

논문

시효 열처리에 따른 Cu-Be 합금의 전기·기계적 특성 고찰

류민[†] · 이병수* · 정봉용** · 김명호***

용진캐스텍(주), *토호쿠대학 재료시스템공학, **한국세라믹기술원, ***인하대학교 신소재공학부

The Influence of Aging Treatment on the Mechanical and Electrical Properties of Cu-Be Alloy

Min Ryou[†], Byoung-Soo Lee*, Bong-Yong Jeong**, and Myung-Ho Kim***

Yongjin Castech, 603BL-9L Banwol Industrial Complex, Gyunggi-do 425-839, Korea

*Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

**Future Convergence Ceramic Division, KICET, Seoul 153-801, Korea

***School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

Abstract

The influence of aging treatment on the microstructure, mechanical and electrical properties of Cu-Be alloy for connector material applications was investigated. The properties of mechanical strength and electrical conductivity were found to increase with increasing aging temperature. By the way, SEM/EDS and TEM analysis exhibited that beryllides precipitation (CoBe and NiBe) with a size of 50 nm were distributed in grains. It was, therefore concluded that these beryllide precipitates improved the mechanical strength and also it was favor in increasing of electrical conductivity.

Key words: Cu-Be alloy, Connector, Beryllide, Aging, Precipitates.

(Received October 24, 2011 ; Accepted December 21, 2011)

1. 서 론

최근 전자산업의 급속한 발전에 따라 전자 기기를 구성하는 부품은 점차 소형화 및 정밀화 되어 가는 추세이다. 이에 따라 부품에 사용되는 소재에 대해서도 다양한 특성과 높은 신뢰성이 요구되고 있다. 전자기기의 주요 구성 부품인 커넥터(connector) 소재에 요구되는 주요 특성으로 강도, 전기 전도도, 스프링성, 굽힘 가공성, 내열성, 도금성 등이 있는데, 전자기기의 경박단소화, 고밀도 실장화 추세에 따른 커넥터 제품의 협피치화, 표면실장화, 고밀도화를 충족시키기 위한 매우 우수한 특성의 소재가 요구되고 있다[1,2]. 이와 같은 특성을 만족시키는 재료로서 동합금을 꼽을 수 있으나, 순수한 구리는 상대적으로 강도가 낮기 때문에 특정한 합금원소를 첨가시켜 물성을 개량한 다양한 종류의 동합금이 커넥터 재료로 사용되고 있다. 일반적으로 합금을 강화시키는 대표적인 방법으로 고용강화, 가공경화, 결정립 미세화, 석출경화, 분산강화 등을 들 수 있다[3-5]. 고용강화는 합금원소가 기지(Matrix) 내에 고용됨에 따라 전기 전도도를 급격히 감소시키지만 석출경화, 분산강화, 가공경화, 결정립 미세화 처리는 그에 비해 전기 전도도 저하를 최소화 시키면서 동시에 합금의 강도를 증가시킨다.

Cu-Be 합금은 전자재료 분야에 적용되고 있는 가장 대표적

인 동합금으로 각종 가공공정 및 열처리 공정을 통해 요구되는 수준으로 재료의 강도를 향상 시켜 사용되고 있다. 특히, 시효 처리를 통해 형성된 석출상은 재료의 강도 및 전기 전도도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[6]. 특히, Nordstrom 등은 Cu-1.9wt.%Be 합금의 변형 시 발생하는 쌍정에 대해 주목하여 10~20 GPa 범위에서 가장 쉽게 생성되는데, 이때 쌍정 경계는 베릴라이드 석출에 영향을 미치지 않음을 보고하였다[7].

한편, 대부분의 석출경화 기구는 결정입계에서 불균질하게 석출물이 생성됨을 기반으로 하며 시효처리 중에 그러한 결정입계 영역은 과시효 되어 취약해지며 결국 파단 시발점 역할을 하게 된다. 따라서 그와 같은 결정입계 석출을 최소화 하는 것과 동시에 기지 조직 내에 석출물이 생성될 수 있게 하여 경화 특성을 최대화시킬 수 있는 연구가 보고 된 바 있다[8].

