

AZ91 합금 용탕내 Mn과 Fe의 상호용해도 측정 및 AZ91D 재생지금의 성분조정에의 활용

권순일[†] · 변지영* · 김선진 · 심제동*

한양대학교 신소재공학부 재료공학과
*한국과학기술연구원 재료연구부

Mutual Solubility of Mn and Fe in AZ91 Alloy Melts and Its Application to Composition Control of AZ91D Recycled Ingots

Soon-Il Kwon[†], Ji-Young Byun*, Seon-Jin Kim and Jae-Dong Shim*

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(2003년 8월 26일 받음, 2003년 9월 5일 최종수정본 받음)

Abstract This paper describes a method to control Mn and Fe contents in recycled AZ91D ingots, based on the mutual solubility of Mn and Fe in AZ91 alloy melts. For this purpose, Fe solubility with the change of Mn content and temperature was investigated in the homogenized and re-precipitated liquid AZ91 alloy. The increase of the amount of Mn added to the melt resulted in the decrease of Fe content. The data obtained in this study was adopted to the pilot plant for recycling of the scrap. As a result, Mn and Fe contents measured in the recycled ingot were in good agreement with ASTM B93 standard.

Key words AZ91D ingot, mutual solubility, homogenized and re-precipitated liquid AZ91 alloy, recycled ingot, ASTM B93

1. 서 론

Mg 합금은 경량성, 기계가공성, 주조성, 내진성이 우수하여 구조용 부품, 특히 자동차 부품 경량화를 위한 다이캐스팅(die casting, D/C)용 Mg 합금의 수요가 증가¹⁾하고 있다. D/C 공정은 실행상에 가깝게 제품을 제조할 수 있는 장점이 있으나, 제품제조시 다량의 스크랩(scrap)이 발생하는 문제가 있다. Mg 합금의 경우 스크랩 발생량은 제조부품의 형상 및 치수에 따라 변하기는 하나 투입원료 기준으로 평균적으로 50%²⁾ 가량이다.

Al 합금 스크랩은 특별한 정련 처리를 하지 않아도 단순 재용해로 사용이 가능하나, Mg 합금의 경우에는 비금속 원소와의 반응성이 강해 Mg 합금 용탕내 비금속 개재물 함량과 수소함량이 보다 증가되기 때문에 단순 재용해 만으로는 재활용(recycling)하기가 곤란하다. 즉, Mg 합금 스크랩의 경우 일차지금에 비해 비표면적의 증가로 표면부착 수분량이 증가하게 되고, 재용해시 증가된 부착수와 Mg 합금과의 반응에 의한 Mg 합금 용탕(melt)내 수소함량 및 비금속개재물 함량이 증가한다. 또한 D/C 공정시 스크랩 내부에 함유된 공기와의 반응에 의한 비금속개재물 함량도 증가한다. 따라서, Mg 합금 스크랩 재활용시에는 증가된 수소 및 비금속개재물 함량을 일

차지금 수준으로 낮추는 공정이 필요하게 된다. 이외에 고려해야 할 점으로는 Mg 합금 스크랩내 합금성분의 조성이 일차지금의 것과는 다르다는 것이다. 이는 Mg 합금 용탕과 철제 도가니 또는 주조용구와의 반응에 기인한다. Al과 Mn을 함유한 Mg 합금의 경우 일차지금에 비해 스크랩 내 Mn의 함량은 감소하고, Fe 함량은 증가하게 된다.

본 연구는 AZ91D 합금 스크랩으로부터 재생지금 제조시 고려해야 할 수소제거, 비금속개재물 분리 및 성분조정, 3가지 사항 중 성분조정에 관한 것이다. 이를 위해 AZ91 합금 용탕 내 Mn과 Fe 상호용해도를 측정하였으며, 그 용해도 자료에 기초하여 Table 1에 제시된 ASTM B-93 규정을 만족하는 AZ91D 재생지금을 스크랩으로부터 제조하기 위한 방안을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

AZ91 마그네슘 합금내 Fe 용해도에 미치는 Mn의 영향을 620°C와 710°C의 온도범위에서 조사하기 위해 710°C의 순수한 Mg내 Fe 용해도한 이상으로 Fe를 첨가하고, Mn 첨가량을 변화시키고자 하였다.

