

GOVP1200133583

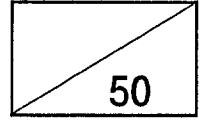
669,042

(19th)

73737

2001

제 3 단 계
보 고 서



경량부품소재의 Recycling 기술개발

Development of Recycling Process Technology for Light Metal Alloy Scraps

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “경량부품소재의 Recycling 기술개발”과제의 제 3 단계 보고서로 제출합니다.

2001. 9. 28

주관연구기관 : 한국과학기술연구원

연구책임자 : 심재동(재료연구부 책임연구원)

연구 원 : 정순호(재료연구부 책임연구원)

변지영(" 선임연구원)

: 오영주(" 선임연구원)

: 하헌필(" 선임연구원)

: 도정만(" 선임연구원)

: 김경태(" 학생연구원)

: 권순일(" 학생연구원)

: 이준수(" 위촉연구원)

공동연구기관 : 두원산업 주식회사

공동연구책임자 : 신현주 (두원산업 대표이사)

위탁연구기관 : 경기대학교

위탁연구책임자 : 한정환 (경기대 조교수)

요 약 문

I.제 목

경량부품소재의 Recycling 기술개발

II.연구개발의 목적 및 필요성

본연구개발의 목적은 마그네슘scrap을 재용해, 정련하여 재생지금을 제조하는 scrap recycling기술을 개발하는데 있다.

마그네슘은 대표적인 경량금속소재로서 일반적으로 사용되는 실용금속 재료에 비하여 경량성, 성형성, 기계가공성이 우수하여 자동차, 항공기, 정보통신기기 등에 부품용 또는 구조용 소재로서 그 수요가 증가하고 있다. 특히 연비절감을 위한 자동차 경량화 추세를 위시하여 통신기기, 영상광학기기, 컴퓨터 등의 輕薄短小化 추세에 따라 마그네슘 다이캐스팅 성형제품의 수요가 년 평균 약 28% 씩 증가하고 있다. 그러나 마그네슘은 피산화성과 반응성이 강한 활성금속이기 때문에 성형가공시의 제품 회수율은 50% 정도에 불과하여 제조원가의 절감을 위하여는 발생하는 scrap을 재용해, 정련하여 재활용 할 수 있는 scrap recycling기술의 개발이 필요하다.

현재 국내에서는 마그네슘 수요량의 전량을 수입에 의존하고 있으며, 국내발생scrap은 외국으로 저가로 수출된 후 고가의 재생지금으로 수입되고 있으므로 원재료비 부담으로 인한 제조원가 상승으로 가격경쟁력을 상실하는 요인이 되고 있다. 뿐만 아니라 마그네슘의 수요산업 측면에서 보면, 예를 들면 자동차산업의 경우 마그네슘부품의 제조원가 상승은 경량부품 대체의 지연을 초래하여 국제경쟁력이 떨어지는 요인이 되고 있고, 이러한 현상은 마그네슘소재를 사용하는 정보통신기기, 개인용PC, 영상기기 등의 산업부문에서도 예외가 아니다. 따라서 국내발생 scrap을 정련하여 재생지금을 제조할수 있는 기술의 개발은 수입대체효과를 기대할 수 있을 뿐만 아니라 마그네슘 수요산업의 가격경쟁력과 국제경쟁력을 제고시키는 효과가 있다. 또 마그네슘 recycling기술의 개발은 여타의 금속산업 폐기물에서 알루미늄, 니켈,

티타늄등 고가의 유가금속을 회수하는 기술에도 유사하게 적용될 수 있어 폐자원의 유효이용 측면에서도 기술개발의 파급효과는 클 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 마그네슘scrap의 정련에 의한 재생지금 제조기술을 개발목표로 하여, 실험실적 요소기술의 개발을 통하여 이를 pilot plant test 에서 실증하여 실용화 기술을 확립하고자 하였다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

전 단계의 scrap 정련의 요소기술 개발을 위한 실험실적 연구와 요소기술의 실증과 설비/조업기술의 검증을 위한 pilot plant 시험조업에 이어 본 단계 연구개발사업에서는 clean scrap 정련을 대상으로 하여 다이캐스팅용 재생지금의 제조기술을 위한 pilot plant 운용시 설비/조업기술을 확립하고, 확립된 기술을 타 scrap(old scrap, chip, 등)의 recycling에 적용하는 연구를 수행하였고 그 연구내용은 다음과 같다.

◇ Clean scrap recycling

- 대상원료 : 다이 캐스팅시 발생하는 clean scrap
- 정련목표 :
 - 화학성분 : ASTM B93 규격
 - 불순물 함량 : Fe<35ppm, 수소<10ppm, salt<10ppm
- 연구내용 :
 - Clean scrap recycling 공정 안정운용 및 생산성 향상 연구
 - 재생정련지금의 성분조정기술 연구 : Mg합금 용체내 Mn 및 Fe 의 melt chemistry 연구
 - Scale-up 시험시 용체유동하의 탈수소 거동과 아르곤 가스 취입에 의한 탈수소 거동 연구
 - 회수율을 최대화 하는 최소 flux 사용량의 결정
 - 용탕발화를 억제하고 회수율을 최대화 하는 주조방법 연구
 - 용탕펌프 및 일관조괴장치의 도입 연구
 - Mg 합금 용체의 청정도 평가 연구

- LiMCA에 의한 in-situ 실시간 비금속개재물 함량 측정 연구
- 균질화-재석출법을 이용한 금속간 화합물 함량 평가 연구
- 재생정련지금의 평가 연구
- 실 다이 캐스팅 공정 적용에 의한 재생정련지금의 평가

◇ Old scrap recycling

- 대상원료 : Mg 가공 chip, AZ91D old scrap
- 연구내용 :
 - Flux 용해/정련에 기초한 Mg 가공 chip의 recycling 연구
 - Flux 용해/정련에 기초한 old scrap recycling 연구

IV. 연구결과 및 향후의 연구계획

본 단계 연구개발사업에서는 clean scrap 정련을 대상으로 하여 다이캐스팅용 재생지금의 제조기술을 위한 pilot plant 운용시 설비/조업기술을 확립하고, 확립된 기술을 타 scrap(old scrap, chip, 등)의 recycling에 적용하는 연구를 수행하였으므로 그 내용을 나누어 연구결과를 정리한다.

◇ Clean scrap recycling

- (1) Flux melting 법에 기초하여 용체의 impeller교반과 gas bubbling 조작에 의한 마그네슘 scrap의 용해/정련기술을 개발하였다.
- (2) Mg 합금 용체내 Mn 및 Fe의 melt chemistry를 연구하여, 실 조업시 성분조정 지침을 제시하였고, 실 조업으로 그 유용성을 확인하였다.
- (3) 용체의 impeller교반과 gas bubbling 조작에 의한 탈수소 거동을 확립하여, 실 조업시 재생정련지금내 수소함량이 10 ppm 이하가 되는 조업조건을 제시하였고, 제조된 정련지금내 수소함량을 분석하여 검증하였다.
- (4) Scrap 비표면적의 변화에 따른 적정 flux 사용량을 결정하였고 통상의

경우 flux 사용량은 2.5-3.0%가 적당하였다.

- (5) Ladling법의 개선, 용탕펌프의 도입 및 일관조피장치의 활용으로 용탕발화에 의한 회수율 감소를 최소화하였고 주조시간을 단축하여, 1일 2 batch 조업이 가능하도록 하였다.
- (6) Mg 합금 용체의 청정도를 평가하는 기술을 확립하였다. Mg 합금 용체 내 부유하는 비금속개재물 함량을 LiMCA를 이용하여 in-situ, 실시간으로 측정하는 기술을 확립하였고, 부유하는 금속간화합물 함량을 균질화-재석출법을 이용하여 측정하는 기술을 확립하였다.
- (7) (1)-(6)의 조업 및 설비기술의 확립으로 평균 95%의 회수율로 다이 캐스팅용 재생정련지금을 제조할 수 있었고, 제조된 AZ91D 재생정련지금의 quality는 다음 표에서 보듯 Norsk-Hydro 일차지금과 유사하였다.

	본 연구 정련지금	Norsk Hydro 일차지금
<ul style="list-style-type: none"> ● 물리적/기계적 성질 <ul style="list-style-type: none"> - 표면 및 단면상태 - 인장강도 (MPa) - 연신율 (%) - 밀도(gr/cc) 	no defect 200 ± 9.8 7.7 ± 2.8 1.8	no defect 186~188 3.2~3.8 1.8
<ul style="list-style-type: none"> ● Mn 및 Fe 함량 	ASTM B93 만족 Mn : 0.17 - 0.23% Fe : 15-35 ppm	ASTM B93 만족
<ul style="list-style-type: none"> ● 금속간화합물 함량 	$\leq 8\text{ppm}$	$\leq 6.7\text{ppm}$
<ul style="list-style-type: none"> ● 비금속개재물 함량 	$2-15\text{ppm}$	$\leq 3.5\text{ppm}$
<ul style="list-style-type: none"> ● 수소함량 	$6.45 \pm 3.45 \text{ ppm}$	$4.56 \pm 3.55 \text{ ppm}$
<ul style="list-style-type: none"> ● Salt 함량 	$<10\text{ppm}$	$<10\text{ppm}$

- (8) 다이 캐스팅 적용시험결과 두께 1mm 이하의 박육제품 제조시는 일차지금과 70%까지 배합사용 가능하고, 두께 1mm 이상인 경우는 100% 재생정련지금을 사용하는 것이 가능함을 확인하였다.

◇ 타 스크랩의 recycling에 적용

- (1) 상기의 방법을 Mg-Mn 희생양극 제조시 발생한 clean scrap에 적용한 결과 용탕펌프와의 결합으로 회수율 91-92%로 재사용이 가능한 정련지금을 생산할 수 있었다.
- (2) Clean scrap 처리시 개발된 flux 용해법을 적용하여 Mg 가공 chip을 70-75%의 수율로 recycling할 수 있었다.
- (3) AZ91D old scrap은 동일방법으로 82%의 수율로 recycling할 수 있었다.

본 연구를 통해 용탕펌프는 마그네슘 용체를 대기과 접촉시키지 않고 pouring하는데 반드시 필요한 장비임을 확인하였다. 이를 보다 효과적으로 사용하기 위해서는 recycling 공정이 연속화 되는 것이 바람직하고, 이는 향후의 연구과제라 할 것이다. 부가하여, 마그네슘 용체내 비금속 개재물 함량을 실시간으로 측정하는 LiMCA의 재현성 확보연구도 계속할 필요가 있다고 사료된다. 그리고 본 연구의 기업화를 위해서는 국내 다이 캐스팅 시장이 성숙할 때까지의 잠복기가 있으리라 사료된다.

여 백

SUMMARY

I. Subject

Development of Recycling Process Technology for Light Metal Alloy Scraps

II. R&D Need and Object

The aim of the project is to develop the recycling technology of magnesium alloys utilizing scrap melting and refining processes.

The magnesium alloys have low specific gravity, good formability and machinability, which made them very attractive as structural materials for automobiles, airplanes, mobile computers and phones, etc. The demand of magnesium die casting alloys grows about 15 to 20% every year as the trend in automobile, telecommunication, optics, and computer industries is to make as light products as possible.

However, the average yield of die cast products is only about 50% and it is indispensable to develop scrap recycling technologies in order to reduce the production cost.

At present, all the alloys are 100% imported and the scrap is exported at very low price, which increases the cost of raw materials significantly and many manufacturers lose price competitiveness in the market.

Therefore, it is very important to develop process technologies to recycle domestic scrap to provide the end users with price competitiveness in the foreign markets. Moreover, the recycling technology of magnesium alloy scrap can be utilized to develop other recycling processes for aluminium, nickel, and titanium alloys.

III. Scope and content of R&D

In order to find the best operating conditions and improve productivity of the pilot plant, various operating conditions was changed and the new facilities were added. The work scope in the present study was summarized as follows.

◇ Clean scrap recycling

- Raw material : clean scrap
- Refining target :
 - Chemical composition : ASTM B93
 - Impurities : Fe<30ppm, H<10ppm, salt<10ppm
- Research items :
 - Stabilization of pilot plant operating skill and improvement of productivity
 - Melt chemistry of Mn and Fe in AZ91D melts for the control of Mn and Fe contents in refined ingots
 - Hydrogen removal by melt agitation and inert gas bubbling methods
 - Minimization of flux consumption
 - Ingot making technologies to suppress burning and to maximize recovery
 - Introduction of the melt pump and continuous ingot-making facility
 - Evaluation of melt cleanliness
 - In-situ analysis of non-metallic inclusions in magnesium melt by Magnesium LiMCA
 - Evaluation of content of inter-metallic particles
 - Quality evaluation of refined ingots
 - Die casting evaluation of refined ingots

◇ Old scrap recycling

- Recycling of Mg chips by the flux refining process
- Recycling of AZ91D old scrap by the flux refining process

IV. Conclusions and future plan

We developed the flux refining process for making the refined ingots from clean scraps which were suitable to use in the die casting shops. The established process was also successfully applied to recycle other scraps such as, Mg chips and old scraps. The detailed results are summarized as follows.

◇ Clean scrap recycling

(1) We developed a Mg alloy scrap refining process utilizing impeller stirring and inert gas bubbling methods with refining flux.

(2) Based on the mutual solubility data of Mn and Fe in the AZ91D melt measured in the present study, a practical guide line for controlling Mn and Fe contents in refined ingots was suggested and proved by pilot plant tests.

(3) The behavior of hydrogen removal from the melt was clearly analyzed by a diffusion controlled model and the estimated values well agreed with the measured hydrogen contents. Based on this result, the practical operating conditions were established to obtain refined ingots with the hydrogen content below 10 ppm.

(4) The appropriate flux consumption was determined as a function of the specific area of scraps. Generally, 2.5-3.0% flux consumption was suitable to maximize the recovery.

(5) Magnesium LiMCA was developed to measure the non-metallic inclusion content in magnesium melts. The content after 60 minutes

settling was less than 7 ppm, which was about two times higher than that of the primary ingots.

(6) Modification of the ladling process or combination of the pump for melt transfer and the continuous ingot making facility suppressed the melt burning and improved the recovery up to 95%. These also reduced the pouring time per 250kg from 90-120 minutes to 20-30 minutes. Thus, it was possible to produce two batches of refined ingots per a day.

(7) Quality of refined ingots produced by combination of technologies (1) - (6) was summarized as the following table, showing the quality of refined ingots was similar to that of the primary ingots.

	Refined ingots (The present work)	Primary ingots (Norsk Hydro)
<ul style="list-style-type: none"> • Physical/Chemical properties - Surface and Cross section - T.S. (MPa) - Elongation (%) - Density(gr/cc) 	<p>no defect</p> <p>200 ± 9.8</p> <p>7.7 ± 2.8</p> <p>1.8</p>	<p>no defect</p> <p>186~188</p> <p>3.2~3.8</p> <p>1.8</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Mn and Fe contents 	<p>ASTM B93</p> <p>Mn : 0.17 - 0.23%</p> <p>Fe : 15 - 35 ppm</p>	<p>ASTM B93</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Intermetallics 	<p>≤ 8ppm</p>	<p>≤ 6.7ppm</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Non-metallic inclusions 	<p>2-15ppm</p>	<p>≤ 3.5ppm</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Hydrogen 	<p>6.45 ± 3.45 ppm</p>	<p>4.56 ± 3.55 ppm</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Salt 	<p>< 10ppm</p>	<p>< 10ppm</p>

(8) By die casting tests, the mixing ratio of refined ingots to primary ingots without causing deterioration of the product quality was determined; the tolerable mixing ratio were (a) up to 70% for die

castings with the thickness of less than 1 mm and (b) up to 100% for thicker die castings than 1 mm.

◇ Application of the flux refining process to recycle other scraps

(1) The established flux refining process successfully applied to recycle Mg-Mn clean scraps generated from the process of making sacrificial anodes. The recovery was 91-92% when the melt was poured by the melt pump.

(2) The recovery was 70-75% when the flux refining applied to recycle Mg chips. In the case of old scraps, the recovery was 82%.

In the present study, the melt pump was proven to be a powerful equipment to transfer magnesium melts without contact of the melt to the air. In order to use the pump more effectively, it was necessary to change the recycling process from the batch type to the continuous type. This would be a topic for future work. In addition, Mg LiMCA reproducibility test should be conducted in future to in-situ evaluate the non-metallic inclusion content in magnesium melts and commercialize it. In terms of commercialization of the flux refining process developed in the present study, we think it takes a few or several years until the domestic market for refined ingots matures.

여 백

CONTENTS

Summary

Chapter 1. Introduction	1
Section 1. Use of magnesium alloys and future demand	1
Section 2. Scrap sources and need for recycling	7
Section 3. R&D planing	9
1. Set up of Aim	9
2. Outline of R&D content	15
3. R&D methodology	16
Section 4. Aim of R&D	17
1. Final Goal	17
2. Research contents	18
Chapter 2. Aim and content of R&D	21
Section 1. Status of scrap recycling technologies and their applications	21
1. Salt Furnace Process	21
2. Two Furnace Process	23
3. Flux melting Batch Process	25
4. Evaluation of suitable technology for domestic market	25
Section 2. Need for domestic scrap recycling	28

Chapter 3. Fundamental Results of Flux Refining · 31

Section 1. Melt chemistry of Mn and Fe in molten magnesium alloys ·····	31
1. Interaction between the iron crucible and AZ91D melt ·····	32
2. Mutual solubility of Mn and Fe in AZ91D melt ·····	60
3. Analysis of precipitates ·····	78
4. Summary and application to the recycling process ·····	89
Section 2. Non-metallic inclusions in AZ91D melts ·····	99
1. Principle of LiMCA ·····	100
2. LiMCA unit ·····	102
3. Probe design for magnesium LiMCA ·····	106
4. Results and discussion ·····	107
Section 3. Hydrogen removal in scrap melt ·····	122
1. Water model tests ·····	123
2. Pilot plant tests ·····	150
Section 4. Evaluation of key processes in magnesium scrap refining ·····	163

Chapter 4. Pilot plant operation ····· 169

Section 1. Installation of pilot plant and operation method ·····	169
1. Pilot plant layout ·····	169
2. Design, manufacturing and installation of main equipments ·····	170
3. Operation procedure ·····	174

Section 2. Results	183
1. Determination of appropriate flux consumption	183
2. Improvement of ingot-making procedure	192
3. Evaluation of refined ingots	199
4. Evaluation of pilot plant tests	207
5. Evaluation of production cost	208
Section 3. Application to recycling of other scraps	216
1. Mg-Mn clean scrap	216
2. Old scraps	217
Section 4. Evaluation of the flux refining process	219
1. Melting process	219
2. Refining process	221
3. Ingot making process	226
Chapter 5. Conclusions	227
Chapter 6. Future plans	233
References	237

Appendix : Sub-Contract project report

여 백

목 차

요약문

제 1 장 서 론	1
제 1 절 마그네슘의 용도와 수요전망	1
제 2 절 마그네슘 Scrap의 발생원과 Recycling의 필요성	7
제 3 절 개발과제의 도출 및 접근방법	9
1. 사업화 목표의 설정	9
2. 기술개발과제의 도출	15
3. 기술개발 접근방법	16
제 4 절 연구개발 목표 및 내용	17
1. 최종목표	17
2. 연구내용	18
제 2 장 국내외 기술개발 현황	21
제 1 절 스크랩 Recycling 기술개발 및 실용화 현황	21
1. Salt furnace process	21
2. Two Furnace Process	23
3. Flux Melting Batch Process	25
4. 공정기술의 평가와 국내적용기술에 대한 검토	25
제 2 절 국내에서의 scrap recycling 필요성	28

제 3 장	마그네슘 합금 스크랩 정련	
	요소기술개발 및 결과	31
제 1 절	용융 마그네슘합금내 Fe 및 Mn의 거동	31
1.	철도가니와 AZ91D 합금용체와의 상호작용	32
2.	AZ91D 액상내 Fe 및 Mn의 용해도	60
3.	평형 정출물상의 분석	78
4.	Recycling 공정응용에 대한 검토	89
제 2 절	AZ91D 합금내 비금속개재물	99
1.	LiMCA의 원리	100
2.	LiMCA의 구성 및 실험방법	102
3.	마그네슘용 LiMCA probe의 구성	106
4.	결과 및 고찰	107
제 3 절	마그네슘 용체의 탈수소 연구	122
1.	수모델 실험	123
2.	실 용해/정련시험에 의한 탈수소 연구	150
제 4 절	마그네슘 Scrap정련 요소기술의 응용방안	163
제 4 장	Pilot Plant 설치와 조업	169
제 1 절	Pilot Plant의 설치 및 운전방법	169
1.	공장 layout	169
2.	주요장치 설계·제작 및 설치	170
3.	조업순서 및 방법	174
제 2 절	Pilot Plant 시험결과	183
1.	적정 flux 사용조건의 결정	183

2. 조괴방법의 개선	192
3. 재생정련지급 평가	199
4. 조업성적 평가	207
5. 재생지급 제조원가 분석	208
제 3 절 타 스크랩의 recycling에의 적용	216
1. Mg-Mn 마그네슘 희생양극 스크랩의 처리	216
2. Old 스크랩의 처리	217
제 4 절 Flux 용해/정련에 기초한 recycling 공정평가	219
1. 용해공정의 검토	219
2. 정련공정의 검토	221
3. 주조공정의 검토	226

제 5 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도... 227

제 6 장 연구개발결과의 활용계획... 233

제 1 절 활용대상 기술	233
제 2 절 활용계획 및 방안	234

참고문헌... 237

부록 : 위탁연구 보고서

제 1 장 서 론

제 1 절. 마그네슘의 용도와 수요전망

마그네슘은 대표적인 경량금속 소재로서 구조용소재로서 가장 많이 사용되는 실용금속재료에 비하여 경량성, 절삭성, 감쇄성(진동흡수성), 寸法안정성, 주조성이 매우 우수한 금속이다. 이러한 특성을 요약하면 다음과 같다.

- 경량성 : 비중은 1.8정도로서 알루미늄의 2/3, 철의 1/4에 불과하여 실용 금속재료중 比強度(단위중량당 강도)가 가장 크다.
- 절삭성 : 절삭저항이 작으므로 매우 빠른 속도로 기계가공이 가능한 금속으로서 기계가공에 요하는 동력은 철강재의 1/10, 알루미늄의 1/3 정도이다.
- 감쇄성 : 재료가 耐久限度이하의 응용사이클(진동)을 받을 때, 그 에너지를 熱로 흡수하여 소산시키는 감쇄능력은 制振合金인 Al-Zn, Cu-Al-Ni과 동등한 수준이다.
- 촌법성 : 100℃ 장시간 유지시의 촌법 안정성이 뛰어나 사실상 변형이 거의 일어나지 않는다.
- 주조성 : 주조성과 성형가공성이 매우 우수하여 성형시의 에너지비용은 알루미늄의 75%, 철강재의 30% 정도이다.

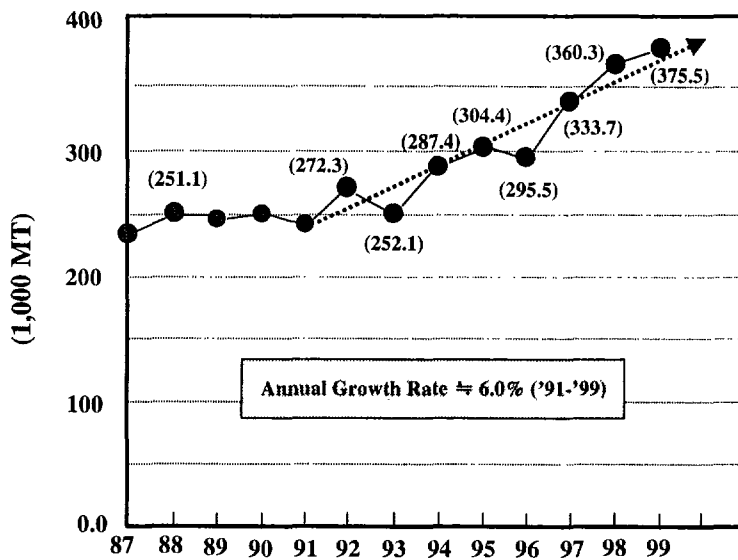
마그네슘의 산업용도는 알루미늄합금용이 수요의 50%정도를 차지하고 있으나 상기와 같은 특징 때문에 다이캐스팅(Diecasting,D/C)제품을 위시한 구

조용 또는 부품용 소재로서의 용도가 증가하고 있다. 구조재로서의 사용례를 [표 I-1-1]에 총괄하였다. 특히 경량성, 성형성, 내진성 등의 특성이 자동차에의 적용을 자극하여 자동차 부품제조를 위한 D/C성형용 마그네슘의 수요가 증가하고 있다. 그림 I-1-1에 세계 마그네슘의 수요추이를 나타내었는데 총수요는 90년대 이후 연간 6% 정도로 증가하고 있음을 알 수 있고, 1999년도에는 일차지급을 기준으로 380,000톤의 마그네슘을 소비하였다. 그림에서 보듯 알루미늄 합금 수요의 경우 경량합금의 수요증가에 기인하여 연간 약 2.6%로 증가하고 있고, 고급 철강제의 수요에 기인하여 마그네슘 탈황제로의 소비량도 연간 5.6%로 증가하고 있다. 이에 비해 D/C용 마그네슘의 수요는 자동차용, 항공기용, 전자부품용으로의 수요증가에 힘입어 연간 약 28% 씩 신장되고 있음을 알 수 있다¹⁾. 따라서 90년대 이후의 마그네슘 총수요의 증대는 D/C용 마그네슘의 수요증가 때문인 것으로 분석된다. 이러한 증가 추세라면 2001년도에는 D/C용 마그네슘의 수요는 연간 150,000톤을 상회할 것이라 추정된다. [표 I-1-2]에 현재 실용중인 자동차용 마그네슘 부품을 열거하였는데, 미국과 유럽의 경우 엄격한 배기가스 규제와 에너지절약의 필요성 때문에 미국의 자동차3사(GM, Ford, Chrysler)를 비롯하여 유럽의 Wolkswagen, Porche, Volvo, Benz등의 자동차에 마그네슘 부품화가 상당히 진전되고 있다. 일본의 경우에는 미국이나 유럽에 비하여 마그네슘 부품사용이 진전되지 않고 있으나 최근에는 Toyota, Honda, Mazda등에서 steering coulumn, lock housing, head cover, wheel, steering wheel 등의 부품을 마그네슘으로 대체하고 있는 경향이다.²⁾

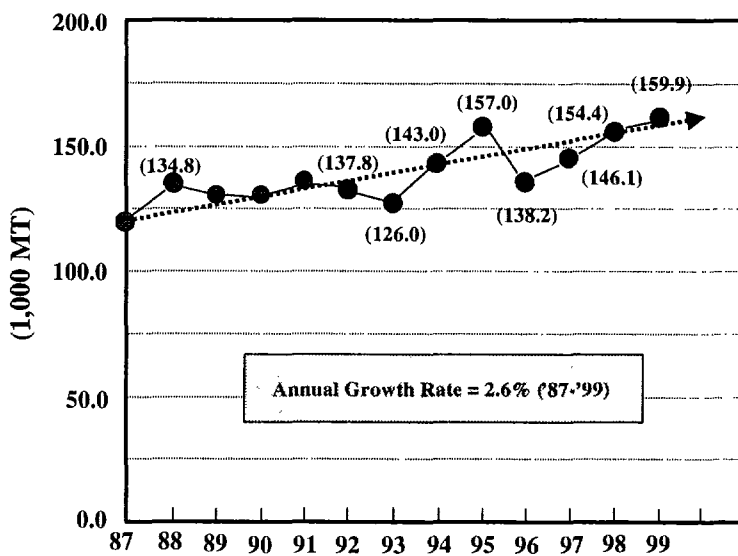
국내의 경우에도 연비절감을 위한 자동차 경량화 추세와 전기, 전자, 정보통신기기의 경박단소화 추세에 따라 수요가 증가하고는 있으나 알루미늄 합금 첨가용으로의 수요증가가 대부분이고, D/C용으로의 마그네슘 합금의 수요증가는 미미한 실정으로 현재 연간 약 700-1000톤 정도로 추산된다.

표 I-1-1. 구조용소재로서의 마그네슘 합금의 응용처.

구 분	사 용 용 도
육상 수송기기	crank case, gear box, cover, wheel, frame, hub
산업용 기기	공작용 치구, 인쇄롤, 인쇄판, 定盤, 선박용container 織機부품, 휴대용기기
전기, 통신기기	휴대용통신기body, housing류, case류, 컴퓨터부품 영상기기부품, 스피커frame, stereo peak-up
광학용 기기	카메라, 영사기, 쌍안경등의 body, TV또는 video용 카메라의 frame, 영사기기case
레저, 스포츠용품	야구bat, 보호마스크, 테니스라켓, 양궁handle 스키용금구, 볼링핀, 낚시용릴, 베드민튼조인트
항공우주관계	제트엔진부품, wheel, 의자, 창틀, 보조날개 해리콧타부품, 인공위성 부품
군수용품	텐트후레임, 운반구, 미사일부품
원자력관계	연료피복재
잡화, 기타	가방, wheelchair frame, 義足, 문구류

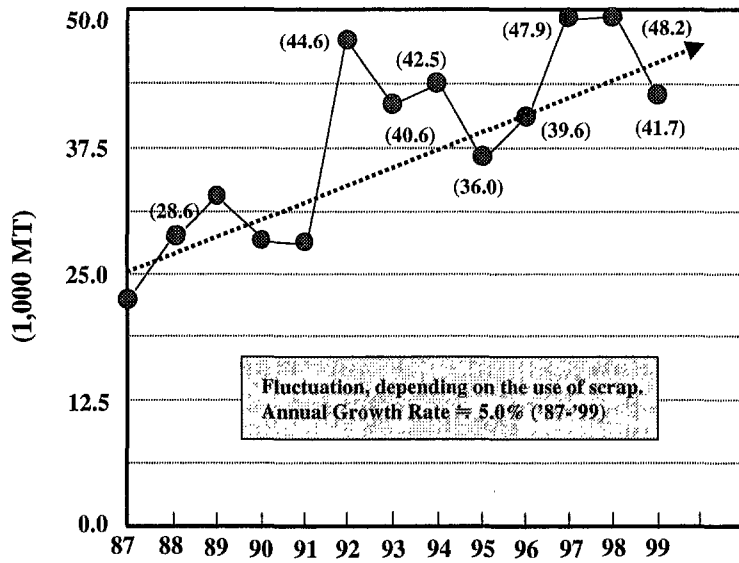


(a) 총수요량

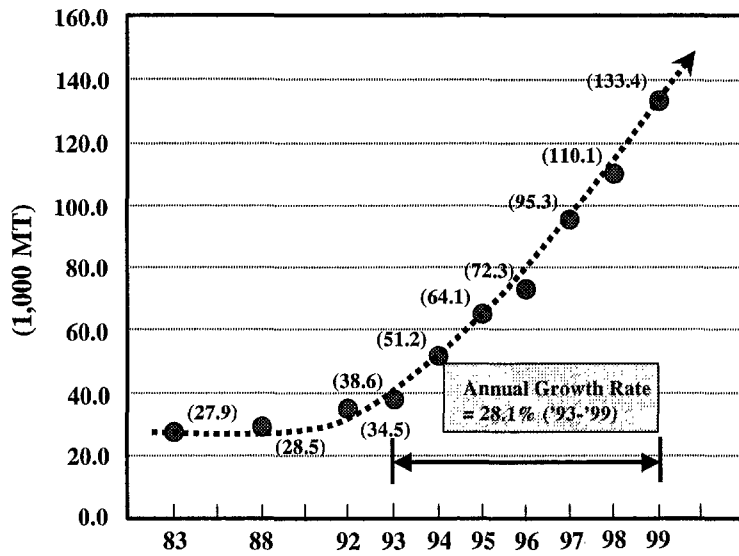


(b) Al 합금 첨가용

그림 I-1-1. 마그네슘 일차지급의 연도별 수요변화.



(c) 탈황제용



(d) D/C용

그림 I-1-1. (계속).

표 I-1-2. Mg 합금으로 제조되는 자동차용 부품 (국별).

APPLICATION	Japan	U.S.A	EUR.	Korea	S. A.	China
Seat Frames			●	○		
Clutch Housings		●	●		●	●
Manual Transmission Housings	●	●	●		●	●
Steering Wheel Cores	●			○		
Steering Column Components	●	●	●			
Cylinder Head Covers	●	●	●	○		
Accessory Drive Brackets		●				
Instrument Panels	●		●	○		
Wheels	●		●			
Brake & Clutch Pedal Brackets		●				
Oil Pump Housings			●			
Oil Filter Adapters		●				
Engine Oil Pans			●			
Door Handles			●			
Fuel Intake Manifolds	●	●				
EGR System Valve Cover		●				
Automatic Transmission Stators		●				
Automatic Transmission Pistons		●				
Decorative Nameplates		●				
Window Motor Housings		●				
Radio Amplifier Housing & Covers		●				
Seat Motor Housing			●			
Mirror Brackets		●				
Turbo Supercharger Components			●			
Headlight Retainers		●				
Head Cover	●	●				
Air Cleaner Housing		●				
Distributor		●				
T/M Oil Pipe Retainer		●				
Engine Block		●				
Key Lock Housing	●			●		

제 2 절. 마그네슘 scrap의 발생원과 recycling의 필요성

일반적으로 금속재료의 scrap 발생원은 크게 두가지로 나누어진다. 하나는 주조나 성형가공등의 제품공정에서 발생하는 scrap이고, 다른 하나는 제품의 사용년한이 경과하여 폐기되는 제품scrap이다. 마그네슘의 경우에도 예외가 아니나 마그네슘은 가격이 알루미늄의 2배 정도의 고가의 금속이기 때문에 발생scrap을 회수하여 재활용하는 recycling system은 성형가공산업의 원가절감에 필연적인 과제가 되고 있다. 특히 수요량이 크게 신장되고 있는 다이캐스팅 제품의 경우에는 투입원료 대비 제품회수율이 50 %정도에 불과하여 공정발생 scrap의 회수이용이 매우 절실한 분야이다. 그림 I-2-1에 마그네슘 다이캐스팅(D/C) 공정의 물질수지도를 표시하였는데 각각의 단위공정에서 발생하는 scrap 은 다음과 같다.

- 용해과정의 산화에 의한 dross : 4%
- 주조불량에 5rejected scrap : 2%
- runner, sprue, gate등의 trimming scrap : 40%
- 제품의 기계가공 chip scrap : 3.5%
- 기타 : 0.5%

위에서 rejected scrap과 trimming scrap는 불순물의 혼입이 비교적 적은 소위 **clean scrap**이라고 불리우는 것으로서 재활용의 주요대상이 되는 것은 바로 이것이다. 알루미늄의 경우 clean scrap은 특별한 정련처리를 하지않아도 단순 재용해 사용이 가능하나 마그네슘 D/C의 경우에는 (1) 철도가니

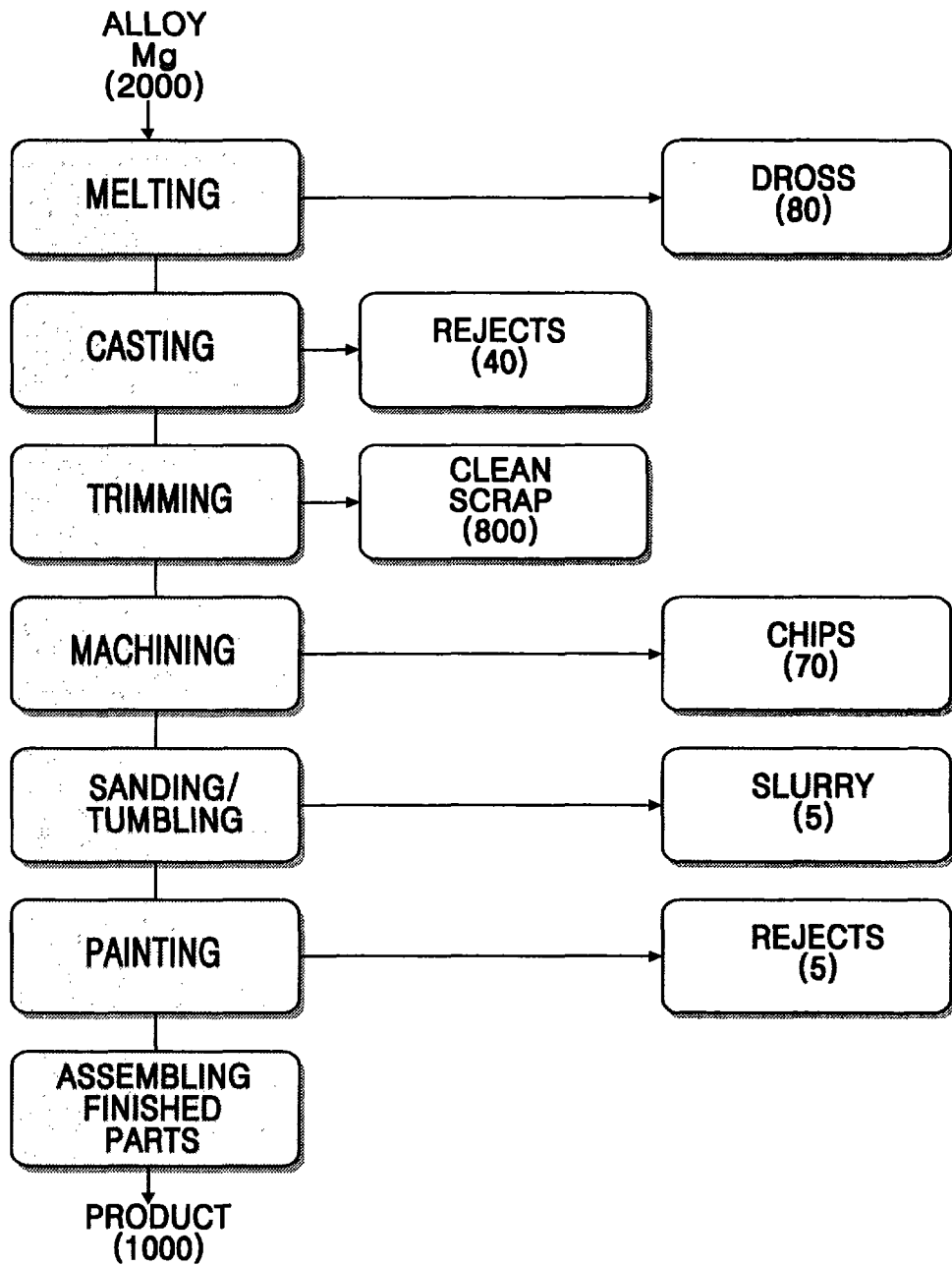


그림 I-2-1. Mg 합금 D/C공정에서의 물질수지.

나 주조용구로부터 Fe성분이 합금내에 누적되고, (2) 대기중의 수분으로 표면산화물이 생성되어 용해과정에서 비금속개재물로 잔존하며, (3) 표면부착 수분이 용해중에 분해하여 금속중의 수소농도를 증가시키므로 반드시 정련 처리에 의하여 불순물을 제거해야 재사용이 가능하다.³⁾

전술한 바와같이 향후 자동차에 적용하는 마그네슘부품의 증가가 예상되므로 D/C 공정에서 발생하는 scrap량도 이에 비례하여

증가할 것이다. 세계 적인 마그네슘 공급업체인 Norsk-Hydro사가 예측하고 있는 자동차용 마그네슘 수요전망치⁴⁾에 기초하면 [표 I-2-1]에서 보는바와 같이 2000년도에 D/C 공정에서 발생하는 clean scrap량은 연간 65,000톤이 될것으로 추정된다.

제 3 절. 개발과제의 도출 및 접근방법

1. 사업화 목표의 설정

마그네슘 scrap recycling은 다음과 같은 세가지 형태로 이루어 진다.

- (1) 일차지금을 생산하는 마그네슘 제련업체에서 자가발생 scrap이나 user scrap을 수집하여 처리하는 형태.
- (2) 마그네슘 다이캐스팅(D/C)업체에서 자가발생 scrap을 재생처리하는 형태.
- (3) D/C 업체에서 위탁받은 scrap이나 시중의 수집scrap을 처리하여 재생지금을 제조하는 전문적인 secondary smelter형태.

표 I-2-1. 다이 캐스팅 공정 발생 스크랩 량.

(단위 : 1,000톤)

YEAR	'91	'92	'93	'94	'95	'96	'97	'98	'99	2000
N o r t h America	5.9	8.3	9.6	12.5	17.5	22.8	24.8	28.5	32.7	37.7
Europe	3.0	3.1	2.6	3.1	3.6	5.1	6.4	8.1	10.1	12.5
Japan	0.7	0.7	0.9	1.4	2.4	3.3	4.4	5.9	8.0	10.8
Other	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	2.6	2.7	2.9	3.2	3.5
Total	12.0	14.5	15.5	19.4	26.0	33.8	38.3	45.4	54.0	64.5

국내에는 마그네슘 제련업체가 없을뿐만 아니라 수요업체인 D/C성형업체도 중소규모이므로 자사에서 발생하는 scrap량은 연간 수십 내지 백톤대 미만일 것이므로 D/C업체의 자가발생 scrap 처리를 목적으로 하는 기술개발이나 사업화는 적합하지 않다. 따라서 본연구사업에서는 국내실정에 적합한 (3)의 경우를 전제로 하여, 외부scrap만을 전문적으로 처리하여 재생지금을 제조하는 *secondary smelter 형태의 사업화*를 최종목표로 하고 여기에 필요한 기술개발목표를 설정하였다. 사업화를 위한 scrap의 순환경로와 재생지금의 수요처를 그림 I-3-1에 나타내었다. 즉 scrap source는 우선 1단계로 D/C공정에서 발생하는 clean scrap을 정련하여 D/C용 재생지금을 제조하여 상품화하고, 제2단계로 제품폐기 old scrap을 정련하여 수요자 요구에 대응하는 일반산업용 재생지금을 상품화하는 사업화를 상정하였다.

재생지금 제품은 clean scrap의 정련에서는 자동차부품으로 수요가 가장 많은 *D/C용 합금지금으로 ASTM규격의 AZ계열과 AM계열합금*을 개발 대상으로 설정하였다. 참고로 그림 I-3-2에 북미지역에서 자동차에 사용되는 마그네슘합금의 종류와 수요추세를 나타내었는데¹⁰⁾ AZ계열과 AM계열의 합금이 수요의 대종을 이루고 있으며, 이는 국내의 경우에도 예외일수 없을 것이다. ASTM에서 규정하고 있는 AM 및 AZ계열의 합금성분규격을 [표 I-3-1]에 나타내었다. 한편 old scrap의 정련에 의한 재생지금은 수요자 용도에 따라 일정치 않을 것이나, 마그네슘수요의 50%를 차지하는 *알루미늄합금용 Mg-Al모합금*을 상품화 대상으로 상정하고 기타는 수요자요구에 대응하는 재생지금이 될 것이다.

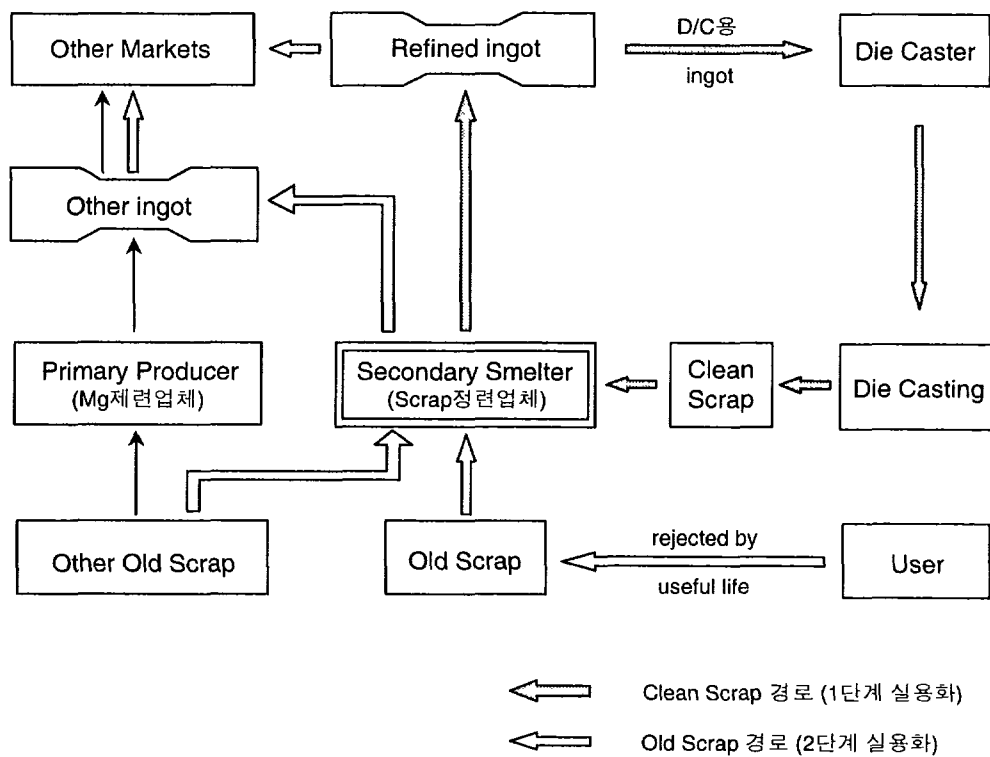


그림 I-3-1. Mg die cast 합금의 recycling route.

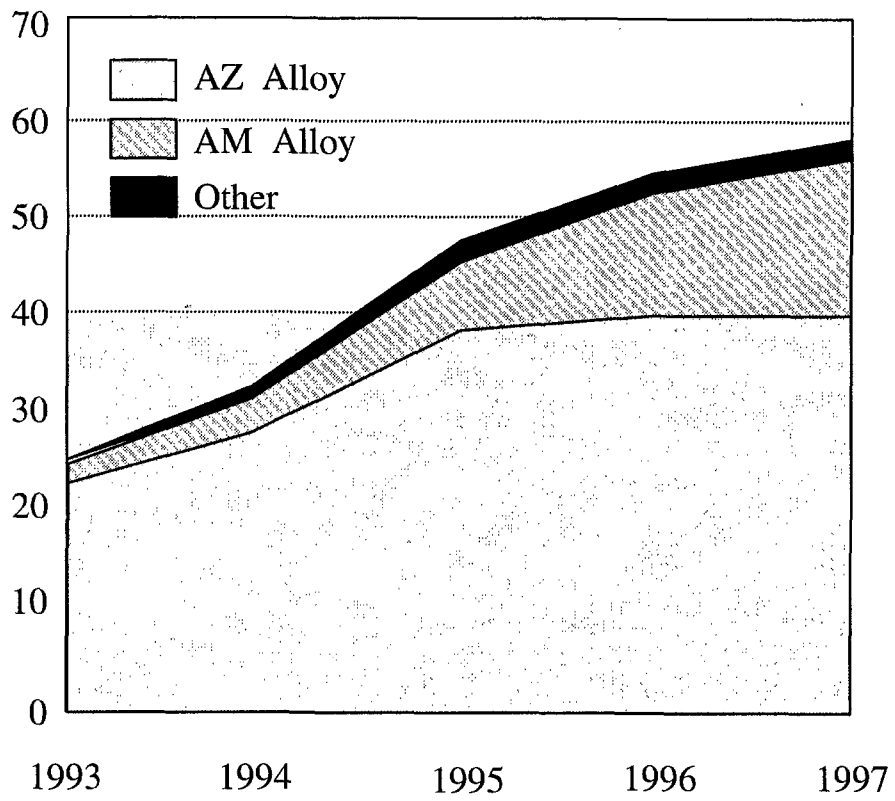


그림 I-3-2. 북미에서의 마그네슘 합금별 다이 캐스팅 수요.

표 I-3-1. AZ 과 AM 계열 합금의 ASTM 규격.

종 류	화 학 성 분							
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe	Mg
AZ63	5.3-6.3	2.5-3.5	0.15-0.35	<0.3	<0.25	<0.01	-	balance
AZ91C	8.1-9.3	0.4-1.0	0.13-0.35	<0.3	<0.10	<0.01	-	"
AZ91D	8.5-9.5	0.45-0.9	0.17-0.4	<0.05	<0.025	<0.001	<0.004	"
AZ91E	8.1-9.3	0.4-1.0	0.1-0.35	<0.2	<0.015	<0.001	<0.005	"
AZ92A	8.3-9.7	<0.3	0.1-0.35	<0.3	<0.2	<0.01	-	"
AM20	1.6-2.6	<0.2	min. 0.1	<0.10	<0.010	<0.002	<0.005	"
AM60	5.6-6.4	<0.20	0.26-0.5	<0.05	<0.008	<0.001	<0.004	"
AM100A	9.3-10.7	<0.3	0.1-0.35	<0.3	<0.1	<0.01	-	"

2. 기술개발과제의 도출

Scrap refining process로서는 위에서(제2장/제1절/4항) 검토한 바와 같이 **flux용해법에 기초한 batch process**를 대상으로 하여 이에 필요한 설비/조업 기술을 개발과제로 설정하였으며, 주요 개발대상기술은 다음과 같다.

가. 설비기술

- 용해/정련설비, ingot주조설비, 용탕펌프 및 기타 부대장치의 설계 및 제작
- 조업시의 설비운전 및 maintenance 기술

나. 용해기술

- Flux 이용 무산화 용해기술
- 산화dross 저감화 용해기술

다. 정련기술

- Flux정련 단위조작기술
- 금속계, 가스계 불순물 및 비금속개재물 제거기술
- 합금성분 조정기술

라. 주조기술

- 용탕관리 및 이송기술
- 재생지금 무결함 주조기술

마. 품질관리 및 평가기술

- 용탕청정도 및 성분관리기술
- 비금속개재물, 금속간화합물 및 가스계 불순물 정량방법

3. 기술개발 접근방법

전 단계 연구에서는 실험실적 연구를 통하여 장치요인과 정련반응 요인에 관한 요소기술을 검증하였고, 이에 기초하여 scale-up장치의 pilot plant 시험조업을 하였으므로, 금번 단계에서는 전 단계의 pilot plant 설비의 일부를 보완하고 이를 이용하여 실용기술로서의 가능성을 실증하고 설비기술의 안정성과 조업기술의 재현성을 확보하고자 한다. 이후 시장환경에 맞추어 상업화를 위한 양산설비의 설치와 시험조업을 통한 양산기술의 확립에 의하여 사업화 되리라 사료된다.

연구추진주체로서 KIST와 참여업체가 공동으로 추진하도록 계획하였으며, scale-up 시험시 얻어진 공정관리 know-how가 기업체로 바로 이전되도록 계획하였다. 이외에 공식적인 연구진에는 포함되어 있지 않으나 pilot plant test용 원료(scrap)의 제공과 재생지금 시제품의 적용시험에는 수요업체인 다이캐스팅(D/C)업체를 참여시킴으로서 실용기술로서의 적합성을 평가하였다. 이와같이 연구개발의 추진체계를 **연구기관(KIST)-기술실시업체-제품수요업체(D/C 성형업체)**의 삼자가 협력하는 구도로 구성하므로서 개발기술의 실용성을 R&D 단계에서 검증할수 있도록 하였다.

제 4 절. 연구개발 목표 및 내용

1. 최종목표

◇ 기술개발 목표

마그네슘 스크랩을 재용해, 정련하여 재생지금을 제조하는 scrap recycling기술을 개발함.

- 마그네슘 성형공정 발생 clean scrap의 정련에 의한 D/C용 재생지금 제조기술의 개발.
- 마그네슘 제품폐기 old scrap의 정련에 의한 재생지금 제조 기술의 개발.

◇ 정련품질 목표(D/C용 재생지금 품질기준)

- 불순물 농도 : Fe < 40 ppm, H < 10 ppm,
- Salt 함량 < 10 ppm

◇ 상품화 목표

- D/C용 재생지금 : ASTM 규격의 AZ 및 AM계열 합금지금
- 기타 재생지금 : 알루미늄 합금용 및 일반산업용 지금

2. 연구내용

- 가. Clean 스크랩 recycling 공정 안정운용기술 확립 및 생산성 최대화 연구
- 적정 flux 사용량의 확립 : 회수율을 최대로 하는 최소한의 flux 사용량을 결정.
 - 성분조정기술의 확립 : ASTM B93 규격에 적합한 재생지금 제조를 위한 성분조정기술 확립
 - 철제 도가니와 AZ91D 합금 용체와의 반응성 조사
 - AZ91D 및 AM60B 합금내 Mn 및 Fe의 상호용해도 조사
 - Mn첨가량에 따른 재생지금내 성분변화 diagram 작성.
 - 탈수소조건의 확립 : Mg 용체의 수소용해도 측정과 용체교반 및 bubbling조건하의 탈수소거동 해석.
 - 적정 주조방법의 확립 : 주조시 용탕 발화에 의한 손실을 최소화하는 ladling 법의 확립과 용탕펌프와 일관조괴장치의 도입
 - 1일 2batch 조업연구 : 생산성 향상 방안 모색이 목적
 - 회수율로 평가
- 나. 마그네슘 합금 용탕의 청정도 평가 연구
- LiMCA에 의한 in-situ 실시간 비금속개재물 함량 측정 연구.
 - 금속간화합물 함량 평가 연구
- 다. 재생정련지금의 평가 연구
- 화학성분 및 기계적특성 : 통상적인 분석법 및 특성시험법 이용.
 - 수소함량 분석법 : Modified Hot Extraction법 고안에 의한 측정.
 - Salt 함량 분석법

- 조직검사 및 개재물상 분석 : 현미경, SEM, EPMA, X-ray 분석

라. D/C공정 적용시험 : 기계적 성질, 불량율 및 주조성 평가

마. 타 스크랩에 flux 용해/정련기술의 적용 연구

- Mg-Mn 희생양극 clean 스크랩
- 마그네슘 가공 chip
- old 스크랩

여 백

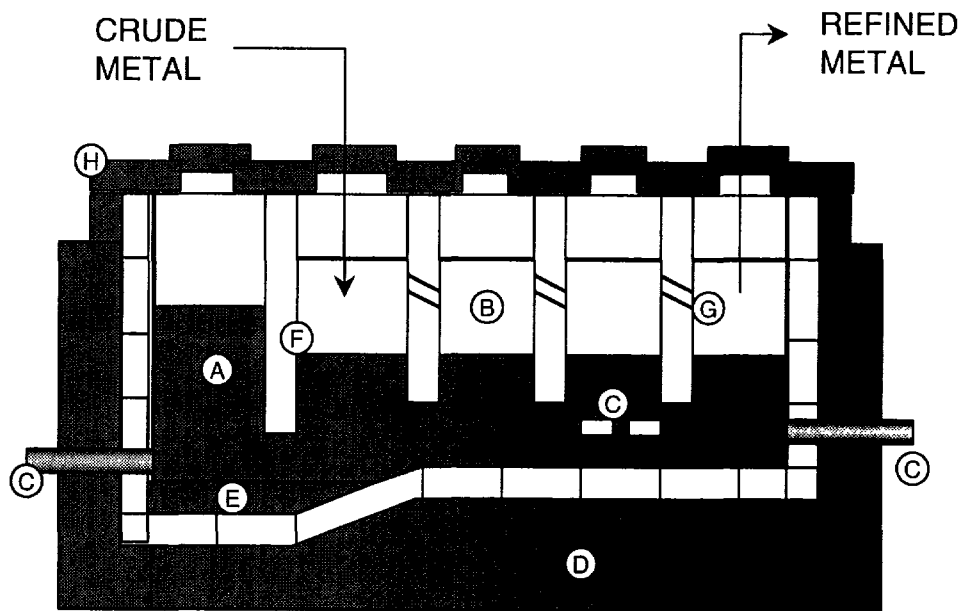
제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 스크랩 Recycling 기술개발 및 실용화 현황

국내에서는 자동차 부품을 제조하는 다이캐스팅 성형업체에서 자가발생 scrap의 처리를 위하여 정련기술개발이 시도된바 있으나 실행단계에는 이르지 못하고 계획이 중단되어 국내의 연구개발사례는 전무한 상태이고, 본연구개발사업이 실용화를 위한 최초의 시도라고 볼수 있다. 그러나 歐·美·日 등 진국에서는 1차지금을 제조하는 마그네슘 제련업체, 마그네슘 제품을 제조하는 다이캐스팅(D/C) 성형업체, scrap만을 전문적으로 처리하는 재생지금 제조업체(secondary smelter)에서 scrap 종류나 처리량등의 local condition을 고려하여 독자적인 기술을 개발하여 실용화하고 있다. 이하에 대표적인 실용 기술 예를 소개한다.

1. Salt furnace process^{5),6),7)}

마그네슘 제련업체인 캐나다의 Norsk Hydro 사에서 개발된 기술로서 마그네슘 전해제련로와 유사한 형태의 정련로(salt furnace)를 사용하는 것이 특징이다. 정련로의 구조는 그림 II-1-1에서와 같이 overflow hole을 갖는 여러개의 분리챔으로 나뉘어져 있어 일종의 다단식 반응로의 구조로 되어있다. 하부에 침적된 salt를 통전하여 가열하며 좌측입구에서 장입되는 scrap을 보호가스 분위기하에서 용해한다. 용해된 금속은 overflow hole을 통하여 각각의 반응실을 통과하는 과정에서 비금속개재물이나 염화물등의 불순물이



- | | | |
|---------------------|--------------------|----------------------|
| A - Salt Melt | D - Refractory | G - Metal Port |
| B - Magnesium Metal | E - Sludge | H - Refractory Cover |
| C - Electrodes | F - Partition Wall | |

그림 II-1-1 Salt Furnace의 개략도.

제거되어 하부로 침강하고 정련된 용융금속은 우측의 마지막 용탕조에서 얻게 되는 일종의 연속식 정련방법을 공정기술의 특징으로 하고 있다. Salt furnace process에서 제조된 재생지금의 품질을 보면, 화학성분은 ASTM규격을 만족하며 기계적 특성은 인장강도 217.7 ± 8.4 MPa, 항복강도 143.5 ± 12.6 MPa, 연신율 2.9 ± 0.7 % 로 일차지금의 특성과 대등하거나 우수한 고품질의 합금지금 제조가 가능하다고 보고되고 있다.

2. Two furnace process⁸⁾

이 방법도 Norsk Hydro사에서 개발된 것으로서 전자의 Salt furnace process가 제련업체용으로 개발된 것이라면 Two furnace process는 다이캐스팅 공장에서 적용할 목적으로 개발된 것이다. 공정기술의 특징은 용해로와 주조로로 구성되어 있는 점인데 주로 비금속 개재물의 제거에 초점을 두고 있다. 즉, 그림 II-1-2에 보인바와 같이 scrap이 장입되는 용해로에서 skimming 작업에 의하여 용탕표면의 dross나 비금속 부유물을 충분히 제거한후 melt이 송관을 통하여 용탕을 주조로에 옮겨 사이폰관을 통하여 주조한다. 용해나 이송과정에서 대기와의 접촉이 없으며 SF₆ 가스분위기에서 용탕이 관리되고 표면산화물의 혼입이 차단되므로 sludge나 dross의 발생을 최소화 할 수 있고 비금속개재물의 제거에도 매우 효율적인 것으로 보고되고 있다. 특히 주조로의 온도를 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 제어하여 100%scrap을 사용한 다이캐스팅에서도 고품질의 캐스팅제품을 재현성 있게 제조 할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이와 유사한 방법으로서 Dow Chemical에서 개발된 기술도 용해로와 주조로로 구성되어 있는데, 비금속개재물의 제거를 위하여 주조시에 용탕filter를 사용하는 점에서 Norsk Hydro법과 차별화 된다.⁹⁾

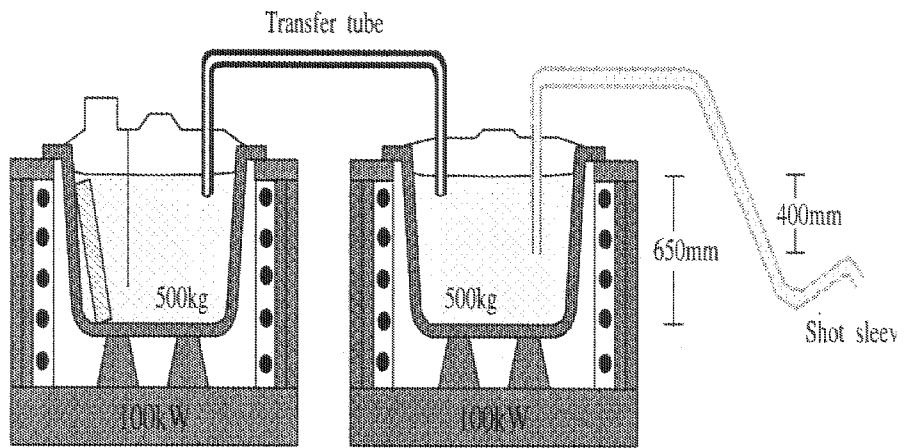


그림 II-1-2. Two Furnace Process의 개략도.

3. Flux melting batch process³⁾

앞에서 기술한 두가지 방법은 비산화성 가스분위기를 사용하는 fluxless melting방식인데 대하여 여기에서의 방법은 flux를 사용하여 용해하는 flux melting방식이다. 즉 용탕의 상층부에 형성된 용융flux층에 의하여 용탕의 산화손실을 방지하고, 용탕중을 침강하는 flux에 비금속개재물이나 반응생성물을 흡착시켜 제거한다. 금속계불순물은 합금성분의 조정에 의하여 금속간화합물을 형성시켜 제거하고, 수소와 같은 가스계 불순물은 염소가스를 투입하여 HCl 가스로 제거하는 것이 효과적이나 장치제어가 까다롭고 환경오염 때문에 최근에는 염소가스는 사용되지 않고 있다. 처리후에는 불순물을 함유한 sludge가 용해로의 하부에 침적되기 때문에 용해로를 자주 청소해야하는 단점이 있다. Batch식 조업방법이므로 생산성은 좋지않으나 장치조작이 비교적 간편하고 정련기술에 따라서는 금속계 또는 가스계 불순물도 효과적으로 제거할 수 있는 장점이 있다. 일본의 Onoda사에서 이 방식을 채용하고 있는데 품질규제가 엄격한 D/C용 재생지금의 제조가 가능하고 회수율도 90%이상인 것으로 보고되고 있다.

4. 공정기술의 평가와 국내적용기술에 대한 검토

전항에서 본바와 같이 현재 외국에서 개발되어 실용중인 기술은 salt furnace process, two furnace process, flux melting process로 대별되는데, 표 II-1-1에 공정기술의 장단점을 비교하였다. 전자의 salt furnace와 two furnace방식은 마그네슘 제련업체에서 양산처리를 목적으로 연속조업이 가능 하도록 개발된 기술이므로 생산성이 좋다는 장점을 갖는다. 반면에 설비

system이 복잡하여 조업제어가 어렵고, 분위기가스과 개재물filter를 사용하므로 설비투자비나 process cost면에서 중소규모의 공장에는 적합하지 않은 기술로 판단된다. 또 정련대상이 주로 비금속 개재물이므로 각종의 불순물을 함유한 scrap정련이나 성분규격이 다양한 소량다품종의 재생지금 제조에는 비효율적으로 생각된다. 후자의 Flux melting process의 경우에는 batch조업방식이므로 생산성은 떨어지나 설비가 단순하여 조업이 용이하고 설비투자비도 저렴하며 소량다품종의 재생지금 제조에도 용이하게 대응할수 있을 것으로 판단된다. 다만 flux용해/정련 방식을 취하고 있으므로 비금속개재물의 제거에는 비효율적인 방법이라고 생각된다.

국내의 경우, 재생지금의 제조는 우선 국내발생 scrap의 처리를 대상으로 해야 할 것이며 그 양은 향후 2005년까지는 연간 1000톤을 넘지 않을 것으로 예상되어 양산성 보다는 초기투자비나 조업cost면에서 유리한 방법을 선택하는 것이 타당 할 것이다. 이런 점에서 볼 때, 국내적용기술은 소량다품종 생산에 유리한 batch조업방식의 flux melting process가 적합하다고 판단된다.

표 II-1-1. 스크랩 정련공정의 상호비교.

Process	장 점	단 점	비 고
Salt furnace process	<ul style="list-style-type: none"> · 연속조업가능 · 생산성 양호 · 재생지금 품질균일 	<ul style="list-style-type: none"> · 에너지소모 大 · 설비투자비 大 · process cost 大 · 제품다양성 곤란 	Norsk Hydro 개발 Mg 제련업체 적용
Two furnace process	<ul style="list-style-type: none"> · 연속조업가능 · 생산성 양호 · 개재물정련 효과적 · 지금회수율 양호 	<ul style="list-style-type: none"> · 소모재료비 大 (SF₆가스, filter 등) · 설비관리 복잡 · 설비 투자비 大 	Dow Chemical 개발 Mg제련 또는 D/C업체 적용
Flux melting process	<ul style="list-style-type: none"> · 설비간단, 투자비 大 · 조업관리 용이 · 소량다품종 적합 	<ul style="list-style-type: none"> · Batch 조업식 · Mg의 산화손실 有 	Secondary Smelter 적용

제 2 절. 국내에서의 scrap recycling 필요성

국내의 경우에도 자동차 부품을 위시한 마그네슘 다이캐스팅(D/C)제품의 수요가 증가하고 있는데 예를들면 key lock housing, seat frame, cylinder head cover 등의 자동차 부품이 이미 실용중이거나 개발중에 있으며, 기타 컴퓨터, 휴대용통신기, 광학기기 등의 산업제품에도 마그네슘의 이용이 증가 추세에 있다. 그러나 국내에서는 마그네슘 정련기술이 개발되어 있지 않으므로 국내발생scrap은 그대로 폐기되거나 외국으로 염가로 수출된 후 고가의 재생지금으로 역수입되고 있다. 국내의 마그네슘 수요는 전량을 수입에 의존하고 있으므로 국내발생scrap의 재활용은 수입대체의 경제적 효과는 물론이고 국내D/C 부품성형업체를 위시한 마그네슘 수요산업의 원가절감에 크게 기여한다. 또한 자동차의 마그네슘 부품화를 촉진시켜 경량자동차의 경쟁력을 제고시키는 간접효과도 기대된다. 또한 국내의 알루미늄 소재업체에서 수입하는 알루미늄scrap중에는 마그네슘scrap이 2.5-3 %가량 혼입되어 있어 여기에 국내에서 수집되는 제품폐기scrap을 더하면 알루미늄 합금용이나 일반산업용에 이용할 수 있는 old scrap의 recycling 또한 중요하게 된다.

이상을 종합하면 국내의 경우 (1) 자동차 부품 및 전자제품 케이스 등 D/C용 마그네슘의 수요가 증가하고 있고, (2) 국내발생 scrap은 외국으로 수출되어 virgin ingot로 역수입되는 등 재생지금의 수요시장이 이미 확보되어 있으며, (3) D/C성형업체나 알루미늄 합금 업체와 같은 마그네슘 수요산업의 원가절감에 scrap recycling은 필연적인 과제가 되고 있으므로 마그네슘 재생지금 제조의 사업화는 가능하리라 전망된다. 따라서 본 연구에서는 국내 다이 캐스팅 업체에서 발생하는 clean 스크랩으로부터 flux 용해/정련에 기초한 방법으로 재생정련지금을 제조하고, 이를 다시 국내 다이 캐스팅 업체에서 재사용할 수 있도록 하는 recycling에 필요한 공정기술을 개발하는 것

이 우선적인 연구목표가 된다. 또한 국내에서 발생하는 old 스크랩의 recycling을 위한 기본 기술을 확보하는 것도 연구의 내용에 포함시켰다.

여 백

제 3 장 마그네슘 합금 스크랩 정련 요소기술 개발 및 결과

제 1 절 용융 마그네슘 합금내 Fe 및 Mn의 거동

독일 IG Farben의 Beck과 Schmidt는 1929년 처음으로 마그네슘내에 소량 존재하는 Fe가 마그네슘의 내식성에 악영향을 미침을 보고하였다.¹¹⁾ 그 후 Mn의 첨가에 의해 Fe의 제거가 가능하다는 사실이 인식되어 2차 대전 중 일반적으로 그 기술을 사용하게 되었다. Hanawalt는 1942년에 Fe 뿐만 아니라 Ni 및 Cu도 마그네슘의 내식성에 악영향을 미침을 보고하였고, 또한 세 원소가 내식성에 영향을 미치지 않는 성분 한계치에 대해 명확히 규명하였다.¹²⁾ 그러나 이러한 발견은 1980년대 고순도 마그네슘 합금이 등장하기 전까지 사장되어 있었다. AZ91D와 AM60B로 대표되는 고순도 마그네슘 합금은 그들의 뛰어난 내식성 때문에 다이 캐스팅 분야에서 그 시장을 지속적으로 확대시키고 있다. 고순도 마그네슘 합금의 내식성은 상용 알루미늄 다이캐스팅 합금의 내식성 보다 뛰어난 것으로 알려져 있다. 따라서 때때로 표면처리도 없이도 부식성 분위기 하에서 사용할 수도 있다.

고순도 마그네슘 합금을 생산하는 생산자의 입장에서는 우선적으로 원재료의 선정뿐만 아니라 제조공정 자체도 조심스럽게 조절하여야 할 것이다. Ni 이나 Cu의 경우 일단 오염이 되면 이들 금속을 제거할 마땅한 수단이 없기 때문에 원재료의 선정이나 제조공정에서 이들 금속의 오염을 최대한 방지 시켜야 한다. 합금내 Fe 함량은 일반적으로 Mn을 첨가함으로써 조절할

수 있다. Mn이 첨가되면 용융 마그네슘 합금내 Fe는 Mn-Fe 관련 정출물을 형성하고 침전하게 된다. 이 외에도 산화물이나 금속간화합물, 염(salt)의 혼입을 방지하도록 하여야 한다. 다이캐스팅 공장에서는 이러한 고순도 마그네슘 합금을 용해하여 주조품을 만들게 된다. 다이캐스팅 방법 및 제품의 단층, 생산속도에 따라 용해로에서의 마그네슘 용체의 온도 및 체류시간이 변하고, 이에 따라 조성의 변화가 야기된다.

본 연구에서는 다이캐스팅 보지로에서의 합금조성의 변화 이유를 추적하고, 그에 따라 스크랩내 합금조성이 어떻게 변화하는가를 살펴보고자 철도가니와 AZ91D 합금 용체와의 반응성을 우선적으로 조사하였다. 또한 AZ91D 합금 용체내 Fe 용해도가 Mn의 함량에 따라 어떻게 변화하는가를 조사하여 스크랩의 재용해/정련시 Mn 및 Fe 함량의 제어 방법을 확립하고자 하였다.

1. 철도가니와 AZ91D 합금용체와의 상호작용

다이캐스팅 공장에서는 다양한 종류의 용해장치와 용탕공급장치가 사용된다. 용해로부터 다이캐스팅 기기로의 용탕공급방식에 따라 hot chamber 방식과 cold chamber 방식으로 구분된다. Hot chamber의 경우는 용탕을 직접 다이 캐스팅 기기로 공급하므로 용탕의 온도를 630-650℃로 유지하는 것이 일반적이고, cold chamber 방식에서는 용탕을 또 다른 도구를 이용하여 이송하므로 열손실을 감안하여 670-690℃로 용탕 온도를 유지한다. 630-680℃의 온도 범위에서 유지된 용탕이 연강제 도가니내에서의 유지시간은 용해로 용량, 제품의 단층, 생산속도에 따라 달라진다.

본 연구에서는 다이 캐스팅시 용해로내 AZ91D 용체가 머무를 때 연강제 도가니와 마그네슘 합금이 어떻게 반응하여 마그네슘 합금내 합금원소의 조

성이 어떻게 변화하는가를 살펴보고자 하였다. 반응 효과를 극대화하기 위해 실험 조건과는 달리 마그네슘 합금 단위 부피당 도가니와의 접촉면적을 크게 하여 온도 및 유지시간에 따른 합금성분의 조성변화를 관찰하였다.

가. 실험방법

표 III-1-1에 보이는 조성의 연강 판재를 다이프 드로우잉하여 도가니를 제작한다. 도가니의 규격은 그림 III-3-1에 나타내었다. 산세된 도가니에 약 35g의 AZ91D 마그네슘 1차지금을 원통형으로 가공하여 넣고 이를 그림 1에 보인 바와 같이 수직관상로내에 넣는다. 주어진 온도에서 일정시간 유지한 후 도가니를 관 상부로 이동시켜 아르곤 가스로 급냉시킨다. 도가니 중앙부에 있는 시편을 채취하여 Al, Zn, Mn, Fe 함량을 측정한다. Al은 원자발광법으로, 나머지 원소는 원자흡광법으로 분석하였다. 그리고 연강재 도가니와 AZ91D 용체와의 반응성은 도가니 저부에서 도가니와 합금 용체와의 계면을 광학현미경, 주사전자현미경, EPMA를 이용하여 분석함으로써 결정하였다.

한편 연강재 도가니에 Al 및 Zn를 함유한 마그네슘 합금을 용해할 때, 새로운 도가니를 이용하여 처음 용해하면 도가니로부터 다량의 Fe가 용출되어 나오나 1차 용해 후 동일 도가니를 이용하여 재차 용해하면 Fe의 용출량이 급격히 줄어들게 된다. 이를 seasoning 효과라 부른다.¹³⁾ 본 연구에서는 상기의 산세된 연강재 도가니를 AZ91D 용체에 2시간 침적하여 우선적으로 표면 처리하였다. 표면처리된 도가니를 사용하여 630-740℃ 온도범위에서 2시간 유지된 AZ91D 합금내 합금원소의 조성변화를 상기와 동일한 방법으로 결정하였다.

표 III-1-1. 철제 도가니의 조성.

