

기술강좌

# 마그네슘의 특징 및 용해

임창동<sup>†</sup> · 유봉선

한국기계연구원 부설 재료연구소 경량재료연구그룹

## Characteristics and Melting of Magnesium

Chang-Dong Yim<sup>†</sup> and Bong-Sun You

Light Metals Research Group, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-831, Korea

### 1. 서 론

20세기 중반 이후 기술 개발 및 산업 발전이 가속화됨에 따라 주 에너지원인 화석연료의 고갈과 지구 환경오염이 심각한 사회 문제로 대두되었다. 특히 자동차는 석유의 주 소비원일 뿐만 아니라 자동차의 배기가스는 대기오염의 주범으로 지목되고 있으며, 이에 연비 향상을 통해 에너지 소비 및 배기가스의 배출을 감소시키는 기술 및 친환경 자동차 개발이 전 세계 자동차 업계의 가장 중요한 화두가 되고 있다. Fig. 1은 자동차의 연비를 향상시키는 기술과 각각의 기술이 자동차 연비를 향상시키는 데 기여하는 정도를 나타낸 것으로, 경량소재를 적용하여 자동차의 무게를 감소시키는 기술이 자동차의 연비를 향상시키는 핵심요소기술 중 하나임을 알 수 있다.

자동차를 경량화하는 방법으로는 기존 소재의 강도 및 인성을 향상시켜 제품의 두께를 감소시키는 방법과 기존 소재를 보다 가벼운 소재로 대체하는 방법 등이 있으며, 세계 주요 자동차 생산국 및 주요 완성차 제조업체들은 이러한 경량화 기술 개발에 막대한 연구비와 인력을 투입하고 있다. 마그네슘은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 상업적으로 이용되고 있는 구조용 금속재료 중 무게가 가장 가벼우며, 주조성, 기계가공성 등이 우수하여 자동차뿐만 아니라 산업 전반에 걸쳐 경량화가 요구되는 분야에 널리 적용되고 있다. 본 고에서는 차세대 구조용 소재로서 그 중요성이 점차 증가하고 있는 마그네슘의 특징과 제련기술, 용해기술 등에 대해 소개함으로써 마그네슘에 대한 독자들의 이해를 돕고자 하였다.

### 2. 마그네슘의 특징

마그네슘(magnesium)은 원자번호 12번으로 주기율표상에서 IIA족에 속하며, 원소기호는 Mg이다. 마그네슘은 비중이 1.74 g/cm<sup>3</sup>으로 알루미늄의 2/3, 철강의 1/5에 해당하며, 현재 상업적으로 이용되고 있는 구조용 금속재료 중에서 가장 가볍다. 마그네슘은 나트륨, 칼륨에 이어 지구상에서 8번째로 풍부한 원소로 자연계에서는 원소 상태로 존재하지 않고, 탄산염,

황산염, 규산염 등으로 널리 분포한다. 마그네슘의 주된 원광석은 카보네이트(carbonate)의 형태로 존재하는 돌로마이트(dolomite, MgCO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>)와 마그네사이트(magnesite, MgCO<sub>3</sub>)이다. 그러나 실제로 지구상에서 마그네슘이 가장 많이 존재하는 곳은

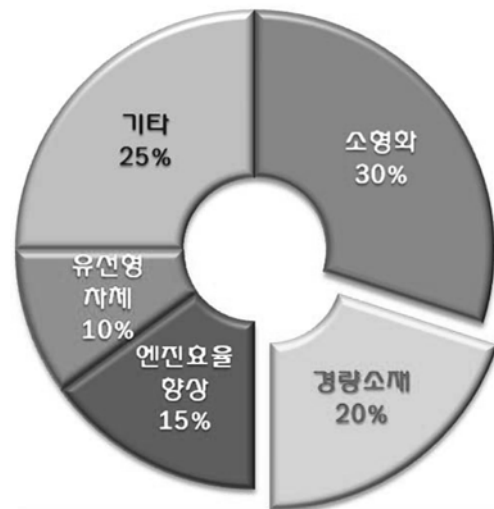


Fig. 1. 자동차 연비 향상에의 기여도.

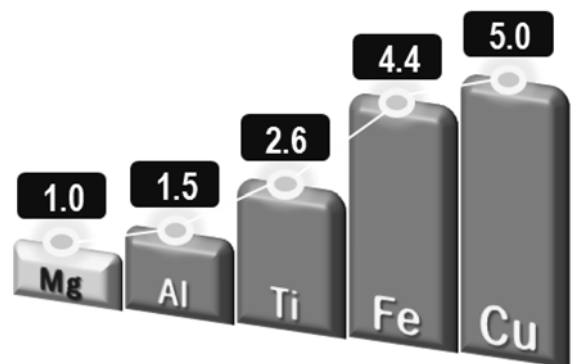


Fig. 2. 주요 금속재료의 밀도 비교.

<sup>†</sup>E-mail : cdyim03@kims.re.kr

바닷물이다. 바닷물의 약 0.13%가 마그네슘으로 구성되어 있으므로 마그네슘은 바닷물로부터 거의 무한정 제공된다고 할 수 있다. 순수한 마그네슘은 조밀육방구조(HCP, hexagonal close packed)를 가지며, 격자상수는 25°C에서  $a = 0.32092 \text{ nm}$ ,  $c = 0.52105 \text{ nm}$ 로 이상적인 HCP에서의  $c/a = 1.633$ 과 유사한  $c/a = 1.6236$ 의 값을 갖는다. 상온(20°C)에서 마그네슘의 동적탄성계수는 44 GPa, 정적탄성계수는 40 GPa이며, 온도가 증가함에 따라 탄성계수는 감소한다. 고순도의 마그네슘은 내식성이 있으며, 알칼리에는 잘 견디나, 산에는 취약하다.

