

|||||||
論 文
|||||||

BCuP 계 합금의 쌍롤주조시 구조특성과 미세조직에 미치는 주입온도의 영향

주대헌 · 김명호[†]

Effect of Pouring Temperature on the Casting Characteristics and Microstructure of Twin-roll Cast BCuP Alloy

Dae-Heon Joo and Myung-Ho Kim[†]

Abstract

Experimental study on the twin roll strip casting of BCuP-5(Cu-15wt%Ag-wt5%P) alloy was carried out using laboratory scale horizontal type twin roll caster. In this study, among the various operating parameters, such as tundish angle, contact angle, pouring temperature, roll speed, presetting gap of the rolls and kinds of roll and tundish materials, effect of pouring temperature for strip casting of BCuP-5 alloy which has long freezing range of about 170°C was mainly investigated. BCuP-5 alloy strip was successfully produced when pouring molten metal at lower temperature than its liquidus temperature. Microstructure of the cast strip consists of primary Cu and eutectic. Especially the size of primary Cu phase increased with decreasing of pouring temperature.

(Received May 8, 2001)

Keywords : Twin-roll casting, Strip casting, BCuP5 alloy, Pouring temperature, Semi-solid state

1. 서 론

인동계 브레이징 합금은 기계적 강도가 높고, 내식성이 우수하여 선박, 열교환기 등 동 및 동합금의 접합에 널리 이용되고 있는 브레이징용 삽입금속(filler metal)으로서 그 산업적 응용범위가 넓으며, 기술적으로도 중요한 합금계이다. 이들 인동계 브레이징용 합금종은 비교적 낮은 온도에서도 동 및 동합금의 접합이 가능하고 가격이 저렴하다는 장점이 있다. 또한 액상 삽입금속 중에 유입된 P가 동(모재) 표면의 산화물을 제거하는 자체용제(self flux)작용을 함으로서 용제를 사용하지 않고 동의 브레이징이 가능하다는 특징이 있다.[1]

그러나, 인동계 브레이징 합금은 미세조직적으로 취약한 금속간화합물인 Cu₃P 상을 다량 함유하고 있어 고온가공을 제외한 소성가공이 거의 불가능한 난가공

성 소재로 알려져 있다.[2,3] 그러므로 현재 상용 인동계 브레이징 합금은 고온압출이나 인발로 제조된 봉상이나 각상 형태의 삽입금속이 그 대부분을 차지하고 있어 브레이징용 삽입금속으로서 그 응용범위가 넓은 박판형 삽입금속의 제조는 어려운 실정이다. 이러한 삽입금속의 형상적 제한으로 인해 금속학적으로 인동계 삽입금속으로 접합이 가능한 부분도 보다 고가인 BAg계 삽입금속이 이용되고 있다.

최근들어 박판형 삽입금속을 제조하기 위해 Planar Flow Casting[4], melt spinning[5] 등과 같은 급속응고법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 기술적인 어려움과 생산원가에 대한 부담 때문에 인동합금계에 대한 산업적 적용은 이루어지지 않고 있다.

브레이징용 인동 합금계에는 Cu와 P의 기본 합금원소 이외에 접합부에 인성을 부여하고, 삽입금속의 유동성 및 소성가공성을 향상시키기 위한 목적으로 Ag

인하대학교 재료공학부(School of Materials Science and Engineering, Inha University)

[†]E-mail : mhkim@inha.ac.kr

를 합금원소로 첨가하는 경우도 있다. 특히 Ag를 15% 함유한 BCuP-5 합금계의 경우 박판형으로 삽입 금속의 제조가 가능한 것으로 알려져 있다. 그러나 연속주조공정, 열간압출공정, 압연공정과 더불어 공정간에 삽입되는 다수의 열처리 공정으로 인한 생산원가의 상승이 문제점으로 대두되고 있다.

한편, 쌍롤주조법은 18세기 중반에 관련특허가 최초로 출원된 이래 알루미늄 등 비철산업을 중심으로 그 양산공정이 정립되었으며, 현재 철계 합금의 제조에 까지 응용범위가 확대되고 있는 공정기술이다.[6,7] 쌍롤주조법은 용탕상태에서 두께 수 mm 이내의 박판을 직접 제조할 수 있는 공정으로 급속응고 효과에 의해 미세한 조직을 갖는 저편석 판재를 제조할 수 있으며, 난가공성 소재의 판재를 제조할 수 있다는 특징이 있다. 또한 쌍롤주조법은 생산시간 및 생산공정의 획기적인 단축과 다품종 소량생산이 가능함에 따라, 구매자의 요구에 따라 다양한 합금종을 생산해야하는 브레이징용 삽입금속 산업에 그 적용이 가능한 제조공정이다.

따라서 본 연구에서는 인동계 브레이징용 삽입금속의 박판을 제조하기 위한 공정의 일부로 난가공성 소재인 BCuP-5(Cu-15wt%Ag-5wt%P) 브레이징용 삽입금속의 쌍롤주조 특성을 평가하고자 하였다. 특히 쌍롤주조시 용탕주입온도에 따른 Strip 재의 형상과 미세조직 변화를 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 열분석, 성분분석, 조직관찰

제조한 BCuP-5 strip의 성분은 ICP법(KSD 8050-98)으로 분석하였다. BCuP-5 합금의 응고거동 및 쌍롤주조시 주입온도를 결정하기 위하여 50g의 BCuP-5 합금을 장입한 내경 10 mm ϕ 석영관을 흑연도가니에 넣고 중주과 유도롤로 용해하여 냉각시 온도변화를 K-type 열전대를 연결시킨 3-pen recorder(Yokogawa, LR 4210, JAPAN)를 사용하여 측정하였다. 미세조직은 각 시편을 다이아몬드 연마재를 사용하여 1 μ m까지 polishing한 후 10%H₃PO₄ 용액으로 DC 4V, Cu 양극의 조건 하에서 10초 동안 전해 에칭하여 광학현미경 및 SEM으로 관찰하였다. 또한 영상분석 전용 프로그램인 Image-Pro Plus 3.0을 이용하여 초정 Cu상에 대한 영상분석을 실시하였다.

