

논문

CaO 이 첨가된 AZ91D 마그네슘 합금의 발화저항특성 및 용탕보호특성 평가

이진규[†] · 하성호 · 김영직 · 조형호 * · 김세광 *

성균관대학교 신소재공학과, *한국생산기술연구원

Melt Protection Property and Ignition Resistance Property of CaO added AZ91D Mg Alloy

Jin-Kyu Lee[†], Seong-Ho Ha, Young-Jig Kim, Hyung-Ho Jo*, and Shae K. Kim*

Dept. of Adv. Mater. Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon 440-746, Korea

*Adv. Mater. Div., Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

Abstract

SF₆ gas that is used as a protective cover gas for Mg and Mg alloys during melting and casting has extremely high greenhouse effect. CaO added Mg alloys could maintain their original mechanical properties and original abilities such as fluidity and hot tearing susceptibility. The ignition temperature increased with increasing CaO addition under ambient atmosphere and nitrogen atmosphere. The minimum amount of SF₆ gas decreased by 0.13 wt%CaO added AZ91D Mg alloy in the sealed condition.

Key words : AZ91D, CaO, Ignition resistance, Melt protection.

(Received April 20, 2007 ; Accepted May 18, 2007)

1. 서 론

부분별한 화석연료의 사용에 의한 환경오염, 특히 지구온난화 문제는 이미 심각한 상황이다. 지구온난화의 주된 요인인 CO₂의 대기 중 농도는 2000년 368 ppm이며 2100년에는 최소 490 ppm에서 1260 ppm까지 상승할 것으로 예상하고 있다. 이에 유엔 교토기후변화협약에서는 교토의정서를 통해 6가지 지구온난화 가스의 사용을 제한하기로 의결하였다. 사용제한 대상으로 정해진 CO₂, CH₄, N₂O, PFC, HFC, SF₆ 6가지 지구온난화 가스 중 가장 강력한 지구온난화 효과를 지닌 가스는 SF₆ 가스이며, SF₆ 가스는 CO₂의 23,900배에 달하는 지구온난화효과를 가지고 있다.

환경 및 유가상승으로 인한 수송수단 경량화의 요구가 증대되는 가운데 최경량 금속인 Mg 합금의 자동차 부품 적용은 해마다 증가하고 있다[1,2]. Mg 부품의 생산 증가는 Mg 합금 용탕 보호가스로 널리 사용되는 SF₆ 가스의 사용량을 증가시키고 있다. 선진국에서는 SF₆ 가스의 사용을 줄이기 위해, SF₆ 가스의 사용을 최소화 할 수 있는 정밀한 장치개발, SF₆ 가스의 재활용, 진공장비 개발, Novec612, OHFC-1234ze, HFC-245fa등의 SF₆ 가스를 대체할 새로운 보호가스 개발 등의 다양한 연구를 진행 중에 있다.

위와 같은 방법 이외에 합금 원소를 첨가하여 발화저항특성

을 향상시켜 SF₆ 가스의 사용을 줄이는 방법이 있다. Be, Ca 등의 합금 원소를 Mg용탕에 첨가하여 발화를 억제하는 연구가 많이 보고 되었다. Zeng 등은 Mg용탕에 Be를 첨가하여 Mg 용탕표면에 BeO 피막을 형성시킴으로서 발화가 억제된다고 보고 하였으며[3], You 등은 Mg 용탕에 Ca를 첨가하게 되면 용탕표면에 MgO, CaO 피막이 치밀하게 형성되어 용탕의 발화현상을 효과적으로 억제한다고 보고 하였으나[4], 아직 명확한 발화억제 기구는 밝혀지지 않고 있다. Ca 및 Be은 알칼리 토금속으로 활성금속에 속하며 대기 중에 산화가 잘 일어나 취급이 어려우며, 특히 Be의 경우 유독성의 물질로 분류되어 사용의 제약이 있다.

한편, Mg 합금에 위와 같은 원소들 중 Ca를 대신하여 CaO를 첨가함으로써 발화저항특성을 개선하여 용탕보호가스 사용을 감소 및 억제시키는 연구가 진행 중에 있다[5,6,7,8]. 활성금속으로 대기 중 산화가 잘 되어 취급이 어려운 Ca과는 달리 CaO은 산화물로서 안정하여 취급이 용이하다는 장점이 있으며 Ca에 비해 값이 저렴하다.

