

1 wt.% Bi 함유 무연황동의 인장강도와 내식특성에 대한 연구

주영석 · 이상봉* · 김시영** · 주창식*** · 정병호†

*(주)에센테크, **부경대학교 공과대학 기계시스템공학과

***부경대학교 공과대학 화학공학과, 부경대학교 공과대학 금속공학과

Characteristics of Tensile Strength and Corrosion Resistance of Lead-free Brass Containing 1 wt.% of Bi

Y.S. Joo, S.B. Lee*, S.Y. Kim**, C.S. Joo***, B.H Jung†

*Essentech Co. Ltd, Incheon 405-846, Korea

**Dept. of Mechanical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

***Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Dept. of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract This study has been investigated for tensile properties with lead-free brass containing 1 wt.% of Bi. And also characteristic of corrosion resistance was analyzed by polarization test. An increase of tempering temperature was found to tend to decrease tensile strength, and percentage of elongation was shown to be the lowest value at 300°C. On the other hand, the elongation was increased with an increase of tempering temperature after 300°C. The change of mechanical properties was closely related with the content and shape of acicular Witmanstätten α formed at the interface of β phase as well as in β phase. Tensile strength had a tendency to be decreased with an increase of test temperature. The elongation was shown to be the lowest value at around 300°C, while it began to increase as test temperature rose after 300°C. It might be speculated that the reason that elongation was decreased was found to form bismuth film at the interface of α/β phase leading to be easily brittle when loaded by tensile stress. The lead-free brass containing 1 wt.% of Bi had similar characteristic of corrosion resistance with a free-cutting brass with 3.4 wt.% of Pb in spite of higher fraction of β phase.

(Received April 12, 2011; Revised May 6, 2011; Accepted May 17, 2011)

Key words: Lead-free brass, Tensile properties, Corrosion resistance, Tempering, Acicular Witmanstätten α , Bismuth film

1. 서 론

EU는 유해 화학물질 사용 금지법을 지정하여 2006년 7월부터 유해 원소인 Pb, Cd, Hg, Cr⁺⁶ 등의 함유량이 규제치를 넘어서면 환경덤핑관세를 부과하는 등 환경보호를 무력규제로 연계시키고 있다. 이에 따라 인체에 유해한 Pb를 함유한 쾌삭황동의 대체합금 개발이 요구되어 최근 국내에서도 Pb 대신 Bi를 첨가한 친환경 무연황동(Pb-free brass)을 개발하여 상수도용 배관이나 밸브 및 열교환기 등 각종 산업분야에 사용하고 있다. 무연황동은 Cu-Zn-Bi와 Cu-Zn-Si계 합금으로 나누어지며, 일반 황동에 비해 다소 비싸고 절삭성은 Pb 함유 쾌삭황동에 비해 약

간 낮지만, 주조성이나 기계가공성은 유사하다[1, 2]. 그러나 Cu 입계의 Bi 편석과 연성저하에 따른 균열 발생 등의 문제로 많은 연구가 수행되었으나 이들 연구들은 주로 순 Cu에 대한 것들이 대부분이며[3, 4], 이를 Bi 함유 무연황동에 직접 적용하여 조사한 연구는 거의 없다. 한편, 황동의 내식성에 중요한 탈아연 방지를 위해서는 어닐링과 합금원소의 첨가가 매우 효과적이며, 또 Bi 첨가로 탈아연(dezincification)의 감소와 응력부식균열저항이 증가한다는 보고들이 있지만[5-8], 최근의 연구들은 부식 억제제 첨가에 의한 탈아연 방지가 대부분이다[9, 10]. 이와 같이 세계적인 친환경 무연황동의 개발 및 연구에 따라 한국기술표준원은 2009년 국내 개발의 가공용

