

Bi 치환형 무연 고절삭 무연황동 개발현황

한승전, 김창주 | 한국기계연구원

1. 서론

납함유 동합금은 그 뛰어난 절삭성으로 현재 정밀기계부품 그리고 음용수 및 수도용 배관재료로 사용되고 있다. 그러나, 납이 인체에 유해하다는 사실이 의학적으로 증명되면서 그 사용이 제한되고 있다. 납이 인체에 어떠한 영향을 주는가를 간단하게 살펴보면, 납은 인간의 신경계 및 신장 그리고 기타장기에 축적되어 해독을 끼치며, 성인보다는 특히 어린이들에게 더욱 민감하게 작용한다. 또한 납함유 배관재료를 사용한 음용수관에서 용출되는 납의 해독성도 인체·환경에 영향을 미치지만 이러한 음용수배관재료를 제조하는 공정 또한 대기공해를 야기한다고 보고되고 있다. [1-4]



Tab material



Plumbing material



Precision industry

그림 1. 납 함유동합금의 응용사례

납함유 동합금의 소비현황을 살펴보면, 미국에 국한되어 살펴보아도 거의 50만톤 규모로 연 소비가 이루어지고 있고, 이중의 50%규모가 음용수용 배관에 사용되고 있는 실정이다. 위의 그림 1에 나타낸 바와 같이 납 함유 동합금은 특유의 경제성과 고질삭성으로 배관재료이외에도 정밀기계부품 그리고 판재형가공부품에도 응용이 되고 있다. 따라서 납 함유 동합금의 사용처를 전세계적인 규모로 고찰할 때 막대한 량이 소비되어지고 있다고 볼 수 있다.^[1] 현재 법세계적으로 환경에 관한 논의가 확산되고 있으며, 이러한 여파는 국제적인 규약을 설립하고 비환경적인 생산체재를 가진 국가와 비환경친화적인 제품은 무역제재를 피할 수 없다. 또한 이러한 환경논의는 앞으로 더욱 확대될 것으로 예상되며, 기본적인 소재부터 다양한 완제품에 이르기까지 모든 생산품에 확대될 전망이다.

세계적으로 납 함유 금속제품에 관한 논의는 예로부터 solder 재료 그리고 음용수 및 식품산업에서 수 많은 논의가 이루어졌고, 이미 미국 및 유럽등지에서 납함유 금속제품은 사용이 금지되고 있다. 따라서 납 함유 동합금은 그 경제성과 뛰어난 절삭가공성 때문에 수많은 저가용 소재에 사용되고 있으나 향후 한국을 비롯하여 세계 다수 국가에서 사용이 금지될 가능성이 있어 그 대체가 매우 시급하다.

현재 진행되고 있는 납환경논의를 살펴보면, 1980년대 제정된 유럽 환경규제 80/778/EEC 에는 음용수용 배관 재료에서 발생하는 납 용출을 제한하고 있으며, 이어서 표 1에 나타낸 바와 같이 1982년도 미국 환경보호연합회 (US Environmental Protection Agency) 역시 음용수에서 납함유량을 제한하는 규제를 신설하였다(US EPA-570/9-82 002). 게다가 미국 캘리포니아주는 1989년 납함유량규제에 대한 법안을 상정하여 법적으로 제한하고 있다(U.S Senate Bill S-391). 이외에도 표 2에 나타낸 바와 같이 식물에서도 납함유량을 철저히 규제하고 있다. 납함유 동합금에 대한 전세계적인 인식의 확산은 동합금의 첨가원소의 제한을 촉진하고 있으며, 납 이외에도 인체에 무해한 다른 원소역시 그 제한이 증가될 전망이다.

