

|||||||  
 論 文  
 |||||

## 원심주조한 Cu-Sn-Ni-P계 합금의 기계적 성질에 미치는 P첨가와 균질화 처리의 영향

권영환 · 제창웅\* · 윤재홍\*\* · 강창룡\*\*\* · 김창규\*\*\*

### Effects of P Addition and Homogenizing Heat Treatment on the Mechanical Properties of Centrifugal Cast Cu-Sn-Ni-P Alloy

Young-Hwan Kwon, Chang-Woong Jea\*, Jae-Hong Yoon\*\*  
 Chang-Yong Kang\*\*\* and Chang-Gyu Kim\*\*\*

#### Abstract

The purpose of this study is to investigate the effect of P addition and homogenizing heat treatment on the mechanical properties of Cu-Sn-Ni alloy. The addition of P was 0.025wt.%P to 0.085wt.%P and homogenizing heat-treated at 400, 500, 600°C under N<sub>2</sub> gas atmosphere. Mechanical properties was investigated in this study were Rockwell hardness, tensile strength, and elongation. Tensile strength and elongation increased with P and homogenizing time. Temperature was significantly influence on mechanical properties. Hardness decreased with increasing homogenizing time and temperature, but 0.085wt.%P specimen was showed higher hardness and lower tensile strength and elongation than 0.073wt.%P specimen due to the presence of more Cu<sub>3</sub>P in matrix.  
 (Received February 14, 1997)

#### 1. 서 론

국내의 자동차 산업이 70년대 중반부터 급속한 발전을 거듭하여 현재는 양적으로 세계자동차 시장에서 중요한 위치를 차지 할 만큼 급성장 되어 있다.

그러나 아직도 많은 부품분야에서 선진국의 기술의 존 또는 모방에 그치고 있는 실정이다. 국내 자동차 산업의 지속적인 발전을 위해서나 대외경쟁력 향상을 위해서는 자체부품 설계능력의 발전이 뒷받침되어야 하며 이에 대한 끊임없는 연구개발이 병행되어야 할 것이다.

자동차 부품에 사용되는 동합금중 CDA(동개발협회) C92500(SAE CA925) 합금은 85.0~88.0wt.%Cu, 10~12.0 wt.%Sn, 1~1.5wt.%Pb, 0.8~1.5wt.%Ni, 0.25wt.%Sb, 0.3wt.%P, 0.3wt.%Fe max, 0.005wt.%Al max.의 조성을 갖는 합금이다. 이것은 gears, automotive synchronizer

rings, worm wheels, bushing 등의 자동차 부품에 사용되는 합금으로서 다른 상용 동합금에 비해 경도, 강도가 높고 아울러 인성이 높으며 내마모성과 해수에 대한 내식성이 큰 장점을 가지고 있다[1, 2].

Cu-Sn 2원계 상태도에서 350°C의  $\delta \rightleftharpoons \alpha + \epsilon$  공석 분해속도가 매우 느리기 때문에 상온에서는  $\alpha$ 모상속에  $\delta$ 상이 혼재한 공석조직이 된다[3, 4].  $\delta$ 상은 화학조성이 Cu<sub>3</sub>Sn<sub>8</sub>인 금속간 화합물로서 주물의 경도를 증가시키고 때로는 취성을 유발하기도 한다. 이러한 이유 때문에 기지조직에  $\delta$ 상을 미세하게 분산시킴으로써 조직의 성질을 개선시킬 필요가 있는 것이다. 일반적으로 청동은 응고범위가 넓어서 주석의 편석 및 초정의 수지상조직이 발달하고 응고수축할 때 수지상 사이에 미세수축공등이 생긴다[5].

인청동은 내식성, 내마모성 등의 기계화학적 성질이 우수한 반면 주조의 어려움이 있어 다원계 합금으

풍산산업(Poong San Industry Co., Ltd)

\*창원기능대학(Chang-Won Poly Technic College)

\*\*창원대학교(Chang-Won National University)

\*\*\*부경대학교(Pukyong National University)

로 사용된다. 탈산제로 첨가되는 P은 용탕의 유동성을 좋게하며 잔존하는 P은 Cu<sub>3</sub>P의 단단하고 취약한 상으로 존재하고 Sn의 고용도를 저하하여 δ상을 증가하는 효과와 경도, 강도, 내마모성, 탄성이 개선되게 된다[6]. 공석분해를 억제하기 위하여 첨가되는 Ni은 β상의 입계성장 억제 효과도 있으나 보통 소량의 Fe와 함께 첨가된다[7].

인칭동을 포함한 일반 동합금에 절삭성을 개선하기 위해 첨가되는 Pb는 1.5wt.%까지는 강도의 저하없이 절삭성을 개선하지만 그 이상 함유되면 절삭성은 매우 좋아지게 되나 강도 및 연신율을 나쁘게 하므로 주의해야 한다. 또한 C92500합금의 절삭성은 쾌삭황동의 30wt.% 수준이다[1].

본 실험은 원심주조한 제품이 사형주조나 연속주조 또는 단조 공정으로 제조한 제품에 비하여 연신율이 낮은 단점을 개선하기 위하여 균질화처리를 하였으며, 탈산제 (Cu-P)의 모합금 첨가량을 달리하여 탈산 효과 및 P함량변화에 의한 기계적 성질 변화를 평가하고 최적 열처리 조건을 규명하여 산업화 응용에 필요한 기초자료로 활용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Cu-Sn-Ni-Pb계 합금의 시편은 산업현장에서 사용하는 scrap을 중유가열로에서 용해후 원소별 순금속을 사용하여 합금성분을 조정후 P첨가의 영향을 알아보기 위해 인동(Cu-15wt.%P)을 각각 0, 0.25, 0.5 및 0.75 kg 첨가하여 수평원심주조하였다. Fig. 1은 수평원심주조기의 개략도를 나타내었다. 원심주조 조건은 먼저 금형내부의 표면에 부착된 이물질들을 wire brush를 이용하여 깨끗이 제거하였다. 그리고 금형을 300

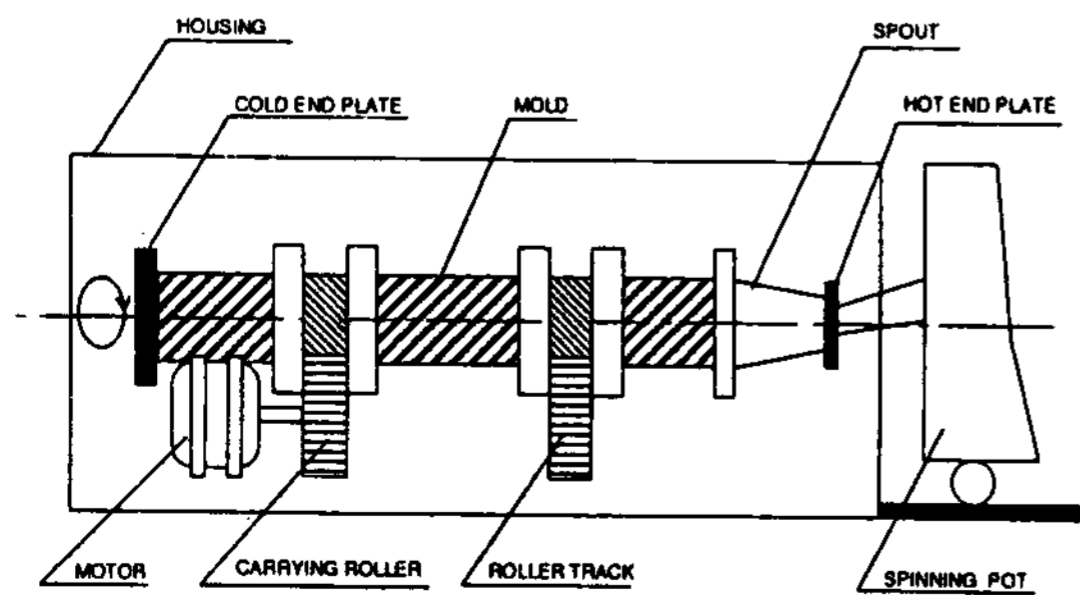


Fig. 1. Schematic diagram of a horizontal centrifugal casting machine.

