(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0099536
(43) 공개일자 2018년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 23/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 23/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0023550
(22) 출원일자 2018년02월27일
심사청구일자 2018년02월27일
(30) 우선권주장
1020170025663 2017년02월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
김영민
대전광역시 유성구 상대남로 26, 904동 1701호
유봉선
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 204동 1003호
조수미
부산광역시 금정구 금강로 502, 303동 1501호
(74) 대리인
이인행

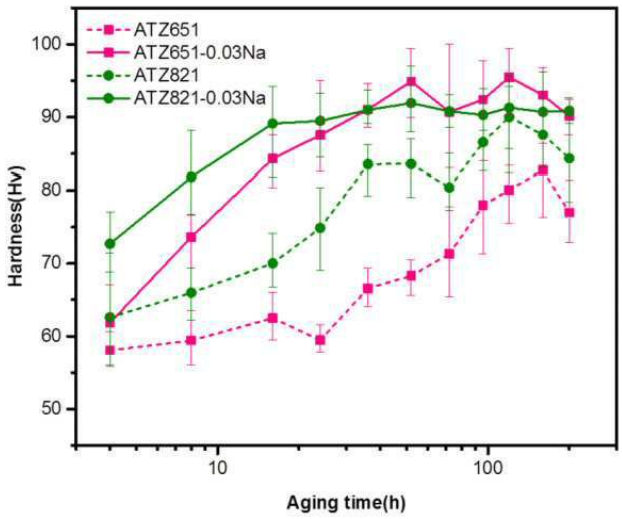
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **시효열처리형 고강도 마그네슘 합금 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본원은 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하, 나트륨(Na) : 0.01 중량% 초과 0.1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어지며, 알루미늄(Al), 주석(Sn) 및 아연(Zn)의 중량%의 합은 12중량% 이하이며, 최종조직은 α-Mg 매트릭스의 기저면(basal plane) 상에 형성된 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tip sides)에 Mg_2Sn 석출물이 형성된 조직을 포함하는 것을 특징으로 하는, 고강도 마그네슘 합금을 제공한다.

대 표 도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711062515
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 융합연구단사업
연구과제명 북한 비철금속 광물자원의 고부가가치화를 위한 융합형 소재화기술 개발 (3/3)
기 여 율 1/1
주관기관 한국지질자원연구원
연구기간 2017.12.01 ~ 2018.11.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하, 나트륨(Na) : 0.01 중량% 초과 0.1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어지며,

알루미늄(Al), 주석(Sn) 및 아연(Zn)의 중량%의 합은 12중량% 이하이며,

최종조직은 α-Mg 매트릭스의 기저면(basal plane) 상에 형성된 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tip sides)에 Mg_2Sn 석출물이 형성된 조직을 포함하는 것을 특징으로 하는,

고강도 마그네슘 합금.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 상기 Mg_2Sn 석출물의 핵 형성 사이트를 제공하며,

상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 래스(lath) 타입의 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물이며, 상기 Mg_2Sn 석출물은 폴리곤(polygon) 타입의 Mg_2Sn 석출물인 것을 특징으로 하는,

고강도 마그네슘 합금.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 평균 크기와 상기 Mg_2Sn 석출물의 평균 크기는,

나트륨(Na)을 함유하지 않되, 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어진 마그네슘 합금의 최종조직에서 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 평균 크기와 Mg_2Sn 석출물의 평균 크기 보다 각각 더 작은 것을 특징으로 하는,

고강도 마그네슘 합금.

청구항 4

(a) 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하, 나트륨(Na) : 0.01 중량% 초과 0.1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어지며, 알루미늄(Al), 주석(Sn) 및 아연(Zn)의 중량%의 합은 12중량% 이하인, 마그네슘 합금을 제공하는 단계;

(b) 상기 마그네슘 합금의 α-Mg 매트릭스의 기저면(basal plane) 상에 래스(lath) 타입의 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tip)에 폴리곤(polygon) 타입의 Mg_2Sn 석출물을 형성하는 단계;

를 포함하는, 고강도 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계는 시효 처리 공정으로 구현되는 것을 특징으로 하는, 고강도 마그네슘 합금의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계 동안, α-Mg 결정립과 성장하는 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물 사이의 계면에서 주석(Sn)과 나트륨(Na)의 편석이 발생하는 것을 특징으로 하는, 고강도 마그네슘 합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마그네슘 합금 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 시효열처리형 고강도 마그네슘 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 석출 경화는 주조 제품에 적합한 강화 방법이다. 석출 경화를 얻기 위한 대표적인 합금 원소는 Al, Sn, Zn, Ca, Nd 등이다. 그 중 주석(Sn)은 공융(eutectic) 온도와 실온에서 가장 큰 용해도 차이를 가지므로 다른 합금 원소에 비해 상당한 석출 경화를 얻을 수 있는 큰 가능성이 있다. Mg-Sn계 합금의 석출 경화에 대한 여러 연구가 수행되었다. Elsayed 등은 Al과 Zn의 혼합 첨가는 Mg-Sn 합금의 시효 경화 반응을 향상시킨다는 보고를 하였다. TAZ1031 합금에서 시효 경화 반응이 강화된 이유는 Mg_2Sn 석출물의 미세화에 기인한 것이지만, 이 연구에서는 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 효과가 무시되었다. Mg-Sn계 합금의 경도값은 Mg-Al계 합금의 경도값보다 훨씬 높지만, Mg-Sn계 합금의 최고 경도에 도달하는데 소요되는 시효 시간은 일반적으로 Mg-Al계 합금에 비해 약 10 배 더 긴 200 시간 이상이다. 나트륨(Na)은 Mg-Sn계 합금의 석출 반응을 향상시키는 것으로 알려져 있다. Elsayed[1]에 따르면, 나트륨은 Mg_2Sn 석출물의 미세화 뿐만 아니라 석출 속도(precipitation kinetics)의 향상에 상당한 영향을 미친다. 다른 한편으로, Mendis 등은 Al과 Na 사이의 분리 경향 때문에 나트륨 첨가가 Mg-Al-Zn 합금 시스템의 석출 거동에 영향을 미치지 않는다고 보고했다. 지금까지는 나트륨 첨가가 Mg-Sn계 합금에서 Mg_2Sn 석출물만을 미세화할 수 있지만 Mg-Al-Zn계 합금에서 $Mg_{17}Al_{12}$의 미세화에 역할을 할 수 없다는 것이 일반적으로 받아들여지고 있다. Mg-Sn계 합금과 비교하여 Al 함량이 높아 주조성이 우수하므로 더욱 실용적인 이점을 가지는 Mg-Al-Sn계 합금의 석출 거동에 대한 연구는 거의 수행되지 않고 있다. Mg-Al-Sn계 합금은 2 가지 다른 종류의 제 2 상을 포함하는 바, 즉, 주요한 제 2 상으로서 $Mg_{17}Al_{12}$ 및 부차적인 제 2 상으로서 Mg_2Sn 석출물을 포함하지만, 인공 시효 처리 동안 이들의 석출 거동은 2 가지 다른 종류의 석출물들 사이의 석출 순서 및 관계에 대하여 충분히 이해되지 못하고 있다. 또한, Mg-Al-Sn계 합금에서 $Mg_{17}Al_{12}$ 및 Mg_2Sn 석출물의 형성에 대한 나트륨의 영향에 관한 정보는 없다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0003] (비특허문헌 0001) 1. F.R. Elsayed, T.T. Sasaki, C.L. Mendis, T. Ohkubo and K. Hono Scripta Materialia 68 (2013) 797-800

