



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

Cu-Ni-Co-Si-Cr 계 합금의 전기전도도 및  
기계적 특성에 미치는 시효 열처리의 영향

Effect of aging heat treatment conditions on  
electrical conductivity and mechanical properties  
of a Cu-Ni-Co-Si-Cr alloy

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

주장호

# Cu-Ni-Co-Si-Cr 계 합금의 전기전도도 및 기계적 특성에 미치는 시효 열처리의 영향

지도교수 이정구

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함




2022년 02월

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

주 장 호

주장호의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 권용재   
심사위원 신상용   
심사위원 이정구 

울산대학교 대학원

2022년 02월

# 국문 요약

본 연구는 전기전자 및 자동차용 커넥터에 적용을 위하여 전기전도도 및 기계적 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 석출경화형 동합금을 개발하는 것이 목적이다. 커넥터에 가장 많이 사용되는 국내 동합금은 석출경화형 합금으로 C64750 (Cu-1.8Ni-0.3Si-0.3Sn)이 대표적이다. 이 소재는 인장강도 650MPa, 전기전도도 48%IACS 수준으로 전기자동차, 자율주행차에서 요구하는 부품의 소형화 및 고집적화에 대응하기에는 강도 및 전기전도도가 낮은 문제점이 있다. Ni 과 Si 의 함량을 높여 강도를 증대할 경우 전기전도도 감소를 피할 수 없으며, 정출물에 의한 열간크랙 유발 및 석출물 조대화에 의한 굽힘가공성이 열화의 원인이 된다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 Ni 의 일부를 Co 로 치환하는 연구가 활발하게 진행하고 있다. 대표적인 동합금으로 C70350(Cu-1.5Ni-1.1Co-0.6Si)가 있으며 인장강도 830MPa, 전기전도도 48%IACS 의 특성을 갖는다. 그러나 다핀화로 인해 고집적화된 부품의 효과적인 발열 제어를 위해서는 50%IACS 이상의 전기전도도가 필요하다. 또한 C70350 합금은 전량 수입에 의존하고 있어 국내 대체할 수 있는 합금의 개발이 시급하다. 본 논문에서는 산업에서 요구하는 전기전도도 및 기계적 특성을 만족하는 동합금을 개발하기 위하여 Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr 합금으로 시효 열처리조건에 따른 전기전도도 및 기계적 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 구체적으로 용체화 처리 방법 및 용체화 이후 제조된 과포화고용체를 시효 처리하는 방법을 연구하였다. 전통적인 시효 처리 방법인 단일 시효와 2 단 시효 및 열적-기계적 2 단 시효 공정을 적용하여 각 제조공정별 경도, 전기전도도 및 굽힘가공성을 비교 및 고찰하였다. 용체화 처리는 750~950°C의 온도에서 10~60 초간 진행하여 비교한 결과 950°C x 40 초에서 최적의 조건을 확인하였다. Ni, Co, Si, Cr

성분으로 이루어진 이차상 입자는 온도가 증가함에 따라 Cu 기지 내에 보다 양호하게 고용되었다. 그러나 온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 쉽게 조대화 되었다. 이렇게 성장된 결정립은 시효 후에도 변하지 않았으며, 굽힘가공시 결정립을 따라 표면 주름의 피치(pitch)가 깊게 생기는 원인으로 작용했다. 과포화고용체를 시효 처리 했을 때 단일 시효보다 2 단 시효에서 경도 및 전기전도도의 증가가 두드러지게 나타났다. 열역학 시뮬레이션으로 (Co, Ni)<sub>2</sub>Si 석출물의 성분변화를 확인한 결과 Co 와 Ni 의 석출 우선 순위가 시효 온도에 따라 다른 것으로 나타났다. 그렇기 때문에 두가지 온도를 사용하는 2 단 시효가 더욱 효과적으로 석출된 것으로 보인다. 열적-기계적 2 단 시효 처리한 경우 2 단 시효보다 적은 시간에서 우수한 경도 및 전기전도도를 확보할 수 있었다. 최종적으로 열적-기계적 2 단 시효를 통해 450°C x 1hr – Rolling(Red. 30%) – 380°C x 2hr 조건에서 인장강도 845MPa, 경도 256HV, 전기전도도 51%IACS 를 얻었다. 열적-기계적 2 단 시효는 1 차 시효 후 중간 압연을 통해 핵생성 사이트를 추가로 생성하여 2 차 시효처리 중에 1 차 시효처리에서 생성된 석출물을 성장시키는 것보다 추가적인 미세 석출물을 만들 수 있는 구동력으로 작용하여 효과적으로 석출물의 밀도를 증가시켰기 때문이다. 반면, 굽힘가공성의 경우 2 단 시효가 우수한 결과로 나타났다. 이것은 추가적인 냉간 가공이 소재의 연성 감소와 함께 굽힘가공성을 유리하게 만드는 (200) peak 의 Cube Texture 를 감소시켰기 때문이다. 소재의 집합 조직을 제어하는 기술을 추가 개발하여 굽힘가공성을 개선하게 되면, Cu-Ni-Si 합금 및 Cu-Ni-Co-Si 합금을 충분히 대체하여 전기 전자 및 자동차용으로 사용 가능할 것으로 예상된다.

# 목 차

<b>1. 서론</b> .....	<b>1</b>
1.1. 연구배경 .....	1
1.2. 연구목적 .....	4
<b>2. 이론적 배경</b> .....	<b>5</b>
2.1. 동 및 동합금의 개발 방향.....	5
2.1.1. 자동차 커넥터용 동합금.....	5
2.1.2. 스마트폰용 동합금 .....	8
2.2. 금속의 강화기구.....	10
2.2.1. 고용 강화.....	10
2.2.2. 가공 경화.....	12
2.2.3. 결정립 미세화.....	12
2.2.4. 석출 경화 및 분산 강화.....	14
2.3. 석출 경화형 동합금 .....	16
2.3.1. Cu-Be 합금.....	17
2.3.2. Cu-Ni-Si 합금 및 Cu-Ni-Co-Si 합금 .....	19
<b>3. 실험 방법</b> .....	<b>22</b>
3.1. 시험편 준비.....	22
3.1.1. 합금 조성.....	22

3.1.2.	시험편 제조.....	25
3.1.3.	석출 처리 방법.....	25
<b>3.2.</b>	<b>시험 방법 .....</b>	<b>28</b>
3.2.1.	경도 시험.....	28
3.2.2.	전기전도도 측정.....	28
3.2.3.	미세조직 관찰.....	29
3.2.4.	굽힘가공성 측정.....	29
<b>4.</b>	<b>실험 결과.....</b>	<b>31</b>
4.1.	용체화 처리에 따른 변화.....	31
4.2.	시효 처리에 의한 변화.....	36
4.2.1.	단일 시효(Single aging)와 2 단 시효(Double aging).....	36
4.2.2.	열적-기계적 2 단 시효(Thermomechanical Double aging).....	38
4.2.3.	미세 조직 및 굽힘가공성 비교.....	41
<b>5.</b>	<b>고찰.....</b>	<b>43</b>
5.1.	용체화 처리에 따른 변화.....	43
5.2.	시효 처리에 의한 변화.....	44
<b>6.</b>	<b>결론.....</b>	<b>47</b>



## List of figures

- Figure 1. 025 단자의 치수 및 가공 형상
- Figure 2. 동합금이 적용되는 자동차 부품
- Figure 3. 커넥터의 구성
- Figure 4. 스마트폰 발매 년도(모델)별 제품 두께 및 부품 개수의 변화
- Figure 5. 스마트폰 부품의 구성
- Figure 6. 치환형 고용체의 용질원자 크기가 작을 때의 응력장 및 격자왜곡
- Figure 7. 치환형 고용체의 용질원자 크기가 더 클 때의 응력장 및 격자왜곡
- Figure 8. Interference of the grain boundary to the movement of dislocation
- Figure 9. 동합금의 석출 강화 기구
- Figure 9. Orowan – Ashby 이론
- Figure 11. 동합금의 개발 방향
- Figure 12. Cu-Be 상태도
- Figure 13. Cu-2%Be 합금의 석출 과정 (a) GP 정대, 198°C x 1hr 시효 (b)  $\gamma'$  중간상, 350°C x 4hr 시효 (c)  $\gamma$ , 400°C x 16hr 시효
- Figure 14. Cu-Ni-Si 상태도
- Figure 15. 동의 전기저항에 미치는 미량고용원소의 영향
- Figure 16. 열역학 시뮬레이션, 온도-Cr(wt.%) 평형상태도
- Figure 17. 온도에 따른 (Ni, Co)<sub>2</sub>Si 석출물의 성분 변화
- Figure 18. Single Aging process (SA)
- Figure 19. Double Aging process (DA)
- Figure 20. Thermomechanical Double Aging process(TMDA)

Figure 21. Vickers 경도기(Tukon 2500)

Figure 22. Sigma Tester®2.069

Figure 23. 굽힘가공성 시험 방법

Figure 24. R 값에 따른 굽힘 가공

Figure 25. 용체화 온도에 따른 경도 및 전기전도도 변화

Figure 26. 용체화 온도에 따른 미세조직(FE-SEM)

Figure 27. 용체화 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 굽힘가공성 평가  
(Bad way, 180°, R/t=0)

Figure 28. 950°C에서 용체화 시간(s)에 따른 경도 및 전기전도도 변화

Figure 29. 950°C에서 용체화 시간(s)에 따른 미세조직의 변화

Figure 30. 950°C 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 굽힘가공성 평가(Bad way, 180°, R/t=0)

Figure 31. SA 및 DA 시효 처리 후의 경도 변화

Figure 32. SA 및 DA 시효 처리 후의 전기전도도 변화

Figure 33. TMDA 공정에서 용체화 처리 후 및 1차 석출 후의 X선 회절 분석 결과

Figure 34. TMDA 공정에서 2차 시효 처리 후 압하율에 따른 XRD 분석 결과

Figure 35. TMDA와 DA 시효 처리 후의 경도 변화

Figure 36. TMDA와 DA 시효 처리 후의 전기전도도 변화

Figure 37. TMDA와 DA 시효 처리 후의 미세 조직(FE-SEM)

Figure 38. TMDA와 DA 시효 처리 후의 굽힘가공성

Figure 39. TMDA와 DA 시효 처리 후의 XRD 분석 결과

## List of tables

Table 1. 자동차 커넥터용 Wire to Wire male terminal의 품명 및 규격

Table 2. 상용화된 Cu-Ni-Si 합금

Table 3. 시험편의 화학 조성

Table 4. 용체화 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 경도 및 전기전도도

Table 5. 950°C 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 경도 및 전기전도도

Table 6. TMDA 와 DA 의 물성 비교, TMDA - 450°C x 1hr – Rolling(0.2 mm) – 380 x 2hr,  
DA - Rolling(0.2 mm) – 450°C x 1hr – 380 x 12hr

# 1. 서론

## 1.1. 연구배경

최근 전기전자 기기나 자동차 커넥터에 사용되는 부품의 소형화 및 정밀화에 따라 현재 사용하고 있는 구리 합금은 고강도와 더불어 높은 전도성까지 요구되고 있다. 이들 전기 전자 기기에는 시스템의 구동 및 기능 작동을 위한, 전선이나 유닛을 서로 연결하는 매체로서 커넥터가 사용된다. 예를 들어 자동차의 경우 산업의 발달에 따라 기능의 다양화에 의해 요구되는 회로 구성이 복잡해지고 그에 따른 커넥터의 적용은 사용 목적과 기능에 따라 여러 종류로 구분된다. 최근 자동차 발전 방향을 보면 여러 스마트 전자기기를 상호 연결하여 신호와 정보를 전달하여야 하기 때문에 정보를 취급하는 전장 부품의 수가 더욱 증가하고 있다. 이에 따라 커넥터는 소형화 및 고집적화를 구현해야 하며 또한 경량화가 요구된다. 따라서 커넥터를 구성하는 동합금의 특성 또한 고강도 및 고전도도 특성을 나타내며 동시에 자동차가 가지는 진동, 열, 충격 등 가혹한 환경에 잘 견디는 고기능성 동합금이 요구된다. 스마트폰 시장의 경우 또한 전자, 전기 부품의 수가 증가하고 부품 자체도 고집적화가 진행되고 있다. 한정된 제품 내부에 전기 신호를 전달하는 부품 수의 증가로 인하여 발열이 이슈화 되고 있다. 따라서 발열 제어를 통하여 성능 저하 및 고장 발생을 낮추고 제품의 신뢰성을 확보할 필요가 있다. 자동차 및 스마트폰 산업에서 제품의 품질 확보를 위하여 강도와 전기전도도의 균형이 양호한 석출 경화형 합금이 주로 사용되고 있다. 석출 경화형 동합금은 고온에서 용체화 열처리를 통하여 과포화 고용체를 형성하고 일정온도에서 시효처리를 진행하여 미세한 석출물을 균일하게 분산하여 강도와 전기전도도 및

내열성을 확보한다. 또한 커넥터 부품의 가공을 가공하기 위해서는 양호한 굽힘가공성이 필요하다. Fig. 1 과 같은 자동차용 커넥터의 경우 가공 시 3 번의 굽힘 가공이 필요하다. 굽힘 가공성이 부족할 경우 가공 과정에서 균열이 발생하여 커넥터 신호의 단락을 유발하며 커넥터 조립시 파손이 발생하게 된다. 따라서 자동차 및 전기 전자 부품의 소형화, 고집적화 등을 만족하기 위해서는 강도, 전기전도도, 내열성, 굽힘가공성등의 여러 특성을 동시에 구현해야만 하기 하다. 산업에서 요구하는 여러 특성을 더욱 개선하기 위하여 석출 경화형 합금의 특성 향상을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

대표적인 고강도 고전도도 석출 경화형 합금으로 Cu-Be 합금, Cu-Ni-Si 합금, Cu-Ni-Co-Si 합금이 있다. Cu-Be 합금은 주조 및 가공시 발생하는 베릴륨 분진으로 인한 독성으로 사용이 제한되는 문제가 있다. 그렇기 때문에 최근에는 Cu-Ti 합금, Cu-Ni-Si 합금 및 Cu-Ni-Co-Si 합금으로 주로 연구가 진행되고 있다. 이 중에 Cu-Ni-Co-Si 합금은 Cu-Ni-Si 합금에 비교했을 때 유사 강도에서 전기전도도 및 굽힘가공성을 동시에 확보 가능하여 보다 양호한 소재를 제조할 수 있다. 이러한 특성의 향상은 사방정계 (orthorhombic)의  $Ni_2Si$  석출물과 동일한 결정구조를 가지는 미세한  $(Ni,Co)_2Si$  석출물의 형성에 기인한 것으로 알려져 있다. 또한 Co 첨가에 의하여 전위 밀도만이 아니라 석출물의 간격을 감소시켜 경도 강화에 보다 효과적임이 밝혀졌다. 또한 Cu-Ni-Co-Si 합금에 Cr 첨가는 추가적인 강도를 상승시키는 것으로 알려졌다. 최근 연구된 Cu-1.5Ni-1.1Co-0.6Si 합금에서 0.1Cr 첨가에 의하여 인장강도 860MPa, 전기전도도 45%IACS 를 확보한 결과를 얻었으며 이러한 결과는 Cr 이 함유되지 않았을 때보다 30~40MPa 이상의 인장 강도의 증가 및 전기전도도는 2~3%IACS 로 소폭 감소하는 결과이다. 본 연구에서는 이러한 연구결과를 기초로 하여 동일 강도에서 전기전도도 증가 및

굽힘가공성 확보하기 위하여 Cu-Ni-Co-Si-Cr 합금을 선정하여 시효 처리 방법에 따른 물리적, 기계적 특성 및 굽힘가공성의 변화에 대하여 연구하였다.

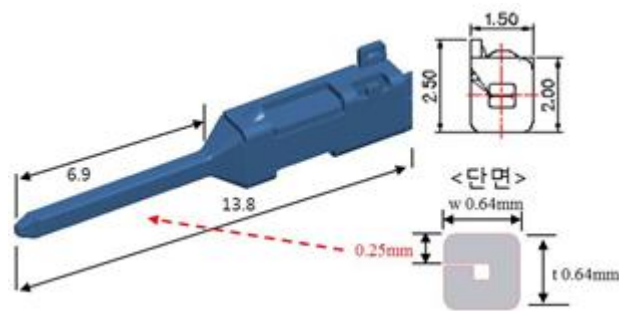


Figure 1. 025 단자의 치수 및 가공 형상

## 1.2. 연구목적

본 연구에서는 Cu-Ni-Co-Si-Cr 합금의 열적-기계적 2 단 석출을 통해 강도와 전기전도도 및 굽힘가공성이 우수한 동합금 판재의 제조를 목적으로 하고 있다.

