

동합금의 가공열처리법에 의한 기계적·전기적 성질

金亨錫·全彩洪·宋 鍵*·權肅仁

고려대학교 공과대학 금속공학과

*수원전문대학 금형설계학과

The Effect of Thermo-Mechanical Treatment on Mechanical and
Electrical Behavior of Cu Alloys

Hyung-Seok Kim, C.H. Jeon, Gun Song* and S.I. Kwun

Department of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701

*Department of Die & Mold Design, Suwon Industrial College, Kyungkido 445-960

ABSTRACT

Pure copper is widely used for base material for electrical and electronic parts because of its good electrical conductivity. However, it has such a low strength that various alloying elements are added to copper to increase its strength. Nevertheless, alloying elements which exist as solid solution elements in copper matrix severely reduce the electrical conductivity. The reduction of electrical conductivity can be minimized and the strengthening can be maximized by TMT(Thermo-Mechanical Treatment) in copper alloys.

In this research, the effects of TMT on mechanical and electrical properties of Cu-Ni-Al-Si-P, Cu-Ni-Al-Si-P-Zr and Cu-Ni-Si-P-Ti alloys aged at various temperatures were investigated. The Cu alloy with Ti showed the hardness of Hv 225, electrical conductivity of 59.8% IACS, tensile strength of 572MPa and elongation of 6.4%.

1. 서 론

전기전자소재, 특히 리드프레임용 소재는 우수한 강도와 전기전도도를 필요로 한다. 이러한 소재 중 가장 흔히 사용되는 것이 동합금이다. 순동은 은 다음으로 전기전도도와 열전도도가 우수하나 강도가 떨어지기 때문에, 순동의 강도를 증가시키기 위하여 여러 합금원소들이 첨가된다. 그러나, 합금원소가 첨가되면 비저항이 급격히 증가하여 전기전도도를 감소시키므로 첨가량에는 한계가 있다.

동합금의 강도는 고용강화, 석출강화, 입자미세화 강화와 가공경화 등에 의해 증가시킬 수 있다. 여러 강화기구중에 연성과 강도를 동시에 증가시키는 강화 기구는 입자 미세화강화이다.^{1~3)} 입자의 미세화는 시효처리 중에 가공을 도입한 가공열처리과정 동안 얻어질 수 있으며 재결정 온도이하에서의 냉간가공으로 입자를 미세화할 수 있으나 일방향 압연에 의한 기계적 이방성은 최소화하여야 한다.

강화를 위하여 첨가된 원소들이 고용상태로 존재할 때에는 기지격자의 규칙도를 파괴하여 전도전자를 산

란시킴으로 전기전도도를 급격하게 감소시키지만 석출강화, 가공경화, 입자 미세화는 전기전도도의 저하를 최소화하면서 금속의 강도를 효과적으로 증가시킬 수 있다. 특히 시효를 통해 구리기지내에 고용된 원소들이 미세하게 분산된 석출물로 형성되면 석출경화 효과와 함께 기지 내의 고용원소에 의한 격자의 왜곡(distortion)이 줄어 전기전도도가 상승한다. 따라서 용체화처리를 통하여 첨가한 합금원소를 과포화시킨 후 시효를 통하여 고용된 합금원소를 모두 석출시키면 강도와 전기전도도를 모두 향상시킬 수 있다. 이때 일련의 석출을 위하여 예비시효 후에 가공을 도입함으로써 최종시효 때에 석출물들이 석출할 수 있는 활성화에너지를 낮추어 주고 또 석출할 수 있는 전위나 공공 등의 불균질 핵생성자리를 제공함으로써 석출과정을 단시간에 이루어지게 하는 효과가 있다. 또한 예비시효 때에 미처 석출되지 않은 고용원소를 최종시효 때에 석출시킬 수 있어서 강도와 전기전도도를 동시에 더욱 증가시킬 수 있다. 부가적으로 가공에 의해 석출물들을 전단시켜서 석출물이 미세하고 기지에 고루 분산되게 하여 가동전위의 이동을 더욱 방해하여 강도의 향상을 이룰 수 있다. 기존의 동합금중 Be동은 강도와 전기전도도의 조합성질이 다른 동합금에 비해 매우 우수하지만 Be원소는 고가이며 또한 전략 원소화되어 있고, 용해 시에 발생하는 Be 산화물의 독성문제 그리고 열적 안정성이 나쁘다는 단점을 지니고 있어서^{4,5)} 현재는 Be동을 대체할 수 있는 여러 합금계가 연구되고 있다.