†E-mail : metjbh@pknu.ac.kr

무연황동봉 소재를 KSD 5101 규격에 추가하였는데, 이들은 각각 Bi 함유의 무연황동(C4926)과 무연내식황동(C4934)의 두 가지이다. 그러나 이들 무연황동들의 Bi 함유량은 0.5~2.0 wt.%로 그 범위가 넓고 또 상온 기계적 성질도 기존의 Pb 함유 쾌삭황동(C3604)과 모두 동일하게 표시되어 있는 등 Bi 함유량이나 열처리에 따른 기계적 성질이 불분명하고 또 고온인장강도에 대한 자료도 없다. 따라서 본 연구에서는 국내 개발 무연황동의 인장 및 내식특성에 대한 기초자료를 얻기 위해 질상성[11] 및 열간가공성[12]을 고려하여 Bi 첨가량의 하한선[13]으로 제시되고 있는 약 1 wt.%의 Bi를 첨가한 무연황동을 이용, 템퍼링에 따른 인장강도와 승온에 따른 인장강도를 측정하고, 또 분극시험에 의한 내식특성도 아울러 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 시험편들은 저주파유도로에서 용해하고 750°C에서 열간압출한 봉재를 사용하였다. Table 1에 1 wt.% Bi 함유 무연황동과 내식특성의 비교재로 사용된 약 3.4 wt.% Pb 함유 쾌삭황동의 화학조성을 나타내었다. 템퍼링 열처리 850°C에서 가열 후 수냉하고 100~500°C까지 100°C 간격으로 염욕에서 실시하였으며, 템퍼링 온도에 따른 인장강도는 KS 10호를 가공하여 측정하였다. 그리고 고온 인장강도는 100~500°C까지 100°C 간격으로 측정하였다. Fig. 1은 고온인장 시험편의 형상 및 치수를 나타내며, 인장강도는 승온속도 10°C/min, 유지시간 5분, 인장속도 1×10^{-3} /sec로 측정하였다. 한편, 결정 입계의 Bi film을 확인하기 위한 시험편은 300°C에서 2시간 가열 후 수냉하였으며, 모든 미세조직은 FeCl₃ 5g + 에탄올 50 ml의 혼합용액으로 에칭 후 관찰하였다. 전기화학적 분극시험은 EG & G사의 Model 2734 Potentiostat/Galvanostat를 이용, 기준

전극은 포화 감홍전극(SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용 하였다. 공식시험과 균일부식 시험에 사용한 전해질 용액은 각각 pH 6의 3.5% NaCl과 1N H₂SO₄로, 유지온도는 30°C로 모두 일정하게 하였고, 탈기는 질소 가스를 사용하였다. 균일부식과 공식시험은 모두 약 30분간 개방회로 상태에서 안정화시킨 후 개방회로전위보다 약간 낮은 전위로부터 20 mV/min의 일정 주사속도로 동전위 분극시험을 실시하였다. 균일부식 시험에서는 Tafel 법을 이용한 부식전류밀도 I_{corr} 와 부식전위 E_{corr} 를 측정 하였으며, 공식시험에서는 공식전위 E_p 를 측정하였다. 그리고 부식시험 후 탈이연 현상은 표면에서 내부의 약 100 μm까지 Zn 성분을 EDX로 선분석하여 비교하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 압출재의 미세조직

Fig. 2에 열간압출한 소재의 미세조직을 나타낸다. 광학현미경 조직은 Fig. 2(a)에서와 같이 희게 보이는 α상과 검게 보이는 β상의 α+β 2상으로 구성되어 있으며, Fig. 2(b)의 SEM 조직에서 검게 보이는 것은 α상이고, 희게 보이는 구형의 미세 입자들은 Bi이다.

3.2 인장특성

3.2.1 템퍼링 온도에 따른 인장 특성

Fig. 3은 850°C에서 수냉 후 템퍼링 온도에 따른 SEM 조직이다. 100°C 템퍼링의 경우는 β상 입계에서 입내로 핵생성하여 생성된 Witmanstätten α 침

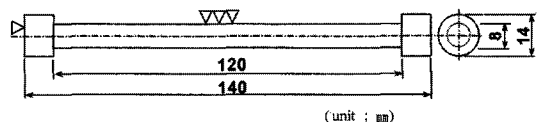


Fig. 1. Shape of the specimen in tensile test.

