

論 文

Al계 편정합금의 중력 편석에 관한 연구(II)
- Pb, Bi 입자의 분산에 미치는 모합금 첨가의 영향 -

황호을*, 이재하**, 김희명*** 최정철****, 윤의박***

A Study on the Gravity Segregation in Monotectic Al Alloys.(II)
(The Effect of Master Alloy Addition
on the Distribution of Pb, Bi Particles.)

Ho-Eul Hwang*, Jai-Ha Lee**, Hee-Myung Kim***,
Jeong-Cheol Choe****, Eui-Park Yoon***

Abstract

To improve free-cutting property, fine Pb, Bi particles is necessary to be distributed evenly in Al-Cu alloy. The control of added element size and distribution are very difficult because of the physical properties of Pb, Bi. The effect of master alloy compositions on microstructure and particle distribution was investigated. The ribbon shape of Pb-50 wt% Bi master alloy showed the best results. And Ti addition improved even distribution of Pb, Bi particles. Particles grown from L2 phase were considered to be the Pb, Bi compound.

1. 서론

최근 가공산업의 고속 정밀화 추세에 따라 쾌삭 알루미늄합금에 대한 수요와 특성 개발 요구가 크게 증가하고 있다.¹⁻³⁾ 이들 합금중에서 Pb, Bi를 각각 약 1%이내로 첨가한 Al-Cu합금의 피삭성이 가장 우수하다고 평가되고 있는데 Pb와 Bi는 Al에 대한 고용도가 거의 없으며 기지에 비하여 용점이 낮기때문에 고체 기지중에 연한 재질로 점존하여 chip breaker 역할을 하나, 비중이 Al-Cu합금의 거의 3배 정도이기 때문에 주조시 편석 현상이 일어나기 쉽다.⁴⁾⁻⁸⁾ 그러므로 용해 주조 조건을 변화시켜 Pb와 Bi의 중력편석을 억제하고 균

일하게 분포하도록 하므로써 절삭성을 개선할 수 있을 것이다. 한편, 여러종류의 Al합금의 피삭성에 대하여는 상당히 활발하게 조사되어 있으나^{4), 8), 12), 13)} 피삭재의 구조조직과 피삭성과의 관계에 대하여는 기초적이며 중요한 문제이면서도 이에 대한 연구가 거의 이루어지지 않고 있다. 특히 균일분산의 정도 혹은 결정입도 등은 기계적 성질 및 피삭성에 큰 영향을 미치는 인자로서 Pb, Bi 입자와 기지와의 비중차에 의한 중력편석의 억제와 미세분산을 위해 여러가지 노력이 필요하다. 이중 첨가되는 모합금의 종류에 따른 영향은 지대할 것으로 사료된다.

이에 따라 앞선 연구에서¹⁴⁾ 얻어진 결과를 바탕으로 용탕교반, 주입온도, 냉각속도가 Pb, Bi의

* 삼선공업(주) 기술연구소(Samson Industrial Co., R&D Lab.)
** 전북대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Jeonbuk Univ.)
*** 한양대학교 재료공학과(Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)
**** 아주대학교 재료공학과(Dept. of Materials Eng., Ajou Univ.)

분산도에 가장 양호한 조건을 택하여 Al-Pb, Al-Bi, Al-Pb-Bi 모합금을 아편정, 편정, 과편정으로 분류하여 조사하고, 특히 Pb-50wt%Bi 모합금을 급냉응고에 의한 ribbon상으로 첨가하여 관찰하였으며, 중력편석의 이론적 배경과 더불어 결정립미세화제 첨가에 따르는 결정립미세화가¹⁵⁾ -¹⁷⁾ Pb, Bi의 분포에 미치는 영향을 조사 고찰하였다.

2. 실험방법

첨가시킬 모합금은 Al-Pb, Al-Bi의 2원계합금과 Al-Pb-Bi의 3원계합금으로 대별하여 각각 아편정, 편정, 과편정으로 분류하였으며, 또한 Pb-50wt%Bi 합금 및 그것의 ribbon상도 첨가하여 실험하였는데 그 분류는 Table 1. 과 같다.

Table 1. Classification of master alloy element.

	System
I	Al-1wt% Pb, Al-1wt% Bi
II	Al-1.4wt% Pb, Al-3.4wt% Bi
III	Al-5wt% Pb, Al-5wt% Bi
IV	Al-10wt% Pb, Al-10wt% Bi
V	Al-1wt% Pb-1wt% Bi
VI	Al-2wt% Pb-2wt% Bi
VII	Al-10wt% Pb-10wt% Bi
VIII	Pb-50wt% Bi
IX	Pb-50wt% Bi ribbon by rapid cooling

Pb-50wt%Bi 합금의 ribbon상은 고주파 유도로 (4500 Hz, 150. A)를 이용하여 Ar가스 분위기하에서 급냉응고법의 하나인 single roller method에 의해 Fig.1과 같은 melt spinning 장치를 이용하여 두께 60-80 μm로 제조하였다. 이때 Cu-wheel의 속도는 4500-5000rpm (약 40m/sec)로 하였고, Ar 가스의 분사압력은 약 3-3.5kg/cm²로 하였다. 결정립미세화제는 Al-5%Ti합금을 사용하였다. 그외 본 실험에서 사용한 시편의 제조, 조직 관찰시의 시료채취 및 관찰요령은 앞선 연구¹⁴⁾와 동일하다.

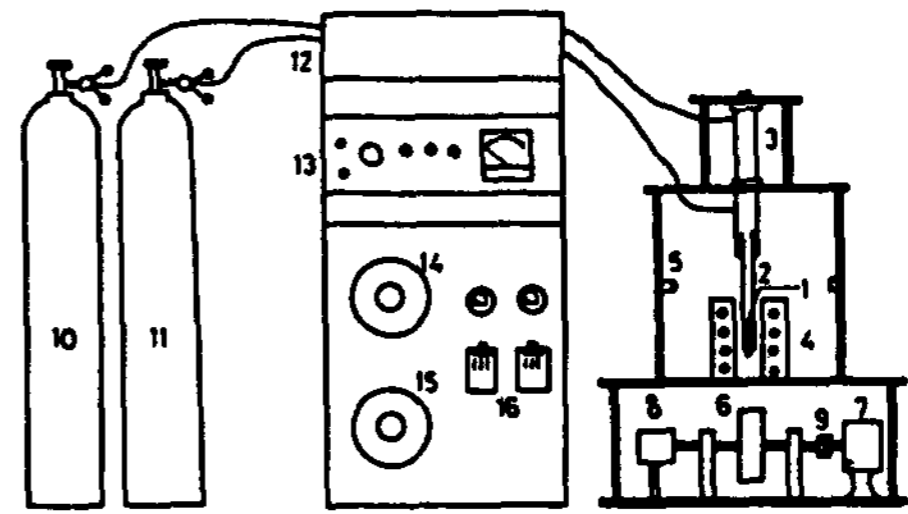


Fig.1. Schematic illustration of the experimental apparatus.