기존의 Be동 및 종래의 리드프레임용 소재인 Fe-42Ni 합금의 대체 목적으로 Cu-Fe-P, Cu-Ni-P⁶⁾, Cu-Ni-Si⁷⁾, Cu-Ni-Al⁸⁾, Cu-Ni-Sn⁹⁾, Cu-Cr-Sn¹⁰⁾, Cu-Zr계¹¹⁾ 합금들이 연구되었는데 본 연구에서는 새로운 합금계인 Cu-Ni-Si-Al-P계에 Zr 첨가를 통해 입자미세화를 꾀한 Cu-Ni-Si-Al-P-Zr계와 Ti첨가로 강도향상을 꾀한 Cu-Ni-Si-P-Ti계 합금에 대하여 열처리 온도에 따른 기계적, 전기적 성질과 석출상에 대하여 조사하였다.

본 연구에서는 리드프레임으로 사용할 수 있는 조

전^{4,5)}인 전기전도도 40% IACS이상, 인장강도 60 kg/mm², 그리고 연신율 4% 이상의 성질을 갖는 고장력 고전기전도도 성질을 얻고 강화에 기여하는 석출물의 종류 및 거동에 대하여 조사하고자 하였다. 이러한 목적을 위하여 석출반응에 미치는 가공과 가공열처리공정으로서 결정립내에 아결정립을 형성시켜서 입자미세화를 꾀하고 이 아결정립으로 인한 입계 강화와 더불어 석출가능한 자리를 제공하여 줌으로써 보다 미세하면서도 고르게 분포된 석출물을 이용하여 본 합금의 고장력 고전기전도성을 얻고자 하였다.

2. 실험방법

동합금에서 산소는 전기전도도를 해치는 최악의 원소이므로 산소의 침입에 의한 전기전도도 감소의 최소화 및 합금성분의 산화손실을 방지하기 위하여 질소분위기하에서 고주파 유도로를 사용하여 용해주조하여 15Kg의 ingot를 얻었다.

산화층을 면삭한 후 첨가원소의 고른 분포와 주조조직의 제거를 위하여 활성화탄과 질소분위기하에서 950℃에서 균질화처리하고 주조조직의 완전한 제거를 위하여 75% 냉간압연을 행하였다. 본 연구에서 사용된 합금들의 ICP를 통한 성분분석을 표1에 나타내었다. Cu-Ni-Al-Si-P합금을 A합금, A합금에 Zr을 첨가한 합금을 B합금, A합금에 Ti을 첨가한 합금을 C합금이라 명명하였다.

Table 1 Chemical Composition of Cu alloys for high strength and high electrical conductivity. (wt%)

	Cu	Ni	Si	P	Al	Zr	Ti
A	Bal.	0.87	0.07	0.04	0.07	-	-
B	Bal.	0.96	0.22	0.029	0.091	0.23	-
C	Bal.	1.59	0.12	0.015	-	-	0.51

석출에 필요한 과포화용체를 얻기 위하여 900℃에서 용체화처리한 후 예비시효(PA, pre-aging), 냉간가공(CR, cold rolling) 그리고 최종시효(FA,

final aging)의 순으로 가공열처리하였다. 시효는 KNO_3 와 $NaNO_2$ 를 1:1의 비율로 섞어 만든 염욕을 사용하여 예비시효는 360, 400, 450, 500℃ 등에서 시간변수를 주어 행하였고 가장 적절한 예비시효 온도와 시간에서 시효한 후에 예비시효시에 생성된 석출물을 미세하게 전단시키며 최종시효시에 확산을 촉진시켜 석출시간을 단축시키고 또한 잔존하는 고용된 합금원소를 모두 석출시키기 위하여 90% 냉간압연하여 약 1.3mm의 시편을 얻은 후 최종시효는 각각 340~480℃의 온도구역에서 시간변수를 주어 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

