

技術資料

난연성 (難燃性) Mg-Ca 계 합금의 연구개발 동향

박원욱 · 류봉선

State-of-the-Art of R&D for Noncombustible Mg-Ca Base Alloys

Won-Wook Park and Bong-Sun You

1. 서론

마그네슘합금은 해수에서 채취되므로 자원이 매우 풍부할 뿐만 아니라 구조용 금속재료중 가장 경량이므로, 항공기 및 자동차용 소재, 휴대용 전기용품 및 일상용품 등에 주로 쓰이며 그 응용범위가 점차 확대되고 있는 추세이다. 그러나, 마그네슘은 전기화학적으로 base 하여 내식성이 나쁘며, 대단히 활성적인 금속으로 공기·물·화학약품과 접촉하면 쉽게 부식된다. 아울러, 미세한 분말 또는 가공 후의 chip의 경우에는 입도에 따라 차이는 있으나 비교적 낮은 500~600°C에서 자연 발화하여 화재를 일으키는 단점이 있다. 또한 Mg합금은 증기압이 높고 산화성이 강해 용해시 자연발화가 시작되므로 flux나 SF6+CO2의 불활성 혼합가스를 사용하여 분위기 하에서 용해한다. 그러나, 이때 사용하는 CO2 및 SF6 gas는 지구온난화 현상의 주 원인중의 하나로서, CO2 gas에 비해 SF6 gas에 의한 환경파괴효과가 보다 심각하여 그 악영향은 실로 엄청난 규모에 이른다. 이러한 추세에 비추어 광범위한 Mg합금의 활용을 위해서는 대기중에서 용해가 가능하고, 부품의 기계가공 후 쌓이는 chip의 자연발화를 막을 수 있으며, 내산화성이 우수한 난연성(難燃性) 마그네슘 합금의 개발이 필요하다.

따라서, 본고에서는 Mg합금의 내산화성 및 첨가원소의 영향과 난연성 Mg합금의 선진기술 동향을 분석하고, 합금설계 및 제조공정, 난연화 기구 등에 대해 고찰함으로써, 새로운 개념에 의한 난연성 Mg합금의 광범위한 활용가능성을 타진해보고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 금속의 산화특성

금속재료의 고온산화는 부식(corrosion)의 일종으로 취급되며, 이는 물리적 원인에 의한 손상인 erosion과는 달리 고체-기체간의 반응으로 산소에 의한 금속의 분해 및 파괴적 거동을 의미한다. 금속과 산소의 반응에 의한 산화거동은 M+O=MO 반응으로 표시되며 온도, 산소의 농도, 분압 등의 물리적 원인에 의해 산화 및 환원 반응이 일어난다. Pilling-Bedworth에 따르면, 새롭게 형성된 산화물의 체적과 산화물로 대체되기전 금속의 체적을 비교해서 산화물의 체적이 작을 경우 (Vm>Vo)에는 형성된 산화층이 금속표면을 완전히 채우지 못하고 새로운 금속표면이 노출되면서 산화층은 cellular형태의 다공질구조를 가진다고 보고하고 있다. 한편 산화물과 금속의 체적비가 반대(Vm<Vo)인 경우에는 균일하고 치밀한 산화층이 형성되는데, 이는 산화물이 금속의 표면을 완전히 채울 수 있으며, 잉여 체적은 자유표면으로 팽창할 수 있기 때문에 치밀한 구조의 산화층을 형성한다.

금속의 표면에서 초기에 형성되는 산화층은 금속과 산화성 분위기를 차단하면서 film의 형태로 생기고, 이때 생기는 산화 film의 구조적 특성에 의해 금속의 산화거동은 결정적인 영향을 받는다. 따라서 산화속도를 금속과 산화물의 체적비에 기인하는 것으로 해석할 경우 체적비는 다음식으로 표시한다.

R=(Wd)/(wD)

- 여기서, W : 산화물의 molecular weight
w : 금속의 formula weight
D : 산화물의 밀도
d : 금속의 밀도

상기 체적비 $R < 1$ 일 경우에 cellular 혹은 불연속적인 형태의 산화층이 형성되고, $R > 1$ 일 경우에는 치밀한 산화층이 형성된다. 이와 같이 체적비에 따른 산화층 형상의 변화이론은 예외가 있기는 하지만 현재에도 산화층의 형상 및 산화속도를 간단하게 추측해 볼 수 있는 중요한 기준으로 이용되고 있다. 그러나 $R > 1$ 일 경우에도 산화물과 금속의 체적비가 커서 R 의 값이 2 이상이 될 경우에는 오히려 치밀한 산화층이 형성되지 못하고 $R < 1$ 의 조건과 같은 산화층을 형성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 치밀한 산화층이 형성되기 위한 조건으로 금속과 산화물의 체적비는 $R > 1$ 의 관계가 성립되어야 하지만 체적의 변화는 크지 말아야 한다.

표 1은 각종 금속의 산화에 따른 체적비(R)를 계산한 결과이다. 전체적으로 볼때 cellular 형태의 산화층을 형성하는 원소는 경량금속이 대부분이며, 치밀한 산화층을 형성하는 원소는 중금속인 경향을 보인다. 경량금속에서 주로 cellular 혹은 불연속적 형태의 산화층을 형성한다는 것은 금속표면의 산화층을 통한 산소의 자유로운 이동이 가능하며, 새로운 금속 표면층과의 반응에 의해 산화반응이 연속적으로 진행될 수 있음을 의미한다. 따라서 특정온도에서의 산화속도는 일정한 값을 가지게 된다. 반면, 치밀한 구조의 산화층을 형성하는 금속에서는 기체인 산소와 금속사이에서 표면산화층은 효과적인 장애물로서 작용한다. 장애물로 작용하는 치밀한 산화층을 통한 산화반응은 금속이나 산소의 용해 및 확산과정을 통해 일어난다. 즉, 산화층 내 산소나 금속의 용해나 확산이 불가능하다면 초기에 형성된 치밀한 산화층은 완벽한 산화차단막으로 작용

하여 더이상의 산화를 억제할 수 있다.