2.2. 쌍롤주조실험

Fig. 1은 본 연구에 이용된 실험실급 수평식 쌍롤주조기의 제략도를 나타낸 것이다. 쌍롤주조기는 직경 300 mm ϕ 탄소강 재질의 상부롤과 하부롤로 구성되어 있으며, 하부롤과 접촉되어 있는 턴디쉬를 통해 쌍롤주조기에 용탕이 공급될 수 있도록 설계하였다. 본 연구에서는 표현의 효율성을 위해 턴디쉬와 수평선이 이루는 각을 턴디쉬각(tundish angle)이라고 정의하였으며, 턴디쉬 팁과 하부롤이 접촉하는 점과 하부롤의 수직선이 이루는 각을 접촉각(contact angle)이라고 정의하였다.

Cu-15wt%Ag-5wt%P 합금 1.5 kg을 중주과 유도롤에 장입하여 용해한 후 하부롤에 접촉되어 있는 턴디쉬에 용탕을 주입하여 쌍롤주조를 실시하였다. 본 연구에서 실시한 쌍롤주조 실험조건을 Table 1에 요약하였다.

본 연구에 사용한 턴디쉬는 CT-160 케스터블로 성형 제조하였으며, 턴디쉬의 3차원 설계도 및 실물사진은 Fig. 2와 같다. 쌍롤주조시 용탕주입 후 턴디쉬내의

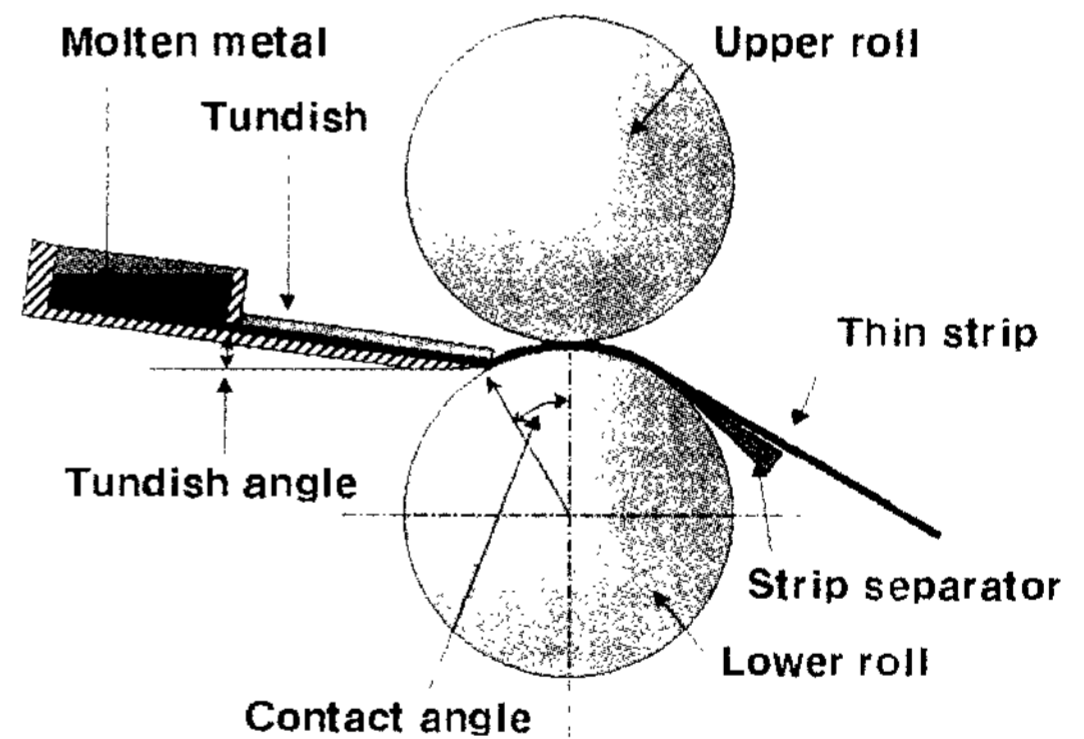


Fig. 1. Schematic drawing of horizontal type strip caster.

Table 1. Apparatus specifications and strip casting conditions

Experimental condition	Parameter
Roll Diameter	300 mm
Tundish angle	6°
Contact angle	14°
Roll gap	1 mm
Roll speed	29RPM(27 m/min.)
Tundish material	CT160 castable refractories
Preheating temperature of tundish	200°C
Pouring temperature(°C)	745, 755, 775, 850

