

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 11월 29일 (29.11.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/161485 A2

- (51) 국제특허분류:
C22C 23/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003967
- (22) 국제출원일: 2012년 5월 18일 (18.05.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0048108 2011년 5월 20일 (20.05.2011) 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). 윤영옥 (YOON,
Young Ok) [KR/KR]; 인천광역시 남구 학익동 671-2 영

남동국화아파트 3 동 402 호, 402-040 Incheon (KR). 이
진규 (LEE, Jin Kyu) [KR/KR]; 인천광역시 연수구 동
춘동 동춘마을아파트 209 동 404 호, 406-752 Incheon
(KR). 서정호 (SEO, Jung Ho) [KR/KR]; 서울특별시 마
포구 대흥동 캠프 21 오피스텔 1209 호, 121-080 Seoul
(KR).

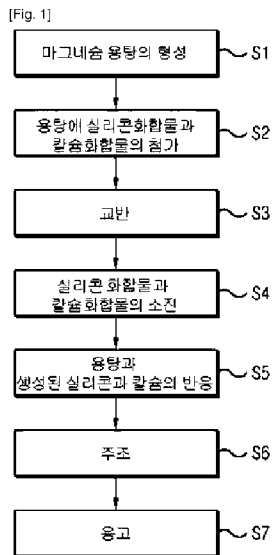
(74) 대리인: 나동규 (NA, Dong Kyu); 대전시 서구 둔산 1
동 1508 번지 오성빌딩 302 호, 302-120 Daejeon (KR).

(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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: MAGNESIUM-BASED ALLOY PRODUCED USING A SILICON COMPOUND AND A CALCIUM COMPOUND
AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭 : 실리콘화합물과 칼슘화합물을 이용하여 제조된 마그네슘계 합금 및 그 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a magnesium-based alloy produced by adding a silicon compound and a calcium compound directly to molten magnesium or a molten magnesium alloy. The present invention also relates to a method for producing the magnesium-based alloy. More particularly, the silicon compound and the calcium compound are injected into the molten magnesium or molten magnesium alloy so as to induce a reduction reaction between said molten materials and said two compounds (the silicon compound and the calcium compound). The present invention also relates to a magnesium alloy and to a method for producing same, in which the silicon and the calcium produced by said reduction reaction are converted to an intermetallic compound in said molten materials simultaneously with said reduction reaction. The method for producing a magnesium-based alloy comprises the steps of: melting magnesium or a magnesium alloy into a liquid state; adding a silicon compound and a calcium compound to said molten magnesium or said molten magnesium alloy; removing oxygen from said silicon compound and said calcium compound through a reduction reaction between said molten materials and said compounds; and combining the silicon and calcium produced by said reduction reaction in said molten materials.

(57) 요약서: 본 발명은 실리콘화합물과 칼슘화합물을 마그네슘이나 마그네슘
[다음 쪽 계속]

- S1 ... Prepare molten magnesium
S2 ... Add a silicon compound and a calcium compound
to the molten magnesium
S3 ... Agitation
S4 ... Exhaust the silicon compound and the calcium
compound
S5 ... React the molten magnesium and the produced
silicon and calcium
S6 ... Casting
S7 ... Coagulation



(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, 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))

합금의 용탕에 직접 첨가하여 제조된 마그네슘계 합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 마그네슘이나 마그네슘 합금의 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 투입하여 상기 용탕과 상기 두 화합물(실리콘화합물 및 칼슘화합물)의 환원반응을 유도한다. 상기 환원반응과 동시에 상기 환원반응으로 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 용탕 속에서 금속간화합물화시킨 마그네슘 합금 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 마그네슘계 합금을 제조하는 방법은 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 액상으로 용해하는 단계, 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 용해된 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하는 단계, 상기 용탕과 상기 화합물의 환원반응을 통해, 상기 실리콘화합물 및 상기 칼슘화합물의 산소원소를 제거하는 단계 및 상기 환원반응으로 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 용탕 속에서 화합물화시키는 단계를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 실리콘화합물과 칼슘화합물을 이용하여 제조된 마그네슘계 합금 및 그 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 실리콘화합물과 칼슘화합물을 마그네슘이나 마그네슘 합금의 용탕에 직접 첨가하여 제조된 마그네슘계 합금 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 마그네슘이나 마그네슘 합금의 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 투입하여 상기 화합물의 환원반응을 유도하고, 환원반응으로 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 용탕 속에서 화합물화시킨 마그네슘 합금 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 마그네슘 또는 마그네슘 합금은 실용 금속 중에서 가장 가벼운 금속으로, 비강도, 비강성이 우수하여 경량 구조 재료로 사용되고 있다. 일반적으로 마그네슘 합금은 마그네슘이나 마그네슘 합금에 화합물이 아닌 합금원소를 첨가하여 합금화한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 본 발명의 목적은 실리콘화합물과 칼슘화합물을 마그네슘 또는 마그네슘 합금 용탕에 첨가하여 새로운 방법으로 제조된 마그네슘계 합금 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [4] 본 발명의 또 다른 목적은 기존 마그네슘 또는 마그네슘 합금에 첨가되는 실리콘(Si)이나 칼슘(Ca)을 대체하여 저가의 실리콘화합물과 칼슘화합물을 사용함으로써 제조비용을 절감할 수 있는 마그네슘계 합금 및 그 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [5] 본 발명의 또 다른 목적은 실리콘 및 칼슘을 직접 첨가하는 대신, 실리콘화합물과 칼슘화합물을 간접 투입하여, 생성되는 실리콘 및 칼슘의 마그네슘 합금 속으로의 고용을 최소화시켜 첨가 합금원소의 효과를 극대화하는 데 있다.
- [6] 본 발명의 또 다른 목적은 칼슘을 칼슘화합물의 형태로 간접 첨가함으로써 칼슘의 직접 첨가에 따른 용탕 유동성의 저하를 피할 수 있고, 칼슘의 직접 첨가에 따른 금형소착 및 열간균열을 방지하는데 목적이 있다.
- [7] 본 발명의 또 다른 목적은 마그네슘 또는 마그네슘 합금 속에 실리콘과 칼슘원소의 첨가로 생성되는 화합물의 양을 극대화시켜, 다양한 화합물의 형성을 유도하여 마그네슘 합금의 조직을 미세화시키고 강도를 향상시키는데 목적이 있다.
- [8] 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

- [9] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 마그네슘계 합금 제조방법은 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 액상으로 용해하는 단계, 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 용해된 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하는 단계, 상기 용탕과 상기 화합물의 반응을 통해, 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물을 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금 속에서 적어도 일부를 소진시키는 단계 및, 상기 소진 결과 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금 속에서 적어도 일부를 반응시키는 단계를 포함한다.
- [10] 본 발명의 마그네슘계 합금 제조방법은 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 액상으로 용해하는 단계, 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 용해된 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하는 단계, 상기 용탕과 상기 실리콘화합물과 칼슘화합물의 충분한 반응을 통해, 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물이 마그네슘 합금 속에 실질적으로 잔류되지 않도록 소진시키는 단계 및, 상기 소진 결과 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금 속에 실질적으로 잔류되지 않도록 반응시키는 단계를 포함한다.
- [11] 상기 첨가하는 단계는 실리콘화합물을 첨가한 후 칼슘화합물을 첨가하거나, 칼슘화합물을 첨가한 후 실리콘화합물을 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [12] 상기 첨가하는 단계는 실리콘화합물과 칼슘화합물의 혼합물을 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [13] 상기 실리콘화합물 및 상기 칼슘화합물은 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금과의 반응을 촉진시키기 위해 분말상태인 것을 특징으로 한다.
- [14] 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물은 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금의 용탕과 충분히 반응하여 모두 소진되어 용탕에 잔류하지 않을 수 있는 양까지 투입하는 것을 특징으로 한다.
- [15] 상기 소진 결과 생성된 실리콘과 칼슘은 상기 마그네슘 합금 속의 마그네슘, 알루미늄, 그리고 그 외 합금원소 중 적어도 어느 하나와 화합물화되거나, 상기 생성된 실리콘과 칼슘 간에 화합물화되어 실질적으로 잔류되지 않는다.
- [16] 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물이 상기 용탕 내부로 혼입되지 않도록 상기 용탕의 표면에 고루 퍼주는 단계를 더 포함하기도 한다.
- [17] 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물의 산소원소는 산소 가스의 형태로 제거되거나 또는 용탕 속의 상기 마그네슘원소 및/또는 상기 마그네슘 합금의 합금화원소와의 결합을 통해서 드로스의 형태로 제거되는 것을 특징으로 한다.
- [18] 상기 용탕과 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물의 상기 반응을 상기 용탕의 교반을 통해서 촉진시키는 것을 특징으로 한다.

- [19] 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물은 입자의 크기가 0.1 내지 200 μm 인 것을 특징으로 한다.
- [20] 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물의 혼합물의 첨가량은 0.001중량%에서 35중량% 첨가됨을 특징으로 한다.
- [21] 상기 교반은, 상기 용탕을 전자기적인 교반을 통해서 이루어지거나, 상기 용탕을 기계적으로 교반하는 것을 특징으로 한다.
- [22] 또한, 상기 교반은, 상기 용탕 표면이 대기중에 노출된 상태에서 행해지는 것을 특징으로 한다.
- [23] 상기 실리콘과 상기 마그네슘간의 화합물이 Mg_2Si , 상기 마그네슘과 상기 칼슘간의 화합물이 Mg_2Ca , 알루미늄과 칼슘간의 화합물이 Al_2Ca , 그리고 실리콘과 칼슘간의 화합물이 CaSi 인 것을 특징으로 한다.
- [24] 상기 실리콘과 마그네슘의 화합물이 Mg_2Si , 마그네슘과 칼슘간의 화합물이 Mg_2Ca , 알루미늄과 칼슘의 화합물이 Al_2Ca , 그리고 실리콘과 칼슘의 화합물이 CaSi 인 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명의 마그네슘계 합금 제조 방법은 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 액상으로 용해하는 단계, 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 용해된 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하는 단계, 상기 용탕과 상기 화합물의 환원반응을 통해, 상기 실리콘화합물 및 상기 칼슘화합물의 산소원소를 제거하는 단계 및, 상기 환원반응으로 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 용탕 속에서 화합물화시키는 단계를 포함한다.
- [26] 상기 산소원소는, 산소 가스의 형태로 제거되거나, 또는 용탕 속의 마그네슘과의 결합을 통해서 드로스의 형태로 제거되는 것을 특징으로 한다.
- [27] 상기 산소원소는, 상기 용탕 상부층의 교반을 통해서 실질적으로 용탕 표면 위로 산소성분이 제거되는 것을 특징으로 한다.
- [28] 상기 환원 반응을 통해 생성된 실리콘 및 칼슘은 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금 속의 마그네슘, 알루미늄 그리고 그 외 합금원소중 적어도 어느 하나와 화합물화되거나, 상기 생성된 실리콘과 칼슘간의 화합물화되어 실질적으로 잔류되지 않는다.
- [29] 상기 화합물화시키는 단계는, 상기 마그네슘계 합금 속에 Al계 금속간화합물과 마그네슘계 금속간화합, 칼슘계 금속간화합물, 실리콘계 금속간화합물 중 적어도 어느 하나를 생성시키는 단계인 것을 특징으로 한다.
- [30] 상기 교반은, 상기 용탕 표면으로부터 용탕 전체 깊이의 20% 내외의 상층부에서 교반이 이루어지거나, 상기 용탕 표면으로부터 용탕 전체 깊이의 10% 내외의 상층부에서 교반이 이루어짐을 특징으로 한다.
- [31] 상기 화합물은 실리콘과 마그네슘의 화합물이 Mg_2Si , 마그네슘과 칼슘간의 화합물이 Mg_2Ca , 알루미늄과 칼슘의 화합물이 Al_2Ca , 그리고 실리콘과 칼슘의 화합물이 CaSi 인 것을 특징으로 한다.
- [32] 상기 실리콘화합물과 칼슘화합물의 총 화합물의 첨가량은 용탕 중량의 0.001

중량%에서 35 중량% 첨가됨을 특징으로 한다.

