



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0133510
(43) 공개일자 2017년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 23/00 (2006.01) C22C 23/02 (2006.01)
C22C 23/04 (2006.01) C22C 23/06 (2006.01)
C22F 1/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 23/00 (2013.01)
C22C 23/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7032392

(22) 출원일자(국제) 2015년04월08일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년11월08일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/076022

(87) 국제공개번호 WO 2016/161565

국제공개일자 2016년10월13일

(71) 출원인

바오산 아이론 앤 스틸 유한공사

중국 상하이 201900 바오산 디스트릭트 푸진 로드
넘버 885

(72) 발명자

니에, 지안-펑

호주 빅토리아 3800 클레이턴 웰링턴 로드 모나쉬
유니버시티

정, 주오란

호주 빅토리아 3800 클레이턴 웰링턴 로드 모나쉬
유니버시티

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

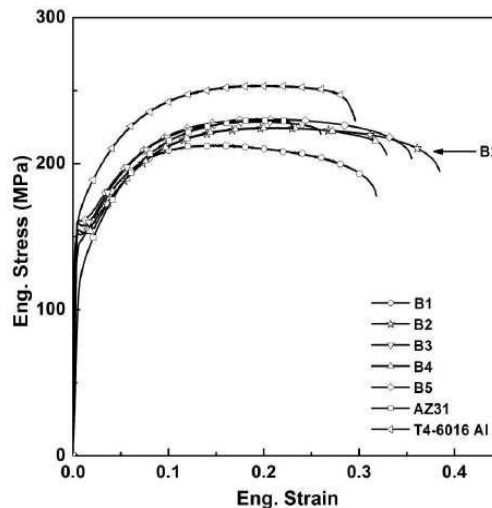
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 성형 가능한 마그네슘계 가공용 합금

(57) 요약

0.1 내지 2.0 의 Zn; 0.05 내지 1.5 의 Ca; 0.1 내지 1.0 의 Zr; 0 내지 1.3 의 희토류 원소 또는 Gd 또는 Y 를 포함하는 이들의 혼합물; 0 내지 0.3 의 Sr, 0 내지 0.7의 Al; 잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량%) 마그네슘계 가공용 합금.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C22C 23/04 (2013.01)

C22C 23/06 (2013.01)

C22F 1/06 (2013.01)

(72) 발명자

비엔, 밍쩌

호주 빅토리아 3800 클레이턴 웰링턴 로드 모나쉬
유니버시티

데이비스, 크리스토퍼 휴 존

호주 빅토리아 3800 클레이턴 웰링턴 로드 모나쉬
유니버시티

버빌리스, 닉

호주 빅토리아 3800 클레이턴 웰링턴 로드 모나쉬
유니버시티

쑤, 쉬웨이

중국 상하이 201900 바오산 디스트릭트 후진 로드
넘버 655

장, 피준

중국 상하이 201900 바오산 디스트릭트 후진 로드
넘버 655

명세서

청구범위

청구항 1

0.1 내지 2.0의 Zn;

0.05 내지 1.5의 Ca;

0.1 내지 1.0의 Zr;

0 내지 1.3의 희토류 원소 또는 Gd 또는 Y를 포함하는 이들의 혼합물;

0 내지 0.3의 Sr;

0 내지 0.7의 Al;

잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량%) 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 희토류 원소 혼합물은 가돌리늄(Gd) 또는 이트륨(Y) 및 란타넘계의 희토류 원소를 포함하는 합금.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 희토류 원소 혼합물은 가돌리늄 및 란타(La)를 포함하는 합금.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 희토류 원소는 가돌리늄으로 필수적으로 구성되는 합금.

청구항 5

Zn: 0.1 내지 2.0;

Ca: 0.05 내지 1.5;

Zr: 0.1 내지 1.0;

Gd: 0 내지 1.0;

Sr: 0 내지 0.3;

La: 0 내지 0.3;

Al: 0 내지 0.7; 및

잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량%) 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

Zn: 0.3 내지 1.0;

Ca: 0.3 내지 1.0;

Zr: 0.2 내지 0.7;

Gd: 0.1 내지 0.5;

Sr: 0 내지 0.2;

La: 0 내지 0.2;

Al: 0 내지 0.5; 및

잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량 %) 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

Zn: 0.5 내지 2.0;

Ca: 0.05 내지 1.0;

Zr: 0.1 내지 1.0;

Gd: 0.05 내지 1.0;

Sr: 0 내지 0.3;

La: 0 내지 0.3;

Al: 0 내지 0.7; 및

잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량 %) Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계 합금을 포함하는 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 8

제7항에 있어서,

Zn: 0.5 내지 1.5;

Ca: 0.1 내지 0.7;

Zr: 0.2 내지 0.7;

Gd: 0.1 내지 0.5;

Sr: 0 내지 0.2;

La: 0 내지 0.2;

Al: 0.2 내지 0.5; 및

잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량 %) Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계 합금을 포함하는 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

Ca: 0.3 내지 1.5;

Zn: 0.1 내지 0.8;

Zr: 0.1 내지 1.0;

Gd: 0 내지 1.0;

Al: 0 내지 0.7;

Sr: 0 내지 0.3; 및

잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량 %) Mg-Ca-Zn-(Zr)계 합금을 포함하는 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 10

제9 항에 있어서,

Ca: 0.6 내지 1.0;

Zn: 0.3 내지 0.5;

Zr: 0.2 내지 0.7;

Gd: 0 내지 0.5;

Al: 0.2 내지 0.5;

Sr: 0 내지 0.2; 및

잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량 %) Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금을 포함하는 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 11

전기한 임의의 항에 있어서,

상기 합금 원소의 전체 중량%는 4% 미만, 바람직하게는 3% 미만인 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 12

전기한 임의의 항에 있어서,

0.05 내지 0.7의 Mn, 바람직하게는 0.1 내지 0.5의 Mn을 추가로 포함하는 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 13

전기한 임의의 항에 있어서,

상기 마그네슘계 합금은 0.5중량% 미만의 부수적인 불순물(incidental impurities)을 포함하는 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 14

전기한 임의의 항에 있어서,

상기 마그네슘계 합금은 0.2중량% 미만의 부수적인 불순물을 포함하는 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 15

전기한 임의의 항에 있어서,

상기 마그네슘계 합금은 $Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.5Zr$ 또는 $Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.4Gd-0.5Zr$ 중 에서 선택되는 마그네슘계 가공용 합금.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 마그네슘계 가공용 합금을 포함하는 마그네슘계 가공용 합금 시트.

청구항 17

마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법에 있어서,

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 마그네슘계 합금으로부터 마그네슘 합금 용탕을 제공하는 단계;

상기 마그네슘 합금 용탕을 소정의 두께를 갖는 슬래브(slab) 또는 스트립(strip)으로 주조하는 단계;

상기 주조된 슬래브 또는 스트립을 균질화 또는 예열하는 단계;

적절한 온도에서 상기 균질화 또는 예열한 슬래브 또는 스트립을 연속적으로 열간 압연하여 상기 균질화한 슬래브 또는 스트립의 상기 두께를 감소시켜 소정 두께의 합금 시트 제품을 제조하는 단계; 및

상기 합금 시트 제품을 일정 시간 동안 적절한 온도에서 어닐링하는 단계;를 포함하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 주조하는 단계는 트윈-롤 캐스터 (twin-roll caster)의 롤 사이에 마그네슘 합금 용탕을 공급하여 스트립을 생성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

상기 주조된 슬래브 또는 스트립의 상기 균질화 또는 예열하는 단계는 300 내지 500℃ 사이의 온도에서 수행하는 마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법.

청구항 20

제17항 내지 19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 주조된 슬래브 또는 스트립의 상기 균질화 또는 예열하는 단계는 이어서 담금질(quenching), 바람직하게는 물 담금질(water quenching)이 수행되는 마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법.

청구항 21

제17항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열간 압연하는 단계는 300 내지 550℃, 바람직하게는 350 내지 500℃ 의 온도 범위에서 수행되는 마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법.

청구항 22

제17항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열간 압연하는 단계의 결과로 총 두께가 50 내지 95%, 바람직하게는 70 내지 80% 감소하는 마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법.

청구항 23

제17항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열간 압연하는 단계는 복수의 압연 패스(rolling passes)를 사용하여 수행되며, 각각의 압연 패스 이후, 상기 시트는 후속 압연(subsequent rolling) 이전에 350 내지 550℃ 범위의 온도에서 재가열되어 마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법.

청구항 24

제17항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 주조하는 단계는 다이렉트 칠 캐스터(direct chill (DC) caster), 샌드 캐스터(sand caster), 또는 퍼머넌트 몰드 캐스터(permanent mould caster) 중 하나에 상기 마그네슘 합금 용탕을 주입하는 단계 포함하는 마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법.

