(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0075454
(43) 공개일자 2014년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/30 (2006.01) *C25D 3/54* (2006.01)
C25D 21/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0143810
(22) 출원일자 2012년12월11일
심사청구일자 2012년12월11일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
문성모
경남 창원시 성산구 창원대로780번길 34, 108동 1104호 (외동, 월드메르디앙이스턴애비뉴)
남윤경
경남 창원시 마산합포구 월영동11길 42, 304동 1504호 (해운동, 두산3차아파트)
(74) 대리인
김정수

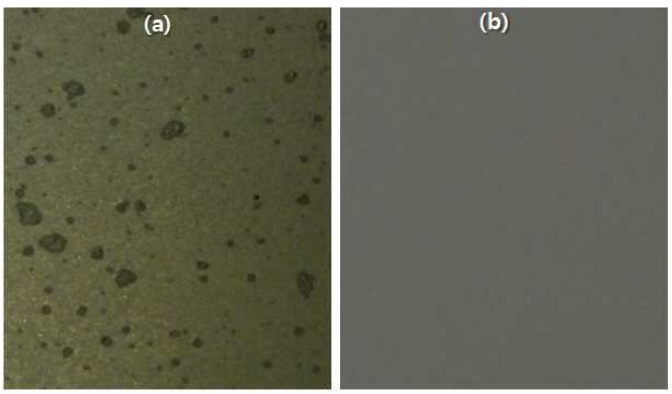
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법, 이에 의해 형성된 마그네슘 양극산화피막 및 플라즈마 전해산화에 사용되는 마그네슘재 표면처리액**

(57) 요 약

본 발명은 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법, 이에 의해 형성된 마그네슘 양극산화피막 및 플라즈마 전해산화에 사용되는 마그네슘재 표면처리액에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 마그네슘재 표면처리액 중에 마그네슘재를 침지시키는 단계; 및 펄스 전류를 인가하여 상기 마그네슘재를 플라즈마 전해산화시켜 상기 마그네슘재 표면에 마그네슘 양극산화피막을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법, 이에 의해 형성된 마그네슘 양극산화피막 및 플라즈마 전해산화에 사용되는 마그네슘재 표면처리액에 대한 것이다. 본 발명에 따른 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법에 의하면, 플라즈마 전해산화 처리에 사용되는 전해액의 종류에 따른 제약 없이 마그네슘재 표면에 균일하고 치밀하며, 월등한 내부식성을 가지는 마그네슘 양극산화피막을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법에 의하면, 플라즈마 전해산화 처리에 사용되는 전해액에 산화물 분말을 포함할 경우 피막 내부에 석출된 산화물 입자의 존재로 인하여 우수한 전기 저항도 및 현저히 뛰어난 경도를 가지는 마그네슘 양극산화피막을 형성할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK2842
부처명	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구사업명	일반사업
연구과제명	고내식·고내구성 마그네슘 표면처리 기술 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2011.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

마그네슘재 표면처리액 중에 마그네슘재를 침지시키는 단계; 및

펄스 전류를 인가하여 상기 마그네슘재를 플라즈마 전해산화시켜 상기 마그네슘재 표면에 마그네슘 양극산화피막을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 펄스전류는 양(+)의 펄스로만 이루어진 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 펄스전류는 양(+)의 펄스 및 음(-)의 펄스를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 펄스전류는 양(+)의 펄스 및 음(-)의 펄스가 번갈아 인가되는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 펄스 전류의 펄스 지속시간은 0.1 ~ 5 밀리초(ms)인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

마그네슘재 표면처리액은, i) 인산나트륨 (Na_3PO_4) 및 ii) 황산나트륨(Na_2SO_4), 질산나트륨($NaNO_3$), 황산칼륨(Na_2SO_4), 질산칼륨($NaNO_3$), 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화 칼륨(KOH)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하며, pH가 12 내지 13.5인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 인산나트륨의 농도는 0.1 ~ 1 M인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 마그네슘재 표면처리액은 산화물 분말을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 산화물 분말은 알루미나(Al_2O_3), 탄화규소(SiC), 이산화규소(SiO_2), 타이타니아(TiO_2) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 산화물의 분말인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 마그네슘재 표면처리액은, i) 규산나트륨(Na_2SiO_3) 및 ii) 황산나트륨(Na_2SO_4), 질산나트륨($NaNO_3$), 황산칼륨(Na_2SO_4), 질산칼륨($NaNO_3$), 수산화나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 불화나트륨(NaF), 불화칼

륨(KF) 및 불화암모늄(NH_4F)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하며, pH가 12 내지 13.5인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 규산나트륨의 농도는 0.1 ~ 1 M인 것을 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 마그네슘재 표면처리액은 산화물 분말을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 산화물 분말은 알루미나(Al_2O_3), 탄화규소(SiC), 이산화규소(SiO_2), 타이타니아(TiO_2) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 산화물의 분말인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 14

제9항 또는 제13항에 있어서, 상기 산화물 분말은 알루미나(Al_2O_3) 분말이며, 마그네슘재 표면처리액에 0.1 ~ 50 g/L의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법에 의해 마그네슘재 표면에 형성된 마그네슘 양극산화피막.

