



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

순 마그네슘의 산화저항성에 대한
CaO의 영향

2017년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

마 린 융 합 디 자 인 협 동 과 정

김 상 필

공 학 석 사 학 위 논 문

순 마그네슘의 산화저항성에 대한 CaO의 영향

지도교수 김 권 후
(공동지도교수 최 준 호)

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2017년 2월

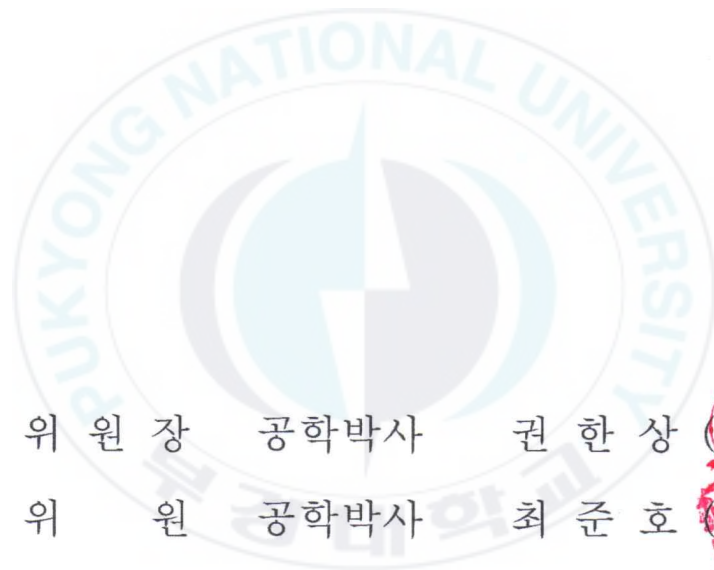
부 경 대 학 교 대 학 원

마 린 융 합 디 자 인 협 동 과 정

김 상 필

김상필의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 2월 24일



위 원 장 공학박사 권 한 상 (인)

위 원 공학박사 최 준 호 (인)

위 원 공학박사 김 권 후 (인)



목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	2
2.1 마그네슘의 산화 거동	2
2.2 마그네슘의 산화 방지	8
2.2.1 플럭스	8
2.2.2 용탕보호가스	8
2.2.3 합금 원소 첨가	10
3. 실험방법	10
3.1 굴 패각 열처리	10
3.2 시료 제작	11
3.3 산화시험	11
3.4 X선 회절 시험	11
3.5 EPMA-mapping 분석	11
4. 실험결과 및 고찰	14
4.1 CaCO_3 열분해	14
4.2 Mg-CaO 합금 제작	17
4.3 산화시험	20
4.4 CaO 첨가에 따른 산화층 변화	25
5. 결론	37

참고문헌	38
------------	----



Effect of CaO on oxidation resistance of pure magnesium

Sang Pil Kim

Marine Convergence Design Co-work, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Application of magnesium alloys has been rapidly increased due to their excellent properties such as high specific strength and low density. Nevertheless, magnesium alloys have serious problem that it can be easily oxidized when exposed in the high temperature. Thus, SF_6 gas such as protective cover gas is generally used for magnesium alloys during melting and casting process, but this gas has significantly baneful influence on global warming. For this reason, many research have been conducted to improve the oxidation resistance of magnesium alloys. It was reported that addition of Be, Ca and CaO in magnesium alloys improved oxidation characteristic. However, Be and Ca are alkaline earth metal so these elements are difficult to handle because of their high reactivity. Especially, Be has been restricted due to emission of toxic materials. On the other hand, CaO is stable and cheaper than other materials. So in this study, it will be confirmed to possibility of manufacturing the magnesium alloy improved in oxidation resistance by addition of CaO which was extracted from oyster shells.

Oyster shells were completely decomposed into CaO and CO_2 at 765°C . As adding CaO, Ca was converged from matrix to oxide layer and weight change was decreased during oxidation test. It means that addition of CaO prevents the inward transport of oxygen through porous structure of MgO oxide layer. In other words, it would be difficult to react with magnesium and oxygen.

1. 서론

마그네슘 합금은 비강도, 진동 감쇠능 등 우수한 성질들을 보유하고 있으며, 순 마그네슘의 비중은 약 1.74 g/cm^3 로 구조용 금속재료 중 가장 경량으로 알루미늄의 2/3, 철의 1/4로 수송기기의 경량화 및 휴대용 기계류 등 응용범위가 점차 확대되고 있는 추세이다. 또한 다른 금속에 비해 열용량이 적고 용해열도 알루미늄에 비해 적으며, 마그네슘 용탕은 철과 거의 반응하지 않으므로 다이캐스트 주조에 적합한 조건이 된다.

하지만 마그네슘은 활성금속으로 고온에 노출 시 쉽게 산화가 진행되는 단점이 있다. 용점보다 비교적 낮은 온도인 약 450°C 에서 급격한 산화가 이루어지며, 약 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 에서는 자연 발화하여 화재를 일으킬 수 있는 위험이 있다¹⁾. 이로 인해 용탕의 손실, 청정도 저하 등이 발생하며, 마그네슘의 사용량이 증가함에 따라 가공공장에서 발생한 미세 분진 및 칩(chip)에 의한 화재가 발생하였을 경우 일반적인 소화법으로는 화재 진압이 어려운 단점이 있다. 이를 방지하기 위해 현재 용탕보호가스인 SF_6+CO_2 의 혼합가스를 사용하여 용탕 표면 위에 불활성 가스층의 형성으로 용탕을 보호하는 공정이 일반화되어 있으나, 이 같은 가스들은 온실가스로써 지구온난화에 심각한 악영향을 미친다.

따라서 대기 중에서 용해가 가능하고 가공 후 발생하는 분진 및 칩(chip)에 의한 화재를 방지하기 위해서 마그네슘의 산화저항성 개선에 관한 연구는 필수적이다.

최근 마그네슘의 사용량이 증가하면서 마그네슘의 내산화성을 개선시키기 위해 합금 첨가 원소들을 첨가하여 용탕보호가스의 사용을 줄이고자 하는 연구가 진행되고 있다. Be ⁶⁾, Ca ^{1, 13)}, CaO ^{4, 8, 14)} 등을 마그네슘에 첨가 시 마그네슘의 산화저항성을 개선시킨다는 연구가 보고되고 있다. 5 wt.%Ca가 첨가된 마그네슘 합금은 1000°C 에서 20시간 이상 대기 중에 노출 시켜도 우수한 난연 효과를 갖는 것을 확인하였다¹⁵⁾.

마그네슘보다 가볍고 산소와 친화력이 높은 Ca를 첨가하면 보호가스를 사용하

기 위한 부가장치가 필요하지 않기 때문에 공정상 장점이 있다. 특히 CaO는 산화물로써 다른 금속들보다 안정적이고 첨가하였을 시 CaO의 환원반응으로 인해 Ca 첨가와 유사한 산화 거동을 나타낸다⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 순 마그네슘 합금에 CaO를 첨가하여 산화저항성을 개선하고자 하며, 본 실험에서 사용되는 CaO는 CaCO₃가 주원료인 굴 폐각으로부터 추출하고자 한다. 굴 폐각은 경남 지역에서만 연간 280,000톤이 발생되며 체계적인 재활용 처리 시설 부족으로 대부분 해안가나 인근 야적장에 불법으로 야적되어 심각한 환경오염을 유발한다. 따라서 이러한 굴 폐각들로부터 CaO를 획득하고, 이를 순 마그네슘에 첨가하여 마그네슘의 산화저항성의 개선 및 환경오염 또한 감소시킬 수 있는 친환경 마그네슘 합금 제작을 목표로 한다.

2. 이론적 배경

2.1 마그네슘의 산화 거동

마그네슘 및 마그네슘 합금의 고온 산화 거동은 노출 온도 및 시간에 의존적이다. Figure. 1의 비교적 낮은 온도인 t_1 , t_2 에서는 시간이 증가함에 따라 무게 증가량의 변화가 크지 않은 포물선 형태로 치밀한 구조의 산화층을 형성하여 보호 피막으로 작용할 수 있다. 하지만 온도를 t_3 , t_4 로 증가시킬수록, 노출 시간을 증가시킬수록 산화반응의 가속화로 인해 무게의 증가량은 급격히 증가한다.

Figure. 2의 (a)~(d)는 대기 중에서 마그네슘의 산화에 의한 산화층의 변화를 개략도로 나타낸 것이다. 초기(a)에는 Figure. 1의 t_1 과 t_2 에서의 산화거동과 같이 얇고 치밀한 구조의 산화층을 형성한다. 시간 및 온도가 증가하는 t_3 와 t_4 와 같은 경우 oxide island가 형성되고 이들이 융합되어 (b)~(d)와 같이 산화층의 두께가 증가하는데, 이 때 비보호성 피막인 다공성 구조로 형태가 변화하게 된다. 이러한 다공성 구조를 통해 외부 산소의 내부로의 침투 및 내부의 마그네슘 이온과 마그

네슘 증기가 외부로 확산되려고 한다. 증기압이 큰 마그네슘은 기화가 되기 쉬우며 이는 산화층의 파단을 유발시키고, 이 때 외부 산소와 다량의 내부 마그네슘과의 반응으로 인해 발화를 일으키게 된다. Figure. 1과 Figure. 2를 통해 산화물의 형태학적 변화는 산화 반응 속도에 직접적으로 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

마그네슘은 전기화학적으로 전위가 낮으므로 반응성이 매우 크며 특히 대기 중 산소와 반응하여 산화층을 형성한다. 하지만 알루미늄의 산화층과는 상이하게 마그네슘은 치밀한 산화층을 형성하지 못한다. 이는 Pilling-Bedworth ratio, R로 설명할 수 있다²⁾.

$$R_{PB} = \frac{V_{oxide}}{V_{metal}} = \frac{M_{oxide} \cdot \rho_{metal}}{n \cdot M_{metal} \cdot \rho_{oxide}} \quad (1)$$

식 (1)의 V는 체적을 나타내며 M은 원자량, n은 산화물의 분자 하나당 금속의 원자 수, ρ는 밀도를 나타낸다. Pilling-Bedworth 이론에 따르면 산화에 소비되는 금속의 체적에 대한 생성된 금속 산화물의 체적비가 1보다 작을 경우 치밀한 산화층을 형성하지 못하고 다공성 구조의 산화층이 형성된다. 마그네슘의 R_{PB} 값은 1보다 작은 0.81로써 다공성 구조의 산화층을 형성하며 이의 개략도를 Figure. 3에 표기하였다. 마그네슘 합금 표면에 생성된 다공성 구조의 산화층은 외부 산소의 이동 통로로 작용하고, 이를 통해 지속적인 산화가 일어나며 이후 발화가 발생하게 된다.

