분무주조에 의해 제조된 Cu-Sn계 합금의 미세조직 및 인장성질

심상현 · 강희수 · 백경호*

충남대학교 나노소재공학과

Microstructural Evolution and Tensile Properties of Cu-Sn Based Alloys Manufactured by Spray Casting Route

Sang-Hyun Shim, Hee-Soo Kang, and Kyeong-Ho Baik*

Department of Nanomaterials Engineering, Chungnam National University

99 Daehagno, Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

(Received November 1, 2010; Revised November 22, 2010; Accepted December 7, 2010)

Abstract Cu-Sn based alloys were manufactured by gas atomization spray casting route in order to achieve a fine scale microstructure and a high tensile strength. The spray cast Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloy had an equiaxed grain microstructure, with no formation of brittle δ -Cu₄₁Sn₁₁ phase. Aging treatment promoted the precipitation of finely distributed particles corresponding to δ -Ni₂Si intermetallic phase throughout the α -(CuSn) matrix. The cold-rolled Cu-Sn-Ni-Si alloy had a very high tensile strength of 1200 MPa and an elongation of 5%. Subsequent aging treatment at 450°C for 1h slightly reduced the tensile strength to 700 MPa and remarkably increased the elongation up to 30%. This result has been explained by coarsening the precipitates due to over aging and reducing the dislocation density due to annealing effects.

Keywords : Spray casting, Cu-Sn, Cu-Sn-Ni-Si, Equiaxed grain, Tensile strength

1. 서 론

최근의 정보통신산업의 급속한 성장과 더불어 부품의 소형화, 박판화, 고밀도 package화의 중요성이 부각됨에 따라 보다 높은 강도와 전기전도도를 갖는 동합금 재료의 개발에 대한 요구가 증가하고 있다. 대표적인 예로, 고도전성 고강도 스프링 강으로 사용되고 있는 Cu-Sn-P 합금과 Cu-Be 합금을 들 수 있다[1, 2]. Cu-Sn-P 합금은 대표적인 인청동(phosphor bronze)으로 Sn의 고용강화효과로 인하여 높은 인장강도를 나타낸다. 용탕의 유동성을 향상시키고 또한 용탕의 충분한 탈산과 물성에 악영향을 주는 SnO₂의 생성을 억제하기 위하여 미량의 P를 첨가하는 것이 일반적이다. Cu-Sn-P 합금은 용해주조 후 응고될 때, Sn의 편석이 야기되어 α 고용체의 수지상정 사이에 $\alpha+\delta$ (Cu₄₁Sn₁₁) 공석조직을 형성하며 동시에 미량 첨

가된 P로 인하여 Cu₃P 상을 형성한다. δ 상과 Cu₃P는 후속 용체화처리에 의하여서도 쉽게 분해되지 않는 특징이 있으며, 용점이 낮고 취성이 크기 때문에 후속 열간가공 시 쉽게 균열을 발생시킨다. Cu-Be 합금은 인장강도 1000 MPa 이상의 고강도 동합금이며 부식 및 피로에 대한 저항성 또한 우수하다. 그러나 Be이 고가이고 심각한 환경문제를 야기하기 때문에 그 사용이 점차 배제되고 있다. 이에 따라 기존의 고강도 동합금을 대체할 다양한 합금계가 연구되고 있으며, 그 중에서도 Cu-Ni-Sn 합금[3, 4] 및 Cu-Ni-Si 합금[5, 6]에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

가스분무주조 공정은 고압의 가스에 의하여 분사된 용융 액적들을 완전히 응고되기 전에 성형기판에 용착 또는 적층시킴으로써 봉상, 판상 또는 관상 형태의 대형 성형체를 제조할 수 있는 새로운 응고 공정 기술이다[7-10]. 분무주조공정에 의하여 제조된

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-5640; E-mail : khbaik@cnu.ac.kr]

성형체는 야금학적으로 95% 이상의 높은 성형 밀도와 거시적인 합금원소 편석이 없는 균일한 미세조직을 갖는다. 또한 용융 금속으로부터 반제품 성형체로의 제조가 짧은 시간 내에 단일공정으로 가능하기 때문에, 종래의 잉곳주조 및 분말야금 공정과 비교하여 경제적인 장점이 있다. 이로 인하여 Al 합금, Cu 합금, Ni 합금 그리고 Fe 합금 등을 포함하여 다양한 합금계의 대형 near-net-shape 반제품의 제조에 적용되고 있다.

