(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0041211
(43) 공개일자 2009년04월28일

(51) Int. Cl.
B22D 1/00 (2006.01) *B22D 7/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0106797
(22) 출원일자 2007년10월23일
심사청구일자 2007년10월23일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
임수근
경남 진주시 평거동 들말흥한아파트 110-401
(74) 대리인
이덕록

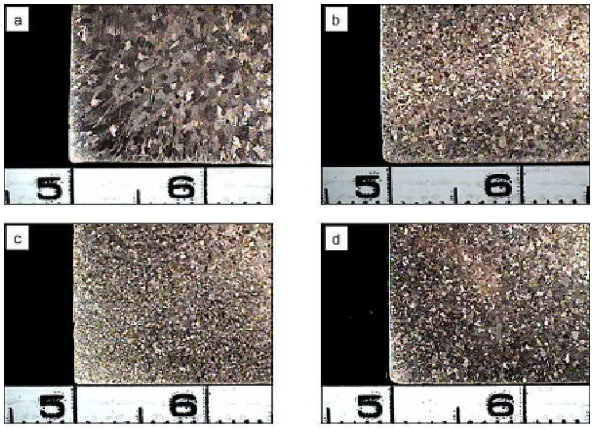
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 칼슘 첨가에 의한 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법

(57) 요 약

본 발명은 마그네슘 합금 용탕에 적정량의 칼슘 분말을 첨가하여 공정상의 감소 효과를 통한 초정 마그네슘의 분리를 촉진시켜 미세결정립을 갖는 마그네슘 합금을 제조하기 위한 방법 및 그로부터 제조된 마그네슘 합금에 관한 것으로, 이로부터 제조된 마그네슘 합금은 그 조직이 수지상의 분포가 적고 미세한 크기의 결정립을 가짐으로서 판재 등의 소성가공에 있어 가공성을 향상 시킬 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Ar 분위기로 조성된 전기로를 이용해서 마그네슘 합금을 용해시켜 마그네슘 합금 용탕을 제조하는 단계;

680℃의 온도에서 마그네슘 합금 용탕에 0.2 내지 0.4중량%의 입상 칼슘 분말을 첨가하는 단계; 및

마그네슘 합금과 칼슘 혼합 용탕의 온도를 720℃로 승온하여 20분 동안 유지시켜 잉곳을 제조하는 단계

로 구성된 것으로 특징으로 하는 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법.

청구항 2

상기 제1항의 방법으로 제조되어 0.2 내지 0.4중량% 칼슘이 첨가된 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 칼슘 첨가에 의한 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법 및 그로부터 제조된 마그네슘 합금에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 마그네슘 합금 용탕에 적정량의 칼슘 분말을 첨가하여 공정상의 감소 효과를 통한 초정 마그네슘의 분리를 촉진시켜 미세결정립을 갖는 마그네슘 합금을 제조하기 위한 방법 및 그로부터 제조된 마그네슘 합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 마그네슘 합금은 경량 소재인 마그네슘을 주성분으로 하는 합금으로 구조재 또는 전자제품의 외장재 등으로 사용빈도가 점차 증가되고 있다. 그러나 마그네슘 합금을 고강도가 요구되는 분야에 응용하기 위해서는 현재의 강도수준 보다 높은 수준의 강도를 가지는 마그네슘 합금을 개발할 필요가 있다.

<3> 일반적으로 마그네슘 합금은 내부 결정구조가 육방최밀격자(HCP) 구조를 갖기 때문에 체심입방격자(BCC) 또는 면심입방격자(FCC) 구조를 가지는 통상적인 금속재료들과 비교하여 깨지기 쉬운 물성을 가지며, 이러한 구조적 특징으로 인하여 소성 가공성이 매우 낮아, 경량 합금임에도 불구하고 다이캐스팅 등 방법에 의하여 용융 상태에서 성형하는 것으로 인식되어 왔다.

<4> 다이캐스팅법은 다이 주조라고도 하는 방법으로서, 필요한 주조형상에 완전히 일치하도록 정확하게 기계가공된 강제의 금형에 용융금속을 주입하여 금형과 똑같은 주물을 얻는 정밀주조법을 말한다. 이러한 다이캐스팅법으로 마그네슘 합금 제품을 제조할 경우 박형의 소재를 제조하기가 곤란하고, 표면이 조악한 문제점이 있으며, 또한 복잡한 형상의 부품을 자유로이 제조하는데 문제가 있어왔다. 따라서, 상온 및 고온에서 연성을 증가시켜 마그네슘 합금을 성형하는 방법의 개발이 필요하게 되었다.

