

논문

CuZn36 합금의 입자 미세화에 미치는 Zr, B, P 첨가의 영향

金政根*, 李東雨**

Effects of Zr, B and P Additions the Grain Refinement of CuZn36 Alloys.

Chung-Keun Kim* and Dong-Woo Lee**

Abstract

It has been known that the grain refinement of Cu base alloys greatly improved mechanical properties, castability, workability and hot shortness resistance etc.

In this study CuZr50, CuP7, CuFe7, CuMg10 binary alloys were added as grain refiners in CuZn36 alloy. The alloys melted in vacuum and controlled in mixed gas conditions and casted at 1050°C. Zr-P-X compund has significantly grain refined but oxygen has been found detrimental to grain refinement. In the case of Zr/B ratio below 4, B acted as grain growth element in this alloy.

1. 서론

CuZn36-합금은 α상으로 구성되며 입간경계에 약간의 β상 석출을 동반한다. 이 합금의 입자 형태는 조대한 등축 및 주상정을 나타내며, 이는 용탕 주입온도에 따라 미세 화될수도 있으나, 이러한 방법은 다량의 용탕을 다루는 생산현장에 있어서는 많은 문제점을 내포하고 있다.

재결정화 처리가 불가능한 주물에 있어서 응고시 형성된 조대한 결정입자형은 열처리 등에 의해 원하는 미세한 결정입자형으로 변형할 수 없다. 아울러 주조합금에 요구되는 성질인 강도, 주조성, 가공성 그리고 고온취성에 대한 저항력을 향상시키기 위해서는 입자 미세화가 필수적이다.

Cu-합금의 입자 미세화는 일반적으로 극소량의 첨가물에 의해 이루어지며, 이 첨가물은 용탕 내에서 응고전 혹은 응고시 특정한 화합물을 형성하며, 이것이 결정핵으로 작용하거나, 혹은 입자 성장을 저지함으로써 입자 미세화를 이룬다고 알려져 있다.¹⁻⁶⁾

그러나 입자 미세화의 정확한 메카니즘의 규명

은 현재까지 불확실하며, 격자구조, 형성 엔탈피 등을 이용한 일반적인 해석만이 가능하다. 더우기 입자 미세화 효과는 용탕분위기와 용탕내의 불순물에 민감한 반응을 나타내므로 이에 대한 기본적인 조사가 필요하다. 따라서 본 실험에서는 용해 분위기에 따른 상이한 입자 미세화 효과를 조사하는 B와 실험에서 사용된 이원 미립첨가물과의 상관 관계를 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시료서는 CuZn36-합금이었으며, 그 조성은 35.51wt% Zn과 <0.5wt% Pb, Sn, Mn, Sb, Bi, Al, Mg, S, Cr, Cd, Se, Ag, Ti, Co, Fe 그리고 0.01wt% Ni를 함유한다. 미립 첨가물로서는 0.04wt% Zr, 0.01wt% P, 0.01wt% Fe, 0.01wt% Mg 등으로 각각의 이원합금(700 mm bar)로 조정 되었다.

또한 저항로를 이용하여 대기중에서 불순물로 첨가된 B의 입자 미세화에 끼치는 영향을 고찰하였다.

*한국기술교육대학 산업기계공학과(Dept. of Mechanical Engineering for Industry, Korea Institute of Technology and Education)

**독일 베를린공대 금속재료연구소(Metallkunde Institut, TU Berlin, Germany)

실험에 사용된 시료의 무게는 220g 이었으며, 1050°C에서 주형에 주입하여 응고입형에 미치는 용탕 주입온도의 영향을 배제하였으며, 용해 분위기에 따른 상이한 입자 미세화 효과를 조사하기 위하여 용탕의 균일화를 목적으로 5분간 유지한 후 미립첨가물은 구리박막으로 싸서 용탕에 첨가하였고, 첨가물 주입후 동일온도에서 5분에서 최고 180분간 유지 되었다.

3. 실험결과 및 고찰

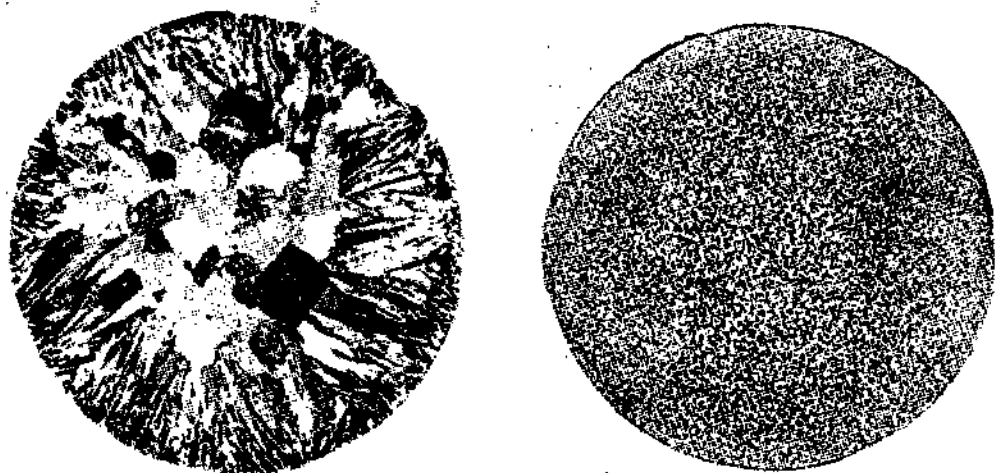
3.1 미립 첨가물의 입자 미세화 효과

CuZn36-합금에 미립첨가물(0.04Zr+0.01P+0.01Fe+0.01Mg)이 첨가 됨으로서 주조조직은 현저한 입자 미세화 효과를 보였다. 조대한 등축상정과 주상정은 100% 미세한 등축상정(약70 μ m)으로 바뀌었다(photo 1참조).

