연속주조된 Cu-Ni-Si계 합금의 특성평가

이정일* · 조 훈†

*한국교통대학교 신소재공학과, 한국생산기술연구원 주조공정연구그룹

Characterization of Continuous Cast Cu-Ni-Si Alloys

Jung-Il Lee, Hoon Cho†

*Dept. of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehangno, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea
Foundary Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology,
7-47, Songdo, Yeonsu, Incheon, 406-840, Korea

Abstract In this study, Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si alloys were fabricated by horizontal continuous casting system to improve the electrical conductivity and mechanical properties of Cu-Ni-Si alloy. Withdrawing speed was changed with 50, 100, 150 and 200 mm/min for the optimum manufacturing condition. Microstructure was observed using OM, FE-SEM and TEM. Electrical conductivity was measured by 4-point probe method and mechanical properties were tested. A horizontal continuous cast thin slab had sound macro and micro structures with partly crystallized structures. Electrical resistivity decreased with increasing annealing temperature from 250 to 850°C, with increasing annealing temperature. The maximum hardness and tensile strength were Hv 130, 610 MPa at 550°C, respectively. With changing withdrawing speed from 50 to 150 mm/min, hardness, tensile strength, yield strength and elongation were Hv 60-65, 210-230 MPa, 65-75 MPa and 40-50%, respectively.

(Received August 9, 2012; Revised September 24, 2012; Accepted October 7, 2012)

Key words: Cu-Ni-Si alloy, Continuous casting, Mechanical properties, Annealing

1. 서 론

고품질 동 및 동합금 극박 소재는 전자 산업의 발전과 더불어 용도가 급증하고 있다. 최근의 전자부품의 추세는 형상은 소형화되고 사용 용량은 극대화되어 가고 있으며, 이러한 추세에 부응하기 위한 커넥터 소재의 다핀-협핀치를 통한 소형화와 더불어 소재의 물성 향상이 요구된다. 최근의 연구동향들은 동합금 소재의 강화를 위해 첨가한 합금원소가 전자의 산란에 의해 전기전도도(IACS; International Annealed Copper Standard) 향상기구에 의한 상호 상반된 특성을 나타내기 때문에 강도와 전기전도도를 동시에 향상시키기 위한 노력이 진행되고 있으며, 대표적 합금계로 Cu-Ag계 합금에 대한 연구가 진행되고 있다 [1-4]. 또 다른 동합금 소재에 대한 연구로는, 석출경화형 합금의 하나인 Cu-Be 합금 [5, 6]이며, 이

합금계는 고강도로서 탄성 및 내식성이 우수하여 주로 커넥터 및 고장력 스프링 [7, 8] 등의 전자재료로 널리 사용되어 왔으나 산화베릴륨이 인체에 미치는 유해성 때문에 최근 들어 그 사용이 점차 제한되고 있다. 이를 해결하기 위하여 Corson 합금으로 대별되는 Cu-Ni-Zn 합금이 [9-11] 개발되어 많은 주목을 받고 있으며, 최근 이의 특성에 대한 많은 연구 결과가 활발하게 보고되고 있다 [12-15]. Cu-Ni-Si계 합금은 고강도/중도전형 동합금의 범위에서는 정합(coherent) 및 반정합(anti-coherent) Ni_2Si 석출물에 의한 강화가 주된 기구이며, coherent $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 상의 안정성 증가 및 고용 Ni의 석출로 인한 강도 및 도전율의 동시 향상이 기대된다. Ni-Si계 제 2상의 석출 및 미량 원소 첨가에 의한 초격자구조의 제어가 필요하며, 또한 가공열처리에 의해 석출능 향상에 의한 도전성 증가 및 석출물의 형태와 분산에 의한

†Corresponding author. E-mail : hoony67@kitech.re.kr
Copyright ©2012 The Korean Society for Heat Treatment

Fig. 1. Schematic diagram of melting and continuous casting system.

