

ARB가공된 인탈산동의 어닐링에 따른 미세조직 및 기계적 특성 변화

이성희[†] · 김춘수 · 김상식* · 한승전** · 임차용**

목포대학교 신소재공학과

*경상대학교 나노신소재공학부, **한국기계연구원 재료연구부

Change in Microstructure and Mechanical Properties of Deoxidized Low-Phosphorous Copper Processed by Accumulative Roll-Bonding with Annealing

Seong-Hee Lee[†], Chun-Su Kim, Sang-Shik Kim*, Seung-Zeon Han** and Cha-Yong Lim**

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan-gun, Chonnam, 534-729, Korea, *Division of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, 900 Gazwa-dong, Chinju, Kyong-nam, 660-701, Korea, **Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, 641-010, Korea

(2007년 6월 6일 받음, 2007년 7월 9일 최종수정본 받음)

Abstract A deoxidized low-phosphorous copper processed by eight cycles of accumulative roll-bonding (ARB) was annealed at various temperatures ranging from 100 to 400°C. The annealed copper was characterized by transmission electron microscopy (TEM) and tensile & hardness test. TEM observation revealed that the ultrafine grains developed by the ARB still remained up to 350°C, however above 400°C they were replaced by equiaxed and coarse grains due to an occurrence of the static recrystallization. The hardness of the copper decreased slightly with the annealing temperature up to 350°C, however they dropped largely above 400°C. Annealing characteristics of the copper were compared with those of an oxygen free copper processed by ARB and subsequently annealed.

Key words accumulative roll-bonding, annealing, deoxidized low-phosphorous copper, transmission electron microscopy, mechanical property.

1. 서 론

최근 많은 주목을 받고 있는 강소성가공법(severe plastic deformation process)¹⁻¹⁰⁾은 종래의 가공법과는 달리, 결정립 크기를 1 μm 이하까지 초미세화 시키는 점 이외에도 시편의 형상을 거의 변화시키지 않는다는 점에서도 획기적이라 할 수 있다. 그 중에서, ARB법³⁻¹⁰⁾은 연속공정이 가능한 압연을 이용한 공정이므로 생산성이 높으며 비교적 큰 재료에도 적용이 가능하므로 실용 가능성이 높은 프로세스라 할 수 있다.

동(銅)은 높은 전기전도도로 인하여 대표적인 도전재료로 이전부터 많이 사용되고 있는 소재이다. 특히 최근에는 전기/전자 산업 및 정보통신 산업의 비약적인 발달로 경박단소화 추세에 있으며 이와 관련하여 고전도도와 고강도의 특성을 동시에 겸비한 동 소재의 개발이 절실히

요구되고 있다. 동의 고강도화 방법으로 고용체강화법 및 석출경화법 등이 널리 사용되고 있으나 이런 방법들은 전기전도도를 크게 저하시킨다. ARB법은 주로 결정립미세화에 의한 강화법이므로 전기전도도의 큰 손실 없이 동의 고강도화를 달성할 수 있는 효과적인 방법이라 사료된다. 본 저자들은 이전 연구에서^{10,11)} ARB법이 전기전도도의 큰 손실 없이 무산소동 및 인탈산동의 고강도화에 효과적인 방법임을 입증하였다. 특히 인탈산동의 경우, ARB-8c 이후에 결정립 두께가 200 nm로 초미세화되었으며, 인장강도도 초기재료의 무려 3배 증가한 매우 큰 강화효과가 있음을 알 수 있었다. 그러나 아무리 고강도를 나타내는 동합금이라 할지라도 온도에 민감하다면 사용에 큰 제약을 초래할 수 있을 것이다. 그러므로 고강도 재료, 특히 결정립미세화법에 의해 제조된 고강도 동합금의 경우는 열적 안정성을 상세히 조사할 필요가 있다. ARB가공된 무산소동의 경우, 200°C의 비교적 낮은 온도에서 완전재결정이 발생하여 강도가 크게 감소하는 경향을 나타내었다.¹²⁾ 그러나, 강도에 끼치는 온도의 영

[†]Corresponding author

E-Mail : shlee@mokpo.ac.kr (S. - H. Lee)

