

論 文

이 논문은 1985년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

고력황동의 Hard Spots 형성에 미치는 첨가원소의 영향

박현식* · 나형용**

The effects of addition elements on the formation of the hard spots in High strength brass

Hyun-Sik Park* · Hyung-Yong Ra**

ABSTRACT

This study was undertaken to understand the formation mechanism of the hard spots in high strength brass. To investigate the behavior of the hard spots in the isothermal liquid state with varying silicon content, the rapidly quenched specimens were obtained by suctioning the melt into the silica tube and water quenching. To examine the growth process of the hard spots with holding time, the unidirectional solidification technique was used.

The results of this study are summarized as follows:

- 1) With the addition of Fe in order to get the effects of grain refinement in high strength brass, the two different type of Fe-rich phases are occurred, which are defined as dendritic and globular phase. The chemical composition of the globular phase was different from that of the dendritic phase in that the globular phase contained Si.
- 2) With increasing Si content, the Fe-rich phase had a tendency to form globular phase.
- 3) As the holding time increased in the liquid state, globular was also prone to coalesce. The further growth of globular phase to large size was due to reducing the interfacial energy.
- 4) The primary phase of copper alloy was nucleated preferentially on the dendritic phase. It was noticeable that the dendritic phase acted as a grain refiner. However, the agglomerate (hard spots) which was composed of the globular phase decreased the mechanical properties of high strength brass.
- 5) Once the hard spots formed in the high strength brass casting, it was very difficult to remove them. This is due to the fact that their melting temperature is higher than the pouring temperature of high strength brass.

1. 서 론

고력황동은 Cu-Zn합금에 Fe, Mn, Al 및 Ni 등의 원소를 첨가하여 강도 및 내식성을 개선한 합금이다. 이들 합금원소중 Fe는 고력황동의 조직을 미세화하여 기계적 성질을 향상시킨다. 한편 Fe가 첨가된 경우에는 Photo.1과 같은 은백색의 조대하고 brittle한 화합물을 형성하여 가공시 tool을 손상시키거나, 가공된 표면을 거칠게 하는 등 재료의 성

질을 저하시킨다. 1, 2, 3) 실제로 고력황동에서 vicker's hardness를 측정 한 결과 Photo.1에 나타낸 바와 같이 hard spots 부위는 기지에 비하여 약 3배의 높은 경도값을 나타내었다. 또한 hard spots를 구성하는 원소를 알아보기 위해 hard spots와 기지의 경계지역을 중심으로 EPMA한 결과, Photo. 2 같이 hard spots에 Fe, Si 등이 편석되어 있었다. Table 1은 기지와 hard spots 부위를 채취하여 정량분석한 결과로서, hard spots는 Fe (73.78

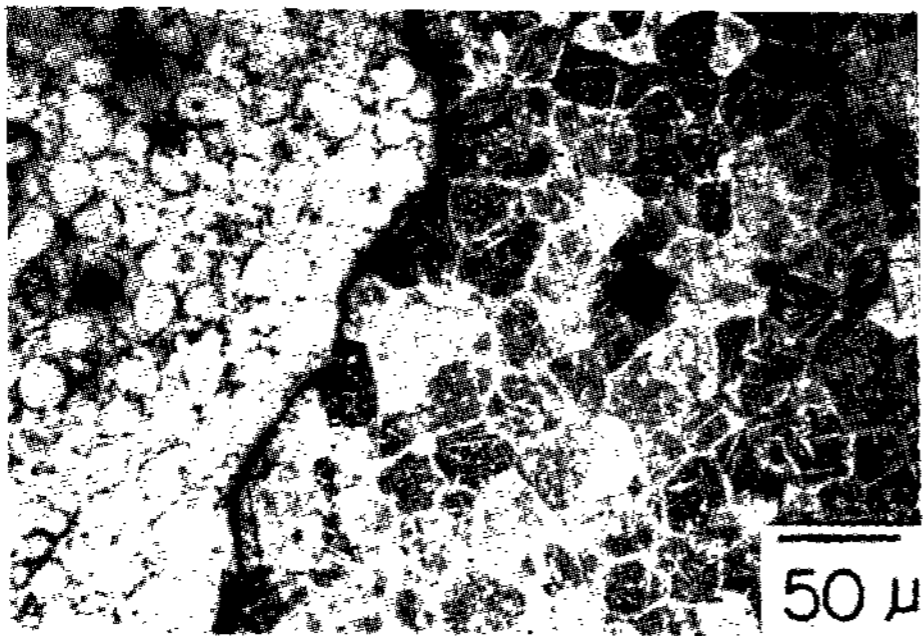
* 서울대학교 대학원생 (Graduate school, S.N.U.)

** 서울대학교 공과대학 금속공학과 교수 (Faculty, Dept. of Metal. Eng., collage of Eng, S.N.U.)

%)와 Si(6.93%)으로 구성되어 있었고, Mn, Al, Cu가 포함되어 있었으나 Zn는 거의 분석되지 않았다.

그런데 지금까지 고력황동에서 hard spots 생성에 관한 연구는 거의 발표되지 않았고, 다만 Weins⁽²⁾가 단순히 hard spots 조직이 Fe-rich 한 균질영역과 Cu-rich 한 불균질영역으로 구성된다고 보고하였을 뿐이다. 따라서 본 연구에서는 급냉응고와 방향성 응고장치를 이용하여 아직까지 알려지지 않았던 hard spots의 구성원소로 생각되는 첨가원소의 영향을 조사하여 hard spots의 생성 조장원소를 밝힘으로서 hard spots의 생성을 방지할 수 있는 방법을 고찰하였다.

hard spots →



| VHN | |
|--------|------------|
| Matrix | Hard spots |
| 172 | 504 |

Photo.1 Microstructure of high strength brass that contains the hard spots and the trace of Vicker's hardness test.