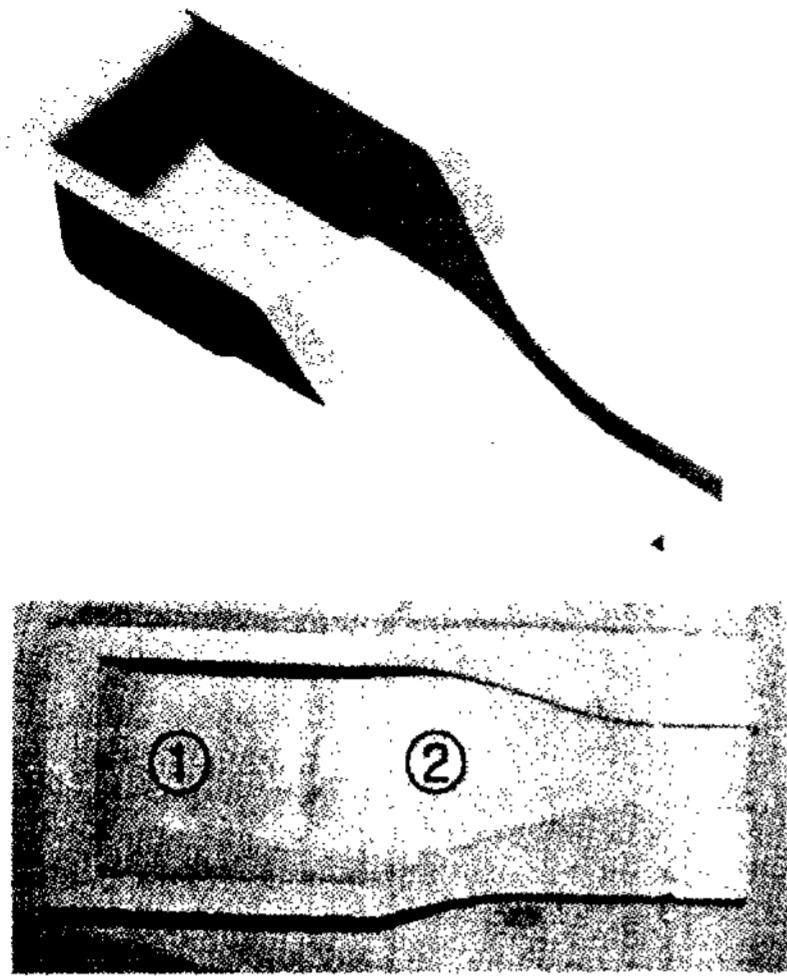


Fig. 2. Tundish using this study. ① pouring basin and ② runner.

용탕유동을 고려하여 턴디쉬의 탕도가 점진적으로 좁혀지도록 설계하여 팁의 최종폭은 30 mm로 하였으며, 용탕주입 후에 주입된 용탕이 빠르게 안정화될 수 있도록 용탕 주입부 부근을 탕도보다 5 mm 낮게 설계하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열분석 및 성분분석

Fig. 3은 BCuP-5 합금의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 800°C에서 1차 변태가 관찰되었고, 약 660°C와 630°C에서 2회의 변태가 추가로 진행됨을 알 수 있다. 이 중 800°C에서 관찰된 발열반응은 초정 Cu상의 형

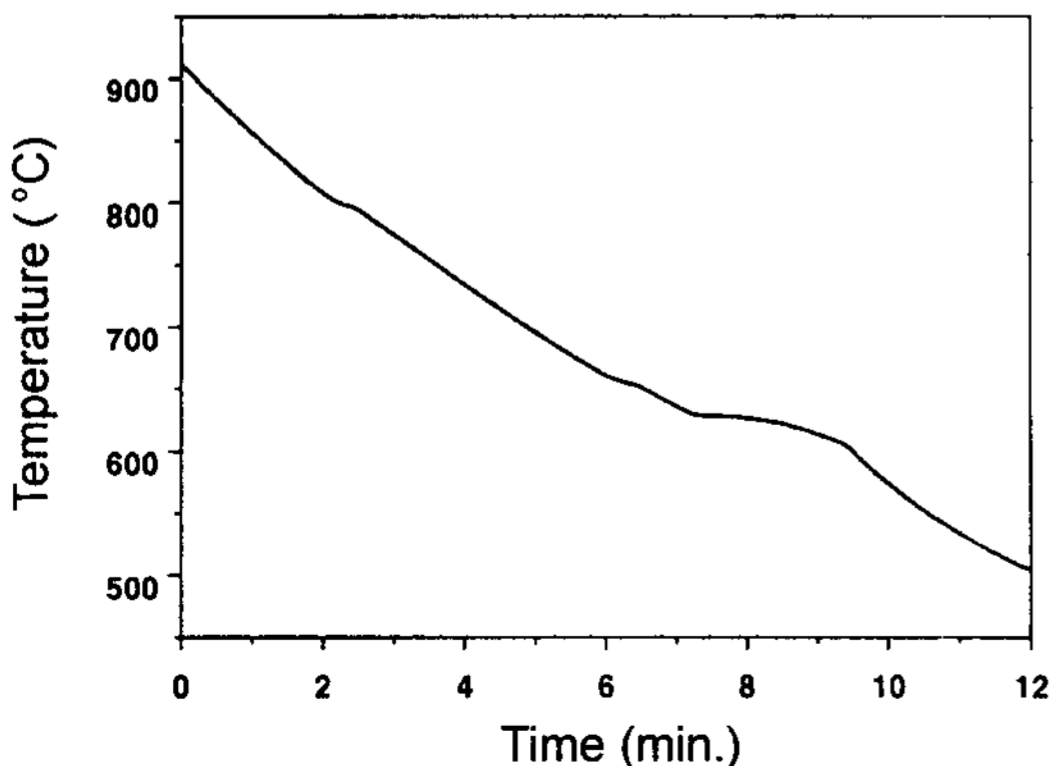


Fig. 3. Cooling curve of BCuP-5 alloy.

Table 2. Chemical composition of each specimens (wt%)

	Ag	P	Others	Cu
cast2	15.23	5.70	0.04	bal.
cast3	14.81	5.41	0.05	bal.
cast4	14.91	5.48	0.03	bal.

성에 의한 것으로 이후에 관찰되는 두 번의 발열반응은 Cu-Cu₃P와 Cu-Ag-Cu₃P의 2원과 3원공정 형성에 의해 나타나는 것으로 사려된다. 그러므로 이 합금계는 약 170°C 정도의 큰 응고구간을 가지며, 이 중 상당량은 응고 후반에 집중됨을 알 수 있다. Table 2는 쌍롤주조 후 strip재의 성분분석 결과이다. 성분분석 결과 쌍롤주조 후 strip 재들의 큰 조성변화는 관찰되지 않았다.

3.2. 쌍롤주조

Fig. 4는 Table 1의 실험조건 중 주입온도 850°C에서 BCuP-5를 쌍롤주조한 결과이며 이상의 조건에서 제조한 스트립재를 cast1이라 명명하였다. 850°C의 용탕주입온도는 액상선 온도보다 50°C 용탕을 과열시킨 상태로 일반적인 주조의 용탕주입온도 조건으로 많이 적용되는 조건이라 할 수 있다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 스트립재는 쌍롤주조기의 상부롤에 접촉하지 못하고 응고가 진행되어, 그 형상이 매우 불량한 것을 관찰할 수 있다. 이상과 같은 결과가 나타나는 이유는 BCuP-5의 응고범위가 매우 넓어 쌍롤주조시 롤에 의해 충분히 응고가 진행되지 않고, 또한 브레이징 메탈의 특성 상 유동성이 좋기 때문에 턴디쉬 팁을 통과한 용탕이 하부롤에서 넓게 퍼져 발생한 것으로 사려된다.