공학적으로 마그네슘은 순수한 형태로는 거의 사용되지 않는다. 일반적으로 알루미늄, 아연, 망간, 지르코늄, 은, 희토류 금속 등을 첨가하여 구조재료로서 요구되는 강도와 물성을 얻게 된다. 마그네슘의 합금원소를 결정할 때 중요한 인자는 각각의 원자 크기의 상대적인 차이이다. 마그네슘의 원자 크기는 0.320 nm로서 일반적으로 약 15% 차이 이내의 원자 크기를 갖는 합금 원소가 후보가 될 수 있으며, 이러한 원소들은 마그네슘합금에서  $\alpha\text{-Mg}$  내에 고용되거나 마그네슘과 반응하여 금속간화합물을 형성한다. Table 1은 마그네슘에 고용되는 여러 원소들의 고용현을 나타낸 것으로, 고용현은 기지와 용질 원소의 원자크기 차이에 의해 영향을 받으며 온도가 감소하면 일반적으로 고용현은 감소한다. 대부분의 경우 고용현 이상 첨가된 합금원소는 마그네슘과 반응하여 금속간화합물을 형성한다.

이와 같이 마그네슘에 첨가된 여러 원소들은 마그네슘 내에 고용되거나 금속간화합물을 형성함으로써 마그네슘의 물리적 특성 및 기계적 특성, 화학적 특성 등 제반 특성들을 변화시킨다. 알루미늄은 마그네슘에 첨가되는 합금 원소 중 가장 일반적으로 첨가되는 원소로 알루미늄 첨가시 마그네슘의 강도 및 경도가 증가하고 응고범위 및 유동성이 증가하여 주조성이 개선된다. 일반적인 제조 조건에서 6 wt.% 이내로 첨가된 알루미늄은 마그네슘 기지 내에 고용되어 고용강화 효과를 나타내며, 6 wt.% 이상 첨가될 경우 적절한 열처리를 통해 제 2상을 형성시킴으로써 석출경화 효과를 기대할 수 있다. 현재까지 상용화된 합금에서는 알루미늄의 함량이 10wt.% 이하이며, 6 wt.% 내외에서 강도 및 인성 조합이 가장 우수한 것으로 알려져 있다.

아연은 알루미늄 다음으로 많이 첨가되는 합금 원소로, 일반적으로 알루미늄과 함께 첨가되어 결정립을 미세화하고 강도를 향상시킨다. 알루미늄이 첨가되지 않은 합금의 경우 지르코늄과 동시에 첨가되면 더욱 미세한 결정립을 얻을 수 있다. 아연이 고용한 이상 첨가되면 알루미늄과 유사하게 석출경화 효과를 나타내며, 철이나 니켈이 포함된 합금에서는 내식성을 향상시킨다.

망간은 마그네슘의 내식성을 저하시키는 철 또는 그 외의 중금속 원소와 결합하여 내식성에 비교적 무해한 금속간화합물을 형성시킴으로써 마그네슘합금의 내식성을 향상시키는 효과가 탁월하다. 마그네슘합금이 구조용 소재로서 널리 사용되게 된 것은 고순도 정제기술과 함께 합금 내 Fe/Mn 비율을 적절하게 제어할 수 있는 기술의 개발에 기인한 바가 크다. 그러나 망간은 마그네슘 내 고용현이 작아 일반적으로 첨가량이 1.5 wt.% 이하로 제한되며 알루미늄을 첨가한 합금의 경우에는 0.3 wt.% 이하로 제한된다.

지르코늄은 마그네슘합금의 결정립을 미세화시켜 강도 및 연

Table 1. 마그네슘 이원계 합금에서의 고용현.

Element	Atomic percent	Weight percent	System
Lithium	17.0	5.5	Eutectic
Aluminum	11.6	12.7	Eutectic
Silver	3.8	15.0	Eutectic
Yttrium	3.35	12.4	Eutectic
Zinc	2.4	6.2	Eutectic
Neodymium	~0.1	~0.6	Eutectic
Zirconium	1.0	3.8	Peritectic
Manganese	1.0	2.2	Peritectic
Thorium	0.52	4.75	Eutectic
Cerium	0.1	0.5	Eutectic
Cadmium	100	100	Solid solution
Indium	19.4	53.2	Peritectic
Thallium	15.4	60.5	Eutectic
Scandium	~15	~24.5	Peritectic
Lead	7.75	41.9	Eutectic
Thulium	6.3	31.8	Eutectic
Terbium	4.6	24.0	Eutectic
Tin	3.35	14.5	Eutectic
Gallium	3.1	8.4	Eutectic
Ytterbium	1.2	8.0	Eutectic
Bismuth	1.1	8.9	Eutectic
Calcium	0.82	1.35	Eutectic
Samarium	~1.0	~6.4	Eutectic
Gold	0.1	0.8	Eutectic
Titanium	0.1	0.2	Peritectic

신율을 향상시키는데, 이는 지르코늄의 격자상수가 마그네슘과 유사하여 응고과정에서 지르코늄 입자가 마그네슘의 불균일 핵 생성 장소를 제공하기 때문이다. 지르코늄이 아연, 희토류 금속 등과 함께 첨가되면 결정립 미세화 효과가 증가하는 반면, 알루미늄이나 망간을 포함하는 합금에서는 결정립 미세화 효과가 감소하는데 이는 알루미늄 또는 망간과 지르코늄이 반응하여 안정한 금속간화합물을 형성함으로써 핵생성 장소를 제공하지 못하기 때문이다. 한편, 지르코늄을 첨가한 가공용 합금의 경우 고온에서 결정립 성장이 억제됨으로 고온강도가 향상된다.

