

廢알루미늄캔과 新地金으로 製造된 캔용 알루미늄 合金의 微細組織

*林且容 · 姜石峯

韓國機械研究院 材料研究部

Microstructure of Aluminum Can Body Alloys produced by Recycled UBC and Virgin Aluminum

*Cha-Yong Lim and Seuk-Bong Kang

Department of Materials Engineering, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 641-010, Korea

요 약

폐알루미늄 캔으로 제조된 2차지금과 신지금의 혼합비율에 따라 캔용 소재를 주조하고 미세조직을 조사하였다. 또한 주조후 열처리에 따른 상변화의 거동을 조사하였다. 2차지금의 혼합비율(20, 30, 40, 50, 60%)에 따라 캔용 소재를 전기로로 용해하고, ceramic filter를 사용하여 주조하였다. 주조후에는 주조조직 제어를 위해 균질화 열처리(615°C×10 hrs)를 하였다. 주조상태에서는 α 상($Al_{12}(Fe,Mn)_3Si$), β 상($Al_6(Fe,Mn)$), 그리고 미세한 Mg_2Si 상이 알루미늄 기지에 존재하며, 특히 가공성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려진 β 상이 많이 존재하였다. 그러나 균질화 열처리에 의해 이러한 β 상은 유해성이 없는 α 상으로의 상변태가 일어났다. 기지 내의 미세한 Mg_2Si 상도 열처리에 의해 α 상으로 변화하였다. 주조시 여과된 조직을 분석한 결과 Fe, Cu, Si 등의 금속간화합물이 검출되었다.

주제어 : 폐알루미늄캔, 재활용, 용해주조, 열처리, 미세조직

ABSTRACT

Microstructure of aluminum alloys produced by the different mixing ratio of secondary ingot made by aluminum UBC (used beverage can) and virgin aluminum was investigated. The phase transitions of casted ingot by heat treatment were also studied. The alloys were melted at the electric resistance furnace, then casted using ceramic filter. Homogenization heat treatment was conducted at 615°C for 10hrs to control cast microstructure. There were several kinds of phases, in as-cast condition, such as $\alpha(Al_{12}(Fe,Mn)_3Si)$, $\beta(Al_6(Fe,Mn))$, and fine Mg_2Si phases. Especially, the amount of β phase which was harmful in forming process was large. The β -phase formed was transformed to α -phase by heat treatment. The fine Mg_2Si in the aluminum matrix was also transformed to α -phase by this heat treatment. Impurities filtered during casting process were identified as intermetallic compounds of Fe, Cu, Si.

Key words : Used aluminum cans, Recycling, Melting and casting, Heat treatment, Microstructures

1. 서 론

알루미늄 캔용 원소재 판매는 물론 알루미늄의 국내 소요량을 전량 수입에 의존하고 있는 우리나라로서는 활용 가능한 알루미늄폐캔의 재활용율을 높여야 하는

것은 외화절약과 환경보호 측면에서 대단히 중요하다. 알루미늄은 가볍고 내식성이 우수하며 인체에 무해하기 때문에 맥주를 비롯하여 음료용 캔으로 많이 사용되고 있다.¹⁾ 현재 전세계적으로 1년에 소비되는 알루미늄 캔은 약 무게로 330만톤 정도로 전체 음료캔의 약 80% 정도를 차지하고 있다.²⁻⁵⁾ 그리고 선진국일수록 음료캔의 소비추세는 생체친화적인 알루미늄 캔의 비중이 점

* 2002년 7월 19일 접수, 2002년 10월 4일 수리

* E-mail: cylim@kmail.kimm.re.kr

점 증가하고 있다. 국내에서도 1998년에 약 16,000톤의 알루미늄 캔이 소비되었으나 2000년에는 14,000톤이 소비되어 약간 감소하였다.⁶⁾ 이는 철캔의 증가에 따른 것이고, 그래도 전체 음료캔에서 약 16.3%를 알루미늄 캔이 점하고 있다. 사용한 알루미늄 캔은 중요한 자원으로 다시 알루미늄 캔으로 재활용 하는 것은 폐기에 따른 환경문제를 해결하고 에너지를 절약한다는 점에서 가시적인 효과를 얻을 수 있는 효율적이고 중요한 분야이다.⁹⁻¹²⁾

