

Lost-Wax법으로 대표되는 정밀주조는 다른 가공법으로는 성형할 수 없는 복잡한 형상의 부품을 비교적 경제적으로 제조할 수 있으며, 특히 Die Casting 및 반응 용융 가압성형에 비하여 곡면형상의 표현이 용이하고 Taper 등 추출(Ejection)을 고려한 디자인의 필요가 없기 때문에 상당히 자유롭게 제품을 설계할 수 있는 장점을 가지고 있다. 더욱이, 우주항공용 부품에 적용되는 Mg합금 등 다양한 Mg합금의 주조가 가능하다는 장점이 있다.

한편, Mg은 결정구조가 조밀육방구조이므로 소성가공이 어렵기 때문에 전신재로서의 적용은 1% 미만으로 제한되어 왔으나, Mg합금의 활용확대를 위해서 전신재로서의 적용은 불가분하며, 고온에서의 초소성에 의한 소성가공의 향상에 관한 연구 또한 활발히 진행되고 있다.

본 고에서는 Mg합금의 재료적 특징을 활용한 부품의 제조 및 보급확대를 위하여 지금까지 Mg합금에 대한 연구 중, 다양한 Mg합금에 적용이 가능하며 아직 국내에서 연구가 미진한 정밀주조를 중심으로 몇 가지 연구결과를 요약 소개하고자 한다.

2. Mg합금 및 용융, 주조[6-10]

Mg합금 주조품은 거의 모든 일반적인 주조법(사형주조, 중력금형주조, 정밀주조 Die Casting 등)에 의해 제조 가능하며, 부품의 형상, 요구되는 특성, 주조품 개수 및 합금의 주조특성(Castability)에 따라 주조방법이 선택된다.

다양한 Mg합금이 연구 개발되었으며, 우주항공분야의 적용을 목적으로는 사형주조 및 정밀주조에 의해 부품이 제조되고 있다. 개발된 합금이 모든 주조방법에 적용될 수는 없으며 특히 Die Casting에는 Mg-Al-Zn계의 몇몇 합금만이 적용 가능하지만, 사형주조 및 정밀주조로는 개발된 거의 모든 Mg합금의 주조가 가능하다.

사형 및 정밀주조용 Mg합금을 살펴보면,

① 주조시 미소수축공이 발생하고 95°C 이상의 온도 이상의 환경에는 적용이 불가능하지만 주조특성 및 상온에서의 기계적 특성이 우수한 Mg-Al 및 Mg-Al-Zn계 합금인 AM100A, AZ63A, AZ81A, AZ91C, AZ91E, AZ92A,

② Mg-Al계 Mg합금의 단점을 개선하기 위해 개발

된 기밀성이 우수한 Mg-Rare Earth-Zr계 합금인 EZ33A,

③ 높은 기계적 특성을 보이지만 크랙이 발생하고 용접이 불가능하기 때문에 사용이 거의 제한된 Mg-Zn-Zr계 합금인 ZK51A, ZK61A,

④ 150°C까지의 적용을 목적으로 개발된 주조특성이 우수하고 T5 열처리에 의해 특성의 향상을 얻을 수 있는 ZE41A, EZ33A,

⑤ 용융 및 주조시 산화에 특별한 주의가 요구되고 슬러지에 방사능의 위험성은 있지만 205°C까지의 고온에서의 적용을 목적으로 개발된 Mg-Zn-Th계 합금인 ZH62A, HZ32,

⑥ 상온 및 고온에서의 기계적 특성의 향상을 목적으로 개발된 Mg-Ag-Rare Earth계 합금인 QE22A,

⑦ Thorium의 환경부하와 상당히 고가인 은을 사용하는 ZH62A 및 QE22A 합금을 대체하고자 개발된 Mg-Y-Rare Earth계 합금인 WE43A, WE54A로 구분할 수 있다.

Mg합금의 용융 및 보지에는 Al합금에 사용되는 일반적인 비접촉 가열방식의 도가니의 이용이 가능하지만, Mg합금의 Al합금과 다른 물리, 화학적 특성을 고려한 도가니와 내화재의 선정 및 산화와 발화의 위험성이 높은 Mg합금의 특성을 재고한 Flux나 보호가스의 사용이 요구된다. 용융 Mg합금은 철/강과 반응이 거의 없기 때문에 도가니로 저탄소강이 널리 사용되며, 용융 Mg합금은 몇몇 내화물과 극렬히 반응하기 때문에 고순도 Alumina나 57%Si~43%Al의 내화벽들이 적용 가능하다. 도가니로 사용되는 주강의 Scaling을 방지하기 위해서는 도가니 외벽에 Ni-Cr합금으로 Cladding을 하여 사용하기도 한다.

