



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0085663
 (43) 공개일자 2009년08월07일

- | | |
|---|---|
| (51) Int. Cl.
B29C 45/14 (2006.01) C23F 1/22 (2006.01)
B29K 105/22 (2006.01) B29K 23/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7011319
(22) 출원일자 2007년12월05일
심사청구일자 2009년06월01일
(85) 번역문제출일자 2009년06월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/073526
(87) 국제공개번호 WO 2008/069252
국제공개일자 2008년06월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-329410 2006년12월06일 일본(JP) | (71) 출원인
다이세이 플라스 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 주우꾸 니혼바시 하마쵸 1쵸메 11반 8고우
(72) 발명자
나리토미 마사노리
일본국 도쿄도 주우꾸 니혼바시 혼쵸 1쵸메 10반 5고우 다이세이 플라스 가부시끼가이샤 내
안도 나오키
일본국 도쿄도 주우꾸 니혼바시 혼쵸 1쵸메 10반 5고우 다이세이 플라스 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
채종길 |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 고내식성 복합체의 제조 방법

(57) 요약

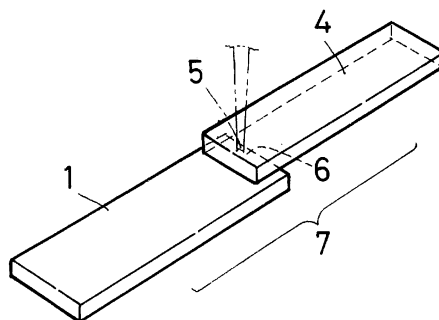
<과제>

마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물을 일체로 접합시키는 복합체에 있어서, 내식성을 향상시킨 고내식성 복합체의 제조 방법이다.

<해결 수단>

마그네슘 합금 부품(1)을 주조물이나 중간재로부터 형상화하는 공정과, 형상화한 부품을 산성 수용액에 침지하여 화학 에칭하는 공정과, 화학 에칭한 부품을 과망간산칼륨을 포함하는 수용액에 침지하여 표면에 망간 산화물을 주성분으로 하는 박층을 부착 형성하는 공정과, 박층을 형성한 부품을 사출 성형 금형에 인서트하고, 폴리페닐렌 설파이드를 주성분으로 하는 수지 조성물, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지를 주성분으로 하는 수지 조성물, 방향족 폴리아미드 수지를 주성분으로 하는 수지 조성물로부터 선택되는 1종을 사출하고 마그네슘 합금 부품(1)과 수지 조성물(4)을 일체로 고착하는 공정, 및 상기 일체로 고착시킨 복합체(7)를 마그네슘 합금용 화성 처리액에 제차 침지하여 화성 처리하는 공정으로 이루어진다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 주조물이나 중간재로부터 가공하여 형상화 부품으로 하는 공정과,

상기 형상화 부품을 산성 수용액에 침지하여 화학 에칭하는 공정과,

상기 화학 에칭한 상기 형상화 부품을 과망간산염을 포함하는 수용액에 침지하여, 표면에 망간 산화물을 성분으로 하는 박층을 형성하는 공정과,

상기 박층을 형성한 상기 형상화 부품을 사출 성형 금형에 인서트하고,

폴리페닐렌설파이드 70~97질량%와 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물,

폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 70~97질량%와 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및/또는 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 및

헥사메틸렌디아민과 이소프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드와 헥사메틸렌디아민과 테레프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드의 쌍방이 함유되어 있는 방향족 폴리아미드 수지를 주성분으로 하는 수지분 조성의 수지 조성물로부터 선택되는 1종을 사출하고,

상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 일체로 고착하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내식성 복합체의 제조 방법.

청구항 2

마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 주조물이나 중간재로부터 가공하여 형상화 부품으로 하는 공정과,

상기 형상화 부품을 산성 수용액에 침지하여 화학 에칭하는 공정과,

상기 화학 에칭한 상기 형상화 부품을 과망간산염을 포함하는 수용액에 침지하여, 표면에 망간 산화물을 성분으로 하는 박층을 형성하는 공정과,

상기 박층을 형성한 상기 형상화 부품을 사출 성형 금형에 인서트하고,

폴리페닐렌설파이드 70~97질량%와 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물,

폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 70~97질량%와 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및/또는 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 및

헥사메틸렌디아민과 이소프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드와 헥사메틸렌디아민과 테레프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드의 쌍방이 함유되어 있는 방향족 폴리아미드 수지를 주성분으로 하는 수지분 조성의 수지 조성물로부터 선택되는 1종을 사출하고,

상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 일체로 고착하는 공정과,

상기 고착한 상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 마그네슘 합금용 화성 처리액에 침지하여 화성 처리하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내식성 복합체의 제조 방법.

청구항 3

마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 주조물이나 중간재로부터 가공하여 형상화 부품으로 하는 공정과,

상기 형상화 부품을 산성 수용액에 침지하여 화학 에칭하는 공정과,

상기 화학 에칭한 상기 형상화 부품을 과망간산염을 포함하는 수용액에 침지하여, 표면에 망간 산화물을 성분으로 하는 박층을 형성하는 공정과,

상기 박층을 형성한 상기 형상화 부품을 사출 성형 금형에 인서트하고,

폴리페닐렌설파이드 70~97질량%와 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물,

폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 70~97질량%와 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및/또는 폴리올레핀계 수지 3~30

질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 및

헥사메틸렌디아민과 이소프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드와 헥사메틸렌디아민과 테레프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드의 쌍방이 함유되어 있는 방향족 폴리아미드 수지를 주성분으로 하는 수지분 조성의 수지 조성물로부터 선택되는 1종을 사출하고,

상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 일체로 고착하는 공정과,

상기 고착한 상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 인산망간계 또는 규소계의 마그네슘 합금용 화성 처리액에 침지하여 화성 처리하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고내식성 복합체의 제조 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 전자 기기의 케이스(case), 가전 기기의 케이스, 구조용 부품, 기계 부품 등에 이용되는 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물이 일체화된 고내식성 복합체의 제조 방법에 관한 것이다. 더 상세하게는, 각종 기계 가공으로 만들어진 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품에, 수지 조성물이 일체화된 고내식성 복합체의 제조 방법에 관한 것이고, 예를 들면 모바일(mobile)용의 각종 전자 기기, 가전 제품, 의료 기기, 차량용 구조 부품, 차량 탑재용품, 건축 자재의 부품, 그 외의 구조용 부품이나 외장용 부품 등에 이용되는 것으로서 내식성이 뛰어난 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물이 일체화된 고내식성 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 금속과 수지를 일체화하는 기술은 자동차, 가정 전자 제품, 산업 기기 등의 부품 제조 등의 넓은 분야에서 요구되고 있고, 이 때문에 많은 접착제가 개발되고 있다. 이 중에는 매우 뛰어난 접착제가 알려져 있다. 예를 들면 상온 또는 가열에 의해 기능을 발휘하는 접착제는 금속과 합성 수지를 일체화하는 접합에 사용되고, 이 접합 방법은 현재는, 금속과 합성 수지로 이루어지는 복합체의 일반적인 일체화 방법이다.

<3> 그렇지만, 접착제를 사용하지 않는 보다 합리적인 접합 방법이 종래부터 연구되고 있다. 마그네슘, 알루미늄이나 그 합금인 경금속류, 또 스테인레스강(stainless steel) 등 철 합금류에 대해서, 접착제의 개재 없이 고강도의 엔지니어링(engineering) 수지를 일체화하는 방법이 그 일례이다. 예를 들면, 표면 처리를 한 금속 형상물을 금형에 인서트(insert)하고, 이것에 열가소성 수지를 사출하여 양자를 일체로 하는 방법, 즉 사출 성형의 기술을 이용하여 수지와 금속, 즉 이종재를 접합시키는 기술(이하, 이 기술을 「사출 접합」이라고 한다)이 제안되어 있다. 사출 접합으로서는, 알루미늄 합금에 대해서, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지(이하 「PBT」라고 한다), 또는 폴리페닐렌설파이드 수지(이하 「PPS」라고 한다)를 사출 성형시키는 방법이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 또, 그 밖에 알루미늄체의 양극 산화 피막에 큰 구멍을 설치하고, 이 구멍에 합성 수지체를 침투시키고 결착시키는 접합 기술도 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).

<4> 특허문헌 1에 있어서의 이 사출 접합의 원리는 이하와 같이 생각되고 있다. 알루미늄 합금을 수용성 아민계 화합물의 희박 수용액에 침지시키고, 알루미늄 합금을 약염기성 수용액에 의해 미세하게 에칭(etching)시키는 것이고, 동시에 알루미늄 합금 표면에 아민계 화합물 분자를 흡착시키는 것이었다. 이 처리로 된 알루미늄 합금을 사출 성형 금형에 인서트(insert)하고, 용융된 열가소성 수지를 고압으로 사출시킨다.

<5> 이때 열가소성 수지와 알루미늄 합금 표면에 흡착하고 있던 아민계 화합물 분자가 만나서 발열하고, 저온의 금형 온도로 유지된 알루미늄 합금에 접촉하여 급랭 고화하려고 하는 수지는, 고화가 늦어져 초미세의 알루미늄 합금면 상의 오목부에도 잠입하게 된다. 이러한 현상에 의해, 알루미늄 합금과 열가소성 수지로 이루어지는 복합체는, 이 열가소성 수지가 알루미늄 합금 표면으로부터 벗겨지는 일 없이 강고하게 접합한다. 즉, 발열 반응이 생기면 강고한 사출 접합을 할 수 있다. 실제, 아민계 화합물과 발열 반응할 수 있는 PBT나 PPS가, 이 알루미늄 합금과 사출 접합할 수 있다는 것을 확인하고 있다.

<6> 특허문헌 1: 일본 특허공개 2004-216425호 공보

<7> 특허문헌 2: WO 2004-055248 A1

발명의 상세한 설명

<8> <발명이 해결하고자 하는 과제>

<9> 본 발명자들은 상기한 발명을 더 유효하게 하기 위하여 사출 집합에 적합한 수지 조성물의 개발을 행하고 있다. 즉, 금속 표면에 미세 오목부를 무수히 설치하여 접촉시키는 기술을 더 발전시키고 그 개량을 행하고 있다. 그 결과 알루미늄 합금과 선팅창물을 맞추었을 뿐인 단순한 PPS계 조성물이 아니라, PPS의 결정성에 관한 성질을 변화시킨 조성물이 특히 유효하다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 본 발명자들은 전술의 발명을 발전시켜, 수지 조성물 부품을 개량함으로써, 금속 부품에 필요한 전처리법의 제한을 줄일 수 없을까 검토한 결과, 특정의 PPS 조성, PBT 조성, 또는 폴리아미드 조성의 수지 조성물제 부품과, 금속 부품으로 이루어지는 복합체가, 금속 부품과 수지 조성물 부품 사이의 접합력을 더 확대시킨다는 것을 알아내었다. 그리고 그 개량된 수지 조성물군을 사용하면, 알루미늄 합금 외에, 예를 들면 마그네슘 합금에 대해서도 사출 집합 현상이 얻어지는 것을 발견하였다. 본 발명은 마그네슘 합금에 관한 경질 수지의 사출 집합 기술에 관한 것이다.

<10> 마그네슘 합금의 특징에 대해서 약간 설명한다. 마그네슘 합금은 실용 금속 중에서 가장 경량이라고 하는 특기해야 할 특징이 있고, 경량으로 귀중하게 여겨지는 알루미늄 합금(비중 2.7)과 비교해도 경량인 비중 1.7 부근이라고 하는 것이다. 그러나 한편, 알루미늄 합금보다 한층 화학적으로 활성이어서 취급이 어렵다. 즉, 마그네슘 합금에서는, 연마 등으로 노출의 금속면으로 한 직후에, 공기 중의 산소에 의해 자연 산화층이 생기고, 또한 이 자연 산화층의 안정도나 튼튼함은 알루미늄 합금보다 현격히 떨어진다. 알루미늄 합금의 자연 산화층은 안정되어 있다는 것이 알려져 있고, 이 자연 산화층 상에 방청제 유막이나 도장 도막이 존재하면, 결로 등이 없는 실내 방치에서는 10년 이상의 안정이 유지된다. 그렇지만, 마찬가지로 환경의 마그네슘 합금은 1년도 지나지 않아 부풀음이나 녹이 생긴다. 유막이나 도막을 확산하여 침입하는 탄산 가스, 물 분자가 마그네슘 자연 산화층과 반응하여 통과하는 것이다.