A합금의 경도와 전기전도도 변화

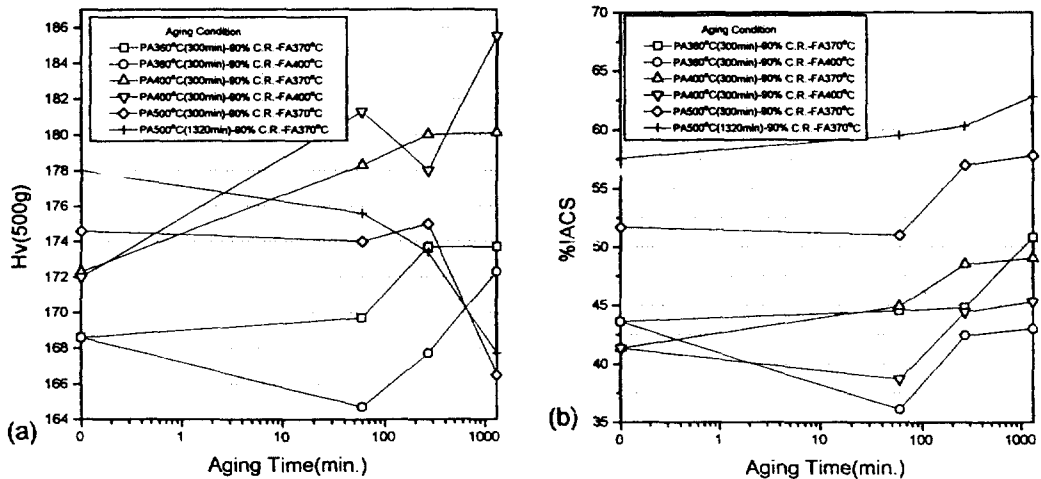


Fig. 1 Variation of (a)Vickers hardness and (b)Electrical conductivity of A alloy as a function of final aging time at various pre- and final aging temperatures after solution treatment.

Fig. 1(a)는 예비시효를 360, 400, 500℃에서 각각 5시간 행한 후 90% 냉간압연을 하고 370, 400℃에서 최종시효한 후의 경도결과이다. 예비시효 후 90% 냉간압연한 경우의 경도값 즉 최종시효 0분에서의 경도값이 예비시효 360, 400, 500℃순으로 높은 것으로 보아 예비시효 온도가 높을수록 석출이 많이 일어났음을 알 수 있다. 그러나 최종시효시

예비시효와 최종시효의 최적조건은 각각의 온도와 시간에서 열처리한 후 미소경도 시험을 행하였으며 전기전도도는 228Volt 전류원공급장치와 나노볼트미터를 이용하여 측정하였다. 이후 경도치와 전기전도도값이 최적치를 이룬다고 생각되는 최적조건에 대해서만 인장시험을 행하였다.

또한 강도와 전기전도도에 지대한 영향을 미치는 석출상 규명을 위하여 투과전자현미경을 사용하였다. 투과전자현미경은 JEOL사의 JEM1200EX모델을 사용하였으며 시편은 15% HNO_3 +85% Methanol 용액에서 twin-jet 연마하여 준비하였다.

의 경도변화를 볼 때 360, 400℃에서 예비시효한 경우 최종시효시간이 증가함에 따라 경도가 증가하는 석출경화효과를 나타내었으나 500℃에서 예비시효한 경우는 최종시효시 경도증가가 없었다. 이는 500℃에서 예비시효한 경우 고용합금이 예비시효단계에서 합금원소가 거의 전부 석출되어서 가공에 의한 경도증가만 있을 뿐 최종시효에 의한 경도증가는 없는

것으로 사료된다. 특히 500℃에서 장시간(1320분) 예비시효를 행한 경우에는 최종시효시 초반부터 경도가 떨어지는데 이는 위의 상황을 뒷받침하여 준다. 한편 360℃에서 예비시효를 행한 경우에는 최종시효를 장시간 행하면 경도는 증가하지만 그 정도가 작았으며, 400℃에서 예비시효를 행한 경우에는 최종시효시 가장 많은 경도증가를 보였다.

Fig. 1(b)에는 A합금의 최종시효시간에 따른 전기전도도 변화를 나타내었다. 90% 냉간압연한 상태의 전기전도도는 예비시효 온도 500, 360, 400℃ 순으로 높았으며 500℃에서 예비시효한 조건의 경우 앞에서 언급하였듯이 예비시효단계에서 이미 석출이 많이 이루어져 최종시효를 하기 전에 이미 57.6% IACS의 높은 전기전도도값을 나타내었다. 모든 조건에서 최종시효시간이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는 양상을 나타내는 것으로 보아 석출은 계속 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 그러나, 360℃에서 예비시효하고 400℃에서 최종시효를 한 경우에는 전