Al합금의 경우 용탕의 산화막은 치밀하고 견고하여 지속적인 산화를 자체적으로 억제하지만, Mg합금의 경우는 산화막이 치밀하지 못하고 산소가 통과할 수 있으므로 Flux나 보호가스는 절대적으로 필요하다. CO₂와 SF₆ 혼합가스가 널리 사용되고 있으며, 주조방법 및 주조온도에 따라 적합한 CO₂와 SF₆ 가스의 혼합비를 사용해야 한다. SF₆ 가스는 온실가스이며 더욱이 많이 사용하면 도가니 내에 격렬한 반응이 발생하므로 2.0% 이상의 사용은 제한되어야 한다. 폐쇄된 도가니에 SF₆ 가스 단독으로 사용하는 것은 절대적으로 금지되어야 한다. 표 1에 용융조건에 따른 보호가스 사용 예를 나타내었다.

Table 1. Melting criterion for magnesium alloys.

Melt Temperature °C	Recommended Atmosphere over melt (Vol %)	Operating Conditions		
		Surface Agitation	Flux Contamination	Melt Protection
650 - 705	Air + 0.04% SF ₆	No	No	Excellent
650 - 705	Air + 0.2% SF ₆	Yes	No	Excellent
650 - 705	75% air/25% CO ₂ + 0.2% SF ₆	Yes	Yes	Excellent
705 - 760	50% air/50% CO ₂ + 0.3% SF ₆	Yes	No	Excellent
705 - 760	50% air/50% CO ₂ + 0.3% SF ₆	Yes	Yes	Very good

Table 2. SF6 and other potent greenhouse gases.

Species	Chemical Formula	Atmospheric Lifetime (years)	Global Warming Potential (100 year time horizon)
Perfluoromethane	CF ₄	50,000	6,500
Perfluoroethane	C ₂ F ₆	10,000	9,200
Methane	CH ₄	12	21
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	14.6	1,300
HFC-23	CHF ₃	264	11,700
Carbon Dioxide	CO ₂	-	1
Sulfur Hexafluoride	SF ₆	3,200	23,900

한편, 지구환경 차원에서 SF₆ 가스를 대체할 수 있는 가스 개발이 활발히 진행중에 있으며, 본 연구실에서는 실험실적이지만 HFC-134a[11,12]를 이용하고 있고, 3M에서 개발중인 Fics(Fluoroketones)[13] 계열의 가스 사용을 제고하고 있다. SF₆ 등 Mg합금 용탕의 보호가스의 환경부하는 표 2에 나타난 바와 같다.

Mg합금의 결정립미세화는 초기 과열방식에 의해 870°C에서 925°C의 온도로 용탕을 가열하고 주조온도까지 급냉하여 주조하는 방식으로 행하여졌으나, 도가니 수명 및 용탕의 불순물 함량이 증가에 따라 점차로 사용이 배제되고 있으며, Mg-Zr계 합금의 경우는 Zr에 의해 결정립이 미세화되며, Mg-Al계 합금의 경우는 Hexachlorethan나 Hexachlorbenzine가 결정립미세화를 위해 사용되고 있다[6,8].

3. Mg합금 정밀주조

3.1 서론

신소재 개발에 관한 중요성과 병행하여, Needs에 적합하며 아울러 소재-가공-특성의 순환 Paradigm에 의

한 소재와 가공공정의 Synergy 효과를 극대화할 수 있는 성형 Process의 중요성이 점차 고조되고 있다. Mg합금은 용접성 및 결정구조가 HCP이므로 냉간가공에 난점이 있으며, 원광석 및 해수로부터 주괴를 제조하기까지 많은 에너지를 필요로 하는 에너지 다소비형 금속으로, 실용화를 위해서는 가능한 최종제품에 가까운 형상 및 크기의 소형재를 제조하여, 용접 등의 공정을 생략함으로써 비용절감을 기할 수 있는 NNS(Near Net Shape)기술 확립이 요구된다[6,7,14,15].