이를 위해 Table 2의 합금조성을 갖는 Hydro Magnesium 사의 AZ91D 일차 지금을 20 kg 용량의 용해용 연강제 도가니를 사용하여 740°C에서 용해하였다. 그리고

[†]E-Mail : si-kwon@kist.re.kr

Table 1. ASTM Specifications of AZ91D (wt.%)

AZ91D	Al	Zn	Mn	Simax.	Cumax.	Nimax.	Femax.	Mg
Ingot(B93)	8.5-9.5	0.45-0.9	0.17-0.40	0.05	0.025	0.001	0.004	Remainder
D/C Part(B94)	8.3-9.7	0.35-1.0	0.15-0.50	0.10	0.030	0.002	0.005	Remainder

Table 2. Chemical composition of starting melt for manufacturing SH(T) specimens

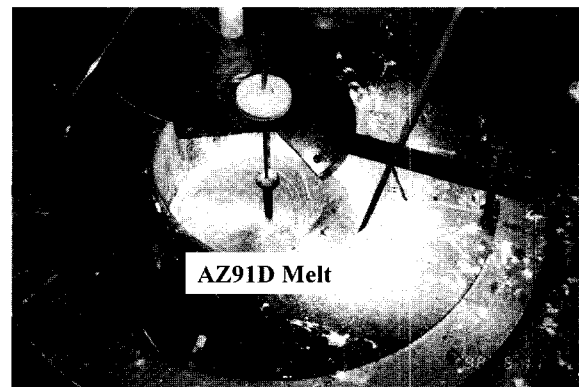
Material	Chemical Composition (wt.%)							
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
AZ91D	8.8	0.80	X	0.02	Y	0.002	<0.001	balance

X=0.23~0.6, Y=0.02

나서 AZ91 합금 액상내 Fe를 첨가하기 위해 무수 FeCl₂를 산화보호용 용제(flux)와 혼합하여 용탕 중에 장입하고, AZ91 용탕과의 환원반응에 의해 생성된 Fe의 용탕 내로의 용해 촉진을 위해 30분 동안 기계적 교반을 하였다. 이때 첨가된 FeCl₂의 양은 순수한 Fe로 환산하면, 합금 용탕에 대해 200 ppm에 상응하는 값이었다. 교반 후, 200 ppm의 Fe가 첨가된 AZ91 합금 액상내 Mn 함량을 변화시키기 위하여 무수 MnCl₂를 첨가하였다. 그리고 나서 FeCl₂를 첨가했을 때와 동일한 목적으로 용탕을 교반하였다. 그리하여 740°C에서 0.23, 0.3, 0.4, 0.6%의 Mn과 각각에 200 ppm의 Fe가 첨가된 용탕을 준비하였다. 샘플 채취는 단계적으로 온도를 하강시키면서 수행하였는데, 각 샘플 채취 온도에서 용탕은 1시간동안 정지하였다. 재용해 및 재석출용 샘플들은 용탕을 직경 20 mm, 높이 20 mm의 샘플 제조용 몰드에 부어 급냉 시킴으로서 얻을 수 있었다.

상기의 샘플채취 절차는 Holta의 방법³⁾을 응용한 것이다. 편의상, Holta의 절차에 의해 마련된 시료를 본 논문에서는 SH(T)로 표기하고자 한다. 괄호내의 T는 시료 채취온도(°C)를 나타낸다. 예로써, SH(670)이란 Holta의 방법으로 670°C에서 1시간 유지 후 채취된 시료라는 의미이다. 이 방법에 의해 얻어진 샘플에는 금속간화합물 [Al₈(Mn,Fe)₅] 입자가 액상에서 완전히 분리되지 않은 채 존재하게 되고, 그러한 입자의 존재는 용해도측정 시료에서 실제의 Fe 용해도보다 높은 Fe 함량을 나타내게 된다. 샘플내에 개재하는 Al₈(Mn,Fe)₅ 정출물을 제거할 목적으로 흑연도가니를 사용하여 상기의 샘플을 재차 용해하여 단상의 액상으로 만든 후 정출물을 재석출시켜 침강시키는 방법을 채용하였다. 이를 위해 정출물이 완전히 용해된 단상의 액상이 형성된 후 다시 채취온도 보다 수°C 낮은 온도까지 액상을 냉각하여 2시간 동안 정지시키고 나서 액상을 급냉시킨다. 이러한 방법을 균질화-재석출법이라 명명하였고, 이는 Holta의 방법을 이용하여 얻어진 샘플에 적용되었다. 합금내 함량측정을 위하여 중앙부로부터 시료를 채취하여 시료내 Mn 및 Fe 함량을 원자흡광법으로 결정하였다. 이때 얻어진 Mn과 Fe의 상호용해도 자료는 AZ91D clean scrap의 리싸이클링 시험에서 Mn 및 Fe의 농도조절을 위해 사용되었다.

