

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 1월 18일 (18.01.2018) WIPO | PCT

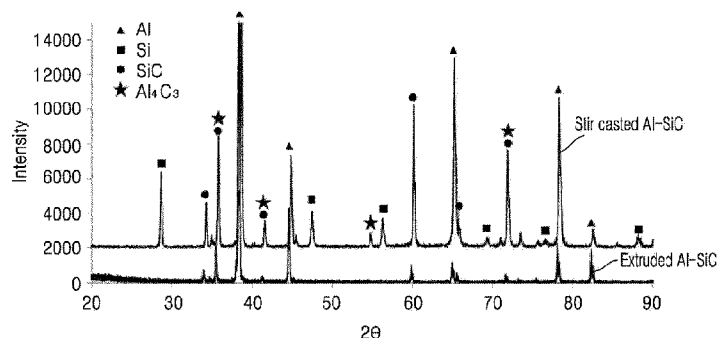


(10) 국제공개번호
WO 2018/012798 A1

- (51) 국제특허분류:
B22D 27/20 (2006.01) *C22C 1/04* (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) *C23C 8/60* (2006.01)
C22C 23/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/007227
- (22) 국제출원일: 2017년 7월 6일 (06.07.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0088226 2016년 7월 12일 (12.07.2016) KR
- (71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) [KR/KR]; 34103 대전시 유성구 가정북로 156 (장동), Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 배준호 (BAE, Jun Ho); 51018 경상남도 김해시 율하2로 125, Gyeongsangnam-do (KR). 김하식 (KIM, Ha Sik); 51204 경상남도 창원시 마산회원구 구암북7길 3-1, Gyeongsangnam-do (KR). 유봉선 (YOU, Bong Sun); 51426 경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 204동 1003호, Gyeongsangnam-do (KR). 임창동 (YIM, Chang Dong); 03933 서울시 마포구 성암로11길 60, 104동 901호, Seoul (KR). 문병기 (MOON, Byoung Gi); 51651 경상남도 창원시 진해구 풍호로35번길 11, 108동 1301호, Gyeongsangnam-do (KR). 서종식 (SUH, Joung Sik); 51475 경상남도 창원시 성산구 삼정자로 78, 123동 101호, Gyeongsangnam-do (KR). 김영민 (KIM, Young Min); 34200 대전시 유성구 상대남로 26, 904동 1701호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 이인행 (LEE, In Haeng); 06651 서울시 서초사임당로 28 나이스빌딩 2층 올민국제특허법률사무소, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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).

(54) Title: GRAIN REFINER FOR MAGNESIUM ALLOY, METHOD FOR PREPARING SAME, AND GRAIN REFINEMENT METHOD FOR MAGNESIUM ALLOY

(54) 발명의 명칭: 마그네슘 합금의 결정립 미세화제 및 그 제조방법과 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법



(57) Abstract: The present invention provides a grain refiner for a magnesium alloy, which has a structure wherein SiC is dispersed in an aluminum matrix, and a method for preparing the grain refiner for a magnesium alloy, comprising a molding step in which SiC is dispersed in an aluminum matrix having solid-phase aluminum powder integrally formed therein due to solid-phase diffusion as a result of pressurizing a powder mixture of the solid-phase aluminum powder and solid-phase SiC powder.

(57) 요약서: 본 발명은 SiC가 알루미늄 기지에 분산된 조직을 가지는, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제와 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 가압함으로써 고상의 알루미늄 분말이 고상확산에 의해 일체화되어 형성된 알루미늄 기지에 SiC가 분산되는 성형 단계를 포함하는 마그네슘 합금의 결정립 미세화제 제조방법을 제공한다.



공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 마그네슘 합금의 결정립 미세화제 및 그 제조방법과 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 합금의 결정립 미세화제 및 그 제조방법과 합금의 결정립 미세화 방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 마그네슘 합금의 결정립 미세화제 및 그 제조방법과 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 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.
- [3] 마그네슘 합금의 주조 결정립 미세화 방법에는 다양한 방법이 있다. 가장 효과적인 방법으로 알려진 지르코늄 첨가법은 0.5중량% 내지 1.0중량%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 있어 실용화에 어려운 점이 있다.
- [4] 알루미늄이 함유된 마그네슘 합금에서는 탄소 첨가법이 우수한 효과를 보이고 있으며 방법으로는 용탕에 미세한 탄소 분말을 직접 투입하는 방법과 탄소를 함유하는 무기 화합물을 투입하는 방법으로 나뉜다. 상기 탄소 첨가법은 과열처리법과 비교할 때 용탕을 높은 온도까지 가열할 필요가 없어 경제적 측면에서 우수하기 때문에 마그네슘(Mg)-알루미늄(Al)계 합금에서는 가장 중요한 미세화 방법으로 알려져 있다.
- [5] 그런데 상술한 탄소 첨가법 중 탄소 분말을 직접 투입하는 방법은 용탕 중에 탄소를 함유하는 미세 탄소분말, 활성 탄소(carbon black) 등을 직접 투입하는 방법으로서 투입 중 탄소 분말이 균일하게 분산되지 않고 대부분 용탕 위로 부상하여 미세화 효율이 떨어지는 단점이 있다. 이에 따라 탄소 첨가법은 일반적으로 무기화합물 형태로 용탕에 투입하는 방법이 더 광범위하게 사용되고 있는데, 다양한 형태의 무기화합물을 이용한 주조 결정립 미세화 기술이 개발되어 왔으나, 현재까지 개발된 무기화합물을 이용하는 방법은, 높은 비용, 복잡한 공정 또는 작업 유해성과 같은 문제점을 적어도 하나 이상 가지는 문제점이 있다.
- [6] 탄소 무기화합물 미세화제 가운데 SiC 분말을 이용한 결정립 미세화 방법이 있으나 미세화 효율은 SiC의 입자 크기 및 형태에 크게 영향을 받으며 특히 분말 형태의 입자 첨가는 공정 방법이 간단하지가 않고 미세화 효율을 크게

저하시킨다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 종래의 SiC 첨가 방법에 비해 공정이 간단하며 미세화 효율이 우수한 마그네슘 합금의 결정립 미세화제 및 그 제조방법과 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 관점에 의한 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 제공한다. 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제는 SiC가 알루미늄 기지에 분산된 조직을 가진다. 상기 조직은 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 가압함으로써 형성된 조직이며, 상기 알루미늄 기지는 상기 고상의 알루미늄 분말이 고상확산에 의해 일체화되어 형성될 수 있다. 나아가, 상기 알루미늄 기지는 상기 알루미늄 분말의 경계가 남아있지 않으면서 고상확산에 의해 일체화되어 형성될 수 있다. 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제는 상기 SiC가 알루미늄 기지에 분산된 조직을 감싸는 금속 튜브를 더 포함할 수 있다. 상기 금속 튜브는 알루미늄 및 마그네슘 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 함유하는 튜브를 포함할 수 있다.
- [9] 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제들에서, 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 형상은 봉상을 가지며, 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제에서 SiC 부피비는 20% 보다 클 수 있다.
- [10] 본 발명의 다른 관점에 의한 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 제조방법을 제공한다. 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 제조방법은 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 가압함으로써 상기 고상의 알루미늄 분말이 고상확산에 의해 일체화되어 형성된 알루미늄 기지에 SiC가 분산되는 성형 단계를 포함한다.
- [11] 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 제조방법에서, 상기 성형 단계는 상기 혼합분말을 금속 튜브에 장입 봉인하는 단계; 및 봉인된 상기 금속 튜브를 가압함으로써 상기 고상의 알루미늄 분말이 고상확산에 의해 일체화되어 형성된 알루미늄 기지에 SiC가 분산되는 단계;를 포함할 수 있다.
- [12] 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 제조방법에서, 상기 가압은 압출 공정, 등압성형 공정, 고온등압압축(HIP) 공정, 압연 공정, 사출 공정, 분무성형 공정, 폭발성형, 충격파성형 공정 또는 자기펄스성형 공정 중에서 선택된 적어도 어느 하나 이상의 공정에 의하여 구현될 수 있다.
- [13] 본 발명의 또 다른 관점에 의한 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법을 제공한다. 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법은 마그네슘 합금의 용해 과정에, 상술한 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 첨가하고 주조하는

단계를 포함한다. 이 경우, 마그네슘 합금의 결정립 평균 크기가 $50\mu\text{m}$ 내지 $80\mu\text{m}$ 범위를 가지는 것을 특징으로 한다.