강도증가를 고려하여야 한다. 본 연구에서는 다구치 (Taguchi) 통계 기법을 이용하여 진공도, 용해온도, 유지 시간 및 순도를 변화시켜 고주파 용해한 고품위의 원소제에 미량의 첨가원소를 첨가시켜 극박용 동 소재로서의 사용 가능성을 확인하기 위한 기초 실험을 행하였으며, 기능성 있는 동합금군 중 평형 석출상의 형성으로 강도와 전기전도도 향상이 가능한 Cu-Ni-Si 합금계에 대해 연구를 행하였다. Cu-Ni-Si 합금계의 합금설계로는 평형석출상인 Ni_3Si_2 상 제어에 의한 강화기구 제어와 용질원소 함량의 제어에 의한 전기전도도 제어로 구분되며, 고품위 동 및 동합금 소재를 개발하기 위해서는 용해과정에서의 정밀 정련기술과 양산을 위한 연속주조기술 개발이 필수적이다. 연속주조는 박슬라브(thin slab) 형상으로 산업적 생산이 가능한 기술로 접목시키는 노력을 하였으며, 이를 위하여 인출속도를 변화시킨 연속주조된 시편의 미세조직 관찰 및 전기전도도 등의 특성이 기능성 동 소재로서의 사용가능성을 만족하는지를 조사하였다.

2. 실험 방법

99.95% 전기동, 99.95% Ni, 99.99% Si를 사용하여, Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si 합금을 Fig. 1과 같이 용해로에서 진공 용해 후, 목탄과 아르곤가스 분위기 하에서 수평연속주조(HCC; Horizontal Continuous

Casting) 시스템을 이용하여 제조하였으며, 이때 공정변수의 최적화를 위해 시편용 주조품의 인출속도를 50 mm/min, 100 mm/min, 150 mm/min 및 200 mm/min로 각각 변화시켰다. 제조된 시편은 어닐링 (annealing) 온도를 250에서 850°C까지 변화시켜 용질원소 함량의 제어에 의한 전기전도도 변화를 관찰하였으며, 초극박용 압연동박 및 FIOG(Flexible Input-Output Gage)용으로서의 가능성을 확인코자, LTT(Low Temperature Annealed & Tough) 최적화 열처리 조건으로 알려져 있는 온도인 177°C [16, 17]에서 15분간 유지하면서 어닐링 열처리를 행하였다. 시편의 화학조성분석은 X선 회절시험 (XRD, RIGAKU RINT 2000), 주사전자현미경 (SEM, HITACHI S2400), 전계방출 주사전자현미경 (FE-SEM)과 에너지 분산 원소분석기(ESD, KEVEX 3866-0718)를 사용하여 분석하였다. 전기적 특성분석을 위하여 비저항시험은 진공분위기에서 50°C를 유지한 상태에서 ULVAC-RICO사의 Model ZEM-2 장비를 사용하여 비저항을 측정하였고, 일부는 실리콘 오일 수조분위기에서 25°C를 유지한 상태에서, Agilent사의 Model 34970A를 사용하여 4 point probe 방식으로 저항을 측정하였고 비저항 값으로 환산하였다. 미세조직 분석을 위해 육안 및 미세조직 관찰(OM, SEM, FE-SEM, TEM)을 하였고, 인장 시험(INSTRON 4485) 및 경도시험을 행하였다.

Fig. 2. Macrostructures of Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si alloy with withdrawing rate (a) 50, (b) 100, (c) 150 and (d) 200 mm/min.

Fig. 3. Vickers hardness vs various withdrawing speed of Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si alloy: surface(a) and cross-section(b) micro-hardness with withdrawing direction.

3. 결과 및 고찰

3.1 수평연속주조 시스템에서의 슬라브 제조 및 합금설계

Fig. 2는 수평연속주조 시스템에서 Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si 합금을 인출속도 50, 100, 150 및 200 mm/min로 제조한 슬라브의 macro(육안) 조직사진들이다. Fig. 2에서 인출방향(Fig. 2에서 좌측에서 우측 방향)으로 건전하고 조대한 결정립들이 관찰되며, 낮은 인출 속도(Fig. 2.(a))에서는 결정립들이 슬라브의 표면방향으로 향해 있으며, 인출 속도(Fig. 2.(b-d))가 높아질수록 미세해지며, 인출 방향 쪽으로 형성되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3(a)는 인출속도를 변화시킨 Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si 합금에서 슬라브 표면의 중심부에서 가장자

리 쪽으로의 경도변화 값이며, Fig. 3(b)는 슬라브 단면 부위에서 중심부와 위, 아래쪽 부근의 경도변화 값이다. 냉각수의 영향으로 슬라브 가장자리와 표면 쪽의 경도값이 상대적으로 높게 나타난다.