R_{PB} 값을 기준으로 다음과 같이 3가지 형태의 산화층이 형성된다.

- ① $R_{PB} < 1$: 다공성 구조, 비보호성
- ② $1 < R_{PB} < 2$: 치밀한 구조, 보호성
- ③ $R_{PB} >> 1$: 과도한 압축응력의 작용으로 산화층 분리, 비보호성

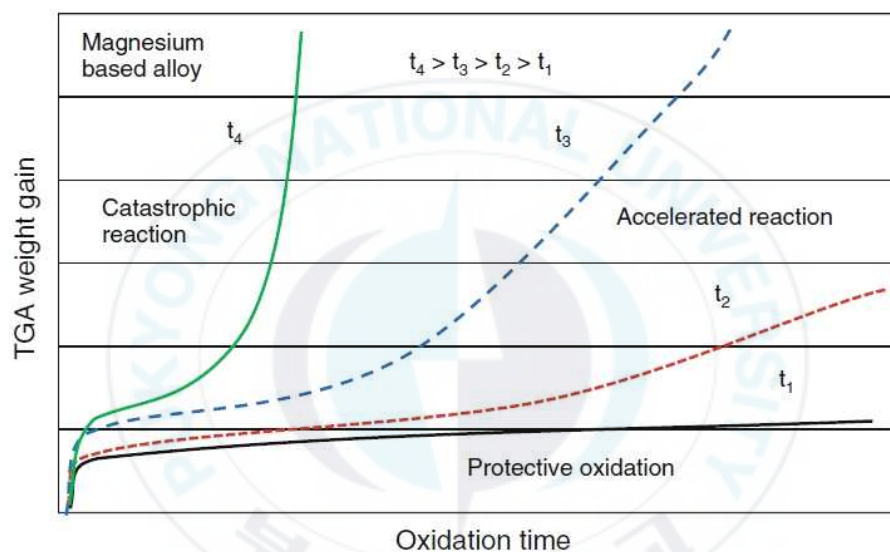


Figure. 1 Schematics of magnesium oxidation kinetics at different temperature of the solid state³⁾

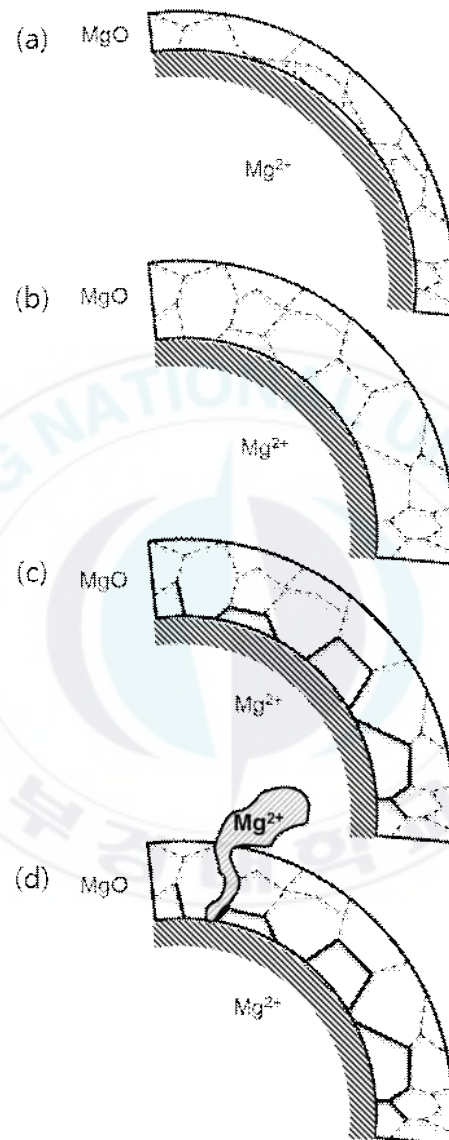


Figure. 2 Schematic illustration of progressive development of magnesium in the air

Table. 1 PBR value of metals

Metal	Metal oxide	R _{PB}
Zinc	Zinc oxide	1.58
Calcium	Calcium oxide	0.78
Magnesium	Magnesium oxide	0.81
Aluminum	Aluminum oxide	1.28
Platinum	Platinum oxide	1.56

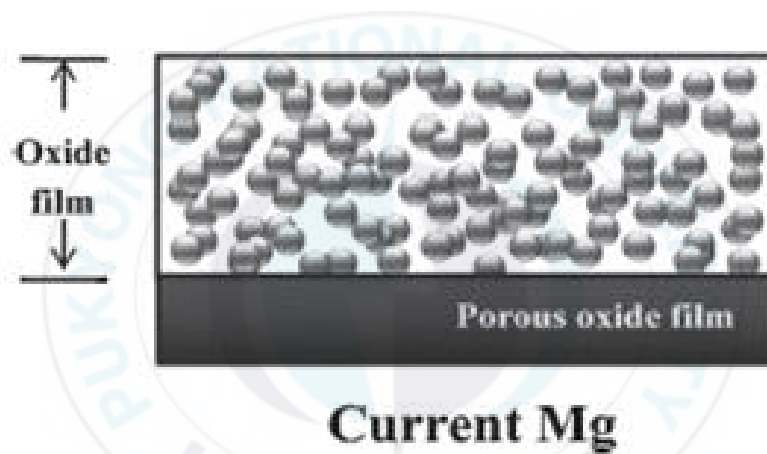


Figure. 3 Schematic illustrations of surface for Mg alloys⁴⁾

2.2 마그네슘 산화 방지

주조 시 마그네슘 용탕의 산화 및 발화를 방지하기 위해 플럭스 첨가, 용탕보호 가스 사용, 합금 원소 첨가와 같이 크게 3가지 방법으로 용탕을 보호한다.

2.2.1 플럭스

마그네슘의 용해 및 주조 공정 시 플럭스의 사용은 용탕 표면에 도포하여 산소와의 접촉을 차단하여 산화 및 발화를 방지하는 방법이다. 초기 마그네슘 산업에 Mg_2Cl , $NaCl$, CaF_2 , MgF_2 등의 플럭스를 주로 사용하였으나, 이는 마그네슘 합금 주조품에 혼입되어 결함을 유발시키거나 주조 장비 등에 소착되어 용탕의 청정도를 저하시키는 등 많은 문제점을 유발하였다. 이로 인해 마그네슘 주조 공정 시 플럭스의 사용이 배제되었고 최근에는 용탕보호가스를 주로 사용하고 있다.

2.2.2 용탕보호가스

마그네슘의 급격한 산화로 인하여 산업현장에서 마그네슘 용해 시 보호가스 또는 플럭스를 사용하나, 마그네슘의 적용 범위가 확대되면서 SF_6+CO_2 혼합가스를 사용하여 용탕의 산화 및 발화를 억제시키는 공정이 일반화되었다. 하지만 이러한 가스는 지구온난화의 주범이며 특히 SF_6 가스의 온실효과는 CO_2 가스에 비해 약 24,000배에 달한다.

용탕보호가스의 사용량을 줄이기 위해 HFC-134a, NOVECTM612와 같은 대체 가스의 개발이 진행되었다. 하지만 SF_6 , SO_2 가스에 비해 우수한 보호특성을 보유하나, 낮은 열 안정성으로 인해 마그네슘에 다량의 불소가 함유되며, 대기 중에서의 열분해로 생성된 불화수소에 의해 장비의 심각한 부식을 발생시킨다⁵⁾. 이와 같은 문제들로 인해 대체 가스의 사용은 제한적이며 지속적인 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

Table. 2 Global warming potential of protective cover gas

Insulation medium	GWP factor
Air	0
CO ₂	1
SF ₆	23,900

2.2.3 합금 첨가 원소

주조 공정 시 용탕보호가스의 사용은 마그네슘 용탕의 산화방지에 효과적이거나, 마그네슘 제품 제작 시 생성되는 칩(chip)에 의한 산화 및 발화에는 영향을 주지 못해 최근 합금 첨가 원소를 첨가하여 추후 마그네슘 제품 및 칩(chip)에 의한 산화 및 발화온도의 개선을 위한 연구가 진행되고 있다. Be⁶⁾, Ca¹⁾, CaO^{4,7)} 등에 대한 연구가 진행되고 있으며 소량을 첨가하여도 산화 및 발화저항성의 개선을 확인할 수 있었다. 하지만 Be, Ca은 알칼리토금속으로 반응성이 매우 크기 때문에 운반 및 보관에 어려움이 있으며, Be의 경우 유독성 물질의 배출로 사용에 제한이 되고 있다. 반면 CaO는 산화물로 보관 및 취급에 더욱 안정적이며, 순금속에 비해 가격적인 측면에서 우위를 점하고 있다. AZ31 마그네슘 합금에 각각 Ca와 CaO를 첨가하여 미세조직 및 산화거동을 확인한 결과 두 시료 모두 유사한 거동을 보이는 것을 확인할 수 있었다⁸⁾.

3. 실험방법

3.1 굴 폐각 열처리

본 실험에서는 굴 폐각을 열분해하여 CO₂는 제거하고 CaO를 얻고자 하였다. 정확한 굴 폐각의 열분해 온도를 파악하고자 굴 폐각을 과쇄하여 100 μ m 채로 걸러낸 뒤, Perkin Elmer TGA-7를 이용하여 Ar 분위기하에서 10 $^{\circ}$ C/min의 속도로 승온하여 800 $^{\circ}$ C까지 가열시킨다. TGA 결과를 통해 굴 폐각의 열분해 온도를 확인하고 진공 튜브로를 이용하여 800 $^{\circ}$ C, Ar 분위기하에서 열처리를 실시하여 CO₂는 제거하고 CaO 분말을 얻는다.

