

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C22C 23/04

(11) 공개번호 10-2005-0051170
(43) 공개일자 2005년06월01일

(21) 출원번호 10-2003-0084913
(22) 출원일자 2003년11월27일

(71) 출원인 학교법인연세대학교
서울 서대문구 신촌동 134번지

(72) 발명자 김도향
서울특별시강남구삼성동차관아파트5동219호
김원태
서울특별시서초구방배동771-1삼호아파트3동611호
김인준
서울특별시강남구압구정동현대아파트73동1103호
김도형
서울특별시금천구독산동487철매아파트가동503호

(74) 대리인 이재화

심사청구 : 있음

(54) 상온 기계적 특성 및 내식성이 우수한 준결정상 강화마그네슘계 합금 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 Mg-Zn-Y 합금계에 제 4의 원소 망간을 첨가하여 상온에서의 높은 강도와 연신을 나타내는 기계적 특성이 향상되고 아울러 높은 내식성을 구비하여 합금 활용환경의 선택의 폭을 넓힐 수 있는 준결정상 강화 마그네슘계 합금 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

상기 본 발명은 준결정상과 금속고용체의 이상영역이 존재하며, 제조방법에 의해 제조된 열간 성형성을 갖는 Mg - 1.0~10at%Zn - 0.1~3.0at%Y - 0.01~1.0at%Mn 으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 6

색인어

마그네슘합금, 준결정상, 초소성, 열간성형, 내식성

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 본 발명에 따른 Mg-Zn-Y-Mn계 합금의 2상 미세구조를 보여주는 X-선 회절실험결과를 나타내는 그래프,
- 도 2는 본 발명에 따른 Mg-Zn-Y-Mn계 합금의 준결정상 결정구조를 투과전자현미경을 통해 촬영한 회전패턴 사진,
- 도 3은 도 1의 합금 판재를 열간 압연한 경우 준결정상이 마그네슘 기지에 작은 입자로 분리된 것을 보여주는 광학현미경 사진,
- 도 4는 본 발명에 따른 Mg-Zn-Y-Mn계 합금의 망간 첨가량의 변화에 따른 응력변화를 나타내는 그래프,
- 도 5는 본 발명에 따른 Mg-Zn-Y-Mn계 합금의 망간 첨가량의 변화에 따라 실험한 침지실험결과에 근거한 부식속도를 나타내는 그래프,

도 6은 본 발명에 따른 Mg-Zn-Y-Mn계 합금의 망간 첨가량의 변화에 따른 개로회로 전위측정 결과를 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 상온 기계적 특성 및 내식성이 우수한 준결정상 강화 마그네슘계 합금 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 특히 Mg-Zn-Y 합금계에 제 4의 원소 망간을 첨가하여 상온에서의 높은 강도와 연신을 나타내는 기계적 특성이 향상되고 아울러 높은 내식성을 구비하여 합금 활용환경의 선택의 폭을 넓힐 수 있는 준결정상 강화 마그네슘계 합금 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 부품의 경량화는 현대 산업사회에서 절대적으로 요구되어지고 있다. 일례로서 운송 산업에서, 특히 도로 및 철도 운송수단에서 발생하는 이산화탄소에 가장 큰 영향을 받는 환경오염에 대한 대책으로서, 그리고 연료 절감에 의한 경쟁력 향상의 목적으로 경량화에 대한 요구가 점차 수위를 높여가고 있다.

이와 같은 마그네슘 합금의 이용은 차량의 경량화에 가장 효율적인 가능성을 제시하고 있으며, 대부분의 자동차 생산자들이 근미래에 수백kg의 마그네슘 합금을 차량에 사용하게 될 것으로 전망된다. 또한, 가공재 마그네슘 합금은 전자제품의 외장재로서 최근 새롭게 조명되고 있다.