<11> 요컨대, 마그네슘 합금을 실제로 사용하는 경우, 자연 산화층막에 대신하는 튼튼한 피막으로 우선 덮는 것이 필요하다. 구체적으로는 화성 처리 또는 전해 산화의 어느 수법으로 마그네슘 합금을 처리하는 것이다. 본 발명자들은 화성 처리를 한 마그네슘 합금에 대해서, 일정한 수지 조성물이 사출 집합할 수 있다는 것을 당초 확인했지만, 이것만으로 모든 국면에 대하여 실용화 상품화하는데는 아직 불충분한 점이 있었다. 즉, 사출 집합에서 최선의 접합력을 얻는 것 같은 화성 처리법은 현재 실시되고 있는 화성 처리법과 비교하여 내식성이 조금 떨어진다고 하는 과제가 있었다.

<12> 본 발명은 사출 집합력을 높이고, 또한 상기의 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것이고, 다음의 목적을 달성한다.

<13> 본 발명의 목적은, 충분히 강한 접합력으로 수지 조성물과 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 일체화한 고내식성 복합체의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

<14> 본 발명의 다른 목적은, 수지 조성물과 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품이 일체화된 복합체가, 기존의 화성 처리 마그네슘 합금과 동등한 내식성을 가지도록 할 수가 있는 고내식성 복합체의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

<15> <과제를 해결하기 위한 수단>

<16> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해서 다음의 수단을 취한다.

<17> 즉, 본 발명 1의 고내식성 복합체의 제조 방법은, 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 주조물이나 중간재로부터 가공하여 형상화 부품으로 하는 공정과, 상기 형상화 부품을 산성 수용액에 침지하여 화학 에칭(etching)하는 공정과, 상기 화학 에칭한 상기 형상화 부품을 과망간산염을 포함하는 수용액에 침지하여, 표면에 망간 산화물을 성분으로 하는 박층을 형성하는 공정과, 상기 박층을 형성한 상기 형상화 부품을 사출 성형 금형에 인서트(insert)하고, 폴리페닐렌설파이드 70~97질량%와 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 70~97질량%와 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및/또는 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 및 헥사메틸렌디아민과 이소프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드와 헥사메틸렌디아민과 테레프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드의 쌍방이 함유되어 있는 방향족 폴리아미드 수지를 주성분으로 하는 수지분 조성의 수지 조성물로부터 선택되는 1종을 사출하고, 상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 일체로 고착하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<18> 본 발명 2의 고내식성 복합체의 제조 방법은, 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 주조물이나 중간재로부터 가공하여 형상화 부품으로 하는 공정과, 상기 형상화 부품을 산성 수용액에 침지하여 화학 에칭하는 공정과,

상기 화학 에칭한 상기 형상화 부품을 과망간산염을 포함하는 수용액에 침지하여, 표면에 망간 산화물을 성분으로 하는 박층을 형성하는 공정과, 상기 박층을 형성한 상기 형상화 부품을 사출 성형 금형에 인서트하고, 폴리페닐렌설파이드 70~97질량%와 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 70~97질량%와 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및/또는 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 및 헥사메틸렌디아민과 이소프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드와 헥사메틸렌디아민과 테레프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드의 쌍방이 함유되어 있는 방향족 폴리아미드 수지를 주성분으로 하는 수지분 조성의 수지 조성물로부터 선택되는 1종을 사출하고, 상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 일체로 고착하는 공정과, 상기 고착한 상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 마그네슘 합금용 화성 처리액에 침지하여 화성 처리하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<19> 본 발명 3의 고내식성 복합체의 제조 방법은, 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 주조물이나 중간재로부터 가공하여 형상화 부품으로 하는 공정과, 상기 형상화 부품을 산성 수용액에 침지하여 화학 에칭하는 공정과, 상기 화학 에칭한 상기 형상화 부품을 과망간산염을 포함하는 수용액에 침지하여, 표면에 망간 산화물을 성분으로 하는 박층을 형성하는 공정과, 상기 박층을 형성한 상기 형상화 부품을 사출 성형 금형에 인서트하고, 폴리페닐렌설파이드 70~97질량%와 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 수지 70~97질량%와 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 및/또는 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성의 수지 조성물, 및 헥사메틸렌디아민과 이소프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드와 헥사메틸렌디아민과 테레프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드의 쌍방이 함유되어 있는 방향족 폴리아미드 수지를 주성분으로 하는 수지분 조성의 수지 조성물로부터 선택되는 1종을 사출하고, 상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을 일체로 고착하는 공정과, 상기 고착한 상기 형상화 부품과 상기 수지 조성물을, 인산망간계 또는 규소계의 마그네슘 합금용 화성 처리액에 침지하여 화성 처리하는 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

<20> 이하, 그 수단을 상세히 설명한다.

<21> [마그네슘 부품, 마그네슘 합금 부품]

<22> 본 발명에 사용하는 마그네슘 또는 마그네슘 합금은 AZ31 등의 전신용(展伸用) 합금, AZ91 등의 주조용 합금 등의 시판되고 있는 모든 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 대상이다. 형상물로서는 주조용 합금 등이면, 다이캐스트(die-cast), 티소몰드(thixo-mold), 사출 성형 등의 수단으로 형상화한 부품, 또 그것을 더 기계 가공하여 형상을 가다듬은 부품을 사용할 수 있다. 또, 전신용 합금 등에서는, 중간재인 판재 등, 또 그들을 열프레스 가공 등의 기계 가공을 하여 형상화한 부품을 사용할 수 있다.

<23> 본 발명에 사용하는 마그네슘 또는 마그네슘 합금은 표면에 망간 산화물을 주성분으로 하는 박막을 가진다. 통상, 내식성 향상을 위해 마그네슘 합금에 행하는 표면 처리는, 이온화 경향이 높고 공기 중에서도 부식 산화하기 쉬운 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 이종 금속의 염이나 산의 수용액에 침지함으로써, 표면에 이종 금속을 포함하는 금속 산화물이나 금속 탄산화물이나 금속 인산화물의 안정층을 형성시키고, 그 층의 존재에 의해 내부 금속의 방식(防蝕)을 행한다고 하는 처리이다. 금속업계에서는 이러한 침지형 표면 처리를 화성 처리라고 하는데, 본 발명은 화성 처리에 포함되는 하나의 방법을 사용한다.

<24> 일반적으로는, 화성 처리 전에 행하는 탈지나 화학 에칭도 포함하여 「화성 처리」라고 하는 경우가 많다. 본 발명 내에서는 혼동하는 일이 없게, 「화성 처리」는 내식층을 만들기 위한 좁은 의미에서의 처리를 나타내는 것으로 하고, 그 전에 통상 행하는 탈지나 에칭 등의 처리를 「전처리」, 화성 처리를 포함하는 화성 피막을 만들기 위한 본질적인 처리를 「본처리」, 전처리와 본처리의 쌍방을 포함하는 전체를 「액처리」로 칭하여 설명을 한다.

<25> 마그네슘이나 마그네슘 합금에 대해서 행하는 화성 처리로서 예로부터 알려져 있는 것은, 크롬산을 포함하는 수용액에 침지하고, 크롬 산화물이나 크롬의 인산화물을 주성분으로 하는 방식층을 표면에 설치하는 화성 처리이고, 일반적으로 크로메이트 처리로 불리고 있다. 이 크로메이트 처리는 US2,438,877호 명세서 등에서 알려져 있다. 최근에는 망간염과 인산 등의 혼합 수용액에 침지하여, 인산망간을 주성분으로 하는 방식층을 설치하는 처리가 많이 사용되고 있다.

<26> 크롬 이외의 금속염을 사용하는 화성 처리는 논크로메이트(non-chromate) 처리로 불리고 있는데, 인산망간계 이외에도 인산염계, 규산염계, 주석산계, 불화물계 등이 알려져 있다. 금속종으로서, 망간, 알루미늄, 칼슘, 바나듐, 아연, 지르코늄, 티타늄 등이 시험되고 있고, 그들의 산화물이나 인산화물, 그들의 복합물층 등을 설치하는 방법도 개시되어 있다. 그 예는 일본 특허공개 1993-230669호 공보, 일본 특허공개 1995-126858호 공보,

일본 특허공개 2001-123274호 공보, 일본 특허공개 2000-096255호 공보, 일본 특허공개 2000-199077호 공보 등에 개시되어 있다.

- <27> 크로메이트 처리법은 내식성이 뛰어난 처리법으로서 오래 사용되어 왔지만, 처리액에 환경상 문제 있는 6가 크롬을 많이 사용하는 것이 요즈음 문제로 되어 사용되고 있지 않다. 그 때문에 크롬을 사용하지 않는 화성 처리법이 요구되고, 상기한 망간이나 그 외의 금속염을 사용한 방법이 개발되고 있다. 최근에는 인산망간계 화합물을 사용한 방법이 크로메이트 처리를 대체하여 많이 사용되고 있다. 그러나, 본 발명자들은 사출 접합에 가장 적합한 화성 처리법은 인산망간계의 것은 아니라는 실험 결과를 얻을 수 있었다.
- <28> 본 발명자의 가설에 의한 사출 접합에 필요한 합금층에서의 요건은 다음의 요건 (1)~(3)이 필수 요건이다.
- <29> (1) 화성 처리로 얻어진 표면에 μm (마이크로미터) 오더(order)의 요철이 있고, 또한 이 오목부면 상에 10nm(나노미터) 이상의 고저차가 있는 미세 요철이 있는 것일 것. 특히, 그 미세 요철은 50~100nm 주기로 50nm의 고저차가 있는 경우, 50~100nm 주기로 직경 50nm이고, 동등 깊이 또는 높이의 오목부 또는 돌기부가 있는 경우, 또는 50~100nm 주기, 50nm의 폭으로 50nm의 높이 또는 깊이의 칸막이 형상물 또는 홈 형상물이 있는 경우에 가장 사출 접합력이 강하게 되어 바람직하다.
- <30> (2) 그 표층은 마그네슘 합금의 자연 산화층이 아니고 마그네슘도 포함하는 금속의 산화물, 탄산화물, 수산화물, 및/또는 인산화물, 즉 세라믹질의 고경도의 층일 것.
- <31> (3) 그 세라믹질의 경화층과 생지(生地)인 마그네슘 합금의 접합이 충분히 강할 것.
- <32> 현실에서 행해지고 있는 전처리를 포함하는 마그네슘 합금용 화성 처리에서는, 상기 요건 (1), (2), 및 (3)도 충분히 만족시킬 수가 없다. 본 발명자들은 사출 접합에 사용할 수 있는 전처리법, 화성 처리법, 및 그 관련법 등에 대해서 시행착오하고, 그 결과 적당한 전처리법과 과망간산칼륨을 사용한 화성 처리법, 및 전처리와 화성 처리 사이에 하나의 공정을 부가함으로써, 전술한 요건 (1), (2), 및 (3)의 요건을 만족시키는 처리법을 개발하였다.
- <33> 과망간산칼륨을 처리액으로 한 화성 처리법에서는, 화성 피막과 생지의 접합력이 그 외의 약액에 의한 화성 피막보다 강한 것이 사출 접합에 적합하다고 판단한 최초의 이유이다. 그 후 이 과망간산칼륨계 액에 의한 화성 피막이라도, 그 피막 두께를 두껍게 하면 수지와와의 사출 접합력이 급격히 저하되는 것도 알아내었다. 이 두꺼운 화성 피막을 붙인 마그네슘 합금에 PPS계 수지 조성물을 사출 접합한 일체화품을 인장 파단 시험에서 파단하고, 그 양 파단면을 관찰한 바, 금속층에도 수지 조성물층에도 거의 같은 정도로 화성 피막이 잔존하고 있었다.
- <34> 강한 파단 강도를 나타낸 얇은 화성 피막에 의한 일체화물의 파단면을 보면, 화성 피막의 대부분이 수지 조성물층에 부착하고 있는 것이 많았기 때문에, 분명히 모습이 달랐다. 즉, 이 화성 피막은 단단하지만 부서지기 쉽고, 두껍게 한 경우에는 강한 힘에서 화성 피막 자체가 수지와와의 접합면보다 먼저 부서지는 것이다. 결국, 사출 접합에는 화성 피막의 두께는 얇은 편이 바람직하고, 내식성을 위해서는 그렇게 단단하지 않고(신성(迅性)이 있고) 두꺼운 피막인 것이 바람직하기 때문에, 쌍방을 만족시키는 단순한 방법은 없다는 것을 알 수 있었다.
- <35> 또, 여기서 사출 접합에 관해서, 화학 에칭에 의해 μm 오더(order)의 거칠기를 얻는 것의 의미에 대해서 기술한다. 금속을 부식시킬 수 있는 산이나 염기의 수용액에 그 금속을 침지하면, 표면이 에칭되어 어떠한 요철 형상을 낳는다. 이 요철 형상은 물리적 수단, 예를 들면 사포로 연마하여 얻어지는 요철면과 달리, 얻어진 오목부의 대부분이 언더(under) 구조로 된다. 언더 구조란 오목부를 위에서 보았을 때에 오목부 내에 보이지 않는 개소가 있다고 하는 것이고, 만약 오목부의 바닥으로부터 마이크로(micro)의 눈으로 올려볼 수가 있다고 하면, 오버행(overhang) 개소가 보인다고 하는 의미이다. 화학 반응에 의지하고 있고, 금속의 침식은 수직 방향만이 아니라 모든 방향으로 나아가기 때문에 오목부는 언더 구조로 되는 경우가 많다. 이것이 수지부와의 결합이 생기므로 중요하다.
- <36> 그런데, 높은 접합력을 얻기 위해서는 화성 피막의 두께는 너무 두껍지 않은 편이 바람직하고, 한편으로 높은 내식성을 얻기 위해서는, 화성 피막이 최대한 두꺼운 편이 바람직하다고 하는 상기의 사정으로부터, 사출 접합에 관해서 바람직한 화성 처리법이 반드시 내식성에 관해서 적절하다고는 할 수 없다고 하는 문제가 생긴다. 그래서 본 발명자들은 사출 접합에 있어서 높은 접합력을 발휘하면서 내식성이 뛰어난 표면을 형성하기 위하여, 금속 합금 부품의 표면 처리 방법을 개발하였다. 또한, 그 표면 처리를 행한 금속 합금 부품에 대한 수지의 사출 접합으로 얻은 금속·수지 일체화물을, 그대로 종래형의 화성 처리액에 투입하였다.
- <37> 이미 어느 정도의 화성 피막을 가지고, 또한 다른 공정을 일단 거치는 것을 재차 같은 또는 다른 화성 처리액에

