

|||||  
**論 文**  
 |||||

## Al-Pb계 합금분말의 성형 및 소결 특성에 관한 연구

문종태\*, 이영근\*, 이용호\*, 조성석\*\*

### A Study on Characteristics of Al-Pb Strips and Its Sintering Behaviour

Jong-Tai Moon\*, Young-Kun Lee\*, Yong-Ho Lee\*, Sung-Suk Cho\*\*

#### Abstract

By using the centrifugal atomization, which is one of the rapid solidification processes, Al-5,10wt%Pb alloys which are monotectic alloys were melted at 150K over two liquid phase line in the phase diagram. The melted alloy was poured on the rotating disk, being made into atomized powders, and then the solidified microstructure and morphology of the powder were investigated.

This study converted the produced powders into strips by strained powder rolling. According to sintering temperature, the microstructure and hardness were investigated.

The solidified structure of the powders were almost cellular dendritic structure. Pb particles (2.0-3.0 $\mu$ m) were fairly distributed in the Al matrix. Powder shapes were irregular. Rolling property and the compacting was good, respectively, because of increasing mechanical interlocking and surface area in the small size powders. With increasing temperature, the boundaries of powders were in porous form due to the diffusion. Pb particles which were surrounding the pores were inverse-segregated at the surface of the powders. With increasing of sintering temperature, the hardness of the powders and the strips decreased. In particular rolling-strip, the hardness abruptly decreased due to the release of work-hardening.

#### 1. 서 론

지난 30년 동안, 전 세계적으로 높은 응고 속도를 갖는 급냉응고법을 이용하여 기존 재료의 기계적 성질의 향상과 새로운 재료의 개발에 관한 연구가 활발하였다<sup>1)</sup>. 급냉 응고법(Rapid Solidification Process)의 기본원리는 액상에서 substrate 간의 빠른 열전달과 초기 응고시에 substrate에서의 접촉 시간을 가능한 한 짧게하는 것이다. RSP법을 통하여 만들어진 재료는 내부의 화학적 편석의 감소<sup>2)</sup>, 입계의 미세화<sup>3)</sup>, 고용도의 증가<sup>4)</sup>, 준안정상 생성<sup>5)</sup>등을 통해 재료의 기계적 성질을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서 Al-Pb계 합금을 선택한 이유는 현

재 엔진 성능의 고속화로 인하여 그동안 폭넓게 사용되었던 metal bearing인 Cu-Pb-Sn계는 높은 온도에서 엔진오일의 부식 작용으로 인하여 Pb가 석출됨으로써 기계적성질인 피로 성질을 떨어뜨린다<sup>6)</sup>.

Cu-Pb-Sn계 합금에 이어 개발된 Al-Sn계 합금은 Sn이 고가이므로 경제적인 어려움이 있다. 이에 비하여, 새로운 metal bearing으로 사용되고 있는 Al-Pb계는 베어링 합금이 요구하는 일반적인 성질 즉, 내피로성, 내소착성, 내부식성, 매립성(수용성), 보정성등이 우수한 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>. 특히 Al-Sn계 합금에 비하여 내피로성과 매립성이 뛰어난 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>.

그러나 Al-Pb계 합금은 고온의 액상에서 miscibility gap을 갖는 편정합금계이며, 두액상 분리 구역인 miscibility gap이 고온까지 크게 확장되

\*홍익대학교 금속 재료 공학과 (Dept. of Metallurgical Eng. and Material Science Hongik Univ.)

\*\*충남대학교 금속 공학과 (Dept. of Metallurgical Eng. chungnam Univ.)

어 있다. 또한, Al(2.69 g/cm<sup>3</sup>)과 Pb(11.36 g/cm<sup>3</sup>)의 비중차가 너무 커서 일반 주조법으로는 Pb의 중력편석이 심하여 Al중에 Pb를 균일하게 분산시키는 것이 매우 어려운 문제점이 되었다<sup>9)10)</sup>.

따라서 본 연구에서는 Al중에 Pb의 낮은 고용도와 편석을 방지하기 위하여 최근 급냉응고 재료 개발에 활발히 이용되고 있는 원심 분무법을 이용하여 Al-5%Pb, Al-10%Pb분말을 원심분무법으로 제조하여 Pb함량 변화에 따른 분말의 입도 분포, 형상등 분말의 물성에 대해 조사하였다. 그리고 분말 크기가 strip 성형에 미치는 영향을 조사하기 위하여 제조한 합금분말을 미세한 분말(-170 + 325mesh)과 조대한 분말(-50+100mesh)로 분류한 후 강제 압연(strained powder rolling)하여 이론 밀도의 75%~82%의 strip을 제조하였다. 또한 제조한 strip을 Ar gas 분위기에서 Pb의 melting point를 중심으로 300℃, 500℃ 에서 30분 소결하여 소결한 strip의 내부 조직과 Pb거동에 대하여 관찰하였고, 기계적 성질인 경도에 대해서도 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험 장치 및 분말 제조

본 실험에서 사용한 급냉응고 합금 분말의 제조 장치인 centrifugal atomizer에서 disc의 회전속도를 증가시키기 위하여 압축공기를 이용하여 공회전일 경우 최대 80000 rpm까지 나오는 5마력의 air compressor를 사용하였다

용해는 전기로에서 Al을 먼저 용해시키고 주입 온도에서 Pb를 용해하여 Al-Pb의 액상분리 온도보다 150K정도로 superheating한 후 격렬하게 교반시키면서 용탕과 같은 온도로 유지하고 있는 tundish 로에 붓는다. tundish 로의 도가니 하단에 2mmφ의 nozzle을 통하여 38000 rpm으로 고속 회전하는 disc위에 충돌시켜 분말을 제조했다.

이와같은 조건에서 제조된 분말의 합금 조성은

습식 분석법에 의하여 분석하였으며 각각의 조성을 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Chemical composition of rapidly solidified Al-5, 10wt%Pb alloy Powders. (wt.%)

Nominal Composition	Analyzed Composition				
	Pb	Fe	Cr	Ni	Al
Al-5wt%Pb	3.81	0.13	0.01	0.01	bal
Al-10wt%Pb	7.64	0.31	0.06	0.04	bal

### 2.2 분말의 압연

이론밀도의 75~82%의 Al-Pb합금 메탈 베어링을 얻기 위하여<sup>11)</sup> Fig. 1 과 같이 강제 압연 방식(strained powder rolling)을 택하였다<sup>12)</sup>. 내경 8mmφ, 외경10mmφ, 길이80mm의 STS304 pipe의 한끝을 press로 봉한후 분말을 넣고 pipe의 다른 끝도 press로 봉하였다. 용기내의 분말은 이론 밀도의 30~40% 정도로 충전시켰으며 Fig. 1 과 같이 stainless pipe를 압연후, 압연 pipe를 분리시켜 분말 강제 압연재 시편을 취하였다. 조성과 분말 크기에 따라 제조한 strip의 분류는 Table 2에 나타내었다.

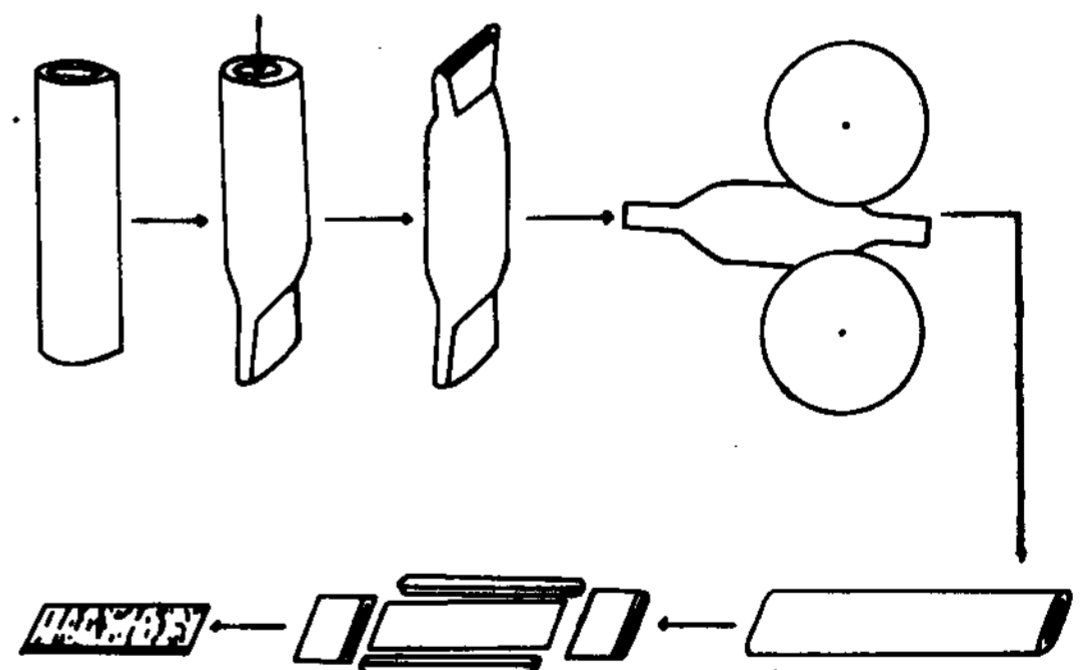


Fig. 1. Schematic representation of the strained powder rolling (SPR) methods.

Table 2. The classification of the strips by particle size and composition.

Strip Number	Composition	Particle Seize(μm)	Strip Thickness	Reduction Ratio
M-1	Al-5wt%	45-63 = 27%	1.1-1.2 (mm)	85-86.3 (%)
M-2	Al-10wt%	63-75 = 27% 75-90 = 46%		
M-3	Al-5wt%	150-180 = 24%	0.9-1.0 (mm)	87.5-88 (%)
M-4	Al-10wt%	180-250 = 24% 250-300 = 52%		

**2.3 응고 조직 및 소결에 따른 압연재의 조직 관찰**

제조한 분말의 급냉 응고 조직을 보기 위하여 광학 현미경 관찰용 시편은 분말을 호마이카에 섞어서 응고 시킨 후 연마하였다. 부식액으로는 Kelle 용액을 변형시킨 1.0ml HF+3.0ml HNO<sub>3</sub>+96ml H<sub>2</sub>O의 부식액을 사용하였다.

