(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0012662
(43) 공개일자 2013년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 23/00 (2006.01) *C22C 23/02* (2006.01)
C22C 23/04 (2006.01) *B22D 21/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0073936
(22) 출원일자 2011년07월26일
심사청구일자 2011년07월26일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김영민
경상남도 창원시 진해구 해원로 45, 우림필유APT 102동 1503호 (석동)
김하식
경상남도 마산시 마산회원구 구암1동 281-29
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이채형, 김승욱

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **고강도 고연성 난연성 마그네슘 합금**

(57) 요 약

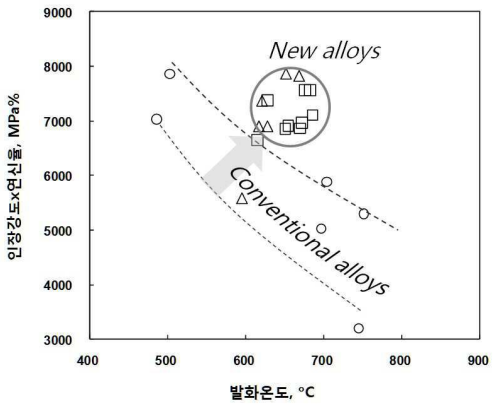
고강도, 고연성의 기계적 특성을 보유하면서 발화저항성이 우수한 마그네슘 합금, 더욱 상세하게는 용탕 표면에 안정한 보호 피막을 형성하여 대기 중 혹은 일반적인 불활성 분위기 하에서도 용해 및 주조가 가능하고, 발화 저항성이 매우 우수하여 칩의 자연발화를 억제할 수 있을 뿐 아니라 우수한 강도와 연성을 동시에 갖는 마그네슘 합금이 제공된다.

본 발명에 따른 마그네슘 합금은 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 한다.

(Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 0.05 내지 1.0 중량%의 Y을 더 포함할 수 있으며, Y과 상기 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소의 합산 함량은 0.15중량% 내지 1.5중량%인 것이 바람직하다.

대 표 도 - 도8



(72) 발명자

유봉선

경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 202동 101호 (반림동, 트리비앙아파트)

임창동

경상남도 창원시 성산구 상남로 35, 709호 (상남동, 새롬아이포빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK2130
부처명	지식경제부
연구사업명	기본사업-출연(연)사업
연구과제명	마그네슘합금의 활성반응 제어기술 개발
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2009.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

(Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 Al과 상기 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

(Al+Zn/2) x Ca = 5.5 (중량%)

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 마그네슘 합금은 0.5중량% 이하의 Mn을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

청구항 4

1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.05중량% 내지 1.0중량%의 Y과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

(Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 Al과 상기 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

(Al+Zn/2) x Ca = 5.5 (중량%)

청구항 6

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서, 상기 Y과 상기 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소의 합산 함량은 0.15중량% 내지 1.5중량%인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

청구항 7

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서, 상기 마그네슘 합금에서 Y의 함량은 0.05중량% 내지 0.5중량%인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

청구항 8

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서, 상기 마그네슘 합금은 0.5중량% 이하의 Mn을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

청구항 9

Mg, Al 및 Zn을 포함하는 마그네슘 합금 용탕을 형성하는 단계;

상기 마그네슘 합금 용탕에 Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질 또는 Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질의 화합물을 첨가하는 단계;

상기 Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질 또는 Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질의 화합물이 첨가된 마그네슘 합금 용탕을 소정의 주조 방법을 이용하여 마그

네슘 합금 주조재를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 마그네슘 합금 주조재는 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물로 구성되며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

(Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

청구항 10

Mg, Al 및 Zn을 포함하는 마그네슘 합금 용탕을 형성하는 단계;

Mg, Al, Zn, Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료물질을 포함하는 모합금 잉고트를 형성하는 단계;

상기 마그네슘 합금 용탕에 모합금 잉고트를 투입하는 단계;

상기 모합금 잉고트가 포함된 용탕을 소정의 주조 방법을 이용하여 마그네슘 합금 주조재를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 마그네슘 합금 주조재는 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물로 구성되며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

(Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

청구항 11

Mg, Al 및 Zn을 포함하는 마그네슘 합금 용탕을 형성하는 단계;

상기 마그네슘 합금 용탕에 Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질 또는 Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질의 화합물을 첨가하는 단계;

상기 Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질 또는 Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질의 화합물이 첨가된 마그네슘 합금 용탕을 소정의 주조 방법을 이용하여 마그네슘 합금 주조재를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 마그네슘 합금 주조재는 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.05중량% 내지 1.0중량%의 Y과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물로 구성되며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

(Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 Y와 상기 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소의 합산 함량은 0.15 중량% 내지 1.5중량%인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 13

Mg, Al 및 Zn을 포함하는 마그네슘 합금 용탕을 형성하는 단계;

Mg, Al, Zn, Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질을 포함하는 모합금 잉고트를 형성하는 단계;

상기 마그네슘 합금 용탕에 모합금 잉고트를 투입하는 단계;

상기 모합금 잉고트가 포함된 용탕을 소정의 주조 방법을 이용하여 마그네슘 합금 주조재를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 마그네슘 합금 주조재는 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.05중량% 내지 1.0중량%의 Y과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물로 구성되며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

(Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 마그네슘 합금에서 Y과 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소의 합산 함량은 0.15중량% 내지 1.5중량%인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 15

청구항 9 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 상기 마그네슘 합금 용탕을 주기적으로 교반하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 16

청구항 9 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서, 상기 주조 방법은 금형주조법, 사형주조법, 중력주조법, 가압주조법, 연속주조법, 박판주조법, 다이캐스팅법, 정밀주조법, 분무주조법 및 반응고주조법 중 하나인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 17

청구항 9 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 상기 주조 방법에 의하여 형성된 마그네슘 합금 주조재를 열간가공하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고강도, 고연성의 기계적 특성을 보유하면서 발화저항성이 우수한 마그네슘 합금, 더욱 상세하게는 용탕 표면에 안정한 보호 피막을 형성하여 대기 중 혹은 일반적인 불활성 분위기 하에서도 용해 및 주조가 가능하고, 발화 저항성이 매우 우수하여 칩의 자연발화를 억제할 수 있을 뿐 아니라 우수한 강도와 연성을 동시에 갖는 마그네슘 합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 마그네슘 합금은 높은 비강도를 갖는 최경량의 합금으로서 다양한 주조 및 가공 공정에 적용이 가능하며 자동차 부품이나 전자기 부품 등 경량화가 요구되는 거의 모든 분야에 적용 가능하고 응용범위가 넓다. 하지만 마그네슘 합금은 전기화학적으로 전위가 낮고 상당히 활성적인 금속으로서 산소 혹은 물과 접촉 시 강한 활성반응을 보이며 상용 합금의 경우 발화온도가 대부분 550℃를 넘지 않아 때로는 화재를 일으키기도 하는 등 재료의 안정성 및 신뢰성 측면에서 아직 한계를 가진다. 이 때문에 그 용융 잠재력에 비해서 아직 응용범위가 제한적이며, 특히 안전성을 요구하는 응용분야에는 사용할 수 없다.

[0003] 마그네슘 합금의 이러한 활성반응으로 인해 용해 시에는 플럭스(flux)나 CO_2 + SF_6 등의 불활성 혼합가스를 사용하여 비활성 분위기를 만들어 주어야 한다. 용해 및 정련 시 사용되는 플럭스는 염화계이기 때문에, 용탕 처리 조건이 맞지 않을 경우 잔류 염소가 소재 내부에 잔존하여 내식성을 크게 떨어뜨리는 문제가 있었다. 이러한 단점을 해결하기 위해 플럭스를 사용하는 대신, SF_6, CO_2 및 Air를 혼합한 분위기에서 용해 및 주조하는 방법이 효과적이다. 하지만, SF_6는 지구온실효과가 CO_2의 23,900배나 되는 지구온실유발 물질로 분류되어 향후 사용규제가 될 것으로 예상된다.

[0004] 이러한 문제를 보다 근본적으로 해결하기 위하여 마그네슘 합금 자체의 내산화성을 향상시키기 위한 연구로서 특히 Ca, Be 등 희토류금속 첨가를 통한 마그네슘 합금의 발화온도를 향상시키고자 하는 연구들이 진행되어 왔다. 종래에는 내산화 마그네슘 합금에 첨가되는 합금원소 가운데 Ca이 주로 이용되었는데, 그 이유는 Ca 원소의 가격이 다른 희토류금속에 비해 저렴하고, 독성이 없으며 첨가량 대비 발화온도 상승이 크기 때문이다.

