롬계 화성처리법, 플라즈마 전해 산화 공정이 주목 받고 있다. 그라나 비 크롬계 화성처리방법은 기존의 크롬계 화성처리 방법으로 형성된 피막만큼의 특성 구현이 어려운 것으로 나타났다. 반면 1932년 러시아의 Gunterschulze에 의해 발표된 플라즈마 전해 산화법은 알칼리 전해액 내에 침지한 금속 표면에 마이크로 아크 방전을 유도하여 경도, 마찰, 내마모, 절연, 열저항, 피로강도, 표면 균일도 등 물리적/화학적 특성이 뛰어난 산화피막을 형성시키는 방법으로 산을 사용하는 타 공정에 비해 환경친화적, 경제적인 표면처리 기술이다. 그러나 전해 플라즈마 산화(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 피막은 다른 표면처리에 비해 우수하나 다공성이기 때문에 상용화에 필요한 전기화학적 특성이나 기계적 물성치가 못 미치는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 키토산을 포함한 전해 플라즈마 산화공정을 이용하여 안정적인 산화막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기의 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 고분자 및 전해액을 혼합하여 전해용액을 제조하는 것을 포함하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물을 제공한다.

[0008] 또한 상기 고분자는 키토산(chitosan)이고, 상기 전해액은 규산나트륨(Na2SiO3), 규불화나트륨(Na2SiF6) 및 수산화나트륨(NaOH) 중에서 선택되는 하나 이상이며, 상기 전해액은, 규산나트륨(Na2SiO3) 15g/l; 규불화나트륨(Na2SiF6) 0.3g/l; 및 수산화나트륨(NaOH) 3g/l;을 포함하는 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 상기 키토산은 1g/l 내지 8g/l을 포함하고, 상기 마그네슘 합금의 시편 크기는 직경 18㎜ 내지 35㎜이며, 두께는 3㎜ 내지 8㎜인 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 상기 전해플라즈마 공정의 등전위분극곡선 중 corrosion potential(Ecorr)은 $-1.81V_{SCE}$ 내지 $-0.29V_{SCE}$이고, corrosion current(Icorr)는 3490uA/cm^2 내지 0.03uA/cm^2이며, 상기 전해플라즈마 공정의 표면 기공률은 6g/l에서 5.5% 내지 6.0%이고, 단면 기공률은 6g/l에서 11.2% 내지 11.7%인 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명은 또한, 상기 전해플라즈마 공정시 마그네슘 합금 위에 형성된 코팅층의 두께는 5g/l에서 60um 내지 100um이고, 상기 전해플라즈마 공정시 마그네슘 합금 위에 형성된 코팅층의 경도는 5g/l에서 700Hv 내지 1300Hv인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명은 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물을 통해 마그네슘 계열의 금속에 높은 내식성, 높은 열적특성을 가지는 산화막을 형성할 수 있다.

[0014] 또한 본 발명에서 제안하는 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물을 통해 기존의 공정으로 제조되는 산화막에 비하여 치밀하고 단단한 산화막을 형성할 수 있다.

[0015] 다만, 본 발명의 실시 예들에 따른 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물이 달성할 수 있는 효과는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 Mg-H2O의 E-pH Pourbaix Diagram 을 나타낸 도면이다.

도 2는 전해액 내의 양극과 음극에서의 표면 반응을 나타낸 도면이다.

도 3은 양극 표면의 산화물 성장 과정을 나타낸 도면이다.

도 4는 산화물층 기공의 형성 원리를 나타낸 도면이다.

도 5는 전해액 내부의 이온전도율 증가 모델을 나타낸 도면이다.

도 6은 전해 플라즈마 공정 시스템 모식도를 나타낸 도면이다.

도 7은 Electrochemical parameters calculated from a potentiodynamic polarization curve를 나타낸 도면이다.

도 8은 전해 플라즈마 산화 공정 처리된 산화물 층의 특성 분석 장비를 나타낸 도면이다.

도 9는 키토산 양의 변화에 따른 PEO 코팅면의 디지털 카메라 사진을 나타낸 도면이다.

도 10은 키토산 양의 변화에 따른 PEO 코팅층의 표면 SEM 사진을 나타낸 도면이다.

도 11은 키토산 양의 변화에 따른 PEO 코팅층의 단면 SEM 사진을 나타낸 도면이다.

도 12는 키토산 양의 변화에 따른 표면/단면 기공률을 나타낸 도면이다.

도 13은 키토산 양의 변화에 따른 산화막 층의 두께와 경도를 나타낸 도면이다.

도 14는 키토산 양의 변화에 따른 결정상 변화를 나타낸 도면이다.

도 15는 키토산 양의 변화에 따른 동전위 분극 곡선을 나타낸 도면이다.

도 16은 키토산 유무량에 따른 마모량의 변화를 나타낸 도면이다.

도 17은 각 고분자들의 XRD Peak 분석을 나타낸 도면이다.

도 18은 고분자 첨가에 따른 두께와 경도 그래프를 나타낸 도면이다.

도 19는 고분자 첨가에 따른 동전위 분극 곡선을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해서 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다. 이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 마그네슘 합금의 전해플라즈마 공정에 이용되는 조성물에 대해 상세하게 설명하기로 한다.

[0019] 전해 플라즈마 산화(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 공정은 알칼리 용액을 이용하는 친환경 표면처리 방법으로 세계적으로 저탄소 녹색성장의 시대적 흐름에 적합한 코팅기술 중 하나이다. 전해 플라즈마 산화의 명칭은 여러 가지로 불리는데 일반적으로 PEO(Plasma Electrolytic Oxidation)과 MAO(Micro-arc Oxidation)으로 불리고 미국, 일본, 독일에서는 각각 ASD(Anodic Spark Deposition), 아노맥기, ANOF(Anodische Oxidation an Funkenanladung)로 불린다.

[0020] 전해 플라즈마 산화 공정은 러시아에서 Sluginov에 의해 19세기 말에 처음 제안된 기술로 전해(electrolysis)용액에서 방전(discharge)현상을 이용하는 방법이다. 이후 1970년대 중반에 러시아의 Markov가 알루미늄을 양극에 두고 산화물을 전착시키는 방법을 개발하였고 이 방법은 러시아의 Snezhko와 Gordient, 독일의 Kurze 등에 의해 개량 및 산업화가 시도되었다. 이후 전해 플라즈마 산화 방법에 대한 이론과 응용하기 위한 기술은 1999년 Yerokhin 등에 의해 보고되었다. 이들의 연구결과에서 전해액과 금속 표면 사이에 발상하는 플라즈마와 그에 따른 전기분해 반응을 통하여 전해액 내의 양극에 침지된 마그네슘, 알루미늄, 티타늄 등의 밸브금속표면에 산화물층을 성장 시킬 수 있다.

[0022] 고분자(Polymer)는 분자량이 낮은 분자인 단위체(monomer)가 공유 결합을 통해 수없이 많이 연결되어 이루어진

높은 분자량의 분자로 일반적인 분자와 다르게 긴 사슬을 이루고 있기 때문에 성질이 다른 재료와 매우 다른 특성을 보인다. 이는 탄소의 성질 때문인데 탄소는 분자 사이의 사슬역할을 해서 결합을 안정적으로 하게 도와준다.

[0024] 본 빌명에서 사용된 고분자는 키토산으로, 상기 키토산의 화학식은 C56H103N9O39이고 아민기(-NH2)가 존재한다. 아민기는 양전화와 안정적이고 높은 반응성을 가지는 특징이 있으며 이는 금속이온과 상호작용에 영향을 미친다[35,36]. 고분자 양에 따라 전해질의 전하 농도 제어가 가능하게 되는데 이는 양극 표면에서의 반응 속도를 제어하여 산화막 형성에 있어 형성 속도, 두께 성장에 기여하게 된다.

[0026] **마그네슘 전기화학 반응**

[0027] 수용액에서 마그네슘의 표준 기전력 환원 전위는 다음과 같다.

[0029] $Mg = Mg^{2+} + 2e^-$ Eo = - 2.363 VSHE (1)

[0030] $Mg + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2e^-$ Eo = - 2.689 VSHE (2)

[0031] $Mg = Mg^+ + e^-$ Eo = - 2.659 VSHE (3)

[0032] $Mg + OH^- = MgOH + e^-$ Eo = - 3.140 VSHE (4)

[0033] $Mg = Mg^{2+} + 2e^-$ Eo = - 2.067 VSHE (5)

[0034] $Mg + 2OH^- = Mg(OH)_2 + e^-$ Eo = - 2.702 VSHE (6)

[0035] $Mg^+ + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^+ + e^-$ Eo = - 1.065 VSHE (7)

[0036] $MgOH + OH^- = Mg(OH)_2 + e^-$ Eo = - 2.240 VSHE (8)

[0037] $MgH_2 = Mg^{2+} + 2H^+ + 4e^-$ Eo = - 1.114 VSHE (9)

[0038] $MgH_2 = Mg^+ + H_2 + e^-$ Eo = - 2.304 VSHE (10)

[0039] $MgH_2 = Mg^+ + 2H^+ + 3e^-$ Eo = - 0.768 VSHE (11)

[0040] $MgH_2 = Mg^{2+} + H_2 + 2e^-$ Eo = - 2.186 VSHE (12)

[0041] $MgH_2 + 2OH^- = Mg(OH)_2 + 2H^+ + 4e^-$ Eo = - 1.256 VSHE (13)

[0042] $MgH_2 + 2OH^- = Mg(OH)_2 + H_2 + 2e^-$ Eo = - 2.512 VSHE (14)

[0043] $MgH_2 + OH^- = MgOH + 2H^+ + 3e^-$ Eo = - 0.928 VSHE (15)

[0044] $Mg + 2H^+ + 2e^- = MgH_2$ Eo = + 0.117 VSHE (16)

[0045] $Mg + 2H_2O + 2e^- = MgH_2 + 2OH^-$ Eo = + 0.117 VSHE (17)

[0047] 수용액에서 마그네슘 전극의 음극(Cathode)에서 일어나는 반응은 다음과 같다.