구체적으로는 소재의 특성의 확보를 위하여 용체화 처리 방법 및 용체화 처리 후 제조된 과포화 고용체를 시효 처리하는 공정을 연구하였다. 전통적인 시효 처리 방법인 단일 시효(Single aging) 과 2 단시효처리 (Double aging) 및 열적-기계적 2 단 석출 (Thermomechanical double aging)공정을 적용하여 각 제조 공정별 경도 및 전기전도도 및 굽힘가공성을 실험적으로 측정 및 비교 분석하여 최종적으로 인장강도 800MPa 이상, 전기전도도 50%IACS, 굽힘가공성 (Badway, 180°, R/t) 0.5 이하인 소재를 개발하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 동 및 동합금의 개발 방향

#### 2.1.1. 자동차 커넥터용 동합금

최근 자동차 시장의 개발 방향은 친환경차, 자율주행차, 커넥티드차등으로 미래형 자동차로의 전환이 가속화되고 있다. 이러한 미래형 자동차는 여러 스마트 전자기기가 서로 연결되어 신호와 정보를 전달해야하기 때문에 자동차 전장 부품의 수가 증가되어야만 한다. 이에 따라 커넥터 부품은 경량화, 소형화, 고집적화를 구현할 필요가 있다. 자동차 커넥터는 전선과 전선(Wire to Wire) 또는 전선과 전장품(Wire to Board)을 결합하여 전기회로를 구성하기 때문에 커넥터와 커넥터 부품간의 접촉이 필요하며 유지하는 강도가 필요하다. 이에 따라 커넥터를 구성하는 동합금의 특성 또한 고강도와 고전기전도도의 특성을 구현해야 하며 동시에 자동차가 운행할 때 나타나는 진동, 열, 충격 등의 가혹한 환경에 견디는 특성도 요구되고 있다.

커넥터의 일반적인 구성은 전도체 부위인 터미널과 터미널을 감싸고 있는 절연부인 하우징, 그리고 터미널과 연결되어 전류를 통전시키는 전선으로 구성되어 있으며, Figure 3 와 같다. 커넥터의 제품명의 분류는 표와 같이 분류하고 있으며, 이들의 명칭은 제품 사이즈(인치)에 따라 025, 050, 070, 090, 250 커넥터 series 로 각각 불려진다. 커넥터가 소형화 될수록 인치 수가 작아지며 020 series 까지 발전되고 있으며 부품의 소형화가 진행됨에 따라 더 작은 사이즈의 커넥터도 개발이 진행될 것으로 판단된다. 이에 따라 향후 100pin 이상의 고밀도 커넥터를 구현할 필요가 있어 소재의 고강도가 필수적으로 요구되고 있다. 최근 4 차 산업혁명과 더불어 발달하는 자동차 산업의 변화는 자동차



전장 부품의 요구 사양도 변화시키고 있다. 내연기관 대체를 위한 전기차의 경우 고전압, 고전류를 구축하고 있기 때문에 에너지 손실 없이 안전하게 전류 및 신호를 전달 할 수 있는 커넥터 개발이 필요하게 되었다. 기존 내연기관에서는 주로 강도와 전기전도도가 균형적인 Corson 합금으로 커넥터가 만들어 졌다. Corson 합금의 대표적인 C64750 합금은 국내에서 개발한 합금으로 인장강도(650 MPa)와 전기전도도(45% IACS)의 균형이 우수하고 가공성이 뛰어나 자동차 단자 분야에 가장 많이 쓰이고 있으나, 고전압, 고전류 충전 시스템에서 가장 중요한 전기전도도 특성이 부족하기 때문에 적용되기 힘들다. 또한 에너지 전달만을 위해서는 전기전도도가 100% IACS 로 매우 높은 순동을 사용하는 것이 효율적이지만 강도가 매우 낮은 순동의 경우 자동차 작동환경에서 소재의 변형없이 유지되려면 커넥터 두께를 매우 두껍게 설계해야 하고 이 경우 비용 및 부피 증가, 연비 하락 등 또 다른 문제를 야기하므로 실효성이 부족하다.

이에 따라 미래형 자동차에서 요구되는 커넥터를 제조하기 위해서는 최소한 700MPa 이상의 인장강도를 가진 동합금으로 전기전도도 50% IACS, 굽힘가공성이 우수한 소재를 제조하는 기술이 필요하다.

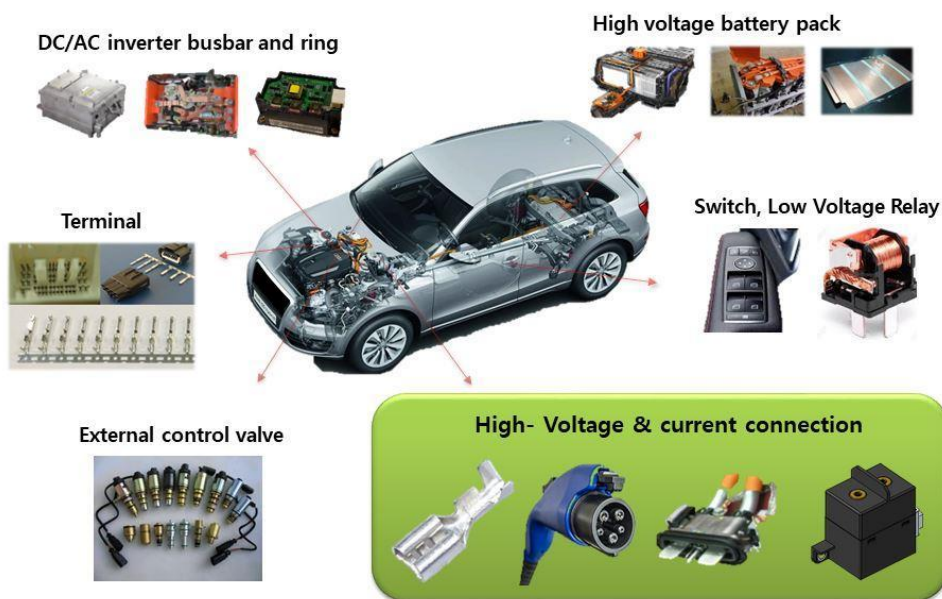


Figure 2. 동합금이 적용되는 자동차 부품

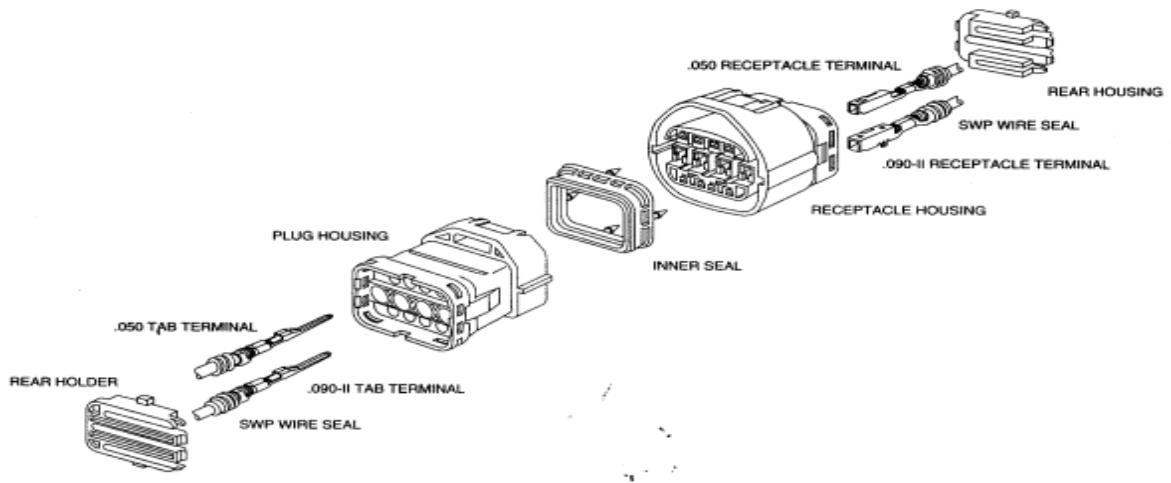


Figure 3. 커넥터의 구성

구분	품명	Size (w×t) mm	Size (w×t) inch
1	020 Series	0.508 × 0.508	0.020 × 0.020
2	025 Series	0.64 × 0.64	0.025 × 0.025
3	050 Series	1.3 × 0.64	0.050 × 0.025
4	070 Series	1.8 × 0.64	0.070 × 0.025

Table 1. 자동차 커넥터용 Wire to Wire male terminal의 품명 및 규격

### 2.1.2. 스마트폰용 동합금

전기 전자 시장에서 가장 빠르게 변화하는 산업은 단연 모바일 시장이라 할 수 있다. 스마트폰은 현대인에게는 없어서는 안되는 필수품으로 시장은 지속적으로 성장이 예측되고 있다. 글로벌 5G 스마트폰 시장의 성장률은 2018 년 1.4%, 2019 년 3.5%, 2020 년 4.4%, 2021 년 4.9%, 2022 년 5.6%로 성장세가 뚜렷하게 나타난다. 스마트폰은 전화, 메시지등의 제한적인 사용만 가능했던 이전 모바일폰과 다르게 컴퓨터 수준의 처리능력이 필요하여 수 많은 부품들이 서로 연계하여 전자 정보 신호를 주고 받기 때문에 방열 설계가 중요하다. 스마트폰에서 발생하는 열을 해소하지 못할 경우 소자의 기능 저하 및 오작동, 기판 열화등의 발생으로 고장의 원인이 되기 때문에 발생하는 열을 제어해 주어야 한다. 특히 스마트폰의 경우 작은 부피와 무게를 유지하면서 성능을 향상시키기 위하여 반도체 및 전자 소자의 고집적화가 필수적이며 이는 열 밀도가 급격히 증가하는 원인이기도 하다. 따라서 스마트폰의 방열 방지를 위하여 주요 방열 부위에 방열판 설치가 필수적이다. 이러한 방열성 확보를 위해 열전도도 및 전자파 차폐가 가능한 동합금이 사용되고 있으며 대표적으 C19400 합금을 많이 사용한다.

C19400 소재의 전기전도도는 65%IACS 정도이며 인장강도는 480MPa 수준이다. Wiedemann-Franz's law 에 따르면 모든 금속의 열전도도와 전기전도도 비는 같은 온도에서 동일하다. 따라서 전기전도도가 높은 C19400 합금은 방열특성이 우수하다고 볼 수 있다. 그러나 스마트폰의 발전 추세를 보면 부품 수의 고집적화가 진행되고 있으며 통전 부품 수의 증가로 방열 문제가 대두 되고 있는 추세다. 이에 따라 동합금의 방열성과 함께 내열성 및 소재의 박판화에 따른 강도 증가도 함께 요구되고 있다. 방열부품으로 사용하는 소재는 전기전도도는 C19400 수준을 유지하면서 Corson 계 수준의(700~800MPa) 인장강도를 요구하고 있다.

아울러 최근에는 스마트폰의 발전에 따라 폴더블폰, 고성능 카메라를 지원하는 스마트폰 등 내부의 카메라 모듈의 진화, 5G 도입에 따라 내부 안테나 모듈의 증가와 배터리 증가 등 향후 고강도, 고전도도 동합금의 수요는 더욱 증가할 것으로 예상되고 있다

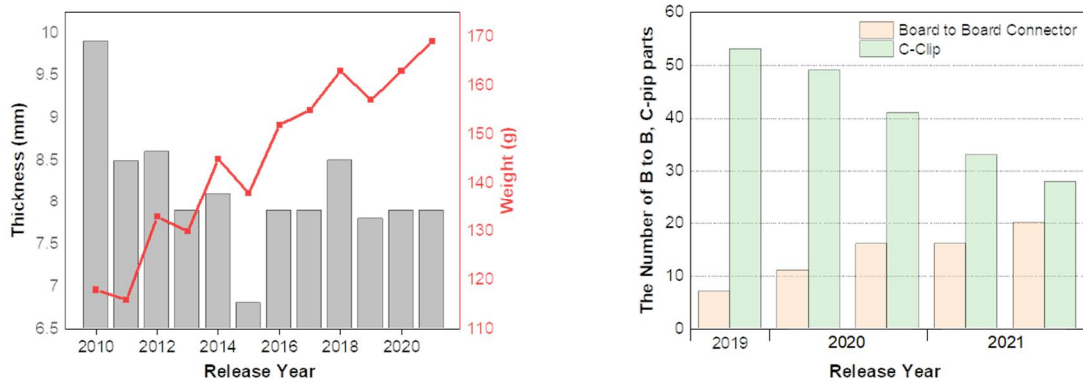


Figure 4. 스마트폰 발매 년도(모델)별 제품 두께 및 부품 개수의 변화

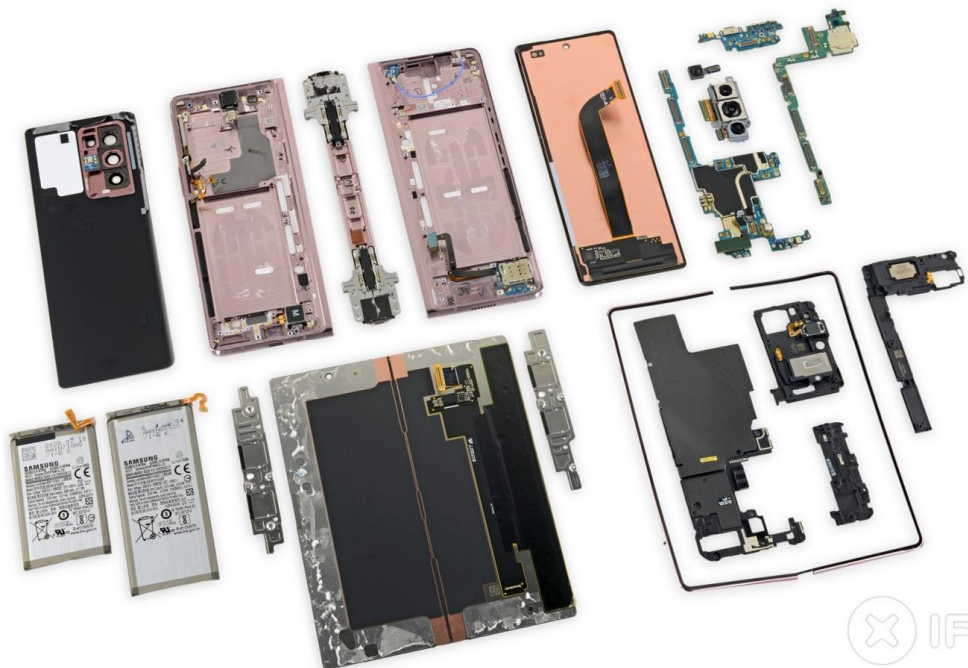


Figure 5. 스마트폰 부품의 구성

## 2.2. 금속의 강화기구

금속의 강도를 높이기 위해서는 변형을 쉽게 만들어 주는 전위들의 이동을 어렵게 해야만 한다. 전위는 원소들이 규칙적으로 배열된 금속격자에서는 비교적 용이하게 움직이지만 금속원자들이 질서 없이 불규칙하게 배열되어 있으면 격자가 뒤틀려 있는 경우에는 전위의 이동이 어렵게 되어 결과적으로 금속의 강도가 향상된다.

### 2.2.1. 고용 강화

합금의 원소가 고용되면 용질 원자 주위에 결정격자의 탄성적 Strain 이 발생하게 되는데 이러한 격자의 뒤틀림으로 인하여 전위의 운동을 방해하여 금속이 강화하게 된다.

고용강화에는 치환형 고용체와 침입형 고용체로 형태를 분류한다. 치환형 고용체는 용질원자와 용매원자의 크기가 비슷하여 결정격자의 격자점에 자리를 차지한 것을 나타내며, 침입형 고용체는 용질원자가 용매원자보다 작아서 용매격자 사이 자리를 차지했을 때 발생한다. Hume-Rothery 법칙에 의하면 치환형 고용체를 형성하려는 경향을 다음과 같이 나타낸다.