주조는 대표적 NNS기술이며, 특히 Lost-Wax법으로 대표되는 정밀주조는 다른 가공법으로는 성형할 수 없는 복잡한 형상의 부품을 비교적 경제적으로 제조할 수 있다[16]. 이러한 장점은 철강 및 Al합금 등에서 잘 알려져 있으며, 유사한 효과가 Mg합금에 있어서도 당연히 기대될 것이나, 실제로 이 합금의 정밀주조공정에 관해서는 아직 충분히 연구되어 있지 않은 것이 현황이다. 그 이유로 Mg합금은 완전 용융상태에서 산화 및 연소가 극심하고 내화물 주형과 반응성이 크기 때문에 Mg합금의 정밀주조에 있어서 일반 금속재료와는 다른 용융/주조 기술 및 주형재가 필요하며, 이들을 사용하더라도 생산성이 낮아 정밀주조품의 Cost-Up은 피할 수 없는 것으로 인식되어 왔기 때문이라 생각한다.

용융 Mg합금과 정밀주조 주형재간의 Metal/Mold 계면반응은 Mg합금만의 문제는 아니며, 주강 및 주철의 탈탄층 등 여러 주물에 있어서도 발생하지만, Mg합금의 계면반응층은 제거하지 않으면 안되는 경우가 많으며, 정밀주조공정의 단축 및 주물의 치수정밀도를 고려할 때 이러한 반응층의 형성을 억제한다는 것은 매우 중요하다.

Mg합금 중 대표적인 주조합금인 AZ91 Mg합금에 대한 정밀주조에 대한 연구 중, 정밀주조시 Metal/Mold 계면반응을 고찰하였다.

3.2 실험방법

정밀주조시 Metal/Mold 계면반응(이하 계면반응)은 주형재 및 점결제뿐만 아니라 주조온도와 냉각속도 등 여러 인자에 의해 지배되며, 계면반응에 미치는 주형재와 점결제의 영향을 보다 엄밀하게 고찰하기 위하여 Sato 등에 의해 시도된 적층주형을 적용하여 반응성을 관찰하였다. 적층주형에 의한 계면반응 실험에 의해, 계면반응에 미치는 주형재와 점결제의 영향을 관찰할 수 있었다. 적층주형은 각각의 주형재로부터 제작된 원통형의 작은 주형을 적층한 주형으로, 전술한 바와 같이 주조시 동일온도의 용융금속과 주형재가 접하게 되므로 주조온도를 특별히 조정하지 않고 시간 및 온도에 관한 동일조건으로 계면반응을 관찰할 수 있다. 실험결과의 재현성은 주형의 적층순서를 바꾸는 것에 의하여 확인하였다. 본 연구에서 주형재로 사용한 산화물은 화학시약(특급 및 1급)으로 Al_2O_3 , $ZrSiO_4$, CaO 및 $CaZrO_3$ 를 사용하였다.(표 3)

주형의 제작은 CaO 주형을 제외하고는 Lost-Wax법에 의하여, 30 mm 길이로 절단된 $\varnothing 32$ 인 Wax Bar Pattern을 사용하여 침적(Slurry Dipping)과 피복(Stuccoing) 그리고 건조과정(온도: $23^\circ C$; 습도: $50\% \pm 10$; 시간: 5 h)을 반복하여 제작하였다. Wax Pattern은 침적전 표면 이물질 제거를 위해 Isopropyl-Alcohol에 1 분간 침지 후 수세하고, 에탄올을 이용하여 3분간 초음파 탈지 후 사용하였으며, 침적, 피복, 건조과정을 8 회까지 반복한 뒤 제작된 주형을 Autoclave(온도: $167^\circ C$, 압력: 0.7 MPa)에서 Dewaxing 후 $950^\circ C$ 로 7200초 동안 소성하였다. Slurry용 산화물의 입경은 약 $45 \mu m$ 이며, 1차 피복 산화물의 입경은 0.1 mm, 이후 점차로 0.5 mm로 두꺼운 Stucco를 사용하여 피복을 하였다. CaO 주형은 도가니 제작법과 같은 방법으로 제작되었으며, Alumina Tube내에 $\varnothing 32$ 및 $\varnothing 20$ 인 Core를 두어 생긴 빈 공간에 CaO를 채운 후 Ramming하고 동일한 방법으로 소성하였다.

Mg합금의 용융시 발화를 방지하기 위하여 1:100의 SF_6 와 CO_2 혼합가스로 분위기를 제어하였으며, 주철재

도가니를 이용하여 용융한 뒤 $650^\circ C$ 에서 각각의 주형에 중력주조하였다. 이 때 주형의 온도는 상온, 350 , $600^\circ C$ 로 변화하여 계면반응에 미치는 주형온도의 영향을 관찰하였다.

