

논문

# Mg의 미세조직과 발화저항성에 대한 CaO 및 Ca의 영향

하성호<sup>†, \*\*</sup> · 이진규<sup>\*, \*\*</sup> · 김세광<sup>\*\*</sup> · 정승부<sup>\*</sup> · 김영직<sup>\*</sup> · 조형호<sup>\*\*</sup>

\*성균관대학교 신소재공학과

\*\*한국생산기술연구원

## Effects of CaO and Ca additions on Microstructure and Ignition Resistance of Pure Mg

Seong-Ho Ha<sup>†, \*\*</sup>, Jin-Kyu Lee<sup>\*, \*\*</sup>, Shae K. Kim<sup>\*\*</sup>, Seung-Boo Jung<sup>\*</sup>, Young-Jig Kim<sup>\*</sup>, and Hyung-Ho Jo<sup>\*\*</sup>

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

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

### Abstract

In this study, effects of CaO and Ca additions on microstructure and ignition resistance of pure Mg were investigated. With increasing Ca and CaO contents, the grains in Ca and CaO added Mg were refined and ignition temperatures of CaO and Ca added Mg increased, too. As a result of phase analysis, CaO seemed to be reduced to Ca. Mg<sub>2</sub>Ca phase was formed even in 0.1 wt%CaO added pure Mg by reduction mechanism, while Mg<sub>2</sub>Ca phase was formed in over 1.35 wt% Ca added pure Mg. Thermodynamical consideration for the reduction mechanism of CaO in pure Mg was carried out.

**Key words:** Mg, CaO, Ignition resistance, Mg<sub>2</sub>Ca phase.

(Received May 23, 2006; Accepted June 19, 2006)

### 1. 서 론

Mg은 비중이 약 1.74 g/cm<sup>3</sup>로 상용화된 금속 중 가장 경량이고 비강도가 우수하여 자동차용 구조재료로 많은 각광을 받고 있다. 그러나 마그네슘은 활성 금속으로 쉽게 부식되고 산화된다는 단점이 있다. 특히, Mg 용탕은 급격한 산화 및 발화현상이 일어나 작업자의 위험을 초래할 수 있고 주조재의 결함 및 용탕손실량의 증가에 영향을 줄 수 있다[1,2].

이런 Mg의 용탕발화를 방지하기 위한 방법으로 SF<sub>6</sub>, HFC-134a 등의 용탕보호가스를 사용하는 방법이 있다. 그러나 이 용탕보호가스들은 지구온난화에 큰 영향을 미치는 것으로 보고 되고 있으며, 가스 사용농도가 높을 경우 강판재질의 장비를 심하게 부식시킬 수 있다는 단점이 있다. 용탕보호가스를 사용하는 방법 이외에 합금 원소를 첨가하여 발화저항특성을 증가시켜 발화를 억제하는 방법이 있는데, 합금 원소를 첨가하여 용탕 중 발화현상을 억제하는 많은 연구가 보고되었다. Mg 용탕에 Be을 첨가하여 용탕표면에 BeO 피막을 형성시킴으로써 발화가 억제된다고 보고되었고[3], 또한 Mg 용탕에 Ca을 첨가하게 되면 용탕의 발화현상을 효과적으로 억제시킬 수 있다는 연구가 보고되었다. 이 원인은 Ca 첨가 시 용탕표면에 MgO, CaO 피막이 치밀하게 형성되어 발화를 억제한다고 보고되고

있으나[4], 아직 명확한 발화억제 기구는 밝혀지지 않고 있다. Ca 및 Be은 알칼리 토금속으로 Mg과 동일하게 활성금속에 속하며 대기 중에 산화가 잘 일어나 취급이 어렵다는 단점이 있고 특히 Be의 경우 유독성이 있는 원소로 특별히 취급에 주의를 요한다.

한편, 본 연구팀에서는 Mg 합금에 위와 같은 원소들 중 Ca을 대신하여 CaO을 첨가함으로써 발화저항특성을 개선하여 용탕보호가스 사용을 감소 및 억제시키는 연구를 현재 진행 중에 있다[5-7]. CaO은 Ca에 비해 상당히 저비용이며, 활성금속으로 대기 중 산화가 잘 되어 취급이 어려운 Ca 과는 달리 산화물로서 안정하여 취급이 용이하다는 장점이 있다. CaO을 Mg-Al계 합금 용탕 내에 첨가하였을 경우 환원되어 용탕 내에서는 Al<sub>2</sub>Ca으로 존재하고 여러 합금원소와 다양한 화합물로 생성된다. 하지만 아직 CaO이 Mg보다 열역학적으로 안정함에도 불구하고 Mg 용탕 내에서 환원이 일어나는 것에 대한 명확한 규명은 이루어지지 않고 있으며, 현재 연구 중에 있다.

