

||||| 論 文 |||||

## Cu-Sn(P)合金의 溶質再分配에 關한 研究

徐 守 正\* 趙 順 衡\*\* 金 益 洙\*\* 尹 義 博\*\* 崔 政 喆\*\*\*

### A study on the Solute Redistribution of Cu-Sn(P) Alloy

Su-Jeong Shur,\* Soon-Hyunh Cho,\*\* Ik-Soo Kim,\*\* Eui-Pak Yoon\*\* Jeong-Cheol Choi \*\*\*

#### Abstract

In this, we have investigated the solute behavior in front of solid-liquid interface according to the change of the cooling rate in bronze alloy and phosphor bronze alloy. The conclusive summary is as follows:

- 1) The secondary dendrite arm spacing was decreased with increasing the cooling rate.
- 2) The minimum solute concentration happened to along centerline of primary arm, and the maximum solute concentration was found at the boundary of arm or between the arms the minimum solute concentration was increased with the cooling rate.
- 3) Segregation Index S was decreased with increasing the cooling rate and content of P.
- 4) The degree of the microsegregation was decreased with increasing the cooling rate. The effective distribution coefficient,  $K_e$  was increased with addition of P in Cu-Sn.

#### 1. 서 론

청동계합금은 우리나라 동합금주물에 있어서 가장 광범위하게 사용되는합금계로서 그중 인청동합금은 Cu-Sn합금에 소량의 P를 함유시킨 합금이다. P는 극소량이 Cu중에 고용하며, 그 외에는 경하고 취약한  $Cu_3P$ 상으로 존재하나 P함유에 의하여 Sn의 고용도가 저하하므로 주로 조직중에  $\delta$ 상이 증가하여 강도, 내마모성, 내식성 등이 개선되어 펌프, 기어, 선박용부품, 화학기계부품 등의 주조소재로 사용된다. Cu-Sn합금의 평형상태도에서  $\alpha$ 상중의 Sn의 고용도는  $790^\circ C$ 에서 13.5%이며  $790^\circ C$  이하에서는 Sn의 고용한이 증가하지만 응고진행에 따라 액상중 Sn용질이 크게 부화해서 미세 편석이 일어나게 된다.

이와같은 Cu-Sn 2원계합금의 편석에 관한 연구<sup>10~7)</sup>는 많으나 인청동합금<sup>2)</sup>에 대한 연구는 비교적 적고 기초적 연구가 불명확한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 Cu-Sn합금 및 인청동 합금을 냉각속도를 달리하는 계단형 주형인 금형과 사형(C/M Process)에 응고시켜 응고조건 및 조성변화에 따른 dendrite arm의 크기, 용질농도분포, 실효분배계수 등의 관계를 비교검토하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 시료제작과 열분석

용해는 고주파유도로(450KHz)를 사용하여 15번 흑연도가니 중에 전기동을 용해한 후 Sn지금을 첨가해서 Cu-7wt%Sn, Cu-10wt%Sn, Cu-

\* 성균관 대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering Sungkyunkwan Univ.)

\*\* 한양대학교 재료공학과 (Dept. of Materials Eng., Hanyang Univ.)

\*\*\* 아주대학교 재료공학과 (Dept of Materials Eng., Ajou Univ.)

14wt%Sn합금을 만들었다. 또 탈산 및 P첨가 합금제조를 위해 Cu-15wt% P 첨가합금을 사용하여 목표 잔류 P양을 0.05wt%, 0.3wt%, 0.5wt%로 하였다. 시료의 냉각속도를 다르게 하기 위하여 Fig. 1과 같은 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60mm로 된 계단식 Y-Block인 금형과 사형(C/M Process)에 각각 주입하였다. 주탕온도는 1200°C로 하였으며, 도형제는 Alumina를 사용하여 0.2-0.3mm 두께로 하였다. 주형의 각 계단 중심부의 6곳에 C. A열전대를 삽입하여 각 위치의 냉각곡선을 구하여 열분석을 행하였다.

2.2 조직관찰

냉각속도 변화에 따른 응고조직 관찰을 위하여 주괴의 열전대 중심선의 가장 가까운 위치의 수직, 수평면의 2개 시편을 Fig. 1의 ①-⑥의 위치로부터 절취하여 응고조직을 관찰하였다.

사용된 부식액은 NH<sub>4</sub>OH 35cc, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35cc C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 30cc 혼합액을 사용하였으며, dendrite arm spacing 측정은 Image analysis System (buehler omnimet II)을 사용하였다.