Cu-Ni-Si 합금계의 합금설계로는 평형석출상인 Ni_5Si_2 상 제어에 의한 강화기구 제어 및 용질원소 함량의 제어에 의한 전기전도도 제어로 구분되며, 전기 전도도는 Ni원소의 경우, $1.2 \mu\Omega\text{-cm}/1\text{wt.}\%$ 및 Si원소는 $7 \mu\Omega\text{-cm}/1\text{wt.}\%$ 로 고용되는 합금원소 함량에 의존하는 것으로 알려져 있다[9-11, 18-21]. 예비 실험 결과 Cu-Ni-Si계 합금의 합금설계 시 평형 석출상인 Ni_5Si_2 의 형성온도는 약 550°C 이었으며(Fig. 4(a) 참조), 강도 및 전기전도도의 동시 향상을 위해서는 고용합금의 원소 함량에 의존하는 것(Fig. 4(b) 참조)으로 나타났다. Si의 함량에 의해 석출강화 구

Fig. 4. Solute content (a) and electrical resistivity (b) with annealing temperature of Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si alloy.

Fig. 5. SEI and EDX results of Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si alloys showing sound (a, b) and partly crystallized (c, d) structures.

동력은 성분원소 중의 하나인 Si이 0.5%이상일 경우로 판단된다.

평형 석출상 Ni_5Si_2 의 화학조성비를 만족하는 조건에서, 강화를 위한 석출상 제어는 총량 증가에 비례한다. 석출상 용해(dissolution) 온도 범위에서 어닐링 온도가 낮을수록 석출상 함량은 증가하며, 석출상 함량이 증가함에 따라 전기전도도는 최대 50.4% IACS로 상승한다. 석출상 함량이 일정한 상태에서 과고용 합금원소의 영향은 최대 평형 석출상인 Ni_5Si_2 석출상의 함량을 0.5 mol.%로 제한한 상태에서 과고용합금원소의 함량에 따라 전기전도도가 크게 감소한다. 특히 전기 비저항 상승효과가 큰 Si성분의 과고용에 따른 전도도 감소폭이 크다. 결론적으로 합금 주조시 합금화 기술의 높은 정밀도가 요구된다. 본 연구에서는 Ni과 Si 성분 함량을 강도와 전기전도도 증가가 동시에 가능한 적정범위로 Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si 범위의 합금으로 설정하였다.

3.2 미세조직 및 기계적 특성

Fig. 5는 수평연속주조 슬라브 중심 부근에서의 주

사전자현미경 조직 및 EDX분석 결과들이며, Fig. 6은 인출속도를 변화시킨 경우의 투과전자현미경 조직 사진들이다. Fig. 2의 육안 및 Fig. 5, 6의 미세조직 분석결과 모두 건전한 조직들이 관찰되었으며, 주사 및 투과전자 현미경에서는 일부 수십 nm 크기의 정출물들이 관찰되었으나, 성분별 mapping 결과로도 전반적으로 건전한 조직임을 알 수 있었다.

Fig. 7(a)는 어닐링 온도를 250에서 850°C까지 변화시킨 경우의 Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si 합금의 전기비저항 및 경도값의 변화를 나타낸 것으로 약 550°C에서 Hv 130으로 최대값을 나타내었으며, 상대적으로 전기비저항 값은 떨어졌다. Fig. 7(b)의 인장강도도 약 550°C에서 최대값인 610 MPa를 나타내었다.

인출속도에 따른 경도와 인장강도의 변화에서, 인출속도별로 50에서 150 mm/min.까지는 Hv 60-65 범위로 큰 차이가 없었으나 200 mm/min.에서는 표면 경도가 Hv 118까지 상승하였다. 동합금 극박재로서의 가능성을 확인키 위한 LTT온도 범위인 177°C에서 15분간 유지한 어닐링 열처리에서도 비슷

Fig. 6. TEM microstructures of Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si alloys with withdrawing rate 50 mm/min. (a), 100 mm/min. (b), and 150 mm/min. (c).

Fig. 7. Results of (a) electrical resistivity and hardness and (b) tensile test with annealing temperature of Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si alloy.

Fig. 8. Results of (a) hardness and (b) tensile test of Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si alloys.