또한 합금 분말내의 Pb 분산 정도를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경의 back scattered image를 이용하였다.

강제 압연에 의해 제조된 strip에서 Pb의 거동을 관찰하고자 25KVA에서 주사 전자 현미경의 X-ray dot map(Pb distribution)을 이용하였다. 시편은 각 strip에서 두께가 균일한 곳을 다이아몬드 절단기를 이용하여 시편을 채취하였으며 기계 연마 후 전해 연마(Polimat, Germany)를 하였다. 전해액은 15% perchloric acid+85% ethanol 혼합 용액으로 하였다.

**2.4 소결 및 경도 측정**

압연 성형한 Al-Pb strip의 소결 온도에 따른 Pb의 거동과 기계적 성질인 경도 변화를 조사하기 위하여 Pb의 용융점을 중심으로 하여 300℃, 500℃에서 동시간(30min) 소결을 행하였으며 소결 분위기는 Ar gas를 사용하였다.

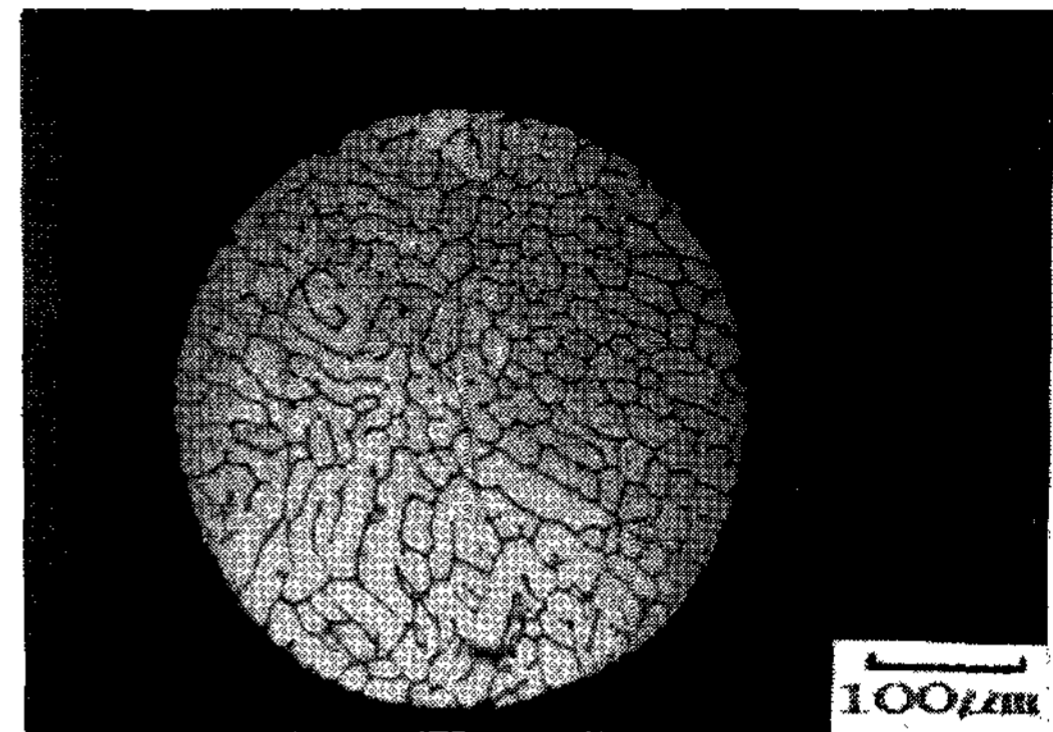
Pb 함량 변화와 합금 분말 크기에 따른 분말의 경도와 압연재 및 소결 처리한 각 시편의 경도 변화를 비교하기 위하여 Vickers 미소 경도기(Akashi MVK-E Micro Vickers)를 사용하여 하중 10g의 조건으로 시편당 10회이상을 측정하였으며 오차 범위를 줄이기 위하여 최대값과 최소값을 제외하고 나머지 측정값으로 평균값을 취하였다.

**3. 결과 및 고찰**

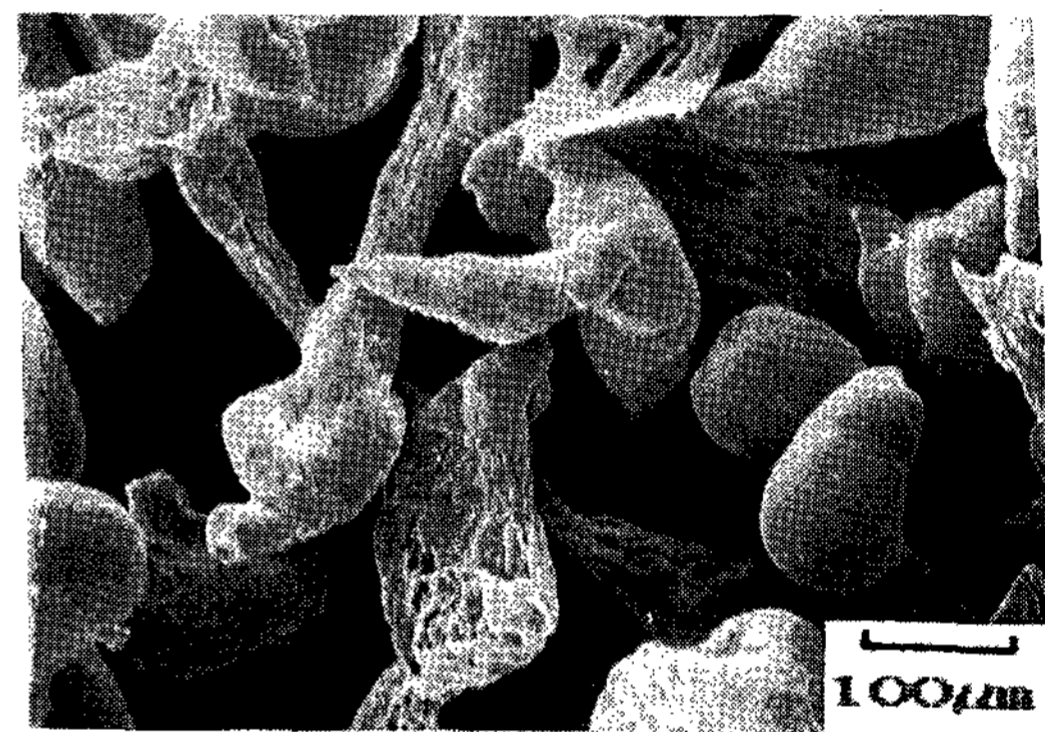
**3.1 응고 조직과 외관**

Photo 1은 조성 Al-10wt% Pb 분말의 크기에 따른 급냉응고 조직과 외관을 보여주는 사진으로서 Photo 1-a)에서 관찰할 수 있듯이 급냉응고 조직은 cellular dendrite 조직이다. Photo 1-b)는 분말의 외관으로서 대기중에서 분말을 제조하였기 때문에 분말의 형태는 크기에 관계 없이 불규칙하였다. 미세한 분말이 조대한 분말에 비하여 규칙적이며 분말 표면도 깨끗하였다.

또한 제조된 분말의 형태가 불규칙하기 때문에



(a)



(b)

Photo 1. Optical microstructure and morphology of Al-10wt%Pb alloy powders (45-90μm).

(a) microstructure (b) morphology

높은 밀도의 성형체를 얻기는 어려우나 압연시 분말들끼리의 접촉점이 증가되므로 기계적인 결합으로 인하여 높은 성형 강도를 얻을 수 있다<sup>13)</sup>.

본 연구에서 얻어진 분말의 분포는 Fig. 2에 나타내었다.

**3.2 합금 분말내의 Pb분산**

Al-Pb합금은 Fig. 3에서 알수 있는 바와 같이 넓은 범위의 조성에서 고온까지 큰 액상 분리 영역이 존재하고 있다. 또한 Pb는 저융점으로 Al 기지중에 거의 고용하지 않으며, Al과 Pb의 비중차 역시 크기 때문에 중력 편석이 심하여 일반 주조로는 Al중에 Pb를 균일하게 분산시키는 것이 어렵다.