생성 엔탈피⁷⁾라는 관점에서 볼때에 첨가원소중 Zr과 P는 용탕내에서 가장 안정한 화합물을 이룰 것으로 추측된다. 반면에 Zr과 Mg는 화합물을 이룰수가 없을것이다. 따라서 용탕내에서 Zr-P(-X)의 화합물이 형성될것이며, 이때 Mg³⁾는 S와 화합함으로써 Zr과 S의 반응을 최소화 할것이다. Table 1⁷⁾은 Zr과 상대원소에 관한 액상에서의 생성 엔탈피를 나타낸것인데 여기서 interface는 미세 및 조대입자사이의 계면이며, X내에서 H(Zr)는 무한희석용액X(Ni, Sn 등)내에서 Zr-X화합물의 생성엔탈피(즉 X내에서 극소량의 Zr), H^M(Zr-X)는 몰당 생성엔탈피를 각각 나

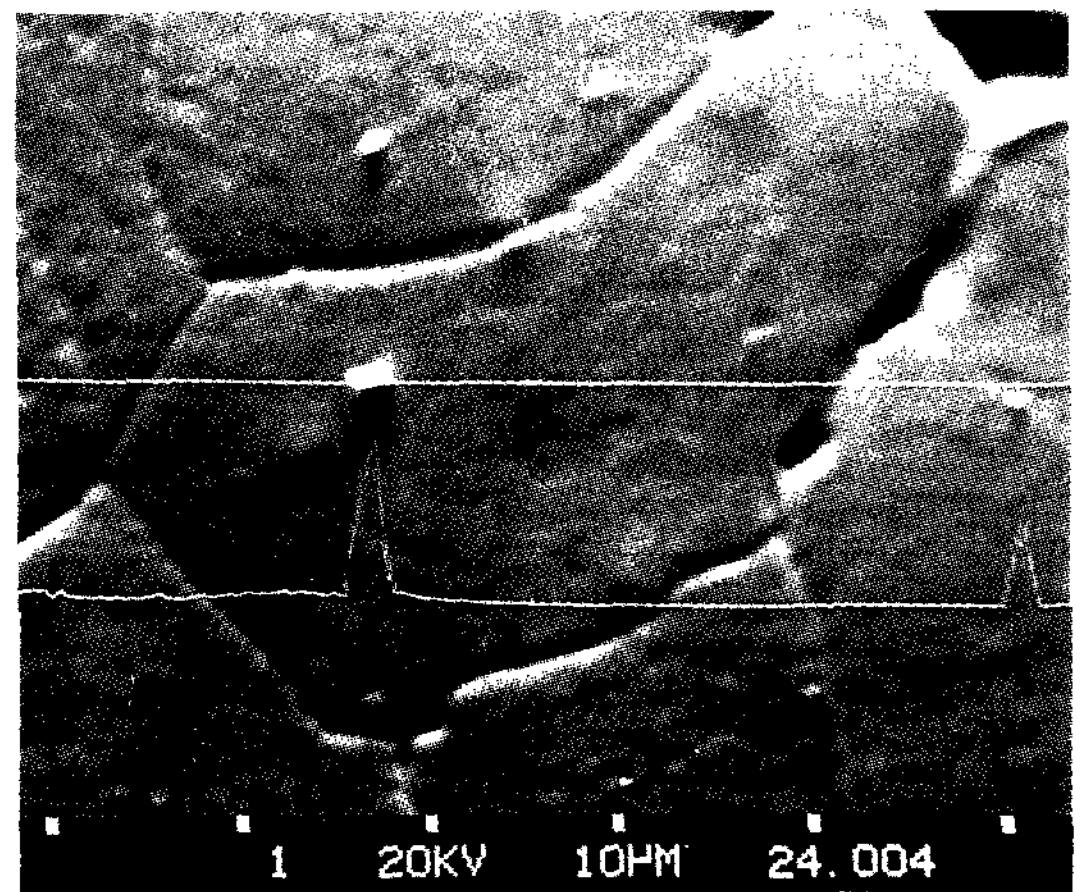
Table 1. Mixed enthalpy of the Zr-X compound in melt(KJ /Mol)

X	Interface H (Zr) in (X)	H ^M (Zr-X)	Interface H (X) in (Zr)
P	- 92	- 381
B	- 43	- 165
N	- 35	- 351
Ni	- 154	- 35	- 126
Sn	- 74	- 21	- 101
Fe	- 74	- 17	- 62
Zn	- 61	- 15	- 58
Cu	- 40	- 9	- 33
Mg	+ 59	+ 16	+ 67

