



- (51) 국제특허분류:
C22C 23/00 (2006.01) C22C 23/02 (2006.01)
B22D 21/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002426
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 30일 (30.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0028939 2011년 3월 30일 (30.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국
생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 충청남도 천안시
서북구 입장면 홍천리 35-3, 331-825 Chungcheongnam-
do (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김세광 (KIM, Shac K.)
[KR/KR]; 서울특별시 동작구 흑석동 한강현대아파트
114 동 1401 호, 156-792 Seoul (KR). 임현규 (LYM,
Hyeon Gyu) [KR/KR]; 인천광역시 연수구 해송로 70,
213 동 903 호, 406-840 Incheon (KR).
- (74) 대리인: 나동규 (NA, Dong Kyu); 대전시 서구 둔산 1
동 1508 번지 오성빌딩 302 호, 302-120 Daejeon (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

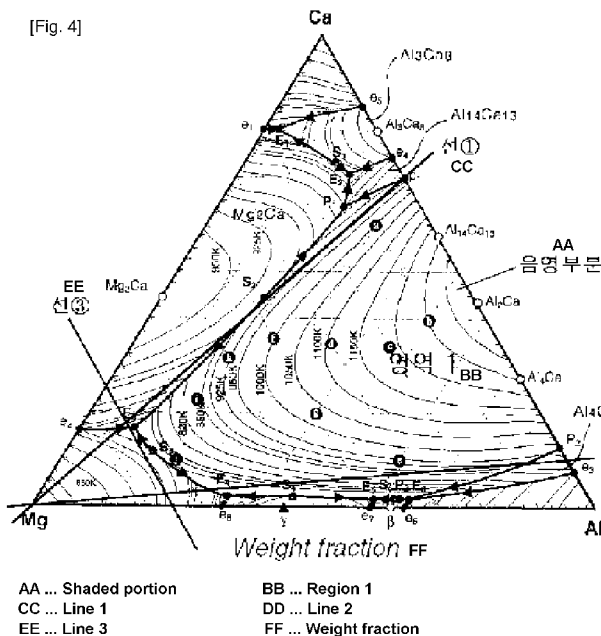
공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: MG-AL-CA-BASED MASTER ALLOY FOR MG ALLOYS, AND A PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: Mg 합금용 Mg-Al-Ca 계 모합금 및 이의 제조하는 방법

[Fig. 4]



(57) Abstract: The present invention relates to an Mg-Al-Ca-based master alloy for Mg alloys and to a production method therefor, and concerns an alloying master alloy used for magnesium or magnesium alloys. To this end, a feature of the invention is that, while the Ca:Al ratio in the composition is maintained at between 7:3 and 1:9, based on percentages by weight in the alloy, a balance of Mg is added in an amount of up to 85% of the entire weight of the master alloy, based on percentage by weight. The production method comprises the steps of: preparing the components of the master alloy by selecting a composition in which, while the Ca:Al ratio in the composition is maintained at between 7:3 and 1:9, based on percentages by weight in the alloy, there is a balance of Mg in an amount of up to 85% of the entire weight of the master alloy, based on percentage by weight; sequentially melting Mg, Al and Ca; completely melting the above constituents by applying an adequate amount of heat; and rapidly cooling the molten pool.

(57) 요약서: 본 발명은 Mg 합금용 Mg-Al-Ca 계 모합금 및 이의 제조 방법으로, 마그네슘 또는 마그네슘 합금에 사용되는 합금화용 모합금에 관한 것이다. 이를 위하여 합금의 중량%로 Ca:Al 이 7:3 에서 1:9 사이의 조성비를 유지하면서, 나머지는 Mg 가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지 첨가된 것을 특징으로 한다. 제조 방법으로는 합금의 중량%로 Ca:Al 이 7:3 에서 1:9 사이의 조성비를

를 유지하면서, 나머지는 Mg 가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지의 조성 중 하나를 결정하여 모합금의 각 성분들을 준비하는 단계, Mg, Al 그리고 Ca 중 하나를 순차적으로 용해하는 단계, 충분한 열량을 가하여 상기 성분들을 완전히 용해시키는 단계, 상기 용해된 용탕을 급냉하는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: Mg 합금용 Mg-Al-Ca 계 모합금 및 이의 제조하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 Mg합금을 제조하기 위해 합금원소 첨가용으로 사용되는 Mg-Al-Ca계 모합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 마그네슘 합금은 밀도가 1.8g/cm^3 정도로서 현재까지 개발된 상용 구조용 합금 중에서 최소의 밀도를 가짐과 동시에 우수한 비강도 및 비탄성 계수를 가지고 있다. 특히 진동, 충격 등에 대한 흡수성이 탁월하고 전기 및 열전도도, 가공성 및 고온에서의 피로, 충격특성 등이 우수하다. 특히, 자동차, 항공기 등의 수소 기기, 방위산업 및 일반 기계 등 무게 절감을 위한 경량화가 필수적인 분야에서의 요구조건에 부합되는 여러 가지 우수한 특성을 지니고 있다.
- [3] 마그네슘합금의 가장 큰 장점 중의 하나는 경량성이다. 현재 상용화되어 있는 마그네슘합금은 비중이 1.79 ~ 1.81로서 알루미늄합금에 비해 약 35% 이상 가볍고 동시에 기계적 특성이 매우 우수하다. 즉, 마그네슘합금의 탄성률/밀도 값은 알루미늄이나 철강과 유사하지만 알루미늄 합금이나 또는 플라스틱에 비해 중량 감소효과가 훨씬 크기 때문이다.
- [4] 마그네슘합금은 종류에 따라서 다소 차이가 있으나 $650 \sim 680^\circ\text{C}$ 의 저온에서 용해가 가능하기 때문에 재생에 필요한 에너지 소모가 적다. 특히, 최초의 마그네슘합금 잉곳 제조시 필요한 에너지의 1/4 정도만으로도 재생이 가능하므로 에너지 절약효과가 매우 높다. 현장의 생산 공정에서 회수된 마그네슘 합금은 재생 용해하여 불순물을 제거하고 성분을 환원하여 새로운 합금과 거의 동등한 상태에서 재사용이 가능하다. 또한 마그네슘합금의 경우 알루미늄합금에 비해 금형의 수명이 2배 이상 길고 생산성이 높기 때문에, 궁극적으로 부품 1개 생산시 소요되는 단가를 낮출 수 있다.
- [5] 합금을 만들 때 첨가하려는 합금원소를 정량만큼 균일하게 첨가하기 위해서는 원소 단체를 한 번에 첨가하면 제대로 섞여지지 않을 때가 있으므로 첨가원소를 다량으로 함유한 합금을 별도로 용제(融劑)로 만들어 놓고, 이것의 작은 조각을 바라는 합금의 기초가 되는 금속의 용탕에 가하여 희석하는 방법을 취하는 경우가 많다. 이 목적 때문에 만든 합금원소의 농도가 높은 합금을 모합금이라 한다. 이러한 모합금은 중간합금(中間合金)이라고도 불린다.
- [6] 알루미늄은 마그네슘의 합금원소로서 가장 유리한 효과를 갖는다. 알루미늄을 첨가하면 강도 및 경도가 증가하고, 주조시 유동성을 향상시키고 응고 범위를 증가시켜서 주조성을 개선시킨다. 6wt% 이내로 첨가한 알루미늄은 마그네슘 기지 내에 고용되며, 그 이상에서는 열처리에 의한 석출경화의 효과를 가질 수