[0049] $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ Eo = 0.000 VSHE (18)

[0050] $H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e^-$ Eo = - 0.826 VSHE (19)

[0052] Mg-H2O의 E-pH 도표(Pourbaix Diagram, 도 1)을 통해 마그네슘 산화물{$Mg(OH)_2$, MgO_2}은 약 pH 12, -2.3 VSHE에서 열역학적으로 안정한다.

[0054] **마그네슘 합금의 표면처리**

[0055] 마그네슘 합금은 경량성, 기계 가공성, 치수 안정성 등의 장점에도 불구하고 철강재료보다 상대적으로 활성 방향에 위치한 표준전극전위에 의해 전기화학적으로 활성 하다. 그리고 내마모성의 부족으로 산업의 적용이 늦어지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 표면처리를 통해 마그네슘이 가지는 장점은 유지하면서도 부식특성을 개선하고자 다양한 표면 처리 방법들이 개발되어 왔다. 대표적으로 양극산화법(Anodizing), 전해도금 같은 전기화학적 표면처리방법과 화성처리(Chemical conversion), 무전해 도금 같은 화학적 표면처리방법이 있고 이외에도 도장법, Sol-gel법, 물리적 증착법(PVD), 화학적 증착법(CVD) 등이 있다.

[0057] **전해 플라즈마 산화 공정**

[0058] 전해 플라즈마 산화(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 공정은 알칼리 용액을 사용하는 친환경 표면처리 방법으로 세계적으로 저탄소 녹색성장의 시대적 흐름에 적합한 코팅기술 중 하나이다. 상기 전해 플라즈마 산화는 일반적으로 PEO(Plasma Electrolytic Oxidation)과 MAO(Micro-arc Oxidation)으로 불리고 미국, 일본, 독일에서는 각각 ASD(Anodic Spark Deposition), 아노맥기, ANOF(Anodische Oxidation an Funkenanladung)로 불린다.

[0059] 전해 플라즈마 산화 방법은 양극산화(anodizing)기술과 유사하지만 훨씬 높은 전압을 인가하기 때문에 discharge가 생기고 산화물층 구조에 플라즈마가 발생되는 차이점이 있다. 음극(Cathode)에는 전기 화학적 안정성이 높은 금속(스테인리스 강이나 백금 등)을 사용하고 양극(Anode)에는 산화물층을 형성 시키고자 하는 금속(마그네슘, 알루미늄 등의 밸브금속)을 위치시킨다. (도 2) 고전압과 전류를 인가하게 되면 양극 표면에서는 산소 가스 발생과 금속 산화반응이 일어나며, 산화반응에 의해서 금속 표면의 분해 또는 산화물 피막이 형성되고 고전압에 의한 산화물 층의 절연 파괴로 형성되는 플라즈마로 산화물의 용융과 전해액에 의한 냉각이 반복적으로 발생하며 산화물층이 성장한다. 그리고 음극의 표면에서는 수소 가스가 발생하고 양이온의 환원반응이 일어난다. 즉, 전해 플라즈마 산화 공정은 산화물층 형성, 형성된 산화물층의 용융, 절연 파괴, 가스방출 등이 함께 일어나는 복잡한 과정으로 진행된다. 도 3 과 같이 전해 플라즈마 산화 공정 시 인가되는 전압이 breakdown voltage보다 높게 되면 이미 형성된 산화물층을 통과하여 플라즈마가 발생하게 되며, 용융된 금속이온과 전해액 내의 전기분해에 의한 이온이 표면에 공급되는 산소 이온과 반응하여 산화물층이 형성된다. 시간이 경과하면 산화물층은 점점 성장하여 두꺼운 버퍼 층을 형성하며, 산화물층이 두꺼워질수록 요구되는 breakdown voltage는 점점 높아지게 되어 임계 두께이상에서는 더 이상 플라즈마가 발생할 수 없어 산화물층의 성장은 정지된다. 전해액의 온도는 일반적으로 상온(20 É30 ℃?)에서 사용한다. 전해액의 주성분은 규산(Si)염, 인산(P)염, 불화(F)물, 붕산(B)염 등이 있다. 사용전원은 일반적으로 직류, 교류, 펄스 등의 전압을 <700 V 범위에서 사용된다. 전해액은 일반적으로 사용전류에 따라 다소 차이가 있으나 대략 4 주간 정도 장기간 사용가능하고, 독극물이나 유해물이 포함되지 않기 때문에 친환경적이다.

[0060] 그러나, 전해 플라즈마 산화 공정 과정에서 코팅층이 성장함에 따라 전해용액과 모재금속 시편 간의 복잡한 반응식에 의해 가스가 발생된다. 이로 인해 기공은 두 가지의 현상에 의해 형성된다. 먼저, 가스의 발생으로 인한 모재 표면의 증기 층의 형성으로 산화물층에 절연 층이 형성되어 이 절연 층에는 플라즈마 발생이 어려워지고 이 절연층 주변의 위치에서 산화물이 성장하여 기공을 형성 하며 결국 산화물층의 내부에는 기공이 존재하게 된다(도 4-a)

[0061] 또한, 산화물층 표면에서는 discharge channel에서 발생하는 플라즈마로 인한 열로 용융 및 냉각을 반복하게 되는데 이때 모재와 전해용액의 반응에 의한 가스 분출로 표면의 기공을 형성하게 된다(도 4-b). 최종적으로 형성된 기공은 도 4의 c와 d 같이 산화물층 내부에 존재하게 된다. 이 같은 결과로 인해 내부의 기공과 산화물층의 낮은 결정성에 의해 불균일한 코팅층 특성을 보이며, 낮은 기계적/전기화학적 특성과 표면을 연마할 시 미려하지 못한 광택으로 산업적용에 제한이 되고 있다.

[0063] **고분자 첨가의 영향**

[0064] 고분자(Polymer)는 분자량이 낮은 분자인 단위체(monomer)가 공유 결합을 통해 수없이 많이 연결되어 이루어진 높은 분자량의 분자로 일반적인 분자와 다르게 긴 사슬을 이루고 있기 때문에 성질이 다른 재료와 매우 다른 특

성을 보인다. 이는 탄소의 성질 때문인데 탄소는 분자 사이의 사슬역할을 해서 결합을 안정적으로 하게 도와준다(도 5).

[0066] **전해 플라즈마 산화 공정 시스템**

[0067] 전해 플라즈마 산화 공정을 위한 장비로, AC/DC를 인가할 수 있는 전원공급장치(Power supply), 알칼리 전해용액을 담을 전해조와 공정온도를 유지시키기 위한 냉각시스템, 전해용액을 순환시키는 순환펌프로 구성되어 있다(도 6). 사용된 전해조는 전해 플라즈마 산화 공정 중에 인가되는 전압/전류에 의한 반응을 방지하기 위해 화학적으로 안정한 소재로 제작하였으며, 스테인리스 강 망은 음극역할을 하고, 산화막을 형성시키고자 하는 모재는 음극역할을 하게 된다. 본 발명은 마그네슘 합금 (AZ31)을 이용하였으며, 알칼리 분위기의 전해용액 제작을 위해 Na2SiO3, NaOH, Na2SiF6 성분을 베이스로 하여 전해용액을 제작하였다.

[0069] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0071] **실시예 1: 용액준비**

[0072] **1-1. 시편 준비**

[0073] 본 발명에서는 하기[표 1]에 나와 있는 화학조성을 갖는 AZ31 마그네슘 합금을 사용하였으며, 시편의 크기는 직경 20 mm, 두께 5 mm로 가공하여 사용하였다. 모든 시편은 전해 플라즈마 산화 공정을 수행하기 전에 시편의 표면에 자연적으로 생성된 비정질의 산화물층을 제거하고 표면 조도를 균일하게 하여 전해 플라즈마 산화 공정 시 변수로 작용하지 않도록 SiC 연마지를 이용하여 No. 100 - 2000까지 순차적으로 시편의 양면을 연마하고 에탄올로 15 min간 초음파 세척한 다음 질소 가스를 이용하여 건조시켜서 시편을 준비하였다.

표 1

합금	합금 성분(wt.%)									
	Al	Mn	Zn	Zr	Si	Co	Ni	Fe	Ca	Etc.
AZ31B (UNS M11311)	2.5 – 3.5	0.2 – 1.0	0.6 – 1.4	–	< 0.1	< 0.05	<0. 005	<0. 005	< 0.04	< 0.03

[0075]

[0076] [표1]은 AZ31 alloy의 조성에 관한 것이다.