따라서 본 연구에서는 순 Mg에 CaO 및 Ca을 첨가하여 발화저항특성 및 상 분석을 수행함으로써 Mg 내에서 CaO의 환원기구에 대해 규명하고, 또한 발화거동과 미세조직에 미치는 CaO과 Ca 첨가의 영향에 대해 조사하고자 한다.

<sup>†</sup>E-mail : badguy99@kitech.re.kr

## 2. 실험 방법

순 Mg을 전기저항로에서 강제 도가니를 이용하여 SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> 혼합가스 분위기 하에서 용해한 후, 입상의 Ca 및 입자 직경 50 μm 이하의 CaO 분말을 각각 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt%의 조성으로 첨가 및 교반 후 200°C로 가열된 금형에 주입하여 잉고트를 제조하였다. 제조된 잉고트에 대한 CaO 및 Ca의 조성을 Table 1에 나타내었다. CaO의 함량은 Ca 함량에 대한 정량분석결과를 CaO 함량으로 변환하여 나타낸 것이다. Ca 및 CaO 첨가에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위해 제조된 잉고트를 절단하여 #2000 SiC 연마지로 연마한 후 1 μm 입자 크기의 알루미나 분말로 연마하였다. 연마된 시편을 Nital (5 mL HNO<sub>3</sub> + 100 mL Alcohol) 용액으로 에칭한 다음 광학현미경으로 관찰하였고, 그에 따른 경도의 변화에 대해 조사하기 위해 로크웰 경도계로 하중 15 kg 하에서 1/16" 강구를 이용하여 경도를 측정하였다. 또한 첨가량의 증가에 따른 대기 중 발화온도를 조사하기 위해 드릴링 머신을 이용하여 일정한 크기의 드릴공구로 칩을 제조한 후, 강 소재의 보트에 담아

Table 1. The chemical compositions of (a) Ca and (b) CaO added Mg.

(a)				
added (wt%Ca)	0.1Ca	0.5Ca	1.0Ca	2.0Ca
measured (wt%Ca)	0.14	0.40	1.02	1.94
(b)				
added (wt%CaO)	0.1CaO	0.5CaO	1.0CaO	2.0CaO
measured (wt%CaO)	0.10	0.35	0.82	1.67

Mg 용탕의 작업온도에 가까운 700°C의 로에 장입하여 열전대를 설치한 다음, 육안으로 관찰하여 발화가 일어나는 시점의 온도를 각각 10회씩 측정하였다.

또한 용탕보호가스의 N<sub>2</sub> 가스 대체 가능성을 조사하기 위해 5°C/min.의 승온속도로 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 DTA 분석을 수행하였는데, 그래프 상에서 발열이 급격하게 증가하기 시작하는 점의 온도를 조사하였다.

CaO 및 Ca 첨가 시 기지 내에 생성되는 상에 대해 조사하기 위해 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)로 시료 표면의 원소의 면분석을 하였고 XRD(X-ray Diffractometer)를 이용하여 스캔속도 5°/min.로 상 분석을 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Ca이 첨가된 Mg의 미세조직을 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 Mg-0.14 wt%Ca, (b)는 Mg-0.40 wt%Ca, (c)는 Mg-1.02 wt%Ca, (d)는 Mg-1.94 wt%Ca의 미세조직이다. Ca이 첨가된 경우, 첨가량이 증가함에 따라 합금의 일반적인 응고조직인 수지상 조직의 발달이 관찰되었고 1.94 wt%가 첨가된 경우에는 결정립이 미세화되는 경향이 나타났다. 이는 Mg에 대한 Ca의 고용도가 1.34 wt%로[8] 고용도 이상인 1.94 wt% 첨가 시 입계 부근에 Mg<sub>2</sub>Ca 상이 생성됨에 따라 결정립이 미세화된 것으로 사료된다.