Photo 2는 본 실험에서 제조한 분말의 조성과 크기에 따른 사진으로서 Photo 2-a),c)는 5% Pb인 경우로 분말 크기에 관계없이 Al기지내에 Pb가

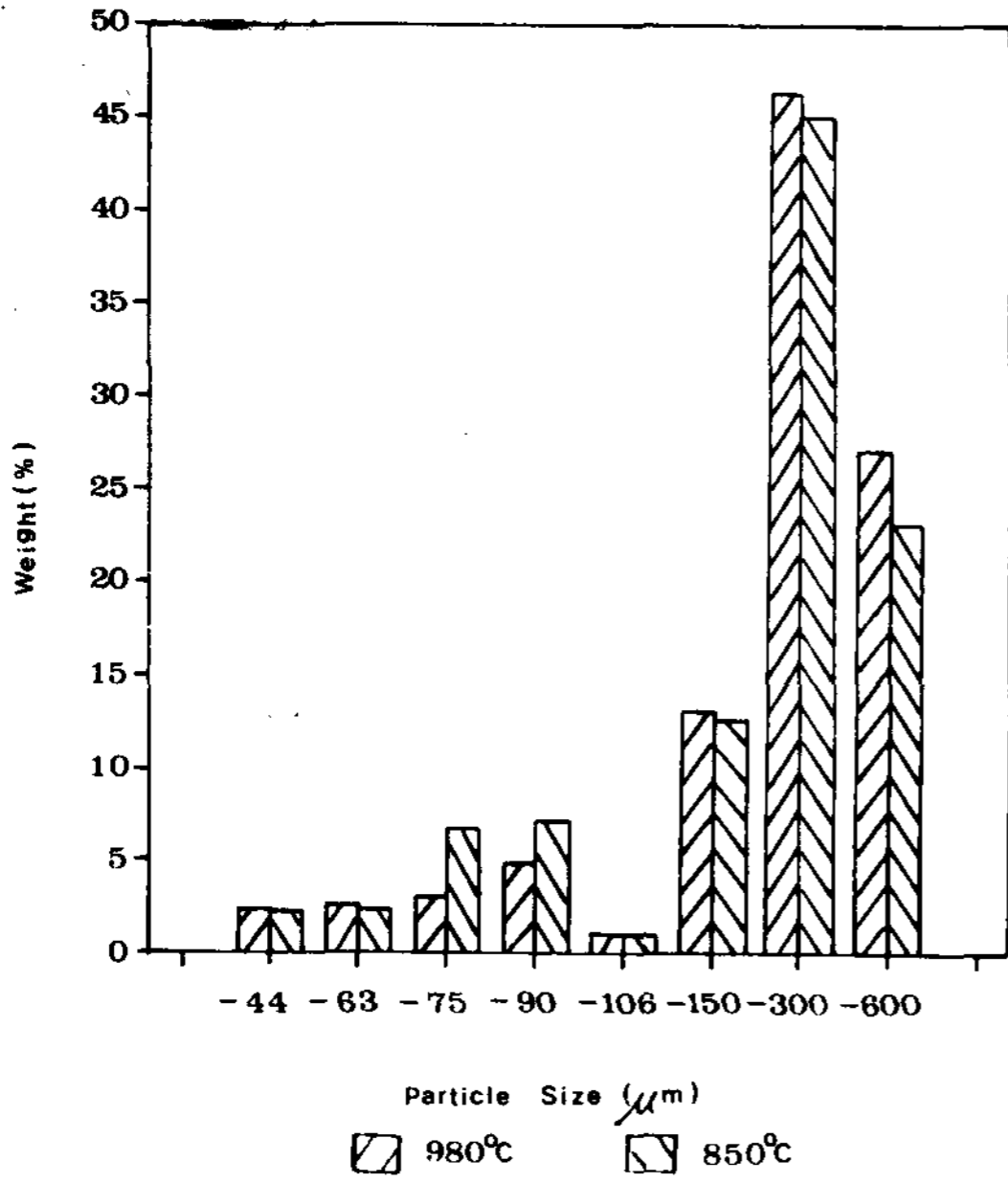


Fig. 2. Powder size distribution of Al-Pb powder alloys produced at 38000 rpm.

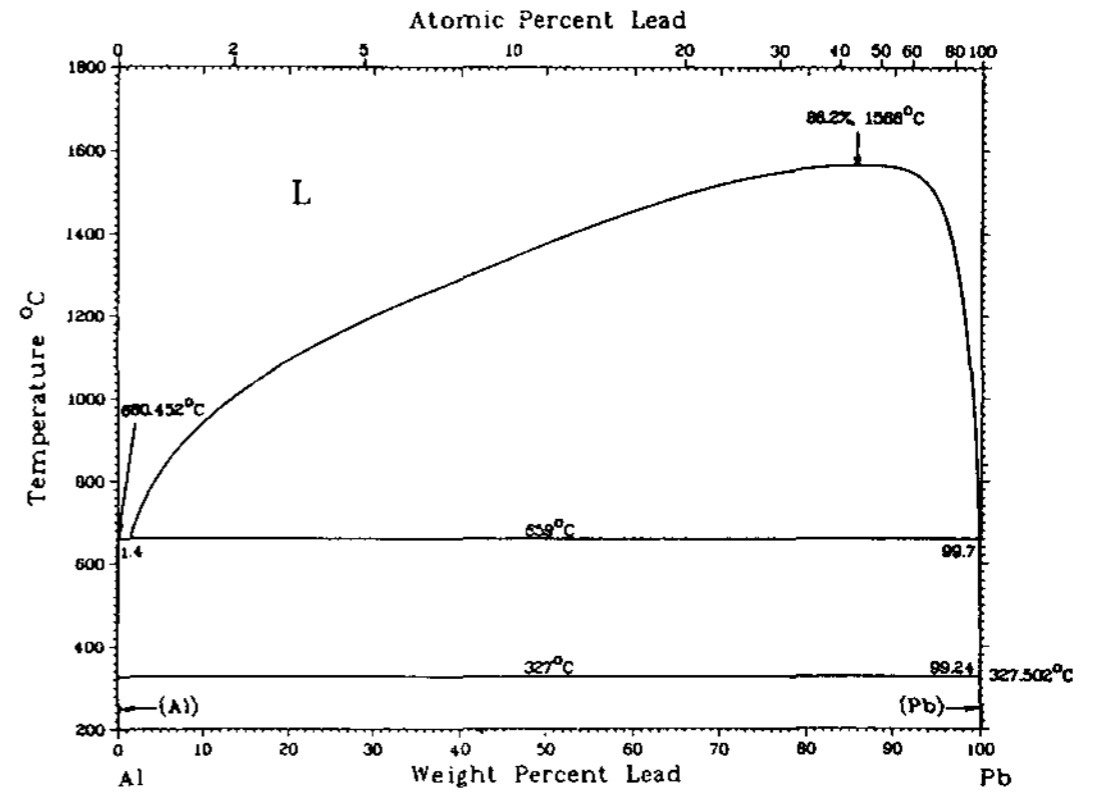


Fig. 3. The equilibrium phase diagram of Al-Pb system.

1.5-2.5 $\mu\text{m}$ 크기로 미세하고 균일하게 분산되어 있었으나 Pb의 함량이 10%인 Photo 2-b),d)인 경우에는 분말 응고시 다수의 Pb가 분말 표면으로 역편석된 것을 관찰할 수 있었다<sup>14)</sup>.

