

논문

Cu-Mg-P 계 고전도성 합금의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 미량합금원소의 영향

김정민[†] · 박준식 · 김기태 * · 김현길 **

한밭대학교 신소재공학부

*한국생산기술연구원 신소재본부

**한국원자력연구원 원자력융합기술개발부

Effects of Minor Alloying Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of High Conductivity Cu-Mg-P Base Alloys

Jeong-Min Kim[†], Joon-Sik Park, Ki-Tae Kim*, and Hyun-Gil Kim**

Division of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

*Advanced Materials Development Center, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-800, Korea

**Division of Fusion Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea

Abstract

The microstructure of Cu-Mg-P base alloys were significantly affected by small amounts of Fe and Co additions, however the tensile properties and electrical conductivity of the Cu alloys were mainly determined by the fabrication process. Relatively high electrical conductivity (> 80% IACS) was obtained in the all Cu-Mg-P based alloys when they were finally aged at 480°C. Tensile properties could be significantly enhanced by final cold rolling, especially at extremely low temperatures. Softening of cold-rolled alloys took place at about 450°C owing to recovery and recrystallization, but it was delayed up to 500°C in the Fe-added alloy.

Key words : Cu alloy, Precipitate, Conductivity, Mechanical properties

(Received January 7, 2008 ; Accepted March 14, 2008)

1. 서 론

전자정보부품의 소형화와 고집적화 추세에 따라 우수한 기계적 강도와 고전도성을 동시에 만족하는 동(Cu)합금에 대한 필요성이 급증하고 있으나 관련 연구는 별로 활성화되어 있지 않다. 특히, 고가의 합금원소를 첨가하지 않으면서도 소기의 목적을 달성하기 위한 실용적인 연구는 절대적으로 부족한 상황이다. 저자는 선행연구를 통해 P가 잔류하는 Cu합금에 미량의 Mg를 첨가함으로써 미세한 Mg-P 석출상을 형성하도록 하였고, 기계적 성질과 전기전도성을 현저히 향상시킬 수 있었다[1]. 고전도성 Cu 합금의 강도를 높이기 위한 방법으로는 전기전도성을 현저히 저해하는 고용강화보다는 석출경화가 종종 활용된다[2]. P는 Cu합금의 용해시 탈산제의 역할을 수행하지만 그 잔류량이 많으면 전기전도도를 크게 저해하는 것으로 알려져 있으며, 이때 Mn, Ni, Mg 등을 미량첨가하면 미세한 P-석출상을 형성함으로써 잔류 P의 부정적인 영향을 감소시키고 기계적 강도를 향상시킬 수 있다[3-4].

본 연구에서는 Cu-P합금에 Mg뿐만 아니라 Co, Fe를 추가로 첨가하여 Co-P, Fe-P같은 미세한 석출상의 형성을 유도하였고 이를 통해 전기전도도의 저하 없이 기계적 강도를 향상

시키고자 하였다. 또한 고전도성 Cu합금은 대부분 수차례의 열처리와 소성가공을 거쳐 부품으로 제조되기 때문에 공정 중 여러 변수의 영향을 받으며, 특히 최종 공정단계에서 미세조직과 물성이 크게 변화하므로 이에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

고순도 전기동과 Mg, Fe, Co 각각의 순금속(99.9%)을 장입재로 사용하여 전기로에서 용해를 실시하였으며, 용탕의 유동성과 과열에 따른 산화를 최소화하기 위하여 용탕온도를 1,150~1,200°C로 유지하였다. 다음에 환원성 플럭스(flux)를 용탕 Table면에 산포하고 교반함으로써 용탕 내 산화물을 제거하였으며, Cu-P 모합금을 사용하여 탈산처리를 수행하였다. 처리가 완료된 용탕은 금형에 주입하여 직경 160, 길이 500 mm의 빌렛(billet)으로 주조하였으며, 빌렛을 850°C에서 열간 압출하여 폭 55 mm, 두께 15 mm의 슬래브(slab)로 가공하였다. 실제 제조한 시편들의 화학 조성 분석결과는 Table 1에 나타내었다. 공정에 따른 영향을 조사하기 위하여 Fig. 1과 같이 총 3가지의 공정을 사용하였는데, 공정3의 경우는 공정2와 마찬가지로 최종단계가 냉간가공이지만 가공 전에 시편을 액체질소에서 5분