[33] 상기 실리콘과 마그네슘의 화합물이 Mg_2Si , 마그네슘과 칼슘간의 화합물이 Mg_2Ca , 알루미늄과 칼슘의 화합물이 Al_2Ca , 그리고 실리콘과 칼슘의 화합물이 $CaSi$ 인 것을 특징으로 한다.

[34] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 마그네슘계 합금은 상기와 같은 제조 방법을 통해 형성된다.

발명의 효과

[35] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명은 실리콘화합물과 칼슘화합물을 마그네슘 또는 마그네슘 합금 용탕에 첨가하여 새로운 방법으로 마그네슘계 합금을 제조하였다.

[36] 본 발명은 마그네슘계 합금의 제조시 실리콘이나 칼슘을 첨가하는 대신, 실리콘화합물과 칼슘화합물을 직접 첨가하여 마그네슘 합금의 생산 원가가 절감할 수 있다.

[37] 첨가되는 실리콘화합물은 실리콘의 공급원으로 작용한다. 환원반응으로 생성된 실리콘은 마그네슘 합금 속에 고용되지 않고, 화합물(대표적으로 Mg_2Si)의 상을 직접 형성시킨다. 결과적으로 투입되는 실리콘화합물의 속의 실리콘의 양을 통해 마그네슘 합금 속에 석출되어 포함될 실리콘의 함량을 예측할 수 있다.

[38] 이러한 원칙은 동일하게 칼슘화합물에도 적용된다. 첨가되는 칼슘화합물은 칼슘의 공급원으로 작용하고, 환원반응으로 생성된 칼슘은 마그네슘 합금 속에 고용되지 않고, 화합물(대표적으로 Mg_2Ca , Al_2Ca)의 상을 직접 형성시킨다.

[39] 화합물에서 환원된 실리콘이나 칼슘이 용탕의 Mg 및 기타 합금원소와 결합하여 화합물을 생성시킬 뿐만 아니라, 환원된 Si와 Ca 상호간에도 화합물($CaSi$)을 형성한다. 이렇게 상형성된 화합물들은 마그네슘 합금의 조직을 미세화시켜, 물성이크게 향상된다.

[40] 또한, 본 발명은 첨가되는 실리콘화합물과 칼슘화합물의 안정성으로 인하여 제조 공정중에 불순물의 혼입이 억제되어 합금의 건전성이 우수하게 된다. 결과적으로 제조된 마그네슘 합금의 기계적인 특성도 향상된다.

도면의 간단한 설명

[41] 도 1은 본 발명에 따른 마그네슘계 합금의 제조 방법을 도시한 순서도이다.

[42] 도 2는 본 발명에서 마그네슘 용탕에 첨가된 실리콘화합물과 칼슘화합물의 해리 순서도이다.

[43] 도 3은 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 조직사진(x50)이다.

[44] 도 4는 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 조직사진(x100)이다.

[45] 도 5는 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된

마그네슘 합금의 조직사진($\times 200$)이다.

[46] 도 6은 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 EPMA 점(point) 분석을 나타낸 그래프이다.

[47] 도 7은 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 연마 표면의 SEM 이미지 사진이다.

[48] 도 8은 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 마그네슘(Mg)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[49] 도 9는 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 칼슘(Ca)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[50] 도 10은 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 실리콘(Si)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[51] 도 11은 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 산소(O)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[52] 도 12는 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 조직사진($\times 50$)이다.

[53] 도 13은 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 조직사진($\times 100$)이다.

[54] 도 14는 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 조직사진($\times 200$)이다.

[55] 도 15는 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 EPMA의 점(point) 분석을 나타낸 그래프이다.

[56] 도 16은 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 마그네슘(Mg)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[57] 도 17은 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 알루미늄(Al)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[58] 도 18은 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 칼슘(Ca)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[59] 도 19는 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 실리콘(Si)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[60] 도 20은 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO_2 과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 산소(O)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [61] 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.
- [62] 본 발명에서는 실리콘화합물과 칼슘화합물을 마그네슘 또는 마그네슘 합금의 용탕에 첨가하여 새로운 합금을 제조하는 방법 및 그 합금에 관한 것이다.
- [63] 도 1은 본 발명에 따른 마그네슘계 합금의 제조 방법을 도시한 순서도이다
- [64] 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 마그네슘계 합금의 제조 방법은 마그네슘 또는 마그네슘 합금의 용탕 형성 단계(S1)와, 실리콘화합물과 칼슘화합물의 첨가 단계(S2), 교반 단계(S3), 실리콘화합물과 칼슘화합물의 소진 단계(S4), 용탕과 실리콘/칼슘의 반응 단계(S5), 주조 단계(S6), 및 응고 단계(S7)를 포함한다.
- [65] 상기 실리콘화합물과 칼슘화합물의 소진 단계(S4)와 상기 용탕과 실리콘/칼슘의 반응 단계 및 실리콘과 칼슘의 반응 단계(S5)는 설명의 편의상 별개의 단계로 분리하였지만, 두 공정(S4, S5)은 거의 동시에 일어난다. 그리고 S4와 S5는 실질적으로 S3의 교반 단계 이전이라도 일어날 수 있다. S4와 S5는 화합물의 첨가와 동시에 일어날 수 있다.
- [66] 상기 마그네슘계 용탕 형성 단계(S1)에서는 마그네슘 또는 마그네슘 합금에 노나 도가니에 넣고 보호 가스 분위기에서 400 내지 800°C의 온도를 제공한다. 그러면, 상기 도가니 내의 마그네슘 또는 마그네슘 합금은 용해되어 마그네슘계 용탕을 형성한다.
- [67]
- [68] 마그네슘이나 마그네슘 합금의 용해온도
- [69] 본 발명에서 마그네슘이나 마그네슘 합금의 용해를 위한 온도는 순수 마그네슘 금속이 녹는 온도와 마그네슘 합금이 녹는 온도를 의미한다. 합금의 종류에 따라 녹는 온도는 차이가 있을 수 있다. 충분한 반응을 위하여는 마그네슘이나 마그네슘 합금이 완전히 용해된 상태에서 실리콘화합물과 칼슘화합물이 투입된다. 마그네슘이나 마그네슘 합금의 용해 온도는 고상이 충분히 녹아서 완전한 액상으로 존재하는 온도이면 충분하다. 단, 본 발명에서 화합물의 첨가로 인하여 용탕의 온도가 떨어지는 점을 고려하여 충분히 여유를 갖는 온도범위에서 용탕을 유지하는 작업이 필요하다. 또는 실리콘화합물과 칼슘화합물의 투입시 일정 온도로 가열하여 용탕 속에 투입할 수도 있다.
- [70] 여기서, 온도가 400°C 미만이면 마그네슘 합금 용탕이 형성되기 어렵고, 온도가 800°C를 초과하면 마그네슘계 용탕이 발화할 위험이 있다. 그리고, 상기 마그네슘의 경우 대체적으로 600°C 이상에서 용탕을 형성하지만, 마그네슘 합금의 경우에는 600°C이하 400°C 이상에서도 용탕이 형성될 수 있다. 일반적으로 금속학에서 합금화가 됨에 따라 용융점은 떨어지는 경우가 많다.
- [71] 용해온도를 너무 높이 올릴 경우에는 액체금속의 기화가 발생하고 또한

마그네슘의 특성상 쉽게 발화하여 용탕양의 손실을 가져올 수 있고 최종물성에도 악영향을 미칠 수 있다.

- [72] 상기 마그네슘계 용탕 형성 단계에서 이용된 마그네슘은 순수 마그네슘, 마그네슘 합금 및 그 등가물 중에서 선택된 어느 하나일 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 및 그 등가물 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이러한 마그네슘 합금으로 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 통상적으로 산업계에서 사용되고 있는 어떠한 마그네슘 합금도 사용이 가능하다.

- [73] 상기 실리콘화합물과 칼슘화합물 첨가 단계(S2)에서는 상기 마그네슘 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가할 수 있다. 화합물의 첨가 방법은 1)실리콘화합물 첨가 후 칼슘화합물 첨가, 2)칼슘화합물 첨가 후 실리콘화합물 첨가, 또는 3)두 가지 화합물의 혼합된 형태로 동시에 첨가하는 방법 중 하나를 채택할 수 있다. 여기서, 화합물은 마그네슘 합금과의 반응을 촉진시키기 위해 분말상태인 것이 바람직하다.

[74]

[75] 실리콘화합물과 칼슘화합물의 분말 상태

- [76] 반응을 위하여 투입되는 실리콘화합물과 칼슘화합물은 어떠한 형태로 투입되어도 상관이 없다. 바람직하게는 효율적인 반응을 위하여 반응 표면적을 증대시키기 위하여 분말상태의 투입이 바람직하다. 그러나 $0.1\mu\text{m}$ 미만으로 너무 미세한 경우는 기화되는 마그네슘이나 열풍에 의하여 비산되어 노에 투입되기가 어려움이 발생된다. 그리고 서로 응집되어서 액상의 용융금속과 쉽게 섞이지 않고 덩어리지게 된다. 너무 굵은 경우에는 언급하였듯이 표면적을 증대시킨다는 관점에서 바람직하지 않다. 이상적인 파우더의 입도는 $500\mu\text{m}$ 이하으로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 $200\mu\text{m}$ 이하인 것이 좋다.

- [77] 그러나 분말상들의 비산을 방지하기 위하여 분말형태를 응집시킨 펠렛형태의 화합물을 투입하는 것도 가능하다.

[78]

[79] 투입되는 화합물(실리콘화합물과 칼슘화합물)

- [80] 용탕에 첨가되는 실리콘화합물로는 대표적으로 SiO_2 가 사용될 수 있다. 그리고 칼슘화합물은 CaO 가 사용될 수 있다. 여기서, SiO_2 와 CaO 만으로 제한되지 않고 어떠한 종류의 실리콘화합물이나 칼슘화합물은 사용될 수 있다.

- [81] 상기 실리콘화합물과 칼슘화합물의 첨가 단계에서 이용된 두 화합물의 총 양은 마그네슘이나 마그네슘 용탕의 양에 의존한다. 상기 용탕 속에 반응으로 첨가될 수 있는 화합물의 양은 마그네슘 또는 마그네슘 합금 용탕과 충분히 반응하여 투입된 실리콘화합물이 모두 소진되어 용탕 및 최종 마그네슘합금에 실리콘화합물로 잔류하지 않을 수 있는 양까지 투입 가능하다. 만일 가능한

반응을 초과하는 양의 화합물이 투입되는 경우에는 용탕의 드로스와 함께 출탕 후 제거된다. 실험을 통하여 용탕의 35중량%까지 투입하는 경우 혼합 화합물이 용탕에서 용이하게 환원반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 최소값으로 0.001중량% 미만에서는 화합물의 투입 효과가 미미하였다.