그러나 Cu-Be 합금 관련 연구는 1wt.% 이상의 베릴륨 함량을 가진 합금을 대상으로 수행된 경우가 대부분이며 그 이하의 첨가량일 때 베릴라이드 석출물의 생성거동이나 전기적 및 기계적 특성을 보여주는 보고는 매우 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 점차 그 활용 분야가 증가하고 있는 1wt.% 이하의 Be이 첨가된 전자 부품소재용 Cu-Be계 합금을 주조하여 이에 대한 시효처리를 통한 관련 물성을 고찰하고자 하였다. 특히, 시효 공정이 Cu-Be 합금의 기계적 특성 및 전기적 특성

[†]E-mail : mr4207@hanmail.net

Table 1. Chemical composition of Cu-Be alloy (unit: wt.%).

	Be	Co + Ni	Fe	Si	Cu
Aimed	< 0.6	< 0.20	-	-	Bal.
Results	0.52	0.05	< 0.02	< 0.02	Bal.

에 미치는 영향에 집중하였으며, 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 시효 처리된 Cu-Be 합금의 석출물 생성 거동 등의 미세조직적 특성을 파악하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 베릴륨동 합금은 Cu-4wt.%Be 모합금과 순동을 용해 및 주조하여 제조하였으며, 이때 용해는 대기 분위기에, 용해량은 총 50 kg이었다. Table 1은 제조한 Cu-Be 합금을 스펙트로미터(ARL 360)를 이용하여 성분 분석한 시험 결과를 나타낸 것이다. Be이 0.52wt.%로서 0.6wt.% 이하로 설계했던 목표 조성에 부합하며, Co + Ni의 경우는 0.05wt.%로 분석되었다. 용해 후 750°C에서 열간 압출을 하였으며 순차적으로 열간압연과 냉간압연을 반복하여 최종 두께가 1 mm인 베릴륨동 판재를 제작하였다. 이러한 Cu-Be 합금의 시효처리는 360~510°C에서 1~360분 동안 실시하였다. 시효 처리된 Cu-Be 합금의 기계적 특성 및 전기적 특성을 알아보기 위해 인장강도(INSTRON 4481)와 경도(AKASHI 148) 그리고 전기 전도도를 측정하였다.

조직관찰을 위해 조연마 후 1 μm에서 미세 연마하여 에칭(2 g K₂Cr₂O₇, 1 g NaF, 3 ml H₂SO₄, 100 ml H₂O) 하여 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 석출상을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조직변화에 따른 기계적 성질

Fig. 1은 대기로부터 용해 및 주조한 Cu-Be 합금을 고온 압출압연 후 다시 상온에서 냉간 압연하여 제조한 1 mm 두께 판재의 부식후의 미세조직 사진과 가공 단계별 조직사진을 나타낸 것이다. 이때 결정립들의 크기에 대하여 살펴보았을 때 평균 결정립 사이즈는 약 117 μm로 관찰되었으며, 단지 중횡비(aspect ratio)의 변화가 주조상태의 1.28정도의 값이 가공완료 상태에서는 9.71 수준으로 변화되었다. 그리고 결정립들이 압연방향과 평행하게 연신되어 분포되어 있는 전형적인 변형조직임을 관찰 할 수 있다. 또한, 그와 같이 연신된 결정립 내에는 쌍정이 압연방향과 수직인 방향으로 생성되어 있음을 알 수 있는데, 이러한 변형쌍정(transformed twins)은 슬립계가 많은 면심입방결정구조(FCC)를 갖는 Cu 합금계에서 흔히 관찰되는 전형적인 미세구조라 할 수 있다. 한편, 냉간 압연된 Cu-Be 합금 판재의 경도는 92 HR_B로 열처리재(55 HR_B) 보다 훨씬 높은 경도값을 나타내었는데, 이는 가공공정 중에 Cu-Be 합금 내에 형성된 변형쌍정과 전위밀도의 증가로 인해 가공경화의 효과가 더욱 증대됨에 따른 것으로 사료된다.