이상과 같은 문제를 개선할 수 있는 방법으로는 롤의 냉각능을 향상시킬 수 있도록 열전도도가 좋은 Cu계 롤을 사용하거나, 혹은 턴디쉬를 떠난 용탕이 롤



Fig. 4. Appearance of cast strip. Molten metal was poured at 850°C.

선단부에 도달하기 전까지 충분한 시간을 두고 응고가 진행될 수 있도록 접촉각이나 롤의 직경을 크게하는 방법이 있다. 첫째로, Cu롤의 사용할 경우 새로이 설비를 제작하여야 한다는 문제가 있다. 또한, 접촉각을 크게 할 경우 용탕의 자중에 의해 용탕이 낙하하려는 성질이 강해져, 초기응고가 빨라지지 않을 경우 오히려 퍼짐현상이 증대될 수 있다. 마지막으로 롤의 직경을 키울 경우 역시 설비 제작에 따른 어려움이 있다. 그러므로 본 연구에서는 용탕을 턴디쉬에 주입하기 전에 초정을 형성시킴으로서, 용탕의 유동성을 낮추고, 이미 형성된 초정이 쌍롤주조시 성장하도록하여 용탕의 응고시 발생하는 핵생성 요구를 줄이고, 실제 응고구간을 짧게 하고자 고액공존 영역으로 주입온도를 낮추는 방법으로 연구를 진행하였다.

Fig. 5는 주입온도를 800°C인 액상선온도 이하에서 쌍롤주조한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5의 (a)~(c)는 이후로 cast2~cast4로 명명하기로 하였다. 775°C에서 주입한 cast2 시료의 경우 초반에 용탕퍼짐 현상이 발생하였지만, 곧 안정화 되어 양호한 스트립재를 제조할 수 있었다. 그러나 스트립재의 폭은 스트립재의 전체 길이에 걸쳐 45~65 mm로 변화하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 용탕주입 속도의 미세한 변화에 기인한 용탕의 유량 변화 때문인 것으로 사려된다. 용탕을 45°C 과냉하여 755°C에서 주입한 cast3 시료의 경우 스트립재가 전체적으로 55~58 mm 정도의 균일한 폭을 갖고 제조되는 것을 관찰할 수 있었으며, 그 형상이 매우 양호하였다. 이는 용탕의 점도가 증가하여

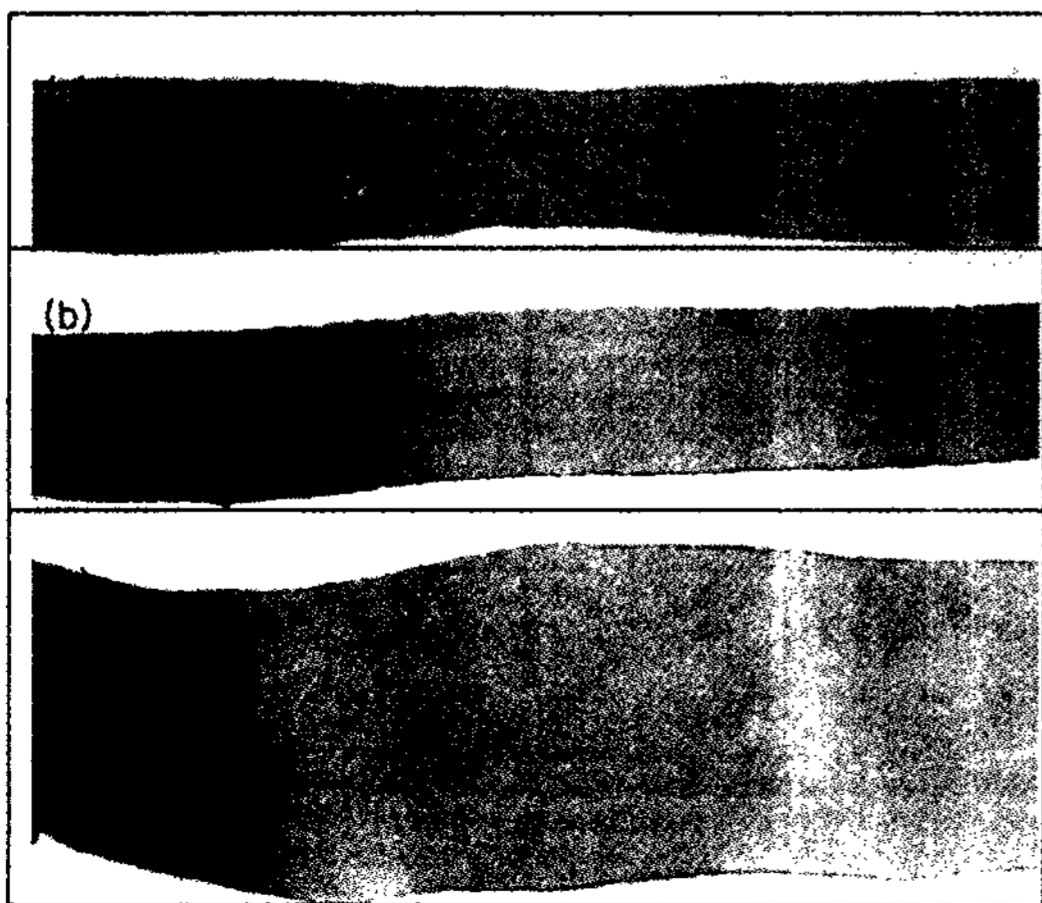


Fig. 5. Appearance of cast strip. Molten metals were poured at (a)775°C, (b) 755°C and (c) 745°C, respectively.