(비특허문헌 0002) 2. C.L. Mendis, C.J. Bettles, M.A. Gibson, S. Gorsse and C.R Hutchinson Philosophical Magazine Letters 86 (2006) 443-456

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 인공 시효 처리 과정에서 생성되는 석출물의 크기 및 분포를 조절하여 Mg-Al-Sn계 합금의 강화 효과를 극대화할 수 있는 고강도 마그네슘 합금 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 관점에 따른 시효열처리형 고강도 마그네슘 합금이 제공된다. 상기 고강도 마그네슘 합금은 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하, 나트륨(Na) : 0.01 중량% 초과 0.1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어지며, 알루미늄(Al), 주석(Sn) 및 아연(Zn)의 중량%의 합은 12중량% 이하이며, 최종조직은 α-Mg 매트릭스의 기저면(basal plane) 상에 형성된 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tip sides)에 Mg_2Sn 석출물이 형성된 조직을 포함한다.

[0006] 상기 고강도 마그네슘 합금에서, 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 상기 Mg_2Sn 석출물의 핵 형성 사이트를 제공하며, 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 래스(lath) 타입의 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물이며, 상기 Mg_2Sn 석출물은 폴리곤(polygon) 타입의 Mg_2Sn 석출물일 수 있다.

[0007] 상기 고강도 마그네슘 합금에서, 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 평균 크기와 상기 Mg_2Sn 석출물의 평균 크기는, 나트륨(Na)을 함유하지 않되, 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어진 마그네슘 합금의 최종조직에서 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 평균 크기와 Mg_2Sn 석출물의 평균 크기 보다 각각 더 작을 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 관점에 따른 시효열처리형 고강도 마그네슘 합금의 제조방법이 제공된다. 상기 고강도 마그네슘 합금의 제조방법은 (a) 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하, 나트륨(Na) : 0.01 중량% 초과 0.1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어지며, 알루미늄(Al), 주석(Sn) 및 아연(Zn)의 중량%의 합은 12중량% 이하인, 마그네슘 합금을 제공하는 단계; (b) 상기 마그네슘 합금의 α-Mg 매트릭스의 기저면(basal plane) 상에 래스(lath) 타입의 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tip)에 폴리곤(polygon) 타입의 Mg_2Sn 석출물을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0009] 상기 고강도 마그네슘 합금의 제조방법에서, 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계는 시효 처리 공정으로 구현될 수 있다.

[0010] 상기 고강도 마그네슘 합금의 제조방법에서, 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계 동안, α-Mg 결정립과 성장하는 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물 사이의 계면에서 주석(Sn)과 나트륨(Na)의 편석이 발생할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 기계적 특성, 특히 항복 강도가 향상된 시효열처리형 고강도 마그네슘 합금 및 그 제조방법을 구현할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 Mg-9Al-1Zn-Sn의 상태도(Phase Diagram)이다.

도 2는 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 453K에서 다양한 시효 시간에 대한 AZ61, AZ81, ATZ651 및 ATZ821의 경도 곡선이다.

도 3은 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 453K에서의 인공 시효 처리한 합금에 대한 SEM 현미경 사진이다((a) AZ61 (52h), (b) ATZ651 (52h), (c) AZ81 (24h), (d) ATZ821 (24h)).

도 4는 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 (a) 4 시간 및 (b) 24 시간 동안 453K에서 시효된 ATZ821 샘플의 TEM 현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 453K에서 다양한 시효 시간을 갖는 ATZ651, ATZ651-0.03Na, ATZ821 및 ATZ821-0.03Na 합금의 경도 곡선이다.

도 6은 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 453K에서 최대 시효 처리한 샘플의 SEM 현미경 사진이다((a) ATZ651 (160h), (b) ATZ651-0.03Na (52h)).

도 7은 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 4 시간 동안 453K에서 시효된 샘플의 STEM 현미경 사진이다((a) ATZ651, (b) ATZ651-0.03Na).

도 8은 본 발명의 제 2 실험예의 결과로서 시효 시간에 대한 다양한 합금들의 최대 경도값의 분포를 도시한 그래프이다.

도 9a는 본 발명의 제 2 실험예의 결과로서 ATZ651계 합금에서 나트륨 첨가 양상에 따른 시효 시간과 경도의 관계를 도시한 그래프이다.

도 9b는 본 발명의 제 2 실험예의 결과로서 ATZ821계 합금에서 나트륨 첨가 양상에 따른 시효 시간과 경도의 관계를 도시한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 제 2 실험예의 결과로서 다양한 합금에서 시효 시간과 경도값의 분포를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 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 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 관점에 따른 시효열처리형 고강도 마그네슘 합금은 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하, 나트륨(Na) : 0.01 중량% 초과 0.1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어지며, 알루미늄(Al), 주석(Sn) 및 아연(Zn)의 중량%의 합은 12중량% 이하이며, 최종조직은 α-Mg 매트릭스의 기저면(basal plane) 상에 형성된 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tip sides)에 Mg_2Sn 석출물이 형성된 조직을 포함한다.

[0015] 이하에서는 합금을 구성하는 원소의 기능 및 함량에 대하여 설명한다.

[0016] **알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%**

[0017] 알루미늄(Al)은 강도 증가 및 유동성을 향상시키며 응고 범위를 증가시켜 주조성을 개선하기 위해 첨가하는 원소로서, 일반적으로 Al 첨가량이 증가함에 따라 $Mg_{17}Al_{12}$ 상의 분율이 증가한다. 그 함량이 1 중량% 미만이면 상기 효과를 얻을 수 없다. 다만, 그 함량이 너무 과다하여 10 중량%를 초과하게 되면 다량의 $Mg_{17}Al_{12}$ 상이 마그네슘 기지의 입계에 조대하게 형성되어 연성을 감소시키는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서 Al의 함량은 1 ~ 10 중량%로 제한하는 것이 바람직하다.

[0018] **주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하**

[0019] 주석(Sn)은 균열 억제 및 내열 특성의 확보를 위해 첨가하는 원소이지만 그 함량이 6 중량%를 초과하게 되면 Mg과 반응하여 과도한 석출물을 형성하여 연성을 감소시키는 문제가 있다. 따라서, 본 발명에서 Sn의 함량은 0 초과 6 중량% 이하로 제한하는 것이 바람직하다.

[0020] **아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하**

[0021] 아연(Zn)은 Al와 함께 첨가될 때 결정립 미세화 및 강도 향상 효과를 갖는다. 일반적으로 마그네슘 합금 내 Zn의 최대 고용한(solubility limit)은 6.2 중량%이고, 이를 초과하여 마그네슘 합금에 Zn을 첨가할 경우 주조 시 생성된 조대한 공정상이 기계적 특성을 약화시키므로 본 발명에서 Zn의 함량은 0 초과 6 중량% 이하로 제한하는 것이 바람직하다.

