

|||||||
論 文
|||||||

원심주조한 Cu-Zn-Al계 합금의 기계적 성질에 미치는 Ti 첨가와 균질화 처리의 영향

권영환 · 제창웅* · 윤재홍** · 강창룡*** · 김창규***

Effects of Ti Addition and Homogenizing Heat Treatment on the Mechanical Properties of Centrifugal Cast Cu-Zn-Al Alloy

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

Abstract

Effects of Ti addition and homogenizing heat treatment on the mechanical properties in Cu-Zn-Al alloy (high strength yellow brass) were investigated. Grain refinement was successfully achieved by Ti addition. The microstructure, which was composed of island or fine feather-like branched Ti compounds was changed to feather-like eutectic microstructure as the content of Ti increased. The highest hardness value was obtained for 0.5 wt.% Ti specimen and the second was Ti non-added specimen in as-cast condition. The highest tensile strength was obtained for 0.5 wt.% Ti specimen. Beacuse of the presence of cast defects and worse castability, tensile strength decreased as the content of Ti increased. Elongation increased with increasing homogenizing time and temperature; remarkable increase was obtained for 400°C homogenizing temperature in the 0.5 wt.% Ti specimen. For 500°C and 600°C homhgenizing, temperature, high elongation was obtained in 2 and 4 wt.% Ti specimen.
(Received February 14, 1997)

1. 서 론

자동차 부품용으로 사용되는 황동계 동합금은 단조품 및 주조품으로 널리 사용되고 있다. 단조품의 경우는 제품조직이 치밀하여 결합율이 적고 품질은 주조품보다 우수하나 생산원가가 높은 단점을 가지고 있다. 이를 개선하기 위하여 최근 10여년동안 단조품을 대체할 수 있는 주조재의 생산에 대한 연구가 시도되고 있다[1-3].

반면 주조재는 수축기공, 가스기공, 개재물 혼입등 주조결함들을 가지고 있어, 이들 결함을 해결하기 위하여 원심주조, 감압주조 등의 특수주조법이 응용되고 있다. 그 중 원심주조로 제조된 동합금은 강도·경도 등의 기계적 물성은 만족하지만 연신율이 낮다는 단점을 가지고 있기 때문에 이를 증가시키고자 하는

노력들이 최근 이루어지고 있다. Al이 첨가된 고력황동의 경우는 결정립이 조대하고 탄성이방성, 입계에 서의 응력집중으로 균열의 생성 및 입계로의 전파가 용이하여 파괴를 유발하고 인성이 낮다는 문제점을 가지고 있다[4].

이를 개선하기 위해 결정립 미세화제로 Cr, Co, V, Zr, Ti, 희토류 금속등을 단독 또는 복합첨가하여 결정립을 미세화시켜 강도를 증가시키는 데 상당한 효과가 있다는 연구가 있다[1-6]. 그러나 강도의 증가와 함께 연성의 저하라는 문제점을 여전히 가지고 있으며 이를 개선하고자 하는 연구도 많이 진행되고 있다[2-9]. 흔히 결정립 미세화제로 첨가되는 Ti는 1 wt.% 미만의 소량을 첨가하여도 결정립을 미세화시킬 수 있다는 보고가 있으며[1-4], 기지에 형성되는 Ti화합물은 보통 구상으로 Ti가 많이 함유되어 있고 이 Ti화합

풍산산업(Poosan Industry Co., Ltd)

*창원기능대학 (Chang-Won Poly Technic College)

**창원대학교 (Chang-Won National University)

***부경대학교 (Pukyong National University)

물이 균질화 처리와 소둔시 결정립 성장을 억제하는 것으로 밝혀졌다. 그러나 결정립 미세화로 탄성이방성, 응력집중 등의 문제점은 해결되나 연성을 향상시키지는 못하였다는 보고도 있다[10]. 따라서 본 연구에서는 Cu-Zn-Al계 동합금에 0.5~4 wt.%의 Ti를 합금시킨 Cu-Zn-Al계 고력황동의 조직변화와 기계적 성질에 미치는 Ti의 영향을 중점적으로 고찰하였다. 특히 Ti로 생성되는 공정 Ti화합물에 의해 내마모성의 향상이 기대되고 이에 대한 보고도 있다[11]. 따라서 본 연구에서는 Cu-Zn-Al계 고력황동에 Ti를 수 wt.% 첨가하여 강도를 증가시키고 저온균질화를 통하여 연신율을 증가시키고자 하였다. 이를 위하여 균질화 처리온도와 시간에 대한 경도, 강도 및 연신율 변화를 고찰하고 연신율 증가에 대한 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

Cu-Zn-Al계 동합금의 시편은 산업현장에서 사용하는 황동 scrap을 중유가열로에서 용해한 후 순금속 Ti를 0, 0.5, 2, 4, 6wt.%로 첨가량을 변화시켜 수평원심주조 하였다.

수평원심주조기의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 원심주조 조건은 먼저 금형내부의 표면에 부착된 이물질을 wire brush를 이용하여 깨끗이 제거하였으며 금형을 300 rpm으로 회전시키면서 LPG torch로 표면온도가 200~250°C가 되기까지 예열하였다. 이어서 소정의 성분으로 준비된 용탕을 800 rpm으로 일정한 회전속도로 회전하고 있는 금형에 주입하여 외경 260 mm, 내경 100 mm, 길이 600 mm크기의 실험용 원통상 주조품을 얻었다. 그리고 원통형으로 제조된 주조품의 길이 방향으로 시편을 채취 하였다. 각 시편의

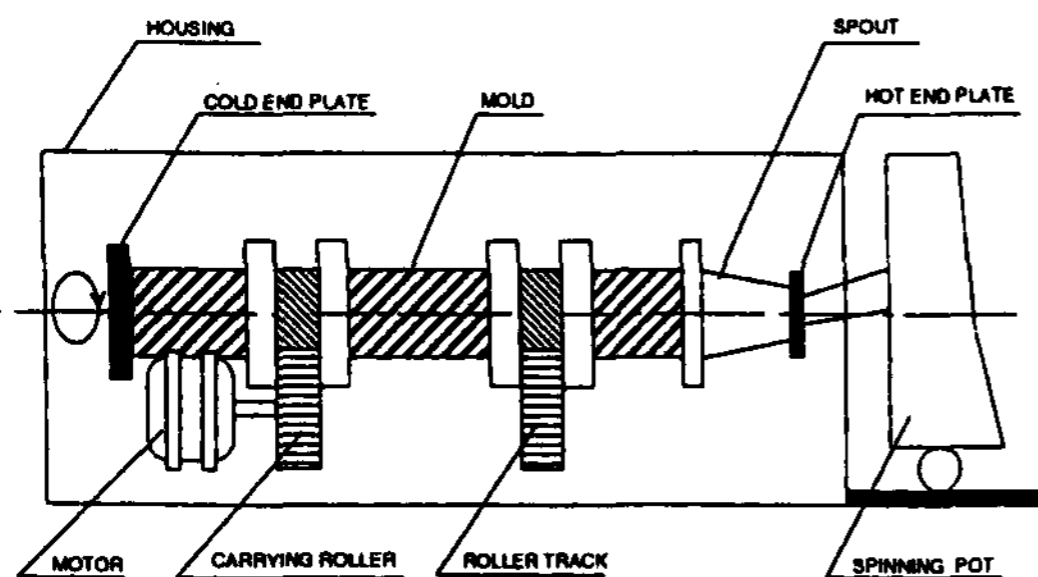


Fig. 1. Schematic diagram of a common design for a horizontal centrifugal casting machine.

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

Ti	Zn	Al	Ni	Ti	Pb	Cu
0	32.3	4.66	2.18	0.0	0.05	bal.
0.5	31.9	4.57	2.36	0.56	0.04	bal.
2	32.1	4.84	0.01	1.95	0.024	bal.
4	32.0	4.90	0.01	3.92	0.024	bal.
6	34.3	4.38	0.01	5.70	0.023	bal.