국내 알루미늄 캔의 재활용 실적은 매년 증가하여 2000년에 63.8%를 기록하고 있다.⁶⁾ 재활용을 위해 회수된 알루미늄 캔은 바로 재용해되거나 세편-불순물 제거-도료제거-용해 과정을 거쳐 2차지금으로 만들어 진다. 이러한 2차지금의 가장 효율적인 재활용은 다시 알루미늄 캔으로 재활용하는 것이나 현실은 철강제조사의 탈산제나 각종 주조품(다이캐스팅 포함)으로 재활용되고 있는 실정이다. 즉 회수된 알루미늄캔이 국내에서는 전혀 다시 캔으로 사용되지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 캔을 다시 알루미늄 캔으로 재활용하기 위한 공정을 연구하였다. 즉, 알루미늄 폐캔으로 제조된 2차지금과 신지금을 일정 비율로 혼합하여 캔용 소재를 용해하고, 불순물 제거를 위해 filter를 사용하여 주조하였다. 주조후에는 여과된 불순물을 전자현미경을 이용하여 분석하였다. 주조조직을 분석하고, 균질화 열처리를 행하여 후속공정인 판재제조 및 캔성형시 균열 발생을 방지할 수 있도록 미세조직제어를 하였다.

2. 실험방법

폐캔을 이용한 2차지금의 미세조직 및 집합조직에 미치는 합금원소의 영향을 연구한 결과⁷⁾를 바탕으로 캔소재의 최적조성을 Table 1에 나타낸 바와같이 3004범위내에서 결정하였으며, 용해에 사용된 2차지금(폐알루미늄 캔으로 제조된 것임)의 조성도 같이 나타내었다. 폐알루미늄캔으로 제조된 2차지금과 순알루미늄을 Table 2와 같은 비율로 혼합하여(2차지금이 비율이 20~60%) 전기저항로를 이용하여 용해하였다. 이때 용해온도는 780°C였다. 사용된 알루미늄 폐캔 2차지금은 목표조성보다 Si, Cu, Mg 량이 다소 많이 함유되어 있다. 신지금과의 혼합에 따라 추가로 필요한 합금원소는 모합금의 형태(Al-10%Fe, Al-30%Cu, Al-10%Mn)로 첨가하였다. 신지금과 2차지금 비율(20~60%)을 달리하여 재용해한 후 10분간 흑연봉으로 교반하면서 Ar가스로 탈

가스처리를 10분간 하고, 780°C에서 주조하였다. 주조시에는 개재물을 제거하기위해 30 ppi 알루미늄 filter를 사용하였다. Fig. 1은 용해 및 주조장치의 개략도를 나타낸다.

2차지금의 비율에 따라 제조된 ingot에서 성분분석용 chip을 채취하여 습식분석법으로 성분을 분석하였다. 주조한 후의 미세조직은 연마지 #1200번까지 연마후 1 μm 다이아몬드 페이스트로 연마하고 Keller 용액으로 부식시킨 후 광학현미경으로 관찰하였다. 주조후 615°C에서 10시간 균질화 열처리를 실시하고 상변화는 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 시편제작은 기계적

Table 1. Chemical compositions (wt.%) of can body alloy and secondary ingot made by UBC

Alloys	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
Can body (aim)	0.20	0.55	0.15	1.00	1.00	-	Bal
Secondary ingot	0.53	0.46	0.22	0.87	1.36	-	Bal.

