



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0073693
(43) 공개일자 2015년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/20 (2006.01) B24B 7/00 (2006.01)
C23F 15/00 (2006.01) G01N 15/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0161682
(22) 출원일자 2013년12월23일
심사청구일자 2013년12월23일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
문성모
경남 창원시 성산구 창원대로780번길 34, 108동
1104호 (외동, 월드메르디앙이스턴에비뉴)
장도연
경남 창원시 성산구 원이대로 495, 208동 504호
(반림동, 트리비아아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 6 항

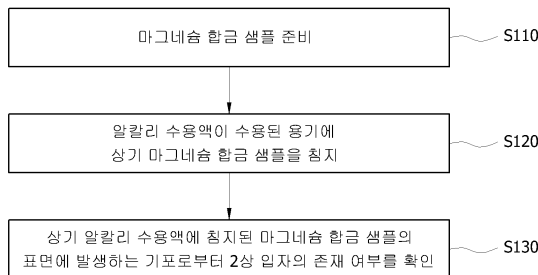
(54) 발명의 명칭 **마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법 및 이를 이용한 마그네슘 합금 표면의 가공방법**

(57) 요약

본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법은, 마그네슘 합금 샘플을 준비하는 제 1 단계와, 알칼리 수용액이 수용된 용기에 상기 마그네슘 합금 샘플을 일정시간 침지시키는 제 2 단계 및 알칼리 수용액에 침지된 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 2상 입자의 존재 여부를 확인하는 제 3 단계를 포함하고, 상기 제 3 단계에서 상기 2상 입자의 존재 여부는 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 기포의 발생 유무로 확인하는 것을 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법을 이용하여 마그네슘 합금 샘플의 표면에 존재하는 2상 입자를 검출한 후, 브러싱, 에칭 또는 연마 방식을 통해 검출된 상기 2상 입자를 제거하여 마그네슘 합금의 표면을 가공하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김만

경남 창원시 의창구 도계두리길 96, 607 (도계동,
신세계아파트)

이상열

경남 김해시 관동로 117, (관동동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 PNK3272

부처명 미래부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 일반사업

연구과제명 고내식·고내구성 마그네슘 표면처리 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 재료연구소

연구기간 2011.01.01 ~ 2015.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

마그네슘 합금 샘플을 준비하는 제 1 단계;

알칼리 수용액이 수용된 용기에 상기 마그네슘 합금 샘플을 일정시간 침지시키는 제 2 단계; 및

알칼리 수용액에 침지된 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 2상 입자의 존재 여부를 확인하는 제 3 단계;를 포함하고,

상기 제 3 단계에서 상기 2상 입자의 존재 여부는 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 기포의 발생 유무로 확인하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 수용액은,

수산화 이온, 탄산이온, 실리케이트 이온, 알루미늄에이트 이온 및 인산 이온 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 수용액은, 0.1몰 이상의 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 탄산나트륨(Na_2CO_3) 또는 탄산칼륨(K_2CO_3) 수용액인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 2상 입자는 철(Fe), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 규소(Si), 아연(Zn), 주석(Sn) 및 니켈(Ni) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 기포가 발생되는 경우, 기포의 발생 속도로 상기 2상 입자의 크기를 확인하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법을 이용하여 마그네슘 합금 샘플의 표면에 존재하는 2상 입자를 검출한 후, 브러싱, 에칭 또는 연마 방식을 통해 검출된 상기 2상 입자를 제거하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금 표면의 가공방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알칼리 수용액을 이용하여 비과피방식으로 마그네슘 합금의 표면에 형성된 캐소딕 2상 입자(cathodic second-phase particle, 이하 2상 입자)의 존재를 검출할 수 있는 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법 이를 이용한 마그네슘 합금 표면의 가공방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 마그네슘(Mg) 및 마그네슘 합금은 금속소재 중 비강도(비중 대비 강도), 비강성, 주조성, 충격특성, 진동감쇠능 등이 우수하여 여러 종류의 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 중량 감소가 중요한 분야인 자동차와 우주항공 산업에서는 그러한 마그네슘의 특성 때문에 많은 주목을 받아왔다(비특허문헌 0001).

[0003] 그러나 마그네슘의 낮은 내식성은 특히 염분이 함유된 환경에서 이용되는데 있어 장애요소가 되어왔다. 그런 이유로 새로운 마그네슘 합금의 개발 또는 마그네슘 합금의 부식에 대한 저항을 높이기 위한 표면 처리 방법은 마그네슘 산업의 주요한 과제였다.

