(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0083433
(43) 공개일자 2018년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/07 (2006.01) *C01B 25/32* (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 22/07 (2013.01)
C01B 25/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7018842
(22) 출원일자(국제) 2016년12월22일
심사청구일자 2018년07월02일
(85) 번역문제출일자 2018년07월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/088312
(87) 국제공개번호 WO 2017/110986
국제공개일자 2017년06월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-254045 2015년12월25일 일본(JP)

(71) 출원인
니혼 파커라이징 가부시키가이샤
일본 도쿄도 쥬오꾸 니혼바시 1쵸메 15방 1고
(72) 발명자
우에다 유키히로
일본 도쿄도 쥬오꾸 니혼바시 1쵸메 15방 1고 니혼 파커라이징 가부시키가이샤 나이
가츠라야 료코
일본 도쿄도 쥬오꾸 니혼바시 1쵸메 15방 1고 니혼 파커라이징 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 **표면 조정제, 그리고, 피막 부착 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재, 및 그것들의 제조 방법**

(57) 요 약

마그네슘재 또는 마그네슘 합금재에 대해서, 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는 화성 피막을 형성하는 것을 가능하게 하는 기술 및 그 기술의 이용을 제공하는 것을 과제로 한다. 화성 피막을 형성하기 위한 화성 처리를 행하기 전에, 특정한 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 표면 조정제를 사용하여 표면 조정 처리를 행함으로써 과제를 해결한다.

(52) CPC특허분류
C23C 22/78 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

제 2 인산칼슘 입자를 함유하고,

상기 제 2 인산칼슘 입자의 D_{50} 이 0.1 ㎛ 이상 0.8 ㎛ 이하이고,

상기 제 2 인산칼슘이 모네타이트 및/또는 브루사이트인, 표면 조정제.

청구항 2

마그네슘재 또는 마그네슘 합금재에, 제 1 항에 기재된 표면 조정제를 접촉시키는 공정과,

상기 표면 조정제를 접촉시킨 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재에, 인산 이온 및 칼슘 이온을 함유하는 표면 처리제를 접촉시키는 공정

을 포함하는, 피막 부착 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재의 제조 방법.

청구항 3

마그네슘재 또는 마그네슘 합금재의 표면 상에, 제 2 인산칼슘의 결정성 입자를 함유하는 피막을 갖고,

상기 제 2 인산칼슘의 결정성 입자의 평균 입자경이 0.7 ㎛ 이상 25 ㎛ 이하이며, 또한, 입도 분포의 표준 편차가 5 이하이고,

상기 제 2 인산칼슘이 모네타이트 및/또는 브루사이트인, 피막 부착 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 화성 처리 전에 실시되는 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재의 표면 처리에 사용되는 표면 조정제에 관환 것이고, 또, 그 표면 조정제를 사용한 표면 처리 공정 및 화성 처리 공정을 포함하는 피막 부착 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재의 제조 방법에 관한 것이다. 나아가서는, 제 2 인산칼슘의 결정성 입자를 함유하는 피막을 갖는, 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 마그네슘재 및 마그네슘 합금재 (이것들은 주성분으로서 마그네슘을 함유하는 금속재를 의미한다 ; 이하, 마그네슘재, 마그네슘 합금재 등을「마그네슘 함유 금속재」로 칭한다.) 는 저비중이고, 강인하며 또한 리사이클성이 우수하기 때문에, 자동차, 자전거, 낚시 도구, 가전 제품 (노트북, 휴대 전화 등) 등의 각종 공업용 부품 재료로서 널리 이용되고 있다. 한편으로, 마그네슘 함유 금속재는, 실제로 사용되고 있는 금속 중에서 부식되기 쉬운 금속이다. 그러므로, 마그네슘 함유 금속재에 내식성을 부여하기 위해서, 화성 처리가 실시되고 있다.

[0003] 화성 처리에 관한 기술로는, 이미 몇몇 제안이 이루어져 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 소정의 처리를 실시한 마그네슘 합금 주조품을, (1) 오르토인산과, 소정의 금속 이온을 함유하는 pH 2 ~ 6 의 산성 수용액, 혹은, (2) 소정의 불소 화합물과, 소정의 금속 산소산 화합물을 함유하는 pH 2 ~ 6 의 산성 수용액에 접촉시키는 공정을 포함하는, 마그네슘 합금의 표면 처리 방법이 개시되어 있다.

[0004] 또, 특허문헌 2 에는, 소정의 에칭 처리를 실시한, 알루미늄 함유량이 7.5 질량% 이하인 마그네슘 합금의 표면을, 칼슘 이온, 망간 이온 및 인산 이온을 함유하는 용액을 사용하여 화성 처리하는 공정을 포함하는, 마그네슘 합금의 화성 처리 피막의 형성 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허 제3783995호 명세서

(특허문헌 0002) 일본특허 제3845328호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 종래의 화성 처리에 관한 기술에서는, 마그네슘 함유 금속재에 대해서, 밀착성 및 내식성이 우수한 화성 피막을 형성할 수 없는 경우가 있었다.