Table 1. Chemical composition of alloys used

Alloy	Chemical compositions (wt.%)						
	Cu	Bi	Pb	Fe	Sn	Cd	Zn
Pb free brass	58.5	1.0	-	0.003	-	0.0003	Rem.
Leaded free cutting brass (C3604)	58.0	-	3.40	0.50	0.7	-	Rem.

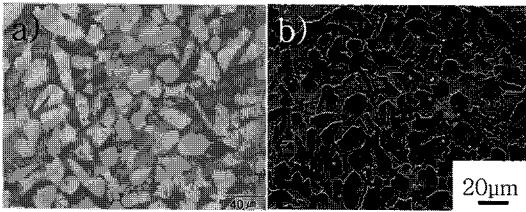


Fig. 2. Optical (a) and SEM (b) micrographs of specimen extruded at 750°C.

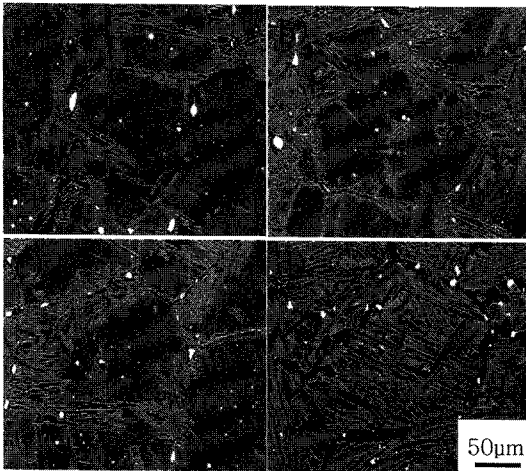


Fig. 3. SEM micrographs of lead-free brass as a function of tempering temperature (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 500°C.

상이 잘 나타나 있어 황동의 massive 변태[14]와 유사하였다. 200°C의 경우는 입계 뿐 아니라 입내에도 α 침상이 더 많이 생성되어 있고, 또 300°C에서도 침상 α 가 잘 관찰되나 그 양은 200°C의 경우보다 더 적고, 길이도 약간 더 작아져 있으며 입내에는 α 상이 약간 더 형성되어 있다. 그리고 200~300°C 템퍼링의 경우는 침상 α 의 형태가 명확히 잘 발달되고 또 방향성이 있어 연신을 저하에 영향을 미친다고 생각된다. 400°C의 조직은 나타내지는 않았으나, 온도의 상승으로 입내에서 확산에 의해 α 상의 체적분율이 더 증가되고, α 상도 구상의 등축형태로 변화하였다. 한편, 500°C의 템퍼링은 입내에 α 로 생각되는 상들이 많이 존재하고 있으며, 이러한 α 상들이 입계를 따라 두꺼워지고 또 입내 침상도 α 상 석출로 두꺼워져 있어 α 상이 더 증가하고 또 조대화 되어 있다.

Fig. 4는 템퍼링 온도에 따른 최대 인장강도, 연신

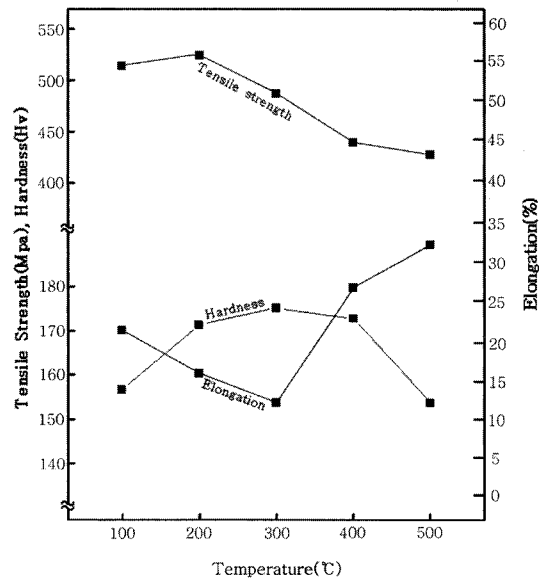


Fig. 4. Tensile strength and elongation with tempering temperature.