hard spots →

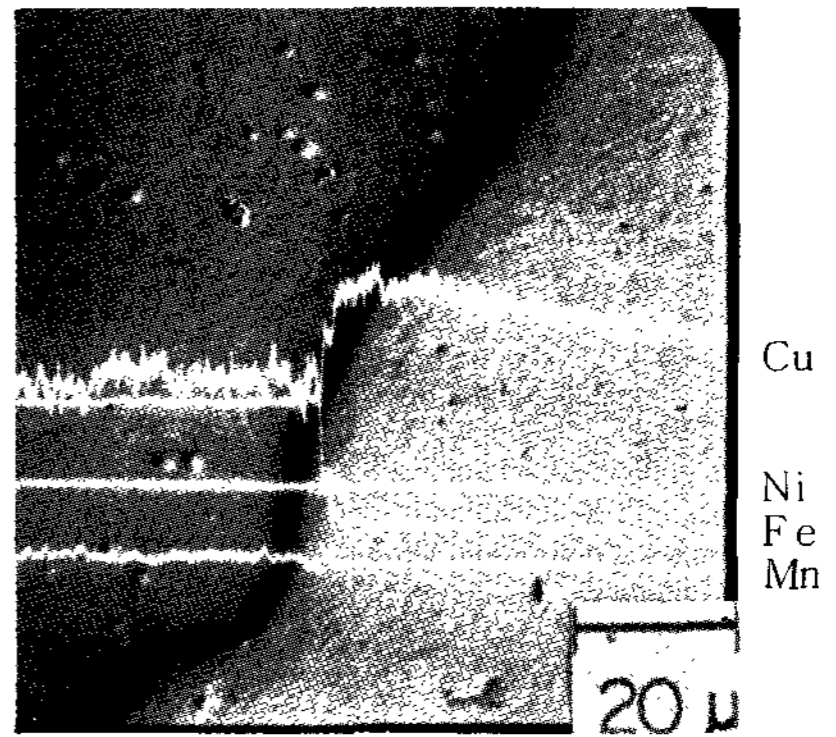
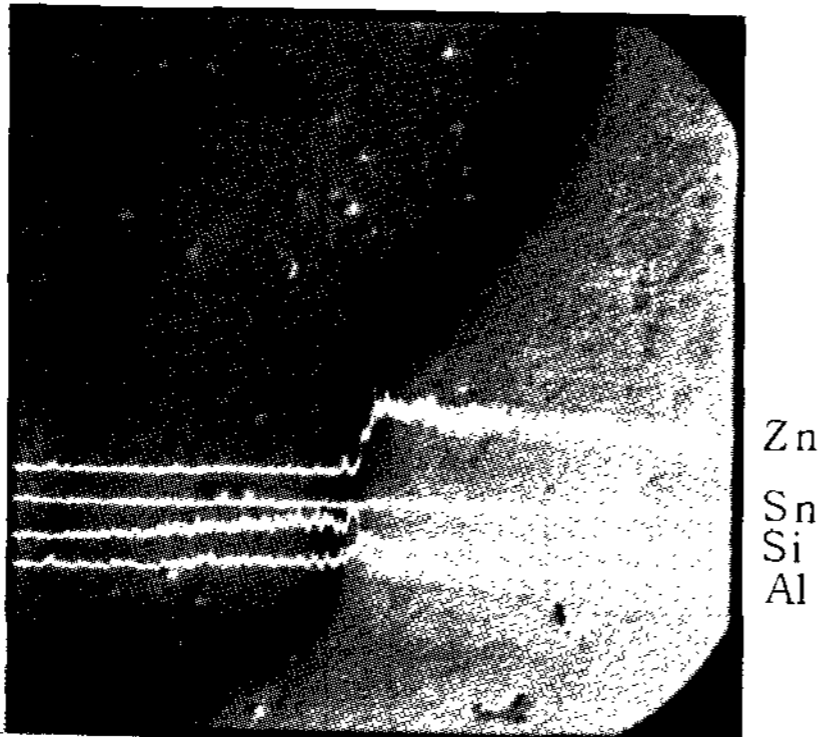


Photo.2 The results of EPMA on the matrix and the hard spots.

Table 1 Results of chemical analysis on the high strength brass and the hard spots.

| Selected Area | Composition (wt %) | | | | | |
|---------------|--------------------|-------|------|------|-------|------|
| | Cu | Fe | Mn | Al | Zn | Si |
| Matrix | 65.94 | 3.32 | 3.95 | 3.83 | 22.86 | 0.04 |
| Hard spots | 4.64 | 73.78 | 4.02 | 4.05 | trace | 6.93 |

2. 실험 방법

2.1 시편제작

본 연구에서 사용한 장입재료로서는 99.99% 이상의 고순도 전해동, 전해철, 전해망간과 아연 및 순도 98% 이상의 Al이었으며 고주파유도로에서 목표조성에 맞추어 재료를 장입·용해하여 시편을 제작하였다. 우선 흑연도가니를 사용하여 Cu(89.1%) - Fe(5.4%) - Mn(5.5%)의 모합금을 용해한 후, Si함량을 0.1%, 0.2% 및 0.3%로 변화시키면서 용해하였으며 예열한 Al을 투입하고 성분을 조절하였다. 시편에서 언급한 바와 같이 hard spots가 Zn을 함유하고 있지 않은 것은 고력황동 용해시 Zn첨가 전에 이미 용탕안에서 hard spots가 생성된 것으로 판단되어 Table 2 조성의 용탕중에서 hard spots 관찰용 시편을 제작하였다. 즉 1100°C로 용해된 용탕중에서 석영관(φ 8mm)으로 흡입하고, 나머지 용탕에 Zn을 첨가하여 금형에 주조하고 Table 3에 나타난 조성의 인장시편을 제작하였다.

Table 2 Chemical composition of quenched specimen. (wt %)

| Elements | Cu | Fe | Mn | Al | Si |
|------------|-------|------|------|------|------|
| Specimen 1 | 84.91 | 5.16 | 5.20 | 4.59 | 0.13 |
| Specimen 2 | 84.79 | 5.16 | 5.20 | 4.60 | 0.26 |
| Specimen 3 | 84.69 | 5.15 | 5.19 | 4.58 | 0.39 |

Table 3 Chemical composition of tensile test specimen (wt %)

| Element | Cu | Fe | Mn | Al | Si | Zn |
|------------|-------|------|------|------|------|-----|
| Specimen A | 64.95 | 3.96 | 3.51 | 3.51 | - | bal |
| Specimen B | 64.94 | 3.96 | 3.51 | 3.51 | 0.12 | bal |
| Specimen C | 64.95 | 3.95 | 3.52 | 3.52 | 0.21 | bal |
| Specimen D | 64.95 | 3.94 | 3.51 | 3.51 | 0.31 | bal |

2.2 방향성 응고실험

Hard spots의 성장거동을 관찰하기 위해 Fig.1 같은 방향성 응고장치를 이용하였다. 즉 Table 2의 specimen 3을 직경 8 mm, 길이 200 mm의 석영관에 넣고, 이 석영관을 1200 °C로 예열된 수직 siliconit 로에 장입한 후 저속 모터를 사용하여 0.1cm/sec로 강하하였다. 그리고 석영관의 하단이 810 °C 부위에 도달하면 일정시간(5, 10 및 15분) 유지시킨 후 급냉하였다. 이때 석영관은 990 ~ 1020 °C 범위에서 30 °C/cm의 일정한 온도구배가 유지되도록 하였다.