Fig. 2는 CaO이 첨가된 Mg의 미세조직이다. (a)는 Mg-0.10 wt%CaO, (b)는 Mg-0.35 wt%CaO, (c)는 Mg-0.82 wt%CaO, (d)는 Mg-1.67 wt%CaO의 미세조직을 나타낸다. Ca이 첨가된 경우와 다르게 CaO이 첨가된 경우에는 0.35 wt% 첨가 시부

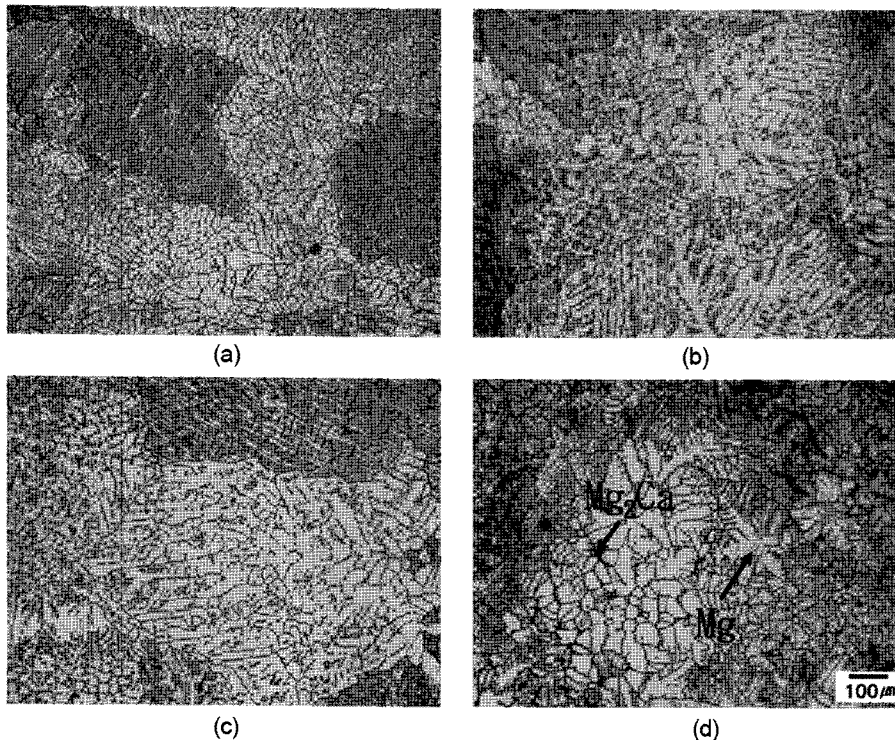


Fig. 1. Microstructures of Ca added Mg, (a) Mg-0.14 wt%Ca, (b) Mg-0.40 wt%Ca, (c) Mg-1.02 wt%Ca, and (d) Mg-1.94 wt%Ca.