Table 1. Chemical composition of specimen. (wt.%)

| specimen | Sn    | Ni   | Pb   | Sb   | P     | Cu   |
|----------|-------|------|------|------|-------|------|
| 0.025P   | 14.32 | 1.58 | 1.35 | 0.64 | 0.025 | bal. |
| 0.032P   | 13.13 | 1.48 | 1.37 | 0.47 | 0.032 | bal. |
| 0.073P   | 13.08 | 1.50 | 1.32 | 0.48 | 0.073 | bal. |
| 0.085P   | 14.39 | 1.55 | 1.37 | 0.63 | 0.085 | bal. |

rpm으로 회전시키면서 LPG torch로 표면온도가 200~250°C가 되도록 예열하였다. 이어서 소정의 성분으로 준비된 용탕을 800 rpm으로 일정한 회전속도로 회전하고 있는 금형에 주입하여 외경 260 mm, 내경 100 mm, 길이 600 mm 크기의 실험용 원통상 주조품을 얻었다. 제조된 원통상 주조품을 길이방향으로 절단하여 시편을 채취하였다. 각 시편의 화학조성을 Table 1에 나타낸다. Sn은 13~14wt.% 범위이며 P은 함량을 0.025~0.085wt.%로 변화시켰다. 인장시편은 절단된 시편을 KS B 0801의 4호 인장시편보다 0.05 mm의 여유를 두고 가공하여 원통형의 전기로(Carbolite사, HTC 14/30)를 사용하여 질소분위기로서 400, 500, 600°C에서 각 시간별로 균질화 처리를 한 후 공냉하였고 마지막으로 정삭하였다. 인장시험은 P함량 및 열처리 효과에 따른 변화를 알아보기 위해 상온에서 crosshead speed 1 mm/sec(Zwick 7000)로 시험하였고, 인장파면을 세척하여 SEM (Hitachi, S-2400)으로 파면양상을 관찰하였다. 경도측정은 열처리한 인장시편의 일부를 절단하여 Rockwell B scale로 5회 측정하여 최대값과 최소값을 제외한 3회값을 평균하였다. 미세조직 관찰은 각 시편들을 emery paper 1200번까지 연마한후 Diamond paste 3 μm, 1 μm 및 알루미나 0.1 μm 이하 paste로 정연마한후 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 포화 NaCl 용액과 증류수 혼합액에 부식 시킨 뒤 입경의 변화 및 제2상의 변화를 광학현미경 및 EPMA로 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 인장강도 변화

Fig. 2~4는 400, 500, 600°C에서 균질화처리 시간에 따른 인장강도의 변화이다. 400°C에서 1~5시간까지 균질화 열처리한 후 인장시험한 결과 0.032 wt.%, 0.073 wt.%P 함유한 시편에서 모두 인장강도가 증가하는 경향을 보였으며 0.073 wt.%P 함유한 시편이 0.032 wt.%P함유한 시편보다 각 시간별로 높은 강도

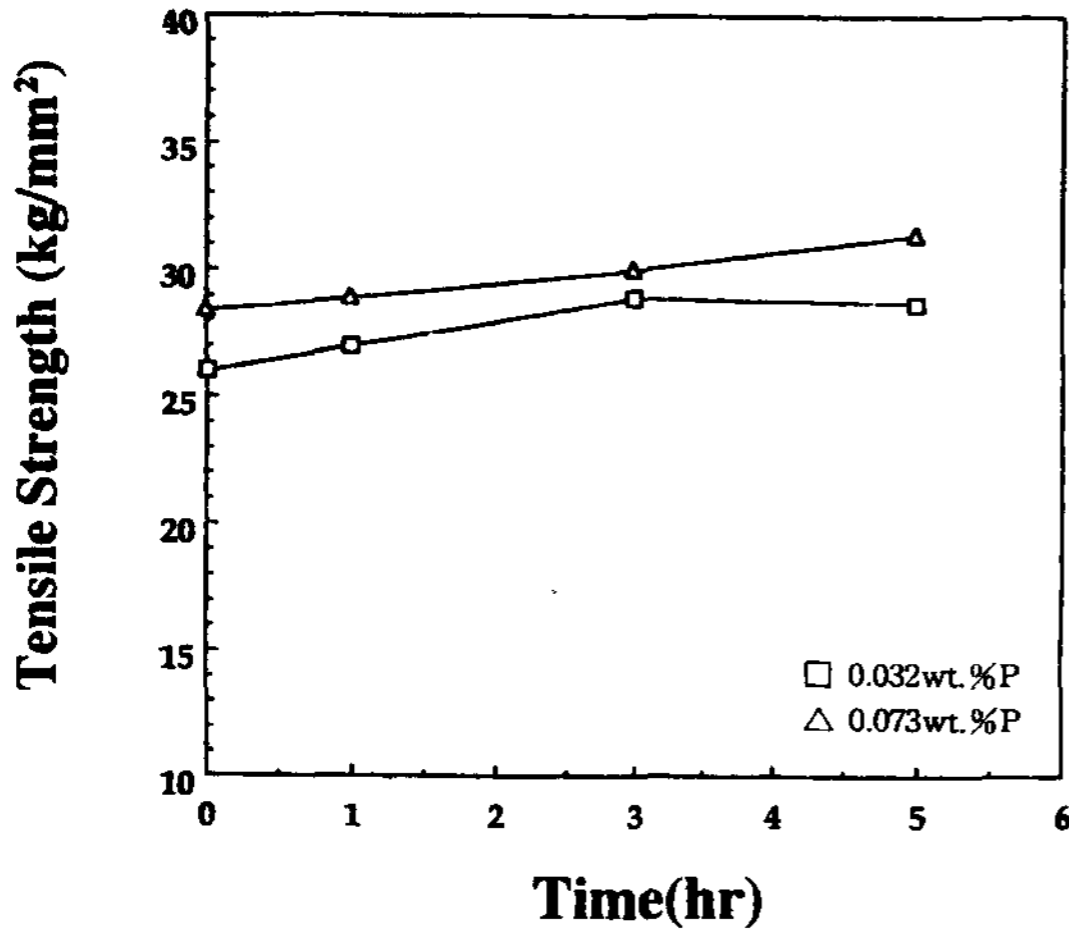


Fig. 2. Variation of tensile strength with the content of Phosphorous and homogenizing time at 400°C.

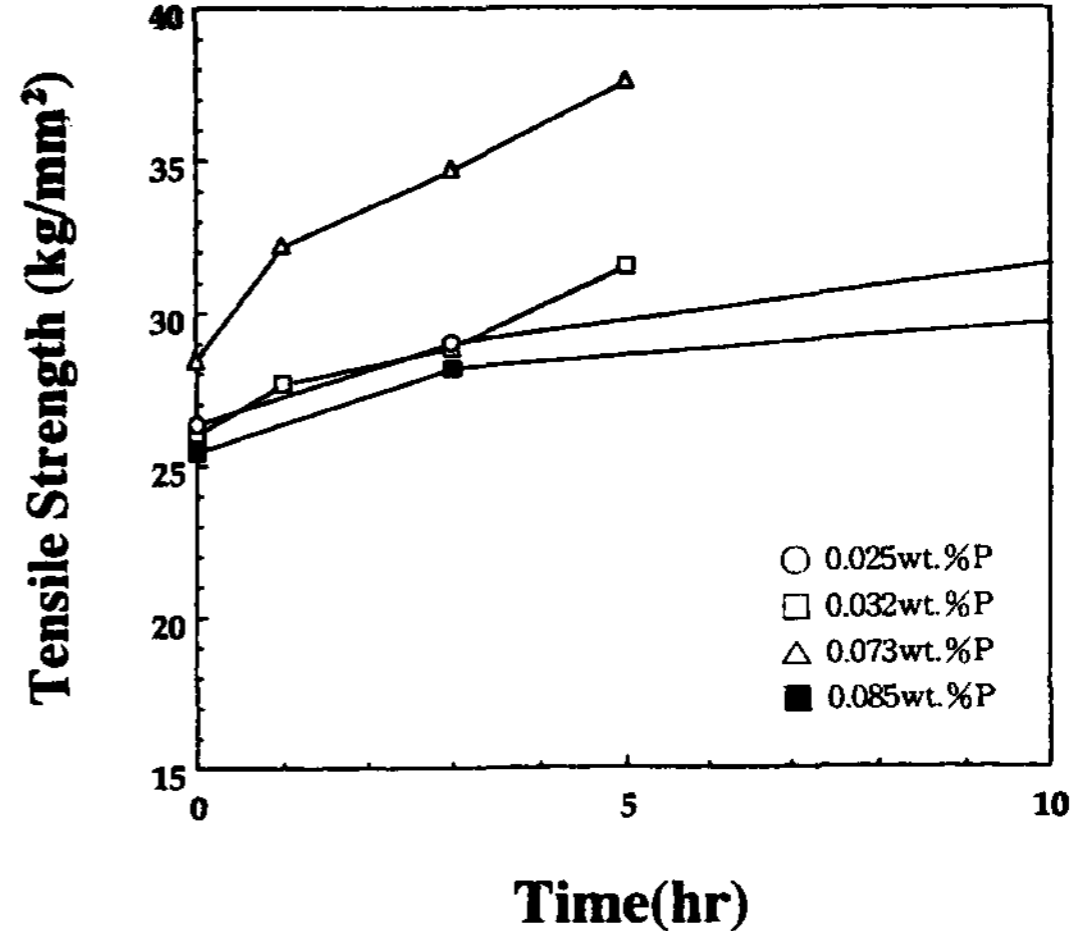


Fig. 4. Variation of tensile strength with the content of Phosphorous and homogenizing time at 600°C.

