

Al 合金熔湯의  $C_2Cl_6$  錠劑 - 脫가스에 의한 Mg의 損失

\* 李 珍 衡

A Study on the Mg - Loss of Al - Alloy Melt by  $C_2Cl_6$ -  
Tablet Degassing

Zin-Hyoung LEE

Foundry Technology Center, Korea Advanced Institute of Science Technology  
Seoul, Korea

Abstract

The Mg-loss of AlSi 7% melts containing from 0 to 0.8% Mg during the Hexachloroethane tablet degassing was investigated. The results of the experiment was discussed in view of the free energy change and kinetics of  $MgCl_2$  formation.

The melts with Mg content less than 0.5% showed a Mg-loss proportional to Mg-content, while it was constant at about 24% of the weight of tablets, when Mg content of the melt became more than 0.5%.

The rate of Mg-loss was drastically reduced, when the amount of tablets used at a time increased over a certain limit for a given melt quantity.

1. 緒 論

알루미늄합금에 있어서 마그네슘은 자주 쓰이는 합금元素로 Al-Mg系合金 외에도 Al-Si, Al-Cu, Al-Zn系 鑄造合金에서 少量의 Mg이 첨가되면 機械的 성질이 크게 달라진다. 例로 AlSi 9.5% T6合金에서 Mg 함량이 0.1%에서 0.4%로 증가함에 따라 인장강도는  $19kg/mm^2$ 에서  $29kg/mm^2$ 로 증가하고, 伸率は 5%에서 1%로 감소한다. 1)

이러한 이유에서 各國의 規格에서도 高強度 Al合金에 첨가되는 Mg 함량을 아주 좁은 範圍內에서 규제하고 있다.

Al合金熔湯은 鑄入前에 보통 塩素나 塩素를 방출하는 塩化物(대부분  $C_2Cl_6$ )로 脫가스處理를 하고, 이때 熔湯中의 Mg이  $MgCl_2$ 로 變化하여

Mg 손실이 發生한다. Hornung<sup>2)</sup>에 의하면 AlMg 3% 熔湯을 塩素로 脫가스할 境遇 통과한 塩素가스 무게의 34%에 해당하는 Mg 손실이 發生한다. 이것은  $MgCl_2$  中의 塩素에 對한 Mg의 무게%에 해당하므로 즉 통과한 塩素의 대부분의 Mg와 반응하여  $MgCl_2$ 로 나오는 셈이다.

또한 Lagowski<sup>3)</sup>는 Mg이 0.5~1.0% 함유된 Al 熔湯으로 여러가지 脫가스處理를 하여 이때 發生하는 Mg 손실을 研究하였다. 그 結果에 依하면 Mg 손실은 脫가스劑의 處理量에 비례하나 脫가스劑의 種類와 處理溫度에 따라 그 程度가 상당히 다르고 Mg 함량에는 無關하였다.

AlMg 1% 熔湯으로 실험한 다른 문헌에서는<sup>4)</sup> Mg 손실이 통과한 塩素무게의 17~32%로 크게 變動하고 있고, 이것은 實驗에 쓰인 熔湯이 500g

으로 너무 적은데 起因하는 듯하다.

Mg 함량이 적은 합금에서는 Mg의 규제범위가 좁기 때문에 脱가스時에 發生하는 少量의 Mg 손실도 중요하고, 특히 即席 分析裝置가 없는 境遇에는 이것을 계산하여 적정량의 Mg을 보충해 줄 必要가 있다.

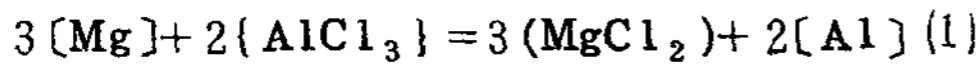
Mg 함량이 아주 적은 境遇에 관한 研究報告는 문헌상에서 찾아 볼 수 없었고 또한 Mg이 多量(0.5% 이상)인 境遇의 結果가 그대로 적용되지 않을 것이 豫見되므로 本實驗에서는 實用度가 높은 AlSi 7% 합금을 採択해서 Mg 함량이 少量인 境遇에 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 錠劑에 依한 脱가스時 發生하는 Mg 손실에 관해서 研究하였다.