- [14] 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법에서, 상기 마그네슘 합금의 용해 과정은 Al과 Mn을 포함하는 마그네슘 합금의 용해 과정을 포함하되, 주조된 마그네슘 합금의 미세조직 내에 Al, Mn, Si 및 C를 포함하는 이차상(secondary phase)이 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 이차상은 Al/Mn의 중량비가 1.3 내지 1.6이며, 평균 입자크기가 $3\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 이며, 상기 이차상의 형태는 폴리고날(polygonal) 형태일 수 있다.

발명의 효과

- [15] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 미세화제 제조 과정에서 SiC 계면에 형성되는 Al_4C_3 화합물 형성을 Si을 추가로 첨가하지 않으면서도 억제할 수 있고, 상술한 바와 같이 추가로 Si을 첨가하지 않아도 되므로 상기 Si로 인해 마그네슘 합금 제조 시 결정립계에 과도하게 형성되는 Mg_2Si 화합물을 방지할 수 있다. 또한, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제가 알루미늄 합금과의 복합재료로 이루어져 있어 종래의 SiC 입자 형태의 미세화제에 비해 간편하게 마그네슘 용탕에 투입할 수 있어 공정 비용을 절감할 수 있을 뿐 아니라, 기존의 SiC 미세화 방법에 비해 결정립 미세화 효과도 향상시킬 수 있다. 또한 종래 방법을 통한 SiC 입자 첨가법은 산업현장에서와 같은 대용량 주조 시설에서 사용하기 위해서는 부가적인 주입 장치가 필요하기 때문에 공정비용의 상승을 초래하고 미세화 효율에 대한 편차가 큰 반면 본 발명을 통한 SiC첨가 방법은 재연성이 우수하며 대용량에서도 종래의 합금화 공정으로 첨가가 가능하며 연속주조, DC(Direct Chill) 캐스팅, 다이캐스팅, 저압 다이캐스팅과 같이 중간재 제조 및 주조제 제조 공정 등 다양한 공정에 폭넓게 적용이 가능하다. 또한, 본 발명에 의해 미세화처리된 주조 마그네슘 합금은 미세화 처리하기 전의 결정립 크기에 비하여 현저하게 미세화된 $50\mu\text{m}$ 내지 $80\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 가질 수 있어, 향상된 기계적 특성 및 가공성을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 수송기기, 전자제품, 스포츠 레저용품에 이르기까지 폭넓게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 제조하는 방법에서 혼합분말을 구성하는 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 사진이다.
- [17] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 전체 및 단면을 각각 촬영한 광학 사진이다.
- [18] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 단면을 촬영한 SEM 사진이며, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 성분을 분석하기 위한 EDS 측정 장치에서 촬영한 사진이다.

- [19] 도 6은 상용 AZ91 합금의 미세조직을 촬영한 사진이고, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 첨가한 AZ91 합금의 미세조직을 촬영한 사진이다.
- [20] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 첨가한 마그네슘 합금에서 이차상이 나타남을 확인한 사진이다.
- [21] 도 9 및 도 10은 본 발명의 비교예에 의하여 구현된 마그네슘 합금(AZ91 합금)의 미세조직을 나타낸 사진들이다.
- [22] 도 11은 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 XRD 분석 결과를 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 적어도 일부의 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 도면에서 동일한 부호는 동일한 요소를 지칭한다.
- [24] 본 발명의 기술적 사상에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제는 SiC가 알루미늄 기지에 분산된 조직을 가진다.
- [25] 예를 들어, 상기 조직은 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 가압함으로써 형성된 조직일 수 있다. 이 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제는 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 가압함으로써 구현된 Al-SiC 복합재료를 포함할 수 있다. 본 마그네슘 합금의 결정립 미세화제는 SiC가 알루미늄 기지에 분산된 조직을 가지되, 상기 알루미늄 기지는 상기 고상의 알루미늄 분말이 고상확산에 의해 일체화되어 형성되는 것을 특징으로 한다. 즉, 구현된 마그네슘 합금의 결정립 미세화제에서는 원재료인 상기 알루미늄 분말의 경계가 남아있지 않게 된다.
- [26] 이에 대한 구체적인 실시예로서, 상기 알루미늄 기지는 상기 혼합분말을 알루미늄 튜브에 장입봉인하고 상기 알루미늄 튜브를 가압함으로써 상기 고상의 알루미늄 분말과 상기 알루미늄 튜브가 고상확산에 의해 일체화되어 형성될 수도 있다.
- [27] 이에 따르면, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제인 Al-SiC 복합재료를 형성하는 과정에서 고상의 SiC 분말과 액상의 알루미늄이 계면반응하는 단계를 원천적으로 배제함으로써 미세화제를 제조하는 과정에서 발생하는 불균일한 Al₄C₃ 화합물 형성을 억제할 수 있고, 이로 인해 미세화제에 추가되는 Si를 배제함으로써 마그네슘 합금에 첨가하여 주조하는 동안 결정립계에 형성하는 Mg₂Si 화합물을 억제할 수 있는 바, 이에 대한 설명은 본 발명의 비교예와 함께

후술한다.