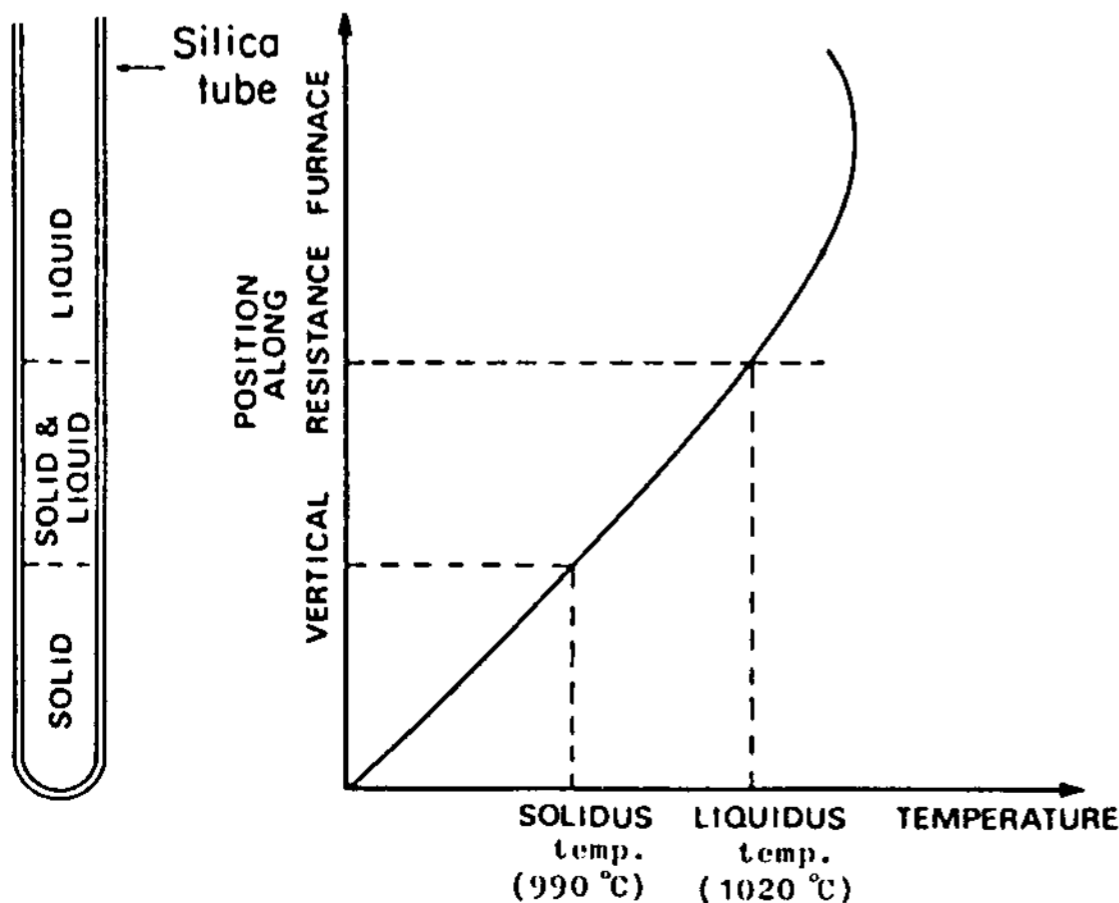


Fig. 1 Schematic diagram of unidirectional solidification apparatus

2.3 인장실험

Table 3에 나타난 각 조성의 시편을 ASTM E8-78에 따라 인장시편을 제작하고 Instron만능 인장시험기에서 하중-연신률 곡선을 구하였다. Fig 2는 인장시편의 규격을 나타내고 있다.

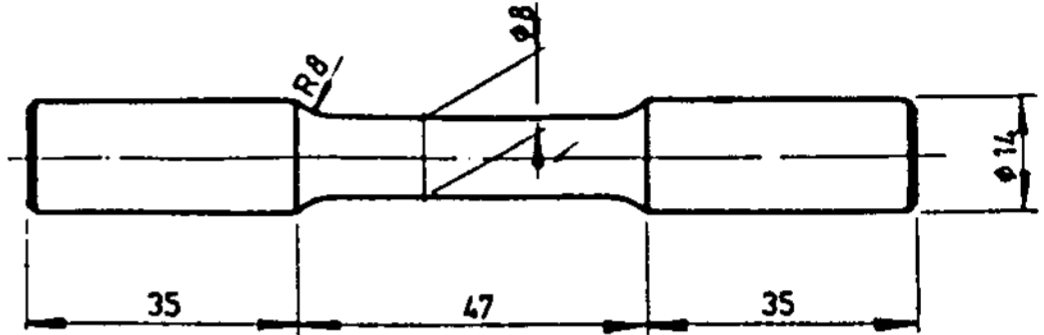


Fig. 2 Dimensions of tensile test specimen (unit, mm)

2.4 조직관찰

Hard spots의 생성과정을 관찰하기 위하여 Table 2 조성의 용탕에서 채취된 급냉시편과 방향성 응고장치에서 1010 °C로 유지한 용탕에서 채취한 시편을 각각 절단한 후, 각 단면을 표면 연마한 후, non-etched 상태에서 광학현미경과 SEM으로 관찰하였다. 그리고 고력황동의 조직은 FeCl_3 (0.5 g) - HCl (50 ml) - H_2O (100 ml)의 시약으로 30sec 동안 부식시켜 광학현미경으로 관찰하였고 인장시편의 파면은 SEM으로 관찰하였다.

2.5 DTA 실험

Hard spots는 주로 Fe로 구성되어 있으므로, 우선 EPMA로 Fe원소가 편석된 부분 즉 hard spots 부위를 채취하여 DTA분석 하였다. 또한 hard spots가 없는 시료도 DTA 분석하여, 두 결과로부터 hard spots 분해온도를 찾아 내었다. DTA 실험 조건은 대기중에서 표준시료를 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 하고 시료 0.15 g을 취하여 최고 1500 °C까지 2 °C/min의 가열속도로 승온하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Hard spots의 생성에 미치는 Si의 영향

Photo.3은 1100 °C 유지한 Table 2 조성의 용탕으로부터 석영관으로 채취한 급냉시편의 조직이다. Table 2 specimen 2의 시편에서는 photo.3 - (a)와 같이 globuler 형태의 입자들이 전면에서 걸쳐 분포되어 있었으며, 또한 미세한 dendritic phase도 확인할 수 있었다. Table 2, specimen 2의 시편에

서는 Photo.3 - (b)와 같이 Photo.3 - (a) 에 나타난 입자들에 비하여 비교적 조대한 globular 형태 입자들이 관찰되었지만, dendritic 형태의 것들은 Photo.3 - (a)와 거의 동일한 크기였다. Table 2, specimen 3 시편에서는 Photo.3 - (c)와 같이 더욱 조대한 globular 형태의 입자들을 관찰할 수 있었으나, dendritic 형태의 것은 Photo.3 - (a)와 거의 동일한 크기였다. 즉 photo.3에서는 Si 함량이 증가됨에 따라 globular 형태의 입자크기는 증대하였으나, dendritic

그러나 Si 함량이 증가하더라도 dendritic phase의 크기 또는 수에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

3.2 Holding time 에 따른 hard spots 의 형성

Photo.4는 Table 2, specimen 3 을 1010°C에서 유지시간에 따라 globular 형태의 입자가 성장하는 양상을 나타낸 것이다. 그리고 Fig.4는 유지시간에 따른 globular 형태의 입자크기와 수의 분포를 나