율 및 경도를 각각 나타낸 것이다. 템퍼링 온도의 증가로 인장강도는 100°C의 약 523 MPa에서 500°C의 약 420 MPa까지 감소하여 있는데, 이는 연한 α 상의 석출과 관련이 있다고 생각된다. 즉 Fig. 3에서 알 수 있듯이 템퍼링 온도의 증가로 α 상이 입내에 구상으로 석출하거나 입계를 따라 침상으로 석출하고 또 온도의 증가에 따른 강도의 저하가 원인이 되어 인장강도가 낮아진 것으로 생각된다. 한편, 연신율은 300°C까지는 감소하여 있는데, 이러한 이유는 α 의 침상조직이 300°C까지는 온도가 낮아 치환형 원자인 Zn의 확산이 느려 입계의 침상 α 가 잘 발달하지 못하여 그 생성량이 그리 많지 않기 때문으로 생각된다. 특히 300°C에서는 입계에 침상 α 가 가장 잘 발달되어 있어 연신율은 100°C의 약 20%에서 300°C의 약 10%로 가장 많이 감소함을 알 수 있다. 그러나 300°C 이상의 템퍼링에서는 입내에도 몽뚝한 모양의 α 상이 석출하므로 연신율은 점차로 증가하여 500°C에서는 약 33%까지 증가하고 이에 따라 인장강도는 점차 저하됨을 알 수 있다. 300°C에서의 큰 연신을 저하는 입계에 석출된 Bi의 낮은 이면각 때문에 저융점 film 상으로의 촉진도 한 원인으로 볼 수 있지만[15, 16], 이러한 원인보다는 미세조직의 변화가 더 큰 영향을 미쳤다고

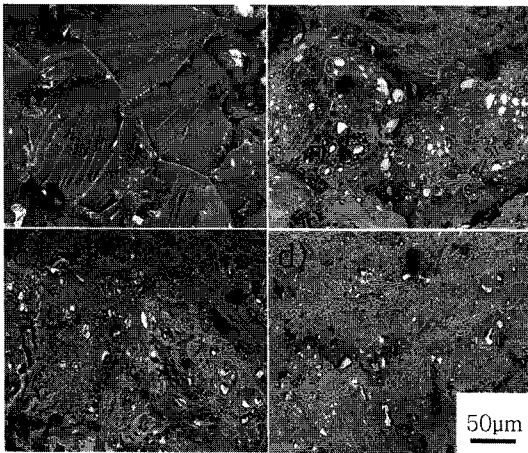


Fig. 5. Fracture surfaces with tempering temperature (a) 100°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C.

볼 수 있다. 즉, 300°C 이상의 템퍼링은 입내 및 입계에서 각각 구형 및 침상 α 의 두께 증가로 인하여 변태되는 α 상의 양이 더욱 많아져 상온에서의 인장강도를 감소시키고 연신율을 다시 증가시킨다고 볼 수 있어 기계적 성질은 온도 변화에 따른 상변태의 영향이 매우 컸다. 경도는 200°C까지는 급격히 증가하고, 그 후는 천천히 증가하다가 400°C 이상에서는 급격히 감소하여 있는데, 이러한 이유는 400°C 부터는 α 상의 석출량이 증가하기 시작하기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 템퍼링 온도에 따른 파단면 조직으로, 회고 구상으로 보이는 것들은 Bi 입자들이다. 100°C의 경우는 주로 취성의 벽계파단에 입계파단 형태가 약간 혼합된 형태를 보이며, 300°C는 주로 입계파단, 400°C는 입계파단과 연성파단이 혼합된 형태 그리고 500°C는 대부분 연성파단을 보이고 있다. 이러한 파단 조직의 변화는 β 상 입계에 생성되는 침상 α 상의 형태와 량 그리고 입내로의 구상의 등축 α 상 석출과 그 량에 주로 의존된다고 생각된다.