[0078] **1-2. 전해용액**

[0079] 본 발명의 전해 플라즈마 산화 공정에 사용되는 전해용액은 첨가되는 성분과 농도에 의해서 플라즈마 발생 거동에 많은 변화를 일으키고 이로 인하여 산화물층의 특성에도 영향을 준다. 본 발명에서는 탈이온화수에 sodium-oxide계, sodium-fluorine계, pH 조절제의 각 성분들을 베이스로 하여 전해용액을 합성하였으며 고분자 첨가의 영향에서는 베이스 용액에 각 고분자를 첨가하는 양을 변수로 하여 공정을 진행하였다.

[0080] 전해용액은 고분자를 추가한 용액으로 sodium-oxide계의 경우 15 g/l, sodium-fluorine계 0.3 g/l, pH 조절제 3 g/l의 농도로 탈이온화수에 넣은 후 교반기를 통해 200 rpm에서 모든 물질이 용해될 때까지 합성하였다.

[0082] **1-3. 전해 플라즈마 산화 공정 조건**

[0083] 전해 플라즈마 산화 공정은 DC(260 V)와 AC(200 V 60-Hz)를 동시에 인가한 혼합전압을 사용하여 수행하였다(도 7). 혼합전압을 이용한 전해 플라즈마 산화 공정은 전원공급장치(Power supply)의 양극과 음극에 각각 마그네슘 합금 시편과 스테인리스 강 망을 결선하고 전해용액에서 수행했다(도 8).

[0084] 전해 플라즈마 공정시간 설정에는 예비 실험을 통한 산화막이 성장하다가 수렴하는 지점인 시간을 파악하여 적용하였다. 따라서 15 min까지는 플라즈마가 활발하게 발생하여 산화막이 성장하다가 이후에는 선상이 둔화 되는 것을 바탕으로 본 발명에서는 공정시간을 15 min 진행하였다. 본 발명의 AC전압은 200 V (60 Hz)로 설정하였으며 산화물층의 성장에 관여하는 DC전압은 260 V로 설정하였으며, 이는 inner layer의 특성에 영향을 준다.

[0086] **실시예 2: 특성 평가**

[0087] 2-1. 표면 및 단면 형상

[0088] 전해 플라즈마 산화 공정 처리된 시편의 표면 외관을 디지털 카메라를 이용하여 촬영하였으며, 표면 및 단면 형상의 분석을 위해 전처리 후 주사전자현미경(Model JSM-6510, Jeol)을 사용하여 관찰하였다. 단면 형상 관찰 시에는 resin으로 mounting 한 다음 SiC 연마지(#100 - #2000)와 diamond paste(3 ㎛, 1 ㎛)를 이용하여 표면을 경면 연마 후 에탄올로 세척하여 관찰하였다. 그리고 관찰된 SEM 이미지를 바탕으로 imageJ 프로그램을 이용하여 모재와 산화물층의 경계에서부터 산화물층과 resin의 경계까지 산화물층의 단면의 두께를 수직으로 측정하였으며, 표면 및 단면의 기공률 계산은 산화물층의 전체면적 대비 기공이 차지하는 면적의 비율로 측정하였다.

[0090] 2-2. 결정구조

[0091] X선 회절 분석장비(Model X'pert MPD-3040, Philips)를 사용하여 전해 플라즈마 산화 공정 처리된 AZ31 마그네슘 합금 시편에 형성된 조성을 분석하였다. X-선 파장으로 CuKα (ë=1.5405 Ê를 사용하고, 0.02° 로 측정 간격을 고정시켰으며, 주사 속도는 2 deg./min로 20-80° 범위에서 è-2è 방식으로 실시하였다. 사용된 전류는 30 mA이고 50 kV의 전압을 사용했다. 그리고 XRD를 이용한 결정상 분석을 방해할 수 있는 Kâ 선을 차단시키기 위해 Ni 필터를 흡수 단으로 사용하였다.

[0093] 2-3. 경도

[0094] 전해 플라즈마 산화 공정 처리된 시편의 산화물층 단면 경도를 측정하기 위해 Micro-Hardness Tester (Model HM-100, Mitutoyo)장비를 이용하였다. 이때, 하중은 0.025 N으로 압입을 하였으며 압입시간은 10 sec 동안 유지했다. 압입은 산화물층의 표면에 가까운 기지조직을 측정하였다. 측정 전 산화물층의 압흔 자국을 명확하게 식별하기 위하여 레진으로 마운팅 된 시편을 SiC 연마지(No. 100 - 2000)와 diamond paste(3 ㎛, 1 ㎛)를 이용하여 경면을 만들어 전 처리한 뒤 압입 시에는 산화물층의 단면을 균일한 간격으로 10 회를 실시하여 경도를 측정하였다.

[0096] 2-4. 전기화학시험

[0097] Potentiostat (Model WMPG1000S, WonATech)를 이용하여 전해 플라즈마 산화 공정 처리된 시편의 동전위 분극 거동을 측정하였다.

[0098] 고분자 첨가의 영향은 생체내의 혈장과 유사한 성분인 SBF(Stimulate Body Fluid) 수용액[표 2]에서 진행하였다. 부피 1L의 유리 전기화학 셀을 상온에서 사용하였다. 전기화학 셀은 작업전극, 상대전극, 기준전극

의 3극으로 구성된다. 상대전극(counter electrode)은 Graphite rod (3.53 cm2)로 하고, 기준전극(reference electrode)은 포화칼로멜전극(Saturated Calomel Electrode, SCE vs. +0.244 VSHE)을 사용하였다. 작업전극(working electrode)은 전해 플라즈마 공정 처리된 시편(0.785 cm2)을 사용하였다.

[0099] 실험용 용액에서 15 min 동안 개방 회로 전위 (Open-Circuit Potential)을 측정한 뒤 2 VSCE에서 +2 VSCE까지 0.001 V/s의 속도로 측정 하였다. IVMAN software를 사용하여 $\hat{a}_a$, $\hat{a}_c$, Icorr, Ecorr 값을 얻었다(도 9 참고).

표 2

Reagent	Amount/1000 ml
NaCl	6.547 g
$NaHCO_3$	2.268 g
KCl	0.373 g
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$	0.178 g
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.305 g
1M-HCl	15 mL
$CaCl_2 \cdot H_2O$	0.368 g
Na_2SO_4	0.017 g
$(CH_2OH)_3CNH_2$	6.057 g
1M-HCl	25 mL

[0100]

[0101] [표 2]는 SBF 수용액 구성 성분에 관한 것이다.

[0103] 2-5. 내마모성

[0104] 본 발명은 전해 플라즈마 산화 처리된 시편을 표면 연마 없이 그대로 사용하였으며, 시험은 SiC ball을 사용하고 상온의 비윤활 마찰 상태에서 ball on disk 시험을 실행하였다. 이때, 하중은 2 N을 가하였고 track 반경은 5 mm, 회전속도는 300 rpm의 조건으로 시험을 수행하였다.

[0106] 본 발명은 전해용액에 첨가된 고분자가 전해 플라즈마 산화물층의 기공에 미치는 특성의 지견확보를 통한 구조적/기계적/전기화학적 특성향상을 위해 진행하였다. 전해용액의 요소로는 키토산의 첨가 조건을 달리 하여 진행했다.

[0107] 전체 전해 플라즈마 산화 공정 시 전압은 DC-260 V, AC-200 V를 인가하고 공정 시간은 15 min의 시간을 고정하여 실험을 진행 하였다. 전해 용액 제조는 3L의 증류수에 산화막 형성제, pH조절제 등의 물질을 첨가하여 전해조에 넣고 펌프에 의해 순환시킨 후 열교환기를 작동시켜 전해용액의 온도를 16 ℃를 유지한 상태에서 실험을 시작하였다. 전해 플라즈마 산화 공정 처리 도중 발생하는 플라즈마에 의해 전해용액의 온도는 상승하지만 안정적인 산화물층을 형성하기 위해 열교환기를 통해 20-25 ℃의 온도를 유지하면서 전해 플라즈마 산화 공정을 진행하였다.

[0109] **실시예 3: 키토산 첨가의 영향**

[0110] 키토산 첨가의 영향

[0111] 전해용액 제조 시 3차 증류수에 Na2SiO3(15 g/l), Na2SiF6(0.3 g/l), NaOH(3 g/l)와 Chitosan(0 g/l - 8 g/l)

를 이용하여 만들고 키토산 양이 다른 전해용액에서 전해 플라즈마 산화 공정을 진행하였다. 실험 진행 후 시편의 표면 및 단면 형상을 SEM을 통해 관찰을 하였다.

[0112] 도 9는 키토산을 첨가한 전해용액에서 전해 플라즈마 산화 공정 처리 후 AZ31 마그네슘 합금 위에 형성된 코팅층을 디지털 카메라로 촬영한 사진이다. 키토산 양의 증가에 따라 코팅층 색상이 회색으로 짙어지고 8 g/l 까지도 코팅층의 박리가 없이 산화물층이 형성된다. 도 10은 키토산 양의 변화에 따른 표면 형상으로 전해 플라즈마 산화 공정 시 발생하는 Crater와 Nodule이 형성되는 것을 전체적으로 확인 된다.

[0113] 단면 형상의 경우 도 11에서 확인 가능하듯이 키토산의 양의 증가에 따라 코팅층의 두께가 두껍게 형성 된다. 또한 표면에 가까운 산화막층은 치밀하게 성장한다. 키토산의 농도가 증가함에 따라 점차 두꺼운 산화막을 형성하는 것을 확인 하였다.

