

The effect of Ca additions on the ignition and combustion behaviors of Mg alloys

D.S. Chung, H. Cho* and J.K. Kim*[†]

Department of Applied Advanced Materials, College of Korea Polytechnic VI, Daegu 703-721, Korea

*Department of Nanomechanics Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

(Received November 3, 2009)

(Revised November 16, 2009)

(Accepted November 20, 2009)

Abstract In the present study, the effect of Ca additions on the ignition and combustion behaviors of Mg alloys has been investigated. Cracks and inclusions were observed at the free surface and interior in as-cast pure magnesium but not in Ca-bearing Mg alloys. There was a tendency that ignition temperature rapidly increased with increasing Ca content in Mg-Ca alloy. Saturated composition for increasing of ignition temperature was related with solid solubility of Ca in Ca-bearing Mg alloys. The protective oxide layers, MgO, could also be found on the combustion surface of Ca-bearing magnesium alloy.

Key words Mg-Ca alloy, Ignition and combustion, MgO protective oxide layer

Mg 합금의 발화 및 연소특성에 미치는 Ca 첨가의 영향

정동석, 조현*, 김진곤*[†]

한국폴리텍 VI대학 신소재응용과, 대구, 703-721

*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 밀양, 627-706

(2009년 11월 3일 접수)

(2009년 11월 16일 심사완료)

(2009년 11월 20일 게재확정)

요약 Mg 합금에서 Ca 첨가가 발화 및 연소 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 주조 상태에서 순 Mg은 표면과 내부에 균열과 개재물들이 관찰되었지만 Ca이 첨가된 Mg-Ca 합금에서는 관찰되지 않았다. Mg 합금에 Ca가 첨가됨에 따라 1.5 wt%Ca까지는 발화 온도가 급격히 증가하다가 포화되는 경향을 보였다. 이러한 경향은 Mg-Ca 합금에서 Ca의 고용도와 관련이 있었다. Mg-Ca 합금의 연소 표면에 형성된 MgO 산화층이 발화와 연소를 억제하는 역할을 하였다.

1. 서론

실용 금속 중 가장 경량 소재인 Mg 합금은 Al 밀도의 36%, 강보다는 78% 정도 낮은 밀도를 나타낸다. Mg 소재는 비강도, 진동감쇠능, 가공성, 전자파 차폐성, 방열성 등의 우수한 특성으로 인해 전자 제품의 케이스, 쉴드재 및 레저, 자동차 산업 등의 각 중 경량 구조재 및 부품소재로서 각광받고 있다. 최근의 에너지 환경문제의 해결방안으로 기존의 강 및 Al 합금 등의 타 소재를 대체하는 등 그 적용 범위 또한 급격히 확대되고 있다[1].

그러나 Mg은 대기 중에서 산소와 폭발적으로 결합하여 발화되는 문제점을 나타내기 때문에 용탕을 취급하기가 매우 위험한 것으로 지적되어 왔다. 따라서 Mg 합금의 용해 및 주조 시에는 보호성(purge) 가스로서 SF₆를 사용하는 방법이 일반화되어 있다[2]. 그러나 SF₆ 가스는 현재까지 알려진 지구온난화 가스 중 지구온실효과에 가장 심각한 영향을 미치는 가스 중의 하나로 보고되어 있다[3]. 그리고 Mg 합금 chip이나, 미세한 분말 등 대기 중 산소와 접촉되는 표면적이 증가하게 되면 고온에서 발화와 아울러 폭발 가능성이 있고 최근 이에 관련된 사고도 보도되고 있어 매우 신중히 취급되어야 하는 것으로 보고되고 있다[4].