Metal/Mold 계면반응 관찰을 위해 정밀주조된 시편을 종방향으로 절단한 뒤, AZ91 Mg합금 시편은 연마 및 5% Citric산으로 10초간 에칭 후 광학현미경을 사용하여 계면반응층을 관찰하였다.

3.3 정밀주조재의 Metal/Mold 반응

Mg합금의 정밀주조를 위한 주형재의 선정은 두가지 방향으로 접근되었다. 첫째는, 표준생성자유에너지가 MgO에 비하여 높지만 경제성 및 주형제작의 용이성을 고려하여 상업적으로 널리 이용되고 있는, 점결제로 Colloidal Silica를 사용하는 Al_2O_3 및 $ZrSiO_4$ 에 주목하여, 적용가능한 주조조건을 찾고자 하였다. 다른 한편으로는 산화물의 표준생성자유에너지에 근거하여 Silica가 배제된 안정한 주형재 개발에 초점을 두어, CaO 및 $CaZrO_3$ [17] 주형재를 사용하였다. 그림 1에 각각의 주형 및 주형온도에 따른 계면의 미세조직을 나타내었다. 그림 1에서 볼 수 있는바와 같이 $350^\circ C$ 이하에서는 $ZrSiO_4$ (그림 1(a) 및 1(b)), Al_2O_3 (그림 1(d) 및 1(e)) 및 $CaZrO_3$ (그림 1(g) 및 1(h))의 경우 계면반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. Al_2O_3 및 $ZrSiO_4$ 의 경우 열역학적으로 MgO에 비해 안정성이 낮으며, 따라서 용융 Mg합금과 반응의 여지가 존재함에도 불구하고, $350^\circ C$ 이하에서는 계면반응이 일어나지 않은 것은 주목할 만하다. 이는 주어진 계에서 주형온도가 $350^\circ C$ 이하인 경우에는 Al_2O_3 및 $ZrSiO_4$ 로부터 산소가 분해될 정도의 활성화에너지 및 시간이 주어지지 않았기 때문이며, 주조온도, 용탕의 양 및 주형의 형상 등 주어진 계의 변화에 따라 계면반응에 대한 임계온도의 고찰이 요구된다. 그러나 주형이 보다 높은 온도인 경우 $CaZrO_3$ (그림 1(i))를 제외하고는 계면반응이 일어나며, 주형이 $600^\circ C$ 인 경우 $ZrSiO_4$ (그림 1(c)) 및 Al_2O_3 (그림 1(f))에서 극심한 계면반응을 관찰

Table 3. Types of oxides and binders examined and their mixing ratio.

Oxide	Binder	Mixing Ratio
Al_2O_3	Colloidal Silica	Binder vs. Oxide
$ZrSiO_4$	Colloidal Silica	1st: 1 vs. 3
$CaZrO_3$	$ZrCl_2 \cdot 8H_2O : (CH_3COO)_2Ca \cdot 8H_2O = 1 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$	2nd and after: 1 vs. 2.5