투입하여 의미가 있는지 없는지는 실험으로 확인할 필요가 있었지만, 결과는 충분히 의미가 있는 것이었다. 추가의 화성 처리가 앞의 공정에서 얻어진 화성 피막의 더 위에 피막을 만듦으로써 내식성을 향상시킨 것인지, 앞의 공정에서 얻어진 화성 피막의 갈라짐이나 핀홀(pinhole) 개소를 추가의 화성 처리가 메움으로써 내식성을 향상시킨 것인지는 알 수 없다. 본 발명자들은 도장한 다음 흠집을 내고 염수 분무 시험을 행하여, 흠집 개소로부터 도막 부풀음이나 녹이 어느 정도 확대될까 하는 실증적인 평가 방법의 결과로부터 판단하고 있다.

<38> 이하, 각 공정의 구체적인 실시법에 대해서 기술한다.

<39> [마그네슘 합금 부품의 표면 처리/전처리]

<40> 마그네슘 합금 부품은 우선 탈지조에 침지하여 기계 가공에서 부착된 유제(油劑)나 손가락 기름기를 제거하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 시판의 마그네슘용 탈지제를 그 약제 메이커(maker)의 지정대로의 농도로 온수에 투입하여 수용액을 준비하고, 이것에 침지하여 수세하는 것이 바람직하다. 통상의 시판품에서는, 농도 5~10%로서 액체의 온도를 50~80℃로 하여 5~10분 침지한다. 다음에, 산성 수용액에 침지하여 에칭(etching)하고, 마그네슘 합금 부품의 표층을 녹여, 더러운 것과 잔존한 유제나 계면활성제의 잔분도 제거한다. 사용액은 PH2~5의 유기 카르복실산, 예를 들면 초산, 프로피온산, 구연산, 말론산, 안식향산, 프탈산 등, 및 무기산, 예를 들면 질산, 염산, 인산, 불산 등의 약산성 수용액을 사용할 수 있다.

<41> 특히, 초산, 프로피온산, 구연산, 말론산 등의 지방족 카르복실산이 바람직하다. 마그네슘 순도가 100%에 가까운 고순도 마그네슘 외에는 합금에 이종 금속이 포함되어 있다. 예를 들면, AZ31, AZ91에서는 알루미늄이 3~9%, 아연이 1% 정도 포함되어 있고, 알루미늄이나 아연은 약산성 수용액을 사용한 이 에칭 공정에서는 녹기 어렵고 불용물로서 표면에 침착하기 때문에, 이들 침착물을 녹여 버리고 청정하게 하는 공정이 필요하다. 이른바 스머트(smut) 제거이다. AZ31이나 AZ91에서는, 우선 약염기성 수용액에 침지하여 알루미늄의 스머트를 용해하고(제1스머트 처리), 다음에 강염기성 수용액에 침지하여 아연의 스머트를 녹여 버리는(제2스머트 처리) 것이 바람직한 방법이다.

<42> 현재, 업계에서 통상 실시되고 있는 마그네슘 합금용 화성 처리에서는, 전처리에서의 제1스머트 처리가 많고, 시판의 알루미늄 합금용 탈지제 수용액이 사용되고 있다. 약염기성에서 원래 미세 알루미늄을 용해하는 능력이 있기 때문이다. 그러나 본 발명에서는, 마그네슘 합금편의 표면을 최종적으로 100~10000nm 주기의 요철, 또는 직경 100~10000nm의 오목부로 덮고, 또한 그 면 상에 10nm 이상의 고저차가 있는 초미세 요철을 형성하는 것이 바람직하다. 이러한 형상으로 하기 위해서, 상기의 에칭 공정이 중요한 역할을 하지만, 의외의 것으로 제1스머트 처리 공정이 더 중요한 공정이라는 것을 알 수 있었다.

<43> 아마, 알루미늄 스머트를 제거할 뿐만 아니라, 합금 표면에 노출되어 있는 알루미늄도 용해하여 요구하는 거칠기에 관해서 영향을 주고 있는 것으로 보였다. 통상의 마그네슘 합금 화성 처리의 제1스머트 제거 공정에서 이용되는 것은 알루미늄 합금용 탈지제인 것이 보통이지만, 본 발명자들은 그 외의 약염기성 수용액을 다수 시험하였다. 그 결과 여러 가지 것을 사용할 수 있다는 것이 판명되었다. 특히, 우수한 것에 대해서는 실시예에 나타내었다. 제2스머트 처리는 15~25% 농도의 가성 소다 수용액을 온도 60~80℃로 하여 5~10분간 침지하는 방법을 취하였다.

<44> [마그네슘 합금 부품의 표면 처리/본처리]

<45> 다음에 액처리 중에서 본처리라고 할 수 있는 처리를 행한다. 본처리는 2단계의 침지 처리, 즉 약산성 수용액에 극단시간 침지하여 미세 에칭을 행하고, 다음에 화성 처리를 행하는 것이 바람직하다. 미세 에칭 공정에는 PH4~6의 유기 카르복실산, 예를 들면 초산, 프로피온산, 구연산, 안식향산, 프탈산, 페놀, 페놀 유도체 등의 약산성 수용액을 사용할 수 있고, 침지 시간도 15~90초로 극단시간이 바람직하다. 이 미세 에칭 공정은 통상의 마그네슘 합금 화성 처리에는 없는 공정이지만, 본 발명자들은 실험 결과로부터 보아 미세 에칭 공정을 포함하는 편이 보다 강한 사출 접합력을 낳는다고 판단하였다.

<46> 화성 처리 공정은 종래 알려져 있는 논크로메이트형 화성 처리의 대부분을 시험한 결과이지만, 과망간산칼륨계 화성 처리가 우수하다고 판단한 것이다. 과망간산칼륨계 화성 처리에 대해서 구체적으로 기술한다. 전처리를 마친 마그네슘 합금 부품을 온도 40℃ 전후로 한 0.1~0.3% 농도의 수화 구연산 수용액에 15~60초 침지하여 미세 에칭하고, 이 후에 이온 교환수로 수세한다.

<47> 다음에 화성 처리액으로서 과망간산칼륨 1.5~3.0%, 초산 0.7~1.5%, 수화 초산나트륨 0.3~1.0%를 포함하는 수용액을 온도 40~50℃로 하여 준비하고, 이것에 전술한 마그네슘 합금 부품을 0.5~1분 침지하고, 이후에 이것을 수세하는 것이 바람직하다. 이 화성 처리법은 전술한 일본 특허공개 2001-123274호 공보 등에 기재된 기술을 시

행착오하여 사출 접합력 향상을 위해 개량한 것이다. 이것을 온도 80~90℃로 한 온풍 건조기에 5~20분 넣어 건조시킨다. 이 처리에 의해 마그네슘 합금 부품 표면에는 망간 산화물을 주성분으로 하는 박층이 형성된다.

<48> 이와 같이 마그네슘 합금 부품에 대해서, 전처리로서의 제1스머트 처리 및 제2스머트 처리를 행한 후, 약산성 수용액에 극단시간 침투하여 미세 에칭을 행하고, 화성 처리로서의 과망간성 칼륨계 화성 처리를 더 행한 결과, 진술한 사출 접합에 필요한 요건 (1)~(3)을 만족하고, 강한 사출 접합력을 얻은 후 내식성도 뛰어난 표면을 가지게 되는 것이다.

<49> [수지 조성물/PPS 조성물]

<50> 본 발명을 구성하는 수지 조성물은 PPS 70~97질량% 및 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 조성물로 이루어지고, 특히 접합성이 뛰어난 복합체로 하는데는 PPS 80~95질량%, 및 폴리올레핀계 수지 5~20질량%를 포함하는 수지분 조성으로 하는 것이 바람직하다. 여기서, PPS가 70질량% 미만인 경우, 또는 97질량%를 초과하는 경우, 얻어지는 복합체는 금속 부품과 수지 조성물 부품의 접합성이 떨어지는 것으로 된다.

<51> PPS로서는 PPS라고 칭해지는 범주에 속하는 것이면 좋고, 그 중에서도 수지 조성물 부품으로 할 때의 성형 가공성이 뛰어나다는 점에서 직경 1mm, 길이 2mm의 다이스(dies)를 장착한 고화식(高化式) 플로우 테스터(flow tester)로, 측정 온도 315℃, 하중 98N(10kgf)의 조건하, 측정한 용융 점도가 100~30,000푸아즈(poise)(P)인 것인 것이 바람직하다. 또, PPS는 아미노기나 카르복실기 등으로 치환한 것이나, 중합시에 트리클로로벤젠 등으로 공중합한 것이라도 좋다.

<52> 또, PPS로서는 직쇄상의 것, 분기 구조를 도입한 것, 불활성 가스 중에서 가열 처리를 행한 것 등이라도 좋다. 또한, PPS는 가열 경화 전 또는 후에 탈이온 처리(산 세정, 열수 세정 등), 혹은 아세톤 등의 유기 용매에 의한 세정 처리를 행함으로써 이온, 올리고머 등의 불순물을 저감시킨 것이라도 좋고, 중합 반응 종료 후에 산화성 가스 중에서 가열 처리를 행하여 경화를 진행시킨 것이라도 좋다.

