

|||||||
論 文
|||||||

초음파진동 조사장 내에서 Al-Pb 계 합금의 제조 및 조직

박헌범†

Fabrication and Microstructures of Al-Pb Alloy in the Ultrasonic Vibration

Hun Berm Park†

Abstract

Water and oil were completely synthesised with ultrasonic vibration energy irradiation. Pure Pb were added into Al melt during irradiated the ultrasonic vibration energy in 750 . And the ultrasonic vibration energy was applied to Al-Pb melt to enhance the miscibility. Microstructural analysis, thermal analysis and X-ray diffraction analysis were carried out to evaluate the effect of the ultrasonic vibration energy on the castability and microstructural reliability. (1) Using the ultrasonic vibration energy irradiation, the complete mixing of water and oil was obtained. (2) The microstructure was refined by the application of ultrasonic vibration energy in Al-Pb alloys. (3) Relatively large Pb particles, 5 μm were most distributed along the grain boundaries with fine Pb particles evenly distributed in the matrix. (4) The solubility of Pb in Al-Pb alloys was increases up to 5% with the application of ultrasonic vibration energy.

(Received May 2, 2002)

Key words: Ultrasonic vibration, Irradiation, Al-Pb alloy

1. 서 론

초음파 진동에너지를 이용하여 주조하는 합금의 성질을 개량하는 연구는 제2차 대전 종료 후 독일에서 H. J Seeman 등[1]이 알루미늄합금의 연속주조에 2 W/cm² 이상의 진동에너지를 가하여 조직이 미세화 되는 것을 발표하였고, 일본에서 Horie[2]는 Al 및 Cu합금의 수냉식 연속주조에 탄소봉 혼을 통하여 응고하는 용탕에 초음파 진동에너지를 가하여 주괴의 결정 입자가 미세화 되는 것을 보고 한 후 이 기술이 오늘날 연속주조 공업에 일부 산업화되고 있으며, 그 후 Horie는 과공정 Al-Si합금에 초음파 진동에너지를 가하여 초정 Si이 미세화 되는 것을 발표[3] 하였으나 이 분야는 아직 공업화되지 않은 실정이다.

한편 국내에서 초음파 진동에너지를 주조기술에 응

용하는 연구는 1973년에 권혁무 등[4-6]이 Al-18%Si 합금 용탕에 6 W/cm² 정도의 초음파 진동에너지에 가하여 초정 Si이 미세화 되는 현상을 발표한 것이 최초이며 그 후 오늘날 까지 이 분야에 관한 국내 연구 발표는 전혀 없는 실정이다.

최근에 일본 등에서는 이 합금의 제조에 초음파 진동에너지를 이용하는 연구가 다시 시작되었고[7,8] 일부 산업체(Mitsubishi Met. co.)에서는 이 기술의 산업화를 시도하고 있는 실정이다[9].

용융금속에 초음파 진동을 가하면 입자미세화, 탈가스, 편석 제거, 고용한도의 증대 등의 효과가 있음을 여러 연구자들이 보고한 바 있어[10-14] 신소재 합성이나 강화재의 균질한 분포를 갖는 복합재료 제조 등에 활용 가능하다. Table 1은 초음파 조사에 의하여 신소재를 제조하고 있는 적용 현황과 그 특성을 정리한 것이다.

위스콘신대학교 복합재료연구소(Center for Composites, University of Wisconsin-Milwaukee/CEAS, EMS W339, P.O. Box 413 Milwaukee, WI 53201 USA)

†E-mail : gallbig@hanmail.net

Al과 Pb는 비중차가 크고 서로 고용도를 갖지 않으며 공정형이나 포정형 등 합금의 형태를 이루지 않는 액상 분리형 금속이다. 일반적인 방법으로 Al과 Pb를 용해하면 Pb용체는 도가니 하부에 Al용체는 도가니 상부에 부상하여 합금 할 수 없는 상태가 되나 여기에 초음파 진동 에너지를 가하여 용탕을 유액화시켜 주조하면 Pb입자 분산형 Al합금을 제조 할 수 있을 것으로 기대된다. 이에 본 연구에서는 위와 같은 방법으로 제조된 합금의 물리적 성질과 기계적 성질을 조사하여 공업적 이용가능성을 검토코자 하였다.

2. 실험방법

2.1 초음파 조사에 의한 무화 실험

합금의 초음파진동 효과를 관찰하기 위하여 먼저 수 모델로써 물과 휘발유의 무화실험을 실시하였다. 500 ml의 비이커에 물 450 ml와 50 ml의 휘발유를 넣고 초음파진동을 가하면서 tip을 혼합액에 삽입시켜 물과 휘발유를 무화시켜 단상의 혼합물을 제조하였다. 이때 무화되는 과정을 비디오카메라를 이용하여 촬영하였고, 무화 완료후 fading 효과를 알아보기 위해 상온에서 방치시켜 가시적으로 분리되는 시간을 측정하였다.

