



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0122943
(43) 공개일자 2013년11월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 23/02 (2006.01) C22F 1/06 (2006.01)
C22C 23/00 (2006.01) C22C 23/04 (2006.01)
C22C 23/06 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7009936
- (22) 출원일자(국제) 2011년11월08일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년04월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/075757
- (87) 국제공개번호 WO 2012/066986
국제공개일자 2012년05월24일
- (30) 우선권주장
JP-P-2010-255564 2010년11월16일 일본(JP)
JP-P-2010-255565 2010년11월16일 일본(JP)

- (71) 출원인
스미토모덴키교교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4초메 5반33고
- (72) 발명자
이노우에 류이치
일본 664-0016 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스미토모덴키교교가부시키가이샤 이타미세이사쿠쵸 나이
이노쿠치 고지
일본 664-0016 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스미토모덴키교교가부시키가이샤 이타미세이사쿠쵸 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
송승필, 강승욱

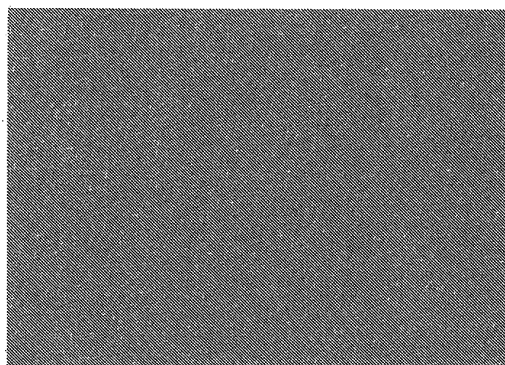
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **마그네슘 합금판, 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 내식성이 우수한 마그네슘 합금판, 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 마그네슘 합금판은, 판 중에 첨가 원소(예컨대, Al) 및 Mg를 포함하는 금속간 화합물(대표예, Mg₁₇Al₁₂)의 입자가 분산되어 존재하고 있고, 판 표면의 XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도를 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도로 나눈 비율이 0.040 이상이다. 마그네슘 합금판의 제조 방법은, 이하의 각 공정을 구비한다. 첨가 원소를 함유하는 마그네슘 합금으로 이루어지는 주조재를 연속 주조에 의해 제작하는 주조 공정. 주조재를 400℃ 이상으로 유지한 후, 30℃/분 이하의 냉각 속도로 냉각하여 열처리재를 제작하는 열처리 공정. 열처리재를 온간 압연하여, 압연판을 제작하는 압연 공정.

대표도 - 도1



20 μm

(72) 발명자

오이시 유키히로

일본 554-0024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마
야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사카
세이사쿠쵸 나이

가와베 노조무

일본 554-0024 오사카후 오사카시 고노하나쿠 시마
야 1-1-3 스미토모덴키교교가부시킴가이샤 오사카
세이사쿠쵸 나이

특허청구의 범위

청구항 1

첨가 원소를 함유하는 마그네슘 합금을 포함하는 마그네슘 합금판으로서,
상기 판 중에 상기 첨가 원소 및 Mg을 포함하는 금속간 화합물의 입자가 분산되어 존재하고 있고,
상기 판 표면의 XRD 분석에 있어서의 상기 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도를 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도로 나눈 비율이 0.040 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 첨가 원소로서 Al을 8.3 질량% 이상 9.5 질량% 이하 함유하는 마그네슘 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도를 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도로 나눈 비율이 0.055 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도를 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도로 나눈 비율이 0.060 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 염수 분무 시험 96시간 후의 부식 감량이 0.25 mg/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 염수 분무 시험 96시간 후의 부식 감량이 0.20 mg/cm^2 이하인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 판 단면의 SEM 관찰에 있어서의 상기 금속간 화합물의 면적 비율이 10.0% 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 판 단면의 SEM 관찰에 있어서의 상기 금속간 화합물의 면적 비율이 10.5% 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 판 단면의 SEM 관찰에 있어서의 상기 금속간 화합물의 면적 비율이 10.6% 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속간 화합물의 입자에는, 에스펙트비 2 미만의 구형 입자가 포함되는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 금속간 화합물의 입자에는, 추가로 에스펙트비 2 이상의 막대형 입자가 포함되는 것을

특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 금속간 화합물의 구형 입자의 평균 입경이 0.4 μm 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 13

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 금속간 화합물의 구형 입자의 평균 입경이 0.5 μm 이상인 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판.

청구항 14

첨가 원소를 함유하는 마그네슘 합금으로 이루어지는 주조재를 연속 주조에 의해 제작하는 주조 공정과,
상기 주조재를 400℃ 이상으로 유지한 후, 30℃/분 이하의 냉각 속도로 냉각하여 열처리재를 제작하는 열처리 공정과,
상기 열처리재를 온간 압연하여, 압연판을 제작하는 압연 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 마그네슘 합금이, 상기 첨가 원소로서 Al을 8.3 질량% 이상 9.5 질량% 이하 함유하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판의 제조 방법.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서, 상기 열처리 공정에서, 400℃에서 350℃까지 30℃/분 이하의 냉각 속도로 냉각하고, 350℃에서 250℃까지 10℃/분 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 400℃에서 350℃까지 2.0℃/분 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판의 제조 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 400℃에서 350℃까지 0.2℃/분 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판의 제조 방법.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 350℃에서 250℃까지 1.0℃/분 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 합금판의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전기·전자 기기류 케이스 등의 각종 부재의 소재에 알맞은 마그네슘 합금판, 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 내식성이 우수한 마그네슘 합금판, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 마그네슘에 여러 가지의 첨가 원소를 함유한 마그네슘 합금이, 휴대 전화나 노트형 퍼스널 컴퓨터와 같은 휴대용 전기·전자 기기류의 케이스나 자동차용 부품 등 각종 부재의 구성 재료에 이용되고 있다.