청구항 25

제17항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 어닐링된 합금을 150℃ 에서 적어도 1시간 동안 가열하는 에이지 경화 처리(age hardening treatment)하는 단계를 추가로 포함하는 마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 새로운 마그네슘-칼슘 합금 조성에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 특히 성형성을 향상시키기 위한 다수의 합금 원소를 포함하는 마그네슘-아연-희토류-칼슘-지르코늄 및 마그네슘-칼슘-아연-(지르코늄) 계 가공용 합금에 관한 것이며, 이로부터 형성된 마그네슘계 가공용 합금 시트 및 상기 마그네슘계 가공용 합금 시트를 형성하는 방법 또는 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 발명의 배경에 관한 이하의 설명은 본 발명의 이해를 돕기 위함이다. 그러나, 이러한 설명은 언급된 내용이 우선일에 공개 또는 알려진 것이거나, 통상적인 상식 일부인 것을 확인 또는 인정하는 것이 아님을 이해해야 한다.

- [0003] 마그네슘 (Mg) 은 20 °C에서 1.74 g/cm^3 의 밀도를 갖는 가장 가벼운 구조의 소재로, 이는 알루미늄(Al) 밀도의 약 2/3 이고, 강철 밀도의 1/4이다. 이러한 특성은 상기 마그네슘을 강철 및 Al 합금을 대체를 위한 유망한 후보로 만든다. 특히, 자동차, 항공우주, 경전철, 고속 열차 산업에서 구조용 마그네슘 시트 합금의 개발에 대한 관심은 급속하게 증가하고 있다. 이는 마그네슘 합금의 폭넓은 응용이 에너지 절감을 지원하여 운행 비용 (running cost)을 절감할 수 있기 때문이다. 그러나, 통상적인 Mg 시트 합금, 즉, AZ31 및 ZK60는 적당한 온도에서 좋지 않은 연성 및 성형성 때문에 상기 산업 분야에서 널리 사용되지 않았었다.
- [0004] 통상적인 마그네슘 가공/시트 합금, 예를 들어 AZ31, ZK60은 열기계적 가공(thermomechanical processing) 동안 강한 기저막 조직(basal texture)을 형성하고, 강한 이방성 기계적인 특성을 갖는다. 따라서, 이들 합금은 적당한 온도에서 알루미늄 및 강철 합금과 같은 금속성 경쟁자(metallic competitor)보다 더 낮은 성형성을 나타낸다. 적당한 온도에서 종래의 마그네슘 상업적 합금의 한정된 성형성으로 인하여 이러한 재료의 광범위한 적용이 제한된다.
- [0005] 합금 시트의 성형성은 합금 조성의 변경 및 가공 변수의 제어에 의해 향상될 수 있다. Mg-RE (희토류) 합금 시트는 상업적인 AZ31 합금 시트와 비교하여 연성 및 성형성이 실질적인 향상을 보여준다. 아울러, 최근 보고된 문헌에 따르면, Mg-RE 합금에 비-RE 원소, 즉, Zn의 첨가는 연성 및 성형성 Mg-RE 바이너리 합금 시트보다 우수한 연성 및 성형성을 제공할 수 있다. 그럼에도 불구하고, Mg-Zn-Gd 합금 시트 보다 연성 및 성형성이 우수한 마그네슘 합금 시트를 만드는 방법에 대해서는 아직 보고된 문헌이 없다.
- [0006] 따라서, 양호한 성형성 및 기계적 특성을 갖는 시트 형성을 위하여 Ca를 포함하는 신규한 마그네슘 합금, 바람직하게는 Mg계 가공용 합금을 개발하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 첫번째 양태는 0.1 내지 2.0 의 Zn; 0.05 내지 1.5 의 Ca; 0.1 내지 1.0 의 Zr; 0 내지 1.3 의 희토류 원소 또는 Gd 또는 Y를 포함하는 이들의 혼합물; 0 내지 0.3 의 Sr, Al: 0 내지 0.7; 잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량%) 마그네슘계 가공용 합금을 제공한다.
- [0008] 본 발명은 성형성을 향상시키기 위한 다수의 합금 원소를 포함하는 마그네슘-아연-희토류-칼슘-지르코늄 및 마그네슘-칼슘-아연-(지르코늄)계 가공용 합금에 대한 첫번째 양태에 관한 것이다. 상기 합금은 합금원소의 총량이 바람직하게는 4중량% 미만(또는 이하) 인 희박 합금 조성물을 포함한다. 임의 한 이론에 국한되는 것은 아니지만, 본 발명자들은 Mg-Zn-RE-Zr 및 Mg-Zn-(Zr) 합금에 저비용 합금 원소 Ca의 첨가물을 포함하는 희박 합금 조성물은 상기 합금의 본질을 현저하게 희박하게 하고, 성형성을 개선시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 적절한 조성을 갖는 생성된 Mg-Zn-RE-Ca-Zr 합금의 성형성은 종래의 Mg-Zn-Gd-(Zr) 합금 보다 우수한 성형성을 갖는다.
- [0009] 합금 조성에 따라, 희토류 원소의 양이 존재할 수 있다. 가장 일반인 형태에서, 마그네슘 합금(중량%)은 0 내지 1.3 의 희토류 원소 또는 이들의 혼합물을 포함하지만, 일부 형태에서는 희토류 원소 또는 이들의 혼합물이 0.05중량% 내지 1.3중량% 사이를 포함할 수 있다. 희토류 원소 또는 이들의 혼합물은 란탄 계열의 희토류 원소 또는 이트륨을 포함할 수 있다. 본 명세서의 목적으로, 상기 란탄 계열 원소는 57(lanthanum) 내지 71(lutetium)의 원자번호를 갖는 원소족을 포함한다. 이러한 원소들은 란탄족이라 불리는데, 그 계열 내에서 더 가벼운 원소들은 란탄과 화학적으로 유사하기 때문이다. 엄밀히 말하면, 란탄은3족 원소이며, 그 이온 La^{3+} 는 f 전자를 갖지 않는다. 그러나, 본 명세서의 목적상, 란탄은 란탄계열의 희토류 원소 중 하나로 포함되는 것으로 이해해야한다. 본 발명의 목적을 위해서는, 이트륨(yttrium)은 또한, 용어 "희토류 원소"에 의해 포함되는 것으로 간주될 것이다. 그러므로 상기 란탄계열의 희토류 원소는 란탄(lanthanum), 세륨(cerium), 프라세오디뮴(praseodymium), 네오디뮴(neodymium), 프로메튬(promethium), 사마리튬(samarium), 유로퓸(europium), 가돌리늄(gadolinium), 테르븀(terbium), 디스프로슘(dysprosium), 홀뮴(holmium), 에르븀(erbium), 툴륨(thulium), 이테르븀(ytterbium) 및 루테튬(lutetium)을 포함한다. 일부 구체예에서, 희토류 구성 요소는 가돌리늄 (Gd)을 포함한다. 다른 구체예에서, 희토류 구성 요소는 가돌리늄(Gd) 및 란탄(La)의 혼합물을 포함한다. 다른 구체예에서, 희토류 구성 요소는 가돌리늄(gadolinium) 및 이트륨(yttrium)의 혼합물을 포함한다. 다른 구체예에서, 상기 희토류 구성 요소(rare earth component)는 가돌리늄 또는 이트륨 및 란탄 계열의 희토류 원소의 혼합물을 포함한다. 상기 란탄 계열의 희토류 원소 또는 이트륨(yttrium)을 포함하는 구체예의 이점은 마그네슘에서 이들의 비교적 높은 용해도이다.