- 1) 두 원자의 크기의 차이 비가 15% 미만이어야 한다.
- 2) 서로 강한 화학적 친화력이 없는 금속은 고용체를 형성하려하지만 전기음성도 차이가 큰 금속끼리는 금속간 화합물을 형성하려한다.
- 3) 원자가가 작은 용매 속으로의 원자가가 큰 금속의 용해도가 이와 반대인 경우보다 더 크다
- 4) 전율고용체를 형성하려면 용질 원자가 용매원자의 결정구조와 동일해야 한다.

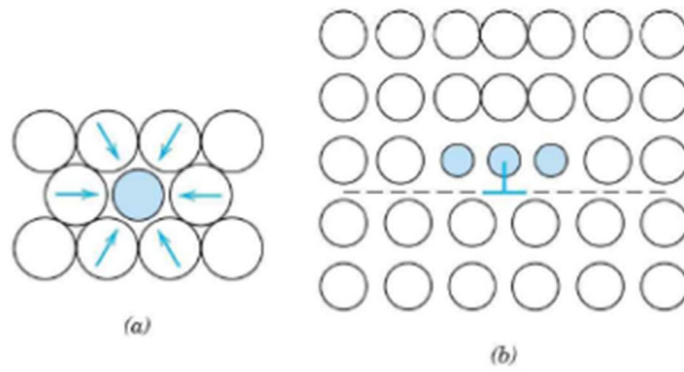


Figure 6. 치환형 고용체의 용질원자 크기가 작을 때의 응력장 및 격자왜곡

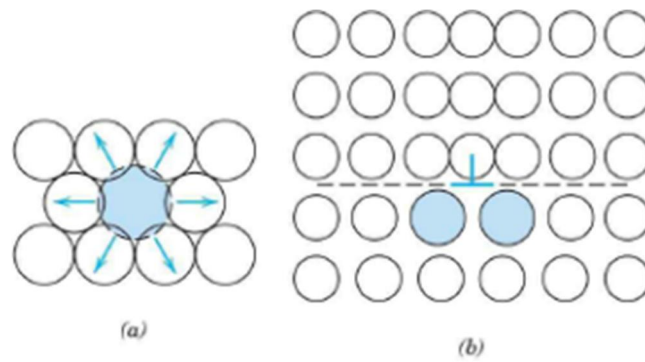


Figure 7. 치환형 고용체의 용질원자 크기가 더 클 때의 응력장 및 격자왜곡

### 2.2.2. 가공 경화

가공 경화(Work hardening)란 가공에 의해 재료 내에 도입된 전위에 의하여 전위의 이동을 어렵게 하여 재료를 강화하는 방법으로 변형 경화(Strain hardening)라고도 한다. 금속재료를 가공하면 소성변형에 의해 전위가 금속 내의 슬립면을 따라 이동하다가 서로 부딪히고 합해지면서 전위의 이동을 방해하게 되는데 이러한 결과로 연성금속이 소성변형을 계속해서 일으키게 되면 더욱 단단하게 된다. 보통 재결정 온도 이하에서 가공을 하는 방식을 냉간 가공이라고 하는데 소성 가공의 정도를 냉간가공률로 나타낼 수 있다.

$$CW\% = \left( \frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \times 100$$

$A_0$  = 변형 전 초기 단면적

$A_d$  = 변형 후 단면적

### 2.2.3. 결정립 미세화

결정립 크기는 다결정 금속의 기계적 성질에 영향을 미치는데, 입계를 공유하는 인접 결정립의 결정 방향이 다르면 금속재료 내의 전위가 결정립 계에 막혀 이동이 어렵게 된다. 여러 방향으로 성장한 결정들이 부딪치면서 만들어지는 결정립계는 원자 배열이 매우 무질서하게 놓여 있는 곳이다. 금속이 변형을 받으면 전위들이 결정립 내를 이동하다가 결정립계에 도달하면 무질서한 원자배열에 의해 정지하며 입계를 횡단하기가 어려워져서 움직일 수 없게 된다. 금속재료의 결정립 크기를 작게 하면 전위들의 이동을 방해하는 결정립계가 많아지게 된다. 결정립계가 전위의 이동을 방해하는 이유로는 다음과 같다.

- 1) 두 결정립의 결정 방향이 다르므로, 전위가 다른 결정립으로 넘어가기 위해서는 이동 방향을 바꿔야한다. 즉 결정 방향의 차이가 클수록 전위의 이동은 더 어렵다
- 2) 입계 부위에서는 원자가 무질서하게 위치하므로 한 결정립의 슬립면은 다른 결정립의 슬립면에서 연속해서 이어지지 않는다.

변형 중에 전위는 고각 결정입계를 넘어서 이동하는 것이 아니라 한 결정립의 슬립면의 끝부분에 응력 집중을 일으켜 인접 결정립에 새로운 전위를 생성시킨다. 미세한 결정립의 재료는 굵은 결정립의 재료보다 전위의 이동을 방해하는 입계의 면적이 더 크므로, 미세한 결정립의 재료가 더 단단하고 강하다. 여러 가지 재료에 있어서 항복 응력과 결정립 크기와의 관계를 Hall-Petch 관계식으로 불리며 다음과 같이 나타낸다.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

$\sigma_y$  = 항복 응력

$\sigma_0$  = 전위 운동을 방해하는 마찰응력

$\sigma_0$  = 전위가 장벽에 집적되는 정도를 나타내는 상수

$d$  = 결정립의 지름

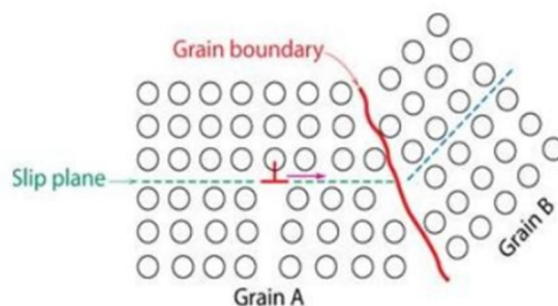


Figure 8. Interference of the grain boundary to the movement of dislocation



#### 2.2.4. 석출 경화 및 분산 강화

금속은 기지에 미세하게 분산된 불용성의 제 2 상에 의하여 효과적으로 강화한다. 이 때 제 2 상이 어떠한 방법에 의해 도입 되었는가를 기준으로 석출 경화(Precipitation Strengthening)와 분산 강화(Dispersion Strengthening)으로 구별된다.

분산 강화의 경우 제 2 상이 고용체로부터의 석출이 아닌 다른 과정, 예를 들어 분말야금법이나 입자 강화 복합재료에서처럼 제조 과정 중에 산화물, 탄화물, 붕화물, 및 질화물 등의 제 2 상을 인위적으로 첨가하여 강화시키는 현상을 말한다. 분산 강화법을 사용한 재료의 경우 첨가된 제 2 상이 미세하게 분산되어 있기 때문에 단상 합금보다 재결정과 결정립 성장이 어렵게 된다. 분산 입자의 금속 기지로의 용해도도 매우 작아서 시간의 경과에 따른 결정립의 성장도 거의 이뤄지지 않는다.

석출 경화는 고용한도 이상으로 조성된 합금을 용체화 열처리를 진행한 후 급냉시켜 과포화 고용체를 만들고, 일정 온도에서 시효 처리를 진행함으로써 제 2 상의 석출물을 형성하고 분포 시킴으로써 경화시키는 방법을 말한다.

석출 경화의 기본 원칙은 다음과 같다.

- 1) 기지상은 연성이 크고, 석출물은 단단한 성질을 가져야한다.
- 2) 석출물은 불연속적으로 존재해야하는 반면 기지상은 연속적이어야 한다.
- 3) 석출물 입자의 크기가 미세하고 그 수가 많아야 한다.
- 4) 석출물 입자의 형상이 구형에 가까울수록 응력집중을 일으키지 않으므로 균열 발생 가능성이 작아진다.
- 5) 석출물의 부피분율이 클수록 강도는 증가한다.

Orowan-Ashby 이론에 따르면 석출된 제 2 상은 전위가 이동할 때 그 입자 둘레에 전위 루프를 남기며 이동해야하기 때문에 이동을 어렵게 만들어 강도가 증가한다.

$$\Delta\sigma = 0.13Gb/\lambda \ln r/b$$

$\Delta\sigma$  증가된 항복 강도,  $\lambda$  입자 간 거리,  $r$  입자 반경,  $b$  입자의 폭이다

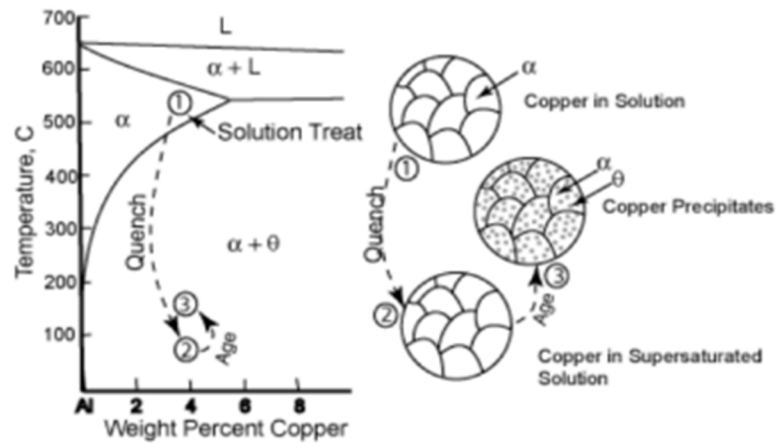


Figure 9. 동합금의 석출 강화 기구

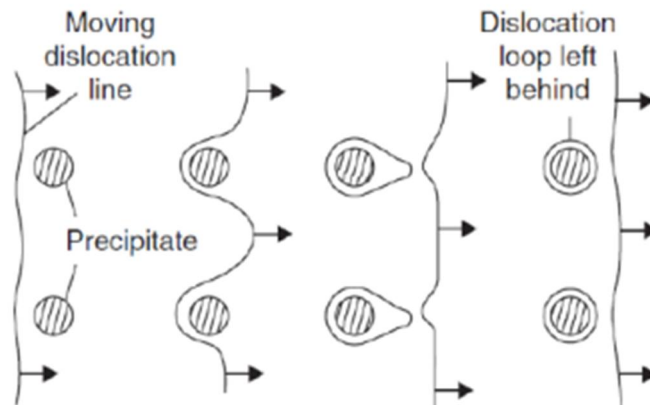


Figure 10. Orowan - Ashby 이론

### 2.3. 석출 경화형 동합금

동합금을 제조함에 있어 일반적으로 고용 강화, 가공 경화, 석출 경화의 강화 기구를 동시에 사용한다. 백동과 같은 합금의 경우 고용 강화 합금으로 니켈을 구리 기지내에 고용시켜 강도를 향상하였으나 전기전도도를 크게 감소시키는 단점이 있다. 가공 경화로 합금의 강도를 향상시킬 경우 지속적인 열이 가해질 경우 강도가 하락하는 문제가 발생하여 신뢰성에 문제가 생길 우려가 있다. 그에 반해 석출 경화 동합금은 과포화된 고용체를 일정 온도 이상에서 2 차상을 형성하기 때문에 강도 와 전기전도도를 동시에 증가시킬 수 있으며 내열성까지 확보할 수 있어 신뢰성이 높아 자동차 및 전기 전자 산업에서 사용량이 증가하고 있다.

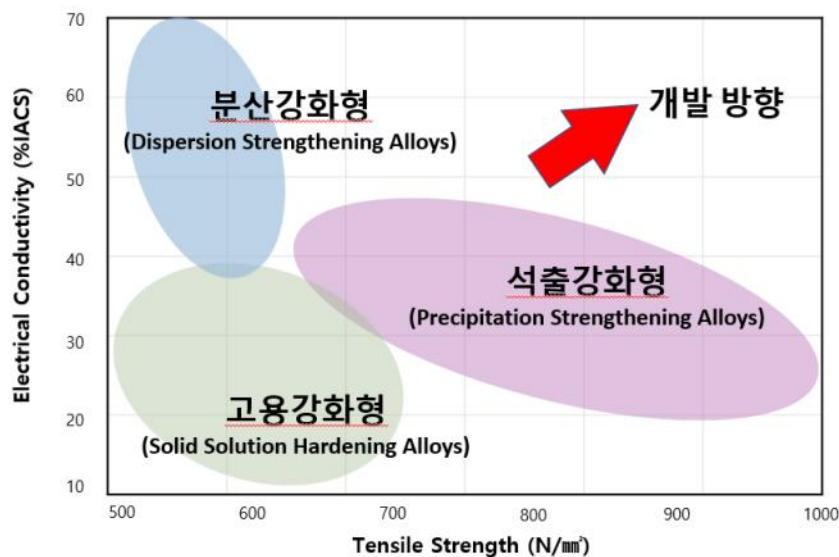


Figure 11. 동합금의 개발 방향

### 2.3.1. Cu-Be 합금

동합금의 대표적인 석출경화형합금으로 가장 높은 강도를 나타낸다. 실용 베릴륨동은 화학조성으로 0.6~2.0%Be 에 0.2~2.5%Co 가 첨가되며 인장강도 148kg/mm<sup>2</sup>까지 높이도록 열처리 할 수 있다. 이 합금은 화학공업에서 스파크가 일어나지 않고 높은 경도가 요구되는 공구에 사용되며, 내식성 및 내피로성과 강도가 우수하여 스프링, 기어, 밸브등에 사용한다. Cu 의 Be 최대 고용도는 866°C에서 2.7%이다. 약 2% Be 까지 함유된 Cu-Be 합금은 석출경화가 가능한데, 866°C에서 2.7%이던 고용도가 상온에서는 0.5%까지 떨어지기 때문이다. 급격한 감소는 저온에서 시효할 때 정합된 준안정상을 석출한다. 이 계의 석출 과정은 과포화 고용체 → G.P 정대 →  $\gamma'$  중간상 →  $\gamma$  평형상으로 되어 있으며 G.P 정대와  $\gamma'$  중간상은 모상에 정합해서 이들이 경화에 기여하고 있다. 하지만 Cu-Be 주조 과정에서 발생하는 중독성 물질로 인하여 환경 규제에 제한을 받으며 최근 Cu-Be 의 고강도 물성을 구현할 수 있는 Cu-Ti 합금, Cu-Ni-Si 합금, Cu-Ni-Co-Si 합금 등 개발이 진행되고 있다.