AZ91D 합금 스크랩내 Mn 및 Fe 성분의 함량을 조절하기 위하여 250 kg 용량의 scale-up 되어진 용해로를 사용하여 실제 D/C 스크랩을 용해하였다. 용해용 도가니는 pack cementation에 의해 알루미늄이징 처리된 철도가니를 사용하였다. 스크랩 250 kg을 용해하여 용탕을 만든 후 용탕 온도를 720°C가 되도록 하였다. 용해시 도가니에 장입된 스크랩표면의 산화 및 용탕표면의 산화를 방지하기 위해 일본 立川鑄造熔劑工業所(株)의 SK432 용제(flux)를 사용하였다. 용해 및 정련공정은 가스분위기를 사용하지 않고 용제를 사용하여 용탕을 보호하였다. 용해 전에 이미 스크랩의 조성을 분석하여 Mn 및 Fe 함량을 조사하였고, 용탕내 Fe 성분을 조정하기 위해 첨가해야 할 Mn의 양을 결정하였다. Mn은 Al-20%Mn 모합금을 칩 형태로 첨가하여 조정하였는데, 이는 용탕내 Al 성분을 증가시키고 Mn의 합금화 효율을 증가시키기 위해서이다. 용탕에 Mn을 첨가하고 나서 충분히 예열한 용탕 교반기를 Fig. 1에서와 같이 설치하여 최대 250 rpm으로 교반하였다. 용탕을 교반하는 과정에서 정련용제를 첨가하여 교반 완료 후 용탕에 부유하는 비금속 개재물이 없도록 하였다. 교반과정이 끝나게 되면 교반기를 제거하고 용탕을 정지시키고 나서 재용해 지금을 제조하였다. 지금 제조 과정에서 샘플을 채취하여 합금 조성을 분석하여 재용해 지금내 Mn 및 Fe 함량을 조사해 보았다.

**Fig. 1.** Photograph of melt stirring with impeller and argon gas bubbling process.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mn과 Fe 상호용해도

Mg 합금 용탕내에 Mn 함량을 증가시키면 상대적으로 Fe 함량은 감소하게 된다. 반면 Fe 함량을 증가시키면 Mn 함량이 감소하게 된다. 이는 동일온도의 용탕에서 나타나는 현상이며, 용탕 온도가 변화하더라도 이러한 정성적인 상호관계는 유지된다. 이때, Mn 첨가량에 따른 용탕내 Mn 및 Fe 용해도를 온도의 함수로 나타낸 것을 Mn과 Fe의 상호용해도라 표현한다. AZ91 합금내 Mn과 Fe의 상호용해도는 Mn 함량변화 및 온도변화에 따라 얻어진 SH(T) 시료에 균질화-재석출 절차를 적용시켜 구하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 재석출 온도는 SH(T) 시료 채취 온도보다 5-7°C 낮았다. 또한 Holta에 의해 제시된 Fe 용해도 실험식³⁾을 이용하여 각 온도에서 Mn 함량 변화에 따른 Fe 용해도를 계산하여 본 연구에서의 측정치와 함께 Fig. 2에 나타내어 두 결과를 비교해 보았다.

