



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.

C22B 26/22 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년06월14일

(11) 등록번호

10-0727502

(24) 등록일자

2007년06월05일

(21) 출원번호	10-2002-7000054	(65) 공개번호	10-2002-0065466
(22) 출원일자	2002년01월03일	(43) 공개일자	2002년08월13일
심사청구일자	2006년03월23일		
번역문 제출일자	2002년01월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2001/009899	(87) 국제공개번호	WO 2001/83836
국제출원일자	2001년03월28일	국제공개일자	2001년11월08일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 이스라엘, 인도네시아, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터아키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 안티구와바부다, 알제리, 벨리제, 인도, 모잠비크, 콜롬비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

60/202,169

2000년05월04일

미국(US)

09/780,256

2001년02월09일

미국(US)

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캠파니

미국 55144-1000 미네소타주 세인트 폴 쓰리엠 센터

(72) 발명자

밀브라쓰, 딘, 에스.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

오웬스, 존, 지.

미국55133-3427미네소타주세인트폴피.오.박스33427

(56) 선행기술조사문헌  
DE19747002 GB192238

심사관 : 이성렬

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 플루오로카본을 이용한 용융 마그네슘 차폐 가스

## (57) 요약

본 발명은 용융 마그네슘을 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함하는 기상 혼합물과 접촉시킴으로써 용융 마그네슘의 발화를 방지하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

## 청구항 1.

용융 마그네슘을 제공하고, 이 마그네슘을 퍼플루오로케톤, 헤드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함한 기상 혼합물에 노출시키는 것을 포함하는, 용융 마그네슘이 공기 중 산소와 반응하는 것을 막기 위한 용융 마그네슘의 처리 방법.

청구항 2.

작제

청구항 3.

삭제

#### 청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

작제

### 청구항 7.

(a) 용융 마그네슘을 제공하고;

(b) 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함한 기상 혼합물과 상기 마그네슘을 접촉시키고;

(c) 상기 마그네슘의 표면 상에 막을 형성하는 것

을 포함하는, 노출면을 포함하는 용융 마그네슘이 공기 중의 산소와 반응하는 것을 막기 위한 방법.

**청구항 8.**

삭제

**청구항 9.**

삭제

**청구항 10.**

삭제

**청구항 11.**

삭제

**청구항 12.**

삭제

**청구항 13.**

삭제

**청구항 14.**

마그네슘과 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함한 기상 혼합물과의 반응에 의해 형성된 보호막이 용융 마그네슘의 표면 상에 형성되어 있는, 용융 마그네슘.

**청구항 15.**

삭제

**청구항 16.**

삭제

**청구항 17.**

삭제

**청구항 18.**

용융 마그네슘과 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본과의 반응 생성물을 포함하는 막이 고형 마그네슘의 표면 상에 형성되어 있는, 고형 마그네슘.

**청구항 19.**

삭제

**청구항 20.**

삭제

**청구항 21.**

삭제

**청구항 22.**

삭제

**청구항 23.**

퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함하는 기상 혼합물을 용융 마그네슘 표면과 접촉시키는 것을 포함하는, 마그네슘 표면 상의 불을 예방 또는 진화하는 방법.

**청구항 24.**

삭제

**청구항 25.**

삭제

**청구항 26.**

삭제

**명세서****기술분야**

본 발명은 용융 마그네슘을 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함하는 기상 혼합물과 접촉시킴으로써 용융 마그네슘의 발화(ignition)를 방지하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 마그네슘 표면 상에 형성된 막을 포함하는 용융 마그네슘 및 고형 마그네슘에 관한 것이다. 이 막은 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본과 용융 마그네슘과의 반응 생성물로 구성된다. 고형 마그네슘은 이그노트(ignot) 또는 주물(casting)의 형태로 존재할 수 있다. 본 발명은 또한 마그네슘 표면과 상술한 기상 혼합물을 접촉시킴으로써 마그네슘 표면 상의 불을 진화시키는 것에 관한 것이다.

**배경기술**

마그네슘 (또는 그의 합금)으로 만들어진 성형품은 자동차와 항공 우주 산업에서의 부품으로서 용도가 점점 증가하고 있다. 이들 성형품은 대체로 주조 공장에서 제조되는데, 주조 공장에서는 마그네슘을 도가니에서 1400°F (760°C)만큼 높은 온도로 가열하여 용융 상태로 만들고, 수득된 용융 마그네슘을 주형 또는 금형으로 쏟아부어 이그노트 또는 주물을 형성한다. 상기 주조 공정동안, 반응성 금속과 공기 중의 산소 사이에서 일어나는 자발적인 발열 반응을 방지하기 위해 대기로부터 마그네슘의 보호는 필수적이다. 공기로부터의 보호는 또한 반응성 마그네슘 증기가 용융 금속조로부터 주조 장치의 저온 부분으로 승화하는 경향을 최소화하기 위해서도 필요하다. 두 경우에서, 극도로 뜨거운 마그네슘 불꽃은 공기 중에 노출된 지 수초 이내에 상당한 물성 손상과 함께, 가장 비극적으로는, 사람에게 중상을 입히고 사람의 목숨을 앗아가는 결과를 낳을 수 있다.

용융 마그네슘의 공기 중으로의 노출을 최소화하기 위한 각종 방법이 연구되었다. 문헌 [J. W. Fruehling 등,

*Transactions of the American Foundry Society, Proceeding of the 73<sup>rd</sup> Annual Meeting, May 5-9, 1969, 77* (1969)]을 참조하라. 용융 마그네슘을 공기로부터 효율적으로 분리하는 가장 실행 가능한 두 가지 방법은 염 용제(salt flux)의 사용과 차폐 가스 (때로는 "보호 대기"라 함)의 사용이다. 염 용제는 마그네슘 용융 온도에서 유체인데, 이것은 마그네슘 표면 상에 얇은 불침투성 막을 효율적으로 형성하여, 마그네슘이 공기 중의 산소와 반응하는 것을 막는다. 그러나, 염 용제의 사용은 몇 가지 결함을 보여준다. 첫째, 용제막 자체는 대기 중에서 산화하여 두꺼운 옥시클로라이드 침착물로 경화되며, 이것은 쉽게 갈라져서 용융 마그네슘을 대기에 노출시킨다. 둘째, 염 용제는 전형적으로 흡습성을 가지며 따라서 부식을 유발할 수 있는 염 내포물을 금속 표면에 형성할 수 있다. 셋째, 용제로부터 나온 연기와 먼지 입자는 주조 공장에서 철금속에 심각한 부식 문제를 야기시킬 수 있다. 넷째, 도가니의 바닥에 염 슬러지가 형성될 수 있다. 다섯째, 그리고 그 중에서도 특히, 주조 마그네슘 성형품의 표면으로부터 이러한 용제의 제거가 어려울 수 있다.