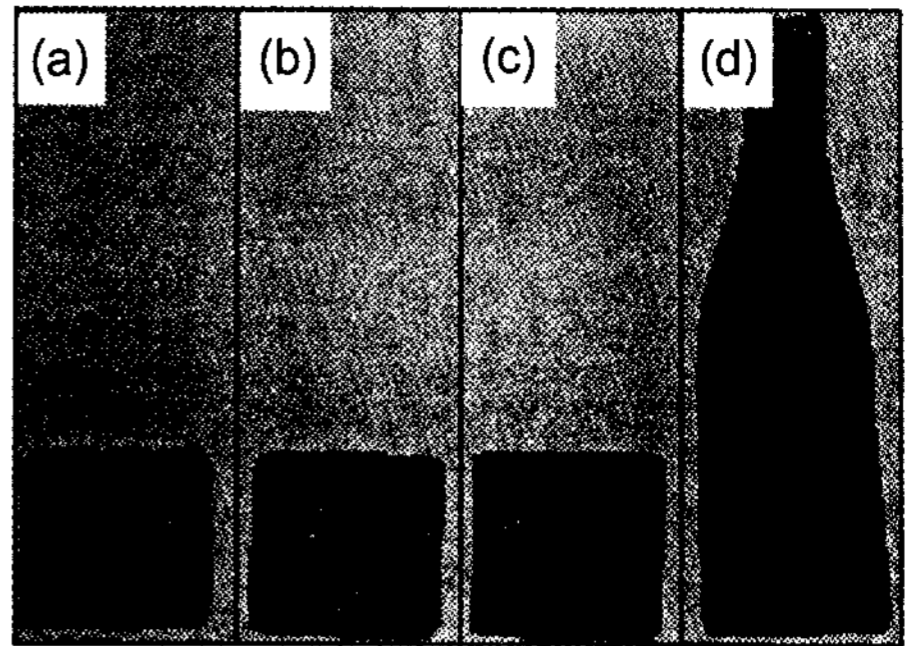


Fig. 6. Residuals in tundish after strip casting. Molten metals were poured at (a)850°C, (b) 775°C, (c) 755°C and (d) 745°C, respectively.

턴디쉬내 용탕의 유동이 층류에 가까운 유동형태를 보였기 때문에 사려된다. 용탕의 과냉도를 55°C로 증대시킨 cast4의 경우는 최대 폭이 100 mm의 길게 연신된 타원 형태로 제조되었다. 이러한 형상으로 보아 이 경우에는 쌍롤주조보다는 열간압연에 가까운 형태로 제조된 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 6은 각 주조조건에 쌍롤주조한 후 턴디쉬내에 남아있는 잔탕의 형상을 나타낸 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 cast1~cast3의 조건 즉, 755~850°C의 구간에서 용탕을 주입하여 쌍롤주조한 경우 탕류개선을 위해 탕도보다 5 mm 낮은 주입부 영역 이외에 탕도에는 잔탕이 잔류하지 않는 것을 할 수 있다. 그러나 주입온도가 745°C인 cast4의 경우에는 탕도에도 다량의 잔탕이 남아 탕도형상을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로 볼 때 cast4의 경우 턴디쉬에 주입된 용탕이 부분적으로 롤을 통과하지만, 용탕이 탕도를 따라 진행함에 따라 그 선단이 응고되어 용탕의 진행이 멈추는 것으로 고려할 수 있다. 이상의 결과로 보아 응고구간이 170°C로 넓은 BCuP-5 합금을 쌍롤주조하기 위해서는 고액공존구간에서 용탕을 주입하여 실제 쌍롤주조 중에 롤이 응고시켜야 하는 응고구간을 낮추고, 용탕에 점도를 부여함으로써 하부롤에서 발생할 수 있는 용탕의 퍼짐을 막아주는 것이 필요함을 알 수 있다. 그러나 주입온도를 많이 낮출 경우 고상분을 증가로 인해 턴디쉬 내의 용탕유동이 정지하는 현상을 보였다.

