한국전기전자재료학회
'00 영호남 학술대회논문집

커넥터용 Cu-Ni-Mn-Sn계 합금의 가공성에 미치는 Zr 첨가효과

한승전, 공만식, 김상식*, 김창주
한국기계연구원 재료기술연구부
*경상대학교 금속재료공학과

The effects of Zr on the mechanical workability in Cu-Ni-Mn-Sn connector alloys

Seung Zeon Han, Man-Shik Kong, Sang Shik Kim* and Chang Joo Kim
Department of Materials Engineering, Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea
*Department of Metallurgical & Materials Engineering, College of Engineering Gyeongsang National University, 900 Gazwa-dong, Chinju, Kyungnam 660-701, Korea

ABSTRACT

The effects of Zr on the mechanical workability and tensile strength of Cu-Ni-Mn-Sn-Al alloys have been investigated and the following results were obtained. The mechanical workability of Cu-Ni-Mn-Sn-Al alloys are increased with addition of Zr. And the surface cracks of specimen were not produced in Zr added Alloys. Especially in condition of hot-worked beyond the 90% working ratio, Zr contained specimen showed intra-granule crack propagation but Zr-free specimen showed inter-granule mode. The tensile strength have maximum value in 0.05% Zr contained alloy. The aging mechanism of Cu-Ni-Mn-Sn-Al alloys were varied by Zr addition.

KEYWORDS: Cu-Ni-Mn-Sn-Al alloys; Zr; Workability; crack; grain boundary

1. 서론

현재 전자산업에 적용되는 부품의 추세는 소형화 되는 반면, 사용용량은 극대화 되어간다. 이러한 추세에 부합하기 위해서 소재의 지지 대 역할 및 신호 전달을 담당하는 커넥터 소재의 고강도 고탄성화가 필수적으로 요구된다[1-4]. 커넥터소재의 대표격인 주석함유 청동합금은 용해주조 후 고화될 때, 주석의 편석이 야기되어 α고용체의 수지상정 사이에 $\alpha+\delta$ 공석조직이 나타난다. 이러한 주석편석에 의한 개재물의 영향은 기지내의 조성 불균일로 인해 강도증가 및 특성향상을 위해 첨가한 첨가원소의 영향을 반감시키기도 한다[5]. 따라서 용체화처리 전에 냉간가공과 열처리등 복합적인 공정을 통하여, 주조시 미세조직을 제거시켜야 하는 공정이 요구된다. 이러한 주석편석에 의한 조성불균일을 제거하기 위하여 합금설계 및 가공열처리 공정에 대한 연구가 다방면으로 진행되고 있다. 이외에도 일반적인 주조공정이 아닌 분말야금법에 의한 Cu-9Ni-6Sn 합금제조가 이미 미국에서 시행되고 있다. 이러한 방법은 Ni과 Sn 첨가로 인한 준안정상 석출을 촉진시켜 최적의 시효강화 효과를 나타낼수 있지만, 대량생산 체재를 갖추기 위해서는 여전히 많은 문제점을 내포하고 있다.

따라서 본 저자들은 Sn을 감소시켜 가공성을 증진시키고 이에대한 강도 보상으로 석출강화형원소인 Al을 첨가시킨 Cu-Ni-Mn-Sn-Al합금을 개발하였다. 그 결과 Sn의 감소로 압연등의 가공성이 증가하였지만 실제의 현장에 적용시키기 위해서는 가공한계를 더욱더 증가시키는 것이 요구된다.

본 연구는 Cu-Ni-Mn-Sn-Al합금에 결정립계 안정화원소로 사료되는 Zr을 첨가하여 미세조직 및 기계

적 성질을 고찰하여, 주석함유청동의 가공성증대를 꾀하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 시편은 99.99% Cu, 99.5% Ni 그리고 99.99% 의 Mn, Sn, Al을 첨가하여 직경 25mm의 봉재를 대기용해하였다. Zr첨가는 Cu-10% Zr 모재를 사용하여 첨가하였으며 실험에 사용된 합금조성은 다음 표 1에 나타내었다.

표 1 Nominal composition of Zr added alloys

Alloy	Element (wt%)				
	Ni	Mn	Sn	Al	Zr
Alloy1	6	2	2	2	-
Alloy2	6	2	2	2	0.05
Alloy3	6	2	2	2	0.3
Alloy4	6	2	2	2	0.7

시험에 사용한 합금은 850℃에서 3시간 용체화처리한 후, 다시 850℃에서 20분 가량 유지한후 열간 swaging 하였고, 열간압연도 같은 조건으로 시행하였다. 미세조직 관찰을 위하여 20%HNO_3 + 50%H_2O + 30%H_2O_2 용액을 이용하여 에칭한후 NaOH수용액으로 세척하였다. 투과전자현미경 분석에는 Jeol 2000장비를 이용하였다.