- [28] 본 발명에서 적용되는 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법은, Al을 합금원소로 포함하는 마그네슘 합금의 미세화에 적용될 수 있는 것으로, SiC를 함유하는 알루미늄 복합재료로 이루어진 결정립 미세화제를 마그네슘 합금에 대해, 예를 들어, 0.5중량% 내지 1중량%로 첨가할 수 있다.
- [29] 상기 마그네슘 합금에는 합금원소로 Al을 포함하는데, 이때 Al 함량이 5중량% 미만일 경우 주조합금으로서 고용강화로 인한 제품의 강성이 저하되며 주조성이 크게 낮아지는 특징이 있으며, 10중량%를 초과할 경우 입계에 형성되는 조대한 $Mg_{17}Al_{12}$ 공정상으로 인해 기계적 특성이 저하되므로, Al의 함량은 5~10중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [30] 또한, 상기 마그네슘 합금에는 Zn이 선택적으로 포함될 수 있는데, 이때 Zn의 함량이 0.1중량% 미만일 경우 고용강화 효과가 크게 떨어지고, 2중량% 초과일 경우 합금 내에 저융점의 금속간화합물이 편석대에 형성하게 되어 열처리시 결함을 유발하므로 바람직하게 0.1~2중량%를 포함할 수 있다.
- [31] 또한, 상기 마그네슘 합금으로는 Al을 포함하는 주조용 합금이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있으나, 바람직하게 AM60합금, AZ80합금, AZ91합금과 같은 상용 마그네슘 합금이 사용될 수 있다.
- [32] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 제조하는 방법에서 혼합분말을 구성하는 (a) 고상의 알루미늄 분말과 (b) 고상의 SiC 분말의 사진이다.
- [33] 도 1을 참조하면, $35\mu m$ 보다 작은 입자 크기를 가지는 알루미늄 분말과 $35\mu m$ 보다 작은 입자 크기를 가지는 SiC 분말을 제공한다. 고상의 알루미늄 분말은 순수한 알루미늄 분말 또는 알루미늄 합금 분말일 수 있다. 알루미늄 합금이 사용될 경우, 첨가된 합금성분과 마그네슘 합금성분과의 관계를 고려하여 알루미늄 합금성분이 고려되어야 하며, 예를 들어, Al359 합금과 같은 상용 합금이 사용될 수 있다. 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말을 교반하여 혼합분말을 형성한 후에, 예를 들어, 알루미늄 튜브와 같은 알루미늄 용기 내에 장입하고 봉인한다. 계속하여, 상기 봉인된 알루미늄 튜브를, 예를 들어, $400^{\circ}C$ 의 고온에서 예열한 후에 압출기를 통하여 가압 압출하여 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 형성한다.
- [34] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 전체 및 단면을 각각 촬영한 광학 사진이다.
- [35] 도 2를 참조하면, 압출을 통하여 구현한 봉상의 마그네슘 합금의 결정립 미세화제가 나란히 배열되어 있다. 봉상으로 길게 제조된 마그네슘 합금의 결정립 미세화제는 연속주조 및 상용화된 주조 설비에 적용이 용이하다. 이에 비하여, SiC 분말을 마그네슘 용탕에 직접 투입하여 주조 결정립을 미세화하고자 하는 경우, 투입을 위한 부가적인 별도의 장치와 공정이 필요하여 제조단가가 높아지며 작업 유해성 측면에서 불리하다는 단점을 가진다.

- [36] 도 3을 보면 본 발명에 의해 제조된 미세화제의 단면에서 알루미늄 튜브영역과 분말혼합으로 인한 내부 영역이 구분되어 보인다. 이는 압출로 제조되는 과정에서 알루미늄 캔의 외벽이 압출 후에도 유지가 되어 분말 혼합된 영역을 감싸고 있음을 알 수 있다.
- [37] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 단면을 촬영한 SEM 사진이며, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 성분을 분석하기 위한 EDS 측정 장치에서 촬영한 사진이다.
- [38] 도 4를 참조하면, 압출 후에 SiC 분말은 압출 전 형태와 크기를 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 반면에, 초기의 알루미늄 분말은 분말 계면이 남아있지 않고 알루미늄 기지로 변형됨을 확인할 수 있다. 나아가, 도 3에서 광학으로 관찰된 알루미늄 튜브와의 경계면을 좀 더 확대해보면 압출 후에는 알루미늄 튜브와 알루미늄 분말이 동일한 기지 형태로 보일 정도로 초기의 알루미늄 분말 형태가 남아있지 않음을 확인할 수 있으며, 다만, SiC 분말의 분포를 통해 튜브와의 경계면을 확인할 수 있을 뿐이다. 만약, 알루미늄 분말의 형태가 잔존하는 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 마그네슘 용탕에 투입하게 되면, 분말 계면 특성으로 인해 용해되지 않고 SiC와 흡착되어 마그네슘 용탕 내에서 균일하게 분산되지 않고 뭉쳐서 결함으로 작용하게 된다.
- [39] 도 3 및 도 4를 참조하여 상술한 내용을 요약하자면, 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제는, 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 압출함으로써 SiC가 알루미늄 기지에 분산된 내부조직과 상기 내부조직을 감싸는 알루미늄 튜브를 포함하되, 상기 내부조직을 구성하는 알루미늄 기지는 상기 알루미늄 분말의 경계가 남아있지 않으면서 고상확산에 의해 일체화되어 형성되며, 나아가, 상기 튜브와 상기 내부조직의 기지는 알루미늄 원소의 관점에서는 동일한 알루미늄 매트릭스로 보일 정도로 알루미늄 분말의 경계가 보이지 않는다.
- [40] 한편, 상술한 본 발명의 일 실시예에 의하면, 알루미늄 분말과 SiC 분말을 감싸는 형태의 튜브로서 알루미늄 튜브를 상정하였으나, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되지 않으며, 알루미늄 분말과 SiC 분말을 감싸는 금속 튜브에도 적용할 수 있다. 즉, 본 마그네슘 합금의 결정립 미세화제는 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 압출함으로써 SiC가 알루미늄 기지에 분산된 내부조직과 상기 내부조직을 감싸는 금속 튜브를 포함하되, 상기 내부조직을 구성하는 알루미늄 기지는 상기 알루미늄 분말의 경계가 남아있지 않으면서 고상확산에 의해 일체화되어 형성된다. 이 경우, 알루미늄 분말과 SiC 분말을 감싸는 상기 금속 튜브는 압출 공정이 가능한 성형성이 우수한 임의의 금속 재질을 함유할 수 있으며, 예를 들어, 상기 금속 튜브는 알루미늄 및 마그네슘 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 함유할 수 있다.
- [41] 도 5를 참조하면, 압출되어 구현된 마그네슘 합금의 결정립 미세화제 조직 상에 EDS 성분 분석을 수행한 결과 ①영역은 SiC 성분이 검출되며 ②영역은 알루미늄

성분이 검출됨을 확인할 수 있다(표 1 참조).

[42] [표1]

EDS 결과	원소	원자비(%)
① 영역	C	59.6
	Si	40.4
② 영역	Al	100

[43] 도 6은 상용 AZ91 합금의 미세조직을 촬영한 사진이고, 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 첨가한 AZ91 합금의 미세조직을 촬영한 사진이다. 도 7에서 구현한 AZ91 합금은 750°C로 용융된 상용 AZ91 합금의 용탕에 23.5중량% SiC가 첨가된 알루미늄 복합재료인 미세화제를 약 0.7중량% 첨가하고 약 5~10분 유지 후 직경 80mm 크기의 빌렛 형태로 주조한 합금이다. 첨가된 미세화제의 미세화 효과를 확인하기 위하여, 빌렛 하부에서 2cm 가량 상부를 절단하여 표면 가공한 후, 미세조직을 관찰하여 결정립 미세화를 평가하였다.

[44] 도 6과 도 7을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 첨가한 AZ91 합금이 미세화제를 첨가하지 않은 상용 AZ91 합금보다 조직이 더 미세화됨을 비교 확인할 수 있다. 도 7에 개시된 마그네슘 합금의 결정립 평균 크기는 50 μ m 내지 80 μ m 범위를 가지는 것으로 측정되었다.

[45] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 첨가한 마그네슘 합금에서 이차상이 나타남을 확인한 사진이다.

