



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월17일  
(11) 등록번호 10-0758895  
(24) 등록일자 2007년09월10일

(51) Int. Cl.

C25D 13/00(2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0094430

(22) 출원일자 2006년09월27일

심사청구일자 2006년09월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060010053 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

한국과학기술연구원

서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자

오영주

서울 영등포구 여의도동 롯데캐슬아이비 101동 904호

육명렬

서울 송파구 방이1동 대림아파트 2동 805호

홍경태

서울특별시 노원구 중계2동 경남아파트 2동 705호

(74) 대리인

박장원

전체 청구항 수 : 총 6 항

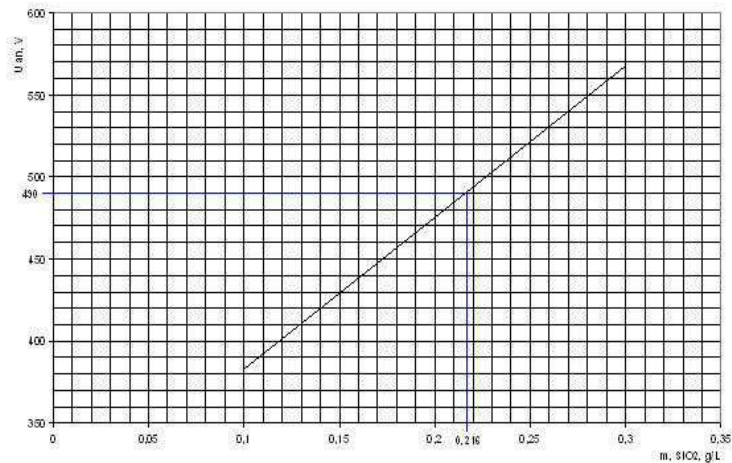
심사관 : 이성렬

(54) 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질 내 Si O<sub>2</sub> 농도의 분석방법 및 이를 이용한 전해질의수명연장방법

(57) 요약

본 발명은 알루미늄 합금 표면에 마이크로 플라즈마를 이용하여 산화막 및 복합 세라믹 코팅을 형성시킬 때 사용하는 전해질의 수명연장기술에 관한 것이다. 본 발명은 중합되지 않은 상태로 전해질 내에 존재하는 SiO<sub>2</sub>의 농도를 빠른 시간 내에 분석하는 방법과, 이러한 분석방법에 의해 전해질 사용시간의 증가에 따라 부족해지는 전해질의 구성성분을 첨가함으로써 전해질의 수명을 연장하는 방법을 포함한다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌  
KR1019990016616 A  
KR100128118 B1  
JP58211644 A  
JP05331651 A

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (가) SiO<sub>2</sub> 농도가 다른 복수의 전해질 샘플을 준비하는 단계;
- (나) 상기 복수의 전해질 샘플 각각의 플라즈마 양극 전압을 측정하여, 전해질 내 SiO<sub>2</sub> 농도의 변화에 따른 플라즈마 양극 전압의 변화를 나타내는 보정선(Calibration Line)을 구하는 단계;
- (다) 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질을 채취하여, 상기 (나)단계와 동일 조건에서 채취한 전해질의 플라즈마 양극 전압을 측정하는 단계;
- (라) 상기 (나)단계에서 구한 보정선과 상기 (다)단계에서 측정한 전압을 비교하여 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질 내 중합되지 않은 현재 SiO 농도를 구하는 단계; 및
- (마) 플라즈마 전해 산화 공정이 수행되기 전 초기 SiO<sub>2</sub> 농도와 상기 (라)단계에서 구한 현재 SiO<sub>2</sub> 농도의 차이에 해당하는 SiO<sub>2</sub> 농도를 갖는 SiO<sub>2</sub> 함유 물질을 보충하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질의 수명연장방법.

**청구항 2**

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (다)단계에서 채취한 전해질을 희석시켜 희석된 전해질의 플라즈마 양극 희석 전압을 측정한 경우, 상기 (라)단계에서 상기 보정선을 이용하여 상기 희석 전압의 SiO<sub>2</sub> 농도를 구한 다음, 상기 희석 전압의 SiO<sub>2</sub> 농도에 희석 비율의 역수를 곱함으로써 현재 SiO<sub>2</sub> 농도를 구하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질의 수명연장방법.