본 연구에서는 분무주조공정을 이용하여 Cu-10 wt%Sn 합금을 제조하여 미세조직학적 특성을 반연속주조에 의해 제조된 합금과 비교하였으며, 소량의 Si와 Ni를 첨가하여 미세조직의 변화와 후속 냉간 가공 및 시효처리에 따른 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

그림 1은 가스분무주조 공정의 원리를 도식적으로 나타낸 것으로, 그 주요공정은 금속의 용해, 용융 금속의 분무화, 그리고 분무된 액적들이 하단 기판에 용착되는 성형과정으로 구분된다. 100 kg의 Cu-10Sn과 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금을 SiC 도가니에 장입하여 Ar 분위기 하에서 유도용해 하였으며, 용탕을 1060°C까지 가열한 후 출탕하여 분무주조를 행하였다. 사용된 용탕노즐의 직경은 5.5 mm이었고, 이때

Fig. 1. Schematic diagram of spray casting process.

측정된 용탕유출속도는 25 kg/min 이었다. 용탕분무는 1차 및 2차 가스분사기로 이루어진 가스분무장치와 질소가스를 사용하였다. 1차 가스분사기는 용탕노즐로부터 나오는 용탕줄기를 일정하고 안정하게 공급하고 분무 시 발생하는 흡입압력을 방지하는 역할을 한다. 2차 가스분사기는 고압의 가스제트를 분사시켜 용탕을 수백~수십 μm 크기의 미세한 액적으로 파열시키고 액적이 낙하하는 동안 급속히 냉각시키는 역할을 하며, 분무된 액적들을 성형기판을 향하도록 지시한다. 본 연구에서는 1차와 2차 가스분사압력을 각각 1.5 bar와 5 bar로 하였다. 질소가스에 의해 분무된 액적은 비행하는 동안 주위의 가스에 의하여 급속냉각과정을 거치며, 일정거리를 비행한 후 성형기판의 표면에 도달하게 된다. 성형기판의 위치는 분무액적의 비행거리를 의미하며 적층표면에서의 액상분율과 열용량을 결정하며 성형체의 미세조직 형성에 영향을 준다. 본 연구에서 사용한 분무거리는 550 mm이었고, 성형기판의 직경은 200 mm이었다.

가스분무주조된 Cu-10Sn계 합금은 직경 180~200 mm, 높이 약 270 mm이었다. 분무주조공정중의 합금의 미세조직 형성과정을 조사하기 위하여 성형체의 미세조직을 광학현미경, 주사전자현미경, 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 또한 분무주조공정과 비교를 위하여, direct-chill 주조공정을 통하여 Cu-10Sn 합금을 제조한 후 그 미세조직 및 특성을 평가하였다. 본 연구에서는 선재 제조에 적합한 groove 압연공정에 의하여 각 합금을 직경 1.0 mm 선재로 가공하였으며, 최종 가공변형률은 4.2 이었다. 분무주조 및 냉간가공된 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금을 450°C에서 Ar 분위기하에서 시효처리한 후 미세조직 및 기계적 특성을 평가하였다. 경도는 Vickers 경도계를 이용하여 100 g의 하중에서 10회 이상 측정하여 평균값을 나타내었다. 인장강도와 연신율의 측정은 Instron 시험기를 이용하였으며, 25 mm의 gauge 길이와 0.5 mm/min의 변형속도를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분무주조 Cu-10Sn 합금

그림 2는 direct-chill 주조와 가스분무주조에 의해 제조된 Cu-10Sn 합금의 미세조직을 나타낸 것이다. Direct-chill 주조 Cu-10Sn 합금은 약 10 μm 크기

Fig. 2. Microstructure of Cu-10Sn alloys: (a) direct-chill casting and (b) spray casting.

의 기공을 다소 포함하고 있었으며(약 2area%), 전형적인 수지상 조직을 나타내었다(그림 2(a)). 주조 빌렛은 Sn의 거시적 편석 현상과 함께 수 십 μm 크기의 조대한 δ -상들이 불균일하게 분포되어 있었다. Sn의 거시적 편석은 빌렛의 표면과 중심부 사이의 응고속도 차이에 기인하며, 중심부보다 표면부에서의 Sn 농도가 1% 이상 더 높은 역편석 현상을 나타내었다. 역편석은 응고온도범위가 큰 합금에서 주로 발생하며, 수지상 가지의 성장과 함께 배출된 용질원소가 수지상 가지사이에 누적되고 고농축화한 액상이 수지상간격을 응고성장과 반대방향인 주형으로 이동하기 때문이다. Cu-Sn 합금은 δ -상의 생성으로 인하여 $150 \pm 14\text{Hv}$ 의 높은 경도를 나타내었다. Sn의 편석 및 조대하고 취성이 큰 δ -상의 생성은 후속 열간 가공성을 현저히 감소시킬 것이다.

