

論文
論文

Cu-Sn 합금의 미세조직 및 음향특성에 미치는 Sn 함량의 영향

홍영근 · 이정근 · 김명호[†]

Effect of Sn Contents on the Microstructure and Acoustic Characteristics of Cu-Sn Alloys

Young-Keun Hong, Jeong-Keun Lee and Myung-Ho Kim[†]

Abstract

Microstructure of the bell made with Cu-Sn alloys was examined by optical and scanning electron microscope and that analyzed quantitatively with image analyzer. Also acoustic characteristics of the bells were measured in detail by using FFT type power spectrum analyzer. α -single phases of large grains only were observed in Cu-5%Sn alloy. However mixed structure of primary α -phase and eutectoid of $\alpha + \delta$ was existed in the Cu-Sn alloys with more than 9%Sn. Also the area fraction of eutectoid phases gradually increased with an increased Sn content. From the result of acoustic test, it was found that frequency and tonal intensity decreased with the increased Sn content from 5%Sn to 11%Sn, and those were rather increased with further increase of that. The lowest frequency and tonal intensity were showed in Cu-11%Sn, and porosity decreased considerably frequency and tonal intensity of the bells.

(Received May 3, 2001)

Key words : Cu-Sn alloy, bell, microstructure, acoustic characteristics porosity

1. 서 론

Cu-Sn합금은 내식성과 내마모성이 우수함은 물론 광택이 뛰어나 옛부터 비파형동검, 세형동검, 세문경, 동탁, 물그릇, 접시 및 주발의 재료로 사용되어 왔으며, 특히 진동 감쇠능이 매우 낮고 우수한 음향특성을 지니고 있어 오래 전부터 징과 팽과리는 물론 동양의 범종과 서양의 교회종에 이르기까지 전세계적으로 다양하게 사용하여 왔다[1].

Cu-Sn합금은 온도와 Sn함량에 따라 α , β , γ , δ 및 ϵ 상(phase)이 나타난다. α 상의 조성은 $\alpha + \gamma$ 상일 때 Sn함량이 15.8%이고, $\alpha + \beta$ 나 $\alpha + \delta$ 상일 때의 Sn함량은 그보다 적다. 그리고 β 상은 Sn함량이 22.0~24.0%, γ 상은 25.4~27% 그리고 δ 상은 금속간화합물이므로 32.4~32.55%의 매우 좁은 조성범위를 갖는다. 이 중 α , δ 및 ϵ 상은 상온에서 나타나는 상이다. 따라서

Cu-Sn합금의 경우 Sn함량 및 냉각속도에 따라 나타나는 상의 종류 및 분율이 변화하기 때문에 이 합금의 탄성계수 및 진동 흡수능이 변화하여 음향특성 변화이 변화한다[2].

그러나 현재까지 범종, 징 및 팽과리의 제조공정은 대부분 수작업에 의존하고 있어 제작자 및 성형시의 조건에 따라 완제품들의 규격이 일정하지 않으므로 그 제품 자체만으로는 체계적인 음향학적 분석이 매우 어렵다. 따라서 범종 등에 대한 현재까지의 연구방향은 주로 음향특성에 미치는 형상 설계학적인 측면에 집중되어 왔다[3].

특히 Cu-Sn합금에 있어 음향특성에 미치는 합금원소의 영향에 관하여는 옛부터 경험적으로 알려져 왔을 뿐 이에 대한 정량적인 자료는 아직까지도 확립되어 있지 않는 실정이다. 또한 현재까지 이와 같이 합금성분에 따라서 종의 음향특성이 달라지는 근본적인 원인

인하대학교 재료공학부(School of Materials Science and Engineering, Inha University)

[†]E-mail : mhkim@inha.ac.kr

은 학술적으로 규명되어 있지 않은 실정이며, 또한 종의 음향특성과 합금성분, 미세조직 간의 상관 관계에 관한 학술적인 규명도 거의 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Cu-Sn합금의 Sn함량변화에 따른 미세조직 및 음향특성 변화를 조사하고, 이들의 관계를 정량적으로 규명하고자 한다.

2. 실험방법

99.99% 순도의 구리와 주석을 사용하여 Sn의 함량이 다른 $95\text{ mm}\phi \times 150\text{ mmH}$ 크기의 시편을 제조하였다(그림 1). 특히 Sn은 융점이 232°C 로 매우 낮기 때문에 장시간 유지 시 쉽게 산화 또는 기화 손실을 일으킬 수 있다. 따라서 이를 최소화하기 위하여 용탕을 주형에 주입하기 5분전에 주석을 장입하였으며, 산화물 및 개제물을 제거하기 위하여 용탕을 약 2분 동안 진정시킨 후 주형에 주입하였다. 이때 고주파 유도로를 사용하여 실험합금을 용해하였으며, 순도 99.9%의 규소로 탈산하였다. 또한 주형은 생형을 사용하였으며, 각 합금의 주입온도는 액상선 온도보다 100°C 높은 온도였다. 음향특성 평가 및 미세조직 관찰을 위하여 주조한 시편들은 주입(암탕)구와 하부에서 각각 50과