청구항 16

제14항에 기재된 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법에 의해 마그네슘재 표면에 형성된 마그네슘 양극산화피막으로서 석출된 알루미나(Al_2O_3) 입자를 피막 내에 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 마그네슘 양극산화피막.

청구항 17

i) 인산나트륨 (Na_3PO_4) 및 ii) 황산나트륨(Na_2SO_4), 질산나트륨($NaNO_3$), 황산칼륨(Na_2SO_4), 질산칼륨($NaNO_3$), 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화 칼륨(KOH)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하며, pH가 12 내지 13.5이고, 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리에 사용되는 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

청구항 18

제17항에 있어서, 인산나트륨의 농도는 0.1 ~ 1 M인 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

청구항 19

제17항에 있어서, 마그네슘재 표면처리액은 산화물 분말을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 산화물 분말은 알루미나(Al_2O_3), 탄화규소(SiC), 이산화규소(SiO_2), 타이타니아(TiO_2) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 산화물의 분말인 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

청구항 21

i) 규산나트륨(Na_2SiO_3) 및 ii) 황산나트륨(Na_2SO_4), 질산나트륨($NaNO_3$), 황산칼륨(Na_2SO_4), 질산칼륨($NaNO_3$), 수산화나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF) 및 불화암모늄(NH_4F)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하며, pH가 12 내지 13.5이고, 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리에 사용되는 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

청구항 22

제21항에 있어서, 규산나트륨의 농도는 0.1 ~ 1 M인 것을 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

청구항 23

제21항에 있어서, 마그네슘재 표면처리액은 산화물 분말을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 산화물 분말은 알루미나(Al_2O_3), 탄화규소(SiC), 이산화규소(SiO_2), 타이타니아(TiO_2) 및 지르코니아(ZrO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 산화물의 분말인 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

청구항 25

제20항 또는 제24항에 있어서, 상기 산화물 분말은 알루미나(Al_2O_3) 분말이며, 마그네슘재 표면처리액에 0.1 ~ 50 g/L의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 마그네슘재 표면처리액.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마그네슘재 표면처리 방법, 이에 의해 형성된 양극산화피막 및 마그네슘재 표면처리액에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법, 이에 의해 형성된 마그네슘 양극산화피막 및 플라즈마 전해산화에 사용되는 마그네슘재 표면처리액에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 지칭하는 마그네슘재는 낮은 밀도, 우수한 비강도 및 비탄성 계수를 갖추고 있으며 주조성이나 절삭가공성, 치수 안정성 등이 우수할 뿐만 아니라, 전자기파 차폐성, 진동 감쇄 등이 알루미늄 합금과 철강에 비하여 우수하여 자동차와 항공기용 부품, 휴대폰 케이스, 노트북 컴퓨터 케이스, 안경테 등에 많이 사용되고 있으나, 여타 경량 금속에 비해 산화 분위기 조건에서 쉽게 활성화되기 때문에 내식성이 취약하여 부식 방지를 위한 표면 처리가 필요하다.

[0003] 이러한 마그네슘재의 표면 처리 방법의 하나로서, 전해액 내에서 양극에 금속을 침지시켜 부식 방지 피막을 형성하는 애노다이징(anodizing), 즉 양극 산화가 널리 알려져 있다.

[0004] 그러나, 상기 양극 산화에 의해 부식 방지 피막을 형성할 경우에는 황산, 크롬산 등 인체에 유해한 성분이 함유된 산 분위기의 전해액을 사용하기 때문에 친환경적인 새로운 표면 처리방법으로서 플라즈마 전해산화(plasma eletrolytic oxidation, PEO)가 주목받고 있다.

[0005] 플라즈마 전해산화는 알칼리 분위기의 전해액을 이용하므로 친환경적인 표면처리 기법일 뿐만 아니라, 이를 통해 생성된 피막은 치밀하며, 내식성과 내마모성이 우수하고, 피막 위에 도장을 할 경우에 도장의 밀착력을 향상시킬 수 있다.