[0005] Ca을 포함하는 마그네슘 합금과 관련된 기존의 연구결과에 따르면, 2 중량% 이상의 Ca를 마그네슘합금에 첨가할 경우 발화온도가 700℃~900℃까지 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 보호가스 없이 대기노출 주조가 가능하기 위해서는 마그네슘 합금의 발화온도가 융점보다 30℃ 이상, 더 바람직하게는 50℃ 이상 높아야 한다. 하지만 Ca이 2중량%를 초과하여 첨가되면 마그네슘 합금의 인장특성은 일반적으로 저하되며, 특히 연신율의 감소가 두드러지는데, 이는 조대한 경질의 공정상이 다량 형성되어 크랙 발생을 유발하기 때문이다. 이처럼 Ca 첨가량의 증가는 발화저항성을 증가시키는 장점이 있지만, 기계적 특성, 특히 연성이 급격히 나빠진다는 단점이 있다. 이에 반해 마그네슘 합금에 희토류 금속원소를 3중량% 이상 다량 첨가할 경우 연성이 크게 저하되지 않으면서 발화저항성이 함께 향상될 수 있으나 고가의 희토류 금속원소를 다량 첨가할 경우 소재 가격 상승이 커서 경제성이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서, 고가의 희토류 금속원소의 사용을 최소화 하면서 발화저항성과 인장특성을 동시에 만족시키는 마그네슘 합금의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록 제10-0331154호

(특허문헌 0002) 대한민국 특허등록 제10-0701029호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 상기 종래의 문제점을 해결하고, 발화저항성과 인장특성이 모두 우수한 마그네슘 합금을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 SF_6와 같은 환경오염 유발 물질인 보호가스를 사용하지 않는 친환경 제조공정을 가능하게 하는 마그네슘 합금을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 한다.

[0010] (Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

[0011] 또한, 상기 마그네슘 합금에서 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것이 더욱 바람직하다.

[0012] (Al+Zn/2) x Ca = 5.5 (중량%)

[0013] 또한, 상기 마그네슘 합금은 0.5중량% 이하의 Mn을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0014] 또는, 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.05중량% 내지 1.0중량%의 Y과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물을 포함하며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 한다.

[0015] (Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

[0016] 또한, 상기 마그네슘 합금에서 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것이 더욱 바람직하다.

[0017] (Al+Zn/2) x Ca = 5.5 (중량%)

[0018] 또한, 상기 마그네슘 합금에서 Y과 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소의 합산 함량은 0.15중량% 내지 1.5중량%인 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 상기 마그네슘 합금에서 Y의 함량은 0.05중량% 내지 0.5중량%인 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 상기 마그네슘 합금은 0.5중량% 이하의 Mn을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0021] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 제조방법은:

[0022] Mg, Al 및 Zn을 포함하는 마그네슘 합금 용탕을 형성하는 단계;

[0023] 상기 마그네슘 합금 용탕에 Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질 또는 상기 Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질의 화합물을 첨가하는 단계;

[0024] 상기 Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질 또는 상기 Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질의 화합물이 첨가된 마그네슘 합금 용탕을 소정의 주조 방법을 이용하여 마그네슘 합금 주조재를 제조하는 단계를 포함하고,

[0025] 상기 마그네슘 합금 주조재는 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물로 구성되며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 한다.

[0026] (Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

[0027] 또는, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 제조방법은:

[0028] Mg, Al 및 Zn을 포함하는 마그네슘 합금 용탕을 형성하는 단계;

[0029] Mg, Al, Zn, Ca 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 물질을 포함하는 모합금 잉고트를 형성하는 단계;

[0030] 상기 마그네슘 합금 용탕에 모합금 잉고트를 투입하는 단계;

[0031] 상기 모합금 잉고트가 포함된 용탕을 소정의 주조 방법을 이용하여 마그네슘 합금 주조재를 제조하는 단계를 포함하고,

[0032] 상기 마그네슘 합금 주조재는 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물로 구성되며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 한다.

[0033] (Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

[0034] 또는, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 제조방법은:

[0035] Mg, Al 및 Zn을 포함하는 마그네슘 합금 용탕을 형성하는 단계;

[0036] 상기 마그네슘 합금 용탕에 Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질 또는 상기

Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질의 화합물을 첨가하는 단계;

[0037] 상기 Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질 또는 Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질이 첨가된 마그네슘 합금 용탕을 소정의 주조 방법을 이용하여 마그네슘 합금 주조재를 제조하는 단계를 포함하고,

[0038] 상기 마그네슘 합금 주조재는 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.05중량% 내지 1.0중량%의 Y과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물로 구성되며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 한다.

[0039] (Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

[0040] 또한, 상기 마그네슘 합금에서 Y과 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소의 합산 함량은 0.15 중량% 내지 1.5중량%인 것이 바람직하다.

[0041] 또는, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 제조방법은:

[0042] Mg, Al 및 Zn을 포함하는 마그네슘 합금 용탕을 형성하는 단계;

[0043] Mg, Al, Zn, Ca, Y 및 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원료 물질을 포함하는 모합금 잉고트를 형성하는 단계;

[0044] 상기 마그네슘 합금 용탕에 모합금 잉고트를 투입하는 단계;

[0045] 상기 모합금 잉고트가 포함된 용탕을 소정의 주조 방법을 이용하여 마그네슘 합금 주조재를 제조하는 단계를 포함하고,

[0046] 상기 마그네슘 합금 주조재는 1.0중량% 내지 9.5중량%의 Al, 0중량% 초과 및 6.5중량% 이하의 Zn과, 0.1중량% 내지 1.5 중량%의 Ca과, 0.05중량% 내지 1.0중량%의 Y과, 0.1중량% 내지 1.5중량%의 Sm, Gd, Ce, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1개의 원소와, 잔부인 Mg 및 기타 불가피한 불순물로 구성되며, 상기 Al과 Ca의 함량은 아래의 계산식을 따르는 것을 특징으로 한다.

[0047] (Al+Zn/2) x Ca = 6.5 (중량%)

[0048] 또한, 상기 마그네슘 합금의 제조 방법은 상기 마그네슘 합금 용탕을 주기적으로 교반하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0049] 또한, 상기 주조 방법은 금형주조법, 사형주조법, 중력주조법, 가압주조법, 연속주조법, 박판주조법, 다이캐스팅법, 정밀주조법, 분무주조법 및 반응고주조법 중 하나인 것이 바람직하다.

[0050] 또한, 상기 방법은 상기 주조 방법에 의하여 형성된 마그네슘 합금 주조재를 열간가공하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명에 따른 마그네슘 합금에서 각 성분의 함량을 한정한 이유는 각각 다음과 같다.

[0052] 알루미늄(Al)

[0053] 알루미늄은 마그네슘 합금의 강도 증가 및 유동성을 향상시키며 응고 범위를 증가시켜 주조성을 개선시키는 원소로서, 일반적으로 알루미늄 첨가량이 증가함에 따라 공정상인 $Mg_{17}Al_{12}$ 상의 분율이 증가하여 강도가 증가한다.

또한, 알루미늄이 다른 합금원소와 함께 첨가될 경우, 알루미늄의 함량이 증가할수록 발화저항성이 향상된다. 한편, 알루미늄의 함량이 1중량% 미만일 경우 강도 증가 및 발화저항성 향상 효과가 나타나지 않고, 알루미늄의 함량이 10중량% 이상에서는 경질의 조대한 $Mg_{17}Al_{12}$ 공정상의 형성으로 인해 연성이 크게 저하되므로, 알루미늄은

1중량% 이상 9.5중량% 미만의 범위로 포함되는 것이 바람직하다.