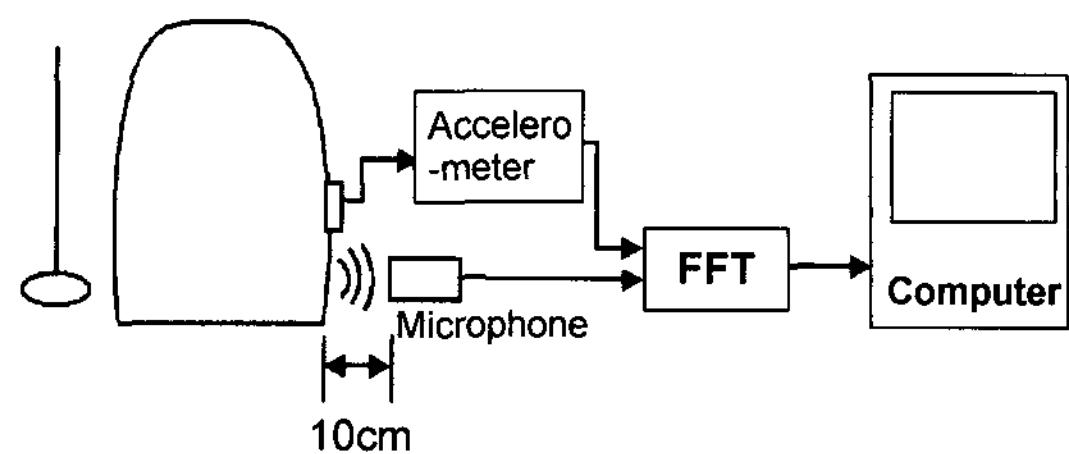


Fig. 2. Experimental apparatus for the acoustical analysis.

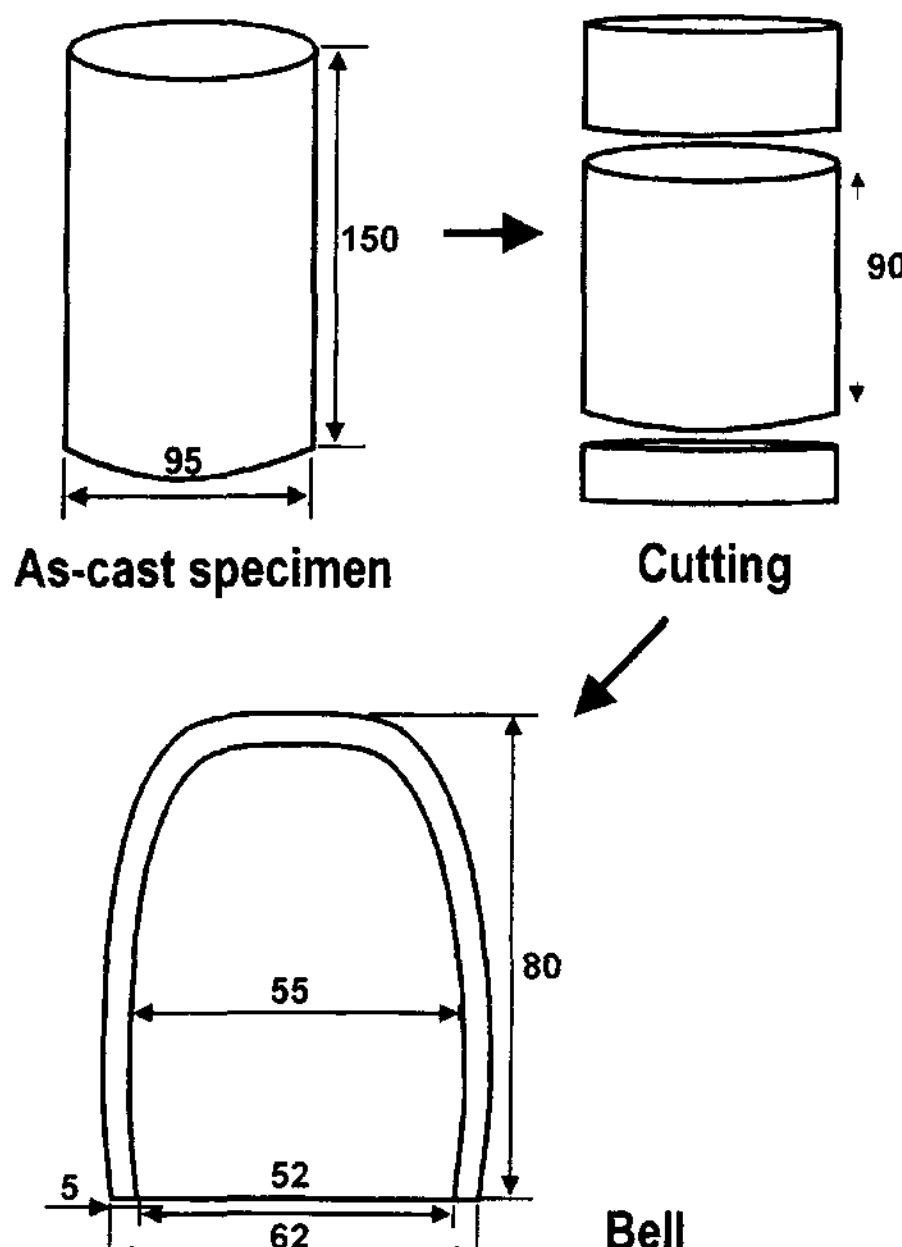


Fig. 1. Fabrication process of the bell and dimension.

10 mm씩 절단 후 CNC 선반을 이용하여 $52\text{ mmID} \times 62\text{ mmOD} \times 80\text{ mmH}$ 크기의 종 형상으로 동일하게 기계가공하였다. 이때 시험종의 두께는 5 mm로 하였다. 그림 1은 시험종의 제조과정 및 치수를 나타낸 것이다.

제조한 시험종의 성분분석은 Cu와 Sn에 대하여 전식법으로 실시하였으며, 측정값은 3회 이상 측정치의 평균값으로 하였다.