기전도도가 감소하다가 증가하는 양상을 보이는데 이는 석출물과 기지의 정합변형에 의해 비저항이 증가하기 때문에¹²⁾ 시효초기에는 오히려 90% 냉간압연 상태보다 감소하다가 정합성을 잃으면서 다시 전기전도도가 증가하는 것으로 사료된다. 모든 예비시효온도에 무관하게 최종시효 온도는 370℃가 우수한 전기전도도값을 나타내는 것으로 보아 370℃가 가장 적합한 온도임을 알 수 있다. 전기전도도의 최고치는 500℃에서 예비시효하고 90% 냉간압연한 후 370℃에서 1320분간 최종시효한 경우로서 62.7% IACS를 얻을 수 있었다. 500℃에서 300분간 예비시효하고 370℃에서 최종시효한 조건은 최종시효시간이 증가함에 따라 경도 증가는 없으나 전기전도도는 계속 증가하였다. 이는 최종시효시 석출이 진행되지만 기지의 변화를 능가할 만큼의 석출경화를 일으키지 못하여 전기전도도만 증가한 것으로 생각된다. 경도는 단순히 석출량에 비례하지 않지만 전기전도도는 석출량에 비례하는 것으로 사료된다.

B합금의 경도와 전기전도도 변화

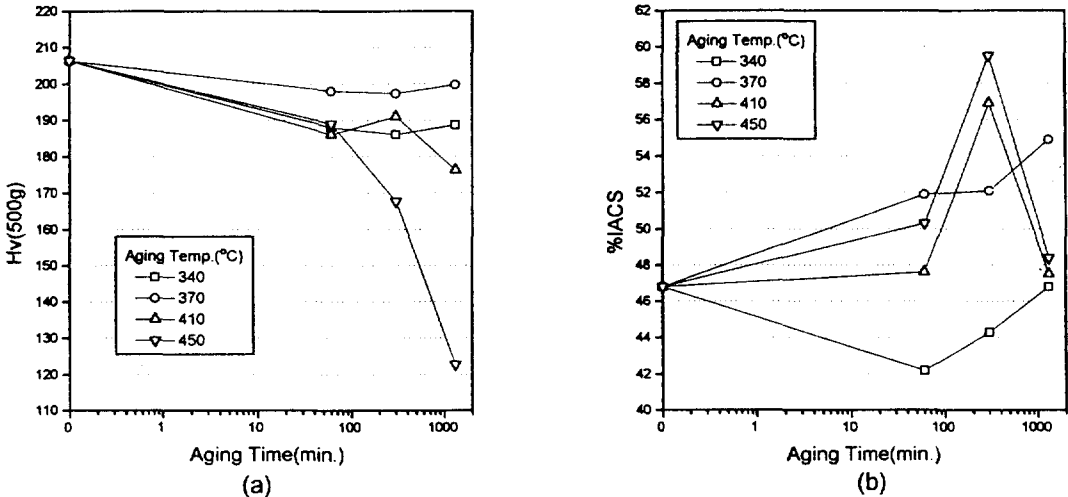


Fig. 2 Variation of (a)Vickers hardness and (b)Electrical conductivity of B alloy as a function of final aging time at various final aging temperatures after preaging and 90% cold rolling.

A합금에 Zr을 첨가한 B합금을 500℃에서 예비시효하고 90% 냉간압연한 후 여러온도에서 최종시

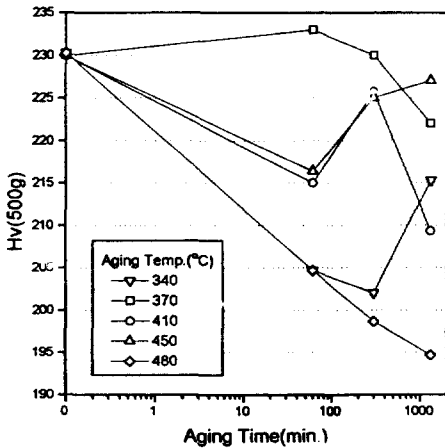
효시간에 따른 경도변화를 Fig. 2-(a)에 나타내었다. 최종시효온도 340, 370℃에서는 경도의 변화는

거의 없었으며 410, 450 °C에서는 과시효로 인해 경도가 감소하였다.

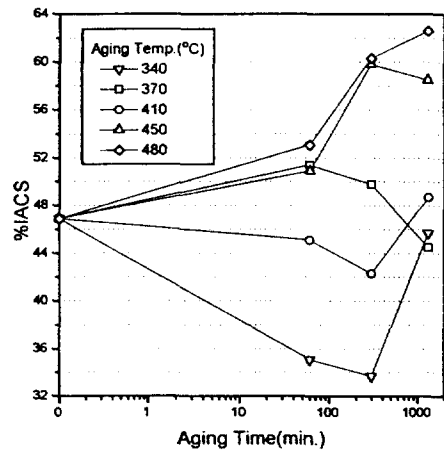
Fig. 2-(b)에는 B합금의 전기전도도 변화를 나타내었다. 370 °C일 때는 경도증가는 없었지만 전기

전도도가 증가한 것으로 보아 석출은 진행되었으나 경도증가에는 기여하지 못했으며 410, 450 °C에서는 과시효에 의해 전기전도도가 급격히 증가했음을 알 수 있다.