[0003] 마그네슘 합금으로 이루어지는 부재는, 다이캐스트법이나 텍소몰드법에 의한 주조재(ASM 규격의 AZ91 합금)가

주류이다. 최근, ASTM 규격의 AZ31 합금으로 대표되는 전신용(展伸用) 마그네슘 합금으로 이루어지는 판에 프레스 가공을 한 부재가 사용되고 있다. 예컨대 특허 문헌 1에는, ASTM 규격에 있어서의 AZ91 합금 상당의 합금으로 이루어져, 프레스 가공성이 우수한 마그네슘 합금판이 제안되어 있다.

[0004] 마그네슘은, 활성인 금속이기 때문에, 상기 부재나 그 소재가 되는 마그네슘합금의 표면에는, 통상 양극 산화 처리나 화성 처리와 같은 방식 처리가 실시된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : 일본 특허 공개 2007-098470호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 진술한 AZ31 합금이나 AZ91 합금 등의 Al을 함유하는 마그네슘 합금에서는, Al의 함유량이 많아질수록 내식성이 우수한 경향이 있다. 예컨대, AZ91 합금은, 마그네슘 합금 중에서도 내식성이 우수하다고 되어 있다. 그러나, AZ91 합금이더라도, 내식성의 문제는 충분히 해결되어 있지 않고, 상기 방식 처리가 필요로 되어 있다. 방식 처리를 실시하지 않는 경우, AZ91 합금이더라도, 염수 분무 시험이나 염수 침지 시험 등의 부식 시험을 행하면 부식이 진행된다. 또한, 내식성의 향상 등을 목적으로 하여, 상기 방식 처리에 더하여 도장을 한 경우에도, 충격 등에 의해 도장에 상처가 생기거나, 경년 열화 등에 의해 도장이 벗겨지거나 하면, 마그네슘 합금이 노출되는 부분부터 부식이 진행된다. 따라서, 마그네슘 합금 부재를 구성하는 마그네슘 합금판 자체가 내식성이 우수한 것이 요구된다.

[0007] 본 발명은, 상기 사정에 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 목적의 하나는, 내식성이 우수한 마그네슘 합금판, 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 예의 연구한 결과, 특정한 조직을 갖는 마그네슘 합금판이 우수한 내식성을 보이는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 본 발명의 마그네슘 합금판은, 첨가 원소를 함유하는 마그네슘 합금으로 이루어진다. 그리고, 판중에 첨가 원소 및 Mg을 포함하는 금속간 화합물의 입자가 분산되어 존재하고 있다. 또한, 판 표면의 XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도를 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도로 나눈 비율이 0.040 이상인 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 마그네슘 합금판이 우수한 내식성을 보이는 이유는 반드시 분명하지는 않지만, 첨가 원소(예컨대, Al) 및 Mg을 포함하는 금속간 화합물(대표예, Mg₁₇Al₁₂)의 존재 상태가 밀접하게 관계하고 있다고 생각되고, 판 표면의 XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도와 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도와의 비율(금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도/Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도)이 0.040 이상인 것이 주로 작용하고 있다고 생각된다. 또, 본 발명에 있어서, 마그네슘 합금은, Mg을 50 질량% 이상 함유한다.

[0011] 이하, 본 발명의 마그네슘 합금판에 대해서 설명한다.

[0012] <<마그네슘 합금판>>

[0013] [구성]

[0014] 마그네슘 합금판을 구성하는 마그네슘 합금에는, 첨가 원소를 함유한 여러 가지 조성의 것(잔부: Mg 및 불순물)을 들 수 있지만, 본 발명에서는, 첨가 원소로서 Al을 3.0 질량%~11.0 질량% 함유하는 Mg-Al계 합금을 사용하는 것이 바람직하다. Al의 함유량이 많을 수록, 내식성이 우수해진다. 강도, 내소성 변형성과 같은 기계적 특성도 우수한 경향이 있다. 또한, Al을 함유하는 것으로, 마그네슘 합금판을 제조할 때에, 석출물로서 Al 및 Mg을 포함하는 금속간 화합물(β 상)의 입자를 석출시킬 수 있다. 한편, Al의 함유량이 지나치게 많으면, 소성

가공성의 저하를 초래할 우려가 있다. 보다 바람직한 Al의 함유량은, 8.3 질량%~9.5 질량%이다.

