

금속화재에 관한 검증

Experimental Verification of Metal Fires

동경소방청 소방기술안전소 위험물질검증과

1. 서론

최근 여러 공업 분야에서 경금속합금, 특히 마그네슘합금의 진출이 활발해졌다. 그에 따라 원료로 사용되는 금속분말이나 금속을 가공할 때 생기는 분말로 인한 화재도 증가하고 있고, 특히 1990년대 후반부터는 마그네슘 분말에 관련된 사고가 전국 각지에서 증가하여 왔다. 이는 동경소방청 관내에서도 예외가 아니며, 과거 5년간(2000~2004년) 금속화재 발생은 14건으로 그 중 경금속이 큰 비율을 차지하고 있다.



그림 1 동경소방청 관내에서 발생한 금속화재 내역(2000~2004년)

이들의 위험성을 확인할 수 있는 방법으로는 소방법에 기초한 위험물 확인시험(소량가스 불꽃 착화시험)으로 간편하고 유효하다. 그렇지만 금속분말의 경우, 일정한 직경을 넘으면 위험물 제2류에 해당하지 않음에도 불구하고, 그러한 직경의 금속분말에서 화재가 발생한 사례도 있어 현행법령에서의 확인시험만으로는 금속분말에 관한 위험성을 충분하게 설명할 수 없다. 열량계를 사용한 검증으로는 모리시리(森尻) 등이 등온마이크로칼로리미터(TAM2277)(이하 「TAM」 이라 한다)를 이용해, 나노 와트 정도의 열량을 측정하는 것으로 종래에는 측정할 수 없었던 물질의 위험성에 대해 측정이 가능하다는 것을 분명히 하고 있다. 본 고에서는 그 원리를 이용해 금속분말의 산화발열량을 측정하고 지금까지 설명이 어려웠던 금속분말의 안정성, 반응성으로부터 그 위험성을 찾아보기로 한다.

여기에서는 마그네슘, 스테인리스, 철, 티타늄 및 마그네슘과 알루미늄의 합금(마그네슘 : 알루미늄 = 51:49)의 미소(微量)열량을 측정했다. 더불어 이들 금속에 추가로 위험물에

해당하지 않는 금속 니오브(Nb)의 소량가스 불꽃 착화시험도 실시하고 열량계 측정결과와 비교했다.

2. 측정이론

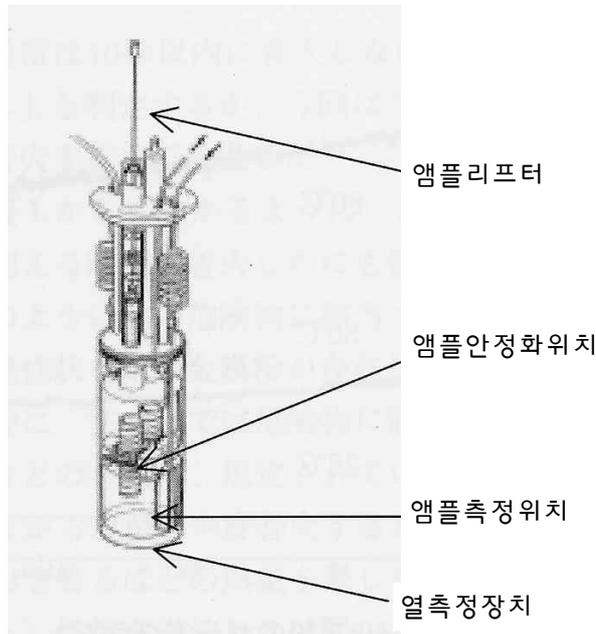
모든 화학반응, 물리반응, 생물학적 반응은 열의 출입을 동반한다. 또 자연발화에 이르는 반응이라면 발열현상이 생긴다. 반응에 따라 발생하는 총열량 Q는

$$Q = \int \frac{\partial q}{\partial t} dt \dots\dots\dots (1)$$

이 되고, 측정치인 q/t의 시간적분이 된다. nW 정도의 극히 미소(微少)한 반응열량을 측정하는 것이 가능하다면 실제 실험에서는 반응측정을 하고 일정단위 이상의 열량으로써 측정했던 것과 동등한 상태를 단시간에 결정하는 것이 가능한 것이다.