[†]E-mail : jmk7475@hanbat.ac.kr

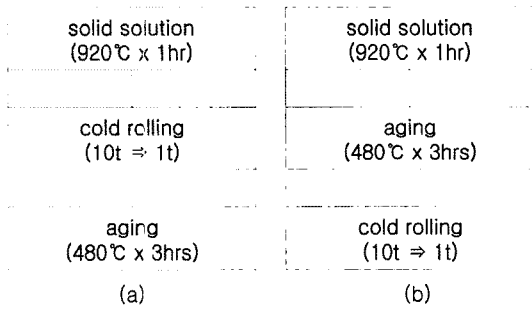


Fig. 1. Specimen preparation process used: (a) Process 1, (b) Process 2 & 3. In the process 3 cold rolling was performed immediately after immersing alloy in liquid nitrogen

Table 1. Chemical compositions of alloys (wt.%)

Alloy	P	Mg	Co	Fe	Cu
A	0.14	0.23	-	-	balance
B	0.11	0.10	0.12	-	" "
C	0.12	0.06	0.14	0.04	" "

간 담가 극저온으로 냉각한 후에 압연을 실시하였다. 1회의 압하율은 10%로 일정하게 유지하였다.

공정이 완료된 판재시편은 접촉식 도전을 측정기를 사용하여 전기전도도를 평가하였으며, 경도는 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 측정하였고 인장시험은 ASTM B 557M 규격에 따라 수행하였다. 시편들의 미세조직은 광학현미경(OM), 주사전자현미경(SEM-EDS) 및 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였으며, TEM시편은 온도 -30°C, 용액 33% 질산 +67% 메탄올 조건하에서 전해연마(twin-jet electro-polisher)를 이용하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기전도도 및 기계적 성질

판재시편의 제조를 위하여 사용된 3가지 제조공정 중에서 공정 1에서는 최종공정이 시효(aging)이기 때문에 전 단계의 냉간압연으로 내부에 축적된 에너지가 상당부분 해소될 것으로 기대되며, 따라서 Fig. 2에서와 같이 약 80%IACS 이상의 비교적 높은 전기전도도를 나타내었다. 반면, 최종 제조공정이 냉간압연인 공정 2와 3에서는 상대적으로 낮은 전도도가 측정되었다. 순Cu에 가까운 Cu합금에서 냉간 소성가공을 수행하면 전기전도도를 약간 희생하면서 강도를 크게 증가시키는 유용한 방법으로 알려져 있다[2]. 하지만 본 실험의 경우에는 전기전도도의 저하정도가 매우 크게 나타났는데, 이것은 순Cu합금과는 달리 미세한 석출상이 다수 존재하기 때문으로 생각되며 유사한 경향(급격한 전기전도도 저하)이 Cu-Ag-Zr합금에서도 보고되었다[5]. 또한 본 연구에서는 냉간 소성가공량이 90%로 상당히 높아 전위밀도가 현저히 증가하였고, 결과적으로 전자들의 산란을 큰 폭으로 야기함으로써 전기전도도가 감소하였으리라 생각한다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 전기전도도에 미치는 미량합금원소의 영향은 미미하였고, 공정 2와 3의 차이도 뚜렷하게 나타나지 않았다.

