

논문

급속응고한 Ag-Sn-In 합금의 산화반응에 미치는 Sn-In 첨가량 비율에 관한 연구

장대정[†] · 권기봉* · 조대형* · 김정수 · 남태운

한양대학교

*산업기술시험원

The Study of the Sn-In Ratio on the Oxidation Reaction of Rapidly Solidified Ag-Sn-In Alloys

Dae Jung Chang[†], Gi Bong Kwon, Dae Hyoung Cho, Jung Su Kim, and Tae Woon Nam

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

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

Abstract

Contact materials are widely used as electrical parts. Ag-Cd alloy has a good wear resistance and stable contact resistance. But the Cd exists as coarse oxide in alloy so it have an effect on mechanical properties badly. Moreover, the Cd is an injury material to environment. Nowadays, the use of Cd is strictly restricted. Because of these disadvantage, Ag-Sn-In alloy has been developed. In Ag-Sn-In alloy, the Sn : In ratio affects the internal oxidation properties, such as the formation of the oxide layer on the surface. In this work, we changed and optimized the Sn : In ratio variety for good internal oxidation properties. We have shown that a internal oxidation process did not fully completed when the Sn : In ratio is over 4 : 1 because of the Sn oxide layer at surface. The increase of In decelerates the formation of Sn oxide layer.

Key words : Contact material, Internal oxidation, Oxide particle, Ag-Sn-In, Rapid solidification process.

(Received November 10, 2006 ; Accepted March 20, 2007)

1. 서 론

전기접점재료는 차단기, 개폐기 등의 전기기기에서 전기회로의 개폐 또는 접촉을 기계적으로 작동하는 접촉 소자로서 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 접점재료는 사용되는 전류영역에 따라 구분이 되는데, 소전류용(1A 이하) 접점재료는 Pt, Pt-Ir, Au, Au-Ag, Au-Ag-Pt, Pd 등이 사용되며 전기전도도가 우수한 재료를 사용하고, 중전류용(1 A~600 A) 접점재료는 Ag-MOx (M=Cd, Sn, In, Ni 등)이 사용되며 전기전도도와 내마모성, 용접 등을 고려한 재료를 사용하고, 대전류용(600 A 이상) 접점재료는 W, Ag-W, Ag-WC, Cu-W 등을 사용하며 고용점의 재료를 사용한다. 중전류 접점재료에서 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 Cd를 대체할 새로운 재료가 절실히 필요하다.

위와 같은 문제를 대체 가능한 원소는 Sn이 있으며[6,7], 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 상용화하는 데는 많은 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 연구는 공정조건의 변화와 미량의 첨가원소를 이용하여 표면 산화층의 형성을 억제하는 연구가 이루어지고 있다.

기존 연구와는 달리 본 연구에서는 Ag-Sn 접점재료의 문제점을 해결하기 위하여 급속응고법을 이용하고 Ag-Sn-In 계 합금을 사용하였으며 특히 접점재료의 특성인 경도 및 내마모성에 영향을 주는 산화물 함량의 증가를 위해 Sn : In 산화물 비율을 변화시켜 내부산화하기 위한 최적의 Sn : In 산화물 비율을 도출함으로써 재료의 특성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

불순물 혼입을 방지하기 위하여 Ag(99.99%), Sn(99.99%),

[†]E-mail : alicchang@hanmail.net

In(99.99%)의 소재를 전체 산화물 함량이 $12MO_x$ 로 일정하게 설계하고, 고주파 유도로를 이용하여 아르곤 분위기에서 제조하였다. 산화물의 함량을 $12MO_x$ 로 일정하게 조절하기 위해 식 (1)을 이용하여 장입되는 원소의 함량을 계산하였으며, Table 1에 합금설계에 대한 각 원소의 조성을 나타내었다.

$$12MO_x = 12 \times \frac{M}{M + (O \times x)} \quad (1)$$

제조된 모합금은 멜트스피닝 장비를 이용하여 아르곤 분위기에서 급속응고하여 리본을 제조하였으며, 3 mm의 오리피스를 이용하여, 회전속도를 6.28 m/s로 하였다. 재료에 산화물을 형성하기 위해 내부산화방법을 사용하였으며, 내부산화 조건은 650°C , 2 kgf/cm^2 , 1시간으로 하였으며, 미세조직 관찰과 상분석, 경도 및 표면전기전도도 측정하였다. EDS 분석은 SEM을 이용하여 15 kV, $20 \mu\text{A}$ 로 분석하였고, XRD 분석은 45 kV, 200 mA로 sampling width 는 0.02 deg, scanning speed 는 10 deg/min 으로 하였다. 경도는 Vicker's Hardness 로 25 g을 10초동안 유지하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