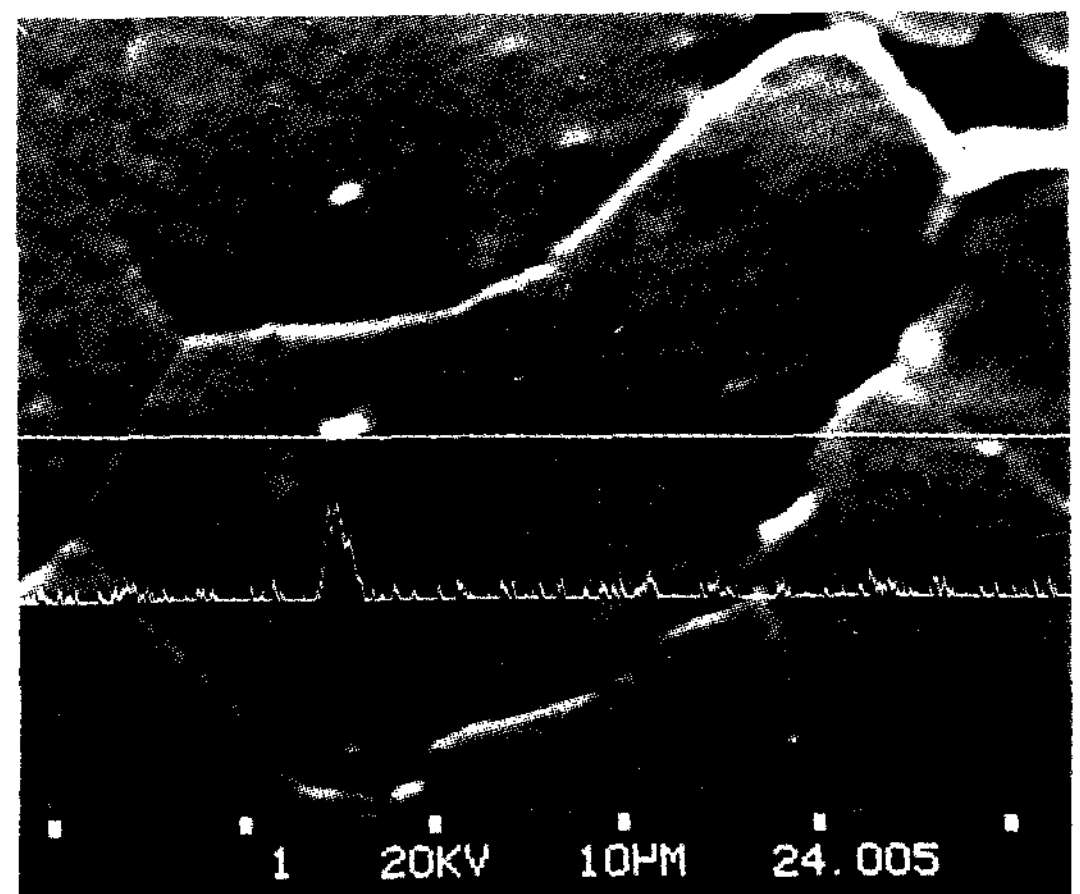


(a) As cast (b) Grain refiner addition

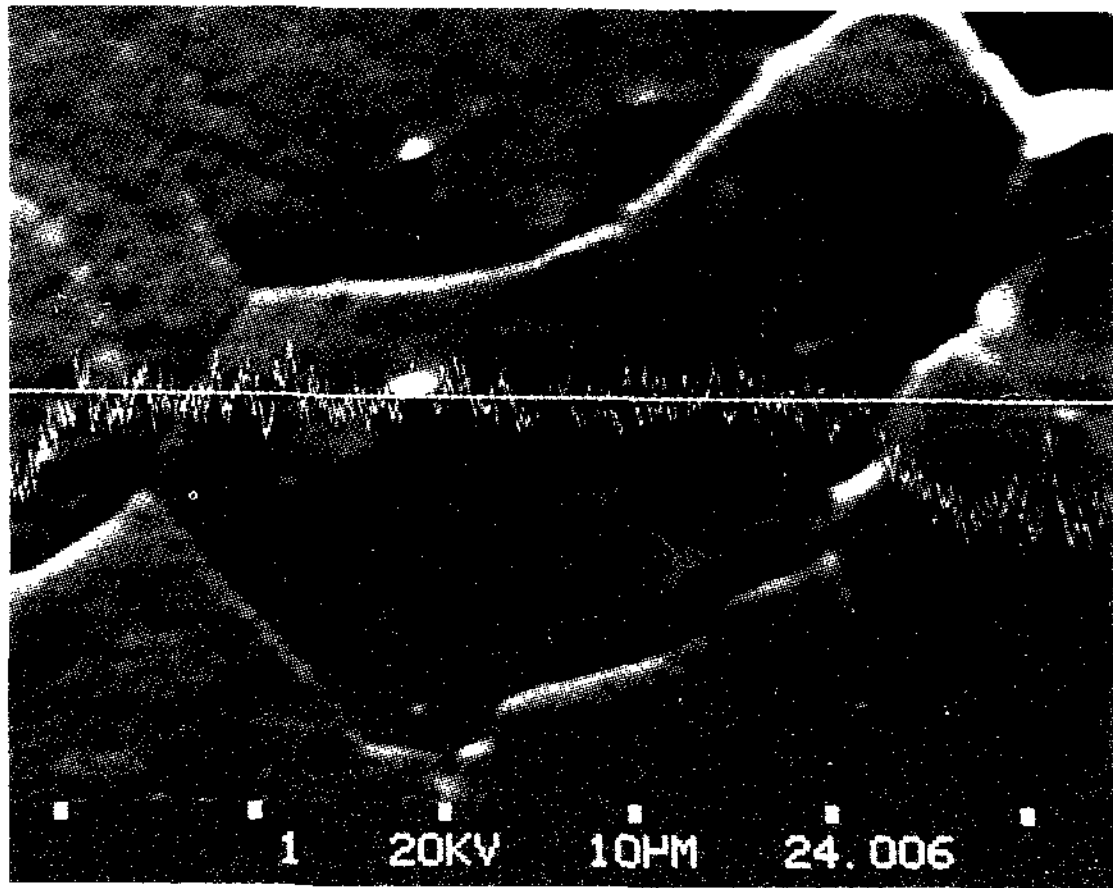
Photo 1. Effects of the alloying elements additions of the grain refinement (Atmospheric condition, casting temp. : 1050°C, melt homogenizing time : 5min, melt holding time : 5min. ,m = 1 : 1)