[0006] 하지만, 마그네슘재에 대한 기존의 플라즈마 전해산화 기술은 직류나 교류전류를 인가하는 방식으로 주로 이루어졌는데, 플라즈마 전해산화 처리 시 직류 전류를 인가하여 피막을 형성시킬 경우 국부적으로 버닝(burning)

현상이 쉽게 일어나기 때문에 마그네슘재의 표면 처리에 있어서 적용 가능한 전해질이 매우 제한적이라는 문제가 있었으며, 교류전류를 인가하는 경우에도 마찬가지로 상기의 문제점이 수반되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 마그네슘재 표면에 대한 플라즈마 전해산화 처리 시 전해액의 종류에 따른 제약 없이 마그네슘재 표면에 균일하고 치밀한 산화 피막을 형성할 수 있는 마그네슘재 표면처리 방법, 이에 의해 형성된 마그네슘 양극산화피막 및 플라즈마 전해산화에 사용되는 마그네슘재 표면처리액을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 마그네슘재 표면처리액 중에 마그네슘재를 침지시키는 단계; 및 펄스 전류를 인가하여 상기 마그네슘재를 플라즈마 전해산화시켜 상기 마그네슘재 표면에 마그네슘 양극산화피막을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법, 이에 의해 형성된 마그네슘 양극산화피막 및 플라즈마 전해산화에 사용되는 마그네슘재 표면처리액을 제안한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법에 의하면, 플라즈마 전해산화 처리에 사용되는 전해액의 종류에 따른 제약 없이 마그네슘재 표면에 균일하고 치밀하며, 월등한 내부식성을 가지는 마그네슘 양극산화피막을 형성할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명에 따른 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법에 의하면, 플라즈마 전해산화 처리에 사용되는 전해액에 산화물 분말을 포함할 경우 피막 내부에 석출된 산화물 입자의 존재로 인하여 우수한 전기 저항도 및 현저히 높은 경도를 가지는 마그네슘 양극산화피막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 비교예에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면을 디지털 사진기로 촬영한 사진(도 1(a)) 및 실시예 1에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면을 디지털 사진기로 촬영한 사진(도 1(b))이다.

도 2는 비교예에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면 및 단면 미세구조의 주사전자현미경(SEM) 사진(도 2(a)) 및 실시예 1에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면 및 단면 미세구조의 주사전자현미경(SEM) 사진(도 2(b))이다.

도 3은 비교예에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편에 대한 염수분무 시험 결과를 경과된 시간(1일, 2일, 3일, 4일 및 8일)에 따라 나타내는 광학 현미경 사진(도 3(a)) 및 실시예 1에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편에 대한 염수분무 시험 결과를 경과된 시간(1일, 2일, 3일, 4일 및 8일)에 따라 나타내는 광학 현미경 사진(도 3(b))이다.

도 4는 실시예 2에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면 미세구조의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 5는 실시예 2에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면에 대한 에너지 분산형 X선 분석(EDS) 결과이다.

도 6은 실시예 2에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편에 대한 경도(H_V) 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7은 실시예 1 및 2에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편에 대해 이루어진 플라즈마 전해산화 표면 처리 시간에 대한 전압(도 7(a)) 및 전류(도 7(b))의 변화 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0013] 본 발명에 따른 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법은 마그네슘재 표면처리액 중에 마그네슘재를 침지시키는 단계; 및 펄스 전류를 인가하여 상기 마그네슘재를 플라즈마 전해산화시켜 상기 마그네슘재 표

면에 마그네슘 양극산화피막을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시 형태에 따른 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법을 각 단계별로 더욱 구체적으로 설명한다.

[0015] 마그네슘재 표면처리액 중에 마그네슘재를 침지시키는 단계는 플라즈마 전해산화를 수행하기에 앞서 표면 처리가 요구되는 마그네슘재를 일정 조성을 가지는 마그네슘재 표면처리액에 침지시키는 단계이다.

[0016] 본 명세서에서 마그네슘재란 마그네슘 또는 마그네슘기 합금을 의미하는 것이며, 본 발명에 따른 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리 방법이 적용 가능한 마그네슘 합금은 그 종류가 제한되지 않는다.

[0017] 본 발명에서 사용되는 마그네슘재 표면처리액은 알칼리 전해액일 수 있으며, 바람직하게는, 인산나트륨(Na_3PO_4), 규산나트륨(Na_2SiO_3), 황산나트륨(Na_2SO_4), 질산나트륨($NaNO_3$), 황산칼륨(Na_2SO_4), 질산칼륨($NaNO_3$), 수산화나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF), 불화암모늄(NH_4F), 메타규산나트륨(Na_2SiO_3), 구연산나트륨($C_6H_5Na_3O_7$), 페리시안화칼륨($K_3Fe(CN)_6$), 산화붕산나트륨($NaBO_2$) 및 초산칼륨(CH_3COOK)으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 전해용액일 수 있으며, 일례로 i) 인산나트륨을 기본으로 포함하는 용액으로서 인산나트륨 외에 황산나트륨, 질산나트륨, 황산칼륨, 질산 칼륨, 수산화 나트륨 및 수산화 칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하며, pH가 12 내지 13.5인 전해용액 또는 ii) 규산나트륨을 기본으로 포함하는 용액으로서 황산나트륨, 질산나트륨, 황산칼륨, 질산 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 불화나트륨, 불화칼륨 및 불화암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하며, pH가 12 내지 13.5인 전해용액일 수 있다. 이때, 기본으로 포함되는 성분의 농도는 0.1 ~ 1 M인 것이 바람직하며, 추가로 포함되는 하나 이상의 성분의 농도는 0.01 내지 1 M인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명에서 사용되는 마그네슘재 표면처리액은 상기에서 언급한 성분 외에 산화물 분말을 더 포함할 수 있으며, 이러한 산화물로는 알루미나(Al_2O_3), 탄화규소(SiC), 이산화규소(SiO_2), 타이타니아(TiO_2) 및 지르코니아(ZrO_2) 등을 예시할 수 있다. 이때, 상기 산화물 분말이 마그네슘재 표면처리액에 포함될 경우 0.1 ~ 50 g/L인 것이 바람직하다. 이와 같이 마그네슘재 표면처리액에 산화물 분말을 포함하게 되면 마그네슘재 표면에 형성되는 산화 피막내에 상기 산화물 분말로부터 기인하는 산화물 입자가 석출하여 산화 피막의 내부식성 및 경도 향상에 기여할 수 있다.