2.2 초음파 조사 및 합금 제작

전기저항로를 이용하여 흑연도가니에 순 Al을 장입

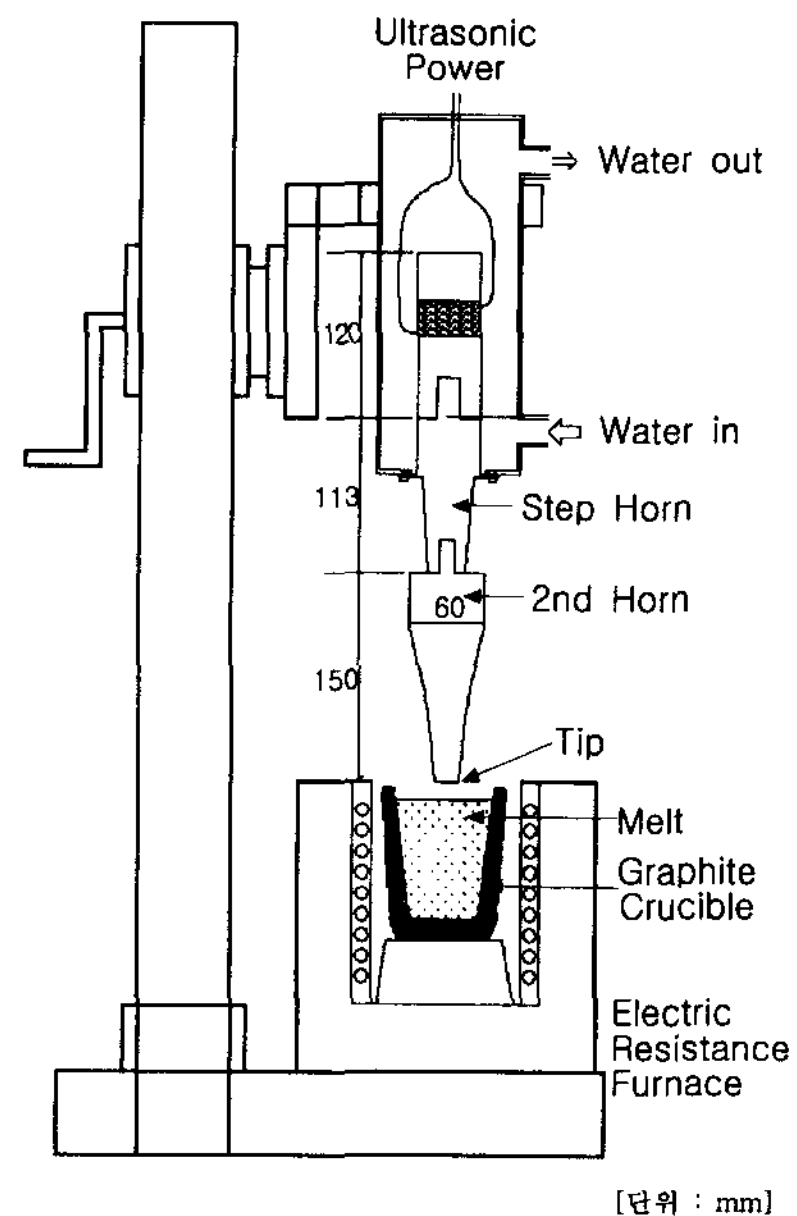


Fig. 1. Schematic diagram of ultrasonic vibration casting apparatus.

한 후 용탕을 750°C가 되도록 유지하고 초음파 진동 에너지를 가하며 박판으로 제작한 Pb를 tip 부근에 삽입하였다. 이때 사용한 장치는 Fig. 1과 같으며 첨가한 Pb는 0~5.5% 까지로 하였다.

초음파 발생장치에서 진동자는 티탄산바륨계이고 진

Table 1. Application of ultrasonic vibration in the synthesis of composites.

System	Remarks	Author
Al-Pb	4.8%Pb, 40~60 mm in 10 to 50 minutes and 10 to 30 mm size in 2 to 3 minutes, 100 mm in 20 minutes exposure	Gorbunov et al.[15]
Silica-Al, Glass dust-Al	5.0 μm particles, magnetostrictivetransducer, 150-400 W/cm ² , good particle distribution	Pawel[16]
Al ₂ O ₃ -Sn	20 kHz frequency, alumina probe, dispersion hardening	Sartor et al.[17]
Graphite-Al	22 kHz frequency, 1600 W/cm ² , good interfacial bond and particle distribution	Polakovic[18]
WC-Pb	22 kHz frequency, 3 KW/cm ² high intensity ultrasonic vibration, good particle distribution	Pogodin[19]
SiC(Nicalon), Carbon, SiC (Ti) fibers and performs in pure aluminum	Preform and fiber infiltration	Deming et al.[20]
SiC(Nicalon), SiC(SCS-2), and carbon fibers in pure Al	Preform infiltration, 500-2000W/cm ² intensity, 20 kHz frequency, fiber damage on prolonged exposure	Pan et al.[21]
Al ₂ O ₃ particles, and Al ₂ O ₃ +Ti premix in Al	Preform infiltration, hybrid in-situ composites Al ₂ O ₃ /TiAl ₃ /Al	Tsunekawa et al.[22]
Boron-silicon oxide coated graphite fibers in Al-10Mg, and 6061Al matrices	Fiber infiltration in the presence of high intensity ultrasonic vibration	Katzman[23]
Si ₃ N ₄ -AlMg	Particle dispersion in irradiates melt, 160 W/cm ² intensity, 1.0 μm size particles, uniform distribution	Ma et al.[24]

폭을 증폭시키기 위하여 2단의 혼으로 구성하였으며, 진동자와 스텝혼은 수냉장치로 온도의 상승을 줄이도록 하였고 용탕과 접한 tip은 TiC 코팅처리하여 용탕과 반응이 없도록 하였다. Pb 입자의 분산성 향상을 위하여 초음파를 가하는 혼과 tip은 상하좌우로 움직일 수 있도록 하였다. 용탕의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 K-형 열전대와 온도조절기를 사용하였고, 용탕에 가한 주파수는 23 kHz(용탕의 공진주파수에 의하여 다소 달라짐), 전압은 1,100 V이었으며 용탕량은 600 g 이었다.

초음파 진동에너지를 가한 용탕을 내경 30 mm 높이 180 mm인 금형에 주입 응고시켰다. 이때 금형 온도는 200°C를 유지하였으며, 용탕의 주입온도는 750°C로 하였다.

2.3 조직관찰

제조한 시편은 정밀절단기를 이용하여 단면이 되도록 자르고 바닥에서 13 mm 높이에서 절단한 시편으로 제작하여 그 단면을 연마 및 정마하고 수산화나트륨(5%) 용액으로 부식시켜서 금속현미경으로 조직실험을 하였다. 이때 시편의 각 부위를 연속적으로 현미경으로 조사 하였으며 Al 합금 중 Pb의 분포 및 크기를 금속현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

2.4 시차열분석

제조한 시편의 합금 상태를 분석하기 위하여 시차열 분석기(DTA-50, Shimatzu, 일본)를 이용하였다. 이때 승온 속도는 5°C/min.이었고, 상온에서 700°C까지 분석하였다.