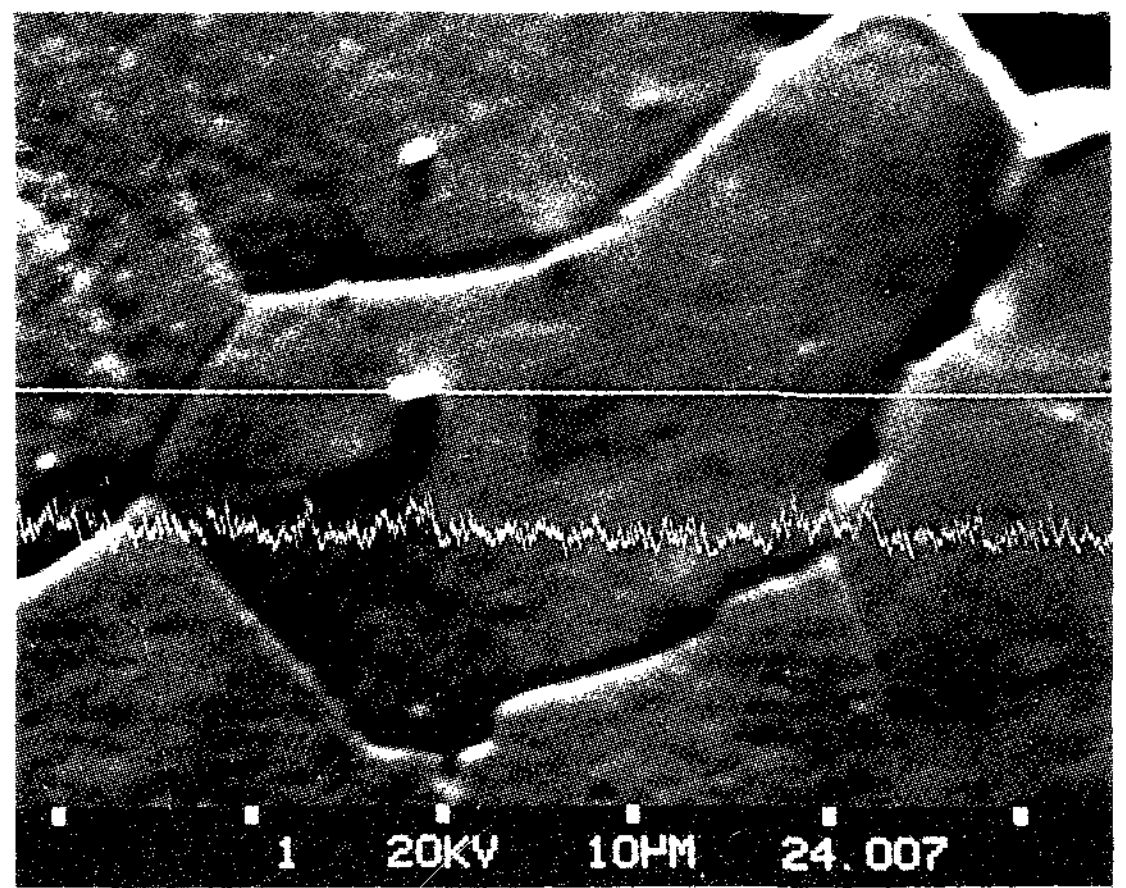
(a) Linescan Zr



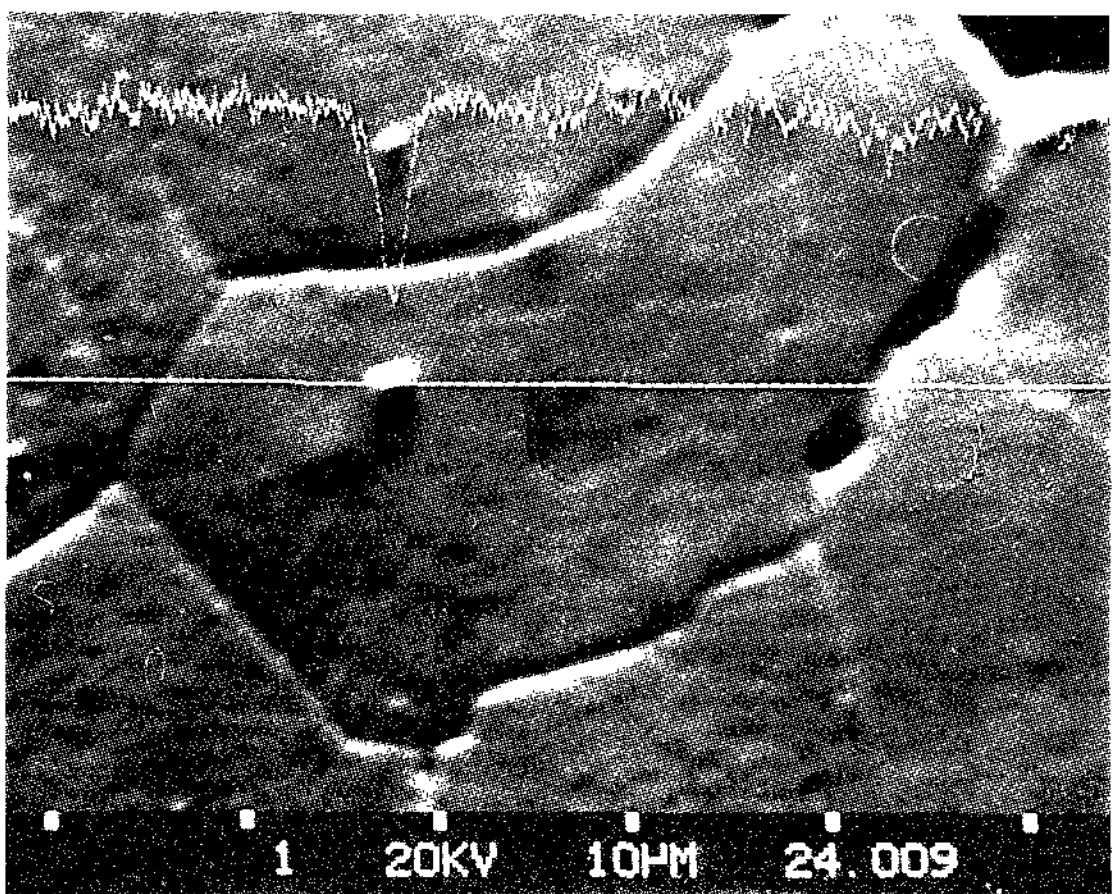
(b) Linescan S



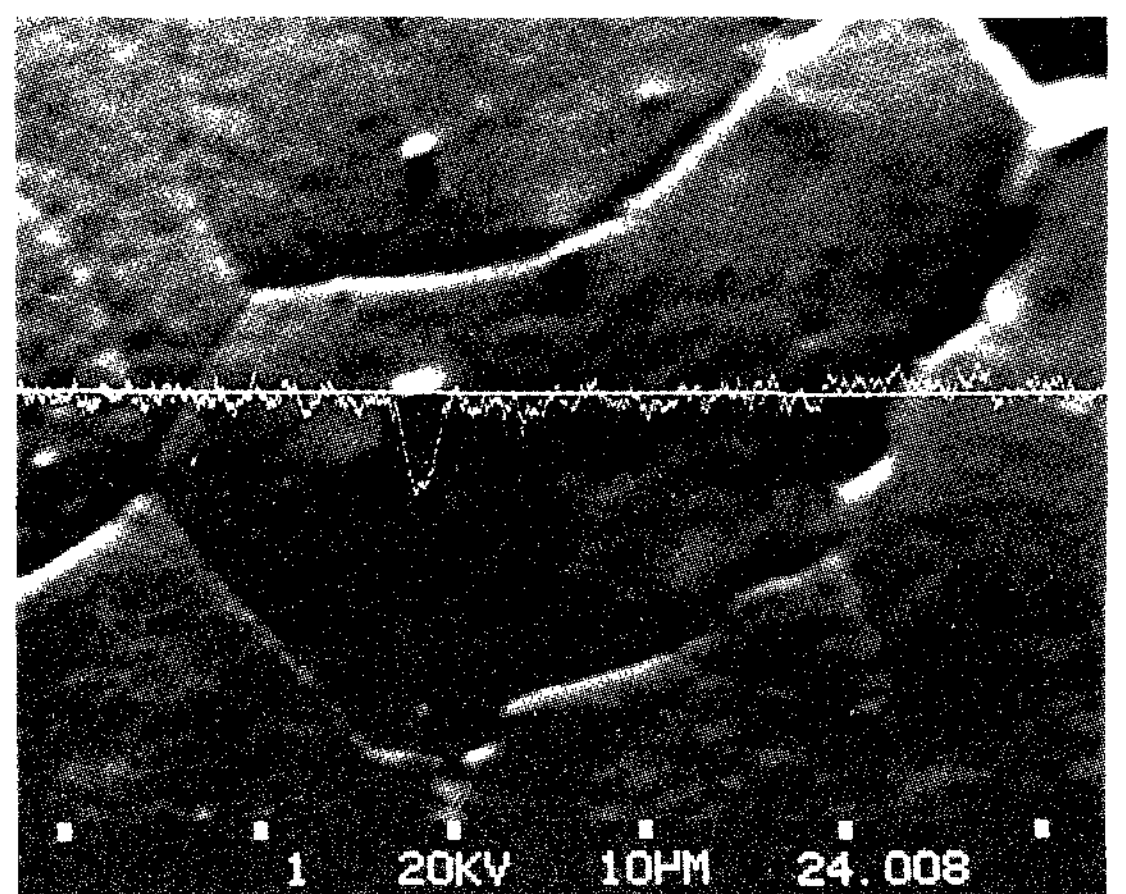
(c) Linescan Fe



(d) Linescan Mg



(e) Linescan Cu



(f) Linescan Zn

Photo 2. Grain refined CuZn36 - alloy analyzed by SEM

타낸 것이다.

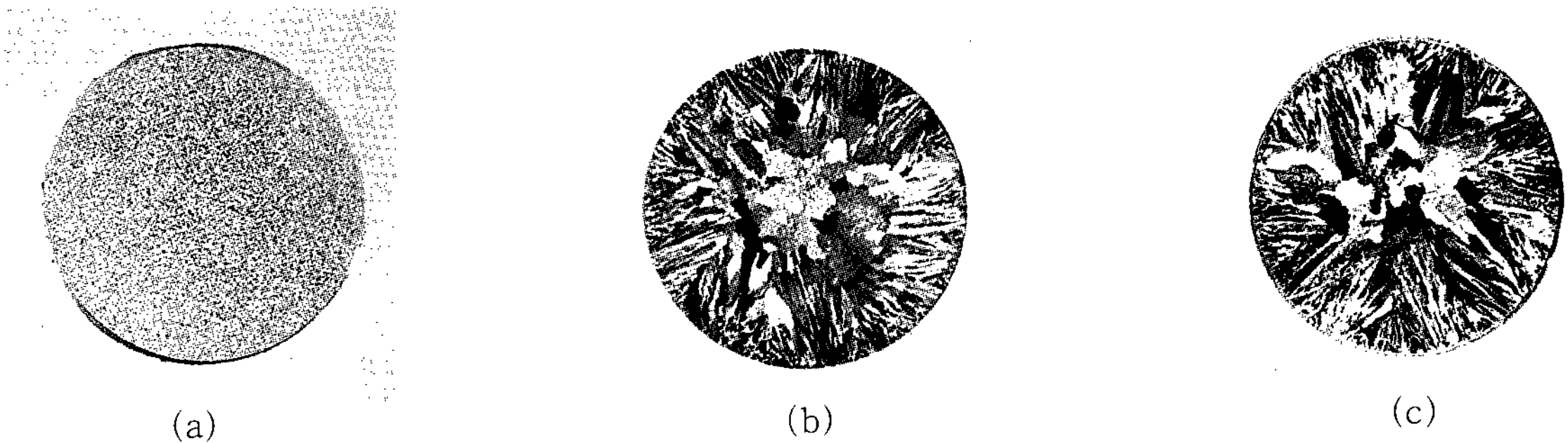
SEM으로서 이원합금 첨가물에 의한 입자 미세화된 조직을 조사해본 결과(Photo 2), 입내에서 약 1 μ m 크기의 개재물을 볼수 있었다. 이는 응고시 결정핵으로 혹은 입자성장을 억제하는 작용을 했을 것이다. EDXS(Photo 2)에서 볼수 있듯이, 개재물내에서 Zr과 S의 존재를 확인할수 있으며, 반대로 Mg와 Fe는 기지상에 용해 되었다. 합금원소인 Cu와 Zn은 전혀 내포되지 않았다. 석출물이 미세하므로 또한 P의 K α 선 Cu의 K α 선과 밀접하기 때문에 SEM에 의한 P의 존재 유무는 불확실 하였으나, 과거의 EPMA 조사^{4,8)}에서 확인된바 있다.

3.2 용해 분위기와 입자 미세화

모든 용해 분위기하에서 미립 첨가물 주입후 용해 지속시간이 증가함에 따라 입자가 조대해짐을 알수있다. 특히 산소에 의해 입자 미세화 효과가 현저하게 나빠짐을 볼수있다. 다량의 산소 분위기 (80%O₂+20% Ar)하에서는 전혀 효과가 나타나지 않았다. 이는 산화에 의한 미립 첨가물의 스킨화에 기인한것으로 판단 된다.

질소와 아르곤 분위기에서는 최고 30분동안 미세 균일상을 나타내었다. 입자 미세화에 있어서 질소는 약간의 부정적인 면을 보였다.(Table 2).

Photo 3-4, Table 2는 각각의 용해 분위기하에서 미립 첨가물 주입후 용해 지속시간에 따른



conditions { (a) : 20%O₂ + 80%Ar(melt holding time 5min).
 (b) : 20%O₂ + 80%Ar(melt holding time 15min).
 (c) : 20%O₂ + 80%Ar(melt holding time 5min).

Photo 3. Effects of the grain refinement under the conditions
 (Casting temp. : 1050°C, melt homogenizing time : 5min)

Table 2. Relations Between melting conditions and grain refining effects.