2.3 EPMA에 의한 용질분포측정

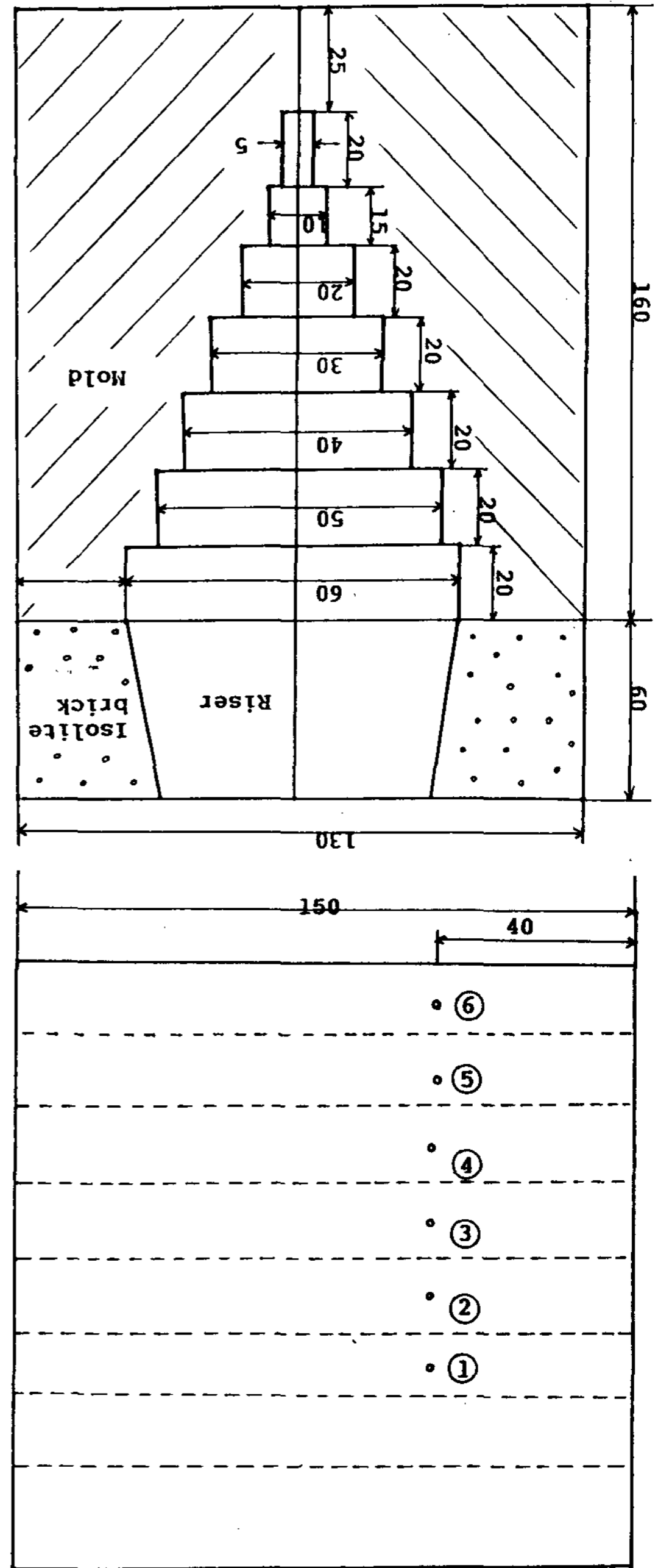
Sn용질농도 분포상태를 측정하기 위하여 Ingot의 각 위치로부터 시편을 채취하여연마후 부식해서 용질분포를 조사하였다. 염화제2철, 혼합용액에서 부식한 후 무수크롬산-인산혼합액에서 전해부식하였다. 용질농도측정은 2차 dendrite arm의 45°방향에 대해 dendrite arm의 중심에서부터 일정간격으로 분석하였다. 사용된 전자현미경은 AKAS-HIDS-130C model이며, EPMA로 점분석하였다. 측정조정은 가압전압 2.5KV 전류 8×10<sup>-10</sup>Am 전자 beam경은 5μ이었다.

photo. 1은 Sn용질분포측정 방향을 대표적인 예로 표시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열 분석

Fig.2는 사형 및 금형주형의 각 위치에서 열분석 곡선을 나타낸 그림이다. 여기에서 a곡선은 Cu-10 wt%Sn-0.3 wt%P 합금의 사형주형에서 40mm두께 위치에서 얻은 열 분석 곡선이며, b와 c는 Cu-10wt%Sn 합금 및 Cu-10wt% Sn-0.3wt%P 합금의 금형주형에서 40mm위치



Unit:mm

Fig. 1. Schematic diagram of Y-Block mold.

에서 얻은 열 분석 곡선이다.