[46] 도 8을 참조하면, 상기 마그네슘 합금의 용해 과정은 Al과 Mn을 포함하는 마그네슘 합금의 용해 과정을 포함하는 바, 주조된 마그네슘 합금의 미세조직 내에 Al, Mn, Si 및 C를 포함하는 이차상(secondary phase)이 형성됨을 확인하였다. 즉, 상기 마그네슘 합금의 미세조직은 β 상 외에 Al-Mn-Si-C의 이차상이 주도적으로 형성됨을 확인할 수 있다. 상기 이차상은 Al/Mn의 중량비가 1.3 내지 1.6이며, 평균 입자크기가 3 μ m 내지 15 μ m 이다. 상기 이차상의 형태는 경계면이 직선 형상의 복수의 변을 가지는 폴리곤(polYGON) 형태이다. 마그네슘 주조 조직에서 이와 같은 이차상은 보고된 바가 없으며, 이와 같은 이차상의 생성이 종래의 미세화제 및 SiC 첨가 방법에 비해 더 나은 미세화 효과에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

[47] 도 9 및 도 10은 본 발명의 비교예에 의하여 구현된 마그네슘 합금(AZ91 합금)의 미세조직을 나타낸 사진들이다.

[48] 본 발명의 비교예는, 상술한 본 발명의 실시예와 달리, 고상의 SiC 분말을 알루미늄 용탕에 투입하여 구현한 Al-SiC 복합재료를 마그네슘 합금의 결정립

미세화제로 사용한다. 즉, 본 발명의 비교예에 사용된 Al-SiC 복합재료는 상용화된 Stir casting 공정을 통해 제조된다.

- [49] 본 발명의 비교예에 사용된 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 제조방법에서는 제조과정에서 액상의 알루미늄과 SiC 분말의 계면반응을 통해 형성되는 Al_4C_3 상이 형성된다. 이 때 형성되는 Al_4C_3 상은 SiC 입자의 표면을 감싸는 형태이며 이로 인해 일부 SiC가 마그네슘 액상에서 분해되지 않고 남아 편석되어 결함으로 작용한다. 따라서, 액상의 알루미늄과 SiC 분말의 계면반응을 통해 형성되는 Al_4C_3 상을 억제하기 위하여 7중량% 내지 9중량%의 Si 원소가 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 제조과정에 첨가될 수 있다. 이 경우, 상기 복합소재를 마그네슘 합금에 다량 첨가하게 되면 Si 함량이 높아지게 되고 이에 따라 Mg_2Si 가 결정립계에 형성되어 기계적 특성을 저하시키는 요인으로 작용한다. 물론, 복합소재 제조 시 다량의 Si를 첨가함에도 불구하고 Al_4C_3 상의 형성이 완전히 억제되지는 않고 일부의 Al_4C_3 상이 형성됨을 확인하기도 하였다.
- [50] 도 9를 참조하면, 분해되지 않고 남은 SiC 주변부에 다량의 Al-C(Al_4C_3) 화합물과 Mg-Si(Mg_2Si) 화합물이 검출됨을 확인할 수 있다. Al-SiC 복합소재에서 일부 Al과 SiC 계면에서 Al-C(Al_4C_3) 화합물이 형성되고 이때 분해된 Si가 주변부에 편석되어 있음을 확인하였다. 마그네슘 용탕에 첨가되어 용해되면서 편석된 Si가 Mg와 결합하여 Mg_2Si 를 형성하여 SiC 주변부에 $Mg_2Si + Al_4C_3$ 입자가 복합적으로 형성된다. 이러한 계면 주변부 상들은 SiC가 마그네슘 용탕 내에서 분해되는 것을 방해하여 그대로 존재하게 한다.
- [51] 도 10을 참조하면, 본 발명의 비교예에 의하여 Stir casted Al-SiC를 1wt%첨가한 AZ91 합금의 조직을 평가하였다. Stir casting으로 제조된 Al-SiC 복합소재에는 앞서 언급한대로 Si 원소가 다량 첨가되어 있어 마그네슘 합금에 1wt% 이상 첨가하게 되면 마그네슘 결정립계에 다량의 Mg_2Si 상이 형성되고 이는 인장특성을 떨어뜨리는 원인으로 작용할 수 있다.
- [52] 도 11은 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 XRD 분석 결과를 비교한 그래프이다. 'Extruded Al-SiC' 항목은 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제에 해당하고, 'Stir casted Al-SiC' 항목은 상술한 본 발명의 비교예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제에 해당한다.
- [53] 도 11을 참조하면, 본 발명의 비교예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제에서는 Al 액상과 고상 SiC 분말 표면에서 계면확산을 통해 Al_4C_3 상이 형성됨에 반하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 합금의 결정립 미세화제에서는 알루미늄 분말과 SiC 분말의 고상 압출을 통해 Al_4C_3 상의 형성이 원천적으로 봉쇄됨을 확인할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 Al-SiC 미세화제는 마그네슘 용탕에 투입 시에 별도의 추가적인 Si 원소가 첨가되지 않으며 Al-SiC 계면에 Al_4C_3 상이 형성되지 않아 비교예에서

언급한 문제점들을 해결할 수 있다. 나아가, 마그네슘 용탕에 투입 시에 별도의 추가적인 Si 원소를 첨가하는 경우에 유발되는 문제점을 고려할 필요가 없으므로, 마그네슘 합금의 용탕에 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 투입하는 공정에서 추가적인 공정 및 비용 없이 SiC 함량을 20% 이상 증가시킬 수 있다는 유리한 효과를 기대할 수 있다.

- [54] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

청구범위

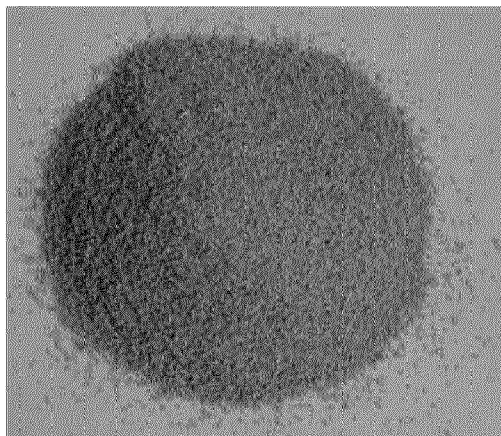
- [청구항 1] SiC가 알루미늄 기지에 분산된 조직을 가지는, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 조직은 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 가압함으로써 형성된 조직이며, 상기 알루미늄 기지는 상기 고상의 알루미늄 분말이 고상확산에 의해 일체화되어 형성된, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
상기 알루미늄 기지는 상기 알루미늄 분말의 경계가 남아있지 않으면서 고상확산에 의해 일체화되어 형성된, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 SiC가 알루미늄 기지에 분산된 조직을 감싸는 금속 튜브를 더 포함하는, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
상기 금속 튜브는 알루미늄 및 마그네슘 중에서 선택된 적어도 어느 하나를 함유하는 튜브를 포함하는, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제의 형상은 봉상을 가지며, 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제에서 SiC 부피비는 20% 보다 큰, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제.
- [청구항 7] 마그네슘 합금의 용해 과정에 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 상기 마그네슘 합금의 결정립 미세화제를 첨가하고 주조함으로써,
마그네슘 합금의 결정립 평균 크기가 $50\mu\text{m}$ 내지 $80\mu\text{m}$ 범위를 가지는 것을 특징으로 하는, 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,
상기 마그네슘 합금의 용해 과정은 Al과 Mn을 포함하는 마그네슘 합금의 용해 과정을 포함하되, 주조된 마그네슘 합금의 미세조직 내에 Al, Mn, Si 및 C를 포함하는 이차상(secondary phase)이 형성되도록 하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서,
상기 이차상은 Al/Mn의 중량비가 1.3 내지 1.6이며, 평균 입자크기가 $3\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 이며, 상기 이차상의 형태는 폴리고날(polygonal) 형태인, 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법.
- [청구항 10] 고상의 알루미늄 분말과 고상의 SiC 분말의 혼합분말을 가압함으로써
상기 고상의 알루미늄 분말이 고상확산에 의해 일체화되어 형성된 알루미늄 기지에 SiC가 분산되는 성형 단계를 포함하는, 마그네슘 합금의

결정립 미세화제 제조방법.