그림에서 보듯 동일한 Mn 농도에서는 온도가 증가함에 따라 Fe 용해도는 지수함수적으로 증가하였다. 용탕의 온도변화에 따른 Fe 용해도를 관찰해 보면, 620°C에서는 AZ91 합금 용탕내에서 측정된 Fe 용해도는 Holta의 자료와 유사함을 보였으나 그 이상의 온도에서는 Holta의 계산치 보다 낮은 값을 보이고 있었다. 또한 Fe 용해도 측정값들을 동일 온도에서의 Holta식에 의한 계산 값들과 비교해 보았을 때 용탕 온도가 증가함에 따른 Fe 용해도 차이는 증가하고 있었다. 이와 같이 본 연구에서 얻어진 Fe 용해도가 Holta에 의해 제시된 Fe 용해도 보다 낮은 값을 보이게 되는 원인으로는 SH(T) 시료 채취시 용탕으로부터 혼입된 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상 정출물을 균질화-재석출 절차를 통하여 침강시킬 수 있었다는 데에 있다. 그리고 고온으로 갈수록 SH(T)시료에 혼입된 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상 정출물내 Fe 함량이 높고 이러한 정출물들을 재석출법으로 용탕으로부터 침강시켰기 때문에 그

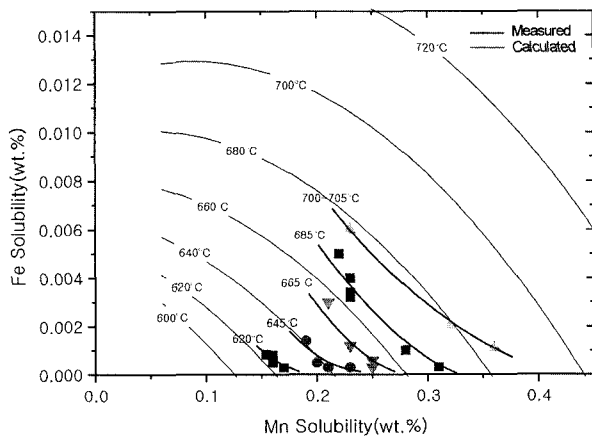


Fig. 2. Mutual solubility of Mn and Fe in AZ91 melts measured by re-precipitation procedure and calculated by Holta's equation.

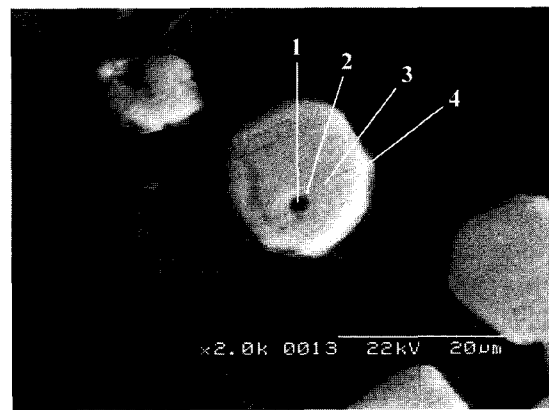
만큼 용해도 차가 증가하는 현상을 보인 것으로 사료된다.

한편, 동일 온도에서는 Mn의 함량이 증가함에 따라 지수함수적으로 Fe 용해도는 감소하였다. 이러한 현상이 생기는 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. AZ91 합금 용탕내 Mn 함량이 증가함에 따라 재석출법에 의해 형성된 정출물내 위치에 따른 Al, Mn, 그리고 Fe 함량을 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서는



Location	Composition, at.%		
	Al	Mn	Fe
1	54.7	26.7	18.6
2	60.0	23.5	16.5
3	60.6	24.8	14.5
4	62.5	23.8	13.6

(a)



Location	Composition, at.%		
	Al	Mn	Fe
1	29.8	63.9	6.2
2	34.4	59.4	6.2
3	59.8	38.1	2.1
4	60.3	37.7	2.1

(b)

Fig. 3. SEM images of settled precipitates and Al, Mn, and Fe contents with position in precipitates obtained from starting melt with (a) 0.23wt.%Mn and (b) 0.6 wt.%Mn, respectively.

