

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 5 월 22 일 (22.05.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/077653 A1

- (51) 국제특허분류: *C22C 18/00* (2006.01) *B22D 21/02* (2006.01)
C22C 1/03 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/010488
- (22) 국제출원일: 2013 년 11 월 19 일 (19.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0130717 2012 년 11 월 19 일 (19.11.2012) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 김세광 (KIM, Shae K.); 156-792 서울시 동작구 흑석동 한강현대아파트 114 동 1401 호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 서만규 (SUH, Man Kyu) 등; 135-936 서울시 강남구 역삼로 114, 9 층, Seoul (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

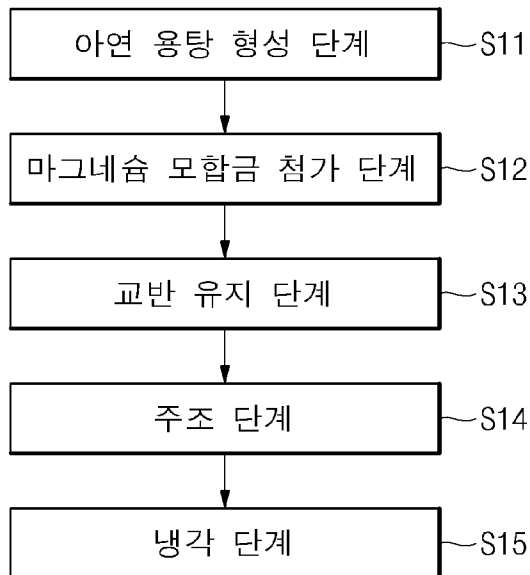
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ZINC ALLOY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 아연합금 및 이의 제조방법



- S11 ... Zinc molten metal forming step
S12 ... Magnesium master alloy adding step
S13 ... Stirring maintaining step
S14 ... Molding step
S15 ... Cooling step

(57) Abstract: The present invention provides a zinc alloy with improved alloy characteristics such as fluidity, castability, mechanical properties, corrosion resistance and elongation, and a preparation method therefor. The method for preparing the zinc alloy, according to one aspect of the present invention, comprises the steps of: providing zinc and a magnesium master alloy including a calcium-based compound; and forming a molten metal in which the magnesium master alloy and the zinc are melted; and casting the molten metal. The zinc alloy, according to another aspect of the present invention, includes a zinc base and the calcium-based compound present in the zinc base, wherein magnesium is applied to the zinc base.

(57) 요약서: 본 발명은 유동성, 주조성, 기계적 특성, 내식성 및 연신율과 같은 합금의 특성이 향상되는 아연 합금 및 이의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 일 측면에 따르면, 칼슘계 화합물을 포함하는 마그네슘 모합금 및 아연을 제공하는 단계, 마그네슘 모합금 및 아연이 용해된 용탕을 형성하는 단계 및 용탕을 주조하는 단계를 포함하는, 아연 합금 제조방법이 제공된다. 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 아연 기지 및 상기 아연 기지에 존재하는 칼슘계 화합물을 포함하고, 상기 아연 기지에는 마그네슘이 고용된 아연 합금이 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 아연합금 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 에코-아연합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 아연(Zn) 합금에서 마그네슘(Mg) 원소는 주된 합금원소 중 하나이다. 아연 합금(Zinc Alloy)은 주로 아연이 90% 이상이고, 알루미늄, 안티몬, 마그네슘, 동, 주석 등을 1~수 % 포함하고 있다.
- [3] 다이캐스팅 방법으로 자동차나 라디오 부품을 만드는 아연합금은 대체로 92%의 Zn을 함유하고, 소량의 Mg, Cu, Al 또는 Sn을 첨가한 것이 많다. 그러나 이 합금은 인장강도가 낮고(17kg/mm²), 연신율도 적으므로 현재로써는 4~5wt% Al, 3wt% Cu, 92~93wt% Zn의 것이 쓰이고 있다. 그 인장강도는 26~30kg/mm², 연신율은 2~3%, HB 80으로 주조도 쉽고, 주물 표면도 깨끗하다.
- [4] 다이캐스트용 아연 합금은 여러 가지 이름으로 시판되고 있다. 예를 들면 분카힐 합금, 아펙스 합금, 미러 메탈 등이 그것이다. 또 잠메탈이라 부르는 것이 있으나, 이것은 양극판에 쓰이는 것으로 Al과 Hg를 함유하고 있어 유리산(遊離酸)에 대한 부식 저항이 크다. 이외에 아연 합금 중에는 베어링 메탈로써 쓰이는 것이 있다. 이러한 아연 합금은 마찰 계수가 낮고, 압축 강도가 크나, Sn 또는 Pb 합금보다 가격이 싸다.
- [5] 예를 들면 루벤청동(80wt% Zn, 10wt% Cu, 4wt% Al), 엘하트 합금(2.5wt% Al, 1wt% Pb와 소량의 Sn), 펜튼 합금(80wt% Zn, 14wt% Sn, 6wt% Cu)과 같은 것이 이에 속한다. 이러한 합금들에는 합금원소로 Mg원소가 미량 첨가되기도 한다.
- [6] 최근들어 아연합금에 Mg이 주된 첨가원소로 이용되고 있으며, 그 첨가비율이 증가하는 추세이다. 기존 Mg을 아연합금에 첨가하는 경우, 산화물 등 드로스 발생에 따른 품질 저하 문제와 Mg의 낮은 첨가수율에 따른 생산성 및 경제성 저하의 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 아연 합금을 제조하기 위하여 첨가하는 첨가원소 중 하나인 마그네슘을 에코-마그네슘으로 대체 투입하여, 아연 합금의 제조과정에서 발생하는 산화물이나 개재물의 발생을 극소화하는데 목적이 있다. 이러한 과정을 통해, 제조되는 아연 합금의 기계적 물성을 향상을 시키고, 아연합금 재료의 내부 건전성을 증대시키는데도 목적이 있다.
- [8] 또한, 본 발명은 산화물의 발생을 극소화시킴에 따라 마그네슘 회수율을 개선시키고 고가의 마그네슘의 사용을 줄임으로써, 아연합금 제조의 경제성을 개선시키기 위한 것이다.

- [9] 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

- [10] 본 발명의 일측면에 따르면, 칼슘계 화합물을 포함하는 마그네슘 모합금 및 아연을 제공하는 단계, 마그네슘 모합금 및 아연이 용해된 용탕을 형성하는 단계 및 용탕을 주조하는 단계를 포함하는 아연 합금 제조방법이 제공된다.
- [11] 이때 마그네슘 모합금은 아연 용탕에 투입되어 용해되거나 혹은 아연과 함께 용해될 수 있다. 여기서 아연은 순수 아연이나 아연 합금을 사용할 수 있다. 구체적으로 마그네슘 모합금 및 아연이 용해된 용탕을 형성하는 방법은 아연을 용해하여 아연 용탕을 형성하는 단계와 이 아연 용탕에 마그네슘 모합금을 첨가하여 용해하는 단계를 포함할 수 있다.
- [12] 또 다른 방법으로는 마그네슘 모합금 및 아연을 용해장치 내에 장착하는 단계와 마그네슘 모합금 및 아연을 같이 가열하여 용해하는 단계를 포함할 수 있다. 이때 마그네슘 모합금은 아연합금 속에 0.01 내지 46 중량% 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 마그네슘 모합금은 아연합금 속에 5 내지 30 중량% 포함될 수 있다. 이때 마그네슘 모합금은 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금에 칼슘계 첨가제를 첨가하여 제조한 것 일 수 있다. 이때 마그네슘 합금은 알루미늄을 포함하는 것일 수 있다.
- [13] 이러한 마그네슘 모합금은 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 용해하여 용탕을 형성하는 단계와 형성된 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금 용탕에 칼슘계 첨가제를 첨가하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [14] 마그네슘 모합금의 또 다른 제조방법으로는 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금 및 칼슘계 첨가제를 용해장치 내에 장착하는 단계와, 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금 및 칼슘계 첨가제를 같이 가열하여 용해하는 단계를 포함할 수 있다. 이때 이러한 마그네슘 모합금의 제조시 첨가되는 칼슘계 첨가제는 알칼리토금속산화물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게는 알칼리토금속 산화물로 산화칼슘(CaO)을 사용할 수 있다. 또는 시안화칼슘(CaCN_2) 및 탄화칼슘(CaC_2) 중 어느 하나 이상을 포함 할 수 있다.
- [15] 칼슘계 첨가제가 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금에 첨가되어 합금화 되는 과정에서 칼슘계 첨가제로부터 칼슘(Ca)이 환원되어 분리될 수 있으며, 이렇게 환원된 칼슘은 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금 내의 다른 원소, 예를 들어 마그네슘 및/또는 알루미늄과 반응하여 마그네슘 모합금 내부에 칼슘계 화합물을 형성할 수 있다.
- [16] 따라서 칼슘계 첨가제는 모합금 내에 형성되는 칼슘계 화합물 형성에 이용되는 칼슘의 공급원으로서 모합금을 제조하는 과정에서 순수 마그네슘 또는

마그네슘 합금 용탕에 첨가되는 첨가원소이며, 이에 대해 칼슘계 화합물은 이러한 칼슘계 첨가제로부터 공급되는 칼슘이 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금의 합금 원소와 반응하여 새롭게 생성된 화합물에 해당된다.

