(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0036239
(43) 공개일자 2009년04월14일

(51) Int. Cl.
C22C 23/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0101295
(22) 출원일자 2007년10월09일
심사청구일자 2007년10월09일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
임수근
경남 진주시 평거동 들말흥한아파트 110-401
(74) 대리인
이덕록

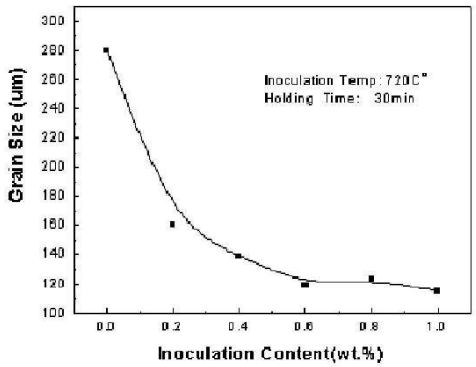
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법

(57) 요 약

본 발명은 마그네슘 합금에 적정량의 C_2Cl_6를 첨가하여 완전히 분해시킴으로써 분해된 탄소의 조성적 과냉에 의한 결정립 미세화 효과를 나타내도록 하여 마그네슘 합금의 기계적 강도 및 가공성을 높이기 위한 방법에 관한 것으로, 이로부터 제조된 마그네슘 합금은 연신율이 크게 증가되고, 열간압연 온도에서 귀터짐 현상을 나타내지 않아 압연 공정 등의 소성가공 시 우수한 가공성을 나타내므로, 기존의 결정립 미세화 방법으로 제조된 마그네슘 합금에 비해 재현성과 안정성, 및 작업의 용이성이 우수한 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Ar 분위기로 조성된 전기로를 이용해서 마그네슘 합금을 용해시켜 마그네슘 합금 용탕을 제조하는 단계;

780℃의 온도에서 마그네슘 합금 용탕에 C_2Cl_6를 첨가하는 단계; 및

마그네슘 합금과 C_2Cl_6 혼합 용탕을 20분 동안 유지하여 C_2Cl_6가 완전히 분해되도록 하는 단계

로 구성된 것으로 특징으로 하는 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법.

청구항 2

제1항의 방법에 따라 C_2Cl_6 가 0.4 내지 0.8 중량%로 첨가되어 결정립이 미세화된 것을 특징으로 하는 AZ31 마그네슘 합금.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 마그네슘 합금에 적정량의 C_2Cl_6를 첨가하여 완전히 분해시킴으로써 분해된 탄소의 조성적 과냉에 의한 결정립 미세화 효과를 나타내도록 하여 마그네슘 합금의 기계적 강도 및 가공성을 높이기 위한 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 마그네슘 합금은 경량 소재인 마그네슘을 주성분으로 하는 합금으로 구조재 또는 전자제품의 외장재 등으로 사용빈도가 점차 증가되고 있다. 그러나 마그네슘 합금을 고강도가 요구되는 분야에 응용하기 위해서는 현재의 강도수준 보다 높은 수준의 강도를 가지는 마그네슘 합금을 개발할 필요가 있다.

<3> 일반적으로 마그네슘 합금은 내부 결정구조가 육방최밀격자(HCP) 구조를 갖기 때문에 체심입방격자(BCC) 또는 면심입방격자(FCC) 구조를 가지는 통상적인 금속재료들과 비교하여 깨지기 쉬운 물성을 가지며, 이러한 구조적 특징으로 인하여 소성 가공성이 매우 낮아, 경량 합금임에도 불구하고 다이캐스팅 등 방법에 의하여 용융 상태에서 성형하는 것으로 인식되어 왔다.

<4> 다이캐스팅법은 다이 주조라고도 하는 방법으로서, 필요한 주조형상에 완전히 일치하도록 정확하게 기계가공된 강제의 금형에 용융금속을 주입하여 금형과 똑같은 주물을 얻는 정밀주조법을 말한다. 이러한 다이캐스팅법으로 마그네슘 합금 제품을 제조할 경우 박형의 소재를 제조하기가 곤란하고, 표면이 조악한 문제점이 있으며, 또한 복잡한 형상의 부품을 자유로이 제조하는데 문제가 있어왔다. 따라서, 상온 및 고온에서 연성을 증가시켜 마그네슘 합금을 성형하는 방법의 개발이 필요하게 되었다.

<5> 또한, 최근 들어 구조용 경량재료에 대한 인식이 산업 전반에 인식되면서 난가공재로 분류되었던 마그네슘 합금의 판재 등의 소성가공에 대한 관심이 고조되고 있다.

