(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0131456
(43) 공개일자 2014년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/03 (2006.01) *C22C 23/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0050085
(22) 출원일자 2013년05월03일
심사청구일자 2013년05월03일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
배준호
경상남도 창원시 성산구 가음정동 13-3번지 재료연구소 아파트 102호
유봉선
경남 창원시 성산구 원이대로 495, 202동 101호 (반림동, 트리비앙아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 17 항

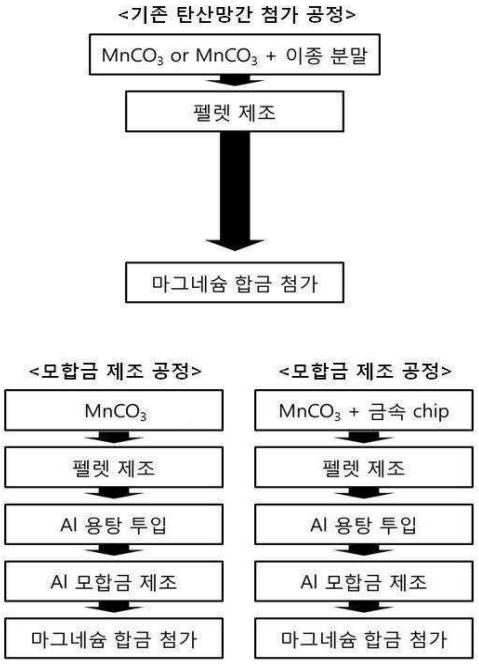
(54) 발명의 명칭 **결정립 미세화제를 이용한 마그네슘 합금의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 마그네슘 합금**

(57) 요 약

본 발명은 결정립 미세화제를 이용한 마그네슘 합금의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 마그네슘 합금에 관한 것으로, 상세하게는 카보네이트 계열 분말을 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계(단계 2);

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



를 포함하는 마그네슘 합금의 제조방법과 카보네이트 계열 분말과 알루미늄(Al) 금속 칩을 혼합하고, 이를 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계(단계 1);상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계(단계 2); 를 포함하는 마그네슘 합금의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 마그네슘 합금을 제공한다.

본 발명은 카보네이트 계열 분말을 직접 마그네슘 용탕에 투입하지 않고 알루미늄 모합금으로 제조한 후 마그네슘 용탕에 투입하기 때문에 발화 위험성을 낮추어 안전하게 미세화제를 첨가할 수 있을 뿐만 아니라 마그네슘 합금에 대한 미세화제의 정량적 투입이 가능하며, 금속 칩의 용해속도에 따른 미세화제의 분해속도를 용이하게 조절할 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

김영민

경남 창원시 진해구 해원로 45, 102동 1503호 (석동, 우림필유)

김하식

경남 창원시 마산회원구 구암북7길 3-1, (구암동)

문병기

경남 창원시 성산구 창원천로234번길 1-1, 1층 안채 (반지동)

박성혁

경상남도 창원시 성산구 가음정동 재료연구소 아파트 203호

임창동

경상남도 창원시 성산구 사파동 48-8 202호 새롬아이포빌 709호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK3240
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	주요사업
연구과제명	경량금속소재의 액상기반 공정기술 개발(2/3)
기 여 율	1/1
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

카보네이트 계열 분말을 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계(단계 2);

를 포함하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 2

카보네이트 계열 분말과 알루미늄(Al) 금속 칩을 혼합하고, 이를 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계(단계 2);

를 포함하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 카보네이트 계열 분말 또는 카보네이트 계열 분말과 금속 칩의 혼합물은 펠렛 형태로 알루미늄 용탕에 첨가되는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 카보네이트 계열 분말은 탄산마그네슘($MgCO_3$) 분말, 탄산망간($MnCO_3$) 분말 및 탄산구리($CuCO_3$) 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 분말인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알루미늄 모합금은 5 내지 20 중량 %의 함량범위로 마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 알루미늄 금속 칩은 3 내지 10 중량 % 의 비율로 마그네슘을 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 카보네이트 계열 분말은 금속 칩에 대하여 10 내지 50 중량% 의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제조방법은 단계 1에서 탄소분말, 탄화물 분말, 질화물 분말, 황화물 분말, 붕소화물 분말 및 금속간 화합물 분말을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 분말을 카보네이트

계열 분말과 함께 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 탄화물 분말은 탄화알루미늄(Al_4C_3) 분말, 탄화실리콘(SiC) 분말, 탄화하프늄(HfC) 분말, 탄화몰리브덴(Mo_2C) 분말 및 알루미늄마그네슘탄화물(Al_2MgC_2) 분말로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 분말인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 질화물 분말은 질화알루미늄(AlN) 분말, 질화니오븀(Nb_2N) 분말 및 이들의 혼합분말 중 하나인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 황화물 분말은 이황화티타늄(TiS_2) 분말, 이황화몰리브덴(MoS_2) 분말 및 이들의 혼합분말 중 하나인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 금속간 화합물 분말은 Al_8Mn_5 분말, AlMn 분말 및 이들의 혼합분말 중 하나인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 분말은 카보네이트 계열 분말과 8:2 내지 3:7 (분말:카보네이트) 의 부피비율로 혼합되어 알루미늄 용탕으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 알루미늄 금속 칩의 크기는 0.5 내지 5 ㎜ 인것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알루미늄 모합금은 알루미늄 대비 1 내지 5 중량% 의 범위로 망간(Mn), 마그네슘(Mg) 및 구리(Cu)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항의 제조방법에 따라 제조되는 마그네슘 합금.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 마그네슘 합금의 결정립 크기는 10 내지 300 ㎛ 인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 결정립 미세화제를 이용한 마그네슘 합금의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 마그네슘 합금에 관한 것으로, 상세하게는 결정립 미세화제를 포함하는 알루미늄 모합금을 첨가함으로써 결정립이 미세화된 마그네슘 합금을 제조하는 제조방법 및 이에 따라 제조되는 마그네슘 합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 마그네슘은 비중이 1.74인 금속으로서 금속 재료 중에서 가장 가벼운 금속일 뿐만 아니라 비강도, 치수안정성, 전자파 차폐성, 방열성 등이 우수하여 전자기기의 외장재, 우주항공재료로서 각광 받고 있다. 그러나 마그네슘은 강도 및 부식성 측면에서 일반적인 특성이 구조재로 사용되기에 적합하지 못하여 여러가지 원소를 첨가한 합금형태로 사용하고 있다.

[0003] 이러한, 마그네슘 합금의 대부분은 조밀육방격자(Hexagonal Close Packed lattice, HCP) 구조로 체심입방격자(Body Centered Cubic lattice, BCC) 또는 면심입방격자(Face Centered Cubic lattice, FCC) 구조를 가지는 통상적인 금속재료들과 비교하여 연성이 낮아, 일반적으로 소성가공성이 낮은 난가공 재료로 분류된다. 따라서 공업적으로 이용되는 마그네슘 합금은 단조형태 대신 주물형태로 이용되고 있다.

[0004] 한편, 마그네슘 합금의 주조과정에서 첨가되는 결정립 미세화제는 일반적인 금속에서와 마찬가지로 기계적 성질 향상, 주조결함 감소, 편석 억제, 성형성 향상, 표면특성 개선 등의 다양한 장점을 나타내게 한다.

[0005] 예를 들어, 내식성이 우수한 마그네슘(Mg)-알루미늄(Al)-아연(Zn)계인 AZ계 마그네슘 합금과, 연성이 우수한 마그네슘(Mg)-알루미늄(Al)계인 AM계 마그네슘 합금처럼 대부분의 상용 마그네슘 합금은 알루미늄을 함유하고 있는데, 알루미늄을 함유하는 마그네슘 합금의 결정립 미세화 메커니즘으로는 현재 불균일핵생성입자(heterogeneous nuclei)이론과 탄소 편석(carbon segregation)이론이 있다. 불균일 핵생성입자 이론은 용탕 중에 탄소를 함유하는 다양한 무기화합물, 가스 등을 투입함으로써 용탕 중의 알루미늄과 탄소가 결합하여 탄화물이 생성되고 이 입자가 용탕의 응고 시 마그네슘 기지의 핵생성 입자로 작용하여 결정립이 미세화된다는 이론이다.

[0006] 또한 탄소 편석이론은 용탕에 투여된 탄소 원소가 초기 응고된 결정립이 성장함에 따라 고액계면에 편석되어 결정립 성장을 방해함으로써 미세화된다는 이론이다.

[0007] 상기 이론에 의한 종래의 마그네슘 합금의 미세화 방법으로는 용탕을 일정온도 이상 과열한 후, 주입온도까지 냉각하여 주입하는 과열처리법, 용탕 내에 염화제이철($FeCl_3$)을 첨가하는 Elfinal 공정법, 용탕 내에 지르코늄을 첨가하는 지르코늄(Zr) 첨가법, 탄소 첨가법 등 다양한 공정 및 그에 적합한 미세화제가 개발되어 있다.

[0008] 상기 과열처리법은 마그네슘 합금을 용해하여 제조된 용탕을 용융점보다 180 ℃ 내지 300 ℃이상 과열시킨 후 주조온도까지 급냉하여 주입하는 공정으로 열 및 급냉 공정으로 인한 설비비용과 생산비용 증가, 에너지 효율 감소 및 대형 주물 및 연속주조 공정에 적용하기 어려운 문제점이 있다.

[0009] Elfinal 공정법은 1942년 독일에서 개발되었으며 염화제이철($FeCl_3$)을 740 ℃ 내지 780 ℃부근에서 용탕에 첨가함으로써 입자를 미세화시키는 방법이나 합금에 철(Fe)이 첨가됨으로써 합금의 내부식 성질을 저하시키고 인체에 유해한 염소 가스가 발생하는 단점이 있다.

[0010] 지르코늄 첨가법은 0.5 내지 1.0 중량% 의 지르코늄을 첨가하여 마그네슘 결정립을 미세화하는 방법으로 현재도 널리 이용되고 있으나, 알루미늄 및 망간 합금 원소가 함유된 마그네슘 합금에서는 이들 원소와의 반응으로 미세화 효과가 사라지기 때문에 이용에 어려운 점이 있으며, 상용 마그네슘 합금은 이들 원소를 많이 함유하고 있

어 실용화에 어려운 점이 있다.