[0054] 아연(Zn)

[0055] 아연은 알루미늄과 함께 첨가될 때 결정립을 미세화하고 강도를 증가시키는 효과를 갖는다. 또한 일반적으로 마그네슘 합금 내 아연의 최대 고용한은 6.5 중량%이고, 이를 초과하여 마그네슘 합금에 아연을 첨가할 경우 주조 시 생성된 조대한 공정상이 주조재의 기계적 특성을 약화시킬 뿐만 아니라 균질화 열처리(T4) 후에도 상당량의 조대한 공정상이 잔류하게 되어 기계적 특성, 특히 연신율을 취약하게 하는 원인이 되기 때문에 아연은 6.5 중량% 이하로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0056] 칼슘(Ca)

[0057] 칼슘은 Mg-Al계 합금에서 Mg-Al-Ca 금속간 화합물을 형성하여 강도 및 내열특성을 향상시킬 뿐만 아니라 용탕 표면에 얇고 치밀한 CaO 산화층을 형성시켜 용탕의 산화를 억제함으로써 마그네슘 합금의 발화 저항성을 향상시킨다. 하지만 칼슘의 함량이 0.1중량% 미만인 경우 발화저항성 향상 효과가 크지 않고, 2.0중량%를 초과할 경우 용탕의 주조성이 떨어지고 열간균열(hot cracking)이 발생하며, 금형과의 점착성(die sticking)이 증가하며 연신율이 크게 떨어지는 등의 문제가 있다. 따라서, 본 발명에 따른 마그네슘 합금에서 칼슘은 0.1중량% 내지 1.5중량%의 범위로 포함되는 것이 바람직하다.

[0058] 알루미늄(Al) 및 아연(Zn)과 칼슘(Ca)의 합산 함량

[0059] 알루미늄과 아연이 칼슘과 함께 첨가된 합금에서 알루미늄과 아연의 첨가량이 증가함에 따라 일반적으로 마그네슘 합금의 발화온도는 증가한다. 동일한 알루미늄과 아연이 첨가된 합금에서 연성의 저하를 가져오지 않는 최대 칼슘 첨가량은 알루미늄과 아연의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보인다. 예컨대, 3중량%의 알루미늄과 1중량%의 아연이 포함된 AZ31합금에서 주조품의 연성은 칼슘 첨가량이 1중량% 이상에서 감소하며(가공재의 경우, 칼슘 첨가량이 2중량% 이상에서 연성이 감소함), 9중량%의 알루미늄과 1중량%의 아연이 포함된 AZ91합금의 경우 칼슘 첨가량이 0.7중량% 이상에서 연성이 감소하는 경향을 보인다. 따라서 마그네슘 합금에 첨가된 알루미늄과 아연의 함량에 따라서 최대로 첨가할 수 있는 칼슘이 함량은 다르게 설계되어야 한다. 한편, 알루미늄과 아연이 포함된 마그네슘 합금에서 각 원소의 발화온도에 대한 기여도는 아연이 알루미늄의 50% 수준으로 평가되었다. 따라서, 본 발명에 따른 마그네슘 합금에서 알루미늄 및 아연과 칼슘의 함량은 아래의 계산식을 따르는 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하며,

[0060] (Al+Zn/2) x Ca = 6.5

[0061] 더욱 바람직하게는 아래의 범위 내에서 포함되는 것이 바람직하다.

[0062] (Al+Zn/2) x Ca = 5.5

[0063] 희토류 금속(Rare Earth, RE)

[0064] 희토류 금속은 일반적으로 고온강도와 내크리프 특성을 향상시키기 위해 첨가된다. 알루미늄의 함량이 낮을 때 희토류 금속을 첨가하면 고온에서 안정한 Al-RE 금속간화합물을 형성, 응고시 정출되어 고온 강도 및 내열특성을 향상시킨다. 하지만, 발화저항성 측면에서 희토류 금속의 첨가는 도 1에서 볼 수 있듯이 첨가되는 원소에 따라 상이한 결과를 나타낸다. 일반적으로 발화저항성을 설명하는데 사용되는 인자인 PBR(Pilling-Bedworth Ratio) 및 산화물 형성에 대한 자유에너지(Gibbs energy) 변화 값과 각 원소의 마그네슘 기지(matrix) 내 고용한(solubility limit) 등을 종합적으로 고려하면, Nd, Gd, Sm, Ce, Dy, Er 등의 원소가 발화저항성을 향상시키는데 효과적인 것으로 나타난다. 특히 도 2에서 마그네슘 기지 내 고용한이 매우 큰 Gd(23.5중량%), Dy(25.3중량%), Er(33.8중량%) 원소의 첨가량에 따른 마그네슘 이원계 합금의 발화온도 변화를 보면, 첨가량이 증가함에 따라 발화저항성은 직선적으로 증가함을 알 수 있으며, 3원계 이상의 합금에서도 이 원소들이 첨가됨에 따라 유사한 발화저항성 향상 효과를 가져올 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 발명에서는 희토류 금속원소 가운데 발화저항성을 향상시킬 수 있는 원소로 Gd, Sm, Ce, Dy, Er을 선택하였으며, 희토류 원소가 대부분 고가의 원소

임을 감안하여 경제성을 고려할 때 0.1중량% 내지 1.5중량%의 범위로 포함되는 것이 바람직하다.

[0065] 이트륨(Y)

[0066] 이트륨은 원래 마그네슘에 대하여 큰 고용한을 가지고 있어 주로 석출강화 효과에 의한 고온 내크리프 향상원소로 사용된다. 또한, 도 1에서 이트륨을 2중량% 첨가 시 용탕 표면에 Y_2O_3 산화층을 형성하여 발화온도가 크게 향상되며, 특히 소량의 이트륨을 칼슘과 함께 마그네슘 합금에 첨가하면, MgO, CaO와 Y_2O_3의 혼합층이 형성되어 발화 저항성이 더욱 증가된다. 한편, 마그네슘 합금에 이트륨이 0.05중량% 미만으로 포함되는 경우 발화온도 증가가 크지 않고, 이트륨이 1.0중량%를 초과하여 포함되는 경우 합금의 가격이 상승하고, Al_2Y 입자의 조대화로 인해 연성이 감소한다. 따라서, 본 발명에 따른 마그네슘 합금에서 이트륨은 0.05중량% 내지 1.0중량%의 범위로, 더욱 바람직하게는 0.05중량% 내지 0.5중량%의 범위로 포함되는 것이 바람직하다.

[0067] 희토류 금속(RE)과 이트륨(Y)의 합산 함량

[0068] 칼슘과 희토류 금속이 첨가된 합금에 이트륨을 복합 첨가하면 고상 혹은 액상의 마그네슘 합금 표면에 기존 CaO/RE_2O_3 보호층에 Y_2O_3 산화물을 추가로 형성시켜 보다 치밀한 보호층을 형성시켜 줌으로써 칼슘과 희토류 금속을 첨가한 합금에 비해 발화저항성이 더욱 우수해진다. 따라서 소량의 이트륨을 칼슘 및 희토류 금속과 복합첨가 함으로써 고가의 희토류 금속의 첨가량을 줄일 수 있고, 특히 희토류 금속과 이트륨의 합산 함량도 희토류 금속 단독 첨가한 경우보다 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한 희토류 금속의 첨가량을 줄일 경우 결정립 계면에 형성되는 Al-RE 금속간 화합물의 분율과 크기를 줄일 수 있어 연성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 한편, 마그네슘 합금에서 희토류 금속과 이트륨의 합산 함량이 0.15중량% 미만일 경우 이트륨 첨가를 통한 복합첨가 효과가 나타나지 않고, 희토류 금속과 이트륨의 합산 함량이 2.0중량% 이상일 경우 합금가격의 상승을 초래하여 소재의 가격경쟁력을 떨어뜨리므로 바람직하지 않다. 따라서 본 발명에 따른 마그네슘 합금에서 희토류 금속과 이트륨의 합산 함량은 0.15중량% 내지 1.5중량%의 범위로 포함되는 것이 바람직하다.

[0069] 망간(Mn)

[0070] 망간은 Mg-Al계 합금에서 내식성에 유해한 불순물원소인 Fe와 결합하여 내식성을 향상시키며, 빠른 냉각 속도에서 Al-Mn 금속간화합물을 형성하여 강도를 향상시킨다. 하지만, 망간을 1.0중량%를 초과하여 첨가할 경우 마그네슘 합금 내에 조대한 β-Mn 상 혹은 Al_8Mn_5 상이 형성되어 기계적 특성을 저하시키므로 망간은 1.0중량% 이하로, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

[0071] 기타 불가피한 불순물

[0072] 본 발명에 따른 마그네슘 합금에는 합금의 원료 또는 제조과정에서 불가피하게 혼입되는 불순물을 포함할 수 있으며, 본 발명에 따른 마그네슘 합금에 포함될 수 있는 불순물 중에서 특히 철(Fe), 실리콘(Si) 및 니켈(Ni)은 마그네슘 합금의 내식성을 악화시키는 역할을 하는 성분이다. 따라서 Fe의 함량은 0.004중량% 이하, Si의 함량은 0.04중량%, Ni의 함량은 0.001중량% 이하를 유지하도록 하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0073] 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 보호피막으로 작용하는 치밀한 복합 산화층을 형성함으로써 내산화성 및 발화저항성이 매우 우수하여 대기 중이나 일반적인 불활성분위기(Ar, N_2)에서 용해, 주조 및 가공이 가능하고, 기계가공 공정에서 쌓이는 칩의 자연발화를 억제할 수 있다.