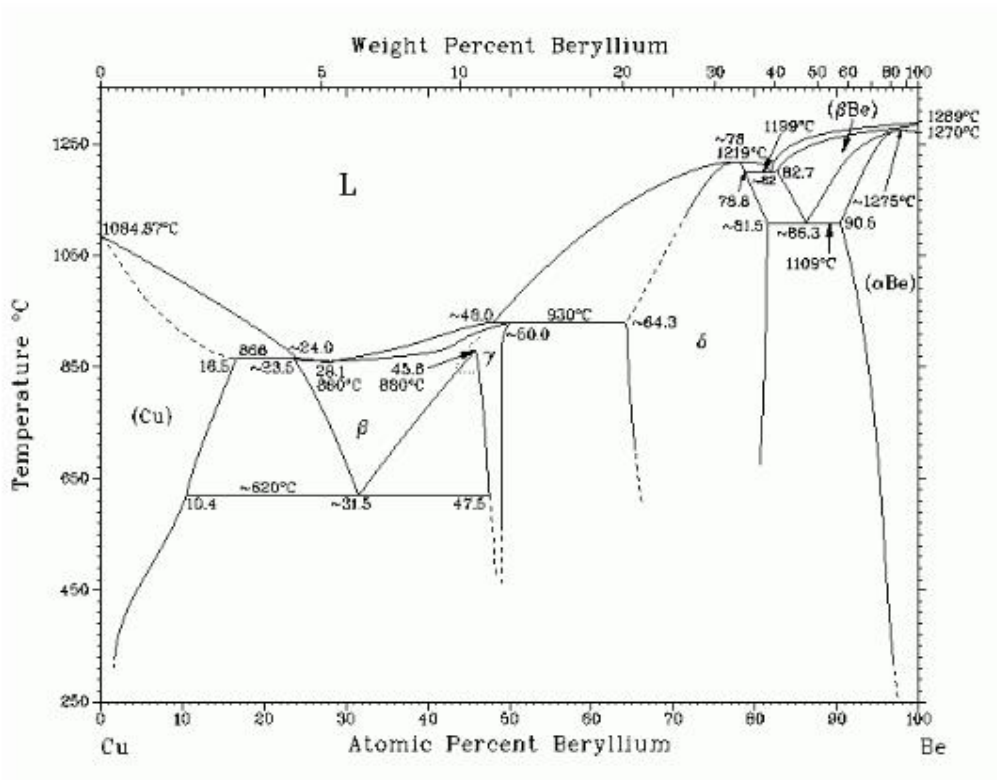


Figure 12. Cu-Be 상태도

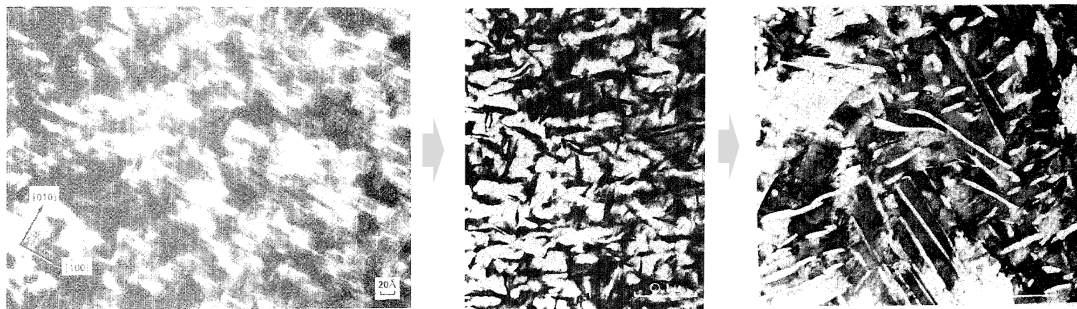


Figure 13. Cu-2%Be 합금의 석출 과정

(a) GP 정대, 198°C x 1hr 시효 (b) γ' 중간상, 350°C x 4hr 시효 (c) γ, 400°C x 16hr 시효

### 2.3.2. Cu-Ni-Si 합금 및 Cu-Ni-Co-Si 합금

Cu-Ni-Si 합금은 1927 년 Corson 에 의해 발견되어 Corson 합금으로 불리우는 석출 경화형 동합금이다. 석출 경화에 기여하는 것은  $Ni_2Si$  및  $Ni_3Si$  등의 석출물로 일정 온도 이상에서 2 상이 형성하며 소재가 강화된다. Corson 계 동합금의 경우 현재 자동차 및 전기전자 커넥터용으로 가장 많이 사용되고 있으며 범용적으로 사용되는 합금은 Table 2 에 나타내었으며, Ni 1.0~2.0 범위에서 인장강도 600~700MPa, 전기전도도 40~50%IACS 수준의 합금이 사용량이 가장 많다. 그러나 최근 시장의 발전에 따른 고객의 요구는 부품의 소형화 및 고밀도화이다. 따라서 동합금의 두께는 얇아야 하고, 이에 따라 취급하기 양호하게 강도로 증가시킬 필요가 생겼다. Corson 계 동합금에서 강도를 향상시킬 수 있는 최적의 방법은  $Ni_2Si$  및  $Ni_3Si$  석출물의 분율을 증가시키는 방법이다. 따라서 Ni 와 Si 의 함량을 증대하여 고강도 합금군을 제조하였다. 그러나 첨가 원소의 증가는 전기전도도를 감소하는 결과로 이어졌고, 또한 Ni 함량이 증가함에 따라 주조 Slab 내부에 정출물 또는 개재물의 사이즈가 커지고 이들의 분율이 증가하게 되어 열간압연시 크랙이 발생하는 원인이 된다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위한 용해 주조 기술 및 개재물 제어 기술이 연구되고 있다.

Fig. 14 와 같이  $Ni_2Si$  은 600°C 이하의 온도에서는 1.5% 이하의 낮은 고용도를 나타내고 온도가 증가함에 따라 최대 9%의 고용도를 보인다. 이와 같은 고용도의 차이는  $Ni_2Si$  석출물이 쉽게 형성하는 구동력이 된다. Cu-Ni-Si 합금에서  $Ni_2Si$  이 나타나게 되면 석출 경화에 의한 강도의 향상과 Cu 기지에 고용된 원소들이 빠져나가 전자들의 이동이 원활해지면서 전기전도도가 동시에 향상되는 효과가 나타난다. Ni, Si 의 함량이 증가하게 되면 석출물의 분율 증가로 인하여 강도는 최대 1GPa 급까지 향상하나 전기전도도의 감소도 발생하게 된다. 또한 Ni 함량이 증가함에 따라 석출물의 크기도 증가하게 되는데

조대한 석출 입자는 굽힘가공시 균열 개시부로 작용되는 문제가 있어, 강도와 굽힘가공성을 동시에 양립하기 어려운 문제가 있다. 이와 같이 전기전도도 및 굽힘가공성이 감소되는 문제를 Cu-Ni-Co-Si 합금이 개발하여 보완하고 있다.

Cu-Ni-Co-Si 합금은 Ni의 일부를 Co로 치환하여 Si와 반응시켜  $(Ni, Co)_2Si$  석출물을 형성한다. Ni의 증가를 통해 주조하게 되면 조대한 정출물이 형성되고 충분하지 못한 용체화에서는 기지 조직으로 고용되기 어렵다. 따라서 잔류된 개재물에 의하여 시효처리시 석출물의 사이즈가 커지는 문제가 있다. Ni을 일부 Co로 치환하게 되면 주조 Slab의 개재물의 크기가 상대적으로 작게 형성되고 이로 인해 최종 시효처리에서 석출물이 사이즈가 감소하게 되어 최대의 석출 경화 효과를 얻을 수 있다. 아울러 석출물 크기의 감소에 의하여 굽힘가공성을 향상할 수 있다. 따라서 Ni을 치환하는 Co의 비율 및 Ni+Co와 Si의 비율이 중요하다. 최근 연구된 자료에 따르면  $(Ni+Co)/Si$ 는 질량비로 4:1일 때 Ni, Si, Co 원자들이 Cu 기지내에 모두 용해되어 과포화 고용체가 형성되어 석출처리 과정에서 미세한 석출물을 형성하여 강도와 전기전도도를 동시에 증대할 수 있다. 현재 상용화된 Cu-Ni-Co-Si 합금으로 대표적으로 C70350이 있다.

C70350 합금의 경우 Cu-1.5Ni-1.1Co-0.6Si의 조성으로 인장강도 830MPa, 전기전도도 48%IACS의 나타내며 굽힘가공성도 양호하여 모바일 방열판, 전기 전자부품 커넥터의 재료로 사용되고 있으며 지속적으로 사용량이 증가하고 있다.

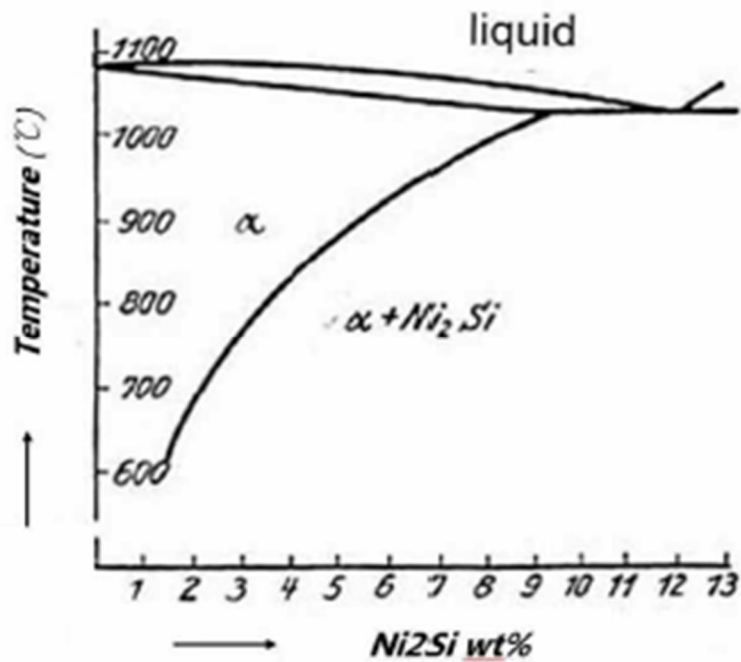


Figure 14. Cu-Ni-Si 상태도

합금명	화학조성	특성
P26	Cu-1.8Ni-0.3Si-0.3Sn	T.S 650 MPa, E.C 48% IACS
P102M	Cu-1.5 Ni-0.3 Si-0.05 Mg-0.03	T.S 550 MPa, E.C 55% IACS
P1000HS	Cu-3.0 Ni-0.8 Si-0.25 Sn	T.S 880 MPa, E.C 40% IACS
MAX251	Cu-2.0 Ni-0.5 Si-1.0 Zn-0.5	T.S 640 MPa, E.C 49% IACS
MAX375	Cu-2.85 Ni-0.7 Si-0.5 Zn-0.5	T.S 850 MPa, E.C 40% IACS
NKC286	Cu-2.8 Ni-0.6 Si-0.5 Sn-0.4 Zn	T.S 800 MPa, E.C 45% IACS
EFTEC97	Cu-2.3 Ni-0.55 Si-0.5 Zn-0.15 Sn	T.S 750 MPa, E.C 40% IACS
C70350	Cu-1.5Ni-1.1Co-0.6Si	T.S 830MPa, E.C 48% IACS

Table 2. 상용화된 Cu-Ni-Si 합금



## 3. 실험 방법

### 3.1. 시험편 준비

#### 3.1.1. 합금 조성

대표적인 Cu-Ni-Co-Si 합금은 C70350 으로 Table 2. 에서 기술하였다. 최근 연구된 내용에 따르면 Cu-1.5Ni-1.1Co-0.6Si 에 0.1Cr 을 첨가할 경우 C70350 보다 인장강도 30MPa 로 증가되었으나, 전기전도도는 2~3%IACS 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 Cr 의 영향을 확인한 결과 Cr<sub>3</sub>Si 석출물 형성된다는 사실을 알아낼 수 있었고, 열역학 시뮬레이션으로 합금을 설계한 결과 Cr 첨가시 고용도가 저감되어 석출 효과가 증대될 것으로 기대되었다. 인장강도 800MPa 이상, 전기전도도 52%IACS 및 굽힘가공성이 우수한 동합금 판재를 개발하기 위해서 합금의 조성을 새롭게 구성할 필요가 있다. 선행된 연구와 동일하게 Ni, Co, Si, Cr 이 함유될 경우 전기전도도를 증가시키기 어렵다. 첨가 원소가 많아질수록 재료의 순도가 낮아져 전기전도도가 감소하기 때문이다. Fig. 15 에서 볼 수 있듯이 Ti, P, Fe, Co, Si 의 경우 함량이 미량 증가할 경우 전기전도도는 크게 감소하기 때문에 Cu-Ni-Co-Si-Cr 합금에서 전기전도도를 증대하기 위해서는 Co 와 Si 의 함유량을 감소시켜야 한다. 따라서 Co, Ni 및 Si 의 함량을 적절하게 조절할 필요가 있다.

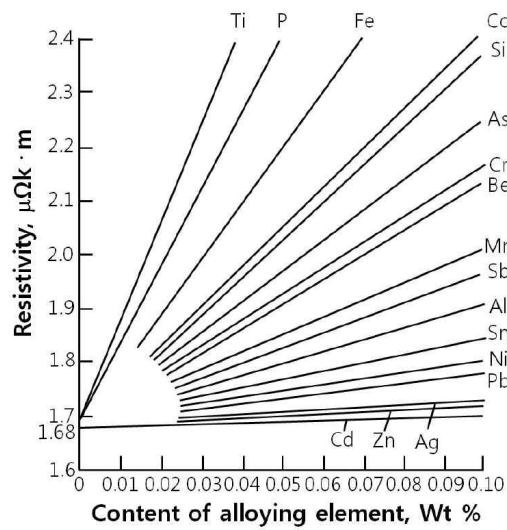


Figure 15. 동의 전기저항에 미치는 미량고용원소의 영향

여러 연구 결과에서 (Ni+Co)/Si 최적의 중량비는 4.18 로 알려져 있다. Ni, Co, Cr 와 반응하여 석출물을 형성할 Si의 중량을 생각하여 (Ni+Co)/(Si-Cr/3) 중량비를 3.5 ~ 4.2 로 조절하고, 전체적인 첨가원소의 중량을 줄여 전기전도도의 상승시키고자 하였으며, 추가적으로 형성되는 Cr<sub>3</sub>Si 석출물을 통해 감소하는 강도를 보완하는 방법을 통해 Table 3 과 같이 합금 조성을 설계하였다.

Cu	Ni	Co	Si	Cr
Bal.	1.1	0.9	0.55	0.1

Table 3. 시험편의 화학 조성

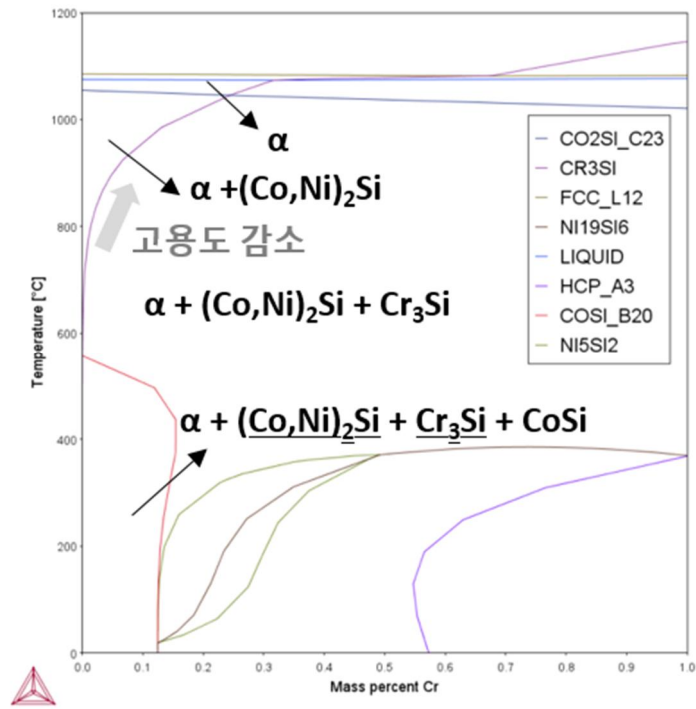


Figure 16. 열역학 시뮬레이션, 온도-Cr(wt.%) 평형상태도

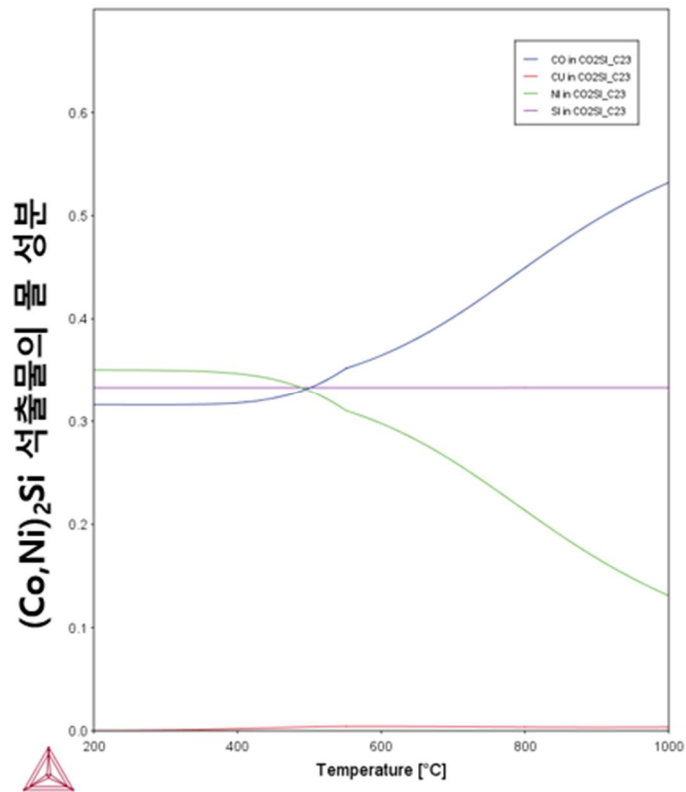


Figure 17. 온도에 따른 (Ni, Co)<sub>2</sub>Si 석출물의 성분 변화

### 3.1.2. 시험편 제조

고주파 유도로를 이용하여 합금을 용해하고 주괴를 주조하였다. 용해는 원재료가 모두 용융될 수 있도록 1,200~1,300°C에서 가열하였고 목탄으로 피복하여 산화를 방지하였다. 용탕 중에 잔존하는 가스를 모두 제거한 후 산화성이 높은 Cr 모합금을 가장 마지막에 장입한 후 출탕하여 Ingot 를 주조하였다. 도가니와 몰드는 흑연 재질을 사용하였으며 출탕 전 몰드를 가열하여 급격한 냉각에 의해 발생하는 Slab 내의 기포, 크랙 및 내부 응력을 최소화하였다. Ingot 의 규격은 두께 20 mm, 폭 50 mm, 길이 150 mm 및 중량으로 1kg 이다. 제조한 Ingot 을 1,000°C 에서 1 시간 가열 후 두께 10 mm로 열간압연 하였다. 열간압연 후 발생하는 표면스케일 및 표면 결함을 제거하기 위하여 면삭기로 양면 0.5 mm씩 제거하였으며, 일정 두께까지 냉간 압연을 진행하였고, 950°C에서 10~60 초간 열처리를 진행한 후 수냉하여 과포화 고용체 시편을 제조하였다.