미세조직은 광학현미경(Nikon, HFX-IIA, Japan)과 SEM(Hitachi, X-650, Japan)을 사용하여 관찰하였으며, 상(phase)변화를 알아보기 위하여 각 상에 대하여 SEM/WDS를 사용하여 정량분석을 실시하였다. 이때 시험편은 $1\text{ }\mu\text{m}$ 의 diamond paste로 연마 후 $120\text{ mLH}_2\text{O}-30\text{ mLHCl}-10\text{ mLFeCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ 용액에 15초간 부식시켰다[4]. 또한 각 상의 분율은 영상분석기(Optimas, Version 6.1, USA)를 사용하여 정량화 하였다.

그림 2는 시험종의 진동양식을 조사하기 위한 실험장치의 개략도이다. 시험종의 진동양식을 알아보기 위한 기구로서 FFT(Fourier Function Transfer)식의 주파수분석장치(power spectrum analyzer), 마이크로폰(microphone) 및 가속도계가 사용하였다[5-7]. 이때 시험종의 진동양식측정은 종의 표면에 진동가속도계를 부착한 상태에서 실시하였으며, 타종한 음은 증폭기 및 FFT를 거쳐 컴퓨터에서 분석되었다. 타종은 자체 제작한 자동 타종기를 사용하여 동일한 힘으로 타종하였으며, 타종시 타점은 하대로부터 3 cm 상부 지점에서 실시하였다. 또한 마이크로폰은 종으로부터 10 cm 떨어진 위치에 설치하였다.

3. 실험결과 및 고찰

표 1은 제조한 시험종에 대한 Cu와 Sn원소의 목표조성 및 성분분석 결과를 회수율과 함께 나타낸 것이다. 성분분석 결과 제조한 시험종은 4.50~20.14%의

Table 1. Chemical composition of specimen.

No.	Group	Aim	Analyzed			Recovery(%)	Remark
		Sn	Sn	Cu			
I	Cu-3Sn	5	4.50	Bal.	90	S*	
II	Cu-3Sn	10	8.60	Bal.	86	S	
III	Cu-3Sn	12	10.80	Bal.	90	S	
IV	Cu-3Sn	14	13.12 13.24	Bal. Bal.	93.7 94.6	S D**	
V	Cu-3Sn	16	15.27 15.10	Bal. Bal.	95.4 94.4	S D	
VI	Cu-3Sn	21	20.14	Bal.	95.9	S	

*Sound castings

**Defected castings

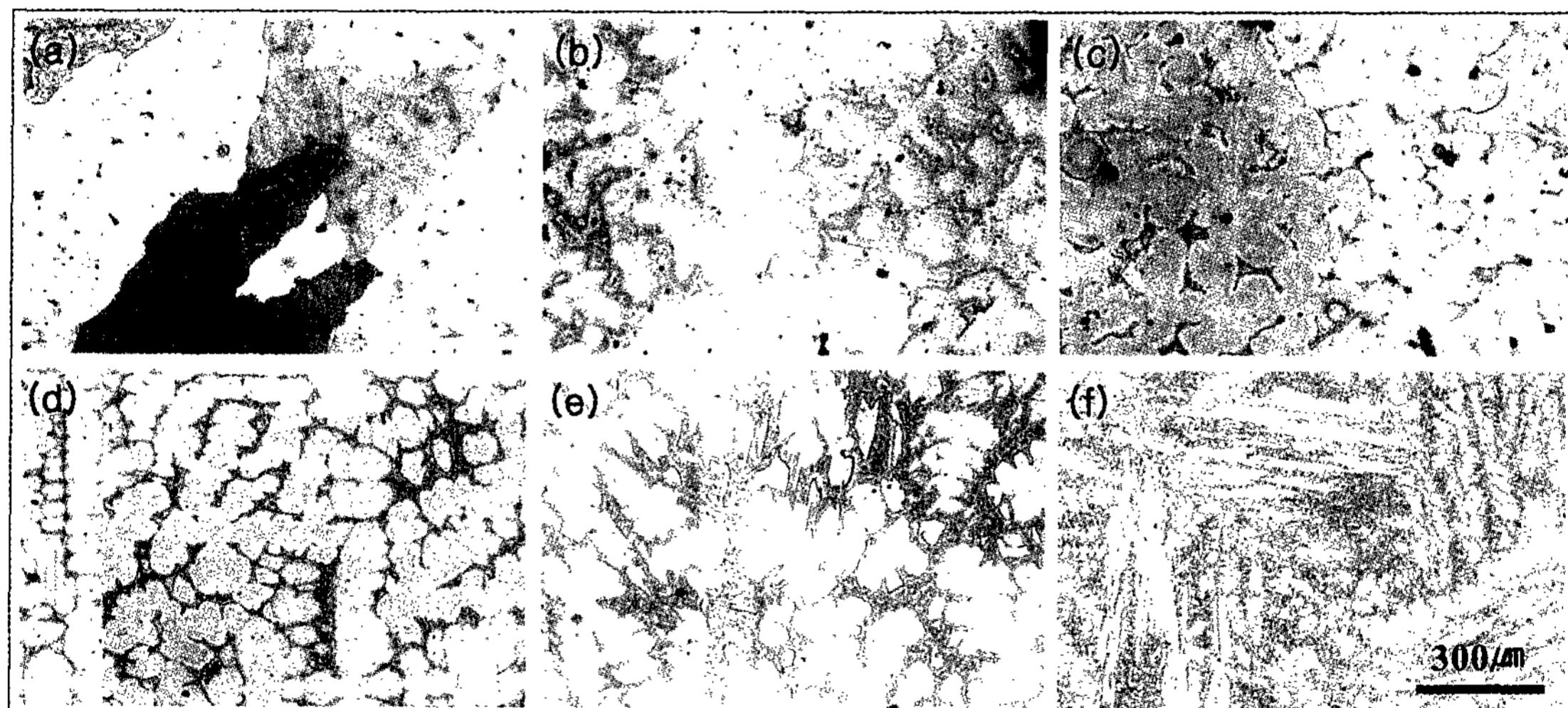


Fig. 3. Optical microstructure of as-cast specimens; (a) 5%Sn, (b) 9%Sn, (c) 11%Sn, (d) 13%Sn, (e) 15%Sn, (f) 20%Sn.