냉각속도의 측정은 열분석 곡선의 액상으로 부터 고상으로 변곡할 때의 기울기로 계산하였으며<sup>13)</sup>

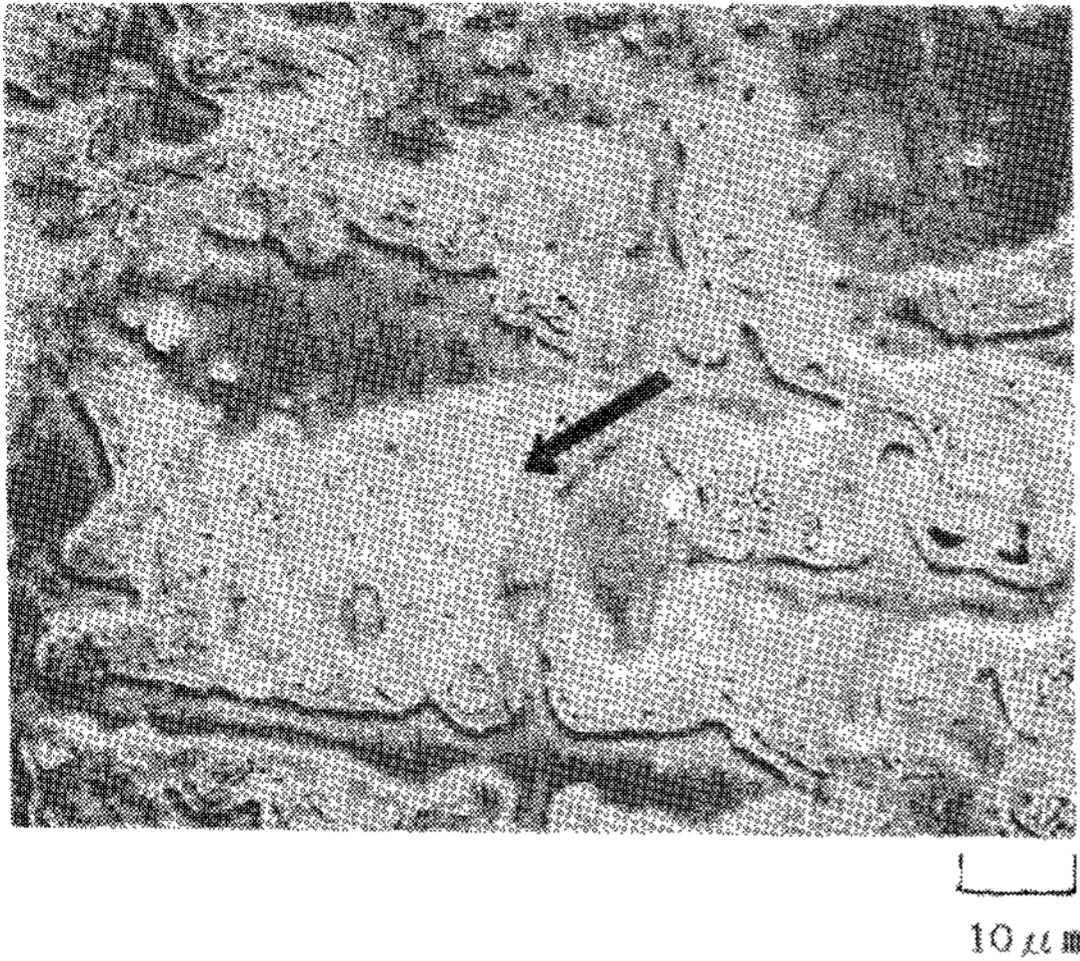


Photo 1. Scanning direction of EPMA of Sn solute distribution for one dendrite element.

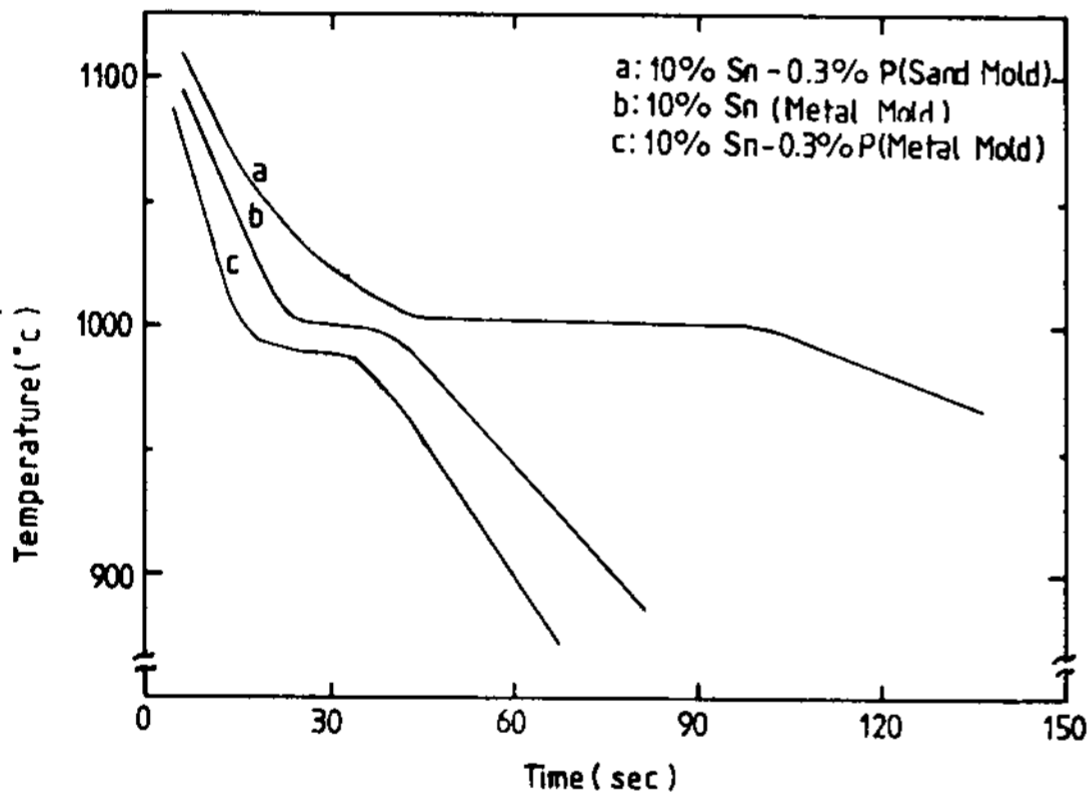


Fig. 2. Thermal analysis curves.

Fig. 2의 a곡선의 냉각속도 R은 1.5°C/sec이며, b는 10°C/sec이며, c는 7°C/sec로 금형의 경우가 사형에 비해 빠름을 알 수 있다. Photo 2는 Cu-10wt%Sn-0.3wt%P 합금을 금형주형에 주입한 dendrite 조직을 보여주는 그림으로 두께가 두꺼워짐에 따라 dendrite가 크게 성장되어 있음을 알 수 있다.