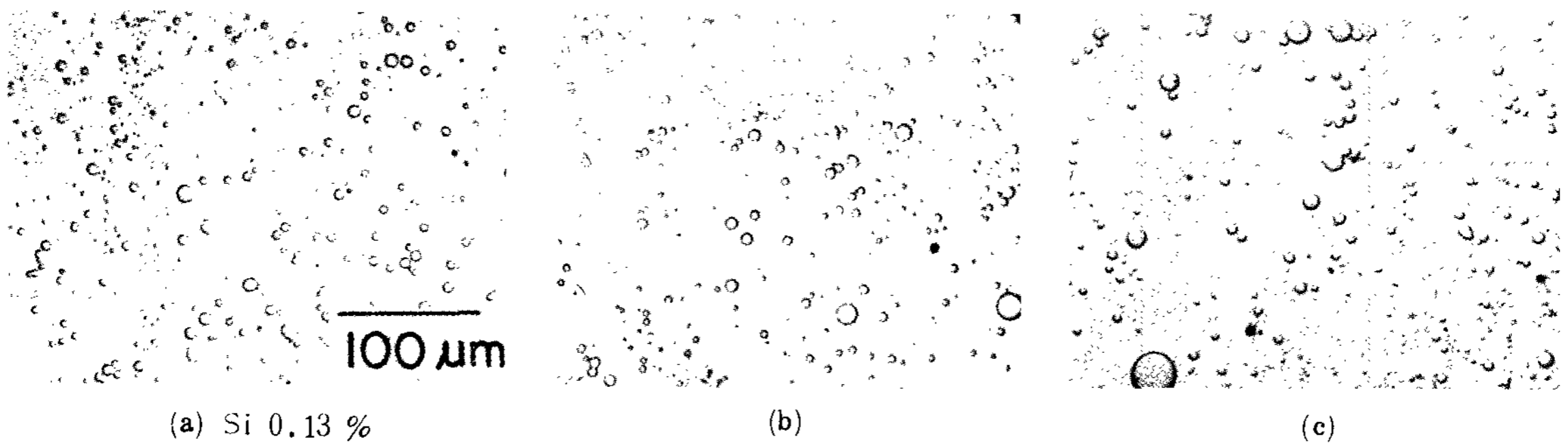


Photo.3 Effect of Si content on globular phase in the quenched specimens at 1100 °C (non-etched)

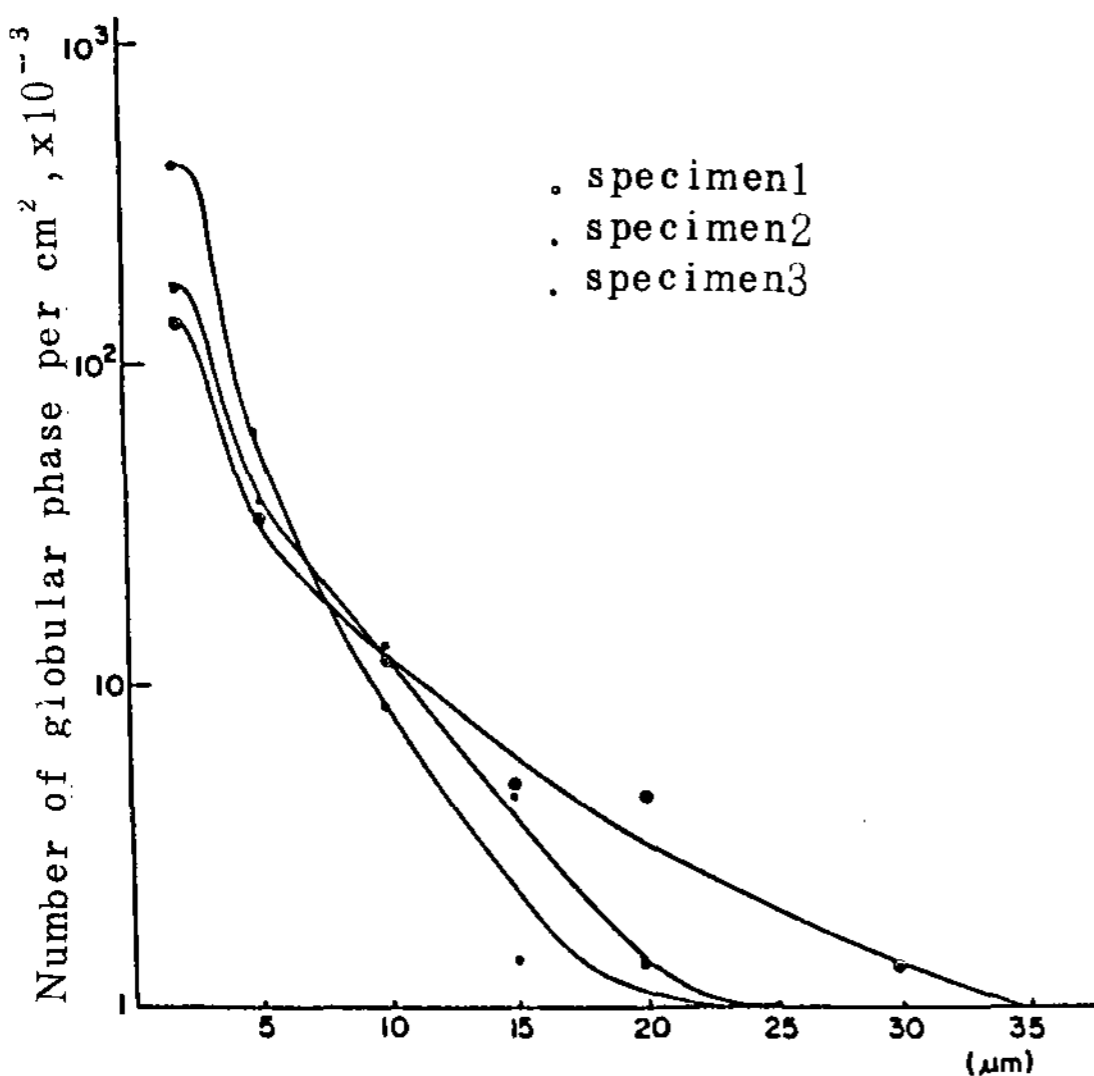


Fig.3 Actual size distribution of globular phase with increasing Si content.

형태의 입자크기는 일정하였다. Fig.3은 Si 함량에 따라 급냉조직에 나타난 globular phase의 크기와 수의 분포를 나타낸 것으로 Si 함량이 증가할수록 큰 입자의 globular phase 수가 증가함을 나타내고 있다. 따라서 모합금 용해시에 이미 Si 이 용탕내에서 globular 형태의 입자형성에 기여한 것으로 고찰된다.

타낸 것이다. 즉 Photo.4 (a)는 5분 유지한 시편의 조직으로 Fig.4에서 알 수 있는 바와 같이 직경 15 μm 크기의 입자들이 가장 많이 분포하고 있었다. Photo.4 (b)는 10분 유지한 시편의 조직으로 입자들이 더욱 크게 성장하였으며 직경 20 μm 크기 입자들이 가장 많이 분포하고 있었다. 그리고 Photo.4 - (c)는 15분 유지한 시편의 조직으로 직경 50 μm 입자들이 가장 많이 분포되고 있었다. 이상의 결과로부터