(단위:wt.%)

화학조성	C	Si	Mn	P	S	Fe
연강제 도가니	0.0029	0.008	0.13	0.016	0.02	balance

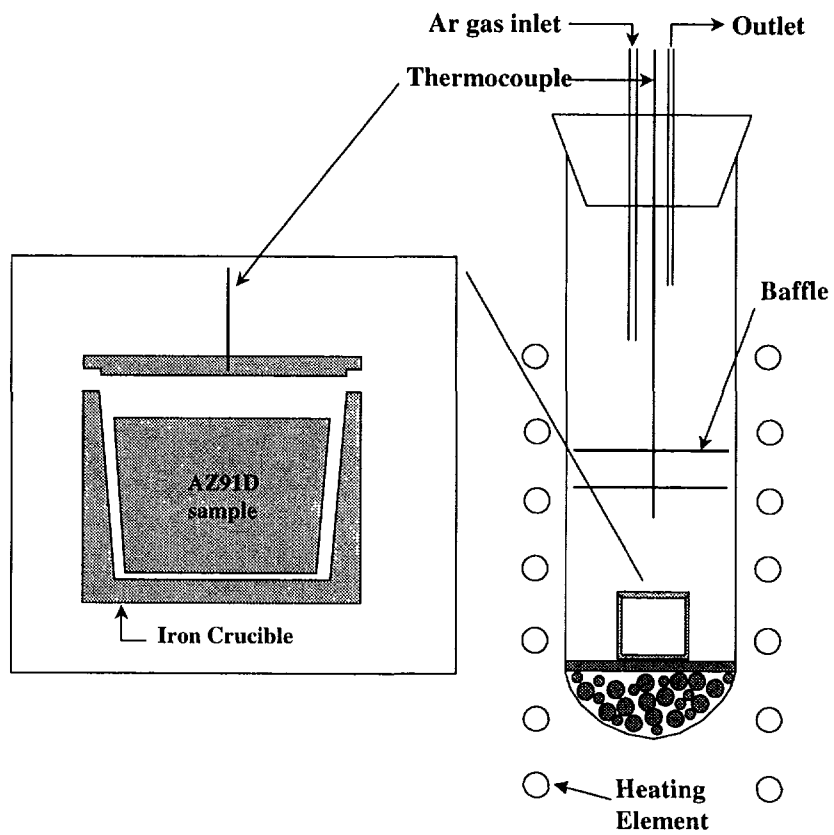


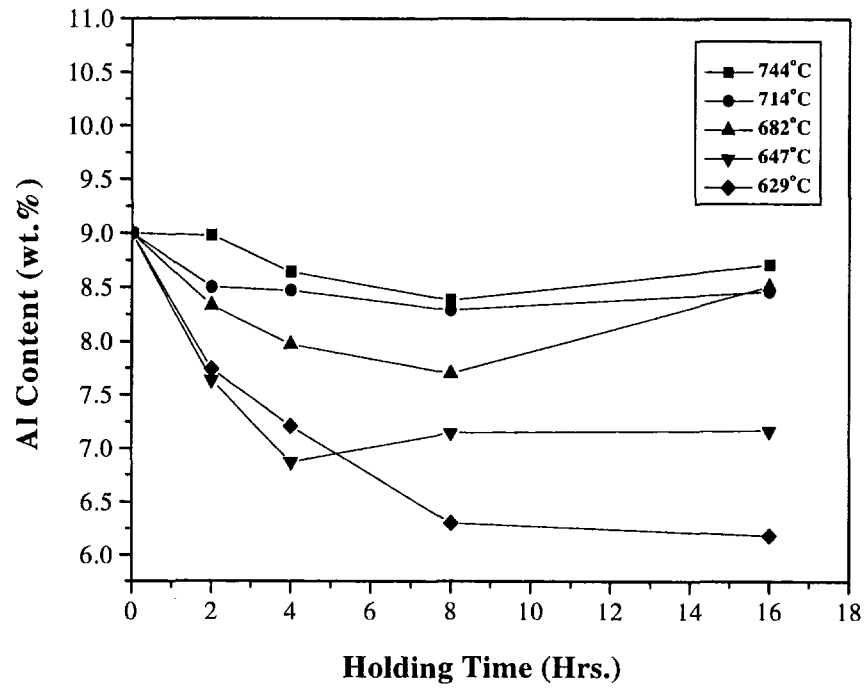
그림 III-1-1. 실험장치 개략도

나. 결과 및 고찰

(1) AZ91D 합금내 합금원소의 함량변화에 미치는 온도 및 시간의 영향

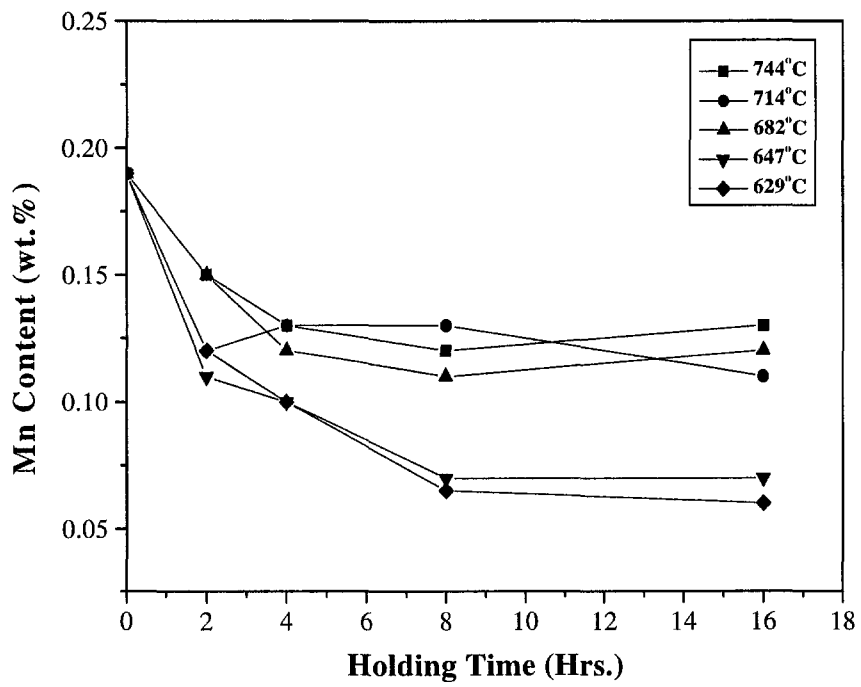
그림 III-1-2에는 AZ91D 일차지금을 연강제 도가니에서 용해하였을 때 용해시간 및 유지온도의 변화에 따라 용해후 AZ91D 합금내 Al, Mn, Fe 함량이 어떻게 변화하는 가를 나타내었다. Zn의 함량은 0.65-0.7% 범위로 일정하게 측정되어 그림에 나타내지 않았다.

Al 및 Mn의 함량은 유지온도가 일정할 때 유지시간이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있고, 그 경향은 초기에 급격히 감소하고 일정시간이 경과하면 Al 및 Mn 함량은 거의 일정하게 되었다. 또한 유지시간이 일정할 때 유지온도가 감소하면 Al 및 Mn 함량의 감소폭은 증가하였다. 예로써, 일차지금내 Al함량은 9.0%, Mn함량은 0.19%였으나, 본 실험에서 설정한 온도중 가장 높은 온도인 744℃에서 4시간 유지하면 Al은 8.64%, Mn은 0.12%로 감소한다. 반면 630℃에서 4시간 유지하면 Al은 7.21%, Mn은 0.09%까지 감소하고, 이 온도에서 16시간 유지하면 Al은 6.18%, Mn은 0.05%까지 감소한다. 한편 Fe의 경우는 유지온도 및 시간이 증가하면 초기에는 급격히 증가하다가 일정시간 이상이 되면 그 함량이 일정해 짐을 관찰할 수 있다. 그리고 그 함량은 유지온도가 상승하면 높아지는데 744℃에서는 180ppm까지, 630℃에서는 약 50ppm까지 증가하였다.



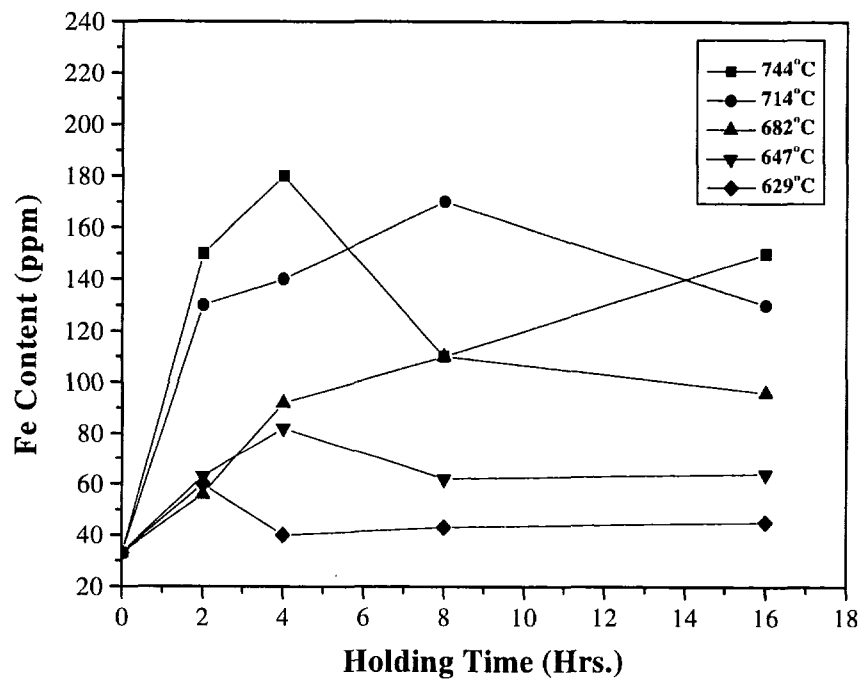
(a)

그림 III-1-2. AZ91D 일차지금 용체와 철제도가니와의 접촉시간에 따른 유지온도별 합금원소 조성의 변화: (a) Al, (b) Mn, (c) Fe



(b)

그림 III-1-2. (계속)



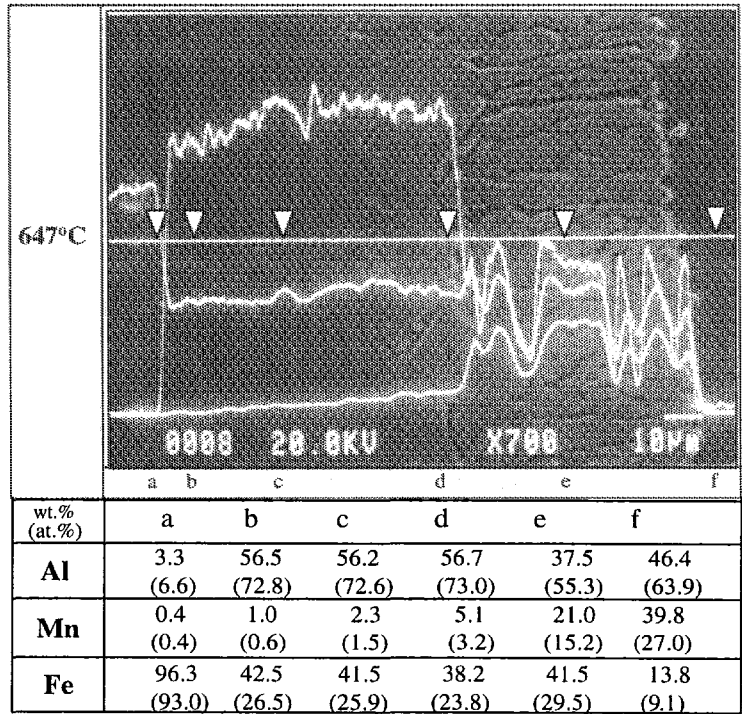
(c)

그림 III-1-2. (계속)

(2) 도가니와 AZ91D 합금의 계면 관찰

그림 III-1-3-6에 도가니 저부에서 도가니와 AZ91D 합금 간의 계면 사진을 나타내었다. 그림 III-1-3은 유지온도가 650°C, 그림 III-1-4는 680°C, 그림 III-1-5는 710°C, 그림 III-1-6은 744°C일 때 얻어진 결과이다. 이때 유지 시간은 공히 4시간이었다. EPMA 분석결과에서 보듯 연강재 도가니와 AZ91D 용체 계면에 형성된 반응층은 Al-Mn-Fe 화합물임을 알 수 있다. 그러나 화합물 층의 두께 및 조성은 유지온도에 따라 달라짐을 알 수 있다. 그리고 화합물 층은 크게 세 개의 층으로 구분됨을 알 수 있다. 도가니로부터 도가니와 AZ91D 합금 계면 방향으로 살펴보면, ① Al의 농도 또는 Mn의 농도가 급격히 증가하는 층, ② Al 및 Mn, Fe의 농도가 거의 일정하나 Mn의 농도가 낮은 층, ③ Al 및 Mn, Fe의 농도가 거의 일정하나 Mn의 농도가 높은 층으로 구분된다. 특히 층③은 입자들이 모여 소결된 양상을 나타내는 것이 특징이다. 650°C의 저온에서는 층①의 폭이 좁기는 하나 층 ①, ②, ③의 뚜렷한 구분이 나타난다. 그러나 680°C에서는 층① 및 층②가 나타나나 층③은 관찰되지 않고, 710°C 이상의 고온에서는 층① 및 층③만 관찰된다.

먼저 층①의 경우 다음과 같은 특징이 관찰된다. 유지온도가 증가할수록 동일한 유지시간에서 ①층의 두께가 증가하고, ②Al의 농도구배는 감소하나, ③Mn의 농도구배는 증가한다. 그림 III-1-7에는 층①의 두께가 유지온도 및 시간에 따라 어떻게 변화하는 가를 나타내었다. 그림에서 보면 두께증가가 유지온도에 상관없이 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있어, 층①의 성장은 고상확산에 율속 됨을 알 수 있다. 고온으로 갈수록 Al의 농도구배감소는 확산거리의 증가로 나타나는 당연한 현상이라 하겠다. 그러나 Mn 농도구배의 증가이유는 명확하지 않다.



f: 용체저부 임의의 정출물

그림 III-1-3. 도가니와 AZ91D 합금 계면생성물 (647°C, 4시간 유지)

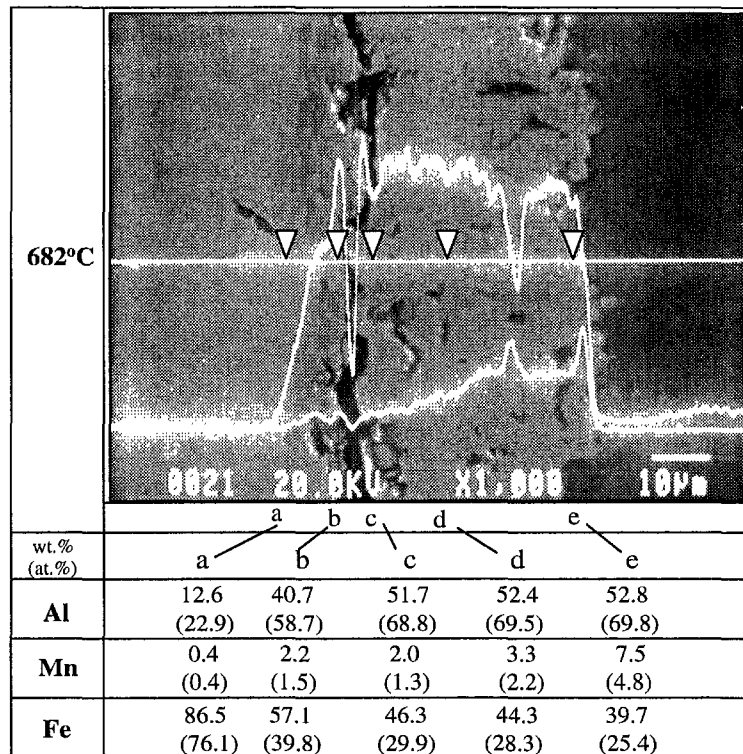
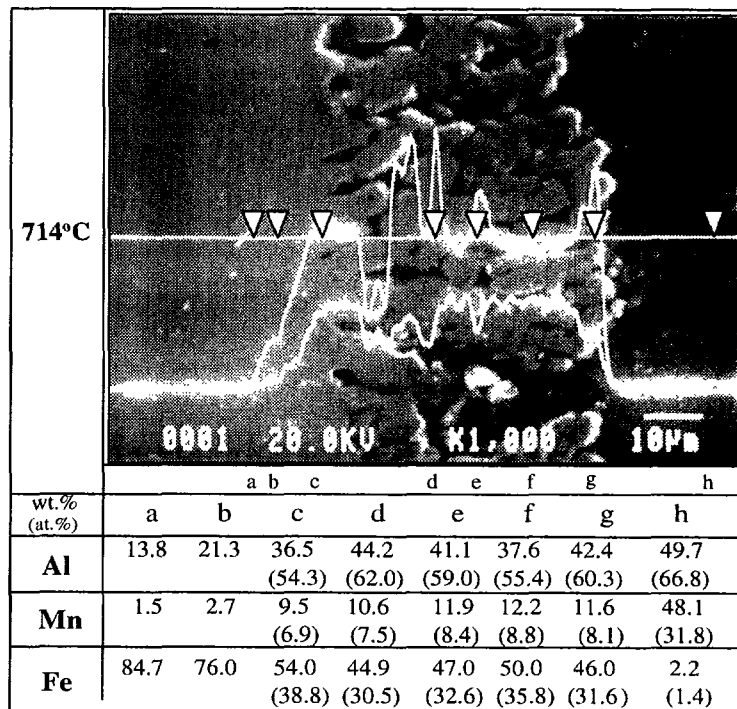


그림 III-1-4. 도가니와 AZ91D 합금 계면생성물 (682°C, 4시간 유지)



h: 용체저부 임의 정출물

그림 III-1-5. 도가니와 AZ91D 합금 계면생성물 (714°C, 4시간 유지)

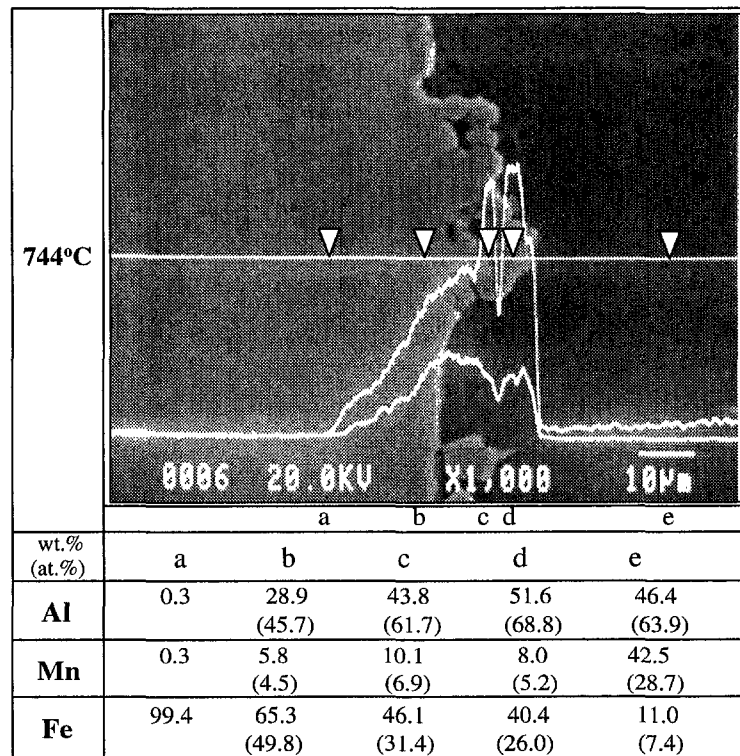


그림 III-1-6. 도가니와 AZ91D 합금 계면생성물 (744°C, 4시간 유지)

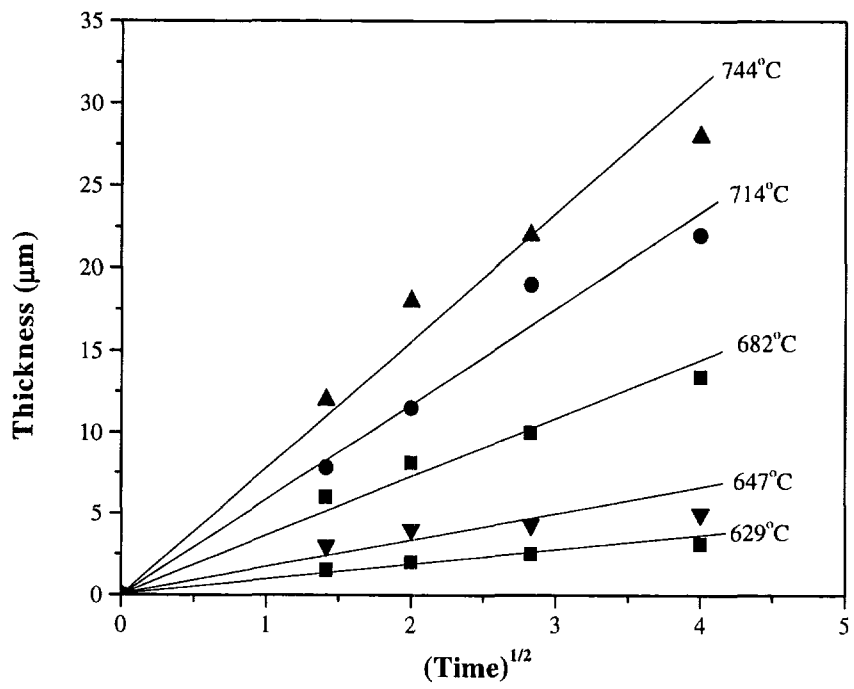


그림 III-1-7. 유지온도 및 시간 변화에 따른 층(a)의 두께 변화

층⑥의 경우에는 다음과 같은 특징이 관찰된다: ①유지온도가 680℃ 이하에서만 관찰되고, ②온도가 감소할수록 두께가 증가한다. 이러한 특징을 설명하기 위해 층⑥이 어떻게 형성되는 가를 살펴보자. 그림 III-1-8에는 유지온도가 680℃이고 유지시간이 2시간일 때의 계면사진을 나타낸 것이다. 사진으로부터 먼저 층④가 형성됨을 알 수 있고, 그리고 계면에 다량의 정출물이 존재함을 알 수 있다. 이를 유지시간이 4시간인 그림 III-1-4의 사진과 비교해 보자. 층④의 경우 유지시간이 짧을 때 층④내에 Al 및 Mn의 농도구배가 크나 유지시간이 증가함에 따라 확산에 의해 농도 구배가 줄어들을 관찰할 수 있다. 그리고 유지시간이 2시간일 때 층⑥는 관찰되지 않고 대신 계면에 다량의 정출물이 관찰되는데 이는 EPMA 분석결과 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상이었다. $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상이 도가니 계면과 접하게 되면 상호반응에 의해 Fe_2Al_5 상이 형성된다. 즉, 그림 III-1-5의 사진에서 보듯 층⑥가 형성된다. 그림 III-1-4의 EPMA 분석치에서 보듯 Fe_2Al_5 상에서 Fe 대신 Mn이 치환되어 들어감을 알 수 있고, 그 양은 680℃에서 원자백분율로 약 16% 정도였다. 이러한 내용은 다음과 같이 정리된다. 철제 도가니를 사용하였을 때 AZ91D 용체의 조성변화는 도가니로부터의 Fe의 용출과 AZ91D 용체중 Al과 Mn의 도가니 표면과의 반응에 의한 화합물의 형성, 두 과정의 경합에 의해 나타난다. AZ91D 용체와 평형하는 금속간화합물은 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 이고, 그리고 표 III-1-1의 조성을 갖는 연강제 도가니는 순수한 Fe로 취급할 수 있다. 따라서 고순도 AZ91D 용체내의 Fe 활동도는 도가니내 Fe 활동도 보다 낮기 때문에 도가니로부터 AZ91D 용체로의 Fe의 이동, 즉, 용출이 일어날 것이다. 한편 Al 및 Mn의 경우에는 AZ91D 용체 내에서 이들 원소의 활동도가 연강제 도가니 표면에서의 활동도 보다 높기 때문에 이들 원소들은 AZ91D 용체로부터 연강제 도가니 표면으로 이동하게 된다. 즉, Fe의 용출과 Al 및 Mn의 석출이 동시에 진행하게 된다.

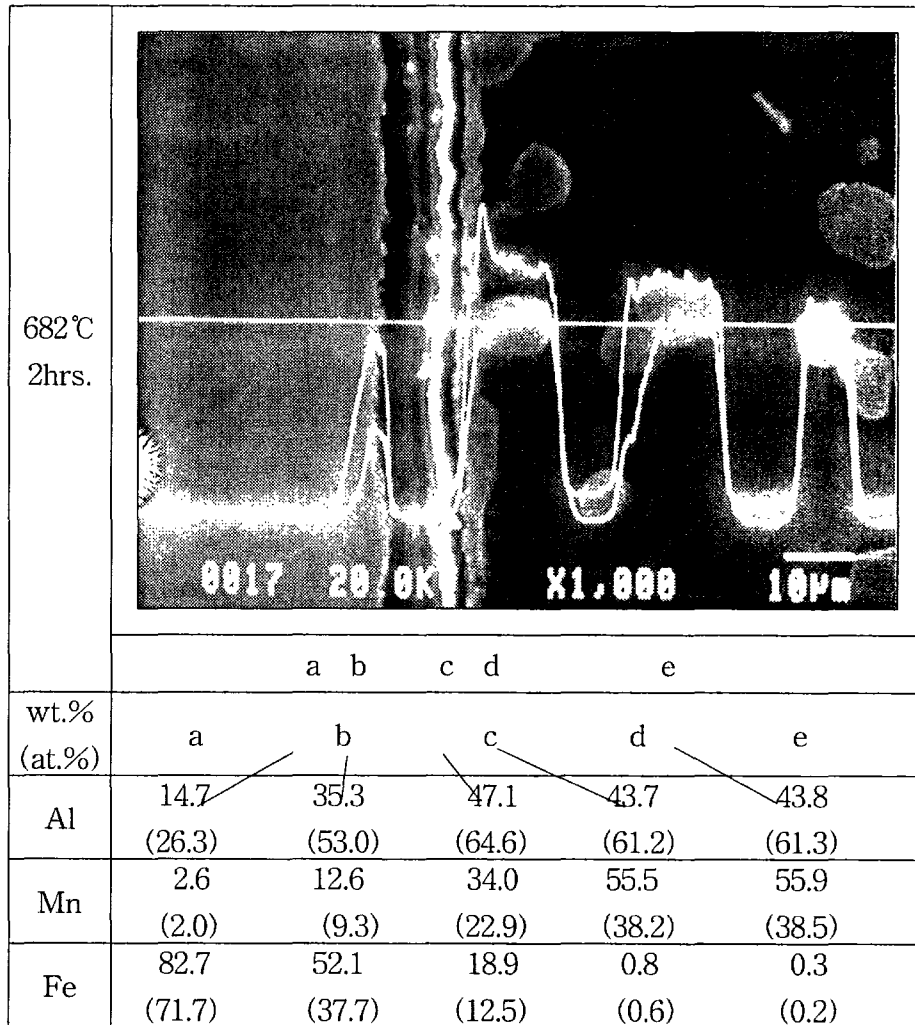


그림 III-1-8. 도가니와 AZ91D 합금 계면생성물 (682°C, 2시간 유지)

깨끗한 AZ91D 용체가 철제 도가니와 접하면 활동도 차에 의해 Fe는 도가니로부터 AZ91D 용체로, Al 및 Mn은 도가니 표면으로 이동하게 된다. 도가니 표면으로 이동한 Al 및 Mn은 Fe내로 확산하여 들어가면서 표면에는 Al-Fe-Mn 금속간화합물 층을 형성하게 된다. 즉, 층㉓가 형성되게 된다. 그와 동시에 도가니로부터 Fe가 용출되어 나오면 AZ91D 용체내 Fe 함량이 증가하게 된다. Fe 함량이 증가하면 AZ91D 용체내 Mn의 용해도가 감소하게 된다 (그림 III-1-9의 680°C에서의 Mg-Al-Mn-(Fe) 추정상태도 참조). AZ91D 일차지금내 Al은 9%, Mn은 0.19%, Fe는 32ppm으로 상태도에서 보듯 초기에는 정출물이 생성되지 않는 조건으로 된다. 그러나 도가니로부터 Fe가 용출되어 AZ91D 용체내 Fe 농도가 증가하면 Mn의 용해도가 감소하여 AZ91D 용체로부터 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상의 정출물이 형성된다. 도가니 근처에서 형성된 정출물은 도가니와 접하게 되고 도가니 표면과의 반응에 의해 열역학적으로 안정한 $(Fe,Mn)_2Al_5$ 상이 생성되게 된다.¹⁴⁾ 이때부터는 층㉔의 표면이 AZ91D 용체와 접하게 되고 층㉔의 표면과 AZ91D용체와의 상호작용, 즉, 용해/석출에 의해 층㉔가 그림 III-1-10에 보인 바와 같이 성장하게 된다. 성장속도가 시간의 제곱근에 비례하는 것으로 보아 층㉔를 통한 원소들의 확산에 율속하여 층㉔는 성장하는 것으로 판단된다. 그러나 그 직선은 원점을 지나지 않으므로, 층㉔가 형성되는 초기에는 정출물인 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상과 Fe와의 반응에 의해 급격히 형성됨을 알 수 있다. 이로부터 Al 및 Mn 농도는 초기에 급격히 감소하고, Fe농도는 급격히 증가하게 된다. 그후 시간이 경과하면 Al, Mn, Fe의 농도변화는 줄어들게 되는 것이다.

그리고, 680°C보다 저온으로 되면 그림 III-1-9에서 보는 바와 Mn의 용해도는 Fe 함량이 조금만 증가하여도 급격히 감소하게 된다. 따라서 650°C에서는 680°C에서 보다 더 많은 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상의 정출물이, 층㉓가 넓게 발달하기 전에 순간적으로 형성되게 된다.

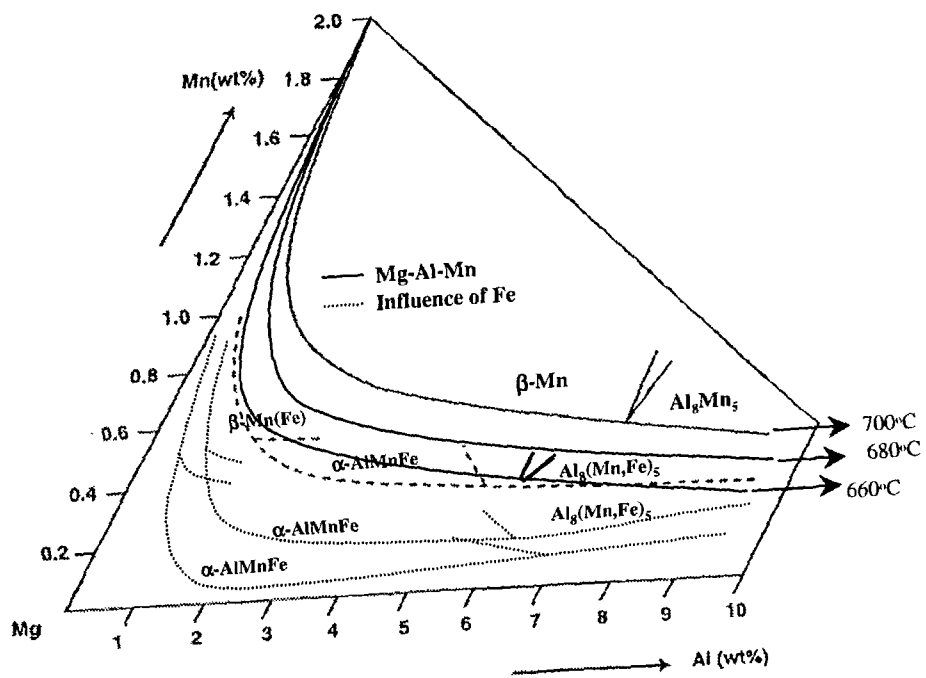


그림 III-1-9. Mg-Al-Mn-(Fe) 상태도 (Mg rich 쪽).

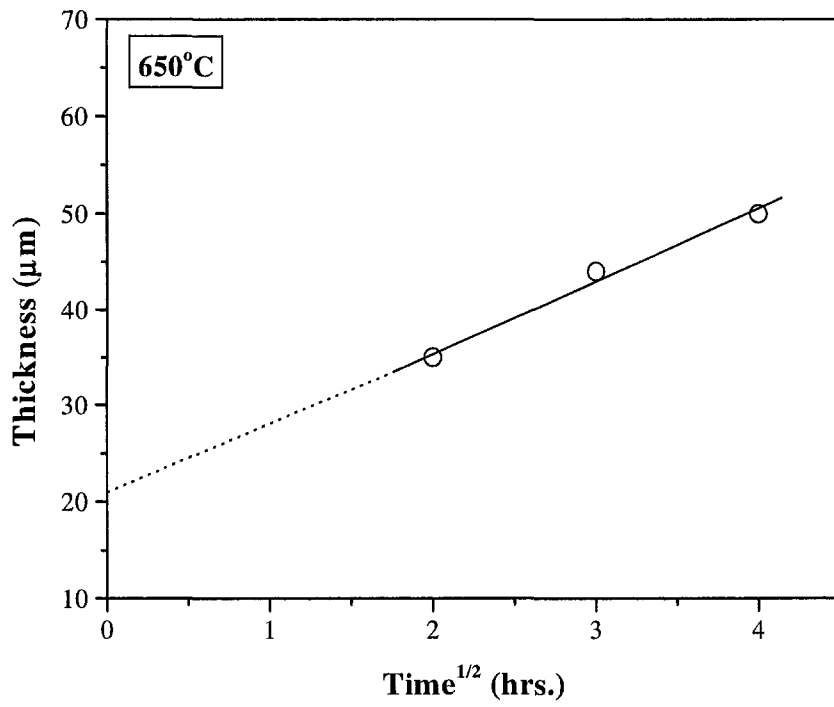


그림 III-1-10. 층㉑의 성장속도 (650°C).

이로 인해 유지시간이 동일하여도 층⑥의 두께가 680℃에서 보다 두껍게 된다. 650℃에서는 다량의 정출물이 형성되기 때문에 층⑥가 형성된 후에도 층⑥ 위에 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상의 정출물이 쌓이게 된다. 이러한 조건하에서 층⑥를 통해 Fe는 도가니로부터 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상쪽으로, Mn은 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상에서 도가니 쪽으로 이동하게 되고, 이로 인해 층⑥는 시간의 경과와 함께 성장하리라 예상된다. 반면 층③은 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상으로 구성되어 있다. 이는 AZ91D 용체에서 정출물이 형성되어 층⑥ 상부에 쌓이는 속도와 층⑥의 성장속도와 의 차이에 의해 성장하게 된다. 본 연구의 실험범위에서는 층③은 시간 경과에 따라 성장함을 관찰할 수 있었다. 상기의 내용에 기초하면 유지온도가 감소할수록 정출물의 형성량이 증가하여 AZ91D 용체로부터의 Al 및 Mn 손실이 증가하게 된다. 이러한 이유로 유지온도가 감소하면 AZ91D 용체내 Al 및 Mn 농도가 유지온도가 높을 때 보다 급격히 감소하게 된다 하겠다. Fe의 경우는 유지온도가 감소함에 따라 마그네슘 합금 용체내 용해도가 감소하므로 그 증가폭은 유지온도가 증가함에 따라 증가하게 된다.

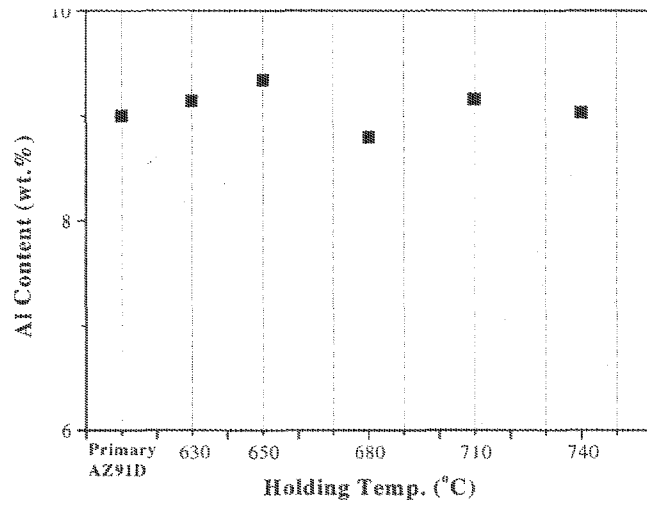
반면 680℃보다 고온인 710 및 744℃에서는 층⑥는 생성되지 않고 층③가 직접 생성된다. 이는 저온에서는 Mn이 Fe와 화합물을 형성하는 경향 보다 Al과 결합하는 경향이 강하고 Fe도 Mn보다는 Al과 화합물을 형성하는 경향이 강하나, 고온에서는 Mn이 Fe와 화합물을 형성하려는 경향이 강하기 때문으로 여겨진다. 이런 이유로 680℃ 이하의 저온에서는 $(Fe,Mn)_2Al_5$ 상이 생성되어 층⑥를 형성하나 고온에서는 층⑥가 나타나지 않는 것으로 사료된다. 동일한 이유로 층③에서 고온으로 갈수록 Mn의 농도 구배가 뚜렷하게 되는 것이라 생각된다.

(3) Seasoning 효과의 관찰

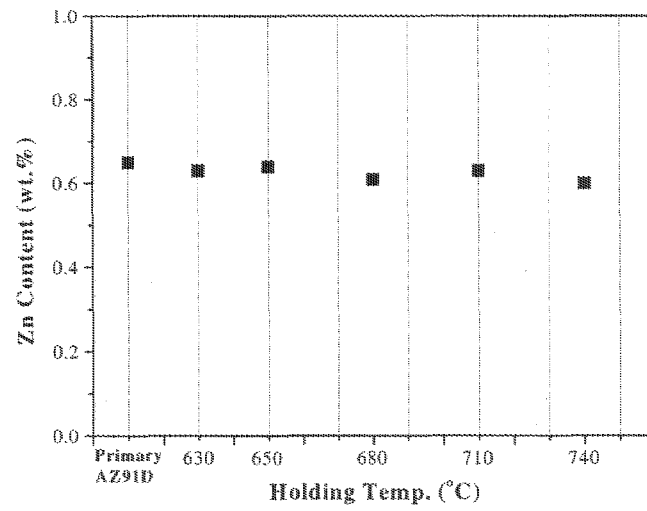
그림 III-1-11에는 AZ91D 용체를 이용하여 표면처리한 연강제 도가니를 이용하여 AZ91D 일차지금을 630-740℃의 온도범위에서 2시간 유지하였을 때 마그네슘 합금내 Al, Mn, Fe, Zn의 조성변화를 나타내었다. Al 및 Zn 함량에는 큰 변화가 나타나지 않았고, Mn의 경우에는 일차지금의 0.19%에서 0.15-0.16%로 약간의 감소가 나타났다. Fe의 경우에는 유지온도가 680℃까지는 거의 농도변화가 없었으나 그 보다 높은 710℃ 및 740℃에서는 약간의 농도 증가가 있었다. 그렇다 하더라도 이는 모두 ASTM 성분규격을 만족하고 있다.

그림 III-1-12는 표면처리된 연강제 도가니 단면을 나타낸 것이다. 전술한 결과로부터 쉽게 예상할 수 있는 바와 같이 도가니 표면에 이미 Al-Mn-Fe 삼원계 금속간화합물 층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 경우 도가니로부터 AZ91D 용체내로의 Fe의 용출은 그림 III-1-2에서 보듯 서서히 진행되고, AZ91D용체내의 Al 및 Mn과 도가니의 Fe와의 반응또한 고상확산에 율속되기 때문에 서서히 진행되게 될 것이다. 이러한 이유로 그림 III-1-11에 보인 바와 같이 조성변화가 미미한 것으로 보인다.

그림 III-1-13에는 용해온도별 AZ91D 합금의 저부 쪽의 단면사진을 보인다. 다량의 정출물이 저부에 존재하고, 이는 X-선 회절분석으로 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상의 금속간화합물로 판명되었다. 이러한 정출물의 형성과정을 명확히 설명할 수는 없지만 다음의 가능성을 제시한다. 도가니표면으로부터 소량이나마 Fe가 용출되면 도가니표면쪽의 AZ91D 용체내 Fe농도가 상승하고 이는 AZ91D 액상으로 확산하여 들어간다. 확산속도가 충분히 빠르지 않으면 도가니 와 AZ91D 계면쪽의 Fe 농도가 국부적으로 증가한다.

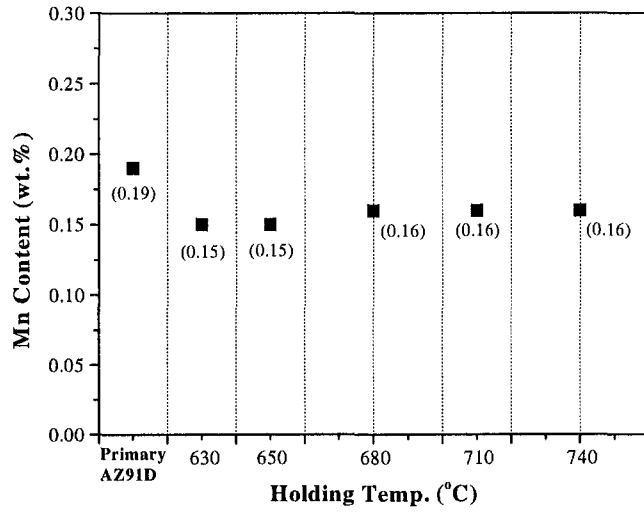


(a)

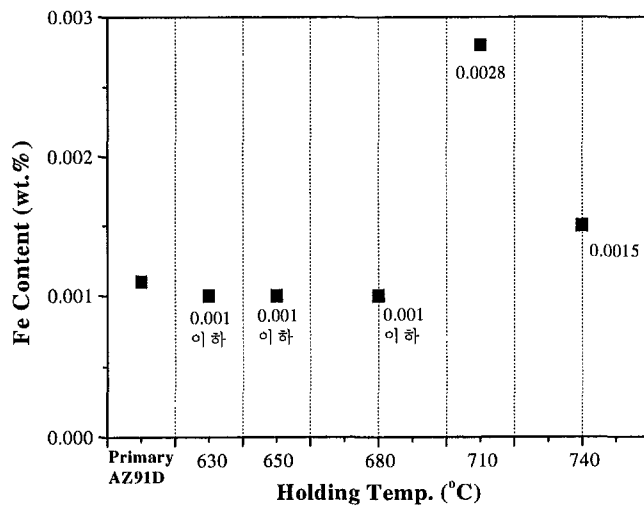


(b)

그림 III-1-11. 표면처리된 도가니 사용시 용해온도별 합금원소 조성변화
(a) Al, (b) Zn, (c) Mn, (d) Fe.



(c)



(d)

그림 III-1-11. (계속).

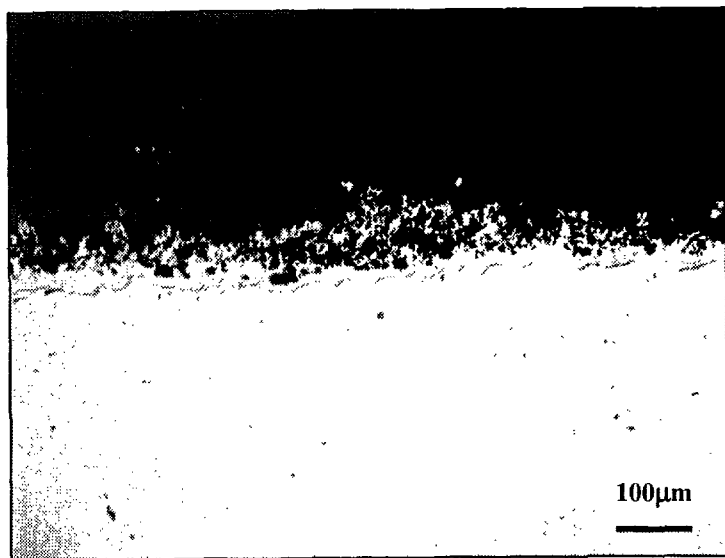
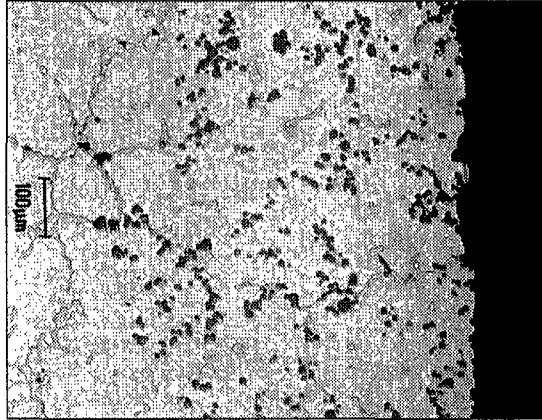
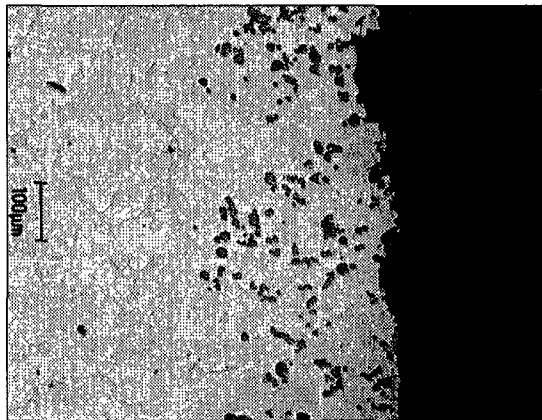


그림 III-1-12. 표면처리된 철제 도가니 표면사진.



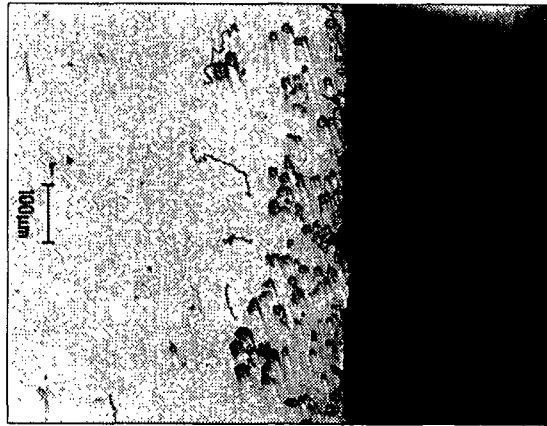
(a)



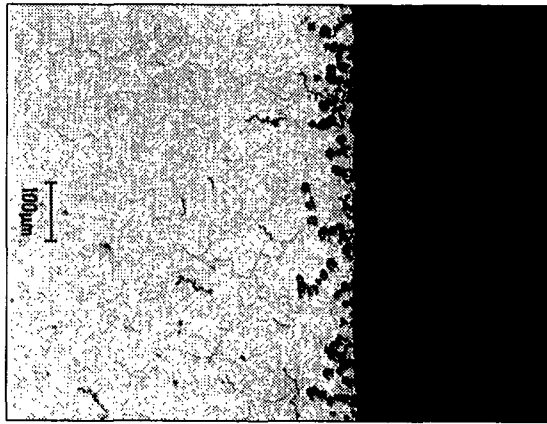
(b)

그림 III-1-13. 표면처리된 철제 도가니에서 용해후 AZ91D 합금의 저부쪽 사진: (a) 630°C (b) 650°C (c) 680°C (d) 710°C (e) 740°C.

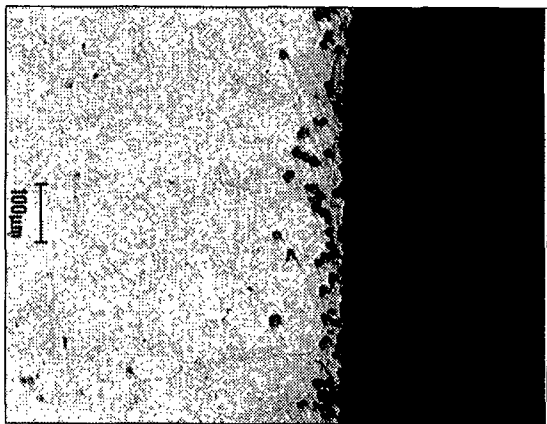
(d)



(c)



(d)



(e)

그림 III-1-13. (계속).

그림 III-1-9에서 설명한 바와 같이 Fe농도의 증가에 해당하는 만큼 Mn의 용해도가 감소하여 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상의 금속간화합물이 생성되고 이들이 침강하여 도가니 저부에 쌓이게 된다. 이러한 가정하에 표면처리된 도가니를 이용하여 용해한 후 얻어진 AZ91D 합금내의 Fe 농도 변화는 미미하게 된다. 한편 그림 III-1-13의 사진으로부터 정출물의 함량을 계산해 보면 AZ91D 무게에 대해 약 0.1%~0.15% 범위로 된다. $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상내 Mn의 함량은 무게 백분율로 20~50% 범위에 있어 Mn의 함량이 35%라 가정하면 정출물로의 Mn 손실은 0.035~0.055% 범위로 된다. AZ91D 일차지금내 Mn 함량은 0.19% 근방이고, 표면처리된 연강제 도가니에서 630~740℃ 범위에서 용해하고 2시간 유지한 후의 Mn 함량은 0.15~0.16%로 되어 Mn 손실은 0.03~0.04%로 되어 계산치와 유사함을 알 수 있다. 반면 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상내 Al의 함량은 무게백분율로 45% 정도이므로 Al의 손실은 0.055~0.085% 범위로, Al의 초기농도는 9%로 높음을 감안하면 Al의 농도변화는 극히 미미해 진다.

참고로 그림 III-1-14에는 표면처리된 도가니와 산세된 연강제 도가니를 사용하여 AZ91D 합금을 용해하였을 때 응고 후의 단면사진을 보인다. 사진에서 표면처리된 도가니와 AZ91D 합금과는 접촉성이 좋지 않으나 산세된 연강제 도가니와는 접촉성이 상당히 좋음을 알 수 있었다.

(4) 실제 조업에의 적용

연강제 도가니와 AZ91D 용체와의 상호반응에서 본 연구에서 설정한 조건은 다음과 같다. ① 도가니를 산으로 세척하였으므로 AZ91D 용체와 도가니의 Fe가 직접 접촉하게 된다. ② 도가니 표면적 대 부피 비율이 크다. ③ AZ91D 용체는 정지상태로 되어 있었다. ④ 어떠한 새로운 AZ91D 합금도 첨가되지 않았다.

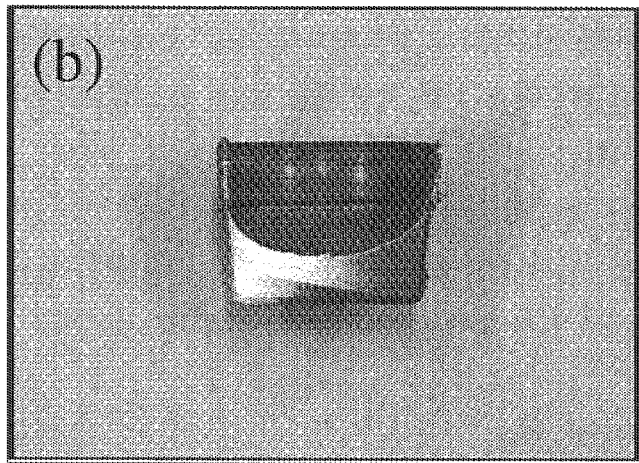
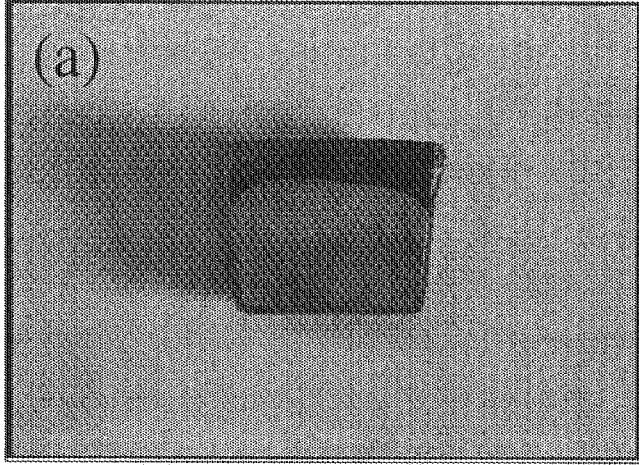


그림 III-1-14. 표면처리된 철택도가니에서 용해시의 단면사진(a) 과 산세 처리된 철택도가니에서 용해시의 단면사진(b).

이러한 경우 AZ91D 용체가 630-740℃범위에서 도가니 내에 2시간 유지되었을 때 Al, Mn, Fe의 조성이 크게 변화함을 알 수 있었다. 그러나 실제의 다이 캐스팅 조업은 이와는 상당히 다르므로 AZ91D 합금의 조성변화는 덜 영향 받으리라 판단된다. 그렇다하더라도 새로운 연강재 도가니를 사용하여 첫 번째 다이 캐스팅 조업을 하는 경우, AZ91D 합금의 조성이 조업온도, 유지시간, 생산속도 등에 따라 어떻게 변화하는 지를 관찰하여 적정조업조건을 확립하는 등의 세심한 주의가 필요하다 하겠다.

새로운 도가니를 사용하여 1회 이상 2-3회 용해작업을 반복하면 표면에 Al-Mn-Fe 3원계 금속간화합물 층이 생성되어 AZ91D 합금의 조성변화는 미미함을 알 수 있었다. 이를 seasoning 효과라 부른다. 그러나 이러한 조건에서도 Mn의 손실이 야기됨을 관찰할 수 있었다. 즉, 일차지금내 Mn 함량이 0.19%인 경우 630-740℃범위에서 도가니 내에 2시간 유지하면 0.15-0.16%까지 감소함을 관찰하였다. 실제 다이 캐스팅 조건은 이와 다르나 국내에서 발생하는 다이 캐스팅 스크랩의 경우 Mn함량이 0.15% 범위로 되어 있어 다이 캐스팅 용해로의 조건에서도 Mn 손실이 야기됨을 알 수 있다. 이러한 Mn 손실은 도가니로부터 Fe의 혼입에 의한 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상의 형성과 이의 침강으로 일어난다. 이는 다이 캐스팅 용해로내의 슬러지 구성성분으로 되며 그 함량은 전체 AZ91D 액상내 0.1-0.2%로 추정된다.

국내 다이 캐스팅 업체에서 발생하는 스크랩내 Mn 함량이 0.15%로 낮은 점은 또 다른 문제를 야기시킬 수도 있다. ASTM B 94 규정에 의하면 AZ91D 합금 다이 캐스팅 제품의 성분 한계가 Mn의 경우는 0.15% 이상, Fe의 경우는 50ppm 이하로 규정하고 있다. 따라서 다이 캐스팅 용해로에서 Mn의 손실분을 보충할 수 있도록 하는 방법의 개발이 필요하다고 사료된다.

2. AZ91D 액상내 Fe 및 Mn의 용해도

Fe는 마그네슘 합금의 내식성에 악영향을 미치는 원소이나, Mn의 첨가에 의해 용해도 이상을 초과하는 Fe의 제거가 가능하다는 것은 주지의 사실이다. 마그네슘 합금내 Mn의 용해도는 Fe의 함량에, Fe의 용해도는 Mn의 함량에 좌우되므로, 일차지금을 제조하거나 재생지금을 제조하거나 간에 이들 지금내 합금원소의 함량을 정확하게 조절하기 위해서는 마그네슘 합금 용체내 Mn과 Fe의 상호용해도 자료가 필요하게 된다.

이런 이유로 Holta 등은¹⁵⁾ 상업용 다이 캐스팅 합금으로 널리 사용되는 AZ91, AM60, AM50, AM20, AS21, AE42 합금에서의 Mn 및 Fe 상호용해도를 측정하여 그 결과를 발표하였다. 이때 사용한 방법은 일종의 침전법으로, 순수한 마그네슘을 이용 760°C에서 합금원소를 첨가한 후 Mn을 0.1-1.0% 범위로 첨가한다. 그후 온도를 20°C씩 하강시키면서 각 온도에서 1시간 동안 유지, 생성된 금속간화합물을 침강시킨 후 시료를 채취하고 시료내 합금원소를 분석하여 마그네슘 합금내 Mn과 Fe 상호용해도를 구하였다. 최근 Bronfin 등도¹⁶⁾ 동일한 방법으로 AS21 합금내 Mn 및 Fe 상호용해도를 구하여, 그 결과는 Holta의 결과와 비교하여 서로 잘 일치한다고 보고하였다. 그러나 Bronfin은 Mn 처리시 액상에서 형성된 $(Mn,Fe)_5Si_3$ 및 $(Mn,Fe)(Al,Si)$ 금속간 화합물이 완전히 제거되지 않고 상온까지 응고된 합금내에 잔존함을 지적하였다. 그 이유는 정치시간의 부족이라 하였다. 이는 Holta 와 Bronfin에 의해 제시된 Fe 용해도는 실제 용해도 값 보다 높아짐을 의미한다. 본 연구에서는 새로운 방법을 도입하여 AZ91D 용체내 Fe의 용해도를 보다 정확하게 측정하고자 하였다.

가. 용해도 측정 방법

AZ91D 합금을 20kg 용해용 연강제 도가니에서 용해한다. 용해온도는 720°C 부근이었다. 용해된 AZ91D 용체에 염화철을 용제와 혼합하여 넣고 30분간 교반기를 이용하여 교반한다. 이때 염화철 사용량은 철로 환산하면 AZ91D 합금내 200ppm이 되는 것이었다. 교반 후 용제를 마그네슘 합금 용체 표면에 뿌리고, 한 시간 동안 정치시켜 용체 상부로부터 시료를 채취한다. 다시 온도를 20°C 정도 내리고 한 시간 정치한 후 시료를 채취한다. 이러한 작업을 용체의 온도가 620°C가 될 때까지 반복적으로 수행하여 각 유온도에서 시료를 채취한다. 채취된 시료를 분석하여 Al, Mn, Fe, Zn 함량을 결정한다.

상기의 방법은 Holta의 방법을 응용한 것이다. 여기에는 액상에서 완전히 분리되지 않은 정출물이 존재하므로 얻어진 시료로부터 정출물을 분리하는 작업이 요구된다. 이러한 목적으로 흑연도가니를 이용하여 상기의 시료를 재차 용해한다. 용해의 목적은 정출물을 완전히 용해시켜 단상의 균질 액상을 만드는 것이므로 용해온도는 채취온도 보다 높은 온도인 800°C로 선정하였다. 단상의 액상이 형성된 후 다시 채취온도 또는 채취온도 보다 수°C 낮은 온도까지 액상을 냉각한 후 2시간 동안 정치한다. 이 단계에서 그 온도에 해당하는 새로운 정출물이 형성되고 흑연도가니 저부로 침강하게 된다. 정치 후 급냉시키고 흑연도가니 중앙부에서 시료를 채취하여 Mn, Fe, Al 함량을 결정하여 용해도 자료를 구한다.

나. 결과 및 고찰

(1) Holta 방법의 적용결과

그림 III-1-15에는 Holta의 방법을 적용하여 얻어진 결과를 온도에 따른 Fe 농도변화 그래프로 나타내었다. 그림에서 괄호안의 숫자는 Mn 함량을 나타낸다. Mn 함량은 710°C에서 가장 높았고, 그 값은 0.227%로 온도감소에 따라 650°C까지는 서서히 감소하여 0.21%로 되나 그 보다 온도가 낮아지면 0.18%까지 급격히 감소함을 관찰할 수 있다. 한편 Fe 함량은 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가함을 관찰할 수 있으나 690°C이상에서는 Fe함량의 증가가 관찰되지 않았다. 이는 첨가된 Fe 모두가 AZ91D 용체내로 들어가지 않아서 나타난 결과로 사료된다. Fe의 원으로 첨가된 FeCl₃는 용융 마그네슘 합금과 접촉하게 되면 환원되어 Fe 입자로 바뀌게 된다. Fe입자 표면으로부터 Fe는 용해되게 된다. 동시에 표면은 Al-Mn-Fe 금속간화합물을 형성하게 되고 이때부터 Fe의 용해속도는 급격히 저하하게 된다 (1-나 참조). 이런 이유로 Fe의 합금화효율(alloying efficiency)은 10% 정도로 알려져 있다.¹⁷⁾ 본 연구의 경우 합금화효율은 30% 정도로 이보다는 높다. 이는 초기에 원재료로 사용한 AZ91D 일차지금내 Fe 함량이 15ppm 정도로 낮기 때문에 나타난 결과라 사료된다. 그림 15의 결과를 하기 식으로 나타내어지는 Holta의 결과와 비교하면 620-690°C 온도범위에서 잘 일치하였다.

$$\begin{aligned} [%Fe] = & 0.1772 - 5.95 \cdot 10^{-4} \cdot T(^{\circ}C) - 0.2924 \cdot [%Mn] \\ & + 4.44 \cdot 10^{-4} \cdot T(^{\circ}C) \cdot [%Mn] + 5.131 \cdot 10^{-7} \cdot T(^{\circ}C)^2 \\ & - 0.104 \cdot [%Mn]^2 \end{aligned} \quad (1)$$

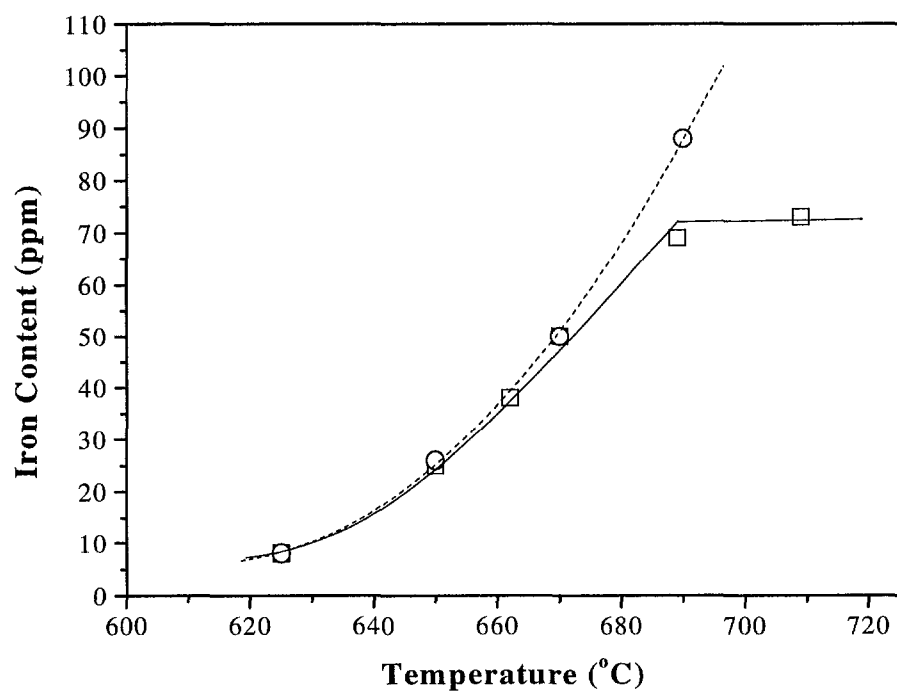


그림 III-1-15. 단순 침강법에 의해 측정된 AZ91D 합금내 Fe 용해도

이로부터 연강제 도가니를 사용하여 얻은 시료는 그 시료내 액상에서 침강하지 않은 정출물이 잔존하는지 아니지를 결정하기 위한 기준시료로 사용할 수 있으리라 판단된다.

(2) 균질화-재석출에 의한 용해도의 측정

(가) 흑연도가니와 AZ91D 합금과의 반응성

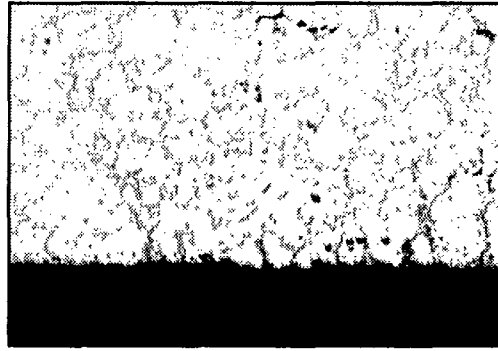
상기의 방법으로 얻어진 시료 내에 액상에서 완전히 분리되지 않은 정출물이 존재하는가를 알아보기 위해 시료채취시 보다 높은 온도인 800℃에서 시료를 재차 용해하여 정출물을 완전히 용해시켜 단상의 균질 액상이 되도록 한 후 다시 채취온도 또는 채취온도 보다 수℃ 낮은 온도까지 액상을 냉각하여 새로이 정출물이 형성되도록 한다. 이러한 실험을 위해서는 AZ91D 용체와 반응성이 없어 Mn, Al, Fe 등의 조성변화가 없도록 하는 도가니의 선택이 필요하다. 본 연구에서는 흑연(graphite)을 그 도가니 재질로 선정하였고, 실험에 앞서 AZ91D 일차지금과 흑연도가니와의 반응상태를 점검하였다.

표 III-1-2에는 흑연도가니를 이용하여 AZ91D 일차지금을 650℃, 680℃, 740℃, 800℃에서 용해하고 각 온도에서 2 시간 유지한 후 아르곤 가스로 급냉하여 얻어진 시료를 분석하여 Al, Mn, Fe, Zn 농도를 나타내었다. 그림에서 보듯 각 합금원소의 농도는 일차지금과 별 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 흑연도가니를 이용하여 균질화-재석출 실험을 수행하였다. 한편 그림 III-1-16에는 650℃, 680℃, 800℃에서 용해한 AZ91D 와 흑연도가니 계면사진을 나타내었다.

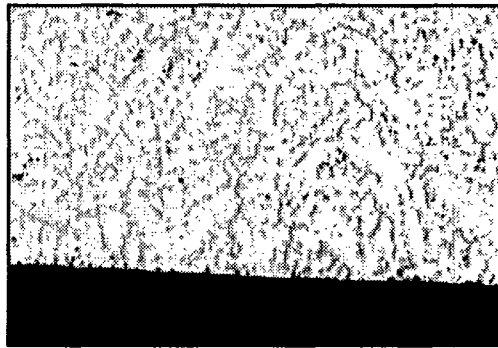
표 III-1-2. 흑연도가니 이용 용해 후의 AZ91D의 조성변화 (wt.%).

	Al	Mn	Fe	Zn
일차지금	9.0	0.22	0.0015	0.72
650℃	8.85	0.21	0.0013	0.73
680℃	9.01	0.22	0.0014	0.73
740℃	8.93	0.22	0.0013	0.75
800℃	8.95	0.22	0.0015	0.70

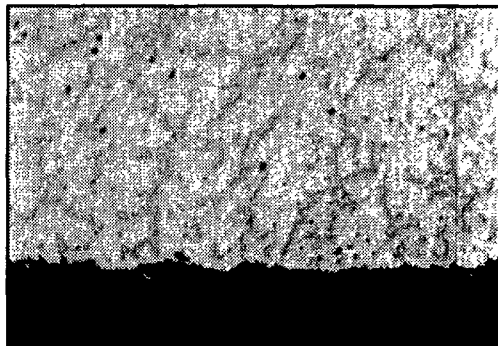
용해온도가 680℃와 800℃로 높을 때는 마그네슘 합금 저부에 정출물은 관찰되지 않고 합금 내부에 균일하게 분산되어 있음을 관찰할 수 있으나 650℃의 용해온도에서는 저부에 소량의 정출물이 침강하여 있음을 관찰할 수 있다. 이는 AZ91D 제조시 응고전 AZ91D 용체내에 침강되지 않고 남아 있다가 합금제조시 혼입된 것인지 아니면 용체내에는 정출물이 없었는데 응고시 생성된 정출물이 덜 용해된 것인지 명확하지는 않다. Norsk Hydro에서 보고된 자료에 의하면¹¹⁾ AZ91D 합금은 650℃에서 Mn을 0.3% 정도 과잉으로 첨가하여 제조한다. 이때 제조된 지금내 Mn 함량은 0.2% 근방, Fe 함량은 30ppm 보다 낮은 값으로 된다. Norsk Hydro 실험치인 Holta의 식에 의해 본 연구에서 사용한 일차지금내 Fe 함량을 계산해 보면 14ppm으로 되어 계산치와 분석치가 서로 일치함을 알 수 있다. 한편 Bakke에²⁵⁾ 의하면 상기의 조건에서 AZ91D 합금을 제조할 때 AZ91D 액상중 침강하지 않고 남아 있는 금속간화합물 함량은 6.67ppm이라 보고하고 있다. 그림 III-1-16(a)에서 저부에 존재하는 금속간화합물이 AZ91D 합금 제조과정중 침강하지 않고 남은 정출물이라 가정하고 정출물이 AZ91D 합금내 차지하는 무게분율을 계산하여 보았다.



(a)



(b)



(c)

그림 III-1-16. 흑연도가니에서 용해된 AZ91D 합금 단면사진

(a) 650°C (b) 680°C (c) 800°C.

그림 III-1-17에는 그림 III-1-16에서 저부에 존재하는 정출물의 크기별 개수를 나타낸 것이다. 이로부터 단위 면적당 정출물의 개수를 구하고 이 값을 무게로 환산하였다. 정출물은 모두 Al_8Mn_5 형의 상이라 가정하였고, 이 상의 밀도는 Pearson에 의해 제시된 결정학자료에 의해 $4.4g/cm^3$ 로 계산되었다. 계산된 무게가 실험에 사용된 AZ91D 합금 무게에 대해 차지하는 비율을 계산해 보면 8.5ppm으로 Bakke가 제시한 6.7ppm과 유사하였다. 이로부터 그림 III-1-16(a)에서 도가니와 AZ91D 합금 사이에 존재하는 정출물은 AZ91D 일차지금 제조시 액상내에서 침강하지 않고 남아 있던 금속간화합물이라 판단된다.

(나) 균질화-재석출 법에 의해 측정된 Fe 용해도

전절에서 설명한 바와 같이 AZ91D 합금과 반응성이 거의 없는 흑연도가니를 이용하여 균질화-재석출법에 의해 AZ91D 합금내 Fe 용해도를 측정하였다. 그림 III-1-18에는 $662^{\circ}C$ 에서 채취된 시료를 $800^{\circ}C$ 에서 흑연도가니를 이용하여 재용해하고 30분간 유지한 후 아르곤 가스로 급냉한 시료의 사진을 보인다. 사진에서 AZ91D 합금과 흑연도가니 사이에는 어떠한 정출물도 관찰되지 않았다. 그림 III-1-19에서는 동일온도에서 채취된 시료를 흑연도가니를 이용하여 $800^{\circ}C$ 에서 30분간 유지하고, $665^{\circ}C$ 로 냉각시켜 그 온도에서 2시간동안 유지한 후 아르곤 가스로 급냉한 시료의 사진을 보인다. 사진에서 보듯 그림 III-1-18과는 달리 AZ91D 합금의 저부에 정출물이 존재함을 관찰할 수 있다. $662^{\circ}C$ 에서 시료채취시 침강하지 않은 정출물이 없었다면 이보다 $3^{\circ}C$ 높은 재석출 온도에서 정출물은 관찰되지 않아야 할 것이다. 그러나 그림 III-1-19에서 보듯 재석출시의 온도가 시료채취시의 온도보다 $3^{\circ}C$ 높음에도 불구하고 소량의 정출물이 AZ91D 합금 바닥에 남아 있음을 관찰할 수 있다.

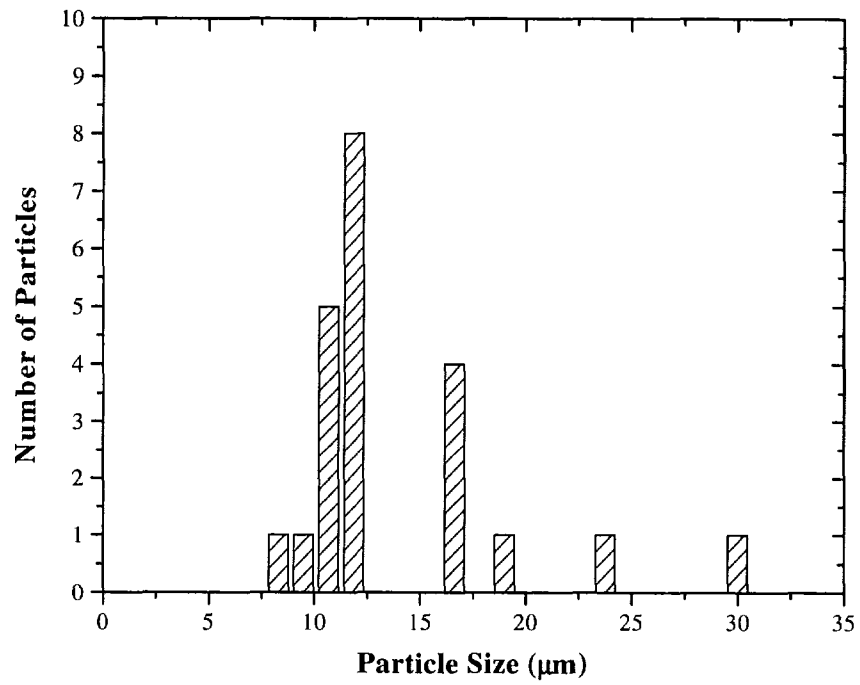
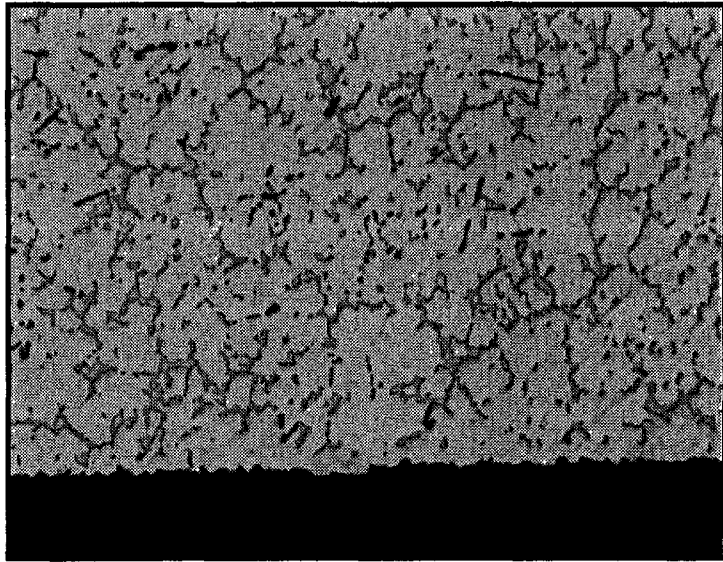


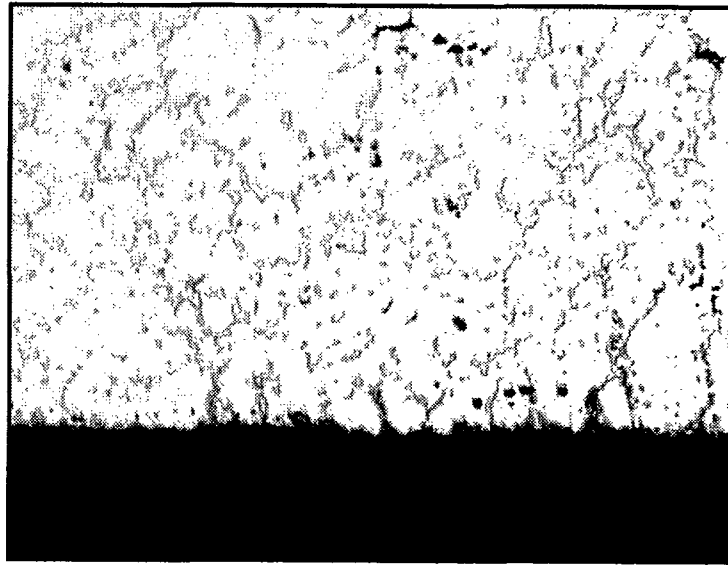
그림 III-1-17. 흑연도가니에서 650℃에서 용해 후 AZ91D 일차지급의 바닥에 존재하는 금속간화합물 입도 분포.



