

논문

# CaO 을 첨가한 Mg 및 Mg-Al 합금의 산화거동

하성호\* · 이진규\* · 정승부 · 김영직 · 조형호\* · 김세광\*

성균관대학교 신소재공학과, \*한국생산기술연구원

## Oxidation behavior of CaO added Mg and Mg-Al alloys

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

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

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

### Abstract

Oxidation behavior of CaO added Mg and Mg-5Al alloys was investigated. At 500°C, oxidation rate of pure Mg was abruptly increased, while that of CaO added Mg was remarkably reduced with increasing CaO content. As a result of surface analysis by AES, there was the thin oxide layer mixed with MgO and CaO in CaO added Mg. Oxidation behavior of CaO added Mg was similar to that of Ca added Mg. Oxidation rate of 0.6CaO added Mg-5Al alloy was much lower than that of Mg-5Al alloy at 500°C and both alloys showed the linear weight change at 400°C.

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

(Received April 20, 2007 ; Accepted May 18, 2007)

### 1. 서 론

Mg은 반응성 금속으로 고온에서 다공질의 산화피막이 형성되어 지속적인 산화반응이 일어나고 또한 용탕 상태에서 대기 중 산소와 접촉할 경우 급격한 산화 및 발화현상이 일어나는 등의 문제를 발생시킨다.

Mg의 발화 및 산화를 방지하기 위한 방법으로는 플럭스를 이용하는 방법과 Be, Ca 등의 합금원소를 첨가하는 방법, 그리고 용탕보호가스 등을 이용하는 방법 등 크게 세 가지로 분류될 수 있으나 가장 일반적으로 사용되는 방법은 용탕보호가스를 이용하는 방법이다. 주로 사용되는 가스로 SF<sub>6</sub>가 있는데, 이는 가격이 비싸며 CO<sub>2</sub>와 비교하여 23,900 배에 달하는 GWP (Global Warming Potential)를 가지고 있어 곧 사용이 규제될 전망이다[1]. 따라서, 현재 Mg 용탕보호에 관한 연구는 환경에 무해한 대체가스를 개발하는 방향으로 진행되고 있다.

한편 Mg에 CaO을 첨가하여 발화 및 산화 저항성을 개선하고 용탕보호가스의 사용을 줄이는 연구가 진행되어왔다[2,3]. CaO은 대기 중에서 쉽게 산화되는 Ca과 달리 산화물로써 안정하며 Ca에 비해 훨씬 저비용이라는 장점이 있다.

위 연구에서 특히 주목할 만한 점은 CaO은 Mg 용탕에 첨가될 경우 CaO으로 존재하는 것이 아니라 환원된 후에 용탕 내 원소들과 반응하여 화합물로 존재한다는 것이다. 이전 연구 결과, CaO은 Mg 내에서 Mg<sub>2</sub>Ca로 존재하고 Mg-Al계 합금 용탕 내에 첨가하였을 경우에는 Ca과 Al과의 높은 원소친화력

으로 인해 Mg<sub>2</sub>Ca가 아닌 Al<sub>2</sub>Ca로 존재한다는 것이 확인되었다[4-6]. CaO이 Mg보다 열역학적으로 안정하기 때문에 열역학적으로 Mg 용탕 내에서 CaO의 환원 여부와 그 이유 대한 명확한 규명은 이루어지지 않고 있으며, 현재 연구 중에 있다. 본 연구에서는 순 Mg을 이용하여 기타 합금원소에 대한 영향을 최소화하여 Mg의 산화저항성에 미치는 CaO의 영향을 조사하고 이를 Ca의 영향과 비교하였다. 그리고 Mg-Al 2원계 합금의 산화저항성에 미치는 CaO의 영향에 대해서 조사하였고 CaO의 Mg 및 Mg-Al 계 합금 내에서의 환원기구에 대해 고찰하고자 하였다.