있다. 일반적으로 상용화된 합금에서는 알루미늄의 함량이 10wt% 이내이며, 6wt% 내외에서 강도 및 연신율 모두 양호한 물성을 갖는다. 그러나 알루미늄은 마그네슘과 반응하여 $Mg_{17}Al_{12}$ 상을 형성함으로써 고온에서의 크리프 저항성을 감소시킨다.

- [7] 칼슘은 Mg-Al계 마그네슘합금의 고온 강도 및 크리프 저항성을 크게 향상시킨다. 알루미늄을 함유하는 마그네슘합금에 칼슘을 미량(<0.5%) 첨가하면, 응고시 고온에서 안정한 Al_2Ca 금속간화합물을 형성하여 강도 및 내열특성을 증가시킨다. 이 외에 칼슘은 주조 또는 열처리시 합금의 산화를 방지하는데 효과적인 원소로 알려져 있으며, 결정립을 미세화시키는 역할을 하기도 한다. 그러나 용탕의 유동성을 감소시켜 주조성을 떨어뜨리고 열간균열을 조장하며, 다이캐스팅시 금형과의 점착성을 증가시켜 생산성을 저하시킨다. 칼슘이 0.3wt% 이상 첨가하게 되면 용접시 균열이 발생할 수 있다.
- [8] 마그네슘합금 제조를 위한 합금화 원소인 Ca(칼슘)를 마그네슘이나 마그네슘 합금에 직접 투입하는 경우, 마그네슘 합금에서 Ca의 고용화가 일정한 양 발생하게 되어 마그네슘 합금의 기지에 상형성되기 보다는 기지에 고용된다. 또한, Mg 용탕에 첨가되는 경우 반응성이 강하여 Ca의 첨가 수율이 높지 못하고 Ca에 의한 산화물이 발생하게 된다. 예를 들어서, Ca의 경우 1.3wt%(비평형 상태에서는 0.8wt%) 이상 첨가해야 마그네슘 기지에 고용이 더 진행되지 않고, 금속간화합물을 형성하게 된다. 마그네슘 또는 기타 합금원소와 물성에 영향을 미치는 이러한 금속간화합물로 대표적인 것이 Al_2Ca 가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명은 마그네슘이나 마그네슘 합금에 합금화를 위하여 첨가하는 합금화 원소나 기존의 모합금과 다른 Mg-Al-Ca계 모합금 및 이의 제조방법이다. 본 발명의 모합금을 이용하여 제조된 마그네슘 합금의 경우 기존의 마그네슘 합금과 비교하여 보다 우수한 물성을 나타낸다. 본 발명은 모합금으로 합금의 중량%로 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지하면서, 나머지는 Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지 첨가될 수 있다.
- [10] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금은 합금의 중량%로 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지하면서, 나머지는 Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지 첨가된다.
- [12] 구체적으로, 상기 Ca:Al의 조성비는 중량%로 6:4에서 2:8 사이의 조성비를

유지하는 것을 특징으로 한다.

- [13] 상기 Al의 중량이 상기 Mg-Al-Ca계 모합금 총중량의 15% 이상인 것을 특징으로 한다.
- [14] 상기 Ca:Al의 조성비는 중량%로 Ca:Al이 4.3:5.7의 조성비를 유지하면서, Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 65%인 것을 특징으로 한다.
- [15] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법은, 합금의 중량%로 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지하면서, 나머지는 Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지의 조성범위 중 하나를 결정하여 모합금의 각 성분들을 준비하는 단계, Mg, Al 그리고 Ca를 용해하는 단계, 충분한 열량을 가하여 상기 성분들을 완전히 용해시키는 단계, 상기 용해된 용탕을 응고시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [16] 구체적으로, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법은, 상기 용탕을 응고시키는 단계는 용해된 용탕을 급냉시키는 것을 특징으로 한다.
- [17] 상기 Ca:Al의 조성비는 중량%로 6:4에서 2:8 사이의 조성비를 유지하는 것을 특징으로 한다.
- [18] 상기 Al의 중량이 상기 Mg-Al-Ca계 모합금 총중량의 15% 이상인 것을 특징으로 한다.
- [19] 상기 용해시키는 단계는 Mg를 먼저 용해하고, Al을 용해한 후 Ca를 용해하는 것을 특징으로 한다.
- [20] 상기 용해시키는 단계는, Al을 먼저 용해하고, Mg를 용해한 후 Ca를 용해하는 것을 특징으로 한다.
- [21] 상기 용해시키는 단계는, Mg와 Al을 같이 용해한 후, Ca를 용해하는 것을 특징으로 한다.
- [22] 상기 용해시키는 단계는, Mg와 Ca를 같이 용해한 후, Al을 용해하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [23] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명의 모합금은 상용 마그네슘 합금을 제조하기 위해 첨가하는 합금원소의 성분을 Al_2Ca 상이 형성되도록 유도하는 조성범위 내에서 조절하여, 물성이 우수한 마그네슘 합금을 제조하는 데 사용한다. 즉, 모합금에서 생성시킨 Al_2Ca 상을 최종의 마그네슘 합금에 유지시켜, 이를 통해 마그네슘 합금의 조직을 미세화시키고, 마그네슘 합금의 항복강도와 인장강도를 증대시킨다. 그리고 열적으로 불안정한 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 상의 형성이 억제되며, 주조결함이 크게 감소하게 된다.