[0004] 마그네슘 합금에 포함될 수 있는 구성원소(alloying elements)인 알루미늄, 아연, 망간과 불순물(impurities)인 철과 실리콘은 마그네슘보다 더 높은 표준환원전위를 가질 수 있다(비특허문헌 0002).

[0005] 따라서, 이들 금속 원소를 포함하는 2상 입자(second-phase particle)는 마그네슘보다 캐소드(cathode)로 작용할 수 있으며, 마그네슘 합금의 부식율을 가속시킬 수 있다.

[0006] 이런 이유로 마그네슘 합금의 내식성은 철(Fe), 니켈(Ni), 망간(Mn), 아연(Zn), 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 주석(Sn) 등이 포함된 2상 입자의 존재가 큰 영향을 미친다.

[0007] 그러나, 현재 마그네슘 합금의 표면 전체에 걸쳐 무작위적으로 분산되어 있는 2상 입자들을 검출할 수 있는 방법은 보고되어 있지 않고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Jian Chen, Jianqiu Wang, Enhou Han, Junhua Dong, Wei K, Electrochimica Acta 52 (2007)3299
 (비특허문헌 0002) F.Andreatta, I.Apachitei, A.A.Kodentsov, J.Dzwonczyk, J.Duszczczyk, Electrochimica Acta 51 (2006)3551

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 알칼리 수용액에 마그네슘 합금을 침지시켜, 마그네슘 합금의 표면에 존재하여 합금의 부식 저항뿐만 아니라 표면처리 능력에도 영향을 미칠 수 있는

2상 입자와 알칼리 수용액의 반응에 의해 발생하는 기포로부터 2상 입자의 위치를 확인함으로써 비파괴 방식으로 마그네슘 합금 상에 존재하는 2상 입자의 존재를 검출하는 방법의 제공을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 마그네슘 합금의 크기나 형태에 제한을 받지 않고 마그네슘 합금 표면 전체에 대하여 존재하는 2상 입자를 검출한 후, 브러싱 또는 연마 방식을 통해 알칼리 수용액에 의해 마그네슘 합금 표면에 형성되는 산화 피막 및 2상 입자를 제거할 수 있는 마그네슘 합금 표면의 가공방법의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법은, 마그네슘 합금 샘플을 준비하는 제 1 단계와, 알칼리 수용액이 수용된 용기에 상기 마그네슘 합금 샘플을 일정시간 침지시키는 제 2 단계 및 알칼리 수용액에 침지된 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 2상 입자의 존재 여부를 확인하는 제 3 단계를 포함하고, 상기 제 3 단계에서 상기 2상 입자의 존재 여부는 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 기포의 발생 유무로 확인하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법은, 상기 알칼리 수용액이, 수산화 이온, 탄산이온, 실리케이트 이온, 알루미늄에이트 이온 및 인산 이온 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법은, 상기 알칼리 수용액이, 0.1몰 이상의 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 탄산나트륨 (Na₂CO₃) 또는 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액인 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법은, 상기 2상 입자가 철(Fe), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 규소(Si), 아연(Zn), 주석(Sn) 및 니켈(Ni) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법은, 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 기포가 발생하는 경우, 기포의 발생 속도로 상기 2상 입자의 크기를 확인하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 아울러, 본 발명은 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법을 이용하여 마그네슘 합금 샘플의 표면에 존재하는 2상 입자를 검출한 후, 브러싱, 에칭 또는 연마 방식을 통해 검출된 상기 2상 입자를 제거하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금 표면의 가공방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법에 의하면, 알칼리 수용액에 마그네슘 합금을 침지시켜, 마그네슘 합금의 표면에 존재하여 합금의 부식 저항 뿐만 아니라 표면처리 능력에도 영향을 미칠 수 있는 2상 입자와 알칼리 수용액의 반응에 의해 발생하는 기포의 위치를 확인함으로써 비파괴 방식으로 마그네슘 합금 상에 존재하는 2상 입자의 존재를 검출할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 의하면 마그네슘 합금의 크기나 형태에 제한을 받지 않고 표면 전체에 대하여 2상 입자를 검출할 수 있고, 브러싱, 에칭 또는 연마 방법을 통해 검출 과정에서 마그네슘 합금 표면에 형성되는 산화 피막 및 2상 입자를 제거하여 마그네슘 합금 표면을 가공할 수 있는 특징이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019]

도 1은 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자를 검출하는 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자를 검출시 형성되는 박막을 제거하여 마그네슘 합금을 가공하는 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 3은 AZ31 마그네슘 합금 샘플을 DI water에 침지시킨 경우의 반응을 나타내는 예시도이다.