화학조성은 Table 1과 같으며 인장시편은 절단된 시편을 KS B 0801의 4호 인장시편보다 0.05 mm의 여유를 두고 가공하여 질소 분위기의 원통형의 전기로 (Carbolite사, HTC 14/30)에서 400, 500, 600°C에서 각 유지 시간별로 균질화처리를 한 후 공냉하였고 끝으로 정삭하였다. 열처리효과에 따른 인장강도 변화를 알아보기위해 상온에서 1 mm/sec속도(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 3회 값을 평균하였다. 미세조직 관찰은 각시편들을 사포 1200번까지 연마한 후 다이아몬드 연마포 3 μm 및 알루미나 0.1 μm이하 paste로 정마한 후 K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, 포화 NaCl 용액과 증류수 혼합액에 부식시킨 뒤 입경의 변화 및 제2상의 변화를 조사하기 위해 광학현미경 관찰 및 EPMA분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직

각 합금의 미세조직을 Photo 1에 나타내었다. Ti첨가량에 따라 수지상정이 큰 차이를 나타내며 원통의 외경으로 갈수록 주조결함이 발견되고 있다. 2 wt.% Ti의 경우 β상의 수지상이 잘 발달되었으며 원주방향을 따라 외부와 내부에 발달한 수지상 조직에서 수지상 가지의 크기가 차이를 보이고 있으며 수지상 가지 사이로 우모(羽毛)상의 Ti화합물이 생성되어 있다. 4 wt.% Ti의 경우는 원주방향의 외부에 검은색으로 나타나는 기공등 주조결합들이 존재하며 공정 Ti화합물은 작은 섬상(島狀)으로 β상에 비해서 큰 면적비율을 가지는 것을 확인할 수 있다. 반면 6 wt.% Ti의 경우는 원심주조한 시편외부에 매우 많은 기공들이 관찰되며 Ti첨가량에 비례하여 더욱 많은 우모상의 공정 Ti화합물이 존재함을 볼 수 있다. 그러나 내부에는 4

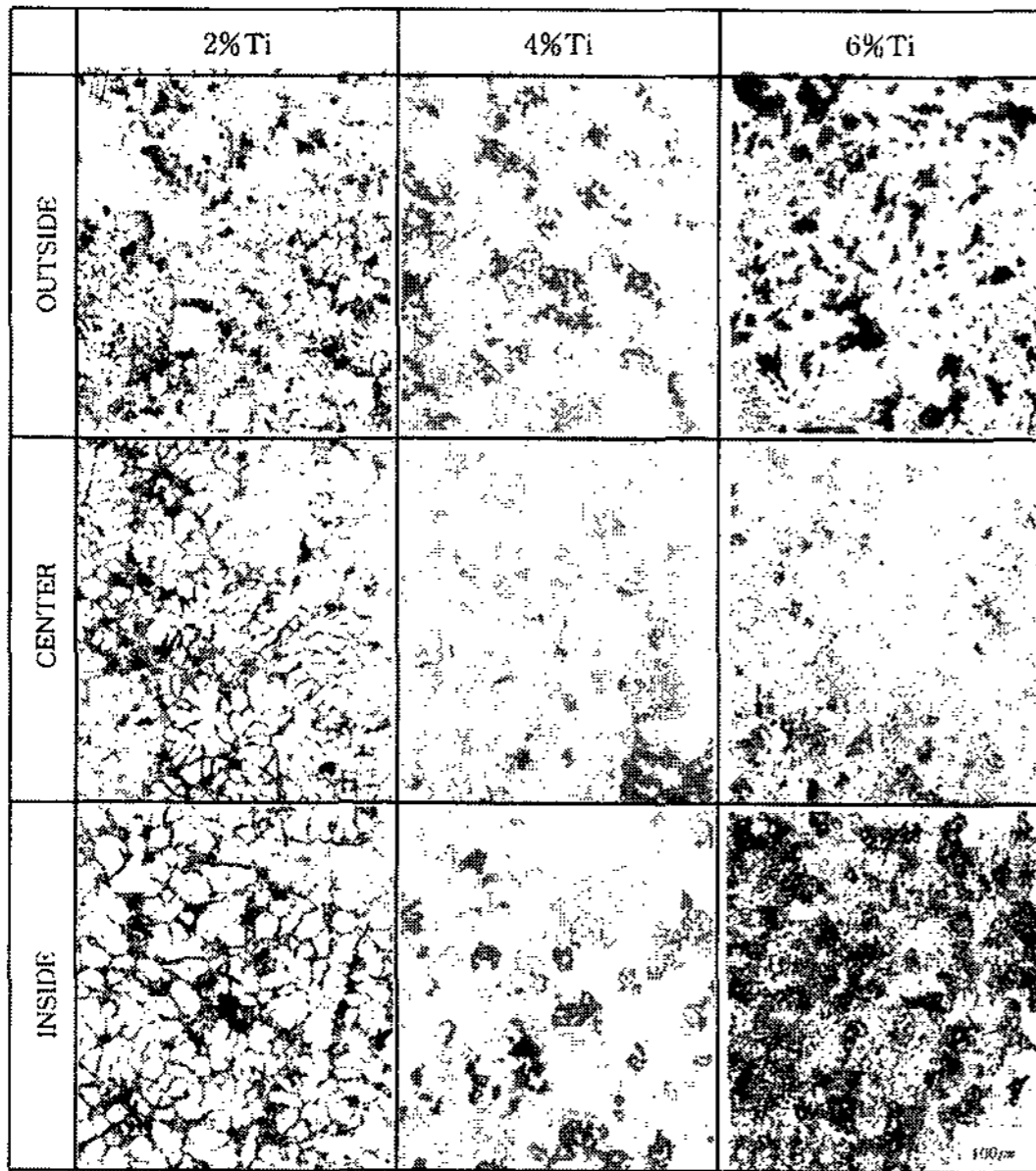


Photo 1. Optical micrograph changes of the centrifugal casting specimens with the amount of Titanium addition.

wt.% Ti의 경우와 유사한 우모상 조직이 발달하였으며 국부적으로 괴상의 Ti화합물들도 존재하고 있다. 이와같은 주조결합과 조직의 차이는 다음에 측정할 경도시험 결과에도 많은 영향을 주었다. 그리고 큰 괴상의 편석을 일으키는 주요인은 공정 Ti 화합물의 비중이 용탕보다 가벼우므로 원심력에 의해 내측으로 부상분리되어 편석을 일으키며 이 부분에서의 공정화

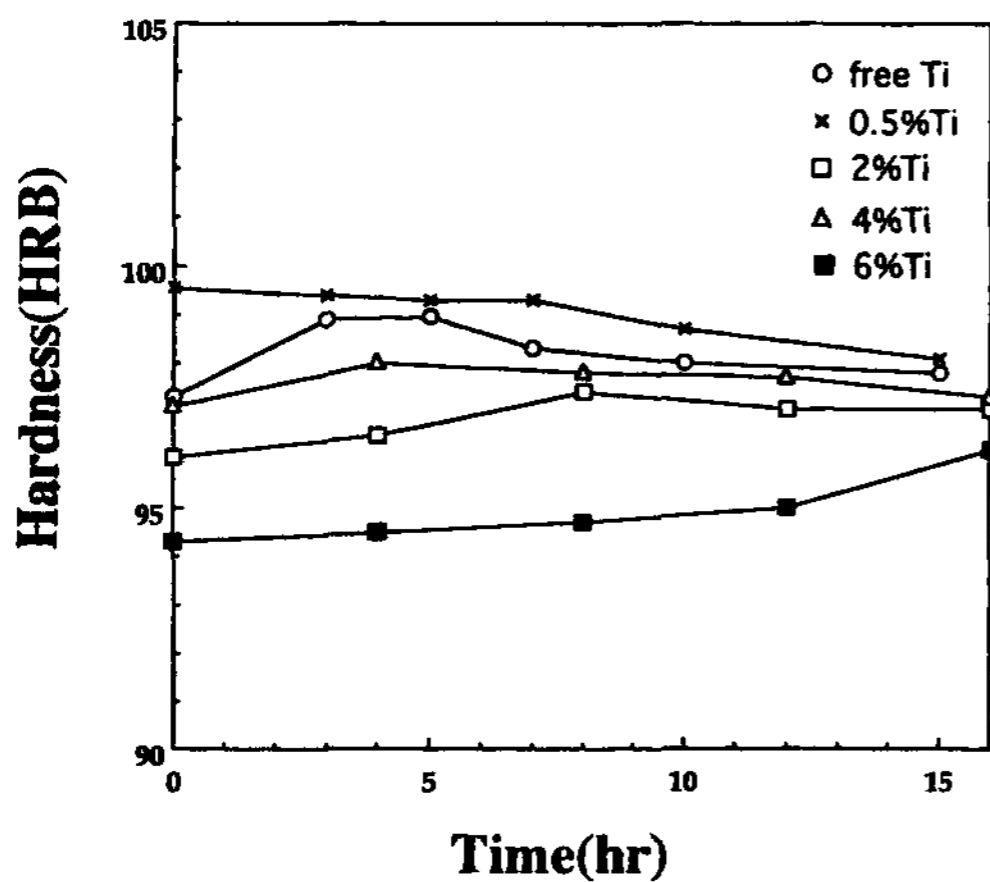


Fig. 2. Variation of hardness with the amount of Ti addition and homogenizing time at 400°C (wt.%).