Ag-Sn-In계 접점재료의 미세조직은 Sn : In산화물 함량 비율 변화에 따라 다르게 나타나며, 이러한 변화는 접점재료의 특성에 영향을 준다. In 은 Sn 보다 먼저 산화되어, Sn 의 확산을 방해하고 Sn 산화물의 핵생성 사이트로 작용한다. 특히 In 산화물은 용점이 높아 내용착성 등과 같은 내마모 특성을 향상 시킨다.

Fig. 1은 각각의 Sn:In 산화물 함량 비율에 대한 급속응고 리본 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 산화물의 크기는 나노 크기이기 때문에 광학현미경으로 구별되지 않지만 산화물이 응집되어 있는 산화물 영역은 구분이 가능하다. 따라서 그림에서 보이는 흰색 부분은 Ag이며 검은색 부분이 산화물 영역이다.

그림에서 알 수 있듯이 Sn:In산화물 비율이 1:1~3:1까지는 내부산화가 완전히 발생하여 내부에 산화물 영역을 갖는 미세조직을 나타내지만 4:1인 시료에서는 외부 산화물 층의

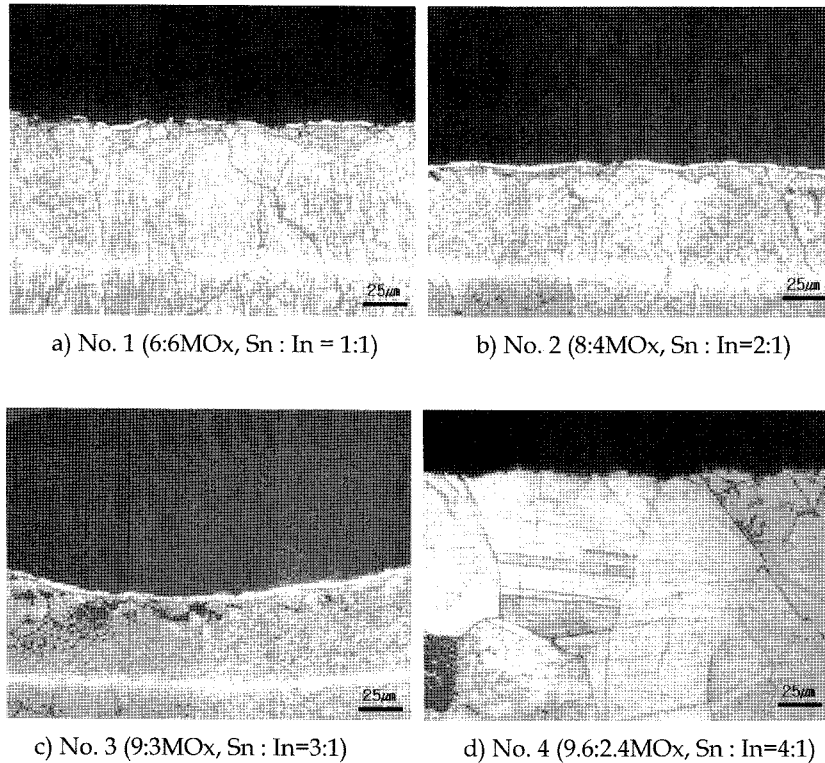


Fig. 1. Optical micrographs of the oxidized RS ribbons of Ag-Sn-In alloy.