### 3.1.3. 석출 처리 방법

석출물을 형성시키는 열처리 방법은 기계적 물성을 개선하는 가장 널리 사용되는 방법으로, 현재까지 다양한 가공 방법이 개발되었다. 그 중 한가지 방법인 2 단계(two-step) 석출 처리는 합금을 용체화 및 급냉한 다음, 용체화 온도보다 낮은 온도로 합금을 사전 시효한 후, 최종적으로 동일하거나 다른 온도에서 시효하는 방법이다. 이 방법을 이단 시효(Double Aging, DA)라고 하고, 용체화 후 급냉에 의해 발생하는 열 변형이 DA 석출 특성에 상당한 영향을 미친다. 소재의 기계적 특성을 향상시키는 두 번째 방법으로는 두 시효 처리 사이에 기계적 변형을 도입시키는 열적-기계적 2 단 시효 (Thermomechanical double aging, TMDA) 방법이다. DA 및 TMDA 공정은 단일 온도 시효 처리(Single aging, SA) 대비 강도와 전기전도성을 향상시킬 수 있으며, 이러한 공정들은

석출 경화형 동합금을 비롯한 다양한 비철 재료에 사용될 수 있다. Cu-1.6Ni-1.1Co-0.6Si 합금(C70350)의 연구에 따르면 최적의 석출온도는 Co-Si 계는 520°C 전후이며, Ni-Si 계에서는 450°C 전 후로 알려져 있어 공정 최적화 위한 2 단계 시효 처리를 실시하고자 한다.

본 연구에서는 SA, DA, TMDA 공정을 적용하여 각 공정의 시효 시간, 시효 온도가 Cu-Ni-Co-Si-Cr 합금의 물리적 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보하고자 하였다

- 1) Single Aging (SA) : 냉간 압연(0.2t) → 석출 처리(450°C)
- 2) Double Aging (DA) : 냉간 압연(0.2t) → 2 단 석출 처리(High Temp. + Low Temp.)
- 3) Thermomechanical Double Aging (TMDA)  
: 1<sup>st</sup> 석출 처리 (High Temperature) → 냉간 압연(0.2t) → 2<sup>nd</sup> 석출 처리 (Low Temperature)

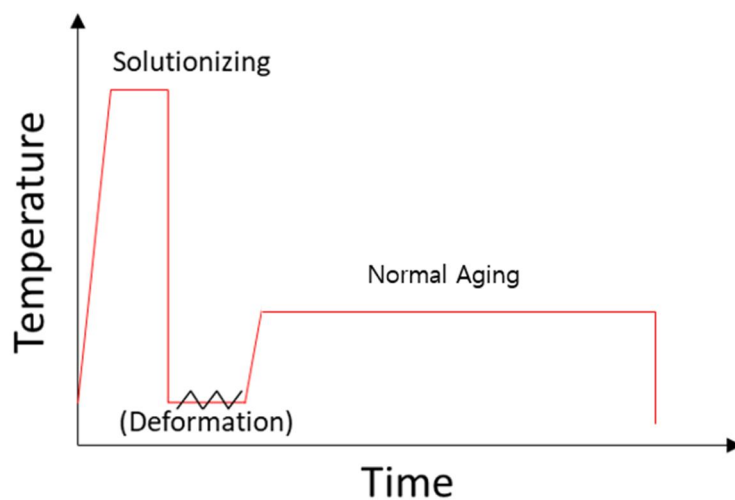


Figure 18. Single Aging process (SA)

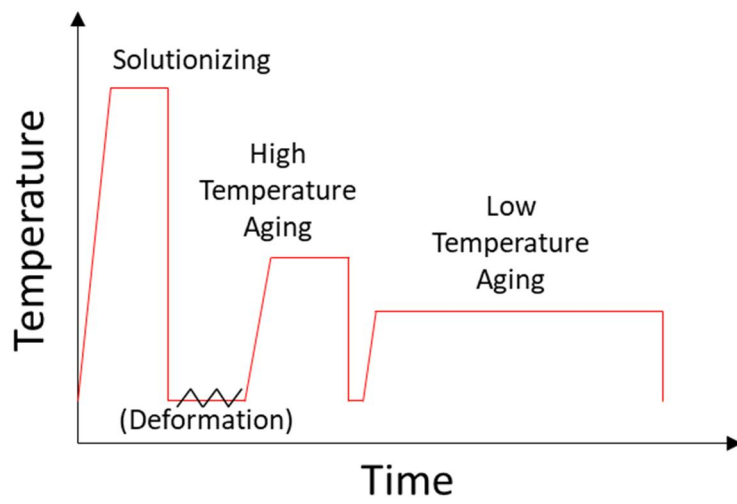


Figure 19. Double Aging process (DA)

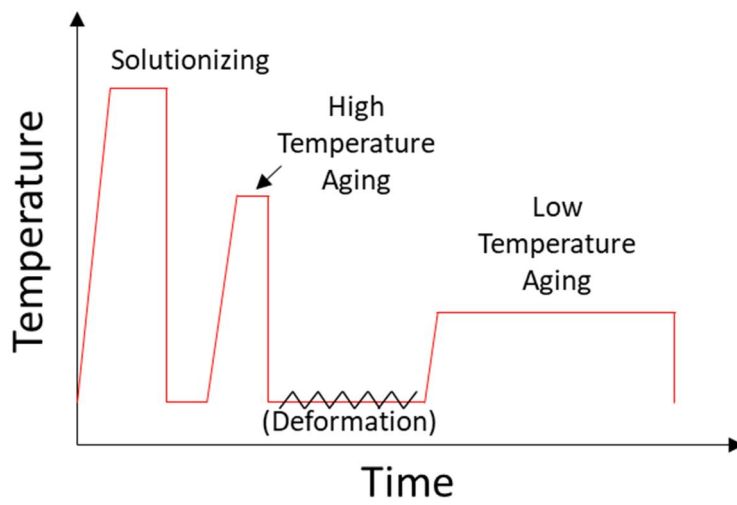


Figure 20. Thermomechanical Double Aging process(TMDA)

## 3.2. 시험 방법

### 3.2.1. 경도 시험

Vickers 경도기를 이용하여 하중 1kgf, 배율 30 배, 하중 유지 시간을 8 초로하여 5 회 측정 후 최대, 최소값을 제외한 평균값을 경도 값으로 하였다



Figure 21. Vickers 경도기(Tukon 2500)

### 3.2.2. 전기전도도 측정

시그마 시험기(Sigma Tester®2.069, FOERSTER 사)를 이용하여 전기전도도를 측정하였다



Figure 22. Sigma Tester®2.069

### 3.2.3. 미세조직 관찰

시편을 Mounting 하여  $0.5\mu\text{m}$ 까지 연마한 후 4 ml의 질산, 3 ml의 황산, 1g의 염화암 모늄, 3.5g의 중크롬산칼륨과 물 100 ml 비율로 섞은 용액에 15 초 동안 부식시킨 후, 광학현미경(OM) 및 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 그 조직을 관찰하였다. 또한 EDAX를 이용하여 시료의 성분을 분석하였다

### 3.2.4. 굽힘가공성 측정

굽힘 가공성은 V-Block 을 이용하여 상대적으로 굽힘가공성이 취약한 압연직각방향(Bad Way)으로 R(Radius)=0, 0.1 로하여  $180^\circ$  벤딩을 실시하여 평가하였다. 또한 굽힘 가공면을 저배율확대경으로 관찰하여 가공면의 상태를 A~E (A : Good, B : Small Wrinkle, C : Medium Wrinkle, D : Small Crack, E : Crack) 등급으로 분류하여 평가하였다. 통상 산업용으로 적용 가능한  $R/t=0.5$  에서 굽힘 표면에서 A, B 가 만족되어야 한다



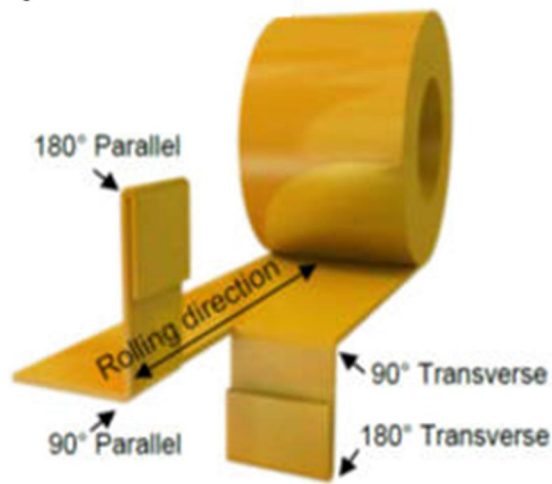


Figure 23. 굽힘가공성 시험 방법.

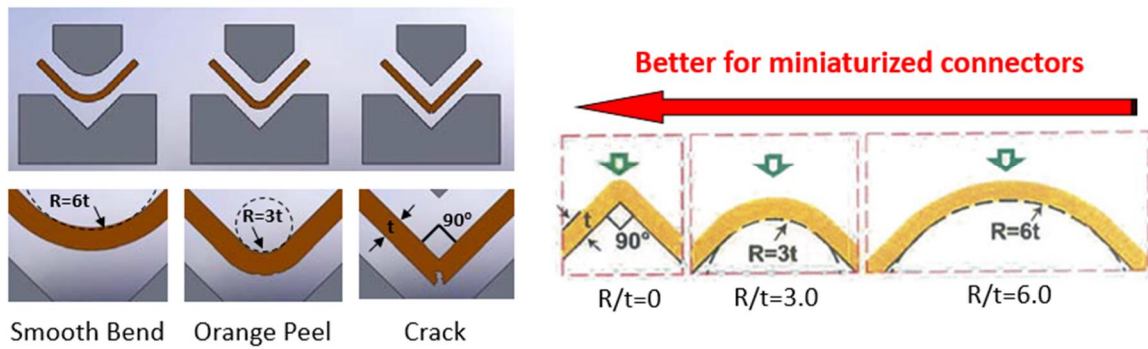


Figure 24. R 값에 따른 굽힘 가공

## 4. 실험 결과

### 4.1. 용체화 처리에 따른 변화

Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr 합금을 0.29 mm의 두께로 압연한 후 750~950°C의 온도에서 열처리를 Box Furnace 에서 진행한 후 수냉하여 과포화 고용체를 형성하였다. 그리고 0.2t 로 압연한 후 420°C의 온도에서 3 시간 시효 처리를 실시하였다. 먼저 시간을 60 초로 고정한 후 온도에 따라 용체화 처리를 진행한 결과를 Fig. 25 에 나타내었다.

경도와 전기전도도는 최초 195HV, 32%IACS 에서 온도가 증가함에 따라 950°C에서는 78HV, 16.1%IACS까지 감소하는 결과로 나타났다. 각각의 용체화된 시험편을 FE-SEM으로 미세조직을 1000 배율, 30000 배율로 관찰한 결과 900°C 이상에서 개재물들이 구리 기지 내에 고용되는 것을 확인하였다. 또한 재결정된 입자가 900°C 이후로 성장하여 결정립의 크기가 증가하였고, 최대 50  $\mu\text{m}$ 까지 조대화 하였다. 각각의 용체화한 시험편을 420°C에서 3 시간 시효 처리한 결과를 Table. 4 에 표기하였다.

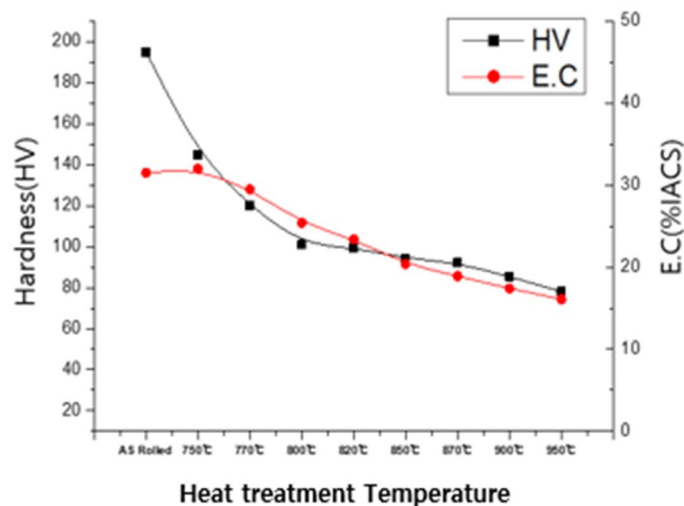
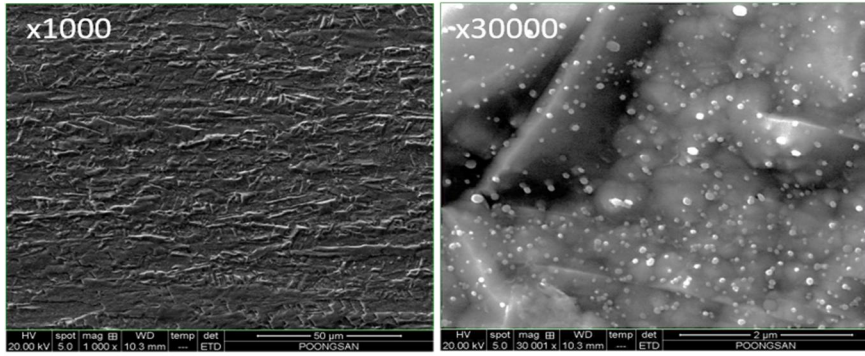
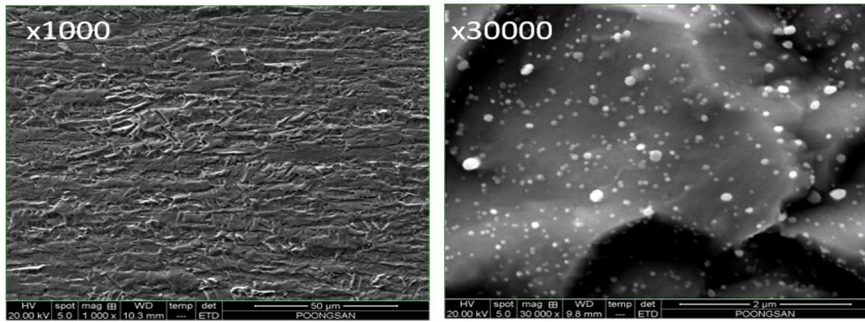


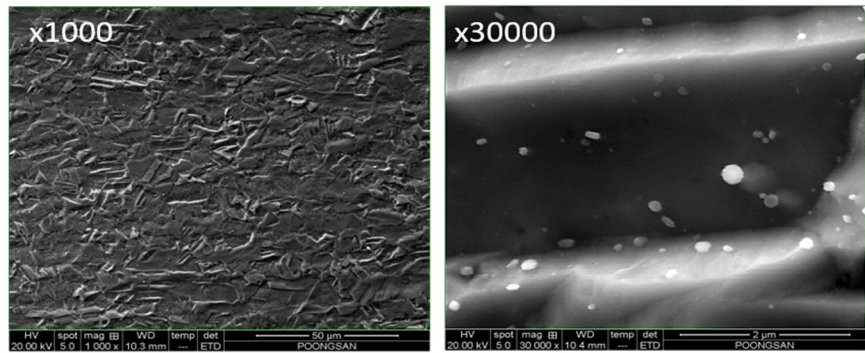
Figure 25. 용체화 온도에 따른 경도 및 전기전도도 변화



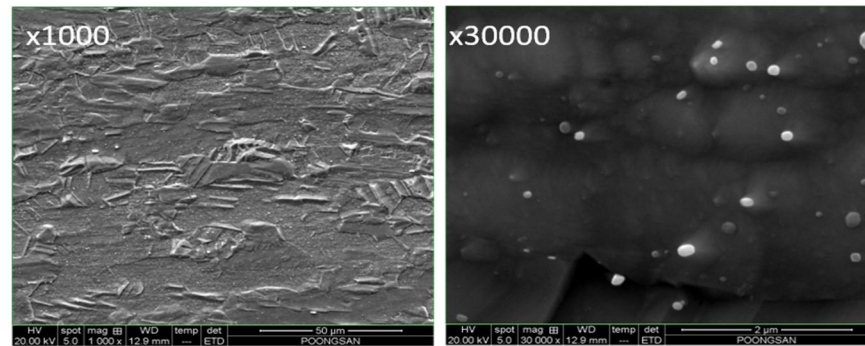
(a) 800°C



(b) 850°C



(c) 900°C



(d) 950°C

Figure 26. 용체화 온도에 따른 미세조직(FE-SEM)

구분	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
HV	177	189	211	221	235
E.C	42.3	44	44.7	45.5	47.5

Table 4. 용체화 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 경도 및 전기전도도

시효 처리가 완료된 각각의 용체화 시험편을 굽힘가공성 평가하여 Fig. 27 에 나타내었다. 800°C의 용체화 시험편은 D 등급, 900°C 용체화 시험편은 A 등급, 950°C 용체화 시험편은 B 등급으로 나타났다.