### 2. 실험방법

전기저항로에서 순 Mg을 철재 도가니를 이용하여 SF<sub>6</sub>+CO<sub>2</sub> 혼합가스 분위기 하에서 용해하였고 각각의 함량대로 CaO 및 Ca을 첨가하였다. 첨가 후 10분간 교반한 다음, 200°C로 가열된 금형에 주입하여 잉고트를 제조하였다. Ca 및 CaO 첨가에 따른 산화저항성의 변화를 관찰하기 위해 제조된 잉고트를 적절한 크기로 절단하여 #1200 SiC 연마지로 연마한 다음 TGA (Thermogravimetric analysis)를 통해 산화실험을 수행하였다. TGA는 공기 분위기 하에서 500°C로 5 시간 동안 수행되었고 시간의 변화에 따른 산화에 의한 시료의 무게변화를 조사하였다. 또한 CaO 및 Ca이 첨가된 Mg의 산화층 형성 거동을 조사하기 위해 산화층에 AES(Auger Electron Spectros-

\*E-mail : badguy99@kitech.re.kr

copy) 분석을 수행하였다.

Mg-Al 합금의 산화저항성에 미치는 CaO의 영향을 조사하기 위해 위와 같은 방법으로 Mg에 5 wt%Al을 첨가한 합금에 CaO를 첨가하여 잉고트를 제조하였고 각각 400, 500°C에서 TGA를 수행하였고 AES에 의한 산화층 분석이 수행되었다. 순 Mg 및 Mg-5Al 합금 내에서 CaO의 기지 내 분포를 조사하기 위해 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer) 로 시료 표면에 Mg, Ca, O의 면분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 CaO이 첨가된 Mg의 TGA 결과를 나타낸다. CaO이 첨가되지 않은 순 Mg은 500°C에서 유지시간이 증가함에 따라 급격한 산화에 의한 무게증가를 보여준다. 그러나 CaO이 첨가된 경우, 첨가량이 증가함에 따라 무게증가는 점점 둔화되었고 0.66 wt%이상이 첨가된 경우부터 거의 직선적인 무게 변화가 나타났다.

Fig. 2는 Ca이 첨가된 Mg의 TGA 결과를 나타낸다. CaO이 첨가된 경우와 동일하게 Ca의 함량이 증가함에 따라 무게

증가는 둔화되었고 1.02 wt%이상 첨가 시에는 직선적인 무게 변화가 나타났다.

Fig. 3은 TGA 후의 시료표면에 대해 AES 분석을 수행한 결과이다. 순 Mg은 장시간 sputtering time이 유지되었음에도 O의 감소는 나타나지 않고 계속 유지되고 있기 때문에 500°C에서 5시간 동안 유지시킨 순 Mg의 표면에는 아주 두꺼운 MgO 산화층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 반면에

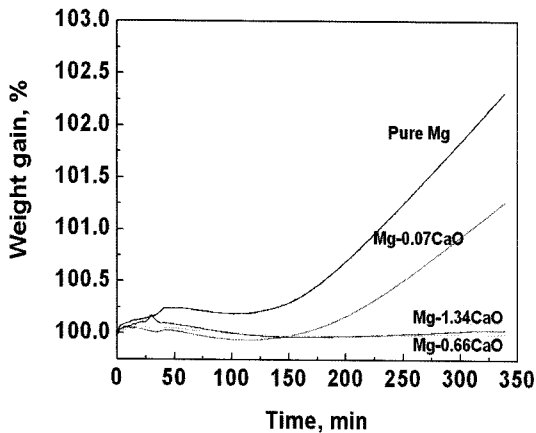


Fig. 1. Weight gain curves of pure Mg and various CaO added Mg during TGA at 500°C for 5 hrs.

