가스분무성형 Cu-5Ni-10Sn 합금의 미세조직 및 시효강화

노대균 · 강희수 · 백경호*

충남대학교 나노공학부

Microstructural Feature and Aging Characteristics of Spray-Formed Cu-5Ni-10Sn Alloy

Dae-Gyun Roh, Hee-Soo Kang and Kyeong-Ho Baik*

Department of Nanomaterials Engineering, Chungnam National University

99 Daehag-ro, Yuseong, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 5, 2012; Revised August 8, 2012; Accepted August 17, 2012)

Abstract In this study, Cu-5Ni-10Sn(wt%) spinodal alloy was manufactured by gas atomization spray forming, and the microstructural features and mechanical properties of Cu-5Ni-10Sn alloy have been investigated during homogenization, cold working and age-hardening. The spray formed Cu-5Ni-10Sn alloy consisted of an equiaxed microstructure with a mixture of solid solution α -(CuNiSn) grains and lamellar-structure grains. Homogenization at 800°C and subsequent rapid quenching formed a uniform solid solution α -(CuNiSn) phase. Direct aging at 350°C from the homogenized Cu-5Ni-10Sn alloy promoted the precipitation of finely distributed γ' or γ -(Cu,Ni)₃Sn phase throughout the matrix, resulting in a significant increase in microhardness and tensile strength. Cold working prior to aging was effective in strengthening Cu-5Ni-10Sn alloy, which gave rise to a maximum tensile strength of 1165 MPa. Subsequent aging treatment slightly reduced the tensile strength to 1000-1100 MPa due to annealing effects.

Keywords: Cu-Ni-Sn, Spray forming, Cold working, Age hardening, Tensile strength

1. 서 론

Cu계 합금은 전도성, 가공성, 내식성 및 기계적 성질 등이 우수하여 오래전부터 전기 및 열의 전도체, 기계부품, 배관 및 유공압 부품, 내식 선박용 부품, 건축 및 장식용 재료로 널리 사용되어 왔다. 최근 정보통신 및 부품 소재 산업의 급격한 성장과 더불어 부품의 소형화, 박판화, 고밀도 packaging화가 이루어지고 있으며, 이를 위하여 합금 소재의 경량화, 미세화, 고강도화 및 고에너지효율화 등 다양한 특성이 통합적으로 요구되고 있다[1]. 고강도 Cu계 합금은 크게 고용강화형 합금과 석출경화형 합금으로 나누어지며, 최근에는 석출 경화형 합금에서 미세 석출상 형성과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적인 고강도 Cu 합금으로는 인청동(Cu-Sn-P) 합금과 베릴륨동(Cu-Be) 합금을 들 수 있으며[1-6], 이외에도 Cu-Ni-Si 합금과

Cu-Ni-Sn 합금 등이 개발되고 있다[7-14].

석출경화형 합금 중 하나인 Cu-Be 합금은 인장강도 1000 MPa 이상을 가지는 고강도 동합금이며, 부식 및 피로에 대한 저항성 또한 매우 우수하다[5, 6]. 그러나 합금 원소인 Be이 고가이고 심각한 환경문제를 야기하기 때문에 그 사용이 점차 배제되고 있다. Cu-Be 합금을 대체하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있으며, 그 중 spinodal 분해와 준안정상의 시효석출에 의한 강화기구를 가지는 Cu-Ni-Sn 합금에 대한 관심이 증가하고 있다. Cu-Ni-Sn 합금은 과포화 고용체 α 의 spinodal 분해에 의한 lamellar 미세조직과 시효석출에 의한 DO₂₂형 규칙구조를 가지는 준 안정상인 γ' -상의 생성에 의하여 매우 높은 강화효과를 나타내는 것으로 알려져 있다[10-14]. 그러나 합금원소의 첨가량이 많은 경우, 특히 Sn 함량이 8 wt% 이상, 연속주조 또는 금형주조 등의 주조공정으로 제조된 빌렛은 합금

*Corresponding Author : Kyeong-Ho Baik, TEL: +82-42-821-5640, FAX: +82-42-822-5850, E-mail: khbaik@cnu.ac.kr

원소의 편석과 취성이 큰 조대한 금속간화합물 생성으로 인하여 후속 열간가공(단조 또는 압출) 동안에 심각한 균열발생을 초래한다[2-4]. Cu-Ni-Sn 합금의 인장강도와 열간가공성을 향상시키기 위하여서는 Cu 기지 내에 Sn의 고용도를 증가시킬 필요성이 있으며, 그 방안으로 가스분무주조공정에 의한 Cu-Ni-Sn 합금의 빌렛 제조를 들 수 있다.