- [청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 성형 단계는 상기 혼합분말을 금속 튜브에 장입 봉인하는 단계; 및
봉인된 상기 금속 튜브를 가압함으로써 상기 고상의 알루미늄 분말이
고상확산에 의해 일체화되어 형성된 알루미늄 기지에 SiC가 분산되는
단계; 를 포함하는, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제 제조방법.
- [청구항 12] 제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,
상기 가압은 압출 공정, 등압성형 공정, 고온등압압축(HIP) 공정, 압연
공정, 사출 공정, 분무성형 공정, 폭발성형, 충격파성형 공정 또는
자기펄스성형 공정에 의하여 구현된, 마그네슘 합금의 결정립 미세화제
제조방법.

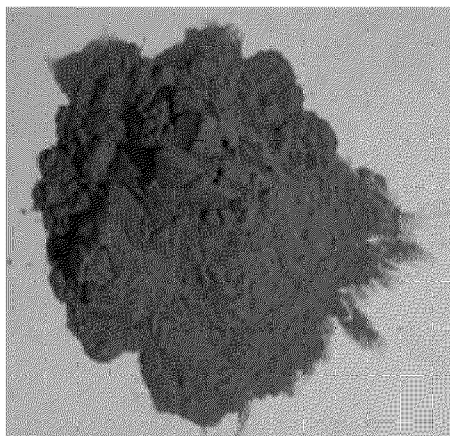
[도1]

Al



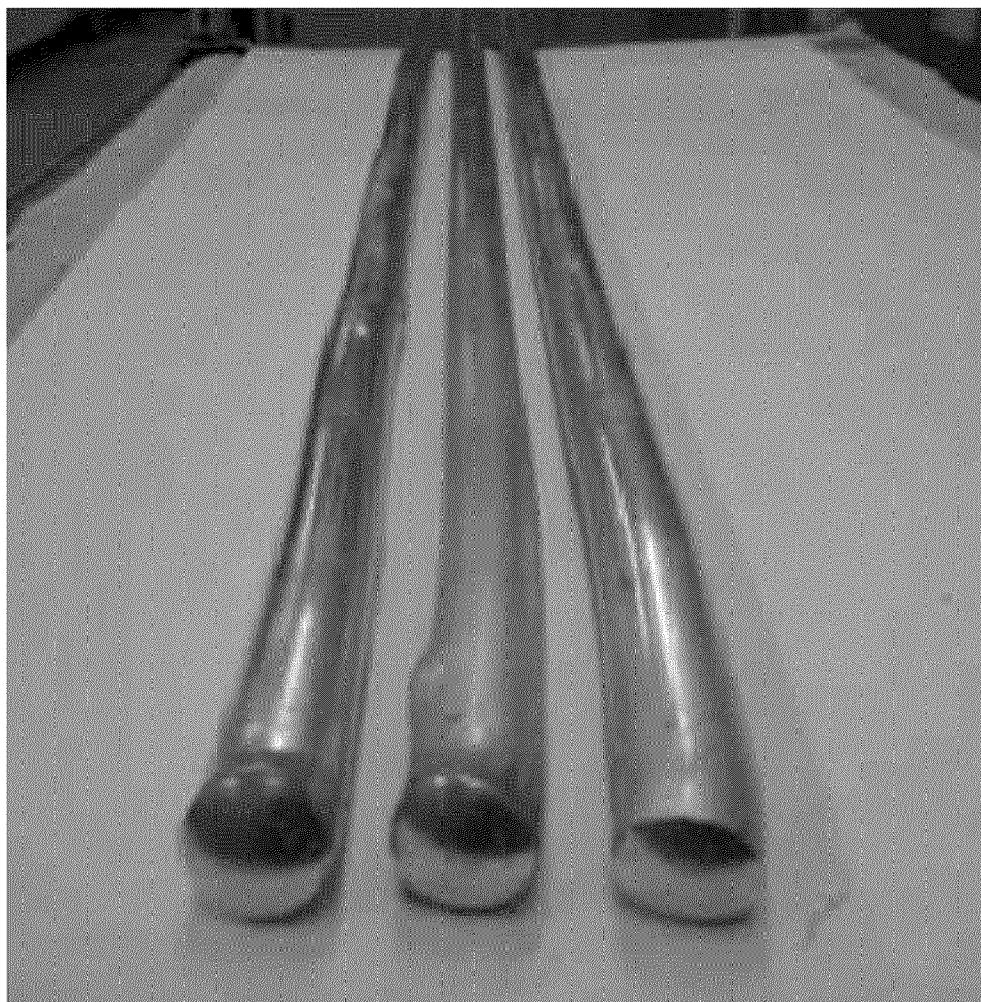
(a)

SiC

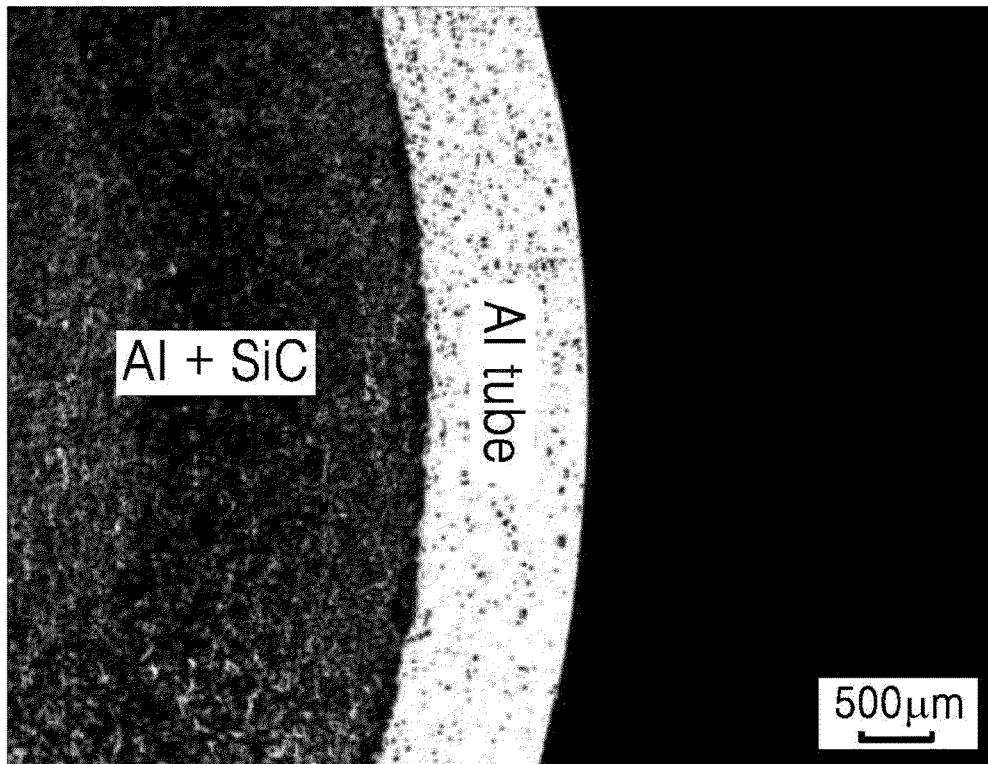


(b)

