

전기저항 측정에 의한 Cu-0.2%Cr-0.05%Zr 합금의 시효석출 거동

구본흔 · 이찬규* · 김창주 · 배동식

창원대학교 공과대학 나노·신소재공학부, 한국기계연구원 재료기술연구소 비철재료그룹

Precipitation Process in Cu-0.2%Cr-0.05%Zr Alloy Studied by the Electrical Resistivity Measurements

B. H. Koo, C. G. Lee[†], C. J. Kim and D. S. Bae

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University, 9 Sarim-dong 641-773, Korea
Korea Institute of Machinery & Materials, 66 Sangnam-dong 641-831, Korea

Abstract The precipitation process in Cu-0.2 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr alloys has been studied by electrical resistivity measurements. The kinetics of precipitation could be well described by Johnson-Mehl-Avrami equation, $f(t) = 1 - \exp(-kt^n)$. The values of n were found to be in the range of 0.36~0.42 at first stage and 1.3~1.6 at second stage. The activation energy was determined by cross-cut method and was 80~89 kJ/mol. The value is similar to the energy for the migration of either a vacancy or a vacancy-solute complex through the lattice.

(Received September 2, 2005; accepted September 28, 2005)

Key words: Cu-Cr-Zr, Johnson-Mehl-Avrami, Electrical Resistivity, Precipitation, Activation Energy, n .

1. 서 론

Cu-Cr합금[1,2]의 전극재료로서의 특성향상을 위해 Zr, Ti, Mg 등의 제 3원소 첨가에 대한 연구가 많이 진행되어 왔으며, 주로 강도와 도전율에 미치는 Cr과 제 3원소의 함량비, 열처리 및 소성가공의 영향 등이 보고되고 있다. 특히 0.1~1.5 wt.%Cr을 함유하는 석출형 Cr합금에 Zr을 첨가한 경우 고강도, 내열성등의 향상이 보고[3-6] 되고 있지만, 전극재료의 요구특성 향상과 밀접한 관련성이 있는 시효처리에 따른 석출거동을 속도론적인 관점에서 연구한 결과는 아직 보고 되지 않은 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 주로 전기저항측정법을 이용한 석출의 속도론적 실험을 통하여 석출 변태율을 추정할 수 있는 Johnson-Mehl-Avrami[7] 식에 의해서 반응지수 n 값 및 Cross-Cut 방법으로 산출한 석출을 위한 활성화 에너지를 평가하여 시효석출거동에 미치는 Zr의 영향에 대해 조사하였으며, Cu-Cr 이원합금과 비교 검토하였다.

2. 실험방법

평형상태도상의 고용한도를 넘지 않는 Cu-0.20 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr(이하 Cu-0.2Cr-0.05Zr) 합금을 진공고주파 유도 용해로에서 흑연도가니를 사용하여 용해시킨 후 탈가스, 탈산 및 슬래그 등을 제거하여 1200°C 부근에서 금형에 주입하였다. 이 주괴를 950°C에서 10시간 동안 균질화 열처리한 후 880°C에서 열간 압연하여 70 mm×70 mm×10 mm의 판재로 제작하였다. 이 판재를 930°C에서 30분간 용체화 처리 시킨 후 급냉하여 다시 약 85% 정도로 냉간 압연하여 두께가 약 1.5 mm 되도록 가공하였다. 이와 같이 제조한 시료를 120 mm×4 mm×1.5 mm로 방전 가공하여 전기저항 시료로 사용했으며 필요시 경도 및 조직관찰용 시료로도 사용하였다. 전기저항은 고순도 Ar분위기에서 등시시효와 등온시효(375~475°C)를 행한 시료를 액체질소(-196°C) 속에 침적시켜 4단자법에 의해 측정했다. 또한 미세조직관찰은 200KV(JEOL)의 투과전자 현미경을 이용하여 관찰했다.