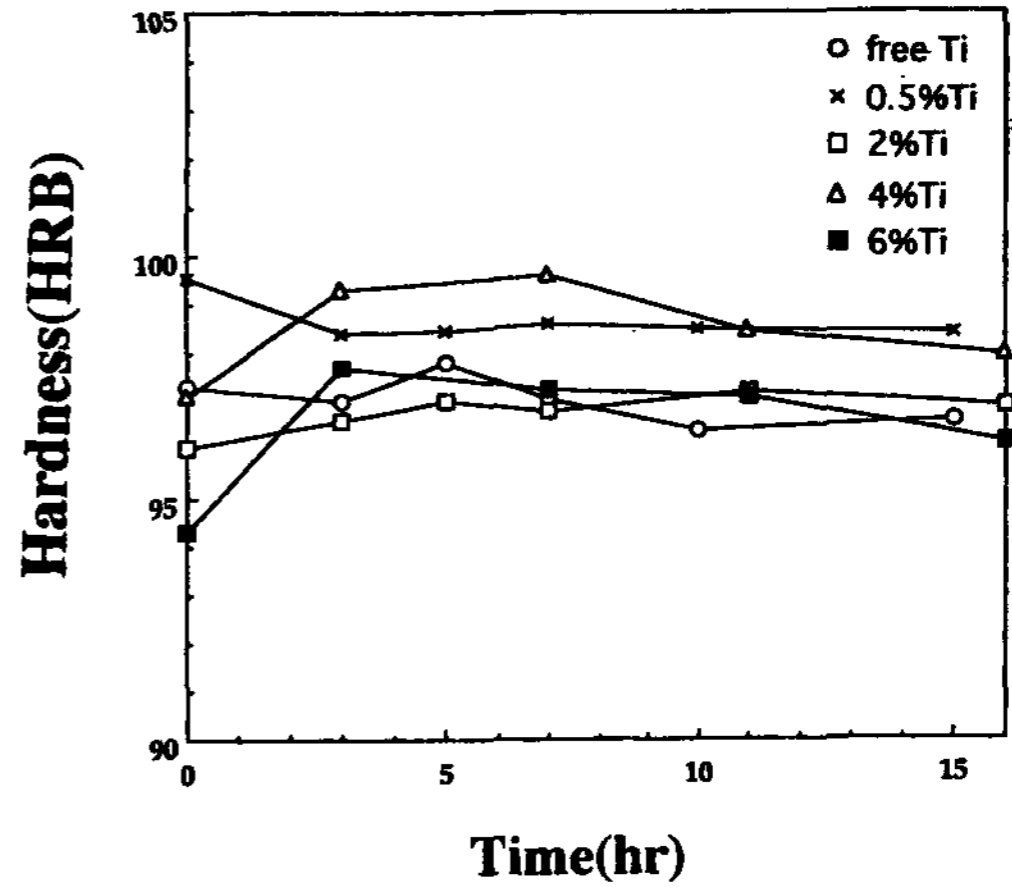


Fig. 3. Variation of hardness with the amount of Ti addition and homogenizing time at 500°C (wt.%).

합물이 과다하여 괴상의 큰 부피분율을 가지며 합체했을것으로 판단된다.

3.2 기계적 특성 변화

3.2.1 경도변화

Fig. 2~4는 균질화 처리온도와 시간에 따른 경도값의 변화를 나타낸다.

주방조직의 경도값은 HRB 95~99를 나타내고, 0.5 wt.% Ti를 첨가한 합금이 가장 큰 값을 나타내었으며 2, 4 및 6 wt.% Ti을 각각 첨가한 합금이 Ti를 함유하지 않은 합금보다 경도가 낮게 나타났다. 이는 Ti의 첨가로 생성되는 β수지상 사이에 공정 Ti화합물의 생

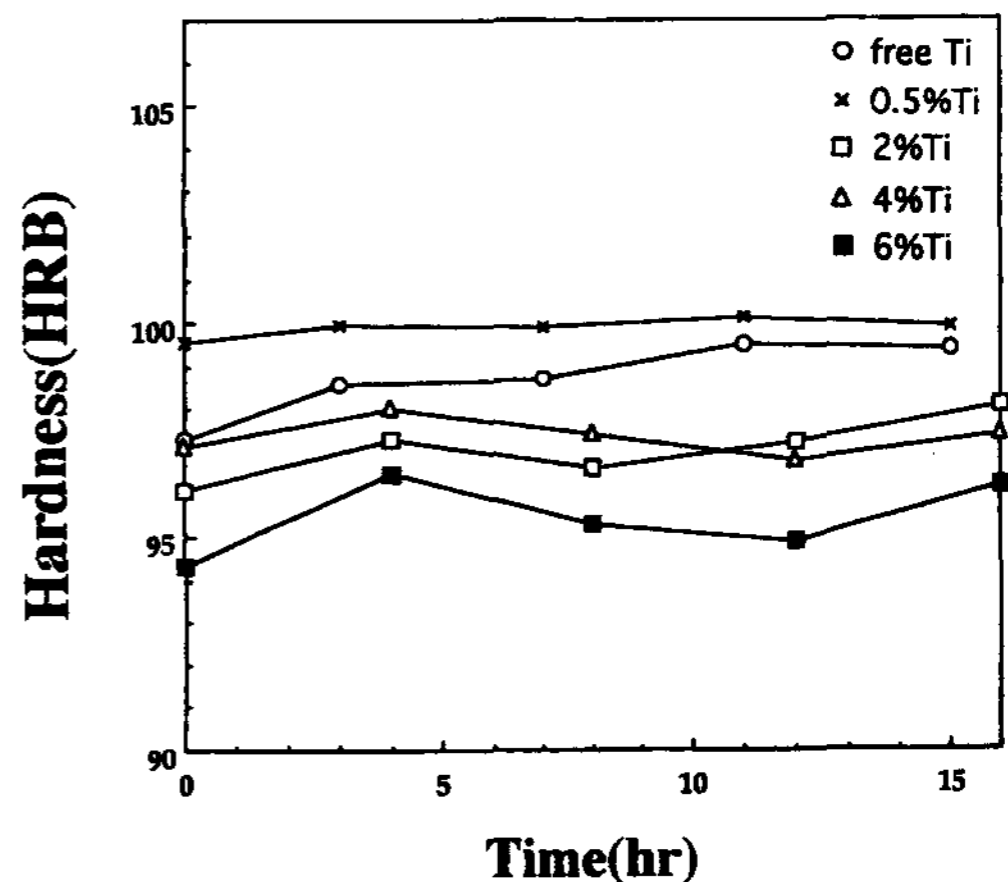


Fig. 4. Variation of hardness with the amount of Ti addition and homogenizing time at 600°C (wt.%).

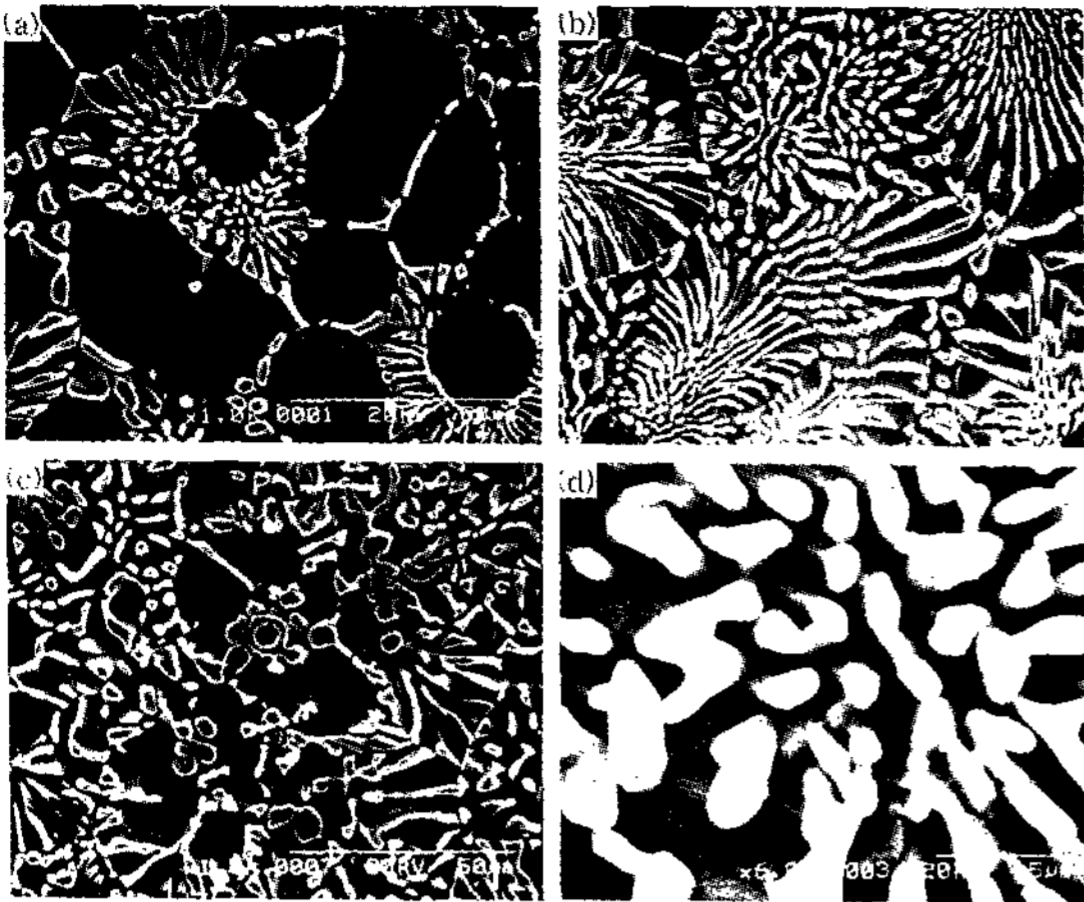


Photo 2. SEM micrographs of as cast specimens. (a) 2 wt.%Ti (b) 4 wt.%Ti (c) 6 wt.%Ti (d) high magnification of (b)