- [17] 상술한 바와 같이 칼슘계 첨가제는 마그네슘 용탕 내에서 환원될 수 있으며, 이러한 환원과정에서 생성된 칼슘이 반응하여 생성되는 칼슘계 화합물은 Mg-Ca 화합물, Al-Ca 화합물 및 Mg-Al-Ca 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [18] 구체적으로 Mg-Ca 화합물은 Mg_2Ca 를 포함할 수 있으며, Al-Ca 화합물은 Al_2Ca 및 Al_4Ca 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, Mg-Al-Ca 화합물은 $(Mg,Al)_2Ca$ 를 포함할 수 있다. 이때 칼슘계 첨가제는 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금 대비 0.0001 내지 30 중량%의 범위에서 첨가될 수 있다.
- [19] 또한 본 발명을 따르는 아연 합금은 인장강도가, 동일조건으로 제조된 아연 합금으로서 칼슘계 화합물을 갖지 않는 아연 합금에 비해 더 큰 값을 나타낼 수 있으며, 더 나아가 더 큰 인장강도와 함께 더 크거나 동등한 수준의 연신율을 가질 수 있다.

발명의 효과

- [20] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명은 아연합금의 제조시, 알칼리토금속산화물, 특히 CaO를 이용하여 Ca를 합금화한 소위 에코-마그네슘을 첨가하여 아연 합금의 제조과정에서 발생하는 산화물이나 개재물의 발생을 극소화시킬 수 있다. 그 결과, 제조되는 아연합금 재료의 내부 건전성이 증대되고, 아연 합금의 기계적 물성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명에 따른 아연 합금의 제조시, 아연 용탕에 첨가되는 마그네슘 모합금(소위 에코-마그네슘)의 제조방법의 일실시예를 나타낸 순서도이다.
- [22] 도 2는 본 발명에 따른 아연 합금 제조방법의 일실시예를 나타낸 순서도이다.
- [23] 도 3은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [24] 도 4는 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [25] 도 5는 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 아연조성의 합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [26] 도 6은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [27] 도 7은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.

- [28] 도 8은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [29] 도 9는 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [30] 도 10은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [31] 도 11은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [32] 도 12는 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [33] 도 13은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [34] 도 14는 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [35] 도 15는 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [36] 도 16은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [37] 도 17은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [38] 도 18은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [39] 도 19는 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [40] 도 20은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서

- 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [41] 도 21은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [42] 도 22는 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [43] 도 23은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [44] 도 24는 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [45] 도 25는 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [46] 도 26은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [47] 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.
- [48] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 측면으로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [49] 마그네슘계 모합금(에코-마그네슘)의 제조방법
- [50] 본 발명에 사용되는 마그네슘계 모합금은 소위 에코-마그네슘라고 하는 마그네슘 모합금을 사용한다. 여기서, 에코-마그네슘이란 마그네슘 합금을 제조할 때, 마그네슘(순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금) 용탕의 표면에 알칼리토금속산화물(대표적으로 CaO)을 도포한 후, 알칼리토금속산화물의 표면교반을 통해 용탕과의 표면반응을 발생시켜 제조된 마그네슘 합금을

지칭한다.

- [51] 도 1은 본 발명에 따른 마그네슘 모합금의 제조 방법을 도시한 순서도이다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명에서 사용되는 마그네슘 모합금의 제조 방법은 마그네슘계 용탕 형성 단계(S1)와, 알칼리토금속 산화물(본 발명의 경우 산화칼슘: CaO) 첨가 단계(S2), 교반 단계(S3), 알칼리토금속 산화물 소진 단계(S4), 알칼리토금속 반응 단계(S5), 주조 단계(S6), 및 응고 단계(S7)를 포함한다. 상기 알칼리토금속 산화물 소진 단계(S4)와 상기 알칼리토금속 반응 단계(S5)는 설명의 편의상 별개의 단계로 분리하였지만, 두 공정(S4, S5)은 거의 동시에 일어난다.
- [52] 마그네슘계 용탕 형성 단계(S1)에서는 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 도가니에 넣고 보호 가스 분위기에서 400 내지 800°C의 온도로 가열하여 마그네슘계 용탕을 형성한다. 여기서, 상기 온도가 600°C 미만이면 마그네슘 용탕이 형성되기 어렵고, 온도가 800°C를 초과하면 마그네슘계 용탕이 발화할 위험이 있다.
- [53] 첨가제 첨가 단계(S2)에서는 첨가제를 순수 마그네슘이나 마그네슘 합금의 용탕에 첨가한다. 첨가제는 용탕과의 반응 표면적을 증대시키기 위하여 분말상태의 투입이 바람직하다. 그러나 0.1 μm 미만으로 너무 미세한 경우는 승화되는 마그네슘이나 열풍에 의하여 비산되어 노에 투입되기 어려움이 발생된다. 그리고 서로 응집되어서 액상의 용융금속과 쉽게 섞이지 않고 덩어리지게 된다. 너무 굵은 경우에는 언급하였듯이 표면적을 증대시킨다는 관점에서 바람직하지 않다. 이상적인 파우더의 입도는 0.1에서 500 μm 이하로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 200 μm 이하인 것이 좋다.
- [54] 이때 첨가제 첨가 단계(S2)에서 첨가제는 0.001 내지 30 wt.%가 첨가될 수 있다. 바람직하게는 0.1 내지 15 wt.%가 될 수 있다. 상기 알칼리토금속산화물이 0.001 wt.% 미만인 경우에는 알칼리토금속산화물에 의한 효과(경도 증가, 산화 감소, 발화 온도 증가 및 보호가스 감소)가 작다. 상기 첨가제가 30 중량%를 초과하게 되면 원래의 마그네슘의 특성이 나타나지 않을 수 있다. 여기서 투입되는 첨가제는 주로 알칼리토금속산화물이 사용된다. 알칼리토금속산화물로는 대표적으로 CaO 가 사용될 수 있다. 그밖에도 SrO , BeO 또는 MgO 및 그 등가물 중에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [55] 교반 단계(S3)에서는 마그네슘 용탕을 1 내지 400 분 범위 내에서 교반 및 유지한다. 여기서, 교반이 완료되면 그 상태를 일정 시간 유지한다. 첨가 단계 및 교반 단계부터 S4와 S5 단계가 발생된다. 여기서 교반 시간이 1분 미만이면 마그네슘 용탕에 첨가제가 충분히 섞이지 않고, 400 분을 초과하면 마그네슘 용탕의 교반 시간이 불필요하게 길어질 수 있다. 교반의 시간은 용탕의 크기와 투입되는 알칼리토금속 산화물의 양에 의존하다. 상기 교반 단계(S3)에서는 상기 마그네슘 용탕을 첨가되는 알칼리토금속산화물의 0.1wt.% 당 1초~60분 정도로 교반을 실시한다.