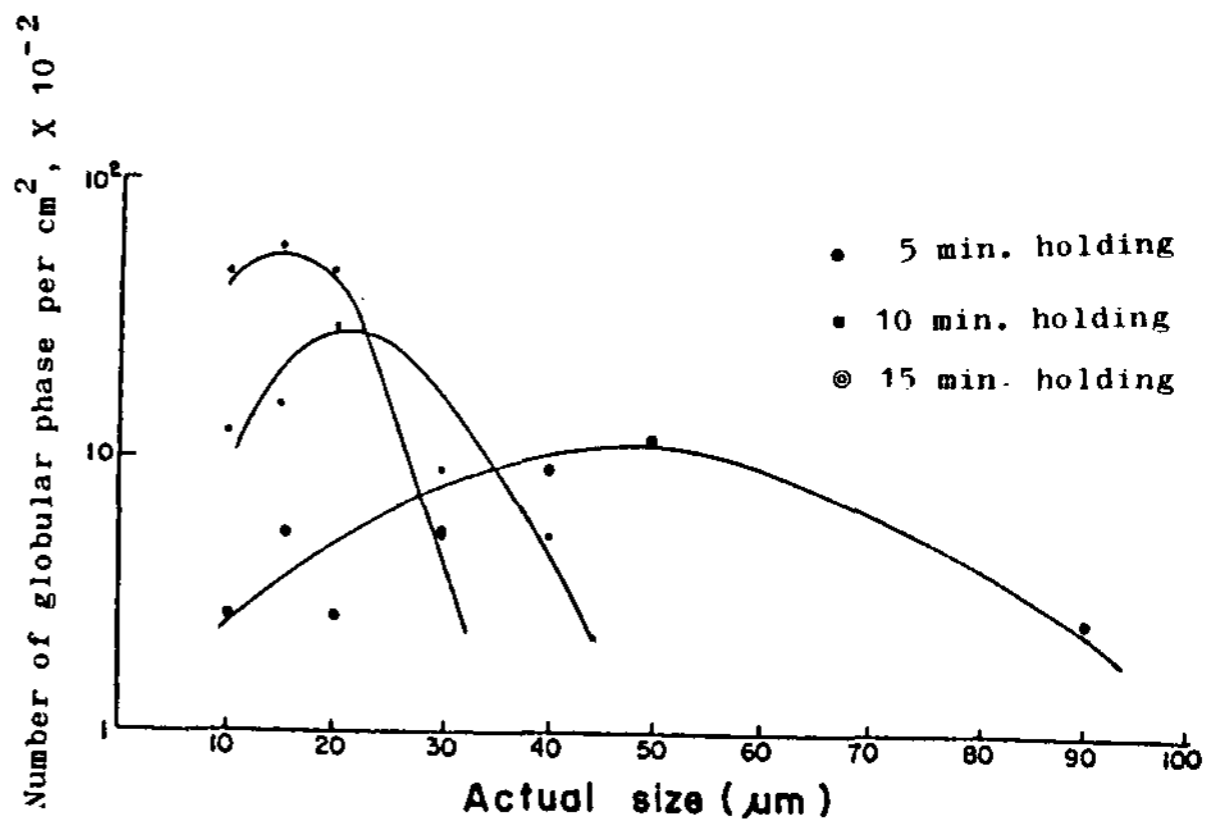


Fig.4 Actual size distribution of globular phase at 1010 °C for various times.

용탕 안에서 globular 형태의 입자들이 생성된 후, 유지시간이 길어질 수록 크기는 증대함을 확인할 수 있었다. 이는 계면에너지의 감소가 구동력으로 작용한 것으로 고찰된다.

rich한 상이라고 판단된다. 그리고 이러한 사실은 Photo.3에서 설명한 바와 같이 Si 함량에 따라 globular phase가 증대된 실험결과와 잘 일치하는 결과로서 Si은 hard spots의 생성에 주요한 역할을 하

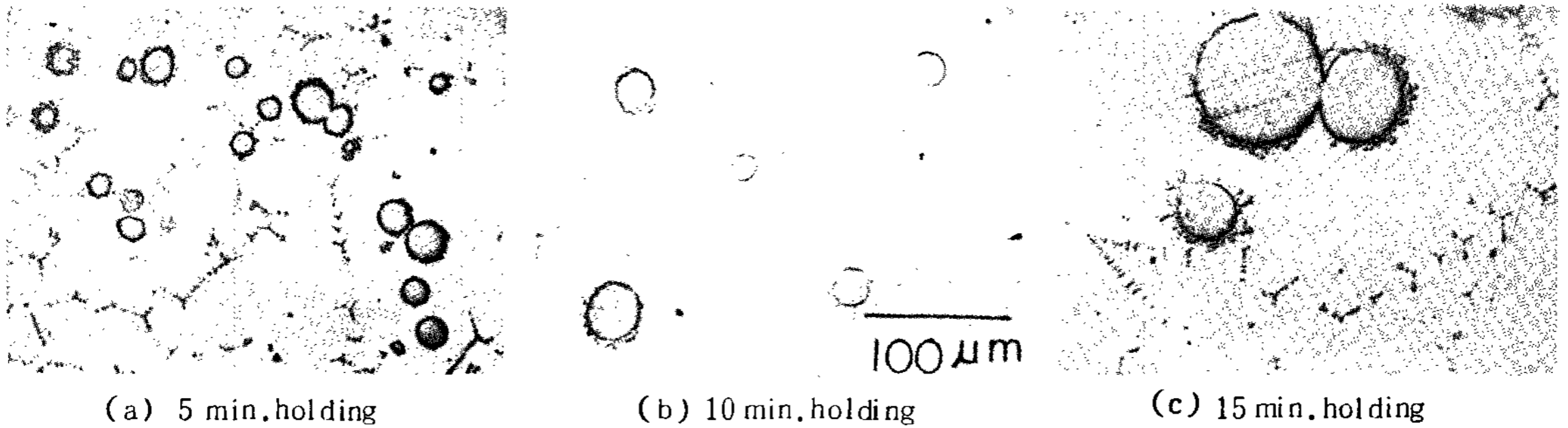


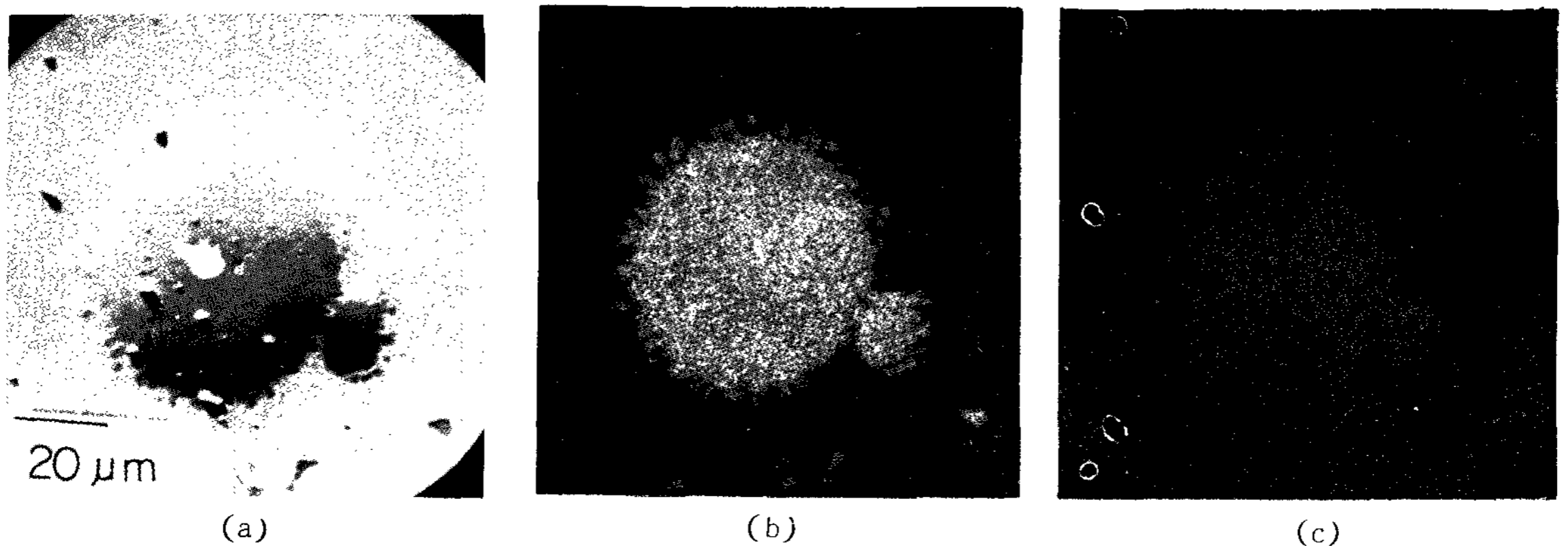
Photo.4 The growth of globular phase at 1010 °C for various times (nonetched)