<53> 폴리올레핀계 수지로서는, 통상 폴리올레핀계 수지로서 알려져 있는 에틸렌계 수지, 프로필렌계 수지 등이고, 시판의 것이라도 좋다. 그 중에서도, 특히 접착성이 뛰어난 복합체를 얻는 것이 가능하게 된다는 점에서, 무수 말레산 변성 에틸렌계 공중합체, 글리시딜메타크릴레이트 변성 에틸렌계 공중합체, 글리시딜에테르 변성 에틸렌계 공중합체, 에틸렌알킬아크릴레이트 공중합체 등인 것이 바람직하다.

<54> 무수 말레산 변성 에틸렌계 공중합체로서는, 예를 들면 무수 말레산 그래프트 변성 에틸렌 중합체, 무수 말레산-에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산에스테르-무수 말레산 3원 공중합체 등을 들 수가 있고, 그 중에서도 특히 뛰어난 복합체가 얻어진다는 점에서, 에틸렌-아크릴산에스테르-무수 말레산 3원 공중합체인 것이 바람직하다. 에틸렌-아크릴산에스테르-무수 말레산 3원 공중합체의 구체적 예로서는 「본다인(알케마사제)」 등을 들 수 있다.

<55> 글리시딜메타크릴레이트 변성 에틸렌계 공중합체로서는, 글리시딜메타크릴레이트 그래프트 변성 에틸렌 중합체, 글리시딜메타크릴레이트-에틸렌 공중합체를 들 수가 있고, 그 중에서도 특히 뛰어난 복합체가 얻어진다는 점에서 글리시딜메타크릴레이트-에틸렌 공중합체인 것이 바람직하다. 글리시딜메타크릴레이트-에틸렌 공중합체의 구체적인 예로서는 「본드퍼스트(스미토모케미칼사제)」 등을 들 수 있다.

<56> 글리시딜에테르 변성 에틸렌 공중합체로서는, 예를 들면 글리시딜에테르 그래프트 변성 에틸렌 공중합체, 글리시딜에테르-에틸렌 공중합체를 들 수가 있고, 에틸렌알킬아크릴레이트 공중합체의 구체적인 예로서는 「로트릴(알케마사제)」 등을 들 수 있다.

<57> 본 발명의 복합체에 있어서는, 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물 부품의 접합성이 보다 뛰어난 것으로 되는 점에서, 수지 조성물 부품은 PPS 70~97질량% 및 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 합계 100질량부에 대해서, 다관능성 이소시아네이트 화합물 0.1~6질량부 및/또는 에폭시 수지 1~25질량부를 더 배합하여 이루어지는 것인 것이 바람직하다.

<58> 다관능성 이소시아네이트 화합물은 시판의 비블록형, 블록형의 것을 사용할 수 있다. 다관능성 비블록형 이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면 4, 4' - 디페닐메탄다이소시아네이트, 4, 4' - 디페닐프로판다이소시아네이트, 톨루엔다이소시아네이트, 페닐렌다이소시아네이트, 비스(4-이소시아네이트페닐)술폰 등을 예시할 수가 있다. 또, 다관능성 블록형 이소시아네이트 화합물로서는, 분자 내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 가지고, 그 이소시아네이트기를 휘발성의 활성 수소화합물과 반응시켜, 상온에서는 불활성으로 한 것이고, 다관능성 블록형 이소시아네이트 화합물의 종류는 특히 규정한 것이 아니라, 일반적으로는 알코올류, 페놀류, ε-카프롤락탐,

옥심류, 활성 메틸렌 화합물류 등의 블록제에 의해 이소시아네이트기가 마스크(mask)된 구조를 가진다. 다관능성 블록형 이소시아네이트로서는, 예를 들면 「타케네이트(미츠이타케다케미컬사제)」 등을 들 수가 있다.

<59> 에폭시 수지로서는, 일반적으로 비스페놀 A형, 크레졸 노볼락형 등으로서 알려져 있는 에폭시 수지를 이용할 수가 있고, 비스페놀 A형 에폭시 수지로서는, 예를 들면 「에피코트(재팬에폭시레진사제)」 등을 들 수가 있고, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지로서는 「에피크로(다이닛뽀잉크화학공업사제)」 등을 들 수가 있다.

<60> 또, 본 발명의 복합체의 수지 조성물은, 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물 부품의 선펡창물차의 조정 및 수지 조성물 부품의 기계적 강도를 향상시키는 것을 목적으로 하여, PPS 70~97질량% 및 폴리올레핀계 수지 3~30질량%를 포함하는 수지분 합계 100질량부에 대해서, 충전제 1~200질량부, 보다 바람직하게는 10~150질량부를 더 포함하여 이루어지는 것인 것이 바람직하다.

<61> 충전제로서는 섬유상 충전제, 입상 충전제, 판상 충전제 등의 충전제를 들 수가 있다. 섬유상 충전제로서는 예를 들면 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유 등을 들 수가 있고, 유리 섬유로서는 예를 들면 평균 섬유 직경이 6~14 μm인 쉼드 스트랜드(chopped strand) 등을 들 수가 있다. 또, 판상, 입상 충전제로서는, 예를 들면 탄산칼슘, 마이카, 글래스 플레이크(glass flake), 글래스 벌룬(glass balloon), 탄산마그네슘, 실리카, 탈크, 점토, 탄소 섬유나 아라미드 섬유의 분쇄물 등을 들 수가 있다. 또한, 충전제는 실란 커플링제(silane coupling agent), 티타네이트계 커플링제로 처리한 것인 것이 바람직하다.

<62> [수지 조성물/PBT 조성물]

<63> PBT 수지 조성물에 대해서 기술한다. 수지분 조성으로서 PET 및/또는 폴리올레핀계 수지 3~30%와, 70~97%의 PBT의 조성을 가지는 것이 바람직하다. 폴리올레핀계 수지는 PPS 수지 조성물의 항에서 기술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. PET 및/또는 폴리올레핀계 수지의 조성비가 적은 경우, 및 수지분 조성으로 30%를 초과하는 경우에는 사출 접합력에의 효과가 불확실한 것으로 된다.

<64> 사출 접합에 대해서 말하면 PET 및/또는 폴리올레핀계 수지의 수지분 조성이 5~20%인 것이 특히 접합력이 강하게 안정되어 있으므로 바람직하다. 부가하여 말하면, PET 성분이 수지분 조성의 30%를 초과하는 경우에는 사출 성형기의 사출통 내의 고온에서 에스테르 교환 반응이 생겨 수지 자체의 강도가 저하하는 경우가 있고, 폴리올레핀 성분이 수지분 조성의 30%를 초과하는 경우에는 사출 성형시의 가스 발생이 증가하고, 또한 러너(runner) 등의 빠집이 악화되어 성형 사이클을 파괴할 가능성이 높아진다. 선펡창물을 마그네슘 또는 마그네슘 합금 수준으로 하기 위해서 필러(filler)를 대량으로 혼입시키는 것이 사출 접합력을 경시적으로 안정하게 한다. 이것은 상기한 PPS계와 같다.

<65> [수지 조성물/방향족 폴리아미드 조성물]

<66> 방향족 폴리아미드 수지 조성물에 대해서 설명한다. 보다 바람직한 것은 수지분 조성으로서 80% 이상이 프탈산계 나일론이고, 또한 나일론 6I(헥사메틸렌디아민과 이소프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드)와 나일론 6T(헥사메틸렌디아민과 테레프탈산으로부터 얻어지는 폴리아미드)의 쌍방이 함유되어 있는 것이 바람직하다.

<67> 방향족 나일론은 지방족 나일론보다 흡습성이 작고, 그 의미에서 금속과의 장기적인 접합의 유지에 적합하지만, 그것과는 별도로 전술과 같이 유사한 나일론을 혼합함으로써, 급랭시의 물성이 통상의 열가소성 수지와 크게 다르게 되는 것이 발견되고 있다. 즉, 각종의 결정성의 열가소성 수지에 대하여 소정의 사출 성형 조건에서 사출 성형품을 얻은 경우, 얻어지는 성형품 내의 수지는 이미 대부분이 결정화 고화하여, 그 최종 안정 상태에 거의 도달하고 있지만, 방향족 나일론, 특히 유사 고분자를 혼합한 방향족 나일론에는 이형 직후의 수습조건 가소성이 남는다고 하는 이상한 것이다.

<68> 일본에서는 그다지 알려져 있지 않고 생산도 주로 미국이지만, 미국에서는 「억지로 뽑을 수 있는 나일론」이라고 말해지고 있다. 그 고분자 화학적인 해석에 대해서 문헌 조사했지만 유감스럽게도 본 발명자들은 명확하게 된 문헌을 찾아낼 수 없었다. 그러나 본 발명자들은 상기한 것처럼, 급랭시의 결정화 속도가 늦은 결정성 수지가 있으면 이것은 사출 접합에 적합한 수지라고 생각하고 있고, 그 생각에 따라 PBT 또는 PPS를 개량해 왔다. 그 견해에 의하면 「억지로 뽑을 수 있는 나일론」은 명확히 급랭시의 결정화 고화가 늦은 결정성 수지라고 판단할 수 있다. 실제로 방향족 나일론을 합성하고, 또한 혼합하여 마그네슘 합금에의 사출 접합용 수지로서 실험하여, 이하의 것을 알 수 있었다

<69> 즉, 급랭시의 결정화 고화속도가 역시 전술한 개량 PBT 또는 PPS계 수지보다도 훨씬 늦고, 너무나도 늦기 때문에 사출 접합시의 취급도 바꾸지 않으면 안 될 정도였다. 통상의 사출 성형에 있어서의 급형 냉각 시간, 예를

들면 15~25초에서는 이형시의 충격으로, 인서트(insert)한 마그네슘 합금편과 수지 성형물이 벗겨져 이형하는 것이 있었다. 그러므로, 냉각 시간을 과감히 긴 냉각 시간(예를 들면 60~90초)으로 한 사출 접합 시험을 하여, 사출 접합이 확실히 생기고 있는 것을 우선 확인할 필요가 있다. 또한 이만큼 냉각 시간을 길게 취해도 아직 결정화는 진행 중이고, 접합 강도는 충분히 높아져 있지 않으므로 금형을 여는 것, 및 이젝터 핀(ejector pin)으로 이형함으로써, 접합편에 벗김 응력이 강하게 작용하면 최종적인 접합력은 약해진다. 이 사출 접합으로 충분히 높은 접합력을 얻는데는 상품 설계와 금형 설계의 쌍방에 약간의 공리가 필요하다.

<70> [복합체의 제조 방법]

<71> 본 발명의 고내식성 복합체의 제조 방법은, 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 사출 성형 금형에 인서트(insert)하는 사출 성형법이고, 이 사출 성형법은 이하와 같이 행한다. 사출 성형 금형을 준비하고, 이 금형을 열어 그 일방에 전술의 액처리를 행한 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품을 인서트하고, 금형을 닫고, 상기한 열가소성 수지 조성물을 사출하고, 고화한 후에 금형을 열어 이형함으로써, 복합체의 제조를 행한다.

<72> 다음에, 사출 조건에 대해서 설명한다. 금형 온도로서는 특히 고화 후 수지 강도에의 영향이 적고, 복합체의 생산 효율이 뛰어나다는 점에서 온도 100℃ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 온도 120℃ 이상이다. 한편, 사출 온도, 사출압, 사출 속도는 특히 통상의 사출 성형과 다르지 않지만, 굳이 말하자면 사출 속도와 사출압은 조금 높게 한다. 얻어진 복합체는 가능한 한 손으로 접촉하지 않고, 특히 마그네슘 또는 마그네슘 합금 부분은 접촉하지 않게 한다. 사출 접합에서는 금형에 이형제 등을 스프레이(spray)하는 것은 엄금이고, 인서트 전의 금형은 휘발유 등으로 부착 유제를 완전히 닦아내어 두는 것이 중요하다. 그러한 조치를 하여 얻은 복합체는 더러워져 있지 않고, 어닐(anneal) 공정에서도 조심하면 청정한 일체화된 복합체가 얻어진다.