본 연구에서는 상용합금인 AZ91D에 CaO를 첨가하여 발화저항특성 및 용탕보호특성 평가를 수행함으로써 용탕보호가스의 사용량을 저감하고 CaO 함량에 따른 적정 사용량에 대한 정보를 제공하여 가스 사용량 감소로 인한 환경오염 방지와 생산원가 감소등 환경적, 생산적 측면의 실질적 유효데이터를 구축하고자 한다.

[†]E-mail : bebecoro@kitech.re.kr

2. 실험방법

상용 Mg합금인 AZ91D를 연강 도가니에 장입하여 SF₆+CO₂ 혼합가스 분위기 하에서 용해한 후, CaO을 각각 0.04, 0.05, 0.13, 0.29 wt%의 조성으로 첨가 및 교반 후 200°C로 가열된 금형에 주입하여 잉고트를 제조하였다. 제조된 잉고트에 대한 CaO의 조성을 Table 1에 나타내었다. CaO 첨가에 따른 미세 조직의 변화를 관찰하기 위해 제조된 잉고트를 절단하여 #2000 SiC 연마지로 연마한 후 1 μm 입자크기의 알루미나 분말로 연마하였다. 연마된 시편을 Nital(5 mL HNO₃+100 mL Alcohol) 용액으로 에칭 하였으며, 광학현미경으로 관찰하였다. CaO 첨가량에 따른 경도의 변화에 대해 조사하기 위해 로크웰 경도계(HRF)를 이용하여 25°C와 100°C에서 경도를 측정하였다.

CaO 첨가량의 증가에 따른 대기 중 발화온도를 조사하기 위해 드릴링 머신을 이용하여 일정한 크기의 드릴공구로 칩을 제조한 후, steel 소재의 보트에 담아 900°C의 로에 장입하여 열전대를 설치한 다음, 육안으로 관찰하여 발화가 일어나는 시점의 온도를 각각 10회씩 측정하였다. 또한 용탕보호가스의 N₂가스 대체 가능성을 조사하기 위해 5°C/min의 승온속도로 N₂분위기 하에서 DTA 분석을 수행하였으며, 그래프 상에서 발열이 급격하게 증가하기 시작하는 점의 온도를 조사하였다.

CaO이 첨가된 AZ91D 합금의 용탕보호 특성평가를 위하여 연강 도가니에 AZ91D 및 CaO이 첨가된 AZ91D 합금을 4 kg 장입한 후 SF₆와 고순도 air 혼합가스(SF₆: 3,000 ppm, air: balance, total gas flow rate: 10 l/min)를 gas-in tube로 투입한다. 용탕의 온도가 680°C가 되도록 유지한 후 SF₆ 가스의 농도를 300, 500, 1,000, 2,000, 3,000 ppm으로 조절하고 10분간 도가니 내부의 분위기를 일정하게 유지시킨 후 용탕 표면에 존재하는 산화물층을 제거하여 혼합가스와 반응하지 않은 새로운 용탕이 일정 비율로 유지된 혼합가스와 반응하게 한다. 용탕의 발화는 로 상부의 석영 창을 통하여 육안관찰 하였다. 동일한 실험방법을 통하여 용탕온도 720°C, 밀폐 조건으로써 석영 창의 개폐여부 등을 변화시켜 용탕보호특성평가를 실시하였다. 석영창이 개방되었을 경우 혼합가스 누출과 외부 산소의 유입이 이루어지는 면적은 95 cm²이다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 AZ91D 및 CaO이 첨가된 AZ91D Mg 합금의 미세 조직을 나타내었다. (a)는 AZ91D, (b)는 AZ91D-0.04 wt%CaO, (c)는 AZ91D-0.13 wt%CaO, (d)는 AZ91D-0.29 wt%CaO의 미세조직이다. AZ91D 및 CaO이 첨가된 AZ91D 합금 모두에서 일반적인 응고조직인 수지상 조직이 관찰되었다. AZ91D 합금