- [82] 실리콘화합물의 투입양은 목적으로 하는 최종타겟 합금조성에 따라서 결정된다. 즉 마그네슘합금 속에 실리콘을 합금화하길 희망하는 양에 따라서 역계산하여 실리콘화합물의 양을 결정할 수 있다. 칼슘화합물의 경우에도 동일한 원리가 적용된다.
- [83] 화합물의 투입단계에서 투입되는 두 화합물은 혼합물의 형태로 투입될 수 있다. 또한 시간차이를 두고 한 화합물을 먼저 투입하고 다음으로 다른 화합물을 투입할 수도 있다.
- [84] 상기 교반 단계(S3)에서는 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금 용탕에 첨가되는 두 화합물의 0.1wt% 당 1초~60분 동안 교반한다.
- [85] 여기서 교반 시간이 0.1wt% 당 1초 미만이면 마그네슘 용탕에 화합물이 충분히 반응하지 않고, 교반 시간이 0.1wt% 당 60분을 초과하면 마그네슘 용탕의 교반 시간이 불필요하게 길어질 수 있다. 일반적으로 교반의 시간은 용탕의 크기와 투입되는 전체 화합물의 양에 의존하다.
- [86] 화합물 분말의 투입은 필요 양을 일시에 투입하는 방법도 사용할 수 있으나, 반응을 촉진시키고 분말의 응집 가능성을 낮추는 측면에서는 일차 투입 후에 시간차를 가지고 제차 또는 적정량으로 나누어 순차적으로 투입하는 것도 바람직하다.

[87]

[88] 투입되는 실리콘화합물과 칼슘화합물의 중량비

- [89] 원칙적으로 마그네슘 또는 마그네슘 합금의 용탕에 투입되는 실리콘화합물과 칼슘화합물의 혼합비는 다양하게 가능하다. 화합물의 총 첨가량은 용탕 중량 대비 0.001중량%에서 35중량%이다. 용탕 속에 35중량%까지도 용이하게 환원반응을 발생시킬 수 있었다. 두 화합물의 중량비는 총 화합물의 첨가량 범위에서 다양하게 실시할 수 있었다.

[90]

[91] 교반 방법 및 조건

- [92] 본 발명의 마그네슘 또는 마그네슘합금과, 실리콘화합물과 칼슘화합물과의 효율적인 반응을 위하여 교반이 바람직하다. 교반의 형태는 용탕을 담고 있는 노주위에 전자기장을 인가하는 장치를 구비하여 전자기장을 발생시켜 용탕의 컨벡션을 유도할 수 있다. 또한 외부에서 용탕에 인위적인 교반(기계적인 교반)을 할 수 있다. 기계적인 교반의 경우 투입되는 화합물 분말이 뭉치지 않도록 적절하게 교반할 수도 있다. 교반의 궁극적인 목적은 용탕과 투입되는 분말과의 반응을 적절하게 유도하는데 있다.

- [93] 교반을 위한 시간은 용탕의 온도와 투입되는 화합물 분말의 상태(예열상태

등)등에 따라 차이가 있을 수 있다. 바람직하게는 용탕에서 화합물의 분말이 보이지 않을 때까지 교반하여 주는 것을 원칙으로 한다. 용탕과 화합물이 충분한 반응을 일으킬 때까지 교반을 하는 것이 바람직하다. 여기서 충분한 반응이라고 함은 화합물이 용탕과 실질적으로 모두 환원반응하여 소진된 상태를 의미한다.

[94] 칼슘화합물(CaO 의 경우)의 비중은 마그네슘이나 마그네슘 합금의 비중보다 적다. 따라서 칼슘화합물은 형상과 상관없이 용탕 위에서 유동하게 된다.

[95] 실리콘화합물(SiO_2 의 경우)의 비중은 마그네슘이나 마그네슘 합금의 비중보다 크다. 따라서 실리콘화합물이 마그네슘이나 마그네슘 합금의 용탕 속으로 가라앉는다. 그러나 실리콘화합물이 분말인 경우에는 용탕의 점성의 영향력이 분말의 비중의 영향력보다 크기에 용탕 아래로 하강하지 않고 용탕의 상층부에 부유할 가능성이 더 높다. 결과적으로 본 발명에서는 분말형태의 화합물을 사용하기에 화합물의 교반은 상층부에서 이루어진다고 말할 수 있다.

[96] 충분한 교반시간 이후에도 유지시간을 갖으면서 미처 반응하지 않은 분말이 반응할 수 있는 시간을 부여하는 것이 바람직하다.

[97]

[98] 교반의 시기

[99] 교반의 시기는 화합물 분말의 투입과 동시에 하는 것이 유효하다. 용탕으로 투입된 화합물의 분말이 감지되지 않을 때까지 교반을 계속하여 준다. 투입된 두 화합물의 환원반응으로 모두 소진된 후 교반을 완료한다.

[100]

[101] 표면 반응

[102] 일반적으로 금속의 합금화의 경우에는 용탕과 합금원소 금속을 대류(convection)나 교반(stirring)시켜서 적극적인 반응을 유도하여 용탕 내부에서 반응이 일어나도록 하는 것이 일반적이다. 본 발명에서도 이러한 대류나 교반의 방법을 적용할 수도 있다. 그리고 투입되는 화합물(실리콘화합물 및 칼슘화합물)이 용탕의 표면에 투입되면서 용탕 표면 상층의 교반을 통해서 반응을 촉진시킬 수도 있다. 즉, 용탕 속의 반응보다 용탕 표면에서의 반응을 유도하여 실리콘화합물 및 칼슘화합물의 환원반응을 최대화할 수 있다.

[103] 본 발명에서는 화합물이 용탕 속에서 반응하기보다는 용탕의 표면에서 반응하도록 반응환경을 조성하는 것이 중요하다. 그러기 위해서는 용탕 표면에 부유하는 화합물을 강제적으로 용탕 안으로 저어주지 않도록 하는 것이 중요하다. 단순히 표면에 퍼져 있는 화합물을 용탕의 표면에서 고루 퍼지도록 펼쳐주는 것이 중요하다.

[104] 교반을 안하는 것보다는 하는 것이 반응이 잘 일어나고, 용탕의 내부보다는 외부표면(상층부 표면)에서 교반을 하는 것이 더 잘 일어났다. 즉 외부표면(상층부 표면)은 대기와 노출된 분말과 더 반응을 잘 일으켰다. 칼슘화합물의 경우 용탕이 대기중에 접촉하고 있는 것이 환원반응을 위해서는 더 좋았다. 충분한 반응을 위해서는 상층부 교반을 행하여 표면반응을 유도하는

것이 필요하다. 이를 위해서 실리콘화합물의 침강의 가능성을 막기 위하여 용탕에 화합물을 투입하는 즉시 표면교반을 일으키는 것이 중요하다. 또한 실리콘화합물을 동시에 과도한 양을 투입하는 것이 아니라, 용탕의 표면적을 고려하여 적정량을 순차적으로 투입하여 용탕표면에서 화합물이 반응의 기회를 많이 가질 수 있도록 하는 것이 중요하다

- [105] 실리콘화합물 또는 칼슘화합물의 산소성분은 상기 용탕 상부층의 교반을 통해서 실질적으로 용탕 표면 위로 제거된다. 상기 교반은 상기 용탕 표면으로부터 용탕 전체 깊이의 20% 내외의 상층부에서 교반이 이루어지는 것이 좋다. 20% 이상의 깊이에서는 본 발명에서 바람직한 예시로 제시한 표면반응이 일어나기가 어렵다. 더욱 바람직하게는 상기 용탕 표면으로부터 용탕 전체 깊이의 10% 내외의 상층부에서 교반이 이루어지는 것이 좋다. 이는 실질적으로 부유하는 실리콘화합물 또는 칼슘화합물을 실제로 용탕깊이에 10% 상위층에서 위치하도록 유도함으로 용탕의 교란을 최소화할 수 있었다.
- [106] 상기 실리콘화합물과 칼슘화합물의 소진 단계(S4)에서는 상기 용탕과 상기 첨가된 두 화합물의 반응을 통해, 실리콘화합물과 칼슘화합물이 마그네슘 합금 속에 적어도 일부 소진시키거나 또는 실질적(substantially)으로 잔류되지 않도록 소진시키게 된다. 본 발명에서 투입되는 실리콘화합물과 칼슘화합물은 충분한 환원반응에 의하여 전부 소진되는 것이 바람직하다. 그러나 일부 반응되지 않고 합금내에 남아 있는 경우라도 물성에 크게 영향을 미치지 않는 경우에도 유효하다.
- [107] 여기에서, 실리콘화합물과 칼슘화합물을 소진시킨다는 것은, 실리콘화합물과 칼슘화합물에서 산소원소(성분)를 제거하는 것이다. 상기 산소원소는 산소(O_2) 가스의 형태로 제거되거나, 또는 용탕 속의 마그네슘 또는 그 합금성분과의 결합을 통해서 드로스(dross)나 슬러지형태로 제거될 수 있다. 그리고, 상기 산소 성분은 용탕 상부층의 교반을 통해서 실질적으로 용탕 표면 위로 제거된다.
- [108] 상기 용탕과 실리콘/칼슘의 반응 단계 및 실리콘 칼슘 상호간 반응 단계(S5)에서는, 상기 실리콘화합물과 칼슘화합물의 소진 결과로 생성된 실리콘과 칼슘을 마그네슘 또는 마그네슘 합금 속에 적어도 일부 또는 실질적으로 잔류되지 않도록 반응시키게 된다. 여기서, 소진 결과 생성된 실리콘과 칼슘은 상기 마그네슘 합금 속의 마그네슘, 알루미늄, 그리고 그 외 합금원소(성분) 중 적어도 어느 하나와 화합물화되어 실질적으로 잔류되지 않도록 한다. 여기서 화합물이라 함은 금속과 금속이 결합하여 이루어진 금속간화합물을 지칭한다. 또는 금속과 반도체(여기서 Si)이 결합하여 이루어진 화합물을 지칭한다.
- [109] 결국, 첨가된 실리콘화합물과 칼슘화합물은 용탕과의 환원반응을 통해 산소성분(원소)이 제거되어 적어도 일부 또는 실질적으로 없어지며, 산소원소가 제거된 실리콘 또는 칼슘은 용탕 속의 마그네슘, 알루미늄, 그리고 그 외 합금원소 중 적어도 어느 하나와 화합물화되어 마그네슘 합금 속에 적어도 일부

또는 실질적으로 잔류되지 않게 된다. 환원반응으로 생성된 실리콘과 칼슘은 상호간에 화합물을 생성시키기도 한다. 지금까지 설명한 과정은 도 1과 도 2에 도시되어 있다. 도 2는 본 발명에서 마그네슘 용탕에 첨가하여 사용되는 실리콘화합물과 칼슘화합물의 혼합물의 해리 순서도이다.

[110] 한편, 주조 단계(S6)에서는 상기 마그네슘 용탕을 상온이나 예열상태의 주형에 넣어 주조한다. 여기서, 상기 주형은 금형, 세라믹형, 그라파이트형 및 그 등가물 중에서 선택된 어느 하나를 이용할 수 있다. 또한, 주조 방식은 중력 주조, 연속 주조 및 그 등가 방식이 가능하다.

[111] 상기 마그네슘계 합금 속에 마그네슘, 알루미늄, 그리고 상기 용탕속의 그 외 합금원소 중 적어도 어느 하나와, 생성된 칼슘, 실리콘 간에 화합물을 생성시키게 된다. 그리고 환원반응으로 생성된 실리콘과 칼슘은 상호간에 화합물을 생성시키기도 한다.