<5> 또한, 최근 들어 구조용 경량재료에 대한 인식이 산업 전반에 인식되면서 난가공재로 분류되었던 마그네슘 합금의 판재 등의 소성가공에 대한 관심이 고조되고 있다.

<6> 통상 금속재료의 강도를 향상시키기 위하여는 결정립 미세화(grain refinement) 방법이 많이 사용되고 있는데, 이 방법에 따라 결정립이 미세화되면 결정 입계 면적이 커지고 이에 따라 전위의 이동이 효과적으로 억제되어 항복강도가 증가하게 된다.

<7> 이러한 결정립 미세화 방법을 마그네슘 합금에 적용한 방법으로는, 고온으로 용탕의 온도를 상승시킨 후 급냉시키는 과열처리 방법 및 염화제2철(ferric chloride)를 첨가하는 엘파이널 공정법(Elfinal process) 등의 방법이 있다.

<8> 과열처리 방법은 마그네슘 합금을 용해한 뒤, 800℃ 이상으로 온도를 높여 가열 한 후 냉각하는 방법으로, 이는 특정 합금계와 에너지 효율 면에서 약점을 가지고 있어 왔다. 또한 엘파이널 공정법(Elfinal process)은 Fe 성분의 침투로 인하여 부식 저항성이 떨어지는 문제점이 있어 왔다.

<9> 이러한 문제점을 해결하기 위해 탄소 첨가를 통한 결정립 미세화 방법이 소개 되었으며, 이러한 탄소를 첨가하

는 방법으로 파라핀 왁스, 램프블랙(lampblack), 유기 화합물 등을 이용한 방법이 연구되어 왔다.

<10> 그러나 탄소의 첨가 방법에 대한 문제점으로 편석 등의 마그네슘 용탕 내에서의 균일한 분산 문제 때문에 상업용 적용에 어려움을 겪어 왔다.

<11> 한편, ECAP(Equal Channel Angular Processing) 가공방법을 이용하여 마그네슘 합금의 집합 조직을 제어하여 마그네슘 합금의 성분 변화 없이 고강도/고연성 마그네슘 합금을 제조하는 방법이 개시된 바 있다(대한민국 등록특허 제10-0558085호 및 제10-0570914호). 그러나 이런 방법은 마그네슘의 결정립을 미세화시키는데 물리적 방법만을 사용함으로 인하여 만족할 만한 수준의 항복강도를 얻을 수 없고, ECAP 가공장치를 별도로 제작하여야 하며 ECAP 가공 단계가 복잡하다는 단점이 있다.

<12> 이러한 문제점을 해결하기 위해 Ca, Sr, Si 등의 원소 첨가를 통한 마그네슘 합금의 결정립 미세화 효과를 향상시키기 위한 노력이 계속되어 오고 있다. 이러한 첨가 원소의 선택은 첨가 원소가 핵생성 사이트로서 작용하도록 하는 역할에 주안점을 두어 진행되어 왔다.

<13> 그러나 첨가 원소로서 칼슘을 첨가의 경우, 칼슘의 첨가에 따라 마그네슘 합금에 함유되어 있는 알루미늄과 칼슘이 반응하게 되는데, 이때에 마그네슘 합금의 공정상을 이루게 되는 알루미늄이 칼슘과의 반응을 통해 그 양이 상대적으로 감소하게 되고, 그에 따라 생성되는 공정상의 양은 줄어들고, 줄어든 만큼 생성된 초정 마그네슘 결정은 수지상 끝에서 분리가 쉬워져 보다 많은 결정이 생성되어 성장함으로써 결과적으로 미세한 결정립을 이룰 수 있다.

<14> 본 발명자들은 상기와 같은 종래의 기술의 문제점을 개선하고자 예의 연구를 거듭한 결과 본 발명에 이르게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<15> 따라서 본 발명의 목적은 마그네슘 합금의 결정립을 미세화시키는데 있어 최적의 첨가 원소를 선별하고, 이를 통해 마그네슘 함급의 결정립을 미세화시킴으로써 마그네슘 합금의 가공성 및 고온 특성을 향상시켜 그 적용 범위를 넓히는데 있다.

과제 해결수단

<16> 상기와 같은 본 발명의 목적은 마그네슘 합금의 결정립을 미세화에 필요한 최적의 첨가 원소로서 칼슘을 선별하고, 칼슘 분말을 적정 온도로 유지된 용탕에 넣어 공정상의 감소 효과를 통해 초정 마그네슘의 분리를 촉진시킴으로써 미세한 결정립을 가지는 마그네슘 합금을 제조함으로써 달성되었다.