Table 2. Mixing ratio of virgin Al to secondary Al (wt.%)

Alloys	N2	N3	N4	N5	N6
Virgin Al	80	70	60	50	40
Secondary Al	20	30	40	50	60

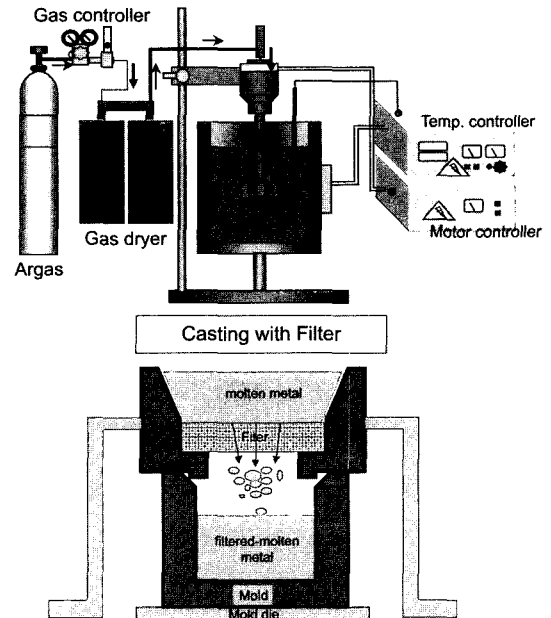


Fig. 1. Schematic equipment of melting and casting.

인 연마에 의해 100 μm 이하로 연마후 표준화학적 제트연마법으로서 20% 퍼클로릭산(HClO₄)과 80% 메탄올 혼합용액에서 전류밀도 10 A/cm², 전압 60 V, 용액온도 -30°C 조건으로 연마하여 투과전자현미경으로 관찰하였다. 주조후 filtering된 불순물은 JEOL-5800 주사전자현미경을 이용하여 조직 및 성분(EDS)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성분 및 미세조직 분석

Table 3 에 주조된 캔용 알루미늄 합금의 조성분석 결과를 나타내었다. 5종류의 합금(N2~N6)은 신지금과 2차지금을 혼합하여 재용해한 소재로 Si 함량은 2차지금 첨가 비율이 증가함에 따라 증가한다. 즉, 폐캔으로 제조된 2차지금의 첨가비율이 20%일 경우(N2합금) Si함량은 0.25 wt.%이며 2차지금의 혼합비율이 증가함에 따라 Si함량이 많아져 60% 첨가되었을 때(N6합금)는 0.60 wt.%로 증가함을 알 수 있다. 이들 합금의 주조상태의

광학현미경 조직을 Fig. 2 에 나타내었다. 주조조직의 수지상 경계에 형성된 금속간화합물들의 분포는 2차지금의 첨가량이 증가할수록 조대하고 편석이 심한 것을 알 수 있다. N4합금(2차지금 비율이 40%)에 대하여 주조시 형성되는 각종 석출상을 광학 및 투과전자현미경을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. 수지상 입계에는 두종류의 금속간화합물이 형성되는 것을 알 수 있다. 하나는 α-Al₁₂(Fe,Mn)₃Si상으로 모양이 round

Table 3. Chemical composition (wt.%) of can body alloys studied

Alloys	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
N2	0.25	0.57	0.15	0.91	1.16	0.02	0.006	0.018	Bal
N3	0.35	0.60	0.17	0.92	1.17	0.03	0.009	0.025	"
N4	0.43	0.56	0.16	0.90	1.07	0.04	0.012	0.032	"
N5	0.52	0.50	0.15	0.90	0.96	0.05	0.015	0.038	"
N6	0.62	0.60	0.14	0.95	0.94	0.06	0.019	0.048	"