3.2 Dendrite Arm Spacing와 냉각속도

각 조성에서 얻어진 열분석 곡선으로부터 냉각속도와 dendrite arm spacing를 Table 1에 나

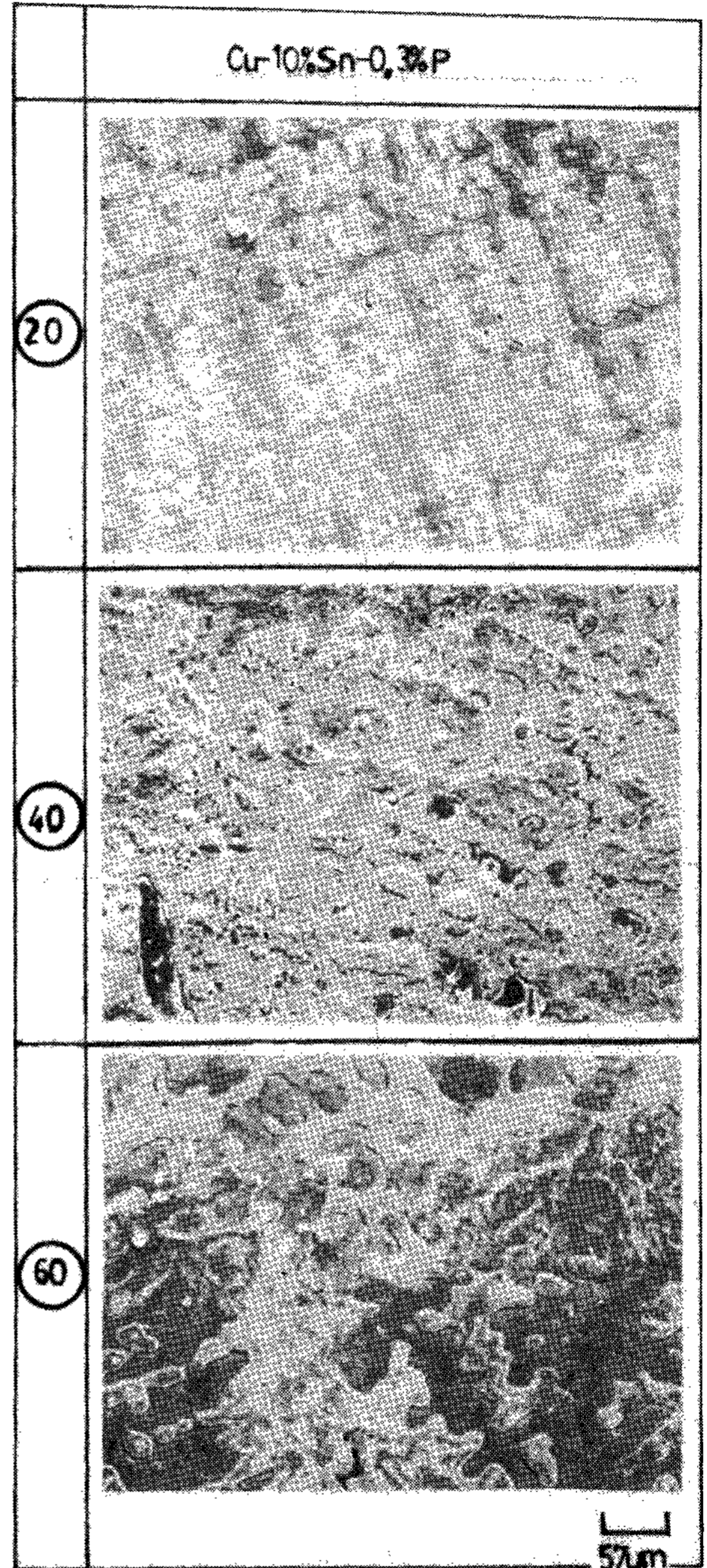


Photo 2. SEM of Cu-10wt%Sn-0.3wt%P alloy.

타내었다. 금형에서는 7-39 °C/s의 냉각속도를 나타내었으며 사형에서는 1.2-5.8°C/s의 냉각속도를 나타내었다. 냉각속도가 빠를수록 dendrite arm spacing은 감소하였다. Table 1로부터 dendrite arm spacing과 냉각속도와의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 실험으로부터 구한 범위는 실선으로 나타냈으며 조성에 관계없이 거



Table 1. Dendrite arm spacing and cooling rate.

Composition	Metal Mold			Sand Mold	
	D	A	S( $\mu\text{m}$ )		
Cu-10wt%Sn	18	26	29	33	55
	Cooling rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ )			5.0	1.2
Cu-10wt%Sn -0.3wt%P	16	23	17	31	54
	Cooling rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ )			5.8	1.3
Cu-10wt%Sn -0.5wt%P	15	23	25	32	52
	Cooling rate ( $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ )			5.2	1.3