값을 나타내었다. 500°C 균질화 열처리에서는 0.023 wt.%P 함유한 시편과 0.085wt.%P 함유한 시편을 장시간 열처리한 결과 인장강도는 초기에 시간에 따라 직선적인 증가를 보인 후 시간이 길어질수록 증가폭이 감소하였고, 0.073 wt.%P 함유한 시편이 가장 높은 인장강도값을 나타내었으며 시간에 대한 인장강도의 증가폭도 다른 시편에 비하여 훨씬 큰 것을 알 수 있었다. 600°C의 균질화 열처리에서도 0.073 wt.%P 함유한 시편이 가장 높은 강도값을 보이고 있는데 0.085 wt.%P 함유한 시편과 0.023 wt.%P 함유한 시편은 500°C와

는 다르게 24시간까지 계속해서 증가하였고, 400, 500, 600°C로 온도가 증가할수록 인장강도의 증가폭이 모든 시편에서 커짐을 알 수 있었으며, 전 온도구간에서 P 첨가량에 따른 인장강도 값은 0.073 wt.%P, 0.032 wt.%P, 0.025 wt.%P, 0.085 wt.%P 함유한 시편의 순으로 감소하였다. 이상에서와 같이 0.073 wt.%P까지 인장강도가 증가하는 것은 회수 scrap 사용 때문에 내부에 혼합된 다량의 산소가 인동첨가시 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 형태로 제거되기 때문으로 판단된다.

그러나 0.085 wt.%P 함유한 시편에서는 오히려 인장강도가 저하하는 현상을 보이는 것은 P의 과다 첨가로 잔류하는 Cu<sub>3</sub>P의 단단한 금속간 화합물 때문에 경도는 증가하나 강도와 인성이 감소된 것으로 판단된다[8, 9].

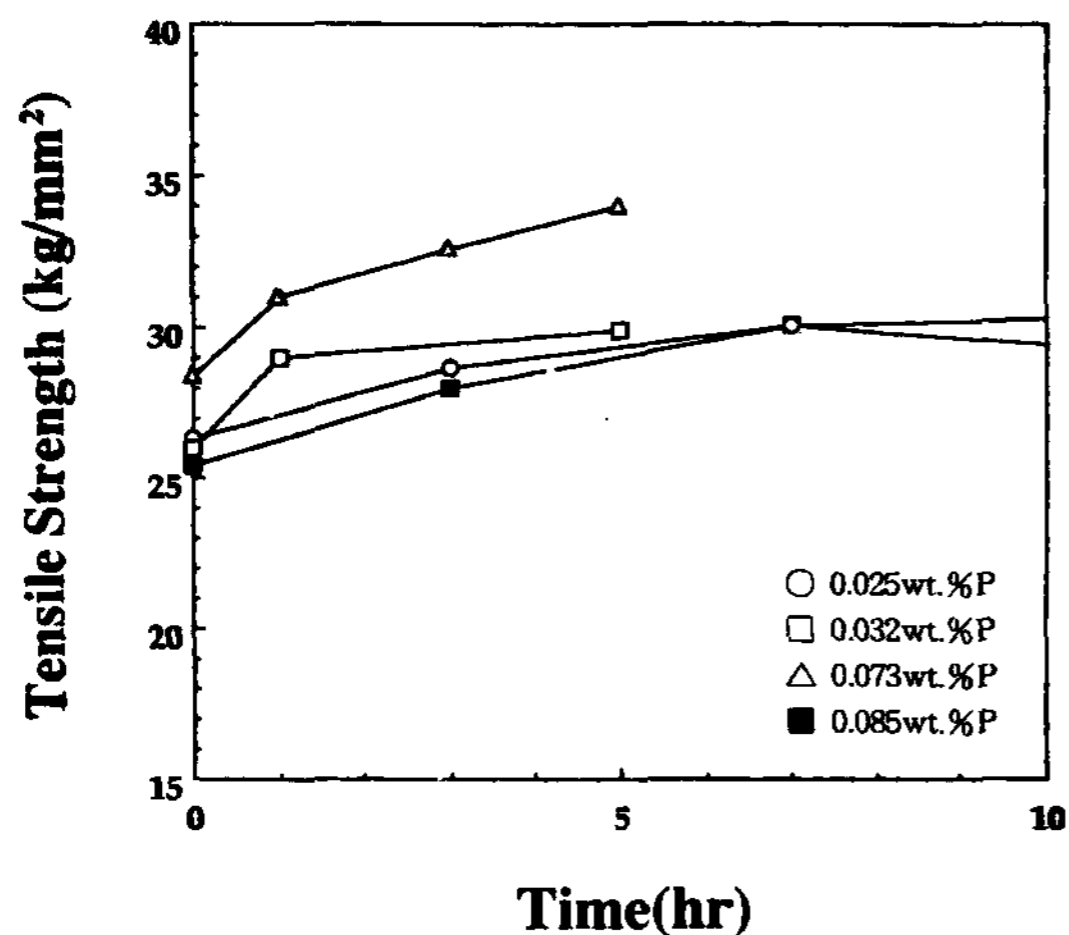


Fig. 3. Variation of tensile strength with the content of Phosphorous and homogenizing time at 500°C.

### 3.2. 연신율 변화

Fig. 5~7은 400, 500, 600°C에서 균질화 처리시간에 따른 연신율 변화를 나타낸다. 균질화 처리에 따른 연신율은 온도의 변화에 따라 매우 큰 차이를 보였는데 0.032 wt.%P, 0.073 wt.%P 함유한 시편의 열처리 온도 400°C에서의 연신율은 시간이 1~5시간으로 증가하면서 연신율은 감소하는 경향을 나타내었고 0.073 wt.%P 함유한 시편이 0.032 wt.%P 함유한 시편보다 각 시간 별로 더 높은 연신율 값을 나타내었다. 0.025 wt.%P, 0.085 wt.%P 함유한 시편의 500°C에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 연신율이 증가하다 감소하였다. 연

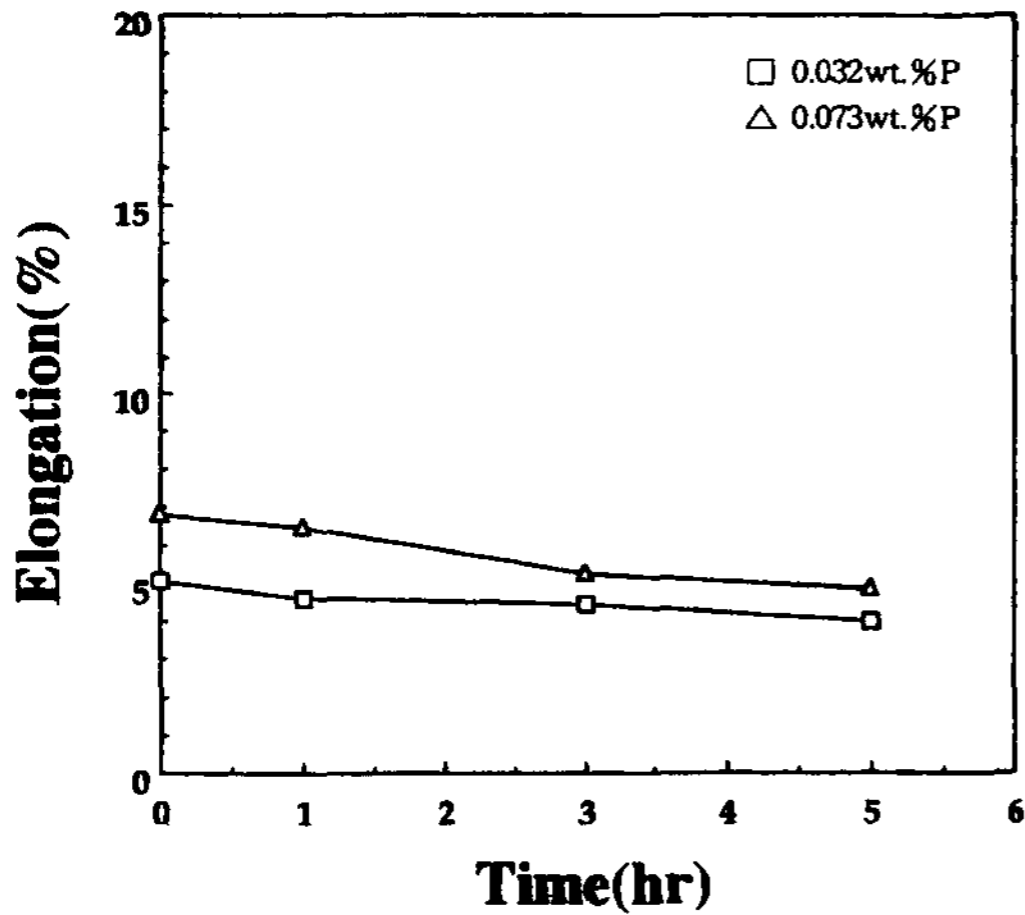


Fig. 5. Variation of elongation with the content of Phosphorous and homogenizing time at 400°C.

