

논문

급속응고한 Ag-Sn-In 합금의 미세조직에 미치는 Sn 함량 변화의 영향

조대형[†] · 권기봉 · 남태운*

산업기술시험원

*한양대학교

The Effect of the Sn Amounts on the Microstructure of Rapidly Solidified Ag-Sn-In Alloys

Dae-Hyoung Cho[†], Gi-Bong Kwon, and Tae-Woon Nam

Machinery & Material Center, Korea Testing Laboratory, 222-13, Guro-3dong, Seoul, Republic of Korea

Hang Yang University, Ansan 426-791, Republic of Korea

Abstract

Contact material is widely used as electrical parts. Ag-Cd alloy has a good wear resistance and stable contact resistance. But the disadvantages of Ag-Cd alloy are coarse Cd oxides and harmful metal, Cd. To solve the disadvantages of that, Ag-Sn alloy that has stable and fine Sn oxide at high temperature has been developed. In order to optimize Sn amount that affects the formation of the oxide layer on the surface, we worked for the microstructures and properties of Ag-Sn material fabricated by rapid solidification process. The experimental procedure were melting using high frequency induction, melt spinning, and internal oxidation. We have shown that the optimized Sn amount for high hardness is 7.09 wt%Sn. Surface oxide layer forms when Sn amount is over 9.45 wt%. The size of Sn oxide is 20 nm.

Keywords : Contact material, Internal oxidation, Oxide particle, Ag-Sn, Rapid solidification process.

(Received March 9, 2006; Accepted April 15, 2006)

1. 서 론

전기접점재료는 차단기, 개폐기 등의 전기기기에서 전기회로의 개폐 또는 접촉을 기계적으로 작동하는 접촉 소자로서 전 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 접점재료는 사용되는 전류영역에 따라 구분이 되는데, 소전류용(1A 이하) 접점 재료는 Pt, Pt, Pt-Ir, Au, Au-Ag, Au-Ag-Pt, Pd 등이 사용되며 전기전도도가 우수한 재료를 사용하고, 중전류용(1~600A) 접점재료는 Ag-MOx (M=Cd, Sn, In, Ni 등)이 사용되며 전기전도도와 내마모성, 융점 등을 고려한 재료를 사용하고, 대전류용(600A 이상) 접점재료는 W, Ag-W, Ag-WC, Cu-W 등을 사용하며 고용점의 재료를 사용한다. 중전류 접점 재료에서 가장 많이 사용되고 있는 재료는 Ag-CdO 계이다.

Ag-CdO 계 전기접점재료는 우수한 특성과 안정적인 기능을 갖고 있기 때문에 경부하용 개폐기 등 중전류 전기접점재료로 널리 사용되고 있다. 하지만 Ag-CdO 계 접점재료는 내부에 형성되는 산화물의 입자가 크고[1-3], 최근 중금속 규제 및 특정유해물질 사용제한 규정[4,5]이 강화되면서 중금속인 Cd가 환경오염을 야기하는 원소로 분류되어 Cd 를 대체할 새로운

재료가 절실히 필요하다.

위와 같은 문제를 대체 가능한 원소는 Sn이 있으며[6-8], Sn 산화물은 Cd 산화물에 비해 승화 온도가 높아 고온에서 안정하고 산화물의 입자가 매우 작은 특징이 있다. 그러나 Sn의 함량이 4 wt% 정도에서 내부산화가 급격히 감소되고, 8 wt%에서는 표면에 산화층이 형성되어 더 이상 외부로부터 산소의 침투를 막아 내부산화가 진행되지 않는다는 단점이 있다[7]. 이러한 특성 때문에 Ag-Sn 합금을 상용화하는데는 많은 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 연구는 공정조건의 변화와 미량의 첨가원소를 이용하여 표면 산화층의 형성을 억제하는 연구가 이루어지고 있다.