성으로 공정물의 응고후의 shrinkage cavity와 미세 결정립 형성에 따른 입계삼중점에서 공극 발생의 증가 때문[5, 12]으로 판단된다. Photo 2의 Ti이 각각 2, 4 및 6 wt.%인 시료의 주조조직에 나타난 공정화합물의 SEM 조직사진으로부터 알 수 있는 바와 같이 우모상의 공정 Ti화합물의 중앙부는 응고수축에 따른 계면 분리가 예측되며 이에 따른 미세한 공극(void)의 생성이 정도의 감소원인으로 판단된다. 4 wt.% Ti합금이 2 wt.% Ti합금보다는 정도값이 높게 나타났는데 이는 기지조직보다 단단한 Ti공정화합물이 기지전체에 고르게 분포되어 있기 때문이다. 그리고 6 wt.% Ti합금

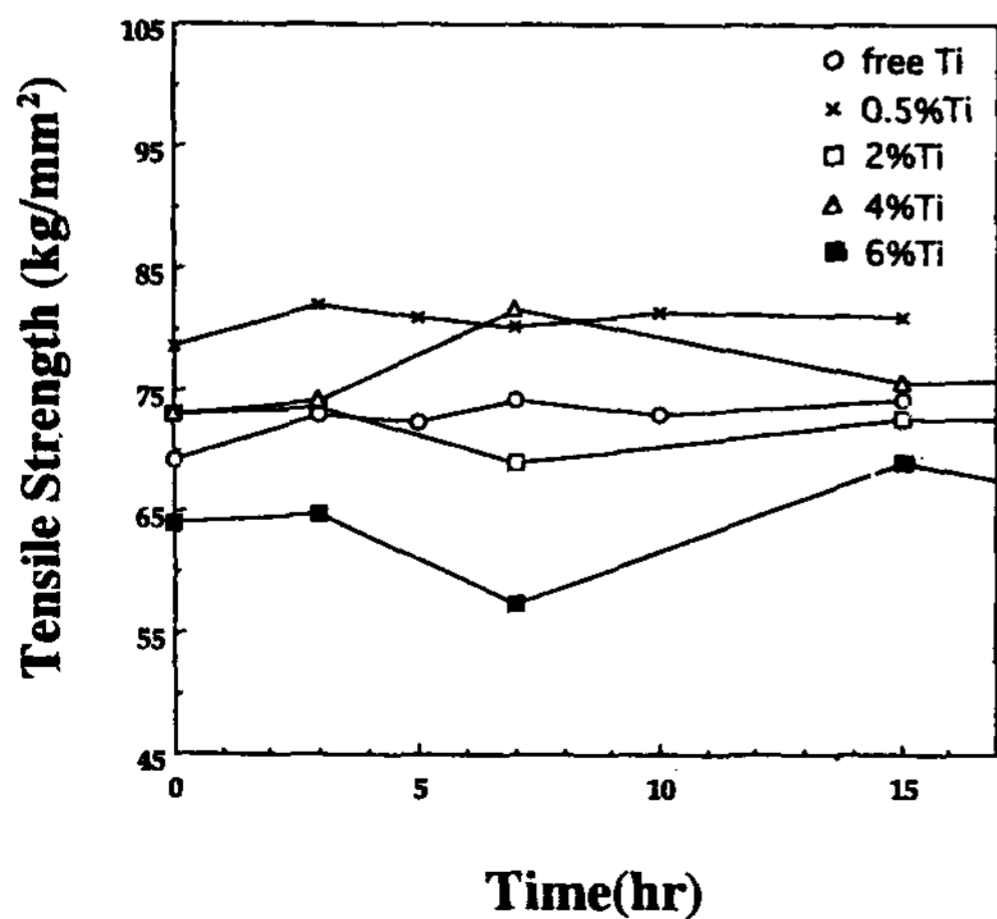


Fig. 5. Variation of tensile strength with the amount of Ti addition and homogenizing time at 400°C (wt.%).

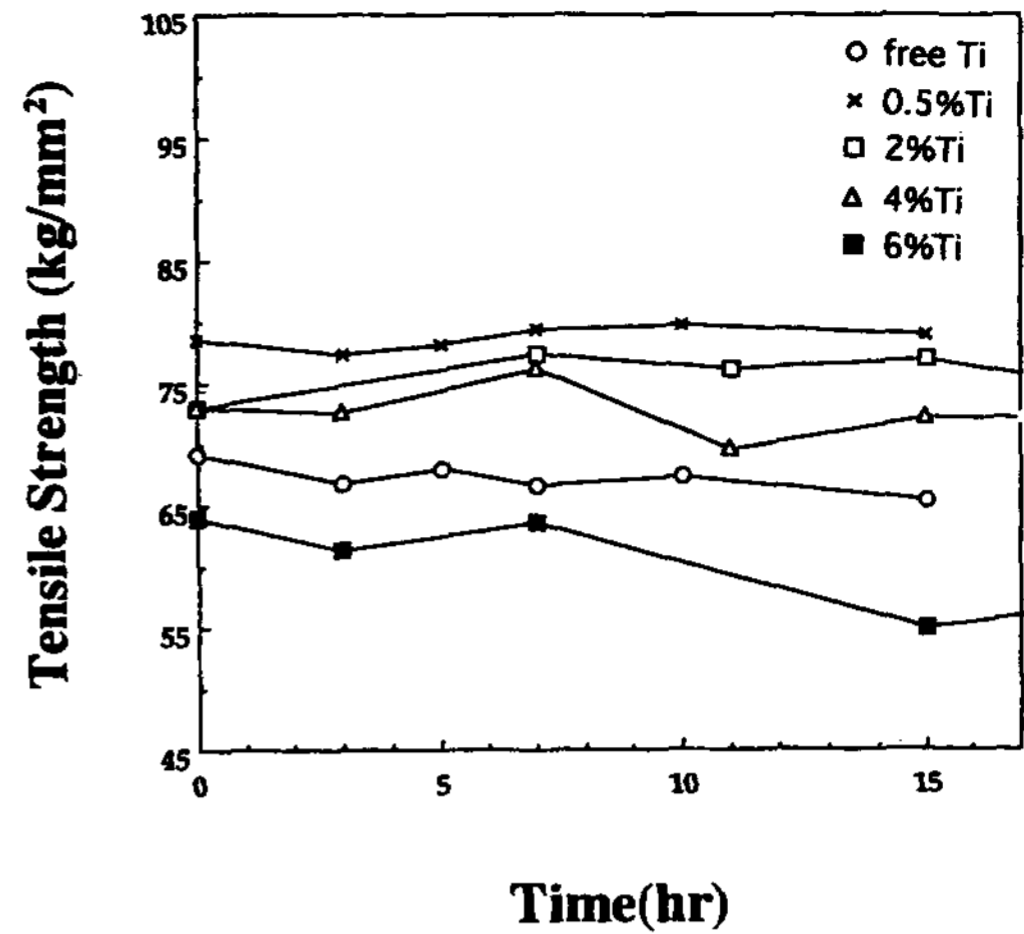


Fig. 6. Variation of tensile strength with the amount of Ti addition and homogenizing time at 500°C (wt.%).

의 경우는 시편의 중앙부를 제외한 내·외측에 5~10 mm 두께로 주조불균일부가 분포되어 있어 건전한 응고조직을 얻을 수 없었다.

3.2.2 인장강도 변화

Fig. 5~7은 균질화처리온도와 시간에 따른 인장강도의 변화를 나타낸다. 주방상태의 인장강도는 0.5 wt.% Ti합금이 79 kg/mm²로 가장 높게 나타났으며 Ti이 각각 2 및 4 wt.% 합금된 경우는 73 kg/mm²이고 Ti를 첨가하지 않은 합금은 69 kg/mm²이며 6 wt.% Ti를 첨가한 합금의 경우가 가장 낮은 64 kg/mm²로 나타났다. 이와같이 0.5 wt.% Ti를 첨가한 경우가 가장 높은 인장강도를 나타낸 것은 결정립 미세화에 의해 탄성이