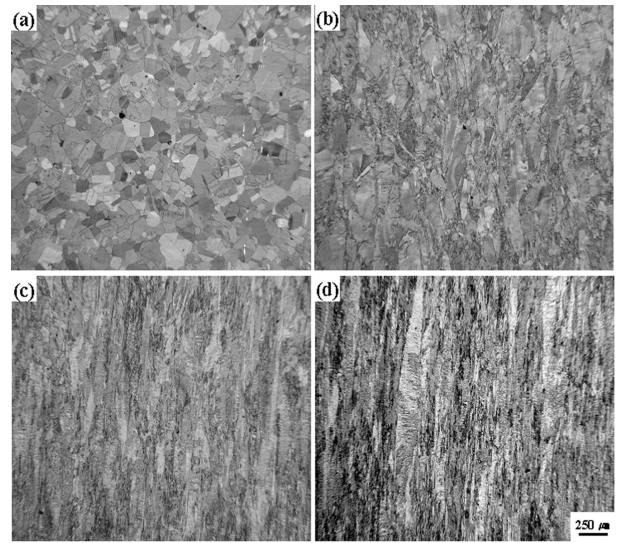


Fig. 1. Microstructures with the fabrication conditions. (a) As Cast (b) Hot Rolling (c) 1st Cold Rolling (d) 2nd Cold Rolling.

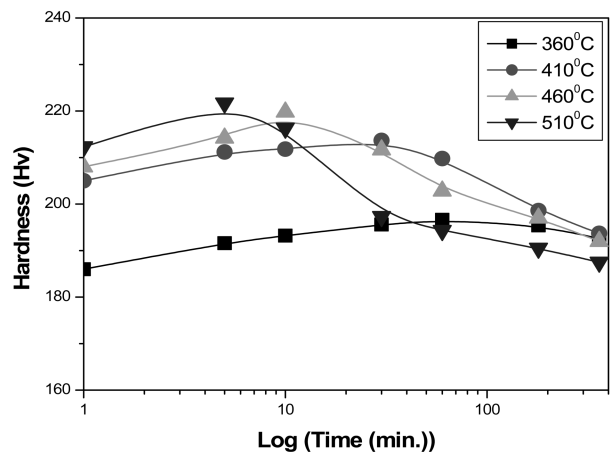


Fig. 2. Hardness response curve of Cu-Be alloy plates during aging treatment.

3.2 강화기구와 시효처리

Cu-Be 합금에서 발생하는 기본적인 강화기구는 석출경화이며, 베릴륨에 의한 효과는 기타의 첨가 원소인 크롬이나 티타늄에 비해 강력하다. 상업용 베릴륨동합금은 베릴륨 함량의 많고 적음에 따라 고베릴륨 합금과 저베릴륨 합금으로 대별할 수 있으며, 전자는 고강도와 보통 수준의 도전성을 가지며 후자는 보통 수준의 강도와 높은 도전성을 나타낸다. 이때, 이러한 두 종류 합금의 주요 강화기구는 상이하다. 즉, 베릴륨 함량이 높은 고강도 합금은 베릴륨의 석출에 기인된 쌍정 발생에 의한 경화 기구를 보이지만, 베릴륨 함량이 상대적으로 낮은 고도전성 합금은 베릴륨과 미량 첨가원소로 이루어진 beryllide가 석출됨으로서 이의 시효경화 처리를 통한 경화 기구를 따른다. 결과적으로 베릴륨 함량이 0.25~0.75%로 낮을 경우에는 베릴륨으로 기인된 상의 석출은 기대하기 어려운 대신, 미량 원소로서 코발트와 니켈이 각각 2.5%, 1.5% 정도 첨가되면 이와 같은 베릴라이드 강화상을 얻을 수 있다. 이때, 형성되는 강화