가스분무성형공정은 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[15-17]. 가스분무성형공정에 의하여 제조된 성형체는 야금학적으로 95% 이상의 높은 성형 밀도와 거시적인 합금원소 편석이 없는 균일한 미세조직을 갖는다. 또한 용융금속으로부터 반제품 성형체로의 제조가 짧은 시간 내에 단일공정으로 가능하기 때문에, 종래의 잉곳 주조 및 분말야금 공정과 비교하여 경제적인 장점이 있다. 가스분무주조 Cu-Sn 합금 및 Cu-Sn-Ni-Si 합금에 대한 선행연구에 따르면[4] Cu 기지 내에 Sn을 최대 12 wt%까지 첨가하더라도 빌렛 내에 금속간화합물의 생성 없이 균일한 미세조직을 형성하였으며 후속 열간압출이 가능하였다.

본 연구에서는 가스분무성형공정에 의하여 제조된 Cu-5Ni-10Sn(wt%) 합금의 미세조직 형성과정과 후속 용체화 처리 및 시효처리에 따른 석출상의 고용 및 석출거동에 대하여 조사하였다. Cu-5Ni-10Sn 합금의 기계적 특성 향상을 위하여 가스분무성형 빌렛은 고온 압축 후 groove 압연을 통하여 냉간가공 되었으며, 최종적으로 350°C에서 1-24 시간 시효처리 되었다. 시효시간에 따른 고온 압축 또는 냉간가공 된 Cu-5Ni-10Sn 합금의 상온 인장특성을 평가하였으며, 이를 통하여 최적 합금 공정조건을 도출하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 50 kg의 Cu-5Ni-10Sn 합금을 SiC 도가니에 장입하여 Ar 분위기 하에서 유도용해 하였으며, 용탕을 1100°C까지 가열한 후 출탕하여 가스분무성형을 행하였다. 사용된 용탕노즐의 직경은 5.5 mm 이었고, 이때 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 수 백~수 십 μm 크기의 미세한 액적으로 파열시키고 액적이 낙하하는 동안 급속히 냉각시키는 역할을 하며, 분무된 액적들을 성형

기판을 향하도록 유도한다. 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 본 연구에서 사용한 분무거리는 550 mm 이었다. 최종적으로 가스분무성형된 Cu-5-Ni-10Sn 빌렛은 직경 180~200 mm, 높이 약 150 mm 이었다.

가스분무성형된 Cu-5Ni-10Sn 빌렛의 치밀화를 위하여 700°C로 가열하여 프레스를 이용하여 압축하였으며, 이후 800°C에서 1시간 동안 용체화 처리하였다. 본 연구에서는 선재 제조에 적합한 groove 압연공정을 이용하여 상온에서 직경 1.0 mm 선재로 냉간가공 하였으며, 이때 가공변형률(η)은 4.2 이었다. η 는 $\ln(A_0/A_f)$ 이며, A_0 와 A_f 는 각각 초기 단면적과 냉간가공 후 단면적이다. 용체화 처리 및 냉간가공 된 Cu-5Ni-10Sn 합금은 350°C에서 Ar 분위기 하에서 시효처리 되었다.

Cu-5Ni-10Sn 합금의 미세조직 형성과정과 석출물 분해 및 생성거동을 조사하기 위하여 성형체의 미세조직을 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 냉간가공공정과 시효처리에 따른 기계적 성질의 변화를 조사하기 위하여 경도, 인장강도 그리고 연신율을 측정하였다. 경도측정은 Vickers 경도계를 이용하여 100 g 하중에서 20회 이상 측정하여 평균값을 나타내었다. 인장강도와 연신율의 측정은 Instron 시험기를 이용하였으며, 25 mm의 gauge 길이와 0.5 mm/min의 변형속도를 사용하였다.