도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 Al과 Ca의 계산된 2원 합금 상태도이다.
- [25] 도 2는 Mg와 Al의 계산된 2원 합금 상태도이다.
- [26] 도 3은 Mg와 Ca의 계산된 2원 합금 상태도이다.

[27] 도 4는 무게비율로 작성된 Mg-Al-Ca 3원계 상태도의 액상 투영도에 본 발명의 실시 조성범위(영역 1)를 표시한 그래프이다.

[28] 도 5은 무게비율로 작성된 Mg-Al-Ca 3원계 상태도의 액상 투영도에 본 발명의 다른 실시 조성범위(영역 2)를 표시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다. 도면들 중 동일한 구성요소들은 가능한 어느 곳에서든지 동일한 부호로 표시한다. 또한 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[30] 본 발명은 마그네슘이나 마그네슘 합금에 합금화를 위하여 첨가하는 기존의 합금원소나 기존의 모합금과는 다른 개념의 Mg-Al-Ca계 모합금 및 이의 제조방법으로, 본 발명의 모합금을 이용하여 기존의 마그네슘 합금의 물성보다 우수한 물성을 가진 마그네슘합금을 개발하고자 한다.

[31] 기존의 Ca(칼슘) 합금화 원소의 경우, 마그네슘이나 마그네슘 합금에 직접 투입하는 경우, 마그네슘 합금에서 Ca의 고용화가 일정한 양 발생하게 되어 마그네슘 합금의 기지에 상형성되기 보다는 기지에 고용된다. 또한, Mg 용탕에 첨가되는 경우 반응성이 강하여 Ca의 첨가 수율이 높지 못하고 Ca에 의한 산화물이 발생하게 된다. 예를 들어서, Ca의 경우 1.3wt%(비평형 상태에서는 0.8wt%)이상 첨가해야 마그네슘 기지에 고용이 더 진행되지 않고, 금속간화합물을 형성하게 된다. 이러한 금속간화합물로 대표적인 것이 Al_2Ca 가 있다.

[32] 본 발명에서 모합금을 통한 합금원소의 투입방법으로는 Al_2Ca 상의 형성을 유도하는 조성의 Mg-Al-Ca 모합금을 제조하여 마그네슘이나 마그네슘합금에 투입한다. 이를 통해 동일 조성의 합금원소를 첨가하여 얻어지는 종래의 마그네슘 합금과 비교하여 우수한 물성의 마그네슘합금을 얻을 수 있다. 이때, 희망하는 조성을 얻기 위해 모합금 이외에 추가의 Ca나 Al을 첨가할 수도 있다.

[33] 도 1은 Al과 Ca의 계산된 2원 합금 상태도이다. 여러 조성범위에서 다양한 금속간화합물이 형성됨을 확인할 수 있다. 생성될 수 있는 금속간화합물로는 Al_4Ca , Al_2Ca , $Al_{14}Ca_{13}$ 그리고 Al_3Ca_8 이 있다. Al_2Ca 의 경우 녹는점이 상당히 높다. 본 발명에서 물성 향상을 위해 주목하고 있는 Al_2Ca 가 높은 녹는점의 금속간화합물임을 알 수 있다. 통상적으로 상태도를 계산하여 작성하는 방법은 잘 알려져 있고, 공지의 기술내용이다. 특히, CALPHAD와 같은 상용화된 프로그램도 사용할 수 있다.

[34]

[35] 도 2는 Mg와 Al의 계산된 2원 합금 상태도이다. Mg와 Al의 양쪽에서 상대 원소에 대한 큰 고용도가 존재한다. Mg와 Al은 서로 섞여서 용해되면서 응고점(녹는 점)이 낮아진다.

- [36] 도 3은 Mg와 Ca의 계산된 2원 합금 상태도이다. 두 합금 사이의 Mg_2Ca 가 금속간화합물로 존재한다. 녹는점은 순수 Mg와 순수 Ca의 녹는 점 사이에 위치한다. 즉, Mg_2Ca 의 녹는점은 순 Mg의 녹는점 보다 높고 순 Ca의 녹는점 보다 낮다.
- [37] 도 4와 도 5는 무게비율로 작성된 Mg-Al-Ca 3원계 상태도의 액상 투영도이다. 도 4와 5는 본 발명에서 개발된 모합금의 조성 범위 및 실시한 조성의 예가 나타나 있다. 3원계 상태도에서 삼각형의 꼭지점은 각 조성(Mg, Ca, Al)이 100%를 의미한다. 3원계 상태도에서 삼각형의 각 변은 그 각 변의 두 조성 간의 2원계를 의미한다.
- [38] 도 4 그리고 5에서 볼 수 있듯이 온도가 낮아질수록 상대적으로 Al_2Ca 는 점점 넓은 조성범위에 걸쳐 형성된다. 그에 반해, 대비적으로 Al_4Ca 나 $Al_{14}Ca_{13}$ 그리고 Mg_2Ca 나 Al_3Ca_8 가 존재하는 조성범위는 좁게 형성됨을 확인할 수 있다. 모든 도면(도 1 내지 도 5)에서 온도 단위 K에서 단순히 273을 뺀 경우 $^{\circ}C$ 로 환산이 가능하다.
- [39] 본 발명에서 Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금으로 제조되는 합금은 중량%로 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지한다. 도 4에서 볼 수 있듯이 Ca:Al이 7:3인 라인은 선 1을 따라서 유지된다. Ca:Al이 1:9 라인은 선 2를 따라서 유지된다. 본 발명에서 중량%로 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지한다는 것은 모합금의 성분 범위는 선 1의 아래 부분과 선 2의 윗 부분에서 성립된다.
- [40] 또한 본 발명에서는 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지하는 것 이외에 추가적으로 Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지 첨가될 수 있다. 즉, 이는 선 3의 위 부분을 차지하게 된다.
- [41] 본 발명에서 모합금용 조성은 영역 1로 표시한 선 1과 선 2 그리고 선 3으로 형성된 영역에서 결정된다. 즉, 모합금은 선 1과 선 2 그리고 선 3으로 이루어진 영역 1의 조성범위 이내에서 제조된다.
- [42] 더욱 바람직하게는 Ca:Al의 조성비는 6:4에서 2:8 사이의 조성비를 유지할 수 있다. 이 조성 범위는 도 5에서 볼 수 있듯이 선 4와 선 5 그리고 선 3으로 이루어진 조성범위를 형성한다. 즉, 이 경우 모합금용 조성은 영역 2를 표시한 선 4과 선 5 그리고 선 3으로 형성된 영역에서 결정된다.
- [43] Ca:Al의 조성비가 7:3 보다는 6:4가 더욱 바람직한 이유는 조성범위가 Mg_2Ca 및 $Al_{14}Ca_{13}$ 와 Al_2Ca 가 이루는 범위에서 Al_2Ca 쪽으로 이동함으로 Al_2Ca 의 생성이 더욱 보장된다. 즉, 7:3 조성비는 Mg_2Ca 및 $Al_{14}Ca_{13}$ 와 Al_2Ca 의 경계선 부근이므로 Al_2Ca 의 생성 보다는 Mg_2Ca 및 $Al_{14}Ca_{13}$ 가 생성될 가능성이 공존한다. 반면에 6:4의 경우 더욱 확실히 Al_2Ca 의 생성을 확인할 수 있다.
- [44] Ca:Al의 조성비가 1:9 보다는 2:8이 더욱 바람직한 이유는 조성범위가 Al_2Ca 와 Al_4Ca 가 이루는 범위에서 Al_2Ca 쪽으로 이동함으로 Al_2Ca 의 생성이 더욱 보장된다. 즉, 1:9 조성비는 Al_2Ca 와 Al_4Ca 의 경계선이므로 Al_2Ca 의 생성보다는