[0022] **망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하**

[0023] 망간(Mn)은 Mg-Al계 합금에서 내식성에 유해한 불순물원소인 Fe와 결합하여 내식성을 향상시키며, 빠른 냉각 속도에서 Al-Mn 금속간화합물을 형성하여 강도를 향상시킨다. 하지만, 망간을 1.0중량%를 초과하여 첨가할 경우

마그네슘 합금 내에 조대한 β-Mn 상 혹은 Al_8Mn_5 상이 형성되어 기계적 특성을 저하시키므로 망간은 1.0중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

[0024] **나트륨(Na) : 0.01 중량% 초과 0.1 중량% 이하**

[0025] 나트륨의 첨가는 Mg_2Sn 석출물 뿐만 아니라 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물을 미세화할 수 있다. 다만, 나트륨(Na) 첨가량이 0.01중량% 이하에서는 첨가 효과(경도 증가)가 없음을 확인할 수 있다. 또한 나트륨(Na) 첨가량이 0.1중량% 이상에서는 추가적인 상승 효과가 없으며, 오히려 연성저하를 유발함을 확인하였다. 따라서, 본 발명에서 나트륨(Na)의 첨가량은 0.01중량% 초과 0.1중량% 이하로 한정하는 것이 바람직하다.

[0026] **알루미늄(Al), 아연(Zn) 및 주석(Sn)의 합산량 : 12 중량% 이하**

[0027] 순 마그네슘에 대한 알루미늄, 아연, 주석의 최대 고용한은 각각 10 중량%, 6 중량%, 10 중량%로 매우 높은 편이지만, 이들 원소들이 함께 첨가될 경우 최대 고용한은 각 원소의 첨가량에 따라 크게 감소한다. 예를 들면, 도 1의 상태도(Phase Diagram)에 따르면, Mg-9Al-1Zn에 첨가할 수 있는 Sn의 최대 고용한은 2 중량%이다. 따라서 Al, Zn 및 Sn이 함께 첨가된 합금에서 Al, Zn 및 Sn의 합산량은 12 중량% 이하로 한정하는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 고강도 마그네슘 합금에서, 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 상기 Mg_2Sn 석출물의 핵 형성 사이트를 제공하며, 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 래스(lath) 타입의 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물이며, 상기 Mg_2Sn 석출물은 폴리곤(polygon) 타입의 Mg_2Sn 석출물일 수 있다. 상기 고강도 마그네슘 합금에서, 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 평균 크기와 상기 Mg_2Sn 석출물의 평균 크기는, 나트륨(Na)을 함유하지 않되, 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어진 마그네슘 합금의 최종조직에서 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 평균 크기와 Mg_2Sn 석출물의 평균 크기 보다 각각 더 작을 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 관점에 따른 시효열처리형 고강도 마그네슘 합금의 제조방법은 (a) 알루미늄(Al) : 1 ~ 10 중량%, 주석(Sn) : 0 초과 6 중량% 이하, 아연(Zn) : 0 초과 6 중량% 이하, 망간(Mn) : 0 초과 1 중량% 이하, 나트륨(Na) : 0.01 중량% 초과 0.1 중량% 이하 및 나머지 마그네슘(Mg)과 불가피한 불순물로 이루어지며, 알루미늄(Al), 주석(Sn) 및 아연(Zn)의 중량%의 합은 12중량% 이하인, 마그네슘 합금을 제공하는 단계; (b) 상기 마그네슘 합금의 α-Mg 매트릭스의 기저면(basal plane) 상에 래스(lath) 타입의 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tip)에 폴리곤(polygon) 타입의 Mg_2Sn 석출물을 형성하는 단계;를 포함한다. 상기 고강도 마그네슘 합금의 제조방법에서, 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계는 시효 처리 공정으로 구현될 수 있다. 상기 고강도 마그네슘 합금의 제조방법에서, 상기 (b) 단계 및 상기 (c) 단계 동안, α-Mg 결정립과 성장하는 상기 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물 사이의 계면에서 주석(Sn)과 나트륨(Na)의 편석이 발생할 수 있다.

[0030] 본원의 일 예에서는 Mg-Al-Sn-Zn 합금의 석출 거동을 분석하였다. 인공 시효 처리에 의해 ATZ821 및 ATZ651 합금의 최대 경도값은 AZ61 및 AZ81 합금의 경도값보다 높았으며, 최대 경도까지 도달하는데 소요되는 시간은 전혀 변하지 않았다. TEM 분석에 근거하여, α-Mg 매트릭스의 기저면(basal plane) 상에 이미 형성된 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tip sides)에 Mg_2Sn 석출물이 형성됨을 확인하였다. 이는 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물이 Mg_2Sn 석출물에 대한 불균일 핵 생성처(heterogeneous nucleation sites) 역할을 한다는 것을 나타낸다. 또한, $Mg_{17}Al_{12}$ 및 Mg_2Sn 석출물은 최대 경도값을 증가시키고 최대 경도까지 도달하는데 소요되는 시간을 현저하게 감소시키는 나트륨의 미량 첨가에 의해 매우 미세화(refine)되며 균질하게 분산(homogeneously disperse)될 수 있다. 이전의 연구와는 달리, Mg_2Sn의 핵 형성 사이트를 제공할 수 있는 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 나트륨의 미량 첨가에 의해 미세화되었으며 결과적으로 Mg_2Sn 석출물도 미세화됨을 확인하였다.

[0031] 시효 초기에(0001) 매트릭스 평면 상에 래스(lath) 타입의 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물이 먼저 형성되고, 그 다음에, 성장하는 $Mg_{17}Al_{12}$의 에지 팁에서 폴리곤(polygon) 타입의 Mg_2Sn 석출물이 핵생성된 것으로 확인되었다. $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 Mg_2Sn 석출물의 불균일 핵 생성처를 제공할 수 있기 때문에, $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물을 주의 깊게 제어하는 것이 Mg_2Sn 석출물을 미세화하기 위한 본질적인 방법이며, 이로 인해 기계적 특성, 특히 항복 강도가 향상된다.

[0032] **제 1 실험예**

[0033] Mg-8Al-2Sn-0.7Zn-0.2Mn (ATZ821), Mg-8Al-2Sn-0.7Zn-0.2Mn-0.03Na (ATZ821- 0.03Na), Mg-6Al-5Sn-0.7Zn-0.2Mn (ATZ651), Mg-6Al-5Sn-0.7Zn-0.2Mn-0.03Na (ATZ651-0.03Na) 합금이 본 실험예에서 분석되었다.

[0034] 예를 들어, 본 제 1 실험예에서 Mg-8Al-2Sn-0.7Zn-0.2Mn은 중량%로 8%의 Al, 2%의 Sn, 0.7%의 Zn, 0.2%의 Mn 및 잔부가 Mg인 합금을 의미하고, Mg-8Al-2Sn- 0.7Zn-0.2Mn-0.03Na은 중량%로 8%의 Al, 2%의 Sn, 0.7%의 Zn, 0.2%의 Mn, 0.03%의 Na 및 잔부가 Mg인 합금을 의미하고, Mg-6Al-5Sn-0.7Zn-0.2Mn은 중량%로 6%의 Al, 5%의 Sn, 0.7%의 Zn, 0.2%의 Mn 및 잔부가 Mg인 합금을 의미하고, Mg-6Al-5Sn-0.7Zn-0.2Mn-0.03Na은 중량%로 6%의 Al, 5%의 Sn, 0.7%의 Zn, 0.2%의 Mn, 0.03%의 Na 및 잔부가 Mg인 합금을 의미한다.