- [56] 교반의 시기는 산화물 분말의 투입과 동시에 하는 것이 유효하다. 또한 산화물이 용탕으로부터 열을 공급 받아 일정 온도 이상으로 도달한 후 교반을 시작하여 반응을 촉진시킬 수도 있다. 용탕의 표면에서 투입된 산화물의 분말이 감지되지 않을 때까지 교반을 계속하여 준다. 알칼리토금속산화물이 반응으로 모두 소진된 후 교반을 완료한다. 즉, 마그네슘계 용탕에 첨가제를 첨가하여 교반하는 과정에서 첨가제는 칼슘으로 환원된다. 일반적으로는 첨가제는 마그네슘보다 열역학적으로 안정하기 때문에, 마그네슘 용탕 내에서 환원되어 칼슘이 분리되지 않을 것으로 예상된다. 그러나 본 발명자들에 의한 실험에 따르면, 이러한 첨가제는 마그네슘 용탕 내에서 환원되는 것으로 밝혀졌다.
- [57] 이렇게 환원된 칼슘은 모재 내의 다른 원소, 예를 들어 마그네슘 및/또는 알루미늄과 반응하여 칼슘계 화합물을 형성할 수 있다. 따라서 첨가제는 마그네슘 모합금 내에 형성되는 칼슘계 화합물 형성에 이용되는 칼슘의 공급원으로서 모합금을 제조하는 과정에서 모재 용탕에 첨가되는 첨가원소이며, 이에 대해 칼슘계 화합물은 이러한 첨가제로부터 공급되는 칼슘이 모재 내에서 다른 원소와 반응하여 새롭게 생성된 화합물이다. 이때 마그네슘 모합금의 모재가 순수 마그네슘인 경우 생성 가능한 칼슘계 화합물은 Mg-Ca 화합물일 수 있으며, 일례로서 Mg_2Ca 일 수 있다.
- [58] 또한, 마그네슘 모합금의 모재가 마그네슘 합금, 일례로서 마그네슘-알루미늄 합금인 경우, 생성 가능한 칼슘계 화합물은 Mg-Ca 화합물, Al-Ca 화합물 및 Mg-Al-Ca 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 일례로서 Mg-Ca 화합물은 Mg_2Ca 일 수 있으며, Al-Ca 화합물은 Al_2Ca 및 Al_4Ca 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, Mg-Al-Ca 화합물은 $(Mg,Al)_2Ca$ 일 수 있다.
- [59] 알칼리토금속산화물의 표면교반을 통한 표면 반응
- [60] 본 발명에서는 알칼리토금속산화물이 용탕 속에서 반응하기 보다는 용탕의 표면에서 반응하도록 반응환경을 조성하는 것이 중요하다. 그러기 위해서는 용탕 표면에 부유하는 산화물을 강제적으로 용탕 안으로 저어주지 않도록 하는 것이 중요하다. 단순히 표면에 퍼져 있는 알칼리토금속 산화물을 노출되는 용탕의 표면쪽으로 고루 퍼지도록 펼쳐주는 것이 중요하다.
- [61] 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. CaO의 한쪽은 대기중에 접촉하고 있는 것이 효과가 더 좋았다. 진공이나 분위기 가스하에서는 결과가 좋지 않았다. 충분한 반응을 위해서는 상층부(표면) 교반을 행하여 표면반응을 유도하는 것이 필요하다.
- [62] 표면교반의 경우 용탕 표면으로부터 용탕 전체 깊이의 10% 내에서 교반이 이루어지는 것이 좋다. 이는 실질적으로 부유하는 알칼리토금속 산화물을 실제로 용탕깊이에 10% 상위층에서 위치하도록 유도함으로 용탕의 교란을 최소화할 수 있었다.

- [63] 상기 알칼리토금속 산화물의 소진 단계(S4)에서는 상기 용탕과 상기 첨가된 알칼리토금속 산화물의 반응을 통해, 알칼리토금속 산화물이 마그네슘 합금 속에 적어도 일부 또는 실질적(substantially)으로 잔류되지 않도록 소진시키게 된다. 본 발명에서 투입되는 알칼리토금속 산화물은 충분한 반응에 의하여 전부 소진되어 것이 바람직하다. 그러나, 일부 반응되지 않고 합금내에 남아 있는 경우라도 물성에 크게 영향을 미치지 않는 경우에도 유효하다.
- [64] 여기에서, 알칼리토금속 산화물을 소진시킨다는 것은, 알칼리토금속 산화물에서 산소 성분을 제거하는 것이다. 상기 산소 성분은 산소(O₂) 가스의 형태로 제거되거나, 또는 용탕속의 마그네슘 또는 그 합금성분과의 결합을 통해서 드로쓰(dross)나 슬러지형태로 제거될 수 있다. 그리고, 상기 산소 성분은 용탕 상부층의 교반을 통해서 실질적으로 용탕 표면 위로 제거된다.
- [65] 일실시에로 순수 마그네슘과 마그네슘 합금의 경우 산화칼슘과 반응하는 반응식을 아래 표기하였다.
- [66] 반응식 1
- [67] $\text{Pure Mg} + \text{CaO} \rightarrow \text{Mg (Matrix)} + \text{Mg}_2\text{Ca}$
- [68] ... [O₂ 발생 + MgO dross발생]
- [69] 반응식 2
- [70] $\text{Mg Alloy} + \text{CaO} \rightarrow \text{Mg Alloy (Matrix)} +$
- [71] $(\text{Mg}_2\text{Ca} + \text{Al}_2\text{Ca} + (\text{Mg, Al, 기타 합금원소})_2\text{Ca})$
- [72] ... [O₂ 발생 + MgO dross발생]
- [73] 상기 알칼리토금속 반응 단계(S5)에서는, 상기 알칼리토금속 산화물의 소진 결과로 생성된 알칼리토금속을 마그네슘 합금 속에 적어도 일부 또는 실질적으로 잔류되지 않도록 반응시키게 된다. 여기서, 소진 결과 생성된 알칼리토금속은 상기 마그네슘 합금 속의 마그네슘, 알루미늄, 그리고 상기 용탕속의 그 외 합금원소(성분) 중 적어도 어느 하나와 화합물화되어 실질적으로 잔류되지 않도록 한다는 것이다. 여기서 화합물이라 함은 금속과 금속의 결합하여 이루어진 금속간화합물을 지칭한다.
- [74] 결국, 첨가된 알칼리토금속 산화물은 용탕인 마그네슘 합금과의 반응을 통해 산소성분이 제거되어 적어도 일부 또는 실질적으로 없어지며, 산소 성분이 제거된 알칼리토금속은 마그네슘 합금 속의 마그네슘, 알루미늄, 그리고 상기 용탕속의 그 외 합금원소 중 적어도 어느 하나와 화합물화되어 마그네슘 합금 속에 적어도 일부 또는 실질적으로 잔류되지 않게 된다.
- [75] 모재 용탕의 교반 단계(S3)가 완료되면, 상기 마그네슘계 용탕을 주형에 넣어 주조하고(S4), 냉각시킨 다음 주형으로부터 응고된 모합금을 분리시킨다(S7). 이때 주조단계(S6)에서의 주형은 미리 예열하여 놓을 수 있다. 또한 냉각단계(S6)에서는 주형을 상온까지 냉각시킨 후 모합금을 주형으로부터 분리시킬 수 있으나, 상온 이전이라도 모합금의 응고가 완료되는 경우에는 주형으로부터 모합금을 분리시킬 수 있다.

[76] 에코-아연합금의 제조방법

[77] 이하 본 발명의 일실시예에 따른 에코-마그네슘 합금을 이용한 에코-아연 합금의 제조방법에 대해서 설명한다. 여기서, '에코-아연합금'이란 에코-마그네슘 모합금을 사용하여 합금화된 아연합금을 칭한다. 즉, 에코-아연합금은 에코-마그네슘 모합금을 사용하여 제조된다.

[78] 본 발명의 일실시예에 따른 아연 합금의 제조방법은 칼슘계 화합물을 포함하는 마그네슘 모합금(에코-마그네슘계 모합금) 및 아연을 제공하는 단계, 마그네슘 모합금 및 아연이 용해된 용탕을 형성하는 단계 및 상기 용탕을 주조하는 단계를 포함한다.

[79] 이때 마그네슘 모합금 및 아연이 용해된 용탕을 형성하기 위해 먼저 아연을 용해하여 아연 용탕을 형성하고, 이 아연 용탕에 칼슘계 화합물을 포함하는 마그네슘 모합금(에코-마그네슘계 모합금)을 첨가하여 용해함으로써 형성할 수 있다.

[80] 또 다른 방식으로서는 아연과 마그네슘 모합금을 도가니 등과 같은 용해용 장치 내에 같이 장착한 후 가열하여 같이 용해함으로써 형성할 수도 있다.