3.3. 미세조직

Fig. 7은 쌍롤주조한 BCuP-5 합금의 미세조직을 관

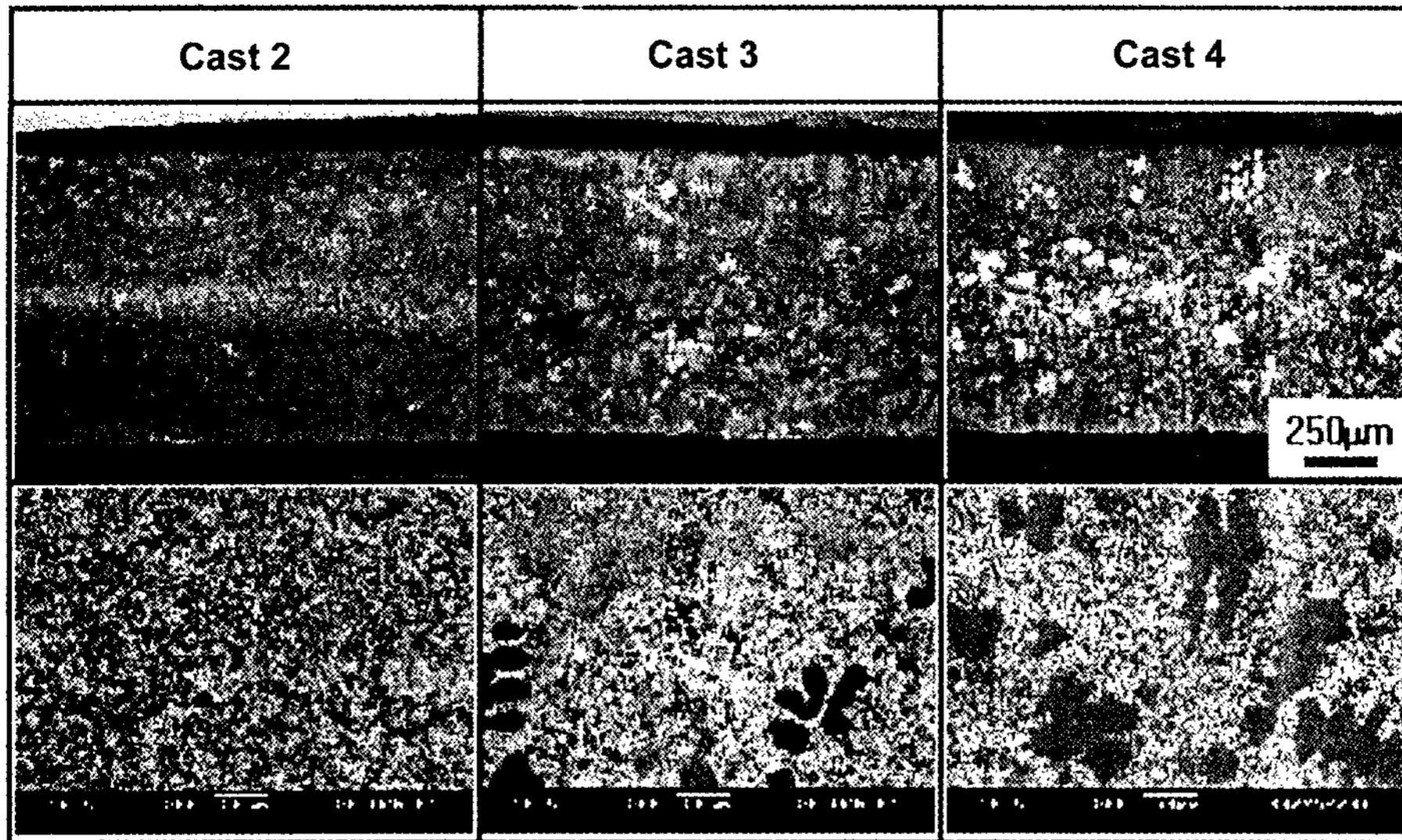


Fig. 7. Microstructure of cast strip.

찰한 결과이다. Cast1 조건의 경우 스트립재의 외관이 불량하여 미세조직 관찰을 진행하지 않았으며, 그 이외의 cast2~cast4를 대상으로 이후의 실험을 진행하였다. Fig. 7의 cast2 조건의 경우 25°C 과냉된 상태에서 용탕을 주입한 경우이고, cast3 조건의 경우 45°C 과냉된 상태에서 용탕을 주입한 경우이며, cast4 조건의 경우 55°C 과냉된 상태에서 용탕을 주입한 경우이다. 모든 경우에서 용탕의 온도는 주입직전 측정되었다.

과냉도가 비교적 적은 cast2 시료의 경우 중심부와 상부를 접촉부 사이에 흰색으로 에칭된 미세한 초정 Cu 상들이 분포하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 과냉이 비교적 크던 cast2와 cast3의 경우 흰색으로 에칭된 초정 Cu 상의 크기가 커졌으며, 전 범위에 걸쳐 분포함을 알 수 있었다.

Fig. 8은 각각의 스트립재의 초정 Cu 상의 면적분율을 주입온도별로 측정된 결과이다. BCuP-5 합금의 열분석 결과에 의하면, 초정 형성온도는 800°C로서 cast2~cast4 스트립재는 각각 액상선온도보다 25, 45, 55°C 낮은 온도에서 주입한 것이다. 액상선온도보다 주입온도가 낮을 경우 이미 용탕내에는 초정 Cu 상이 존재할 것이고 초정 Cu 상의 존재량이 증가함에 따라 용탕의 점도는 급격히 떨어지고, 이 온도차가 임계값에 도달하면, 용탕의 유동은 정지될 것이다. 일반적인 수지상 금속의 액상분율에 따른 전단강도는 약 90%의 액상분율을 기준으로 그 이상인 경우에는 전단강도가

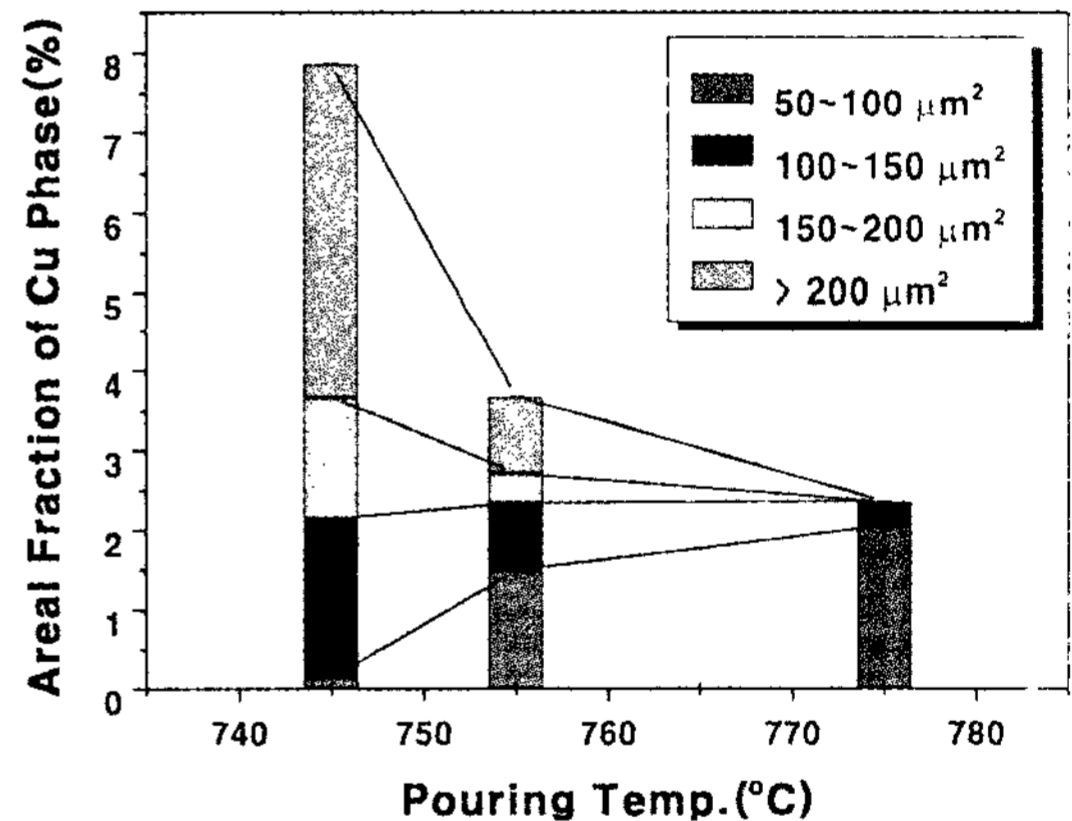


Fig. 8. Influence of pouring temperature on the size distribution of primary Cu phase.