- [0015] Al 이외의 첨가 원소로서는, Zn, Mn, Si, Ca, Sr, Y, Cu, Ag, Zr, Ce, Be 및 희토류 원소(Y, Ce을 제외한다)로부터 선택된 1종 이상의 원소를 들 수 있다. 이들 원소를 함유하는 경우, 그 함유량은 합계로 0.01 질량% 이상 10 질량% 이하가 바람직하고, 0.1 질량% 이상 5 질량% 이하가 바람직하다. 또한, 희토류 원소는 0.1 질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, Y는 0.5 질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 보다 구체적인 Mg-Al계 합금은, 예컨대, ASTM 규격에 있어서의 AZ계 합금(Mg-Al-Zn계 합금, Zn: 0.2~1.5 질량%), AM계 합금(Mg-Al-Mn계 합금, Mn: 0.15~0.5 질량%), Mg-Al-RE(희토류 원소)계 합금, AX계 합금(Mg-Al-Ca계 합금, Ca:0.2~6.0 질량%), AJ계 합금(Mg-Al-Sr계 합금, Sr:0.2~7.0 질량%) 등을 들 수 있다. 특히, Al을 8.3 질량%~9.5 질량%, Zn을 0.5 질량%~1.5 질량% 함유하는 Mg-Al-Zn계 합금, 대표적으로는 AZ91 합금은, 내식성이 우수한 점에서 바람직하다. 불순물로서는, 예컨대, Fe, Ni, Cu 등을 들 수 있다.
- [0016] [조직]
- [0017] <금속간 화합물>
- [0018] (조성)
- [0019] 본 발명에서는, 판 중에 금속간 화합물의 입자가 분산하여 존재하는 조직을 갖는다. 금속간 화합물로서는, 첨가 원소로서 Al을 함유하는 마그네슘 합금으로 이루어지는 경우, Al 및 Mg을 포함하는 Mg₁₇Al₁₂가 대표적이다.
- [0020] (XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도와 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도와와의 비율)
- [0021] 본 발명에서는, 판 표면의 XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물(Mg₁₇Al₁₂ 등)의 주회절면(4,1,1) 회절 강도를 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도로 나눈 비율이 0.040 이상이다. 이 비율은 큰 쪽이 바람직하고, 0.055 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.060 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 이 비율의 상한은, 특히 한정되는 것은 아니지만, 실용적인 제조상의 관점에서 0.10이 적당하다고 생각된다.
- [0022] XRD 분석에 사용하는 장치의 구체예, 및 분석 조건에 대해서는 자세하게 후술한다.
- [0023] (면적 비율)
- [0024] 본 발명에 있어서, 판 단면의 SEM 관찰에 있어서의 금속간 화합물(Mg₁₇Al₁₂ 등)의 면적 비율이 10.0% 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 면적 비율은, 판 단면의 SEM 관찰에 있어서의 관찰 시야 면적에 대한 금속간 화합물의 합계 면적의 비율을 백분율(%)로 나타낸 것이다. 면적 비율은 큰 쪽이 바람직하고, 10.5% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10.6% 이상인 것이 보다 더 바람직하다. 면적 비율의 상한은, 특히 한정되는 것은 아니지만, 실용적인 제조상의 관점에서 15%가 적당하다고 생각된다.
- [0025] (입자 형태, 평균 입경)
- [0026] 본 발명에 있어서, 금속간 화합물(Mg₁₇Al₁₂ 등)의 입자에는, 에스펙트비 2 미만의 구형 입자가 포함되는 것이 바람직하다. 여기서, 에스펙트비는, 입자의 장직경과 단직경과의 비(장직경/단직경)로 나타내어진다. 특히, 에스펙트비 2 미만의 구형 입자와, 추가로 에스펙트비 2 이상의 막대형 입자가 포함되는 것이 보다 바람직하다. 이 에스펙트비 2 이상의 막대형 입자가 포함됨으로써, 한층 더 내식성의 향상을 꾀할 수 있다. 또한, 에스펙트비 3 이상의 막대형 입자가 포함되는 것이 보다 더 바람직하다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기한 금속간 화합물(Mg₁₇Al₁₂ 등)의 입자 중, 구형(에스펙트비 2 미만) 입자의 평균 입경이 0.4 μm 이상인 것이 바람직하다. 여기서, 평균 입경은, 판 단면의 SEM 관찰에 있어서의 관찰 시야내의 금속간 화합물의 구형 입자의 개수를 구하고, 관찰 시야내에 존재하는 그 입자의 합계 면적을 그 입자의 개수로 나눈 값을 원형(구형)의 입자 1개당의 면적으로 간주하고, 이 면적과 같은 원의 직경을 산출한 값이다. 평균 입경은 큰 쪽이 바람직하고, 0.5 μm 이상인 것이 보다 바람직하다. 평균 입경의 상한은, 특히 한정되는 것은 아니지만, 조대한 금속간 화합물의 입자가 지나치게 많이 존재하면 소성 가공시에 깨어짐 등이 발생하기 쉬워지기 때문에, 5 μm가 적당하다고 생각된다.
- [0028] [내식성]
- [0029] 본 발명에서는, 우수한 내식성을 가지고, 염수 분무 시험(JIS Z 2371: 2000에 준거한 시험 방법)에 의한 부식

감량이 적다. 예컨대, 염수 분무 시험 96시간 후의 부식 감량이 0.25 mg/cm^2 이하를 실현할 수 있다. 부식 감량은 적은 쪽이 바람직하고, 0.20 mg/cm^2 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 염수 분무 시험에서는, 5% 농도의 염수(염 50 g을 녹인 1 리터의 수용액)를 사용한다.