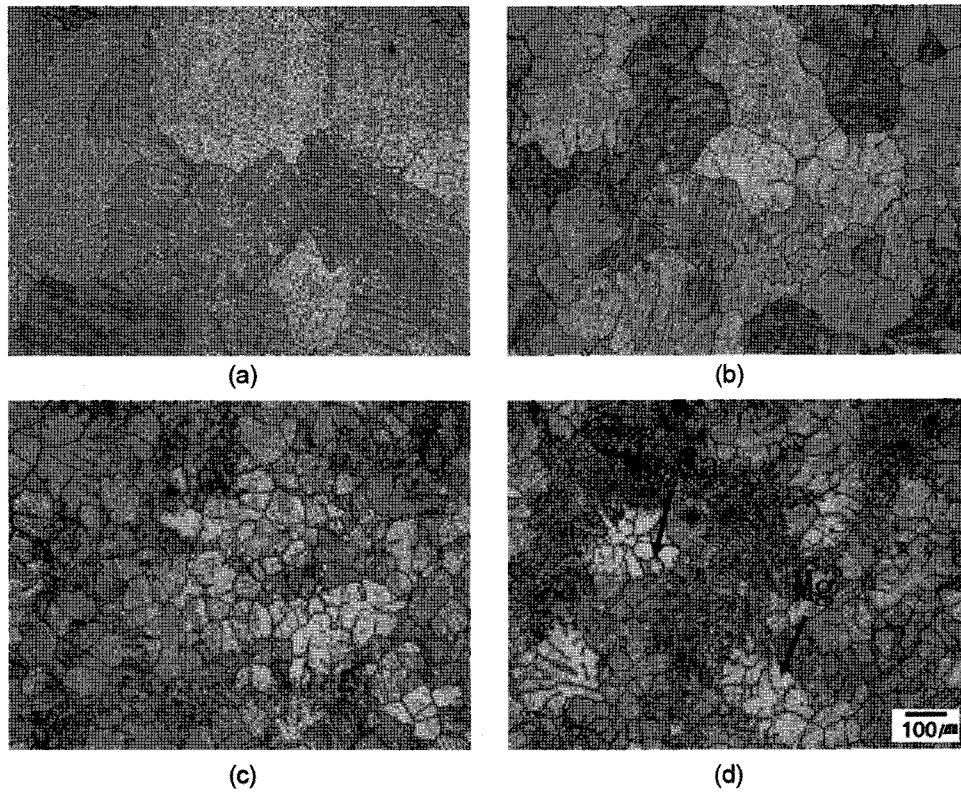


Fig. 2. Microstructures of CaO added Mg (a) Mg-0.10 wt%CaO, (b) Mg-0.35 wt%CaO, (c) Mg-0.82 wt%CaO, and (d) Mg-1.67 wt%CaO.

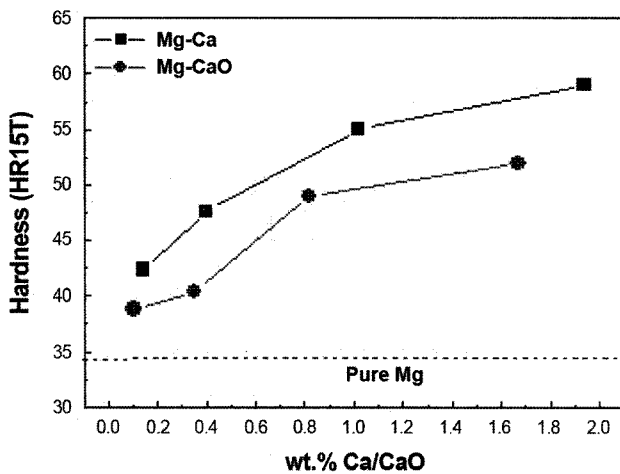


Fig. 3. Results of Rockwell hardness (HR15T) test in Ca and CaO added Mg.

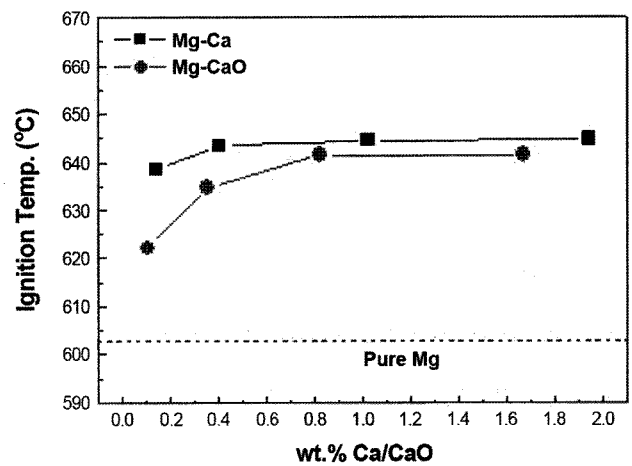


Fig. 4. Results of ignition test under an air atmosphere in Ca and CaO added Mg.

터 첨가량이 증가함에 따라 입계 부근에  $Mg_2Ca$  생성에 의한 결정립이 미세화되는 경향이 나타났다.

경도측정 결과 Fig. 3과 같은 결과가 나타났다. Ca이 첨가된 경우 Ca 첨가에 의한 고용강화 및  $Mg_2Ca$  생성에 따른 결정립 미세화로 경도가 증가하였고 CaO이 첨가된 경우도 경도가 증가하였다.

Fig. 4는 로 온도 700°C에서의 대기 중 발화온도를 측정할 결과를 그래프로 나타낸 것이다. Ca과 CaO을 첨가한 경우 전체적으로 발화온도가 증가하는 경향이 나타났다. Ca을 첨가한