Grain Refiners* (Wt%)	Melting Conditions (Vol.%)	Melt Holding Time (Min.)	Grain Dia. (μm)	Equiaxed Ratio (%)	
0.04 Zr 0.01 P 0.01 Fe 0.01 Mg	20% O ₂ 80% Ar	5	66	100	
		15	2308	24.2	
		30	2308	20.8	
	80% O ₂ +20% Ar	5	2038	23.6	
		20% N ₂ 80% Ar	30	86	100
			60	123	85
	90		531	70.1	
	80% N ₂ +20% Ar	5	71	100	
		30	425	75.8	
		60	1736	36.4	
		90	3500	1.8	

*Binary alloy type(CuZr50, CuP7, CuFe7, CuMg10: Wt%)

주조조직의 변화를 나타낸 것이다.

3.3 입자 미세화에 미치는 B의 영향

미립 첨가물(0.04wt% Zr, 0.01wt% P, 0.01wt% Mg)에 의한 입자 미세화는 극소량의 B (0.01wt%) 첨가시 더 양호한 효과를 보였다. 그러나 0.15wt% 이상의 B는 급격한 입자 조대화를 야기 시켰다. 입자의 미세화와 조대화는 확실한 경계를 이루었고, 이 경계면에서 Zr와 B의 함량비는 특정한 선형관계를 나타내었다(Photo 5,

Fig. 1참조).

Zr /B의 중량비가 약 4보다 적을 경우에는 입자 조대화현상이 나타남을 알수있으며(Table 3), 여기서 기본첨가물은 0.04Zr+0.01P+0.01Fe+0.01Mg조성이었으며 Zr과 B의 함량을 변화시켰다. 0.05wt%이하의 Zr, ZrB 혹은 ZrB₂등에 의한 입자 미세화 가능성을 실험해 보았으나 P가 용탕내에 존재하지 않는한 입자 미세화 현상은 나타나지 않았으며, 용탕내의 모든 원소간의 상호작용을 관찰하기는 불가능 하나 실험결과에서 알수

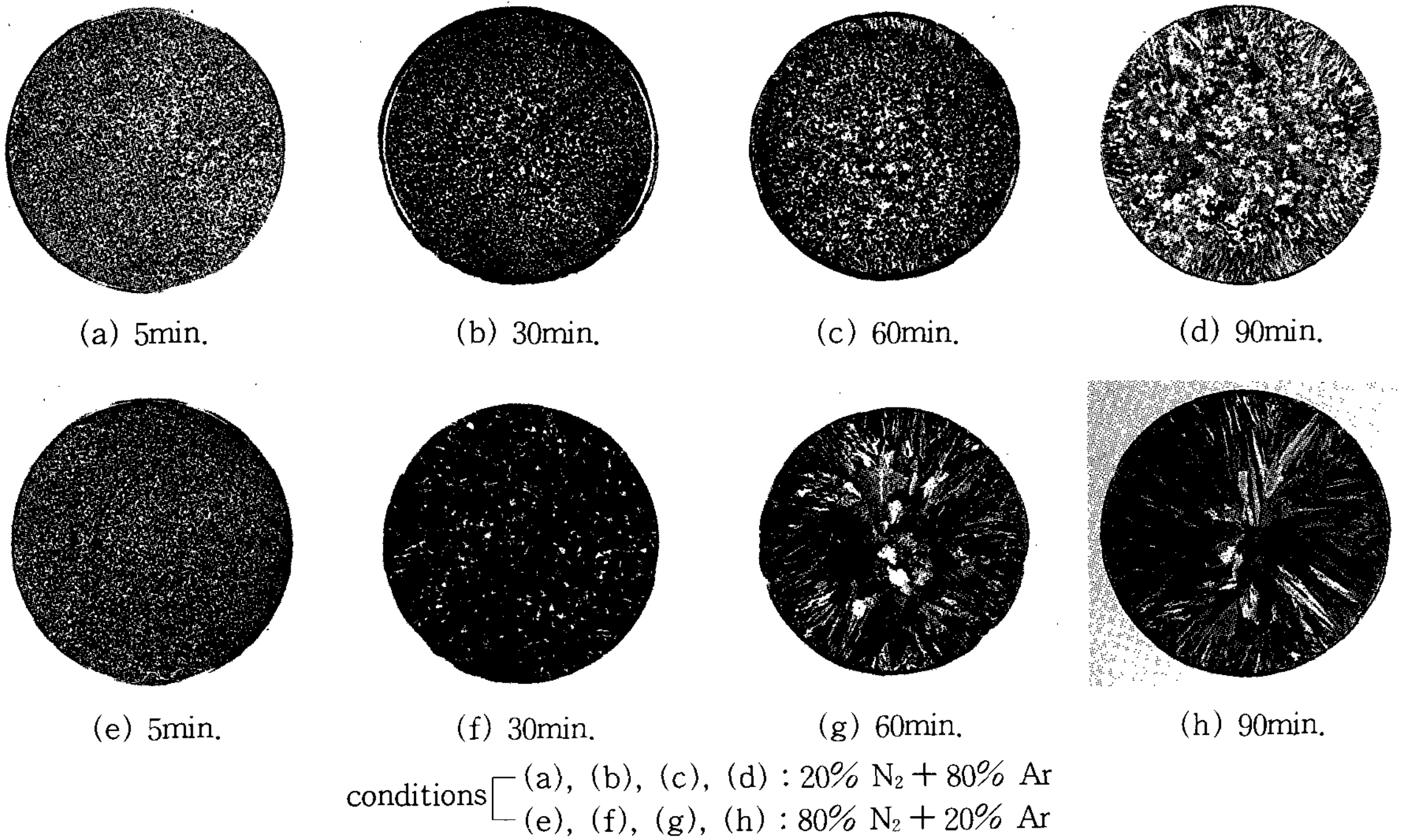
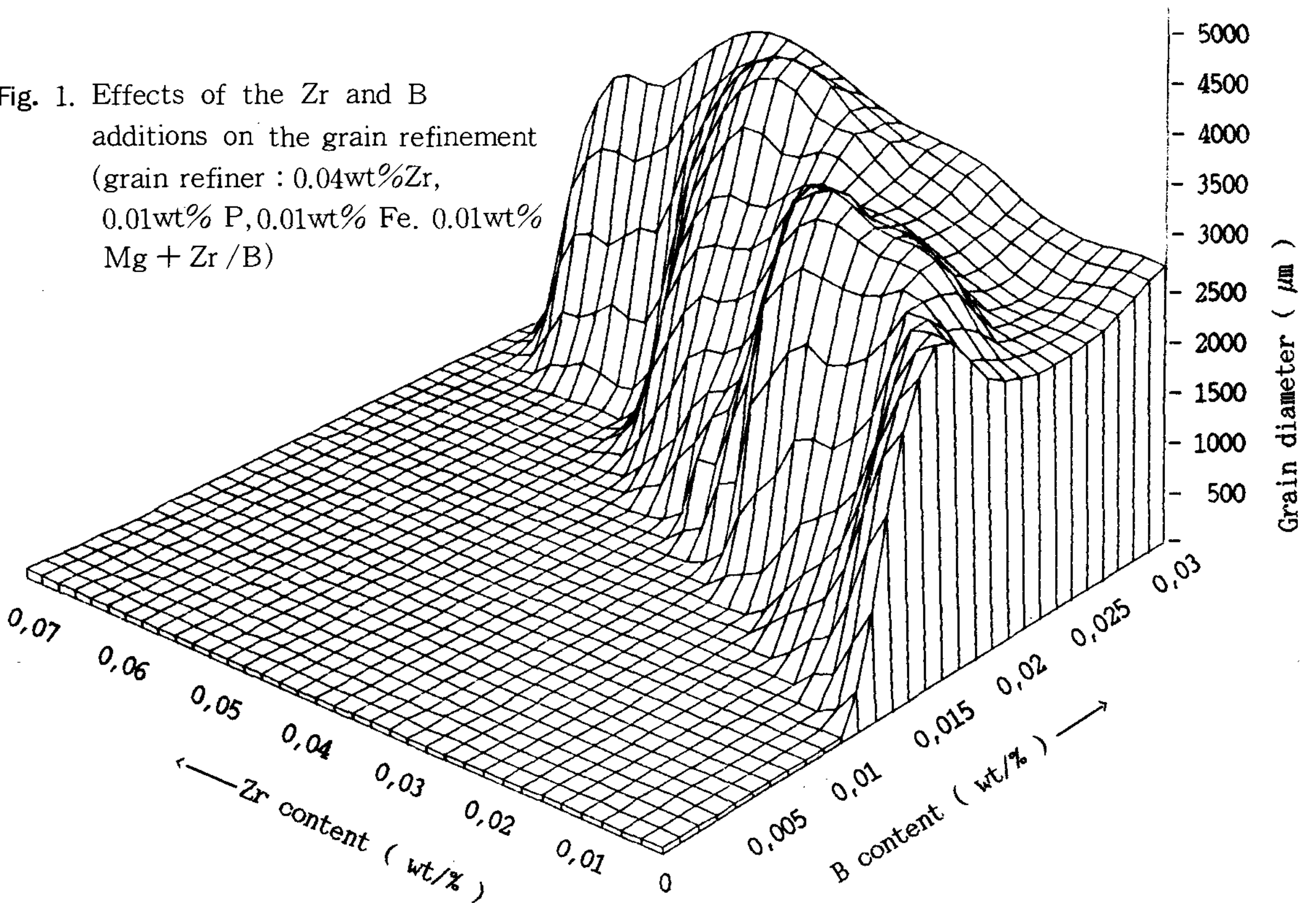


