



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0145971
(43) 공개일자 2024년10월07일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 21/06 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
C22C 1/03 (2023.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C22C 21/06 (2013.01)
C22C 1/026 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7018834</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년12월02일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년06월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/084184</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/104652
국제공개일자 2023년06월15일</p> <p>(30) 우선권주장
21213909.1 2021년12월10일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
알루미늄 라인펠덴 알로이즈 게엠베하
독일 79618 라인펠덴 부크하인스트라세 2</p> <p>(72) 발명자
비스너 스튜어트
스위스 라인펠덴 4310 알테 잘리네 20</p> <p>(74) 대리인
조철현, 황태웅, 김재천</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 AlMg 합금에 대한 칼슘 및 바나듐의 첨가

(57) 요약

적어도 1% Mg, 바람직하게는 1 - 7% Mg의 함량을 갖는 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법이 제안되며, 여기서 용융된 상태로 0.01 - 2% Ca 및 0.01 - 0.3% V가 합금에 첨가된다.

(52) CPC특허분류
C22C 1/03 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 1%, 바람직하게는 1 - 7%의 Mg 함량을 갖는 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법으로서, 0.01 - 2% Ca 및 0.01 - 0.3% V가 용융된 상태로 합금에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.05 - 1% Ca이 용융된 상태로 합금에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 0.07 - 0.5% Ca이 용융된 상태로 합금에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 0.02 - 0.15% V가 용융된 상태로 합금에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 0.02 - 0.08% V가 용융된 상태로 합금에 첨가되는 것을 특징으로 하는, 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2%, 바람직하게는 2 - 7% Mg의 함량을 갖는 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, Ca 및 V가 2개의 Al 모함금으로서 첨가되고, 바람직하게는 제1 모함금은 10% Ca 및 90% Al을 포함하고, 제2 모함금은 10% V 및 90% Al을 포함하는 것을 특징으로 하는, 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, Ca 및 V의 첨가가 680 - 750℃의 용융 온도에서 실시되는 것을 특징으로 하는, 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 다음의 원소: Fe, Mn, Sr, P, Ni, Zn, Cu, Si, Ti, Cr, Mo, Zr, Hf, Ga, B 중 적어도 하나가 용융된 상태로 합금에 첨가되는 것인, 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, Al, Mg, Ca 및 V 이외에 다음의 원소들이 개별적으로 또는 모함금으로서 용융된 상태로 합금에 첨가되는 것인, 방법:

0.8 - 3.0 % Fe, 바람직하게는 0.8 - 2.0%

0 - 2.5% Mn

0 - 0.5% Ti

- 0 - 0.4% Si
- 0 - 0.8% Sr
- 0 - 500 ppm P
- 0 - 4.0 % Cu
- 0 - 10.0% Zn

크롬, 니켈, 몰리브덴, 지르코늄, 하프늄, 갈륨 및 붕소로 이루어진 군으로부터 선택되는 최대 0.5%의 원소 또는 원소 그룹.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄-마그네슘 합금이 다이-캐스트 합금인 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 합금으로서, 다음의 조성으로 이루어지는 것인 합금:

0.8 - 3.0% Fe, 바람직하게는 1.0 - 2.4% Fe, 보다 바람직하게는 1.4% - 2.2% Fe

2.0 - 7.0% Mg, 바람직하게는 3.0% - 5.0% Mg

0.01 - 2% Ca

0.01 - 0.3% V, 바람직하게는 0.02 - 0.15% V, 특히 바람직하게는 0.02 - 0.08% V

최대 2.5% Mn, 바람직하게는 0 - 0.6% Mn

최대 0.5% Ti

최대 0.4% Si

최대 0.8% Sr, 바람직하게는 0 - 0.03% Sr

최대 500 ppm P, 바람직하게는 0 - 50 ppm P

최대 4.0% Cu, 바람직하게는 0 - 0.2% Cu

최대 10.0% Zn, 바람직하게는 0 - 0.5% Zn

크롬, 니켈, 몰리브덴, 지르코늄, 하프늄, 갈륨 및 붕소로 이루어진 군으로부터 선택되는 최대 0.5%의 원소 또는 원소의 그룹 그리고 나머지의 알루미늄 및 불가피한 불순물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 합금에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 보통, 알루미늄 용융물은 폐쇄형 산화물 층(closed oxide layer)을 형성한다. 얇은 산화물 피층은 상대적으로 빠르게 형성되며, 이는 보통 장기간에 걸쳐 크게 증가하지 않는다. 알루미늄 합금이 마그네슘을 포함하는 경우 (AlMg 합금), 이러한 폐쇄형 산화물 층(패시베이션 층)의 형성이 방해되고, 더 강한 산화가 발생되며 이는 장기간에 걸쳐 진행된다. 생성된 콜리플라워-유사 드로스(cauliflower-like dross)는 주로 스피넬 ($MgO - Al_2O_3$)로 이루어지고, 매우 두껍게 될 수 있다. 일정 시간 이후, 용융물 중의 입자가 가라 앉고, 제때 드로스가 제거되지 않는 경우 용광로가 오염된다. 높은 용광로 온도가 이 공정에 유리하다.