<73> [복합체의 화성 처리법]

<74> 상기 공정에서 얻어진 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물이 일체화된 복합체를, 시판의 마그네슘 합금용 화성 처리액에 침지하여 화성 처리를 행한다. 일체화된 복합체는 본 발명자들이 사출 접합용으로 개발한 과망간산칼륨계 화성 처리가 이미 행해져 있고, 표면은 이산화망간을 주성분으로 하는 박층으로 덮여 있지만, 그러한 표면에 대해서 재차 행하는 화성 처리에 효과가 있는지 없는지를 실험으로 확인하였다. 왜냐하면, 통상의 화학 지식에 비추어, 이산화망간을 인산망간계 수용액에 침지하여도 특히 반응하지 않는다고 하는 결과도 예상될 수 있기 때문이다. 그렇지만, 실험의 결과, 실제로는 2층째의 화성 처리는 내식성 시험에서는 분명히 효과가 인지되었다.

<75> 특히 내식성이 우수한 것처럼 보인 것은, 칼슘 이온을 포함하는 인산망간계 화성 처리액으로 처리한 것, 및 시판의 규소계의 화성 처리액으로 처리한 것이었다. 이들이 이산화망간층과 반응하고, 이산화망간층 상에 겹겹이 쌓이도록 하여, 화성 피막을 껍데(두껍게) 한 결과로 내식성을 향상시켰는지, 그렇지 않으면 이산화망간층에는 얇고 어떠한 이온을 통과시킬 수 있을 것 같은 간극이나 핀홀(pinhole)이 다수 있어, 이들이 신규의 화성 처리에 의해 메워진 것인지는 아직도 해명되어 있지 않다. 어느 쪽이든, 시판의 마그네슘 합금용의 화성 처리액 그것과 본 발명자들이 실시예로부터 선택하여 만든 화성 처리액의 모두에서 항상 효과가 인지되었다.

<76> 칼슘 이온을 포함하는 인산망간계 화성 처리액의 예로서는, 일본 특허공개 1999-131255호 공보에 기재된 기술을 채용하였다. 여기에는 질산칼슘, 탄산망간, 및 인산과 극소량의 염소산나트륨을 용해한 수용액(실제로는 탄산망간이 녹지 않고 현탁액으로 된다)이 기재되어 있다. 또, 통상의 인산망간계, 또는 규소계의 마그네슘 합금용의 화성 처리액은 다수의 회사로부터 시판되고 있고, 본 실시의 형태에서는 멜텍스사(일본 사이타마현 사이타마시)의 시판품을 사용하였다. 그 외에도 화성 처리에 대해서, 특허공보 등에서 공개되어 있는 기술도 다수 알려져 있고, 그들도 일부 실시하였다. 본 발명자들의 판단으로는, 본 발명의 실시예에도 기술하고 있지만, 칼슘을 포함하는 인산망간계의 화성 처리, 또는 규소계의 화성 처리가 다른 것과 비교하여 우수하다.

<77> [복합체의 도장]

<78> 상기 공정에서 얻어진 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물이 일체화된 복합체는 그대로 사용할 수 있지만, 외장용 부품으로 하는데는 이것을 도장한다. 수지 조성물도 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품도 도장할 수 있는 도료로서, 금속 도장용 소부(燒付) 도료가 바람직하게 사용될 수 있다. 수지 조성물측도 온도 200℃ 정도라면 전혀 문제없는 내열성을 가지고 있으므로, 이러한 고온 소부형 도료의 사용에 문제가 될 것은 없다.

<79> 또, 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품만을 도장하는 것이라면, 시판되고 있는 마그네슘 합금 도장용의 도료를 사용할 수 있다. 마그네슘 합금용으로서 시판되고 있는 도료 중에는, 우레탄계 도료, 아크릴우레탄계 도료

등도 있고, 이들은 소부 온도가 120℃ 이하로 낮기 때문에, 많은 도장 기업에서 보유하고 있는 열풍 건조기를 이용할 수가 있다. 단, 이들을 PBT계 수지 조성물, PPS계 수지 조성물 상에 도장하는 것은 수지 조성물과의 접착성이 불충분하게 될 우려가 있다.

<80> [작용]

<81> 본 발명을 적용함으로써, 즉 접합성의 향상, 효율화, 적용 범위의 확대 등을 도모함으로써, 모바일(mobile) 전자 기기나 가전 기기의 경량화나, 차재(車載) 기기나 부품의 경량화, 로봇(robot)의 팔이나 다리의 경량화, 그 외 많은 분야에서 부품, 케이스(case)의 공급, 경량화, 생산성에 기여할 수가 있다.

<82> <발명의 효과>

<83> 이상 상세히 기술한 것처럼, 본 발명의 제조 방법으로 제조한 고내식성 복합체는 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물이 용이하게 벗겨지는 일 없이 일체화된 것이고, 또한 내식성이 뛰어난 것으로 할 수가 있었다. 또, 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품에 특정의 화성 처리를 한 후, PPS를 주성분으로 하는 수지 분 조성, PBT를 주성분으로 하는 수지 분 조성, 또는 나일론 6I 및 나일론 6T의 쌍방이 함유되어 있는 방향족 폴리아미드 수지의 수지 조성을 가지는 열가소성 수지 조성물을 사용하여 사출 접합하고, 그 후에 통상의 화성 처리를 함으로써, 내식성이 뛰어난 고내식성 복합체를 용이하게 확실히 제조할 수가 있었다.

실시예

<93> 이하, 본 발명의 실시의 형태를 실시예에 대신하여 설명한다. 도 1은 사출 성형 금형의 단면을 모식적으로 나타낸 구조도이다. 사출 성형 금형(10)은 소정 형상으로 가공된 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품(1)을 일방의 금형(2)에 인서트(insert)하고, 이것에 수지 조성물(4)을 펀 게이트(pingate)(5)를 개재하여 사출하여 복합체(7)를 성형하는 것이다. 이 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품(1)의 표면에는 미세 오목부가 형성되어 있다. 미세 오목부는 접합면(6)을 형성하고, 이것에 수지 조성물(4)을 고착하는 것이다. 도 2는 접합 후의 복합체(7)를 나타내는 외관도이다. 즉, 도 2에 나타내는 복합체(7)는 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품(1)과 수지 조성물(4)이 접합면(6)에 의해 일체화된 것이다. 또한, 도 1, 도 2에 나타내는 것은 후술하는 각 실시예의 공통의 것으로서 사용한 것이다. 이하에 설명하는 실시예는, 본 발명에 관련되어 제조되는 여러 가지의 접합 강도를 전단 파단 강도의 측정치에 의해 나타내고, 본 발명의 유효성을 확인한 것이다.

<94> <실시예>

<95> 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기재한다. 먼저 실시예에서 얻어진 복합체의 평가·측정 방법을 나타낸다.

<96> [PPS의 용융 점도 측정]

<97> 직경 1mm, 길이 2mm의 다이스를 장착한 고화식 플로우 테스터 「CFT-500(시마즈제작소사제)」으로 측정 온도 315℃, 하중 98N(10kgf)의 조건 하에서 용융 점도의 측정을 행한다.

<98> [표면 관찰]

<99> (a) X선 회절 분석 장치

<100> 표면의 관찰을, 시료에 X선을 조사하고, 그 회절 격자의 데이터로부터 결정 레벨(level)의 해석을 행하는 분석을 행하는 X선 회절 분석 장치(XRD)에 의해 행하였다. 이 X선 회절 분석 장치에는 수 μm 직경의 표면을 깊이 수 nm까지의 범위에서 관찰할 수 있는 「XRD-6100(제품명)」(일본 교토부, 시마즈제작소사제)을 사용하였다.

<101> (b) 전자 현미경 관찰

<102> 주로 부품의 표면의 관찰을 위해서 전자 현미경을 이용하였다. 이 전자 현미경에는 주사형(SEM)의 전자 현미경 「S-4800(제품명)」(일본 도쿄도, 히타치제작소사제) 및 「JSM-6700F(제품명)」(일본 도쿄도, 니혼전자사제)를 사용하여 1~2KV에서 관찰하였다.

<103> (c) 주사형 프로브 현미경 관찰

<104> 표면의 거칠기(요철)의 관찰을 위해서 주사형 프로브(probe) 현미경을 이용하였다. 이 주사형 프로브 현미경 관찰에는 「SPM-9600(제품명)」(일본 교토부, 시마즈제작소사제)을 사용하였다.

<105> [복합체의 접합 강도의 측정]

- <106> 접합 강도 시험은 인장 시험기 「모델 1323(제품명)」(일본 도쿄도, 아이코엔지니어링사제)을 사용하여, 인장 속도 10mm/분으로 전단 파단력을 측정하였다.
- <107> [복합체의 내식성의 시험(염수 분무 시험)]
- <108> 내식성 시험에는 염수 분무 시험기 「SPT-90(제품명)」(일본 도쿄도, 스가시험기사제)을 사용하여 온도 35℃에서 5% 농도의 염수를 24시간 연속 분무하고, 이온 교환수로 세정하고, 풍건(風乾) 등을 하여 내식성을 평가하였다.
- <109> [조정예 1(PPS 조성물의 조제예)]
- <110> 교반기를 구비하는 50리터 오토클레이브(autoclave)에 Na₂S · 2.9H₂O 6,214g, 및 N-메틸-2-피롤리돈 17,000g을 넣고, 질소 기류 하에서 교반하면서, 서서히 온도 205℃까지 승온하여, 1,355g의 물을 증류 제거하였다. 이 계를 온도 140℃까지 냉각한 후, p-디클로로벤젠 7,160g과, N-메틸-2-피롤리돈 5,000g를 첨가하고, 질소 기류 하에서 이 계, 즉 오토클레이브를 봉입하였다. 이 계를 2시간 걸러 온도 225℃로 승온하고, 온도 225℃에서 2시간 중합시킨 후, 30분 걸러 온도 250℃로 승온하고, 또 온도 250℃에서 3시간 중합을 행하였다. 중합 종료 후, 실온까지 냉각하고 폴리머를 원심분리기에 의해 분리하였다. 당해 고형분을 온수로 폴리머를 반복하여 세정하고, 온도 100℃에서 하루 밤낮 건조시킴으로써, 용융 점도가 280푸아즈(P)인 PPS(이하, PPS (1)이라고 기재한다)를 얻었다.
- <111> 이 PPS (1)을 질소 분위기 하에서 온도 250℃에서 3시간 더 경화를 행하여 PPS(이하, PPS (2)라고 기재한다)를 얻었다. 얻어진 PPS (2)의 용융 점도는 400푸아즈(P)였다. 얻어진 PPS (2)를 6.0kg, 에틸렌-아크릴산에스테르-무수 말레산 3원 공중합체 「본다인 TX8030(알케마사제)」을 1.5kg, 에폭시 수지 「에피코트 1004(재팬에폭시레진사제)」를 0.5kg 미리 텀블러(tumbler)로 균일하게 혼합하였다. 그 후 2축 압출기 「TEM-35B(토시바기계사제)」로 평균 섬유 직경 9μm, 섬유 길이 3mm의 유리 섬유 「RES03-TP91(니혼판유리사제)」을, 사이드 피더(side feeder)로부터 첨가량이 20질량%로 되도록 공급하면서, 실린더 온도 300℃에서 용융 혼련하여 펠렛(pellet)화한 PPS 조성물 (1)을 얻었다. 얻어진 PPS 조성물 (1)을 온도 175℃에서 5시간 건조시켰다.
- <112> [조정예 2(PPS 조성물의 조제)]
- <113> 조정예 1에서 얻어진 PPS (1)을 산소 분위기 하에서 온도 250℃에서 3시간 경화를 행하여 PPS(이하, PPS (3)이라고 기재한다)를 얻었다. 얻어진 PPS (3)의 용융 점도는 1,800푸아즈(P)였다. 얻어진 PPS (3) 5.98kg과 폴리에틸렌 「니포론하드 8300A(토오소오사제)」 0.02kg을 미리 텀블러로 균일하게 혼합하였다. 그 후 2축 압출기 「TEM-35B」로 평균 섬유 직경 9μm, 섬유 길이 3mm의 유리 섬유 「RES03-TP91」을 사이드 피더로부터 첨가량이 40질량%로 되도록 공급하면서, 실린더 온도 300℃에서 용융 혼련하여 펠렛화한 PPS 조성물 (2)를 얻었다. 얻어진 PPS 조성물 (2)를 온도 175℃에서 5시간 건조시켰다.
- <114> [조정예 3(PPS 조성물의 조제)]
- <115> 조정예 1에서 얻어진 PPS (2) 7.2kg과 글리시딜메타크릴레이트-에틸렌 공중합체 「본드퍼스트 E(스미토모화학사제)」 0.8kg을 미리 텀블러로 균일하게 혼합하였다. 그 후 2축 압출기 「TEM-35B」로 평균 섬유 직경 9μm, 섬유 길이 3mm의 유리 섬유 「RES03-TP91」을 사이드 피더로부터 첨가량이 20질량%로 되도록 공급하면서, 실린더 온도 300℃에서 용융 혼련하여 펠렛화한 PPS 조성물 (3)을 얻었다. 얻어진 PPS 조성물 (3)을 온도 175℃에서 5시간 건조시켰다.
- <116> [조정예 4(PPS 조성물의 조제)]
- <117> 조정예 1에서 얻어진 PPS (2) 4.0kg과 에틸렌-아크릴산에스테르-무수 말레산 3원 공중합체 「본다인 TX8030(알케마사제)」 4.0kg을 미리 텀블러로 균일하게 혼합하였다. 그 후 2축 압출기 「TEM-35B」로 평균 섬유 직경 9μm, 섬유 길이 3mm의 유리 섬유 「RES03-TP91」을 사이드 피더로부터 첨가량이 20질량%로 되도록 공급하면서, 실린더 온도 300℃에서 용융 혼련하여 펠렛화한 PPS 조성물 (4)를 얻었다. 얻어진 PPS 조성물 (4)를 온도 175℃에서 5시간 건조시켰다.
- <118> [조정예 5(PBT 조성물의 조제)]
- <119> PBT 수지 「토레론 1100S(토오레사제)」 4.5kg과 PET 수지 「TR-4550BH(테이진화성사제)」 0.5kg을 텀블러로 균일하게 혼합하였다. 그 후 2축 압출기 「TEM-35B」로 평균 섬유 직경 9μm, 섬유 길이 3mm의 유리 섬유 「RES03-TP91」을 사이드 피더로부터 첨가량이 30질량%로 되도록 공급하면서, 실린더 온도 270℃에서 용융 혼련