[0114] 기계적 특성에서 도 12에서는 키토산 양에 따른 표면과 단면 기공률을 그래프로 나타내었다. 표면 기공률과 단면 기공률 모두 키토산을 첨가하면 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다. 키토산 첨가에 따른 표면 기공률은 6 g/l에서 약 5.9 %의 기공률을 보였다. 단면 기공률은 6 g/l에서 11.5%로 가장 낮은 기공률을 보였다. 도 13-a와 13-b에서는 키토산 양의 변화에 따른 두께와 경도를 나타내었다. 두께는 키토산 양의 증가와 함께 지속적으로 증가 하다가 5 g/l에서 약 94.5 ㎛의 두께로 가장 두껍게 형성되었고 이후 감소하였다. 경도는 키토산의 양이 증가하면 경도도 증가하는 경향을 나타내며 5 g/l에서 약 1281.2 Hv 값으로 가장 높은 경도 값을 보였고 이후 감소하였다.

[0115] 키토산이 포함된 전해용액에서 전해 플라즈마 산화 공정 처리된 AZ31 마그네슘 합금의 산화물층을 구성하는 상을 분석하기 위해 X-선 회절기를 사용하였으며 이를 도 14에 나타내었다. XRD 분석에서 EDTA, 알긴산과 마찬가지로 MgO와 Mg2SiO4, MgF2 복합상이 형성한 것을 확인하였다. 키토산 농도 증가에 따른 형성되는 산화막의 비율의 변화는 거의 없다고 판단된다. 또한 0 g/l와 비교 했을 때 고분자에 의해 생성되는 다른 복합상은 없었으며 이는 고분자가 산화물 성장에 직접적이 기여는 없는 것을 나타낸다. 산화막층의 성장 과정은 챕터 4.1.1의 반응식들과 동일 하다.

[0116] 도 15과 [표 3]에서 AZ31 모재부터 키토산 양의 변화에 따른 상온의 SBF 수용액에서 전기화학적 동전위 분극 곡선을 나타내었다. corrosion potential(Ecorr)은 -1.81 VSCE 부터 -0.29 VSCE까지 이동하고 corrosion current(Icorr)은 3490 μA/㎠ 에서 0.03 μA/㎠까지 감소하였다.

[0117] 5 g/l까지 키토산 양이 증가 할수록 corrosion potential이 -0.29 VSCE까지 증가하는 것을 보이고 corrosion current는 0.034 μA/㎠까지 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

[0118] 이는 [표 4]에서 키토산 양이 증가함에 따라 전해액 내부의 OH-의 증가로 치밀한 산화막을 두껍게 형성하였고 6 g/l 이후에서는 OH-이 형성된 산화막의 성장 속도를 치밀하게 만드는 속도 이상으로 빨리 성장하여 치밀하지 못한 산화막이 생성되었기 때문이라고 판단된다.

표 3

	β_a[V/div]	β_c[V/div]	E_{corr}(V)	I_{corr}(μA/㎠)
AZ31 (control)	7.65	0.77	−1.81	3490
Chitosan_0g	0.19	0.17	−0.84	1.61
Chitosan_1g	0.20	8.14	−1	23.6
Chitosan_2g	0.53	0.34	−0.59	0.39
Chitosan_3g	0.07	0.06	−0.6	27.2
Chitosan_4g	0.07	0.12	−0.52	0.12
Chitosan_5g	0.21	0.18	−0.48	0.03
Chitosan_6g	0.20	0.16	−0.29	0.15
Chitosan_8g	1.17	0.97	−0.35	0.70

[0120]

[0121] [표 3]은 키토산 양과 동전위 분극 곡선에서 얻은 전기화학적 파라미터에 관한 것이다.

표 4

[0123]

키토산 양	마모량
0g	0.0041
1g	0.0031
2g	0.003
3g	0.0027
4g	0.0023
5g	0.0017
6g	0.0018
7g	0.0022
8g	0.0024

[0125] [표 4]는 키토산 양과 이에 따른 마모량에 관한 것이다.

[0127] **실시예 4: 키토산이 기공에 미치는 영향**

[0128] 키토산의 분자 구조는 도 16에 나와 있다. 갑각류의 껍질에서 얻은 키틴으로부터 생산되는 키토산은 분자 구조에서 아민기와 OH-이온이 존재한다. 아민기는 양전하와 안정적이고 높은 반응성을 가진다. 이들 고분자는 공통적으로 OH-이온이나 아민기 등 음전하를 띄고 있다. 따라서 고분자를 전해액에 첨가 하게 되면 OH-이온과 같은 음전하가 전해액 내부에 증가하여 유전율이 증가하고 전압/전류를 인가하였을 때 이온의 전도율이 높아지게 된다. 이는 고분자의 양에 따라 전해질의 전하농도를 제어 가능하다는 것을 의미하며 양극 표면에서 양이온과 반응속도에 기여한다. 다시 말해 NaOH처럼 전해용액 내부에서 OH-이온을 생성해 pH조절제의 역할을 한다. 고분자 양이 최적조건만큼 있다면 파괴전압이 높아지고 플라즈마가 강렬하게 일어나 조대하면서도 치밀한 산화막을 형성하지만 일정 농도 이상으로 높아지게 되면 수산화 이온이 너무 많아져 오히려 형성된 산화막 내부에 크고 깊은 기공들을 형성하여 기계적/전기화학적 특성이 악화되는 결과를 가져온다.

[0129] 키토산 또한 코팅층의 박리가 발생하지는 않았으나 5 g/l이후 특성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0130] 키토산의 XRD 분석을 도 17에 나타내었다. 키토산은 Mg2Si04상이 발달하였다. 경도에서는 키토산(1279 Hv)이 가장 높은 산화막을 형성하였다. 키토산 분자의 외각에 존재하는 아민기가 양전하와 안정적으로 반응하는 특성으로 인해 기공이 적은 치밀한 코팅층을 형성하였기 때문으로 판단된다.

[0131] 고분자 첨가에 따른 두께와 경도의 기계적 특성은 도 18에 나타내었다. 고분자 첨가에 따른 전기화학적 특성은 도 19와 [표 5]에서 보듯이 Corrosion Potential (Ecorr)은 -0.4 VSHE 정도로 비슷하게 형성 되었지만 corrosion current (Icorr)에서 키토산이 0.03 ㎂으로 가장 낮은 값을 가지는 것을 보아 키토산이 표면의 전기화학적 반응성이 낮다.

표 5

[0133]

	βa[V/div]	βc[V/div]	Ecorr(V)	Icorr(㎂/㎠)
EDTA_2g	1.03	0.59	-0.42	0.24
Alginic Acid_5g	0.38	0.39	-0.46	0.26
Chitosan_5g	0.21	0.18	-0.48	0.03

[0135] [표 5]는 고분자와 동전위 분극 곡선에서 얻은 전기화학적 파라미터에 관한 것이다.

[0137] **고분자 첨가의 영향**

[0138] Base 전해용액(Na2SiO3, Na2SiF6, NaOH)에 첨가된 고분자(키토산)의 영향은 XRD 분석 결과 산화막 형성에 직접적인 영향은 없지만 고분자에 의해 형성되는 음이온들로 인해 전해액 자체의 유전율을 높여 이온전도율이 증가하여 반응 촉매제 역할을 한다. 따라서 고분자의 양에 따라 반응속도 조절이 가능하다.