[0074] 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 SF_6 등의 가스를 사용하지 않아 비용감소, 작업자 건강보호, 환경오염방지에 적합하다.

[0075] 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 발화온도가 대기 중에서 녹는점 이상으로 높고, 특히 일반적인 불활성 분위기(Ar, N_2)에서는 발화온도가 녹는점 +50℃ 이상으로 높아 상용 합금 대비 월등히 우수한 발화저항성을 가지면서도 이차상의 조대화를 억제함으로써 강도 및 연성도 우수하여 구조용 부품 소재로 적용가능하다.

[0076] 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 발화저항성이 우수함과 동시에 열간가공성도 우수하여 가공재 또는 주조재로 다양하게 이용될 수 있으며, 특히 고강도 고연성 및 안정성 특성을 요구하는 차세대 자동차, 고속철도, 도심철도 등에 실제적 적용이 가능한 압출재, 판재, 단조재, 주조재 등으로 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0077] 도 1은 이원계 마그네슘 합금의 발화온도에 대한 합금원소의 영향을 보여주는 도면이다.

도 2는 마그네슘 기지 내 고용한(solubility limit)이 큰 원소인 Gd, Dy, Er의 첨가량에 따른 발화온도의 변화를 보여주는 도면이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조한 실시예 및 비교예에서 AZ31합금에 Ca과 함께 첨가된 희토류 금속의 종류에 따른 발화온도의 변화를 보여주는 도면이다.

도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조한 실시예 및 비교예에서 AZ91합금에 Ca과 함께 첨가된 희토류 금속의 종류에 따른 발화온도의 변화를 보여주는 도면이다.

도 5는 Ca과 희토류 금속이 복합 첨가된 합금에서 고상 혹은 액상 표면에서 형성된 이중의 복합 산화층이 외부의 산소 침투를 차단하는 구조를 개략적으로 보여주는 도면이다.

도 6는 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조한 실시예 및 비교예에서 AZ31합금에 Ca 및 Y과 함께 첨가된 희토류 금속의 종류에 따른 발화온도의 변화를 보여주는 도면이다.

도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조한 실시예 및 비교예에서 AZ61합금에 Ca 및 Y과 함께 첨가된 희토류 금속의 종류에 따른 발화온도의 변화를 보여주는 도면이다.

도 8은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조한 비교예 및 실시예에서 기존 상용합금 및 난연성 합금 대비 본 발명의 실시예에 따라 제조된 합금의 발화저항성과 기계적 특성이 우수함을 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 마그네슘 합금 및 그 제조방법을 이하에서 상세히 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 단지 예시적인 것으로 본 발명을 한정하는 것이 아니다.

[0079] 본 발명의 발명자들은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하고 본 발명의 목적을 달성하기 위해 다양한 조성을 갖는 마그네슘 합금을 제조하였는데, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 마그네슘 합금의 제조방법은 아래와 같다.

[0080] 먼저, Mg(99.9%), Al(99.9%), Zn(99.99%), Ca(99.9%), Mn(99.9%) 및 선택적으로 Sm(99.9%), Gd(99.9%), Ce(99.9%), Dy(99.9%), Nd(99.9%), MM(Misch metal, 99.9%), Pr(99.9%), Y(99.9%)의 원료 물질을 준비한 후, 상기 원료를 용해하고 중력 주조방법을 이용하여 하기 표 1의 실시예 1 내지 실시예 16 및 비교예 1 내지 비교예 15에 기재된 합금조성을 가지는 마그네슘 합금 주조재를 형성하였다. 특히, 융점이 상대적으로 높은 Ca, Sm, Gd, Ce, Dy, Nd, MM, Pr, Y을 직접 용탕에 투입하여 합금화시키기 위해서, 850℃ 내지 900℃까지 용탕의 온도를 올려서 이들 원소를 완전 용해시킨 후, 주조온도까지 서서히 냉각한 후 주조하여 마그네슘 합금 주조재를 형성하였다.

표 1

[0081]

	Mg	Al	Zn	Mn	Ca	Y	RE
비교예1	bal.	3.0	0.8	0.22			
비교예2	bal.	6.0	0.8	0.22			
비교예3	bal.	9.0	0.8	0.22			
비교예4	bal.	3.0	0.8	0.22	1.0		
비교예5	bal.	6.0	0.8	0.22	1.0		
비교예6	bal.	9.0	0.8	0.22	1.0		
비교예7	bal.	3.0	0.8	0.22	2.0		
비교예8	bal.	6.0	0.8	0.22	2.0		
비교예9	bal.	9.0	0.8	0.22	2.0		
비교예10	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7		0.5MM
비교예11	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7		0.5Nd
비교예12	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7		0.5Pr
비교예13	bal.		6.0		1.0		
비교예14	bal.		6.0		2.0		
비교예15	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.2Nd
비교예16	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.5Pr
실시예1	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7		0.5Sm
실시예2	bal.	3.0	0.8	0.22	1.0		1.0Sm
실시예3	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7		0.5Gd
실시예4	bal.	3.0	0.8	0.22	1.0		1.0Dy
실시예5	bal.	9.0	0.8	0.22	0.3		0.2Sm
실시예6	bal.	9.0	0.8	0.22	0.3		0.2Gd
실시예7	bal.	9.0	0.8	0.22	0.3		0.2Ce
실시예8	bal.	1.0	6.0		1.0		1.0Sm
실시예9	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.2Sm
실시예10	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.2Gd
실시예11	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.2Ce
실시예12	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.5Dy
실시예13	bal.	3.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.2MM
실시예14	bal.	6.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.2Sm
실시예15	bal.	6.0	0.8	0.22	0.7	0.15	0.2Gd

[0082] 또는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, Mg, Al, Zn, Ca, Mn 및 선택적으로 Sm, Gd, Ce, Dy, Nd, MM, Pr, Y의 원료 물질을 용해시켜 용탕을 형성한 후 주조하는 방법 외에 다양한 방법에 따라서 마그네슘 합금을 제조하는 것이 가능하다. 예컨대, Mg, Al 및 Zn의 원료 물질 또는 이들의 합금을 이용하여 마그네슘 합금 용탕을 먼저 형성하고, Sm, Gd, Ce, Dy, Nd, MM, Pr, Y의 원료 물질, 또는 Sm, Gd, Ce, Dy, Nd, MM, Pr, Y을 함유하는 화합물을 상기 마그네슘 합금 용탕에 투입한 후 적절한 주조 방법을 이용하여 마그네슘 합금 주조재를 형성하는 것도 가능하다. 또는, 최종 목표보다 Sm, Gd, Ce, Dy, Nd, MM, Pr, Y의 함량이 높은 모합금 잉고트를 제조하고, 이와 별도로 Mg, Al 및 Zn의 원료 물질 또는 이들의 합금을 이용하여 마그네슘 합금 용탕을 형성한 후 상기 모합금 잉고트를 상기 마그네슘 합금 용탕에 투입하여 마그네슘 합금 주조재를 형성할 수도 있다. 상기 방법에 따르면 모합금 잉고트의 녹는점은 Sm, Gd, Ce, Dy, Nd, MM, Pr, Y 원료 물질의 녹는점보다 낮으므로 원료물질을 직접 마그네슘 합금 용탕에 투입할 때보다 낮은 온도에서 모합금 잉고트를 투입할 수 있다는 점에서 특히 유용하다. 그 외에도, 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 형성은 다양한 방법을 통해서 구현 가능하며, 본 발명이 속한 기술분야에서 이미 널리 알려진 마그네슘 합금의 형성 방법은 모두 본 발명에 일체로 합체된다.