[0007] 본 발명은 상기 과제를 해결하는 것으로서, 마그네슘 함유 금속재에 대해서, 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는 화성 피막을 형성하는 것을 가능하게 하는 기술 및 그 기술의 이용을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위한 수단에 대해서 예의 검토한 결과, 특정한 입자경을 갖는 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 표면 조정제를 사용하여 화성 처리 전에 표면 조정 처리를 행함으로써, 마그네슘 함유 금속재에 대해서, 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는 화성 피막을 형성할 수 있는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은,

[0010] (1) 제 2 인산칼슘 입자를 함유하고,

[0011] 상기 제 2 인산칼슘 입자의 D_{50} 이 0.1 ㎛ 이상 0.8 ㎛ 이하이며,

[0012] 상기 제 2 인산칼슘이 모네타이트 및/또는 브루사이트인, 표면 조정제 ;

[0013] (2) 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재에, 상기 (1) 에 기재된 표면 조정제를 접촉시키는 공정과,

[0014] 상기 표면 조정제를 접촉시킨 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재에, 인산 이온 및 칼슘 이온을 함유하는 표면 처리제를 접촉시키는 공정

[0015] 을 포함하는, 피막 부착 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재의 제조 방법 ;

[0016] (3) 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재의 표면 상에, 제 2 인산칼슘의 결정성 입자를 함유하는 피막을 갖고,

[0017] 상기 제 2 인산칼슘의 결정성 입자의 평균 입자경이 0.7 ㎛ 이상 25 ㎛ 이하이며, 또한, 입도 분포의 표준 편차가 5 이하이고,

[0018] 상기 제 2 인산칼슘이 모네타이트 및/또는 브루사이트인, 피막 부착 마그네슘재 또는 마그네슘 합금재 ;

[0019] 등이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의해서, 마그네슘 함유 금속재에 대해서, 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는 화성 피막을 형성하는 것을 가능하게 하는 기술 및 그 기술의 이용을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 실시형태인 표면 조정제, 그리고, 피막 부착 마그네슘 함유 금속재, 및 그 제조 방법에 대해서 상세하게 설명한다.

[0022] <표면 조정제>

[0023] 본 발명의 실시형태에 관련된 표면 조정제는, 마그네슘 함유 금속재에 대해서 인산칼슘을 함유하는 화성 피막을 효율적으로 형성시키기 위한 전처리제이다. 표면 조정제는, 특정한 입자경을 갖는 제 2 인산칼슘 입자를 함

유한다. 이와 같은 표면 조정제를 사용하여, 인산 이온과 칼슘 이온을 함유하는 표면 처리제에 의한 화성 처리 전에, 표면 조정 처리를 행함으로써, 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는 상기 화성 피막을 형성할 수 있다.

[0024] 본 실시형태에 관련된 표면 조정제는, 본 발명의 효과를 얻는 한, 제 2 인산칼슘 입자 이외의 성분을 함유하고 있어도 되지만, 용매 및 제 2 인산칼슘 입자만으로 이루어지는 것이어도 된다.

[0025] (제 2 인산칼슘 입자)

[0026] 제 2 인산칼슘은 인산-수소칼슘으로도 불린다. 제 2 인산칼슘에는, 무수화물 ($CaHPO_4$) 과 2 수화물 ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) 이 존재하고, 무수화물은 모네타이트, 이수화물은 브루사이트로 각각 불리고 있다.

[0027] 본 실시형태에 관련된 표면 조정제는, 모네타이트 또는 브루사이트의 적어도 일방을 함유하고 있으면 되고, 쌍방을 함유하고 있어도 된다. 또, 쌍방을 함유하는 경우에 있어서, 그 함유 비율은 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0028] 제 2 인산칼슘은, 결정성 제 2 인산칼슘이어도 되고, 아모르퍼스상의 제 2 인산칼슘이어도 되지만, 통상적으로 결정성 제 2 인산칼슘이 사용된다.

[0029] 또, 제 2 인산칼슘은 시판되는 것을 사용해도 되고, 인산 원료와 칼슘 원료로부터 제조해도 된다. 제 2 인산칼슘의 제조 방법은, 예를 들어, 인산 수용액에 탄산칼슘이나 수산화칼슘 등의 칼슘 원료를 반응시키고, pH 를 4 ~ 5 로 조정함으로써 얻을 수 있다. 이 때, 반응 온도를 적어도 80 ℃ 이상으로 함으로써 모네타이트가 얻어지고, 반응 온도를 적어도 60 ℃ 이하로 함으로써 브루사이트가 얻어진다. 또한, 80 ℃ 미만이어도 모네타이트가 얻어지는 경우가 있고, 60 ℃ 보다 높아도 브루사이트가 얻어지는 경우가 있다.

[0030] 제 2 인산칼슘 입자는, 그 D_{50} 이 통상적으로 0.1 ㎛ 이상이고, 0.2 ㎛ 이상이어도 되며, 0.3 ㎛ 이상이어도 된다. 또 상한은 통상적으로 0.8 ㎛ 이하이고, 0.6 ㎛ 이하여도 되며, 0.5 ㎛ 이하여도 된다. D_{50} 이 이 범위 내인 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 표면 조정제를 사용하여 표면 조정 처리를 행함으로써, 그 후의 상기 화성 처리를 행함으로써 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는 화성 피막을 형성할 수 있다.

[0031] 또, 제 2 인산칼슘 입자는, 그 D_{90} 이 통상적으로 0.15 ㎛ 이상이고, 0.2 ㎛ 이상이어도 되며, 0.3 ㎛ 이상이어도 된다. 또 상한은 통상적으로 1.5 ㎛ 이하이고, 1.2 ㎛ 이하여도 되며, 1.0 ㎛ 이하여도 된다. D_{90} 이 이 범위 내인 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 표면 조정제를 사용하여 표면 조정 처리를 행함으로써, 그 후의 상기 화성 처리를 행함으로써 균일성이 높은 피막을 형성할 수 있다.

[0032] D_{50} 및 D_{90} 은, 표면 조정제에 있어서의 제 2 인산칼슘 입자의 전체 체적을 100 % 로 하여 입자의 누적 커브를 구했을 때의, 50 체적% 및 90 체적% 에 위치하는 입자경을 각각 나타낸다. 표면 조정제에 있어서의 제 2 인산칼슘 입자의 입도 분포는, 예를 들어, 레이저광이 조사된 입자로부터 산란된 광의 강도나, 그 광을 렌즈로 모음으로써 초점면 상에 발생된 회절 이미지를 해석함으로써 구하는 것이 가능하다. 또, 얻어진 입도 분포로부터, 50 체적% 및 90 체적% 에 위치하는 입자경을 구할 수 있다.