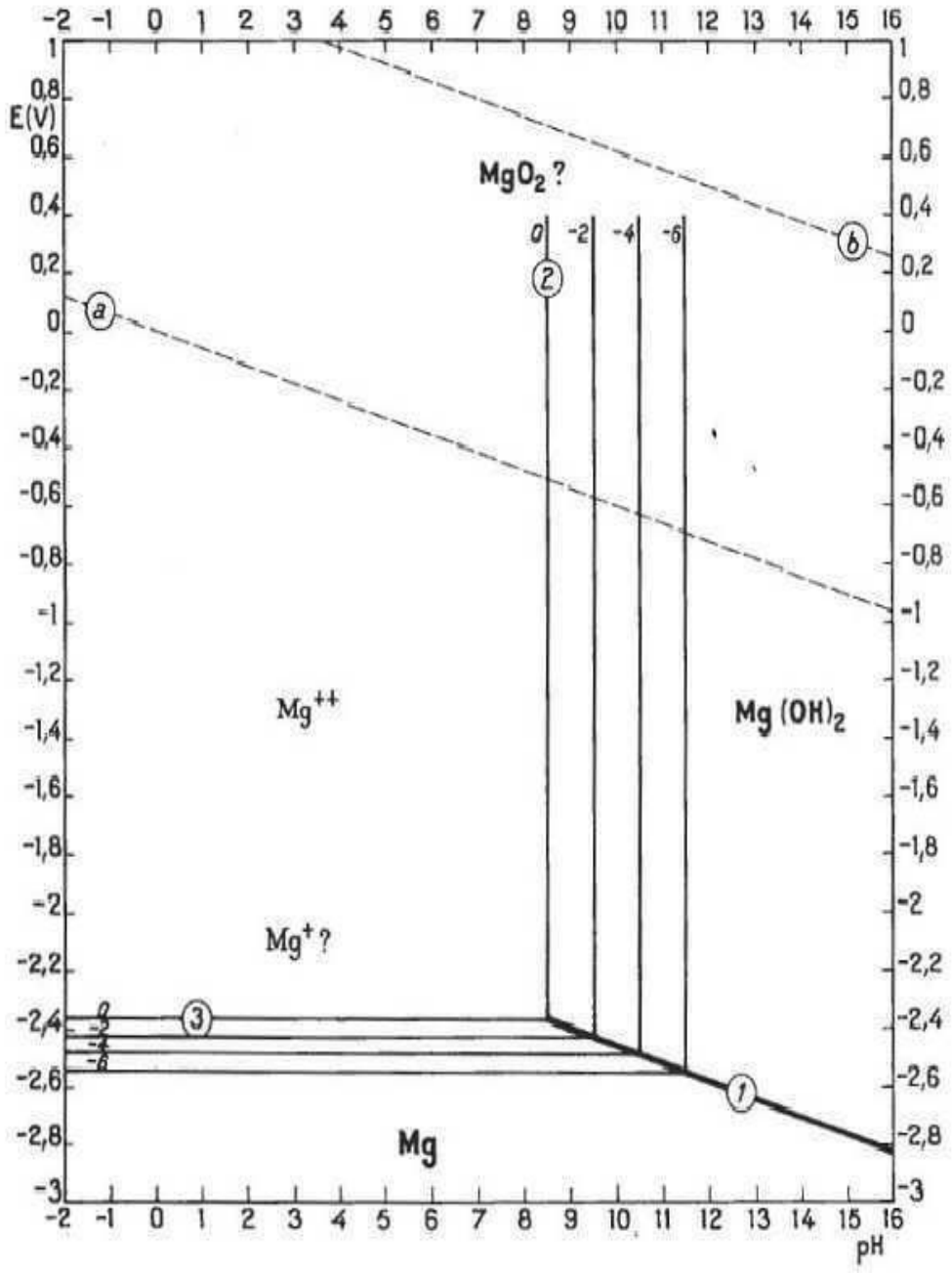
[0139] 기계적 특성은 고분자의 농도 증가에 따라 표면 기공률이 감소하는 경향을 보이며 산화물층의 두께와 경도도 증가한다. 특히 키토산의 표면 쪽의 산화물층이 치밀하여 경도가 1279 Hv 값을 가지며 가장 기계적 특성이 우수하다.

[0140] 전기화학적 특성은 고분자 양의 증가에 따라 표면 기공의 감소와 함께 표면에서의 전기화학적 반응성이 낮아진다. 일정 농도 이후에는 다시 반응성이 높아지는 경향을 보인다.

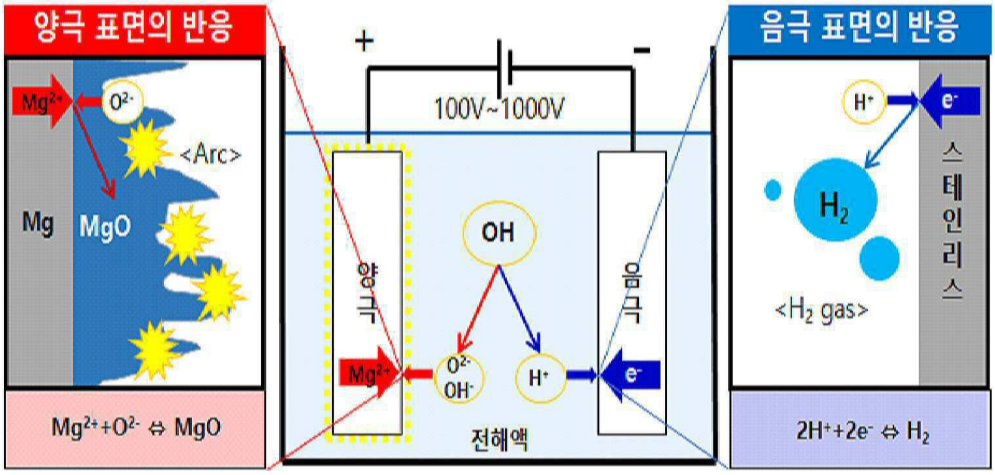
[0142] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

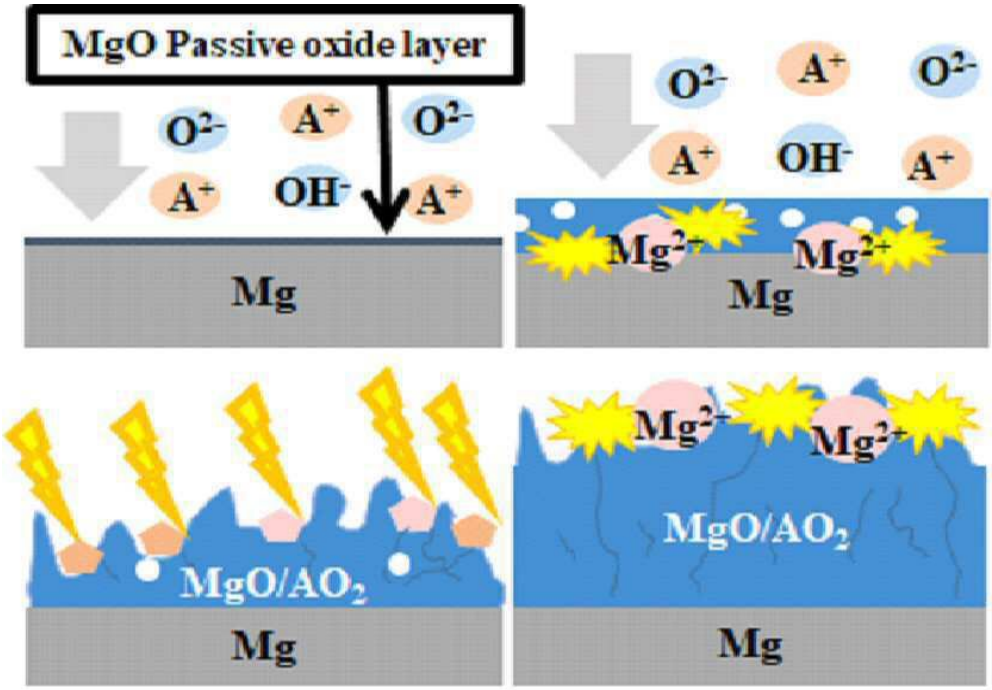
도면1



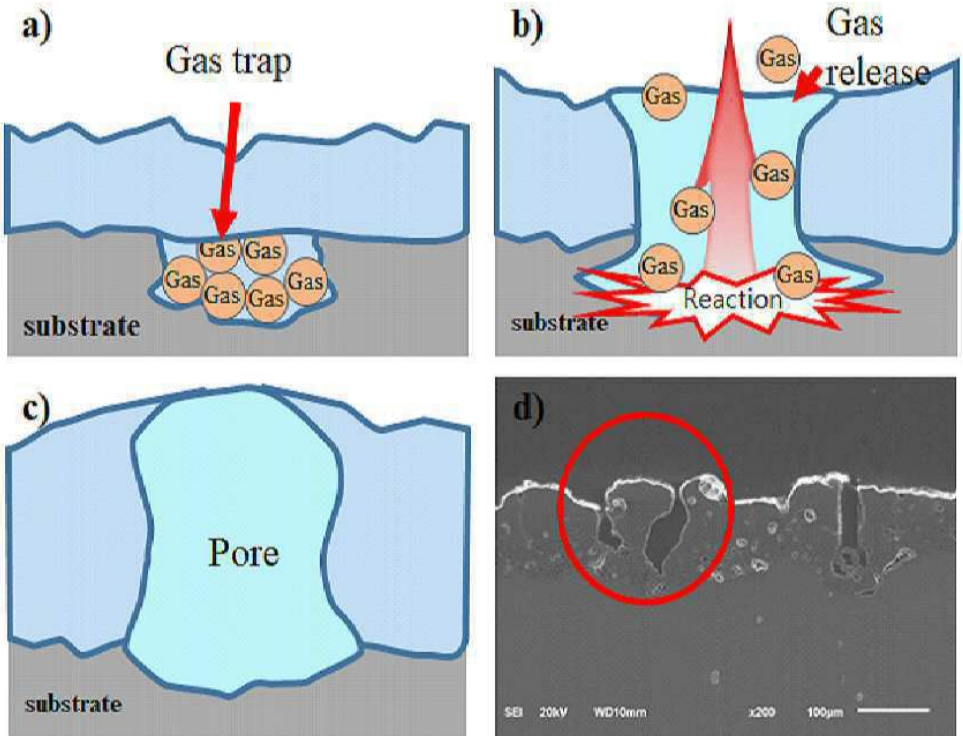
도면2


양극 표면의 반응
음극 표면의 반응
100V~1000V
<Arc>
Mg
MgO
OH
H2
<H2 gas>
스테인리스
전해액
Mg2++O2- ⇔ MgO
2H++2e- ⇔ H2