기존의 연구와 달리 본 연구에서는 위와 같이 Ag-Sn 접점 재료의 문제점을 해결하기 위하여 기존 일반 주조방식이 아닌 급속응고법을 이용하고 Ag-Sn-In 계 합금을 사용하여 산화물 함량을 증가시키고, 준안정 상을 형성시켜 현재 장시간 소요되는 내부산화 시간을 단축하고자 하였으며, 급속응고로 제조된 리본이 기존 일반 주조의 산화반응관계식에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다.

[†]E-mail : dhcho318@ktl.re.kr

2. 실험 방법

불순물 혼입을 방지하기 위하여 Ag(99.99%), Sn(99.99%), In(99.99%)의 소재를 2.36~11.81 wt%Sn, 2.48 wt%In, 85.71~95.16 wt%Ag 함량으로 고주파 유도로를 이용하여 아르곤 분위기에서 제조 하였다. Table 1에 합금설계에 대한 각 원소의 조성을 나타내었다. 제조된 모합금은 멜트스피닝 장비를 이용하여 아르곤 분위기에서 급속응고하여 리본을 제조하였으며, 3 mm의 오리피스를 이용하여, 휠속도를 6.28 m/s로 하였다. 리본의 내부산화 조건은 650°C, 2 kgf/cm², 1시간으로 하였으며, 미세조직 관찰과 상분석, 경도 및 표면전기전도도 측정을 하였다. EDS 분석은 SEM을 이용하여 15 kV, 20 μA로 분석하였고, XRD 분석은 45 kV, 200 mA로 sampling width는 0.02 deg, scanning speed는 10 deg/min으로 하였다. TEM은 30 μm 기계연마 후, 3Φ disc로 편칭하여 ion miller로 샘플제작하여 분석하였다. 경도는 Vicker's Hardness로 25 g을 10초동안 유지하여 측정하였으며, 전기전도도는 digital conductivity meter

를 이용하여 conductivity %IACS 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

제조된 리본의 미세조직은 Sn 함량에 따라 변화한다. Sn 함량이 증가할수록 형성되는 산화물이 증가하고 이러한 미세조직의 변화는 접점재료의 특성인 경도 및 전기전도도, 내마모성 등에 영향을 준다.

Photo 1에 Sn 함량 변화에 따른 내부산화된 리본의 미세조직을 나타내었다. 흰색으로 나타나는 것이 모재 Ag 영역이고 검은색으로 나타나는 것은 산화물 영역이다. Sn 함량이 증가함에 따라 형성된 산화물이 많고, 내부조직은 미세하게 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 즉, Sn 함량이 낮은 2.36 wt%Sn은 산화물이 적게 형성되어, 경도 및 내구성 등이 낮을 것으로 예상된다. 하지만 9.45 wt%Sn 이상의 4번과 5번 시료인 15MOx, 18MOx는 리본의 표면에 산화물층이 두껍게 형성되