1. Molten Metal
2. Quartz Tube
3. Air Cylinder
4. Furnace
5. Photo Switch
6. Cu-Chill
7. Motor
8. Electromagnetic Transducer
9. Clutch
10. N₂-Gas Bomb
11. Ar-Gas Bomb
12. Valve System
13. Control System
14. Motor Power Supplier
15. Furnace Power Supplier
16. Cover Knife Switch

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 모합금 첨가에 따른 Pb, Bi 입자의 크기와 분포

각종 모합금 첨가에 따른 영향을 조사하기 위해 입자 크기와 수로서 가장 좋은 분산도를 나타내는 모합금 종류를 결정했다. Fig.2는 모합금 첨가에 따른 분산도를 나타내는 것으로 평균입자 크기와 단위면적당 수를 측정하였다.

Photo 1은 첨가방법에 따른 SEM 조직 관찰 결과이다. 공정조성의 합금 첨가시 입자크기는 작아졌고 단위 면적당 입자수는 증가한 것으로 보아 가장 좋은 분산도를 나타냈으며 과편정보다는 아편정으로 갈수록 분산도가 양호해지는 경향을 나타낸다. 조직관찰 결과 아편정반응 합금이 과편정반응의 합금보다 분산도가 좋았으며 과편정 쪽으로 갈수록 편재가 심해진다. 이는 응고시 제2상의

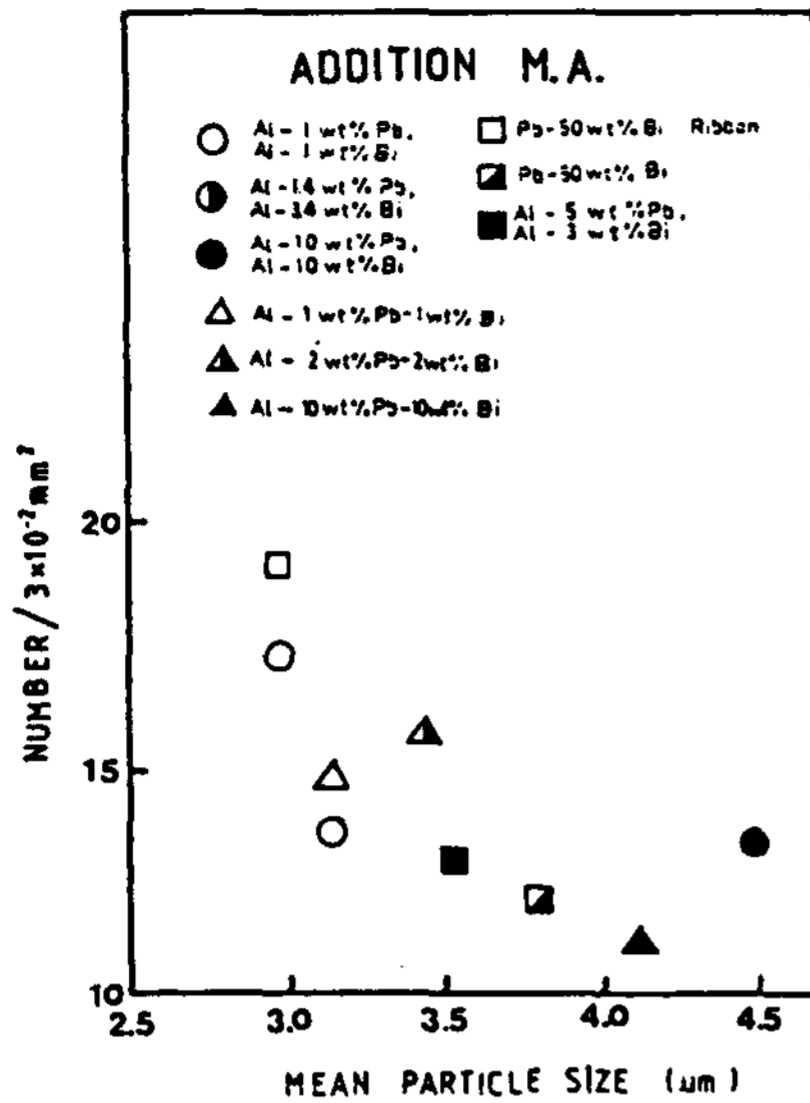


Fig.2. Relationship between mean particle size and particle number.

조대화로 인한 중력편석에 기인된 것으로 생각된다. 급냉응고법에 의한 ribbon상의 첨가시 현저히 분산도가 좋아졌으며 이러한 것은 Pb, Bi의 공정 조성을 가지는 화합물이 생성됨에 따라 분산도가 좋아졌다고 생각된다.

3.2 Pb, Bi 입자의 정성분석

EPMA로 Pb, Bi 입자의 선분석을 행하면 Fig.3과 같이 Pb, Bi의 단독성은 존재하지 않고 Pb, Bi의 compound으로 관찰되었는데 이는 BiPb₃인 것으로 사료된다. 그리고 점분석의 결과를 Fig.4, Fig.5에 나타냈으며 Fig.4은 희게 보이는 Pb, Bi 입자를 점분석한 것이고, Fig.5는 결정립계의 dendrite 조직을 점분석한 것인데 Cu와 Al의 화합물로 이는 CuAl₂상으로 확인된다. Photo 2는 X-ray mapping 결과이다. 하얗게 보이는 입자에서 Pb와 Bi가 거의 동시에 검출되는 것으로 보아 Pb와 Bi는 같이 존재하는 것으로 사료된다.