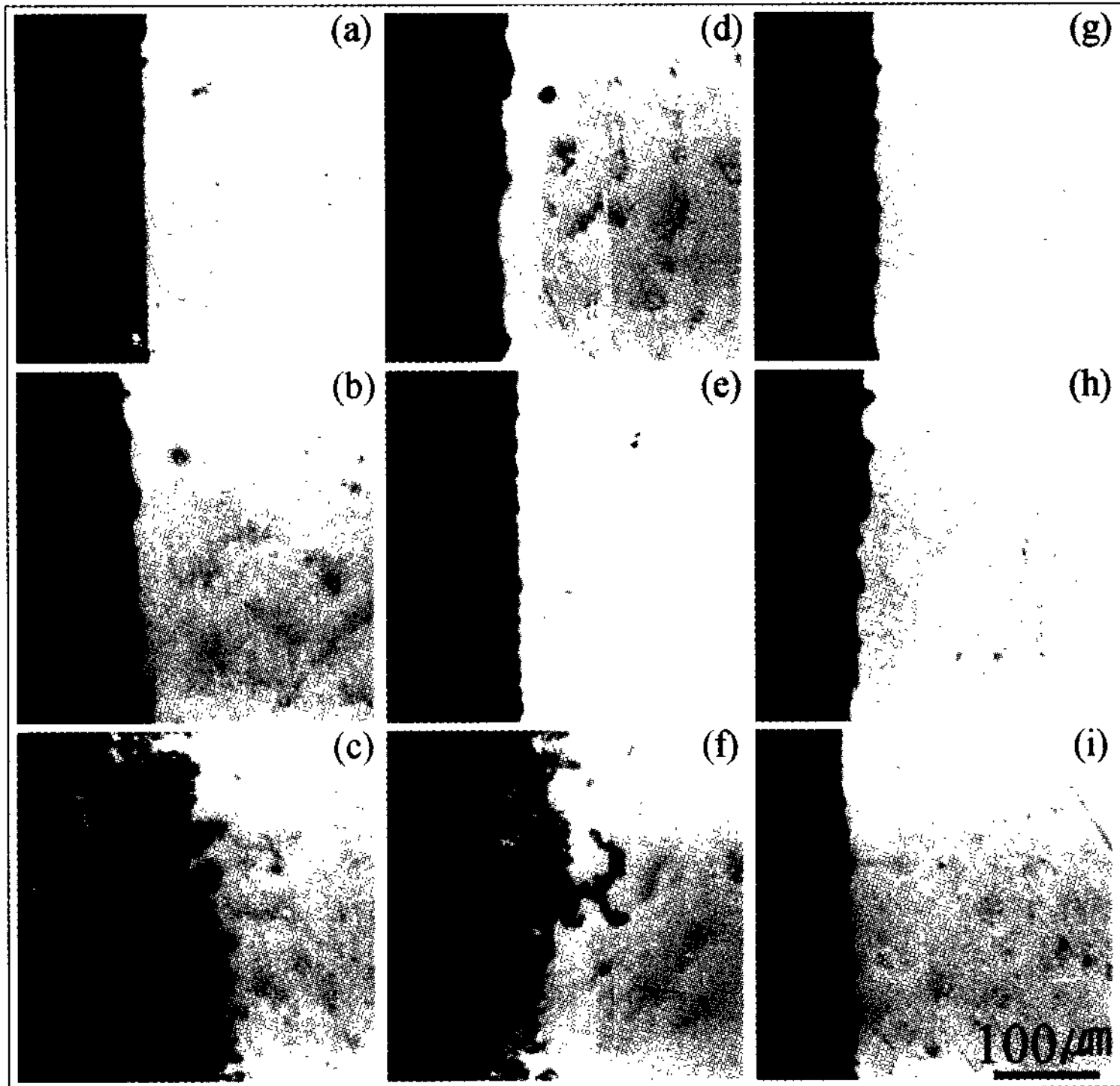


Fig. 1. Photographs showing thermal stability of (a) $ZrSiO_4$ at room temperature, (b) $ZrSiO_4$ at $350^\circ C$, (c) $ZrSiO_4$ at $600^\circ C$, (d) Al_2O_3 at room temperature, (e) Al_2O_3 at $350^\circ C$, (f) Al_2O_3 at $600^\circ C$, (g) $CaZrO_3$ at room temperature, (h) $CaZrO_3$ at $350^\circ C$, (i) $CaZrO_3$ at $600^\circ C$.