측정은 [그림 2]와 같이 측정 유닛을 정밀하게 항온화(恒溫化)한 수조(±0.0001℃/24hour)의 내부에 장착하고 시료에서 발생한 미소열량이 외부로 열을 전달하는 양을 열소자에서 검출하고 전기신호로 출력하는 것으로 한다.

열량계에서 얻어지는 열출력 P =(q/t)는 (2)식에 따라 여러가지 물질의 변화과정을 명확하게 나타낼 수 있다.



[그림 2] TAM 내부의 전달식 미소열량 측정 유닛

$$\frac{\partial q}{\partial t} = P = \frac{d(\Delta n \cdot \Delta H)}{dt} = \frac{d\Delta n}{dt} \Delta H = k[S] \Delta H \dots\dots\dots (2)$$

여기에서 Δn , ΔH , k , $[S]$ 는 각각 변화량, 반응 엔탈피, 반응속도정수, 농도를 나타낸다. 열량 측정은 시료의 형태, 상태, 농도, 빛의 투과성 등에 의존하지 않고, 측정대상에서 열출력의 시간 변화로부터 반응속도와 반응 메카니즘을 결정할 수 있다. 따라서 그 온도 변화에서 아레니우스식(3)에 의한 반응의 활성화 에너지가 결정되기 때문에 시료의 안정성과 반응에 관한 설명도 가능해진다.

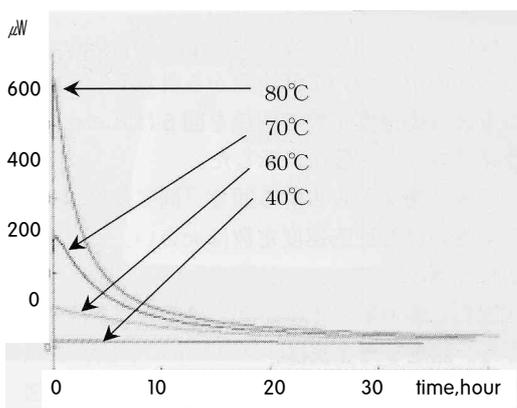
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 E_a , R , T 는 각각 활성화 에너지, 기체정수, 절대온도를 나타낸다.

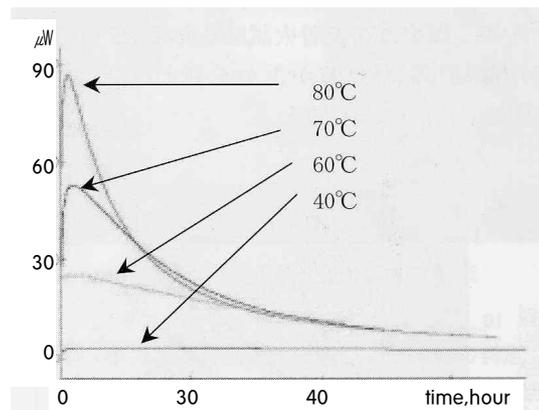
3. 실험결과

3.1 각 금속 분말의 단위 시간당 발열량

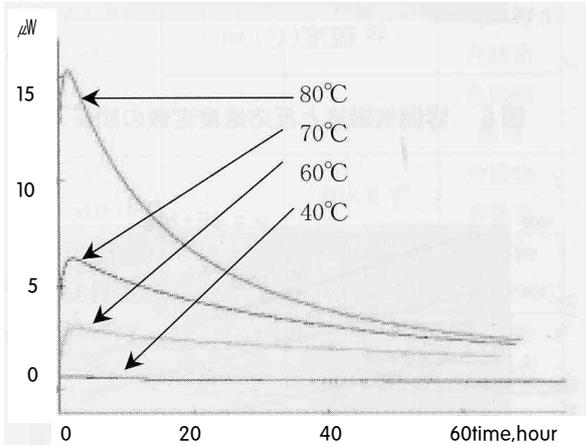
평균 직경이 0.2mm, 1mm, 1.5mm인 세 종류의 마그네슘 분말 1g을 각각 시료 1, 2, 3이라 하고, 스테인리스 병에 넣어 측정했다. 항온조의 온도는 40, 60, 70, 80℃였다. 측정결과는 [그림 3]~[그림 5]에 표시하였다.