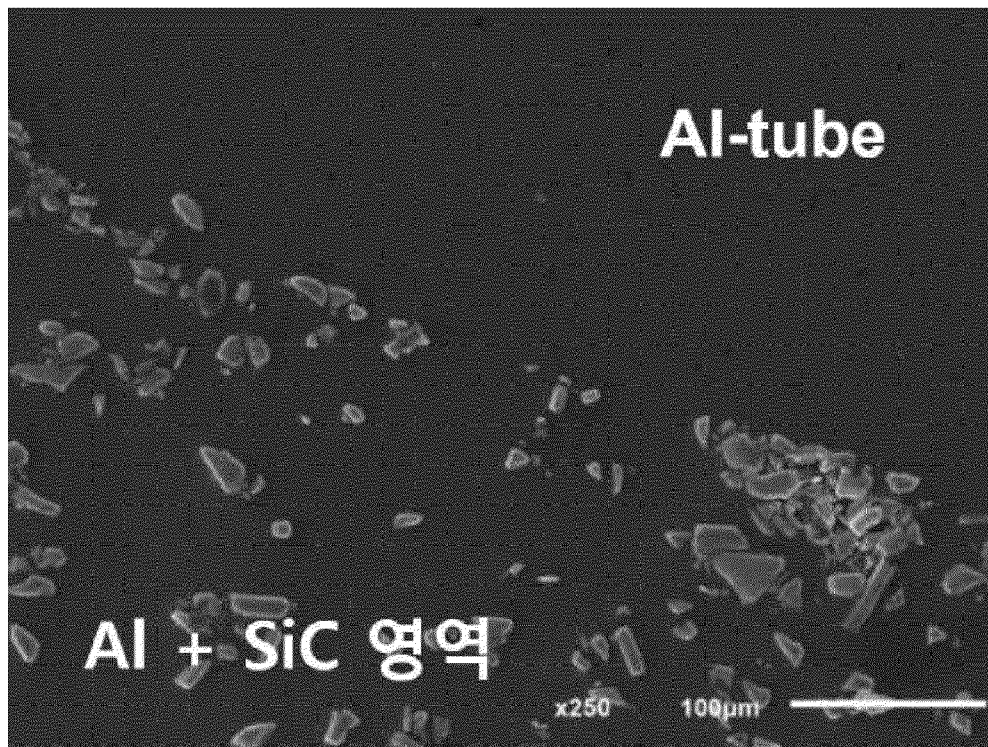
[도2]



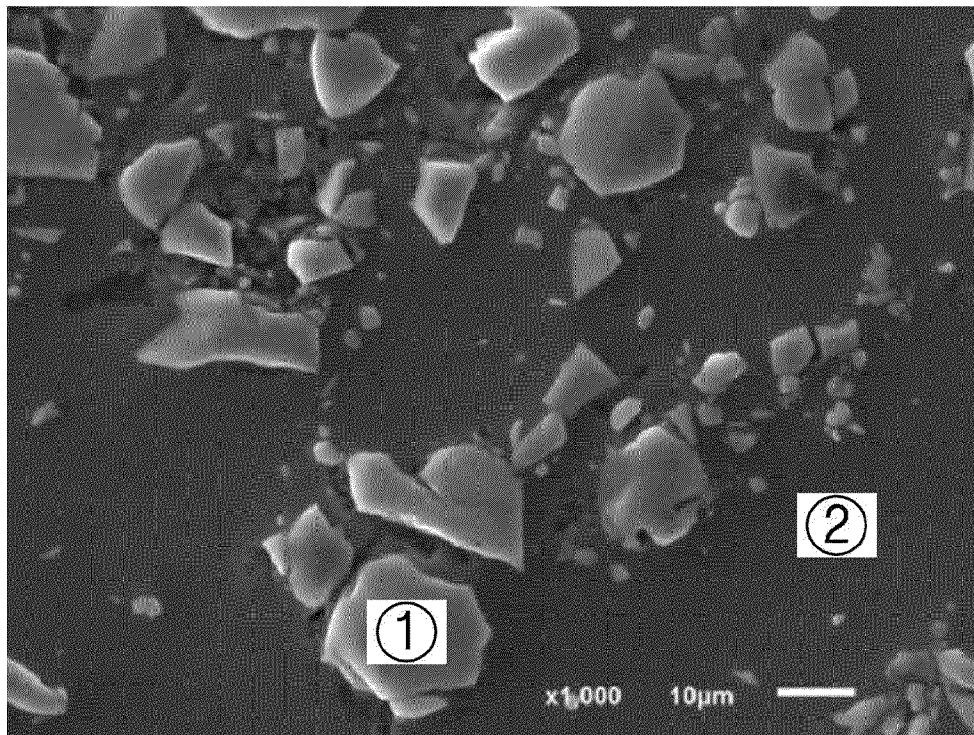
[도3]



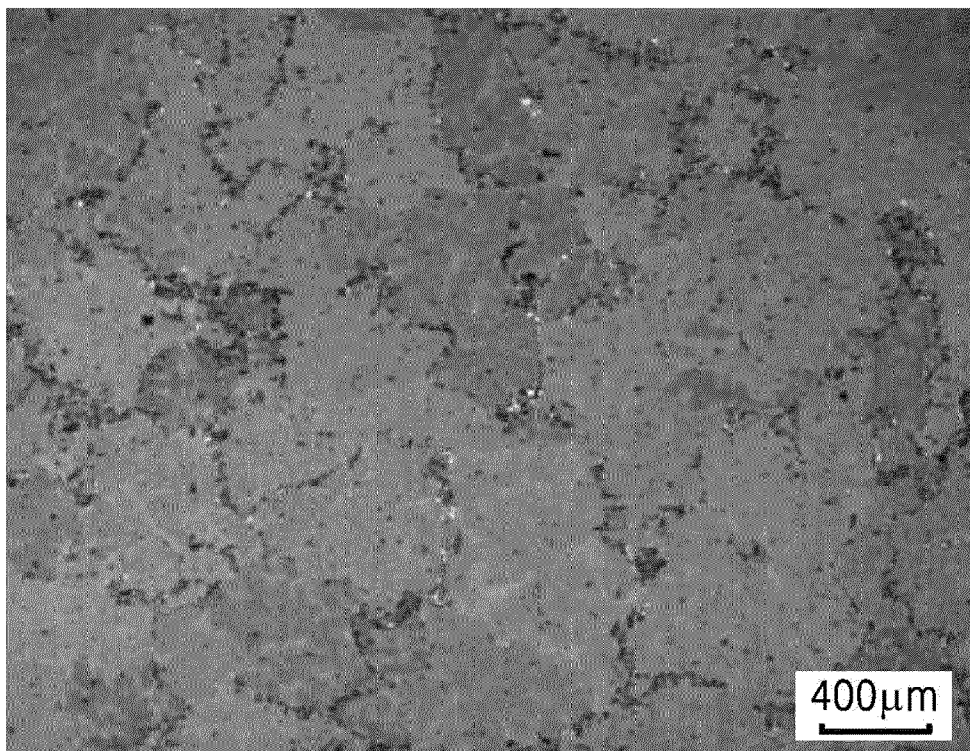
[도4]



