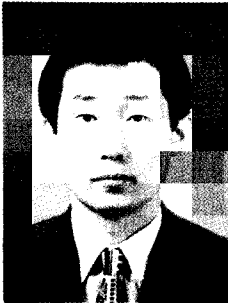


난연성 Mg합금 개발동향



박원욱

(KIMM 재료공정연구부)

- '78 서울대학교 금속공학과 (학사)
- '81 서울대학교 금속공학과 (석사)
- '85 서울대학교 금속공학과 (박사)
- '89 - '90 The University of Sheffield 연구원
- '85 - 현재 한국기계연구원 책임연구원



류봉선

(KIMM 재료공정연구부)

- '89.2 경북대학교 금속공학과 (학사)
- '91.2 경북대학교 금속공학과 (석사)
- '91.1 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 서론

순 마그네슘의 밀도는 약 1.74g/cm^3 로서 구조용 금속재료중 가장 경량이므로, 특성을 향상시킨 Mg합금은 항공기 및 자동차용 소재, 휴대용 기계류 및 일상용품등에 주로 쓰이며 그 응용범위가 점차 확대되고 있는 추세이다. 그러나, 마그네슘은 전기화학적으로 전위가 낮아서 내식성이 나쁘며, 대단히 활성적인 금속으로 공기·물·화학약품과 접촉하면 쉽게 부식된다. 또한, 용해할 경우 용탕표면에 뜨는 다공질 dross로 인하여 산소접촉에 의한 산화가 큰 문제점이 되므로, 환경에 유해한 SF_6 와 CO_2 가스를 공기와 혼합하여 비산화성 분위기를 만들어 주어야 하는 문제점이 있으며, 미세한 분말의 경우 또는 가공 후의 chip이 입도에 따라 차이는 있으나 비교적 낮은 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 자연 발화하여 화재를 일으키는 단점이 있다.

그러므로, 광범위한 Mg합금의 활용을 위해서는 대기중에서 용해가 가능하고 부품의 기계가공 후 쌓이는 chip의 자연발화를 막을 수 있는 난연성(難燃性) 마그네슘 합금의 개발이 필요하다.

따라서, 본고에서는 Mg합금의 내산화성 및 첨가원소의 영향과 난연성 Mg합금의 선진기술 동향을 분석하고, 합금설계 및 제조공정, 난연화기구 등에 대해 고찰함으로써 새로운 개념에 의한 난연성 Mg합금의 광범위한 활용가능성을 타진해보고자 하였다.

2. Mg합금의 내산화성

2.1. 금속의 산화와 체적비

Pilling-Bedworth에 따르면 새롭게 형성된 산화물의 체적과 산화물로 대체되기전 금속의 체적을 비교해서 산화물의 체적이 작을 경우 ($V_m > V_o$)에는 형성된 산화층이 금속표면을 완전히 채우지 못하고 새로운 금속표면이 노출되면서 산화층은 cellular 형태의 다공질구조를 가진다고 보고하고 있다. 한편 산화물과 금속의 체적비가 반대($V_m < V_o$)인 경우에는 균일하고 치밀한 산화층이 형성되는데, 이는 산화물이 금속의 표면을 완전히 채울 수 있으며, 잉여 체적은 자유표면으로 팽창할 수 있기 때문에 치밀한 구조의 산화층을 형성한다.

따라서 산화속도를 금속과 산화물의 체적비에 기인하는 것으로 해석할 경우 체적비는 다음식으로 표시한다.

$$R = (W_d) / (wD)$$

여기서, W : 산화물의 molecular weight

w : 금속의 formula weight

D : 산화물의 밀도

d : 금속의 밀도

상기 체적비 $R < 1$ 일 경우에 cellular 혹은 불연속적인 형태의 산화층이 형성되고, $R > 1$ 일 경우에는 치밀한 산화층이 형성된다. 이와 같이 체적비에 따른 산화층 형상의 변화이론은 예외가 있기는 하지만 현재에도 산화층의 형상 및 산화속도를 간단하게 추측해 볼 수 있는 중요한 기준으로 이용되고 있다. 그러나 $R > 1$ 일 경우에도 산화물과 금속의 체적비가 커서 R의 값이 2 이상이 될 경우에는 오히려 치밀한 산화층이 형성되지 못하고 $R < 1$ 의 조건과 같은 산화층을

형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 치밀한 산화층이 형성되기 위한 조건으로 금속과 산화물의 체적비는 $R > 1$ 의 관계가 성립되어야 하지만 체적의 변화는 크지 말아야 한다.