[그림 3] 시료1 (마그네슘 분말, 평균직경 0.2mm)의 온도 기록도



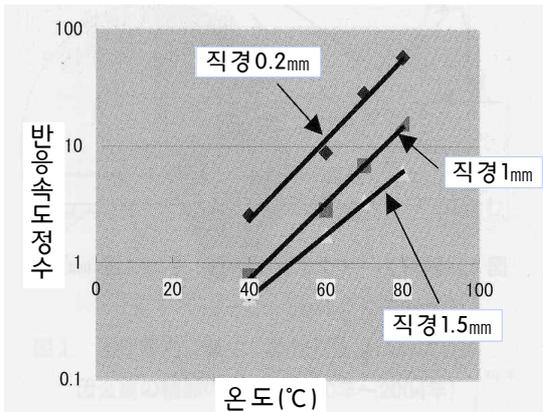
[그림 4] 시료2 (마그네슘 분말, 평균직경 1mm)의 온도 기록도



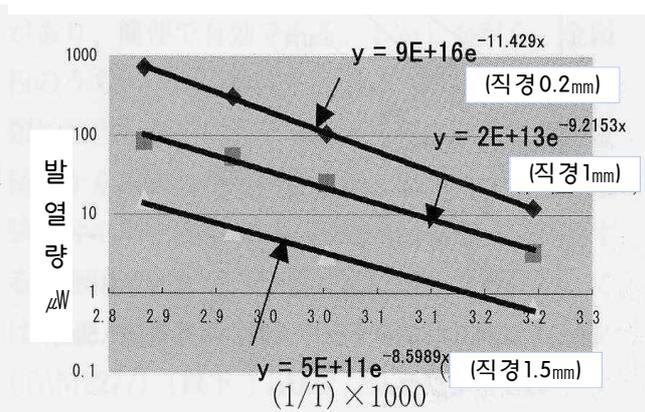
[그림 5] 시료3 (마그네슘 분말, 평균직경 1.5mm)의 온도 기록도

반응을 1차 함수로 나타내기로 한 경우 반응속도정수 k의 값은 측정치로부터 계산하고, 항온조의 온도와 반응속도정수와의 관계를 [그림 6]에, 또 아레니우스 구조를 [그림 7]에서 나타냈다.

[그림 6, 7]에서도 알 수 있듯이, 같은 온도에서는 직경이 작을수록 반응속도정수는 커진다. 요컨대, 반응성이 높다.