## 2. 理論的 檢討

脱가스 錠劑의 主成分을 이루는 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>는 알루미늄 熔湯內의 高温에서 Cl<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>Cl로 分解하고 Cl<sub>2</sub>는 주위의 Al과 즉각 AlCl<sub>3</sub>(승화점 180°C)로 반응하여 氣體가 된다.

熔湯溫度가 720°C 정도에선 Hexachloroethane의 약 30%가 塩素로 分解되어 AlCl<sub>3</sub>가 된다.<sup>5)</sup>

AlCl<sub>3</sub>와 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>의 氣泡는 熔湯內에서 浮上하면서 溶解되어 있는 水素를 흡수하고 또한 Mg과 만나게 되면 다음과 같은 반응을 하게 된다.



이때 MgCl<sub>2</sub>는 융점이 714°C로 보통의 脱가스溫度에서 液体로 存在하여, 脱가스 錠劑內에 다른 塩이 있으면 MgCl<sub>2</sub>가 이와 결합하여 융점이 더 낮아질 수도 있다.<sup>3)</sup> 위 반응식에서 [ ]는 溶液狀態에 있는 것을, { }는 氣體, ( )는 液体로 存在하는 것을 의미한다.

반응식(1)의 自由에너지 變化量 ΔG는

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{a^3 MgCl_2 \cdot a^2 Al}{a^3 Mg \cdot a^2 AlCl_3} \quad (2)$$

이고 여기서 ΔG<sub>T</sub><sup>°</sup>는 溫度 T에서 순수한 物質間의 반응時 自由에너지 變化量이다.

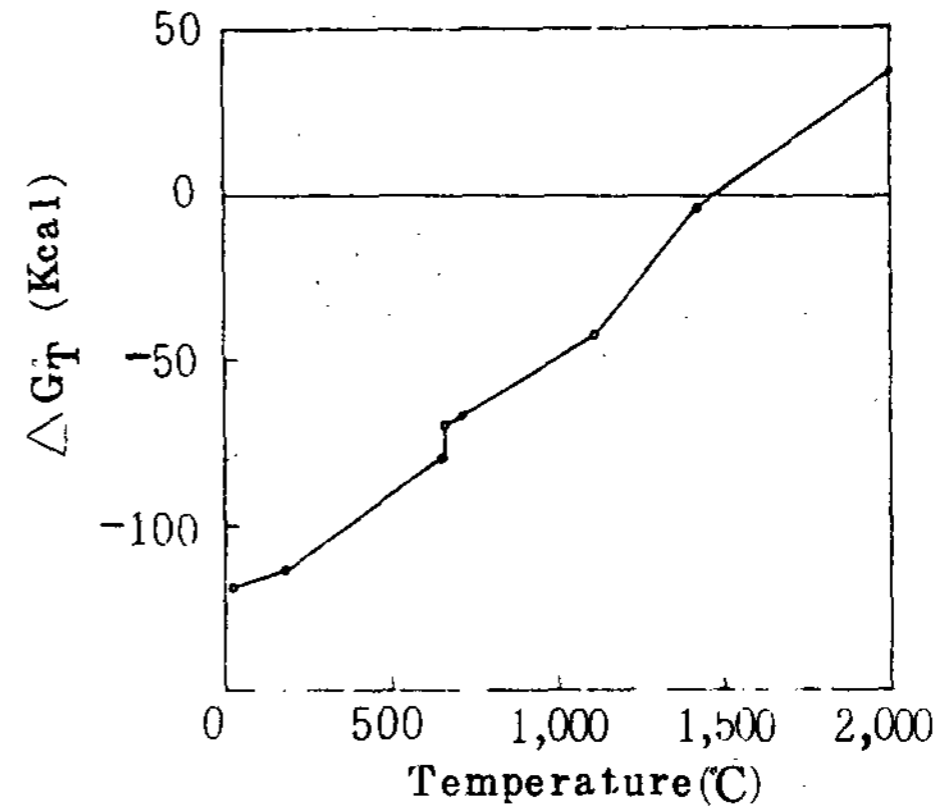


Fig. 1 Change of free energy ΔG<sub>T</sub> by reaction 3Mg + 2AlCl<sub>3</sub> = 3MgCl<sub>2</sub> + 2Al vs temperature

ΔG<sub>T</sub>는 各物質의 熱力學的 데이터를 써서 계산할 수 있고<sup>2)</sup> 溫度에 따른 이것의 變化는 Fig. 1과 같다.