희토류 및 토륨을 첨가한 합금의 경우 크리프 특성 및 고온 강도가 향상되며 용접시 균열 및 기공 발생을 억제하여 용접성을 향상시킬 수 있으나, 가격이 비싸 용도가 제한적이다. 일반적으로 희토류 원소와 함께 첨가되는 은은 합금의 시효경화 거동에 영향을 주어 합금의 기계적 특성을 향상시킨다. 베릴륨은 마그네슘 내 고용현이 약 0.001 wt.%에 불과하나 극소량의 베릴륨을 첨가함으로써 주조 또는 용접시 용융 마그네슘의 산화를 효과적으로 감소시킬 수 있다. 그러나 인체에 나쁜 영향을 줄 수 있어 최근에는 그 사용이 제한되고 있다. 칼슘은 최근 들어 관심이 고조되고 있는 합금 원소로 칼슘을 첨가할 경우 주조 또는 열처리시 합금의 산화를 방지할 뿐만 아니라 결정립을 미세화할 수 있으며, Al과 반응하여 고온에서 안정한 금속간화합물을 형성함으로써 고온 특성을 향상시킨다. 실리콘은 용탕의 유동도를 증시키고 결정립을 미세화하지만 철을 함유한 합금의 경우 내식성을 감소시킨다. 주석은 알루미늄을 포함하는 합금에서 유효한 합금 원소로 열간가공시 균열발생을 억제함으로써 연신율을 향상시킨다.

철, 니켈, 구리, 코발트 등의 중금속 원소는 마그네슘의 내식성을 감소시키는 불순물로 그 함량이 엄격하게 제한된다. 현재

상업적으로 판매되고 있는 마그네슘합금의 경우 철과 니켈의 함량은 0.005 wt.% 이하로 제한하고 있으며, 구리의 경우도 0.05 wt.% 이하로 제한하고 있다.

### 3. 마그네슘 제련기술

원광석 또는 해수로부터 마그네슘을 추출하여 금속 형태로 제련하는 기술은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 크게 전기분해법과 열환원법으로 구분된다. 전기분해법은 염소의 처리를 포함한 고도의 기술이 요구되며, 이로 인해 plant 건설에 막대한 비용이 소요된다. 열환원법은 환원제의 종류, 방법에 따라 구분되며, 전기분해법에 비해 시설 투자비가 작은 장점이 있으나, 대기를 오염시킬 가능성이 높다는 단점이 있다.



Fig. 3. 마그네슘 제련기술.

#### 3.1 전기분해법

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 I.G. 전해법에서는 돌로마이트 또는 마그네사이트를 가열하여 산화물을 형성시킨 후 소화(消化)시켜 석회유로 만들고, 이것을 해수와 반응시켜 채취된  $Mg(OH)_2$ 의 침전물을 소성(燒成)하여  $MgO$ 로 만든다. 이와 같이 제조한  $MgO$ 에 석탄과 토탄을 배합하고  $MgCl_2$  용액을 점결제로 하여 만들어진 단광(團鑛, briquette)을 가열로에서 코크스화한 후 염화로에 공급한다. 로의 상부로부터 투입된 단광은 흑연 플러터를 조합한 격자 모양의 저항발열체 위에서 가열되어 하부로부터 송풍되는  $Cl_2$  가스와 반응하며, 이때 로 내부의 반응 온도는 약  $1,000^\circ C$ 이다. 단광에 함유된 탄소는 환원제의 역할을 하며,  $MgO$ 가 염화되어 형성된 액상의 무수  $MgCl_2$ 를 전해로에 공급하여 환원시킨다.

Dow 전해법에서는 우선 해수에  $CaO$ 를 더해  $Mg(OH)_2$ 를 침전시킨 후 이것을 여과 분리한다. 여과 분리된  $Mg(OH)_2$ 에  $HCl$ 을 첨가하여  $MgCl_2$  용액으로 만들어 증발농축을 실시하고, 마지막으로 탈수로에서 건조한다. Dow 전해법에서는 1차적인 증발농축은  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ 에서 중단하여 분해반응을 최소한으로 억제한 후, 탈수건조를 통해 최종적으로  $MgCl_2 \cdot 1.25H_2O$ 까지 탈수시키는 공정을 사용한다.

NL 전해법에서는 함수로부터  $Mg(OH)_2$ 를 침전시키는 과정을 거치지 않고  $MgCl_2$ 의 형태 그대로 농축하여 전해함으로써 마그네슘과 염소를 모두 제품 형태로 제조하였으며, 이를 통해 비용을 획기적으로 절감하였다. NL 전해법에서는 함수를 3개의 염전에서 7.5%까지 천일(天日)농축하고, 다시 농축기에서 10%까지 농축한 후 냉각한다.  $MgSO_4$ 를  $CaCl_2$ 로 처리하여  $CaSO_4$  형태로 침전시켜 제거하고,  $NaCl$ ,  $KCl$ 을 결정화시켜 제거한 후, 추출장치에서 붕소(B)의 양을 500 ppm에서 3 ppm으로 감소시킨다. 정제된 염수를 가열, 농축한 후 분무건조기에서 고온의 가스에 분사하여 건조시킨다. 마지막으로, 2단계로 이루어진  $MgCl_2$ 의 용해 및 청정화 과정을 거친 후 전해하여 제품을 생산한다.