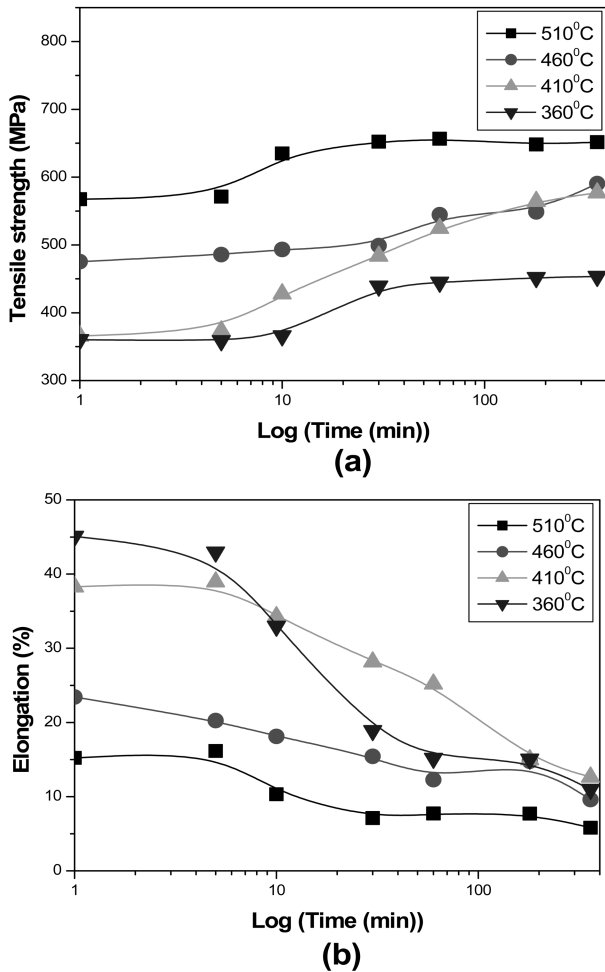


Fig. 3. Change of mechanical properties for Cu-Be alloy plate during aging treatment; (a) tensile strength and (b) elongation.

상은 CoBe나 NiBe이라 알려져 있으며, 이러한 Beryllide에 의한 경화 효과는 소재의 기계적 특성에는 큰 영향을 미치지 않지만 도전을 향상에는 크게 기여한다. 한편, CoBe 나 NiBe는 결정립 미세화에 있어 큰 효과를 보인다고 알려져 있다[9]. 따라서 본 연구에서 제조한 Cu-Be 합금판재를 이용하여 베릴륨동의 시효 특성을 고찰하기 위해 시효처리 온도와 시간에 따른 소재의 경도 및 강도 그리고 전기적 특성을 Fig. 2~4에 나타내었다.

Fig. 2는 시효처리 동안의 Cu-Be 합금 판재의 경도 변화를 나타낸 그래프로서 시효처리 온도가 높아짐에 따라 경도값은 급격히 증가하고 있으며 시효처리 시간이 증가할수록 경도값은 최고 수준까지 증가한 후 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 시효처리 동안에 생성된 석출상이 소재의 물성을 향상시키는 것으로 판단되며, 처리 시간이 증가됨에 따라 이후 과시효로 인해 석출상들이 모재(matrix)와 부정합을 형성함에 따라 다시 감소하여 시효처리 이전 수준까지 경도값을 감소시키는 것으로 사료된다. 이때, 360°C와 510°C에서 시효 처리된 시험편의 경도값은 각각 187 Hv와 212 Hv로 시작하여 각각의 최고값인 192 Hv, 220 Hv를 보이고 있는데, 이는 시효 온도 및 시간에 따른 상대적인 비교치일 뿐 일반적으로 얻을 수 있는 Cu-Be