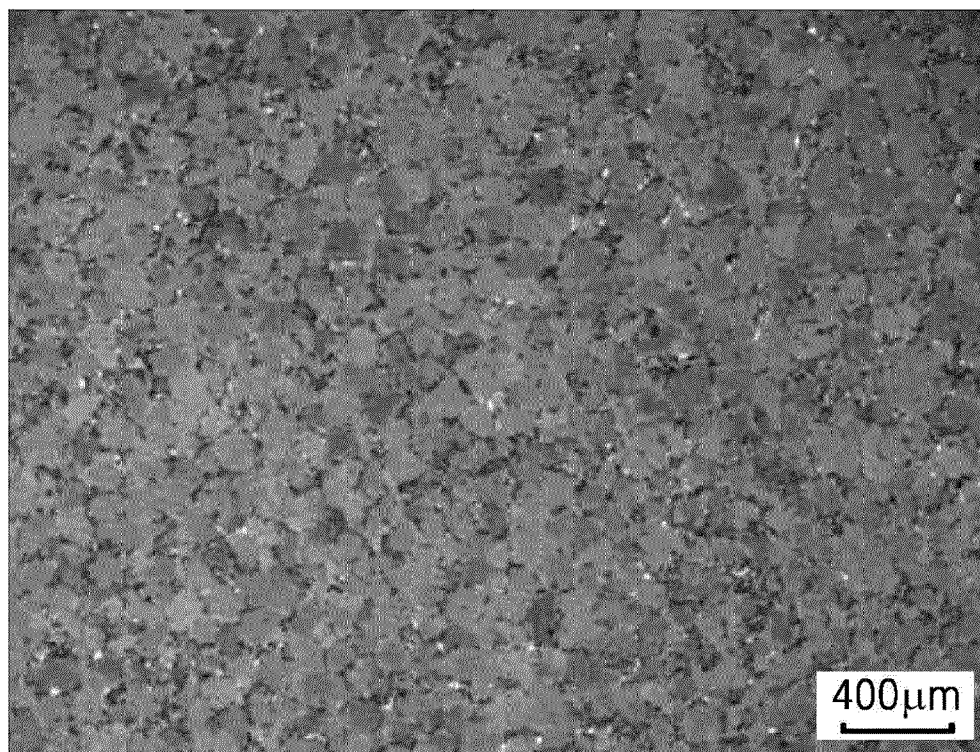
[도5]



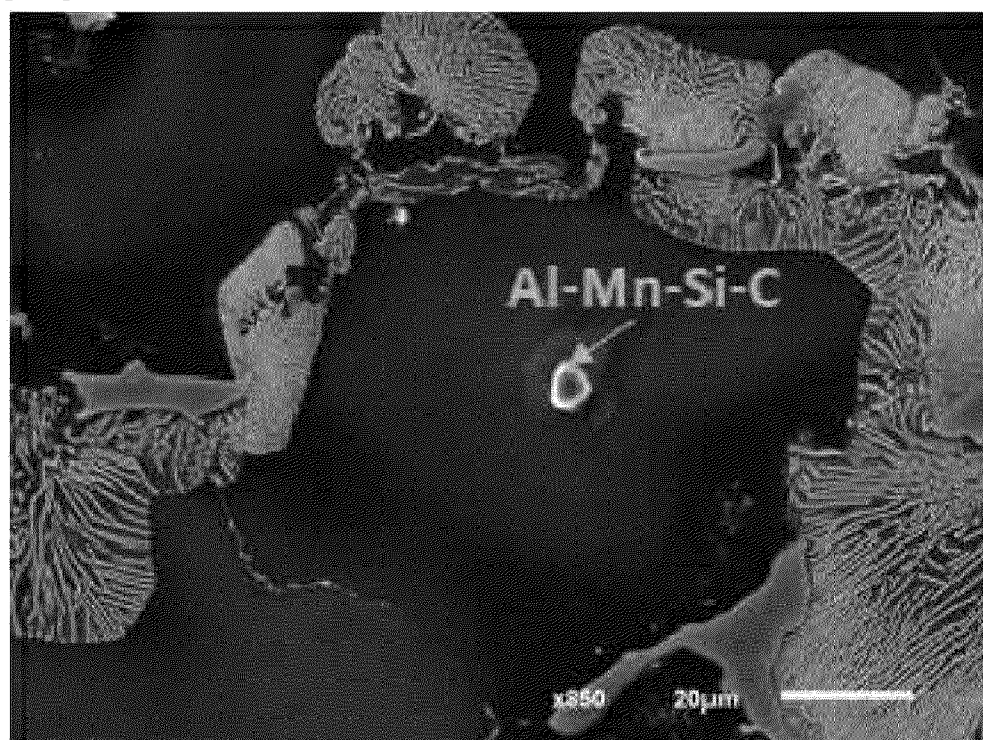
[도6]



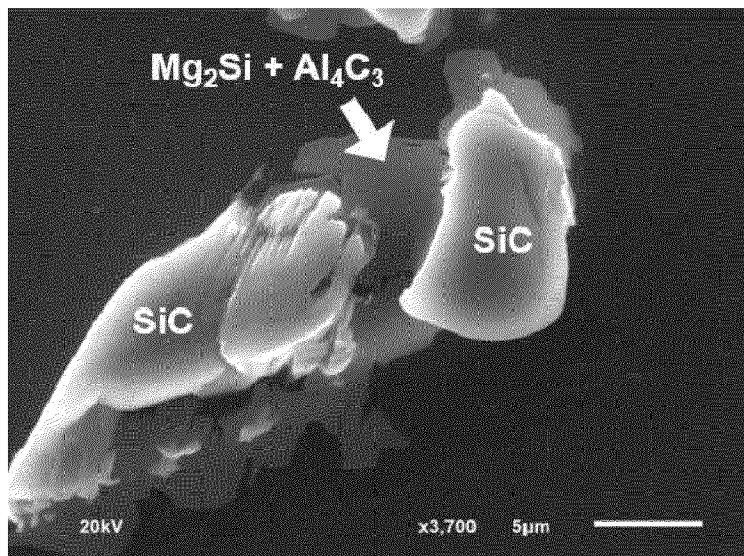
[도7]