3. 실험결과

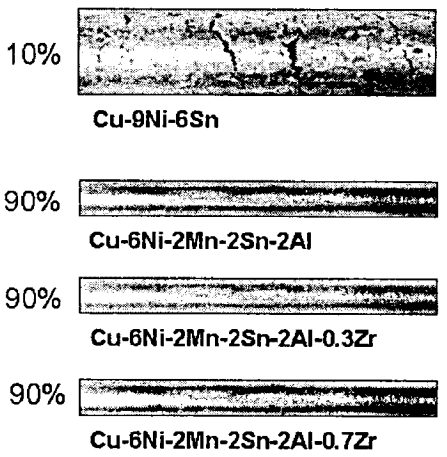

Figure 1. Macrograph of hot swaged specimen

그림 1은 대기중에서 주조한 Cu-9Ni-6Sn합금과 본 연구에서 주조된 Alloy 1, 3 그리고 Alloy 4의 열간 스웨이징 후의 거시조직을 나타내었다. Sn이 6%첨가된 합금의 경우, 단면적 감소율이 10%일 때 표면에 균열이 발생하였고, Alloy 1과 Zr이 첨가된 합금에서는 90%의 단면적 감소율에도 균열이 발생하지 않았음을 알 수 있었다.

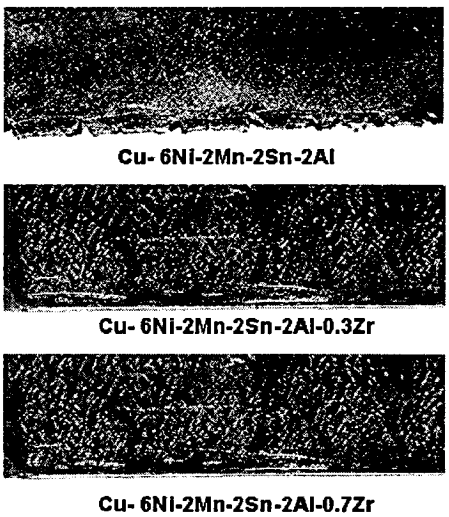

Figure 2. Macrograph of hot rolled specimen

그림 2의 850℃에서 90%의 열간압연한 시편의 경우, Zr을 첨가한 시편의 경우 Zr을 첨가하지 않은 경우와는 달리 edge-crack이 감소하였음을 나타내었다. 그림 1과 2의 결과로 Sn이 감소함으로 열간 가공성이 증가하고 Zr의 첨가로 인해 가공한계가 증가하는 것을 알 수 있었다.

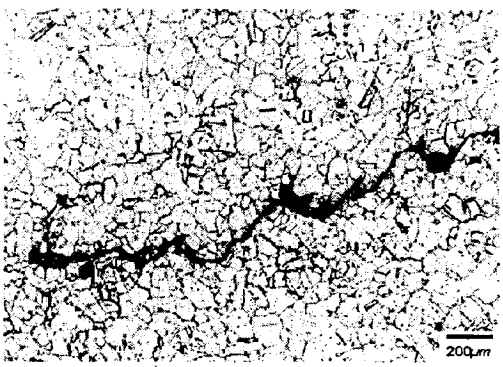

Figure 3. Optical micrograph of hot swaged Cu-9Ni-6Sn alloy

그림 3은 그림 1에 나타낸 Cu-9Ni-6Sn 합금의 내부 균열을 나타내었다. 그림에서 나타난 것처럼 균열이 결정립계면을 따라 일어난 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 4. Optical micrograph of hot swaged
a) Cu-6Ni-2Mn-2Sn-2Al and
b) Cu-6Ni-2Mn-2Sn-2Al-0.3Zr

그림 4는 Cu-6Ni-2Mn-2Sn-2Al합금과 Zr을 첨가한 합금을 단면적 감소율 90%로 열간 스웨이징 하였을 때의 내부 균열을 나타내었다. Zr이 첨가되지 않은 시편의 경우 그림 3의 Cu-9Ni-6Sn의 합금의 경우와 유사하게 균열의 발생이 결정립계면을 따라 발생하는 것을 확인 할수 있었고, Zr이 첨가된 합금의 경우는 균열이 결정립계면에 관계없이 성장한 것을 확인 할 수 있었다.

4. 고찰

Sn의 함량이 큰 합금의 경우 열간가공성중에 취성이 발생하는 것은 Sn 의 불균일 편석과 그로 인한 결정립계면의 취약함에 기인한다.[6] 따라서 Sn의 감소는 이러한 불균일 편석과 그로인한 결정립 계면에 존재하는 결함을 감소시켜 가공성을 증가 시키는 것으로 생각된다. 비록 Sn의 감소로 인해, 열간가공성이 증가되었지만 결정립계면이 여전히 취약한 것으로 생각되어진다. 따라서, Zr의 첨가는 결정립계면에 개재물을 형성시켜 결정립간결합을 안정화 시킨 것으로 생각된다.