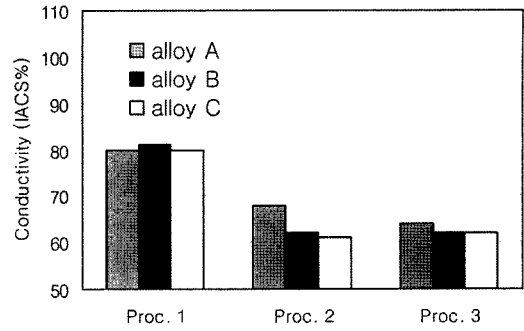


Fig. 2. Electrical conductivity of the alloys prepared by different manufacturing process

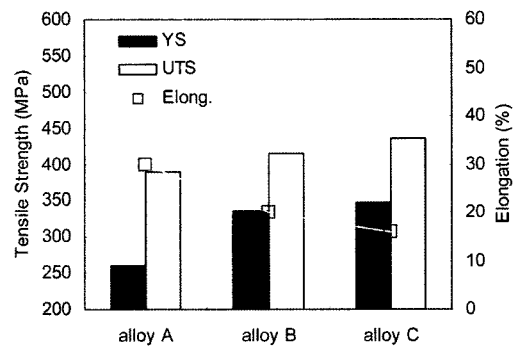


Fig. 3. Tensile properties of the alloys prepared by the process 1

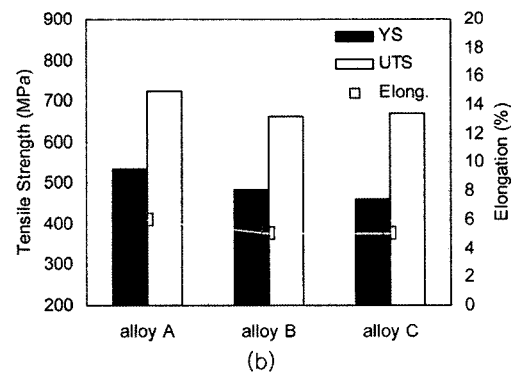
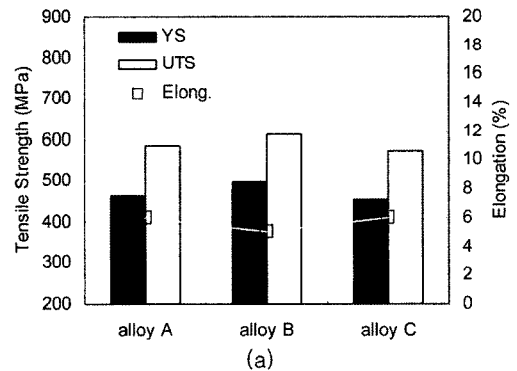


Fig. 4. Tensile properties of the alloys prepared by different manufacturing process: (a) process 2, (b) process 3

본 실험에서 모든 합금들은 P함량을 약 0.1%(wt.), Mg 및 기타 첨가합금원소의 합을 약 0.2%로 동일하게 하여 특성을 조사하였고, 전술한 바와 같이 전기전도도에 있어서는 거의 유사한 값을 나타내었다. 하지만 Fig. 3에서 aging시편의 인장시험 결과를 보면, 합금 A에 비하여 Co 및 Co, Fe가 함께 첨가된 합금 B와 C에서 인장강도가 월등하게 높은 것을 알 수 있다. 이에 대한 주원인은 연화현상으로 판단되며, 냉간압연 판재의 경우(공정 2 & 3)에는 합금조성별 인장성질에서 뚜렷한 경향을 찾기가 어려웠다(Fig. 4). Fig. 3과 4를 비교하면 조성에 상관없이 냉간압연을 통해 인장강도가 크게 향상되는 것을 공통적으로 확인할 수 있었으며, 특히 극저온에서 냉간압연을 수행한

공정 3에서 가장 우수한 강도를 얻을 수 있었다. Zhao et al. [5]에서는 액체질소를 이용한 극저온 가공을 통해 나노쌍정(Nano-twin)이 형성된 Cu를 제조하였고 전위의 이동을 효과적으로 방해함으로써 높은 인장강도를 얻을 수 있었다. Cu의 경우처럼 전위의 이동이 용이한 금속에서는 소성가공시 증가한 전위밀도가 동적회복으로 인해 쉽게 감소할 수 있으므로 극저온 소성가공을 수행하면 동적회복과 재결정이 효과적으로 억제되어 현저한 가공경화가 일어난다[6-7]. 본 연구에서도 공정 3으로 제조한 판재시편들의 강도가 공정 2에 비하여 약 100MPa이나 높게 측정되었으며, 따라서 합금원소가 미량 첨가된 Cu합금의 경우에도 극저온 소성가공이 매우 효과적임을 확인하였다.