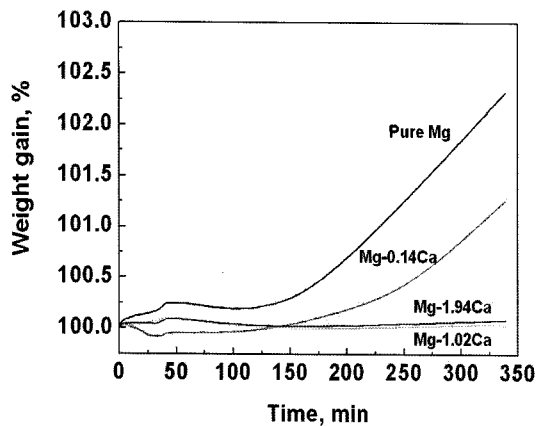
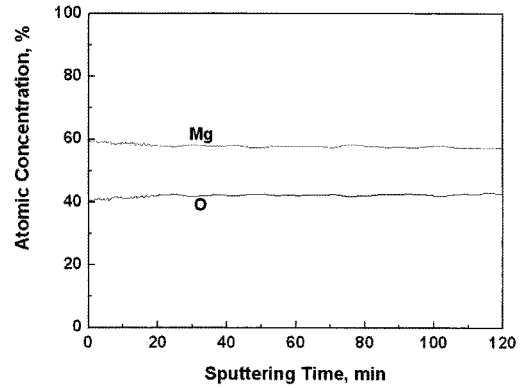
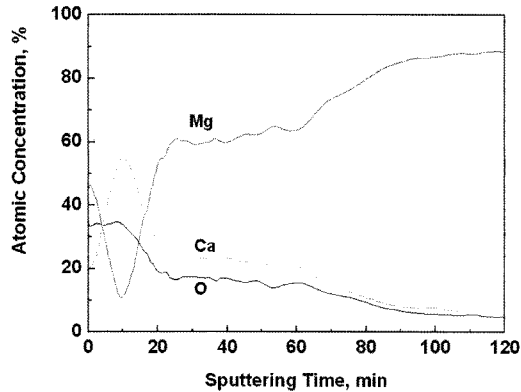


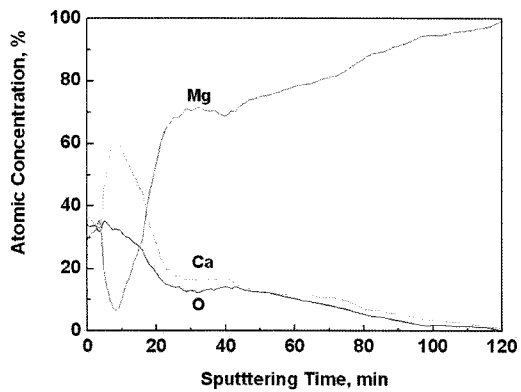
Fig. 2. Weight gain curves of pure Mg and various Ca added Mg during TGA at 500°C for 5 hrs.



(a) pure Mg



(b) Mg-1.34CaO



(c) Mg-1.94Ca

Fig. 3. AES depth profiles sputtered from the surface of CaO and Ca added Mg oxidized during TGA.

1.34 wt%의 CaO이 첨가된 경우에는 아주 얇은 산화층을 구성하고 있다. 산화층 외부로부터 내부로 들어가면서 Ca의 분포는 감소하고 Mg의 분포는 증가하는 것으로 보아 산화층 외부에는 CaO층이 우선적으로 형성되고 다음으로 MgO 산화층이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 Mg에 대한 Ca 첨가의 경우와 유사하고 이 결과와 이전 연구 결과를 통해서 CaO은 Mg의 산화 및 발화 거동에 있어서 Ca과 동일한 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. Mg의 산화는 고온에서 치밀하지 못한 다공질의 MgO 표면산화층의 형성을 원인으로 꼽을 수 있고 이것은 Pilling-Bedworth 체적비, R[7]로 설명될 수 있다. 이 식에서 산화층의 체적비  $R > 1$  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. Ca을 첨가할 경우 산화층 외부에는 CaO이 우선적으로 형성되고 MgO 층이 형성이 되어 산화층 내에는 CaO과 MgO이 공존하게 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[8].