MgCl<sub>2</sub>는 거의 순수한 液体狀態로, AlCl<sub>3</sub>도 거의 1기압의 氣體로 存在하므로 그 활성도 a는 각각 1이고, 또한 少量의 Mg의 變化에 主成分 Al의 활성도는 1에 가까운 크기로 별로 變하지 않는다.

少量의 Mg 함량의 變化에 따른 식(2)의 ΔG<sub>T</sub>의 變化를 보기 위해선 Mg의 mol fraction N과 활성도의 關係를 알아야 한다. Al-Mg 二元系의 800°C에 있어서의 Mg의 partial molar free energy<sup>6)</sup>를 써서 Mg의 활성도를 계산하여 Fig. 2에 표시하였다.

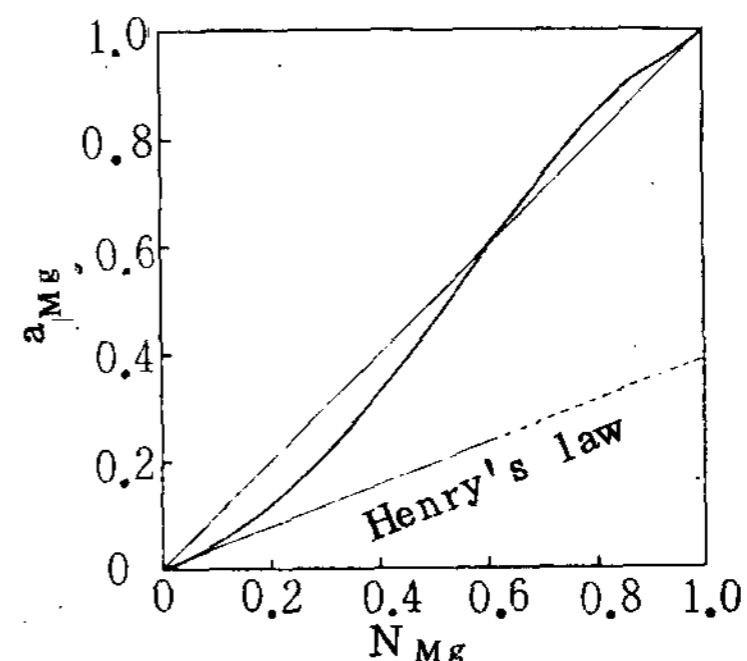


Fig. 2 Activity of Mg in Al-Mg system at 800°C

Mg 농도가 희박한 範圍에선 Henry의 法則이 적용하고 이때의 Mg의 活性도는 그림에서 약

$$a_{Mg} \cong 0.39 N_{Mg} \quad (3)$$

이다. 730°C에서의 活性도도 800°C에서와 거의 비슷하다고 가정하면, 兩溫度사이에서는 식(2)와 (3)에서

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ - 3RT \ln(4.3 \times 10^{-3} m) \quad (3)$$

이다. 단  $m$ 은 Mg의 重量%이고  $m \leq 1\%$  일 때  $N_{Mg} \cong 0.011 m$ 이다. 730°C와 800°C에서 식(3)의 關係를 Fig. 3에 나타냈다.

