

황동합금의 미세조직과 내산화성에 미치는 미량 합금원소의 영향

문재진, 이동복
성균관대학교 금속재료공학부

Abstract

The addition of minor alloying elements such as Al, Si, Mg, Cr, Zr, and Sn changed the microstructure and the oxidation characteristics of the Cu-40%Zn alloys. Detailed microstructure, scale morphology and the oxidation mechanism were described.

1. 서론

Cu-Zn계 합금인 황동(brass)은 3-45%Zn을 함유하고 있으며¹⁾, 소량의 합금원소를 첨가하여 원하는 기계적 강도, 인성, 가공성, 성형성, 내부식성 및 내산화 특성을 부여하여 동전, 장신구, 탄환, 전기접점재, 베어링, 기어, 스프링, 방전가공용 전극선 등에 널리 이용되고 있다^{2,3)}. 본 연구에서는 (α+β)상에 기초한 (α+β)-황동인 60%Cu-40%Zn 황동에 Al, Si, Mg, Cr, Zr, Sn을 소량 첨가하였을 때 미세조직변화와 600~770°C에서 장기산화시 내산화성의 변화를 조사하였다. 황동은 존재하는 상에 따라 α-황동, β-황동 및 (α+β)-황동으로 분류된다¹⁾. α상내에는 대략 35wt%Zn이 고용되며 f.c.c. 구조를 가지고 있으며, b.c.c. 구조를 가지는 β상은 45-49wt%범위의 Zn을 함유하고 470°C 이하에서는 f.c.c. 구조의 저온 규칙상인 β' 상으로 쉽게 변태된다. α-황동은 연하고 연성이 높아 쉽게 냉간 가공될 수 있고, β-황동은 경하고 강해 (α+β)-황동은 일반적으로 열간 가공되며, 탈아연이라는 나쁜 부식특성을 가진다^{4,5)}.

2. 실험방법

고순도(>99.99%)의 원소괴(Cu, Zn, Al, Si, Mg, Cr, Zr, Sn)를 0.2MPa의 Ar분위기하에서 $\Phi 75 \times 100$ mm의 원통형 괴로 유도용해한 후, 727°C에서 2시간동안 소둔, 700°C에서 $\Phi 15$ mm로 열간압출하여, 60.51%Cu-39.45%Zn(pure brass), 60.37%Cu-38.45%Zn-1.16%Al(brass-1.16Al), 60.40%Cu-38.28%Zn-1.31%Si(brass-13.1Si), 60.18%Cu-38.77%Zn-1.01%Mg(brass-1.01Mg), 59.74%Cu-39.43%Zn-0.83%Cr(brass-0.83Cr), 60.09%Cu-39.0%Zn-0.81%Zr(brass-0.81Zr), 60.09%Cu-39.11%Zn-0.80%Sn(brass-0.80Sn) 조성의 7종류 시편을 준비하였다. 미세조직 관찰은 시편을 미세연마한 후 황동용 β-에칭액(증류수 100~120ml, 염산 20~50ml, 염화철(III) 50~100ml)으로 에칭한 후 SEM 관찰하였다. 산화실험은 600, 700, 770°C의 대기하에서 전기로를 이용하여 수행되었으

며, 이때 형성된 표면 산화물의 미세조직과 성분분포 등을 XRD, SEM, EDS, EPMA를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 준비된 시편의 대표적인 미세조직사진으로서, 시편의 종류에 따라 크게 3종류의 미세조직으로 구별할 수 있었다. 첫째, α 기지내에 β 상이 독립되어 존재하는 pure brass, brass-(0.83Cr, 0.81Zr, 1.01Mg), 둘째, α 상이 β 상에 둘러싸여 있는 brass-(1.16Al, 0.80Sn), 셋째, 에칭이 곤란하여 모재내의 α 상과 β 상을 구분하기 어려운 brass-1.31Si이었다. 따라서, Al과 Sn은 β 상의 형성을 촉진시키는 원소이고, Si는 황동의 내부식성을 크게 향상시키는 원소임을 알 수 있었다. 600-770°C에서의 준비된 시편의 산화무게증가곡선은 그림 2에 나타내었다. 모든 산화된 시편은 전반적으로 포물선 법칙을 따랐으며, 산화속도는 시험온도가 증가함에 따라 증가하였고, 동일한 온도에서는 brass-1.16Al, brass-0.80Sn, brass-0.83Cr, brass-0.81Zr, brass-1.31Si, pure brass, brass-1.01Mg 순으로 내산화성이 감소하였다. 따라서, 황동은 Al의 첨가에 의해 내산화성은 크게 증대되고 Mg의 첨가에 의해 내산화성은 감소됨을 알 수 있었다.