Fig. 4는 0.66 wt%CaO이 첨가된 Mg을 EPMA 표면 원소 분석 결과이다. (a)는 SE 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

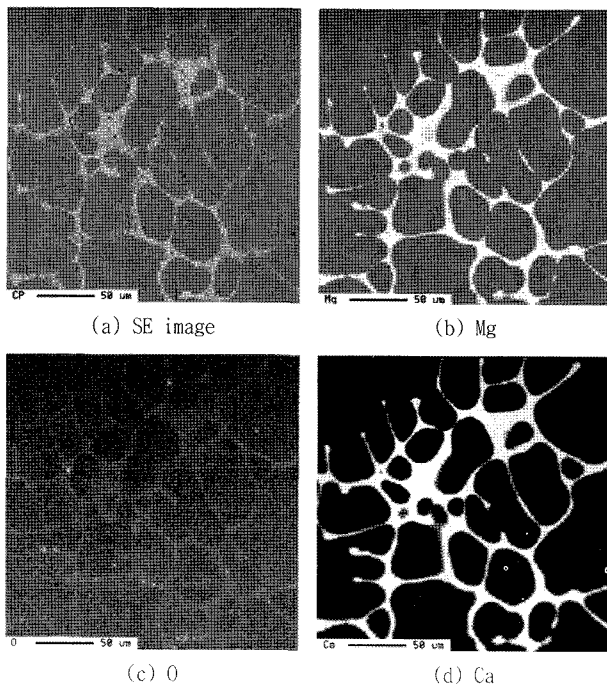
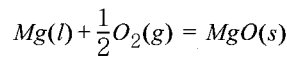


Fig. 4. EPMA mapping results of Mg, O and Ca for 0.66wt%CaO added Mg.

Mg<sub>2</sub>Ca 상을 형성하고 있음을 추정할 수 있었다. 또한 O은 거의 존재하지 않았다.

Fig. 5는 1.02 wt%CaO가 첨가된 Mg에 대한 결과이다. Mg-0.66 wt%CaO과 마찬가지로 Mg은 전체적으로 분포를 하고 있고 입계에 상대적으로 적게 분포를 하고 있고 Ca은 입계에 집중되어 Mg<sub>2</sub>Ca 상을 형성하고 있는 것으로 추정된다. 이전 연구결과에서 CaO이 Mg에 첨가될 경우 Ca으로 환원된 다음 Mg와 반응하여 Mg<sub>2</sub>Ca로 생성되기 때문에 상대적으로 기지 내 일정 고용량까지 고용된 후에 Mg<sub>2</sub>Ca가 생성되는 Mg-Ca 합금에 비해 적은 양만 첨가해도 환원반응에 의해 Mg<sub>2</sub>Ca가 생성된다는 것을 추정할 수 있었고[6] 본 연구 결과에서도 CaO이 존재하는 입계 부분을 Ca이 첨가된 Mg의 경우와 비교해보면 그 영역이 더욱 넓은 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 CaO을 첨가하게 되면 Ca에 비해 훨씬 적은 양만 첨가했음에도 입계에 더 많은 공정상이 생성되었음을 보여준다. 현재까지 CaO가 Mg 용탕보다 안정함에도 환원이 가능한 이유에 대해서는 명확하게 규명이 되지 않고 있으나, 본 연구에서는 CaO 첨가 후 용탕 교반 시 고려되어질 수 있는 요소들에 대해서 열역학적으로 고찰을 수행하였다. 다음은 CaO이 Mg 용탕에 의해서 환원이 되는 반응을 나타낸 것이다.

At 1000K



$$\Delta G_{1000K}^0 = -492.858 kJ/mol \quad (1)$$

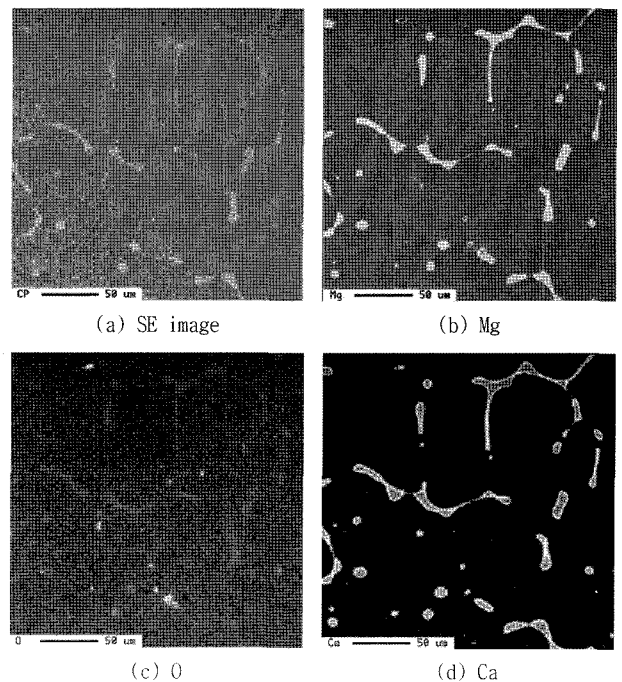
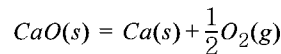
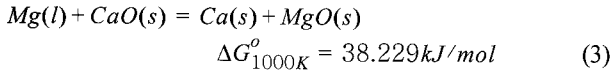