3.2. 미세조직과 기계적 특성과의 관계

Fig. 5에서는 공정 1을 통해 제조한 시편의 전형적인 TEM 미세조직을 나타내고 있으며, 합금 A는 완전히 재결정된 모습을 보였고 합금 B도 극히 일부분을 제외하고는 전부 재결정된 것을 관찰할 수 있었다. 반면, 합금 C에서는 TEM사진에서 나타내듯이 냉간가공 조직이 상당부분 남아있는 것을 알 수 있다. 합금 C가 Fig. 3에서 보여준 바와 같이 가장 높은 강도를 가지는 이유가 부분적으로는 이와 같은 재결정의 지연, 즉 연화현상의 억제 때문인 것으로 보인다. 공정 2와 3 제조시편의 경우 합금조성별로 뚜렷한 차이를 발견할 수 없었으며, Fig. 6과



(a)

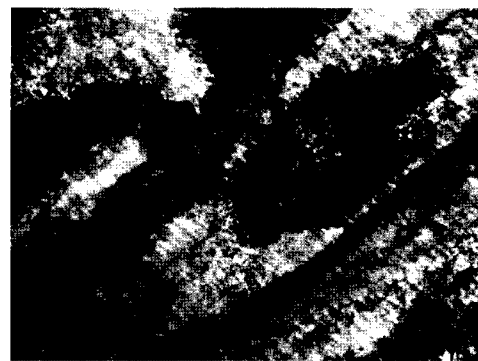


(b)

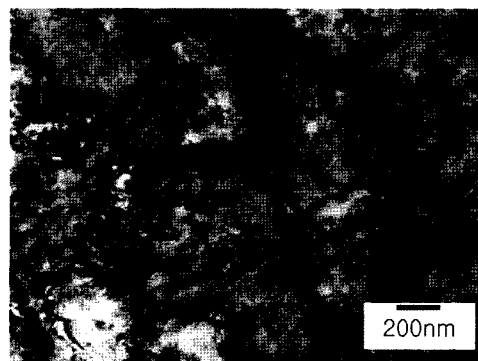


(c)

Fig. 5. TEM micrographs of the alloys prepared by process 1 : (a) alloy A, (b) alloy B, (c) alloy C



(a)



(b)

Fig. 6. TEM micrographs of alloy A prepared by process 2 (a) and process 3 (b)

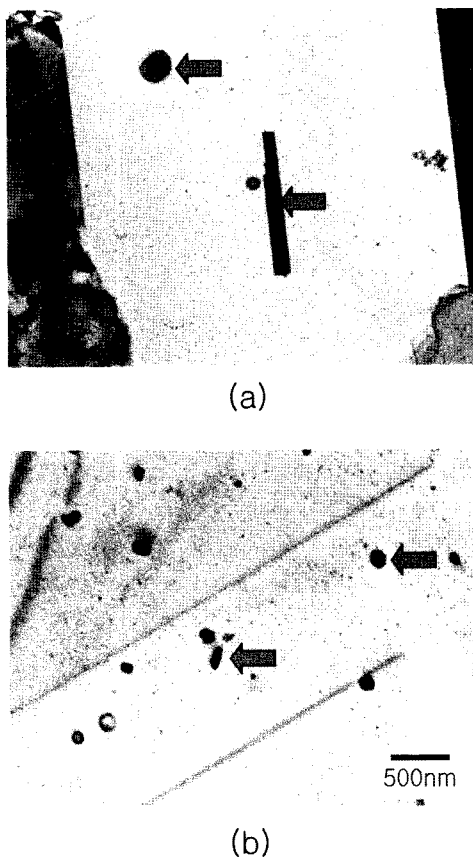


Fig. 7. TEM micrographs of Mg-P precipitates found in alloy B (a) and C (b)