AMC 전해법에서는 물과 친화성이 있는 글리콜을 이용하여 탈수한  $MgCl_2$ 를 암모니아 분위기에서 치환하는 방법을 사용한다. 이 공정은 소량 취급은 용이한 반면, 실제 생산시에는 대량의 순수한  $MgCl_2$ 를 취급해야 하므로 균질한 반응을 유도하기

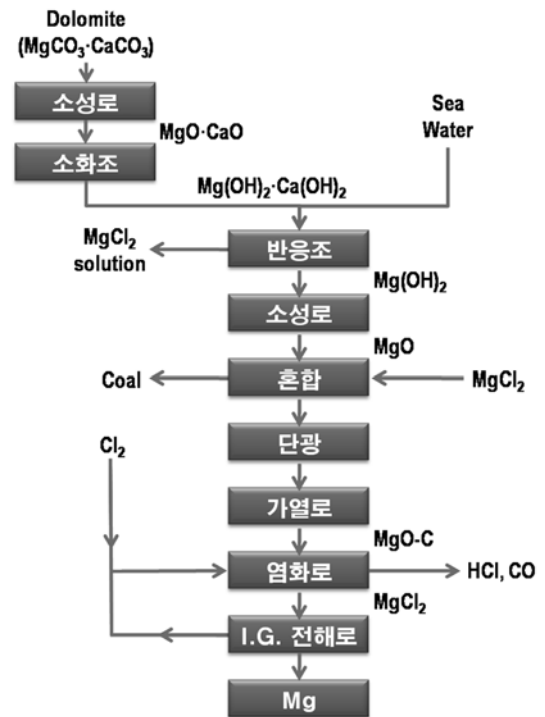


Fig. 4. I.G. 전해법의 공정도.

어렵다는 단점이 있다.

앞에서 설명한 방법들은 모두 무수  $MgCl_2$ 를 공업적으로 만드는 방법이지만, 자연에 존재하는 카널라이트를 이용하는 방법도 있다. 카널라이트는 두 단계의 탈수과정을 거치게 되는데, 첫 단계에서는 3기의 로터리 킬른(3mφ × 40 mL)에서 3.5~4%까지 수분을 제거하며, 다음 단계에서는 700~750°C 온도의 염소화 장치에서 용해 및 염소처리를 실시한다.

#### 3.2 열환원법

열환원법은 고온에서  $MgO$ 와 환원제 간의 반응을 통해 마그

네슘을 얻는 방법이다. Pidgeon법으로 대표되는 규소 환원법은 돌로마이트 광석을 고온에서 소성하여 산화물로 만든 후, 고온의 진공 중에서 규소로 환원시켜 생성된 마그네슘 증기를 응축하여 마그네슘을 제조하는 방법이다. Fig. 5에 개략적인 공정도를 나타낸 Pidgeon법은 소성 돌로마이트 또는 해수에서 얻어진 MgO에 생석회를 더한 합성 돌로마이트를 원료로 사용하며, 환원제인 규소철을 혼합하여 단광을 만들고, 진공 가열을 통해 환원시켜 마그네슘 증기를 얻는 방법이다.

돌로마이트의 소성에는 일반적으로 로터리 킬른을 이용하며 규소철과 소성 돌로마이트를 혼합하여 단광으로 제조한다. 이때 규소철은 반응을 촉진시키기 위해 -65 mesh로 미세하게 분쇄하여 사용하고, 소성 돌로마이트는 35~100 mesh를 사용한다. 레토르트에 장입된 단광은 고온·진공 분위기 하에서 환원되며, 일반적으로  $10^{-1} \sim 10^{-2}$  mmHg의 진공도를 사용한다. 증기 상태로 환원된 마그네슘은 로 내부의 돌출된 냉각부에서 응축되며, 이 공정을 통해 제조되는 마그네슘은 다른 방법들에 비하여 순도가 높다. Pidgeon법은 재련 용량이 작고 조업이 단속적이라는 단점이 있지만, 공정이 간단하여 설비의 설치 및 운전비용이 싸다는 장점이 있다. 현재 중국에서 생산되는 대부분의 마그네슘 잉곳은 Pidgeon법을 이용하여 제조되고 있다.

슬러그 내열로법의 하나인 Magnetherm법은 돌로마이트와 규소철 외에 알루미늄을 원료로 사용한다. 알루미늄의 첨가에 의해 칼슘 알루미늄 실리케이트가 형성되어 반응생성물의 용점을 낮춤으로써 1,500°C에서 조업이 가능하다. 이 방법은 Pidgeon법이나 전해법에 비해 순도가 다소 떨어지지만 생산성이 높고 전해법에 비해 공해발생이 적은 장점이 있다.

#### 4. 마그네슘 용해기술

마그네슘은 용탕 상태에서 대기 중의 산소와 반응하여 발화하거나 폭발적으로 연소하기 때문에 용해시 적절한 방법으로

용탕 표면을 보호하여야 한다. 또한 고온산화에 의해 형성된 산화물이나 화합물 등이 용탕 내부로 혼입되기 쉬우며, 용탕의 산화억제 및 불순물 제거를 위해 용제(flux)를 사용하는 경우 용제의 혼입에 의해 용탕이 오염되기 쉬우므로 마그네슘 용해시 숙련된 작업자가 안전 규정에 따라 조업을 행하여야 한다.

