



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](#)

工學博士 學位論文

Cu-Co-Si 합금의 물리적 특성에 영향을
미치는 첨가원소와 제조공정에 관한 연구

A Study on the Elements and Manufacturing Process
affecting the Physical Properties of Cu-Co-Si Alloy

蔚山大學校 大學院

尖端素材工學部

郭源信

Cu-Co-Si 합금의 물리적 특성에 영향을
미치는 첨가원소와 제조공정에 관한 연구

A Study on the Elements and Manufacturing Process
affecting the Physical Properties of Cu-Co-Si Alloy

지도교수 김대일

이 論文을 工學博士 學位 論文으로 提出함


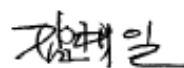



2021년 2월

蔚山大學校 大學院

尖端素材工學部

郭源信

郭源信의 工學博士學位 論文을 認准함

심사위원장	양 홍 근	
심사위원	김 대 일	
심사위원	공 영 민	
심사위원	진 정 호	
심사위원	차 병 철	

蔚 山 大 學 校 大 學 院

2021年 02月

국문요약

전기·전자 부품에 사용되는 동합금 소재의 강도와 전기전도도 특성은 산업의 발전과 함께 특성 향상을 계속 요구받고 있으며, 최근 Cu-Co-Si계 동합금이 소형 전자부품 소재에 새롭게 적용되고 있다. 본 연구는 Cu-Co-Si 합금에서 Co와 Si 비의 변화, Co와 Si 첨가량의 변화, 그리고 Mn, Mg, Fe 원소 첨가에 따른 경도, 전기전도도 등 물리적 성질에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 또한 제조공정 가운데 석출경화형 합금의 특성에 크게 영향을 미치는 용체화처리의 온도와 시간의 조건, 용체화처리 후 가공 압하율 및 시효처리 조건에 따른 경도, 전기전도도 및 석출물의 크기와 분포에 미치는 영향을 연구하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

1. Cu-Co-Si계 합금에서 Co 함량을 1.6 wt.%로 고정하고 Si 양을 변경하여 Co/Si 비율이 2, 3, 4, 5 일 때, Co/Si = 4에서 합금의 강도와 전기전도도 값이 가장 높았으며, 이는 화학양론적인 Co/Si의 최적비가 4.2인 것과 동일하다.

2. 0.8~1.9 wt.% Co를 Co/Si = 4.2 질량 비율로 첨가한 Cu-Co-Si계 합금에서 Co, Si의 함량이 증가할수록 경도는 증가하였으며, 1.6 wt.% Co 이상에서는 경도의 증가폭이 감소하였다. 전기전도도는 Co, Si의 함량이 증가할수록 감소하였으나, 차이는 $\pm 2\%$ IACS 수준으로 크지 않았다. 1.0 wt.% Co 이하에서는 결정립이 100 μm 이상으로 조대하게 성장하였으며, 이는 결정립의 성장을 저해하는 Co, Si의 함량이 적기 때문에 동일 조건에서 결정립이 더 크게 성장한 것으로 사료된다.

3. Cu-1.6 Co-0.38 Si 모합금에 Mn, Mg 및 Fe 첨가시 비교재(比較材)인 Cu-1.6 Co-0.38 Si 합금에 비해 경도는 모두 증가하였으며, 전기전도도는 모두 감소하였다. 또한 Mg를 첨가할 때 경도는 가장 높아지고, Fe를 첨가할 때 전기전도도를 가장 적게 감소시키면서 강도를 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.

4. 용체화처리 온도가 낮을수록 Cu 기지상에 남아있는 조대한 Co_2Si 정출물이 증가하여, 시효처리 과정에서 생성되는 미세한 석출물의 개수가 작아져 강도가 저하되는 경향을 보였다. 또한 950°C에서 용체화처리 40초까지는 경도가 상승하다가, 40초 이후에는 완만하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 20초 이하에서는 기지내

의 Co, Si의 고용량이 부족해 시효처리시 미세 석출물의 형성을 저해하기 때문에 강도가 저하되고, 50초 이후부터는 결정립이 조대화되어 강도가 감소하는 것으로 추측할 수 있다.

5. Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금의 용체화처리 후 압하율이 높을수록 석출 사이트가 되는 변형이 증가하여 보다 낮은 온도와 짧은 시간에 최고 경도가 나타남을 알 수 있었다.

6. 2단 시효처리(Double stage aging)을 통하여 일반적인 시효처리보다 석출물을 미세하게 분산시킴으로써 우수한 경도와 전기전도도를 얻을 수 있었다.

2단 시효처리에서 첫번째 Stage의 열처리 시간은 Double stage aging에서 전기전도도와 경도를 결정하는 중요한 요소로, 동일한 시간 내에서 두번째 Stage에서는 첫번째 Stage보다 느린 속도로 석출물의 크기가 증가하므로 전기전도도는 향상되면서 경도 향상에 기여하는 100 nm 이하의 미세한 석출물이 고르게 분포되기에 유리하지만, 첫번째 Stage에서는 석출물의 성장이 빠르게 일어나 이 과정에서 석출물이 조대화되면 경도 향상에 기여하는 석출물이 감소한다. 따라서 첫번째 Stage의 시간을 석출물을 조대화시키지 않는 범위에서 제어할 필요가 있다.

7. 시효처리 후 압하율 30%까지 Bad way 방향의 굽힘가공성의 저하 경향은 동일하였으며, R/t = 0에서는 압하율 30% 이상에서는 Medium wrinkle을 보이는 수준으로 저하되며, R/t = 0.5에서는 50%까지는 Wrinkle이 관찰되지 않아 공업상 사용이 가능하다.

8. 본 연구 대상 합금인 Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe의 기계적·전기적 특성은 용체화처리 후 25%의 압하율로 압연하고 470℃에서 3시간 시효처리하면, 최고 경도는 약 204 Hv, 전기전도도는 약 54% IACS이었다. 용체화처리 후 25%의 압하율로 압연하고 2단 시효처리를 하였을 때의 최고 경도는 약 199 Hv, 전기전도도는 약 61% IACS로 2단 시효처리를 하는 경우가 일반적인 시효처리보다 기계적·전기적 특성이 높았다. 또한 이 소재를 최종적으로 20% 압하율로 압연하였을 때 최고 경도 206 Hv, 전기전도도는 약 60% IACS 급의 소재를 얻을 수 있었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, Cu-Co-Si계 동합금에 Mn, Mg, Fe를 미량 첨가하여 경도, 전기전도도 및 석출물에 미치는 영향을 연구한 결과, Fe를 첨가하였을 때 Co 양을 줄이면서 전자부품의 방열 부품에서 요구되는 경도와 전기전도도의 밸런스가 뛰어난 합금을 얻을 수 있었으며, 2단 시효처리를 이용하여 전기전도도를 향상시킴으로써 전기·전자 부품의 용도로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

차 례

국문요약

List of Tables

List of Figures

제 1장 서론 ----- 1

제 2장 문헌 조사

2-1 동 및 동합금 재료 -----	4
2-1-1 동합금 재료의 개발 -----	4
2-1-2 반도체 Lead frame용 동합금 -----	10
2-1-3 자동차 Connector용 동합금 -----	14
2-1-4 Mobile용 동합금 -----	19
2-2 금속의 강화기구 -----	23
2-2-1 결정립 미세화에 의한 강화 -----	23
2-2-2 고용체 강화 -----	26
2-2-3 변형 강화 -----	27
2-2-4 분산 강화 -----	27
2-2-5 석출 경화 -----	28
2-2-6 동합금의 석출 경화 -----	32
2-3 석출경화형 동합금 -----	37
2-3-1 Cu-Fe-P계 동합금 -----	37
2-3-2 Cu-Ni-Si계 동합금 -----	42
2-3-3 Cu-Co-Si계 동합금 -----	47

제 3장 실험 방법

3-1 실험 진행	50
3-2 합금 조성 선택	54
3-3 실험 순서	56
3-3-1 용해 및 주조	56
3-3-2 압연	56
3-3-3 용체화처리 및 압연	56
3-3-4 시효처리	56
3-4 시험 방법	57
3-4-1 인장시험	57
3-4-2 경도시험	57
3-4-3 전기전도도 측정	57
3-4-4 미세조직 관찰	58
3-4-5 굽힘가공성 측정	58

제 4장 결과 및 고찰

4-1 Co/Si 비에 따른 변화	60
4-2 Co, Si 첨가량에 따른 변화	66
4-3 첨가 성분에 따른 변화	73
4-4 용체화처리 조건에 따른 변화	80
4-4-1 용체화처리 온도에 따른 변화	80
4-4-2 용체화처리 시간에 따른 변화	85
4-5 용체화처리 후 압하율에 따른 변화	91
4-6 시효처리 조건에 따른 변화	95
4-6-1 등시시효에 따른 변화	95
4-6-2 등온시효에 따른 변화	95
4-6-3 이단시효에 따른 변화	99

4-7 석출 후 압하율에 따른 곱힘가공성 변화 -----	107
4-8 공정 최적화 -----	112
제 5장 결론 -----	117
참고 문헌 -----	119
Abstract -----	124
감사의 글	

List of Tables

Table 2.1 Characteristics of copper alloys for semiconductor lead frame --	13
Table 2.2 Standard for electric vehicle charger -----	17
Table 2.3 Levels of driving automation -----	17
Table 2.4 Physical properties of several materials for shield can -----	22
Table 2.5 Precipitates that appear when various alloys are precipitated --	31
Table 2.6 Hardening elements, phase and solid solution limits in copper --	32
Table 2.7 The conditions of solution treatment and aging treatment of commercial Cu alloys -----	33
Table 2.8 The problems and their diagnosis methods in precipitation hardening alloy -----	34
Table 2.9 The representative commercial Cu-Fe-P alloy -----	37
Table 2.10 The representative commercial Cu-Ni-Si alloy -----	42
Table 3.1 Solid solution treatment conditions of specimens -----	50
Table 3.2 Aging treatment conditions of specimens -----	50
Table 3.3 Chemical composition of ingots for Co/Si ratio 2 to 5 -----	54
Table 3.4 Chemical composition of ingots for Co/Si ratio 4.2 with the variation of Co and Si content -----	54
Table 3.5 Chemical composition of ingots adding Mn, Mg and Fe elements ---	55
Table 4.1 Effect on the change of Vickers hardness and electrical conductivity by Co/Si ratio 2 to 5 -----	60
Table 4.2 Effect on the change of hardness and electrical conductivity by adding Co and Si elements for Co/Si ratio 4.2 -----	66
Table 4.3 Bending workability by reduction ratio after precipitation ----	108
Table 4.4 Mechanical properties of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe -----	113

List of Figures

Fig. 1.1 Change in the automobile paradigm -----	3
Fig. 1.2 Supply chain of lead frame for semiconductor -----	3
Fig. 2.1 Requirements for improving characteristics of copper and copper alloy strips -----	8
Fig. 2.2 Roadmap of high performance copper & copper alloys of Korean copper material manufacturer -----	9
Fig. 2.3 Basic structure of semiconductor packaging -----	12
Fig. 2.4 Copper alloys of lead frame for semiconductor -----	12
Fig. 2.5 Classification and market trends of automotive semiconductors ---	13
Fig. 2.6 Automotive electronics -----	18
Fig. 2.7 Copper and copper alloys for automobile parts -----	18
Fig. 2.8 Shield can in smart phone -----	21
Fig. 2.9 Test results of heat dissipation for shield can -----	21
Fig. 2.10 Camera module reinforcement plate on the smart phone -----	22
Fig. 2.11 Interference of the grain boundary to the movement of dislocation -----	25
Fig. 2.12 Effect of grain size on the yield strength of Cu-30 Zn alloy ---	25
Fig. 2.13 Changes in hardness according to the aging time of Al-Cu alloy -	30
Fig. 2.14 The changes in hardness in grain boundary and center in aging treatment of 1.6% Be-Cu alloy -----	34
Fig. 2.15 Solubility of Co_2Si and Ni_2Si compounds in Cu matrix at various temperatures -----	48
Fig. 3.1 Schematic diagram representing the general experimental procedures -----	51
Fig. 3.2 Schematic diagram representing the experimental procedures according to the solid solution treatment and aging treatment ---	52
Fig. 3.3 Schematic diagram representing the experimental procedures for bendability according to the final cold rolling ratio -----	53
Fig. 3.4 Test method of 180° U-shaped bending test -----	59

Fig. 4.1 Phase diagrams calculated by thermo-calc program by Co/Si ratio -	61
Fig. 4.2 SEM images by Co/Si ratio 2 to 5 (1) -----	62
Fig. 4.3 SEM images by Co/Si ratio 2 to 5 (2) -----	63
Fig. 4.4 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.8Si with Co/Si ratio 2 -----	64
Fig. 4.5 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.4Si with Co/Si ratio 4 -----	65
Fig. 4.6 Phase diagrams calculated by thermo-calc program by adding Co and Si elements for Co/Si ratio 4.2 -----	69
Fig. 4.7 SEM images by adding Co and Si elements for Co/Si ratio 4.2 (1) -	70
Fig. 4.8 SEM images by adding Co and Si elements for Co/Si ratio 4.2 (2) -	71
Fig. 4.9 EDS analysis of Cu-1.4Co-0.36Si alloy with Co/Si ratio 3.9 -----	72
Fig. 4.10 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Mn 0.025, 0.05, 0.1 wt.% -----	74
Fig. 4.11 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Mg 0.025, 0.05, 0.1 wt.% -----	74
Fig. 4.12 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Fe 0.025, 0.05, 0.1 wt.% -----	75
Fig. 4.13 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Mn, Mg, Fe 0.05 wt.% -----	75
Fig. 4.14 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Mn alloy -----	76
Fig. 4.15 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Mg alloy -----	77
Fig. 4.16 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy -----	78
Fig. 4.17 TEM & EDS results of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy -----	79
Fig. 4.18 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with aging treatment by solution treatment temperature -----	81
Fig. 4.19 Optical micrographs immediately after solid solution treatment -	83
Fig. 4.20 SEM images immediately after solid solution treatment -----	84
Fig. 4.21 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with aging treatment by solution treatment time -----	86

Fig. 4.22 Optical micrographs immediately after solid solution treatment -	87
Fig. 4.23 SEM images immediately after solid solution treatment -----	88
Fig. 4.24 Optical micrographs of precipitation treatment after each solution treatment conditions -----	89
Fig. 4.25 SEM images of precipitation treatment after each solution treatment conditions -----	90
Fig. 4.26 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with 450°C for 2hr after reduction ratio -----	92
Fig. 4.27 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with 470°C for 2hr after reduction ratio -----	92
Fig. 4.28 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with 490°C for 2hr after reduction ratio -----	93
Fig. 4.29 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with time for 470°C in 10% reduction -	93
Fig. 4.30 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with time for 450°C in 70% reduction -	94
Fig. 4.31 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with isochronous aging treatment (A0) -	96
Fig. 4.32 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with isothermal aging treatment (A1) -	96
Fig. 4.33 SEM images after isochronous aging treatment -----	97
Fig. 4.34 SEM images after isothermal aging treatment -----	98
Fig. 4.35 Schematic diagram of thermo-mechanical treatment process (A2)---	99
Fig. 4.36 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu- 1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with double aging treatment (A2) ---	100
Fig. 4.37 Schematic diagram of thermo-mechanical treatment process (A3, A4) -----	101

Fig. 4.38	Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy with double aging treatment (A3)	--- 103
Fig. 4.39	Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy with double aging treatment (A4)	-- 103
Fig. 4.40	TEM micrographs of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy precipitated at single aging treatment	----- 104
Fig. 4.41	TEM micrographs of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy precipitated at double aging treatment	----- 105
Fig. 4.42	Fraction and size of precipitates by aging treatment (A1, A3, A4)	----- 106
Fig. 4.43	Number of precipitates by aging treatment (A1, A3, A4)	----- 106
Fig. 4.44	Optical micrographs of bending test with final cold rolling ratio after precipitation (180°, R/t = 0)	----- 109
Fig. 4.45	Optical micrographs of bending test with final cold rolling ratio after precipitation (180°, R/t = 0.5)	----- 110
Fig. 4.46	Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy with the final cold rolling after precipitation	----- 111
Fig. 4.47	Schematic diagram representing the optimal procedure	----- 112
Fig. 4.48	Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy of each process step	----- 113
Fig. 4.49	Variation of XRD peak of each process step	----- 114
Fig. 4.50	Optical micrographs of proto type	----- 115
Fig. 4.51	FE-SEM images of proto type	----- 115
Fig. 4.52	Optical micrographs after bending test of proto type	----- 116

제 1 장 서 론

최근 4차 산업혁명의 시대가 도래하면서 전기·전자부품의 소재 특성이 더욱 중요시되고 있다. 예를 들어 자동차 시장을 지배하던 내연기관 자동차는 최근 환경규제와 소비자의 편의성이 대두됨에 따라 친환경 전기차로 패러다임이 변화하고 있으며, 그 변화는 매우 빨라 전세계 어디에서도 전기자동차를 쉽게 접할 수 있다. 또한, 자동차 제조사에서는 자율주행기술을 탑재한 스마트 자동차를 앞 다투어 출시하고 있다. 자동차 패러다임의 변화[Fig. 1.1]는 자동차 부품 시장에 큰 변화를 야기하였으며, 세부적으로는 엔진부품이 사라지고 배터리가 그 자리를 대신하였고, 전장품, 센서 등 내연기관 대비 매우 많은 전기·전자부품이 필요하게 되었다[1]. 그 중 전장품, 센서 등의 신호를 연결하는 역할의 동합금 소재는 전기자동차의 주행거리 증대, 충전시간 단축, 경량화, 고효율화 추세에 맞춰 기존의 동합금 대비 우수한 강도와 전기전도도가 요구되고 있다.

반도체 산업에서도 동합금의 특성 향상이 요구되고 있다. 반도체의 경우 최신 스마트폰, 자동차, 가전제품 등 대부분의 산업에 사용되고 있으며, 그 중요성 또한 날로 증가하고 있다. 한편, 동합금은 리드 프레임(Lead frame)으로 반도체에 적용된다. 리드 프레임은 반도체 칩과 외부회로를 연결하여 신호전달 및 지지대 역할을 하는 제품으로써 전자부품의 경박단소화 및 고품질화에 따라 기존의 동합금 대비 우수한 강도와 전기전도도 특성을 지니는 제품이 요구되고 있다[Fig. 1.2].

상술한 자동차, 반도체 산업뿐만 아니라 소형 가전제품의 트렌드도 변화하고 있다. 급격한 기술의 발전은 전자제품을 더욱 작고 얇게 만들었으며, 그럼에도 불구하고 스마트폰, 노트북 등의 정보처리 속도는 더욱 더 빨라지고 있다.

이때 발생하는 문제가 발열이다. 최신 전자제품은 사용되는 전류량이 높아지고 에너지 밀도가 집중되기 때문에 발열 문제는 불가피하다. 하지만 발열이 심할 경우 성능이 저하되고 수명이 단축되는 등 신뢰성이 저하되는 심각한 문제를 초래한다. 따라서 제품의 발열을 제어하는 기술이 매우 중요하며 이에 따라 방열 특성이 우수한 소재가 요구되고 있다. 그리고, 스마트폰, 태블릿, 노트북 등의 소형 전자제품은 부피에 제약이 있기 때문에 얇은 두께뿐만 아니라 설계 효율 증대를 위하여 우수한 가공성도 요구되고 있는 상황이다.

자동차, 반도체, 소형 가전제품뿐만 아니라 대부분의 전기·전자부품에 있어서 동

합금은 필수적인 기초 소재이다. 따라서 상술한 다양한 동합금의 요구 특성을 적용 분야에 적합하게 제어하는 것이 중요하다. 강도, 전기전도도, 내열성, 가공성 등 모든 주요 특성이 우수한 동합금 소재를 개발하는 것이 가장 이상적인 목표가 되겠지만, 현재 기술로는 이론적, 현실적으로 불가능하다. 동합금의 특성 중 가장 기본적인 강도와 전기전도도의 경우 반비례적 관계를 갖는 특성으로써 전기전도도가 높은 순동의 경우 전기전도도는 100% IACS(International Annealed Copper Standard)이지만 인장강도는 300 MPa 수준이다. 반대로 강도가 매우 높은 베릴륨동의 경우 인장강도는 1,000 MPa 수준이지만 전기전도도는 15% IACS 수준으로 매우 낮다. 따라서 동합금 개발시 적용 분야에 적합한 특성을 구현해야 한다.

상술한 다양한 요구특성을 만족시키기 위하여 관련 연구가 활발히 진행중이며, 본 연구에서는 강도와 전기전도도의 적절한 균형으로 단자 및 커넥터 분야에 사용되어져 왔던 Corson(Cu-Ni-Si 합금) 합금과 반도체 리드 프레임용의 대표적인 Cu-Fe-P 합금 대비 물리적 특성을 향상시키기 위하여 첨가원소와 제조공정의 영향에 대하여 연구하였다.

Corson 동합금의 경우 인장강도(660 MPa)와 전기전도도(45% IACS)의 균형이 우수하고 가공성이 뛰어나 개발 이후 현재까지 자동차 단자 분야에 가장 많이 쓰이고 있으나, 최근 신호전달 및 방열특성 향상을 위하여 더 높은 전기전도도가 요구되어지고 있다. 이에 따라, 최근 Corson 동합금 대비 강도는 유사하면서 전기전도도가 우수한 Cu-Co계 동합금에 대한 연구가 활발히 진행중이다[85-108].

본 연구에서는 Cu-Co-Si 합금계를 기반으로 Corson 동합금 대비 강도는 600 MPa 수준으로 유사하면서 전기전도도는 15% IACS 이상 향상된 합금을 설계하였으며, 강도를 향상시킬 수 있는 Mn, Mg, Fe를 미량 첨가하여 첨가원소에 따른 열처리 후의 경도 및 전기전도도에 미치는 영향과 용체화처리(Solution treatment), 용체화처리 후 압하율(Cold working ratio), 시효처리(Aging treatment) 조건에 따른 경도 및 전기전도도에 미치는 영향을 실험적으로 측정 및 비교 분석하였다.

실험실에서는 잉곳 주조 및 압연, 열처리를 위하여 고주파로, 소둔로 및 압연기를 활용하였으며, 각종 금속학적 조직관찰 및 정성·정량 성분분석을 위해 광학현미경(OM, Model : RH-2000, Maker : Hirox), 주사전자현미경(FE-SEM, Model : Quanta 650FEG, Maker : FEI) 등을 이용하여 전자부품용 방열 및 보강판 용도에 적합한 소재개발을 위한 연구를 실시하였다.

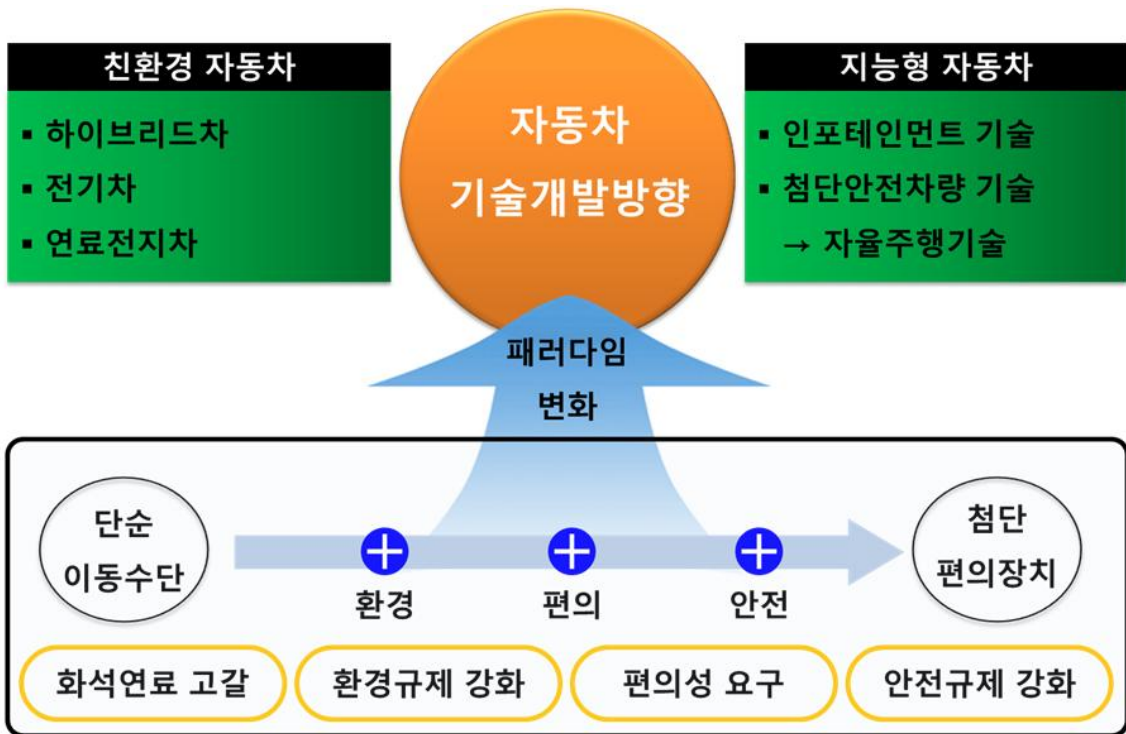


Fig. 1.1 Change in the automobile paradigm

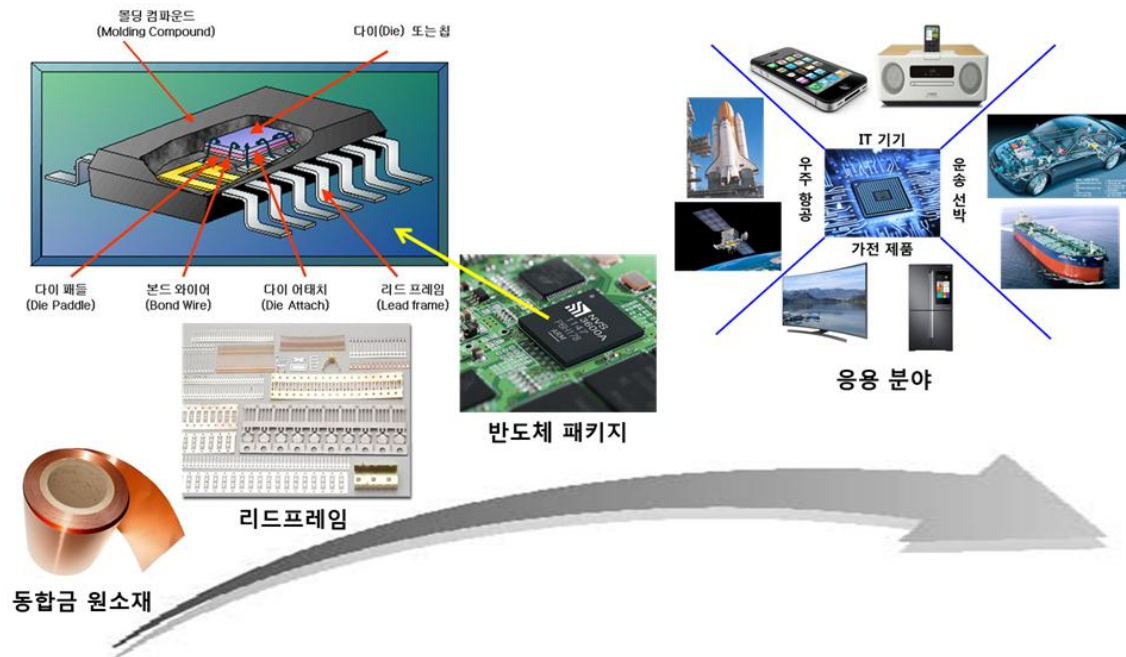


Fig. 1.2 Supply chain of lead frame for semiconductor

제 2 장 문헌 조사

2-1 동 및 동합금 재료

2-1-1 동합금 재료의 개발

동합금 개발[2]은 초기에 봉, 관 제품에 대하여 실시되었고 그 대부분은 사용 환경에 따른 내식성이나, 절삭성 등의 가공성의 개선을 목적으로 한 것이었다. 그 이전의 순동이나 황동이나 철계 재료는 전기제품의 성능이나 신뢰성, 안전성을 유지할 수 없었기 때문이다. 예를 들면, 트랜지스터 제조 공정의 다이본딩이나 수지 몰드의 열영향에 의하여 순동의 리드 프레임은 연화되어 조립에 있어서 문제를 일으키는 일이 있었다. 한편, 철계 재료의 리드 프레임에서는 내열성은 있지만, 열전도성이 낮고, 소자가 발생하는 열을 밖으로 방출할 수 없는 문제가 있었다.