[0033] 제 2 인산칼슘 입자의 직경은, 예를 들어, 습식 분쇄법 등의 상법 (常法) 에 의해서 조정할 수 있다. 보다 구체적으로는, 물과 분산제와 제 2 인산칼슘 입자의 혼합물을 비드 밀로 분쇄함으로써 조정할 수 있다. 또한, 혼합물에 있어서의 제 2 인산칼슘 입자의 질량 농도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 5 ~ 50 wt % 인 것이 바람직하다.

[0034] (분산제)

[0035] 분산제로는, 예를 들어, 단당류 혹은 다당류 또는 그것들의 유도체 ; 정인산, 폴리인산 혹은 그 염, 또는 유기 포스폰산 화합물 혹은 그 염 ; 아세트산비닐의 중합체 혹은 그 유도체 또는 아세트산비닐과 공중합 가능한 단량체와 아세트산비닐의 공중합체로 이루어지는 수용성 고분자 화합물 ; 식 : $H_2C=C(R^1)-COOR^2$ (식 중 R^1 은 H 또는 CH_3, R^2 는 H, C 가 1 ~ 5 인 알킬기 또는 C 가 1 ~ 5 인 하이드록시알킬기) 에 나타내는 단량체 혹은 α, β 불포화 카르복실산 단량체 중에서 선택되는 적어도 1 종 이상과, 그 단량체와 공중합 가능한 단량체 50 중량% 이하를 중합하여 얻어지는 중합체 또는 공중합체 ; 등을 들 수 있다.

[0036] 상기 단당류 혹은 다당류 또는 그것들의 유도체의 기본 구성 당류로는, 예를 들어, 프룩토오스, 타가토오스,

프시코오스, 스르보오스, 에리트로스, 트레오스, 리보오스, 아라비노오스, 크실로오스, 릭소오스, 알로오스, 알트로오스, 글루코오스, 만노오스, 글로오스, 이도오스, 갈락토오스, 탈로오스 등을 들 수 있다.

[0037] 단당류를 사용하는 경우에는 상기 기본 구성 당류 그 자체를, 다당류를 사용하는 경우에는 상기 기본 구성 당류의 호모 다당 혹은 헤테로 다당을, 또, 그것들의 유도체로는, 기본 구성 당류의 수산기를 NO_2, CH_3, C_2H_4OH, $CH_2CH(OH)CH_3$, CH_2COOH 등의 치환기에 의해서 에테르화하여 얻어지는 단당류나, 상기 치환기에 의해서 치환된 단당류를 구조에 함유하는 호모 다당이나 헤테로 다당을 사용할 수도 있다. 또, 여러 종류의 단당류, 다당류, 및 그 유도체를 조합하여 사용해도 된다.

[0038] 당류의 분류를 행할 때, 가수 분해의 정도에 따라서 단당류, 소당류 및 다당류로 분류되는 경우가 있지만, 본 발명에서는 가수 분해에 의해서 2 개 이상의 단당류를 생성하는 것을 다당류, 그 자체가 그 이상 가수 분해되지 않는 당류를 단당류로 하였다.

[0039] 본 발명의 용도는, 생체 화학 반응과는 관계가 없기 때문에 기본 구성 당류의 입체 배치 및 시광성 (施光性) 에 따라서 효과가 좌우되는 경우는 없고, D-단당, L-단당과 시광성 (+, -) 의 어떠한 조합으로도 사용할 수 있다.
또, 단당류, 다당류, 및 그 유도체의 수용성을 높이기 위해서 상기 단당류, 다당류, 및 그 유도체의 나트륨염 또는 암모늄염을 사용해도 된다. 또한, 상기 구조에서 수용화가 곤란한 경우에는, 미리 물과 상용성을 갖는 유기 용제에 용해시킨 후에 사용해도 된다.

[0040] 정인산은 오르토 인산이다. 폴리인산으로는, 예를 들어, 피로인산, 트리인산, 트리메타인산, 테트라메타인산, 헥사메타인산 혹은 그 나트륨염, 암모늄염 등을 사용할 수 있다. 또, 유기 포스폰산 화합물로는, 예를 들어, 아미노트리메틸렌포스폰산, 1-하이드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산, 에틸렌디아민테트라메틸렌포스폰산, 디에틸렌트리아민펜타메틸렌포스폰산 혹은 그 나트륨염 등을 사용할 수 있다. 또한, 정인산, 폴리인산 및 유기 포스폰산 화합물 중에서 1 종류를 사용해도 되지만, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0041] 아세트산비닐의 중합체 또는 그 유도체로는, 예를 들어, 아세트산비닐 중합체의 비누화물인 폴리비닐알코올, 나아가 폴리비닐알코올을 아크릴로니트릴에 의해서 시아노에틸화한 시아노에틸화 폴리비닐알코올, 폴리비닐알코올을 포르말린에 의해서 아세탈화한 포멀화 폴리비닐알코올, 폴리비닐알코올을 우레아에 의해서 우레탄화한 우레탄화 폴리비닐알코올, 및 폴리비닐알코올에 카르복실기, 술폰기, 아미드기 등을 도입한 수용성 고분자 화합물을 사용할 수 있다. 여기서 수용성이란, 25 ℃ 의 물 100 g 에 대해서 0.1 g 이상의 물질이 용해되는 성질, 혹은, 그 물질과 물의 혼합물이 투명한 성질을 의미한다 (본 명세서에서 이하 동일). 또, 본 발명에 있어서의 아세트산비닐과 공중합 가능한 단량체로는, 예를 들어, 아크릴산, 크로톤산, 무수 말레산 등을 사용할 수 있다.