[0083] 한편, 본 실시예에서 유도 용해는 흑연 도가니(graphite crucible)를 사용하였으며, 합금화가 마무리되기 전까지는 용탕의 산화를 방지하기 위해 SF_6와 CO_2 혼합가스를 소량 용탕 상부에 도포하여 용탕과 대기가 접촉하는 것을 차단하였다. 또한, 용해가 완료된 후에는 철계 금형(steel mould)을 사용하여 보호가스를 사용하지 않고 금형 주조하였으며, 압출 실험을 위해 직경 80mm, 길이 150mm의 원통형 빌렛(billet)을 제조하였다. 또한, 본 실시예는 금형주조법을 사용하여 마그네슘 합금을 주조하였으나, 사형주조, 중력주조, 가압주조, 연속주조, 박판주조, 다이캐스팅, 정밀주조, 분무주조, 반응고주조 등 다양한 주조법이 사용될 수 있으며, 본 발명에 따른 마

그네슘 합금은 반드시 어떠한 특정한 주조 방식에 한정되지는 않는다.

[0084] 다음으로, 앞에서 형성한 빌렛을 400℃에서 15시간 동안 균질화 열처리를 실시하였다. 이어서, 표 1의 비교예 1, 비교예 2, 비교예 4, 비교예 5, 비교예 7, 비교예 8, 비교예 10 내지 비교예 15, 실시예 1 내지 실시예 4, 및 실시예 8 내지 실시예 16은 균질화 열처리된 재료를 압출 온도 250에서 압출 속도 2 m/min로 25:1의 압출비로 각각 압출하여 최종 직경 16㎜의 표면 상태가 양호한 봉상 압출재를 제조하였다.

[0085] 한편, 본 발명의 실시예에서는 주조 및 균질화 열처리 후 압출 가공을 실시하였으나, 예를 들어 압연, 단조, 인발 등 다양한 가공 방법에 의해 제조될 수 있으며, 반드시 어떠한 특정한 가공 방식에 한정되지는 않는다.

[0086] 마그네슘 합금의 발화온도 및 기계적 특성 평가

[0087] 상기 마그네슘 합금의 발화온도를 측정하기 위하여, 앞에서 제조된 원통형 빌렛의 외각을 깊이 0.5㎜, 피치 0.1㎜, 350rpm의 일정한 속도로 칩 가공하여 일정한 크기의 칩을 얻었다. 상기 방법으로 얻은 칩 0.1g을 1000℃로 유지되는 가열로 안으로 일정한 속도로 넣어서 승온시켰다. 그 과정에서 발화로 인해 급격한 온도 상승이 시작되는 온도를 발화온도로 측정하고, 그 결과를 표 2과 표 3에 나타내었다.

[0088] 또한, 앞에서 설명한 방법에 의하여 제조된 주조재 및 압출재를 게이지부 길이가 25 ㎜인 ASTM-E-8M 규격의 sub-size 시편을 제조하였고, 통상의 인장시험기를 사용하여 110^{-3} s^{-1}의 변형률로 상온 인장시험을 실시하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 2

	발화온도(대기분위기)(℃)
비교예1	486
비교예2	503
비교예3	565
비교예4	697
비교예5	704
비교예6	767
비교예7	745
비교예8	751
비교예9	786
비교예10	595
비교예11	621
비교예12	617
비교예13	672
비교예14	704
비교예15	628
비교예16	615
실시예1	652
실시예2	714
실시예3	669
실시예4	711
실시예5	734
실시예6	715
실시예7	704
실시예8	676
실시예9	676
실시예10	672
실시예11	655
실시예12	651
실시예13	670
실시예14	686
실시예15	683

[0089]

표 3

[0090]

	발화온도(대기+아르곤분위기)[℃]
비교예1	554
비교예2	602
실시예1	723
실시예3	748
실시예9	718
실시예10	713
실시예11	726
실시예12	694
실시예13	725
실시예14	783
실시예15	777

표 4

[0091]

	항복강도 [MPa]	인장강도 [MPa]	연신율 [%]	인장강도x연신율 [MPa·%]	비고
비교예1	176.8	270.4	26.0%	7030	압출재
비교예2	166.5	298.1	26.4%	7861	압출재
비교예3	102.2	156.2	3.6%	562	주조재
비교예4	239.4	294.5	17.1%	5031	압출재
비교예5	150.8	276.9	21.2%	5884	압출재
비교예6	103.2	138.9	2.1%	292	주조재
비교예7	346.0	355.4	9.0%	3193	압출재
비교예8	169.9	275.6	19.2%	5297	압출재
비교예9	101.3	139.3	2.3%	320	주조재
비교예10	197.6	274.5	20.3%	5574	압출재
비교예11	248.6	303.6	24.3%	7365	압출재
비교예12	171.7	260.5	26.5%	6896	압출재
비교예13	192.0	268.1	25.4%	6810	압출재
비교예14	295.1	298.5	13.7%	4089	압출재
비교예15	190.4	271.3	27.2%	7379	압출재
비교예16	199.2	274.8	24.2%	6656	압출재
실시예1	184.4	269.6	29.2%	7863	압출재
실시예3	192.0	276.0	28.3%	7823	압출재
실시예5	106.1	152.5	2.7%	412	주조재
실시예6	101.0	154.2	3.1%	478	주조재
실시예7	108.1	167.3	3.9%	652	주조재
실시예9	192.5	273.9	27.6%	7565	압출재
실시예10	192.4	272.9	25.5%	6965	압출재
실시예11	197.5	274.0	25.2%	6915	압출재
실시예12	195.9	273.6	25.1%	6861	압출재
실시예13	192.1	272.3	25.2%	6862	압출재
실시예14	147.7	275.5	25.8%	7105	압출재
실시예15	148.0	275.1	27.5%	7563	압출재

[0092] 표 2의 비교예 1 내지 비교예 9에서 보듯이, 마그네슘 합금의 발화온도는 Ca 첨가에 따라 급격히 증가하고, 같은 양의 Ca이 첨가될 경우 Al 함량이 많은 합금일수록 발화온도도 증가하는 경향을 보인다. 하지만, 표 4의 비교예 1 내지 비교예 9에서 보듯이, 마그네슘 합금의 기계적 특성, 특히 연신율은 Ca을 첨가함에 따라 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 Ca 첨가에 의해서 경질의 Mg-Al-Ca 금속간화합물이 결정립 계면에 형성되었기 때문이다. 따라서, 비교예 1 내지 비교예 9로부터 Ca를 단독으로 첨가할 경우 발화저항성과 기계적 특성을 모두 향상시키기 어렵다는 것을 알 수 있다.

[0093] 표 2와 도 3에서 AZ31합금에 0.7중량%의 Ca과 희토류 금속 가운데 Sm, Gd, Dy가 복합첨가된 실시예 1 내지 실시예 4의 발화온도를 AZ31합금에 Ca만 1중량% 단독 첨가된 비교예 4의 발화온도와 각각 비교하면, AZ31합금에 Ca만 1중량% 포함된 경우에 비하여, Ca의 함량을 0.7중량%로 감소시키는 대신 Sm, Gd의 원소를 복합 첨가할 경우 발화온도가 다소 낮게 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 가장 효과적인 발화저항성 향상 원소인 Ca의 함량이 감소하였기 때문이며, 0.5중량%의 Sm, Gd 첨가로는 1중량% Ca이 단독 첨가된 합금의 발화온도 수준까지 발화저항성을 향상시키지 못한 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 실시예 1 내지 실시예 4의 대기 중에서의 발화온도는 AZ31합금의 녹는점인 630℃ 보다 높은 652℃ 이상이며, 표 3에서 확인할 수 있듯이 공기와 Ar을 혼합한 분

위에서의 발화온도는 720℃가 넘는 우수한 발화저항성을 보인다.