또한, 마그네슘 합금은 가장 가벼운 금속 구조재료로서 휴대성을 크게 향상시킬 뿐 아니라, 매우 우수한 비강도, 강성 등을 지니고 있으며, 거의 완벽한 전자파 차폐성 및 진동 흡수성 및 치수 안정성을 지니고 있어 이동통신 및 휴대용 컴퓨터 등의 전자/통신 산업에서 경량화 및 수려한 외장재의 요구에 따라 크게 주목받고 있다.

이러한 마그네슘 합금으로 제조된 부품은 대부분 주조 방법에 의해 제조되어왔으나, 최근의 경향은 주조 이외의 압출, 단조, 판재성형 등의 방법이 마그네슘 합금의 새로운 활용을 위한 제조 방법으로서 제안되고 있다.

이와 같은 가공재 마그네슘 합금의 개발은 마그네슘 기술 전반의 개발에 있어 가장 도전적인 기술이며 아직까지 개발이 미진한 상태이며, 시장 상황으로 볼 때 현재 연간 12만 5천톤의 주조재 마그네슘 합금에 비해 단지 5000톤의 가공재 합금만이 사용되었고, 이러한 상황은 거의 모든 합금재가 가공재로 개발되는 철강이나 알루미늄 합금과는 전혀 다른 양상을 나타내고 있다.

따라서 점차로 더욱 높은 가공성과 높은 강도 등의 기계적 성질을 가진 마그네슘 판재의 개발이 절대적으로 필요한 상황이다.

따라서, 가공재 마그네슘 합금 개발의 성공 여부는 최소한 다음의 2 가지 조건을 만족해야만 한다.

첫째, 합금이 실제 사용되는 온도, 즉 상온에서 약 150℃까지의 온도 영역에서는 고강도와 고인성을 지녀 구조재료로서 신뢰할 수 있는 기계적 성질이 구현되어야 한다. 그러나 종래의 AZ31 등과 같은 가공재 마그네슘 합금은 대부분 고용 강화형 합금이므로 상온 강도가 좋지 않은 단점을 지닌다.

둘째로, 제품이 성형되는 고온 영역, 즉 250℃이상의 열간 성형 조건에서는 성형성이 우수하여 복잡한 형상의 부품을 최소한의 공정으로 제조할 수 있어야 한다. 그러나 현재까지 개발된 가공재 마그네슘 합금은 열적 안정성이 매우 낮아 고온 성형의 한계를 나타내고 있다.

이와 같은 종래기술은 한국 특허공개 제2002-78936호에 상기한 특성들을 갖추는 재료로서 Mg-Zn-Y 계 합금이 보고된 바 있다.

그런데, 이와 같은 종래기술은 보통의 마그네슘 합금과 동일하게 마그네슘 고유의 전기화학적 특성에 의해 낮은 내식성을 갖고 있다. 이에 따라 마그네슘 합금의 활용에 있어서, 원하는 기계적 특성을 만족함에도 불구하고, 낮은 내식성을 구비함에 따라 전체적인 합금 활용환경의 선택에 많은 제한을 갖고 있는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 것으로, 그 목적은 Mg-Zn-Y 합금계에 제 4의 원소 망간을 첨가하여 상온에서의 높은 강도와 연신을 나타내는 기계적 특성이 향상되고 아울러 높은 내식성을 구비하여 합금 활용환경의 선택의 폭을 넓힐 수 있는 준결정상 강화 마그네슘계 합금 및 그의 제조방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 준결정상과 금속고용체의 이상영역이 존재하며, 주조방법에 의해 제조된 열간 성형성을 갖는 Mg - 1.0~10at%Zn - 0.1~3.0at%Y - 0.01~1.0at%Mn 으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 준결정상 강화 마그네슘계 합금을 제공한다.

이 경우 상기 합금 조성의 한정이유는 다음과 같다.

먼저 Zn은 함량이 1.0at% 미만일 경우 준결정상의 부피가 너무 작아져서 이루고자하는 발명적 효과를 달성하기 어렵고, 10at%를 초과하는 경우에는 준결정상의 부피가 지나치게 커지게 되어 그 결과 재료의 취성이 증가하는 문제가 있다.