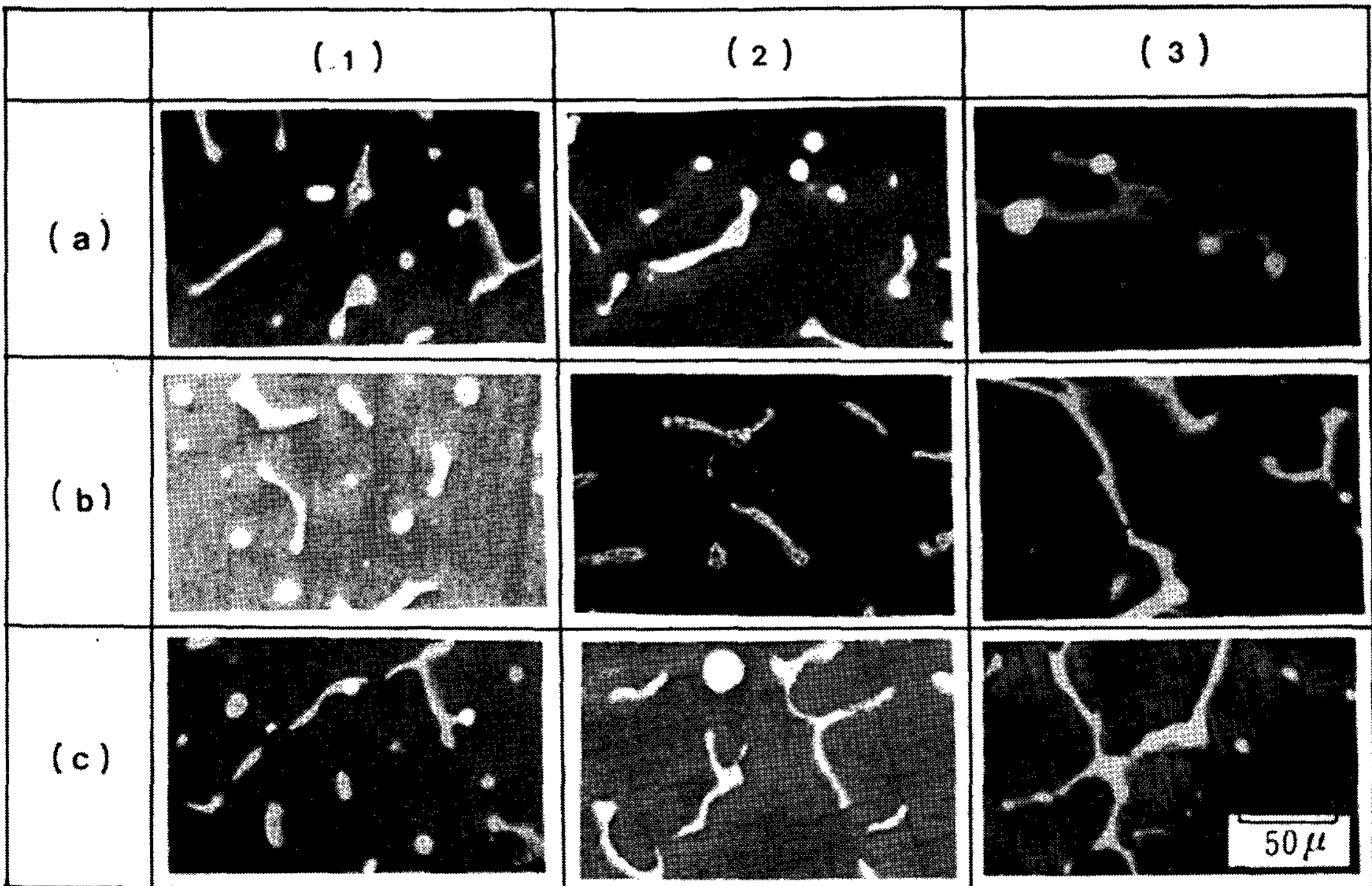


Photo 1. Scanning electron micrographs of various specimens.
 (a) binary alloy. (1) Hypomonotectic, (2) monotectic, (3) hypermonotectic
 (b) ternary alloy. (1) Hypomonotectic, (2) monotectic, (3) hypermonotectic
 (c) (1) Pb-50wt%Bi ribbon, (2) Pb-50 wt%Bi (3) Al-Pb, Al-Bi.

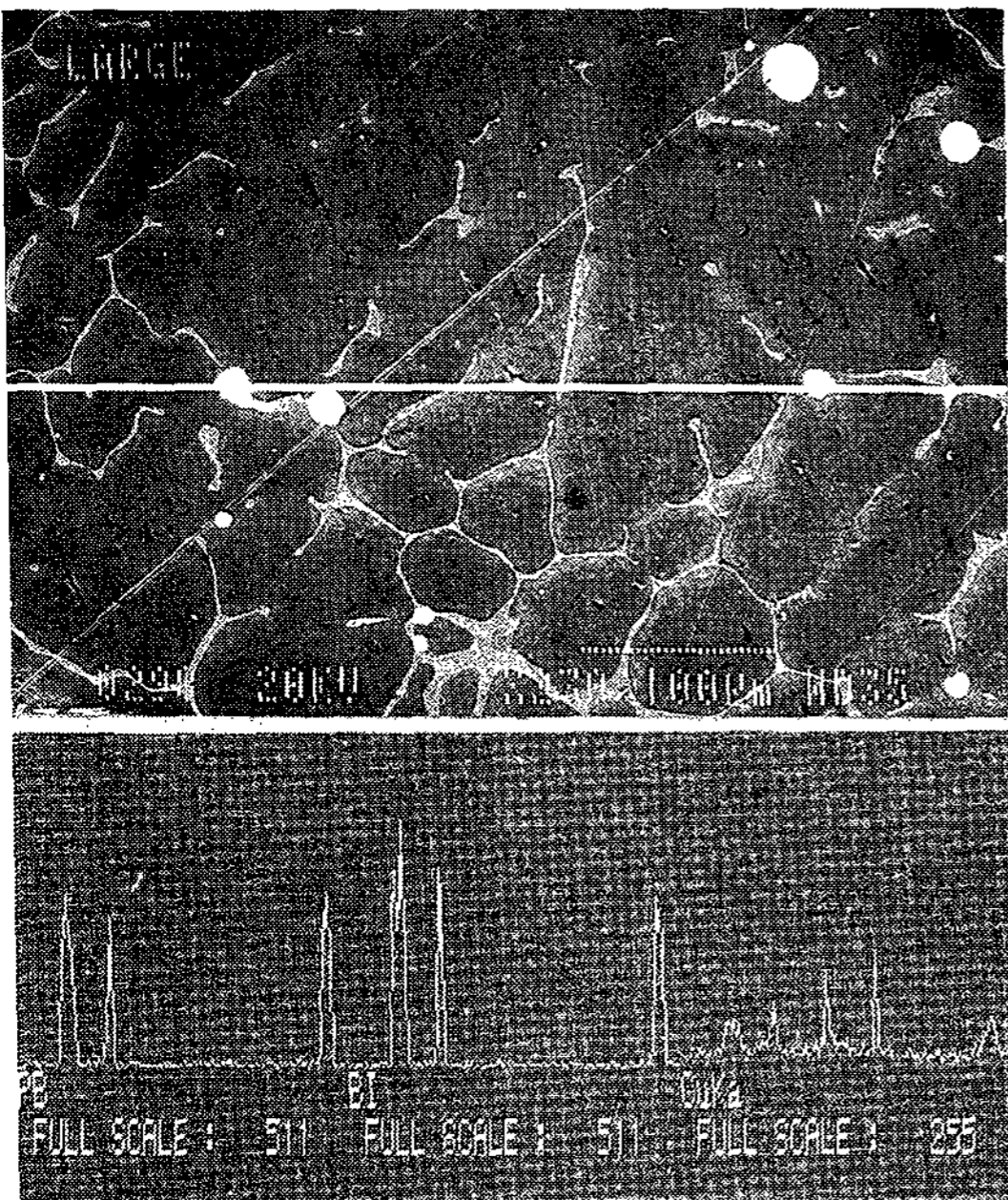


Fig.3. EDAX result of a typical specimen.