C합금의 경도와 전기전도도 변화



(a)



(b)

Fig. 3 Variation of (a)Vickers hardness and (b)Electrical conductivity of C alloy as a function of final aging time at various final aging temperatures after preaging and 90% cold rollig.

Fig. 3(a)에는 550 °C에서 예비시효 후 90% 냉간압연한 Ti이 첨가된 C합금의 여러 온도에서 최종시효시간에 따른 경도변화를 나타내었다. 370 °C에서 최종시효한 경우 여러 합금 조성중 가장 높은 경도를 나타내었으며 450 °C일 때는 1320분에서 경도가 다시 최종시효처리 전 상태로 회복됨을 알 수 있다.

Fig. 3(b)에는 C합금의 전기전도도 변화를 나타내었다. 최종시효온도가 370 °C일 때 경도는 가장 높지만 전기전도도가 다른 합금계에 비하여 낮아 리드프레임 재료로는 적합한 조건이 아니고 450 °C에서 300분간 최종시효했을 때는 경도감소가 적으면서 전기전도도가 증가하기 때문에 가장 적합한 조건으로 생각된다. 이 조건에서 경도치는 Hv 225와 전기전도도는 59.8%IACS로 모든 합금조성중에서 가장 우수한 물성치를 나타내었다.

C합금의 인장강도의 변화

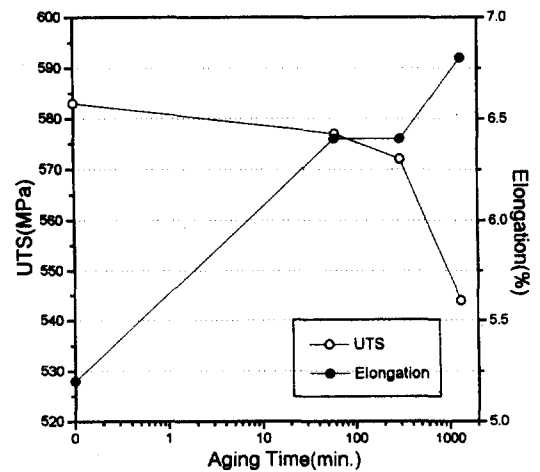


Fig. 4 Variation of UTS and Elongation of C alloy as a function of final aging time at 450 °C after preaging and 90% cold rolling.

Fig. 4에는 C합금의 최종시효시간에 따른 인장강도와 연신율을 나타내었다. Hv225와 전기전도도

59.8%IACS를 얻은 450℃, 300분 조건에서 572MPa의 인장강도와 6.4%의 연신율을 얻었다.

미세조직관찰

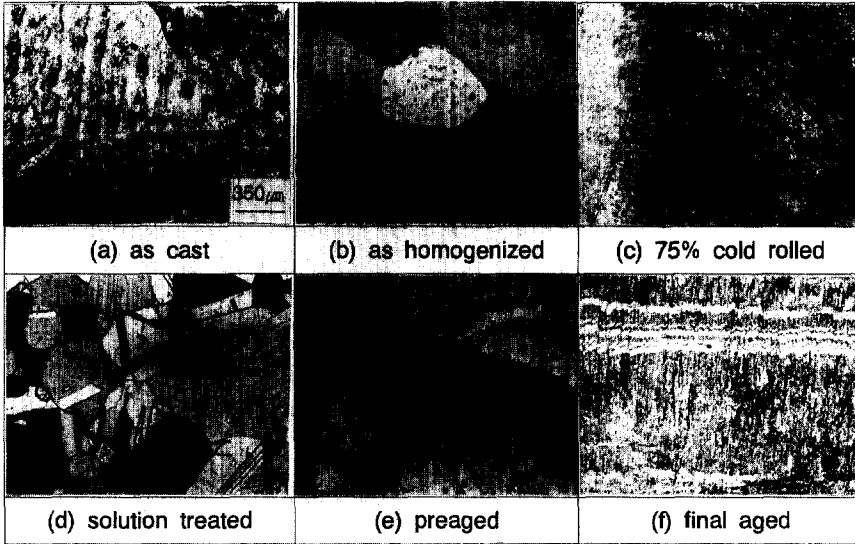


Fig. 5 Optical micrographs of A(Cu-Ni-Al-Si-P) alloy.