Fig. 5. EPMA mapping results of Mg, O and Ca for 1.02wt%CaO added Mg.

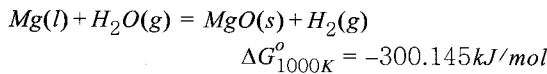
$$\Delta G_{1000K}^{\circ} = 531.087 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

위 (1), (2) 식을 조합하면 다음과 같은 반응식으로 정리된다.

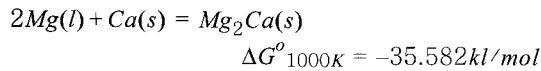


이 반응식에 대한 깁스 생성 자유에너지의 값은 +38.299 kJ/mol로 열역학적으로 Mg 용탕 내에서의 CaO의 환원은 불가능하다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 지금까지의 연구결과를 통해서 CaO은 분명히 환원이 되었다는 것이 확인되었고 따라서 환원 거동에 기여한 요소들에 대해서 고려하였다.

CaO은 함습율이 높은 산화물로 널리 알려져 있고 본 연구에서도 대기 중에서 CaO을 취급 시 일정량의 수분을 함유하게 된다. 이 CaO을 용탕에 첨가할 경우, CaO 내 수분과 용탕이 다음과 같이 반응하여 일시적인 발화현상이 발생하게 된다.



이와 같이 용탕과 수분과의 반응에 의한 일시적 발화를 통해 (3) 반응이 가능해진 것으로 보인다. 이 과정을 거쳐 환원된 Ca은 다음과 같이 Mg<sub>2</sub>Ca를 형성하게 된다.



여러 검증실험들을 통해서 CaO의 환원거동에 미치는 용탕과 수분과의 반응의 영향은 큰 것으로 조사되어왔으나, 아직은 더 많은 연구가 필요하고 열역학 외에 환원반응에 기여할 수 있는 다른 인자들에 대해서도 앞으로 고려되어야 한다.

Fig. 6는 Mg-5 wt%Al 합금과 0.6 wt%의 CaO이 첨가된 합금을 400, 500°C에서 TGA 결과를 보여준다. 400°C에서는 Mg-5 wt%Al 합금과 0.6 wt%CaO가 첨가된 합금 모두 시간의 변화에 따른 무게 변화가 거의 나타나지 않는 안정한 산화거동을 나타내고 있고 이를 통해서 400°C 이하에서 MgO 산화

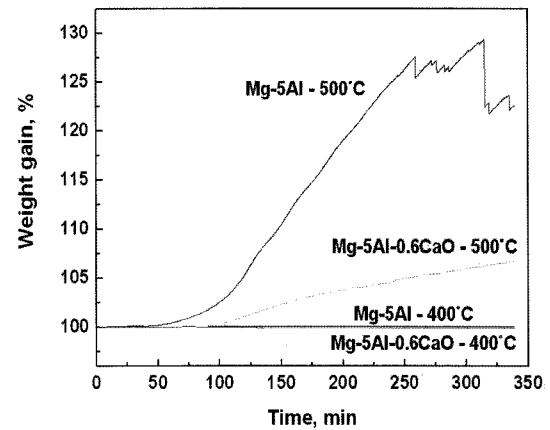


Fig. 6. Weight gain curves of Mg-5Al and 0.6CaO added Mg-5Al alloys during TGA at 400°C and 500°C for 5 hrs.