에 첨가된 CaO은 0.04, 0.13 및 0.29 wt%로 0.3 wt% 미만의 미량의 CaO이 첨가되어 미세조직 상의 큰 변화는 관찰되지 않았다. Fig. 2은 경도 측정 결과를 나타내었다. 경도는 상온과 100°C로 나누어 측정하였다. 상온에서 측정된 경도값은 AZ91D 63, AZ91D-0.04 wt%CaO 64, AZ91D-0.05 wt%CaO 64, AZ91D-0.13 wt%CaO 65, AZ91D-0.29 wt%CaO 67로 나타났으며, 100°C에서 측정된 경도값은 AZ91D 58, AZ91D-0.04 wt%CaO 57, AZ91D-0.05 wt%CaO 57, AZ91D-0.13 wt%CaO 57, AZ91D-0.29 wt%CaO 57로 나타났다. 상온에서 측정

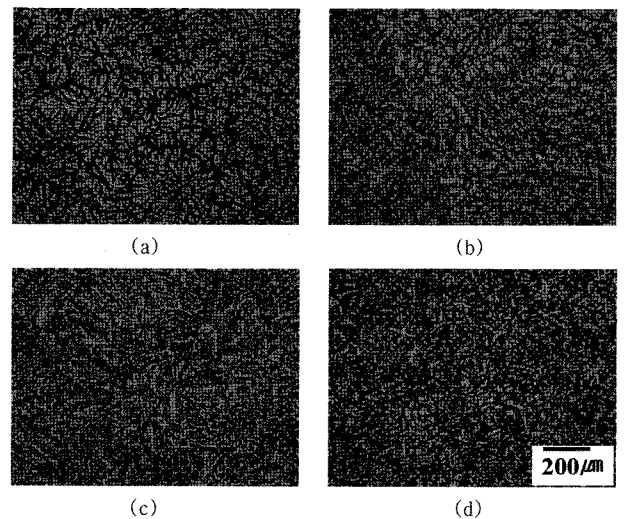


Fig. 1. Microstructures of (a) AZ91D, (b) AZ91D-0.04wt%CaO, (c) AZ91D-0.13wt%CaO and (d) AZ91D-0.29wt%CaO.

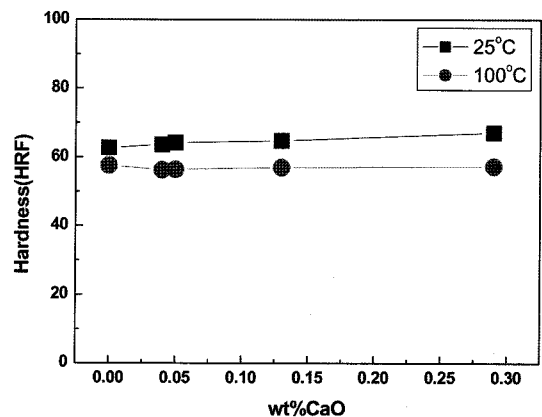


Fig. 2. Dependence of hardness of CaO added AZ91D Mg alloy at the given temperatures.

Table 1. The chemical compositions of CaO added AZ91D Mg alloys.

	Al	Zn	Ca	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
1	8.9	0.73	0.04	0.28	0.03	0.001	0.001	0.0003	Bal.
2	8.9	0.73	0.05	0.28	0.03	0.001	0.001	0.0003	Bal.
3	8.9	0.73	0.13	0.28	0.03	0.001	0.001	0.0003	Bal.
4	8.9	0.73	0.29	0.28	0.03	0.001	0.001	0.0003	Bal.