표 1. 음용수에서의 납환경기준

	기준, $\mu\text{g}/\text{l}$ (ppb)	비 고
US EPA	15 이하	http://www.water.ci.portland.or.us/water/3a7.html 미국환경청(US EPA)의 납 및 동 규칙
NSF	11 이하	http://www.nsf.org/consumers/sec.9.html 국립공중위생재단(NSF)의 NSF Standard 61
CP 65	5 이하	http://www.copper.org/industrial/lowead.html 캘리포니아주 법안(CP) 제65안

* EPA ; Environmental Protection Agency, * CP ; California Proposition 65

* NSF ; National Sanitation Foundation,

표 2. 식물에서의 납환경기준

	기준, mg/l (ppm)	비 고
FDA	0.5이하	미국 식품의약품(FDA)
KFDA	1이하	한국 식품의약품 안전청(KFDA)

* FDA ; US Food and Drug Association,

* KFDA ; Korea Food and Drug Administration

또한, 환경에 대한 인식은 국가 및 세계 조약에만 국한되지 않고 개개의 소비자들에게도 확산되고 있다. 현재, 소비자의 구매욕구는 상품의 질적, 경제적 가치에만 중점을 두지 않고, 인체에 무해한 소재를 사용하였는가, 또는 소

비자가 사용하는 제품이 다가올 미래의 지구환경에 영향을 줄 것인가에 대한 고찰을 하는 수준에 이르렀다. 따라서 현재의 소재개발은 기능 및 기계적 특성의 향상뿐만 아니라 패러다임의 전환이 요구되고 따라서 지금까지의 소재 개발목표에 친환경적인 요소를 부가하여야 한다. 그 중 인체에 무해한 원소를 이용한 소재의 개발은 향후, 선택의 요소가 아닌 필수적인 사항이 될 것이다.

2. 동합금에 있어서 납의 역할

일반적으로 동합금은 내식성을 가지고 있어서 고대로부터 배관용 파이프나 기타 배관연결재료 또는 기타 장식재로 사용되어 왔다.^[5] 그러나 특유의 고연성으로 가공성이 매우 나쁘고, 절삭 가공시 깎여 배출되는 잔유재들이 cutting tool의 진행을 방해하고 또한 절삭가공이 계속적으로 진행될 경우 냉간용접 등의 현상이 일어나게 된다.

또한 고연성으로 인하여 연마가 용이하지 않아 표면을 미려하게 가공하는데 많은 에너지가 소비하게 되어 경제성을 감소시킨다. 이러한 동합금에 납이 첨가될 경우, 그림 2와 같이 동합금 기지내부에 납 함유물이 개재된다. 그림에서 나타낸 바와 같이 생성된 납함유 개재물 동합금 기지의 연속성을 감소시켜 절삭가공시 생성되는 chip의 형상을 변화시킴과 동시에 발생하는 chip의 크기를 감소시켜 절삭가공성을 큰 폭으로 증가시킨다.

이외에도 납개재물의 가공시 발생하는 열을 소비시키고, 납개재물 특유의 윤활성을 가지고 있기 때문에 고절삭성을 지니게 된다.^[1,3,4]

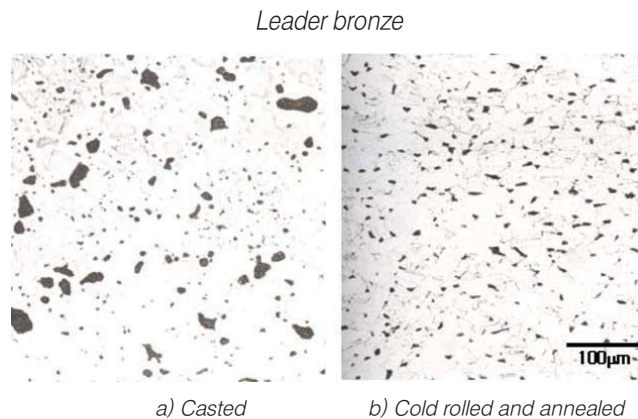


그림 2. 납함유 청동의 미세구조

3. 무연동합금의 개발현황

국내외에서 현재 개발이 진행되고 있는 대부분의 주조용 무연 황동합금은 Pb를 Bi로 치환, 동합금내에 납 개재물을 Bi 개재물로 대체하여 절삭성을 높이고자 하는 합금이다. 현재 세계적으로 개발된 Bi 치환형 무연 동합금의 개발은 주조용 합금에만 국한되어 다양한 용도를 지니는 가공용동합금이라 볼 수 없지만 열간가공성을 향상시키는 연구를 진행하고 있다.