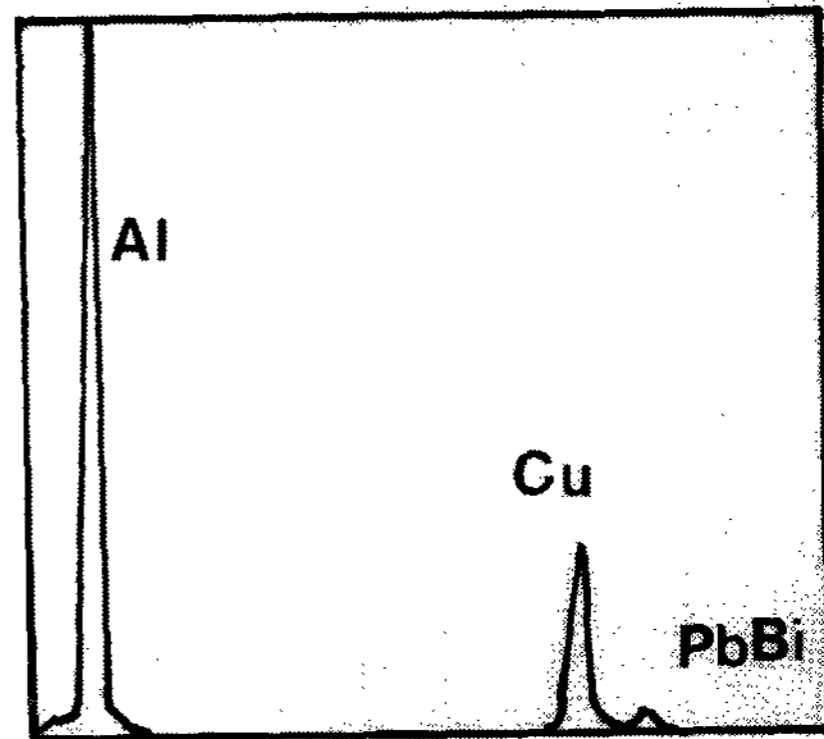
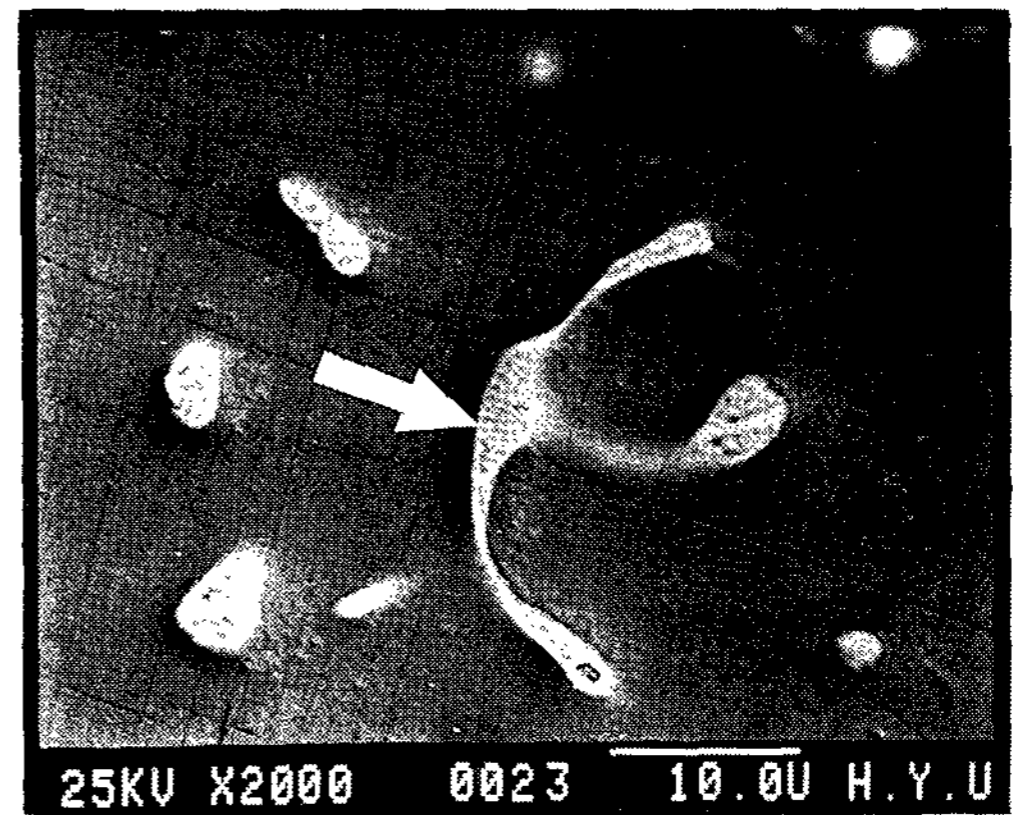


Fig.5. EDAX result of a typical specimen.