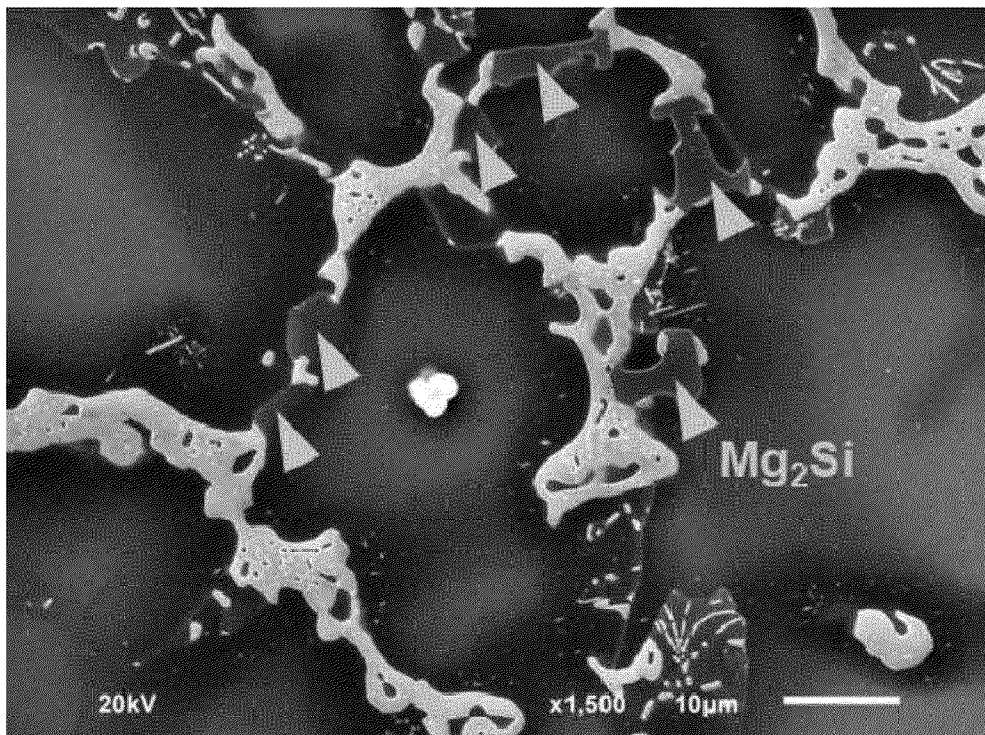
[도8]



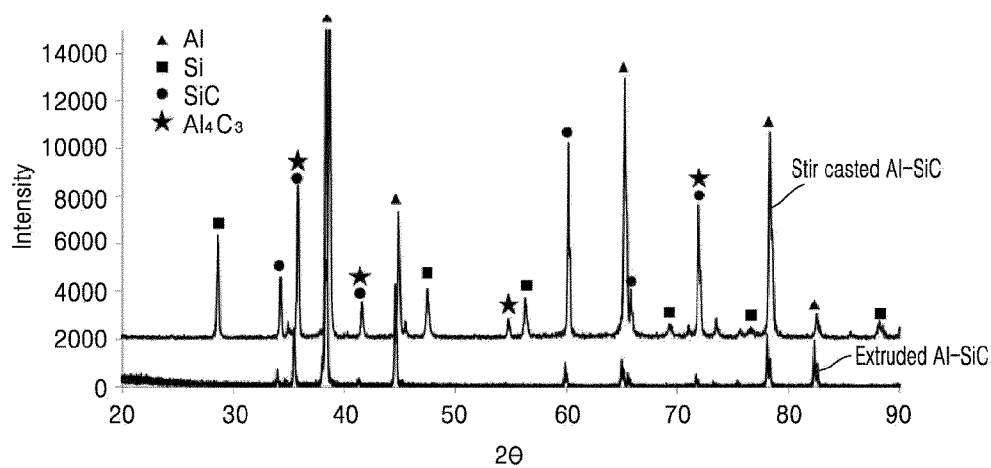
[도9]



[도10]



[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/007227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22D 27/20(2006.01)i, C22C 1/05(2006.01)i, C22C 23/00(2006.01)i, C22C 1/04(2006.01)i, C23C 8/60(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)

B22D 27/20; C22C 1/10; C22C 47/14; B21C 23/00; C22C 1/02; C22C 21/00; C22C 21/08; C22C 1/05; C22C 23/00; C22C 1/04; C23C 8/60

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 above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: magnesium alloy, SiC, aluminum, matrix, powder, solid phase, pressurization, crystal grain, granulation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN et al., Grain Refinement of AZ91D Magnesium Alloy by SiC, Journal of Alloys and Compounds, vol. 496, no. 1/2, 2010, pp. 218-225 See pages 219, 224 and figure 11.	1,6-9
Y		2-5,10-12
Y	JP 2005-272945 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 06 October 2005 See paragraph [0022] and claim 1.	2-5,10-12
A	JP 2001-342528 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 14 December 2001 See paragraphs [0015], [0016] and claims 1, 4.	1-12
A	JP 2009-515041 A (TUBITAK) 09 April 2009 See paragraphs [0014]-[0016] and claim 1.	1-12
A	KR 10-2010-0105917 A (ALTI-ELECTRONICS CO., LTD.) 01 October 2010 See abstract and claim 1.	1-12



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

06 NOVEMBER 2017 (06.11.2017)

Date of mailing of the international search report

06 NOVEMBER 2017 (06.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/007227

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2005-272945 A	06/10/2005	JP 04524426 B2	18/08/2010
JP 2001-342528 A	14/12/2001	NONE	
JP 2009-515041 A	09/04/2009	CN 101300367 A	05/11/2008
		CN 101300367 B	01/09/2010
		EP 1977023 A1	08/10/2008
		EP 1977023 B1	16/01/2013
		JP 05405115 B2	05/02/2014
		TR 200504376 A2	21/05/2008
		US 2008-0245447 A1	09/10/2008
		US 7988764 B2	02/08/2011
		WO 2007-052174 A1	10/05/2007
KR 10-2010-0105917 A	01/10/2010	CN 101845577 A	29/09/2010
		CN 101845577 B	31/10/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B22D 27/20(2006.01)i, C22C 1/05(2006.01)i, C22C 23/00(2006.01)i, C22C 1/04(2006.01)i, C23C 8/60(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B22D 27/20; C22C 1/10; C22C 47/14; B21C 23/00; C22C 1/02; C22C 21/00; C22C 21/08; C22C 1/05; C22C 23/00; C22C 1/04; C23C 8/60

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: 마그네슘 합금, SiC, 알루미늄, 기지, 분말, 고상, 가압, 결정립, 미세화

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CHEN 등, Grain refinement of AZ91D magnesium alloy by SiC, Journal of alloys and compounds, vol. 496, no. 1/2, 2010년, pp. 218-225 페이지 219, 224 및 도면 11 참조.	1,6-9
Y		2-5,10-12
Y	JP 2005-272945 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 2005.10.06 단락 [0022] 및 청구항 1 참조.	2-5,10-12
A	JP 2001-342528 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2001.12.14 단락 [0015], [0016] 및 청구항 1, 4 참조.	1-12
A	JP 2009-515041 A (TUBITAK) 2009.04.09 단락 [0014]-[0016] 및 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2010-0105917 A (알티전자 주식회사) 2010.10.01 요약 및 청구항 1 참조.	1-12

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 11월 06일 (06.11.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 11월 06일 (06.11.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

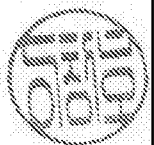
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이창호

전화번호 +82-42-481-8288



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2005-272945 A	2005/10/06	JP 04524426 B2	2010/08/18
JP 2001-342528 A	2001/12/14	없음	
JP 2009-515041 A	2009/04/09	CN 101300367 A CN 101300367 B EP 1977023 A1 EP 1977023 B1 JP 05405115 B2 TR 200504376 A2 US 2008-0245447 A1 US 7988764 B2 WO 2007-052174 A1	2008/11/05 2010/09/01 2008/10/08 2013/01/16 2014/02/05 2008/05/21 2008/10/09 2011/08/02 2007/05/10
KR 10-2010-0105917 A	2010/10/01	CN 101845577 A CN 101845577 B	2010/09/29 2012/10/31