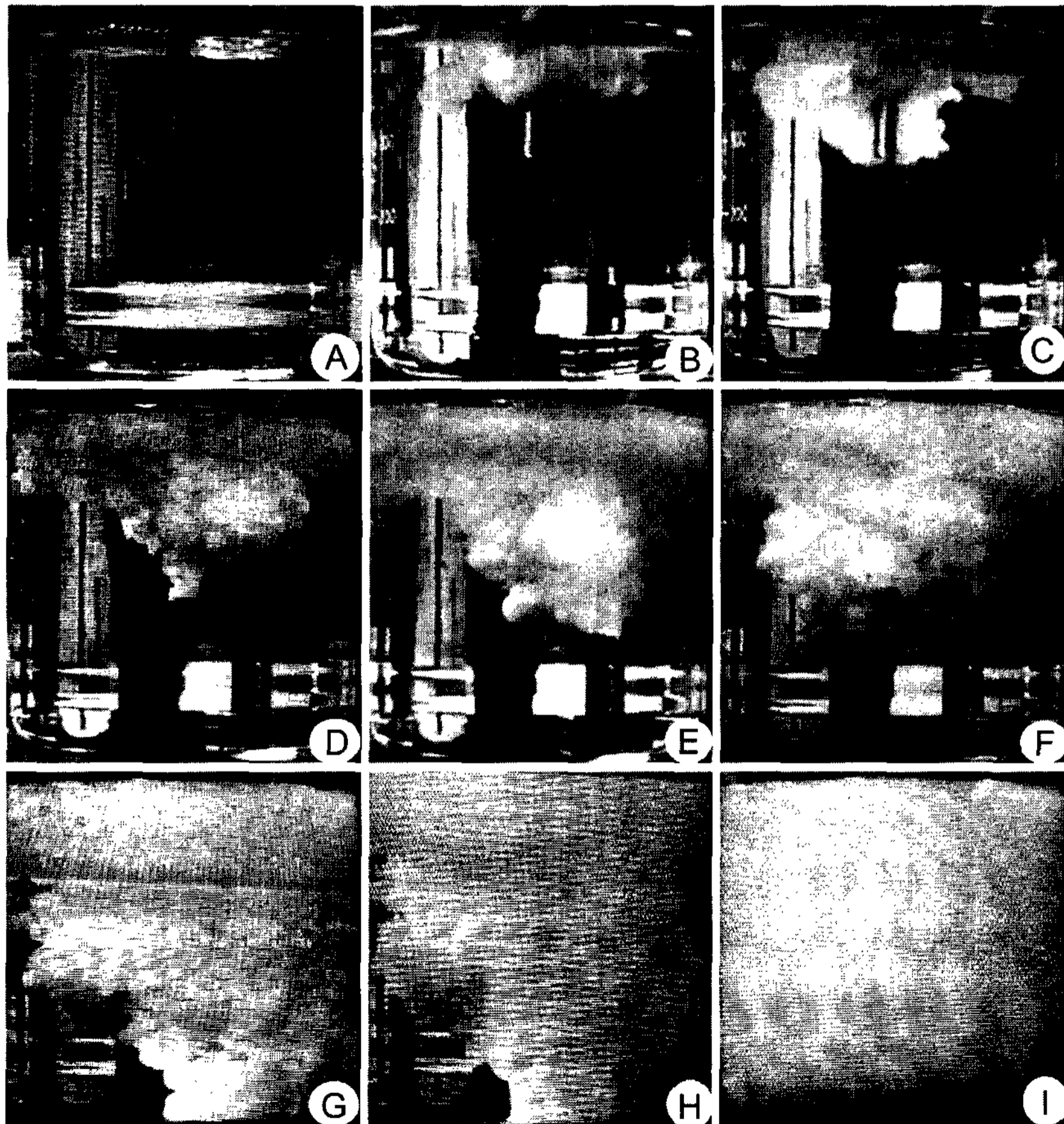


Fig. 2. Photographs of ultrasonic vibration transferring process in water and oil. (A) Before ultrasonic vibration irradiation, (B) Immediately after ultrasonic vibration irradiation, (C) Ultrasonic vibration irradiation for 0.5sec, (D) 1.0sec, (E) 1.5sec, (F) 2.0sec, (G) 3.0sec, (H) 4.0sec, (I) 5.0sec.

2.5 X선 분석

제조한 시편의 Pb를 정성적으로 분석하기 위하여 X-선 회절기(2115, RIGAKU, 일본)를 이용하였다. 이때 X선의 조사각(2θ)은 20°~90°였고, 2°/min의 속도로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초음파 조사에 의한 무화 실험

Fig. 2는 물과 휘발유가 무화되는 장면을 비디오카메라로 촬영한 것이다. (A)는 초음파진동이 가해지기 전의 사진이고 (B)~(I)는 초음파진동이 가해지면서 휘발유가 무화하여 유액이 되어 가는 사진이며 완전히 유액이 되는 시간은 5초 정도였다. 따라서 본 연구에서 물 속에 휘발유가 무화되는 속도는 100 cc/sec정도이며, 무화되는 양상은 tip에서부터 아래쪽으로 전파되었고, 우윳빛의 유액으로 제조되었다.

이와 같이 제조한 유액은 120시간 방치하여도 거의 변화가 없었고 이후부터 유액에서 조금씩 물이 분리되면서 하단부에서 부터 맑아지기 시작하여 10일 정도

경과하면 용액의 1/2이 맑아져 fading 시간이 매우 오래 지속되는 것을 관찰 할 수 있었다.

3.2 조직실험

Fig. 3은 Al-Pb의 평형상태도이며, 상온에서는 거의 고용되지 않는 액상분리형 상태도를 나타내어 평형상태상으로는 합금이 불가능하다고 할 수 있다.