[0035] 모든 합금은 유도 가열로를 사용하여 중력 주조에 의해 준비되었다. 순수한 Mg, Al, Sn 및 Zn은 CO_2 및 SF_6 가스의 보호 가스 하에서 973K에서 흑연 도가니에서 용융된 다음, 용융된 합금은 1073K까지 가열되어 Al-10%Mn 마스터 합금(master alloy)을 용융시켰다. 모든 원소가 완전히 녹은 후 용융된 합금은 993K로 냉각된 다음 473K로 예열된 직사각형 모양의 강철 주형에 부었다. Na 함유 합금의 경우, 주입하기 전에 Sn-Na 마스터 합금을 교반하면서 첨가하였다. 균질화 열처리 후, 453K에서 200 시간 동안 등온 인공 시효가 수행되었다. 다양한 유지 시간 동안 시효된 샘플의 경도는 200g의 하중 하에 측정되었다. 자세한 미세조직은 200kV에서 작동하는 주사 전자 현미경(SEM, JEOL JSM-7001F) 및 주사 투과 전자 현미경(STEM, JEOL JEM-2100F)을 사용하여 분석하였다. TEM 시편은 -30℃에서 17V의 에탄올 내 5 % $HClO_4$ 용액에서 트윈 제트 전기 연마로 제조되었다. 전기 연마된 시편의 청정을 확보하기 위해 샘플을 -446K 및 3.5kV에서 PIPS(Gatan Precision Ion Polishing System)으로 세척하였다.

[0036] 도 2는 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 453K에서 다양한 시효 시간에 대한 AZ61, AZ81, ATZ651 및 ATZ821의 경도 곡선이다. 453K에서 다양한 시효 시간(aging time)을 갖는 AZ61, AZ81, ATZ651 및 ATZ821의 경도 곡선이도 2에 도시되며, 여기에서는 AZ61 및AZ81 합금의 경도 대비 ATZ651 및 ATZ821 합금의 경도가 Sn 첨가에 의해 크게 증가된다. 또한 Sn 함량이 더 높은 ATZ651 합금의 경도 증가는 ATZ821의 경도 증가 보다 크다는 것을 보여준다. 그러나 최대 경도에 도달하는 시효 시간은 거의 변하지 않는다.

[0037] 도 3은 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 453K에서의 인공 시효 처리한 합금에 대한 SEM 현미경 사진이다((a):AZ61 (시효시간 52h), (b):ATZ651 (시효시간 52h), (c):AZ81 (시효시간 24h), (d):ATZ821 (시효시간 24h)).

[0038] 도 3을 참조하면, α-Mg 입자 내부의 연속 석출물(CP)의 체적 분율과 개수 밀도는 도 3의 (a) 내지 (d)에 도시된 것처럼 Sn 첨가에 따라 증가한다. 52 시간 동안 453K에서 시효된 AZ61 및 ATZ651 합금은 불연속 석출물(DP)이 거의 없으며, AZ81 및 ATZ821 합금은 453K에서 24 시간 동안 입계에서 불연속 석출물의 부피 분율이 훨씬 더 크다.

[0039] 도 4는 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 (a) 4 시간 및 (b) 24 시간 동안 453K에서 시효된 ATZ821 샘플의 TEM 현미경 사진이다.

[0040] 도 4를 참조하면, STEM 분석 결과는 453K에서 4 시간 및 24 시간 동안 시효된 ATZ821 샘플의 연속 석출물이 (0001) 기저 평면 상에 형성된 래스 타입의 $Mg_{17}Al_{12}$ 및 폴리곤 타입의 Mg_2Sn 석출물로 구성됨을 보여준다. 흥미롭게도 예외없이 모든 Mg_2Sn 석출물이 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁(edge-tips)에서 핵 생성되었다. Mg 결정립 내의 Sn 원자의 확산율은 Al 원자의 확산율 보다 훨씬 낮기 때문에 $Mg_{17}Al_{12}$의 석출은 Mg_2Sn의 석출 보다 더 빠르다. 알려진 바에 따르면, 473K에서AZ91의 최대 경도에 도달하는 최대 시효 시간은 약 16 시간이지만, 동일한 온도(473K)에서 Mg-10Sn 합금의 최대 경도 도달 시효 시간은 200 시간보다 길다. $Mg_{17}Al_{12}$ 및 Mg_2Sn 석출물의 이러한 석출 속도의 차이는 최대 경도까지 도달하는데 소요되는 시간 후 경도가 점진적으로 감소하지 않고 도 2에서와 같이 ATZ821에서 두 번의 피크를 가지는 경도 곡선을 유도한다. 이는 ATZ821 합금의 석출 강화 초기 단계가 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물에 의해 지배적으로 영향을 받는다는 것을 의미하며, 첫 번째 피크 후에 Mg_2Sn 석출물의 형성은 ATZ821 합금의 두 번째 피크를 유도한다. 앞에서 언급했듯이 모든 Mg_2Sn 석출물은 예외없이 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁에서 핵 생성되었다. 관찰 결과에 따르면, 미리 형성된 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 Mg_2Sn 석출물의 불균일 핵 생성처를 제공할 수 있음이 분명하다. 즉, Mg_2Sn 석출물의 크기와 분포는 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물에 의하여 크게 영향을 받을

수 있다.

[0041] 도 5는 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 453K에서 다양한 시효 시간을 갖는 ATZ651, ATZ651-0.03Na, ATZ821 및 ATZ821-0.03Na 합금의 경도 곡선이다.

[0042] 도 5를 참조하면, ATZ821 및 ATZ651 합금에 각각 0.03 중량%의 Na만을 첨가함으로써 최대 경도의 극적인 증가 및 최대 경도까지 도달하는데 소요되는 시간의 감소가 구현되었다. ATZ821-0.03Na 합금의 경도 및 석출 속도는 ATZ821 합금에 비해 각각 1 % 및 80 % 증가하였다. 유사하게 ATZ651-0.03Na 합금의 경도 및 석출 속도는 나트륨의 미량 첨가에 의해 ATZ651 합금에 비해 각각 21 % 및 67 % 증가했다. 최대 시효 조건까지 시효된 ATZ651 및 ATZ651-0.03Na 합금의 SEM 미세 조직이 도 6에 도시된다.

[0043] 도 6은 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 453K에서 최대 시효 처리한 샘플의 SEM 현미경 사진이다((a):ATZ651 (시효시간 160h), (b):ATZ651-0.03Na (시효시간 52h)).

[0044] 도 6을 참조하면, ATZ651-0.03Na 합금의 α-Mg 결정립 내부의 석출물 크기는ATZ651 합금의 α-Mg 결정립 내부의 석출물 크기보다 훨씬 작으며 갯수 밀도도ATZ651-0.03Na 합금에서 훨씬 더 높다.

[0045] 도 7은 본 발명의 제 1 실험예의 결과로서 4 시간 동안 453K에서 시효된 샘플의 STEM 현미경 사진이다 ((a):ATZ651, (b):ATZ651-0.03Na).

[0046] 도 7을 참조하면, 453K에서 4 시간 동안 시효된 샘플의 STEM 현미경 사진은ATZ651 합금 보다 ATZ651-0.03Na 합금에서 $Mg_{17}Al_{12}$ 및 Mg_2Sn 석출물이 훨씬 더 작아지고 나트륨의 첨가에 의해 그 밀도가 현저하게 증가함을 보여준다. Mg_2Sn의 석출은 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물에 의해 지배되기 때문에, Mg_2Sn 석출물의 미세화의 근원은 나트륨 첨가에 의한 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 미세화로 인한 것으로 이해된다.