[0042] 상기 아세트산비닐의 중합체 혹은 그 유도체 또는 아세트산비닐과 공중합 가능한 단량체와 아세트산비닐의 공중합체는, 수용성만 있으면 본 발명에 있어서의 효과를 충분히 발휘할 수 있다. 따라서, 그 중합도 및 관능기의 도입률에 효과가 좌우되는 경우는 없다. 또한, 아세트산비닐의 중합체 또는 그 유도체 및 공중합체 중에서 1 종류를 사용해도 되지만, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0043] 상기 식에 나타내는 단량체로는, 예를 들어, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산펜틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산부틸, 메타크릴산펜틸, 아크릴산하이드록시메틸, 아크릴산하이드록시에틸, 아크릴산하이드록시프로필, 아크릴산하이드록시부틸, 아크릴산하이드록시펜틸, 메타크릴산하이드록시메틸, 메타크릴산하이드록시에틸, 메타크릴산하이드록시프로필, 메타크릴산하이드록시부틸, 메타크릴산하이드록시펜틸 등을 사용할 수 있다.

[0044] 또 α, β 불포화 카르복실산 단량체로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산 등을 사용할 수 있다.
상기 단량체와 공중합 가능한 단량체로는, 예를 들어, 아세트산비닐, 스티렌, 염화비닐, 비닐술폰산 등을 사용할 수 있다. 또, 상기 단량체 중 1 종류의 단량체를 중합하여 얻어진 중합체를 사용해도 된다. 또, 상기 단량체의 몇 종류를 조합하고 중합시켜 얻어진 공중합체를 사용해도 된다.

[0045] (용매)

[0046] 용매로는, 제 2 인산칼슘을 바람직하게 분산시킬 수 있는 한 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 물이 사용된다. 물에 대해서 유기 용매를 첨가해도 되는데, 그 경우, 용매 전량에 대한 유기 용매의 함유량은 통상적으로 10 중량% 이하이고, 5 중량% 이하여도 되며, 3 중량% 이하여도 된다.

[0047] 유기 용매의 종류는 특별히 한정되지 않고, 알코올계의 유기 용매, 탄화수소계의 유기 용매, 케톤계의 유기 용

매, 아미드계의 유기 용매 등을 들 수 있다.

[0048] 표면 조정제에 있어서의 제 2 인산칼슘 입자의 함유량은, 고형분 농도로서 통상적으로 0.05 g/L 이상이고, 0.1 g/L 이상이어도 된다. 또 상한은 통상적으로 20 g/L 이하이고, 10 g/L 이하여도 되며, 5 g/L 이하여도 된다. 당해 범위 내이면, 표면 조정제에 있어서의 제 2 인산칼슘 입자의 분산성이 양호하다.

[0049] (그 밖의 성분)

[0050] 표면 조정제는, 필요에 따라서 증점제, 분산 안정성 향상제, pH 조정제 등을 함유하고 있어도 된다.

[0051] 증점제는, 표면 조정제에 있어서의 제 2 인산칼슘 입자의 분산성을 확보하여, 제 2 인산칼슘 입자의 침강에 의한 케이킹을 방지할 수 있다. 증점제의 종류는 특별히 제한되는 것이 아니고, 예를 들어, 단백질류, 천연 고무류, 당류 (당 유도체를 포함한다), 알긴산류, 셀룰로오스류 등의 천연 고분자 ; 아민계 수지, 카르복실산계 수지, 올레핀계 수지, 에스테르계 수지, 우레탄계 수지, PVA, 아크릴 (메타크릴) 계 수지 등, 또는 이들 수지 중 2 종 이상을 조합하여 공중합시킨 공중합체 등의 합성 고분자 ; 논이온계 계면 활성제, 카티온계 계면 활성제, 아니온계 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제 등의 각종 계면 활성제 ; 실란 커플링제, 티탄 커플링제 등의 각종 커플링제 ; 등을 예시할 수 있다.

[0052] 표면 조정제에 있어서의 증점제의 함유량은, 양호한 분산성을 유지하는 관점에서, 통상적으로 0.1 중량% 이상이고, 0.5 중량% 이상이어도 된다. 또 상한은 통상적으로 20 중량% 이하이고, 10 중량% 이하여도 된다.

[0053] 분산 안정성 향상제는, 표면 조정제에 있어서의 제 2 인산칼슘 입자의 분산 안정성을 향상시키는 약제이다. 분산 안정성 향상제로는, 예를 들어, 폴리인산나트륨, 폴리인산칼륨, 메타인산나트륨, 메타인산칼륨, 피로인산나트륨, 피로인산칼륨 등의 축합 인산알칼리염 등을 들 수 있다.

[0054] pH 조정제는, 표면 조정제의 pH 를 소정의 범위 내로 조정하기 위한 약제이다. pH 조정제의 종류는 특별히 제한되는 것이 아니고, 예를 들어, 인산수소이나트륨 수화물, 인산수소이칼륨, 인산수소마그네슘 수화물, 인산수소이암모늄 등의 인산계의 알칼리 첨가제 ; 탄산나트륨, 탄산칼륨, 염기성 탄산마그네슘 수화물, 탄산수소암모늄, 탄산칼슘 등의 탄산계의 알칼리 첨가제 ; 등을 예시할 수 있다.

[0055] 표면 조정제의 pH 는 통상적으로 6 이상, 11 이하로 조정된다. 하한은 7이상이어도 되고, 상한은 10 이하여도 되며, 9 이하여도 된다. 여기서, 본 명세서에 있어서의 pH 는, 25 ℃ 의 표면 조정제를 시판되는 pH 미터로 측정한 값을 나타낸다.