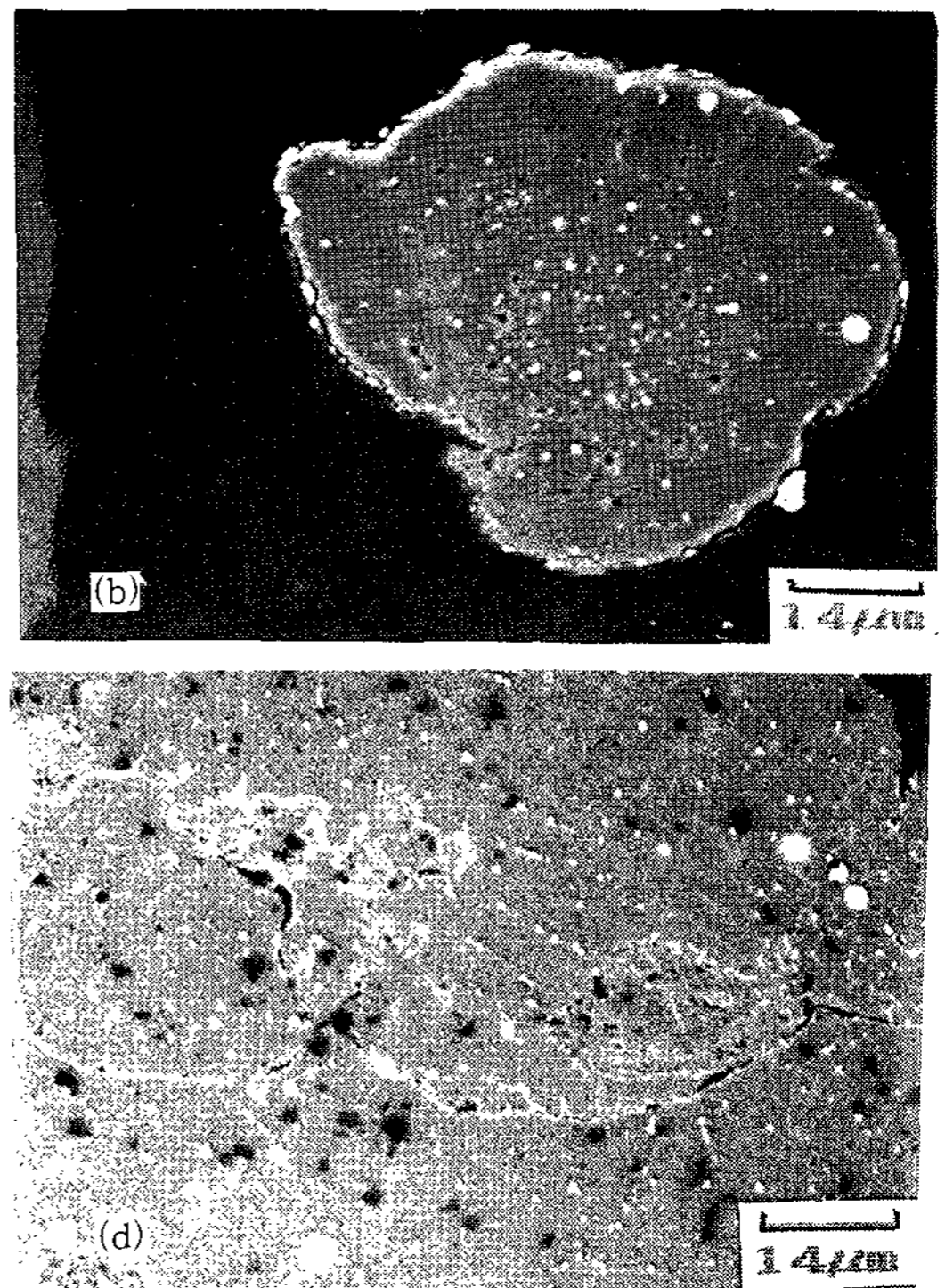
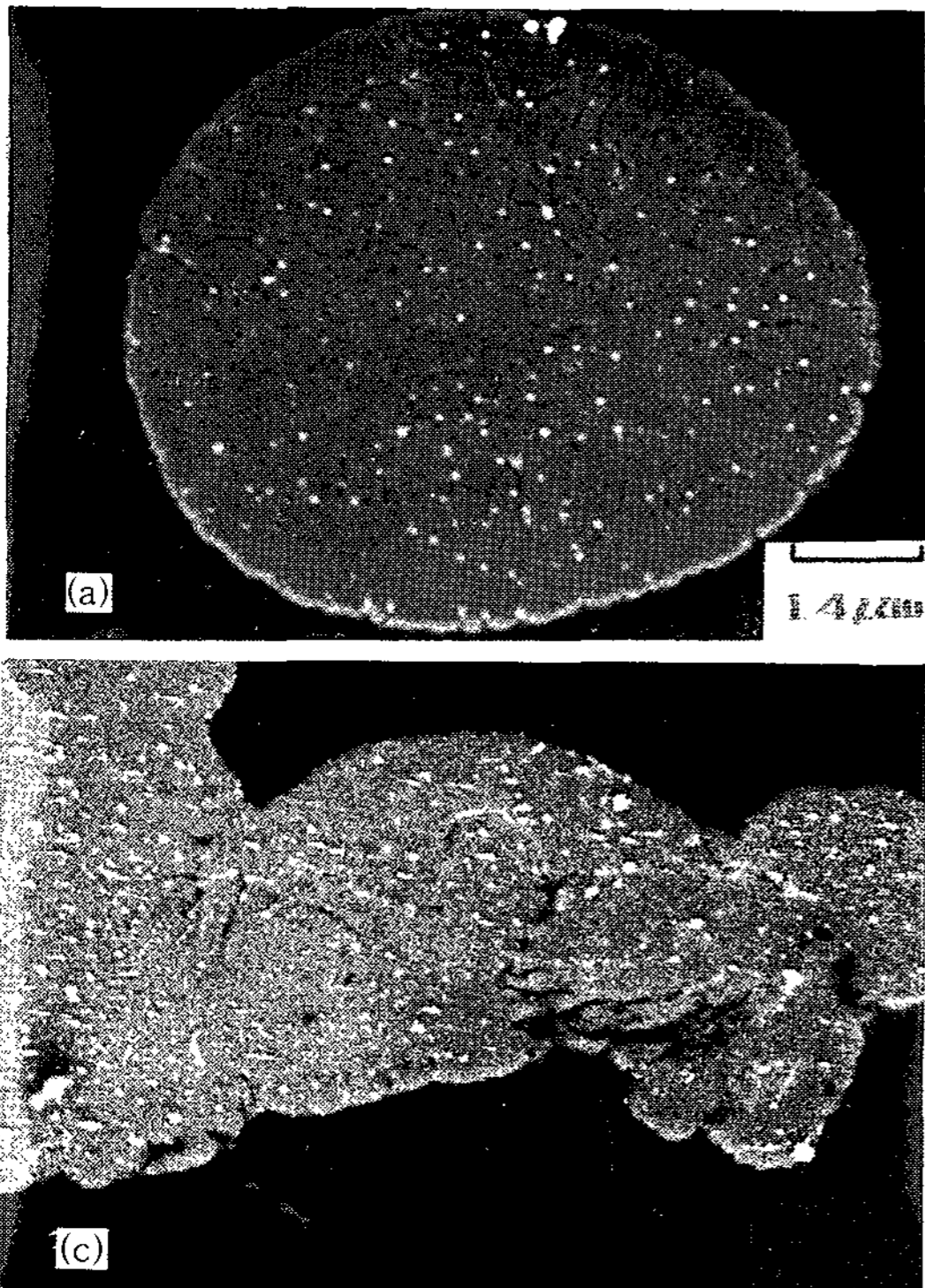


Photo 2. Scanning electron micrographs (Back Scattered) showing Pb distribution in Al-5, 10wt% Pb powder alloys. (a), (c) Al-5wt%Pb powder alloys (Atomized Temp. 980°C). (b), (d) Al-10wt%Pb powder alloys (Atomized Temp. 850°C).

3.3 Strip 특성

Fig. 4는 강제 압연 성형시 분말들의 거동을 modelling한것이다<sup>15)</sup>. Fig. 4-a)에서는 stainless pipe 내의 분말들이 압연 횟수가 증가함에 따라 입자들이 재배열되고 일부분의 공기가 pipe의 틈 사이로 빠져나갔을 것으로 생각되어 진다. Fig. 4-b)는 외부 압력이 증가함에 따라 분말의 접촉점이 증가하게 되고 전체 분말이 압연 방향으로 이동하고 입자들의 평균 거리가 줄어들게 된다. Fig. 4-c)에서는 재배열된 분말들은 외부 압력이 증가하면 분말의 변형과 파괴에 의한 많은 소성 변형을 통하여 strip의 내부 공간이 변형된 분말에 의하여 채워지므로 기공량이 감소하고 압연재의 밀도 증가의 원인이 된다고 생각된다. 또한 결정질 재료는

소성 변형시 가공경화를 일으켜 strip의 경도를 증가시키며 본 실험에서도 압연재의 경도값이 같은

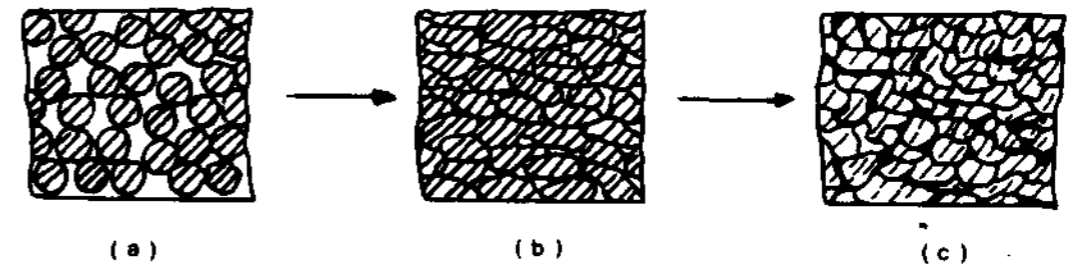
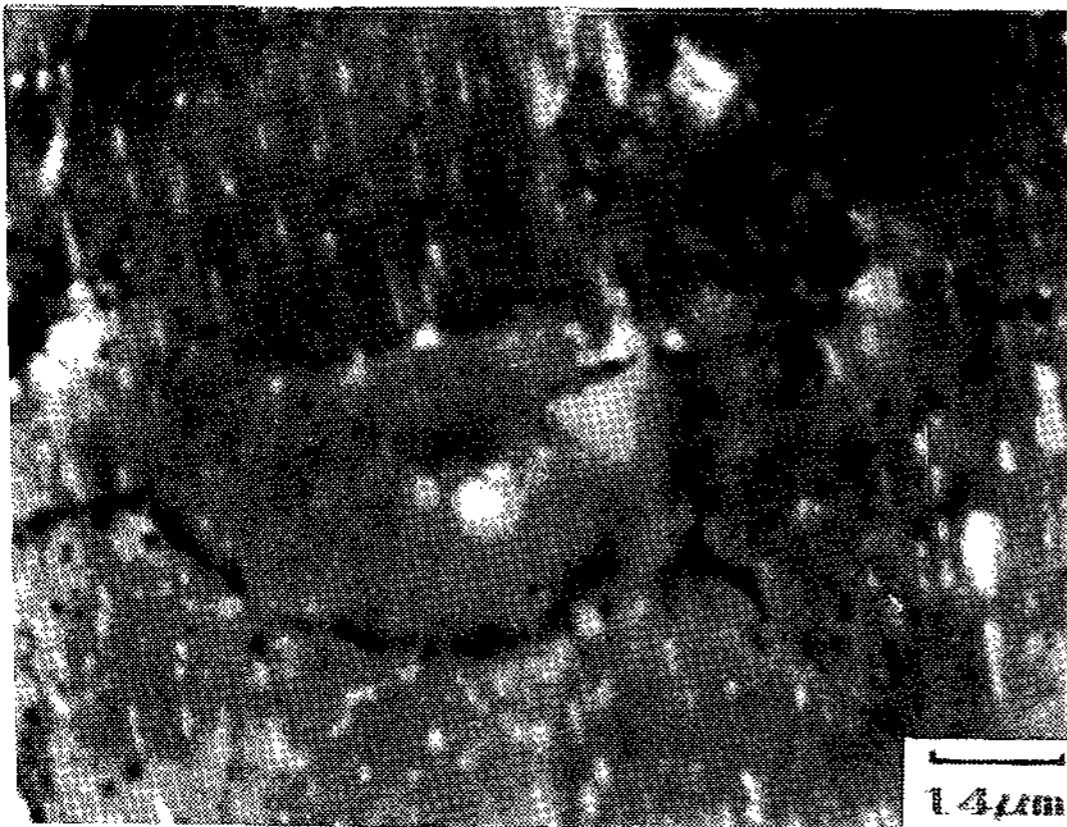


Fig. 4. Schematic stage of particle behavior in powder rolling process.  
 (a) Stage 1 : particle rearrangement.  
 (b) Stage 2 : Elastic and plastic deformation of the particles.  
 (c) Stage 3 : Densification.



(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 3. Scanning electron micrographs (X-ray Pb distribution) showing Al-5, 10wt% Pb St rips in the longitude direction, (a), (b) Al-5wt%Pb. (c), (d) Al-10wt%Pb.

조건에서의 분말의 경도값보다 높은 값으로 나타났다.