한 경도값의 표준편차는 1.36이며 100°C에서 측정된 경도값의 표준편차는 0.4로 AZ91D 및 CaO이 첨가된 AZ91D 합금 모두 측정된 경도값의 큰 차이는 관찰되지 않았다. 미세조직과 경도 결과 0.3 wt% 미만의 미량의 CaO 첨가는 AZ91D 합금의 미세조직 및 경도값에 큰 영향이 없는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 3은 AZ91D-0.29 wt%CaO 시료를 EPMA로 표면 원소면분석한 결과를 나타내었다. (a)는 Mg, (b)는 Al, (c)는 Ca, (d)는 O에 대한 원소 분포를 나타내었다. Mg는 시료 전체에 분포하고, 상대적으로 입계에 적게 분포하고 있는 것을 알 수 있다. Al 및 Ca는 입계에 분포하며 O는 시료에 거의 존재하지 않는 것을 확인 할 수 있다. Lee 등은 AZ91D 합금에 10 wt% CaO를 첨가한 실험에서 EPMA 분석을 통한 입계에 Al 과 Ca가 존재하는 것을 확인 하였으며, XRD 분석을 통해 Al₂Ca 상을 확인하였다[9]. EPMA 결과로부터 AZ91D에 CaO을 첨가 한 경우 CaO은 환원되며 입계에 Al₂Ca 상으로 존재함을 알 수 있다. CaO이 Mg보다 열역학적으로 안정함에도 불구하고 환원되는 결과는 아직 명확한 규명이 이루어 지지 않았으나, Ha 등의 pure Mg에 CaO 첨가영향 연구[8]에서의 열역학 고찰로부터 용해 시 교반에 의한 잉여에너지 및 대기 중 CaO 분말 제조에서 CaO의 흡습으로 인한 용탕과 수분의 반응에너지로 CaO의 Mg 용탕 내 환원이 이루어졌을 것으로 사료된다.

Fig. 4는 로 온도 900°C에서의 대기 중 발화온도를 측정된 결과와 질소분위기에서 발화온도를 측정된 결과를 그래프로 나타낸 것이다. AZ91D는 대기 중 490°C에서 발화하였으나 AZ91D-0.04 wt%CaO Mg 합금의 발화온도는 70°C가 상승한

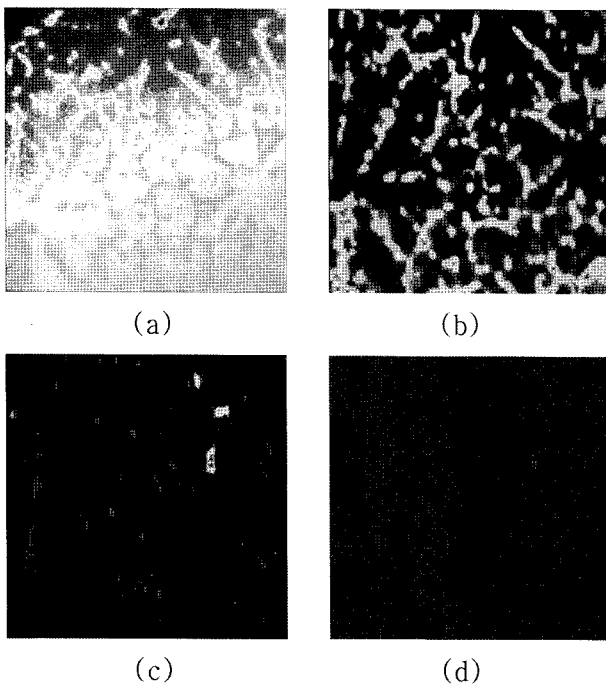


Fig. 3. Elements mapping of EPMA results for AZ91D-0.29wt%CaO Mg alloy: (a) Mg, (b) Al, (c) Ca and (d) O.

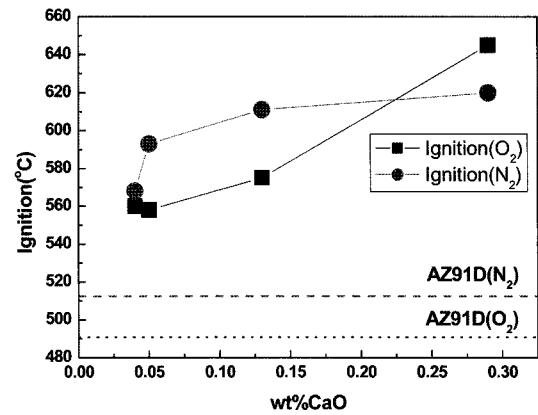


Fig. 4. Experimental results of ignition temperatures in CaO added AZ91D Mg alloys under an ambient and nitrogen atmosphere.