3.2.2 고온인장 특성

Fig. 6은 시험온도에 따른 최대 인장강도와 항복강도를 나타낸다. 인장강도와 항복강도는 시험온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 고온이 될수록 인장강도와 항복강도의 차이는 적게 나타나 있다. 인장강도는 100°C의 약 494 MPa에서

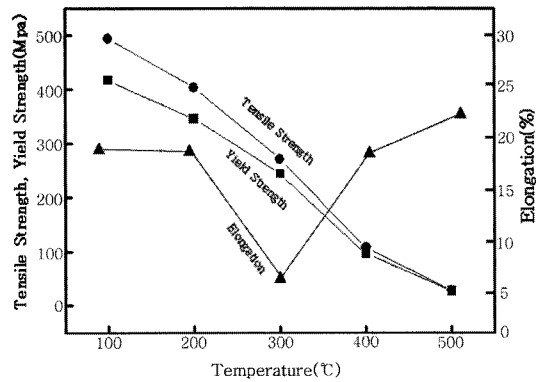


Fig. 6. Tensile strength and elongation with test temperature.

200°C의 약 404 MPa로 감소하나, 300°C로 온도가 상승하면 약 271 MPa로 급감하여 500°C에서는 인장강도가 더욱 저하되어 있다. 그리고 연신율은 200°C까지는 약 19%로 100°C에 비해 감소폭이 적으나, 300°C에서는 약 7%로 급감하여 연성의 저하가 매우 크게 나타나며, 또 500°C로 온도가 상승하면 연성은 다시 증가하여 연신율은 약 23%까지 높아져 있다. 이와 같이 연성은 200°C에서 300°C까지는 급감하나, 400°C 이상에서는 온도 증가에 따라 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 고온에서의 연성 증가는 변형을 수반하는 열적 활성화 과정이라 볼 수 있지만, 300°C의 큰 연성저하는 계면을 따라 생성된 취성의 Bi film 형성과[15, 16] 더 밀접한 관계가 있다고 생각된다.

Fig. 7은 시험온도에 따른 파단면 조직이다. 100°C는 연성의 덩플들이 잘 보이고 있으나, 300°C는 대부분의 입계파단에 연성파단이 약간 혼합된 형태로 변화됨을 알 수 있다. 이러한 파단형태의 변화는 Bi의 용점 근방인 300°C에서 Bi가 α/β 입계에 편석하여 Bi film을 만들고 액상막을 형성하여 외부 응력이 가해 졌을 때, 액상금속유기취화[17]가 발생하여 취성의 입계파단이 일어난 것으로 생각되며, 400°C와 500°C로 온도가 증가될 경우는 이러한 입계파단이 더욱 잘 나타남을 알 수 있다. 파단면에 관찰되는 미세한 구형 입자들은 Bi-rich인 Bi 입자들이다. 이들은 300°C 이상에서 입계 취화를 일으킨 주원인으로, 기계적 성질 중 특히 연신율에 가장 큰 영향을 미쳤다고 생각된다.

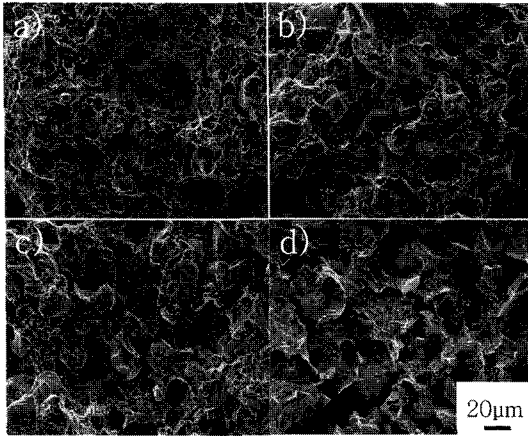


Fig. 7. Fracture surfaces with different temperature in the test (a) 100°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C.