따라서 Mg 합금의 용해 및 주조공정에서 SF₆ 가스의 사용을 절감하고자 하는 노력과 더불어 SF₆ 가스의 사용을 완전히 배제하고자 하는 연구들이 수행되고 있다

[†]Corresponding author

Tel: +82-55-350-5283

Fax: +82-55-350-5653

E-mail: kimjk@pusan.ac.kr

[5, 6]. 이와 같은 연구는 첨가원소를 이용한 내산화성 합금개발에 관한 연구, 효과적인 플럭스를 사용하는 공정연구 그리고 새로운 보호성 가스를 개발하는 연구 등이 있다. 이 중 첨가원소를 이용한 연구로는 Mg 용탕에 Be를 미량 첨가하여 용탕의 표면에 BeO를 형성시킴으로써 산화억제 효과가 있는 것으로 보고되었으며[7], M. Sakamoto 등[8]은 Mg에 Ca를 첨가함으로써 용탕의 산화억제 효과가 있는 것으로 보고하였다. 특히 Ca의 첨가 효과는 용탕의 산화 및 발화를 극도로 억제하기 때문에 용탕의 내산화특성 및 내산화성 측면에서 SF₆ 가스의 절감 및 대체가 가능한 방법으로 주목을 받고 있다[9], Mg 합금을 생산하는 기업에서도 환경보호 뿐만 아니라 발화 및 폭발에 의한 사고를 미연에 예방할 수 있다는 관점에서 큰 관심을 보이고 있다.

본 연구에서는 Mg보다 표준전극전위가 낮고 Mg에 첨가하는 경우 용탕의 발화를 억제하는 것으로 알려진 Ca를 첨가하여 합금을 제조한 후 Ca의 첨가량에 따른 합금의 발화거동을 조사 분석하였다.

2. 실험 방법

순도 99.8% Mg 잉고트(Norsk Hydro, Norway)를 강제 도가니에서 먼저 용해한 다음, Ca pellet을 용탕에 첨가하여 합금화시킨 후 강제 주형에 주조하여 Mg-(0~10)wt%Ca계 합금을 제조하였다. 합금화를 위한 Ca의 첨가온도 및 주조온도는 750°C로 하였으며, 용해 및 합금화 과정 중에는 SF₆ 및 CO₂ 가스를 1:10의 비율로 흘려줌으로써 용탕의 산화를 억제하였다. 합금의 주형(45 × 100 × 150 mm³)은 주조 전에 300°C로 예열하였다.

제조한 Mg-(0~10)wt%Ca계 합금 칩(chip)의 발화특성을 조사하기 위해 합금 잉고트를 직경 30 mm의 봉재로 가공한 후 선반용 가공 tool을 이용하여 가공 깊이 0.5 mm, 피치 0.1 mm의 조건에서 350 rpm으로 회전하면서 합금 칩을 제조하였다. 선반가공에 의해 만들어진 칩을 0.1 g씩 알루미나(alumina) 보트 위에 쌓고 1,000°C로 유지된 관상로에 장입하였다. 합금 칩에는 ~1.8 mm 크기의 열전대를 위치하여 칩의 온도상승과 연소 시작온도를 측정하였다. 발화온도는 칩의 연소가 시작되어 급격한 온도의 변화가 일어나기 직전의 온도로 설정하였으며, 관상로의 반대편에 video camera를 설치하여 발화거동을 관찰하였다. 이와 같은 발화 실험은 동일한 합금에서 5회 반복하여 실험오차를 줄이고자 하였으며, 측정된 온도 중 최대값과 최소값을 제외한 온도를 발화온도 데이터로 사용하였다.

제조한 합금의 용탕발화 특성을 조사하기 위해 합금 잉고트의 건전한 부위를 직경 48 mm, 높이 18 mm 크

기의 원관형으로 가공한 후, 직경 50 mm, 높이 25 mm 크기의 스틸 포트(steel pot)에 적재하였다. 이 pot를 가스 유입량의 제어가 가능한 3 × 10² m³ 체적의 시험용 용기에 넣은 후, 공정온도 이상에서 발화처리를 하였다. 발화처리 중 용탕표면의 형상변화를 조사하기 위해 700°C와 750°C에서 용탕의 표면을 비디오 카메라(video camera)로 촬영하였으며, 발화처리 후 용탕 표면에 형성된 산화물의 형상을 순 Mg 용탕의 산화층 표면양상과 비교 분석하였다.