##### 4.1 용해설비 및 공구

마그네슘 용해로는 알루미늄 용해로와 유사하게 밀폐식 도가니로가 주로 사용되며 대용량으로 용해하는 경우를 제외하고는 효율성과 안전성을 고려하여 정치형의 용해로가 사용된다. 용해 열원은 가스가열 또는 전기가열 등의 간접가열방식을 이용하여 공급된다. 가스가열방식은 유럽 및 미국에서 주로 사용되던 방식으로 hot spot으로부터 스케일(scale)이 발생하여 도가니의 수명이 단축되고, 습기 발생에 의해 부식 및 발화의 가능성이 증가하기 때문에 점차 전기가열방식으로 대체되고 있다. 저항가열식 용해로의 로체는 외부의 철계 외장과 내부의 세라믹 단열재로 구성되며, 세라믹 단열재의 재질은 열전도도, 열용량, 밀도 등을 고려하여 선택된다. 실리카를 함유하고 있는 세라믹 단열재는 마그네슘 용탕과 격렬하게 반응하기 때문에 사용을 피해야 한다.

마그네슘 용탕 내 철의 용해도도 극히 낮기 때문에 일반적으로 도가니 재질은 탄소 함량이 0.12% 이하인 저탄소강을 사용하며, Ni를 함유하지 않는 스테인레스강(SUS430)을 용접하여 사용하거나 주강(SC계열)재를 사용하기도 한다. 반복적인 용해 작업에 의해 도가니 표면에 스케일이 형성되는 것을 방지하고 도가니의 유지 및 관리의 편의를 위해 도가니 표면에 알루미늄이징 처리를 하는 것이 바람직하다. 도가니 설계 및 제작시 안전성을 고려하여 충분한 두께를 확보하여야 하며, 조업 중간에 정기적으로 용접 부위의 결함발생여부 및 도가니 두께 변화를 관찰하여 누탕에 대비하여야 한다. 육안검사를 통해 도가니의 교체시점을 결정하는 경우에는 안전성을 고려하여 도가니 두께가 초기 두께의 1/2가 되는 시점을 교체시점으로 결정하는 것이 일반적이다. 도가니 설계에 있어 용탕의 산화에 의한 손실을 고려하면 도가니의 직경과 높이의 비는 1:2정도가 바람직하다.

Fig. 6은 마그네슘합금의 부품제조 공정에서 가장 많이 이용되는 다이캐스팅용 용해로를 나타낸 것으로, Fig. 6(a)는 마그네슘의 용해 및 보온이 하나의 공간에서 이루어지는 일체형으로 단위시간당 사용되는 용탕의 양을 고려하여 전체 크기가 결정되어야 한다. 만약 용해로의 크기가 너무 작으면 새로운 잉곳의 장입에 따라 용탕의 온도변화가 너무 커지기 때문에 주조특성이 달라질 우려가 있다. 반면에 Fig. 6(b)와 같이 용해로 및 보온로가 분리된 경우에는 이러한 문제점 중 많은 부분이 해결된다. 용탕의 온도변화나 불순물의 혼입이 주로 용해로에서 발생하고, 용해로에서 보온로로 용탕의 이송이 일어나는 과정에서 용탕이 다시 제어되기 때문에 관리가 용이하며, 용해로로부터 흡입되는 용탕의 위치를 조절함으로써 불순물의 함유량이 적은 용탕을 보온로로 이송할 수 있다. 이와 같은 시스템은 용해로의 용량을 크게 하여 하나의 용해로에 여러 개의 보온로를 설치하는 시스템으로 변경할 수도 있다.