[0056] <표면 조정제의 제조 방법>

[0057] 본 실시형태에 관련된 표면 조정제는, 예를 들어, 용매에 제 2 인산칼슘 입자와, 필요에 따라서 분산제를 혼합한 혼합물의 pH 를 pH 조정제로 소정의 pH 로 조정하고, 계속해서, pH 조정된 혼합물을 습식 분쇄한 후, 교반하여 제 2 인산칼슘 입자를 분산시킴으로써 제조할 수 있다. 그 밖에, 용매에, 미리 소정 입경으로 조정된 제 2 인산칼슘 입자와, 필요에 따라서 분산제를 혼합한 혼합물의 pH 를, pH 조정제로 소정의 pH 로 조정함으로써 제조할 수 있다. 또한, 상기 서술한 것에서는, 습식 분쇄하기 전에 분산제와 pH 조정제를 미리 제 2 인산칼슘 입자와 혼합 하고 있지만, 어느 일방을 습식 분쇄하기 전에 제 2 인산칼슘 입자와 혼합하고, 습식 분쇄한 후에 타방을 제 2 인산칼슘 입자와 혼합해도 된다. 또, 습식 분쇄한 후에 분산제와 pH 조정제를 제 2 인산칼슘 입자와 혼합해도 된다.

[0058] 용매에의 원료의 첨가 순서는 특별히 한정되는 것이 아니고, 제 2 인산칼슘, 분산제 및 pH 조정제를 한번에 첨가해도 되고, 분산제만 첨가한 용매에 제 2 인산칼슘을 첨가하고, 필요에 따라서 pH 조정제를 첨가해도 된다.

[0059] 입자경을 조정하기 위한 습식 분쇄는, 예를 들어 비드 밀을 사용하여 행할 수 있지만 이것들에 한정되는 것은 아니다. 분쇄 시간은 특별히 한정되는 것이 아니고, 원하는 입자경이 될 때까지 행하면 된다.

[0060] <피막의 제조 방법>

[0061] 본 발명의 다른 실시형태는, 피막 부착 마그네슘 함유 금속재이고, 그 피막은 화성 피막이다. 이 화성 피막은 제 2 인산칼슘의 결정성 입자를 갖는다. 화성 피막을 갖는 마그네슘 함유 금속재의 제조 방법은, 마그네슘 함유 금속재의 표면에 상기 표면 조정제를 접촉시키는 제 1 접촉 공정과, 표면 처리제를 접촉시킨 마그네슘 함유 금속재에, 인산 이온 및 칼슘 이온을 함유하는 표면 처리제를 접촉시키는 제 2 접촉 공정을 포함한다. 또한, 제 1 접촉 공정은, 이하에서 표면 조정 처리 공정이라고 한다. 또, 제 2 접촉 공정은, 이하에서 화성 처리 공정이라고 한다.

[0062] 상기 화성 처리 공정 전에 표면 조정 처리 공정을 행함으로써, 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는 화성 피막을, 마그네슘 함유 금속재의 표면에 형성하는 것이 가능해진다. 또한, 표면 조정 처리 공정 전에, 마그네슘 함유 금속재의 표면에 대해서, 탈지, 산세, 에칭, 스머트 제거, 페이퍼 연마 등의 전처리 공정을 행해도 된다. 이들 전처리 공정에 의해서, 마그네슘 함유 금속재가 갖는 산화막, 마그네슘 함유 금속재에 부착되어 있는 유분 (油分) 이나 오염 등을 제거하여 표면을 청정화할 수 있다. 이들 전처리 공정 후에, 용제 세정, 수증기 처리 (「수열 (水熱) 처리」,「수산화마그네슘 피막 형성 처리」등이라고도 칭한다.) 등의 처리도 행해도 된다. 이들 처리에 의해서, 마그네슘 함유 금속재와 화성 피막의 밀착성을 향상시켜, 우수한 내식성을 갖는 피막 부착 마그네슘 함유 금속재를 얻을 수 있다. 또한, 상기 수증기 처리 방법으로는, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 또, 각종 전처리 공정, 표면 조정 처리 공정, 화성 처리 공정 등의 후에, 수세 등의 세정, 건조, 도장 등의 후처리 공정을 적절히 행해도 된다. 이들 전처리 공정 및 후처리 공정은, 공지된 방법에 의해서 행할 수 있다.

[0063] (표면 조정 처리 공정)

[0064] 표면 조정 처리 공정은, 상기 표면 조정제를 마그네슘 함유 금속재에 접촉시켜, 그 표면을 처리하는 방법이다. 표면 조정제의 접촉 방법으로는, 예를 들어, 스프레이 코트법, 딥 코트법, 롤 코트법, 커튼 코트법, 스핀 코트법, 또는 이것들을 적절히 배합한 방법 등을 들 수 있다.

[0065] 표면 조정 처리 공정에 있어서의 표면 처리제, 혹은 마그네슘 함유 금속재의 온도는, 통상적으로 0 ℃ 이상이고, 10 ℃ 이상이어도 되며, 또 통상적으로 40 ℃ 이하이고, 30 ℃ 이하여도 된다.

[0066] 표면 조정제와 마그네슘 함유 금속재의 접촉 시간은, 통상적으로 1 초 이상이고, 5 초 이상이어도 되며, 10 초 이상이어도 된다. 또, 통상적으로 10 분 이하이고, 5 분 이하여도 되며, 3 분 이하여도 되고, 1 분 이하여도 된다.

[0067] (화성 처리 공정)

[0068] 화성 처리 공정은, 표면 조정제를 접촉시킨 마그네슘 함유 금속재에, 표면 처리제 (화성 처리제) 를 접촉시켜, 그 표면을 화성 처리하는 방법이다.

[0069] 화성 처리제는, 인산 이온과 칼슘 이온을 함유하는 것이면 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0070] 인산 이온의 공급원은, 예를 들어, 인산 또는 수용성 인산염 등을 들 수 있다. 또, 칼슘 이온의 공급원은, 예를 들어, 수산화칼슘, 탄산칼슘, 질산칼슘 등을 들 수 있다.