도 4는 AZ31 마그네슘 합금 샘플을 1M의 NaOH 수용액에 침지시킨 경우의 반응을 나타내는 예시도이다.

도 5는 AZ31 마그네슘 합금 샘플을 1M의 NaOH 수용액에 침지시켜 기포가 발생하는 부분의 성분을 분석한 결과를 나타내는 예시도이다.

도 6은 AZ31 마그네슘 합금 샘플을 1M의 NaF 수용액에 침지시킨 경우의 반응을 나타내는 예시도이다.

도 7은 알칼리 수용액에 침지시킨 AZ31 마그네슘 합금 샘플의 표면에서 박막이 형성되는 분포를 나타내는 그래프이다.

도 8은 AZ31 마그네슘 합금 샘플을 각각 1M의 KOH 수용액, 0.25M의 Na₂SiO₃ 수용액, 0.25M의 Na₂CO₃ 수용액에 침지시킨 경우의 반응을 나타내는 예시도이다.

도 9는 AZ31 마그네슘 합금 샘플을 1M의 NaCl 수용액에 침지시킨 경우의 반응을 나타내는 예시도이다.

도 10은 AZ61 마그네슘 합금 샘플에서 망간을 포함하는 2상 입자의 성분을 분석한 결과에 대한 그래프이다.

도 11은 AZ61 마그네슘 합금 샘플에서 철을 포함하는 2상 입자의 성분을 분석한 결과에 대한 그래프이다.

도 12는 99.95%의 마그네슘 샘플에서 규소와 철을 포함하는 2상 입자의 성분을 분석한 결과에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

이하, 본 발명의 바람직한 실시 예의 상세한 설명은 첨부된 도면들을 참조하여 설명할 것이다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0021]

도 1은 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자를 검출하는 방법을 나타내는 흐름도로, 도 1을 참고하면, 우선, 마그네슘 합금 표면에 존재하는 2상 입자의 검출을 위해 마그네슘 합금 샘플을 준비한다(S110).

[0022]

상기 마그네슘 합금 샘플은 마그네슘(Mg)를 주요 성분으로 하는 합금으로, 그 형태와 크기에 제한을 받지 않는다. 상기의 합금에는 마그네슘 이외에 알루미늄(Al), 아연(Zn), 규소(Si), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 주석(Sn), 니켈(Ni) 등의 원소들이 적어도 하나 이상 포함될 수 있다.

[0023]

다음으로, 상기 마그네슘 합금 샘플을 알칼리 수용액이 수용된 용기에 일정시간 침지시킨다(S120). 이 알칼리 수용액은 알칼리 이온이 용해되어 있는 수용액으로, 알칼리 수용액에 용해되어 있는 알칼리 이온은 수산화 이온, 탄산이온, 실리케이트 이온, 알루미늄에이트 이온, 인산 이온 중 어느 하나를 포함하여 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 수산화 이온을 포함하는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화 이온과 탄산이온을 동시에 포함하는 탄산나트륨(Na₂CO₃) 또는 탄산칼륨(K₂CO₃) 수용액일 수 있다.

[0024]

이후, 알칼리 수용액에 침지된 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터 2상 입자(cathodic second-phase particle)의 존재 여부를 확인한다(S130). 여기에서 마그네슘 합금 샘플의 표면에 존재하는 2상 입자로는 마그네슘 합금 내에서 철(Fe), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 규소(Si), 아연(Zn), 니켈(Ni) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 입자(particle)일 수 있다.