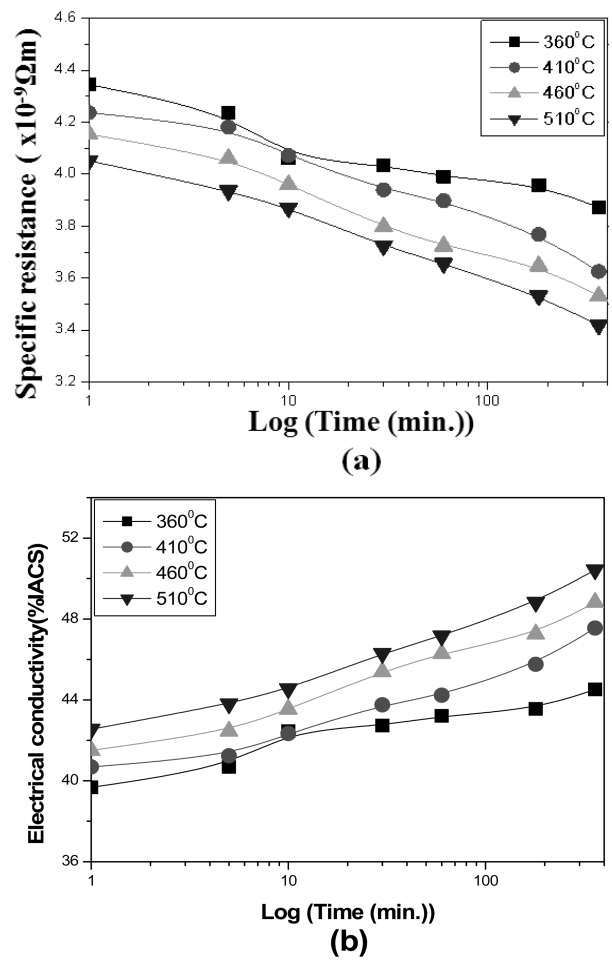


Fig. 4. Change of electrical properties for Cu-Be alloy plate during age treatment; (a) specific resistance and (b) electrical conductivity.

합금의 경도값을 초과하는 높은 경도를 의미하는 것은 아니다.

Fig. 3은 시효처리 동안의 Cu-Be 합금의 인장강도와 연신율을 측정 한 결과를 나타낸 것이다. 재료의 인장강도는 시효처리 시간이 증가함에 따라 증가하고 있으며 1시간 후 인장강도는 더 이상 증가하지 않고 일정한 수준을 유지하였다. 반면, 연신율은 시효처리 시간이 1시간 이내에서 급격하게 감소하고 있음을 알 수 있으며 1시간 경과 이후부터 일정하게 유지되는 경향을 나타내고 있다. 이때, Cu-Be 합금의 인장강도는 450~650 MPa, 연신율은 10~15%로 측정되었는데 이러한 연신율의 급격한 감소와 인장강도의 증가는 시효처리 동안에 생성된 석출상이 재료의 물성에 직접적으로 영향을 미칠 뿐만 아니라 시효처리 초반에 급격하게 발생되는 것이라 판단된다. 본 연구 대상인 Cu-0.52wt.%Be 합금에서 얻어진 이러한 강도값은 시효 온도 및 처리 시간에 따라 상대적으로 증가, 포화, 감소 경향을 나타내고 있지만 시효 처리된 고베릴륨 동합금에서의 일반적인 강도값인 956 MPa에는 미치지 못하는 결과를 보여주고 있는 것이다. 즉, 베릴라이드 석출은 전기전도도에는 유효한 영향을 미치지 않지만 강도 증가 효과는 매우 미미하다고 할 수 있다.