- [0010] 상기 합금 원소는 다음과 같이 작용을 한다는 것을 이해해야 한다: 회토류 원소가 첨가되어, 본질을 희박하게 하고, 그 결과 적당한 온도에서 Mg-Zn 합금의 성형성이 향상된다. 지르코늄은 결정 성장 억제제(grain refiner)로써 첨가된다. 알루미늄은 Mg-Ca-Zn-(Zr)계 합금의 에이지 경화 반응을 촉진하기 위하여 첨가된다.
- [0011] 본 발명의 두번째 양태는 Zn: 0.1 내지 2.0; Ca: 0.05 내지 1.5; Zr: 0.1 내지 1.0; Gd: 0 내지 1.0, 바람직하게는 0.05 내지 1.0; Sr: 0 내지 0.3; La: 0 내지 0.3; Al: 0 내지 0.7; 및 잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되는(중량%) 마그네슘계 가공용 합금을 제공하며, 여기서, 합금 원소의 전체 중량%는 4% 미만이다.
- [0012] 바람직한 구체예에서, 상기 마그네슘계 가공용 합금은 Ca: 0.3 내지 1.0; Zn: 0.3 내지 1.0; Zr: 0.2 내지 0.7; Gd: 0.1 내지 0.5; Sr: 0 내지 0.2; La: 0 내지 0.2; Al: 0 내지 0.5; 및 잔부의 Mg 및 불가피한 다른 불순물로 필수적으로 구성되며, 여기서, 합금 원소의 전체 중량%는 4% 미만이다.
- [0013] 일부 구체예에서, 본 발명은 그들의 합금 조성물의 성형성을 향상시키기 위한 몇 가지의 합금 원소를 포함하는 두 가지의 일반적인 칼슘 함유 마그네슘 가공용 합금 조성물로 구분될 수 있다. 상기 일반적인 합금 그룹은 다음과 같다:
- [0014] 그룹 1: Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계 합금; 및
- [0015] 그룹 2: Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금.
- [0016] 이들 각각의 그룹의 특정 합금 조성은 이제부터 설명될 것이다:
- [0017] 그룹 1: Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계 합금.
- [0018] 그룹 1에서, Mg 합금은 0.5% 를 초과하되, 2.0% 미만의 Zn, 0.05% 내지 1.0% 의 Gd, 0.05% 내지 1.0% 의 Ca, 0.1% 내지 1.0% 의 Zr, 0% 내지 0.3%의 스트론튬(Sr), 0% 내지 0.3%의 란탄(La), 0% 내지 0.7%의 Al 및 잔부의 Mg, 및 불가피한 다른 불순물을 포함한다. 아울러, 바람직하게는, Zn의 함량은 0.5%부터 1.5%까지의 범위이다. 뿐만 아니라, Gd의 함량은 바람직하게는 0.1% 를 초과하고 0.5% 미만이다. 아울러, 0.1%를 초과하고 0.7% 미만의 Ca를 함유하는 것이 바람직하다. 뿐만 아니라, Zr의 함량은 바람직하게는 0.2%를 초과하고 0.7% 미만이다. 아울러, Sr의 함량은 바람직하게는 0.2%미만이다. 뿐만 아니라, La의 함량은 0.2%미만인 것이 바람직하다. 아울러, Al의 함량은 바람직하게는 0.2%를 초과하고 0.5%미만이다.
- [0019] 그룹 2: Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금.
- [0020] 그룹 2에서, Mg 합금은 0.3%를 초과하되, 1.5% 미만의 Ca, 0.1% 내지 0.8% 의 Zn, 0 내지 1.0%, 바람직하게는 0.1% 내지 1.0% 의 Gd, 0% 내지 0.7% 의 Al, 0% 내지 0.3%의 Sr, 0.1% 내지 1.0%의 Zr, 및 잔부의 Mg, 및 불가피한 다른 불순물을 포함한다. 아울러, Ca의 함량은 0.6%부터 1.0%까지의 범위인 것이 바람직하다. 뿐만 아니라, Zn의 함량은 바람직하게는 0.3%를 초과하고 0.5% 미만이다. 아울러, Gd의 함량은 바람직하게는 0.1%를 초과하고 0.5%미만이다. 뿐만 아니라, Al의 함량은 바람직하게는 0.1%를 초과하고 0.7% 미만이며, 보다 바람직하게는 Al의 함량은 0.2%를 초과하고 0.5%미만이다. 아울러, Sr의 함량은 바람직하게는 0.2% 미만이다. 뿐만 아니라, Zr의 함량은 바람직하게는 0.2%를 초과하고 0.7%미만이다.
- [0021] 합금 원소의 전체 중량은 바람직하게는 4% 미만, 보다 바람직하게는 3% 미만, 및 보다 더 바람직하게는 2.5% 미만이다. 추가의 합금 첨가는 변형 중에 균열에 대한 핵 형성 사이트(nucleation sites for cracks)로 작용할 수 있는 제2상 입자의 형성을 유도하기 때문에 Mg 가공용 합금의 성형성에 해가될 수 있음을 이해해야 한다.
- [0022] 구체예에서, 상기 마그네슘계 가공용 합금 Mg-1Zn-0.4Gd-0.5Zr, Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.5Zr, Mg-1Zn-0.4Gd-0.5Ca-0.5Zr, Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.1Sr-0.5Zr, Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.1La-0.5Zr, Mg-0.8Ca-0.4Zn, Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.4Gd, Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.3Al, Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.3Al-0.1Sr, Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.5Zr, Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.5Zr, Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.4Gd-0.5Zr, 또는 Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.4Gd-0.5Zr 중 하나로부터 선택된다.
- [0023] 바람직한 구체예에서, 상기 마그네슘계 가공용 합금은 Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.5Zr 또는 Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.4Gd-0.5Zr 중 하나로부터 선택된다.
- [0024] 망간(Mn) 은 또한 Zr가 없고, Zr를 함유하는 합금 모두에 첨가되어, 철의 함유량을 최소화하고, 내식성을 보다 향상시킬 수 있다. 존재한다면, 상기Mn의 함량은 바람직하게 0.05%를 초과하고, 0.7 % 미만이며, 보다 바람직하게는 0.1%를 초과하고, 0.5% 미만이다.

- [0025] 상기 마그네슘계 합금은 바람직하게는 최소량의 부수적인 불순물을 포함한다. 일부 구체예에서, 상기 마그네슘계 합금은 0.5중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.2중량% 미만의 부수적인 불순물을 포함한다. 상기 부수적인 불순물은 Li, Be, Ca, Sr, Ba, Sc, Ti, Hf, Mn, Fe, Cu, Ag, Ni, Cd, Al, Si, Ge, Sn, 및 Th, 단독으로, 또는 다양한 양으로 조합하여 구성할 수 있다.
- [0026] 본 발명은 또한 본 발명의 첫번째 또는 두번째 양태에 따른 적어도 하나의 마그네슘계 가공용 합금을 포함하는 마그네슘계 가공용 합금 시트에 관한 것이다. 이와 관련하여, 본 발명자들은 보고된 문헌 또는 특허 공보에서 시트 형태로 Mg-Ca-Zn-(Zr)계 합금을 적용하는 것을 알지 못한다. 따라서, 본 발명자들은 마그네슘계 가공용 합금의 시트 형태가 고유하다고 생각한다.
- [0027] 본 발명은 또한 마그네슘계 합금 시트 제품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 그러므로, 본 발명의 세번째 양태는 마그네슘계 합금 시트 제품의 제조방법을 제공하며, 그 방법은 아래와 같이 구성된다:
- [0028] 상기 마그네슘계 합금으로부터 마그네슘 합금 용탕은 제공하는 단계;
- [0029] 상기 마그네슘 합금 용탕을 소정의 두께를 갖는 슬래브(slab) 또는 스트립(strip)으로 주조하는 단계;
- [0030] 상기 주조된 슬래브 또는 스트립을 균질화 또는 예열하는 단계;
- [0031] 적절한 온도에서 상기 균질화 또는 예열한 슬래브 또는 스트립을 연속적으로 열간 압연하여 상기 균질화한 슬래브 또는 스트립의 상기 두께를 감소시켜 소정 두께의 합금 시트 제품을 제조하는 단계; 및
- [0032] 상기 합금 시트 제품을 일정 시간 동안 적절한 온도에서 어닐링하는 단계;
- [0033] 상기 마그네슘 합금 용탕은 어느 적합한 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 많은 구체예에서, 각각의 원소들은 용융로에서, 예를 들어 고주파 유도 용해로에서 연강의 도가니(mild steel crucible)와 같은 적합한 용기 내에서 상기 합금 구체예의 액상선 온도보다 높은 온도로 혼합 및 용융된다, 일부 구체예에서, 상기 용탕은 아르곤 분위기에서 약 760℃로 가열된다.
- [0034] 상기 주조 단계는 어느 적합한 주조 공정을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 주조 단계는 잉곳(ingot) 또는 빌렛(billet)을 주조하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 주조 단계는 시트 또는 스트립으로 주조하는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 주조 단계는 상기 마그네슘 합금 용탕을 다이렉트칠(direct chill, DC) 캐스터, 샌드 캐스터(sand caster), 또는 퍼머넌트 몰드 캐스터(permanent mould caster) 중 하나에 주입하는 단계를 포함한다. 예를 들면, 상기 주조 단계는 이후 압출되어 예열 후 슬래브 또는 스트립을 형성하는 DC 주조 빌렛을 사용할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 주조 단계는 상기 마그네슘 합금 용탕을 트윈-롤 캐스터의 롤 사이에 공급하여 스트립을 생성하는 단계를 포함한다.
- [0035] 상기 주조된 슬래브 또는 스트립의 균질화 또는 예열 단계는 바람직하게 300 내지 500℃ 사이의 온도에서 일어난다. 실제 균질화 온도는 합금 구성에 따라 달라진다. 일부 구체예에서, 상기 주조된 슬래브 또는 스트립의 상기 균질화 또는 예열 단계는 이후 담금질, 바람직하게는 물 담금질을 이어서 한다. 상기 주조된 슬래브 또는 스트립의 상기 균질화 또는 예열 단계는 바람직하게는 약 0 내지 24 시간의 기간 동안 수행된다.
- [0036] 균질화된 슬래브 또는 스트립은 바람직하게 5 mm 두께의 스트립으로 기계 가공된 다음 열간 압연된다. 열간 압연은 바람직하게는 300 내지 550 ℃, 보다 바람직하게는 350 내지 500 ℃의 온도 범위에서 수행된다. 열간 압연은 전형적으로 50 내지 95%, 바람직하게는 70 내지 80%의 전체 두께 감소를 초래한다. 일부 구체예에서, 열간 압연은 여러번의 압연 패스(rolling pass)를 사용하여 수행되며, 각각의 압연 패스 후, 상기 시트는 후속 압연 전에 350 내지 500℃의 범위의 온도에서 재가열된다. 상기 시트는 바람직하게는 약 5 내지 20분, 바람직하게는 5 내지 10분 동안 재가열 된다. 패스 당 두께 감소는 바람직하게는 약 20 %이다. 따라서, 패스 당 두께 감소가 약 20%인 경우, 총 감소율은 약 80% 가 될 수 있다.
- [0037] 최종 압연 후, 상기 시트는 어닐링 처리되어, 정적 재결정(static recrystallization)을 통해 축적된 변형을 제거하였다. 상기 어닐링 온도는 바람직하게 1 시간 표준 기간 동안 상기 합금의 조성물에 대해 수득된 어닐링 곡선의 변곡점으로부터 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 이다. 아울러, 상기 합금 시트 제품을 어닐링하기 위한 시간은 바람직하게는 대략 1분 내지 24시간이다.
- [0038] 본 발명자들은 인위적인 에이징 처리에 의하여 본 발명의 다양한 구체예의 마그네슘-칼슘-아연-(지르코늄)계 합금을 강화시키는 것이 가능하다는 것을 발견하였다. 따라서, 일부 구체예에서, 상기 방법은 150 ℃에서 적어도 1 시간 동안 상기 합금을 가열하는 단계를 포함하는 에이징-경화 처리를 상기 어닐링된 합금에 적용하는 단계를