[0019] 한편, 마그네슘재 표면처리액 중에 마그네슘재를 침지시키는 단계에 앞서 필요에 따라 마그네슘재 표면의 스크래치 제거를 위해 표면을 에칭하는 단계, 마그네슘재 표면의 활성화를 위한 가열하거나 또는 산세하는 단계 등이 추가로 수행될 수 있다.

[0020] 다음 단계는 펄스 전류를 인가하여 상기 마그네슘재를 플라즈마 전해산화시켜 상기 마그네슘재 표면에 마그네슘 양극산화피막을 형성시키는 단계이다.

[0021] 보다 구체적으로, 마그네슘재가 마그네슘재 표면처리액 중에 침지된 상태에서 펄스전원장치에 마그내슘재와 도체(백금, 스테인리스강 등)가 서로 다른 극성을 가지도록 연결한 후, 펄스 전류를 인가함으로써 마그내슘재의 표면에 미세한 방전을 유도시켜 마그네슘재 표면에 마그네슘 산화 피막을 형성하는 단계이다.

[0022] 상기와 같이 펄스 전류를 인가하여 플라즈마 산화전해를 수행함으로써 종래 와 달리 전해질의 종류에 따른 제약없이 플라즈마 산화전해를 이용해 마그네슘 합금의 표면처리가 가능하게 된다.

[0023] 이때, 인가되는 펄스 전류의 전류 밀도는 1 내지 200 mA/cm^2이며, 바람직하게는 10 내지 100 mA/cm^2이다. 또한, 인가되는 펄스 전류의 펄스 지속시간은 0.1 내지 10 밀리초(ms)이며, 바람직하게는 0.1 ~ 5 밀리초(ms)이다. 그리고, 인가되는 펄스 전류는 불규칙하게 인가되어도 무방하나, 100Hz 내지 500kHz, 바람직하게는 200Hz 내지 300kHz의 주파수를 가질 수도 있다.

[0024] 또한, 인가되는 펄스 전류는 양극성 또는 음극성의 일방향으로만 인가되는 단방향(unipolar) 펄스 전류일 수도 있으며, 양(+)의 펄스 및 음(-)의 펄스를 모두 포함하는 것이 바람직하며, 나아가 양(+)의 펄스 및 음(-)의 펄스가 번갈아 반복되는 것이 더욱 바람직하다.

[0025] 그리고, 본 단계는 10초 내지 10분간 수행하는 것이 바람직하다. 10 초 미만일 경우에는 코팅층의 생성이 미약하고, 10분을 초과할 경우는 불균일한 두께 프로파일을 가지는 피막이 형성되는 문제점이 있다.

[0026] 한편, 본 단계를 수행한 후에 필요에 따라 수세공정 및/또는 건조공정을 추가로 수행할 수 있다.

[0027] 다음으로, 본 발명에 따른 플라즈마 전해산화 피막에 대해 아래에서 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명에 따른 플라즈마 전해산화 피막은 상기에서 설명한 펄스 전류 인가를 통한 플라즈마 전해산화 표면 처리방법에 의해 형성되기 때문에 플라즈마 전해산화 처리 시 사용되는 전해질의 종류에 관계없이 마그네슘재 표면 전체에서 균일하게 마그네슘 양극산화피막이 형성된다.

[0029] 더욱이, 알루미나(Al_2O_3), 탄화규소(SiC), 이산화규소(SiO_2), 타이타니아(TiO_2) 지르코니아(ZrO_2) 등의 산화물 분말이 추가로 포함된 마그네슘재 표면처리액을 이용하여 얻어지는 마그네슘 양극산화피막은 높은 전기 저항도 및 현저히 높은 경도를 가진다.