그 결과, 불활성 용융 마그네슘에 염 용제를 사용하는 쪽에서 차폐 가스를 사용하는 쪽으로 변화하고 있다. 차폐 가스는 불활성 차폐 가스와 반응성 차폐 가스의 두 가지 유형 중 하나로 기술될 수 있다. 불활성 차폐 가스는 무반응성 (예, 아르곤 또는 헬륨) 또는 저반응성 (예, 용융 마그네슘과 천천히 반응하여  $Mg_3N_2$ 를 형성하는 질소)일 수 있다. 불활성 차폐 가스가 효과적이기 위해서, 금속의 발화 가능성을 최소화하기 위해 필수적으로 공기를 배제해야 한다. 즉, 계는 필수적으로 밀폐되어야 한다. 이러한 밀폐된 계를 이용하기 위해서는, 작업자들이 거추장스러운 자급식 호흡 장치를 갖추거나, (예컨대 원격제어를 이용하여) 공정 영역 공간의 바깥에 있어야만 한다. 불활성 차폐 가스의 또 다른 한계는 이들이 용융 금속의 승화를 방지할 수 없다는 것이다.

반응성 차폐 가스는 담체 가스 (보통은 주위 공기) 중에서 저농도로 사용되는 가스로서, 용융 마그네슘의 표면에서 용융 마그네슘과 반응하여 거의 눈에 보이지 않는 열역학적으로 안정한 막을 생성하는 가스이다. 이러한 밀착막을 형성함으로써, 공기 중의 산소는 용융 마그네슘 표면으로부터 효율적으로 분리되어, 금속 발화를 방지하고 금속 승화를 최소화한다.

용융 마그네슘을 발화로부터 보호하기 위한 목적으로 각종 반응성 차폐 가스의 사용은 일찍이 1920년대 후반부터 연구되었다.  $CO_2$ 를 함유하는 대기는 무해하고 경제적임에도 불구하고 650°C에서 1 시간 이상동안 발화를 방지할 수 있는 보호막을 마그네슘 표면 상에 형성한다. 그러나, 형성된  $CO_2$ -기재 막은 형태가 분명하지 않고 불안정하며 (특히 짙은 대기가 존재할 때), 그 결과 마그네슘 표면을 주위 산소로부터 거의 보호하지 못한다. 사실상,  $CO_2$ 는 반응성 차폐 가스라기보다는 불활성 차폐 가스와 유사하게 작용한다.

$SO_2$ 는 용융 마그네슘과 반응하여 마그네슘 옥시슬피드의 거의 눈에 보이지 않는 얇은 막을 형성하기 때문에, 과거에 반응성 차폐 가스로서 연구되었다.  $SO_2$ 는 비용 면에서 저렴하고 용융 마그네슘을 발화로부터 보호하는데 있어서 1% 미만 수준에서 효과를 나타낸다. 그러나,  $SO_2$ 는 독성이 매우 강하고 그 결과 작업자들을 노출로부터 보호하기 위해 중요한 수단을 필요로 한다 (허용가능한 노출 수준은 부피기준으로 겨우 2 ppm이거나 5 mg/m<sup>3</sup>이다).  $SO_2$ 와 관련된 또다른 문제점은 습한 공기 중에서 그것이 물과 반응하여 고부식성 산 ( $H_2SO_4$  및  $H_2SO_3$ )을 생성한다는 것이다. 이들 산은 보호되지 않은 작업자와 주조 장비를 공격할 수 있고, 이들은 또한 주조 공장으로부터 배출될 때 산성비 오염에 상당히 기여한다.  $SO_2$ 는 또한 가마로부터 금속 폭발을 생성하는 마그네슘과의 반응성 침착물을 형성하는 경향이 있다 (특히 공기 중  $SO_2$  농도가 너무 높은 상태로 떠다닐 때).  $SO_2$ 는 마그네슘 합금의 주조에 상업적으로 대규모로 사용되어 왔지만, 상술한  $SO_2$ 의 결함으로 인해 일부 제조업자들은  $SO_2$ 의 사용을 금지하였다.

불소-함유 반응성 차폐 가스는 보통은 화학적 및 열적 붕괴에 매우 안정한 불활성 대기를 제공한다. 그러나, 이러한 정상적으로는 안정한 가스는 용융 마그네슘 표면과의 접촉 시 분해되어 열역학적으로 안정한 얇은 마그네슘 옥시플루오라이드 보호막을 형성한다. 미국특허 제 1,972,317호 (레이머스(Reimers) 등)에는 약 750°C 미만의 온도에서 끓거나, 승화하거나, 분해되는 불소-함유 화합물을 사용하여 용융 마그네슘의 산화를 억제하는 불소-함유 대기를 생성하는 것이 개시되어 있다. 목록에 기재된 적합한 화합물로는  $BF_3$ ,  $NF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $PF_5$ ,  $SF_6$ ,  $SO_2F_2$ ,  $(CClF_2)_2$ ,  $HF$ ,  $NH_4F$  및  $NH_4PF_6$ 와 같은 기체, 액체 또는 고체가 포함된다. 불소-함유 반응성 차폐 가스로서  $BF_3$ ,  $SF_6$ ,  $CF_4$  및  $(CClF_2)_2$ 의 사용은 상술한 J. W. Fruehling 등의 문헌에 개시되어 있다.

이들 불소-함유 화합물 각각은 하나 이상의 결합을 가지고 있다.  $BF_3$ 는,  $SO_2$ 보다 낮은 수준에서 상업적으로 그리고 효과적으로 사용되지만, 독성과 부식성이 있으며 용융 마그네슘과 함께 폭발할 가능성이 있다.  $NF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $PF_5$ ,  $SO_2F_2$  및  $HF$ 도 또한 독성과 부식성이 있다.  $NH_4F$ 와  $NH_4PF_6$ 는 가열 시 승화하여 독성과 부식성이 있는 증기를 형성하는 고체이다.  $CF_4$ 는 대기 중에서의 수명이 매우 짧다. 클로로플루오로카본인  $(CClF_2)_2$ 는 매우 높은 오존 고갈 지수(ozone depletion potential) (ODP)를 갖는다. 어떤 화합물의 ODP는 통상 성층권 위쪽에 수직으로 누적된 정상-상태(steady-state) 오존 파괴의 총량으로 정의되며, CFC-11 ( $CCl_3F$ )의 단위 질량 방출에 대한 그 화합물의 단위 질량 방출에서 비롯된다. 문헌 [Seinfeld, J. H. 및 S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1998)]을 참조하라. 몬트리올 의정서 (유엔 환경 계획(UNEP), 오존층을 고갈시키는 물질에 대한 몬트리올 의정서 및 그의 부수적인 수정 조항, 케냐, 나이로비시, 1987년)에 따라, 클로로플루오로카본계 및 HCFC계를 포함한 높은 ODP를 갖는 물질의 생산을 단계적으로 제거하기 위한 노력이 목표로 진행중이다.