- (a) as cast
- (b) as homogenized
- (c) 75% cold rolled
- (d) solution treated
- (e) preaged
- (f) final aged

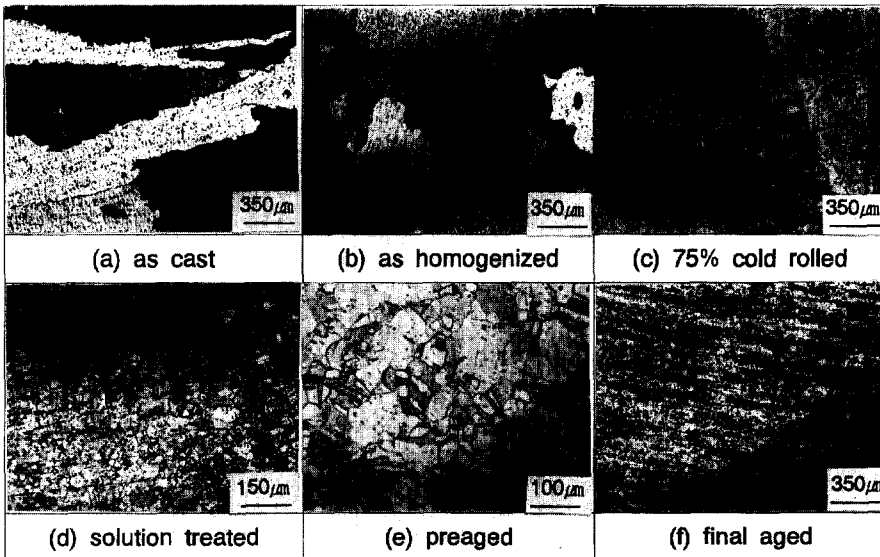


Fig. 6 Optical micrographs of B(Cu-Ni-Al-Si-P-Zr) alloy.

- (a) as cast
- (b) as homogenized
- (c) 75% cold rolled
- (d) solution treated
- (e) preaged
- (f) final aged

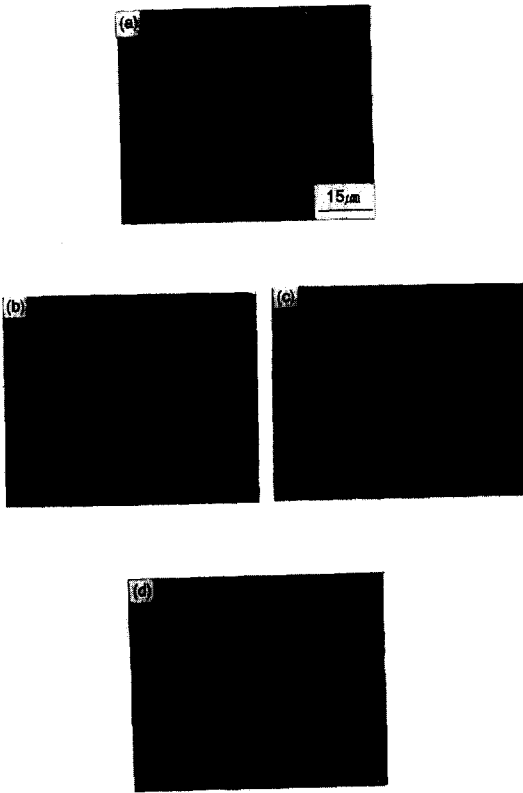


Fig. 9 SEM fractographs of C alloy preaged at 550 °C for 300min. and
 (a) 90% cold rolled.
 (b) 90% cold rolled and final aged at 450 °C for 60min.
 (c) 90% cold rolled and final aged at 450 °C for 300min
 (d) 90% cold rolled and final aged at 450 °C for 1320min.

TEM 관찰

Fig. 10은 A합금의 370 °C에서 300분간 최종시효한 후의 TEM사진이다. (a)는 석출물의 명시야상이며 (b)는 zone axis가 [011]인 SADP이며 Ni₂P에 의한 회절상이 있다. 회절환은 δ-Ni₂Si에 의한 불연속적인 것과 CuO에 의한 연속적인 것이 같이 나타나므로 폭이 넓은 완전한 환형태를 이루어진 것으로 사료된다. (c)는 δ-Ni₂Si에 의한 회절환과 Cu matrix와 격자상수가 유사한 Li₂구조의 Ni₃Al에 의한 회절점에서의 암시야상이다. orthorhombic δ-Ni₂Si