반도체 제조 공정에서 열영향을 견딜 수 있는 내열성을 갖추고 동의 뛰어난 열전도성, 전기전도성을 유지하는 합금의 요구가 최초의 동합금 요구였다. 이러한 요구에 대응하여 400℃이상의 내열성을 가진 Cu-Fe-P 합금, Cu-Zr 합금, Cu-Sn 합금이 리드 프레임 용도에 채용되었다.

그 뒤 1980년대까지 반도체 패키지의 소형화·고집적화의 요구로 리드 프레임용 동합금에는 내열성·전기전도성·열전도성과 고강도화가 요구되게 되었으며, 이 요구에 대하여 개발된 것이 Cu-Ni-Si계 합금으로 대표적인 것은 C70250이다.

1980년대 세계 반도체 시장에서 일본 반도체 점유율은 미국을 제치고 세계 제일이 되었다. 이러한 배경에는 일본의 신동(伸銅)회사에서 개발, 생산된 고품질의 동합금의 채용이 있었기 때문이며, IC 반도체 패키지의 소형화, 고집적화는 퍼스널 컴퓨터나 소형 가전의 실현에 크게 기여하였다.

1990년대 반도체 패키지의 소형화는 더욱 가속되었으며 IC에서는 Ball Grid Array(BGA)나 Chip Size Package(CSP)와 같은 리드 프레임을 사용하지 않는 것으로 변화하였다. 이 소형화는 노트북 PC와 휴대전화, 디지털카메라, TV게임 등 제품 확대를 뒷받침하였다. 이에 따라 소형화나 박판화를 추구해 온 또 다른 고강도 동합금의 개발 요청은 희석되어, 다양한 부차적 특성을 만족시키는 합금이 요망되게 되었다. 즉, 프레스 가공성, 에칭 가공성, 하프 에칭시의 평탄도, 은이나 니켈, 파라듐 도금성 등의 가공이 용이한 합금이나, 표면 결함이 적은 제품 등 품질이 합금의 차별화의 착안점이 되었다.

한편, 전원에 이용되는 파워트랜지스터에는 방열성의 요구로에 따라 동합금 리드 프레임이 계속하여 사용되었다. 또, 열이나 진동에 대한 신뢰성이 높고 요구되는 자동차 전용의 반도체 IC에는, 오늘도 많은 리드 프레임을 이용한 패키지가 적용되고 있다.

또 다른 압연재 동합금의 개발은 1970년대 자동차의 전장화와 함께 진행되었다. 그 계기가 된 것은 미국의 1970년 대기정화법의 개정, 통칭 마스크법이다. 이 법률을 만족하기 위해 일본의 자동차는 독자 기술로 일산화탄소와 질소 산화물의 기준을 세계 최초로 해소하였다. 연비의 향상과 더불어 보다 세밀한 연소 제어가 가능하도록 연료 공급에 마이크로 컴퓨터를 응용하는 시도가 본격화 되었다. 또한 에어컨과 Anti-Lock-Brake System(ABS) 등의 복잡한 기능의 제어가 가능하며, 1980년 이후에는 반도체의 성능이 비약적인 발전과 함께 저비용화, 소형화, 자동차 전자화는 더욱 진전하였다.

1980년대 자동차의 단자, 커넥터나 부스바(Bus bar)에는 종래의 인칭동과 황동, 단동, 순동에서 내열성·고도전성을 겸비한 동합금이 가세하였다. 자동차에서 일반적인 단자, 커넥터에 사용되는 인칭동은 전도율이 높고 내열성이 뛰어나고 비용 우위인 Cu-Sn-Fe-P합금으로 대체되었다. 베릴륨동이나 티타늄동과 같이 강도나 스프링성과 전기전도성을 겸비한 뛰어난 동합금은 이미 존재하였지만 진공용해가 필요한 이들 동합금은 고가이며 용도는 고온 등에서의 특수한 용도로 한정되었다.

주석 도금재도 채택이 확대되었다. 주석도금의 내열박리 및 부스바의 마이그레이션(Migration)에 의한 단락 방지를 위하여 동합금은 전기적, 기계적 특성뿐만 아니라 조성의 연구에 의해 이러한 부차적 요구에 부응하는 것이 나타났다. 또한 광택 주석도금은 휘스커의 억제가 과제가 되어, 보다 발생이 어려운 리플로우(Reflow) 주석도금이 채용되게 되었다.

1980년대 후반부터 1990년대까지 단자의 소형화가 진행되는 커넥터용 동합금은 고강도화가 요구되었다. 이 배경에는 엔진제어뿐만 아니라 파워트레인계, 차량제어 외에 디지털미터, 파워윈도우, 에어컨으로 자동차 전장화가 더 진전된 바 있다.

2000년까지는 ABS, 에어백, GPS내비게이션 시스템 등 새로운 기능이 더 자동차에 탑재되었기 때문에 전자부품을 실내에서 고온의 엔진룸 내에 설치할 필요가 높아져 단자 커넥터 동합금에는 내열성, 내응력이완특성이 요구되었다. 이러한 요구에 대응하여 Cu-Ni-Si계 합금, Cu-Sn-Ni-P합금, Cu-Mg합금 등이 1990년대까지 개발되었

다. 또한, 부스바에서도 내응력이완특성이 필요하게 되어, Cu-Mg-Fe-P합금 등이 개발되었다. 이때, 표면처리에도 마찬가지로 내열 신뢰성이 요구되어 종래의 리플로우 주석도금의 기초 도금을 연구하는 것과 동합금의 첨가 원소의 설계에 의한 주석도금 박리 특성의 향상 기술이 개발되었다. 또한, 자동차의 조립공정에서 작업성의 관점으로부터 커넥터의 삽입력 저감이 중요 과제가 되어, 주석도금의 다층화나 합금화에 의한 저삽입력 주석도금이 개발되었다.

지구 온난화 방지의 관점에서 자동차 연비 규제가 시작되고 1997년에 처음으로 하이브리드카가 양산화 되었고, 2000년대에 들어와 전기자동차가 양산되면서 연료전지차의 실용화도 시작되었다. 이러한 하이브리드카, 전기차, 연료전지차 등에서는 고전압계의 전기배선이 채용되어 알루미늄 와이어에 대응한 커넥터나 대전류 배선용, 혹은 고전압 배선용 커넥터 등의 새로운 커넥터용 동합금 및 표면처리가 필요하여 모든 제조사들이 개발을 추진하고 있다.

오늘날 일반 휘발유차에서도 원가 대비 전기·전자부품 원가 비율은 40%를 넘어 자동차는 기계적인 기계에서 전기적인 기계로 변모하였다. 앞으로도 하이브리드카나 전기자동차를 포함하여 연비 기준을 만족시키는 에너지 효율이 좋은 자동차는 더욱 증가할 것이다. 또한, 안전한 차, 고장 나지 않는 차, 자동운전기술의 실용화가 진행되어, 전자부품이나 배선과 커넥터에 대한 새로운 요구가 생겨나고, 그러한 동합금 압연재의 새로운 개발 요구도 계속될 것이라고 생각한다.

반도체 리드 프레임, 자동차 단자 커넥터 외에 휴대폰이나 태블릿과 같은 새로운 통신기기에서도 소형이며 내구성이 뛰어난 커넥터의 시장이나 방열 부품의 동합금 시장이 성장하였다.

향 후 전기를 사용하는 한, 새로운 전기·전자 부품이나 제품은 개발되어 동과 동합금에 대한 새로운 요구는 끝나지 않는다. 동합금의 특성뿐 아니라 그 품질의 안정성이나 높은 신뢰성을 추구함으로써 동합금 재료의 우위성을 추구하는 것이 중요시 될 것이다.

동 및 동합금의 기능 향상에 따른 고차원 동합금의 실현을 통하여 미래사회에 공헌하고 있으며, 전기전도체로써 동 및 동합금은, 여러가지 전자기기의 단자·커넥터용 소재로써 이용되어 왔다. 고강도·고전도 동합금의 개발은 자동차로 대표되는 전자제어화의 추진 및 저연비화·고효율화의 한 부분을 담당하고, 스마트폰으로 대표되는 전자기기에서는 부품의 소형경량화에 의한 기기의 박형화, 소형화, 경량화

에 큰 역할을 하고 있다. 한층 더 대전류화를 가능하게 하는 높은 전기전도성과 소형 경량화를 가능하게 하는 고강도를 양립하는 초고강도 동합금의 개발을 Fig. 2.1과 같이 자동차나 전자기기가 한층 더 발전과 혁신에 이바지할 수 있다.

동합금 개발은 일본의 신동회사가 수십여년간 선도적으로 추진하여 왔으며, 국내 신동회사는 그 뒤를 이어 국산화 개발에 이바지 하고 있다. Fig. 2.2는 국내 동합금 소재 제조업체인 (주)풍산의 동합금 개발 Roadmap을 나타낸 것이며, 선진 일본업체와의 격차를 계속 좁혀가고 있다.

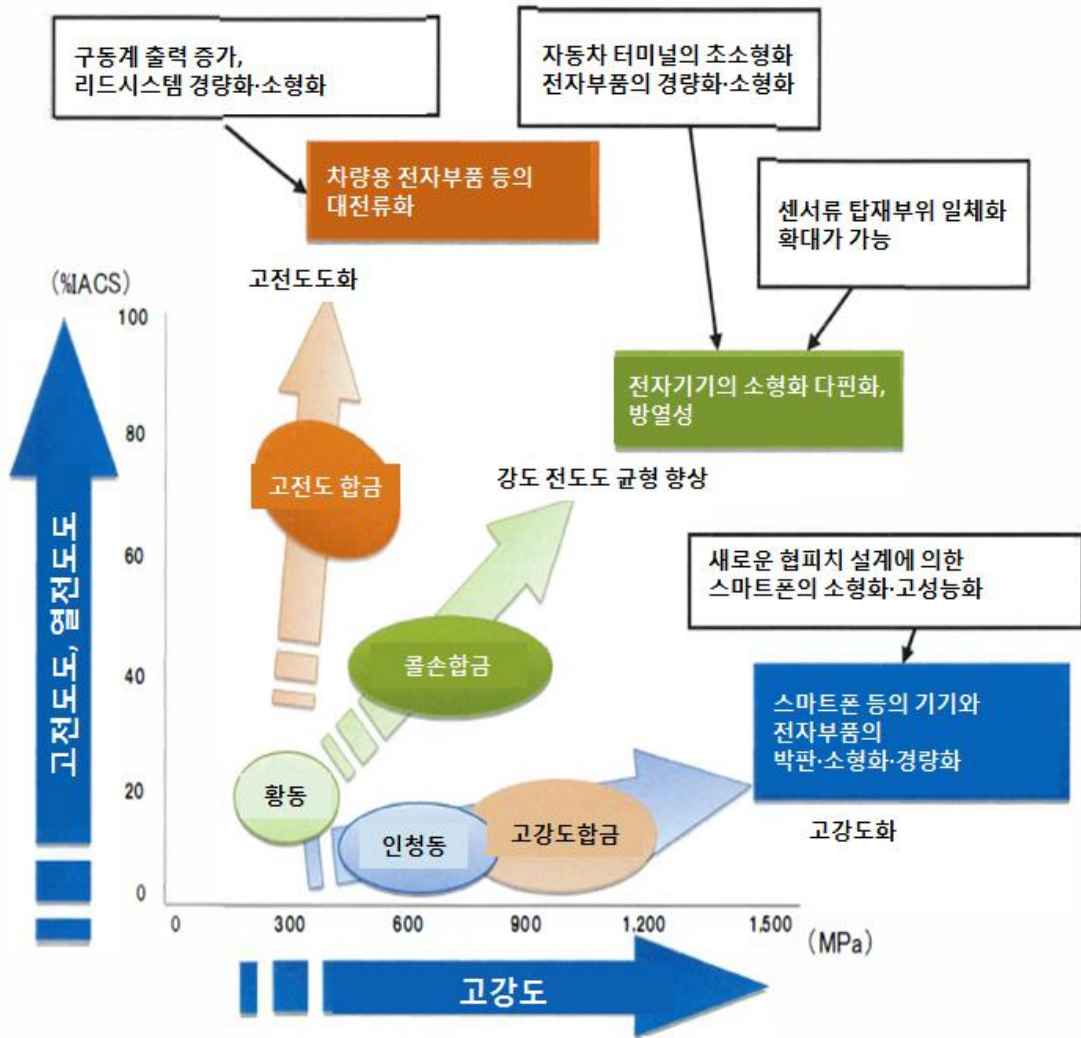


Fig. 2.1 Requirements for improving characteristics of copper and copper alloy strips [2]

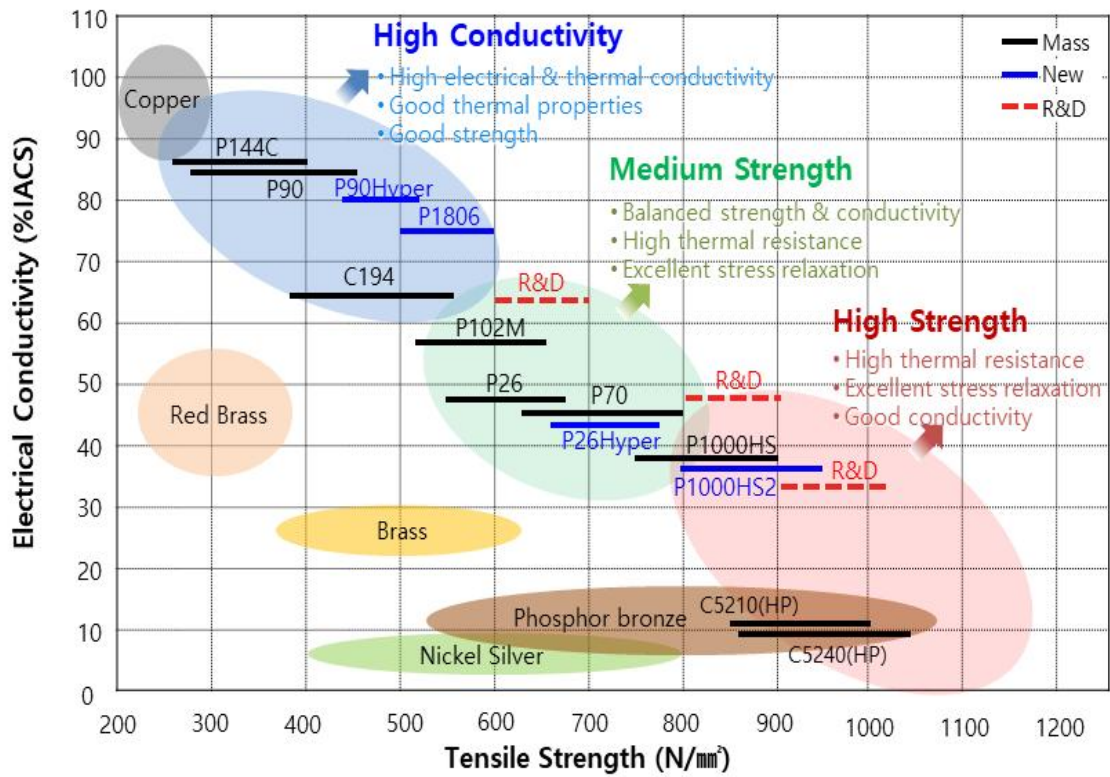


Fig. 2.2 Roadmap of high performance copper & copper alloys of Korean copper material manufacturer

2-1-2 반도체 Lead frame용 동합금

반도체는 현대사회에서 없어서는 안되는 필수 제품으로, 디지털 시대의 핵심기술이며, 또한 최근 4차 산업혁명의 도래로 모든 산업에서 고부가가치를 견인하는 역할을 하고 있다. 응용 분야로는 초소형 IT 기기인 스마트폰, 일반 가전, 자동차, 선박 및 우주 항공 분야까지 전기·전자부품이 사용되는 모든 제품에 적용되고 있다. 동 및 동합금 소재 역시 전기·전자부품 산업에서 뿌리 소재로 사용되고 있으며 특히 반도체 산업에서는 주로 리드 프레임으로 적용된다. Fig. 2.3과 같이 리드 프레임이란 반도체 IC를 구성하는 부품으로써 반도체 칩과 기판 사이의 전기신호를 전달하고, 외부의 습기, 충격 등으로부터 칩을 보호하고 지지하는 골격 역할을 수행한다.

반도체 산업이 태동하던 초창기에는 주로 Alloy 42(42 Ni-Fe) 소재가 리드 프레임에 사용되었으나, 동합금 대비 고가이기 때문에 현재는 고신뢰성이 요구되는 IC용 리드 프레임에만 선택적으로 사용되고 있다. 고신뢰성이 요구되는 제품에 Alloy 42가 적용되는 이유는 실리콘과 유사한 열팽창율, 동합금 대비 낮은 열전도율, 결합 발생이 적기 때문이다. 하지만 최근 반도체 제품의 주를 이루고 있는 고출력 트랜지스터 및 파워 반도체 등에서는 대부분 동합금 소재가 리드 프레임에 적용되고 있다. 동합금의 경우 Alloy 42 대비 우수한 열전도성, 전기전도성, 기계적 성질, 몰딩재(에폭시)와의 밀착성 등 다양한 특성이 우수하고 가격도 저렴하다는 장점이 있다.

동합금의 경우 요구특성에 따라 적용되는 소재가 나뉘어 진다. 그 이유는 동합금의 특성중 Trade-off 관계에 있는 강도-전기전도도의 관계 때문이다.

Fig. 2.4에 반도체 리드 프레임용 동합금의 특성을 나타내었다. X축은 인장강도, Y축은 전기전도도로써 동합금의 주요 특성인 이 두 가지는 상충한 대로 Trade-off 관계에 있다. 전기전도도가 감소하는 이유는 동합금 강도 향상을 위하여 합금화를 위한 첨가원소는 구리 기지내에 고용되어 자유전자의 이동을 방해하기 때문이며 마찬가지로 석출경화형 동합금 일지라도 분산된 석출물이 자유전자의 이동을 방해하므로 강도 향상을 위한 합금화는 전기전도도의 저하가 필연적이다. 따라서 상기와 같은 동합금의 특성 때문에 전기·전자부품에 요구되는 특성에 따라 적용되는 동합금이 달라지며 반도체 산업 초기에는 전기전도도가 높은 C19210 합금이 주로 적용되었고, 시간이 지나 전기·전자부품의 경박단소화 추세에 맞춰 강도가 향상된 소

재인 C19400, C70250 등이 적용되어 왔다. 1세대의 C19210 합금은 전기·전자부품의 부피가 크고 높은 전기전도도와 열전도도를 요구하는 제품에 현재까지도 주로 사용되고 있으며 2세대의 C19400은 강도와 전기전도도를 동시에 요구하는 제품에 사용된다. 마지막으로 3세대의 C70250 합금의 경우 고집적, 박육화 제품에 요구되는 고강도 소재로써 매우 얇은 두께로 적용되고 있다[Table 2.1].

현재까지는 1~3세대 리드 프레임용 동합금으로 일반적인 반도체 제조에 무리가 없는 수준이었지만, 최근 4차 산업혁명이 도래함에 따라 일부 전기·전자부품의 박육화는 더욱 가속화되어질 전망이다. 따라서 전기·전자부품 업계에서는 얇은 두께에서도 반도체 패키징을 지지할 수 있는 고강도의 동합금을 요구하고 있으며 또한 향상된 신호전달 능력을 위하여 전기전도도의 동반 상승을 기대하고 있다. 하지만 상술한 대로 동합금의 특성중 강도와 전기전도도는 Trade-off 관계에 있기 때문에 두 가지 특성을 동시에 향상시키기는 매우 어려운 과제이다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위하여 Co가 첨가된 동합금에 관한 연구가 활발히 진행 중이며 특히 Co 첨가 동합금의 경우 석출경화형 합금설계를 통하여 기존에 많이 사용되어진 동합금 대비 강도와 전기전도도를 동시에 향상시킬 수 있다고 기대하고 있다.

Co 첨가 동합금의 경우, 기존의 C19210(Cu-0.1 Fe-0.03 P), C19400(Cu-2.2 Fe-0.03 P), C70250(Cu-3 Ni-0.65 Si) 합금과 첨가원소를 달리하여 강도는 C70250 수준이면서 전기전도도는 C19400 수준을 상회하는 특성을 보유할 수 있다는 보고도 있지만 [93~108] 최적의 제조공정이 수반되지 않으면 기대하는 특성을 나타내기 어려운 실정이다. 특히 반도체 산업의 경우 원소재부터 완제품에 이르기까지 각각의 공정에서 신뢰성 평가가 엄격하고 높은 수준의 품질을 요구하고 있으므로 이를 만족시키기 위하여 오차 없이 균일한 공정조건 수립은 필수적이다.

또한 자동차 산업의 패러다임 변화로 인하여 차량용 반도체 사용량이 증가하고 있다. 최근 이슈가 되고 있는 자율주행기술 발전에 따라 차량에 사용되는 반도체 사용량이 매년 증가하고 있으며, 그에 따라 동합금 사용량도 증가중이다. Fig. 2.5에 차량용 반도체의 분류 및 시장 전망을 나타낸다. 자동차는 생명과 직결된 제품으로 안전성과 신뢰성이 매우 중요하기 때문에 적용되는 동합금의 높은 품질 수준이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 Cu-Co계 동합금의 특성 및 공정조건에 대하여 연구를 진행하였으며 차세대 동합금으로써 가능성에 대하여 평가하였다.

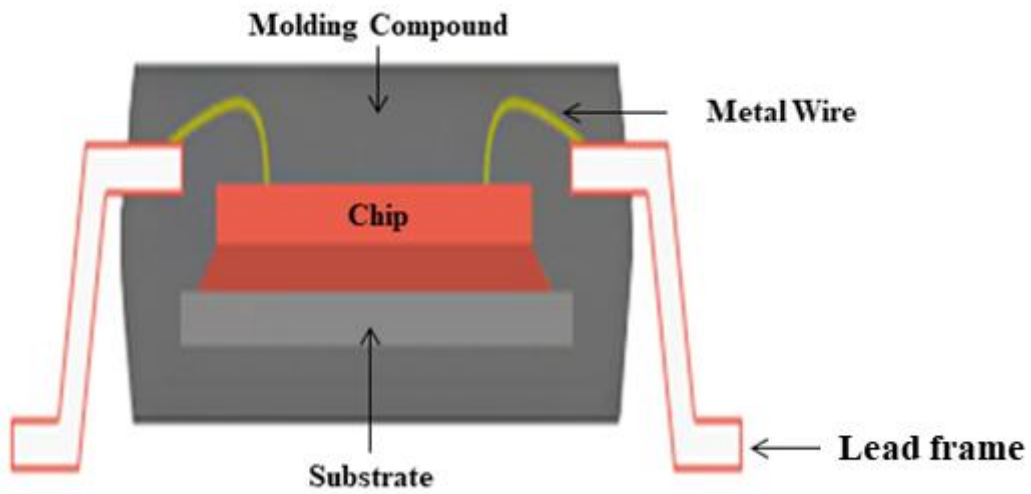


Fig. 2.3 Basic structure of semiconductor packaging

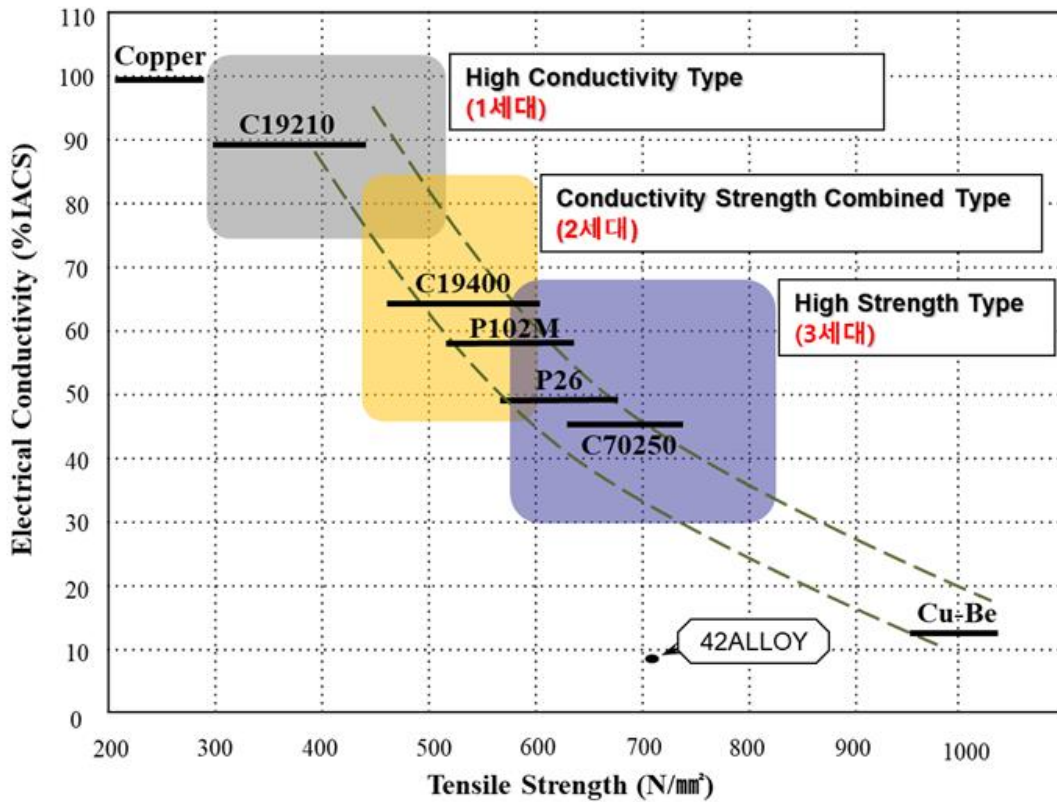


Fig. 2.4 Copper alloys of lead frame for semiconductor

Table 2.1 Characteristics of copper alloys for semiconductor lead frame

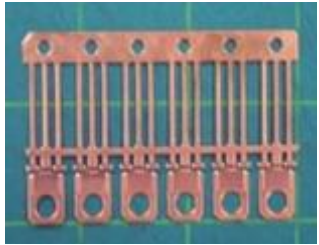
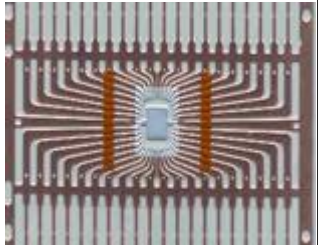
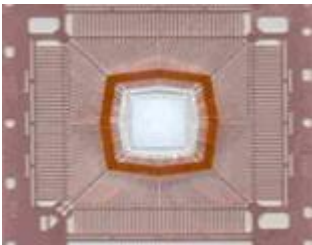
구 분	1세대	2세대	3세대
합금	C19210	C19400	C70250
성분	Cu : Rem. Fe : 0.12% P : 0.03%	Cu : Rem. Fe : 2.3% Zn : 0.12% P : 0.03%	Cu : Rem. Ni : 3.0% Si : 0.65% Mg : 0.15%
강화기구	Fe-P 석출강화	Fe입자 분산강화	Ni ₂ Si 석출강화
주요특성	고전기전도도	중강도 & 중전기전도도	고강도
용도	Discrete Transistor	IC용 Lead frame	High Pin IC용 Lead frame
제품형상			



Fig. 2.5 Classification and market trends of automotive semiconductors

2-1-3 자동차 커넥터(Connector)용 동합금

최근 4차 산업혁명과 더불어 자동차 산업의 패러다임이 변화하고 있다. 서론에 상술한 바와 같이 과거에는 단순한 이동수단이었지만, 최근 급격한 기술발전을 밀거름 삼아 친환경 자동차, 지능형 자동차 기술이 융합되면서 새로운 자동차 산업 시대를 꺾하고 있다.