표1은 각종 금속의 산화에 따른 체적비(R)를 계산한 결과이다. 전체적으로 볼때 cellular 형태의 산화층을 형성하는 원소는 경량금속이 대부분이며, 치밀한 산화층을 형성하는 원소는 중금속인 경향을 보인다. 경량금속에서 주로 cellular 혹은 불연속적 형태의 산화층을 형성한다는 것은 금속표면의 산화층을 통한 산소의 자유로운 이동이 가능하며, 새로운 금속 표면층과의 반응에 의해 산화반응이 연속적으로 진행될 수 있음을 의미한다. 따라서 특정온도에서의 산화속도는 일정한 값을 가지게 된다. 반면 $R > 1$ 일 경우, 치밀한 구조의 산화층을 형성하는 금속에서는 기체인 산소와 금속사이에서 표면산화층은 효과적인 장애물로서 작용한다. 장애물로 작용하는 치밀한 산화층을 통한 산화반응은 금속이나 산소의 용해 및 확산과정을 통해 일어난다. 즉, 산화층내 산소나 금속의 용해나 확산이 불가능하다면 초기에 형성된 치밀한 산화층은 완벽한 산화차단막으로 작용하여 더이상의 산화를 억제할 수 있다.

표 1. 각종금속의 산화에 따른 체적변화비

Metal	Ratio	Metal	Ratio
Al	1.28	Ni	1.68
Ba	0.78	K	0.51
Cd	1.32	Si	2.04
Ca	0.78	Na	0.32
Cr	3.92	Sr	0.69
Co	2.10	Th	1.36
Cu	1.70	Sn	1.33
Fe	2.06	W	3.30
Pb	1.31	Zn	1.59
Li	1.60	Zr	1.55
Mg	0.84		
Mn	2.07		

2.2. Mg합금의 산화 및 내산화성

Mg의 산화에 따른 체적비는 $R=0.84$ 이므로 고온산화층은 보호성 피막으로 작용하지 못하기 때문에 cellular형의 불연속적인 산화층을 만들고, 산화속도는 일정한 값을 가진다. 이와 같은 Mg의 linear oxidation 곡선으로 부터 보호성피막으로 작용하는 parabolic 형태의 산화곡선으로 변화시키기 위한 연구는 첨가원소를 이용한 산화속도의 변화를 꾀하는 방법으로 일부 수행되었으나 유망한 연구분야로서 주목받지 못했기 때문에 지금까지도 Mg합금의 내산화특성에 관한 기초이론들은 확립되어 있지 못한 실정이다. Mg의 산화는 금속과 산화물의 경계에서 반응이 일어나고, 최표면에서 산화층의 구조는 비교적 치밀하며 brittle한 반면 내부로 갈수록 느슨하고 다공질의 구조로 변화한다. 이때 형성되는 산화층의 구성성분은 MgO이며 과량의 Al을 함유한 Mg합금의 경우에는 $(MgO-Al_2O_3)$ 화합물의 spinel구조가 나타나는 것으로 확인되었다. 반면 상온 대기중에서 형성되는 산화층은 $Mg(OH)_2$ 인 것으로 확인되었으며, 산화온도를 증가시킴에 따라 $Mg(OH)_2$ 는 다시 MgO로 변화한다. 이와 같이 대기중에서 수분과의 반응에 의해 형성되

는 $Mg(OH)_2$ 는 저온산화의 초기에 보호성피막으로 작용하기 때문에 산화속도가 느리지만 일정 시간 및 온도가 지나면 보호성 산화피막은 파괴되고 산화속도는 급격히 빨라지는 것으로 알려져 있다. 또한 흥미로운 것은 Mg산화가 순수소분위기에서 보다 대기중에서 보다 빠르게 진행된다는 것이다. 이에 대한 원인은 지금까지도 불분명한 상태이다. 그림1)