2.2 Mg합금의 산화 및 내산화성

Mg의 산화에 따른 체적비는 $R=0.84$ 이므로 고온산화층은 보호성 피막으로 작용하지 못하기 때문에 cellular 형의 불연속적인 산화층을 만들고, 산화속도는 일정한 값을 가진다. 이와같은 Mg의 linear oxidation 곡선으로 부터 보호성피막으로 작용하는 parabolic 형태의 산화곡선으로 변화시키기 위한 연구는, 첨가원소를 이용하여 산화속도의 변화를 꾀하는 방법으로 일부 수행되었으나 유망한 연구분야로서 주목받지 못했기 때문에 지금까지도 Mg합금의 내산화특성에 관한 기초이론들은 확립되어 있지 못한 실정이다. Mg의 산화는 금속과 산화물의 경계에서 반응이 일어나는데, 최표면 산화층의 구조는 비교적 치밀하며 brittle한 반면, 내부로 갈수록 느슨하고 다공질의 구조로 변화한다. 이때 형성되는 산화층의 구성성분은 MgO이며 과량의 Al을 함유한 Mg합금의 경우에는 $(MgO-Al_2O_3)$ 화합물의 spinel구조가 나타나는 것으로 확인되었다. 반면 상온 대기중에서 형성되는 산화층은 $Mg(OH)_2$ 인 것으로 확인되었으며, 산화온도를 증가시킴에 따라 $Mg(OH)_2$ 는 다시 MgO로 변화한다. 이와같이 대기중에서 수분과의 반응에 의해 형성되는 $Mg(OH)_2$ 는 저온산화의 초기에 보호성으로 작용하기 때문에 산화속도가 느리지만, 일정시간 및 온도가 지나면 보호성 산화피막은 파괴되고 산화속도는 급격히 빨라지는 것으로 알려져 있다. 또한 흥미로운 것은 Mg산화가 순수 산소 분위기에서 보다 대기중에서 보다 빠르게 진행된다는 것이다. 이에 대한 원인은 지금까지도 불분명한 상태이다.

Table 1. 각종금속의 산화에 따른 체적비

Metal	Ratio	Metal	Ratio
Al	1.28		
Ba	0.78	Ni	1.68
Cd	1.32	K	0.51
Ca	0.78	Si	2.04
Cr	3.92	Na	0.32
Co	2.10	Sr	0.69
Cu	1.70	Th	1.36
Fe	2.06	Sn	1.33
Pl	1.31	W	3.30
Li	1.60	Zn	1.59
Mg	0.84	Zr	1.55
Mn	2.07		

3. Mg합금의 용해 및 난연성 합금개발

3.1 기존 합금의 문제점

앞의 2항에서 고찰한 바와 같이 Mg합금은 산화속도가 빠르고, 용해와 주조시에도 산화를 방지할 수 없는 단점으로 인하여 지금까지는 비산화성 분위기 가스를 사용하여 왔다. 이론적으로 설명하면, Mg합금은 용점이 659°C 로서 Al과 비슷하지만 증기압이 높고 산화성이 강해 용해시 850°C 이상의 온도에서 휘발로 인한 자연발화가 시작되며, Al과는 달리 용탕표면에 형성되는 MgO층이 치밀하지 못하고 두터운 산화층이 형성됨으로 인해 발생하는 주조재의 결함발생 및 용탕의

손실이 커서 용해시 flux나 $\text{CO}_2 + \text{Air} + \text{SF}_6$ 의 불활성 혼합가스를 사용하여 용해한다. 이때 사용하는 혼합 gas는 Mg산화층의 특성을 변화시키면서 용탕의 지속적인 산화 및 휘발을 억제하는 효과가 있기 때문에 현재 대부분의 공정에서 이용되고 있지만 1 ton의 Mg를 생산하는데 약 5~7 ton의 CO_2 gas 및 0.5 kg의 SF_6 gas가 필요하며, 다시 Mg합금을 주조하기 위해서는 Mg 1 ton당 1 kg의 SF_6 gas가 필요하다. 이와 같은 CO_2 gas 및 SF_6 gas는 지구온난화 현상의 주 원인 중의 하나로서 CO_2 gas에 의한 환경파괴 효과 뿐 아니라 SF_6 gas에 의한 환경파괴효과가 보다 심각하다. 1 kg SF_6 gas가 약 24 ton의 CO_2 gas와 같은 정도의 지구온실효과를 가져온다는 연구결과를 기준으로 할 때 Mg 1 ton을 생산하는데 약 50 ton의 CO_2 gas를 사용하는 결과를 초래하므로 혼합 gas를 사용함으로써 발생하는 지구환경 파괴효과는 실로 엄청난 규모에 이른다. 따라서 향후 혼합가스 사용공정에 의한 Mg합금 제조공정은 규제대상이 되리라 쉽게 짐작할 수 있다.

3.2 난연성 Mg합금의 개발 및 내산화기구

90년대 초반 Mg합금의 내산화성에 관한 연구는 이와같은 환경파괴적인 공정을 지양하고 대기중에서 용해가 가능한 합금을 개발하고자 하는 목적에서 Mg합금 용탕의 난연화를 목표로 시작되었다. Mg합금 용탕의 내산화성이 Be 및 Ca첨가에 의해 향상된다고 보고된지 50년 후에야 본격적인 응용분야로서 난연성 Mg합금의 개발연구가 시작된 셈이다. Be의 첨가는 Be자체의 유독성으로 인해 연구 초기단계에 배제 되었으며, Ca첨가에 의한 Mg합금의 난연화가 90년대 초반 일본에서 기초연구가 시작되어 현재 실용화를 위한 준비 단계에 있다.