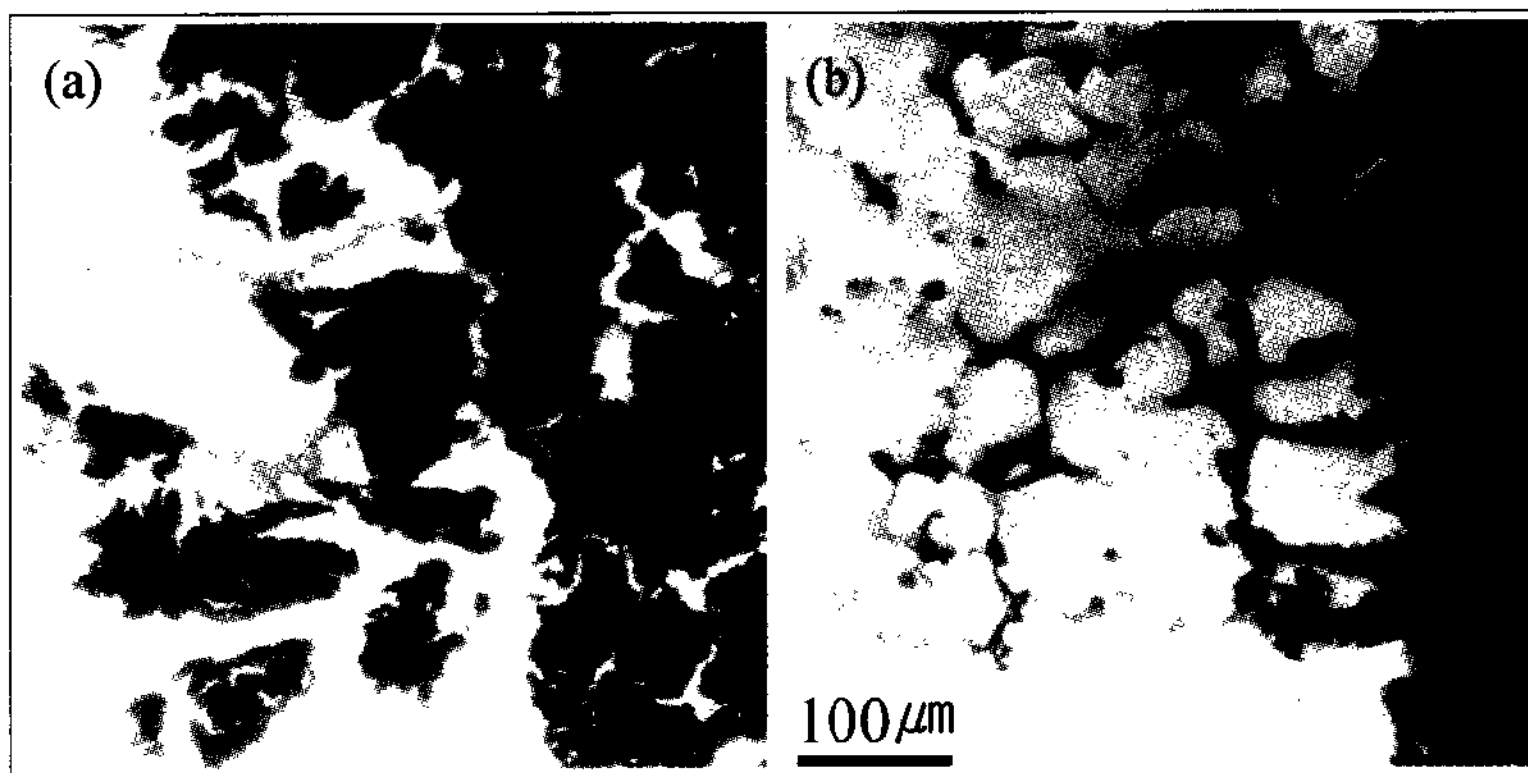


Fig. 2. Photographs showing thermal stability of the CaO mold at (a) room temperature and (b) $350^\circ C$.

할 수 있었다.

주목할 것은 CaO 주형과 용융 Mg합금과의 반응은 주형이 $350^\circ C$ (그림 2(b))인 경우뿐만 아니라 상온(그림 2(a))에서도 발생하였다는 것이다. 이에 열역학적으로 안정한 CaO 주형과 용융 Mg합금과의 반응을 규명하

기 위하여 실험이 진행되었다.

첫째, 수화능(Hydration Susceptibility)이 강한 CaO 주형에 제조 및 건조과정 중 흡수된 수분과 용융 Mg합금과의 반응 가능성을 제고하였다. 제조 및 건조과정 중 CaO 주형의 수화반응을 극도로 배제하고자 노