먼저 주요 선진국의 내연기관 규제는 친환경 자동차의 보급을 가속화하고 있다. 시대의 흐름, 정부 정책 등 모든 지표는 친환경 전기차를 향하고 있지만 현재까지 내연기관의 판매량을 넘어서지 못하는 걸림돌은 배터리 완전충전 후 주행거리이다. 현재 최신 기술의 전기차 최대주행거리는 500 km 수준으로 영토가 작은 우리나라에서는 부족하지 않은 수치일 수 있으나 영토가 넓은 선진국에서는 장거리 이동시 배터리 충전에 제약이 있으며, 이는 내연기관과 비교하였을 때 큰 단점이라 할 수 있다. 실제로 국내 자동차 관련기업에서 설문조사를 실시한 결과를 보면 전기차 구매시 가장 중요하게 생각하는 요소 중 ‘배터리 완충 후 주행 가능거리(1회 충전 주행거리, AER, All Electric Range)’가 1위(49.5%)로 조사되었으며, 2위(19.4%)인 ‘전기차 가격’보다 매우 높은 수치로 배터리 충전과 주행거리는 매우 중요한 요소라고 볼 수 있다. 따라서 이를 해결할 수 있는 방안으로 투트랙 전략의 연구가 활발히 진행되고 있다. 먼저 주행거리를 향상시키기 위해서는 배터리 용량을 증대하는 손쉬운 방법이 있지만 이 경우 코스트 증가, 연비 하락, 충전시간 증가 등 또 다른 문제를 야기하므로 현재 리튬이온전지보다 에너지 밀도가 높은 차세대 배터리 소재 개발이 진행되고 있다[3]. 두 번째 전략은 충전시간 단축을 위한 기술 개발이다. 전기차의 충전시간 단축은 가시적인 성과를 창출할 수 있는 가장 효과적인 방법으로 거론되고 있으며 현재 세계적인 추세는 충전시간 단축으로 소비자들의 접근성을 높이는 방향이다[4]. 현재 전기차 충전 시스템의 경우 100 kW로 급속 충전시 약 1시간 정도, 완속 충전시 10시간 정도 소요되며 장거리 이동을 위하여 필요한 급속 충전 시스템의 경우에도 1시간 정도 소요되므로 급속이라는 단어가 어울리지 않는 수준이다. 따라서 전 세계적으로 고효율의 충전 시스템 표준화에 노력하고 있으며 그 결과, 국제 표준기구인 International Electrotechnical Commission(IEC)에서는 최근 전기차 충전기 표준을 개정하였으며, Table 2.2에 전기차 충전기 국제 표준 변화를 나타내었다. 개정안의 주요안은 고전압·고전류 충전 시스템의 전환으로 현재 전기차 보급화에 걸림돌이라 할 수 있는 긴 충전시간을 단축시킬 수 있는

방안이라고 볼 수 있다. 표준 개정안에 따를 경우 현재 1시간 정도 소요되는 급속 충전시간을 10분 수준으로 단축시킬 수 있다. 장거리 이동중 휴게소에서 충전을 위하여 1시간 이상을 허비할 필요가 없어지며 내연기관의 주유시간 대비 다소 길게 느껴질 수 있지만 소비자들에게 충분히 매력적인 수치이며 이는 곧 전기차 보급 확산에 촉진제가 될 수 있다. 따라서 환경적인 측면을 이유로 대두된 전기차의 내연기관 대체를 위하여 전기차의 고전압·고전류 충전 시스템 구축은 필수적이다.

본격적인 전기차 시대를 위하여 필수라고 할 수 있는 고전압·고전류 충전 시스템을 위하여 매우 많은 부품의 개발이 필요하지만 그중에서도 고전압·고전류의 에너지를 손실없이 안전하게 자동차에 전달할 수 있는 커넥터 개발이 필수적이다. 기존의 내연기관에서 사용되던 차량용 커넥터는 주로 Corson 합금으로 만들어졌다.

Corson 합금의 대표적인 국내 개발 C64750 합금은 인장강도(660 MPa)와 전기전도도(45% IACS)의 균형이 우수하고 가공성이 뛰어나 개발 이후 현재까지 자동차 단차 분야에 가장 많이 쓰이고 있으나, 고전압·고전류 충전 시스템에서 고효율의 에너지 전달을 위하여 요구되는 특성 중 가장 중요한 전기전도도 특성이 부족하기 때문에 적용되기 힘들다. 또한 에너지 전달만을 위해서는 전기전도도가 100% IACS로 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, 연비하락 등 또 다른 문제를 야기하므로 실효성이 부족하다. 따라서 강도와 전기전도도의 균형이 우수한 Corson 합금 대비 강도는 유사하면서 전기전도도가 향상된 동합금의 수요가 증가할 것으로 예측되며 이에 만족하는 특성을 확보하기 위하여 Co 첨가 동합금의 특성에 대하여 연구하였다.

지능형 자동차 시장도 가파르게 성장 중이다. 지능형 자동차는 일반적으로 자율주행기술, 인포테인먼트 등을 총칭하는 단어로써 자율주행기술 범주에 인포테인먼트를 포함시키기도 한다. 지능형 자동차의 시대를 맞이하면서 자동차 산업의 패러다임이 급격하게 변화하고 있는데 먼저 전통적인 자동차 제조사 외에 IT기업들이 자동차 산업에 대거 뛰어들고 있다. 자율주행기술은 결국 고도의 소프트웨어기술이 하드웨어를 제어하는 것이므로 전통 완성차 제조업체는 점진적인 기술 개발을 통해 주도권을 놓치지 않으려는 전략을 추구하며, 세계적 IT 기업들은 자신들의 장점을 내세워 전통적 자동차 제조기술이 아닌 인공지능과 소프트웨어 개발을 기반으로 레벨 3이상의 자율주행기술 개발을 목표로 진행 중이다. 특히 최근에는 전통적 자동

차 제조사와 IT 기업의 업무협약으로 개발 속도를 높이고 있다. Table 2.3에 자율주행기술 레벨에 따른 특징을 나타내었다. 자율주행기술의 종착지인 완전자동화 시스템의 구축을 위해서는 시스템, 즉 소프트웨어가 매우 중요하며 자동차의 운행은 사람의 생명과도 직결된 것이기 때문에 높은 신뢰성이 요구된다. 높은 신뢰성과 안전을 위하여 기본이 되는 것이 ‘센서’ 기술이다. 자율주행기술에서 센서는 사람의 인지기관을 대신하여 차량주변의 상황을 인식하는 역할을 한다. 도로위의 상황과 장애물 등을 정확히 인식해야 소프트웨어에서 신뢰성 높은 처리가 가능하기 때문에 센서의 정확도가 매우 중요하다고 볼 수 있으며, 따라서 차량용 센서의 원소재인 동합금의 특성과 품질 향상이 필요하다.

최근 이슈인 친환경 자동차, 지능형 자동차 기술뿐만 아니라 자동차를 구성하는 필수 전장품에 적용되는 동합금의 사용량도 적지 않다. Fig. 2.6과 2.7에 자동차 전장품 기본 구성과 부품별 적용 동합금을 나타내었다. 내연기관, 전기차 구분없이 사용되는 와이어링 하네스, 커넥터, 정션 블록, 릴레이에 신호 전달을 위해서 동합금이 사용되며, 특히 강도와 전기전도도의 균형이 요구되는 커넥터와 터미널 부품에는 Corson합금이 주로 사용되지만 최근 Corson합금 특성보다 향상된 동합금 소재가 요구되고 있으며, 가장 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려진 Co 첨가 동합금의 특성에 대하여 연구하였다.

Table 2.2 Standard for electric vehicle charger

구 분	IEC 62196-3 : 2014		IEC 62196 표준회의 개정안	
	최대 전압(V)	최대 전류(A)	최대 전압(V)	최대 전류(A)
AA(차데모)	600	200	600	400
EE(콤보 1)	600	200	1,000	400
FF(콤보 2)	1,000	200	1,000	400

Table 2.3 Levels of driving automation

구 분	특징	주요 내용	주체
레벨 1	비자동	운전자가 전적으로 모든조작을 제어하고, 모든 동적 주행을 조정	운전자
레벨 1	운전자 지원	조향, 가·감속이 시스템에 의해 실행되지만, 운전자가 동적 주행에 대한 모든 기능을 수행	운전자
레벨 2	부분 자동화	조향, 가·감속이 시스템에 의해 실행가능하고, 주행환경의 모니터링은 사람이 하되 안전운전의 책임도 운전자	운전자
레벨 3	조건부 자동화	일정조건에서 시스템이 자율주행 가능 하지만, 시스템이 운전자의 개입을 요청하면 운전자가 적절하게 자동차를 제어해야 하며, 그에 따른 책임도 운전자가 보유	운전자
레벨 4	고도 자동화	주행에 대한 핵심 제어, 주행환경 모니터링, 비상시 대처 등을 모두 시스템이 수행하지만, 시스템이 전적으로 제어하는 것은 아님	시스템
레벨 5	완전 자동화	모든 도로조건과 환경에서 시스템이 주행	시스템

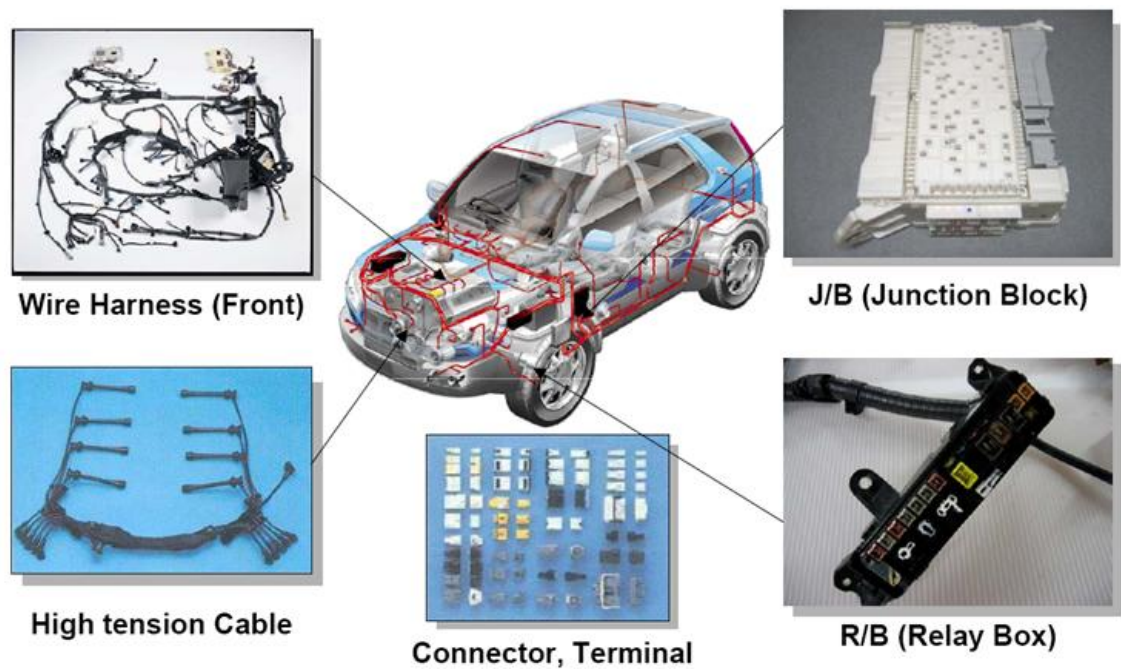


Fig. 2.6 Automotive electronics

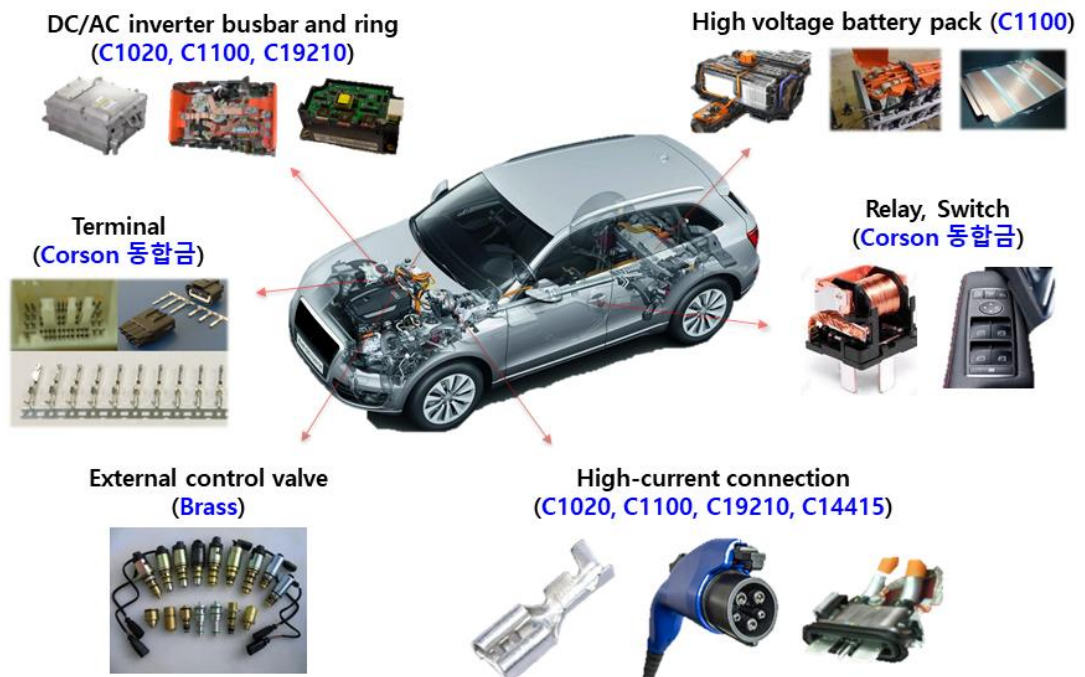


Fig. 2.7 Copper and copper alloys for automobile parts

2-1-4 Mobile용 동합금

4차 산업혁명은 전기·전자부품의 트렌드를 변화시키고 있다. 수많은 전기·전자 부품중에 교체주기가 가장 빠르며 현대인에게 없어서는 안되는 필수품이 되어버린 스마트폰의 발전 속도는 전기·전자부품 중에서도 단연 돋보이는 산업이다. 특히 국내기업인 삼성의 눈부신 성장은 세계시장을 선도하고 있고 경쟁업체인 글로벌 IT 기업 Apple社 역시 매년 신제품을 시장에 소개하며 경쟁하고 있으며 두 기업의 대결구도는 스마트폰의 발전을 더욱 가속화하고 있다. 인류 최초의 모바일폰은 1973년 모토로라에서 개발하였으며 10년간의 연구 끝에 1984년 상용화 되었다. 당시의 모바일폰 무게는 850 g 수준으로 휴대전화라는 단어가 무색할 만큼 크고 무거운 제품이었으나 점차 발전하여 2~300 g 수준의 한손으로 휴대 가능한 부피의 모바일폰이 개발되었고 그에 따라 보급이 확대되었다. 스마트폰의 출현 전의 모바일폰은 전화, 메시지, 간단한 게임 등의 제한적인 사용이 가능한 제품으로 방열 설계가 중요한 요소가 아니었으나, 스마트폰의 경우 방열이 매우 중요하다. 스마트폰이 급속도로 발전하고 보급될 수밖에 없었던 이유는 현대인에게 필수적인 기능을 제공하기 때문이라고 볼 수 있다. 스마트폰은 단순 전화, 메시지 수준의 사용이 아닌 웹서핑, 게임, 카메라, 스케줄 관리 등 컴퓨터와 동일한 수준의 처리 능력을 보유하고 있기 때문에 상기의 기능 외에도 어플리케이션을 통해 기능 확장성이 무궁무진하다는 장점이 있으며 이러한 기능을 처리하기 위해서 작은 스마트폰 내부에서는 여러 가지 부품들의 연산작용으로 많은 열이 발생한다. 이때 발생하는 열은 소자의 기능을 저하시킬 뿐만 아니라 주변 소자의 오작동, 기관 열화 등의 원인이 되므로 사용 중 발생하는 열을 제어하는 기술이 매우 중요하다. 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. 특히 과거에는 방열 특성 보다는 전자파 차폐를 위하여 장착되었던 쉴드캔(Shield Can) 부품이 현재는 방열 기능도 같이 담당하고 있다. 쉴드캔에 적용되는 소재를 살펴보면 기존에는 가격이 저렴한 Stainless steel(STS) 소재가 적용되었으나, STS 대비 방열 특성이 우수한 동합금 소재 적용이 이루어지고 있다. Fig. 2.8에 스마트폰에 장착된 쉴드캔 형상을, Fig 2.9에 STS 및 동합금 소재의 쉴드캔의 방열 테스트 결과를 나타내었다. 방열테스트 결과를 확인하면 동합금(C19400) 소재는 히터 가열시

최대온도 47.6℃, 최소온도 41.6℃ 수준이며, STS304 소재는 최대온도 61.6℃, 최소온도 57.4℃로 적용 소재에 따라 쉘드캔 성능의 차이를 확인할 수 있다. 이는 소재별 열전도도 차이에 기인한 것으로 Table 2.5에 쉘드캔에 적용되는 주요 소재별 전기전도도와 열전도도를 나타내었다. 동합금 소재인 C19400의 열전도도가 매우 높은 것을 확인할 수 있는데 이는 전기전도도와 열전도도 관계로 유추 가능하다.

Wiedemann-Franz's law에 따르면 모든 금속의 열전도도와 전기전도도 비는 같은 온도에서 동일하다고 정의하고 있다.

$$\frac{K}{\sigma} = L \cdot T \quad (\text{Wiedemann-Franz's law}) \quad (1.1)$$

K = 열전도율 (W/mK)

σ = 전기전도도 ($(\Omega m)^{-1}$)

L = 로렌츠 상수 ($2.44 \times 10^{-8} \Omega W/K^2$)

T = 절대온도 (K)

따라서 전기전도도가 높은 동합금의 경우 다른 금속 대비 열전도도가 우수하며 이는 방열특성 또한 우수하다고 볼 수 있다. 그러므로 동합금 소재는 기존에 쉘드캔에 사용되던 STS 및 양백소재 대비 스마트폰 성능 유지에 도움이 된다고 할 수 있다. 또한 최근에는 스마트폰의 카메라 기술이 발전하면서 카메라 보강판 부품에도 동합금 소재가 적용되고 있다[Fig. 2.10]. 기존에는 카메라 보강판에 방열 특성이 중요하지 않았지만 최근 디지털 카메라를 뛰어넘는 수준의 성능을 지닌 스마트폰의 카메라는 구동시 많은 열을 발생시키기 때문에 카메라 모듈을 보호하면서 발생하는 열을 우수하게 방출할 수 있는 방열특성이 우수한 보강판이 요구되어지고 있으며 이에 동합금 소재가 가장 적합하다. 스마트폰의 발전속도는 매우 빠르기 때문에 점점 고집적화 되어가고 있으며 따라서 더 얇은 두께에서도 방열 특성을 유지할 수 있는 고품질의 동합금이 요구될 것으로 전망된다.

한편, 동합금은 스마트폰의 쉘드캔, 보강판 뿐만 아니라 종래부터 지속적으로 사용된 커넥터 부품에도 적용된다. 대부분의 전기·전자부품 커넥터에는 일반적으로 동합금이 적용되고 있으나 스마트폰 커넥터의 경우 매우 얇은 두께로 부품 설계가 필요하기 때문에 다른 산업의 커넥터용 동합금 대비 고강도의 특성이 요구되고 있으며 또한 전기신호를 빠르고 효율적으로 전달해야 하므로 전기전도도 특성도 우수한 소재가 요구되고 있다.

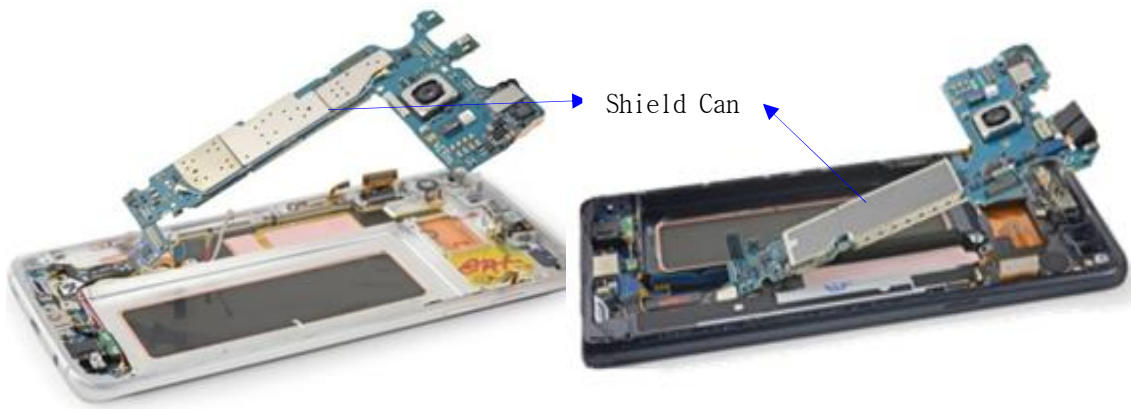
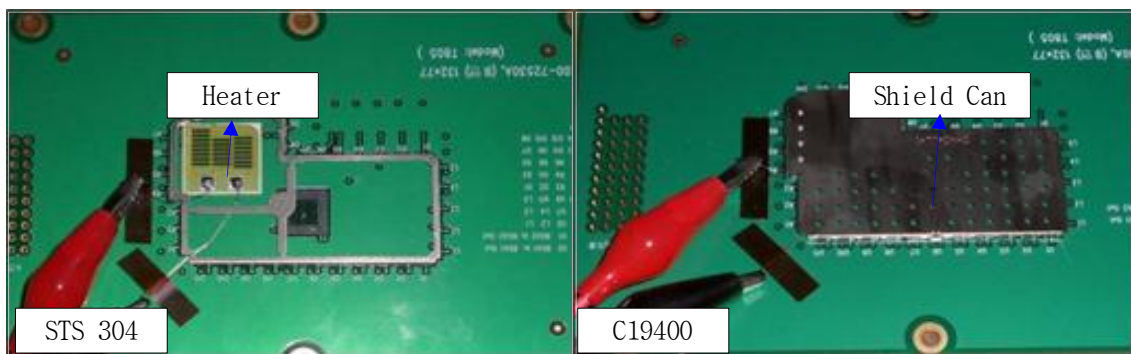


Fig. 2.8 Shield can in smart phone



(a) Method of heat dissipation test



(b) Result of heat dissipation test

Fig. 2.9 Test results of heat dissipation for shield can

Table 2.4 Physical properties of several materials for shield can

구 분	STS304	Nickel Silver	C19400
전기전도도 (% IACS)	5	7	65
열전도도 (W/mK)	18	28	235



Fig. 2.10 Camera module reinforcement plate on the smart phone

2-2 금속의 강화 기구

금속의 강화 기구는 전위와 재료의 기계적 거동 사이의 관계를 기초로 하며, 거시적인 소성변형에는 수많은 전위들의 움직임이 관련된다. 경도와 강도는 전위의 움직임을 감소시킴으로써 소성변형을 일으키는데 더 큰 기계적 힘이 요구되도록 하여 기계적 강도를 높일 수 있다. 반면에 전위의 움직임이 자유로울수록 변형이 잘 일어남과 함께 연해지고 약해진다. 따라서 모든 강화 기구는 실질적으로 전위의 움직임을 방해할수록 재료가 더 단단하고 강해지는 기본 원리를 두고 있다.

2-2-1 결정립 미세화에 의한 강화[5]

결정립 크기는 다결정 금속의 기계적 성질에 영향을 미치는데, 입계를 공유하는 바로 옆 결정립은 결정 방향이 다르다. Fig. 2.11에서 나타난 바와 같이, 소성변형이 일어나는 과정에서 슬립 현상 즉, 전위의 이동은 결정립 A에서 결정립 B로 입계를 가로질러 일어난다. 입계가 전위의 이동을 방해하는 이유는 ① 두 결정립은 결정 방향이 다르므로, 전위가 결정립 B로 넘어가기 위해서는 이동방향을 바꾸어야 하며, 결정 방향의 차이가 클수록 전위의 이동은 더 어렵게 되며, ② 입계 부위에서는 원자가 무질서하게 위치하므로 한 결정립의 슬립면은 다른 결정립의 슬립면으로 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 관계는 다음과 같다.

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (2.1)$$

이 식은 Hall-Petch 관계식으로 불린다[6,7].

σ_y = 항복응력

σ_0 = 전위 운동을 방해하는 마찰응력

k_y = 전위가 장벽에 집적되는 정도를 나타내는 상수

d = 결정립의 지름

그러나 매우 큰 결정립이나 아주 미세한 결정립의 다결정 재료에 상기의 식을 적용하는 것은 적절하지 않다. Fig 2.12는 Cu-30 Zn 합금의 결정립 크기에 따른 항복 강도의 변화를 나타내었다. 결정립 크기는 액상-고상 변환에 따른 냉각 속도 및 소성가공 후의 적절한 열처리를 실시함으로써 조절할 수 있고, 입계 크기를 감소시키면 여러 종류 합금의 강도뿐만 아니라 인성도 향상시킬 수 있다.

소각 결정입계는 양쪽 결정립 사이에 결정 배열의 차이가 작으므로 슬립 과정을 방해하는데 효과적인 역할을 하지 못하는 반면에, 쌍정은 슬립 작용을 효과적으로 방해하여 재료의 강도를 높인다. 2상(Phase)의 상 경계도 전위의 움직임을 방해하는데, 상의 크기와 모양은 다상 합금의 기계적 성질에 큰 영향을 미친다.