추가로 포함할 수 있다. 상기 에이지 경화 기간은 최대 석출 경화를 얻기 위하여 필요한 또는 충분한 기간에 따라 달라진다.

도면의 간단한 설명

[0039]

본 발명은 이제 본 발명의 특정 바람직한 실시예를 도시하는 첨부된 도면을 참조하여 설명될 것이다:

도 1은 실험적 시험체제를 포함하여 본 발명에 따른 마그네슘 가공용 합금을 제조하는 방법을 도시한 플로 차트이다.

도 2는 어닐링된 B1, B2, B3, B4, 및 B5 합금 시트 및 비교되는 어닐링된 AZ31 및 T4-6016 Al 합금 시트의 인장 응력-변형률 곡선(tensile stress-strain curves)을 제공한다.

도 3은 어닐링된 B6, B7, B8, B9, B10, B11, B12, 및 B13 합금 시트 및 비교되는 어닐링된 AZ31 및 T4-6016 Al 합금 시트의 인장 응력-변형률 곡선을 제공한다.

도 4는 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트의 에이지 경화 반응의 플롯을 제공한다.

도 5는 350, 400, 450 및 500℃ 의 온도에서 어닐링 시간의 함수로써 B2 합금 시트의 경도 변화의 플롯을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040]

본 발명은 성형성을 향상시키기 위한 다수의 합금 원소를 포함하는 마그네슘-아연-희토류-칼슘-지르코늄 및 마그네슘-칼슘-아연-(지르코늄)계 가공용 합금에 관한 것이다. 본 발명은 미량의 Ca 또는 Ca 희박 합금을 첨가함으로써 Mg-Zn-Gd-Zr 합금과 같은 마그네슘-아연-희토류-칼슘-지르코늄 및 마그네슘-칼슘-아연-(지르코늄)계 가공용 합금의 성형성이 향상된다는 것을 보여준다.

[0041]

도 1은 본 발명의 마그네슘 합금 시트를 제조하는 방법을 도시한 플로우 차트를 보여준다. 도 1에 나타난 바와 같이, 본 명세서에서 기재된 구성에 따른 마그네슘-아연-희토류-칼슘-지르코늄 및 마그네슘-칼슘-아연-(지르코늄) 계 가공용 합금은 처음 단계 105에서 먼저 제공된다.

[0042]

용탕 준비 후에, 각각의 합금은 단계110에서 적절한 주조기술을 사용하여 주조된다. 일부 구체예에서, 주조하는 단계 잉곳(ingot), 빌렛(billet), 바(bar), 블록(block) 또는 다른 성형체(moulded body)를 주조하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, 상기 주조 단계는 시트 또는 스트립으로 주조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0043]

주조 기술의 구체예는 트윈 롤 주조(TRC), 주조(casting) 또는 DC 주조(DC casting)의 두개의 면상에 냉각판(chill plate)을 갖거나 또는 갖지 않는 샌드 주조를 포함한다. 마그네슘 합금에 적합한 다수의 다이렉트 칠(DC) 주조 방법 및 장치는 당 업계에 잘 알려져 있고, 본 발명의 공정/방법에 사용될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 스트립 또는 슬래브는 또한 당 업계에 공지된 마그네슘 합금에 적합한 장치 및 방법을 사용하여 이후 다시 압출되는 슬래브 또는 스트립으로 DC 주조 빌렛으로 부터 제조될 수 있다.

[0044]

하나의 구체예에서, 합금은 아르곤 분위기에서 약 760℃에서 연강 도가니를 사용하는 고주파 유도 용해로를 사용하여 용융되고 주조되었다. 생성된 용탕은 30mm 두께 x 55mm 폭 x 120mm 길이를 갖는 적절한 사이즈의 잉곳으로 주조되었다.

[0045]

균질화 또는 예열은 주조 공정과 관련된 수지상 간의 편석(interdendritic segregation) 및 조성 차이를 줄이기 위하여 사용된다. 적합한 상업적 관례는 비 평형 고상선(non-equilibrium solidus) 아래인 통상적으로 5 내지 10 °C 의 온도를 선택하는 것이다. 상기 합금에서 마그네슘, 아연 및 칼슘이 주성분이라는 것을 고려하면, 합금 구성에 따라 300 내지 500℃의 온도 범위가 주어진다. 균질화 단계에서 요구되는 시간은 주조 잉곳, 빌렛, 스트립 또는 슬래브의 사이즈에 의해서 결정된다. TRC 스트립의 경우, 2 내지 4 시간이면 충분하나, 샌드 주조 슬래브 또는 직접 냉각 주조 슬래브의 경우 최대 24시간이 필요할 것이다. 상기 균질화 처리 이후 담금질 단계, 전형적으로 물 담금질 단계가 이어진다.

[0046]

실험 목적을 위해, 상기 균질화된 잉곳들은 5mm 두께의 스트립으로 기계 가공된다. 그러나, 주조 단계에서 스트립은 상술한 바와 같은 다른 기술들의 임의의 수를 사용하여 형성될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

[0047]

상기 균질화된 잉곳, 스트립 또는 슬래브는 120 단계에서 적절한 온도에서 열간 압연된다. 주조 재료에 따라 서로 다른 압연 단계가 사용될 수 있다. 샌드 주조, DC 주조 또는 어느 다른 유형의 주조에 의해 제조된 25mm 초

과 두께를 갖는 합금 슬래브의 경우, 브레이크-다운 압연 단계가 사용될 수 있다. 이 단계의 목적은 주조 조직(cast structure)을 조절(refine)하고, 제거하는 것 뿐만 아니라 상기 두께를 감소시키기 위함이다. 이 단계를 위한 온도는 압연 설비에서 이용할 수 있는 용광로에 의해서 좌우되나, 보통 350 내지 500℃ 사이의 온도가 사용된다. TRC에 의해서 제조되는 합금 스트립의 경우, 압연은 브레이크-다운 압연 단계의 필요없이 250℃ 내지 450℃ 사이의 온도에서 수행된다. 열간 압연은 상기 스트립이 여러 번 롤러들 사이를 패스하는 것을 포함한다. 각각의 압연 패스 후, 상기 시트는 후속 압연에 앞서서 다음 패스 전에 온도를 높이기 위하여 일반적으로 약 5 내지 10분 동안 350 내지 500℃의 범위의 온도에서 재가열된다. 10%의 패스 당 감소율을 갖는 소수의 냉간 패스(cold pass)는 또한 최종 압연 또는 사이징 작업으로 사용될 수 있다. 상기 공정은 125 단계에서 최종 두께(설정공차 이내)에 도달될 때까지 지속된다. 총 감소율은 약 85%, 패스 당 두께 감소가 약 20% 일 수 있다.