[0071] 화성 처리제의 칼슘 이온 농도 및 인산 이온 농도는, 마그네슘 함유 금속재에 제 2 인산칼슘의 결정성 입자를 갖는 화성 피막을 형성할 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 인산 이온 농도는, 통상적으로 500 ppm 이상이고, 1000 ppm 이상이어도 되며, 또 통상적으로 20000 ppm 이하이고, 10000 ppm 이하여도 된다. 칼슘 이온 농도는, 통상적으로 100 ppm 이상이고, 500 ppm 이상이어도 되며, 또 통상적으로 10000 ppm 이하이고, 5000 ppm 이하여도 된다.

[0072] 화성 처리제의 pH 는, 통상적으로 2.0 이상이고, 3.0 이상이어도 되며, 4.0 이상이어도 되고, 또 통상적으로 5.0 이하이고, 4.5 이하여도 된다. 화성 처리제의 pH 를 조정하기 위한 pH 조정제는 특별히 한정되지 않고, 질산, 인산, 황산 등의 산 성분, 또는 수산화나트륨, 탄산나트륨, 암모니아수, 탄산수소암모늄 등의 알칼리 성분을 사용할 수 있다.

[0073] 화성 처리의 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스프레이 처리법, 침지 처리법, 전해 처리법, 뿌려 흘림 처리법 등을 들 수 있다. 화성 처리의 온도는, 통상적으로 10 ℃ 이상이고, 40 ℃ 이상이어도 되며, 70 ℃ 이상이어도 되고, 또 통상적으로 100 ℃ 이하이고, 90 ℃ 이하여도 된다.

[0074] 화성 처리에 있어서의, 마그네슘 함유 금속재와 표면 처리제의 접촉 시간은, 통상적으로 1 분 이상이고, 3 분 이상이어도 되며, 5 분 이상이어도 되고, 또 통상적으로 60 분 이하이고, 30 분 이하여도 되고, 15 분 이하여도 된다.

[0075] 또한, 표면 조정제와 마그네슘 함유 금속재를 접촉시킨 후에는, 화성 처리 공정을 신속하게 행하는 것이 바람직하다.

[0076] <마그네슘 함유 금속재>

[0077] 상기 표면 조정 처리 및 화성 처리의 대상인 마그네슘 함유 금속재는, 마그네슘재, 마그네슘 합금재 등의 마그네슘을 주성분으로 하는 금속재이다. 마그네슘 합금재가 2 가지의 금속 성분으로 이루어지는 경우에는, 마그네슘을 50 중량% 이상 함유하는 것이면 되고, 80 중량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 또, 마그네슘 합금재가 3 가지 이상의 금속 성분으로 이루어지는 경우에는, 마그네슘이 가장 많이 함유되는 것이면 된다. 마그네슘 합금재의 종류로는, 예를 들어, AZ91, AM60, ZK51, ZK61, AZ31, AZ61, ZK60 등을 들 수 있다.

[0078] <피막 부착 마그네슘 함유 합금재>

[0079] 본 발명의 다른 실시형태는, 마그네슘 함유 금속재의 표면 상에, 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막을 갖는, 피막 부착 마그네슘 함유 금속재이다. 또한, 피막 부착 마그네슘 함유 금속재는, 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막에 녹 방지유나 실링제가 부착된 것이어도 되고, 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막 상에 도막을 추가로 갖는 것이어도 된다.

[0080] 피막에 함유되는 제 2 인산칼슘 입자는 결정성의 입자이다. 제 2 인산칼슘 입자는, 모네타이트 또는 브루사이트여도 되고, 쌍방을 함유하고 있어도 된다. 또, 쌍방을 함유하는 경우에는, 그것들의 함유 비율은 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0081] 또, 결정성의 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막은, 균일하며 또한 치밀한 구조를 갖는다. 그 때문에, 그 피막은 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는다. 또한, 제 2 인산칼슘 입자가 결정성 입자인 것은, X 선 회절 (XRD) 에 의해서 확인할 수 있다.

[0082] 피막 중의 제 2 인산칼슘의 결정성 입자는, 평균 일차 입자경이 0.7 ㎛ 이상이고, 1 ㎛ 이상이어도 되며, 2 ㎛ 이상이어도 되고, 3 ㎛ 이상이어도 되고, 또 25 ㎛ 이하이고, 20 ㎛ 이하여도 되며, 15 ㎛ 이하여도 되고, 10 ㎛ 이하여도 된다. 평균 일차 입자경이 상기 범위 내인 결정성 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막은, 우수한 밀착성 및 내식성을 갖는다.

[0083] 또, 피막 중의 제 2 인산칼슘 입자는, 입도 분포의 표준 편차가 5 이하이고, 3 이하여도 되며, 1.5 이하여도 되고, 1 이하여도 된다. 표준 편차가 이 범위 내인 결정성 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막은, 보다 균일하고 치밀한 구조를 갖는다.

[0084] 평균 일차 입자경은, 주사형 전자 현미경에 의한 관찰에 의해서 구할 수 있다. 구체적으로는, 무작위로 선택한 100 개의 결정성 제 2 인산칼슘 입자의 최대 직경과 최소 직경을 각각 측정하고, 모든 직경의 평균치를 산출하여 평균 일차 입자경으로 한다. 또, 입도 분포의 표준 편차는, 무작위로 선택한 100 개의 결정성 제 2 인산칼슘 입자의 직경을 측정하여 입도 분포를 만듦으로써 구할 수 있다.

[0085] 피막 중의 제 2 인산칼슘 입자를 상기 직경 및 표준 편차로 조정하는 수단으로는, 상기 표면 조정 처리 공정 및 화성 처리 공정을 행하는 것을 들 수 있다.

[0086] 마그네슘 함유 금속재 상에 형성된 피막의 피복률은, 내식성의 관점에서 높은 것이 바람직하고, 통상적으로 90 % 이상이고, 95 % 이상이어도 된다. 피복률은 주사형 전자 현미경에 의한 관찰에 의해서 산출할 수 있고, 마그네슘 함유 금속재의 소지 (素地) 와 피막으로 피복된 부분의 면적 비율을, 육안 또는 화상 해석에 의해서 측정함으로써 산출할 수 있다.