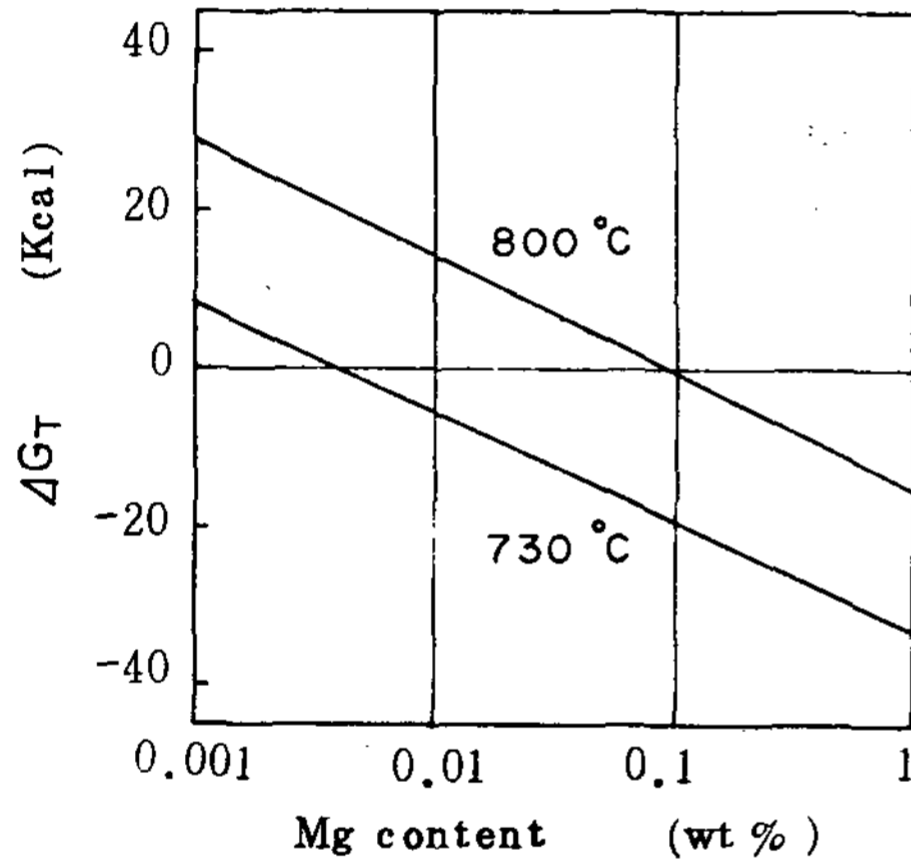


Fig. 3  $\Delta G_T$  of reaction(1) vs Mg content at 730°C and 800°C

Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이  $\Delta G_T$ 가 +가 되는 Mg 함량은 730°C에선 약 0.005% 이하이나 800°C에선 0.1% 이하이고 이 경우에는 [Mg]이 {AlCl<sub>3</sub>}에 의하여 (MgCl<sub>2</sub>)로 반응하지 않는다. 그러나 Mg 함량이 이 經濟值보다 많아지면 이 반응에 의한 自由에너지는 감소하고 따라서 (MgCl<sub>2</sub>)의 生成이 可能해 진다. 그러나 이 반응의 activation energy의 크기를 알 수는 없으나 自由에너지의 감소량이 이것에 가까운 範圍, 즉 Mg 함량이 적은 範圍에선 반응속도가 느려서 Mg 손실이 적을 것이다.

上記한 熱力學的 問題外에도 MgCl<sub>2</sub>의 生成에 있어서 AlCl<sub>3</sub> 氣泡가 浮上하는 동안 溶湯中の Mg 원자와 만나는 횟수도 고려되어야 한다. 氣泡의 半

徑을  $r$  cm라고 할 때 이중의 AlCl<sub>3</sub> 分子數는 약  $10^{19} r^3$  이고, 이 氣泡가  $m\%$  Mg의 溶湯을 10 cm 浮上하면서 만들 원통형의 表面積에 있을 원자中 Mg 원자의 數는 약  $10^{15} r m$ 이다. 溶湯中の 원자의 活性도가 커서 이 원통의 表面積에서 상당히 멀리 떨어져 있는 Mg 원자도 氣泡와 만나게 될 것이므로 실제 氣泡와 만나는 Mg 原子의 數를  $10^{15} r^3 A$ 로 표시하고  $10^{19} r^3$ 과 비교하자 보자. 여기서 주목할 점은  $r$ 이 아주 큰 역할을 하는 것과  $m$ 도 영향을 미치는 점이다.

AlCl<sub>3</sub> 分子數  $10^{19} r^3$ 보다 Mg 원자와 만나는 數  $10^{15} r m A$ 가 큰 範圍에서는 Mg 손실이  $m$ 의 變化에 별로 무관하고 통과하는 가스량에만 비례할 것이나 그 반대인 경우에는 Mg 손실이  $m$ 에도 비례할 것이다.

### 3. 實驗方法

99.7% Al 地金과 金屬 Si를 써서 AlSi 7% 裝入地金 (Si 6.8%, Mg 0.004%) 80 kg을 300번 煨연도가니 爐에서 만들었다. 脫가스 實驗時에는 이중 2 kg씩을 1회 裝入量으로 하여 電氣抵抗 爐에서 熔落시켰다. 이때의 도가니는 10번 煨연도가니를 使用하였으며 熔落後 720°C가 되면 Mg을 Al 박지에 써서 찢어 넣고 2分 정도 유지하며 가볍게 저어 주었다. Mg의 첨가량은 0.05%와 0.8% 사이에서 變化시켰다.