최근까지, SF<sub>6</sub>는 최적의 마그네슘용 반응성 차폐 가스로 여겨졌다. SF<sub>6</sub>는 효과적이면서도 안전하다 (본질적으로 불활성, 무취, 저-독성 및 불연성을 가지고 장치에 대한 부식성이 없다). 그것은 공기 (<1%) 또는 CO<sub>2</sub> 중에서 저농도에서 효과적으로 사용되어 용융 마그네슘의 표면 상에 마그네슘 옥시플루오라이드와 옥시슬퍼드의 매우 얇은 막을 형성한다. 이 마그네슘 옥시플루오라이드/옥시슬퍼드 막은, 마그네슘을 격렬한 발열 산화 반응으로부터 보호하는데 있어서, 금속 표면 상에 본래부터 존재하는 산화마그네슘 막보다 훨씬 더 탁월하다. 마그네슘 옥시슬퍼드/옥시플루오라이드 막은 금속 표면이 금속질로 보일 정도로 충분히 얇다 (즉, 육안으로는 거의 보이지 않는다). 이러한 탁월한 보호는 두꺼운 다공질의 마그네슘 옥시드, 슬퍼드 또는 플루오라이드 막의 안정성에 비해 마그네슘 옥시슬퍼드 및(또는) 마그네슘 옥시플루오라이드 막의 열역학적 안정성이 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

반응성 차폐 가스를 사용하는 전형적인 용융 마그네슘 공정에서, 용융 마그네슘 위쪽을 통과하는 가스의 극히 일부분만이 실제 상기 막을 형성하는데 쓰이고, 나머지 가스는 대기 중으로 배출된다. 과잉 SF<sub>6</sub>를 포착하여 재순환시키려는 노력은, 대량의 배기 흐름 중에서 SF<sub>6</sub>의 농도가 낮기 때문에, 어렵고 비용이 많이 듦다. 배기 흐름으로부터 SF<sub>6</sub>를 제거하기 위해 효율적인 열산화 장치가 필요한데, 이는 생산 비용을 상당히 증가시킨다. 또한 SF<sub>6</sub>는 상업적으로 사용되는 반응성 차폐 가스 중에서 가장 비싸기 때문에 생산 비용은 상당히 클 수 있다.

그러나, 아마도 SF<sub>6</sub>와 관련된 가장 큰 관심은 그것의 상당한 지구 온난화 지수일 것이다 (3200년의 대기 중 수명, 및 이산화탄소의 약 22,200 배에 달하는 지구 온난화 지수). 1997년 12월 일본에서 열린 교토 정상 회담에서, 160 개국 정상들은 온실가스 방출에 대한 제한을 포함한 법적 구속력을 갖는 합의를 이끌어내었다. 그 합의는 SF<sub>6</sub>를 포함한 여섯 가지의 가스에 적용되며, 2010년까지 이들 가스의 전체 방출량을 1990년도 전체 방출량의 5.2% 미만 수준으로 낮추는 약속을 포함한다 (UNEP, 기후 변화에 대한 국제 구조 협약에 대한 교토 의정서, 1997년, 케냐, 나이로비시).

아직 SF<sub>6</sub>의 신규 대체 물질이 상업적으로 이용가능하지 않기 때문에, SO<sub>2</sub>를 되살리려는 노력이 진행중이다 (SO<sub>2</sub>는, 다른 단점들이 적지 않음에도 불구하고, 기본적으로 지구 온난화 지수가 없기 때문이다). 문헌 [H. Gjestland, P. Bakke, H. Westengen, 및 D. Magers, Gas protection of molten magnesium alloys: SO<sub>2</sub> as a replacement for SF<sub>6</sub>] 참조. 1996년 10월 프랑스 클레르몽드-페란드에서 Metallurgie du Magnesium et Recherche d'Allegement dans l'Industrie des Transports, International Magnesium Association (IMA) and Pole de Recherche et de Développement Industriel du Magnesium (PREDIMAG)에 대한 협의회에서 제안됨.

표 1에서의 데이터는 현재 용융 마그네슘의 보호에서 유용한 것으로 공지된 화합물의 선택된 안전성과 환경적인 제한을 요약하고 있다. 별표(\*)를 달고 있는 것들은 안전성 및(또는) 환경 영향 면에서 특히 문제가 되는 것들이다.

[표 1]

화합물	노출 지침 <sup>(1)</sup>	대기 중 수명 <sup>(3)</sup> (년)	지구온난화지수-GWP <sup>(3)</sup> (100년 ITI)	오존고갈지수-ODP <sup>(3)</sup> (CFC-11=1)
SO <sub>2</sub>	2 ppmv*			
BF <sub>3</sub>	1 ppmv*			
NF <sub>3</sub>	10 ppmv*	740	10800*	
SiF <sub>4</sub>	F로서 2.5 mg/m <sup>3</sup> *			
PF <sub>5</sub>	F로서 2.5 mg/m <sup>3</sup> *			
SF <sub>6</sub>	1000 ppmv	3200	22200*	
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5 ppmv*			
(CClF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1000 ppmv	300	9800*	0.85*
HF	3 ppmv 상한*			
NH <sub>4</sub> F	F로서 2.5 mg/m <sup>3</sup> *			

$\text{NH}_4\text{PF}_6$	부식성, 연소유발 <sup>(2)*</sup>			
$\text{CF}_4$	흡입에 의해 적당히 유독함	50000*	5700*	
$\text{CHClF}_2$	1000 ppmv	11.8	1900*	0.055*

(1) 문헌 [The Condensed Chemical Dictionary, Gessner G. Hawley에 의해 출판됨. 뉴욕, 반 노스트랜드 레인홀드 컴퍼니 (Van Nostrand Reinhold Co.) (1981년)], 주: ppmv=부피기준 백만분의 일  
(2) 암모늄 헥사플루오로포스페이트에 대한 물질 안정성 데이터 시트, 미국 위스콘신주 밀워키시에 위치한 시그마-알드리치 코포레이션  
(3) 세계 기상 기구 지구 오존 연구 및 모니터링 계획 - 보고서 44호, "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998", WMO (1999년)

상기 화합물들 각각은 상당한 안전성 또는 환경에 대한 염려를 나타내기 때문에, 동시에 효과적이고, 안전하고, 환경적으로 허용가능하고, 비용 효율적인 신규의 용융 마그네슘 보호용 반응성 차폐 가스를 찾아내기 위해 연구를 계속하고 있다.