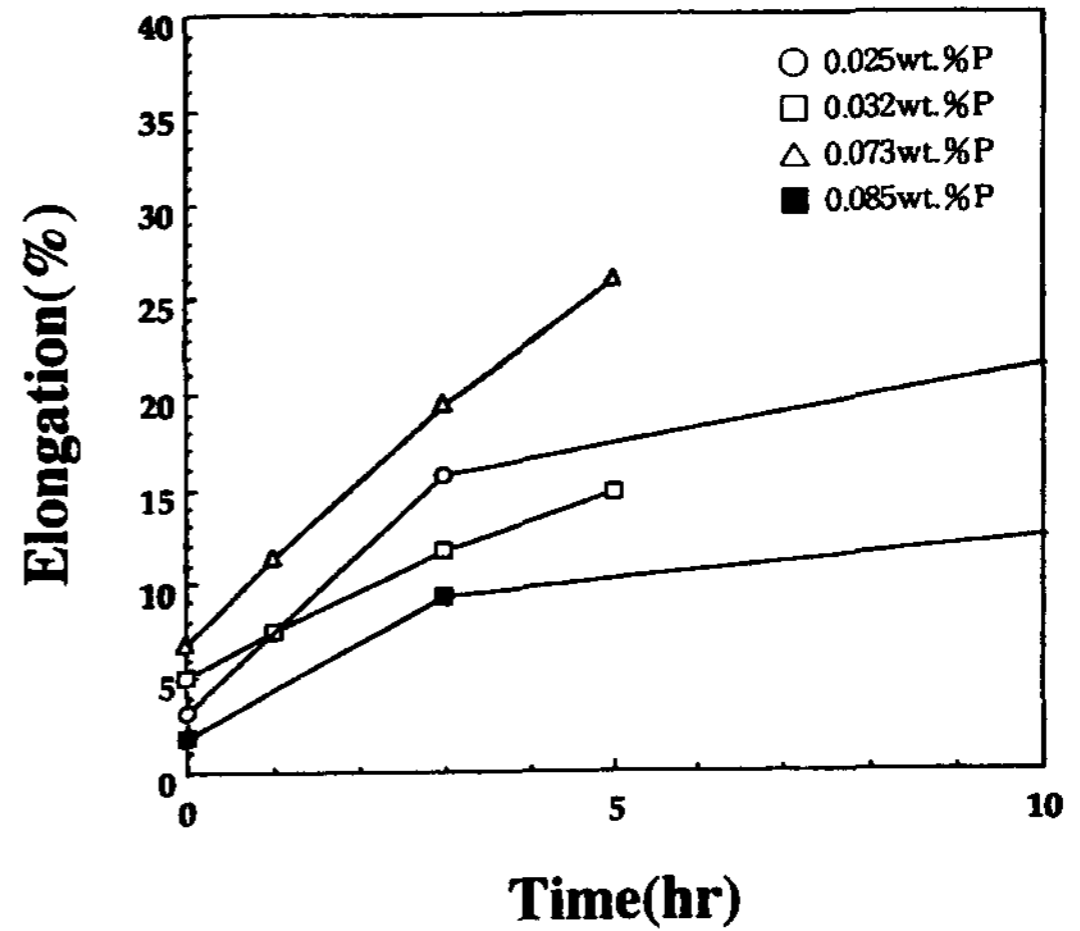


Fig. 7. Variation of elongation with the content of Phosphorous and homogenizing time at 600°C.

신율은 0.073 wt.%P 함유한 시편이 다른 시편보다 더 높은 값을 보였으며 모든 시편에서 초기에 큰 증가를 보이고 있다. 온도의 증가에 따라 연신율이 400°C에서는 감소하는 경향을, 500°C에서는 증가하다가 감소하는 경향을 보이고, 600°C에서는 매우 큰 폭으로 증가하였다. 이와같이 600°C 균질화 처리에 따라 연신율이 증가하는 것은 수지상정간의 편석제거 및 재결정에 의한 조직의 변화 때문이다. P첨가에 따른 기계적 성질은 0.073 wt.%P 함유한 시편이 모든 처리 온도와 시간에서 가장 높은 기계적 특성을 보였으며 균질화 처

리를 함으로써 인장강도와 연신율이 동시에 매우 향상됨을 알 수 있었다.

0.073 wt.%P 함유한 시편이 매우 우수한 특성을 보인 반면 0.085 wt.%P 함유한 시편은 다소 낮은 특성을 보이고 있는데 이는 잔류하고 있는 인(P)이 과다하여  $Cu_3P$  형성으로 인하여 오히려 기계적 성질이 저하되는 것으로 생각된다.

### 3.3 경도변화

균질화 처리온도에 따른 경도값의 변화를 Fig. 8~

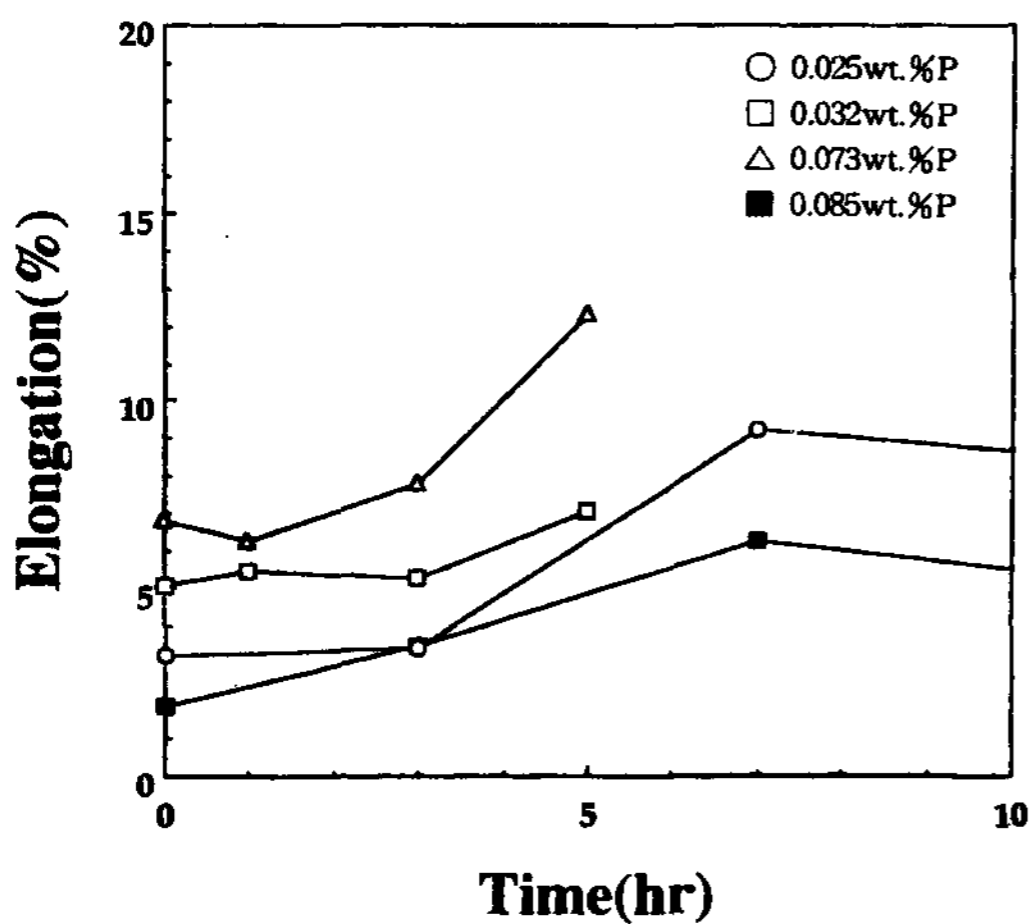


Fig. 6. Variation of elongation with the content of Phosphorous and homogenizing time at 500°C.

