論 文

급냉응고한 Al－Pb－X(Sn,Sn－Si)계 合金粉末의 壓延板材의 製造와 燒結특성

최 종 구,문 종 태,이 용 호,조 성 석*

A Study on Fabrication and Sintering Behavior of Al－Pb－X(Sn,Sn－Si) clad strips

Jong-Gu Choi, Jong-Tai Moon, Yong-Ho Lee, Sung-Suk Cho*

Abstract

The measurment of the apparent and tap density for Al－Pb－X(Sn,Sn－Si) powders produced by centrifugal atomizer showed that the larger theoretically calculated densities the larger those densities. And tap densities were not over 50% of the theoretical densities. The nip angle of Al-5wt%Pb alloy powders produced with 38000 r.p.m. of disk rotation was 3° degree larger than that of Al-8.5wt%Pb-3wt%Sn(-4wt%Si, 8wt%Si) with 50000 r.p.m.

The effects of roll gap and rolling speed on thickness and density of the single strips by rolling were that rolling speed increasing the thickness and density of strip decreased and roll gap increasing, the thickness of strip increased but the density decresed.

The compactibility of Al－Pb－X with Al by rerolling showed that the coarse powder-strips were better than fine powder-strips.

From the SEM study with EDX analysis on the sintered strips, it was found that Pb and Sn were segregated with maximum size 5㎛, and Si existed surrounding the segregation zone, After sintering the clad strips at 500℃, the pores, which were spherical with 5㎛ of mean diameter, partly remained arround the particles of alloy powders area, while completely disappeared at clad interface. The hardness of strips of alloy powders decreased linearly with increasing sintering temperature.

1. 서 론

엔진 베어링 소재로 Al-Sn계, Cu-Pb-Sn계 합금이 70년대초까지 사용되어 왔다.[1] 그러나 전자의 경우 iron-based와 rod crankcase에 연결시키기에는 높은 팽창계수와 낮은 항복강도를 갖으며, Sn이 고가이고, 후자의 경우 높은 온도에서 엔진 오일의 부식작용으로 인한 석출 때문에 , 이를 방지하기 위하여 보다 많은 Sn을 첨가하였으나, Sn이 Pb상으로부터 Cu기지로 확산하여 피로성질이 떨어지는 단점이 있었다. 따라서 이에 따른 대체 합금이 필요하게 되었고, 이런 요구를 만족시키기 위한 것이 윤활유에 의한 내부식성이 좋고, 마찰에 의해 생기는 이물질의 매립성과 높은 하중에

홍익대학교 공과대학 금속재료공학과(Dept. of metallurgical Eng., and material Hong Ik Univ.)
*충남대학교 공과대학 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Chung Nam Univ.)

Table 1. Chemical composition of rapidly solidified Al-Pb-X Powders(wt%)

Norminal composition	Analyzed composition						
	Pb	Sn	Si	Fe	Cr	Ni	Al
Al-5Pb	3.81	·	·	0.13	0.01	0.01	bal.
Al-8.5Pb-3Sn	7.26	2.75	·	0.21	·	0.01	bal.
Al-8.5Pb-3Sn-4Si	7.51	2.75	3.32	0.25	·	0.04	bal.
Al-8.5Pb-3Sn-8Si	7.10	2.61	6.69	0.31	·	0.03	bal.

견딜 수 있는 Al-Pb계이다. 그러나 이 합금계는 액상에서 miscibility gap을 갖는 편정합금계[2] (monotectic alloy system)이고 2액상분리구역 (1.5 ~ 99.7 wt%Pb) 이 고온 (659 ~ 1566℃) 까지 확장되어 있다. 또한 일반 적인 주조응고법으로는 Al에 비해 4배 이상의 밀도를 갖는 Pb의 중력편석 때문에 Al 중에 Pb을 균일하게 분산시키지 못한다. 이를 방지하기 위해서 급냉응고법 (Rapid Solidification Process)[3]의 일종인 원심분무법 (냉각속도 : 10^2~10^4K / s)[4,5]을 본 실험에서 사용하여 Al-Pb-X분말을 제조하여 판재제조에 이용하였다. 분말압연시 합금분말의 압연조건을 조사하여 최적조건에서 제조된 합금분말압연판재와 베어링제조시 합금분말판재와 back steel사이의 Al 분말판재를 접합하여 소결하였다. 편정계인 Al-Pb계 분말압연판재의 접합시 나타나는 소결 거동에 관한 연구는 Al 분말판재와 Al-Pb-X(Sn, Sn-Si) 분말판재를 만든 후, reduction 접합시키는 방법으로 하였다. 소결은 2 × 10^{-5}torr의 진공로를 이용하여 30분 동안 200~500℃, 100℃간격으로 행하였고, 접합판재제조이후 광학, 주사전자현미경 및 경도를 조사하였다.

1. 실험 방법

2.1 합금분말 제조장치와 제조

본 실험에서 사용한 centrifugal atomizer (원심분무장치 : C.A)의 조건은 다음과 같다. Al-Pb 상태도 상에서 소정온도 [액상선 온도 +65℃(±5℃)]로 유지시킨 용융금속을 분무온도로 유지하고 있는 tundish로에 붓는다. 용융금속은 tundish로 하부노즐을 통하여 고속으로 회전하는 disk 위로 낙하되고 disk의 충돌로 대기 중에서 비산, 냉각되어 분말이 된다.

Table 2. Specifcation of powder rolling mill.

roll arrangement	vertical
roll dlameter	155㎜
roll width	250㎜
roll gap(max.)	15㎜
rolling speed	4m / min(max.)
rolling road	30 ton(max.)

냉각속도의 증대와 자유 낙하는 용탕의 고온으로 인한 disk의 과열방지를 위하여 disk 바로 하단에 공회전, 최대 80000 r.p.m.까지 가능한 3마력의 air compressor을 설치하여 disk을 냉각시켰다. 그리고 정확한 용탕의 흐름을 위해 도가니 노즐을 disk의 중심에서 ±0.05㎝ 오차 내로 조정하였으며 사용한 chamber는 반지름 1m, 높이 5m였다.

Al powder는 water atomizer로 제조한 것을 구입한 것으로 순도는 99.9%이다. 또한 mesh가 약 75㎛이다. 표 1는 본 실험에서 제조한 합금분말의 분석 결과이다.

2.2 분말압연장치와 물림각.

분말압연장치는 압연기와 분말공급장치로 구성된다.

이때 사용 압연기는 보통의 판재압연용 2단 가역식 수직형 압연기로 규격은 표 2와 같다. 물림각 θ는 그림 1에서 보는 바와 같이 $R(1-\cos\theta) = d \sin\theta$로부터 θ가 작을 경우 $\theta = 2\sin^{-1}(d/2R)$가 성립하므로 이 식에 따라 구하였다. 압연속도 6r.p.m., 롤간극 0.4㎜ 조건에서 순 Al 분말과 Al-Pb-X(Sn, Sn-Si)분말을 압연 성형하였고, 물림각을 측정 비교하였다.

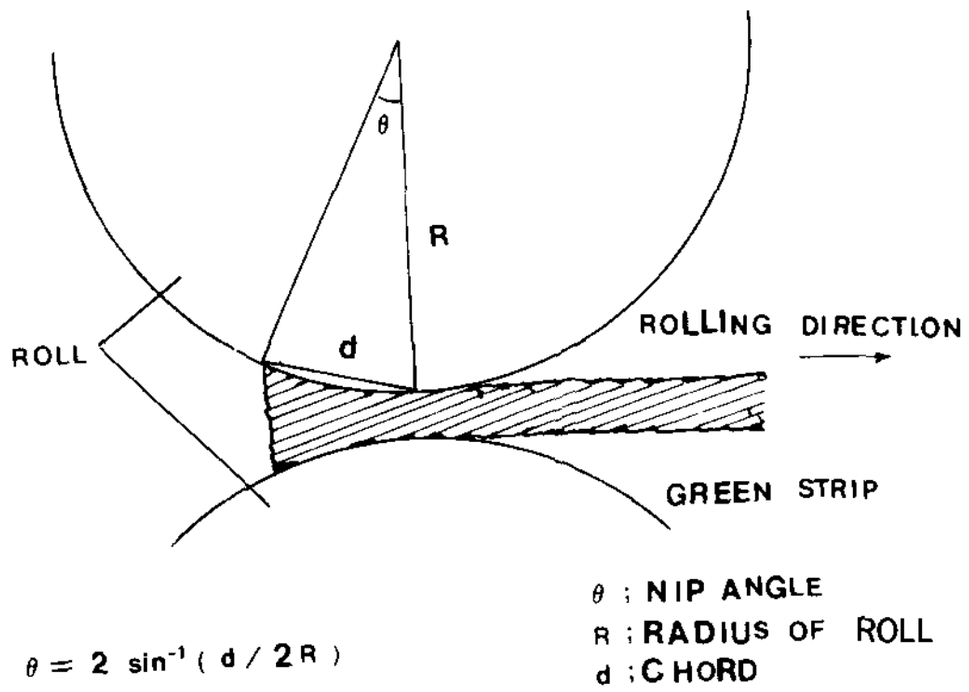


Fig. 1. Schematic representation of measurement of nip angle.

물림각의 측정은 압연 도중 압연롤의 회전을 멈춘 후 부드러운 솔로 입구에 있는 분말은 털어낸 후, 롤을 개방하여 압분판재를 롤로부터 꺼내고, 끝에 남아 있는 분말의 중간 부분으로부터 10회 측정하여 평균치를 구하였다.