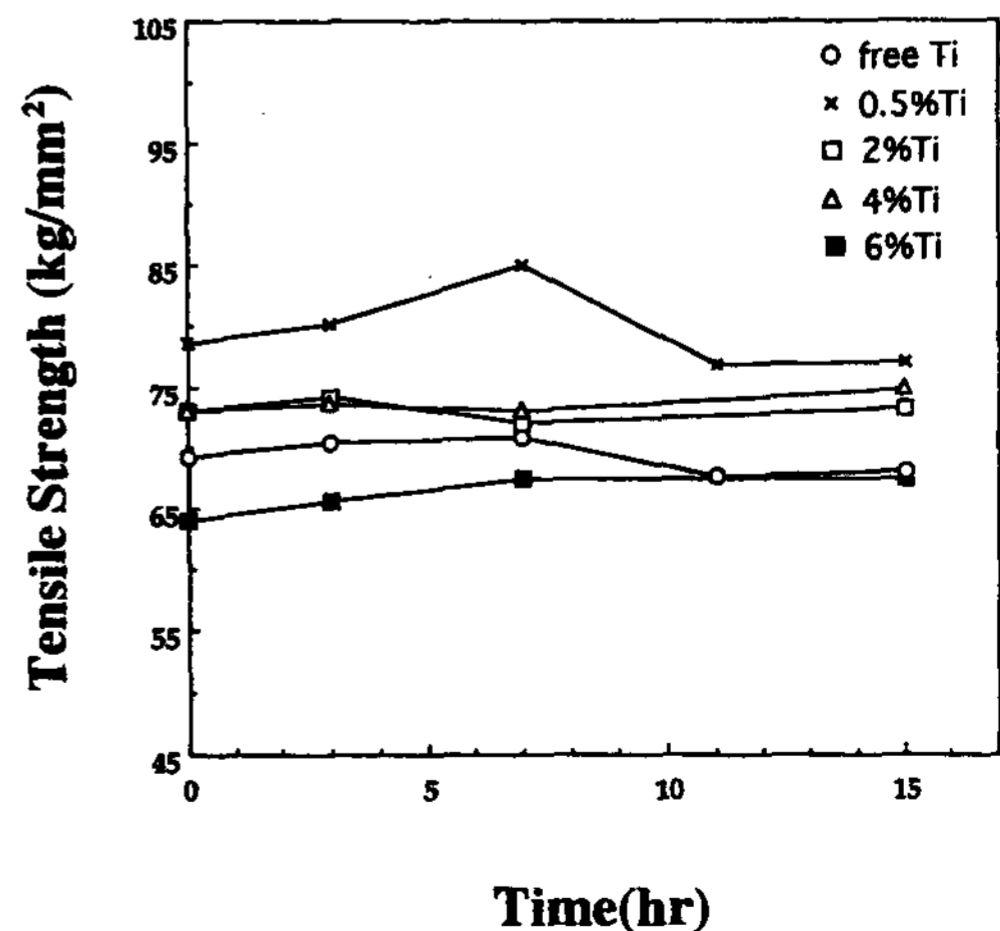


Fig. 7. Variation of tensile strength with the amount of Ti addition and homogenizing time at 600°C (wt.%).

방성을 가지며 결정립의 구속에 의해 응력집중이 완화되어 균열의 발생과 전파에 필요한 응력이 크게되어 인장강도가 증가된 것으로 판단되고[4-6] 과량의 Ti첨가는 오히려 주물의 결함과 편석의 증가를 유발해 인장강도를 저하시킨 것으로 판단된다.

균질화처리 온도가 증가하면서 각 합금들의 인장강도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 또한 균질화처리 시간에 따른 인장강도의 변화도 온도가 증가하면서 균질화 시간에 따른 인장강도의 변화는 크게 감소하여 600°C에서는 0.5 wt.% Ti합금을 제외하고는 거의 일정한 값을 나타내었다.

조성별로는 주조 및 균질화처리 상태에서 0.5 wt.% Ti합금이 전 온도 범위에서 인장강도값이 가장 높게 나타났으며 2, 4, 0 및 6 wt.% Ti를 첨가한 시료의 순으로 인장강도가 낮게 나타났다.

2 wt.% Ti합금의 인장강도의 값이 큰 것은 균질화처리에 의한 수지상의 β상과 공정화합물들의 주조조직의 재결정과 공정화합물들의 형태변화에 의한 β/γ 계면강도의 증가에 의한 것으로 사료된다. Photo 3은 Ti첨가량과 균질화처리에 따른 파단양상을 SEM으로 관찰한 것이다.

주방상태에서 Ti를 첨가하지 않은 합금의 파단면은 조대한 결정립을 따라 입계파괴를 나타내고 Ti를 첨가함에 따라 결정립이 작아지고 우모상의 공정 Ti화

합물이 생성함으로써 파단면이 크게 변화함을 알 수 있다.

0.5 wt.% Ti합금의 파단면은 우모상의 공정화합물을 따라 파단이 일어났음을 알 수 있고 Ti의 첨가량이 2 wt.%로 증가함에 따라 공정 Ti화합물의 가지가 커지고 큰 가지를 따라 파단이 전파되었음을 알 수 있었다.

균질화처리에 따른 파괴양상은 Photo 3의 d), e), f)에서와 같이 벽개면주조상태에서의 파단면보다 연성 파괴면이 훨씬 증가하였음을 관찰할 수 있다.

균질화 처리한 0.5 wt.%Ti합금은 우모상가지와 2차 균열을 따라 미세한 공동들이 증가한 것으로 보아 주조상태보다 소성변형이 크게 증가되었음을 알 수 있다. 균질화 처리한 Ti이 2 wt.% 첨가된 합금은 Ti이 0 및 0.5 wt.% 첨가된 합금에 비하여 균질화처리에 의한 인성파괴의 경향이 큼을 알 수 있고 이것은 뒤에서 고찰하게 될 0, 0.5 wt.%Ti합금이 400°C에서 연신율이 증가한 반면 2 wt.%Ti합금은 보다 높은 600°C에서 연신율이 크게 증가한 원인이 되었다.

3.2.3 연신율 변화

Fig. 8~10은 균질화처리 온도 400~600°C에서 시간에 따른 연신율의 변화를 나타낸다. 400°C에서 0.5 wt.% Ti합금이 균질화처리 시간에 대하여 큰 증가를 보이며 5~7시간에서 12~13%로 가장 높은 증가폭을 나타내었다. 4 wt.% Ti합금은 15시간 후부터 10% 이

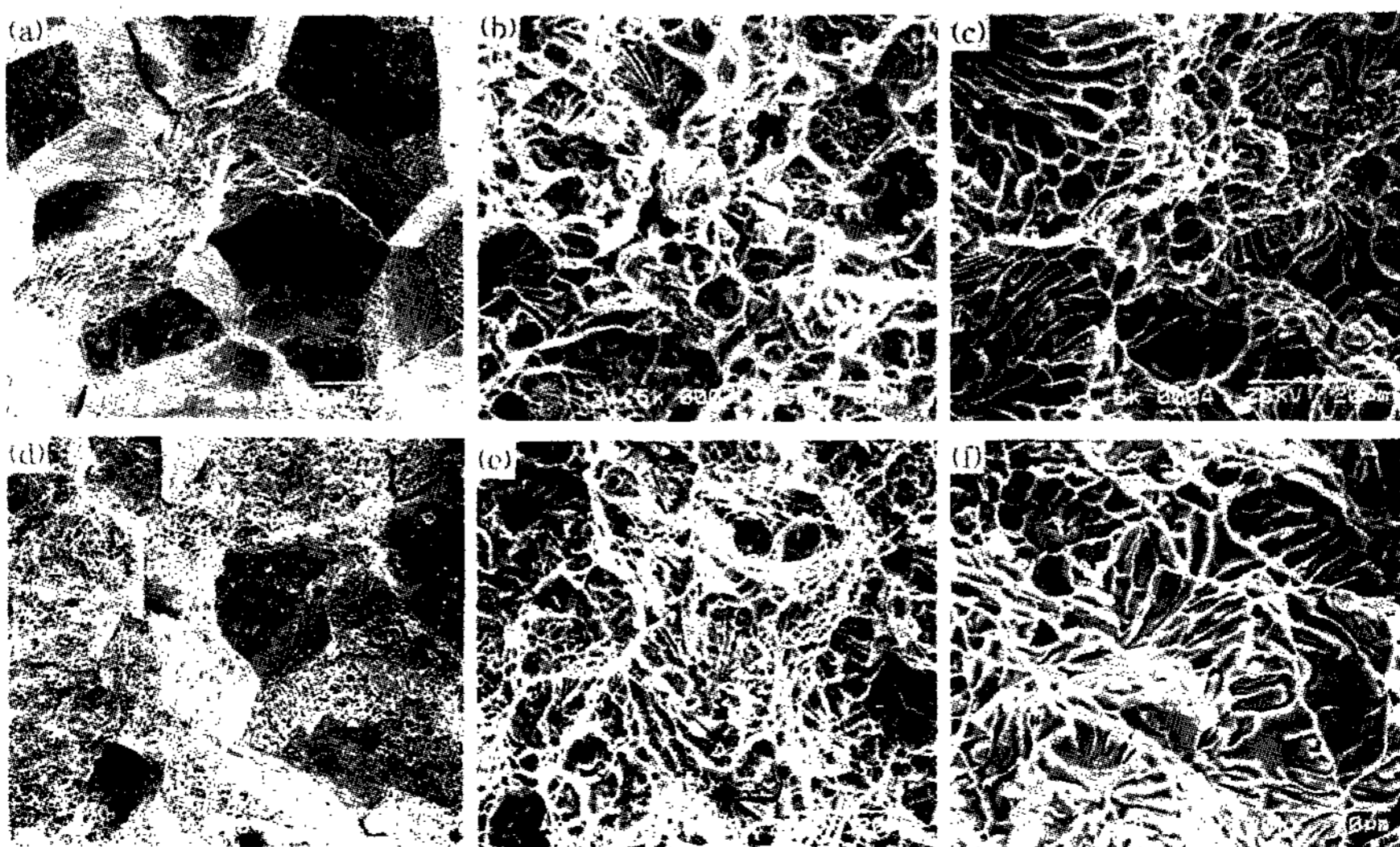


Photo 3 SEM fractographs of the centrifugal casting specimen with different Ti addition and homogenizing treatment. (a) 0 Ti, as cast (b) 0.5 wt.%Ti, as cast (c) 2 wt.%Ti, as cast (d) 0 Ti, 400°C, 15 hrs (e) 0.5 wt.%Ti, 400°C, 15 hrs (f) 2 wt.%Ti, 600°C, 15 hrs