[†]E-mail : chglee@changwon.ac.kr

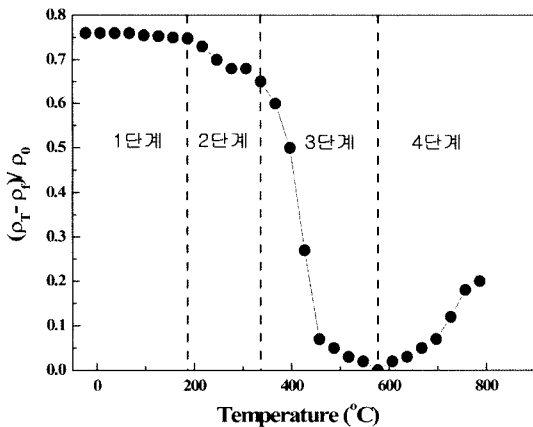


Fig. 1. Change in specific electrical resistivity during isochronal aging in Cu-0.2 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr alloy (aging time : 20 min).

3. 결과 및 고찰

3.1 등시시효에 따른 비저항 변화

상온에서부터 750°C까지 각 온도에서 20분 동안 일정하게 유지시킨 후 냉각시킨 시료를 온도에 따른 전기저항의 등시변화를 조사하여 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 비저항의 변화는 $(\rho_T - \rho_0) / \rho_0$ 의 값을 취했으며, 여기서 ρ_0 , ρ_T , ρ_s 는 각각 용체화 처리후의 비저항, 각 온도에서 시효 한 경우의 비저항 및 최소 비저항 값을 나타낸다. 상온에서 약 200°C근방까지(1단계)는 거의 변화가 없다가 320~340°C근방(2단계)까지 약간 감소하는데, 이는 최소시효상태가 냉간 가공된 상태이므로 이 온도에서 회복현상이 일어나 과잉공공 및 전위 등의 소멸에 의한 것으로 사려된다. 그 후 고온이 되면 모상에서 용질원자의 석출 및 성장에 의해 비저항이 급격히 변화하면서 630°C 근방(3단계)에서 비저항의 극소치를 나타낸다. 또한 이보다 더욱 온도가 상승(4단계)하면 역으로 비저항 값이 증가하게 되는데, 이러한 이유는 고온이 될수록 모상중의 용질원자의 평형농도가 증가하므로, 석출된 원자들이 다시 모상 속으로 고용되면서 온도가 높을수록 고용량이 증가되어 비저항 값이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 400~500°C 근방에서는 비저항이 급격히 저하되는데, 이는 모상에서 용질원자가 거의 배출되어 준안정, 안정석출상이 형성되면서 석출반응이 진행되기 때문으로 생각된다. 역시 최대 정도값도 이 온도범위에서 얻어졌는데 이러한 등시시효 실험결

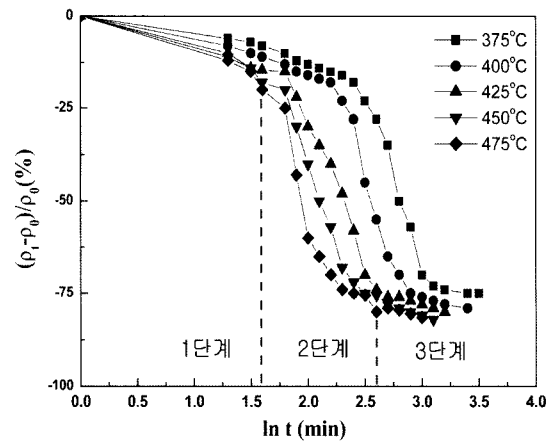


Fig. 2. Variation of electrical resistivity with aging time at various temperature in Cu-0.2 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr alloy.

과는 개략적인 시효석출의 양상 및 최적의 기계적, 전기적 특성을 얻기 위한 시효온도 선택의 지표를 제공해 준다.