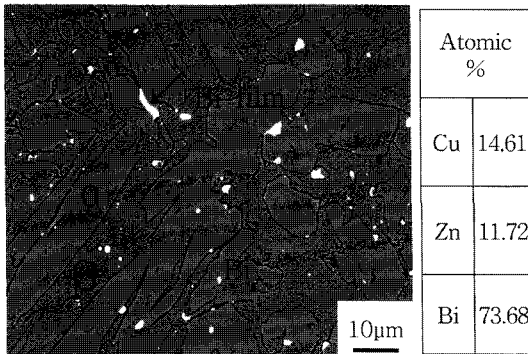


Fig. 8. Bi film formed at the interface of α/β .

Fig. 8은 300°C에서 나타난 연성저하의 원인을 조사하기 위해 300°C의 염욕에서 2시간 가열 후 수냉한 시험편의 미세조직을 나타내었다. α 및 β 의 입계 및 입내에 희게 보이는 구형의 미세 입자들은 Bi이며, 또 α/β 계면에 길게 늘어서 형성된 막은 입내에 존재하는 Bi보다 훨씬 큰 면적을 가진 Bi film이다. α/β 계면에 형성된 이러한 Bi film은 Bi의 용점(271.4°C) 이상이 되면 액상막이 되어 이곳에 외부의 인장력이 작용 시 쉽게 취화되어 연성이 저하되는 액상금속유기취화가 일어난다고 생각된다. 즉, α 상과 β 상 내에 Bi가 미세한 구형 형태의 개재물이 되면 액상으로 변화하여도 외부응력이 부가되었을 때 하중전달에 큰 영향을 미치지 않지만, α/β 상의 계면에 존재하는 큰 면적의 저융점 Bi film이 액상으로 변태 되었을 경우는 계면에서 하중전달이

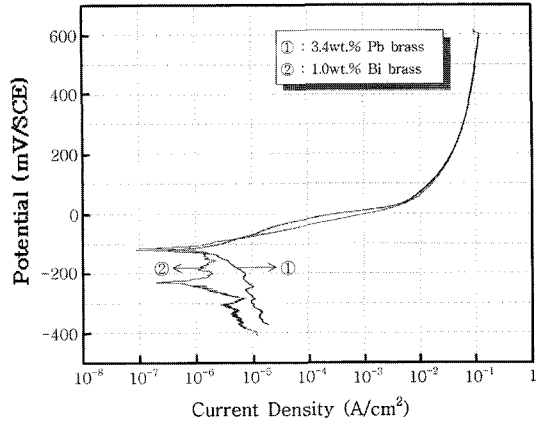


Fig. 9. Anodic polarization curves in solution of 1N H_2SO_4 .

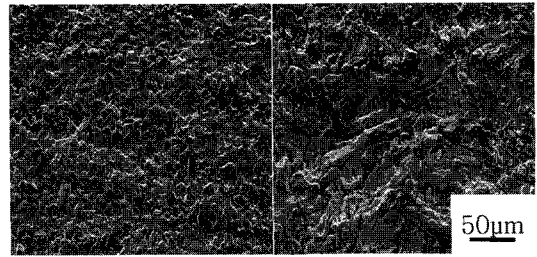


Fig. 10. Surface microstructures after polarization test (a) 3.4 wt.% Pb brass, (b) 1.0 wt.% Bi brass.

억제되어 국부파괴의 발생원으로 작용할 가능성이 매우 커져 300°C 이상에서 연성을 크게 저하시켰다고 생각된다[16].

3.3 내식 특성

Fig. 9는 1N H_2SO_4 용액에서 측정한 Bi 함유 무연황동과 비교재로 사용한 Pb 함유 폐색황동의 양극분극곡선이다. 분극곡선에서 Bi 함유 무연황동의 I_{corr} E_{corr} 은 각각 1.39×10^{-6} mA, -9.87×10^1 mV 그리고 Pb 함유 폐색황동의 I_{corr} E_{corr} 은 각각 4.70×10^{-6} mA, -8.74×10^1 mV로 측정되어 두 시험편 모두 비슷한 값을 나타내어 황산용액에서의 내식성은 유사하였다. 그리고 분극곡선에서 일정 전류 밀도를 유지하는 현상이 나타나 있는데, 이것은 표면에 형성되는 $ZnO \cdot H_2O$ 또는 Cu_2O 와 CuO 등의 산화 피막[18] 때문으로 생각되나 부식을 방지할 수 있을 정도의 부동태 현상은 아닌 것으로 생각된다.