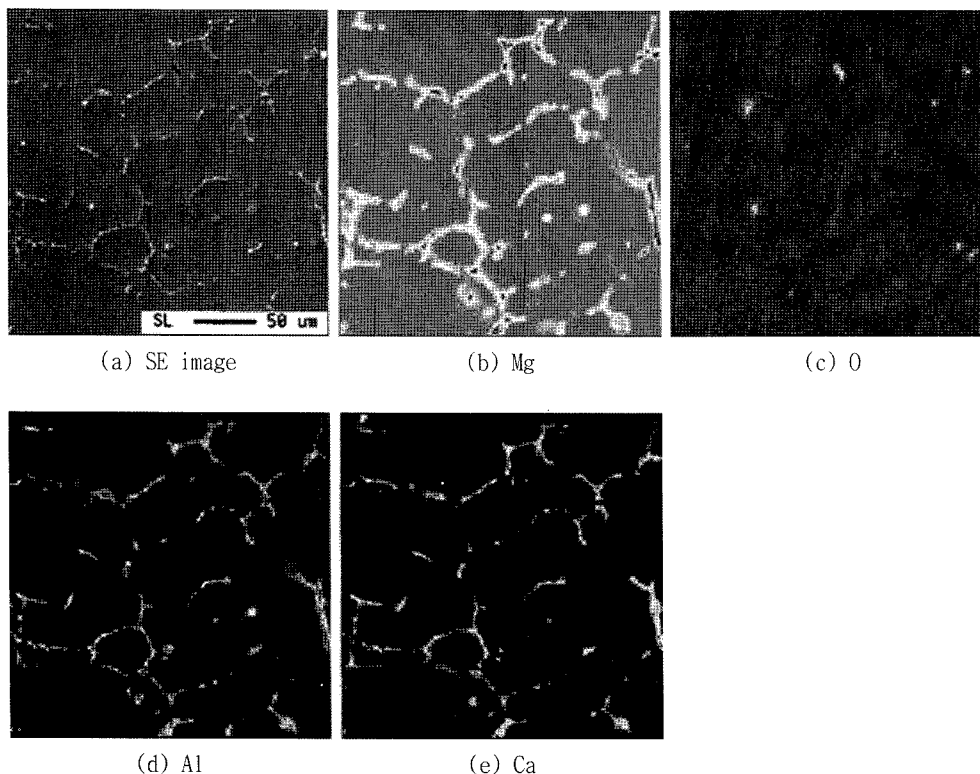


Fig. 7. EPMA mapping results of Mg, O, Al and Ca for Mg-5wt%Al-0.6wt%CaO alloy.

피막은 보호성 피막으로 작용한다는 것을 확인할 수 있다. 반면에 500°C에서 Mg-5 wt%Al 합금은 산화에 의해 무게가 25% 이상 증가하였으나 0.6 wt%의 CaO가 첨가된 경우에는 Mg-5wt%Al 합금보다 둔화된 무게변화가 관찰되었다. 평형 상태 상에서 500°C에서 Mg-5wt%Al 합금 내에는 α 단상만이 존재한다[9]. 하지만 Scheil's equation에 의해서 Mg-5 wt%Al 합금은 응고 시 437°C에서 약 5% 정도의 α+β-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 공정상이 합금 내 생성되는 것으로 계산되었다[10]. 따라서 다시 500°C로 승온 후 장시간 유지되면서 용융온도 437°C[9]의 β상 용융에 의해 합금 내에 액상이 존재하게 되고 이로 인해 합금은 더욱 팽창하게 되고 이는 산화피막과 금속 간의 계면에 응력 집중을 일으켜 산화피막의 cracking이 일어나 다공질의 MgO 피막이 생성됨으로써 이러한 결과가 나타난 것으로 판단된다. 하지만 CaO이 첨가됨으로써 산화속도는 크게 감소되었고 아직 CaO 및 Ca 첨가에 의한 산화억제 기구에 대해서는 아직 밝혀지지 않았다.

Fig. 7에서는 0.6 wt%의 CaO이 첨가된 Mg-5 wt%Al 합금의 EPMA 원소 면분석 결과를 나타내었다. O은 거의 존재하지 않으며 CaO은 Mg-Al 계 합금 내에서는 Al<sub>2</sub>Ca로 존재한다는 이전 연구결과[11]와 동일하게 Al과 Ca이 동일하게 입계에 분포하고 있음을 보여준다.