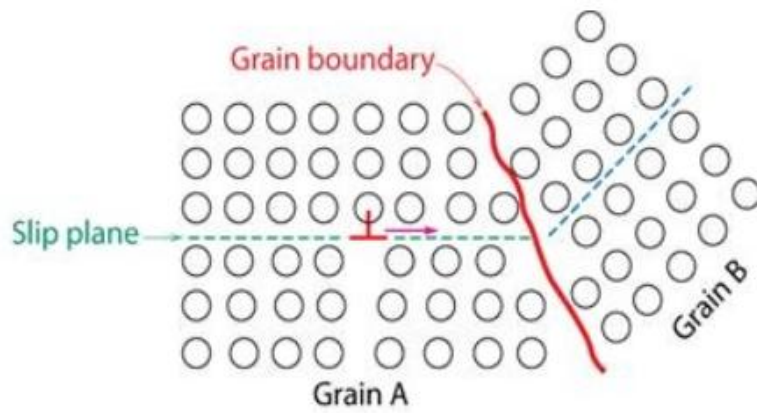


Fig. 2.11 Interference of the grain boundary to the movement of dislocation[5]

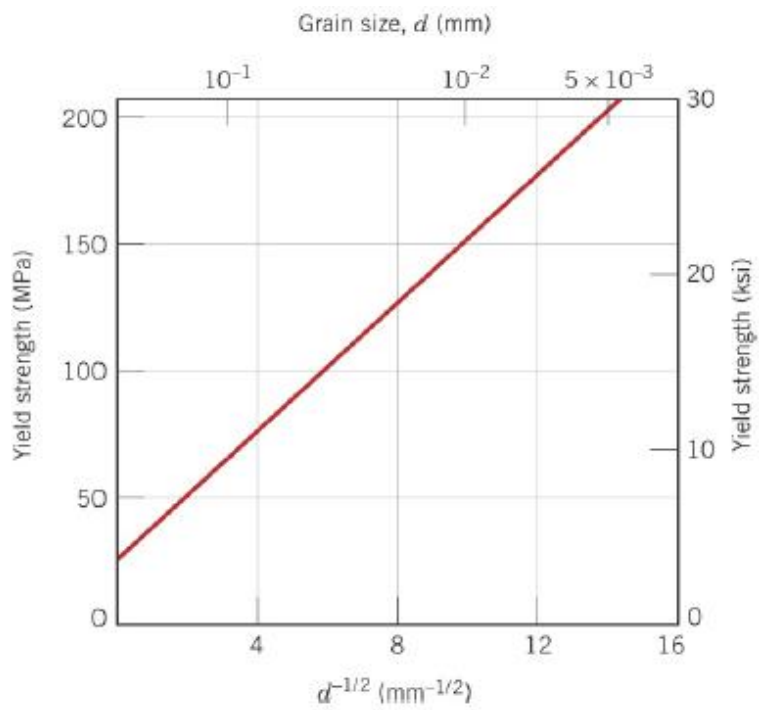


Fig. 2.12 Effect of grain size on the yield strength of Cu-30 Zn alloy [8]

2-2-2 고용체 강화

고용체는 순수한 금속보다 항상 더 강하게 되는데 이것을 고용경화라 하며[9], 고용체에는 두 가지 종류가 있다.

용질원자와 용매원자의 크기가 비슷하면 용질원자가 용매원자의 결정격자의 격자점 자리를 차지할 것이며 이러한 고용체를 치환형 고용체라 한다. 또한 용질원자가 용매원자보다 훨씬 작으면 용매격자의 사이 자리에 용질원자가 들어가는데 이렇게 하여 얻어진 고용체를 침입형 고용체라고 한다. 치환형 고용체를 형성하려는 경향을 제어하는 인자는 주로 Hume-Rothery[12]의 연구에 의해 밝혀졌다. ① 두원자의 크기 차이가 15% 미만이면 고용체를 형성하려는 경향이 있다. 크기 차이가 15% 이상이면 고용체의 범위가 1% 이하로 제한되는 것이 보통이다. ② 서로 강한 화학적 친화력이 없는 금속은 고용체를 형성하려는 경향이 있지만 전기음성도 순서상에서 서로 멀리 떨어진 금속은 금속간화합물을 형성하려는 경향이 있다. ③ 원자가가 작은 용매속으로 원자가가 큰 금속이 용해할 때의 용해도가 이와 반대의 경우보다 더 크다.

고용경화에 대한 여러 가지 실험 결과를 정리해 보면 다음과 같다[10-12]. 용질원자의 첨가에 의해 경도의 증가는 용질원자와 용매원자의 크기의 차이 또는 용질의 첨가로 인해 생기는 격자상수의 변화에 정비례한다. 그러나, 크기 인자만으로 고용경화를 설명할 수는 없으며, 용질과 용매의 상대원자도 중요하다. 이것은 격자상수가 일정한 동합금의 항복응력과 전자-원자비의 관계를 보아 알 수 있다. 결정립의 크기가 같으며 격자상수와 전자-원자비가 같은 합금은 초기 항복응력이 같지만 큰 변형에서 유동곡선이 달라진다[13].

고용경화는 용질원자와 전위의 상호작용에 기인하며 다음과 같은 여러 가지 상호작용기구가 제안되어 있다. 이것들은 탄성 상호작용, 탄성계수 상호작용, 전기적 상호작용, 적층결합 상호작용, 단범위규칙도 상호작용, 장범위규칙도 상호작용 등이다.

2-2-3 변형 강화

변형강화(Strain hardening)란 연성 금속이 변형을 일으킴에 따라 점점 더 강해지는 현상이다[5]. 냉간가공(Cold working, CW)은 변형이 일어나는 온도가 금속의 용점보다 상대적으로 낮으므로 가공경화(Work hardening)라고도 하며, 대부분의 금속은 상온에서 변형경화 현상을 일으킨다.

소성가공의 정도는 변형율로 나타내는 것보다는 다음 식과 같이 냉간가공 백분율로 나타낼 수 있으며, A_0 는 변형 전의 초기 단면적, A_d 는 변형 후의 단면적이다.

$$CW\% = \left(\frac{A_0 - A_d}{A_0} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

변형경화 현상은 전위들 사이에 나타나는 변형상의 상호작용으로 설명할 수 있다. 변형경화 정도가 증가할수록 금속의 전위 밀도는 증가하게 되므로, 결과적으로 전위들 사이의 간격은 좁아지게 되어 점점 가까운 위치에 놓이게 된다. 평균적으로 전위와 전위 사이의 변형장은 서로 밀치게 되고, 한 전위의 움직임은 다른 전위에 의해 방해받게 되므로 전위 밀도가 증가할수록 전위의 움직임에 대한 다른 전위의 방해는 점점 커지게 된다. 따라서 냉간가공의 양이 증가할수록 변형에 필요한 응력은 증가하게 된다.

2-2-4 분산 강화

금속의 기지 내에 미세하게 분산된 불용성 제 2상으로 인하여 생기는 강화를 분산 강화라고 하며[9], 제 2상이 고온에서도 고용도가 매우 작다. 석출경화형 합금에서는 고온에서 제 2상이 없어지게 되므로 고온에서 연화되지만, 분산강화 소재는 고온에서도 제 2상이 기지 금속에 용해되지 않기 때문에 고온에서도 상당한 기계적 강도를 유지할 수 있다.

분산강화 재료를 만드는 방법에는 금속 분말과 제 2상 입자를 혼합하고 성형, 소결과정을 거쳐 만드는 분말야금법과 귀금속과 천금속의 합금을 만든 다음 산화시켜 천금속이 우선적으로 산화하여 귀금속의 내부에 비금속의 산화물이 분산되는 내부 산화법이 있다. 이러한 재료는 제 2상이 미세하게 분산되어 있기 때문에 단상 합금보다 재결정과 결정립 성장이 훨씬 어렵다. 결정립 성장이 일어나려면 입계 이동이 일어나야 하는데, 입계가 제 2상 입자에 걸리게 되면 이동하기가 어렵기 때문에 결

정립 성장이 어렵게 된다.

분산입자의 금속 기지로의 용해도가 매우 작기 때문에 시간의 경과에 따라 입자의 성장이 거의 이루어지지 않는 반면에 석출경화 소재의 경우 시효처리 과정에서 석출상의 성장이 잘 일어나는 것과 대조적이다.

2-2-5 석출 경화

금속의 모재 상(相) 내부에 미세하고 균일하게 분포하는 2차 상을 만듦으로써 금속의 강도와 경도를 향상시킬 수 있다. 이러한 강화 방법은 미세한 입자의 석출상의 형성을 수반하므로 석출경화(Precipitation hardening)라고 하며, 시간에 따라 강도가 증가함으로 시효경화(Age hardening)라고도 한다[14].

석출경화형 합금에서 제 2상 입자의 석출은 일반적으로 핵생성과 성장과정을 통하여 일어나는데 생성된 석출물은 표면에너지를 줄이기 위해 합체가 일어나게 된다.

핵생성과 성장 및 합체속도는 온도와 시간에 따라 크게 좌우되므로 열처리시 온도와 시간을 적절히 조절하여 목표로 하는 크기의 석출물을 얻을 수 있다. 일반적으로 합금을 용해, 주조 후 응고시키는 과정에서 석출물이 형성될 수 있는데 이때 생성되는 석출물은 일반적으로 조대하여 합금의 강화에 큰 기여를 하지 못하므로 용체화 온도는 이 석출물을 재고용시킬 수 있는 온도가 바람직하다. 이 석출경화형 합금의 일반적인 열처리과정은 고용도가 최대인 고온에서 용체화처리를 실시한 후 빠르게 저온으로 냉각하여 과포화 고용체를 얻는다. 이것을 적당한 온도에서 시효처리하는 과정에서 용질원자는 서로 응집하게 되고, 기지와 정합인 석출물을 형성하게 되는데 이것을 Guinier-Preston(GP) zone이라 부른다.

Fig. 2.13은 Al-Cu 합금에 대한 예를 나타낸 것이다. 합금을 상태도의 단상구역 α 에서 용체화처리하고 상온으로 퀴칭시킨 후 130°C(Fig. 2.13a), 190°C(Fig. 2.13b)에서 각각 시효처리하였으며, 재료의 경도가 시간에 따라 어떻게 변화하는가를 보여주고, GP zone, θ'' , θ' 이 나타나는 데 필요한 시간 등을 나타낸다. 퀴칭시킨 직후 전위이동은 주로 고용강화에 의해 방해받는다. 이 단계에서는 재료가 비교적 쉽게 변형되고 경도는 낮다. 그러나 GP zone이 형성됨에 따라 전위가 정합지역을 통하여 움직이는 데 필요한 과잉의 응력 때문에 경도는 증가한다.

경도는 정합의 θ'' 석출물이 형성됨에 따라 계속 증가하는데 이것은 전위가 θ'' 판에 수직인 방향으로의 불일치에 의해 상당히 변형을 받은 기지를 지나가기 때문

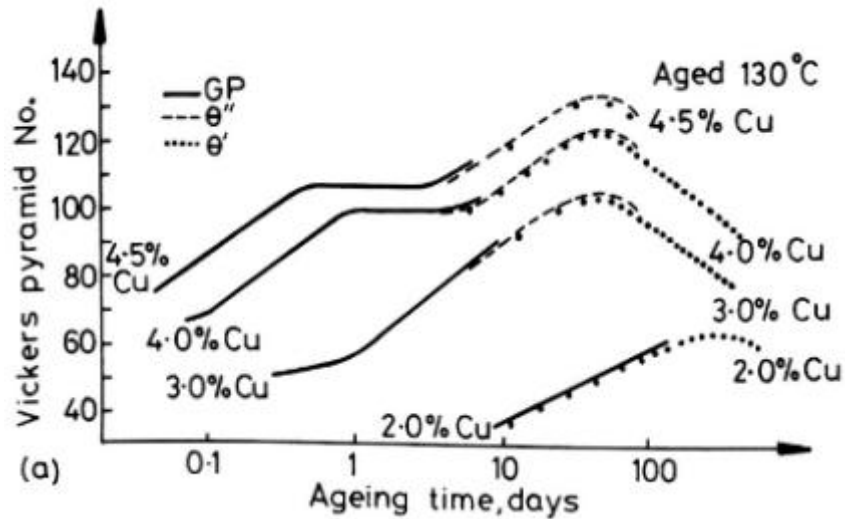
이다[Fig. 2.13b]. 그런데 θ' 이 형성되면 석출물 사이의 거리가 매우 커지므로 전위는 석출물 사이에서 쉽게 활처럼 구부러질 수 있기 때문에 경도는 감소하기 시작한다. 따라서 최대 경도는 θ'' 과 θ' 이 공존할 때 나타난다. 시효를 더 하면 석출물 사이의 거리가 더 증가되어 전위는 더욱 쉽게 구부러지므로 경도는 더욱 감소하게 된다. 이와 같이 최대 경도 이후까지 시효시킨 것을 과시효(Overaging)라 한다.

Al-4.5 wt.%Cu를 190°C에서 시효시키면 GP zone은 불안정하게 되고 첫번째 형성되는 석출물은 θ'' 가 된다. θ'' 의 체적 분율은 시간에 따라 증가하므로 Fig. 2.13b와 같이 경도가 증가한다. 그러나 190°C에서 생성된 θ'' 은 130°C의 경우보다 더 작은 구동력의 영향하에서 핵이 생성되었으며, 결과적으로 석출물의 분포는 더 조대한 상태이다. 또한 θ'' 의 최대 체적 분율도 감소한다. 이와 같은 두 가지 현상으로 인해 Fig. 2.13a와 b를 비교하면 알 수 있듯이 시효온도가 높을수록 최대 경도가 낮아진다. 그러나 확산속도는 고온에서 더 빠르므로 최대 경도가 더 짧은 시간으로 얻을 수 있다.

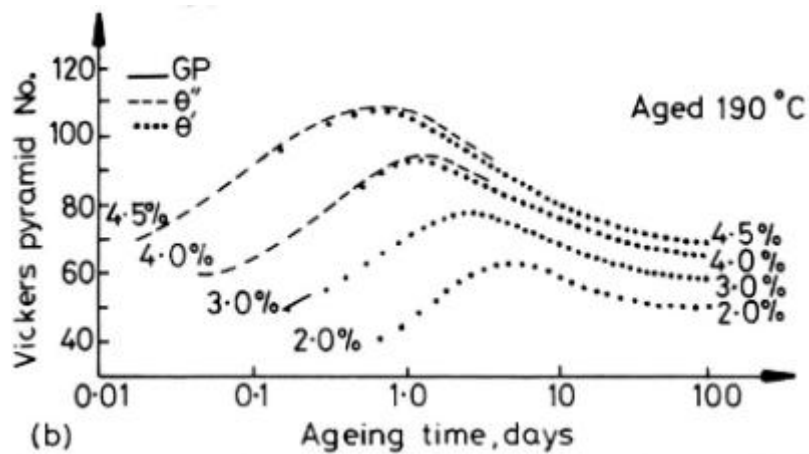
130°C에서 시효시킬 때 최대 경도는 오랫동안 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다. 따라서 공업용 합금을 열처리할 때는 경제적인 이유로 인해 열처리 온도가 제한된다. 이는 24시간 이내의 적당한 처리로써 목적하는 특성을 얻어야 하기 때문이다. 그러므로 어떤 고강도 합금에서는 시효를 2단계로 실시하는 2단 시효처리(Double aging treatment)를 할 수 있다. 즉 1단계에서 GP zone 용해도선 아래의 저온에서 실시하고, 그 다음 단계에서는 좀더 높은 온도에서 시효시킨다. 이 방법에서는 첫 단계에서 얻어지는 미세하게 분포된 GP zone이 고온에서의 시효시 석출에 대한 불균일 핵생성 위치로 작용하게 되는데 이와 같은 처리를 하면 고온에서 한번 시효 처리(Single aging treatment) 하는 것보다 미세한 석출물의 분포를 얻을 수 있다.

공업적으로 이용되는 또 다른 방법으로 시효처리 전이나, 2단 시효처리시에는 1단계와 2단계의 사이에서 합금을 적당히 소성변형시키는 것이 있다. 소성변형 후 시효처리를 한 재료의 강도는 높은 핵생성속도로 인하여 증가된 석출물의 밀도와 변형의 장애물로 작용하는 잔류 전위망에 의해 증가된다. 그러나 시효 전의 소성변형 처리가 항상 기계적 성질을 개선시키는 것은 아니다. 경우에 따라서는 변형에 의해 더 조대한 석출물이 생성될 수도 있다.

석출경화는 많은 합금계에서 나타나는 것으로, 공업적으로 중요한 합금계에 대한 예를 Table 2.5에 열거하였다. 합금은 단지 최대 강도만을 위하여 열처리를 하지 않고, 인성, 응력부식저항, 피로특성 등도 고려하여 가장 적합한 열처리를 결정한다.



(a) Aging temperature 130°C



(b) Aging temperature 190°C

Fig. 2.13 Changes in hardness according to the aging time of Al-Cu alloy [14]

Table 2.5 Precipitates that appear when various alloys are precipitated [15]

Base metal	Alloy	Precipitation sequence
Aluminum	Al-Ag	GPZ(spheres) \rightarrow γ' (plates) \rightarrow $\gamma(\text{Ag}_2\text{Al})$
	Al-Cu	GPZ(discs) \rightarrow θ'' (discs) \rightarrow θ' (plates) \rightarrow $\theta(\text{CuAl}_2)$
	Al-Cu-Mg	GPZ(rod) \rightarrow S' (laths) \rightarrow $S(\text{CuMgAl}_2)$ (laths)
	Al-Zn-Mg	GPZ(spheres) \rightarrow η' (plates) \rightarrow $\eta(\text{MgZn}_2)$ (plates or rods)
	Al-Mg-Si	GPZ(rod) \rightarrow β' (rod) \rightarrow $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ (plates)
Copper	Cu-Be	GPZ(discs) \rightarrow γ' \rightarrow $\gamma(\text{CuBe})$
	Cu-Co	GPZ(spheres) \rightarrow $\beta(\text{Co})$ (plates)
Iron	Fe-C	ϵ -carbide(discs) \rightarrow Fe_3C (plates)
	Fe-N	α'' (discs) \rightarrow Fe_4N
Nickel	Ni-Cr-Ti-Al	γ' (cubes of spheres)

2-2-6 동합금의 석출 경화

동합금에 있어서 석출 경화는 온도가 낮아짐에 따른 용질 원자의 용해도 감소를 이용하여 석출물을 생성시킴으로써 인장강도, 연신율 등의 기계적 성질의 향상과 석출상의 생성에 따라 기지조직내의 용질원자의 양이 감소되는 것에 의한 전기전도도의 향상을 동시에 얻을 수 있는 강화방법이라 할 수 있다[16].

석출경화형 동합금의 대부분은 전기전도도와 열전도도가 요구되는 제품에 이용되고 있으며, 열처리 공정도 목표하는 기계적 강도와 전기전도도를 얻을 수 있도록 설계를 하고 있다. 일반적인 석출경화 방법은 단상 구역인 고온에서 용체화 처리를 실시한 후 급랭처리에 의해 과포화 고용체를 만들고, 적절한 온도에서 시효처리에 의하여 경화시키는 것이다. Table 2.6에는 석출경화능이 있는 2원계 및 3원계 동합금의 석출경화 원소, 용해도 및 석출경화상을 나타내었다.

Table 2.6 Hardening elements, phase and solid solution limits in copper [16]

경 화 원 소	경 화 상	고 용 도 한 계 (wt.%)	
Be	γ	2.4 (800℃)	0.75 (400℃)
Cr	Cr	0.8 (1,000℃)	0.08 (500℃)
Co	Co	3.4 (1,000℃)	0.35 (상온)
Fe	Fe	3.5 (1,050℃)	0.2 (상온)
Pt	Cu ₃ Pt	-	-
Si	Cu ₃ Si	6.8 (800℃)	<2 (상온)
Ag	Ag	2.3 (779℃)	0.09 (상온)
Ti	Cu ₃ Ti	4.5 (878℃)	0.4 (상온)
Be+P	-	-	-
Be+Si	Be ₂ Si	-	-
Co+Si	Co ₂ Si+Co	3.3 (1,000℃)	0.3 (300℃)
Cr+Si	Cr ₂ Si	-	-
Mn+Si	Mn ₂ Si	-	-
Ni+Al	-	-	-
Ni+Si	Ni ₂ Si	-	-
Ni+Sn	-	-	-
Ni+P	Ni ₃ P+Ni ₂ P	-	-

Table 2.7에는 상용화 하고 있는 합금 중에서 몇 가지 석출경화형 동합금에서의 적절한 용체화처리 온도 및 시효조건을 나타낸 것이며, 용체화처리 시간은 고용시킴고자 하는 상의 석출량에 의해 정해진다.

용체화처리 후 가능한 빨리 냉각시켜야 과포화 고용체를 만들 수 있는데, 동합금에 있어서는 냉각조건이 그렇게 까다롭지 않은 경우가 많다.

한편, 석출경화형 합금에서 예상했던 성질이 얻어지지 못하는 경우에는 Table 2.8에 나타낸 바와 같은 가이드라인에 의하여 진단할 수 있다. 일반적으로 석출경화를 위한 시효온도는 낮기 때문에 산화나 결정립 성장 등에 대해서는 특별히 고려하지 않아도 된다. 그러나, 공업적 규모의 대형 열처리로 내의 온도 분포에 대한 관리를 주의하여 보통 응력제거 열처리 때와 같이 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 이내로 관리하여야 한다. 이를 위하여 일반적으로 가열공기를 강제 순환시켜 온도 구배없이 고르게 유지할 수 있다.

Table 2.7 The conditions of solution treatment and aging treatment of commercial Cu alloys [16]

합금조성	용체화처리 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	시효처리 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	시효 시간 (hr)
0.75% Cr, 0.1% Ag	980	450	9
0.85% Cr, 0.1% Si	1000	450	3
		450	3
1.1% Ni, 0.2% P	788	455	2
		455	2
		455	2
0.5% Be, 2.5% Co	927	468	3
		468	2
1.9% Ni, 0.6% Si	790	455	1.5
		455	1.5
		455	1.5
2.0% Be, 0.25% Co	790	315	3
		315	2
		315	2
20% Ni, 20% Mn	650	400	6
		400	6

Table 2.8 The problems and their diagnosis methods in precipitation hardening alloy

문 제 점	진 단 내 용
낮은 경도값	• 너무 낮은 용체화 처리 온도
	• 용체화처리후의 냉각이 지연되었거나, 냉각속도가 느림
	• 너무 낮은 시효온도 또는 너무 짧은 시효시간 (Under aging)
	• 너무 높은 시효온도 또는 너무 긴 시효시간 (Over aging)
낮은 경도, 낮은 전기전도도	• 부적절한 용체화처리 또는 Under aging
낮은 경도, 높은 전기전도도	• 부적절한 용체화처리 또는 Over aging
높은 경도, 낮은 전기전도도	• Under aging • 오염된 재료

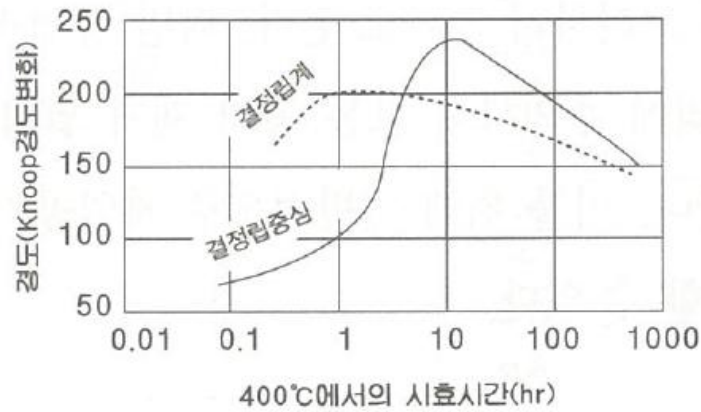


Fig. 2.14 The changes in hardness in grain boundary and center in aging treatment of 1.6% Be-Cu alloy [16]

석출과정은 조직적으로는 불균질한 진행과정이므로 미시적으로 생각하면 Fig. 2.14와 같이 결정입계 부근과 입내에서의 경화속도가 다르게 되지만, 근사적인 경화속도를 가정하면 다음과 같이 이해할 수 있다.

석출 전의 기지조직 중 용질 원자의 농도를 C_0 , t시간이 지난 후 석출이 진행된 후 기지 조직 내의 용질원자 농도를 C , 석출 종료 후의 기지조직 중의 용질 원자의 농도를 C_f 라고 하면 변태분율 f 는 다음과 같다.

$$f = \frac{(C_0 - C)}{C_0 C_f} \quad (2.3)$$

또한 변태분율 f 는 변태시간 t 의 n 승과 미 변태분율 $(1-f)$ 의 곱에 비례하므로 다음과 같다.

$$f = K_1(1-f)t^n \quad (2.4)$$

여기서 K_1 은 상수이다. $(1-f)$ 항은 석출이 진행해서 이웃 석출물간 충돌이 일어나기 시작하면 변태의 진행이 늦어진다는 개념에서 도입된 것이다.

위 식의 경우 석출물의 형상이 판 형태의 경우는 $n=1$ 이고, 구상 형태인 경우에는 $n=2$ 로 나타낸다. 위의 두 식으로부터 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\ln \frac{(C_0 - C)}{(C_0 - C_f)} = n \ln t + \ln K_1 \quad (2.5)$$

석출경화 속도에 미치는 온도의 영향에 대하여 고찰하면 다음과 같다.

석출물에 관여하는 원자 A와 B가 있을 경우 AB가 결합되어야 새로운 석출상이 생성된다. 그런데 기지 상에서 이들의 확산속도는 차이가 있는데, 만약 A의 확산속도가 빠르고 B가 느리다면 완전한 AB가 결합을 이루려면 A는 빠른 확산속도에 따라 B를 기다리는 양상이 되며, 석출상 AB의 생성속도를 결정짓는 것은 B의 확산속도가 되는 것이다. 이와 같이 확산 속도가 느린 원자가 반응을 지배한다는 것이 확산율속반응이다. 석출과정은 새로운 상의 핵생성과 핵성장에 의해 진행되므로 용질원자의 확산율속 반응을 고려하여 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\text{석출속도} = \frac{1}{\text{시간}} = K \exp \left[-\frac{(Q+A)}{RT} \right] \quad (2.6)$$

여기서 K 는 상수, Q 는 확산을 위한 활성화 에너지, A 는 온도에 의존하는 핵생성의 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다. 위의 식에서

$$\ln t = \ln K + \frac{Q}{RT} + \frac{A}{RT} \quad (2.7)$$

이 식을 $\frac{1}{T}$ 로 미분하면 다음의 식이 얻어진다.

$$\frac{d \ln t}{d(\frac{1}{T})} = \frac{Q}{R} + \frac{A}{R} + \left(\frac{1}{RT}\right) \left[\frac{dA}{d(\frac{1}{T})}\right] \quad (2.8)$$

고온으로 갈수록 A 가 증가하므로 C자 곡선이 얻어진다. 이는 가장 석출이 빠르게 진행되는 온도 범위가 존재한다는 의미이다.

저온에서는 Q 값에 비해 A 가 대단히 작게 되므로 A 는 무시될 수 있고, 따라서 저온에서는 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$\frac{d \ln t}{d(\frac{1}{T})} = \frac{Q}{R} \quad (2.9)$$

따라서 C형 곡선에서 저온 부분은 근사적으로 직선이 되고, 그 기울기에서 활성화 에너지 Q 를 구할 수 있으며, 동합금 압연제품은 용체화처리 후 냉간압연하고 시효처리를 실시함으로써 기계적 성질을 현저히 향상시키거나 시효시간을 감소시킬 수 있다.

2-3 석출경화형 동합금

2-3-1 Cu-Fe-P계 동합금

예전부터 지금에 이르기까지 시효경화형으로 분류되는 Cu-Fe계 동합금의 연구 개발은 활발하게 진행되고 있다. 그 중 상업화에 성공한 Cu-Fe계 합금에서 C19400 (Alloy C194) 합금이 가장 대표적이며 특히 반도체 장치에 빠뜨릴 수 없는 리드 프레임재로써 약 40년 이상 사용 실적을 가지고 있다. C194[17,18]는 Olin사에 의해 연구 개발된 동합금이며, 반도체 집적회로의 리드 프레임 재료를 중심으로 전기, 전자부품 재료로써 오늘날에도 널리 사용되고 있다.