가스분무주조 Cu-10Sn 합금은 약 8.669 g/cm^3 의 이론 밀도 대비 99% 이상의 높은 밀도를 가졌다. 가스분무주조 Cu-Sn 합금의 미세조직은 20~30 μm 크기를 갖는 등축정의 α -(CuSn) 결정립으로 이루어져 있으며 조대한 기공의 생성 없이 마이크로 크기 이하의 미세한 기공들이 소량 존재하였다(그림 2(b)). 가스분무 Cu-Sn 합금 내에 δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 상의 생성은 효과적으로 억제되었으며, 대부분의 Sn 원소는 α -Cu 기지조직에 고용되어 있는 것으로 사료된다. 빌렛 내 Sn의 거시적 편석은 거의 발생하지 않았으며 빌렛 표면에서 중심부까지 균일한 Sn의 농도분포를 나타내었다. 분무주조 성형체의 미세조직은 적층 표면에 도달하는 고상, 반고상 그리고 액상 상태의 액적들의

열용량에 의하여 결정된다. 적층표면에 도달하는 액적은 그 크기에 따라 서로 다른 온도 및 열용량을 갖는다[7-10]. 이들 액적은 적층표면에서 재용융 및 혼합 또는 냉각 및 응고과정을 통하여 성형체를 형성한다. 성형체 표면에 도달하는 액적들이 고상 분율이 너무 작을 경우 성형체 표면에서의 열 유입속도가 유출속도보다 크게 되어 표면에 과다한 액상 영역이 형성되며, 성형체의 내부에 가스 기공과 응고 수축기공들의 생성을 초래하게 된다. 액적들의 고상 분율이 너무 많은 경우에는 적층표면에서의 열 유출속도가 유입속도보다 크게 되어 적층된 액적들 간의 공극을 채워줄 액상의 유동이 제한되며, 결국 다량의 결함들이 생성되게 된다. 치밀하고 균일한 미세조직을 얻기 위하여 필요한 적층 표면에서의 액상분율은 약 0.2-0.4로 알려져 있다[8]. 가스분무주조 Cu-10Sn 합금은 δ - $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 상이 없는 등방성 결정립 미세조직으로 인하여 $110 \pm 8\text{Hv}$ 의 비교적 낮은 경도를 나타내었다. 이러한 균일한 미세조직 결과는 가스분무주조 공정상의 빠른 응고속도에 기인하며 후속 냉간 및 열간 가공성을 향상시킬 것으로 사료된다.

Direct-chill 주조 및 분무주조에 의해 제조된 Cu-10Sn 합금의 냉간 및 열간 가공성을 평가하기 위하여 상온 및 고온 압축 실험을 실시하였으며, direct-chill 주조합금의 경우 냉간 및 열간 압축 시 buckling이 발생하여 불균일하게 변형되었고 표면에 균열이 발생하였다. 반면에 분무주조합금의 경우 냉간 및 열간 압축 시 direct-chill 주조합금보다 낮은 응력에서 균일하게 변형되었으며 표면 균열의 발생이 없었다.

분무주조 합금에서의 이러한 냉간 및 열간 가공성의 향상은 합금원소의 균일한 분포와 취성이 큰 2차상의 생성이 억제되었기 때문이다.

3.2. 분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금

시효강화 합금원소인 Ni과 Si를 소량 첨가하여 분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금을 제조하였으며, 대표적인 미세조직을 그림 3(a)에 나타내었다. X-ray 회절 분석 결과 α -(CuSn)상 이외의 다른 2차상의 생성은 관찰되지 않았다. 가스분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 미세조직은 10-40 μm 크기를 갖는 등축정의 α -(CuSn) 결정립으로 이루어져 있었고, δ -Cu₁₁Sn₁₁ 상의 생성은 관찰되지 않았으며, 결정립 계면을 따라 마이크론 크기 이하의 매우 미세한 석출상들이 형성되어 있었다(그림 3(b)). 또한 가스분무주조 공정 중에 생성된 약간의 기공들이 결정립 계면에 존재하였으며, 제조된 합금은 8.53 g/cm³의 밀도를 가지고 있었다. EDX 분석 결과에 따르면, 결정립 계면의 미세한 석출입자는(Ni, Si)-rich 상이었고(그림

3(c)), α -(CuSn) 기지조직 내부에도 Ni과 Si이 균일하게 고용되어 있었다. Ni과 Si를 첨가하였음에도 불구하고 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 경도는 $115 \pm 8\text{Hv}$ 로 분무주조 Cu-10Sn 합금의 경도와 큰 차이가 없었다. 이는 합금원소의 첨가량이 소량이고 첨가된 합금원소가 기지조직에 균일하게 고용되어 있기 때문이다. 2차상의 생성이 거의 없고 균일한 미세조직을 가지기 때문에 후속 용체화처리 없이 바로 450°C에서 24시간동안 시효처리를 실시하였다. 450°C, 1h 시효처리 후 분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 경도는 235Hv로 약 2배 이상 증가하였다. 그림 4는 450°C, 1h 시효처리 후 분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 TEM 미세조직을 나타낸 것이다. α -(CuSn) 기지조직 내부에 5-50 nm 크기의 미세한 석출입자들이 고르게 분산되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 미세한 석출 입자들은 회절도형 분석을 통하여 δ -Ni₂Si 금속간화합물임을 확인하였다.