Sn함량 범위를 보였으며, Sn의 함량을 기준으로 크게 6종류(5, 9, 11, 13, 15 및 20%)로 나타났다. 또한 시험종 주조시 Sn의 회수율은 약 90~95%로 높게 나타났으며, 낮은 목표조성(5~12%)에 비해 높은 목표조성(14~21%)에서 Sn의 회수율이 다소 높은 경향을 보였다. 한편 본 실험에서는 음향특성에 미치는 기공의 영향을 조사하기 위하여 건전한 시험종(S)과 약 15% 정도의 기공도를 가지고 있는 불건전한 시험종(D)을 주석의 함량이 13과 15%가 되게 제조하였다.

그림 3은 제조한 시험종의 미세조직을 광학현미경을 이용하여 관찰한 것이다. 5%Sn을 함유한 시험종은 조대한 결정립을 가지고 있는 α -고용체임을 알 수 있으며, 공석상(eutectoid phase)은 관찰 할 수 없다. 그러

나 9%Sn을 함유한 시험종은 수지상(dendrite)사이에서 소량의 공석상을 관찰할 수 있다.

평형상태도에서 9%Sn을 함유한 Cu-Sn합금은 온도가 감소함에 따라 α -고용체가 α -고용체 및 ε -상으로 공석분해한다. 그러나 Cu에서 Sn의 확산속도가 매우 느리고, 상기의 공석반응은 상당히 낮은 온도에서 일어나므로 상태도를 따르는 평형반응이 일어나지 않거나 또는 불완전하게 일어난다. 따라서 α -고용체는 α -고용체 및 ε -상으로 분해하지 못하고 α -고용체 단상으로 존재하게 된다. 그러나 미세조직을 관찰한 결과 9%Sn을 함유한 경우 공석상이 존재하는 이유는 응고영역(freezing range)이 150°C로 매우 넓고 Sn의 확산속도가 낮으므로 응고시 많은 편석을 유발할 수 있기 때문으로 판단

된다. 또한 이러한 공석상의 분율은 Sn의 함량 증가에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. 반면 초정 α 상의 형태는 수지상의 형태에서 Sn의 함량 증가에 따라 점차적으로 침상으로 변화하여 나타났다.

Sn의 함량증가에 따라 점차적으로 증가하는 공석상이 어떤 상인지를 조사하기 위하여 SEM/WDS를 사용하여 미세조직 관찰 및 각 상에 대한 정량분석을 실시하였으며, 결과를 그림 4와 표 2에 나타내었다. 미세조직은 크게 단상(A와 C), 혼합상(B와 E), 중간상(D)으로 보이는 3부분으로 구분되어 관찰되었다. 이렇게 상이한 미세조직을 보이는 부분들이 어떤 상인지를 알아보기 위하여 각 부분에 대하여 정량분석을 실시하였다. 정량분석 결과 점 A와 C는 12.06~13.25%의 Sn 함량을 나타내었으며, 점 D는 31.59%, 점 B와 E는



Fig. 4. Scanning electron micrographs of as-cast specimens showing the points for chemical analyses;(a) 9%Sn, (b) 13%Sn, (c) 20%Sn.

Table 2. Chemical composition of each point in Figure 4 obtained from as-cast specimens.

ID	Sn	Cu	Remark
A	12.06	87.94	α -phase
B	28.25	71.75	($\alpha+\beta$) eutectoid phase
C	13.25	86.75	α -phase
D	31.59	68.41	δ -phase
E	19.85	80.15	($\alpha+\delta$) eutectoid phase