경우, 초기 0.1 wt% 첨가 시 발화온도는 급격히 증가하다가 첨가량이 증가함에 따라 서서히 증가현상은 둔화되었다. CaO을 첨가한 경우, 발화온도는 Ca을 첨가한 경우와 비교하여 다소 낮으나 Ca 첨가 시와 거의 유사한 거동을 나타냈다. 이 경향은 기존에 연구된 Mg-Ca 발화실험 결과와 비교하여 실험 방법 및 실험조건의 차이로 인해 측정값의 차이는 있지만 유사한 거동을 나타내고 있다[4]. Mg의 발화는 치밀하지 못한 다공질의 MgO 표면산화층을 원인으로 꼽을 수 있고 이것은 Pilling-Bedworth 체적비, R[9]로 설명될 수 있다. 이 식에서

산화층의 체적비가  $R > 1$  일 경우 치밀한 구조로 형성되지만  $R < 1$  일 경우에는 다공질의 구조로 형성되어 보호피막으로 작용하지 못한다. 이 식에 의한 Mg의 체적비 R은 0.84로 표면에 생성된 MgO 피막은 치밀한 산화층으로 형성되지 못한다. Ca를 첨가할 경우 산화층은 MgO과 CaO으로 구성이 되는데, CaO의 체적비 R은 0.78로 MgO의 0.84 보다 더 낮은 값을 나타낸다. 현재 이 발화억제의 원인으로 다공질의 MgO 피막에 또 다른 다공질의 CaO 피막이 복합적으로 형성되어 치밀한 보호피막으로 작용하는 것으로 보고되고 있으나 아직 명확한 발화억제에 대한 원인은 밝혀지지 않았다[10].

Fig. 5는  $N_2$  분위기에서의 발화온도를 조사하기 위해 DTA 분석을 수행한 결과이다. 대기 분위기에서의 발화실험 결과와 유사한 거동을 나타내고 있다. Ca 및 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 발화온도는 증가하였고 특히 1 wt% 이상 첨가 시에는 발화온도가 Mg 용탕작업온도인  $700^\circ C$  이상으로 높아졌다. 이와 같은 결과로 Mg 용탕의 보호가스로 사용되고 있는 HFC-134a,  $SF_6$  등의 가스에서  $N_2$  가스로 대체할 수 있는 가능성이 확인되었다.

Fig. 6은 Mg-1.94 wt%Ca 시료를 EPMA로 표면 원소 면분석한 결과이다. (a)는 표면 이미지이고 (b)는 Mg, (c)는 O, (d)는 Ca에 대한 원소의 분포를 나타낸 것이다. Mg은 시료 전체에 걸쳐서 분포하고 있고 입계 부근에 상대적으로 적게 분포를 하고 있다. Ca은 입계부근에 주로 분포를 하여 Mg과

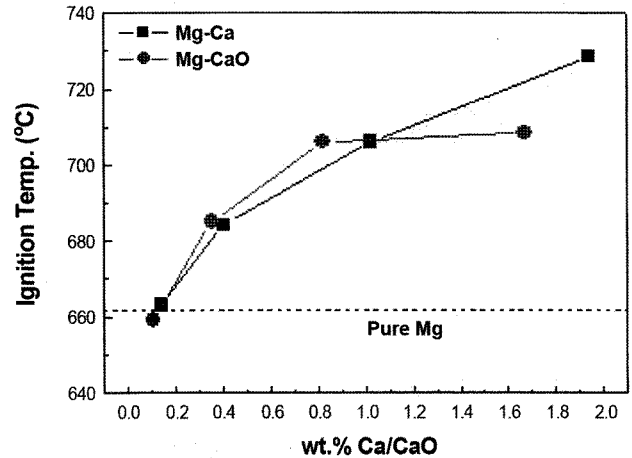


Fig. 5. Results of ignition test under a nitrogen atmosphere in Ca and CaO added Mg.

$Mg_2Ca$  상을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. O은 전체적으로 거의 존재하지 않았다. Fig. 7은 Mg-1.67 wt%CaO에 대한 결과이다. Mg-1.94 wt%Ca과 마찬가지로 Mg은 전체적으로 분포를 하고 있고 입계에 상대적으로 적게 분포를 하고 있고 Ca은 입계에 집중되어  $Mg_2Ca$  상을 형성하고 있었다. 하지만 O은 Ca을 첨가하였을 경우와 동일하게 거의 존재하지 않았다.