- [0030] [제조 방법]
- [0031] 본 발명의 마그네슘 합금판은, 예컨대 다음 본 발명의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 본 발명의 마그네슘 합금판의 제조 방법은, 이하의 각 공정을 갖추는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 주조 공정 : 첨가 원소를 함유하는 마그네슘 합금으로 이루어지는 주조재를 연속 주조에 의해 제작하는 공정.
- [0033] 열처리 공정 : 주조재를 400°C 이상으로 유지한 후, $30^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하여 열처리재를 제작하는 공정.
- [0034] 압연 공정 : 열처리재를 온간 압연하여, 압연판을 제작하는 공정.
- [0035] 추가로, 상기 압연판을 온간 교정하는 교정 공정을 갖추더라도 좋다.
- [0036] 주조재를 그대로 압연하는 것은 어렵고, 열처리 공정은, 압연전에 주조재를 연화시키기 위해서 행해진다. 또한, 열처리 공정에서, 소정 온도로 일정 시간 유지하는 것으로, 마그네슘 합금의 조성을 균질화시키는 동시에, 마그네슘 합금 중에 Al 등의 첨가 원소를 고용시키는 효과도 있다. 종래는, 열처리 공정의 냉각 과정에서 조대한 금속간 화합물($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 등)의 입자가 다량으로 석출되면 내식성이 저하된다고 생각되고 있었기 때문에, 예컨대 주조재를 350°C 이상으로 유지한 후, 수냉이나 강풍 등에 의해 강제 냉각하고 있었다. 구체적으로는, 금속간 화합물의 석출 속도가 큰 온도 영역($350^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$)을 빠르게 통과시키기 위해서, $350^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 의 온도 영역을 $100^\circ\text{C}/\text{분}$ 이상의 냉각 속도로 냉각(급냉)하여, 고용체를 얻고 있었다. 그러나, 본 발명자들이 예의 연구한 바에 의하면, 열처리 공정에서, 급냉하는 것은 아니고, $30^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각(서냉)하는 것으로, 우수한 내식성을 보이는 압연판(마그네슘 합금판)을 최종적으로 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0037] 이하, 각 공정에 관해서 설명한다.
- [0038] <주조 공정>
- [0039] 주조 공정에서는, 쌍롤법 등의 연속 주조법에 의해, 소정 조성의 주조재를 제작한다. 예컨대, W02006/003899에 기재된 연속 주조 기술을 이용할 수 있다. 연속 주조법은, 급냉 응고가 가능하기 때문에, 산화물이나 편석 등을 저감할 수 있는 데다가, $10 \mu\text{m}$ 초과라고 하는 조대한 석출물(금속간 화합물)이 생성되는 것을 억제할 수 있다. 주조재의 두께는, 특히 한정되는 것은 아니지만, 지나치게 두꺼우면 편석이 생기기 쉽기 때문에, 10 mm 이하가 바람직하고, 5 mm 이하가 보다 바람직하다.
- [0040] <열처리 공정>
- [0041] 열처리 공정에서는, 상기 주조재를 400°C 이상으로 유지한 후, $30^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하여 열처리재를 제작한다. 열처리는, 400°C 이상 420°C 이하, 바람직하게는 410°C 이하의 온도로 가열하여, 그 상태로 60분간 이상 2400분간 이하(1시간~40시간) 유지하는 것을 들 수 있다. 또한, 이 유지 시간은, Al의 함유량이 많을수록 길게 하는 것이 바람직하다. 한편, $30^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하는 온도 영역은, 예컨대, 400°C 에서 250°C 까지로 하는 것을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 다음과 같이, $400^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 의 온도 영역과 $350^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 의 온도 영역으로 나누어, 각 온도 영역에 있어서의 냉각 속도를 조절한다.
- [0042] 400°C 에서 350°C 까지 $30^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하고, 350°C 에서 250°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것이 바람직하다. 특히, $400^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 의 온도 영역에서는, $2.0^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것이 보다 바람직하고, $0.2^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것이 보다 더 바람직하다. 한편, $350^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 의 온도 영역에서는, $1.0^\circ\text{C}/\text{분}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하는 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 이와 같이, 열처리 공정에서의 냉각 조건을 서냉으로 함으로써, 내식성이 우수한 압연판(마그네슘 합금판)을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 전술한 바와 같은 특정한 조직을 갖는 마그네슘 합금판을 제조할 수 있다. 또한, 상기 각 온도 영역에서의 냉각 속도를 조절하는 것으로, 금속간 화합물($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 등)의 석출 상태(구체적으로는, 전술한 바와 같은, XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도와 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도와의 비율, 면적 비율, 입자 형태, 및 평균 입경)를 제어할 수 있어, 내식성의 향상을 꾀할

수 있다.

[0044] <압연 공정>

[0045] 압연 공정에서는, 상기 열처리재를 온간 압연하여, 압연판을 제작한다. 열처리재를 압연하는데 있어서, 소재(열처리재나 최종 압연이 행하여지기까지의 압연 도중의 판재)를 가열하는 것으로 소성 가공성(압연 가공성)을 높일 수 있다. 특히, 상기 소재를 300℃ 초과로 가열하면 소성 가공성을 충분히 높일 수 있어 압연 가공을 하기 쉽다. 그러나, 소재의 가열 온도를 높게 하면 압연 가공시에 소재에 소성이 발생하거나, 마그네슘 모상의 결정립이 조대화하는 동시에 조대한 금속간 화합물이 다량으로 생성되어, 최종적인 압연판의 기계적 특성이 저하하거나 하는 것이 발생할 수 있다. 그 때문에, 압연 공정에서의 소재의 가열 온도를 300℃ 이하로 한다. 특히, 소재의 가열 온도는 150℃ 이상 280℃ 이하가 바람직하다. 또한, 복수 회(멀티패스)의 압연을 행함으로써, 원하는 판 두께(예컨대, 0.3 mm~3.0 mm)로 가공할 수 있는 동시에, 모상의 평균 결정 입경을 작게(예컨대, 10 μm 이하, 바람직하게는 5 μm 이하)하여, 압연 가공이나 프레스 가공과 같은 소성 가공성을 높일 수 있다. 압연은, 공지의 조건을 이용할 수 있고, 예컨대, 소재뿐만 아니라 압연롤도 가열하는 것 외에, 특허 문헌 1에 기재된 제어 압연 등을 조합하여 이용하더라도 좋다.

[0046] 또한, 압연 공정을 포함하는 열처리 공정보다 나중 공정에서는, 소재를 150℃ 이상 300℃ 이하의 온도 영역으로 유지하는 총 합계 시간을 12시간 이하로 하는 동시에, 300℃ 초과로 가열하지 않도록, 상기 소재의 열 이력을 제어하는 것이 바람직하다. 150℃~300℃의 온도 영역으로 유지하는 시간을 제어하는 것으로, 금속간 화합물의 과도한 성장(조대화)을 억제할 수 있다. 바람직하게는, 상기 온도 영역을 150℃ 이상 280℃ 이하로 하여, 상기 총 합계 시간이 6시간 이하가 되도록 제어한다.