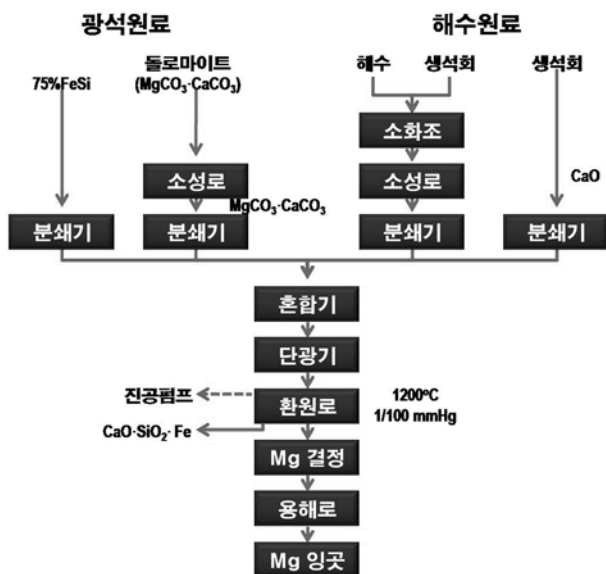
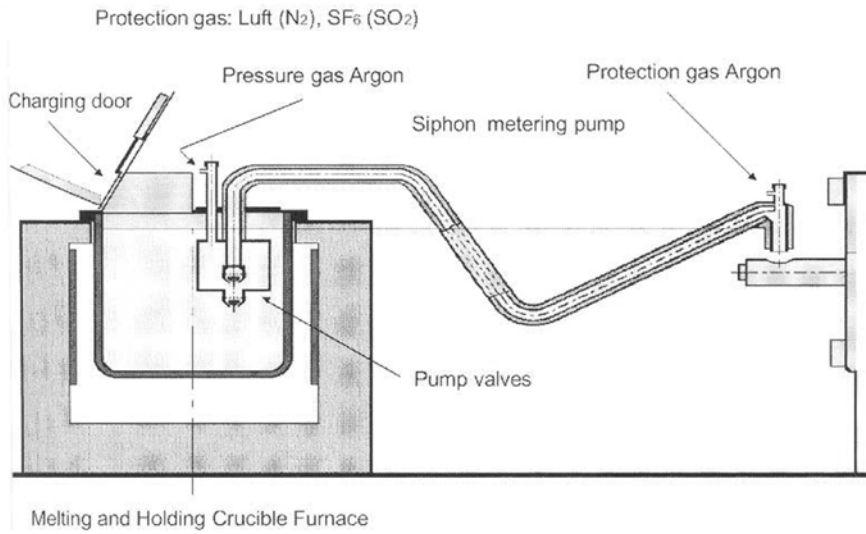
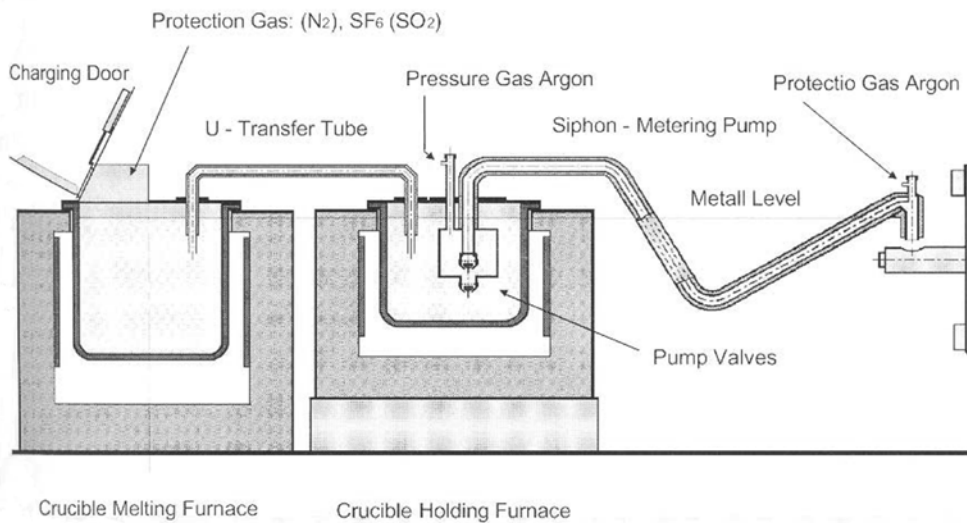


Fig. 5. Pidgeon법의 공정도.



(a) 일체형



(b) 분리형

Fig. 6. 다이캐스팅용 용해로.

용해시 사용하는 공구는 Ni나 Cu를 포함하지 않는 강재를 사용하는 것이 바람직하다. 보통의 강재를 사용해도 무방하지만 치공구의 수명을 연장하기 위해서 SUS430재 등의 크롬강을 사용하기도 한다. 용해용 공구 중에는 슬러지를 제거하는 별도의 슬러지 함을 마련하는 것이 편리하며, 이 함에는 건조된 모래를 이용하여 발화를 억제하고, 슬러지를 제거할 때에는 슬러지가 경화되기 전에 모래와 교반하여 처리한다.

4.2 용해작업

마그네슘의 용해는 사용하는 재료나 설비에 따라 차이가 있지만 일반적으로 Fig. 7에 나타낸 방법으로 용해작업을 실시한다. 마그네슘 용탕을 산화 및 발화로부터 보호하기 위해서 일반

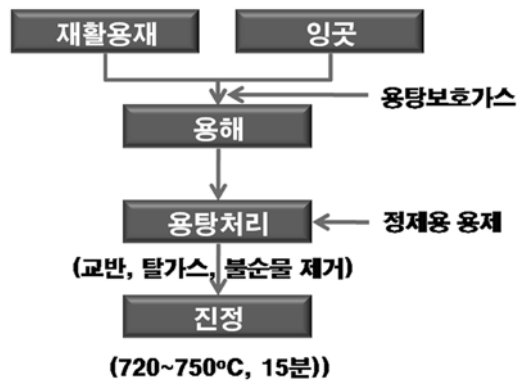


Fig. 7. 마그네슘 용해작업 공정도.

적으로 보호가스를 용탕표면에 도포하며, 재활용재를 사용하지 않고 고품위의 잉곳만을 사용한다면 정제용 용제를 첨가하지 않아도 된다. 마그네슘을 장입하는 경우 장입되는 마그네슘 소재가 도가니 바닥에서 용해될 수 있도록 적당한 크기로 절단하여 장입하여야 하며, 재활용재를 사용하는 경우 이물질의 혼입을 방지하기 위하여 표면을 세척한 후 장입하여야 한다. 또한 고온의 용탕 내로 저온의 마그네슘 소재가 장입되는 경우 온도 차이에 의해 용탕이 비산하게 되므로 장입 전 150°C 이상으로 예열한 후 장입하여야 한다.

### 4.3 마그네슘 용탕보호

#### 4.3.1 용제를 이용한 용탕보호기술

마그네슘 용탕과 산소와의 반응을 억제하기 위하여 초기에 사용된 방법은 용제를 용탕 표면에 도포하여 표면에 치밀한 반응층을 형성시킴으로써 산소의 유입을 차단하는 방법이다. Table 2는 마그네슘의 용해 및 주조공정에서 사용되는 용제의 종류를 나타낸 것으로 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>)을 주성분으로 하며 염화칼륨(KCl)과 염화나트륨(NaCl)을 적절한 비율로 혼합한 염이 주로 사용된다. 용제를 사용하는 방법은 산소의 유입을 효과적으로 차단하지만, 용제와 마그네슘 용탕간의 반응에 의하여 용탕이 손실되며, 반응생성물이 용탕 내로 혼입되어 기계적화학적 특성에 악영향을 미치므로 용제를 이용한 용탕보호방법은 현재 거의 사용되지 않고 있다.