3. Mg합금의 용해 및 난연성 합금개발

3.1. 기존 합금의 문제점

앞의 2장에서 고찰한 바와 같이 Mg합금은 산화속도가 빠르고, 용해와 주조시에 산화를 방지할 수 없는 단점으로 인하여 지금까지는 비산화성 분위기 가스를 사용하여 왔다. 이론적으로 설명하면, Mg합금은 용점이 $659^{\circ}C$ 로서 Al과 비슷하지만 증기압이 높고 산화성이 강해 용해시 $850^{\circ}C$ 이상의 온도에서 휘발로 인한 자연발화가 시작되며, Al과는 달리 용탕표면에 형성되는 MgO층이 치밀하지 못하고 두터운 산화층이 형성됨으로 인해 발생하는 주조재의 결합발생 및 용탕의 손실이 커서 용해시 flux나 $CO_2 + Air + SF_6$ 의 불활성 혼합가스 사용하여 용해한다. 이때 사용하는 혼합 gas는 Mg산화층의 특성을 변화시키면서 용탕의 지속적인 산화 및 휘발을 억제하는 효과가 있기 때문에 현재 대부분의 공정에서 이용되고 있지만 1 ton의 Mg를 생산하는데 약 5~7 ton의 CO_2 gas 및 0.5 kg의 SF_6 gas가 필요하며, 다시 Mg합금을 주조하기 위해서는 Mg 1 ton당 1 kg의 SF_6 gas가 필요하다. 이와 같은 CO_2 gas 및 SF_6 gas는 지구온난화현상의 주 원인중의 하나로서 CO_2 gas에 의한 환경파괴 효과 뿐 아니라 SF_6 gas에 의한 환경 파괴효과가 보다 심각하다. 1 kg SF_6 gas가 약

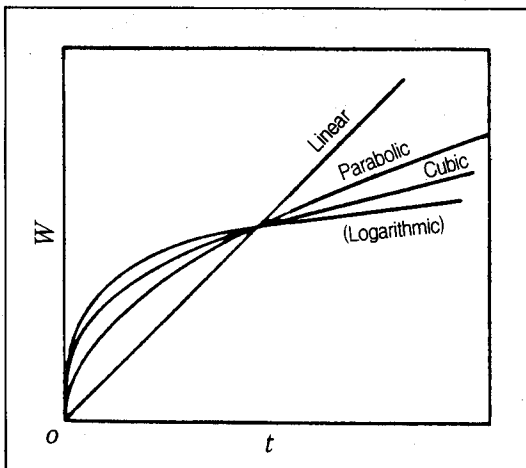


그림 1. 시간에 따른 산화량 곡선의 형태

24 ton의 CO₂ gas와 같은 정도의 지구온실효과를 가져온다는 연구결과를 기준으로 할 때 Mg 1 ton을 생산하는데 약 50 ton의 CO₂ gas를 사용하는 결과를 초래하므로 혼합 gas를 사용함으로써 발생하는 지구환경 파괴효과는 실로 엄청난 규모에 이른다. 따라서 향후 혼합가스 사용 공정에 의한 Mg합금 제조공정은 규제대상이 되리라 쉽게 짐작할 수 있다.

3.2. 난연성 Mg합금의 개발 및 내산화기구

Mg합금의 내산화성에 관한 연구는 이와같은 환경과파괴적인 공정을 지양하고 대기중에서 용해가 가능한 합금을 개발하고자 하는 목적에서 Mg합금 용탕의 난연화를 목표로 시작되었다. Mg합금 용탕의 내산화성이 Be 및 Ca첨가에 의해 향상된다고 보고된지 50여년 후에야 본격적인 응용분야로서 난연성 Mg합금의 개발연구가 시작된 셈이다. Be의 첨가는 Be자체의 유독성으로 인해 용해시 주의가 요구되며, 수~수십 ppm의 Be첨가에 의해 flux의 사용을 생략할 수 있으나 보호성 gas의 사용은 불가피하다. 반면, Ca첨가에 의한 Mg합금의 난연화 연구는 90년대 초반 일본에서 기초연구가 시작되어 현재 실용화를 위한 준비 단계에 있다.