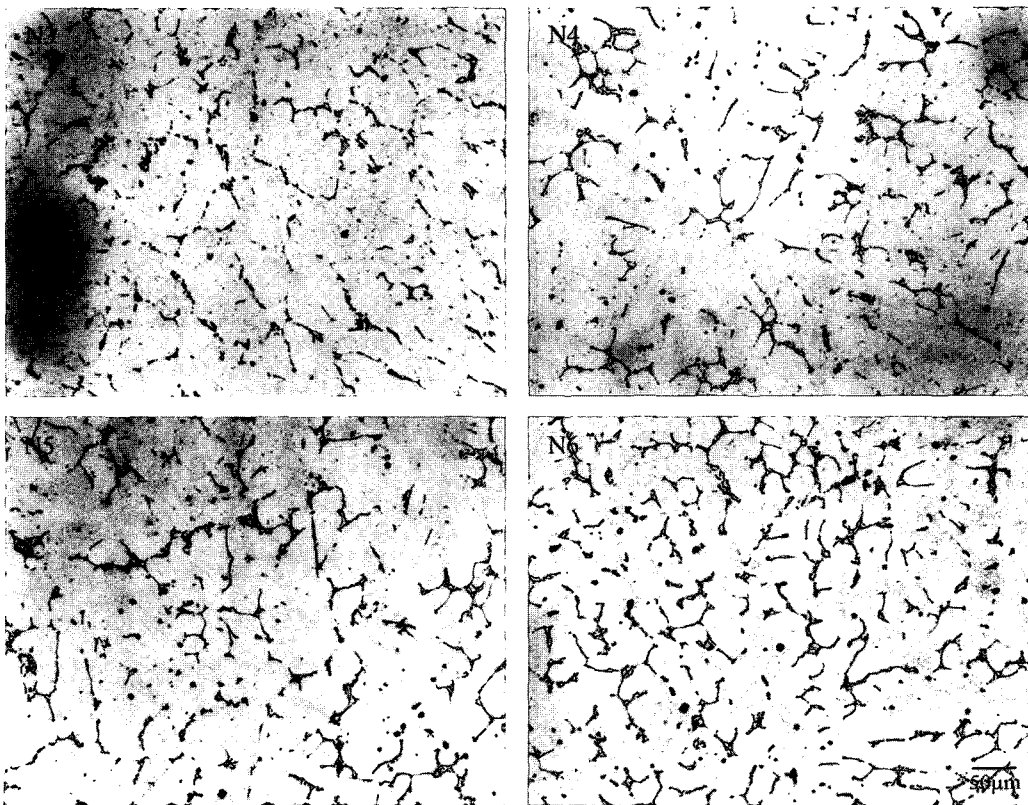


Fig. 2. Optical micrographs of N2~N6 alloys in as-cast condition.

형상이며, 이 상은 압연이나 캔성형시 가공성에 나쁜 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 다른 하나는 $\beta\text{-Al}_6(\text{Fe,Mn})$ 상으로 모양은 주로 각진 형상이며 캔용 판재를 제조하기 위한 압연가공시 crack의 원인으로 작용하며 기계적 특성에 나쁜 영향을 미치는 상이다.¹¹⁾ Fig. 3 (b)는 결정립내의 TEM 사진으로, 길이 30 nm 이하의 미세한 Mg_2Si 가 석출되어 있음을 알 수 있다. 이 석출물은 침상으로 기지내에서 탄성적으로 연한 방향인 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 성장함을 알 수 있다.

주조조직에서 가공성에 악영향을 미치는 β 상을 다른 상으로 변태시키고 주조조직을 개선하기 위해 615°C에서 10시간 균질화열처리를 하였다. Fig. 4 에는 N4합금에 대한 열처리 후의 조직을 광학 및 투과전자현미경으로 관찰한 사진을 나타내었다. Fig. 4 (a)의 광학현미경 조직사진에서 알 수 있듯이 주조시 생성되는 조대한 β 상은 열처리에 의해 전부 α 상으로 변태된 것을 알 수 있다. 즉, 주조시 생성된 불안정한 β 상에 기지내에 고용되지 못하는 Fe, Mn, Si원소가 균질화 열처리에 의

해 확산되어 안정상인 α 상을 만든 것이다. 이러한 조대한 금속간화합물 뿐만 아니라 주조시 기지내에 미세하게 석출되었던 Mg_2Si 상도 열처리에 의해 상변화가 일어났다. 균질화 열처리에 의해 Mg_2Si 상분해하여 기지내에 고용되는 Mg원소가 빠져나가고 다시 Fe, Mn원소들이 확산되어 미세한 α 상으로 변태한 것을 Fig. 4 (b)의 투과전자현미경 사진으로 알 수 있다. 균질화 열처리에 의해 알루미늄 기지내에 존재하는 석출물을 모두 α 상으로 변태시키는 것은 알루미늄 캔제조 후속공정인 열간 및 냉간압연(판재제조)과 캔성형 공정에서 균열발생을 최소화 하기 위함이다.