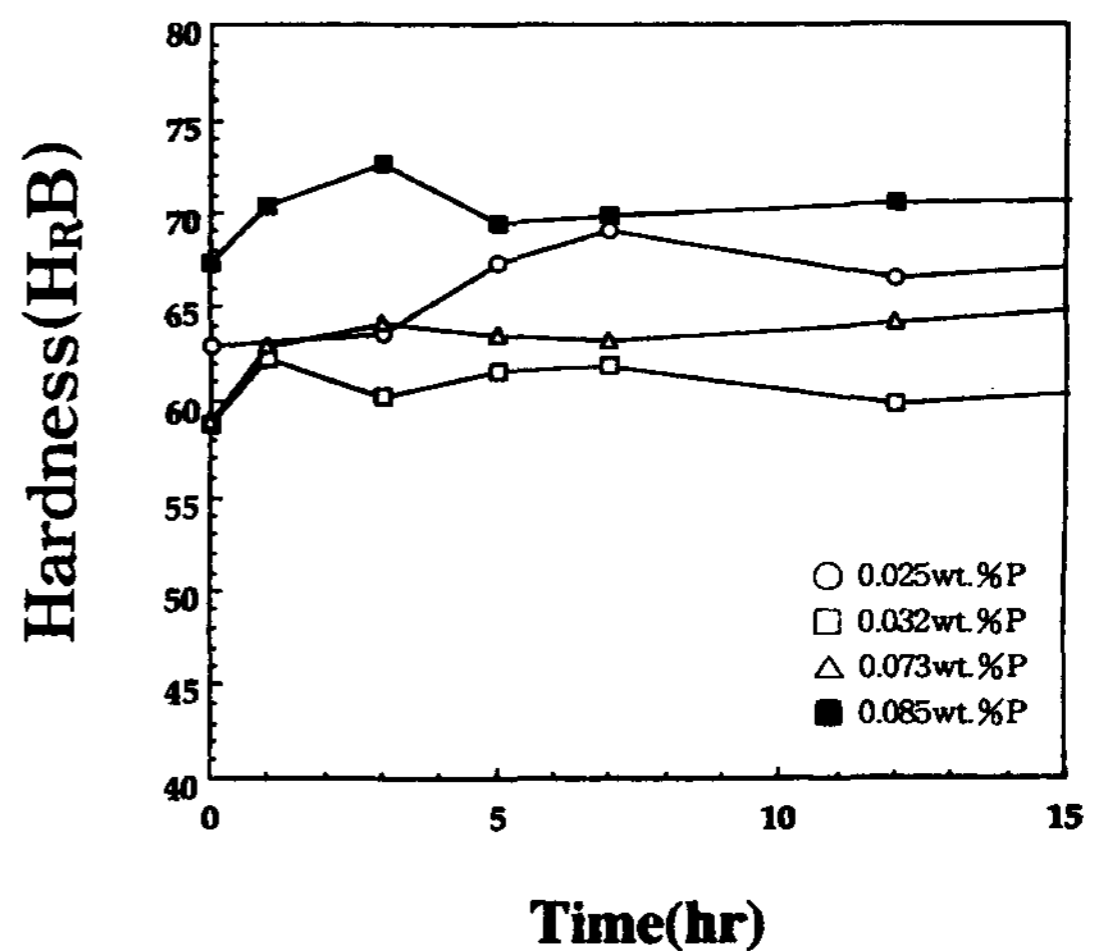


Fig. 8. Variation of hardness with the content of Phosphorous and homogenizing time at 400°C.

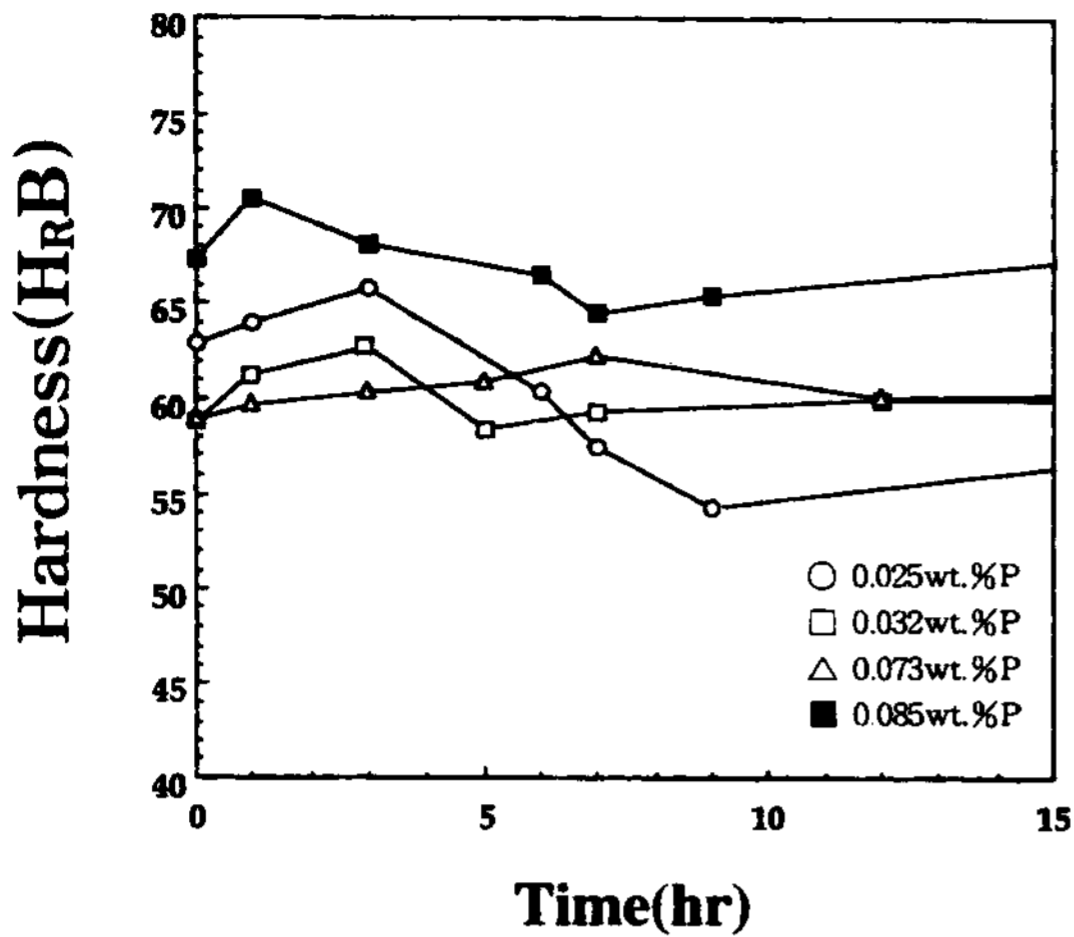


Fig. 9. Variation of hardness with the content of Phosphorous and homogenizing time at 500°C.

10에 나타내었으며, 균질화 처리온도에 따른 경도변화는 400°C에서는 시간이 증가함에 따라 0.032 wt.%P, 0.073 wt.%P 함유한 시편 모두 시간에 따라 완만한 경도값의 증가를 보인 후 감소하여 주방상태의 경도보다 조금 높은 경도치를 나타내었다. 500°C에서 초기 짧은 시간동안 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 균질화에 의해 취약한 수지상 조직의 와해와 미소수축공동의 면적비 감소에 의한 것이며 이후부터 편석의 확산고용으로 인해 단단한 δ상 감소 때문으로 판단된다. 600°C에서는 열처리 시간 1시간 이