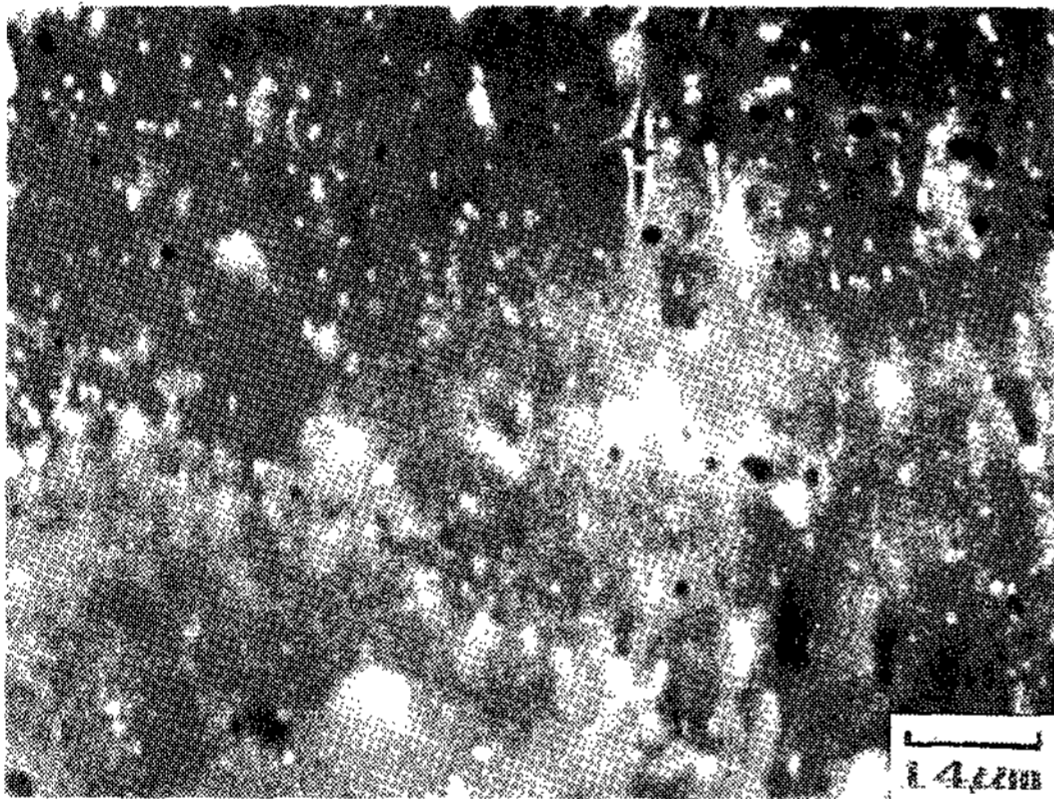
Al-Pb 압연재의 밀도 측정은 압연 판재중 두께가 균일한 지역을 선정하고 다이아몬드 절단기를 이용하여 밀도 측정용 시편의 부피와 중량을 측정하여 구하였다. strip의 중량 측정시에는 소수점 4 자리까지 측정할 수 있는 balance를 사용하였다.

### 3.4 압연재 및 소결재의 조직 관찰

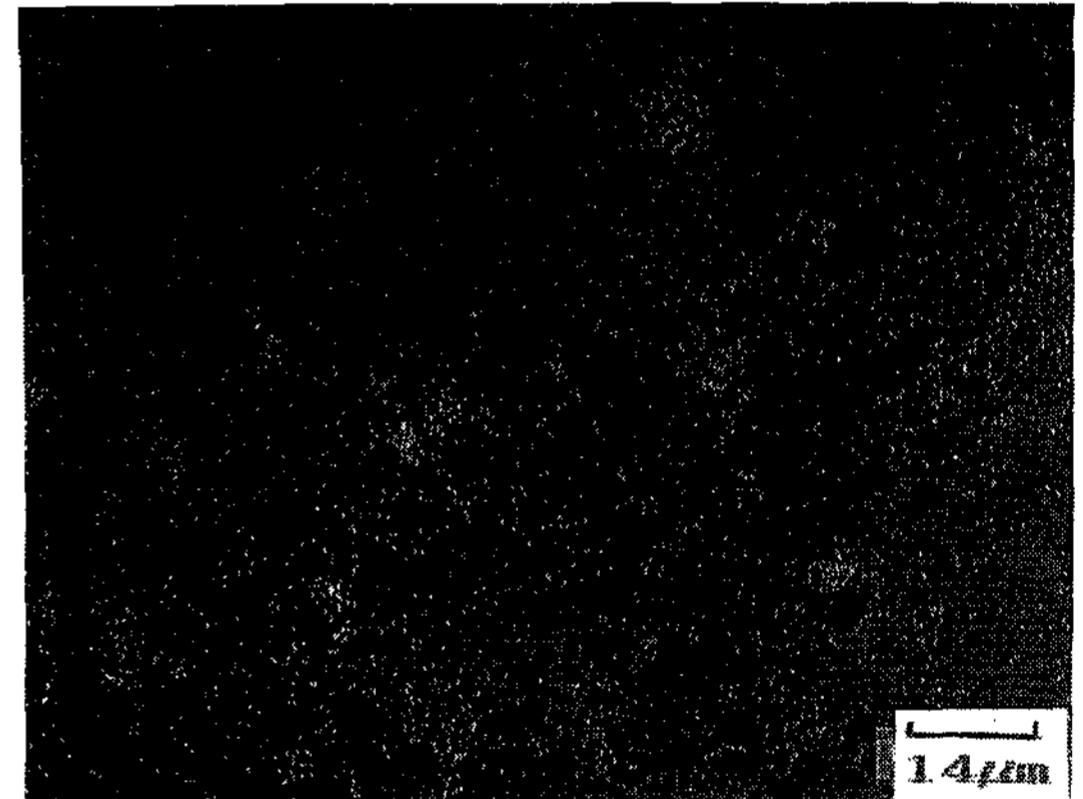
미세한분말(-170+325msh)의 압연재인 M-1, M-2 strip내의 Pb 거동을 관찰하기 위하여 주사전자 현미경의 X-ray dot map(Pb distribution)를 사용하였다. Photo 3-a),c)는 Al-5, 10wt% Pb인 M-1,2 strip의 image 사진이고, b),d)는 압

연재내의 Pb분산을 보기 위하여 image 사진을 Pb mapping한 사진이다. Al-5wt% Pb 분말 압연재인 M-1 strip의 Photo 3-a), b)에서는 분말경계 부분에 역편석된 Pb가 적은 것을 관찰할 수 있고, Al-10wt% Pb 분말 압연재인 M-2 strip의 Photo 3-c), d)에서는 분말경계 부분에 역편석된 Pb가 존재하는 것을 알 수 있다. Al-10wt%Pb 분말 압연재인 M-2 strip에서 Pb가 분말경계 부분에 역편석된 것을 제외하고는 분말 내부에는 Pb가 미세하고 균일하게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

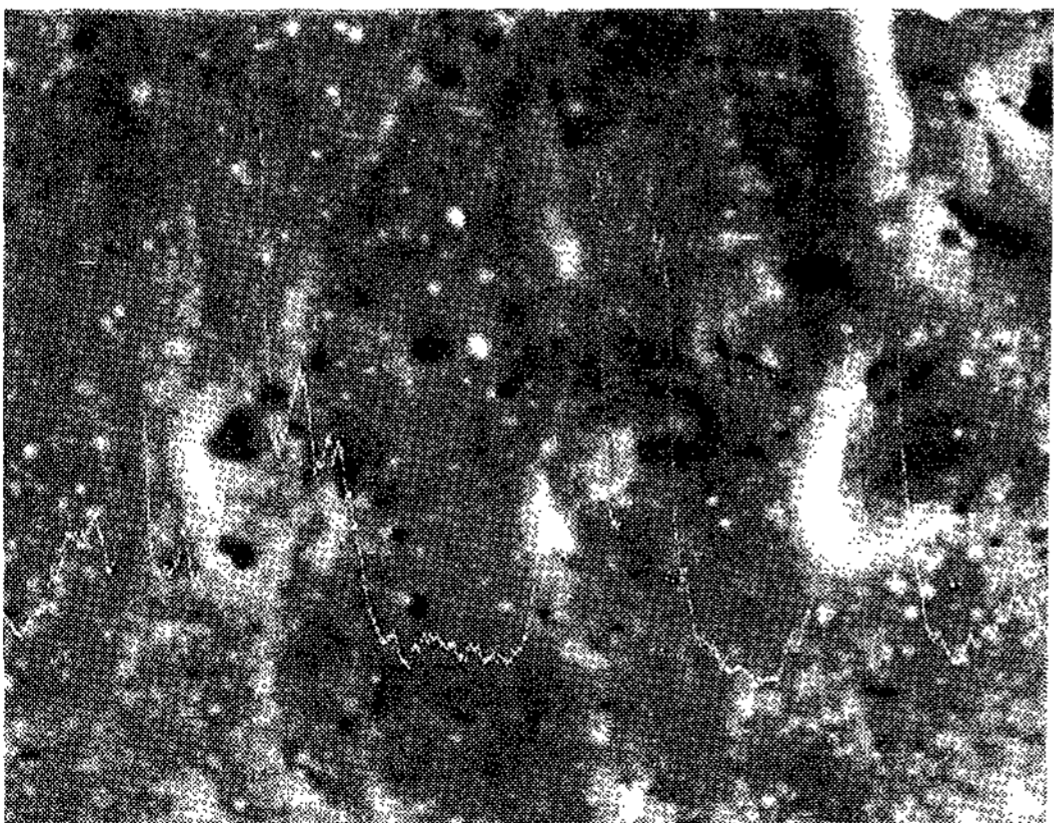
Photo 4의 a),c)는 M-1,2 strip을 300℃에서 소결한 사진이고 b), d)는 image를 Pb mapping한 사진이다. Photo 3과 비교하여 보면 분말내부 물