3.2 등온시효에 따른 비저항 변화

시효석출과정의 Kinetics에 대한 구체적인 정보를 얻고자 등온시효 실험을 행했다. 본 합금을 375~475°C의 온도범위에서 소정의 시효시간에 따른 비저항의 등온변화를 Fig. 2에 나타냈다. 이때 ρ_0 는 용체화 처리 급냉 후의 비저항, ρ_t 는 시효시간 t 에서의 비저항값이다. 이 그래프에서 보듯이 비저항의 변화를 대략 3단계로 나누어 생각할 수 있다. 이러한 단계를 475°C의 시효열처리 한 경우를 예를 들어 Fig. 2에 도시했다. 즉 초기의 비저항이 완만히 감소하는 단계(제1단계), 급격히 감소하는 단계(제2단계), 장시간후의 비저항값이 거의 변화하지 않는 단계(제3단계)로 나누어 볼 수 있다.

제1단계에서의 전기저항 감소는 냉간가공된 초기시료의 회복 및 용질원자의 cluster집합체등의 형성에 의한 것으로 생각 할 수 있으며, 제2단계는 모상으로부터 용질원자인 Cr 및 Zr 원자들이 급속히 확산 배출되어 준안정상 및 안정상을 형성, 성장하는 단계로서, TEM 관찰결과 주로 판상의 석출상임을 알 수 있었다. 제3단계는 석출이 완료된 후 계면에너지 등의 구동력에 의해 석출물이 합체, 성장하는 단계로 이때 성장은 Ostwald[8] 성장기구에 따른다고 일반

적으로 알려져 있다. Zr을 미량 첨가한 Cu-0.2Cr-0.05Zr 합금의 등온시효과정은 동일 시효온도, 시간에서의 시효속도를 비교해 볼 때 Cu-Cr이원계의 경우보다 느린 것을 알 수 있는데, 이는 Zr첨가로 인해 용질원자인 Cr의 확산이 억제되었기 때문으로 사려된다. 이 느리게 된 이유로서 Kimura[9]는 제3첨가원소가(예를 들면, Al-4 wt.%Cu합금중의 0.05 wt.%Sn 첨가하는 경우) 원자공공과 결합하여 자유공공량이 감소하여, 그 때문에 용질원소의 확산에 기여하는 공공이 적게 되어 확산이 느린 것으로 해석하는, 소위 vacancy trapping 모델을 제창하고 있다.

3.3 시효과정의 속도론적 고찰

시효석출과정의 속도론적 고찰을 위해 일반적인 항온적 변태속도식인 (1)식의 Johnson-Mehl-Avrami 식을 이용했다. 본 연구에서는 전기저항측정 방법으로 (2)식을 이용하여 각 변태율 $f(t) = 0.3, 0.6, 0.9$ 에서의 석출진행과정을 검토했다. Fig. 3에 이를 나타냈는데 이때 $\rho(\infty)$ 는 석출이 완료되었다고 일반적으로 보는 제 3단계의 최초값으로 정하였다. Fig. 3에서 보듯이 일정한 변태에 도달하는데 필요한 시간은 온도가 증가함에 따라 짧아 단시간내 변태가 완료됨을 알 수 있다.

$$f(t) = 1 - \exp(-kt^n) \tag{1}$$

$$f(t) = \frac{C(0) - C(t)}{C(0) - C(\infty)} \approx \frac{\rho(0) - \rho(t)}{\rho(0) - \rho(\infty)} \tag{2}$$

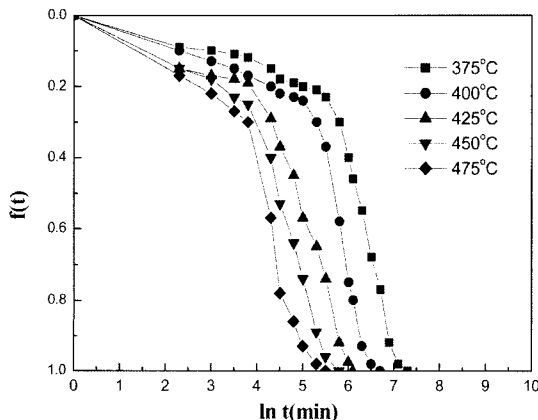


Fig. 3. Electrical resistivity changes during isothermal aging for the Cu-0.2 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr alloy.