Table 1. Sample number and arbitrary name of Ag-Sn-In alloys.

| No. | Arbitrary name | Nominal composition | Sn (wt%) | In (wt%) | Ag (wt%) | Total oxide composition (wt%) |
|-----|----------------|---|----------|----------|----------|-------------------------------|
| 1 | 6:6MOx | 6 SnO ₂ 6 In ₂ O ₃ | 4.73 | 4.96 | Bal. | 12 |
| 2 | 8:4MOx | 8 SnO ₂ 4 In ₂ O ₃ | 6.30 | 3.31 | Bal. | 12 |
| 3 | 9:3MOx | 9 SnO ₂ 3 In ₂ O ₃ | 7.09 | 2.48 | Bal. | 12 |
| 4 | 9.6:2.4MOx | 9.6 SnO ₂ 2.4 In ₂ O ₃ | 7.56 | 1.99 | Bal. | 12 |
| 5 | 10:2MOx | 10 SnO ₂ 2 In ₂ O ₃ | 7.87 | 1.65 | Bal. | 12 |

형성으로 내부 미세조직은 전형적인 Ag합금의 미세조직으로 나타난다. 모든 시료에서 전체 산화물 함량이 12 wt%로 동일하므로 Sn:In의 비율이 3:1을 넘을 경우 외부에 Sn 산화물 층이 외부에 먼저 형성되어 내부산화가 일어나지 않는다고 할 수 있다. 이러한 결과는 In의 함량이 2.48 wt%로 동일한 시료에서 Sn함량이 9.45 wt% 이상 일 때, 즉 산화물 비율이 4:1 이상 일 때 외부에 산화물 층이 형성되어 내부산화가 되지 않는다는 기존의 연구 결과와 일치함을 알 수 있다[8].

Fig. 2 에서는 SEM으로 관찰한 급속응고 리본 미세조직을 나타내었다. 검은색 부분은 Sn 산화물 영역이다. No. 2와 NO. 3 시료는 완전히 내부산화 되어 산화물 영역이 내부에 나타나는 미세조직이 관찰되며 Sn:In 함량이 3:1이상인 No. 4 와 NO. 5 시료는 표면에 Sn 산화물 층이 형성되어 내부산화가 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다.

여기서 No. 3, 4 시료를 주목할 필요가 있다. 두 시료의 Sn함량은 각각 7.09 wt%와 7.56 wt%로 유사하지만 내부산화 결과는 상당한 차이를 보인다. 즉, NO. 3시료는 완전 내부산화 되었지만, NO. 4시료는 표면에 Sn 산화물 층이 형성되어 내부산화가 되지 않았다. Sn 함량이 유사한 점을 고려한다면 이와 같은 결과는 첨가된 In 함량에 기인한 것으로 판단할 수 있다. 각 시료의 In함량은 No. 4가 1.99 wt%이고 No. 3시료가 2.48 wt%로 차이를 보인다. In은 재료 내에서 Sn의 확산을 방해하고, 재료 내부에 Sn 산화물의 핵생성 사이트로서 작용하여 표면에 Sn 산화물 층이 생기는 것을 억제하는 역할을 한다[9]. 따라서 In의 함량이 적은 No. 4시료에서 표면에 Sn 산화물 층이 생기고 내부산화가 되지 않는 것이다. 또한 이때

의 Sn:In 비율은 4:1이다. 즉, Sn의 함량이 유사할 경우에 In의 함량이 많을수록 완전한 내부산화가 일어나지만 Sn:In의 비율은 3:1을 넘어서는 안 된다는 것을 알 수 있다.

이상과 같이 미세조직 관찰을 통하여 Ag-Sn-In합금이 완전한 내부산화를 하기 위해서는 Sn:In 비율의 조절이 요구되며, 합금원소의 함량에 관계없이 Sn:In 비율이 3:1을 넘어서는 안 된다.

Fig. 3 는 No. 2 ,NO. 4, No. 5시료의 미세조직에 대한 EDS 분석 결과이다. NO. 2시료에서는 내부에서 Sn 원소(블루 라인)가 검출되고 In 원소(그린 라인)도 공존되는 산화물 영역을 확인하여 완전히 내부산화 되었음을 확인하였고, No.4 와 5에서는 표면에 생긴 Sn (그린 라인)및 In원소(블루 라인)가 확인되었으며 주로 Sn이 포함된 Sn산화물 층임을 알 수 있다. 이러한 결과는 Sn:In 산화물 함량 비율이 3:1 일 때 완전 내부산화가 가능하다는 위의 결과를 뒷받침 해주고 있다.