2.3 판재의 두께와 밀도

원심분무법에 의해 제조한 합금분말을 미세한 분말(−170+325mesh)과 조대한 분말(−50+170mesh)로 분류하여 각 분말을 cone형태의 mixer에서 20분간 혼합시켰다. 이와 같은 혼합분말이 성형에 미치는 압연 롤간극과 롤속도의 영향을 조사하기 위해 각 조건을 일정하게 하고 롤간극과 롤속도를 각각 변화시키면서 압분판재를 제조하고 이 압연 판재의 두께와 밀도를 측정하였다. 두께는 버어니어 캘리퍼스로 시편의 8곳을 측정하여 평균을 냈고, 밀도는 JISZ 2505에 따라 측정하였다. 이때 증류수 온도는 15℃였고, 파라핀 중량은 약 0.0259g 이었다.

2.4 소결과 경도.

분말외관을 조사하기 위해 ISI-DS130의 SEM을 이용하였다. 이때 시편을 gold coating한 후 관찰하였다. JEOL-8300의 SEM으로 EDX line profile을 조사하였고, 이때 탄소분을 사용하여 시편을 통전하였으며, 전압은 25kV였다.

2×10^{-5}torr의 진공로를 이용하여 200, 300, 400, 그리고 500℃에서 30분간 소결하였다. 이때 승온온도는10℃ /min 이었다.

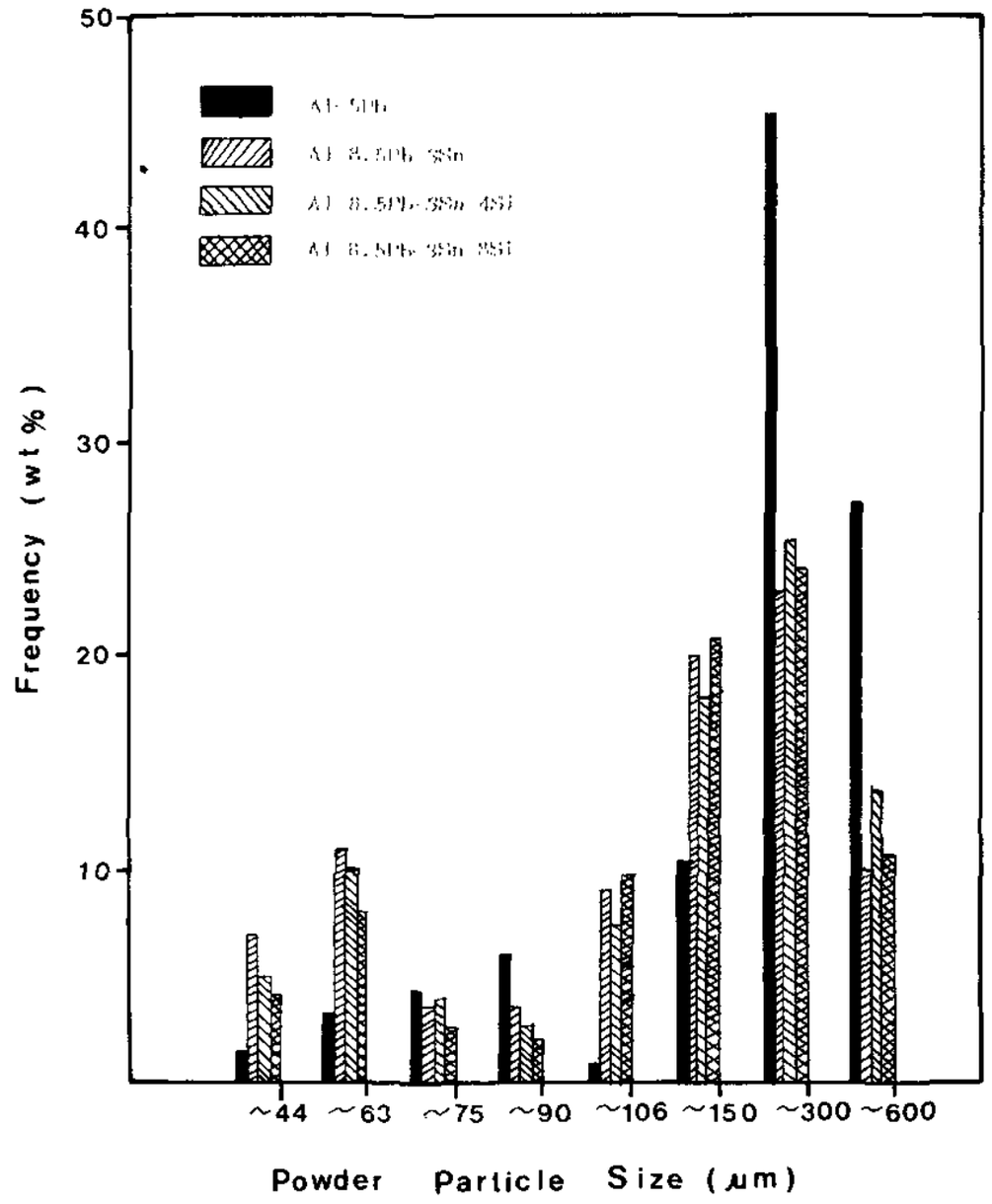


Fig. 2. Powder size distribution of Al-Pb-X alloy powders.

합금분말의 압연판재의 경도는 AKASHI의 미세경도기를 사용하여 측정하였다. 조건은 하중 25g에 10초였다. 각 시편마다 10회를 측정하였으며 최대값과 최소값을 제외하고 평균값으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 입도분포와 겉보기밀도 및 탭밀도

그림 2에서 모든 합금분말 입도분포는 blimode하였다.[7] Al-5wt%Pb의 분말은 38000 r.p.m.에서 제조하였고, Al-8.5wt%Pb−(3wt%Sn, 3wt%Sn-4wt%Si, 3wt%Sn-8wt%Si)는 12000 r.p.m.이 증가된 50000 r.p.m.에서 제조하였기 때문에 170mesh 이하의 조대한 영역에서 peak는 회전수에 관계없이 −50+100mesh에서 나타났으며 170mesh 이상의 미세한 영역에서 peak는 38000 r.p.m.으로 제조한 Al-5wt%Pb분말의 경우 −170+200mesh이었고 , 나머지 Sn과 (또는) Si를 첨가한 분말의 경우 −200+230mesh에서 나타났다.

Table 3. Apparent, tap density and theorical density of Al-Pb-X(Sn,Sn-Si)

분말성분	mesh	겉보기 밀도 (g /㎤)	탭밀도 (g /㎤)	증가분 (%)	이론밀도 (g /㎤)
Al-5wt%Pb	−50+170	0.56	0.75	34	2.81
	−170+325	1.05	1.30	30	
Al-8.5wt%Pb 3wt%Sn4	−50+170	0.75	0.97	29	2.95
	−170+325	1.19	1.48	24	
Al-8.5wt%Pb 3wt%Sn-4.0wt%Si	−59+170	0.61	0.80	31	2.93
	−170+325	1.16	1.43	23	
Al-8.5wt%Pb 3wt%Sn-8wt%Si	−50+170	0.65	0.85	31	2.94
	−170+325	1.19	1.47	24	

미세한 영역에서의 peak는 회전수의 증가로 더욱 미세한 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이것은 냉각속도의 증가로 인한 액적의 미립화가 촉진됨을 나타낸다. 또한 50000 r.p.m.으로 제조한 분말에서도 38000 r.p.m.으로 제조한 분말과 유사하게 분말의 분포가 두개의 peak을 나타내는 bimode 한 형태를 나타냈다. 표 3은 합금 분말의 겉보기 밀도 및 탭밀도와 그에 따른 증가분을 나타냈다. 합금분말을 bimode의 두 peak를 기준으로 합금분말을 조대한 영역의 분말(−50+170mesh)과 미세한 영역의 분말(−170+325mesh)로 분류하여 겉보기 밀도와 탭밀도를 구하였고, 이에 따른 증가분을 구하였다. 겉보기 밀도 측정에서 미세거나 조대한 것에 구별없이 Al-5wt%Pb, Al-8.5wt%Pb−3wt%Sn−4wt%Si, Al-8.5wt%Pb−3wt%Sn−8wt%Si, Al-8.5wt%Pb−3wt%Sn의 순서로, 즉 이론 밀도 크기순으로 증가함을 알 수 있다. 또한 Al-5wt%Pb가 Sn과 Si를 함유한 분말보다 증가분에서 높은 것은 분말입도 차이로 공간채움효과가 컸기 때문이다.