이들 연구결과를 정리하면 Ca을 첨가한 Mg합금을 chip으로 가공하여 고온에서 발화시켰을 경우 Pure Mg chip의 발화가 500°C 전후에서 시작되는 반면, Ca첨가량의 증가에 따라 Mg-Ca합금의 발화온도는 급격히 상승하여 약 1wt%의 Ca 첨가에 의해 발화온도는 700°C 정도로 변하며, 더 이상의 Ca첨가는 발화온도에 영향을 미치지 못하는 것으로 조사되었다. 즉 약 1wt%의 Ca첨가에 의해 Mg합금 chip의 발화온도는 200°C 이상 증가하여 700°C 정도가 되면서 발화온도의 상승은 포화된다. 이들 원인을 조사하기 위한 합금용탕의 표면사진 분석결과, Ca을 첨가하지 않았을 경우,

표면 산화물이 Mg내부로 침투하여 결합이 발생하며 용탕 표면의 산화층이 거칠어지고 다공질의 산화물이 형성되지만, 5wt%의 Ca을 첨가한 합금의 용탕표면은 산화층이 얇아 현미경을 통한 산화층의 단면확인이 불가능하며, SEM을 이용한 표면 산화층의 조사결과 다공질의 산화층은 전체적으로 치밀한 층으로 변화했음을 보여준다. 이와같이 Ca첨가에 의한 Mg합금 표면산화층의 치밀화원인을 분석한 결과에 의하면, 용탕의 최 표면에 CaO화합물이 존재하며 내부로 갈수록 MgO층의 농도가 증가하는 것으로 분석되었다. 산화층의 최 표면에 형성된 CaO층의 두께는 5~20 nm 정도로 측정되며, 초기에 Mg보다 산소친화력이 큰 Ca가 먼저 산화되면서 형성된 CaO층이 치밀하기 때문에 보호성 피막으로 작용하여 더 이상의 산화를 억제하는 것으로 분석되었다. 그러나 이러한 Ca을 첨가한 합금의 내산화특성은 Pilling-Bedworth가 제시한 산화에 따른 체적변화이론으로는 해석될 수 없다. 산화에 따른 체적변화 R의 값은 Mg이 0.84이며 Ca이 0.78로서 각각의 원소는 비보호성 피막을 형성하는 조건이며, 실제 각 원소의 산화특성 조사결과에 의하면 다공질 산화층을 형성하는 것으로 확인되었다. 하지만 Mg에 단 1wt%의 Ca를 첨기함으로써 합금의 내산화성이 크게 증가한 이유에 대해서는 체적비(R) 외에 단지 또다른 원인이 작용했을 것으로 추측할 뿐 구체적인 기구에 대해서는 해명하지 못한 상태이다. 이는 상기 합금의 산화에 대한 연구가 아직 초보단계이고 계속 연구가 수행중에 있기 때문이며, 또한 Pure Mg 및 Mg합금 전체에 대한 산화이론도 체계적으로 정립되어 있지 않은 상태이기 때문이다.

4. 난연성 Mg합금 설계 및 개발동향

자연발화점과 내산화성이 높고, 대기중에서 용해가 가능하도록 마그네슘합금을 설계하기 위해서는, 용해 및 주조시 dross 및 산화층의 내부조직과 응고후의 합금표면층 조직이 치밀화되도록 조직을 제어해야 한다. 현재 정확한 이론은 확립되어 있지는 않지만 Ca첨가가 용탕 dross의 내부조직을 치밀화하고, 응고된 합금의 표면에 치밀한 CaO또는 CaO+MgO의 조직을 형성하는 것으로 밝혀져 있다. 따라서, 합금설계의 기본개념은 Ca 외에 Mg보다 산화에너지가 크고 안정한 표면층을 형성할 수 있는 원소를 발견하거나, Ca와 함께

첨가했을 경우 더 우수한 난연성을 나타내는 합금원소를 적절히 배합하는 것이다. 지금까지 검토된 바에 의하면, Be과 희토류원소 중 일부가 Ca를 대체할 수 있는 것으로 판단되며, Ca와 함께 Al 또는 Zn 등을 첨가하였을 경우 난연화 특성이 크게 향상되는 것으로 연구결과가 나타나 있다. 난연화를 지향하는 합금의 용해와 주조의 경우에는 용탕이 산소와 접촉하지 않도록 치밀하고 안정한 dross층이 용탕표면에 형성되어야 하므로, 용탕과 산화물의 체적비와 함께 산화물의 성장 방향, 여러 종류의 산화물간의 반응 및 역할규명 등이 선행되어야 한다. 한편, 응고된 합금의 경우에는 표면층의 산화억제효과가 앞의 여러 항목외에도 비평형상 및 석출상의 출현, 입계확산 등과도 밀접한 관계를 가질 수 있다. 예를 들어, 첨가원소의 조합에 의해 표면에 산화층외에 비정질구조의 조직이 형성되거나, 부식 및 확산속도를 저하시켜 줄 수 있는 석출물 또는 원소의 편석등이 나타난다면, 추가적인 효과를 거둘수 있기 때문이다. 그러나, Ca 또는 Be가 첨가된 난연성 주조합금은 기계적성질과 내식성에서 기존합금보다 약간 특성이 떨어지는 것으로 나타나 있으며, 기존의 Mg-Al-Zn계 등에 Ca 등을 소량첨가한 경우에는 약 5~10%정도의 인장강도 및 항복강도가 떨어지는 단점이 있으므로, Ca 원소를 대체하거나 보완할 수 있는 합금설계와 아울러 제조공정에서도 신기술의 도입이 필요한 단계이다.