[0048] 최종 압연 후, 상기 시트는 적절한 온도 및 시간에서 어닐링 처리를 받았으며, 단계 130에서 정적 재결정(static recrystallization)을 통해 축적된 변형을 제거하였다. 어닐링 단계는 압연함으로써 심하게 변형 경화된 합금의 연성을 회복 시키기 위하여 고안된 열처리 공정이다. 어닐링 열처리에는 세 단계 - 회복, 재결정화 및 입자 성장이 있다. 회복중에, 전기전도도와 같은 합금의 물리적 특성이 복원되며, 반면에 재결정화 중에 냉간 처리된 조직은 새로운 세트의 무 변형 입자로 대체된다. 재결정화는 금속 조직 검사 방법에 의해서 인지될 수 있으며, 그리고 경도 또는 강도의 감소 및 연성의 증가에 의해서 확인될 수 있다. 만약 새로운 무변형 입자가 재결정화에 필요한 온도보다 높은 온도에서 가열되어 강도가 현저히 감소될 경우, 입자 성장이 발생할 것이며, 이는 피해야 한다. 재결정화 온도는 특히, 변형 이전의 합금 조성, 초기 입자 사이즈 및 양에 따라 달라진다; 따라서, 이는 고정된 온도가 아니다. 실제로, 이것은 고도로 변형-경화된(냉간 가공된) 합금이 1시간 내에 완전히 재결정화 되는 온도로 특정될 수 있다.

[0049] 각각의 합금 및 조건에 대한 최적의 어닐링 온도는 1시간 동안 상이한 온도에서 상기 합금을 노출시킨 후 경도를 측정한 다음, 재결정이 종결되고 입자 성장이 시작되는 대략적인 온도를 확인하기 위한 어닐링 곡선(annealing curve)을 작성함으로써 확인된다. 이 온도는 또한 경도-어닐링 온도 곡선의 변곡점으로 확인될 수 있다. 이 기법을 사용하면 최적의 온도를 쉽고 상당히 정확하게 얻을 수 있다.

[0050] 그 후에, 상기 어닐링된 스트립은 적합한 매질, 예를 들면 물에서 담금질되었다.

[0051] 실시예

[0052] 일련의 실험이 상술한 합금의 실시예의 상대적인 장점을 시험하고, 시트 제품을 형성하도록 제조된 합금의 저온 성형성을 확립하기 위하여 수행되었다.

[0053] 본 발명(B1 내지 B13) 및 비교 샘플(AZ31 및 T4-Al 6016)에 따라 개발된 합금을 포함하는 다수의 합금 조성물이 형성되었고 이들 실험에서 시험되었다. 표 1은 시험한 각각의 합금 조성물의 조성을 요약한다.

표 1

[0054] 각각의 시험한 합금의 조성

명칭	조성(Nominal composition, wt.%)
B1	Mg-1Zn-0.4Gd-0.5Zr
B2	Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.5Zr
B3	Mg-1Zn-0.4Gd-0.5Ca-0.5Zr
B4	Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.1Sr-0.5Zr
B5	Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.1La-0.5Zr
B6	Mg-0.8Ca-0.4Zn
B7	Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.4Gd
B8	Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.3Al
B9	Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.3Al-0.1Sr
B10	Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.5Zr
B11	Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.5Zr
B12	Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.4Gd-0.5Zr
B13	Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.4Gd-0.5Zr
AZ31	Mg-3Al-1Zn-0.3Mn
T4-Al 6016	Al-1.3Si-0.25Fe-0.11Mn-0.4Mg

- [0055] 각각의 합금 조성물의 시트는 상술한 방법을 사용하여 제조되었다. 실험에서, 각각의 성분들은 약 760℃의 아르곤 분위기에서 연강 도가니를 사용하는 고주파 유도 용해로에서 혼합 및 용융되었다. 상기 균질화 처리는 합금 조성에 따라 온도 범위가 300 부터 500 ℃까지 수행되었다. 균질화 처리 후에 물 담금질 단계가 이어진다. 상기 균질화된 잉곳이 5 mm 두께의 스트립으로 기계 가공된 다음 350 내지 500 ℃의 온도 범위에서 열간 압연되었다. 총 두께 감소는 약 80%, 패스 당 두께 감소는 약 20% 였다. 각각의 압연 패스 후에, 상기 시트는 후속 압연 전에 약 10분 동안 350 내지 500 ℃의 범위의 온도에서 재가열 되었다. 최종 압연 후, 상기 시트는 어닐링 처리를 받아, 정적 재결정을 통해 축적된 변형이 제거되었다.
- [0056] 하기 실시예에 기재된 바와 같이, 이들 시트는 기계적 실험을 실시하였다:
- [0057] 실시예 1: 실온에서의 기계적 특성
- [0058] 상술한 합금(B1 내지 B16)과 대조군(AZ31 및 T4-AI 6016)의 어닐링된 시트(as-annealed sheet)의 인장 특성 및 성형성을 실온에서 평가되었다.
- [0059] 각각의 연구된 합금 조성물(표 1 참조)의 어닐링된 시트를 실온에서 나사-구동 인스트론 4050 머신(screw-driven Instron 4505 machine)을 사용하여 10^{-3} /s의 변형 속도로 압연방향을 따라 실험하였다. 각 인장 샘플의 두께는 약 1 mm였고, 표점간 거리(gage length)는 약 10 mm 였다. 상기 샘플은 6mm 직경의 펀치로 미니 딥 드로잉 시험에서 개발한 합금의 상온 성형성을 평가하기 위하여 0.5mm의 두께로 추가 압연되었다. 어닐링된 디스크의 직경은 9, 9.5, 10, 10.5, 11.5, 13.1 및 14.6 mm 였다. 한계 드로잉 비(LDR)는 상기 펀치 직경에 대해 완전히 실패없이 그려질 수 있는 최대 디스크 직경의 비율로 정의된다. 결론적으로, 높은 LDR 값은 양호한 성형성을 나타내고, 낮은 LDR 값은 좋지 않은 성형성을 나타낸다.
- [0060] 표 2는 상온에서 형성된 합금 시트(B1 내지 B13) 및 비교 합금 (AZ31 및 AI 6016)의 기계적 특성을 요약하고 있다. B1, B2, B3, B4 및 B5 합금 시트 및 AZ31 및 AI 6016 합금 시트의 비교 또는 벤치 마크를 포함하는 어닐링된 Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계의 결과로 초래된 인장 응력-변형률 곡선이 도 2에 나타난다.
- [0061] 상기 Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계 합금 시트는 상기 AZ31 합금 시트의 연성에 비하여 현저하게 더 높은 연성을 보였다. B1 합금 시트의 전체 연신율과 LDR값은 각각 약 32% 및 1.93에 도달했다. 상기 B1 합금에 0.2% Ca 의 첨가는 총 연신율이 32% 에서 38%로 더 향상시킬 수 있고, 강도가 141 MPa에서 152 MPa로 증가할 수 있고, LDR 값이 1.93에서 2.02로 향상시킬 수 있음이 밝혀졌다. B2 합금 시트의 성형성, 연성 및 강도가 6016 합금 시트의 성형성, 연성 및 강도 보다 훨씬 우수하다는 점은 주목할 가치가 있다. Ca 함량을 0.2%에서 0.5%로 증가시켰을때 (B3 합금), B3 합금 시트의 연성은 33%로 감소되고, LDR은 1.87로 줄어들었다. 그 결과, Ca는 Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 합금의 성형성 및 강도 향상에 필수적이라는 것을 나타내나, Ca 함량의 엄격한 제어는 필요하며, 그렇지 않으면, 이는 반대 결과를 나타낼 것이다. 마찬가지로, B2 합금에 1% Sr 또는 0.1% La를 추가로 첨가하면 강도가 증가하지만 연성 및 성형성은 감소할 수 있다.
- [0062] 이전에, Mg-Ca 계 합금은 부서지기 쉬운 것으로 간주되었으며, 이에 따라 시트 제조에 적합한 후보 물질로 간주되지 않았었다. 그러나, 본 발명의 연구에서 Mg-0.8Ca 합금에 회박 Zn(0.4%)의 첨가는 성형성 뿐만 아니라 압연성, 연성이 크게 개선될 수 있으며, Mg-0.8Ca-0.4Zn 계 합금 시트는 여러 산업 응용 분야에 이상적으로 만든다는 것을 발견하였다.
- [0063] 이 구체예에서, 8개의 상이한 Mg-0.8Ca-0.4Zn 계 합금 (B6 내지 B13)으로 형성된 합금시트가 검사되었다. B6 내지 B13의 기계적 특성을 표 2에 제공된다. 포괄적인 관점에서, B13 (Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.4Gd-0.5Zr)은 모든 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트 중에서 항복 강도(137MPa) 뿐만 아니라 연성 및 성형성면에서도 가장 좋은 기계적 특성을 나타냈다.
- [0064] 상기 기계적 시험 결과는 Mg-Zn-Gd-Ca-Zr, 및 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트가 AZ31 합금 시트 보다 더 높은 연성 및 성형성을 갖는다는 것을 나타낸다. 특히, Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계 합금 시트의 연성, 성형성 및 강도는 AI 6016 합금 보다 높은 결과를 얻을 수 있으며, 이러한 합금은 광범위한 상업적 용도에 이상적으로 만들 수 있다.