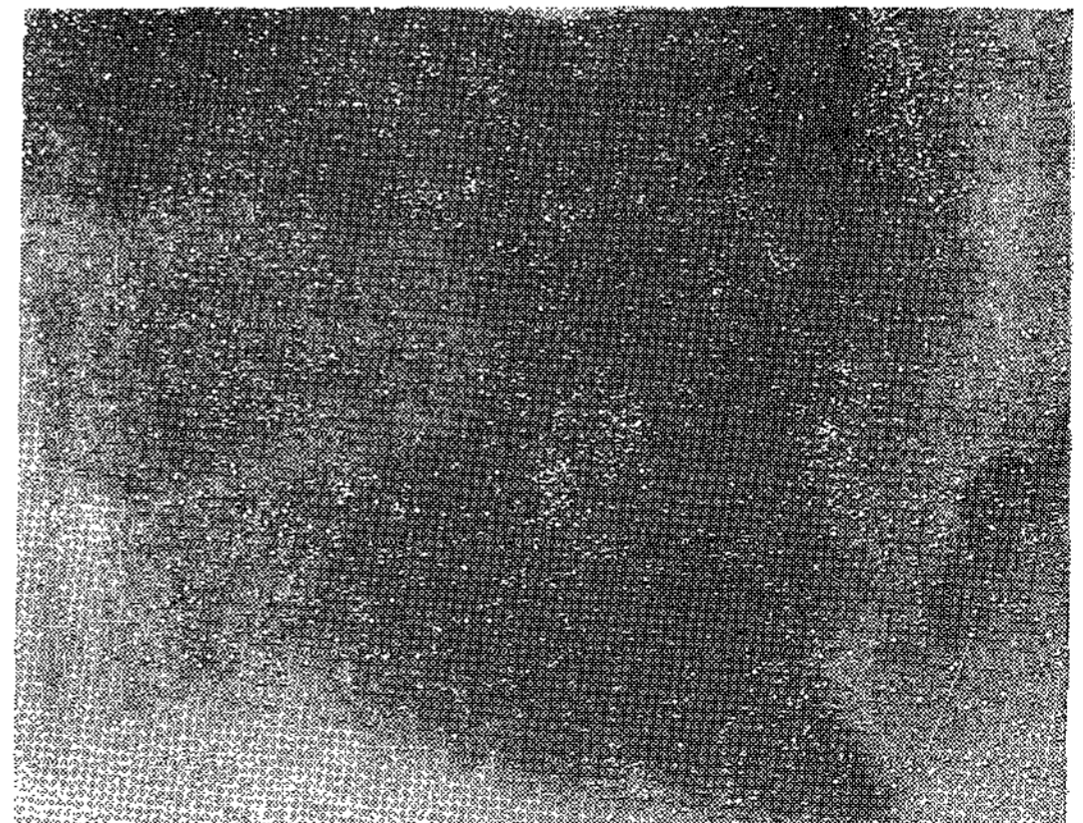
(a)



(b)

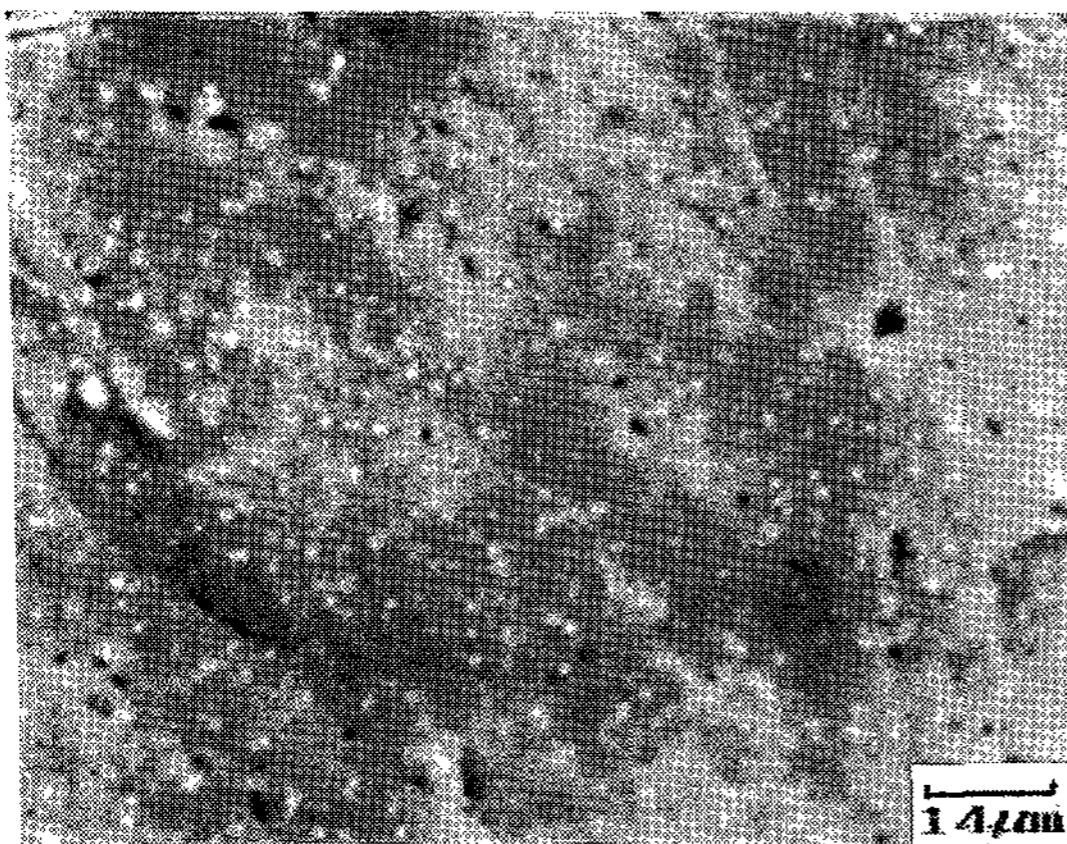


(c)

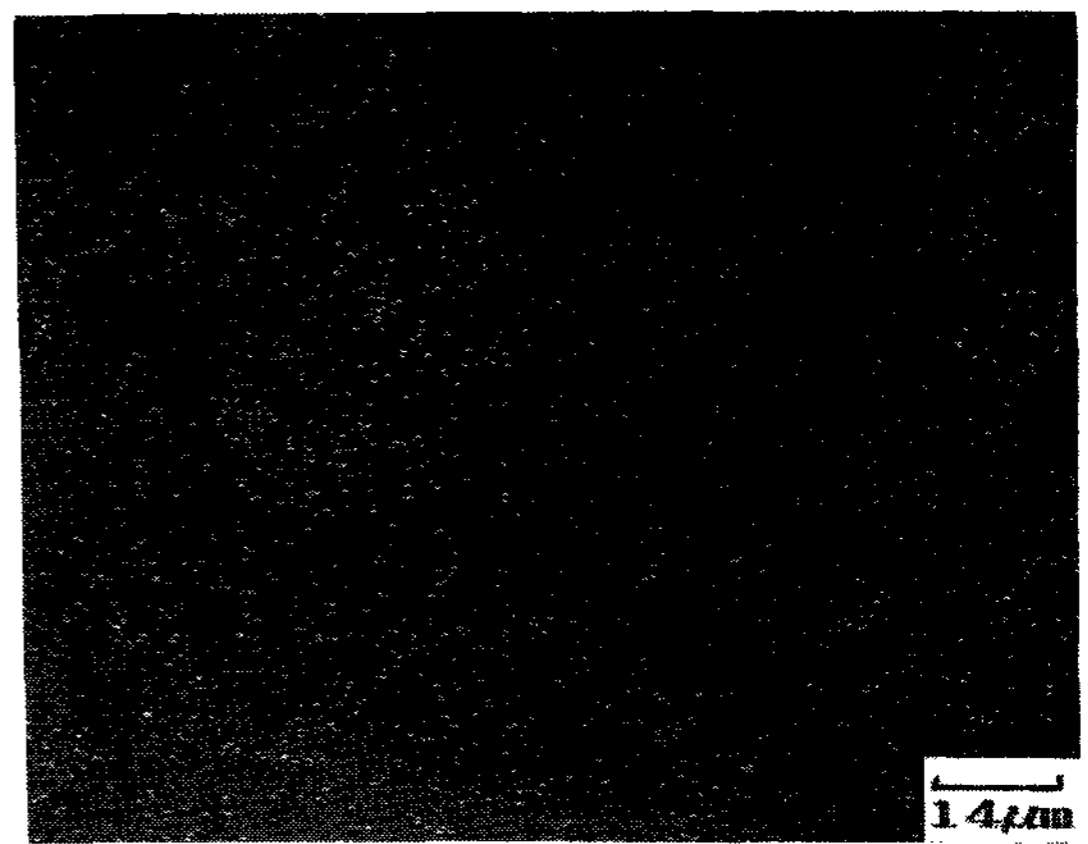


(d)