Fig. 8에서는 XRD 분석 결과를 나타내었다. (a)는 Mg-

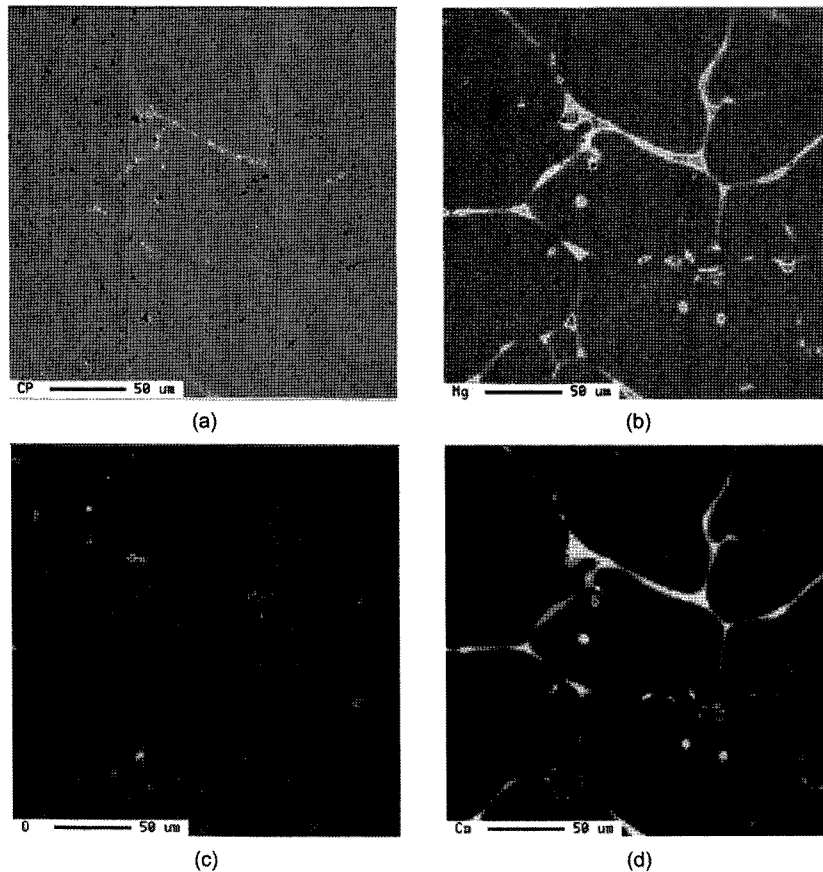


Fig. 6. EPMA results of Mg-1.94wt%Ca, (a) image, (b) Mg, (c) O, and (d) Ca.

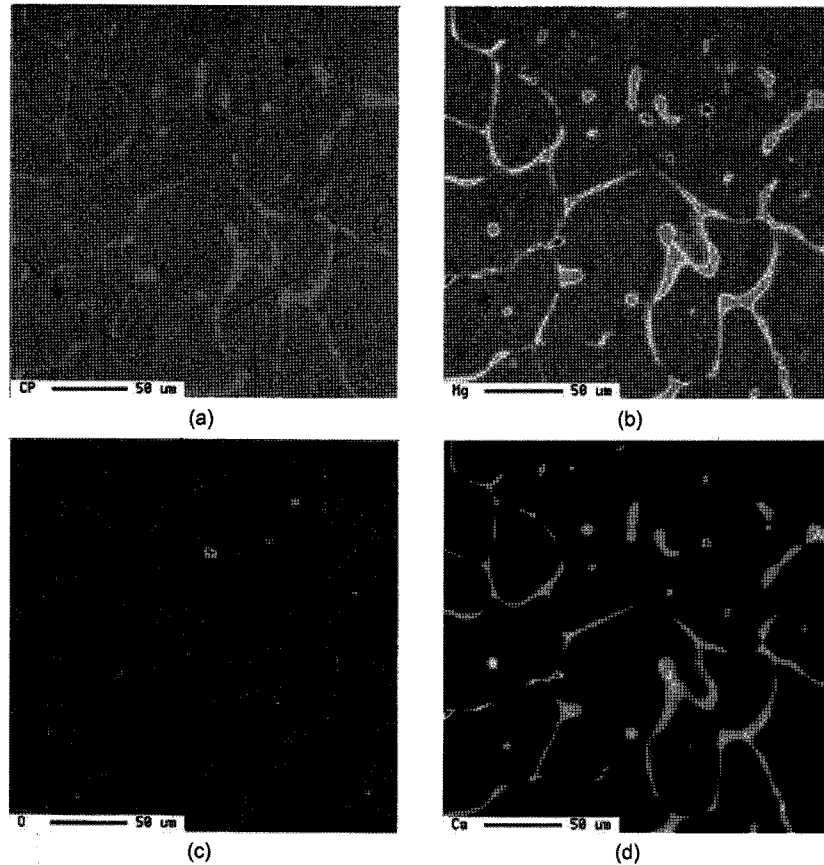


Fig. 7. EPMA results of Mg-1.67wt%CaO, (a) image, (b) Mg, (c) O, and (d) Ca.