작다가, 즉 유체의 유동이 쉽게 가능하다가 90%보다 적은 액상분율에서는 전단강도가 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다.[8]

Fig. 8에서 보듯이 745°C에서 주입한 스트립재 (cast4)의 경우 50 μm² 이상되는 초정 Cu 상의 면적분율이 8%에 육박하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에서 보듯이 이 경우 상당량의 잔탕이 턴디쉬에 잔류함을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로 볼 때 cast4의 경우 초정 Cu의 형성량이 용탕유동을 저해하는 임계치 부근에 도달해 있음을 알 수 있다.

또한 주입온도에 따라 형성된 50 μm² 이상되는 초정

Cu상의 분율을 보면 775°C에서 755°C로 주입온도를 20°C 낮춘 경우보다 755°C에서 745°C로 10°C 낮춘 경우에서 초정상의 분율이 급격히 증가하였다. 이러한 원인은 용탕의 점도 증가에 따라 턴디쉬 내에서 용탕의 유속이 느려짐에 따라 초정상이 성장할 시간이 길어졌기 때문인 것으로 판단된다.

50~100 μm² 사이의 초정 Cu 상의 분율은 오히려 주입온도가 낮아짐에 따라 감소하는 경향을 보였으며 100 μm² 이상의 초정 Cu 상의 분율은 주입온도가 낮아짐에 따라 증가하는 경향을 보였다. 모든 용탕은 주입전 도가니에서 유지하였고, 과열도는 870°C 정도로 일정하게 유지하였으므로 핵생성을 위한 구동력은 동일하다고 가정할 수 있다. 또한 대부분의 응고과정에서 핵생성은 응고의 초기 단계에 완료되므로 도가니에서 용탕이 냉각되는 동안 핵생성은 충분히 일어났다고 판단할 수 있다. 이러한 가정들이 성립될 경우에 형성된 핵의 양은 동일하다고 볼 수 있다. 반면 형성된 핵으로부터의 성장은 도가니 내에서부터 시작하여 주입

후 턴디쉬내의 유동, 하부롤과의 접촉 및 쌍롤주조 중에 일어날 수 있다. 그러나 하부롤과의 접촉 및 쌍롤주조 중의 초정 Cu 상의 성장은 이 때 발생하는 급격한 열방출 속도의 차이로 인해 기존 초정 Cu 상 계면에서 미세한 수지상이 추가적으로 성장하는 양상(Fig. 9)을 보일 것이다. 그러므로, 100 μm² 이상의 크기를 갖는 초정 Cu 상의 분율이 주입온도가 낮아짐에 따라 급격히 증가하는 것은 도가니 및 턴디쉬 내에서 Cu상이 성장할 수 있는 시간이 충분히 주어졌기 때문으로 판단된다. 특히 745°C에서 주입한 경우 초정 Cu의 크기가 급격히 조대해 짐을 알 수 있는데 이는 점도 증가에 의해 턴디쉬 내에서 용탕이 유지되는 시간이 길어졌기 때문으로 여겨진다.

Fig. 10은 쌍롤주조재의 주입온도 변화에 따른 공정조직의 변화를 나타낸 것이다. Cast2와 3의 공정조직은 미세하였지만, cast4의 공정조직은 비교적 조대해 보인다. 이와 같이 745°C에서 총상간격이 급격히 증가하는 원인은 공정응고시 응고속도의 영향인 것으로 여겨진다. 턴디쉬에 주입된 용탕은 턴디쉬의 탕도를 통해 쌍롤주조기의 하부롤에 전달된다. 용탕이 하부롤에 전달되는 순간 용탕의 열방출 속도는 급격히 증가하게 된다. 또한 용탕이 쌍롤 주조기를 통과하면서 상부롤과 하부롤간의 롤간 간격이 연속적으로 줄어들면서, 용탕과 롤간의 접촉면적이 증가하게 되고 이에 따라 응고속도는 더욱 빨라지게 될 것으로 여겨진다. 그러나 745°C에서 주입한 용탕은 턴디쉬를 통과하면서 점도증가에 의해 유동속도가 느려지고, 결과적으로 턴디쉬내에서 유지되는 시간이 길어져 고상분율이 상당히 증대된 상태에서 하부롤과 접촉하기 시작할 것이며, 이때 빠른 열방출 속도에 의해 대부분의 응고가 완료되어 쌍롤부를 통과할 때는 응고보다는 압연이 우세하게 발생한 것으로 여겨진다. 그러므로 cast4의 공정조직은