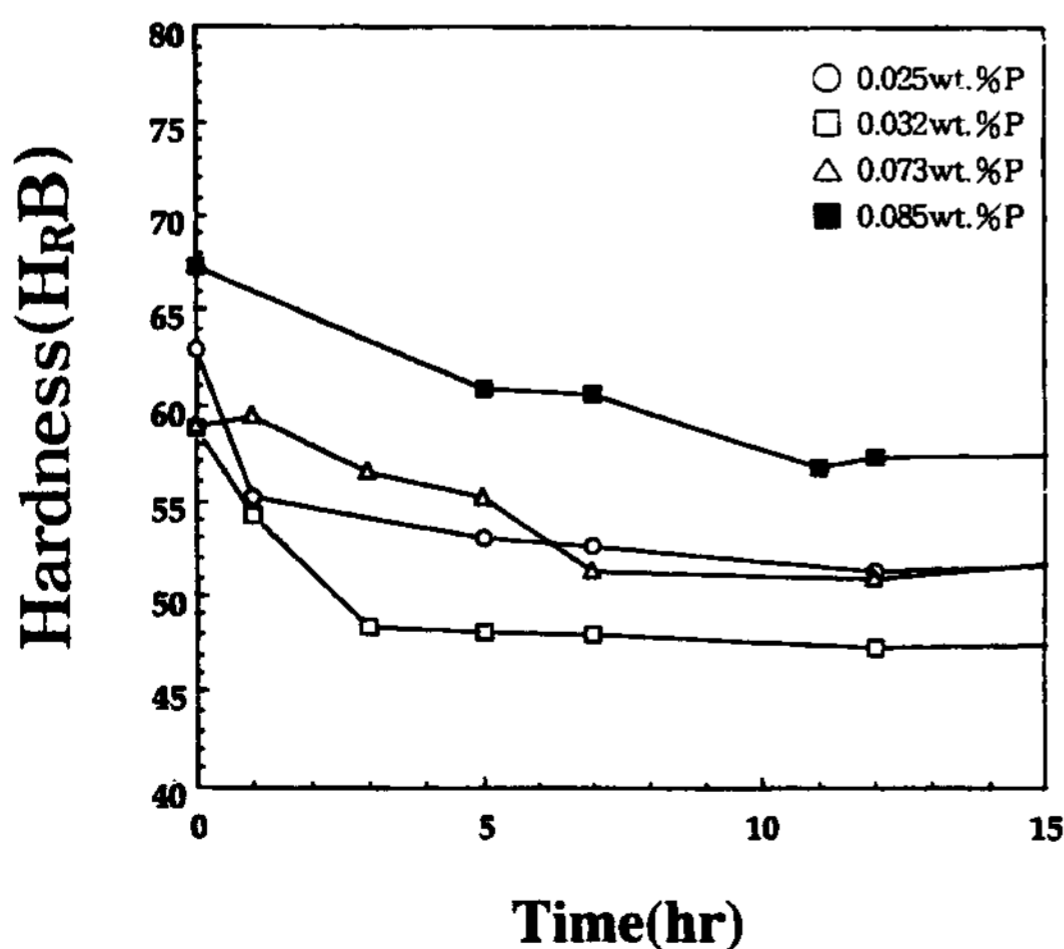


Fig. 10. Variation of hardness with the content of Phosphorous and homogenizing time at 600°C.

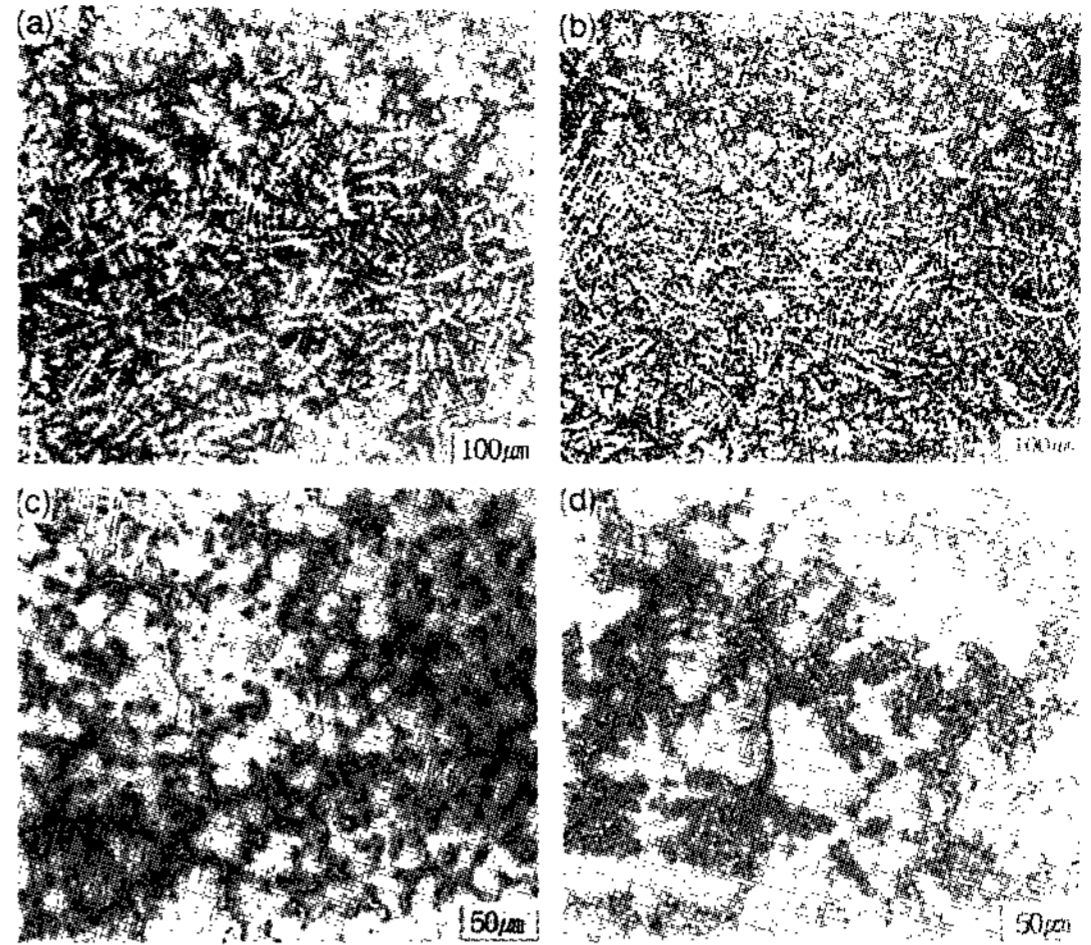


Photo 1. Optical micrographs of Cu-Sn-Ni-Pb alloy with the different content of Phosphorous. (a) 0.025 wt%P (b) 0.085 wt%P (c) high magnification of (a) (d) high magnification of (b)

후부터 감소하였으며 전체적으로 인장강도와는 상반되게 0.085 wt.% 함유한 시편이 가장 높은 경도치를 나타내었다. 그러나 열처리 시간이 매우 길어져도 경도가 계속 감소하지는 않았다.

### 3.4 미세조직 관찰

실험에서 제조된 시편의 주방조직은 Photo 1과 같이 외측에서 내측방향으로의 수지상의 일방향 성장을 관찰할 수 없었다. 그리고 주상정 또는 등축정의 구별이 어려웠으며 수지상간격이 매우 좁고 수지상의 성장방향은 불규칙적이었다. 0.073 wt.%P 함유한 시편을 5시간 열처리한 경우 400°C에서는 주방조직이 그대로 유지되었으며 500°C에서는 균질화가 진행되고 재결정이 이루어져 수지상 형태만 조금 남아있고 600°C에서는 주방조직은 관찰되지 않았으며 입계와 입계주위에 δ상이 존재하고 있었다. 그리고 검은점의 석출상들은 입계에 고르게 분포하고 있었다(Photo 2). 이것은 분석결과 고용되지 못하고 석출된 Pb로 판명되었다. 주방조직의 수지상정은 0.25 wt.%P, 0.073 wt.%P 함유한 시편과는 달리 P가 없는 경우와 0.085 wt.%P 함유한 시편은 20시간 열처리후에도 유지되었고 31시간이후에 흔적만 볼 수 있었다. 열처리후의 δ상은 입계주위로 길게 늘어서 있었으며 밝은 빛의 경한 조직을 나타내었다. 0.023 wt.%P 함유한 시편과 0.085 wt.%P 함유한 시편의 주방조직인 수지상 조직이