Al_4Ca 가 생성될 가능성이 공존한다. 반면에 2:8의 경우 더욱 확실히 Al_2Ca 의 생성을 확인할 수 있다.

- [45] 또한 Mg-Al-Ca계 모합금 총중량 중에서 Al은 15% 이상인 것을 특징으로 한다. Al의 함량은 15% 미만의 경우는 Al_2Ca 를 형성되는 양이 작아지게 된다. 이러한 경우 본 발명에서의 모합금으로써의 의미가 약해지게 된다.
- [46] 본 발명에 따른 Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법은 중량%로 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지하면서, 나머지는 Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지의 조성 중 하나를 결정하여 모합금의 각 성분들을 준비하는 단계, Mg, Al 그리고 Ca 중 하나를 순차적으로 용해하는 단계, 상기 용해된 용탕을 응고시키는 단계를 포함한다. 바람직하게는 용탕의 응고시 용탕을 급냉시킬 수 있다. 여기서, 급냉이라고 함은 일반적으로 주조시 자연 응고시키는 단계보다 빠른 강제 냉각을 지칭한다. 강제 냉각의 방법으로는 수냉(brine quenching 포함)이나 강제 공급가스(blowing air quenching)를 통한 급냉 등을 포함한다.
- [47] 여기서, Mg-Al-Ca계 모합금을 제조를 위해 선택하는 조성의 범위는 도 4에서 영역 1의 조성범위에서 결정한다. 이러한 이유는 영역 1의 해당 조성의 액상선 이상의 온도 위로 올려서 합금성분을 완전히 용해한 후, 용탕을 급속히 냉각하는 과정을 통해 모합금 속에 본 발명에서 희망하는 Al_2Ca 를 최대 한도로 생성시킨다.
- [48] 더욱 바람직하게는 Ca:Al의 조성비는 중량%로 6:4에서 2:8 사이의 조성비를 유지할 수 있다. 이 조성 범위는 도 5의 영역 2로 선 4와 선 5 그리고 선 3으로 이루어진 조성범위를 형성한다. 앞서서도 언급하였듯이, Ca:Al의 조성비가 7:3 보다는 6:4가 바람직한 이유는 Mg_2Ca 및 $Al_{14}Ca_{13}$ 와 Al_2Ca 가 이루는 범위에서 Al_2Ca 쪽으로 이동함으로써 Al_2Ca 의 생성이 더욱 보장된다. 즉, 7:3 조성비는 Mg_2Ca 및 $Al_{14}Ca_{13}$ 와 Al_2Ca 의 경계선이므로 Al_2Ca 의 생성보다는 Mg_2Ca 및 $Al_{14}Ca_{13}$ 가 생성될 가능성이 공존한다. 반면에 6:4의 경우 더욱 확실히 Al_2Ca 의 생성을 확인할 수 있다.
- [49] Ca:Al의 조성비가 중량%로 1:9 보다는 2:8이 바람직한 이유는 Al_2Ca 와 Al_4Ca 가 이루는 범위에서 Al_2Ca 쪽으로 이동함으로써 Al_2Ca 의 생성이 더욱 보장된다. 즉, 1:9 조성비는 Al_2Ca 와 Al_4Ca 의 경계선이므로 Al_2Ca 의 생성보다는 Al_4Ca 가 생성될 가능성이 공존한다. 반면에 2:8의 경우 더욱 확실히 Al_2Ca 의 생성을 확인할 수 있다. 더욱 바람직하게는 Ca:Al의 조성비가 중량%로 4.3:5.7의 조성비를 유지하면서, Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 65%를 차지한다. 중량비로 Ca:Al가 4.3 : 5.7인 경우에 몰비율로 1 : 2 를 구성하여 Al_2Ca 상의 극단적인 생성을 기대할 수 있고, 도 5에서 (Al_2Ca 선) 중량%로 Mg가 65% 이하인 경우에 Al_2Ca 상의 생성이 더욱 보장되는 것을 알 수 있다.
- [50] Al_2Ca 선은 도 5에서 볼 수 있듯이, Al과 Ca가 Al_2Ca 를 이루는 성분비를 유지하는 선으로, Al_2Ca 선 상의 성분비를 유지하면서 Mg를 첨가하는 경우, 가장

이상적인 Al_2Ca 를 생성시킬 수 있다. 이 경우 Mg가 전체 모합금의 중량%로 총 65%까지 투입되는 것이 더욱 바람직하다.