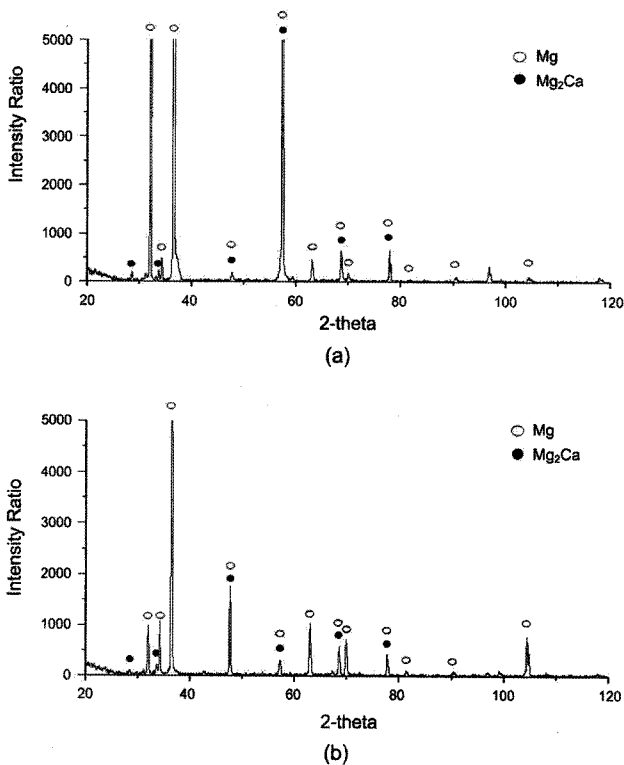
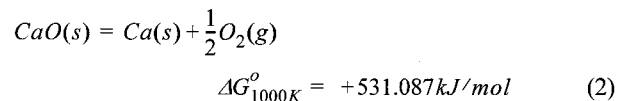
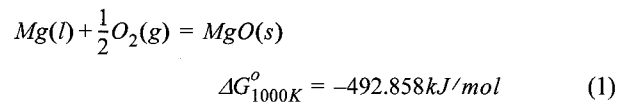


Fig. 8. XRD results of (a) Mg-1.94 wt%Ca and (b) Mg-1.67wt%CaO.

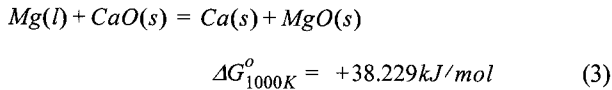
1.94 wt%Ca, (b)는 Mg-1.67 wt%CaO에 대한 결과이다. Mg-1.94 wt%Ca의 경우, 주로 Mg 피크가 나타났고 그 외 Mg<sub>2</sub>Ca 피크도 나타났다. Mg-1.67 wt%CaO의 경우도 Mg-1.94 wt%Ca와 마찬가지로 Mg과 Mg<sub>2</sub>Ca 피크가 나타났다.

지금까지의 EPMA 및 XRD 결과로부터 CaO은 Mg에 첨가될 경우 Mg 기지 내에서 Mg<sub>2</sub>Ca으로 존재함을 확인할 수 있었는데, CaO의 환원기구에 대해서 다음과 같이 열역학적 고찰을 수행하였다. 엘링감 도표 상에서 Mg과 CaO에 대한 각 반응식의 깃스 자유에너지 값을 비교해보면 CaO에 대한 깃스 생성 자유에너지가 더 낮음을 확인할 수 있다. 그러나 XRD, EPMA 분석결과 CaO이 Mg 용탕 내에서 Mg<sub>2</sub>Ca으로 존재함을 확인할 수 있었고 열역학 표를 참고하여 CaO의 환원 가능성을 알아보았다. Mg 용탕 내 CaO 첨가 시 일어나는 각 반응에 대한 반응식과 깃스 생성 자유에너지 값은 아래와 같다.

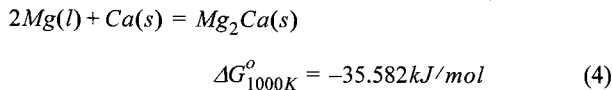
At 1000 K



위 (1), (2) 식을 조합하면 다음과 같은 반응식으로 정리된다.