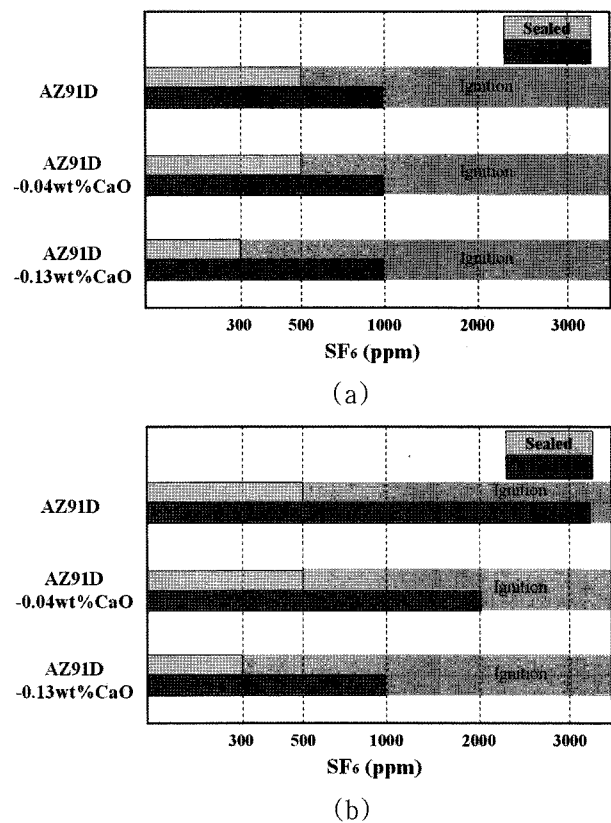


Fig. 5. Melt protection properties of different sealing condition and melt temperatures for CaO added AZ91D Mg alloys: (a) 680°C and (b) 720°C.

560°C에서 발화하였다. 이후 CaO 첨가량이 증가할수록 발화온도가 증가하여 AZ91D-0.29 wt%CaO Mg 합금은 640°C에서 발화하여 AZ91D 합금보다 150°C이상 발화온도가 증가하였다. 질소 분위기에서 발화온도는 AZ91D 경우 510°C에서 발화가 일어났으며, AZ91D-0.04 wt%CaO 합금은 567°C로 대기 분위기에서의 발화온도와 큰 차이가 나타나지 않았으나 AZ91D-0.05 wt%CaO 합금의 경우 595°C로 대기분위기 보다 30°C이상 발화온도가 증가하였다. 대기 중 또는 질소 분위기에서 발

화온도가 증가한 이유는 Mg에 CaO을 첨가하면 표면층은 다공질의 MgO과 다공질의 CaO 피막의 복합적으로 형성되어 치밀한 보호피막을 형성함으로써 발화 억제 작용을 한다고 보고 되고 있으나 아직 명확한 발화억제 기구에 대해 밝혀지지 않고 있다[8].

CaO 첨가량, SF₆ 가스의 농도, 용탕온도, sealing 조건에 따른 용탕보호 특성 평가 결과를 Fig. 5에 나타내었다. AZ91D의 다이캐스팅 작업 용탕온도인 680°C와 과열된 상태의 720°C로 나누어 실험을 진행하였으며, 용해로에 잉고트 공급 시 발생할 수 있는 외부 공기의 유입을 고려하여 95 cm²의 석영창을 설치하여 외부의 공기가 유입되지 않는 밀폐 상태와 외부의 공기가 유입되는 상태로 나누어 실험하였다. Fig. 5의 (a)는 용탕 온도 680°C에서의 용탕보호 특성평가 결과이다. 석영창이 닫혀 있는 sealed 조건에서는 AZ91D 및 AZ91D-0.04 wt%CaO 합금에서 500 ppm의 SF₆ 가스 농도에서도 용탕은 안전하게 보호할 수 있었으며 AZ91D-0.13 wt%CaO 합금은 300 ppm의 SF₆ 가스 농도에서도 용탕은 안전하게 보호하여 40%의 SF₆ 가스 절감 효과가 나타났다. 석영창이 열려 있는 조건에서는 AZ91D, AZ91D-0.04 wt%CaO, AZ91D-0.13 wt%CaO 모든 합금에서 1,000 ppm의 SF₆ 가스 농도에서 용탕은 안전하게 보호할 수 있었으며 CaO의 첨가량에 따른 효과는 거의 없었다. Fig. 5의 (b)는 용탕온도 720°C에서의 용탕보호 특성평가 결과이다. 석영창이 닫혀있는 조건에서는 용탕온도 680°C와 동일한 용탕 보호결과를 얻었으며, 석영창이 열려있는 조건에서는 AZ91D의 용탕을 보호하기 위해서는 3,000 ppm 이상의 SF₆ 가스가 필요하였으며 AZ91D-0.04 wt%CaO 합금은 2,000 ppm, AZ91D-0.13 wt%CaO 합금은 1,000 ppm의 SF₆ 가스 농도에서도 용탕을 안전하게 보호할 수 있어 SF₆ 가스를 AZ91D-0.04 wt%CaO 합금은 40%, AZ91D-0.13 wt%CaO 합금은 70% 절감 할 수 있다. AZ91D 합금의 CaO 첨가에 따른 SF₆ 가스의 사용량 감소는 원가 절감으로 제품 단가를 낮춰 가격경쟁력을 높일 수 있으며, 발화의 위험도를 감소시켜 안전한 작업환경을 도모하며, SF₆ 등의 보호가스의 사용량 감소로 환경 오염 물질의 배출을 억제시킬 수 있다.