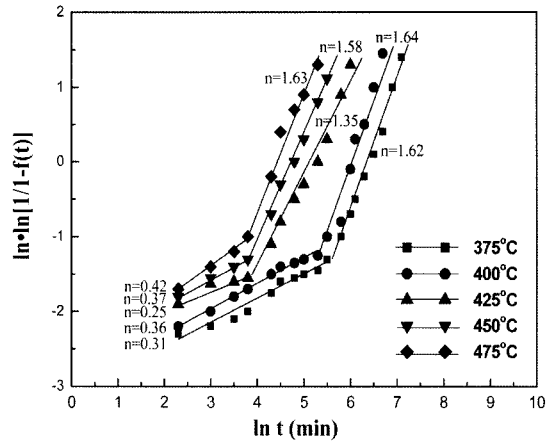


Fig. 4. Plot of $\ln \ln[1/(1-f(t))]$ against $\ln t$ for aging at 375, 400, 425, 450 and 475°C in Cu-0.2 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr alloy; $f(t)$ is the fraction of the total resistivity change completed.

Fig. 4는 (3)식에 의해 해석한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 보듯이 모든 온도의 경우 시효과정이 2단계로 구분되며 편의상 제1단계, 제2단계로 명명하였다.

$$\ln \cdot \ln \frac{1}{1-f(t)} = \ln k + n \cdot \ln t \tag{3}$$

석출반응초기단계인 1단계에서는 이 그래프의 기울기로부터 구한 n 값이 375°C, 400°C, 425°C, 450°C 및 475°C의 경우 각각 0.36, 0.37, 0.25, 0.42 및 0.42이고, 석출반응완료단계라 일컬을 수 있는 제2단계에서는 각각 1.26, 1.35, 1.49, 1.58 및 1.63의 값을 얻었다. 이러한 n 값이 다른 것은 석출반응의 기구도 다르다는 것을 의미한다. 용체화 처리후 85% 냉간압연 가공을 한 시료는 내부에 전위, 과잉공공, 적층결함, 결정립계, 마크로 쌍정등의 결함을 포함하고 있어 석출핵의 우선 발생장소로 제공되어 미세한 석출상등을 얻을 수 있었다. 석출기구를 고찰키 위해 Johnson-Mehl-Avrami 식을 이용해 반응지수 n 및 활성화 에너지 Q 의 값을 평가했다. Fig. 4에서 제1단계에서는 n 값이 0.36~0.42로 이는 핵생성 이전에 Cr 혹은 Zr원자의 cluster 형성 및 과잉공공, 전위의 소멸 등의 회복단계로 생각할 수 있다. 또한 제2단계에서는 n 값이 온도가 증가함에 따라 커지는데 이는 (1)식에서도 알 수 있듯이 n 값의 증대에 따라(온도의 증가에 따라) $f(t)$ 가 커지는 즉 변태속도가 빨라지는 사실과 잘 일치하고 있다. 이 단계는 핵생성

+성장단계로 생각 될 수 있으며, 본 실험에서는 n 값이 약 1.3~1.6의 값이 얻어졌다. 이값은 일정수의 입자가 확산율속에 의해 성장할 경우의 n값($n = 1.5$)과 아주 유사한 값을 갖음을 알 수 있다. 따라서 Cu-0.2Cr-0.05Zr 합금계는 Cu-Cr계 합금과 비슷한 거동을 보였으며 석출물 생성 및 성장은 확산율속에 의해 진행됨을 확인했다.