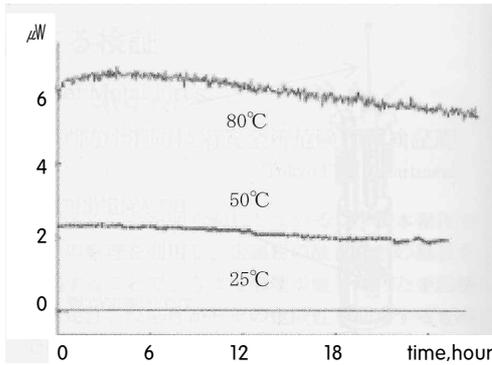


[그림 6] 온도와 반응속도정수의 관계

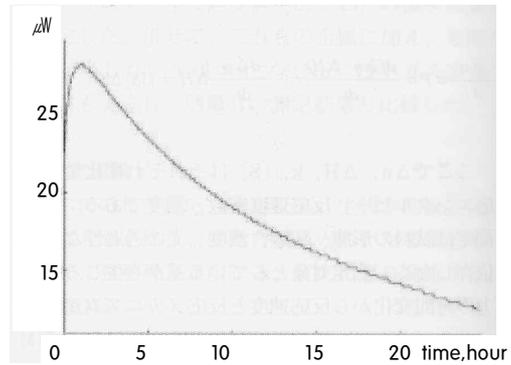


[그림 7] 마그네슘 분말의 아레니우스 구조

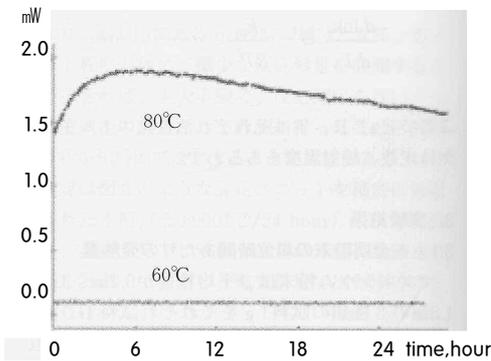
다음으로 각 금속의 단위 시간당 발열량을 측정했다. 측정된 금속은 스테인리스, 철, 티타늄 합금이다. [그림 8]~[그림 11]



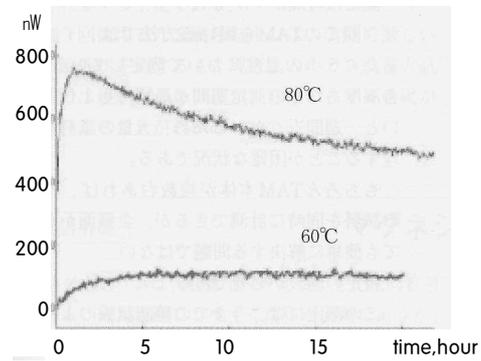
[그림 8] 스테인리스 분말의 온도 기록도
; 평균직경 1.0mm (25°C, 50°C, 80°C)



[그림 9] 철 분말의 온도 기록도
; 평균직경 0.05mm (80°C)



[그림 10] 티타늄 분말의 온도 기록도
; 평균직경 0.25mm (60°C, 80°C)



[그림 11] 마그네슘-알루미늄 합금 분말의 온도 기록도 ;
평균직경 0.5mm (60°C, 80°C)

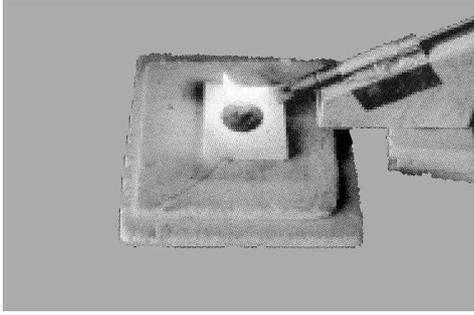
3.2 법령에서 규정하는 위험물 확인시험(제2류 소량가스 불꽃 착화시험)의 결과

발열량을 측정했던 각 금속분말에 대해, 법령에서 규정한 제2류 소량가스 불꽃 착화시험을 하여 제2류의 위험물에 해당하는지 아닌지를 판정했다.[그림 12,13].

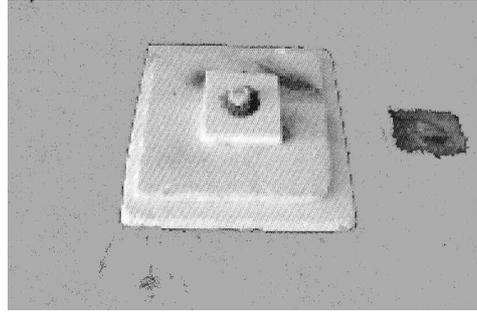
통상 10초 이내에 착화 되지 않는 경우는 「위험성 없음」으로 판정하지만, 이번에는 모든 금속분말에 대해 착화될 때까지 불을 붙여 보았다.

[표 1]에서도 알 수 있듯이 규정 시간(10초)을 지나서 착화되었음에도 불구하고, 착화 후에는 [그림 14]와 같이 다른 위험물에 해당하는 금속분말과 같은 양상의 연소상태를 보이는 금속분말이 존재하였다. 특히, 법령상에서는 위험물에 해당하지 않는 니오브(Nb) 등의 금속은 규정된 시간 내에는 착화되지 않았지만, 한번 착화되면 무기질 단열판을 열변형시킬 정도의 열량을 내면서 장시간(30분 이상) 연소를 계속했다.