3. 실험결과 및 토의

Fig. 1은 Ca를 첨가한 Mg 합금을 CO₂와 SF₆ 혼합가스 분위기에서 용해한 후 대기 중에서 주조한 잉고트의 표면형상이다. Ca가 첨가되지 않은 순수한 Mg의 경우에는 주조하는 10여초의 짧은 대기노출에서도 잉고트의 표면은 심하게 발화되었으나, Ca를 첨가한 합금은 발화가 억제되어 추가적인 산화나 발화를 억제하는 경향이 뚜렷하였다. 이와 같이 순 Mg과 Ca를 첨가한 합금 잉고트의 주조 공정에서 나타난 발화거동의 차이를 확인하기 위해 주조한 합금 잉고트의 단면을 절단하여 조직을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 순 Mg의 표면부근(Fig. 2(a))에는 MgO 산화물로 분석되는 불순물이 잉고트의 내부에 대량 혼입되어 있었으며, 산화물의 혼입 외에도 발화에 따른 열충격으로 인해 표면 crack이 잉고트의 여러 곳에서 관찰되었다. 그러나 Ca를 첨가한 합금(Fig. 2(a), (b))에서는 셀의 경계에 Mg₂Ca 화합물과 Mg이 공정조직을 형성하는 차이점 외에는 응고한 표면이 평탄하며, 불순물의 혼입이나 crack이 확인되지 않았다. 즉, Ca를 첨가한 합금의 용탕산화거동은 순 Mg의 용탕산화와는 완전히 다른 거동을 나타낼 것으로 예상할 수 있다.

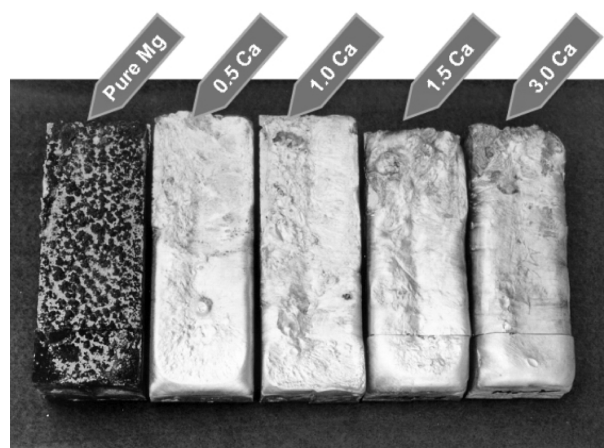


Fig. 1. Surface morphologies of Mg-xCa alloy ingots as-casted.

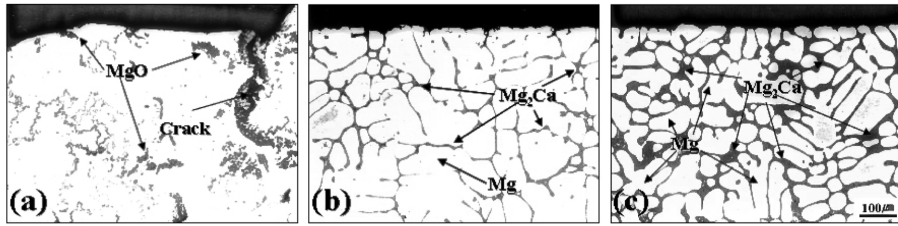


Fig. 2. Microstructures of Mg-Ca alloy ingots (a) pure Mg (b) Mg-1.5 wt%Ca, and (c) Mg-3.0 wt%Ca.

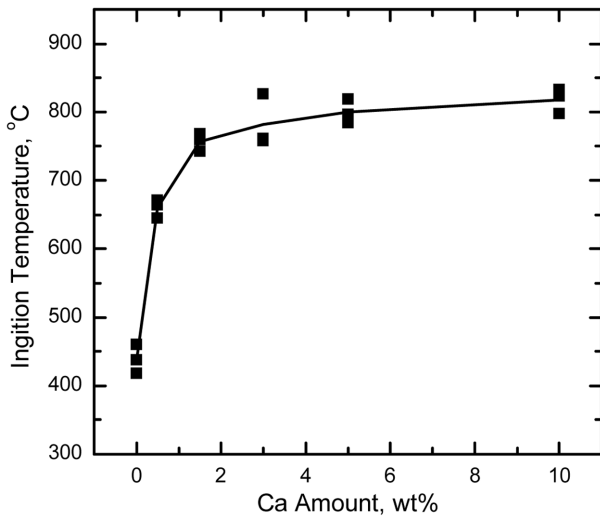


Fig. 3. Ignition temperature variation of Mg-Ca alloys with Ca amount.