<6> 통상 금속재료의 강도를 향상시키기 위하여는 결정립 미세화(grain refinement) 방법이 많이 사용되고 있는데, 이 방법에 따라 결정립이 미세화되면 결정 입계 면적이 커지고 이에 따라 전위의 이동이 효과적으로 억제되어 항복강도가 증가하게 된다.

<7> 이러한 결정립 미세화 방법을 마그네슘 합금에 적용한 방법으로는, 고온으로 용탕의 온도를 상승시킨 후 급냉시키는 과열처리 방법 및 염화제2철(ferric chloride)를 첨가하는 엘파이널 공정법(Elfinal process) 등의 방법이 있다.

<8> 과열처리 방법은 마그네슘 합금을 용해한 뒤, 800℃ 이상으로 온도를 높여 가열 한 후 냉각하는 방법으로, 이는 특정 합금계와 에너지 효율 면에서 약점을 가지고 있어 왔다. 또한 엘파이널 공정법(Elfinal process)은 Fe 성분의 침투로 인하여 부식 저항성이 떨어지는 문제점이 있어 왔다.

<9> 이러한 문제점을 해결하기 위해 탄소 첨가를 통한 결정립 미세화 방법이 소개 되었으며, 이러한 탄소를 첨가하는 방법으로 파라핀 왁스, 램프블랙(lampblack), 유기 화합물 등을 이용한 방법이 연구되어 왔다.

<10> 그러나 탄소의 첨가 방법에 대한 문제점으로 편석 등의 마그네슘 용탕 내에서의 균일한 분산 문제 때문에 상업용 적용에 어려움을 겪어 왔다.

<11> 한편, ECAP(Equal Channel Angular Processing) 가공방법을 이용하여 마그네슘 합금의 집합 조직을 제어하여 마그네슘 합금의 성분 변화 없이 고강도/고연성 마그네슘 합금을 제조하는 방법이 개시된 바 있다(대한민국 등록특허 제10-0558085호 및 제10-0570914호). 그러나 이런 방법은 마그네슘의 결정립을 미세화시키는데 물리적 방법만을 사용함으로 인하여 만족할 만한 수준의 항복강도를 얻을 수 없고, ECAP 가공장치를 별도로 제작하여야 하며 ECAP 가공 단계가 복잡하다는 단점이 있다.

<12> 본 발명자들은 상기와 같은 종래의 기술의 문제점을 개선하고자 예의 연구를 거듭한 결과 본 발명에 이르게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<13> 따라서 본 발명의 목적은 마그네슘 합금의 결정립을 미세화 시키는데 있어, 마그네슘 용탕에 용해되어 탄소를 균일하게 분산시켜 결정립 미세화 효과를 나타낼 수 있는 탄소 소재를 개발하여, 이를 이용하여 마그네슘의 결정립을 미세화 시킴으로써 마그네슘 합금의 기계적 강도 및 가공성을 높이기 위한 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<14> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 전기로를 이용해서 마그네슘 합금을 용해시켜 마그네슘 합금 용탕을 제조하고, 마그네슘 합금 용탕에 적정량의 C_2Cl_6를 첨가하여 완전히 분해시킴으로써 분해된 탄소의 조성적 과냉에 의한 결정립 미세화 효과를 나타내도록 하여 마그네슘 합금의 가공성을 증진시키는 마그네슘 합금의 결정립 미세화 방법을 제공한다.

<15> 또한, 본 발명에서는 상기 방법으로 제조된 마그네슘 합금을 제공한다.

<16> 본 발명의 방법은 다음과 같은 단계로 이루어진다.

<17> 우선, Ar 분위기로 조성된 전기로에 마그네슘 합금을 용해시킨다.

<18> 이어서, 용탕 온도를 720 내지 780℃의 온도로 유지시키면서 적정량, 바람직하게는 C_2Cl_6를 전체 용탕의 0.6중량% 이상의 양으로 첨가한다. C_2Cl_6는 미리 분쇄한 분말형태의 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<19> 도 1에 도시한 바와 같이, C_2Cl_6 첨가량에 따른 결정립 크기는 C_2Cl_6 첨가 전의 약 200㎛에서 접종양이 증가함에 따라 120㎛까지 현저하게 감소하지만, 0.6중량% 이상에서는 그 이하일 경우와 비교해 보면 완만하게 진행됨을 알 수 있다. 따라서 최적 C_2Cl_6 첨가량은 전체 용탕 중량에 대하여 0.6중량%이며, 이때 가장 큰 결정립 미세화 효과를 나타냄을 알 수 있다.