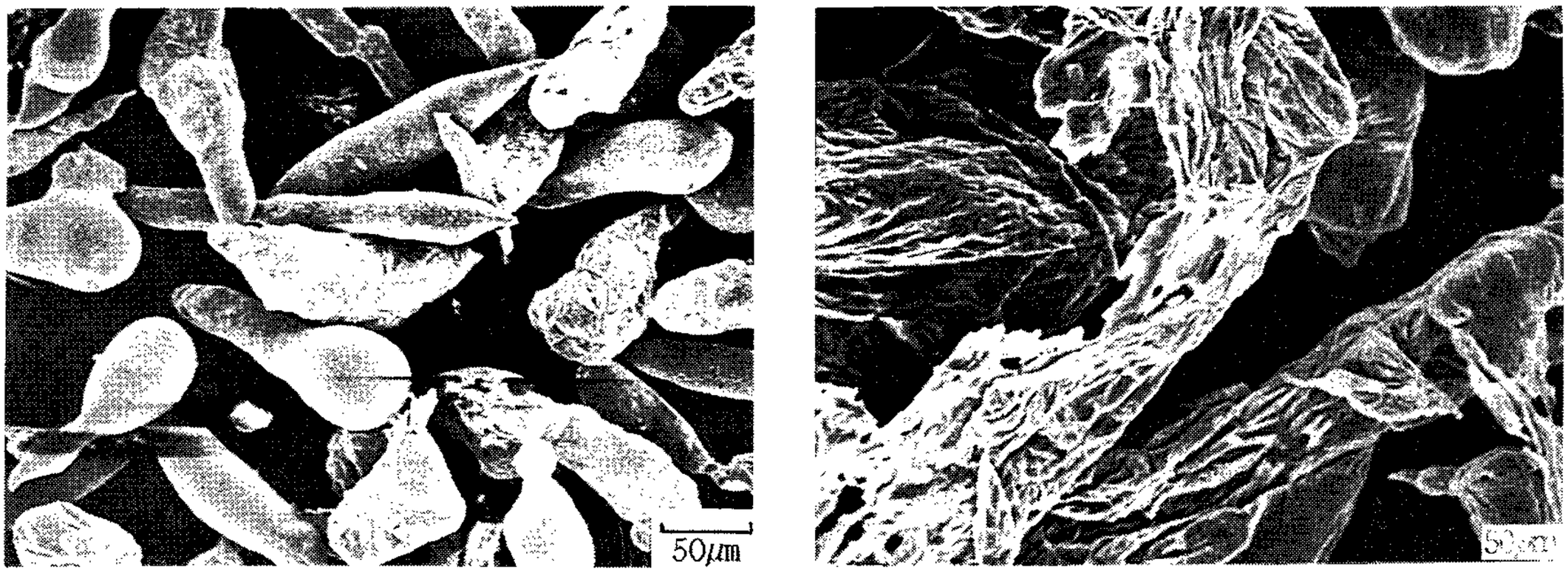
3.2 합금분말의 형태와 물림각

사진 1은 38000 r.p.m.과 50000 r.p.m.의 disk 회전으로부터 제조된 Al-5wt%Pb와 Al-8.5wt%Pb−3wt%Sn−4wt%Si의 외관사진이다. (A)는 Al-5wt%Pb 합금분말사진이며, (B)는 Sn과 Si를 첨가한 합금분말사진이다. 가스분무법[8]에서 나타난 것과 다르게 조대한 분말입자에서 불규칙성이 큰 것은 액적의 응고가 종료될 때까지 소요되는 시간이 길어짐에 따라 점차 두꺼워지는 산화피막에 의한 표면장력의 감소와, 액상상태에서 주변분말과 충돌빈도의 증가 등의 복합적인 요인에 의한 것으로 생각된다. 또한 38000 r.p.m.에서 50000 r.p.m.으로 증가되었음에도 불구하고 분말형태가 같은 입도에서 동일한 형태를 갖고 있는 것으로 보아 회전수가 분말의 형태에 영향을 주지 못한 것으로 생각된다. 그림 3은 압연시 분말의 조성에 따른 물림각의 측정값이다. 미세한분말(Fine)은 −170+325mesh이고 조대한 분말(coarse)은 −50+170mesh이다. Al-5wt%Pb분말의 미세한 것과 조대한 물림각 차이는 2°였고 Al-8.5wt%Pb−3wt%Sn(−4wt%Si, −8wt%Si)는 1° 정도로 조대한 분말이 높은 것으로 나타났다. Al-5wt%Pb와 나머지 분말과의 미세한 분말의 물림각의 차이는 2.7° 정도이고, 조대한 경우는 3.8° 정도 Al-5wt%Pb이 높았다. 즉, 겉보기 밀도와 탭밀도의 증가분과 일치하고 있음을 알수 있다.

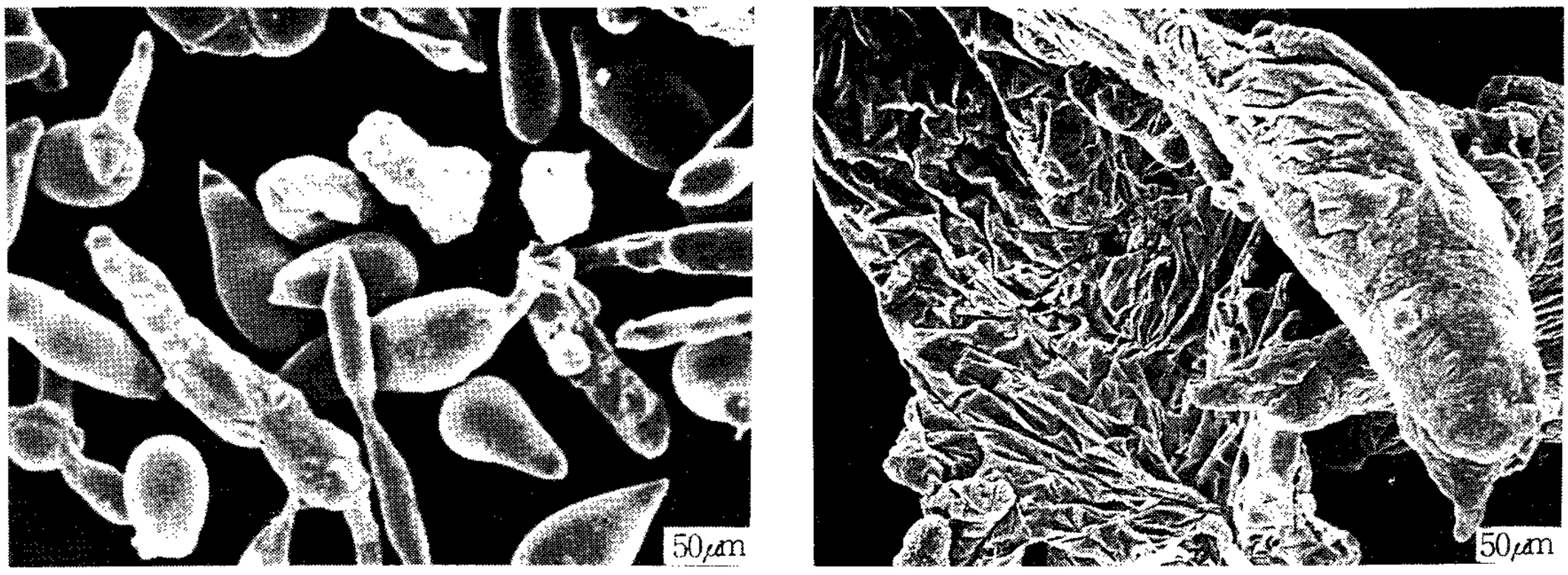
즉, 증가분이 클수록 물림각이 커졌음을 알수 있다.

3.3 압연속도와 롤간극에 따른 두께와 밀도

그림 4,5,6,7은 Al-5wt%Pb와 Al-8.5wt%Pb−3wt%Sn−4wt%Si 합금분말을 사용하여 롤간극과 롤속도에 대한 성형체 밀도와 두께의 변화를 나타낸것이다. 롤간극을 증가시킬때 성형체 밀도는 감소하고 두께는 증가하였고, 롤속도를 증가시킬때 밀도와 두께는 감소 되었는데 이는 순 동 분



(A)



(B)

Photo 1. Morphology of Al-5Pb and Al-8. 5Pb-3Sn-4Si alloy powders
(A) : Al-5Pb(38000 r.p.m.) (B) : Al-8.5Pb-3Sn-4Si(50000 r.p.m.)

말의 압연 경우와 유사하였다.[9] 롤간극과 롤속도를 고정시킬때 Al-5wt%Pb가 Al-8.5wt%Pb－3wt%Sn－4wt%Si보다 밀도는 높고 두께는 작았고, 또한 물림각 측정시 나타난 것과 일치하는 것으로 나타났다. 이것은 성형체의 밀도는 롤 반경과 물림각에 영향[10]을 받기 때문이다. 롤 속도 8 r.p.m. 롤간극 0.8㎜ 이상일때 제조한 시편은 손으로 만지면 분쇄될 정도로 나빴고, 롤속도 4 r.p.m. 롤간극 0.2㎜ 이하일때는 시편제조과정 중 시편 중앙에서 폭방향의 연신으로 중심 분할의 결함이 발생하였다. 가장 이상적인 조건은 롤속도 6 r.p.m. 롤간극 0.4㎜이었다.

3.4 소결거동

사진 2는 as rolled 상태와 소결온도 500℃에서 접합 압연재의 합금 분말에 나타난 기공의 형태의 변화를 나타낸 것이다. (A) 사진은 단지 압연만 한 것으로 순 Al분말 부분의 1 ㎛이하의 미세한 기공이 입자경계에 나타난 것으로 보아 순 Al분말 끼리의 상당히 높은 밀도화가 이루어졌으나 조대한 합금분말 부분에서는 입자가 조대하기 때문에 압연시 불완전하게 packing되는 부분 때문에