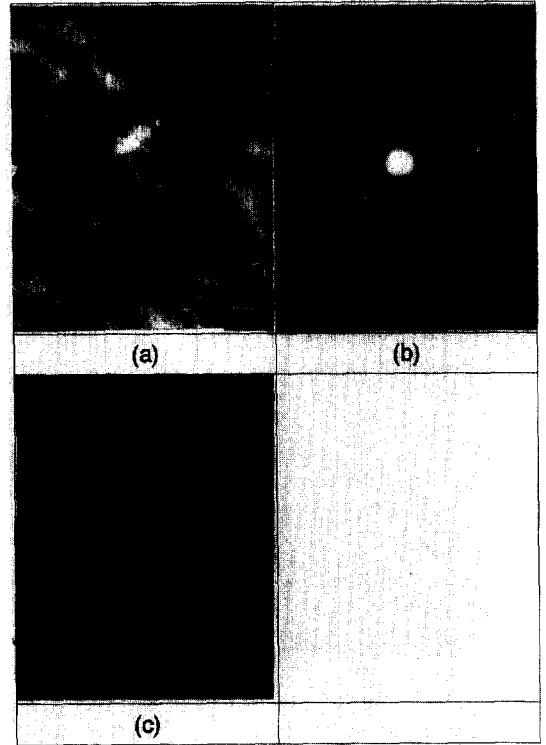


Fig. 10 Transmission electron micrographs of A alloy preaged, 90% cold rolled, and final aged at 370 °C for 300min.
 (a) Bright field image.
 (b) SADP, zone axis [011]
 (c) Dark field image of δ-Ni₂Si, Ni₃Al

는 명시야상에서 관찰되지는 않았지만 SADP에서 회절환으로 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 11은 B합금의 400 °C 300분간 최종시효한 후의 TEM사진이다. (a)는 석출물의 명시야상이며 (b)는 zone axis가 [011]인 SADP이며 (c)는 δ-Ni₂Si의 회절환과 Ni₂P의 회절점에서의 암시야상이다.

Fig. 12는 A합금의 550 °C에서 300분간 최종시효한 후의 TEM사진이다. (a)는 석출물의 명시야상이며 (b)는 zone axis가 [011]인 SADP이며 (c)는 δ-Ni₂Si의 회절환에 의한 암시야상이며 (d)는 NiTi의 회절점에 의한 암시야상이다. Fig. 11의 석출물로 보아 A, B합금과는 달리 Ti이 첨가된 합금에서는 Ni₃Al대신 NiTi이 주요한 강화상으로 작용했음을 알 수 있다.

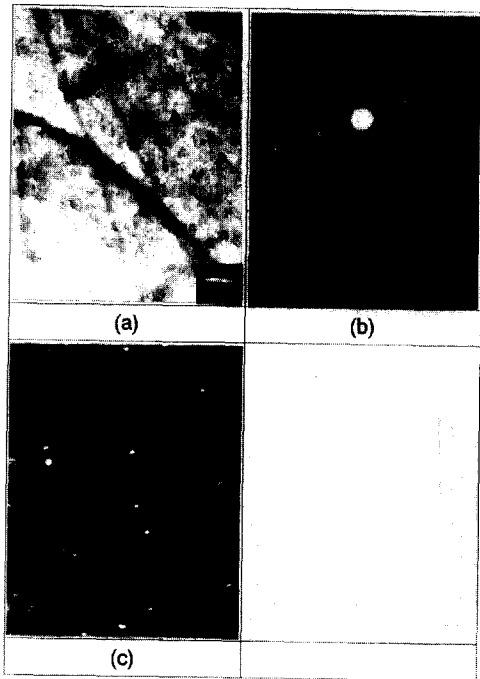


Fig. 11 Transmission electron micrographs of B alloy preaged, 90% cold rolled, and final aged at 400°C for 6000min.
 (a) Bright field image.
 (b) SADP, zone axis [011]
 (c) Dark field image of δ -Ni₃Si, Ni₃Al