이들 연구결과를 정리하면 Ca을 첨가한 Mg합금을 chip으로 가공하여 고온에서 발화시켰을 경우 Pure Mg chip의 발화가 500℃ 전후에서 시작되는 반면, Ca첨가량의 증가에 따라 Mg-Ca합금의 발화온도는 급격히 상승하여 약 1wt%의 Ca 첨가에 의해 발화온도는 700℃정도로 변하며, 더 이상의 Ca첨가는 발화온도에 영향을 미치지 못하는 것으로 조사되었다. 즉 약 1wt%의 Ca첨가에 의해 Mg합금 chip의 발화온도는 200℃ 이상 증가하여 700℃정도 (그림2)가 되면서 발화온도의 상승은 포화된다. 이들 원인을 조사하기 위한 합금용탕의 표면사진 분석결과, Ca을 첨가

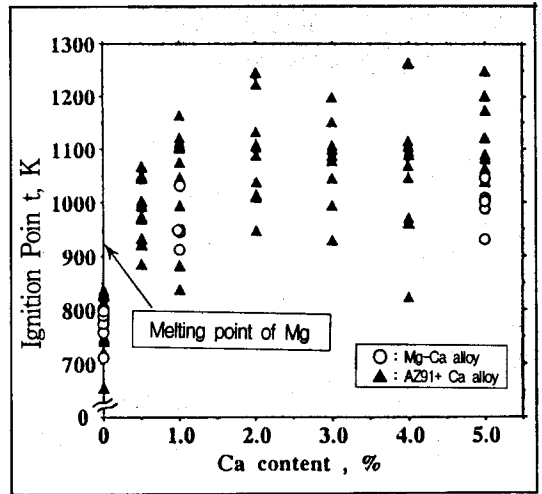


그림 2. Ca첨가에 따른 Mg 합금의 발화온도 변화

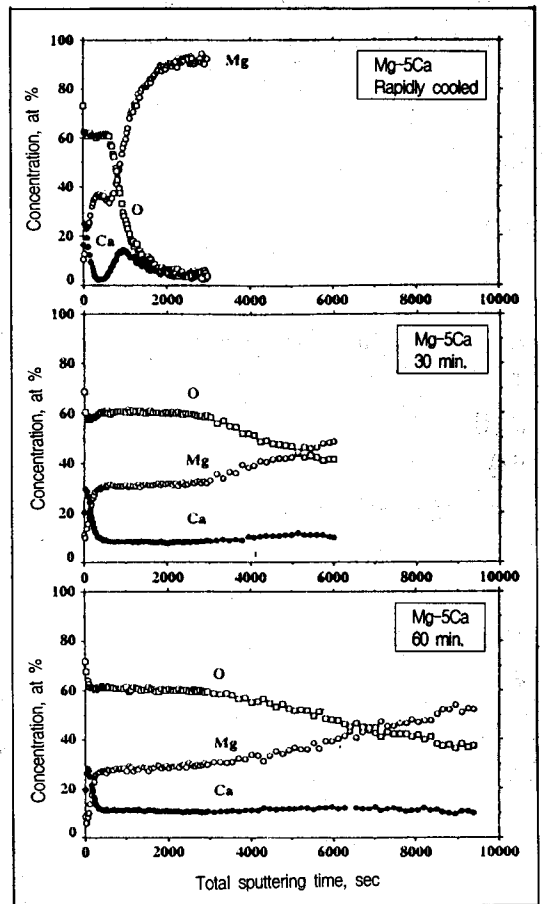


그림 3. Mg-5wt% Ca 합금 용탕의 대기 노출시간에 따른 XPS depth profile 분석결과

하지 않았을 경우, 표면 산화물이 Mg내부로 침투하여 결합이 발생하며 용탕 표면의 산화층이 거칠어지고 다공질의 산화물이 형성되지만, 5wt%의 Ca을 첨가한 합금의 용탕표면은 산화층이 얇아 현미경을 통한 산화층의 단면확인이 불가능하며, SEM을 이용한 표면 산화층의 조사결과 다공질의 산화층은 전체적으로 치밀한 층으로 변화했음을 보여준다. 이와같이 Ca첨가에 의한 Mg합금 표면산화층의 치밀화원인을 분석한 결과에 의하면, 용탕의 최표면에는 CaO화합물이 존재하며 내부로 갈수록 MgO층의 농도가 증가하는 것으로 분석되었다. 산화층의 최표면에 형성된 CaO층의 두께는 5~20nm 정도로 측정되며, 초기에 Mg보다 산소친화력이 큰 Ca가 먼저 산화되면서 형성한 CaO층이 치밀하기 때문에 보호성 피막으로 작용하여 더 이상의 산화를 억제하는 것으로 분석되었다.그림3) 그러나 이러한 Ca을 첨가한 합금의 내산화특성은 Pilling-Beid-worth가 제시한 산화에 따른 체적변화이론으로는 해석될 수 없다. 산화에 따른 체적변화 R의 값은 Mg이 0.84이며 Ca이 0.42로서 각각의 원소는 비보호성 피막을 형성하는 조건이며, 실제 각 원소의 산화특성 조사결과에 의하면 다공질 산화층을 형성하는 것으로 확인되었다. 하지만 Mg에 단 1wt%의 Ca를 첨가함으로써 합금의 내산화성이 크게 증가한 이유에 대해서는 체적비(R) 외에 단지 또다른 원인이 작용했을 것으로 추측할 뿐 구체적인 기구에 대해서는 해명하지 못한 상태이다. 이는 상기 합금의 산화에 대한 연구가 아직 초보단계이고 연구가 수행중에 있기 때문이며, 또한 Pure Mg 및 Mg합금 전체에 대한 산화이론도 체계적으로 정립되어 있지 않은 상태이기 때문이다.