- [0025] 마그네슘 합금 샘플의 표면으로부터의 2상 입자의 존재 여부는 상기 마그네슘 합금 샘플의 표면에서 기포의 발생 유무로 확인할 수 있다.
- [0026] 기포의 발생은 2상 입자의 크기가 클수록 더 활발하게 발생할 수 있다. 즉, 기포의 발생 속도로 상기 2상 입자의 크기를 확인할 수 있다.
- [0027] 상기의 기포는 마그네슘 합금 샘플을 알칼리 수용액에 침지한 후 일정 시간 경과 후 발생하며, 이는 알칼리 수용액에 용해되어 있는 알칼리 이온이 음이온으로 작용하고, 상기 2상 입자에 포함되어 있는 금속이 양이온으로 작용하는 산화환원 반응에서 발생하는 전자를 수용액의 물(H₂O)분자가 받아 물이 분해되면서 발생하는 수소 기체일 수 있다.
- [0028] 또한, 마그네슘 합금 샘플의 표면에는 수용액 상의 알칼리 이온과 마그네슘 합금 표면의 금속의 화학반응에 의하여 박막이 형성될 수 있다.
- [0029] 또한 도 2는 본 발명에 따른 마그네슘 합금 표면의 2상 입자를 검출시 형성되는 박막을 제거하여 마그네슘 합금을 가공하는 방법을 나타내는 흐름도이다. 도 2의 S210 내지 S230의 단계는 상기 도 1의 마그네슘 합금 표면의 2상 입자를 검출하는 방법과 같은 과정으로 그 설명을 생략한다.
- [0030] 상기 마그네슘 합금 샘플을 알칼리 수용액에 침지하여 2상 입자의 존재 여부 확인시 마그네슘 합금 샘플의 표면에는 박막(산화피막)이 형성될 수 있는데, 상기의 박막을 제거하여 마그네슘 합금 표면을 가공할 수 있다(S240).
- [0031] 상기의 박막을 제거하는 방법은 예를 들어 브러싱, 에칭 또는 연마를 이용할 수 있다. 상기의 박막 제거는 박막을 제거함과 동시에 마그네슘 합금 표면의 2상 입자를 동시에 제거하여 2상 입자가 유발할 수 있는 부식 등으로부터 마그네슘 합금을 보호할 수 있다.
- [0032] 상기에서와 같이, 본 발명에 따르면, 마그네슘 합금의 표면에 존재하여 합금의 부식 저항뿐만 아니라 표면처리 능력에도 영향을 미칠 수 있는 2상 입자와 알칼리 수용액의 반응에 의해 발생하는 기포로부터 존재하는 2상 입자를 검출할 수 있는 특징이 있다.
- [0033] 또한, 본 발명은 상기의 마그네슘 합금 표면의 2상 입자 검출방법을 이용하여 마그네슘 합금 샘플의 표면에 존재하는 2상 입자를 검출한 후, 예를 들어, 브러싱, 에칭 또는 연마 방식을 통해 검출된 2상 입자를 제거하거나, 용액과의 반응에 의해 마그네슘 합금 표면에 형성되는 박막(산화 피막)이나 2상 입자를 제거함으로써, 마그네슘 합금 표면을 가공 처리할 수 있다.
- [0034] [실시예]
- [0035] 본 발명에 의한 마그네슘 합금 표면의 2상 입자를 검출하기 위한 샘플로서, AZ31 마그네슘 합금(wt.%, Al 2.94, Zn 0.8, Mn 0.3, Si<0.1, Fe<0.005, Cu< 0.05, Ni<0.005와 나머지 함량은 Mg)이 이용되었다.
- [0036] 1mm 두께의 합금판을 33×33mm 이내로 절단한 후, 샘플 표면을 #2000 SiC 사포와 에탄올을 이용하여 연삭한 후 9cm² 정도를 남겨놓고 마스킹 테이프(masking tape)를 부착하였다.
- [0037] 이후, 샘플을 투명한 아크릴 수조에 수직으로 안착시키고, 실험을 위한 용액을 공급하였다. 이때, 용액은 대조를 위한 DI water와 실험을 위한 NaOH, KOH, NaF, NaCl, Na₂SiO₃, Na₂CO₃을 사용하였다.
- [0038] 시간에 따라 반응이 진행되는 모습은 디지털 카메라로 촬영하여 기록하고, 샘플 표면은 실험 후 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰하였으며, 발견되는 2상 입자의 조성은 EDS(energy dispersive spectroscopy)를

이용하여 분석하였다.

