

논문**TiH₂ 와 CaCO₃ 를 이용한 마그네슘 합금의 제조**서창환 · 성환구 · 양동희 · 박수한 · 허보영[†]

경상대학교 금속재료공학과 아이큐브 사업단 공학연구원

Fabrication of Magnesium Alloy Foam Through TiH₂ and CaCO₃Chang-Hwan Seo, Hwan-Goo Seong, Dong-hui Yang, Soo-han Park, and Bo-young Hur[†]i-cube Center, Engineering Research Institute Center, School of Nano & Advanced Materials Engineering,
Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea**Abstract**

Metal foam is a class of attractive materials, which exhibits unique combinations of physical, mechanical, thermal, electrical and acoustic properties. In particular, it is light and good at absorbing energy, which makes it attractive in automotive and aerospace applications weight is critical. In this paper, the Mg alloy foam was prepared by melt foaming method by addition of calcium as thickening agent, and TiH₂ or CaCO₃ powder as blowing agent. The macrostructural observation of foamed Mg showed that the pore structures of Mg alloy foam made by CaCO₃ as blowing agent were much better than that of foams made by TiH₂ as blowing agent. In addition, this paper showed the possible reason of fabrication magnesium alloy foam in proportion to blowing agent and the porosity range was about 40 to 76% as results value.

Keywords: Foamed Mg alloy, Blowing agent, CaCO₃, Melt foaming method

(Received November 25, 2006 ; Accepted December 16, 2006)

1. 서 론

발포금속이란 금속 내부에 기공을 포함하는 재료로써, 강도적 측면보다 기능적 측면이 강조되는 새로운 재료이다. 기능성 금속재료 분야에서 신소재 첨단 기술로 경량 고강도, 에너지 흡수능 및 단열, 방열특성 등을 가지는 고기능성, 고부가가치 재료로서 건축자재, 수송기계 부품 등의 다방면에 적용 가능한 첨단 소재이며, 금속 재료가 가진 일반적인 특성을 보여하고 있어, 고분자로 제조된 다공질의 재질과 비교하여 고온에서 사용이 가능하며 재활용이 가능하여 환경문제를 줄일 수 있는 장점이 있는 재료이다[1,2].

발포금속의 제조법으로는 크게 나누어 분말법[3]과 주조법[4]으로 나눌 수 있으며, 분말법은 금속 분말과 발포제를 혼합하여 소결한 다음, 소결체를 몰드에 장입하여 가열함으로써 기공을 형성하는 방법으로 대량 생산에 불리하며 따라서 생산 단가 또한 비싸다는 단점을 포함하지만 기공구조의 치수 정밀도가 우수하다는 장점을 가지고 있다. 이에 반해, 주조법은 금속의 용탕에 발포제를 투입하여 기공을 형성시키는 방법으로써, 대량 생산이 가능하여 제조 단가가 낮다는 장점을 가지고, 기공 구조에서의 치수 정밀도가 떨어지는 단점을 가지고 있다.

현재 발포 알루미늄의 경우, 주조법을 이용한 대량 생산이 이루어지고 있으므로, 발포 알루미늄을 제외한 기타 금속의 제

조 및 물성 연구가 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 본 연구에서 마그네슘을 선택한 이유는 알루미늄에 비해 경량이며, 제진능 또한 우수한 물성을 가지는 것으로 알려져 있고, 알루미늄 발포금속이 적용되기 어려운 부분에 적용하기 위함이다. 마그네슘 발포 금속의 제조 조건을 확립하는 것이 본 연구의 목적이며 그 일환으로 발포제와 발포 온도에 따른 제조 특성의 평가가 수행되었다.