하여 펠렛화한 PBT계 수지 조성물을 얻었다. 온도 140℃에서 3시간 건조시켜 PBT 조성물 (1)로 하였다.

- <120> [조정에 6(PBT 조성물의 조정)]
- <121> PBT 수지 「토티콘 1401X31(토오레사제)」 6.0kg과, 에틸렌-아크릴산에스테르-무수 말레산 3원 공중합체 「본다인 TX8030(알케마사제)」 0.7kg과, 에폭시 수지 「에피코트 1004(재팬에폭시레진사제)」 0.15kg을 미리 텀블러로 균일하게 혼합하였다. 그 후 2축 압출기 「TEM-35B(토시마기계사제)」로 평균 섬유 직경 9 μ m, 섬유 길이 3mm의 유리 섬유 「RES03-TP91(니혼판유리사제)」을 사이드 피더로부터 첨가량이 30질량%로 되도록 공급하면서, 실린더 온도 270℃에서 용융 혼련하여 펠렛화한 PBT 조성물 (2)를 얻었다. 얻어진 PBT 조성물 (2)를 온도 150℃에서 5시간 건조시켰다.
- <122> [조정에 7(PBT 조성물의 조정)]
- <123> PBT 수지 「토티콘 1401X31(토오레사제)」 6.0kg과, PET 수지 「TR-4550BH(테이진화성사제)」 0.5kg과, 에틸렌-아크릴산에스테르-무수 말레산 3원 공중합체 「본다인 TX8030(알케마사제)」 0.5kg과, 에폭시 수지 「에피코트 1004(재팬에폭시레진사제)」 0.1kg을 미리 텀블러로 균일하게 혼합하였다. 그 후 2축 압출기 「TEM-35B(토시마기계사제)」로 평균 섬유 직경 9 μ m, 섬유 길이 3mm의 유리 섬유 「RES03-TP91(니혼판유리사제)」을 사이드 피더(side feeder)로부터 첨가량이 30질량%로 되도록 공급하면서, 실린더 온도 270℃에서 용융 혼련하여 펠렛화한 PBT 조성물 (3)을 얻었다. 얻어진 PBT 조성물 (3)을 온도 150℃에서 5시간 건조시켰다.
- <124> [조정에 8(방향족 폴리아미드 수지 조성물의 조정)]
- <125> 헥사메틸렌디아민과 이소프탈산으로부터의 폴리아미드인 나일론 6I를 합성하였다. 또, 헥사메틸렌디아민과 테레프탈산으로부터의 폴리아미드인 나일론 6T를 합성하였다. 나일론 66을 0.5kg, 나일론 6I를 1kg, 나일론 6T를 2.5kg, 텀블러로 균일하게 혼합하였다. 그 후 2축 압출기 「TEM-35B」로 평균 섬유 직경 9 μ m, 섬유 길이 3mm의 유리 섬유 「RES03-TP91」을 사이드 피더로부터 첨가량이 50질량%로 되도록 공급하면서, 실린더 온도 280℃에서 용융 혼련하여 펠렛화하였다. 온도 80℃에서 4시간 건조시켜 방향족 폴리아미드 조성물 (1)로 하였다.
- <126> [실시에 1]
- <127> 최종 처리가 습식 버프(buff) 걸기인, 평균 금속 결정 입경이 7 μ m인 두께 1.5mm의 AZ31B 마그네슘 합금(니혼금속사제)을 구입하고, 다수의 크기 18mm×45mm, 두께 0.8mm의 장방형 편으로 절단하여, 마그네슘 합금 부품(1)인 마그네슘 합금편으로 하였다. 이 마그네슘 합금편의 단부에 구멍을 뚫고, 침수개에 대하여 염화비닐로 코팅한 동선을 통과시키고, 마그네슘 합금편끼리가 서로 겹치지 않게 동선을 구부러서 가공하여, 전부 동시에 매달리게 하였다.
- <128> 조(槽)에서, 시판의 마그네슘 합금용 탈지제 「클리너 160(멜텍스사제)」을 물에 투입하여 온도 75℃, 농도 10%의 수용액으로 하였다. 이것에 마그네슘 합금편을 5분간 침지하고 잘 수세하였다. 이어서 다른 조에 온도 40℃로 한 1% 수화 구연산 수용액을 준비하고, 이것에 마그네슘 합금편을 4분 침지하여 잘 수세하였다. 흑색의 스머트(smut)가 부착되어 있었다. 다음에 다른 조에 온도 65℃로 한 탄산나트륨을 1%, 탄산수소나트륨을 1% 포함하는 수용액을 준비하고, 조금 전의 마그네슘 합금편을 5분 침지하여 잘 수세하였다. 이어서, 다른 조에 온도 65℃로 한 15% 가성 소다 수용액을 준비하고, 이것에 마그네슘 합금편을 5분 침지하여 잘 수세하였다. 이것으로 스머트 내의 아연분을 용해할 수가 있었다.
- <129> 이어서 다른 조에 준비한 온도 40℃의 0.25%의 수화 구연산 수용액에 1분 침지하여 잘 수세하였다. 다음에 다른 조에 온도 45℃로 한 과망간산칼륨 2%, 초산 1%, 수화 초산나트륨 0.5%를 포함하는 수용액을 준비하고, 이것에 1분 침지하고, 잘 수세하여 온도 90℃로 한 온풍 건조기에 10분 넣어 건조시켰다. 건조 후 깨끗한 알루미늄박 상에서, 마그네슘 합금편으로부터 동선을 뽑아내고, 한데 모아 싸고, 또 이것을 폴리에틸렌 봉지에 넣고 봉하여 보관하였다. 이때, 접합해야 할 면(구멍을 뚫은 것과 반대측의 단부)에 손가락이 접촉하지 않게 작업하였다.
- <130> 2일 후 이 중 1개의 마그네슘 합금편을 전자 현미경 관찰하였다. 직경 20nm 정도로, 길이 20~50nm 정도의 원기둥상 돌기가 무수히 돌아난 것 같은 복잡한 면으로 덮여 있고, 그 표면은 이들 돌기가 만드는 수백~천nm 직경의 넓은 오목부로 구성되어 있다. 다른 1개의 마그네슘 합금편을 주사형 프로브 현미경으로 거칠기(요철 상태)를 본 바, 요철 주기는 0.3~2 μ m이고 고저차(깊이)는 0.1~0.4 μ m였다. 다른 1개를 XPS 분석한 바, 산소, 망간의 큰 피크(peak), 탄소의 작은 피크, 및 마그네슘, 알루미늄, 아연의 미세한 피크가 관찰되었다.
- <131> XPS로부터 표면은 산화망간으로 덮여 있는 것이 관명되었지만, 약산성 하에서의 과망간산알칼리 금속염의 환원으로부터는 Mn(IV)의 이산화망간이 얻어진다고 하는 것은 잘 알려져 있는 것이므로, 이 산화망간은 이산화망간

이라고 판단하였다. 이산화망간은 흑색으로 통전성이 있지만, 화성 처리 후의 마그네슘 합금은 다갈색으로 변화하고, 화성 처리에서의 침지 시간을 길게 하면 흑갈색으로 변화한다는 점, 화성 처리면은 통전한다는 점에서도 표면은 이산화망간으로 덮여 있는 것이 확실하였다. 또한, 다른 1개를 XRD 분석하였지만 예기된 망간 산화물의 결정은 관찰할 수 없었다. 즉, 이산화망간의 결정도 그 외의 동정(identification)되고 있는 산화망간 결정도 관찰되지 않았다. 따라서, 이산화망간은 아모퍼스(amorphous) 상태인 것, 또는 결정을 포함하지만 그 결정이 너무 작아 XRD 분석으로 관찰할 수 없는 것의 어느 하나였다.

<132> 또한, 1일 후에 나머지 마그네슘 합금편을 꺼내어, 유분 등이 부착하지 않도록 구멍이 있는 쪽을 장갑으로 잡고 온도 140℃로 한 사출 성형 금형에 인서트(insert)하였다. 금형을 닫고 조체에 1에 의해 얻어진 PPS 조성물 (1)을 사출 온도 310℃에서 사출하여 사출 접합시켰다. 이형하여 도 2에 나타내는 일체화된 복합체를 20개 얻었다. 수지부의 크기는 10mm×45mm×5mm이고, 접합면(6)은 10mm×5mm의 0.5cm²였다. 이것을 성형한 당일에 4개 인장 파단 시험한 바, 평균 전단 파단력은 25.0MPa이었다. 또, 성형한 당일에 온도 170℃의 열풍 건조기에 1시간 투입하여 어닐(anneal)한 5개는 또 그 1일 후에 인장 시험한 바, 평균 전단 파단력은 24.2MPa이었다.

<133> 나머지의 일체화된 복합체 10개를 온도 170℃로 한 열풍 건조기 내에 1시간 넣어 어닐하였다. 다음에 일체화품의 수지부를 클립(clip)으로 끼워 매달리게 하였다. 한편, 수화 질산칼슘을 1.77%, 탄산망간을 0.08%, 80% 인산을 0.74%, 염소산나트륨을 0.015% 포함하는 수용액을 온도 60℃로 하여 가끔 교반하면서 1시간 두어 불용분(탄산망간)을 가능한 한 녹였다. 아직 현탁 상태에 있는 온도 60℃의 이 현탁 수용액에 일체화된 복합체를 2분 침지하고 수세하여 온도 90℃에서 15분간 건조시켰다.