200 μ m



그림 III-1-18. 662℃에서 채취된 시료를 흑연도가니를 이용 800℃에서 재용해 하고 아르곤 가스로 급냉된 시료의 단면사진.



100 μ m



그림 III-1-19. 662℃에서 채취된 시료를 흑연도가니를 이용 800℃에서 재용해 하고 665℃에서 재석출한 시료의 단면사진.

따라서 662°C에서 채취된 시료내에는 AZ91D 액상에서 완전히 분리되지 않은 정출물이 소량 포함되어 있었다고 판단된다. 662°C에서 채취된 시료내의 Mn함량은 0.223%, Fe 함량은 38ppm 이었으나, 665°C에서 재석출후 얻어진 AZ91D 합금내의 Mn함량은 0.22%, Fe 함량은 32ppm 이었다. 즉, 균질화-재석출법으로 측정된 Fe 용해도 값이 보다 낮게 측정되었다.

한편 AZ91D 합금의 바닥면을 X-선으로 조사하여 얻어진 회절패턴(그림 III-1-20)으로부터 대부분의 정출물은 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상이고, 소량의 β -Mn상이 나타남을 관찰할 수 있었다. 이를 모두 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상으로 가정하고 침강되지 않은 금속간화합물의 분율을 구해보고자 하였다. 이를 위해 그림 III-1-21에는 그림 III-1-19의 침강된 정출물의 입도분포를 나타낸 것이다. 이는 다음과 같은 방법으로 구하였다. 먼저 광학현미경 사진을 이용하여 3.76mm 사이에 존재하는 정출물의 입도분포를 구한 후 이를 단위면적당 정출물의 수로 환산한다. 여기에 흑연도가니 바닥 면적을 곱하여 그림 III-1-21의 정출물 입도 분포를 구한다. $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상의 밀도를 $4.4g/cm^3$ 으로 취하면, 정출물이 차지하는 총 무게를 구할 수 있다. 이 무게를 시료의 무게로 나누어 정출물의 무게점유 백분율을 구해보면 47.9ppm으로 계산된다. AZ91D 액상에 존재하는 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상의 금속간화합물내 Fe함량은 0-22% 범위로 알려져 있다. 그림 III-1-19의 바닥에 존재하는 정출물중 Fe 함량을 10%라 가정하고 정출물내 Fe함량이 AZ91D 합금 전체에서 차지하는 백분율을 구해보면 4.8ppm으로 계산된다. 이 값은 662°C에서 채취된 합금내 Fe함량인 38ppm과 665°C에서 재석출된 합금내 Fe함량인 32ppm과의 차이인 6ppm과 유사한 값을 나타낸다.

따라서 균질화-재석출법으로 구해진 Fe의 용해도는 AZ91D 용체내 용해된 Fe와 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상내 고상 Fe가 평형하는 조건에서 구해진 것임을 알 수 있다. 이러한 방법으로 AZ91D 용체내 Fe의 용해도를 온도별로 구하여 그 결과를 그림 III-1-22에 나타내었다.

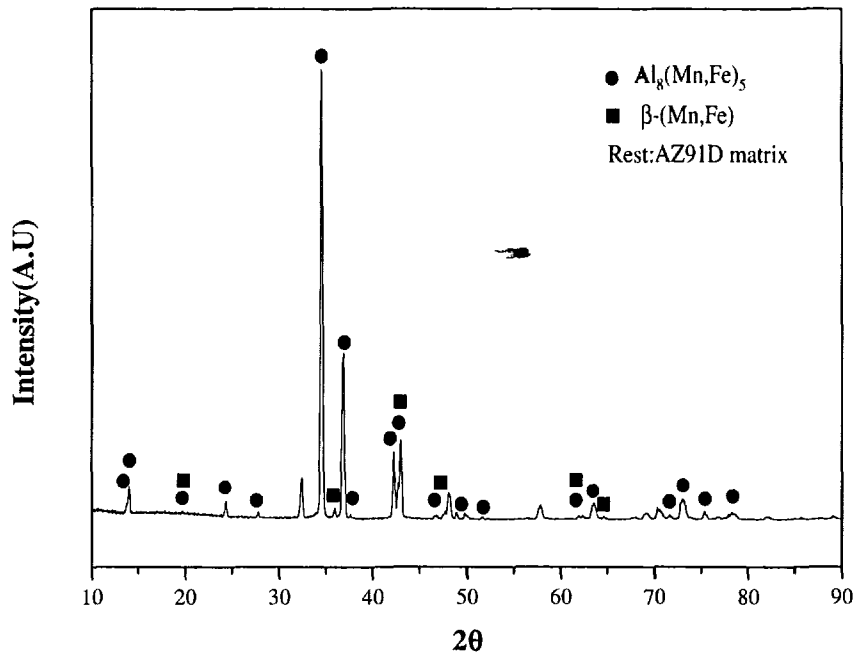


그림 III-1-20. 정출물의 X-선 회절분석도.

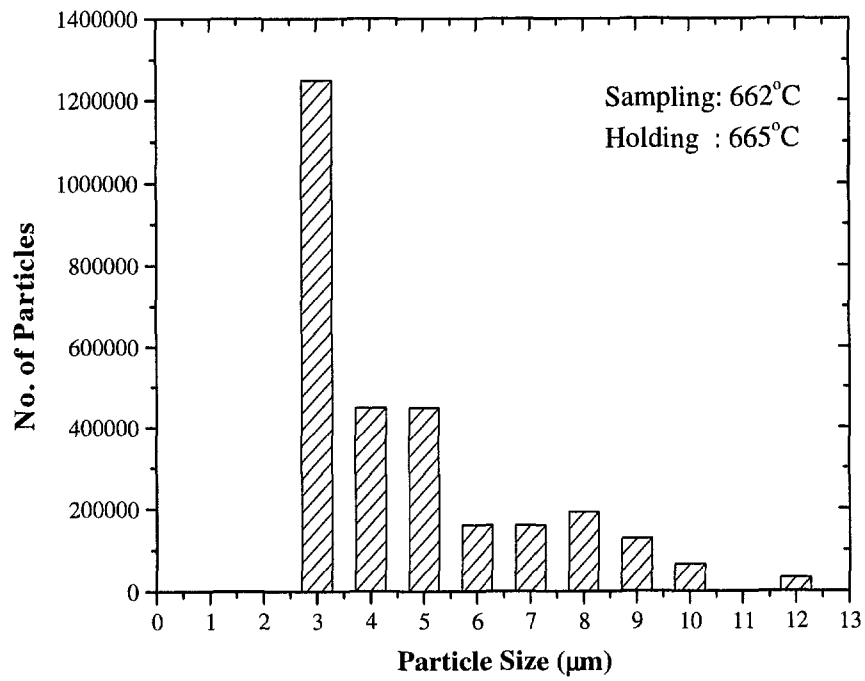


그림 III-1-21. 662°C에서 채취된 시료를 흑연도가니를 이용 800°C에서 재용해하고 665°C에서 재석출한 시료내 정출물 입도분포

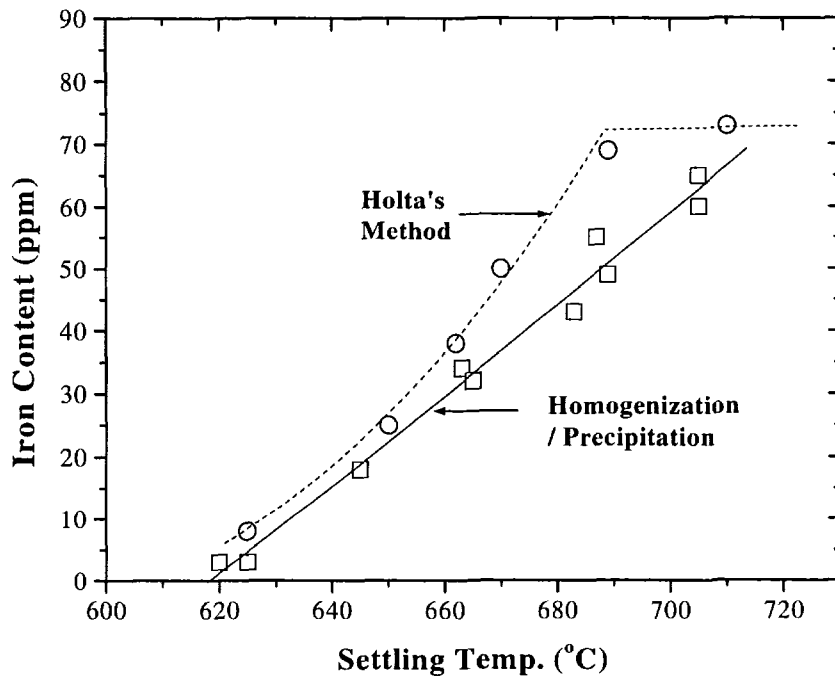


그림 III-1-22. 균질화-재석출법에 의해 구해진 Fe 용해도

그림 III-1-22에는 Holta의 방법으로 구한 Fe 용해도 값도 같이 나타내었다. 예상한 바와 같이 Holta의 방법으로 측정된 Fe용해도 값이 균질화-재석출법으로 측정된 값보다 높게 측정되었다. 이는 전술한 바와 같이 AZ91D 액상에서 침강되지 않은 금속간화합물이 시료채취 시 혼입되었기 때문이다.

(다) AZ91합금내 Fe 용해도에 미치는 Mn의 영향

균질화-재석출 법을 이용하여 AZ91D 합금내 Mn의 함량을 변화시키면서 Fe의 용해도를 구하여 그 결과를 그림 III-1-23에 나타내었다. 그림에서 보듯 동일한 Mn 농도에서는 온도가 증가함에 따라 Fe 용해도는 지수함수적으로 증가하고, 동일온도에서는 Mn의 함량이 증가함에 따라 지수함수적으로 Fe 용해도는 감소하였다. 왜 이러한 현상이 생기는가에 대한 원인은 명확하지 않으나 평형하는 정출물이 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상임을 상기하면, Mn의 농도변화에 따라 평형하는 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상내 Mn 농도가 변화하여 Mn 및 Fe의 활동도 변화를 야기시키기 때문인 것으로 추론된다.

(라) Mn의 용해도

그림 III-1-24에는 그림 III-1-23의 자료로부터 구해진 Mn의 용해도 자료를 나타낸다. 그림에서 보듯 Thorvaldsen과 Aliravci가 제시한 값과 Holta가 제시한 값과 잘 일치함을 알 수 있다. 본 연구에서 구해진 Mn의 용해도 자료는 Fe 함량이 3ppm 미만인 조건에서 얻어진 것이다. 따라서 Fe 함량이 극히 낮을 때는 Thorvaldsen과 Aliravci가 제시한 다음의 식으로 Mn의 용해도를 구할 수 있다.

$$[\%Mn]_{sol} = [\%Al]^{-0.45} \cdot e^{11.97 - 11398/T} \quad (2)$$

여기서 T는 절대온도를 나타낸다.

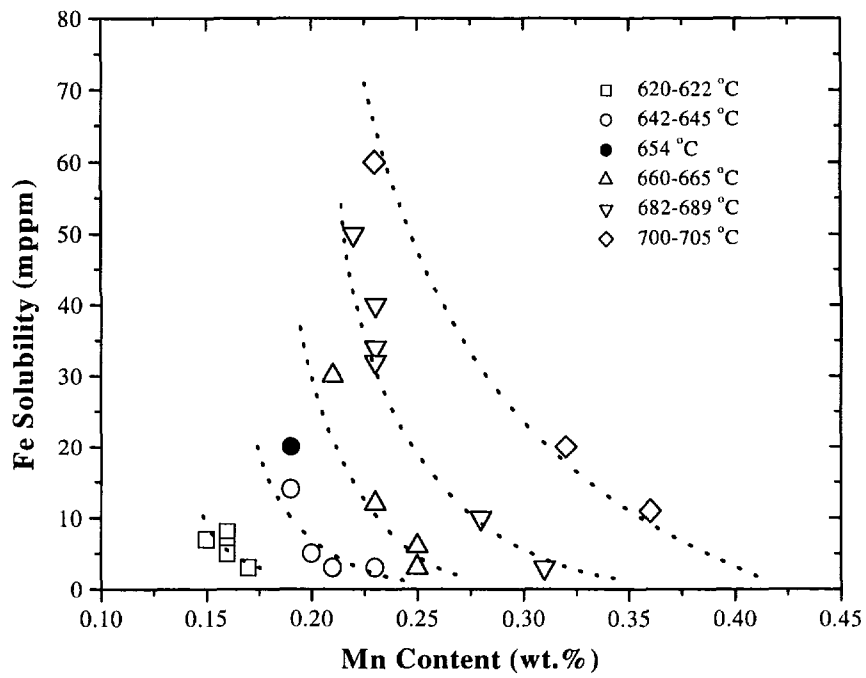


그림 III-1-23. AZ91D 합금내 Mn 및 Fe의 상호용해도.

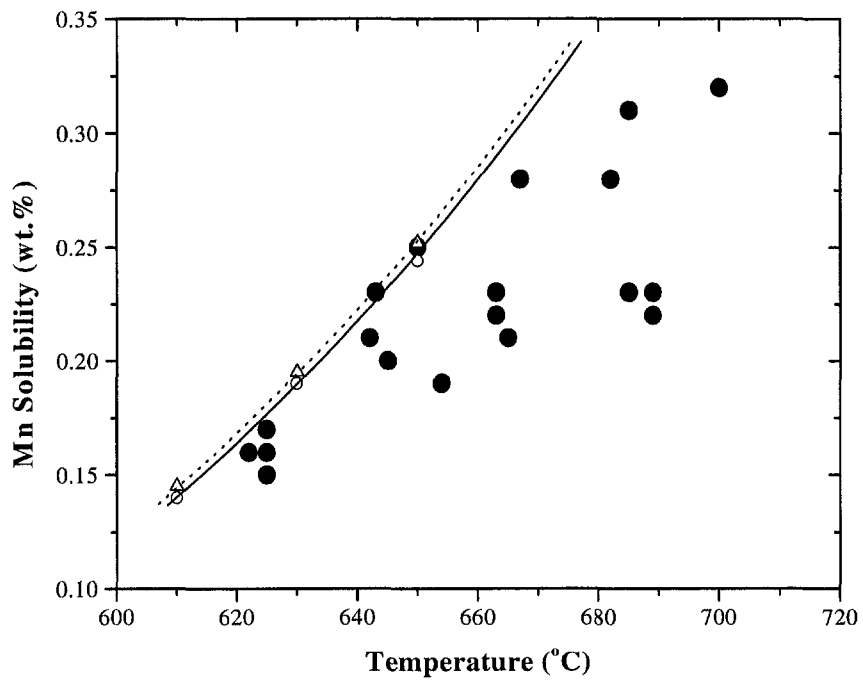


그림 III-1-24. AZ91D 합금내 Mn 용해도.

3. 평형 정출물 상의 분석

그림 III-1-20의 X-선 회절분석결과에서 보면 0.22%Mn-0.0032%Fe를 함유한 AZ91D 용체와 평형한 정출물은 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상과 β -Mn상 2가지로 나타난다. 본 절에서는 이 2가지 상 모두가 평형상 인지 아니면 어느 하나가 평형상 인지를 결정해 보고자 하였다. 그림 III-1-25에는 0.22%Mn에서 균질화-재석출 후 얻어진 시편의 바닥면에서 얻은 X-선 회절도이다. 여기서 0.22%Mn이란 일차지금내 Mn 함량이 0.22%였고, 이 일차지금의 용체에 Mn 첨가 없이 Fe만 첨가하여 얻어진 시료를 대상으로 한 것이라는 뜻이다. 이는 그림 III-1-26의 그룹A에 속한다. 반면 그림 III-1-27에는 0.4%Mn에서 얻어진 X-선회절도이다. 여기서 0.4%Mn이란 시료준비시 일차지금에 0.2%Mn에 해당하는 과잉의 Mn을 첨가하여 얻어진 시료를 대상으로 한 것이라는 뜻이다. 이는 그림 III-1-26의 그룹B에 속한다.

그림 III-1-25 및 27에서 보듯 그룹A와 B 모두 온도와 무관하게 정출물은 2가지 모두 나타나나 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상이 많고 β -Mn상이 적다. 차이점은 Mn 함량이 낮은 그룹A에서의 β -Mn상 피크 높이가 Mn 함량이 높은 그룹B에 비해 낮다는 점이다. 이 이유를 파악하기 위해 정출물 자체를 보다 자세히 분석해 보기로 하자. 그림 III-1-28에는 그룹A의 경우 정출물 생성온도가 620°C, 645°C, 665°C, 689°C일 때의 정출물을 보여주는 주사전자 현미경 사진이다. 그림 III-1-29는 정출물의 중앙부로부터 가장자리로의 그림 III-1-28에 보여준 위치에서의 EPMA 분석결과를 나타낸다. EPMA 분석결과로부터 정출물 중앙부에서의 Mn 및 Fe함량은 가장자리 보다 높고, Al함량은 낮아짐을 알 수 있다. 한편 Al_8Mn_5 상내 Al 함량은 53-68.6at.% 범위로 변할 수 있고, β -Mn상에서의 Mn 농도는 59.5-100at.% 범위로 변할 수 있다. 이러한 점을 감안하면 그림 III-1-29의 EPMA 분석결과에 의하면 정출물 생성온도

가 620℃를 제외하곤 위치에 상관없이 정출물은 모두 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 정출물 생성온도가 620℃일 때는 중앙부는 EPMA 분석결과에 의하면 α - $Al(Mn,Fe)$ 상으로 간주되고, 중앙부를 벗어나면 모두 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 X-선 분석결과 β -Mn상이 관측되는 것과는 불일치한다. 이는 중앙부에 β -Mn상이 존재하나 그 양이 극히 적어 EPMA 분석시 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상에서 나타나는 스펙트럼과 혼재되어 그 농도가 α - $Al(Mn,Fe)$ 상으로 표현될 수도 있으리라 사료된다. 한편, 그림 III-1-30에는 그룹B의 경우 정출물 생성온도가 682℃일 때의 정출물 사진과 정출물내 위치별 EPMA 분석결과를 나타낸다. EPMA 분석결과에 의하면 중앙부는 β -Mn상이, 가장자리는 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상으로 되어 있음을 알 수 있다.

정출물의 상 및 조성은 그와 평형하는 액상의 조성 및 온도 등에 좌우되어 결정된다. AZ91D 액상내에서 Mn 및 Fe의 상호용해도 곡선인 그림 III-1-23에서 보면 Mn과 Fe는 서로 경쟁적으로 AZ91D 액상내에 용해함을 알 수 있다. 즉, Mn의 함량이 증가하면 Fe의 함량은 감소하게 된다. 따라서 AZ91D 액상내 Mn 및 Fe의 분말자유에너지는 동일온도라 하더라도 용해도 곡선에서 보듯 액상내 Mn 및 Fe의 함유량에 따라 달라진다. 이에 수반하여 평형하여 생성되는 정출물의 상이나 조성도 달라지게 된다. 그림 III-1-26에는 2개의 경로가 표시되어 있는데, 경로①은 그룹A에 속하는 것으로 ①i의 조성을 갖는 시료를 이용하여 균질화-재석출시켜 ①f 조성을 갖도록 하는 것이고, 경로②는 ②i조성으로 출발하여 ②f 조성으로 하는 것이다. 경로①에서의 재석출온도는 689℃, 경로②에서의 재석출온도는 682℃였다. 경로①과 경로②의 차이점은 점①i 및 점②i에서 보듯 출발시료인 AZ91D 합금내 Mn과 Fe의 조성차가 있다는 것이다. 경로①에서 초기에 800℃로 유지된 액상이 680℃까지 냉각할 때 그 합금이 ①i의 조성을 가지고 있으면 용해도 곡선

에서 보듯 약 700-705°C 부근에서 Mn 및 Fe는 용해도 한도를 초과하게 되어 어떤 정출물이 형성되게 된다. 점①i에서는 단위온도 저하당 Fe 농도변화가 점②i에 비해 크고, Mn의 농도변화는 점②i에 비해 적게 된다. 따라서 경로①에서 초기에 생성되는 정출물내 Fe 함량은 경로②에 비해 높게 된다. 이는 그림 III-1-29 및 30의 결과와 일치한다. 그후 형성된 초정 정출물과 AZ91D 액상이 평형을 이루며 정출물이 성장하게 된다. AZ91D 합금의 조성과는 상관없이 정출물 표면조성이 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상으로 되므로, AZ91D 합금 용체와 평형하는 금속간화합물은 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상이라 판단된다.

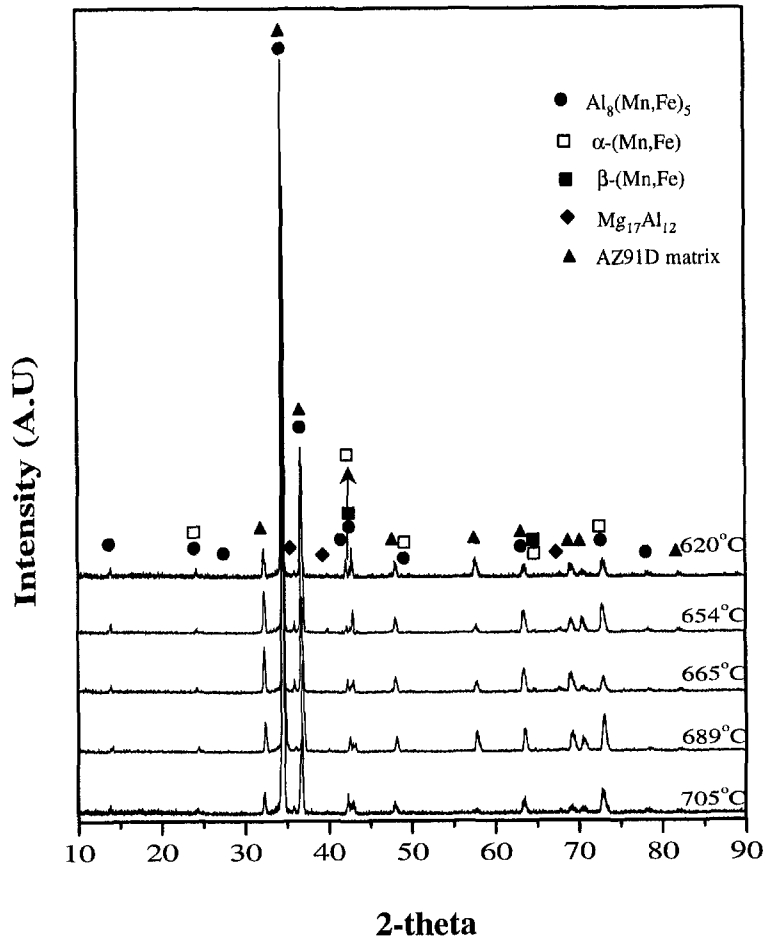


그림 III-1-25. 0.22%Mn을 함유한 AZ91D 합금에서 재석출한 정출물의 X-선 회절도.

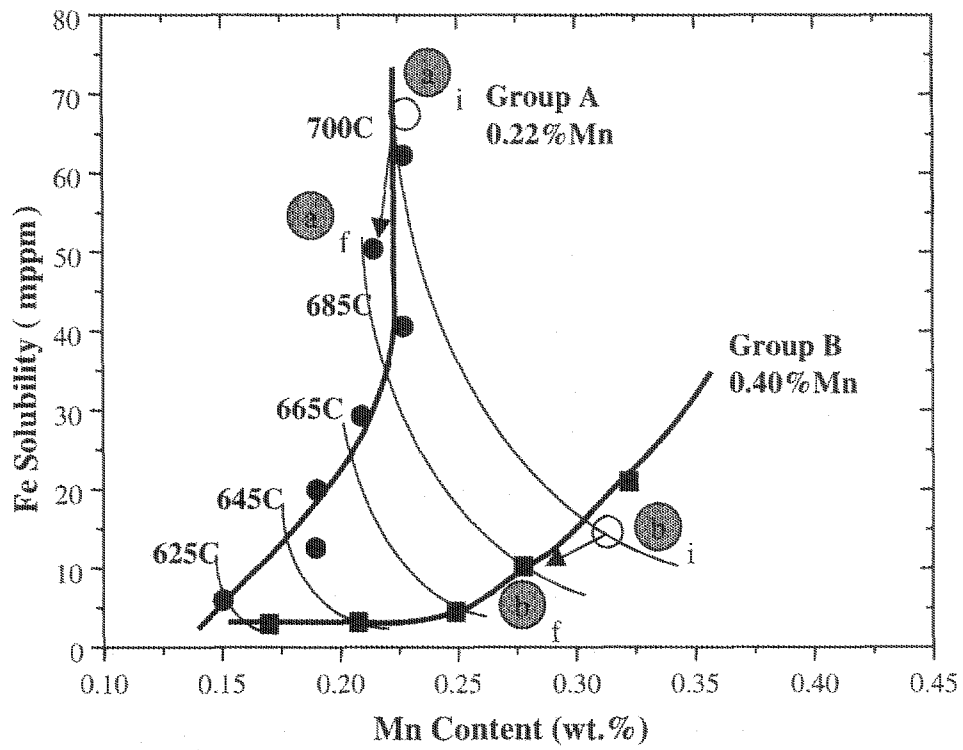


그림 III-1-26. AZ91D용체내 Mn 함량에 따른 온도변화에 대응하는 조성 변화경로.

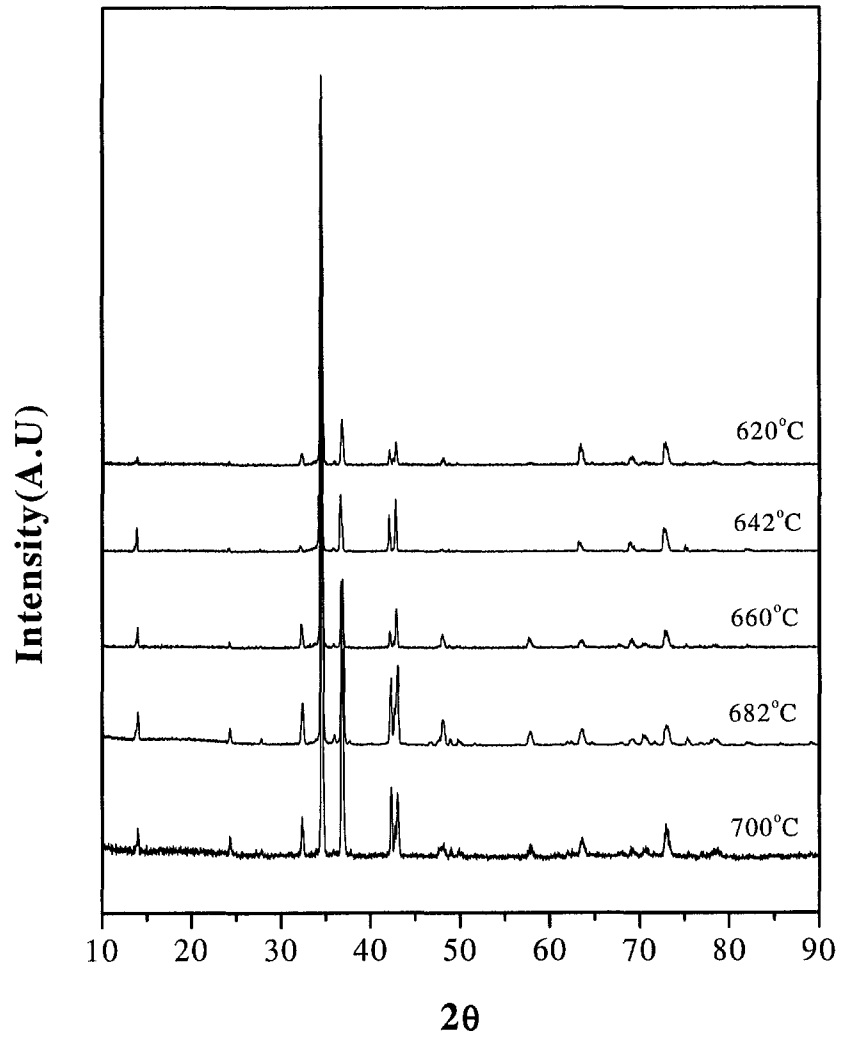


그림 III-1-27. 0.4%Mn을 첨가한 AZ91D 합금에서 재석출한 정출물의 X-선 회절도.

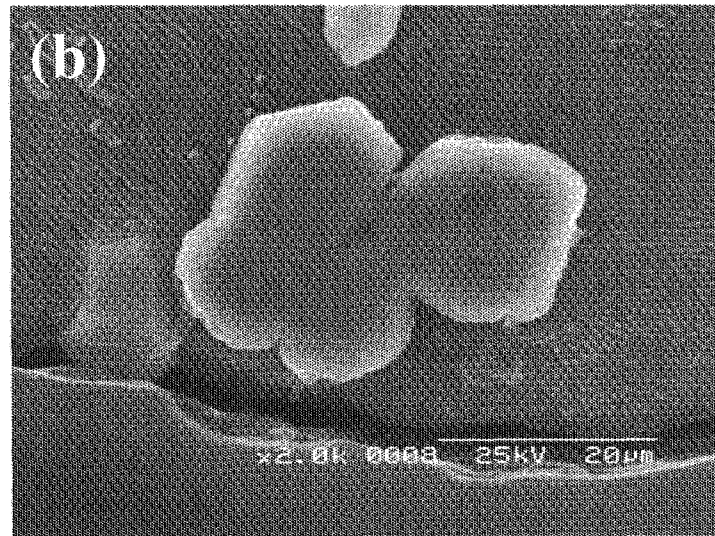
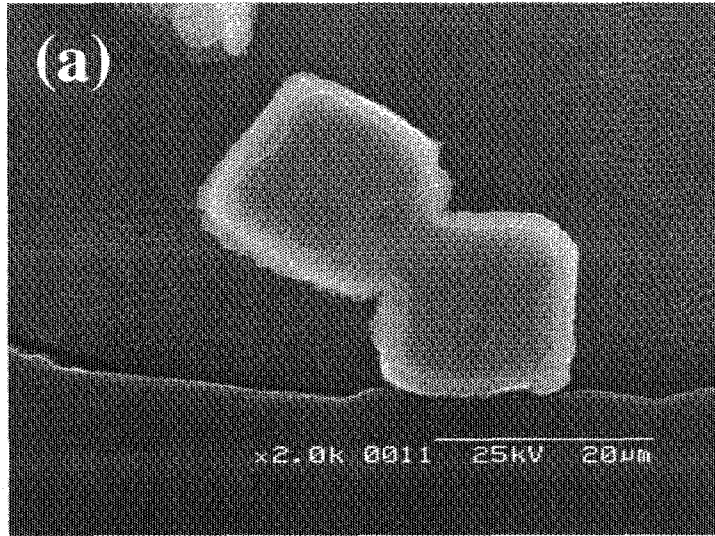


그림 III-1-28. 그룹A의 경우 재석출온도별 정출물 SEM 사진
(a) 620°C, (b) 645°C, (c) 665°C, (d) 689°C.

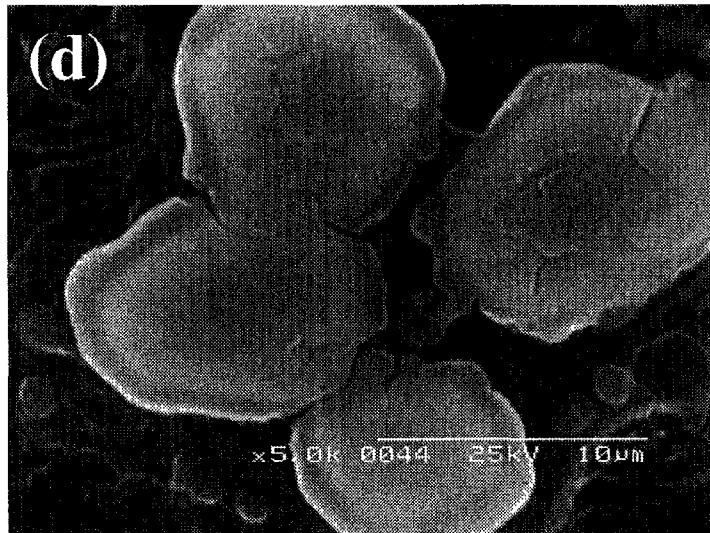
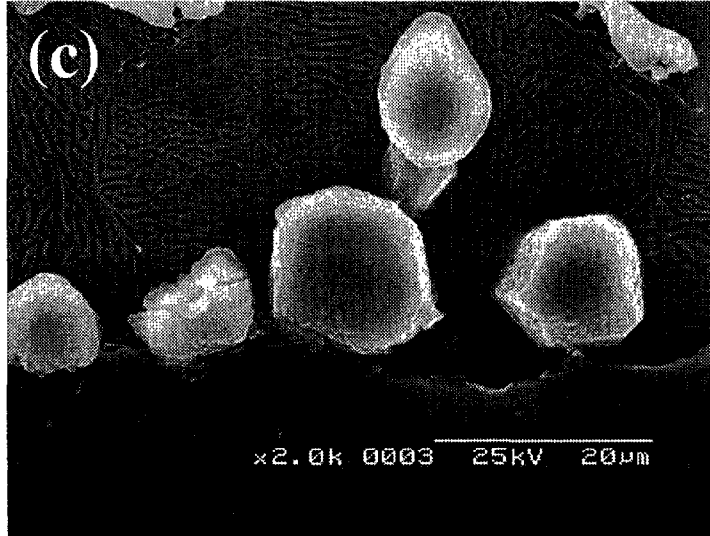
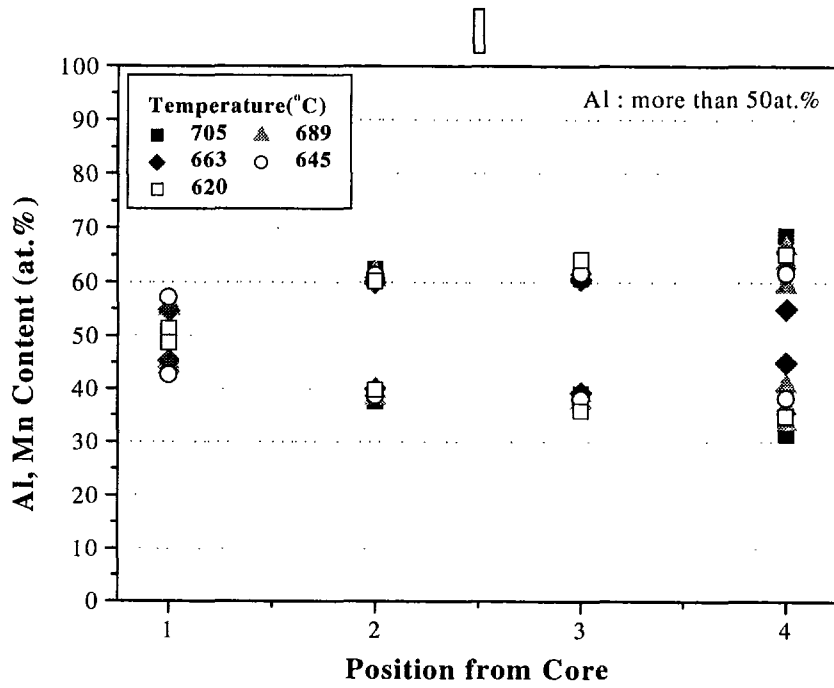
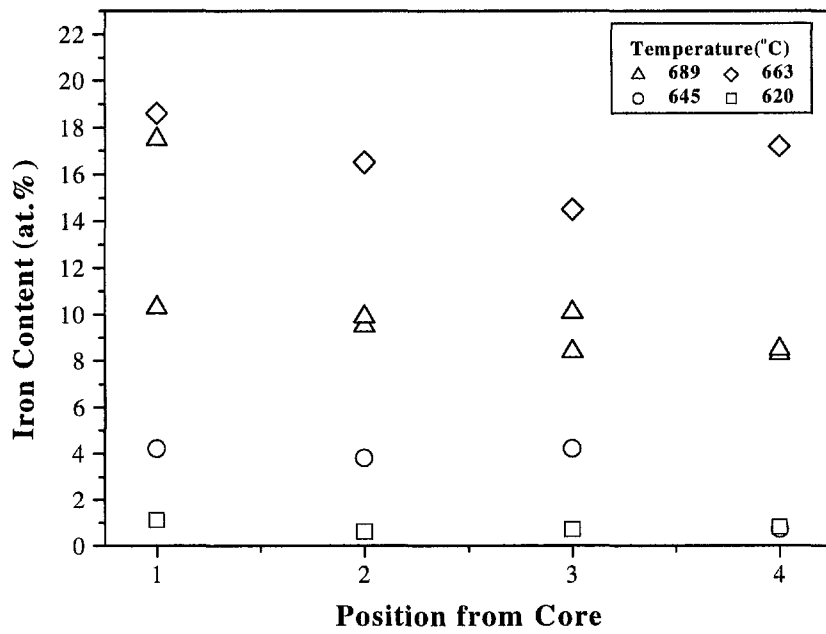


그림 III-1-28. (계속).



(a)

그림 III-1-29. 그룹A의 경우 재석출 온도별 정출물 조성변화
 (정출물core와 주변부의 조성변화):
 (a) Al함량 및 (Mn+Fe)함량, (b) Fe 함량.



(b)

(그림 III-1-29. 계속)

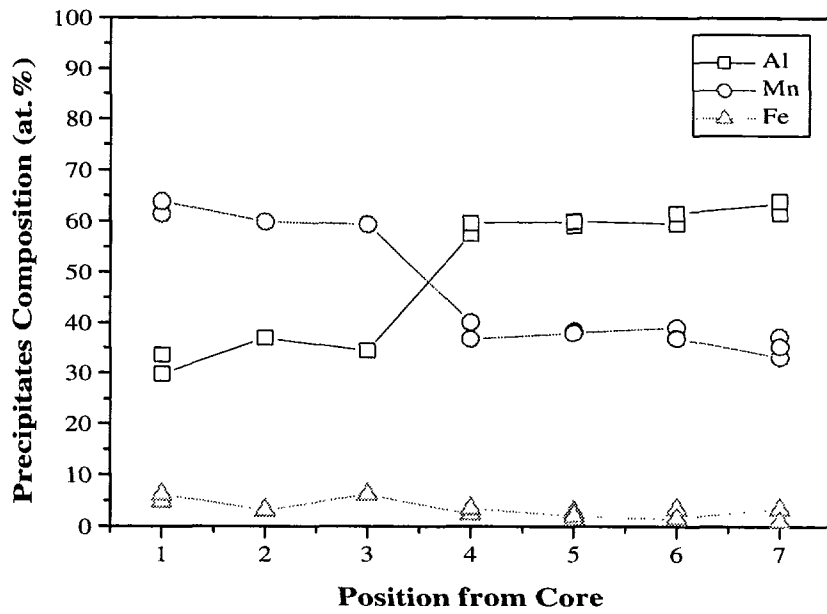
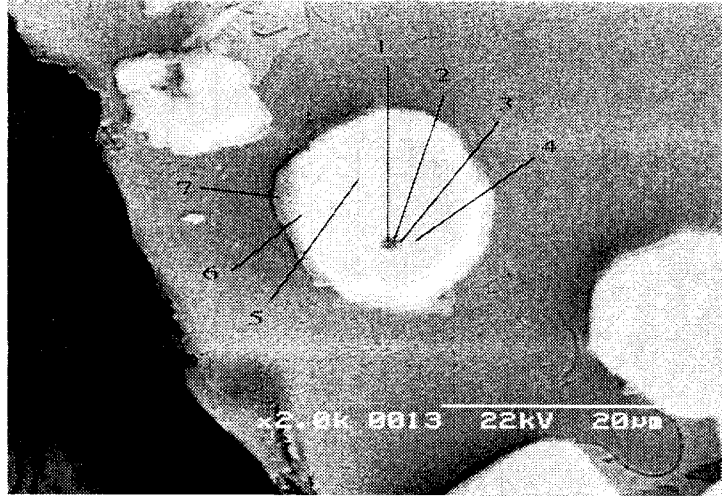


그림 III-1-30. 그룹B 정출물의 위치별 조성변화.

4. Recycling 공정응용에 대한 검토

그림 III-1-31에는 AZ91D 합금내 Mn 및 Fe 상호용해도를 재차 나타내었다. 그리고 동일한 그림 내에 4가지 경로도 나타내었다. 경로상의 숫자는 다음을 의미한다. 0.22%Mn이란 0.22%의 Mn을 함유한 일차지금을 용해하고 여기에 Fe를 760°C의 고온에서 첨가한 후 약 20°C간격으로 620°C까지 냉각하면서 각 온도에서 시료를 채취하고 균질화-재석출법으로 Mn 및 Fe 상호용해도를 구해 그 값을 나타낸 것이다. 0.3%Mn이란 0.22%Mn을 함유한 일차지금을 760°C에서 용해하고 여기에 Fe를 첨가한 후 다시 0.08%의 과잉의 Mn을 첨가하여 AZ91D 합금내 총 Mn 함량이 0.3%가 되도록 한다. 그후 20°C간격으로 620°C까지 냉각하면서 각 온도에서 시료를 채취하고 균질화-재석출법으로 Mn 및 Fe 상호용해도를 구해 그 값을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯 Mn은 0.3% 보다 낮은 값을 보임을 알 수 있다. 이는 MnCl₂를 이용하여 Mn을 첨가할 때 합금화 효율이 100%가 안되기 때문에 나타난 현상이다.

한편, 그림 III-1-31에는 9%Al을 함유한 마그네슘 합금내 Mn 함량이 낮을 때의 Fe 용해도를 점선으로 나타내었다. 이 자료는 전단계 연구의 결과로 얻어진 것으로 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Log}[\%Fe]_{\text{sol}} = & -0.461\text{Log}[\%Al] - (3,662/T - 3.26)[\%Mn] \\ & - 4,363/T + 2.866 \end{aligned} \quad (\text{III-1-4-1})$$

그림 III-1-31의 용해도 곡선으로부터 다이 캐스팅 공장에서 발생하는 스크랩내 Mn 및 Fe 조성변화를 예측할 수 있다. 즉, 다이캐스팅 용해로에서 용해온도가 625-685°C 범위일 때 Al의 함량변화가 무시할 정도로 작다면, Mn 및 Fe함량은 그 용해도 곡선을 따라 변하게 된다. 따라서 그림의 빗금친 부

분에 해당하는 조성을 갖는 스크랩이 발생하게 된다. 즉, Mn은 0.1-0.2%, Fe는 5-70ppm 범위로 변화하게 될 것이다. 이의 확인을 위해 그림 III-1-31에는 국내에서 발생하는 다이 캐스팅 스크랩을 분석한 결과를 open circle로 나타내었다. 대부분 예상 영역안으로 떨어짐을 알 수 있다.

ASTM B93 규정이란 AZ91D 지금에 대한 성분규정으로 Mn함량은 0.17-0.4% 범위이고, Fe 함량은 40ppm이하인 조건이다. 이와 스크랩 조성을 비교해 보면 스크랩의 경우 Mn이 규정에 비해 조금 부족하고, Fe는 규정에 비해 약간 많음을 알 수 있다. 이러한 조성의 스크랩을 용해/정련하여 ASTM B93 규정에 맞도록 재용해 지금을 제조하고, 이를 다이 캐스팅 공장으로 다시 돌려주기 위해서는 소량의 Mn을 스크랩 용해시 첨가하여 Mn의 함량을 증대시키고, Fe의 함량을 저하시켜야 한다. 그림에서 보듯 AZ91D 용체내 Mn을 0.3-0.6% 타겟이 되도록 첨가하고 용체의 온도를 640-710℃로 조절하면 ASTM B93 규정을 만족시킬 수 있음을 알 수 있다. 그리고 경제적인 이유에서 가능하면 Mn의 첨가량을 소량으로 하여 ASTM B93조건을 만족하려면 0.3%Mn을 타겟으로 AZ91D 용체를 처리하는 것이 바람직하다 하겠다. 이 경우 약 650-660℃로 유지하면 Mn함량은 0.2-0.22% 범위, Fe 함량은 10-20ppm 범위로 된다. 그리고 700℃로 유지하면 0.23%Mn, 30ppm Fe를 갖는 AZ91D 합금을 제조할 수 있다. 이로부터 상기 조성의 스크랩을 원료로 하여 ASTM B93 규격의 AZ91D합금을 제조하기 위해서는 Mn의 첨가가 필요하며, 그 첨가량은 타겟 Mn 함량이 0.3%가 되도록 조절하는 것이 바람직하다고 판단된다.

한편, 그림 III-1-32에는 AM60B 합금에 대한 예를 나타내었다. Mn의 타겟 조성이 0.4%가 되도록 첨가했을 때 620-720℃범위에서 유지한 후 채취된 시료의 균질화-재석출 실험 후 얻어진 시료내 Fe 및 Mn의 용해도를 나타낸다. AM60B 합금의 경우 ASTM B93규정에 의하면 Mn 함량은

0.26-0.5%, Fe 함량은 40ppm 이하여야 한다. 그림에서 보듯 AM60B 합금의 용체온도를 640-720℃ 범위로 유지하면 ASTM B93규정에 적합한 AM60B 합금을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

상기의 논의는 AZ91D용체내 부유하는 금속간화합물이 없다는 전제하에 이루어진 것이다. 실 조업조건에서는 금속간화합물의 완전한 분리가 이루어지지 못할 것이므로 여기에 대한 보정이 필요하다 하겠다. 본 연구와 같은 flux를 이용한 용해에서 AZ91D 합금 용체내 금속간화합물 함량이 얼마나 되는 지를 알아볼 필요가 있게 된다. 이러한 목적으로 본 연구에서 용해도 측정시 관찰된 단면사진(그림 III-1-19 참조)을 이용하면 AZ91D 합금 저부에 침강한 금속간화합물의 입도분포를 image analyzer를 이용하여 구할 수 있다. 그림 III-1-32에는 image analyzer를 이용하여 구한 금속간화합물의 입도분포를 나타내었다. 그림에서 ΔT 란 균질화-재석출을 위해 사용한 시료의 채취온도와 재석출온도와의 차를 의미한다. 한편 그림 III-1-33에는 그림 III-1-32의 자료를 이용하여 계산한 금속간화합물 함량을 ΔT 의 함수로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ΔT 가 증가하면 금속간화합물 함량이 증가함을 알 수 있다. 이는 ΔT 가 증가함에 따라 측정 시료내 과포화된 Fe가 증가하고, 이에 수반하여 재석출온도에서 더 많은 금속간화합물이 생성되기 때문에 일어나 현상이다. ΔT 가 감소함에 따라 금속간화합물 함량은 감소하다가 ΔT 가 영으로 되면 그 함량은 1.35-8.82 ppm 범위로 줄어든다. 균질화-재석출에 사용한 시료를 채취할 때, flux 용해후 1시간동안 정지한 것을 고려하면, 이러한 조건에서 용탕내 금속간화합물 함량은 5.7 ± 3.03 ppm 범위로 된다고 판단된다. 이러한 방법으로 정지시간이 30분일 때의 시료에 대해서도 분석해 본 결과 약 8ppm의 금속간화합물이 침강하지 않은 상태로 존재함을 확인할 수 있었다. 한편, Bakke등에 의하면 순수한 마그네슘을 salt furnace를 이용하여 정련할 때 약 6.7 ppm의 금속간화합물이 존재한다

고 보고하였다. 따라서, 본 연구와 같이 flux용해를 하는 경우 침강시간이 30분을 경과하면 일차지금과 유사한 정도의 금속간화합물을 갖는 재용해/정련지금을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

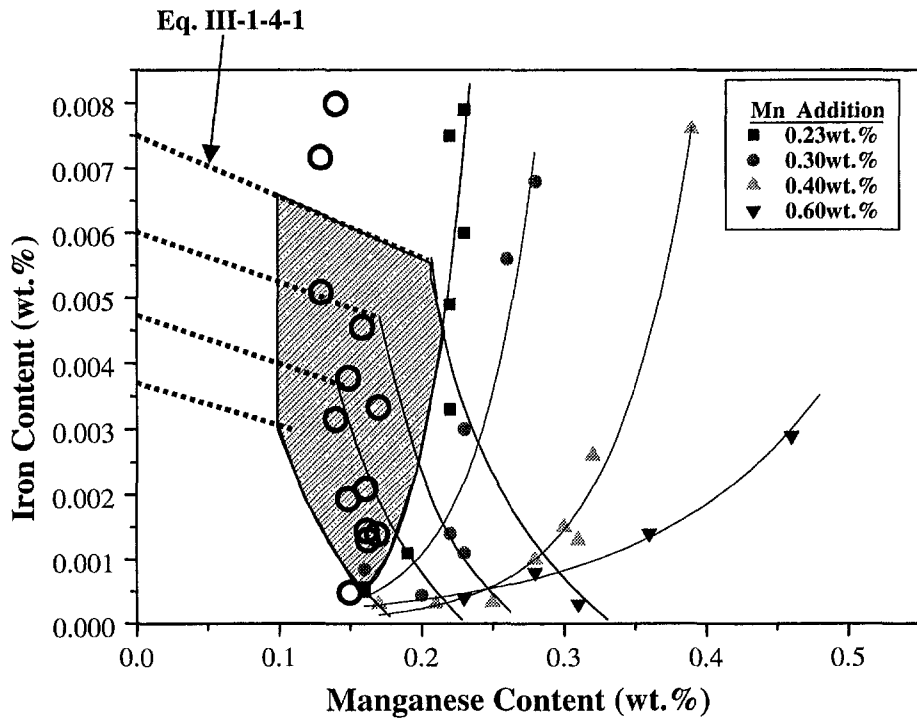


그림 III-1-31. Mn 첨가량에 따른 온도별 Fe함량 변화.

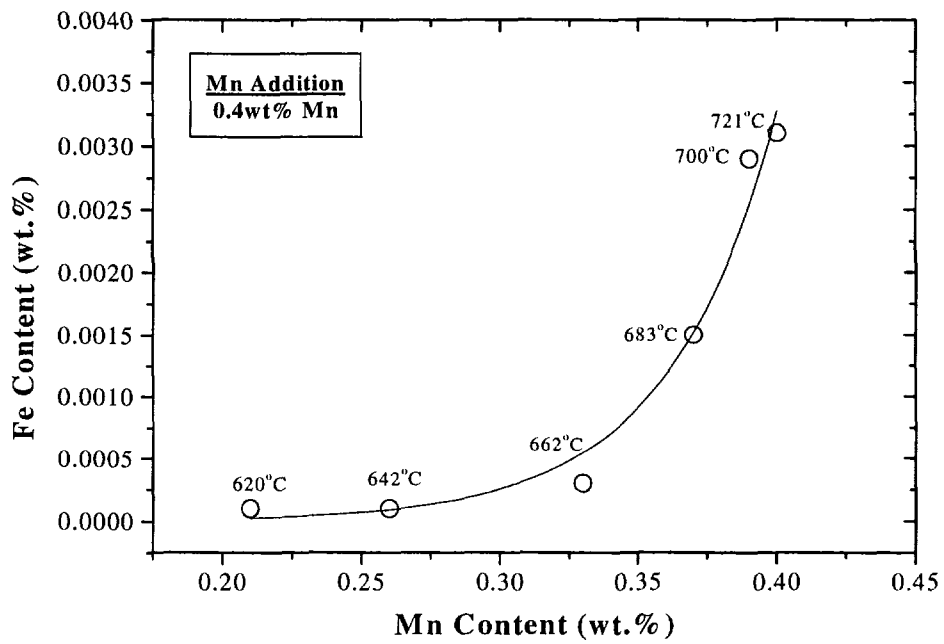
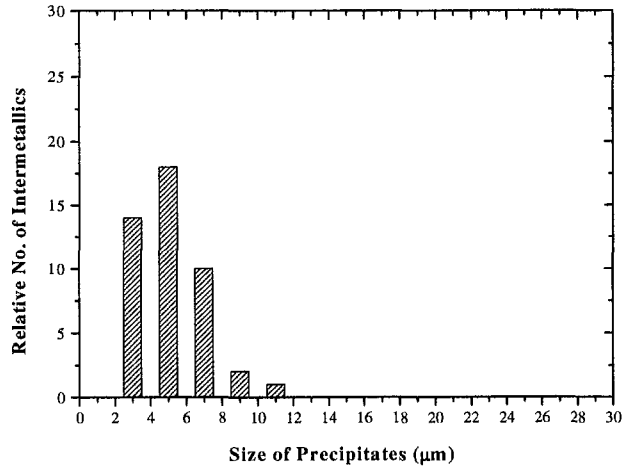
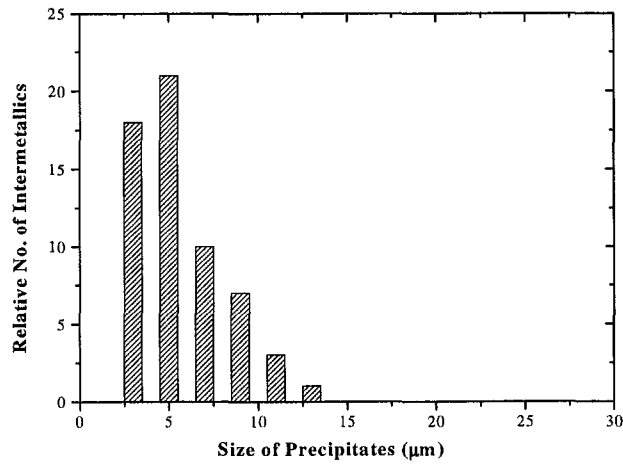


그림 III-1-32. AM60 합금에 0.4%Mn 함량이 되도록 Mn을 첨가했을 때의 Fe농도의 온도별 변화.



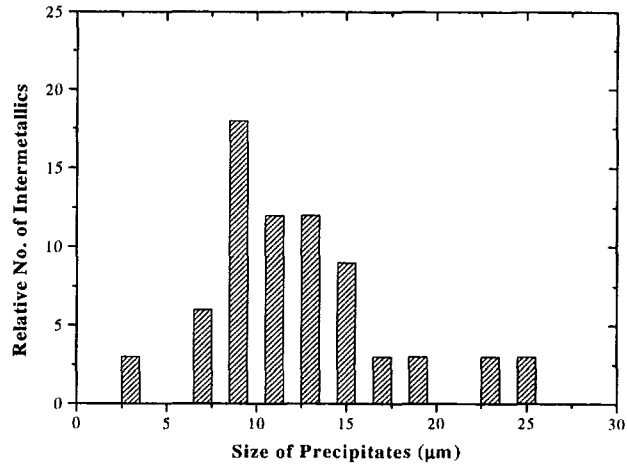
(a)



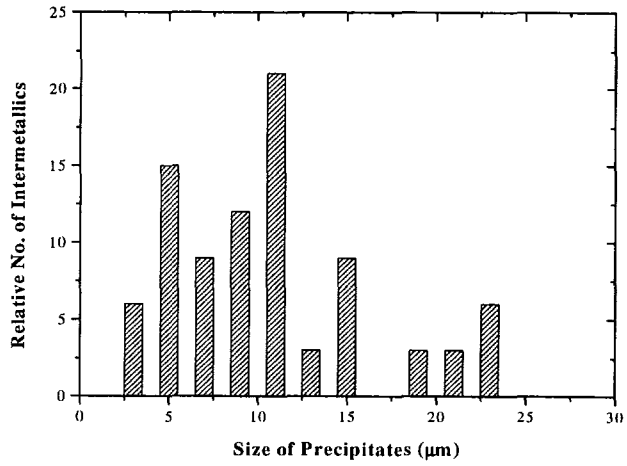
(b)

그림 III-1-33. 시료채취온도와 재석출온도와의 차이에 따른 정출물 입도분포:

(a) 0°C, (b) 4°C, (c) 5°C, (d) 7°C, (e) 10°C.

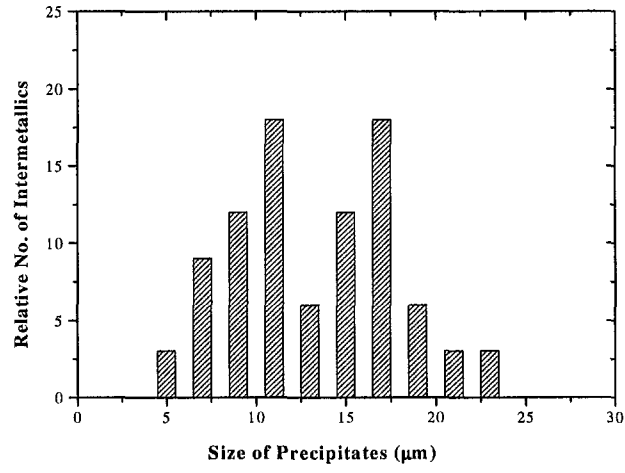


(c)



(d)

(그림 III-1-33. 계속)



(e)

(그림 III-1-33. 계속)

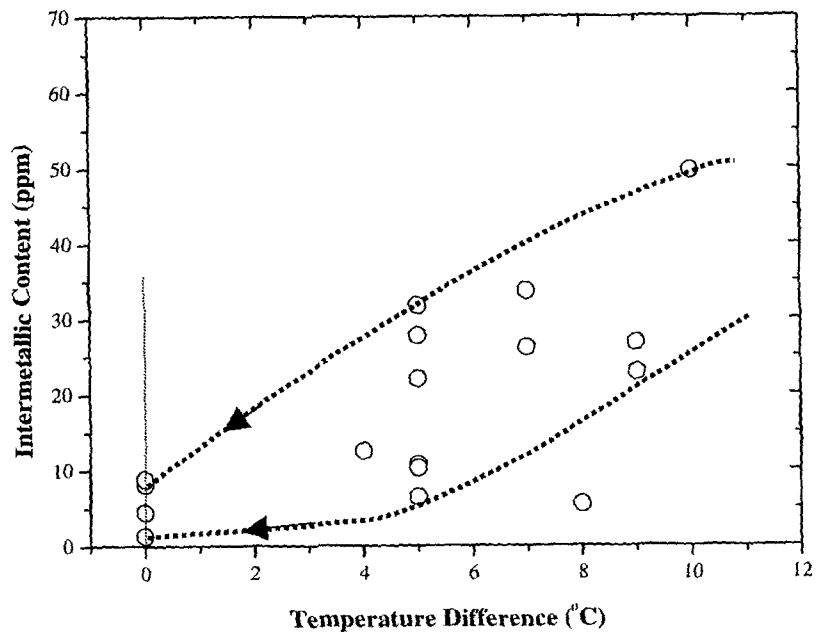


그림 III-1-34. 시료채취온도와 재석출온도와의 차이에 따른 정출물 함량변화.

제 2 절 AZ91D 합금내 비금속계재물

금속공정 분야에서 용융금속내 비금속계재물은 기계적 성질이나 내식성, 가공성에 큰 영향을 미치므로 그 함량을 가능한 한 낮게 조절할 필요가 있다. 현재 금속 공정 분야에서는 용융금속내 계재물 함량을 어떻게 하면 on-line으로 측정할 수 있는가에 관심이 집중되어 있다. 그 기술이 가능하다면 정련, 지금제조, 연속주조 등의 금속공정의 자동제어 분야에서 진일보할 수 있기 때문이다.

LiMCA란 “Liquid Metal Cleanliness Analyzer”의 약어로, 금속용체내 비금속계재물 함량을 on-line으로 측정할 목적으로, 80년대 중반 개발된 용융금속 청정도 평가장치의 이름이다.^{18),19),20)} 캐나다의 Bomem에서 생산되는 LiMCA II는 현재 전세계에서 널리 사용되고 있다. 특히 Al 및 Al 합금의 D/C연주, 스크랩 recycling, 용해 및 합금화, 정련, 침강분리, filtering, 탈가스, 등 여러 공정에 적용되고 있다. 이 장치의 특징은 연속적으로 금속용체의 청정도를 평가할 수 있다는 점이다.

이러한 장비를 이용하여 마그네슘 합금 용체의 청정도를 평가한 결과를 하기한다. LiMCA를 마그네슘 합금에 적용할 때 가장 큰 애로사항중의 하나는 일반적으로 Al 용체에 적용하는 alumino-borosilicate 유리재질을 probe로 사용할 수 없다는 점이다. 이 재질은 마그네슘 용체에 침적되면 수초내에 마그네슘 용체와 반응하는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결할 적절한 재질이 필요하여, 본 연구에서는 연강제로 만들어진 probe를 설계하여 그 적용결과를 보고한다.

1. LiMCA의 원리

직경(D) 100-1000 μm 의 orifice를 가진 sampling tube를 용융금속에 담고, sampling tube 내측의 압력을 외측의 압력보다 낮게 유지하면 용융금속이 orifice를 통하여 tube 외측에서 내측으로 흐르게 된다. 이때 tube 내측과 외측에 전극을 설치하고 일정전류(I)를 인가하면 Ohm의 법칙에 의해 용융금속의 저항에 상당하는 전압강하가 발생한다. 용융금속내 존재하는 비금속 개재물 입자는 용융금속의 흐름에 따라 이동하게 되므로 이 입자들이 전기적으로 절연된 orifice를 통과할 때, 입자가 orifice내에서 차지하는 부피분율만큼의 저항변화가 발생하게 된다. 따라서 이에 수반하는 전압강하(ΔV_{inc})가 발생한다. 그 원리를 그림 III-2-1에 나타내었다. 직경D, 길이L인 원통형 측정 영역에서 작은 절연입자가 지나갈 때 시간에 따라 전압강하가 어떻게 나타나는가를 보여준다. Orifice를 통과하는 입자의 비저항이 용융금속의 것보다 적으면 ΔV_{inc} 는 음의 값을, 반대의 경우에는 양의 값을 갖는다. 액상 마그네슘의 전기비저항은 극히 적어 측정 가능한 ΔV_{inc} 값을 얻기 위해서는 인가되는 전류가 30A 이상으로 높아져야 한다. 입자가 존재하지 않을 때 용융 마그네슘에 의한 전압강하는 다음 식으로 표현된다.

$$\Delta V = I \Delta R = \frac{\rho_e L I}{A} = \frac{4 \rho_e L I}{\pi D^2} \quad (1)$$

여기서 ρ_e 는 용융 마그네슘의 비저항을 나타낸다. 여기에 부가하여 작은 입자가 원통형 측정영역에 있으면 그에 수반하는 전압 강하가 발생한다. Deblois와 Bean은 원통형 측정 영역내에 작은 절연입자가 존재하는 경우 절연입자가 차지하는 부피분율에 따라 측정영역에서 저항값이 바뀌게 된다.

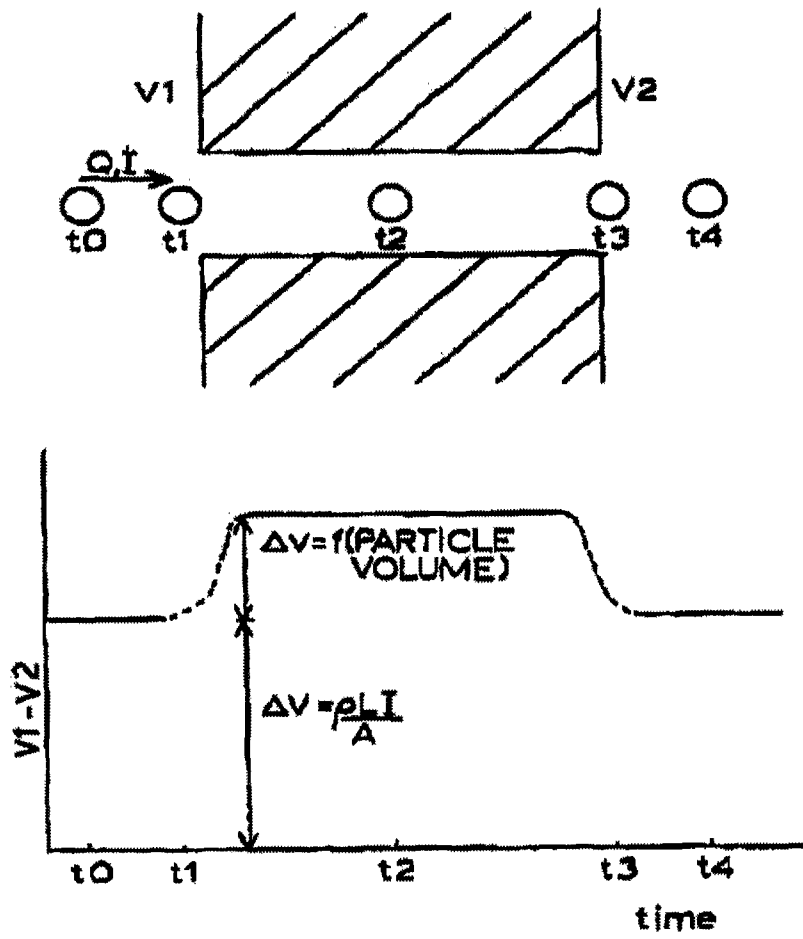


그림 III-2-1. LIMCA 원리 모식도.

f를 절연입자가 차지하는 부피분율이라 하면, 유효비저항 값은 다음 식으로 표현된다.²¹⁾

$$\rho_{ef} = \rho_e \left(1 + \frac{3}{2} f + \dots \right) \quad (2)$$

$$f = \frac{\pi d^3 / 6}{\pi D^2 L / 4} = \frac{2d^3}{3D^2 L} \quad (3)$$

여기서 d는 절연입자의 직경을 나타낸다. 비저항 값의 변화로부터 절연입자의 존재에 의해 발생하는 전압강하를 계산하면 다음식으로 표현된다.

$$\Delta V_{inclusion} = \frac{4 \rho_e L}{\pi} \cdot \frac{d^3}{\pi D^4} \cdot I \quad (4)$$

상기식으로부터 절연입자의 존재에 의한 전압강하를 계산해 보면 다음과 같다. D가 500 μm인 orifice를 이용하여 비저항이 0.16E-6(Ωm)인 마그네슘내 존재하는 개재물을 측정코자 하는 경우, I가 50A면 d가 50 μm일 때 ΔV_{inc}는 20.5 μV, 100 μm일 때는 164 μV로 나타난다. 고전류를 인가해 줌에도 불구하고 전압강하가 수십-수백 μV 정도로 나타나므로 이를 증폭해 줄 필요가 있다. 또한 orifice를 통과하는 용융금속의 유속이 4(m/s) 정도이므로 orifice내 개재물의 체류시간은 수백 μs 정도로 된다. 따라서 수 μs 간격으로 전압강하를 측정해 줄 필요가 있다.

2. LiMCA의 구성 및 실험방법

상기의 설명에 기초하여 LiMCA의 기본 구성 요소를 도시하면 그림

III-2-2와 같고, 그 주변장치를 나타내면 그림 III-2-3과 같아진다. 도시된 바와 같이 LiMCA 측정부 쪽을 진공으로 하면 액상 금속이 orifice를 통해 측정부 내부로 유입된다. 이와 같은 sampling시 용융금속중의 개재물 분포를 측정하고, 아르곤 가스를 측정부 내부에 가하여 측정부 내부를 비운다. 다시 액상금속을 흡인하면서 측정을 계속한다. 이러한 작업이 이상적인 조건에서 반복되면 LiMCA를 이용하여 연속적으로 on-line 상태로 금속내의 개재물 함량 및 개재물 입도분포를 측정할 수 있다.

전기회로는 6V 축전지, 내부 및 외부전극, 전류제어 저항 등으로 구성된다. 전술한 바와 같이 마그네슘의 경우 정상상태에서 20-50A의 전류를 인가한다. 이때에는 두 개의 전극사이에 완전한 전기적 접촉이 일어나 정상적인 신호를 얻을 수 있다. 그러나 측정 중에 orifice가 부분적으로 막히는 등의 사건에 의해 노이즈가 발생할 때가 있다. 이때에는 150-300A의 강전류를 흘려주어 막힌 orifice를 청소한다. 이러한 조작을 conditioning이라 부르며, conditioning시에는 스위치 S1을 통해 전류를 인가한다. 이는 고전류의 통과로 orifice의 온도를 상승시키고 금속과의 접촉성을 향상시키기 때문에 orifice를 막고 있는 개재물의 제거가 가능하다.

그림 III-2-3의 주변장치에서 보인 오실로스코프는 두 가지 기능을 담당한다. 하나는 전압강하 신호를 수 천배 정도 증폭하는 기능이고, 다른 하나는 전압강하 신호를 눈으로 직접 관찰할 수 있는 기능을 부여한다. 즉, 원통형 측정부의 상태를 오실로스코프로 직접 관찰할 수 있다. 측정된 전압강하 신호는 다중 채널 분배기를 통해 입도별로 디지털 오디오 테이프에 기록된다. 기록된 테이프에 기록된 자료를 METALWINDOW[®]라 불리는 소프트웨어를 이용하여 개인용 컴퓨터를 이용 그 자료를 분석한다.²²⁾

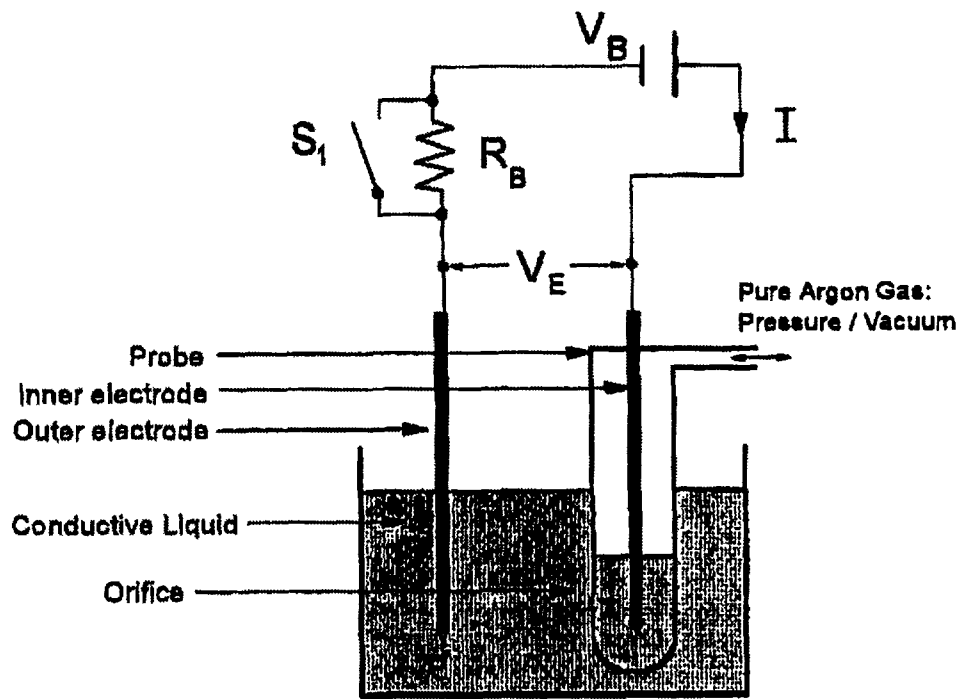


그림 III-2-2. LiMCA의 기본구성 모식도.

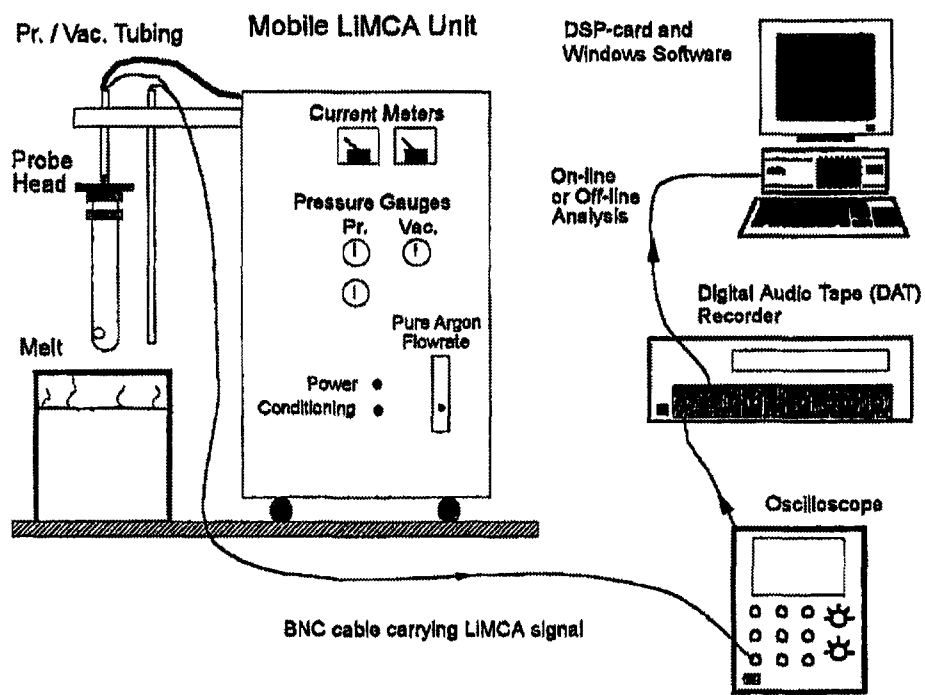


그림 III-2-3. LIMCA 및 주변장치.

3. 마그네슘용 LiMCA probe의 구성

가. 재료의 선정 기준

전극과 probe의 재료는 용융금속의 종류에 따라 달라지므로, 용융금속과 sensor와의 반응성을 고려하여 주어진 용융금속에 적합한 sensor 재료를 선택해야하고 이에 기초하여 sensor를 설계하여야 한다. 아래에는 재료 선정 기준에 관해 설명한다.

- ① 전극은 측정시간 범위 내에서 20A 이상의 전류에 견딜 수 있어야 한다. 용융금속과 접촉성이 좋으면 더 좋다.
- ② Sampling 관은 전기적으로 절연되어야 하고, 열충격이나 마모에 강해야 한다.
- ③ 측정영역에서 orifice는 측정 전후의 크기변화가 거의 없을 정도로 안정해야 한다. 그리고 용융금속이 부드럽게 orifice를 통해 통과해야 한다.

마그네슘 LiMCA를 처음으로 연구한 Kuyucak은 다음과 같은 결론을 도출하였다. 전극재료로는 연강이 적합하며, orifice 재료로는 BN이 측정 전후에 orifice 구멍의 크기 변화가 거의 없어 적합하다고 하였다. Prober관으로 MASROCK™을 사용하였는데 액상 마그네슘 합금에서 한 번 측정할 정도는 견딘다고 보고하였다. 본 연구에서는 연강과 BN만으로 구성된 LiMCA probe를 설계하여 사용하였다.