기공 형성 메커니즘에 영향을 주는 요인으로써 점도와 표면장력을 꼽을 수 있는데[5], 본 연구에서 점도 측정은 로터가 용탕 안에서 회전할 때, 그 회전 저항을 측정하는 방식으로 이루어졌으며, 벽면과 바닥부분에 작용하는 저항을 합하여 점도 값으로 계산하였다(Fig. 1). Fig. 2에서는 Du nouy ring method와 Wilhelmy Plate Method를 응용하여 표면 장력을 측정하는 장비의 사진을 나타내었다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 TiH₂는 공업용 스폰지 티타늄(일본경금속, 순도 99.9%)과 공업용 수소가스 (대풍가스, 순도 99.5%)를 수소반응 용기를 이용하여 제조하였다. 티타늄을 용기에 장입하고, 아르곤 가스로 purging한 후, 수소를 취입시키면서 400°C 부근의 활성 온도까지 가열한 후, 수소와 티타늄의 반

[†]E-mail : hurby@gnu.ac.kr

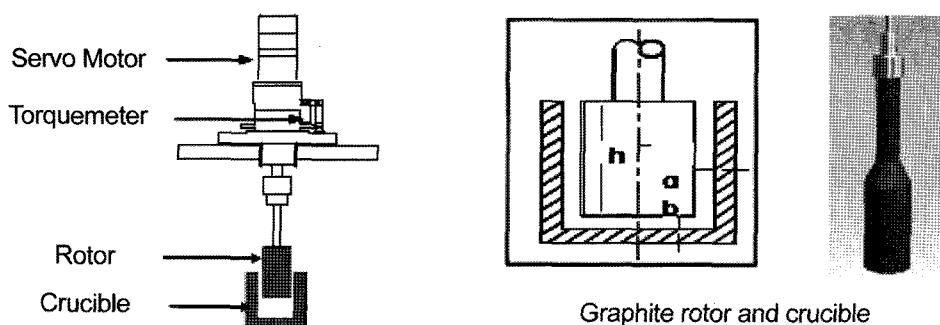


Fig. 1. Schematic drawing apparatus for measuring viscosity.

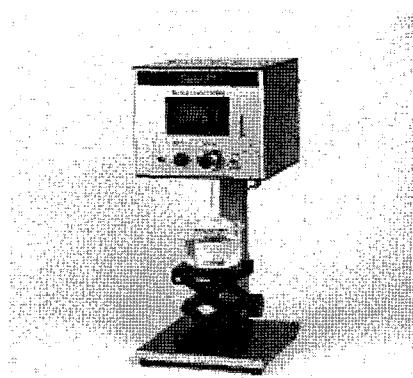


Fig. 2. Actual apparatus picture for measuring surface tension.

응을 확인하고 반응 최고점에 이르렀을 때, 냉각팬을 이용하여 냉각시키는 방법으로 발포제를 제조하였다. 빌열반응이 일어나기 때문에 온도 상승 기울기가 급격히 높아지는 것으로 수소와 터타늄의 반응을 확인할 수 있었다. 반응 전후의 무게를 측정하여 수소의 취입량을 확인하였다. 제조된 발포제는 ball milling을 통해 분쇄하였고, 표준체를 사용하여 100 Mesh에서 350 Mesh까지 sieving하여 얻을 수 있었다. 다른 발포제로 CaCO₃는 상업용 CaCO₃(경기화학, 순도 99.9%)를 사용하였다.

발포 금속 제조 과정은 크게 네 단계로 나눠 볼 수 있는데, 금속의 용융, 증정, 발포, 냉각과정으로 나눌 수 있다. 용융 과정에서는 금속의 용융점보다 높은 온도 즉, 발포 하고자 하는 온도까지 용탕의 온도를 승온하였다. 본 연구에서는 금속의 용융 온도보다 100°C 이상 높은 온도를 적정 발포 온도로 설정하였으며, 마그네슘의 산화를 막기 위해 SF₆ gas와 CO₂ gas를 1:10의 비율로 gas mixer를 이용하여 mixing한 후 공급함으로써 전체 과정에서 가스 분위기를 조절하였다. 증점 과정에서는 Ca(순도 99%)을 첨가, 균일하게 분산하여 기공 형성 메커니즘에서 중요한 점도를 조절하였다. 이는 온도 감소에 따른 점도의 감소를 방지함으로써 안정한 기공의 구조를 제어하기 위한 적당한 점도를 유지하기 위함이었다. 그리고 첨가제의 균일한 분산을 위하여 물리적인 교반이 가능한 교반기(Fig. 3)에서 용탕을 600 rpm으로 교반한 다음 발포제를 첨가하는 발포 과정을 수행하였다. 발포과정 또한 교반기를 이용하여 용탕을 800 rpm으로 교반하여 발포제를 균일하게 분산하였다. 기공의