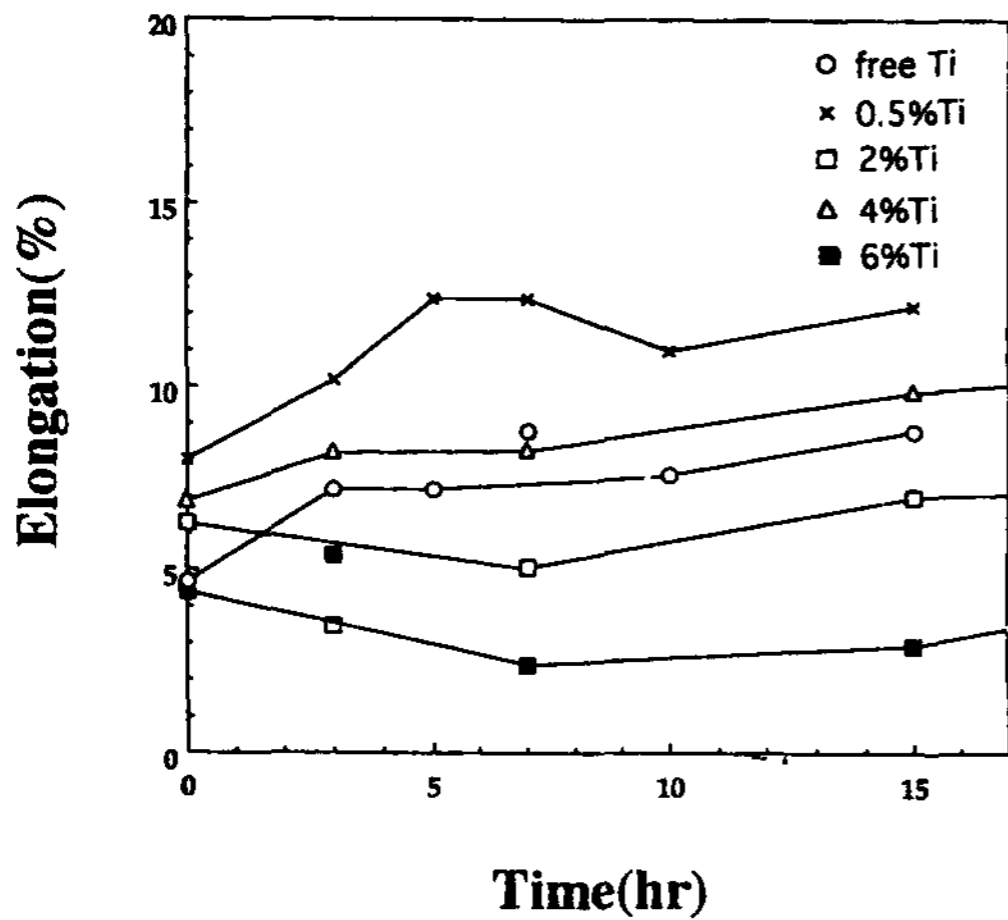


Fig. 8. Variation of elongation with the amount of Ti addition and homogenizing time at 400°C (wt.%).

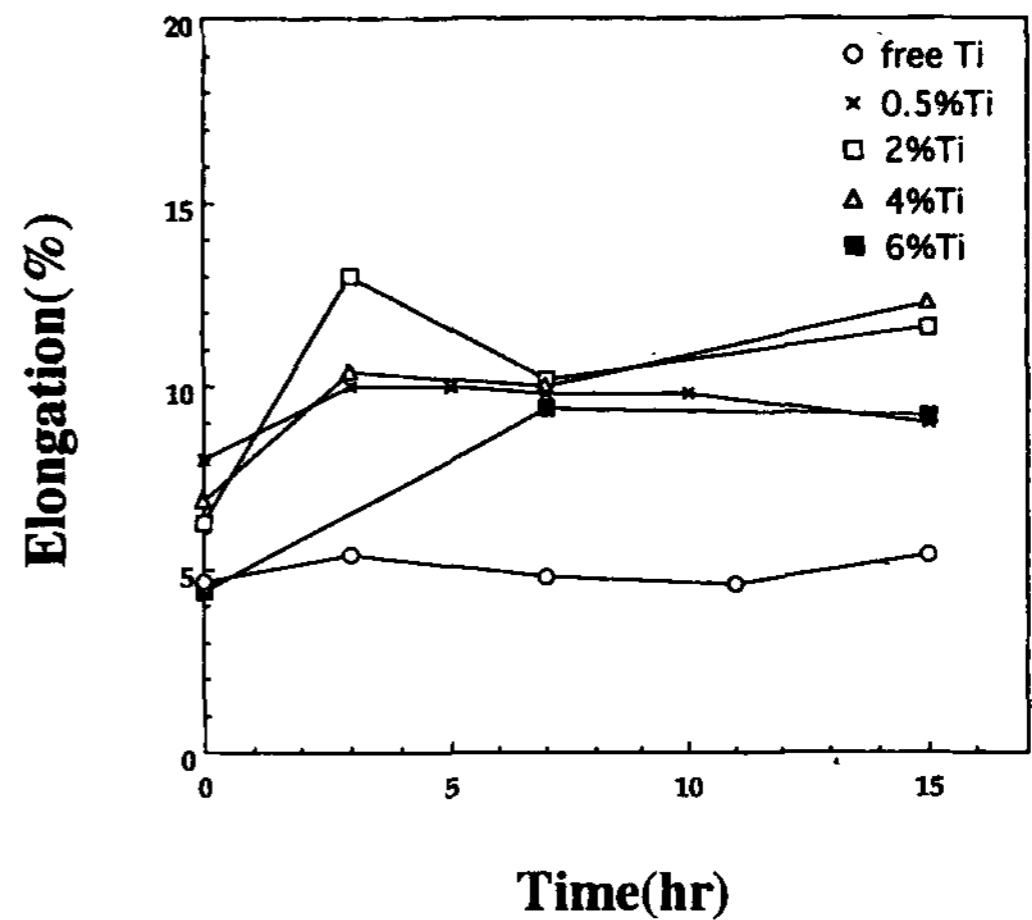


Fig. 10. Variation of elongation with the amount of Ti addition and homogenizing time at 600°C (wt.%).

상의 연신율을 보이기 시작하였다. 2 wt.% Ti합금은 초기에 감소하다가 점차로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 Fig. 9에서와 같이 500°C의 경우는 2 wt.% Ti 합금이 균질화 초기에 큰 폭으로 연신율이 증가하며 12~14%의 연신율을 나타내며, 다른 합금에 비해 상당히 큰 연신율의 증가 경향을 보였다. 그외 조성의 합금은 400°C와는 달리 7~10%로 연신율이 증가하다 다시 감소하는 경향을 보이고 있으며 Fig. 10의 600°C의 경우는 Ti를 첨가하지 않은 합금을 제외한 모든 합금들이 균질화 초기 3시간에서 큰 폭으로 증가하다 다시 감소하기 시작하여 7시간에서는 비슷한 값을 보이며

2 wt.% 및 4 wt.% Ti의 경우는 다시 점차 증가하는 경향을 보이고 있다.

전반적으로 Ti를 첨가하지 않은 경우는 균질화처리 온도가 낮은 400°C에서만 증가하는 경향을 보이고 있고, 그 외는 온도상승에 따른 연신율값의 변화는 없었다. 이와 같이 Ti를 첨가하지 않아 조대한 결정립을 갖는 경우는 균질화처리에 의한 입계로의 불순물 편석이 소성변형을 감소시키며 또한 기지에 존재하는 판상의 Ni-Al화합물이 균질화처리에 의해 구상 또는 조대화됨으로써 모상과 석출상 사이의 계면감소가 연신율의 증가에 오히려 역효과가 있는 것으로 판단된다.