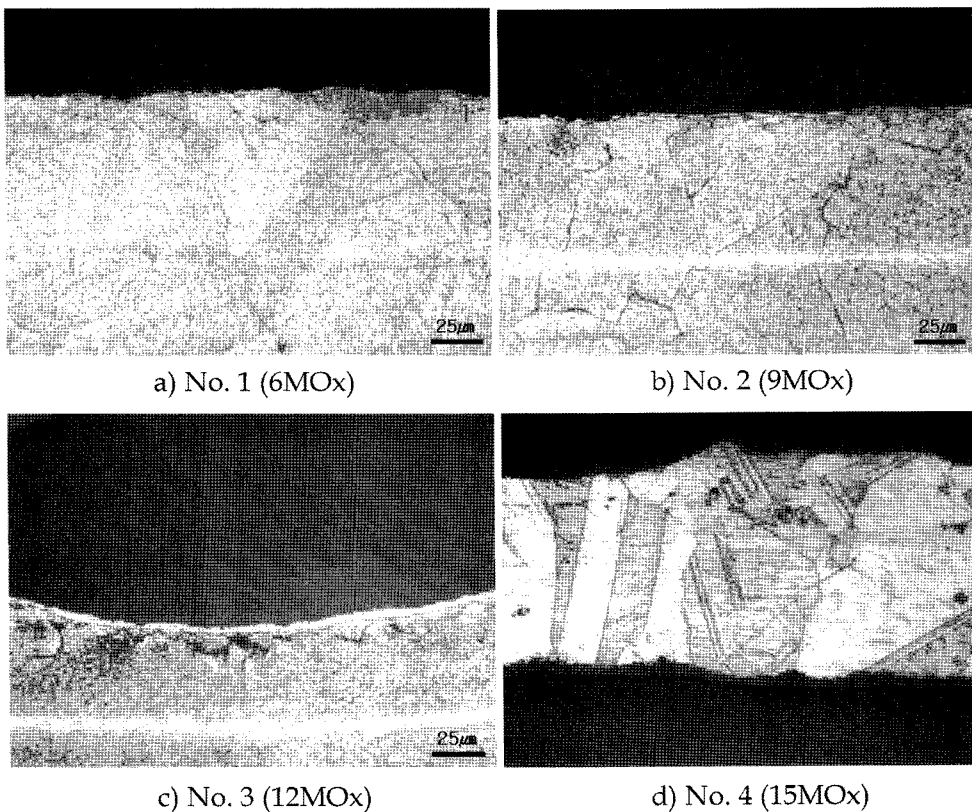


Photo 1. Optical micrographs of cross section of oxidized RS(Rapid Solidification) ribbons in Ag-Sn-In alloy.

Table 1. Chemical compositions of Ag-Sn-In alloys

(wt%)

No.	Nominal composition	Sn	In	Ag
1	6MOx 3 SnO ₂ 3In ₂ O ₃	2.36	2.48	Bal.
2	9MOx 6 SnO ₂ 3In ₂ O ₃	4.73	2.48	Bal.
3	12MOx 9 SnO ₂ 3In ₂ O ₃	7.09	2.48	Bal.
4	15MOx 12 SnO ₂ 3In ₂ O ₃	9.45	2.48	Bal.
5	18MOx 15 SnO ₂ 3In ₂ O ₃	11.8	12.48	Bal.

어 내부산화가 되지 않았으며, 산화물이 없는 은합금의 미세조직을 나타내고 있다. 5번 시료의 경우, 4번 시료와 동일한 현상을 나타내어 생략하였다.

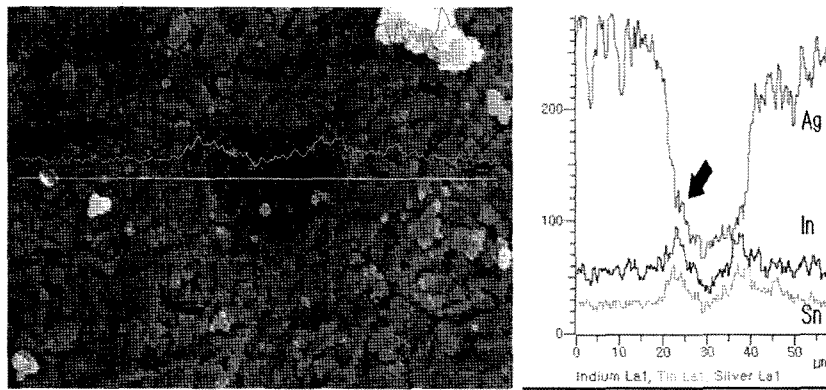
일반적으로 리본의 입계조직은 미세하게 나타나지만 본 연구의 리본은 650°C에서 1시간 동안 내부산화 공정을 하기 때문에 리본의 입도가 성장하여 조대한 형상으로 존재하는 것이다.