향은 합금의 종류에 따라 다르므로 인탈산동의 경우는 무산소동과 다른 어닐링 거동을 나타낼 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구에서는 ARB가공된 인탈산동의 어닐링에 따른 미세조직 및 기계적 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 동은 시판용 인탈산동(99.9%, deoxidized low-phosphorous copper, DLPC)으로 그 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 실험용 시편은 두께 1 mm, 폭 30 mm, 길이 300 mm의 판재이다. ARB공정은 8사이클(상당변형량~6.4)까지 이전 연구¹¹⁾와 동일한 조건에서 동일한 방법으로 행하였다. 8c-ARB가공된 인탈산동을 100~400°C(50°C 간격)의 여러 온도에서 10분간 어닐링하였다. 어닐링한 인탈산동의 미세조직을 광학현미경(OM) 및 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 광학현미경 조직은 (NH₄)₂S₂O₈의 10%수용액에서 화학부식한 후 횡단면(TD면)에서 관찰하였다. TEM관찰용 시편은 압연면(ND면, Normal Direction에 수직인 면)에서 방전가공기로 잘라내어 100 μm 이하로 연마한 후, 약 -20°C 온도에서 CH₃COOH : HNO₃ = 2 : 1의 비율로 혼합한 에칭액으로 jet-polishing하여 준비하였으며, TEM 관찰은 JEOL-2000FX로 200 kV의 전압에서 행하였다. 기계적 성질은 상온에서의 경도시험으로 평가하였다. 경도시험은 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 300 g의 하중에서 10초간의 압입 시간으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 어닐링에 따른 미세조직 변화

Fig. 1은 8c-ARB가공 후 100°C, 350°C, 400°C에서 각각 어닐링한 인탈산동의 광학현미경 조직사진을 보여준다. 100°C에서 어닐링된 인탈산동의 경우(Fig. 1a), 어닐링 전의 ARB가공된 상태의 조직과 거의 동일한 가공조직을 나타낸다.¹¹⁾ 이와 같은 조직은 350°C의 어닐링 온도까지 거의 변화가 없으며 여전히 결정립을 식별할 수 없을 정도로 미세한 조직을 나타낸다(Fig. 1b). 그러나, 400°C에서 어닐링된 재료는 350°C까지의 어닐링 재료와 완전히 다른 조직을 나타낸다. 즉, 완전재결정(complete recrystallization)이 발생하여 등축의 조대한(equiaxed coarse) 결정립이 많이 관찰됨을 Fig. 1(c)에서 확인할 수 있다. 이와 같은 정적 재결정은 일반 금속재료에서 흔히 발생하는 현상이지만 초미세결정립 알루미늄과는 매우 다

른 경향을 나타낸다.⁹⁾ 즉, 알루미늄의 경우는 어닐링 온도가 증가함에 따라 초미세결정립이 점진적으로 조대해가는 연속적인 결정립 성장(grain growth)을 나타내었지만,⁹⁾ 인탈산동의 경우는 핵생성(nucleation)과 성장(grain growth)에 의한 재결정 과정을 보여 주었다. 이와 같은

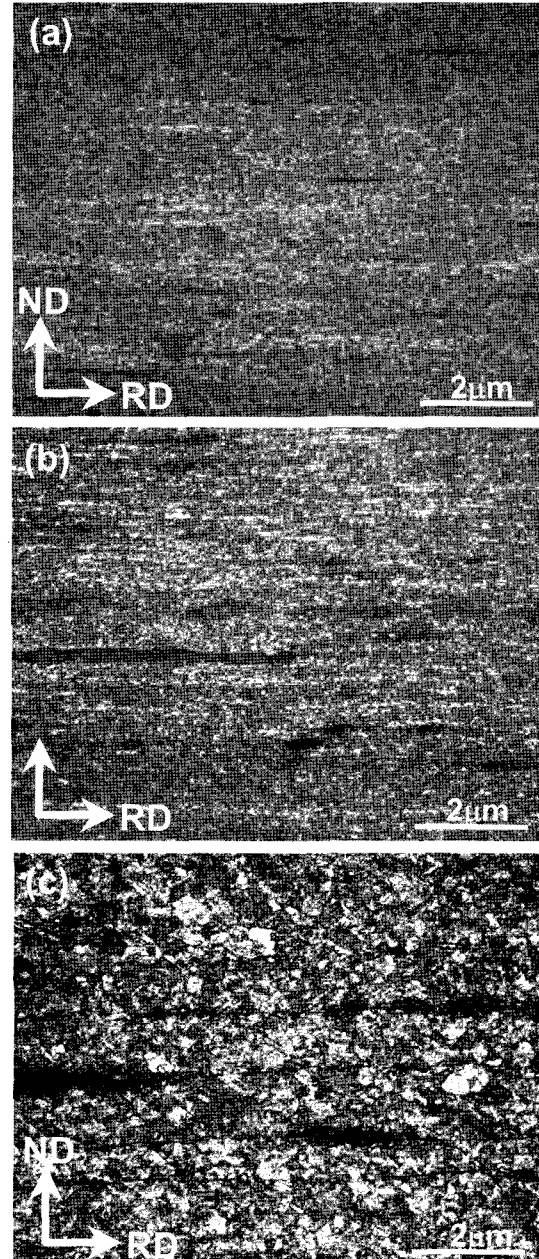


Fig. 1. Optical microstructures observed at TD plane of the ARB-processed DLPC after annealing at (a)100°C, (b)350°C and (c)400°C, respectively.