3.2. 불순물 분석

폐캔으로 제조된 2차지금에는 수거 및 재활용 과정에서 각종 비금속 개재물과 알루미늄 주물(대부분 Al-Si계 합금)이 혼입되는 경우가 많으며, 이러한 불순물은 캔을 제조하는 과정에서 균열의 원인이 되기 때문에 재활용 및 주조단계에서 제거하는 것이 대단히 중요하다.

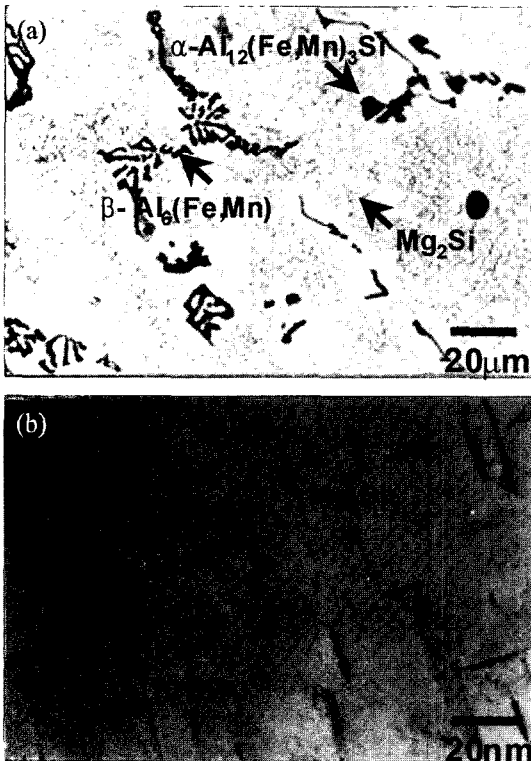


Fig. 3. Identification of the phases of N4 alloy in as-cast condition. (a) Optical, (b) transmission electron micrographs.

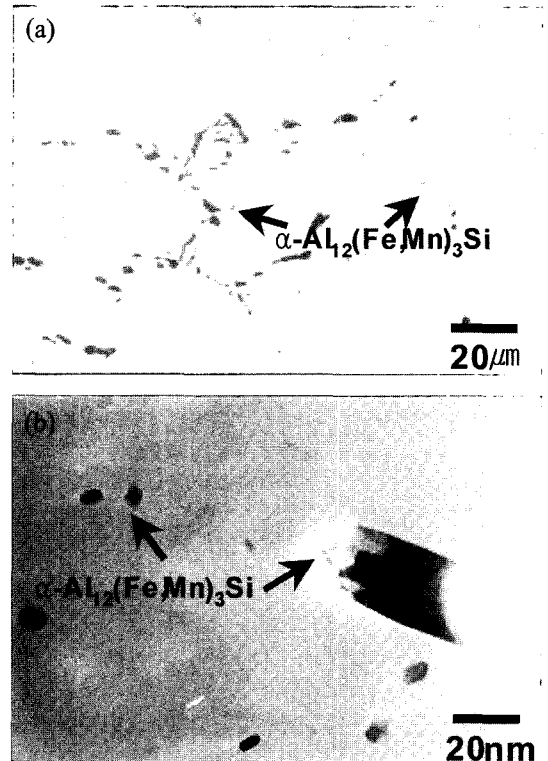


Fig. 4. Phase of N4 alloy after heat treatment of 615°C for 10 hrs. (a) Optical, (b) transmission electron micrographs