[0030] 이어서, 본 발명에 따른 마그네슘재 표면처리액에 대해 아래에서 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명에 따른 마그네슘재 표면처리액은 플라즈마 전해산화를 이용한 마그네슘재 표면처리에 사용되는 것을 특징으로 하는 알칼리 전해액이며, 바람직하게는, 인산나트륨 (Na_3PO_4), 규산나트륨(Na_2SiO_3), 황산나트륨(Na_2SO_4), 질산나트륨($NaNO_3$), 황산칼륨(Na_2SO_4), 질산칼륨($NaNO_3$), 수산화나트륨(NaOH), 수산화 칼륨(KOH), 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF), 불화암모늄(NH_4F), 메타규산나트륨(Na_2SiO_3), 구연산나트륨($C_6H_5Na_3O_7$), 페리시안화칼륨($K_3Fe(CN)_6$), 산화붕산나트륨($NaBO_2$) 및 초산칼륨(CH_3COOK)으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 전해용액이다.

[0032] 본 발명에 따른 마그네슘재 표면처리액의 일례로서, i) 인산나트륨을 기본으로 포함하는 용액으로서 인산나트륨 외에 황산나트륨, 질산나트륨, 황산칼륨, 질산 칼륨, 수산화 나트륨 및 수산화 칼륨으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하며, pH가 12 내지 13.5인 전해용액 또는 ii) 규산나트륨을 기본으로 포함하는 용액으로서 황산나트륨, 질산나트륨, 황산칼륨, 질산 칼륨, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 불화나트륨, 불화칼륨 및 불화암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 더 포함하며, pH가 12 내지 13.5인 전해용액을 들 수 있다. 이때, 기본으로 포함되는 성분의 농도는 0.1 ~ 1 M인 것이 바람직하며, 추가로 포함되는 하나 이상의 성분의 농도는 0.01 내지 1 M인 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명에 따른 마그네슘재 표면처리액은 상기에서 언급한 성분 외에 산화물 분말을 더 포함할 수 있으며, 이러한 산화물로서는 알루미나(Al_2O_3), 탄화규소(SiC), 이산화규소(SiO_2), 타이타니아(TiO_2) 및 지르코니아(ZrO_2) 등을 들 수 있다. 상기 산화물 분말이 마그네슘재 표면처리액에 포함될 경우 0.1 ~ 50 g/L인 것이 바람직하다. 이와 같이 마그네슘재 표면처리액에 산화물 분말을 포함하게 되면 마그네슘재 표면에 형성되는 산화 피막내에 상기 산화물 분말로부터 기인하는 산화물 입자가 석출하여 산화 피막의 내부식성 및 경도 향상에 기여할 수 있다.

[0034] 아래에서 본 발명은 실시예를 기초로 하여 상세하게 설명한다. 제시된 실시예는 예시적인 것으로 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0035] <실시예 1>

[0036] 알루미늄 3wt.%, 아연 1wt.% 및 마그네슘 잔부의 조성을 가지는 마그네슘 합금을 가로 40 mm, 세로 12 mm, 두께 1 mm의 박판 형태로 절단한 후, SiC paper를 이용해 표면을 연마한 후, 에어건으로 세척하고 건조하여 마그네슘 합금 시편을 준비한 후, 상기 시편을 10 내지 20 ℃에서 유지되는 0.2 M의 규산나트륨(Na_2SiO_3) 수용액에 침지시켰다. 다음으로, 상기 전해수용액 내에서 10 kW의 펄스전원장치의 양쪽 극에 상기 마그네슘 합금 시편 및 백금 전극을 각각 이격하여 설치한 후, 상기 펄스전원장치를 통해 펄스 전류 밀도 10 mA/cm^2, 펄스 지속시간 1 밀리초(ms), 펄스 주파수 3kHz의 펄스 전류를 인가하여 플라즈마 전해 산화처리를 600초간 수행함으로써 마그네슘 합금 시편의 표면에 양극산화 피막을 형성하였다.

[0037] <실시예 2>

[0038] 규산나트륨(Na_2SiO_3) 수용액에 추가로 2 g/L의 농도의 알루미나 분말을 첨가시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 마그네슘 합금 시편의 표면에 양극산화 피막을 형성하였다.

[0039] <비교예>

[0040] 알루미늄 3wt.%, 아연 1wt.% 및 마그네슘 잔부의 조성을 가지는 마그네슘 합금을 가로 40 mm, 세로 12 mm, 두께 1 mm의 박판 형태로 절단한 후, SiC paper를 이용해 표면을 연마한 후, 에어건으로 세척하고 건조하여 마그네슘 합금 시편을 준비한 후, 상기 시편을 10 내지 20 ℃에서 유지되는 0.2 M의 규산나트륨(Na_2SiO_3) 전해수용액에 침지시켰다. 다음으로, 상기 전해수용액 내에서 1 kW의 직류전원장치의 양극에는 상기 마그네슘 합금 시편을, 음극에는 백금전극을 각각 이격하여 설치한 후, 상기 진류전원장치를 통해 전류 밀도 10 mA/cm^2의 직류 전류를 인가하여 플라즈마 전해 산화처리를 3600초간 수행함으로써 마그네슘 합금 시편의 표면에 피막을 형성하였다.