3.2 EDS 성분분석 및 XRD 상분석

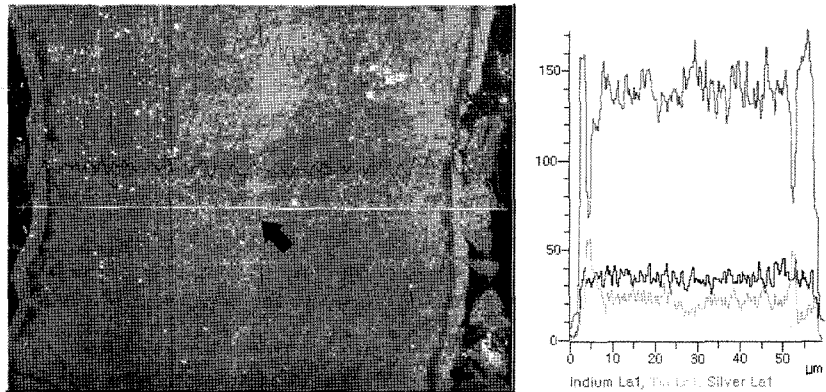
제조된 리본에서 형성된 산화물과 표면의 산화물층, 모재 등의 구성 원소를 알기위해 EDS 분석과 XRD 분석을 하였다.

본 분석은 산화물과 표면 산화물층이 내부산화 조건과 접점재료의 특성에 큰 영향을 미치기 때문에 반드시 필요하다. Fig. 1은 조직 관찰에서 나타난 여러 영역과 조직에 대한 EDS 분석 결과이다.

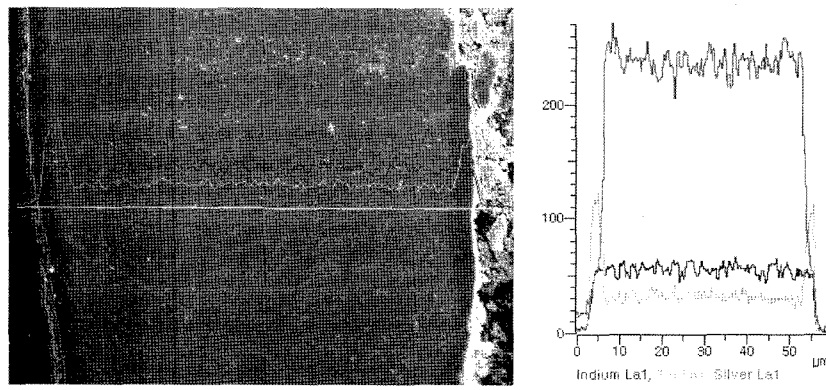
a) 사진에서, 1번 시료의 내부 미세조직에서 존재하는 산화물의 성분을 자세히 조사하기 위해 검은색의 공극 부분을 성분 분석하였고, 분석 결과 공극부분의 외각으로 Sn 산화물과 In 산화물이 공존하는 지역임이 확인되었다. 이것은 In이 Sn 산화물의 핵생성 위치 역할 때문에 In이 있는 곳에 Sn이 같이 존재하는 것으로 판단된다.



a) No. 1 (6MOx)



b) No. 3 (12MOx)



c) No. 4 (15MOx)

Fig. 1. EDS analysis results of oxidized RS ribbons in Ag-Sn-In alloy. a) Sn and In rich region, b) oxidation deplete region, c) surface Sn layer

b) 사진인 3번 시료에서 주목할 3가지는 산화희박층(화살표)과 표면의 검은 산화층, 최외각 표면의 흰색 Ag층이다. 첫째, 산화희박층은 내부산화가 완료된 모든 시료의 중앙 부분에 흰색 띠로 관찰된다. 그 이유는 Ag에 고용되었던 Sn이 산화물 형성에 관여하며, 계속되는 소모 때문에 중앙부분의 영역은 Sn 함량이 줄어드는 Sn이 희박한 Ag 영역이 되기 때문이다. 둘째, 표면부에 얇은 Sn 산화물층(검은색 띠 형상)이 생긴 것이다. 이것은 모합금으로 리본을 제조할 때 형성된 Sn 산화물층으로, 상당히 얇게 형성되어 앞서 4번 시료(9.45 wt%Sn)에서 형성되는 산화물층과는 두께면에서 상당한 차이를 보인다. 이러한 산화물층은 산소의 침투와 확산을 방해 할만큼 큰 영향을 주지 않는다. 셋째, 시료의 최외각 표면에 형성된 Ag 층(검은색 띠 외각의 흰색 띠 형상)이다. 이 Ag층은 리본 제조에서는 존재하지 않았으며, 내부산화 공정후에 형성된 산화물의 증가한 부피 분을 만큼 용매 금속인 Ag가 표면으로 이동되어 나온 것으로 판단된다.

c) 사진인 4번 시료의 경우, 표면에 Sn 산화물층이 발생되었고 리본의 내부에서 Sn 산화물 공존 영역이 나타나지 않는 미산화층으로 Ag 합금으로 존재했다.