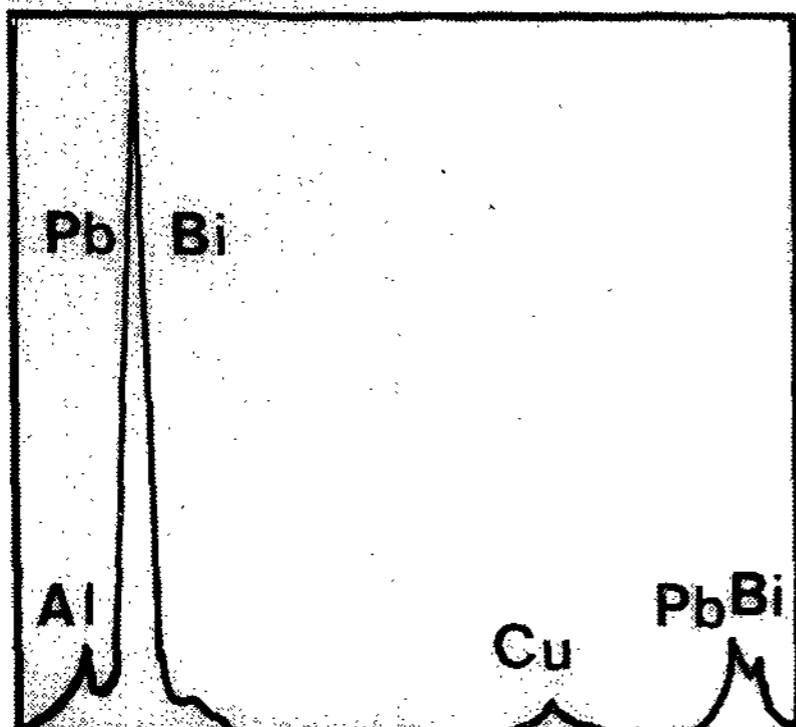
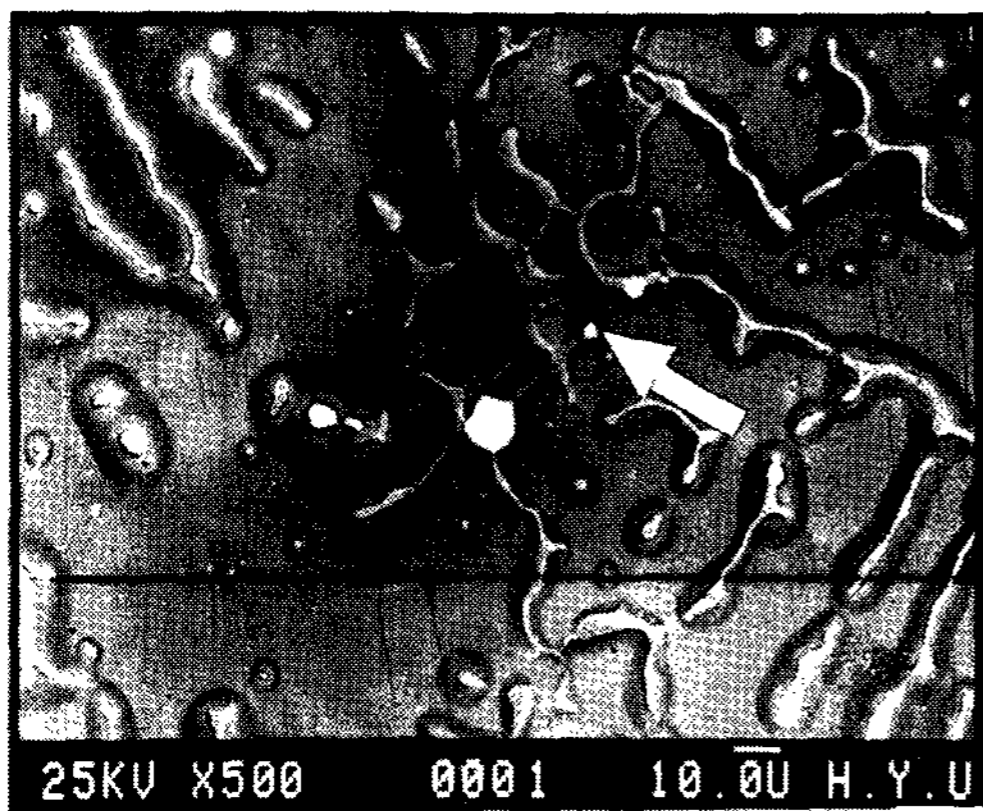


Fig.4. EDAX result of a typical specimen.