본 실험에서 얻은 제2단계의 n값은 300~500°C 범위에서 Cu-0.15 wt.%Cr 합금으로 행한 Knights [10]의 결과와도 잘 일치하고 있어, 미량의 Zr을 Cu-Cr계 합금에다 첨가해도 석출 반응기구는 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 이러한 석출반응의 메카니즘을 더욱 고찰하기 위해서는 n값의 의미 이외에 활성화 에너지 Q를 구해 평가할 수 있는데 본 연구에서는 Cross-Cut 방법을 이용해서 Q값을 구했다. 각 시료에 대해, 변태율을 $f(t) = 0.3, 0.6, 0.9$ 에서의 활성화 에너지를 구했으며 이를 Fig. 5에 나타냈다. 이때 변태율 $f(t)$ 가 0.3→0.6→0.9로 진행됨에 따라 활성화 에너지 Q값은 80→84→89 kJ/mol 순으로 약간씩 증가하는데 이는 변태율 초기는 결정 내부에 존재하는 과잉공공, 전위, 적층결함등의 결함을 매개로해서 원자이동이 쉽게 일어나며 그 후 변태가 진행됨에 따라 점차 회복 현상등에 의한 결함의 감소로 활성화 에너지가 증가하는 것으로 시려된다.

Cu중의 Cr의 체확산의 활성화 에너지는 약 224 kJ/mol[10], 195 kJ/mol[11]의 값을 갖는데 본 합금계의 경우 본 실험에서 얻은 활성화 에너지 값은

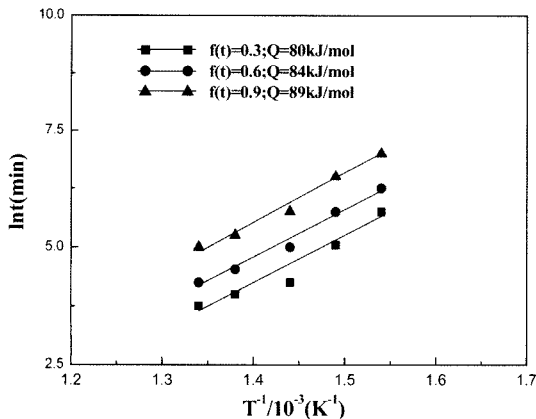


Fig. 5. Relations between aging temperature and aging time required for each $f(t)$ in Cu-0.2 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr alloy.

80~89 kJ/mol로 대략 체확산을 위한 활성화 에너지의 절반 값이 얻어졌다. 즉 n값의 결정에 의해 확산율속반응이라 하더라도 활성화 에너지가 아주 작은 반응이므로 시효석출반응이 꽤 용이하게 진행했음을 생각할 수 있다. 이와 같은 원인은 보통 급냉에 의한 과포화고용체의 경우 용체화 온도에서의 평형농도의 공공이 실온까지 보존되어 과잉동결공공이 생겨 이것에 의해 용질원자의 확산이 촉진되기 때문으로 생각된다. 일반적으로 공공기구에 의한 확산을 위한 활성화에너지는 공공형성에너지(vacancy formation energy)+공공이동에너지(vacancy migration energy)로 나타낼 수 있다. Cu의 공공형성에너지는 약 116 kJ/mol[12]이며, 공공이동을 위한 에너지는 약 80~100 kJ/mol의 값을 갖게 된다고 알려져 있다. 따라서 과잉공공 존재 하에서는 공공이동에너지 만이

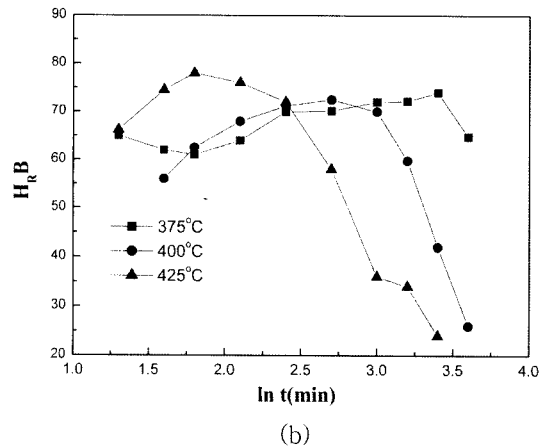
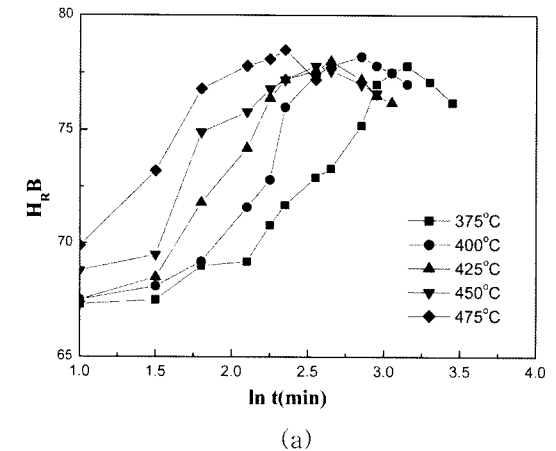