3. 실험결과

3.1. 가스분무주조 성형체의 미세조직

그림 1은 가스분무성형에 의해 제조된 Cu-5Ni-10Sn 합금의 주사전자현미경 미세조직을 나타낸 것이다. 가스분무성형 Cu-5Ni-10Sn 합금의 미세조직은 약 30-50 μm 크기의 등축정 결정립으로 이루어져 있었으며, 개개의 결정립은 합금원소의 고용 또는 석출상의 생성에 따라 크게 2가지의 형태를 나타내었다. 그림 1(a)에서의 어두운 영역은 어떠한 석출물의 생성 없이 합금원소인 Sn과 Ni이 Cu 기지금속 내에 완전 고용되어 형성된 α -(CuNiSn) 결정립이며, 반면에 밝은 영역은 Sn-rich 석출상의 생성으로 인하여 석출상과 기지금속이 교대로 반복되어지는 lamellar 미세조직을 갖는 결정립 이었다(그림 1(b)). EDX 분석결과에 의하면, 완전 고용 α -(CuNiSn) 결정립과 lamellar 조직의 결정립은 거의 동일한 화학적 조성을 가졌으며 lamellar 석출상은 기지금속과 비교하여 높은 Sn과 Ni의 함량을 나타내었다. Cu-5Ni-10Sn 합금은 과고용된 α -

Fig. 1. Cross-section microstructure of spray-formed Cu-5Ni-10Sn alloy: (a) equiaxed grains with a mixture of single α -(CuNiSn) grain and lamellar structure grain, and (b) lamellar structure resulting from spinodal decomposition.

(CuNiSn)의 spinodal 분해에 의해 α -(Cu,Ni) 기지금속과 γ -(Cu,Ni)₃Sn 석출상으로 이루어진 층상구조의 lamellar 미세조직을 형성하는 것으로 알려져 있다[10-14]. 완전 고용 α -(CuNiSn) 결정립 영역은 110 ± 5 Hv의 경도를 나타내었으며, lamellar 미세조직 결정립 영역은 석출물의 존재로 인하여 보다 높은 166 ± 18 Hv의 경도를 나타내었다.

가스분무성형 Cu-5Ni-10Sn 성형체에서 상기와 같은 불균일한 미세조직이 형성되는 이유는 적층표면에 유입되는 가스분무 액적의 국부적인 열용량의 차이에 기인한다[15, 16]. 가스분무된 용융 액적은 크기 및 비행이력에 따라 서로 다른 온도 및 열용량을 가지며 고체, 반고체 그리고 액체 상태로 성형체의 적층표면에 도달한다. 이들 액적은 적층표면에서 재용융, 혼합 그리고 냉각 및 응고과정을 통하여 성형체를 형성한다. 이때 적층표면에서 국부적인 열용량의 차이가 발생할 수 있다. 즉, 크기가 작은 고체상태 입자는 비행 중 급냉된 상태로 성형체 표면에 도달하여 인접 영역의 열을 빠른 속도로 제거하여 국부적인 영역의 냉각속도를 증가시키지만, 반면에 크기가 조대한 액체상태의 액적의 적층은 인접 영역으로 열을 방출하여 냉

Fig. 2. SEM microstructure of single α -(CuNiSn) grain structure as a result of homogenization treatment at 800°C , 1h.

각속도의 지연을 초래한다. 이와 같이 적층표면에서의 국부적인 냉각속도의 차이로 인하여 냉각속도가 빠른 영역에서는 합금원소가 완전 고용된 α -(CuNiSn) 결정립이 형성되며 반면에 냉각속도가 느린 영역에서는 spinodal 분해의 결과로 lamellar 결정립을 형성하는 것으로 사료된다.

가스분무성형 Cu-5Ni-10Sn 합금은 약 2% 내외의 가스 기공 또는 응고 수축 기공을 포함하고 있으므로 700°C 에서 30분 동안 열간 압축하여 치밀화 하였다. 열간 압축 후 Cu-5Ni-10Sn 합금의 밀도는 8.71 g/cm^3 에서 8.75 g/cm^3 로 증가하였다. 그림 2는 치밀화된 Cu-5Ni-10Sn 합금을 800°C 에서 1 시간 용체화 처리 후의 단면 미세조직을 나타낸 것이다. 용체화 처리를 통하여 lamellar 결정립 내부의 Sn-rich 석출상은 사라지고 성형체 전반에 걸쳐 균일한 단상 α -(CuNiSn) 결정립으로 변화하였다. 용체화 처리된 Cu-5Ni-10Sn 합금의 경도는 107 ± 5 Hv 이었으며, 이는 그림 1의 단상영역의 경도와 거의 동일하였다.