### 발명의 요약

본 발명은 마그네슘이 공기 중의 산소와 반응하는 것을 막기 위한 용융 마그네슘의 처리 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 용융 마그네슘을 제공하고, 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함하는 기상 혼합물에 상기 마그네슘을 노출시키는 것을 포함한다.

기상 혼합물은 담체 가스를 더 포함할 수 있다. 담체 가스는 공기, 이산화탄소, 아르곤, 질소 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다.

본 발명은 또한 용융 마그네슘이 공기 중의 산소와 반응하는 것을 막는 방법에 관한 것이다. 이 방법에서는, 용융 마그네슘의 노출면을 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함하는 기상 혼합물에 노출시키거나 상기 기상 혼합물과 접촉시킨다. 상기 기상 혼합물은 용융 마그네슘과 그의 노출면에서 반응하여 거의 눈에 보이지 않는, 열역학적으로 안정한 막을 형성할 수 있다. 이 막을 형성함으로써, 공기 중의 산소는 용융 마그네슘의 표면으로부터 효과적으로 분리될 수 있고 이에 의해 금속 발화를 방지할 수 있고 금속 승화를 최소화할 수 있다.

본 발명은 또한, 본 발명의 방법에 따라 공기 중의 산소와 반응하는 것이 방지된 용융 마그네슘에 관한 것이다.

게다가, 본 발명은 보호막이 마그네슘의 표면 상에 형성된 용융 마그네슘에 관한 것이다. 이 막은 마그네슘과 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함하는 기상 혼합물과의 반응에 의해 형성된다. 이 막은 거의 눈에 보이지 않고 열역학적으로 안정할 수 있으며, 공기 중의 산소를 마그네슘 표면으로부터 효과적으로 분리할 수 있고 이에 의해 금속 발화를 방지하고 금속 승화를 최소화할 수 있다.

또 다른 구현예에서, 본 발명은 마그네슘 표면 상에 형성된 막을 포함하는 고형 마그네슘에 관한 것이다. 이 막은 용융 마그네슘과 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본과의 반응 생성물로 구성된다. 이 고형 마그네슘은 이그노트 또는 주물의 형태로 존재할 수 있다.

또 다른 하나의 구현예에서, 본 발명은 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함하는 기상 혼합물을 마그네슘의 표면과 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 마그네슘 표면 상의 불을 진화하는 방법에 관한 것이다.

본 출원에서, "마그네슘"은 마그네슘 및 이로부터 형성된 모든 합금을 의미한다.

선행 기술을 능가하는 본 발명의 이점 중 하나는 퍼플루오로케톤과 히드로플루오로케톤의 지구 온난화 지수가 꽤 낮다는 것이다. 그러므로, 본 발명의 방법은 보다 환경 친화적이다.

### **발명의 상세한 설명**

본 발명의 플루오로카본은 한정된 양의 수소가 구조 내에 결합된 퍼플루오로케톤(PFKs)과 히드로플루오로케톤(HFKs)을 포함한다. 이들 플루오로카본은 용융 마그네슘과 같은 반응성 용융 금속을 발화로부터 보호하는 반응성 차폐 가스로서 효과적일 수 있다. 공자의 불소-함유 반응성 차폐 가스의 경우와 마찬가지로, 이들 플루오로카본은 용융 금속 표면과 반응하여 보호성 표면막을 형성할 수 있고, 이에 의해 용융된 금속의 발화를 방지할 수 있다.

용융 마그네슘을 발화로부터 보호하기 위해, 본 발명의 플루오로카본은 현재 가장 일반적으로 사용되는 차폐 가스인 SF<sub>6</sub>에 대한 바람직한 대안이다. 본 발명의 플루오로카본은 SF<sub>6</sub>에 대한 낮은 GWP 플루오로카본 대안이다. 즉, 본 발명의 플루오로카본은 SF<sub>6</sub>에 비해 다소 낮은 (즉, 22,200보다 상당히 낮은) 지구 온난화 지수를 가지며, 대기 중 수명, 오존 고갈 지수 또는 독성 면에서 두드러지게 나쁘지는 않다.

본 발명에서 유용한 퍼플루오르화 케톤(PFKs)으로는 완전히 플루오르화된 케톤, 즉, 탄소 골격의 모든 수소 원자가 불소 원자로 대체된 케톤이 포함된다. 탄소 골격은 선형, 분기형 또는 고리형이거나 이들의 조합형일 수 있으며, 바람직하게 약 5 내지 약 9 개의 탄소 원자를 갖는다. 본 발명의 공정 및 조성물에서 사용되기에 적합한 퍼플루오르화 케톤 화합물의 대표적인 예로는 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFC(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C(O)CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 퍼플루오로시클로헥사논, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 반응성 차폐 가스 성능을 나타내는 것 외에, 퍼플루오르화 케톤은 사용 안전성과 환경적인 성질 면에서 추가로 중요한 이점을 제공할 수 있다. 예컨대, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는, 공기 중에서 100,000 ppm의 농도에서 4 시간동안 노출된 쥐에 대해 수행된 단기간 흡입 시험을 근거로 했을 때, 낮은 급성 독성을 갖는다. 또한 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는, 300 nm에서의 광분해 연구를 근거로 했을 때, 5 일의 대기 중 수명 추정치를 갖는다. 다른 퍼플루오르화 케톤은 유사한 흡광도를 나타내며, 그러므로 유사한 대기 중 수명을 가질 것으로 예상된다. 보다 낮은 대기 중에서 이들의 신속한 분해의 결과, 퍼플루오르화 케톤은 짧은 대기 중 수명을 가지며 지구 온난화에 상당히 기여할 것으로 예상되지는 않았다 (즉, 낮은 지구 온난화 지수). 직쇄 또는 고리형인 퍼플루오르화 케톤은 미국특허 제 5,466,877호 (Moore 등)에 기술된 대로 제조될 수 있으며, 이것은 차례로 미국특허 제 5,399,718호 (Costello 등)에 기술된 플루오르화 에스테르로부터 유도될 수 있다. 분기된 퍼플루오르화 케톤은 미국특허 제 3,185,734호 (Fawcett 등)에 기술된 대로 제조될 수 있다.