X선회절시험에서 모든 시편에 형성되는 산화막은 기본적으로 약간의 CuO를 함유한 ZnO로 구성되어 있었으며, 온도가 낮거나, 산화시간이 짧은 초기단계에서는 시편 전 표면에 걸쳐 미세한 결정립을 가진 얇은 산화막이 형성되었지만, 산화가 진행될수록 산화막은 두꺼워지고 산화막의 용기, 주름짐 및 박리가 빈번히 관찰되어, 산화막은 비보호적임을 알 수 있었다.

또한, 산화막은 첨가원소에 따라 소량의 첨가원소산화물도 존재하였으며, 다음의 일반적 특징을 가졌다.

(1) brass-1.16Al

형성된 산화막의 밑부분에는 적은 양의 Al_2CuO_4 가 존재하였다. brass-1.16Al 합금이 내산화성이 뛰어난 이유는 Al_2O_3 와 CuO 반응에 의해 형성되는 Al_2CuO_4 가 산화를 어느정도 방지하였기 때문으로 사료된다.

(2) brass-1.31Si

산화막은 취약해 박리에 무척 민감하였으며, 약간의 CuO와 SiO_2 를 함유한 ZnO로 구성되어 있다 SiO_2 는 비정질이고⁶⁾, 또한 그 양이 매우 적어서 XRD로 검출되지는 않았다. 산화막 아래쪽에는 입계를 따라 생기는 SiO_2 내부 산화물을 볼 수 있었으며, Si는 황동의 내산화성을 어느정도 증진시키는 원소이었다.

(3) brass-1.01Mg

가장 나쁜 내산화성을 보였으며, 산화막은 두껍고 쉽게 파손되었다. MgO는 산화막의 아래쪽에 주로 분포하고 있었으며, 산화막의 외표면은 미세한 판상의 산화물과 whisker로 덮여있었다.

(4) brass-0.83Cr

산화막 하부에는 $CuCr_2O_4$ 가 혼재되어 있었다. 본 실험의 경우 Cr의 양이 미량이어서 전혀 연속적이고 독립된 Cr_2O_3 층을 형성하지 못하였고, CuO와 반응하여 $CuCr_2O_4$ 로

되었기 때문에 황동의 내산화성을 완전한 Cr_2O_3 층이 형성되는 합금의 경우와 같은 정도로는 증진시키지 못하였다.

(5) brass-0.81Zr

산화막 직하에는 ZrO_2 내부 산화물(internal oxide)이 존재하였다. Zr 첨가에 따라 산화물의 접착력은 어느정도 증진되었으나 Zr은 Al, Sn, Cr보다는 내산화성을 증진시키지는 못했다.

(6) brass-0.80Sn

산화막은 일부 박리되었으나, 전반적으로 얇은 산화막이 생성되었으며, Sn 산화물은 ZnO에 고용되거나 그 양이 적어서 X선 시험에서 검출되지 않았다.

4. 결론

미세조직적으로 Cu-40%Zn합금(pure brass)은 α 상과 β 상을 동시에 가졌으며, Al, Sn은 β 상의 형성을 증대시켰으나, Cr, Zr, Mg은 큰 영향이 없었다. Si은 에칭액에 대한 내부식성을 크게 향상시켰다.