[0047] 이전의 연구[1,2]에 따르면 합금 시스템에 따른 나트륨 첨가의 효과와 상반되는 결과가 있었다. Elsayed 등[1]은 Sn-Na 공동 클러스터(co-cluster)가 Mg_2Sn 석출물의 불균일 핵 형성 지점으로 작용하기 때문에 미세 합금 Na(micro-alloyed Na)가 Mg_2Sn 석출물의 미세화에 중요한 영향을 미친다는 것을 발견했다. 한편, Mendis 등[2]은 Sn을 함유하지 않은 AZ 합금에 나트륨을 첨가하면 Al과 Na 사이의 분리 경향으로 인해 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 미세화에 영향을 줄 수 없다고 보고하였다. 그러므로 지금까지 나트륨은 Mg_2Sn 석출물만을 미세화할 수 있고 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물은 미세화 할 수 없다고 알려져 있다.

[0048] 그러나 본 발명에서는 Sn 함유 AZ 합금에서 나트륨의 미량 첨가가 Mg_2Sn 석출물 뿐만 아니라 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물을 미세화할 수 있음을 확인하였다. 인공 시효 처리 동안 α-Mg 결정립과 성장하는 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물 사이의 계면에서 Sn과 Na의 편석은 $Mg_{17}Al_{12}$ 석출물의 에지-팁에서 $Mg_{17}Al_{12}$ '씨드(seed)'의 미세화 및 Mg_2Sn의 핵 형성에 결정적일 수 있다.

[0049] **제 2 실험예**

[0050] 제 2 실험예에서 적용한 마그네슘 합금의 조성(중량비)과 분류는 하기의 표 1에 정리하였다.

표 1

[0051]

분류	합금명	Al	Sn	Zn	Mn	Na
비교예1	A6(0.01Mn)	6	-	-	0.01	-
비교예2	AZ61(0.01Mn)	6	-	1	0.01	-
비교예3	AZ61(0.25Mn)	6	-	1	0.25	-
비교예4	AZ81(0.25Mn)	8	-	1	0.25	-
비교예5	ATZ651(0.01Mn)	6	5	1	0.01	-
비교예6	ATZ651(0.25Mn)	6	5	1	0.25	-
비교예7	ATZ821(0.01Mn)	8	2	1	0.01	-
비교예8	ATZ821(0.25Mn)	8	2	1	0.25	-
비교예9	A6N3(0.01Mn)	6	-	-	0.01	0.03
비교예10	AZ61N3(0.01Mn)	6	-	1	0.01	0.03
비교예11	AZ61N3(0.25Mn)	6	-	1	0.25	0.03
비교예12	AZ81N3(0.25Mn)	8	-	1	0.25	0.03

비교예13	AT65N3(0.01Mn)	6	5	-	0.01	0.03
비교예14	ATZ651N05(0.25Mn)	6	5	1	0.25	0.005
비교예15	ATZ821N05(0.25Mn)	8	2	1	0.25	0.005
비교예16	ATZ651N1(0.25Mn)	6	5	1	0.25	0.01
비교예17	ATZ821N1(0.25Mn)	8	2	1	0.25	0.01
실시예1	ATZ651N3(0.01Mn)	6	5	1	0.01	0.03
실시예2	ATZ651N3(0.25Mn)	6	5	1	0.25	0.03
실시예3	ATZ821N3(0.25Mn)	8	2	1	0.25	0.03
실시예4	ATZ651N10(0.25Mn)	6	5	1	0.25	0.1
실시예5	ATZ821N10(0.25Mn)	8	2	1	0.25	0.1

[0052] 예를 들어, 본 제 2 실험예에서 비교예1인 AZ61(0.01Mn)은 중량%로 6%의 Al, 1%의 Zn, 0.01%의 Mn 및 잔부가 Mg인 합금을 의미하고, 비교예3인 AZ61(0.25Mn)은 중량%로 6%의 Al, 1%의 Zn, 0.25%의 Mn 및 잔부가 Mg인 합금을 의미하고, 비교예5인 ATZ651(0.01Mn)은 중량%로 6%의 Al, 5%의 Sn, 1%의 Zn, 0.01%의 Mn 및 잔부가 Mg인 합금을 의미하고, 비교예6인 ATZ651(0.25Mn)은 중량%로 6%의 Al, 5%의 Sn, 1%의 Zn, 0.25%의 Mn 및 잔부가 Mg인 합금을 의미하고, 실시예1인 ATZ651N3(0.01Mn)은 중량%로 6%의 Al, 5%의 Sn, 1%의 Zn, 0.01%의 Mn, 0.03%의 Na 및 잔부가 Mg인 합금을 의미하고, 실시예2인 ATZ651N3(0.25Mn)은 중량%로 6%의 Al, 5%의 Sn, 1%의 Zn, 0.25%의 Mn, 0.03%의 Na 및 잔부가 Mg인 합금을 의미한다.

[0053] 제 2 실험예에서의 실험 조건 중에서 용해 및 주조는 두께 20 내지 25mm인 중력주조용 금형몰드를 사용하였다. 주조의 용탕량은 2.5 내지 3 Kg이다. 열처리는 T4(2단 열처리): 400℃(24h) → 430℃(15h) , T6: 160 내지 200℃(0.5 내지 1000h) 열처리 조건을 적용하였다. 단계별 경도 측정은 조건당 10회의 평균값을 사용하였다.

[0054] 도 8은 본 발명의 제 2 실험예의 결과로서 시효 시간에 대한 다양한 합금들의 최대 경도값의 분포를 도시한 그래프이다. 도 8을 참조하면, 주석(Sn)이 첨가된 Mg-Al-Sn계 합금은 Sn이 첨가되지 않은 합금에 비해 경도가 높지만 최대 경도 도달 시간은 약간 감소함을 확인할 수 있다. 이에 비해, 주석(Sn)과 나트륨(Na)이 함께 첨가된 Mg-Al-Sn(-Zn)-Na 합금은 최대 경도가 높으면서 최대 경도에 도달하는 시간이 매우 짧다는 것을 확인할 수 있다.