표 2

- [0065] 본 발명의 합금 시트의 어닐링된 샘플의 기계적 특성 요약. 어닐링된 AZ31 및 T4 처리된 6016 AI 합금 시트가 벤치 마크로 제공된다.

명칭	항복 강도 (MPa)	UTS (MPa)	UE (%)	TE (%)	SHE	LDR
B1	141	213	15	32	0.19	1.93
B2	152	224	20	38	0.22	2.02
B3	155	225	21	33	0.23	1.87
B4	161	230	19	36	0.21	1.90
B5	160	229	18	26	0.22	1.78
B6	128	207	13	26	0.20	1.73
B7	125	202	16	25	0.20	1.78
B8	123	206	17	20	0.22	1.72
B9	128	207	16	27	0.21	1.70
B10	137	209	15	26	0.19	1.74
B11	132	206	17	21	0.21	1.79
B12	129	209	17	23	0.21	1.73
B13	137	215	18	23	0.21	1.83
AZ31	119	230	20	23	0.27	1.60
T4-6016 A1	153	254	20	29	0.20	1.90

[0066]

참고: 최고의 합금 구성은 굵게 강조 표시되어 있다

[0067]

실시예 2:

[0068]

어닐링 한 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트는 충분한 기간동안 실리콘 오일에서 150℃ 에서 가열하여 에이징 경화 처리를 실시하여 최대 석출 경화를 획득하였다.

[0069]

에이징 반응은 비커스 경도(Vickers hardness) 및 인장 시험(tensile tests)으로 측정되었다. 상기 에이징 경화 시트의 인장 특성 및 성형성은 상온에서 측정되었다.

[0070]

고용화 열처리(solution treatment, 0.5 시간 동안 400℃) 이후 150℃의 에이징 처리를 한 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트의 에이징 곡선을 도 4에 나타내었다.

[0071]

Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트는 우수한 연성 및 성형성을 갖을 뿐 아니라, 에이징 경화 반응 특성을 가지고 있다는 것을 밝혀졌다. 즉, 시트 제조 이후, 150℃ 에서 에이징 처리함으로써 이들의 합금 시트의 강도가 보다 향상될 수 있다. 도 3 및 표 3에 나타난 바와 같이, 에이징 전의 B6 합금 시트의 경도 값은 46 VHN이었다. 그러나, 150℃ 에서 30 시간 동안 에이징 처리한 후에, B6 합금 시트는 12 VHN 에서 58 VHN의 경도 증가를 갖는 최대 에이징에 도달하였다. 반면에, B6 합금에 0.4% Gd를 첨가 하였을 때, 최대 에이징에 도달하는 시간이 72 시간으로 연장되었지만, B6 합금에 0.3% Al을 첨가하였을 때는 12시간으로 단축되었다. B6 합금에 Gd 또는 Al의 희박 첨가는 최대 에이징에 도달하는 시간만 변경되었지만, 최대 경도 값은 동일하게 유지되었다. 이에 더하여, B6 합금에 0.5% Zr 또는 0.1% Sr을 첨가할 때, 열처리 동안 최대 경도 및 필요한 시간은 명백하게 변경되지 않을 것이다.

[0072]

최대 에이징 조건에서 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트의 인장 특성의 요약은 표 4에 제공된다. T6 처리 (고용화 열처리 후에 인위적 에이징)는 B6 합금 시트를 128 MPa에서 153 MPa로, B7 합금 시트를 125 MPa에서 146 MPa로, B8 합금 시트를 123 MPa에서 163 MPa로, B9 합금 시트를 128 MPa에서 164 MPa로, B10 합금 시트를 137 MPa에서 166 MPa로, B11 합금 시트를 132 MPa에서 174 MPa로, B12 합금 시트를 129 MPa에서 166 MPa로 그리고 B13 합금 시트를 137 MPa에서 168 MPa로 항복 강도를 각각 증가시켰다. 상기 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 가공용 합금 시트의 UE, TE 및 SHE는 예상대로 감소하였다. 이와 관련하여, 연성은 B13 합금 시트를 얻기 위하여 약간 감소하였으며, 예를 들어, B13 합금 시트의 연성은 23% (어닐링된 상태) 에서 19% (최대 에이징된 상태)로 감소하였다.

표 3

[0073]

초기 경도, 최대 경도, 석출 경화로 인한 경도의 증가 및 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트의 최대 경도에 도달하는 시간

명칭	초기 경도(VHN)	최대 경도(VHN)	최대 경도에 도달하는 시간(시간)
B6-T6	46	58	30
B7-T6	46	57	72
B8-T6	47	56	12

B9-T6	47	55	12
B10-T6	46	56	30
B11-T6	47	58	30
B12-T6	47	57	30
B13-T6	48	58	30

표 4

[0074] 최대-에이지된 상태에서 Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금 시트의 인장 특성

명칭	항복 강도 (MPa)	UTS (MPa)	UE (%)	TE (%)	SHE
B6-T6	153	232	13	18	0.16
B7-T6	146	228	14	20	0.17
B8-T6	163	234	13	19	0.16
B9-T6	164	233	13	19	0.16
B10-T6	166	235	13	18	0.16
B11-T6	174	241	11	17	0.15
B12-T6	166	234	14	20	0.18
B13-T6	168	236	13	19	0.16

[0075] 실시예 3

[0076] 상기 결과는 B2 합금 시트가 Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계 중에서 가장 우수한 연성 및 성형성을 보여주는 것을 나타낸다. 따라서, 상기 합금 시트의 기계적 특성을 더욱 향상시키기 위하여, 두 가지 중요한 공정 변수(processing parameters), 즉, 압연 온도 및 어닐링 조건을 정하였다.

[0077] 상기 B2 합금 시트는 다양한 열간 압연 및 어닐링 조건에 적용되어 전술한 방법 및 실험 장비를 사용하여 기계적 특성을 최적화하기 위한 열역학적 공정 변수가 결정되었다. 표 5 및 6은 상이한 열기계적 공정 조건하에서 제조된 두 합금의 어닐링된 시트의 인장 특성을 요약하였다.

[0078] 어닐링 공정 동안, 재결정화(recrystallization)는 입자 크기(grain size)를 조질(refine)할 수 있으며, 소성 변형에 의해 생성된 결함을 제거할 수 있으며, 그리고 본질(texture)을 희박하게 할 수 있다. 따라서, 어닐링된 시트의 연성 및 성형성은 압연된 것과 비교하여 드라마틱하게 증가하였다. 실험 결과는 재결정화가 350℃ 내지 500℃의 온도 범위에서 발생할 수 있음을 보여준다. 주어진 어닐링 온도에서, 어닐링 시간의 연장에 따라 상기 경도가 명백하게 더 이상 감소되지 않을 때, 재결정화가 완료된다.

[0079] 최종 기계적 특성은 어닐링 온도 및 시간과 밀접한 관련이 있기 때문에, B2 합금 시트가 선택되어 어닐링 조건을 최적화 한다. 상기 합금 시트에 대한 최적화된 어닐링 조건은 상이한 시간 동안 상이한 온도에 노출된 후 경도 변화를 측정함으로써 확인되었다. 따라서, 상이한 어닐링 온도에서 재결정의 완료 시간을 발견하기 위하여, 상이한 어닐링 온도 및 어닐링 시간을 갖는 B2 합금 시트 샘플에 대한 경도 시험을 실시한다.

[0080] 450℃ 에서 압연되고, 이후 다른 온도에서 어닐링된 B2 시트에 대한 노출 시간의 함수로서 경도 변화를 도 5에 나타내었다. 경도 값은 첫번째 1분 어닐링에서 급격히 감소되었고, B2 가공용 합금 시트에 대하여 350℃에서 1시간, 400℃에서 0.5시간, 450℃에서 0.5시간, 또는 500℃에서 0.5시간 이후 안정된 것을 발견하였다. 따라서, 상기 시트는 350℃ 에서 1시간 동안, 400℃ 에서 0.5시간 동안, 450℃에서 0.5시간 동안, 그리고 500℃에서 0.5시간 동안 어닐링 되었고, 이후 압연 방향을 따라 시험하였다. 어닐링 온도가 증가함에 따라, 상기 B2 합금 시트의 항복 강도는 예상대로 감소하였고, 반면 이들의 합금의 변형-경화 지수는 약간 증가하였다. 상기 B2 합금 시트의 UE 및 SHE는 500℃에서 0.5시간 어닐링 후에 감소함을 알 수 있었다.