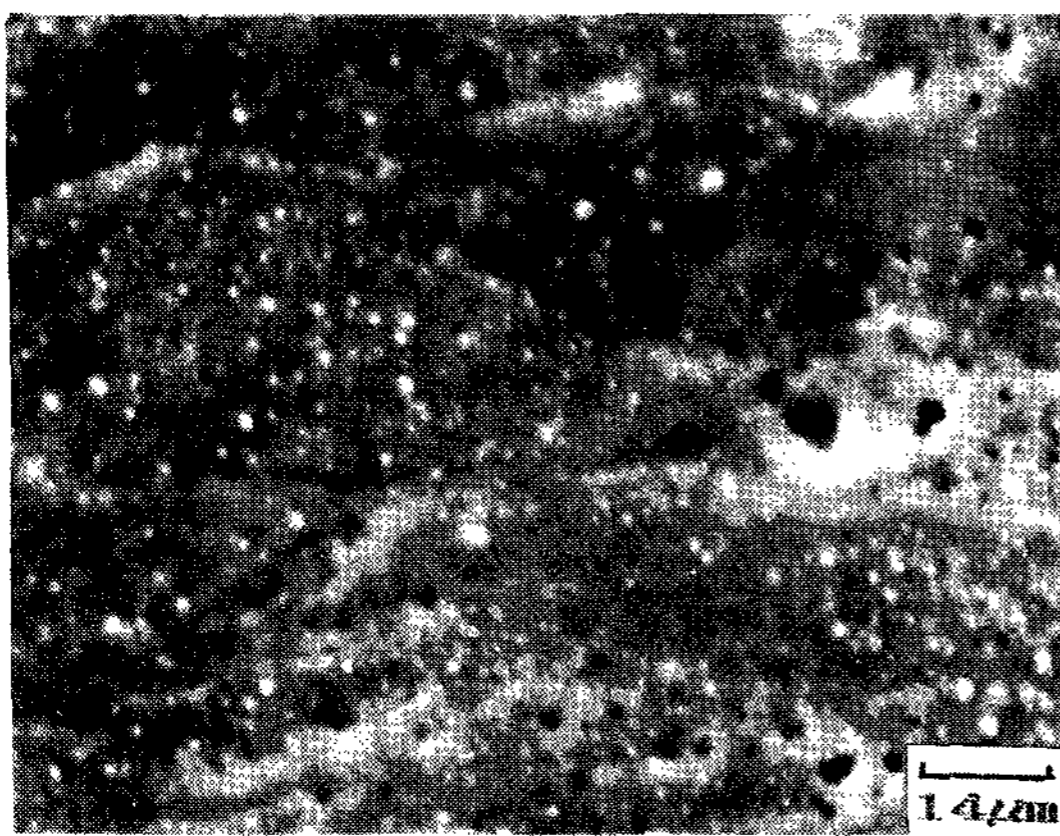
Photo 4. Scanning electron micrographs (X-ray Pb distribution) showing sintered strips in the longitude direction at 300℃ for 30 min. (a), (b) Al-5wt%Pb strips. (c), (d) Al-10wt%Pb strips.



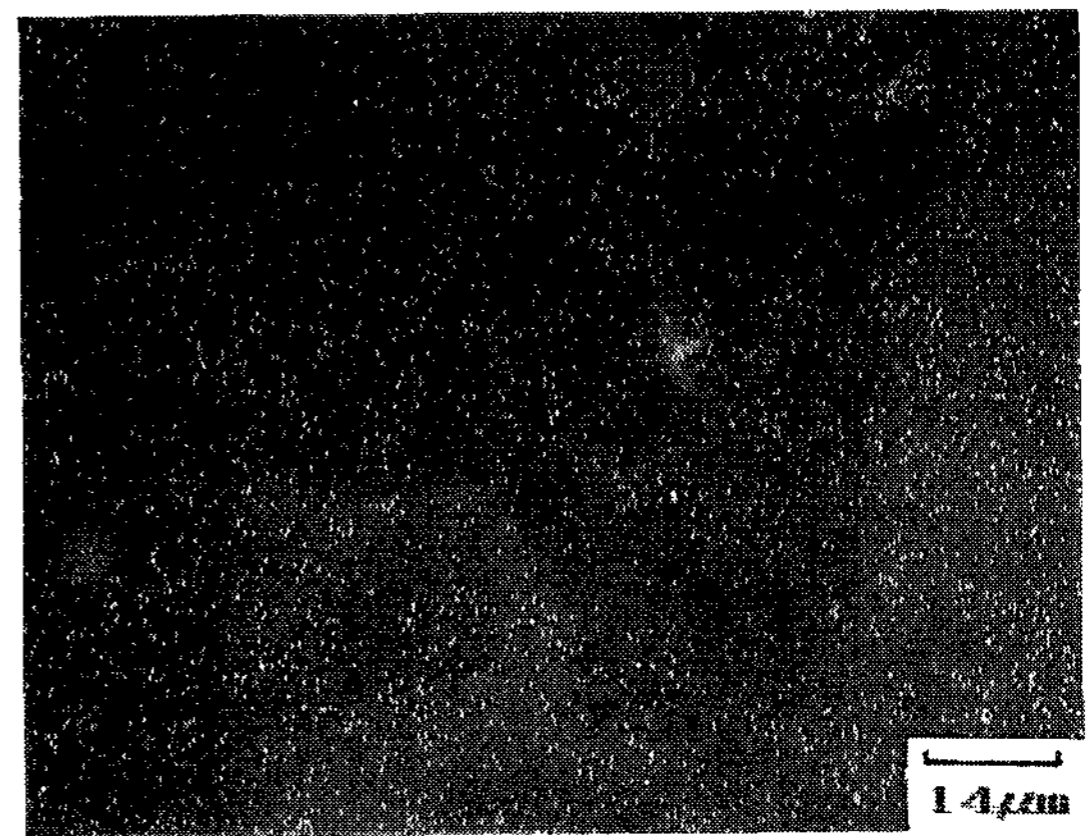
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 5. Scanning electron micrographs (X-ray Pb distribution) showing sintered strips in the longitude direction at 500°C for 30 min.

(a), (b) Al-5wt%Pb strips. (c), (d) Al-10wt%Pb strips.

질들의 확산에 의하여 분말경계 부분이 소멸되는 것이 공통적으로 나타났다. 또한 소결 전후의 Pb의 거동은 Photo 4-a)보다는 Pb의 함량이 많은 Photo 4-c)에서 분말 경계부분에 형성된 pore 주위를 Pb line profile한 결과 Pb가 많이 편석된 것을 관찰할 수 있다. 또한 X-ray Pb mapping 결과 Pb가 많이 편석된 것을 관찰할 수 있다. 또한 X-ray Pb mapping 결과 pore 주위에 Pb가 높게 나타났다. 이와같이 pore 주위에 Pb가 편석된 것은 분말 경계부분에 역편석 되어있던 Pb가 분말 경계 부분을 따라서 표면 확산된 것으로 생각된다. 또한 strip의 내부 grain에 존재하던 Pb는 입계를 확산 통로로 하여 조대화 되었지만 입내에 고르게

분산되어 있는 Pb는 확산경로가 없기 때문에 소결 후에도 Al입내 기지에 미세하게 분산되어 있었다<sup>16)</sup>.

Photo 5의 a), c)는 Pb의 melting point 이상인 500°C에서 소결한 압연재의 image 사진이고, Photo 5-b), d)는 image 사진을 Pb mapping한 사진이다. Pb 함량과 관계없이 분말경계 부분은 확산에 의하여 거의 완전한 구형의 pore를 형성한 것을 관찰할 수 있었다. 소결 온도가 Pb의 melting point보다 높기 때문에 Photo 5-c)와 Photo 4-c)를 비교하여 보면 Photo 4-c)에서는 분말경계 부분에 형성된 작은 여러곳의 pore 주위에 부분적으로 Pb가 편석되지만 Photo 5-c)에서는 분말 경계 부분중 조대화된 pore주위에 많은 양의 Pb가

편석된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 소결 온도가 상승함에 따라 분말 내부의 표면적을 줄이기 위한 구동력이 커져 미세한 pore들이 소멸되면서 주위에 편석되어 있던 고상의 Pb가 보다 높은 확산 속도를 갖는 액상의 Pb로 되어 분말경계 부분이나 채널을 통로로 하여 조대한 pore주위로 표면 및 입계 확산된 것으로 생각된다.

### 3.5 압연재 및 소결재의 기계적 성질 비교

Fig. 5는 본 실험에서 사용한 분말의 온도에 따른 경도값으로 Pb의 양이 증가함에 따라 경도값은 떨어졌고, 조성에 관계없이 조대한 분말보다는 미세한 분말의 경도값이 높게 나타났다. 이는 미세한 분말이 용고속도가 빠름으로 인하여 결정립이 미세화된 영향인 것 같다.

Fig. 6은 이룬 밀도 75-82%의 압연재를 300°C, 400°C, 500°C에서 각각 30분씩 소결한 경도값을 나타냈다.

강제 압연에 의하여 만들어진 strip의 경도값은 조대한 분말보다는 미세한 분말인 경우가 높게 나타났다. 이것은 미세한 분말들이 용고시에 결정립이 미세화된 영향과 분말들의 표면적이 증가하기 때문에 분말 표면의 산화막이 압연시 분쇄되어져