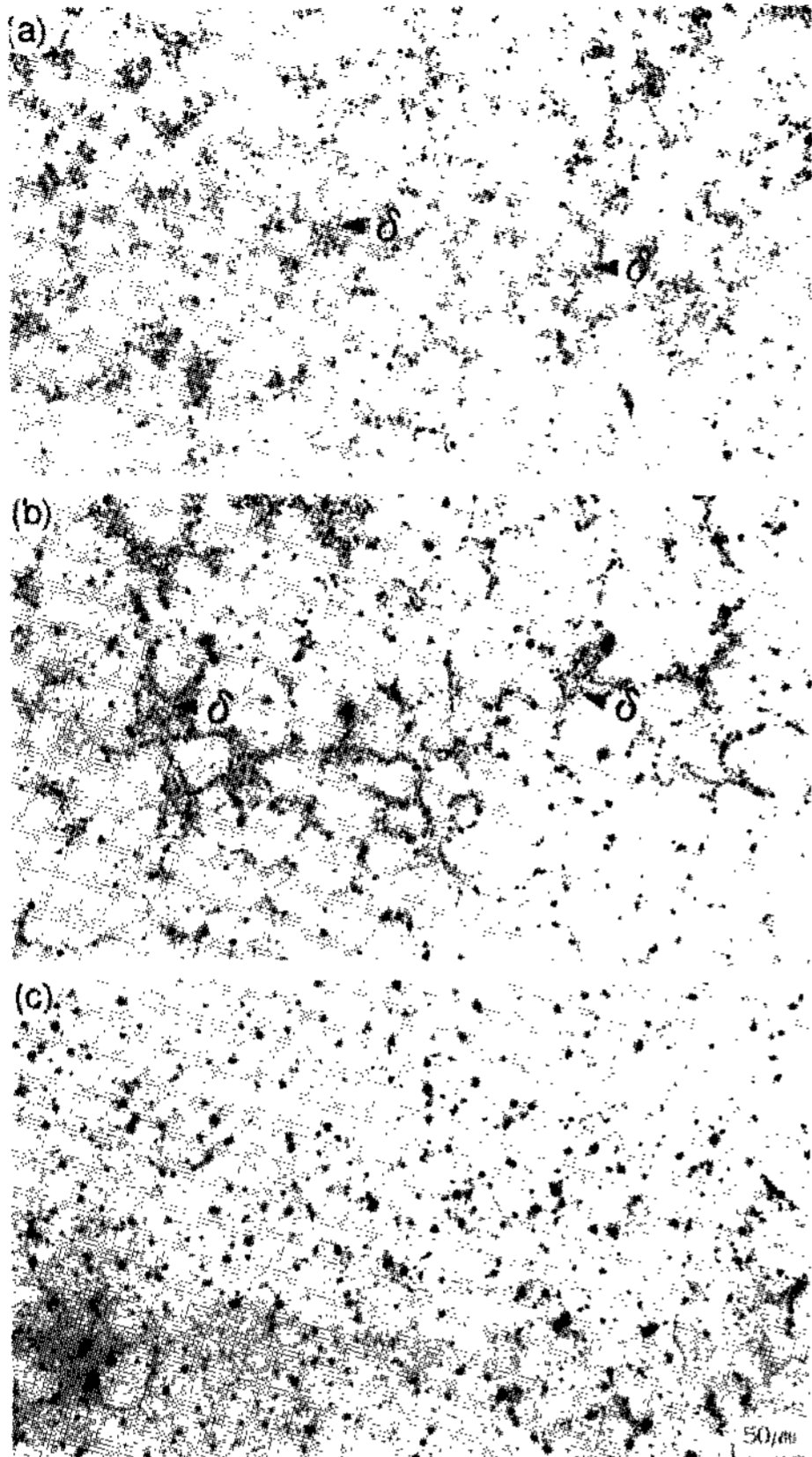


Photo 2. Optical micrographs of Cu-Sn-Ni-Pb alloy (0.073 wt.%P) with the homogenizing time for 5 hours. (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C

20시간의 열처리 후에도 소멸되지 않고 있는 조직특성은 강도와 연신을 그리고 높은 경도값을 나타내고 기계적 성질과도 잘 일치되고 있다.

온도와 시간에 따른 입계의 변화를 살펴보기 위해 0.085 wt.%P 함유한 시편을 5, 12 및 20시간 동안 열처리하고 시편의 미세조직을 관찰한 결과, 입계의 성장은 관찰되지 않았으며 입계가 시간별로 조금씩 크고 작게 보이는 것은 주방조직의 수직상간격이 큰 부분과 작은 부분 그리고 편석이 심한 부분과 그렇지 않은 차이때문에 기인한 것으로 여겨진다.

인장시편의 파면을 관찰한 결과 파단양상은 인장축의 수직방향과 45° 방향으로 교차하면서 파단이 일어났으며 파면에서 연속된 띠를 볼 수 있었다. 이 띠를 경계로 파단각도가 교차하게 되며 최종 파단면은 계단형태를 하고 있었다. 파단 각도와 폭은 열처리 온도가 낮고 시간이 짧을수록 크게 나타났으며 온도와

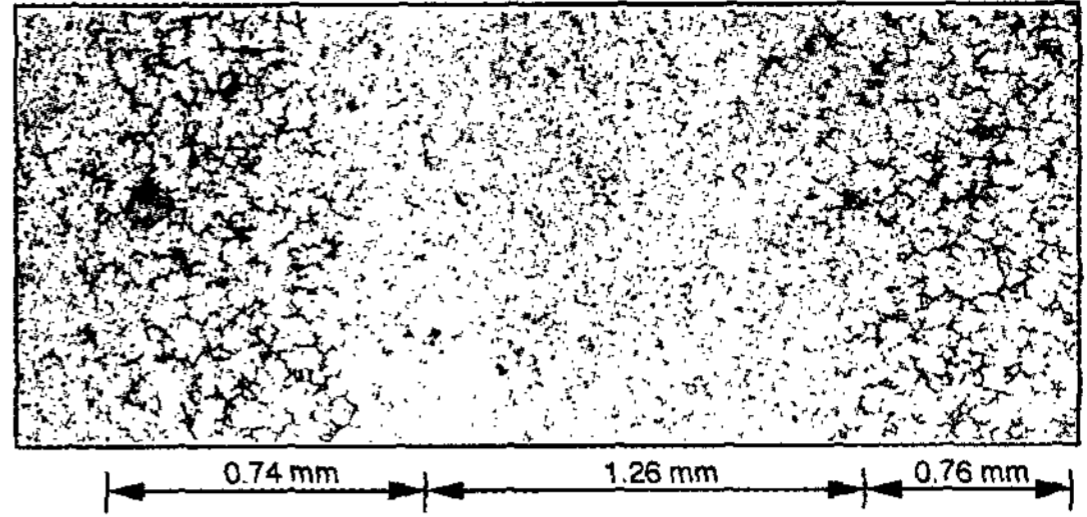


Photo 3. Micrograph showing the Sn segregation.

시간이 증가할수록 단면 감소율과 파단면이 크게 증가하였으며 파단각도는 인장축과 수직인 파단면으로 되어감을 알 수 있었다.

불연속적인 파단의 생성원인을 알아보기 위해 파면의 직하부를 미세조직관찰한 결과 일정한 간격을 유지하면서 δ상의 편석층을 볼 수 있었고 0.032 wt.%P 함유한 시편에서 1.34 mm 간격으로 0.68 mm 정도의 폭을 가진 Sn편석층을 확인하였다(Photo 3). 이 편석층이 취성파괴를 유발하고 인장강도도 저하시키는 것으로 밝혀졌다.

인장파면을 SEM으로 확대관찰한 결과 400, 500 및 600°C로 온도가 증가하면서 quasi-cleavage fracture mode에서 dimple fracture mode로 천이해감을 Photo 4에서 알 수 있었다. 400°C에서는 quasi-cleavage 파단 형태를 보여주고 있으며 5시간 열처리후에는 2차 crack을 따라 작은 dimple들이 나타나기 시작했으며