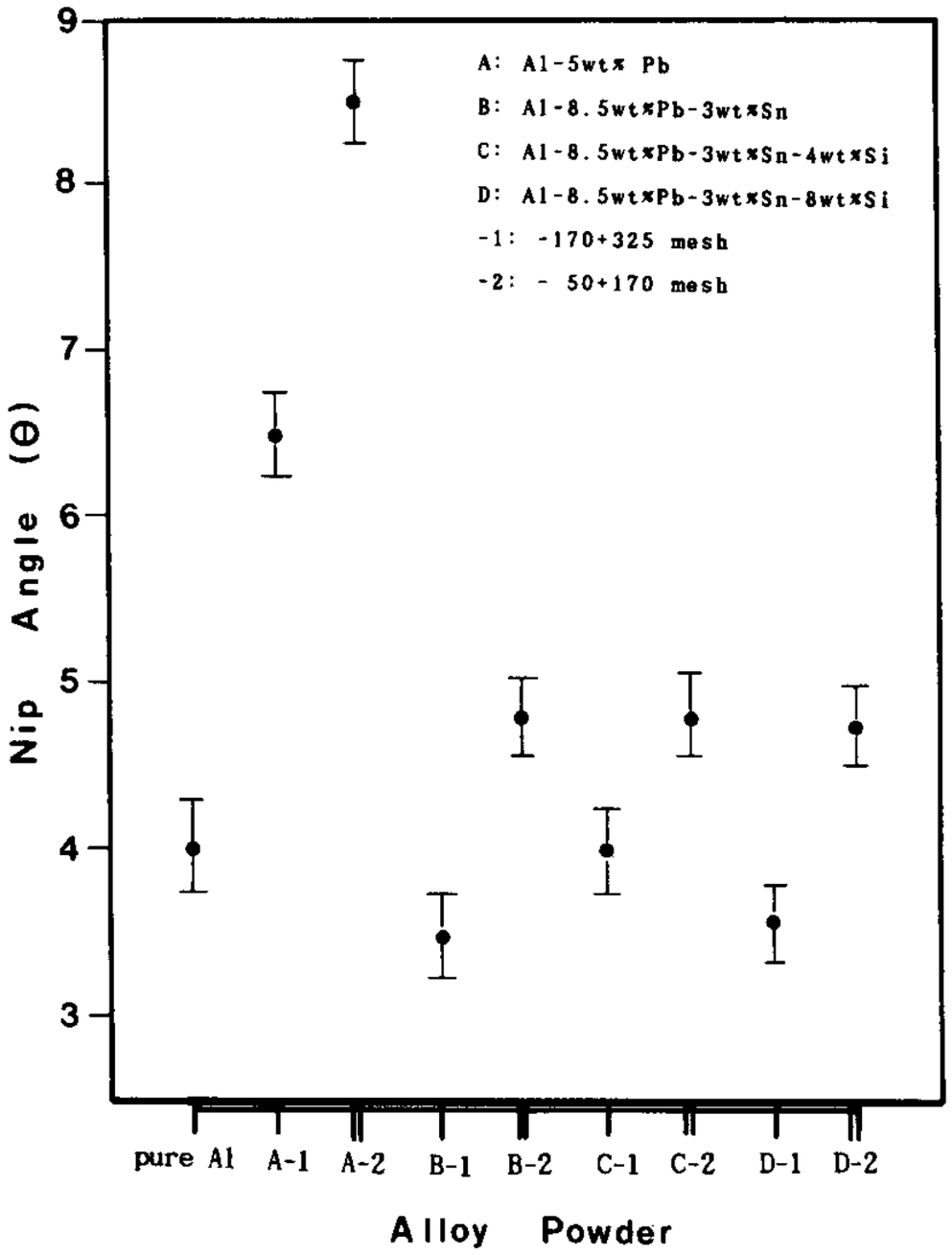


Fig. 3. Nip angle for the powders.

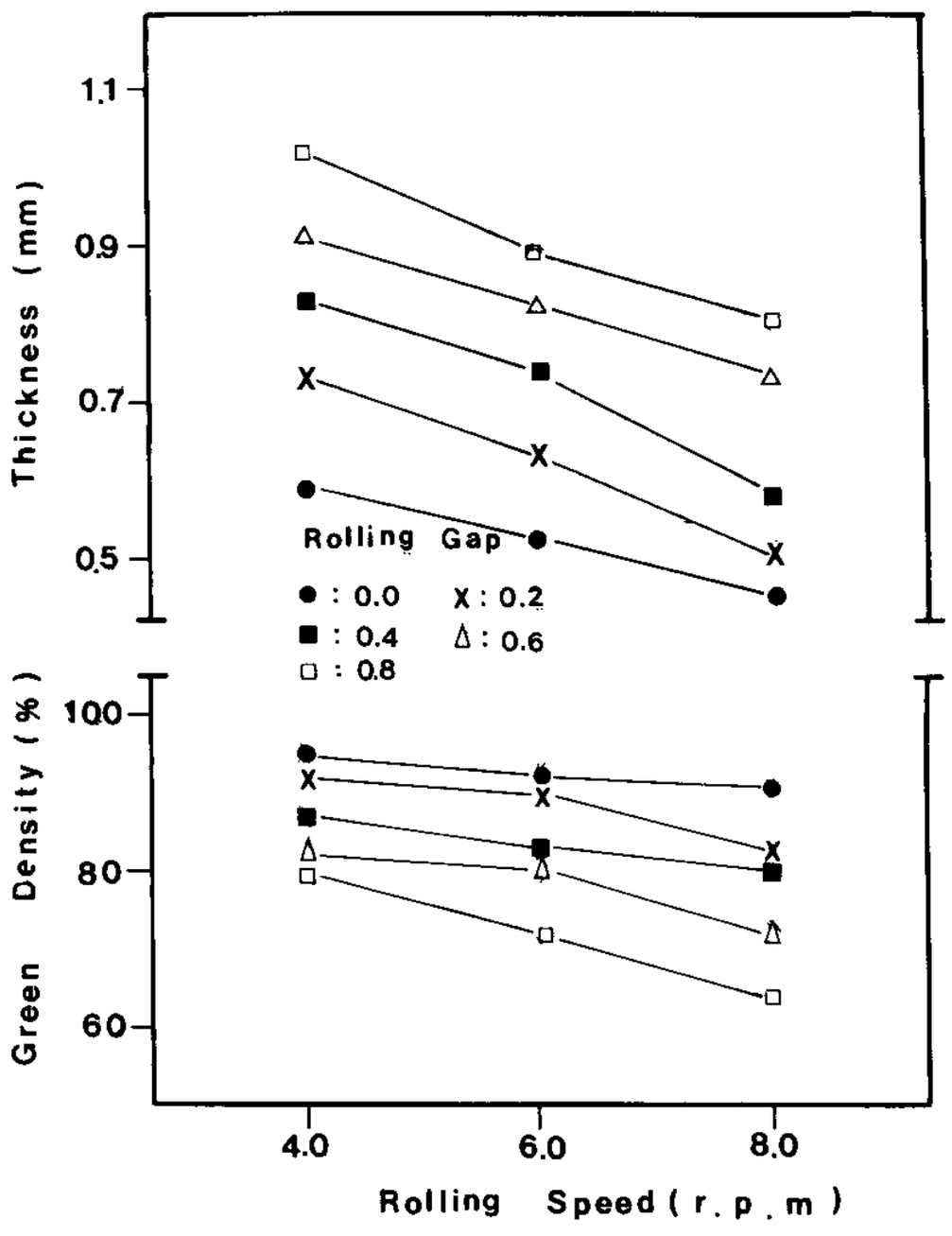


Fig. 5. Effects of rolling speed on green density and thickness of Al-5Pb strip.

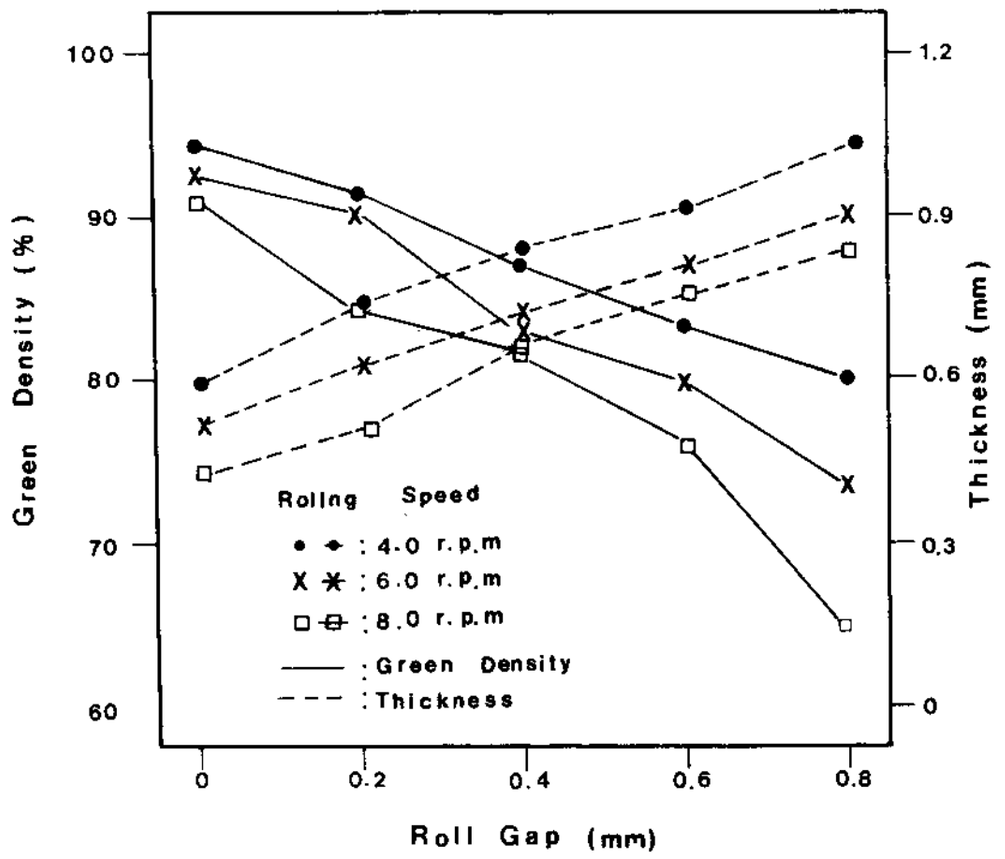


Fig. 4. Effects of roll gap on green density and thickness of Al-5Pb strip.

