

마그네슘 합금의 고온산화에 미치는 CaO 첨가와 열간압출 효과

Effect of CaO Addition on the High-Temperature Oxidation of Magnesium Alloys

김민정, 지권용, 이동복*

*성균관대학교 신소재공학과(E-mail:dlee@skku.ac.kr)

초 록: 마그네슘합금을 주조한 후 열간압출하여 CaO 첨가와 열간압출이 마그네슘 합금의 고온산화에 미치는 영향을 조사하였다. CaO 첨가효과는 첫째, CO₂+1%SF₆ 보호가스 없이 마그네슘 합금을 대기 중에서 주조할 수 있도록 하며, 둘째, 내열성을 크게 증진시켜 마그네슘합금의 산화 한계를 증가시키는 것이다. 열간압출 효과는 모재의 결정립계에 존재하는 석출물을 파괴시켜 석출물의 부피분율을 감소시키는 것으로서, CaO를 첨가할수록 석출물의 분율이 증가하였다.

1. 서론

마그네슘 합금을 용해할 때 산소와 접촉하면 발화하거나 산화하기 때문에 마그네슘합금 용탕을 보호하기 위해 SF₆, SO₂와 같은 온실가스를 사용하여야 하기 때문에 심각한 공해가 발생한다. 그런데, 생산기술연구원에서는 범용 Mg합금에 CaO 산화물을 첨가할 경우에는 Mg합금 주조 시 SF₆ 및 SO₂ 배제가 가능하고 산화 및 발화저항성 향상이 가능함을 발견하고¹¹⁾, 지난 수년간 기계적 성질과 내열특성이 우수한 Mg합금개발을 추진해오고 있다¹²⁻¹⁵⁾. CaO는 가격이 Ca보다 훨씬 저렴하고, 활성금속이어서 발화위험성이 있는 Ca와 달리 안전하게 운반, 취급이 가능한 장점이 있기 때문에 CaO-첨가 마그네슘 합금제조는 친환경 마그네슘 기술이지만, CaO 첨가가 Mg합금의 내산화성을 증진시키는 정확한 이유와 제조된 Mg합금을 상업적으로 응용하기 위해 압출판재로 가공할 경우 내산화성의 변화 여부 등은 아직까지 정확히 밝혀지지 않았다. 따라서 CaO를 첨가한 Mg합금시편을 제조하고 열간압출한 후, CaO 함량과 압출이 마그네슘 합금의 고온 내산화성에 미치는 영향을 고온산화시험을 통해 조사하고 미세조직 변화, 산화속도 측정, 내산화성 평가, 산화막 분석, 산화억제기구를 규명하였다.

2. 본론

CO₂+1%SF₆의 보호가스 하에서 주조된 AZ31 마그네슘합금과 보호가스 없이 대기 중에서 주조된 AZ31+(0.5, 1, 1.5)wt.% CaO 마그네슘합금을 열간압연하였다. 이 들 시편 중 CaO 첨가와 열간압연이 마그네슘 합금의 고온산화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 AZ31 주괴, AZ31 압연재, AZ31+0.5% CaO 주괴, AZ31+0.5% CaO 압연재, AZ31+1% CaO 압연재, AZ31+1.5% CaO 압연재를 선정하여 그림 1에 나타내었다. 압연은 석출물을 파괴시켜 부피 분율을 크게 감소시키고, CaO를 첨가할수록 석출물의 분율이 증가하였다. 그림 2는 AZ31+(0, 0.5, 1, 1.5)wt.% CaO 판재시편을 5x10x10 mm³크기로 절단 후 SiC연마지 #1000까지 연마를 한 후 K-type 열전대를 시편표면에 부착하여 전기로 안에서 상온에서부터 4°C/분의 속도로 대기중에서 700°C까지 가열하면서 시편의 온도를 측정된 결과이다. 발화온도는 575°C(AZ31)에서 632°C(AZ31+0.5%CaO)로 증가하였으며, AZ31+(1, 1.5)wt.% CaO 시편은 발화가 700°C까지는 일어나지 않는 우수한 내산화성을 가졌다. 발화는 여러 지점에서 동시에 일어났으며, 전체 시편표면으로 퍼져서 결국에는 시편을 가루로 산화 분해시켰다.