[0003] 베릴륨 (Be)의 첨가는 AlMg 용융물의 산화 경향에 긍정적인 영향을 미칠 수 있는 것으로 알려져 있다. 출원인의

이전 특허에서, AlMg 용융물의 산화 경향을 감소시키기 위해 베릴륨이 언급되어 있다. 하나의 예는 EP3159422 A1이다. 여기에서는 $\text{AlMg}_5\text{Si}_2\text{Mn}$ 합금에 10-50 Be ppm이 첨가된다.

[0004] 또한, 베릴륨의 발암 특성으로 인하여 금속 용융물에의 증가된 베릴륨의 첨가는 바람직하지 않으며, 이에 따라 감소된 첨가를 목표로 하여야 한다는 것이 오랫동안 알려져 있다. EP1090156 B1에서는, AlMg 합금에 바나듐 (V) 및 베릴륨을 첨가하는 방법이 제안되어 있다. 바나듐을 첨가함으로써, 베릴륨의 양이 줄어들 수 있고, 이에 상응하는 드로스의 양의 감소도 관찰될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

[0005] **개시내용의 요약**

[0006] 선행 기술로부터 알려진 방법을 추가로 개선하는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 이러한 개선은 특히 용융물 표면 상에 형성되는 산화물 층의 형성을 목표로 한다.

[0007] 하나의 목적은 촉매 반응을 일으키고 이에 따라 알루미늄 용융물 상의 패시베이션 층의 형성을 촉진하는, 원소 또는 원소들의 조합의 첨가를 제공하는 방법을 제공하는 것이다. 패시베이션 층을 형성함으로써, 용융 금속의 추가 산화와 이에 따른 바람직하지 않은 드로스의 형성이 방지된다.

[0008] 발명에 따른 방법은 적어도 1% Mg, 바람직하게는 1 - 7% Mg, 보다 바람직하게는 적어도 2% Mg, 바람직하게는 2 - 7% Mg의 함량을 갖는 알루미늄-마그네슘 합금의 제조에 관한 것이다. 이러한 합금에 0.01 - 2% 칼슘 (Ca) 및 0.01 - 0.3% V가 용융된 상태로 첨가된다.

[0009] 제1 실시양태에서, 0.05% - 1% Ca이 용융된 상태로 합금에 첨가된다.

[0010] 제2 실시양태에서, 0.07% - 0.5% Ca이 용융된 상태로 합금에 첨가된다.

[0011] 제3 실시양태에서, 0.02 - 0.15% V가 용융된 상태로 합금에 첨가된다.

[0012] 제4 실시양태에서, 0.02 - 0.08% V가 용융된 상태로 합금에 첨가된다.

[0013] 제1 실시양태의 바람직한 버전에서, 0.02 - 0.15% V가 용융된 상태로 합금에 첨가된다.

[0014] 제1 실시양태의 추가의 바람직한 버전에서, 0.02 - 0.08% V가 용융된 상태로 합금에 첨가된다.

[0015] 제2 실시양태의 바람직한 버전에서, 0.02 - 0.15% V가 용융된 상태로 합금에 첨가된다.

[0016] 제2 실시양태의 추가의 바람직한 버전에서, 0.02 - 0.08% V가 용융된 상태로 합금에 첨가된다.

[0017] 발명에 따른 방법에서, Ca 및 V는 알루미늄-마그네슘 합금의 제조 과정에서 알루미늄 모합금(aluminium master alloy)으로서 첨가되고, 바람직하게는 제1 모합금은 10% Ca 및 90% Al을 포함하고, 제2 모합금은 10% V 및 90% Al을 포함한다.

[0018] 발명에 따른 방법에서, Ca 및 V는 680 - 750°C의 용융 온도에서 첨가된다.