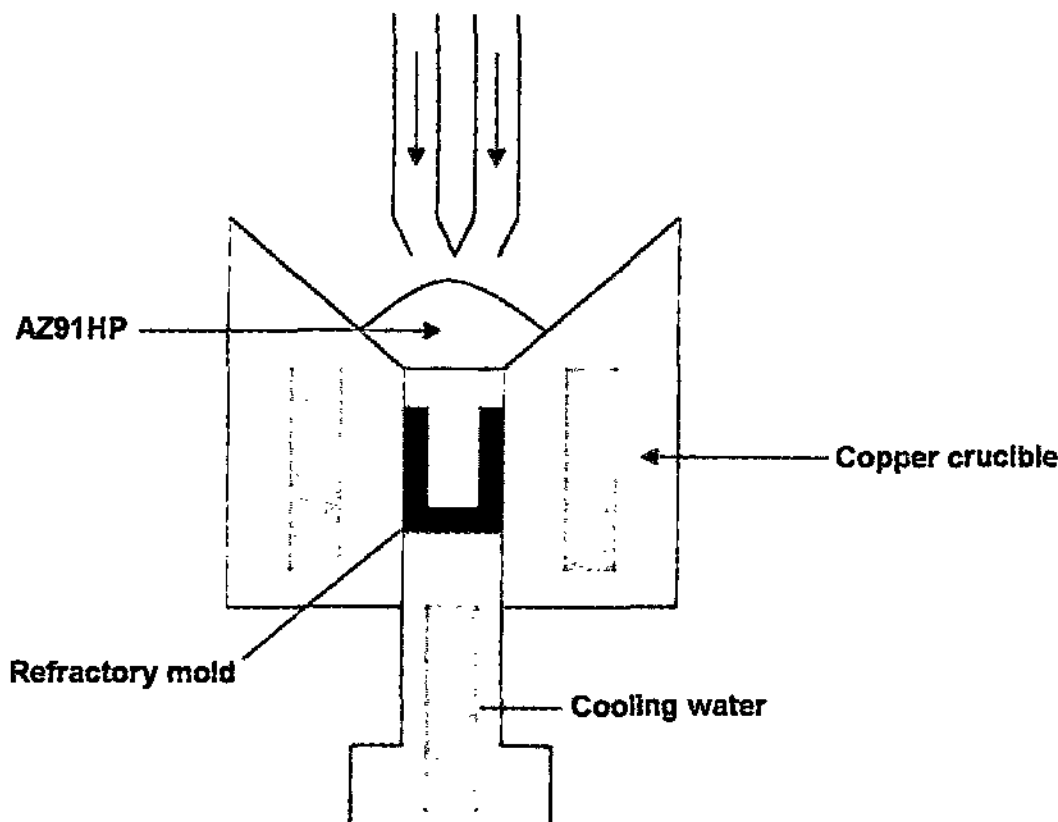


Fig. 3. Schematic illustration of a plasma arc furnace and the relative positions of the charge and mold.

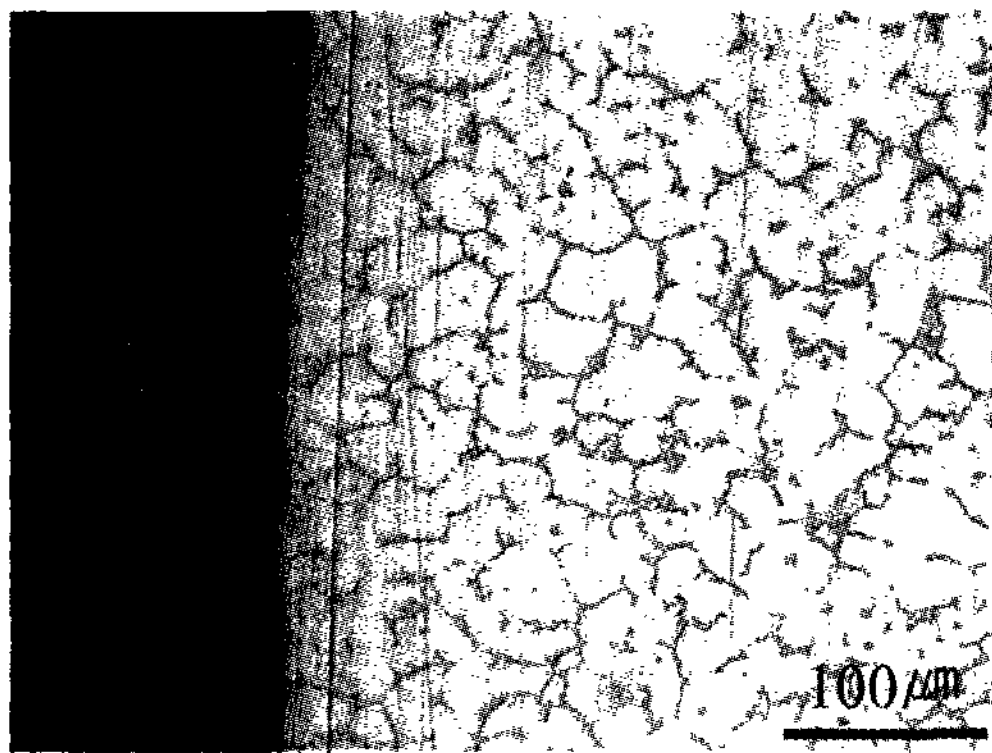


Fig. 4. Photographs showing thermal stability of the CaO mold when the melting and casting are carried out in a controlled atmosphere.

력하였지만 그림 2(a)의 반응이 지속적으로 발생함을 확인 할 수 있었다.