또한, Y은 함량이 0.1at% 미만일 경우 준결정상의 부피가 너무 작아져서 이루고자하는 발명적 효과를 달성하기 어렵고, 3.0at%를 초과하는 경우에는 Zn의 경우와 마찬가지로 준결정상의 부피가 지나치게 커지게 되어 취성이 증가하는 문제가 있다.

아울러 Mn은 함량이 0.01at% 미만일 경우 높은 내식성을 기대할 수 없으며, 1.0at%를 초과할 경우 망간과 관련된 상이 형성됨으로써 기존의 열간 성형성이 우수한 준결정상과 고용상 만의 2상 미세구조(2-phase microstructure)를 얻지 못하는 문제점이 있다.

또한, 본 발명의 다른 특징에 따르면, 본 발명은 준결정상과 금속고용체의 이상영역이 존재하며, 열간 성형성을 갖는 Mg - 1.0~10at%Zn - 0.1~3.0at%Y - 0.01~1.0at%Mn으로 이루어지는 준결정상 강화 마그네슘계 합금을 주조법에 의해 잉고트를 얻는 단계와, 상기 잉고트를 열간 성형을 통해서 상기 준결정상을 기지내에 분리 및 분산시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 준결정상 강화 마그네슘계 합금의 제조방법을 제공한다.

이 경우, 본발명에 따른 4원계의 준결정상 강화 마그네슘계 합금은 상기 잉고트 제조단계에서 망간이 첨가됨으로써 다른 금속간 화합물이나 상의 생성없이 기존의 2상 미세구조를 유지한 합금을 유지하게 된다.

본 발명을 실시예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예)

본 발명의 준결정상 강화 마그네슘계 금속합금은 Mg-Zn-Y-Mn 합금의 용탕을 중력 금형 주조법 등의 통상적인 주조방법에 의해 잉고트 또는 슬라브로 제조되어질 수 있다.

이와 같은 Mg-Zn-Y-Mn 합금의 조성을 표 1과 같이 하여 용탕을 준비하고 주조 방법에 의해 잉고트를 제조하였다.

표 1.

시료번호	합금조성 (at%)				준결정상의 분율	압연 가능 여부
	Mg	Zn	Y	Mn		
1	98.24	1.53	0.23	-	2.30%	○
2	97.96	1.54	0.23	0.27	2.30%	○
3	97.53	1.55	0.22	0.7	2.40%	○
4	94.36	4.93	0.72	-	7.10%	○
5	93.83	4.95	0.73	0.49	7.20%	○
6	93.30	4.98	0.73	0.99	7.20%	○
7	89.91	8.79	1.29	-	11.20%	○
8	89.32	8.85	1.30	0.53	11.30%	○
9	88.84	8.90	1.31	0.95	11.30%	○
10	86.00	12.00	2.00	-		×

상기 표 1에 나타난 시료번호 1~시료번호 3은 도 1과 같이 X-선 회절실험 결과를 통해 나타난 그래프를 통해 알 수 있는 바와 같이 알파 마그네슘 기지와 준결정상 이외의 다른 상이 나타나지 않는 것으로 전형적인 2상 미세구조를 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

즉, 망간의 첨가량에 관계없이 초정미 마그네슘기 고용체(알파 마그네슘 기지)로서 준결정상과 함께 2상으로 형성되었다.

이 경우 각각의 합금 조성에서 준결정상의 분율은 이미지 아날라이저로 측정하였으며, 표 1에 나타난 바와 같이 약 2.35%를 이루고 있다.

또한, 2상의 결정구조를 확인하기 위하여 시료번호 2 및 시료번호 3을 2상 결정에 대한 투과전자현미경 회절패턴을 측정 한 결과, 도 2와 같이 준결정상의 패턴인 5회 회전대칭축의 패턴을 이루는 것으로 확인되었다.