[81] 도 2는 본 발명에 따른 아연 합금의 제조방법의 일실시예로서 아연 용탕을 먼저 형성한 후, 이에 상술한 방법으로 제조한 마그네슘 모합금을 첨가하여 용해하는 방식을 이용한 아연 합금 제조 방법의 순서도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 아연 합금의 제조 방법은 아연 용탕 형성 단계(S11), 마그네슘 모합금 첨가 단계(S12), 교반·유지 단계(S13), 주조 단계(S14) 및 냉각 단계(S15)를 포함한다.

[82] 먼저, 상기 아연 용탕 형성 단계(S11)에서는 아연을 도가니에 넣고 가열하여 아연 용탕을 형성한다. 상기 아연 용탕 형성 단계(S11)의 아연은 순수 아연, 아연 합금 및 그 등가물 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[83] 다음으로, 마그네슘 모합금 첨가 단계(S12)에서는 아연 용탕에 위에서 이미 설명한 방법으로 제조한 마그네슘 모합금을 첨가한다. 이때 마그네슘 모합금 첨가 단계(S12)에서 이용된 마그네슘 모합금은 상기 아연합금 속에 0.01 내지 46 중량% 포함된 될 수 있다. 첨가되는 마그네슘 모합금이 0.01 중량% 미만인 경우에는 마그네슘 모합금 첨가에 따른 효과(경도, 내부식성, 용접성)가 작을 수 있다. 또한, 상기 마그네슘 모합금이 46 중량%를 초과하게 되면 원래의 아연 합금의 특성이 나타나지 않는다. 바람직하게는 마그네슘 모합금은 상기 아연 합금 속에 5 내지 30 중량% 포함할 수 있다.

[84] 이때 마그네슘 모합금은 괴상으로 첨가될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 분말, 그래놀 등 다른 형상을 가질 수 있다. 또한 마그네슘 모합금의 크기도 제한하는 것은 아니다.

[85] 이러한 마그네슘 모합금의 첨가시 마그네슘 모합금 내에 포함된 칼슘계 화합물도 같이 아연 용탕내로 제공되게 된다. 상술한 바와 같이 아연 용탕 내로 제공되는 칼슘계 화합물은 Mg-Ca 화합물, Al-Ca 화합물 및 Mg-Al-Ca 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [86] 이때 마그네슘 모합금의 산화를 방지하기 위해 부가적으로 소량의 보호가스가 제공될 수 있다. 보호가스는 통상의 SF₆, SO₂, CO₂, HFC-134a, Novec™612, 비활성기체 및 그 등가물, 또는 이들의 혼합 가스를 이용할 수 있으며, 이를 통해 마그네슘 모합금의 산화를 억제할 수 있다.
- [87] 그러나 본 발명에서 이러한 보호가스가 반드시 필요한 것은 아니며, 제공되지 않을 수도 있다. 즉, 본 발명의 실시예와 같이 칼슘계 화합물을 포함하는 마그네슘 모합금을 첨가하는 경우에는 마그네슘 모합금의 내산화성의 증가로 내산화 저항성이 증가되며 종래와 같은 칼슘계 화합물을 포함하지 않는 마그네슘을 첨가하는 경우에 비해 용탕에 산화물 등의 불순물의 개제가 현저하게 감소하게 된다. 따라서 본 발명의 알루미늄 합금 제조방법에 의할 시, 보호가스를 사용하지 않더라도 아연 용탕의 청정도가 크게 향상되어 용탕의 품질을 현저하게 개선할 수 있다.
- [88] 다음으로, 교반·유지단계(S13)에서는 상기 아연 용탕을 1 내지 400분 동안 교반 또는 유지한다. 여기서, 교반·유지시간이 1분 미만이면 아연 용탕에 마그네슘 모합금이 충분히 섞이지 않고, 교반·유지시간이 400분을 초과하면 아연 용탕의 교반·유지 시간이 불필요하게 길어지게 된다. 다음으로, 아연 용탕의 교반·유지 단계(S13)가 완료되면, 아연 용탕을 주형에 넣어 주조하고(S14), 냉각시킨 다음 주형으로부터 응고된 아연 합금을 분리시킨다(S15).
- [89] 이와 같이 제조된 마그네슘 모합금은 아연 합금에 첨가되는 용도로 이용된다. 이때 상술한 바와 같이 마그네슘 모합금 내에는 합금화 과정에서 첨가된 칼슘계 첨가제로부터 공급된 칼슘이 마그네슘 및/또는 알루미늄과 반응하여 형성된 칼슘계 화합물을 포함하고 있다. 이러한 칼슘계 화합물들은 금속간화합물로서 모두 아연의 용점(419.5°C)보다 더 높은 용점을 가지고 있다. 일례로서 Al-Ca 화합물인 Al₂Ca 또는 Al₄Ca의 용점은 각각 1079°C 및 700°C로서 알루미늄의 용점에 비해 높다.
- [90] 따라서 이러한 칼슘계 화합물을 포함하는 모합금을 아연 용탕에 투입하는 경우, 칼슘계 화합물은 용탕 내에서 용융되지 않고 유지될 수 있으며, 이러한 용탕을 주조하여 아연 합금을 제조하는 경우, 아연 합금 내에 상기 칼슘계 화합물이 포함될 수 있다.
- [91] 에코-아연 합금의 발화 및 산화 억제성과 기계적 물성
- [92] 상술한 바와 같이 칼슘계 화합물을 포함하는 마그네슘 모합금을 첨가하는 경우에 아연 용탕의 청정도 향상으로 인하여 주조되는 아연 합금의 기계적 성질이 현저하게 향상된다. 즉, 주조되는 아연 합금 내에도 기계적 특성을 열화시키는 산화물이나 개제물과 같은 불순물이 없으며, 주조된 아연 합금 내부의 기포발생도 현저하게 감소된다. 이렇게 주조된 아연 합금의 내부가 종래의 것에 비해 더 청정한 상태를 가지게 됨에 따라 본 발명에 따른 아연 합금은 종래의 것에 비해 우수한 항복강도 및 인장강도를 가질 뿐 아니라

연신율도 더 향상되는 매우 우수한 기계적 특성을 가지게 된다.

- [93] 따라서 동일한 마그네슘 함유량을 가지는 아연 합금을 제조하더라도 본 발명에 의할 시 용탕의 품질을 청정하게 하는 효과로 인해 주조된 아연 합금의 특성이 양호하게 될 수 있다.
- [94] 또한 아연에 첨가되는 마그네슘의 용탕 내에서의 손실이 감소하게 되어 실제 종래에 비해 더 작은 양의 마그네슘을 첨가하더라도 아연 합금 내에 포함되는 마그네슘의 함유량을 실질적으로 동일하게 제조할 수 있음에 따라 경제적인 아연 합금의 제조가 가능하게 된다.
- [95] 또한 본 발명에 따른 마그네슘 모합금을 아연 용탕에 첨가하는 경우, 종래에 비해 아연 용탕 내에서의 마그네슘 불안정성이 현저하게 개선되므로 마그네슘의 함량을 종래에 비해 용이하게 증가시킬 수 있다.
- [96] 그러나 종래에는 상술한 마그네슘의 높은 산화성으로 인해 마그네슘에 의한 산화물 및 개재물이 용탕에 혼입되어 아연 합금의 품질을 저하시킬 수 있으며, 이러한 문제는 첨가되는 마그네슘의 함유량이 증가될수록 심화되므로 비록 보호가스를 사용하더라도 아연 용탕에 첨가되는 마그네슘의 함유량을 안정적으로 증가시키기 매우 어려웠다.
- [97] 이에 비해 본 발명에 의할 시 아연 용탕 내에 마그네슘 모합금을 안정적으로 첨가할 수 있으므로 아연 합금 내에 마그네슘의 함유량을 종래에 비해 용이하게 증가시켜 마그네슘의 비율을 증가시키면서도 주조성을 확보할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 마그네슘 모합금을 아연 합금에 첨가함으로써 산화물이나 개재물의 혼입을 억제하여 주조성뿐 만 아니라 강도 및 연신율도 향상시킬 수 있다.
- [98] 에코-아연합금의 기계적 특성
- [99] 이하 본 발명의 아연 합금 제조방법에 따라 제조된 아연 합금의 특성에 대해 구체적으로 설명한다.
- [100] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 아연 합금은 아연 기지 및 아연 기지에 존재하는 칼슘계 화합물을 포함하고, 이때 아연 기지에는 마그네슘이 고용되어 있을 수 있다.
- [101] 상술한 바와 같이, 마그네슘 모합금 내에 첨가된 칼슘계 첨가제로부터 환원된 칼슘은 대부분이 칼슘계 화합물로 존재하며 일부만이 마그네슘 기지에 고용된다. 이러한 마그네슘 모합금이 아연 용탕 내 첨가되는 경우, 상기 마그네슘 모합금 내에 고용된 칼슘이 희석됨에 따라 실제 아연 합금의 기지 내에 고용되는 칼슘의 양도 고용한도 이하의 작은 값을 가지게 된다.
- [102] 본 발명에 따른 아연 합금의 경우 마그네슘 모합금 내에 형성된 칼슘계 화합물로부터 기인하는 기계적 특성의 향상효과를 가질 수 있다. 마그네슘 모합금이 아연 용탕에 첨가되는 경우, 마그네슘 모합금에 포함되는 칼슘계 화합물도 같이 용탕에 첨가되게 되며 칼슘계 화합물은 칼슘과 다른 금속원소가 반응하여 형성된 금속간화합물로서 모두 아연의 용점보다 더 높은 용점을

가지고 있다.