3.2. 냉간가공 및 시효처리에 따른 기계적 특성

용체화 처리 시험편과 후속 groove 압연에 의한 냉간가공 시험편을 350°C 에서 시효처리를 실시하여 Cu-5Ni-10Sn 합금의 시효거동을 조사하였다. 그림 3은 시효시간에 따른 Cu-5Ni-10Sn 합금의 경도 변화를 나타낸 것이다. 용체화 처리 Cu-5Ni-10Sn 합금의 경도는 시효초기에 급격히 증가하여 4시간 후에 약 290 Hv 까지 증가되었으며, 이후 서서히 증가하여 시효처리 16시간에서 최대 300 Hv를 나타내었다. 이러한 경도 증가는 단상 α -(CuNiSn)의 spinodal 분해에 따른 γ' 또는 γ -(Cu,Ni)₃Sn의 석출에 기인한 결과이다[10-14]. 그림 4는 350°C 에서 16 시간 시효처리 된 Cu-5Ni-10Sn 합금의 미세조직이며, 100 nm 이하의 크기를 갖는 미세한 γ -(Cu,Ni)₃Sn 석출물들이 기지금속 전반에 걸쳐 균일하게 생성되어 있었다. 시효처리에 의해 생성된 γ -

Fig. 3. Microhardness of Cu-5Ni-10Sn alloys as a function of aging time.

Fig. 4. The formation of γ -(Cu,Ni)₃Sn precipitates in Cu-10Sn-5Ni alloy after aging treatment at 350°C for 16 hours.

(Cu,Ni)₃Sn 석출물은 그림 1의 가스분무 성형체의 lamella 석출물과 비교하여 매우 작은 입자의 형태를 가지며 높은 밀도분포를 나타내었다. 용체화 처리된 Cu-5Ni-10Sn 합금은 냉간가공에 의하여 300 ± 25 Hv로 크게 증가된 경도를 가졌으며, 이는 심한 소성변형에 따른 전위밀도의 증가와 가공경화의 결과이다. 350°C에서 1 시간 시효처리에 의하여 Cu-5Ni-10Sn 합금은 약 340 Hv의 최대 경도를 나타내었으며, 이후 시효시간이 증가됨에 따라 경도는 서서히 감소하여 24 시간 시효처리 후 약 300 Hv로 감소하였다. 냉간가공 Cu-5Ni-10Sn 합금은 350°C 시효처리 동안 시효시간의 증가에 따라 큰 경도 변화를 보이지 않았는데, 이는 시효석출상의 생성에 의한 석출경화효과와 시효온도에서의 응력완화로 인한 재료의 연화현상이 동시에 진행되기 때문이다. 최대 경도에 도달하는 시효시간은 냉간가공 Cu-5Ni-10Sn 합금에서 1 시간이었으며, 이는 용체화 처리 Cu-5Ni-10Sn 합금에서의 16 시간과 비교하여 크게 감소하였다.

그림 5는 시효처리 시간에 따른 Cu-5Ni-10Sn 합금의 인

Fig. 5. Tensile strength and elongation of Cu-5Ni-10Sn alloys as a function of aging time: (a) direct aging from homogenized sample and (b) aging from cold-worked sample.

장강도와 연신율을 나타낸 그래프이다. 용체화 처리 Cu-5Ni-10Sn 합금의 인장강도는 그림 5(a)에서 보듯이 시효 시간에 따른 경도 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 시효 시간이 증가됨에 따라 용체화 처리 Cu-5Ni-10Sn 합금의 인장강도는 시효처리 초기에 급격히 증가하였으며, 시효처리 16 시간에서 인장강도 약 ~740 MPa와 항복강도 ~670 MPa를 나타내었다. 그림 5(b)는 냉간가공 Cu-5Ni-10Sn 합금의 인장강도와 연신율의 변화를 나타낸 것이다. 냉간가공 후 Cu-5Ni-10Sn 합금은 가공경화의 효과로 ~1165 MPa의 매우 높은 인장강도를 나타내었으며, 연신율은 ~5%로 크게 감소하였다. 후속 시효처리에 의하여 냉간가공 Cu-5Ni-10Sn 합금의 인장강도는 시효시간의 증가와 함께 서서히 감소하였으며, 시효시간 4 시간 이후에는 약 1000~1100 MPa 범위의 비교적 일정한 값을 나타내었다. 냉간가공 Cu-5Ni-10Sn 합금의 연신율은 시효시간에 따라 큰 변화를 나타내지 않았으며 대부분의 시효조건에서 약 3.4%를 나타내었다. 이상의 냉간가공 Cu-5Ni-10Sn 합금에서의 시효시간에 따른 인장강도 감소는 냉간가공량이 큰 경우에 발생하며, 시효 석출상의 생성에 따른 석출강화

효과보다 시효온도에서의 응력완화효과가 더욱 큰 영향을 미치기 때문이다.