이 후, (1) 계면반응은 용융금속과 내화물 및 점결제 뿐만 아니라 주입시 표면에 형성된 산화물과 주형과의 반응에 의해서도 발생하며[18], (2) CaO는 다른 산화물과 반응하여 저융점 Slag를 형성하고, (3) 특히, CaO는 MgO와 반응하여 Dolomite(CaO · MgO)를 형성하기 용이하다는 점으로부터[19], CaO 주형과 주조시 표면에 형성된 MgO와의 반응 가능성을 제고하였다. 이를 위하여 그림 3에 나타난 PAM/DC(Plasma Arc Melting/Drop Casting) 장비를 이용하여 제어된 분위기하에서 Mg합금의 용융과 정밀주조를 행하여 CaO 주형의 반응성을 고찰하였다. 실험조건은

Chamber를 0.133 Pa(10^{-3} Torr)로 탈기하고 Ar가스를 혼입을 3회 반복 후 Ar가스를 1.5×10^5 Pa(1,150 Torr)으로 채운 후, AZ91 Mg합금을 Plasma Arc에 의해 용융하고 하단부에 위치해 있는 CaO 주형에 정밀주조하였다. 보다 충분한 실험 및 고찰이 필요하지만, PAM/DC에 의한 용융 Mg합금과 CaO 주형과의 Metal/Mold 반응성 실험결과 그림 4에 나타난 바와 같이 계면반응이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

Mg합금에 대한 산화물의 안정성은 $\text{CaO} \rightarrow \text{ZrSiO}_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaZrO}_3$ 의 순으로 증가하며, 산화물의 표준생성자유에너지와 일치하지 않으나 주어진 계에 따라 Al_2O_3 및 ZrSiO_4 가 적용가능하다는 것과 CaZrO_3 의 안정성을 알 수 있다.

4. 맺음말

신소재 개발에 관한 중요성과 병행하여, Needs에 적합하며 아울러 소재-가공-특성의 순환 Paradigm에 의한 소재와 가공공정의 Synergy 효과를 극대화할 수 있는 성형 Process의 중요성이 점차 고조되고 있다. Mg합금은 에너지 다소비형 금속으로, 실용화를 위해서는 가능한 최종 제품에 가까운 형상 및 크기의 소형재를 제조하여, 용접 등의 공정을 생략함으로써 비용 절감을 기할 수 있는 NNS기술로서 정밀주조공정을 확립하는 것은 중요하다.

본 고에서는 Mg합금의 재료적 특징을 활용한 부품의 제조 및 보급확대를 위하여, 지금까지의 Mg에 관한 연구 중, 정밀주조시 주형과의 계면반응에 대한 연구결과 및 문제점들을 살펴보고, 실용화를 위해 필수적인 적용가능성을 제시하였다.

참 고 문 헌

- [1] F. H. Froes, D. Eliezer and E. Aghion : JOM, 50 (1998) 30
- [2] F. H. Froes : Light Metal Age, Feb. (1998) 54
- [3] K. Hirose, T. Suzuki and S. Koike : Kobe Steel Eng. Report, 36 (1986) 85
- [4] D. P. Poirier, S. Gamesan, M. Andrews and P. Ocansey : Mater. Sci. Eng., A148 (1991) 289
- [5] F. H. Froes : Light Metal Age, Aug. (1997) 46
- [6] E. F. Emley : Principles of Magnesium Technology, Pergamon Press, London (1966)
- [7] M. M. Avedesian and H. Baker : Magnesium and Magnesium Alloys, ASM International, Materials Park, OH (1999)

- [8] R. M. Brick, A. W. Pense and R. B. Gordon : Structure and Properties of Engineering Materials, McGraw-Hill, NY (1985) 207
- [9] I. J. Polmear : Light Alloys - Metallurgy of the Light Metals, 3rd ed., Arnold, London (1995) 196
- [10] F. Habashi : Alloys - Preparation, Properties, Applications, Wiley-VCH, Weinheim (1998) 151
- [11] N. J. Ricketts and S. P. Cashion : Proc. Magnesium Technology 2001 ed. by J. Hryn, TMS, PA (2001) 31
- [12] S. C. Bartos : Proc. Magnesium Technology 2001 ed. by J. Hryn, TMS, PA (2001) 43
- [13] D. Milbrath : Abstracts' Book of 58th Annual World Magnesium Conf., IMA, VA (2001)
- [14] I. J. Polmear : Mater. Sci. Technol., 10 (1994) 1
- [15] I. J. Polmear : Mater. Trans. JIM, 37 (1996) 12
- [16] P. R. Beeley and R. F. Smart : Investment Casting, The Institute of Materials, London (1995)
- [17] S. K. Kim, T. W. Hong, S. H. Lee and Y. J. Kim : J. Korean Foundrymen's Soc., 19 (1999) 210
- [18] J. Campbell : Casting, Oxford, Butterworth-Heinemann ; (1991).
- [19] R. E. Rich : J. Metals 16 (1964), 512