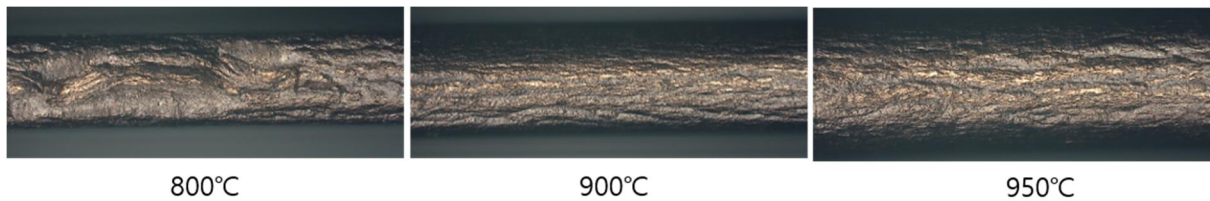


Figure 27. 용체화 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 굽힘가공성 평가

(Bad way, 180°, R/t=0)

결정립의 크기가 굽힘가공성에 영향을 미치는 인자로 발현되기 때문에 결정립의 크기를 조절할 필요가 있어 950°C에서 시간에 증가에 따른 경도, 전기전도도 및 미세조직을 확인하였다. 일반적으로 동합금에서 굽힘가공성은 결정 입계가 미세할수록 변형에 대한 저항성이 높기 때문에 결정립의 성장을 최소화하면서 조대석출물이 감소하는 조건이 가장 적합하다. 실험한 결과를 나타낸 Fig. 28 확인해보면, 초기 10 초까지는 전기전도도가 증가하지만 이후 60 초까지 전기전도도가 하락하는 것을 알 수 있다. 경도는 용체화가

진행됨에 따라 최초 189HV 에서 60 초 진행 후 75HV 까지 감소하였다. Fig. 29 의 미세조직을 비교해보면 40 초 이후 급격하게 결정립의 크기가 증가하는 것을 확인하였다.

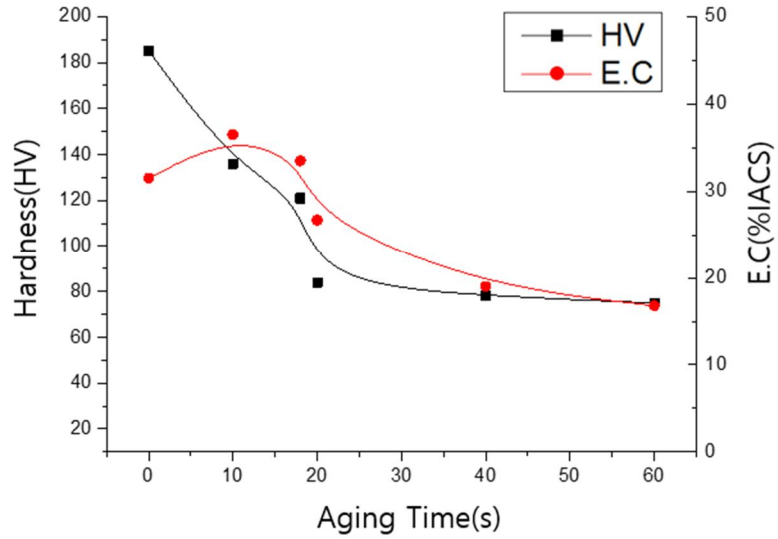


Figure 28. 950°C에서 용체화 시간(s)에 따른 경도 및 전기전도도 변화

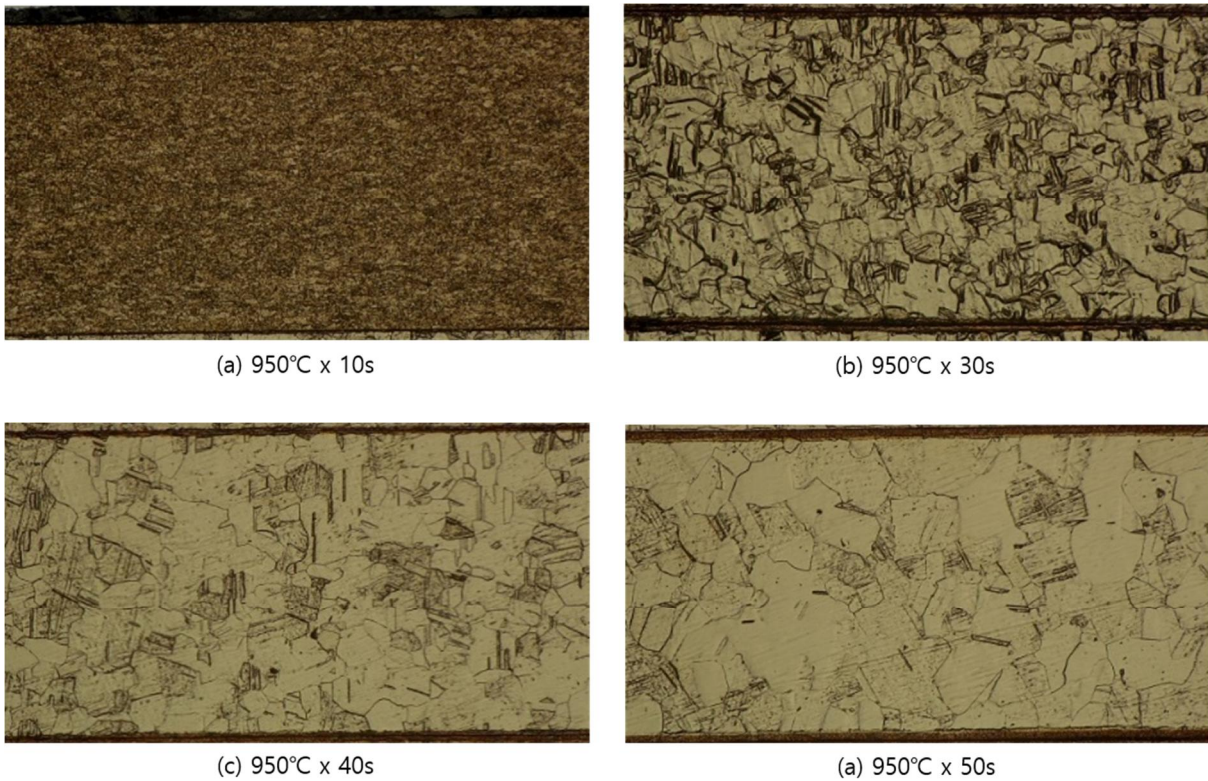


Figure 29. 950°C에서 용체화 시간(s)에 따른 미세조직의 변화

950°C 30 초, 40 초, 50 초를 진행한 시험편의 경도 및 전기전도도를 Table 5 에 나타내었다. 또한 굽힘가공성은 Fig. 30 에 나타내었다. 950°C 30 초, 40 초 시험편은 B 등급을 나타내었고, 60 초 시험편은 C 또는 D 등급으로 나타났다.

950°C	30 초	40 초	60 초
HV	211	232	238
E.C	45	46.6	47.2

Table 5. 950°C 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 경도 및 전기전도도

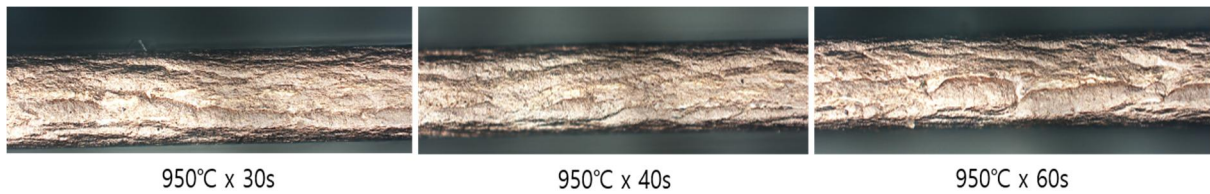


Figure 30. 950°C 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 굽힘가공성 평가(Bad way, 180°, R/t=0)

## 4.2. 시효 처리에 의한 변화

### 4.2.1. 단일 시효(Single aging)와 2 단 시효(Double aging)

Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr 합금을 0.29 mm의 두께에서 950°C에서 40 초간 열처리한 후 수냉한 시험편을 0.2 mm로 냉간 압연을 실시한 후 단일 시효와 2 단시효를 실시하였다. 단일 시효는 380°C, 450°C로 실시하였고, 2 단 시효는 450°C에서 1 시간 진행 후 온도를 낮춰 380°C에서 2 차로 시효 처리를 진행하였다. Fig. 31 은 시간에 따른 경도의 변화를 나타내었다. 단일 시효의 경우, 450°C x 100min 에서 가장 높은 경도 값으로 228HV 가 나타나는 것을 확인 할 수 있으며 이 후엔 시간이 증가할수록 경도는 감소하게 된다. 또한 380°C 에서는 시간이 증가할수록 경도 값은 지속적으로 상승하게 되며 약 15hr 후 237HV 까지 증가한 후 감소하는 경향을 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 최대 경도 값이 빨리 나타나는 반면, 최대 경도 값은 낮은 것을 확인할 수 있다. 실험 결과를 바탕으로 진행한 2 단 시효의 경우 450°C에서 1 시간 1 차 시효를 진행한 후에 380°C의 열처리를 진행한 결과 450°C 1 차 석출 후 223HV 의 경도를 나타냈으며 시간이 증가하면서 지속적으로 상승하다 15hr 후 243HV 의 최대 경도 값을 나타내었다. 전기전도도의 경우 단일 시효 와 2 단 시효 모두 시간에 따라 증가하는 값을 나타냈으나, 전기전도도의 차이는 단일 시효에 비해 2 단 시효에서 더욱 높게 나타났고 약 20%IACS 의 차이를 나타내었다.

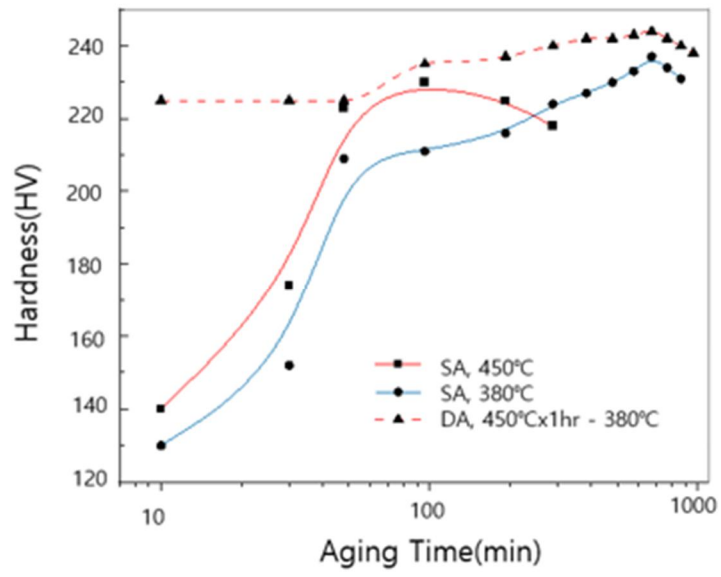


Figure 31. SA 및 DA 시효 처리 후의 경도 변화

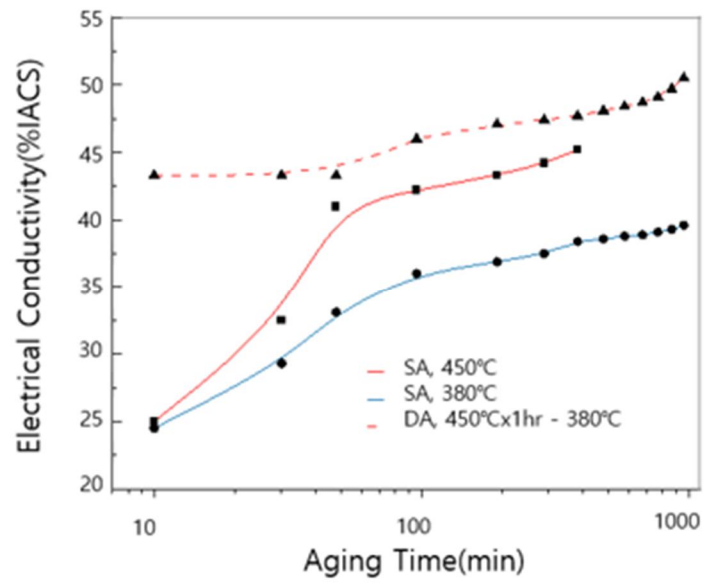


Figure 32. SA 및 DA 시효 처리 후의 전기전도도 변화



#### 4.2.2. 열적-기계적 2 단 시효(Thermomechanical Double aging)

Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr 합금을 0.29 mm 두께에서 950°C에서 40 초간 열처리한 후 수냉하여 과포화 고용체로 만든 시험편을 1 차 시효 처리한 후에 냉간 압연을 실시하여 0.2 mm 두께의 시험편을 만들었다. 그 후에 2 차 시효 처리를 진행하였다. DA 결과와 비교하기 위하여 1차 시효 조건을 450°C 에서 1시간으로 동일하게 실시하였다. Fig. 35는 시간에 따른 경도 변화를 DA 와 비교하여 나타내었다. TMDA 공정은 SA, DA 이상의 경도 증가가 확인되었다. 냉간 압연을 실시하는 압하율에 따라 경도 값이 다르게 나타나지만, Fig. 34 에서 보는 것과 같이 압하율 약 30%가 최적으로 40%이상의 가공을 진행 할 경우 (220) Peak 가 증가하고 굽힘성을 양호하게 만드는 (200) Peak 가 감소한다. 소재 내부에 Cube 조직이 적어지는 결과는 가공을 실시하게 되면 굽힘가공성이 저하된다는 의미이다. 따라서 압하율을 30%로 조절하여 Cube 조직에 의한 굽힘가공성의 영향을 최소로 할 수 있도록 조건을 설정하였다. TMDA 공정에서는 석출 초기 경도 값이 약 210HV 로 DA 공정에 비해 낮게 나타나지만 시간이 증가함에 따라 급격하게 경도가 증가하여 최대 263HV 까지 상승하였다. 또한 최대 경도 값에 도달하는 시간이 DA 대비 절반가량 감소했음을 확인할 수 있었다. 전기전도도에서도 비슷한 결과가 나타난다. 초기 31%IACS 로 DA 소재 대비 13%IACS 낮게 나타나지만 급격하게 전기전도도가 증가하며 100 분이 경과한 시점에서는 DA 의 전기전도도 값을 역전하는 것으로 나타났다. 최종적으로 제조된 가장 높은 경도와 전기전도도 값을 나타내는 물성을 Table 6 에 나타내었다. TMDA 는 450°C x 1hr – Rolling(0.2 mm) – 380 x 2hr 조건에서 인장강도 845MPa, 경도 256HV, 전기전도도 51%IACS 를 나타냈고, DA 는 Rolling(0.2 mm) – 450°C x 1hr – 380 x 12hr 조건에서 인장강도 812MPa, 경도 243HV, 48%IACS 를 나타냈다.