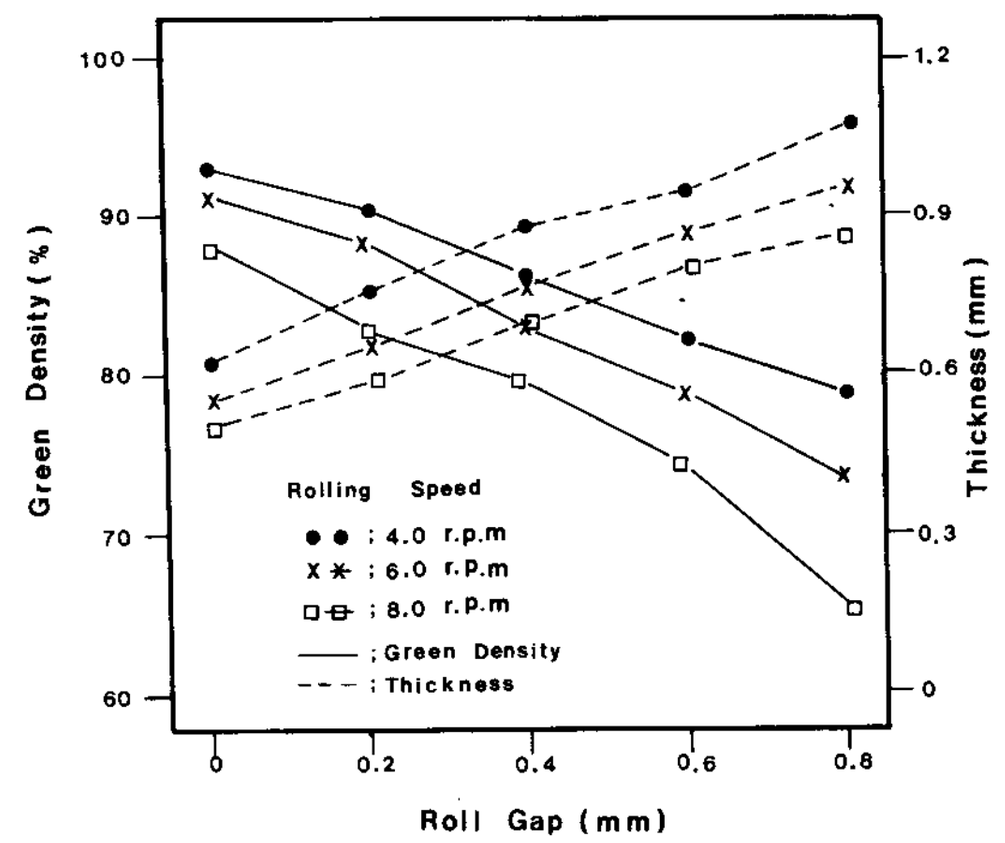


Fig. 6. Effects of roll gap on green density and thickness of Al-8.5Pb-3Sn-4Si strip.

10μm~20μm 정도의 기공들이 입자 경계에 나타나고 또한 입내에도 2μm 되는 기공이 나타나는것으로 보아 밀도화가 낮은 것으로 사료된다. 또한 접합경계면에서도 5μm 되는 기공이 발견되고 있는데 이는 분말과 판재압연에 의해 접합면에 잔류응력, 그리고 Al과 합금분말 입자크기의 상대적 불균일에 의해 나타난 것으로 보여진다. (B) 사진은 소결온도 500℃에서 소결한 것으로 순 Al분말이 입자 경계가 완전히 사라졌으나, 합금분말의 입자경

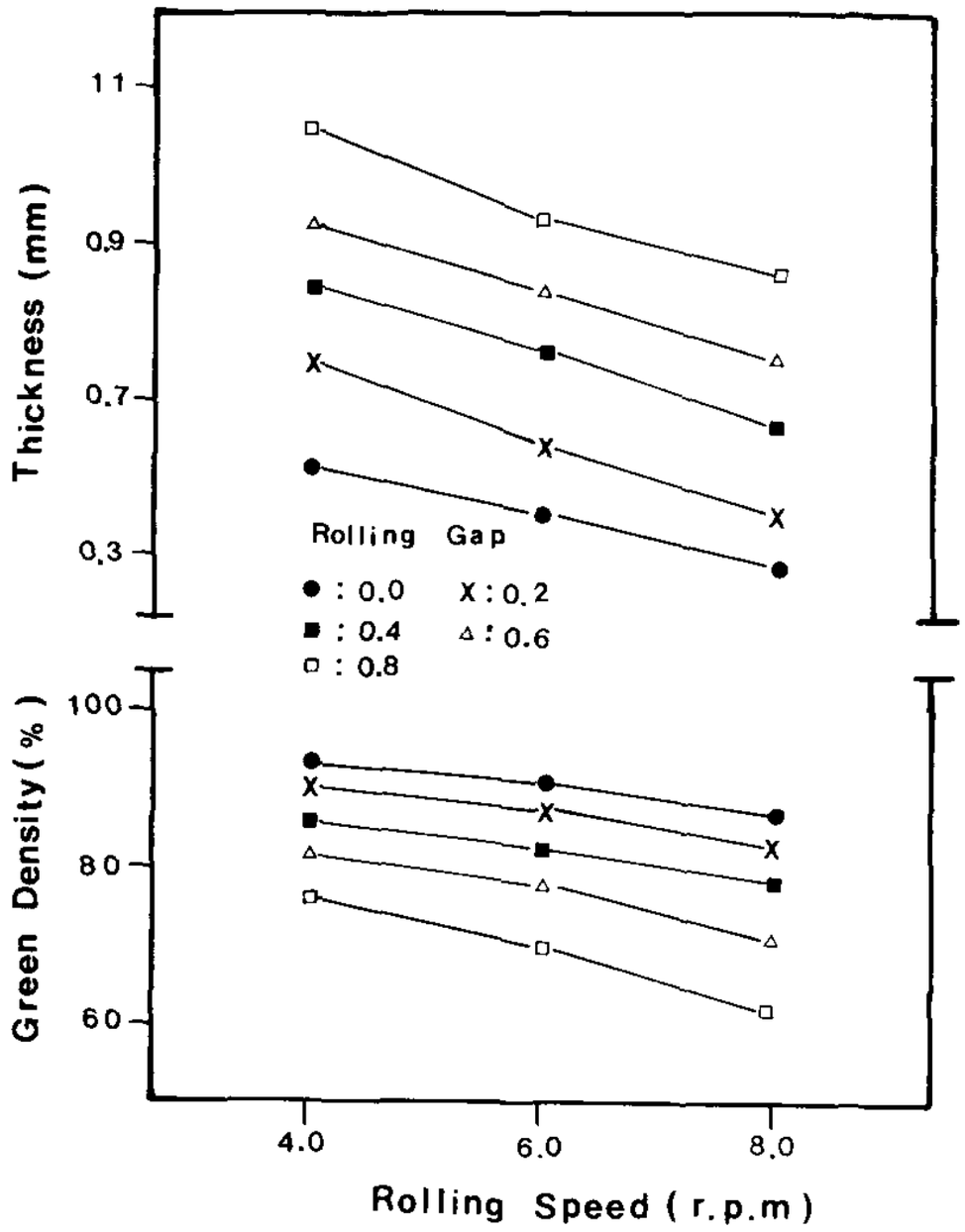
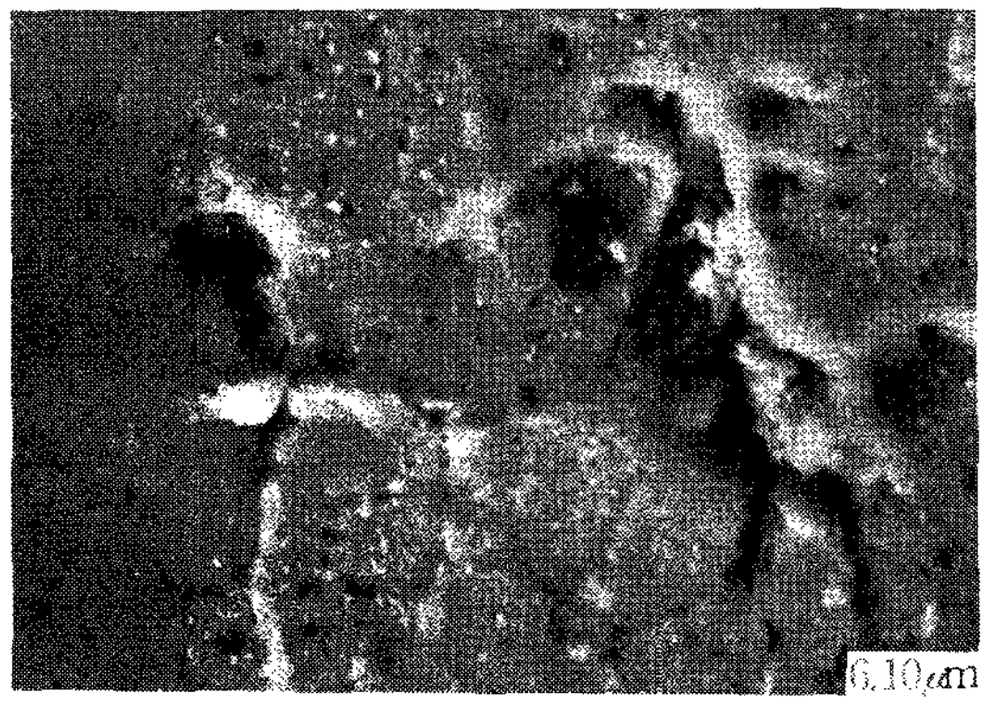
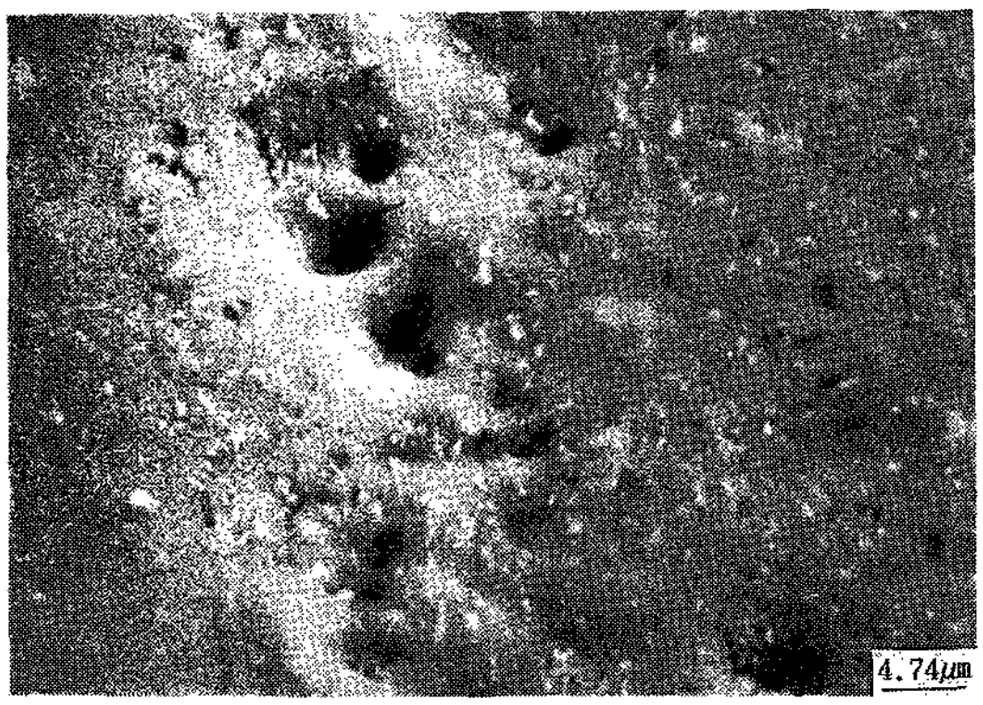