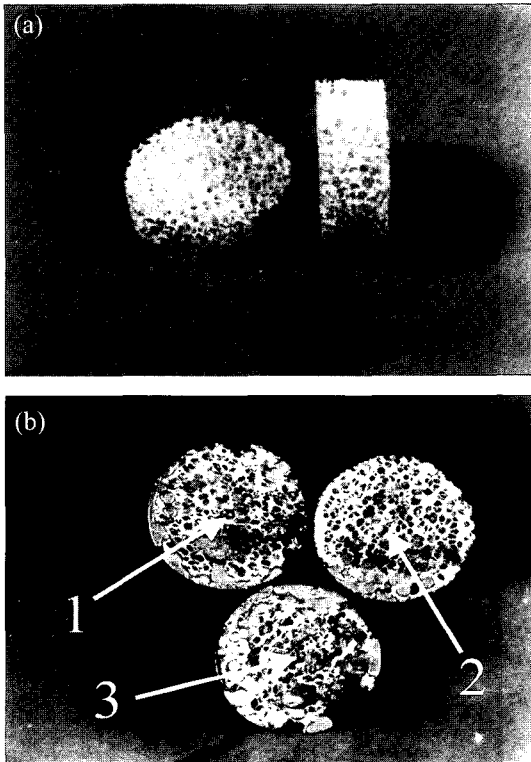


Fig. 5. Alumina filters used in the casting process. (a) before using, (b) after using.

본 연구에서는 재용해 및 주조과정에서 이러한 불순물을 제거하기 위해 30 ppi 알루미늄 필터를 사용하였다. Fig. 5 에는 사용하기 전후의 필터의 모습을 보여주고 있으며, 크기는 직경 30 mm, 두께 10 mm로 주조시 용탕이 통과하는데 충분한 크기이다. 사용후의 필터내부에는 Fig. 5(b)에서와 같이 알루미늄과 각종 개재물들이 필터의 셀표면에 붙어 있으며, Fig. 6 에는 filtering된 부분의 SEM 조직사진으로 Fig. 5(b)의 1, 2, 3으로 표시된 부분에서 시편을 채취하여 조사한 것이다. 부위에 따른 차이는 있으나 대부분 알루미늄 기지에 일부 불순물입자들이 존재하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6(a) 조직의 1, 2 표시부에 대한 점분석 및 전체(면분석)에 대한 성분분석을 EDS를 이용하여 조사하였다. 점분석에 대한 결과 Fe, Mn, Mg, Si원소가 강하게 나타났으며 일부 Cu원소도 검출되었다. EDS분석결과를 Fig. 7 에 나타내었다. Fig. 6(a) 조직전체에 대한 분석(면분석)에서는 기지조직과 비슷한 결과를 얻었다. 이상의 결과로 주조시 ceramic filter에는 Fe, Cu, Si 등의 금속간 화합

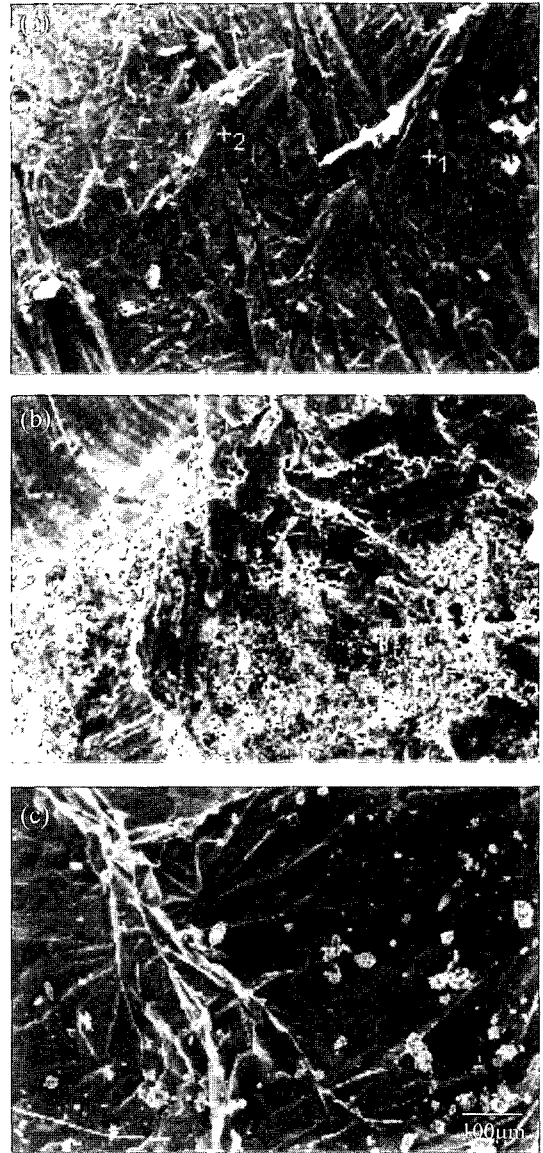


Fig. 6. SEM micrographs of filtered impurities in Fig. 5(b). (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 3 in Fig. 5(b)