그리고, 전자용 Transistor(TR)에 가장 널리 쓰이는 Cu-Fe-P계 C19210 Alloy의 대표 성분은 Cu-0.1 Fe-0.034 P로써 85% IACS 이상의 높은 전기전도도와 더불어 뛰어난 기계적 성질을 갖으며, 저비용의 전기, 전자부품용에 널리 쓰이고 있다[19].

대표적인 Cu-Fe-P 동합금에 대한 화학 조성과 기계적 성질은 Table 2.9에 나타내었다. C194 합금의 첨가 원소인 Fe 및 P는 Fe와 Fe-P 화합물이 각각 Cu에 대하여 고용 제한도가 있기 때문에 Cu 매트릭스에 석출하는 것으로부터 이 합금은 시효석출경화 형태 동합금으로 분류된다. 그러나, 이 합금은 용체화·시효처리에 의한 경화는 현저하지 않기 때문에 특허명세서에서 알 수 있듯이 신동회사에서 일반적으로 실시하는 압연 및 소둔에 의해 소기의 특성을 얻고 있다. 첨가 원소는 분산 입자로 Cu의 강화에 기여할 뿐만 아니라, P 및 Zn은 제조공정 중에 용해 주조에서 탈산제로서 작용하고 건전한 잉곳의 안정적인 생산에 기여하고 있다[20].

Table 2.9 The representative commercial Cu-Fe-P alloy

합금명	화학 조성	특 성
KFC (P90)	Cu-0.1 Fe-0.03 P	T.S 400 MPa, E.C 85% IACS
C194	Cu-2.2 Fe-0.03 P-0.1 Zn	T.S 500 MPa, E.C 65% IACS
P90HP	Cu-0.14 Fe-0.065 P-0.09 Mn	T.S 500 MPa, E.C 80% IACS
Super KFC	Cu-0.3 Fe-0.1 P	T.S 500 MPa, E.C 78% IACS
Olin197	Cu-0.6 Fe-0.2 P-0.05 Mg	T.S 450 MPa, E.C 80% IACS
Olin19720	Cu-0.3 Fe-0.1 P-0.13 Mg	T.S 450 MPa, E.C 83% IACS

현재 대부분의 리드 프레임은 그 표면에 Ag, Ni, Pd 등의 도금이 되어 있다. 동 및 동합금의 표면은 매우 활성화 되어 있고 쉽게 산화된다. 반도체 장치의 조립에 있어서 다이 본딩, 와이어 본딩 공정에서 리드 프레임 표면산화를 방지하고 차질없이 작업을 수행하려면 현재 도금은 필수적이다. C194 합금의 도금성이나 납땀은 기본적으로 매우 양호하며 본 합금이 리드 프레임 소재로 오랫동안 사용된 실적이 무엇보다 이를 잘 증명하고 있다. 그러나 반도체 장치의 이른바 경박단소화의 진전에 의해 합금 재료에 요구되는 품질도 매우 미시적인 특성이 요구되게 되었다. 복잡 다양한 여러 특성 중 특히 표면특성이 중요시 되고 있다.

C194 합금은 Cu 매트릭스에 석출물이 본질적으로 존재한다. 이 석출물은 Cu 매트릭스와 물성이 다르기 때문에 압연재의 표면균열, 벗겨짐, 흠집 등과 또한 Ag 및 납땀 도금 등의 표면처리의 결함, 에칭가공에 의한 리드 프레임 제작의 경우 에칭면의 불균일 등의 원인이 되는 경우가 있다. 도전성의 희생을 최소화하고 가능한 강도를 높이기 위한 석출경화형 합금이 연구 개발되어 왔지만, Cu 매트릭스와 비교하여 물리적·화학적 특성이 다른 석출물은 강화에 도움이 되는 반면, 신동품 제조 공정이나 리드 프레임 제작, 반도체 조립에 있어서 합금 재료 가공 및 반도체 장치 사용에서 결함 발생의 원인이 될 가능성을 가지고 있다.

C194 합금의 정출물 또는 석출물은 최대한 미세하게 제어할 수 있어야 한다. 그러나, 동 및 저 합금동은 전혀 없지만 Cu-Fe계 합금의 Strip에서 압연방향으로 연신된 거대한 정출물, 즉 스트링거(Stringer)는 Cu 매트릭스와 성상이 다른 큰 정출물이 내재하는 반도체 장치의 경박단소화, 다핀·협피치화의 진전에 수반하여 그 해소를 위한 연구가 진행되었다[21].

스트링거의 발생 원인은 C194 합금의 첨가 원소의 하나인 Fe에 의한 것의 인식은 생산 측면에서 오래전부터 있었다. 그러나 용해 주조에서 Cu 용탕에 Fe를 합금 첨가하는 경우, 통상 완전한 비산화성 분위기에서 조업이 되지 않으므로 Fe 표면이 산화하고 또한 고체 Fe의 비중이 액체 Cu에 비해 작기 때문에 용탕위에 부유한다.

이 때문에 처음에는, Fe는 용해되지 않은 상태에서 주조되고, 잉곳에 혼입하는 견해가 제시되었다. 그 다음 용탕에 일단 용해된 Fe는 주조 응고과정에서 γ -Fe 초정으로 정출하고, 압연제품에 최종적으로 잔류하는 견해가 나왔다.

한편, 용해 주조 이후의 잉곳 가열, 열간압연, 또한 냉간압연 후 소둔 등의 열처리에 Fe의 석출 및 성장, 조대화가 생각된다. 또한 양산공정에서는 어떤 원인으로

압연소재 표면에 Fe조각 또는 가루가 붙어 압연될 가능성도 있다. 전자에 대해서는 지금까지 많은 보고가 있고[22-28], 양산 제조시의 열처리 조건에서는 석출물의 성장은 생각하기 어렵다.

Takahashi[29]는 Cu-Fe합금의 응고조직 형태 및 석출 Fe입자의 분포 거동에 미치는 Fe, P 양 및 냉각속도의 영향, 특히 재결정에 미치는 Fe입자의 분포상태의 영향에 대한 연구 결과, 1~3% Fe를 함유하는 Cu-Fe 합금에 있어서는 Fe 및 P 양, 그리고 냉각속도의 증대에 따라서 주괴의 결정립은 미세하고, Dendrite, Arm, Spacing은 Fe 양 및 냉각속도의 증대와 함께 작게 되지만, P 첨가에 의한 영향은 적다. 응고 중 냉각시 형성되는 조직형태는 열간 및 냉간압연 후의 재결정에 큰 영향을 미치며, 특히 석출 Fe 입자 및 Fe-P 화합물 입자의 크기와 분포는 그대로 유지되고 냉각속도가 느린 경우, 혹은 P 첨가량이 많은 경우 연화온도가 현저히 낮아진다.

C194의 시효석출과 재결정 거동에 대한 연구는 Takahashi[27, 30, 31]에 의하여 활발히 연구되었으며, Fe가 약 2%일 때, 0.1% 정도의 P는 시효경화에 영향을 미친다. Cu-Fe 2원합금도 같은 형태로 모상과 정합한 구상입자가 석출된다. Fe/P 조성비가 3의 경우 2원합금보다 미세한 석출물이 생성되고, 시효경화가 현저하게 된다. 미세한 시효 석출물을 생성한 후에 가공할 때의 재결정은 응고 후 열처리를 실시하는 것이 열간 및 냉간가공한 것보다 완만하다. P 양이 많은 경우에 석출이 촉진되기 때문에 용체화 직후에 가공하고 소둔할 때 재결정과 석출이 경합을 이뤄, 반경질 상태의 기계적 성질이 양호하게 된다.

Fe와 P의 조성비가 Fe_2P 조성에 가까운 Cu-2 Fe-P 합금을 2상 영역으로부터 소입한 때의 경도는 용체화온도가 높을 때 크다. 이 때 경도의 변화는 용체화온도에 따라 약간 다르고 과포화용체의 농도에 따른 변화보다 크다. 이것은 소입직후에 전자회절도 형상으로 최고 경도에 다다를 때와 같은 위성반점이 인지되고, 소입중에 Cluster 혹은 Zone이 생성하는 것에 기인한다고 보고하였다.

Osako[33]는 Cu-2.3% Fe합금의 내열성에 관하여 연구하였다. 용체화재의 연화거동은 시효온도 및 시효시간에 따라 크게 변화하며, 적절한 시효를 실시한 경우에는 반연화온도(Th)는 600°C 이상 이지만, 과시효 경우는 Th가 급격히 저하됨을 알 수 있었다. 정합석출상(γ -Fe)는 시효온도, 시간과 함께 조대화하고 동시에 입계 및 조대 분산상 근방의 Precipitate free zone(PFZ)도 현저히 발달한다. 열간압연재의 내열성은 시효온도에 따라 낮아지고, Th는 겨우 400°C이다. 열간압연재 중에는 열

간압연시의 온도저하에 따라서 석출한다고 생각되어지는 600~1000Å의 비정합 석출상이 존재하고 500, 700°C 시효 시료에는 보다 미세한 정합 석출물상도 관찰되고, 입계 근방 등에는 0.9 μm 정도의 PFZ가 나타난다.

Fujiwara[35]는 석출형 Cu-Fe-P계 합금의 열간가공 과정에 있어서 석출거동에 대한 연구를 하였다. 용체화온도는 Fe 고용온도 영역에 있어서도 미량의 P 첨가에 의해 Fe₃P가 형성되기 때문에 Cu-Fe 2원계 합금에 따라서도 고온측으로 이동한다. 용체화처리 후 시효온도에 소입하는 방법에 따라 석출거동을 조사한 결과, 석출상으로 하는 γ-Fe와 Fe₃P의 2종이 존재하고, 석출 초기단계에 있어서는 γ-Fe만 석출하고, 석출 후기단계에서 γ-Fe와 Fe₃P의 공존상태가 확인되었다. 시효과정에 있어서 석출경화 거동으로는 석출 초기단계와 석출 후기단계에 두 개의 Peak가 관찰되었다. 경도, 전기전도도 변화 및 조직관찰 결과에 따라 초기단계는 γ-Fe의 전단기구에 의한 강화, 석출후기는 γ-Fe와 Fe₃P에 의한 전단과 바이패스 기구에 의한 강화가 일어난다고 생각된다.

2단 석출과정에 있어서, 열간가공을 실시한 경우에는 석출 초기단계에는 γ-Fe의 석출 촉진, 석출 후기단계에는 Fe₃P의 석출의 촉진효과를 보여준다. 가공율을 재결정이 일어날 때까지 높이면 격자결함의 소실과 함께 석출Site의 감소와 확산촉진작용도 소멸하기 때문에 역으로 석출량은 감소한다.

Miyahuji[36]는 Cu-Fe에 있어서 Fe 양의 석출경화에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. Fe함유량이 증가하면 중간온도취성이 생기기 쉽게 된다. Cu-Fe계 합금의 Fe함량이 1.6~2.3%이면 열간압연 후의 급냉온도가 800°C의 경우 최종가공 후의 강도는 거의 동등하다. Fe함유량이 증가하면 미고용물이 증가하고 도금성 및 내식성이 열화한다. 2.3% Fe 합금은 용해시의 용탕온도가 높고, 유지시간도 길게 되고, Gas를 흡수하기 쉽게 되고, 건전한 주괴를 얻기 어렵다. 한편 Fe 함유량이 작은 합금은 건전한 주괴를 얻기 쉽고 열간가공성도 양호하고, 목적으로 하는 기계적 성질도 얻고, 도금성, 굽힘가공성 및 내식성도 우수하였다.

Cu-Fe계 합금의 분산강화 및 가공경화에 미치는 분산 석출물의 영향에 관한 연구에 따르면[37, 38], 내력은 수 100Å 이상의 γ-Fe입자를 함유한 재료에는 Orowan기구로 결정된다. 한편 100Å 이하의 재료에는 약한 전위에 선단응력 때문에 약간 낮은 내력을 갖는다. 비틀림 4%이하의 변형초기에는 분산입자 합금 특유의 직선 가공경화를 나타내고, 그 가공경화량은 석출물의 체적분율이 비례한다. 그 이상의 비틀

림 영역에서는 모상중의 전위에 의해 방물선 가공경화를 나타내지만, 그 경화량은 직선경화의 약 1/5로 작다. 변형 양식은 각 부위가 균일변형이고, 30%의 높은 연신율을 나타낸다.

C194에 첨가원소 가운데 Mg의 영향에 관해서 여러 연구가 이루어 졌다[40-43]. Mg 첨가에 의한 열간가공성의 향상을 얻었으며, 이것은 입계에 편석하는 S의 Mg에 의한 고착에 의한 것이며, 또한, Mg 첨가에 의해 주조조직 미세화 효과에 의해 입계강도의 향상이 얻어진다. 이 Mg에 의한 조직 미세화는 주괴 EPMA 관찰로부터 얻어지는 Fe-Mg-P 등에 의한 Cu-Fe 포정 반응에 관여 및 Mg-P 및 그 산화물에 의한 응고 핵생성의 영향이다.

연화특성 및 내응력완화특성의 향상에 대하여는 Mg에 의한 고용 및 석출효과가 크다고 생각되어지지만, 동시에 Fe 및 Fe-P 등의 Fe함유 석출물의 형성에 영향이 있다고 생각된다. 피로강도 특성의 향상은 Mg 첨가에 의해 입계, 입내강화 및 Fe함유 석출물의 조대석출을 억제하는 것에 의해 피로파괴의 기점을 감소하는 효과가 얻어진다고 추측된다. Cu에 Mg의 첨가는 전기전도도를 크게 저하시키지 않고 강도 및 내응력완화특성의 향상에 유효하다고 보고되었다.

Miyahuji[34]는 KFC와 C194의 조성은 그대로 하고 종래의 프로세스를 개조하여 KFC-SH, KLF194-SHT 개발하여 경박단소화하는 리드 프레임의 요구 추세에 대응하여 고강도화 할 수 있었다. 또한 KFC 합금에 조성과 제조공정을 조합하여 고전도성, 고력 리드 프레임 재료 KLF201 개발도 이루어 졌다[32].

Arai[39]는, 자동차용 단자, 커넥터용 내응력이완특성에 우수한 합금 개발을 목적으로 KFC계에 Mg를 첨가하여 Mg 고용강화분을 Fe, P석출강화 대체할 수 있는지를 조사하였고, Cu-Fe-P-Mg 합금계는 Cu-Mg 합금계와 비교하여 약 1/2의 Mg 첨가량에 의해 고용강화 및 Fe, P의 석출강화에 의한 동등의 기계적, 물리적 성질을 얻는다고 발표하였다. 또한 전기전도도의 저하를 넘지 않고, 내응력이완특성의 개선이 되었으며, 이유는 Mg 첨가는 Cell조직 네트워크의 형성을 조장하고, 응력완화에 대한 억제력을 높인다고 생각된다. 그리고, 굽힘가공특성은 Cu-Mg 합금계에 비하여 좋은 결과를 얻었다. Mg 양 저감에 따라서 결정방위의 배향성을 억제하기 때문이라 생각된다.

2-3-2 Cu-Ni-Si계 동합금

Cu-Ni-Si계 합금은 1927년 Corson[44]에 의해 발견되어 Corson 합금이라 불리는 석출경화형 합금으로 Ni₂Si 및 Ni₃Si 등을 석출함으로써 강화된다. 1980년부터 반도체용 리드 프레임가운데 얇은 소재에 적용이 시작된 이래로, Ni 함량이 1 wt.%대에서부터 서서히 증가하여 현재 3.8 wt.%까지 상용화 합금을 개발, 적용되고 있다. Corson 합금의 가장 대표적인 합금은 01in에서 개발한 C7025이며[45], 국내에서는 1990년대에 P102 시리즈와 P26 합금이 개발된 후 2000년대부터 자동차 커넥터용 소재로써 현재까지 최적의 소재로 적용되고 있으며, Cu-Ni-Si계 동합금에 대한 화학 조성과 기계적 성질은 Table 2.10에 나타내었다.

Table 2.10 The representative commercial Cu-Ni-Si alloy

합금명	화학 조성	특 성
C7025	Cu-3.0 Ni-0.65 Si-0.15 Mg	T.S 650 MPa, E.C 45% IACS
NKC164	Cu-1.6 Ni-0.4 Si-0.5 Sn-0.4 Zn	T.S 680 MPa, E.C 43% IACS
NKC286	Cu-2.8 Ni-0.6 Si-0.5 Sn-0.4 Zn	T.S 800 MPa, E.C 45% IACS
NKC388	Cu-3.8 Ni-0.8 Si-0.1 Mg-0.13 Mn	T.S 1,000 MPa, E.C 35% IACS
P26	Cu-1.8 Ni-0.3 Si-0.3 Sn	T.S 650 MPa, E.C 48% IACS
P102M	Cu-1.5 Ni-0.3 Si-0.05 Mg-0.03 P	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
MAX251C	Cu-2.0 Ni-0.5 Si-1.0 Zn-0.5 Sn	T.S 640 MPa, E.C 49% IACS
MAX375	Cu-2.85 Ni-0.7 Si-0.5 Zn-0.5 Sn	T.S 850 MPa, E.C 40% IACS
EFTEC97	Cu-2.3 Ni-0.55 Si-0.5 Zn-0.15 Sn	T.S 750 MPa, E.C 40% IACS
EFTEC98S	Cu-2.75 Ni-0.9 Si-0.5 Zn-0.15 Sn	T.S 950 MPa, E.C 38% IACS

Corson 합금의 상용화는 여러 제조업체에서 생산, 판매가 확대되고 있으며, 또한 동합금 중에서 연구 개발 활동이 가장 활발히 이루어지고 있다.

Miyahuji[46]는 Cu-Ni-Si 합금의 고온전연성에 미치는 미량 원소 첨가의 영향에 대하여 연구하였으며, 열간압연성 개선의 요인에 대하여 조사한 결과, 고온전연성은 탈산 효과가 있는 Mn 0.04%와 탈Gas 효과가 있는 Zn 0.25%를 함께 첨가하여 개선할 수 있으며, 단, Zn 0.5% 정도이면 고온전연성의 효과는 작다라고 발표하였다.

반도체 부품의 신뢰성 가운데 중요한 리드 프레임 소재의 내열박리성에 미치는 첨가원소, 시효처리의 영향을 조사한 결과[47,48], Cu-Ni-Si계 합금은 납땜도금 후 가열하면 경하고 취약한 ϵ -Cu₃Sn 상을 형성하고, 계면부근에 보이드(Void)가 생성되기 때문에 납땜도금은 단시간에 박리한다.

Cu-Ni-Si 합금에 Zn 또는 Mn을 첨가하면, 내열박리성이 양호하며, 특히 Zn는 비상한 효과가 있다. 이것은 Zn 또는 Mn을 첨가하는 것에 따라 ϵ -Cu₃Sn상이 생성, Void의 생성이 억제되고, 또 Ni, Si의 모상과 확산층의 계면에 농축이 억제되기 때문에 내열박리성이 향상된다.

Cu-Ni-Si 합금에 P, Fe, Mg을 첨가하면 내열박리성은 나빠진다. 이 원소들은 ϵ -Cu₃Sn상의 생성 억제효과는 그다지 없고, P 또는 Fe를 첨가하면, Cu-Ni-Si 합금보다 납땜도금 후 가열하는 경우 Void가 많이 확인된다. 또, Fe 또는 Mg을 첨가하면 Fe, Mg이 모재와 확산층의 계면에 농축한다. 이 때문에 Cu-Ni-Si 합금보다 내열박리성이 나빠진다.

Zn를 첨가한 합금의 경우 시효처리를 하지 않으면 내열박리성은 나빠지지만, Zn첨가 합금을 시효처리하면 경도, 전도도의 상승과 함께 내열박리성이 향상된다. 시효처리를 행하면, Cu중에 고용하는 Ni, Si 양이 작게 되고, 가열하여도 Cu-Sn 확산층중에 이동하는 Ni, Si량이 점점 늘어나고, Kirkendall 보이드의 생성이 억제, 납땜도금이 박리하기 어렵게 된다고 판단된다.

Cu-Ni-Si계 합금의 중간온도 취화기구를 주피를 이용하여 조사한 연구 결과는 본 합금은 400~700℃에서 연성이 낮아지고, 400~600℃에서는 입계균열이 생기기 쉽다 [49]. 중간온도 취화기구는 입계에 따라 입계의 조대한 Ni-Si 석출물 또는 정출물 계면에 보이드가 형성되고, 그것들의 보이드가 합체하여 파괴에 다다른다고 추정된다. Ni-Si 화합물의 석출이 최대로 되는 600℃에서 취성이 최고로 되는 것은, 이 온도에서 입계 석출물의 크기와 면적율이 가장 크게 되기 때문이라고 생각된다.

중간온도 취성의 개선에는 저용점 원소의 혼입방지와 화합물 형성에 의한 안정화, 수소의 제거 및 입계강화 원소의 첨가에 의하여 입계강화, 용탕의 저온화에 의한 주피 결정립의 미세화, 주조시의 급냉에 의한 Ni-Si 화합물의 석출억제, 주피가열 속도의 증가에 의한 결정입계로의 석출물 발생 억제 및 결정입내의 석출 억제가 유효하다 생각한다.

Ogura[50]는 Cu-Ni-Si계 합금중의 Sn, Mg첨가는 각 미량으로 내응력완화특성이 향

상된다고 보고하였다. Sn 및 Mg을 동시 첨가하면 내응력완화특성의 상승효과가 있으며, 이것은 양 원소의 친화력이 크고, 공공 혹은 전위를 좁히고 드래프힘을 한층 강화하는 가능성을 생각할 수 있다. Sn 및 Mg의 첨가량을 증가시키면 굽힘가공성이 저하되지만, 미량의 경우는 영향이 작다.

Cu-2 Ni-0.5 Si 합금과 이것에 0.1% Sn, Ag 및 Mg을 첨가한 합금의 가공 열처리를 실시한 결과, Mg 첨가에 의해 δ -Ni₂Si 입자의 핵생성속도는 빠르게 되며, Mg 첨가에 의해 최대 강도는 향상된다. 강도의 향상은 Mg 첨가에 의해 δ -Ni₂Si 입자의 간격이 협소하게 되기 때문이다. Mg 첨가는 내응력완화특성을 향상시키지만, 이것은 가동전위의 저항의 증가에 의한다.

Sato[51]는 Cu-Ni-Si 합금에 있어서 시효온도 425~500°C 범위에서 현저한 시효경화가 일어나며, 또, 이 시효온도 범위의 각 시효온도에서 Peak경도는 시효온도가 낮은 경우에 Peak경도가 높은 경향이 있다. 큰 시효온도 의존성은 보이지 않는다고 보고하였다.

Cu-Ni-Si계 합금의 굽힘가공성에 미치는 연구도 활발히 진행되었다[53,55,56]. Ni, Si량이 증가에 따라 미고용의 Ni과 Si의 화합물이 증가하고 결정립은 미세화되고, 강도 및 굽힘성은 향상한다. 굽힘성의 향상은 결정립 미세화에 의한 것으로 생각한다. 시효시간의 증가에 따른 강도가 저하 초기에는 굽힘성은 저하한다. 이것은 입계에 생기는 무석출물대(PFZ)의 폭이 증가하고 PFZ에 부분적 선단파괴가 일어나기 쉽기 때문으로 판단한다.

입계상의 Ni-Si계 석출물의 고용에 따라서, 결정입경의 조대화가 진행된다. Ni 및 Si의 고농도 Alloy는 결정입경의 증가에 따라서 굽힘가공성은 열화한다. 결정입경이 큰 경우, 입계에 크랙이 현저히 생기는 것은 굽힘가공성을 열화시키는 요인이다. 결정입경이 큰 경우는 굽힘가공시 변형을 각 결정립당 양이 증가하고, 입계로의 응력집중이 증가하는 것에 따라서 입계크랙이 현저히 생긴다고 생각한다. 결정입경의 증가에 따라서 압연 수직방향의 강도가 저하하는 이방성을 나타낸다.

Watanabe[52, 54]는 고 Ni-Si 합금인 Cu-4 Ni-0.95 Si 합금에 있어서 불연속 석출물과 그것에 미치는 P, Cr 첨가의 영향을 조사하였으며, P 첨가에 의해 불연속 석출이 억제된다. 이것은 P 첨가에 의해 입계석출이 억제되고, Cell 형성이 늦어지게 되기 때문이다. Cr 첨가에 의해 결정립이 미세화되어, 특히 2단시효를 실시한 것에 의해 δ -Ni₂Si 석출물의 간격이 좁아지게 되어 강도와 연신율은 향상된다. 또한 이

합금의 기계적 특성의 개선에 관하여 연구한 결과, Ni 첨가량의 증가, Sn 및 Mg의 첨가, 2단시효에 의한 강도가 향상되었다. 그리고, Cr 첨가에 따라 연신율이 향상, 그 결과 T.S 900 MPa, El. 13%, 특성을 얻었다. Sn의 첨가 및 2단시효를 실시하여 PFZ의 폭이 협소하게 되고 굽힘성이 향상된다.

Hirose[57, 58, 60, 63]는 Cu-Ni-Si 합금에 Cr 첨가에 따라 재결정시의 결정립의 조대화를 억제시킨다고 보고하였다. 그것은 Cr계 화합물이 Ni-Si계 화합물의 고용 온도보다 고온에 존재하여 입계의 Pin 고정효과를 발휘한 것이다. Cr 첨가에 따라 결정입경이 작아진다. 고온에서 용체화처리가 가능하여 양호한 굽힘가공성을 유지하면서 시효강화가 향상된다. 결정입경이 조대화한 경우는 입계를 또는 선단대의 발달, 입계의 박리(보이드 형성)가 관찰되었다. 입계가 큰 경우의 굽힘가공성의 열화는 선단대 보이드의 발달에 기인한 것이다. Cr을 첨가하면 석출속도가 작아지며, Cr 단독 첨가보다도 Cr+Si첨가의 경우 시효경화량이 크고 석출속도도 증가한다.

중농도 Cu-2.3 Ni-Si 합금에 Cr 첨가한 경우, 고농도 Cu-3.7 Ni-Si 경우와 같이 용체화처리에 있어서 결정립 성장이 억제되었다. Cr 첨가량이 많은 것은 그 효과가 높고 0.2%에서 효과가 포화한다. 용체화재에 있어서 결정입경과 Cr계 화합물의 분산상태 r/f에는 비례관계가 보인다. 결정입계의 분산입자에 의해 Pin 고정효과가 작동되는 것으로 생각된다.

Gao[59]는 용체화온도의 상승(결정립의 조대화)에 따라서 입계반응형 석출물이 발달이 쉽고, 또 Ni, Si 첨가량의 증가에 따라서 입계반응형 석출물의 양은 증가한다고 보고하였다. 동등한 강도에서 굽힘가공성은 GW굽힘은 입내에 많은 미끄럼 대가 발생하고, 결정입경이 커져도 굽힘변형이 분산되어 크랙이 억제된다. 이것에 대하여 BW굽힘은 입내의 미끄럼 변형이 적어서 굽힘변형이 입계에 집중하여 크랙에 다다르고, 결정입이 조대한 경우 크랙이 쉽게 발생된다. 이것은 집합조직의 영향에 의한 것으로 생각된다.