[0047] 멀티패스의 압연을 행하는 경우, 150℃~300℃의 온도 영역으로 유지하는 시간이 상기 총 합계 시간에 포함되는 범위로, 패스 사이에서 중간 열처리를 행하더라도 좋다. 이 중간 열처리에 의해, 이 중간 열처리까지의 소성 가공(주로 압연)에 의해서 소재에 도입된 왜곡이나 잔류 응력, 집합 조직 등을 제거, 경감할 수 있고, 이 중간 열처리 후의 압연에 있어서, 부주의한 깨어짐이나 왜곡, 변형을 방지하여, 보다 원활한 압연을 행할 수 있다. 중간 열처리를 행하는 경우도, 소재의 가열 온도를 300℃ 이하로 한다. 이 중간 열처리에 있어서의 바람직한 소재의 가열 온도는, 250℃ 이상 280℃ 이하이다.

[0048] <교정 공정>

[0049] 교정 공정에서는, 상기 압연판을 100℃ 이상 300℃ 이하로 가열한 상태로 교정을 한다. 이 경우도, 150℃~300℃의 온도 영역으로 유지하는 시간이 상기 총 합계 시간에 포함되도록 한다. 압연 공정에 의해 제작한 상기 압연판에, 특허 문헌 1에 기재된 최종 열처리(최종 소둔)를 행하더라도 좋지만, 이 최종 열처리를 행하지 않고서, 또는 최종 열처리후에 상기 온간 교정을 하면, 프레스 가공과 같은 소성 가공성을 높일 수 있다. 교정은, W02009/001516에 기재된 롤 레벨러 등을 이용하여, 압연판을 100℃ 이상 300℃ 이하, 바람직하게는 150℃ 이상 280℃ 이하로 가열하여 행하면 좋다. 이러한 온간 교정을 한 압연판에 프레스 가공과 같은 소성 가공을 하면, 소성 가공시에 동적 재결정화가 생기기 때문에, 소성 가공을 행하기 쉽다.

[0050] <최종 열처리>

[0051] 상기 최종 열처리를 행하는 경우, 압연 가공에 의해서 압연판에 도입된 왜곡을 제거할 수 있다. 최종 열처리는, 예컨대, 압연판을 100℃ 이상 300℃ 이하의 온도로 가열하여, 그 상태로 5분간 이상 60분간 이하 유지하는 것을 들 수 있다. 이 경우도, 150℃~300℃의 온도 영역으로 유지하는 시간이 상기 총 합계 시간에 포함되도록 한다. 여기서, 특허 문헌 1에는 가열 온도를 300℃~340℃로 하는 것이 기재되어 있지만, 모상의 결정립 성장을 뿔 수 있는 한 억제하기 위해서, 가열 온도를 높이는 경우는 가열 시간을 짧게(예컨대 30분간 미만) 하는 것이 바람직하다.

[0052] 기타, 상기 제조 방법에 의해 얻어진 압연판(본 발명의 마그네슘 합금판)에 프레스 가공과 같은 소성 가공을 함으로써, 마그네슘 합금 부재를 얻을 수 있다. 소성 가공은, 200℃ 이상 300℃ 이하의 온도 영역으로 행하면, 마그네슘 합금판의 소성 가공성을 높일 수 있어, 소성 가공을 행하기 쉽다. 소성 가공시에 있어서 마그네슘 합금판을 200℃~300℃로 유지하는 시간은 매우 짧고, 예컨대 프레스 가공에서는 60초간 이하이며, 금속간 화합물의 조대화 등의 문제점은 실질적으로 생기지 않는다고 생각된다.

[0053] 또한, 상기 소성 가공후에 마무리 열처리를 하여, 소성 가공에 의해서 마그네슘 합금 부재에 도입된 왜곡이나 잔류 응력의 제거, 기계적 특성의 향상을 꾀할 수 있다. 마무리 열처리는, 상기 최종 열처리와 동일한 조건(가열 온도: 100℃~300℃, 가열 시간: 5분간~60분간)으로 하는 것을 들 수 있다. 단, 이 경우도, 150℃~300℃의

온도 영역으로 유지하는 시간이 상기 총 합계 시간에 포함되도록 하는 것이 바람직하다.

[0054] 또한, 상기 소성 가공후, 마그네슘 합금 부재의 보호, 미감(의장성)이나 내식성의 향상 등을 목적으로서, 마그네슘 합금 부재에 도장을 하더라도 좋다.

발명의 효과

[0055] 본 발명의 마그네슘 합금판은, 판 표면의 XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물의 주회절면(4,1,1) 회절 강도를 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도로 나눈 비율이 0.040 이상의 조직을 갖음으로써 내식성이 우수하다. 또한, 본 발명의 마그네슘 합금판의 제조 방법은, 열처리 공정에서의 냉각 조건을 냉각 속도 30℃/분 이하의 서냉으로 함으로써, 내식성이 우수한 마그네슘 합금판을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 시료 번호 1의 마그네슘 합금판의 단면 SEM 사진이다.
 도 2는 시료 번호 3의 마그네슘 합금판의 단면 SEM 사진이다.
 도 3은 시료 번호 4의 마그네슘 합금판의 단면 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하, 본 발명의 실시의 형태를 설명한다.

[0058] [시험예 1]

[0059] 열처리 공정에서의 냉각 조건을 다르게 하여, 조직이 다른 각종 마그네슘 합금판을 제조하고, 각 판의 조직 및 내식성을 평가했다.

[0060] 이 시험에서는, 이하와 같이 하여 제조한 시료 번호 1~4의 마그네슘 합금판을 준비했다.