4. 결 론

0.04, 0.05, 0.13, 0.29 wt%CaO이 첨가된 AZ91D-CaO 합금을 제조하여 발화저항특성 및 용탕보호특성 평가를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. AZ91D Mg 합금에 0.3 wt% 미만의 CaO을 첨가하여 기존 AZ91D 합금의 특성에 영향을 미치지 않는 AZ91D-CaO 합금의 제조가 가능하였다.

2. EPMA Mapping결과 AZ91D Mg 합금에 첨가된 CaO은 용탕내에서 환원되며 입계에 Al₂Ca 상이 형성될 것으로 추정된다.

3. AZ91D에 첨가된 CaO 함량이 증가함에 따라 대기 중 발화온도는 증가하였으며, 질소분위기의 발화실험에서도 CaO 함량이 증가할수록 발화온도는 증가하였다. 이는 다공질의 MgO 및 CaO 피막의 복합적인 형성이 보호피막으로 작용하여 발화온도를 증가시킨 것으로 사료된다.

4. 용탕보호특성 평가 결과 AZ91D-0.13 wt%CaO 합금의 경우 밀폐 조건에서 680°C, 720°C 용탕온도에서는 AZ91D보다 40% 보호가스 절감효과가 나타났으며 대기노출조건 720°C 용탕온도 조건에서는 70%이상의 보호가스 절감효과가 있는 것으로 나타났다.

5. AZ91D 합금에 CaO의 미량 첨가는 본래의 AZ91D 합금의 특성을 유지하면서도 발화저항특성을 향상시켜 작업의 안정성을 도모하며, 용탕보호가스의 사용량을 저감시켜 원가 절감 및 환경오염을 최소화 할 수 있는 가능성에 대해 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] I. J. Polmear : Mater. Sci. Tech., "Magnesium alloys and applications", 10 (1994) 1-16.
- [2] I. J. Polmear : Mater. Trans. JIM, "Recent Developments in Light Alloys", 37 (1996) 12-31.
- [3] Xiaoqin Zeng et al.: Mater. Sci. Eng.(A), "Behavior of surface oxidation on molten Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be alloy", A301 (2001) 154-161.
- [4] Bong-Sun You et al.: J. Kor. Inst. Met. & Mater., "Oxidation Behavior of Molten Magnesium Containing Calcium", vol.39 (2001) 446-450.
- [5] S. K Kim et al. : Proc. Magnesium Technology 2005, "The behavior of CaO in Mg alloys", (2005) 285-289.
- [6] Jin-Kyu Lee et al.: Magnesium Technology 2006, "Development of CaO added wrought Mg alloy for cleaner production", (2006) 185-189.
- [7] Shae K. Kim : Magnesium Technology 2006, "Effect of alkaline earth metal oxides on magnesium alloys", (2006) 517-521.
- [8] Seong-Ho Ha et al.: J. Kor. Foundrymen's Soc., "Effect of CaO and Ca additions on Microstructure and Ignition Resistance of Pure Mg", vol.26 (2006) 146-151.
- [9] J. E. Lee : Master Thesis, Sungkyunkwan University, Korea, "Melt protection property of AZ91D magnesium alloy by CaO addition", (2005).