Cu-Ni-Si계 동합금에 있어서 석출물 제어와 내열성의 관계에 관하여 연구도 이루어 졌다[61]. 내열성 향상을 시키는 것은 10 nm 이하의 초미세 석출물을 석출시키는 것보다도 30 nm 전후의 석출물을 석출시키는 것이 효과가 있다. 100 nm이상의 조대 석출물은 내열성 향상에는 기여하지 않는다. 또 석출물이 조대하게 되는 것은 Ni, Si 농도가 높게 되고, Matrix의 고용량을 저감시키는 가능성도 기대된다. Ni:Si비가 2:1의 석출물을 균일하게 분포시키는 것이 좋고, 내열성이 향상된다.

Katsura[62]는 Ni-Si 첨가량 변화의 강도특성과 관련성에 대한 연구한 결과, Ni-Si 첨가량의 증가에 따라서 열간압연 후의 고용량을 확보하는 것은 곤란하게 되고 입경이 수 μm 의 Ni-Si 화합물이 생성되기 쉽다. 열간압연 후에 존재하는 석출물은 용체화처리에 따라서 고용시키는 것이 곤란하고 그 후의 굽힘가공성을 열화시킨다. Ni-Si 첨가량을 4% 초과하는 시료는 특성향상이 유효하지 않다 라고 보고하였다.

Cu-2 Ni-0.5 Si에 미량의 Zr, Mg, Co 첨가하여 강도 등 효과를 조사한 결과[64], 원소 첨가에 따라 강도 증가, 강도향상에는 δ 및 γ 석출물의 석출물 간격 거리가 감소한 것에 기인한다.

Cu-Ni-Si 합금의 시효에 따른 경도 및 전기비저항의 단계적 변화에 관한 연구에 의하면[65, 66], 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서 등온시효과정 및 승온시효과정에 경도와 전기비저항의 단계적 변화가 관찰되었고, 이것을 석출단계1 및 석출단계2로 한다. 석출단계2에 있어서 주로 석출상은 Ni_2Si 상이다. 석출단계1에는 X상이 형성되는 것으로 추정된다. 석출단계1에 있어서, 전위가 존재하면 Ni_2Si 상은 전위선상에 우선적으로 핵성성하고 그 결과 X상 형성을 억제하는 것으로 사료된다.

Inoue[67]는 Cu-Ni-Si 합금판의 재결정 집합조직과 탄성·소성 이방성에 관하여 연구 결과, 중간소둔의 유무에 따른 가공프로세스를 변화한 압연판에 용체화처리와 시효처리를 실시하여 형성된 재결정 집합조직과 γ 치, 항복강도, 탄성율의 관계를 안정적으로 조사하였다. 용체화처리재는 가공프로세스에 의존하지 않고 주로 R방위로부터 생기는 재결정 집합조직을 나타내지만, 그 방위밀도는 프로세스에 의존하여 크게 변화한다. 재결정 집합조직에 있어서 방위밀도의 차이, 탄성, 소성이방성은 유사한 경향을 나타낸다고 발표하였다.

Araki[68]와 Kaneko[69]는 Cu-Ni-Si 합금에 있어서 시효석출 거동과 가공경화율의 변화에 대하여 연구하였다. 전위밀도가 높은 경우는 Ni_2Si 상은 전위상 이질핵생성에 따라 우선적으로 석출하며, 전위밀도가 낮은 경우는 Ni_2Si 상의 석출이 느리고, 전구구조로 하는 X상이 형성된다. 운동전위와 X상 및 Ni_2Si 상의 그 상호작용은 다르고, X상은 Cutting기구, Ni_2Si 는 Orowan기구로 추정된다. 즉, 강화기구가 다르다. 또한, 450 $^{\circ}\text{C}$ 의 시효처리에서 0.60 ks의 시점에서 미세한 Ni_2Si 상이 석출하는 것은 TEM으로 직접 확인하였고, DSC분석에 의해 시효개시 직후의 빠른 단계부터 Ni_2Si 상이 석출하는 것으로 추정된다.

2-3-3 Cu-Co-Si계 합금

석출경화형 합금으로 알려져 있는 Cu-Co-Si계 동합금은 고온 용체화처리로 고용한 Co 및 Si이 Co_2Si 화합물을 형성하고 강도에 기여하는 합금으로 기존에 커넥터 용도로 사용되는 Cu-Ni-Si 합금보다 전기전도도가 높아 고강도 고전도재로 주목받는 합금계이다[93-98].

일본 및 독일에서는 모바일 방열판, 전자부품 커넥터 등의 재료로 실용화되어 있으나 국내에는 아직 양산제품이 없다. 현재 상용화된 Cu-Co-Si계 합금으로는 JX금속의 NKC4419(Cu-1.9 Co-0.45 Si), DOWA Metaltech, Olin의 C70350(Cu-1.5 Ni- 1.1 Co-0.6 Si), Wieland의 K57(Cu-1.5 Ni-1.1 Co-0.6 Si) 등이 있다. JX금속은 국내에도 Cu-Co-Si계 합금의 특허 출원을 늘려가고 있으며, Furukawa, Dowa 등 해외 주요 동합금 제조사들도 해당 합금계의 특허를 자국에 출원하는 등 차세대 Corson 합금으로 Cu-Co-Si계 합금을 개발하고 지적재산권을 확보하고 있으므로 이에 대응할 수 있는 국내 소재의 개발이 시급한 실정이다[99-107].

전자부품용 동합금으로 사용되기 위해서는 강도 및 고도전성 특성 뿐 아니라, 우수한 굽힘가공성을 지녀야 한다. Cu-Co-Si계 합금의 강도를 향상시키기 위해서는 Co 및 Si의 농도를 높이는 것이 유리하지만, Co, Si의 농도가 높아질수록 용체화처리 온도가 높아지고, 구리 모재의 재결정립이 조대화되면서 굽힘가공성이 악화되는 문제가 발생한다. 따라서 이를 방지하기 위한 미량 원소의 첨가와 기계적 성질 및 전기전도도 등의 특성 향상과 밀접하게 관련되어 있는 용체화처리 및 석출과정에 대한 연구가 필요하다.

최근까지의 Cu-Co-Si 합금계의 연구내용을 살펴보면

- ① 석출시 Co, Si 원자의 초기 거동
- ② 인장강도 및 전기전도도에 미치는 Cr 첨가원소의 영향
- ③ 내연화 특성에 미치는 Mg, Sn의 영향 등으로 대별할 수 있는데,

연구보고를 살펴보면 다음과 같다.

Corson[70]의 초기 보고 이후, Cu-Co-Si 합금의 석출공정과 석출 경화는 여러 저자에 의해 연구되었다[71-108]. 선행 연구들에 의해 Orthorhombic Co_2Si 상이 평형 석출상인 것이 잘 알려져 있다. Lendvai[88]은 TEM 관찰을 통해 석출 초기 과정에서 균일하게 분포된 완전 응집 Co 함유 입자에서 농도 변동의 차이가 발생하면, 고농도 부위에서 Co 원자의 석출이 먼저 시작되고, 이로 인해 Si도 석출이

시작된다고 보고하고 있다. Takeuchi[76]의 보고에서 Cu-1~5 wt.% Co₂Si 합금의 고용온도가 950℃이며, 1000~900℃ 구간에서 20℃/Sec 속도로 냉각시 과포화 고용이 가능함이 알려져 있다.

Fig. 2.15에 Cu-Co-Si계 동합금의 주 석출물인 Co₂Si 금속간화합물의 용해도를 나타내고 있다. 1,000℃에서 약 6 wt.%의 최대 용해도를 가지고 있으며, 온도 감소에 따라 300℃에서 1wt.% 이하로 용해도가 감소하고 있다.

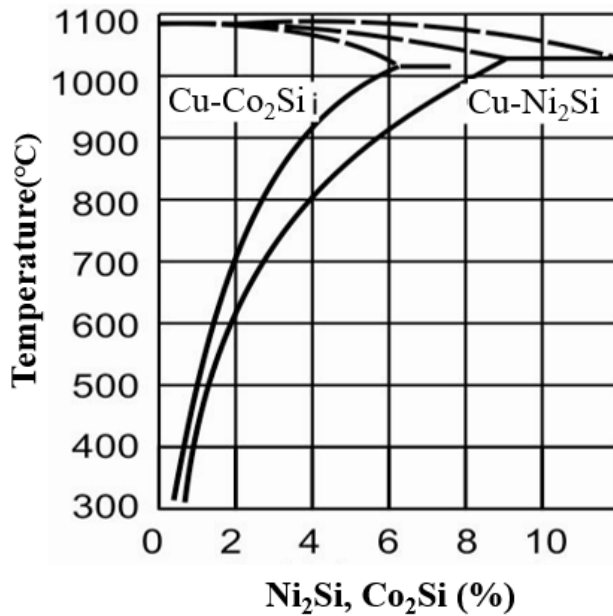


Fig. 2.15 Solubility of Co₂Si and Ni₂Si compounds in Cu matrix at various temperatures[71]

한편, Matsuo[93]는 Co/Si = 4.2의 질량비를 갖는 Cu-Co-Si 합금에서 0.5 wt.% Co의 용체화온도 775℃, 0.7wt. % Co 850℃, 0.9 wt.% Co 900℃, 1.1~1.4 wt. % Co 950℃로 1.1 wt.% Co 이하에서는 Co 함량이 증가할수록 용체화에 필요한 온도가 높아지며, 용해도선 온도보다 25℃ 이상에서는 Pinning 현상을 일으켜 결정립의 성장을 막는 석출물이 고용되기 때문에 결정립이 빠르게 성장한다고 보고하고 있다.

용체화처리 온도뿐만 아니라 용체화처리 시간에 따라 열처리 시료의 전기전도도와 강도에 차이가 생긴다. 이러한 성질은 Cu-Co-Si계 합금 특유의 성질이며, 공업상 용체화처리 조건에 제약이 있음을 시사한다.

Cu-Co-Si계 합금에서 미량 원소 첨가로 인한 결정립의 성장 등에 대해서는 Cr, Sn, Mg의 첨가 효과에 대해서도 연구가 이뤄졌다.

Danjo[94, 95]는 용체화처리 온도를 1,000℃ 이상으로 설정하면, 용체화처리 과정에서 Co_2Si 석출물의 입내석출, 입계석출이 생겨 더 석출을 하면 입계 석출 입자의 조대화에 따라 시효 후 연성이 저하되지만, Cr의 첨가에 의해 Co-Si-Cr의 3원 화합물이 석출되어 결정입계에 고정됨으로써 열처리시 결정립의 조대화를 억제할 수 있다고 보고하였다.

Akiya[97]는 Cu-Co-Si 합금에 미량의 Sn 또는 Mg을 첨가하면 전기전도도는 낮아지고, 고용강화에 의해 인장강도가 소폭 상승되며, Sn 첨가가 Mg보다 전기전도도의 저하가 크다고 보고하였다. Sn과 Mg을 동시에 첨가하는 경우에는 Cu, Sn, Mg이 화합물을 형성하여 고용체에서 석출되어, Mg만 첨가하는 경우보다 전기전도도 저하폭이 적다. 또 Cu matrix와 Sn과 Mg의 반지름 차이가 비교적 커 Cottrell 분위기를 형성함으로써 전위 운동을 억제하며, 전위 주변에서 Cluster를 형성하여 고착력이 더 강화되어 응력완화특성이 향상됨을 보였다.

본 연구에서는 전자부품용 방열재료에 요구되는 인장강도 및 전기전도도 특성을 확보하기 위하여 0.8~1.6 wt.% Co를 첨가하는 합금의 강도를 비교하고, Cu-1.6Co-0.38Si 합금에 Mn, Mg 및 Fe 원소를 미량 첨가하여 첨가물에 의한 물리적 특성 변화와 열처리 온도 및 시간에 따른 Co-Si계 석출물 및 결정립의 성장 거동을 관찰하고 이것이 합금 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 조사하고자 하였다.

제 3장 실험 방법

3-1 실험 진행

본 Cu-Co-Si계 동합금에 관한 연구에서 진행한 용체화처리와 시효처리의 세부 조건은 Table 3.1과 3.2에 나타내었으며, 실험의 전체적인 흐름도는 Fig. 3.1, 3.2, 3.3에 나타내었다.

Table 3.1 Solid solution treatment conditions of specimens

구 분	Temperature (°C)	Time (sec)
온도 변경	800~950 (50°C/step)	30 (constant)
시간 변경	950 (constant)	10~60 (10s/step)

Table 3.2 Aging treatment conditions of specimens

Sample No.	First stage		Second stage	
	Temperature (°C)	Time (hr)	Temperature (°C)	Time (hr)
A0	300~800 (50°C/step)	1	-	-
A1	480	1~5		
A2	480	3	380~480 (20°C/step)	2
A3	480	1~5	410	2
A4	480	3	410	1~5

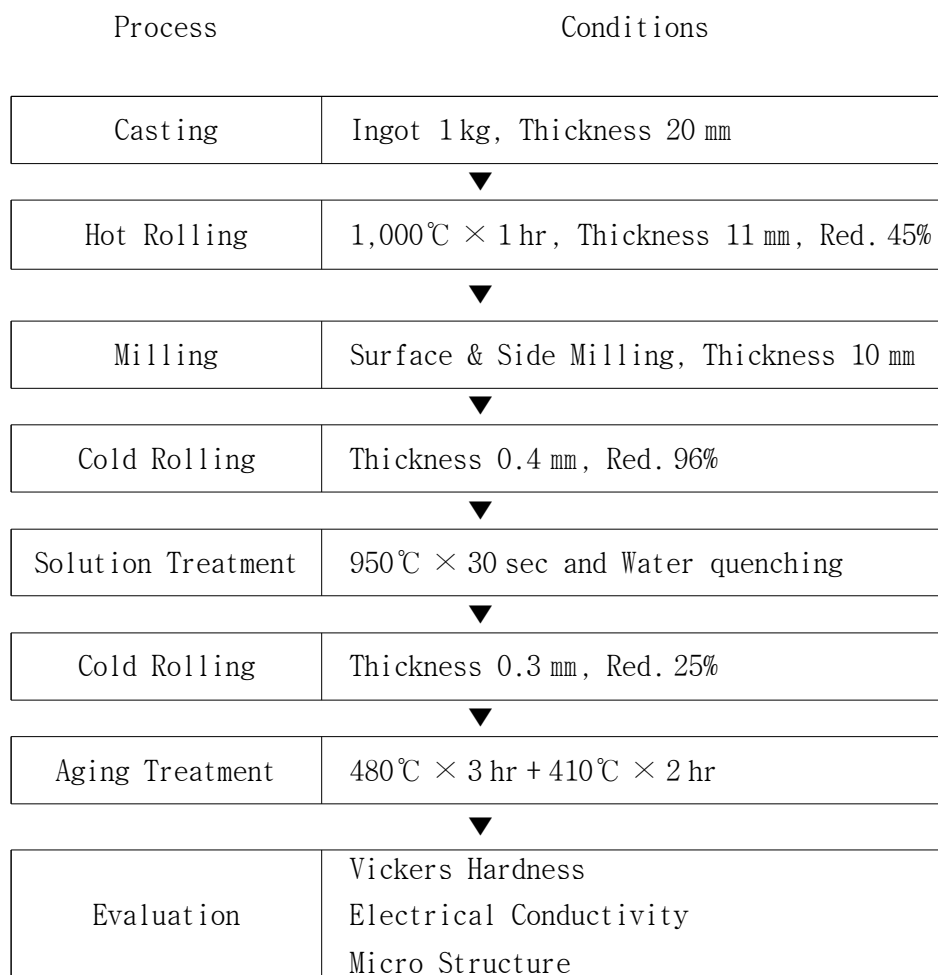


Fig. 3.1 Schematic diagram representing the general experimental procedures

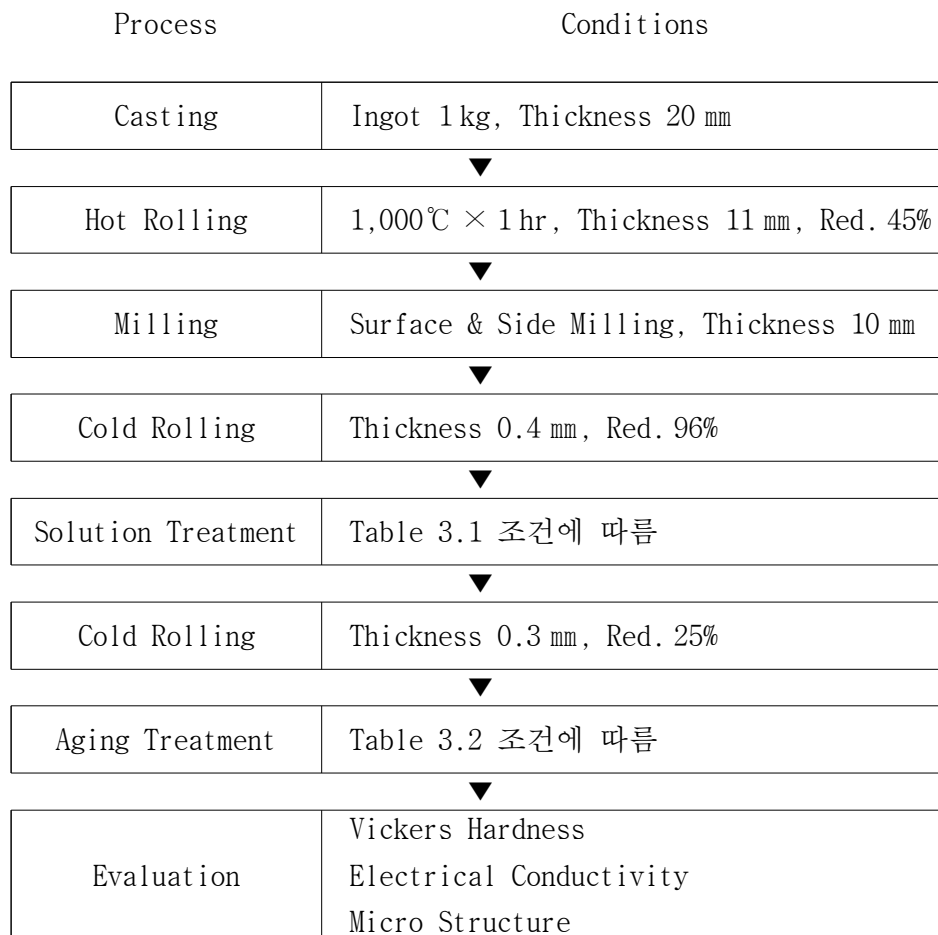


Fig. 3.2 Schematic diagram representing the experimental procedures according to the solid solution treatment and aging treatment

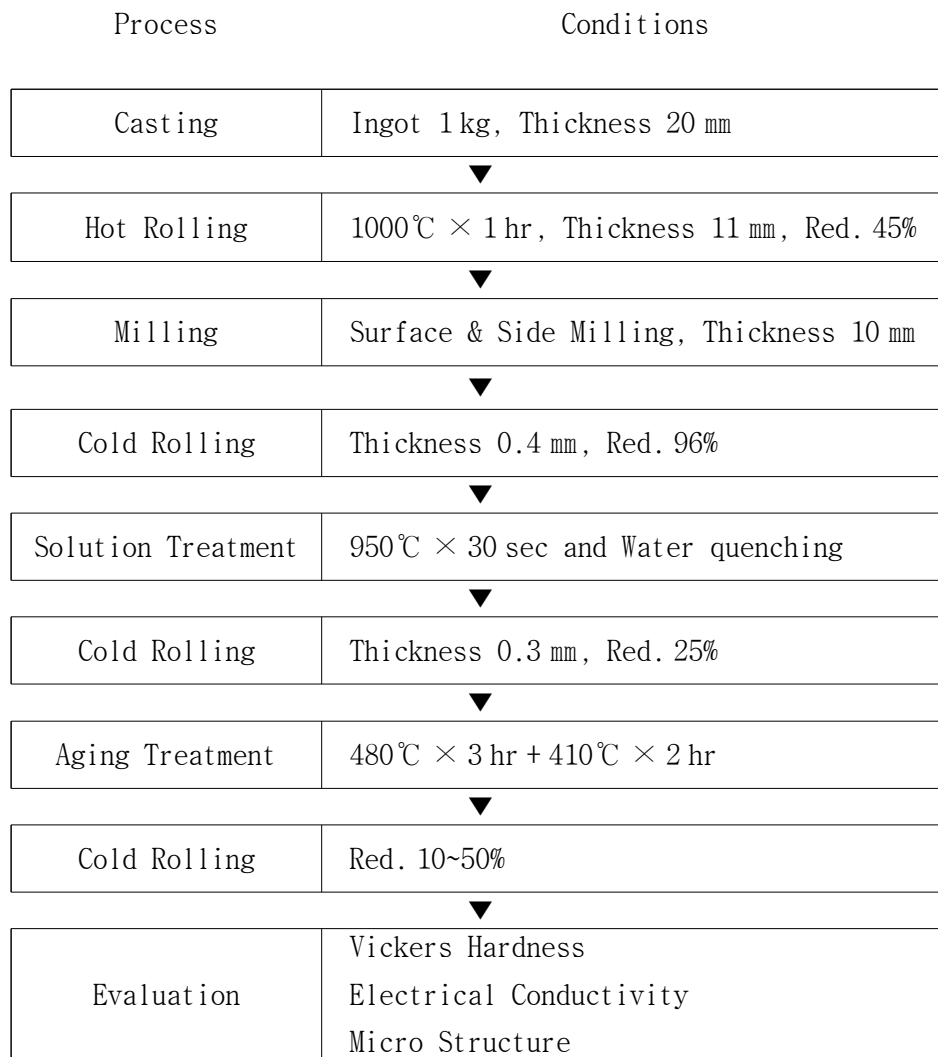


Fig. 3.3 Schematic diagram representing the experimental procedures for bendability according to the final cold rolling ratio

3-2 합금 조성 선택

현재 사용중인 상업용 모바일 부품용 동합금 NKC4419(Cu-1.9 Co-0.45 Si)의 조성에서, 인장강도 600 MPa 이상의 수준을 유지하면서도 Ni보다 3~4배 가격의 Co의 사용량을 감소시키기 위해 Co/Si 비의 조절과 Co, Si 양을 감소시켜 Ingot을 주조하였다. 먼저 Co/Si 비에 따른 영향을 파악하기 위해 Co 함량을 1.6 wt.%로 고정하고 Si 양을 변경하여 Co/Si 비율 2~5인 합금을 Table 3.3에 나타난 대로 Ingot을 주조하였으며, 또한, 강화상을 이루는 Co와 Si의 함량을 화학양론비(Co/Si = 4.2)를 유지한 기본 조성 5가지를 선택하고, Co, Si 첨가량을 최소화하면서도 강도를 확보할 수 있는 합금계를 선정하여 Table 3.4에 나타난 대로 Ingot을 주조하였다.

Table 3.3 Chemical composition of ingots for Co/Si ratio 2 to 5 (wt.%)

No.		Cu	Co	Si	Co/Si ratio
1	목표	Rem.	1.6	0.8	2.0
	실제	Rem.	1.6	0.8	2.0
2	목표	Rem.	1.6	0.53	3.0
	실제	Rem.	1.6	0.54	3.0
3	목표	Rem.	1.6	0.4	4.0
	실제	Rem.	1.6	0.4	4.0
4	목표	Rem.	1.6	0.32	5.0
	실제	Rem,	1.6	0.30	5.3

Table 3.4 Chemical composition of ingots for Co/Si ratio 4.2 with the variation of Co and Si contents (wt.%)

No.		Cu	Co	Si	Co/Si ratio
1	목표	Rem.	1.90	0.45	4.2
	실제	Rem.	1.88	0.45	4.0
2	목표	Rem.	1.6	0.38	4.2
	실제	Rem.	1.6	0.39	4.1
3	목표	Rem.	1.4	0.33	4.2
	실제	Rem.	1.4	0.36	3.9
4	목표	Rem.	1.2	0.29	4.2
	실제	Rem.	1.2	0.3	4.0
5	목표	Rem.	0.8	0.18	4.2
	실제	Rem,	0.8	0.18	4.2

기본 조성의 합금계(Cu-1.6 Co -0.38 Si)에 Mn, Mg, Fe 원소를 미량 첨가시 결정립 성장 및 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전기전도도를 급격히 감소시키는 0.1 wt.%를 넘지 않는 범위에서 첨가량을 조절하여 각 원소별 첨가 효과를 확인하기 위하여 공칭 조성을 설정 후, Table 3.5에 나타낸 대로 Ingot을 주조하였다.

Table 3.5 Chemical composition of ingots adding Mn, Mg and Fe elements

No.		Cu	Co	Si	Mn	Mg	Fe
1	목표	Rem.	1.6	0.38			
	실제	Rem.	1.58	0.37			
2	목표	Rem.	1.6	0.38	0.025		
	실제	Rem.	1.61	0.37	0.025		
3	목표	Rem.	1.6	0.38		0.025	
	실제	Rem.	1.6	0.37		0.023	
4	목표	Rem.	1.6	0.38			0.025
	실제	Rem.	1.59	0.37			0.027
5	목표	Rem.	1.6	0.38	0.05		
	실제	Rem.	1.6	0.38	0.049		
6	목표	Rem.	1.6	0.38		0.05	
	실제	Rem.	1.59	0.38		0.044	
7	목표	Rem.	1.6	0.37			0.05
	실제	Rem.	1.6	0.38			0.050
8	목표	Rem.	1.6	0.38	0.1		
	실제	Rem.	1.7	0.37	0.095		
9	목표	Rem.	1.6	0.38		0.1	
	실제	Rem.	1.6	0.36		0.105	
10	목표	Rem.	1.6	0.38			0.1
	실제	Rem.	1.6	0.35			0.1

3-3 실험 순서

3-3-1 용해 및 주조

합금의 용해는 대기 고주파 유도로를 이용하였다. 용해과정은 먼저 공업용 순도 99.9%이상을 갖는 Cu와 Co를 장입하여 용해한 후, 탈 가스제를 이용하여 용탕 중에 잔존하고 있는 가스를 제거한 후, 산화성이 작은 Fe 등을 투입하고, 산화성을 갖는 Si, Mn, Mg 등은 Cu foil로 싸서 출탕 전에 장입, 용해하였다. 도가니는 순수한 흑연 재질의 소재로 만든 도가니를 사용하였고, 목탄으로 피복하여 대기에서 용해한 다음 흑연 몰드를 사용하였다. 출탕 전에 몰드를 200~300℃ 정도 가열하여 Ingot을 주조하였다. Ingot의 규격은 가로 50 mm × 폭 20 mm × 길이 150 mm 이고 무게는 1 kg 이었다.

3-3-2 압연

제조된 Ingot은 수축공을 포함하는 상단부 30 mm 정도를 절단한 다음, 주괴를 1,000℃ 온도에서 가열 후 두께 11 mm로 열간압연을 하였다. 열간압연 후 수냉시켜 첨가원소의 석출을 방지하였으며, 표면의 산화스케일 및 결함 제거를 위하여 양면과 측면을 0.5 mm 씩 면삭을 하였다. 계속하여 일정 두께까지 냉간압연을 하였다.

3-3-3 용체화처리 및 압연

Table 3.1과 같이 시간에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 950℃ 온도에서 10~60초 동안 용체화처리를 실시하였다. 또한 온도에 따른 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 800℃에서 950℃ 사이의 온도에서 시간을 고정한 후 용체화처리를 실시하였다. 그리고 0.3 mm까지 압하율 25%로 다시 냉간압연을 하였다.