5. 개발된 난연성 Mg합금의 특성

5.1 Mg-Ca합금의 발화 및 연소특성

그림 1은 Mg-Ca합금에 있어 발화온도(연소시작온도)와 연소온도(연소최고온도)를 Ca첨가량에 따라 plot한 그림이다. Ca를 첨가한 Mg계 2원합금 chip의 자연발화온도는 Ca첨가량 증가에 의해 발화온도가 급격히 상승하다가 Ca첨가량 약 1~2wt%에서 포화되는 경향을 나타낸다. 이와같은 발화온도의 상승 및 포화거동은 Mg중 Ca의 최대고용량이 516°C의 공정온도에서 1.34wt%임을 고려할때, Mg에 고용된 Ca량의 증가에 의해 합금의 발화온도는 상승하고, 고용량 이상의 Ca에 의해 형성되는 Mg₂Ca화합물은 발화온도에 영향을 끼치지 못하기 때문에 발화온도는 포화되는 것으로 해석된다. 합금chip의 발화온도와 같이 연소온도도 Ca첨가량의 증가에 따라 높아지는 경향을 보이다가 발화온

도의 포화가 일어나는 약 1~2wt%Ca에서 연소온도의 증가현상은 포화되고 더 이상의 Ca증가에 의해서는 변화가 없는 경향을 나타낸다. 즉, 발화온도의 변화곡선과 같이 연소온도의 상승 및 포화현상이 동일한 것으로 관찰되었다. 결국 고용량 이상의 Ca첨가에 의해 형성된 Mg₂Ca는 Mg의 발화온도에 영향을 미치지 않았던 결과와 같이 연소온도에도 영향을 미치지 않았던 것으로 판단된다.

5.2 Mg-Ca계 합금의 산화특성(weight law)

Mg의 고온산화를 조사하여 Ca를 함유한 Mg 합금의 산화거동과 비교하기 위해 먼저 순 Mg을 일정한 형태의 시편으로 가공하여 대기중에서 산화시키면서 산화거동을 조사한 결과는 그림 2와 같다. 산화온도 약 300°C에서부터 시편의 중량은 증가하기 시작하다가 약

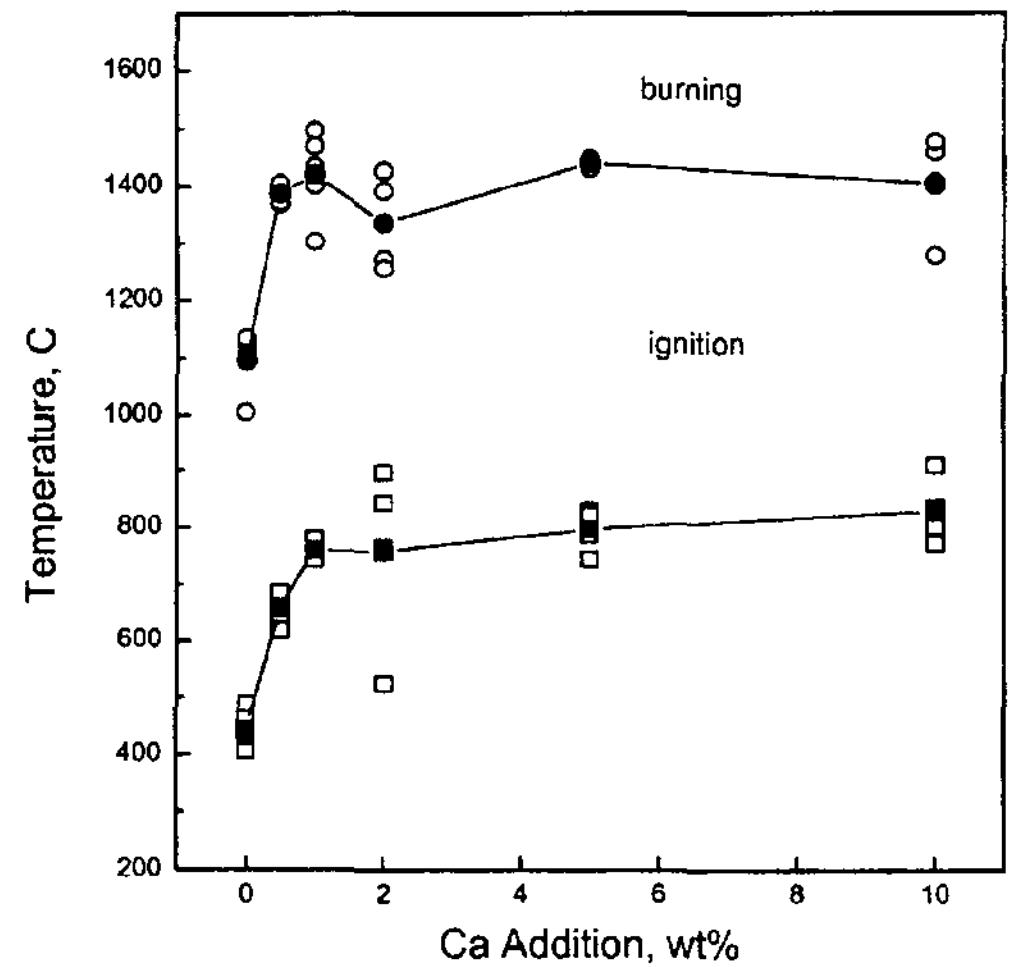


그림 1. Ignition and burning temperature of Mg-Ca alloys.