Cu-Pb와 Cu-Bi 상태도는 매우 유사하고, 또한 Cu기지와 화학적반응도 유사성을 가지고 있기 때문에 Bi 치환

에 의한 Pb 대체가 가능하며, 무연동합금 개발에 있어서 가장 가능성이 큰 원소라 할 수 있다. 그러나 상태도 및 유사한 화학적 반응성을 가지고 있지만 Bi 개재물의 분산양상은 Pb 개재물의 분산양상과 매우 다른데, Pb 개재물의 경우는 결정립내 및 결정립계에서도 globule 형태의 개재물을 형성하지만 Bi개재물은 결정립내에서는 globule 형태를 가지고 결정립계에서는 연속적인 film형태로 생성된다. 그 이유를 살펴보면 동합금 기지와 Bi 개재물의 계면 에너지 차에 기인한다. 동합금내부의 납의 계면에너지는 450 dyne/cm이고 비스무스의 계면에너지는 350 dyne/cm를 나타낸다. 이러한 이유로 동합금 기지내에 납은 결정립내 및 결정립계에서도 개재물이 구형을 유지한다. 그러나 비스무스의 경우는 결정립내에 존재할 경우는 구형을 유지하지만 결정립계에 존재할 경우는 납에 비하여 낮은 이면각을 나타낸다. 따라서, 결정립계에서는 필름형태를 가지게 된다. 이러한 필름은 300 이상에서 액상으로 변화하기 때문에 고온가공시 비스무스 치환형 무연황동은 거의 치명적인 균열원으로 작용하게 된다. 따라서 현재 Bi 치환형 무연황동 개발의 큰 화두는 비스무스 개재물의 구형화라 할 수 있다.

● Bi 치환형 무연황동의 합금설계

앞 절에 언급하였듯이 비스무스 치환형 동합금의 개발에 있어서 중요한 점은 동합금기지내에서 Bi개재물의 필름형성을 억제시키는 방법이다. 이러한 것을 해결하기 위하여 두가지의 방법이 적용될 수 있겠다. 첫째로 동합금 기지내의 동에 고용되지 않고 Bi에만 고용되는 원소를 첨가하여 Bi개재물의 계면에너지를 Pb에 준하게 높이는 방법이 있을 수가 있고 두 번째는 Bi에 고용되지 않고 기지인 동에만 고용되는 제 3원소를 첨가하여 동기지의 계면 에너지를 상대적으로 낮추는 방법이 있을 수 있다. 그런데 첫 번째 방법을 만족하는 원소는 탈륨과 납인데, 이 들 원소는 인체에 유해해서 적용이 용이하지 않다. 두 번째 방법은 인, 인듐, 주석, 게르마늄, 갈륨, 아연 그리고 알루미늄이라 할 수 있다. 그러나 Bi 필름형성을 억제하기 위해서는 그 첨가량이 높아 황동본연의 기계적 특성을 해할 수 있으므로 특별한 고려가 필요하다. 다음 그림 3은 순동에 납과 비스무스를 첨가하였을 경우, 연신율의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 나타낸 바와 같이 납의 경우는 많은 량을 첨가하여도 연신율의 변화가 적게 감소하는 경향을 보였다. 그러나 비스무스의 경우는 압절에 언급하였듯이 0.1%의 첨가량에도 거의 연신율이 1%대로 급격하게 감소하는 것을 나타내었는데 이것은 Bi 필름의 형성으로 인한 것으로 해석된다.