#### 4.3.2 보호가스를 이용한 용탕보호기술

용제를 도포하여 마그네슘 용탕을 보호하는 방법 대신에 현

재는 주로 보호성 가스를 도포하는 방법이 주로 사용되고 있다. 초기에는 SO<sub>2</sub> 가스가 주로 사용되었으나, 인체에 유해할 뿐만 아니라 수분과의 친화성으로 인하여 철제 장비의 부식을 초래한다. 또한 SO<sub>2</sub> 가스의 반응생성물이 용해로 상부에 축적될 경우 “sulphur dome effect”가 발생하여 예상하지 못한 폭발이 일어날 수 있다. 1970년 이후 SF<sub>6</sub> 가스가 마그네슘 용탕보호에 탁월한 특성을 나타낸다는 사실이 알려지면서 보호가스를 이용하는 방법이 주된 용탕보호방법으로 사용되고 있다.

Table 3은 마그네슘 용탕 온도에 따라 적절한 용탕보호 효과를 나타내는 보호가스의 조성을 나타낸 것으로, SF<sub>6</sub> 가스의 농도가 0.5% 이하인 경우에는 마그네슘과 SF<sub>6</sub> 가스 사이에 어떠한 반응도 일어나지 않는다.

SF<sub>6</sub> 가스의 농도가 증가하면 마그네슘과 SF<sub>6</sub> 가스가 반응하여 용탕 표면에 MgF<sub>2</sub>, MgS가 형성되며 SO<sub>2</sub> 가스가 발생한다. 이때 보호성 피막으로 작용하는 물질은 MgF<sub>2</sub> 층으로 여겨지나, MgF<sub>2</sub> 층의 형성에 따른 발화억제 기구에 대해서는 아직까지 명확하게 규명되지 않고 있다. 용탕 보호에 사용되는 SF<sub>6</sub> 가스의 농도가 일정농도 이상이 되면 SF<sub>6</sub> 가스는 HF 및 SO<sub>2</sub> 가스로 분해되고, 수분이 존재하는 분위기 하에서는 두 종류의 가스 모두 산을 형성하면서 도가니로 사용되는 철계 소재의 벽에 다공질의 스케일을 생성한다. 스케일 중 FeF<sub>2</sub> 및 FeO는 용탕과 격렬하게 발열반응을 일으켜 폭발의 원인을 제공하기도 한다. 이와 같은 반응은 SF<sub>6</sub> 가스의 농도가 증가함에 따라 급격하게 증가하기 때문에 IMA에서는 보호성 가스로 사용하는 SF<sub>6</sub> 가스의 농도를 0.5%이하로 유지하며, 혼합가스에 함유되어 있는 수분의 함량을 줄이도록 권장하고 있다.

Table 2. 마그네슘의 용해 및 주조공정에 사용되는 용제의 종류.

	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO	Dow No.
Melting	60	40						
	50	30	20					
	34	55			9	2		230
Melting & refining		57		28	12.5	2.5		220
	50	25			20	5		234
	50	20			20	10		
Refining	50	20				15	15	310
	35	27	8			20	10	
Ignition prevention					(S) 80	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 15	NH <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> 5	181
					28	62	10	

Table 3. 마그네슘 용해시 보호성 가스 사용기준.

Melt temperature		Recommended atmosphere over the melt (vol%)	Operating conditions		
(°C)	°F		Surface agitation	플럭스 contamination	Melt protection
650~705	1200~1300	Air+0.04SF <sub>6</sub>	No	NO	Excellent
650~705	1200~1300	Air+0.2SF <sub>6</sub>	Yes	No	Excellent
650~705	1200~1300	75air+25CO <sub>2</sub> +0.2SF <sub>6</sub>	Yes	Yes	Excellent
705~760	1300~1400	50air+50CO <sub>2</sub> +0.3SF <sub>6</sub>	Yes	No	Excellent
705~760	1300~1400	50air+50CO <sub>2</sub> +0.3SF <sub>6</sub>	Yes	Yes	Very good

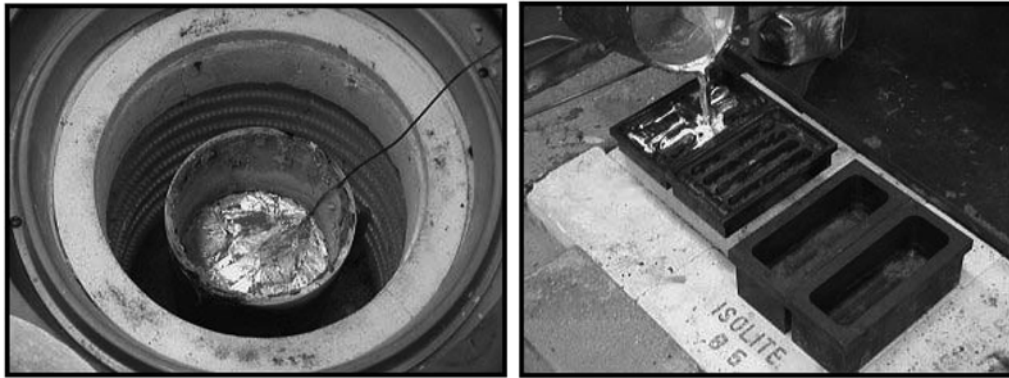


Fig. 8. Ca 함유 마그네슘합금의 대기 중 용해 및 주조.