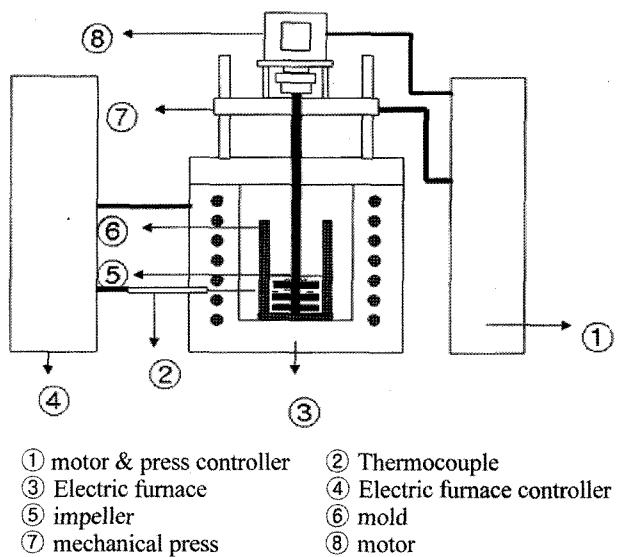


Fig. 3. Schematic drawing of mixing apparatus for making metal foams.

형성 시간동안 온도를 유지시킨 후, 냉각 과정을 수행하였다. 냉각 과정은 공기 중에서 수행하였으며, 예열된 몰드 커버를 이용해 용탕 내, 외부의 온도차를 줄여 기공의 안정성을 높여 주었다. 기공 형성 메커니즘에 영향을 미치는 요인들을 배제하기 위해 칼슘의 첨가량(2 wt%)과 교반시간(10 min)을 고정하였으며, 발포제의 량과 발포 시간 또한 고정하였다. 발포제는 CaCO₃와 TiH₂를 각각 2 wt%를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4에서는 점도와 표면 장력의 측정값을 보여주고 있다. 온도에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있었으며, 이는 증점의 필요성을 말해주고 있다. 점도는 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$T_s = \frac{2\pi\eta r N}{60a} \quad (1)$$

$$T_b = \frac{\eta\pi^2}{60b} N r^3 \quad (2)$$

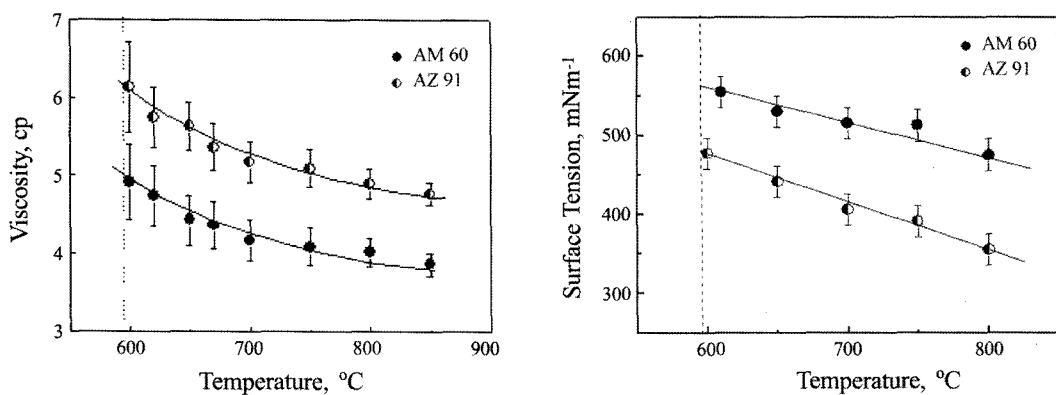


Fig. 4. The results of viscosity and surface tension measurement.