[0019] 발명에 따른 방법에서, 다음의 원소들 중 적어도 하나가 용융된 상태로 합금에 첨가된다: 철 (Fe), 망간 (Mn), 스트론튬 (Sr), 인 (P), 니켈 (Ni), 아연 (Zn), 구리 (Cu), 규소 (Si), 티타늄 (Ti), 크롬 (Cr), 몰리브덴 (Mo), 지르코늄 (Zr), 하프늄 (Hf), 갈륨 (Ga), 붕소 (B).

[0020] 발명에 따른 방법에서, Al, Mg, Ca 및 V 이외에 다음의 원소가 개별적으로 또는 모합금으로서 용융된 상태로 합금에 첨가된다:

[0021] 0.8 - 3.0 % Fe, 바람직하게는 0.8 - 2.0 % Fe

[0022] 0 - 2.5% Mn

[0023] 0 - 0.5% Ti

[0024] 0 - 0.4% Si

[0025] 0 - 0.8% Sr

[0026] 0 - 500 ppm P

- [0027] 0 - 4.0 % Cu
- [0028] 0 - 10.0% Zn
- [0029] Cr, Ni, Mo, Zr, Hf, Ga 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 최대 0.5%의 원소 또는 원소들의 그룹.
- [0030] 본 출원에 백분율이 언급되는 경우, 이는 중량 백분율 (wt%; w%)로서 이해되어야 한다.
- [0031] 본 출원에서 용융된 상태를 지칭하는 경우, 이는 바람직하게는 680 내지 750℃의 온도를 가진 용융된 금속을 정의하며, 이에서 Ca 및 V는 완전하게 용해될 수 있고, 다른 모든 합금 원소가 완전하게 용해된다.
- [0032] 발명에 따른 방법에 의해 제조된 합금은 다이-캐스트 합금(die-cast alloy)이다.
- [0033] 발명에 따른 방법에 의해 제조된 Al-Mg 합금은 다음의 원소로 이루어진다:
- [0034] 0.8 - 3.0% Fe, 바람직하게는 1.0 - 2.4% Fe, 보다 바람직하게는 1.4% - 2.2% Fe
- [0035] 2.0 - 7.0% Mg, 바람직하게는 3.0% - 5.0% Mg
- [0036] 0.01 - 2% Ca
- [0037] 0.01 - 0.3% V, 바람직하게는 0.02 - 0.15%, 특히 바람직하게는 0.02 - 0.08%
- [0038] 최대 2.5% Mn, 바람직하게는 0 - 0.6% Mn
- [0039] 최대 0.5% Ti
- [0040] 최대 0.4% Si
- [0041] 최대 0.8% Sr, 바람직하게는 0 - 0.03% Sr
- [0042] 최대 500 ppm P, 바람직하게는 0 - 50 ppm P
- [0043] 최대 4.0% Cu, 바람직하게는 0 - 0.2% Cu
- [0044] 최대 10.0% Zn, 바람직하게는 0 - 0.5% Zn
- [0045] Cr, Ni, Mo, Zr, Hf, Ga 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 최대 0.5%의 원소 또는 원소 그룹 그리고 나머지의 Al 및 불가피한 불순물(unavoidable impurities).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 실시예
- [0047] 산화로부터 보호되어야 하는 AlMg 합금을 개방형 도가니에서 특정 시간 동안 정의된 온도에서 대기 중에서 정치시킨다. 이후 산화물 층의 형성이 결정된다. 4 - 6%의 Mg 함량을 갖는 Al 합금에서, 눈에 보이는 산화물 층은 수일 후에 나타나며, 이의 강도는 Mg 함량이 없는 Al 합금보다 상당히 더 높다.
- [0048] 다음의 15개 테스트 시험이 Tech Center Rheinfelden에서 수행되었다. 합금을 개방형 전기 가열 도가니 용광로에서 생성하였다. 700℃의 용융 온도에서, 고압 다이 캐스팅 시험을 실시하였고, 용융물을 대기 중에 정치시켰다. 캐스팅 테스트를 400 톤 다이 캐스팅 셀에서 수행하였고, 생성된 테스트 플레이트는 260 x 60 x 3 mm 치수를 가졌다. 이들 테스트 플레이트로부터 인장 시편을 취하였고, 6개 시편의 평균 값을 결정하였다. 대기 중에 정치된 테스트의 경우, 테스트 시험당 8kg의 용융물을 작은 개방형 도가니로 이송시켰다. 이러한 작은 도가니 중 3개를 더 큰 전기 가열 도가니 용광로에 배치하였고, 3 또는 10일 동안 700℃에서 정치시켰다.
- [0049] 다음의 표에 나타난 조사된 조성물 V1 내지 V15는 베릴륨이 없는 조성물이다. 베릴륨은 AlMg 합금의 산화 경향을 개선하기 위한 원소로서 알려져 있고, Ca 및 V의 효과의 평가를 왜곡시킬 것이다.
- [0050] Ca 및 V의 첨가로 개선될 수 있는 산화물 층의 형성은 3개의 예정된 분류를 기준으로 평가되었다. 유형 A에 따른 산화물 층을 목적으로 한다. 유형 B는 불량한 결과로 분류되고, 유형 C는 산화물 층의 형성에 대한 매우 불량한 결과로서 분류된다. 다음의 실시예에 사용되는 바와 같은 이러한 분류는 아래에 보다 상세하게 설명된다.
- [0051] 유형 A: 용융 금속과 함께 움직이는 매우 얇은 산화물 층. 이는 기계적 작용에 저항성이지 않다.
- [0052] 유형 B: 용융물이 움직일 때 조각들로 파괴되는 얇은 반고체 산화물 층. 기계적 작용에 대해 약간의 저항성.