3.2 XRD 관찰

Fig. 4 는 NO. 2~5번 시료에 대한 XRD 분석 결과이다. 모든 시료에서 Ag 와 SnO₂ 상이 공존하고 있음을 확인하였다. 특히 Sn:In산화물의 비율이 4:1 과 5:1을 나타내는 No. 4 와 5 시료에서는 Sn 편석으로 인한 Sn편크가 나타남을 알 수 있다. 이는 표면에 생기는 Sn 산화물 층에 기인한 것이다. Ag-Sn 2원계 합금에서는 Sn 함량이 표면에 Sn 산화물 층을 형성하는데 영향을 주는 주요한 인자임을 알 수 있지만[7,8], Ag-Sn-In 3원계 합금에서는 Sn 함량뿐만 아니라, Sn:In 산화물 함량 비율 또한 표면에 Sn 산화물 층의 형성에 영향을 준다는 사실을 알 수 있다.

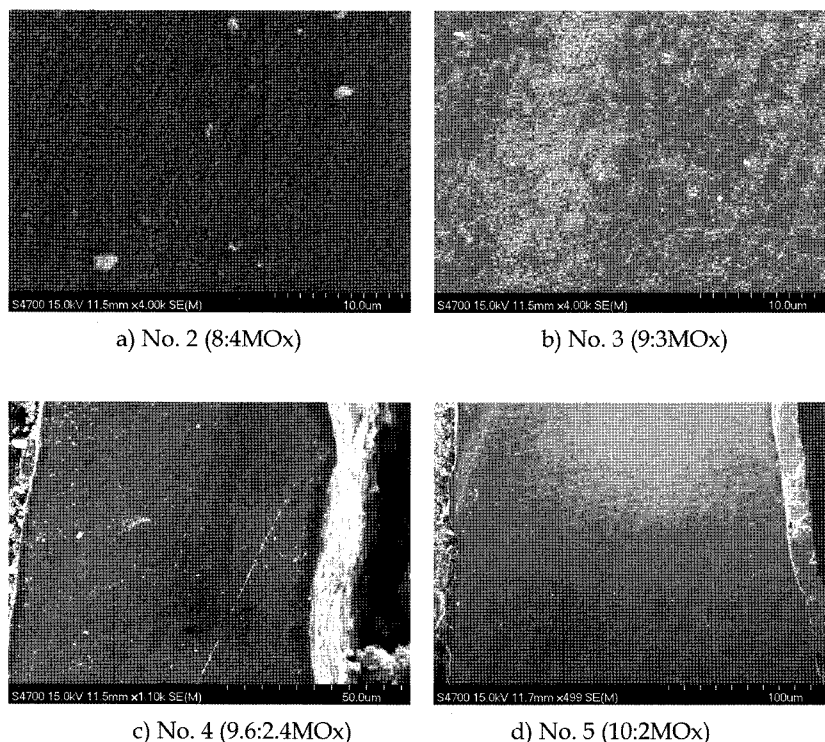


Fig. 2. SEM micrographs of the oxidized RS ribbons of Ag-Sn-In alloy.