<20> C_2Cl_6 분말은 마그네슘 용탕 내에서 다음과 같은 반응을 거치게 된다.

<21> $4C+3Al \rightarrow Al_4C_3$: nucleus

<22> C_2Cl_6 $Cl_2 \rightarrow H+Cl \rightarrow HCl$: degassing

<23> $Mg+Cl_2 \rightarrow MgCl_2$: slag

<24> 이어서, C_2Cl_6가 첨가된 마그네슘 용탕을 20 내지 30분간 유지하여 용탕 내에 C_2Cl_6가 완전히 분해 되도록 한다. 이때에 도가니는 연강 재질을 사용하는 것이 바람직하며, 도가니의 탄소 성분이 용탕에 영향을 주지 않도록 하는 것이 바람직하다.

<25> 마지막으로, 상기 C_2Cl_6가 첨가된 용탕을 금형주조 하여 마그네슘 합금을 제조할 수 있다.

<26> 이렇게 제조된 마그네슘 합금은, 도 3에 도시한 바와 같이 항복강도의 증가는 크지 않지만 C_2Cl_6 첨가함으로 인한 결정립 미세화의 영향으로 전위의 파일 업(file up)이 증가되어 가공 경화 구역이 증가됨으로써 합금의 연신율은 큰 증가를 보이고 있음을 알 수 있고, 이는 마그네슘 합금의 가공성 향상에 영향을 미칠 수 있음을 나타내는 것이다.

<27> 또한, 본 발명에 따라 제조된 마그네슘 합금으로 열간 압연용 시편을 제작하여 열간 압연을 행하여 압하율에 따른 귀터짐 생성을 알아보았으며, 압하율에 따른 가공 한계를 알아본 결과, 귀터짐의 발생이 열간압연온도에서도 발생하지 않으며, 85%의 압하율 이상까지 가공이 가능함을 알 수 있고, 따라서 압연 공정 등의 소성가공 시 우수한 가공성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

효 과

<28> 본 발명에 따른 C_2Cl_6를 첨가하여 결정립 미세화 방법으로 제조된 마그네슘 합금은 연신율이 크게 증가되고, 열간압연 온도에서 귀터짐 현상을 나타내지 않아 압연 공정 등의 소성가공 시 우수한 가공성을 나타내므로, 기존의 결정립 미세화 방법으로 제조된 마그네슘 합금에 비해 재현성과 안정성, 및 작업의 용이성이 우수한 효과가 있어, 마그네슘 합금 가공재의 생산에 기준을 마련할 수 있을 뿐만 아니라, 수송기계 등의 구조재 경량화와 같이 산업적으로 적용에 매우 유용한 발명이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<29> 이하 발명을 실시예에 의거하여, 상세 설명은 다음과 같은 바 본 발명이 실시예에 한정된 것은 아니다.

<30> **실시예 1: 마그네슘 합금의 결정립 미세화**

<31> Ar 분위기로 조성된 전기로에 AZ31 마그네슘 합금을 용해시켰다. 이어서, 용탕 온도를 720℃로 유지시키면서 C_2Cl_6를 각각 전체 용탕의 0.2중량%, 0.4중량%, 0.6중량%, 0.8중량% 및 1중량%로 첨가하여 30분간 유지하여 용탕 내에 C_2Cl_6가 완전히 분해 되도록 하였다. 이때에 도가니는 연강 재질을 사용하였으며, 도가니의 탄소 성분이 용탕에 영향을 주지 않도록 도가니의 안쪽은 이형재를 도포하였다. 이어서, 상기 C_2Cl_6가 첨가된 용탕을 금형주조 하여 마그네슘 합금을 제조하였다.

<32> **실험예 1: C_2Cl_6 첨가량에 따른 결정립 크기 조사**

<33> 상기 실시예 1에서 제조한 C_2Cl_6가 첨가된 마그네슘 합금에 대하여 C_2Cl_6 첨가량에 따른 결정립 크기 조사하여 그 결과를 도 1에 도시하였다.

<34> 결정립 크기는 C_2Cl_6 첨가 전의 약 200㎛에서 접종양이 증가함에 따라 120㎛까지 현저하게 감소하지만, 0.6중량% 이상에서는 그 이하일 경우와 비교해 보면 완만하게 진행됨을 알 수 있었다.

<35> 본 발명에서 첨가한 C_2Cl_6의 양으로 탄소의 적정량은 용탕 100g 당 적정 탄소 첨가량은 60mg으로 나타났으며, 본 명세서에는 편의상 C_2Cl_6의 양으로 표시하였다.