나. 새로운 연강제 probe²³⁾

두 개의 연강제 관을 이용하여 그림 III-2-4와 같은 연강제 probe를 구성

하였다. 두 개의 관 사이를 공기로 절연하고, orifice는 BN을 이용하는 방식이다. BN의 고정을 위해 초기에는 고온 시멘트를 사용하였으나 BN와 시멘트, 연강과의 열팽창계수 차 때문에 BN가 제 위치에서 sealing 역할을 충분히 해 주지 못하였다. 이러한 단점을 극복하기 위해 스프링을 이용하여 두 개의 연강제 관을 연결해 주는 방법을 선택하였고, 스프링 주위에 공기 자켓을 붙여 스프링과 연강제 관을 냉각하였다. 그 예를 그림 III-2-5에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

고품질 마그네슘 다이 캐스팅 제품에 대한 요구증대, 다이캐스팅에서 발생하는 스크랩의 정련에 의한 다이 캐스팅 원가절감 등의 이유로 본 연구에서는 원재료로 AZ91D 스크랩을 원료로 사용하였다. 원료는 시중에서 구입한 old 스크랩으로 표면을 완전히 세척한 후 사용하였다. 직경 20cm, 깊이 30cm의 연강제 도가니를 이용하여 마그네슘의 산화를 방지하기 위해 flux를 이용하여 용해하였다. Flux 용해 직후 LiMCA probe를 마그네슘 합금 용체에 담그고 5분 동안 유지하여, 열 평형에 달하도록 하였다. 이때 orifice를 통해 아르곤 가스를 부드럽게 불어넣는다. 열적으로 평형에 도달하였을 때 probe 내부를 진공으로 하여 마그네슘 용체를 흡입하면서 개재물 함량을 측정한다. 그림 III-2-6에는 orifice중으로 절연 입자가 통과할 때 전형적인 전압강하를 나타낸 것으로, 절연입자가 통과할 때 양의 전압변화가 나타남을 보여준다. 노이즈는 $\pm 10\mu V$ 로 대단히 낮고, 이는 현재 상용화되어 있는 알루미늄 금속용 LiMCA에서 관측되는 노이즈 수준이다.

표 III-2-1에는 flux 용해후 유지시간의 변화에 따른 비금속개재물 함량의 변화를 나타내었다. 그리고 그림 III-2-7에는 결과를 그림으로 나타내었다.

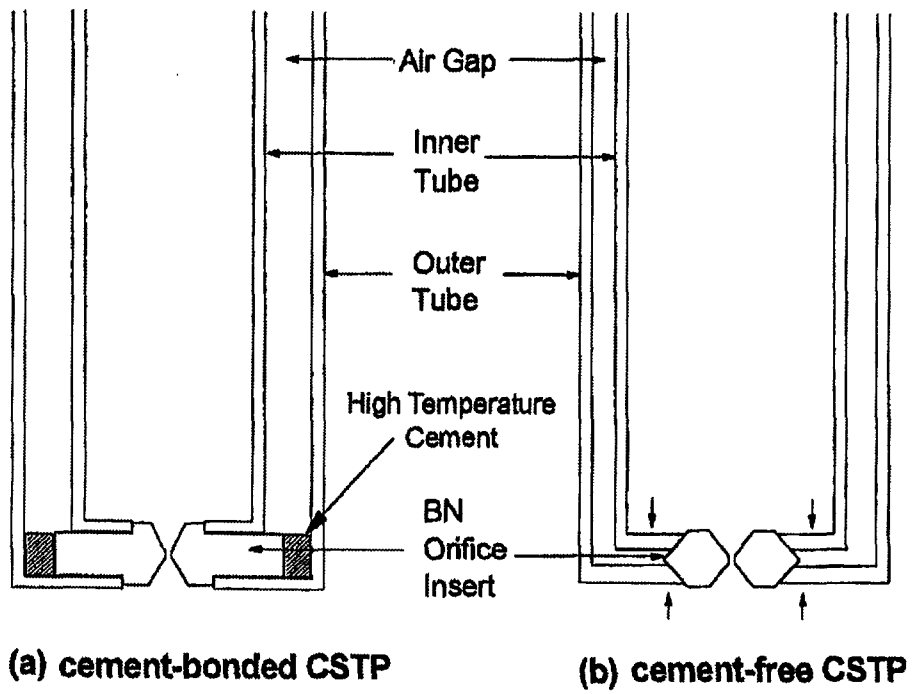


그림 III-2-4. 연강제 파이프를 이용한 Probe 모식도.

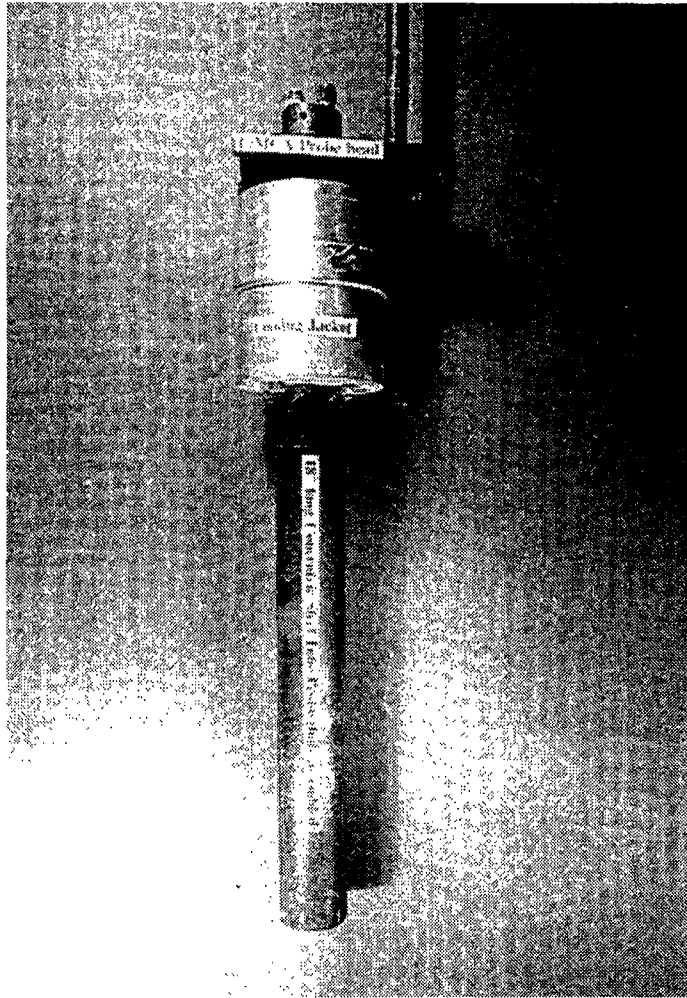


그림 III-2-5. 마그네슘 LiMCA Probe 사진.

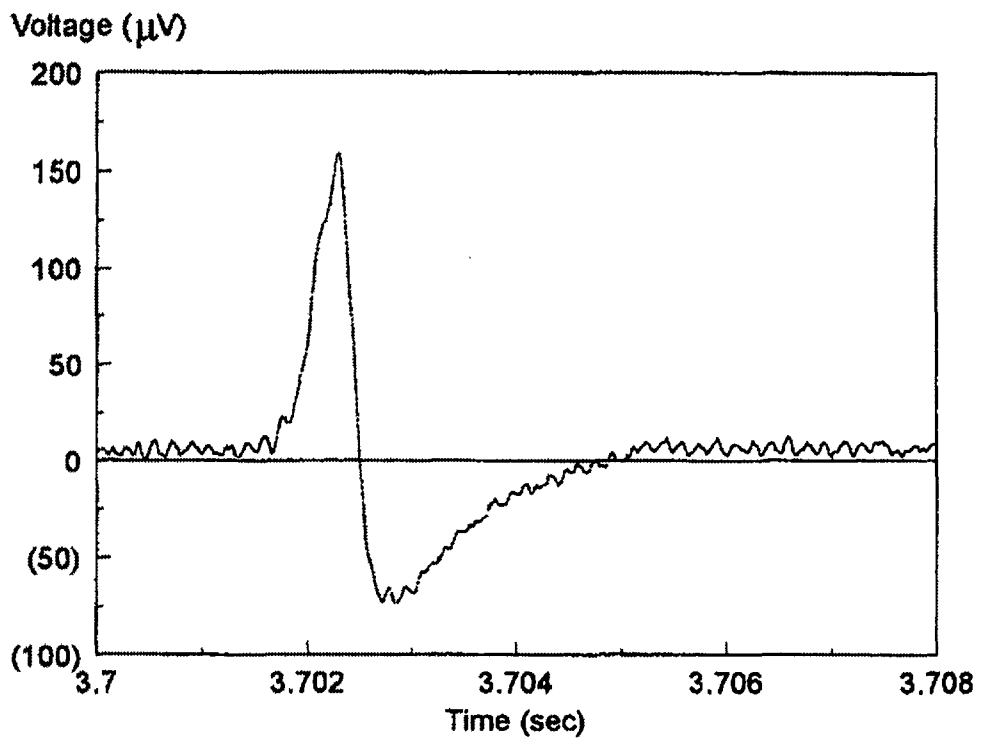


그림 III-2-6. 연강 probe 사용시 비금속개재물의 통과에 따른 전압강하 곡선.

표 III-2-1. LIMCA에 의한 측정결과

침강 시간 (분)	Sampling 속도 (m/sec)	Q ($m^3/s \times 10^{-7}$)	Sampling 시간 (초)	Q(tot) ($m^3 \times 10^{-6}$)	Sampling 무게 ($kg \times 10^{-3}$)	N ₃₉	N ₉₇
5	3.593	6.91	8.51	5.883	9.354	114,000	16,250
8	3.866	7.438	8.24	6.123	9.745	15,500	1,539
11.2	3.866	7.438	60.58	45.02	71.58	27,000	3,324
21	3.953	7.606	42.02	31.96	50.81	15,000	1,967
24	3.866	7.438	36.58	27.21	43.26	15,500	1,664
61	3.777	7.267	11.48	8.343	13.26	5,000	678
65	3.777	7.267	2.75	1.998	3.177	9,800	629
67	3.777	7.267	5.44	3.953	6.285	10,500	1,750
68	3.777	7.267	10.33	7.507	11.94	2,700	251

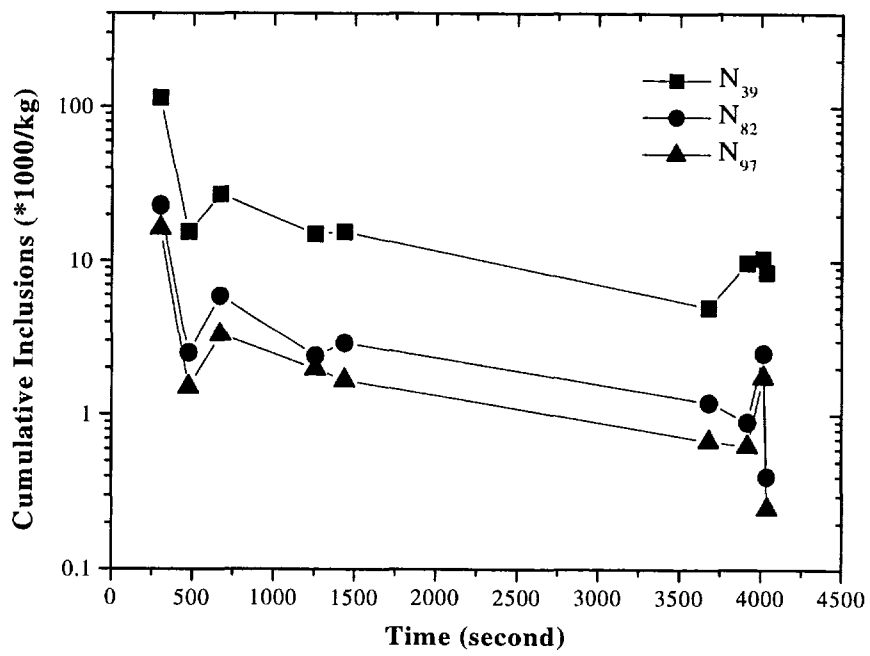


그림 III-2-7. 크기별 비금속개재물 분포.

그림에서 N_{39} 란 크기가 $39\mu\text{m}$ 이상인 비금속개재물의 수를 뜻하고, N_{82} 및 N_{97} 은 크기가 82 및 $97\mu\text{m}$ 보다 큰 비금속개재물의 수를 뜻한다. 그림에서 보는 바와 같이 flux 용해후 5분이 경과하면 $39\mu\text{m}$ 이상인 비금속개재물의 수는 마그네슘 합금 1kg당 약 십만개로 되고, $97\mu\text{m}$ 이상인 비금속개재물의 수는 약 16,000개로 된다. 그 뒤로 약 3분이 더 경과하여 flux 용해후 8분이 경과하면 $39\mu\text{m}$ 보다 큰 비금속개재물 수는 15,000개, $97\mu\text{m}$ 보다 큰 비금속개재물의 수는 1,540개로 급격히 감소한다. 그후 약 25분동안 정치할 동안 용체의 질은 점차 증가함을 관찰할 수 있다. 그후 flux를 용체 표면에 더한 상태에서 비금속개재물의 수의 변화를 관찰하였다. Flux 재첨가후 25분이 경과한 뒤의 비금속개재물 함량은 초기의 25분 결과와 유사한 정도였다.

상기의 결과를 다른 LiMCA 시험결과와 비교해 보기로 하자. Kuyukak²⁴⁾에 의한 실험결과는 N_{20} 및 N_{15} 에 대한 자료만 있어 이를 본 실험과 직접 비교하기는 곤란하다. 그림에도 불구하고 그 결과를 본 실험의 결과와 함께 나타낸 그림 III-2-8을 보면 Kuyukak에 의한 실험결과는 본 결과와 매우 유사하다고 추정된다. 비금속개재물의 누적수가 N_{15} 에서 N_{97} 로 갈수록 지수함수적으로 감소함을 알 수 있다. 그 예를 정치시간이 15분일 때로 하여 그림 III-2-9에 다시 나타내었다. 그림에서 확연히 알 수 있는 바와 같이 비금속개재물 크기가 작아질수록 그 숫자는 지수함수적으로 증가하는 것이다. 또 다른 예로 본 연구와 동일한 LiMCA probe를 이용하여 얻은 Carozza의 결과가 있다. 그 결과는 AZ91D 합금 용체가 180kg 일 때 측정된 값으로 N_{82} 지수를 이용하여 나타내면 그림 III-2-10과 같다. Carozza의 실험결과는 AZ91D 180kg 용체를 교란시킬 목적으로 혼합한 후 flux를 첨가하여 개재물을 침강시키면서 측정한 자료이다. 그림에서 보는 바와 같이 Carozza의 결과는 주로 침강 초기에 얻어진 자료들이다.

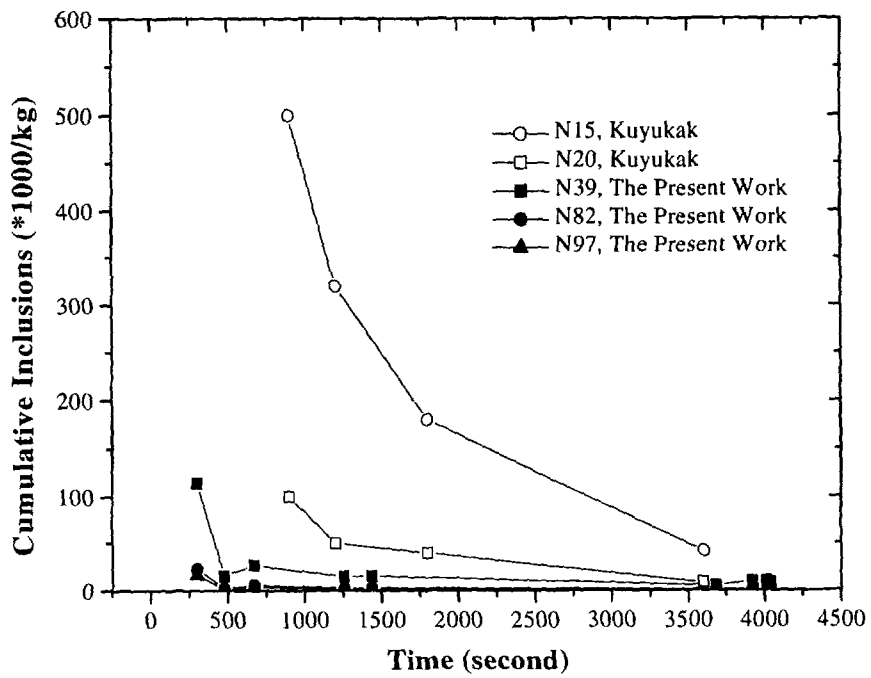


그림 III-2-8. 크기별 비금속개재물 누적개수 변화.

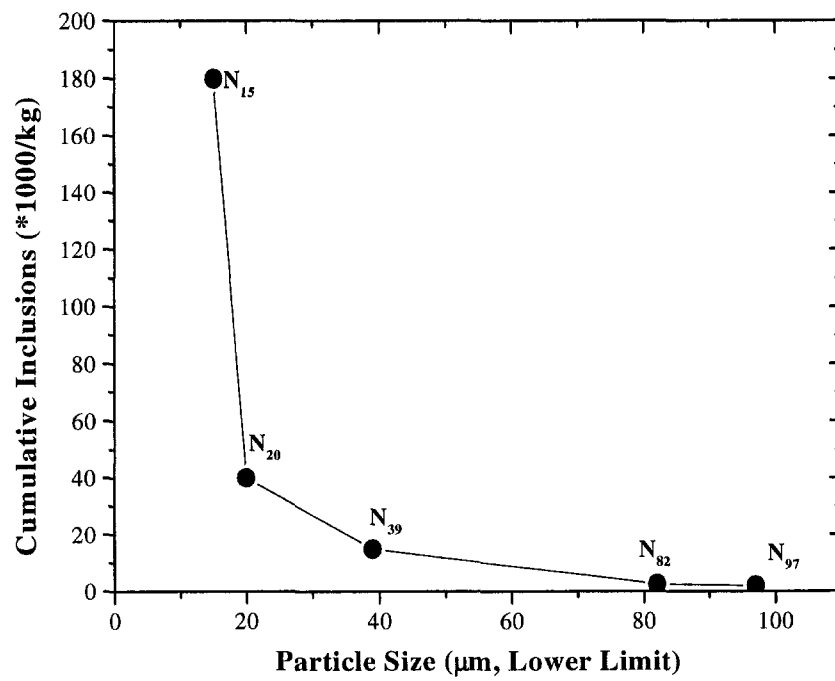


그림 III-2-9. 크기별 누적 비금속개재물 함량 분포 (정치시간: 15분)

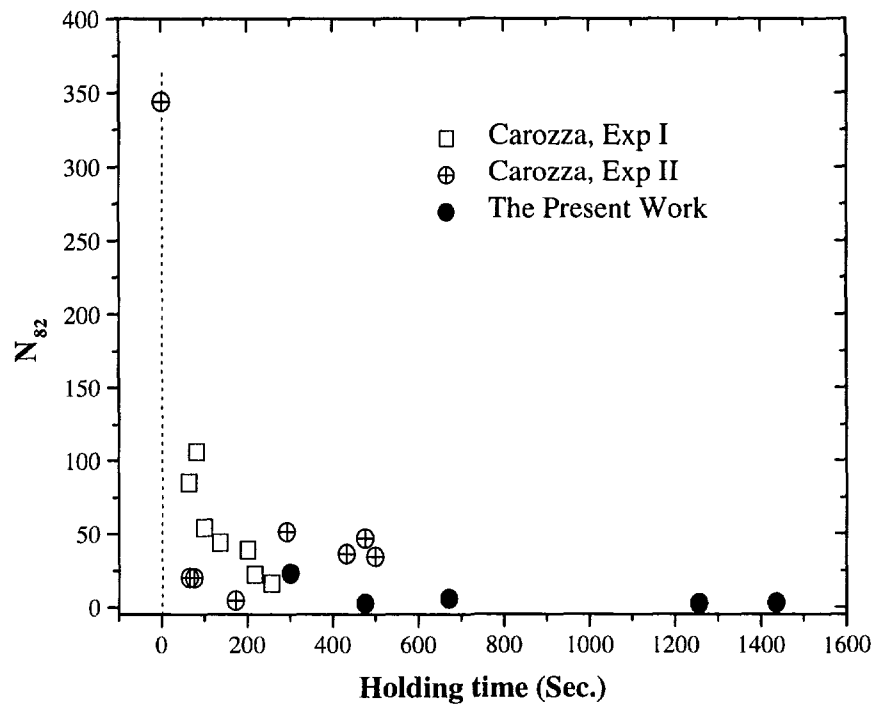


그림 III-2-10. N₈₂의 침강시간에 따른 변화 (Carozza결과와의 비교)

본 연구의 결과와 Carozza의 결과를 종합하여 살펴 보면 AZ91D 용체가 교반되었을 때 N_{82} 는 350,000개 정도이나, 유지시간 5분이내 수만개 수준으로 되고, 10분이 경과하면 수 천개 수준으로 급격히 저하한다. 이로부터 flux 이용 용해시 비금속개재물은 초기에 급격히 침강함을 알 수 있다.

본 연구의 결과를 다른 실험결과와 비교해 보기로 하자. Bakke등²⁵⁾은 Union Carbide Sampling 방법으로 알려진 PODFA(Porous Disk Filtration Analysis) 기술을 이용하여 용융 마그네슘중의 비금속개재물 함량에 대해 보고하였다. 그들의 결과에 의하면 Norsk Hydro 정련로(Salt Furnace)에서 용융 마그네슘 내 비금속개재물 함량은 정상적인 조업조건에서 1mm/kg 이하로 된다고 보고하였다. 이 값은 대략 3.5 ppm에 해당한다. 그림 III-2-11에는 Bakke에 의해 제시된 산화물 입자의 입도분포를 나타낸 것이다. 대부분의 크기는 $50\mu\text{m}$ 이하로 되고 가장 큰 것은 $200\mu\text{m}$ 정도로 된다고 보고하였다. 그림 III-2-12에는 침강시간이 8분, 11분, 21분, 24분일 때 입도별 개재물 분포를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 $500\mu\text{m}$ 크기의 orifice를 사용하였기 때문에 $35\mu\text{m}$ 이하의 개재물은 측정할 수가 없었다. 그림에서 보는 바와 같이 본 연구에서 측정한 것도 개재물의 크기는 대부분 $50\mu\text{m}$ 이하였고, 가장 큰 입자는 $150\mu\text{m}$ 정도였다. 이로부터 본 연구의 측정치는 Bakke의 보고결과와 경향성이 유사함을 알 수 있다. 한편 그림 III-2-13에는 LiMCA에서 측정된 신호가 모두 마그네슘 산화물로부터 발생했다는 가정하에 계산된 비금속개재물의 농도를 나타내었다. 그림에서 보면 정치시간이 8분이 경과할 때까지는 비금속개재물 함량은 급격히 감소하다가 그 이상에서는 서서히 비금속개재물 함량이 감소함을 알 수 있다. 정치시간 8분에서 24분 범위에서의 비금속개재물 함량은 $18.23 \pm 5.13\mu\text{m}$ 범위였으나 60분 이상이 되면 $7.0 \pm 3.23\mu\text{m}$ 까지로 감소한다. 이 값은 Bakke의 제안치보다 2배 정도 높으나, Norsk Hydro의 salt furnace의 특성과 Norsk Hydro의 숙달된 기술자 들에 의한

용체기술과 본 연구에서 사용한 실험실 규모의 용해장치 및 숙련정도의 부족을 고려할 때 LiMCA를 이용하여 얻어진 결과는 충분히 받아들일 만하다고 사료된다.

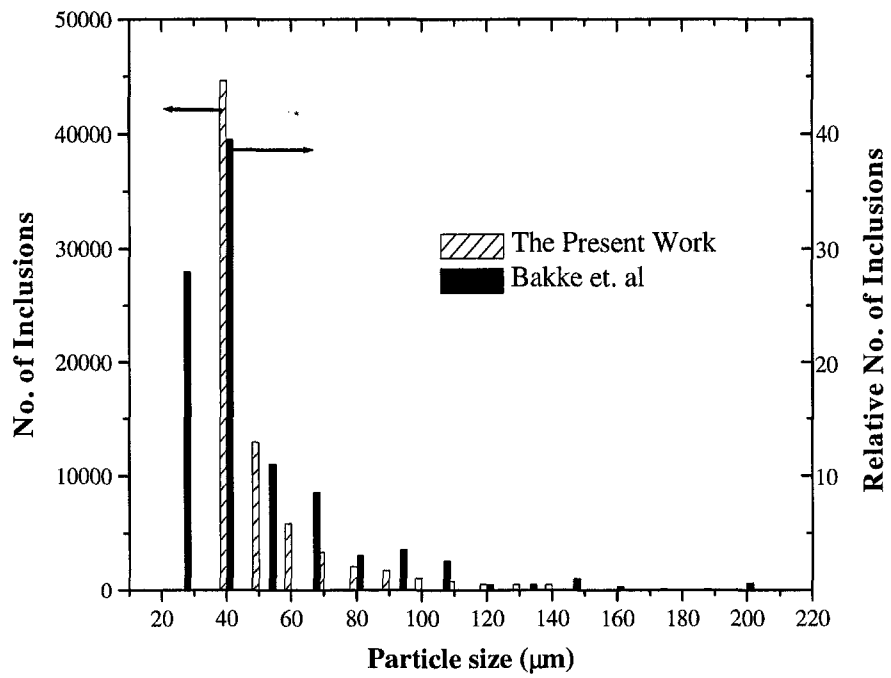


그림 III-2-11. 산화물 입도분포 (Bakke의 결과와 본 연구결과 비교)

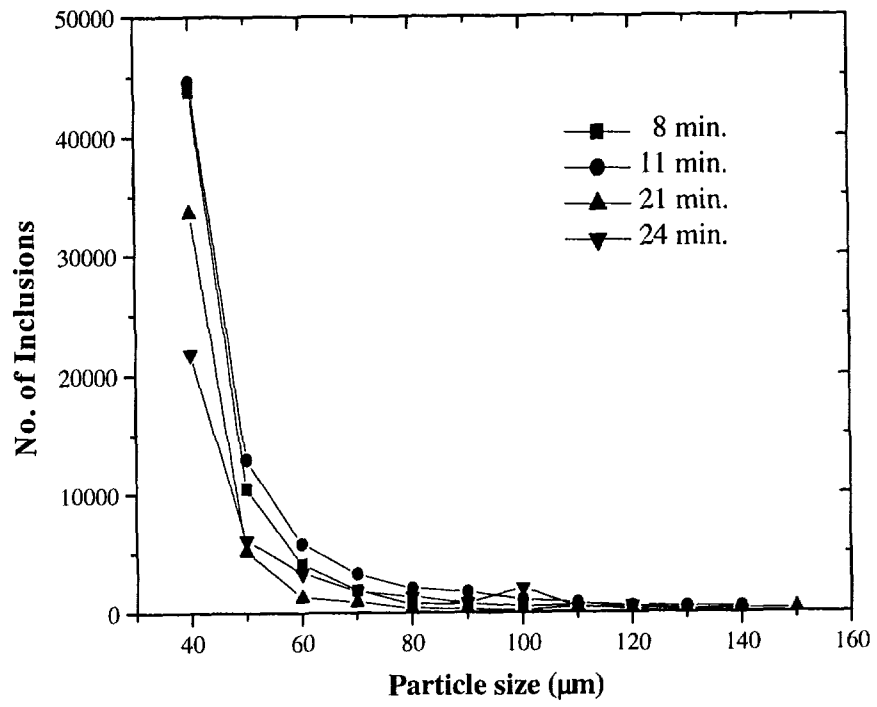


그림 III-2-12. 침강시간에 따른 비금속개재물 입도분포.

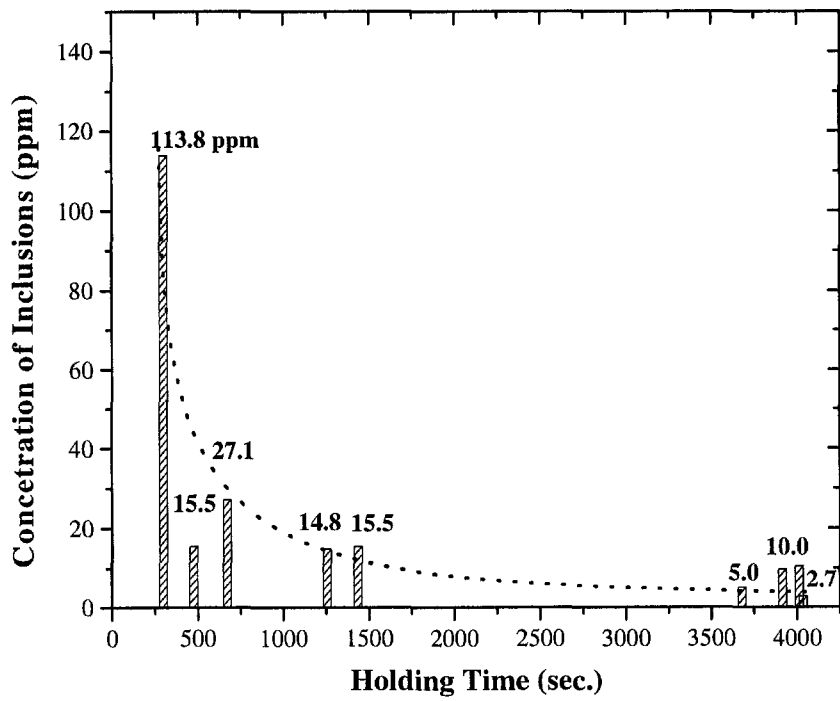


그림 III-2-13. 침강시간의 변화에 따른 비금속개재물 농도변화

제 3 절 마그네슘 용체의 탈수소연구

마그네슘 합금 스크랩은 지금에 비해 비표면적이 커, 스크랩의 용해에 의해 재용해지금을 제조하고자 하는 경우 스크랩 표면에 부착된 수분에 의해 재용해지금내 수소함량이 증가하게 된다. 이는 micro porosity에 의한 최종 제품의 기계적 성질에 나쁜 영향²⁶⁾을 미치게 된다. 마그네슘 합금 용체내에 수소를 제거하기 위해 아르곤 등의 불활성 가스를 용탕에 취입하는 방법이 널리 사용되고 있다. 아르곤 가스 취입시 탈수소 속도는 취입가스의 양, 가스 버블의 크기, 가스 버블의 분산도 등에 좌우된다. 일반적으로 취입가스의 양이 동일할 때 가스 버블의 크기가 작을수록 탈가스 효과는 증대된다고 알려져 있다. 가스 버블의 크기를 줄일 목적으로 단순히 노즐을 통해 가스를 취입하는 대신 가스 취입노즐 전단에 교반날개를 두어 노즐을 통해 빠져 나온 가스가 교반날개에 충돌하도록 하는 방법이 상업적으로 실용화되고 있다. 전 단계 연구에서는 노즐의 구멍 크기를 조절하여 가스 버블의 크기를 제어하고 그에 따라 탈가스 속도가 어떻게 변화하는가를 중점적으로 조사하였다. 그리고, 이때에는 실험실적 규모의 20kg노를 사용하였었다. 금번 보고서에서는 노즐과 교반기가 결합된 상태에서 탈가스속도를 중점적으로 조사하고자 하였으며, 먼저 수모델을 통해 탈가스용 노즐의 직경 및 가스 취입 위치에 따른 탈가스 거동 등 탈가스 공정에 대한 정량적인 해석과 예측을 시도하였고, 일회분당 250-300kg을 용해할 수 있는 실기의 용해/정련실험을 통해 정련조건에 따라 얻어진 이차지금인 마그네슘합금으로부터 고온진공추출장치(MVHE)를 사용하여 마그네슘 합금 내의 수소함량을 정량적으로 분석하여 탈수소 정련의 효율성 및 마그네슘 합금 내 수소가스에 대한 분석기술의 확립을 꾀하였다.

1. 수모델 실험

고온의 용융금속에서 유동현상을 직접적으로 관찰하거나, 측정하기 어려우므로 수모델 실험을 통한 접근이 필요하다. 투명 아크릴로 제작된 수모델 실험을 통하여 정량적인 해석이 필요하며 이를 위해 실기의 마그네슘합금의 용해로인 원형과의 상사성을 고려한 차원해석을 시도하였다. 이에 적합하도록 가스 취입량을 조절하여 수모델 시험을 수행하였다.

가. 이론적 배경

(1) 실기 용해/정련로와 수모형 용기와의 상사성

고온에서 금속 액상의 유동을 직접적으로 관찰할 수 없기 때문에 실험적 의미를 갖기 위해서는 차원해석을 통해 원형과 모델의 상사성(similarity)을 만족해야 하며, 이때의 상사조건은 다음과 같다²⁷⁾. 즉, “유동에 관계되는 모든 무차원수가 모형과 원형사이에서 같은 값을 가진다면 모형실험에 대한 유동조건은 완전히 상사하다.” 이때 기하학적, 운동학적, 동적 및 열적 상사성을 만족하여야 한다. 본 연구의 경우에는 기하학적(geometric) 및 동적 상사성(dynamic similarity)을 만족하도록 수모델 장치를 설계하였고 그 내용은 다음과 같다.

자유표면을 가지며 부력에 의해서 순환 유동되는 가스취입 시스템에서는 MFN (Modified Froude Number)가 가장 중요한 변수로 작용하기 때문에 이를 계산하여 원형과 모델과의 변수들을 무차원화하여 가스 취입량을 계산하였다.

MFN은 다음 식 (III-3-1)으로 표현된다²⁸⁾.

$$Fr' = \frac{\rho_g V_g^2}{(\rho_l - \rho_g)Lg} \quad (\text{III-3-1})$$

수모델시험의 MFN을 실기시험의 MFN과 일치하는 조건에서 상사성이 얻어진다. 이는 다음식으로 표현될 수 있다.

$$\left(\frac{\rho_g V_g^2}{(\rho_l - \rho_g)Lg} \right)_m = \left(\frac{\rho_g V_g^2}{(\rho_l - \rho_g)Lg} \right)_p$$

$$\frac{V_{gm}^2}{V_{gp}^2} = \frac{\left(\frac{\rho_g}{(\rho_l - \rho_g)L} \right)_p}{\left(\frac{\rho_g}{(\rho_l - \rho_g)L} \right)_m} \quad (\text{III-3-2})$$

$$(\rho_g)_m = (\rho_g)_p \cdot P_s + \frac{H' \rho_l g}{P_s} \quad (\text{III-3-3})$$

여기서, H는 수조의 높이, d_n 은 노즐의 직경, ρ_g 는 취입된 기체 밀도, ρ_l 는 액체의 밀도, L은 수조의 길이, g는 중력 가속도, V_g 는 취입되는 가스의 속도, ρ_{gs} 는 액체 표면의 기체밀도, P_s 는 대기압(Pa), H' 는 노즐의 깊이, m은 model 실험을, p는 prototype 즉 실기의 용탕 실험을 의미한다.

Ar 가스를 이용하여 Mg 합금의 용탕을 정련하는 과정에서 대한 수모델 실험을 실시하는 경우 다음과 같은 가스의 물성을 고려하여야 한다.

- Ar density : 1.7834 g/l(0°C, 1atm),
- Air density : 1.293 g/l(0°C, 1atm),
- H₂O density : 1 g/l(3.98°C, 1atm),
- Mg density : 1.59 g/l(680°C, 1atm),

$$- H_p : 0.55\text{m}, H_m : 0.35\text{m}$$

위의 수치를 식 (III-3-2)에 대입하면 ρ_{gm} (모델에서의 취입된 gas 밀도)는 1.293kg/m^3 , ρ_{gp} (원형에서의 취입된 gas 밀도)는 1.783kg/m^3 으로 계산된다. 이 값을 식 (III-3-1)에 대입하고 정리하면 다음과 같이 된다.

$$V_f^2 = 24.39 L_f \quad (V_f = 4.94\sqrt{L_f}) \quad \text{(III-3-3)}$$

여기서, $V_f = (V)_m / (V)_p$, $L_f = (L)_m / (L)_p$ 이고, 시간의 scale factor는 길이와 속도의 항으로 표현할 수 있으므로, $t_f = L_f / V_f$ 로 표현된다. 이러한 정의하에 유량 scale factor, Q_f 는 다음 식으로 표현된다[9].

$$Q_f = \frac{L_f^3}{t_f} = \frac{L_f^3}{\frac{L_f}{V_f}} = L_f^2 \cdot V_f \quad \text{(III-3-4)}$$

식 (III-3-3)을 식 (III-3-4)에 대입하면,

$$Q_f = L_f^2 \cdot 4.94\sqrt{L_f} = 4.94 \sqrt{L_f}^5 \quad \text{(III-3-5)}$$

본 실험에서는 $L_f : 0.67$ ($L_m : 0.4\text{m}$, $L_p : 0.6\text{m}$), $\frac{Q_m}{Q_p} \cong 1.793$ 가 된다. $L_m = 0.2$ 인 경우에는 $\frac{Q_m}{Q_p} \cong 0.317$ 의 값을 얻을 수 있다. 표 III-3-1은 이상의 상사법칙을 이용하여 실기 용해/정련 실험에 대한 축소 수모델을 실시하는 경우, 축소비율에 따른 유량을 환산하여 정리한 것이다.

표 III-3-1. 상사성을 만족하는 가스유량 계산치 (unit:cc/min)

	Prototype	Model-1 (1:0.67 Scale) O ₂ /Air System
Gas flow rate	90	50
	158	88
	359	200
	500	279
	627	350
	630	359
	750	418
	896	500
	1000	558
	1104	616
	1578	881

(2) Impeller 교반 속도와 유량에 따른 diffusion control limit의 고려

본 연구의 용해방식은 flux에 의한 대기용해 방식으로, Mg용체중에 불활성가스(Ar가스)를 취입하여 수소분압을 저하시키는 방법을 채택하였다. 용체중에 Ar 가스를 취입하면 용체중에 gas bubble이 생성되고 bubble의 내부는 H₂에 대하여 진공상태이므로 Ar bubble과 melt 계면에서 탈수소 반응이 일어난다. 이와 같은 탈수소 과정은 다음의 素過程단계(elementary process)에 의하여 진행된다.

- (1) 용존수소(H)의 bubble 계면으로의 이동.
- (2) Bubble/Liquid metal 계면의 Liquid측 경계층(boundary layer)을 통하는 H의 이동.
- (3) Ar Bubble 표면에서 H₂ gas의 생성반응 ($H = 1/2H_2$)
- (4) H₂ gas 함유 Ar bubble의 합체 및 표면으로의 부상분리.

금속용체를 강하게 교반하는 경우에는 (1), (3), (4)의 과정은 빠르게 진행하므로 탈수소 속도를 지배하는 율속단계는 (2)의 단계로 볼수있으며, 이 경우 경계층 확산model²⁵⁾을 적용하면 탈수소속도는 다음식으로 표시된다.

$$C_H = C_H^0 e^{-\frac{k_1 A}{V_m} t} \quad (6)$$

k_1 : 물질이동계수, A : 표면적, V_m : 용체의 부피

여기서 가장 중요한 인자는 물질이동계수(k_1)과 bubble의 표면적(A)으로 이는 용체의 교반강도에 의존하는 유동계의 Renold No., 균일혼합시간, bubble의 개수에 의하여 결정된다. 즉, 교반강도가 크고 bubble의 개수가 많

을수록 k_L 과 A 는 증가한다. 이에 대한 자세한 계산방법은 1단계 보고서에 자세히 수록하였으니 참조하기로 하고, 1단계 보고서에서는 특정한 몇 가지 교반조건에 대해서만 k_L 과 A 값을 계산하여 보고하였으나 본 보고서에서는 보다 다양한 조건에 대해 k_L 과 A 값을 계산하였다. 그 결과를 표 III-3-2에 나타내었다.

그림 III-3-1과 2는 표 III-3-2의 값을 그림으로 표현한 것이다. 이론식으로부터 유량이 클수록, impeller의 회전속도가 빠를수록, bubble의 직경은 점점 작아지며, impeller blade의 충돌로 분산된 bubble의 수가 많아 bubble들의 표면적 증가로 탈가스 효과가 상승하는 것으로 예상할 수 있다.

표 III-3-2. Bubble 직경, 종속도, 물질전달상수 계산치

Condition	Bubble Dia.(d_b) unit : m	Total Bubbles Area unit:m ²	Mass Transfer Constant (k_L) unit : (-)
250cc/min+100rpm	0.00080	0.0184	0.00040
+160rpm	0.00045	0.0327	0.00054
+200rpm	0.00035	0.0428	0.00062
+240rpm	0.00028	0.0535	0.00069
+280rpm	0.00023	0.0646	0.00076
550cc/min+100rpm	0.00111	0.0257	0.00034
+160rpm	0.00061	0.0468	0.00046
+200rpm	0.00046	0.0617	0.00053
+240rpm	0.00037	0.0774	0.0006
+280rpm	0.00030	0.0937	0.00066
800cc/min+100rpm	0.00131	0.0296	0.00031
+160rpm	0.00071	0.0549	0.00043
+200rpm	0.00053	0.0728	0.0005
+240rpm	0.00042	0.0917	0.00056
+280rpm	0.00035	0.1112	0.00061
1000cc/min+100rpm	0.00148	0.0317	0.0003
+160rpm	0.00078	0.0600	0.00041
+200rpm	0.00059	0.08	0.00047
+240rpm	0.00046	0.1011	0.00053
+280rpm	0.00038	0.123	0.00059

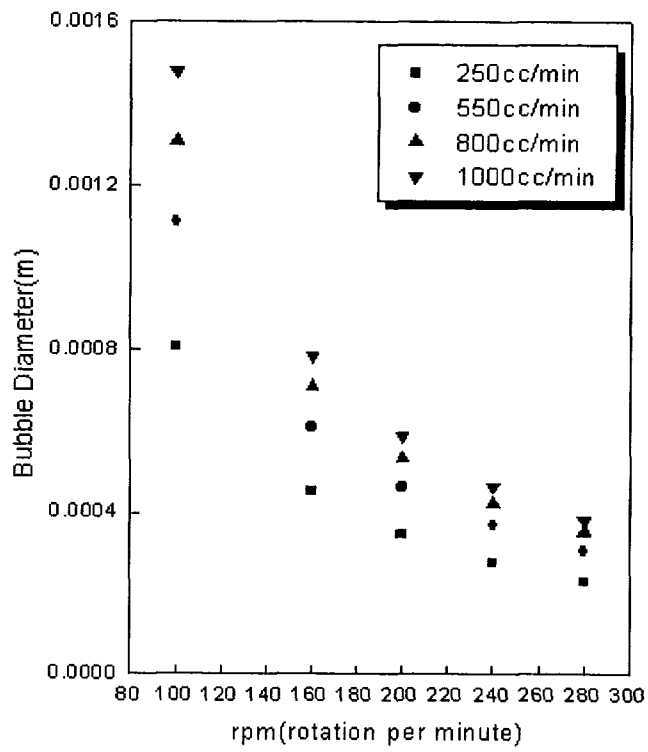


그림 III-3-1. 가스유량 및 교반속도 변화에 따른 bubble 직경변화

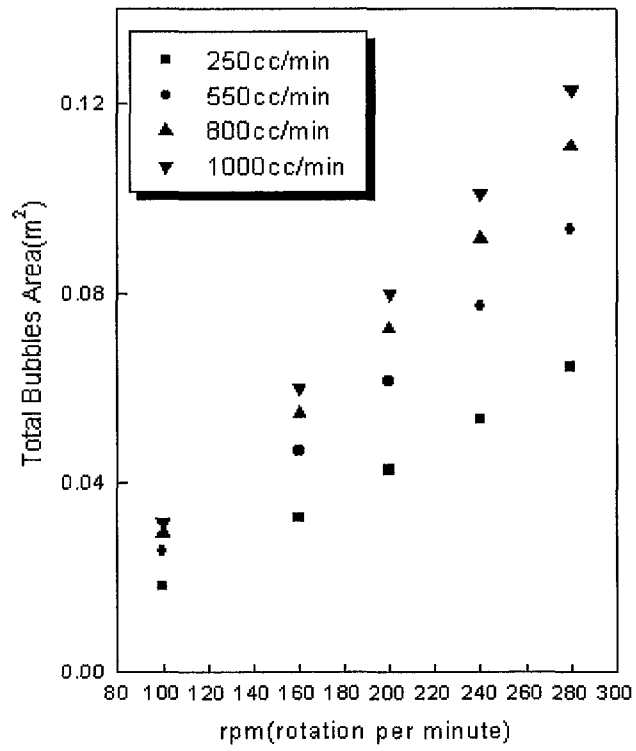


그림 III-3-2. 가스유량 및 교반속도변화에 따른 bubble 총 표면적변화

나. 실험방법

마그네슘 합금 용해/정련시 탈수소 공정에 대한 정량적인 이해를 위해 너비 400mm, 높이가 400mm인 투명 아크릴로 제작된 반응용기를 사용하여 수모델 실험을 실시하였다. 난류혼합특성이 용이하다고 알려진 four disk-blade를 사용하여 반응용기를 교반하였다. 노즐의 크기와 위치에 따른 용존 산소량을 측정하기 위하여 vessel 하단부에 D/O meter를 설치하여 vessel 내부의 용존 산소량을 측정하였다.

Nozzle 직경에 따른 탈가스 속도, lance의 위치에 따른 탈가스 속도, rpm 변화에 따른 탈가스 속도 그리고 lance의 높이에 따른 탈가스 속도를 측정하기 위해서 다음과 같은 실험 조건을 선택하였다.

- ① 취입가스: 공기
- ② Nozzle의 직경의 변화: 2, 4, 6mm.
- ③ Nozzle에 의한 가스 취입 위치의 변화: $r/R=0$ (1 position), $r/R=0.25$ (2 position), $r/R=0.5$ (3 position), 여기서 R은 impeller의 직경을 의미한다.
- ④ Nozzle tip 높이 변화: $h/H=0.125$, $h/H=0.31$, 여기서 h는 용기 바닥에서의 거리를 의미한다.
- ⑤ Impeller의 회전 속도: 100~280rpm.
- ⑥ 공기 취입 유량: 250~1000cc/min.
- ⑦ Baffle의 존재 유무

그림 III-3-3에는 가스 취입 란스, 즉 노즐 tip의 위치 및 baffle의 크기를 나타내었고, 그림 III-3-4에는 란스의 모양을 나타내었다. 그림 III-3-5는 수모델에 사용된 장치를 그림으로 나타내었다. 비디오 카메라를 설치하여 TV 캡처 보드(15 frame/sec)에 연결한 후 각각의 조건에 따른 수모델 실험에 대한 사진을 컴퓨터에 전송하여 bubble의 유동현상을 관찰하였다.

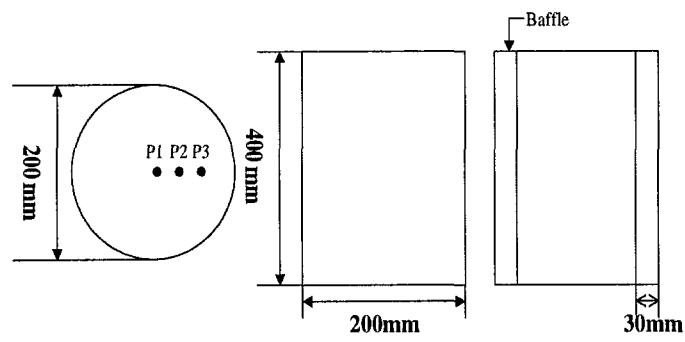
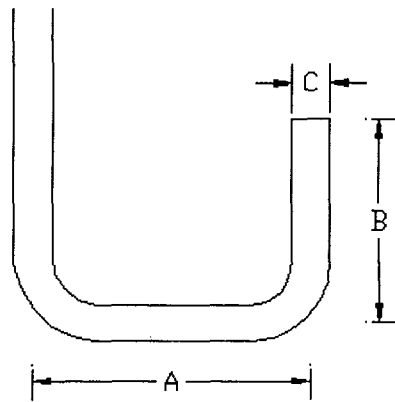


그림 III-3-3. 수모델 시험장치 모식도, P1($r/R=0$), P2($r/R=0.25$)
P3($r/R=0.5$)는 가스취입 위치.



(unit : mm)

d_i	A	B	C(d_o)
2	200	50	4
4	200	50	6
6	200	50	8

그림 III-3-4. Lance의 모식도.

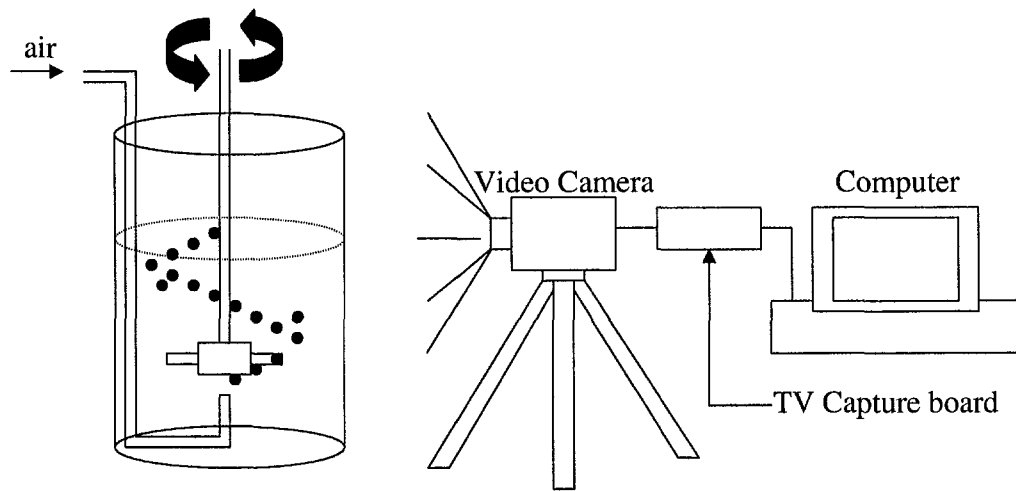


그림 III-3-5. 실험장치 모식도.

다. 결과 및 고찰

(1) 가스취입 노즐 직경 및 위치에 따른 탈가스 거동

그림 III-3-6~8은 1:0.67 축소 수조에서 가스취입 란스의 위치 및 노즐 직경이 탈가스 속도에 미치는 영향을 실험하여 나타낸 결과이다. 이때의 실험 조건은 배플이 없는 상태이고 impeller 교반속도는 160rpm 이었다. 그림 III-3-6은 P1의 위치에서 가스를 취입한 경우로 가스 취입 노즐의 직경을 2, 4, 6mm로 변화시켜 얻은 탈가스 실험 결과이다. 탈가스 효율은 기/액 계면적이 클 것으로 예상되는 2 mm의 노즐 사용시 가장 크게 나타났고, 6, 4mm의 순으로 탈가스가 저하하였다. 내경이 4mm인 경우보다 6mm일 때 탈가스 속도가 더 빠르게 나타났다. 이는 초기에 노즐에서 나오는 bubble의 크기가 4mm보다 더 컸으나, impeller blade에 충돌하여 깨지는 bubble의 수가 많아 이에 대한 표면적의 증가로 인하여 탈가스 속도가 더 빠르게 나타난 것으로 추정된다. 또한 P1에서 노즐 직경이 2mm일 때, bubble이 impeller blade에 깨지는 경향은 미약했으나 노즐에서 나오는 bubble의 수가 많아 가장 빠른 탈가스 속도를 보인 것으로 사료된다.

그림 III-3-7도 그림 III-3-6과 유사한 결과를 얻었다. Impeller disc 아래 기포들이 적체되는 현상을 그림 III-3-9에서 볼 수 있는데, 직경이 2mm인 경우 disc 하단부에 적체되는 기포의 빈도(사진상으로는 크게 나타났음)가 작아 취입된 탈가스 효율이 좋은 것으로 사료된다. 그러나, 6mm인 경우 bubble의 부피가 4mm인 경우보다 커 bubble의 stokes velocity가 상대적으로 크며, 노즐 위치상 disk 하단부에 적체의 기회가 많고, 일정한 크기 이상이 되면 blade에 충돌하여 분산하는 bubble의 수가 많아 탈가스 효율이 보다 상승되는 것으로 추정된다.

그림 III-3-8은 P3에서 가스취입을 한 경우로 상대적으로 다른 위치에서 가스를 취입한 경우보다 탈가스 효율이 좋아지는 결과를 얻었다. 직경이 2mm와 4mm인 경우는 거의 같은 값을 보였으나, 직경이 6mm인 경우는 두 경우와는 달리 탈가스 효율이 더 크게 나타났다. P3에서 직경이 2mm와 4mm일 때의 bubble 유동 현상을 관찰해 볼 때, bubble들이 impeller disc 하단부에 적체되어 그 양이 커지면서 blade와의 충돌로 깨져 수조에 분산되는 현상을 보인 반면에, 내경이 6mm인 경우의 bubble들은 바로 impeller의 blade에 직접적인 충돌로 수조 내에 퍼져 탈가스 효율이 크게 나타남을 사진촬영을 통해 확인할 수 있었다.

이상의 결과로 부터 탈가스용 가스취입의 위치를 고려하면 다음과 같다. 그림 III-3-10은 45분 동안 탈가스 정련 후 위치별, 노즐 직경별로 얻어진 탈가스 효율을 나타낸 그림이다. 6mm의 노즐을 사용하여 P3에서 가스취입을 한 경우 가장 큰 탈가스 효과를 나타내었다. Impeller 회전 및 가스취입에 따른 버블의 거동을 사진 촬영한 바에 의하면 P2의 노즐에서 나오는 bubble이 바로 분산되지 않고 impeller disc 하단에 적체된 후 일정 크기 이상으로 커지면서 bubble들이 blade에 닿아 깨져 수조 주위로 분산되는 현상을 보였다. P1에서도 미약하나마 이러한 비슷한 현상을 보였으나 disc 아래에 적체된 bubble의 양은 적었다. 그러나 6 mm의 노즐을 사용한 경우 P3에서의 bubble은 바로 impeller blade에 충돌하여 탈가스 효과가 P1과 P2보다 훨씬 좋은 결과를 볼 수 있다. 이상의 결과를 통해서 적체 현상이 일어나지 않는 거리에서의 가스취입 노즐 위치의 선정이 탈가스 효과에 중요한 요소가 된다는 것을 예상할 수 있다.

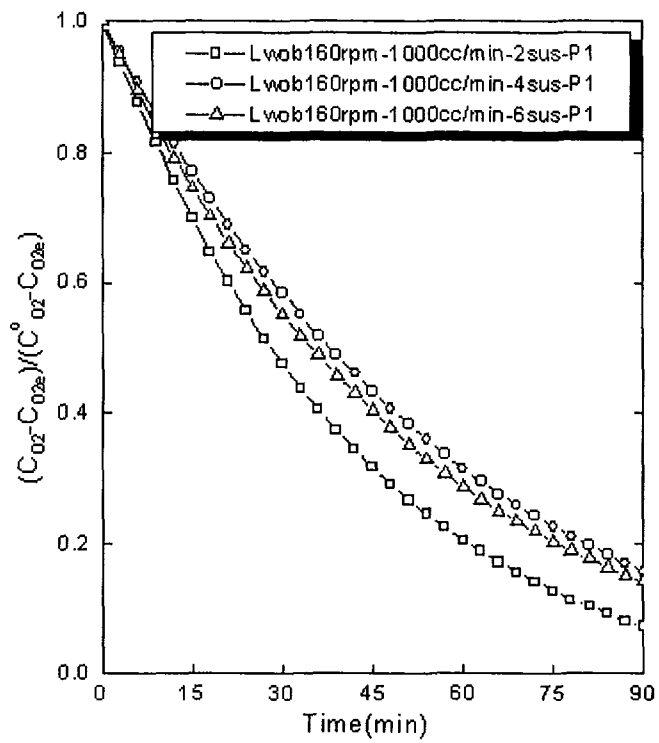


그림 III-3-6. 시간변화에 따른 무차원화한 산소농도의 변화
가스분사위치는 P1.

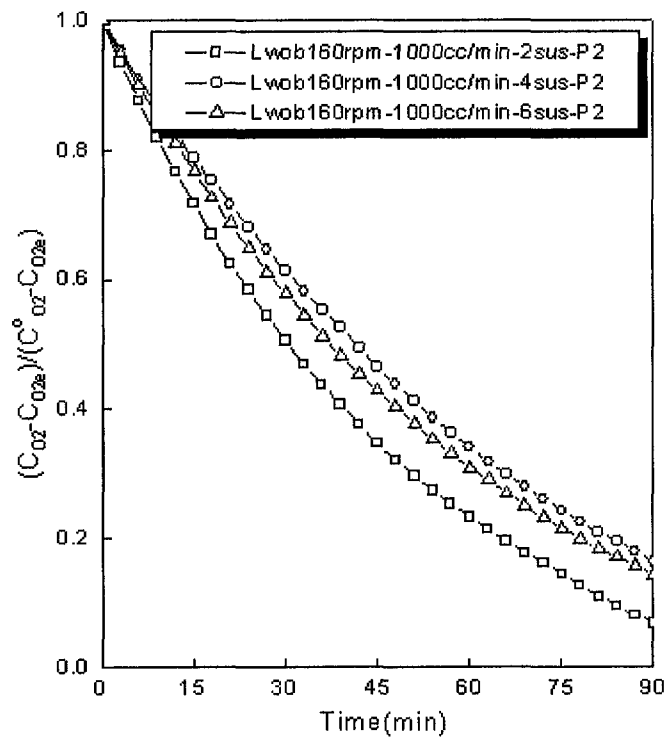


그림 III-3-7. 시간변화에 따른 무차원화한 산소농도의 변화
가스분사위치는 P2.

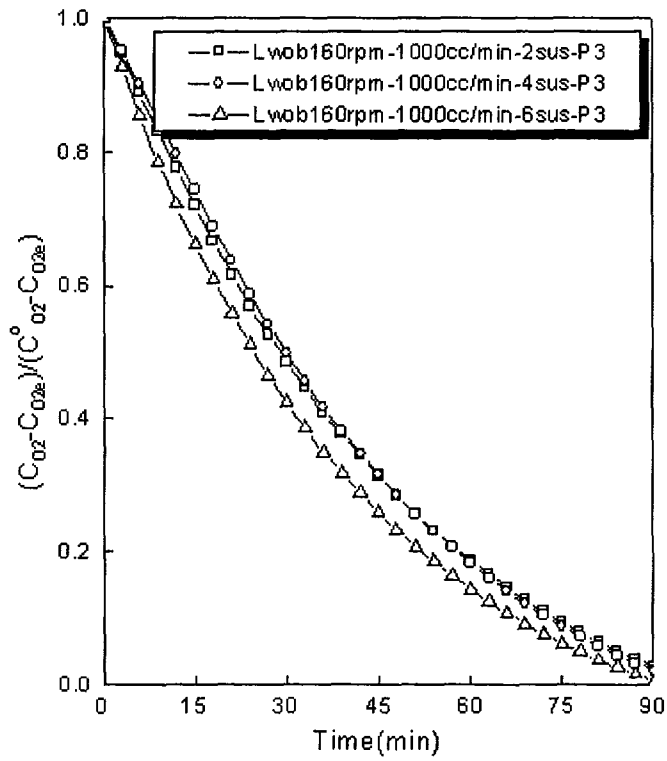
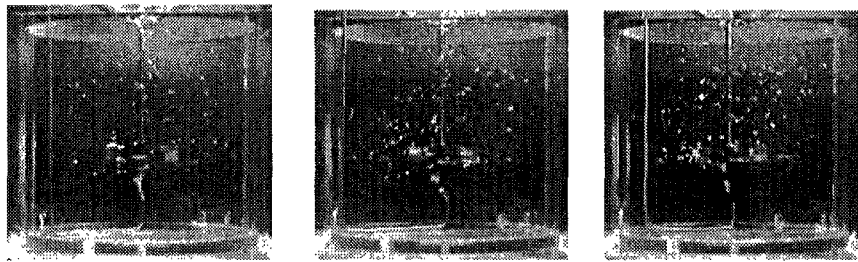


그림 III-3-8. 시간변화에 무차원화한 산소농도의 변화
가스분사위치는 P3.

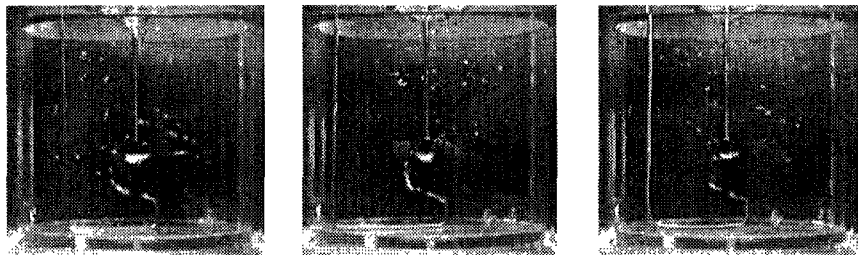


(a) (b) (c)

(a) Lwob 160rpm-1000cc/min-2sus-Position 1

(b) Lwob 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 1

(c) Lwob 160rpm-1000cc/min-6sus-Position 1

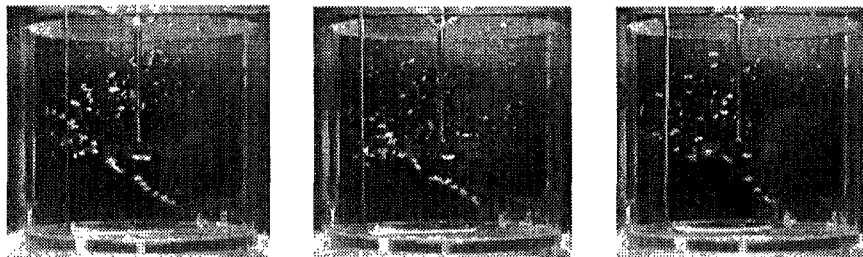


(d) (e) (f)

(d) Lwob 160rpm-1000cc/min-2sus-Position 2

(e) Lwob 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 2

(f) Lwob 160rpm-1000cc/min-6sus-Position 2



(g) (h) (i)

(g) Lwob 160rpm-1000cc/min-2sus-Position 3

(h) Lwob 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 3

(i) Lwob 160rpm-1000cc/min-6sus-Position 3

그림 III-3-9. 가스분사노즐 직경 및 위치의 변화에 따른 수모델 실험 사진

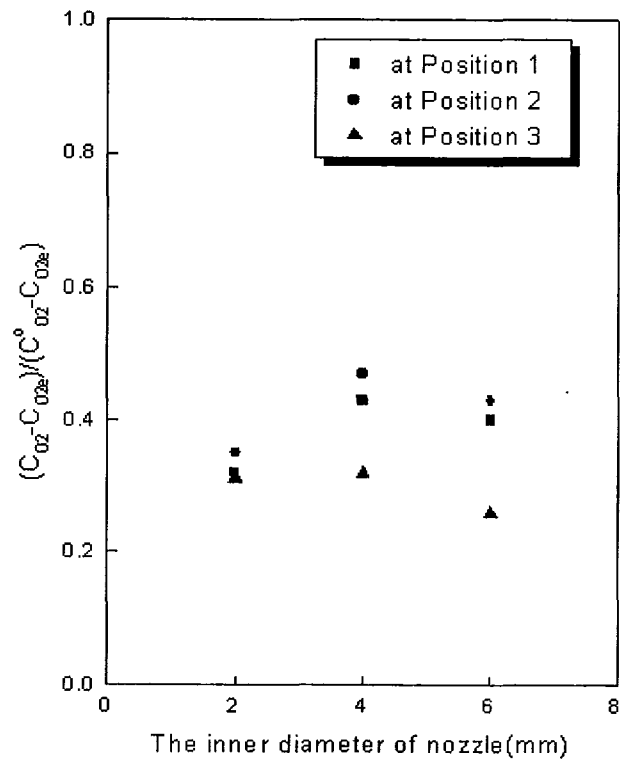


그림 III-3-10. 노즐직경변화에 따른 무차원화한 산소농도의 변화
(160RPM, 1000cc/min, 45분).

(2) Baffle이 탈가스 거동에 미치는 영향

그림 III-3-11에는 배플이 탈가스 거동에 미치는 영향을 조사하기 위해서 직경이 4mm 란스의 위치를 변화시키면서 탈가스 실험한 결과를 그래프로 나타내었다. Open mark는 배플이 없는 수조를 가리키며 closed mark는 배플이 있는 수조에서의 탈가스 속도를 가리킨다. 각각의 위치를 P1, P2, P3로 나타내었고 기계적인 교반 속도는 160rpm으로 1000cc/min의 공기를 취입하였다. 앞선 결과에서 나타났듯이 배플이 없는 수조에서는 P1과 P2의 위치보다는 P3에서는 상대적으로 높은 탈가스 효율이 나타났다. 그러나 배플이 있는 수조에서의 탈가스 효과는 매우 다른 양상으로 보였다. 그림 III-3-12에서 보듯이 Lwb(Large vessel with baffle)에서 P1과 P2에서는 노즐에서 나온 기체가 impeller blade와 배플에 의해 bubble이 작은 bubble로 미세화되고, 수조 전체로 분산되어 탈가스 효과가 상대적으로 상승한 것으로 나타났다. 반면에 P3에서의 bubble은 blade에 닿지 않고 바로 수조 벽면을 따라 기·액 표면에 빠져나가는 현상을 나타내어 bubble의 미세분산효과가 나타나지 않았음을 알 수 있었다. 그림 III-3-13은 가스 취입량 변화에 따른 탈가스 거동을 나타낸 결과이다. Open mark와 closed mark는 각각 배플이 없는 수조와 있는 수조를 의미하며, 탈가스 속도를 비교하기 위해서 탈가스 효과가 가장 좋은 조건만을 선택하여 나타낸 그래프이다. 실기의 용해현장에서 사용한 아르곤 가스 유량 1000cc/min을 수모델에서는 상사성을 고려한 경우 약 550cc/min의 공기를 취입한 경우를 포함하여, 250, 1000 cc/min의 경우에 대해서도 수모델 실험을 실시하였다. 모든 경우 유량이 클수록 탈가스 효과가 컸으나, 배플이 있는 수조에서 유량이 클수록 탈가스가 더욱 효과적임을 알 수 있다. 이는 그림 III-3-12에서 보듯 배플존재하에 bubble의 미세화가 촉진되어 bubble 표면적의 급격한 증가로 탈가스 속도가 빨라졌기 때문이다.

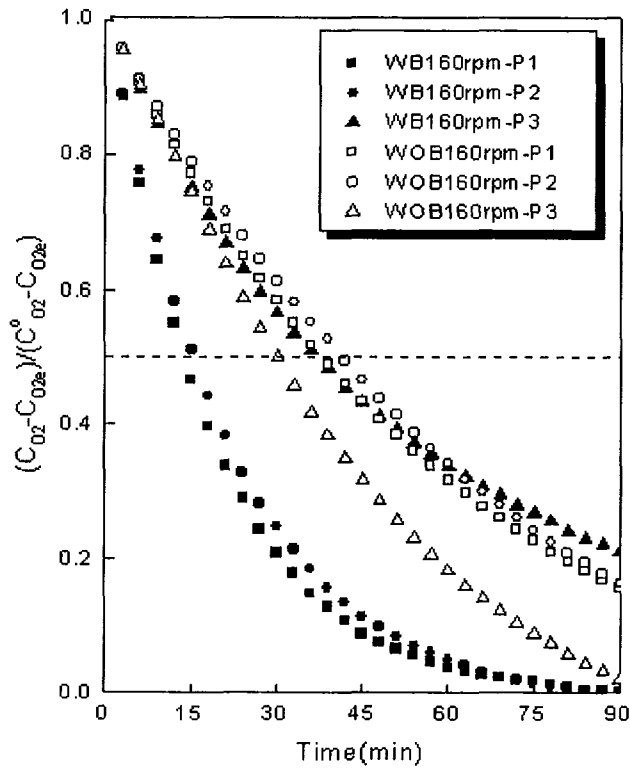


그림 III-3-11. 시간에 따른 산소농도의 변화에 미치는 vessel 종류의 영향
(노즐직경 4mm, 가스유량 1000cc/min).



(a)

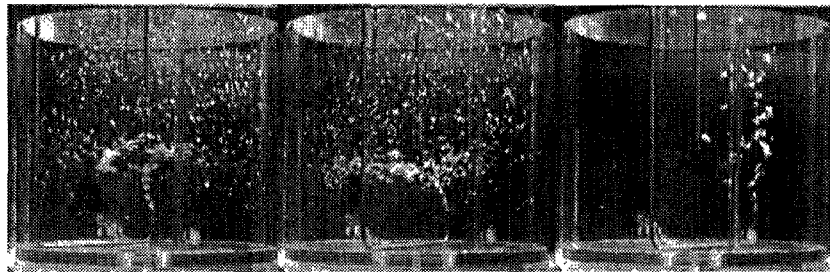
(b)

(c)

(a) L_{wob} 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 1

(b) L_{wob} 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 2

(c) L_{wob} 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 3



(d)

(e)

(f)

(d) L_{wb} 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 1

(e) L_{wb} 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 2

(f) L_{wb} 160rpm-1000cc/min-4sus-Position 3

그림 III-3-12. 가스분사위치 및 교반조건의 변화에 따른 bubble break-up을 보여주는 수모델 실험.

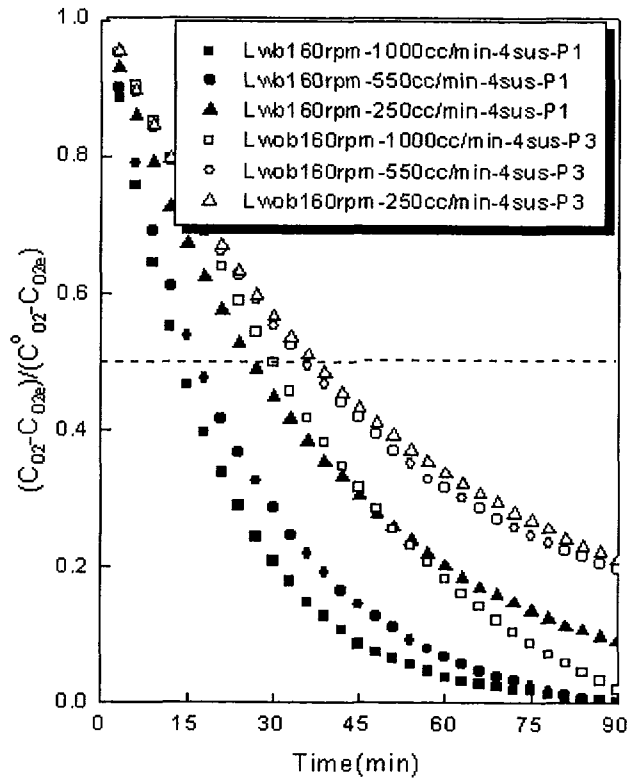


그림 III-3-13. 가스 취입위치에 따른 산소농도의 변화에 미치는 vessel 종류 및 가스 취입량의 영향 (노즐직경 4mm, 가스유량 1000cc/min).

(3) RPM변화에 따른 탈가스 거동

그림 III-3-14는 impeller의 회전속도를 100, 200, 280rpm로 변화시킨 경우, 각 위치에서의 탈가스 거동을 나타낸 그림이다. 이때는 실기의 용해/정련로와 동일한 조건을 설정하기 위해 배플을 사용하지 않았고, 용해/정련 실험에서 사용된 가스 취입량은 1000cc/min의 상사성을 고려하여 550cc/min로 고정하였고, lance nozzle의 직경은 6mm로 하였다.

그림에서 보듯 Impeller의 교반 속도가 클수록 탈가스의 효과가 향상됨을 관찰할 수 있었다. 또한 렌스의 위치에 따라 탈가스효과가 다르게 관찰되었다. 즉, 100rpm에서 P2, 200rpm에서 P2, 280rpm에서 P1 순으로 탈가스 효과가 좋게 나타났다. 교반속도가 상대적으로 작은 경우에는 impeller의 바로 아래에 위치한 lance에서 bubble들이 blade에 직접 충돌하여 분산하는 정도가 커 탈가스 효과는 좋았으나, impeller의 교반속도가 클수록 P1에 위치한 lance에서의 탈가스 효과가 더 좋은 것으로 나타났다. 이는 impeller disc 아래 적체된 bubble들이 impeller의 교반속도가 클수록 강한 원심력으로 인하여 impeller blade와 충돌의 기회가 많아져 탈가스 효과가 크게 나타난 것으로 추정된다.

그림 III-3-15는 그림 III-3-14에서 실험된 탈가스 조건 중 적정 조건만을 선택하여 diffusion control limit에 의한 이론치와 비교한 그림이다. 점선은 이론치를 open marks는 실험치를 의미한다. 그림으로부터 이론치와 실험치가 잘 부합되는 것을 볼 수 있다. 이로써 교반과 가스취입을 병행하여 탈가스 조업을 하는 경우 용체내의 탈가스 속도는 diffusion control limit 이론으로 해석할 수 있음을 알 수 있었다.

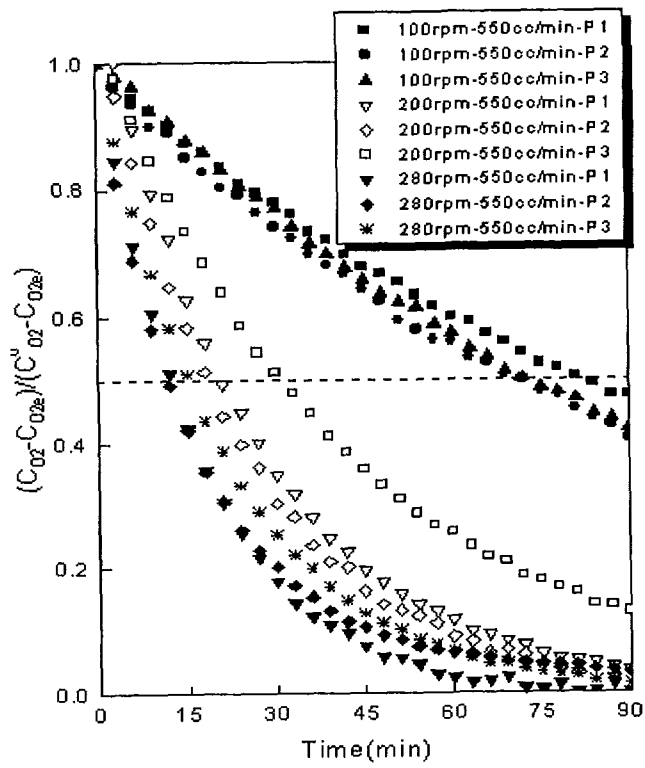


그림 III-3-14. 교반속도에 따른 무차원 산소농도의 변화

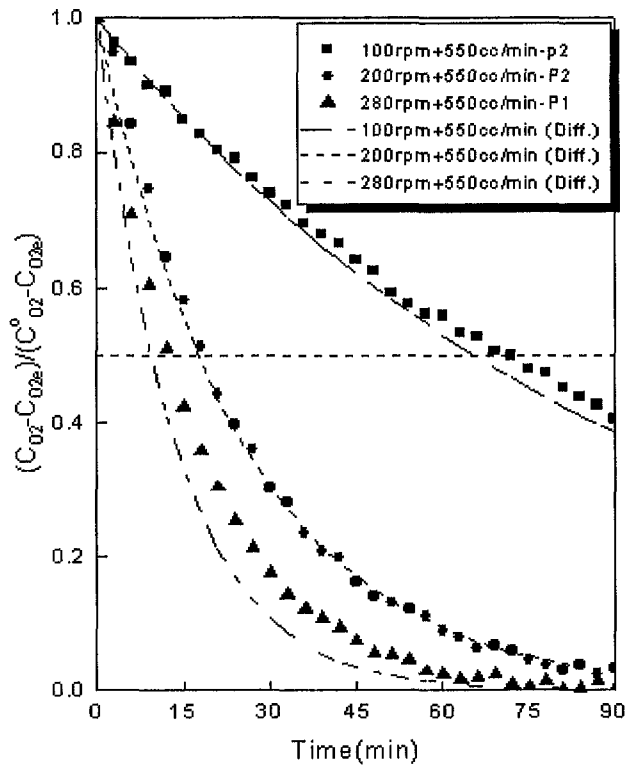


그림 III-3-15. 확산율속에 근거한 이론치와 실험치의 비교

2. 실 용해/정련시험에 의한 탈수소 연구.