Fig. 10은 부식시험 후의 표면 SEM 사진으로, Bi

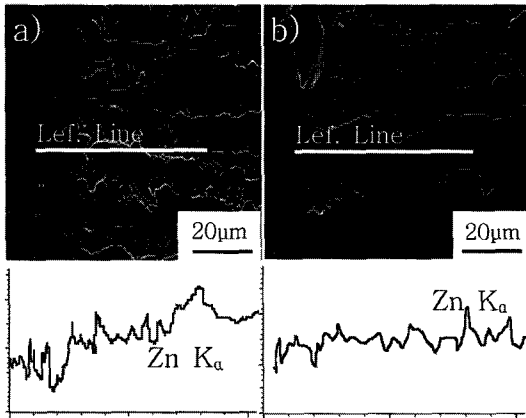


Fig. 11. Line analysis of zinc component after polarization test (a) 3.4 wt.% Pb brass, (b) 1.0 wt.% Bi brass.

함유 무연황동의 경우(b)가 표면이 더 거칠게 나타났다. 이것은 Bi 함유 무연황동이 부식반응에 의한 반응생성물이 더 많고 또 불규칙적으로 형성되기 때문으로 생각된다. 한편, $\alpha + \beta$ 황동의 부식은 Zn-rich의 β 상이 우선 부식 되므로 Bi 증가로 β 상이 증가하면 부식에 민감한 영역을 증가시켜 내식성 저하의 주요인 즉, 탈아연이 크다고 알려져 있다[19]. 이에 따라 Pb 함유 패식황동의 β 상 분율을 측정된 결과, 약 32%로 Bi 함유 무연황동의 약 40%보다 더 낮게 나타나 탈아연이 더 적을 것으로 예상되었다. 그러나 Fig. 11에서와 같이 부식표면에서 내부로 Zn 성분을 선분석한 결과, 큰 차이는 아니지만 Pb 함유 패식황동의 표면근방에 탈아연 현상이 약간 나타난 것에 비해 Bi 함유 무연황동은 상대적으로 탈아연이 나타나지 않아 1 wt.%의 Bi 첨가는 탈아연에 영향을 미치지 않는다고 생각된다.

Fig. 12는 3.5% NaCl 용액에서 측정된 양극분극 곡선이다. 두 시험편 모두 유사한 형태의 분극곡선을 나타내고 있으며, 공식전위 E_p 는 Pb 함유 패식황동이 1.51×10^2 mV, Bi 함유 무연황동이 1.80×10^2 mV로 모두 비슷하게 측정되어 내공식성은 두 시험편 모두 유사하였다. 특히 두 시험편의 분극곡선들은 모두 불규칙한 2차 피크가 나타난 후 대체적으로 일정한 전류밀도를 보이고 있는데, 이러한 이유는 초기에 산화 피막이 파괴된 후 부식전류가 증가하다가 다시 용해성 복합물의 가수분해와 Cu_2O 부동태 층의 형성 반응 때문에 부식전류가 다시 감소하는 현

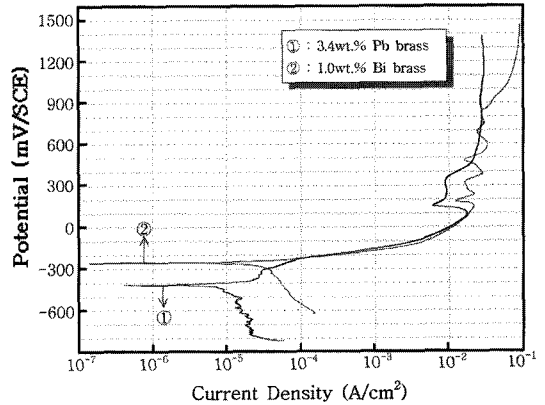


Fig. 12. Anodic polarization curves in solution of 3.5% NaCl.