본 연구에서 Mn 함량이 가장 낮은 0.23%Mn과 가장 높은 0.6%Mn이 첨가된 용탕으로부터 하나의 온도에서 얻어진 SH(T)를 대상으로 하여 침강시킨 정출물내 Al, Mn, Fe 함량을 보이고 있다. Fig. 3(a)에서는 0.23wt.%Mn 함량을 갖는 용탕으로부터 얻어진 SH(670)을 663°C에서 재석출 시켰을 때의 저부에 침강한 정출물을 분석한 것이고, Fig. 3(b)에서는 0.6wt.% Mn을 첨가하여 얻어진 SH(673)을 665°C에서 재석출 시켰을 때 정출, 침강한 정출물내 각 원소의 함량을 나타내고 있다. Mn 함량이 높고 낮음에 관계없이 재석출 절차에서 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상이 용탕과 평형하여 형성된다. 이러한 정출물을 더욱 상세하게 관찰해 보면 용탕 중 Mn 함량이 낮은 경우에는 달리 Mn 함량이 증가하게 되면 정출물 내부에서는 $\beta(Mn)$ 상이 관찰되어 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 평형상과 더불어 존재한다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 정출물에서의 위치에 따른 상분포가 Mn 함량에 따라 달라지는 이유는 용탕내 Mn과 Fe 함량과의 관계로부터 알 수 있다. SH(670) 시료에서의 Mn 함량은 무게백분율로 0.221%, 그리고 Fe 함량은 54 ppm이었던 것이 663°C에서 재석출시 Mn 함량은 0.22%로 측정오차 범위내에서 감소되었고, Fe는 28 ppm이 함유되어 있었다. Mn 첨가량이 0.6%인 경우에는 SH(673) 시료내 Mn 함량이 0.408%이고 Fe 함량이 13 ppm이었던 샘플을 665°C에서 재석출 시킨 후 측정된 Mn 및 Fe 함량은 각각 0.28% 및 8 ppm으로 되었다. 이와 같은 거의 동일한 온도의 SH(T) 시료일지라도 용탕 중 Mn 함량에 따라 ΔT 에 의해 나타나는 용탕에서의 Mn 함량의 감소차가 정출물 형성 초기가 되는 내부 조성을 결정하게 되는 것이다.

3.2. 성분조정 시험결과

3.2.1. Mn 첨가량의 의미

Fig. 4에는 AZ91D 합금내 Mn과 Fe의 상호용해도를 재차 나타내었다. 그리고 동일한 그림에 4가지 경로를 나타내었는데 경로상의 숫자는 다음을 의미한다. 0.23%Mn이란 0.23%의 Mn을 함유한 일차지금을 용해하고, 여기에 Fe를 740°C의 고온 용탕에 첨가한 후 약 10-20°C 간격으로 625-630°C까지 냉각하면서 각 온도에서 시료를 채취하고 균질화-재석출법으로 Mn과 Fe 상호용해도를 구해 그 값을 나타낸 것이다. 0.3%Mn이란 0.23%Mn을 함유한 일차지금을 740°C에서 용해하고 여기에 Fe를 첨가한 후 다시 0.07%의 과잉의 Mn을 첨가하여 합금내 총 Mn 함량이 0.3%가 되도록 한다는 것이다. 그리고 나서 0.23%Mn 합금과 동일한 방법으로 그 값을 구하여 나타낸 것이다. 0.4%Mn 및 0.6%Mn의 의미도 위와 동일한 절차를 통하여 Mn과 Fe의 상호용해도를 조사해 보았다는 것이다. 이와 같이 Mn 첨가량을 0.23-0.6% 범위에서 달리하여 온도별로 얻어진 SH(T) 시료에 균질화-재석출 절차를 적용시켰을 때, Mn과 Fe의 용해도를 구할 수 있었다. 이때 Mn 첨가량 및 온도로부터 Fe 용해도를 예측할 수 있었다.