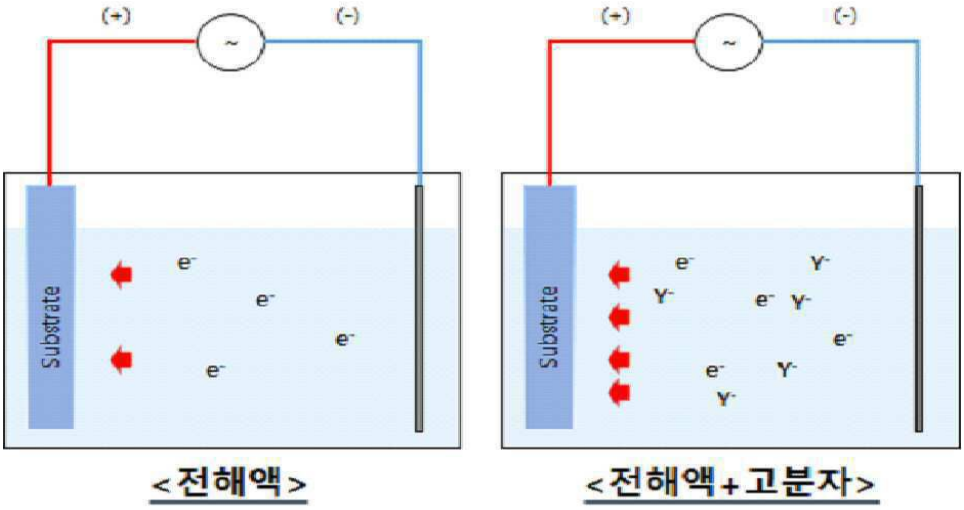
도면3


MgO Passive oxide layer
O2-
A+
OH-
Mg
MgO/AO2
Mg2+

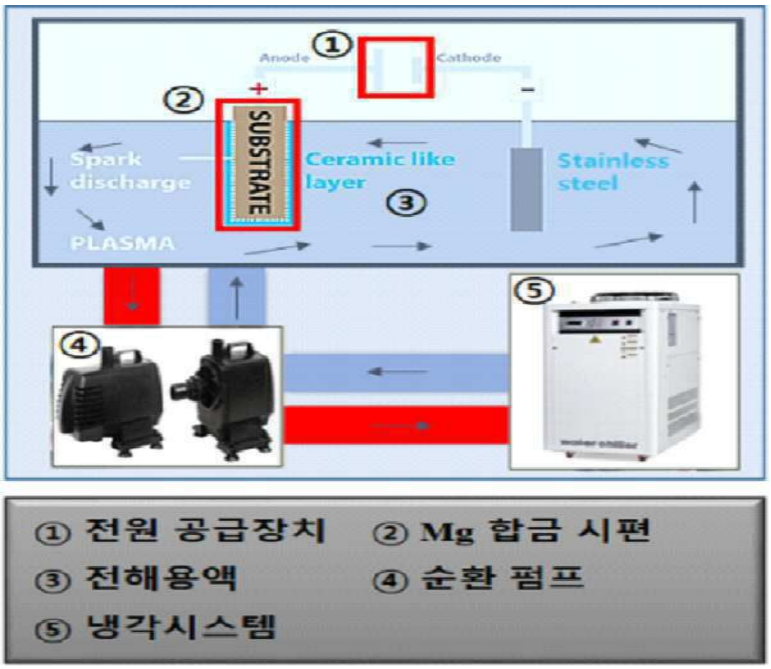
도면4


a)
Gas trap
Gas
substrate
b)
Gas
release
Gas
Reaction
substrate
c)
Pore
substrate
d)

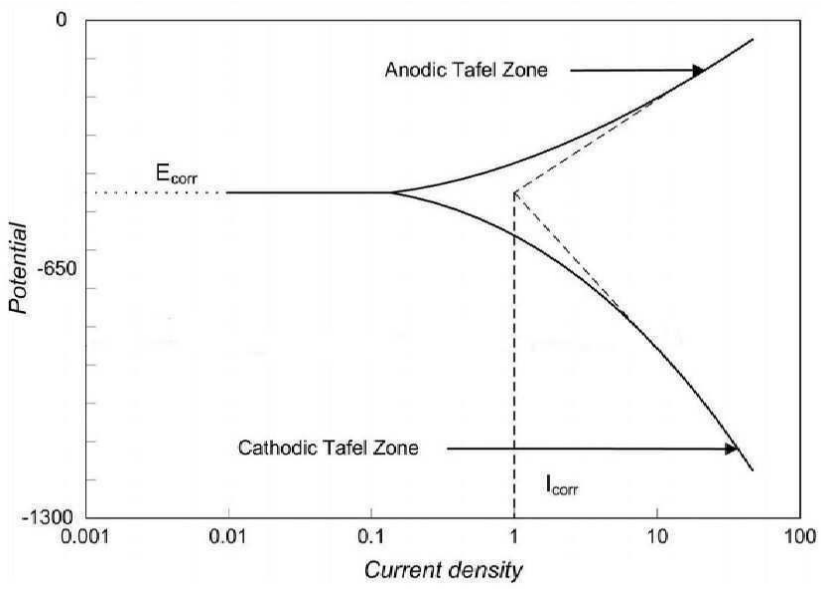
도면5


(+)
(-)
Substrate
e⁻
<전해액>
(+)
(-)
Substrate
e⁻
Y⁻
<전해액+고분자>

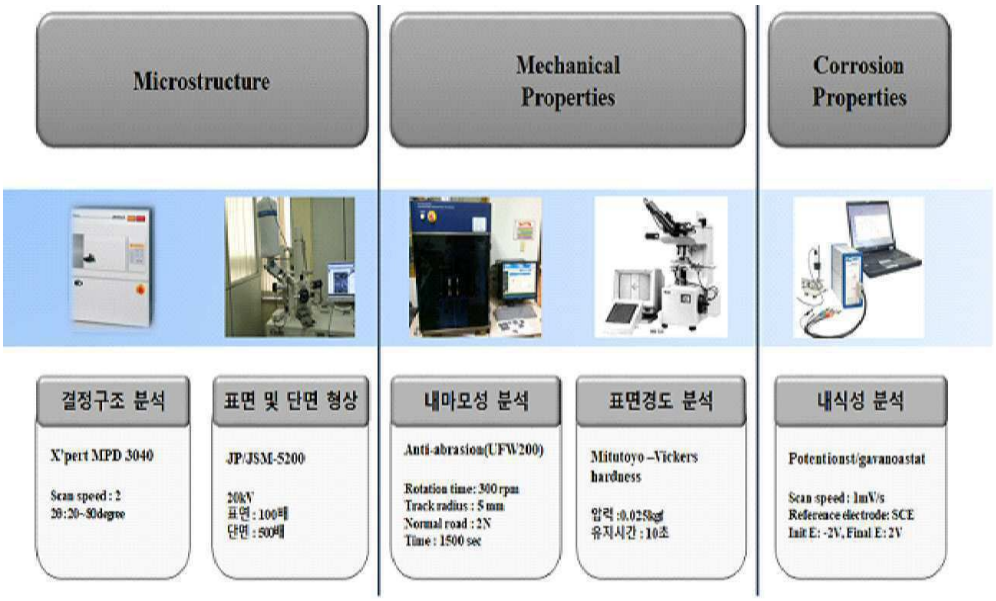
도면6


Anode
Cathode
SUBSTRATE
Spark discharge
Ceramic like layer
Stainless steel
PLASMA
① 전원 공급장치
② Mg 합금 시편
③ 전해용액
④ 순환 펌프
⑤ 냉각시스템

도면7


0
-650
-1300
Potential
Anodic Tafel Zone
Ecorr
Cathodic Tafel Zone
Icorr
0.001
0.01
0.1
1
10
100
Current density

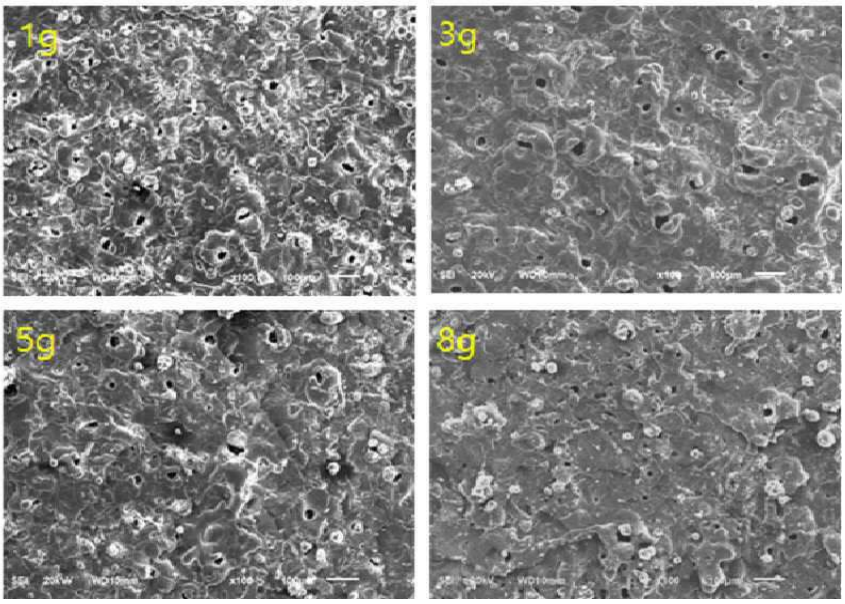
도면8


Microstructure
Mechanical Properties
Corrosion Properties
결정구조 분석
X'pert MPD 3040
Scan speed : 2
20:20~80degree
표면 및 단면 형상
JP/JSM-5200
20kV
표면 : 100배
단면 : 500배
내마모성 분석
Anti-abrasion(UFW200)
Rotation time: 300 rpm
Track radius : 5 mm
Normal road : 2N
Time : 1500 sec
표면경도 분석
Mitutoyo –Vickers hardness
압력 :0.025kgf
유지시간 : 10초
내식성 분석
Potentionst/gavanoastat
Scan speed : 1mV/s
Reference electrode: SCE
Init E: -2V, Final E: 2V