EDS를 통한 성분 분석을 이용하여 Sn과 In의 존재를 확인하였지만 Sn 산화물과 In 산화물로 존재하는지 확인하기 위하여 X선 분석이 필요하다. 1번~4번 시료에서 표면에 형성되는 Sn 산화물층 등을 확인하기 위해 연마 없이 wheel side 쪽으로 분석하였다. Fig. 2는 1번~4번 시료에 대한 XRD 분

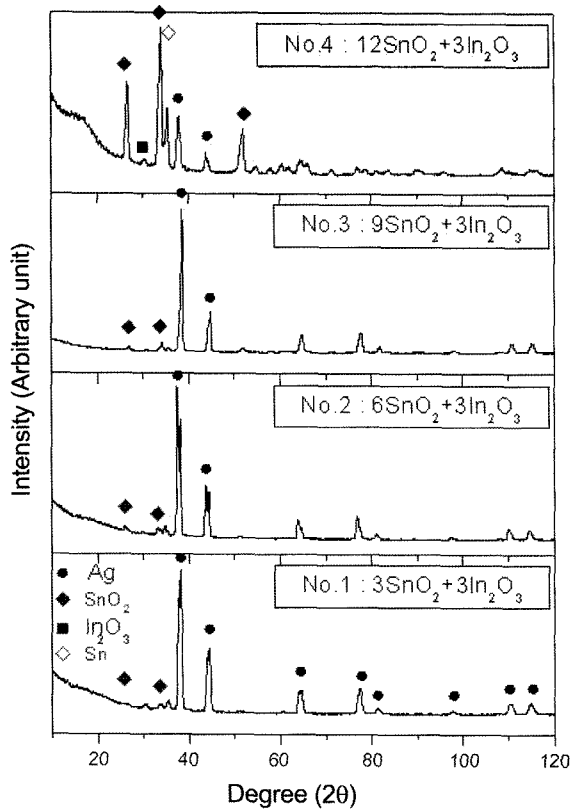


Fig. 2. X-ray diffraction profiles of oxidized RS ribbons in Ag-Sn-In alloy.

석 결과이다.

모든 시료에서 Ag와 SnO₂ 상이 나타났으며 산화물의 형태로 존재하는 것을 확인하였다. 하지만 In₂O₃ 상은 내부에 균일하게 분포되고 상대적으로 미량이기 때문에 XRD 결과에는 나타나지 않았다. X선 회절 강도값의 상대 비교로 1번~3번 시료에 비해 4번 시료에서는 SnO₂ 상이 많이 형성된 것을 알 수 있었는데, 이것은 앞서 미세조직 관찰과 같이 표면에 Sn 산화물층이 형성되었기 때문이다. 그리고 4번 시료의 경우, 9.45 wt%Sn(15MOx) 임에도 불구하고, SnO₂의 응집과 함께 Sn의 석출도 관찰되었다. Ag 내의 Sn의 고용도는 약 13 wt% 정도지만[3] Sn의 응고 온도가 낮고 급속응고로 제조하여 표면부에는 Sn이 석출되거나 Sn이 과포화된 Ag 합금이 생길 수 있기 때문에 표면부에 Sn 산화물층과 함께 Sn도 석출되는 것으로 생각된다.

3.3 TEM 분석

EDS와 XRD를 통한 분석에서 내부조직에 Sn 산화물과 In 산화물이 존재하는 것을 확인하였으나 산화물이 미세하여 분석 장비의 분해능을 벗어나기 때문에 TEM 관찰을 통하여 산화물을 관찰하였다.