순 Mg 및 Ca를 첨가한 Mg의 칩을 고온에서 유지시켰을 경우, Ca의 첨가량에 따른 합금 칩의 발화온도 변화는 Fig. 3과 같다. 순 Mg칩의 경우 발화온도가 400~500°C인 반면, Ca를 첨가한 합금에서는 Ca 첨가량이 1.5 wt%까지는 발화온도가 급격히 상승하다가 1.5% 이상에서는 발화온도의 상승 속도가 현저히 줄어드는 경향을 나타내었다. 순 Mg의 용융온도가 650°C인 점을 고려할 때 Mg의 발화가 400~500°C인 것은 고상에서 발

화되었음을 나타내는 반면, 1.5%의 Ca를 첨가한 합금은 발화온도가 750°C로써 합금의 용융온도 이상에서도 안정한 상태를 유지하다가 발화되었음을 알 수 있다[10]. 이와 같은 발화온도의 상승은 Ca첨가에 의해 Mg의 고상 산화거동과 용탕 산화거동의 변화가 일어났음을 의미한다.

Ca의 첨가량이 1% 이상인 경우에는 Ca의 첨가량이 증가해도 발화온도의 상승은 크지 않았다. 이는 Mg에 고용되는 Ca의 함량과 관련이 있는 것으로 판단된다. Mg 중 Ca의 고용한도는 공정온도(516°C)에서 1.34%이지만 합금의 응고과정에서 Mg에 고용되는 Ca의 양은 이보다 적은 1% 정도로 예상할 수 있다. Fig. 2(b)와 (c)에서 볼 수 있는 바와 같이 고용한도 이상으로 첨가된 Ca은 합금의 응고 시 Mg_2Ca 화합물을 형성하고 이러한 화합물이 발화실험에서 채용해되지 못한 상태에서 발화되기 때문에 고용한도 이상의 Ca 첨가는 합금의 발화온도에 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다.

순 Mg은 대기 중에서 용해온도 이하에서도 발화가 일어나지만, Ca를 첨가한 합금은 합금칩의 발화실험에서 확인했듯이 용해 온도 이상에서도 일정시간 또는 온도까지 안정하게 유지되었다. 그러나 유지시간이 길어지거나 온도가 증가하면 Ca를 첨가한 합금에서도 발화가 일어난다. Fig. 4는 Mg-1.5 wt%Ca 합금을 750°C에서 유지 시간에 따른 연소 거동의 변화를 촬영한 사진이다. 용탕의 표면에서 시작된 부분 발화는 일정시간 지속되다가

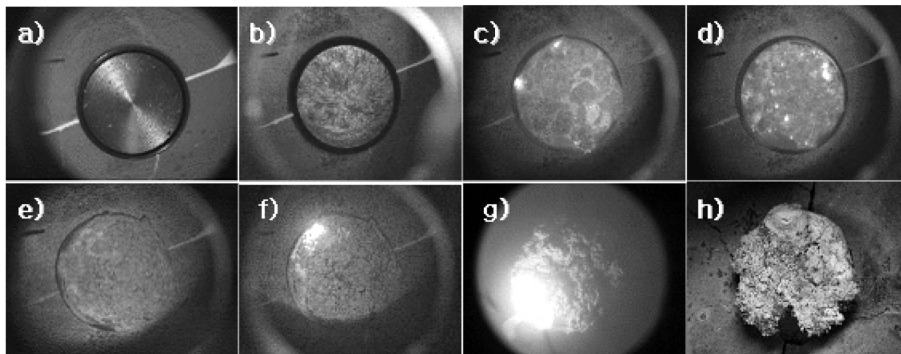


Fig. 4. Ignition and combustion of molten Mg-1.5 wt%Ca alloy: (a) Room temp., (b) 750°C, 0 min, (c) 750°C, 15 min, (d) 750°C, 20 min, (e) 750°C, 25 min, (f) 750°C, 38 min, (g) 750°C, 48 min, and (h) cooled.