3.3 Fe-rich phases 에 대한 고찰

Photo.5(a)는 Photo.4(c)에서 관찰한 specimen 3을 1010 °C에서 15분간 유지한 경우의 조직으로 globular phase와 dendritic phase를 나타내고 있다. Photo.5(b), (c)는 Photo.5(a)와 동일한 부위에서 Fe 및 Si를 EPMA 분석할 결과로서, globular phase와 dendritic phase은 Fe로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으나, Si 분석 결과인 Photo 5(c)를 보면 dendritic phase에서는 Si이 검출되지 않았다. 즉 globular phase는 Fe와 Si-rich한 상인데 반하여, dendritic phase는 Si이 없는 Fe-

는 원소라고 판단된다.

한편 Weins의 보고⁽²⁾에서 hard spots는 Fe-rich한 균질영역과 Cu-rich한 불균질 영역으로 구성되어 있다고만 발표하였다. 그러나 본 연구결과 hard spot 중의 Fe-rich 균질영역은 용탕 중에서 직접 생성된 globular phase이며, Cu-rich한 불균질 영역은 globular 형태의 입자들이 서로 응집된 후, 입자 사이에 Cu-rich한 액상이 잔유된 곳이라고 판단된다. 따라서 hard spots는 미세한 globular 형태의 입자에 의해서 형성된 응집체라고 생각된다. 또한 이것은 Photo.7(a)의 인장시편 파면 조직에서도 확인할 수 있었다.



(a), (b) : Fe image analysis (c) : Si image analysis

Photo.5 Scanning electron microphotographs of different Fe rich phases.

3.4 기계적 성질에 미치는 Fe-rich phases의 영향

photo.6은 Table 3 Specimen A의 인장시험편, 즉 Si를 함유하지 않은 고력황동에서 관찰한 조직 사진으로 Photo.6(a)에서와 같이 Fe-rich한 dendritic phase가 β 상 grain 내에 존재하고 있음을 관찰할 수 있다. 또한 Photo.6(b)에서와 같이 dendritic phase는 α 상과 함께 존재하고 있었다. Photo.6(c)는 Photo.6(b)와 동일 위치에서 Fe image를 나타낸 것으로 dendritic phase의 위치를 확인할 수 있다. Photo.6(a) 및 (b)의 조직 사진에서 알 수 있는 바와 같이 Cu-Zn계 합금의 응고조직은 Zn 조성이 39~45.5%이면 응고될 때 먼저 액상에서 BCC 구조의 β 상이 형성되고 온도가 강하 하면서 β 상내에서 FCC구조의 α 상이 석출되는 고상 변태를 일으킨다. 이때 석출상(α)와 기지상(β)사이에는 특정한 결정학적 방위를 가진 Widmanstätten 조직을 구성하게 된다.⁽⁴⁾ 따라서 Photo.6은 조직은 액상내에서 최초로 dendritic phase를 중심으로 β 상이 정출된 것으로 해석된다. 그리고 β 상의 입계와 dendritic phase를 중심으로 선택적 방위를 갖는 α 상이 형성되었음을 알 수 있다. 즉 Fe-rich dendritic phase는 β 상과 α 상의 핵생성 자리를 제공하여 결정립 미세화 역할을 한다고 고찰된다.^{5,6,7,8)}

한편 Fig. 6은 Table 3에 나타난 시험편, 즉 Si 함량에 따른 고력황동의 인장시험 결과를 나타낸 것이다. Si 함량이 0.1%까지 첨가될 때 인장강도 및 연신률에는 아무런 변화가 없었지만, 0.2%이상 첨

가되었을 때는 인장강도와 연신률이 저하하고 있다. 이 현상은 Photo.7의 표면조직으로부터 해석될 수 있다. 즉 Table 3, specimen A 즉 Si 함량이 없는 시험편의 표면조직인 Photo 7(a)에서는 Fe-rich 상을 중심으로 dimple 형태의 파면을 보이고 있다. 그러나 인장강도가 저하된 Table 3, specimen D의 표면 조직인 Photo.7(b) 경우에는 조대한 globular phase의 응집체가 파면에서 관찰되었다. 즉 Si으로 말미암아 생성된 globular phase가 응고중 조대한 응집체(hard spots)를 형성하게 되므로 국부적 응력집중을 받아 인장강도 및 연신률이 저하된 결과라고 생각된다. 따라서 globular phase의 형성조장원소인 Si이 불순물로서 첨가되면 재료의 기계적 성질이 저하하게 됨을 확인할 수 있었다.