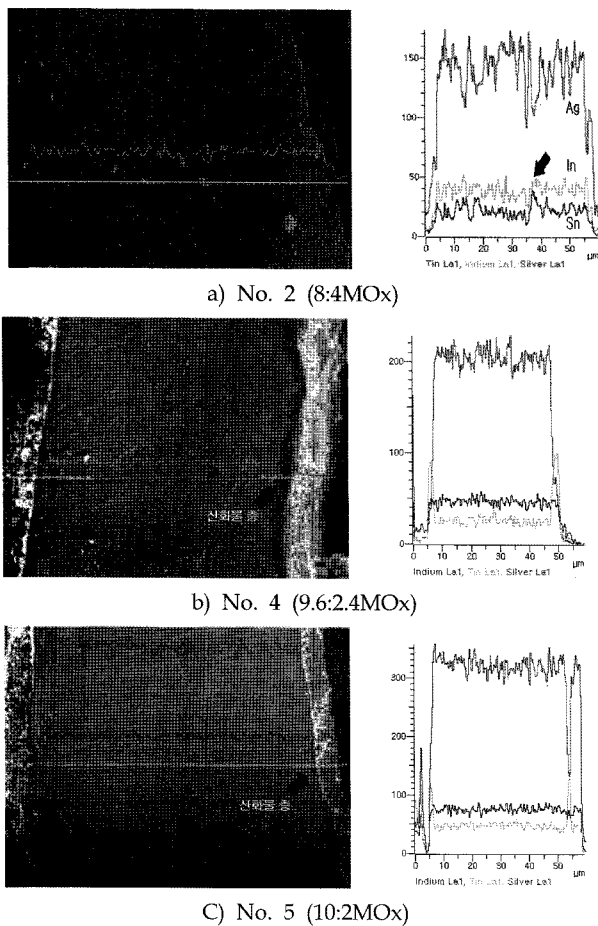


Fig. 3. EDS analysis from oxidized RS ribbons of Ag-Sn-In alloy.

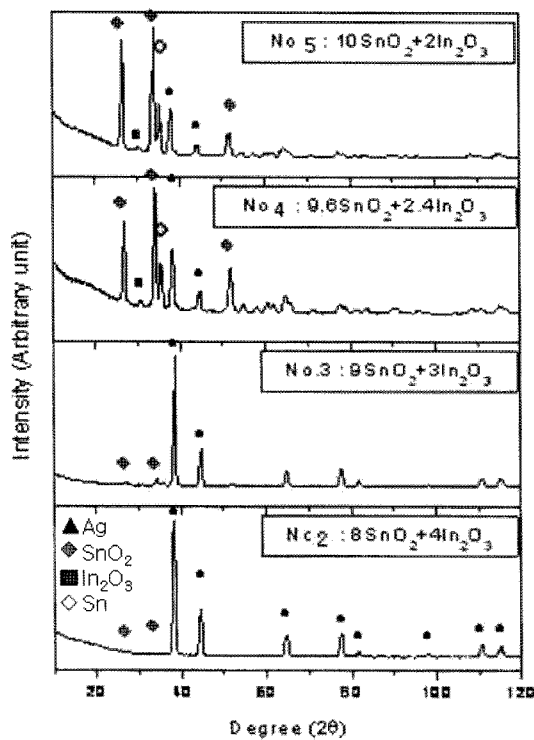


Fig. 4. X-ray diffraction profiles of the oxidized RS ribbons of Ag-Sn-In alloy.

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.

Fig. 5는 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 나타나는 데, 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 측정

Fig. 6은 각 시료에 대한 경도값을 나타낸 것이다. 이때 산화온도는 650°C이다. NO. 1~NO. 3시료의 경도값을 비교해보면, Sn:In 산화물 함량 비율이 1:1일 때보다 2:1과 3:1이 높은 경도값을 보이며, 2:1과 3:1은 비슷한 경도값을 나타냄을 알 수 있다. No. 4와 No. 5시료는 낮은 경도값을 나타내는데 이는 표면에 Sn 산화물 층이 존재하여 내

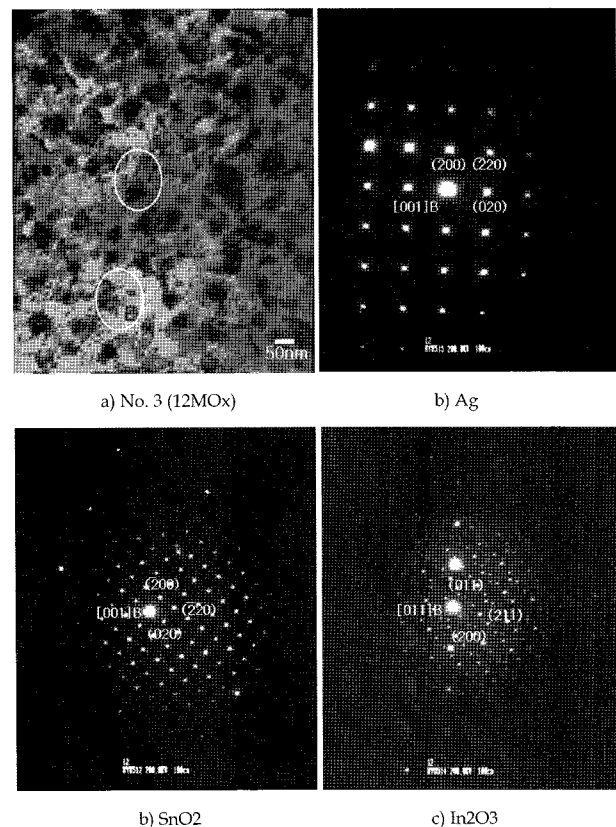


Fig. 5. TEM micrograph and diffraction patterns of the oxidized RS ribbons of Ag-Sn-In alloy.