3.2 시료 제작

본 실험에서는 99.9% 이상인 순 마그네슘을 사용하였으며, 철제 도가니 로에 장입하고 750 °C까지 승온하여 용융시킨다. 순 마그네슘의 용탕 표면 산화를 방지하기 위해 $\text{SF}_6 + \text{CO}_2$ 혼합가스 분위기하에서 용해시킨다. 굴 패각 열분해를 통해 얻은 CaO 분말을 마그네슘 용탕에 첨가하여 교반기를 통해 10분간 교반 후 교반시 생성된 드로스를 제거한다. 이후 철제 금형에 중력 주조하여 Mg-CaO 합금을 제작한다. 제작된 시료 내에 존재하는 CaO의 함량을 조사하기 위해 SEM-EDS 분석을 실시하였다. 주조 장치의 개략도를 Figure. 4에 나타내었다.

3.3 산화시험

CaO 함량에 따른 Mg-CaO 합금의 산화저항성 평가를 확인하기 위해 제작된 합금을 $6 \times 6 \times 5$ (mm)의 크기로 제작한다. 마그네슘의 급격한 산화가 진행되는 온도인 450 °C와 그 이상의 온도인 500 °C에서 각각 5시간씩 노출하여 산화가 진행되는 정도를 거시적으로 확인하고자 하였다. 산화가 진행됨에 따라 외부 산소와의 결합으로 인해 무게 변화가 있을 것으로 판단하여 산화시험 전·후의 무게 변화를 측정하여 산화가 진행된 정도를 측정하였다.

3.4 X선 회절 시험

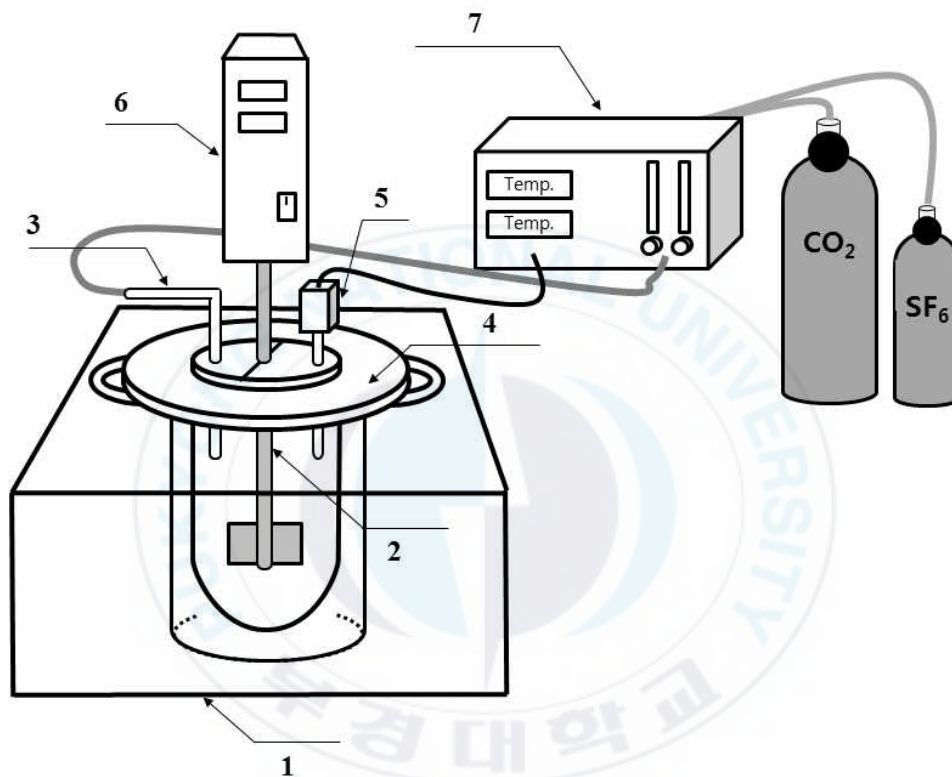
굴 패각 분말의 열처리를 통해 생성된 분말의 조성 확인 및 산화시험 후 시료 표면에 생성된 산화층의 화합물 등을 조사하기 위해 X-선 회절시험은 Cu-K α 선을 이용하여 측정하였다.

3.5 EPMA-mapping 분석

CaO가 첨가된 시료를 산화시험 후 생성된 표면 산화층의 구성 원소 분포를 확

인하기 위해 시료의 횡단면을 EPMA-mapping 분석을 실시하여 조사하였다.





(1) Electric resistance furnace (2) Stirring rod (3) Gas inlet (4) Crucible
(5) Thermocouple (6) Agitator (7) Program controller

Figure. 4 Schematic illustration of casting apparatus

4. 실험결과 및 고찰

4.1 CaCO_3 열분해

Figure. 5는 CaCO_3 가 주원료인 굴 패각의 열분해 거동을 파악하고자 파쇄된 굴 패각 분말의 TGA 결과를 나타낸 것이며, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 무게의 변화를 측정하였다. 약 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 부터 급격한 무게의 감소가 진행되었고, 약 $765\text{ }^\circ\text{C}$ 부터 무게 감소의 기울기가 완만해지는 것을 확인할 수 있었다.

CaCO_3 의 분자량은 100.09, CaO 의 분자량은 56.08이며 CO_2 의 분자량은 44.01이다. TGA 결과 약 44% ($100 \rightarrow 56.298$)의 무게 손실이 발생하였는데, 이는 분자량이 44.01인 CO_2 의 소실로 인해 다음과 같은 무게 변화가 나타난 것으로 생각되며 정확한 분석을 위해 X선 회절 시험을 실시하였다.

Figure. 6은 TGA 결과를 토대로 진공 튜브로를 이용하여 $800\text{ }^\circ\text{C}$, Ar 분위기하에서 1시간 열처리 실험을 실시하기 전후 굴 패각 분말의 X선 회절 시험 결과를 나타낸다. $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리 한 굴 패각 분말에서는 CaCO_3 의 peak는 확인할 수 없었고 CaO 의 peak만이 확인되었다. 로 내에 CO_2 가 잔존할 시 냉각 중 CaO 와의 반응으로 인해 CaCO_3 가 생성되나, 지속적인 불활성 분위기의 유지로 인해 열분해 시 생성된 CO_2 가 제거되었기 때문에 CaO 로 완전히 분해되었음을 확인할 수 있다.

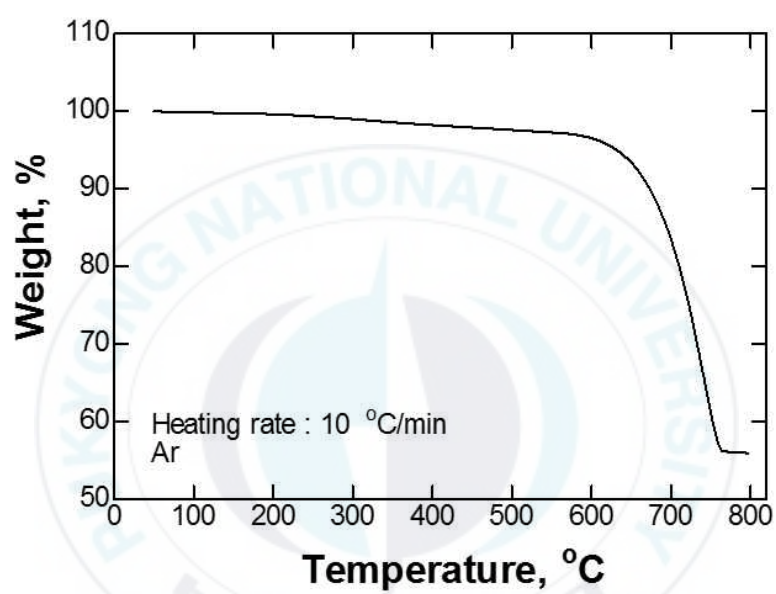


Figure. 5 TGA curve of thermo decomposition of oyster shell

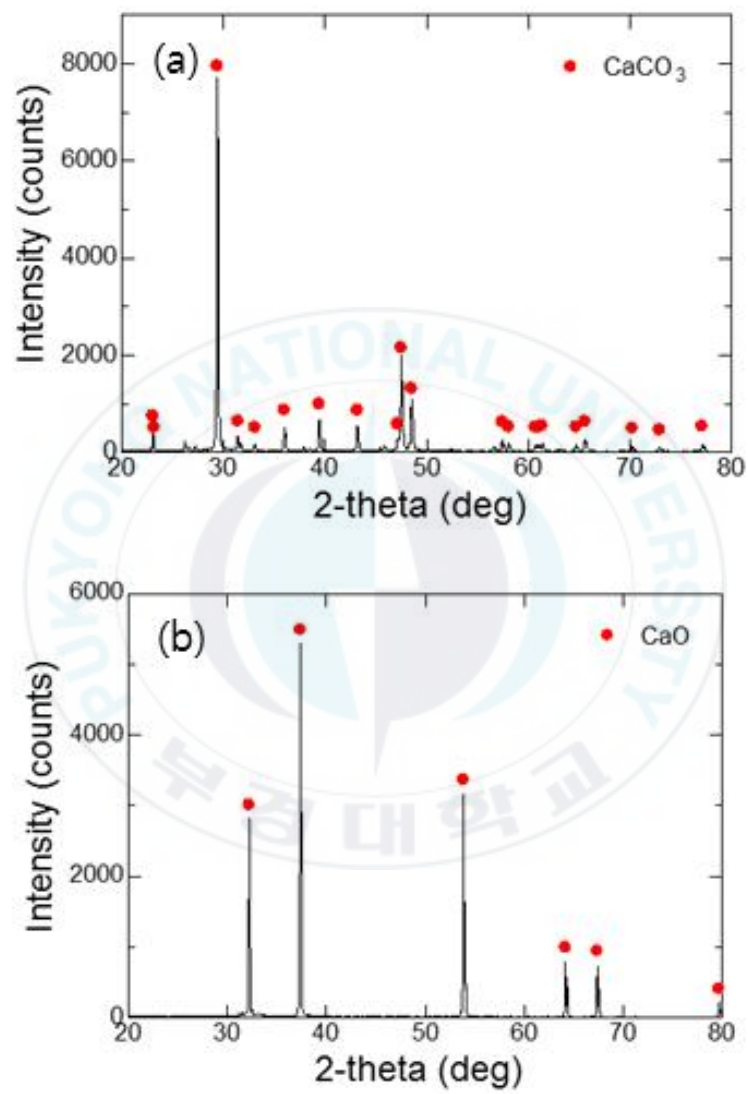


Figure. 6 XRD results of (a) pulverized oyster shell powder,
(b) heat-treated oyster shell powder at 800 °C

4.2 Mg-CaO 합금 제작

4.1에서 제작한 CaO 분말을 순 마그네슘 용탕에 첨가하여 Mg-CaO 합금을 제작한다. 보호가스를 제거하고 용탕을 금형에 주조할 시 용탕에서는 어떠한 발화도 일어나지 않았으며 냉각된 시료의 표면은 소량의 산화만이 발생한 것을 확인할 수 있었다.