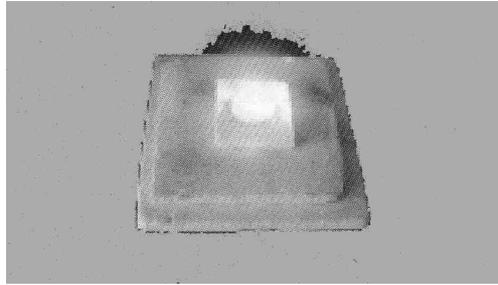
또, 티타늄은 착화되면 불꽃을 퍼뜨리면서 연소를 계속했다.



[그림 12] 소량가스 불꽃 착화시험의 모습



[그림 13] 소량가스 불꽃 착화시험에 기초한 위험물의 판정



[그림 14] 고온에서 연소하는 금속 니오브(Nb) 분말

[표 1] 소량가스 불꽃 착화시험에 기초한 위험물의 판정

금속의 종류	직경	평균 착화시간	판정
마그네슘	1.5mm	39초	위험물 비해당
	1mm	15초	위험물 비해당
	0.2mm	3초	위험물 해당
스테인리스	1mm	착화되지 않음	위험물 비해당
철	0.05mm	9초	위험물 해당
티타늄	0.05mm	1분 57초	위험물 비해당
마그네슘-알루미늄 합금	0.5mm	착화되지 않음	위험물 비해당
니오브(Nb)	0.05mm	30초	위험물 비해당

4. 고찰

(1) 금속분말(마그네슘, 티타늄, 철분, 스테인리스 및 알루미늄과 마그네슘 합금)이 산화하는 동안 발생하는 미소열량을 직접 측정해서 그 종류나 직경의 차이에 따라 발열량이 차이가 나는 것이 밝혀졌다.

이것에 의하면, 일반적으로 「산화하기 어렵다」고 알려진 티타늄, 스테인리스 등의 발연 속도는 느리고, 마그네슘 등의 산화하기 쉬운 금속의 발연속도는 그에 비해 빨라지는 경향을 볼 수 있다.

또, 이것들을 TAM에 의한 시험과 소량가스 불꽃을 이용한 착화시간[표 1]으로 비교한 결과, 다음과 같이 판명되었다.

가) 같은 종류의 금속분말에서 직경의 차이에 따라 착화시간과 발열량을 비교한 결과, 착화에 필요한 시간이 길면 길수록(산화하기 어려우면 어려울수록) TAM에 의한 발열량은 작은 것이 확인되었다(그림3, 4, 5 및 표1)

이것은 직경이 작은 만큼 단위 질량당 표면적이 크고, 산소와 접촉하는 면적이 많을수록 산화 반응성이 높다고 하는 것을 수치적으로 확인시켜 주었다.

나) 이번에 계측했던 금속분말 중에서, 합금물질(마그네슘+알루미늄, 스테인리스)의 경우는 보통의 소량가스 불꽃 착화시험에서는 착화되지 않았다.

특히, 스테인리스는 TAM에 의한 측정결과에서도 상당히 산화되기 어렵다고 밝혀졌다.

(2) 미소 열량의 측정에서 반응속도정수를 산출함에 따라 활성화 에너지를 산출하는 것이 가능해졌고, 이전의 위험물 확인시험법에서는 위험물로 분류되지 않은 직경을 가진 금속분말에 대해서도 그 반응성을 정량적으로 판별할 수 있다는 것을 알게 되었다.

또, [그림 7]에서도 알 수 있듯이 같은 종류이지만 직경 차이가 있는 금속의 아레니우스 구조를 작성해보면, 그 경사는 직경에 관계없이 같다는 것을 알게 된다. 이것은 활성화 에너지는 금속의 직경에 관계되는 것이 아니라 금속 고유의 것임을 뜻하는 것이다.