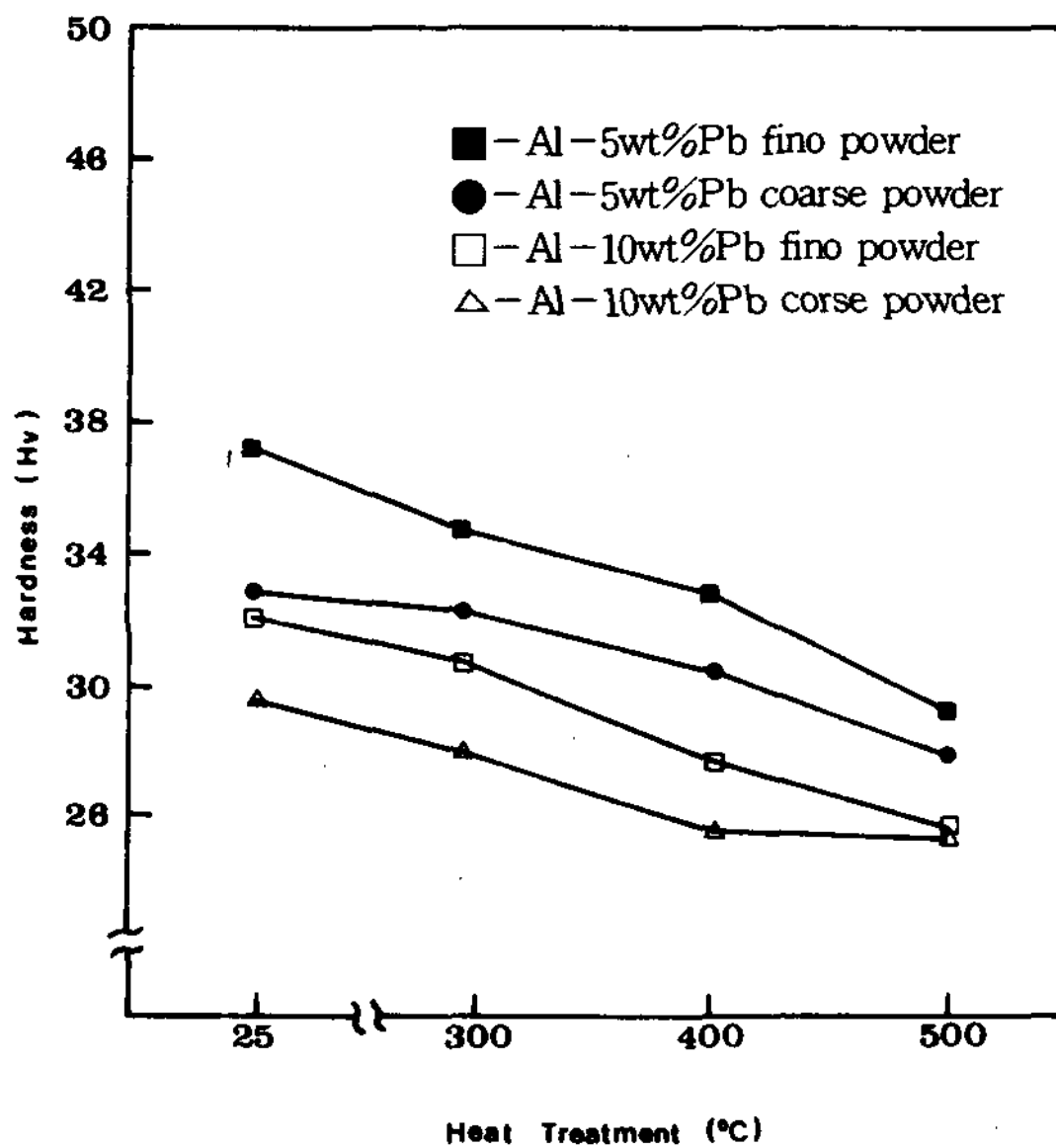


Fig. 5. Effect of powder size, Pb content, and heat treatment microhardness centrifugal atomized on Al-5, 10wt%Pb alloy powders.

상대적으로 경도를 높힌것으로 생각된다. 또 Fig. 5와 비교해 보면 소결전 분말의 경도값에 비해 각 압연재에서 경도값이 높게 나타난 이유는 분말 접촉점의 증가와 분말들의 가공경화에 기인한다고 생각된다.

압연한 strip의 소결온도에 따른 경도값을 비교해 보면 압연재의 경도값이 소결 후 급격한 감소를 나타내는데 300°C 까지는 strip의 가공 경화 효과가 상실된 것으로 생각되며 300°C, 400°C에서 500°C로 소결 온도가 상승함에 따라 경도값이 감소하는 주된 이유는 소결처리한 조직에서 나타났듯이 분말내의 입계성장에 기인한다고 생각된다.

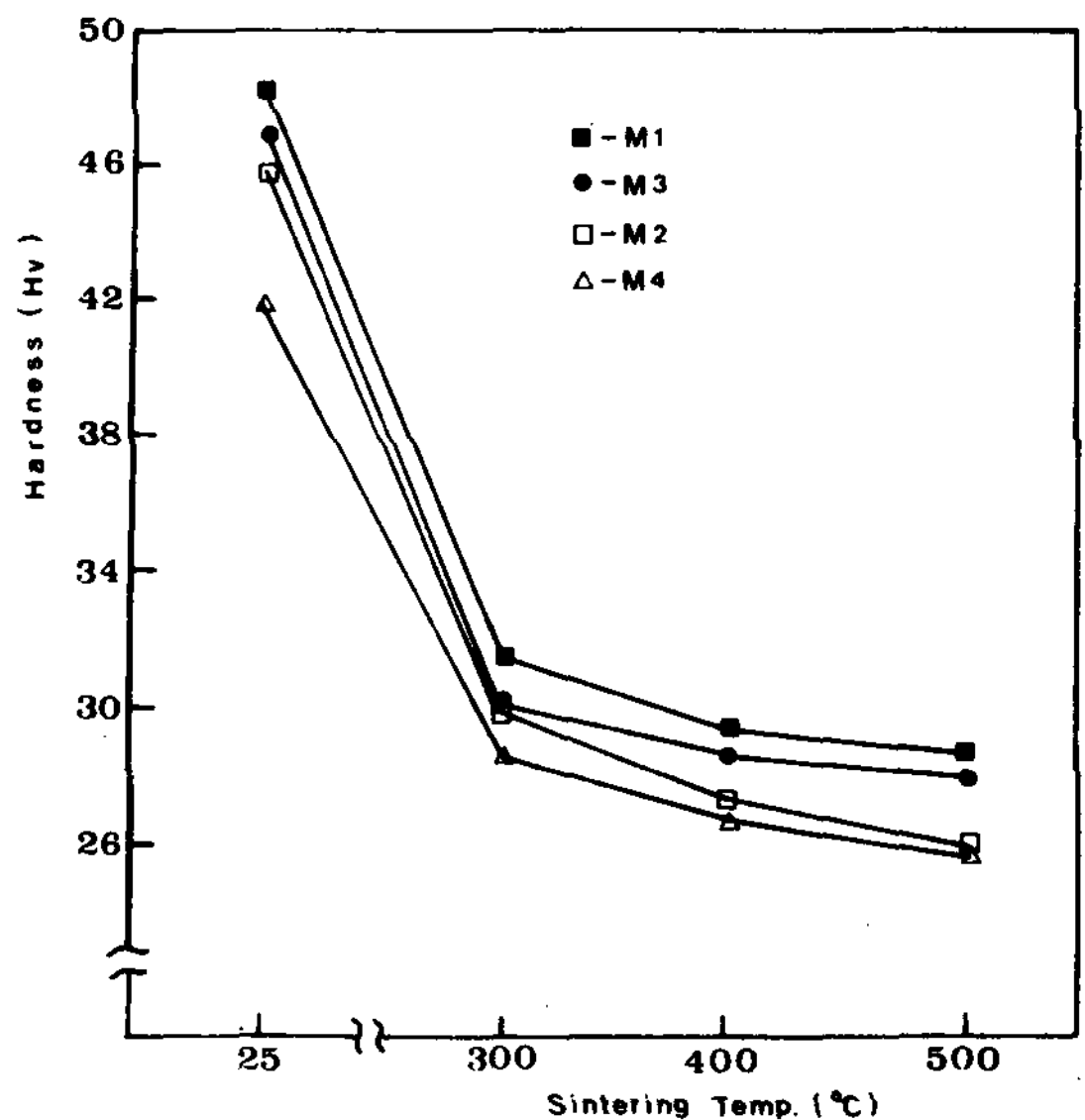


Fig. 6. Effect of Pb content and sintered heat treatment on microhardness of Al-5, 10wt%Pb strips.

### 4. 결론

이상과같이 급냉 원심 분무법(C.A.)으로 제조한 Al-Pb 합금 분말 특성과 강제 압연재에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분말의 급냉응고 조직은 대부분 cellular dendrite 조직이었으며 Al기지내에 Pb가 2.0-3.0 $\mu$ m로 미세하게 분산되어 있었다. 그러나 Al-10wt% 분말인 경우 크기에 관계없이 분말 표면에 Pb가 역편석 되어 있었다.



2. 소결시 Al-10wt% Pb분말 압연재에서 분말 경계 부분에 역편석 되었던 Pb들은 소결 온도가 상승함에 따라 분말경계와 기공채널을 통로로 하여 pore 주위로 확산되었다.
3. 미세 경도측정 결과 열처리한 분말의 경도값은 26-37Hv이며 압연재의 경도값은 25-49Hv이다. 소결 후 압연재의 경도값은 압연재의 가공경화 효과의 상실로 인하여 급격히 감소하였다. 또한 Pb 함량과 소결 온도가 증가함에 따라 경도가 감소하였다.

### 참 고 문 헌

1. Nicholas J. Grant ; Journal of Metals 1 (1983) 20
2. D. H. Ro, M. W. Toaz, and V. S. Moxson ; Journal of metals, 1 (1983) 34
3. 池田徹之, 西成基, 屎内弘幸, 辰田好教 ; 鑄物, 58 10 (1986) 725
4. 김명호, 배차현, 이호인 ; J. Korean Foundrymen's Society Jujo, 9 1 (1989) 73
5. M. Moss ; Acta Metal, 16 (1968) 321
6. Gregory J. Hildeman ; Journal of Metal 8 (1986) 30
7. By Michael L. Mackay ; Metal Progress 6 (1977) 32
8. R. E. Eppich, F. J. Webblere and R. N. Dawson ; Metals Engineering Quarterly, 2 (1971), 34
9. T. B. Massalski ; Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Ohio, 1 (1986) 147
10. J. P. Pathak, S. N. Tiwari, S. L. Malhotra ; Metals Technology 11 (1979) 442
11. R.L.Coble ; Journal of Applied Physics 32 (5) (1961) 787
12. By Arthur Adler, Easton Metal Powder Company, Incorporated ; Precision Metal 5 (1969)51
13. Powder Metallurgy Science ; (1984) 132 MPIF
14. 김홍선, 이영근, 이용호, 조성석 ; 대한금속 학회지 28 (1989)
15. J. H. TunderMann And A. R. E. Singer ; Powder Metallurgy 12 (1969) 219
16. A. Inoue, N. Yano, K. Matsuzaki, T Masumoto ; Journal of Materials Science 22 (1987) 125