Figure. 7은 Ca의 함량이 0.54 wt%인 합금, Figure. 8은 Ca의 함량이 0.80 wt%인 합금의 SEM 사진을 나타낸다. Ca의 함량이 0.54 wt%의 합금에는 주조 시 1.5 wt%의 CaO 분말을 첨가하였고, 0.80 wt%의 합금에는 2.0 wt%의 CaO 분말을 첨가하였다. 두 합금 모두 첨가한 CaO 분말의 양에 비해 측정된 Ca의 함량은 절반 이상의 손실을 확인할 수 있었다. 용탕에 CaO 분말 첨가 시 분말의 비산, 교반 시 용탕 유동에 의해 생성되는 표면 드로스(dross) 내 CaO 분말의 존재, 교반기에 용탕과 함께 소착되어 발생하는 손실 등으로 인해 다량의 손실이 발생한 것으로 판단된다. 두 시료 모두 산화물의 형태가 관측되는데 마그네슘 주조재 내에는 피막, 응집체, 입자의 3가지 종류의 형태로 존재한다. 피막 형태의 산화물은 마그네슘 용탕이 주위의 산소와 반응하여 형성된 산화막이 용탕 유동에 의해 용탕 내로 혼입된 것이다⁹⁾.

CaO 분말 첨가 시 용탕 내 균일한 분포를 위해 교반을 실시하는데 이때 발생하는 용탕의 유동으로 인해 용탕 표면에 산화물이 생성되고, 밀도 차이에 의해 산화물의 일부는 용탕 내부로 들어간다. 또한 주조 공정 중 용탕보호가스를 사용하여 용탕 내부로의 산소 침투를 방지한다 하여도 교반 및 용탕 주조 시 산소의 혼입 또는 CaO 분말이 Ca와 O로 분해됨에 따라 용탕 내부에 산소가 존재하게 되어 이 같은 산화물이 생성되는 것으로 사료된다.

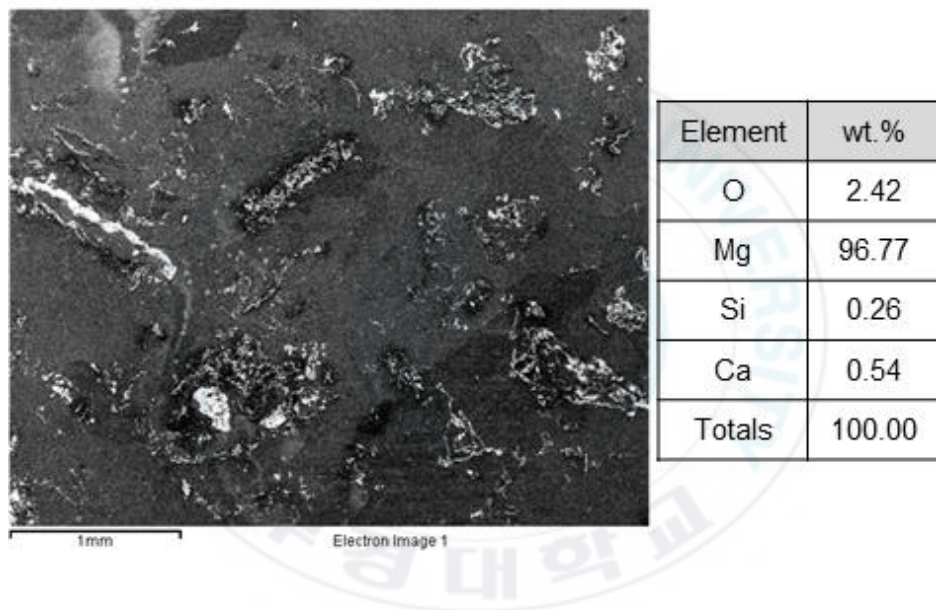


Figure. 7 SEM micrograph and EDS analysis of Mg-0.54wt.%CaO alloy

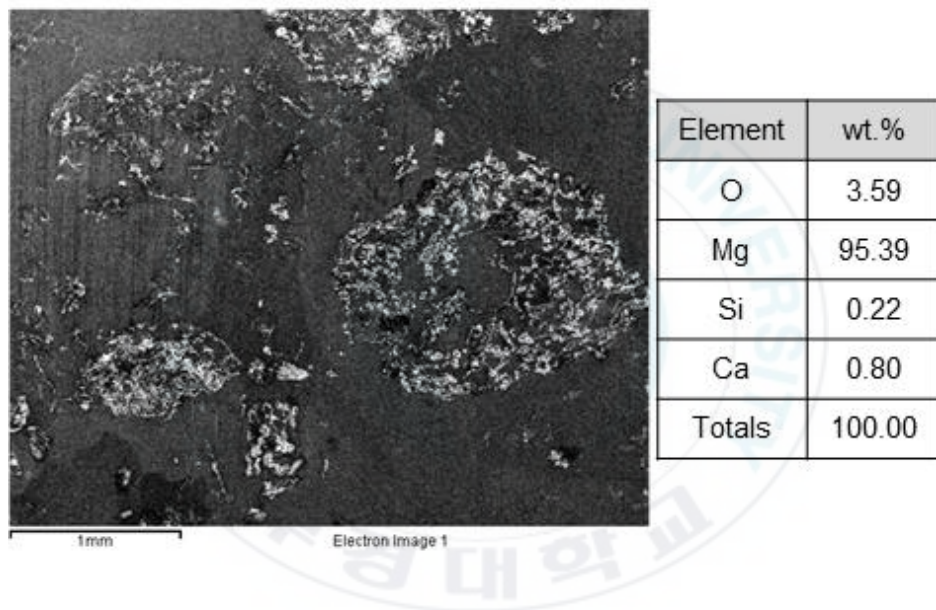


Figure. 8 SEM micrograph and EDS analysis of Mg-0.80wt.%CaO alloy

4.3 산화시험

순 마그네슘을 대기 중에서 산화시키면 약 300 °C부터 시편의 중량이 증가하기 시작하다가 약 450 °C에서 중량의 증가 기울기는 더욱 커지기 시작하고, 500 °C에서는 급격한 산화 이후 발화가 발생한다¹⁾. 450 °C부터 중량의 증가 기울기가 증가한다는 것은 450 °C부터 산화가 급격히 진행된다는 말과 동일하므로 이를 토대로 순 마그네슘의 산화온도는 약 450 °C라는 것을 알 수 있다.

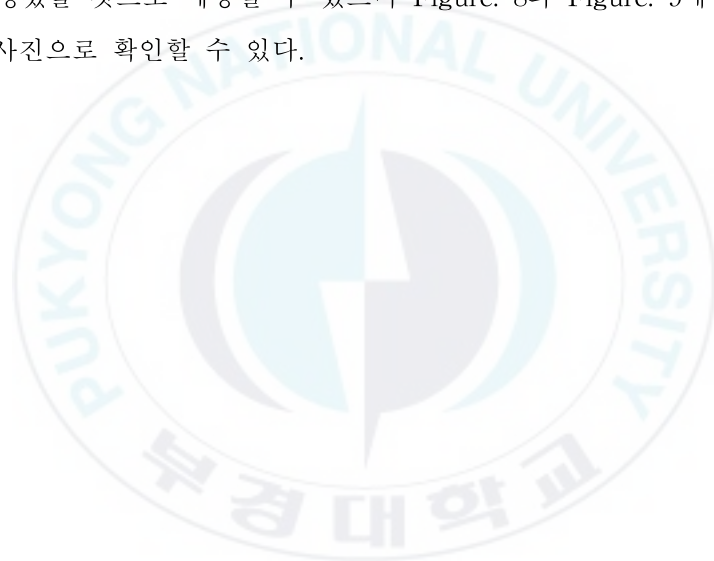
무게 증가는 산소와의 반응으로 인한 산화로 무게가 증가하는 것을 뜻하며, 이는 산화의 척도로 삼을 수 있다. 따라서 본 실험에서는 순 마그네슘의 산화온도인 450 °C와 500 °C에서 장시간 노출시켜 시편의 표면 및 무게 변화를 측정하였다.

Figure. 9과 Figure. 10은 순 마그네슘, 0.54 wt%, 0.80 wt% CaO가 첨가된 시료를 각각 450 °C, 500 °C에서 5시간씩 산화시험을 실시한 시편의 표면 매크로 사진이다. 온도가 증가함에 따라 표면에 생성되는 MgO scale은 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 500 °C에서의 순 마그네슘은 MgO scale들이 합쳐짐에 따라 두꺼운 MgO 산화층을 형성하는데 이는 비접합성의 산화층으로 시편으로부터 잘 떨어져 나가며, 이로 인해 추가적인 산화 및 나아가 발화로 인한 발화로 이어질 수 있다⁸⁾.