이 방법을 사용하면 현재는 위험물에 해당하지 않는 금속분말도 활성화 에너지라는 객관적 수치를 이용해서 「규정된 취급방법을 어긴 경우의 위험성」에 대해 증명할 수 있다.

다만, 이 방법을 위험물 규제에 적용하려면 다음과 같은 점을 개선할 필요가 있다고 사료된다.

가) 측정에 시간이 걸린다.

이번 TAM을 이용한 방법에서는 1개 시료당 3회씩의 온도 변화에 따른 측정을 했지만 각 온도당 측정기간이 가장 짧은 것은 하루, 긴 것은 일주일 정도 소요되었기 때문에 많은 양의 시료를 측정하는 것은 곤란하다.

물론 TAM 본체가 여러 대라면 많은 시료를 동시에 측정하는 것이 가능하지만, 경제성면으로 볼 때 간단히 해결될 문제는 아니다.

나) 특정 시설이 필요하다.

이 측정에서는 지금까지의 확인시험과 같은 간단하고 쉬운 착화기구와 무기질 단열판만 있으면 되는 것이 아니라, TAM 본체는 물론 실온이 연간 일정한 장소가 필요하다.

다) 데이터 해석에 전문적 지식이 필요하다.

이 측정의 해석에는 반응속도론 등의 물리화학적 지식이 필요하다. 그 때문에 즉시 위험물 규제업무에 적용한다 해도 일반인들이 이해 할 수 있을지는 의문이다.

이후로는 현행 제2류의 시험방법인 소량가스 불꽃 착화시험에 관해 착화시간과 TAM

에 의한 측정치와의 관계를 다시 검토할 필요가 있다.

5. 결론

- (1) 금속분말의 TAM에 의한 측정결과에서 같은 종류의 금속분말에서는 직경이 작을수록 단위시간당 발열량이 큰 것으로 확인되었다.
- (2) TAM에 의한 측정결과에서, 일반적으로 산화하기 어려운 금속의 단위 시간당 발열량은 다른 위험물로 분류된 금속(산화하기 쉬운 금속)의 단위 시간당 발열량보다도 작은 것이 확인되었다.
- (3) TAM을 사용하면 금속반응의 용이성을 직경에 관계없이 정량적으로 표시 할 수 있다는 가능성이 확인되었다. 이것은 TAM이 금속분말의 위험성을 가리키는 새로운 지표가 될 수 있다는 것을 보여주었고, 이후 계속 실험을 진행하여 여러 가지 금속에 관한 데이터를 수집할 예정이다.
- (4) 이번에 사용했던 금속분말 중에는 실제로 격한 연소성이 있는데도 현행법상의 소량 가스 불꽃착화시험에서는 규제를 받지 않은 종류와 직경을 가진 금속이 존재한다는 것을 알 수 있었다.

☞ 용어해설 : 마그네슘화재

마그네슘은 가볍고 재활용도 비교적 용이하다. 화재를 일으키기 쉬워 용접이 곤란하지만 이용은 광범위하다. 그에 따라 폭발, 화재에 의한 피해도 발생하고 있다. 마그네슘 분말은 사진용 광원으로 사용되었던 때도 있었다. 고온의 고체연소 생성물이 강한 빛을 퍼뜨리기 위해 한번 착화되면 강한 발광이나 열복사에 대한 방호대책이 없고 대응이 불가능하다. 마그네슘은 공기 중에서 연소할 경우, 산소뿐 아니라 질소와도 반응한다. 생성된 산화마그네슘을 흡입하면 폐에서 수산화마그네슘이 생성되고 상해를 입는다. 고온의 마그네슘에 물을 첨가하면 수소가 발생한다. 물로 소화 할 경우에는 화재를 12분 내에 진압하고 마그네슘을 냉각할 수 있는 대량의 물을 주수하는 것이 필요하다. 고온의 마그네슘은 이산화탄소, 할론과도 반응한다.

출처 : 火災 (Vol.58 No.2, 2008.4)

번역 : 중앙지부 유성기 과장