Fig. 7. Effects of rolling speed gap on green density and thickness of Al-8.5Pb-3Sn-4Si strip.



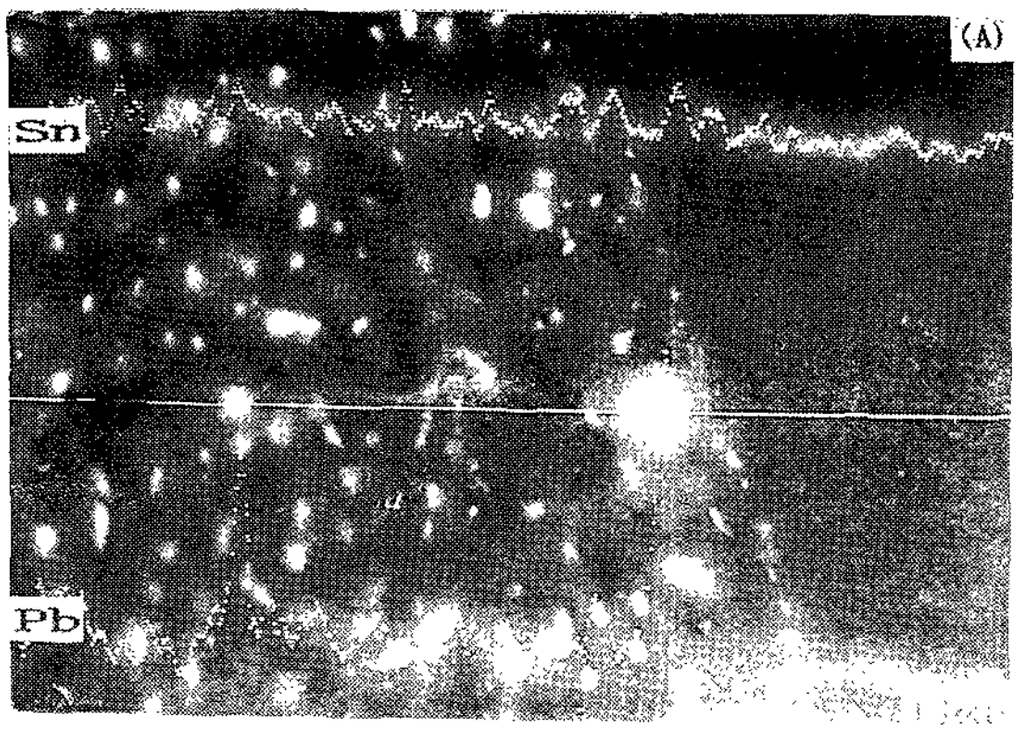
(A)

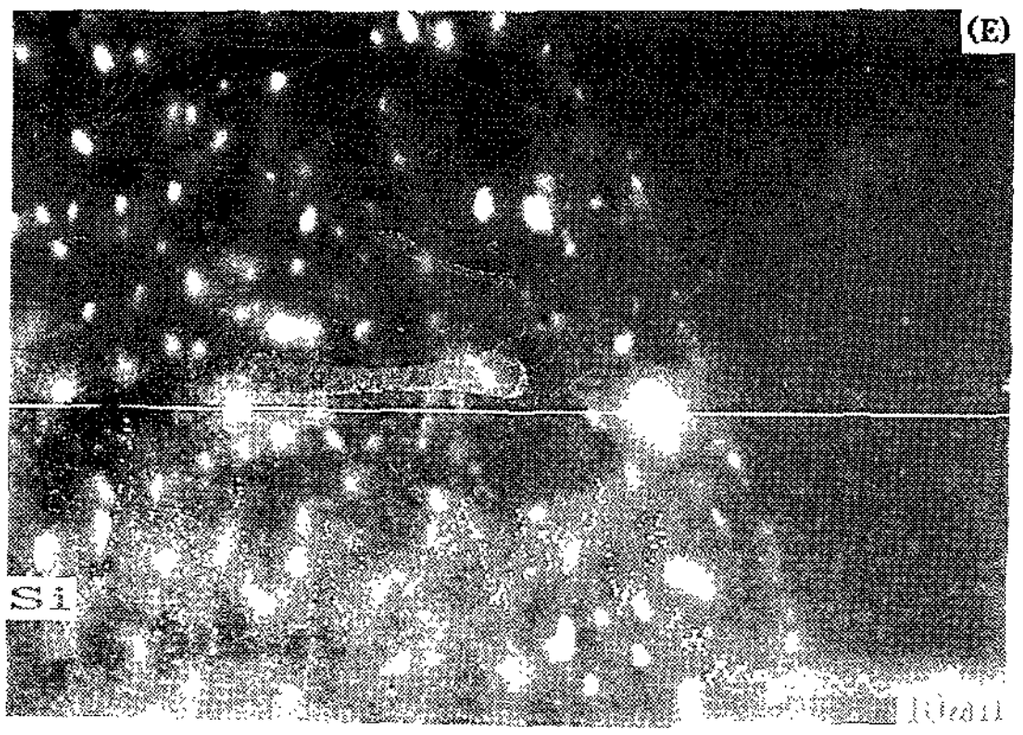


(B)

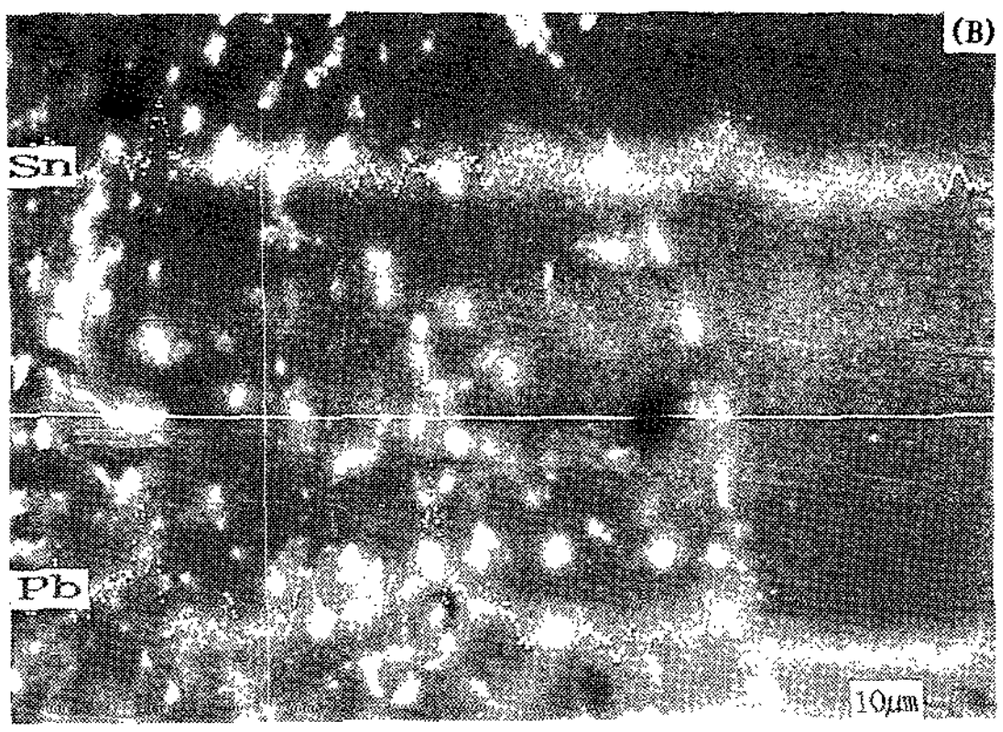
Photo 2. Change of pore pattern
(A) : as rolled
(B) : sintering temp. 500℃