본 발명에서 유용한 히드로플루오로케톤(HFKs)으로는 탄소 골격에 부착된 불소와 수소 원자만을 갖는 케톤이 포함된다. 탄소 골격은 선형, 분기형 또는 고리형, 또는 이들의 조합형일 수 있으며, 바람직하게는 약 4 내지 약 7 개의 탄소 원자를 갖는다. 본 발명의 공정 및 조성물에서 사용되기에 적합한 히드로플루오로케톤 화합물의 대표적인 예로는 HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>C(O)CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFC(O)CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CHFCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CHFCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CHFCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>F, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFC(O)CHF<sub>2</sub>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFC(O)CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF(CH<sub>2</sub>F)C(O)CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CF(CH<sub>2</sub>F)C(O)CH<sub>2</sub>F, 및 CF<sub>3</sub>CF(CH<sub>2</sub>F)C(O)CF<sub>3</sub> 가 포함된다. 몇몇 히드로플루오로케톤은, 일본특허 제 2,869,432호에서 기술된 바와 같이, 플루오르화 산을 알킬마그네슘 브로마이드와 같은 그리냐드 시약과 함께 비양성자성 용매 중에서 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 예컨대 CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>는 펜타플루오로프로피온산을 마그네슘 메틸 브로마이드와 함께 디부틸 에테르 중에서 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 다른 히드로플루오로케톤은, 미국특허출원 일련번호 09/619306호에 기술된 바와 같이, 부분적으로 플루오로화된 아실 플루오라이드를 헥사플루오로프로필렌과 함께 무수 환경 중에서 플루오라이드 이온의 존재하에 고온에서 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 예컨대 HCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C(O)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>는 테트라플루오로프로판올을 산성 디크로메이트로 산화시킨 다음, 수득된 HC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COOH를 벤조트리클로라이드와 반응시켜 HC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C(O)Cl을 형성하고, 이 아실 클로라이드를 무수 플루오르화나트륨과의 반응에 의해 아실 플루오라이드로 전환시킨 다음, 수득된 HC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>C(O)F를 헥사플루오로프로필렌과 가압 하에서 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

퍼플루오로케톤과 히드로플루오로케톤으로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 포함하는 기상 혼합물은 담체 가스(들)을 더 포함한다. 몇몇 가능한 담체 가스로는 공기, CO<sub>2</sub>, 아르곤, 질소 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직하게는, 퍼플루오로케톤과 함께 사용되는 담체 가스는 건조 공기이다.

기상 혼합물은 소량의 플루오로카본과 대량의 담체 가스를 포함한다. 바람직하게는, 기상 혼합물은 약 1% 미만의 플루오로카본과 그 나머지의 담체 가스로 구성된다. 좀 더 바람직하게는, 기상 혼합물은 퍼플루오로케톤, 히드로플루오로케톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 플루오로카본을 0.5 부피% 미만 (가장 바람직하게는 0.1 부피% 미만)으로 함유한다.

마그네슘 상에 보호층을 유지하기 위해, 기상 혼합물은 연속적으로 또는 거의 연속적으로 마그네슘 표면으로 공급된다. 그래서 얇은 보호층 내의 작은 틈은, 이러한 작은 틈이 용융 마그네슘을 공기에 노출시켜 발화시킬 가능성 없이, 고쳐질 수 있다.

차폐 가스 조성물은 용융 마그네슘에 도포될 때와 이것이 사용되는 공정으로부터 방출될 때 독성이 낮다. 저독성의 히드로플루오로케톤 및 퍼플루오로케톤 그리고 이들의 혼합물을 포함하는 차폐 가스는 마그네슘에 도포될 때 안전한 혼합물이다. 그러나, 모든 불소 함유 차폐 가스 조성물은 650 내지 750°C에서 어느 정도의 열분해 및 마그네슘과의 반응으로 인해, 용융 마그네슘과의 접촉 시, 측정 가능한 양의 플루오르화수소를 생성한다. 플루오르화수소는 부식성과 독성을 가지므로 방출된 가스 중에서의 그것의 농도는 최소화되어야 한다. 그러므로 바람직한 차폐 가스 조성물은 플루오르화수소를 최소 한도로 생산할 것이다. 아래의 실시예를 참조하라.

현재 용융 마그네슘의 보호에서 유용하다고 공지된 비교예로서의 화합물과 함께, 본 발명에 따라 사용되는 몇몇 플루오로카본의 대기 중 수명 및 지구 온난화 지수를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

화합물	대기 중 수명(년) <sup>(1)</sup>	지구온난화지수(GWP) (100년 ITI) <sup>(1)</sup>	SF <sub>6</sub> 대비 GWP
<b>히드로플루오로케톤</b>			
HCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> C(O)CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	≤ 0.1 <sup>(4)</sup>	≤ 10 <sup>(4)</sup>	0.0005
<b>퍼플루오로케톤</b>			
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> C(O)CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02 <sup>(2)</sup>	1 <sup>(2)</sup>	0.00005
<b>비교예 화합물:</b>			
<b>히드로플루오로카본</b>			
FC <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	13.6	1600	0.07
CF <sub>3</sub> CHFCFCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	17.1	1700	0.08
CF <sub>3</sub> CHFCF <sub>3</sub>	36.5	3800	0.17
HCF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	32.6	3800	0.17
<b>분리된 히드로플루오로에테르</b>			
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OCH <sub>3</sub>	5.0	390	0.02
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	0.8	55	0.002
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> OF(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.5 <sup>(2)</sup>	210 <sup>(2)</sup>	0.01
<b>분리되지 않은 히드로플루오로에테르</b>			
HCF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> H	7 <sup>(3)</sup>	1725 <sup>(3)</sup>	0.08
HCF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> OCF <sub>2</sub> H	7.1 <sup>(3)</sup>	1840 <sup>(3)</sup>	0.08
<b>다른 플루오르화 화합물</b>			
SF <sub>6</sub>	3200	22200	1.00
NF <sub>3</sub>	740	10800	0.49
CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	300	9800	0.44
CF <sub>4</sub>	50000	5700	0.26

$C_2F_6$	10000	11400	0.51
(1) 세계 기상 기구 지구 오존 연구 및 모니터링 계획 - 보고서 44호, "Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998년, 2권" 10장, 표 10-8, 10.27쪽에서 10.28쪽까지			
(2) 비공표 데이터, 미국 미네소타주 세인트폴시에 위치한 3M 컴퍼니			
(3) 문헌 [Marchionni, G., 등, <i>Journal of Fluorine Chemistry</i> , 95, (1999), 41-50쪽]			
(4) 하기에 기술된 대로의 추정치			

본 발명의 퍼플루오로케톤 및 히드로플루오로케톤은  $SF_6$ , 히드로플루오로카본 및 히드로플루오로에테르와 같은 선행 기술에서 공지된 플루오로카본보다 훨씬 더 낮은 지구 온난화 지수(GWP)를 갖는다. 본 명세서에서 사용되는 용어인 "GWP"는 화합물의 구조를 기초로 한 화합물의 온난화 지수의 상대적인 척도이다. 1990년에 기후변동에 관한 정부간 패널(IPCC)에 의해 정의되고 1998년도 오존 고갈의 과학적 평가(세계기상기구, *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, 지구 오존 연구 및 모니터링 계획 - 보고서 44호, 제네바, 1999년*)에서 개정된 바와 같이, 한 화합물의 GWP는 구체적으로 명시된 적분 시간 범위(specified integration time horizon) (ITH)에 걸쳐 1 킬로그램의  $CO_2$ 의 방출로 인한 온난화에 대한 1 킬로그램의 화합물의 방출로 인한 온난화로서 계산된다.