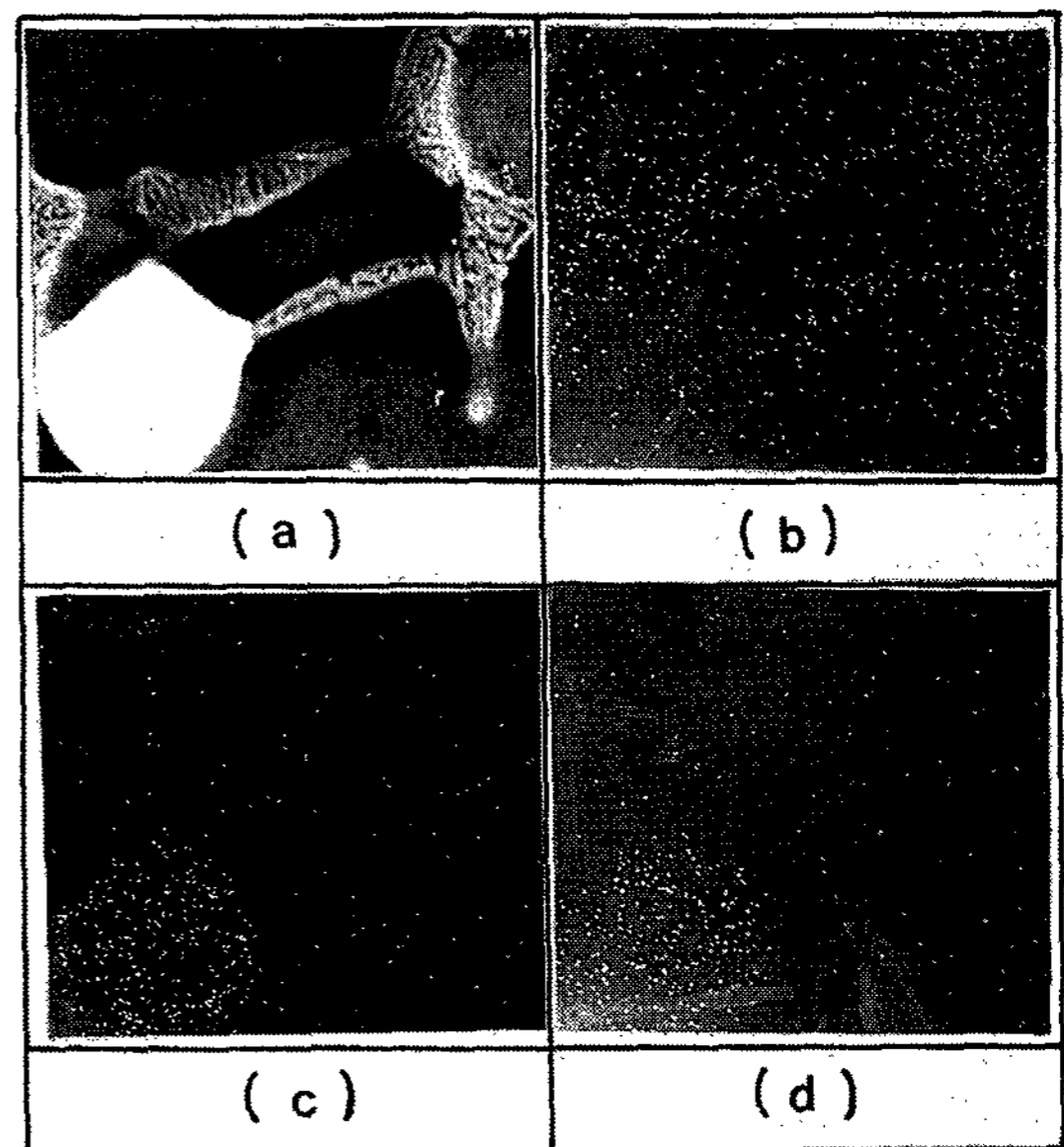


Photo 2. Secondary ion image of a typical specimen.

(a)BEI (b)Cu (c)Pb (d)Bi

3.3 L₂ 상의 조대화와 중력편석

L₂ 상의 분리시 동일한 모양의 석출, 핵생성, 핵성장이 일어나는데, 액상 matrix중 핵생성이 되어 구상으로 성장하며 또한 그 성장은 확산이 지배한다. L₂ 상의 성장 인자 거동에 대한 이론을 아래에 나타내었다.¹⁸⁾

- (i) 핵생성 후 확산 지배 성장
- (ii) Ostwald 성장
- (iii) L₂ 상의 물리적 충돌, 합체
- (iv) Stoke's migration

Al-Pb, Al-Bi계 합금은 밀도와 용점차에 의한 2액상 분리 합금으로 Fig.6의 모식도와 같이 본 실험의 응고과정을 고려했다. 이들 합금은 편정계로 용해시 miscibility gap 이상까지 가열한 후 응고시켜야 한다.^{15), 18), 19)} 응고시 660℃에 이르러 solid α상이 정출되기 시작한다. 660℃에서부터 548℃까지 θ상인 Al₂Cu가 성장한 α상의 dendrite arm 사이에 정출하여 지지조직은 거의 응고가 끝나게 된다. 그러나 Pb, Bi 화합물은 125℃까지 응고하지 않고 125℃이하에서 비로소 응고하게 된

다. 이때 L₂는 Pb나 Bi의 secondary phase로 농도가 짙어지며 조대화에 따라 충돌, 합체 현상으로 비중편석이 일어나게 된다.^{18), 20), 21)} 이러한 비중차에 의한 L₂상의 침강속도를 Stoke's law²²⁾로 나타내면 다음과 같다.

$$V=2g(R_2-P_{L1})r^2/9\eta$$

여기서

- r : L₂상 입자의 반경
- g : 중력가속도
- ρ_{L2} : L₂상의 비중
- η : L₂상의 점성계수
- ρ_{L1} : L₁상의 비중

여기서 침강속도 V가 작을수록 L₂ 상의 입자의 반경인 r이 작아지게 되고 따라서 L₂ 상이 미세하게 되어 중력편석 억제와 미세 분산에 기여하게 되므로 냉각속도를 빠르게 하여 국부 응고 시간을 줄이는 것이 L₂ 상의 침강에 대한 시간적 여유를 빼앗게 되어 중력 편석과 입자의 미세 분산에 중요한 요소로 작용하게 된다²¹⁾. 즉 L₂의 반경이 클수록 침강속도가 빨라 비중편석이 잘 일어나는데 비중편석을 억제하기 위해서는 L₂의 반경을 작게 해주어야 한다. 이러한 비중편석 정도는 125℃이하에 나타나는 공정상인(Al+Pb₃Bi+Bi)의 입자 크기를 보면 알 수 있다.^{18), 20)}