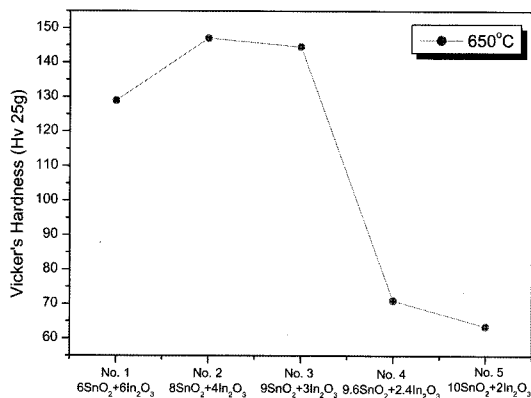


Fig. 6. Hardness of the oxidized RS ribbons of Ag-Sn-In alloy.

부에는 산화물이 형성되지 않고 Ag로서만 존재하므로 낮은 경도값을 나타내게 된다.

따라서 Sn:In 산화물 함량 비율이 3:1 때 완전 내부산화가 가능하고, 미세한 조직으로 인한 우수한 경도 특성의 접점 재료 제조가 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

Ag-Sn-In 계 합금에서 Sn:In 산화물 함량 비율의 변화에 따른 미세조직과 산화반응에 대하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. In 이 첨가된 3원계 합금과 급속응고법의 효과를 이용하여 7.09 wt%Sn (12 MOx)을 포함한 접점재료를 완전 내부 산화할 수 있었다. 그러나 9:3MOx(No. 3) 과 9.6:2.4MOx(No. 4) 시료를 비교할 때, Sn함량이 유사함에도 불구하고 No. 4. 시료에서만 내부산화가 일어나지 않는 것을 확인하였다. 이는 No. 3(2.48 wt%) 에 비해 No. 4(1.99 wt%)의 In 함량이 상대적으로 낮기 때문에 Sn 산화물 층의 형성을 억제 하는 역할을 하기에 부족한 것으로 판단되었다.

2. 3원계 Ag-Sn-In 합금에서는 Sn:In 산화물 함량 비율이 내부산화에 영향을 주며, 합금원소의 함량에 관계없이 3:1 이하의 비율일 때 내부산화가 가능하다. 따라서 미세한 조직과 우수한 경도를 얻을 수 있는 최적의 Sn:In 산화물 함량 비율은 3:1 이다.

3. Sn:In 산화물 비율이 4:1 이상일 경우 표면에 Sn 산화물 층이 형성되며, 산소의 침투와 확산을 억제하여 내부산화가 되지 않는다.

4. 급속응고 공정을 통해 얻을 수 있는 SnO₂ 산화물의 크기는 20 nm이며, 이는 일반 주조공정에서 얻을 수 있는 크기 (50~80 nm)에 비해 미세하다. 따라서 급속응고 공정을 이용하여 우수한 경도특성의 접점 재료 제조가 가능함을 알 수 있다.

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 Groups 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, 2002/96/EC.
- [5] RoHS, Restriction of Hazardous Substances), 2002/95/EC.
- [6] H. Chang, C. H. Pitt, G. G. Alexander, Mat. Sci. eng., "Electronics Silver Plating of Oxide Particles in Aqueous-Soulution", B8 (1991) 99.
- [7] A. Verma, T. R. Anantharaman, J. Mat. Sci. "The internal oxidation behaviour of rapidly solidified silver-tin-indium (Ag-Sn-In) alloy", 27 (1992) 5623.
- [8] Dae Hyoung Cho , Gi Bong Kwon , Tae Woon Nam "The Effect of the Sn Amounts on the Microstructure of Rapidly Solidified Ag-Sn-In Alloys", J. Kor. Foundrymen's Soc. 26(2) (2006) 39.
- [9] A. Verma et al : Metal powder report, "Processing and properties of silver-tin oxide-indium oxide electrical contact materials" 46(1991)53.