한편, 상기 표 1의 시료번호 1~시료번호 3을 금속재료의 일반적 성형온도인 용점의 1/2 이상의 온도 즉, 400℃의 노(furnance)에서 20분간 예열 후 일반적인 재료의 압연공정에 준하여 압연을 행하였다. 즉, 예열 후, 두께 5%를 감소시키는 작업을 5회에 걸쳐서 수행하였으며 이후 10%, 15%, 20%의 두께 감소로 각각 5회에 걸쳐 수행하여 90%까지 감소시켜 두께가 1mm인 판재를 제조하였다.

이와 같이 압연 공정을 거친 시료번호 3을 광학현미경으로 촬영한 결과, 준결정상이 동적 재결정 과정에 의해 효과적으로 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

따라서 본 발명에 따른 합금은 종래의 Mg-Zn-Y의 3원계 합금의 조성 Mn을 1.0at% 이내로 첨가하여 열간 성형이 우수하면서 동시에 준결정상이 분산된 2상 미세구조가 형성됨을 알 수 있다.

한편 상기 압연 공정을 거친 시료번호 1~시료번호 3을 400℃에서 30분간 균질화 처리한 후 길이 게이지 10mm의 인장시험편을 만들어 인장시험기에서 테스트를 하여 항복강도, 최대 인장강도, 연신율을 측정하였으며 그 결과는 아래 표 2와 같다.

표 2.

	항복강도 (MPa)	최대인장강도 (MPa)	연신율 (%)
시료번호 1	143	245	29.5
시료번호 2	152	247	28.3
시료번호 3	166	256	27.0
AZ31	120	240	11

상기 표 2와 같이 본 발명에 따른 합금 즉, 시료번호 2 및 시료번호 3은 종래의 Mg-Zn-Y의 3원계 합금인 시료번호 1를 비교하여 볼 때, 항복강도가 시료번호 1 보다 약 9MPa~23MPa 정도 높게 나타났다.

또한, 최대 인장강도는 표 2 및 도 4와 같이 약 2MPa~11MPa 정도 각각 높게 나타났으며, 다만 연신율은 약 1.2%~2.5% 정도의 미세한 차이를 보이고 있다.

한편, 종래의 열간 압연이 가능한 마그네슘 합금인 AZ31의 경우는 고용체를 형성하고 있으며 이는 마그네슘 기지 내에 단지 소량의 타 원소만을 첨가할 수밖에 없어 시료번호 2 및 시료번호 3에 비하여 항복강도, 최대인장강도는 물론 연신율도 크게 낮은 것으로 나타났다.

이에 반해 본 발명에 따른 시료번호 2 및 시료번호 3의 경우에는 준결정상이 2상으로 포함되어 있으며, 이 준결정상이 기지 금속과 안정한 계면을 이루고 있어 강도를 증가시키는 역할을 하게 되고, 여기에 망간을 첨가함으로써 기지에 고용되어 고용상의 강화효과에 기여함에 따라 종래 합금 즉, 시료번호 1과 같은 연신율을 유지하면서 강도를 증가시킬 수 있다.

또한 마그네슘 합금의 고유한 전기화학적 특성에 따라 일반적으로 사용되는 금속에 비하여 매우 낮은 내식성을 갖게 되며, 특히 염소기에 노출되었을 경우 빠르게 부식된다.

도 5 및 도 6은 이와 같은 종래의 대표적인 마그네슘 합금인 2상을 포함하고 있는 AZ91 및 본 발명에 따른 마그네슘 합금을 3.5wt% NaCl 수용액상에서 3일간 침지시킨 후의 부식속도 및 개방회로를 통한 합금의 평형전위를 측정된 결과를 그래프로 나타내었으며 이를 정리하면 아래 표 3과 같다.

표 3.

	시료번호 1	시료번호 2	시료번호 3	AZ91
부식속도 (mpy)	2,387	2,022	1,871	4,140
개방회로 부식전위 (Volt)	-1.639	-1.637	-1.590	-

mpy: 연간 침식되는 길이 (mils: 0.001 inch)

상기 표 3과 같이 망간이 첨가되지 않은 3원계 합금인 시료번호 1의 경우 부식속도가 2,387mpy인데 반하여, 망간이 0.7at%가 첨가된 시료번호 3은 부식속도가 1,871mpy로 크게 감소하였다.