[112] 상기 응고 단계(S7)에서는 상기 주형을 상온으로 냉각시킨 후 주형에서 마그네슘 합금(eg. 마그네슘 합금 잉곳)을 꺼낸다.

[113] 순수한 마그네슘 용탕의 경우에는 용탕 속의 마그네슘 성분은 실리콘이나 칼슘과 반응하여 마그네슘(실리콘) 또는 마그네슘(칼슘) 화합물을 형성한다. 화합물이 SiO_2 인 경우는 Mg_2Si 가 형성된다. 화합물이 CaO 인 경우는 Mg_2Ca 가 형성된다. 그리고 실리콘과 칼슘이 결합하여 CaSi 가 형성된다. 그리고 SiO_2 나 CaO 를 구성하고 있던 산소는 O_2 가 되어 용탕 밖으로 배출되거나, Mg와 결합하여 MgO 가 되고 dross 형태로 배출된다.(아래 반응식 1을 참조)

[114]

[115] 반응식 1

[116] $\text{Pure Mg} + \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{Mg (Matrix)} + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Mg}_2\text{Ca} + \text{Mg(Si, Ca)} + \text{CaSi}$

[117] ... [O_2 발생 + MgO dross 발생]

[118]

[119] 여기서 환원반응으로 형성된 실리콘과 칼슘은 마그네슘과 화합물(Mg(Si, Ca))을 형성할 수도 있다. 또한 Mg_2Si 나 Mg_2Ca 의 화합물 대신 CaSi 의 화합물이 생성될 수도 있다. CaSi 화합물이 다른 생성가능한 화합물보다 용점이 높기 때문에 고온 강도적 측면에서는 더욱 바람직하다.

[120]

[121] 마그네슘 합금 용탕의 경우에는 용탕 속의 마그네슘 성분은 실리콘이나 칼슘과 반응하여 마그네슘(실리콘) 화합물이나 마그네슘(칼슘)의 화합물을 형성한다. 또한 환원반응으로 형성된 실리콘 및/또는 칼슘은 마그네슘과 복합 화합물을 형성할 수도 있다. 또한 마그네슘 대신 알루미늄이 상기 칼슘과 화합물을 형성할 수도 있다.

[122] 또한 마그네슘이나 알루미늄과 함께 용탕 속의 합금원소가 실리콘 및/또는 칼슘과 화합물을 형성한다. 일례로 실리콘이나 칼슘은 Mg_2Si , 또는 (Mg, Al, 기타 합금원소) $_2\text{Si}$ 및/또는 Mg_2Ca , Al_2Ca , 또는 (Mg, Al, 기타 합금원소) $_2\text{Ca}$ 및/또는

(Mg, Al, 기타 합금원소)₂(Ca, Si)가 형성된다. 그리고 SiO₂나 CaO를 구성하고 있던 산소는 순수 마그네슘의 경우와 같이 O₂가 되어 용탕 밖으로 배출되거나, Mg와 결합하여 MgO가 되고 dross 형태로 배출된다.(아래 반응식 2를 참조)

[123] 환원반응을 통해서 생성될 수 있는 화합물은 위에서 언급한 화합물뿐만 아니라 CaSi도 생성될 수도 있다. 이러한 경우에는 CaSi는 다른 생성가능한 화합물보다 용점이 높기 때문에 고온 강도적 측면에서는 다른 화합물 보다 바람직하다.

[124]

[125] 반응식 2

[126] Mg Alloy + SiO₂ + CaO -> Mg Alloy (Matrix) +

[127] (Mg₂Si + Al₂Si + (Mg, Al, 기타 합금원소)Si

[128] + (Mg₂Ca + Al₂Ca + (Mg, Al, 기타 합금원소)Ca

[129] + (Mg, Al, 기타 합금원소)(Ca, Si) + CaSi

[130] ... [O₂ 발생 + MgO dross발생]

[131]

[132] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명은 종래의 마그네슘 합금의 생산방법과 비교하여 보다 쉽고 경제적으로 마그네슘 합금을 제조할 수 있다. 칼슘은 상대적으로 칼슘화합물에 비하여 고가의 합금원소로서 마그네슘합금의 가격을 상승시키는 요인으로 작용한다. 또한 실리콘이나 칼슘을 대신하여 실리콘화합물이나 칼슘화합물을 마그네슘나 마그네슘합금에 첨가함으로 상대적으로 합금화하기가 용이하다. 반면에, 실리콘이나 칼슘을 직접 첨가하지 않고, 화학적으로 안정한 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가함으로써 궁극적으로 마그네슘합금의 강도에 중요한 화합물(예:Mg₂Si) 및/또는 금속간화합물(Mg₂Ca) 그리고 CaSi 및 기타 화합물을 만들 수 있다.

[133] 또한, 실리콘이나 칼슘을 마그네슘나 마그네슘합금에 직접 투입하는 경우 마그네슘 합금에서 실리콘의 고용화가 일정한 양 발생하는 반면에, 본 발명의 경우에는 실리콘화합물이나 칼슘화합물을 첨가 시에는 고용되는 정도가 직접 첨가하는 경우와 비교하여 고용이 없거나 극히 적다. 따라서 마그네슘합금의 물성을 올리기 위해서는 일정 양 이상의 실리콘이나 칼슘의 첨가가 필요한 반면에, 실리콘화합물이나 칼슘화합물을 첨가하여 합금화하는 경우에는 실리콘이나 칼슘의 상당한 양이 직접 금속간화합물(또는 화합물)을 형성함으로 인해 물성이 향상됨을 볼 수 있다.

[134] 본 발명에서 제조된 상기 마그네슘계 합금은 캐스팅 합금(casting alloy), 러트 합금(wrought alloy), 크립 합금(creep alloy), 댐핑 합금(damping alloy), 분해 가능한 바이오 합금(degradable bio alloy) 및 파우더 메탈러지(powder metallurgy)중에서 선택된 적어도 어느 하나로 이용될 수 있다.

[135]

[136] 본 발명의 제조 방법으로 제조된 마그네슘계 합금은 경도(HRF)가 40 내지 80일 수 있다. 그러나 이러한 경도값은 가공 방법 및 열처리 등에 따라 다양하게

변화하기 때문에, 이러한 정도 값으로 본 발명에 따른 마그네슘계 합금을 한정하는 것은 아니다.

[137]

[138] 다음의 표 1은 본 발명에서 제조된 마그네슘 합금의 상온에서의 정도를 나타낸 표이다. 순수 마그네슘에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 중량비로 1:1의 양(0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO 경우)를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 정도를 측정하였다.

[139] 표 1

[Table 1]

시편번호	1	2	3	4	5	6	7	평균
경도(HR15T)	39	39	42	43	43	40	41	41

[140]

[141] 다음의 표 2은 본 발명에서 제조된 마그네슘 합금의 상온에서의 정도를 나타낸 표이다. 마그네슘 합금인 AM60에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 중량비로 1:1의 양(0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO)를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 정도를 측정하였다.

[142]

[143] 표 2

[Table 2]

시편번호	1	2	3	4	5	6	7	평균
경도(HRF)	45	45	46	46	42	42	44	44.3

[144]

[145] 화합물의 투입은 혼합물로 투입하거나, 한 화합물을 먼저 투입한 후, 다른 화합물을 투입하여도 동일 또는 유사한 물성치의 결과를 얻었다. 또한, 마그네슘 합금에 두 화합물의 총량을 증대시킴에 따라 정도 및 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 화합물이 첨가되지 않은 경우 Mg의 정도를 30HRF 정도이다.

[146]

[147] 본 발명에서 생산된 마그네슘합금의 경우 동종의 마그네슘 합금의 정도보다 높게 나타났다. 그 이유는 환원반응으로 생성된 실리콘이 마그네슘이나 마그네슘 합금 속의 Mg 및/또는 기타 합금원소들과 화합물을 형성시키기 때문이다. 특히, 생성되는 Mg₂Si, Mg₂Ca 그리고 CaSi는 높은 정도와 낮은 열팽창계수를 가지고, 높은 용점을 갖기 때문에 마그네슘 합금의 기계적인 물성을 향상시킨다.

[148]

[149] 도 3, 4, 5는 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 조직사진(각각 $\times 50$, $\times 100$, $\times 200$)이다. 마그네슘 또는 마그네슘합금의 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가한 경우 환원반응에 의한 금속간 화합물의 형성으로 마그네슘 및 마그네슘 합금의 조직이 미세화된 것을 확인할 수 있다.

[150]

[151] 도 12, 13, 14는 본 발명에 따라 상용 마그네슘(AM60)에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 조직사진(각각 $\times 50$, $\times 100$, $\times 200$)이다. 상기 조직사진들에서 볼 수 있듯이 마그네슘 또는 마그네슘합금의 용탕에 SiO₂와 CaO를 첨가하여 조직이 미세화되는 것을 확인하였다. 이는 환원반응으로 생성된 실리콘과 마그네슘 및 그 밖의 합금원소들과 상형성으로 인해 미세조직의 결정립 성장이 억제되었기 때문이다.

[152]

[153] 도 6은 본 발명에 따라 Mg에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조된 마그네슘 합금을 EPMA의 점(point) 분석하여 나타낸 그래프이다. 상형성된 포인트를 성분 분석한 결과를 보면 마그네슘 용탕에 SiO₂와 CaO를 직접 첨가하여 마그네슘-실리콘-칼슘계 화합물 또는 마그네슘-실리콘계 화합물이 형성된 것을 알 수 있다. 포인트 1과 포인트 2의 성분분석 결과를 보면 마그네슘 용탕에 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하여 Mg와 Si, Ca의 화합물이 형성된 것을 알 수 있으며, 포인트 3의 성분분석 결과로 Mg와 Si가 Mg₂Si의 상형성이 된 것을 알 수 있다.

[154] 아래 표 3은 형성된 상의 위치인 각 포인트 1, 2 그리고 3에서 측정된 Mg와 Si 그리고 Ca의 성분 구성비율을 나타낸다.

[155] 표 3

[Table 3]

	Mg	Si	Ca	Total
Point 1	59.24	24.96	15.80	100
Point 2	71.48	15.74	12.78	100
Point 3	92.49	7.51	-	100

[156]

[157] 도 7은 순 마그네슘 용탕에 Mg에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO을 첨가하여 제조한 Mg합금을 EPMA Mapping을 위해서 표면을 연마한 시편의 SEM사진(BEI: Back-Scattered Electron Image)이다. 희미하게 결정입계를 확인할 수 있다.

[158] 도 8은 순 마그네슘 용탕에 Mg에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO을 첨가하여 Mg합금을 분석한 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) Mapping 사진이다.

마그네슘 성분원소가 시편의 거의 모든 영역에 걸쳐 존재함을 알 수 있다. 상형성 지역에 마그네슘의 원자가 없거나 다른 곳보다 적다는 사실을 확인할 수 있다.

[159] 도 9는 칼슘 원소에 대한 EPMA Mapping 사진으로서 결정립계를 따라 칼슘 성분원소가 존재함을 알 수 있다. 사진에서 청색 영역(흑백사진의 경우 진한 정도)은 해당 성분원소가 없는 부분이다. 도 9에서 칼슘 원소가 상형성 영역 부위에 농도가 집중됨을 알 수 있다.