[0087] 마그네슘 함유 금속재 상에 형성된 피막의 양은, 통상적으로 0.5 g/㎡ 이상이고, 1.0 g/㎡ 이상이어도 되며, 또 통상적으로 10 g/㎡ 이하이고, 5 g/㎡ 이하여도 된다. 피막량이 상기 범위 내인 결정성 제 2 인산칼슘을 함유하는 피막을 갖는 마그네슘 함유 금속재는, 양호한 밀착성 및 내식성을 갖는다.

[0088] 결정성 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막의 양은, 형광 X 선 분광 분석에 의해서 칼슘의 양 및 인의 양을 정량하고, $CaHPO_4$ 로 환산함으로써 산출할 수 있다.

[0089] 피복률을 높이는 방법, 및 피막량을 증가시키는 방법으로는, 화성 처리 공정 전에 표면 조정제에 의한 표면 조정 처리 공정을 행하는 방법 외에, 화성 처리 공정에 있어서의 처리 시간을 조정하는 방법을 들 수 있다.

[0090] 또, 피막의 막두께에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 내식성의 관점에서 통상적으로 1 ㎛ 이상이고, 2 ㎛ 이상이어도 되며, 또 통상적으로 15 ㎛ 이하이고, 10 ㎛ 이하여도 된다. 피막의 막두께는, 레이저 현미경을 사용하여 피막의 단면 형상을 관찰함으로써 구할 수 있다.

[0091] 마그네슘 함유 금속재 상에 형성된 피막의 표면은, 균일한 것이 바람직하지만, 소정의 거칠기를 가져도 된다.

예를 들어, 피막 표면의 산술 평균 표면 조도 (Ra) 가 7 ㎛ 이하여도 되고, 4 ㎛ 이하여도 된다.

[0092] 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막이 다공질 피막인 경우에는, 상기 서술한 바와 같이, 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막에 녹 방지유나 실링제를 부착시킴으로써 피막의 세공을 매립할 수 있어, 보다 우수한 내식성을 발휘할 수 있다.

[0093] 상기 도막은, 마그네슘 함유 금속재의 표면 상에 형성된, 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막 상에, 도장을 행함으로써 형성할 수 있다. 도장 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방법, 예를 들어, 전착 도장 (예를 들어, 카티온 전착 도장), 용제 도장, 분체 도장 등의 방법을 들 수 있다. 이와 같이, 제 2 인산칼슘 입자를 함유하는 피막 상에 도막을 형성시킴으로써, 우수한 밀착성 (마그네슘 함유 금속재와 도막의 우수한 밀착성) 을 발휘할 수 있다.

[0094] 도막의 두께는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 평균적으로 5 ~ 30 ㎛ 이고, 8 ~ 25 ㎛ 여도 된다.

[0095] [실시예]

[0096] 이하, 실시예에 의해서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0097] <마그네슘 합금재>

[0098] 마그네슘 합금재로서 ASTM (American Society for Testing and Materiarls) -AZ31 의 판재를 사용하였다. 또한, 판재에 대해서, 후술하는 표면 조정 처리를 행하기 전에, 이하의 전처리를 행하였다. 구체적으로는, 판재의 표면에, 65 ℃ 로 가온한 알칼리 탈지제 (니혼 파카라이징 주식회사 제조 ; 파인 클리너 MG110E) 를 120 초간 스프레이 한 후, 수세하였다. 계속해서, 연마면에 탈이온수을 뿌리면서 샌드 페이퍼로 판재 표면을 물리 연마한 후, 탈이온수로 수세하고, 열풍 건조시켰다.

[0099] <표면 조정제 및 표면 처리제의 조제>

[0100] 탈이온수 55 중량부에 카르복시메틸셀룰로오스 1 중량부를 용해시켰다. 그 용해물에, 모네타이트 또는 브루사이트 24 중량부를 첨가한 혼합물을 교반한 후, 다이노 밀 분쇄기 (ϕ 1 ㎜ 알칼리 유리 비드) 를 사용하여 습식 분쇄하였다. 분쇄된 혼합물 (고형분 농도 30 % 의 현탁액) 에 있어서의 고형분의 입도 분포를, 닛키소 주식회사 제조 마이크로 트랙 측정기 UPA-EX150 으로 측정하여, D_{50} 및 D_{90} 을 구하였다. 그 결과, D_{50} 이 0.45 ㎛, D_{90} 이 0.9 ㎛ 였다.

[0101] 추가로, 상기 현탁액에, 최종 농도로 250 ppm 및 200 ppm 이 되도록, 피로인산나트륨 및 인산삼나트륨을 각각 첨가하여, 실시예 1 ~ 8 의 표면 조정제를 조제하였다. 또한, 표 1 에, 각 표면 조정제의 조제에 사용된 제 2 인산칼슘 입자의 종류와 그 농도를 나타낸다.

표 1

[0102]

실시예	종류	농도(g/L)
1	모네타이트	10
2	브루사이트	6
3	모네타이트	1
4	브루사이트	2
5	브루사이트	3
6	모네타이트	3
7	모네타이트	20
8	브루사이트	0.7

[0103] 또, 최종 농도로 7 g/L 및 12 g/L 가 되도록, 75 % 인산 및 질산칼슘 4수화물을 각각 탈이온수에 용해시킨 후, 수산화나트륨으로 pH 를 3.5 로 조정하여, 표면 처리제 (화성 처리제) 를 조제하였다.

[0104] <표면 조정 처리 및 화성 처리>

[0105] 연마된 판재를 25 ℃ 의 표면 조정제에 30 초간 침지하여, 표면 조정 처리를 행하였다. 그 후, 판재를 화성 처리제에 15 분간 침지하여, 화성 처리를 행하였다. 계속해서, 판재를 탈이온수로 수세하여 열풍 건조시킴으로써, 피막 부착 마그네슘 합금재를 제조하였다. 또한, 화성 처리에 사용한 각 화성 처리제의 온도를 표

2 에 나타낸다.