脫가스제로는 國內에서 보편적으로 쓰이는 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> 錠劑를 溶湯量의 0.3%, 0.5% 또는 1.0%가 되게 덩어리를 작게 하여 溶湯溫度 730°C에서 플런저로 溶湯에 깊이 찢어 넣었다. 脫가스처리에는 약 2分 정도 소요되었고 이때 溶湯溫度는 10~20°C 정도 下落하였다. 5~10分 정도 대기후 시편을 주입하였으며, 鑄入溫度는 약 720°C였다. 脫가스處理 前과 後에 Mg 분석시편을 채취하여 Mg 함량을 분석 비교하였다.

### 4. 實驗結果 및 考察

溶湯에 少量의 Mg을 Al 박지에 써서 浸透시켜서 첨가할 경우의 회수율은 거의 100%에 가까웠다.

脱가스時에 發生하는 Mg의 손실량과 脱가스前 Mg 함량의 관계를 Fig.4에 또한 脱가스錠劑의 投入量과의 관계를 Fig.5에 표시하였다.

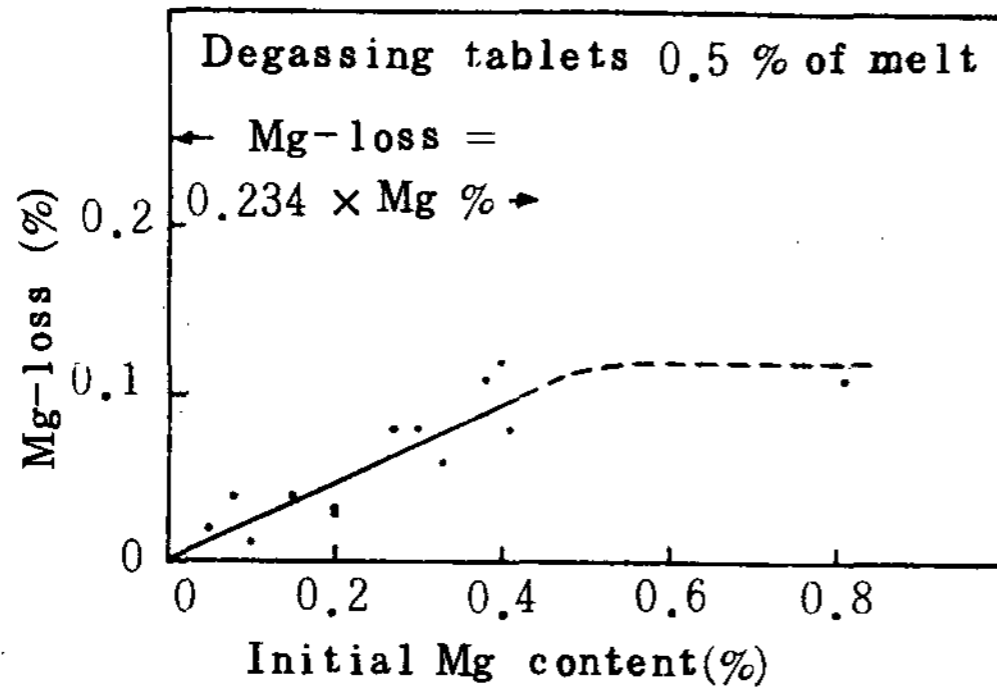


Fig.4 Mg-loss during degassing with  $C_2Cl_6$ -tablets vs initial Mg content

Fig.4에 나타난 바와 같이 Mg 초기 함량이 약 0.5%가 될 때까지는 Mg 손실량이 Mg 함량에 비례하고 그 이상에서는 거의 0.12%로 일정하였다. Mg이 0.5%까지의 점들을 近似式으로 표시하면, (Mg 손실 = 0.234 × 초기 Mg 함량)과 같다.