#### 4.3.3 SF<sub>6</sub> 가스 대체 용탕보호가스

SF<sub>6</sub> 가스는 지구 온난화효과가 이산화탄소의 23,900배에 달하는 온실가스로서 그 사용량을 제한하는 각종 환경 규제가 나날이 강화되고 있으며, 향후에는 사용이 완전히 금지될 것으로 예상된다. 따라서 마그네슘 산업의 지속적인 성장을 위해서는 SF<sub>6</sub> 가스를 대체하는 새로운 용탕보호방법이 개발되어야 하며 그 일환으로 대체 보호가스를 이용하는 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. SF<sub>6</sub> 가스를 사용하기 이전에 마그네슘 용탕보호에 사용되었던 SO<sub>2</sub>에 대해 많은 연구가 진행되면서 공기와 1~4%의 SO<sub>2</sub> 가스를 혼합한 보호성 가스의 경우 산화 억제 효과가 크고 인체에 크게 해롭지 않으며, 폭발의 원인이 되는 퇴적현상도 발생하는 않은 것으로 보고되고 있다. 다만 SO<sub>2</sub> 가스의 저장, 취급 및 방출에 따른 기술적 어려움은 현재까지도 문제점으로 지적되고 있다.

기존에 알려진 보호성 가스 대신에 새로운 보호성 가스를 개발하기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 호주에서는 HFC-134a를 이용하여 마그네슘 용탕을 보호하는 기술을 개발하였다. HFC-134a 가스는 오존 파괴 효과가 있는 Freon-12, CFC (chlorofluorocarbon)를 대체하여 자동차 냉매 가스로 사용하기 위해 80년대 초에 개발된 가스로, HFC-134a 가스의 용탕보호효과는 SF<sub>6</sub> 가스의 용탕보호효과 이상이며, GWP가 SF<sub>6</sub> 가스의 1/18 정도이고, 가격도 SF<sub>6</sub> 가스의 1/3인데다가 인체에 유해하지 않다는 장점이 있는 것으로 보고되었다. 이외에도 BF<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 케톤 등 새로운 보호가스에 대한 연구 결과가 지속적으로 보고되고 있지만 가격이 비싸거나 저장시 특별한 저장방법이 요구되는 등의 문제점으로 인하여 아직까지 SF<sub>6</sub> 가스를 대체하여 새로운 보호가스를 사용하는 기술은 완전하게 개발되어 있지 않다.

#### 4.3.3 첨가원소를 이용한 용탕보호기술

용탕보호효과가 있는 대체가스를 사용하는 방법 이외에 합금 원소를 첨가하여 마그네슘 용탕의 내산화성을 향상시킴으로써 발화를 억제하는 용탕보호방법에 대한 결과도 활발히 보고되고 있다. 마그네슘 용탕에 Ca, Be, Al 등을 첨가할 경우 고온에

서도 용탕의 산화 및 발화가 상당히 억제된다. 일반적인 다이캐스팅 공정에서도 산화 억제를 위해 약 5~30 ppm의 Be를 첨가한 합금을 사용하고 있으나, SF<sub>6</sub> 가스 등의 보호성 분위기를 제거하는 경우 내산화성이 급격히 감소하며, Be 자체의 유독성으로 인하여 용해시 주의가 요구된다.

Ca를 첨가하여 용탕의 발화를 억제하는 방법은 1990년대 초 기초적인 연구가 시작되어 현재 실용화를 준비하는 단계에 있다. Ca의 첨가에 의해 마그네슘합금의 발화온도가 상승하는 것은 일반적으로 표면에 형성되는 산화층이 다공질의 산화층에서 치밀한 산화층으로 변화하여 산소의 유입을 효과적으로 차단하기 때문인 것으로 알려져 있으나 아직까지 명확한 기구는 규명되지 않고 있다. Fig. 8은 보호성 가스나 용제를 사용하지 않고 대기 중에서 상용 마그네슘합금인 AZ91에 Ca를 첨가한 합금을 용해·주조하는 공정을 나타낸 것으로, 용탕 표면에서 발화가 일어나지 않고 안정적으로 용해 및 주조를 행할 수 있다. 지금까지의 연구 결과들에 의하면, Be와 희토류 원소들이 Ca를 일부 대체할 수 있을 것으로 여겨지며, Ca과 함께 Al 또는 Zn 등을 첨가하였을 경우 용탕의 내산화 특성이 크게 향상된다는 연구 결과도 보고되고 있다. 그러나 이들 합금이 고온의 대기 중에서 충분한 내산화성을 얻기 위해서 첨가해야 하는 Ca 및 제 3원소의 양은 합금의 화학적·기계적 특성을 변화시킬 수 있는 많은 양이기 때문에 이들 원소의 첨가에 따른 특성 변화에 관한 연구와 더불어 용도에 따른 새로운 합금의 설계 및 적용에 관한 연구가 향후 SF<sub>6</sub> 가스의 절감 및 대체의 열쇠이다.

## 5. 결 론

이상에서 기술한 바와 같이 마그네슘은 산소와의 높은 친화력으로 인하여 용해 및 주조시 각별한 주의가 요구된다. 또한 마그네슘 용탕은 물과 폭발적으로 반응하므로, 잉곳 뿐만 아니라 용해시 사용되는 각종 공구는 100°C 이상으로 예열하여 습기 및 휘발성 물질을 제거하여야 한다. 표면이 차가운 물체는 대기 중에서 응축된 습기를 포함하고 있으므로 더욱 유의하여야 한다.