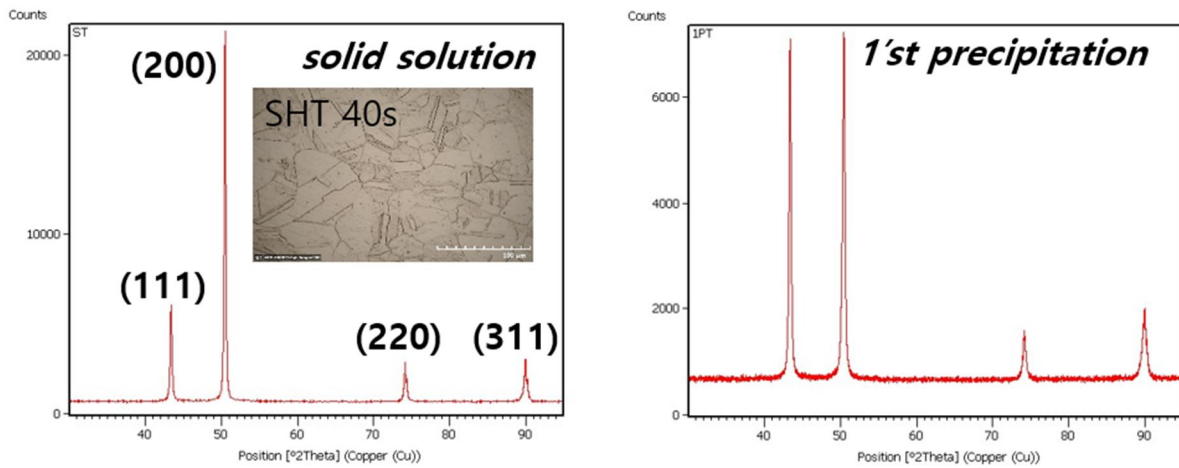


Figure 33. TMDA 공정에서 용체화 처리 후 및 1차 석출 후의 X선 회절 분석 결과

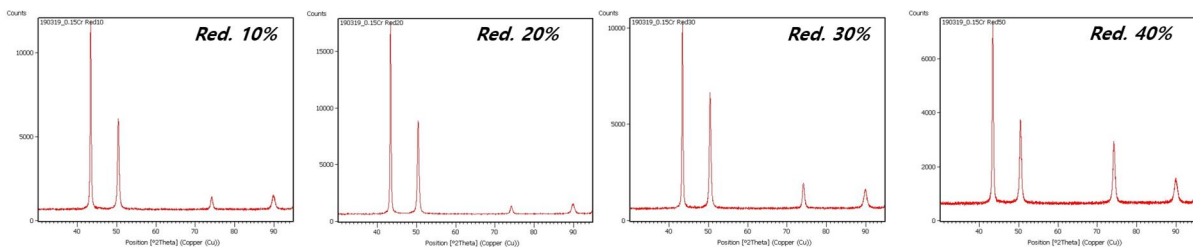


Figure 34. TMDA 공정에서 2차 시효 처리 후 압하율에 따른 XRD 분석 결과

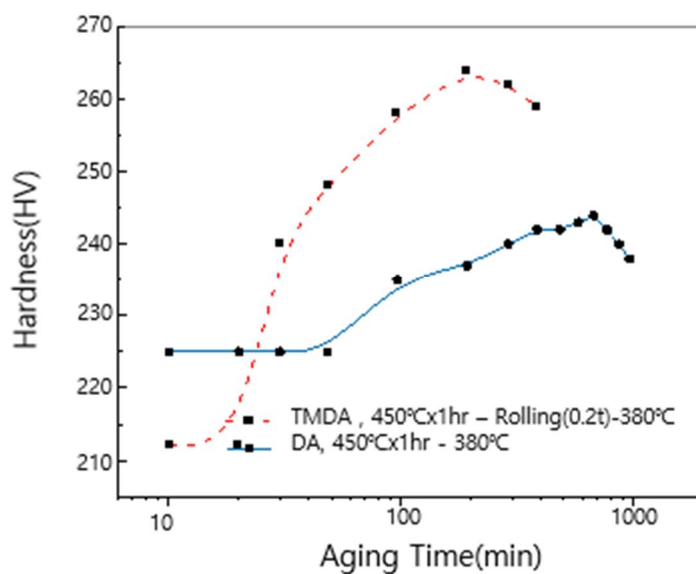


Figure 35. TMDA와 DA 시효 처리 후의 경도 변화

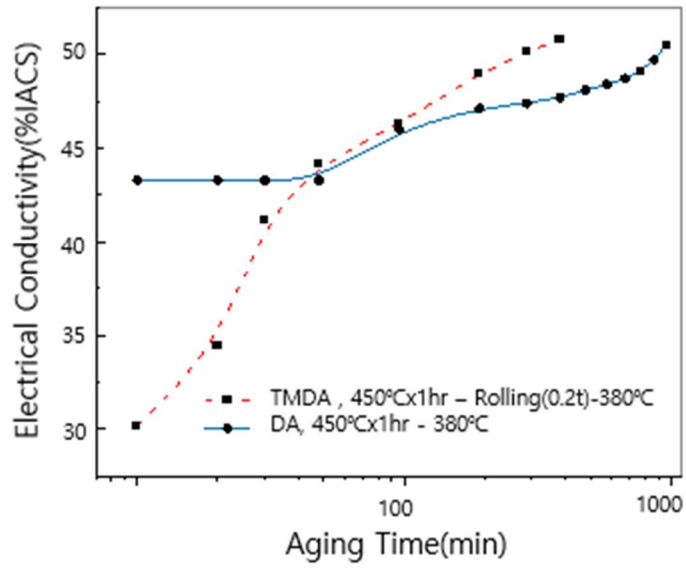


Figure 36. TMDA 와 DA 시효 처리 후의 전기전도도 변화

950°C	TS(MPa)	Hv	E.C(%IACS)
TMDA	845	256	51
DA	812	243	48

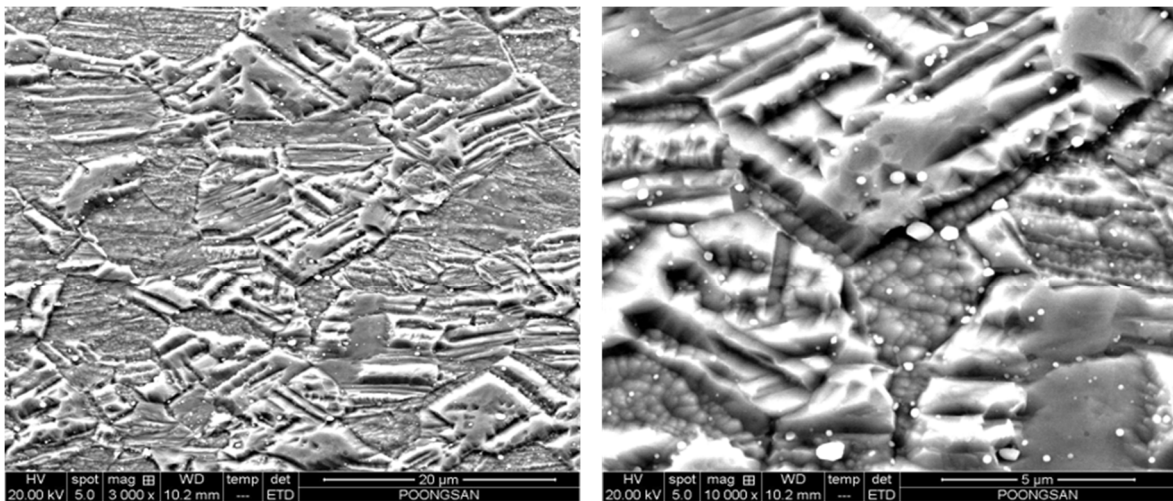
Table 6. TMDA 와 DA 의 물성 비교

TMDA - 450°C x 1hr – Rolling(0.2 mm) – 380 x 2hr

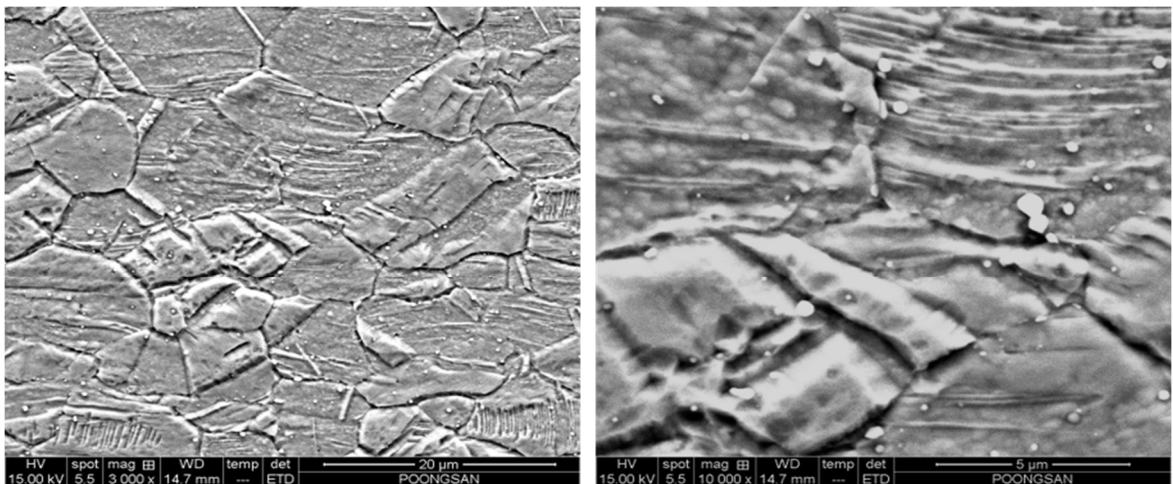
DA - Rolling(0.2 mm) – 450°C x 1hr – 380 x 12hr

#### 4.2.3. 미세 조직 및 굽힘가공성 비교

Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr 합금의 TMDA 와 DA 공정의 미세조직을 Fig. 37 에 나타내었다. 결정립의 크기는 20~30  $\mu\text{m}$  수준으로 유사하나 TMDA 의 경우 가공조직이 DA 에 비해 발달된 것을 확인할 수 있다. 석출물의 크기를 FE-SEM 으로 측정한 결과 TMDA 는 평균 146nm 수준으로 나타났고, DA 는 평균 138nm 수준으로 유사하였다. 석출물 분율의 경우 TMDA 의 경우 약 4.7%, DA 는 약 1.5%수준으로 TMDA 가 더 높게 나타났다.



(a) TMDA (450°C x 1hr – Rolling(0.2t) - 380°C x 2hr)



(b) DA (450°C x 1hr - 380°C x 2hr)

Figure 37. TMDA와 DA 시효 처리 후의 미세 조직(FE-SEM)

Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr 합금의 TMDA와 DA 공정의 굽힘가공성을 비교 평가했다.

Fig. 38 과 같이 굽힘가공성은 DA 공정이 TMDA 공정으로 제조된 시험편보다 양호한 것으로 나타났다. X-ray 회절 패턴을 분석한 결과를 Fig. 39 에 나타냈다. TMDA 보다 DA 공정의 (200)-Cube Texture 가 더욱 발달한 것으로 나타났다.

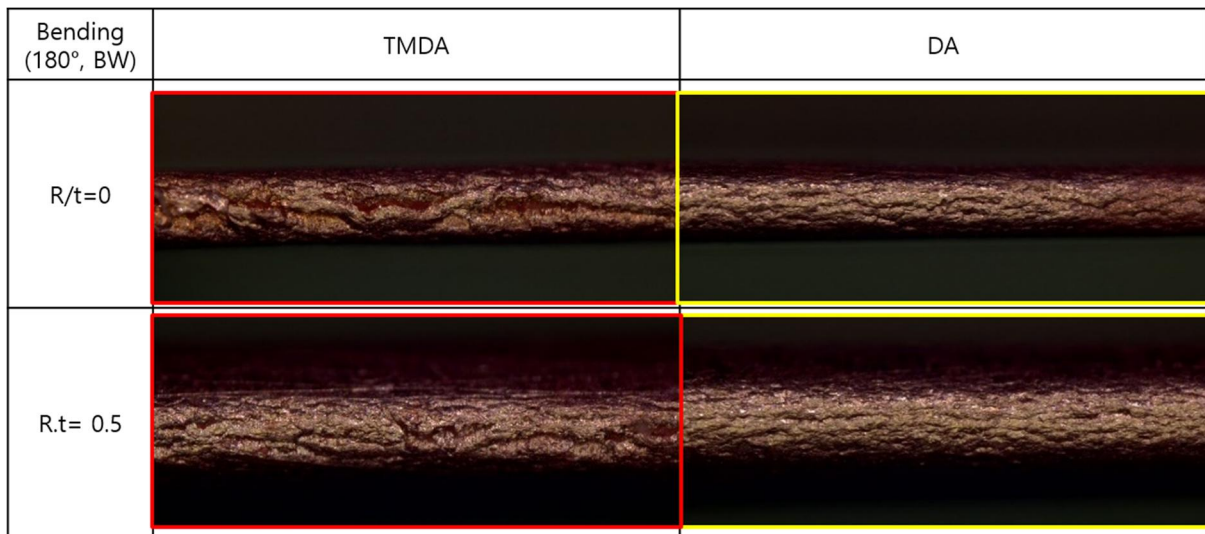


Figure 38. TMDA와 DA 시효 처리 후의 굽힘가공성

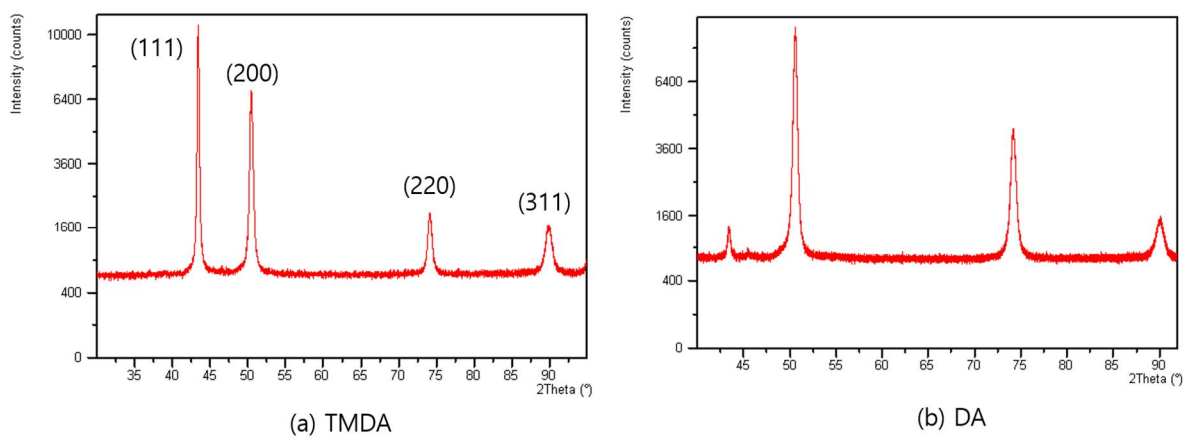


Figure 39. TMDA와 DA 시효 처리 후의 XRD 분석 결과

## 5. 고찰

### 5.1. 용체화 처리에 따른 변화

온도가 증가함에 따라 시효 처리 후의 경도 및 기계적 특성이 향상됨을 확인하였다. 750°C보다 950°C에서 과포화 고용체가 용이하게 제조할 수 있기때문에, 시효 처리 과정에서 Cu 기지내에서  $(Ni,Co)_2Si$  의 석출물이 보다 쉽게 발현될 수 있었음을 알 수 있다. Fig. 26 에서 알 수 있듯이 낮은 온도에서는 개재물 또는 이차상이 재고용되지 않고 잔존하고 있으며, 온도가 올라갈수록 용해도가 향상되어 개재물 또는 이차상의 분율이 작아지고 크기도 감소한다. 결과적으로 Cu 기지내의 전체 용질의 양의 증가된 것을 의미한다. 온도가 증가할수록 Cu 기지내에 고용할 수 전체 용질 양의 증가는 석출구동력으로 작용했기 때문에  $(Ni,Co)_2Si$  미세 석출물의 증대되었을 것으로 생각된다. 또한 수냉을 진행하면서 생기는 과도한 공공 및 결함등은 석출물의 핵생성으로 작용할 것으로 생각된다. 용체화의 온도가 높아질수록 활성도가 높아져 원자들의 이동이 활발하게 진행될 것이다. Cu 기지 조직 내로 재고용되는 원자들에 의해 원자 배열에 변형이 생기면서 공공 및 결함이 증가할 것이기 때문에 이렇게 증가된 결함은 석출물이 형성될 수 있는 인자로 작용하여 보다 높은 온도에서 과포화 고용체를 형성했을 때 시효 처리 시 석출물의 밀도를 증대시켜 경도를 증가시켰을 것으로 생각된다. 그러나 온도가 증가함에 따라 재결정된 결정립의 크기도 증가하였다. 석출 경화형 동합금에서의 굽힘가공성은 결정 입계 및 석출물이 미세할수록 굽힘가공성이 우수하다. 결정립의 사이즈가 크게 되면 굽힘시 결정립을 따라 Orange peel 형상이 나타나 주름이 지기 쉬우며 입계에 응력이 집중되게 되면 크랙이 발생할 우려가 있다. 결정립의 크기를

20~30  $\mu\text{m}$  로 적절하게 성장시키기 위하여 최대 온도인 950°C에서 시간을 조절하여 용체화 후 조직을 관찰한 결과 Fig. 29 에서 보는 것과 같이 950°C x 40 초 이상에서 결정립의 성장이 급격하게 일어나는 것을 확인하였다. 950°C 40 초 와 60 초 시험편의 시효 경화 후의 경도 및 전기전도도를 비교해보면 6HV, 1%IACS 의 차이로 40 초에서 그 값이 더 작지만 유의미한 차이는 아니다. 그러나 굽힘가공성을 비교하면 40 초 용체화한 소재가 60 초 소재 대비 보다 양호한 것으로 나타나 결정립 사이즈가 굽힘가공성에 영향을 주는 인자임을 확인하였다.