모든 Cu-Zn 합금은 포물선적인 산화거동을 보였으며, 내산화성은 brass-1.16Al, brass-0.80Sn, brass-0.83Cr, brass-0.81Zr, brass-1.31Si, pure brass, brass-1.01Mg 순으로 감소하였다. Al은 내산화성에 매우 이로운 원소이고, Mg는 매우 해로운 원소임이 밝혀졌다. 산화막은 약간의 CuO를 함유한 ZnO로 이루어져 있었으며 산화막 아래 부분에는, Al, Si, Mg, Cr, Zr, Sn의 산화물들이 존재하였다. 즉, Al은 Al_2CuO_4 , Si은 SiO_2 , Mg는 MgO, Cr은 CuCr_2O_4 , Zr은 ZrO_2 , Sn은 Sn산화물을 형성하였다.

참고문헌

- [1] T. B. Massalski(1986), *Binary Alloys Phase Diagrams*, vol. 1, ASM, Ohio.
- [2] Y. Murakami(1988), *Industrial Applications of Copper and Copper Alloys*, Japan Copper Brass Research Association, 562.
- [3] S. H. Avner(1974), *Introduction to Physical Metallurgy*, 2nd ed., McGraw-Hill, NY.
- [4] R. A. Flinn and P. K. Trojan(1990), *Engineering Materials and Their Applications*, 4th Ed., Houghton Mifflin Company, Boston.
- [5] W. D. Callister, Jr.(1994), *Materials Science and Engineering*, 3rd Ed., Wiley, Utah.
- [6] D. B. Lee et al(1999), *Mater. Trans. JIM*, 40, 1050.

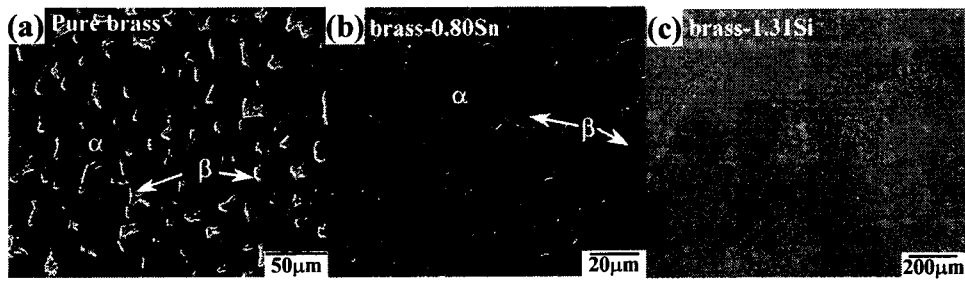


Fig. 1. SEM microstructures and EDS line profiles of the prepared brass. Etched with β' -etchant.

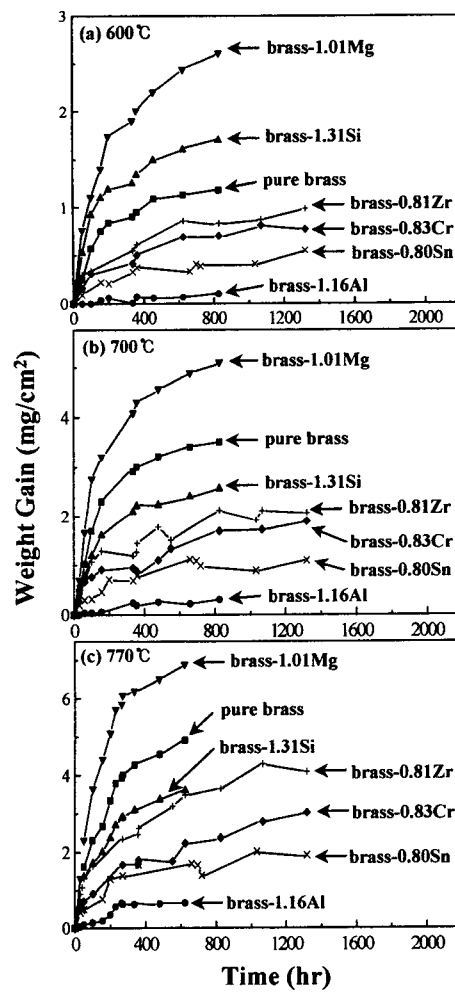


Fig. 2. Weight gains vs. oxidation time curves of brass-X (X=Zr, Cr, Mg, Al, Si, Sn) in air.