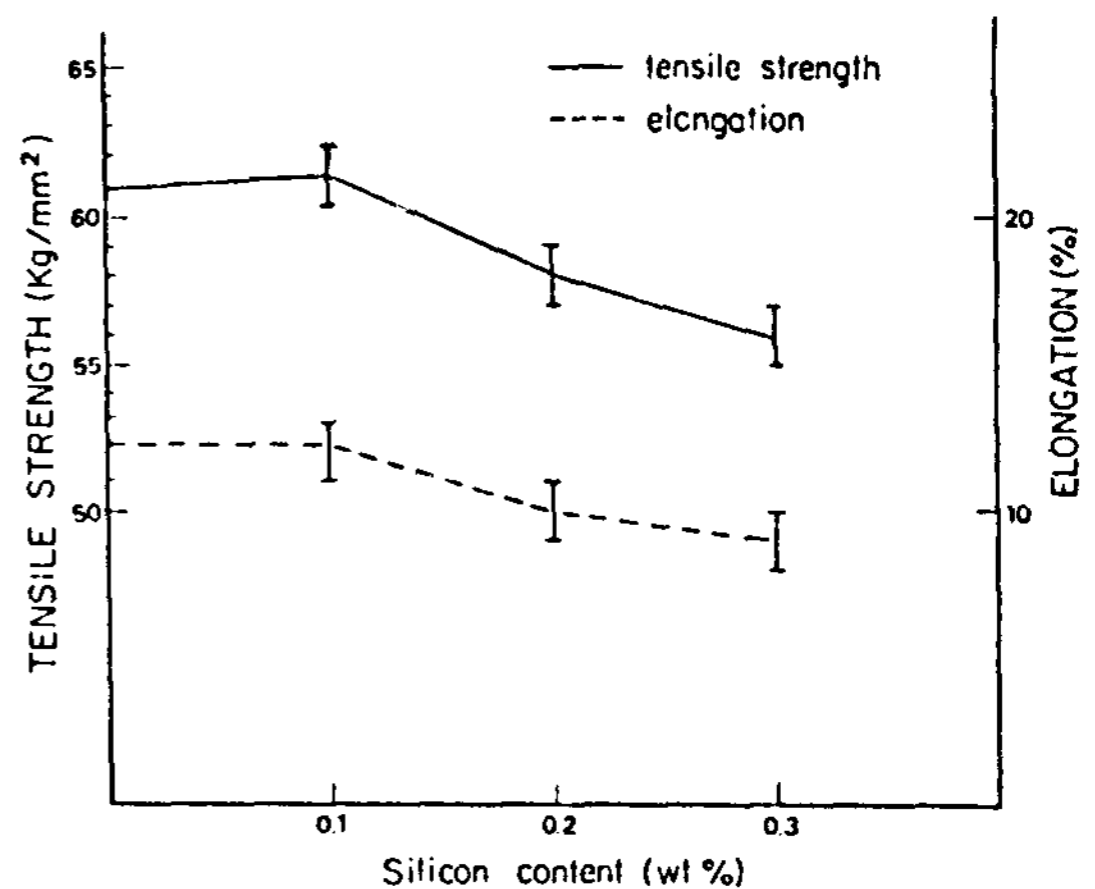
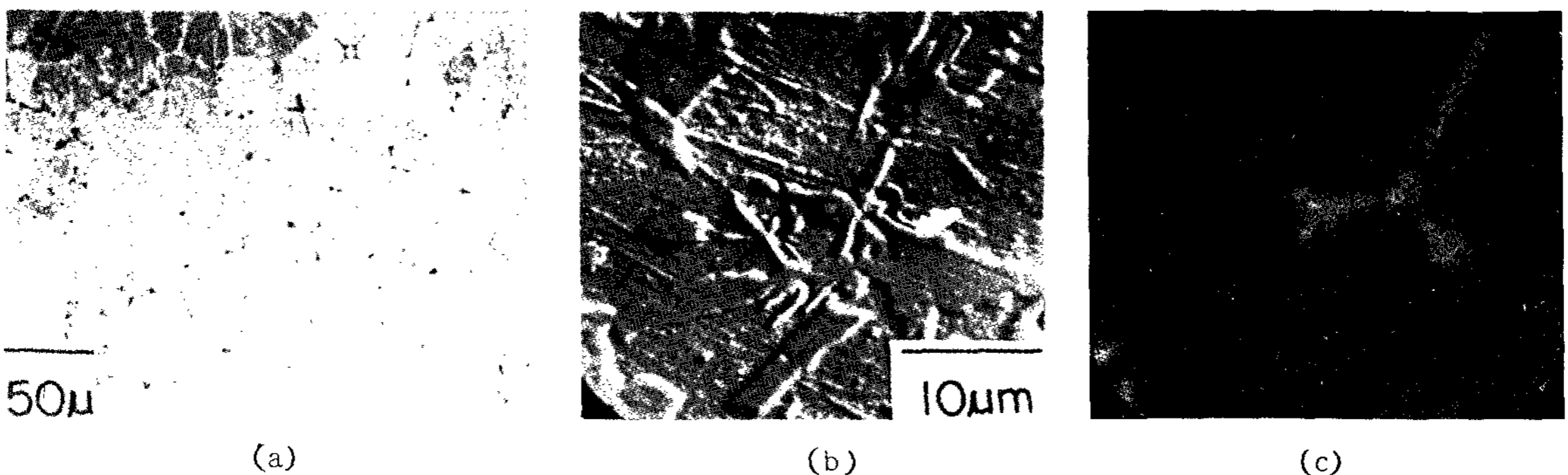
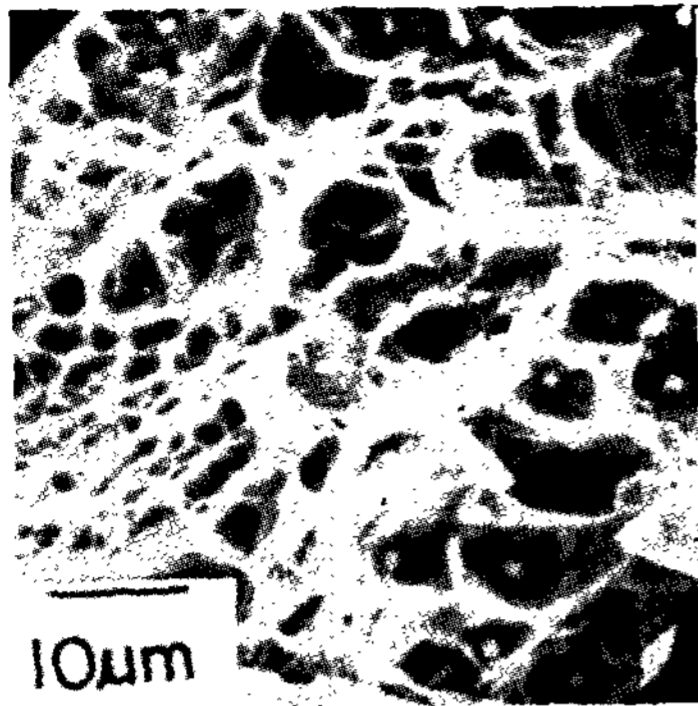


Fig. 6 Tensile strength and elongation vs. Si content in high strength brass.

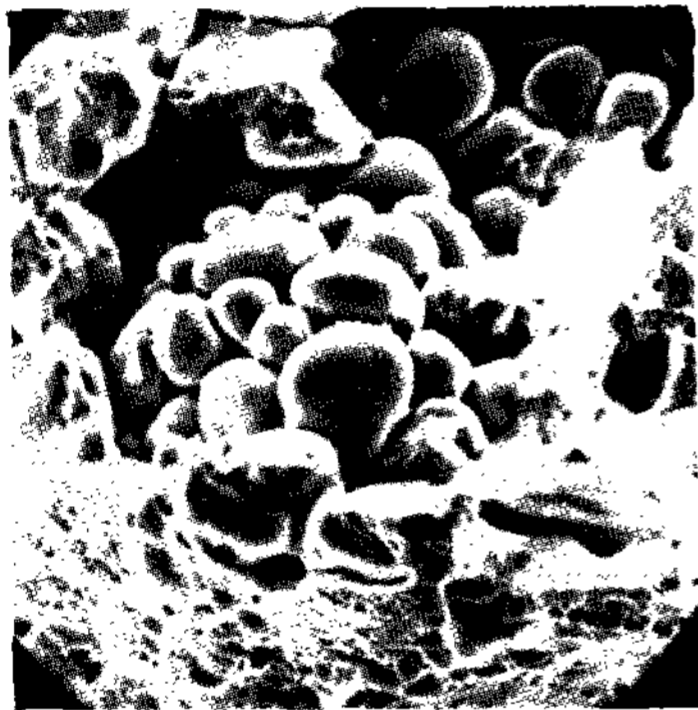


(a),(b): Microstructure of high strength brass (c): Fe image analysis

Photo.6 Microphotographs showing Fe-rich dendrites that act as a nucleant of α and β phases in high strength brass