[0094] 한편, 실제로 원소 첨가량을 중량%가 아니라 원자%로 환산을 하면, Ca 첨가량은 1중량%일 때 0.61원자%가 되며, 0.7중량%일 때 0.43원자%가 된다. 마찬가지로, Sm과 Gd의 경우 0.5중량%일 때 0.08원자%가 되고, 1중량%일 때 0.16중량%가 된다. 따라서, 원자% 단위로 첨가량을 고려하면, 1중량% Ca가 단독 첨가된 비교예 4(Ca 첨가량: 0.61원자%)와 0.7중량% Ca과 1중량% Sm이 복합 첨가된 실시예 2(Ca와 Sm의 합산 첨가량: 0.59원자%)를 비교하는 것이 보다 바람직하며, 이때 발화온도는 Ca과 Sm이 복합첨가된 실시예 2가 Ca이 단독첨가된 비교예 4에 비해 증가하였음을 확인할 수 있다. Ca과 함께 1중량%의 Dy가 복합첨가된 실시예 4(Ca와 Dy의 합산 첨가량: 0.58원자%)의 발화온도 역시 비교예 4에 비해 증가하였음을 확인할 수 있다. 표 4에서 인장강도와 연신율의 곱한 값을 비교해 보면, Ca과 Sm, Gd, Dy 등이 복합 첨가된 실시예 1 및 실시예 3의 값이 비교예 4에 비해 크게 증가하였고, Ca이 첨가되지 않은 비교예 1 보다도 더 우수한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 Ca과 희토류 금속 가운데 Sm, Gd, Dy 원소의 복합 첨가는 발화저항성 향상을 위해 필요한 Ca의 첨가량을 크게 줄일 수 있으며, 이로부터 기계적 특성도 함께 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[0095] 그에 반해, 희토류 금속 가운데 Nd와 Pr 및 MM(Misch metal: Ce 50%, La 25%, Nd 20% 등으로 구성된 희토류 금속)을 AZ31합금에 Ca과 함께 첨가한 경우, 표 2의 비교예 10 내지 비교예 12에서 확인할 수 있듯이 발화온도가 620℃ 이하로 AZ31합금의 녹는점에도 이르지 못하였다. 이처럼, 도 1에서와 마찬가지로 모든 희토류 금속이 발화저항성을 향상시키는데 효과적인 것은 아니며, 본 발명에서는 Pr와 Nd, 그리고 La, Nd를 주성분으로 함유하는 MM 금속 등은 마그네슘 합금의 발화저항성을 향상시키는데 효과적이지 않음을 알 수 있다.

[0096] 표 2와 도 4에서 AZ91합금에 0.3중량%의 Ca과 희토류 금속 가운데 Sm, Gd, Ce가 0.2중량% 복합 첨가된 실시예 5 내지 실시예 7의 발화온도를 AZ91합금에 Ca만 1중량% 단독 첨가된 비교예 4의 발화온도와 각각 비교하면, Ca 첨가량 감소로 인해 발화온도가 감소하였음에도 불구하고 여전히 700℃ 이상의 발화온도를 가짐을 알 수 있다. 또한, 본 발명에서 제조된 합금에 따른 인장강도와 연신율의 곱으로 나타나는 인장특성의 변화를 보여주는 표 4 및 도 4에서, 실시예 5 내지 실시예 7의 기계적 특성을 비교예 3, 비교예 6 및 비교예 9와 비교하면, Ca 첨가량의 감소 및 Sm, Gd, Ce 원소의 복합첨가 효과로 인해 연성이 향상됨을 확인할 수 있다. 특히, Ce이 첨가된 실시예 7의 연성은 Ca 및 Ce이 첨가되지 않은 비교예 3보다 오히려 더 우수한 특성을 보인다.

[0097] 도 1과 도 3 및 도 4에서 확인하였듯이, 희토류 금속 가운데 Sm, Gd, Ce, Dy, Er 등의 원소는 마그네슘 합금의 발화저항성을 향상시키는데 효과적인 반면, La, Pr, Nd(이원계 합금에서는 발화온도가 높게 나왔으나 Al, Zn, Ca이 복합 첨가된 합금에서는 발화온도가 낮게 나왔다)와 같은 원소는 발화저항성을 크게 향상시키지 못하였다. 이는 발화저항성이 합금 표면에 형성된 산화층의 종류 및 치밀도와 밀접한 연관이 있기 때문이며, 일반적으로 치밀한 산화층이 다중층(multi-layer)을 형성할 때 우수한 발화저항성을 가질 수 있다. 이러한 의미에서, Sm, Gd, Ce, Dy, Er 원소와 La, Pr, Nd 원소의 발화저항성의 차이는 열역학적인 관점에서 대부분의 희토류 금속이 산화층 형성에 대한 자유에너지 변화 정도가 크지 않음을 고려할 때, 형성된 산화층의 구조적인 치밀도 차이에서 기원한 것으로 판단된다.

[0098] Ca과 희토류 금속의 복합 첨가로 인해 마그네슘 합금의 발화저항성이 향상되는 이유는 다음과 같다. 도 5에서 개략적으로 나타낸 그림에서 볼 수 있듯이, Ca과 희토류 금속 첨가로 인해 대기 중의 산소가 용탕과 접하는 부분에 CaO와 RE_2O_3의 혼합층이 형성되었고, 이 층이 대기 중의 산소가 용탕으로 침투하여 반응하는 것을 막는 역할을 한다. 또한 CaO와 RE_2O_3 혼합층의 바깥부분에도 CaO와 MgO의 혼합층이 존재하며, 이러한 이중 혼합층이 용탕을 높은 온도에서도 안정하게 유지할 수 있도록 한다.

[0099] 한편, 표 2와 도 6에서 보듯이, 희토류 금속의 첨가량을 줄이고 소량의 Y을 Ca과 함께 AZ31합금에 복합 첨가한 실시예 9 내지 실시예 13을 비교예 1 및 비교예 4와 비교하면, 실시예에서는 희토류 금속의 첨가량을 0.2중량%

까지 줄였음에도 불구하고 Y을 0.15중량% 첨가함으로써 발화온도가 650℃ 이상인 우수한 발화저항성을 보인다. 표 3에서 공기와 Ar을 혼합한 분위기 하에서 발화 시험한 결과를 살펴보면, 실시예 9 내지 실시예 13 모두 대부분 700℃ 이상의 발화온도를 가지는 것으로 나타났으며, 이러한 결과로부터 Ca 및 희토류 금속과 함께 Y을 복합 첨가할 경우 우수한 발화저항성을 유지하면서 고가의 희토류 금속의 사용을 더욱 줄일 수 있음을 알 수 있다. Y의 추가적인 첨가를 통한 발화저항성의 증가는 Y이 첨가됨으로써 기존의 CaO와 RE_2O_3 외에 표면 산화층에 Y_2O_3 이 추가되어 산화층의 치밀도를 더욱 높였기 때문인 것으로 판단된다.

[0100] 또한, 도 7에서 AZ61합금에 Ca 및 Y과 Sm, Gd 원소가 복합 첨가된 실시예 14와 실시예 15의 발화온도와 인장특성을 1중량% Ca이 단독 첨가된 합금인 비교예 5와 비교하면, 실시예 14와 실시예 15의 발화온도는 비교예 5에 비해서 약 20℃ 정도 약간 감소한 대신, 인장특성이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 14와 실시예 15에서 첨가된 Y의 양이 0.15중량%이고, Sm과 Gd는 불과 0.2중량% 인 점을 고려한다면, Y과 희토류 금속의 함량 조절을 통하여 추가적인 발화온도와 인장특성의 향상을 도모할 수 있음은 명백하다.