3-3-4 시효처리

용체화처리 및 냉간압연한 시험편을 Table 3.2와 같은 방법으로 시효처리한 후 공냉하였다.

3-4 시험 방법

3-4-1 인장 시험

시험편은 압연방향에 평행하게 가공한 ASTM E8M 규격의 Subsize로 가공하였다.

표면은 Emery paper로 표면 산화층을 제거한 후 인장실험을 실시하였다. Universal testing machine(UTM, Instron사, Model 1137)에서 2.5 ton의 최대 하중과 30mm/min의 Cross head speed로 시험하였으며, 연신율은 표점거리 50mm로 표시하여 표점간 길이 변화율로 산출하였다.

3-4-2 경도 시험

가로와 세로의 크기가 10 mm × 10 mm 시험편을 Hot mounting하여 Al₂O₃분말로 0.1 μm까지 기계적으로 연마한 후 Vickers 경도기 (Matsuzawa, model DVK-1S)를 이용하여 하중 1 kgf, 배율 20배, 하중 유지시간을 15초로 하여 5회 측정 후 최대, 최소값을 제외한 평균값을 경도값으로 하였다.

3-4-3 전기전도도 측정

전기전도도는 Kelvin type double bridge (Yokogawa, Model 2751)를 사용하여 전기저항을 측정한 후 중량법으로 산출하였다. 시편길이를 300 mm로 하여 시편 양 끝에 3 Amp의 일정전류를 흘려 전기저항(Ω)을 측정하고, 다음식에 의해 전기전도도(EC)를 환산하였다.

$$EC = \frac{C}{\frac{Rt \cdot m}{L_1 \cdot L_2} 1 + \alpha_{20}(20 - t)} \times 100 \quad (3.1)$$

여기서, EC : 전기전도도 (% IACS)

Rt : t℃에서 시편의 전기저항 (Ω)

m : 시편의 질량 (g)

L1 : 전기저항 측정단자 사이의 거리 (m)

L2 : 시편의 전길이 (m)

t : 측정시의 온도 (℃)

α₂₀ : 20℃에서의 정질량 온도계수 (0.00393)

C : 0.15328

3-4-4 미세 조직 관찰

시편을 Mounting하여 Al_2O_3 분말로 $0.1\ \mu m$ 까지 기계적으로 연마한 후 4 ml의 질산, 3 ml의 황산, 1g의 염화암모늄, 3.5 g의 중크롬산 칼륨과 물 100 ml 비율로 섞은 용액에 15초 동안 부식시킨 후, 광학현미경(Model : RH-2000, Maker : Hirox) 및 주사전자현미경 (Model : Quanta650FEG, Maker : FEI)과 투과전자현미경 (Model : JEM-2100F)를 이용하여 그 조직을 관찰하였다.

3-4-5 굽힘가공성 측정

Fig. 3.4과 같이 굽힘가공성은 압연방향(Good Way, GW) 및 상대적으로 굽힘가공성이 취약한 압연직각방향(Bad way, BW)으로 $R(\text{Radius})/t(\text{Thickness}) = 0\sim 1.0$ 조건으로 160° 예비 굽힘을 실시한 후 9,806 N을 가해 180° 완전 밀착 Bending을 실시하였다. 또한 굽힘가공면을 저배율확대경으로 관찰하여 가공면의 상태를 A-E (A : Good, B : Small wrinkle, C : Medium wrinkle, D : Small crack, E : Crack) 등급으로 분류하였다. 통상 산업용으로 적용 가능한 $R/t = 0.5$ 에서 굽힘 표면에서 A, B 등급 수준이 되어야 한다.

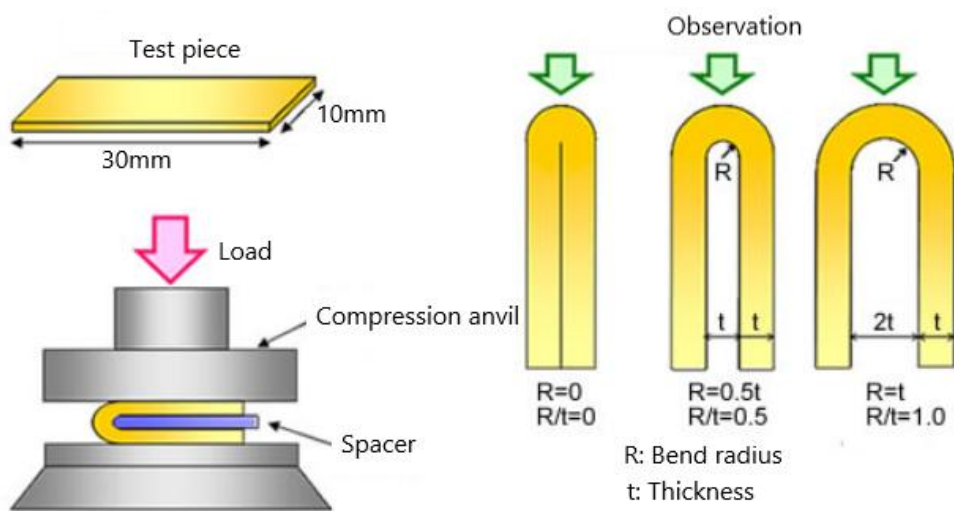
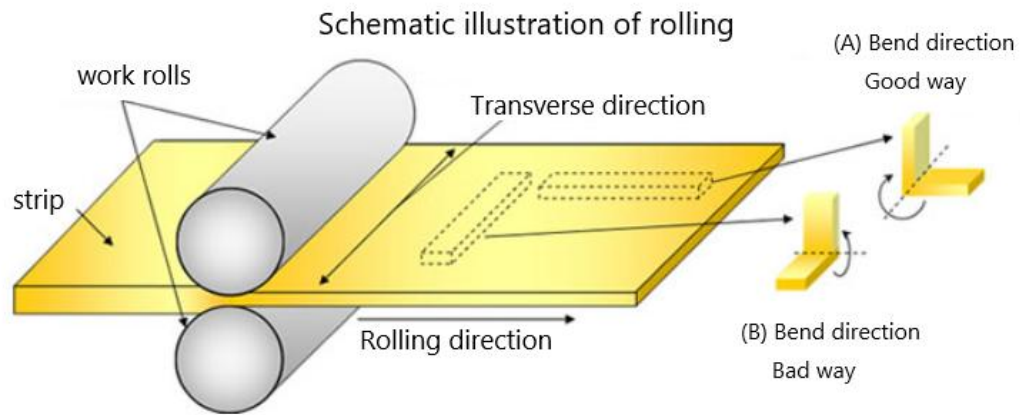


Fig. 3.4 Test method of 180° U-shaped bending test [109]

제 4장 결과 및 고찰

4-1 Co/Si 비에 따른 변화

Cu-Co-Si계 합금에서 Co/Si 비에 따른 경도, 전기전도도 변화를 관찰하기 위하여 Table 4.1과 같이 Co/Si = 2, 3, 4, 5 를 목표로 4가지 시편을 주조하고, Fig 3.1의 실험순서에 의해 진행하여 480°C × 3hr + 410°C × 2hr 조건으로 최종 시효처리 후의 물성변화를 비교하였다.

Table 4.1 Effect on the change of Vickers hardness and electrical conductivity by Co/Si ratio 2 to 5

No.	Chemical Composition(wt.%)	Vickers hardness (Hv, 1 kgf)	Electrical Conductivity(% IACS)	Co/Si ratio
1	Cu-1.6 Co-0.8 Si	152	24.2	2.0
2	Cu-1.6 Co-0.54 Si	209	36.0	3.0
3	Cu-1.6 Co-0.4 Si	223	58.2	4.0
4	Cu-1.6 Co-0.3 Si	213	56.4	5.3

Cu-Co-Si계 합금에서 Co/Si의 비가 높아질수록 경도가 증가하다가 화학양론적 최적비 Co/Si = 4.2와 유사한 Co/Si = 4에서 경도와 전기전도도가 최대치를 보이고, Co/Si = 5 이상에서는 경도와 전기전도도가 감소하는 것을 알 수 있다.

Si 양에 따른 Co/Si 비의 변화에 따라 화합물의 형성 기구를 고찰하기 위해 열역학적 상태도 시뮬레이션 소프트웨어인 Thermo-Calc.(TCCU2)를 사용하여 상태도를 예측하였고, 그 결과를 Fig. 4.1에 나타내었다. 본 실험의 범위인 Co/Si의 비 2.0~5.3 내에서는 0~1,300°C 범위에서 Cu 기지에 Co₂Si 상이 2상으로 생성되며, Co/Si ≤ 4에서는 CoSi 형태의 화합물이 증가하고, Co/Si ≥ 5에서는 HCP 구조의 Co가 증가됨을 계산할 수 있다.

실험 결과에서도 Co/Si ≤ 4, Co/Si ≥ 5에서 전기전도도가 감소하며 이는 미세 석출물이 감소하기 때문임을 알 수 있다.

Fig. 4.2에서 Co/Si 비율 2, 3, 4까지는 결정립의 크기가 유사하지만, 5에서는 결정립이 성장함을 관찰할 수 있다. Fig. 4.3에서는 Co/Si의 비율이 높아질수록

Co₂Si 석출물의 크기가 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 Co 함량이 동일한 상황에서 Si 함유량이 증가하면 Co₂Si 석출물의 크기가 증가하며, 석출물 사이의 간격은 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.4와 4.5의 EDS(Energy dispersive X-ray spectrometer) 분석 결과에서 Co/Si비 2와 4에서 모두 원형의 Co₂Si 상태의 석출물이 발생함을 알 수 있다.

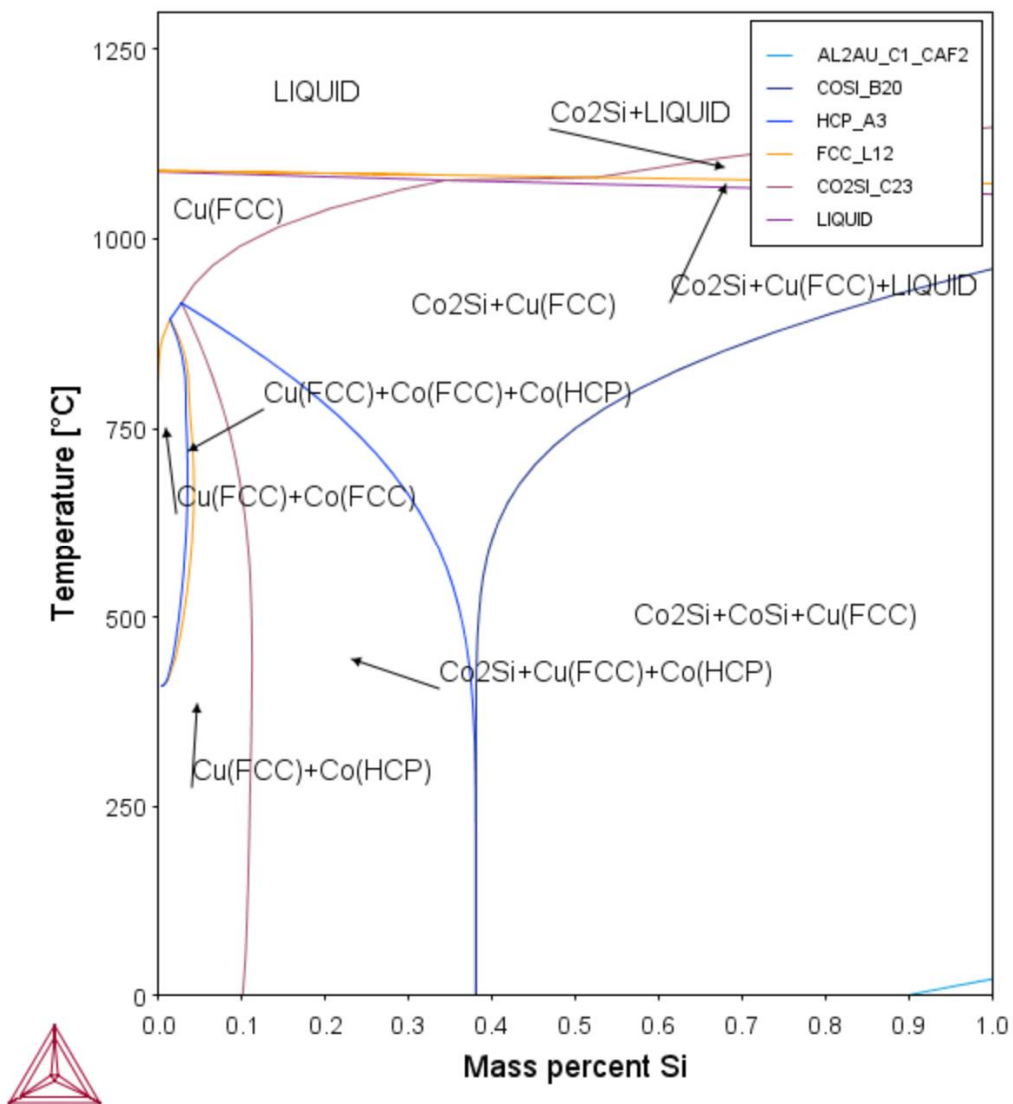
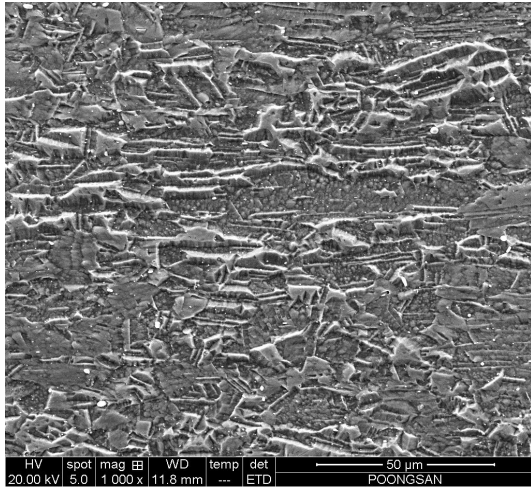
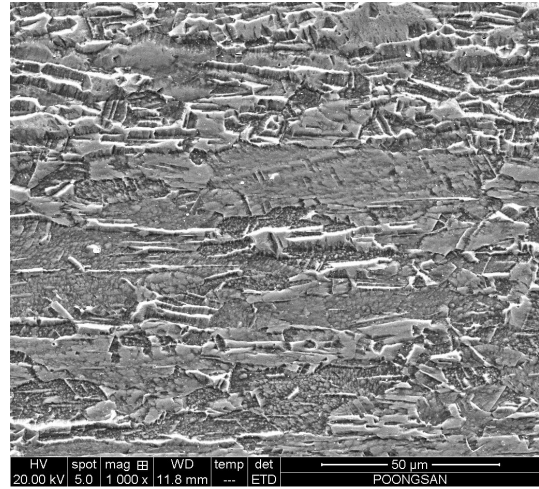


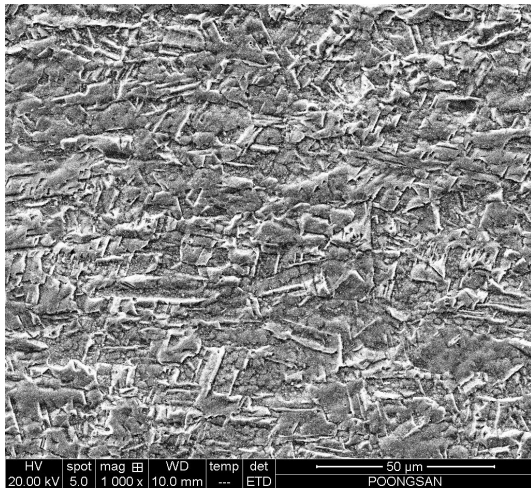
Fig. 4.1 Phase diagrams calculated by thermo-calc program by Co/Si ratio



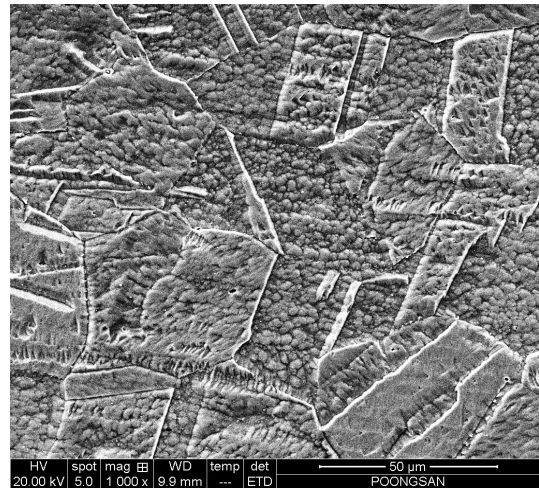
(a) Cu-1.6 Co-0.8 Si



(b) Cu-1.6 Co-0.54 Si

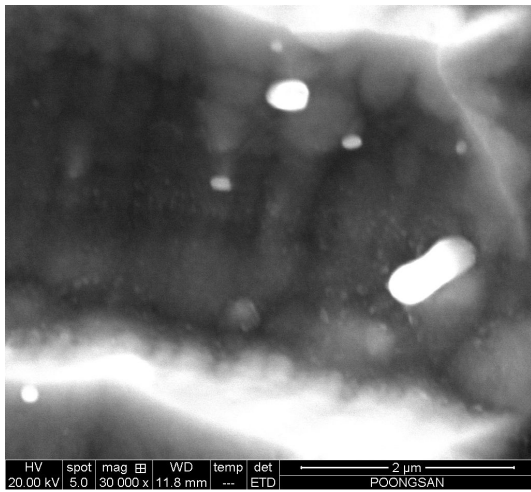


(c) Cu-1.6 Co-0.4 Si

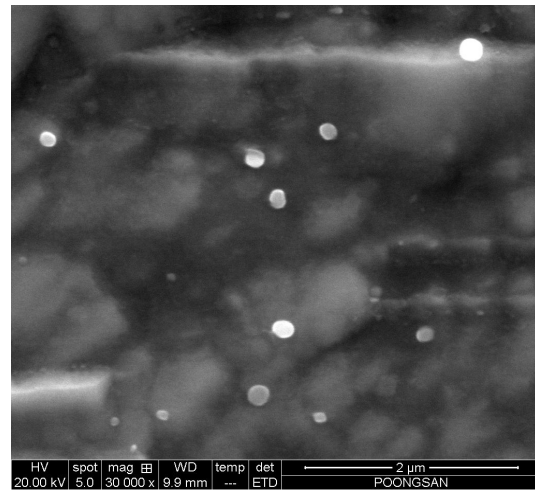


(d) Cu-1.6 Co-0.3 Si

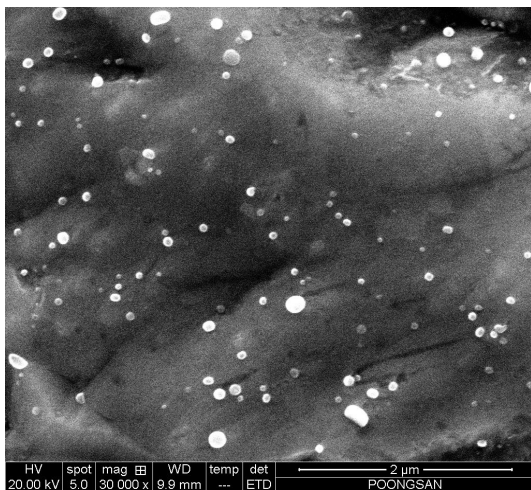
Fig. 4.2 SEM images by Co/Si ratio 2 to 5 (1)



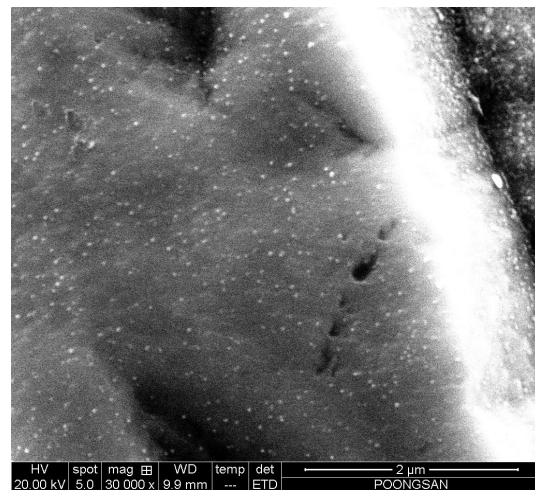
(a) Cu-1.6 Co-0.8 Si



(b) Cu-1.6 Co-0.54 Si

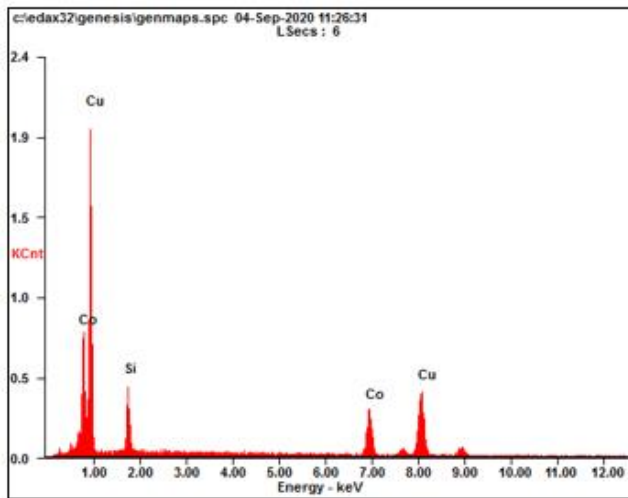


(c) Cu-1.6 Co-0.4 Si



(d) Cu-1.6 Co-0.3 Si

Fig. 4.3 SEM images by Co/Si ratio 2 to 5 (2)



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>SiK</i>	11.02	21.53
<i>CoK</i>	24.01	22.36
<i>CuK</i>	64.97	56.11
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

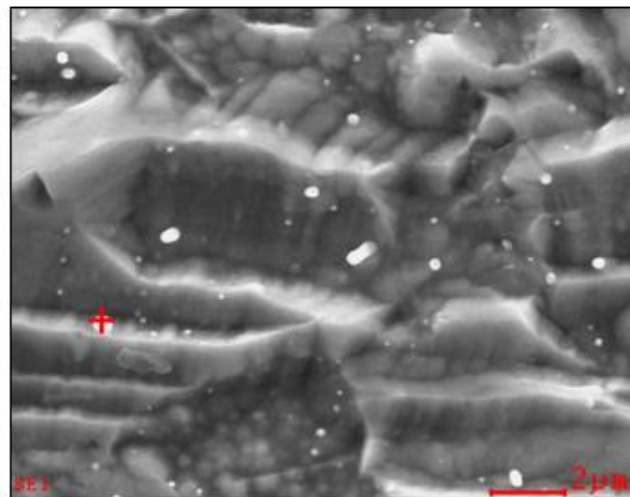
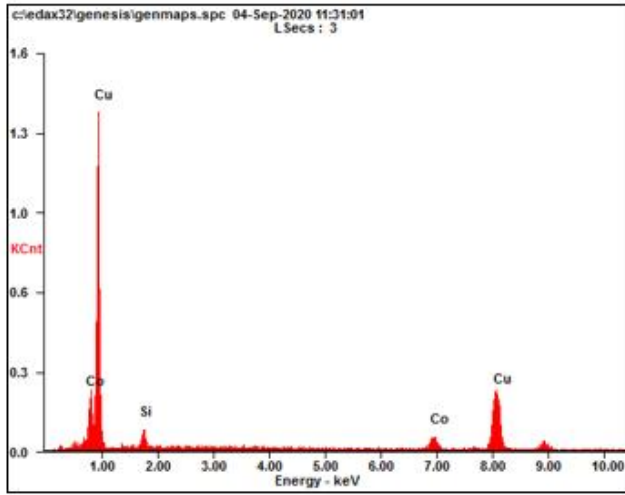


Fig. 4.4 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.8Si with Co/Si ratio 2



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>SiK</i>	06.19	12.88
<i>CoK</i>	12.25	12.15
<i>CuK</i>	81.55	74.97
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

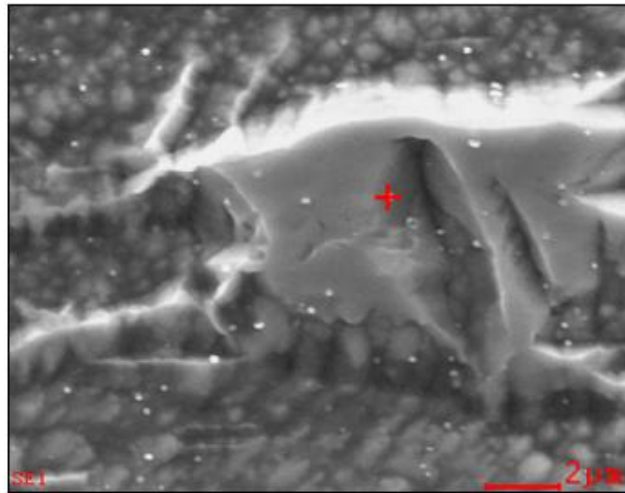


Fig. 4.5 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.4Si with Co/Si ratio 4

4-2 Co, Si 첨가량에 따른 변화

Cu-Co-Si계 합금에서 Co, Si 첨가량에 의한 경도, 전기전도도 및 미세조직 변화를 관찰하기 위하여 Table 4.2와 같이 Co/Si = 4.2를 목표로 5가지 시편을 주조하고, Fig. 3.1의 실험순서에 의해 진행하여 480°C × 3 hr + 410°C × 2 hr 조건으로 최종 시효처리 후의 물성변화를 비교하였다.

Table 4.2 Effect on the change of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Co and Si elements for Co/Si ratio 4.2

No.	Chemical Composition(wt.%)	Vickers hardness (Hv, 1kgf)	Electrical Conductivity(% IACS)	Co/Si ratio
1	Cu-1.88 Co-0.45 Si	227	58.0	4.0
2	Cu-1.6 Co-0.39 Si	225	58.7	4.1
3	Cu-1.4 Co-0.36 Si	210	57.0	3.9
4	Cu-1.2 Co-0.3 Si	203	59.3	4.0
5	Cu-0.8 Co-0.18 Si	125	58.3	4.2

Cu-Co-Si계 합금에서 Co, Si의 첨가량이 높아질수록 경도가 증가하다가 1.6 wt.% 이상에서는 증가폭이 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나, 전기전도도는 Co 및 Si의 첨가량이 증가하여도 차이가 ± 2% IACS로 크게 감소하지 않는다.

이는 석출 단계에서 Co₂Si 화합물이 석출되면서 강도와 전기전도도가 동시에 향상되지만, 기지상에 용해된 Co, Si의 양이 많을수록 석출물이 보다 미세하게 분산되고, 강도에 기여하는 미세 석출물의 개수가 증가하는 것으로 판단된다. 샘플 1~5의 1,000배 배율의 FE-SEM 조직 관찰 결과를 Fig. 4.7에 나타내었다.