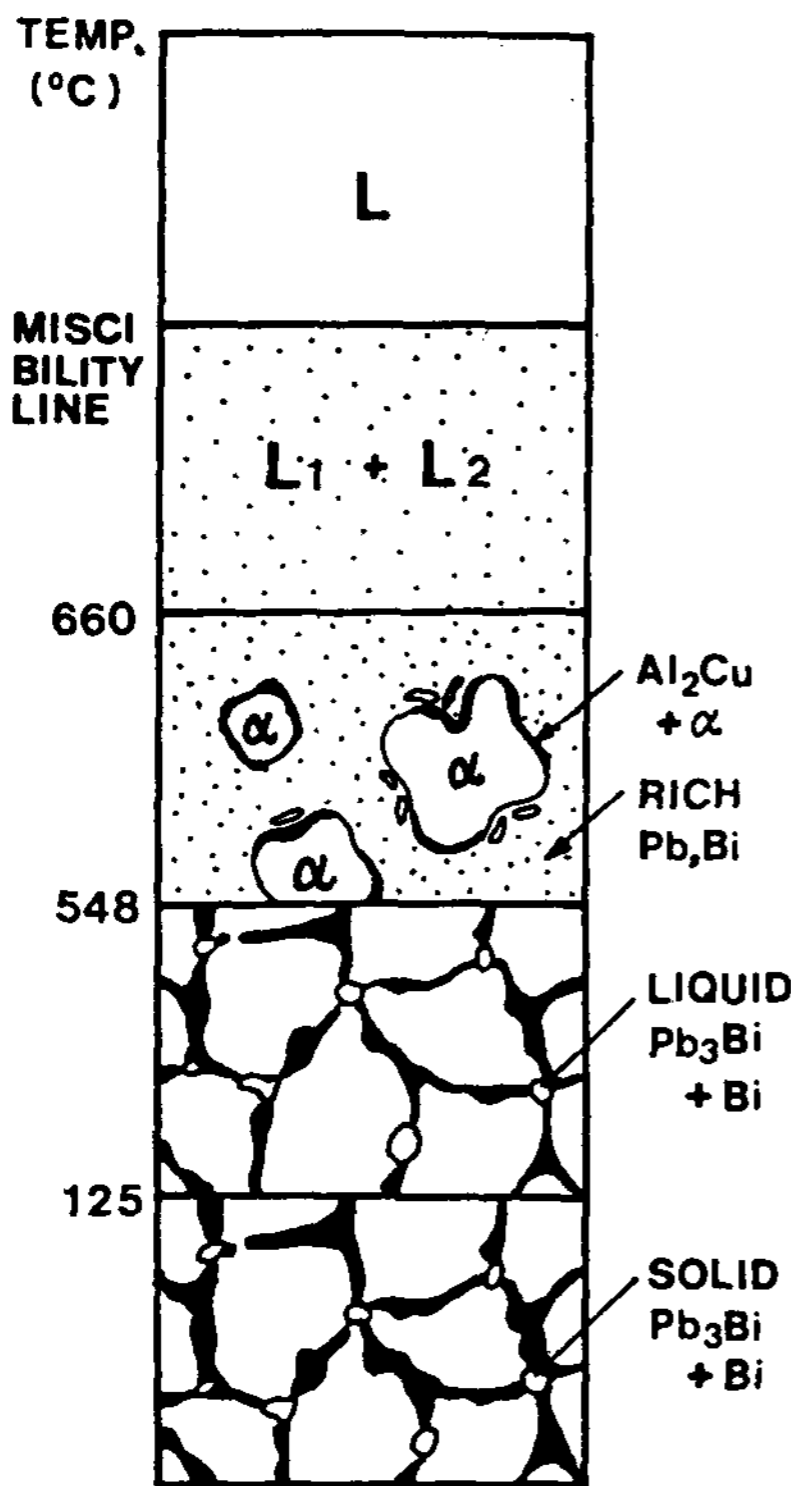


Fig.6. Typical solidification step in this experiments.

3.4 분산도에 미치는 결정립 미세화제의 영향

Ti이 결정미세화제로서 알려진 것은 1950년대 이고, 현재까지 공업적으로 Al 및 Al합금 주조시 널리 사용되고 있으나 그 미세화 기구는 정확하게 밝혀지지 않고 있다.²⁶⁾ Ti 첨가에 의한 대표적인 결정미세화 기구로써 Cibula등이 제창한 Carbide 설, Mondolfo등이 제창한 포정반응설 등이 있다.^{23)~27)} 이러한 결정립 미세화 작용이 결정립뿐만 아니라 Pb, Bi 입자등의 미세분산에도 관여할 것으로 예상된다. Photo 3은 본 합금계에서 미세화 첨가제를 첨가한 시료의 SEM 조직사진이며, 이 분산도를 측정해 본 것이 Fig.7이다. Ti을 첨가한 것이 첨가하지 않은 것보다 결정립뿐만 아니라 Pb, Bi 입자의 미세 분산 경향을 나타내고 있다. 이러한 이유는 앞에서 언급한 것처럼 결정립이 미세화됨에 따라 결정립계에 분포되는 Pb, Bi 입자들이 미세해진 Al-Cu의 금속간화합물인 CuAl₂의 경계에 분포하게 됨으로 미세분산 효과를 나타내는 것으로 사료된다. 또한 Ti의 결정립 미세화 효과에 의해 전술한 3-3의 L₂상이 성장할 수 있는 기회가

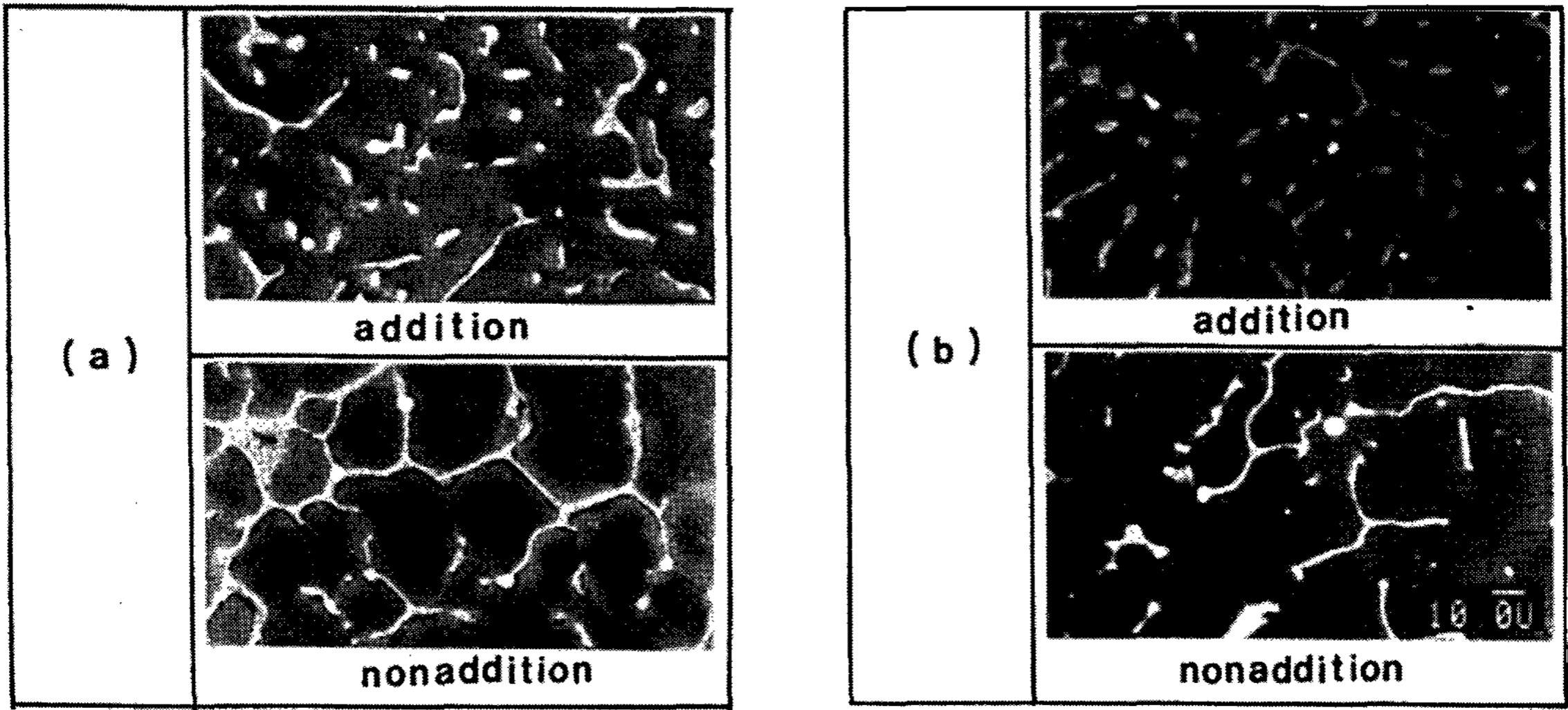


Photo 3. Scanning electron micrographs of various specimens for Ti addition.
 (a) Al-5wt%Pb, Al-3wt%Bi (b) Pb-50wt%Bi Ribbon