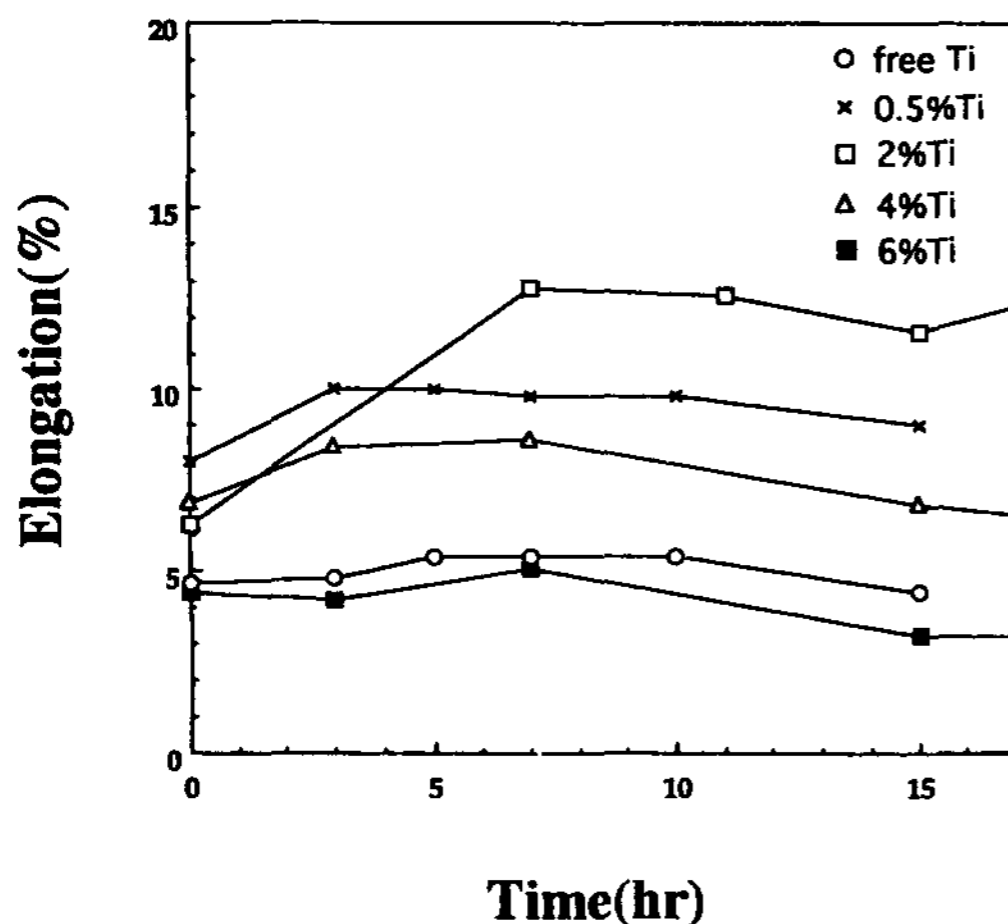


Fig. 9. Variation of elongation with the amount of Ti addition and homogenizing time at 500°C (wt.%).

Ti를 소량 첨가한 경우는 400°C의 균질화처리 온도에서 뚜렷한 연신율 증가를 보이고 500, 600°C에서는 균질화 초기 약간 증가를 보인 후 계속 감소하는 경향을 보였다. 400°C의 균질화처리지 초기의 급격한 연신율 증가는 주조시 생성된 결정립에서의 편석 등의 결함이 감소함에 따라 제2상과의 계면에서의 안정화가 이를 도와주기 때문으로 판단된다. 그리고 미세한 우모상 조직의 Ti화합물이 균질화처리에 의해 쉽게 구형으로 변하며 이는 파단시 균열저지 효과가 감소하기 때문으로 판단된다.

균질화처리 온도 증가에 따라 연신율이 증가하는 것은 주조시에 생성될 수 있는 비평형상들의 농도구배를 균질화처리에 의해 감소시킴과 아울러 균질화처리 온도 영역이 불규칙-규칙변태 온도영역인 454~468°C 이상에서 원자의 재배열로 인하여 β상의 안정

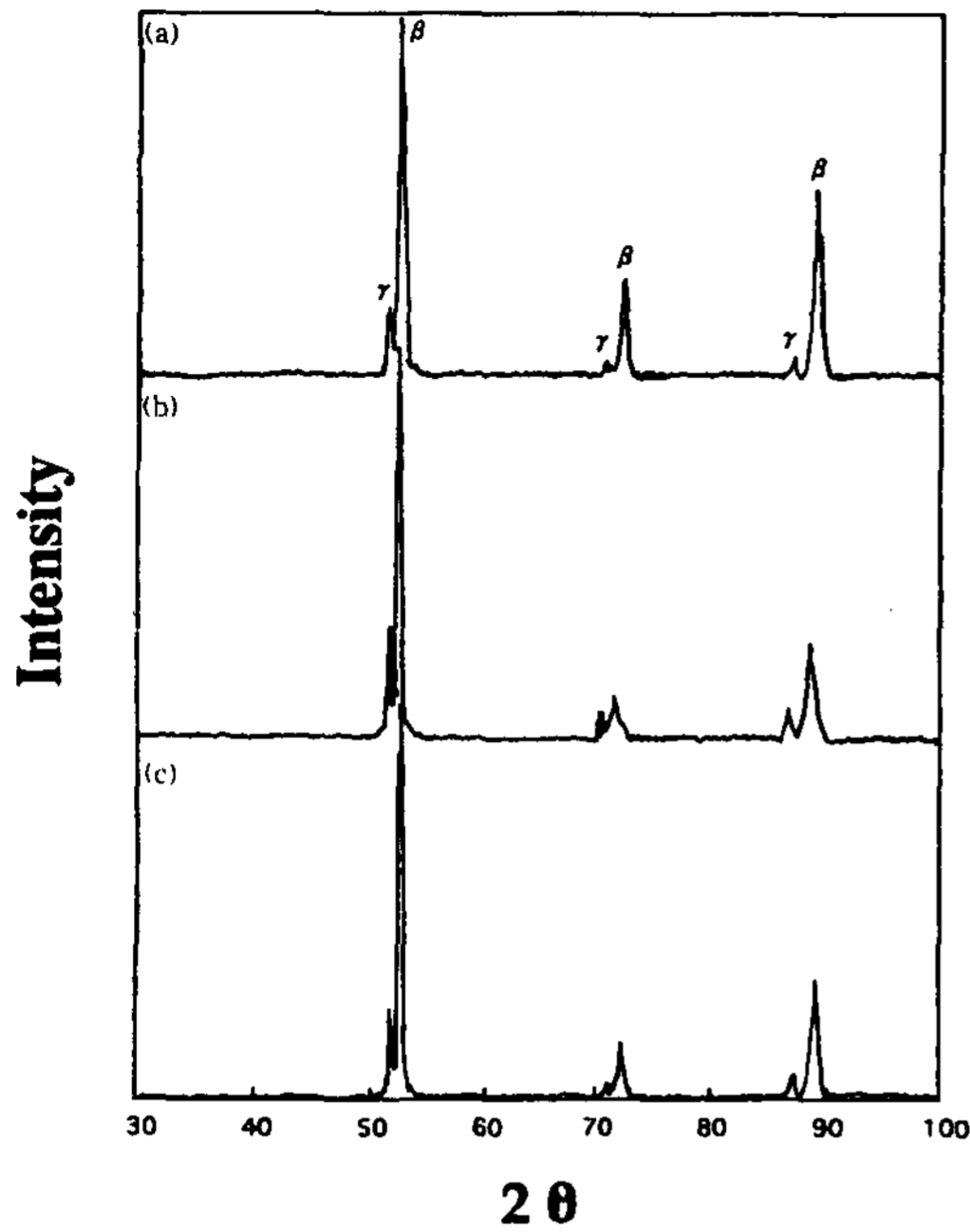


Fig. 11. X-ray diffraction profiles of Ti in the various Ti contents.
(a) 2 wt.%Ti (b) 4 wt.%Ti (c) 6 wt.%Ti

화가 강도 및 연신율을 증가시킨 것으로 판단된다[1, 5, 13]. 또한 균질화처리에 의해 입계 특히, 입계 삼중점 및 제2상과의 계면에서의 원자의 이동이 결국 연신율을 증가시킨 것으로 판단된다.

3.3 X-ray 회절 분석

Fig. 11은 Ti 첨가에 따른 X-ray 회절 분석을 나타내고 Photo 4는 EPMA를 실시한 결과이며, Table 2는 EPMA의 점분석결과이다. 기지조직은 9.42at.%Al, 29.71at.%Zn로써 β상이고 입계의 밝은 상들은 Ti가 과다 함유되어 있는 γ상으로 밝혀졌다. γ상은 주조시 정출되는 공정화합물로 안정한 상이기 때문에 저온 균질화 열처리에 의해 조성의 변화나 변태는 일어나지 않았으며 형상만 변화하였다. 또한 Ti를 4 wt.% 이

Table 2. EPMA point analysis on the 2 wt.%Ti added specimen homogenized at 800°C for 24 hours (at.%)

Composition	Cu	Zn	Al	Ti	Fe
matrix (B*)	60.03	29.71	9.72	0.54	0
2nd Phase (C*)	60.74	6.94	26.53	3.18	2.61

*: refer to photo 4.