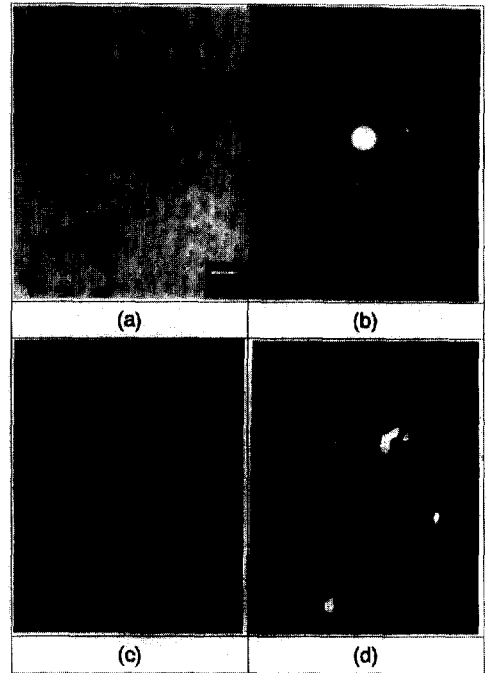


Fig. 12 Transmission electron micrographs of C alloy preaged, 90% cold rolled, and final aged at 450°C for 300min.
 (a) Bright field image.
 (b) SADP, zone axis [011]
 (c) Dark field image of δ -Ni₃Si
 (d) Dark field image of NiTi

C합금과 상용리드프레임과의 비교

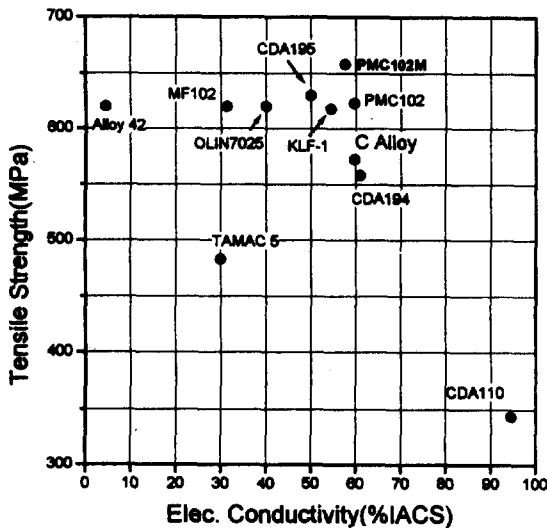


Fig. 13 Comparison of strength and electrical conductivity of various lead-frame alloys.

Fig. 13은 현재 상용되고 있는 리드프레임용 재료의 인장강도와 전기전도도를 비교한 것이다. C합금은 상용되는 리드프레임 재료보다 강도는 낮지만 전기전도도면에서는 우수한 값을 가지고 있다.

4. 결 론

리드프레임용 동합금을 개발하고자 합금설계 후 가공열처리법을 도입하여 열처리한 후 경도, 전기전도도, 미세조직과 석출상을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 최적의 최종시효온도는 A합금과 B합금은 370°C일 때 C합금은 450°C일 때 최적의 경

도와 전기전도도를 나타내었다.

- 2) TMT공정을 통해 예비시효와 최종시효의 온도와 시간을 조절하면 전기전도도와 강도를 동시에 증가시킬 수 있으며 특히 예비시효에 최대한 석출시키는 것이 그렇지 않은 조건보다 최종시효에 경도증가는 없지만 경도와 전기전도도가 우수하였다.
- 3) Zr, Ti를 넣은 경우 A 합금에 비해 입자미세화 현상을 보였다.
- 4) 생성된 석출물은 A 합금은 δ -Ni₂Si, Ni₂P, Ni₃Al이고 B 합금에서는 δ -Ni₂Si, Ni₂P이고 C 합금에서는 NiTi, δ -Ni₂Si이다.
- 5) 가장 성질이 우수한 C 합금에서 경도는 Vickers hardness 225, 전기전도도 59.8% IACS, 인장강도 572MPa, 연신율 6.4%의 결과를 얻었다.

후 기

본 연구는 이구산업주식회사의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Roten, A. Rosen : Met. Trans. 16A (1985) pp.2073
2. B. Fargette : Metals Technology(1979) pp.194
3. J. Howard Mendenhall : Understanding of copper Alloys(1980) John Wiley & Sons, Inc.
4. M. J. Saarivirta : Trans. of Metallurgical Society of AIME. 221(1961) pp.596
5. M. J. Bharagava and S. Bhan : Z. Metalkunde, 63(1972) pp.155
6. D. K. Crampton, H.L. Burghoff : Trans. AIME. 137(1940) pp.354
7. K. Dies : Metall. 8(1954) pp.842
8. M. Miki and Y. Amano : J. of the Japan Inst. of Metals 40(1976) pp.243
9. J. T. Plewes : Met. Trans. 6A(1975) pp. 1537
10. T. Shimizu, S. Yamasaki, S. Higuchi : J. Japan Copper Brass Res. Assoc. 22 (1983) pp.216
11. W. Hodge : J. of Metals (1957) pp.408
12. D. D. Pollock : Physical Properties of Materials for Engineers(1982), CRC Press

1. A. Roten, A. Rosen : Met. Trans. 16A