Fig. 4는 순 Al과 Al-(0.5~5.0%)Pb합금의 조직사진이다. Pb의 함유량이 많아질수록 무화된 Pb의 분포도

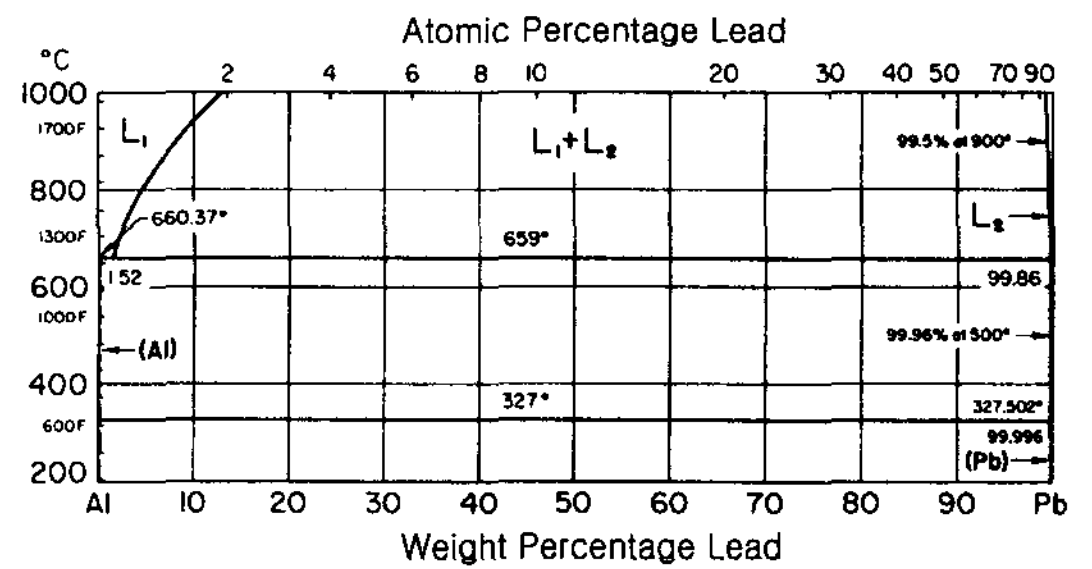


Fig. 3. Phase diagram of Al-Pb [Metals Handbook, ASM, 8th Ed., Vol. 8, (1973) p.263].

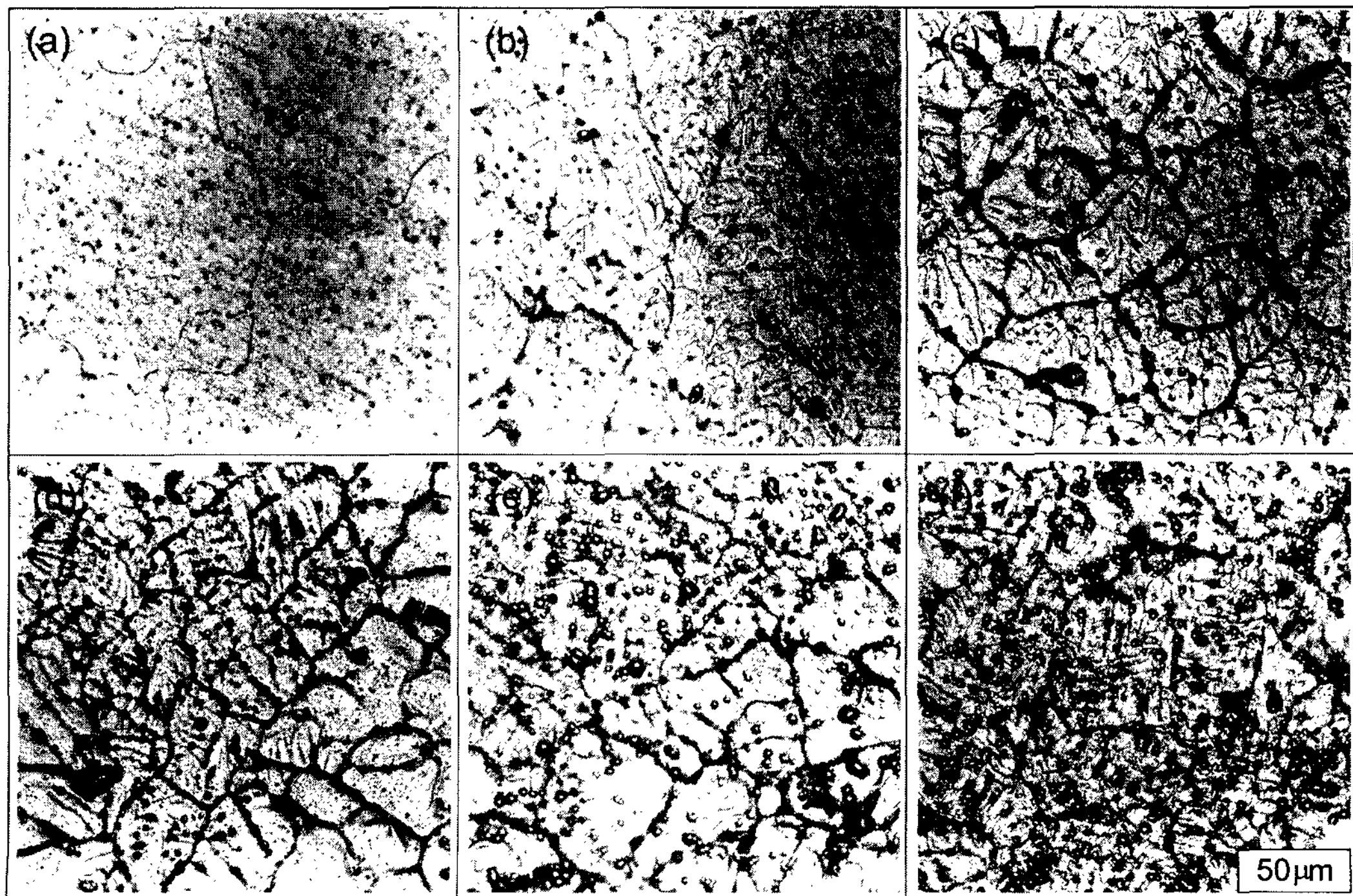


Fig. 4. Microstructures of Al and Al-Pb alloys(200, 10%NaOH etched) (a) Pure Al, (b) Al-1.0%Pb, (c) Al-2.0%Pb, (d) Al-3.0%Pb, (e) Al-4.0%Pb, (f) Al-5.0%Pb

많아지고 있으며 결정립의 크기는 순 Al의 경우 150 μm이고 Al-5%Pb인 경우는 50 μm 정도로 미세화 되었다. 이렇게 무화된 Pb는 cavitation 효과[25]에 의하여 형성되었다고 볼 수 있으며 초음파 조사시 진동에너 지의 파워와 공진주파수에 의하여 큰 영향을 받는다.