3. 결론

첨가된 CaO는 모재내의 결정립계에 Al₂Ca로 석출되었으며, 고온산화시 모재표면에 형성되는 MgO산화막 내에 CaO로 고용되어 Mg이 직접 산소와 반응하는 것을 줄여서 합금의 내산화성을 증진시켰다. CaO 첨가시편에서 산화가 진행될수록 MgO산화막 표면쪽으로는 Ca와 약간의 Al이 외방확산해 들어가고, 산화막의 아래쪽에는 Ca와 Al이 결합된 MgO 산화물이 생성되었다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국산업기술평가관리원(KEIT)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(산업원천기술 개발사업; '환경부하 및 에너지 저감을 위한 Eco-Mg 생산기반기술 개발 (No. 10035292-2010-01)')입니다.

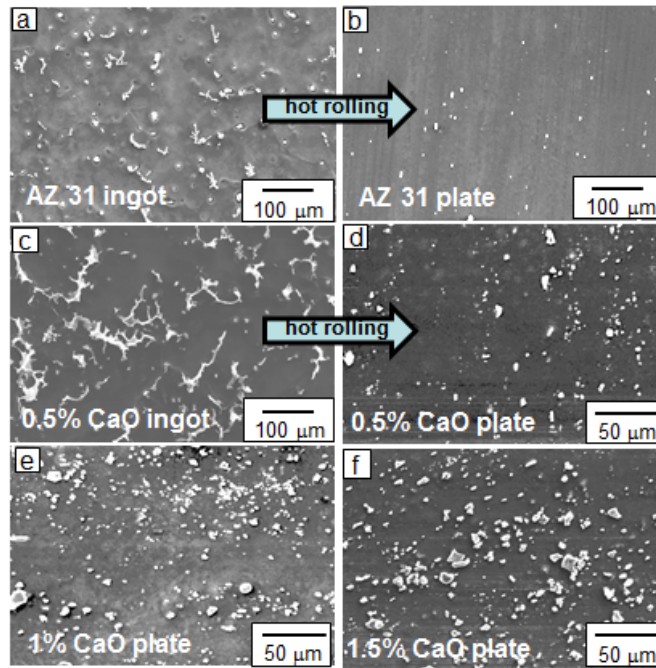


Fig. 1. SEM microstructure (etched with HNO₃: alcohol = 5:100 for 1 min). (a) AZ 31 (cast ingot), (b) AZ 31 (after hot rolling), (c) AZ31+0.5% CaO (cast ingot), (d) AZ31+0.5% CaO (after hot rolling), (e) AZ31+1% CaO (after hot rolling), (f) AZ31+1.5% CaO (after hot rolling).

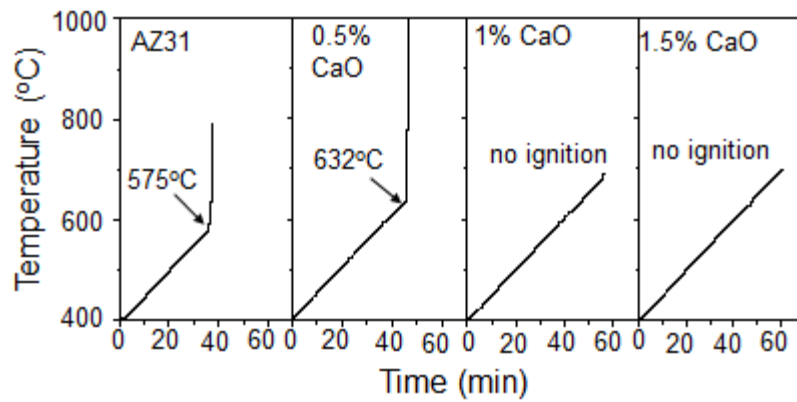


Fig. 2. Ignition test graphs of AZ31+(0, 0.5, 1, 1.5)% CaO plates obtained with a heating rate of 4°C/min in air.