[0011] 탄소 첨가법으로는 용탕에 미세한 탄소 분말을 직접 투입하는 방법과 탄소를 함유하는 무기 화합물을 투입하는 방법으로 나눠진다. 상기 탄소 첨가법은 과열처리법과 비교해 용탕을 높은 온도까지 승온할 필요가 없고 경제적 측면에서 우수하기 때문에 마그네슘(Mg)-알루미늄(Al)계 합금에서는 가장 중요한 미세화 방법으로 알려져있다.

[0012] 그러나, 상기 기술한 탄소 첨가법 중 탄소 분말을 직접 투입하는 방법은 용탕 중에 탄소를 함유하는 미세 탄소 분말, 활성 탄소(carbon black) 등을 직접 투입하는 방법으로서 투입 중 탄소 분말이 균일하게 분산되지 않고 대부분 용탕 위로 부상하여 미세화 효율이 떨어지는 단점이 있어 무기화합물 형태로 용탕에 투입하는 방법이 더 광범위하게 사용되고 있다.

[0013] 마그네슘 합금의 결정립 미세화제와 관련된 종래의 기술로서, 대한민국 등록특허 제10-0836599호에서는 마그네슘 합금 주조재의 결정립 미세화제 및 그 미세화 방법이 개시된 바 있다. 구체적으로는, 알루미늄 함유 마그네슘 합금을 용해한 후 650 ℃ 내지 760 ℃의 미세화제 첨가온도에서 탄산마그네슘($MgCO_3$) 분말을 용탕량 대비 0.5 중량% 내지 5.0 중량%로 첨가하는 미세화제첨가과정과; 상기 미세화제 첨가과정 이후 5분 이상 유지한 후 주조하는 주조과정; 을 포함하여 이루어지는 마그네슘 합금 주조재의 결정립 미세화 방법이 개시된 바 있다. 그러나, 상기 미세화 방법에 따라 탄산마그네슘 분말을 마그네슘 용탕에 첨가할 경우, 반응성이 높은 탄산마그네슘이 표면적이 넓은 분말 형태로 사용함으로써 반응이 격렬하게 진행될 수 있고, 용탕의 하부까지 미세화제가 균일하게 혼합되지 않을 수 있으며, 상기 격렬한 반응은 폭발과 같은 문제를 발생시킬 수 있다.

[0014] 또한, 대한민국 공개특허 제10-2009-0036239호에서는 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법이 개시된 바 있으며, 구체적으로는, 아르곤 분위기로 조성된 전기로를 이용해서 마그네슘 합금을 용해시켜 마그네슘 합금 용탕을 제조하는 단계; 780 ℃의 온도에서 마그네슘 합금 용탕에 헥사클로르에탄(C_2Cl_6)을 첨가하는 단계; 및 마그네슘 합금과 헥사클로르에탄 혼합 용탕을 20분 동안 유지하여 헥사클로르에탄이 완전히 분해되도록 하는 단계로 구성된 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법이 개시된 바 있다.

[0015] 그러나, 상기 미세화 방법에 따라 헥사클로르에탄을 마그네슘 합금 용탕에 첨가할 경우, 미세한 결정립을 얻을 수 있는 반면, 헥사클로르에탄을 용탕에 첨가 시 인체에 치명적이며 금속성 재질들을 부식시키는 염소 가스가 다량 발생되는 문제점이 있다.

[0016] 나아가, 대한민국 등록특허 제10-1214939호에서는 마그네슘 합금의 제조방법이 개시된 바 있으며, 구체적으로는, 마그네슘 합금에 보호가스를 도포한 후 마그네슘 합금의 용해 온도까지 가열하고 용융시켜 마그네슘 합금 용탕을 제조하는 단계; 마그네슘 합금 용탕에 분말, 펠렛, 로드, 와이어 형태의 마그네슘 합금 결정립 미세화제를 첨가하는 단계; 마그네슘 합금 용탕을 주조하여 결정립이 미세한 마그네슘 합금 주조재를 형성하는 단계로 구성된 마그네슘 합금의 제조방법이 개시된 바 있다. 그러나, 상기 마그네슘 합금 제조방법에 따라 분말 등을 직접 첨가하는 경우, 분말이 표면으로 분출되거나 용탕 표면에 떠오르는 현상으로 인해 첨가량 대비 낮은 수율을 보이며, 펠렛으로 첨가시 펠렛이 모두 분해되지 않고 일부 압축된 개재물 덩어리가 용탕 내 잔재하는 문제점이 있다. 또한 미세화제의 형태와 관계없이 카보네이트 계열인 탄산망간 등은 반응성이 높기 때문에 마그네슘 용탕에 직접 첨가하게 되면 분해 시 발생하는 이산화탄소 가스에 의해 용탕이 끓게 되어 발화의 위험성, 마그네슘 용탕 표면의 산화 위험성을 내포하고 있다.

[0017] 이에, 본 발명의 발명자들은 발화, 산화의 위험성, 미세화제가 모두 분해되지 않는 점, 알루미늄 내 카보네이트 계열 분말의 금속 함량을 정량적으로 분석할 수 없는 문제점을 해결하기 위한 연구를 수행하던 중, 미세화제로서 카보네이트 계열 분말을 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조한 후, 이를 마그네슘 용탕에 첨가함으로써 안전하고 효율적이면서도 미세화제의 정량적인 첨가량을 조절할 수 있는 마그네슘 합금 제조방법을 개발하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 마그네슘 합금 제조시에 사용되는 결정립 미세화제와, 이를 효율적으로 첨가할 수 있는 방법을 통해 마그네슘 합금을 제조하는 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은 상기 방법에 따라 제조되는 마그네슘 합금을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0021] 카보네이트 계열 분말을 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0022] 상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계(단계 2); 를 포함하는 마그네슘 합금의 제조방법을 제공한다.

[0023] 또한 본 발명은,

[0024] 카보네이트 계열 분말과 알루미늄(Al) 금속 칩을 혼합하고, 이를 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0025] 상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계(단계 2); 를 포함하는 마그네슘 합금의 제조방법을 제공한다.

[0026] 나아가 본 발명은,

[0027] 상기 마그네슘 합금의 제조방법에 따라 제조되는 마그네슘 합금을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 결정립 미세화제를 이용한 마그네슘 합금의 제조방법은 일반주조공정 뿐만 아니라 연속주조공정에도 적용이 가능하고, 종래 미세화제를 직접 마그네슘 용탕에 첨가했던 것과는 달리, 미세화제가 포함된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 이산화탄소와 알루미늄과의 반응을 촉진시킬 수 있기 때문에 이산화탄소 발생으로 인한 발화 위험성을 낮추어 안전하게 미세화제를 첨가할 수 있다. 또한, 알루미늄 내 망간 함량을 정량적으로 분석할 수 있어 마그네슘 합금에 대한 미세화제의 정량적 투입이 가능하다.

[0029] 나아가, 금속 칩과 미세화제를 혼합하여 용탕에 첨가함으로써 금속 칩의 용해속도에 따른 미세화제의 분해속도를 용이하게 조절할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 기존의 마그네슘 합금 제조공정과 본 발명의 마그네슘 합금 제조공정을 비교하여 나타낸 모식도이고;

도 2는 펠렛형태의 미세화제 제조방법을 나타낸 모식도이고;

도 3은 로드형태 또는 와이어형태의 미세화제 제조방법을 나타낸 모식도이고;

도 4는 비연속 주조공정과 연속 주조공정에서의 미세화제 주입방법을 나타낸 모식도이고;

도 5는 용탕 내에서의 펠렛형태 미세화제의 반응거동을 나타낸 모식도이고;

도 6은 알루미늄 용탕과 마그네슘 용탕 내에서 펠렛형태의 미세화제 반응거동을 나타낸 사진이고;

도 7은 동일한 중량의 펠렛조건에서 탄산망간 첨가량에 따른 반응속도와,

동일한 첨가량의 탄산망간 조건에서 펠렛 전체 중량에 따른 반응속도를 나타낸 그래프이고;

도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 5에서 제조된 마그네슘 합금과, 대조군인 AZ91 마그네슘 합금에 있어서 알루미늄 모합금 첨가량에 따른 마그네슘 합금의 미세조직 변화를 광학현미경으로 촬영한 사진이고;

도 9는 알루미늄 모합금 첨가량에 따른 마그네슘 합금 결정립의 크기 변화를 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은

[0032] 카보네이트 계열 분말을 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0033] 상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 마그네슘 합금의 제조방법을 제공한다.

[0034] 이하, 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 제조방법에 있어서, 단계 1은 카보네이트 계열 분말을 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계이다.

[0036] 종래기술에 따르면, 도 1의 그림을 통해 도시한 바와 같이 마그네슘 합금 미세화제(예를 들어, 탄산망간)를 마그네슘 용탕에 직접 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하였다. 그러나 종래기술과 같이 미세화제를 직접 첨가하는 경우 미세화제가 모두 분해되지 않고 일부 압축된 개재물 덩어리가 용탕 내 잔재하는 문제점이 있었다. 뿐만 아니라, 미세화제의 분해시 발생하는 이산화탄소 가스에 의해 용탕이 끓게 되어 발화의 위험성과 마그네슘 용탕 표면의 산화 위험성을 내포하고 있었다.

[0037] 반면, 본 발명에 따른 마그네슘 합금 제조방법에서는 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 도 1의 그림에서 도시한 바와 같이, 미세화제를 포함하는 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가한다. 이를 위하여, 상기 단계 1에서는 미세화제로서 카보네이트 계열 분말을 알루미늄 용탕에 첨가하여, 미세화제를 포함하는 알루미늄 모합금을 제조한다. 상기 단계 1과 같이 미세화제를 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조할 경우 이산화탄소와 알루미늄과의 반응을 촉진시킬 수가 있고, 알루미늄 용탕은 마그네슘 용탕과는 달리 폭발 및 산화의 위험성이 없기 때문에 종래기술에 비해 발화위험성을 낮출 수 있고 미세화제 함량의 정량적 분석이 가능하다.