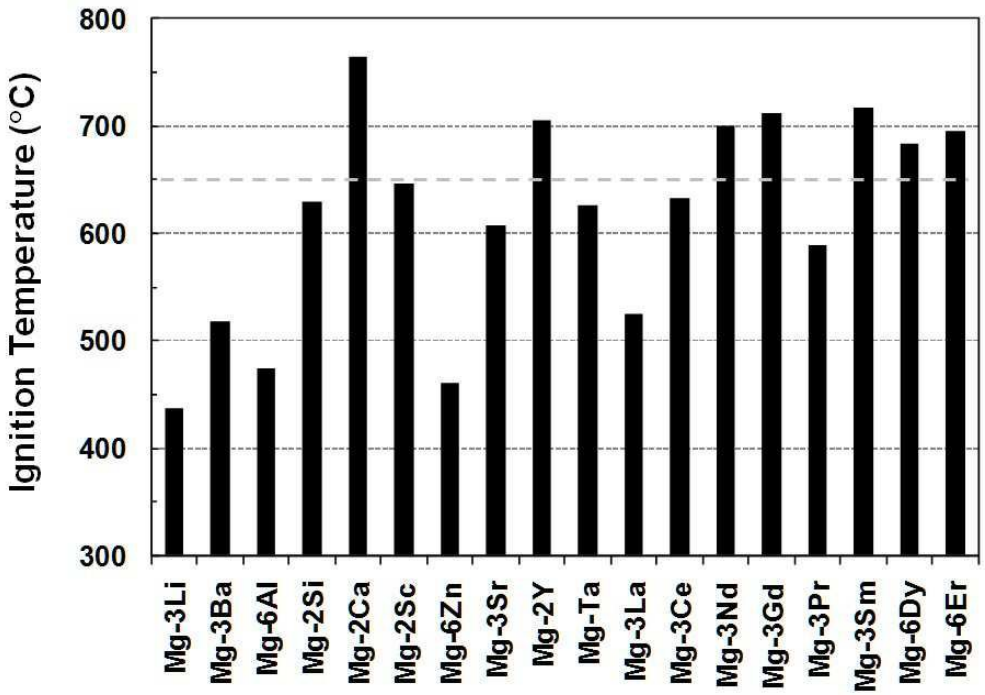
[0101] 한편, 일반적으로 Mg-Zn계 합금은 Mg-Al계 합금에 비해 발화저항성이 열악한 편인데, 기존 연구결과에 따르면 Mg-6중량% Zn 합금에 1중량% 이상의 Al이 포함될 경우 Ca 첨가에 의한 발화저항성 향상 효과가 더욱 커진다. 따라서, 본 발명에서는 실시예 8에서 볼 수 있듯이, 6중량%의 Zn와 1중량%의 Al이 첨가된 마그네슘 합금에 1중량% Ca과 1중량% Sm이 복합 첨가될 경우에도 발화온도가 676℃로 우수한 발화저항성을 보임을 알 수 있다.

[0102] 이상의 결과를 종합해보면, 희토류 금속 가운데 Sm, Gd, Ce, Dy 등의 원소는 Ca과 함께 복합 첨가될 경우 우수한 기계적 특성과 발화저항성을 가지는 합금을 제조할 수 있었다. 또한, 추가적으로 소량의 Y이 더 첨가될 경우 Ca과 희토류 금속만 복합 첨가된 합금보다 더욱 발화저항성이 향상되고, 특히 발화저항성과 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 희토류 금속이 Sm, Gd, Ce, MM, Dy으로 보다 확대될 수 있음을 확인하였다. 최종적으로, 본 발명에서 제조된 마그네슘 합금은 도 8에서 볼 수 있듯이, 기존의 상용합금과 난연성합금에 비해 기계적 특성과 발화저항성 모두 우수한 특성을 보유하고 있음을 확인할 수 있다.

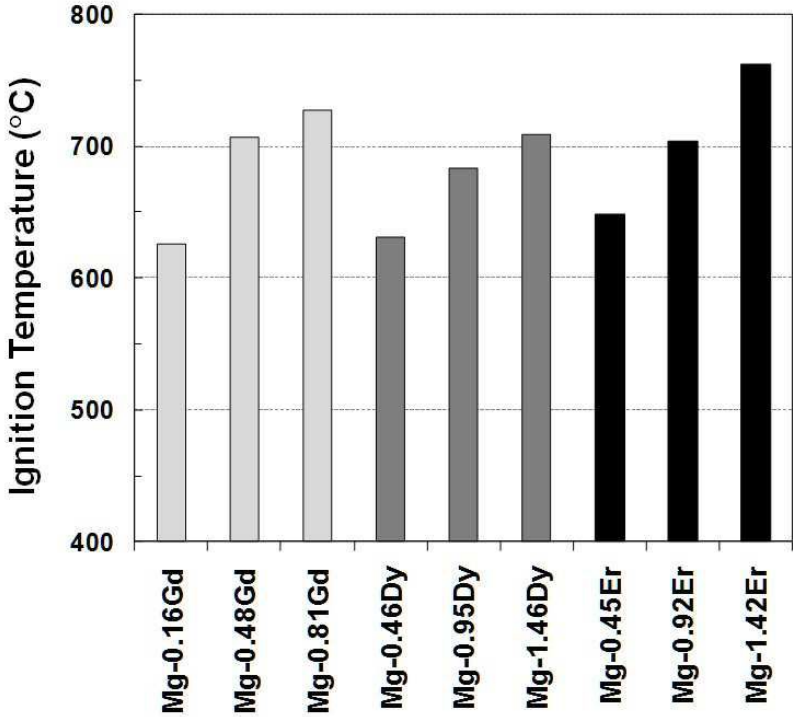
[0103] 이상으로 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 마그네슘 합금 및 그 제조방법을 첨부한 도면을 참고로 상세하게 설명하였다. 하지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 상기 실시예가 본 발명의 일례를 예시하는 것에 불과하고 다른 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위는 오직 뒤에서 설명할 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

도면

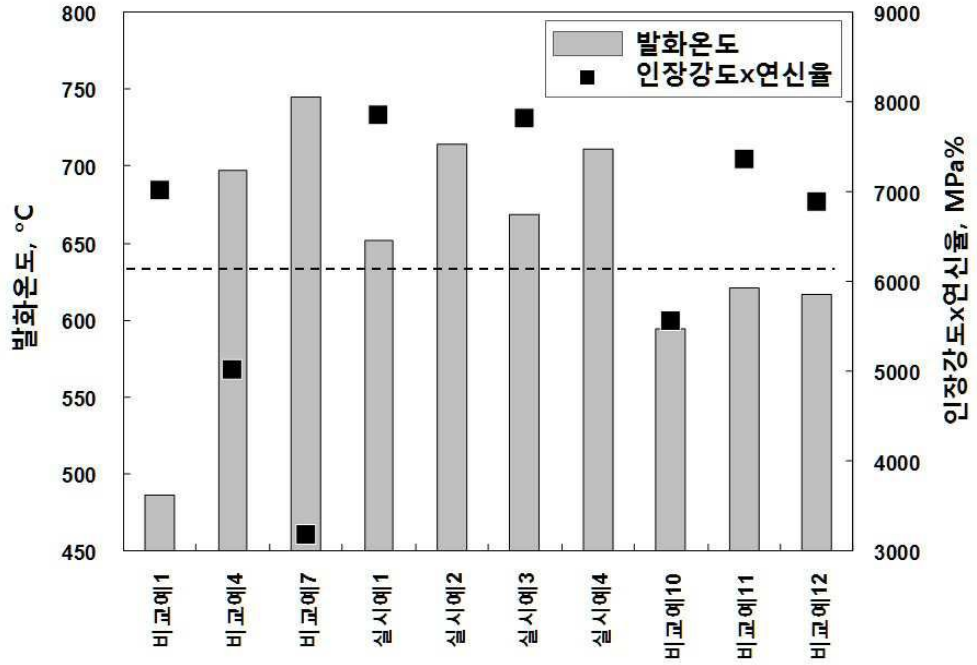
도면1


Ignition Temperature (°C)
800
700
600
500
400
300
Mg-3Li
Mg-3Ba
Mg-6Al
Mg-2Si
Mg-2Ca
Mg-2Sc
Mg-6Zn
Mg-3Sr
Mg-2Y
Mg-Ta
Mg-3La
Mg-3Ce
Mg-3Nd
Mg-3Gd
Mg-3Pr
Mg-3Sm
Mg-6Dy
Mg-6Er

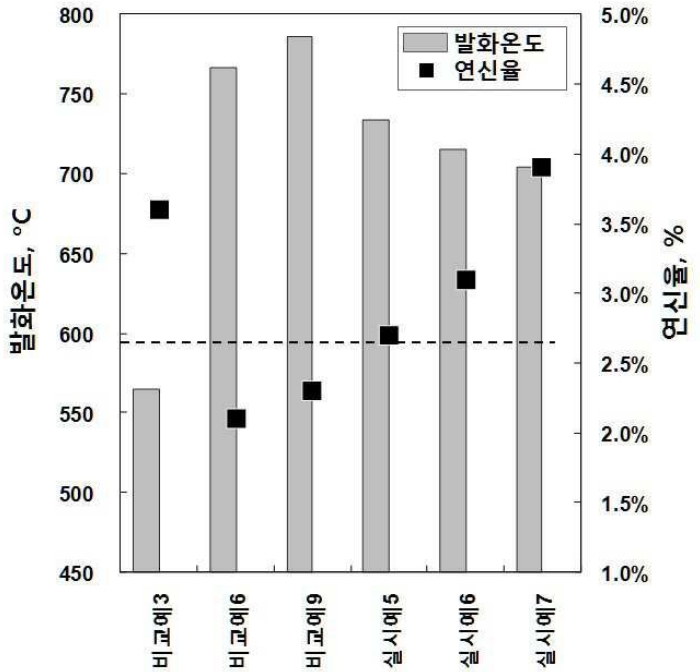
도면2


Ignition Temperature (°C)
800
700
600
500
400
Mg-0.16Gd
Mg-0.48Gd
Mg-0.81Gd
Mg-0.46Dy
Mg-0.95Dy
Mg-1.46Dy
Mg-0.45Er
Mg-0.92Er
Mg-1.42Er