<134> 이 2일 후, 일체화된 복합체에 도료 「오마크/흑(오하시화학사제)」을 두께 10μm의 설정으로 도장하고, 온도 100℃에서 1시간 건조시키고, 다음에 「오마크/실버 메탈릭」을 두께 10μm의 설정으로 도장하고, 그 후 온도 170℃에서 30분 소부하였다. 도장 소부의 3일 후, 도막 상에 2mm 간격으로 길이 20mm의 홈집을 커터 나이프(cutter knife)로 6개 내고, 또 이 6개선에 교차하는 1개의 선을 커터 나이프로 그었다. 이것을 1주간 후에 염수 분무 시험기에 세트(set)하였다. 5% 농도의 염수를 사용하여 온도 35℃에서 24시간 염수 분무를 행하고, 이온 교환수로 수세하여, 이것을 페이퍼 냅킨(paper napkin)으로 닦아내고 풍건(風乾)하였다. 커터 나이프로 그은 베인 홈집 측면의 도막은 들떠 있지 않고 홈집으로부터의 녹의 확대도 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 17.1MPa이었다.

<135> [실시에 2]

<136> 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, AZ31B 마그네슘 합금을 사용하여, 전처리하고 미세 에칭(etching)하고 화성 처리를 하였다. 또한 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, 사출 성형 금형에 인서트(insert)하고 PPS 조성물 (1)을 사출하여 이형하고, 도 2에 나타내는 일체화된 복합체를 얻어 같은 날에 어닐(anneal)을 하여 복합체를 10개 얻었다. 다음에 일체화된 복합체의 수지부를 클립으로 끼워 매달리게 하고, 시판의 규소계 마그네슘 합금용 화성 처리액 「마그트리트 SI-5920(멜텍스사제)」을 이 메이커 지시대로 희석하고, 수용액을 온도 50℃로 하여 일체화한 복합체를 1.5분 침지하고, 이것을 이온 교환수로 세정하여 온도 90℃에서 15분 건조시켰다.

<137> 그 3일 후, 일체화된 복합체를 「오마크/흑(오하시화학사제)」으로 두께 10μm의 설정으로 도장하고, 온도 100℃에서 1시간 건조시키고, 다음에 「오마크/실버 메탈릭」을 두께 10μm의 설정으로 도장하고, 그 후 온도 170℃에서 30분 소부하였다. 즉, 일체화 후의 화성 처리에 시판의 규소계의 화성 처리제를 사용한 예이다. 도장 소부(燒付)의 4일 후, 도막 상에 실시예 1과 완전히 마찬가지로의 홈집을 커터 나이프로 내고, 염수 분무 시험기에 세트하였다. 5% 농도의 염수를 사용하여 온도 35℃에서의 24시간 염수 분무를 행하고, 이온 교환수로 수세하여 페이퍼 냅킨으로 닦아내고 풍건하였다. 커터 나이프로 낸 베인 홈집 측면의 도막은 들떠 있지 않고 홈집으로부터의 녹의 확대는 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 20.5MPa이었다.

<138> [실시에 3]

<139> 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, AZ31B 마그네슘 합금을 사용하여, 전처리하고 미세 에칭하고 화성 처리를 하였다. 또한 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, 사출 성형 금형에 인서트(insert)하고, PPS 조성물 (1)을 사출하여 이형하고, 도 2에 나타내는 일체화된 복합체를 얻어 같은 날에 어닐(anneal)을 하여 복합체를 10개 얻었다. 다음에 일체화된 복합체의 수지부를 클립으로 끼워 매달리게 하고, 시판의 인산망간계 마그네슘 합금용 화성 처리액 「마그트리트 MG-5901(멜텍스사제)」을 메이커 지시대로 희석하고, 수용액을 온도 50℃로 하여 상기 복합체를 3분 침지하고, 이온 교환수로 세정하고 풍건하였다.

<140> 그 3일 후 이 복합체를 「오마크/흑(오하시화학사제)」으로 두께 10μm의 설정으로 도장하고, 온도 100℃에서 1

시간 건조시키고, 다음에 「오마크/실버 메탈릭」을 두께 10 μm의 설정으로 도장하고, 그 후 온도 170℃에서 30분 소부하였다. 즉, 일체화 후의 화성 처리에 시판의 인산망간계 화성 처리제를 사용한 예이다. 도장 소부의 4일 후, 도막 상에 실시예 1과 완전히 마찬가지로 흠집을 커터 나이프로 내고, 염수 분무 시험기에 세트하였다. 5% 농도의 염수를 사용하여 온도 35℃에서의 24시간 염수 분무를 행하고, 이온 교환수로 수세하여 페이퍼 냅킨으로 닦아내고 풍건하였다. 베인 흠집 측면의 도막은 아주 조금 들떠 있었지만 흠집으로부터의 녹의 확대는 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 16.2MPa이었다.

<141> [실시예 4]

<142> 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, AZ31B 마그네슘 합금을 사용하여, 전처리하고 미세 에칭하고 화성 처리를 하였다. 또한 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, 사출 성형 금형에 인서트하고 PPS 조성물 (1)을 사출하여 이형하고, 도 2에 나타내는 일체화된 복합체를 얻어 같은 날에 어닐을 하여 복합체를 10개 얻었다. 다음에 일체화된 복합체의 수지부를 클립으로 끼워 매달리게 하였다. 한편, 수화 질산칼슘을 1.52%, 탄산망간을 0.21%, 80% 인산을 1.8%, 염소산나트륨을 0.04% 포함하는 수용액을 온도 70℃로 하여 가끔 교반하면서 1시간 두었지만 아직 불용분(탄산망간)이 현탁 상태에 있었다. 개의치 않고 온도 70℃의 이 현탁 수용액에 일체화된 복합체를 3분 침지하였다. 약간 발포가 있었다. 수세하고 온도 90℃에서 15분간 건조시켰다.

<143> 이 2일 후, 일체화된 복합체에 도료 「오마크/흑(오하시화학사제)」을 두께 10 μm의 설정으로 도장하고, 온도 100℃에서 1시간 건조시키고, 다음에 「오마크/실버 메탈릭」을 두께 10 μm의 설정으로 도장하고, 그 후 온도 170℃에서 30분간 소부하였다. 도장 소부의 3일 후, 도막 상에 실시예 1과 완전히 마찬가지로 흠집을 커터 나이프로 내고, 이것을 염수 분무 시험기에 세트하였다. 5% 염수를 사용하여 온도 35℃에서 24시간 염수 분무를 행하고, 이온 교환수로 수세하여 페이퍼 냅킨으로 닦아내고 풍건하였다. 커터 나이프로 낸 베인 흠집 측면의 도막은 들떠 있지 않고 흠집으로부터의 녹의 확대도 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 13.5MPa로 되어 저하되어 있었다. 제2의 화성 처리에서 발포가 있었다는 점에서, 제2의 화성 처리가 당초의 화성 처리층을 파괴하고, 이것이 접합력의 저하에 관련된 것으로 보였다.

<144> [실시예 5]

<145> 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, AZ31B 마그네슘 합금을 사용하여, 전처리하고 미세 에칭하고 화성 처리를 하였다. 또한 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, 사출 성형 금형에 인서트하고 PPS 조성물 (1)을 사출하여 이형하고, 도 2에 나타내는 일체화된 복합체를 얻어 같은 날에 어닐을 하여 복합체를 10개 얻었다. 다음에 일체화된 복합체의 수지부를 클립으로 끼워 매달리게 하였다. 수화 중인산망간을 2.5%, 80% 인산을 2.0%, 및 트리에틸아민을 2.0% 포함하는 수용액을 온도 45℃로 하고, 상기품을 3분 침지하고 15초간 이온 교환수로 수세하여 온도 90℃에서 15분간 건조시켰다.

<146> 그 3일 후, 이들 복합체에 「오마크/흑(오하시화학사제)」을 두께 10 μm의 설정으로 도장하고, 온도 100℃에서 1시간 건조시키고, 다음에 「오마크/실버 메탈릭」을 두께 10 μm의 설정으로 도장하고, 그 후 온도 170℃에서 30분간 소부하였다. 도장 소부의 4일 후, 도막 상에 실시예 1과 완전히 마찬가지로 흠집을 커터 나이프로 내고, 이것을 염수 분무 시험기에 세트하였다. 5% 염수를 사용하여 온도 35℃에서의 24시간 염수 분무를 행하고, 이온 교환수로 이것을 수세하여 페이퍼 냅킨으로 닦아내고 풍건하였다. 커터 나이프로 낸 베인 흠집 측면의 도막은 들떠 있지 않고 흠집으로부터의 녹의 확대도 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 17.5MPa이었다.

<147> [비교예 1]

<148> 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, AZ31B 마그네슘 합금을 사용하여, 전처리하고 미세 에칭하고 화성 처리를 하였다. 또한 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, 사출 성형 금형에 인서트하고 PPS 조성물 (1)을 사출하여 이형하고, 도 2에 나타내는 일체화된 복합체를 얻어 같은 날에 어닐을 하여 복합체를 10개 얻었다. 다음에, 이들 복합체에 「오마크/흑(오하시화학사제)」을 두께 10 μm의 설정으로 도장하고, 온도 100℃에서 1시간 건조시키고, 다음에 「오마크/실버 메탈릭」을 두께 10 μm의 설정으로 도장하고, 그 후 온도 170℃에서 30분 소부하였다. 즉, 일체화 후에 재차의 화성 처리를 하지 않은 예이다.

<149> 도장 소부의 3일 후, 도막 상에 2mm 간격으로 길이 20mm의 흠집을 커터 나이프로 내고, 염수 분무 시험기에 세트하였다. 5% 염수를 사용하여 온도 35℃에서의 24시간 염수 분무를 행하고, 이온 교환수로 수세하고, 그 후 온도 70℃에서 15분간 건조시켰다. 베인 흠집 측면의 도막은 들떠 있어 도막의 부풀음은 흠집의 선으로부터 넓은 개소에서 0.8mm까지 있었다. 녹 자체는 흠집 선으로부터 확대되어 있지 않았다. 이 복합체를 인장 파단 시험한

바, 전단 파단력은 21.5MPa이고, 부식이 접합면까지 달하고 있는 모습은 없었다.