상이 반복되기 때문으로 추정되며[19, 20], 이러한 현상은 Bi 함유 무연황동이 더 심하게 나타났다. 부식시험 후의 표면은 나타내지 않았으나 모두 거칠게 나타났고, 또 Zn 성분의 탈아연 현상도 균일부식과 달리 두 시험편 모두 나타나지 않음이 확인되었다.

4. 결 론

750°C에서 열간입출한 1 wt.%의 Bi 함유 무연황동을 이용, 850°C에서 수냉 후 템퍼링 온도에 따른 인장강도와 100~500°C의 고온인장강도를 각각 측정하여 인장특성을 조사하였으며, 또 분극시험에 의한 내식 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 템퍼링 온도의 증가로 인장강도는 감소하는 경향을 보였으며, 연신율은 300°C에서 가장 낮게 나타난 후 템퍼링 온도의 증가로 증가하였다. 템퍼링 온도에 따른 기계적 성질의 변화는 β 상의 입계와 입내에 생성되는 침상 α 의 량과 형상에 주로 관련되었다. 파단면 조직은 300°C에서 입계파단을 보였으나, 템퍼링 온도의 증가로 연성파단으로 변화였다.

2. 시험온도의 증가로 인장강도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 연신율은 300°C 근방에서 가장 낮게 나타난 후 시험온도의 증가로 증가하였다. 300°C에서의 연신을 감소 원인은 α/β 입계에 저융점의 Bi film이 형성되어 인장응력 작용 시 쉽게 취화되기 때문으로 생각되었다. 또 파단면 조직은 200°C 이하는 연성파단, 300°C 이상은 입계파단을 주로 나타내었다.

3. 1 wt.% Bi 함유 무연황동은 3.4 wt.% Pb 함유

쾌삭황동에 비해 β 상의 분율은 더 높았으나 내식성은 유사하였다.

참고문헌

1. Huang Jin-song et al. : The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **19** (2006) 1486-1493.
2. XIAO Lai-rong et al. : The Chinese Journal of Nonferrous Metals, **17** (2007) 1055-1059.
3. B. Joseph et al. : Scripta Materials, **42** (2000) 1151-1158.
4. A. La Fontaine et al. : Materials Characterizations, **57** (2006) 424-429.
5. D. D. Davies : CDA Inc., 260 Madison Avenue New York, NY 10016, July (1993)
6. O-Hyun Kwon et al. : J. Kor. Inst. Met. & Mater., **38** (2000) 1657-1663.
7. S.J. You et al. : J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40** (2002) 678-684.
8. Rabab M. El-Sherif et al. : Electrochimica Acta, **49** (2004) 5139-5150.
9. R. Ravichandran et al. : Applied Surface Science, **241** (2005) 449-458.
10. R. Karpagavalli et al. : Corrosion Science, **49** (2007) 963-979.
11. Tetsuya Ando et al. : Journal of the JCBRA, **40** (2001) 253-256.
12. 高昌植 : 非鐵金屬材料, 光林社 (1979) 221-234.
13. Eric H. Yoon : Fundamentals of Copper & Copper Alloys, DCLAB (2001) 115-282.
14. D. A. Porter et al. : Phase Transformations in Metals and Alloys (1981) 349-357.
15. John T. Plews et al. : Advanced Materials & Process, **10** (1991) 23-27.
16. Y.H. Jang et al. : Metallurgical and Materials Transaction, **36A** (2005) 1060-1065.
17. B. Joseph et al. : Scripta Materials, **40** (1999) 893-897.
18. M. M. Antonijevic et al. : Int. J. of Electrochemical Science, **4** (2009) 654-661.
19. Rabab M et al. : Electrochimica Acta, **49** (2004) 5139-5150.
20. S. J. You et al. : Materials Science and Engineering, **A345** (2003) 207-214.