여기서 T 는 torque이며, N 은 로터의 분당 회전수, η 은 점도를 의미한다. 양 방향의 토크의 합에서 점도 값을 도출하였다.

$$\sigma = \frac{F_{max} - F_v}{L \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

표면 장력은 식 (3), Harkins-Jordan Equation을 이용하였으며. F_{max} 값은 전체의 중량이며, F_v 의 값은 유체의 무게로 인해 발생하는 중량, L 은 젖은 길이, σ 은 표면장력이다[6].

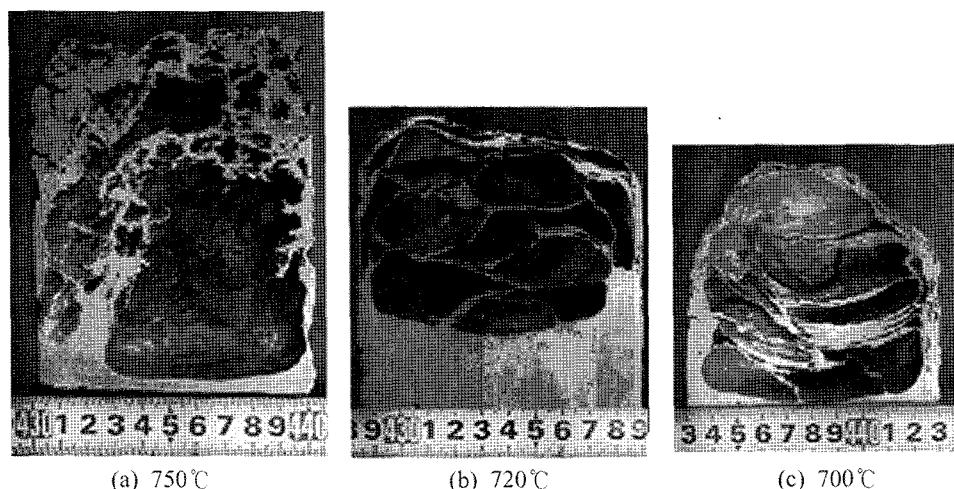
Fig. 5에서는 TiH_2 를 이용하여 마그네슘 합금의 발포 결과를 사진으로 촬영한 것을 보여주고 있다. 기공구조가 불명확하며, 기공이 형성되었다가 붕괴하였음을 충상으로 여러 겹 겹쳐진 붕괴된 기공구조를 통해 확인 할 수 있다. 발포제는 TiH_2 2 wt%를 사용하였고 중점제로는 Ca 2 wt%를 사용하였으며, 발포 온도는 (a) 750°C, (b) 720°C, (c) 700°C로 온도 변수만을 고려하였으며, 다른 변수들은 기존의 알루미늄 발포시와 동일하게 하였다.

Fig. 6과 Fig. 7에서는 $CaCO_3$ 를 이용하여 AZ91과 AM60을 700, 720, 750°C의 발포 온도에서 제조된 발포금속 시편의 사진을 보여주고 있으며, TiH_2 를 이용하여 제조된 발포금속과 비교해 볼 때, 안정된 기공구조를 가지고 있었다. AM60,

AZ91을 이용한 두 시편 모두 발포 온도가 증가함에 따라 기공벽이 얇아지고 기공률과 기공의 크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 TiH_2 에 비해 $CaCO_3$ 의 분해 속도[7,8]가 느림으로 안정된 기공구조를 가지기 때문이다.

Fig. 8은 $CaCO_3$ 를 이용하여 제조된 AZ91과 AM60 마그네슘 합금을 3 cm²으로 절삭하여 image analysis를 위해서 스캔한 사진이다.