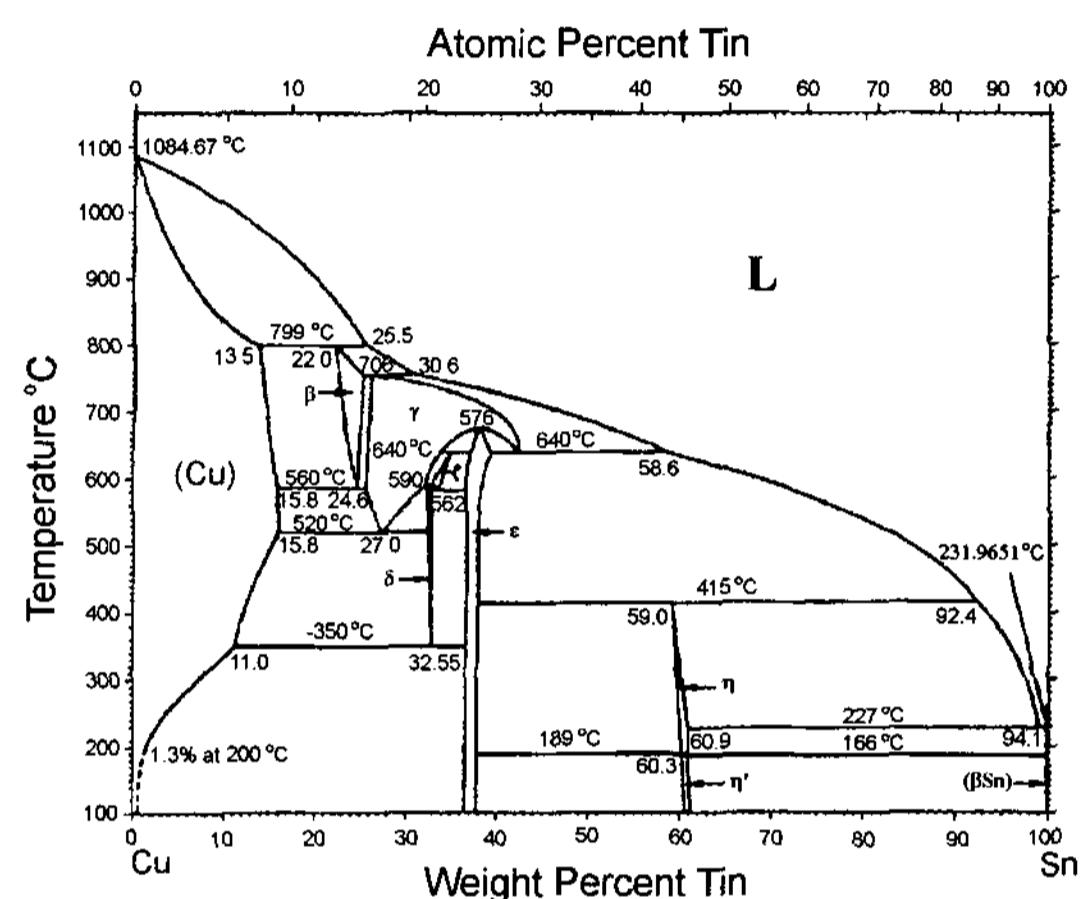


Fig. 5. Cu-Sn phase diagram.

각각 28.25% 및 19.25%의 Sn함량을 보였다.

상태도(그림 5)를 살펴보면 α 상의 조성은 $\alpha+\gamma$ 상일 때 Sn함량이 최대 15.8%이고, $\alpha+\beta$ 나 $\alpha+\delta$ 상 일 때 Sn함량은 그보다 다소 적다. 따라서 12.06~13.25%의 Sn함량을 나타낸 점 A와 C는 α 상임을 알 수 있다. 또한 상태도에서 β 상은 22.0~24.6%, γ 상은 25.4~27.0%, δ 상은 32.4~32.55%의 조성범위를 갖는다. 이처럼 β 와 γ 그리고 δ 상은 비교적 뚜렷한 조성의 차이를 보이고 있는데, 이를 이용하여 각 조직의 상들을 알 수 있다. 정량분석 결과 31.59%의 Sn함량을 나타낸 점 D(중간상으로 보이는 부분)는 32.4~32.55%의 조성범위를 갖는 δ 상임을 알 수 있다. 또한 28.25 및 19.25%의 Sn함량을 가지고 있는 점 B와 E는 $\alpha+\delta$ 의 공석상이다. 이는 조성범위(19.25~28.25%)로 부터 형성 가능한 상으로 인정되는 β 상, γ 상, $\alpha+\beta$ 상, $\alpha+\gamma$ 상들은 모두 상태도상 520°C 또는 586°C 이상에서 형성하는 고온 상이기 때문에 실제로 상온에서는 쉽게 형성되지 않기 때문이다.

Sn함량 증가에 따라 점차적으로 증가하는 $\alpha+\delta$ 공석

상을 정량화하기 위하여 영상분석을 행하였다. 그림 6은 Sn함량 변화에 따른 $\alpha+\delta$ 공석상의 면적분율 변화를 보인 것이다. Sn의 함량 증가에 따라 공석상의 면적분율은 점차적으로 증가하는 경향을 보였다. Sn함량이 11%이하 일 때 공석상은 약 5.9%이하의 면적분율을 나타내었다. 그러나 Sn의 함량이 13%이상으로 증가함에 따라 공석상의 면적분율은 약 16.9%이상 크게 증가하기 시작하였으며, 20%Sn일 때 최대 33.4%정도의 면적분율을 보였다.

본 실험의 목적은 종의 재질(Sn의 함량 또는 상의 분율)이 음향특성에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위한 것이다. 따라서 본 실험에서는 종의 음색을 변화시킬 수 있는 요소인 형상 기하학적인 변수와 타법을 동일하게 하여 실험을 실시하였다.

음의 높이는 기본파의 주파수로서 동일한 진폭이라

도 주파수가 낮을수록 귀에는 저음으로 들린다. 또한 음의 크기는 음의 강도를 나타내는 것으로 진폭의 높이를 나타낸다. 그림 7은 Sn함량 변화에 따른 주파수 및 음의 강도변화를 나타낸 것이다. Sn의 함량이 증가함에 따라 주파수 및 음의 강도가 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였으며, Sn함량이 11%일 때 가장 낮은 주파수 및 음의 강도를 나타내었다. 따라서 Sn함량이 11~13%정도 일 때 긴 여음과 낮은 주파수 그리고 낮은 음의 강도를 나타냄을 알 수 있었다.