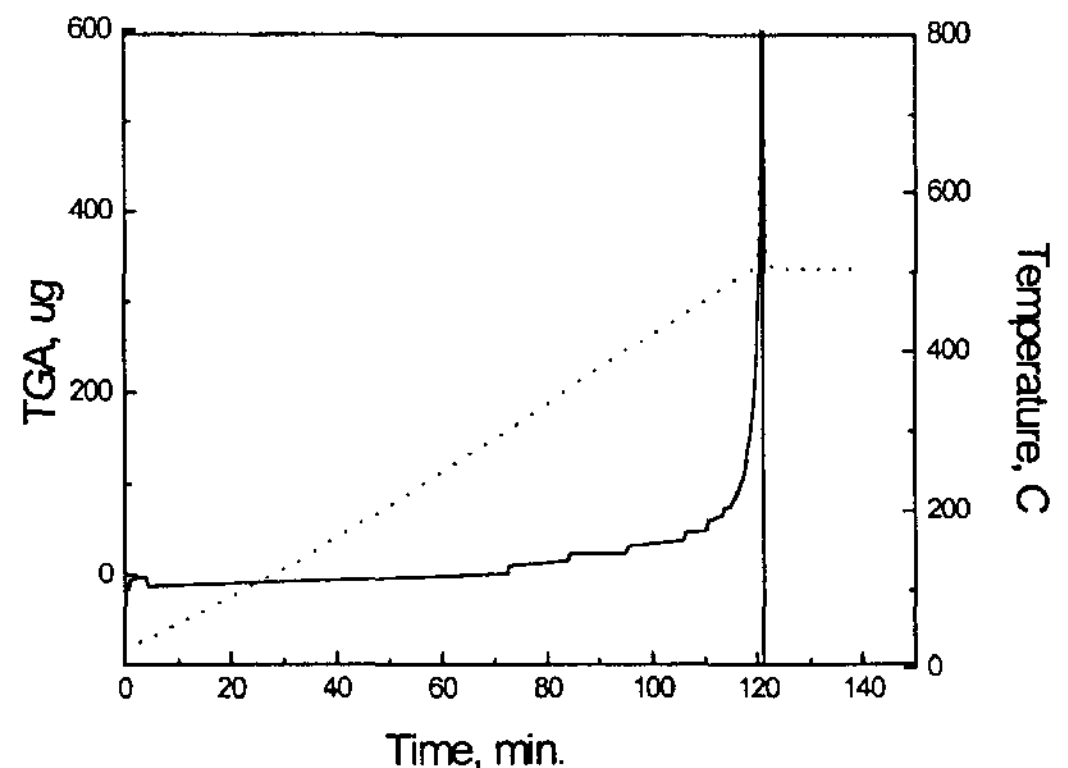


그림 2. TGA result of pure Mg in atmospheric condition.

450°C에서 중량의 증가기울기는 더욱 커지기 시작하고, 산화온도 500°C에서는 급격한 산화 즉, 발화됨으로써 중량변화가 pick을 보이다가 감소하였다. 즉 순 Mg의 고온산화는 약 300°C에서 시작되고, 약 450°C에서 산화속도는 증가하다가 500°C부근에서 발화하였다.

일정한 온도에서 순 Mg과 Ca를 첨가한 합금의 산화거동을 조사한 결과는 그림 3과 같다. 그림 3의 a)는 440°C에서 유지시간의 변화에 따른 순 Mg 및 Mg-Ca합금의 중량변화곡선이다. 440°C는 순 Mg에서도 산화가 거의 진행되지 않았던 온도로서, Ca를 첨가한 합금의 산화거동도 순 Mg의 산화와 동일한 양상을 나타내었다. 그러나 산화온도를 480°C로 증가시킨 b)의 경우, 순 Mg은 거의 직선적인 산화로 변화한 반면, Ca를 첨가한 합금은 첨가한 Ca의 양에 관계없이 중량의 변화가 크지 않았다. 따라서 Ca를 첨가한 합금은 순 Mg에 비해 내산화성이 큰 것으로 볼 수 있으며, 이와같은 내산화성의 원인은 표면에 형성된 CaO의 영향으로 추정된다. 보다 높은 온도인 500°C에서 합금을 산화시킨 경우의 산화거동은 c)와 같다. 순 Mg의 산화

는 480°C의 산화와 비교하여 직선적인 거동은 동일하지만 직선의 기울기가 증가한 반면, Ca를 첨가한 합금은 중량변화가 무시할 수 있을 정도로 적게 나타났다. 즉 Ca를 첨가한 합금은 500°C의 고온산화에서도 중량의 증가가 거의 없는 것으로 보아 표면에 형성된 산화층이 치밀하고 고온에서도 안정하여 보호성피막으로 작용하는 것으로 판단된다.

5.3 Mg-Ca계 합금 산화층의 특성

고온에서 유지시간에 따른 중량변화를 측정하여 산화거동을 조사한 결과, 순 Mg의 산화가 480°C에서부터 직선적인 거동을 나타내지만 Ca를 첨가한 Mg 합금은 500°C까지도 중량변화가 없는 것으로 보아, Ca를 첨가한 Mg은 내산화성이 우수한 것으로 판단하였다.

그림 4는 순 Mg 및 Mg-Ca합금을 polishing한 후 440, 480 및 500°C의 대기중에서 1시간 산화처리한 시편에 대해 표면을 AES survey한 결과로서, 440°C에서 산화시킨 경우(a), 순 Mg 및 Ca를 첨가한 합금