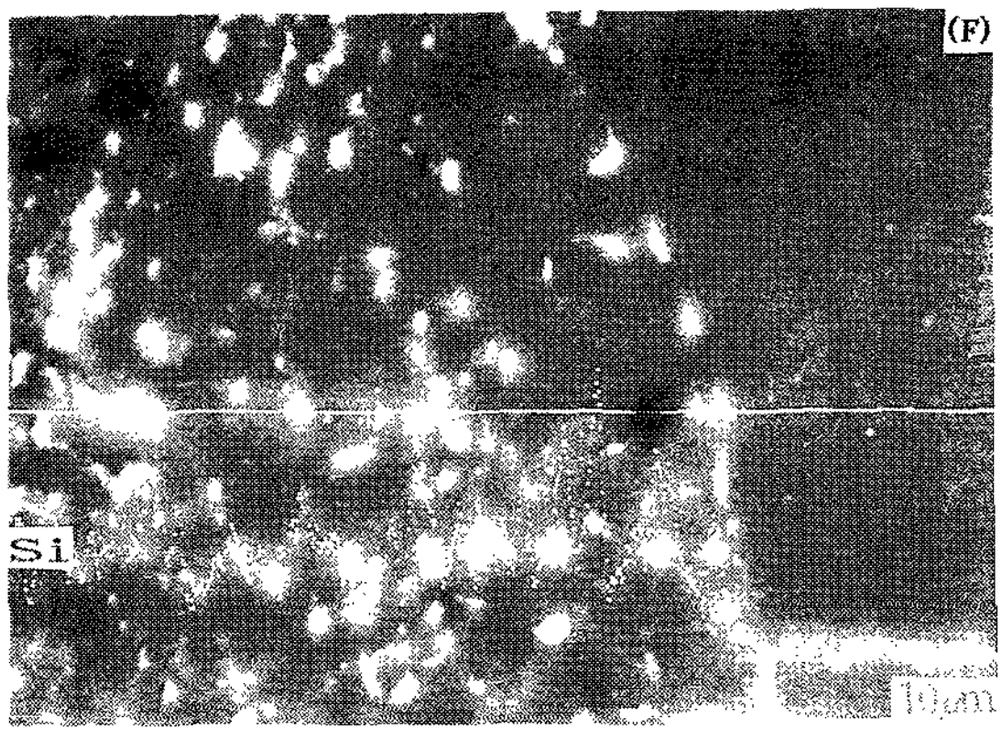
계에서 평균직경이 4㎛정도인 구형의 기공이 나타나고 있다. 이는 500℃되는 고온에서 불규칙한 기공의 표면에너지를 낮추기 위해 압연시 기계적으로 결합되는 부분에서, 확산이 우선적으로 발생되어 원형화 되는 것으로 생각된다. 접합 경계에서는 기공이 완전히 소실되는 것을 볼 수 있다.



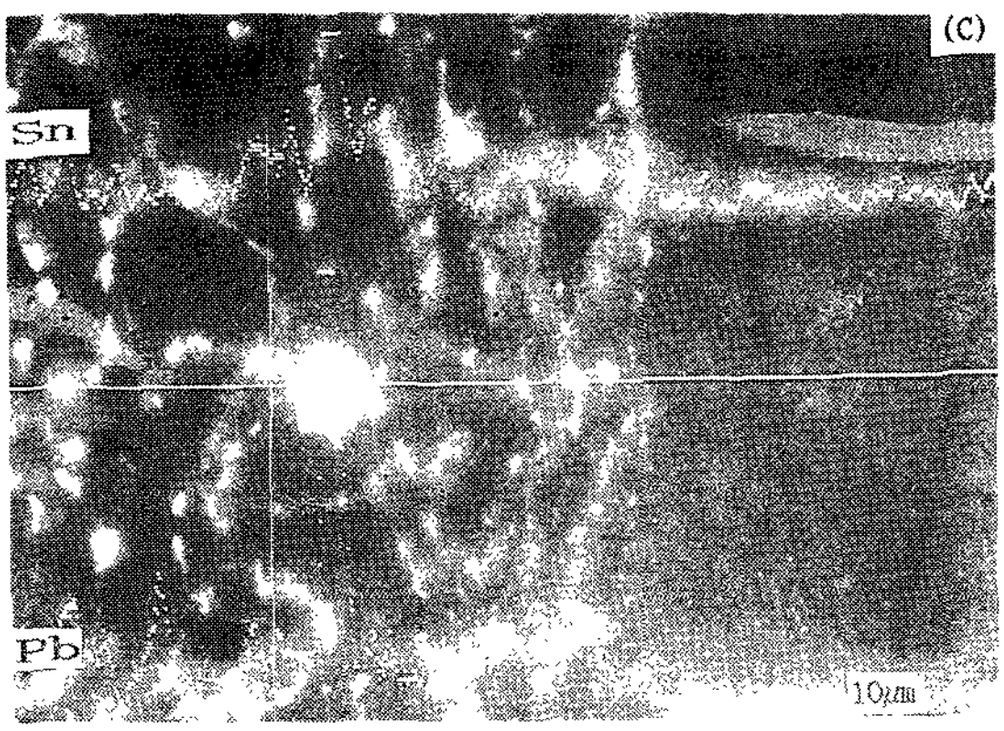


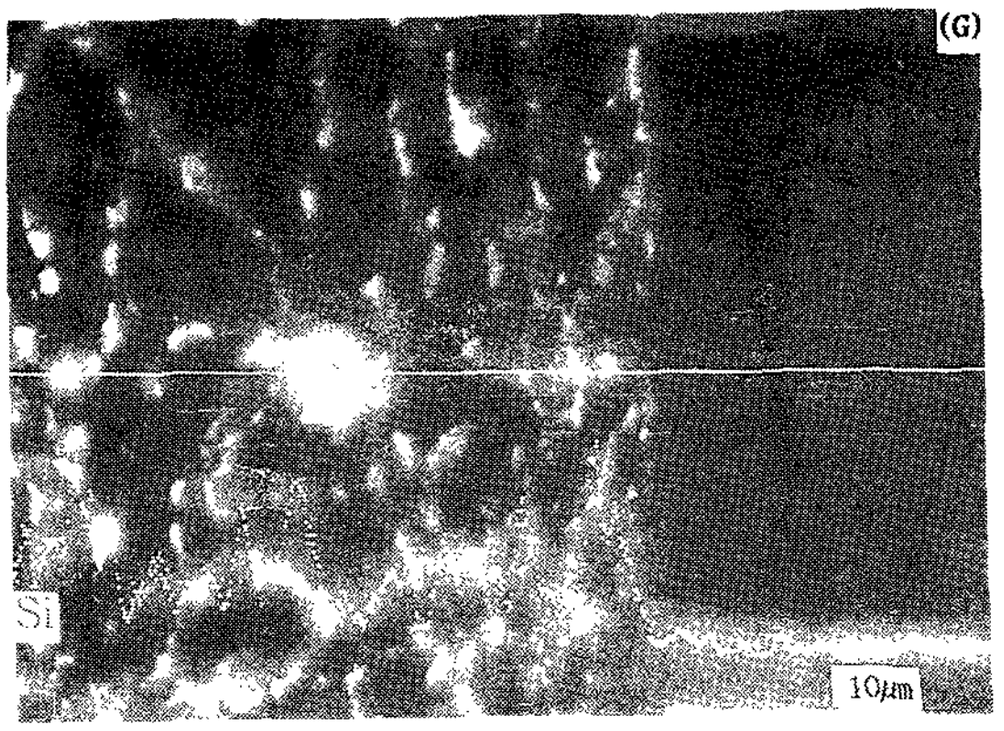
(A.E) : 200℃.