[0038] 상기 카보네이트 계열 분말은 마그네슘 용탕에 첨가되었을 때, 용탕 온도인 600 ℃ 내지 780 ℃의 온도에서 분해될 수 있는 물질이다. 또한, 상기 카보네이트 계열 분말은 반응성이 높은 분말로서, 함께 혼합될 수 있는 탄소분말 등이 균일하게 분산되게 하여 결정립 미세화 효율이 떨어지는 문제를 방지할 수 있으며, 결정립 미세화 반응속도를 조절할 수 있다.

[0039] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 카보네이트 계열 분말은 탄산마그네슘($MgCO_3$) 분말, 탄산망간($MnCO_3$) 분말, 탄산구리($CuCO_3$) 분말 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 종래의 미세화제에 비해 다량으로 저렴하게 구입할 수 있고 인체에 무해한 탄산마그네슘($MgCO_3$) 또는 탄산망간($MnCO_3$)을 사용할 수 있다.

[0040] 이때, 상기 단계 1에서 제조되는 알루미늄 모합금은 첨가되는 카보네이트 계열 분말에 따라, 알루미늄 대비 1 내지 5 중량 % 의 범위로 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 구리(Cu) 등의 금속을 포함할 수 있다. 상기 금속들이 상기 범위로 알루미늄 모합금에 포함되도록 카보네이트 계열 분말의 첨가량을 조절함에 따라 결정립 미세화를 용이하게 수행할 수 있다.

[0041] 그러나, 상기 카보네이트 계열 분말이 이에 제한되는 것은 아니며, 결정립 미세화제로 사용될 수 있으며, 마그네슘 용탕의 온도인 600 내지 780 ℃ 의 온도에서 분해될 수 있는 카보네이트 계열 분말을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명에서 제조되는 마그네슘 합금 결정립 미세화제는 상이한 미세화 효과를 나타내는 1종 이상의 분말을 더 포함할 수 있다. 구체적으로 탄소분말, 탄화물 분말, 질화물 분말, 황화물 분말, 붕소화물 분말, 금속간 화합물 분말 등을 카보네이트 계열 분말과 함께 미세화제로서 사용할 수 있다.

[0043] 먼저, 본 발명에 있어서 상기 탄소분말은, 바람직하게는 활성 탄소 분말을 사용할 수 있다. 상기 탄소분말은 용탕 내에 첨가되어 마그네슘 합금 결정립을 미세화시키는 역할을 한다. 그러나 상기 탄소분말은 반응성이 낮아 분산이 잘 되지 않는 성질을 가지기 때문에 상기 카보네이트 계열 분말과 적절한 비율로 혼합하여 첨가함으로써, 탄소분말을 용탕 내에 고르게 분산시킬 수 있다.

[0044] 다음으로, 본 발명에 있어서 상기 탄화물 분말은 탄화알루미늄(Al_4C_3) 분말, 탄화실리콘(SiC) 분말, 탄화하프늄(HfC) 분말, 탄화몰리브덴(Mo_2C) 분말, 알루미늄마그네슘탄화물(Al_2MgC_2) 분말 등을 사용할 수 있다.

[0045] 또한, 상기 질화물 분말은 질화알루미늄(AlN) 분말, 질화니오븀(Nb_2N) 분말 또는 이들의 혼합분말을 사용할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 황화물 분말은 이황화티타늄(TiS_2) 분말, 이황화몰리브덴(MoS_2) 분말 또는 이들의 혼합분말을 사용할 수 있다.

[0047] 또한, 상기 금속간 화합물 분말은 Al_8Mn_5 분말, AlMn 분말 또는 이들의 혼합분말을 사용할 수 있다.

[0048] 그러나, 상기 분말들이 이에 제한되는 것은 아니며, 반응성이 낮아 카보네이트 계열 분말과 함께 첨가했을 때 반응속도를 조절할 수 있는 분말을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0049] 한편, 상기한 바와 같이 결정립 미세화제로서 카보네이트 계열 분말과 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말의 고체 구조가 면심입방격자일 때, 이의 격자상수는 0.4369 nm 내지 0.4692 nm를 만족하는 것이 바람직하고, 상기 분말의 고체구조가 체심입방격자일 때의 격자상수는 0.3322 nm 내지 0.3789 nm를 만족하는 것이 바람직하며, 상기 분말의 고체구조가 조밀육방격자일 때의 격자상수는 0.2882 nm 내지 0.3522 nm 또는 0.4679 nm 내지 0.5719 nm를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0050] 이는 상기 분말이 가지는 고체 구조의 격자상수가 상기의 범위를 만족할 때, 마그네슘의 격자상수와 유사해져 마그네슘과의 계면에너지가 작아지고 그 결과 용탕 내에서 마그네슘의 불균일 핵생성 장소(heterogeneous nucleation site)로 효과적으로 작용할 수 있기 때문이다.

[0051] 상기 단계 1의 마그네슘 합금 결정립 미세화제에 있어서, 상기한 바와 같이 결정립 미세화제로서 카보네이트 계열 분말과 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말은 카보네이트 계열 분말과 8:2 내지 3:7 (첨가분말:카보네이트 계열 분말) 의 부피비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 만약 카보네이트 계열 분말이 20 부피% 미만으로 혼합될 경우 상기 혼합 분말이 고르게 분산되지 못하여 마그네슘 합금의 결정립도가 균일하게 생성되지 못하는 문제점이 있고, 카보네이트 계열 분말이 70 부피% 초과로 혼합될 경우 추가적인 결정립 미세화 효과가 현저하지 않고, 오히려 카보네이트 계열 분말의 빠른 분해로 인해 반응이 격렬하게 진행되어 폭발과 같은 공정 위험성을 야기하는 문제점이 있다.

[0052] 상기한 바와 같이 결정립 미세화제로서 카보네이트 계열 분말과 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말의 입도는 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛ 인 것이 바람직하다. 만약, 상기 분말의 입도가 0.1 ㎛ 미만일 경우, 분말의 입자와 기지상 간의 젖음성(wettability)이 낮아 기지상의 핵생성이 어려워지는 문제점이 있고, 100 ㎛를 초과하는 경우에는 첨가량 대비 핵생성 입자의 수가 적어 미세화 효과가 낮아지는 문제점이 있다.

[0053] 또한 본 발명에 있어서 상기 카보네이트 계열 분말의 입도는 0.1 ㎛ 내지 1000 ㎛인 것을 사용하는 것이 바람직하나 상기 카보네이트 계열 분말은 용탕 내에서 분해되므로 이에 제한되지는 않는다.

[0054] 상기 단계 1에서 결정립 미세화제인 카보네이트 계열 분말 및 이와 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말은 분말형태, 펠렛형태, 로드형태 또는 와이어형태로 성형한 후, 성형된 성형체를 알루미늄 용탕에 투입하는 방법으로 첨가될 수 있다.

[0055] 구체적으로 분말형태로 성형될 경우, 상기 카보네이트 계열 분말과 첨가되는 분말을 균일하게 혼합하여 성형하는 것이 바람직하다. 또한 상기 분말은 반응성에 따라 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛ 의 크기일 수 있으며, 카보네이트 계열 분말은 0.1 ㎛ 내지 1000 ㎛ 의 크기 일 수 있다. 상기 성형된 분말형태의 미세화제는 마그네슘, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금 또는 철계 재질의 금속 캡슐 형태로 싸여져 알루미늄 용탕 내부로 투입될 수 있다.

[0056] 또한, 펠렛형태로 성형될 경우, 도 2의 모식도에서 볼 수 있듯이, 상기 분말형태의 미세화제를 약 140 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 1.0 kN 내지 3.0 kN의 압력을 가하여 펠렛으로 성형할 수 있으며, 상기 성형된 펠렛형태의 미세화제는 직접 용탕에 첨가되거나 추가적으로 마그네슘, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금 또는 철계 재질의 금속캡슐에 싸여져 투입될 수 있다. 또한 상기 펠렛형태로 성형된 미세화제 다수개를 가이드 파이프에 적층하여 로드형태로 제조하여 주입할 수도 있다.

[0057] 나아가, 와이어형태로 성형될 경우, 도 3의 모식도에서 볼 수 있듯이, 카보네이트 계열 분말과 첨가분말 등을 균일하게 혼합하여 금속 재질의 파이프 혹은 캡슐에 압축 및 충진하여 성형하는 것이 바람직하다. 이때 추가적으로 유기 바인더를 첨가하는 것이 가능하며, 상기 유기 바인더는 미세화제를 용탕에 투입할 때 분해 가능한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 성형된 와이어형태의 미세화제는 연속주조 공정에서 일정 속도로 연속적으로 용탕에 투입될 수 있다.

[0058] 마그네슘 용탕에 첨가하는 모합금 제조에 있어서, 베이스(base) 원소를 적절히 선택하여야 한다. 예를 들어, Mg-Al계열 마그네슘 합금에 미세화제를 포함하는 모합금을 첨가하기 위해서는, 모합금의 조성이 마그네슘 혹은 알루미늄으로 제한될 수 있다.

[0059] 이때, 모합금으로서 알루미늄을 사용하면 모합금 제조 시 보호가스가 필요 없고, 용해 온도를 마그네슘에 비해 상당히 높일 수 있어 결정립 미세화제인 카보네이트 계열 분말의 분해시 발생하는 이산화탄소 가스와 알루미늄과의 반응을 촉진시킬 수 있는바, 상기 단계 1에서는 미세화제를 포함하는 알루미늄 모합금을 제조한다.

[0060] 본 발명에서 분말형태, 펠렛형태, 로드형태 또는 와이어형태로 제조된 미세화제를 알루미늄 용탕에 첨가하는 방법은, 도 4의 미세화제 주입방법에서 나타낸 바와 같이 비연속 주조공정 또는 연속 주조공정에서 모두 사용가능하다.