또한 부식전위의 경우에도 시료번호 1이 -1.639V인데 반하여, 시료번호 3은 -1.590V로 증가한 것으로 보아 망간을 첨가함에 따라 내부식성이 향상된 것으로 나타났다.

한편 상기 표 3에 나타난 시료번호 3은 기존의 2상을 포함하고 있는 상용화되고 있는 합금인 AZ91와 비교해 볼 때, 부식속도가 AZ91에 비하여 약 2.2배 낮은 것으로 나타났다.

따라서, 본 발명의 망간이 첨가된 4원계 마그네슘계 합금을 사용할 경우, 열간 성형성이 우수하면서도 내식성이 높은 특성을 구비함에 따라 합금의 활용 선택의 폭이 넓어 자동차, 항공기의 구조재료 및 염소기에 많이 노출되는 선박의 구조재료 등에 보편적으로 사용되어질 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은 분산 강화상으로 우수한 특성을 갖는 준결정상이 응고 시 고용체내에 형성되고 열간 성형을 통하여 준결정상이 강화상으로 분산되어 기존의 다양한 방법의 제조법으로 제조된 재료의 근본적인 장점들인 우수한 기계적인 성질을 더욱 향상시키며 동시에 높은 내식성을 갖고 있어 합금 활용선택의 폭을 넓힐 수 있는 이점이 있다.

이상에서는 본 발명을 특정한 실시예를 예를들어 도시하고 설명하였으나 본 발명은 상기한 실시예에 한정하지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않은 범위내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

준결정상과 금속고용체의 이상영역이 존재하며, 주조방법에 의해 제조된 열간 성형성을 갖는 Mg - 1.0~10at%Zn - 0.1~3.0at%Y - 0.01~1.0at%Mn 으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 준결정상 강화 마그네슘계 합금.

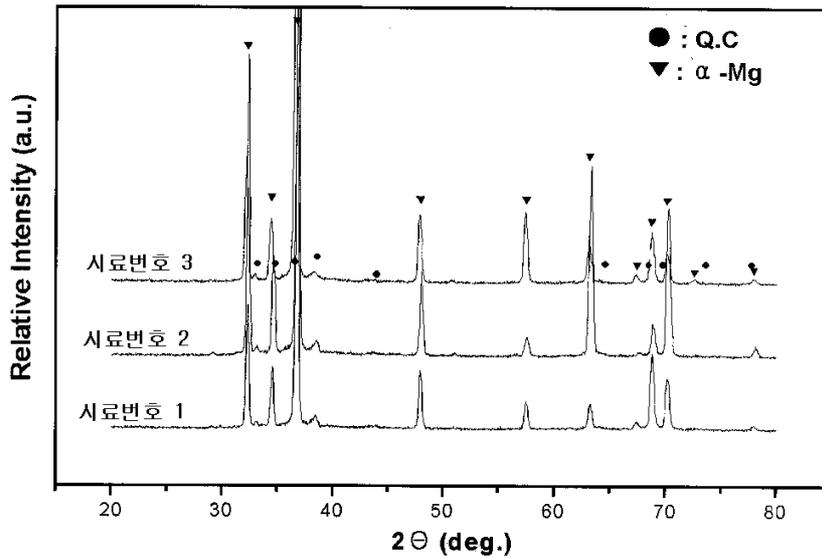
청구항 2.

준결정상과 금속고용체의 이상영역이 존재하며, 열간 성형성을 갖는 Mg - 1.0~10at%Zn - 0.1~3.0at%Y - 0.01~1.0at%Mn으로 이루어지는 준결정상 강화 마그네슘계 합금을 주조법에 의해 잉고트를 얻는 단계와,

상기 잉고트를 열간 성형을 통해서 상기 준결정상을 기지내에 분리 및 분산시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 준결정상 강화 마그네슘계 합금의 제조방법.