일회분당 250kg을 용해할 수 있는 pilot plant 설비를 이용하여 AZ91D clean 스크랩을 용해/정련할 때 탈수소속도를 관찰하였다. 이를 위해 용탕온도, 교반시간, 교반속도를 변화시키면서 여러 조건에 대해 용해/정련 시험을 실시하였다. 채취된 시료내 수소함량을 측정하기 위해 마그네슘의 수소가스 분석법에 적합한 고온진공추출장치를 사용하였다.

가. 실험방법

(1) 용해/정련실험

상세한 용해/정련 시험법에 대해서는 제4장에서 다루므로 여기서는 생략한다. 단 탈수소 거동 시험을 위한 용해/정련조건은 670-700℃ 범위에서 교반시간은 0-20분 범위로 하였고, 교반속도는 100rpm과 160rpm 두 조건으로 한정하였다. Ar 취입량은 1000cc/min으로 고정하였다. 그리고 교반 완료 후 주괴제조완료까지의 수소의 재 pick-up 현상을 알아보기 위해 주조시간의 변화에 따른 수소농도 변화를 관찰하였다.

(2) 수소분석실험

실험에 사용되어진 시편은 Al(8.5-9.5 wt%), Zn(0.45-0.9% wt%), Mn(<0.15 wt%)의 조성을 가진 AZ91D Mg scrap이다. 표 III-3-3은 각 시료의 채취조건을 나타낸 것이다.

수소함량을 측정하기 위해서 용고된 마그네슘의 표면가스 영향을 최소화하기 위해서 원통형 시편(8mm×20mm)으로 가공하였다. 그림 III-3-16은 시편의 가공 순서를 도식적으로 나타낸 그림 III-3-이다. 먼저 마름모 형태의 ingot을 뒤집어서 위(Bottom)부분을 그림 III-3-에 나온 길이만큼 절단하여 안쪽에서 c, b, a 순으로 3개의 시편을 채취하여 직경 8mm, 길이 20mm의 원통형 시편을 3개 만든다.

가공된 시편은 LIS법[21](10wt% NaOH 2min → 증류수 세척 → 5wt% HNO₃ 30sec → 증류수 세척 → 아세톤 1min → 냉풍)에 의하여 표면 처리를 하였다. 표면 처리된 시편은 추출관에 장입하거나 데시게이터에 보관하여 공기 중의 오염을 방지하였다. Ransely[7]에 의해 고안된 고온진공추출장치를 변형한 진공계를 사용하였으며, Mg의 fume이 나오지 않는 안정한 상태로 하기 위해서 가스 추출온도는 500℃였다. 분석계 내를 진공으로 만들기 위해서 유희전 펌프, 유확산 펌프를 사용하여 초기 진공도는 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr로 하였다. 시편의 진공계의 가스 흡착을 제거하기 위해서 약 800℃에서 1시간 30분 동안 예열 하였으며, 조건에 따른 수소의 함량을 측정하였다. 추출시간은 500℃에서 약 2시간으로 하였다.

표 III-3-3. AZ91D 재생지금의 시료 채취조건

		Refining Time(min) /Condition	Settling Time (min)	Holding Temp.	Time of Sludge Removal(min: 정련후)	Taken part
No.1	1-1	30/160rpm+1000cc/min				上
	1-2	30/160rpm+1000cc/min				中
	1-3	30/160rpm+1000cc/min				下
No.2	2-1	0/160rpm+1000cc/min	0	670℃	0	上
	2-2	5/160rpm+1000cc/min	30		10	上
	2-3	5/160rpm+1000cc/min	60		10	中
No.3	3-1	5/160rpm+1000cc/min	15	690℃	20	上
	3-2	5/160rpm+1000cc/min	45		20	中
	3-3	5/160rpm+1000cc/min	75		20	下
No.4	4-1	5/160rpm+1000cc/min	15	680℃	10	上
	4-2	5/160rpm+1000cc/min	45		10	中
	4-3	5/160rpm+1000cc/min	60		10	下
No.5	5-1	0/160rpm+1000cc/min	0	680℃	0	上
	5-2	10/160rpm+1000cc/min	15		10	上
	5-3	10/160rpm+1000cc/min	45		10	中
No.6	6-1	5/160rpm+1000cc/min	10	700℃	15	上
	6-2	5/160rpm+1000cc/min	40		15	中
	6-3	5/160rpm+1000cc/min	50		15	下
No.7	7-1	0/160rpm+1000cc/min	0	680℃	0	上
	7-2	7/160rpm+1000cc/min	20		20	上
	7-3	7/160rpm+1000cc/min	50		20	中
	7-4	7/160rpm+1000cc/min	80		20	下
No.8	8-1	0/100rpm+1000cc/min	0	680℃	0	上
	8-2	10/100rpm+1000cc/min	25		15	上
	8-3	10/100rpm+1000cc/min	45		15	中
	8-4	10/100rpm+1000cc/min	60		15	下

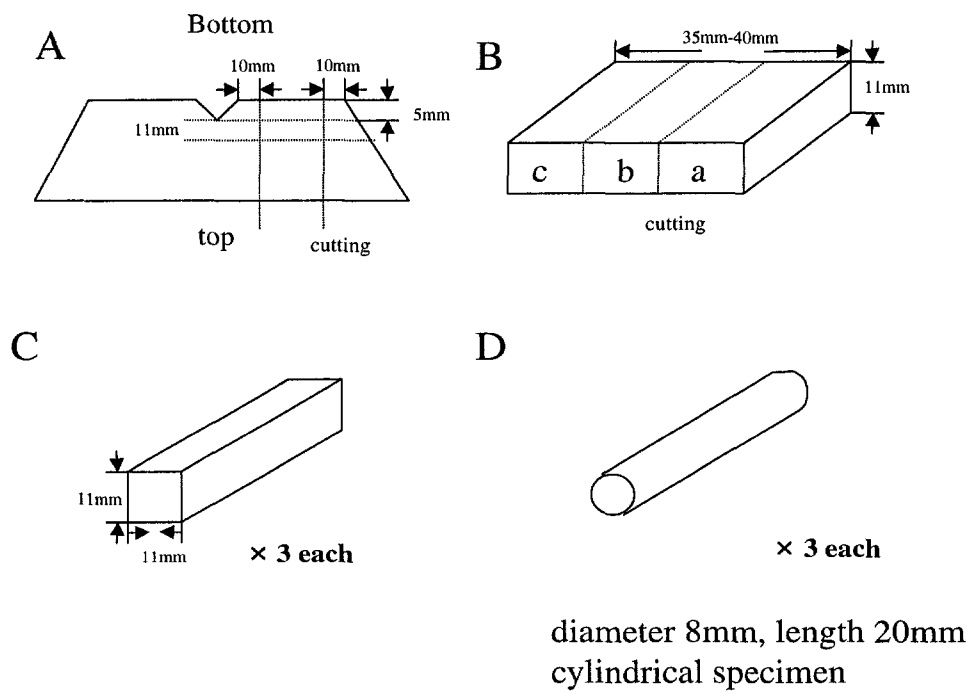


그림 III-3-16. 수소분석용 시편 제조 순서.

나. 결과 및 고찰

표 III-3-4는 분석계 내에 장입하여 수소 분석한 결과의 수치를 나열하였다. 분석계 내에서 측정된 값에서 같은 조건의 시편이라 할지라도 추출부위에 따라 수소함량에 큰 차이가 나타남을 알 수 있다. 이는 응고속도 차로 최종적으로 응고가 완료되는 부위에 수소가 집중됨에 따라 분석결과가 크게 나타나는 것으로 추정된다. 그림 III-3-17은 정련 조건에 무관하게 즉 정련 시간 및 정치시간을 합한 최종적으로 걸린 시간에 대하여 수소함량의 변화를, 그림 III-3-18은 정련 시간에 따른 실험결과를, 그림 III-3-19는 정련 후, 출탕 온도에 따른 실험결과를 나타내었다. 모든 그림에서 수소 함량은 ppm/g의 단위로 나타내었다.

그림 III-3-17에서 보면 flux 용해후 정련직전의 수소함량은 22.073 ± 7.94 ppm/g으로 높게 나타났으나 교반 및 아르곤 가스 취입에 의한 동시정련으로 수소농도는 급격히 낮아졌고, 주조시간동안 수소 농도는 거의 변화가 없음을 관찰할 수 있다.

그림 III-3-18에는 정련의 효과를 명확히 하기 위해 정련시 시간별로 시료를 채취하여 얻어진 결과를 나타내었다. 그림에서 Closed mark는 각 조건 시편들의 평균값을, open mark는 그 정련 시간에 포함된 전체 평균값이다. 정련시간이 증가함에 따라 수소함량은 급격히 감소함을 알 수 있다. 그러나 정련시간이 10분을 초과하면 정련효과는 미미함을 알 수 있다. 그림에서 점선은 본 절의 앞에서 설명한 바 있는, diffusion control limit 적용하여 구해진 이론적인 탈수소 거동을 나타낸다. 실험치와 이론치가 상당히 근사하고 있어 교반과 가스 취입을 병행하는 탈수소공정은 수모델에서 검증한 바와 같이 diffusion control limit에 지배받음을 다시 한 번 검증할 수 있다.

그림 III-3-19는 출탕온도변화에 따른 수소농도의 변화를 측정한 결과이

다. 출탕 온도를 670 - 700℃ 범위로 변화시키면 수소농도는 오차범위에서 변화가 없음을 관찰할 수 있다.

그림 III-3-20은 용해/정련로에서의 impeller 회전속도가 탈가스 거동을 조사한 결과이다. Closed square mark 및 open circle mark는 160 rpm으로 교반하여 얻은 No. 5 시편들의 수소함량 및 평균값을 나타냈으며, closed upper-triangle mark 및 open down-triangle mark는 100 rpm으로 교반한 No. 8 시편들의 수소함량 및 그 평균값을 나타내었다. 전체적으로 impeller의 교반속도가 증가할수록 수소함량이 낮아짐을 볼 수 있으며, impeller의 회전속도가 더 빠른 경우 수소함량이 더 낮아질 것으로 예상된다.

한편, 표 III-3-5에는 지금까지의 실험결과와의 비교분석을 위해 AZ91D 일차지금의 수소함량을 측정하여 나타낸 그림이다. 표에서 보듯, 총 6개 시편의 수소함유량을 측정한 결과, 1-상과 2-상은 각각 약 8ppm/g과 10.5ppm/g으로 다른 부분 보다 높게 관찰되었다. 이 부분이 가장 나중에 응고한 부분으로 응고 도중 방출된 수소가 이 부분에 집적되었기 때문이라 사료된다. 반면, 시편의 중심부와 하단에서 채취한 시편에서는 3ppm/g 이하의 수소함량이 측정되었다. AZ91D 일차지금내 수소량은 4.53 ± 3.55 ppm/g으로 계산된다. 이 값은 본 연구를 통해, 탈수소 정련 후 얻어진 시료내 수소의 평균농도인 6.45 ± 3.45 ppm/g과 오차범위내에서 일치한다.

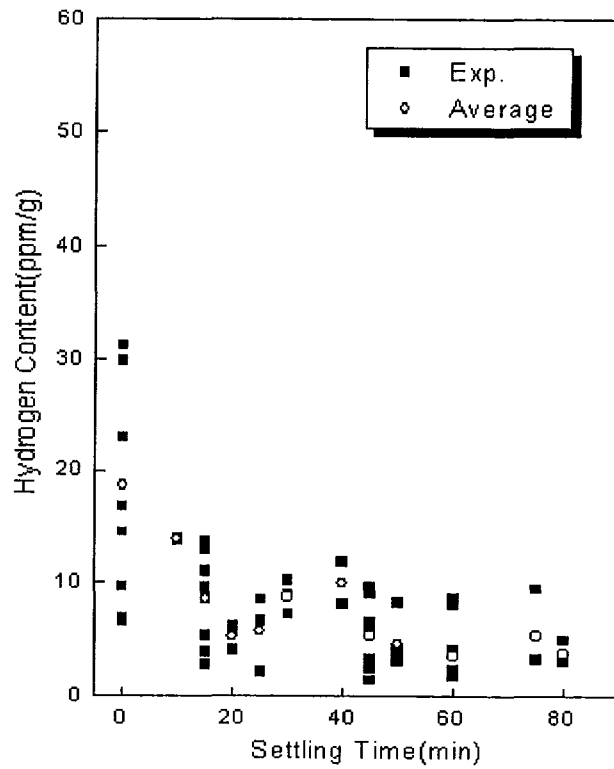
따라서, 본 연구와 같은 원통형 반응기를 사용하여 flux 용해/정련하는 경우 교반속도를 160 rpm으로 하고, 아르곤 가스를 분당 1000cc로 투입하면, 10분 이내에 일차지금과 버금가는 수준으로 수소함량을 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

표 III-3-4. 실 조업으로 제조된 시료내의 수소분석치.

Specimen Number	Weight before Exp.	Weight after Exp.	Hydrogen Content (ppm/g)	Sampling part	
No.1	1-1	1.76816	1.76809	12.082	a
		1.7498	1.74959	17.824	b
	1-2	1.81103	1.81097	4.981	a
		1.74581	1.74565	5.452	c
	1-3	1.78668	1.78666	2.805	a
		1.78477	1.78473	3.15	c
No.2	2-1	1.81404	1.81399	31.172	b
		1.81085	1.81068	7.719	a
	2-2	1.82310	1.82286	10.244	b
		1.81579	1.82564	8.932	c
	2-3	1.81128	1.81125	2.072	a
		1.81994	1.81985	4.139	b
		1.82513	1.82504	2.294	c
No.3	3-1	1.83625	1.83592	9.419	a
		1.83780	1.83740	11.066	b
		1.83387	1.83385	9.602	c
	3-2	1.82605	1.82581	5.581	a
		1.81984	1.81950	9.648	b
		1.81263	1.81224	5.711	c
	3-3	1.83515	1.83488	3.280	a
		1.84870	1.83385	9.602	b
		1.82381	1.82354	3.421	c
No.4	4-1	1.82823	1.82796	8.543	a
		1.83073	1.83038	13.675	b
		1.83065	1.83040	13.034	c
	4-2	1.83240	1.83215	1.399	a
		1.82854	1.82828	9.036	b
		1.82515	1.82497	6.498	c
	4-3	1.82408	1.82388	1.768	a
		1.83331	1.83304	8.013	b
		1.83399	1.83360	1.886	c

표 III-3-4. (계속).

Specimen Number	Weight before Exp.	Weight after Exp.	Hydrogen Con.(ppm/g)	Sampling part	
No.5	5-1	1.80469	1.80460	22.893	a
		1.80886	1.80881	29.826	b
		1.81073	1.71276	29.694	c
	5-2	1.82030	1.82021	2.813	a
		1.81492	1.81480	5.396	b
		1.81837	1.81826	3.954	c
5-3	1.82326	1.82313	2.368	a	
	1.82411	1.82402	6.036	b	
No.6	6-1	1.81568	1.81537	13.754	a
		1.84458	1.84433	13.948	b
		1.83533	1.83505	13.880	c
	6-2	1.83706	1.83668	11.850	a
		1.82002	1.81974	8.151	b
	6-3	1.82578	1.82544	3.079	a
1.84255		1.84224	8.316	b	
No.7	7-1	1.77946	1.77931	6.665	a
		1.79869	1.79858	9.674	b
		1.80817	1.80809	6.923	c
	7-2	1.86696	1.86691	4.091	a
		1.86579	1.86564	6.195	b
		1.87685	1.87671	5.711	c
	7-3	1.79445	1.79443	3.894	a
		1.78511	1.78499	4.124	b
		1.78440	1.78427	3.898	c
	7-4	1.91591	1.91579	3.062	a
		1.89455	1.89458	4.983	b
		1.88171	1.88147	3.133	c
No.8	8-1	1.85291	1.85276	16.757	b
		1.86375	1.75024	14.493	c
	8-2	1.88263	1.88249	2.168	a
		1.86776	1.86766	8.549	b
		1.83115	1.82896	6.715	c
	8-3	1.87405	1.87391	3.212	a
		1.83149	1.83130	6.381	b
		1.84685	1.84662	3.379	c
	8-4	1.79856	1.79856	1.832	a
		1.80812	1.80811	8.612	b
1.82913		1.82910	2.190	c	



1000cc/min-160rpm

그림 III-3-17. 여러 조건에서 제조된 재생지금내 수소농도 변화

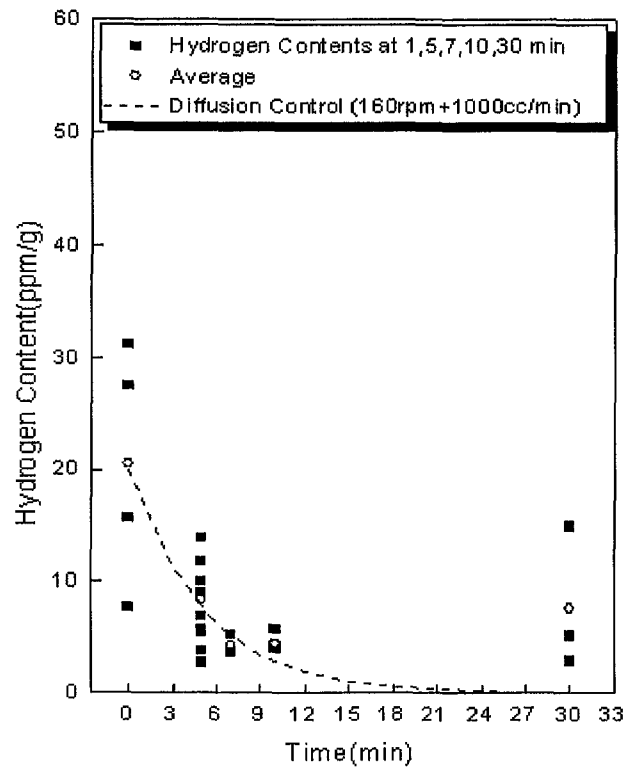


그림 III-3-18. 정련시간 변화에 따른 수소농도 변화

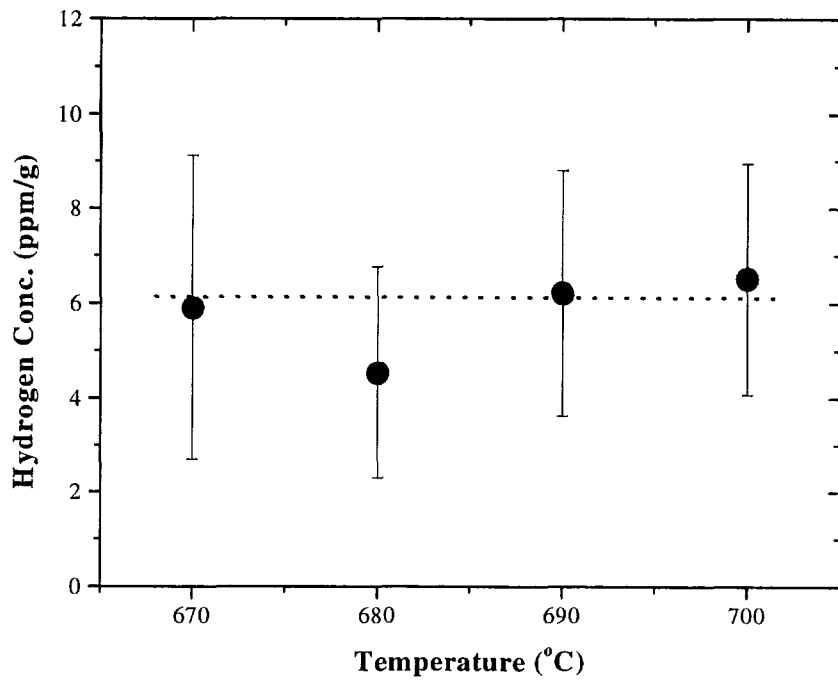
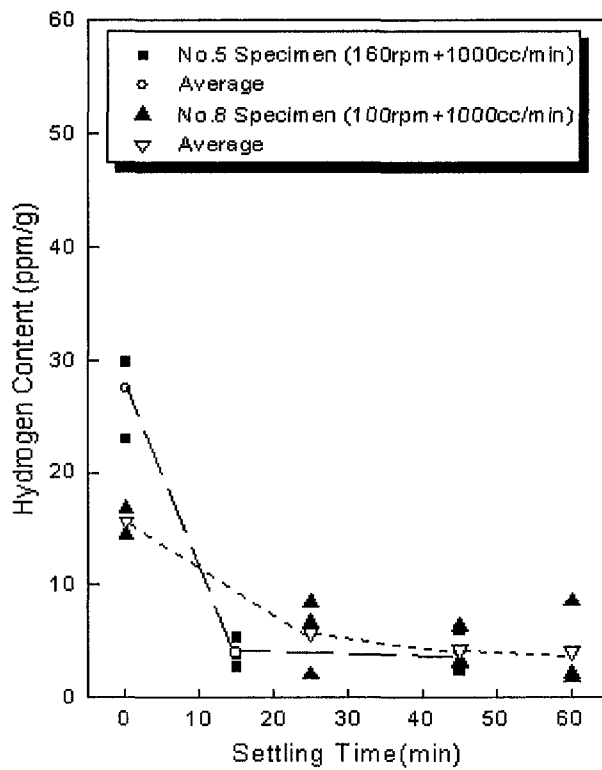


그림 III-3-19. 주조온도 변화에 따른 수소농도 변화.



Holding Temperature 680°C

그림 III-3-20. 교반속도의 변화에 따른 탈수소속도의 변화

표 III-3-5. 일차지금내 수소농도 측정결과.

Specimen No.	Weight of specimen (g)	Hydrogen Content (ppm/g)
1-top	1.79287	8.25
1-middle	1.75852	1.58
1-bottom	1.79265	1.36
2-top	1.78903	10.55
2-middle	1.76877	2.91
2-bottom	1.78903	2.35

제 4 절 마그네슘 스크랩 정련 요소기술의 응용방안

전술한 바와 같이 마그네슘 합금 스크랩 recycling을 위한 기술적 문제는,

- ① 다이 캐스팅 용해로에서 다이 캐스팅 조건에 따라 마그네슘 합금의 조성변화가 야기되고, 이러한 조성변화는 ASTM B93에서 규정한 다이 캐스팅 부품의 성분규격에는 합치하나, ASTM B94에서 규정한 다이 캐스팅용 지금의 성분규격에서는 벗어나게 되어, recycling시 성분 조정이 필요하고,
- ② 스크랩의 비표면적이 커 단순 재용해시 마그네슘 합금 용체내 산화물 등의 비금속개재물 함량을 증가시키므로, 이를 감소시킬 필요가 있으며,
- ③ 비표면적의 증가로 마그네슘 합금 용체내 수소함량이 증가하게 되어 또한 이를 감소시킬 필요가 있다는 점이다.

상기의 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 flux 용해/정련법을 선택하였고, 그 요소기술에 대해 제 3 장에서 검토하였다. 그 내용을 요약/정리하면 다음과 같다. 먼저 문제①의 해결을 위해 본 연구에서 선택한 방법과 그로부터 제시된 해결책은 다음과 같이 정리된다.

- ① 다이 캐스팅 업체에서 발생하는 스크랩의 성분 예측 및 실 자료와의 비교 분석:
 - 접근방법:
 - 철도가니와 AZ91D 합금 용체와의 반응성 조사
 - AZ91D 합금 용체내 Mn과 Fe의 상호용해도 조사

- 스크랩내 Mn과 Fe의 성분 예측치 실자료와의 비교:
 - 예측치 (다이캐스팅 공장 용해로의 온도가 625-685℃ 범위라 가정): 0.1-0.2% Mn, 5-70ppm Fe
 - 실 스크랩 분석치: 0.13-0.19% Mn, 4-80 ppm Fe
- ⑥ ASTM B93 규격에 적합한 재용해 지금 제조를 위한 조업조건 설정:
 - AZ91D 합금 재생지금 제조:
 - AZ91D 용체내 Mn 함량이 0.3%가 되도록 첨가하고, 650-700℃ 범위에서 조업하면, 0.18-0.23%Mn을 함유하고 35ppm 이하의 Fe를 함유한 ASTM B93 규격에 적합한 재생정련지금 제조 가능.
 - AM60B 합금 재생지금 제조:
 - AM60B 용체내 Mn 함량이 0.4%가 되도록 첨가하고, 640-700℃ 범위에서 조업하면, 0.26-0.38%Mn을 함유하고 35ppm 이하의 Fe를 함유한 ASTM B93 규격에 적합한 재생정련지금 제조 가능.
- ⑦ Flux 용해/정련으로 ASTM B93 규격에 적합한 재용해 재생 지금 제조시 지금내 금속간화합물 함량 평가:
 - 접근방법: 채취된 시료를 graphite 도가니에서 시료채취시와 동일한 도에서 재용해하여 2시간동안 정치시켜 AZ91D 합금 저부에 침강한 금속간화합물을 image analyzer로 분석함.
 - AZ91D 재생정련지금 제조시 용체내에서 침강하지 않고 지금내로 혼입되는 금속간화합물 함량:
 - Flux 용해/정련후; 침강시간 30분= \sim 8ppm, 1시간= 5.7 ± 3.03 ppm
 - AZ91D 일차지금 (Salt furnace 이용시): ≤ 6.7 ppm
 - Flux 용해/정련시 AZ91D 용체내 금속간화합물 함량은 salt furnace 이용하여 일차지금 제조시 보다 약간 높음.

스크랩의 비표면적 증가로 스크랩 용해시 비금속개재물 함량이 증가된다 (문제②). 마그네슘 합금 용체내 비금속개재물 함량의 정량화가 관건이나 현재까지 알려진 방법은 정량화를 위해 많은 시간을 할애하여야 하는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 in-situ 평가법의 하나인 LiMCA를 채용하여 마그네슘 합금 용체내 비금속개재물 함량을 on-line상으로 평가하고자 하였고, 이 방법을 이용하여 flux 용해/정련 공정의 유용성을 평가하고자 하였다.

① LiMCA용 probe의 설계/제작:

- Probe case: 연강
- Probe orifice: BN

② LiMCA에 의해 측정된 비금속개재물 함량 (flux 용해/정련):

- 침강시간별 비금속개재물 함량 (melt 량: 180kg과 20kg)

침강시간(분)	0	5	11	21	24	60-70
비금속개재물 함량 (ppm)	1400 -1500	113.8	27.1	14.6	15.5	2.7 -10.0

- Salt Furnace에 의한 일차지금 제조: $\leq 3.5\text{ppm}$

③ 비금속개재물 입도분포: Flux 용해/정련후 20분 경과시와 Norsk Hydro salt furnace에서 측정된 비금속개재물 입도분포 자료의 상호비교시 유사한 입도 분포를 가짐 (그림 III-2-11 참조).

④ 이로부터 flux 용해/정련시 20분간 이상의 침강으로 비금속개재물 함량이 15ppm인 재용해 AZ91D 정련지금 제조가능.

스크랩의 비표면적 증가로 스크랩 용해시 비금속개재물 함량 뿐 아니라

수소함유량 또한 증가한다 (문제③). 이의 해결을 위해 용탕교반과 아르곤 가스 취입을 동시에 병행하는 공정을 채택하였다. 그 공정의 효용성을 입증 하였으며 얻어진 결과는 다음과 같다.

- ① 탈수소 공정: 용탕교반과 아르곤 가스 취입을 동시에 병행.
- ② 수모델 시험에 의한 탈수소공정의 정량화 및 이론화.
- ③ 고온추출법에 의한 수소분석방법의 확립.
- ④ 일회분당 250kg을 용해할 수 있는 실기장치에서의 시험:
 - 용탕온도: 670-700℃
 - Flux 용해 직후, 수소정련공정 도입전 AZ91D 합금내 수소함량:
 - * 22.073 ± 7.938 ppm
 - 탈수소속도: 마그네슘 합금 용체로부터 아르곤 가스 bubble로의 수소이동이 율속과정임을 수모델에 기초하여 이론적으로 밝힘.

정련시간(분)	0	5	7	10	15
수소함량(ppm)	22.073 ± 7.94	7.728 ± 3.95	4.343 ± 1.02	3.87 ± 1.72	3.63 ± 1.26

- ⑤ 5분-10분간의 정련공정 도입후 채취된 시료내 수소함량 및 일차지금 분석치와의 비교:
 - 스크랩 용해/정련: 6.45 ± 3.45 ppm
 - 일차지금: 4.56 ± 3.55 ppm

이상으로부터 스크랩 용해시 flux 용해/정련법을 채택하고, 탈수소를 위해 용탕교반 및 아르곤 가스 취입을 병행하면 일차지금과 유사한 수준의 재용해/정련지금을 제조할 수 있음이 확인되어, 다음 장에서는 pilot plant 조업기술과 장치기술에 대해 상세하게 서술하고자 한다. 그에 앞서 상기의 내용중 일차지금과의 비교 가능한 항목을 선택하여 그 내용을 재차 정리하면 다음과 같다.

	본 연구 정련지금	Norsk Hydro 일차지금
<ul style="list-style-type: none"> ● 물리적/기계적 성질 <ul style="list-style-type: none"> - 표면 및 단면상태 - 인장강도 (MPa) - 연신율 (%) - 밀도(gr/cc) 	no defect 200 ± 9.8 1.8 7.7 ± 2.8	no defect 186~188 1.8 3.2~3.8
● Mn 및 Fe 함량	ASTM B93 만족	ASTM B93 만족
● 금속간화합물 함량	$\leq 8\text{ppm}$	$\leq 6.7\text{ppm}$
● 비금속개재물 함량	$\leq 15\text{ppm}$	$\leq 3.5\text{ppm}$
● 수소함량	$6.45 \pm 3.45 \text{ ppm}$	$4.56 \pm 3.55 \text{ ppm}$

여 백

제 4 장 Pilot Plant 설치와 조업

스크랩 정련을 위한 기술적 과제는 재생지금의 성분이 ASTM 규격에 합치할 수 있도록 정련조작에서 용체조성을 제어하는 방안과 스크랩 재용해시 마그네슘 용체에 생성되는 Fe, 비금속개재물, 수소 등과 같은 불순물을 저감시키는 방안의 확립이다. 이에 대한 요소기술과 그 적용가능성은 제 3 장에서 기술한 바와 같이 실험실적 또는 pilot scale 규모로 검증되었다. 그러나 이를 실용화 공정에 응용하기 위하여는 scale-up설비에 의한 기술의 실증이 필요하며 따라서 용해규모 250kg의 pilot plant를 설치하여 시험조업을 실시하였다. Pilot plant장치의 설계와 주요사양 및 시험운전과 기초적인 조업조건에 대하여는 이미 전 단계 연구에서 상세히 기술한 바 있다 (제2단계 보고서 BSN1659-6183-1참조). 3단계 연구에서는 실용화시의 기술적 문제에 주안점을 두고 조업조건에 따른 변동에 따른 영향, 재생지금의 품질 및 생산성 제어요인의 파악과 설비기술의 개선에 치중하였으며 이하에 그 결과를 서술한다.

제 1 절 Pilot Plant의 설치 및 운전방법

1. 공장 layout

전단계에서 확립된 요소기술에 근거하여 본 연구과제의 참여기업인 (주)두원산업 인천공장에 1회 250 kg의 스크랩을 처리할 수 있는 pilot plant 규모의 용해 및 정련 설비를 설치하였다. (주)두원산업은 마그네슘용 희생양극을 제조하고 있는 업체로, pilot plant는 (주)두원산업의 공장 일부 공간에 설치

하였다. 용해로의 설치 및 도가니의 유지 보수, 스크랩의 운반 및 용해로 장입에 필요한 crane과 용해로 가동에 필요한 전력은 기존 공장의 설비를 그대로 활용하여 설비비용을 최소화하였다.

그림 IV-1-1에 pilot plant 설비의 layout을 나타내었다. 그림에는 2개의 노가 나타나 있는데 하나는 기존 (주)두원산업이 보유하고 있던 마그네슘 희생양극 제조용 노이고 다른 하나는 본 연구의 pilot plant 시험을 위한 노이다. 기존의 flat form을 연장하여 2기의 노가 설치되도록 하였다. 용해로 전력공급용 배전설비는 안전을 고려해 용해로로부터 가장 떨어진 거리에 설치하였고, 용해로 온도제어기 설비는 안전 및 작업의 편의성을 동시에 고려하여 용해로 뒤쪽에 설치하였다.

용탕교반기는 정련공정 중에만 용해로에 설치하는 이동 착탈식으로 평소에는 flat form 밑에 보관하며 교반기에 사용하는 공압모터에 압축공기를 공급하는 공기압축기는 ground level에 설치하였다. 교반정련공정에서 불활성 가스의 취입을 위해 아르곤가스 취입장치를 용해로 앞쪽에 설치하였다. 각 장치의 사양, 설계, 제작 및 현장설치에 관한 사항은 다음절에 상세히 서술하였다.

2. 주요장치 설계·제작 및 설치

가. 용해로

마그네슘 합금 스크랩을 용해하는데 일반적으로 널리 사용되고 있는 용해로는 크게 오일 또는 천연가스를 버너를 사용하여 연소시키는 가스로와 저항가열식 heating element를 사용하는 전기로 등 두 가지가 있다.

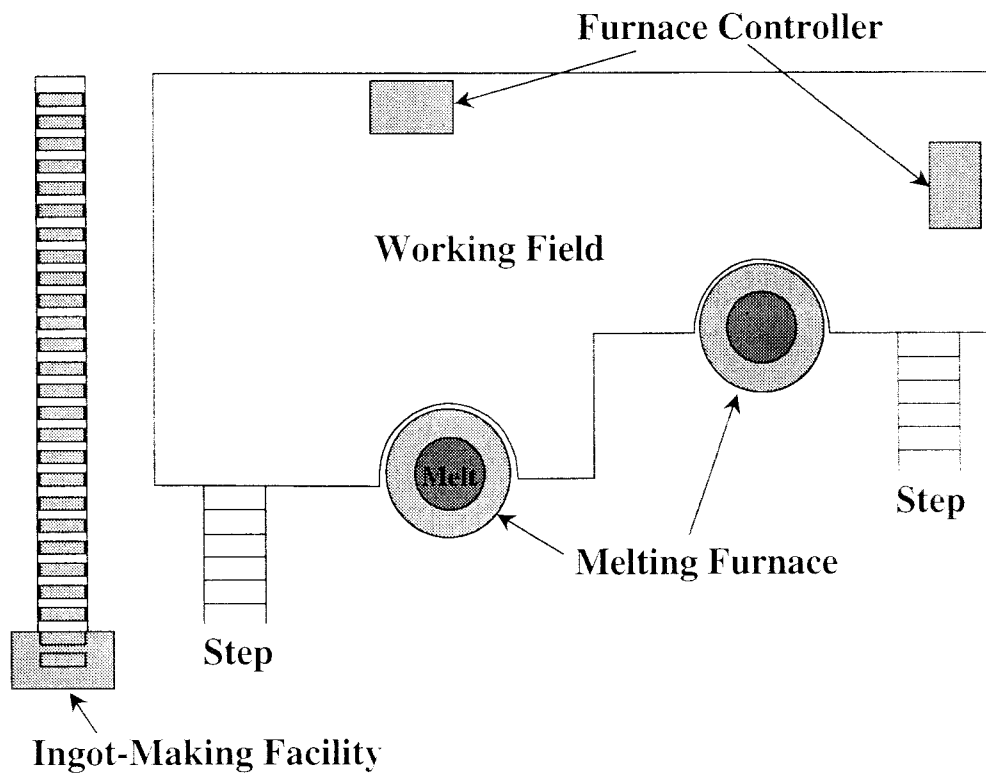


그림 IV-1-1. Pilot plant layout.

이 두 가지 로는 각각 여러 가지 장단점이 있는데 본 과제에서는 국부적인 온도편차가 적어 비교적 균일하고 정확한 용탕온도 제어가 용이하고 조업안정성이 상대적으로 우수하며 부대설비비가 적게 드는 저항가열식 전기로를 채택하였다. Pilot plant 시험조업에 사용한 용해로는 외부 mild steel case, 내화물, 3쌍의 저항가열선매물식 히터, 연강제 도가니, 열전대, 그리고 입력전력제어기 및 온도제어기로 구성되어 있는데 사진 IV-1-1에 pilot plant 용해로의 실물사진을 나타내었다.

용해로의 형상은 실험실에서 사용한 도가니와 동일한 형태의 원통형으로서 1회 용해량이 250kg 규모의 용량을 갖도록 내경 580 mm, 높이 1000mm의 크기로 하였다.

용해로의 전기용량은 3상 220V, 50 kW이며 각 상당 1개의 히터가 연결되어 있다. 그림 IV-1-2에 용해로에 사용한 연강제 도가니의 도면을 나타내었는데 두께 19 mm의 연강판을 원통형으로 가공 후 용접하고 밑바닥은 오목하게 가공한 원형 판재를, 그리고 상부에는 연강제 flange를 용접 부착하였다. 한편, 도가니 내부는 마그네슘 합금 용탕과 연강표면과의 직접 접촉에 의한 반응을 억제하기 위해 카로라이징 방법으로 코팅처리 하였다.

나. 용탕교반장치

마그네슘합금 스크랩의 재용해 시 이미 스크랩 표면에 형성되어 있는 산화물과 용탕표면과 대기 중 산소와의 반응에 의해 형성된 산화물 dross 및 스크랩 중에서 혼입되었거나 도가니 내벽에 형성된 소량의 산화철이 용융 마그네슘에 의해 환원되어 용탕중으로 용해되어 혼입된 Fe 성분을 적정량의 Mn을 첨가하여 석출시킨 Al-Fe-Mn 삼원계 금속간화합물 등을 효과적으로 분리 제거하기 위해서 Cl계 flux를 사용하였다.

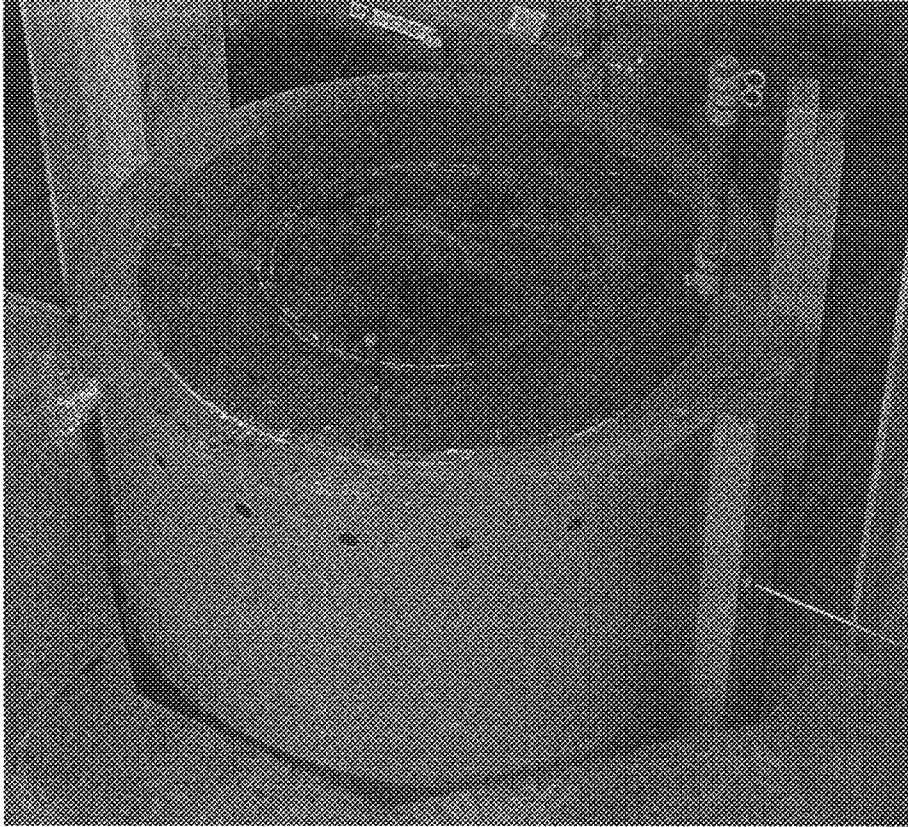


사진 IV-1-1. 용해로 사진.

이 때 산화물 dross 및 석출물이 flux와 잘 접촉하여 sludge를 효과적으로 형성시키기 위하여 용탕을 적절히 교반하는 것이 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다. 그림 IV-1-3과 사진 IV-1-2에 pilot plant 시험조업용 용탕교반장치의 개략도와 실물사진을 나타내었는데 안전을 위하여 전기모터가 아닌 공압모터를 사용하였으며 연구실 실험을 통해 크기 및 형상을 최적화한 impeller를 사용하였다.

3. 조업순서 및 방법

가. 시험조업 조건의 설정

전 단계 시험조업시 얻은 자료를 바탕으로 초기 실험 조건을 설정하였다. 원·부원료의 장입조건, 온도조건, 용탕조작조건 등은 사실상 정련기술의 know-how에 해당하는 사항이므로 상세한 것은 생략하고 본시험에서 채용한 조업조건의 개요는 다음과 같다. 그리고 스크랩 원료는 S사 및 W사의 다이 캐스팅 공정에서 발생하는 AZ91D성분의 스크랩을 제공받아 조업하였다.

◇ 원부원료 장입조건

- 스크랩 장입량 : 200-450kg
- 정련 Flux (MgCl₂-KCl-X 계) : 1.0-6% (스크랩 중량에 대한 비율)
- 합금첨가제 : Al-Mn(0.1-0.8%), Al-Be(300ppm 이하)

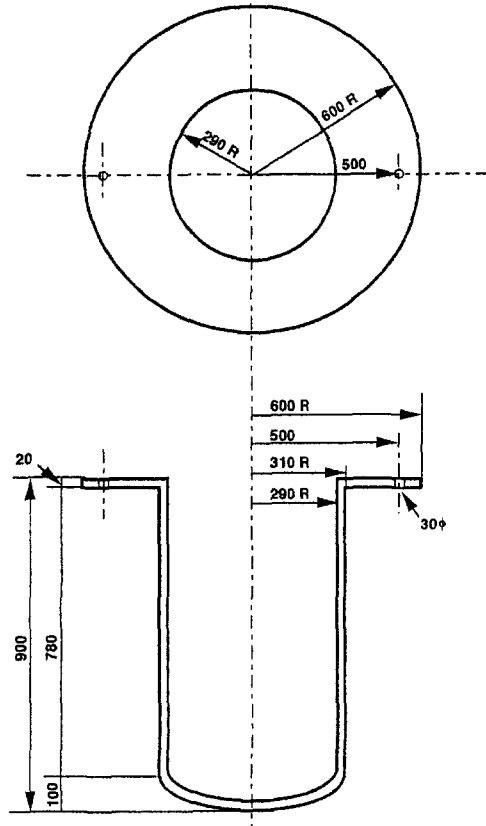


그림 IV-1-2. 연강제 도가니의 개략도

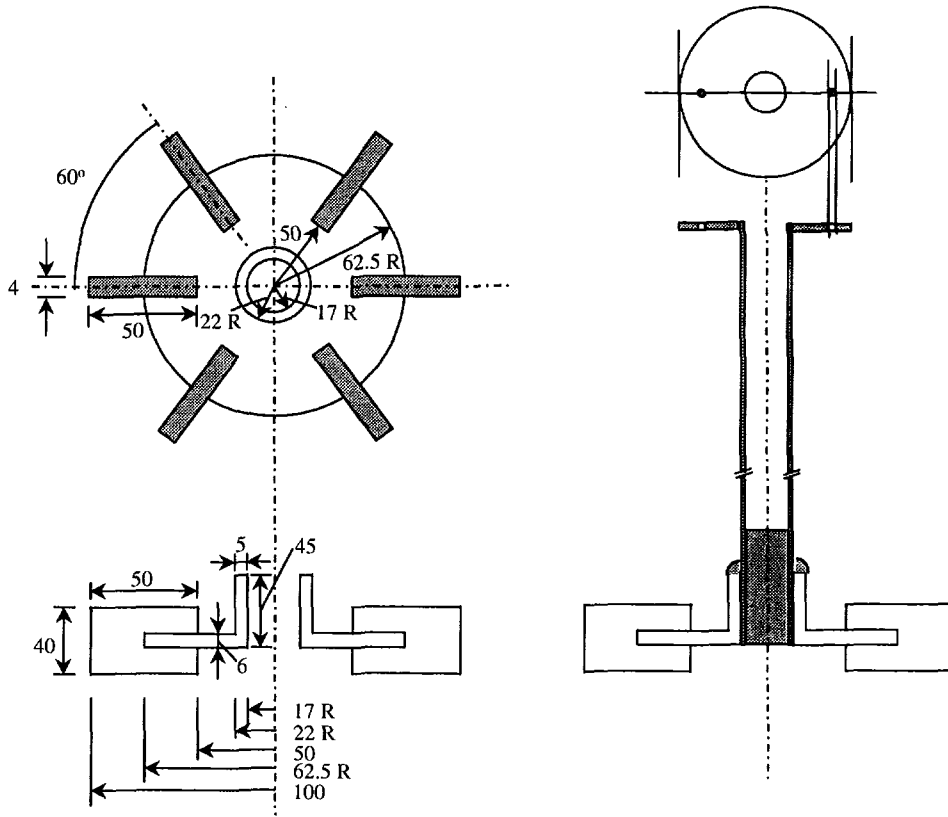


그림 IV-1-3. Stirrer 사양.

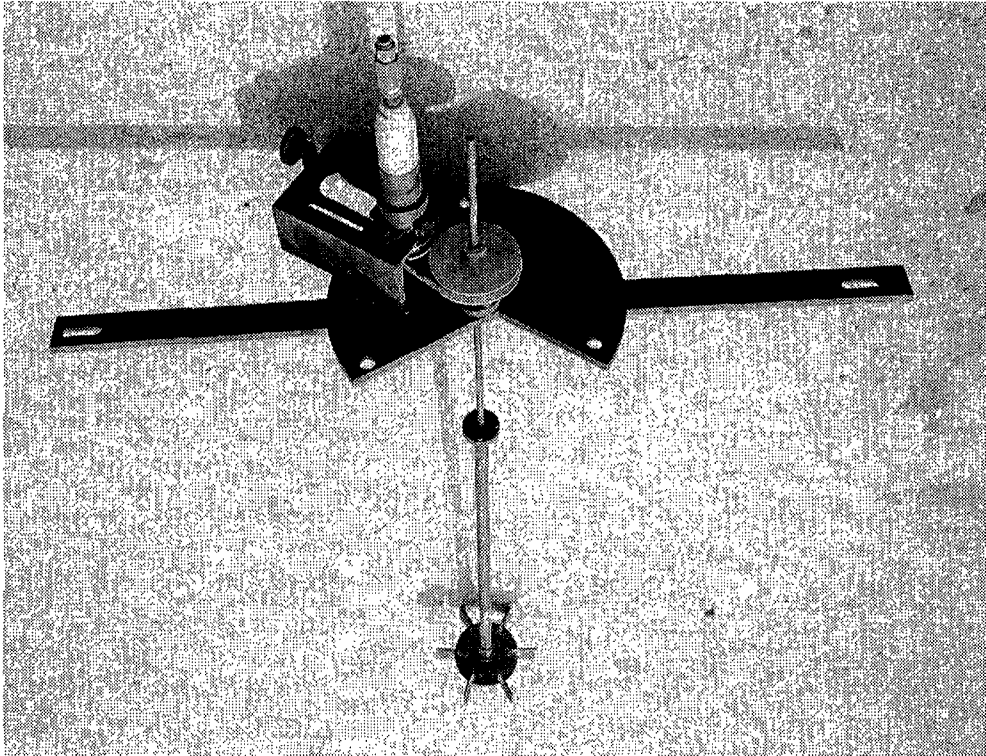


사진 IV-1-2. Impeller 사진.

◇ 조업조건

- 정련온도 : 670-700 °C
- Ar gas 취입유량 : 1 l/min
- Impeller stirring : 150 - 250 rpm
- Mixing time : 10 - 30 minutes
- Settling time : 10 - 60 minutes

나. 용해 및 정련순서

(1) 우선 용해로 도가니 바닥 및 옆벽에 붙어있는 sludge, 응고된 잔탕 및 산화철 등을 깨끗이 분리 제거한다. 특히 도가니 내벽의 청소상태가 스크랩 용해 시 용탕 중에 존재하는 Fe 함량에 큰 영향을 미치므로 가능한 한 산화철을 완전히 제거하고 용해작업을 시작해야 한다. 도가니 내벽 산화철 층을 제거할 때는 특히 합금층이 손상되지 않도록 각별히 주의해야 한다. 도가니 내벽 청소는 가능한 한 용해작업 시작 직전에 하는 것이 바람직하다. 내벽 청소가 완료된 다음 flux를 도가니 바닥 및 옆벽에 충분히 살포하고 나서 적정량의 스크랩을 장입하고 용해로를 가열하기 시작한다. 이 때 스크랩 대신 이전 작업에서 제조한 일정량의 재생지금을 도가니 하부에 장입하고 용해로를 가열하여 어느 정도의 용탕 pool을 신속히 형성시키고 난 다음 스크랩을 장입하면 스크랩의 용해시간을 상당히 단축시킬 수 있다. 용해로에 장입하는 모든 스크랩은 미리 충분히 예열해야 하는데 이는 스크랩 표면에 묻어 있을 수도 모르는 수분을 증발 제거시키고 아울러 용해로의 열부담(thermal load)을 경감시켜 스크랩 용해시간을 상당히 단축시킬 수 있기 때문이다.

(2) 일단 용해로에 장입한 스크랩이 하강하면서 용해되기 시작하면 계속해서 스크랩을 추가로 장입한다. 이 때 적절한 양의 flux를 곁고루 살포하면

스크랩의 산화손실을 줄일 수 있다. 단, 스크랩의 추가 장입은 가능한 한 횟수를 적게하되 1회 장입량을 최대한으로 해서 스크랩의 예열효과를 극대화하는 것이 바람직하다. 너무 자주 스크랩을 장입하면 대기와의 접촉에 의한 스크랩 및 용탕면의 산화손실 및 도가니 내부의 온도강하를 유발할 수 있다. 마그네슘합금 스크랩 용해 시 사용하는 flux는 흡습성이 매우 강한 염화물이므로 반드시 미리 예열하여 수분을 모두 제거한 후 사용해야 한다.

(3) 장입한 스크랩이 모두 용해되면 용탕온도를 약 700℃로 유지하고 미리 충분히 예열한 용탕교반기를 용해로 상부에 설치한 다음 교반을 시작한다. 이 때 미리 예열한 알곤가스 취입기도 함께 용탕 중에 침적시킨다. 교반기의 적정회전수는 150 - 250 rpm 정도인데 공압모터에 공급되는 압축공기의 압력으로 속도를 제어하며 알곤가스 취입유량은 유량계를 보고 조절한다. 단, 압축공기 내에 수분이 있을 경우 안전사고의 원인이 되므로 필터, 공기건조기 및 냉각기를 거쳐 수분이 완전히 제거된 압축공기를 사용해야 한다. 한편 용탕교반기의 설치 위치는 교반기날개(impeller)가 도가니 바닥으로부터 용탕 높이의 약 1/3에 위치하도록 하고 알곤가스취입기 노즐의 위치는 교반기날개로부터 약 10cm 아래에 위치하도록 한다.

교반 초기에 미리 정한 양의 Al-Be 및 Al-Mn 모합금을 알루미늄 foil에 싸서 용탕에 던져 넣는다. Be의 첨가는 용탕표면에 비교적 질긴 BeO 막을 형성시켜 용탕의 산화반응을 억제하는 기능이 있으며 Mn의 첨가는, 스크랩 내 부족한 Mn량을 보충하는 기능과 용탕 중 불순물로 존재하는 Fe를 Al-Fe-Mn 화합물로 형성시켜 분리 제거하는 기능을 갖고 있다. 용탕의 교반이 시작되면 flux를 연속적으로 조금씩 첨가하는데 가능하면 용탕표면에 균일하게 산포하는 것이 좋다. 정련교반 공정 중 flux 첨가량은 사용하는 스크랩의 종류에 따라 다소 차이는 있으나 스크랩 장입량의 1% 내외가 적당하며 총 flux 사용량은 2-6% 정도가 되도록 한다. 한편, 스크랩의 Al 성분이

합금의 성분규격보다 낮은 경우에는 추가로 Al을 첨가하면 된다. 용탕교반 및 알콘가스취입 시간은 10 -30 분 정도가 적합하다. 사진 (IV-1-3)에 실제 교반 중인 용탕표면의 사진을 나타내었다.

(4) 교반공정이 끝나면 교반기 및 알콘가스 취입기를 제거하고 용탕표면에 소량의 flux를 끌고루 뿌린 다음 용해로 cover를 덮고 10 - 60분 정도 정체시켜 flux와 sludge가 함께 응집되어 도가니 바닥에 침강되도록 한다. 이 때 적절한 용탕온도의 유지가 매우 중요한데 온도가 너무 높으면 용탕의 산화 손실이 커지고 너무 낮으면 용탕의 점성이 높아 flux와 sludge의 응집체가 도가니 바닥에 가라앉을 때까지 걸리는 시간이 너무 길어지게 된다.

(5) 정체기가 완료되면 미리 예열된 sludge 제거용 삽을 사용하여 용탕 바닥에 침강되어 있는 sludge를 제거한다. 그리고 나서 다시 용해로 cover를 덮은 후 10분 정도 다시 정치시킨다. 정치시키는 동안 예열된 주형을 주조작업을 할 수 있는 위치에 정렬시켜 놓고, 유황, 유황주머니 등 주조에 필요한 모든 도구를 준비한다. 주조에 적합한 용탕온도는 약 650 - 700℃ 정도이다.

(6) 주조를 시작하기 전에 용탕표면에 존재하는 dross를 미리 예열된 skimmer로 제거하여 용탕표면을 깨끗하게 하고, 미리 예열한 족자(scoop)로 용탕을 퍼내어 주형에 부어 응고시킨다. 이 때 도가니 내 용탕표면과 주형 내 응고하는 용탕표면을 보호하기 위해 소량의 유황분말을 끌고루 산포한다. 응고가 완료된 ingot를 주형으로부터 분리하고 나서 주형을 200℃ 이하로 강제냉각시킨 다음 다시 사용한다.

(7) 주조 작업이 끝나면 도가니 내부에 남아 있는 잔탕을 모두 퍼 내어 주형에 부어 응고시킨 후 따로 보관한다. 아울러 도가니 내벽에 붙어 있는 용탕 찌꺼기를 모두 제거하여 다음 작업시 도가니 내부청소작업이 쉽게 진행되도록 한다.

다. 주형과 족자의 코팅 및 예열

주형 내부는 wire brush를 사용하여 깨끗이 청소하고 먼지를 완전히 제거한 다음 BN 이형제를 뿌린 다음 주형예열기로 150 -200 ℃ 정도로 예열한다. 예열된 주형은 주조작업을 하기 직전에 압축공기로 내부를 불어 내어 먼지를 제거한다.

족자(scoop)는 이전 작업에 사용하였을 경우 붙어있는 sludge를 깨끗이 제거한후 TiO₂ 분말을 풀어 놓은 수용액을 사용하여 족자의 목부분까지 완전히 적시고 나서 LPG 버너로 충분히 예열하는 작업을 2회정도 반복 실시한다. 코팅층이 너무 두껍게 형성되면 열충격에 의해 쉽게 코팅층이 분리되므로 주의해야 한다. TiO₂ 용액은 사용하여 전에 충분히 저어 분말이 침강되지 않도록 한다.

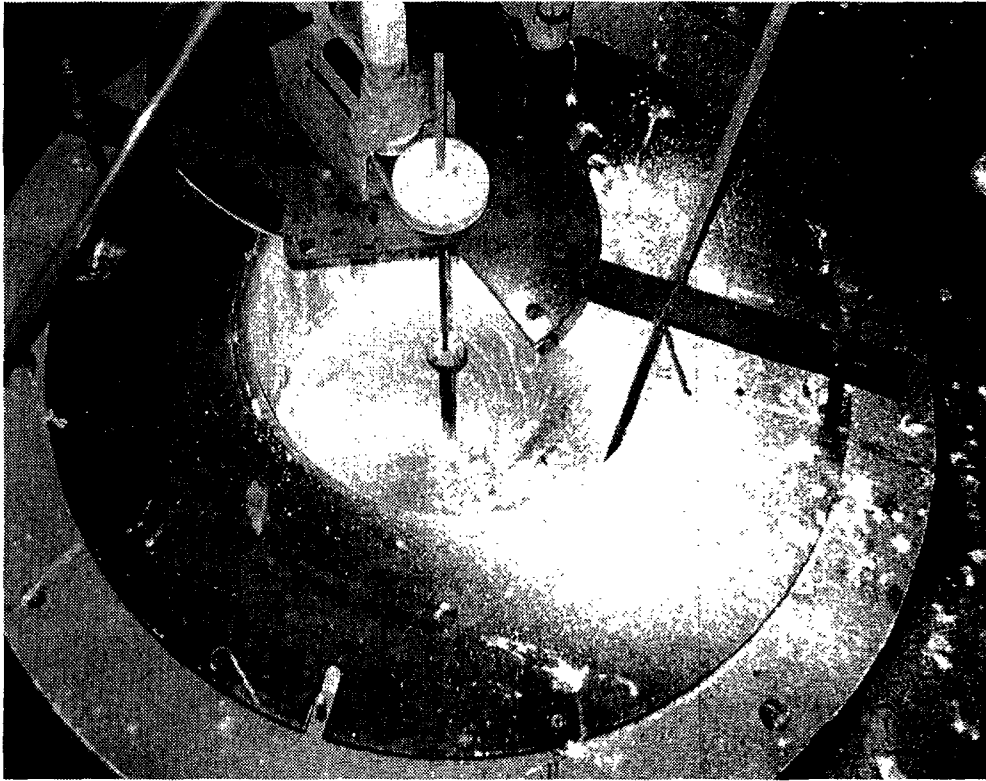


사진 IV-1-3. 교반 및 아르곤 가스 bubbling 작업공정.

제 2 절 Pilot Plant 시험 결과

1. 적정 flux 사용조건에의 결정

전 단계에서는 flux 사용량을 투입된 AZ91D 스크랩당 2.0-3%로 일정하게 유지한 상태로 flux 용해/정련을 시도하였었다. 본 연구에서는 flux도 부원료의 하나이므로 부원료 사용량 절감 차원에서 flux 사용량을 감소시킬 수 있는지를 확인하고자 하였다. 또한 국내에서 발생하는 스크랩의 비표면적(스�크랩 단위 중량당 표면적)이 일정하지 않아, 이는 용해시 산화물 발생량이 스크랩별로 달라지게 됨을 의미한다. 따라서 본 연구에서는 스크랩 비표면적의 변화에 따라 flux 사용량 변화 또한 조사하고자 하였다. 적정 flux 사용량의 평가는 지금내 salt 함유량을 평가함으로써 구했으며, 그 방법을 하기한 다.

가. 잔류 salt 함량

본 과제에서 채택한 flux 이용 스크랩 용해/정련법은 용해 시 형성되는 산화물을 flux를 이용 노 저부에 침강시키는 방법으로, 조업 중 제어를 잘못하면 잔류 flux가 재생지금에 혼입될 수 있는 가능성이 있는 공정이다. 따라서 매회 시험조업으로 생산한 재생지금의 잔류 flux 함량을 분석 조사하여 적절한 공정제어 조건을 확립해야 한다. 이러한 목적을 달성하기 위한 잔류 salt 함량 분석법은 다음과 같다.

가공된 지금 표면을 humidity cabinet 내에서 장시간 노출시키면, 지금 중에 함유되어 있는 잔류 flux(C1계 salt)는 가공된 지금표면에서 dark center

를 지닌 white spots로 나타나고, white spots의 직경과 개수를 측정하여 Norsk Hydro에서 정한 기준을 근거로 Cl함량을 추정한다. 주괴 내의 잔류 flux(salt inclusion) 함량을 측정하는 절차는 다음과 같다.

- ① 우선 주괴 바닥 면을 3 -4 mm 정도 표면을 연삭한다. 이 때 표면적이 약 150 mm² 정도가 되게 주괴 시료 크기를 정한다. 재생지금의 바닥 면을 가공하는 이유는 salt의 비중이 용탕의 그것보다 커서 대부분의 salt inclusion은 바닥에 가라앉기 때문이다.
- ② 표면연삭 후 sand paper(# 300 - #600)로 가공면을 연마하여 이물질 및 지문에 의한 유기물질을 완전히 제거한다.
- ③ 전처리가 끝난 시편을 humidity cabinet(Na₂S₂O₃ 포화용액을 사용하여 상대습도를 약 80%로 유지)내에 가공한 면이 위로 향하도록 넣고 20 °C에서 24시간 보관한 후 꺼내 white spots을 관찰한다.

나. Flux 사용량에 따른 지금내 잔류 salt 함량 변화

스크랩의 비표면적을 측정해 본 결과 1-16cm²/g 범위에 있었다. Sprue 나 runner쪽은 비표면적이 1-4cm²/g 범위였고, overflow 쪽은 6-16cm²/g, 불합격된 제품은 제품에 따라 변하나 복잡한 형상의 정밀 소형부품인 경우에는 6-8cm²/g, 박육부품인 경우에는 약 13cm²/g로 관찰되었다.

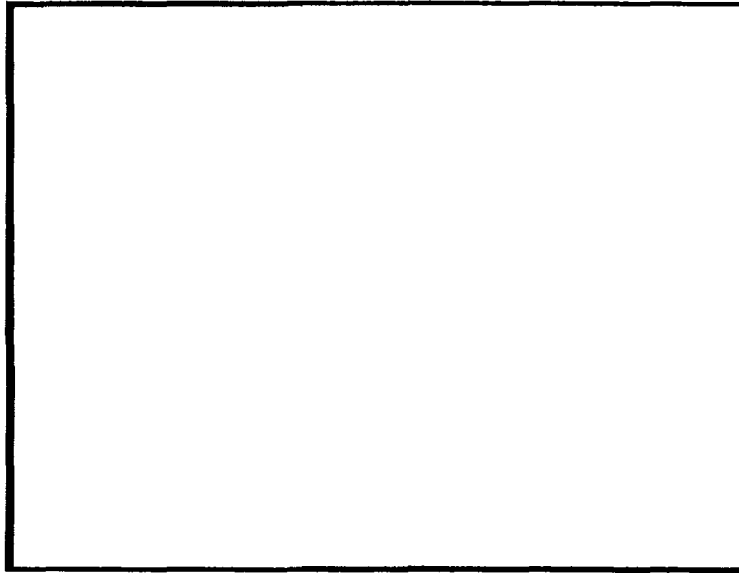
먼저 비표면적이 1-4cm²/g 범위에 있는 스크랩을 대상으로 flux 사용량을 스크랩 중량당 중량 백분율로 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%로 변화시키면서 일회 분당 250kg을 용해하고 전술한 바와 같이 교반 및 아르곤 가스 취입을 하였다. 그 결과 1.0%의 flux를 사용하였을 때 얻어진 재용해지금중 일부를 채취하여 salt 함량 분석을 한 결과 salt 함량이 모두 2000 ppm을 초과하는 것으

로 조사되었다. 이러한 분석은 족자를 이용하여 지금을 제조할 때 지금의 제조순서를 표시하지 않았기 때문에 어느 정도의 범위에서 salt 함량이 20 ppm 이하로 되는 건전 재생지금을 제조할 수 있는지를 파악할 수 없었다. 따라서 1.5% flux를 사용할 때는 지금제조순서를 표시한 후 적당한 간격으로 salt 함량 분석을 시도하였다. 그 결과를 그림 IV-2-1에 나타내었다. 그림에서 검은 색으로 나타나는 부분이 salt가 있던 자리이다. 그림에서 보듯 20개의 지금을 제조할 때까지는 재생지금내 salt 함량이 0ppm이었으나, 30개째의 재생지금에서는 20ppm으로 되었고, 34개째의 지금에서는 60ppm으로, 40개째의 지금에서는 2130ppm으로 급격히 상승하였으며 마지막 지금에서는 2130ppm 이상의 다량의 salt가 검출되었다. 이 경우 재생정련지금의 회수율은 지금내 salt 허용치가 20ppm 이하이고, 지금 하나당 무게가 4kg 인 점을 고려하면 약 48%(=30개×4kg/개÷250kg×100%)로 된다. 반면 flux 사용량을 2%로 증가시키고 용해/정련/탈가스 조작을 한 경우 57개의 재생지금을 제조하였으며 처음(1번째), 중간(28번째), 그리고 마지막(57번째) 재생지금내 salt 함량을 분석하여 그 결과를 표 IV-2-1에 나타내었다. 표에서 보듯 salt 함량은 10ppm 이하로 되어, flux 사용량이 2%일 때는 91.2%(=57개×4kg/개÷250kg×100%)의 회수율로 salt 함량면에서 만족할 만한 재생지금을 제조할 수 있음을 알 수 있다. Flux 사용량을 2.5%로 증가시킨 경우, 총 60개의 재생지금을 제조하였고, 마지막 7개의 salt 함량을 분석하여 그 결과를 표 IV-2-1에 나타내었다. 마지막 7개의 지금을 선택한 것은 flux는 AZ91D 용체 보다 밀도가 무거워 도가니 저부에 모이기 때문에 도가니로부터 족자를 이용하여 pouring시 지금내 flux가 혼입될 가능성이 커지기 때문이다. 이런 이유로 일반적으로 도가니 저부에 잔탕을 30-40kg 정도 남겨 둔다. 표에서 보듯 salt 함량은 10ppm 이하로 되어 flux 사용량이 2.5%일 때는 96%(=60개×4kg/개÷250kg×100%)의 회수율로 salt 함량면에서 만족할 만한 재생지

금을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 또한 KIST 분석센터에 flux 사용량이 2.5%일 때 얻어진 마지막 7개 지점에 대해 Cl 함량분석을 의뢰한 결과 모두 검출한계치인 5ppm 이하로 되었음을 확인할 수 있었다.

한편 상기와 같이 동일한 비표면적을 갖는 스크랩을 flux를 사용하여 용해/정련할 때 flux 사용량에 따라 지금내 salt 함량이 변하고 회수율이 변화하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. Flux는 용해온도에서 점성이 높은 액체여서, 교반 및 아르곤 가스 취입 공정에서 5-30mm의 입자로 분쇄된다. 여기에 용체중에 떠 다니는 비금속개재물이 부착하게 되고, 교반이 끝나고 정치시킬 때 AZ91D 보다 무거운 flux는 도가니 저부로 침강하게 된다. 본 연구의 경우 flux의 사용량이 적을 때는 정치시 flux가 저부로 침강하기 보다는 용체 상부로 부상하는 현상을 관찰할 수 있었는데, 이때 flux 내에는 다량의 AZ91D 합금이 액적 상태로 존재하였다. 반면 flux 사용량이 적당할 때는 flux는 도가니 상부로 거의 떠오르지 않고 저부로 침강함을 관찰하였다. 즉, flux 사용량이 적을 때는 flux당 흡수해야 하는 비금속개재물의 함량이 증대하게 된다. 또한 비금속개재물은 단독으로 흡수되는 것이 아니고 Al의 드로스와 같이 마그네슘 합금 액적 표면을 비금속개재물이 싸고 있는 형태로 존재하여 flux 단위 부피내 마그네슘 합금 액적의 분율도 flux 사용량이 감소하면 증가하게 된다. 이는 flux의 겉보기 밀도를 감소시키는 역할을 하게 되어 용체내로의 침강을 방해하게 된다. 실제로 교반정련시 flux 사용량이 적을 때는 다량의 flux가 교반에 따른 용체의 흐름을 따르지 않고 표면에 떠 다니는 것이 관찰되고, 표면에 있는 flux에서 발화되는 현상을 관찰할 수 있었다. 따라서 스크랩에 함유된 산화물의 함량에 따라 적당한 flux 사용량이 존재할 것이고, 비표면적이 1-4cm²/g 범위일 때의 적절한 flux 사용량은 2-2.5%로 됨을 실험적으로 관찰하였다. 이런 관점에서 비표면적의 변화에 따른 flux 사용량 변화를 조사하였다. 그 결과 비표면적이 5-7.5cm²/g인

overflow나 불합격된 제품의 경우는 적정 flux 사용량이 3.0-3.5%, 12-16cm²/g인 박육 불량부품 및 overflow의 경우에는 5-6%의 flux 사용이 적합함을 알 수 있었다.

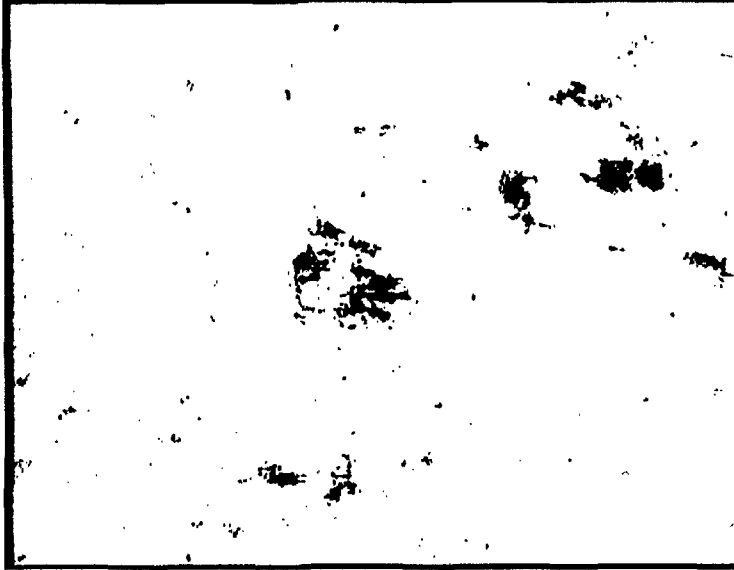


(a) 10번째 및 20번째 지금

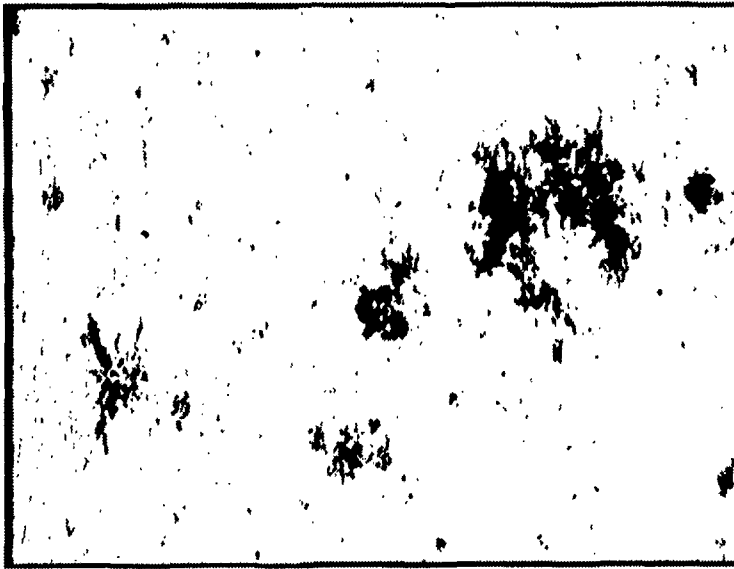


(b) 30번째 지금

그림 IV-2-1. Pouring 양에 따른 지금내 salt 함량 변화 (flux 사용량:1.5%)

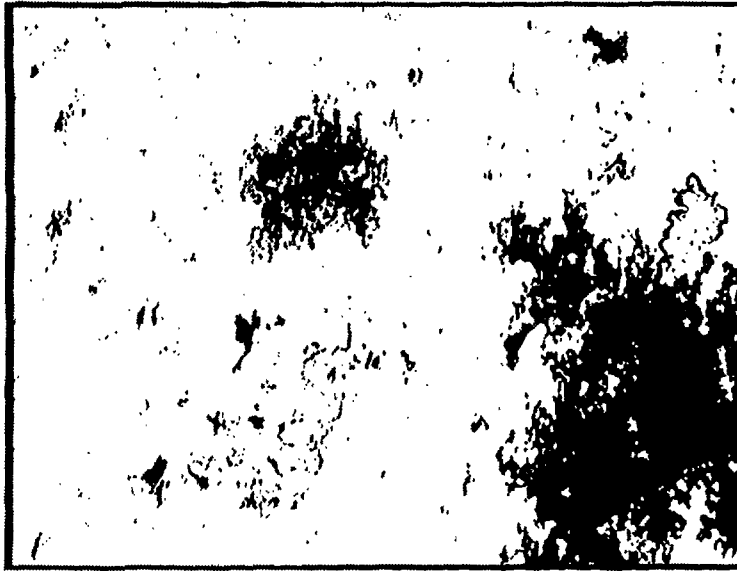


(c) 34개째 지금



(d) 40개째 지금

그림 IV-2-1. (계속).



(e) 마지막 지금 (잔탕처리전)

그림 IV-2-1. (계속).

표 IV-2-1. 재생지급내 salt 함량.

Flux 사용량		Salt inclusion 수			추정 flux 함유량(ppm)	품질평가
		>5 mm	2-5 mm	< 2 mm		
2%	처음지급	0	0	3	<5	합격
	중간지급	0	0	1	<5	“
	마지막지급	0	0	6	<5	“
2.5% (마지막 7개 지급)	1	0	0	6	<5	“
	2	0	0	5	<5	“
	3	0	0	1	<5	“
	4	0	0	5	<5	“
	5	0	0	2	<5	“
	6	0	0	13	<10	“
	7	0	0	4	<5	“

2. 조피방법의 개선

Flux 용해/정련후 지금제조시 즉, pouring 도중 도가니내부에서의 발화. 족자 내/외부에서의 발화 등에 의해 조업의 안정성을 해치고, 발화손실에 의해 수율을 저하시키는 단점이 전 단계 연구에서 발견되었다. 이의 해결을 위해 본 연구에서는 족자 취급방법을 개선하고, 보다 적극적으로는 용탕펌프를 도입하고자 하였다.