3.3 시효열처리에 따른 전기적 특성

Ag계는 도전률이 가장 높은 소재로 분류되지만 대단히 고가이기 때문에 그 사용에 있어서 제한적이다. 반면, Ag계 소재의 도전률에 버금가는 Cu계는 Ag계에 비해 상대적으로 매우 저가라는 장점이 있다. 따라서 Cu에 각종 원소를 미량 첨가한 동합금이 전기 및 전자용 부품소재분야에 매우 광범위하게 사용되고 있다. 이때, 도전율은 일반적으로 IACS(International Annealed Copper Standards) 단위로 나타내며 아래의 식(1)과 같이 도전율(IACS%)를 100으로 기준 할 때 소재의 상대적인 도전율을 백분율로 나타낼 수 있다[10].

$$IACS \% = \frac{\text{Specificresistanc of IACS at } 20^{\circ}\text{C} (0.01741\mu\Omega)}{\text{Specificresistance of materials}} \times 100(\%) \tag{1}$$

참고적으로 Ag계의 IACS는 Ag가 106%, Ag-Cu 86%, Ag-Cu-Ni 65%의 값을 가지고 있는 것이 일반적이다.

Fig. 4는 시효처리된 냉간압연재의 비저항을 측정된 결과와 이를 식(1)에 대입하여 도전율을 계산한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Cu-Be 합금의 비저항은 시효처리 시간이 경과함에 따라 선형적으로 감소하고 있으며, 시효처리 온도가 높을수록 비저항 또한 점차 감소하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편, Cu-Be 합금의 비저항은 510°C에서 6시간 시효처리한 경우에 가장 높은 값을 나타내었으며 그 값은 $3.4 \times 10^{-9} \text{m}$ 로 측정되었다. 이러한 비저항 측정 결과를 식(1)에 대입하여 산출하였으며 그 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 전

기 전도도 측정결과는 비저항과 마찬가지로 시효처리 시간이 경과함에 따라 선형적으로 증가하였으며 이러한 결과는 Fig. 3에서 살펴보았던 기계적 특성과는 다른 양상을 나타내는 것이다. 이는 석출상의 생성 거동에 따른 영향이라 사료되며 이를 확인하기 위해 시효처리 후 Cu-Be 합금의 미세조직을 관찰하였다.

Fig. 5는 시효처리한 Cu-Be 합금의 미세조직 사진들이며 연마 후 부식시키지 않은 상태에서 관찰한 것이다. 사진의 미세조직에서 나타나는 검은 상은 석출상으로 여겨지며, SEM/EDS를 통해 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서와 같이 검게 보이는 상은 다수의 연구 보고에서와 같이 CoBe 또는 NiBe 상으로 분석되었으며, 이러한 Beryllide 상은 소재의 전도성과 기계적 특성을 향상시키며 결정립의 성장을 억제하는 효과까지 있는 것으로 보고되고 있다[11]. Fig. 5에서 관찰되는 Beryllide 상의 생성 거동은 온도의 영향을 거의 받지