도면

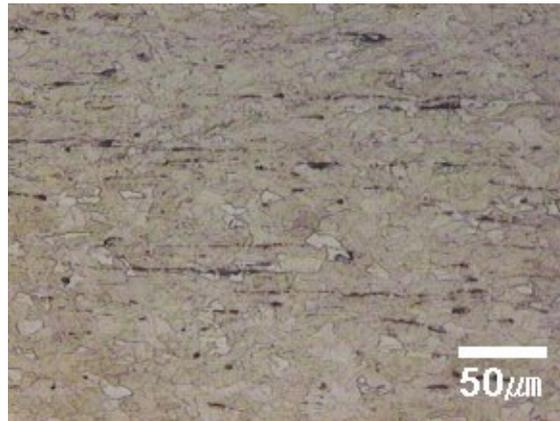
도면1



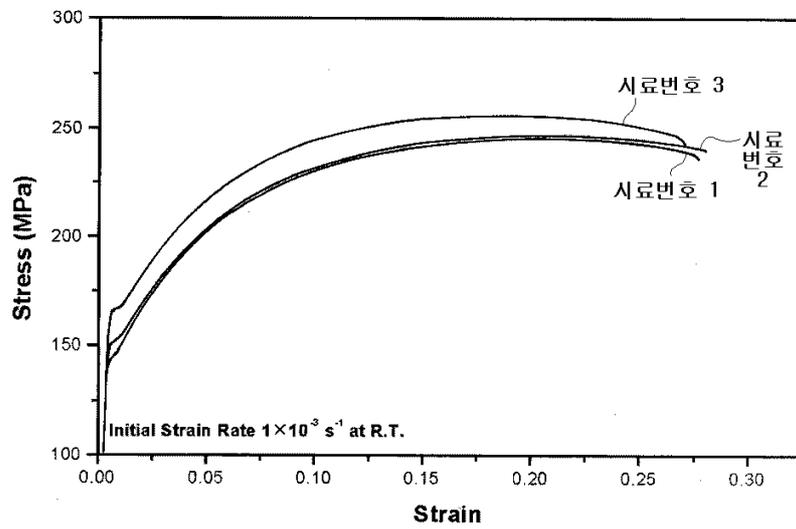
도면2



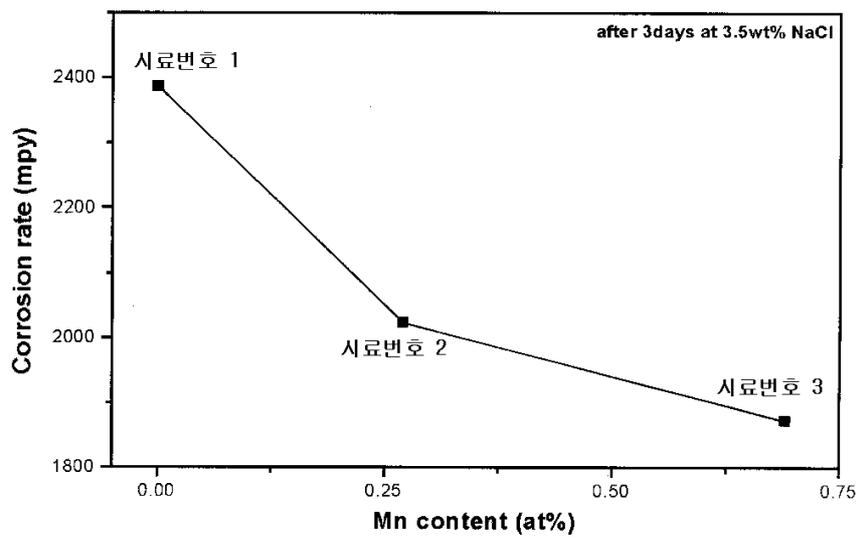
도면3



도면4



도면5



도면6