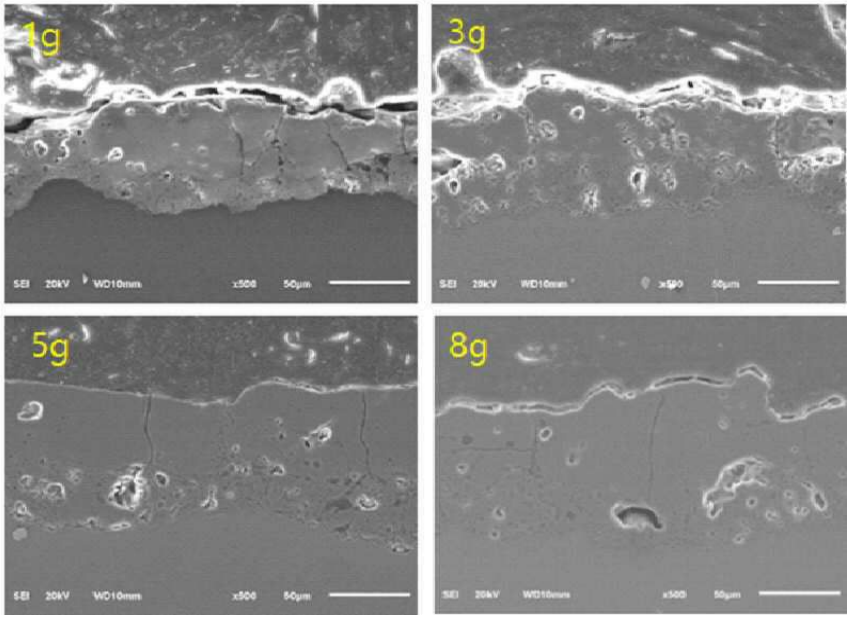
도면9


Chitosan_1g
Chitosan_3g
Chitosan_5g
Chitosan_8g

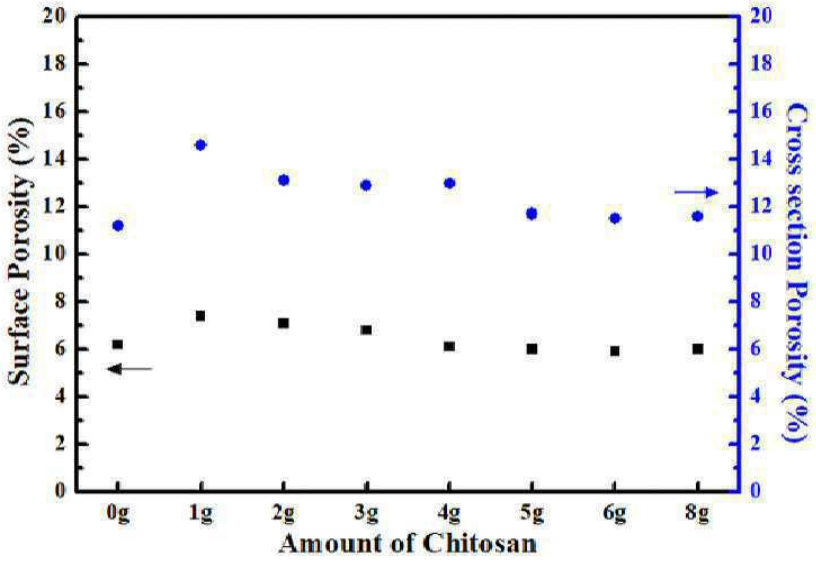
도면10



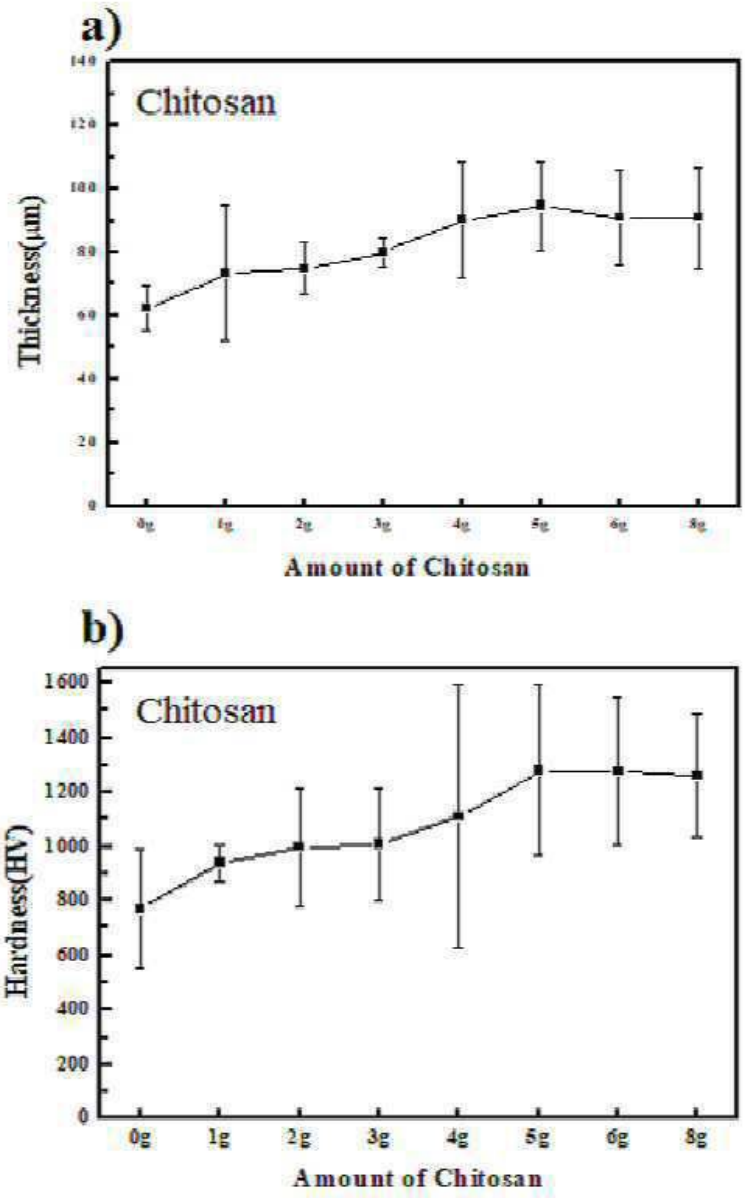
도면11



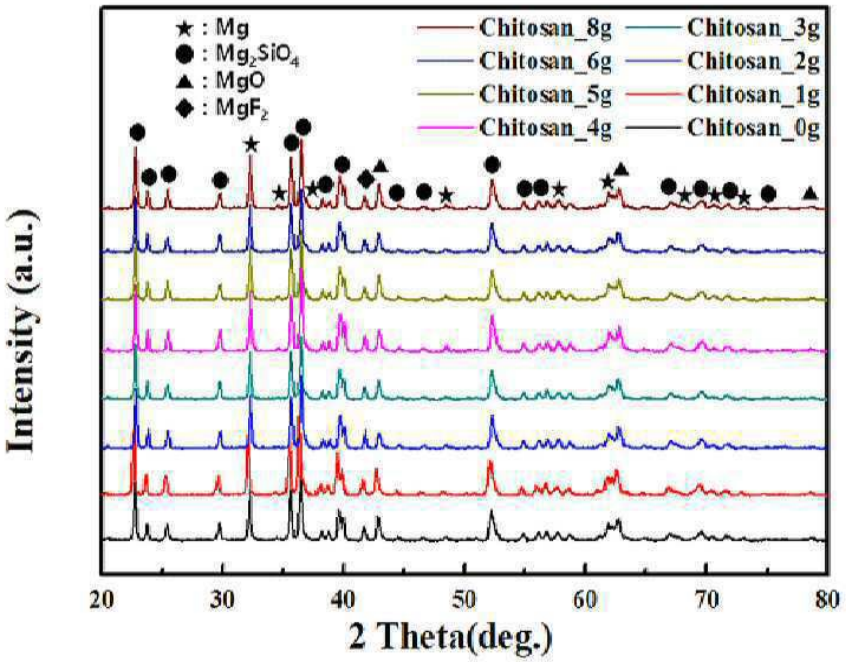
도면12


Surface Porosity (%)
Cross section Porosity (%)
Amount of Chitosan
0g
1g
2g
3g
4g
5g
6g
8g
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