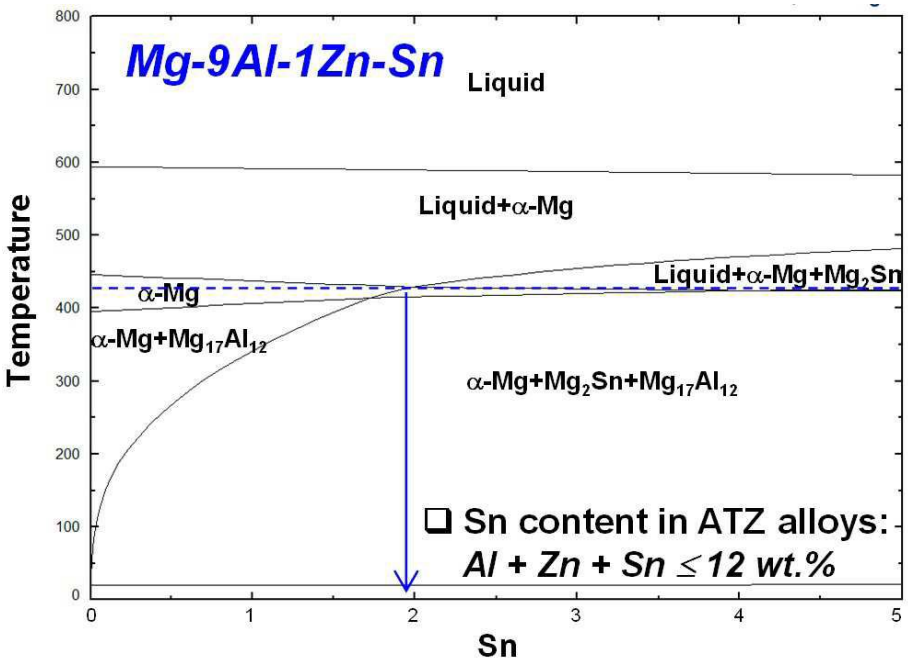
[0055] 도 9a는 본 발명의 제 2 실험예의 결과로서 ATZ651계 합금에서 나트륨 첨가 양상에 따른 시효 시간과 경도의 관계를 도시한 그래프이고, 도 9b는 본 발명의 제 2 실험예의 결과로서 ATZ821계 합금에서 나트륨 첨가 양상에 따른 시효 시간과 경도의 관계를 도시한 그래프이다. 도 9a에서 0.005Na, 0.01Na, 0.03Na, 0.1Na는 ATZ651계 합금에서 나트륨 첨가량이 각각 0.005중량%, 0.01중량%, 0.03중량%, 0.1중량%인 것을 의미하며, 도 9b에서 0.005Na, 0.01Na, 0.03Na, 0.1Na는 ATZ821계 합금에서 나트륨 첨가량이 각각 0.005중량%, 0.01중량%, 0.03중량%, 0.1중량%인 것을 의미한다. 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 나트륨(Na) 첨가량이 0.01중량% 이하에서는 첨가 효과(경도 증가)가 없음을 확인할 수 있다. 또한 나트륨(Na) 첨가량이 0.1중량% 이상에서는 추가적인 상승 효과가 없으며, 오히려 연성저하를 유발함을 확인하였다. 따라서, 본 발명에서 나트륨(Na)의 첨가량은 0.01중량% 초과 0.1중량% 이하로 한정하는 것이 바람직하다.

[0056] 도 10은 본 발명의 제 2 실험예의 결과로서 다양한 합금에서 시효 시간과 경도값의 분포를 도시한 그래프이다. 도 10를 참조하면, 주석(Sn)이 첨가된 합금에서는 망간(Mn)의 함량이 낮을수록 경도의 상승 효과가 큼을 확인할 수 있다.

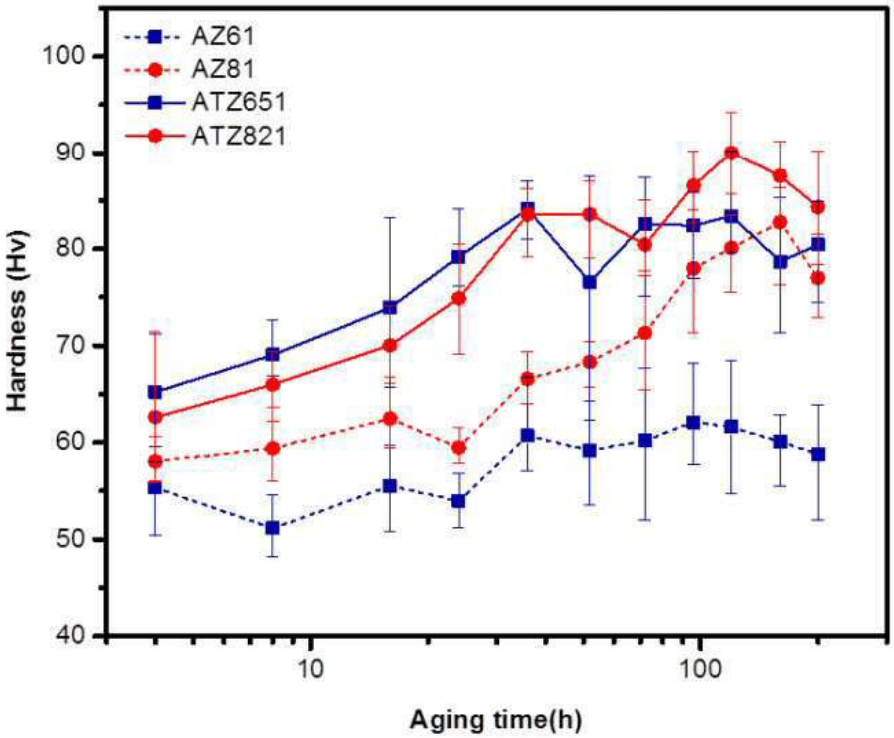
[0057] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

도면

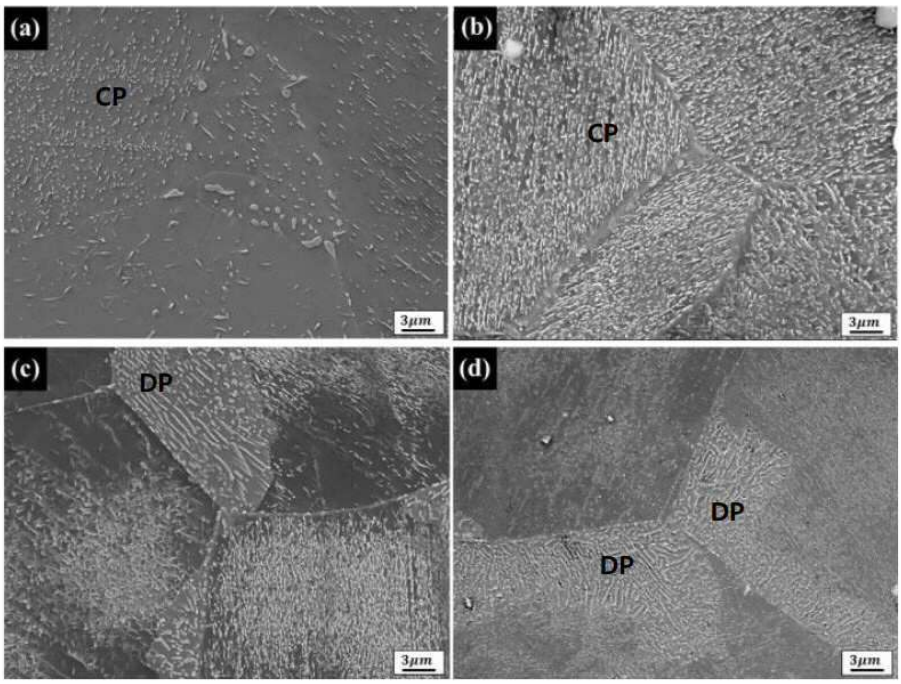
도면1


Mg-9Al-1Zn-Sn
Liquid
Liquid+α-Mg
Liquid+α-Mg+Mg2Sn
α-Mg
α-Mg+Mg17Al12
α-Mg+Mg2Sn+Mg17Al12
❑ Sn content in ATZ alloys:
Al + Zn + Sn ≤ 12 wt.%
Temperature
Sn