Fig. 6. Variation of hardness with aging time at various aging temperature in (a) Cu-0.2 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr alloy (b) Cu-0.27 wt.%Cr alloy.

확산의 활성화 에너지에 기여하게 되며 본 실험에서 얻은 80~90 kJ/mol값은 이러한 사실과 잘 일치하고 있다.

3.4 경도변화

Fig. 6(a)에 375~475°C 사이의 온도에서 시효 한 경우의 시효시간에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. 시효온도가 높을수록 최고경도값에 도달하는 시간은 짧아짐을 알 수 있으며, 최고 경도값은 약 H_RB 79 정도였다. 비교를 위해 Fig. 6(b)에 Cu-0.27 wt.% Cr 합금의 경도 변화를 나타냈는데 대략 비슷한 경향을 나타냈다. 그러나 Zr을 첨가한 Fig. 6(a)의 합금이 최대경도치에 도달하는데 장시간이 소요됨을 알 수 있는데 이는 Cu-0.2 wt.%Cr 합금에 고용점 금속원소인 Zr이 미량 첨가되면 Cr등의 확산을 느리게 하는 효과가 있어 그 후의 경도에 기여하는 안정성 석출물의 형성을 늦추기 때문으로 사려된다.

3.5 미세조직관찰

Fig. 7은 본 시료를 375°C에서 각각 10 min, 1 hr 및 16 hr 시효 한 조직을 나타낸 것이다. 시효 시간이 길어짐에 따라 전위 cell 조직이 점차 감소하면서 석출물이 조대화되고 있음을 알 수 있다. Fig. 7(a)의 경우, 시료가 용체화 처리후 냉간가공을 한 상태이므로 375°C-10 min의 시효과정에서 아직도 전위 cell이 많이 존재했으며, 작은 판상형태의 석출물이 미량 생성되었음을 알 수 있다. 시효시간이

1 hr(b), 16 hr(c)으로 길어짐에 따라 석출물의 양이 많아졌고 조대한 석출물이 생성되었다. 이 석출물은 조성분석 및 고분해능의 회절 pattern 실험을 병행하지 못해 구체적인 구조는 알 수 없었으나 Suzuki [13]등의 연구에 의하면 Cu-0.54 wt.%Zr-0.5 wt.% Cr 합금의 경우 다른 석출물은 거의 볼 수 없었고 판상의 Cu₃Zr과 Cr상만이 관찰되었다고 보고하고 있는 사실로부터, 본 실험결과의 석출물도 거의 판상 형태로 존재하고 있는 것으로 보아 Cu-Zr계의 석출물로 생각되어진다.

4. 결 론

Cu-0.2Cr-0.05Zr 합금을 선택해 시효석출과정을 조사하기 위해 전기저항, 경도 및 미세조직 관찰등의 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시효초기단계에는 냉간가공에 의한 회복과 과포화고용체로부터의 용질원자의 배출에 의한 복합과정에 의한 전기저항의 변화가 관찰되었다.
2. Cu-0.2Cr-0.05Zr 합금의 Zr은 석출물의 형성, 성장속도를 저하시켰으나 기계적 성질은 향상시켰다.
3. 비저항의 변화 결과를 Johnson-Mehl-Avrami식에 의해 해석해 본 결과, 제1단계에서는 반응지수 n 값이 0.36~0.42, 제2단계에서는 1.26~1.63의 값을 얻었다. 이 n값의 해석으로 제 1단계에서는 과잉공공과 전위소멸에 의한 회복 및 Cr 혹은 Zr 원자의 cluster 형성 단계로 생각되어지며 제 2단계에서부