Photo 2는 3번(12MOx) 시료에 대한 TEM 결과이다. 산화물이 Ag 입내에 석출물로 고르고 미세하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다(A 위치). SnO₂는 20 nm의 미세입자로 미세조직 전체에 균일하게 형성되었고, Ag 내에 SnO₂ 산화물보다 작은 검은 석출물은 초석 SnO₂로 판단된다(a 위치). 기존의 일반 주조 방식으로 제조된 SnO₂는 약 50~80 nm로 나타나는데, 급속응고를 이용하여 더욱 미세한 산화물을 얻을 수 있었다.

회절 패턴을 이용하여 용매(matrix)가 FCC의 Ag이고 산화물이 Tetragonal의 SnO₂와 BCC의 In₂O₃임을 확인할 수 있었다.

3.4 경도 시험 결과

Fig. 3은 1번~5번 시료에 대해 Sn 함량 변화에 따른 경도 분포를 나타낸 것이다. 1번~3번 시료는 높은 경도값을 보이고, 4번~5번 시료는 상당히 낮은 경도 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 앞서 관찰한 미세조직에서 산화물의 함량의 증가와 분포, 표면의 Sn 산화물층의 존재와 일치되는 결과이다. 즉, 1번~3번 시료는 산화물 함량이 증가하고 미세하게 분포하여 경도값이 증가하였고 4번~5번 시료는 표면에 형성된 Sn 산화물층으로 인하여 내부산화가 일어나지 않기 때문에 낮은 경도 값을 갖는 것이다.

여기서 주목할 사항은 3번 시료가 가장 높은 경도 값을 갖고 내부산화가 진행되는 임계 Sn 함량이 3번(7.09 wt%Sn)~4번(9.45 wt%Sn) 시료중간임을 확인할 수 있었다.

3.5 전기전도도 시험 결과

전기전도도 시험은 수평한 평면의 부도체에 시료를 놓고 직경 12Φ의 probe를 시료 표면에 접촉하여 전기전도도를 측정하는 시험 방법을 이용하였다. 본 연구에서 사용한 전기전도도