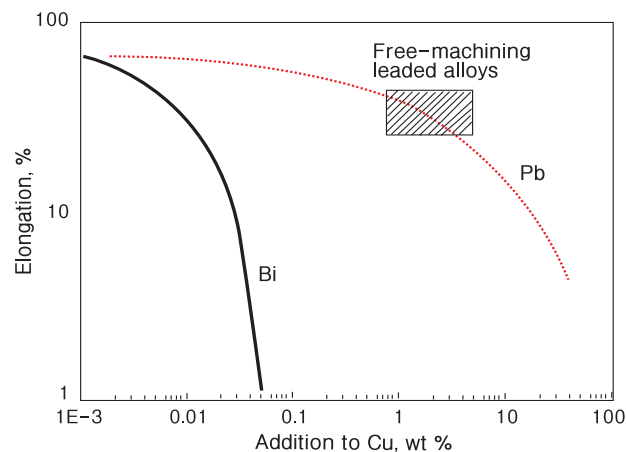


그림 3. 순동에 Pb와 Bi를 각각 첨가하였을 경우 연신율 변화

● Bi 치환형 무연황동의 취성억제

비록 Cu-Pb 와 Cu-Bi 이원계 상태도가 유사성을 가지고 있지만 이 두가지의 제 2상은 매우 틀린 성질을 가지고 있다. 납의 경우는 기지내에서 구형을 유지하고 있으며, Bi의 경우는 필름형태를 지닌다고 이미 언급한 바 있다. 그리고 이외에도 납의 경우는 결정구조가 cubic형태이기 때문에 개재물 자체도 연성을 지니고 있지만 비스무스의 경우는 rhombohedral 구조를 가지고 있기 때문에 개재물 자체의 연성도 매우 적은 편이다. 아무튼 비스무스 치환형 무연황동의 취성은 결정립계에 형성되는 Bi 필름의 생성에 큰 원인이 있다 할수 있다.

다음 그림은 1%의 비스무스를 첨가한 동합금내에 제 3원소를 첨가할 경우 연신율의 변화를 나타낸 결과이다. 그 결과 인 및 Sn의 경우가 소량 첨가하였을 경우 연신율이 증가하는 경향을 보였다. 그런데 여기서 중요한 점은 Bi의 량이라 할수 있는데 Bi의 첨가량이 증가할수록 취성이 증가하고 In 등은 고가이기 때문에 많은 량을 첨가할수 없는 단점이 있다.

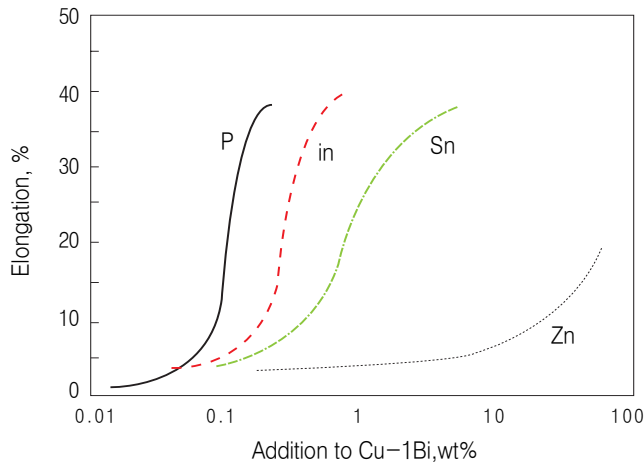


그림 4. Cu-1Bi합금에서 첨가원소에 따른 연성변화

Bi 함유 황동의 연성향상을 위하여 많은 연구가 진행되었는데 그 중에서도 비스무스의 취성에 영향을 미치는 제 2원소의 영향을 살펴보고자 한다. 그림 4에 나타난 바와 같이 Zn은 황동의 주된 원소이기 때문에 많은 가능성을 내포하고 있다. Bi함유 무연황동의 경우 Zn을 30%이하까지 감소시키면 매우 연성이 감소하기 때문에 40%정도 함유하는 것이 바람직하다.

그림 4에 나타난 바와 같이 가장 경제적이고 효과가 큰 원소는 인 (Phosphorus)라고 할수 있다. 그러나 인의 경우는 연성증가에 있어서 비스무스가 0.01~0.1% 정도 소량 함유되어 있을 경우만 효과가 크다고 보고되고 있는데, 이 이유는 인의 경우 동합금을 제조할 때 탈산효과가 크고 Bi와 인간의 준안정상을 생성시켜서 동기지내의 Bi량을 감소시키는 역할을 한다고 알려져 있다.

● Bi 치환형 무연황동의 절삭특성

일반적으로 금속의 절삭성은 절삭공구의 마모도, 그리고 절삭되는 금속의 제거속도, 에너지 소모량, 그리고 절삭에 소모되는 힘 등을 종합적으로 고려해야한다. 황동의 절삭성은 납을 함유한 황동을 절삭할 때 소모되는 에너

지에 대한 비로써 나타내어진다. 일반적으로 알려진 쾌삭동합금이라하는 것은 납, 텔루리움, 셀레니움 또는 황이 첨가된 합금으로써 다음 그림 5에서 나타낸 바와 같이 80이상의 절삭성을 나타내는 합금들이다. 또한 잘 알려진 C36000은 60-63Cu, 2.5-3.7Pb, 그리고 나머지는 Zn을 함유하고 있는 황동으로써 그림 5에 나타낸 바와 같이 100의 절삭성을 나타내고 있다.