가. Ladling 법의 개선

전 단계 연구 및 본 연구의 초기 단계에서는 하나의 족자를 이용 연속하여 6-7개의 지금을 제조하였었다. 이때의 문제점으로는 평균적으로 3개 정도의 지금을 제조할 때까지는 족자 내외부에서의 용탕발화가 거의 관찰되지 않았으나 4개째의 지금을 제조할 때는 용탕 내외부의 발화가 심해져, 지금의 질을 저하시키고, 진화에 시간을 소비하여 작업시간을 증대시키는 단점이 있었다. 이는 족자의 온도상승에 기인한 것이라 판단하여 본 연구에서는 하나의 족자로 연속적으로 출탕하는 대신 여러개의 족자를 사용하여 족자 하나당 2-3회 출탕으로 한정하였다. 사용한 족자의 내부를 청소하여 작업장의 한편에 보관한 후 족자의 온도가 식으면 재사용하는 방법을 택하였다. 이러한 방법으로 출탕시 족자 내외부에서의 용탕발화를 억제할 수 있었고, 250kg을 출탕하는 경우 출탕시간을 90-120분에서 20-30분으로 단축시킬 수 있었다.

나. 용탕펌프의 도입

족자를 이용하여 지금을 제조하는 경우 전술한 바와 같이 여러개의 족자를 동시에 사용하면 족자에서의 용탕발화를 억제하여 작업이 용이해지고, 회수율을 상승시킬 수 있음을 확인하였다. 그러나 melt의 양이 증가하는 경우 족자를 이용하면 작업시간이 ladling 횟수에 비례하여 증가하고, 작업자의 숙련도에 따라 지금의 질이 좌우되는 단점이 있어 본 연구에서는 용탕펌프의 사용을 고려하였다.

용탕펌프란 마그네슘 용체를 대기과 접촉없이 용해로로부터 주조장치의 입구까지 운반하는 장치를 말하는 것으로, 이 장치의 채용으로 발화성이 강한 마그네슘 합금 용체의 취급이 용이해 진다. 본 연구의 참여업체인 (주)두원산업에서는 용탕펌프와 관련하여 2개의 특허를 보유하고 있어, 본 연구에서는 (주)두원산업에서 보유한 2 종류의 용탕펌프 중 하나를 선택하여 정련 후 pouring 공정에 적용하고자 하였다. 그 용탕펌프는 부력과 가스압력을 이용하는 것으로 그 개략도를 그림 IV-2-2에 나타내었고 기본 원리는 다음과 같다. 그림에서 보듯 용탕펌프 케이스가 마그네슘 용체에 담기면, 저부에 존재하는 연강제 구는 구의 위치와 용해용 도가니에 차 있는 마그네슘 용체의 위치와의 차이에 의해 위쪽으로 부상하게 되고, 연강제 불과 연강제 불 지지대 사이에 틈이 발생하여 그 사이로 마그네슘 용체가 이동, 용탕펌프 케이스를 채우게 된다. 용탕펌프 케이스내의 용체 높이는 도가니내의 용체 높이와 같아지게 된다. 이때 용탕펌프 케이스 내부에 압력을 가하면 연강제 구는 압력에 의해 바닥을 막게되고 케이스 내부의 용체는 압력차에 의해 도관을 따라 케이스 외측으로 이동한다. 출탕구쪽에 몰드를 설치하면 몰드에 맞는 형이 제조된다. 출탕량은 가하는 가스의 압력, 압력이 걸린 상태로 유지하는 시간 등에 의해 조절할 수 있다. 그 상세한 내용은 참여업체의 기밀에 속하

는 사항이므로 여기서는 약한다. 이러한 용탕펌프를 AZ91D 스크랩 용해/정련 공정에 도입할 때는 다음의 수순으로 한다. 용해된 스크랩의 정련을 위해 채택된 교반 및 아르곤 가스 취입에 의한 탈수소작업이 완료된 후 flux의 침강분리를 위해 정치시키게 된다. 30분 정도의 정치시간이 경과하면 그림 (IV-2-2)의 용탕펌프를 도가니에 도입한 후 용탕펌프의 온도가 용체의 온도와 같아지도록 30분 정도 유지한다. 그후 상기한 방법으로 정련된 용체를 펌핑하여 지금을 제조한다. 용탕펌프를 이용하여 지금제조시 연속조괴장치를 사용하였다 (그림 IV-2-3). 연속조괴장치는 분당 최대 6개의 지금제조용 주형이 이동할 수 있도록 설계/제작하였다. 현재의 연속조괴장치에는 주형예열장치가 부착되어 있지 않아 주형은 가스 토치를 이용하여 가열하였고, 분당 2개의 주형이 이동하도록 속도를 제어하여 용탕펌프를 이용하여 주조하였다. 180kg의 용체를 pouring 하는데 걸리는 시간은 약 30분 정도였다. 이상의 실험을 통해 용탕펌프와 연속조괴장치의 도움으로 마그네슘 용체의 산화손실을 최소화하면서 연속적으로 지금을 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다. 전술한 바와 같이 현재의 연속조괴장치에는 주형예열장치가 부착되어 있지 않아 향후의 실험에서는 연속조괴장치를 적극적으로 사용하지 않았고, 단지 연속조괴장치의 유용성만 확인하였다. 향후 스크랩 처리물량이 증대되어 스크랩 처리기술이 상용화될 때는 예열장치를 도입하고 마그네슘 합금 응고시 재산화방지를 위한 분위기 유지 챔버의 설치 또한 필요하리라 판단된다. 또한 이러한 종류의 용탕펌프의 사용시 가스 압력에 의해 마그네슘 용체가 출탕 파이프를 충전하는 거동을 수모델 시험에 기초하여 수치해석한 자료를 부록에 수록하였다.

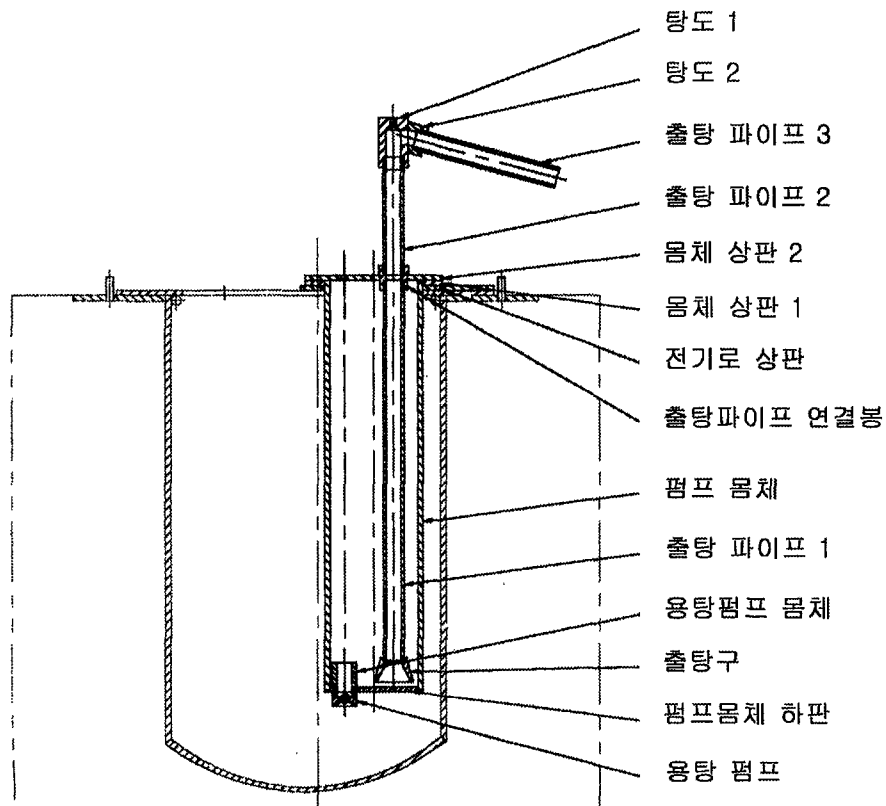


그림 IV-2-2. 용탕펌프 개략도.

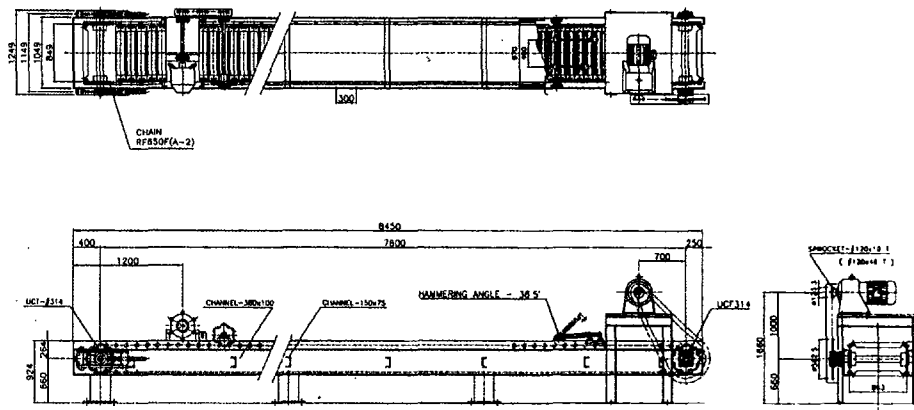


그림 IV-2-3. 연속조괴장치 도면.

다. 1일 2batch 조업 시험

본 연구의 초기 단계에서는 250kg을 출탕하여 조괴하는데 약 90-120분이 소요되어 1일 2batch 조업을 하는 것이 불가능하였다. Ladling 방법을 개선하거나 용탕펌프를 도입함으로써 출탕/조괴에 소요되는 시간을 약 1/4인 30분으로 줄일 수 있게 되었고, 여기에 힘입어 1일 2batch 조업을 계획하게 되었다. 먼저 족자를 이용하여 1일 2batch 시험을 하는 경우 다음과 같은 순서로 진행하였다.

먼저 용해로 온도제어기를 이용하여 새벽 부터 노의 온도를 상승시킨다. 약 08:00에 잔탕 약 30kg을 포함한 도가니의 온도가 700℃에 달하도록 한다. 그후 전술한 바와 같이 스크랩을 장입하면서 250kg을 4시간에 걸쳐 용해하고, 교반 및 아르곤 취입에 의해 정련하고 정치시킨다. 점심식사 후 드로스 및 슬러지를 제거하고 다시 10여분간 정치시킨 후 족자를 이용하여 지금을 제조한다. 주조 직후 다시 스크랩을 투입하여 2번째 용해를 시작한다. 2번째는 150kg의 스크랩을 2시간 30분에 걸쳐 용해한다. 정련조작을 거친 후 족자를 이용하여 2번째 지금을 제조한다. 재용해정련지금 및 주변을 정리하면 18:00-18:30에 모든 작업이 완료된다.

용탕펌프를 사용하는 경우도 동일하게 진행된다. 단지 차이점은 처음 지금 제조후 용탕펌프를 도가니 밖으로 꺼내어야 한다. 왜냐하면 2번째 용해시 청정하지 않은 용탕이 용탕펌프의 흡입구를 통해 용탕펌프 케이스내로 들어가기 때문이다. 첫 번째 지금 제조후 용탕펌프를 도가니 밖으로 꺼내면 용탕펌프 케이스에 부착된 마그네슘에 의해 발화가 진행된다. 따라서 두 번째 스크랩을 장입하면서 용해하는 동시에 발화에 의해 생성된 마그네슘 산화물을 용탕펌프 케이스 외측으로부터 제거하는 케이스를 청소하는 작업을 동시에 병행하여야 한다. 두 번째 용해/정련 작업이 완료되면 청소된 용탕펌프를 용

탕중에 담그고, 30분 정도 예열하여 용탕펌프의 온도가 용탕의 온도까지 상승하면 지금 제조를 시작한다. 용탕펌프를 사용하는 경우 용탕을 대기과 접촉시키지 않고 지금을 제조할 수 있는 장점이 있으나, 본 연구와 같이 단속식으로 조업하는 경우는 용탕펌프의 사용이 효과적이라 하기 어렵다. 따라서, batch당 용해량이 많거나 연속식으로 조업하는 공정이 개발되면 용탕펌프의 유용성을 충분히 발휘할 수 있으리라 기대된다.

3. 재생정련지금 평가

가. 화학성분

표 IV-2-2에 pilot plant 조업으로 제조한 재생지금의 성분분석결과를 ASTM 규격과 스크랩의 성분분석결과와 함께 나타내었다. 표에서 보듯 사용한 스크랩의 Al은 8.5-9.1%, Zn는 0.6-0.76%, Mn은 0.13-0.19%, Fe는 0.0004-0.008% 범위에 있었다. ASTM B93과 비교해 보면 Mn 함량이 조금 낮고, Fe 함량은 조금 높음을 알 수 있다. 이를 ASTM B93규격에 맞도록 하기 위해 전술한 바와 같이 소량의 Mn을 첨가한다. Mn 첨가는 금속 순수 Mn을 첨가하여도 되나 본 연구에서는 Al-20%Mn 합금을 사용하였다. 용체 내 Mn 함량이 0.2%가 되도록 Mn을 첨가한 시험 1의 경우 채용해 정련지금 내 Mn 함량은 0.16%로 되어 ASTM 규격에 0.01% 미달함을 알 수 있다. 이는 첨가한 Mn 모두가 용체중으로 용해되지 않기 때문인 것으로 판단된다. Mn의 함량이 0.25-0.3%가 되도록 첨가한 경우 표의 2-11 결과에서 보듯 모두 ASTM B93 규격을 만족함을 알 수 있다.

그림 IV-2-4에는 9%Al 함유 마그네슘 합금내 Mn 및 Fe 상호용해도 곡선을 나타내는 그림 III-1-31을 다시 나타내었다. 또한 그림에는 스크랩의 Mn 및 Fe 조성을 나타내었고, 그림에서 빗금 친 부분은 본 pilot plant 시험을 통해 제조된 채용해 정련지금내 Mn 및 Fe 함량을 나타낸 것이다. 그림으로부터 Mn의 타겟트 조성이 0.25-0.3%가 되도록 첨가하고, 670-700℃ 범위에서 조업하면 ASTM 규격에 적합한 재생지금을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다. 이로부터 본 연구에서 구한 그림 III-1-31의 조업 다이어그램은 실 조업에 유용하게 적용할 수 있음을 재차 확인하였다.

재생 정련지금내 salt 함량 및 수소 함량을 평가해 보면, 스크랩 비표면적의 변화에 대응하여 적절히 flux 사용량을 제어한 결과 모두 10ppm 이하로 되었다. 또한 지금내 수소함량은 100여개의 시료를 분석하여 평균값을 구해본 결과 6.435 ppm 이었고, 표준편차는 3.45ppm 이었다. 일차지금내 수소함량이 2-8ppm 수준임을 고려하면 용체 교반 및 아르곤 가스 취입으로 일차지금과 버금가는 수소함량을 가진 재용해 정련지금을 제조할 수 있었다. 이 외에도 제3장 제1절 및 제2절에서 서술한 바와 같이 AZ91D 용체로부터 재생지금내로 혼입되는 금속간화합물 함량은 5-8ppm 수준, 비금속개재물 함량은 2-15ppm 수준이었다. 이 값을 salt furnace를 이용 스크랩 정련시 얻어진 값과 비교해 볼 필요가 있다. Salt furnace를 이용하여 다이 캐스팅시 발생한 스크랩을 처리하는 공정은 가장 정련효과가 좋은 것으로 알려져 있고, 이 경우 일차지금과 버금가는 정련지금의 제조가 가능하다고 알려져 있기 때문이다. Salt furnace의 경우 용체중에 부유하는 금속간화합물 함량은 8 ppm 이하, 비금속개재물 함량은 3.5 ppm 이하라 보고하고 있다. 금속간화합물 함량은 비슷한 수준이나 비금속개재물 함량은 본 연구의 하한치에 접근하고 있음을 알 수 있다. 이상으로부터 교반 및 아르곤 가스 취입을 병행한 flux 용해/정련법은 다이 캐스팅시 발생하는 스크랩을 정련하여 재생지금을 제조하는데 무리가 없음을 확인할 수 있다. 단 비금속개재물 함량이 일차지금에 비해 소량 증가하였음을 확인하였다.

일차지금에 비해 본 연구에서 제조한 재생 정련지금내 비금속개재물 함유량의 소량증가가 다이 캐스팅 공정에 어떠한 영향을 미치는가를 정량화하기는 어려우나 다음절에서 이 부분에 대해 논의하고자 한다.

표 IV-2-2. 채용해정런지금의 성분 분석치.

(w/o)

sample	Al	Zn	Mn	Si	Fe
ASTM	8.5 - 9.5	0.45 - 0.9	0.17 - 0.4	0.05 max	0.004 max
Scrap	8.5 - 9.1	0.6-0.76	0.13 - 0.19	0.008 - 0.022	0.0004 - 0.008
1	8.42	0.72	0.16	0.015	0.0026
2	8.50	0.71	0.17	0.015	0.0023
3	8.68	0.72	0.18	0.013	0.0017
4	8.82	0.76	0.18	0.013	0.0019
5	9.34	0.75	0.23	0.026	0.0024
6	9.42	0.75	0.24	0.011	0.0015
7	9.09	0.76	0.18	0.012	0.0028
8	8.82	0.72	0.18	0.008	0.0024
9	8.68	0.78	0.20	0.008	0.0037
10	9.0	0.77	0.17	0.012	0.0034
11	8.60	0.74	0.17	0.015	0.0022

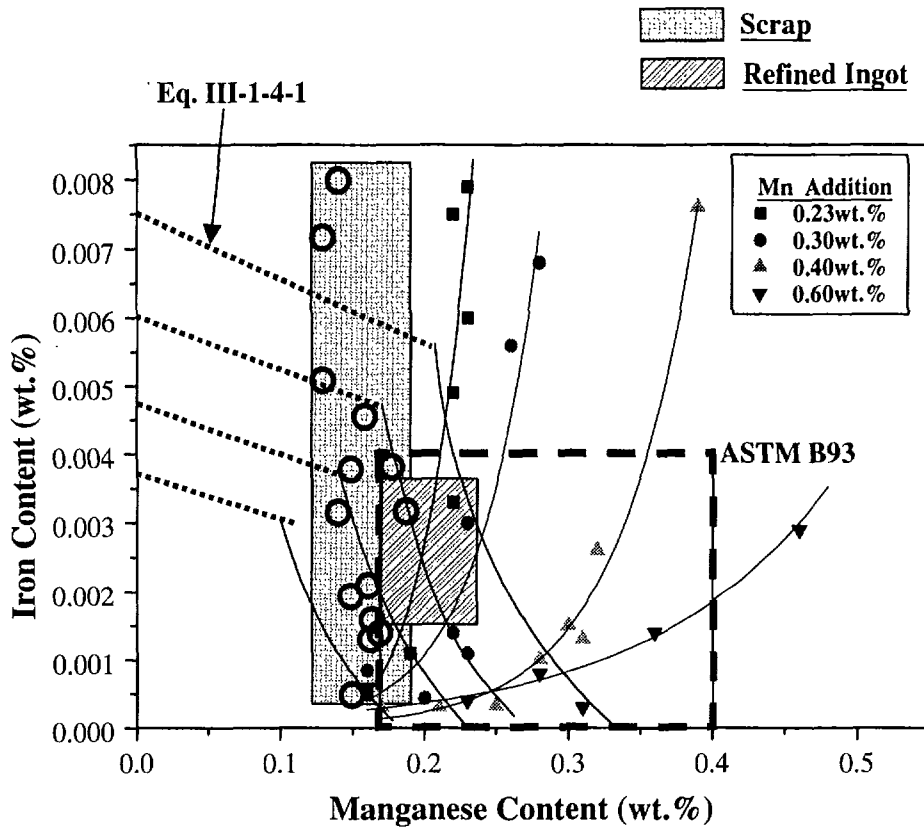


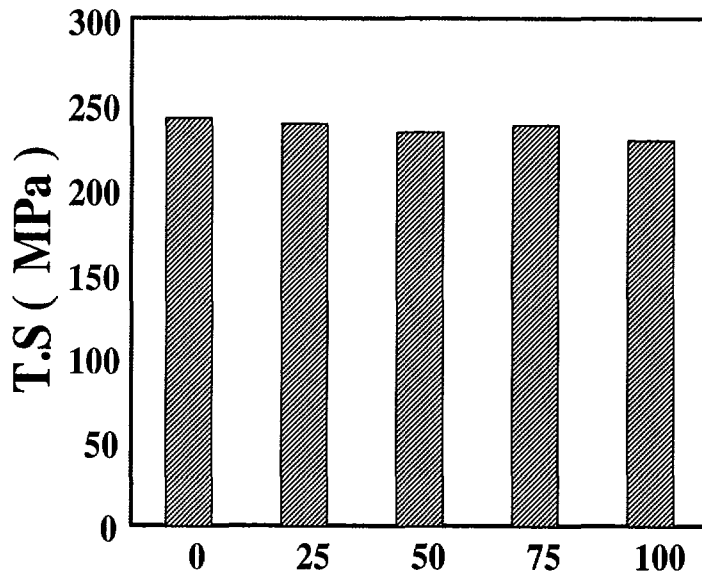
그림 IV-2-4. 적정 Mn 첨가량을 나타내는 모식도.

나. Die casting 부품 적용시험

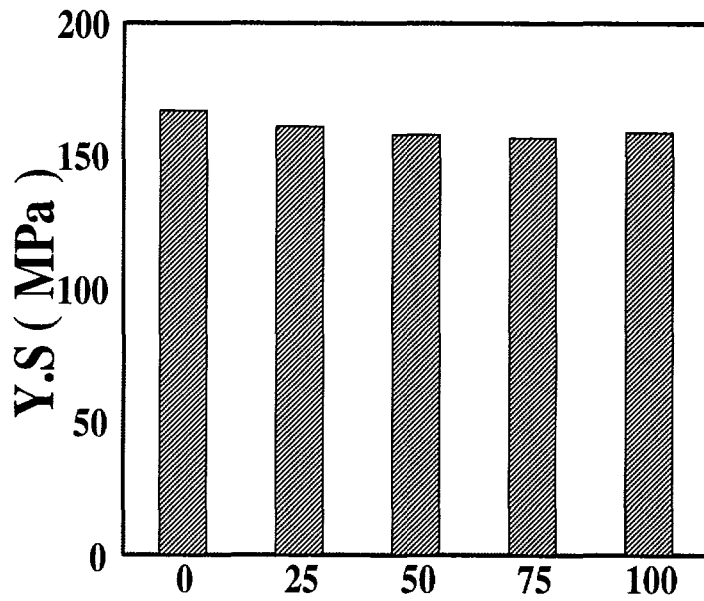
본 연구과제를 통해 시험 생산한 재생지금(secondary ingot)의 품질을 종합적으로 평가하고 실제 die casting 부품으로 사용하는데 적합한가를 확인하기 위해 국내 die casting 업체에 의뢰하여 원재료(virgin ingot)와 재생지금의 혼합비를 달리하여 여러 가지 모양의 성능시험용 die casting 시편을 제조하고 이를 사용하여 국내 완성차 업체의 부품개발 및 평가 연구실에서 기계적 특성(인장강도, 항복강도, 연신율 및 충격치)과 화학적 특성(부식특성)을 평가하여 그림 IV-2-5와 같은 결과를 얻어냈다.

우선 인장강도와 항복강도의 경우 재생지금의 혼합비에 관계없이 100% virgin ingot를 사용한 시편과 거의 동일한 값을 나타내었다. 그러나 연신율의 경우는 재생지금의 혼합비율이 증가함에 따라 다소 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 재생지금 중에 포함되어 있는 미세한 sludge 또는 salt 입자에 기인하는 것으로 사료된다. 충격에너지 값도 재생지금의 혼합비율이 증가함에 따라 다소 감소하는 경향이 뚜렷하였으나 감소크기는 그다지 크지 않았다. 한편, 고온 salt spray test에 의한 내부식성 시험결과에 의하면 다소 시험결과의 편차는 있으나 재생지금의 혼합비와 내 부식성에는 뚜렷한 연관성이 없는 것으로 판단된다.

한편 국내 다이 캐스팅 업체의 자체평가에 의하면, 두께 1mm 이하의 박육 다이 캐스팅 제품 생산시, 100% 재생 정련지금을 사용하면 순수한 일차지금만 사용하는 것에 비해 약 10% 정도 불량률 발생하나, 정련지금 사용비율을 70% 일차지금 사용비율을 30%로 하면 불량 발생률이 순수한 일차지금만을 사용하는 경우와 비슷하였다. 또한 두께 1mm 정도의 전자부품 케이스 제조시는 100% 재생정련지금을 사용하더라도 일차지금만 사용하는 경우와 비슷한 주조성을 가짐을 확인하였다.

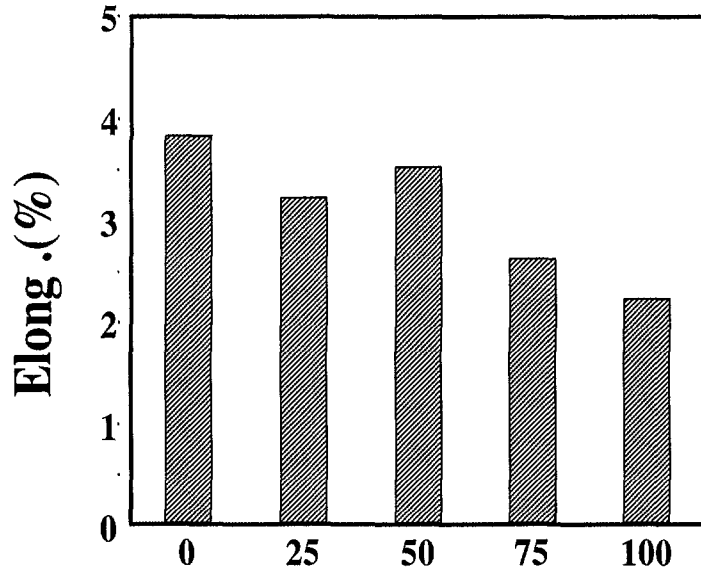


(a)

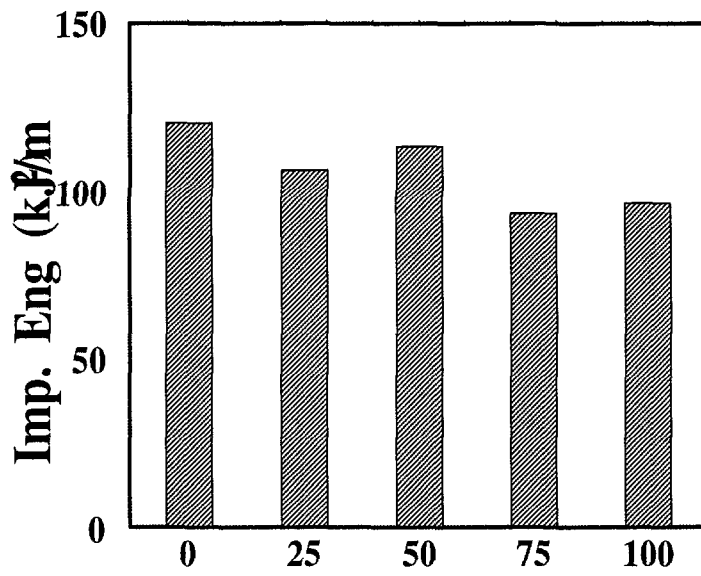


(b)

그림 IV-2-5. 재생정련지금 혼합비율에 따른 다이캐스팅 시편의 물성변화
(a)인장강도, (b)항복강도, (c)연신율, (d)충격치, (e)부식속도.



(c)



(d)

그림 IV-2-5. (계속)

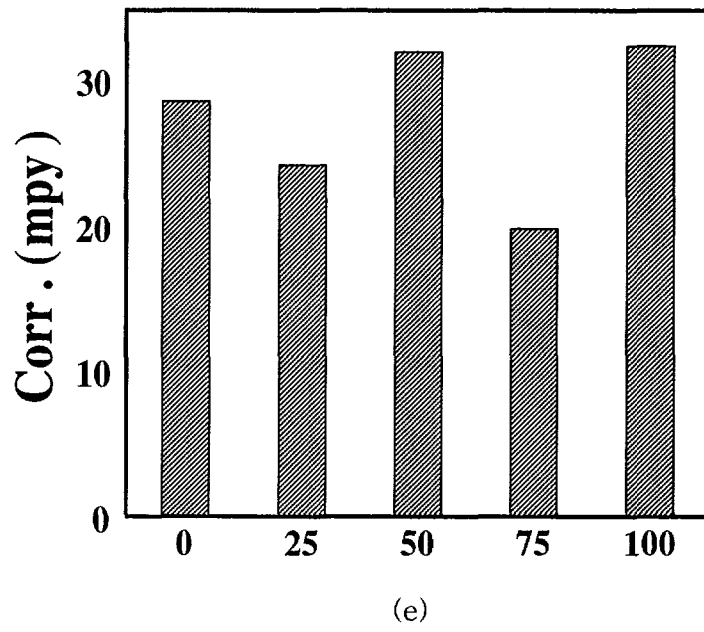


그림 IV-2-5. (계속)

4. 조업성적 평가

Clean 스크랩을 사용하여 재생지금을 제조하는 경우 전체 생산비에서 스크랩 원료가 차지하는 비중이 매우 크므로(약 80 % 이상) 재생지금의 회수율(재생지금생산량/scarp 사용량 x 100)이 매우 중요하다. 본 연구과제에서 pilot plant 설비로 시험조업한 결과 평균 스크랩 회수율은 다음과 같다.

스크랩 장입량	: 3,670 kg
재생지금 생산량	: 3,490 kg
회수율 = (3,490/3,670) x 100	= 95.1 %

한편 전 단계 연구결과는 다음과 같다 (250kg기준).

스크랩 장입량	: 250 kg
재생지금 생산량	: 229 kg
Sludge 함유 잔탕	: 12 kg
Dross 발생량	: 9 kg
회수율 = (229/250) x 100	= 91.6 %

전 단계 연구의 91.6%에 비해 3.5% 정도 회수율이 증가하였다. 이는 ladling 방법의 개선으로 족자에서 발화되어 손실되는 마그네슘의 양을 감소시킨 것이 가장 큰 이유라 판단된다. 이외에도 조업자 들의 숙련도의 증가, 적정한 양의 flux 사용, 적정한 용탕온도관리 등도 회수율 개선에 이바지 한 것으로 여겨진다. 한편, 용탕펌프를 이용하는 경우는 회수율이 92-93% 범위로 관측되었다.

5. 재생지금 제조원가 분석

계산을 위해 다음과 같은 사항을 전제하였다.

- (1) 현재의 pilot plant 장치를 사용한다.
- (2) 1일 400kg의 스크랩을 처리한다.
- (3) 월 22일 조업하는 것으로 가정한다 (월 8.8톤의 스크랩 처리).
- (4) 가동인원은 2명으로 한다.

이상의 내용에 기초하여 스크랩 1톤 처리시의 비용을 계산하였다.

가. 재료비

현재 pilot plant 설비를 사용하여 clean 스크랩을 원료로 재생지금을 제조하는 공정에 사용되는 부원료의 종류, 단가, 스크랩 1ton 처리 시 원가계산 결과를 표 IV-2-3에 나타내었다. 여기서 flux의 사용량은 스크랩 장입량의 2-5% 범위에서 스크랩의 비표면적에 따라 조절하는데 본 시험조업에서는 평균 3% 정도의 flux를 사용하였다. Mn의 사용량은 Mn의 사용효율이 100%로 가정하고, 질량수지로 0.1%정도의 함량 증가가 되도록 첨가하였다.

나. 전기료

전기 사용량은 크게 용해로에서 소비되는 양과 정련시 교반을 위해 사용되는 공기압축기 구동 전력으로 구분된다. 공기압축기 구동전력은 1일 2 batch 조업시 batch당 15분 씩 가동하게 되므로 공기압축기는 1일 30분 가동되게 된다. 따라서, 스크랩 1톤 처리시 공기압축기 사용시 전기량은 다음과 같다.

표 IV-2-3. 재료비.

항 목	단가 (원)	스크랩 1 톤 처리시 비용
1. Flux	4,230/kg	$1,000\text{kg} \times 3\% \times 4,230\text{원/kg} = 126,900 \text{ 원}$
2. Al-Mn모합금	10,000/kg	$5.0\text{kg/ton} \times 5,000\text{원/kg} = 25,000 \text{ 원}$
3. Al-Be 모합금	40,000/kg	$0.2\text{kg/ton} \times 40,000\text{원/kg} = 8,000 \text{ 원}$
4. Argon	32,500/cy	$0.05\text{cy/ton} \times 32,500\text{원/cy} = 1,625 \text{ 원}$
5. BN spray	8,000원/bt	$1\text{bt/ton} \times 8000\text{원/bt} = 8,000 \text{ 원}$
6. sulphur	520원/kg	$1000 \times 0.002 \times 520 = 1,040 \text{ 원}$
7. KCl	600원/kg	$1000 \times 0.005 \times 600 = 3,000 \text{ 원}$
합 계		173,565 원

$$(15 \text{ kWh} \times 0.5\text{hour}) / 400\text{kg} \times 1,000\text{kg} = 18.75 \text{ kWh}$$

용해로 사용시 소비전력은 다음과 같이 계산된다. 1일 400kg 조업시 노의 내화물과 연강제 도가니를 가열하는 전력과 스크랩을 조업온도까지 가열하는 전력을 합으로 표현된다. 400kg을 용해정련하는 경우 평균적으로 550kWh의 전기가 소모된다. 따라서, 스크랩 1톤 처리시 용해로의 소비전력은

$$(550\text{kWh} / 400\text{kg}) \times 1,000\text{kg} = 1,375 \text{ kWh}$$

상기의 자료로부터 본 pilot plant를 이용하는 경우 마그네슘 합금 용해시의 에너지 효율을 계산해 보자. AZ91D합금의 고상과 액상의 비열, 잠열, 고상

선 및 액상선 온도 자료를 참고하여 AZ91D 합금을 상온에서 700℃까지 상승시키는데 필요한 열량을 계산해 보면 다음과 같다.

- AZ91D 합금의 비열:
 - 20℃ : 0.8 kJ/kg·K
 - 100℃ : 1.05 kJ/kg·K
 - 300℃ : 1.16 kJ/kg·K
 - 650℃ : 1.43 kJ/kg·K
- AZ91D 합금의 잠열: 373 kJ/kg
- AZ91D 합금의 고상선 및 액상선 온도:
 - 고상선온도: 468℃,
 - 액상선온도: 598℃.

상기의 자료에 근거하여 고상에서 AZ91D 비열을 1.2 kJ/kg·K, 고상선 및 액상선 온도 영역에서의 비열은 1.3 kJ/kg·K, 액상의 비열은 1.43 kJ/kg·K으로 취하고 상온에서 700℃까지 상승시 필요한 열량은, 스크랩 1톤당으로 계산하면

$$\begin{aligned} & 1,000\text{kg} \times \{1.2 \times (468-25) + 373 + 1.3 \times (598-468) + 1.43 \times (700-598)\} \text{kJ/kg} \\ & = 1,000\text{kg} \times 1,219.46 \text{ kJ/kg} \\ & = (1,219.46 \text{ MJ}) / (3.6 \text{ MJ/kWh}) \\ & = 338.74 \text{ kWh} \end{aligned}$$

따라서, 에너지 효율은 24.6% $\{=(338.74/1,375) \times 100\}$ 로 된다. 이는 AZ91D 합금을 기준으로 한 것이고, 연강제 도가니의 가열까지를 포함하는 경우 연강제 도가니의 이론열량은 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned}
& (\text{연강제 도가니 무게}) \times (\text{연강의 비열}) \times (700^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) \\
& = 350\text{kg} \times 0.75\text{kJ/kg}\cdot\text{K} \times 675^\circ\text{C} \\
& = 177.2 \text{ MJ} = 49.2 \text{ kWh}
\end{aligned}$$

이 계산치는 400 kg의 AZ91D 합금 용해시 필요한 양이므로, 이 값에 3배를 하면 스크랩 1.2톤에 대한 열량으로 계산된다. 이를 스크랩 1톤 기준으로 환산하면, 123.1 kWh로 계산된다. 이상의 계산으로부터 연강제 도가니와 AZ91D 스크랩을 가열하는데 있어서의 에너지 효율은 33.6% $\{=(461.84/1,375) \times 100\}$ 로 계산된다. 이로부터 1일 처리량을 증가시키려면 에너지 효율을 증가시키는 연구가 필요하리라 생각된다. 즉, 열용량이 적은 내화물을 사용하거나 아니면 유도용해법 등으로 용해방법 자체를 바꾸는 것도 검토할 필요가 있겠다.

여하튼 스크랩 1톤을 용해하는데 필요한 전기비는 kWh당 80원으로 설정하면 111,500원으로 계산된다.

다. 소모품 비용

소모품 비용이란 도가니, 교반날개, 기타 용해/정련용 치구, 열선, 등의 소모품에 대한 제비용을 뜻한다. 현 단계의 pilot plant 설비에서 의미있는 자료를 산출하기는 곤란하나 현재의 조업결과를 바탕으로 산출해 보면 표 IV-2-4와 같다.

라. 감가상각

현 단계에서는 pilot plant 설비를 사용하여 재생지금을 시험생산하고 있

는 단계이고 설비가 연구용으로 제작되었으므로 생산용 설비보다 제작비용이 상당히 고가이다. 따라서 의미있는 감가상각비의 산출이 곤란하다. 다만, 아래의 총원가 계산에서 제경비 항목에 감가상각비를 포함하여 계산하였다.

라. 인건비

현재 pilot plant 시험조업에는 안전관리 및 조업기술 최적화를 위한 공정 조건의 수시 변경을 원활히 제어하기 위해 연구원 2명 및 참여기업체 기사 2명 등 총 4명이 참여하고 있으나 실제 생산 단계에서는 2명이 모든 작업을 수행할 수 있으리라 판단된다. 한편, 1일 1회 스크랩 1 ton을 처리할 수 있는 생산용 용해로를 사용할 경우 약 3명의 조업인력이 필요할 것으로 판단된다. 인건비 계산결과는 표 IV-2-5에 제시하였다.

마. 총제조원가

앞의 계산결과를 종합하여 스크랩 1ton을 처리하여 재생지금을 제조하는데 소요되는 총 비용은 표 IV-2-6에 제시한 바와 같다. 현재 pilot plant 설비의 용량을 생산에 그대로 적용할 경우 스크랩 1 ton 당 처리비용이 약 960,000 원 정도 소요되므로 일본의 마그네슘합금 스크랩 처리업체인 Onoda사의 1 ton당 100¥(현재 환율로 한화 약 1,000,000원)과 비교해서 큰 차이가 없다. 생산설비 규모를 1일, 1회에 스크랩 1톤으로 할 경우 총 비용은 스크랩 1톤 당 약 800,000원 정도이다. 그리고 1일, 2회 조업으로 스크랩 2톤을 4인이 처리하는 경우는 스크랩 1톤 당 약 710,000원 정도이다. 또한 2톤 규모의 용해로를 이용하여 1일, 2회 조업하거나, 1톤 짜리 용해로 2기를 가지고 각기 1일, 2회 조업하는 경우, 하루 총6인이 투입될 때는 스크랩 1톤 당 약

670,000원의 처리비가 소요된다. 이상으로부터, 1일, 2회 조업으로 2톤의 스크랩을 처리하는 경우 어느 정도 경제성이 있다고 할 수 있다. 즉, 다이 캐스팅 공장에서 발생하는 스크랩의 처리는 적어도 연간 500톤 정도의 물량의 확보가 필요한 것으로 판단된다.

표 IV-2-4. 소모품 비용

항 목	단 가	스크랩 1 톤 처리시 비용	비고
1. 도가니	5,000,000원/ea	$5,000(\text{천 원/ea}) \times 2(\text{ea/연})$ $\div 105(\text{톤/년}) = 95,238\text{원}$	수명=6개월
2. 교반날개	250,000원/ea	$250(\text{천 원/ea}) \times 2(\text{ea/연})$ $\div 105(\text{톤/년}) = 4,761\text{원}$	수명=6개월
3. 공압모타	1,100,000원/ea	$1,100(\text{천 원/ea}) \times 1(\text{ea/연})$ $\div 105(\text{톤/년}) = 10,476\text{원}$	수명=12개월
4. 노수리비	-	$5,000(\text{천 원/연}) \div 105(\text{톤/년})$ $= 47,619\text{원}$	년간5백만원
5. 기타	-	50,000 원	
합 계		208,094 원	

표 IV-2-5. 인건비.

인원	일당 인건비	월인건비	ton 당 인건비	비고
2 명	$75,000\text{원/명} \times 2\text{명}$ $= 150,000$	(월 20일 기준) 3,000,000원	375,000원	1일 400 kg 생산의 경우
3 명	$75,000\text{원/명} \times 3\text{명}$ $= 225,000\text{원}$	(월 20일 기준) 4,500,000원	225,000원	1일 1 ton 생산의 경우

표 IV-2-6. 총제조원가.

원료비	전기료	소모품비	인건비	제반경비*	총비용	비 고
173,565원	111,500원	208,094원	375,000원	86,815원	954,974원	1일 400 kg 처리시(2인)
173,565원	111,500원	208,094원	225,000원	71,815원	789,974원	1일 1 ton 처리시(3인)
173,565원	111,500원	208,094원	150,000원	64,315원	707,474원	1일 2 ton 처리시(4인)
173,565원	111,500원	208,094원	112,500원	60,565원	666,224원	1일 4 ton 처리시(6인)

* 제반경비는 원료비, 전기료 및 인건비 합 의 10 %로 계산하였음

제 3 절 타 스크랩의 recycling에 적용

1. Mg-Mn 마그네슘 희생양극 스크랩의 처리

본 과제 참여업체인 (주)두원산업에서는 전술한 바와 같이 Mg-Mn계 마그네슘 희생양극 전문 제조업체이다. 현재 (주)두원산업에서는 금형주조법으로 Mg-Mn 희생양극 제조시 약 20%의 clean 스크랩이 공정중에 발생하고 있다. 이의 recycling을 위해 본 연구에서 개발된 flux 이용 용해/정련법을 적용하여 보았다.

Mg-Mn계 clean 스크랩은 비표면적이 0.3-0.5cm²/g으로 관측되었다. 이 값은 다이 캐스팅시 발생하는 AZ91D 스크랩의 비표면적 보다 낮은 값으로 flux 사용량을 줄일 수 있으리라 판단되어, flux 사용량을 1.5-2.0%로 낮게 조절된 상태에서 flux 용해/정련을 시도하였다. 이때에는 탈수소를 위해 도입된 용탕의 교반이나 아르곤 가스의 bubbling 공정은 도입하지 않았다. 대신 슬러지 제거용 치구를 이용하여 용체를 상하로 교반하여 flux와 비금속개재물간의 접촉을 증가시키는 방법을 택하였다. 이러한 방법으로 경면의 마그네슘 합금 청정용탕을 준비할 수 있었고, 기존 (주)두원산업에서 사용해 오던 용탕펌프를 이용하면, 회수율 91-93% 범위로 Mg-Mn계 희생양극을 제조할 수 있었다. 이는 일차지금을 용해하여 희생양극을 제조할 때의 회수율인 92-94%와 유사한 수준이었다. 이상으로부터 (주)두원산업에서 발생한 Mg-Mn계 clean 스크랩의 처리에 flux 용해/정련 공정이 적용될 수 있음을 확인하였다.

2. Old 스크랩의 처리

Old 스크랩이란 마그네슘 주조용 합금이나 단조용 합금으로 부품을 제조하고, 이를 사용하고 난 뒤 수명이 다한 부품을 말한다. 이러한 old 스크랩은 제품마다 형상이 변화하므로 특별한 형상이 없고, 표면은 페인트나 기름 때 등으로 오염되어 있게 된다. 본 연구에서는 이러한 old 스크랩을 대상으로 flux 용해법을 적용하여 보았다.

본 연구에서 사용한 old 스크랩은 국내 다이 캐스팅 업체에서 나온 최종 불량품으로, 표면은 페인트로 도장되어 있고 가공유가 묻어 있는 상태였다. 이러한 old 스크랩 0.5톤을 처리하여 0.41톤의 지금을 제조할 수 있었다. Flux 용해시 스크랩을 용체의 상부에 투입하면 표면의 페인트 및 가공유가 타면서 다량의 fume이 발생하고, 표면온도의 상승으로 clean 스크랩을 용해할 때 보다 발화가 쉽게 일어난다. 이를 억제하기 위해 적절한 양의 flux를 표면에 산포하면서 용해한다. 용해 완료후 표면에 다량의 드로스가 발생하고, 드로스로부터 가능한 한 많은 금속을 추출하기 위해 약 1% 정도의 flux를 첨가 한 후 용탕을 상하로 교반한다. 교반 후 약 15분간 정치시키고, 상부의 드로스 와 하부의 슬러지를 제거한다. 여기에 다시 약 1.5-2.0%의 flux를 더 첨가한 후 상기와 동일한 작업을 다시 반복한다. 그후 족자를 이용하여 지금을 제조한다. 상기의 공정에서 flux 사용량은 12-15% 범위로 되고, 제조된 지금내 Al 함량은 10-12%, Zn 함량은 0.5-0.6%, Mn 함량은 0.1%, Si 함량은 0.5-1.0%, Fe 함량은 120-160ppm 범위로 된다. 이러한 지금은 마그네슘 다이 캐스팅 공장에서 다시 사용하기는 곤란하고, Al-Mg 합금 제조시 Mg원으로 사용할 수 있으리라 판단된다.

한편, 본 연구에서는 마그네슘 합금분말을 recycling 하는데도 flux 용해법을 적용하여 보았다. 참여업체인 (주)두원산업에서 희생양극 제조시 발생하

는 마그네슘 분말(절단시 발생하는 chip)을 원료로 하였다. 이는 마그네슘 가공 chip는 비표면적이 커 보관시 인화 가능성이 커 이의 recycling이 필요했기 때문이다. 가공 chip의 recycling을 위해 20kg용 도가니를 사용하였다. 가공 chip은 비표면적이 커 용해온도에 달하면 발화하여 모두 산화물로 전환되리라 예측하여, 가공 chip의 투입 전에 미리 Mg-Mn clean 스크랩을 녹여 도가니 저부에 마그네슘 용체 pool을 형성한 후 여기에 가공 chip을 투입하였다. 첫 번째 실험에서는 가공 chip를 분말상태로 투입하고 그 위에 flux를 산포하였다. 이때에는 발화가 심하게 진행되었고, 용해후 다량의 드로스가 발생하였다. 이러한 단점을 극복하기 위해 가공 chip을 직경 15cm 높이 5-10cm로 프레스를 이용하여 압착하여 이를 원료로 사용하였다. 압착으로 제조된 가공 chip 디스크는 겉보기 밀도가 마그네슘 보다 가벼워 용탕위에 뜨게 되고, 디스크의 온도가 상승함에 따라 발화하여 산화하게 된다. 이러한 이유로 디스크를 투입할 때는 마그네슘 합금보다 무거운 적당한 종류와 형상의 하중을 가하여 디스크가 용탕중에 잠긴 상태로 용해가 진행되도록 하는 것이 바람직하다. 이러한 방법으로 (주)두원산업에서 생성되는 가공 chip을 recycling 해 본 결과 금속회수율은 70-75% 범위로 되었고, flux 사용량은 약 15% 였다. 마그네슘 가공 chip은 발생량이 적어 경제적인 측면에서는 그 효과가 미미하나 폐자원의 안전화라는 측면과 폐자원으로부터 유가금속을 회수한다는 관점에서 중요하다고 사료된다.

제 4 절 Flux 용해/정련에 기초한 recycling 공정평가

상기의 내용을 참고하면 flux 이용 용해/정련 공정으로 다이 캐스팅 공장에서 발생하는 건전 스크랩이나 마그네슘 부품 제조공장에서 발생하는 건전 스크랩은 뿐만 아니라 가공 chip과 페인트나 기름으로 오염된 old 스크랩을 recycling하여 각각의 용도에 맞게 재사용할 수 있는 재생 정련지금을 제조할 수 있었다. 특히 다이 캐스팅 공장에서 발생하는 건전 스크랩으로부터 제조된 재생정련지금내 비금속개재물, 금속간화합물의 혼입, salt 함량, 수소함량 면에서 일차지금과 유사한 수준이었다. 이러한 재생정련지금은 두께 1mm 이하의 다이 캐스팅 부품을 사용할 때는 70%까지, 두께 1mm 이상의 경우에는 거의 100%까지 사용하여도 일차지금만 사용했을 때와 동일한 정도의 다이캐스팅 부품을 제조할 수 있음을 확인하였다. Flux 이용 용해/정련공정은 크게 용해단계, 교반 및 아르곤 가스 취입에 의한 정련단계 및 조피단계 3단계로 구분될 수 있다. 이하에는 각 단계에서 flux 용해/정련공정의 한계를 평가하고자 한다.

1. 용해공정의 검토

Pilot plant 조업결과 도가니의 용량을 완전히 이용하는 1일 2batch 조업을 달성하여 생산속도를 향상시키기 위해서는 율속단계로 되는 용해공정의 효율, 즉, 용해속도의 향상이 필요하게 된다. 현재 설치된 pilot plant를 이용하여 1일 400kg의 스크랩을 처리하는 경우 약 10시간이 소요되는데 이중 용해에 소비되는 시간이 65%인 6시간 30분에 해당한다. 또한 사용된 총 에너지 중 스크랩을 용해하는데 소요되는 에너지 효율은 약 25%로 상당히 에너지

효율이 나뉘는 것을 알 수 있다. 도가니와 스크랩을 합치더라도 에너지 효율은 약 34% 밖에 안되어 용해시 에너지 효율의 개선이 시급함을 알 수 있다. 이는 가해진 총 에너지가 도가니 및 스크랩의 가열 외에 용해로 내부에 있는 내화물의 가열에 상당량 소비됨을 의미한다. 따라서 이의 해결책으로는 비열이 작고 단열성이 뛰어난 내화물을 사용하는 것이라 판단된다. 이 외에도 용해 방법 자체를 바꾸는 것도 하나의 대안이라 판단된다. 예를 들면 유도가열의 경우 저항가열 보다 일반적으로 에너지 효율이 높고, 용해속도도 증가시킬 수 있다고 알려져 있어, 스크랩 용해시 유도가열법의 채용도 하나의 대안이라 판단된다.

이러한 배경하에 본 연구에서는 일회분당 3kg을 용해할 수 있는 연강제 도가니를 제작, KIST에서 보유하고 있는 유도용해장치를 이용하여 연강제 도가니 내에 AZ91D 재생정련지금을 장입하고 유도용해 시험을 수행하여 마그네슘 합금의 유도 용해시 에너지 효율을 실험실적 수준이나마 산출해 보고자 하였다. 이를 위해 batch당 1.8 또는 3.0kg의 재생지금을 연강제 도가니에 넣고 아르곤 분위기 하에서 유도용해시험을 하면서 소비되는 전력량을 측정하였다. 10회의 실험을 통해 얻어진 자료를 근거로 에너지 효율을 계산하면 다음과 같다.

- AZ91D 재생지금 총 용해량 = 23.8kg
 - 700℃까지 가열하는데 필요한 이론 열량
 - = $23.8\text{kg} \times 0.33874(\text{kWh/kg AZ91D}) = 8.06 \text{ kWh}$
- 도가니의 이론열량 = 5.22 kWh
 - 도가니 이론열량 = $3.7\text{kg} \times 0.141(\text{kWh/kg steel}) \times 10\text{회} = 5.22 \text{ kWh}$
- 총 에너지 소비량 = 19.5 kWh

- AZ91D 재생지금을 700℃까지 가열하는데 필요한 에너지 효율
= $(8.06/19.5) \times 100\% = 41.3\%$
- AZ91D 재생지금과 연강제 도가니를 700℃까지 가열하는데 필요한
에너지 효율 = $\{(8.06+5.22)/19.5\} \times 100\% = 68.1\%$

상기의 값은 소규모 실험실적 수준에서 얻어진 것이라 pilot plant 규모의 수치와 직접 비교할 수는 없지만 용해방법의 차이에 기인한 에너지 효율 차이를 어느 정도 파악할 수는 있으리라 판단된다. 이런 관점에서 두 시험의 값을 상호 비교해 보면, 먼저 마그네슘 합금의 용해에 요구되는 에너지 효율은 유도용해시 41.3%로 pilot plant 시험시의 25%에 비해 약 65%의 에너지를 효과적으로 사용할 수 있었다. 연강제 도가니의 가열까지 포함시키는 경우, 유도용해시는 68.1%로 pilot plant 시험시의 34%에 비해 약 100% 정도의 에너지를 효과적으로 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 이는 저항로의 경우 내화물로의 에너지 손실이 유도용해시의 유도 코일의 냉각수를 통한 에너지 손실 보다 상당히 큼을 반영한다. 따라서 대용량 용해를 위해 유도용해법을 채택하는 경우 용탕의 부피를 최대로 하고 도가니의 표면적을 최소화하는 조건으로 유도코일을 설계하면 효과적으로 에너지를 사용할 수 있으리라 기대된다.

2. 정련공정의 검토

본 연구에서 채택한 정련공정은 용탕을 교반하면서 아르곤 가스를 취입하는 것으로, 용탕을 교반하면 flux와 비금속개재물간의 접촉기회를 증대시켜 비금속개재물의 분리에 유리하고, impeller 이용 교반시 취입된 아르곤 가스가 교반날개에 부딪혀 아르곤 가스 bubble의 크기를 미세하게 해주어 탈가

스에 유리하도록 하는 이점이 있다. 그러나 용탕의 교반시 flux fume이 다량 발생하는 단점도 있다. 정련전 용해공정에서도 flux를 이용하면 fume이 발생하나 교반시 가장 많은 flux fume이 발생한다. 이러한 염화물계의 flux fume은 공장의 구석구석에 쌓이게 되고, 공장내 존재하는 모든 금속물질의 부식을 촉진시키는 역할을 한다. 본 연구단계의 초기 참여업체인 (주)신아기공의 경우 공장이 농경지 옆에 터진 공간에 위치하고 있어 flux fume에 의한 공장의 오염은 걱정거리가 아니었지만, 후기 참여업체인 (주)두원산업의 경우는 인천 남동공단내에 위치하고 있어, flux 용해/정련시 발생하는 fume은 심각한 문제로 인식되었다. 특히 비표면적이 큰 스크랩 용해시나 old 스크랩 용해시 다량의 flux를 사용하는 경우에는 flux fume의 발생이 심각한 수준이었다. 따라서 국내의 스크랩 발생량이 증가하여 스크랩 recycling을 위한 secondary smelter가 필요하게 되면 그 공장은 열려진 공간에 위치해야 되리라 판단된다.

이러한 필요성 때문에 본 연구에서는 flux를 사용하지 않고도 비금속개재물 및 금속간화합물의 제거가 가능한 정련공정을 탐색하고자 가능성 시험을 수행하였다. 비금속개재물 및 금속간화합물이 마그네슘 합금 용탕내에 고상으로 분산되어 있다는 점에 착안하여 분위기 가스(SF₆, CO₂, Air 혼합가스)를 이용해 용해하면서 용탕을 filter를 이용하여 정련하고자 시도하였다. 그 실험장치의 개략도를 그림 IV-4-1에 나타내었다. 그림에서 보듯 본 연구에서 사용한 filter는 알루미늄이징 처리한 연강제 구를 적층하여 제조하였다. 마그네슘 합금의 표면장력을 고려하여 5mm-25mm 범위의 연강제 구를 교대로 30cm 정도 적층하여 filter로 사용하였다. 이러한 filter를 담을 수 있는 filter 케이스를 외경 190mm의 430 스테인레스 강으로 제조하고 그림에서 보는 바와 같이 케이스 저부에 알루미늄이징 처리된 연강제 구를 적층하였다. 이러한 filter 케이스를 용탕중에 침적시키면 위치에너지 차에 의해 액상의

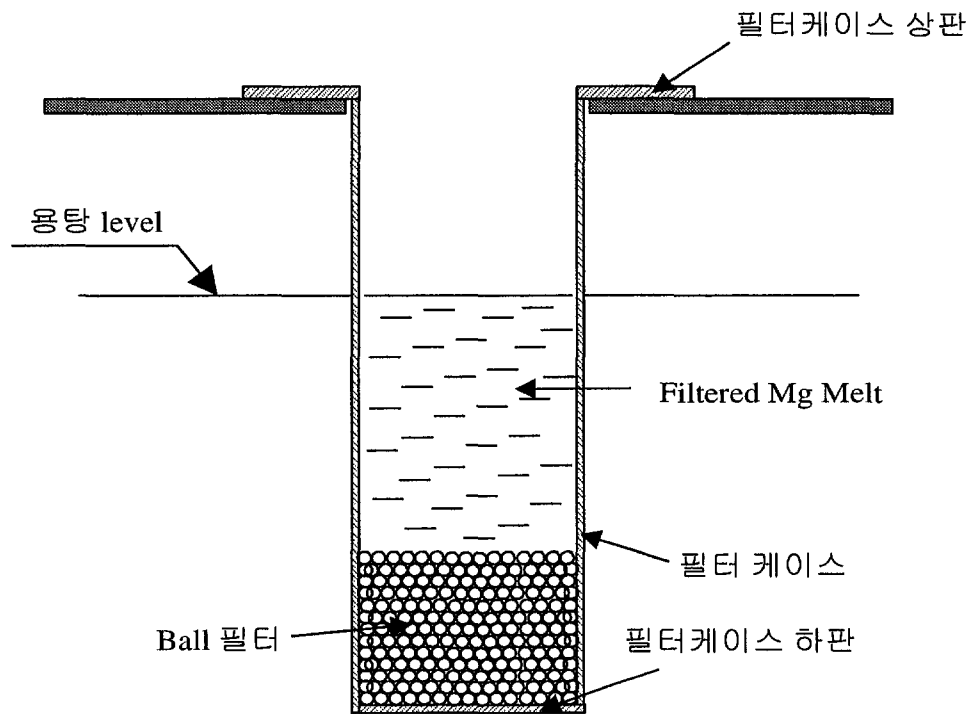
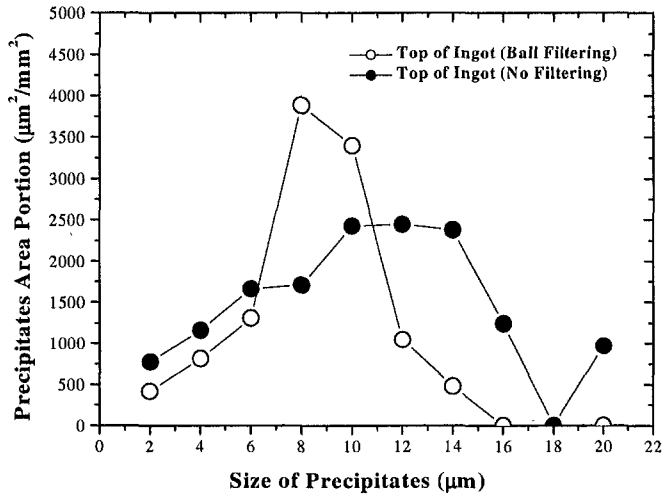
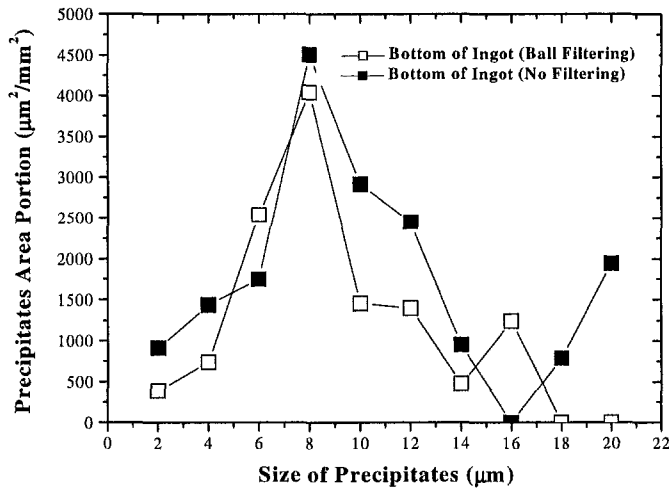


그림 IV-4-1. Filtering 실험의 개략도.

AZ91D 합금이 filtering 되면서 filter 케이스 내부로 이동하게 된다. 내부로 이동된 용탕을 족자를 이용하여 주형에 부어 지금을 제조한다. 그림 (IV-4-2)에는 본 filter를 이용 50kg 정도의 용탕을 filtering 한 후 얻어진 지금에 대해 지금 내의 정출물의 입도분포와 filtering 전의 지금내의 정출물의 입도분포를 현미경분석을 통해 구한 것을 나타내었다. 그림 (a)에는 지금 상부에서의 정출물 입도분포를 그림 (b)에는 지금 하부에서의 정출물 입도분포를 나타내었다. 지금의 하부 쪽에 정출물의 입도가 상대적으로 큼을 알 수 있는데 이는 AZ91D 합금의 응고도중 발생한 정출물이 아직 고상으로 되지 않은 상태의 AZ91D 합금을 통해 침강하기 때문인 것으로 생각된다. 그림에서 filtering 전후를 비교해 보면 filtering 후 정출물의 크기는 상당히 줄어들었음을 알 수 있다. 주형에서의 응고속도가 동일하다고 가정하였을 때 정출물 입도가 작아진 것은 filtering 효과 때문이라 판단된다. 이를 판단하기 위해 filtering 전후의 지금에 대해 Fe 분석을 하여 보았다. 그 결과 filtering 전에는 27ppm의 Fe가 filtering 후에는 18ppm의 Fe가 지금내에 존재하는 것으로 관찰되었다. Filtering 전의 Fe 함량의 증가는 AZ91D 용체중에 부유하는 Al-Mn-Fe 화합물의 존재에 기인한다고 판단된다. 이러한 filtering 효과는 금속간화합물 뿐만 아니라 비금속개재물에도 있으리라 판단된다. 왜냐하면 Bakke의 자료에 의하면 금속간화합물과 비금속개재물은 같은 거동을 하기 때문이다. 이상의 가능성 시험으로 적절한 filtering system을 고안하여 사용하면 flux를 사용하지 않더라도 스크랩을 정련할 수 있음을 확인할 수 있었다. Fluxless recycling 방법의 개발은 새로운 연구과제이므로 현재의 가능성 시험만으로는 그 장단점을 논의 할 수는 없는 단계라 하겠다. 단지, filter를 사용한다면, 경제성 측면에서 filter는 재사용이 가능하도록 설계되어야 하고 가능한 한 filter의 단위면적당 용탕을 많이 filtering할 수 있어야 한다는 점 만을 지적한다.



(a)



(b)

그림 IV-4-2. Filtering 전후의 지금내 정출물 입도분포

(a) 지금 상부, (b) 지금 저부

3. 주조공정의 검토

용해/정련후 도가니로부터 주형으로 용탕을 이송하여 지금을 제조하는 주조공정의 경우, 마그네슘 합금의 경우에는 마그네슘의 발화를 최대한 억제하는 것이 중요하게 된다. 전술한 바와 같이 마그네슘 합금 용탕의 양이 적을 때는 개선된 ladling법을 채용하는 것이, 용탕의 양이 많을 때는 용탕펌프를 사용하는 것이 보다 편리하다고 판단된다. 그리고 batch당 용량이 적을 때 1일 2회 이상 조업하는 경우에는 ladling법을 채용하는 것이 합리적이라 판단된다. 용탕펌프를 사용하는 경우는 첫 번째 지금 제조후 용탕펌프를 도가니 밖으로 꺼내야 하므로 이때에 용탕펌프 케이스 외측을 청소해야 하는 불편함이 있고, 다음 번 정련 작업이 완료된 후 다시 청소된 용탕펌프를 용탕중에 담그고, 30분 정도 예열하여 용탕펌프의 온도가 용탕의 온도까지 상승하면 지금 제조해야 하는 불편함이 있기 때문이다. 물론 일회분당 녹이는 용탕의 양이 많아지면 용탕펌프를 채용하는 것이 보다 합리적이라 판단된다. 부가하여 그리고, 연속식 recycling 공정이 개발되면 용탕펌프를 보다 적극적으로 활용할 수 있으리라 기대된다.

제 5 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

3단계 각 연도별 연구개발목표 및 평가착안점을 이하에 요약하고, 3단계 연구결과를 서술하여 그 달성도를 평가한다..

- 1차연도 (1998.09.01-1999.08.31)

- 연구개발목표:

- Clean 스크랩 정련에 의한 다이 캐스팅용 재생지금 제조기술 확립
[재생지금 품질목표 : ASTM B93 규격]

- Pilot plant 시제품 제조시험
- 회수율 향상 및 품질 재현성 요인 시험
- 시제품의 다이 캐스팅 품질 평가 시험.

- 평가의 착안점:

- 다이 캐스팅용 재생지금 제조 pilot plant 조업기술 확립 여부

- 재생지금 품질 : ASTM B93 규격의 AZ91D 및
AM60 성분 합치
- 재생지금 회수율 : 90% 이상
- 다이 캐스팅 적용성 : 재생지금 배합 최대 50%

- 2차연도 (1999.09.01-2000.08.31)

- 연구개발목표:

- Clean 스크랩 정련 및 다이 캐스팅용 재생지금 제조기술 확립.
- 용해/정련/주조 단위공정 및 일관공정기술의 최적화.

- 평가의 착안점:

- Clean 스크랩 정련 및 다이 캐스팅용 재생지금 제조기술 확립

(설비기술 및 조업기술) <가중치: 85%>

- 참여업체로의 기술이전
- 스크랩 정련 회수율 : 90% 이상
- 정련지금 품질 :
 - ASTM B93 규격과의 합치 여부
 - Fe<30ppm, 수소<10ppm
 - Salt 함량 < 10ppm
- 다이 캐스팅 적용성 : 박육제품(두께 3mm이하) 성형시
재생지금 배합 비율 80% 이상.
- 용해/정련/주조 단위공정 및 일관공정기술의 최적화
<가중치: 15%>

- 용탕펌프의 제작 및 조업기술 확보
- 일관조괴장치의 제작 및 조업기술 확보
- 1일 2batch 조업기술 확보

● 3차연도 (2000.09.01-2001.08.31)

- 연구개발목표:
 - Clean 스크랩 recycling 상업화 기술 확립.
 - 비규격 old 스크랩 pilot plant 조업기술 확립.
- 평가의 착안점:
 - Clean 스크랩 recycling 상업화 기술 확립 <가중치: 40%>.
 - 1일 2 batch 조업기술 정착.
 - 회수율 > 93%
 - 정련지금 품질 :
 - ASTM B93 규격과의 합치 여부

- Fe<30ppm, 수소<10ppm, Salt 함량 < 10ppm
- 비규격 old 스크랩 pilot plant 조업기술 확립 <가중치: 60%>.
 - Mg 함유량이 90%이상인 Al 합금 첨가용 재생지금 제조기술 개발.
 - Mg 가공 chip 처리시 회수율>70%
 - Old 스크랩 처리시 회수율>80%

본 연구에서는 마그네슘 clean 및 old 스크랩을 flux 용해/정련에 기초한 방법으로 recycling하여 clean 스크랩으로부터 제조된 재생지금은 다이캐스팅용 지금으로 재사용이 가능하고, old 스크랩으로부터 제조된 지금은 Al 합금 첨가용으로 사용이 가능함을 확인하였다. 이하에는 본 연구에서 얻어진 결과를 각각의 요소기술별로 정리하여 요약하고, 이를 연구목표치와 상호 비교하고자 한다. 먼저 clean 스크랩 recycling 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Flux 용해/정련에 기초한 clean 스크랩 recycling pilot plant 운용 결과 획득된 조업기술 및 설비기술은 다음과 같다.

가. 적정 flux 사용량의 설정 : 스크랩의 비표면적 변화에 따라 flux사용량을 변화시키는 조업조건을 설정하였다. 적정량보다 적을 때는 재생정련지금내 salt 함유량이 증가하여 회수율을 저하시키고, 많을 때는 flux 소모량이 증가하여 비경제적이었다. 일 예로 스크랩 비표면적이 1-4cm²/g 범위에 있을 때 1.5%의 flux를 사용하면 회수율이 약 48%인 반면, 2.5%의 flux를 사용하면 회수율이 96%로 되었다. 통상의 스크랩의 경우 flux 사용량은 2.5-3.0%가 적당하였다.

나. 성분조정기술 확립 및 조업온도의 결정 : 다음과 같은 접근방법으로 ASTM 규격에 합치하는 조성의 재생정련지금을 제조할 수 있었다.

- (1) 본 연구를 통해 처음으로 제시된 균질화-재석출법을 이용하여 AZ91D 합금과 AM60B 합금내 상호 용해도 곡선을 구하였다.
- (2) Mn의 첨가 및 조업온도에 따라 AZ91D 합금 및 AM60B 합금내 Mn 및 Fe 용해도를 나타내는 조업 다이어그램을 작성하였다.
- (3) 조업 다이어그램을 참고하여 AZ91D 합금의 경우 스크랩내 Mn 함량이 0.13-0.19%, Fe 함량이 4-80ppm 범위에 있을 때 용탕내 Mn 함량이 0.25-0.3%가 되도록 첨가하고 650-700℃ 범위에서 조업하면 Mn 함량이 0.17-0.23%, Fe 함량이 15-35ppm 범위의 재생정련 지금을 얻을 수 있음을 확인하였다.

다. 탈수소 조건의 확립 : 용탕교반과 아르곤 가스 bubbling의 조합으로 10-30분 사이로 조업하면 일차지금과 비스한 수준의 수소함량을 갖는 재생정련지금을 제조할 수 있었다.

라. 적정 주조방법의 확립 : Ladling법을 개선하거나 용탕펌프를 도입하여 회수율을 95% 이상으로 향상시켰다.

- (1) Ladling법의 개선 : Ladle에서의 용탕발화를 억제하도록 하여 회수율을 91.6%에서 95.1%로 상승시켰으며, 출탕시간도 250kg 기준으로 90-120분에서 20-30분으로 단축시켰다.
- (2) 용탕펌프의 도입 : 본 연구 참여업체인 (주)두원산업의 용탕펌프와 연속조괴장치의 결합으로 92-93%의 회수율로 용탕을 대기와 접촉시키지 않고 지금을 제조할 수 있었다.

마. 1일 2batch 조업 : 전 단계 연구에서 율속단계인 주조공정을 ladling법을 개선하거나 용탕펌프를 도입하여 개선함으로써 1일 2batch 조업을 계획하게 되었고, 조업결과 250kg 용량의 도가니를 사용하는 경우 1일 2회 조업으로 400kg의 스크랩을 처리할 수 있었다.

2. 재용해 정련지금의 품질에 영향을 미치는 용탕중에 부유하는 비금속개재물 및 금속간화합물의 함량을 평가할 수 있는 방법을 개발하였다.
- 가. 비금속 개재물 함량의 측정 : LiMCA를 이용하여 in-situ로 마그네슘 합금 용탕중의 비금속 개재물 함량을 실시간으로 평가하는 방법을 연구하였다. Flux 용해/정련시 정치시간이 30분을 초과하면 약 10ppm 정도의 비금속 개재물이 존재함을 관찰하였다.
- 나. 금속간화합물 함량의 측정 : 용해도 측정시 사용하였던 균질화-재석출법을 응용하여 용탕중 부유하는 금속간화합물 함량을 평가한 결과 flux 용해/정련 후 30분 동안 정치하면 8ppm 이하로 됨을 관찰하였다.
3. 재생정련지금을 다음의 항목으로 평가해 본 결과 AZ91D 합금의 경우 일차지금과 유사한 수준의 물성을 갖는 것이 확인되었다.

	본 연구 정련지금	Norsk Hydro 일차지금
<ul style="list-style-type: none"> ● 물리적/기계적 성질 - 표면 및 단면상태 - 인장강도 (MPa) - 연신율 (%) - 밀도(gr/cc) 	<ul style="list-style-type: none"> no defect 200±9.8 7.7±2.8 1.8 	<ul style="list-style-type: none"> no defect 186~188 3.2~3.8 1.8
<ul style="list-style-type: none"> ● Mn 및 Fe 함량 	<ul style="list-style-type: none"> ASTM B93 만족 Mn: 0.17-0.23% Fe: 15-35 ppm 	<ul style="list-style-type: none"> ASTM B93 만족
<ul style="list-style-type: none"> ● 금속간화합물 함량 	<ul style="list-style-type: none"> ≤8ppm 	<ul style="list-style-type: none"> ≤6.7ppm
<ul style="list-style-type: none"> ● 비금속개재물 함량 	<ul style="list-style-type: none"> 2.7 - 15ppm 	<ul style="list-style-type: none"> ≤3.5ppm
<ul style="list-style-type: none"> ● 수소함량 	<ul style="list-style-type: none"> 6.45±3.45 ppm 	<ul style="list-style-type: none"> 4.56±3.55 ppm
<ul style="list-style-type: none"> ● Salt 함량 	<ul style="list-style-type: none"> <10ppm 	<ul style="list-style-type: none"> <10ppm

4. 국내 다이 캐스팅 업체에서 본 연구를 통해 제조된 재생정련지금을 이용 다이 캐스팅 시험을 해 본 결과 두께 1mm이하의 박육제품 제조시는 70%까지, 두께 1mm 정도의 제품 제조시는 100%까지 재생정련지금을 사용하

여도 주조성이 일차지금과 유사함을 확인하였다.

이상의 내용으로부터 본 단계의 연구목표를 성실히 달성하였음을 알 수 있다. 단, 1일 2회 조업시 도가니 용량을 80% 정도 활용하였는데 이는 본 연구에서 보유한 용해장치의 한계로 용해속도가 늦기 때문이었다. 이를 극복하고 에너지 사용효율을 높이는 한 방법으로 제 4 장 말미에 유도용해법의 채용가능성을 검토하였다.

한편, AZ91D clean 스크랩의 recycling에 적용하였던 flux 이용 용해/정련법을 Mg-Mn 회생양극 제조시 발생하는 clean 스크랩, 마그네슘 가공 chip, 페인트 및 기름으로 오염된 old 스크랩의 recycling에도 적용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Mg-Mn clean 스크랩에 적용한 결과 용탕펌프와의 결합으로 회수율 91-92%로 재사용이 가능한 정련지금을 제조할 수 있었다.
2. 마그네슘 가공 chip의 경우는 chip을 압착하는 방법으로 원료를 제조하여 70-75%의 회수율로 재생지금을 제조할 수 있었다.
3. AZ91D old 스크랩의 경우는 82%의 회수율로 Al 합금용 마그네슘 지금을 제조할 수 있었다.