[0041] <실험예 1>

[0042] 상기 비교예 및 실시예에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면을 디지털 사진기로 촬영하여 각각 도 1(a) 및 도 1(b)에 나타내었다. 도 1(a)로부터 직류전류를 인가하여 플라즈마 전해산화 표면 처리를 한 경우 시편의 표면에서 국부적인 산화가 진행되어 플라즈마 전해산화 피막이 불균일하게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 반면, 도 1(b)로부터 펄스전류를 인가하여 플라즈마 전해산화 표면 처리를 한 경우 시편의 표면 전체에서 균일하게 플라즈마 전해산화 피막이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0043] 또한, 비교예 및 실시예 1에에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면 및 단면의 미세구조를 주사전자현미경(SEM: JEOL, JSM6610LV)을 이용하여 촬영하였으며, 이를 각각 도 2(a) 및 도 2(b)에 나타내었다. 이로부터, 직류전류를 인가하여 플라즈마 전해산화 표면 처리를 한 비교예에 따른 피막의 표면 및 단면 미세구조(도 2(a) 참조)와 달리, 펄스전류를 인가하여 플라즈마 전해산화 표면 처리를 한 실시예 1에 따른 피막의 표면 및 단면의 미세구조(도 2(b) 참조)가 훨씬 치밀한 조직을 보여주고 있음을 확인할 수 있다.

[0044] 상기로부터 본 발명에 따라 펄스 전류를 인가하여 플라즈마 전해산화 표면 처리를 행하게 되면, 직류 전류 인가시에는 유용한 플라즈마 전해산화 피막을 얻을 수 없었던 규산나트륨(Na_2SiO_3) 전해액 등의 마그네슘 표면처리액을 사용할 경우에도 균일하고 치밀하며 견고한 산화 피막을 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0045] <실험예 2>

[0046] 비교예 및 실시예 1에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 내부식성을 조사하기 위해 염수분무 시험을 실시하였다. 염수분무 시험을 위해 시편을 0.5 M 염화나트륨 용액에 8일 동안 유지시키면서 1일, 2일, 3일, 4일, 8일 경과에 따른 시편 표면의 변화를 광학 현미경으로 관찰하였으며, 이를 각각 도 3(a) 및 도 3(b)에 나타내었다.

[0047] 도 3(a)로부터 직류전류를 인가하여 플라즈마 전해산화 표면 처리를 한 경우에는 시간의 경과에 따라 시편의 표면에서 부식된 영역(corroded region)이 점점 확대됨을 확인할 수 있다. 반면, 도 3(b)로부터 펄스전류를 인가하여 플라즈마 전해산화 표면 처리를 한 경우에는 시간의 경과에도 불구하고 부식이 전혀 일어나지 않았음을 확인할 수 있다.

[0048] 상기 실험 결과로부터, 본 발명에 따라 펄스 전류를 인가하여 플라즈마 전해산화 표면 처리를 행하게 되면, 직류 전류 인가한 경우에 비해 현저히 우수한 내부식성을 가지는 산화 피막을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0049] <실험예 3>

[0050] 마그네슘 합금 표면처리액에 알루미나 분말을 첨가함에 따른 미세구조의 변화를 살펴보기 위해 실시예 2에서 제

조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면을 주사전자현미경(SEM: JEOL, JSM6610LV)을 이용하여 관찰하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0051] 마그네슘 합금 표면처리액으로의 알루미나 분말의 첨가에 따라 도 4에서 화살표로 표시된 바와 같이 플라즈마 전해산화 피막 내에 알루미나가 석출됨을 알 수 있다.

[0052] 상기 결과는 실시예 2에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 표면에 대한 에너지 분산형 X선 분석(EDS) 결과를 나타내는 도 5에 나타나는 알루미늄(Al) 피크의 존재에 의해서도 뒷받침된다.

[0053] <실험예 4>

[0054] 실시예 2에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편의 기계적 특정을 살펴보기 위해서 비커스(Vickers) 경도(H_V)를 3회 측정하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금의 피막 경도(H_V)는 600 이상으로 나타났으며, 이러한 수치는 마그네슘재에 형성된 피막의 경도로서는 가장 우수한 값임을 확인할 수 있다.