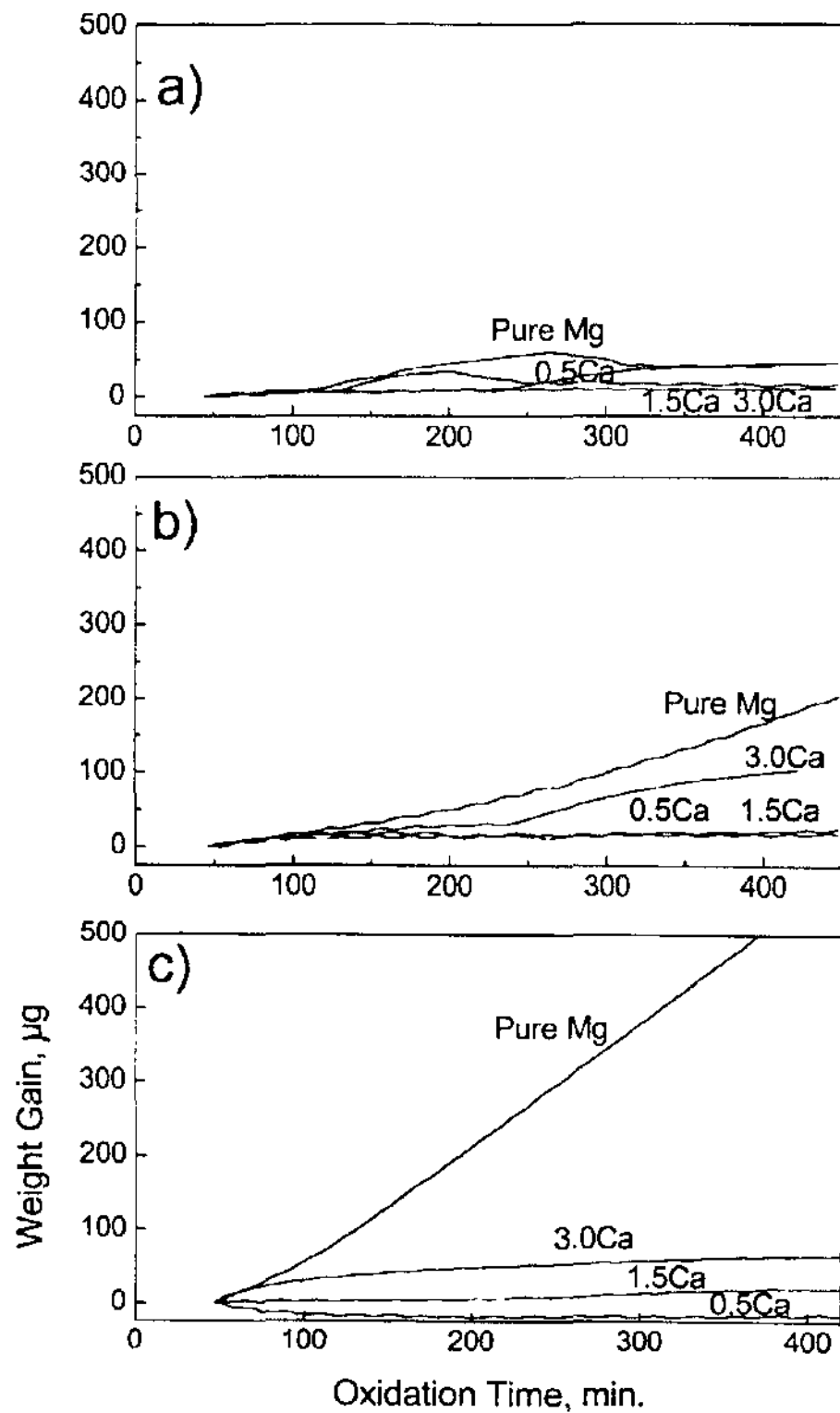


그림 3. Weight gain curves of pure Mg and Mg-xCa alloys at 440°C (a), 480°C (b) and 500°C (c)

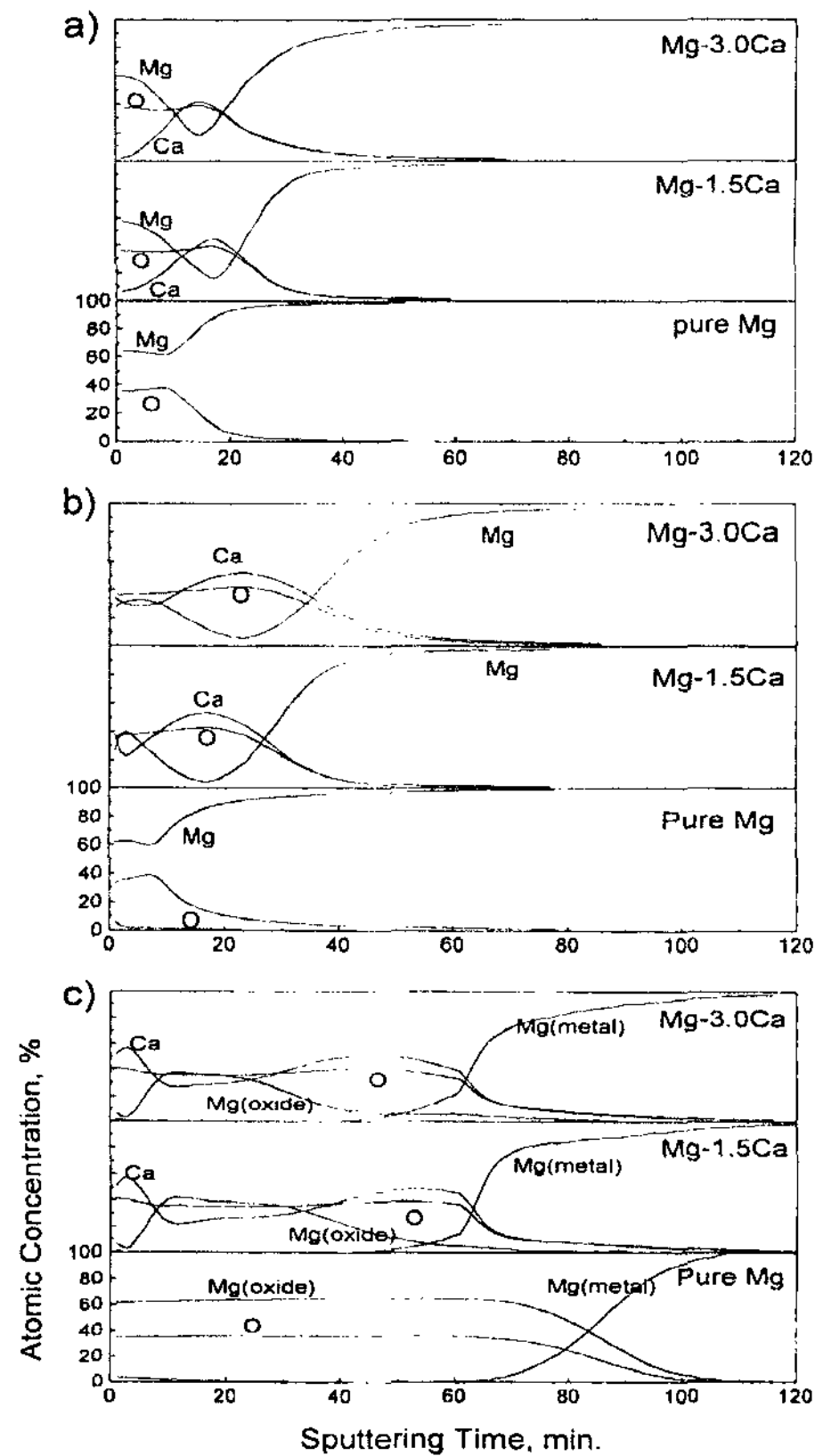


그림 4. AES depth profiles of oxide later oxidized at 440°C (a), 480°C (b) and 500°C (c)