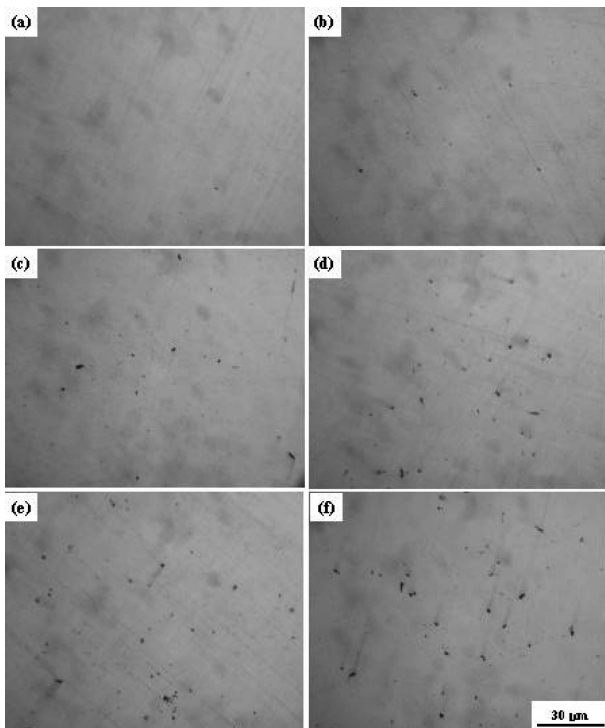


Fig. 5. Microstructures of aged Cu-Be alloy plates; (a) 1 min, (b) 10 min, (c) 30 min, (d) 1 hr, (e) 3 hr, (f) 6 hr at 510°C.

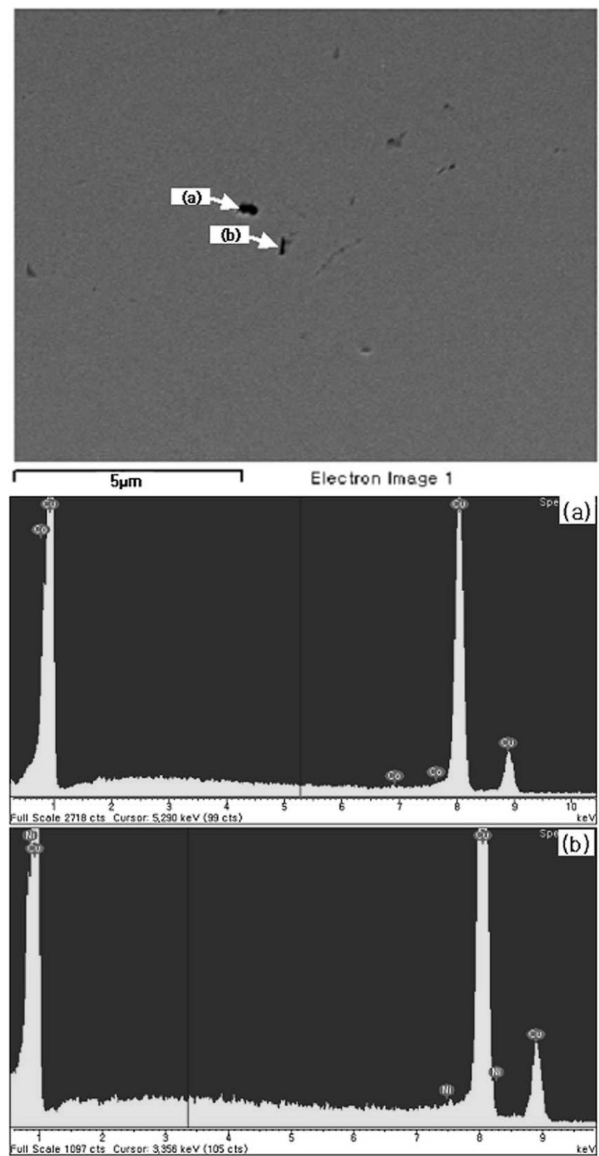


Fig. 6. SEM/EDS analysis of Cu-Be alloy aged at 510°C for 6 hr.

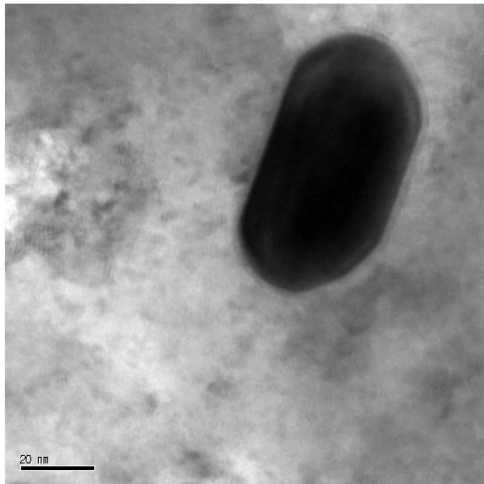
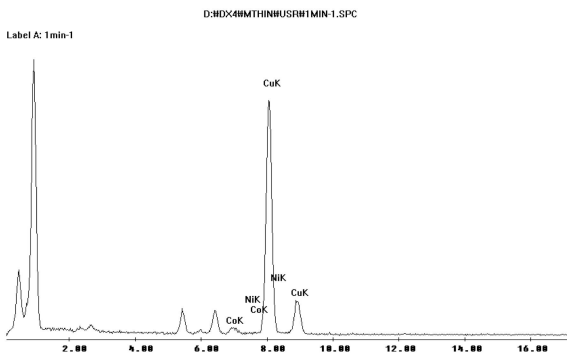