[51]

[52] 각 성분의 용해방법

[53] 본 발명에 따른 Mg-Al-Ca계 모합금을 위한 각 조성이 준비된 후, Mg, Al 그리고 Ca 중 하나를 순차적으로 용해한다. 예를 들면, 충분한 열량을 가하여 Mg를 용해하는 단계, Al을 용해하는 단계, 그리고 나머지 Ca를 용해하는 단계를 거칠 수 있다.

[54] 여기서, 용해하는 순서의 경우 Mg, Al, Ca 또는 Al, Ca, Mg 또는 Ca, Mg, Al 순으로 할 수 있다. 도 1, 2, 3에서 볼 수 있듯이, 만일 용해시 금속간화합물이 생성하는 경우 생성된 금속간화합물의 높은 용해 온도(melting point)로 인해 상대적으로 보다 많은 열량을 가하여야 용탕을 형성시킬 수 있다는 단점이 있다. 따라서 각 성분을 용해시킬 때 Al과 Ca를 함께 녹여서 Al_2Ca 를 처음부터 생성시키는 것은 바람직하지 않다. 그러므로 Al, Ca, Mg 순이나 Ca, Al, Mg 순으로 용해하는 방법은 가장 바람직하지 않다.

[55] 상기의 순서와는 달리 Mg와 Al를 함께 용해시키거나, Ca와 Mg를 함께 용해시킨 후 나머지 합금원소(Ca나 Al)를 용해시킬 수 있다. 앞서 설명하였지만 모합금이 생성되기도 전에 바로 Al_2Ca 금속간화합물이 형성되는 것을 피하기 위해 Al과 Ca를 동시에 녹이는 것은 가장 덜 바람직하다. 도 1, 2, 3에서 볼 수 있듯이, Al과 Ca 경우를 제외하고는 Al과 Mg 그리고 Ca와 Mg의 경우 하나의 순수 금속을 녹이는 경우보다 두 금속을 같이 녹일 때 용융점(melting point)이 낮아짐을 확인 할 수 있다. 물론, Ca-Mg 2원계의 경우 두 금속을 같이 녹일 경우 순수 Ca와 Mg의 경우 보다 용융점이 일정 조성 동안 떨어지다가 공정점을 지나면서 다시 용융점이 올라감을 확인할 수 있다. 그러나 Mg_2Ca 의 금속간화합물이 형성되는 온도도 Ca의 용융온도와 비교하여 상대적으로 낮음을 확인할 수 있다.

[56] 물론 세 성분(Mg, Al, Ca)을 동시에 용해시킬 수도 있다. 세 성분을 도가니에 넣고 보호 가스 분위기에서 용해를 위한 충분한 열량을 제공하는 경우, 도가니 내에서 용해되어 Mg-Al-Ca계 모합금용 용탕을 형성한다. 모든 용해의 경우 Mg나 Ca 조성으로 인해 발화가 발생하는 경우는 보호 가스 분위기에서 용해를 할 수 있다.

[57]

[58] 모합금 제조시 용해온도

[59] 본 발명에서 용탕의 형성을 위한 용해 온도는 고상이 충분히 녹아서 완전한 액상으로 존재하는 온도이면 충분하다. 단, 본 발명에서 순차적으로 투입되는 추가 성분의 첨가로 인하여 용탕의 온도가 떨어지는 점을 고려하여 충분히 여유를 갖는 온도범위에서 용탕을 유지하는 작업이 필요하다. 일반적으로 금속학에서 합금화가 됨에 따라 용융점은 떨어지는 경우가 많다.

- [60] 용해온도를 너무 높이 올릴 경우에는 액체금속의 기화가 발생하고 또한 마그네슘이나 칼슘의 특성상 쉽게 발화하여 용탕량의 손실을 가져올 수 있고, 발화된 산화물로 인해 최종물성에도 악영향을 미칠 수 있다.
- [61] 모합금의 용탕의 형성을 위해 용탕의 교반이 바람직하다. 교반의 형태는 용탕을 담고 있는 노 주위에 전자기장을 인가할 수 있는 장치를 구비함으로 전자기장 필드를 발생시켜 용탕의 컨벡션을 유도할 수 있다. 또한 외부에서 용탕에 기계적인 교반을 할 수 있다.
- [62] 아래의 표 1은 영역 1 또는 영역 2의 조성범위 내에 있는 조성으로 모합금을 제조한 후, 모합금 속에서 Al_2Ca 의 형성을 확인하였다. 액상 상태의 Al_2Ca 가 고상 상태에서 존재하도록, 용탕 상태에서 급냉의 방식으로 주조를 하는 것이 바람직하다. 급냉을 시키는 이유는 액상 상태인 Al_2Ca 가 냉각의 과정을 거치면서 어떠한 상으로 변화될지 확인할 수 없기 때문이다. 즉, 고온에서 액상의 Al_2Ca 를 상온의 고상상태에서도 최대한 많이 유지되도록 하기 위함이다. 도 4에는 표 1에 기재되어 있는 조성(a ~ j)을 표시하였다.

[63] 표 1

[Table 1]

조성	Mg wt%	Al wt%	Ca wt%	Al_2Ca 생성
a	10	30	60	확인
b	10	50	40	확인
c	20	45	35	확인
d	30	35	35	확인
e	30	60	10	확인
f	40	24	36	확인
g	40	40	20	확인
h	50	18	32	확인
i	60	18	22	확인
j	70	20	10	확인

- [64] 표 1의 각 합금의 성분들을 본 발명의 용해 방법에 맞추어 충분히 높은 온도에서 용해하였다. 표 1에서 Al_2Ca 의 존재는 X-선 회절을 통해서 확인하였다. 그러나 Al_2Ca 함량은 측정하지 않았다.
- [65] 표 2에서는 본 발명에 의하여 제조된 모합금을 마그네슘이나 마그네슘합금의 최종 조성에 맞추어 투입하여 얻은 최종 마그네슘합금의 항복강도이다. 표 3은 비교예를 위하여 본 발명에서 제조된 모합금을 첨가하는 대신 최종 Mg 합금에 Al, Ca를 직접 첨가하여 제조한 동일 조성의 Mg 합금의 항복강도를 측정하였다. 표 2의 실시예 번호는 표 3의 비교의 번호와 대응된다. 본 발명에서 제조된 Al_2

Ca가 형성된 모합금을 이용하여 마그네슘합금을 제조한 경우, 동일 조성의 일반 마그네슘합금 보다 우수한 항복강도가 나타났다.