- [103] 따라서 이러한 칼슘계 화합물을 포함하는 모합금을 아연 용탕에 투입하는 경우, 칼슘계 화합물은 용탕 내부에서 용융되지 않고 유지될 수 있으며, 이러한 용탕을 주조하여 아연 합금을 제조하는 경우, 아연 합금 내에 상기 칼슘계 화합물이 포함될 수 있다.
- [104] 이러한 칼슘계 화합물은 아연 합금 내에서 미세한 입자 측면으로 분산되어 분포할 수 있다. 이때 칼슘계 화합물은 금속간 화합물로서 기지인 아연에 비해 고강도 물질이며, 따라서 이러한 고강도 물질의 분산분포로 인하여 아연 합금의 강도가 증가될 수 있다.
- [105] 한편, 칼슘계 화합물은 아연 합금이 액상에서 고상으로 상전이(phase transition) 되는 과정에서 핵생성이 일어나는 장소를 제공할 수 있다. 즉, 아연 합금의 응고시 액상에서 고상으로의 상전이는 핵생성 및 성장의 형태로 이루어지게 되며, 이때 칼슘계 화합물 자체가 불균일 핵생성 자리(heterogeneous nucleation site)로 기능함에 따라 칼슘계 화합물과 액상이 계면에서 우선적으로 고상으로의 상전이를 위한 핵생성이 일어나게 된다. 이렇게 핵생성된 고상은 칼슘계 화합물 주변으로 형성하면서 성장하게 된다.
- [106] 이러한 칼슘계 화합물이 복수개로 분산되게 분포하는 경우, 각각의 칼슘계 화합물의 계면에서 성장된 고상들이 서로 만나 경계를 이루게 되며, 이렇게 형성된 경계는 결정립계 또는 상경계를 이룰 수 있다. 따라서 칼슘계 화합물이 핵생성 자리로 기능하게 되면, 칼슘계 화합물은 결정립 또는 상영역의 내부에 존재하게 되며, 상기 결정립 또는 상영역은 칼슘계 화합물이 존재하지 않는 경우에 비해 미세화되는 효과를 나타낼 수 있게 된다.
- [107] 또한 칼슘계 화합물은 결정립간의 경계인 결정립계 또는 상영역간의 경계인 상경계에 분포될 수 있다. 이러한 경계부분은 결정립 또는 상영역 내부에 비해 개방된 구조로서 상대적으로 높은 에너지를 가지고 있으므로 칼슘계 화합물의 핵생성 및 성장에 유리한 자리를 제공할 수 있기 때문이다.
- [108] 이와 같이 칼슘계 화합물이 아연 합금의 결정립계 또는 상경계에 분포되는 경우에는, 이러한 칼슘계 화합물이 결정립계 또는 상경계 이동의 장애물로 작용하여 결정립계 또는 상경계의 이동이 억제하여 결정립 또는 상경계의 평균크기를 감소시킬 수 있다.
- [109] 따라서 본 발명에 따른 아연 합금의 경우, 이러한 칼슘계 화합물이 존재하지 않은 알루미늄 합금에 비해 평균적으로 더 미세하고 작은 결정립 또는 상영역 크기를 가질 수 있다.
- [110] 이러한 칼슘계 화합물에 기인한 결정립 또는 상영역의 미세화는 알루미늄 합금의 강도 및 연신율의 향상 효과를 동시에 가져올 수 있다.
- [111] 즉, 상술한 바와 같이, 본 발명의 아연 합금 제조방법과 같이 첨가제를 첨가하여 제조한 마그네슘 모합금을 이용하는 경우에는 아연 용탕 중에 첨가되는 마그네슘의 양을 안정적으로 증가시킬 수 있으며, 따라서 아연 기지 내에

고용되는 마그네슘의 고용량 또한 증가되게 된다.

- [112] 이러한 마그네슘 고용량 증가는 고용강화 및 열처리에 따른 아연 합금 강도 향상에 크게 기여할 수 있으며, 종래의 상용 합금에 비해 월등히 주조성 및 우수한 기계적 특성을 나타내었다.

[113] 실시예

- [114] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 실험예들을 제공한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실험예들에 의해서 한정되는 것은 아니다.

- [115] 도 3에서 도 6은 일반 마그네슘 모합금과 도 7에서 도 10은 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 제조된 아연 용탕의 상태를 관찰한 결과이다.

- [116] 도 3은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.

- [117] 본 명세서에서는 일반 마그네슘 모합금을 사용하여 합금화된 아연합금을 '범용 아연합금'이라고 칭한다. 즉, 범용 아연합금은 일반 마그네슘 모합금을 사용하여 제조되었다. (여기서, 일반 마그네슘 모합금은 에코-마그네슘이 아닌 일반 마그네슘을 사용하여 제조된 마그네슘 합금을 지칭한다.) 범용 아연합금의 경우, 합금화한 후 (주조한 후) 응고되는 과정에서 용탕의 표면에서 급격한 산화와 발화가 일어남을 확인할 수 있다. 이를 방지하기 위하여 SF₆와 같은 보호가스를 용탕의 표면에 도포함으로써 이를 방지할 수 있다.

- [118] 합금화되는 과정에서 아연합금의 산화 및 발화를 확인하기 위하여 사용된 범용 아연합금의 조성은 도 3에서 Zn-5wt.%Mg, 도 4에서 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al, 도 5에서 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al, 그리고 도 6에서 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 아연합금이 제조되었다.

- [119] 도 4은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.

- [120] 도 5은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.

- [121] 도 6은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.

- [122] 도 7은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.

- [123] 에코-마그네슘 모합금을 사용하여 합금화된 아연합금을 '에코-아연합금'이라고 칭한다. 즉, 에코-아연합금은 에코-마그네슘 모합금을 사용하여 제조되었다. (여기서, 에코-마그네슘은 마그네슘의 합금을 제조할 때, 마그네슘(합금)의 용탕에 CaO를 도포하여 표면교반을 통해 표면반응을

발생시켜 제조된 마그네슘합금을 지칭한다.) 최종적으로 제조된 에코-아연합금의 성분은 Zn-5wt.%Mg(도 7), Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al(도 8), Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al(도 9) 그리고 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al(도 10)이다. 에코-아연합금의 경우, 합금화한 후 (주조한 후) 응고되는 과정에서 보호가스를 사용하지 않았더라도 용탕의 표면에서 산화나 발화가 일어나지 않았다.