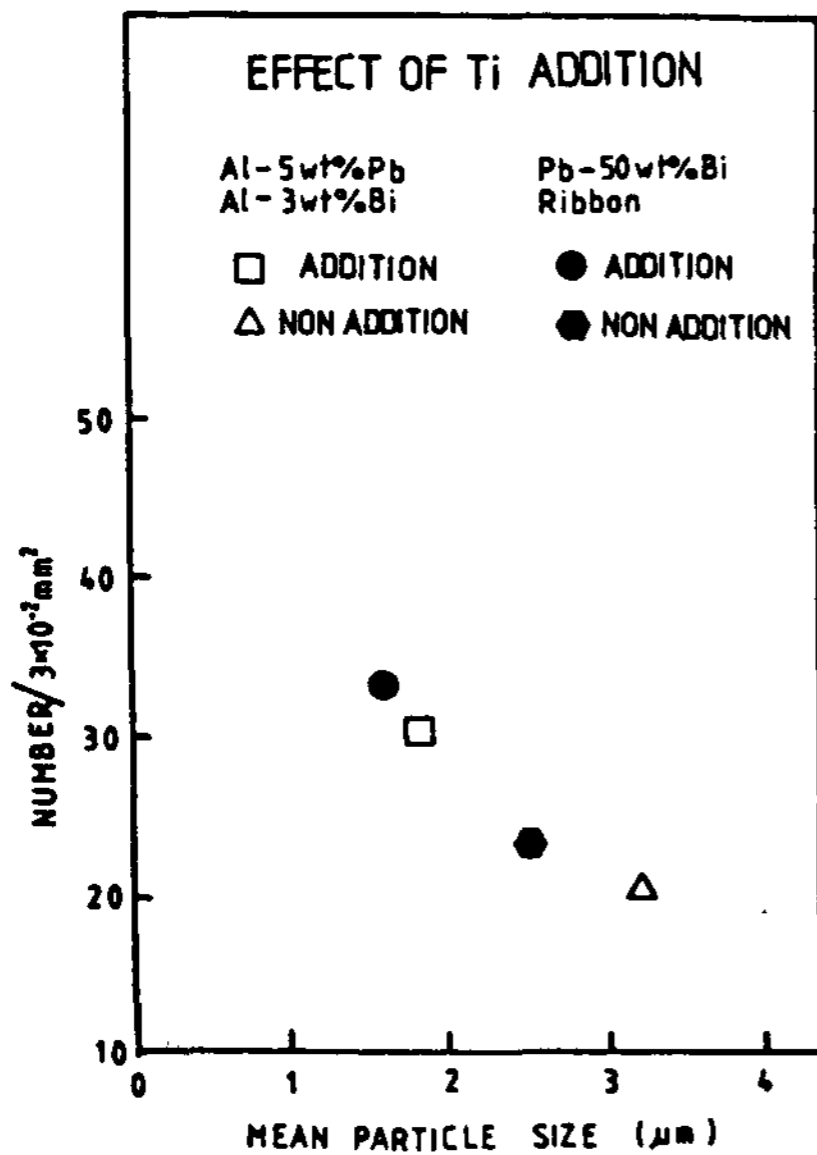


Fig.7. Relationship between mean particle size and particle number.

줄고 다수의 동시 결정성장으로 거시편석이 줄어들기 때문으로 고찰된다.

4. 결 론

Al-Cu계 합금에 각종 모합금과 결정미세화제를

첨가하여, Pb와 Bi의 분산에 미치는 영향에 대하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 모합금의 조성이 과편정일 때보다 아편정일 때 Pb 및 Bi의 분산도가 증가하였으며; 과편정조성으로 갈수록 편재가 심했다.
2. 모합금으로 첨가시 가장 양호한 분산도를 나타낸 것은 Pb-50 wt%Bi ribbon상을 첨가한 것이었다.
3. Ti의 첨가는 결정립미세화와 Pb, Bi 입자의 미세분산을 가져왔다.
4. Pb, Bi는 단독으로 존재하지 않고 상호간 공정 화합물로 존재하였다.

참 고 문 헌

1. Von H.Zoller : Aluminium, 45 (1969) 49
2. U. Lindborg & K.Torsell : Trans.Met. Soc.AIME, 242 (1968) 94
3. Von F.Kutner : Aliminium, 45 (1969) 45
4. 馬場義雄外 : 住友輕金屬會報, 15 (1974) 49
5. L.F. Mondolfo : Aluminum Alloy, 1976, Butterworth
6. 淺野和彦, 藤原明 : 輕金屬, 21 (1971) 579
7. 淺野和彦, 藤原明 : 輕金屬, 22 (1972) 340
8. 嗟 常生 : 金屬, 23 (1973) 297
9. 石丸佳亮 : 金屬, 48 (1978) 17

<p>10. R. Couchman : ASTM, Inter. Cong. Manufacturing Tech. (1967) 665</p> <p>11. F.A.Lewis : Materials engineering(1968) 27</p> <p>12. 宮楊光 : 金屬, 48 (1978) 17</p> <p>13. F.A.Siemonsen : Machining of Extruded Al Alloys (1983) 232</p> <p>14. 황호을, 이재하, 정성인, 최정철, 윤의박 : 한국주조공학회지, 투고중</p> <p>15. 池田徹之 · 西成基 : 日本金屬學會會報, 27 (1988) 452</p> <p>16. R.N. Grugel, T.A.Lograsso & A. Hellawell : Metall. Trans. 15A (1984) 1003</p> <p>17. R.N. Grugel & A.Hellawell : Metall. Trans.12A (1981) 669</p>	<p>18. 神尾, 手塚, 熊井, 高校 : 輕金屬, 33 (1983) 179</p> <p>19. 伊地山昇 : 金屬, 6 (1988) 55</p> <p>20. 神尾 : 日本金屬學會誌, 49 (1985) 677</p> <p>21. 池田徹之 : 日本金屬學會誌, 47 (1983) 639</p> <p>22. W.K.Thieringer & L. Ratke : Acta.Metall. 35 (1987) 1237</p> <p>23. 茂木, 大野 : 輕金屬, 31 (1981) 325</p> <p>24. 茂木, 大野 : 輕金屬, 31 (1981) 415</p> <p>25. 성연수, 이계완 : 한국 주조 공학회지, 7 (1987) 358</p> <p>26. 김명호, 배차헌, 이호인 : 한국 주조 공학회지, 9 (1989) 73</p> <p>27. 김용길, 김동훈 : 한국 주조 공학회지, 2 (1982) 12</p>
--	---