따라서, 대기용해가 가능한 난연성 Mg합금의 실용화를 위해서는 지속적인 연구가 수행되어야 하며, Ca첨가에 의한 난연화 기구를 체계적으로

밝혀낼 경우 보다 환경 친화적인 Mg 합금개발 및 공정개선이 가능함과 아울러 Mg합금의 응용에 최대 약점으로 지적되고 있는 내식성도 개선될 수 있으리라 판단된다.

3.3. 난연성 Mg합금 설계

자연발화점이 높고, 대기중에서 용해가 가능하도록 마그네슘합금을 설계하기 위해서는, 용해시 dross의 내부조직과 응고후의 합금표면층 조직이 치밀화되도록 조직을 제어해야 한다. 현재 정확한 이론은 확립되어 있지는 않지만 Ca첨가가 용탕 dross의 내부조직을 치밀화하고, 응고된 합금의 표면에 치밀한 CaO또는 CaO+MgO의 조직을 형성하는 것으로 밝혀져 있다. 따라서, 합금설계의 기본개념은 Ca 외에 Mg보다 산화성이 크고 안정한 표면층을 형성할 수 있는 원소를 발견하거나, Ca와 함께 첨가했을 경우 더 우수한 난연성을 나타내는 합금원소를 적절히 배합하는 것이다. 지금까지 검토된 바에 의하면, Be과 희토류원소 중 일부가 Ca를 대체할 수 있는 것으로 판단되며, Ca와 함께 Al 또는 Zn 등을 첨가하였을 경우 난연화 특성이 크게 향상되는 것으로 연구결과가 나타나 있다. 난연화를 지향하는 합금의 용해와 주조의 경우에는 용탕이 산소와 접촉하지 않도록 치밀하고 안정한 dross층이 용탕표면에 형성되어야 하므로, 용탕과 산화물의 체적비와 함께 산화물의 성장 방향, 여러 종류의 산화물간의 반응 및 역할규명 등이 선행되어야 한다. 한편, 응고된 합금의 경우에는 표면층의 산화억제효과가 앞의 여러 항목외에도 비평형상 및 석출상의 출현, 입계확산 등과도 밀접한 관계를 가질 수 있다. 예를 들어, 첨가원소의 조합에 의해 표면에 산화층외에 비정질구조의 조직이 형성되거나, 부식 및 확산속도를 저하시켜 줄 수 있는 석출물

또는 원소의 편석등이 나타난다면, 추가적인 효과를 거둘수 있기 때문이다. 그러나, Ca 또는 Be가 첨가된 난연성 주조합금은 기계적성질과 내식성에서 기존합금보다 약한 특성이 떨어지는 것으로 나타나 있으며, 기존의 Mg-Al-Zn계에 등 Ca 등을 소량첨가한 경우에는 약 5~10%정도의 인장강도 및 항복강도가 떨어지는 단점이 있으므로, Ca 원소를 대체하거나 보완할 수 있는 합금설계와 아울러 제조공정에서도 신기술의 도입이 필요하다. 따라서, 새로운 합금설계 및 난연화기구 규명에 관한 연구분야는 아직 초보적인 단계로 연구해야 할 미개척 분야가 많은 상태에 있다.