[0106] <피막 부착 마그네슘 합금재의 피복률 측정>

[0107] 마그네슘 합금재 상에 형성된 피막의 표면을 주사형 전자 현미경에 의해서 관찰하고, 마그네슘 합금재에 대해서 피막이 차지하는 면적 비율을 피복률로서 구하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0108] <피막 결정계의 동정>

[0109] 마그네슘 합금재 상에 형성된 피막을 X 선 회절법에 의해서 측정하고, 그 결정계를 동정하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0110] <피막량 측정>

[0111] 형광 X 선 분광 분석 장치에 의해서, 마그네슘 합금재 상에 형성된 피막에 있어서의 인의 함유량 (인 부착량) 을 측정하고, 피막량으로 환산하였다. 피막량으로의 환산은, X 선 회절법에 의한 결정계의 동정 결과에 기초하여 행하였다. 예를 들어, 피막이 100 % 브루사이트로 동정된 경우, 인 부착량 P 로부터 피막량 W 로의 환산은, 인의 원자량 31.0 과 브루사이트의 분자량 172.1 을 사용하여, 식 : $W = P \times 172.1/31.0$ 에 의해서 산출하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0112] <피막 중의 모네타이트 결정 또는 브루사이트 결정의 평균 입자경 측정, 및 입자경 분포의 표준 편차 측정>

[0113] 마그네슘 합금재 상에 형성된 피막의 표면을 주사형 전자 현미경에 의해서 관찰하고, 무작위로 선택한 100 개의 결정 입자 샘플의 입자경을 측정하여, 평균 입자경과 그 분포의 표준 편차를 산출하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한, 개개의 샘플의 입자경은, 측정된 샘플의 최대 직경과 최소 직경의 평균치로 하였다. 또, 입자경 분포의 표준 편차는 모두 5 이하였다.

[0114] <내식성 평가>

[0115] 피막 부착 마그네슘 합금재를 40 ℃ 의 5 % 염화나트륨 수용액에 24 시간 침지한 후, 수세 및 풍건을 행하고, 이하의 판정 기준에 따라서 외관을 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0116] (판정 기준)

[0117] 5 점 : 녹 발생 없음

[0118] 4 점 : 여러 점의 점녹 있음

[0119] 3 점 : 점녹 다수 또는 면적률 20 % 미만에서 녹이 발생

[0120] 2 점 : 면적률 20 % 이상에서 녹이 발생되었지만, 전체 면이 녹으로 덮이지 않음

[0121] 1 점 : 전체 면이 녹으로 덮여 있음

[0122] <밀착성 평가>

[0123] 피막 부착 마그네슘 합금재를 전착 도장하여, 마그네슘 합금재에 대한 도막의 밀착성을 평가하였다. 칸사이 페인트사 제조 카티온 전착 도료「GT-10LF」를 사용하여, 도료 온도 28 ℃, 전압 200 V 의 조건 하에서 도막을 형성시켰다. 그 후, 수세하고, 150 ℃ 에서 20 분간 베이킹하여, 건조 막두께 20 ㎛ 의 도막을 갖는 마그네슘 합금재를 얻었다.

[0124] 도막을 갖는 마그네슘 합금재를, 40 ℃ 의 탈이온수에 침지하고, 240 시간 후에 페이퍼 커터로 바둑판 눈금상으로 크로스 컷을 실시하고, 셀로판 테이프를 크로스 컷부에 첩부하여 테이프 박리 시험을 행하였다. 또한, 바둑판 눈금상의 크로스 컷은, 1 ㎜ 간격의 평행선 11 개를 직각으로 교차시킴으로써 100 개의 메스로 하였다. 테이프 박리 후에 박리된 메스의 수를 계측하여, 이하의 판정 기준에 따라서 밀착성을 평가하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0125] (판정 기준)

[0126] 5 점 : 박리 없음

[0127] 4 점 : 메스의 에지부만 박리되고, 메스 전체의 박리는 없었음

[0128] 3 점 : 1 ~ 20 개의 박리가 발생됨

[0129] 2 점 : 21 ~ 50 개의 박리가 발생됨

[0130] 1 점 : 51 개 이상의 박리가 발생됨

표 2

[0131]

피막 부착 마그네슘 합금재	표면 조정제	화성 처리제의 온도(℃)	피막 특성				피막 성능	
			피막의 결정계	피복률(%)	부착량(g/m^2)	평균 입자경(μm)	내식성	도막 밀착성
No.1	실시예1	70	브루사이트/모네타이트 혼정	100	1.1	1.2	4	5
No.2	실시예2	60	브루사이트	100	1.6	2.1	5	5
No.3	실시예3	75	모네타이트	91	4.8	18	4	4
No.4	실시예4	60	브루사이트	95	3.9	10	5	5
No.5	실시예5	60	브루사이트	100	2.5	4.5	5	5
No.6	실시예6	75	모네타이트	100	2.8	6.3	5	5
No.7	실시예7	70	브루사이트/모네타이트 혼정	100	0.9	0.9	3	5
No.8	실시예8	55	브루사이트	93	4.2	22	3	3

[0132] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 어느 실시예나 우수한 내식성 및 밀착성을 갖는 것이 나타내어져 있다.

[0133] <비교예 1>

[0134] 연마된 판재를 사용하여, 상기 표면 조정 처리 및 화성 처리를 행하지 않고, 상기 내식성 평가 및 상기 밀착성 평가를 행한 결과, 각각 1 점의 평가 결과가 얻어졌다.

[0135] 또한, 본 발명에 대해서는, 구체적인 실시예를 참조하여 상세하게 설명되지만, 본 발명의 취지 및 범위에서 벗어나지 않고, 여러 가지의 변경, 개변을 할 수 있는 것은 당업자에게는 분명하다.