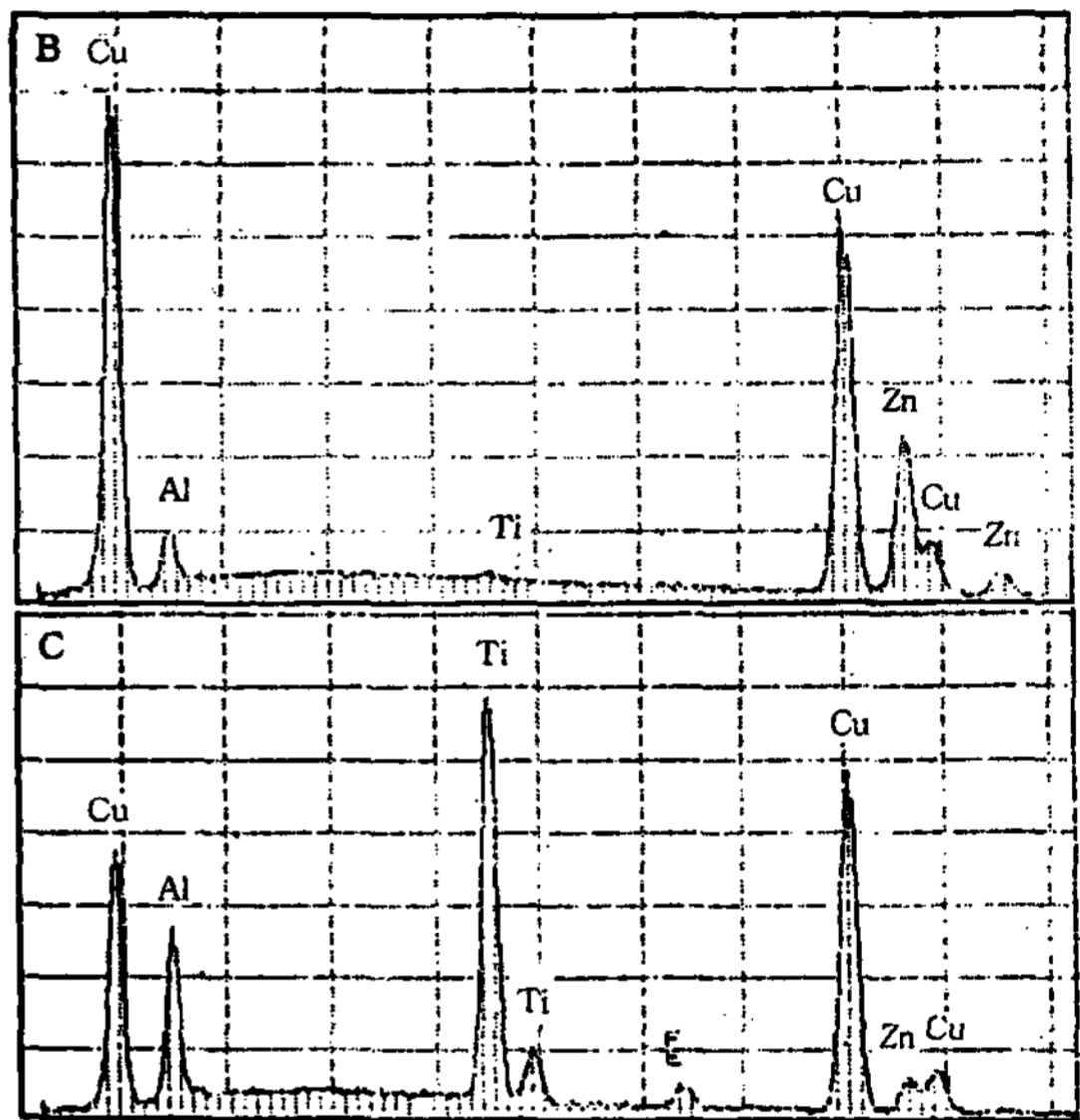
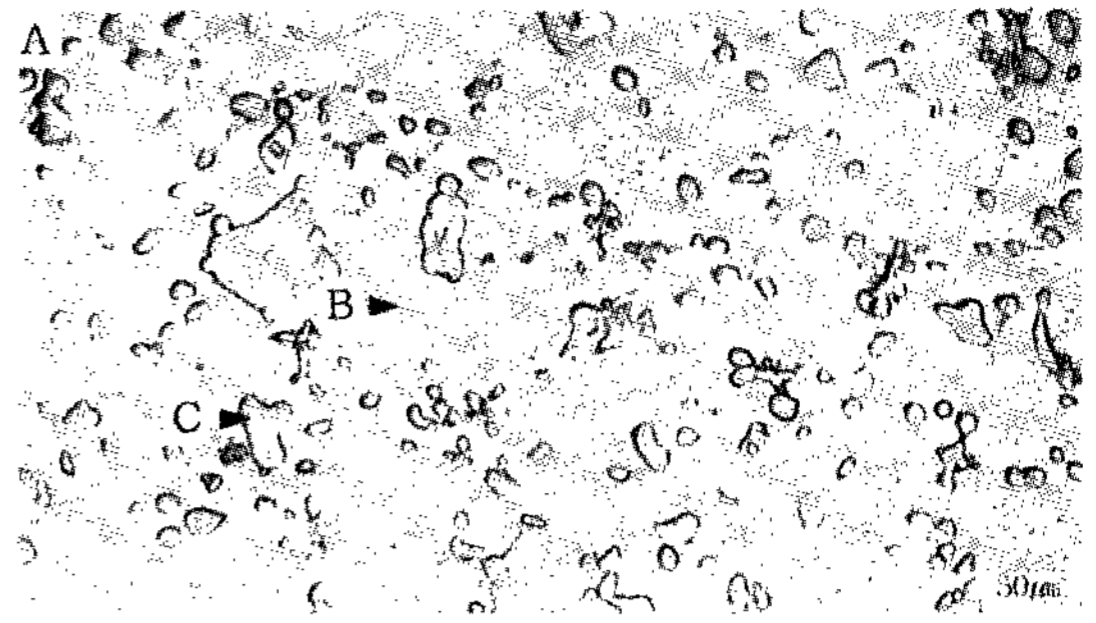


Photo 4. EPMA elemental profiles obtained from β matrix and γ phase.
A: microstructure B: β matrix C: γ second phase

상 함유하여도 γ상중 Ti의 상대회절강도가 더 높게 나타나지는 않았다. γ상의 X-ray 회절피크의 상대강도는 2 wt.% Ti합금의 경우 12~14로 나타났고 Ti첨가량이 4, 6 wt.%로 증가하여도 상대강도가 증가하지 않았다. 주조품의 건전한 부분을 형성하는 시편 관재의 중앙부의 γ상의 면적분율은 부위별로 큰 차이는 없고 이것은 Photo 1에서도 확인할 수 있다.

4. 결 론

이상의 결과로부터 Cu-Zn-Al계 합금의 기계적 성질에 미치는 Ti첨가와 균질화처리의 영향은 다음과 같다.

- 1) 결정립 미세화와 내마모성 향상을 위해 Ti를 첨가함으로써 결정립이 미세화되었고, 첨가량이 0, 5, 2,

4, 및 6 wt.%로 증가함에 따라 생성되는 Ti화합물이 독립된 섬상 또는 미세한 우모상에서 공정조직의 피상을 가지는 조직으로 변화하였다.

2) 주방상태의 경도는 Ti 0.5 wt.%로 소량 첨가한 합금이 가장 높은 경도값을 나타내었으며, 그 다음 Ti첨가하지 않은 시편이 높은 경도를 보였다. 이는 Ti함량이 많아지면 공정 Ti화합물이 입내 및 입계에 생성됨으로써 cavity 등의 주조결함이 증가하였기 때문이다. 균질화 처리를 한 경우도 시간과 조성에 따라 큰 변화는 없었다.

3) 인장강도는 0.5 wt.% Ti 합금이 가장 높은 값을 보이고 있고 Ti함량 증가에 따라 낮게 나타났다. 이는 Ti함량이 증가함에 따라 주조 건전성이 떨어지고 γ 상의 증가로 계면강도가 저하하기 때문으로 판단된다.

4) 연신율은 균질화 처리온도와 시간에 따라 큰 증가폭을 보이고 있으며 0.5 wt.% Ti첨가한 경우 400°C에서 균질화처리시 높은 연신율을 나타내고 증가폭도 크게 나타났다. 이와는 달리 2, 4 wt.%Ti으로 첨가량

을 증가시키면 500, 600°C로 균질화처리 온도가 높을수록 연신율의 증가폭이 높게 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] 양승권, 박진성, 강조원 : 한국재료학회지, 4(1994) 524.
- [2] K. Mukunthen, L. C. Brown : Metall. Trans. 19A(1988) 2921.
- [3] Y. S. Han : Script. Metall. 21(1987) 947.
- [4] L. C. Brown, G. N. Sure : Metall. Trans. 15A(1984) 1613.
- [5] 松岡才二, 大嶋降一郎 : 日本金屬學會誌, 48(1984) 871.
- [6] J. S. Lee, C. M. Wayman : Trans. JIM. 27(1986) 584.
- [7] T. J. Cho, Y. G. Kim : Metall. Trans. 22A(1991) 256.
- [8] E. S. Lee, Y. G. Kim : Metal. Trans. 21A(1990) 1681.
- [9] Y. S. Han, Y. G. Kim : Scripta metall. 21(1987) 947.
- [10] H. Suzuki, M. Kanno *et al* : Japan Copper and Brass Research Association 25(1986) 56.
- [11] Mitsubishi Kinzoku KK(MITV) : DE 3805794 C2(1993).
- [12] 本橋, 喜信 : 輕金屬 33(1983) 270.
- [13] 菅野乾宏, 伊藤吾郎 : 日本金屬學會報 27(1988) 532.