같이 고밀도의 전위들이 불균일하게 분포하는 것으로 조사되었다. 전위 셀들의 크기는 시편의 부위에 따라 차이가 있었으나 공정 3시편에서 2시편보다 상대적으로 더 미세한 경향을 나타내었는데, 이로 인하여 현저한 강도차이가 발생한 것으로 생각된다(Fig. 4).

Fig. 7에서와 같이 합금 A, B, C 모두에서 여러 형태의 미

세한 Mg-P석출상들이 발견되었으며, 이러한 석출상들은 Mg₃P₂로 추정된다[8]. Co가 추가로 첨가된 합금 B에서는 Mg-P석출상과 함께 Fig. 8에서와 같은 Co-Mg-P석출상이 발견되었으며, Co와 Fe가 함께 첨가된 합금 C에서는 Co-Mg-Fe-P석출상이 또한 관찰되었다(Fig. 9). Co₂P, Fe₂P형태의 석출상에 Mg이 일부 포함된 형태인 것으로 추정되며, Mg-P 석출상과 형태상 구분이 어려우나 크기는 상대적으로 작은 경우가 많았다. 한편, Cu합금의 연화현상을 조사하기 위하여 인장강도가 가장 우수하게 조사된 Process 3 제조시편들을 주어진 온도에서 1시간 가열한 후 미소경도를 측정하는 실험을 수행하였으며, Fig. 10에서 보여 주듯이 합금 C에서 연화현상이 뚜렷하게 지연되는 것으로 나타났다. 합금조성의 차이가 매우 작음에도 불구하고 그 효과가 매우 큰 것을 알 수 있으며, 이것은 Co와 Fe첨가로 인해 형성된 Co-Mg-Fe-P석출상과 밀접한 관계를 갖는 것으로 생각되나 확인을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

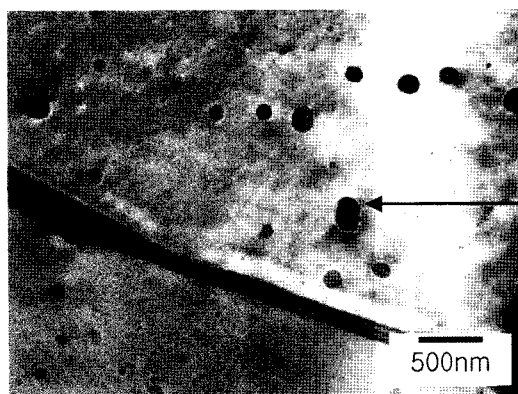
4. 결 론

고강도 고전도성을 동시에 만족하는 Cu합금개발의 일환으로서 Cu-Mg-P합금에 미량의 Co, Co & Fe를 첨가하여 미세조직, 전기전도성 및 기계적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미량합금원소의 첨가에 따라 다양한 미세 석출상이 형성되는 것을 관찰하였으며, 전기전도도와 압연상태에서의 상온 인장성질에는 큰 영향을 미치지 않는 반면, 고온에서의 연화현상과는 밀접한 관계를 갖는 것으로 나타났다.

2) Cu-Mg-P합금은 미량합금원소의 첨가여부와 상관없이 냉간 압연공정을 통해 인장강도를 큰 폭으로 향상시킬 수 있었으나, 이로 인하여 전기전도도가 약 15%IACS가 감소하였다.

3) Cu합금 판재시편의 최종 제조공정에서 액체질소를 사용한 극저온 소성가공을 적용하면 인장강도를 현저하게 향상시킬 수 있었는데, 일반 냉간가공과 비교할 때 유사한 전기전도도를 유지하면서도 강도를 약 100MPa이상 상회하는 것으로 조사되었다.