[0061] AZ91 합금 상당의 조성(9.0% Al-1.0% Zn-0.15%~0.5% Mn(전체 질량%), 잔부 Mg)을 갖는 마그네슘 합금으로 이루어지는 주조재(두께: 4 mm)를, 쌍롤 연속 주조법에 의해 복수 제작했다. 여기서, 시료 번호 1, 3 및 4는, 긴 주조재를 제작하여 코일형으로 권취한 코일재로 했다. 시료 번호 2는, 주조재를 소정 길이의 시트형으로 절단한 시트재로 했다.

[0062] 다음에, 각 주조재(코일재 또는 시트재)를, 열처리로에 넣어 400℃로 24시간 유지한 후, 표 1에 나타내는 조건으로 냉각하여 열처리재를 제작했다. 또, 표 1 중의 냉각 속도는, 코일재에서는 코일재의 표면 온도, 시트재에서는 시트재의 표면 온도를 각각 측정하여 구한 값이다.

표 1

시료 번호	형태	400℃~350℃의 온도 영역에서의 냉각 속도(℃/분)	350℃~250℃의 온도 영역에서의 냉각 속도(℃/분)
1	코일재	300	270
2	시트재	30	10
3	코일재	1.7	1.0
4	코일재	0.2	1.0

[0063]

[0064] 여기서, 시료 번호 1은, 열처리로부터 꺼낸 코일재를, 그대로의 상태로 수조에 넣어, 400℃에서 250℃까지 수냉에 의해 강제 냉각했다. 시료 번호 2는, 열처리로부터 꺼낸 시트재를, 온도 조절한 항온실에 넣어서 400℃에서 350℃까지 공냉에 의해 냉각한 후, 보다 낮은 온도로 설정한 별도의 항온실에 넣어서 350℃에서 250℃까지 공냉에 의해 냉각했다. 시료 번호 3은 열처리로부터 꺼낸 코일재를, 그대로의 상태로 방치하여, 400℃에서 250℃까지 자연 냉각했다. 시료 번호 4는, 가열을 멈춘 열처리로내에 코일재를 그대로 방치하여 400℃에서 350℃까지 자연 냉각한 후, 열처리로부터 코일재를 꺼내어 그대로 방치하고 350℃에서 250℃까지 자연 냉각했다.

[0065] 계속해서, 각 열처리재를 다음 조건으로 멀티패스의 압연을 행하여, 압연판(두께: 약 0.6 mm)을 제작했다.

- [0066] (압연 조건)
- [0067] 압하율: 5%/패스~40%/패스
- [0068] 소재의 가열 온도: 250℃~280℃
- [0069] 압연롤의 가열 온도: 100℃~250℃
- [0070] 추가로, 각 압연판을 200℃로 가열한 상태로 온간 교정을 했다. 온간 교정은, 압연판을 가열하는 가열로와, 가열로로 가열된 압연판에 연속적으로 구부림(왜곡)을 부여하는 복수의 롤을 갖는 롤부를 구비하는 롤 레벨러 장치를 이용하여 행했다. 롤부는, 상하로 대향하여 지그재그형으로 배치된 복수의 롤을 갖는다. 롤 레벨러 장치는, 압연판을 가열로내에서 가열하면서 롤부로 보내어, 롤부의 상하 롤 사이를 통과시킬 때마다, 이들 롤에 의해 압연판에 순차 구부림을 부여하도록 구성되어 있다.
- [0071] 마지막으로, 온간 교정을 한 압연판에, # 600의 연마 벨트를 이용하여 습식 벨트식 연마를 하고, 압연판의 표면을 평활화하는 동시에, 압연판의 두께를 0.6 mm로 조정했다. 또, 열처리 공정보다 나중의 공정에서는, 150℃~300℃의 온도 영역으로 유지하는 총 합계 시간을 12시간 이하로 하는 동시에, 300℃ 초과 온도도 가열하지 않도록, 열 이력을 제어했다.
- [0072] 이상과 같이 하여 제조한 각 압연판으로부터 일부 잘라내어, 시료 번호 1~4의 마그네슘 합금판을 얻었다.
- [0073] <판 표면의 XRD 분석>
- [0074] 각 시료에 대해서, 판 표면의 XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 하여, 판 표면의 XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물(Mg₁₇Al₁₂)의 주회절면(4,1,1) 회절 강도, 및 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도를 나타내는 카운트수를 각각 측정했다. 그리고, 전자를 후자로 나누는 것에 의해, 회절 강도의 비율을 구했다. XRD 분석은, 필립스사 제조의 다기능 X선 회절 장치 X' pertPRO를 사용했다. 또한, XRD 분석의 조건은, 다음과 같다. 각 시료에 있어서의 회절 강도의 비율을 표 2에 나타낸다.
- [0075] (XRD 분석 조건)
- [0076] 사용 X선 : Cu- Kα
- [0077] 여기 조건 : 45 kV, 40 mA
- [0078] 수광 광학계 : 슬러 슬릿
- [0079] 주사 방법 : θ-2θ 스캔
- [0080] 측정 범위 : 2θ=20° ~50° (스텝 폭 : 0.03°)
- [0081] 적산 시간 : 1 sec
- [0082] <판 단면의 SEM 관찰>
- [0083] 각 시료에 대해서, Ar 이온빔을 이용한 크로스 섹션 폴리셔에 의해 압연 방향에 직교하는 방향을 따라서 판 두께 방향으로 단면 내기 가공을 하여, 그 단면을 SEM(Scanning Electron Microscope) 관찰했다. SEM 관찰은, 칼차이스사 제조의 저가속 전압 주사형 전자 현미경 Ultra55를 사용했다. 또한, SEM 관찰의 조건은, 가속 전압 5 kV, 시료 코팅 없음으로 했다. 관찰은, 인렌즈상으로 행했다. 여기서, 도 1은 시료 번호 1의 SEM 사진, 도 2는 시료 번호 3의 SEM 사진, 도 3은 시료 번호 4의 SEM 사진이다. 도 1~3에 있어서, 연한 회색의 입자가 금속간 화합물(Mg₁₇Al₁₂)이다. 또, 도면 중의 세로 방향으로 보이는 선은 단면 내기 가공의 흔적이다.
- [0084] 각 시료에 대해서, 판 단면의 SEM 관찰에 있어서의 금속간 화합물(Mg₁₇Al₁₂)의 면적 비율을 구했다. 여기서는, 5회의 단면 내기 가공을 하여, 5개의 단면 각각에 있어서 임의의 3개 시야를 관찰하고, 관찰 시야마다, 관찰 시야내에 존재하는 모든 금속간 화합물 입자의 면적을 조사하여 합계 면적을 산출했다. 그리고, 계 15의 관찰 시야의 각각에 있어서, 금속간 화합물의 합계 면적을 관찰 시야 면적으로 나눈 비율을 구하고, 그 평균치를 면적 비율로 했다. 또, 관찰 시야 사이즈는, 4 μm×6 μm(면적: 24 μm²)로 하고, 관찰 시야는, 막대형(애스펙트비 2 이상)의 입자가 존재하지 않는 영역, 즉, 구형(애스펙트비 2 미만)의 입자만이 존재하는 영역을 선택했다. 각 시료에 있어서의 면적 비율(%)을 표 2에 나타낸다.