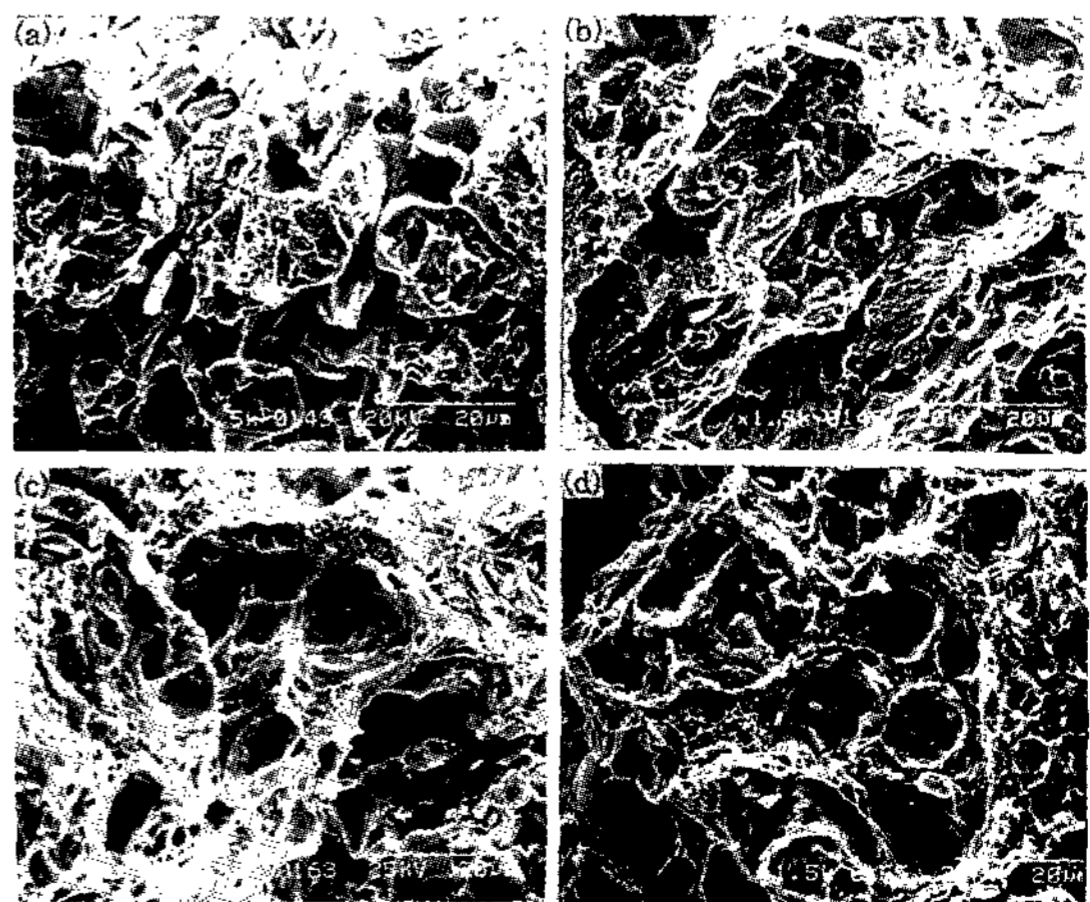


Photo 4. SEM fractographs of Cu-Sn-Ni-Pb alloy showing variation in the morphology with homogenizing temperature and time (P: 0.073wt.%). (a) 400°C, 3 hr (b) 400°C, 5 hr (c) 600°C, 3 hr (d) 600°C, 5 hr

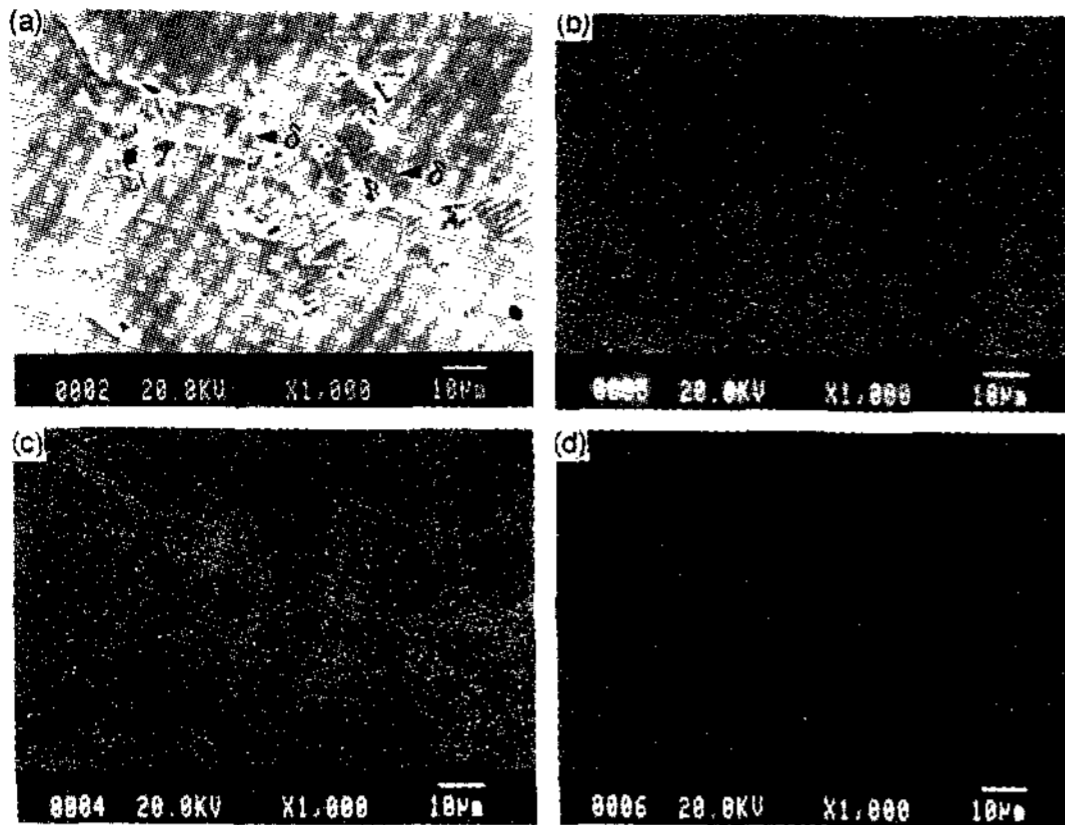


Photo 5. EPMA elemental maps of the as cast Cu-Sn-Ni-Pb alloy (P: 0.073wt.%).  
(a) image (b) Cu (c) Sn (d) Ni

Table 2. Chemical composition by EPMA point analysis

| Chem. Comp.    | Sn    | Ni   | Pb    | P    | Si   | Fe | Al   | Cu    | (at.%) |
|----------------|-------|------|-------|------|------|----|------|-------|--------|
| 0.073P δ Phase | 21.14 | 6.48 |       | 0.41 | 0.64 |    | 0.33 | 72.01 |        |
| Matrix         | 3.87  | 2.13 |       |      | 0.47 |    |      | 90.87 |        |
| ppt*           | 4.23  | 1.47 | 18.61 |      |      |    |      | 75.70 |        |
| 0.032P δ Phase | 21.75 | 6.87 |       |      | 0.80 |    | 0.28 | 70.31 |        |
| Matrix         | 5.21  | 2.32 |       |      |      |    |      | 92.47 |        |

\*: Photo 4(a) black point

500°C, 1시간 열처리에서는 400°C의 5시간열처리한 표면과 비슷한 표면형태를 보이고 특이한 것은 벽개면에 cleavage step이 관찰되었다. 600°C에서는 시간이 증가하면서 dimple의 크기와 수가 크게 증가하였다.

합금원소별로 편석의 정도를 알아보기 위해 EPMA를 이용하여 Cu, Sn, P에 대해 mapping하였으며 Photo 5와 같이 Sn은 입계주위로 편석이 매우 심하게 나타났고 P는 matrix에 고르게 분포되어 있었다. 표 2는 입계와 입내에 존재하는 상규명을 위하여

EPMA를 행한 결과이다. EPMA결과 입계에 형성된 상들은 조성이 33~35 wt% Sn으로 δ상으로 밝혀졌다.

#### 4. 결 론

원심주조한 Cu-Sn-Ni-Pb계 동합금의 기계적 성질에 미치는 탈산제 첨가사와 균질화 열처리에 의한 실험 결과는 다음과 같았다.

1) 인이 0.073 wt.%함유된 시편의 인장강도와 연신율이 가장 높았으며, 인이 0.085 wt.%함유한 시편은 오히려 더 낮은 기계적 특성을 나타내었다. 이는 P의 잔류량이 과다하여 금속간 화합물인 Cu<sub>3</sub>P의 형성으로 인한것으로 판단된다.

2) 균질화 열처리에 따른 인장강도 및 연신율은 시간과 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

3) 경도변화는 균질화 처리온도가 400, 500°C에서 초기에 경도값이 증가하는 경향을 보이다 다시 감소하는 경향을 보이며, 균질화 처리온도가 증가할수록 균질화 처리시간에 따른 경도값의 저하가 심하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] V. Anath, G. Surbramanian *et al* : Bull. Electrochem., 2 (1986) 541-544.
- [2] Copper Alloy No. C51100 : Alloy Dig. P 2.
- [3] M. B. Cortie, C. E. Mavrocordatos : Metall. trans., 22A (1991) 11.
- [4] M. de Bondt, A. Deruyttere : Acta Metall., 15 (1967) 993. 3) Metal Handbooks : 10th ed., 348.
- [5] 홍중휘 : 비철금속재료 (1993), 보성출판사, 109.
- [6] Metal Handbooks : 10th ed, 348
- [7] 이지환 외 3편저 : 비철금속재료(1993), 원창사, 80
- [8] P. K. Liaw, Y. Ijiri, B. J. Taszarek *et al* : Metall. Trans., 21A (1990), 529.
- [9] R. N. Caron, S. Shapiro : Metall. trans., 8A (1977), 111.