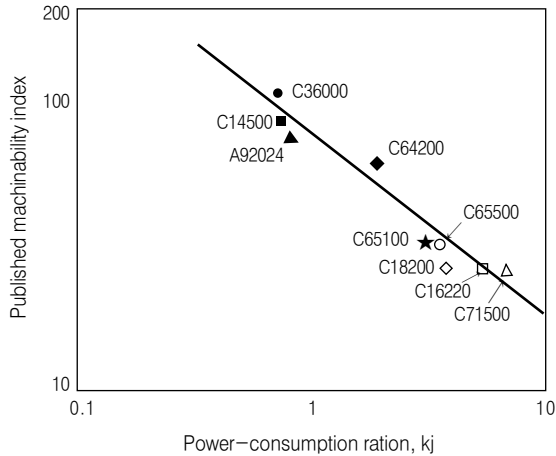


그림 5. 동합금의 절삭시 에너지 소모량

다음 표 3은 Bi함유량에 따른 절삭특성을 비교한 결과를 나타내었다. 표에서 나타낸 바와 같이 절삭성에 지배적으로 기여하는 원소는 Bi임을 알 수 있다. 따라서 고절삭성을 가진 Bi치환형 무연황동을 개발하기 위해서는 동기 지내에 Bi를 1.5% 이상 첨가하여야 납함유 황동 대비 80%이상의 절삭성을 나타낼 것으로 예상된다.

표 3. Bi 치환형 무연황동의 절삭성

합금조성	토크(N.m)	절삭성(%)
60Cu-0.03Pb-0.02Fe-0.15Sn-Zn	0.62	45
59.6Cu-0.04Pb-0.06Fe-0.16Sn-0.83Bi-Zn	0.39	72
59.6Cu-0.04Pb-0.17Fe-0.13Sn-1.85Bi-Zn	0.31	90
59.2Cu-0.03Pb-0.11Fe-0.17Sn-3.2Bi-Zn	0.28	97

4. 결 론

세계적인 환경규제의 확대로 향후 납 함유황동은 거의 사용이 불가능할 것으로 보인다. 따라서 무연 고질삭 황동합금의 개발은 대용품이 아닌 필수적인 소재로서 개발되어야 한다. 지금까지 언급한 바와 같이, 현재까지 개발되어진 Bi 치환형 무연황동의 경우, 우선 절삭성과 연성의 부여에 그 초점이 맞추어져 있는데, 더욱 필수적인 것은 압출 및 열간압연이 가능한 가공용 무연황동개발이라 할 수 있다. 이를 위해서는 Bi 개재물의 형상을 일반 납 함유황동의 납 개재물과 일치한 형상을 가지고 있어야 하며, 더욱 중요한 점은 특히 300℃ 이상에서 열간가공이 가능한 가공용 합금의 개발이라 하겠다.

❁ 참고문헌

- [1] Plewes, John T. et al., “Free-Cutting Copper Alloys Contain No Lead” Advanced Materials and Processes, Oct. 1991, pp. 23-27.
- [2] Blazey, Clement, “Brittleness in Copper” The Journal of the Institute of Metals, vol. XLVI 1931, pp. 353-383.
- [3] Eborall, “Some Observations of the Mode of Occurrence of Selenium, Tellurium and Bismuth in Copper” The Journal of the Institute of Metals, vol. LXX 1944, pp. 435-446.
- [4] Voce et al., “The Mechanism of the Embrittlement of Deoxidized Copper by Bismuth” The Journal of the Institute of Metals, vol. LXXIII, 1947 pp. 323-376.
- [5] Gordon et al., Science, vol. 223 “Bismuth Bronze from Machu Picchu, Peru” (10 Feb. 1984) p. 585.



한 승 전

· 한국기계연구원 재료연구부 선임연구원
· 관심분야 : 동합금 개발, 분산강화형 복합재료, 합금설계
· E-mail : szhan@kmail.kimm.re.kr



김 창 주

· 한국기계연구원 재료연구부 책임연구원
· 관심분야 : 동합금 개발
· E-mail : cjk@kmail.kimm.re.kr