**청구항 3**

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 (가)단계에서 세 개의 전해질 샘플을 준비하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질의 수명연장방법.

**청구항 4**

- 제 1 항에 있어서,
- 상기 전해질 샘플 및 상기 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질은 물유리(SiO<sub>2</sub> · Na<sub>2</sub>O)와 수산화칼륨(KOH)를 포함하고, 상기 (마)단계에서 보충되는 SiO<sub>2</sub> 함유 물질은 물유리인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질의 수명연장방법.

**청구항 5**

- (가) SiO<sub>2</sub> 농도가 다른 복수의 전해질 샘플을 준비하는 단계;
- (나) 상기 복수의 전해질 샘플 각각의 플라즈마 양극 전압을 측정하여, 전해질 내 SiO<sub>2</sub> 농도의 변화에 따른 플라즈마 양극 전압의 변화를 나타내는 보정선(Calibration Line)을 구하는 단계;
- (다) 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질을 채취하여, 상기 (나)단계와 동일 조건에서 채취한 전해질의 플라즈마 양극 전압을 측정하는 단계; 및
- (라) 상기 (나)단계에서 구한 보정선과 상기 (다)단계에서 측정한 전압을 비교하여 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질 내 중합되지 않은 현재 SiO<sub>2</sub> 농도를 구하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질 내 SiO 농도의 분석방법.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 (다)단계에서 채취한 전해질을 회석시켜 회석된 전해질의 플라즈마 양극 회석 전압을 측정된 경우, 상기 (라)단계에서 상기 보정선을 이용하여 상기 회석 전압의 SiO<sub>2</sub> 농도를 구한 다음, 상기 회석 전압의 SiO<sub>2</sub> 농도에 회석 비율의 역수를 곱함으로써 현재 SiO<sub>2</sub> 농도를 구하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질 내 SiO<sub>2</sub> 농도의 분석방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <2> 본 발명은 플라즈마 전해 산화 공정에서 사용되는 전해질의 수명 연장에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전해질의 주성분인 SiO<sub>2</sub>의 빠른 분석방법과 보충방법에 관한 것이다.
- <3> 플라즈마 전해 산화 공정은 예컨대 알루미늄 및 알루미늄 합금 표면의 내마모, 내열, 내식 및 절연 특성을 향상시키기 위해 플라즈마 전해를 이용하여 알루미늄 및 알루미늄 합금 표면에 보호 피막을 형성하는 기술이다.
- <4> 알루미늄 및 그 합금은 밀도가 낮고 철 이외의 다른 합금들에 비해 비교적 저가이기 때문에 기계 및 그 부품을 제조하는 데에 있어서 매우 유용한 소재이다. 그러나, 알루미늄과 그 합금들은 상대적으로 마모 및 마멸에 약한 면이 있다. 또한, 보호 피막이 없을 시에는 화학적 분위기하에서 비교적 부식이 잘 일어나며 심한 경우에는 수분과 반응하기도 한다. 이를 해결하기 위하여 많은 보호 피막 형성기술들이 개발되었다. 그 중의 한 종류로 금속에 교류 및 교류를 변형시킨 전류를 인가하여 금속과 전해질 사이에 마이크로 플라즈마 방전을 유도하고, 이에 의한 전기화학적 반응에 의존하는 마이크로 플라즈마 전해 산화기술을 들 수 있다.
- <5> 즉, 금속 소재와 전해질 사이에 일정한 전류가 인가되면 금속 소재의 표면에는 부동태 산화막을 형성할 부동태 형성 물질이 유인된다. 그리고, 금속 소재 표면부에 산재하는 국부 전압이 산화막이 가지고 있는 방전채널들을 관통할 수 있을 정도의 값에 도달할 때까지 전체 전압은 증가하게 된다. 이때, 산화막 표면에 국부적인 플라즈마가 형성되고 산화막이 가지고 있던 성분과 방전채널 주위 용액 내 이동성분들의 이온화 및 반응이 이루어져 금속표면에 세라믹 코팅층을 형성한다. 이렇게 형성된 세라믹 코팅층은 실제 금속소재의 보호에 사용되는 기능성 코팅층과 그 외부의 다공질 코팅층으로 이루어진다.
- <6> 이때 사용되는 전해질은 약전해질로서 주로 물유리(SiO<sub>2</sub> · Na<sub>2</sub>O)와 수산화칼륨(KOH)으로 이루어져 있으며, 일정한 농도에서 표면특성이 우수한 산화층을 형성하게 된다. 즉, 일정 성분보다 과하거나 부족해지면 산화층의 기공, 표면 거칠기, 경도, 밀착성 등에서 문제가 생기게 된다. 이때, 전해질의 구성성분들은 전해질에 전도성을 부여하며, 특히 물유리(SiO<sub>2</sub> · Na<sub>2</sub>O)는 소재 표면에 부동태를 형성시키는 역할을 하게 된다.
- <7> 전해질의 수명은 플라즈마 전해 시간 및 인가 전류의 누적에 의하여 결정되며, 소재의 크기나 형상 그리고 인가 전류의 모드 등에 의하여 약간의 차이는 있지만, 전해질 1리터당 약 150~200 Ah(전류x시간)이 지나게 되면 플라즈마 전해 산화에 의해 금속표면에 형성되는 세라믹 코팅층에 매우 큰 기공이 생기고 코팅층의 형성속도가 감소하는 등 플라즈마 전해 산화의 특성이 나빠지게 된다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <8> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 플라즈마 전해 산화 공정을 수행한 전해질 내에 중합된 Si 음이온을 신속하게 분석하여 정확한 양을 보충하는데 그 목적이 있다.