- [124] 에코-아연합금의 Zn-5wt.%Mg, Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al, Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al 그리고 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al에는 도 3, 4, 5 및 6의 일반 아연합금의 경우와 달리 기본적으로 첨가되는 에코-마그네슘 모합금에 1.5wt.%의 Ca이 포함되어 있다. 그 이유는 에코-마그네슘의 경우 최초에 제조시 CaO를 사용하여 표면교반을 통한 표면반응을 발생시켜 CaO를 환원시킴으로 인해 Mg나 Mg합금 속에 Ca가 함유되었기 때문이다. 상기 4개의 에코-아연합금에 첨가된 에코-마그네슘 모합금에는 모두 동일하게 1.5wt.%의 Ca가 포함되어 있다. 여기서 1.5wt.% Ca은 모합금 단계에서의 Ca의 함량 비율이며, 최종 에코-아연합금에서의 Ca 비율은 첨가된 에코-마그네슘 모합금의 양에 의존하므로, 결과적으로 훨씬 적은 양이 된다.
- [125] 도 8은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [126] 도 9은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [127] 도 10은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 용탕의 표면을 찍은 사진들이다.
- [128] 도 3 내지 도 6 및 도 7 내지 도 10을 참조하면, 에코-아연합금의 경우에는 용탕의 상태가 양호하나, 범용 아연합금의 경우에는 마그네슘의 산화로 인해 용탕의 표면이 흑색으로 변했고, 드로스도 상대적으로 많음을 확인하였다.
- [129] 표 1은 아연 용탕에 여러 조성의 일반 마그네슘 모합금과 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 합금화 하는 과정에서 발생된 드로스의 무게를 나타낸 표이다.

- [130] 표 1
[Table 1]

	Zn-5Mg	Zn-10Mg-10Al	Zn-30Mg-20Al	Zn-45Mg-5Al
범용 아연합금	540g	306g	218g	285g
에코-아연합금	78g	32g	50g	55g

- [131] 범용 아연합금(그림 11에서 그림 14)과 에코-아연합금(그림 15에서 그림 18)을

제조하는 과정에서 발생된 드로스의 양을 측정하여 대비하였다. 표 1을 참조하면, 용탕표면에 뜨는 불순물의 양(Dross 양)이 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 제조된 범용 아연합금 보다 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 제조된 에코-아연합금의 경우 현저하게 작은 값을 나타냄을 알 수 있다.

- [132] 즉, 범용 아연합금의 드로스의 양은 에코-아연합금의 드로스 양에 비교하여 상대적으로 많았다. 이러한 현상은 Zn-5wt.%Mg(범용 아연합금의 경우 도 11과 에코-아연합금의 경우 도 15), Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al(범용 아연합금의 경우 도 12와 에코-아연합금의 경우 도 16), Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al(범용 아연합금의 경우 도 13과 에코-아연합금의 경우 도 17) 그리고 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al(범용 아연합금의 경우 도 14와 에코-아연합금의 경우 도 18) 4가지 합금 모두에서 발생되는 현상이었다.
- [133] 이로 부터 본 발명의 제조방법에 의하여 아연합금을 제조할 경우, 일반 마그네슘 모합금을 첨가하는 방법에 비해 마그네슘의 손실이 현저하게 감소됨을 알 수 있다. 또한 용탕의 유동성 및 아연 합금의 경도도 일반 마그네슘 모합금을 첨가했을 때 보다 에코-마그네슘 모합금을 첨가했을 때 더 우수한 것을 확인하였다.
- [134] 도 11은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [135] 범용 아연합금의 제조과정에서 용탕의 표면에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 것이다. 최종적으로 제조된 범용 아연합금의 조성은 Zn-5wt.%Mg(도 11), Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al(도 12), Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al(도 13) 그리고 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al(도 14)이다. 범용 아연합금의 경우, 합금화한 후 (주조한 후) 응고되는 과정에서 용탕의 표면에서 급격한 산화와 발화가 일어나, SF₆와 같은 보호가스를 사용하여 용탕의 산화와 발화를 방지하였다.
- [136] 도 12은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [137] 도 13은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [138] 도 14은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [139] 도 15은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [140] 에코-아연합금의 제조과정에서 용탕의 표면에서 발생된 드로스의 형상을

나타낸 것이다. 최종적으로 제조된 에코-아연합금의 조성은 Zn-5wt.%Mg(도 15), Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al(도 16), Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al(도 17) 그리고 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al(도 18)이다. 에코-아연합금의 경우, 합금화한 후 (주조한 후) 응고되는 과정에서 용탕의 표면에서 급격한 산화와 발화가 발생하지 않았고, 결과적으로 발생된 드로스 양은 범용 아연합금과 비교하여 상대적으로 적었다.

- [141] 도 16은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [142] 도 17은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [143] 도 18은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조하는 과정에서 발생된 드로스의 형상을 나타낸 사진이다.
- [144] 도 19에서 도 26은 일반 마그네슘 모합금과 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 제조된 아연 용탕의 주조재의 표면을 비교한 결과이다.
- [145] 도 19은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [146] 범용 아연합금의 경우 (Zn-5wt.%Mg, Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al, Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al 그리고 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al) 주조 후, 응고과정에서 첨가된 마그네슘의 영향으로 주물의 표면에서 급격한 산화물이 발생하는 것을 확인할 수 있었다.
- [147] 도 20은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [148] 도 21은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [149] 도 22은 아연 용탕에 일반 마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [150] 도 23은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-5wt.%Mg의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [151] 에코-아연합금의 경우 (좌측부터 Zn-5wt.%Mg, Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al, Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al 그리고 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al) 주조 후, 응고과정에서 주물의 표면에서 거의 산화물이 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다.

- [152] 도 24은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-10wt.%Mg-10wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [153] 도 25은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-30wt.%Mg-20wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 발생한 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [154] 도 26은 아연 용탕에 에코-마그네슘 모합금을 첨가하여 Zn-45wt.%Mg-5wt.%Al의 최종 조성의 아연합금을 제조한 후, 응고 과정에서 주물표면의 산화발화상태를 나타낸 사진들이다.
- [155] 도 19에서 도 26을 참조하면, 일반 마그네슘 모합금을 첨가한 아연 합금의 주조제 보다 에코-마그네슘 모합금을 첨가한 아연 합금의 주조제의 표면이 더 깨끗한 것을 확인할 수 있다. 이는 에코-마그네슘 모합금에 첨가된 산화칼슘(CaO)에 의해 주조성이 향상됐기 때문이다. 즉, 일반 마그네슘 모합금이 첨가된 아연 합금은 주조시 마그네슘의 산화로 인하여 표면에 발화된 흔적이 보이는 반면, 첨가제(산화칼슘(CaO))이 첨가된 에코-마그네슘 모합금을 사용하여 주조된 아연 합금의 경우에는 발화현상이 억제되어 깨끗한 표면을 얻을 수 있다.
- [156] 이로부터 에코-마그네슘 모합금을 첨가하는 경우에는 일반 마그네슘 모합금을 첨가할 때에 비해 용탕의 품질이 현저하게 향상되어 주조성이 개선되었음을 알 수 있다.
- [157] 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.

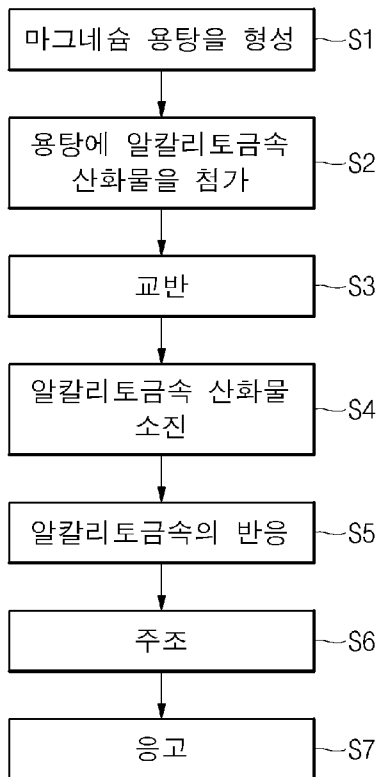
청구범위

- [청구항 1] 칼슘계 화합물을 포함하는 마그네슘 모합금 및 아연을 제공하는 단계;
상기 마그네슘 모합금 및 상기 아연이 용해된 용탕을 형성하는 단계; 및
상기 용탕을 주조하는 단계;
를 포함하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 용탕을 형성하는 단계는,
상기 아연을 용해하여 아연 용탕을 형성하는 단계; 및
상기 아연 용탕에 상기 마그네슘 모합금을 첨가하여 용해하는 단계;
를 포함하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 용탕을 형성하는 단계는,
상기 마그네슘 모합금 및 상기 아연을 용해로에 장착하는 단계; 및
상기 마그네슘 모합금 및 상기 아연을 같이 용해하는 단계;
를 포함하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 마그네슘 모합금은 상기 아연합금 대비 0.01 내지 46 중량% 포함된 것을 특징으로 하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 마그네슘 모합금은 상기 아연 합금 대비 5 내지 30 중량% 포함된 것을 특징으로 하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 마그네슘 모합금은 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금에 칼슘계 첨가제를 첨가하여 제조한 것인, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
상기 마그네슘 합금은 알루미늄을 포함하는 것인, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,
상기 마그네슘 모합금의 제조방법은,
상기 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금을 용해하여 용탕을 형성하는 단계; 및
상기 용탕에 상기 칼슘계 첨가제를 첨가하는 단계;
를 포함하는, 아연 합금 제조 방법.
- [청구항 9] 제 6 항에 있어서,