Elem.	At.%
P	8.64
Mg	1.91
Co	14.51
Cu	balance

Fig. 8. TEM micrograph of Co-Mg-P precipitates found in alloy B

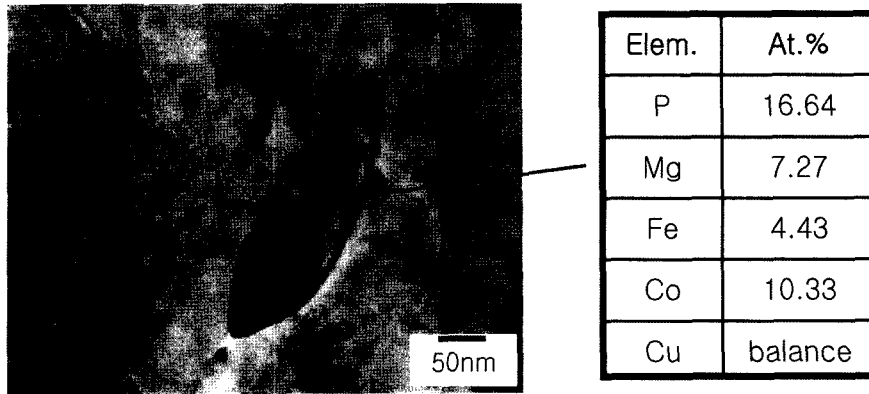


Fig. 9. TEM micrograph of Co-Mg-Fe-P precipitates found in alloy C

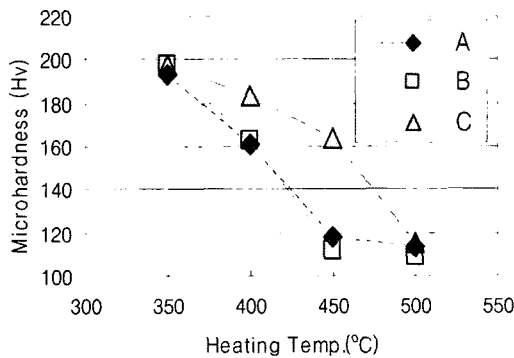


Fig. 10. Softening behavior of the alloys prepared by the process 3

감사의 글

본 연구는 소재원천기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

[1] J.M. Kim, J.S. Park and K.T. Kim : J. of Korean Soc. Heat Treatment, "Influence of P and Mg additions on the mechanical

properties and electrical conductivity of Cu-Sn based alloys", 20 (2007) 318-322.
 [2] D.P. Lu, J. Wang, W.J. Zeng, Y. Liu, L. Lu and B.D. Sun : Mater. Sci. & Eng. A, "Study on high-strength and high-conductivity Cu-Fe-P alloys", 421 (2006) 254-259.
 [3] J.H. Choi and D.N. Lee : Mater. Sci. & Eng. A, "Aging characteristics and precipitate analysis of Cu-Ni-Mn-P alloy", 458 (2006) 295-302.
 [4] D.A. Hay and P.T. Gregg : Wire Journal, "A new high-conductivity, high-strength copper for the wire industry", (1979) 132-134.
 [5] A. Gaganov, J. Freudenberger, E. Botcharova and L. Schultz : "Effect of Zr additions on the microstructure, and the mechanical and electrical properties of Cu-7wt.%Ag alloys, Mater. Sci. & Eng. A 437 (2006) 313-322.
 [6] W.S. Zhao, N.R. Tao, J.Y. Guo, Q.H. Lu and K. Lu : "High density nano-scale twins in Cu induced by dynamic plastic deformation", Scripta Materialia 53 (2005) 745-749.
 [7] Y.M. Wang and E. Ma : "Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal", Acta Materialia 52 (2004) 1699-1709.
 [8] J. Crane and S. Shapiro : US Patent, "High conductivity high temperature copper alloy", 4,202,688 (1980).