<36> 이로부터 0.6중량%의 C_2Cl_6를 첨가하였을 때 결정립 미세화 효과가 가장 우수하였고, 그 이상의 첨가에서는 결정립 미세화 효과가 더 이상 증가하지 않았다.

<37> **실험예 2: 본 발명에 따른 마그네슘 합금의 항복강도 조사**

<38> 0.6중량%의 C_2Cl_6를 첨가한 본 발명의 AZ31 마그네슘 합금과 비교예로서 C_2Cl_6를 첨가하지 않은 상용 AZ31 마그네슘 합금의 주방 상태의 거시조직을 조사하여 이를 도 2에 나타내었으며, 이들의 항복강도를 조사하여 진응력-진변형률 곡선으로 도 3에 도시하였다.

<39> 도 3에 도시한 바와 같이, 항복강도의 증가는 크지 않지만 C_2Cl_6 첨가한 본 발명에 따른 AZ31 마그네슘 합금은 결정립 미세화의 영향으로 가공 경화 구역이 증가됨으로써 합금의 연신율은 큰 증가를 보이고 있음을 알 수 있었고, 이는 마그네슘 합금의 가공성 향상에 영향을 미칠 수 있다.

<40> **실험예 3: 열간 압연의 압하율에 따른 가공성 평가**

<41> 본 발명에 따른 AZ31 마그네슘 합금과 비교예로서 상용 마그네슘 합금을 이용하여 70×28×12㎜ 의 열간 압연용 시편을 제작하여 380℃에서 10시간 균질화 처리한 후, 420℃~460℃ 사이에서 예열 하면서 열간 압연을 행하여 압하율에 따른 귀터짐 생성을 알아보았으며, 압하율에 따른 가공 한계를 알아보았다.

<42> 열간 압연을 통한 압하율에 따른 귀터짐 발생 유무 관찰을 통한 가공성 향상에 대한 결과를 도 4 에 도시하였다.

<43> 도 4 에 도시한 바와 같이, 상용 AZ31 합금의 경우 귀터짐의 발생이 압연온도가 높음에도 불구하고 나타난 반면, 본 발명에 따른 결정립 미세화 AZ31 마그네슘 합금을 이용하여 열간 압연을 행하여 420℃의 열간압연온도에서 귀터짐(edge crack)은 발생하지 않고 83%의 압하율(percentage reduction in thickness) 이상까지 가공이 가능함을 알 수 있고, 따라서 압연 공정 등의 소성가공 시 우수한 가공성을 나타내고 있다.

도면의 간단한 설명

<44> 도 1은 본 발명의 방법에 의한 C_2Cl_6 첨가량에 따른 마그네슘 합금의 결정립 크기를 나타낸 그래프이다.

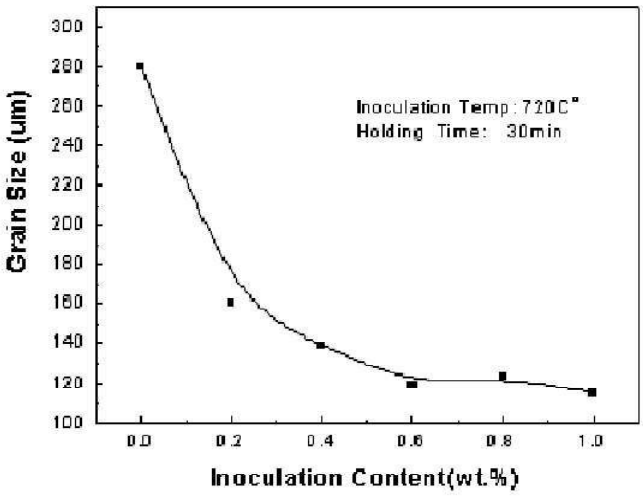
<45> 도 2는 본 발명의 방법에 의한 C_2Cl_6 첨가에 따른 마그네슘 합금의 거시 조직 변화를 나타낸 도로서 a는 C_2Cl_6를 첨가하지 않은 비교예이며, b는 C_2Cl_6를 첨가한 실시예에 대한 조직 사진이다.

<46> 도 3은 본 발명에 따라 C_2Cl_6를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금과 C_2Cl_6를 첨가하지 않은 비교예의 마그네슘 합금의 진응력-진변형률 곡선을 나타낸 그래프이다.