[160] 도 10은 실리콘 원소에 대한 EPMA Mapping 사진으로서 결정립계를 따라 실리콘 성분원소가 존재함을 알 수 있다. 도 9와 도 10을 통해 Si 및 Ca의 존재영역이 Mg 존재영역과 겹침을 확인할 수 있다. 이는 Mg와 Si 및 Ca가 화합물을 이루고 있음을 간접적으로 시사한다. 즉, SiO₂와 CaO에서 분리된 Si 및 Ca가 Mg기지에 고용되지 않고 Mg(또는 기타 합금원소들)과 상을 형성하였기 때문이다.

[161] 도 11을 보면 본 발명으로 제조된 Mg합금 내에 산소 성분이 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 Mg합금에 첨가된 SiO₂와 CaO에서 O가 분리되어 용탕상태에서 O₂ 가스형태로 없어지거나 아니면 MgO(또는 Al이나 기타 합금원소의 화합물)형태의 드로스로 합금 내에서 제거되는 것을 보여 준다.

[162] 도 15는 본 발명에 따라 제조된 마그네슘 합금(AM60)에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO를 첨가한 경우의 EPMA의 점(point) 분석을 나타낸 그래프이다. 상형성된 위치의 포인트를 성분 분석한 결과, 마그네슘합금 용탕에 SiO₂와 CaO를 직접 첨가하여 마그네슘-알루미늄-실리콘-칼슘계 화합물이 형성된 것을 알 수 있다.

[163] 아래 표 4는 각 포인트 1, 2 그리고 3에서 측정된 Mg, Al, Si와 Ca의 구성 성분비율을 나타낸다.

[164] 표 4

[Table 4]

	Mg	Al	Si	Ca	Total
Point 1	52.15	11.11	20.15	16.59	100
Point 2	54.01	17.33	18.10	10.56	100
Point 3	52.60	6.90	21.44	19.06	100

[165] 도 16은 본 발명에 따라 상용 마그네슘 합금에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 마그네슘(Mg)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다. 사진에서 시편 모든 영역에 걸쳐 마그네슘이 존재함을 알 수 있다.

[166] 도 17은 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 알루미늄(Al)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다. 알루미늄 원소에 대한 사진으로서 알루미늄 원소들이 주로 결정립계를 따라 존재함을 알 수 있다. 사진에서 청색은 해당 성분원소가 없는

부분이다.

[167] 도 16에서 마그네슘에 대한 Mapping과 도 17의 알루미늄에 대한 Mapping은 서로 겹침을 알 수 있다. Mg합금속의 Al이 Mg와 서로 화합물을 이루고 있음을 알 수 있다.

[168] 도 18은 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 칼슘(Ca)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[169] 도 19는 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 실리콘(Si)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다.

[170] 도 18과 도 19의 칼슘과 실리콘에 대한 Mapping은 도 16과 도 17의 마그네슘과 알루미늄의 Mapping과 겹친다. 이는 Mg와 Si, Al, Ca가 화합물을 이루고 있음을 시사한다. SiO₂와 CaO에서 분리된 Si와 Ca가 Mg기지에 고용되지 않고 Mg와 기타 합금원소인 Al과 상을 형성하였기 때문이다.

[171] 도 20은 본 발명에 따라 Mg합금(AM60)에 0.3wt% SiO₂과 0.3wt% CaO를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금의 산소(O)에 대한 Mapping 분석을 나타낸 사진이다. 도 20을 보면 합금 내에 산소 성분이 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 Mg합금에 첨가된 SiO₂와 CaO에서 산소가 분리되어 용탕 상태에서 O₂ 가스형태로 없어지거나, MgO(또는 Al이나 기타 합금원소의 화합물)형태의 드로스로 합금 내에서 제거되는 것을 보여 준다.

[172] Al과 Ca의 영역이 겹치는 것으로 Al₂Ca를 비롯하여 Al-Ca 계 화합물 상의 형성을 알 수 있고, Ca와 Si의 겹침 영역이 동일한 것으로 CaSi상을 비롯하여 Ca-Si계 화합물이 형성됨을 알 수 있다.

[173] EPMA의 각 포인트들의 성분분석 결과로 순수 마그네슘과 AM60 마그네슘 합금에서 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하여 생성된 실리콘과 칼슘이 마그네슘이나 그 합금의 구성 원소들과 여러 종류의 금속간 화합물이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

[174] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명은 마그네슘계 합금의 제조시 실리콘이나 칼슘을 첨가하는 대신, 실리콘화합물과 칼슘화합물을 직접 첨가하여 마그네슘 합금의 생산 원가가 절감할 수 있다.

[175] 화합물에서 환원된 실리콘이나 칼슘이 용탕의 Mg 및 기타 합금원소와 결합하여 화합물을 생성시킬 뿐만 아니라, 환원된 Si와 Ca 상호간에도 화합물(CaSi)을 형성하였다. 이렇게 상형성된 화합물들은 마그네슘 합금의 조직을 미세화시켜, 결과적으로 제조된 마그네슘 합금의 기계적인 특성도 향상된다.

[176]

[177] 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

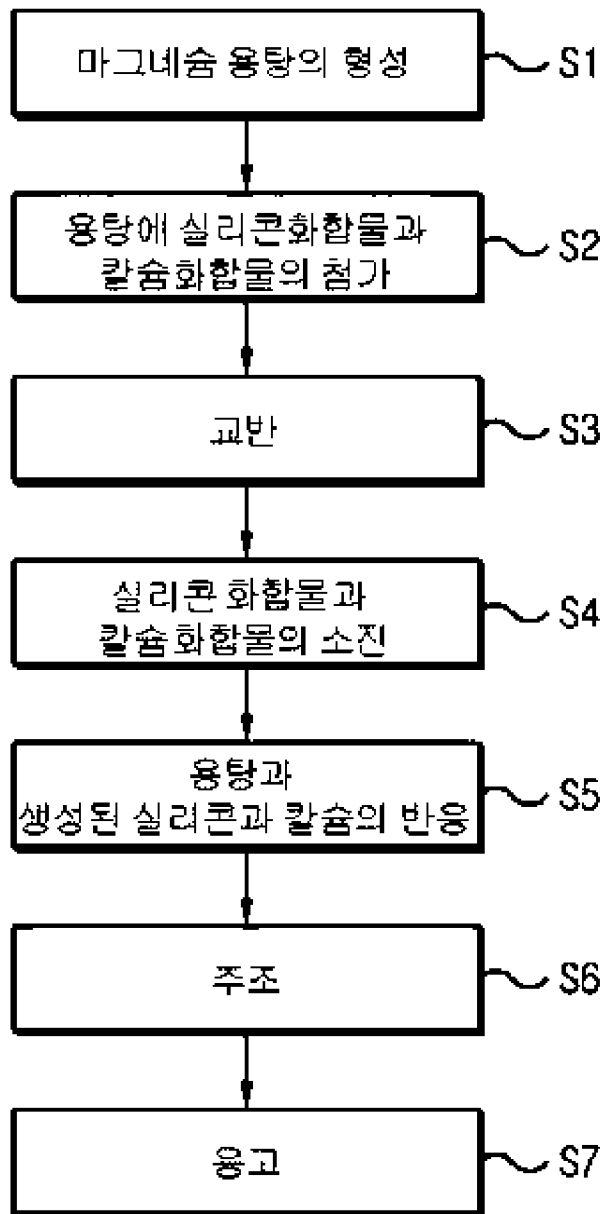
- [청구항 1] 마그네슘계 합금을 제조하는 방법에 있어서,
 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 액상으로 용해하는 단계;
 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 용해된 용탕에
 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하는 단계;
 상기 용탕과 상기 화합물의 반응을 통해, 상기 실리콘화합물과
 상기 칼슘화합물을 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금 속에서
 적어도 일부를 소진시키는 단계; 및
 상기 소진 결과 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 마그네슘 또는
 마그네슘 합금 속에서 적어도 일부를 반응시키는 단계;를
 포함하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 2] 마그네슘계 합금을 제조하는 방법에 있어서,
 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 액상으로 용해하는 단계;
 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 용해된 용탕에
 실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하는 단계;
 상기 용탕과 상기 실리콘화합물과 칼슘화합물의 충분한 반응을
 통해, 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물이 마그네슘 합금
 속에 실질적으로 잔류되지 않도록 소진시키는 단계; 및
 상기 소진 결과 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 마그네슘 또는
 마그네슘 합금 속에 실질적으로 잔류되지 않도록 반응시키는
 단계;를 포함하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
 상기 첨가하는 단계는 실리콘화합물을 첨가한 후 칼슘화합물을
 첨가하거나, 칼슘화합물을 첨가한 후 실리콘화합물을 첨가하는
 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 4] 제 2 항에 있어서,
 상기 첨가하는 단계는 실리콘화합물과 칼슘화합물의 혼합물을
 첨가하는 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 5] 제 2 항에 있어서,
 상기 실리콘화합물 및 상기 칼슘화합물은 상기 마그네슘 또는
 마그네슘 합금과의 반응을 촉진시키기 위해 분말상태인 것을
 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 6] 제 2 항에 있어서,
 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물은 상기 마그네슘 또는
 마그네슘 합금의 용탕과 충분히 반응하여 모두 소진되어 용탕에
 잔류하지 않을 수 있는 양까지 투입하는 것을 특징으로 하는,
 마그네슘계 합금 제조 방법.

- [청구항 7] 제 2 항에 있어서,
상기 소진 결과 생성된 실리콘과 칼슘은 상기 마그네슘 합금 속의 마그네슘, 알루미늄, 그리고 그 외 합금원소 중 적어도 어느 하나와 화합물화되거나, 상기 생성된 실리콘과 칼슘 간에 화합물화되어 실질적으로 잔류되지 않는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 8] 제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물이 상기 용탕 내부로 혼입되지 않도록 상기 용탕의 표면에 고루 퍼주는 단계를 더 포함하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 9] 제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물의 산소원소는 산소 가스의 형태로 제거되거나 또는 용탕 속의 상기 마그네슘원소 및/또는 상기 마그네슘 합금의 합금화원소와의 결합을 통해서 드로스의 형태로 제거되는 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 10] 제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 용탕과 상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물의 상기 반응을 상기 용탕의 교반을 통해서 촉진시키는 것을 특징으로, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 11] 제 5 항에 있어서,
상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물은 입자의 크기가 0.1 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 12] 제 6 항에 있어서,
상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물의 혼합물의 첨가량은 0.001중량%에서 35중량% 첨가됨을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 교반은, 상기 용탕을 전자기적인 교반을 통해서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 14] 제 11 항에 있어서,
상기 교반은, 상기 용탕을 기계적으로 교반하는 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 15] 제 11 항에 있어서,
상기 교반은, 상기 용탕 표면이 대기중에 노출된 상태에서 행함을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 16] 제 7 항에 있어서,
상기 실리콘과 상기 마그네슘간의 화합물이 Mg_2Si , 상기 마그네슘과 상기 칼슘간의 화합물이 Mg_2Ca , 알루미늄과 칼슘간의 화합물이 Al_2Ca , 그리고 실리콘과 칼슘간의 화합물이 CaSi 인,