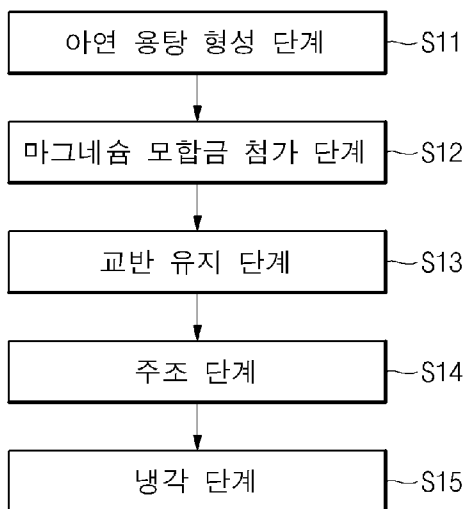
- 상기 마그네슘 모합금의 제조방법은,
 상기 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금 및 상기 칼슘계 첨가제를
 용해로에 장착하는 단계; 및
 상기 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금 및 상기 칼슘계 첨가제를
 같이 용해하는 단계;
 를 포함하는, 아연 합금 제조 방법.
- [청구항 10] 제 7 항에 있어서,
 상기 칼슘계 첨가제는 알칼리토금속산화물 중 하나 이상을
 포함하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
 상기 알칼리토금속산화물은 산화칼슘인 것을 특징으로 하는, 아연
 합금 제조방법.
- [청구항 12] 제 10 항에 있어서,
 상기 칼슘계 화합물은 상기 칼슘계 첨가제로부터 공급되는 칼슘과
 상기 순수 마그네슘 또는 상기 마그네슘 합금 속의 성분이
 반응하여 생성된 것인, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
 상기 칼슘계 화합물은 Mg-Ca 화합물, Al-Ca 화합물 및 Mg-Al-Ca
 화합물 중 어느 하나 이상을 포함하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서,
 상기 Mg-Ca 화합물은 Mg_2Ca 을 포함하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 15] 제 13 항에 있어서,
 상기 Al-Ca 화합물은 Al_2Ca 및 Al_4Ca 중 어느 하나 이상을
 포함하는, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 16] 제 13 항에 있어서,
 상기 Mg-Al-Ca 화합물은 $(Mg,Al)_2Ca$ 을 포함하는, 아연 합금
 제조방법.
- [청구항 17] 제 6 항에 있어서,
 상기 칼슘계 첨가제는 상기 순수 마그네슘 또는 마그네슘 합금
 대비 0.0001 내지 30 중량%의 범위에서 첨가되는, 아연 합금
 제조방법.
- [청구항 18] 제 1 항에 있어서,
 상기 아연은 순수 아연 또는 아연 합금인, 아연 합금 제조방법.
- [청구항 19] 제 1 항 내지 18 항 중 어느 하나의 항에 따른 아연 합금 제조방법에
 의해 제조된 아연 합금.
- [청구항 20] 아연 기지; 및
 상기 아연 기지에 존재하는 칼슘계 화합물;을 포함하고,
 상기 아연 기지에는 마그네슘이 고용된, 아연 합금.

- [청구항 21] 제 20 항에 있어서,
칼슘계 화합물은 Mg-Ca 화합물, Al-Ca 화합물 및 Mg-Al-Ca 화합물
중 어느 하나 이상을 포함하는, 아연 합금.
- [청구항 22] 제 20 항에 있어서,
상기 Mg-Ca 화합물은 Mg_2Ca 을 포함하는, 아연 합금.
- [청구항 23] 제 20 항에 있어서,
상기 Al-Ca 화합물은 Al_2Ca 및 Al_4Ca 중 어느 하나 이상을
포함하는, 아연 합금.
- [청구항 24] 제 21 항에 있어서,
상기 Mg-Al-Ca 화합물은 $(Mg,Al)_2Ca$ 을 포함하는, 아연 합금.
- [청구항 25] 제 20 항에 있어서,
인장강도가 동일조건으로 제조된 아연 합금으로서 상기 칼슘계
화합물을 갖지 않는 아연 합금에 비해 더 큰, 아연 합금.
- [청구항 26] 제 20 항에 있어서,
동일조건으로 제조된 아연 합금으로서 상기 칼슘계 화합물을 갖지
않는 아연 합금에 비해 인장강도는 더 크고 연신율은 더 크거나
동등한, 아연 합금.
- [청구항 27] 제 20 항에 있어서,
상기 칼슘계 화합물은 알칼리토금속산화물로 인해 형성된 것을
특징으로 하는, 아연 합금.

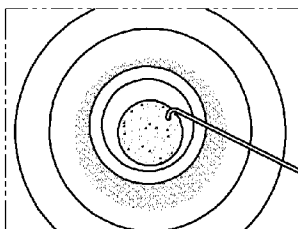
[Fig. 1]



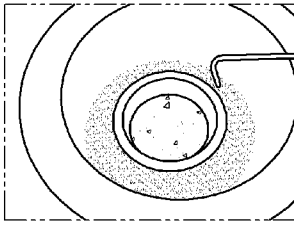
[Fig. 2]



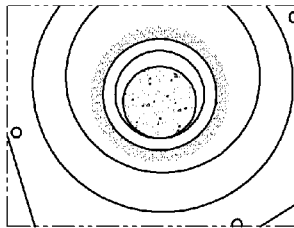
[Fig. 3]



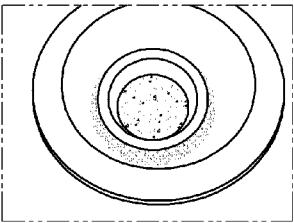
[Fig. 4]



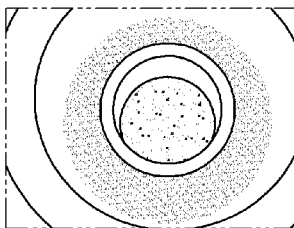
[Fig. 5]



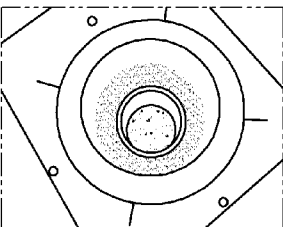
[Fig. 6]



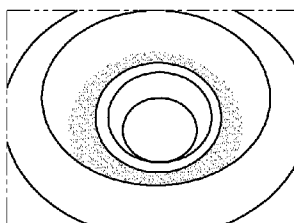
[Fig. 7]



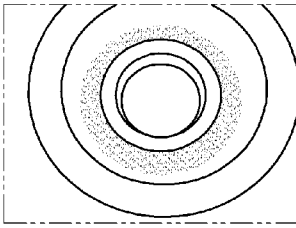
[Fig. 8]



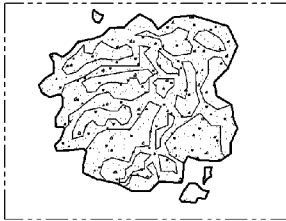
[Fig. 9]



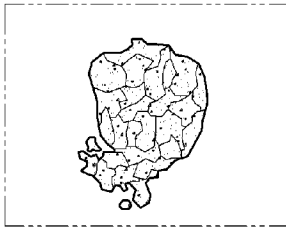
[Fig. 10]



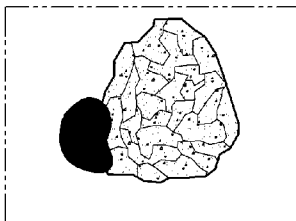
[Fig. 11]



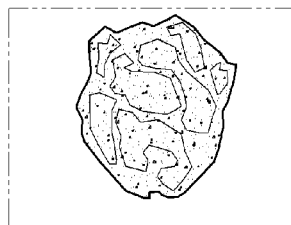
[Fig. 12]



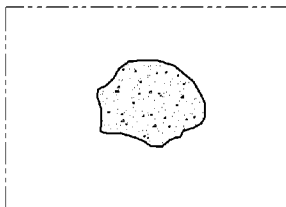
[Fig. 13]