4. 난연성 Mg합금의 신제조공정

일반적으로 난연성 Mg-Ca계 합금을 냉각속도가 느린 주조 또는 die casting한 경우 기계적성질 및 내식성이 저하되는 현상이 나타나므로, 이를 해결하기 위한 방법으로 도입된 것이 급냉응고 기술이다.

보고된 바에 의하면, 급냉응고법으로 제조된 EA55RS (Mg-5.1Al-5.0Zn-4.9Nd)는 항복강도가

425Mpa, 인장강도가 475Mpa, 연신율 14.0% 등으로 매우 우수하며, AZ91에 2wt%Ca가 첨가된 합금을 비롯하여 수%의 Ca가 첨가된 주조용 Mg합금의 경우 기존 주조합금보다 월등한 기계적 및 내식성질을 보유하고 있다. 그림 4에는 급냉응고된 Mg-9Al-6.5Ca와 AZ91+2Ca, 주조된 후 T5 열처리된 AZ80합금과 T6 열처리된 AA7075합금의 인장시험결과를 나타내었는데, 급냉응고된 Ca 함유 합금의 우수한 특성을 단적으로 보여주고 있다. 또한, 그림 5에는 5% NaCl용액을 분무하여 부식에 의해 손실된 양을 도시하였는데, 급냉응고된 AZ91+2Ca합금이 주조된 A380합금과 비교될 정도로 뛰어난 내식성을 보유한 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 일반 주조의 경우에는 조대한 Ca계 화합물이 분포함에 따라 합금이 취약해지지만, 냉각속도를 높일 경우에는 Al_2Ca , Mg_2Ca , $Mg_{12}Al_{17}$ 등의 석출물이 미세하게 분포하기 때문에 반대로 우수한 특성이 나타나는 것으로 분석된다. 따라서, Mg합금 조직을 미세하고 안정하게 조절할 수 있는 합금설계와 함께 냉각속도를 높일 수 있는 새로운 제조공정을 도입할 경우 난연성 Mg합금의 활용범위를 크게 확대될 수 있을 것으로 전망된다.