### 수학식 1

$$GWP_x(t^*) = \frac{\int_0^{t^*} F_x C_{ao} e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{t^*} F_{CO_2} C_{CO_2}(t) dt}$$

상기 식에서  $F$ 는 한 화합물의 단위 질량 당 복사 강제력(radiative forcing)이고 (그 화합물의 IR 흡광으로 인해 대기를 통한 방사선속의 변화),  $C$ 는 화합물의 대기 중 농도이고,  $\tau$ 는 화합물의 대기 중 수명이고,  $t$ 는 시간이고,  $x$ 는 관심을 갖고 있는 화합물이다.

일반적으로 허용되는 ITH는 단기간 영향(20년)과 장기간 영향(500년 이상) 사이의 절충을 나타내는 100년이다. 대기 중 유기 화합물  $x$ 의 농도는 유사 1차-동력학을 따르는 것으로 생각된다(즉, 지수함수적 감소). 동일한 시간 간격에 걸친  $CO_2$ 의 농도는 대기로부터  $CO_2$ 의 교환 및 제거에 대해 좀 더 복잡한 모델을 편입시킨다(베른 탄소 순환 모델(Bern carbon cycle model)).

알데히드 및 케톤과 같은 카르보닐 화합물은 낮은 대기 중에서 측정 가능한 광분해 속도를 갖고, 그 결과 극도로 짧은 대기 중 수명을 초래하는 것으로 밝혀졌다. 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 이소부티르알데히드, n-부티르알데히드, 아세톤, 2-부타논, 2-펜타논 및 3-펜타논과 같은 화합물은 광분해에 의한 대기 중 수명이 4 시간 내지 38 일 범위이다(참고 문헌 [Martinez, R.D., 등, 1992년, *Atmospheric Environment*, 26권, 785-792쪽, 및 Seinfeld, J.H. 및 Pandis, S.N., *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York, 288쪽, 1998년]).  $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 는 300 nm에서의 광분해 연구에 기초한 대기 중 수명이 대략 5 일이다. 다른 퍼플루오로케톤 및 히드로플루오로케톤은 300 nm 근처에서 유사한 흡광을 나타내며, 유사한 대기 중 수명을 가질 것으로 예상된다.

퍼플루오로케톤과 히드로플루오로케톤의 극도로 짧은 수명은 매우 낮은 GWP를 이끌어낸다. 측정된 IR 단면적은 피녹(Pinnock) 등의 방법(참고 문헌 [*J. Geophys. Res.*, 100권, 23227쪽, 1995년])을 사용하여  $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 에 대한 복사 강제력 값을 계산하는데 사용되었다. 상기 복사 강제력 값과 5-일의 대기 중 수명을 사용할 때,  $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 에 대한 GWP(100년 ITH)는 1이다. 38일의 최대 대기 중 수명과  $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 의 흡광과 유사한 적외선 흡광이라고 가정하면,  $HCF_2CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 에 대한 GWP는 9로 계산된다. 본 발명의 퍼플루오로케톤과 히드로플루오로케톤은 대체로 약 10 미만의 GWP를 갖는다.

낮은 대기 중에서의 이들의 신속한 분해의 결과, 퍼플루오로케톤과 히드로플루오로케톤은 짧은 수명을 가지며, 지구 온난화에 상당히 기여할 것으로 예상되지는 않는다. 퍼플루오로케톤의 낮은 GWP는 이들을 환경적으로 바람직한 차폐 가스로서 사용하기에 적합하도록 만든다.

또한 본 발명의 PFKs와 HFKs는 SF<sub>6</sub>가 반응하는 것보다 더 완전하게 용융 마그네슘과 반응할 수 있다. 그 결과, 반응하지 않은 차폐 가스가 더 적은 양으로 대기 중으로 방출될 수 있거나; 비교적 역할을 수행하는 보호막을 생산하는데 더 적은 양의 차폐 가스가 필요할 수 있거나; 또는 둘 다 가능하다. 결과적으로, 차폐 가스의 유용한 농도는 낮아질 수 있고, 이에 의해 지구 온난화 영향을 감소시킬 수 있다. 이러한 물질(PFKs와 HFKs)은 독성이 낮고, 불연성이며, 통상 매우 무해한 물질이기 때문에, 작업자의 안전에 위험을 증가시키지 않으면서 본 발명의 플루오로카본으로 SF<sub>6</sub>를 완전히 대체할 수 있다.

SF<sub>6</sub>를 PFK 또는 HFK(단독물 또는 이들의 혼합물)로 대체함으로써, 마그네슘의 제련, 합금, 및 성형품의 이그노트나 주물의 형성과 같은 각종 공정에서 용융 마그네슘을 보호할 수 있다. 이러한 대체는 간단할 수 있으며 현재 SF<sub>6</sub>만이 하고 있는 것과 동일한 반응성 차폐 가스로서의 효용을 제공할 수 있다. 본 발명의 플루오로카본으로 생산된 표면막은 SO<sub>2</sub>로 만들 어진 것보다 더 높은 온도에서 더 안정하여, 더 높은 용융 온도를 갖는 작업(예, 추가 합금, 더 복잡한 주물 성형품)을 가능하게 한다. 반응성 차폐 가스로서 본 발명의 플루오로카본을 사용함으로써 실현된 개선점으로는, 유력한 온실 가스(즉, SF<sub>6</sub>)의 방출 면에서의 상당한 감소, 보호를 제공하기 위해 요구되는 불소-합유 반응성 차폐 가스의 양적인 면에서의 잠재적인 감소, 및 전체 방출량의 감소가 포함될 수 있다. 본 발명의 플루오로카본은 모두 작업하기에 안전하고, 독성이 낮고, 불연성이고, 생산 설비를 손상시키지 않기 때문에, 이러한 대체는 작업자에 대한 위험성을 증가시키지 않으면서 수행될 수 있다.

기상 혼합물 중에 퍼플루오로케톤 또는 히드로플루오로케톤, 또는 이들의 혼합물의 사용은 또한 용융 마그네슘 표면 상에서 이미 발생한 불도 진화하는 능력을 보여준다. 그러므로, 상기 가스는 또한 용융 마그네슘 상의 불을 진화하는데도 사용될 수 있다.