물이 셀표면에 걸러지는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

알루미늄 신지금에 폐알루미늄 캔으로 제조된 2차지금을 20%~60% 혼합하여 캔몸체용 소재를 용해 주조하였으며, 조직제어를 위해 균질화열처리를 하였다. 각 단계

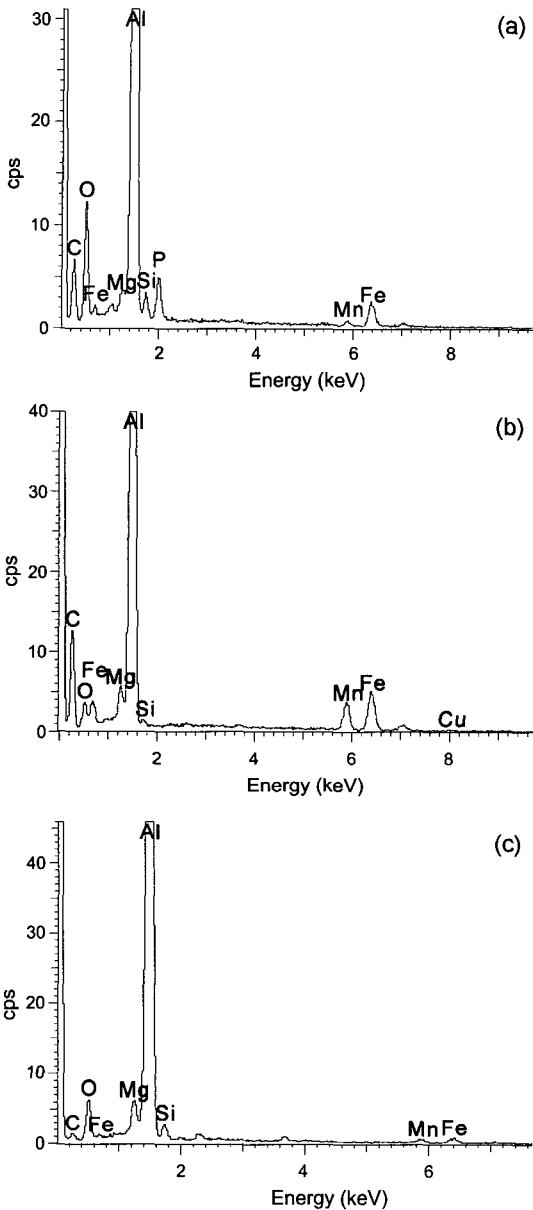


Fig. 7. EDS results of filtered impurities in Fig. 6. (a) No. 1. (b) No. 2, (c) whole area of Fig. 6(a).

에서의 미세조직을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2차지금의 첨가량이 20%에서 60%로 증가할수록 제조된 소재의 Si함량이 0.25 wt%에서 0.62 wt%로 증가하며 다른 원소는 목표조성과 거의 일치하였다.
2. 주조후에는 알루미늄 기지에 α 상, β 상, Mg_2Si 석출물이 형성되며, 균질화 열처리에 의해 α 상으로

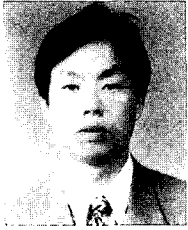
변태하였다.

3. 주조시 사용된 세라믹 filter의 셀 표면에는 후속 가공공정에 나쁜 영향을 미치는 각종 금속간화합물이 존재하였다.

이상과 같이 폐알루미늄 캔을 다시 캔몸체의 소재로 재활용 하기 위해서는 일정량의 신지금 혼합과 열처리 에 의한 조직제어 기술이 필요하며, 주조시에는 개재물 및 금속간화합물을 제거하기 위한 filtering 단계가 필요함을 알 수 있었다.