- [0039] (1) 알칼리 수용액에서의 반응
- [0040] 상기의 실시예에서 마그네슘 합금 샘플을 각 용액에 침지시킨 결과, 도 3는 마그네슘 합금 샘플을 DI water에 침지시킨 경우의 반응을 나타내고, 도 4은 마그네슘 합금 샘플을 1M(mol/L)의 NaOH 수용액에 침지시킨 경우의 반응을 나타낸다.
- [0041] 도면에서, 붉은 원으로 표시된 부분은 마그네슘 합금 샘플의 표면에서 기포가 발생하는 지점을 표시한 것이다.
- [0042] 도면에서 확인할 수 있듯이 1M의 NaOH 수용액에서 기포의 발생은 특정 부분에서만 지속적으로 발생하였고, 침지 후 10분이 지나도 기포의 발생이 계속되었다. 기포가 발생하는 지점의 반응은 다음의 반응식 1과 같이 표현될 수 있다.
- [0043] [반응식 1]
- [0044] $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
- [0045] 상기의 반응식 1로부터 기포의 발생은 전자의 공급을 필요로 하는 것을 확인할 수 있는데, 이 경우 필요한 전자의 공급은 다음의 반응식으로부터 표현될 수 있다.
- [0046] [반응식 2]
- [0047] $Mg + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + 2e^-$
- [0048] 상기의 반응식 1 및 반응식 2로부터 NaOH 수용액에 존재하는 OH^- (수산화 이온) 이온이 마그네슘과 결합하여 전자를 발생시키고, 여기에서 발생한 전자가 수용액의 물과 반응하여 수산화 이온과 수소가스를 발생시키는 것을 확인할 수 있다.
- [0049] 상기의 실험에서 관찰되는 기포는 여기에서 발생하는 수소가스라는 것을 확인할 수 있다.
- [0050] 또한 기포의 발생과 함께 수산화 이온이 다시 재생되므로 상기의 반응은 마그네슘으로부터 전자가 공급되지 않을 때까지 계속하여 발생할 수 있다.
- [0051] 또한 반응식 2에 의하여 마그네슘으로부터 지속적으로 전자가 공급되는 과정이 몇 시간 동안 반복되는 경우, 마그네슘 합금 샘플의 표면은 표면 박막이 성장하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0052] 도 5는 마그네슘 합금 샘플을 1M의 NaOH 수용액에 침지시켜 기포가 발생하는 부분의 성분을 분석한 결과를 나타내는 예시도로, 도 5의 (a)에서 붉은 원 b 지점을 분석한 것은 도 5의 (b)에 나타내고, 붉은 원 c 지점을 분석한 것은 도 5의 (c)에 나타냈다.
- [0053] 도 5의 (a)에서도 확인할 수 있듯이, 붉은 원 b는 붉은 원 c 보다 더 많은 양의 기포를 발생시키고 있다.
- [0054] 붉은 원 b는 도 5의 (b)에서 확인할 수 있듯이 붉은 원 c(도 5의 (c))에 비하여 상대적으로 크기가 큰 2상 입자를 형성하고 있고, 특히 철의 함량이 눈에 띄게 많이 포함되어 있다.
- [0055] 도 5의 (b)와 도 5의 (c) 모두의 기포가 발생하는 지점에 존재하는 2상 입자는 50% 이상의 많은 양의 철과 약간의 산소를 포함하고 있었다.
- [0056] 철(Fe)은 마그네슘에 비하여 큰 표준 환원전위(standard reduction potential)를 가지기 때문에, 반응식 2에서 마그네슘으로부터 전자가 공급되는 속도보다 더 빠르게 전자를 물(H_2O)에 제공(반응식 1 참조)하여 기포가 활발히 발생하게 할 수 있다.
- [0057] 또한 철은 마그네슘보다 먼저 수산화 이온과 반응하여 전자를 제공할 수 있다.
- [0058] 위와 같은 결과로부터 마그네슘 합금 표면의 2상 입자의 상대적인 크기는 기포 발생 속도에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