마그네슘은 다른 금속에 비해 용점이 낮고 증기압이 높다. 이는 동일한 온도에서 증기가 되기 쉽다 즉, 기화가 잘된다는 말과 동일하다. 마그네슘이 산화되어 MgO 층을 형성할 때 낮은 PBR 값으로 인해 다공성 구조의 산화층을 형성하는데 이러한 구조를 통해 마그네슘 증기가 외부로 잘 빠져나갈 수 있으며 또한 외부 산소의 유입 통로로 작용할 수 있다. 산소의 유입으로 인해 생성된 표면 MgO 층은 성장하면서 금속 표면과 평행한 방향으로 압축응력이 작용하나, 표면과 수직인 방향으로는 산화층의 증가로 인한 인장응력으로 인해 시간과 온도가 증가함에 따라 산화층의 두께 증가로 MgO 층은 금속 표면으로부터 떨어져 나가게 된다¹⁰⁾. 균열 및 인장 응력이 발생하는 또 다른 요인으로는 MgO 산화층과 금속 기지와의 부피 차이에 있다. 1.74 g/cm³의 마그네슘, 3.6 g/cm³의 MgO의 밀도 차이는 마그네슘의 낮은 PBR 값으로 인해 다공성 구조의 산화층을 형성하고, 응력을 부여

하여 산화층과 금속 기지와의 접합성을 감소시킨다³⁾. 하지만 동일한 온도인 500 °C에서 5시간 노출된 순 마그네슘과는 상이하게 Mg-0.54CaO, Mg-0.80CaO 합금은 두껍고 비접합성의 MgO 층은 형성되지 않고 MgO scale만이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

Figure. 11는 450 °C와 500 °C에서 산화시험을 실시하였을 때 CaO의 함량이 달라짐에 따라 무게의 변화를 나타낸 것이다. CaO의 함량이 증가함에 따라 시편의 무게는 점차 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. CaO를 첨가함으로써 마그네슘의 산화가 억제된다는 것을 뜻하고, 다공성 구조의 산화층을 갖는 마그네슘의 산화층에 변화가 생겼을 것으로 예상할 수 있으며 Figure. 8과 Figure. 9에 나타난 시료의 매크로 사진으로 확인할 수 있다.



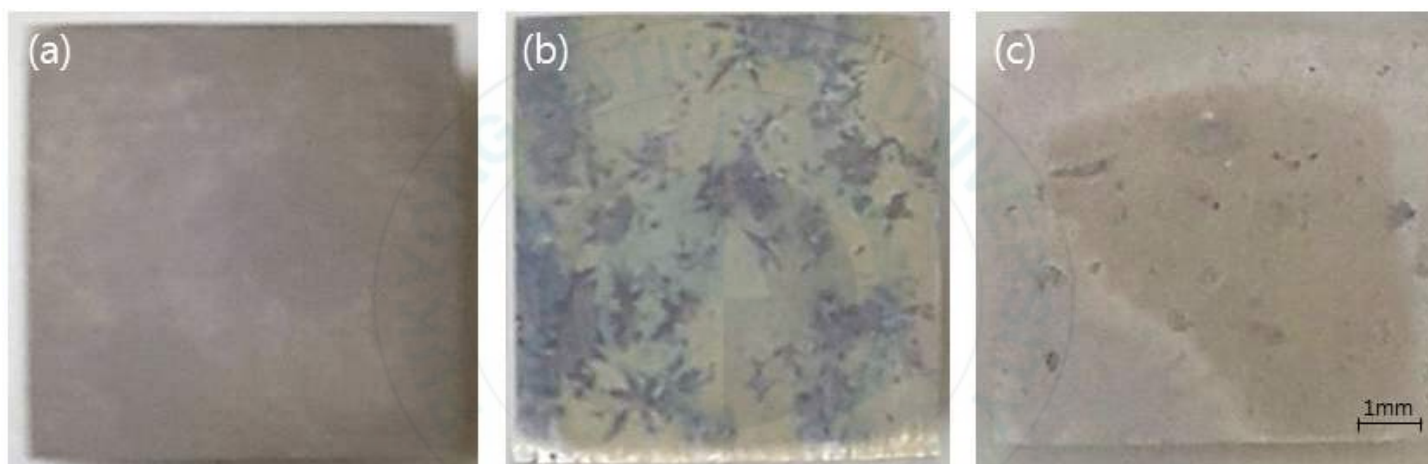


Figure. 9 Macroscopic images of (a) Pure Mg (b) Mg-0.54CaO (c) Mg-0.80CaO at 450 °C after 5 h exposure

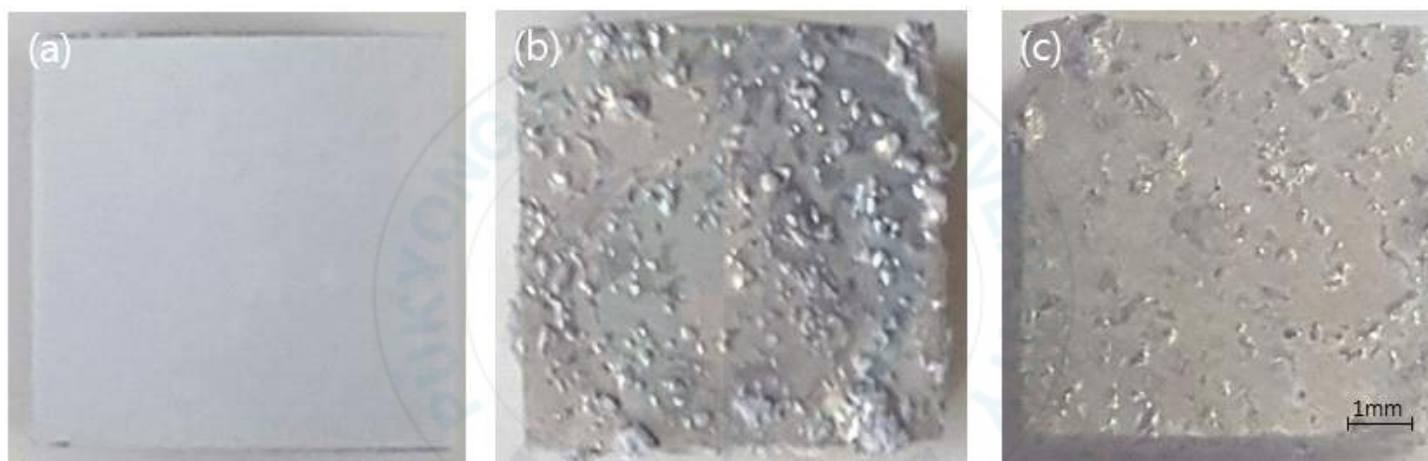


Figure. 10 Macroscopic images of (a) Pure Mg (b) Mg-0.54CaO (c) Mg-0.80CaO at 500 °C after 5 h exposure

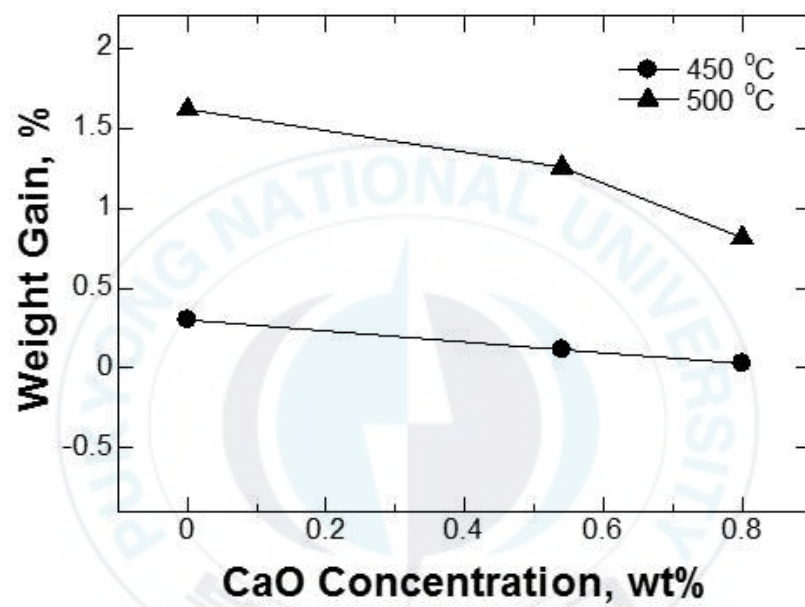


Figure. 11 Weight gain versus CaO concentration of Pure Mg, Mg-0.54CaO and Mg-0.80CaO alloys during oxidation in air at 450 °C and 500 °C

4.4 CaO 첨가에 따른 산화층 변화

앞선 4.3의 결과를 통해 마그네슘에 CaO를 첨가하면 마그네슘 산화층의 변화가 이루어졌을 것이라 예측할 수 있다. 따라서 순 마그네슘과 CaO가 첨가된 합금의 단면적을 EPMA-mapping 분석을 통해 표면 산화층에 대한 원소 분포 분석을 실시하였다.

Figure. 12는 순 마그네슘을 450 °C에서 5시간 산화시험을 실시한 시편의 단면적 mapping 분석 결과이다. (b), (c), (d)는 각각 Mg, O, Ca 원소의 분포를 나타내며 마그네슘 기지 표면에 산화층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. Figure. 13과 Figure. 14는 각각 0.54 wt%, 0.80 wt%의 CaO가 첨가된 합금의 mapping 결과로 순 마그네슘과는 상이하게 표면 산화층에 Ca 원소가 집중적으로 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다. 초기에 생성되는 치밀한 구조의 MgO 산화층의 성장은 산화물/가스 계면에서 산소와의 반응에 의해 생성된 산화 영역을 통한 고체 확산에 의해 제어된다³⁾.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2)$$

위 식은 확산 계수와 온도 의존성에 대한 Arrhenius 식이다. 확산 계수(D)는 원자가 확산하는 속도를 나타내는 수치이다. D_0 는 온도에 무관한 상수, Q_d 는 확산의 활성화 에너지, R은 기체 상수, T는 절대 온도를 뜻한다. 식 (2)에서 볼 수 있듯이 D_0 , R은 상수이므로 확산 계수에는 큰 영향을 주지 않으나 Q_d 와는 반비례 관계, T와는 비례 관계가 성립한다는 것을 알 수 있다. 이를 통해 확산 계수 D는 활성화 에너지가 작을수록, 온도가 높을수록 확산이 잘 일어난다고 할 수 있다. Table. 3에서 볼 수 있듯이 동일 온도 범위에 있을 시 활성화 에너지는 칼슘이 마그네슘에 비해 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 다시 말해 온도가 동일한 경우에는 마그네슘이 칼슘에 비해 확산이 더욱 잘 일어나기 때문에 마그네슘이 산소와 우선적으로 반응하여 MgO 산화층을 형성하게 되고 이후 칼슘의 산화가 진행된다.

일반적으로 MgO 산화층은 다공성 구조의 산화층을 형성하게 되고, 이는 외부 산소와 마그네슘 증기의 이동 통로로 작용하게 되어 온도 및 시간이 증가할수록 MgO 산화층의 두께는 점차 두꺼워지게 될 뿐만 아니라 국부적으로 응력이 작용하여 산화층의 파단을 야기한다.