[0061] 구체적으로 비연속 주조공정에서 상기 분말형태의 미세화제는 금속캡슐 형태로 싸여져 용탕 내부로 투입됨으로써, 분말체가 용탕 하부로 가라앉으면서 서서히 반응이 일어나게 하여, 용탕 윗부분에서 반응이 집중되는 현상을 최소화시킬 수 있다. 또한 비연속 주조공정에서 상기 펠렛형태의 미세화제는 도 4 (a)의 비연속 주조공정의 주입방법에서 볼 수 있듯이, 직접 투입하거나 금속캡슐 속에 넣어서 투입하는 것이 모두 가능하고, 펠렛형태로 제조하여 투입함으로써, 도 5의 용탕내에서의 펠렛형태 미세화제의 반응거동에서 볼 수 있듯이 펠렛의 표면부터 반응이 진행되어 용탕내에서의 격렬한 반응을 예방할 수 있으며, 용탕 윗부분에서 반응이 집중되는 현상을 최소화시킬 수 있다.

[0062] 연속 주조공정에서 상기 미세화제의 투입은 도 4 (b), (c)의 연속 주조공정에서의 주입방법에서도 볼 수 있듯이, 용탕에 가이드 파이프 하단부를 침지시키고 상기 가이드 파이프를 통해 마그네슘 합금 결정립 미세화제를 연속적으로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0063] 상기 마그네슘 합금 결정립 미세화제는 도 4에서와 같이 펠렛형태, 로드형태, 또는 와이어형태로 상기 가이드 파이프로 도입되고, 이 때 상기 로드형태의 미세화제는 펠렛형태 다수개를 가이드 파이프 내에 적층하여 제조될 수 있다.

[0064] 한편, 상기 단계 1에 제조되는 알루미늄 모합금은 5 내지 20 중량 %의 함량범위로 마그네슘을 포함할 수 있다. 마그네슘이 알루미늄 모합금 대비 20 중량 %를 초과하여 첨가되는 경우, 이에 따른 발화의 위험성이 있기 때문

에 보호가스가 요구되는 문제가 발생할 수 있다.

[0065] 또한, 상기 단계 1에 제조되는 알루미늄 모합금은 망간, 아연과 같은 통상적인 마그네슘 합금 원소를 포함할 수 있다. 이는 본 발명의 제조방법에서 최종적으로 제조하고자 하는 마그네슘 합금 조성을 고려하여, 상기 알루미늄 모합금이 알루미늄 외의 합금 원소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0066] 또한, 100%의 알루미늄 모합금의 경우, 가공이 어렵기 때문에 상기와 같이 마그네슘 합금원소를 더 포함하는 것이 바람직하나, 상기 단계 1에서 제조되는 알루미늄 모합금이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 본 발명에 마그네슘 합금 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계이다.

[0068] 상기 단계 2에서 사용될 수 있는 마그네슘 합금은 AZ91, AZ31, AM60 등의 다양한 주조용 및 가공용 마그네슘 합금이 사용될 수 있고, 바람직하게는 알루미늄을 포함하는 마그네슘 합금을 사용할 수 있다.

[0069] 상기 단계 2의 마그네슘 합금 용탕의 온도는 600 ℃ 내지 780 ℃의 온도인 것이 바람직하다. 상기 마그네슘 합금 용탕의 온도가 600 ℃미만인 경우에는 액상 용융 상태를 유지하지 못하는 문제점이 있고, 780 ℃를 초과하는 경우에는 마그네슘 합금의 반응성이 증가하여 산화되거나 불순물이 포함될 수 있는 문제점이 있다.

[0070] 또한, 마그네슘 합금 용탕과 대기 중 산소와의 반응을 차단하고, 용탕 표면에 안정한 보호성 피막을 형성시키기 위하여 마그네슘 용탕 상부로 보호 가스를 공급하는 것이 바람직하다. 상기 보호 가스로는 일례로서 (SF_6 + CO_2)와 같은 혼합 가스를 사용할 수 있으나, 상기 보호가스가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 알루미늄 모합금이 첨가된 마그네슘 용탕은 금형 및 사형에 의한 주조,저압주조, 연속주조, 박판주조, 정밀주조, 다이캐스팅 등의 다양한 주조방법을 통해 최종적으로 마그네슘 합금으로 제조할 수 있다.

[0072] 또한 본 발명은,

[0073] 카보네이트 계열 분말과 알루미늄(Al) 금속 칩을 혼합하고, 이를 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계(단계 1); 및

[0074] 상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계(단계 2);를 포함하는 마그네슘 합금의 제조방법을 제공한다.

[0075] 이하, 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0076] 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 제조방법에 있어서, 단계 1은 카보네이트 계열 분말과 알루미늄 금속칩을 혼합하고, 이를 알루미늄 용탕에 첨가하여 알루미늄 모합금을 제조하는 단계이다.

[0077] 상기 카보네이트 계열 분말은 마그네슘 용탕에 첨가되었을 때, 용탕 온도인 600 ℃ 내지 780 ℃의 온도에서 분해될 수 있는 물질이다.

[0078] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 카보네이트 계열 분말은 탄산마그네슘($MgCO_3$) 분말, 탄산망간($MnCO_3$) 분말, 탄산구리($CuCO_3$) 분말 등을 사용할 수 있다.

[0079] 이때, 상기 단계 1에서 제조되는 알루미늄 모합금은 첨가되는 카보네이트 계열 분말에 따라, 알루미늄 대비 1 내지 5 중량 % 의 범위로 망간(Mn), 마그네슘(Mg), 구리(Cu) 등의 금속을 포함할 수 있다. 상기 금속들이 상기

범위로 알루미늄 모합금에 포함되도록 카보네이트 계열 분말의 첨가량을 조절함에 따라 결정립 미세화를 용이하게 수행할 수 있다.

[0080] 그러나, 상기 카보네이트 계열 분말이 이에 제한되는 것은 아니며, 결정립 미세화제로 사용될 수 있으며, 마그네슘 용탕의 온도인 600 내지 780 ℃ 의 온도에서 분해될 수 있는 카보네이트 계열 분말을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명에서 제조되는 마그네슘 합금 결정립 미세화제는 상이한 미세화 효과를 나타내는 1종 이상의 분말을 더 포함할 수 있다. 구체적으로 탄소분말, 탄화물 분말, 질화물 분말, 황화물 분말, 붕소화물 분말, 금속간 화합물 분말 등을 카보네이트 계열 분말과 함께 미세화제로서 사용할 수 있다.

[0082] 먼저, 본 발명에 있어서 상기 탄소분말은, 바람직하게는 활성 탄소 분말을 사용할 수 있다. 다음으로, 본 발명에 있어서 상기 탄화물 분말은 탄화알루미늄(Al_4C_3) 분말, 탄화실리콘(SiC) 분말, 탄화하프늄(HfC) 분말, 탄화몰리브덴(Mo_2C) 분말, 알루미늄마그네슘탄화물(Al_2MgC_2) 분말 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 질화물 분말은 질화알루미늄(AlN) 분말, 질화니오븀(Nb_2N) 분말 또는 이들의 혼합분말을 사용할 수 있다. 또한, 상기 황화물 분말은 이황화티타늄(TiS_2) 분말, 이황화몰리브덴(MoS_2) 분말 또는 이들의 혼합분말을 사용할 수 있다. 또한, 상기 금속간 화합물 분말은 Al_8Mn_5 분말, AlMn 분말 또는 이들의 혼합분말을 사용할 수 있다.

[0083] 그러나, 상기 분말들이 이에 제한되는 것은 아니며, 반응성이 낮아 카보네이트 계열 분말과 함께 첨가했을 때 반응속도를 조절할 수 있는 분말을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0084] 한편, 상기한 바와 같이 결정립 미세화제로서 카보네이트 계열 분말과 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말의 고체 구조가 면심입방격자일 때, 이의 격자상수는 0.4369 nm 내지 0.4692 nm를 만족하는 것이 바람직하고, 상기 분말의 고체구조가 체심입방격자일 때의 격자상수는 0.3322 nm 내지 0.3789 nm를 만족하는 것이 바람직하며, 상기 분말의 고체구조가 조밀육방격자일 때의 격자상수는 0.2882 nm 내지 0.3522 nm 또는 0.4679 nm 내지 0.5719 nm를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0085] 상기 단계 1의 마그네슘 합금 결정립 미세화제에 있어서, 상기한 바와 같이 결정립 미세화제로서 카보네이트 계열 분말과 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말은 카보네이트 계열 분말과 8:2 내지 3:7 (첨가분말:카보네이트 계열 분말) 의 부피비율로 혼합되는 것이 바람직하다.

[0086] 상기한 바와 같이 결정립 미세화제로서 카보네이트 계열 분말과 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말의 입도는 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛ 인 것이 바람직하다.

[0087] 또한 본 발명에 있어서 상기 카보네이트 계열 분말의 입도는 0.1 ㎛ 내지 1000 ㎛인 것을 사용하는 것이 바람직하나 상기 카보네이트 계열 분말은 용탕 내에서 분해되므로 이에 제한되지는 않는다.

[0088] 상기 단계 1에서 결정립 미세화제인 카보네이트 계열 분말 및 이와 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말은 분말형태, 펠렛형태, 로드형태 또는 와이어형태로 성형한 후, 성형된 성형체를 알루미늄 용탕에 투입하는 방법으로 첨가될 수 있다.

[0089] 구체적으로 분말형태로 성형될 경우, 상기 카보네이트 계열 분말과 첨가되는 분말을 균일하게 혼합하여 성형하는 것이 바람직하다. 또한 상기 분말은 반응성에 따라 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛ 의 크기일 수 있으며, 카보네이트 계열 분말은 0.1 ㎛ 내지 1000 ㎛ 의 크기 일 수 있다. 상기 성형된 분말형태의 미세화제는 마그네슘, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금 또는 철계 재질의 금속 캡슐 형태로 싸여져 알루미늄 용탕 내부로 투입될 수 있다.