- [0059] 도 6은 마그네슘 합금 샘플을 1M의 NaF 수용액에 침지시킨 경우의 반응을 나타내는 예시도로, 마그네슘 합금 샘플을 NaF 수용액에 침지시킨 경우의 반응은 1M의 NaOH 수용액에 침지시켰을 때(도 4 참조)와 비교하여, 침지 후 10초가 경과하였을 때 샘플의 표면 전체에 걸쳐 가장 활발하게 기포가 발생하고, 점차 기포의 발생이 줄어들어 2분이 경과하였을 경우에는 더 이상 기포가 발생하지 않았다.
- [0060] NaF 수용액에서의 기포의 발생 역시 반응식 1과 반응식 2에 의하여 설명될 수 있고, 합금에 알루미늄(Al)이 존재하는 경우, 다음의 반응식에 의하여 전자의 공급이 더욱 활발하게 이루어지는 것을 확인할 수 있다. 전자의 공급이 활발할수록 기포의 발생 역시 활발하게 일어날 수 있다.
- [0061] [반응식 3]
- [0062]
$$\text{Al} + 4\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_4^- + 3\text{e}^-$$
- [0063] 알루미늄 또한 마그네슘보다 큰 표준환원전위를 가지기 때문에 마그네슘보다 먼저 플루오르 이온과 반응하여 전자를 공급할 수 있다.
- [0064] 반면, 침지 후 1분이 경과하였을 때 기포가 발생하지 않는 것은, 다음의 반응식 4에서와 같이, 마그네슘 합금 샘플 표면 전체에 걸쳐 형성되는 MgF_2 박막에 기인될 수 있다.
- [0065] [반응식 4]
- [0066]
$$\text{Mg} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{MgF}_2 + 2\text{e}^-$$
- [0067] 또한, 마그네슘 합금 샘플의 표면에는 알칼리 이온과 마그네슘의 화학반응에 의하여 박막이 형성될 수 있다. 도 7은 마그네슘 합금 표면에서 2상 입자 주변에 박막이 형성되는 분포를 나타낸 그래프로, 도면에 나타낸 바와 같이, 2상 입자가 존재하는 지점의 박막은 얇게 형성되지만, 2상 입자의 주변의 일정 거리에서는 두꺼운 박막이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 반면 2상 입자의 주변에서 거리가 멀어질수록 박막의 두께는 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0068] 또한 상기의 박막은 매우 안정하여 알칼리 수용액과의 반응을 멈추게 할 뿐 아니라, 그 외의 다른 부식반응(예를 들어 갈바닉 부식)으로부터 상기의 마그네슘 합금을 보호할 수 있어 2상 입자의 존재에 영향을 받지 않는 분야에서는 표면처리 방법으로 활용할 수 있다.
- [0069] 도 8은 상기의 알칼리 수용액 외에 1M의 KOH 수용액(도 8의 (a)), 0.25M의 Na_2SiO_3 수용액(도 8의 (b)), 0.25M의 Na_2CO_3 수용액(도 8의 (c))에 마그네슘 합금 샘플을 침지시키고 3분이 경과한 후의 결과를 나타내는 예시도이다.
- [0070] 도 8에서 상기의 수용액에 침지시킨 경우에도 마그네슘 합금 표면의 2상 입자에서 기포가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0071] 도 9는 마그네슘 합금 샘플을 1M의 NaCl 수용액에 침지시킨 후 결과를 나타내는 예시도이다.
- [0072] 도면에 나타낸 바와 같이, 상기의 다른 알칼리 수용액과는 다르게 기포의 발생과 더불어 마그네슘 합금 표면의 부식이 진행되는 것을 확인할 수 있다.
- [0073] 도 10은 AZ61 마그네슘 합금에 대하여 마그네슘 표면의 망간(Mn)을 포함하는 2상 입자의 성분을 분석한 결과를 예시적으로 나타내는 그래프이다. 그래프는 측정 부위에서 분석하고자 하는 원소가 많이 포함되어 있을수록 세

로축으로 길게 나타난다.

[0074] 2상 입자에서 마그네슘의 함량은 적고, 그 외의 산소, 알루미늄, 철 및 망간의 함량은 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0075] 도 11은 AZ61 마그네슘 합금 샘플에서 마그네슘 표면의 철을 포함하는 2상 입자의 성분을 분석한 결과를 예시적으로 나타내는 그래프이다. 이 그래프에서도 2상 입자에서 마그네슘의 함량은 적고 그 외의 산소, 알루미늄, 망간 및 철의 함량은 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0076] 도 12는 99.95%의 마그네슘 함량을 가지는 순수 마그네슘 샘플에서 마그네슘 표면의 규소(Si)와 철을 포함하는 2상 입자의 성분을 분석한 결과를 나타내는 예시도이다. 도면에 나타낸 바와 같이, 마그네슘, 산소, 철, 망간의 존재와 함께 규소의 함량이 두드러지는 것을 확인할 수 있다.