Figure. 13과 Figure. 14에서 볼 수 있듯이 내부에 존재하는 Ca 역시 외부로의 확산으로 인해 표면 산화층으로 확산되었기 때문에 Ca 원소의 분포 또한 확인할 수 있었다. Figure. 15는 450 ℃에서 산화시험을 실시한 각 시료의 산화층 두께 변화를 나타낸 것으로 CaO 함량이 증가할수록 생성되는 산화층의 두께는 감소하는 경향이 나타났으며, 이는 Ca의 표면 산화층으로의 확산으로 인해 기존의 다공성 구조의 MgO 산화층이 아닌 MgO와 CaO의 공존에 의한 산화층의 변화에 의해 기인된 것이라 할 수 있다.

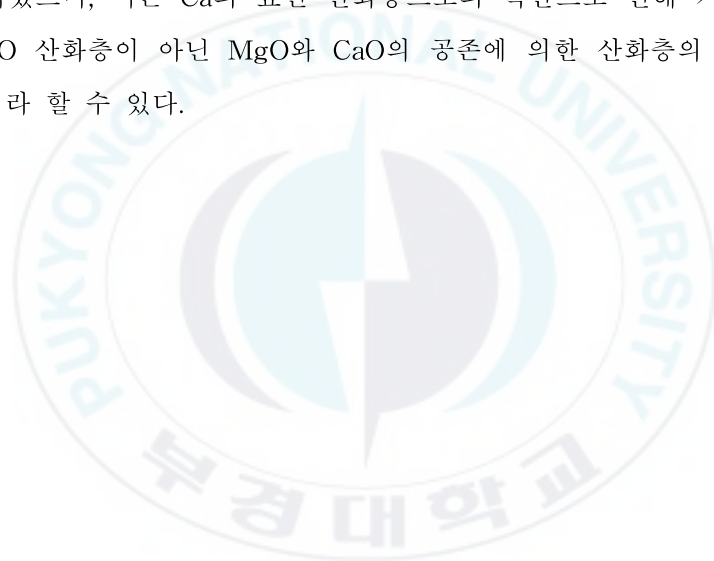


Table. 3 Diffusion in solid elements¹¹⁾

	Q (kJ/mol)	Temp. range (K)
Mg	139.0	773–903
Ca	161.2	773–1073

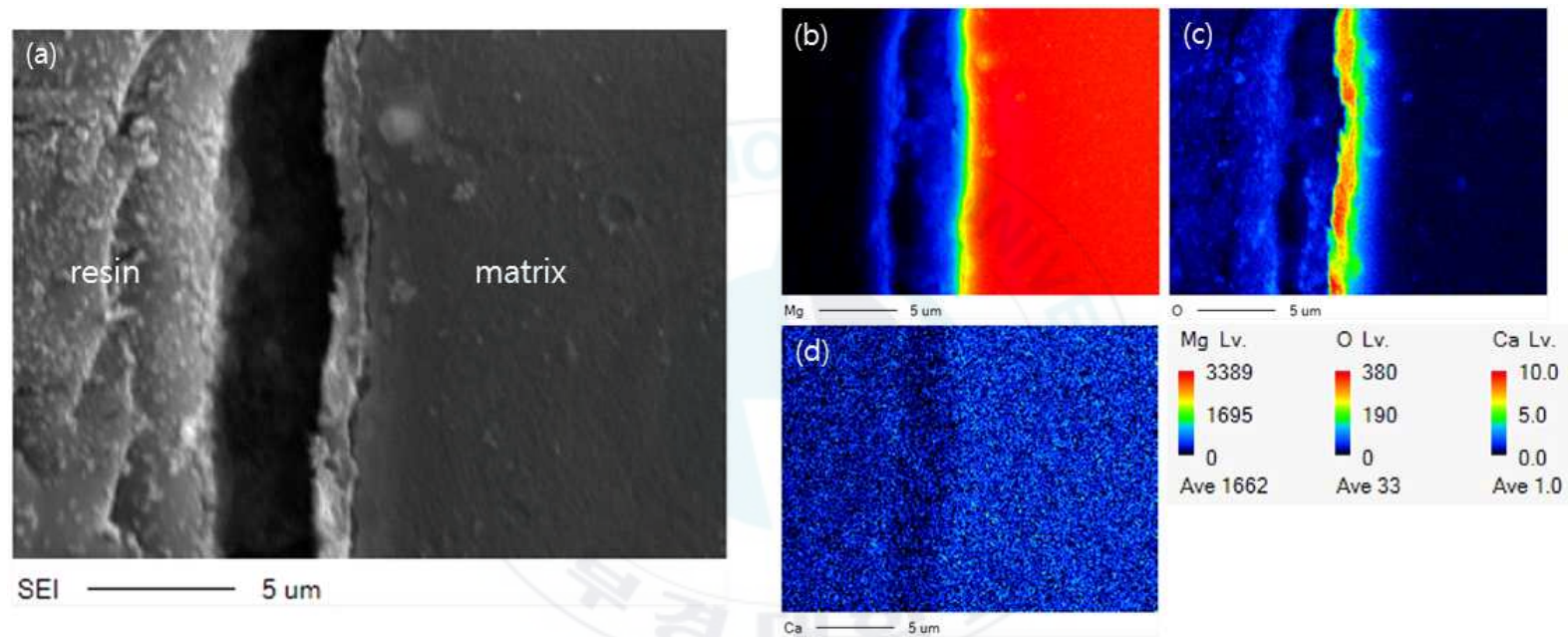


Figure. 12 Pure Mg after oxidation test at 450 °C for 5 h (a) cross sectional SEM image, and EPMA mapping of (b) Mg, (c) O and (d) Ca

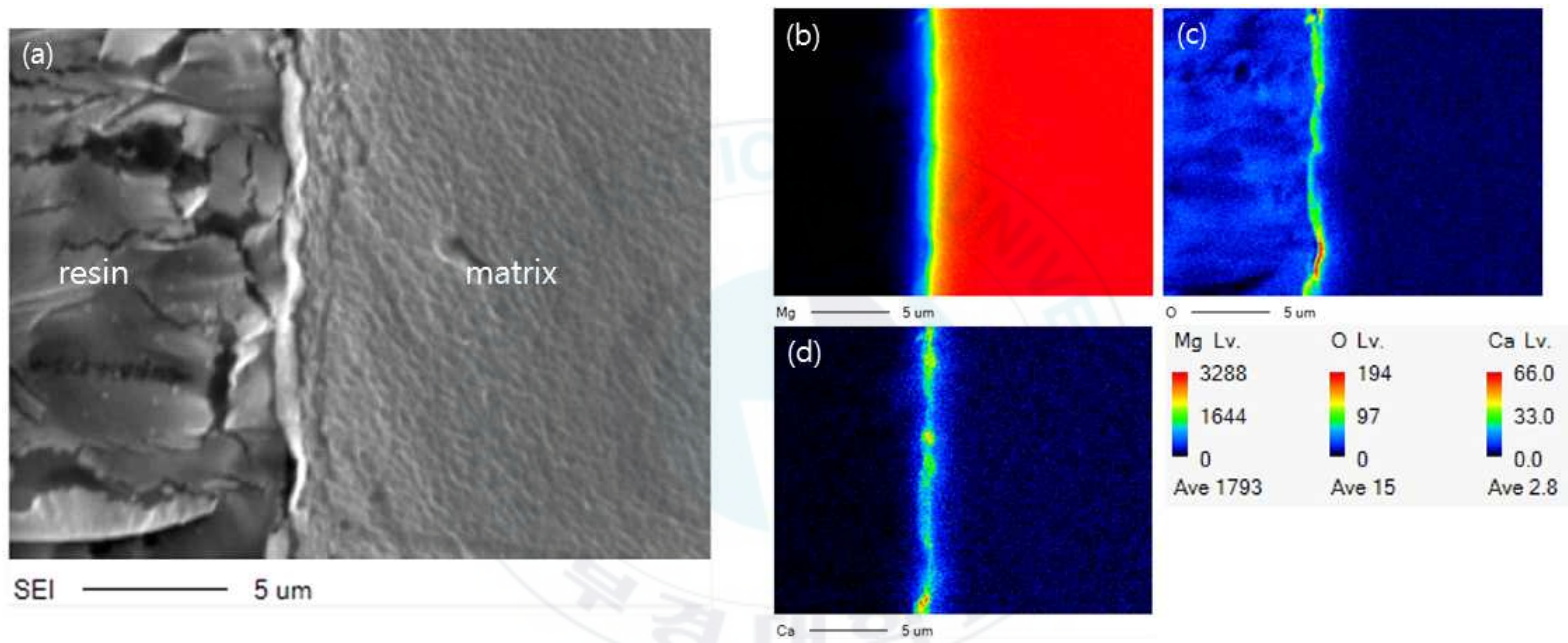


Figure. 13 Mg-0.54wt.%CaO alloy after oxidation test at 450 °C for 5 h (a) cross sectional SEM image, and EPMA mapping of (b) Mg, (c) O and (d) Ca