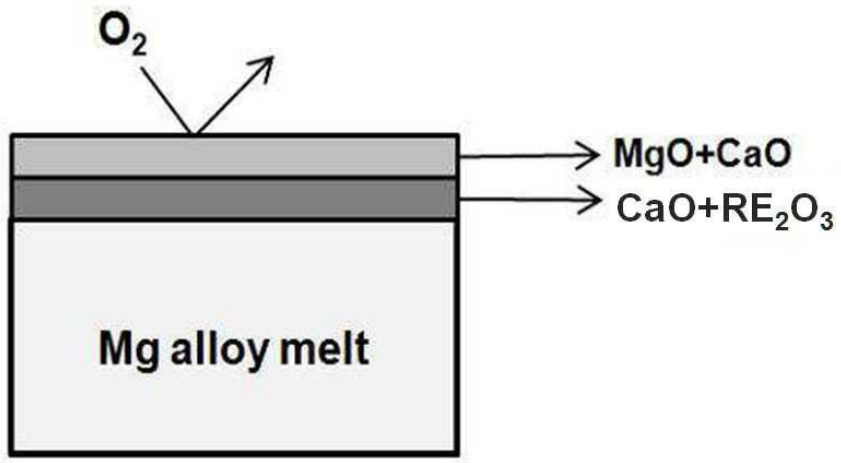
도면3


발화온도
인장강도x연신율
발화온도, °C
인장강도x연신율, MPa%
800
750
700
650
600
550
500
450
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
비교예1
비교예4
비교예7
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
비교예10
비교예11
비교예12

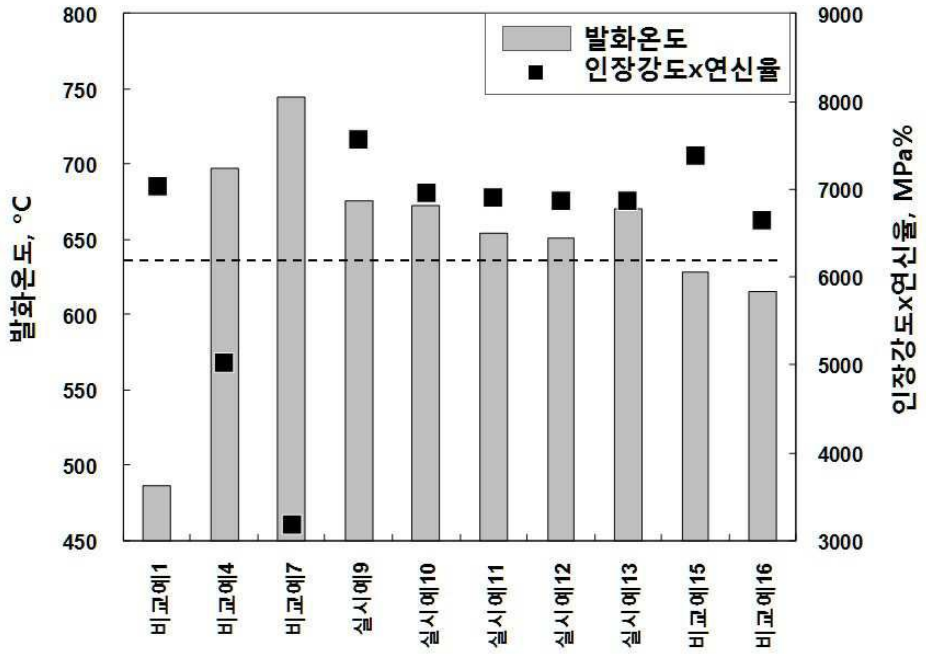
도면4


발화온도
연신율
발화온도, °C
연신율, %
800
750
700
650
600
550
500
450
5.0%
4.5%
4.0%
3.5%
3.0%
2.5%
2.0%
1.5%
1.0%
비교예3
비교예6
비교예9
실시예5
실시예6
실시예7

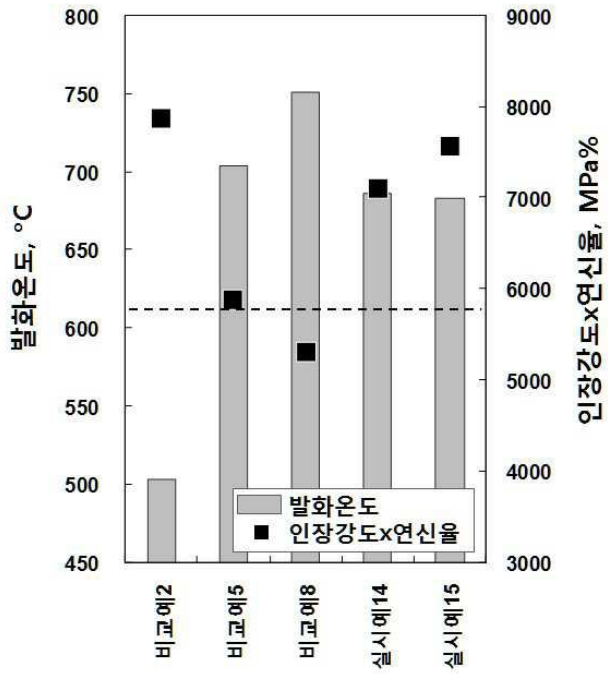
도면5


O2
MgO+CaO
CaO+RE2O3
Mg alloy melt

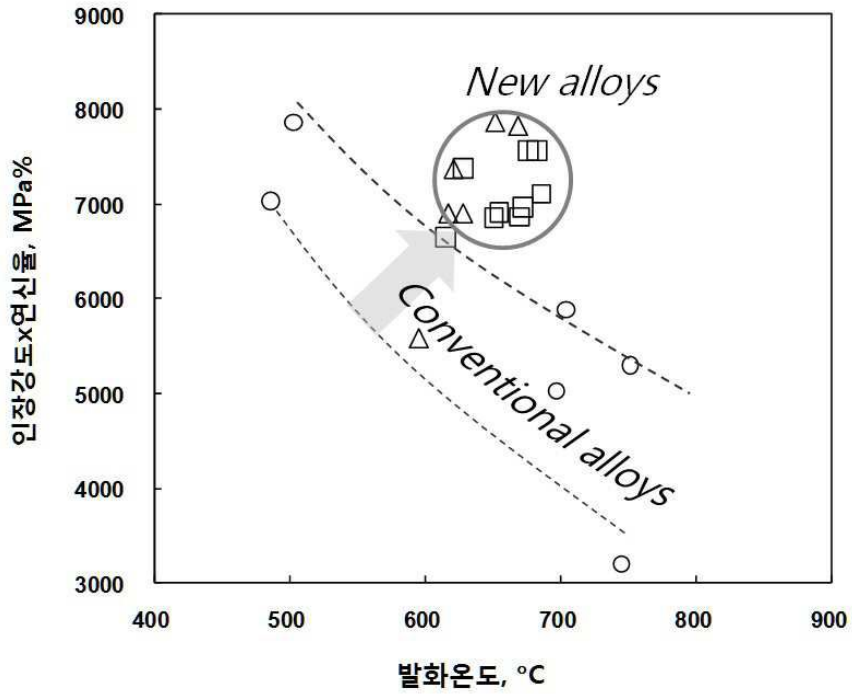
도면6


발화온도
인장강도x연신율
발화온도, °C
인장강도x연신율, MPa%
800
750
700
650
600
550
500
450
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
비교예1
비교예4
비교예7
실시예9
실시예10
실시예11
실시예12
실시예13
비교예15
비교예16

도면7


800
750
700
650
600
550
500
450
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
발화온도, °C
인장강도x연신율, MPa%
발화온도
인장강도x연신율
비교예2
비교예5
비교예8
실시예14
실시예15

도면8


9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
400
500
600
700
800
900
인장강도x연신율, MPa%
발화온도, °C
New alloys
Conventional alloys