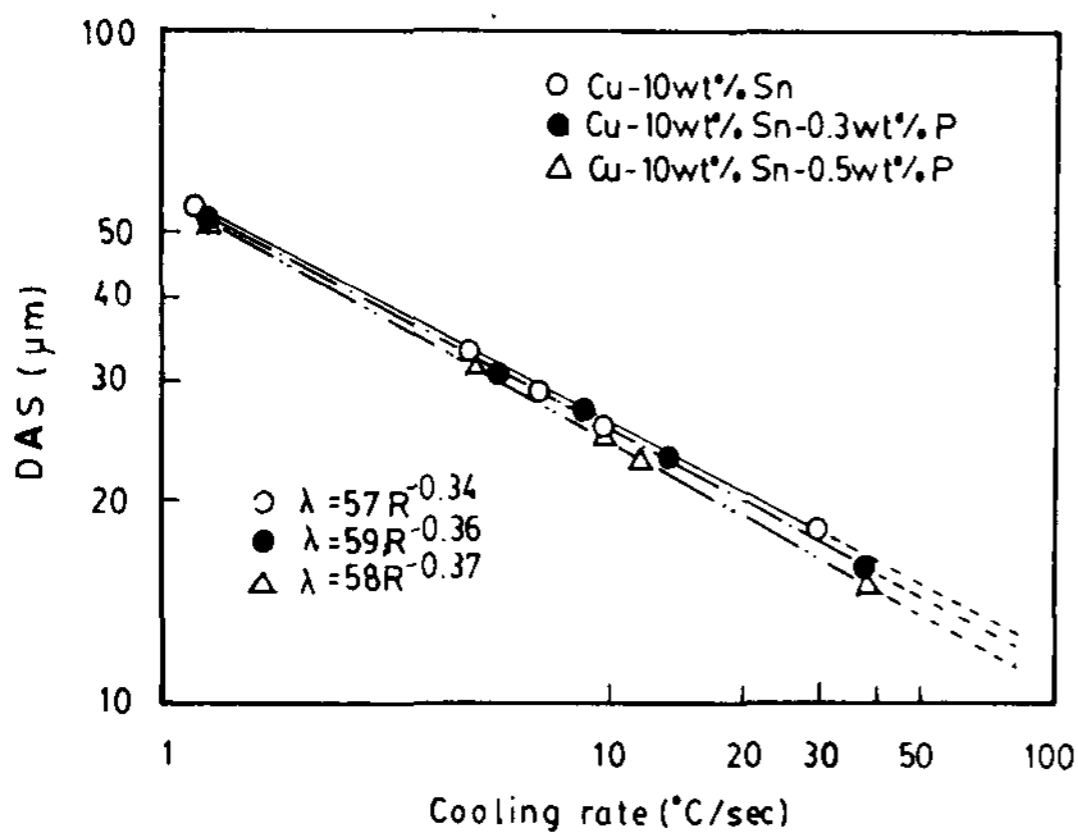


Fig. 3. Relationship between arm spacing and cooling rate for Cu-Sn alloy.

의 유사하였다. 여기서 관계식을 구해 보면 지수가 0.34-0.37로 변하였고 Flemings<sup>21)</sup> 등이 제안한 지수가 약 3/8에 비례한다는 것과 거의 일치함을 알 수 있다.

### 3.3 용질농도분포

Cu-Sn 합금에 있어서 초기응고의 단계에 primary plate가 형성되고 Sn을 정출하면서 성장하게 된다. 이때 Plate를 구성하는 4개의 arm이 동시에 성장하기 때문에 최종적으로 1차 plate에서 45°방향에 용질농도가 높게되어 1차 plate가 형성되 후 고액계면에서는 평형상태이기 때문에 용질량만큼 고용하지 못하고 배출되므로 이 방향이 용질농도가 높은 용액이 잔류한다. 이 잔류용액은 포정반응을 일으켜  $\beta$ 고용체를 정출하게 된다. 따라서 본 실험은 1차 plate에서 45°방향으로 1차 arm의 중심에서부터 일정간격의 5개

점에 대해 점분석 하였다.

Fig.4 및 5는 1차 plate에서 45° 방향의 농도 분포로서 1차 arm에 해당하는 중심부분을 최소 농도 Cmin로 되었고, 2차 arm사이 혹은 그 경계부가 최대 농도 Cmax가 된다. 즉 1차 arm에서 멀어지면 농도는 급격히 증가하고 어떤 peak에 도달하게 된다. 최저 용질농도 Cmin은 냉각속도가 빠른 Fig. 1의 ②의 위치에서 느린 ⑥의 위치로 갈수록 급형구조는 7.2%에서 5.5%로 감소하고, 사형구조에서는 4.7%에서 3.05로 감소하는 경향을 나타내었다.

이 경향은 帽山 등의 보고결과와 잘 일치하고 있다. dendrite 전체의 응고를 보면 초기 응고영역은 용질농도가 전체적으로 0.3wt%P를 첨가한 시료 Cmin가 낮게 나타났다. 그러므로 P를 첨가한 인청동이 청동보다 실효분배계수가 크고 P는 Sn의 고용도를 높임을 알 수 있다.