[0053] 유형 C: 용융물과 함께 움직이지 않는 고체 산화물 층. 기계적 작용에 대해 상당한 저항성.

번호	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ca	V	Ti
V1	0,04	1,6	0,001	0,006	4,25	0,00	0,025	0,002
V2	0,04	1,6	0,002	0,005	4,25	0,10	0,025	0,002
V3	0,04	1,6	0,002	0,005	4,25	0,20	0,025	0,003
번호	Rm	Rp0,2	A	산화물 층				
	[MPa]	[MPa]	[%]	3일	10일			
V1	255	123	14,2	유형 C	유형 C			
V2	254	122	14,1	유형 B	유형 B			
V3	255	123	13,8	유형 A	유형 A			

번호	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ca	V	Ti
V4	0,04	1,2	0,001	0,005	3,8	0,15	0,025	0,004
V5	0,04	1,2	0,002	0,005	3,8	0,15	0,050	0,005
V6	0,04	1,2	0,002	0,005	3,8	0,25	0,050	0,005
번호	Rm	Rp0,2	A	산화물 층				
	[MPa]	[MPa]	[%]	3일	10일			
V4	246	113	15,2	유형 A	유형 B			
V5	246	112	15,2	유형 A	유형 A			
V6	246	113	14,2	유형 A	유형 A			

번호	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ca	V	Ti
V7	0,04	1,15	0,001	0,002	3,79	0,00	0,010	0,005
V8	0,05	1,15	0,001	0,002	3,78	0,11	0,024	0,005
V9	0,05	1,16	0,001	0,003	3,83	0,11	0,024	0,005
번호	Rm	Rp0,2	A	산화물 층				
	[MPa]	[MPa]	[%]	3일	10일			
V7	241	110	17,2	유형 B	유형 C			
V8	242	111	15,2	유형 A	유형 A			

[0054]

V9 242 111 15,4 유형 A 유형 A

번호	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ca	V	Ti
V10	0,05	1,59	0,001	0,002	5,18	0,07	0,030	0,005
V11	0,05	1,60	0,001	0,002	5,39	0,07	0,030	0,005
V12	0,05	1,57	0,001	0,003	5,96	0,07	0,030	0,005

번호	Rm	Rp0,2	A	산화물 층	
	[MPa]	[MPa]	[%]	3일	10일
V10	270	128	13,0	유형 A	유형 A
V11	277	131	13,5	유형 A	유형 A
V12	284	139	11,8	유형 A	유형 A

번호	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ca	V	Ti
V13	0,05	1,66	0,002	0,007	4,33	0,20	0,01	0,002
V14	0,05	1,67	0,002	0,008	4,32	0,30	0,01	0,002
V15	0,05	1,65	0,002	0,007	4,27	0,40	0,01	0,003

번호	Rm	Rp0,2	A	산화물 층	
	[MPa]	[MPa]	[%]	3일	10일
V13	259	119	13,6	유형 C	유형 C
V14	255	120	11,8	유형 A	유형 B
V15	257	122	10,5	유형 A	유형 A

[0055]

[0056]

0% Ca 및 0% Be으로 대기 중에서 정치시킨 용융물은 단지 3일 후 유형 C의 고체 산화물 층을 생성하였다. Ca 및 V의 첨가는 산화물 층의 형성을 상당히 감소시켰다. 두 원소의 조합은 원소들 중 하나 단독보다 더 양호한 효과를 나타내었다.