Fig. 9는 Fig. 8을 통해 분석한 기공의 수이며, 한 시편에서 여러 부분을 scan하여 측정한 오차 범위를 표시하였다. AZ91과 AM60에서 동일하게 700°C에서 가장 많은 기공들이 분포하였다. 기공의 수를 발포 알루미늄과 비교해 보면, 약 1.5배 많다[9]. $CaCO_3$ 의 가스 분해속도와 bubble의 성장에서 그 이유를 찾을 수 있다. 이는 하나의 발포제가 분산되어 하나의 기공핵을 형성하게 되는데 700°C 즉, 낮은 온도에서는 기공과 기공의 병합되어 성장하는 과정이 일어나기 어렵기 때문이다. 이것은 750°C와 700°C에서의 기공 형상을 비교함으로써 확인할 수 있는데, 기공의 형상이 구형에 가까운 낮은 온도에서의 경우 기공의 병합이 일어나지 않았거나 부분적으로 일어났다고 판단될 수 있으나, 높은 온도에서의 경우 기공의 병합에 의해 기공벽이 붕괴된 현상으로 설명된다.

Fig. 5. Photographs of foamed AZ91 by using TiH_2 with different temperature.

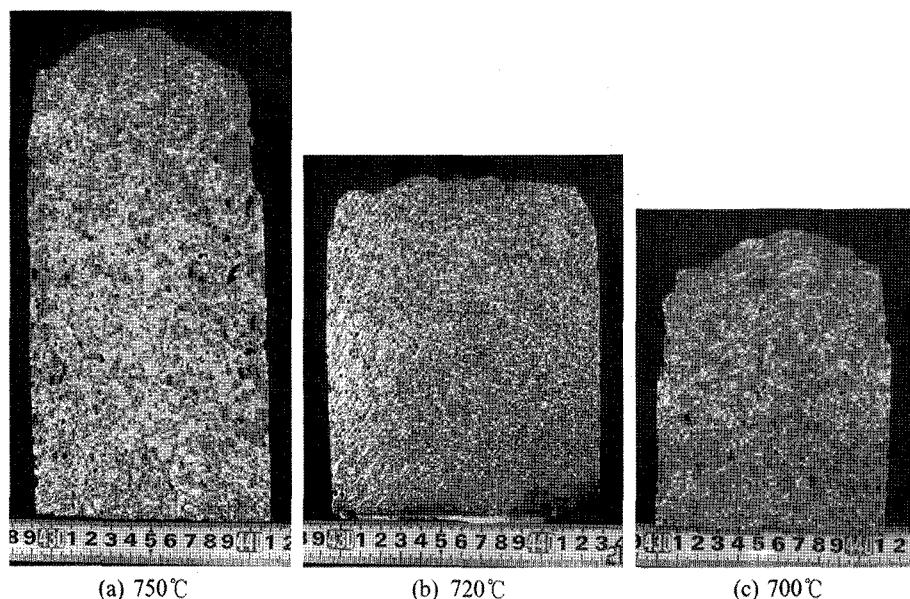


Fig. 6. Photographs of AZ91D alloy foam with different foaming temperature by CaCO₃ as blowing agent.

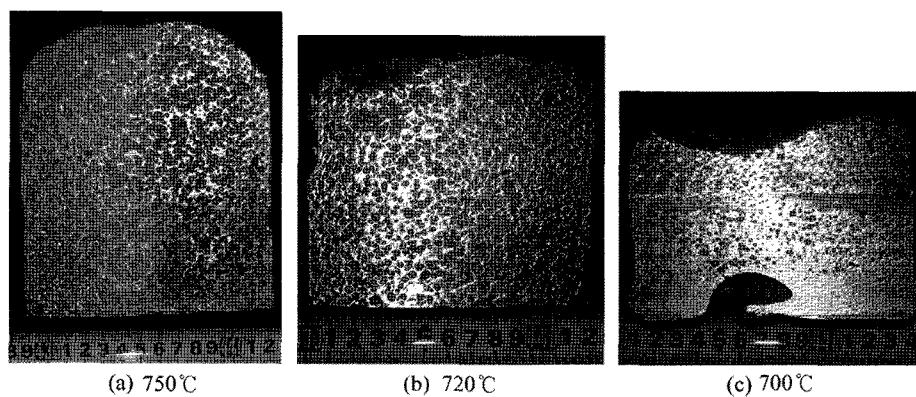


Fig. 7. Photographs of AM60 alloy foam with different foaming temperature by CaCO₃ as blowing agent.