CaO이 Mg-Al 계 합금 용탕에 첨가될 경우, 환원반응을 거쳐 다음과 같이 Al과 Ca의 강한 친화성으로 인해 Mg<sub>2</sub>Ca를 생성시키지 않고 Al<sub>2</sub>Ca를 생성시킨다.

#### 4. 결 론

순 Mg 및 Mg-5Al 합금의 산화거동에 미치는 CaO의 영향을 조사하기 위하여 산화실험을 수행하였고 AES에 의한 산화층 분석 및 EPMA 표면분석 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TGA 결과, CaO은 Mg의 산화거동에 있어서 Ca과 유사한 거동을 나타냈다. 500°C 등온 하에서 순 Mg은 유지시간이 증가함에 따라 산화에 의해 급격하게 무게가 증가되었으나 CaO이 첨가된 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 무게 증가현상이 둔화되었고 0.66 wt%이상 첨가 시에는 직선적인 무게 변화를 나타내었다. Ca이 첨가된 경우도 이와 동일한 결과를 나타냈다.

2. AES 분석결과로부터 CaO이 첨가된 Mg의 표면에는 얇은 산화층이 생성되었고 CaO과 MgO이 복합적으로 존재하였

다. 산화층 외부는 주로 CaO이 존재하며 산화층 내부로 들어가면서 주로 MgO이 존재하였다. 또한 이것은 Ca이 첨가된 경우와 유사하였다.

3. 0.6 wt%의 CaO이 첨가된 Mg-5 wt%Al 합금의 TGA 결과, 400°C에서 안정적인 산화거동을 나타내었으나 500°C에서는 β상 용융에 따른 합금 내 액상의 존재로 인해 산화에 의한 무게증가가 관찰되었다.

4. CaO은 열역학적으로 Mg 내에서의 환원이 불가능하지만 분석결과 환원된 것이 확인되었다. 합금 원소와의 친화성에 따라 순 Mg 내에서는 Mg<sub>2</sub>Ca로 Mg-Al 계 합금 내에서는 Al<sub>2</sub>Ca로 존재하였다. CaO의 Mg 용탕 내 첨가 시 CaO 내 수분과 용탕과의 반응으로 인한 일시적 발화현상이 환원거동에 기여한 것으로 판단되나 아직 정확한 규명을 위해 더 많은 연구가 필요하다.

#### 참 고 문 헌

- [1] W. Ha et al. : J. All. Com., "Effects of cover gases on melt protection of Mg alloys", 422 (2006) 208-213.
- [2] J. K. Lee et al. : Magnesium Technology 2006, "Development of CaO added wrought Mg alloy for cleaner production", (2006) 185-189.
- [3] S. K. Kim : Magnesium Technology 2006, "Effect of alkaline earth metal oxides on magnesium alloys", (2006) 517-521.
- [4] S. K. Kim et al. : Proc. Magnesium Technology 2005, "The behavior of CaO in Mg alloys", (2005) 285-289.
- [5] S. H. Ha et al. : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Effects of CaO and Ca additions on Microstructure and Ignition Resistance of Pure Mg", 26 (2006) 146-151.
- [6] S. H. Ha et al. : Rare Metals, "Behavior of CaO in pure Mg", 25 (2006)150-154.
- [7] N. B. Pilling, R. E. Bedworth : J. Inst. Metals, Vol. 29 (1923) 529-591.
- [8] B. S. You et al. : Scripta mater., "THE EFFECT OF CALCIUM ADDITIONS ON THE BEHAVIOR OF MAGNESIUM ALLOYS", 42 (2000) 1089-1094.
- [9] T. B. Massalski et al. : American Society for Metals, "Binary Alloy Phase Diagram", vol.1 (1986).
- [10] D. A. Porter and K. E. Easterling : Chapman & Hall, "Phase Transformation in Materials", (1992).
- [11] J. E. Lee : Master Thesis, Sungkyunkwan University, Korea, "Melt protection property of AZ91D magnesium alloy by CaO addition", (2005).