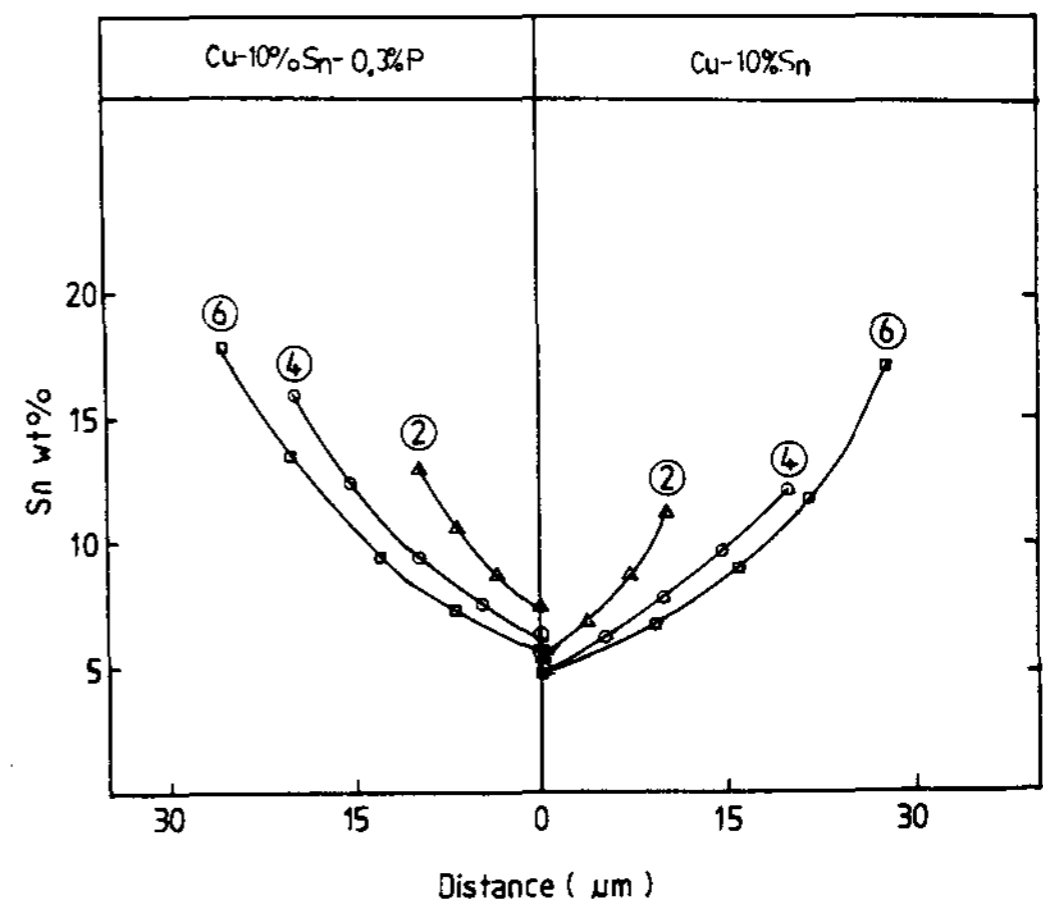


Fig. 4. Sn concentration profile in Cu-10%Sn-0.3%P and Cu-10%Sn alloy.

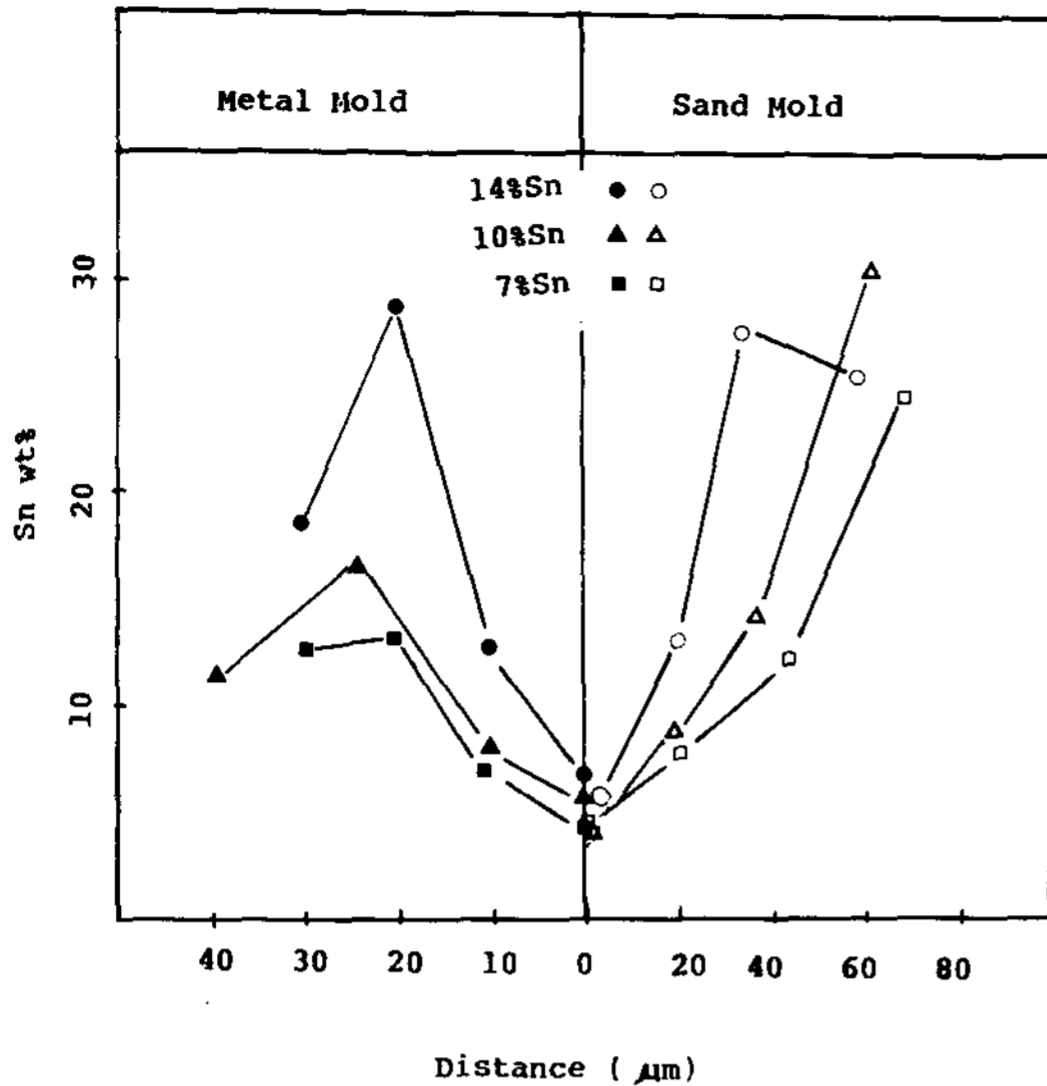


Fig. 5. Sn concentration profile of Cu-7, 10, 14%Sn alloy at casting position ④ in Fig. 1.

Fig. 5는 Sn량에 따른 용질농도분포를 나타낸 것이다. 금형 및 사형주를 Ingot에서 냉각속도가 중간정도라 할 수 있는 Fig.1의 ④를 기준으로 해서 Cu-7wt%Sn, 10wt%Sn, 14wt%Sn 합금에 대한 용질분포를 나타냈다. 사형보다도 금형의 Cmin이 높고 Sn의 고용도가 큼을 알 수 있다.

3.4 편석비에 미치는 응고조건 영향

Photo 3은 Fig.1의 ⑥의 사형주조한 부분을 ling profile 한 것이며 α상과 공석상과 농도분포를 나타낸 것이다. 특히 이 α상의 최고농도 Cmax와 최저농도 Cmin 와의 비를 편석비 S로 정의하여 응고조건과의 관계를 나타낸 것이 Fig.6이다. 여기에서 편석비 S는 냉각속도가 증가된 부분일수록 감소하였고 9), 10), 11), 12) 0.3wt%가 첨가된 시료에서도 감소를 나타냈다. 따라서 P첨가에 의해 편석이 감소하여 α상 matrix가 강화함을 알 수 있다.