(a)



(b)

- (a) Fe-rich phases appeared in the specimen without Si
- (b) The hard spots appeared in the specimen, containing 0.3 % Si

Photo.7 Scanning electron microphotographs on the fractured surface

3.5 분해온도에 대한 고찰

Fig.7은 hard spots의 분해 온도를 측정 한 DTA 분석 결과로서, 1100 ~ 1120 °C 부근에서 흡열반응이 나타났다. 이 분해 온도는 고력황동의 용해 및 주입 온도인 950 ~ 1050 °C보다 훨씬 높은 온도이기 때문에 고력황동을 재 용해하여 hard spots를 제거한다는 것은 거의 불가능하다. 위 고력황동을 재가열하면 hard spots가 분해되기 전에 약 950 °C에서 용해되고, 특히 재가열에 따른 고온에서의 유지 시간의 영향으로 인해 globular phase는 더욱 조대한 응집체를 형성하게 되어 취약한 재료로 될 것이라고 판단된다.

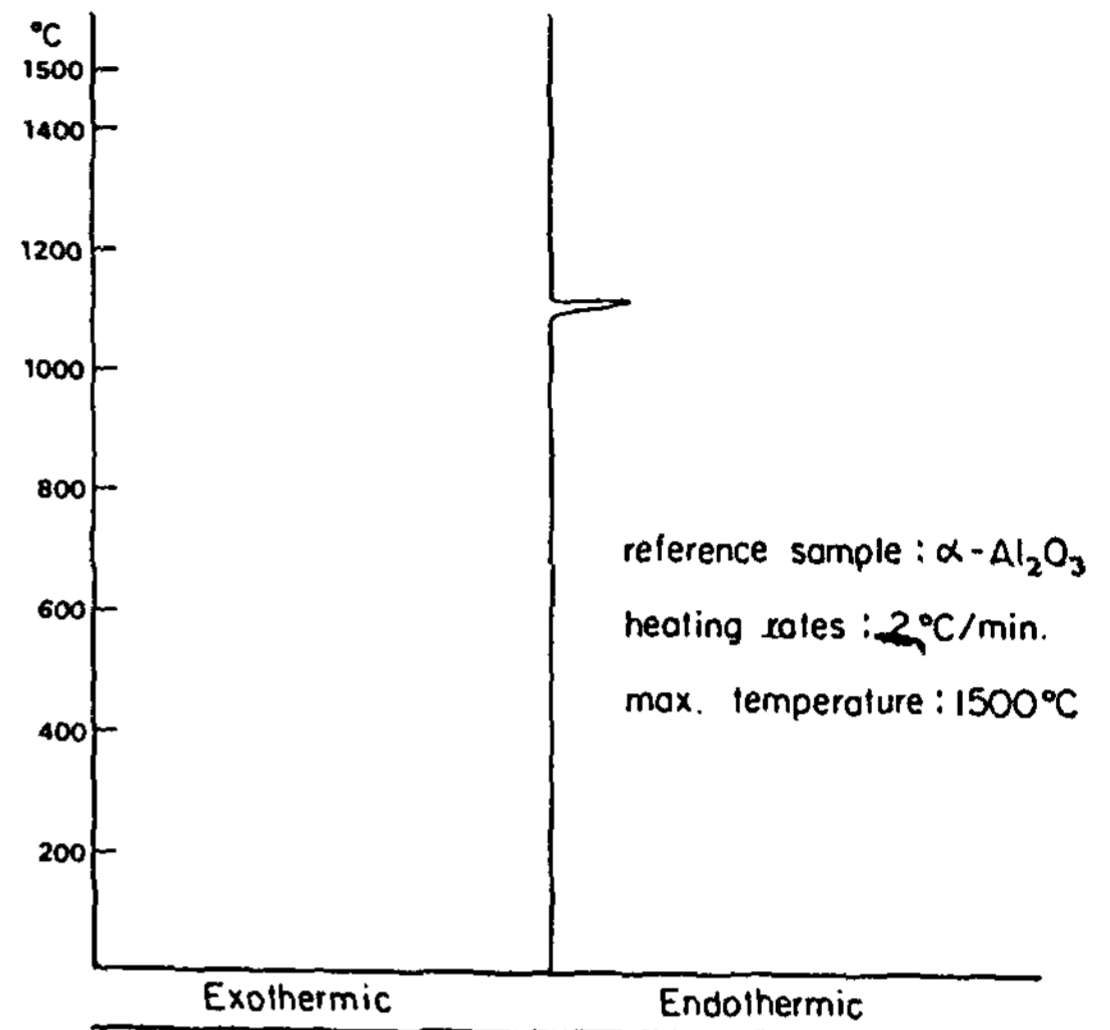


Fig.7 DTA curve of the hard spots

4. 결 론

고력황동에서 발생한 hard spots의 생성과 성장 및 기계적 성질에 미치는 hard spots의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

- 1) 고력황동에 첨가된 합금원소 Fe는 Fe-rich phase 즉 dendritic phase와 globular phase를 형성한다.
- 2) Dendritic phase에서는 Si을 함유하고 있지 않지만, globular phase에는 Si을 포함하고 있으며 Si 함량이 증가됨에 따라 Fe-rich상은 globular phase로 조대화하는 경향을 보인다.
- 3) Holding time의 증가에 따라 globular phase는 조대화 하였다. 그리고 hard spots는 초기에 성장한 globular phase의 입자들이 서로 충돌하여 형성된 응집체라고 판단된다.
- 4) Fe-rich 상인 dendritic phase는 결정립 미세화 역할을 하지만, globular phase는 조대한 응집체 (hard spots)를 형성하여 인장강도 및 연신율을 저하시킨다.
- 5) Hard spots의 분해온도는 1100 ~ 1120 °C이었다. 따라서 일단 hard spots가 형성되면 고력황동을 재용해하여 제거하기 어려우므로 hard spots의 생성을 조장하는 원소인 Si는 극히 억제하여야 한다.

참 고 문 헌

1. Flinn, Richard; Copper, Brass and Bronze Casting, London, (1968), 39.
2. M.J. Weins: AFS Trans., 73-118 (1973), 557.
3. K. Strauss; Applied science in the casting of metals, Pergamon, (1970), 224.
4. John D. Verhoeven; Fundamentals of Physical metallurgy, Wiley, (1975), 376.
5. J.A. de Galiza, N.L. Cupini; Solidification technology, The Metals Society, (1980), 99.
6. L. Backerud, L.M. Liljenvall; Metals Tech., (1979), 463.
7. D.R. Uhlmann, G.A. Chadwick; Acta Metall., (1961), 835.
8. G.L.R. Powell; AFS Trans., 74-101 (1974), 455.