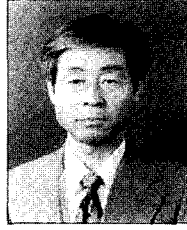
참고문헌

1. K. Shibata and Y. Waseda : "New model for assessment of metal production and recycling systems", JOM, 61(6), 494-501 (1997).
2. 오재현 : "한국에 있어서의 자원 리사이클링 사회의 구축과 전망", 한·일 자원리사이클링 공동 워크샵, 한국자원리사이클링학회, 101 (1996).
3. S. Apotheker : "A knockout year for aluminum can recycling", Resource Recycling 14(6), 27-34 (1995).
4. M. Aballe : "A case study: aluminum can recycling in the EU and Spain", Proc. of the Recycling of Metals, ASM International Europe, 119-128, Barcelona, Spain, 11-13 June (1997).
5. W.B. Stevenson : "Can sheet performance as a function of UBC quality", Proc. of Aluminum Alloys for packaging III, Minerals, Metals and Materials Society/AIME, 151-179, San Antonio, Texas, USA, 16-19 Feb. (1998).
6. 한국금속캔재활용협회 통계자료(www.can.or.kr).
7. 임차용, 고흥석, 강석봉 : "알루미늄 폐캔을 이용한 2차지금의 미세조직 및 집합조직에 미치는 합금원소의 영향", 자원리사이클링, 제9권 제2호, 46-52 (2000).
8. Kazuya Yano : "Aluminum can recycling", 日本輕金屬學會 第51回 シンポジウム심포지엄, '리사이클 - 環境保全, 經濟性への材料技術からの取組み', 22-30 (1997).
9. Y. Tashiro and K. Ohnishi : "Aluminum can recycling and its environmental effect in Japan", Proc. of the Second International Conference on EcoBalance, 300-304, Tsukuba, Japan, 18-20 Nov., (1996).
10. J.C. Kenney, J.S. Chen, F. Higgins, S. Smigiel, and J. Vinch : "Design and construction of a small-scale used beverage can recycling unit", Proc. of Light Metals 1997, Minerals, Metals and Materials Society/AIME, 1101-1104, Orlando, Florida, USA, 9-13 Feb. (1997).
11. H. Rossel, I. Ollenschager, R. Pietruck : "Recycling of post-consumer aluminum packaging", Proc. of the Recycling of Metals, ASM International Europe, 93-108, Barcelona, Spain, 11-13 June (1997).



林 且 容

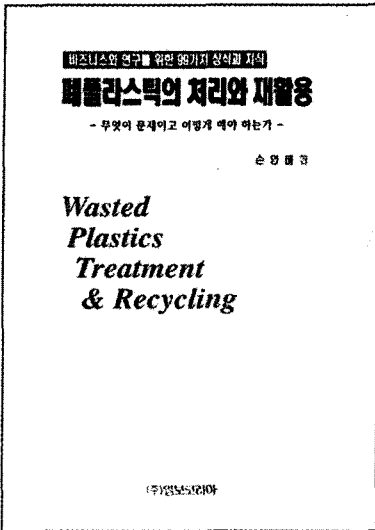
- 1986년 연세대학교 금속공학과 학사
- 1988년 한국과학기술원 재료공학과 석사
- 1991년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 현재 한국기계연구원 재료연구부 선임 연구원



姜 石 峯

- 1972년 서울대학교 금속공학과 학사
- 1981년 한국과학기술원 재료공학과 석사
- 1986년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 현재 한국기계연구원 재료연구부 책임 연구원

신간 소개



비즈니스와 연구를 위한 99가지 상식과 지식

폐플라스틱의 처리와 재활용

- 저 자 : 손영배
- 발행처 : (주)일보코리아
- 신국판 322p
- 가 격 : 20,000원

폐플라스틱과 관련된 비즈니스와 연구를 위한 사람들의 필독서!!
 "무엇이 문제이고 어떻게 해야 하는가"를 지자의 경험 등을 바탕으로 해서 독자들과의 대화형태로 저술한 폐플라스틱의 처리와 재활용을 위한 지침서