[66] 이러한 이유는 본 발명에서 제조된 모합금 속에 다량 함유하고 있던 금속간화합물인 Al_2Ca 가 최종적으로 제조되는 마그네슘합금 속에 다량 함유함으로 인하여 마그네슘합금의 물성이 향상된 것으로 분석된다.

[67] 그 밖에도 본 발명에서 제조된 모합금을 첨가하게 되면 마그네슘 합금의 조직이 미세화됨을 확인하였고, 마그네슘 합금의 기지에 Al_2Ca 이외에도 Mg_2Ca 나 $(Mg, Al)_2Ca$ 상이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

[68] 표 2

[Table 2]

실시예	조성(wt%)	항복강도[MPa]
1	Mg-4Al-0.5Ca	127
2	Mg-5Al-0.5Ca	139
3	Mg-6Al-0.5Ca	151
4	Mg-4Al-1.0Ca	135
5	Mg-5Al-1.0Ca	149
6	Mg-6Al-1.0Ca	158

[69] 참고로 상기 표 2와 하기 표 3의 조성은 본 발명의 모합금을 이용하여 제조한 최종 마그네슘합금의 조성을 나타낸 것이다.

[70] 표 3

[Table 3]

비교예	조성(wt%)	항복강도[MPa]
1	Mg-4Al-0.5Ca	109
2	Mg-5Al-0.5Ca	115
3	Mg-6Al-0.5Ca	126
4	Mg-4Al-1.0Ca	112
5	Mg-5Al-1.0Ca	128
6	Mg-6Al-1.0Ca	135

[71] 하기 표 4는 중량%로 10Mg-50Al-40Ca인 본 발명의 모합금을 마그네슘에 첨가하여 Mg-5Al-2Ca를 제조한 경우의 Ca 수율과, Ca를 합금원소로 직접 마그네슘 또는 마그네슘합금에 첨가한 경우 Ca의 수율을 비교한 것이다. 추가적으로 Al이 필요시 첨가하여 최종 조성을 Mg-5Al-2Ca에 맞추었다. 여기서 수율이라 함은 마그네슘의 합금 속에 최종 합금화된 Ca량을 총 Ca투입량으로

나는 백분율을 의미한다.

- [72] 하기 표 4에서 볼 수 있듯이, 모합금을 통해 Ca를 합금원소로 첨가하는 경우 Ca 회수율이 직접 합금원소로 첨가한 경우보다 많음을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 직접 첨가한 경우 Ca의 산화성 및 발화 특성으로 인해 합금화가 잘 이루어지지 않음을 알 수 있다.

- [73] 표 4

[Table 4]

	조성(wt%)	Ca 첨가 수율
실시예	10Mg-50Al-40Ca 모합금 첨가	95%
비교예	Ca의 직접 첨가	72%

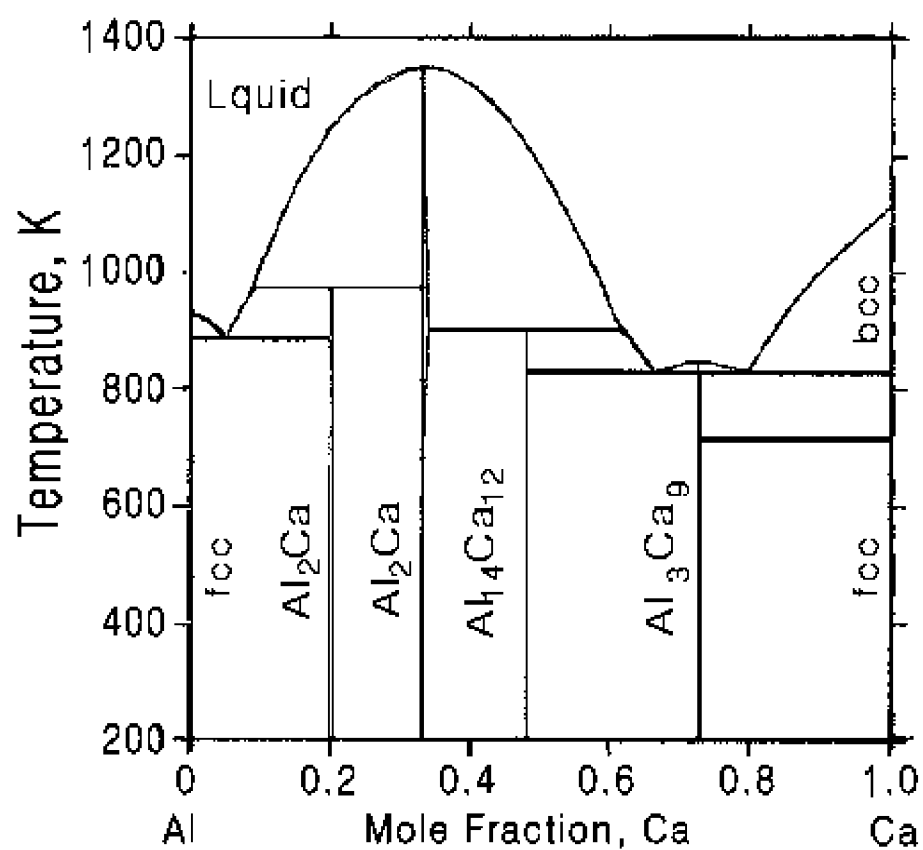
- [74] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에서 제조된 모합금을 첨가하게 되면 마그네슘 합금의 조직이 미세화되고, Mg_2Ca 나 Al_2Ca 나 $(Mg, Al)_2Ca$ 상이 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 그리고, 열적으로 불안정한 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 상의 형성이 억제되며, 주조결함이 크게 감소한다. 그 결과 마그네슘 합금의 항복강도가 증가하였고, 인장강도도 증가하였다.
- [75] 본 발명에 의해 제조된 Mg-Al-Ca계 모합금은 순수 마그네슘, 마그네슘 합금 및 그 등가물 중에서 선택된 어느 하나에 합금화 수단으로 투입될 수 있다. 또한, 상기 마그네슘 합금은 AZ91D, AM20, AM30, AM50, AM60, AZ31, AS41, AS31, AS21X, AE42, AE44, AX51, AX52, AJ50X, AJ52X, AJ62X, MRI153, MRI230, AM-HP2, 마그네슘-Al, 마그네슘-Al-Re, 마그네슘-Al-Sn, 마그네슘-Zn-Sn, 마그네슘-Si, 마그네슘-Zn-Y 중에서 어느 하나에 사용될 수 있으나, 이러한 마그네슘 합금으로 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 통상적으로 산업계에서 사용되고 있는 어떠한 마그네슘합금도 사용이 가능하다.
- [76] 상기의 본 발명은 바람직한 실시예를 중심으로 살펴보았으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 본질적 기술 범위 내에서 상기 본 발명의 상세한 설명과 다른 형태의 실시예들을 구현할 수 있을 것이다. 여기서 본 발명의 본질적 기술범위는 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