Fig. 5는 Al에 Pb를 무화시킨 합금의 미세조직으로 500배로 촬영한 것이다. 무화된 Pb의 크기를 정확히 관찰할 수 있으며, 5 μm 내외의 입자로 분산되어 있음 을 알 수 있으며, Pb의 첨가량과 무화된 Pb결정의 크 기는 거의 달라지지 않았고, 결정립계 부위에 우선적 으로 분포하는 것으로 나타났다. 이것은 무화된 Pb가 Al에 비하여 용점이 낮아 응고시 입계로 밀려나오는 현상으로 사료된다.

Fig. 6(A)는 Al-3%Pb 합금을 SEM으로 분석한 것 이다. 무화된 Pb의 분포가 전반적으로 나타나며 물방 을 형성한 부위에서는 Pb 농도가 상당히 높은 것으로 나타나 초음파진동을 조사하여 무화된 Pb 이외에도 미 세하게 합금화 되어있음을 알 수 있고, Fig. 6(B)는 Al-5%Pb 합금의 SEM 분석 결과로서 Pb의 분포가 전반적으로 나타나 있고 일부는 뭉쳐져있는 것으로 나

타나 사진 6(A)와 유사한 양상이다.

3.3 시차열분석실험

Fig. 7은 시차열분석기로 Al-Pb합금을 분석한 결과이 다. 중간에 어떠한 상변화도 포착되지 않고 용융온도 만을 나타내고 있다. 즉, Al-1%Pb에서는 651.8°C, Al- 3%Pb에서는 647.2°C, Al-1%Pb에서는 645.4°C에서 각 각 용융온도를 나타냈다. 이러한 결과로서 초음파진동 을 가하여 제조한 Al-Pb는 합금으로 존재함을 확인할 수 있다.

3.4 X선 분석실험

Fig. 8은 Al-Pb합금을 X선 분석한 결과이다. 전반 적으로 Al 피크가 보이고 있으며 2θ가 83° 부근에서 Pb가 검출되었다. SEM과 X선 분석에 의하여 초음파 진동을 가하여 첨가한 Pb는 98% 이상 Al에 고용된 것으로 알 수 있었다.

Al과 Pb는 상호 고용도가 없는 것으로 알려져 있으며 단순히 함께 용해하여 합금으로 제작 할 수 없는 합금이 다. 용탕(용액)에 초음파 진동을 가하면 cavitation 효과에