Table 1. Chemical composition of deoxidized low-phosphorous copper (DLPC) studied. (wt.%)

Cu	O	Pb	Bi	Fe	P	S
Bal.	0.0005	0.017	<0.0001	0.0001	0.02	0.0005

차이는 주로 알루미늄과 동의 적층결함에너지(stacking fault energy)의 차이에 기인한 것이다. 이와 같은 재결정 거동의 차이는 순도(불순물 함량)의 차이에 의해서도 나타난다. 즉, 이전 연구에서 보고한 바와 같이,¹²⁾ 순도가 99.99%인 무산소동의 경우, 175°C에서 이미 부분 재결정(partial recrystallization)이 발생하였으며 200°C에서는 완전 재결정이 발생하였다.¹⁰⁾ 이것은 인탈산동에 비해 200°C나 낮은 온도에서 완전 재결정이 발생하였음을 나타내며, 인(P)을 비롯한 몇몇 불순물 원소의 첨가로 인해 인탈산동의 초미세결정립의 안정화 온도가 크게 확대됨을 의미한다.

Fig. 2에 어닐링 온도의 증가에 따른 초미세립 인탈산동의 TEM 미세조직 변화를 나타내었다. 8c-ARB가공 후의 조직은 ARB가공에 의해 형성된 전형적인 초미세결정립 조직(ultrafine grained structure)을 나타낸다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 초미세결정립의 크기가 점진적으로 증가하며 전위밀도도 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 어닐링 온도가 증가함에 따라 정적 회복(static recovery)이 활발히 일어났기 때문이다. 그러나, Fig. 2(f)에서와 같이, 300°C의 비교적 고온에서의 어닐링에서도 결정립 크기가 500 nm정도인 초미세결정립을 유지하고 있었으며 이것은 인탈산동에서 형성된 초미세결정립의 열적 안정성이 무산소동에 비해 월등히 우수함을 나타낸다. Fig. 3은 300°C 어닐링 재료의 TEM 조직을 비교적 광범위하게 찍은 사진을 나타낸다. 조직사진의 우측하단의 회절도형은 3 μm의 범위(백선의 범위)에 조리개를 삽

입하여 찍은 SADP (Selected Area Diffraction Pattern)이다. 회절 도형이 단결정의 단순한 FCC구조의 회절도형을 나타내지 않고 여분의 회절점이 많이 관찰되며 또한 spot들의 퍼짐으로 인하여 링(ring) 패턴에 가까운 모양을 나타내고 있다. 이것은 300°C 어닐링 재료 내에 존

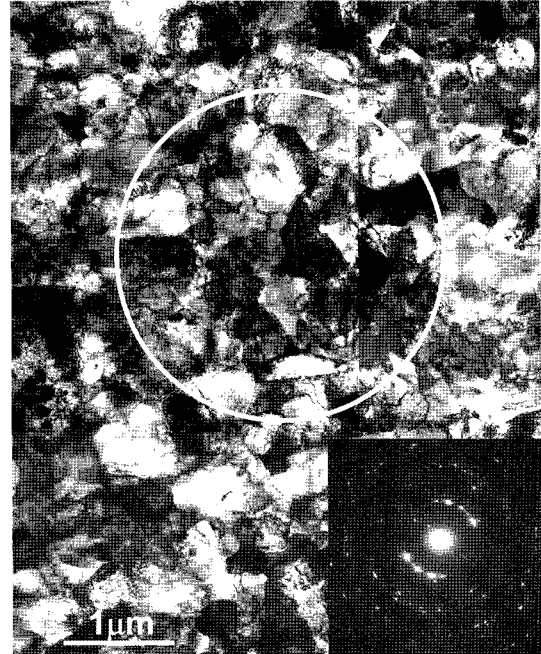


Fig. 3. TEM microstructure and the corresponding SAD pattern of the DLPC after annealing at 300°C.