<17> 본 발명은 Ar 분위기로 조성된 전기로를 이용해서 마그네슘 합금을 용해시켜 마그네슘 합금 용탕을 제조하는 단계; 상기 마그네슘 합금 용탕에 칼슘을 첨가하는 단계; 및 마그네슘 합금과 칼슘 혼합 용탕의 온도를 승온하여 일정시간 동안 유지시켜 잉곳을 제조하는 단계로 구성된 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법을 제공한다.

<18> 상기 칼슘을 첨가하기 전 마그네슘 합금 용탕의 온도는 680℃로 유지하는 것이 바람직하고, 칼슘은 순도 99.9%의 입상 칼슘 분말을 사용하는 것이 바람직하며, 칼슘의 첨가량은 0.2중량% 내지 0.4중량%로 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 마그네슘 합금에 칼슘을 첨가한 후 혼합 용탕의 온도를 720℃로 승온하여 약 20 분 동안 유지시켜 잉곳을 제조하는 것이 바람직하다.

<19> 본 발명은 또한 상기의 방법으로 제조된 0.2 내지 0.4중량% 칼슘이 첨가된 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금을 제공한다.

<20> 본 발명의 방법에 따라 제조된 마그네슘 합금의 미세조직은 칼슘이 첨가되지 않은 마그네슘 합금에 비해 등축정이 생성되고 또한 주상정 조직이 현저히 감소하여 결정립의 미세화가 뚜렷하다. 특히 칼슘의 첨가량에 따라 빠른 결정립 미세화 효과를 나타내며, 바람직하게는 0.4중량%로 칼슘을 첨가하였을 경우 생성된 초정의 크기는 130㎛까지 감소한다.

<21> 이러한 결정립의 미세화는 0.2중량%로 미량의 칼슘량을 첨가하였을 때 급격히 발생하기 시작하여 0.4wt.% 이상에서는 칼슘의 마그네슘 합금의 고용한계에 도달해 더 이상의 결정립 미세화 효과가 없다.

<22> 0.4중량% 이상으로 칼슘을 첨가한 마그네슘 합금의 기계적 성질을 알아본 결과 칼슘을 첨가함에 따라 합금의 연

신율은 급격히 감소하는 경향이 나타났으며, 이는 칼슘의 첨가로 생성된 Al2Ca 화합물의 입계 주변에 생성됨에 따라 연신율 감소가 발생한 것으로 판단된다.

<23> 따라서, 본 발명에 따른 칼슘 첨가에 의한 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법에 있어서 최적의 칼슘 첨가량은 0.2 내지 0.4중량%인 것을 알 수 있다.

효 과

<24> 본 발명에서 사용된 방법으로 제조된 마그네슘 합금은 그 조직이 수지상의 분포가 적고 미세한 크기의 결정립을 가짐으로서 판재 등의 소성가공에 있어 가공성을 향상 시킬 수 있는 효과가 있어, 마그네슘 합금 가공재의 생산에 기준을 마련할 수 있을 뿐만 아니라, 수송기계 등의 구조재 경량화와 같이 산업적으로 적용에 매우 유용한 발명이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<25> 이하 발명을 실시예에 의거하여, 상세 설명은 다음과 같은 바 본 발명이 실시예에 한정된 것은 아니다.

<26> **실시예 1: 마그네슘 합금의 결정립 미세화**

<27> 본 실시예에서는 출발재료로서 상용 AZ31 마그네슘 합금을 사용하였다.

<28> 우선, Ar 분위기로 조성된 전기로에 상용 AZ31 마그네슘 합금을 용해시켰다. 이어서, 용탕 온도를 680℃로 유지시키면서 순도 99.9% 입상 칼슘을 각각 전체 용탕의 0.2중량%, 0.4중량% 및 1중량%로 첨가한 후, 용탕의 온도를 720℃ 승온하여 20분간 유지하여 AZ31 마그네슘 합금 잉곳을 제조하였다.

<29> **실험예 1: 칼슘 첨가량에 따른 마그네슘 합금의 미세조직 변화 조사**

<30> 상기의 실시예 1의 방법으로 제조된 AZ31 마그네슘 합금의 특성을 알아보기 위하여 칼슘 첨가량에 따라 미세조직을 관찰하였다. 비교예로서 칼슘이 첨가되지 않은 마그네슘 합금을 사용하였다.

<31> 도 1에 도시한 바와 같이, 칼슘을 첨가하지 않은 비교예(a)의 마그네슘 합금에 비하여 칼슘을 첨가한 합금에서는 결정립 미세화가 뚜렷한 것을 확인할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 마그네슘 합금이 0.2중량%(b), 0.4중량%(c) 및 1 중량%(d)의 칼슘 첨가량에 따라 조대한 등축정이 현저하게 감소하였고, 주상정 또한 감소한 사실을 알 수 있다.