4. 결 론

1. 가스분무성형 Cu-5Ni-10Sn 합금의 미세조직은 약 30-50 μm 크기의 등축정 결정립으로 이루어져 있었으며, 합금원소가 완전 고용된 단상 α -(CuNiSn) 결정립과 spinodal 분해에 의한 lamellar 조직의 결정립이 혼재되어 있었다. 후속 용체화 처리를 통하여 lamellar 결정립에서의 Sn-rich 석출상은 기지금속에 완전히 고용되어 단상 α -(CuNiSn) 결정립으로 변화하였다.

2. 용체화 처리 Cu-5Ni-10Sn 합금은 350°C에서의 시효 처리에 의하여 수 십 나노미터 크기의 미세한 γ' 또는 g-(Cu,Ni)₃Sn 석출상을 생성하였으며, 이와 같은 석출강화효과로 인하여 Cu-5Ni-10Sn 합금의 경도와 인장강도는 크게 증가하였다. 용체화 처리 후 시효처리를 통하여 Cu-5Ni-10Sn 합금은 최대 ~740 MPa의 인장강도를 나타내었다.

3. Cu-5Ni-10Sn 합금의 인장강도는 냉간가공에 의하여 ~1165 MPa로 크게 증가하였으며, 후속 시효처리 동안에 1000~1100 MPa로 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 시효처리에 따른 인장강도 감소는 시효 석출상의 생성에 따른 석출강화 효과보다 시효온도에서의 응력완화 효과가 더욱 큰 영향을 미치기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 충남대학교 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] W. A. Soffa and D. E. Laughlin: Prog. Mater. Sci., **49** (2004) 347.
- [2] F. Kohler, L. Germond, J. D. Wagniere and M. Rappaz: Acta Mater., **57** (2009) 56.
- [3] J. D. Hwang, B. J. Li, W. S. Hwang and C. T. Hu: J. Mater. Eng. Perform., **7** (1998) 495.
- [4] S. H. Shim, H. S. Kang and K. H. Baik: J. Kor. Powder Metall. Inst., **17** (2010) 477.
- [5] L. H. Schwartz, S. Mahajan and J. T. Plewes: Acta. Metall., **22** (1974) 601.
- [6] R. K. Ray and S. C. Narayanan: Metall. Trans. **13A** (1982) 565.
- [7] S. Suzuki, N. Shibutani, K. Mimura, M. Isshiki and Y. Waseda: J. Alloys Compounds, **417** (2006) 116.
- [8] V. C. Srivastava, A. Schneider and V. Uhlenwinke: J. Mater. Proc. Tech., **147** (2004) 174.
- [9] D. Zhao, Q. M. Dong, P. Liu, B. X. Kang, J. L. Huang and Z. H. Jin: Mater. Sci. Eng. A, **A361** (2003) 93.
- [10] P. Kratochvil, J. Mencl, J. Pesicka and S. N. Komnik: Acta Metall., **32** (1984) 1493.
- [11] P. Sahu and S. K. Pradhan: M. De: J. Alloys Comp., **377** (2004) 103.
- [12] J. C. Zhao and M. R. Notis: Acta Materialia, **46** (1998) 4203.
- [13] P. Virtanen, T. Tiainen and T. Lepisto: Mater. Sci. Eng. A, **251** (1998) 269.
- [14] Y. C. Jung, C. J. Kim, J. M. Lee and S. J. Han: J. Kor. Inst. Met. Mater., **36** (1998) 1.
- [15] B. Cantor, K. H. Baik and P. S. Grant: Prog. Mater. Sci., **42** (1997) 373.
- [16] P. S. Grant: Prog. Mater. Sci., **39** (1995) 497.
- [17] K. H. Baik, P. S. Grant and B. Cantor: Acta Materialia, **52** (2004) 199.