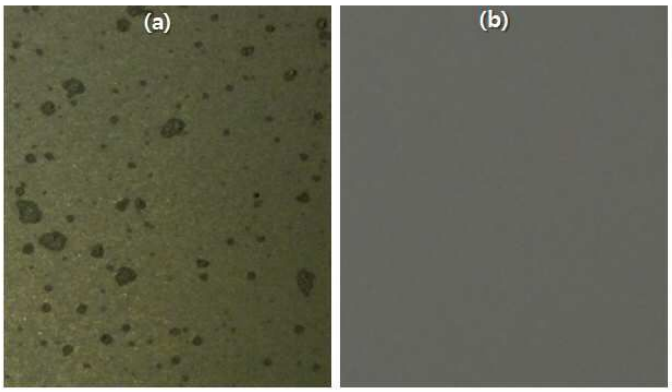
[0055] <실험예 5>

[0056] 마그네슘 합금 표면처리액에 알루미나 분말을 첨가함에 따른 효과를 살펴보기 위해 실시예 1 및 2에서 제조된 표면처리된 마그네슘 합금 시편 표면에 대해 이루어진 플라즈마 전해산화 표면 처리 시간에 대한 전압 및 전류의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 도 7(a) 및 도 7(b)에 각각 나타내었다.

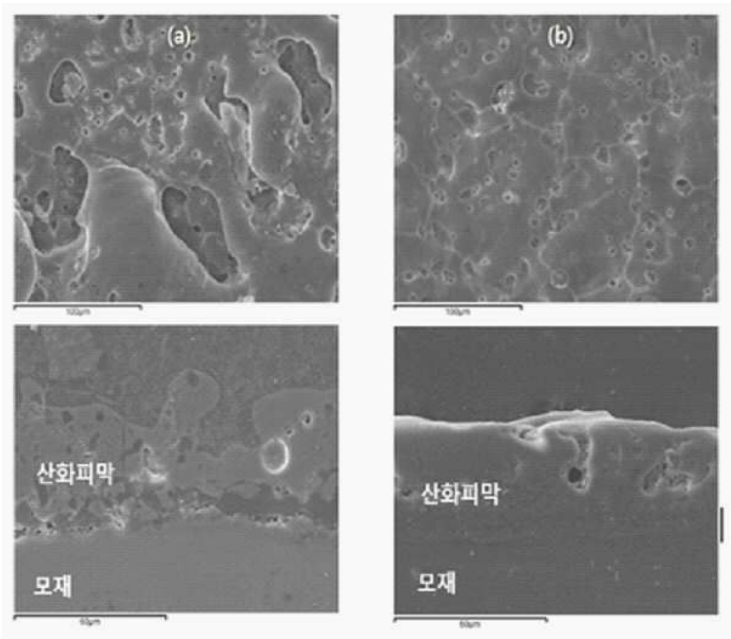
[0057] 도 7(a) 및 도 7(b)로부터 마그네슘 합금 표면 처리액에 알루미나 분말이 첨가됨에 따라 초기 정전류 조건에서 전압이 더 빠르게 증가하며, 정전압조건에 도달한 후 전류는 더 빠르게 감소함을 알 수 있다. 이는 플라즈마 전해산화 피막 내로 함침되는 알루미나 입자들이 피막의 저항을 증가시키기 때문인 것으로 보인다.