### 실시예

본 발명은 하기의 실시예에서 더 설명되지만, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되지는 않는다. 각 시험 플루오로카본 차폐 가스의 효율을 평가하는 표준 시험 절차를 하기에서 기술하겠다.

대략 3 kg의 순수한 마그네슘 시료를 내부 직경이 11.4 cm인 원통형 강철 도가니에 넣고 680°C로 가열하였다. 용융 마그네슘으로부터 위쪽으로 약 3 cm 떨어진 위치에 놓여진 95 mm 직경의 스테인레스 강으로 만들어진 10 cm 직경의 고리를 통해, 410 cm<sup>2</sup> 표면적의 용융 마그네슘으로 차폐 가스를 계속해서 공급하였다. 용융 마그네슘과 마주하는 고리면 위에 관을 천공하여 차폐 가스가 용융 마그네슘 위로 직접 흐르도록 하였다. 차폐 가스를 함유하는 도가니 위쪽에 약 10.8 리터의 내부 부피를 갖는 가로세로 20cm x 20cm, 높이 30 cm의 스테인레스 강 챔버를 설치하였다. 챔버의 상단에 두 개의 8.9 cm 직경 석영 표시창(viewing ports)과 채취 도구 및 열전쌍 용의 창구를 설치하였다. 차폐 가스 주입구, 두 개의 기상 시료 창구, 및 새로운 마그네슘을 첨가하고 챔버로부터 찌꺼기를 제거하기 위한 문을 챔버의 여러 면 위에 설치하였다.

펌프질에 의해 차폐 가스의 흐름을 상기 챔버로부터 수은 카드뮴 텔루라이드(MCT) 검출기를 갖는 FTIR 분광광도계(미 닉(Midac) I2000 가스 상 FTIR)의 플로우 셀(flow cell) 내로 흘려주었다. 변형 추출성(Modified Extractive) FTIR (EPA 방법 320)을 사용하여, HF와 시험 차폐 가스의 부피 농도(ppmV 단위)를 실험하는 동안 연속적으로 측정하였다. 일단 혼합물이 안정되면, 5 내지 10 분의 기간에 걸쳐 농도를 측정하고, 이 농도의 평균값을 계산하고, 이 평균값을 시험 차폐 가스들 간의 상대적인 비교를 하는데 사용하였다.

모든 경우에서, 초기 마그네슘 용융은 CO<sub>2</sub> 중 0.5% SF<sub>6</sub>의 표준 차폐 가스를 5.9 L/분의 흐름 속도에서 사용하여 수행하였다. 그 다음 일련의 로타미터와 밸브를 이용함으로써, 표준 차폐 기상 혼합물을 실험하려는 기상 혼합물로 대체하였다. 5.9 L/분의 흐름 속도의 건조 공기(-40°C의 이슬점을 가짐)를 사용하여, 공기 중 부피 농도가 0.03 내지 1 부피%인 플루오로카본이 생성될 정도로 상기 건조 공기 내에서 시험 유체의 흐름을 증발시킴으로써, 시험 차폐 가스를 생성하였다.

시험하는 동안, 마그네슘 연소의 시작을 암시하는 표면에서의 눈에 보이는 변화를 모니터하기 위해 약 20 내지 30 분의 기간동안(10 내지 15 개 챔버부피의 차폐 가스 교환에 상응함) 용융 마그네슘을 관찰하였다. 그 다음 약 3 내지 5 분동안 표면을 스ки밍(skimming)함으로써 존재하는 표면막을 제거하였다. 그 다음 형성된 새로운 표면막을 15 내지 30 분의 기간 동안 관찰하였다.

차폐 기상 혼합물의 플루오로카본 성분의 농도는 공기 중 약 1 부피%에서 출발하여, 잇달아 이전 농도의 1/2씩 단계적으로 감소되어, 0.03 내지 0.06%의 최소 플루오로카본 농도까지 감소되었다.

### 비교예 C1

히드로플루오로에테르인  $C_4F_9OCH_3$  (메톡시 노나플루오로부탄)는 국제특허출원 WO 00/64614호 (실시예 5)에서 용융 마그네슘에 대한 효과적인 플루오로카본 차폐 가스로서 기술되어 있다. 본 비교예에서,  $C_4F_9OCH_3$  (미국 미네소타주 세인트폴시에 위치한 3M 컴퍼니로부터 "NOVEC<sup>TM</sup>HFE-7100 공학용 유체"로서 구입가능함)은 1% 및 감소하는 공기 중 부피 농도에서 플루오로카본 차폐 가스로서 평가되었다. 모든 경우에서, 차폐 가스/공기 혼합물의 부피 흐름 속도는 5.9 L/분이었다. 약 1, 0.5, 0.25 및 0.125%의 명목 농도에서 (각각 10000, 5000, 2500 및 1250 ppmV에 상응함),  $C_4F_9OCH_3$ 는 스키밍 직후 용융 마그네슘 상에 얇은 가요성 표면막을 생성하여, 어떠한 금속 연소의 흔적도 관찰되지 않았다.  $C_4F_9OCH_3$ 의 농도가 0.0625% (즉, 625 ppmV)로 감소하면, 일부 연소의 흔적이 용융 마그네슘 표면 상에서 흰색 블룸(bloom)으로서 관찰되었으나 불이 일어나지는 않았다. 스키밍동안 새로운 용융 마그네슘에 노출시키면, 시험된 모든 부피농도의  $C_4F_9OCH_3$ 에서 HF 농도가 기본적으로 변하지 않은 상태로 남아 있거나 증가되었다.

시험된 모든 부피농도의  $C_4F_9OCH_3$ 에서 측정한 HF 농도는 표 3에 기재되어 있다.

[표 3]

용융 마그네슘 위쪽의 공기 중 $C_4F_9OCH_3$ 의 농도 (부피기준 ppm)	용융 마그네슘의 안정한 표면막 위쪽의 플루오르화수소의 농도 (부피기준 ppm)	새로운 용융 마그네슘 막 위쪽의 플루오르화수소의 농도 (부피기준 ppm)
8300	4500	4100
4100	2000	2200
2000	980	1000
800	590	480

표 3의 데이터는 용융 마그네슘을 발화로부터 보호하는데 필요한 최소 농도인 800 ppmV 농도의  $C_4F_9OCH_3$ 에서 (즉, 480–590 ppm HF) 상당한 플루오르화수소가 생성됨을 보여준다.

### 실시예 1

$C_4F_9OCH_3$ 를 사용한 비교예 C1에 기술된 방법과 기본적으로 동일한 방법을 사용하여, 용융 마그네슘을 발화로부터 보호하는 차폐 가스로서 폐플루오로케톤인  $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$  (1,1,1,2,4,4,5,5,5-노나플루오로-2-트리플루오로메틸-펜탄-3-온)을 평가하였다. 하기의 방법을 사용하여  $CF_3CF_2C(O)CF(CF_3)_2$ 를 제조하고 정제하였다.