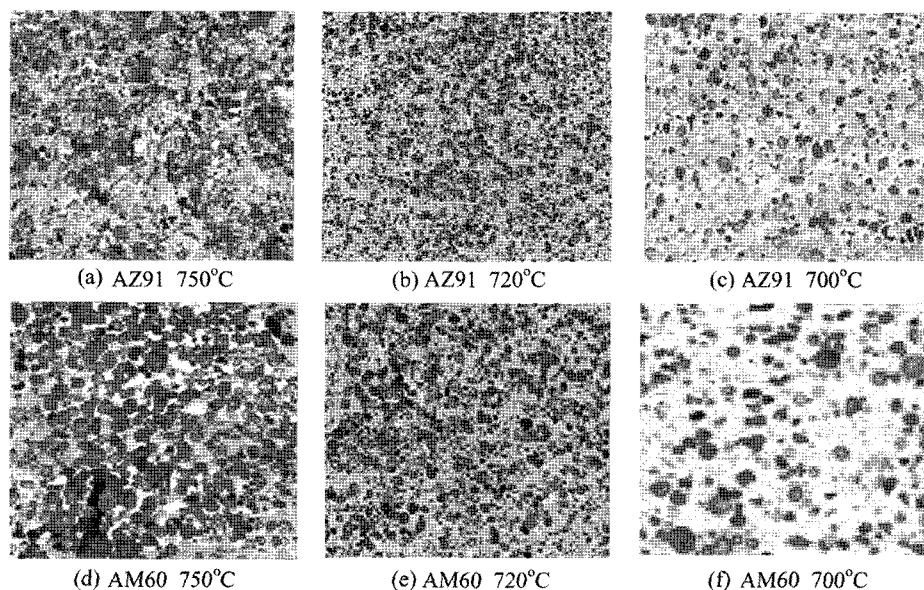


Fig. 8. photographs by using for image analysis.

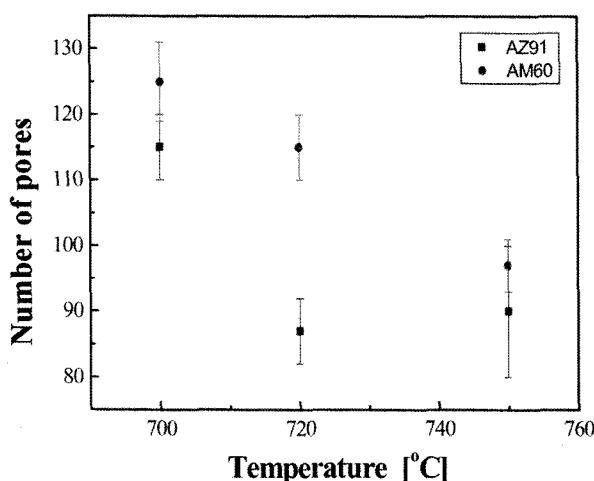


Fig. 9. Comparison number of pores with AZ91 and AM60 alloy foam.

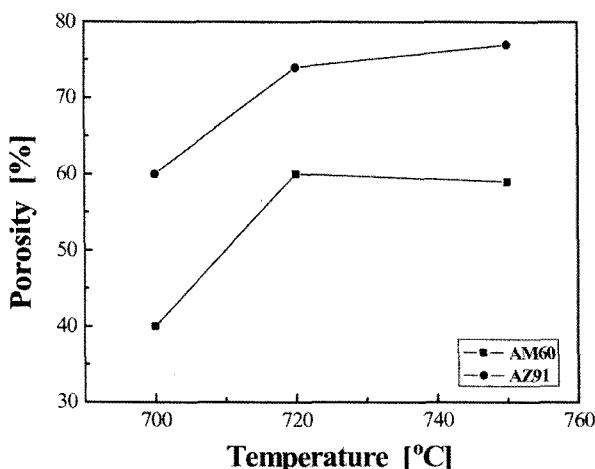


Fig. 10. Comparison porosity with AZ91 and AM60 alloy foam.