도면

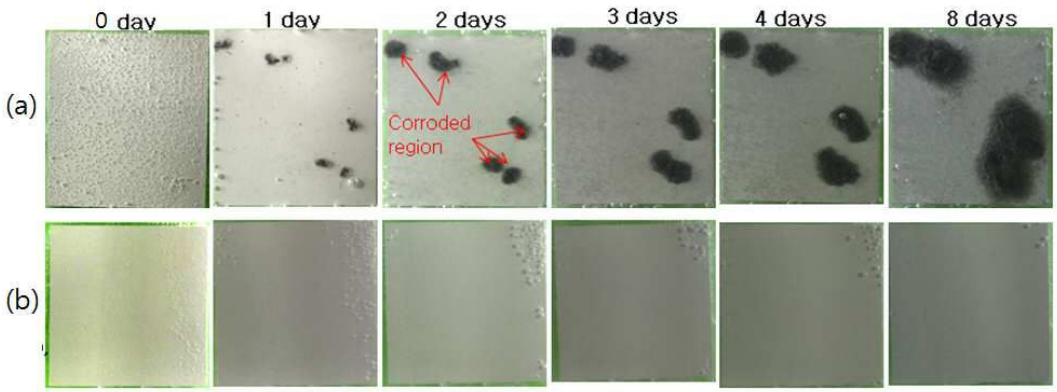
도면1



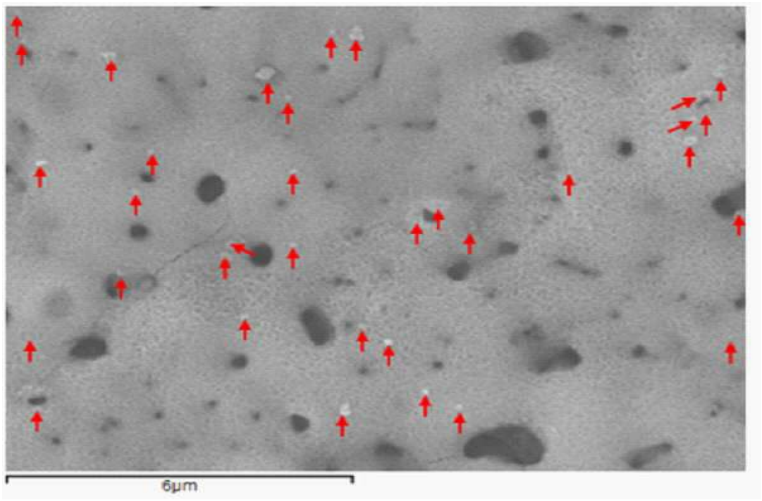
도면2


(a)
(b)
산화피막
모재
산화피막
모재

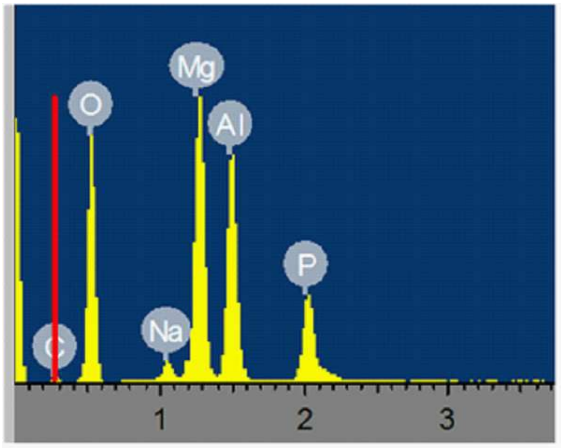
도면3


0 day
1 day
2 days
3 days
4 days
8 days
(a)
(b)
Corroded region

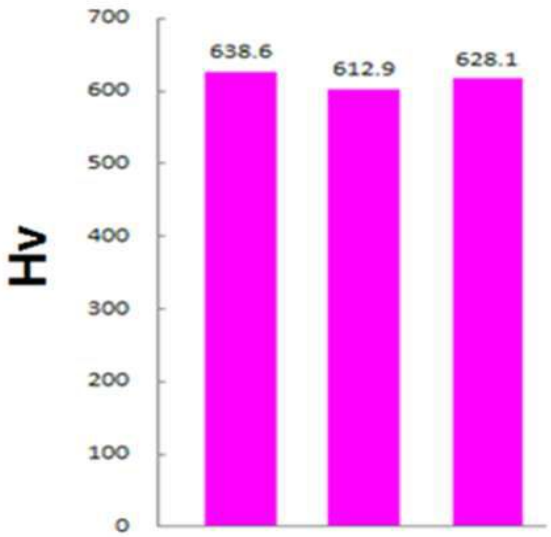
도면4


6μm

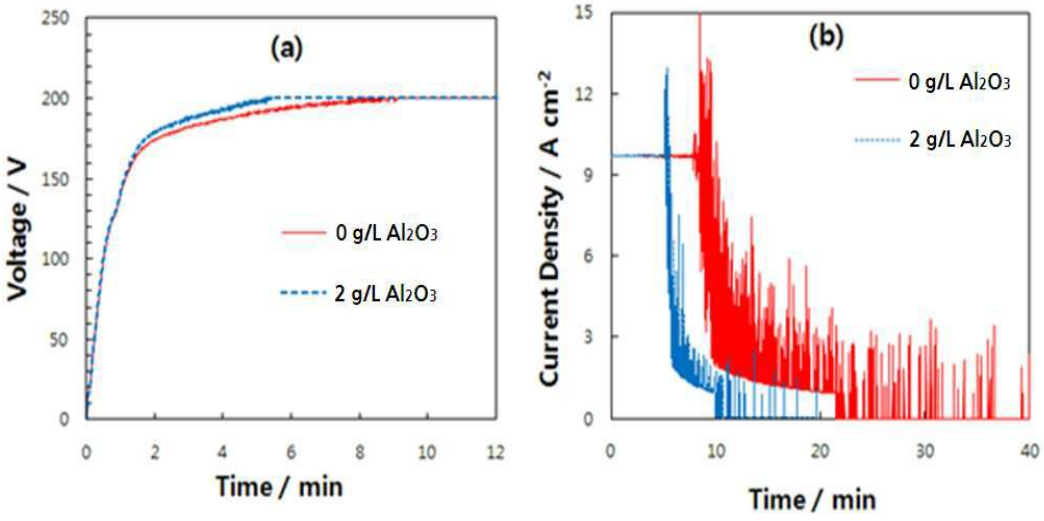
도면5


Mg
O
Al
P
Na
C
1
2
3

도면6


Hv
700
600
500
400
300
200
100
0
638.6
612.9
628.1

도면7


(a)
Voltage / V
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
12
Time / min
0 g/L Al2O3
2 g/L Al2O3
(b)
Current Density / A cm-2
15
12
9
6
3
0
0
10
20
30
40
Time / min
0 g/L Al2O3
2 g/L Al2O3