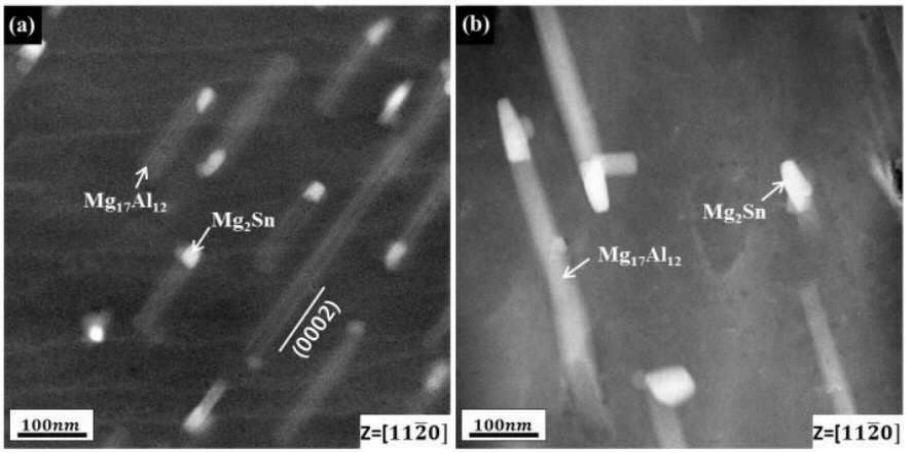
도면2


AZ61
AZ81
ATZ651
ATZ821
Hardness (Hv)
Aging time(h)

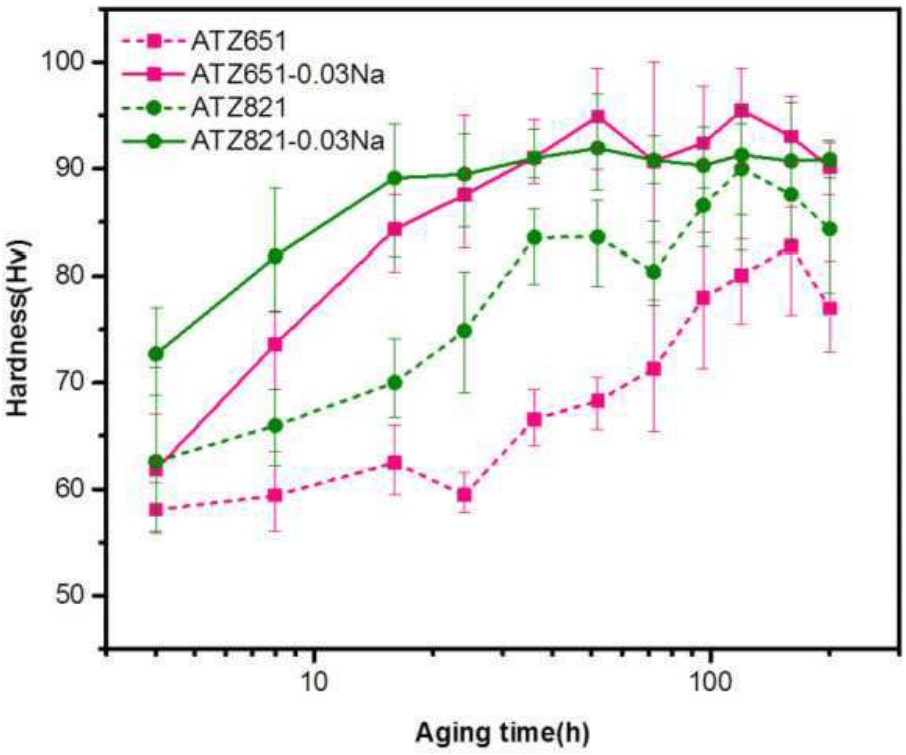
도면3


(a)
CP
3μm
(b)
CP
3μm
(c)
DP
3μm
(d)
DP
DP
3μm

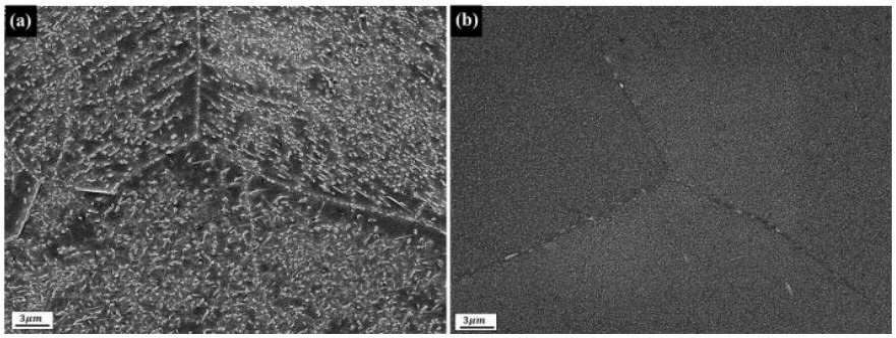
도면4


(a)
$Mg_{17}Al_{12}$
Mg_2Sn
(0002)
100nm
Z=[11$\bar{2}$0]
(b)
Mg_2Sn
$Mg_{17}Al_{12}$
100nm
Z=[11$\bar{2}$0]

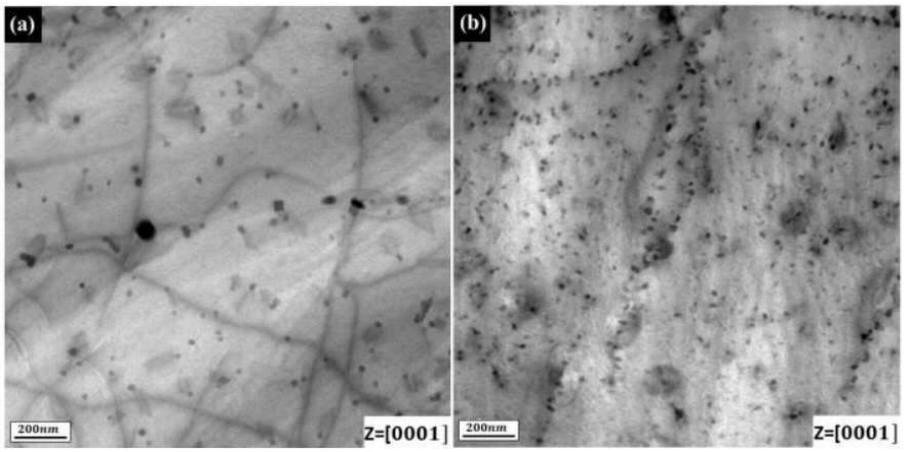
도면5


ATZ651
ATZ651-0.03Na
ATZ821
ATZ821-0.03Na
Hardness(Hv)
100
90
80
70
60
50
10
100
Aging time(h)