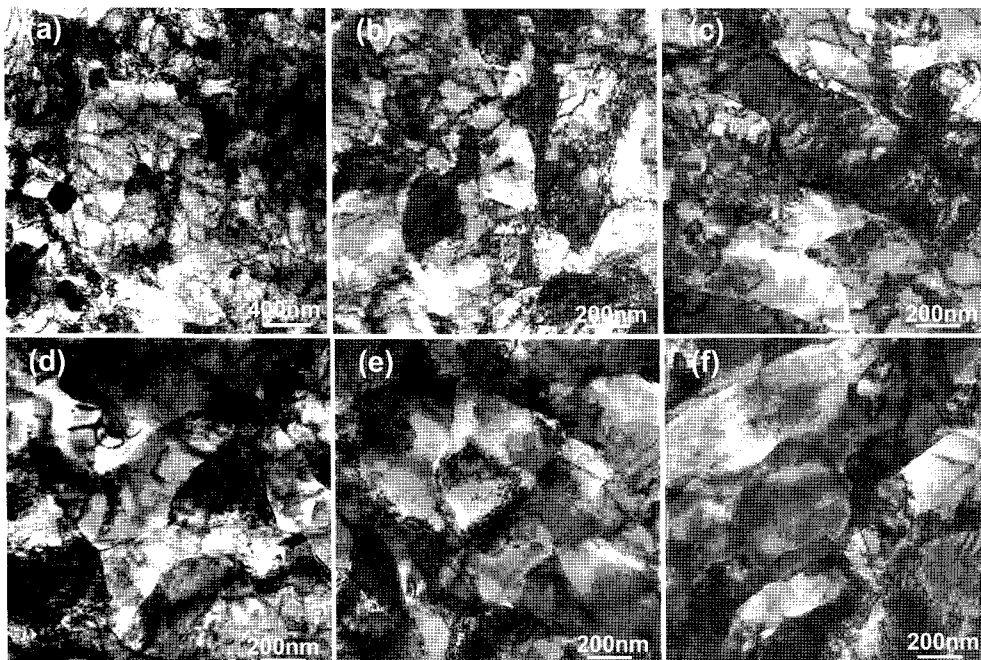


Fig. 2. TEM microstructures observed at ND plane of the ARB-processed DLPC after annealing at various temperatures. (a)As-ARBed (b)100°C, (c)150°C, (d)200°C, (e)250°C and (f)300°C.

재하는 초미세결정립들간에 여전히 큰 방위차가 존재하고 있음을 시사해 준다. 그러므로 ARB공정에 의해 형성된 초미세결정립들이 다소 크기는 증가하였으나 300°C 어닐링 후에도 sub-micron order로 유지되고 있음을 확인시켜 준다.

3.2 어닐링에 따른 경도 변화

Fig. 4에 8c-ARB가공된 재료와 100~400°C에서 어닐링된 재료의 두께방향으로의 경도 분포를 나타낸다. 그림에서와 같이, 어닐링 재료의 경도분포는 크게 세 그룹으로 나뉘어짐을 알 수 있다. 첫째, ARB가공된 재료와 큰 차이를 나타내지 않고 두께방향으로 비교적 균일한 경도분포를 나타내는 100~250°C에서 어닐링된 그룹, 둘째, 어닐링에 의해 경도가 다소 감소하고 두께방향으로 불균일한 경도분포를 나타내는 300°C 와 350°C에서 어닐링된 그룹, 그리고 셋째로 경도가 크게 감소하고 비교적 균

일한 경도분포를 나타내는 400°C에서 어닐링된 그룹 등이다. 여기서, 두 번째 그룹의 경도 감소는 정적 회복이 재료 전체에서 활발히 발생하였기 때문이며, 불균일한 경도분포는 두께방향으로 정적 회복의 정도에 차이가 있음을 보여 준다. 그리고 400°C 어닐링 재료에서 경도의 큰 감소는, 앞에서 언급한 바와 같이, 완전 재결정이 발생하였기 때문이다. Fig. 5에 어닐링 온도에 따른 경도의 평균값의 변화 곡선을 나타내었다. 참고로 무산소동(Oxygen Free Copper)의 결과¹²⁾도 함께 나타내었다. 그림과 같이, 어닐링 온도가 증가함에 따라 회복으로 인하여 경도가 완만하게 감소하다가 300, 350°C 어닐링 재료에서 경도값의 감소 정도가 다소 증가하며, 400°C 어닐링 재료에서는 재결정으로 인해 경도가 매우 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 인탈산동의 연화곡선(softening curve)은 무산소동에 비해 훨씬 고온으로 이동한 것을 알 수 있다. 즉, 인탈산동이 무산소동에 비해 고온 경도가 큰 것을 알 수 있다.