3.5 실효분배계수

Fig.7은 10%wtSn-0.3wt%P 합금과 10wt% Sn 합금의 ingot의 냉각속도와 실효분배계수 Ke와의 관계를 나타낸 것이다. P 첨가시료의 실효분배계수 Ke가 무첨가시료에 비해크게 나타나 편석

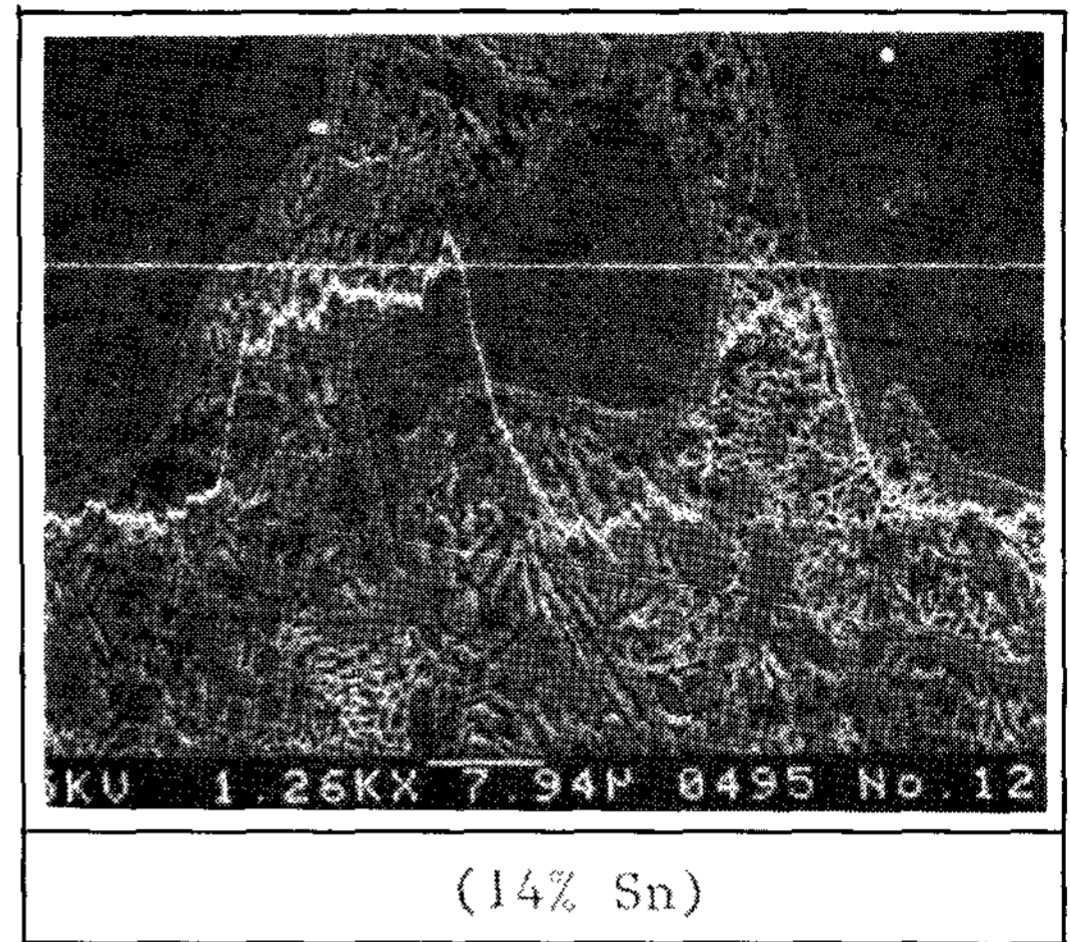


Photo. 3 EPMA of α-phase and eutectoid phase Cu-14wt%Sn.

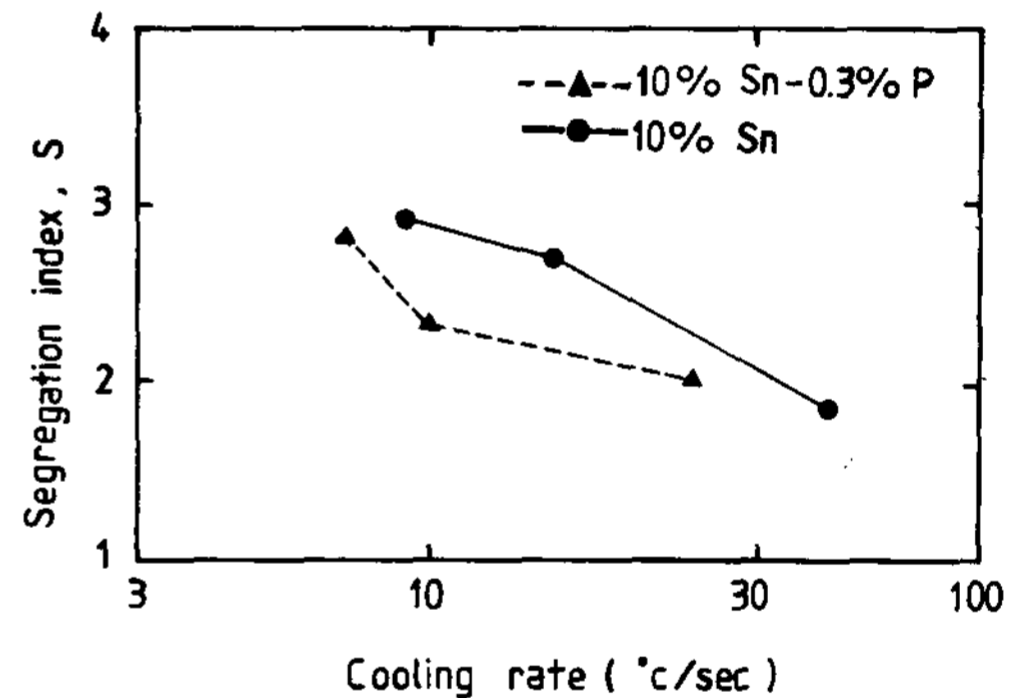


Fig. 6. Effect of cooling rate on segregation index.