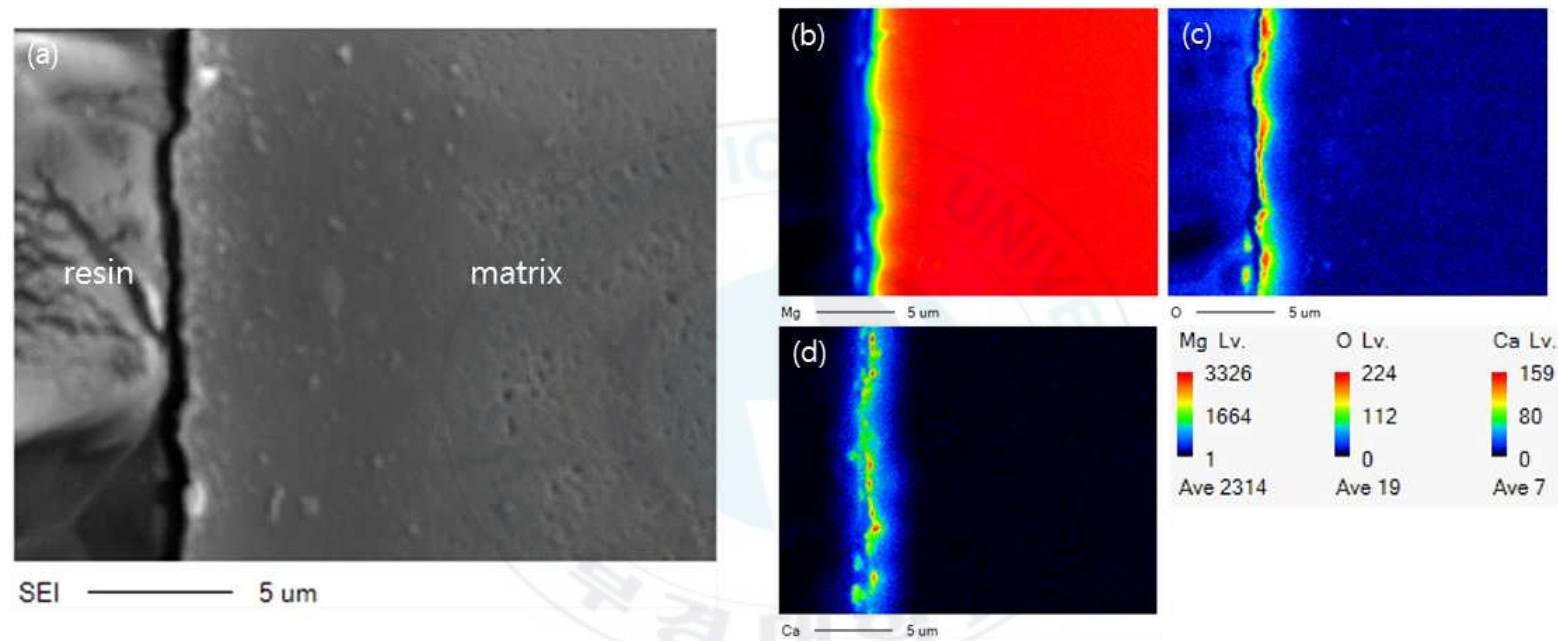


Figure. 14 Mg-0.80wt.%CaO alloy after oxidation test at 450 °C for 5 h (a) cross sectional SEM image, and EPMA mapping of (b) Mg, (c) O and (d) Ca

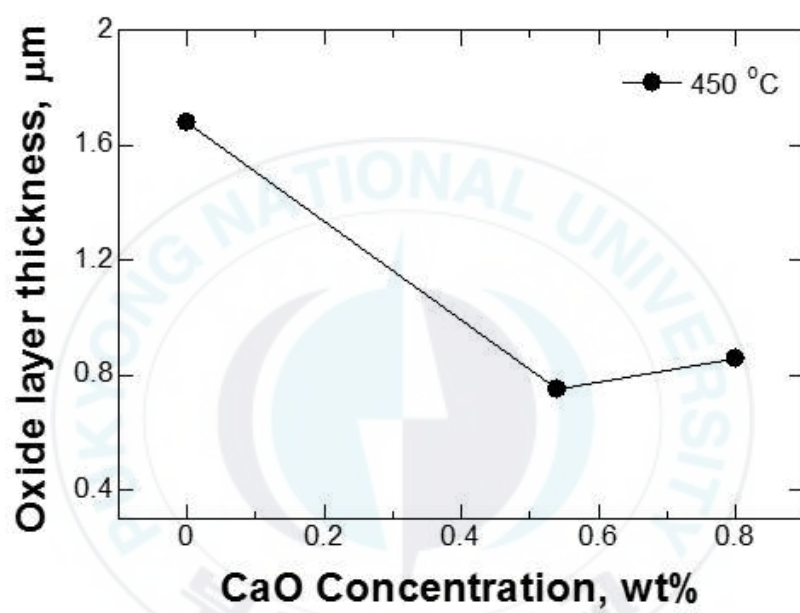


Figure. 15 Oxide layer thickness versus CaO concentration of Pure Mg, Mg-0.54CaO and Mg-0.80CaO alloys during oxidation in air at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figure. 16과 Figure. 17은 각각 0.54 wt%, 0.80 wt%의 CaO가 첨가된 합금을 500 °C에서 5시간 산화시험을 실시한 시료의 mapping 결과로 450 °C와 동일하게 표면 산화층에 Ca 원소가 집중적으로 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다.

칼슘은 마그네슘에 비해 이온화 경향, 즉 반응성이 크기 때문에 우선적으로 산소와 반응하여 산화하려는 성질이 크다. 하지만 동일한 온도에서 마그네슘은 칼슘에 비해 증기압이 높으며, 이는 칼슘에 비해 증발이 잘 일어난다는 말과 동일하다. 이로 인해 반응성이 큰 칼슘보다 증기압이 높은 마그네슘의 확산이 더욱 잘 일어나므로 칼슘에 비해 산화가 우선적으로 진행된다. 또한 MgO와 CaO는 Schottky 결함을 가지고 있으며 Mg^{2+} 와 Ca^{2+} 는 산소보다 확산속도가 빠르다¹²⁾. 따라서 확산속도가 가장 빠른 Mg^{2+} 가 외부로 확산되어 합금 표면에 MgO 산화층을 형성하고, 이후 상대적으로 확산속도가 느린 Ca^{2+} 가 다공성 구조의 MgO 산화층 내부로 확산되어 MgO와 CaO의 혼합 산화층이 생성된다. 또한 칼슘의 확산속도가 마그네슘에 비해 늦다하더라도 이온화 경향은 칼슘이 마그네슘보다 큰 사실은 변하지 않는다. 다시 말해, 칼슘이 마그네슘보다 먼저 산화되고자 하는 성질은 변하지 않는 것을 뜻하며, 칼슘은 마그네슘의 환원제로 작용한다는 말과 동일하다. 따라서 칼슘은 초기에 산화가 진행되어 생성된 MgO의 환원제로 작용하기 때문에 MgO는 Mg로 환원되고 Ca는 산화되어 CaO를 형성하게 된다. 그리하여 표면 산화층의 하부에 MgO와 CaO의 혼합층을 형성한다. 이러한 혼합층의 형성으로 인해 칼슘은 높은 증기압을 갖는 마그네슘을 환원시키므로 마그네슘의 산화 및 증발을 억제하는데 효과가 있다. 이를 Figure. 18에 나타난 EPMA-Line 분석을 통해 알 수 있다.

Figure. 19는 500 °C에서 산화시험을 실시한 각 시료의 산화층 두께 변화를 나타낸 것이다. Figure. 15의 450 °C 결과와 동일하게 CaO 함량이 증가할수록 생성되는 산화층의 두께는 감소하는 경향이 나타났으며, 이는 Ca의 표면 산화층으로의 확산으로 인해 기존의 다공성 구조의 MgO 산화층이 아닌 MgO와 CaO의 공존에 의한 산화층의 변화에 의해 기인된 것이라 할 수 있다.

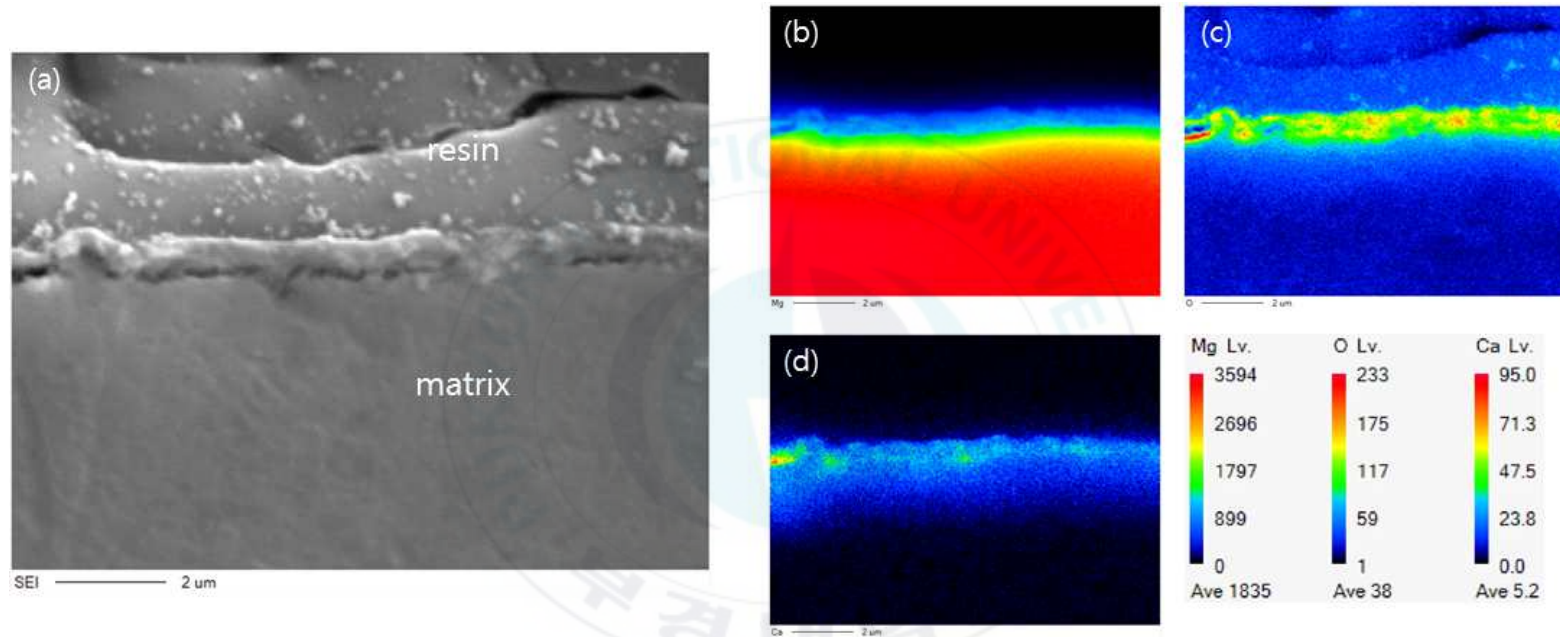


Figure. 16 Mg-0.54wt.%CaO alloy after oxidation test at 500 °C for 5 h (a) cross sectional SEM image, and EPMA mapping of (b) Mg, (c) O and (d) Ca