<32> **실험예 2: 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 최적 칼슘 첨가량 조사**

<33> 본 발명에 따라 제조된 AZ31 마그네슘 합금의 결정립 미세화를 위한 최적 칼슘 첨가량을 알아보기 위하여 결정립 크기를 변화를 조사하여 도 2에 나타내었다.

<34> 도 2에 도시한 바와 같이, 칼슘의 첨가량이 0.2중량% 일 때 결정립 미세화 효과가 뚜렷하게 나타나기 시작하여 0.4중량%에서 가장 미세한 130㎛ 크기까지 감소하다가 그 이상의 첨가량에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

<35> **실험예 3: 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 기계적 특성 평가**

<36> 본 발명에 따라 제조된 AZ31 마그네슘 합금의 기계적 특성을 알아보기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다.

<37> 도 3에 나타낸 바와 같이, 마그네슘 합금에 칼슘을 첨가함으로써 취성의 Al2Ca 화합물이 결정입계에 생성됨으로 인해 연신율의 감소가 발생함을 알 수 있다.

<38> 이로부터 도 3의 결과를 검토하여 본 발명에서는 0.2중량%의 칼슘 첨가량이 AZ31 마그네슘 합금의 결정립 미세화를 위한 최적 첨가량임을 확인하였고, 이를 통해 마그네슘 합금의 미세한 결정립과 연신율을 확보함으로서 가공이 용이한 마그네슘 합금을 제조할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

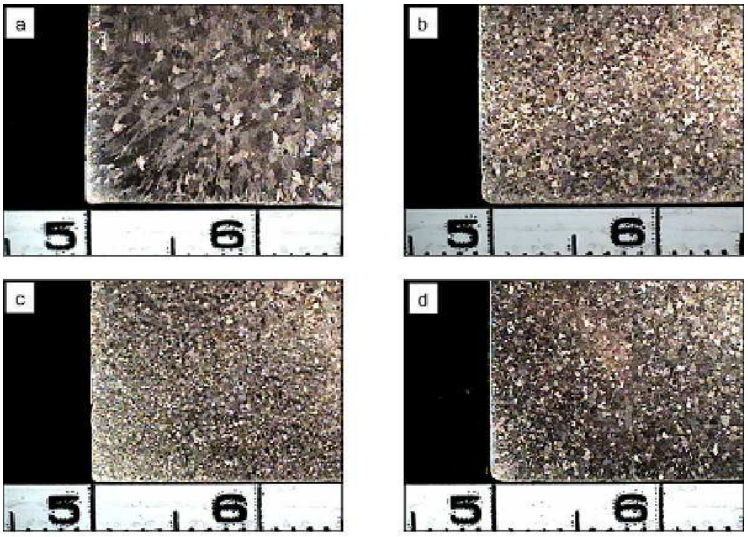
<39> 도 1은 칼슘 첨가량에 따른 본 발명 마그네슘 합금의 미세조직 변화를 나타낸 도이다.

<40> 도 2는 칼슘 첨가량에 따른 본 발명 마그네슘 합금의 결정립 크기 변화를 나타낸 도이다.

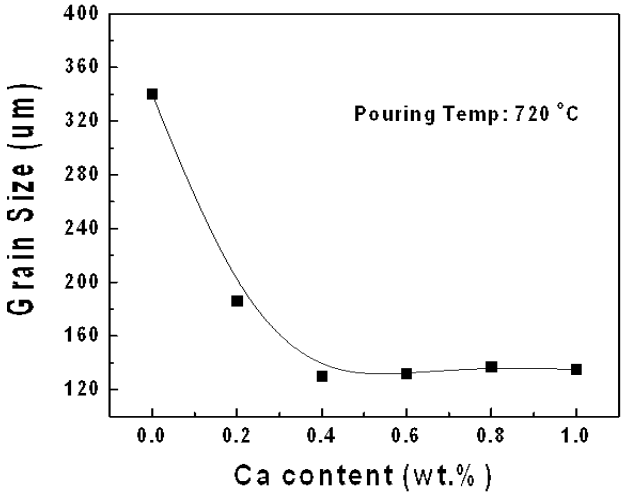
<41> 도 3은 칼슘 첨가량에 따른 본 발명 마그네슘 합금의 기계적 특성을 나타낸 도이다.

도면

도면1


a
b
c
d
5
6

도면2


Grain Size (um)
Ca content (wt.%)
Pouring Temp: 720 °C
400
360
320
280
240
200
160
120
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0

도면3