교반기, 가열기 및 열전쌍을 장치한 건조시킨 깨끗한 600 mL 파르(Parr) 반응기 내에 5.6 g (0.10 몰)의 무수 플루오르화칼륨과 250 g의 무수 디글리프(시그마 알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma Aldrich Chemical Co.)로부터 구입가능한 무수 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르)을 첨가하였다. 무수 플루오르화칼륨을 분무 건조시키고, 125°C에서 저장하고 사용전에 잠깐 분쇄하였다. 반응기의 내용물을 교반하면서, 21.0 g (0.13 몰)의  $C_2F_5COF$  (대략 95.0 페센트 순도)를 밀폐된 반응기에 첨가하였다. 그 다음 반응기와 그 내용물을 가열하고, 70°C의 온도에 도달했을 때, 147.3 g (0.98 몰)의  $CF_2=CFCF_3$  (헥사플루오로프로필렌)과 163.3 g (0.98 몰)의  $C_2F_5COF$ 와의 혼합물을 3.0 시간에 걸쳐 첨가하였다. 헥사플루오로프로필렌과  $C_2F_5COF$ 의 혼합물을 첨가하는 동안, 압력을 95 psig (7500 토르) 미만으로 유지하였다. 헥사플루오로프로필렌 첨가 말기에 압력은 30 psig (2300 토르)였고 45 분의 유지 기간에 걸쳐 변화하지 않았다. 반응기 내용물을 냉각시키고 1-단 중

류시켜 가스 크로마토그래피로 측정했을 때 90.6%  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$ 와 0.37%  $\text{C}_6\text{F}_{12}$  (헥사플루오로프로필렌 이량체)를 함유하는 307.1 g을 수득하였다. 이 조 플루오르화 케톤을 물로 세척하고, 중류하고, 실리카 겔과의 접촉에 의해 건조시켜 0.4% 헥사플루오로프로필렌 이량체를 함유하는 99% 순도의 분별된 플루오르화 케톤을 수득하였다.

전술한 방법에 따라 만들어진 분별된  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$ 의 시료를 하기의 방법을 사용하여 정제하여 헥사플루오로프로필렌 이량체를 제거하였다. 교반기, 가열기 및 열전쌍을 장치한 건조시킨 깨끗한 600 mL 파르 반응기 내에 61 g의 아세트산, 1.7 g의 과망간산칼륨, 및 301 g의 상술한 분별된 1,1,1,2,4,4,5,5,5-노나플루오로-2-트리플루오로메틸-펜탄-3-온을 첨가하였다. 반응기를 밀폐시키고 교반과 함께 60°C로 가열하여 12 psig (1400 토르)의 압력에 도달하였다. 60°C에서 75 분간 교반한 후, 담금관(dip tube)을 사용하여 액체 시료를 취하고, 시료를 상 분리시켜 아래쪽 상을 물로 세척하였다. 기체-액체 크로마토그래피("glc")를 사용하여 시료를 분석한 결과, 시료는 검출할 수 없는 양의 헥사플루오로프로필렌 이량체와 소량의 헥사플루오로필렌 삼량체를 나타내었다. 60 분 후 두 번째 시료를 취하고 유사하게 처리하였다. 두 번째 시료의 glc 분석 결과 검출할 수 있는 양의 이량체 또는 삼량체는 없었다. 3.5 시간 후에 반응을 중지하고, 정제 케톤을 아세트산으로부터 상 분리하여 아래쪽 상을 물로 2회 세척하였다. 검출가능할 수 없는 양의 헥사플루오로프로필렌 이량체 또는 삼량체를 함유하고 glc 분석 결과 99.6% 이상의 순도를 갖는 261 g의  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$ 를 수집하였다.

그 다음 플루오로카본 차폐 가스로서 퍼플루오르화 케톤인  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$ 을 1%의 공기 중 부피농도 및 감소하는 공기 중 부피농도 (즉, 약 1.0, 0.5, 0.25, 0.12, 0.06 및 0.03 부피%; 각각 10000, 5000, 2500, 1250, 600 및 300 ppm에 상응함)에서 평가하였다. 시험된 모든 농도에서,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$ 는 스키밍동안 용융 마그네슘 상에 얇은 가요성 표면막을 형성하여 금속 발화를 방지하였다. 이 막은  $\text{SF}_6$ 를 차폐 가스로서 사용하여 초기 용융 마그네슘 보호에서 생성된 표면막 및  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 를 차폐 가스로서 사용하여 비교예 C1에서 생성된 표면막보다 외관상으로 더 얇고 더 탄성이 있는 것으로 보였다. 생성된 은회색 막은 안정하고 적어도 30 분에 걸쳐 외관의 변화를 보이지 않았다. 이것은 차폐 가스의 농도가 약 625 ppm으로 감소되었을 때 금속 연소의 흔적이 관측되었던  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 를 사용한 일련의 시험과는 대조적인 것이다.

시험된 각종 부피농도의  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$ 에서 측정한 HF 농도는 표 4에 기재되어 있다.

[표 4]

용융 마그네슘 위쪽의 공기 중 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$ 의 농도 (부피기준 ppm)	용융 마그네슘의 안정한 표면막 위쪽의 플루오르화수소의 농도 (부피기준 ppm)	새로운 용융 마그네슘 막 위쪽의 플루오르화수소의 농도 (부피기준 ppm)
10400	420	670
4800	470	775
2400	360	640
1200	280	370
560	180	120
480	120	100
280	40	40

표 2의 데이터는, 동일한 부피농도에서, 차폐 가스로서  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 를 사용했을 때에 비해  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$ 를 사용했을 때 훨씬 더 적은 양의 플루오르화수소가 생성됨을 보여준다. 예컨대, 2000 ppm  $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ 에서, 안정된 표면막 위쪽에는 980 ppm의 HF가 생성되었으며 새로운 용융 막 위쪽에는 1000 ppm의 HF가 생성되었다. 반대로, 2400 ppm  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C(O)CF(CF}_3)_2$  (약간 더 높은 플루오로카본 농도)에서는, 안정된 표면막 위쪽에 겨우 360 ppm의 HF가 생성되었으며 새로운 용융 막 위쪽에는 640 ppm의 HF가 생성되었다.

요약해서, 퍼플루오르화된 케톤은 용융 마그네슘용 차폐 가스로서 히드로플루오로에테르의 성능을 능가하였으며 (즉, 더 낮은 농도에서 용융 마그네슘을 보호하였다), 또한 용융 금속 표면에의 노출 시 분해 생성물로서 플루오르화수소를 덜 발생시켰다.