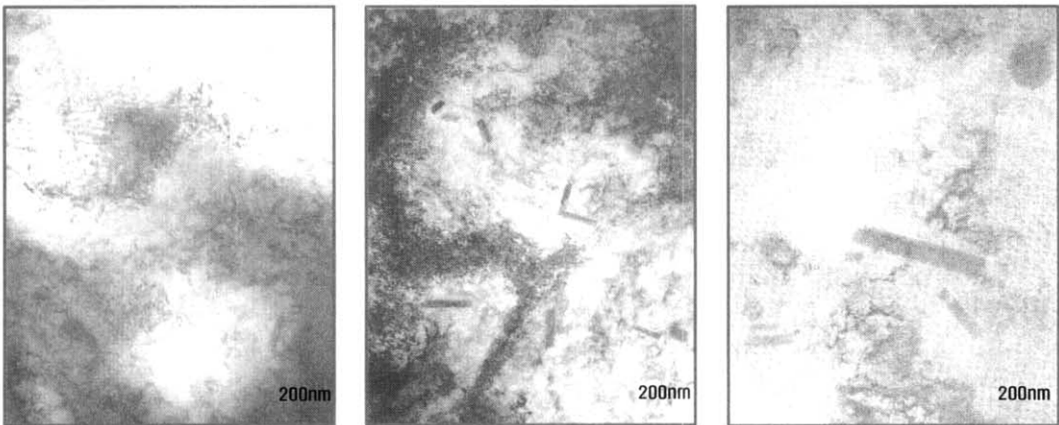


Fig. 7. Transmission electron micrographs of plate-like precipitates in Cu-0.2 wt.%Cr-0.05 wt.%Zr alloy aged at 375°C for (a) 10 min (b) 1 hr (c) 16 hr.

터는 석출물이 확산율속에 의한 성장해 가는 단계임을 알 수 있었다.

4. 석출물 생성에 필요한 활성화 에너지는 80~89 kJ/mol이었으며 과잉동결공공 농도의 영향으로 체확산시의 약 절반정도의 값이 얻어졌다.

5. TEM에 의한 미세조직관찰결과 석출물은 판상으로 존재하면서 시효시간에 따라 성장함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Takeuchi, K. Togano, K. Inoue and H. Maeda: *J. LessCommon Metal*, **157** (1990), 25.
2. 安達和彦, 坪天純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫 : 日本金屬學會誌, **61** (1997), 397.
3. M. J. Saarivirta and P. P. Taubenblat: *Trans. Met. Soc. AIME*, **218** (1960), 935.
4. 永井 武, 邊見善三, 坂本光雄, 辛田成康 : 日本金屬學會誌, **36** (1972), 564.
5. 佐野史郎, 永田公二 : 日本金屬學會誌, **33** (1968), 1155.
6. 鈴木 壽, 菅野幹宏 : 日本金屬學會誌, **35** (1971), 434.
7. W. A. Johnson and R. F. Mehl : *Trans. AIME*, **135** (1939) 416.
8. W. Ostwald : *Z. Phys. Chem.*, **34** (1900), 495.
9. H. Kimura and R. P. Hashiguchi : *Acta Met.*, **15** (1967), 1117.
10. R. W. Knights and P. Wilkes : *Metall. Trans.*, **4** (1973) 2389.
11. K. Hoshino, Y. Iijima and K. I. Hirano : *Metall. Trans. A*, **8** (1977) 469.
12. 平野賢一 : 日本金屬學會會報 第2卷 6號 (1963) 327.
13. 鈴木壽, 菅野幹宏, 川勝一郎 : 日本金屬學會誌, **33** (1969) 628.