이 반응식에 대한 깃스 생성 자유에너지의 값은 +38.229 kJ/mol로 Mg 용탕 내에서의 CaO의 환원은 열역학적으로 불가능하고 따라서 아래의 Mg<sub>2</sub>Ca 생성반응은 이루어질 수 없다.



그러나 EPMA 및 XRD 결과, 첨가된 CaO은 Mg 용탕 내에서 CaO가 아닌 Mg<sub>2</sub>Ca으로 존재하였고, CaO의 환원기구에 대한 규명을 위해서는 아직 더 많은 연구가 필요하지만, 용해 시 교반 등 잉여 에너지의 영향 또는 CaO이 직경 50 μm 이하의 미분의 형태이기 때문에 계면에너지의 영향 등에 의한 Mg 용탕 중 CaO의 환원 가능성도 있을 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

순 Mg의 발화거동 등에 미치는 CaO의 영향을 Ca과 비교하여 고찰하기 위해 CaO 및 Ca을 각각 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt% 목표조성으로 첨가하여 발화실험 및 미세조직관찰과 상분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 순 Mg에 Ca이 0.14, 0.40, 1.02 wt%가 첨가된 경우 Ca은 Mg 내에 고용되었으며, Ca이 1.94 wt% 첨가된 경우 Mg<sub>2</sub>Ca 공정상이 형성되었다.
2. 순 Mg에 CaO이 첨가된 경우에는 Ca을 첨가된 경우와 달리 0.10 wt%가 첨가된 경우를 제외하고 0.35, 0.82, 1.67 wt%가 첨가된 경우 Mg<sub>2</sub>Ca 공정상 생성되었고 이로 인해 결정립이 미세화되었다.
3. CaO 및 Ca 함량이 증가함에 따라 대기 중 발화온도는

증가하였다. 또한 용탕보호가스로서 N<sub>2</sub> 가스의 대체 가능성을 조사하기 위해 N<sub>2</sub> 분위기에서의 발화실험을 수행한 결과, 발화 온도는 증가하였고 CaO 및 Ca이 1 wt% 이상 첨가 시에는 Mg 용탕의 작업온도 이상에서 발화가 일어났으며 이를 통해서 용탕보호 가스를 N<sub>2</sub> 가스로 대체할 수 있는 가능성에 대해 확인할 수 있었다.

4. EPMA, XRD 분석결과, CaO은 열역학적으로 Mg 내에서의 환원이 불가능하지만 실제로 Ca으로 환원되어 반응을 통해 Mg<sub>2</sub>Ca로 존재하였다. CaO의 Mg 용탕 내에서의 환원기구에 대한 정확한 규명을 위해 더 많은 연구가 필요하다.

#### 참 고 문 헌

- [1] I. J. Polmear : Mater. Sci. Tech., "Magnesium alloys and applications", 10 (1994) 1-16.
- [2] I. J. Polmear : Mater. Trans. JIM, "Recent Developments in Light Alloys", 37 (1996) 12-31.
- [3] Xiaoqin Zeng et. al. : Mater. Sci. Eng.(A), "Behavior of surface oxidation on molten Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be alloy", A301 (2001) 154-161
- [4] Bong-Sun You et. al. : J. Kor. Inst. Met. & Mater., "Oxidation Behavior of Molten Magnesium Containing Calcium", vol.39 (2001) 446-450.
- [5] S. K. Kim et. al. : Proc. Magnesium Technology 2005, "The behavior of CaO in Mg alloys", (2005) 285-289.
- [6] Jin-Kyu Lee et. al. : Magnesium Technology 2006, "Development of CaO added wrought Mg alloy for cleaner production", (2006) 185-189.
- [7] Shae K. Kim : Magnesium Technology 2006, "Effect of alkaline earth metal oxides on magnesium alloys", (2006) 517-521.
- [8] Thaddeus B. Massalski et. al. : Binary Alloy Phase Diagram, vol.1, ASM(1986).
- [9] N. B. Pilling, R. E. Bedworth : J. Inst. Metals, Vol. 29 (1923) 529-591.
- [10] Bong-Sun You et. al. : Scripta mater., "The Effect of Calcium Additions on the Behavior of Magnesium Alloys", 42 (2000) 1089-1094.