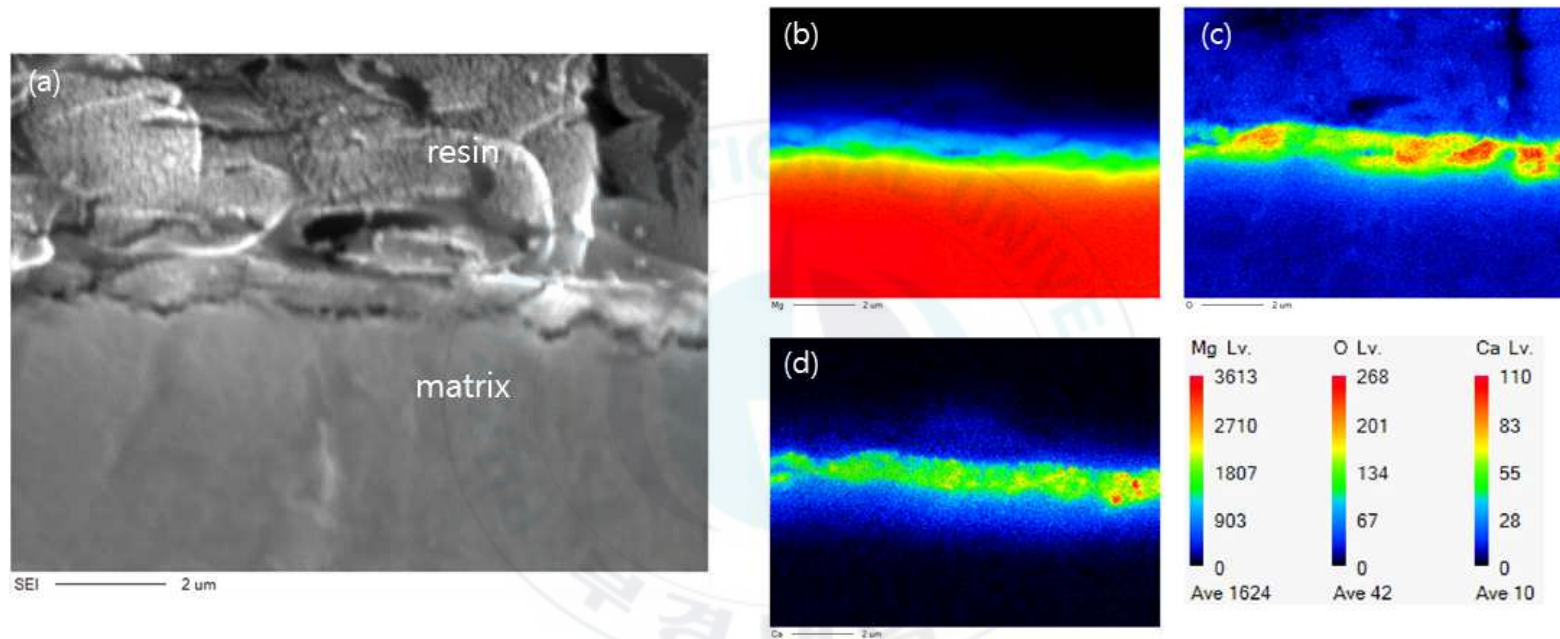


Figure. 17 Mg-0.80wt.%CaO alloy after oxidation test at 500 °C for 5 h (a) cross sectional SEM image, and EPMA mapping of (b) Mg, (c) O and (d) Ca

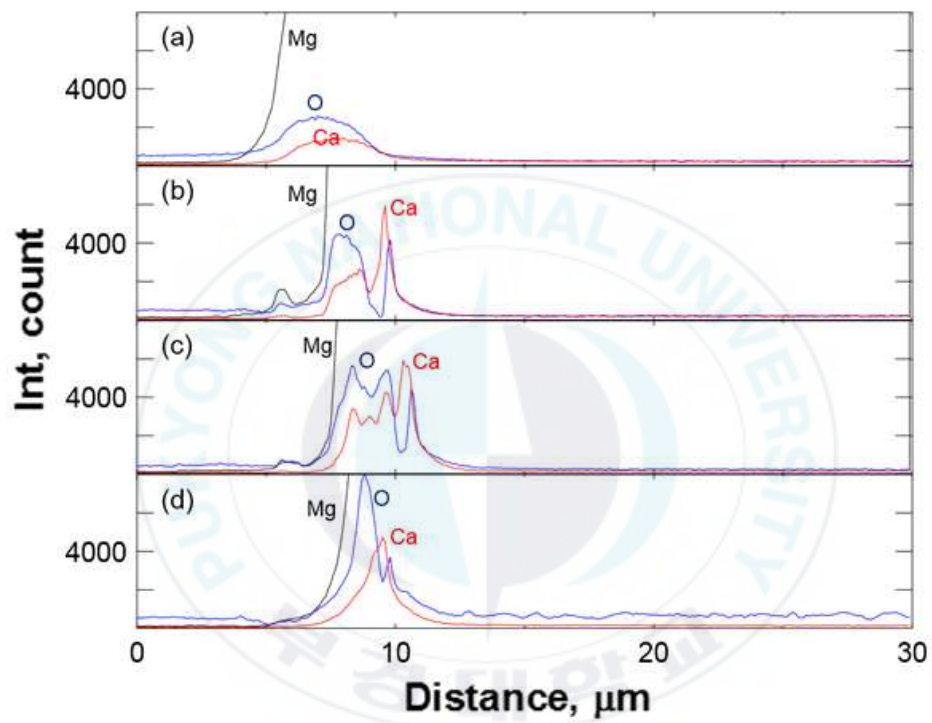


Figure. 18 EPMA line analysis of cross-sectional oxide layer after oxidation for 5 h. (a) Mg-0.54%CaO at 450 °C, (b) Mg-0.80%CaO at 450 °C, (c) Mg-0.54%CaO at 500 °C and (d) Mg-0.80%CaO at 500 °C

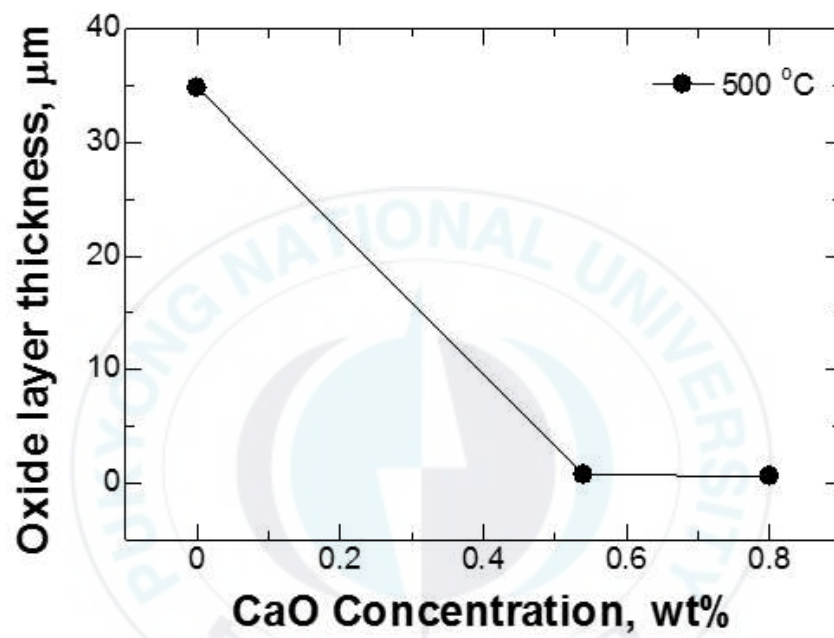


Figure. 19 Oxide layer thickness versus CaO concentration of Pure Mg, Mg-0.54CaO and Mg-0.80CaO alloys during oxidation in air at 500 $^{\circ}\text{C}$

5. 결론

순 마그네슘에 CaO의 첨가량을 달리하여 Mg-CaO 합금을 제작하였고, 산화시험을 통해 마그네슘의 산화저항성에 CaO의 첨가가 어떠한 영향을 미치는 조사하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) CaCO_3 로 이루어진 굴 패각은 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 불활성 분위기에서 완전하게 CaO와 CO_2 로 열분해 되었다.
- 2) CaO의 첨가량이 증가할수록 무게 증가 즉, 산화되는 양이 감소하였다.
- 3) Mg-CaO 합금의 표면 산화층은 외부에는 MgO로 구성되어 있으며, 내부는 MgO와 CaO의 혼합 산화층으로 구성되어 있다.
- 4) 마그네슘에 CaO의 첨가는 합금 표면에 혼합 산화층을 형성하므로 산화 방지에 효과적이다.

참고문헌

- 1) W. W. Park, B. S. You ; Journal of the Korean Foundrymen's Society, 19, 5(1999), pp. 377-383
- 2) B. Pilling, R. E. Bedworth ; J. Inst. Met, 29(1923), pp. 529-591
- 3) F. Czerwinski ; JOM, 64, 12(2012), pp. 1477-1483
- 4) J. K. Kim, S. K. Kim ; Materials Transactions, 52, 7(2011), pp. 1483-1488
- 5) W. Ha, Y. J. Kim ; Journal of Alloys and Compounds, 422(2006), pp. 208-213
- 6) X. Zeng, Q. Wang, Y. Lü, W. Ding, Y. Zhu, C. Zhai, C. Lu, X. Xu ; Materials Science and Engineering A301(2001), pp. 154-161
- 7) S. H. Ha, J. K. Lee, S. K. Kim ; Materials Transactions, 49, 5(2008), pp. 1081-1083
- 8) D. B. Lee ; Corrosion Science 70(2013), pp. 243-251
- 9) C. D. Yim, B. S. You ; Journal of the Korean Foundrymen's Society, 29, 1(2009), pp. 7-11
- 10) J. Rao, H. Li ; Int J Adv Manuf Technol, 51(2010), pp.225-231
- 11) E. A. Brandes, G. B. Brook, Smithells Metals Reference Book , 7th edition(1992)
- 12) D. K. Fisler, R. T. Cygan ; American Mineralogist, 84(1999), pp. 1399-1399
- 13) B. S. You, M. H. Kim, W. W. Park, I. S. Chung ; J. Kor. Inst. Met. & Mater, 39, 4(2001), pp. 446-450
- 14) S. H. Ha, J. K. Lee, S. B. Jung, Y. J. Kim, H. H. Jo, S. K. Kim ; Journal of the Korean Foundrymen's Society, 27, 3(2007), pp. 126-130
- 15) M. Sakamoto and S. Akiyama ; Journal of Materials Science Letter, 16(1997), pp. 1048-1050