Sn함유 청동합금에서 Sn의 감소는 필연적으로 강도의 손실을 유발한다. 따라서, 서론에서도 언급하였듯이 강도의 보상을 위해 고용강화형 원소인 Mn과 석출 강화형원소인 Al을 첨가하여 합금을 제조하였다. 가공열처리공정은 합금 빌렛을 880℃에서 열간압연한 후, 80%의 가공률로 냉간압연하였다. 그후 다시 400 그리고 450℃에서 3시간 시효하였다.

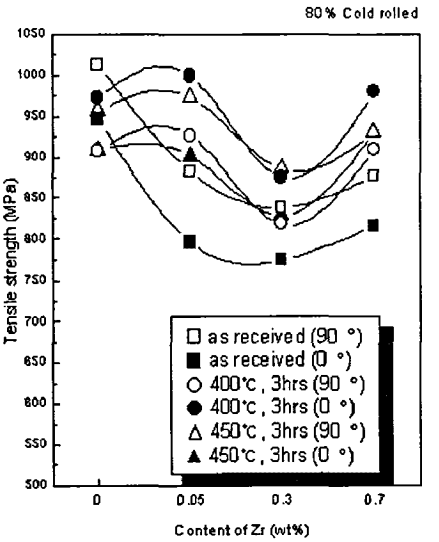

Figure 5. Effect of Zr content and heating temperature on the tensile strength in Cu-6Ni-2Mn-2Sn-2Al-xZr alloys

그림 5에서 나타낸 바와 같이 Sn을 2% 정도로 감소시킨 Cu-6Ni-2Mn-2Sn합금의 인장강도가 가공열처리 공정을 거쳤을 경우 Cu-9Ni-6Sn 합금의 인장강도와 유사한 값을 나타내었다. 그러나 Cu-6Ni-2Mn-2Sn합금의 경우 80%의 냉간압연후 시효처리 하여도 인장강도는 오히려 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 시효강화 효과보다 압연에 의한 가공경화 효과가 더 지배적으로 작용하였음을 의미한다. 또한 Cu-6Ni-2Mn-2Sn합금은 압연방향에 따른 인장강도의 이방성이 Zr 첨가합금에 비해 매우

크게 나타났다. 이러한 강도의 이방성은 아직 정확하게 규명은 되지 않았지만 Zr의 첨가는 강도의 이방성도 감소시키는 것으로 나타났다.

Cu-6Ni-2Mn-2Sn-2Al합금에 Zr을 첨가하였을 경우 압연후 시효처리시 강도의 증가가 나타났으며, 이것은 Zr을 첨가하지 않은 합금에 비해 가공경화효과보다 시효강화효과가 더욱 지배적으로 작용하였음을 의미한다.

또한 Zr의 첨가는 0.05%의 첨가의 경우 최대의 인장강도를 나타내었다. 현재의 결과로는 적정 Zr 첨가량을 도출 할 수는 없지만 과다하게 첨가할 경우, 인장강도가 오히려 감소하는 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

5. 결론

본 연구에서 대기용해한 Cu-6Ni-2Mn-2Sn-2Al 과 Cu-6Ni-2Mn-2Sn-2Al-xZr 합금의 가공후 미세조직과 열처리에 따른 기계적 성질의 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cu-9Ni-6Sn 합금은 10%의 열간가공시 표면에 균열이 발생하였고 Cu-6Ni-2Mn-2Sn-2Al합금의 경우 90%의 가공에도 균열이 발생하지 않았다.

2) Zr을 첨가한 합금의 경우 가공시 균열 발생 및 전파가 결정립계면에 관계없이 일어났으며, 이는 Zr 첨가로 인해 결정립계면이 안정화 된 것으로 사료된다.

3) Zr이 첨가되지 않은 합금에 비해 Zr 첨가합금의 경우 시효경화효과가 증가되었으며, Zr이 과다하게 첨가되었을 경우, 인장강도는 감소하는 것으로 나타났다.

후기

본 연구는 2000년도 과학기술부에서 시행한 국가선도기술개발사업의 일환으로 실시되었으며 연구비 지원에 감사드립니다. 또한 본 연구를 수행하는데 있어 많은 협조를 주신 한국기계연구원 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1) L. E. Tanner : Phil. Mag., **14** (1966), 111.
2) H. Tsubakino and R. Nozato : J. Japan Inst. Metals, **43** (1979), 42.
3) S. Yamamoto, M. Matsui and Y. Murakami : Trans. JIM, **12** (1971), 159.
4) M. Nishiyama, T. Sekiya and H. Jitsu ; Rev. Elec. Commun. Lab., **19** (1971), 726.
5) Y. C. Jung, C. J. Kim, S. Z. Han and J. M. Lee, J. Kor. Inst. Mat & Mater., **36**(1998)1016.
6) S. Z. Han, H. I. Kim, J. M. Lee, Y. C. Jung, and C. J. Kim: J. Kor. Inst. Mat & Mater., **37** (1999) 882.