[0090] 또한, 펠렛형태로 성형될 경우, 도 2의 모식도에서 볼 수 있듯이, 상기 분말형태의 미세화제를 약 140 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 1.0 kN 내지 3.0 kN의 압력을 가하여 펠렛으로 성형할 수 있으며, 상기 성형된 펠렛형태의

미세화제는 직접 용탕에 첨가되거나 추가적으로 마그네슘, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금 또는 철계 재질의 금속캡슐에 싸여져 투입될 수 있다. 또한 상기 펠렛형태로 성형된 미세화제 다수개를 가이드 파이프에 적층하여 로드형태로 제조하여 주입할 수도 있다.

[0091] 나아가, 와이어형태로 성형될 경우, 도 3의 모식도에서 볼 수 있듯이, 카보네이트 계열 분말과 첨가분말 등을 균일하게 혼합하여 금속 재질의 파이프 혹은 캡슐에 압축 및 충진하여 성형하는 것이 바람직하다. 이때 추가적으로 유기 바인더를 첨가하는 것이 가능하며, 상기 유기 바인더는 미세화제를 용탕에 투입할 때 분해 가능한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 성형된 와이어형태의 미세화제는 연속주조 공정에서 일정 속도로 연속적으로 용탕에 투입될 수 있다.

[0092] 본 발명에 있어서, 단계 1의 금속 칩은 3 내지 10 중량% 의 마그네슘을 포함하는 알루미늄 합금인 것이 바람직하다. 상기 금속 칩이 3 중량% 미만의 마그네슘을 포함하는 경우 칩의 가공이 용이하지 않는 문제가 있고, 금속 칩이 10 중량%를 초과하여 마그네슘을 포함하는 경우에는 성형체 투입 시 용탕 표면의 산화 및 발화의 위험성이 있다.

[0093] 또한, 상기 카보네이트 계열 분말(또는 카보네이트 계열 분말 및 첨가분말)은 금속 칩에 대하여 10 내지 50 중량% 의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 하나의 펠렛을 기준으로 금속 칩과 카보네이트 계열 분말의 혼합 비율은 무게비로 금속 칩 대비 10 내지 50 중량% 이며 카보네이트 계열 분말의 비율이 높을수록 적은 양의 펠렛으로 고농도의 모합금을 제조할 수 있다.

[0094] 10 중량% 미만의 비율에서는 원하는 효율의 고농도 모합금을 제조하기 위해서 첨가되는 펠렛의 개수가 많아지게 되어 효율이 떨어진다. 50 중량% 초과의 비율에서는 투입하는 펠렛의 개수는 줄어들지만 카보네이트 계열 분말의 반응에 의해 형성되는 다량의 산화물(oxide) 입자들이 충분히 용해되지 않은 금속 칩과 섞여 슬러리(slurry) 형태로 표면에 떠오르는 현상이 발생한다.

[0095] 또한, 본 발명에서 알루미늄 금속 칩의 크기는 0.5 내지 5 ㎜인 것이 바람직하며, 상기 금속 칩의 형태는 가공 중 이루어질 수 있는 모든 형태가 가능한 바, 특별히 제한되지 않는다.

[0096] 한편, 상기 금속 칩의 크기가 0.5 ㎜ 미만인 경우에는 상기의 크기로 알루미늄 금속 칩을 가공하기 위해 추가적인 분쇄작업이 요구되는 문제가 있으며, 공정단계가 복잡하여 이에 따른 공정비용이 상승하게 되는 문제가 있다. 또한, 상기 금속 칩의 크기가 5 ㎜를 초과하는 경우에는 결정립 미세화제와의 입도차이로 인하여 분말형태의 결정립 미세화제가 펠렛 내부에 고르게 분산되지 못하고 편중되는 문제가 발생할 수 있다.

[0097] 상기 단계 1에서 결정립 미세화제인 카보네이트 계열 분말 및 이와 함께 알루미늄 용탕에 첨가되는 분말과 금속 칩을 혼합한 혼합물, 또는 이를 펠렛형태, 로드형태 또는 와이어형태로 성형한 후, 성형된 성형체를 알루미늄 용탕에 투입하는 방법으로 첨가될 수 있다.

[0098] 구체적으로 혼합물 자체를 첨가하는 경우, 상기 카보네이트 계열 분말과 첨가되는 분말을 균일하게 혼합하여 금속 칩과 함께 첨가하는 것이 바람직하다. 또한 상기 분말은 반응성에 따라 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛ 의 크기일 수 있으며, 카보네이트 계열 분말은 0.1 ㎛ 내지 1000 ㎛ 의 크기 일 수 있다. 상기 분말형태의 미세화제는 마그네슘, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금 또는 철계 재질의 금속 캡슐 형태로 싸여져 금속 칩과 함께 알루미늄 용탕 내부로 투입될 수 있다.

[0099] 또한, 펠렛형태로 성형될 경우, 도 2의 모식도에서 볼 수 있듯이, 상기 분말형태의 미세화제와 금속 칩을 약 140 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서 1.0 kN 내지 3.0 kN의 압력을 가하여 펠렛으로 성형할 수 있으며, 상기 성형된 펠렛은 직접 용탕에 첨가되거나 추가적으로 마그네슘, 알루미늄, 마그네슘 합금, 알루미늄 합금 또는 철계 재질의 금속캡슐에 싸여져 투입될 수 있다. 또한 상기 다수개의 펠렛을 가이드 파이프에 적층하여 로드형태로 제조하여 주입할 수도 있다.

[0100] 나아가, 와이어형태로 성형될 경우, 도 3의 모식도에서 볼 수 있듯이, 카보네이트 계열 분말과 첨가분말 등을 균일하게 혼합한 후 금속 칩과 함께 금속 재질의 파이프 혹은 캡슐에 압축 및 충진하여 성형하는 것이 바람직하

다. 이 때 추가적으로 유기 바인더를 첨가하는 것이 가능하며, 상기 유기 바인더는 미세화제를 용탕에 투입할 때 분해 가능한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 와이어형태의 성형체는 연속주조 공정에서 일정 속도로 연속적으로 용탕에 투입될 수 있다.

[0101] 마그네슘 용탕에 첨가하는 모합금 제조에 있어서, 베이스(base) 원소를 적절히 선택하여야 한다. 예를 들어, Mg-Al계열 마그네슘 합금에 미세화제를 포함하는 모합금을 첨가하기 위해서는, 모합금의 조성이 마그네슘 혹은 알루미늄으로 제한될 수 있다.

[0102] 상기 미세화제와 금속 칩을 혼합한 혼합물 자체, 또는 이를 펠렛형태, 로드형태 또는 와이어형태로 제조한 성형체를 알루미늄 용탕에 첨가하는 방법은, 도 4의 미세화제 주입방법에서 나타낸 바와 같이 비연속 주조공정 또는 연속 주조공정에서 모두 사용가능하다.

[0103] 구체적으로 비연속 주조공정에서 상기 분말형태의 미세화제는 금속캡슐 형태로 싸여져 용탕 내부로 투입됨으로써, 분말체가 용탕 하부로 가라앉으면서 서서히 반응이 일어나게 하여, 용탕 윗부분에서 반응이 집중되는 현상을 최소화시킬 수 있다. 또한 비연속 주조공정에서 상기 펠렛형태의 미세화제는 도 4 (a)의 비연속 주조공정의 주입방법에서 볼 수 있듯이, 직접 투입하거나 금속캡슐 속에 넣어서 투입하는 것이 모두 가능하고, 펠렛형태로 제조하여 투입함으로써, 도 5의 용탕내에서의 펠렛형태 미세화제의 반응거동에서 볼 수 있듯이 펠렛의 표면부터 반응이 진행되어 용탕내에서의 격렬한 반응을 예방할 수 있으며, 용탕 윗부분에서 반응이 집중되는 현상을 최소화시킬 수 있다.

[0104] 연속 주조공정에서 상기 미세화제의 투입은 도 4 (b), (c)의 연속 주조공정에서의 주입방법에서도 볼 수 있듯이, 용탕에 가이드 파이프 하단부를 침지시키고 상기 가이드 파이프를 통해 마그네슘 합금 결정립 미세화제를 연속적으로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0105] 상기 마그네슘 합금 결정립 미세화제는 도 4에서와 같이 펠렛형태, 로드형태, 또는 와이어형태로 상기 가이드 파이프로 도입되고, 이 때 상기 로드형태의 미세화제는 펠렛형태 다수개를 가이드 파이프 내에 적층하여 제조될 수 있다.

[0106] 한편, 상기 단계 1에 제조되는 알루미늄 모합금은 5 내지 20 중량 %의 함량범위로 마그네슘을 포함할 수 있다. 마그네슘이 알루미늄 모합금 대비 20 중량 %를 초과하여 첨가되는 경우, 이에 따른 발화의 위험성이 있기 때문에 보호가스가 요구되는 문제가 발생할 수 있다.

[0107] 또한, 상기 단계 1에 제조되는 알루미늄 모합금은 망간, 아연과 같은 통상적인 마그네슘 합금 원소를 포함할 수 있다. 이는 본 발명의 제조방법에서 최종적으로 제조하고자 하는 마그네슘 합금 조성을 고려하여, 상기 알루미늄 모합금이 알루미늄 외의 합금 원소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0108] 또한, 100%의 알루미늄 모합금의 경우, 가공이 어렵기 때문에 상기와 같이 마그네슘 합금원소를 더 포함하는 것이 바람직하나, 상기 단계 1에서 제조되는 알루미늄 모합금이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0109] 본 발명에 마그네슘 합금 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하는 단계이다.

[0110] 상기 단계 2에서 사용될 수 있는 마그네슘 합금은 AZ91, AZ31, AM60 등의 다양한 주조용 및 가공용 마그네슘 합금이 사용될 수 있고, 바람직하게는 알루미늄을 포함하는 마그네슘 합금을 사용할 수 있다.

[0111] 또한, 마그네슘 합금 용탕과 대기 중 산소와의 반응을 차단하고, 용탕 표면에 안정한 보호성 피막을 형성시키기 위하여 마그네슘 용탕 상부로 보호 가스를 공급하는 것이 바람직하다. 상기 보호 가스로는 일례로서(SF_6 + CO_2)와 같은 혼합 가스를 사용할 수 있으나, 상기 보호가스가 이에 제한되는 것은 아니다.