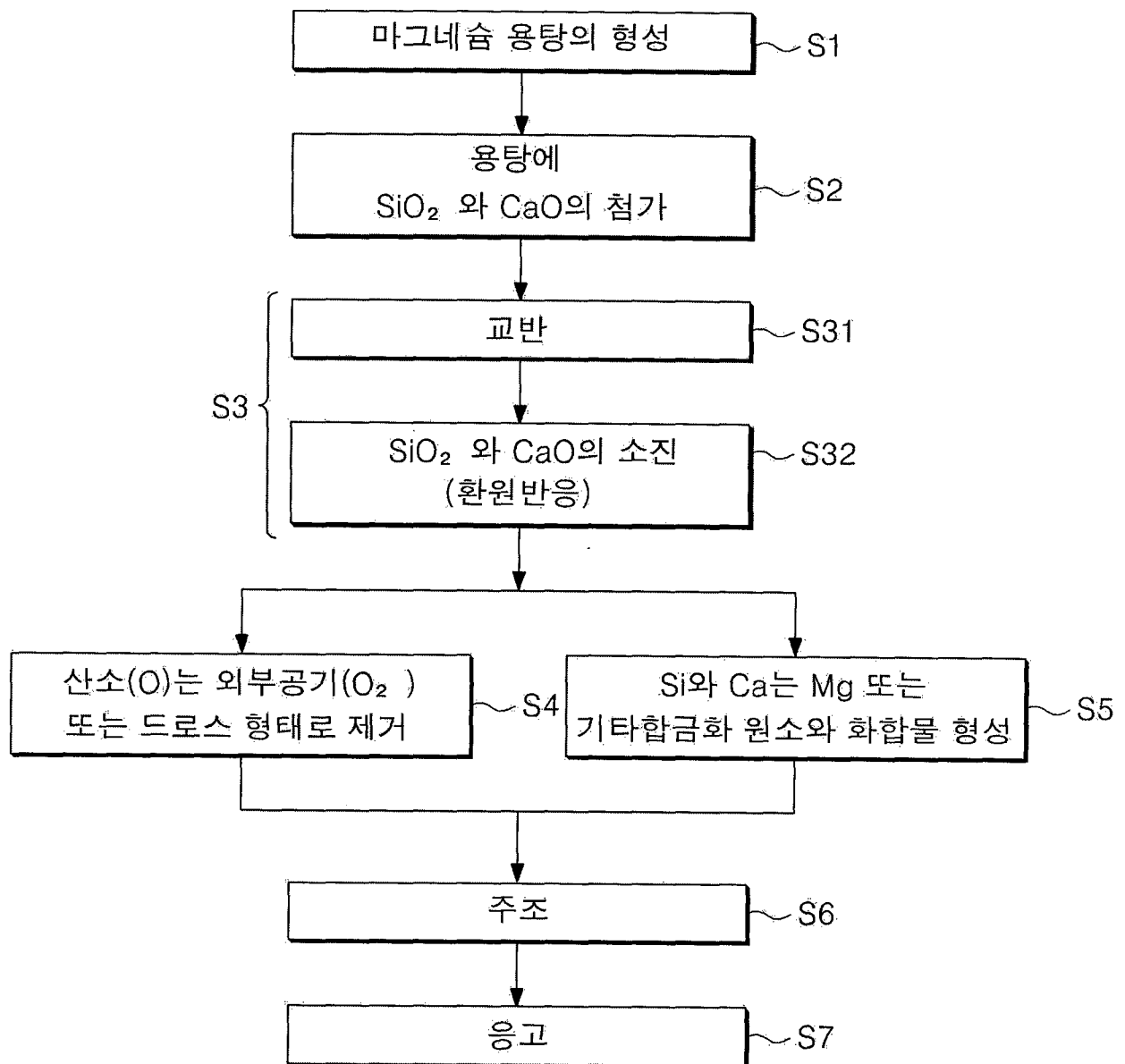
- 마그네슘계 합금 제조 방법
- [청구항 17] 제 12 항에 있어서,
상기 실리콘과 마그네슘의 화합물이 Mg_2Si , 마그네슘과 칼슘간의 화합물이 Mg_2Ca , 알루미늄과 칼슘의 화합물이 Al_2Ca , 그리고 실리콘과 칼슘의 화합물이 $CaSi$ 인, 마그네슘계 합금 제조 방법
- [청구항 18] 마그네슘계 합금을 제조하는 방법에 있어서,
마그네슘 또는 마그네슘 합금을 액상으로 용해하는 단계;
상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금이 용해된 용탕에
실리콘화합물과 칼슘화합물을 첨가하는 단계;
상기 용탕과 상기 화합물의 환원반응을 통해, 상기 실리콘화합물 및 상기 칼슘화합물의 산소원소를 제거하는 단계; 및
상기 환원반응으로 생성된 실리콘 및 칼슘을 상기 용탕 속에서 화합물화시키는 단계;를 포함하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 산소원소는, 산소 가스의 형태로 제거되거나, 또는 용탕 속의 마그네슘과의 결합을 통해서 드로스의 형태로 제거되는 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 20] 제 18 항에 있어서,
상기 산소원소는, 상기 용탕 상부층의 교반을 통해서 실질적으로 용탕 표면 위로 산소성분이 제거되는 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 21] 제 18 항에 있어서,
상기 환원 반응을 통해 생성된 실리콘 및 칼슘은 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금 속의 마그네슘, 알루미늄 그리고 그 외 합금원소중 적어도 어느 하나와 화합물화되거나, 상기 생성된 실리콘과 칼슘간의 화합물화되어 실질적으로 잔류되지 않는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 22] 제 18 항에 있어서,
상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물은 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금과의 반응을 촉진시키기 위해 분말상태인 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 23] 제 18 항에 있어서,
상기 화합물은 상기 마그네슘 또는 마그네슘 합금의 용탕과 충분히 반응하여 모두 소진되어 용탕에 상기 화합물이 잔류하지 않을 수 있는 양까지 투입하는 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 24] 제 18 항에 있어서,
상기 실리콘화합물과 상기 칼슘화합물은 입자의 크기가 0.1 내지

- 200 μ m인 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 25] 제 18 항에 있어서,
상기 화합물화시키는 단계는, 상기 마그네슘계 합금 속에 Al계 금속간화합물과 마그네슘계 금속간화합, 칼슘계 금속간화합물, 실리콘계 금속간화합물 중 적어도 어느 하나를 생성시키는 단계인 것을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 26] 제 20 항에 있어서,
상기 교반은, 상기 용탕 표면으로부터 용탕 전체 깊이의 20% 내외의 상층부에서 교반이 이루어짐을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 27] 제 20 항에 있어서,
상기 교반은, 상기 용탕 표면으로부터 용탕 전체 깊이의 10% 내외의 상층부에서 교반이 이루어짐을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 28] 제 20 항에 있어서,
상기 교반은, 상기 용탕 표면이 대기중에 노출된 상태에서 행함을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 29] 제 21 항에 있어서,
상기 화합물은 실리콘과 마그네슘의 화합물이 Mg_2Si , 마그네슘과 칼슘간의 화합물이 Mg_2Ca , 알루미늄과 칼슘의 화합물이 Al_2Ca , 그리고 실리콘과 칼슘의 화합물이 $CaSi$ 인, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 30] 제 23 항에 있어서,
상기 실리콘화합물과 칼슘화합물의 총 화합물의 첨가량은 용탕 중량의 0.001 중량%에서 35 중량% 첨가됨을 특징으로 하는, 마그네슘계 합금 제조 방법.
- [청구항 31] 제 25 항에 있어서,
상기 실리콘과 마그네슘의 화합물이 Mg_2Si , 마그네슘과 칼슘간의 화합물이 Mg_2Ca , 알루미늄과 칼슘의 화합물이 Al_2Ca , 그리고 실리콘과 칼슘의 화합물이 $CaSi$ 인, 마그네슘계 합금 제조 방법
- [청구항 32] 제 1 항 내지 제 31 항 중
적어도 어느 한 항의 제조 방법으로 형성된, 마그네슘계 합금.

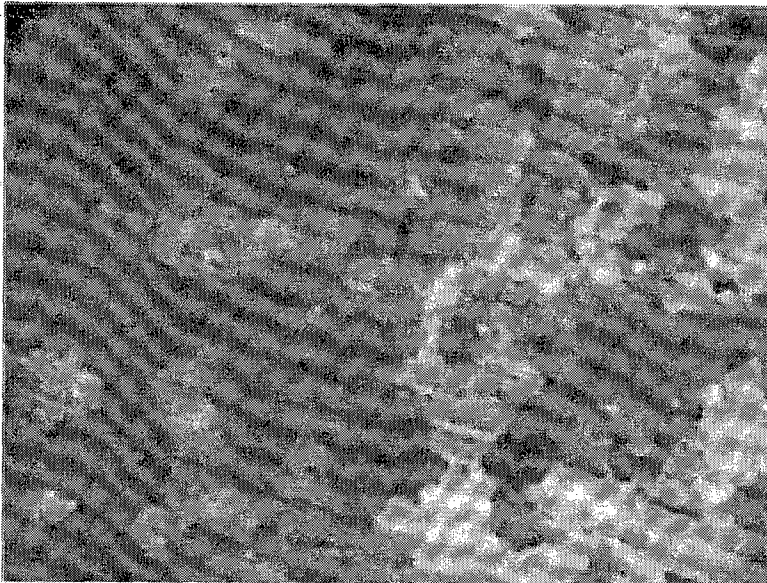
[Fig. 1]



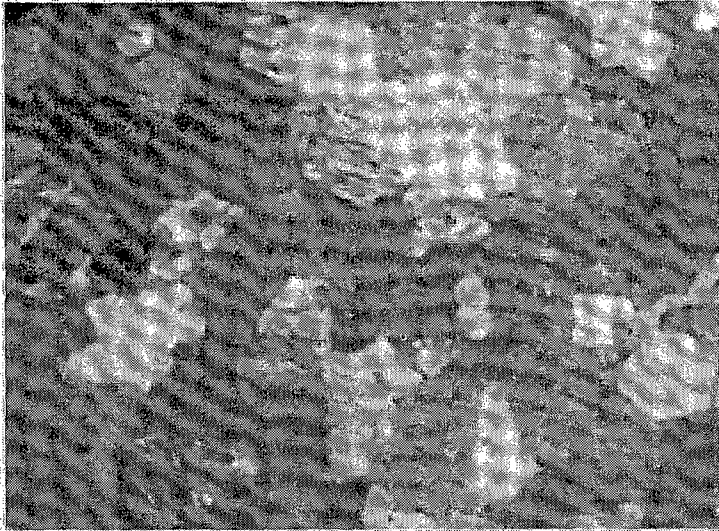
[Fig. 2]



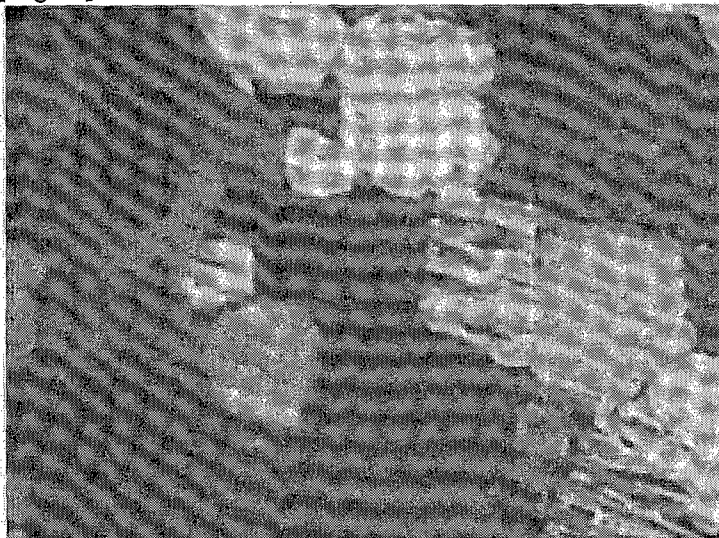
[Fig. 3]