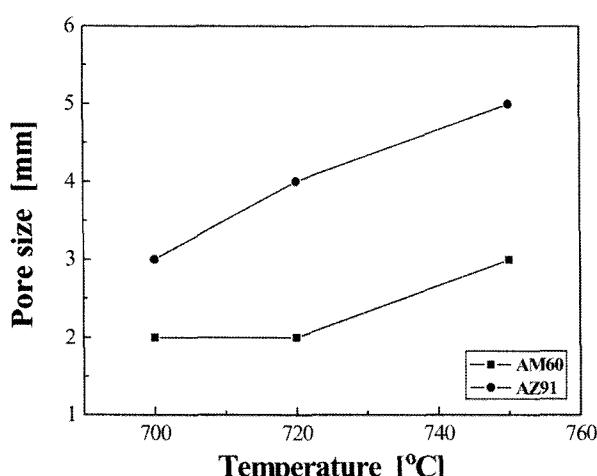


Fig. 11. Comparison pore size with AZ91 and AM60 alloy foam.

Fig. 10과 Fig. 11 또한 image analyzer를 통한 해석으로

기공률과 기공의 크기를 발포 온도에 따라 그래프화 한 것이다. 온도가 높아지면서 평균 기공율이나 기공의 크기가 증가하는 경향을 보인다.

4. 결 론

TiH₂와 CaCO₃를 발포제로 이용하여 마그네슘 발포 금속을 제조하였다. 주조하여 만들어진 결과는 다음과 같았다.

1) 마그네슘의 발포에서는 TiH₂에 비해 CaCO₃가 적합한 발포제였으며, 이는 기공구조를 통하여 확인 할 수 있었다. 발포 과정 중, 가스 분해 속도가 상대적으로 느린 CaCO₃가 기공의 성장 조절도 쉬웠으며 또한 제조 공정의 변수 제어에도 더 적합했다.

2) 제조되어진 시편의 기공률의 증가는 온도에 따른 기공 성장 속도에 기인하는 것으로 다른 변수를 고정하여 얻어진 결과이며, 기공률은 40에서 76%의 범위에서 변화하였으며, 평균 기공의 크기는 2에서 5밀리미터, 단위 면적당 평균 기공의 수는 88에서 126개로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성 사업의 연구결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] L. M. Nieblyski and C. P. Jareman, Ethyl corporation Richmond Va, Patents no. 3,790,365
- [2] John Banhart: Progress in Materials Science, Manufacture, "Characterisation and application of cellular metals and metal foams", 46(6) (2001) 559-632.
- [3] J. Baumeister, J. Banhart, and M. Weber: Materials and Design, "Aluminium foams for transport industry", 18 (1997) 217-220.
- [4] B. Y. Hur, H. J. Ahn, D. C. Choi, S. Y. Kim, Y. Hur, and S. H. Jun, Journal of the Korean Foundrymen's Society, "A study on the Fabrication of Foam Al material", 20(11) (2000).
- [5] S. H. Park, Master Thesis, Gyeongsang Nat. Univ., Kor. "A study on Surface Tension and Viscosity of Molten Aluminum Alloys" (2003).
- [6] S. H. Park, S. Y. Kim, D. K. Ahn, D. I. Ha, S. H. Cho, S. C. Bae, and B. Y. Hur: Korean J. of Mater. Research, "A study on the viscosity and surface tension for foaming materials and the effects of addition elements", 12 (2002) 729-734.
- [7] V. Gergely, D. C. Curran, and T. W. Clyne: Composites Science and Technology, "The FOAMCARP process: foaming of aluminium MMCs by the chalk-aluminium reaction in precursors", 63 (2003) 2301-2310.
- [8] F. von Zeppelin, M. Hirscher, H. Stanzick, and J. Banhart: Composites Science and Technology, "Desorption of hydrogen from blowing agents used for foaming metals", 63 (2003) 2993-2300.
- [9] W. Deqing, M. Xiangjun, X. Weiwei, and S. Ziyuan: Materials Science and Engineering A, "Cell size prediction of a closed aluminum foam", 420 (2006) 235-239.