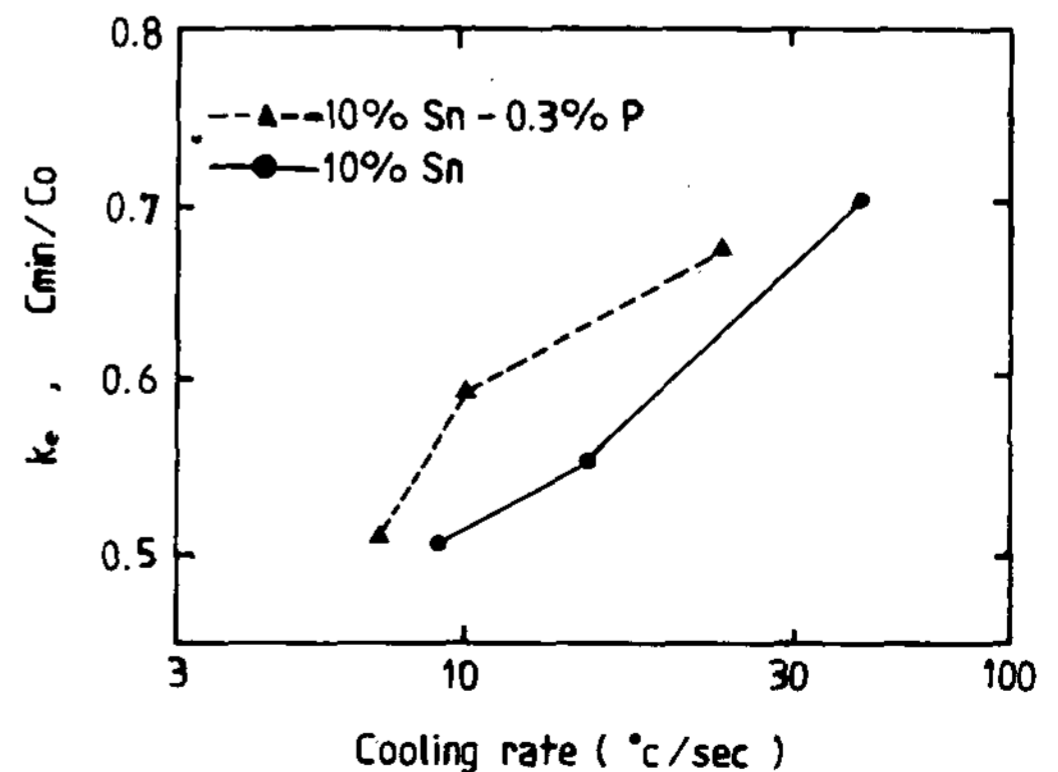


Fig. 7. Effect of cooling rate on effective partition coefficient Ke.

의 정도가 비교적 작은 경향을 나타냄을 알 수 있다.

크게 일어남을 알 수있었다.

#### 4. 결론

Cu-Sn 합금과 P를 함유시킨 인청동합금을 냉각속도를 달리하는 계단형 주형인 금형과 사형에 응고시켜 조직변화와 ingot 의 냉각속도 변화에 따른 dendrite arm spacing, 용질농도분포, 실효분배계수등의 고액계면전방의 용질거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 2 차 dendrite arm spaeing은 냉각속도가 증가할수록 감소하였다.

(2) 최소용질농도는 1 차 arm 의 중심부분이며, 최대농도는 arm간 또는 경계에 존재하였으며 냉각속도가 증가할수록 최소용질농도 Cmin는 커졌다.

(3) 편석비 S 는 냉각속도 증가에 따라 감소하였으며 또한 P 첨가량이 많을수록 편석비가 감소하였다.

(4) 실효분배계수는 냉각속도가 빠를수록 커졌으며 또한 인청동이 청동보다 커졌음이 나타났다. 즉 이는 인청동이 청동보다도 고용경화가

#### 참 고 문 헌

1. 梅田, 帽山 : 鑄物, 49 (1977) 287
2. 中野, 雄谷 : 鑄物, 46 (1974)988
3. 今藤, 鈴木 富田 梅村 : 鑄物, 58 (1986)713
4. W. G. Pfann : Trans. AIME, 194 91952) 747
5. E. Scheil : Z. Metallk, 34 (1942) 70
6. 梅田, 鈴木 : 鑄物, 58 (1986) 399
7. J. A. burton, R. C. Prin, W. P. Slicher ; J. Chem. Phys, 211(1953)987
8. T. Z. Kattamis and M. C. Flemings : Trans. AIME 233(1965)992
9. F. Weinberg and E. Teghtoonian : Met. Tarns. 3(1972)93
10. 梅田, 帽山, 松山 : 鑄と鋼, 600(1074) 1094
11. 尹, 西 : 鑄物(1977)585
12. 尹, 趙 : 大韓金屬學會, 18 (1980)378
13. B. P. Bardes, M. C. Flemings : AFS Trans., 74 (1966) 406