분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금의 강도를 향상시키기 위하여 상온에서 냉간압연을 실시하였다. 냉

Fig. 3. Microstructure of spray cast Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloy: (a) equiaxed grain structure, (b) and (c) precipitates at grain boundary and their EDX spectrum.

Fig. 4. TEM image and diffraction pattern of peak-aged Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloy.

Fig. 5. Stress-strain curve of cold-rolled and aged Cu-10Sn-2Ni-0.2Si alloys.

간가공 후 미세조직은 가공방향에 평행하게 연신된 기지조직을 나타내었고, 냉간가공공정에 의하여 합금 선재의 경도는 $344 \pm 6\text{Hv}$ 로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 심한 소성변형에 의한 내부전위밀도의 증가에 기인한 것이다. 그림 5는 냉간가공 및 후속 시효처리에 따른 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다. 냉간가공 후 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금 선재는 항복강도 1120 MPa, 인장강도 1220 MPa, 연신율 5.4%를 나타내었다. 냉간가공에 따른 강도의 급격한 증가는 기지조직의 가공경화 및 내부 전위밀도의 증가에 기인한 것이다. 후속 시효처리 시간이 증가함에 따라 항복강도와 최대인장강도는 점차 감소하여 450°C, 1h 후 각각 715 MPa, 780 MPa로 크게 감소하였으며, 반면에 연신율은 크게 증가하여 22% 이상을 나타내

었다. 이러한 결과는 시효로 인하여 생성되는 미세한 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 금속간 화합물 석출입자에 의한 석출강화효과보다 어닐링 효과에 의한 전위밀도의 감소가 합금의 강도를 더욱 크게 감소시키기 때문이다.

4. 결 론

분무주조공정을 통하여 직경 180-200 mm 크기의 Cu-10Sn과 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 성형체를 제조하였으며, 성형체는 99% 이상의 밀도를 갖는 미세한 등축정의 미세조직을 나타내었다. 분무주조 Cu-10Sn 합금은 주조합금과 비교하여 취성이 큰 δ -상의 생성이 효과적으로 억제되고 합금원소가 균일하게 분포하여 후속 냉간 및 열간 가공성이 크게 향상되었다. 시효 석출경화형 분무주조 Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금은 합금원소 편석이 없는 등방성 결정립의 미세조직으로 이루어졌으며, 후속 시효처리를 통하여 수 십 nm 크기의 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 석출물을 기지금속 전반에 걸쳐 균일하게 생성하였다. Cu-10Sn-2Ni-0.2Si 합금은 냉간가공 후 약 1220 MPa의 인장강도와 5.4%의 연신율을 나타내었으며, 450°C에서 1시간 동안 시효처리 후 인장강도는 780 MPa로 감소하였으나 연신율은 22% 이상으로 크게 증가하였다.

참고문헌

- [1] W. A. Soffa and D. E. Laughlin: Prog. Mater. Sci., **49** (2004) 347.
- [2] S. Suzuki, N. Shibutani, K. Mimura, M. Isshiki and Y. Waseda: J. Alloys Compounds, **417** (2006) 116.
- [3] J. C. Zhao and M. R. Notis: Acta Materialia, **46** (1998) 4203.
- [4] P. Virtanen, T. Tiainen and T. Lepisto: Mater. Sci. Eng. A, **251** (1998) 269.
- [5] V. C. Srivastava, A. Schneider and V. Uhlenwinke: J. Mater. Proc. Tech., **147** (2004) 174.
- [6] D. Zhao, Q. M. Dong, P. Liu, B. X. Kang, J. L. Huang and Z. H. Jin: Mater. Sci. Eng. A, **A361** (2003) 93.
- [7] B. Cantor, K. H. Baik and P. S. Grant: Prog. Mater. Sci., **42** (1997) 373.
- [8] P. S. Grant: Prog. Mater. Sci., **39** (1995) 497.
- [9] K. H. Baik, P. S. Grant and B. Cantor: Acta Materialia, **52** (2004) 199.
- [10] K. H. Baik, H. S. Kang and H. K. Seok: J. Kor. Inst. Met. Mater., **44** (2006) 329.