Fig. 7. TEM micrograph and EDS analysis of Beryllide precipitates in Cu-Be alloy.

않는 것으로 판단되며, 단지 시효처리 시간이 증가함에 따라 관찰되는 Beryllide 상의 수는 증가함을 알 수 있었다. 이러한 Beryllide 상에 대한 보다 정확한 분석을 위하여 투과전자현미경을 사용하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 분석결과, 40 nm × 70 nm 크기의 Beryllide가 시효 처리에 의해 생성되어 기지 조직 전반에 걸쳐 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자 부품의 커넥터로 이용되는 Cu-Be 합금을 용해/주조하여 제조하였으며, 다양한 가공공정 및 시효처리에 따른 Cu-Be 합금의 미세조직 및 기계적, 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

시효처리 온도의 증가에 따라 전기전도도와 기계적 특성은 증가하는 경향을 보이지만, Cu-Be 합금의 결정립 크기와 결정립계의 분율은 큰 차이가 나타나지 않았다. 또한, SEM/EDS 분석 결과 Beryllide 석출물이 기지 조직 전반에 걸쳐 미세한 크기로 분포하고 있었으며 이러한 석출상에 대한 TEM 분석결과, 결정립내에 40 nm × 70 nm 크기로 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 석출상의 존재로 인해 기계적 성질과 전기전도도가 개선될 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] C. J. Kim and H. W. Kim : Machines and Materials (KIMM), "R&D trend of Cu-Be alloy", 5 (1993) 67-86
- [2] Woon-jae Jung, Shin-Ho Kyoung, Ki-Tae Kim, Jong-In Kim : Journal of the Korea Foundrymen's society, "Effects of Heat-Treatment Conditions on the Properties of Cu-Be-Co Alloy", 14 (1994) 233-239
- [3] R. J. Rioja and D. E. Laughlin : Acta Metall., "The sequence of precipitation in Cu-2wt.%Be alloys" 28 (1980) 1301-1313
- [4] J. Garcia-Rocha, R.J. Rioja and D.E. Laughlin : Metallurgical Transactions A, "The gamma phase", 15A (1984) 939-941
- [5] Y. V. Osinskaya, S. S Petrov, A. V. Pokoev and V.V. Runov : Physics of the Solid State, "Small-angle neutron scattering study of the magnetoplastic effect in the beryllium bronze aged in magnetic fields", 52 (2010) 523-526
- [6] Binary alloy phase diagrams, ASM, 1 (1986) 450
- [7] T. V. Nordstrom, R. W. Rohde and D. J. Mottern : Metallurgical Transactions A, "Explosive strengthening of a Cu-Be alloy", 6A (1975) 1561
- [8] A. A. Ezra : Garden City Press, Ltd., Letchworth, Hertfordshire, Great Britain, "Principles and Pracice of Explosive Metal Working", (1973) 234
- [9] W. F. Smith : "Structure and properties of engineering alloys", Mcgrow-Hill, 256
- [10] Encyclopedia of materials science and engineering, pergman press, 848
- [11] Keith G Wikle : "Beryllium copper an overview of heat techniques, Heat treating", ASM, July (1983) 30