**발명의 구성 및 작용**

- <9> 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면에 따른 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질의 수명연장방법은,

- <10> (가) SiO<sub>2</sub> 농도가 다른 복수의 전해질 샘플을 준비하는 단계; (나) 상기 복수의 전해질 샘플 각각의 플라즈마 양극 전압을 측정하여, 전해질 내 SiO<sub>2</sub> 농도의 변화에 따른 플라즈마 양극 전압의 변화를 나타내는 보정선 (Calibration Line)을 구하는 단계; (다) 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질을 채취하여, 상기 (나)단계와 동일 조건에서 채취한 전해질의 플라즈마 양극 전압을 측정하는 단계; (라) 상기 (나)단계에서 구한 보정선과 상기 (다)단계에서 측정한 전압을 비교하여 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질 내 중합되지 않은 현재 SiO<sub>2</sub> 농도를 구하는 단계; 및 (마) 플라즈마 전해 산화 공정이 수행되기 전 초기 SiO<sub>2</sub> 농도와 상기 (라)단계에서 구한 현재 SiO<sub>2</sub> 농도의 차이에 해당하는 SiO<sub>2</sub> 농도를 갖는 SiO<sub>2</sub> 함유 물질을 보충하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- <11> 이때, 상기 (다)단계에서 채취한 전해질을 회석시켜 회석된 전해질의 플라즈마 양극 회석 전압을 측정한 경우, 상기 (라)단계에서 상기 보정선을 이용하여 상기 회석 전압의 SiO<sub>2</sub> 농도를 구한 다음, 상기 회석 전압의 SiO<sub>2</sub> 농도에 회석 비율의 역수를 곱함으로써 현재 SiO<sub>2</sub> 농도를 구할 수도 있다.
- <12> 또한, 상기 (가)단계에서 세 개의 전해질 샘플을 준비할 수도 있다.
- <13> 또한, 상기 전해질 샘플 및 상기 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질은 물유리(SiO<sub>2</sub>·Na<sub>2</sub>O)와 수산화 칼륨(KOH)를 포함하고, 상기 (마)단계에서 보충되는 SiO<sub>2</sub> 함유 물질은 물유리일 수도 있다.
- <14> 한편, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 측면에 따른 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질 내 SiO<sub>2</sub> 농도의 분석방법은,
- <15> (가) SiO<sub>2</sub> 농도가 다른 복수의 전해질 샘플을 준비하는 단계; (나) 상기 복수의 전해질 샘플 각각의 플라즈마 양극 전압을 측정하여, 전해질 내 SiO<sub>2</sub> 농도의 변화에 따른 플라즈마 양극 전압의 변화를 나타내는 보정선 (Calibration Line)을 구하는 단계; (다) 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질을 채취하여, 상기 (나)단계와 동일 조건에서 채취한 전해질의 플라즈마 양극 전압을 측정하는 단계; 및 (라) 상기 (나)단계에서 구한 보정선과 상기 (다)단계에서 측정한 전압을 비교하여 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질 내 중합되지 않은 현재 SiO<sub>2</sub> 농도를 구하는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- <16> 이때, 상기 (다)단계에서 채취한 전해질을 회석시켜 회석된 전해질의 플라즈마 양극 회석 전압을 측정한 경우, 상기 (라)단계에서 상기 보정선을 이용하여 상기 회석 전압의 SiO<sub>2</sub> 농도를 구한 다음, 상기 회석 전압의 SiO<sub>2</sub> 농도에 회석 비율의 역수를 곱함으로써 현재 SiO<sub>2</sub> 농도를 구할 수도 있다.
- <17> 이하에서, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 관한 실시예를 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명의 일 측면에 따른 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질의 수명연장방법에 관한 아래의 내용은, 본 발명의 다른 측면에 따른 플라즈마 전해 산화법에 사용되는 전해질 내 SiO<sub>2</sub> 농도의 분석방법에 관한 내용을 포함한다.
- <18> 전술한 바와 같이, 전해질의 수명은 플라즈마 전해 시간 및 인가 전류의 누적에 의하여 결정되며, 소재의 크기나 형상 그리고 인가 전류의 모드 등에 의하여 약간의 차이는 있지만, 전해질 1리터당 약 150~200 Ah(전류x시간)이 지나게 되면 플라즈마 전해 산화에 의해 금속표면에 형성되는 세라믹 코팅층에 매우 큰 기공이 생기고 코팅층의 형성속도가 감소하는 등 플라즈마 전해 산화의 특성이 나빠지게 된다.
- <19> 따라서, 이때 플라즈마 전해 산화가 되면서 사용된 전해질의 구성물을 보충하여 주어야 한다. 그러나, 1리터당 약 150~200 Ah(전류x시간)이 경과된 전해질을 Atomic Absorption Spectroscopy 혹은 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer 등으로 Si, Al 등의 성분을 분석하게 되면, 전해질 제조 초기의 전해질과 농도 차이가 거의 없다. 이는 전해 시간과 인가 전류의 누적에 의해 플라즈마 전해 산화의 특성이 나빠지게 되는 이유가 산화반응에 의해 Si 등이 소모되기 때문이 아니고, 전해 시간과 인가 전류의 누적에 의해 전해질 내에서 주로 SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 등으로 존재하는 Si 음이온들이 중합(Polymerization)되어 산화반응에 참여하지 못하기 때문이다. 즉, 중합되지 않은 SiO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2-</sup> 등의 Si 음이온들의 전해질 내 농도가 낮아지게 되고, 이는 전해질의 전기전도도를 낮추는 결과를 낳게 되어 결국 플라즈마 전해 산화 공정의 전압을 높이게 된다.
- <20> 전술한 바와 같이 Atomic Absorption Spectroscopy 혹은 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer 등의 분

석에 의해서는 전해질 내의 총 Si 성분이 결정되므로, 중합된 Si 음이온의 양을 구할 수 없다.