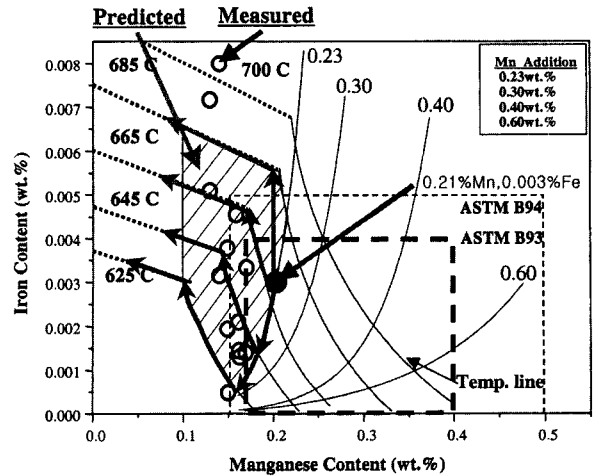


Fig. 4. Change of Fe content with temperature and amount of Mn added in AZ91 melt.

3.2.2. 스크랩내 Mn 및 Fe 농도변화

Fig. 4의 용해도 곡선으로부터 다이캐스팅 공정에서 발생하는 스크랩내 Mn 및 Fe 조성을 예측할 수 있다. 일반적으로 AZ91D 용탕내 Fe 함량이 증가하면 Mn 함량은 감소하게 된다. 그리고 다이캐스팅시 로내에서의 이러한 함량 변화는 스크랩 조성에 그대로 반영되어진다. Holta 등⁴⁾은 Mn 및 Fe 함량변화를 다이캐스팅시 용해로내 용탕의 온도/시간 싸이클의 변화에 따라 측정하여 보고한 바 있는데, 그 경로는 본 연구에서 구해진 결과로부터 다음과 같음을 알 수 있었다.

고온의 AZ91D 합금 용탕내 Mn 함량이 각기 다를 경우, 온도의 감소에 따라 Mn 및 Fe 함량은 Fig. 4의 네 경우의 경로를 따라 변하게 된다. 0.23%Mn 경로를 예로 들면, 665°C 이상에서 평형농도를 갖는 용탕을 냉각시켜 용탕 온도가 665°C로 되었을 때 Mn 및 Fe 농도가 감소하여 Mn 함량이 0.21%이고 Fe 함량이 0.003%인 합금을 만들었다. 이는 온도감소에 따른 석출과정에 의해 나타나는 함량 감소이다. 이러한 조성을 갖는 합금을 재용해하여 이전과 동일한 온도에서 유지하게 되면 665°C 용해도 곡선의 점선을 따라 용탕내 Fe 농도는 증가하게 되고, 이에 따른 Mn 농도는 감소하게 된다. 용탕내 Fe 농도 증가 원인은 용탕과 접촉하고 있는 도가니 내벽으로부터 Fe 성분의 용출에 기인하고, 이러한 현상은 Mn의 용해도를 감소시키게 되는 것이다. 도가니 내벽으로부터의 Fe 용출은 용탕내 Fe 함량이 ASTM B94를 충족시킬 수 없는 수준으로 증가하게 된다.

한편, 재용해시 665°C를 초과하는 온도인 685°C까지 가열시켰다고 한다면 Fe의 용출이 발생하게 되어 용탕내 Fe 함량이 약 0.0055%에 달하게 된다. 이와 같이 Fe 함량이 급격히 증가한 용탕을 685°C에서 유지시키게 되면 Mn 함량은 감소하게 될 것이며, 이때 용탕 온도를 "Hot Chamber" 다이캐스팅을 위한 온도 범위(630-650°C)까지 냉각시키게 되면 석출과정에 의해 Mn 함량은 더욱 큰 감소를 나타내게 될 것이다.

3.2.3. AZ91D 스크랩 리사이클링

Fig. 4에는 AZ91D 합금 내 Mn과 Fe의 상호용해도를 추가 측정하여 재차 나타내었고 더불어 스크랩 내 Mn 및 Fe 함량을 동일 그림에 나타내었다. 또한 Mn 함량이 측정된 값보다 낮을 때의 Fe 용해도를 식 (1)에 의해 계산하였고,⁵⁾ 그 결과를 점선으로 나타내었다.

$$\log(\text{wt.\%Fe})_{\text{sol.}} = -0.46\log(\text{wt.\%Al}) - (3662/T - 3.26) \\ (\text{wt.\%Mn}) - 4363/T + 2.866 \quad (1)$$