이렇게 주파수 및 음의 강도가 11~13%의 Sn함량에서는 낮은 반면 다른 조성에서는 높은 이유는 미세조직 내에 존재하는 α -상과 δ -상의 분율 및 계면적 관계를 고려할 경우 예측 될 수 있을 것이다(그림 8). 이때 이러한 관계를 고려할 수 있는 기본 전제 조건은 다음과 같다. 첫째, α -상과 δ -상은 각각 고유의 주파

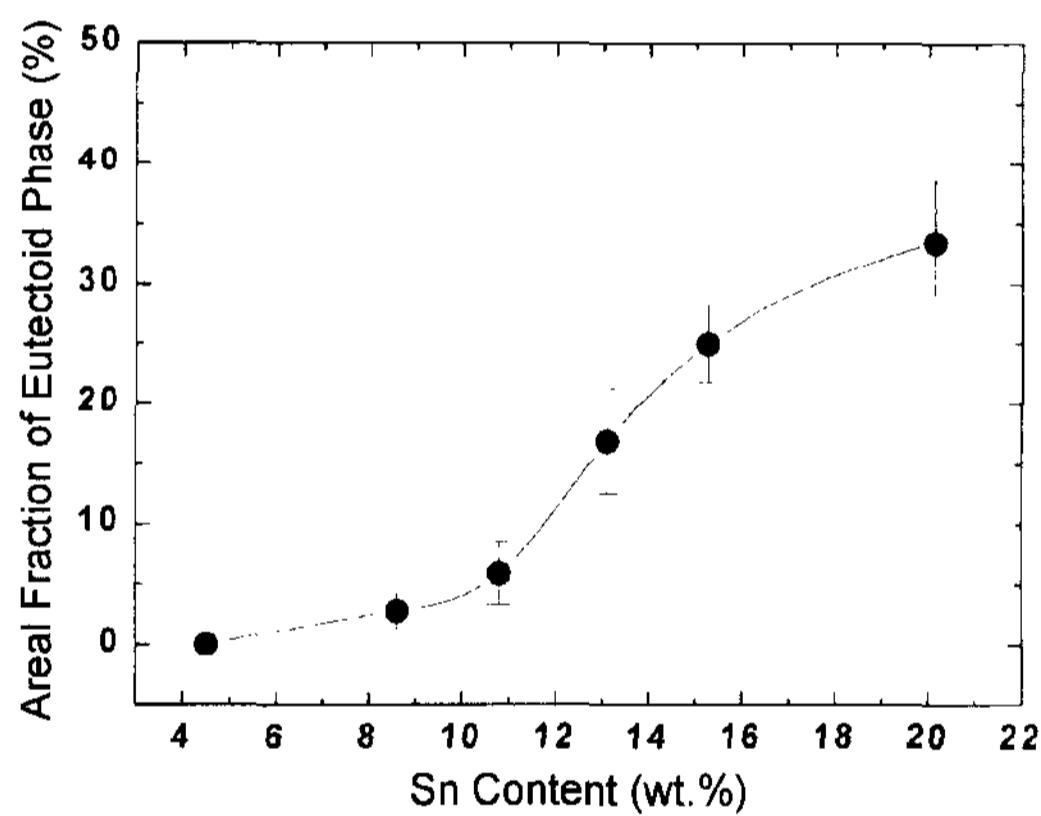


Fig. 6. Variation of the area fraction of eutectoid phase with Sn content in Cu-Sn alloy.

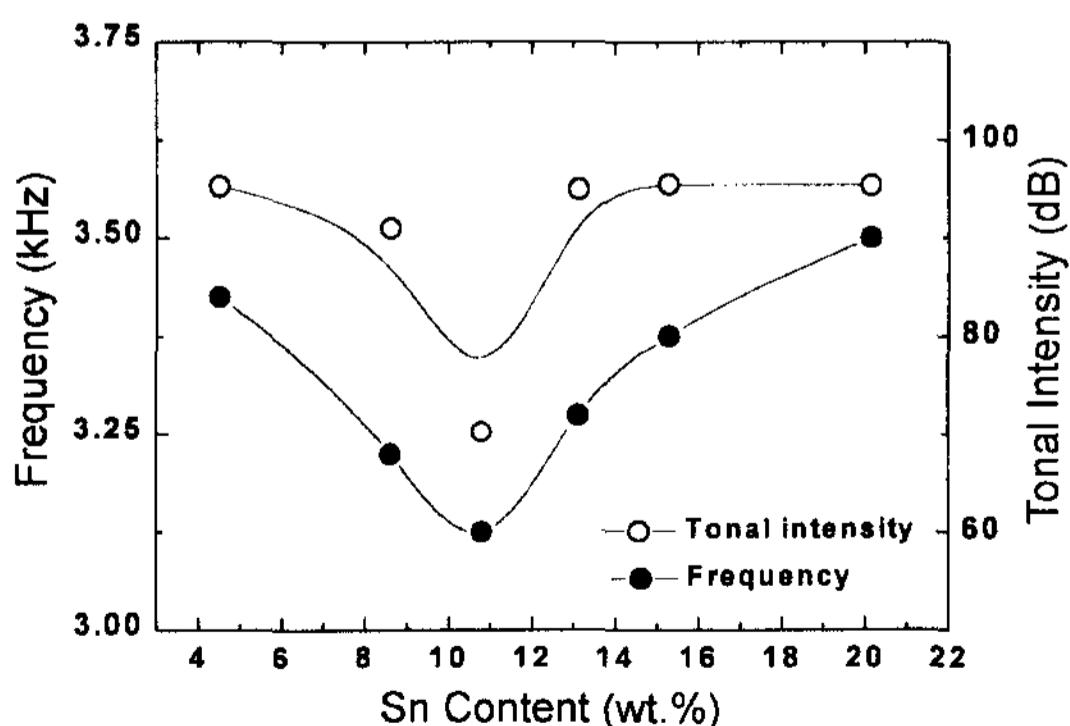


Fig. 7. Variation of frequency and tonal intensity with Sn content.