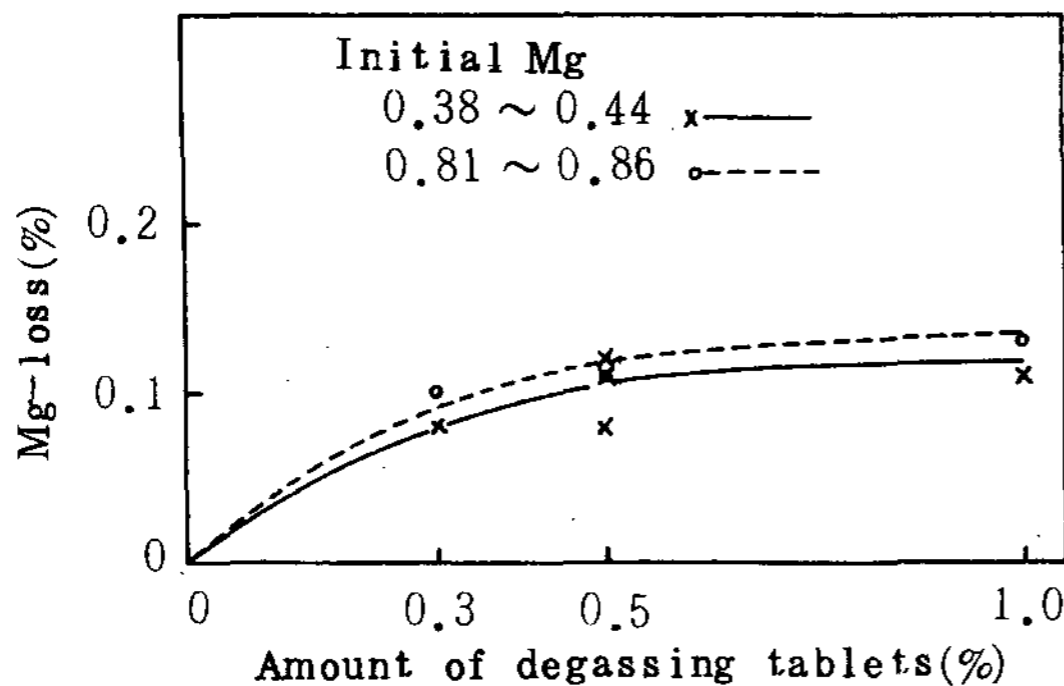


Fig.5 Mg-loss vs amount of degassing tablets

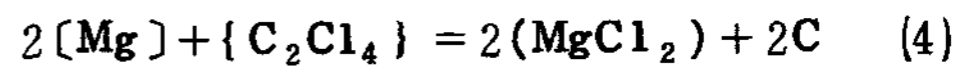
脱가스劑의 一回投入量을 점차 증가시킬 境遇의 Mg 손실은 Fig.5와 같이 投入量이 처음 0.3%까지는 거의 비례하여 증가하나 0.5% 이상이 되면 Mg 손실의 增加率은 크게 떨어진다.

Fig.5에서 초기 Mg 함량이 약 0.4% 및 0.8% 일 때에 脱가스劑 0.5% 처리時의 Mg 손실은 각각 약 0.1% 및 0.12% 정도이고, 이것은 Fig.4에서도 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

理論的 檢討에서 기대했던 바와 같이 Mg 함량이 0.5% 이하로 적어지면 脱가스時의 Mg 손실은 脱

가스劑의 量뿐만 아니라 Mg 함량에 따라서도 달라진다. 이 결과는 다른 文献<sup>2,3,4</sup>)에서는 確認하지 못한 사실이고, 그 理由는 그들이 實驗한 合金의 Mg 함량이 모두 0.5% 이상이었기 때문인 것으로 推測된다.

$C_2Cl_6$ 가 모두  $C_2Cl_4$ 와  $Cl_2$ 로 一次分解되었을 때  $Cl_2$  무게는  $C_2Cl_6$  무게의 30%이고 이  $Cl_2$ 가  $AlCl_3$ 를 거쳐 결국 모두  $MgCl_2$ 가 되었다고 한다면 Mg 손실은  $C_2Cl_6$  무게의 약 10%에 해당한다. 脱가스劑를 0.5% 處理했을 경우  $AlCl_3$ 에 의한 Mg 손실은 最大로 약 0.05%까지 可能하나, 實際로 Mg 손실이 이 이상 發生할 수 있는 것은 Mg과  $AlCl_3$ 와의 반응 以外에 Mg과  $C_2Cl_4$ 와의 반응도 동시에 일어나기 때문인 것으로 推測된다.