청구범위

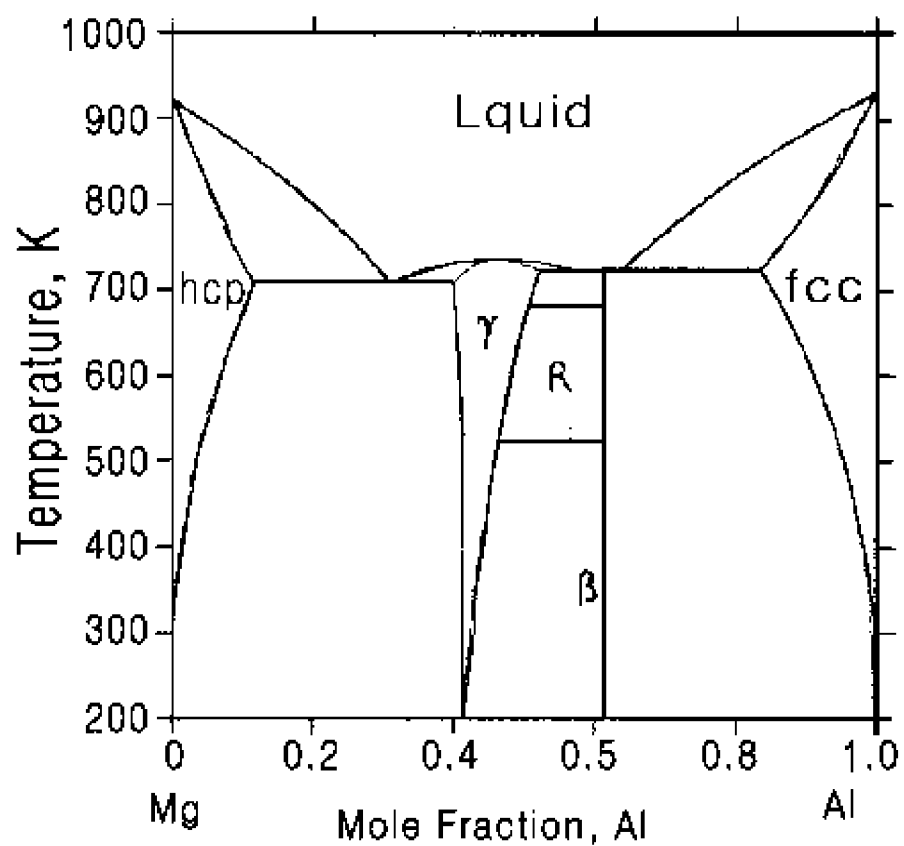
- [청구항 1] 합금의 중량%로 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지하면서, 나머지는 Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지 첨가된, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 Ca:Al의 조성비는 중량%로 6:4에서 2:8 사이의 조성비를 유지하는 것을 특징으로 하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금.
- [청구항 3] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 Al의 중량이 상기 Mg-Al-Ca계 모합금 총중량의 15% 이상인 것을 특징으로 하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금.
- [청구항 4] 제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 Ca:Al의 조성비는 중량%로 4.3:5.7의 조성비를 유지하면서, Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 65%인, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금.
- [청구항 5] 합금의 중량%로 Ca:Al이 7:3에서 1:9 사이의 조성비를 유지하면서, 나머지는 Mg가 중량%로 모합금 전체 중량의 85%까지의 조성범위 중 하나를 결정하여 모합금의 각 성분들을 준비하는 단계;
Mg, Al 그리고 Ca을 용해하는 단계;
충분한 열량을 가하여 상기 성분들을 완전히 용해시키는 단계;
상기 용해된 용탕을 응고시키는 단계;를 포함하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법.
- [청구항 6] 제 5항에 있어서, 상기 용탕을 응고시키는 단계는 용해된 용탕을 급냉시키는 것을 특징으로 하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법.
- [청구항 7] 제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 Ca:Al의 조성비는 중량%로 6:4에서 2:8 사이의 조성비를 유지하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법.
- [청구항 8] 제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 Al의 중량이 상기 Mg-Al-Ca계 모합금 총중량의 15% 이상인 것을 특징으로 하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법.
- [청구항 9] 제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 용해시키는 단계는, Mg를 먼저 용해하고, Al을 용해한 후 Ca를 용해하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법.
- [청구항 10] 제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 용해시키는 단계는, Al을 먼저 용해하고, Mg를 용해한 후

- [청구항 11] Ca를 용해하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법.
제 5항 또는 제 6항에 있어서,
상기 용해시키는 단계는, Mg와 Al을 같이 용해한 후, Ca를
용해하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법.
- [청구항 12] 제 5항 또는 제 6항에 있어서,
상기 용해시키는 단계는, Mg와 Ca을 같이 용해한 후, Al을
용해하는, Mg합금용 Mg-Al-Ca계 모합금을 제조하는 방법.