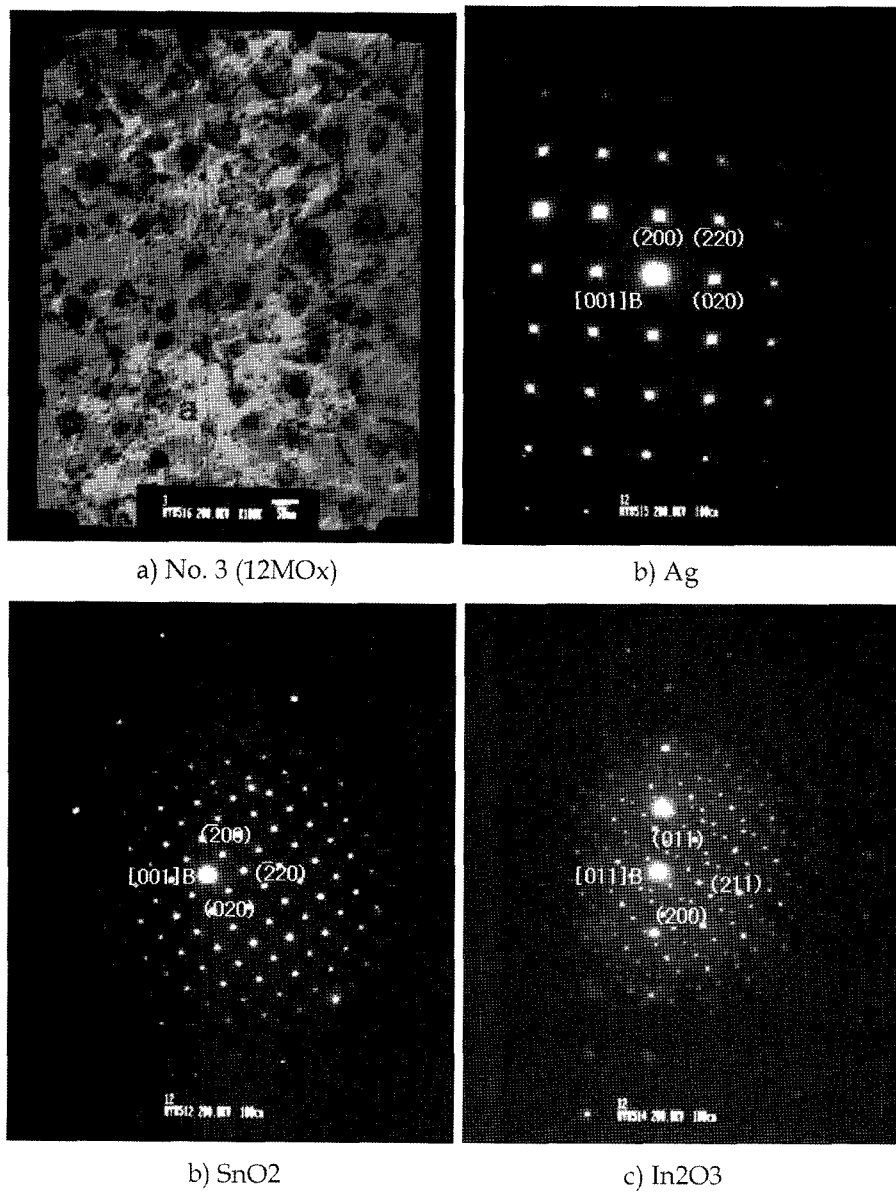


Photo 2. TEM micrograph of cross section and diffraction patterns of oxidized RS ribbons in Ag-Sn-In alloy.

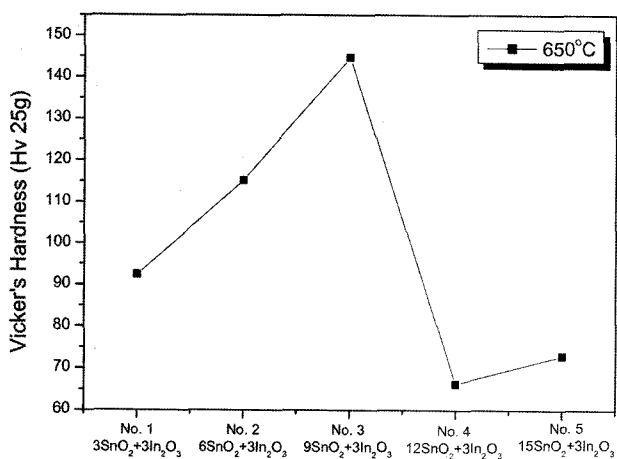


Fig. 3. Hardness of oxidized RS ribbons in Ag-Sn-In alloy.

측정 방법은 상대적인 값이며, 시료의 평면성과 표면의 상태에 따라 오차 범위가 넓은 결과를 보이지만, 추가적인 가공이나 변화 없이도 리본 시료 상태에서의 전기전도도 측정이 가능하기 때문에 급속응고 리본에 대하여 적절한 시험 방법으로 판단된다.

Fig. 4는 1번(2.36 wt%Sn)~5번(11.81 wt%Sn) 시료에 대해 Sn 함량 변화에 따른 전기전도도를 나타낸 것이다. 1번~3번 시료는 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 앞서 설명한 산화물의 함량 증가 때문에 발생하는 경도값 증가와 일치하는 결과로 볼 수 있다. 4번~5번 시료는 Sn 함량이 많아지면서 표면에 형성되는 Sn 산화물층 때문에 전기전도도 값이 0으로 나타나는 것이다.

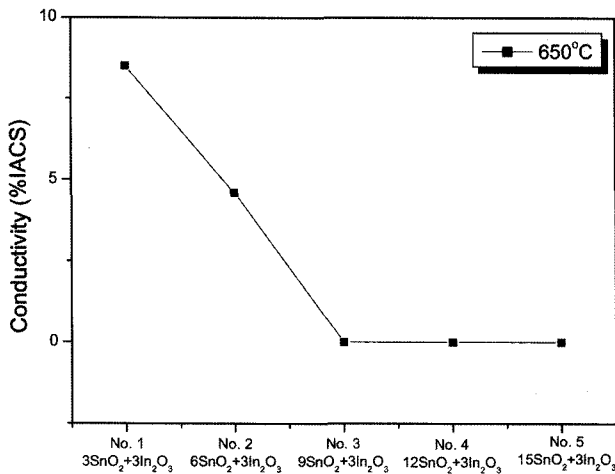


Fig. 4. Conductivity of oxidized RS ribbons in Ag-Sn-In alloy.