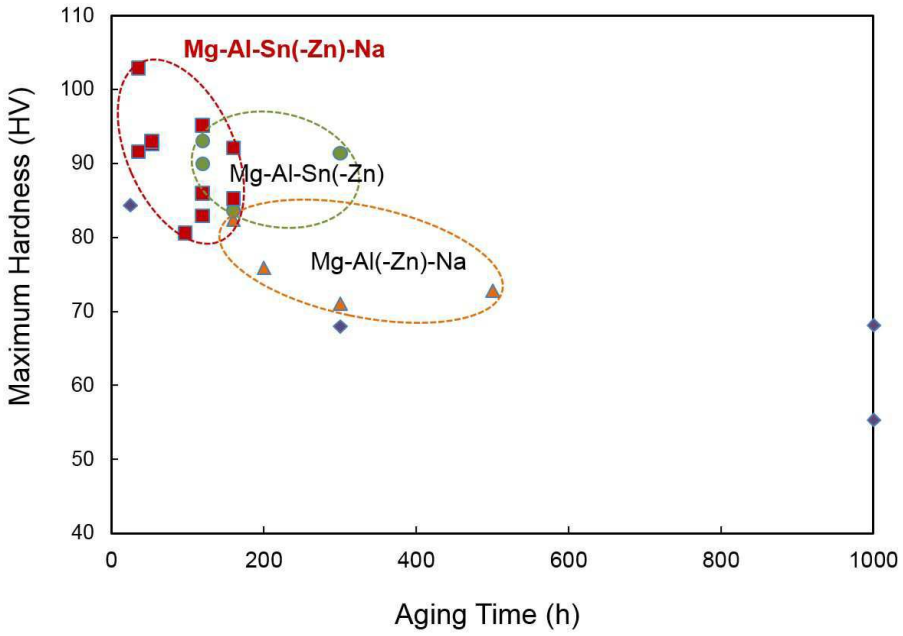
도면6


(a)
(b)
3μm
3μm

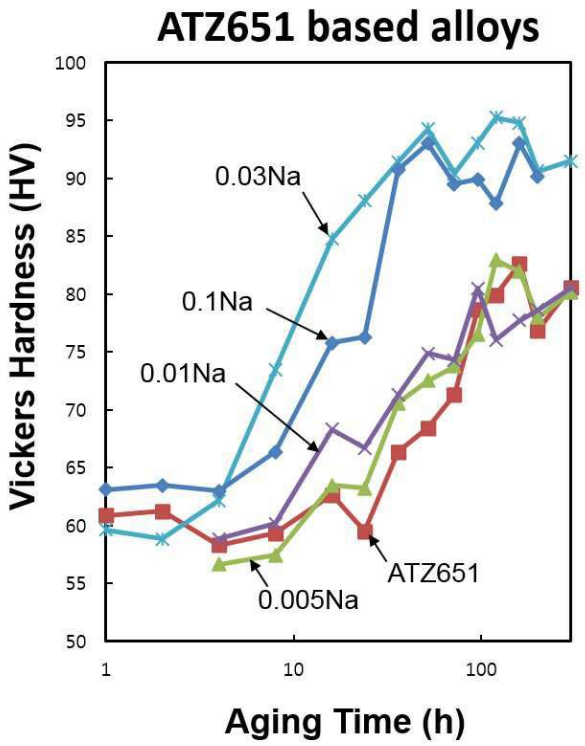
도면7


(a)
200nm
Z=[0001]
(b)
200nm
Z=[0001]

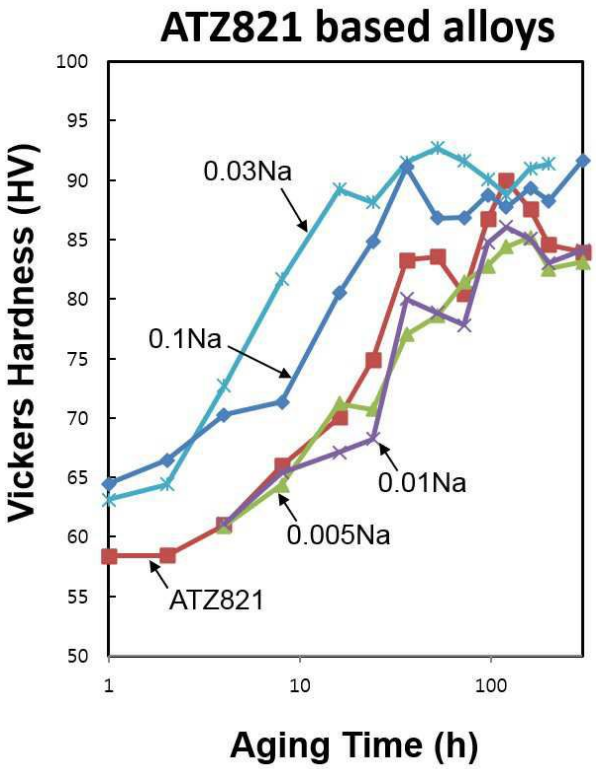
도면8


Mg-Al-Sn(-Zn)-Na
Mg-Al-Sn(-Zn)
Mg-Al(-Zn)-Na
Maximum Hardness (HV)
Aging Time (h)
110
100
90
80
70
60
50
40
0
200
400
600
800
1000

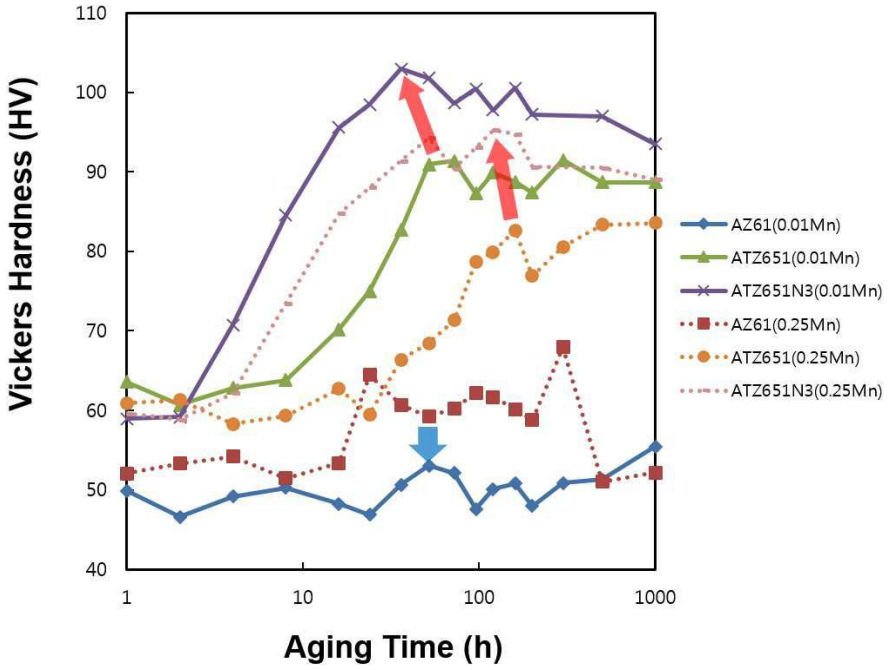
도면9a


ATZ651 based alloys
Vickers Hardness (HV)
Aging Time (h)
0.03Na
0.1Na
0.01Na
0.005Na
ATZ651
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
1
10
100

도면9b


ATZ821 based alloys
Vickers Hardness (HV)
Aging Time (h)
0.03Na
0.1Na
0.01Na
0.005Na
ATZ821
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
1
10
100

도면10


Vickers Hardness (HV)
110
100
90
80
70
60
50
40
1
10
100
1000
Aging Time (h)
AZ61(0.01Mn)
ATZ651(0.01Mn)
ATZ651N3(0.01Mn)
AZ61(0.25Mn)
ATZ651(0.25Mn)
ATZ651N3(0.25Mn)