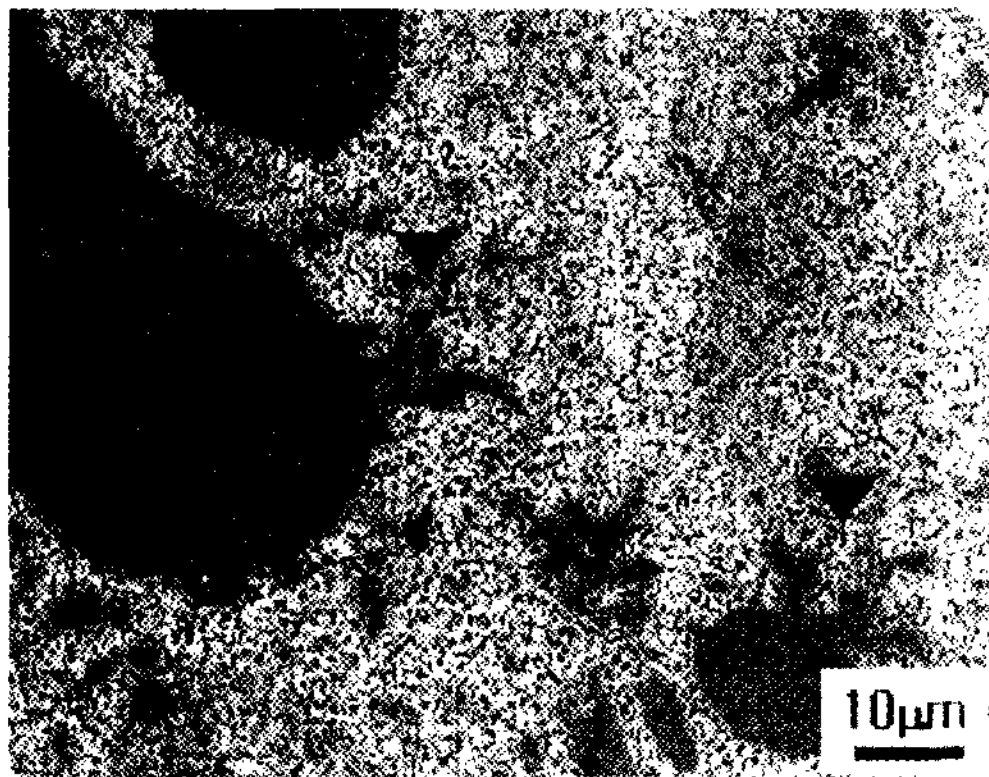


Fig. 9. Fine dendrite(▲) grown at interface of large primary Cu phase

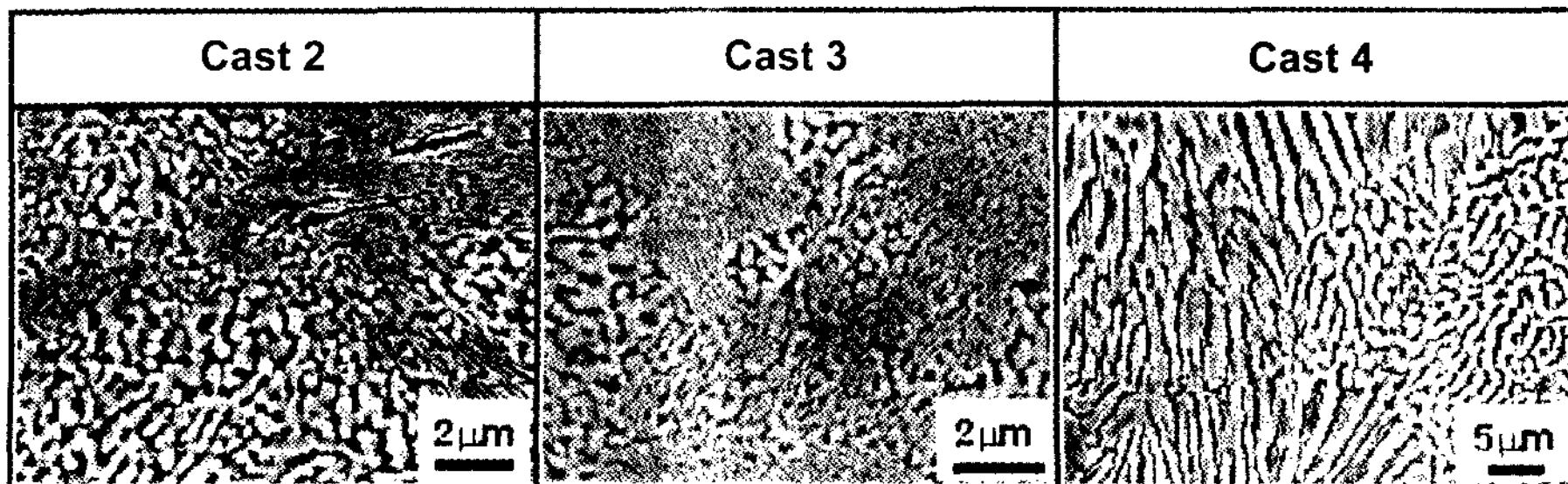


Fig. 10. Eutectic microstructure of cast strip

하부롤과 접촉시 그 형성이 완료되어 쌍롤주조공정이 공정조직의 미세화에 크게 기여하지 못한 것으로 판단 된다.

4. 결 론

용탕주입온도의 변화에 따라 BCuP-5 합금의 수평식 쌍롤주조 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 액상선 이하의 온도에서 용탕을 주입하는 것이 수평식 쌍롤주조법으로 고액공존역이 큰 BCuP-5 합금의 건전한 strip 재를 제조하기 위한 방법 중 하나인 것을 확인할 수 있었다.

2. 고액공존역의 용탕은 임계온도 이하에서 전단응력이 급격히 증가하여 유동이 정지할 수 있으므로, 고액공존역에서 용탕을 주입할 경우 주입온도 결정 세심한 주의를 필요로 하였다. 본 연구 결과로 볼 때 BCuP5 합금의 경우 755°C 이상에서 주입하는 것이 바람직하였다.

3. 쌍롤주조재에는 조대한 Cu 상과 미세한 Cu 상이 공존하였으며, 조대한 Cu 상은 액상선 이하의 온도에서 용탕을 유지하던 중 형성된 것으로 여겨지며, 미세한 Cu 상은 용탕이 롤과 접촉한 이 후, 급냉응고되는 과정에서 형성된 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

- [1] Chung-Yun Kang and Woo-Yeol Kim : Journal of the Korean Welding Society : 10 (1992) 13.
- [2] H. L. Yiu and T. Sheppard : Mater. Sci. Technol. : 1 (1985) 45.
- [3] H. L. Yiu and T. Sheppard : Mater. Sci. Technol. : 1 (1985) 209.
- [4] P. Duhaj, P. Sebo, P. Svec and D. Janickovic : Mater. Sci. & Eng. A : A271 (1999) 181.
- [5] A. Datta, A. Rabinkin and D. Dore : Welding Journal : 63 (1984) 14.
- [6] Ben Q. Li : JOM 47 (1995) 13.
- [7] Ben Q. Li : JOM 47 (1995) 29.
- [8] Hyoung-Chan Koo, Shae-Kwang Kim and Young-Jig Kim: J. of Korean Inst. of Met. & Mater : 34 (1996) 703.