## 5.2. 시효 처리에 의한 변화

TMDA 공정이 SA, DA 공정보다 경도 및 전기전도도가 비약적으로 향상된 것을 알 수 있다. Cu-Ni-Co-Si 계 합금은 단일 시효 공정보다 2 단계 시효를 선호한다. 그 이유로  $\text{Ni}_2\text{Si}$  과  $\text{Co}_2\text{Si}$  석출물이 형성되는 온도구간이 다르기 때문이다. Fig. 17 의 열역학 소프트웨어를 통해 그려진 온도에 따른  $(\text{Ni},\text{Co})_2\text{Si}$  석출물의 성분 변화에서  $\text{Co}_2\text{Si}$  의 경우 500°C이상에서 우선 석출되는 경향이 나타나고, 450°C 미만에서는  $\text{Ni}_2\text{Si}$  석출물이 우선시 되는 경향이 나타난다. SA 와 DA 의 결과를 비교해보면 이러한 이론과 일치하는 결과를 얻는다. SA 의 경우 380°C, 450°C에서 시효 처리를 실시했기 때문에  $\text{Ni}_2\text{Si}$  이 우선되어 핵이 생성되었을 것으로 생각된다. 380°C의 경우  $\text{Ni}_2\text{Si}$  이 우선 생성되면서 이후 Co 원자가 석출물의 성장에 기여하였을 것이다. 하지만 낮은 온도로 인해  $\text{Co}_2\text{Si}$  의 석출물 보다 주로  $\text{Ni}_2\text{Si}$  가 강도와 전기전도도의 향상에 기여했을 것으로 생각한다. 450°C에서는  $\text{Co}_2\text{Si}$  가 우선 석출되고 Ni 의 석출은 용이하지 못하여 Co 가 주로 포함된  $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Si}$  가 지나치게 성장하면서 단시간에 최대의 강도까지 경도가 상승하지만 이후 Ni 의 기여가 적기 때문에 강도가 급격하게 저하된다.

반면, DA 공정의 경우 450°C에서 1 시간 시효 처리로  $\text{Co}_2\text{Si}$  를 우선 석출시키고 이후에 380°C에서 시효 처리를 진행하였다. Cu-1.6Ni-1.1Co-0.6Si 의 연구에 따르면 2 차 시효를 효과적으로 석출하기 위해서는 고온에서 단시간  $\text{Co}_2\text{Si}$  가 우선 석출되는 Ni-Co-Si 가 혼합 형성된 이차상을 만드는 것이 Co-Si 화합물이 석출되기 쉬운 조직 상태가 된다고 한다. 따라서 450°C에서 단시간 열처리를 통해  $\text{Co}_2\text{Si}$  석출물을 형성하고 2 차 시효는 낮은 온도인 380°C에서  $\text{Ni}_2\text{Si}$  도 함께 석출할 수 있게 되어 최종적으로  $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Si}$  의 밀도가 높아져 SA 공정에 비해 강도 및 전기전도도가 SA 에 비하여 높게 나타났다고 생각된다.

TMDA 공정의 경우 용체화 처리 직후 1 차 석출을 진행하였다. 일반적으로 동합금에서 용체화 처리 후 냉간 압연을 통해 전위 및 결함 등을 만들어 석출물의 핵생성이 될 수 있는 사이트를 만들어 석출 구동력을 증가시킨다. 따라서 용체화 후의 냉간 압연은 석출물을 보다 쉽게 형성하도록 유도한다. 그러나 TMDA 공정에서는 Co 가 우선 석출되는 Ni-Co-Si 혼합된 이차상을 만들어  $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{Si}$  석출물의 밀도를 높이는 것이 목적이기 때문에 단시간으로 1 차 석출을 진행하였다. 그 후에 냉간 압연을 실시하여 석출 구동력을 증가시켰고 2 차 석출을 진행하여 DA 에 비해 최대 경도 값까지 단시간에 도달한 것으로 생각된다. DATA 로 제시하지 않았으나 냉간 가공률이 높을수록 2 차 시효 처리의 초기 경도 값이 증가할 뿐만 아니라 최대 경도 값 또한 증가하였다. 이를 통해 가공 경화 및 이로 인해 형성된 전위가 핵생성 사이트로 작용하여 석출물의 미세화 및 분포 증대에도 기여하였을 것으로 생각된다. 냉간 가공에 의해 매트릭스 전체에 다수의 전위 및 결함 등이 도입되고, 이렇게 발생된 사이트는 보다 미세하게 분산된 석출 구조를 촉진 할 수 있기 때문이다. TMDA 공정과 DA 공정의 석출물의 분율은 이러한 결과를 보여준다. 석출물 분율이 TMDA 의 경우 약 4.7%, DA 는 약 1.5%수준으로 3.2%의



차이를 나타내는 결과는 TMDA 공정의 중간 가공 도입의 영향으로 보다 많은 핵생성 사이트를 형성하였기 때문이다.

TMDA 공정에서 2차 시효의 첫 20분 동안은 경도가 증가하지 않는 모습을 보이는데, 이는 회복 및 석출 매커니즘이 서로 경쟁적으로 일어나고 있기 때문인 것으로 보인다. 즉, 회복 과정이 경도를 감소시키는 반면에 석출물의 생성으로 경화가 동시에 일어나고 있는 상태였을 것으로 보인다. 회복 후에 석출 경화가 지배적인 매커니즘이 되면서 경도는 급격하게 증가하는 것으로 생각된다.

굽힘가공성의 경우 TMDA 공정보다 DA 공정이 보다 양호하게 나타났다. 크랙이 나타나지는 않았으나 TMDA 공정의 경우 주름이 보다 깊게 형성되었다. Kaneko 와 Eguchi 가 2012년에 발표한 논문에서는 동일한 인장강도와 연신률을 가지는 소재에 Texture 만 변화를 주어 굽힘가공성을 보았을 때, Cube texture 의 분율이 감소함에 따라 굽힘가공성 저하가 현저하게 나타난다고 하였다. Cu 의 대표적인 회절 peak 는 (111), (200), (220), (311) 이 있으며, 여기서 (200) 배향성에 대한 intensity 분율을 Cube texture 에 대한 분율이라 가정하였다. X-ray 회절 분석한 결과를 보면 TMDA 공정의 (200) Peak 가 DA 보다 intensity 가 낮게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 중간에 도입된 냉간 가공의 영향이라고 생각된다. 가공이 진행될수록 용체화 시 수득한 (200) peak 가 감소하는 것을 Fig. 3 에서 확인할 수 있다. TMDA 공정의 중간 냉간 가공에 의하여 소재의 연성 감소와 강도 증가와 함께 texture 의 변화로 인한 것으로 생각된다.

## 6. 결론

본 연구는 새롭게 개발하고 있는 Cu-Ni-Co-Si-Cr 합금에서 소재의 특성의 확보를 위하여 용체화 처리 방법 및 용체화 이후 제조된 과포화 고용체를 시효처리하는 공정을 연구하였다. 전통적인 시효처리 방법인 단일 시효(Single aging)와 2 단 시효 (Double aging) 및 열적-기계적 2 단 시효 (Thermomechanical double aging)공정을 적용하여 각 제조 공정별 경도, 전기전도도 및 굽힘가공성을 실험적으로 측정 및 비교 분석하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

1. Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr 합금의 용체화 처리는 온도가 증가할수록 과포화 고용체를 형성에 유리하며 시효 처리 후 경도 및 전기전도도를 향상시킨다. 그러나 고온으로 갈수록 재결정 후 쉽게 결정립의 크기가 조대하게 성장하며 이렇게 성장된 결정립의 크기는 시효 후에도 변하지 않으며 굽힘가공성을 열화시키는 원인이 된다.

2. Cu-Ni-Co-Si-Cr 합금의 시효 처리 결과 단일 시효보다 2 단계 시효 (two-step)에 의하여 경도 및 전기전도도의 증가가 두드러지게 나타났으며 이것은 Co 와 Ni 의 석출물이 우선적으로 생성되는 석출 온도가 다르기 때문이다.

3. 열적-기계적 2 단 시효(TMDA) 와 2 단 시효(DA)를 비교한 결과 TMDA 는 450°C x 1hr - Rolling(0.2 mm) - 380 x 2hr 조건에서 인장강도 845MPa, 경도 256HV, 전기전도도 51%IACS 를 나타나 보다 DA 공정 보다 적은 시간에서 우수한 물리적 기계적 특성을

확보할 수 있었고. 이것은 중간 냉간 가공에 의한 핵생성 사이트가 증가에 의하여 효과적으로 석출물의 밀도를 증가시켰기 때문이다.

4. 굽힘가공성은 DA 공정이 TMDA 공정보다 양호하게 나타났으며, TMDA 공정의 중간 냉간 가공에 의하여 소재의 연성 감소와 강도 증가와 함께 Cube texture 의 감소 때문이다.

## 참고문헌

- [1] William D. Callister, Jr. *Material science and engineering* (2010) 218-223, 462-469."
- [2] 이동녕, *재료강도학*, 문운당 (2014) 329-341.
- [3] 김동훈, 김원태, *금속상변태*, 반도출판사 (1997) 338-341.
- [4] 권혁천 외, *동과 동합금의 이해*, 한국철강신문 (2008) 456-464
- [5] 한봉희, *금속재료*, 교보문고 (2009) 279-284
- [6] 김병일, 배차현, 이지환, 이정중, *비철금속 재료*, 원창 출판사(1993)
- [7] W. Robertson, E. Grenier, V. Nole, The structure and associated properties of an age hardening copper alloy, *Trans. Metall. Soc. AIME* 221 (1961) 503-512
- [8] He Wei, Yinli Chen, Microstructure evolution and dislocation strengthening mechanism of Cu-Ni-Co-Si alloy, *Material Science & Engineering* (2021)
- [9] Yijie Ban, Yongfeng Geng, Properties and precipitates of the high strength and electrical conductivity Cu-Ni-Co-Si-Cr alloy, *Journal of Materials Science & Technology* (2021)
- [10] 남효문, Cu-Ni-Si 합금의 석출거동 및 물성에 미치는 Co 첨가와 용체화처리 온도의 영향, 박사학위 논문, 울산대학교(2021)
- [11] 정원석, Cu-Ni-Si 계 동합금의 석출경화처리 조건에 따른 물성변화에 관한 연구, 석사학위 논문, 울산대학교(2018)
- [12] Hiroshi Kaneko and Tatsuhiko Eguchi, Influence of Texture on Bendability of Cu-Ni-Si Alloys, *The Japan Institute of Metals and Materials* (2012)
- [13] Kotaro Izawa, Influence of Co Strength and Microstructure of Cu-Ni-Co-Si alloy
- [14] Xiang-Peng Xiao, Hai Xu, Jin-Shui chen, Coarsening behavior of (Ni, Co)<sub>2</sub>Si particles in Cu-Ni-Co-Si alloy during aging treatment, *Rare Metals* (2019)
- [15] M. Corson, Copper alloy system with variable alpha range and their use in the hardening of copper, *AIME Trans. E* 27 (1927)
- [16] JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 10-2010-7021569(2009)
- [17] JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 10-2007-7023936(2006)
- [18] JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 10-2009-7014526(2009)
- [19] Dowa Metaltech, 대한민국특허 10-2015-7019947(2014)
- [20] Dowa Metaltech, 대한민국특허 10-2013-0126628(2013)

## abstract

The purpose of this study is to develop a precipitation hardening copper alloy to simultaneously improve electrical conductivity and mechanical properties for application to connectors for electric, electronic and automobile. Among domestic copper alloys, the most commonly used for connectors is a precipitation hardening copper alloy, which is C64750 (Cu-1.8Ni-0.3Si-0.3Sn). This material has a tensile strength of 650 MPa and an electrical conductivity of 48% IACS, which is low in strength and electrical conductivity to respond to the characteristics of parts required by electric vehicles and autonomous vehicles. If the content of Ni and Si is increased to improve strength, it would not be possible to avoid a decrease in electrical conductivity, and bendability is degraded due to the coarsening of precipitation. In order to solve such a problem, research is being actively conducted to replace a part of Ni with Co. As a representative copper alloy, C70350 (Cu-1.5Ni-1.1Co-0.6Si), a tensile strength of 830 MPa, and an electrical conductivity of 48% IACS are shown. However, electrical conductivity of 50% IACS or higher is required for an increase in the number of pins and effective heating control of highly integrated parts. In addition, since all C70350 alloys rely on imports, it is urgent to develop alternative alloys. This paper researched the effect of electrical conductivity and mechanical characteristics according to aging heat treatment conditions using a Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr alloy to develop a copper alloy that satisfies the properties required by industry. Specifically, the solid solution treatment method and aging heat treatment method of supersaturated solid solution after solid solution were studied. The experimental results of hardness, electrical conductivity, and bendability for each manufacturing process were measured and

compared by applying a single aging(SA), a double aging(DA), and thermal mechanical double aging(TMDA) process. The solid solution treatment was performed at a temperature of 750°C to 950°C for 10 to 60 seconds, and the optimal condition was confirmed at 950°C x 40 seconds. The 2<sup>nd</sup> phase particles consisting of Ni, Co, Si, and Cr chemical components were better dissolved inside Cu as the temperature increased. However, the increase in temperature easily coarsened the grain size. The grains that grew in this way did not change even after precipitation, and became a source of deepening surface wrinkles along the grains during bending processing. When the supersaturated solid solution was aging, hardness and electrical conductivity were more pronounced in the double aging than in the single aging. As a result of aging of supersaturated solid solutions, hardness and electrical conductivity were more pronounced in a DA than in a SA. This is because DA processes using two temperatures (high and low) were more effectively precipitated because the precipitation priorities of Co and Ni differ depending on the aging temperature as a result of observing the component changes of (Co, Ni)<sub>2</sub>Si precipitation through thermodynamic simulations. In the case of TMDA, less time was aged than DA, but higher hardness and electrical conductivity were obtained. Finally, a tensile strength of 845 MPa, hardness of 256HV, and electrical conductivity of 51% IACS were obtained at TMDA (450°Cx1hr-Rolling (Red. 30%) - 380°Cx2hr). This result is due to the increase in nucleation sites by intermediate cold rolling processing, effectively increasing the density of precipitation. On the other hand, in the case of bendability, the DA was excellent. This is because further cold rolling processing reduced the ductility of the material and reduced the cube texture of (200) peak, which makes bendability bad. If a technology that controls

texture of materials is developed additionally and thus bendability is improved, it is expected that it could be used for electric, electronic and automobile by sufficiently replacing Cu-Ni-Si alloy and Cu-Ni-Co-Si alloy.