반응식(1)과(4)에 依하여  $C_2Cl_6$  中の 모든 塩素가 결국 Mg과 반응하여  $MgCl_2$ 가 될 경우의 Mg 손실은  $C_2Cl_6$  무게의 30% 정도된다. 즉 0.5% 脱가스劑로 處理한 경우 이중 약 90%를  $C_2Cl_6$ 라고 볼 때<sup>3</sup>) Mg 손실은 最大로 약 0.13%까지 發生할 수 있다. Fig.4에서 Mg 손실이 약 0.12%로 더 이상 增加하지 못한 것은 投入한  $C_2Cl_6$  中の 모든 塩素가 Mg과 반응하였기 때문이다. 이 경우에는 氣體狀態로 熔湯을 빠져 나올 成分이 없고 또한 脱가스 實驗時에 熔湯表面으로 빠져나오는 氣泡를 관찰할 수 없었던 사실과 잘 일치한다.

Mg이 0.5%에서 점차 감소하면 Mg과 반응하지 않고 氣體狀態로 빠져나오는 塩素化合物( $C_2Cl_4$ 와  $AlCl_3$ )의 量이 增加한다. 이것은 우선 熔湯 中の Mg이 감소하여 氣泡와 接觸하여 반응할 수 있는 기회가 줄어들기 때문일 것이다.

Fig.5에서 1회에 投入하는 脱가스 錠劑의 量이 增加함에도 Mg 손실은 이에 비례하여 增加하지 않는 이유는 發生하는 氣泡의 크기와 數에 原因이 있다. 즉 큰 錠劑를 熔湯에 投入하면 초기에는 錠劑의 表面에서  $AlCl_3$  및  $C_2Cl_4$ 의 작은 氣泡가 發生하다가 점차 錠劑内部의 溫度가 增加하면  $C_2Cl_6$ 의 分解反應이 격렬하게 일어나고 氣泡가 커진다.

2 章에서 考察했던 바와 같이 氣泡가 커지면 氣泡 內 分子가 熔湯中의 Mg 과 만나서 反應할 기회는 크게 감소한다. 또한 單位時間當 氣泡의 發生量이 증가하고 이것들이 局部的으로 치중되어 격렬하게 浮上한다면 各 氣泡의 反應效率도 자연히 떨어질 것이다. 따라서 錠劑의 크기가 또는 一回投入量이 어느 이상으로 커지면 Mg 손실은 별로 더 증가하지 않고, 동시에 脫가스의 效率도 감소한다. 效果的인 脫가스를 하기 위해선 주어진 熔湯의 量에 適當한 크기와 量의 錠劑를 여러번 投入하는 것이 좋다.

Fig. 5 에서 脫가스錠劑를 0.3% 投入하였을 때의 Mg 손실은 投入한 錠劑무게의 33%까지 發生하는데, 이것은  $C_2Cl_6$  의 塩素에 의한 손실以外에 熔湯中에 浮遊하던  $MgAl_2O_4$  산화물이 초기에  $MgCl_2$  와 같이 浮上하여 物理적으로 제거되기 때문이다.  $MgAl_2O_4$  는 습식분석時에 Mg 함량으로 들어간다.

## 5. 結 論

O에서 0.8%사이의 Mg 을 함유한 AlSi 7% 合金에서 Hexachloroethane ( $C_2Cl_6$ ) 錠劑에 의한 脫가스時에 發生하는 Mg 손실에 関하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 初期 Mg 함량이 0 ~ 0.5% 사이에서는 일정한 量(熔湯의 0.5%)의 脫가스劑를 使用하였

을 時 Mg 손실은 그함량에 비례한다. 본 實驗과 같은 조건 하에선 ( $Mg$  손실 =  $0.234 \times Mg\%$ ) 의 近似式이 成立한다.

2) 初期 Mg 함량이 0.5% 以上되면 Mg 손실은 거의 一定하고 그量은 投入한 脫가스錠劑무게의 약 24%에 해당한다.

3) 脫가스 錠劑의 一回 投入量이 어느 정도 以上으로 커지면 氣泡의 反應效率이 떨어지고 Mg 손실의 增加幅도 아주 작아진다.

## 參 考 文 獻

1. U. Hielscher, H. Arbenz, H. Dieckmann : Giesserei 53 (1966) 125
2. K. O. Hornung : Giesserei Techn-wiss. Beihefte 18 (1966) 231
3. B. Lagowski : AFS Transactions 77 (1969) 205
4. 岩尾修, 山田始 : 輕金屬 Vol. 16, No. 1 (1966) 5
5. K. Strauss : "Applied Science in the Casting of Metals" Pergamon Press, Oxford (1970) 267
6. C. J. Smithells : "Metals Reference Book" 5 ed. Butterworth, London (1976) 200