[0085] 또한 마찬가지로, 판 단면의 SEM 관찰에 의해, 금속간 화합물($Mg_{17}Al_{12}$)의 구형(에스펙트비 2 미만) 입자의 평균 입경을 구했다. 여기서는, 전술의 관찰 시야에 있어서, 관찰 시야마다, 관찰시야내에 존재하는 모든 구형 입자의 개수를 조사했다. 그리고, 계 15의 관찰 시야의 각각에 있어서, 금속간 화합물의 상기 합계 면적을 그 입자의 개수로 나눈 면적을 산출하고, 이 면적과 같은 원의 직경을 구하고, 그 평균치를 평균 입경으로 했다. 각 시료에 있어서의 평균 입경(μm)을 표 2에 나타낸다.

[0086] 또한, 판 단면의 SEM 관찰에 의해, 금속간 화합물($Mg_{17}Al_{12}$)의 입자 형태를 조사했다. 여기서는, 임의의 하나의 관찰 시야(단, 관찰 시야 사이즈: $120 \mu m \times 90 \mu m$)에 있어서, 관찰 시야내에 존재하는 금속간 화합물 입자의 형상을 눈으로 확인함으로써 판단했다. 그 결과, 시료 번호 1 및 시료 번호 2는, 에스펙트비 2 미만의 구형 입자만이 존재하고 있었다. 한편, 시료 번호 3 및 시료 번호 4는, 에스펙트비 2 미만의 구형 입자와, 에스펙트비 2 이상의 막대형 입자가 혼재하고 있었다. 또한, 시료 번호 3 및 시료 번호 4에 관해서, 에스펙트비 2 이상의 막대형 입자의 존재 비율을 비교한 바, 시료 번호 3에 비교하여 시료 번호 4 쪽이 에스펙트비 2 이상의 막대형 입자가 다수 확인되었다. 구체적으로는, 시료 번호 3에서는, 하나의 관찰 시야당 3개 이상의 막대형 입자가 존재하고, 한편, 시료 번호 4에서는, 하나의 관찰 시야당 5개 이상의 막대형 입자가 존재하고 있었다. 또한, 시료 번호 3 및 시료 번호 4에 있어서 확인된 막대형 입자는, 그 대부분이 에스펙트비 3 이상이었다.

[0087] <내식성>

[0088] 각 시료에 대해서, 염수 분무 시험을 하여, 부식 감량을 구했다. 여기서는, JIS Z 2371:2000에 준거한 시험 방법에 의해 행했다. 염수 분무 시험은, 스가 시험기 주식회사 제조의 카스 시험기 CY-90을 사용했다. 또한, 염수 분무 시험의 조건은, 시험 온도 $35^{\circ}C$, 염수 농도 5%, 시험 시간 96시간으로 했다. 각 시료에 있어서의 부식 감량(mg/cm^2)을 표 2에 나타낸다.

[0089] 부식 감량은, 다음과 같이 하여 측정했다. 시료 번호 1~번호 4로부터 각각 시험편을 채취하여, 각 시험편의 질량(시험전 질량)을 측정한다. 각 시험편을 염수 분무 시험기의 시험조내에 셋트하여, 염수 분무 시험을 96시간 행한다. 시험 종료후, 각 시험편을 시험조로부터 꺼내어, 각 시험편의 부식 생성물을 제거한다. 부식 생성물의 제거는, 우선, 산화크롬(VI) 100 g, 크롬산은 10 g에 증류수를 가한 용액 1000 ml를 준비하여, 펄펄 끓인 상태로 한 이 용액에 각 시험편을 1분간 침지하여, 부식 생성물을 제거한다. 또한, 산화크롬(VI) 200 g, 크롬산은 10 g, 황산바륨 20 g에 증류수를 가한 용액 1000 ml를 준비하고, $20^{\circ}C \sim 25^{\circ}C$ 로 한 이 용액에 각 시험편을 1분간 침지하여, 부식 생성물을 제거한다. 그 후, 각 시험편 표면의 부착물을 브러시 등으로 제거한 후, 각 시험편을 물로 세척하고, 건조한다. 각 시험편의 부식 생성물을 제거한 후, 각 시험편의 질량(시험후 질량)을 측정한다. 그리고, 시험전 질량에서 시험후 질량을 감한 질량을 각 시험편의 면적으로 나눈 값을 부식 감량으로 한다. 또, 질량의 측정, 주식회사 시마쯔 제작소 제조의 전자 분석 천칭 AEU- 210을 사용했다.