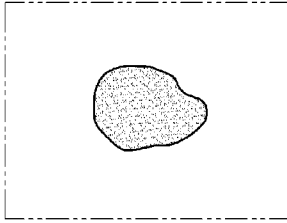
[Fig. 14]



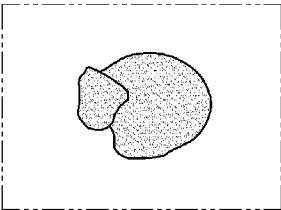
[Fig. 15]



[Fig. 16]



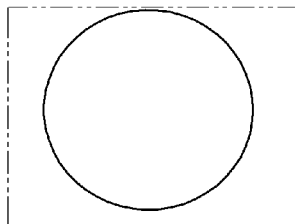
[Fig. 17]



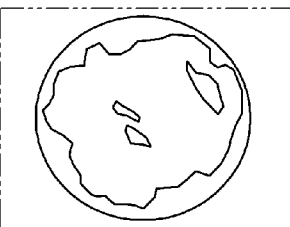
[Fig. 18]



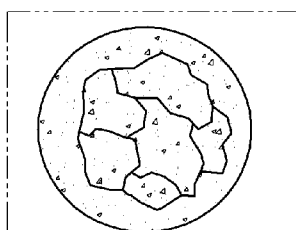
[Fig. 19]



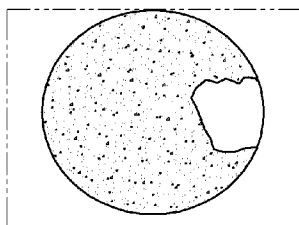
[Fig. 20]



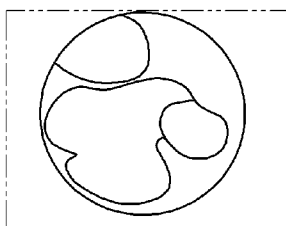
[Fig. 21]



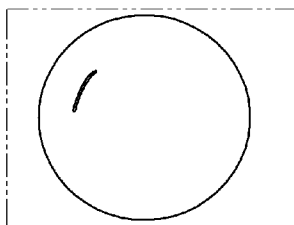
[Fig. 22]



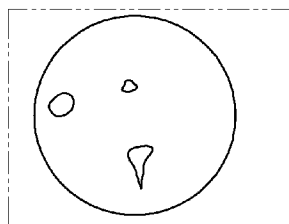
[Fig. 23]



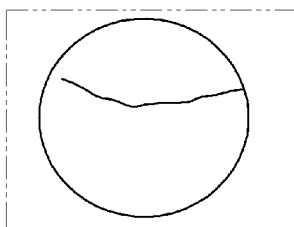
[Fig. 24]



[Fig. 25]



[Fig. 26]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/010488**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C22C 18/00(2006.01)i, C22C 1/03(2006.01)i, B22D 21/02(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 18/00; C22C 18/04; C22C 23/00; C22C 21/06; C22C 1/02; B22D 21/04; C22C 1/03; B22D 21/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: zinc alloy, magnesium master alloy, calcium oxide, Mg-Ca, Al-Ca**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0135162 A (M.E.C. CO., LTD.) 16 December 2011 See abstract; paragraphs 18-32; claims 1, 2 and figure 2.	1-27
Y	KR 10-2011-0056210 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 26 May 2011 See abstract; paragraphs 45, 51, 68, 69 and 90-93; claims 1-16, 21, 29-32, 37 and 38 and figures 1, 3.	1-27
A	KR 10-2012-0040652 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 27 April 2012 See abstract; paragraphs 32, 37, 55-59, 72 and 74; claims 1-3, 7 and 9 and figure 3.	1-27
A	KR 10-0681539 B1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 12 February 2007 See abstract; paragraphs 20, 27 and 32; claims 1, 3 and 4 and figure 1.	1-27

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 JANUARY 2014 (24.01.2014)

Date of mailing of the international search report

27 JANUARY 2014 (27.01.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/010488

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0135162 A	16/12/2011	NONE	
KR 10-2011-0056210 A	26/05/2011	CA 2721752 A1	20/05/2011
		CA 2721761 A1	20/05/2011
		CN 102071340 A	25/05/2011
		CN 102071342 A	25/05/2011
		CN 102071342 B	23/10/2013
		EP 2333122 A1	15/06/2011
		EP 2339037 A1	29/06/2011
		EP 2339037 B1	18/09/2013
		JP 2011-104655 A	02/06/2011
		JP 2011-104656 A	02/06/2011
		JP 2013-066936 A	18/04/2013
		KR 10-1241426 B1	11/03/2013
		KR 10-2012-0073194 A	04/07/2012
		KR 10-2012-0076339 A	09/07/2012
		TW 201130991 A	16/09/2011
		US 2011-0123390 A1	26/05/2011
		US 2011-0123391 A1	26/05/2011
		WO 2011-062447 A2	26/05/2011
		WO 2011-062447 A3	03/11/2011
		WO 2011-062448 A2	26/05/2011
		WO 2011-062448 A3	20/10/2011
KR 10-2012-0040652 A	27/04/2012	EP 2631311 A2	28/08/2013
		KR 10-1273533 B1	17/06/2013
		KR 10-1273577 B1	11/06/2013
		KR 10-1273579 B1	11/06/2013
		KR 10-1273584 B1	11/06/2013
		US 2013-0243643 A1	19/09/2013
		WO 2012-053813 A2	26/04/2012
		WO 2012-053813 A3	21/06/2012
KR 10-0681539 B1	12/02/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C22C 18/00(2006.01)i, C22C 1/03(2006.01)i, B22D 21/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C22C 18/00; C22C 18/04; C22C 23/00; C22C 21/06; C22C 1/02; B22D 21/04; C22C 1/03; B22D 21/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 아연합금, 마그네슘 포함금, 산화칼슘, Mg-Ca, Al-Ca		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0135162 A (주식회사 엠.이.시) 2011.12.16 요약; 단락 18-32; 청구항 1,2 및 도면 2 참조.	1-27
Y	KR 10-2011-0056210 A (한국생산기술연구원) 2011.05.26 요약; 단락 45,51,68,69,90-93; 청구항 1-16,21,29-32,37,38 및 도면 1,3 참조.	1-27
A	KR 10-2012-0040652 A (한국생산기술연구원) 2012.04.27 요약; 단락 32,37,55-59,72,74; 청구항 1-3,7,9 및 도면 3 참조.	1-27
A	KR 10-0681539 B1 (한국생산기술연구원) 2007.02.12 요약; 단락 20,27,32; 청구항 1,3,4 및 도면 1 참조.	1-27
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 01월 24일 (24.01.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 01월 27일 (27.01.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 배근태 전화번호 +82-42-481-8517

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0135162 A	2011/12/16	없음	
KR 10-2011-0056210 A	2011/05/26	CA 2721752 A1	2011/05/20
		CA 2721761 A1	2011/05/20
		CN 102071340 A	2011/05/25
		CN 102071342 A	2011/05/25
		CN 102071342 B	2013/10/23
		EP 2333122 A1	2011/06/15
		EP 2339037 A1	2011/06/29
		EP 2339037 B1	2013/09/18
		JP 2011-104655 A	2011/06/02
		JP 2011-104656 A	2011/06/02
		JP 2013-066936 A	2013/04/18
		KR 10-1241426 B1	2013/03/11
		KR 10-2012-0073194 A	2012/07/04
		KR 10-2012-0076339 A	2012/07/09
		TW 201130991 A	2011/09/16
		US 2011-0123390 A1	2011/05/26
		US 2011-0123391 A1	2011/05/26
		WO 2011-062447 A2	2011/05/26
		WO 2011-062447 A3	2011/11/03
		WO 2011-062448 A2	2011/05/26
		WO 2011-062448 A3	2011/10/20
KR 10-2012-0040652 A	2012/04/27	EP 2631311 A2	2013/08/28
		KR 10-1273533 B1	2013/06/17
		KR 10-1273577 B1	2013/06/11
		KR 10-1273579 B1	2013/06/11
		KR 10-1273584 B1	2013/06/11
		US 2013-0243643 A1	2013/09/19
		WO 2012-053813 A2	2012/04/26
		WO 2012-053813 A3	2012/06/21
KR 10-0681539 B1	2007/02/12	없음	