한 경향을 나타내었다. Fig. 8에서 확인할 수 있는 바와 같이, 50에서 150 mm/min.까지의 인출속도에 따른 인장강도 값은 210-230 MPa, 항복강도 값은 65-75 MPa 및 연신율은 40-50% 범위이었다.

열처리에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 50에서 150 mm/min.까지의 인출속도에 따른 인장강도 값은 210-230 MPa, 항복강도 값은 65-75 MPa 및 연신율은 40-50% 범위이었다.

4. 결 론

고품위 동 및 동합금 극박 소재로서의 가능성을 확인키 위해 연속주조시스템을 이용하여 인출속도를 변화시켜 수평연속주조를 행하였으며, 제조된 박슬라브의 육안과 미세조직은 건전하였으며, 전기전도도 및 기계적 특성 또한 다음과 같아 기능성 동소재로서의 사용가능성을 확인할 수 있었다.

1. 인출속도를 변화시키면서 수평연속주조 시스템으로 Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si 합금을 제조한 경우, 건전한 조직들이 관찰되며, 일부의 기공 또는 계재물들은 수십 nm 크기의 Cu, Ni 및 Si 성분의 일부 정출물들이 나타났으나, 성분별 mapping 결과 전반적으로 건전한 조직임을 알 수 있었다.

2. 어닐링 온도를 250에서 850°C까지 변화 시킨 경우, Cu-2.5at.%Ni-1at.%Si 합금의 약 550°C 범위에서 Hv 130으로 최대 경도값을 나타내었으며, 상대적으로 전기비저항 값은 떨어졌으며, 인장강도는 약 550°C에서 최대값인 610 MPa를 나타내었다.

3. 인출속도별로 50에서 150 mm/min.까지는 Hv 60-65 범위로 경도값의 큰 차이가 없었으며, 200 mm/min.에서는 표면 경도가 Hv 118까지 상승하였다. 동합금 극박소재로서의 가능성을 확인키 위한 LTT온도 범위인 177°C에서 15분간 유지한 어닐링

후 기

본 논문은 2012년도 한국교통대학교 교내학술연구비 및 지식경제부 산업기술개발사업(중기거점 전략기술개발사업)의 연구비 지원을 받아 수행한 연구입니다.

References

1. H. Cho, B. S. Lee, and H. H. Jo : Trends in Met. & Mater. Eng., **21**, 2 (2008) 21.
2. A. Benghalem and D. G. Morris : Acta mater. **45** (1999) 397.
3. Y. Sakai and H. J. Schneider-muntau : Acta Mater. **45** (1997) 1017.
4. E. Botcharova et. al. : Materials Science Engineering A, **416** (2006) 261.
5. H. Tsubakino and R. Nozato : Jpn. Inst. Metals, **43** (1979) 42.
6. V. A. Phillips and L. E. Tanner : Acta Metall., **21** (1973) 441.
7. T. J. Louzon : castings, **1** (1984) 26.
8. J. T. Plews : Metall. Trans. A, **6** (1975) 537.
9. W. Leo : Metallurgy, **21** (1967) 908.
10. A. Sato, S. Katsuta, and M. Kato : Acta Metall., **36** (1988) 633.
11. R. K. Ray and S. C. Narayanan : Metall. Trans. A, **13** (1982) 565.
12. J. M. Lee, Y. C. Jung, S. Z. Han, and C. J. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36** (1998) 1215.

13. Y. C. Jung, S. S. Byun, J. M. Lee, S. Z. Han, and C. J. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., **37** (1999) 657.
14. S. Z. Han, H. I. Kim, J. M. Lee, Y. C. Jung, and C. J. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., **37** (1999) 1882.
15. J. M. Lee, J. W. Lee, S. Z. Han, Y. C. Jung, and C. J. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., **38** (2000) 427.
16. Hitachi cable review, No. **25** (August 2006).
17. Kobe steel engineering reports, **54** (April 2004).
18. T. Endo, K. Takenouchi, M. Nishihata, T. Asano, and A. Sugawara : US Patent 5322575.
19. R. Futatsuka, S. Chiba, J. Kumagai, T. Idoshita, and S. Noguchi : European Patent EP0502455.
20. R. Futatsuka, Y. Koshiba, S. Chiba, T. Orikasa, S. Noguchi, and T. Idoshita : US Patent 5024814.
21. N. Igata and Y. Nakasato : US Patent 4761265.