Photo 4. Effects of the grain refinement under the conditions according to melt holding time (Casting temp. : 1050°C, melt homogenizing time : 5min. ,m = 1 : 1).

Fig. 1. Effects of the Zr and B additions on the grain refinement (grain refiner : 0.04wt%Zr, 0.01wt% P, 0.01wt% Fe, 0.01wt% Mg + Zr / B)



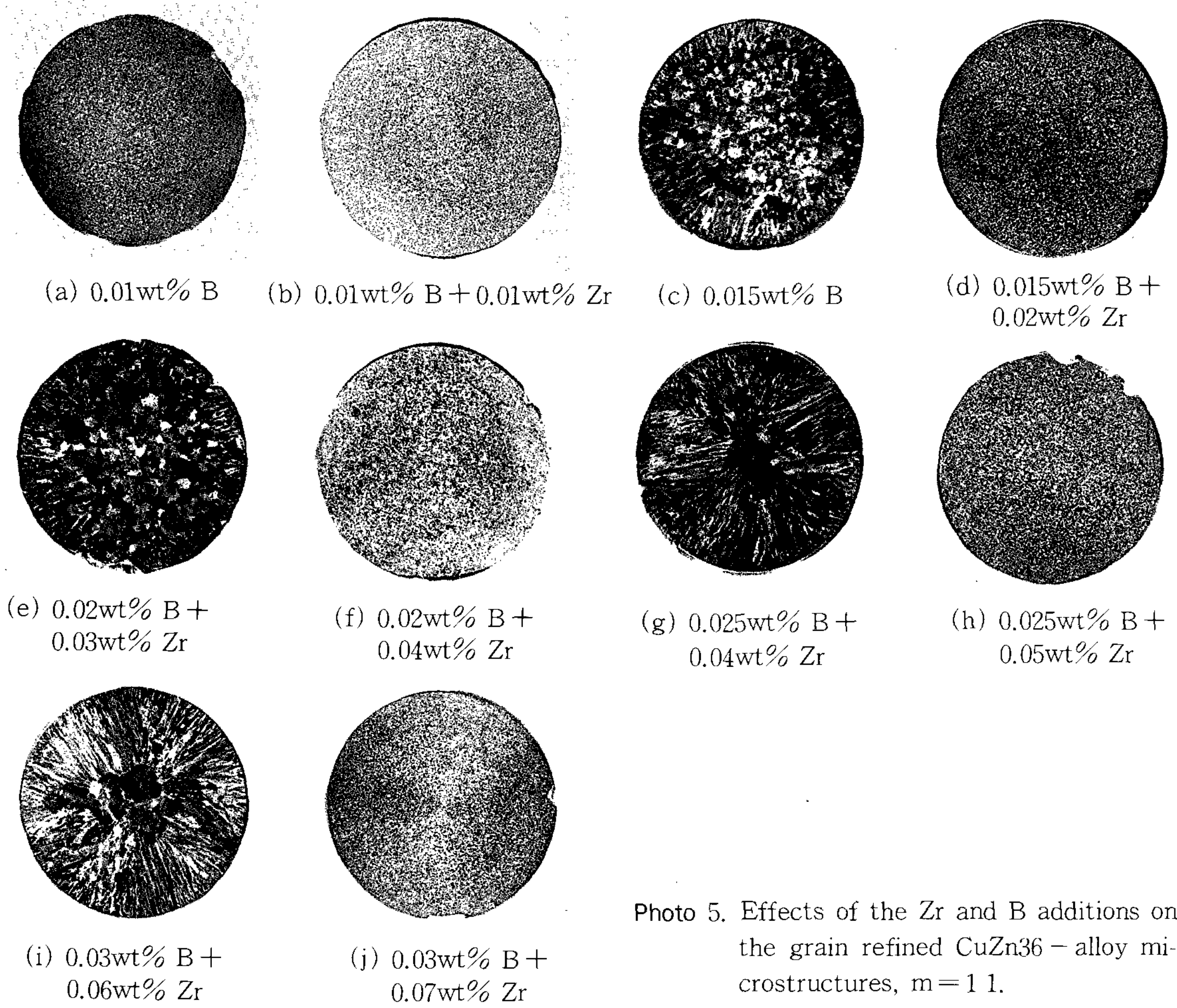


Photo 5. Effects of the Zr and B additions on the grain refined CuZn36 - alloy microstructures, m = 1 l.

Table 3. Relations between grain and Zr/B ration(weight)in the coarse/fine grains interfaces.

Refiners* (wt%)	Zr(wt%)	B(wt%)	Grain dia. (μ m)	Equiaxed ratio(%)
0.04 Zr	0.04	0.01	44	100
0.01 P	0.04	0.015	2813	6.1
0.01 Fe	0.05	0.01	48	100
0.01 Mg	0.05	0.015	833	65
	0.06	0.015	48	100
	0.06	0.02	3188	5.3
	0.07	0.015	52	100
	0.07	0.02	1116	60
	0.08	0.02	83	100
	0.08	0.025	2344	3.6
	0.09	0.025	48	100
	0.09	0.03	3068	4.2
	0.1	0.025	48	100
	0.1	0.03	2617	8.7
	0.11	0.03	58	100

있듯이 극소량 Zr, B 및 P 함량 변화에 따른 현격한 입형변화는 이들 3원소간의 반응이 입자미세화의 중요한 인자임을 확인할 수 있다. Zr-P의 생성엔탈피가 Zr-B의 생성엔탈피 보다 클 경우 용탕내에서 Zr-P의 화합물은 안정상으로 존재할 것이다. 용탕내의 다른 원소의 영향을 무시한다면, 다음과 같이 생성 엔탈피를 결정할 수 있다.

-Zr-P 생성엔탈피:

$$X\text{몰}\{Zr\} + Y\text{몰}\{P\} = [X\{Zr\} - Y\{P\}]$$

$$-H^M [X\{Zr\} - Y\{P\}] = \{X\text{몰}\{Zr\} + Y\text{몰}\{P\}\} \times H^M\{Zr-P\}$$

$$= \left[\frac{Zr\text{-weight}}{Zr\text{-atomweight}} + \frac{P\text{-weight}}{P\text{-atomweight}} \right] \times H^M\{Zr-P\}$$

-Zr-B 생성엔탈피:

$$X\text{몰}\{Zr\} + Y\text{몰}\{B\} = [X\{Zr\} - Y\{B\}]$$

$$-H^M [X\{Zr\} - Y\{B\}] = \{X\text{몰}\{Zr\} + Y\text{몰}\{P\}\} \times H^M\{Zr-B\}$$

$$= \left[\frac{Zr\text{-weight}}{Zr\text{-atomweight}} + \frac{B\text{-weight}}{B\text{-atomweight}} \right] \times H^M\{Zr-B\}$$

여기서 $H^M(Zr-P)$ 또는 $H^M(Zr-B)$ 등은 특정 화합물의 혼합이 아니라 cluster를 이루기 위한 엔탈피이며 H^M 의 계산 목적은 상대적인 H^M 을 비교하므로써 어떤 혼합물의 clustering을 이루는 것인가를 판단하기 위함이다. 또한 $H^M[X\{Zr\} - Y\{P\}]$ 의 의미는 Zr-P와 Zr-B의 생성엔탈피는 액상에서 X몰 Zr와 Y몰 P가 생길수 있는 가능성을 각각 나타낸 것으로 화합물이 아니다.

Table 4에는 Zr과 B의 함량변화에 따른 Zr-P와 Zr-B의 생성엔탈피와 결정입의 크기를 나타낸 것이다.

B의 함량증가(>0.02wt%B)와 함께 얼마간의

편차를 보인다. 그러나 B첨가를 위해 사용된 CuB2합금은 내부에 다량의 기포를 함유하였으며, 이로인하여 CuB2의 밀도감소가 일어나 다량의 CuB2 주입시 용탕상부의 일부 B는 산화되었을 가능성이 크다

4. 결 론

미량 첨가물과 용해 분위기 및 불순물(B)과의 상호관계에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 입자 미세화를 통해 균질한 미세 등축상정 (약 70 μ m)이 형성 되었다.
- 2) Zr-P-X 화합물은 CuZn36-합금의 입자 미세화를 촉진 시켰다.
- 3) B는 그 함량에 따라 상이한 영향을 나타내어, Zr/B의 함량비가 4보다 적을 경우에는 현저한 입자 조대화 현상을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. K.Loehberg and K. Roehrig :Giesserei 16 (1964) No.1, P41
2. A.Cibula :J. Inst. Met. Vol. 76 (1949-50), 321
3. A.Cibula :J. Inst. Met. Vol. 76 (1953-54), 513
4. R.Mannheim :Dissertaion, TU Berlin (1981)
5. W.Reif and G.Weber :Metall Vol.41 (1987), 1131
6. Oscar Bustos C. :Dissertation, TU Berlin (1990)
7. E.R.de Boer et al :cohesion in metals, transition metal alloys, vol.1 (1988)
8. W.Reif and G.Weber :INCRA Research Project No.386 (1985)