[Fig. 4]

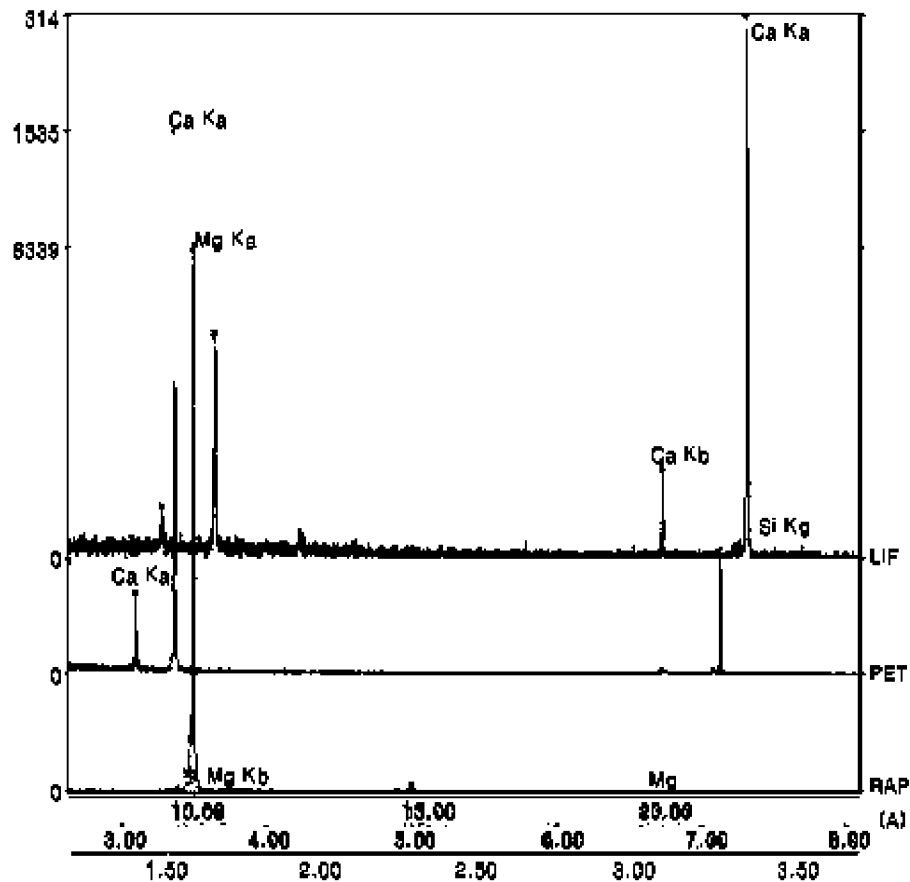


[Fig. 5]



[Fig. 6]

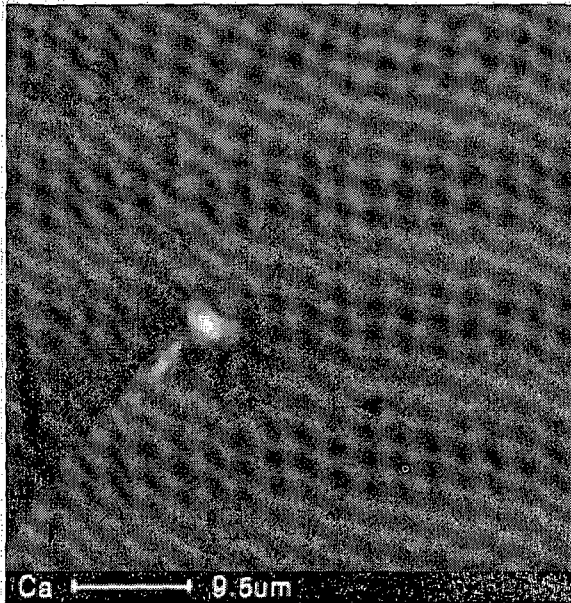
File Name = MgCaSi-2
 File Comment =
 Pos. Comment =
 (Counts) Acc.V (kV) = 15 Beam Size (um) = -8 B.C. (uA) = 0.0556 S.C (uA) = 0.0412



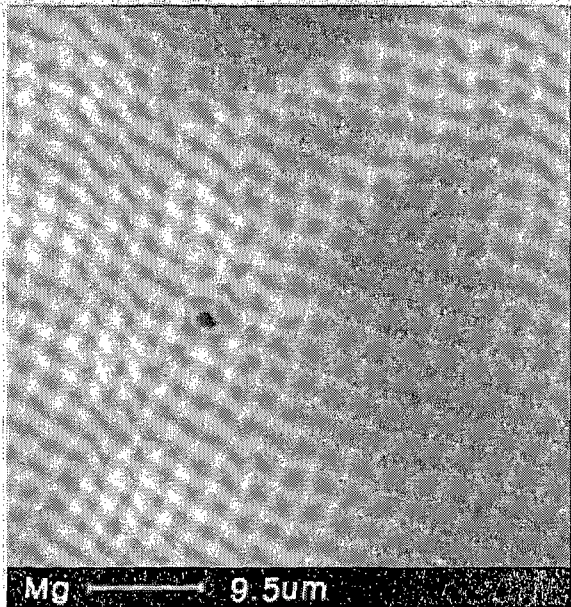
* Ratio [Correction = ZAF1]

No.	ELE.	Crystal	V.L. (A)	PKJ-BGI	STD(I)	I-Ratio	WT(%)	NoI(%)	ELE.
1	Mg Ka	RAP	9.8900	8325.78	3180.95	2.8174	71.478	79.983	Mg
2	Ca Ka	PET	3.9584	1525.48	3507.03	0.4350	12.786	8.351	Ca
3	Si Ka	PET	7.1254	356.95	895.00	0.3388	15.736	14.666	Si
TOTAL							100.000		

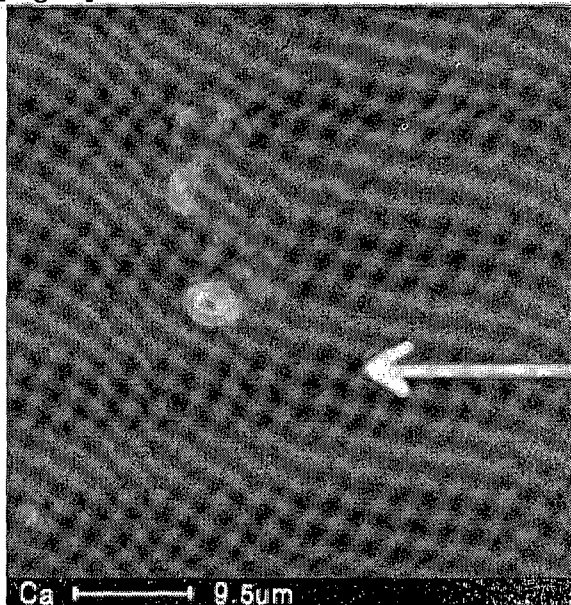
[Fig. 7]



[Fig. 8]

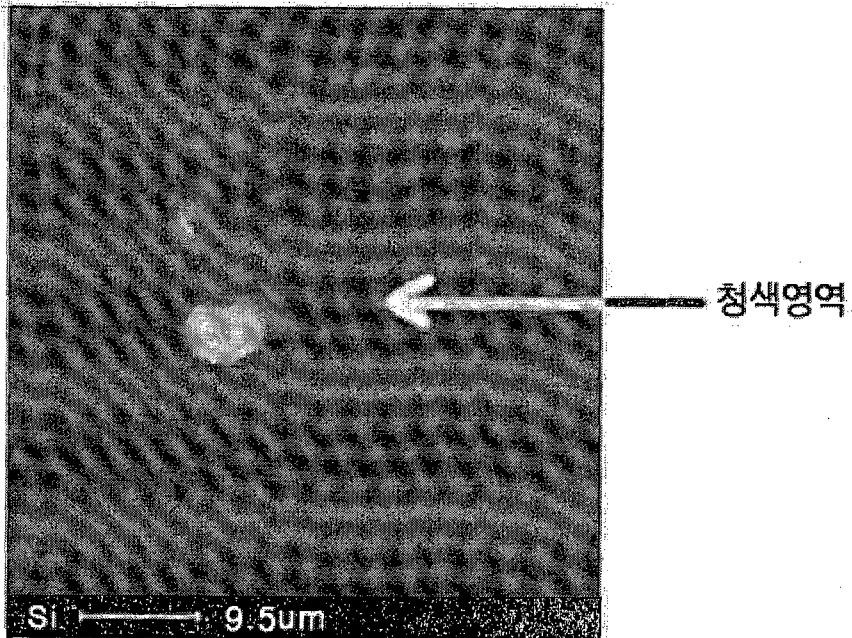


[Fig. 9]

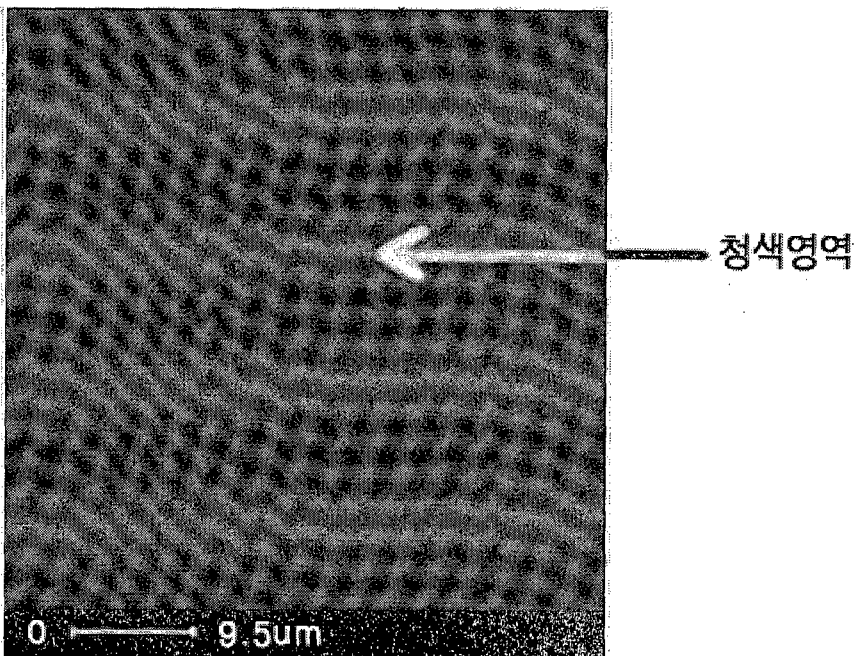


청색영역

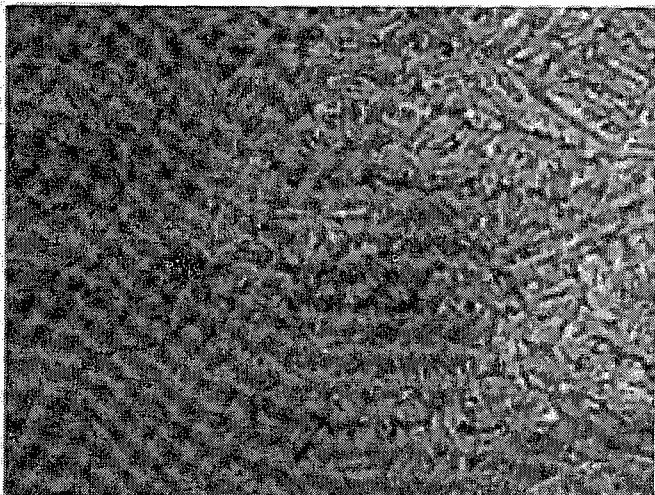
[Fig. 10]