[0081] 아울러, 표 5에 나타난 바와 같이, 어닐링 온도가 350℃일 때, B2 합금 시트의 재결정화 시간은 1시간 이다. 그러나, 어닐링 온도가 400, 450 및 500℃인 경우, B2 합금 시트의 상기 재결정화 시간은 B2 합금 시트는 0.5시간이다.

[0082] 350℃ 에서 1시간 동안, 400℃, 450℃ 및 500℃ 에서 0.5시간 동안 상이한 조건에서 어닐링된 B2 합금 시트에 대해서도 상온 인장 시험이 수행되었다. 상이한 어닐링 조건에서 B2 합금 시트의 항복 강도, UTS, UE, TE, 및 SHE를 포함한 기계적 특성이 표 6에 요약되었다. B2 합금 시트와 관련하여, 38%의 연성이 나타나는 400℃에서

0.5시간 어닐링 처리가 최적의 어닐링 조건으로 판명되었다.

표 5

[0083]

상이한 온도에서 어닐링된 B2 합금 시트의 인장 시트의 요약

명칭	열간 압연 온도(℃)	항복 강도 (MPa)	UTS (MPa)	UE (%)	TE (%)	SHE
B2	400	156	228	19	33	0.21
	450	152	224	20	38	0.22
	500	130	211	17	23	0.22

표 6

[0084]

상이한 조건에서 어닐링된 B2 합금 시트의 인장 특성의 요약

명칭	어닐링 조건	항복 강도 (MPa)	UTS (MPa)	UE (%)	TE (%)	SHE
B2	350 ℃ 1 시간	162	228	18	25	0.17
	400℃ 0.5 시간	152	224	20	38	0.22
	450℃ 0.5 시간	137	222	21	36	0.24
	500℃ 0.5 시간	123	219	19	30	0.24

[0085]

UE 및 SHE의 값을 고려하면, 450 ℃ 열간 압연 및 0.5 h at 400 ℃에서 0.5 시간의 어닐링이 두 합금에 대해 최상의 성형성을 제공한다.

[0086]

결론

[0087]

전반적으로, Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금은 적당한 성형성을 나타내지만, 인위적 에이징 처리에 의한 현저하게 강화될 수 있다는 실험 결과로부터 결론 지을 수 있다. 예를 들어, 어닐링된 상태에서 Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.4Gd-0.5Zr 합금의 항복 강도는 약 137 MPa에 불과하지만, 상기 합금은 150 ℃ 에이징 처리의 적용에 의하여 168MPa까지 증가될 수 있다.

[0088]

또한, 본 발명자들은 Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계 합금 으로부터 형성된 시트는 강도 및 성형성 면에서 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 발견하였다. Mg-1Zn-0.4Gd-0.5Zr 합금에 0.2% Ca 첨가는 형성된 합금 시트의 성형성 (1.93 LDR 내지 2.02 LDR) 및 강도 (141 MPa 내지 152 MPa) 가 현저하게 증가하는 것을 발견하였다. Ca함량을 0.5%로 증가 시키는 경우 항복 강도 (yield strength)는 152 MPa에서 155 MPa로 약간 증가하지만, LDR 값은 Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.5Zr 합금과 비교하여 2.02에서 1.87로 감소하였다. 그 결과, Ca 원소는 Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 합금 시트의 성형성 및 강도 향상에 필수적 이지만, Ca 함량의 엄격한 제어는 필요하다는 것을 나타낸다. 0.1% Sr 또는 0.1% La를 Mg-1Zn-0.4Gd-0.2Ca-0.5Zr 합금에 추가로 첨가하면 강도는 증가하지만 LDR 값은 감소한다.

[0089]

아울러, Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 합금, Mg-Ca-Zn-Sr-(Gd)-Zr 합금 시트는 또한 상온에서 충분한 강도 및 성형성을 나타냈다. Mg-0.8Ca-0.4Zn-0.1Sr-0.4Gd-0.5Zr 조성은 항복 강도 (137 MPa) 및 성형성 (1.83 LDR) 면에서 최고의 기계적 성질을 나타냈다.

[0090]

요약하면, 본 발명은 마그네슘 합금 및 이에 따라 고성형 가능한 마그네슘 합금 시트의 개발에 관한 것이다. Mg-Zn-RE-Zr 합금에 합금원소 Ca의 첨가는 각 합금 시트의 연성 및 성형성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 특히, Mg-Zn-Gd-Zr 계 합금에 소량의 Ca 첨가는 높은 연성, 성형성 및 비교적 양호한 강도를 갖는 새로운 Mg 합금 시트가 얻어진다. 이와 관련하여, (1) Mg-Zn-Gd-Ca-Zr 계에 희박 칼슘을 을 첨가는 연성 및 성형성이 상당히 향상될 수 있다; (2) Mg-Ca-Zn-(Zr) 계 합금은 또한 소량의 합금 원소의 첨가에 의하여 우수한 연성 및 성형성을 나타내었다. 이들의 새로운 합금으로부터 형성된 시트의 연성 및 성형성은 불순물로 사용해왔으며, 6016 합금 시트와 비교될 수 있는 AZ31 보다 훨씬 우수하며, 합금 및 이에 대응하는 합금 시트가 여러 산업 응용 분야에 적합함을 나타낸다.

[0091]

본 발명자들은 상술한 특징들이 본 발명의 합금을 자동차 용도에 특히 적합하게 만든다고 생각한다. 아울러, 본 발명의 합금은 압출(extrusion), 단조(forging) 및 트윈 롤 주조(twin-roll casting)를 포함하는 다양한 제조 기술에 의해서 가공될 수 있다.

[0092]

당업자들은 여기서 기재된 본 발명이 변형 및 변경이 특정하게 기재된 것 이외의 단계의 조성물 및 배열에 도입

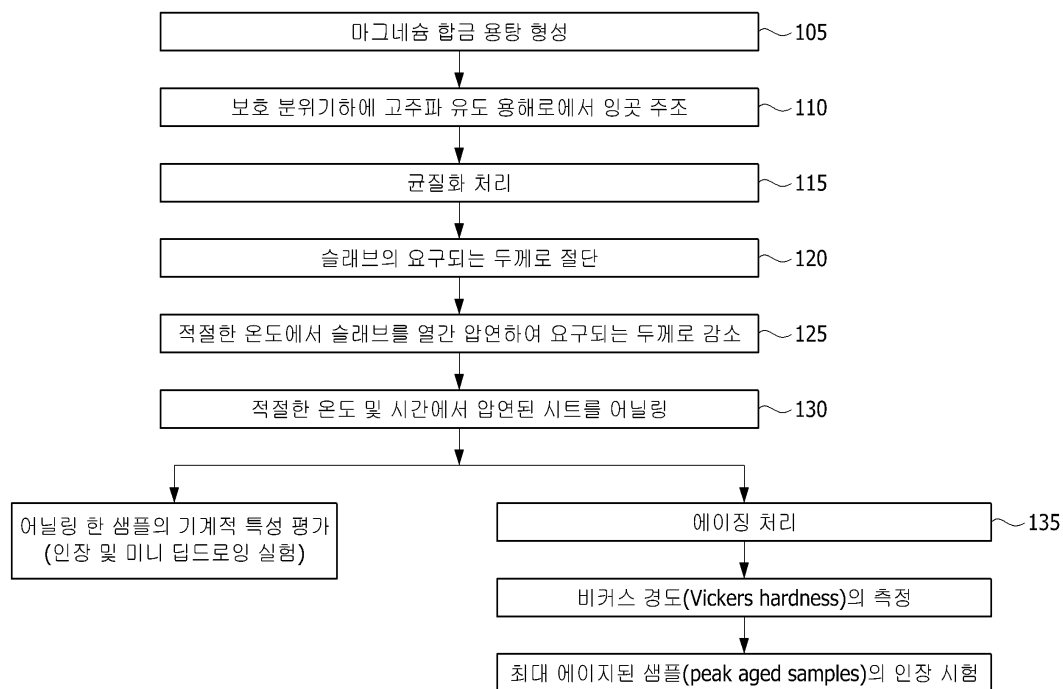
될 수 있음을 이해할 것이다. 본 발명은 본 발명의 성질 및 범위 내에 속하는 모든 변형 및 변경을 포함하는 것으로 간주된다. .