본 연구를 통해 개발된 기술의 대외적인 기여도는 제 6 장의 타 연구에의 응용과 더불어 논의하고자 한다.

제 6 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절. 활용대상 기술

본 연구에서 개발된 활용대상의 주요 기술사양과 성능을 요약하면 다음과 같다.

(1) 스크랩 용해 및 정련기술

- 기술 : 용체교반하의 flux melting 정련법.
- 정련품질 : Fe<30 ppm, 수소<10 ppm, salt(개재물)<10 ppm
- 스크랩 회수율 : 93% 이상
- 생산성 : 1일 2 batch 조업가능

(2) 재생지금 제조기술

- 품질(상품성) : ASTM B93규격 만족
- 제조가능제품 : 다이캐스팅용 AZ91D, AM60B 규격지금 및 기타 지금.
- 제품적용성 : 두께 3mm이하의 다이캐스팅 박육제품 성형가능.

(3) 비규격 old scrap 정련기술

- 처리대상 스크랩 : 기계가공 chip scrap, 양극스크랩, 기타
- 스크랩 회수율 : 70% 이상
- 제조가능 재생지금 : 알미늄 합금용 지금, 희생양극용 지금, 기타

(4) 주요 설비기술

- 용해로 설비 : 카로라이징 내벽코팅 용해로 및 가스취입 임펠라 용탕교반장치 설계 및 제작기술.
- 용탕이송장치 : 공압식 용탕이송 장치기술

- 개재물센서 시스템 장치기술 및 운용기술(실시간 개재물 분석)
- 연속식 조괴장치 기술

제 2 절. 활용계획 및 방안

본 연구에서 채용한 flux 이용 recycling 방법은 투자비가 적고 정련효과가 뛰어나 다이 캐스팅시 발생하는 스크랩의 정련에 적합한 방법이며 이로 부터 제조된 재생지금은 충분한 상품성이 있음이 실증되어 본 개발기술 실용기술로서 활용가능함이 확인되었다. 다만 스크랩의 용해시에는 flux fume 이 다량 발생하는 단점이 있었다. 본 연구의 3단계 1차연도에 참여한 (주)신아기공의 경우는 공장의 위치가 농경지 근처로 열린 공간이어서, flux fume 의 발생은 큰 문제가 되지 않아 큰 고려사항이 아니었으나, 2차연도부터의 참여업체인 (주)두원산업의 경우는 인천 남동공단의 공장 밀집지역에 위치하고 있어, flux fume의 발생은 주변 공장에 영향을 줄뿐더러 (주)두원산업 공장 내부의 금속성 물질의 부식을 촉진시키는 문제가 발생하였다. 특히, old 스크랩과 같이 다량의 flux를 사용하는 경우는 심각한 문제로 대두되었다. 그러나 이러한 환경적 요인은 flux fume 포집장치를 추가로 설치하면 상당 부분 해결이 가능하고 또한 상업화 공장을 지방의 농공단지에 설치한다면 환경공해 문제는 해결되리라 판단된다.

한편 본 개발기술의 적용에 의한 사업화에는 우선 국내의 마그네슘 다이 캐스팅 업체로부터 스크랩을 공급받아 재생지금으로 제조하여 공급하는 원료(스크랩) 및 제품(재생지금) 수급체계를 구축하는 것이 필요하다. 이를 위하여 연구주관기관인 KIST 개발팀은 참여업체와 공동으로 국내 다이 캐스팅 업체를 방문하여 개발된 기술의 유용성을 적극적으로 홍보하는 캠페인이 필요할 것이다. 또한 상업화 규모에 대하여는 국내의 마그네슘 수요와 스크

랩 발생량의 추이를 고려하여 결정되어야 할 것이다. 현재 국내의 마그네슘 수요는 IMF이후 지속되고 있는 경기불황으로 정체되어 있고 또한 주요 수요처인 자동차 부품의 마그네슘 합금으로의 대체가 지연되고 있어 스크랩 정련에 의한 재생지금 상품의 사업화 환경은 위축되어 있는 것이 현실이다. 따라서 본 연구사업을 통해 개발된 기술을 사업화하기 위해서는 다음과 같은 단계가 필요하리라 판단된다. 먼저 현재 사업화를 위한 물량이 확보되어 있지 않다 하더라도 시운전을 겸한 소량생산을 실시하면서 기술을 축적하고 그후 국내의 재생정련지금의 시장규모가 연간 약 500톤 규모가 되면 1회 1톤 이상의 용해능력을 갖는 설비를 갖추어 사업화 할 수 있으리라 판단된다.

사업화 설비를 현재의 위치에 설치하는 경우에는 flux fume을 포집할 수 있는 마그네슘 전용 집진설비(습식법에 기초함)가 반드시 필요하리라 판단되고, 또 다른 위치를 탐색하는 경우는 공장 밀집지역이 아닌 가능한 한 열린 공간에 공장을 마련하고, 이 때에도 flux fume을 포집하는 집진설비는 갖추어야 될 것이다. 이외에도 용해속도의 향상, 용탕펌프의 적극적인 채용방안도 모색할 필요가 있다 하겠다. 환경문제에 대응한 기술로서는 flux를 사용하지 않고, 단속식이 아닌 연속식으로 마그네슘 스크랩을 용해/정련할 수 있는 기술이 유용하리라 판단된다. Flux 용해/정련법 보다 경제적인 fluxless 연속식 정련법이 개발된다면 본 연구에서 사용한 용탕펌프와의 결합으로 보다 경제적인 일관공정의 설계가 가능하리라 사료된다. 본 연구에서 응용가능성이 제시된 filter를 이용하는 정련법도 그 대안이 될 수 있는 방법이라고 생각된다. 이 경우는 다양한 종류의 filter에 대한 성능평가를 거쳐 filter의 단위면적당 가능한 한 많은 양의 마그네슘 용탕을 filtering 할 수 있는 조건이고, filter를 recycling하여 filter에 대한 원가를 절감할 수 있는 방안이 필요하며 이에 대하여는 추후의 연구가 필요할 것이다.

조업기술 측면에서는 정련품질의 확보와 관련하여 본 연구에서 그 기술적

가능성이 확인된 마그네슘용 LiMCA를 채용하여 용탕중의 비금속개재물을 실시간으로 측정함으로써 원활한 조업제어가 가능할 것이다. 앞으로 실조업에의 활용으로 마그네슘 LiMCA의 재현성이 확보되면 이는 마그네슘 recycling뿐만 아니라 마그네슘 금속을 제조하는 제련회사, 정밀 박육 부품을 제조해야 하는 다이 캐스팅 업체, 박판의 마그네슘 합금 전신재를 제조해야 하는 wrought 마그네슘 업체 등에 폭 넓게 사용될 수 있으리라 기대된다. 그리고 본 연구를 통해 제시된 LiMCA의 측정 자료가 기존에 PODFA를 이용하여 측정한 자료와 잘 일치하고 있다는 측면에서 마그네슘용 LiMCA의 상용화 가능성은 높다고 판단된다.

한편, 본 연구를 통해 얻어진 마그네슘 합금내 Fe 및 Mn의 상호용해도 자료는 스크랩의 recycling 뿐만 아니라 다이 캐스팅 업체에서 용해로의 용탕관리를 위해 반드시 필요한 자료로, 이들 업체에서 적극적으로 활용할 수 있으리라 판단된다. 그리고, 본 연구를 통해 얻어진 수소분석기술, 교반 및 아르곤 가스 취입에 의한 탈수소공정의 해석기술, LiMCA에 의한 비금속개재물 함량 측정기술, 금속간화합물 함량 평가기술, 용탕의 파이프내의 충전 거동 해석기술 등은 마그네슘 합금에만 국한되지 않고, 알루미늄, 동, 철강 등을 제조하는 공정에 약간의 개선을 통하여 응용할 수 있는 기술이라 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) Robert L Edgar, Magnesium Alloys and their Applications
(Ed. Kainer) 2000 pp3-8.
- 2) 93 Magnesium Manual : 日本Magnesium協會.
- 3) 伊藤 茂 : Magnesium committee report (1985) 21.
- 4) M. Magers : Norsk-Hydro Data Report.
- 5) P. M. Pinfold and D. Oymo : SAE Technical Paper 930420 (1993).
- 6) D. Oymo et al. : Light Metals (1994) 1017.
- 7) US Patent 4,385,931.
- 8) D. Oyomo et al : Proc. Int. Conf. Recycling of Metal, ASM,
Dusseldorf (1992).
- 9) V. W Petrovich and J. S Waltrip : 45th Annual World
Conf. IMA(1988) 11.
- 10) D. L Albright : IMA 50 (1993) 1.
- 11) O. Holta, H. Westengen, and D. Albright, SAE Technical paper
940413 (1994).
- 12) J.D. Hanawalt, C.E. Nelson and J.A. Peloubet : Trans. AIME, 47
(1942), 273.
- 13) E. F. Emley, Principle of Magnesium Technology (1966).
- 14) J.Y. Byun, J.H. Moon, J.D. Shim, and Y.H. Paik, 대한금속학회지, vol.
36, No. 10 (1998) 1715-1721.
- 15) O. Holta, H. Westengen and J. Roen , Proceedings of the 3rd
International Magnesium Conference, 10-12 April 1996, 75-87.
- 16) B. Bronfin, M. Katsir, and E. Aghion, Materials Science and

Engineering A32 (2001) 46-50.

- 17) I. J. Polmear, Magnesium and Magnesium Alloys, ASM International 1999, pp12-25.
- 18) Doutre, D. A., (1984), Ph. D. Thesis, MCGill University.
- 19) Doutre, D. A., Guthrie, R.I.L., (1985), US Patent 4,555,662.
- 20) Doutre, D. A., Guthrie, R.I.L., (1986), US Patent 4,600,880.
- 21) Deblois, R. W. Bean, C. P., (1970), The Review of Scientific Instruments, 41, 7, 909.
- 22) Shi, X., (1994), Ph.D. Thesis, McGill University.
- 23) Carozza, C., Lenard, P., Sankaranarayanan, R., Guthrie, R.I.L., (1997), Light Metals 1997 Metaux Legers, CIM.
- 24) Kuyucak, S., (1989), Ph.D. Thesis, McGill University.
- 25) Bakke, P., Laurin, J. A., Provost, A., Karlsen, D.O., (1997), Light Metals 1997, TMS, 1019.
- 26) Watanabe Tetsuo et al : Light Metals, Vol. 26, No. 6, 1976, 266-272.
- 27) F.W. White, Fluid Mechanics, McGraw-Hill, 1979, 260.
- 28) Hidemasa Nakajima, MODELLING OF INCLUSION BEHAVIOUR IN LIQUID METALS, Master Thesis, McGill University, 82-85.

부 록

(위탁연구 보고서)

여 백

수모델 시험을 이용한 마그네슘 합금용
용탕펌프 연구

(최종 보고서)

2001. 7.31

위탁연구기관 : 인하대학교

공과대학

재료공학부

여 백

제 출 문

한국과학기술연구원장 귀하

본 보고서를 “수모델 시험을 이용한 마그네슘 합금용 용탕펌프 연구”의 최종 보고서로 제출합니다.

2001. 7

위탁연구기관명 : 인하대학교 공과대학 재료공학부

위탁연구책임자 : 한 정 환 (인)

연 구 조 원 : 이 황 구

연 구 조 원 : 지 재 흥

여 백

목 차

제 1 장 서론	247
제 2 장 이론적 배경	251
2.1. 베르누이방정식에 의한 파이프내 평균유속 및 질량유량 계산	251
2.1.1 베르누이 방정식	251
2.1.2 관의 휨, 연결부, 반경변화에 의한 영향	252
2.1.3 사이폰원리를 이용한 평균유속 및 질량유량의 계산방법	256
제 3 장 실험방법	257
3.1. 가압장치	257
3.2. 감압장치	261
제 4 장 수치해석	265
4.1. 지배방정식	265
4.1.1 Mass Continuity Equation	265
4.1.2 Momentum Equations	266
4.1.3 Energy Equations	266
4.2. 수치기법	267
4.2.1 VOF(Volume Of Fluid)기법	267
4.2.2 Volume Tracking Method	268
4.2.3 SOLA-VOF	269
4.3. Melt pump형상의 3차원 모델링	270
4.4. 경계조건	271
제 5 장 결과 및 고찰	273
5.1. 사이폰 형성을 위한 마그네슘 용탕에서 필요한 압력계산	273
5.1.1 파이프 직경 따른 압력계산	273
5.1.2 베르누이 방정식을 이용한 압력계산	276
5.2. 수모델에 의한 가압조건하에서 물의 이송현상 관찰	277
5.2.1 이송파이프내의 충전현상관찰	277
5.2.2 파이프의 직경 및 엘보우의 곡률반경에 따른 물의 충진거동관찰	279

5.2.3	파이프 직경 및 R/D에 따른 siphon현상발생에 필요한 compressor 압력	283
5.2.4	위치에너지에 따른 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간의 변화	285
5.2.5	파이프 엘보우에서 곡률반경변화가 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간에 미치는 영향	288
5.3.	수모델에 의한 감압조건하에서 곡률반경에 따른 물의 이송현상 관찰	292
5.3.1	곡률반경(R/D)이 1.6과 1.7인 경우	292
5.3.2	곡률반경(R/D)이 2.7과 3.4인 경우	293
5.3.3	곡률반경(R/D)이 8.81과 27.5인 경우	294
5.4.	물과 마그네슘합금 용탕의 평균유속 및 질량유량 예측비교	296
5.5.	수모델에 의한 가압조건하에서 용탕 이송파이프 내의 유동현상 수치해석	305
5.5.1	곡률반경변화(R/D)에 따른 파이프내의 유동현상 수치해석	305
5.5.2	파이프내의 유동현상에 대한 수모형 실험과 수치해석 비교	307
5.5.3	곡률반경에 따른 이송파이프내의 air량 정량화	309
5.6.	마그네슘 용탕이송에 대한 수치해석	310
제 6 장	결 론	313
제 7 장	참고문헌	341

1. 서 론

마그네슘은 초경량성, 전자파 차폐성, 우수한 진동 흡수성, 치수 안정성, 우수한 비강도와 내력, 우수한 내적힘성, 우수한 절삭 가공성 등 우수한 물리적 특성에 의해 군수 관계나 인공위성 탑재 부품에는 이전부터 이용되고 있었으며 전세계적으로 자동차 부품 및 가전, 정보통신, 컴퓨터분야로의 사용을 늘리고 있는 상태이다. 특히 세계의 자동차메이커들은 지구 환경문제에 대응하고 에너지 절약차원에서 마그네슘의 사용량을 늘리기 위한 연구가 활발한 상태이다.¹⁾

세계적으로 마그네슘 소비증가에 따른 마그네슘의 재활용은 매우 중요한 과제가 되었다. 구조재로 사용되고 있는 마그네슘합금 부품은 대부분 다이캐스팅법으로 제조되고 있으며 biscuit, sprues, runners, flash, overflows, dross, sludge, scrap parts 등이 발생하여 거의 대부분 재활용을 위한 재처리 대상이 된다.²⁾

마그네슘 재활용시 정련 및 주조과정에서 대기와의 접촉으로 발생하는 용탕의 산화에 의한 건전스크랩의 또다른 문제가 될 수 있다. 따라서 안정적이고 효율적으로 용탕을 이송하기 위한 용탕펌프(melt pump)의 개발 필요성이 대두되고 있다. 용융 마그네슘합금의 경우 용탕공급시 대기와의 접촉시 산화되거나 폭발할 위험성을 가지고 있다. 또한, 수동용탕공급시 불순물 혼입과 용탕공급의 불안정성으로 인하여 제품의 품질저하를 유발할 수 있다.

기존의 용탕 이송장치에 대해 조사해 온 결과, Table 1. 같이 분류할 수 있다. Gravity metering system은 사이폰 원리인 중력을 이용한 용탕의 자동 이송장치로서 Norsk Hydro³⁾에 의해 상용화되기도 하였으나, 독자적인 국내 기술의 개발 필요성이 있다. 위 장치의 경우 용탕 작업자가 손쉽게

다룰 수 있도록 되어 있고 또한 용탕을 1.7~2.6 lbs/sec (0.8~1.2kg/sec)의 양으로 지속적이고 규칙적으로 공급할 수 있는 장점이 있으나, 파이프를 예열하여야 하며 용탕 수위를 ± 0.4 in (± 1 cm)로 유지하여야 하는 단점이 있다.

Table 1. Magnesium Transfer Systems : 장점/단점

형태	장점	단점
Hand Ladle	작업이 유동적.	작업자의 능숙한 사용기술을 필요로 함.
		많은 양의 주조는 어려움.
		많은 양의 손실이 있음.
Gas Displacement	움직이는 부분이 없음.	적은 양의 주조(> 1lb)를 하기 어려움.
	용탕내의 레벨은 중요하지 않음.	밸브 시트(valve seat)는 항상 청결해야 함.
	자동화.	튜브 플러그는 가열해야 함.
Centrifugal Pump	용탕내의 레벨은 중요하지 않음.	적은 양의 주조를 하기 어려움.
	용융 금속의 많은 양을 신속하게 이동 가능.	튜브 플러그는 가열해야 함.
	자동화.	몇몇의 움직이는 부분이 있음. 표면산화 가능성.
Gravity Metering	상업적으로 널리 사용.	용탕내의 레벨이 극도로 중요.
	자동화.	튜브 플러그는 가열해야 함.
		작은 양의 캐스팅(> 1lb)을 하기 어려움.
		밸브의 리크(leak) 가능성. 로를 들어 올려야 함. 저 유량의 이송.
Automatic Ladling	알루미늄에서 사용되고 있음.	금속을 ladle에 부착시키게 되어 탄다. 일관되지 않는 shot 크기.
	크기에 상관없이 캐스팅 가능.	제품으로 입증되지 않음.
	이송 튜브를 가열할 필요가 없음.	Ladle 세척이 요구됨. 표면산화 가능성.

본 연구에서는 사이폰 원리를 이용한 용탕펌프에서 정량적으로 용탕을 주조하기 위한 방안을 알아보고자 한다. 또한 용탕과 공기와의 접촉을 최대한 억제할 수 있는 용탕펌프의 개발을 위한 기초연구로서 아크릴로 제작된 수모형 반응용기 및 이송장치를 사용하여 수모형 연구 및 이에 대한 유

체역학적인 계산을 실시하였다. 수모형 장치를 사용하여 파이프 내에 충전 후 압력을 측정하고 air gap의 발생유무를 관찰하였다. 충전후 압력을 베르누이 방정식에 대입하여 물의 평균속도를 계산하고 이를 바탕으로 사이폰원리를 이용한 용탕 이송장치의 경우 파이프 내로 용탕의 충전에 필요한 초기의 사이폰압력을 계산하고 마그네슘 용탕이송장치에 적용가능한지를 알아보았다. 또한 사이폰원리에 따른 용탕 이송장치에서의 물과 마그네슘의 평균유속 및 질량유량을 계산하였다.

용탕이송 과정에서 파이프 내의 기포가 존재하게 되면 용탕의 재산화에 의해 산화생성물과 드로스의 발생을 초래하기 때문에 곡률반경(*a radius of curvature, R/D*). 여기서 R 은 엘보우의 곡률반경, D 는 파이프의 지름 : 직관을 굽힘 가공하여 곡관을 만들 경우 그 관의 중심선을 지나는 안쪽 반지름을 지칭)을 변화시켜 파이프 내에 발생하는 기포를 시뮬레이션을 통하여 정량화시키고 기포발생을 억제할 수 있는 용탕 이송장치의 설계조건을 찾고자 하였다.

여 백

2. 이론적 배경

2.1. 베르누이 방정식⁴⁾에 의한 파이프 내 평균유속 및 질량유량 계산

2.1.1 베르누이 방정식

파이프내의 평균속도 및 질량유량은 Bernoulli 방정식을 이용하여 용탕의 이송 평균속도 및 질량유량을 계산할 수 있다. Fig. 1에 보듯이 비압축성 유체에 대한 베르누이 방정식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

(유체에 가해진 유동의 일) = (운동 에너지의 변화) + (위치에너지의 변화)

$$\frac{P_2}{\rho} - \frac{P_1}{\rho} + \frac{(v_2^2 - v_1^2)}{2} + g(z_2 - z_1) + E_f = 0 \quad (1)$$

여기서 P_1 과 P_2 는 각각 면 1과 면 2에서 유체의 정압, ρ 는 유체의 밀도, v_1 과 v_2 는 1과 2의 평균유속, g 는 중력가속도, $z_2 - z_1$ 는 1과 2의 높이차, E_f 는 마찰손실이다.

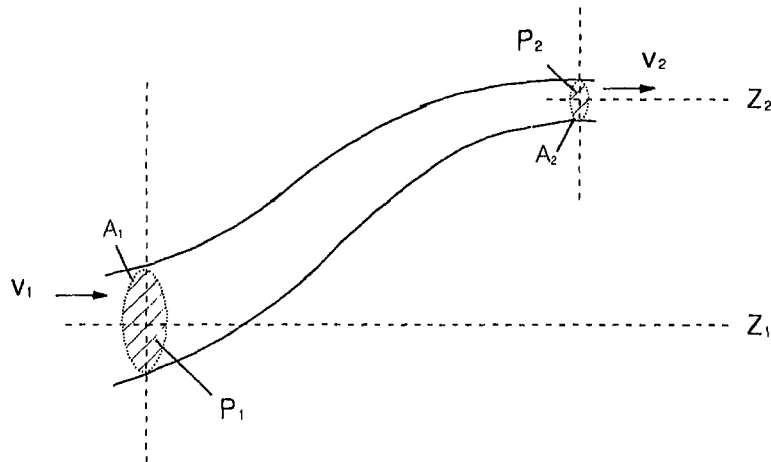


Fig. 1. Incompressible fluid flowing through a section of pipe between location 1 and 2

2.1.2 관의 휨, 연결부 및 반경변화에 의한 영향

관이 굽거나 밸브로 연결되는 경우, 또는 반경이 급격히 변하는 경우에는 마찰손실이라 칭하는 에너지손실이 발생한다. 관의 휨에 의한 마찰손실의 증가를 관이 굽지 않고 직선일 경우에 같은 값의 마찰손실이 증가하는 관의 길이로 대치하여 계산할 수 있다. 즉, 모든 휨과 연결을 직선관의 길이로 대치할 수 있는데 이를 등가길이(equivalent length, L_e)라 한다. 예를 들면 원통형의 관에서 45° 의 꺾임(elbow)은 직선관의 길이를 관의 지름의 15배만큼 증가시키는 것과 대등하다. 여러 가지 연결부에 대한 L_e/D 의 값⁵⁾이 Table 2에 주어져 있으며 연결부를 포함하는 관의 마찰손실은 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$E_f = 2f \left[\left(\frac{L}{D} \right)_{\text{관}} + \sum \left(\frac{L_e}{D} \right)_{\text{연결부}} \right] \bar{v}^2 \quad (2)$$

여기서, L 은 관의 길이, D 는 관의 직경이고 f 는 마찰계수이다.

유체가 흐르는 관의 반지름이 변하는 경우 즉 급격한 증가 혹은 감소가 있는 경우는 마찰손실계수(friction loss factor), e_f 를 적용하여 계산할 수 있다.

$$E_f = \frac{1}{2} e_f \bar{v}^2 \quad (3)$$

급격히 좁아지는 경우는

$$e_f = 0.5 \left(1 - \frac{A_S}{A_L} \right) \quad (4)$$

급격히 넓어지는 경우는

$$e_f = \left(1 - \frac{A_S}{A_L} \right)^2 \quad (5)$$

이고, 여기서 A_S 는 관의 지름이 작은 부분, A_L 은 큰 부분의 단면적을 뜻한다. 식 (4), (5)은 난류유동에 적용되고 식 (3)의 속도는 지름이 작은 관 쪽에서의 유체속도이다.

Table 2. L_e/D value's for various fittings⁵⁾

Fitting	L_e/D
45° elbow	15
90° elbow, standard radius	31
90° elbow, medium radius	26
90° elbow, long sweep	20
90° square elbow	65
180° close return bend	75
Swing check-valve, open	77
“T” (as “L” entering run)	65
“T” (as “L” entering branch)	90
Gate valve, open	7
Gate valve, 1/4 closed	40
Gate valve, 1/2 closed	190
Gate valve, 3/4 closed	840
Globe valve, open	340
Angle valve, open	170

마찰손실 E_f 는 위의 식(2)와 같으며, 흐름이 난류($Re > 1000$)라면 f 는 다음과 같은 식으로 적용될 수 있다⁶⁾.

$$f^{1/2} = -3.6 \log_{10} \left[\left(\frac{\epsilon}{3.7D} \right)^{1.11} + \frac{6.9}{Re} \right] \quad (6)$$

여기서 $Re = \frac{\bar{v} D \rho}{\eta}$ 이고, \bar{v} 는 평균 유속(m/sec), D 는 관의 직경(m), ρ 는 밀도(kg/m³), 그리고 η 는 점성(Pa·s)을 의미한다.

표면거칠기가 유동에 미치는 영향은 표면 돌출부의 평균높이 ϵ , 관의 지름 D 와 상대 거칠기 $\frac{\epsilon}{D}$ 에 의하여 결정된다. 전형적인 표면들의 ϵ 값⁷⁾을 Table 3에 제시하였다.

Table 3. ϵ value's for different materials⁷⁾

Material	Absolute Roughness, ϵ (mm)
Drawn tubing	0.0015
Commercial steel or wrought iron	0.046
Welded-steel pipe	0.046
Galvanized iron	0.15
Cast iron, average	0.259
Concrete	0.3~3

베르누이 방정식을 이용하여 질량유량과 유속을 구하기 위해 식(6)을 역수로 취해 양변에 제곱을 하여 f 식으로 정리하면

$$f = \frac{1}{\left(-3.6 \log_{10} \left[\left(\frac{\epsilon}{3.7D} \right)^{1.11} + \left(\frac{6.9}{Re} \right) \right] \right)^2} \quad (7)$$

이 된다. 여기서 ϵ 은 Table 3에서 파이프의 재질에 따라 정할 수 있다.

또한 이를 E_f 식 (2)에 대입하면

$$E_f = 2 \frac{1}{(-3.6 \log_{10}[(\frac{\epsilon}{3.7D})^{1.11} + (\frac{6.9}{Re})])^2} \times [(\frac{L}{D})_{\text{관}} + \sum (\frac{L_e}{D})_{\text{연결부}}] \bar{v}^2 \quad (8)$$

여기서, L 은 관의 총 길이, D 는 관의 직경, L_e/D 는 Table 2에서 결정할 수 있다. 따라서 E_f 를 식 (1)에 대입하여 정리하면

$$\begin{aligned} & \frac{P_2 - P_1}{997} + \frac{4(\bar{v}_2^2 - \bar{v}_1^2)}{2} + 9.8(z_2 - z_1) \\ & + 2 \frac{1}{(-3.6 \log_{10}[(\frac{\epsilon}{3.7 \times D})^{1.11} + (\frac{6.9}{Re})])^2} \times \\ & [(\frac{L}{D})_{\text{관}} + \sum (\frac{L_e}{D})_{\text{연결부}}] \bar{v}^2 = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

로 되어 \bar{v} 에 관한 2차 방정식이 되어 $\bar{v}(\frac{1}{2} v_{2(\max)} = \bar{v})$ 를 구할 수 있다.

2.1.3 사이폰원리를 이용한 평균유속 및 질량유량의 계산방법

사이폰의 원리는 높은 쪽의 유체에 작용하는 대기압에 의해 용기 내 유체가 파이프 안으로 밀어 올려지는 것을 이용한 것이다. Fig. 2과 같이 유체의 높이 차 ($z_2 - z_1$)에 의한 위치에너지를 용탕의 이송장치에 적용함으로써 이에 대한 사용성을 검토하고자 하였다. 사이폰인 경우에는 1과 2의 압력이 대기압으로 $P_1 = P_2$ 이 되고, 1에서는 용탕면은 사실상 정지상태이므로 $v_1 = 0$ 으로 볼 수 있다. 따라서 식(9)을 정리하면

$$\frac{4(\bar{v}_2^2 - \bar{v}_1^2)}{2} + 9.8(z_2 - z_1) + 2 \frac{1}{(-3.6 \log_{10} [(\frac{\epsilon}{3.7 \times D})^{1.11} + (\frac{6.9}{Re})])^2} \times [(\frac{L}{D})_{\text{관}} + \sum (\frac{L_e}{D})_{\text{원결부}}] \bar{v}^2 = 0 \quad (10)$$

로 되어 \bar{v} 에 관한 2차 방정식이 되어 평균속도(\bar{v})를 계산할 수 있고, 또한 파이프의 단면적과 밀도를 곱하여 평균질량유량을 계산할 수 있다.

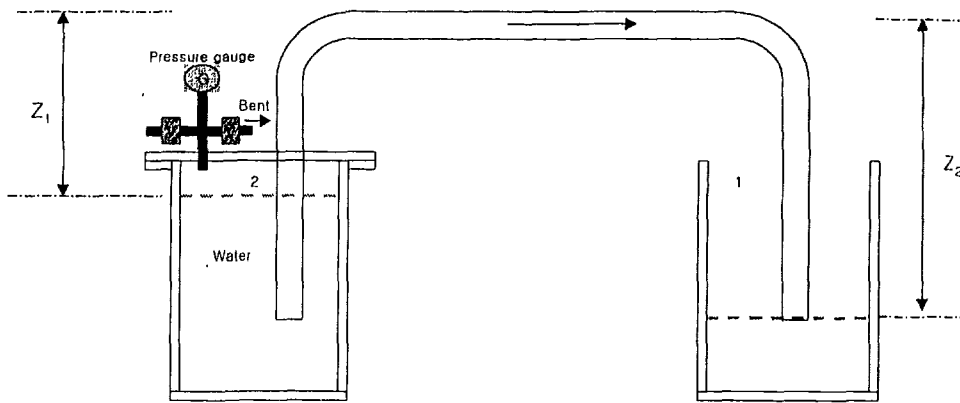


Fig. 2. Schematic diagram of siphon theory

3. 실험방법

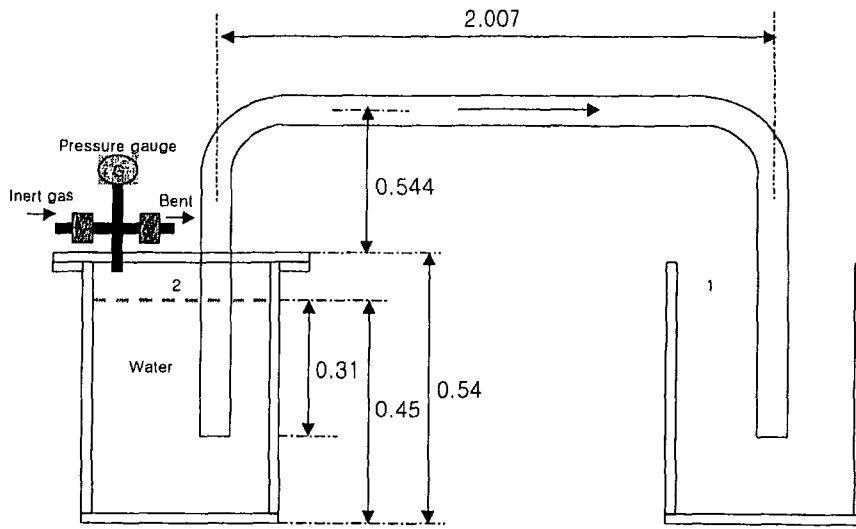
3.1 가압장치

고온의 용융금속에 대한 유동현상을 직접적으로 관찰하거나, 측정하기 어렵기 때문에 수모형 실험을 통한 접근이 필요하다. 본 연구에서는 마그네슘 용탕 이송 장치에 대한 수모형 실험을 실시하여 측정된 압력으로부터 베르누이 방정식을 이용하여 파이프 내의 평균유속, 질량유량 등을 이론적으로 계산하였으며, 이를 실용용 마그네슘에 적용하여 용탕펌프의 평균유속 및 질량유량을 예측하는데 사용하였다.

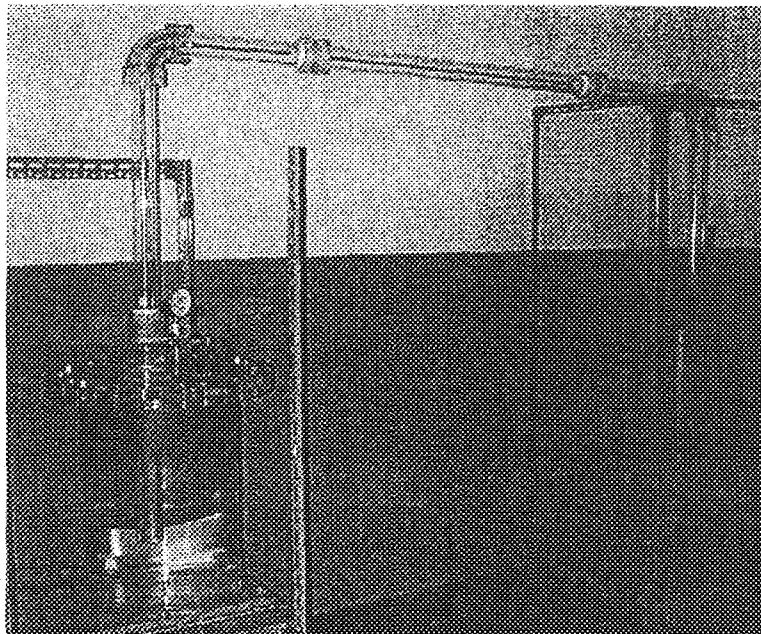
가압상태하에서 용융금속의 이송에 대한 수모형 실험을 위해 2개의 수조와 파이프를 Fig. 2와 같이 아크릴로 제작하였다. 좌측의 수조는 정련로로 가정하였으며, 우측의 수조를 용탕이송로로 가정하였다. 또한 좌측의 수조를 가압하기 위해 12bar의 압력을 가진 compressor를 사용하여 가압에 의해 물을 이송하는 수모형 실험을 실시하였다. 파이프 연결시 Fig. 3(a), (b), (c)와 같은 엘보우를 사용하였으며 이때의 곡률반경(R/D)은 2.24, 3.87 및 7.09의 3가지 경우로 변화시켜 실험을 실시하였다.

엘보우의 곡률반경(R/D), 파이프의 직경 및 길이를 Table 4에 각각 나타내었다. 실험을 실시하기 전에 좌측에 설치된 수조에 물을 0.45m(물에 잠긴 파이프의 길이:0.31m)까지 채워 수모형 실험의 초기조건을 설정하였다. 파이프 내로 물이 완전히 충전된 후의 파이프 직경 및 엘보우의 곡률반경에 따른 임계 compressor 압력을 결정하였다. compressor 압력을 증가시켜 수조안의 물을 파이프안으로 충전시키고 이때 가압시 초기 수조가 받는 vessel 압력 및 파이프에 물이 충전되어 갈 때의 수조의 충전후 압력을 측정하였다. 또한 파이프의 직경 및 엘보우의 곡률반경에 따라 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간을 측정하여 용탕 펌프의 설계조건으로 가정하였다. Compressor를 이용한 가압으로 물이 파이프 내로 충전되어 갈 때 air gap 및 air pocket의 발생현상을 조사하고 컴퓨터 시뮬레이션을 통

하여 air gap 및 air pocket 발생량을 정량적으로 계산하여 마그네슘에 대해서도 적용을 시도하였다.



(a)



(b)

Fig. 3. Experimental apparatus for water model experiment

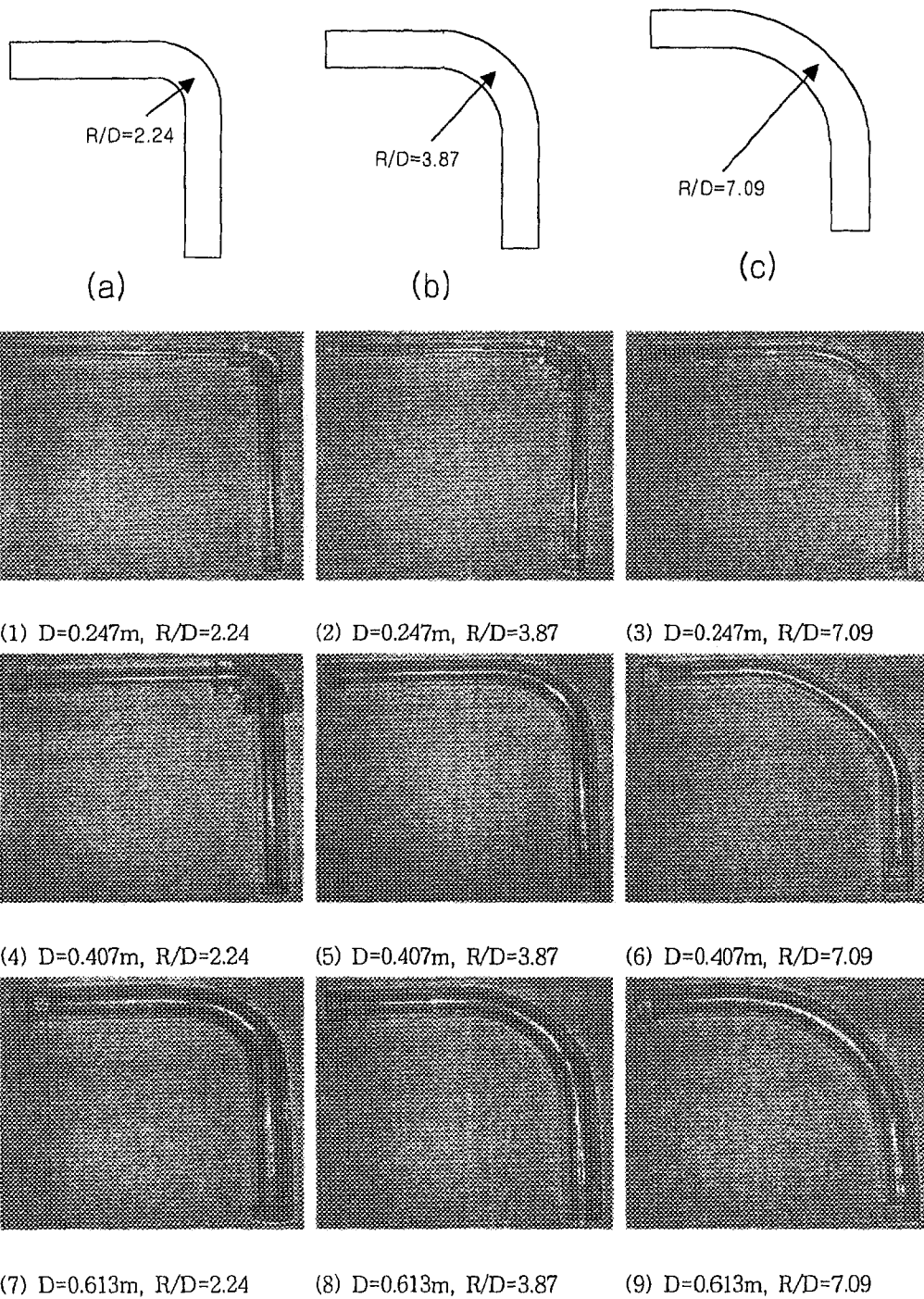


Fig. 4. typical shapes of elbow used in water model experiment

Table 4. Typical configuration pipe and elbow

Diameter of pipe(m)	R/D(a radius of curvature)	Vertical length of pipe(m)		Horizontal length of pipe(m)
		Left	Right	
0.0247	2.24	0.634	0.634	2.007
	3.87			
	7.09			
0.0407	2.24			
	3.87			
	7.09			
0.0613	2.24			
	3.87			
	7.09			

3.2 감압장치

감압을 위해 2개의 수조를 제작하여 Fig. 5과 같이 설치하였다. 가압장치에서와 달리 우측의 수조를 용융 및 정련하기 위한 용탕이라 가정하였으며, 이를 좌측의 수조에 이송시켜 용융 마그네슘을 잉곳화하기 위한 용탕으로 가정하였다. 수조 내를 감압할 수 있는 controller를 제작하여 좌측에 위치한 수조 위에 연결하여 수모델 실험을 실시하였으며, 파이프와 파이프를 연결한 엘보우는 다양한 곡률반경을 주어 제작하였다. 실험을 하기 전에 우측에 설치된 수조에 물을 0.40m까지 채워 감압상태에서 수모델 실험을 실시하였다.

두 개의 아크릴로 제작된 수조를 이용하여 우측에 있는 물을 좌측 수조에 이송시키기 위해서 좌측에서 감압하여 물을 이송시켰으며, 파이프와 파이프를 연결한 엘보우를 Fig. 6에, 파이프의 형태 및 길이를 Fig. 7에, 엘보우에 따른 곡률반경, 파이프의 직경 및 길이를 Table. 5에 각각 구하여 나타내었다.

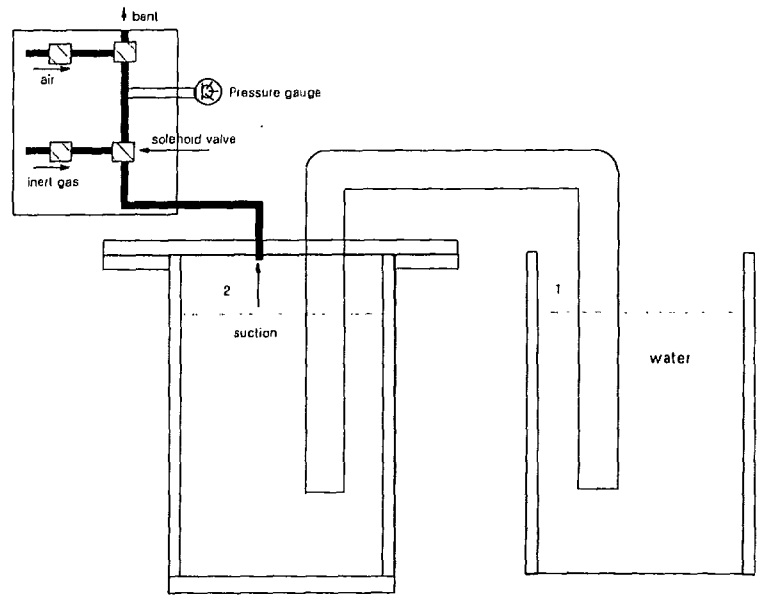


Fig. 5. Experimental apparatus for water model experiment

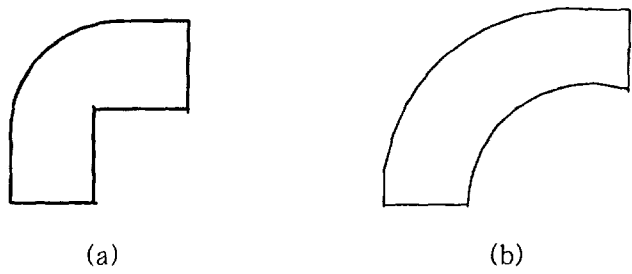


Fig. 6. The type of elbow and pipe used in water model experiment

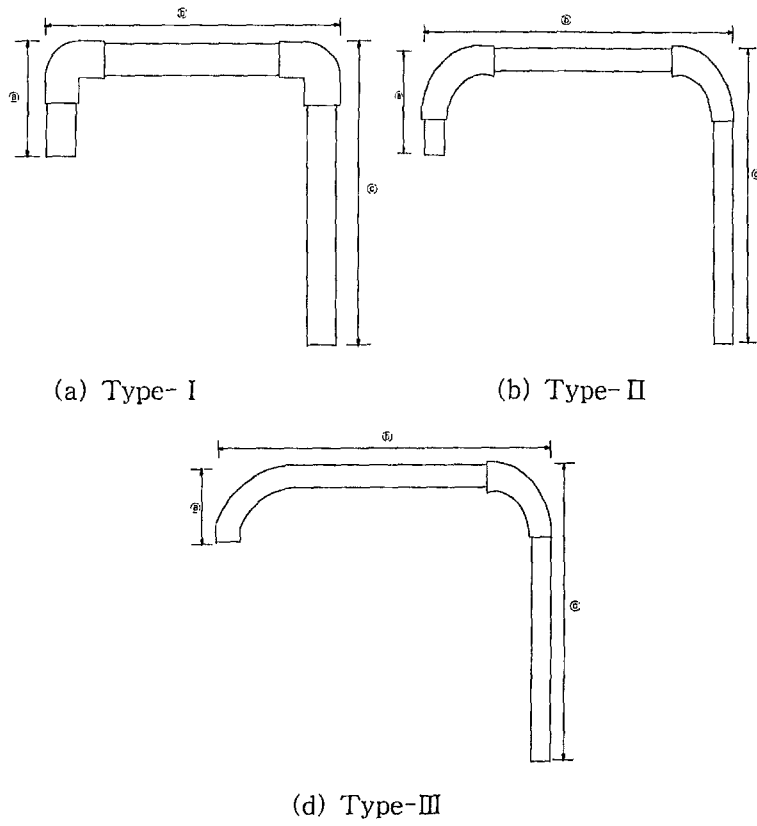


Fig. 7. The type of pipe and size used for water model experiment

Table 5. Size of Pipe elbow, R/D and length of pipe

	Diameter of elbow(m)	Diameter of pipe(m)	Length of pipe(m)	Curvature	R/D(a radius of curvature)
Type- I	0.02	0.019	(a) 0.4 (b) 1.1 (c) 0.85	0.034	1.7
	0.04	0.038		0.064	1.6
Type- II	0.02	0.019		0.054	2.7
	0.04	0.038		0.136	3.4
Type- III	0.02	0.019		0.55	27.5
	0.04	0.038		0.352	8.8

여 백

제 4 장 수치해석

4.1. 지배방정식⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서 사용된 유체의 유동에 대한 지배방정식에는 MAC(Marker And Cell method)방법의 강력한 자유표면의 추적을 특징으로 하는 VOF(Volume of Fluid)방법이 사용하였다.¹¹⁾

4.1.1 Mass Continuity Equation

일반적인 질량 연속 방정식은 식(11)과 같다.

$$V_F \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u A_x) + R \frac{\partial}{\partial y}(\rho v A_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w A_z) + \xi \frac{\rho u A_x}{x} = RDIF + RSOR \quad (11)$$

$$RDIF = \frac{\partial}{\partial x}(v_\rho A_x \frac{\partial \rho}{\partial x}) + R \frac{\partial}{\partial y}(v_\rho A_y R \frac{\partial \rho}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(v_\rho A_z \frac{\partial \rho}{\partial z}) + \xi \frac{\rho v_\rho A_x}{x}$$

여기서 V_F 는 유체유동의 분율 부피, ρ 는 유체밀도, RDIF는 난류 확산항 그리고 RSOR는 질량 source 항이다. 속도성분(u, v, w)들은 좌표방향(x, y, z) 또는 (r, θ, z)내에 있다. A_x, A_y, A_z 는 각각 x, y, z 방향에서 유동에 대한 면적분을 이다. 계수 R은 좌표계에 의하고 직교좌표계가 사용될 때는 R은 단위로 ξ 는 0으로 설정된다. 식(11)에서 계수 v_ρ 는 $c_\rho \mu / \rho$ 와 같고 여기서 μ 는 점성계수 그리고 c_ρ 는 상수이며 그 역수는 난류 Schmidt number이다.

RSOR은 밀도 원천항으로서 다공의 물체의 면을 통한 질량의 유입을 나타내는데 사용한다.

4.1.2 Momentum Equations

3개의 좌표축에서 유체속도 원소 들(u, v, w)에 대한 운동방정식들은 몇몇 추가적 항을 포함하는 일반적인 Navier-Stokes 방정식이다. 이 방정식을 식(12)에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{V_f} \left\{ uA_x \frac{\partial u}{\partial x} + vA_y R \frac{\partial u}{\partial y} + wA_z \frac{\partial u}{\partial z} \right\} - \xi \frac{A_y v^2}{xV_f} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + G_x + f_x - b_x - \frac{RSOR}{\rho V_f} u \\ \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{1}{V_f} \left\{ uA_x \frac{\partial v}{\partial x} + vA_y R \frac{\partial v}{\partial y} + wA_z \frac{\partial v}{\partial z} \right\} + \xi \frac{A_y uv}{xV_f} &= -\frac{1}{\rho} \left(R \frac{\partial p}{\partial y} \right) + G_y + f_y - b_y - \frac{RSOR}{\rho V_f} v \\ \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{1}{V_f} \left\{ uA_x \frac{\partial w}{\partial x} + vA_y R \frac{\partial w}{\partial y} + wA_z \frac{\partial w}{\partial z} \right\} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + G_z + f_z - b_z - \frac{RSOR}{\rho V_f} w \end{aligned} \quad (12)$$

여기서 (G_x, G_y, G_z)는 body acceleration, (f_x, f_y, f_z)는 viscous accelerations, (b_x, b_y, b_z)는 다공성 매체 내에서의 유동손실 그리고 마지막 항은 0속도에서 질량의 유입을 나타낸다.

4.1.3 Energy Equations

압축성 또는 열 유동 문제에 대하여, 내부 에너지 방정식은 식(13)과 같다.

$$\begin{aligned} V_f \frac{\partial(\rho I)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho I u A_x) + R \frac{\partial}{\partial y}(\rho I v A_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho I w A_z) + \xi \frac{\rho I u A_x}{x} = \\ -P \left\{ \frac{\partial}{\partial x}(u A_x) + R \frac{\partial}{\partial y}(v A_y) + \frac{\partial}{\partial z}(w A_z) \right\} + \xi \frac{u A_x}{x} + RIDIF + TDIF + RISOR \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
RIDIF &= \frac{\partial}{\partial x}(\nu, A_x \frac{\partial \rho I}{\partial x}) + R \frac{\partial}{\partial y}(\nu, A_y R \frac{\partial \rho I}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\nu, A_z \frac{\partial \rho I}{\partial z}) + \xi \frac{\nu, A_x \rho I}{x} \\
TDIF &= \frac{\partial}{\partial x}(k A_x \frac{\partial T}{\partial x}) + R \frac{\partial}{\partial y}(k A_y R \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(k A_z \frac{\partial T}{\partial z}) + \xi \frac{k A_x T}{x}
\end{aligned} \tag{13}$$

여기서 I는 거시적 혼합 내부에너지이고 RIDIF는 I의 난류 확산항, TDIF는 열전도와 관계된 항이며 RISOR은 질량 원천항이다.

이상유동(two phase flow)의 경우 식(14)를 적용한다.

$$\rho I = F \rho_1 I_1 + (1 - F) \rho_2 I_2 \tag{14}$$

여기서 F는 유체1의 부피분율이고 첨자는 유체1과 유체2에 관계된 양을 나타낸다.

4.2. 수치기법

4.2.1 VOF(Volume Of Fluid)기법

MAC(Marker and Cell)방법이란 유체의 자유표면을 추적하는 비 정상상태의 초기 시도된 수치해석방법으로서 초기종속변수로서 압력과 속도를 사용하며 검사체의 고정된 grid인 eulerian grid에 기초하는 방법이다. 이 방법은 grid내의 유체의 위치는 유체와 같이 움직이지만 부피나 질량 등 다른 특징이 없는 marker particles에 의해 결정되고 이 marker를 포함하는 cell은 유체로 점유되어있고 marker를 포함하지 않는 cell은 유체가 없는 것으로 간주한다. 이 MAC 방법은 주로 2차원 시뮬레이션에 사용되는데 이는 marker particles의 필요한 수를 수용하기 위해 상당히 많은 메모리와 CPU시간이 필요하기 때문이다.

VOF 방법은 이 MAC 방법을 채용하지만 메모리와 CPU시간을 현격히 해결한

방법으로서 각 grid cell(control volume)내에 각 유동양(압력, 속도, 온도 등)에 대하여 단 한가지 값을 보유하는 것이 관례이다. 즉 유체부피분율(Fluid volume fraction)을 사용하여 각 cell에서 유체의 양을 안다면 surface의 위치를 지정하는 것이 가능할 뿐만 아니라, surface의 기울기와 곡면을 결정하는 것이 가능하다. 이 의미는 surfaces는 유체로 부분적으로 채워지거나, 완전히 유체로 채워진 또한 완전히 빈 cell들 사이에 위치하기 때문에 그 위치를 정하는 것이 쉽다. 또한 기울기와 곡면은 이웃한 cell들 내의 유체 부피분율(fluid volume fraction)을 사용하여 계산한다. 이를 위하여 부피분율은 0 또는 1의 값을 가지는 step function이 되어야 한다. 즉 이웃한 cell들 내의 부피분율은 특정한 cell내에서 유체의 위치, 기울기, 곡면 등을 정하는데 사용되어진다. VOF 방법에서 자유표면의 경계조건들의 정의는 MAC 방법과 동일하다.

4.2.2 Volume tracking method

자유표면이 존재하는 경우 유체의 위치, 기울기, 곡면 등을 정의하기 위하여 부피분율이 0 또는 1의 값을 가지는 step function 형태가 되어야 하므로 VOF의 함수로서 scalar field(F)를 도입한다.

수학적 정의로서 F의 값이 0인 경우는 유체가 점유되어 있지 않거나 제 2의 유체를 나타내고 F의 값이 1인 경우는 제 1의 유체를 나타낸다.

수치모델(grid, mesh)에서의 정의로서 F의 값이 0인 경우는 수학적 정의와 동일하고 F의 값이 0과 1사이면 자유표면에서 그리고 F의 값이 1인 경우는 제 1의 유체를 나타낸다. 비압축성 유체의 경우, VOF함수는 식(15)로서 나타내 질 수 있다.

$$F(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}, t) / \rho_1 \quad (15)$$

여기서 ρ_1 는 일정 유체 밀도이다. F내에서 불연속성은 lagrangian invariant이며

식(16)에 따라 전파한다.

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla)F = 0 \quad (16)$$

여기서 F는 유체와 같이 움직이며 Lagrangian mesh에서 F는 각 cell에서 일정하다.

4.2.3. SOLA-VOF

복잡한 자유표면의 움직임을 추적하는 처음 방법은 위에서 언급한 MAC방법이었다. 이 방법은 원시 종속변수로서 압력과 속도를 사용한 첫 번째 방법이지만 cell을 포함한 표면 내에 있는 경계의 실제 위치에서 압력 경계조건을 적용하는 시도는 행해지지 않았다. 이 MAC방법에서 사용되어진 기초적 solution algorithm이 SOLA라 불리는 코드로 개발되어졌다. 개발초기에 이 SOLA코드는 자유표면을 처리하지는 못하였으나 그 이후에 SOLA-SURF라 불리는 코드를 개발함으로써 surface height function방법을 사용하여 자유표면의 형상을 추적하는 것이 가능해졌다. 이 코드를 이용하여 기존의 연구자인 McMaster et al.은 이 SOLA-SURF와 VOF와 비슷한 개념으로 다른 자유표면을 추적하는 기술을 결합하였다.¹⁰⁾

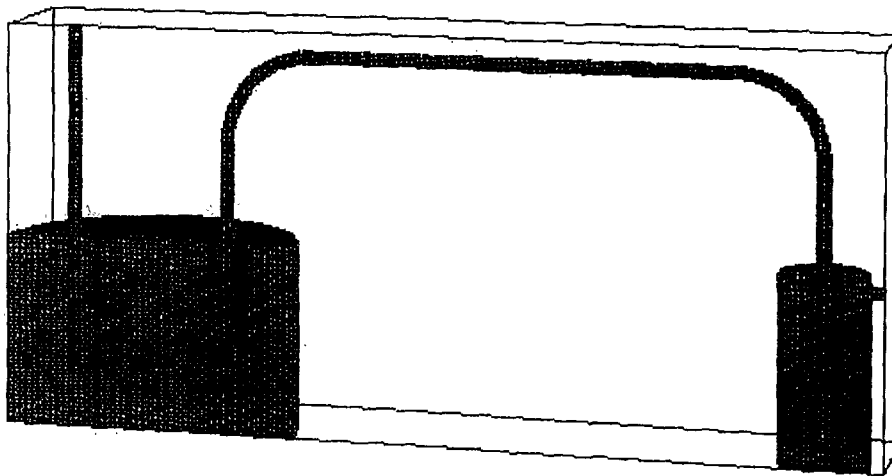
이 SOLA-SURF코드 이후에 nonuniform한 격자에서 유한차분근사를 수행할 수 있는 코드인 SOLA-VM코드를 개발하였다. 이 코드는 가변의 격자크기를 가진 사각cell에서 Eulerian 격자를 사용하므로 uniform한 격자에서 보다 상당한 장점을 발휘할 수 있으며 이 SOLA-VM코드를 기반으로하여 SOLA-VOF코드가 개발되어졌다. 본 연구에 사용된 Flow_3D는 이 SOLA-VOF코드의 원리를 이용하여 계산되어진다.

4.3. Melt pump형상의 3차원 모델링

사이폰원리를 이용한 melt pump에서 유체유동의 전산모사를 수행하기 위해서는 melt pump형상의 데이터를 입력해야 한다.

본 연구에서 사용된 Flow-3D 프로그램은 CAD용의 형상데이터를 STL형식으로 만든 후 이를 변환하여 직접 시뮬레이션에 사용하는 것이 가능하다.

따라서 본 연구의 대상인 melt pump의 형상을 3차원 solid용 CAD S/W를 사용하여 형상의 3차원 모델링 작업을 수행하였다. Melt pump의 형상 및 격자에 대하여 Fig. 8에 나타내었다.



```
FLOW-3D t=0.0 (ix=2 to 201 jy=2 to 36 kz=2 to 97)  
14:22:02 8-10-2001wke1 hydr3d: version 7.7  
Melt Pump (R/D=7.09, D=40.7)
```

Fig. 8. The mesh and geometry of melt pump

4.4. 경계조건

본 연구의 대상인 사이폰원리를 이용한 melt pump에서의 용탕이송 파이프내 마그네슘 용탕의 충전거동을 정량적으로 이해하기 위해 파이프내의 충전거동을 수치해석하여 수모형실험과 비교분석하였다. Tabel 6는 수치해석을 위한 경계조건을 나타낸 것이다. Fig. 8와 같이 일정한 곡률반경을 가진 melt pump에서 초기에 가압을 하여 물이 파이프를 통과하면서 발생하는 마찰손실 및 air의 포획상태를 수모형 실험과 비교하고 air bubble의 량을 정량적으로 계산하고 한다. 경계조건으로 Fig.8에서와 같이 경계조건으로 왼쪽 수조의 입구압력으로 0.1bar주고 오른쪽 출구압력을 0으로 주어 1.8초간 계산을 수행하였으며 결과는 0.01sec마다 저장하였다. 실험변수로는 곡률반경(R/D)으로 설정하여 하였으며 곡률반경은 각각 2.24, 3.87 및 7.09인 경우로 변화시키고 압력은 파이프내의 충전압력을 설정하여 계산을 수행하였다. 계산시간을 단축하기 위해 y방향의 전방을 symmetry조건을 주어 1/2scale로 계산을 수행하였다. 이때 사용된 격자의 수는 $160 \times 35 \times 96$ ($x \times y \times z$)로 하였다.

Table 6. Boundary Conditions of Melt Pump Equipment for Calculation

D(inner diameter) of pipe	0.0407m
R/D(a radius of curvature)	2.24, 3.87, 7.09
Pressure(bar)	0.1
Total calculation time	1.8sec
Fluid Height(water)	0.45m
number of mesh	$160 \times 35 \times 96$ ($x \times y \times z$)

여 백

5. 결과 및 고찰

5.1 사이폰 형성을 위한 마그네슘 용탕에서 필요한 압력계산

5.1.1 파이프 직경에 따른 압력계산

사이폰원리를 이용한 용탕 이송장치에서 초기에 파이프 내로 용탕을 충전시키려면 z_1 만큼의 위치에너지가 필요하다. z_1 이 0.634m이므로 Fig. 9에서와 같이 파이프 최고점(h)까지 물과 마그네슘을 끌어올리는데 필요한 수조내부 압력(P_0)은 다음과 같은 식을 사용할 수 있다.

$$P_0(A - a) = \rho \cdot g \cdot h \cdot a$$

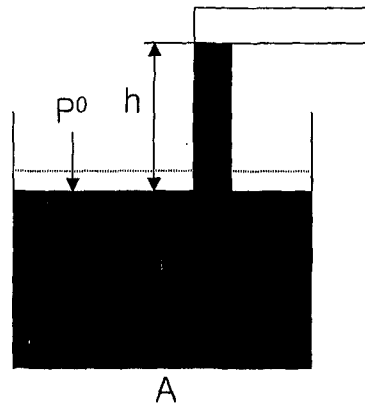
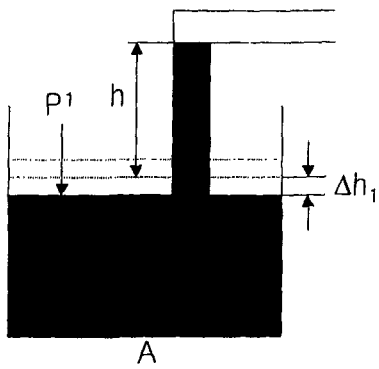


Fig. 9. Set-point pressure to get 4kg of magnesium melt quantitatively in different diameter of pipe

따라서
$$P_0 = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot a}{A - a} \quad (17)$$

여기서, ρ 는 마그네슘의 밀도, g 는 중력가속도, h 는 초기의 액면에서 엘보우까지의 파이프 높이, a 는 파이프의 단면적 그리고 A 는 용탕의 단면적을 의미한다.

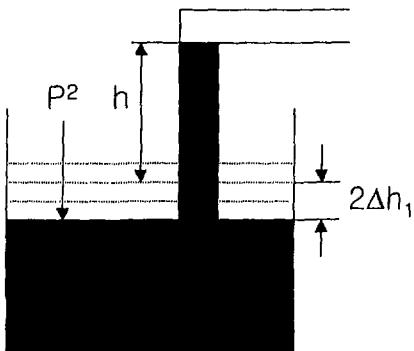
물의 경우 밀도가 997kg/m^3 이므로, 파이프의 직경이 0.0247m , 0.0407m 및 0.0613m 로 변화함에 따라 0.00027bar , 0.00074bar 및 0.0017bar 의 수조내부 압력이 필요하다. 또한 마그네슘 용탕의 경우는 밀도가 1800kg/m^3 이므로, 파이프의 직경이 0.0247m , 0.0407m 및 0.0613m 로 변화함에 따라 0.00049bar , 0.00133bar 및 0.00307bar 의 수조내부 압력이 필요하다.



1st step

First step

$$P_1(A-a) = \rho \cdot g \cdot (h + \Delta h_1)a$$



2nd step

Second step

$$P_2(A-a) = \rho \cdot g \cdot (h + 2\Delta h_1)a$$

Fig. 10. Process of pressure calculation to get 4kg of magnesium melt quantitatively in different diameter of pipe

용탕 이송장치에서 정련된 용탕을 정량적으로 공급하기 위해서는 Fig.10과 같이 초기의 압력(P_0)에 4kg의 마그네슘 잇곳을 얻기 위한 2차 압력을 주어야 한다. 따라서, 2차 압력을 구하기 위해서는 다음과 같은 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$P_n = \frac{(h + n \Delta h_1) \cdot \rho_{Mg} \cdot g \cdot a}{A - a} \quad (18)$$

여기서, n 는 4kg의 마그네슘 용탕을 얻는 회수, Δh_1 은 변화된 수조 수위, ρ_{Mg} 는 마그네슘의 밀도, g 는 중력가속도, a 는 파이프의 단면적 그리고 A 는 용탕의 단면적을 의미한다.

본 수모형 실험에 사용된 수조의 직경이 0.375m이므로 4kg의 마그네슘 잇곳을 얻기 위해서는 0.00199m의 용탕 높이 변화를 나타낸다.

Fig.11은 4kg의 마그네슘 잇곳을 얻기 위해 수조안의 용탕의 높이 변화에 필요한 필요 압력을 나타낸 것이다. 각각의 파이프 직경에서 4kg의 잇곳을 얻기 위한 압력은 마그네슘 용탕의 수위가 낮아짐에 따라 완만히 증가함을 알 수 있다. 그러나 파이프의 직경이 0.0247m, 0.0407m 및 0.0613m로 증가함에 따라 용탕의 초기 수위가 0.2901m일 때 필요로 하는 압력은 0.00049bar, 0.00134bar 및 0.00308bar로 급격히 증가했음을 알 수 있다.

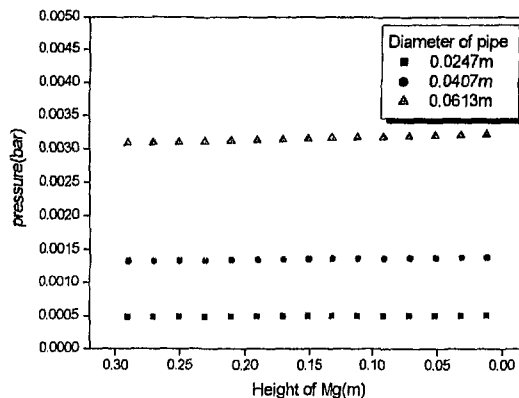


Fig. 11. Calculated pressure to get 4kg of magnesium melt quantitatively in different diameter of pipe

5.1.2 베르누이 방정식을 이용한 압력계산

식(17) 및 (18)에 의한 압력계산은 용탕이 파이프내로 이송될 때 파이프내부의 표면거칠기 및 엘보우의 곡률반경에 따른 마찰손실을 무시한 것이다. 따라서 파이프 직경변화 및 엘보우의 곡률반경에 따라 4kg의 잉곳을 얻기 위한 압력을 베르누이 방정식을 이용하여 구하였다.

Fig12은 파이프 직경이 0.0407m이고 엘보우의 곡률반경(R/D)이 7.09일 때 용탕의 수위변화(4kg의 잉곳을 얻음으로서 발생하는 용탕 수위변화)에 따른 압력을 나타내었다. 용탕의 수위가 낮아짐에 따라 4kg의 잉곳을 얻기 위해 필요로 하는 압력은 증가하는 경향을 나타내었다.

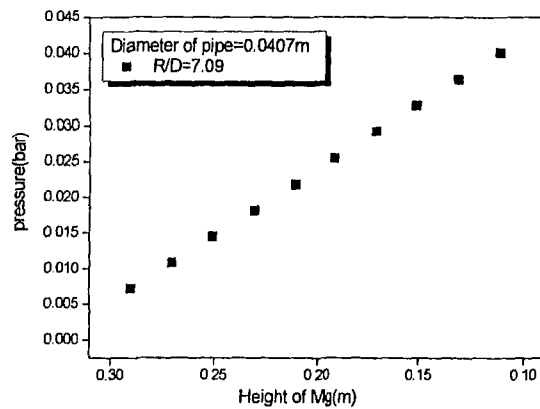


Fig. 12. Calculated pressure to get 4kg of magnesium melt quantitatively in different diameter of pipe

5.2 수모델에 의한 가압조건하에서 물의 이송현상 관찰

5.2.1 이송파이프내의 물의 충전현상관찰

용탕의 이송장치에서 파이프 내의 용탕이 공기와 접촉하면 용탕이 재산화되어 드로스를 발생시킬 가능성이 크다. 따라서 본 연구에서는 이송파이프내 용탕의 충전거동을 정량적으로 해석하기 위하여 수조 및 파이프를 아크릴로 제작하였으며, 파이프내로 물이 충전되었을 경우 엘보우의 곡률반경 및 파이프의 직경에 따른 air pocket 발생현황을 비디오 카메라를 이용하여 관찰하였다. 여기에서 air pocket은 유체에 의해 폐쇄된 영역, air mixture는 유체의 와류현상에 의해 air가 미세하게 포집된 부분의 영역으로 정의하였다.

Fig.13는 파이프의 직경이 0.0247mm, 곡률반경이 7.09, 그리고 compressor 압력이 0.15bar인 경우의 파이프내의 물의 충전거동을 나타낸 것이다. Compressor에서 0.15bar의 압력으로 가압함에 따라 좌측수조의 물이 파이프 내로 충전되어 간다. 왼쪽 엘보우 부분(0.7sec인 경우)에서 약간의 air/water interface가 발생하고 수평 부분(1.1sec, 1.3sec인 경우)에서 air pocket 현상이 관찰되었다.

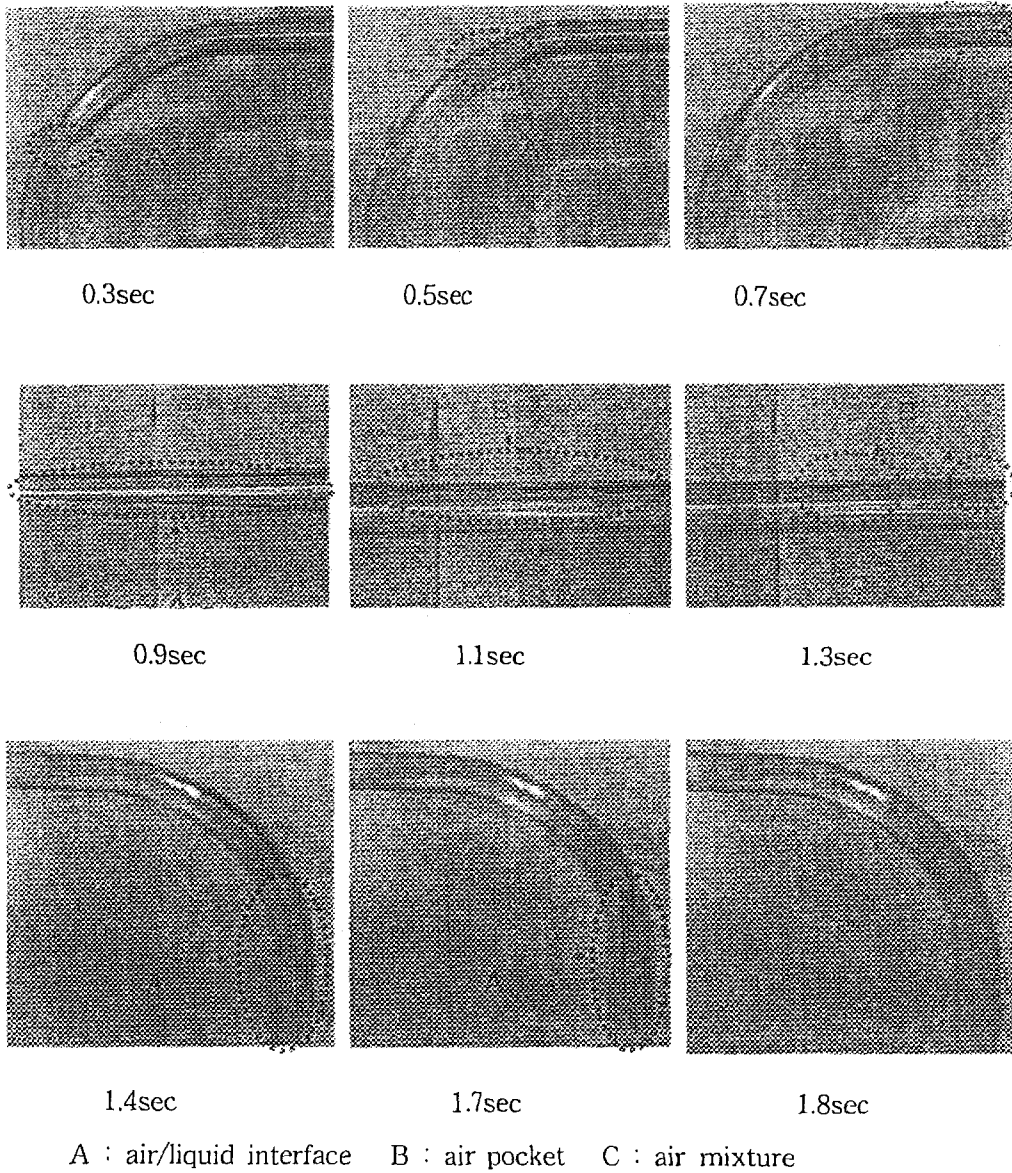
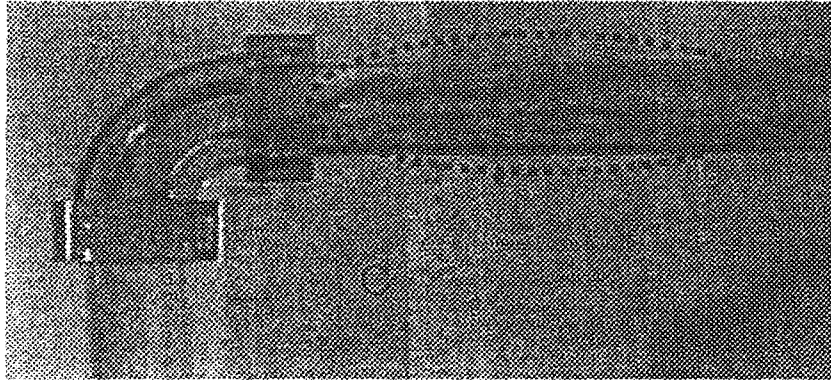


Fig. 13. Water behaviour and generation of bubble in $D=0.0247\text{m}$,
 $R/D=7.09$ and compressor pressure= $1.47 \times 10^5\text{mmAq}$

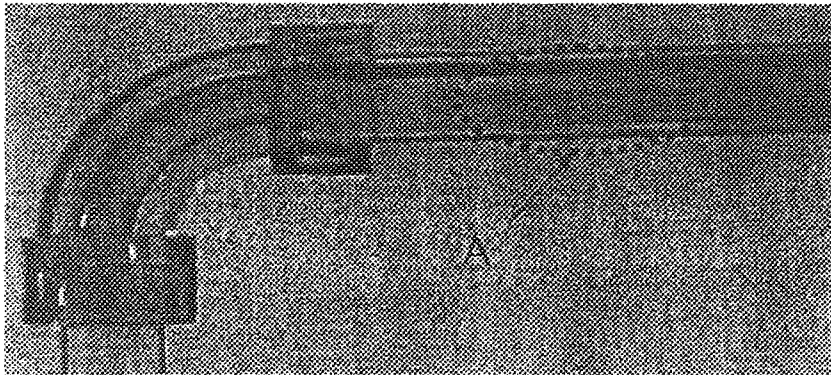
5.2.2 파이프의 직경 및 엘보우의 곡률반경에 따른 물의 충전거동관찰

Fig.14, 15 및 16은 파이프 내로 물이 완전히 충전되는 과정에서(이때의 수조내부 압력을 충전후 압력이라 정의한다) 파이프의 직경 및 곡률반경의 변화에 따른 엘보우에서의 물의 충전거동을 나타낸 것이다.