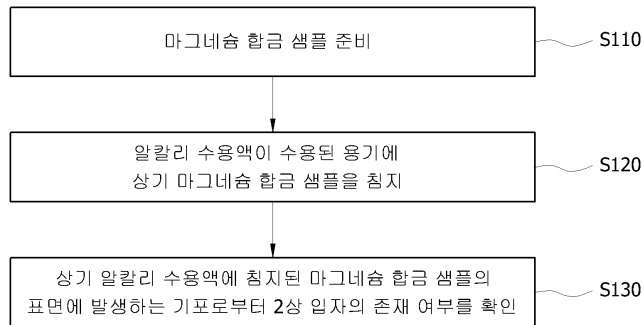
[0077] (2) 2상 입자의 제거

[0078] 상기의 실시예에서 (1)의 방법으로 마그네슘 합금 표면의 2상 입자를 검출하는 경우 마그네슘 합금 표면에는 박막(산화 피막)이 형성될 수 있다.

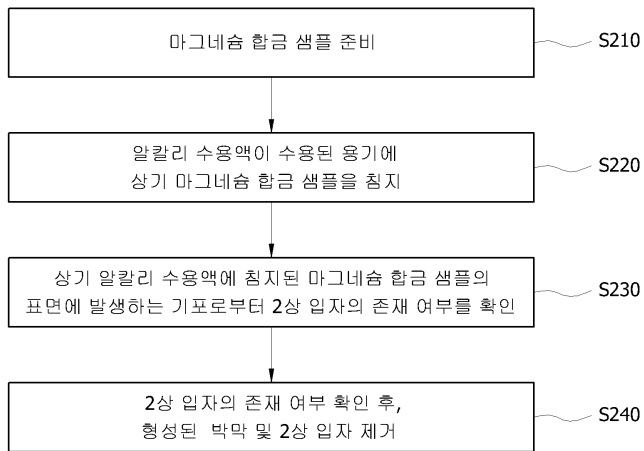
[0079] 상기의 박막은 예를 들어 브러싱, 에칭 또는 연마 등의 방식을 이용하여 제거할 수 있으며, 이때 상기의 브러싱 또는 연마를 통해 마그네슘 합금의 부식 저항 및 표면처리 능력에 영향을 미칠 수 있는 2상 입자를 제거할 수 있다.