[0093] 본 명세서(청구범위를 포함)에서 "포함하다", "포함한다", "포함되는" 또는 "포함하는"의 용어를 사용하는 경우, 그들은 기재된 특징, 숫자, 단계 또는 구성 요소의 존재를 특정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들의 조합한 것들의 존재를 배제하지 않는 것으로 해석되어야 한다.

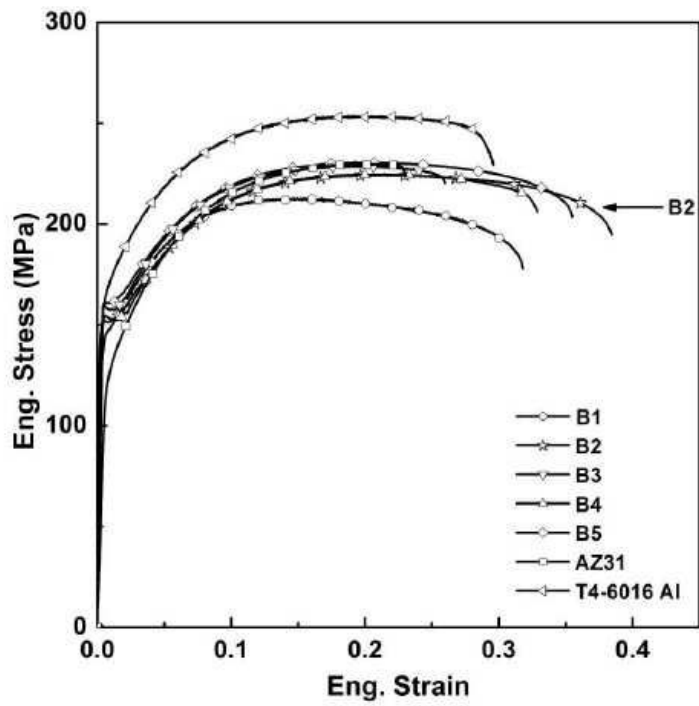
[0094] 이후의 특허 출원은 본 출원에 기초하여 또는 우선권 주장하여 호주 또는 해외에서 출원될 수 있다. 다음의 임의의 청구항은 단지 한 예로서 제공되며, 그러한 이후의 출원에서 청구될 수 있는 범위를 제한하지 않는 것으로 이해해야 한다. 특징은 본 발명 또는 본 발명들을 추가로 특정 또는 재특정하기 위하여 차후에 임시 청구항으로부터 추가 또는 생략될 수 있다.

도면

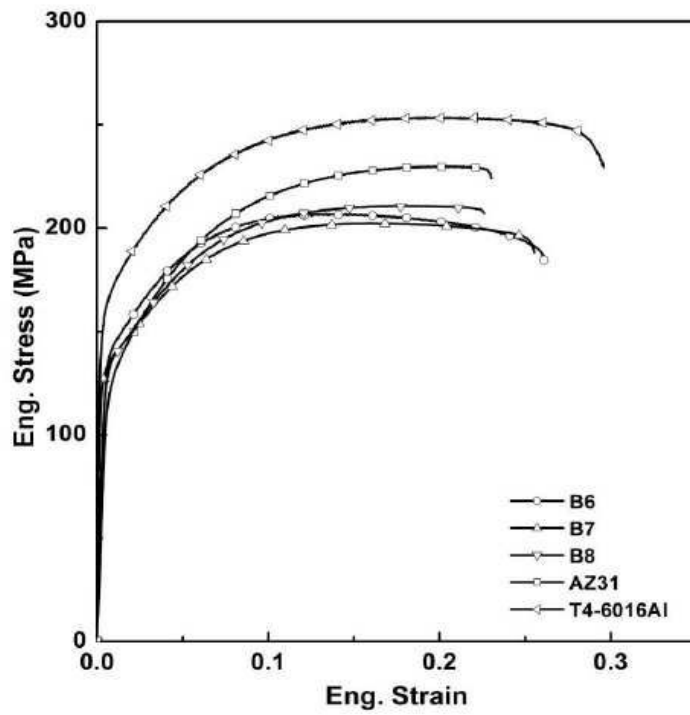
도면1



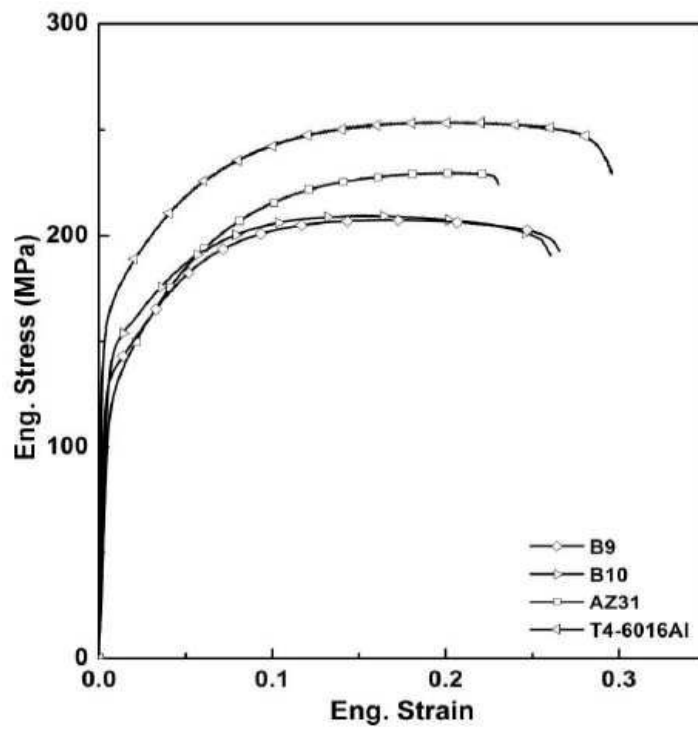
도면2



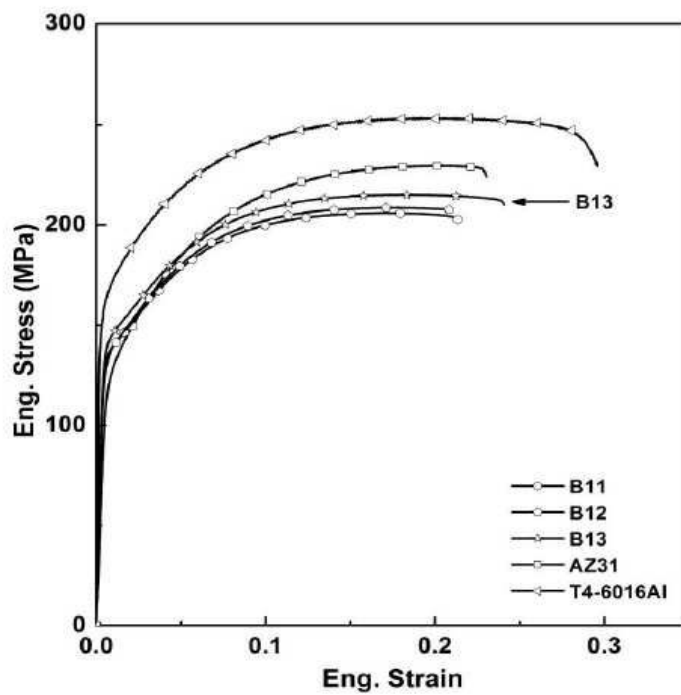
도면3a



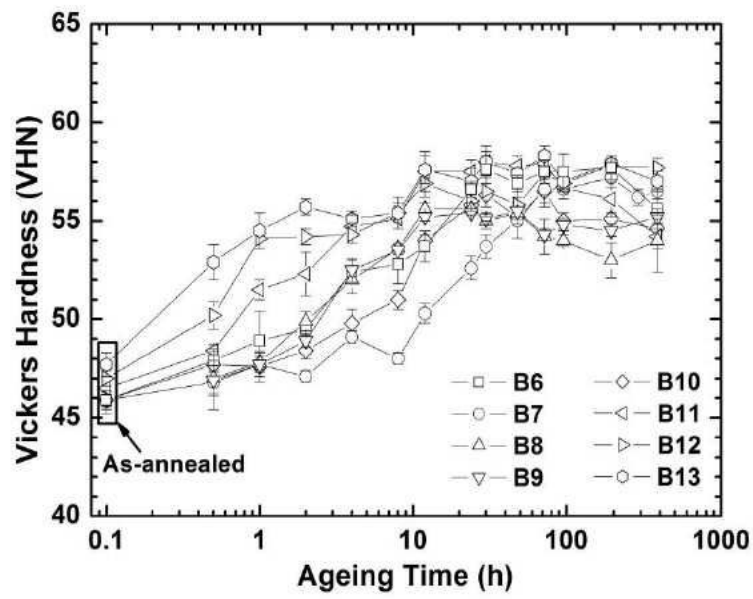
도면3b



도면3c



도면4



도면5