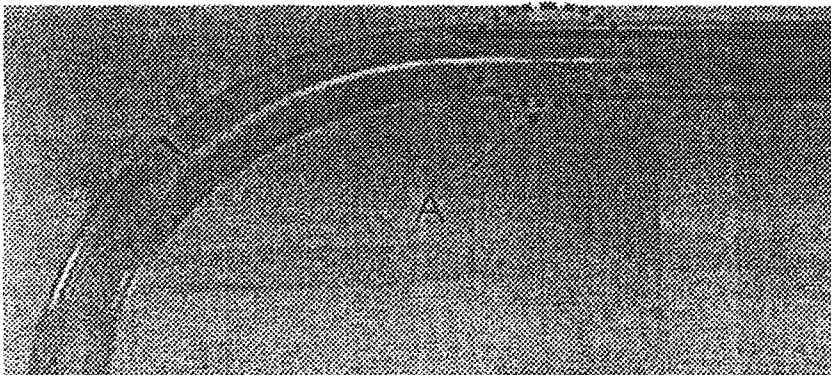
Fig.14은 파이프의 직경이 0.0247m이고 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09인 경우로서 파이프의 곡률반경 및 시간에 따라 air/liquid interface의 위치가 다르게 나타남을 볼 수 있다. 곡률반경이 2.24인 경우는 compressor를 이용하여 가압을 시작한 후 엘보우의 끝부분에서 1.1sec후에 air mixture가 발생하나 곡률반경이 7.09인 경우에는 0.5sec에 air/liquid interface가 존재하였다. Fig.15에 보듯이 파이프의 직경이 0.0407m인 경우에 곡률반경이 2.24일 때 air pocket이 발생하였으며, 3.87인 경우에는 air/liquid interface가 나타났다. Fig.16의 경우 파이프의 직경이 0.0613m인 대구경으로서 엘보우까지 물의 충진을 위해서는 2.5bar의 압력으로 가압을 시도하여야만 하였다. 이때 높은 압력에 의해 파이프내에서는 air mixture가 형성되었으며, 곡률반경이 증가함에 따라 같은 압력하에서 보다 짧은 시간안에 air/liquid interface가 엘보우 부근에 나타남을 볼 수 있었다. 결론적으로 파이프의 직경이 0.0247, 0.0407 및 0.0613m인 모든 경우에서 엘보우의 곡률반경이 2.24일 때 air mixture 또는 air pocket의 발생이 많았으며 엘보우의 곡률반경이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 파이프의 직경이 0.0407과 0.0613m이고 곡률반경이 7.09인 경우에는 air mixture 및 air pocket이 발생하지 않았다. 따라서 이 실험을 통해 파이프의 직경보다는 엘보우의 곡률반경이 air mixture 및 air pocket의 발생 여부를 좌우하는 중요한 변수라는 것을 알 수 있었다.



(a) 1.1sec, compressor pressure=0.15bar and R/D=2.24



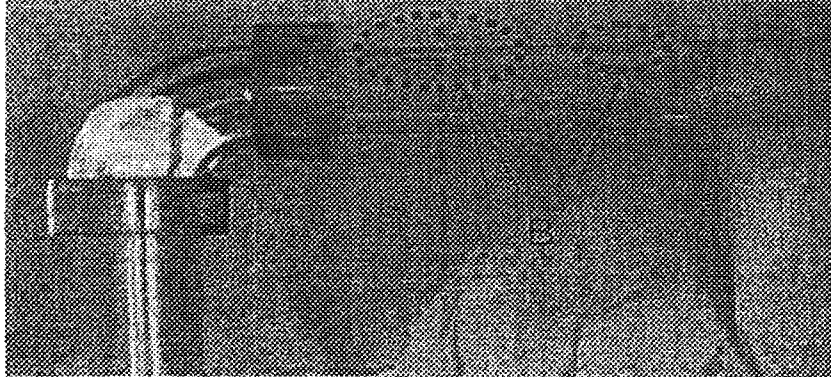
(b) 1.0sec, compressor pressure=0.30bar and R/D=3.87



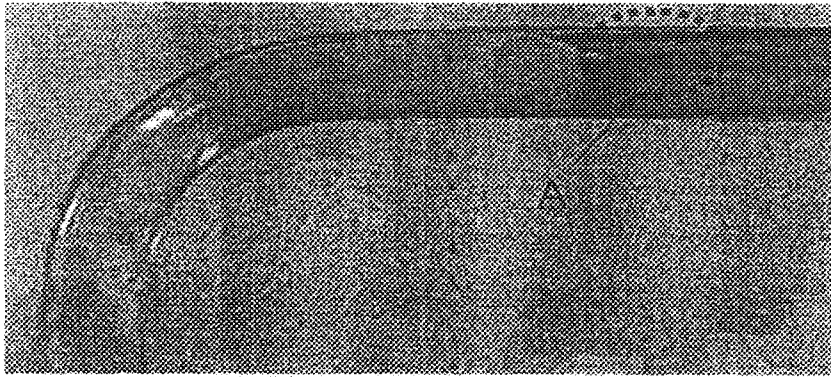
(c) 0.5sec, compressor pressure=0.30bar and R/D=7.09

A : air/liquid interface B : air pocket C : air mixture

Fig. 14. Water behaviour and generation of air gap in $D=0.0247\text{m}$



(a) 4.0sec, compressor pressure=1.00bar and $R/D=2.24$



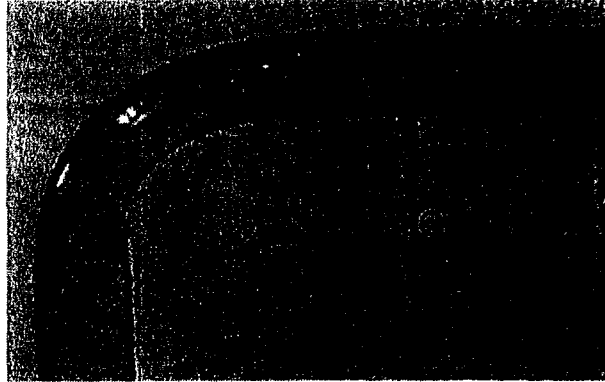
(b) 2.6sec, compressor pressure=0.30bar and $R/D=3.87$



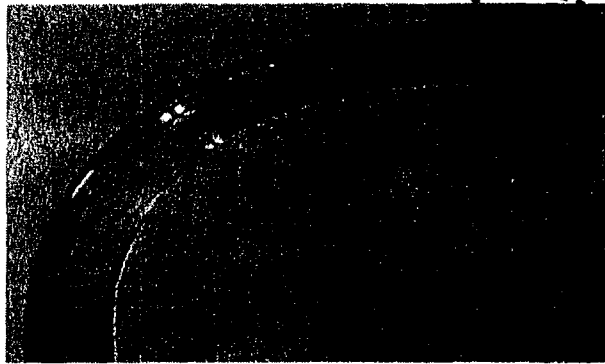
(c) 1.4sec, compressor pressure=0.30bar and $R/D=7.09$

A : air/liquid interface B : air pocket C : air mixture

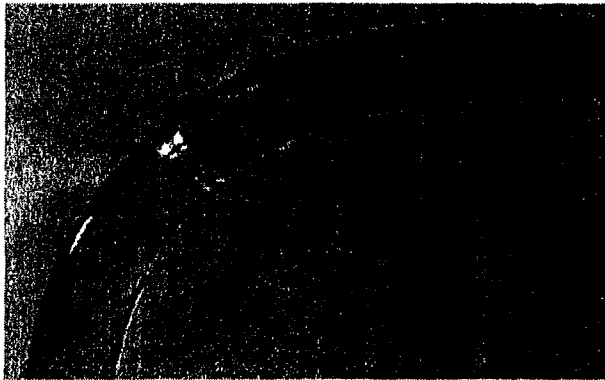
Fig. 15. Water behaviour and generation of air gap in $D=0.0407m$



(a) 2.1sec, compressor pressure=2.50bar and $R/D=2.24$



(b) 1.3sec, compressor pressure=2.50bar and $R/D=3.87$



(c) 0.9sec, compressor pressure=2.50bar and $R/D=7.09$

A : air/liquid interface B : air pocket C : air mixture

Fig. 16. Water behaviour and generation of air gap in $D=0.0613m$

5.2.3 파이프 직경 및 곡률반경에 따른 siphon 현상발생에 필요한
compressor 압력

Table 7과 Fig.17는 파이프 내로 물이 완전히 충전되었을때 파이프의 직경변화에 따른 compressor 압력을 나타내었다. 본 연구에서는 파이프내로 물이 완전히 충전되었을때의 compressor 압력을 siphon 현상발생에 필요한 초기의 compressor 압력으로 간주하였다. 엘보우의 곡률반경이 각각 2.24, 3.87 및 7.09인 경우 파이프의 직경이 증가함에 따라 충전에 필요한 compressor 압력이 증가함을 알 수 있다. 파이프의 직경이 0.0247m이고 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09인 경우에 compressor의 압력이 0.30bar, 0.30bar 및 0.15bar이상일 때 파이프 내로 물의 충진이 가능하였다. 그리고 파이프의 직경이 0.0407m이고 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09인 경우에 compressor 압력이 1.00bar, 0.30bar 및 0.30bar이상일 때, 파이프의 직경이 0.0613m이고 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09인 경우에 compressor 압력이 모두 2.50bar이상일 때 파이프 내로 물의 충진이 가능하였다. 이것은 파이프의 면적이 증가함에 따라 물이 충전되어 갈 때 충전에 필요한 압력이 커지기 때문이다. Table 7은 파이프 내에 물이 충전에 필요한 압력을 나타낸 것이므로 본 연구에서는 이 compressor 압력을 사용하여 수조 안의 물높이 및 엘보우에서의 곡률반경에 따른 영향을 실험하였다.

Table 7. Compressor pressure according to the diameter of pipe and a radius of curvature when siphon appears

Diameter of pipe(m)	0.0247			0.0407			0.0613		
R/D(a radius of curvature)	2.24	3.87	7.09	2.24	3.87	7.09	2.24	3.87	7.09
Compressor pressure(bar)	0.30	0.30	0.15	1.00	0.30	0.30	2.50	2.50	2.50

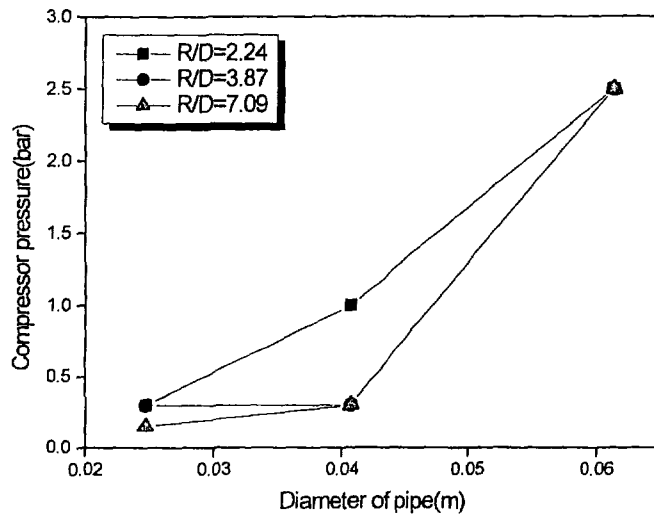


Fig.17. Compressor pressure when siphon appears

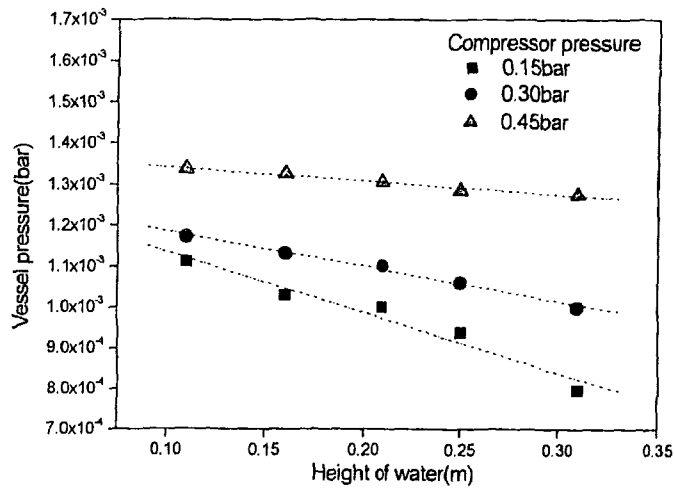
5.2.4 위치에너지에 따른 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간의 변화

가압에 의한 마그네슘 이송장치의 경우에 노안의 초기 용탕의 높이에 따라 사이폰 압력이 변화한다. 따라서 본 수모델실험에서는 수조안의 물높이에 따른 수조 내부의 압력 및 air 소멸시간이 어떻게 변화하는지를 알아보려고 하였다.

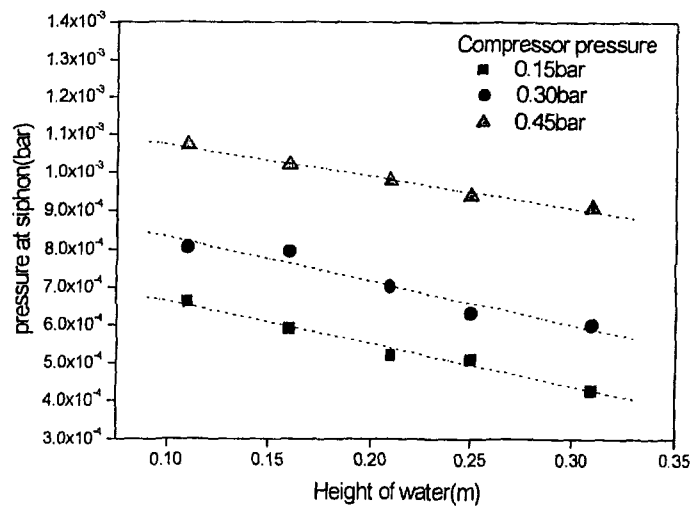
Fig.18(a)과 (b)는 파이프의 직경이 0.0247m이고 곡률반경이 7.09인 경우에 수조안의 물높이 변화에 따라 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간을 나타내었다. 이때 vessel 압력은 compressor로 가압하였을 때 수조 안에서 받는 초기의 압력을 의미하며 충전후 압력은 파이프를 통해 물이 완전히 충전된 경우의 압력을 나타내며, 이 압력을 사이폰 원리에 의한 용탕 이송장치에서의 초기의 사이폰 압력으로 간주하였다.

Fig.18(a) 와 (b)에서 보듯이 수조 안의 물높이에 따른 vessel 압력 및 충전후 압력은 물높이가 낮을수록 증가함을 알 수 있다. compressor 압력이 0.15bar이고 수조 안의 물높이가 0.11m인 경우에 vessel 압력 및 충전후 압력이 1.11×10^{-3} bar, 6.63×10^{-4} bar이고 0.31m인 경우에는 vessel 압력 및 충전후 압력이 7.96×10^{-4} bar, 4.28×10^{-4} bar이다.

또한, Fig.19에 나타나듯이 air 소멸시간은 파이프의 엘보우와 연결부에서 발생한 air가 파이프를 통해 이송되어 소멸되때까지의 시간을 의미한다. 일정한 compressor 압력, 일정한 물높이에서 파이프 내에 물이 충전되어 갈 때 수조 안의 압력이 vessel 압력에서 충전후 압력으로 떨어지는데, 이때 압력은 파이프에서 air가 완전히 소멸된 상태의 압력을 나타낸다. Fig.19에서 compressor 압력이 0.45bar인 경우 물높이가 0.11mm일 때 1.93sec. , 0.31m일 때 1.16sec로 물높이가 증가할수록 air 소멸시간은 감소함을 알 수 있다. 이는 Fig.19과 같이 물의 위치에너지가 작을수록 물의 충전에 필요한 vessel내의 압력이 증가하며, 압축성 유체인 air의 vessel내 충전에 필요한 시간이 더 소요되기 때문에 물의 이송속도가 감소하는 것으로 추정된다.



(a) Vessel pressure



(b) Pressure at siphon

Fig.18. Pressure of air in $D=0.0247\text{m}$ and $R/D=2.24$

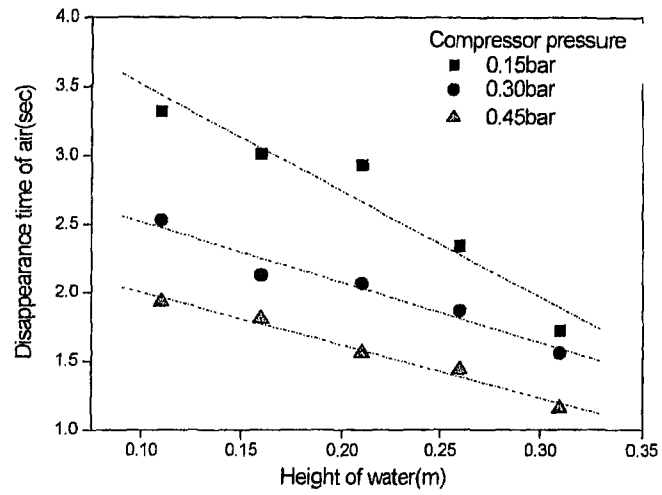


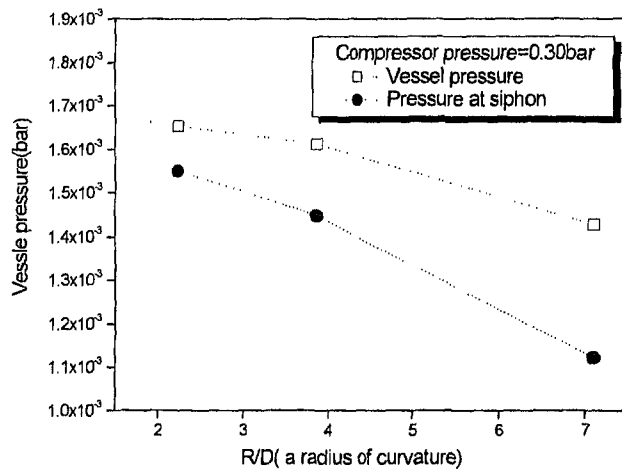
Fig.19. Disappearance time of air in $D=0.0247\text{m}$ and $R/D=2.24$

5.2.5 파이프 엘보우에서 곡률반경변화가 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간에 미치는 영향

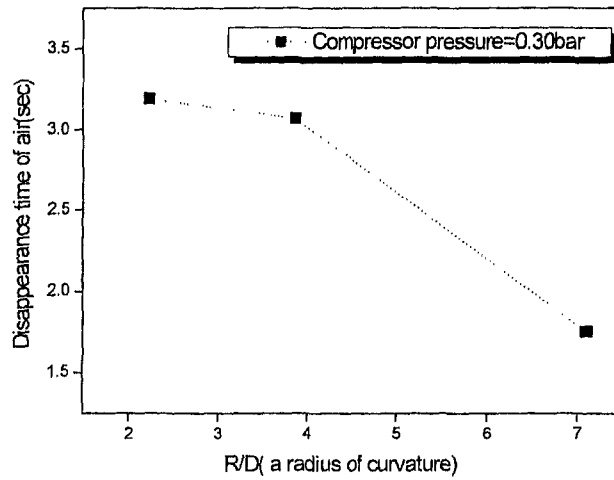
Fig.20, 21 및 22은 파이프의 직경이 0.0247m, 0.0407m 및 0.0613m인 경우 일정한 compressor 압력에서 엘보우의 곡률반경에 따른 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간을 나타내었다. Fig.20(a)은 파이프의 직경이 0.0247m인 경우 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09로 증가함에 따라 vessel 압력 및 충전후 압력이 감소함을 알 수 있다. 즉, 파이프의 직경과 compressor 압력이 일정할 때 엘보우의 곡률반경이 증가함에 따라 물이 파이프 내로 충전되어 가는데 필요한 vessel내의 압력이 작아지는 것을 알 수 있다.

Fig.20(b)은 곡률반경에 따른 air 소멸시간을 나타낸 것으로 엘보우의 곡률반경이 증가함에 따라 air 소멸시간이 감소함을 알 수 있다. 이것은 엘보우의 곡률반경이 7.09일 때 보다 2.24일 경우에 와류현상이 더욱 심하고 지속적으로 나타나므로 air의 발생량이 증가하고 또한 air가 소멸되는 시간도 증가한다. 따라서 파이프의 직경이 일정할 때 엘보우의 곡률반경을 7.09정도로 크게 하여 용탕 이송장치를 제작하여야 파이프가 받는 압력이 감소하고 파이프의 엘보우와 연결부에서 발생한 air가 빨리 이송되어 air 소멸시간이 감소함을 알 수 있다.

Fig.21(a) 및 (b)은 파이프의 직경이 0.0407m인 경우, Fig.22(a)과 (b)는 파이프의 직경이 0.0613m인 경우의 엘보우의 곡률반경에 따른 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간을 나타낸 것으로 파이프의 직경이 0.0247m인 경우와 마찬가지로 엘보우의 곡률반경이 증가할수록 vessel 압력, 충전후 압력 및 air 소멸시간이 감소함을 알 수 있다. 그리고 곡률반경이 7.09이고 파이프의 직경이 0.0407m, 0.0613m인 경우에는 air pocket 및 air mixture가 발생하지 않았다.

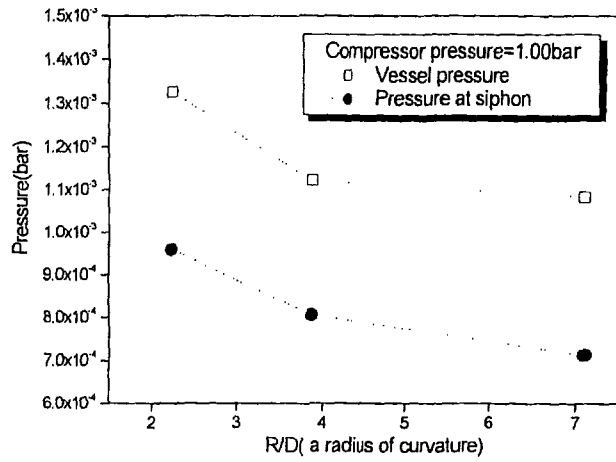


(a) Compressor pressure and pressure at siphon

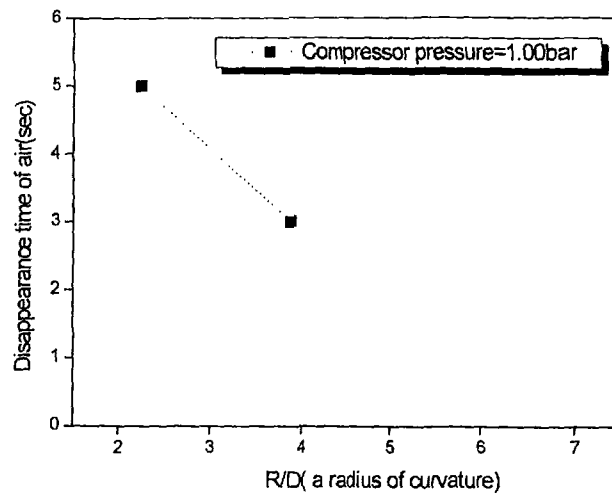


(b) Disappearance time of air

Fig.20. Pressure and disappearance time of air in D(Diameter of pipe)=0.0247m

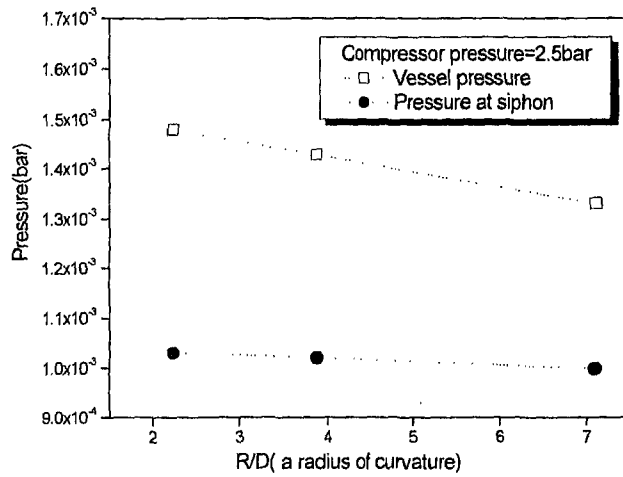


(a) Compressor pressure and pressure at siphon

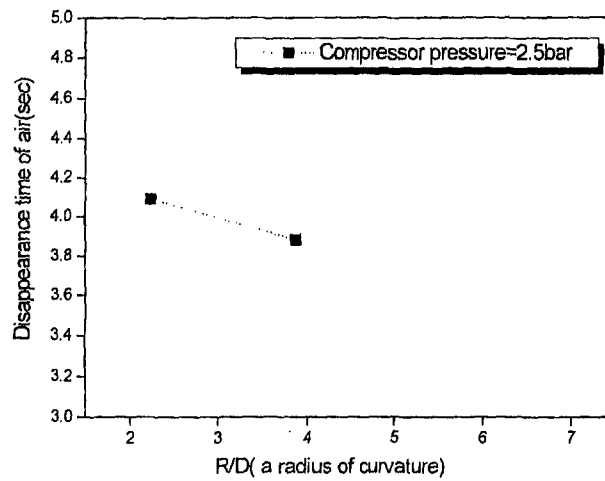


(b) Disappearance time of air

Fig.21. Pressure and disappearance time of air in D(Diameter of pipe)=0.0407m



(a) Compressor pressure and pressure at siphon



(b) Disappearance time of air

Fig.22. Pressure and disappearance time of air in D(Diameter of pipe)=0.0613m

5.3 수모델에 의한 감압조건하에서 곡률반경에 따른 물의 이송현상 관찰

5.3.1. 곡률반경(R/D)이 1.6과 1.7인 경우

곡률 반경이 1.7과 1.6인 경우에 대한 파이프 내의 물의 이동현상, 파이프의 직경 그리고 사이폰이 되기 위한 압력을 Fig. 23에 나타내었다. 파이프의 직경이 클수록 더 많은 기포의 발생을 볼 수 있었는데, 이는 파이프와 엘보우와의 결합부분(빗금 친 부분)에서 생기는 와류와 엘보우의 꺾인 상단부분에서 기포가 발생하는 것으로 예상된다. 또한 파이프의 직경이 증가할수록 이러한 버블의 빈도는 증가하였으며, 이 때 사이폰에 필요한 압력은 각각 곡률반경이 1.7에서 0.05atm과 곡률반경이 1.6에서 0.06atm으로 파이프 직경의 증가가 더 많은 압력을 필요로 함을 알 수 있었다.

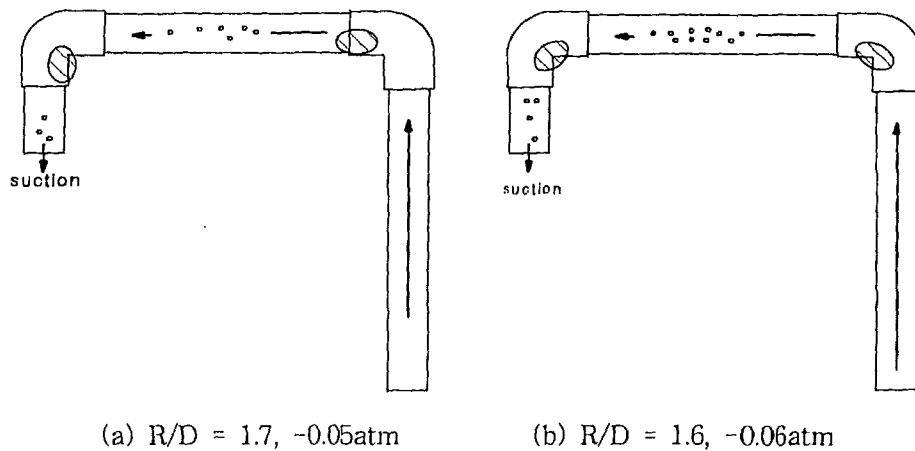


Fig. 23. Bubbles' generation of Type - I in $R/D=1.7$ and 1.6

5.3.2. 곡률반경(R/D)이 2.7과 3.4인 경우

곡률반경이 2.7인 경우와 곡률반경이 3.4인 경우에 대한 기포의 발생에 대한 그림을 Fig. 24에 나타내었다. 앞에서 설명한 바와 같은 현상을 나타내었으나, 파이프의 직경이 작을수록 기포의 양은 감소하는 결과를 얻었다. 또한 같은 직경을 가진 파이프와의 실험을 비교하여 보았을 때 곡률 반경이 증가할수록 기포의 발생량은 감소하여 가압장치에서와 마찬가지로 엘보우의 곡률 반경 정도가 파이프 내의 기포 존재 여부를 결정하는 중요한 요소임을 알 수 있다.

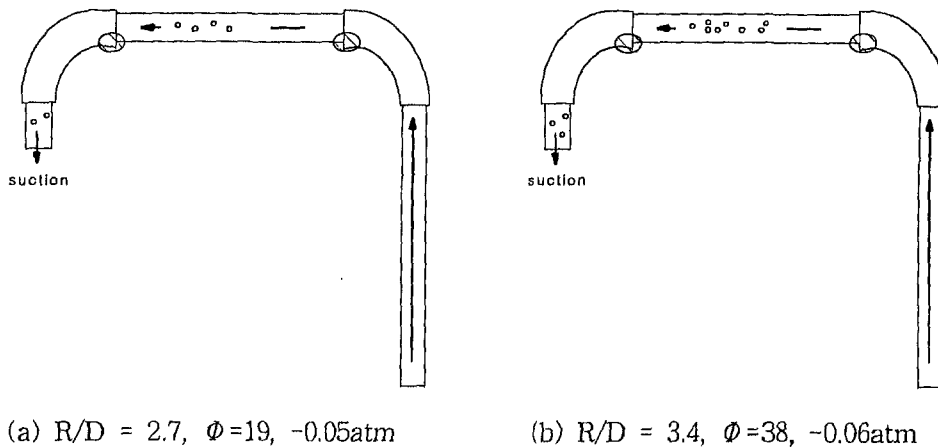


Fig. 24. Bubbles' generation of type-II in $R/D=2.7$ and 3.4

5.3.3. 곡률반경(R/D)이 8.81과 27.5인 경우

좌측 엘보우에서의 곡률반경이 곡률반경이 27.5와 8.81인 경우 우측의 엘보우는 5.3.2.절의 실험에서 버블 생성의 빈도가 낮았던 Type-II의 엘보우를 사용하였다. 이러한 조건하에서의 실험 결과 기포의 발생은 극도로 감소시켰으며 이를 Fig. 25에 나타내었다. 지금까지의 실험 결과에 의하면 파이프 형태와 곡률 반경에 따른 기포의 빈도 정도는 같은 직경의 파이프를 가진 경우, 곡률 반경이 클수록 기포의 발생 양이 최대한으로 감소 또는 제거할 수 있는 경우를 볼 수 있었다. Table 8은 파이프 내의 물이 좌측의 용기로 이동 시 경과된 시간과 그 이후 사이펀 현상이 나타났을 때까지의 걸린 시간을 나타내었다. 곡률 반경이 곡률반경이 27.5와 곡률반경이 8.81의 값을 가진 경우 감압과 동시에 사이펀 현상이 나타나 기포가 거의 발생되지 않는 경향을 보여 엘보우의 곡률반경 정도가 기포의 발생 여부를 좌우하게 되는 중요한 요소가 됨을 실험을 통해 알 수 있다.

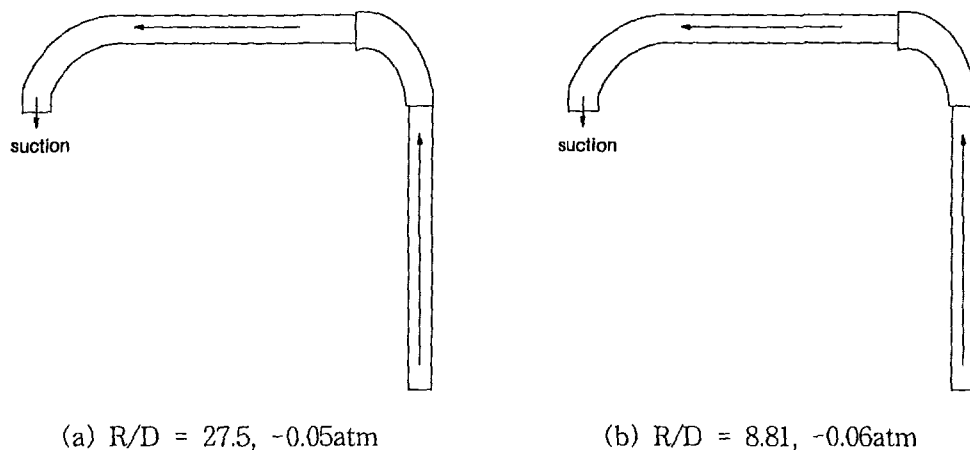


Fig. 25. Bubbles' generation of type-III in R/D=27.5 and 8.81

Table 8. Elapsed time for out of pipe and siphon appearance in different type of pipe when pneumatic.

R/D	Type I		Type II		Type III	
	Elapsed time(sec)		Elapsed time(sec)		Elapsed time(sec)	
	Out of pipe	siphon	Out of pipe	siphon	Out of pipe	siphon
1.6 (40 Φ)	6.3sec	6.1sec				
Pressure of gauge(atm)	-0.06	0				
1.7 (20 Φ)	4.7sec	2.1sec				
Pressure of gauge	-0.05	0				
2.7 (20 Φ)			4.4sec	1.5sec		
Pressure of gauge			-0.05	0		
3.4 (40 Φ)			5.6sec	5.3sec		
Pressure of gauge			-0.06	0		
8.81 (40 Φ)					5.3sec	0sec
Pressure of gauge					-0.06	0
27.5 (20 Φ)					4.2sec	0sec
Pressure of gauge					-0.05	0

5.4 물과 마그네슘합금 용탕의 평균유속 및 질량유량 예측비교

사이폰의 원리를 이용한 마그네슘 이송장치의 경우 노안의 용탕높이에 따라 용탕의 이송속도 및 질량유량의 차이가 발생하게 된다. 이에 본 연구에서는 물과 마그네슘의 액면 높이차이를 식(10)의 베르누이 방정식에 대입하여 사이폰 평균속도 및 질량유량의 변화를 계산하여 보았다. 또한 수모델실험에서 물이 파이프 내로 완전히 충전될 때의 충전후 압력(사이폰 압력)을 측정하여 이를 식(9)의 베르누이 방정식에 대입하여 가압에 의한 물의 충전평균속도로 계산하고 이를 바탕으로 마그네슘 용탕의 사이폰 압력을 계산하였다.

Table 9과 10은 물과 마그네슘의 특성값 및 측정값을 나타낸 것이고 Table 11은 충전후 압력하에서 및 식(10)과 같이 $P_2 - P_1 = 0$ 인 상태에서의 Reynolds수를 나타낸 것이다. Table 11에 보듯이 물과 마그네슘 용탕의 모든 경우에 Reynolds수가 1000이상이므로 파이프 내에서 난류임을 알 수 있다. Table 12는 사이폰인 경우에 파이프의 직경, 곡률반경 및 액면의 높이 차이에 따른 물과 마그네슘 용탕의 사이폰 평균속도 및 유량을 나타낸 것이다. 파이프의 직경이 0.0247m이고 곡률반경이 2.24인 경우에 물의 높이차이가 0.31, 0.21 및 0.11m인 경우에 사이폰평균속도는 0.556, 0.453 및 0.325m/s로 감소하는 경향을 나타낸다. 질량유량은 평균속도에 파이프의 단면적 및 밀도를 곱한 것으로 똑같은 경향을 나타낸다. 그리고 파이프의 곡률반경이 2.24이고 $z_2 - z_1 = 0.31$ m인 경우 파이프의 직경이 0.247, 0.407 및 0.613m에 따라 평균속도가 0.556, 0.678 및 0.765m/s로 큰 증가경향을 나타내는 반면에, 파이프의 직경이 0.0247m이고 $z_2 - z_1 = 0.31$ m인 경우 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09로 변함에 따라 평균속도가 0.556, 0.563 및 0.582m/s로 낮은 증가경향을 나타내었다.

Table 13의 사이폰 평균속도에서 볼 수 있듯이 파이프의 직경이 0.0247m이고 곡률반경이 2.24인 경우에 물과 마그네슘 용탕의 사이폰 평균속도는 0.556 및 0.523m/sec로 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 사이폰원리에 의한 마그네슘 용탕의 이송시 초기의 구동압력(정상상태의 사이폰이 되기 위한

압력(초기의 사이폰압력)을 예측하기 위해 가압에 의한 물의 이송현상실험에서 측정된 충전후 평균속도를 마그네슘 용탕의 경우에도 적용하였다. 물의 충전후 평균속도에서 마그네슘 용탕도 파이프 내로 완전히 충전되어 갈 것이라 예측하여 이때의 마그네슘 용탕의 충전후 압력(초기의 사이폰 압력)을 베르누이 방정식에 대입하여 계산하였다. Table 13은 사이폰시 물과 마그네슘 용탕의 사이폰 평균속도 및 유량을 나타내고, 물의 초기 사이폰 압력을 바탕으로 마그네슘 용탕의 초기 사이폰 압력을 계산한 것이다. 수모형 실험을 통한 물의 초기 사이폰 압력과 마찬가지로 마그네슘의 초기 사이폰 압력은 파이프의 직경변화에 따라 크게 변화하나 엘보우의 곡률반경변화에 따라서는 작게 변화함을 알 수 있다. 또한, 수모델실험을 통해서 구한 물의 충전후 압력에 비해 마그네슘의 충전후 압력은 파이프의 직경 및 곡률반경에 따라 차이는 있지만 4~8배 정도로 높게 나타남을 알 수 있다. 즉, 가압에 의해서 마그네슘 용탕 이송장치에서는 마그네슘이 물보다 밀도가 높고 점도가 크기 때문에 파이프의 직경 및 곡률반경에 따라 4~8배 정도의 높은 압력이 필요한 것으로 나타났다.

Fig.26는 사이폰현상이 발생되었을 때 물과 마그네슘의 사이폰 평균속도를 나타낸 것이다. 액면의 높이차(z_2-z_1) 및 파이프의 직경이 증가함에 따라 사이폰 평균속도는 급격히 증가하나 곡률반경이 증가함에 따라서는 사이폰 평균속도가 완만히 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 27의 사이폰시 액면의 높이차(z_2-z_1), 파이프의 직경 및 엘보우의 곡률반경에 따른 물과 마그네슘 용탕의 질량유량을 나타낸 것으로 액면의 높이차(z_2-z_1), 파이프의 직경 및 엘보우의 곡률반경이 증가함에 따라 마그네슘 용탕의 질량유량도 증가하는 경향을 나타낸다.

Fig.28은 실험에 의해 측정된 충전후 압력을 베르누이 방정식에 대입하여 곡률반경에 따른 물의 충전 평균속도를 계산한 것이다. Fig.26(c)의 엘보우의 곡률반경에 따른 물의 사이폰 평균속도와 마찬가지로 물의 충전 평균속도는 엘보우의 곡률반경이 증가함에 따라 완만히 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Table 9. Properties of water

Diameter of pipe (D:m)	R/D	Total length of pipe(L:m)	$z_2 - z_1$ (m)	Density (ρ :kg/m ³)	Viscosity (η :Pa · s)	Absolute Roughness (ϵ m)
0.0247	2.24	3.405	0.31	997	8.57×10^{-4}	0.0015
	3.87	3.505				
	7.09	3.605				
0.0407	2.24	3.405				
	3.87	3.505				
	7.09	3.605				
0.0613	2.24	3.405				
	3.87	3.505				
	7.09	3.605				

Table 10. Properties of magnesium

Diameter of pipe (D:m)	R/D	Total length of pipe(L:m)	$z_2 - z_1$ (m)	Density (ρ :kg/m ³)	Viscosity (η :Pa · s)	Absolute Roughness (ϵ m)
0.0247	2.24	3.405	0.31	1800	0.0125	0.0015
	3.87	3.505				
	7.09	3.605				
0.0407	2.24	3.405				
	3.87	3.505				
	7.09	3.605				
0.0613	2.24	3.405				
	3.87	3.505				
	7.09	3.605				

Table 11. Reynolds number for water and magnesium

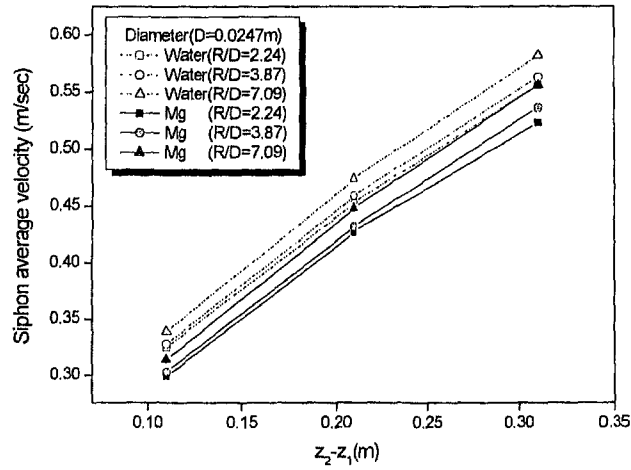
Diameter of pipe (D:m)	R/D	Re(Reynolds number at filling pressure)		Re(Reynolds number at Siphon)	
		Water	Mg	Water	Mg
0.0247	2.24	16350.22	2023.82	15976.66	1860.21
	3.87	16551.36	2048.72	13016.96	1518.75
	7.09	17039.86	2109.18	9338.88	1063.48
0.0407	2.24	32575.96	4032.23	16177.81	1906.44
	3.87	32765.35	4055.67	13189.37	1536.54
	7.09	34185.82	4886.50	9425.08	1077.71
0.0613	2.24	55482.29	6867.56	16723.77	1977.58
	3.87	56338.06	6973.49	13620.39	1593.45
	7.09	58976.68	7300.10	9741.17	1116.84

Table 12. Siphon average velocity and mass flow rate in siphon for difference of height of water

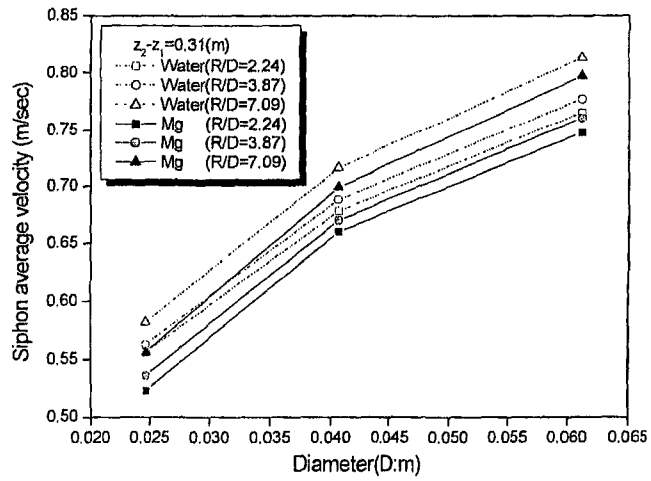
Diameter of pipe (D:m)	R/D	Siphon average velocity (m/sec)						Mass flow rate in siphon(kg/sec)					
		$z_2-z_1=0.31(m)$		$z_2-z_1=0.21(m)$		$z_2-z_1=0.11(m)$		$z_2-z_1=0.31(m)$		$z_2-z_1=0.21(m)$		$z_2-z_1=0.11(m)$	
		Water	Mg	Water	Mg	Water	Mg	Water	Mg	Water	Mg	Water	Mg
0.0247	2.24	0.556	0.523	0.453	0.427	0.325	0.299	0.261	0.451	0.213	0.368	0.153	0.258
	3.87	0.563	0.536	0.459	0.432	0.328	0.303	0.265	0.468	0.216	0.373	0.154	0.261
	7.09	0.582	0.556	0.474	0.448	0.339	0.314	0.273	0.480	0.223	0.386	0.159	0.271
0.0407	2.24	0.678	0.660	0.554	0.536	0.398	0.380	0.871	1.546	0.711	1.242	0.511	0.881
	3.87	0.688	0.670	0.562	0.546	0.403	0.386	0.884	1.553	0.722	1.266	0.518	0.895
	7.09	0.716	0.699	0.585	0.568	0.420	0.403	0.919	1.621	0.751	1.317	0.539	0.934
0.0613	2.24	0.765	0.747	0.627	0.609	0.451	0.434	2.252	3.971	1.846	3.237	1.328	2.306
	3.87	0.777	0.760	0.637	0.619	0.458	0.441	2.288	4.040	1.875	3.290	1.348	2.344
	7.09	0.813	0.797	0.666	0.650	0.479	0.463	2.39	4.237	1.961	3.455	1.410	2.461

Table 13. Siphon average velocity, mass flow rate in siphon, filling average velocity and Pressure at siphon($z_2 - z_1 = 0.31\text{m}$)

Diameter of pipe (D:m)	R/D	Siphon average velocity (m/sec)		Mass flow rate in siphon(kg/sec)		Filling average velocity (m/sec)		Pressure at siphon ($P_2 - P_1$: bar)	
		Water	Mg	Water	Mg	Water	Mg	Water	Mg
0.0247	2.24	0.556	0.523	0.261	0.451	0.569	0.569	-0.00141	-0.00841
	3.87	0.563	0.536	0.265	0.468	0.576	0.576	-0.00145	-0.00832
	7.09	0.582	0.556	0.273	0.480	0.593	0.593	-0.00112	-0.00745
0.0407	2.24	0.678	0.660	0.871	1.546	0.688	0.688	-0.00096	-0.00466
	3.87	0.688	0.670	0.884	1.553	0.692	0.692	-0.00043	-0.00357
	7.09	0.716	0.699	0.919	1.621	0.722	0.722	-0.00041	-0.00349
0.0613	2.24	0.765	0.747	2.252	3.971	0.778	0.778	-0.00103	-0.00451
	3.87	0.777	0.760	2.288	4.040	0.790	0.790	-0.00102	-0.00434
	7.09	0.813	0.797	2.390	4.237	0.827	0.827	-0.00100	-0.00414

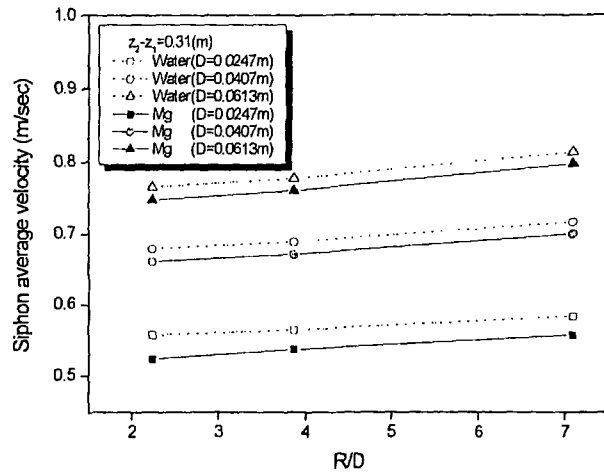


(a) Siphon average velocity in different $z_2 - z_1$



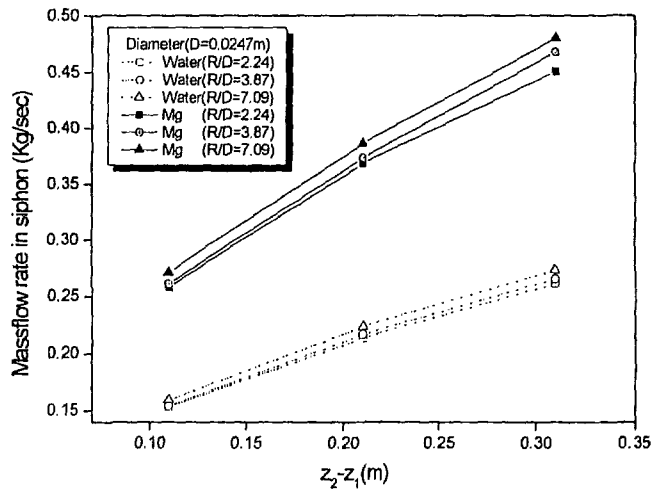
(b) Siphon average velocity in different diameter(D)

Fig. 26. Siphon average velocity for water and magnesium



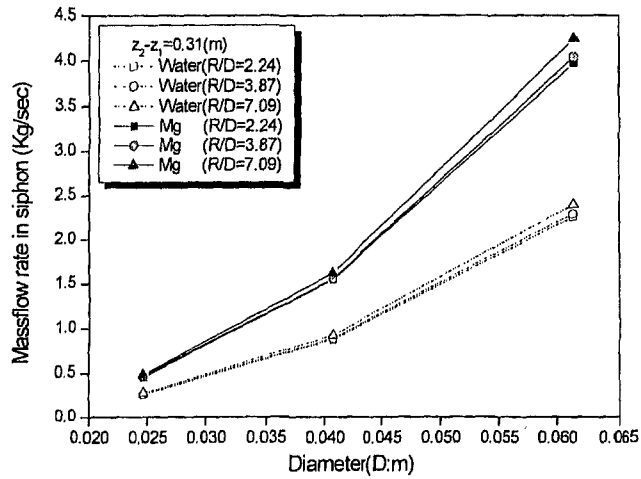
(c) Siphon average velocity in different R/D

Continued from Fig.26

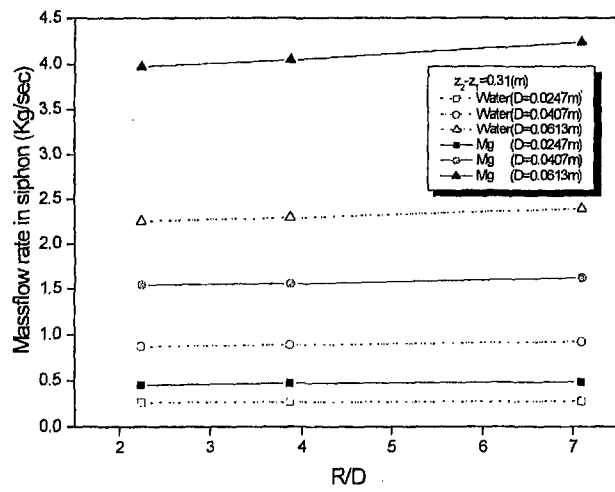


(a) Mass flow rate in different z₂-z₁

Fig. 27. Mass flow rate in siphon for water and magnesium



(b) Mass flow rate in different diameter(D)



(c) Mass flow rate in different R/D

Continued from Fig.27

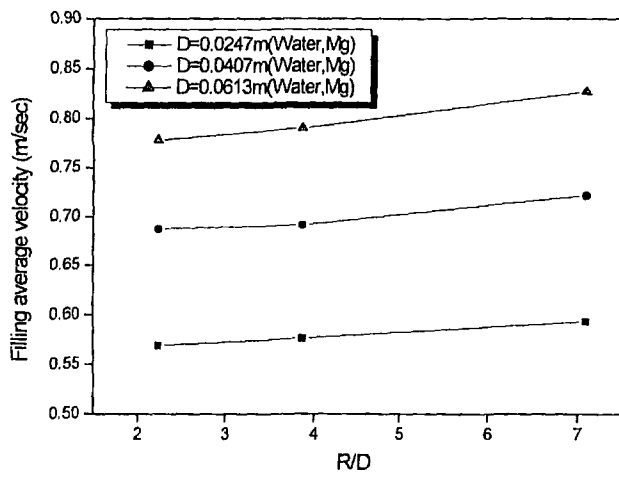


Fig.28 Filling average velocity for water and magnesium

5.5 수모델에 의한 가압조건하에서 용탕 이송파이프 내의 유동현상 수치해석

파이프 내로 물이 충전될 수 있는 압력을 수모델실험을 통해 설정하고 이 압력을 바탕으로 파이프내의 곡률반경변화에 따른 물의 이송현상에 대해 수모델 실험과의 비교를 위하여 수치해석 연구를 수행하였다. 또한 물의 수모델 실험 및 수치해석을 바탕으로 마그네슘 용탕 펌프 이송장치에 대한 수치해석을 실시하였다. 파이프의 직경이 0.0407m이고 곡률반경이 각각 2.24, 3.87, 7.09인 경우에 대하여 수치해석을 실시하였다.

5.5.1 곡률반경변화(R/D)에 따른 파이프내의 유동현상 수치해석

Fig. 29.은 압력이 0.1bar이고 파이프의 직경이 0.0407m인 경우에 대하여 각각의 곡률반경이 2.24, 3.87, 7.09일 때 물이 파이프 내로 충전되어 가는 유동현상을 나타낸 것이다.

Table 7와 같이 수모델 실험의 경우에는 파이프의 직경이 0.0407m이고 곡률반경이 2.24, 3.87, 7.09인 경우에 compressor 압력이 0.3bar, 0.3bar, 1.0bar에서 물이 파이프 내로 충전되어 갔으나 수치해석의 경우에는 파이프의 직경이 0.0407m이고 곡률반경이 3.87 및 7.09일 때 입구의 압력이 0.1bar에서 충전되는 현상을 보였다. 이것은 수모델 실험의 경우에는 가압에 의해 수조 안에서 파이프 내로 물이 상승되어 올라갈 때 제한된 vessel내 물의 부피감소로 air 압력의 감소가 있으나 수치해석의 경우는 모든 구간에서 초기의 압력을 그대로 사용하여 압력의 변화가 없어 낮은 압력하에서도 충전이 되는 것으로 나타났다.

Fig.29에 보듯이 곡률반경이 2.24에서는 파이프 내로 물이 이송되어 가는 속도가 느리다. 또한, 파이프의 오른쪽 엘보우를 지나면서 파이프의 내부를 완전히 채우지 못하고 파이프 저면을 따라 서서히 흐르는 현상을 나타내었다. 그러나 곡률반경이 증가함에 따라 물의 이송속도가 증가하여 파이프 내로 물이 완전히 충전되어 가는 것을 알 수 있다. 곡률반경이 7.09인 경우에 0.5sec일 때 왼쪽엘보우 부

근까지 물이 충전되었으며 1.7sec일 때에는 오른쪽 엘보우부근까지 거의 충전됨을 알 수 있다. 즉, 파이프내의 곡률반경이 2.24 경우에는 완전히 충전되지 못하였으나 곡률반경이 3.87, 7.09인 경우에는 오른쪽 엘보우부근에서 충진이 가능함을 알 수 있었다.

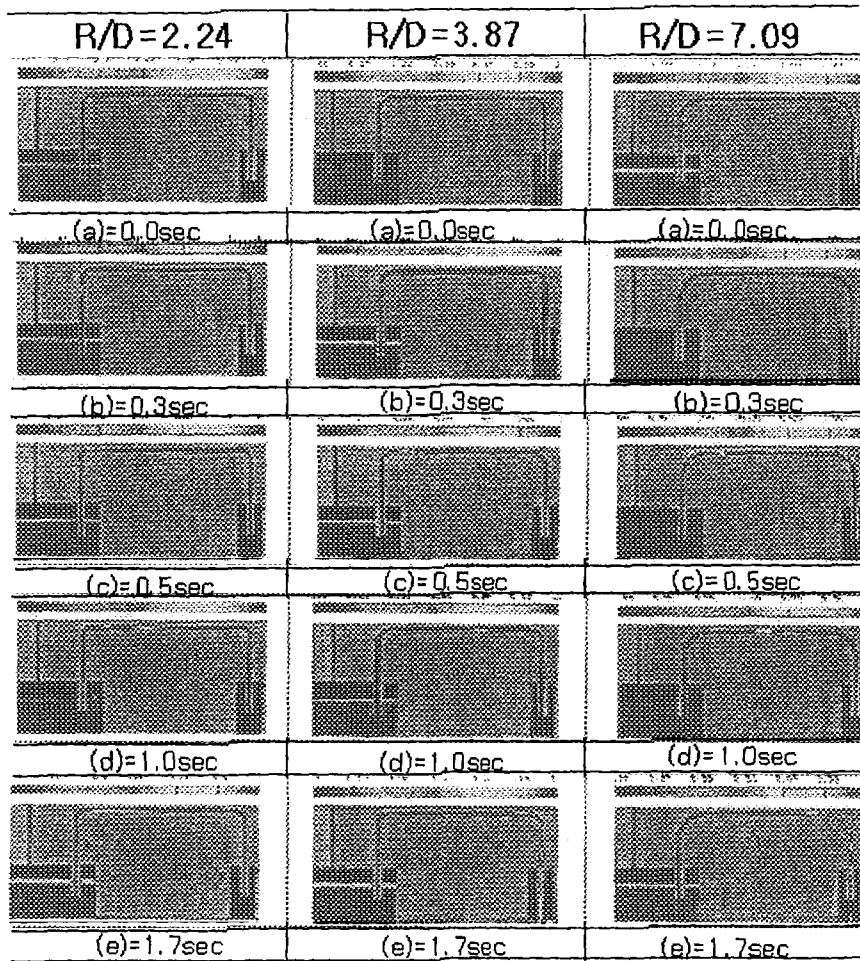


Fig. 29. The transport phenomena of water in pipe with the change of R/D at 0.1bar

5.5.2 파이프내의 유동현상에 대한 수모형 실험과 수치해석 비교

Fig.30는 파이프의 직경이 0.0407m이고 곡률반경이 3.87인 경우의 엘보우 영역에서 물의 유동현상을 나타낸 것이다. 가한 압력은 수모형 실험에서는 0.3bar이고 수치해석에서는 0.1bar로 서로 다르나 물의 이송속도는 유사하였다. 수모형 실험 및 계산결과에서 물이 완전히 충전되는데는 3.0sec정도 걸리는 것을 알 수 있었다.

Fig.30는 오른쪽 엘보우 영역에서의 물의 충전 거동을 나타낸 것으로 물의 유동 현상은 수모형 실험과 수치해석에서 같은 형태의 유동패턴을 나타내고 있다. 즉 엘보우의 윗부분에 air pocket이 발생하는 것을 알 수 있다.

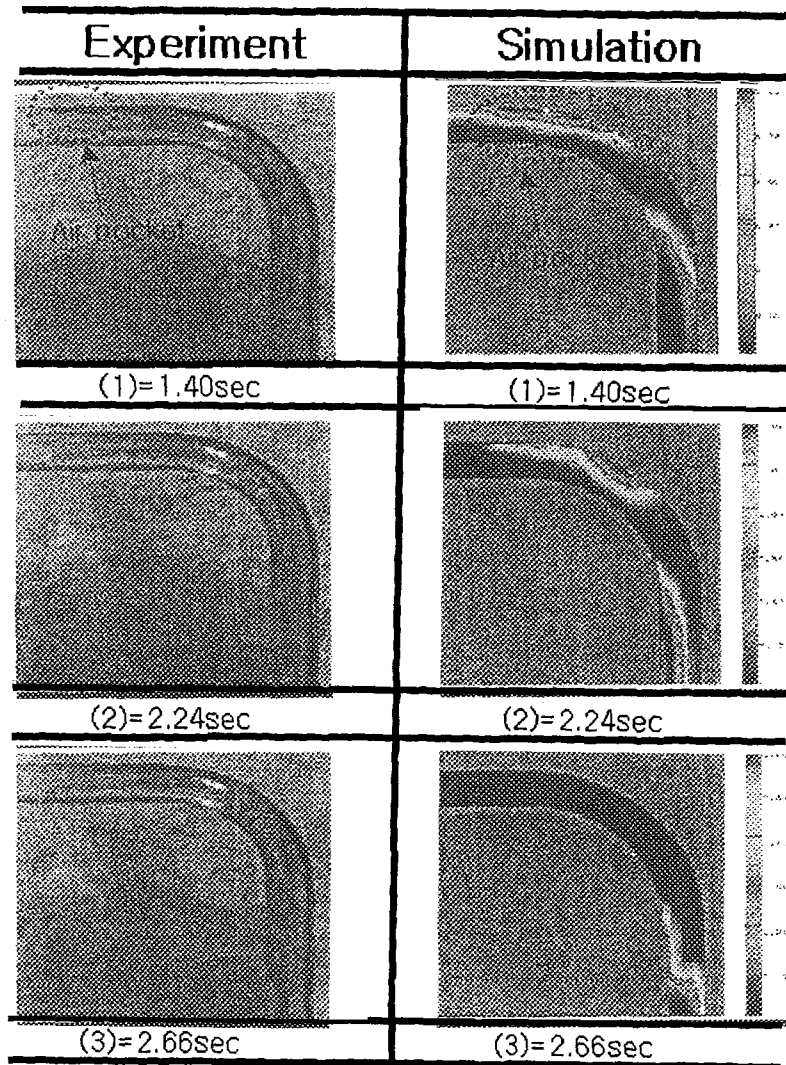


Fig. 30. The transport phenomena of water in pipe in $D=0.0407\text{m}$
 $R/D=3.87$

5.5.3 곡률반경에 따른 이송파이프내의 air량 정량화

Fig.31는 파이프의 직경이 0.0407m일 때 엘보우의 곡률반경에 따른 air량을 수치해석을 통하여 계산하였다. 수치해석에서 물이 파이프내로 완전히 충전되기 위하여 입구압력은 곡률반경($R/D=2.24, 3.87$ 및 7.09)에 따라 0.12bar, 0.11bar 및 0.10bar로 하였다. 파이프의 수평길이 영역을 설정하여 2.5sec일 때 air량을 계산하였다. 수모형 실험에서와 마찬가지로 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09로 변화함에 따라 air의 부피는 29cm^3 , 14cm^3 및 11cm^3 로 감소하는 경향을 나타내었다.

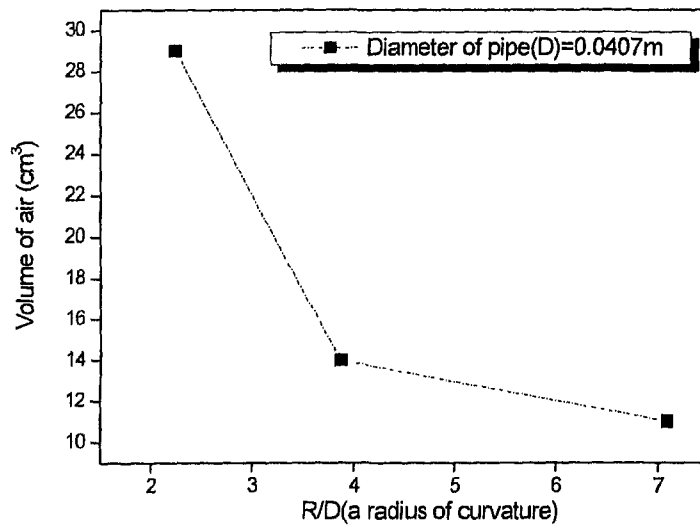


Fig. 31. Volume of air in different radius of curvature(R/D)

5.6 마그네슘 용탕이송에 대한 수치해석

Fig.32는 파이프의 직경이 0.0407m이고 곡률반경이 3.87일 때 입구압력의 변화에 따른 마그네슘 용탕이 파이프 내로 충전되어 가는 유동현상을 나타낸 것이다. 입구압력이 0.3bar인 경우 왼쪽 엘보우는 0.70sec에서 완전히 충전되고, 오른쪽 엘보우는 2.03sec에서 완전히 충전된다. 입구압력이 1.0bar인 경우는 오른쪽 엘보우가 0.77sec에서 완전히 충전되어 마그네슘 용탕이 파이프내로 빠르게 이송된다.

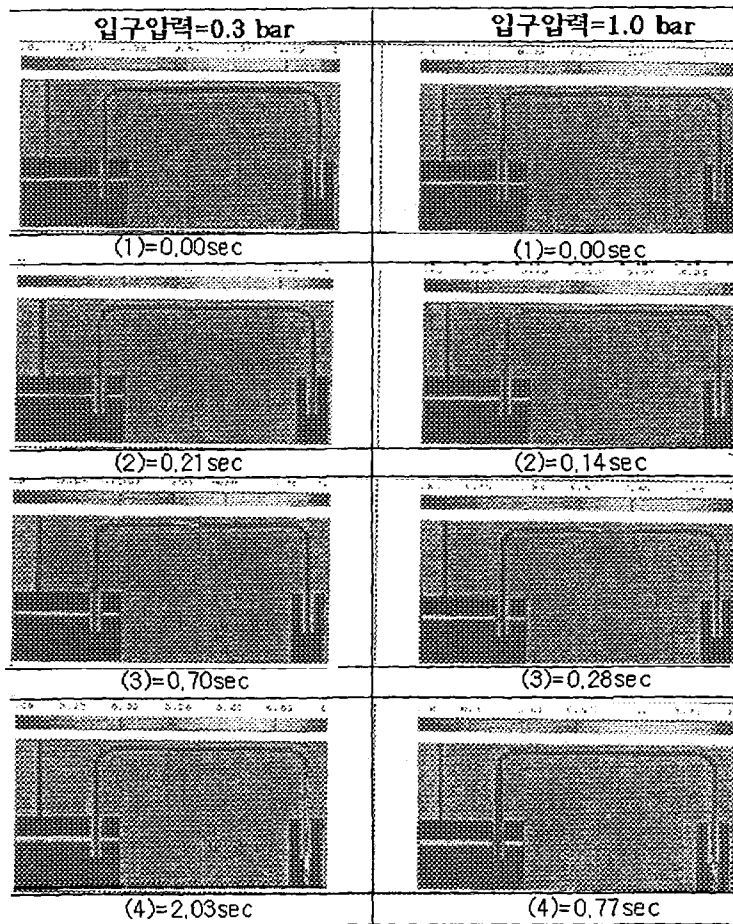


Fig. 32. The transport phenomena of manesium with the change of pressure ($D=0.0407m$, $R/D=3.87$)

Fig.33는 파이프의 직경 및 곡률반경이 0.0407m, 3.87이고 입구압력이 0.3bar 및 1.0bar인 경우 오른쪽 엘보우 영역의 충전거동을 나타낸 것이다. 입구압력이 0.3bar인 경우보다 1.0bar인 경우에 마그네슘 용탕이 엘보우 영역을 빠르게 충전되어 간다. 또한, 물의 수모형실험 및 수치해석에서와 마찬가지로 마그네슘 수치해석에서도 엘보우 상단에 air pocket이 발생하는 것을 알 수 있다.

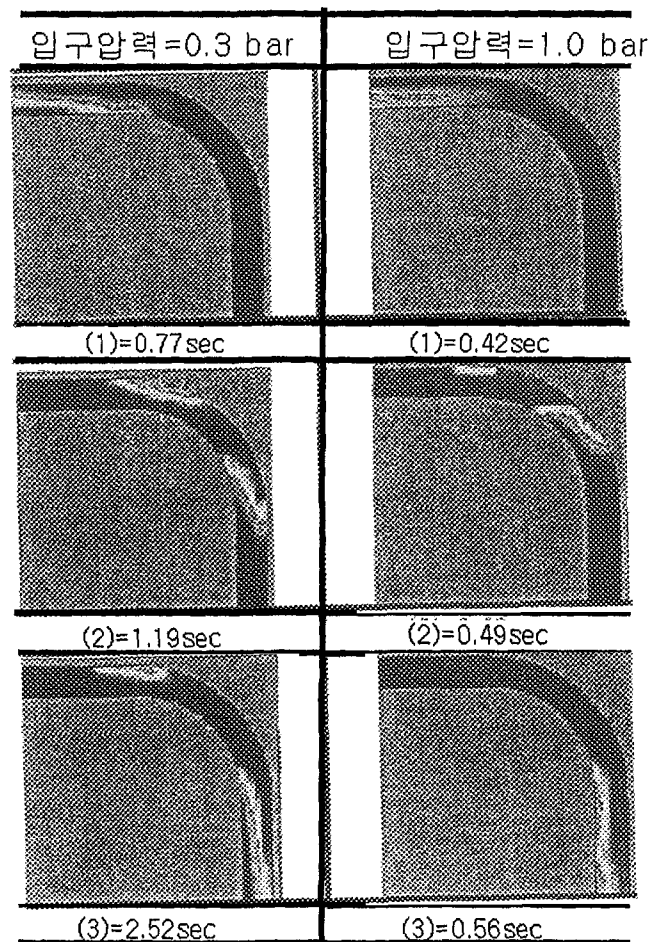


Fig. 33. The transport phenomena of magnesium in pipe in $D=0.0407m$,
 $R/D=3.87$

여 백

6. 결 론

본 연구는 수모델 시험을 이용한 마그네슘 합금용 용탕펌프에 관한 연구로서 사이폰을 이용한 용탕 이송장치에서 사이폰 형성을 위한 마그네슘 용탕에 필요한 압력을 계산하고 수모델에 의한 가·감압조건하에서 물의 이송현상을 관찰하였다. 수모델 실험과 수치해석을 통하여 파이프내의 air 발생현상을 관찰하고 이를 정량화 시켰다. 또한 물의 수모형 실험을 통한 충전후 압력과 수치해석을 바탕으로 마그네슘 용탕펌프에 적용 가능한 압력 및 용탕의 충전거동을 예측하였다.

1. 사이폰 형성을 위한 마그네슘 용탕에서 필요한 압력계산

1) 마그네슘 용탕의 이송시 파이프내부의 표면 거칠기 및 엘보우의 곡률반경에 따른 마찰을 무시한 경우 4kg의 마그네슘 잉곳을 얻기 위해 수조안의 용탕의 높이 변화에 필요한 필요 압력은 마그네슘 용탕의 수위가 낮아짐에 따라 증가함을 알 수 있었다.

2) 베르누이 방정식을 이용한 압력계산에서는 파이프 직경이 0.0407m, 곡률반경이 7.09일 때 용탕의 수위가 0.2901m, 0.2304m, 0.1707m로 낮아짐에 따라 4kg의 잉곳을 얻기 위해 초기에 필요로 하는 압력은 0.00716bar, 0.01814bar, 0.02912bar로 증가하는 경향을 나타내었다.

2. 수모델에 의한 가압조건하에서 물의 이송현상 관찰

1) 가압조건하에서 이송파이프내 물의 충전실험을 통하여 파이프내의 air pocket, air mixture의 발생을 관찰하였다. 파이프의 직경변화보다는 엘보우의 곡률반경이 작을수록 air의 발생량이 증가하는 경향을 나타내었다. 본 수모형실험에서 파이프의 직경이 0.0247m, 0.0407m, 0.0613m이고 R/D=7.09인 경우에 파이프 내로 물이 이송되어갈 때 air 발생량이 거의 없었다. 따라서 마그네슘 용탕의 이송장치 설계에 있어서 본 수모형실험에서와 같이 R/D=7로 제작하여야 air 발생량을 억제 할 수 있을 것이다.

2) 파이프 직경 및 곡률반경에 따른 파이프 내로 물이 충전되어 가는 compressor 압력은 다음과 같다.

파이프의 직경이 0.0247m이고 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09인 경우에 compressor 압력이 0.30bar, 0.30bar 및 0.15bar, 파이프의 직경이 0.0407m이고 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09인 경우에 compressor 압력이 1.00bar, 0.30bar 및 0.30bar, 파이프의 직경이 0.0613m이고 곡률반경이 2.24, 3.87 및 7.09인 경우에 compressor 압력이 모두 2.50bar이상일 때 파이프 내로 물의 충전이 가능하였다.

3) 수조안의 물높이에 따른 충전에 필요한 압력은 물높이가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며 air 소멸시간은 물높이의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 파이프 엘보우에서 곡률반경변화에 따른 vessel 압력과 충전후 압력은 파이프 직경이 0.0247m, 0.0407m, 0.0613m인 경우 곡률반경이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 air 소멸시간도 곡률반경이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 사이폰을 이용한 용탕의 이송장치에서 적절한 용탕 높이를 유지하고 본 수모형실험에서와 같이 $R/D=7$ 정도로 하여야 air의 발생이 줄고 air 소멸시간이 감소하여 대기와의 접촉으로 인한 dross의 발생량을 억제할 수 있다.

3. 수모델에 의한 감압조건하에서 곡률반경에 따른 물의 이송현상 관찰

1) 수모델에 의한 감압조건하에서 파이프의 곡률 반경이 증가할수록 air의 발생량은 감소하였다.

4. 물과 마그네슘합금 용탕의 평균유속 및 질량유량 예측비교

1) 사이폰원리를 이용한 용탕 이송장치의 경우 용탕의 평균유속 및 질량유량을 베르누이 방정식을 이용하여 예측하였다. 파이프의 직경이 0.0247m, 곡률반경이 7.09 및 $z_2 - z_1 = 0.31\text{m}$ 인 경우 마그네슘의 평균유속 및 질량유량은 0.556m/s, 0.480kg/sec이다. 그리고 초기의 사이폰 압력을 베르누이 방정식을 사용하여 예측하여 본 결과 마그네슘의 경우가 물의 경우보다 4~8배 정도 높게 나타내었다.

5. 수모델에 의한 가압조건하에서 용탕 이송파이프 내의 유동현상 수치해석

1) 파이프의 직경이 0.0407m이고 입구압력이 0.1bar인 경우 파이프의 곡률반경에 따른 충전 거동에서 곡률반경이 2.24의 경우에는 물이 파이프 저면을 따라 흘러고 곡률반경이 3.87, 7.09인 경우에는 파이프 내로 물이 충전되어 갔다. 본 수모형실험에서 언급한 바와 같이 파이프의 곡률반경은 물의 충전거동을 결정하는 중요한 변수임을 알 수 있다.

2) 파이프의 오른쪽 엘보우 영역에서 유사한 유동패턴을 가지고 충전되어 가는 것을 관찰할 수 있었고 엘보우의 상단에 비슷한 유형의 air pocket를 발견할 수 있었다.

3) 일정한 파이프 직경(D)에서 엘보우의 곡률반경(R/D)이 증가함에 따라 air량은 감소하는 경향을 나타내었다.

6. 마그네슘 용탕이송에 대한 수치해석

1) 파이프의 직경이 0.0407m이고 곡률반경이 3.87일 때 입구 압력이 증가함에 따라 마그네슘 용탕이 빠르게 이송되어 마그네슘의 air소멸시간이 감소함을 알 수 있다

2) 물의 수모형 및 수치해석과 마찬가지로 마그네슘 수치해석에서도 air pocket이 발생함을 알 수 있었다.

여 백

7. 참고문헌

1. Magnesium - lightweighting the future of automobiles
2. Tianbai Zhu, Naihi Li, Xiaoming Mei, Alfred Yu, and Shixiang Shang : Innovative Vacuum Distillation for Magnesium Recycling, TMS, 2001
3. Ole-Martin Hustoft and Edward E. Esterguard : "Gravity Metering for Magnesium Cold Chamber Die Casting Association, 14th International Die Casting Congress and Exposition, Tronto, Ontario, Canada, May, 1987, 11-14.
4. David R. Gaskell : An Introduction to Transport Phenomena in Material Engineering, Prentice-Hall, Inc., 1997.
5. W.M. Rohsenow and H. Y. Choi, "Heat, Mass and Momentum Transfer," Prentice-Hall, Englewood Cliffs New Jersey, 1961, p. 64.
6. S. E. Haaland, J. Fluid Eng. March, 1983.
7. L. F. Moody : Trans., ASME, 1944, Vol. 66, 671.
8. Suhas V. Patankar : Numerical Heat Transfer and Fluid Flow
9. H. K. Versteeg and W. Malalasekera : An introduction to computational fluid dynamics
10. Flow-3D User's Manual, Version 7.5
11. B. D. Nichols, C. W. Hirt and R. S. Hotchkiss, "SOLA-VOF : A Solution Algorithm for Transient Fluid Flow with Multiple Free Boundaries"