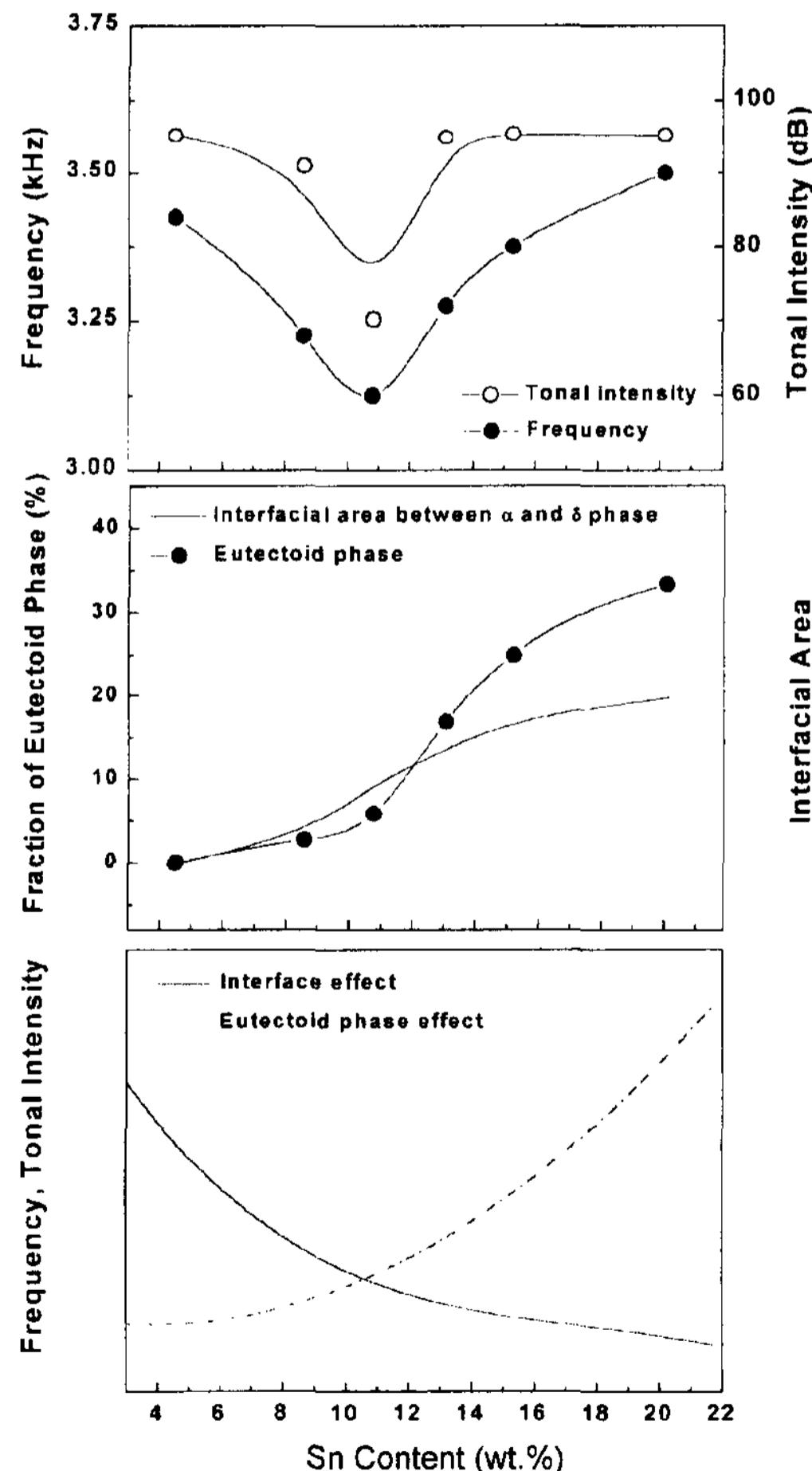


Fig. 8. Estimation of acoustic characteristic with Sn content.