[0112] 알루미늄 모합금이 첨가된 마그네슘 용탕은 금형 및 사형에 의한 주조,저압주조, 연속주조, 박판주조, 정밀주조, 다이캐스팅 등의 다양한 주조방법을 통해 최종적으로 마그네슘 합금으로 제조할 수 있다.

[0113] 나아가, 본 발명은

[0114] 상기 마그네슘 합금의 제조방법에 따라 제조되는 마그네슘 합금을 제공한다.

[0115] 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 상기 제조방법을 통해 결정립 미세화제가 사용되어 제조된 것으로서, 결정립을 미세화 처리하기 전의 결정립 크기에 비하여 현저하게 미세화된 10 내지 300㎛ 이하의 결정립 크기를 가질 수 있다. 이에 따라, 마그네슘 합금이 향상된 기계적 특성 및 가공성을 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 마그네슘 합금은 기계적 특성 및 가공성이 향상됨에 따라 수송기기, 전자제품, 스포츠 레저용품에 이르기까지 폭넓게 이용될 수 있다.

[0116] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0117] <실시예 1> 마그네슘 합금의 제조 1

[0118] 단계 1: 결정립 미세화제인 탄산망간을 알루미늄 용탕에 투입하여 알루미늄 모합금을 제조하였다. 이때, 제조한 알루미늄 모합금은 알루미늄 대비 3 중량% 의 함량으로 탄산망간을 포함하도록 모합금을 제조하였다.

[0119] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 알루미늄 모합금의 양을 AZ91합금 대비 0.1 중량% 의 함량으로 AZ91합금 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 제조하였다.

[0120] <실시예 2> 마그네슘 합금의 제조 2

[0121] 상기 실시예 1의 단계 2에서 0.5 중량% 의 알루미늄 모합금을 AZ91합금 용탕에 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 마그네슘 합금을 제조하였다.

[0122] <실시예 3> 마그네슘 합금의 제조 3

[0123] 상기 실시예 1의 단계 2에서 1 중량% 의 알루미늄 모합금을 AZ91합금 용탕에 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 마그네슘 합금을 제조하였다.

[0124] <실시예 4> 마그네슘 합금의 제조 4

[0125] 상기 실시예 1의 단계 2에서 2 중량% 의 알루미늄 모합금을 AZ91합금 용탕에 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 마그네슘 합금을 제조하였다.

[0126] <실시예 5> 마그네슘 합금의 제조 5

[0127] 상기 실시예 1의 단계 2에서 3 중량% 의 알루미늄 모합금을 AZ91합금 용탕에 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 마그네슘 합금을 제조하였다.

[0128] 대조군

[0129] 상용 마그네슘 합금인 AZ91을 대조군으로 비교하였다.

[0130] <분석>

[0131] (1) 용탕 내에서 펠렛형태 미세화제의 반응거동

[0132] 알루미늄 용탕과 마그네슘 용탕에 각각 펠렛형태의 미세화제인 탄산망간을 투입하고 각각의 용탕 사진을 도 6에 나타내었다.

[0133] 도 6에 나타낸 바와 같이, 알루미늄과 마그네슘 용탕에 탄산망간을 첨가한 경우 모두 격렬한 반응이 일어나지만, 마그네슘 용탕에서는 심각한 용탕 산화 및 발화가 발생하는 것을 알 수 있다.

[0134] 즉, 탄산망간을 직접 마그네슘 용탕에 첨가하여 마그네슘 합금을 만드는 것보다 알루미늄에 첨가하여 모합금을 만든 후 마그네슘 합금으로 만드는 것이 반응에 의한 용탕 산화 및 발화가 일어나는 것을 방지할 수 있다.

[0135] (2) 펠렛 중량, 탄산망간 첨가량에 따른 반응속도

[0136] 다양한 비율로 금속 칩과 탄산망간이 혼합, 압축된 펠렛을 800 ℃ 의 알루미늄 용탕에 투입하고 용탕 안에서 분해 시 발생하는 이산화탄소의 발생시간을 측정하여 도 7에 나타내었다.

[0137] 탄산망간의 첨가량만을 달리한, 동일한 중량의 펠렛을 알루미늄 용탕에 투입한 결과, 도 7 (a)의 그래프에서 볼 수 있듯이, 펠렛 내 탄산망간 함유량과 상관없이 거의 유사한 이산화탄소 발생시간을 보여준다.

[0138] 반면, 탄산망간의 첨가량을 3.5 g 으로 고정하고 금속 칩의 양을 변화하여 펠렛 중량에 변화를 주어 알루미늄 용탕에 투입한 결과, 도 7 (b)의 그래프에서 볼 수 있듯이, 펠렛의 중량이 클수록 용탕 내에서 이산화탄소의 발생 시간이 길어진다.

[0139] 즉, 탄산망간의 첨가량과 관계없이 펠렛 중량에 의해 용탕 내에서의 반응속도 조절이 가능하다는 것을 알 수 있다.

[0140] <실험예 1> 마그네슘 합금 대비 모합금의 투입량에 따른 결정립 크기 조사

[0141] 상기 실시예 1 내지 실시예 5 에서 제조한 마그네슘 합금과 대조군의 AZ91 마그네슘 합금을 광학현미경을 이용하여 결정립 크기를 분석하였고, 그 결과를 도 8 및 도 9에 나타내었다.

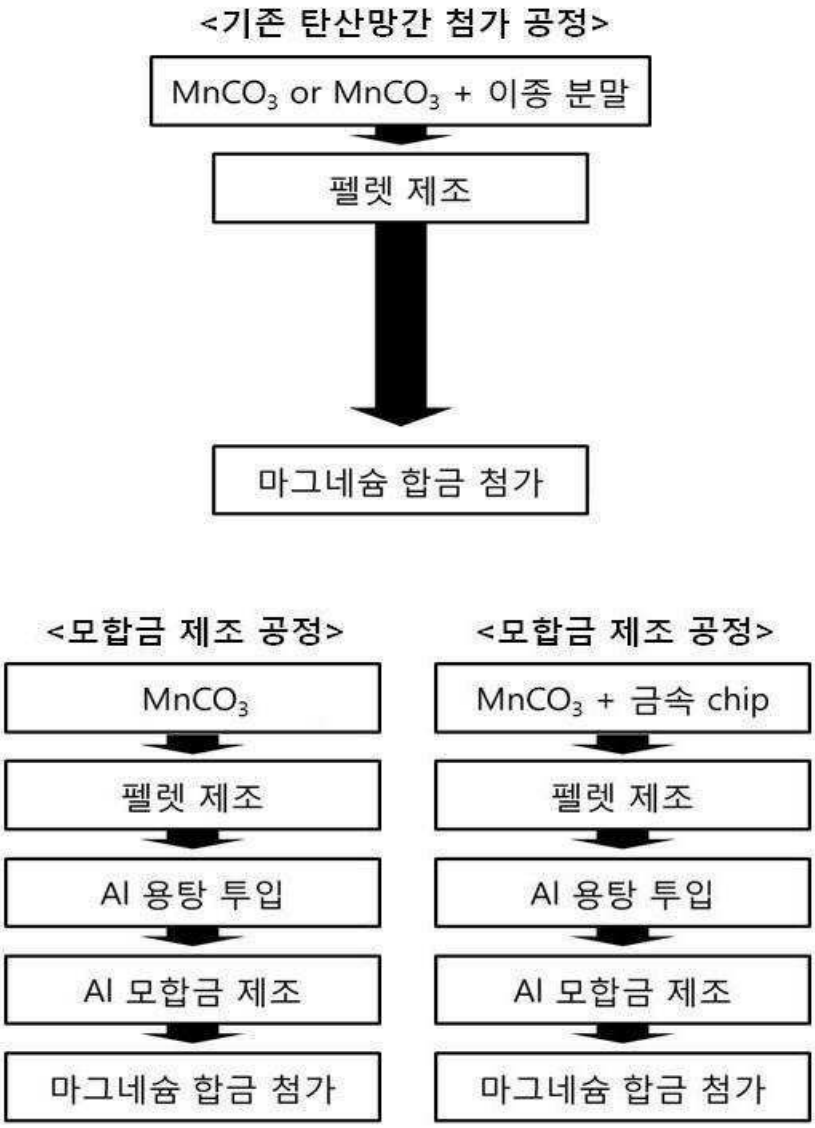
[0142] 상기 도 8과 도 9에서 볼 수 있듯이 대조군의 AZ91 마그네슘 합금 결정립의 크기는 약 410 ㎛ 이다.