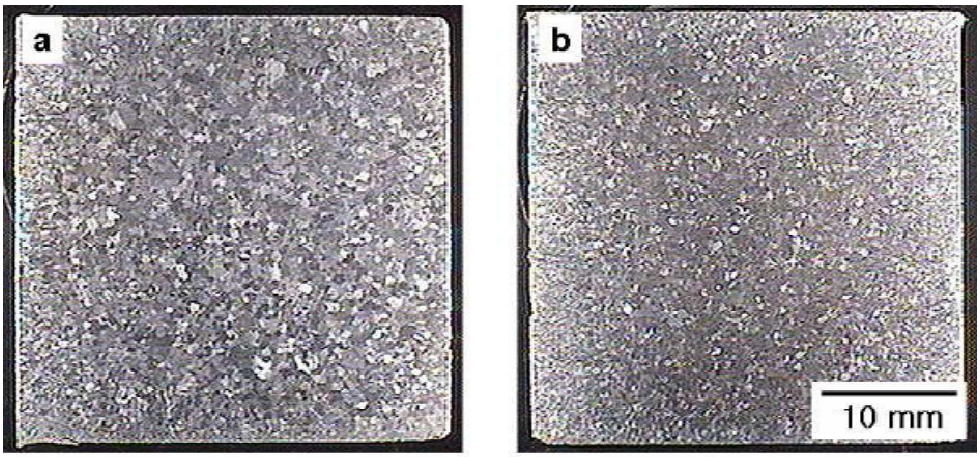
<47> 도 4는 본 발명에 따라 C_2Cl_6를 첨가하여 제조된 마그네슘 합금과 C_2Cl_6를 첨가하지 않은 비교예의 마그네슘 합금의 열간 압연 압하율에 따른 가공성 평가한 도이다.

도면

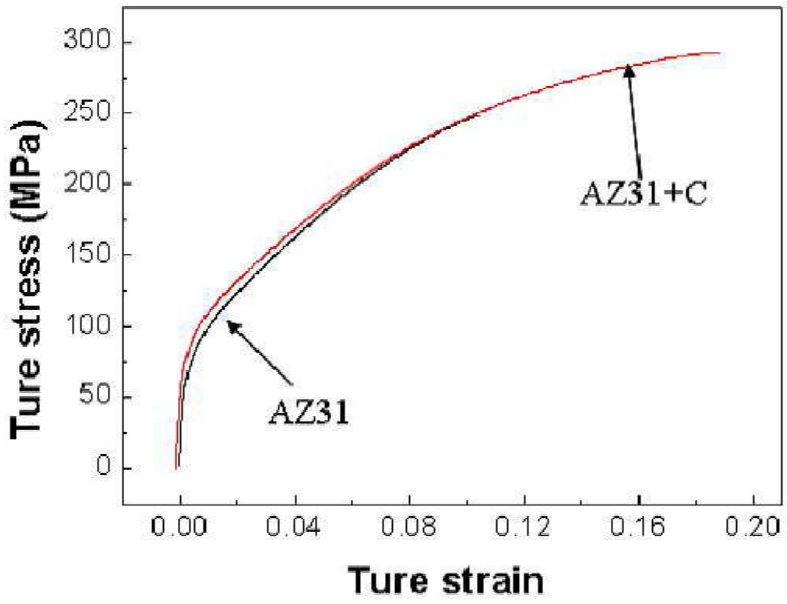
도면1



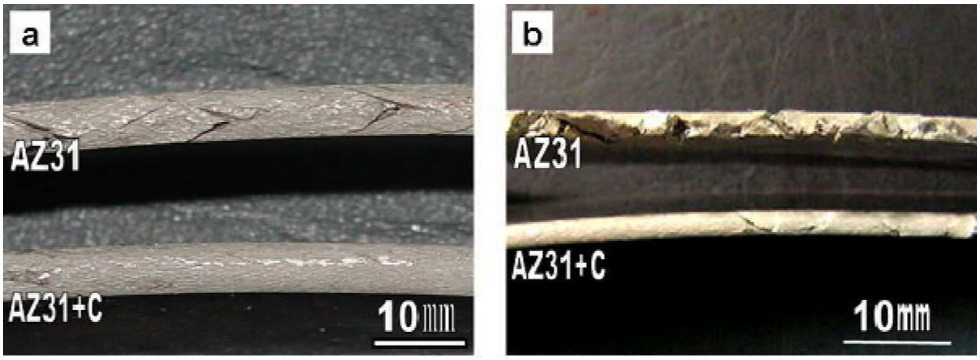
도면2


a
b
10 mm

도면3


Ture stress (MPa)
300
250
200
150
100
50
0
0.00
0.04
0.08
0.12
0.16
0.20
Ture strain
AZ31+C
AZ31

도면4


a
AZ31
AZ31+C
10㎜
b
AZ31
AZ31+C
10㎜