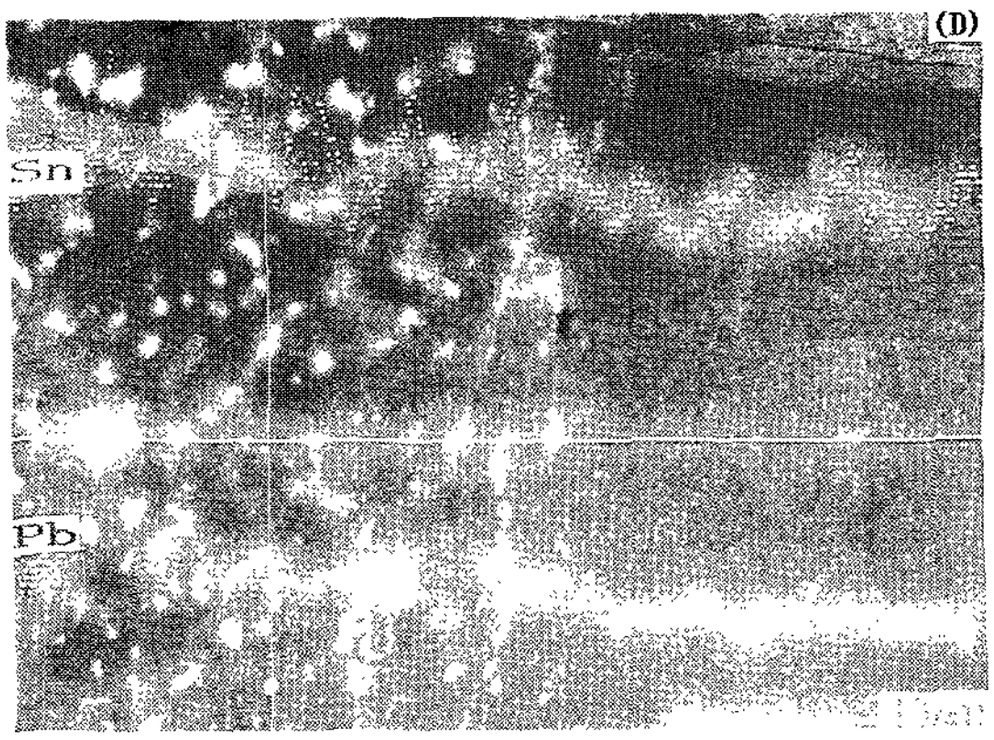


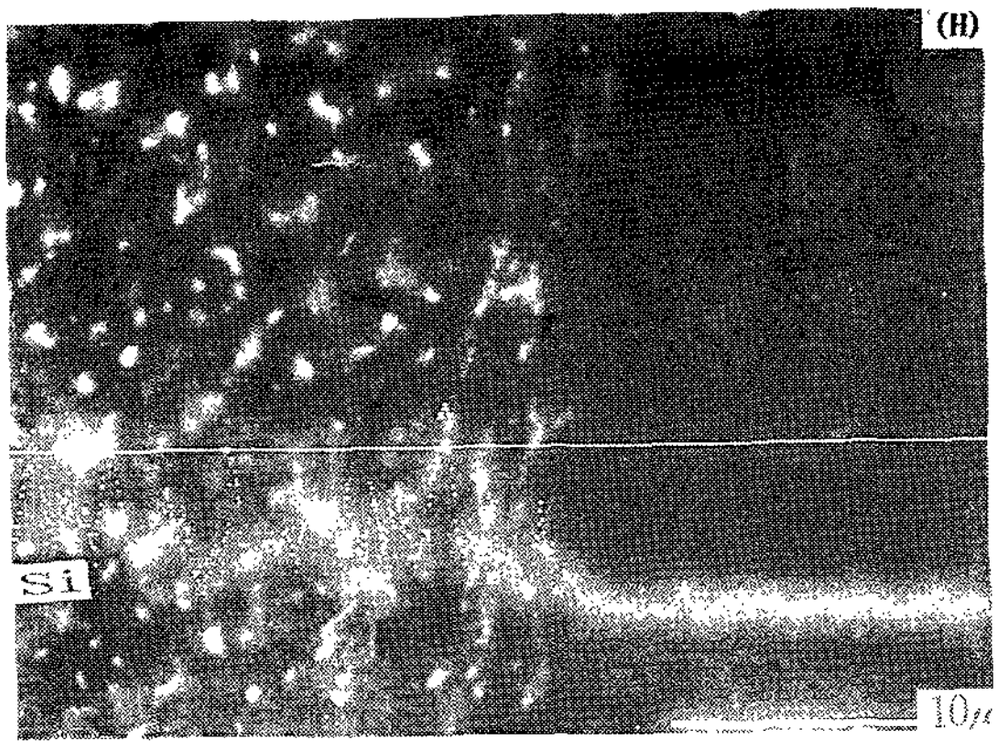
(B.F) : 300℃.





(C.G) : 400℃.





(D.H) : 500℃.

Photo 3. SEM and EDX line profiles for the Al / Al-Pb-Sn-Si interface.

사진 3은 소결온도 200℃～500℃에서 100℃ 간격으로 하였을 때 나타난 Pb, Sn, Si의 EDX line profille 결과이다. Pb와 Sn line profille 결과 200℃에서 spot부근에 Pb 와 Sn의 최대 peak가 같은 양상으로 나타났으나, 300℃ 경우 3㎛되는 spot 부근에서 Sn과 Pb peak가 다르게 나타났다. 즉, Pb peak가 나타나는 곳에서 Sn은 거의 peak가 나타나지 않고 있다. 이는 분말 제조시 용탕내에서 Pb와 Sn의 액상이 분리될 수 있음을 알 수 있다. 400℃ 500℃에서 Sn과 Pb peak가 spot에서 최대로 검출되었다. Si line profile결과 200℃, 300℃, 400℃, 500℃,에서 최대 5㎛ 크기로 편석이 일어난 spot의 주위에 최대의 peak가 나타났다. 이것을 종합해 볼 때 최고 5㎛정도로 국부적 편석이 발생하는 곳에서 Pb와 Sn이 나타났고 Si는 그 주위에 나타났음을 알 수 있다.

3.5 합금분말판재의 경도

그림 8은 압연 후와 소결 후 경도변화를 나타낸 것이다.

경도는 소결온도가 증가함에 따라 감소하고 있다. 이는 압연에 의해 받은 가공경화의 상실, 냉각속도로 인한 입자 미세화의 소멸과 필연적으로 거치는 재결정으로 인한 입자의 조대화, 그리고 제2원소의 국부적 편석이라 여겨진다.

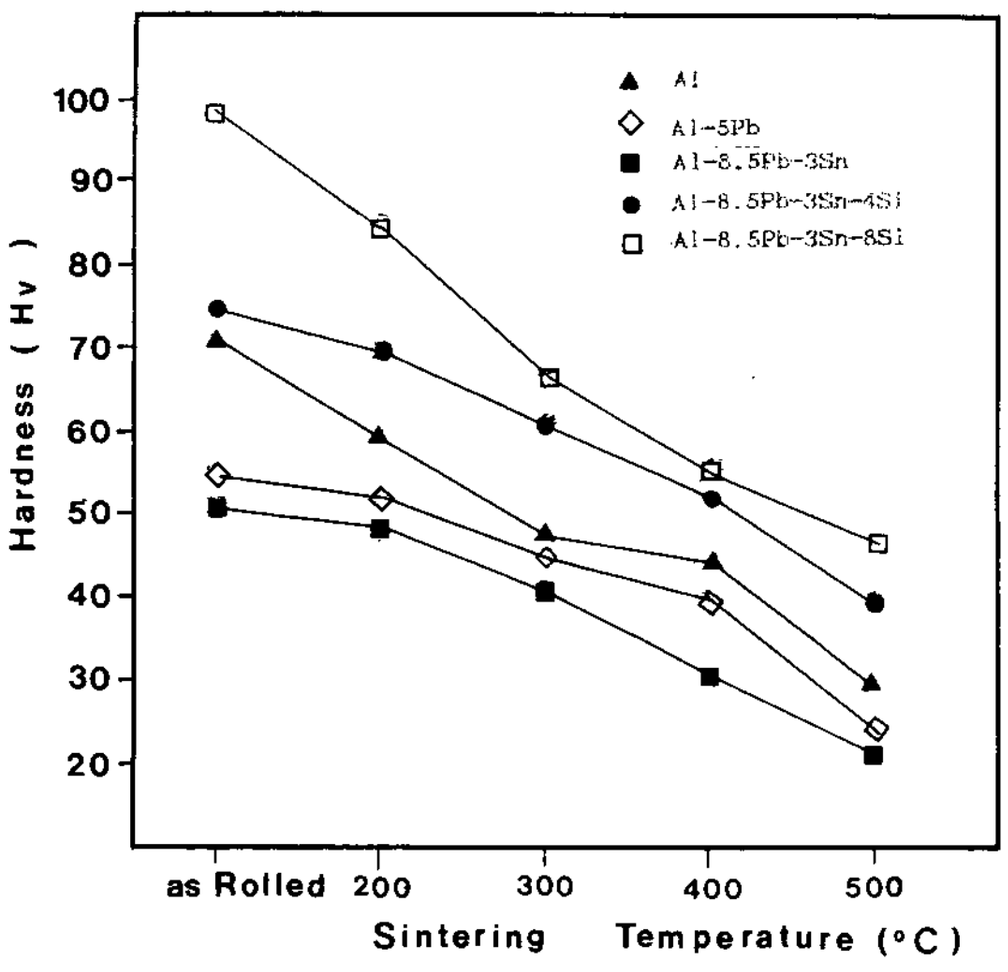


Fig 8. Variation of hardness with sintering temperature

4. 결 론

이상으로 Al－Pb－X(Sn,Sn－Si)분말압연판재 제조와 소결거동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 분말제조시 disk의 회전수를 38000 r.p.m.에서 50000 r.p.m.으로 증가시켜도 분말의 외관은 변하지 않았으나 입도분포에는 미세한 분말 영역 증가의 효과를 나타나게 되었다. 38000 r.p.m.에서 제조한 Al-5wt%Pb 합금분말이 50000 r.p.m.에서 제조한 Al-8.5wt%Pb－3wt%Sn－(4, 8wt%Si)보다 겉보기 밀도와 탭밀도의 증가분에서 5%증가 되었으며, 이로인해 물림각 또한 3°정도 커짐을 알 수 있었다. 그러나 모든 분말에서 탭밀도는 이론밀도의 50%를 넘지 않았다.

2. 합금분말압연시 롤속도를 증가시킬때, 판재의 두께와 밀도는 감소하였고, 롤간극을 증가시킬 때 판재의 두께는 증가하고 밀도는 감소하였으며 롤속도 6 r.p.m., 롤간극 0.4㎜에서 성형성이 우수하였다.

3. 기공은 소결온도 500℃에서 합금분말 부분에서 입자경계 주위에 국부적으로 4㎛크기로 원형화되었다. SEM과 EDX line profile 결과, 소결에 의해 Pb와 Sn이 최대 5㎛크기로 편석되었으며 그 주위에 Si가 존재하였다.

4. 소결온도가 증가함에 따라 경도는 직선적으로 감소하였다.

후 기

본 연구는 1991년도 산학협동재단의 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1) G. C. Pratt, International Metallurgical Review, 18 (1973) 6.
2) Thaddeus B.Massalski., "Binary alliy Phase Diagrams", ASM(1986), vol 1, p147
3) Alan Lawley : Journal of Merals. January 1981, 13－18.

4) 김홍선, 이영근, 이용호 : 대한금속학회지 291 (996).
5) 정병준, 석사 학위 논문(1990), 홍익대학교.
6) G. C. Kuczynski and B.H. Alexander : J. Appl. Phys., 22 (1951) 344-9
7) B. Champayne. R. Angers : Powder Met. Int5. 16(1984) 125.
8) 清水光春 ぼか : 粉體 及ひ 粉末治金 32(1985) 289.
9) M. H. D. Blore, V. Silins, et al : Metals Englineering Quarterly, 6.2 pp.54-60, 1966
10) G. A. Vilnogradov. Yu.N.Semnov : Prokatka Gallicheskikh Porosh, Moskova (1960) 11