4. 결 론

급속응고한 Ag-Sn-In 합금의 미세조직에 미치는 Sn 함량 변화의 영향에 대한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 6.28 m/s의 휠속도로 급속응고하여, 650°C, 2 kgf/cm², 1 시간의 내부산화 조건으로 Sn 함량을 변화시킨 본 연구에서 Sn 함량이 증가함에 따라 형성된 산화물이 많고, 내부조직은 미세하게 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 9.45 wt%Sn(4번) 시료에서는 리본의 표면에 두꺼운 산화물층이 형성되어 산소의 침투와 확산을 방해하여 내부산화가 일어나지 않았다.
2. 3번 시료에서 산화희박층과 표면 산화층, 최외각 Ag층의 존재를 확인하였다. 9.45 wt%Sn (4번) 시료에서 표면의 산화층이 Sn 산화물임을 확인하였으며, 산화물층에 의해 내부가 미산화된 Ag 합금임을 알 수 있었다.
3. X선 상분석을 통하여 내부의 형성 입자가 SnO₂ 산화물 입자임을 확인하였으며, 강도비를 통하여 Sn 함량이 증가할수

록 SnO₂ 산화물의 함량도 많아지는 것을 알 수 있었다. 4번 시료의 경우 표면에 SnO₂와 In₂O₃ 산화물이 형성되고 Sn 석출물도 발생되는 것을 확인하였다.

4. TEM을 통하여 내부의 산화물이 SnO₂와 In₂O₃로 존재하는 것을 확인하였고, SnO₂ 산화물이 20 nm 정도로 미세하게 형성된 것도 확인할 수 있었다.

5. 경도시험결과, 산화물의 함량이 많고 표면 산화물 층이 형성되지 않은 7.09 wtSn(3번) 시료가 가장 우수한 경도결과를 나타내었으며, 전기전도도는 Sn 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보이는 것으로 확인되었다.

본 연구를 통해 Ag-Sn-In 합금에서 급속응고를 이용하여 접점재료를 제조할 수 있는 가능성을 확인하였으며, 합금조성에 따른 Sn의 함량 변화를 통하여 우수하고 양호한 특성의 접점 재료를 제조할 수 있는 최적의 Sn 함량을 확립하였다.

참 고 문 헌

- [1] D. N. Lee : J. Korean Ins. Met., "The Internal Oxidation of Ag-Cd alloys", 14(1) (1976) 20-30.
- [2] G. Bohm and M. Kahlweit : ACTA Met. 12 (1964) 641.
- [3] Y. S. Shen, Edward J. Zdanuk, and Richard H. Krock : Met. Trans., "The Effect of Additives from Gropps IA and IIA on the Morphology and Properties of Silver-Cadmium Oxide Contacts", 8(1) (1972) 16-25.
- [4] WEEE, Waste Electrical and Electronic Equipment.
- [5] RoHS, Restriction of Hazardous Substances .
- [6] H. Chang, C. H. Pitt, and G.G. Alexander, Mat. Sci. eng., "Electroless Silver Plating of Oxide Particles in Aqueous-Soulution", B8 (1991) 99.
- [7] A. Verma and T. R. Anantharaman, J. Mat. Sci. "The internal oxidation behaviour of rapidly solidified silver-tin-indium (Ag-Sn-In) alloy", 27 (1992) 5623.
- [8] M. Poniatowski, E. Schulz, and A. wirths, Proc. 8th Int. Conf. on Electrical Contact, "Replacement of silver - cadmium oxide with silver - tin oxide in. low-voltage switching devices", 32 (1978) 30.