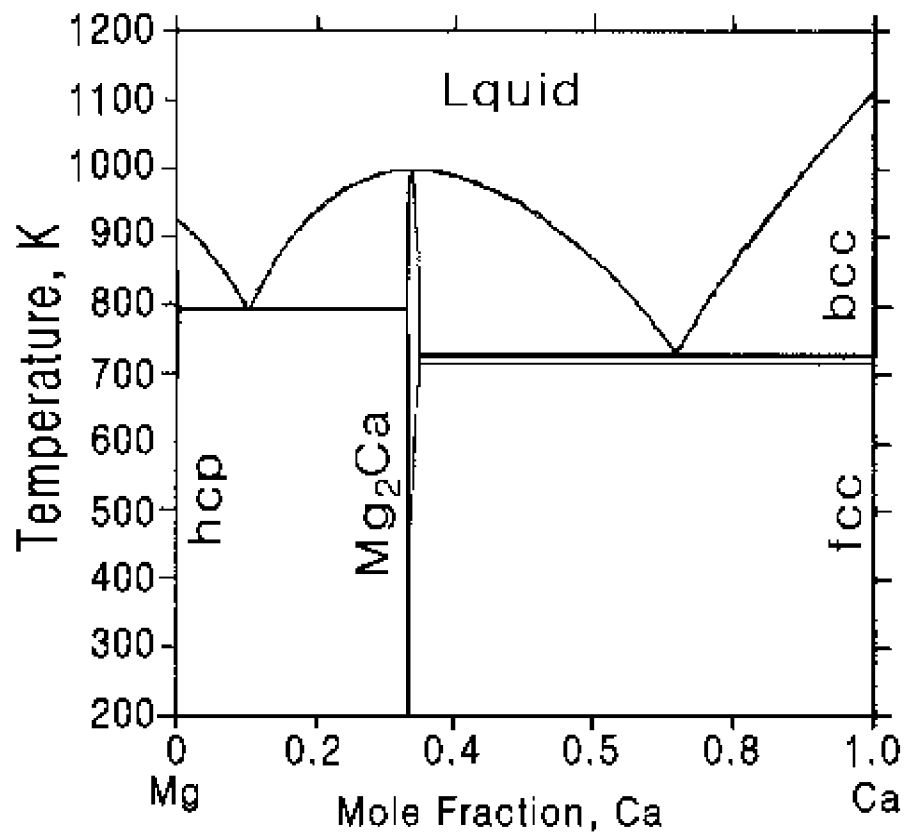
[Fig. 1]



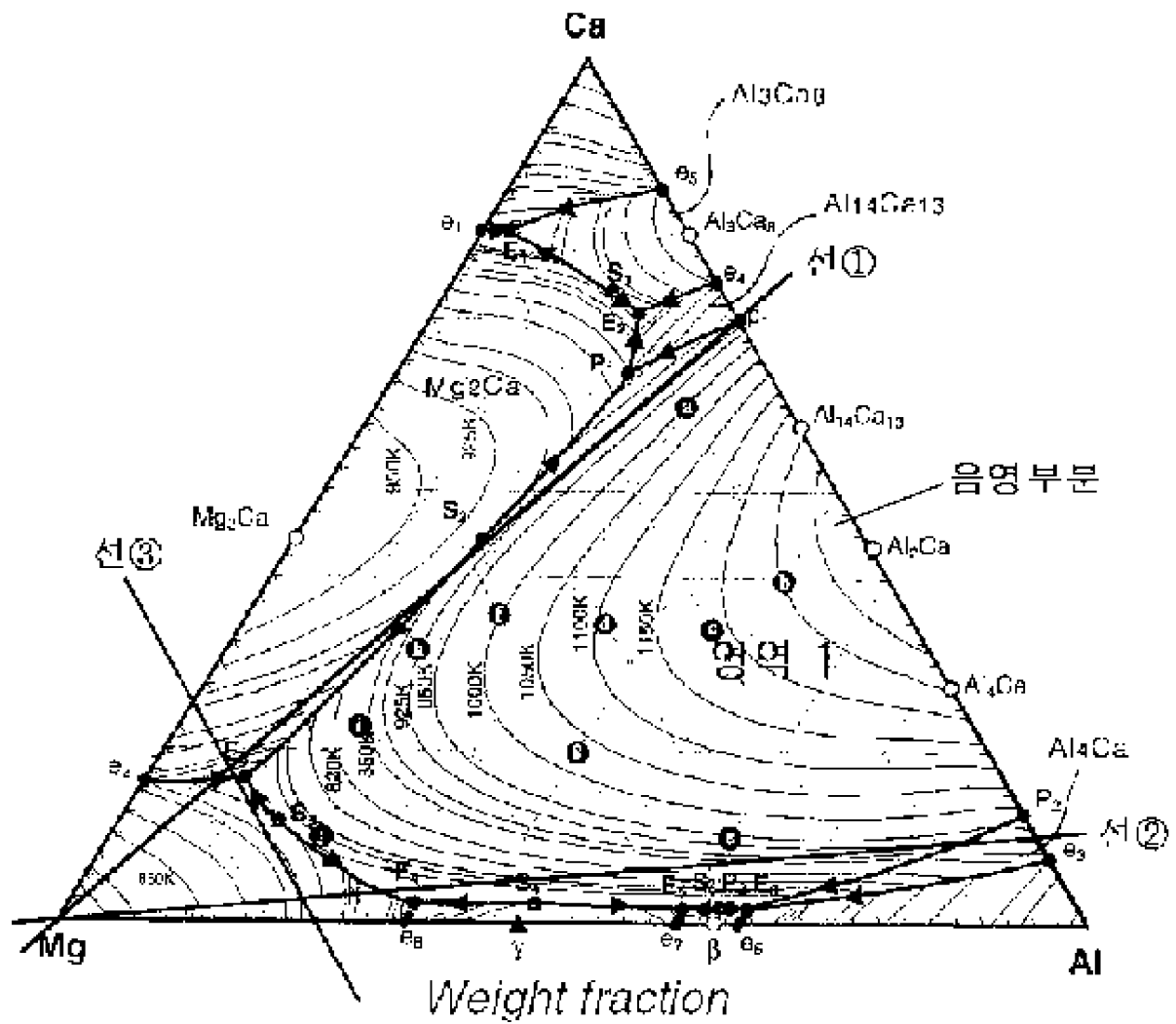
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