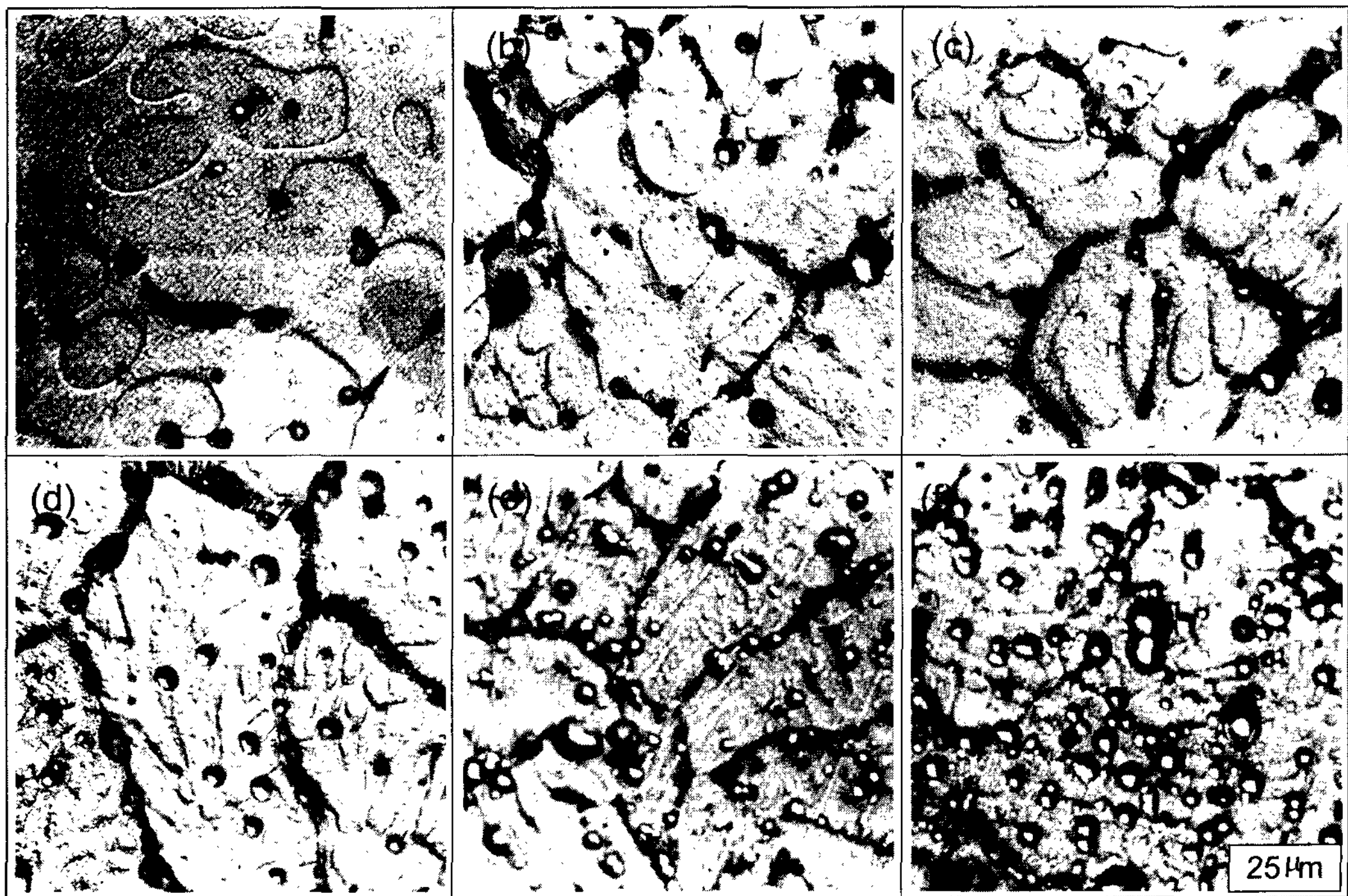


Fig. 5. Microstructures of Al and Al-Pb alloys(500, 10%NaOH etched) (a) Al-0.5%Pb, (b) Al-1.0%Pb, (c) Al-2.0%Pb, (d) Al-3.0%Pb, (e) Al-4.0%Pb, (f) Al-5.0%Pb

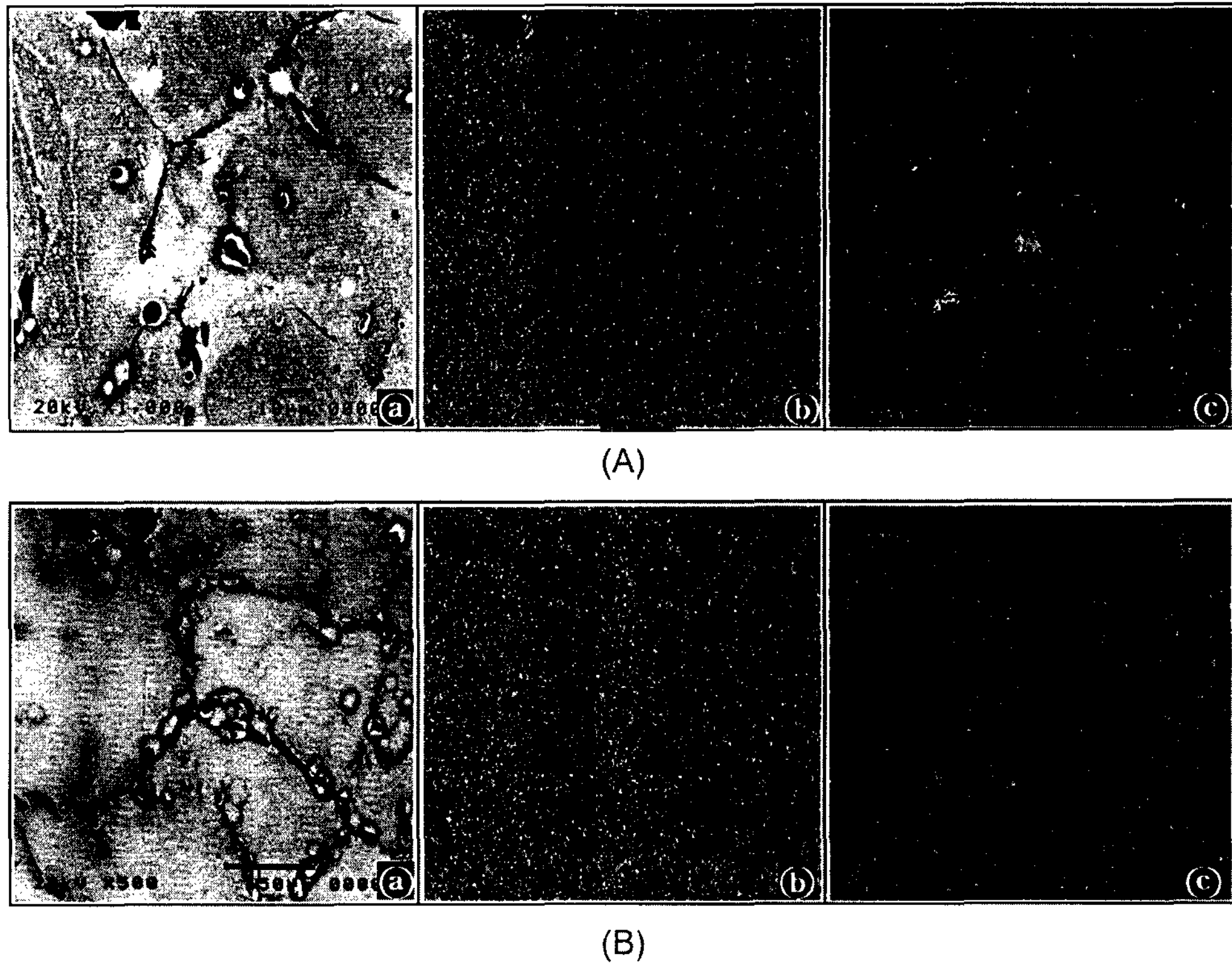


Fig. 6. SEM analysis in Al-3%Pb alloy (A) and Al-5%Pb alloy (B) (a) Image, (b) Al, (c) Pb