Fig. 4의 용해도 곡선으로부터 다이캐스팅 공정에서 발생하는 스크랩 내 Mn 및 Fe 조성변화를 예측할 수 있다. 즉, 다이캐스팅 용해로에서 용해온도가 625-700°C 범위일 때 Al 함량변화가 무시할 정도로 작다면 Mn 및 Fe 함량은 그 용해도 곡선을 따라 변하게 된다. 따라서 그림의 빗금 영역에 해당하는 조성을 갖는 스크랩이 발생하게 된다. 즉, Mn은 0.1-0.2%, Fe는 5-90 ppm 범위로 변화하게 될 것이다. 실제로 동일 그림에 국내에서 발생하는 다이캐스팅 스크랩을 분석한 결과를 open circle로 나타내었다. 측정값의 대부분이 예상된 영역안에 존재함을 알 수 있었다. 이와 같이 Mn과 Fe 상호용해도 곡선은 다이캐스팅 용해로에서의 용해온도를 알고 있으면 발생하는 공정 스크랩 내 Mn과 Fe 함량을 예측할 수 있는 자료를 제공한다. 또한 그 자료는 스크랩을 이용한 리사이클링 시 ASTM B93 규정에 합치하는 조성을 갖는 재생지금을 제조할 수 있도록 한다.

ASTM B93 규정이란 AZ91D 지금에 대한 성분 및 조성 규정으로써, 허용 Mn 함량은 0.17-0.4% 범위이고, Fe 함량은 40 ppm 이하이다. 이와 스크랩 조성을 비교해보면 스크랩의 경우 Mn이 규정에 비해 조금 부족하고 Fe는 규정에 비해 많은 양을 함유하고 있음을 알 수 있다. 이러한 조성의 스크랩을 용해/정련하여 ASTM B93 규정에 적합한 재용해 지금을 제조하기 위해 소량의 Mn을 스크랩 용해시 첨가하여 Mn 함량을 증가시키고 Fe

함량을 저하시켜야 한다. Mn과 Fe 상호용해도 자료에 따르면 AZ91 스크랩 용탕내 Mn을 0.3-0.6% 목표치가 되도록 첨가하고 용탕의 온도를 640-700°C로 조절하여 정치시키면 규정을 만족시키는 재용해 지금을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 그리고 내식성 향상을 위해 ASTM B93 규격에 합치하면서 가능한 적은 양의 Mn이 재용해 지금에 함유되어야 한다.⁶⁾ 따라서 0.3% Mn을 목표로 AZ91 용탕을 처리하여 650-660°C에서 유지시키면 Mn 함량은 0.2-0.22% 범위, Fe 함량은 10-20 ppm 범위의 조성을 가지게 된다. 그리고 700°C로 유지하면 0.26% Mn, 40 ppm Fe에 근접하는 농도를 함유하는 AZ91 합금을 제조할 수 있다.

한편, Table 3에 pilot plant 조업으로 제조한 재용해 지금 중, 각 조업에서 얻어진 지금을 임의 추출하고 분석하여 지금 내 합금 조성을 ASTM 규격과 스크랩 조성분석결과와 함께 나타내었다. 표에서 스크랩은 다이캐스팅 공정 스크랩을, P-1~P-11은 11회의 pilot plant 조업을 의미한다. 이러한 조업에서는 Mn과 Fe 상호용해도에 근거하여 스크랩 용탕 조성이 0.2% Mn, 0.25-0.3% Mn이 되도록 Mn을 첨가하였다. Mn 첨가는 순수 금속 Mn을 첨가하여도 되나 본 연구에서는 Al-20% Mn 합금을 첨가하였다. Table 3의 P-1에서 보듯 용탕내 Mn 함량이 0.2%가 되도록 Mn을 첨가한 경우 재용해 정련 지금내 Mn 함량은 0.16%로 되었으며, Mn 함량이 0.25-0.3%가 되도록 첨가한 경우에는 표의 샘플 P2-P11과 같이 ASTM B93 규격을 만족함을 알 수 있었다. 액상 내 첨가되는 Mn의 양을 증가시키면 Fe 함량을 상당히 감소시킬 수 있다. 그러나 앞서 기술했었던 바와 같이 합금내 Mn 함량의 증가도 내식성을 저하시키는 결과를 초래하므로 ASTM B93에서 규정되는 범위내에서 Mn 함량을 조절해야만 한다. Fig. 4의 Mn과 Fe 상호용해도 자료에서 보면 Mn을 0.23% 첨가하면 대략 630°C와 680°C의 온도범위에서, 그리고 Mn을 0.3% 첨가하면 625°C와 700°C의 온도 범위에서 용탕 온도를 조절하면 ASTM