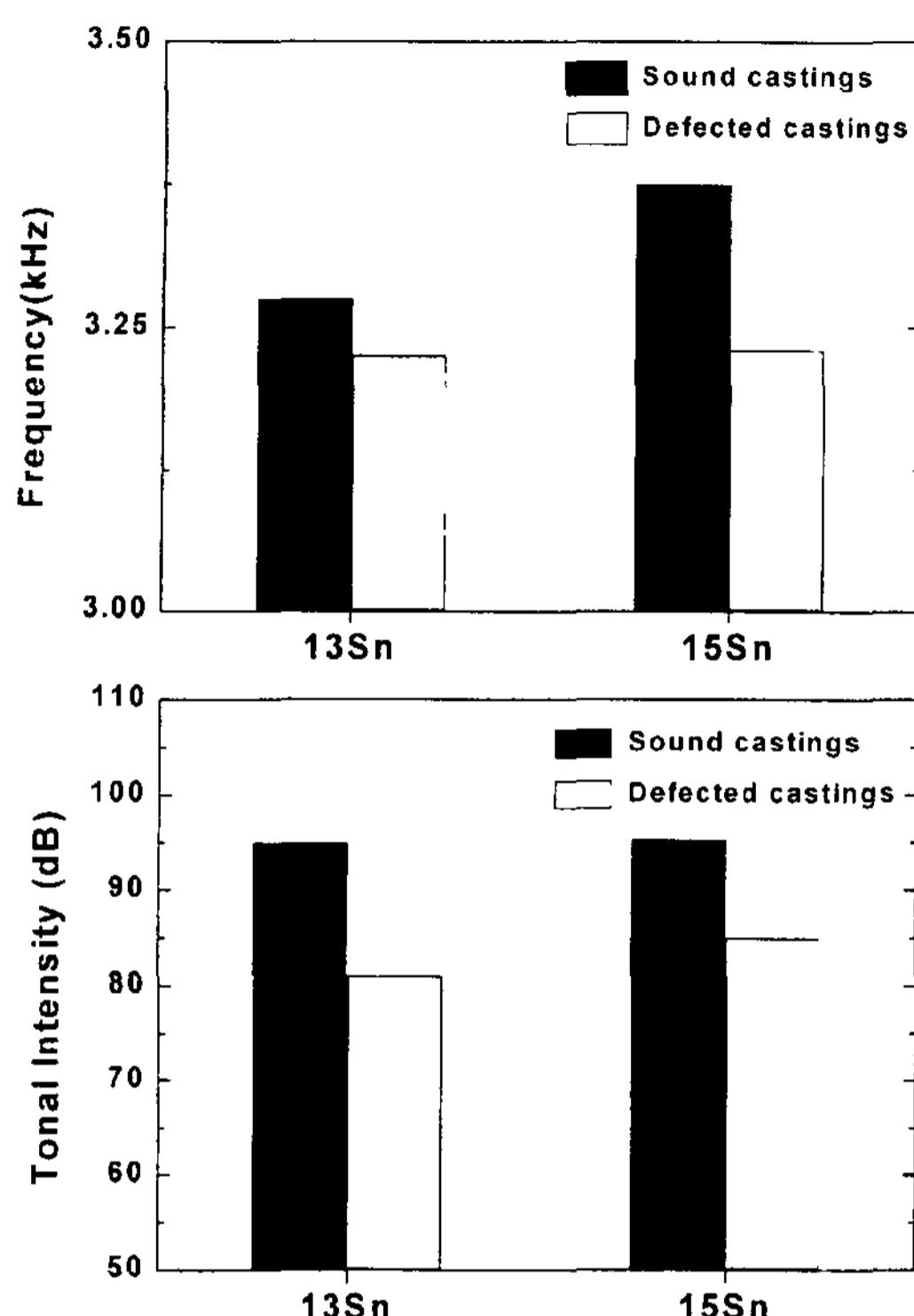


Fig. 9. Effect of porosity on the (a) frequency and (b) tonal intensity with Sn content.

수 및 음의 강도를 가지고 있다. 둘째, δ 상의 증가는 주파수 및 음의 강도를 증가시킨다. 셋째, 계면은 진동 감쇠효과를 나타내며, 이에 따라 주파수 및 음의 강도를 감소시킨다.

그림 8에서 Sn의 함량이 증가할수록 δ -상의 분율 및 α -상과 δ -상의 계면적은 점차적으로 증가한다. Sn함량이 11%보다 작은 경우 Sn함량이 증가에 따라 주파수 및 음의 강도를 낮추는 계면효과가 주파수 및 음의 강도를 높이는 δ -상의 분율 증가효과보다 점점 더 우세하여진다. 반면 Sn함량이 11%보다 큰 경우는 Sn함량이 증가할수록 δ -상의 분율 증가효과가 계면효과보다 우세하여 진다. 따라서 Sn의 함량이 증가함에 따라 주파수 및 음의 강도가 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보인 것으로 여겨지며, Sn함량이 11%일 때 가장 낮은 주파수 및 음의 강도를 나타낸 것으로 생각된다.

주조시 생성된 기공이 음향특성에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 건전한 시험종과 약 15%의 기공을 가진 시험종의 음향특성이 평가되었으며, 이를 그림 9에 나타내었다. 주파수 및 음의 강도에 미치는

기공의 영향을 조사한 결과 Sn의 함량에 관계없이 시험종 내부에 형성된 기공은 주파수 및 음의 강도를 크게 감소시킬 수 있다. 따라서 종의 내부에 존재하는 기공은 주파수 및 음의 강도 감소를 유발하며, 이는 타종에 의한 금속원자의 진동이 공기분자에 충분히 전달되지 못하고 기공의 회절 및 간섭효과에 의해 산란되거나 소멸되기 때문으로 여겨진다.

4. 결 롬

Cu-Sn합금의 미세조직 및 음향특성에 미치는 Sn함량의 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 미세조직 관찰결과 5%Sn을 함유한 시험종은 조대한 결정립을 가지고 있는 단상의 α -상임을 알 수 있었으며, 9%이상 Sn을 함유한 시험종은 α -상과 $\alpha+\delta$ 공석상이 혼합된 조직임을 확인하였다. 또한 Sn의 함량 증가에 따라 공석상의 면적분율은 최대 33.4%까지 점차적으로 증가되었다.
2. 음향시험 결과 Sn함량 증가에 따라 주파수 및 음의 강도가 11%Sn 함량까지 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였으며, Sn의 함량이 11%일 때 가장 낮은 주파수 및 음의 강도 값을 나타내었다.
3. 음향시험 결과 시험종 내부에 존재하는 기공은 음의 주파수 및 음의 강도를 크게 감소 시켰다.

후 기

본 연구의 일부는 1999년도 인하대학교 교수연구진 흥비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. Choi; Bul.Kor. Inst. Mat. & Master., 12 (1999) 1
- [2] H. J. Lee, H. Park and D. N. Lee : Bul.Kor. Inst. Mat. & Master., 12 (1999) 10
- [3] H. Y. Ra: J. Korean Foundrymen's Soc., 18(1998) 309
- [4] G. Petzow : Metallographic etching, ASM (1976) 58
- [5] I. R. Aoki : Annual Meetings of the Acoustical Society of Japan (1971) 335
- [6] K. Hisai : Annual Meetings of the Acoustical Society of Japan (1969) 432
- [7] I. R. Aoki : Journal of the Acoustical Society of Japan 26 (1970) 562