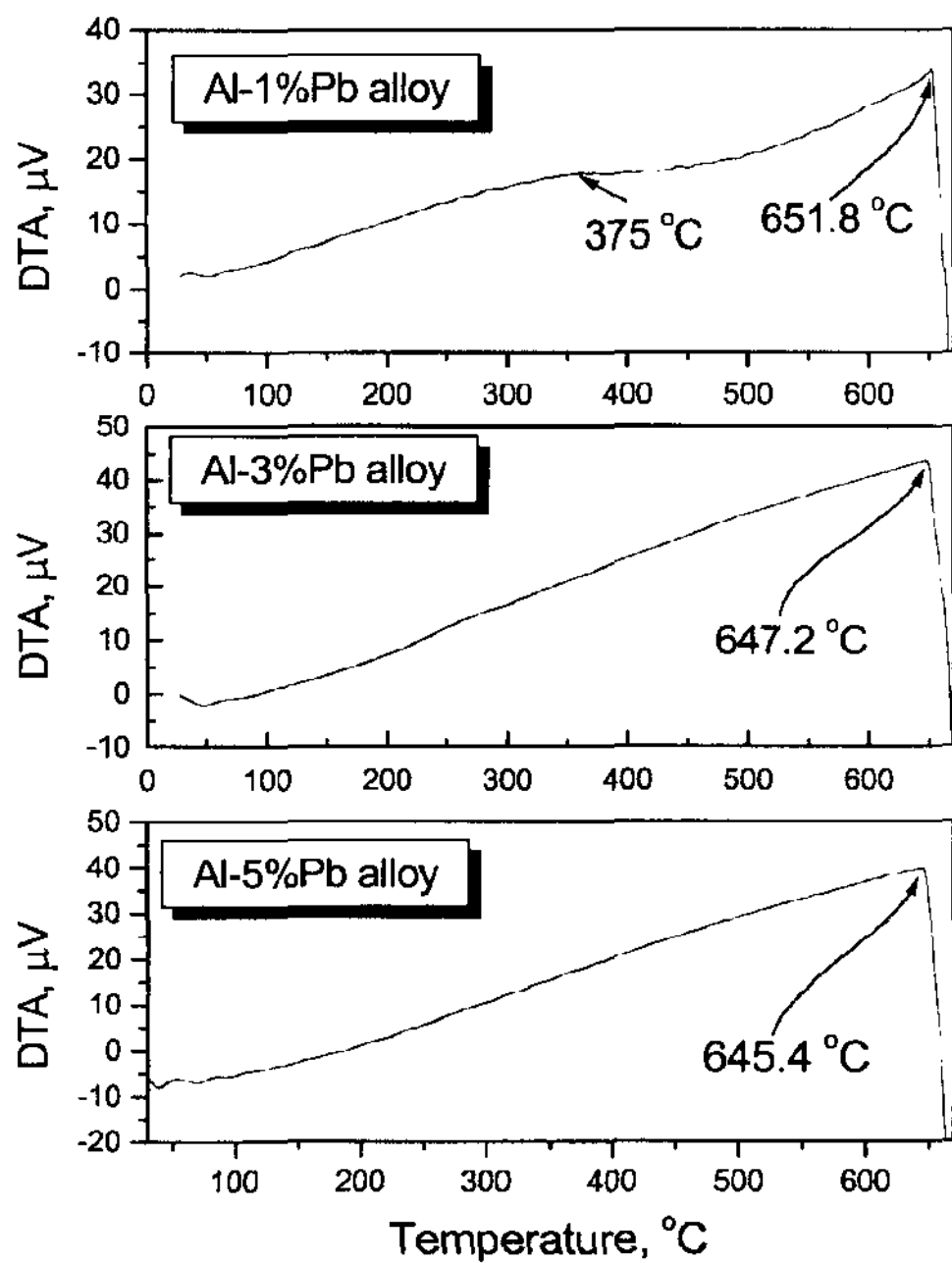


Fig. 7. DTA analysis of Al-Pb alloys.