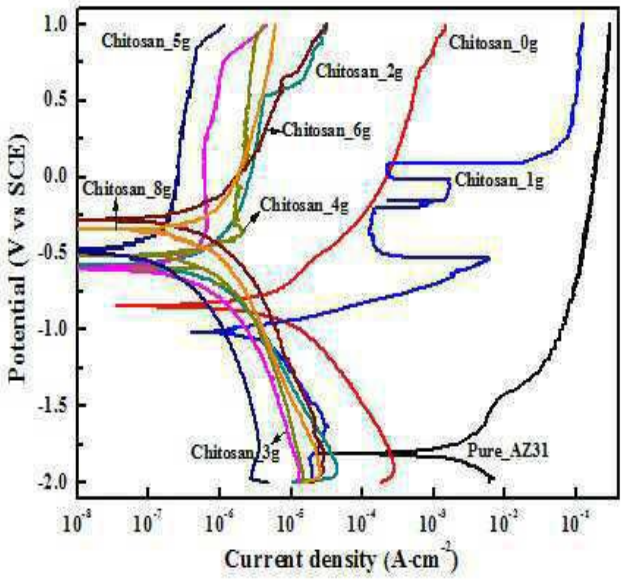
도면13


a)
Chitosan
Thickness(μm)
0
20
40
60
80
100
120
140
0g
1g
2g
3g
4g
5g
6g
8g
Amount of Chitosan
b)
Chitosan
Hardness(HV)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
0g
1g
2g
3g
4g
5g
6g
8g
Amount of Chitosan

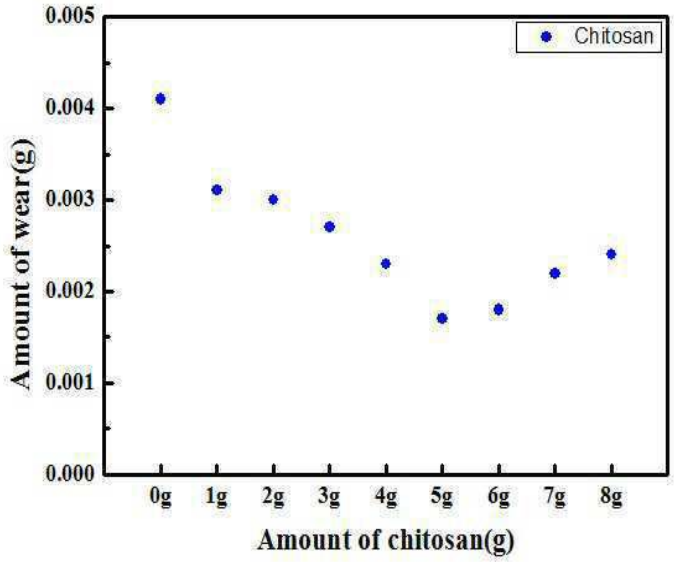
도면14


★ : Mg
● : Mg_2SiO_4
▲ : MgO
◆ : MgF_2
Chitosan_8g
Chitosan_6g
Chitosan_5g
Chitosan_4g
Chitosan_3g
Chitosan_2g
Chitosan_1g
Chitosan_0g
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta(deg.)

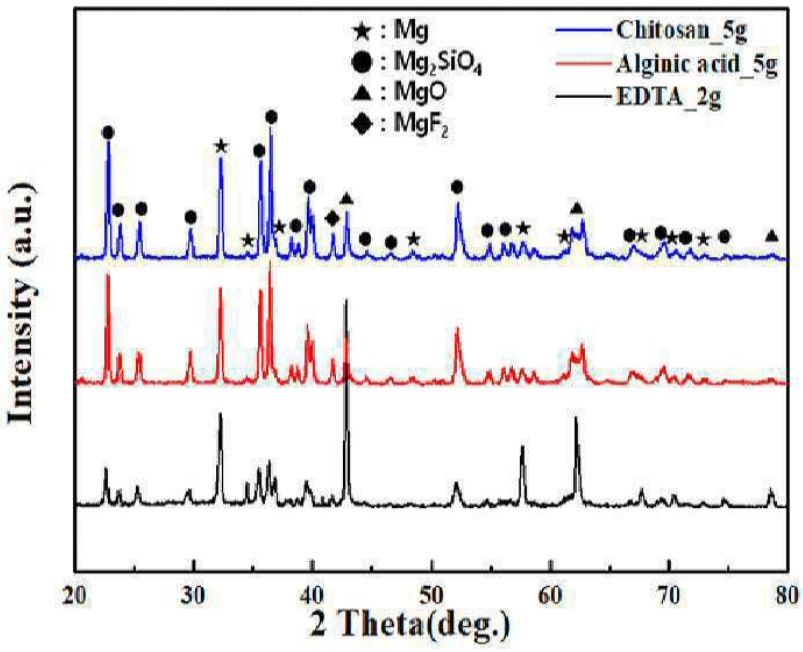
도면15


Chitosan_5g
Chitosan_2g
Chitosan_0g
Chitosan_6g
Chitosan_1g
Chitosan_8g
Chitosan_4g
Chitosan_3g
Pure_AZ31
Potential (V vs SCE)
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
Current density (A·cm^{-2})

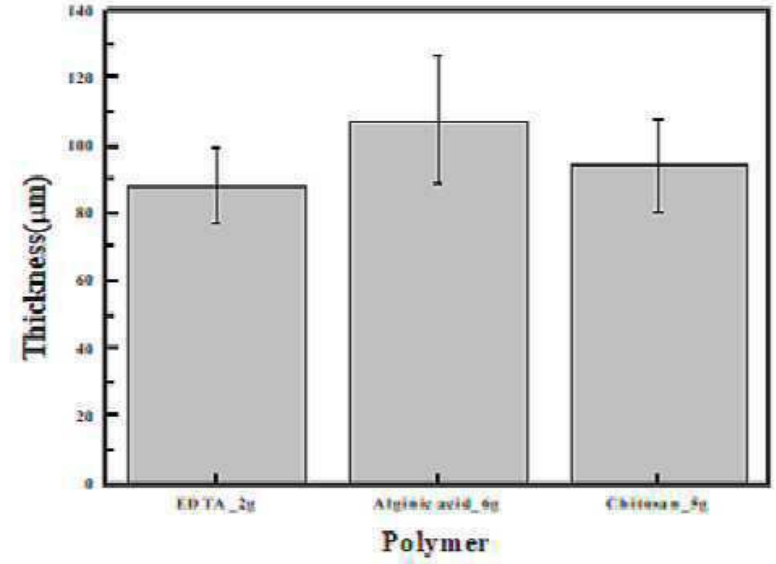
도면16

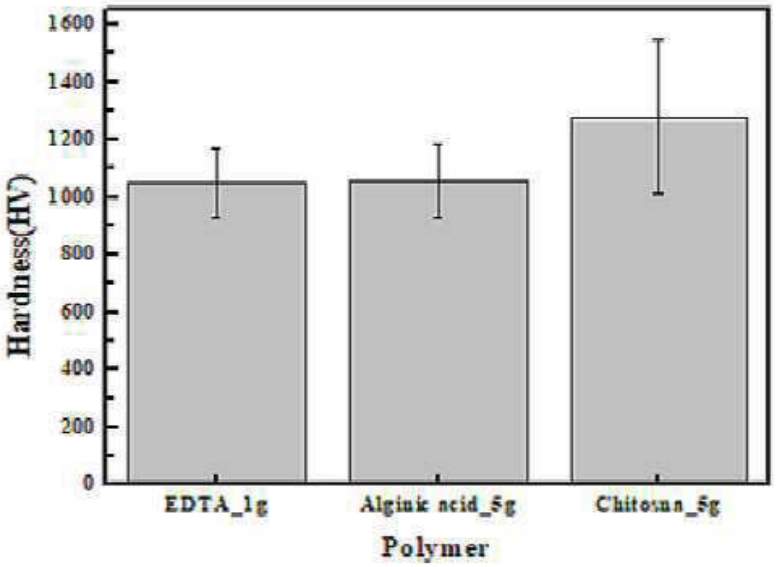

Chitosan
Amount of wear(g)
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
0g
1g
2g
3g
4g
5g
6g
7g
8g
Amount of chitosan(g)

도면17

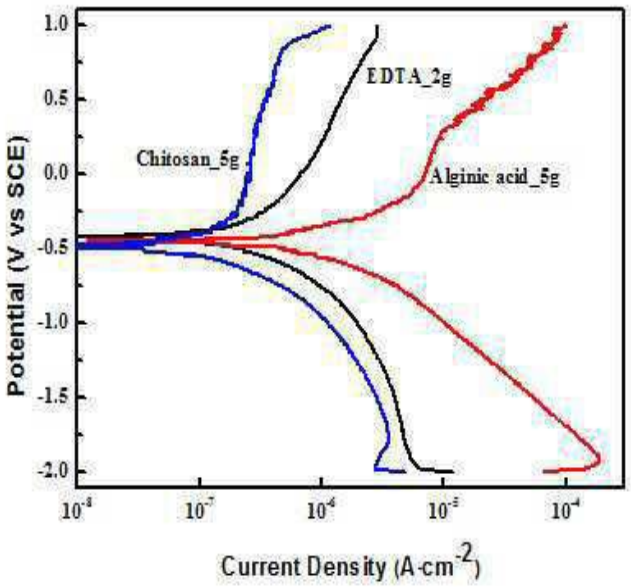

★ : Mg
● : Mg2SiO4
▲ : MgO
◆ : MgF2
Chitosan_5g
Alginic acid_5g
EDTA_2g
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta(deg.)

도면18


Thickness(μm)
140
120
100
80
60
40
20
0
EDTA_2g
Alginic acid_6g
Chitosan_5g
Polymer


Hardness(HV)
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
EDTA_1g
Alginic acid_5g
Chitosan_5g
Polymer

도면19


1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
Potential (V vs SCE)
Chitosan_5g
EDTA_2g
Alginic acid_5g
Current Density (A·cm-2)