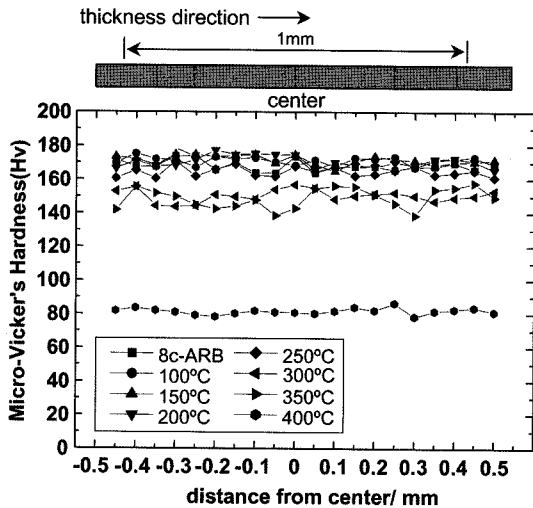


Fig. 4. Micro-Vicker's hardness distribution in thickness direction of the DLPC annealed after the ARB.

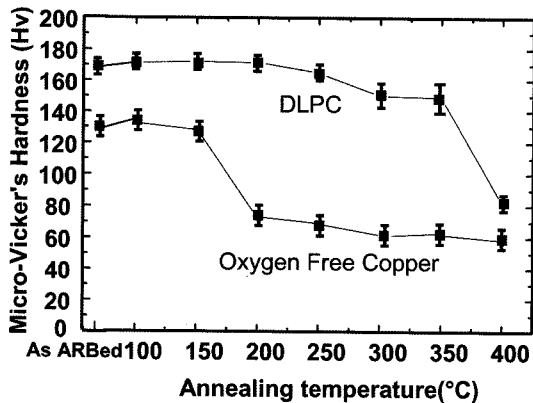


Fig. 5. Changes in micro-Vicker's hardness with the annealing temperature of the ARB-processed DLPC.

4. 결 론

8c-ARB에 의해 강소성가공된 인탈산동의 어닐링 특성을 조사한 결과 다음과 같이 요약할 수 있다. ARB 가공에 의해 인탈산동 내에 형성된 초미세결정립은 350°C까지는 Sub-micron order의 크기를 그대로 유지하나 400°C 이상의 온도에서는 정적 재결정이 발생하여 등축정으로 크게 성장하였다. 경도도 350°C의 어닐링 온도까지는 비교적 큰 값을 나타내지만, 400°C이상에서 크게 감소하였다. 이와 같은 인탈산동의 열적 안정성은 200°C에서 완전재결정이 발생했던 무산소동에 비해 월등히 우수하다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호 : 07K1501-00231)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov and N. K. Tsenev, Mater. Sci. Eng., **A137**, 35 (1991).
2. R. Z. Abdulov, R. Z. Valiev and N. A. Krasilnikov, Mater. Sci. Lett., **9**, 1445 (1990).
3. Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R. G. Hong, Scripta Mater., **39**, 1221 (1998).
4. N. Tsuji, Y. Saito, H. Utsunomiya and S. Tanigawa, Scripta Mater., **40**, 795 (1999).
5. N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino, Scripta Mater., **47**, 893 (2002).
6. S. H. Lee, Y. Saito, T. Sakai and H. Utsunomiya, Mater.

- Sci. Eng., **A325**, 228 (2002).
7. S. H. Lee, Y. Saito, K. T. Park and D. H. Shin, Mater. Trans., **43**, 2320 (2002).
 8. S. H. Lee, H. Inagaki, H. Utsunomiya, Y. Saito, T. Sakai, Mater. Trans., **44**, 1376 (2003).
 9. N. Tsuji, Y. Ito, H. Nakashima, F. Yoshida and Y. Minamino, Mater. Sci. Forum, **423**, 396 (2002).
 10. S. H. Lee, J. Cho, S. Z. Han and C. Y. Lim, Kor. J. Mater. Res., **15(4)**, 240 (2005).
 11. S. H. Lee, S. Z. Han and C. Y. Lim, Kor. J. Mater. Res., **16(9)**, 592 (2006).
 12. S. H. Lee, J. Cho, C. H. Lee, S. Z. Han and C. Y. Lim, Kor. J. Mater. Res., **15(9)**, 555 (2005).