[0143] 반면, 실시예 1 내지 5의 마그네슘 합금 결정립 미세화제를 포함하는 알루미늄 모합금의 첨가량이 0.1 에서 3 중량 %로 증가함에 따라 AZ91 마그네슘 합금 결정립의 크기가 약 395 ㎛ 에서 약 55 ㎛ 로 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

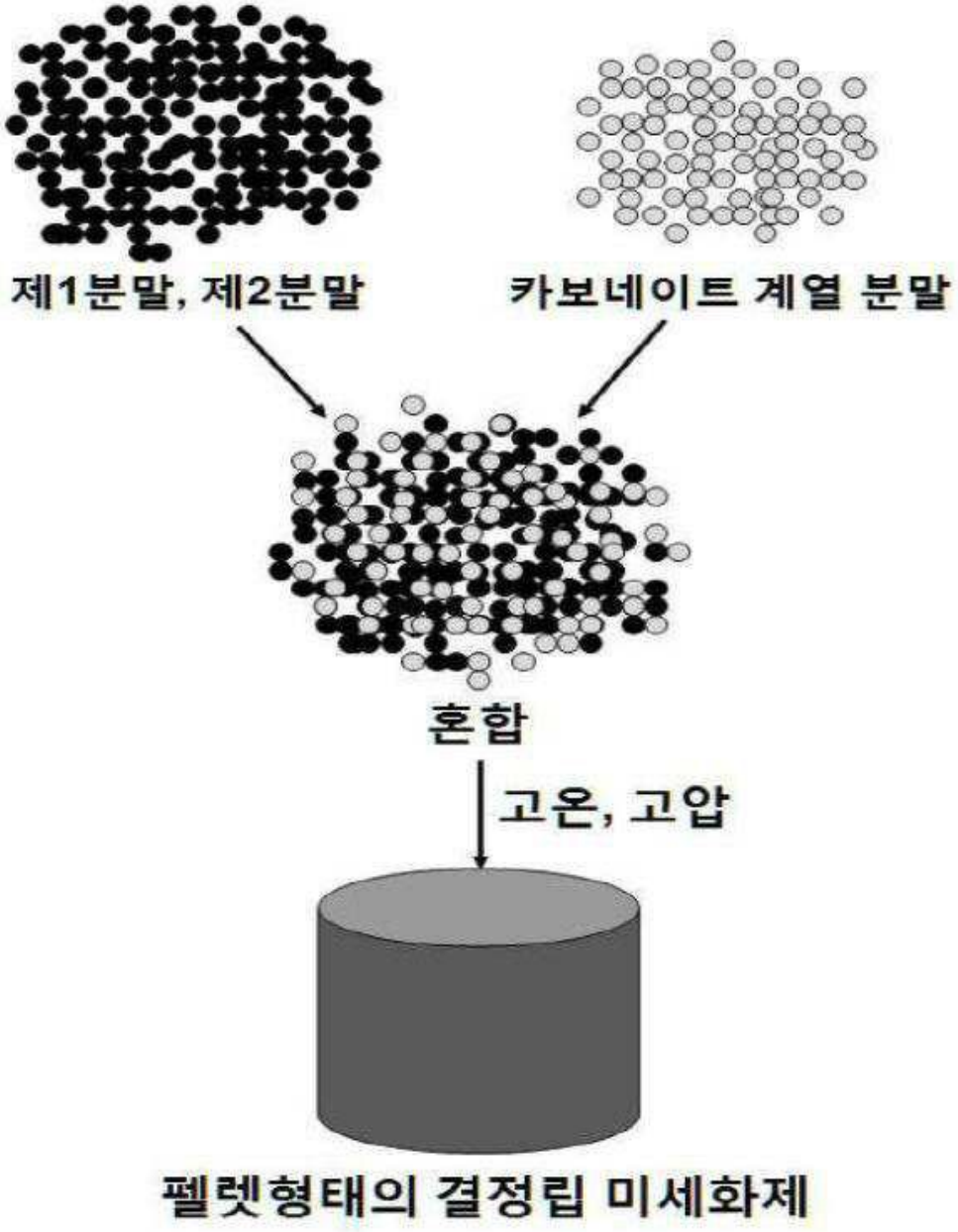
[0144] 이를 통해, 결정립 미세화제가 포함된 알루미늄 모합금을 마그네슘 용탕에 첨가하더라도, 결정립 미세화제를 직접 투입하는 것과 동일한 결정립 미세화 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

도면

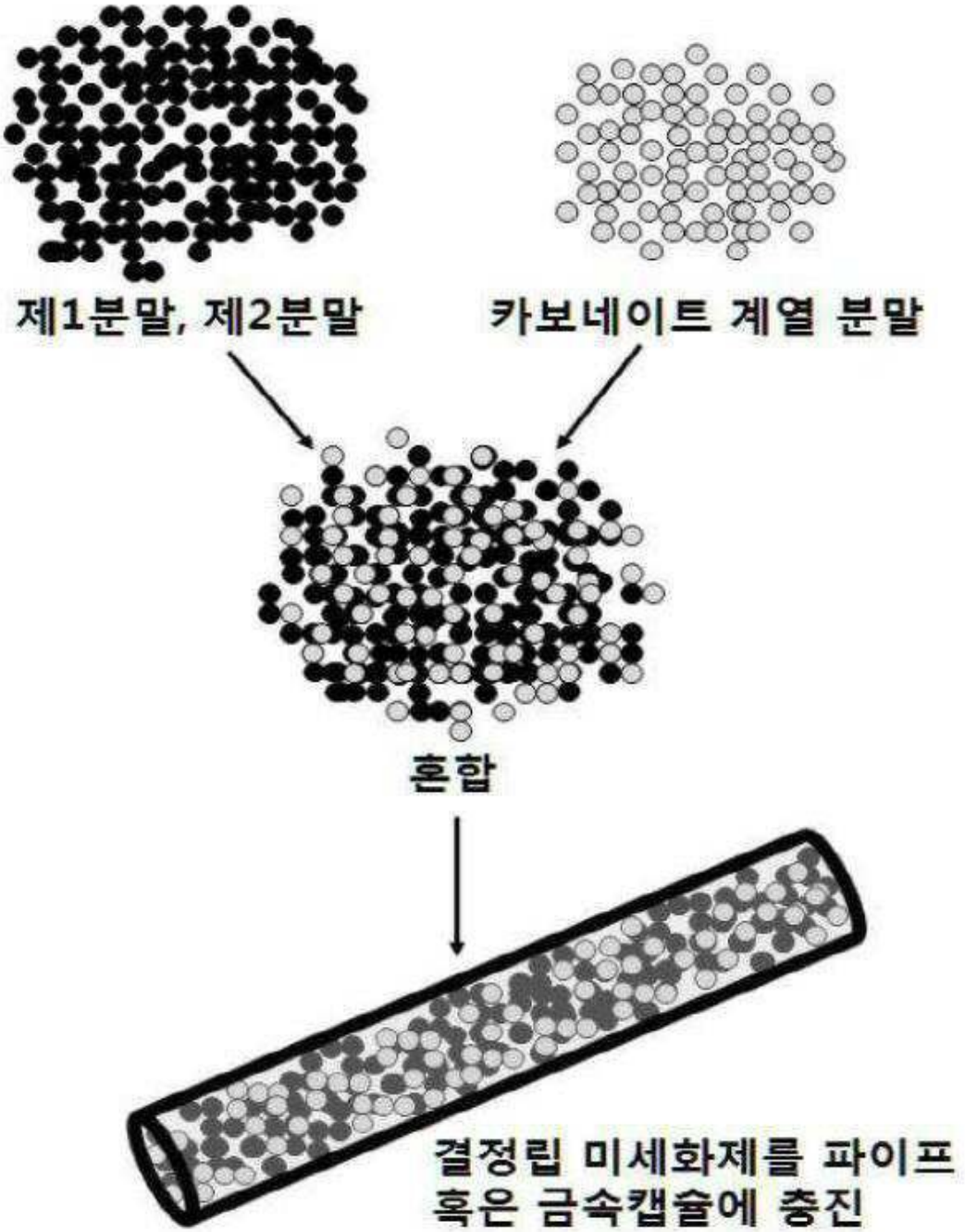
도면1


<기존 탄산망간 첨가 공정>
MnCO3 or MnCO3 + 이종 분말
펠렛 제조
마그네슘 합금 첨가
<모합금 제조 공정>
MnCO3
펠렛 제조
Al 용탕 투입
Al 모합금 제조
마그네슘 합금 첨가
<모합금 제조 공정>
MnCO3 + 금속 chip
펠렛 제조
Al 용탕 투입
Al 모합금 제조
마그네슘 합금 첨가