도면

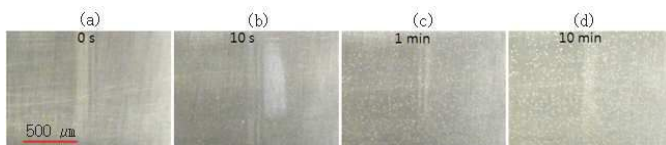
도면1



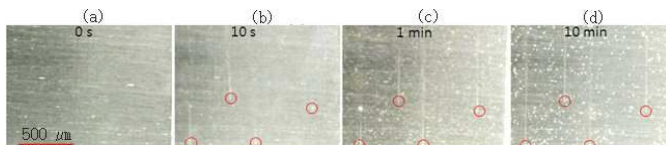
도면2



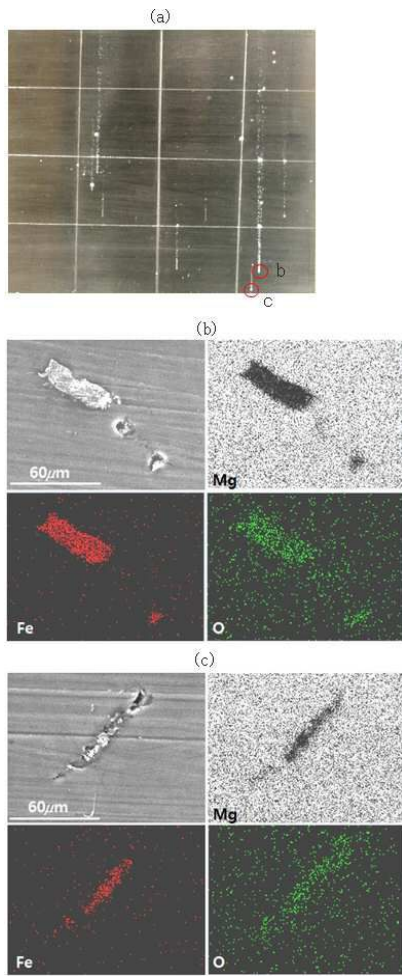
도면3



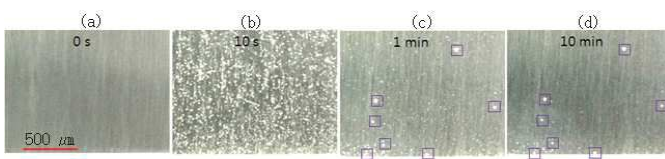
도면4



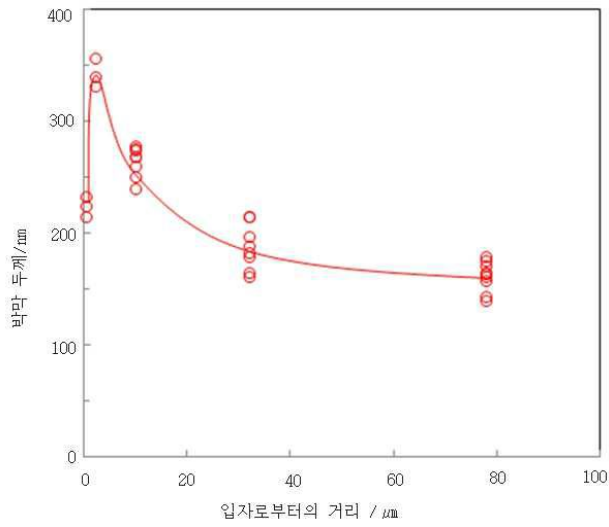
도면5



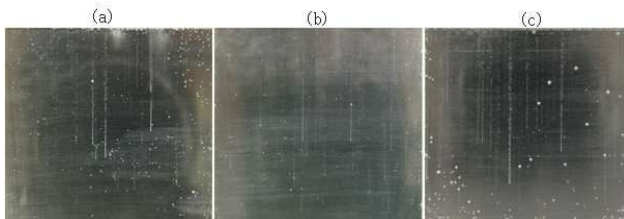
도면6



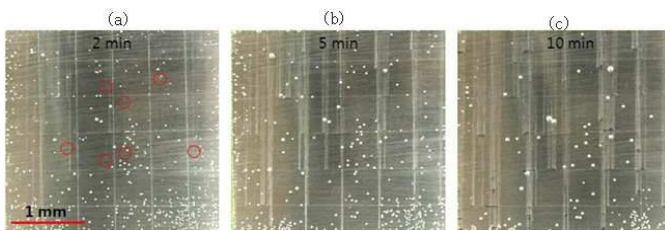
도면7



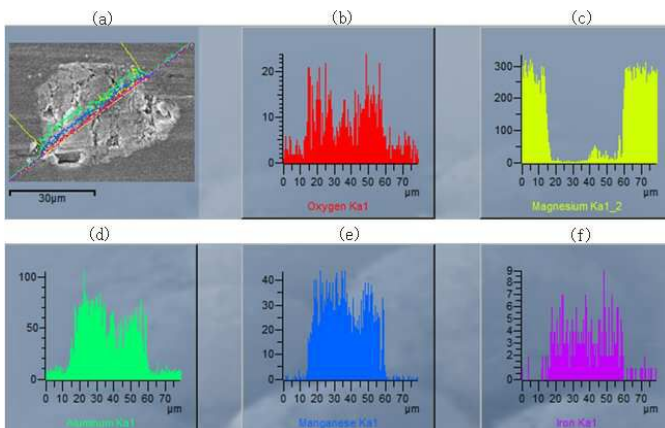
도면8



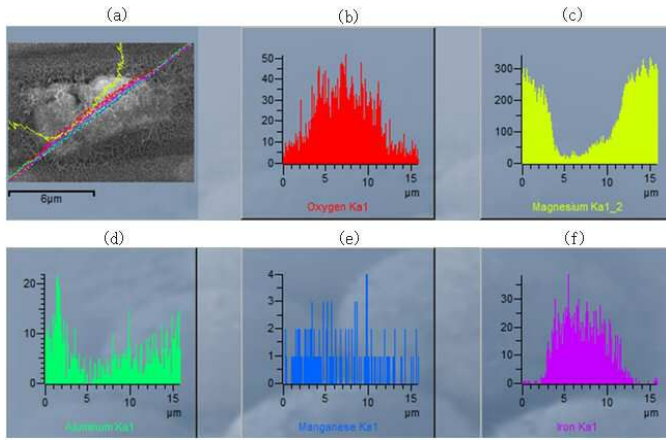
도면9



도면10



도면11



도면12