의 산화층에서는 Mg와 O만 확인되는 것으로 미루어 산화층의 표면은 Ca의 첨가유무에 관계없이 MgO층으로 덮혀져 있는 것으로 판단된다. 한편 산화온도를 480°C로 증가시킨 경우(b), 순 Mg의 산화층에서는 Mg와 O가 확인된 반면, Mg-1.5wt%Ca합금 및 Mg-3wt%Ca합금의 산화층표면에서는 Mg와 O 외에 Ca peak가 확인되었다. 산화온도를 보다 증가시킨 500°C(c)에서는 순 Mg의 경우 여전히 MgO로 판단되는 peak만 확인된 반면, Ca를 첨가한 합금의 경우 O peak는 일정한데, Mg peak는 거의 확인되지 않고 Ca peak가 커지는 것으로 보아 합금 산화층의 표면은 전체적으로 MgO층에서 CaO층으로 변한 것으로 볼 수 있다. 이와같이 산화온도가 낮은 440°C에서는 산화층의 표면에 Ca첨가 유무에 관계없이 MgO가 형성되었으나, 산화온도 480°C에서 부터 CaO가 생기기 시작하고 500°C의 산화에 의해 Ca를 첨가한 합금 산화층표면은 완전히 CaO로 변하는 것으로 나타났다.

산화층의 상대적인 두께변화를 살펴보면 산화온도가 증가함에 따라 Ca첨가 유무에 관계없이 산화층은 두꺼워지는 경향이 동일하지만 Ca첨가유무에 따른 변화를 상대적으로 비교해 보면, 산화온도 480°C까지는 Ca를 첨가한 합금의 산화층두께에 비해 순 Mg의 산화층이 약간 얇은 경향을 나타내었으나, 500°C에서는 순 Mg 산화층의 두께증가 보다 급격히 나타난 반면 Ca를 첨가한 합금의 산화층의 두께증가 폭은 크지 않았다. 이와같이 500°C의 고온에서 Ca를 첨가한 합금의 산화층

두께증가가 순 Mg에 비해 억제되는 현상은 AES depth 분석시 sputtering rate를 변화시킨 것을 고려하면 더욱 분명해 진다.

Mg산화층의 sputtering rate가 표준시편인 Ta₂O₅와 동일하다고 가정하고 합금의 산화층 두께를 환산한 결과는 그림 5와 같다. 산화온도 440 및 480°C 에서의 산화층 두께는 Ca를 첨가한 합금의 산화층에 비해 순 Mg의 산화층 두께가 약간 얇은 반면, 산화온도 500°C 에서 순 Mg의 산화층은 급격히 두께가 증가하여 Ca를 첨가한 합금의 산화층에 비해 크게 증가한 것을 알 수 있다.

이와같은 산화층의 두께 차이는 동일한 조건에서 산화시켰을 경우 결국 산화속도의 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 산화가 지속적으로 일어나기 이전의 온도인 480°C 부근까지는 저온산화로서 산화속도가 크지 않고 형성된 산화층이 비교적 보호성 피막으로 작용하기 때문에 산화층의 두께가 얇은 경향을 나타내고, 같은 온도에서 Ca를 첨가한 합금의 산화층과 순 Mg의 산화층의 두께를 비교할 때 비슷하거나 오히려 Ca를 첨가한 합금의 산화층이 두꺼운 경향을 나타내었다. 그러나 고온산화이기 때문에 급격한 두께증가가 일어나는 500°C에서는 순 Mg의 산화층은 MgO로서 보호성 피막으로 작용하지 못하기 때문에 급격히 산화가 진행되는 반면, Ca를 첨가한 합금의 산화층 최표면은 형성된 CaO산화층이 보호성 피막으로 작용하기 때문에 산화층의 두께증가가 지연된 것으로 판단된다.