표 2

시료 번호	회절 강도의 비율	면적비율(%)	구형 입자의 평균 입경 (μm)	입자 형태	부식 감량 (mg/cm^2)
1	0.025	9.5	0.35	구형	0.411
2	0.040	10.0	0.40	구형	0.250
3	0.055	10.5	0.50	구형 + 막대형	0.199
4	0.060	10.6	0.50	구형 + 막대형	0.168

[0090]

[0091] 표 2의 결과로부터, XRD 분석에 있어서의 금속간 화합물($Mg_{17}Al_{12}$)의 주회 절면(4,1,1) 회절 강도와 Mg 합금상의 c 면(0,0,2) 회절 강도와의 비율이 0.040 이상의 시료 번호 2~4는, 염수 분무 시험 96시간 후의 부식 감량이 $0.25 mg/cm^2$ 이하이며, 시료 번호 1과 비교하여, 내식성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 내식성의 관점에서, 판 단면의 SEM 관찰에 있어서의 금속간 화합물($Mg_{17}Al_{12}$)의 면적 비율이 10% 이상, 금속간 화합물($Mg_{17}Al_{12}$) 입자의 평균 입경이 $0.4 \mu m$ 이상이 바람직한 것을 알 수 있다. 특히, 막대형 금속간 화합물($Mg_{17}Al_{12}$)의 입자를 함유하는 시료 번호 3 및 시료 번호 4는, 염수 분무 시험 96시간 후의 부식 감량이 $0.20 mg/cm^2$ 이하이며, 내식성이 더 우수한 것을 알 수 있다.

[0092] 이상의 결과로부터, 특정한 조건으로 제조된 마그네슘 합금판이 우수한 내식성을 나타내는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 열처리 공정에서의 냉각 조건을 냉각 속도 30℃/분 이하의 서냉으로 한 시료 번호 2~4는, 종래와 같이 급냉한 시료 번호 1에 비교하여, 내식성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 400℃~350℃의 온도 영역을 30℃/분 이하의 냉각 속도, 350℃~250℃의 온도 영역을 10℃/분 이하의 냉각 속도로 각각 냉각하는 것이 바람직한 것을 알 수 있다. 특히, 400℃~350℃의 온도 영역을 2.0℃/분 이하의 냉각 속도, 350℃~250℃의 온도 영역을 1.0℃/분 이하의 냉각 속도로 각각 냉각한 시료 번호 3 및 시료 번호 4는, 내식성이 더 우수한 것을 알 수 있다.

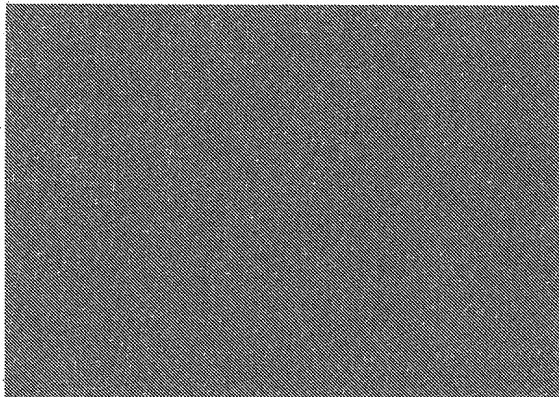
[0093] 또, 본 발명은 전술한 실시의 형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서 적절하게 변경하는 것이 가능하다. 예컨대, 마그네슘 합금의 조성이나 마그네슘 합금판의 제조 조건을 적절하게 변경할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0094] 본 발명의 마그네슘 합금판은, 전기·전자 기기류의 각종 부재, 특히, 휴대 전화나 노트형 퍼스널 컴퓨터와 같은 휴대용 기기의 케이스 외에, 내식성이 요구되는 각종 부재에 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 마그네슘 합금판의 제조 방법은, 내식성이 요구되는 마그네슘 합금판의 제조에 적합하게 이용할 수 있다.

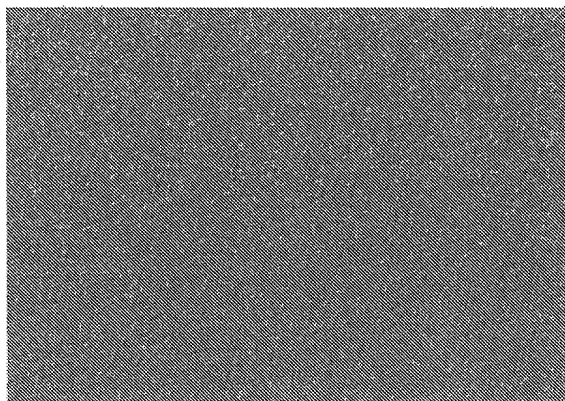
도면

도면1



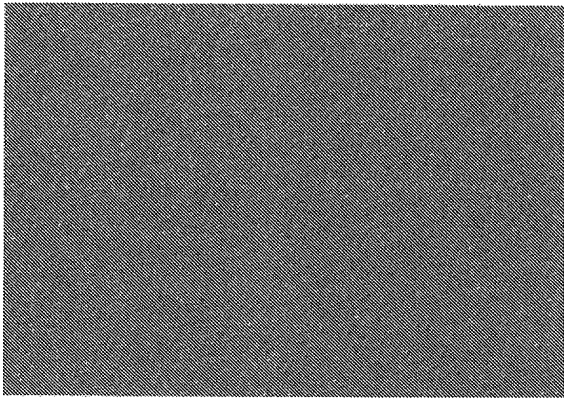
20 μm

도면2



10 μm

도면3



20 μ m