연속적인 연소로 전환되는 거동을 보여준다. 부분 발화는 용탕의 일정한 부분에서 시작되어 전파되기도 하지만 여러 곳에서 동시에 진행되기도 한다. 또한 부분 발화는 중간에 중지되기도 하며, 도중에 온도를 낮추면 더 이상 진행되지 않는다. 이러한 부분 발화가 반복적으로 일어나게 되면 다공질이면서도 견고한 산화층이 형성되고 발화현상은 종료된다. 이러한 산화층은 구형의 MgO 입자들로 구성되어 있으며 Mg 합금 모재와 연결되어 견고한 형태를 유지한다고 할 수 있다[11].

4. 결 론

본 연구에서 Mg에 Ca을 첨가하여 합금을 제조한 후 Ca의 첨가함량에 따른 합금의 발화거동을 조사 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 순 Mg칩의 경우, 발화온도가 400~500°C인 반면, Ca을 첨가한 합금에서는 Ca 첨가량의 증가에 따라 발화온도가 급격히 상승하는 것을 확인하였고, 이는 Ca이 Mg 합금의 추가적인 산화나 발화를 억제하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

2) 주조조직은 순 Mg의 경우 표면부근과 내부에 crack 및 게재물들이 대량 혼입되어 있었으나, Ca을 첨가한 합금에서는 셀의 경계에 Mg₂Ca 화합물과 Mg이 공정조직을 형성하였고 응고한 표면이 평탄하며, 불순물의 혼입이나 crack 등이 존재하지 않았다.

3) 불연속 연소거동 즉 부분 발화는 먼저 Ca을 첨가한 합금의 표면에 형성된 보호성 피막이 파괴된 후 기지인 Mg이 산화가 일어나 다공질의 MgO 산화물이 형성되고, 이 때 형성된 다공질의 MgO 표면 산화층이 순 Mg 연소의 경우와 달리 어느 정도 용탕의 산화를 억제하기 때문인 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] S. Lee, S.H. Lee and D.H. Kim, "Effect of Y, Sr, and Nd addition on the microstructure and microfracture mechanism of squeeze-cast AZ91-X magnesium alloys", *Met Mater. Trans.* A29 (1998) 1221.
- [2] M. Avedesian and H. Baker, "Magnesium and Magnesium Alloys", ed. ASM International Handbook Committee (1999) p.58.
- [3] S.C. Bartos, EPA's Voluntary Partnership with the Magnesium Industry for Climate Protection, *Proc. Symposium on Magnesium Technology*, ed., H.I. Kaplan, J.N. Hryn and B.B. Clow (Tennessee, 2000) p.83.
- [4] G.L. Makar and J. Kruger, "Corrosion of magnesium", *International Materials Review* 38 (1993) 138.
- [5] M. Sakamoto, S. Akiyama and T. Hagio, "Magnesium of Non-combustibility and Ignition of Ca-bearing Mg Melt", *Proc. 5th Asian Foundry Congress*, Nanjing (1997) p.1.
- [6] H. Glestland and H. Westengen, Use of SF₆ in the Magnesium Industry: An Environmental Challenge, *Proc. Third International Magnesium Conference*, ed., G.W. Lorimer (Manchester, 1996) p.33.
- [7] US Patent, 2,380,200, Magnesium Refining Process.
- [8] M. Sakamoto and S. Akiyama, "Suppression of ignition and burning of molten Mg alloys by Ca bearing stable oxide film", *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1048.
- [9] H. Alves, U. Korster and D. Eliezer, Environmental Behavior of Mg-Alloys, *Proc. Second International Conf. on Magnesium Science and Technology*, ed., E. Aghion and D. Eliezer (Dead sea, 2000) p.347.
- [10] T.B. Massalski, *Binary Phase Diagrams*, 2nd ed. (ASM International, 1986) p. 925.
- [11] B.S. You, W.W. Park and I.S. Chung, "The effect of calcium additions on the oxidation behavior in magnesium alloys", *Scripta Mater.* 42 (2000) 1089.