Table 3. Chemical composition of the recycled ingots manufactured in pilot plant. (wt.%)

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

B93 규정에 합치하는 Mn 및 Fe 조성을 얻을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 AZ91 합금 용탕내 Mn과 Fe의 상호용해도를 구하고, 다이캐스팅시 발생하는 스크랩내 성분의 함량 및 이들의 변화 경로를 조사하였다. 또한 이를 근간으로 하여 스크랩의 리사이클링을 통한 재생지금 제조시 ASTM B93 규격에 합치하는 지금을 제조하고자 하였으면 얻어진 결과들은 다음과 같다.

(1) AZ91 합금 용탕내 Mn 함량의 변화 및 온도변화에 따른 Mn과 Fe 상호용해도는 $Al_8(Mn,Fe)_5$ 상 정출물을 완전 제거시킨 후 조사되었고, 기존의 자료와 비교해 본 결과 620°C에서는 유사하였으나 그 이상의 온도에서는 본 연구에서 얻어진 용해도 값이 낮았다. 이에 대한 원인으로서는 용탕으로부터 완전 제거된 정출물을 분석해 본 결과 온도 증가에 따라 각 단계에서 얻어진 정출물내 Fe 함량이 증가하였기 때문이다. 기존 자료에서는 용해도 측정시 이러한 정출물이 측정시료에 포함되었기 때문으로 사료된다.

(2) 다이캐스팅시 로내 용탕에서의 Mn 및 Fe 함량은 스크랩에 그대로 반영된다. Mn과 Fe 상호용해도 자료로부터 알 수 있었던 것은 용탕내 Fe 함량이 증가하면 Mn 함량이 감소한다는 것이다. 실제로 스크랩내 조성을 분석해본 결과를 보면 Mn 및 Fe 함량이 예상 영역내에 존재하였다. 이와 같은 Mn과 Fe의 함량변화는 다이캐스

팅시 로내 용탕의 온도/시간 사이클의 영향이 원인으로 작용하기 때문이다.

(3) AZ91D 스크랩의 리사이클링에 본 연구에서 구해진 Mn과 Fe의 상호용해도 자료를 적용시켜 재생지금을 제조하여 합금 조성을 분석해 보았다. 용탕내 Mn 함량이 0.2%가 되도록 Mn을 첨가한 경우 재용해 정련지금내 Mn 함량은 0.16%로 되었으며, Mn 함량이 0.25-0.3%가 되도록 첨가한 경우에는 ASTM B93 규격을 만족함을 알 수 있었다. 전자의 경우는 재용해시 Fe 함량 증가에 따른 Mn 함량 감소로 ASTM B94 규격을 벗어나게 되므로 후자의 조건에 맞추는 것이 바람직하겠다.

참 고 문 헌

1. B. L. Mordike and T. Ebert, *Mater. Sci. and Eng.*, **A302**, 37 (2001).
2. L. F. Lockwood, Technical Committee Report from the International Magnesium Association (1988).
3. O. Holta, H. Westengen and J. Roen, *Proceedings of the 3rd International Magnesium Conference*, 10-12 April, 75 (1996).
4. O. Holta, H. Westengen and D. Albright, *SAE Technical Paper* 940413, 221 (1994).
5. J. Y. Byun, J. H. Moon, J. D. Shim, and Y. H. Paik: *Proceedings of the International Symposium on Light Metals, 1997 Metaux Legers*, Sudbury, Ontario, Canada, Aug 17-20, 103 (1997).
6. O. Lunder, J. H. Nordlien, and K. Nisancioglu: *Corrosion Reviews*, **15**(3-4), 439 (1997).