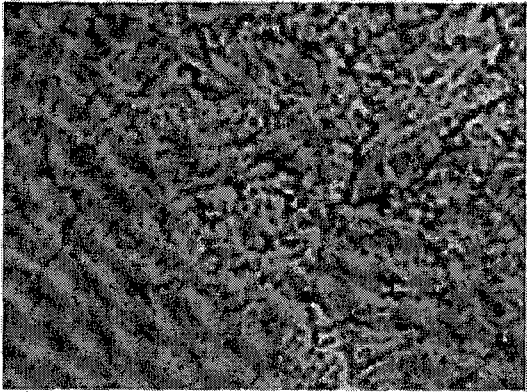
[Fig. 11]



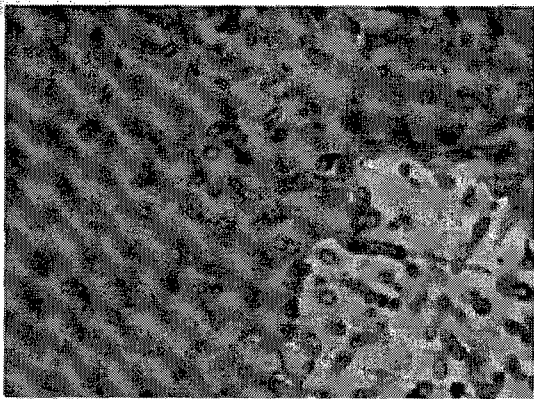
[Fig. 12]



[Fig. 13]

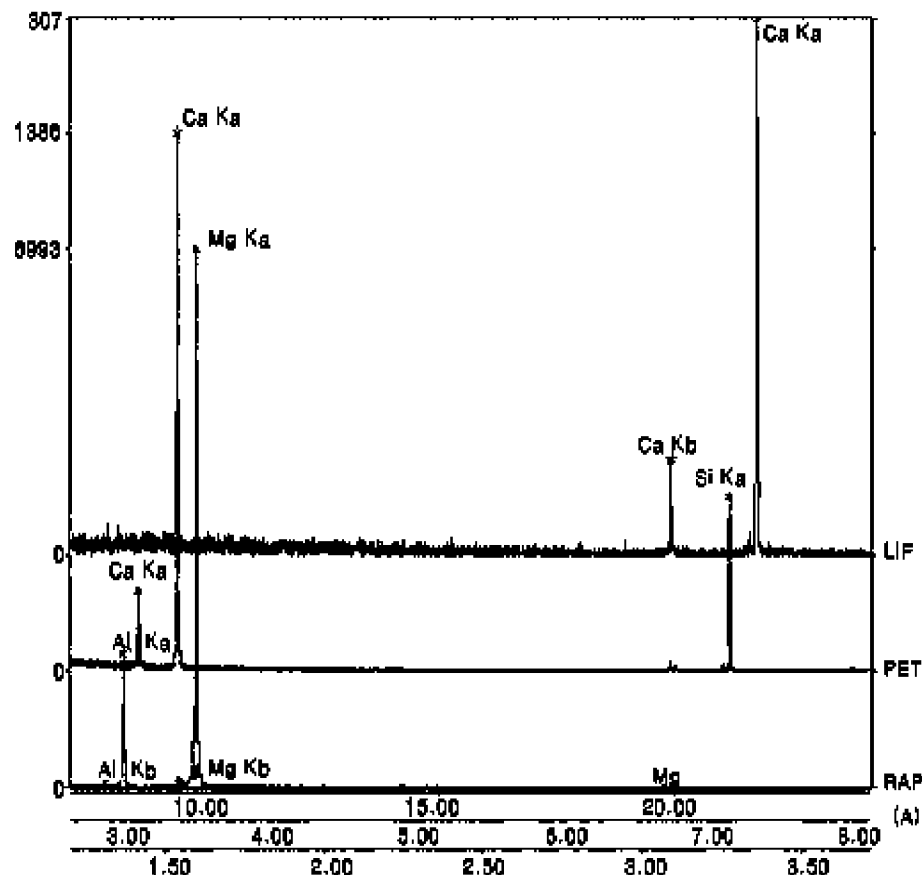


[Fig. 14]



[Fig. 15]

File Name = 8M60CaOSID-2
 File Comment =
 Pos. Comment =
 (Counts) Acc.V (kV) = 15 Bean Size (um) = -11 B.C. (uA) = 0.0632 S.C (uA) = 0.0513

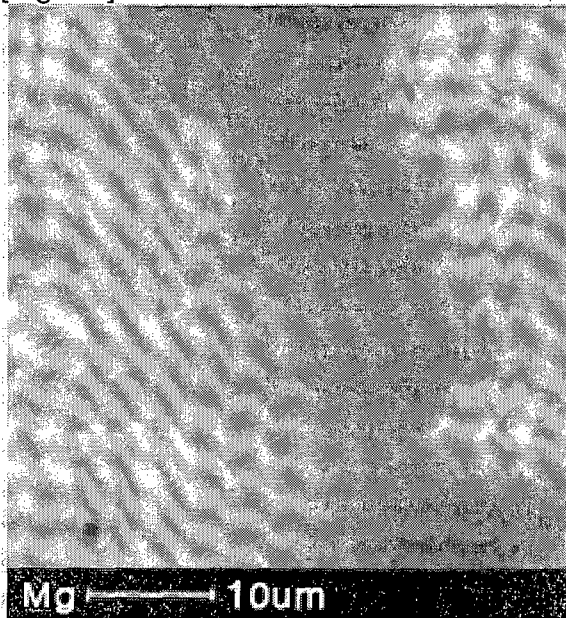


* Ratio [Correction = ZAF1]

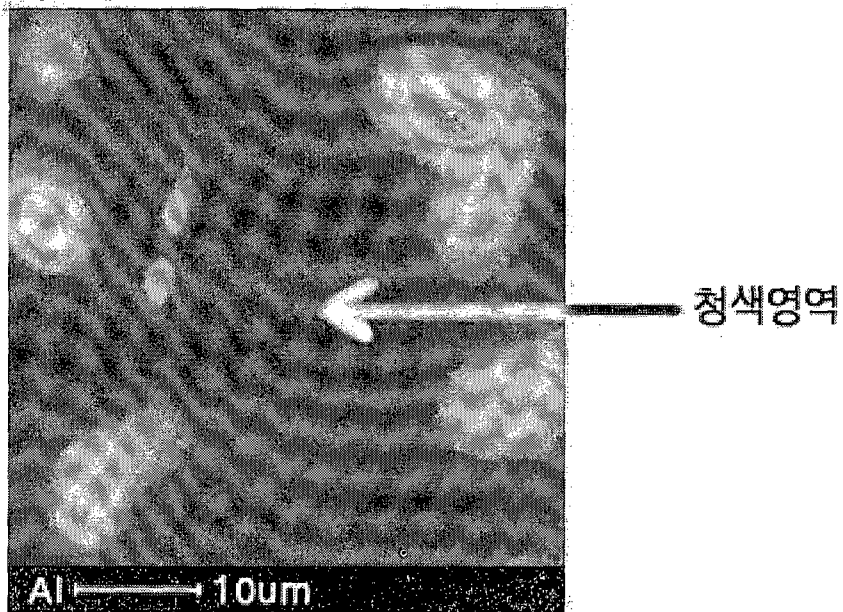
No.	ELE.	Crystal	V.L. (Å)	PKI-BGI	STD(I)	I-Ratio	WT(%)	NoI(%)	ELE.	
1	Mg	Ka	RAP	9.9300	6979.05	3180.95	2.1940	54.010	59.908	Mg
2	Si	Ka	PET	7.1254	448.48	895.00	0.4988	18.098	17.062	Si
3	Al	Ka	RAP	9.3393	1718.20	9728.77	0.4608	17.327	17.023	Al
4	Ca	Ka	PET	3.3584	1379.55	3507.03	0.3934	10.564	6.967	Ca

TOTAL							100.000		
-------	--	--	--	--	--	--	---------	--	--

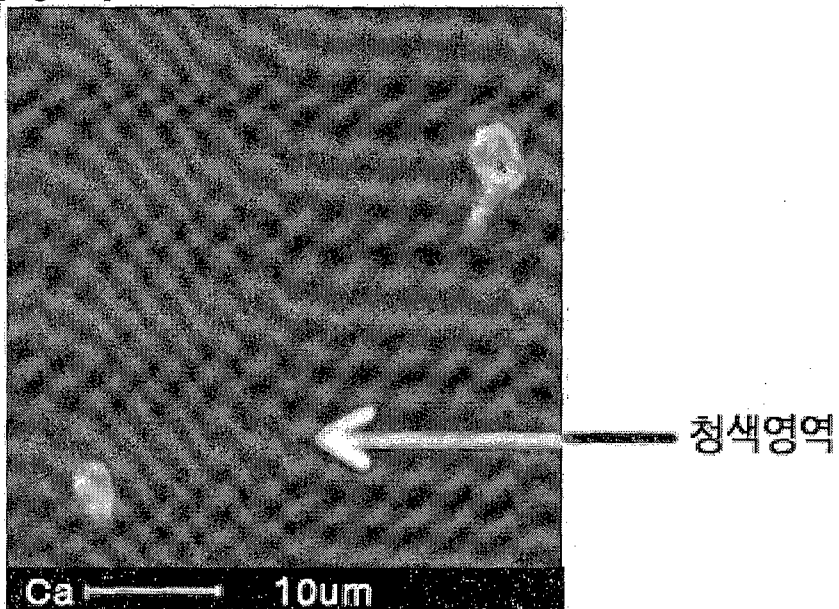
[Fig. 16]



[Fig. 17]



[Fig. 18]



[Fig. 19]

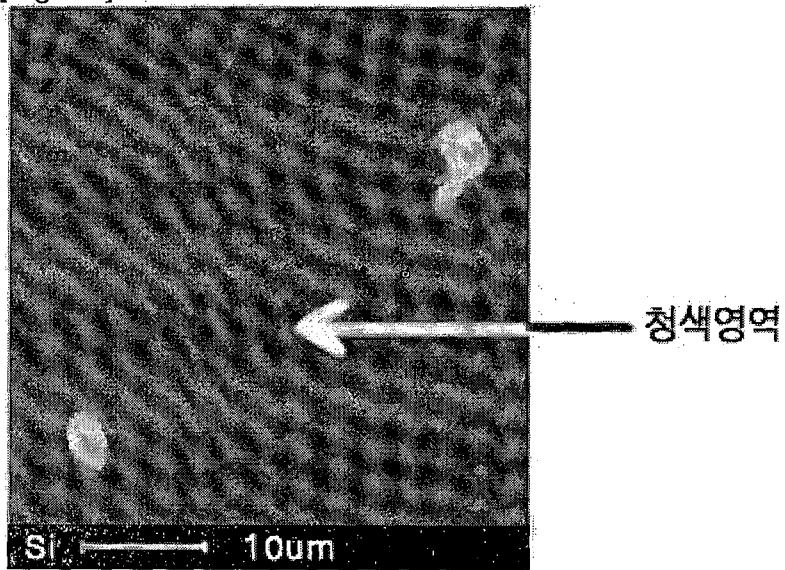


Fig. 20]