도면2

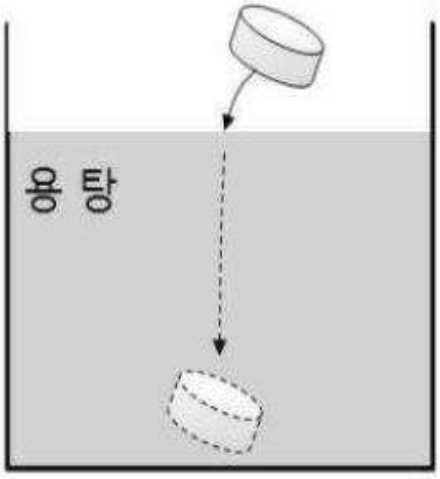


도면3

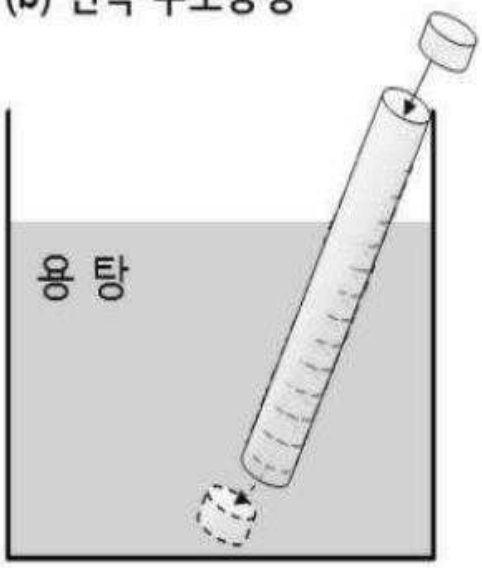


도면4

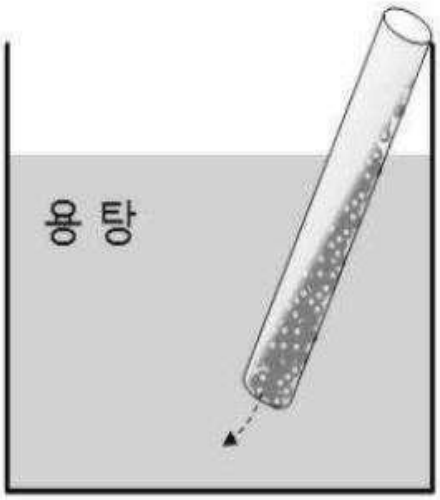
(a) 비연속 주조공정



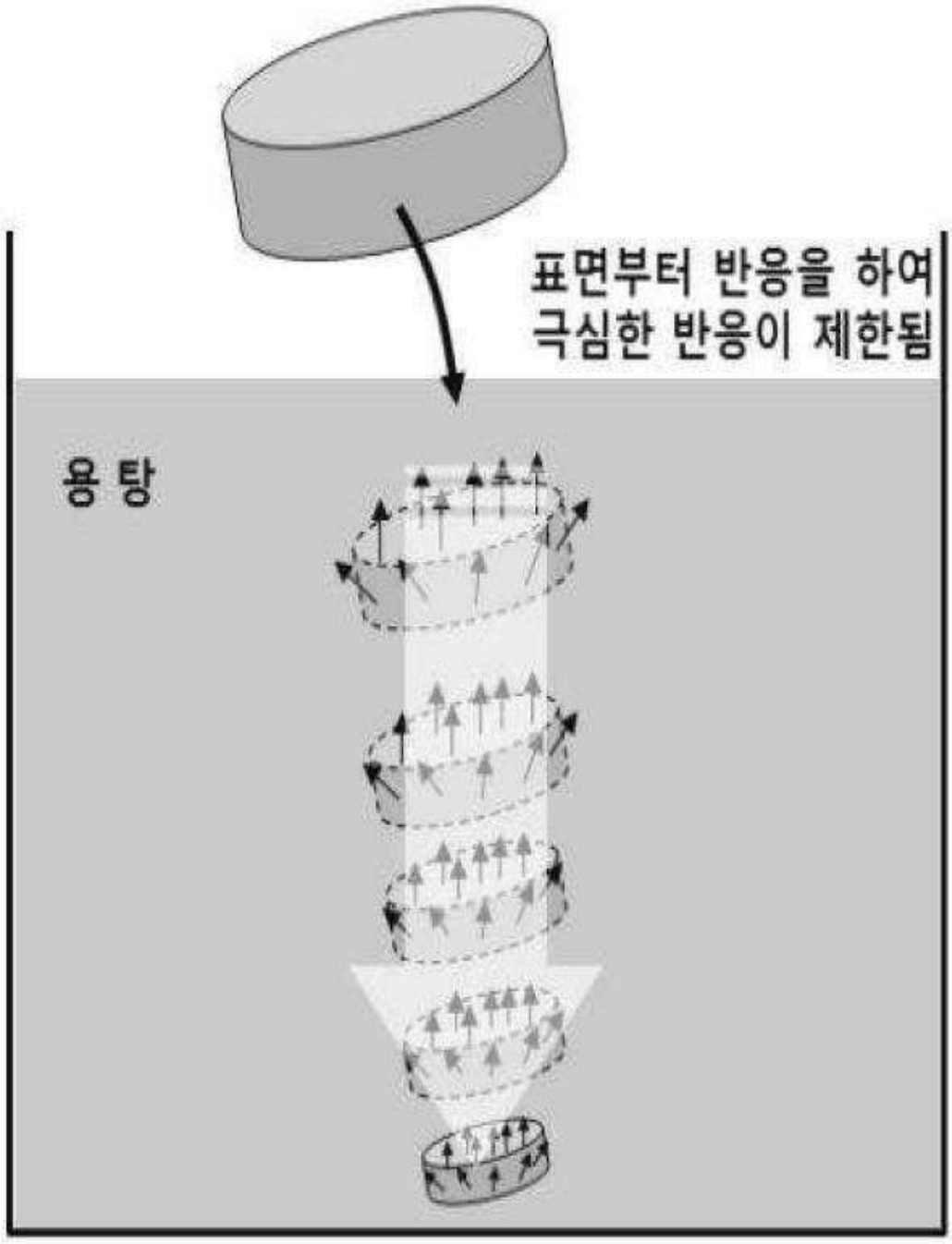
(b) 연속 주조공정



(c) 연속 주조공정



도면5



도면6

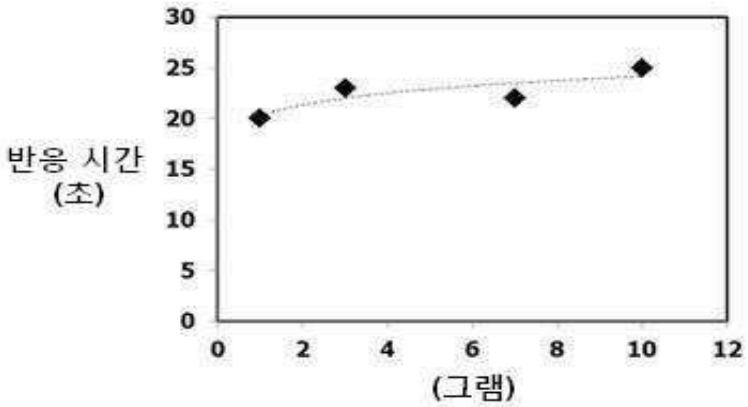


(a) 알루미늄 용탕에 탄산망간 펠렛 투입

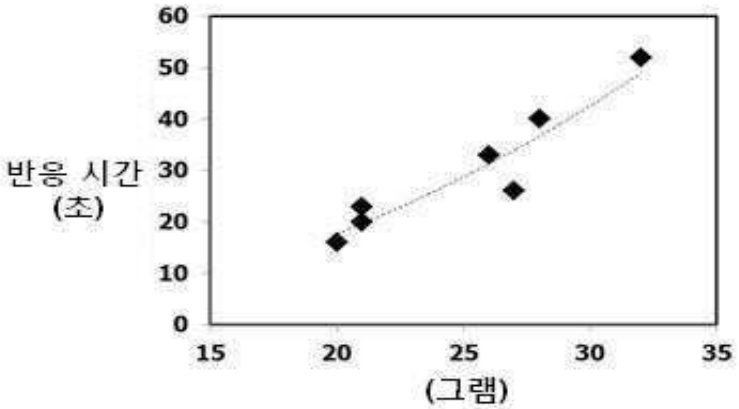


(b) 마그네슘 용탕에 탄산망간 펠렛 투입

도면7

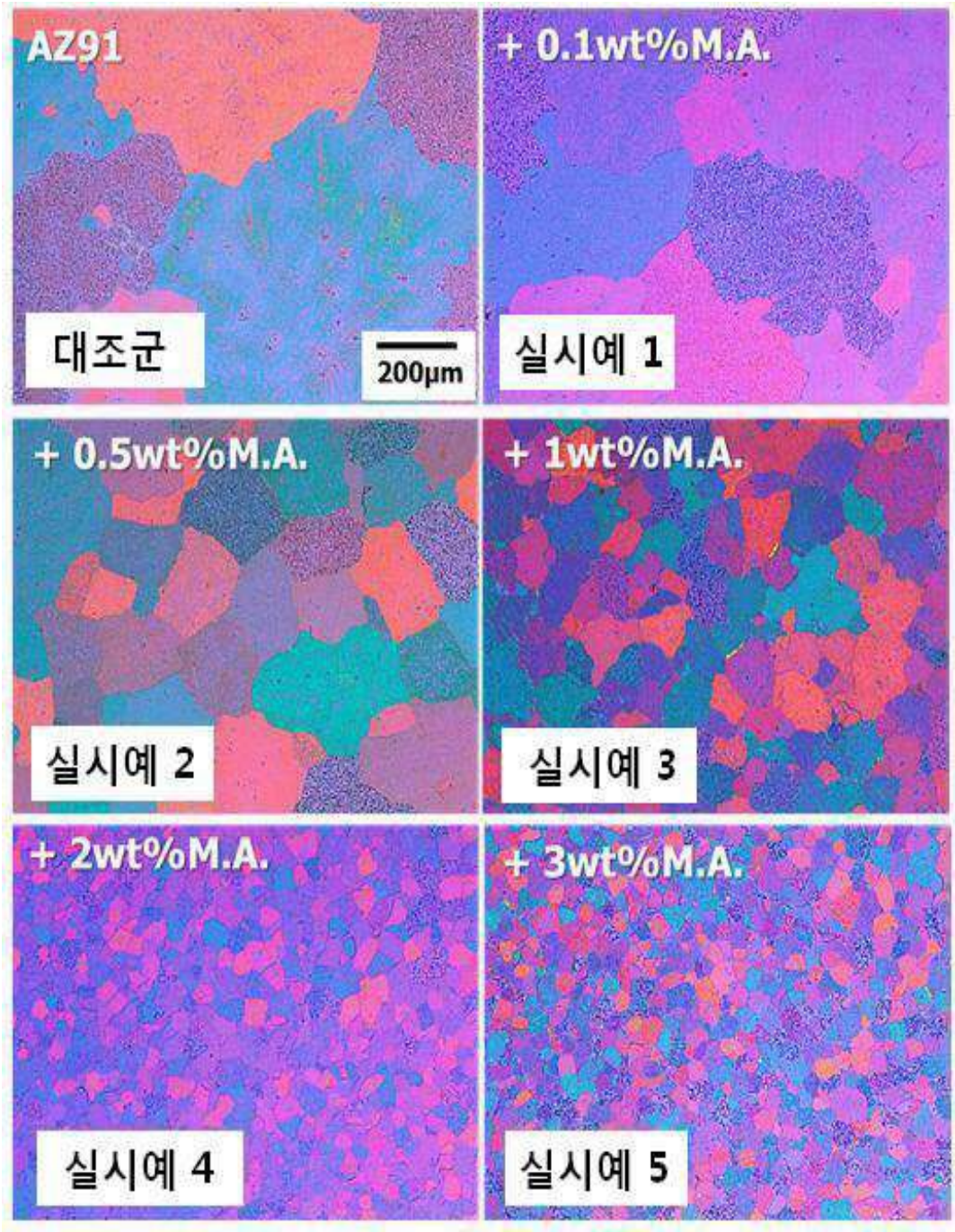


(a) 동일한 중량의 펠렛조건에서
탄산망간의 첨가량에 따른 반응속도



(b) 동일한 첨가량의 탄산망간조건에서
펠렛 중량에 따른 반응속도

도면8


AZ91
대조군
200μm
+ 0.1wt%M.A.
실시예 1
+ 0.5wt%M.A.
실시예 2
+ 1wt%M.A.
실시예 3
+ 2wt%M.A.
실시예 4
+ 3wt%M.A.
실시예 5

도면9