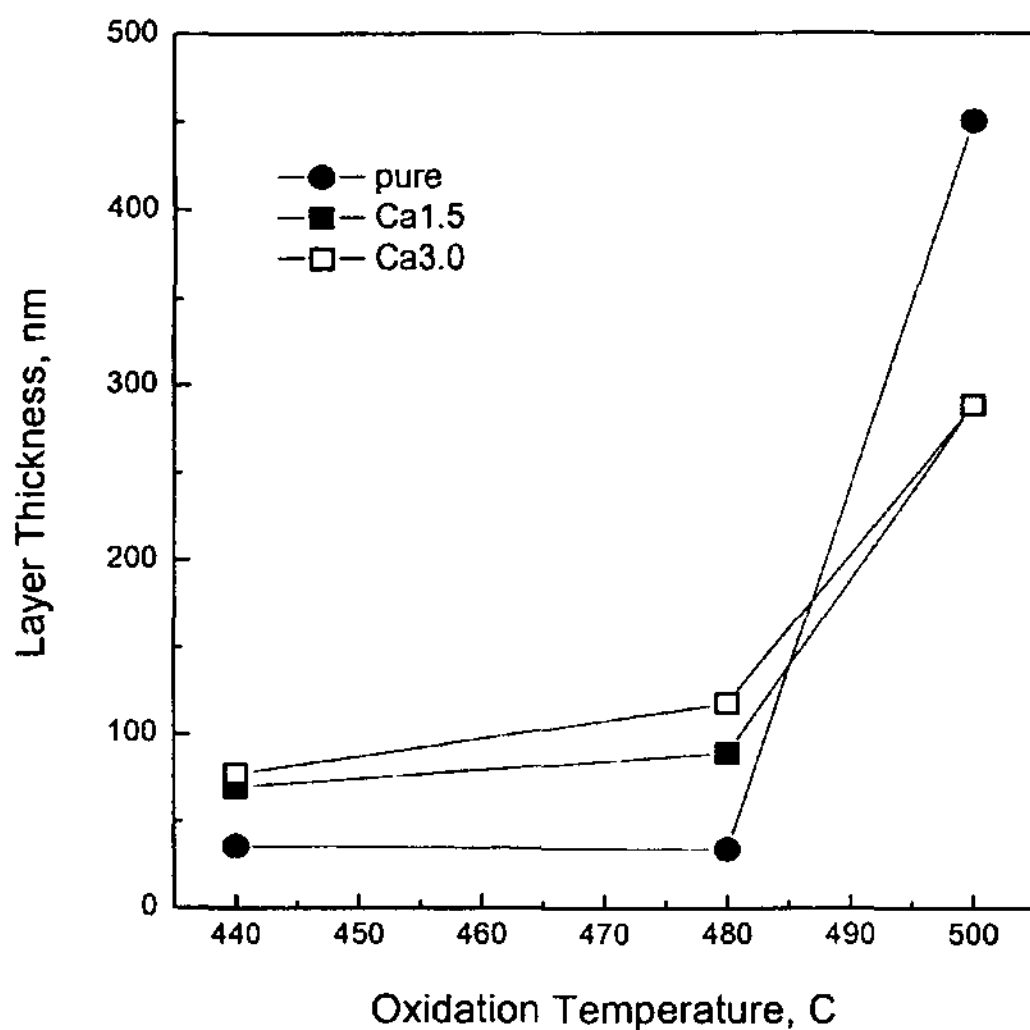


그림 5. Thickness variation of oxide layer on Mg alloys with the increase of oxidation temperatures.

6. 결 론

경량소재로 각광을 받고 있는 Mg합금은 현재 다이캐스팅법이 주생산공정으로 채택되고 있는데, 생산부품의 용도별 비율을 살펴보면 자동차용 cylinder head cover, oil filter case, timing belt cover, steering wheel core 등에 약 70%가 사용되며, computer부품으로 약 10%, 동력기구 약 10%, 기타 10%의 사용분포를 나타내고 있다. 그런데, 경량 Mg합금의 생산수요는 기계적 특성과 내식성이 미흡한 소재 자체의 약점과 제조공정상의 환경부담, 취급상의 어려움, 고가의 원소재가격 등 복합요인에 의해 빠른 성장속도를 보이지 못하고 있다. 그러나, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 난연성 Mg합금이 실용화되면 생산 및 응용분야의 급격한 신장이 가능하며, 응용분야가 고성능 및 고온 재

료분야로 크게 확대되어 항공기 및 우주용 소재분야에서의 응용이 주용도의 한부분이 될 것으로 예상된다. 또한, 난연성 Mg합금은 용해시 flux를 사용할 필요성이 감소될 뿐만 아니라, 재활용시에도 용탕정제의 편리함으로 인하여 공정이 단축되는 장점을 보유하고 있으므로, 실용화가 완료되었을 경우 경량구조재료 및 부품산업에의 기여가 클 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] F. H. Froes, Y. W. Kim, and S. Krishnamurthy : Mater. Sci. Eng., A117 (1989) 19
- [2] G. B. Evans : "Magnesium Technology" The Institute of Metals, London, (1987) 103
- [3] Shotaro Morozumi : J. of Japan Inst. Light Metals, 35 (1986) 453
- [4] D. L. Modike and F. Hehmann : Magnesium Alloy and Their Application, (1992)
- [5] R. S. Busk and Marcel Dekker : Magnesium Products Design, (1987) 259
- [6] H. P. Goddard : The Corrosion of Light Metals, (1967) 257
- [7] W. W. Park and C. J. Choi : Machinery & Materials (State-of-the-Art Report), Vol 6, No. 2 (1994) 38 ~ 45
- [8] Y. W. Kim and B. Y. Hur : J. of Korean Materials Research Society, Vol.7 (1997) 464
- [9] T. S. Srivatsan, Li We and C. F. Chang : J. of Meterials Science, 30 (1995) 1832
- [10] Eberhard E. Schmid, Kersten von Oldenburg and G. Frommeyer : Z. Metal., 81 (1990) 809
- [11] J. W. Cahn, W. B. Hilling and G. W. Sears : Acta. Met., 12 (1964) 1421
- [12] N. B. pilling and R. E. Bedworth : J. Inst. Netals, Vol. 29 (1923) 529-591
- [13] T. E. Leontis and F. N. Rhines : Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., Vol.166 (1946) 265-293
- [14] W. S. Loose : "Corrosion Handbook" Ed. H. H. Uhlig (1948) 670-675
- [15] Siddhartha Das and Hamish L. Fraser : "Light-Weight Alloys for Aerospace Applications" Ed. E. W. Lee, E. H. Chia and N.J. Kim (1995) 151-168
- [16] Jan Halvor Nordien, Sachio Ono, Noburo Masuko and Kemal Nisancioglu : J. Electro Chem. Soc., Vol. 142, No. 10 (1995) 3320-3322
- [17] US patent : 4, 543, 234
- [18] Japanese Patent : 1994-49552 [opened]
- [19] M. Sakamoto and S. Akiyama : Proc. 4th Asian Foundry Congress, Boardbeach, Australia (1996) 467-476
- [20] M. Sakamoto, S. Akiyama, T. Hagio and K. Ogi : J. of Meterials Science, vol.69, No.3 (1997) 227-233