- <21> 그러나, 본 발명에서는 다음과 같은 간단한 실험을 통하여 보정선(Calibration Line)을 구하고, 사용된 전해질과 비교하여 보충이 필요한 물유리( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ )의 양을 정확히 구할 수 있다. 보정선을 구하여 보충이 필요한 물유리의 양을 정확히 구하는 방법은 다음과 같다.
- <22> 먼저, 물유리( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ )의 농도가 다른 복수(예컨대, 3개)의 전해질을 제조하고, 이들을 각각 스테인리스 제품의 배쓰(Bath)에 채운다. 이때, Bath는 음극으로 사용되며, 균일 크기의 알루미늄판은 양극 소재로 사용되어 표면에 플라즈마 전해 산화를 발생시킨다.
- <23> 그 다음, 플라즈마 전해 산화를 위한 전류를 인가하고 일정 시간 후 각각의 전압을 측정하게 되면 새로 제조된 물유리( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ )의 농도에 대응하는 전압의 관계식(즉, 보정선)을 얻게 된다.
- <24> 그 다음, 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질의 일부를 채취하여 일정 배수로 희석시킨 후, 이를 스테인리스 제품의 배쓰에 채운 다음, 보정선을 구하는 실험과 동일한 실험을 수행하여 플라즈마 전해 산화의 전압을 구한다.
- <25> 그 다음, 보정선과 비교하여 전해질 내에 중합되지 않은 Si 음이온의 농도를 구하고, 제조 초기의 Si 음이온 농도를 구하여, 중합된 Si 음이온의 농도에 해당하는 물유리( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ )를 보충하게 되면 새로 제조된 전해질에서와 같은 플라즈마 전해 산화 특성을 갖는 세라믹 코팅층을 얻을 수 있게 된다.
- <26> 상기 과정에서 보정선을 얻기 위해 사용된 전해질 내  $\text{SiO}_2$  농도와 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질 내  $\text{SiO}_2$  농도의 스케일(scale)이 유사한 경우에는 상기 희석 과정을 생략할 수도 있다.

<27> 실시예

- <28> 보정선을 얻기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.
- <29> 0.1 g/liter의  $\text{SiO}_2$  농도를 갖도록 물유리( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ )와 수산화칼륨(KOH)를 칭량하여 전해질을 제조한 직후 스테인리스제 Bath에 채우고 1A의 교류전류를 5분간 입력하여 380V의 플라즈마 전해 양극 전압을 구하였다.
- <30> 또한, 0.2 g/liter 및 0.3 g/liter의  $\text{SiO}_2$  농도를 갖도록 전해질을 제조하여 동일하게 1A의 교류전류를 5분간 입력하여 각각 475V 및 570V의 플라즈마 전해 양극 전압을 각각 구하였다.
- <31> 이를 토대로 도 1에 보이는 보정선을 구하였다.
- <32> 플라즈마 전해 산화 공정을 상당히 수행한  $\text{SiO}_2$  (초기 농도는 6 g/liter)의 전해질을 1 liter 채취하여 10배로 희석한 후 스테인리스제 Bath에 채우고 1A의 교류전류를 5분간 입력하여 490V의 플라즈마 전해 산화 양극전압을 구하였다.
- <33> 도 1의 보정선으로부터 플라즈마 전해 산화 양극 전압 490V에 대응하는  $\text{SiO}_2$  농도 0.216 g/liter를 얻을 수 있었으며, 10배 희석 전의 농도는 2.16 g/liter임을 알 수 있었다. 전해질의 초기  $\text{SiO}_2$  농도는 6 g/liter이었으므로,  $\text{SiO}_2$  농도 3.84(6 - 2.16) g/liter에 상당하는 물유리를 보충하여 새로 제조된 전해질과 동일한 플라즈마 전해 산화 특성을 보이는 전해질로 변화시켰다.

**발명의 효과**

- <34> 본 발명에 의하면, 플라즈마 전해 산화 공정을 수행할 때 사용되는 전해질을 일정 사용시간 후에도 부족한 성분의 정확한 양을 구하여 첨가함으로써 전해질의 수명연장이 가능하게 된다.
- <35> 본 발명은 도시된 실시예를 중심으로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 할 수 있는 다양한 변형 및 균등한 타 실시예를 포괄할 수 있음을 이해할 것이다.

**도면의 간단한 설명**



<1> 도 1은 본 발명에 따라 보정선을 이용하여 실제 플라즈마 전해 산화 공정이 수행된 전해질 내 중합되지 않은 현재  $\text{SiO}_2$  농도를 구하는 방법을 보이기 위한 도면이다.

도면

도면1