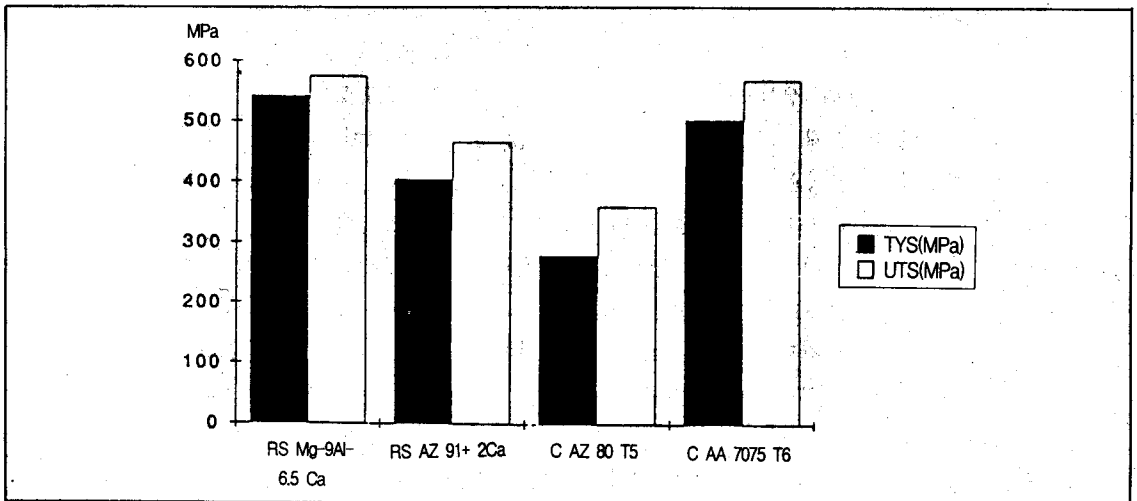


그림 4. 급냉응고된 Mg 합금과 기존의 합금들의 인장시험값 비교

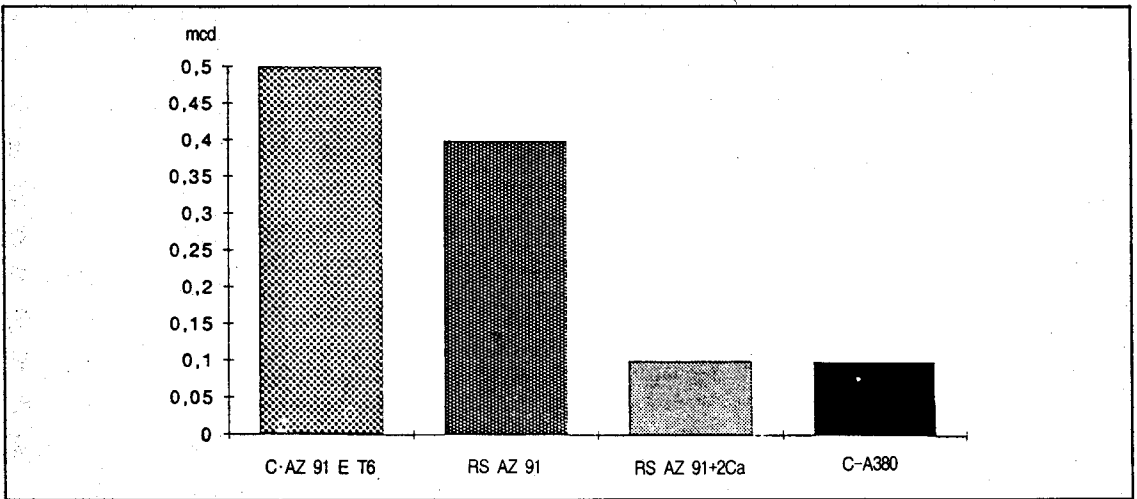


그림 5. 5% NaCl 용액에 의한 Mg 및 Al 합금의 부식시험후의 무게손실결과
 $Cmcd = mg/cm^2 \cdot day$

5. 결론

경량소재로 각광을 받고 있는 Mg합금은 현재 다이캐스팅법이 주생산공정으로 채택되고 있는데, 생산부품의 용도별 비율을 살펴보면 자동차용 cylinder head cover, oil filter case, timing belt cover, steering wheel core 등에 약 70%가 사용되며, computer부품으로 약 10%, 동력기구 약 10%, 기타 10%의 사용분포를 나타내고 있다. 그런데, 경량 Mg합금의 생산수요는 기계적 특성과 내식성이 미흡한 소재 자체의 약점과 제조공정상의 환경부담, 취급상의 어려움, 고가의 원소재가격 등 복합요인에 의해 빠른 성장속도를 보이지 못하고 있다. 그러나, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 난연성 Mg합금이 실용화되면 생산 및 응용분야의 급격한 신장이 가능하며, 응용분야가 고성능 및 고온 재료분야로 크게 확대되어 항공기 및 우주용 소재분야에서의 응용이 주용도의 한부분이 될 것으로 예상된다. 또한, 난연성 Mg합금은 용해시 flux를 사용할

필요성이 감소될 뿐만 아니라, 재활용시에도 용탕정제의 편리함으로 인하여 공정이 단축되는 장점을 보유하고 있으므로, 실용화가 완료되었을 경우 경량구조재료 및 부품산업에의 기여가 클 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] N. B. Pilling and R. E. Bedworth : J. Inst. Metals, Vol. 29(1923) 529-591
- [2] T. E. Leontis and F. N. Rhines : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Vol. 166 (1946) 265-293
- [3] W. S. Loose : "Corrosion Handbook" Ed. H. H. Uhlig(1948) 670-675
- [4] Siddhartha Das and Hamish L. Fraser : "Light-Weight Alloys for Aerospace Applications" Ed. E. W. Lee, E. H. Chia and N.J. Kim(1995) 151-168
- [5] Jan Halvor Nordien, Sachio Ono, Noburo

- Masuko and Kemal Nisancioglu : J. Electro Chem. Soc., Vol. 142, No. 10(1995) 3320-3322
- [6] US patent : 4,543,234
- [7] 日本特許 : 公開 平6-49552
- [8] M. Sakamoto and S. Akiyama : Proc. 4th Asian Foundry Congress, Boardbeach, Australia(1996) 467-476
- [9] M. Sakamoto, S. Akiyama, T. Hagio and K. Ogi : 鑄造工學, vol.69,