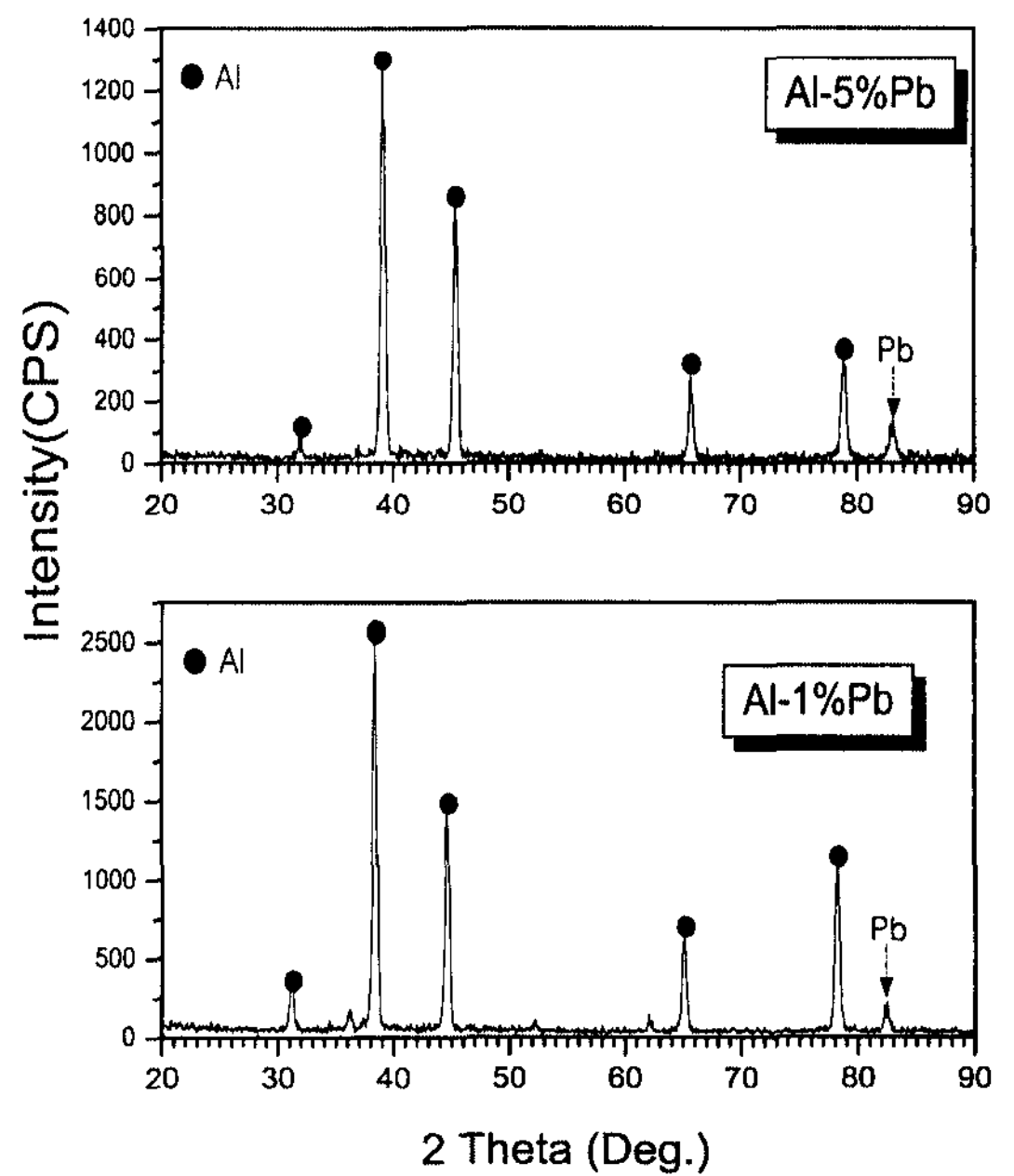


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Al and Al-Pb alloys.

의하여 이종의 물질(서로 섞이지 않는)이 무화되어 합금화된다.

Pb는 전자파 등의 차폐효과가 큰 금속이나 비중이 높고, 강도가 낮아 제품의 케이스 등에 활용하기 곤란하다. Al-Pb합금은 비중이 낮고 가공성이 매우 좋아 전자파에 영향을 받을 수 있는 의료용품 등의 케이스에 적용 가능하며 이 분야의 연구가 활발해 지고 상용화 될 수 있는 기초자료가 될 것으로 사료된다.

4. 결 론

초음파진동을 금속의 주조기술에 응용하고자 물과 휘발유를 무화시키는 수모델 실험을 행하고, Al 용탕에 초음파진동을 조사하고 Pb를 분산시켜 합금화하여 주조한 시편을 제조하여 조직, 열분석, X선 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 용액에 초음파 진동을 가하면 공동효과(cavitation effect)에 의하여 상호 고용도가 없는 물질을 합성할 수 있음을 물과 휘발유의 무화실험에서 확인할 수 있었고 이때 초음파 진동에 의하여 무화되는 속도는 물과 휘발유의 경우 100 cc/sec 정도이다.

(2) 용탕중에 초음파 진동을 가하여 Al-Pb 합금을 제조할 수 있으며 공동효과에 의하여 결정립이 다소 미세화되었고, 무화된 Pb는 결정립계에 우선적으로 분포하나 기타의 부위에도 매우 미세하게 분포하고 있다.

(3) 열분석을 통하여 용융온도 이하에서 상변화는 나타나지 않았고 Pb의 첨가량이 많아질수록 용융온도가 낮아짐을 알 수 있다.

(4) 초음파진동 주조에 의해서 Al에 Pb의 고용도는 5%로 나타내었다.

참 고 문 헌

[1] H. J. Seemann, H. Menzel: Metall., 1. 39 (1947) 39.
 [2] Horie: Kinsoku, 28 (1958) 452.

[3] Horie, Uejawa: J. of Metal Inst. of Japan, 23 (1959) 168
 [4] H. M. Kwon, C. K. Jang, S. Y. Kim: J. of the Korean Inst. Metal, 11, 2, (1973) 158-164.
 [5] H. M. Kwon, C. K. Jang, S. Y. Kim: J. of the Korean Inst. Metal, 12, 1 (1974) 15-20.
 [6] C. K. Jang, H. M. Kwon: J. of the Korean Inst. Metal, 11, 4 (1973) 329-334.
 [7] J. Pan et al.: Scripta Mater., 43 (2000) 155-159.
 [8] V. Abramov et al.: Materials Letters 37 (1998) 27-34.
 [9] Japanese Patent, A940412, JP-0098086, Mitsubishi Met. Corp.: "Al alloy casting mfr., Ultrasonic vibration cast". (1994).
 [10] V. O. Abramov, O. V. Abramov etc ; Materials Letters, 23 (1995) 17-20.
 [11] G. I. Eskin; Advanced Performance Materials, 4 (1997) 223-232.
 [12] G. I. Eskin, Yu. P. Pimennov and G. S. Makarov ; Materials Science Forum, 242 (1997) 65-70.
 [13] V. V. Stulov: Russian Metallurgy, 2 (1999) 47-49.
 [14] Chen F., Shu G. J.; J. of Materials Science Letters, 17 (1998) 259-260.
 [15] G. Gorbunov, V. D. Parshin and V. V. Panin; Russ. Cast. Prod., (Aug. 1974) 348.
 [16] Pawel Murza Mucha; Rudy Metals. Niezlar, 10 (1965) 527.
 [17] B. Sartor, H. Staats and H. J. Seeman; Metall., 28 (1974) 771.
 [18] A. Polakovic, Kovove; Mater., 11(6) (1973) 726.
 [19] G. I. Pogodin-Alekseev and A. I. Markov; Ultrasonics, Jan (1971) 1-3.
 [20] Y. Deming, Y. Xinfang and P. Jin ; J. Mater. Sci. Lett., 12 (1993) 252.
 [21] J. Pan, D. M. Yang, X. F. Liu and H. Fukunaga; J. Mater. Res., 10(3) (1995) 596.
 [22] Y. Tsunekawa, H. Nakanishi, M. Okumiya, and N. Mohri; In Cast Metal Matrix Composites, D. M. Stefanescu and S. Sen, eds., American Foundrymen's Society (AFS), Des Plaines, IL, (1994) 70.
 [23] H. Katzman; In Metal and Ceramic Matrix Composites Processing Conference, Vol. 1 US Dept of Defence Information and Data Analysis, Nov. (1984) 115.
 [24] L. Ma, F. Chen and G. Shu; J. Mater. Sci. Lett., 14 (1995) 649.
 [25] P. Eisenberg; American Institute of Physics Handbook, (1957) 182-187.