- <150> [비교예 2]
- <151> 조제예 1에 의해 얻어진 PPS 조성물 (1) 대신에, 조제예 2에 의해 얻어진 PPS 조성물 (2)를 이용한 외에는, 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여 마그네슘 합금편을 만들고, 사출 성형하여 복합체를 10개 얻었다. 얻어진 복합체를 온도 170℃에서 1시간 어닐하였다. 요컨대, 폴리에틸렌계 폴리머를 조금밖에 포함하지 않는 PPS와, 필러 (filler)만의 PPS계 수지 조성물을 사용한 실험이다. 1일 후 이 복합체를 인장 시험한 바, 전단 파단력은 10개의 평균으로 13MPa이었다. 실시예 1의 수치의 약 50%에 지나지 않고 사용한 수지 재료의 차이가 결과로서 나온 것이다.
- <152> [실시예 6]
- <153> 조제예 1에 의해 얻어진 PPS 조성물 (1) 대신에, 조제예 3에 의해 얻어진 PPS 조성물 (3)을 이용한 외에는, 실시예 2와 완전히 같은 방법으로 하여 복합체를 얻고, 어닐하고, 또한 복합체를 화성 처리하였다. 또한 그 도장도 실시예 1과 완전히 마찬가지로 행하였다. 실시예 2와 마찬가지로 흠집을 내고, 5% 농도의 염수를 사용하여 온도 35℃에서의 24시간 염수 분무를 행하고 수세하여 건조시켰지만, 베인 흠집 측면의 도막은 들떠 있지 않고 흠집으로부터의 녹의 확대는 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 19.0MPa이었다.
- <154> [비교예 3]
- <155> PPS 조성물 (1) 대신에, 조제예 4에 의해 얻어진 PPS 조성물 (4)로 한 외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법에 의해 복합체의 제조를 시도해보았다. 요컨대, 폴리에틸렌계 폴리머를 극대량으로 포함하는 PPS계 수지 조성물을 사용한 실험이다. 그렇지만, 성형시에 다량의 가스가 발생하여 성형을 중단하였다.
- <156> [실시예 7]
- <157> 다이캐스트(die-cast) 성형으로 만들어진 두께 3.5mm, 크기 300mm×150mm의 AZ91D 마그네슘 합금편을 입수하였다. 이 한 면을 평면 절삭반으로 깎아서 두께 3mm로 하고, 100mm×25mm의 크기의 소편으로 분리하여 다수의 마그네슘 합금편으로 하였다. 다음에 단부에 구멍을 뚫어 염화비닐 커버 동선으로 매달리게 하고, 이 마그네슘 합금편에 이하의 액처리를 행하였다.
- <158> 즉, 조에서, 시판의 마그네슘 합금용 탈지제 「클리너 160(멜텍스사제)」을 물에 투입하여 온도 75℃, 농도 7.5%의 수용액으로 하고, 이것에 마그네슘 합금편을 5분 침지하여 잘 수세하였다. 이어서 다른 조에 온도 40℃로 한 1% 말론산 수용액을 준비하고, 이것에 마그네슘 합금편을 2.25분 침지하여 잘 수세하였다. 흑색의 스머트 (smut)가 부착되어 있었다. 다음에 다른 조에 탄산나트륨을 1%, 탄산수소나트륨을 1% 포함하는 수용액을 온도 65℃로 하여, 조금 전의 마그네슘 합금편을 5분 침지하여 잘 수세하였다. 이어서 다른 조에 온도 65℃로 한 15% 가성 소다 수용액을 준비하고, 이것에 마그네슘 합금편을 5분 침지하여 잘 수세하였다. 다음에 수화 구연산 0.25%를 포함하는 온도 40℃의 수용액에 1분 침지하여 미세 에칭하고 수세하였다.
- <159> 다음에 다른 조에 온도 45℃로 한 과망간산칼륨 2%, 초산 1%, 수화 초산나트륨을 0.5% 포함하는 수용액을 준비하고, 이것에 1분 침지하고 15초 수세하여, 온도 90℃로 한 온풍 건조기에 10분 넣어 건조시켰다. 건조 후 깨끗한 알루미늄 박 상에서 마그네슘 합금편으로부터 동선을 뽑아놓고, 한데 모아 싸고, 또 이것을 폴리에틸렌 봉지에 넣고 봉하여 보관하였다. 이때 접합해야 할 면(구멍을 뚫은 것과 반대측의 단부)에 손가락이 접촉하지 않게 작업하였다.
- <160> 3일 후에 마그네슘 합금편을 꺼내어, 유분 등이 부착하지 않도록 구멍이 있는 쪽을 장갑으로 잡고, 절삭면측이 수지 조성물과 접하도록 하여, 온도 140℃로 한 사출 성형 금형에 인서트하였다. 금형을 닫고 조제예 1에 의해 얻어진 PPS 조성물 (1)을 사출 온도 310℃에서 사출하였다. 이형하여 도 2에 나타내는 일체화된 복합체를 20개 얻었다. 수지부의 크기는 22mm×100mm×3mm이고, 접합면(6)은 22mm×7.5mm의 1.6cm²였다. 성형 당일에 4개의 복합체를 인장 파단 시험한 바, 평균 전단 파단력은 19.0MPa이었다. 또, 나머지의 복합체를 성형한 당일에 온도 170℃의 열풍 건조기에 1시간 투입하여 어닐하고, 그 중 5개의 복합체를 또 그 1일 후에 인장 시험한 바, 평균 전단 파단력은 19.2MPa이었다.
- <161> 남은 복합체는 실시예 1과 완전히 마찬가지로 수지부를 클립으로 끼워 매달리게 하고, 시판의 규소계 마그네슘 합금용 화성 처리액 「마그트리트 SI-5920(멜텍스사제)」을 메이커 지시대로 희석하고, 수용액을 온도 50℃로 하여 일체화된 복합체를 1.5분 침지하고, 이온 교환수로 세정하여 온도 90℃에서 15분간 건조시켰다.

- <162> 이 2일 후, 일체화된 복합체에 도료 「오마크/흑(오하시화학사제)」을 두께 10 μ m의 설정으로 도장하고, 온도 100 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조시키고, 다음에 「오마크/실버 메탈릭」을 두께 10 μ m의 설정으로 도장하고, 그 후 온도 170 $^{\circ}$ C에서 30분 소부하였다. 도장 소부의 3일 후, 도막 상에 2mm 간격으로 길이 20mm의 홈집을 커터 나이프로 6개 내고, 또 이 6개 선에 교차하는 1개의 선을 커터 나이프로 그었다. 이것을 1주간 후에 염수 분무 시험기에 세트하였다. 5% 농도의 염수를 사용하여 온도 35 $^{\circ}$ C에서의 24시간 염수 분무를 행하고, 이온 교환수로 수세하여 페이퍼 냅킨으로 닦아내고 풍건하였다. 커터 나이프로 그은 베인 홈집 측면의 도막은 들떠 있지 않고 홈집으로부터의 녹의 확대도 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 18.5MPa이었다.
- <163> [실시에 8]
- <164> 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여 액처리 완료 AZ31B 편을 만들어 보관하였다. 1일 후 마그네슘 합금편을 꺼내어, 온도 140 $^{\circ}$ C로 한 사출 성형 금형에 인서트하고, 금형을 닫고 조체에 5에 의해 얻어진 PBT 조성물 (1)을 사출 온도 280 $^{\circ}$ C에서 사출하였다. 이형하여 도 2에 나타내는 일체화된 복합체 20개를 얻었다. 수지부의 크기는 10mm \times 45mm \times 5mm이고, 접합면(6)은 10mm \times 5mm의 0.5cm²였다. 성형 당일에 온도 150 $^{\circ}$ C의 열풍 건조기에 1시간 투입하여 어닐하고, 또 그 1일 후에 5개의 복합체를 인장 시험하였다. 평균 전단 파단력은 23.2MPa이었다.
- <165> 나머지의 일체화된 복합체는 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여 수지부를 클립으로 끼워 매달리게 하고, 실시예 7에서 사용한 것과 동일한 「마그트리트 SI-5920(멜텍스사제)」을 메이커 지시대로 회석하고, 수용액을 온도 50 $^{\circ}$ C로 하여 일체화된 복합체를 1.5분 침지하고, 이온 교환수로 세정하여 온도 90 $^{\circ}$ C에서 15분간 건조시켰다. 이 2일 후, 일체화된 복합체에 도료 「오마크/흑(오하시화학사제)」을 두께 10 μ m의 설정으로 도장하고, 온도 100 $^{\circ}$ C에서 1시간 건조시키고, 다음에 「오마크/실버 메탈릭」을 두께 10 μ m의 설정으로 도장하고, 그 후 온도 170 $^{\circ}$ C에서 30분 소부하였다.
- <166> 도장 소부의 3일 후, 도막 상에 실시예 1과 완전히 마찬가지로 홈집을 커터 나이프로 내고, 염수 분무 시험기에 세트하였다. 5% 농도의 염수를 사용하여 온도 35 $^{\circ}$ C에서의 24시간 염수 분무를 행하고, 이온 교환수로 수세하여 온도 70 $^{\circ}$ C에서 15분간 건조시켰다. 커터 나이프로 낸 베인 홈집 측면의 도막은 들떠 있지 않고 홈집으로부터의 녹의 확대는 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 21.0MPa이었다.
- <167> [실시에 9]
- <168> PBT 조성물 (1)을 사용하는 대신에, 조정에 6에 나타내는 PBT 조성물 (2)를 사용한 외에는 실시예 8과 완전히 마찬가지로 실험을 행하였다. 도장품에 커터 나이프로 홈집을 낸 염수 분무 시험도 실시예 8과 완전히 마찬가지로 행하였다. 그 결과 커터 나이프로 낸 베인 홈집 측면의 도막은 대부분 들떠 있지 않고 홈집으로부터의 녹의 확대는 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 19.3MPa이었다.
- <169> [실시에 10]
- <170> PBT 조성물 (1)을 사용하는 대신에, 조정에 7에 나타내는 PBT 조성물 (3)을 사용한 외에는 실시예 8과 완전히 마찬가지로 실험을 행하였다. 도장품에 커터 나이프로 홈집을 낸 염수 분무 시험도 실시예 8과 완전히 마찬가지로 행하였다. 그 결과 커터 나이프로 낸 베인 홈집 측면의 도막은 대부분 들떠 있지 않고 홈집으로부터의 녹의 확대는 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 19.5MPa이었다.
- <171> [실시에 11]
- <172> 실시예 1과 완전히 마찬가지로 하여, 액처리 완료 AZ31B 편을 제작하여 보관하였다. 1일 후 마그네슘 합금편을 꺼내어 온도 140 $^{\circ}$ C로 한 사출 성형 금형에 인서트하고, 금형을 닫고 조체에 8에 의해 얻어진 방향족 폴리아미드 조성물 (1)을 사출 온도 280 $^{\circ}$ C에서 사출하였다. 금형 온도는 110 $^{\circ}$ C이고, 도 2에 나타내는 일체화된 복합체 20개를 얻었다. 이 전부를 성형한 당일에 온도 150 $^{\circ}$ C의 열풍 건조기에 1시간 투입하여 어닐하고, 또 그 1일 후에 5개의 복합체를 인장 시험하였다. 평균 전단 파단력은 20.0MPa이었다.
- <173> 그 후는 실시예 10과 완전히 마찬가지로 하여, 일체화된 복합체를 화성 처리하고, 도장 소부하고, 또 도장 소부의 3일 후 도막 상에 홈집을 내고 염수 분무 시험하였다. 그 결과 베인 홈집 측면의 도막은 들떠 있지 않고 홈집으로부터의 녹의 확대는 없었다. 이 복합체를 인장 파단 시험한 바, 전단 파단력은 17.5Pa이었다.

도면의 간단한 설명

- <84> 도 1은 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물을 일체화한 복합체를 제조하는 과정을 모식적으

로 나타낸 금형 구성도이다.

<85> 도 2는 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품과 수지 조성물을 일체화한 복합체를 모식적으로 나타내는 단체(單體)의 외관도이다.

<86> <부호의 설명>

<87> 1: 마그네슘 부품 또는 마그네슘 합금 부품

<88> 2, 3, 10: 금형

<89> 4: 수지 조성물

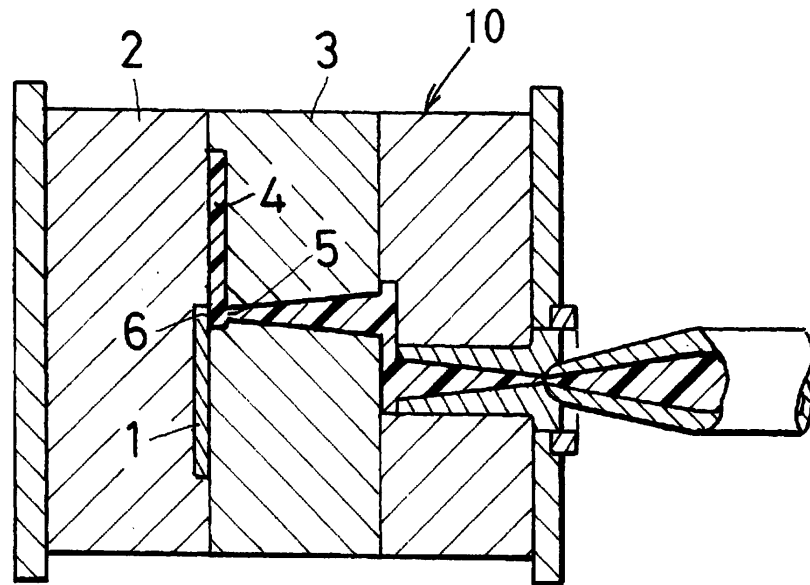
<90> 5: 핀 포인트 게이트(pin point gate)

<91> 6: 접합면

<92> 7: 복합체

도면

도면1



도면2