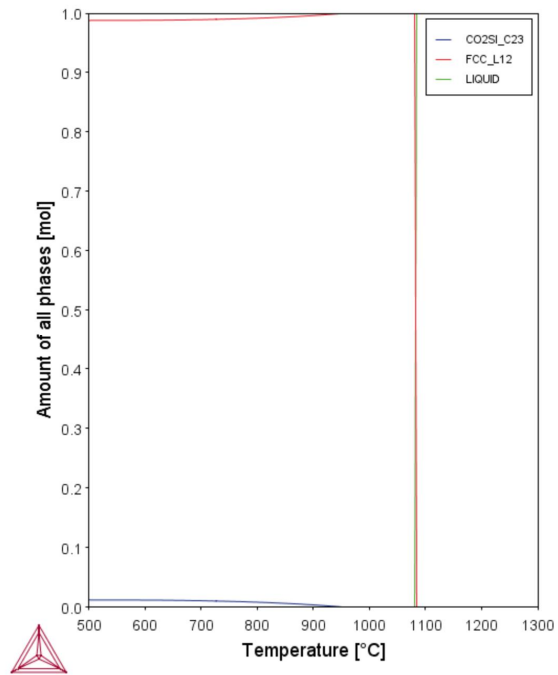
Co 및 Si 양의 변화에 따른 화합물의 형성 기구를 고찰하기 위해 열역학적 상태도 시뮬레이션 소프트웨어인 Thermo-Calc.(TCCU2)를 사용하여 상태도를 예측하였고, 그 결과를 Fig. 4.6의 (a)~(e)에 나타내었다. Co 0.8~1.9 wt.%에서 Co/Si의 비가 4.2 근처일 때는 모두 Cu 기지에 Co₂Si 상이 2상으로 생성되는 것을 알 수 있다. Co 및 Si의 함량이 높아질수록 Co₂Si가 존재하는 온도는 높아진다.

Cu-0.8 Co-0.18 Si에서는 955°C 이하에서 Co₂Si가 생성되나, Cu-1.2 Co-0.29 Si에서는 1,031°C, Cu-1.4 Co-0.33 Si에서는 1,065°C, Cu-1.6 Co-0.38 Si에서는 액상선 이

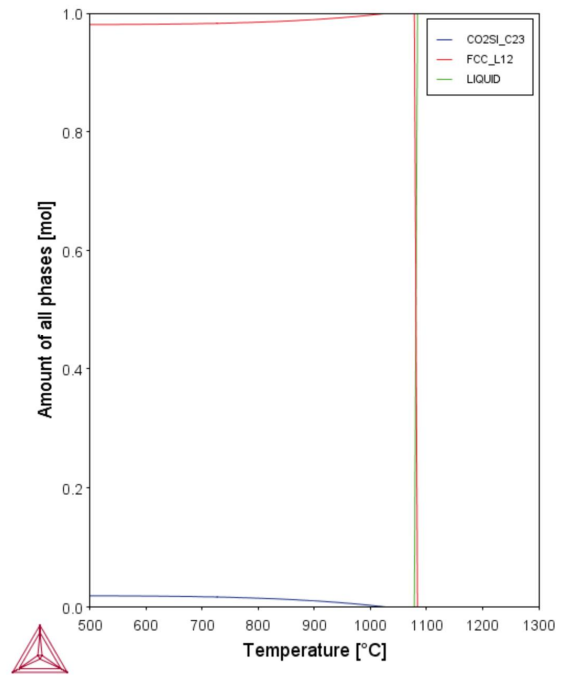
상의 온도에서 Co_2Si 가 존재하는 것으로 계산된다. 이 결과에서 Co, Si의 함량이 높아질수록 용체화 온도가 상승할 것으로 예상할 수 있다.

이는 Fig. 4.7의 관찰 결과와도 일치하는 내용으로 동일한 용체화처리 조건에서 Co, Si의 함량이 증가할수록 Pin 고정효과를 일으켜 결정립의 성장을 저해하는 Co_2Si 가 증가하여 결정립의 크기가 감소하는 것으로 추측할 수 있다.

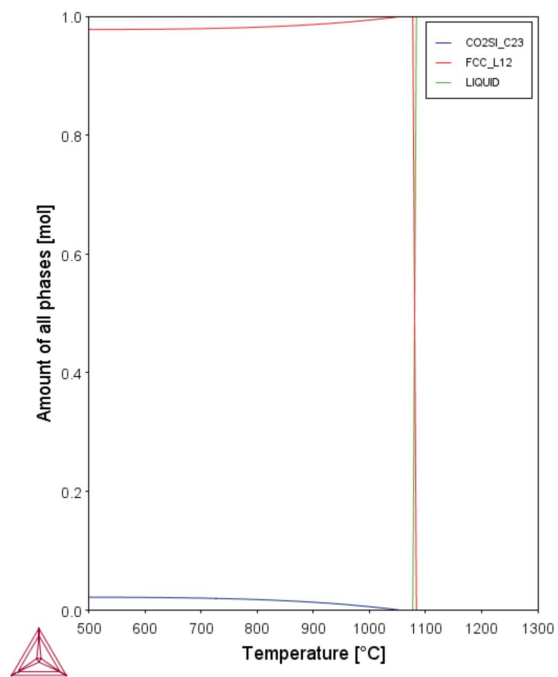
샘플 1~5의 SEM 관찰에서 입계와 입내에 미세하게 분산된 Co_2Si 의 석출물이 관찰되었으며, Fig. 4.8에서 볼 수 있듯이 조대한 석출물의 크기는 약 100~400 nm이고, 미세한 석출물은 수 nm 크기로 FE-SEM 관찰로는 정확한 크기를 측정하기 어려웠다. 또한 석출물의 성분은 미량이므로 XRD(X-ray diffraction) 분석이 용이하지 않아 EDS 디텍팅을 실시하였다. Fig. 4.9의 결과에서 Co:Si 비율은 2:1에 가까운 것을 알 수 있었다. 이 결과에서 석출물은 Co_2Si 임을 알 수 있으며, Co 및 Si의 함유량은 $\text{Co/Si} = 4.2$ 라는 화학양론에 가까운 수치임을 알 수 있었다.



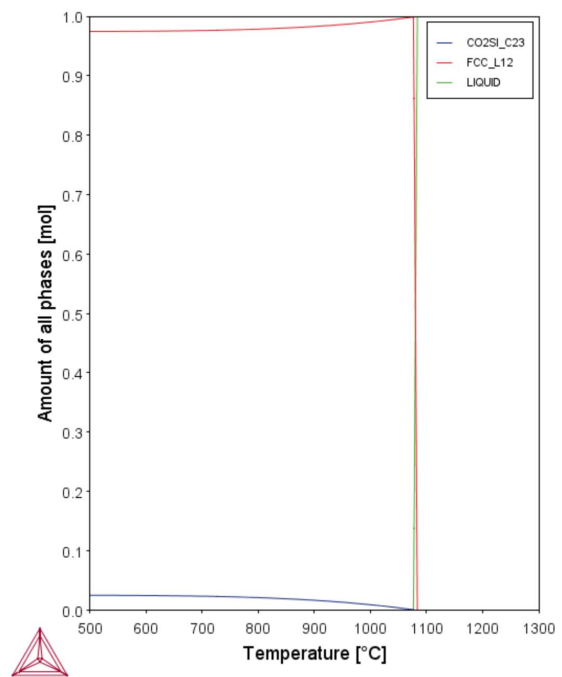
(a) Cu-0.8 Co-0.18 Si



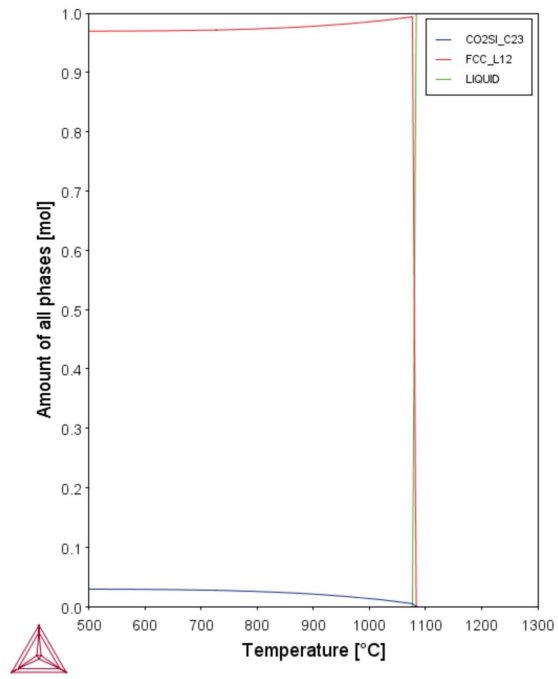
(b) Cu-1.2 Co-0.29 Si



(c) Cu-1.4 Co-0.33 Si

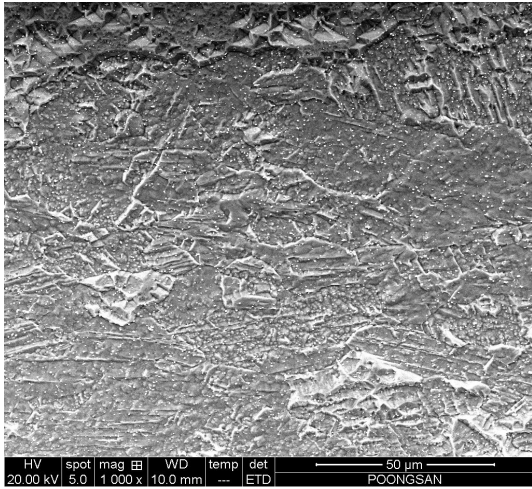


(d) Cu-1.6 Co-0.38 Si

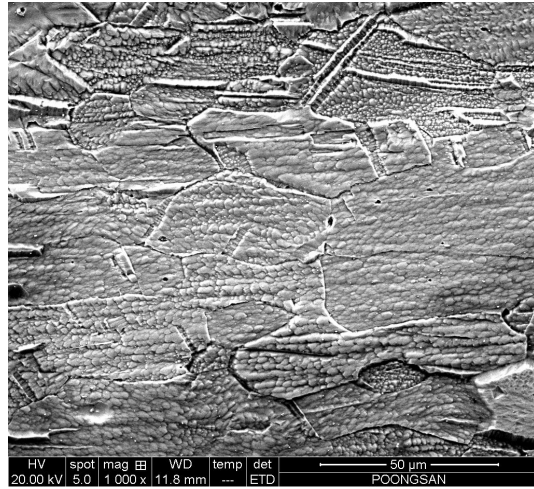


(e) Cu-1.9 Co-0.45 Si

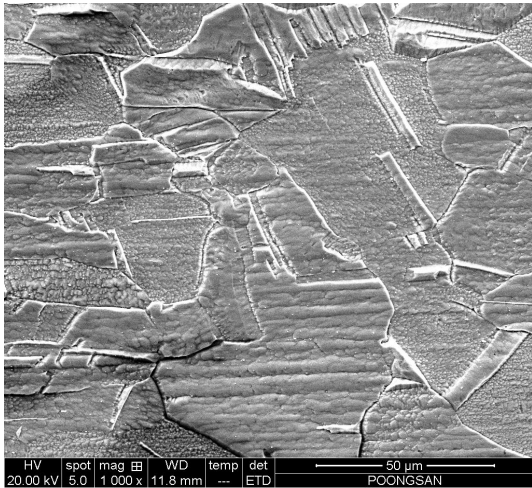
Fig. 4.6 Phase diagrams calculated by thermo-calc program by adding Co and Si elements for Co/Si ratio 4.2



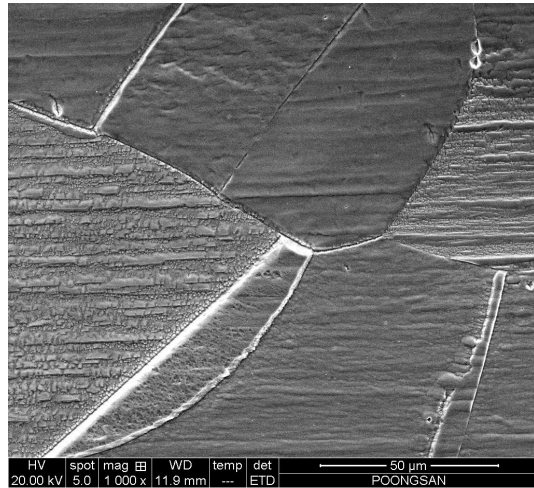
(a) 1.88 Co-0.45 Si



(b) 1.6 Co-0.39 Si

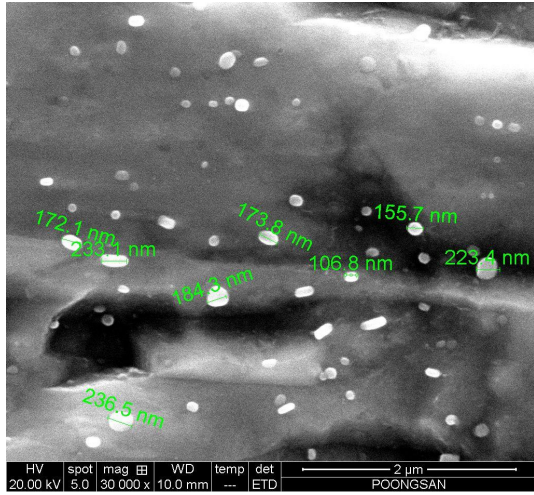


(c) 1.4 Co-0.36 Si

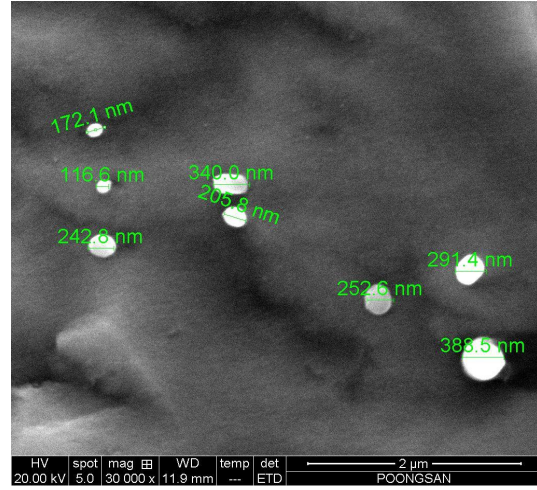


(d) 0.8 Co-0.18 Si

Fig. 4.7 SEM images by adding Co and Si elements for Co/Si ratio 4.2 (1)

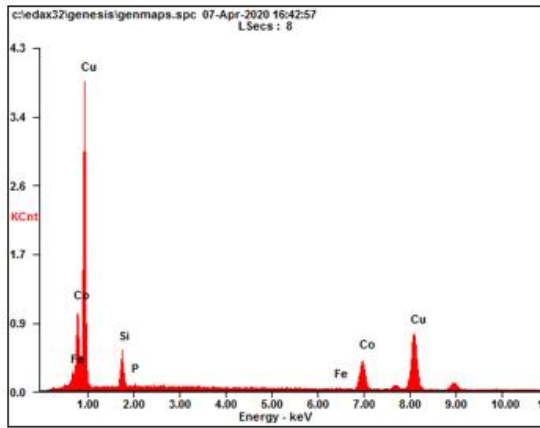


(a) 1.4 Co-0.36 Si



(b) 1.6 Co-0.39 Si

Fig. 4.8 SEM images by adding Co and Si elements for Co/Si ratio 4.2 (2)



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>SiK</i>	08.40	16.95
<i>CoK</i>	19.56	18.80
<i>CuK</i>	72.04	64.25
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

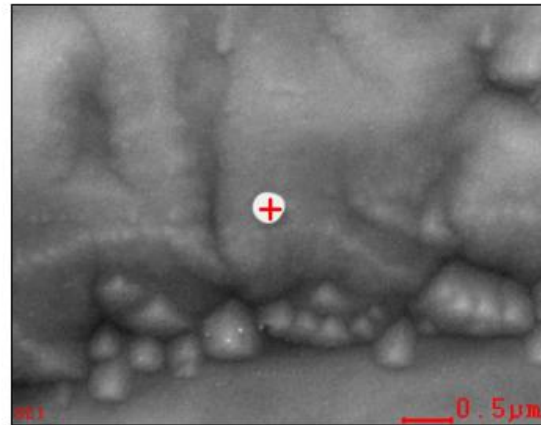


Fig. 4.9 EDS analysis of Cu-1.4Co-0.36Si alloy with Co/Si ratio 3.9

4-3 첨가 성분에 따른 변화

Cu-1.6 Co-0.38 Si 합금에 Mn, Mg, Fe를 약 0.025, 0.05, 0.1 wt.% 첨가하여 주조한 후 Fig. 3.1의 실험순서에 의해 진행하여 470°C × 3hr 조건으로 시효처리 후의 물성 변화를 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 4.10~4.13에 나타내었다.

각 합금의 전기전도도는 석출처리 전 20% IACS 이하에서 석출처리 후 55% IACS 이상으로 30% IACS 이상 상승하였다.

첨가 원소가 더해진 경우 전기전도도가 모두 감소하였으나, Fe를 첨가할 때의 전기전도도 감소폭이 적었다. 이는 기지조직에 Mn, Mg, Fe가 잔류하기 때문에 전기전도도가 일부 감소하는 것으로 유추할 수 있다.

Mg를 첨가한 경우 강도의 향상 효과가 가장 크게 나타났으나 전기전도도의 저하폭이 가장 컸다. Fe를 첨가한 경우에는 미첨가시보다 강도는 향상되면서 다른 원소보다 전기전도도의 저하 정도가 크지 않았다.

Fig. 4.14~4.16의 EDS 분석 결과, Mn이나 Mg를 첨가할 때는 기지상에서 Mn이나 Mg가 고용되어 고용강화 효과를 일으키지만, Fe 첨가시 Co₂Si 석출물에 Fe가 미량 포함되어 석출됨을 알 수 있었다. 따라서 Fe 0.05% 첨가가 합금의 전기전도도를 낮추지 않으면서 강도를 높일 수 있는 최적의 조성임을 알 수 있었다.

실제 금속간화합물 석출상을 확인하기 위해 Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 시편을 투과전자현미경(TEM)과 EDS로 관찰한 결과를 Fig. 4.17에 나타내었다.

분석결과 약 150 nm 크기의 금속간화합물이 관찰되었으며, TEM Diffraction Pattern과 EDS 분석을 실시한 결과 Orthorhombic 구조를 갖는 Co₂Si 상이 확인되었다.

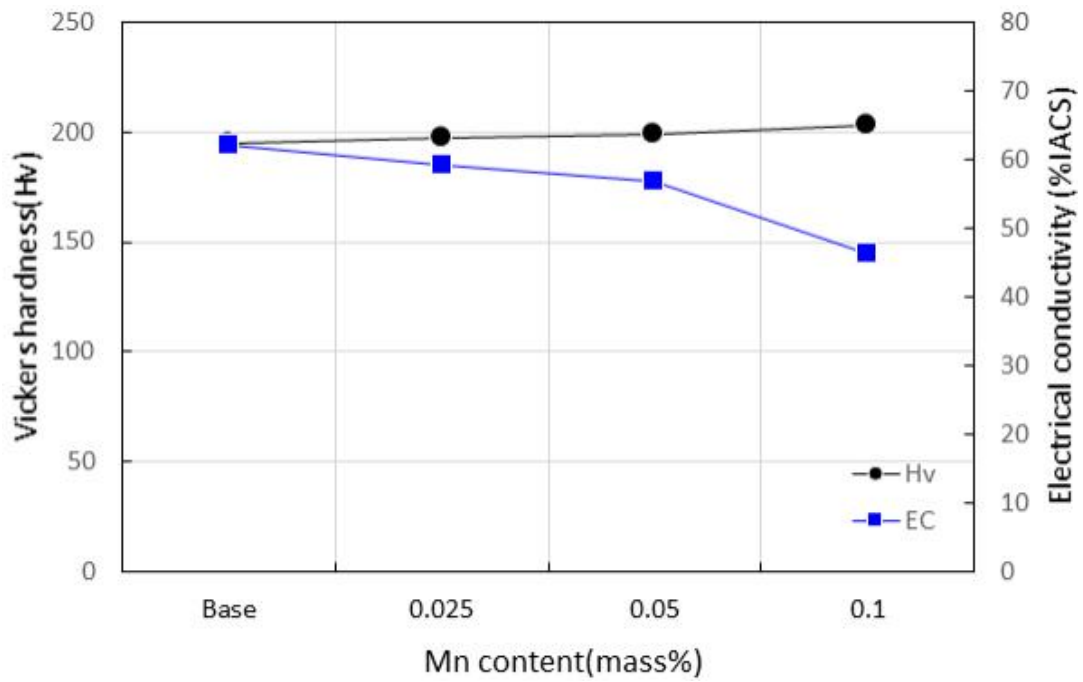


Fig. 4.10 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Mn 0.025, 0.05, 0.1 wt. %

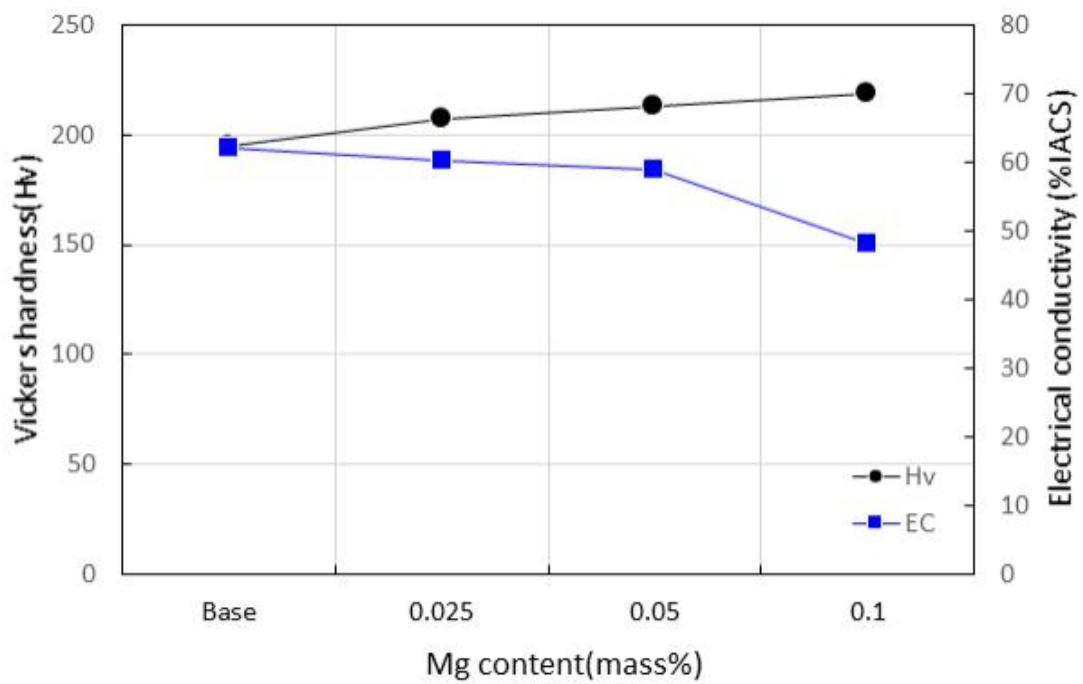


Fig. 4.11 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Mg 0.025, 0.05, 0.1 wt. %

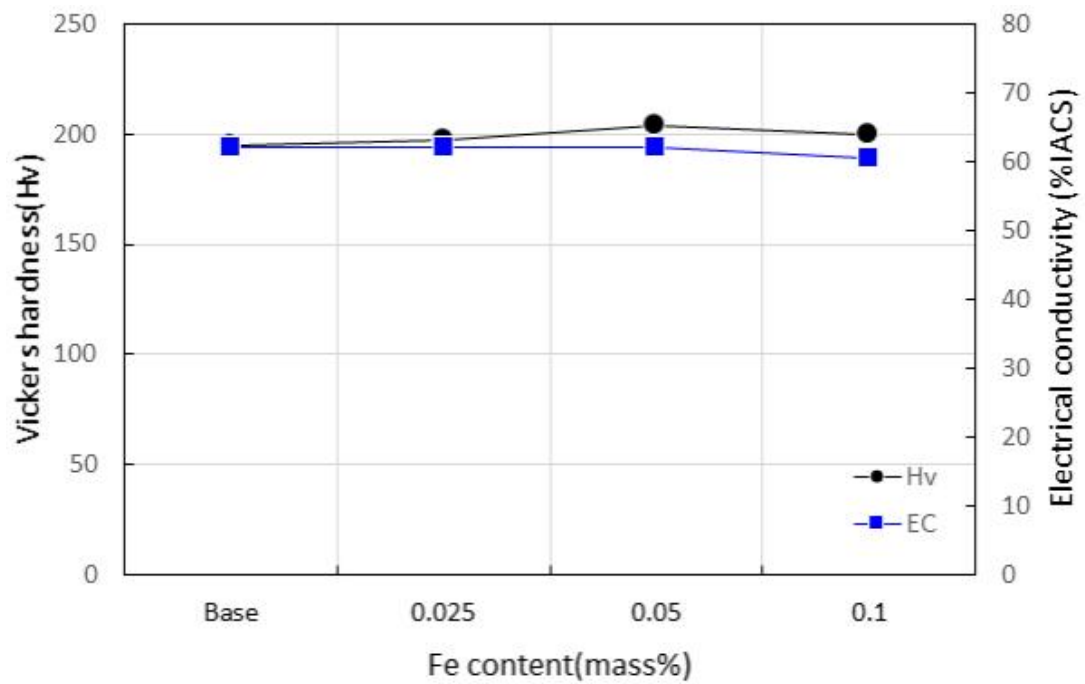


Fig. 4.12 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Fe 0.025, 0.05, 0.1 wt. %

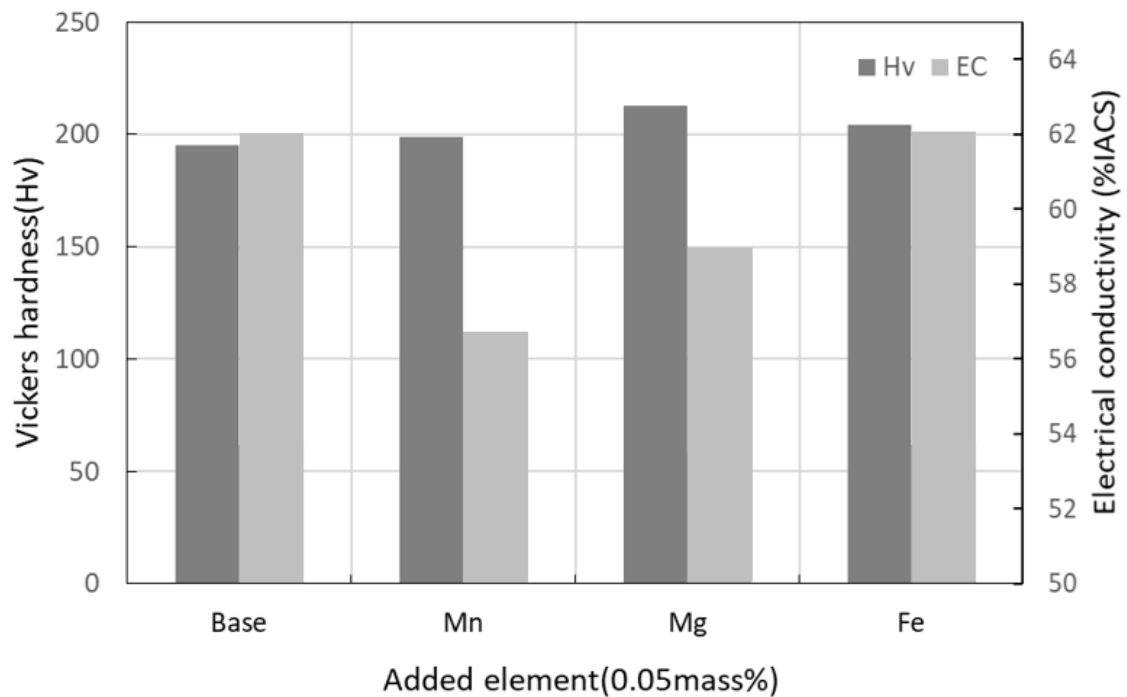
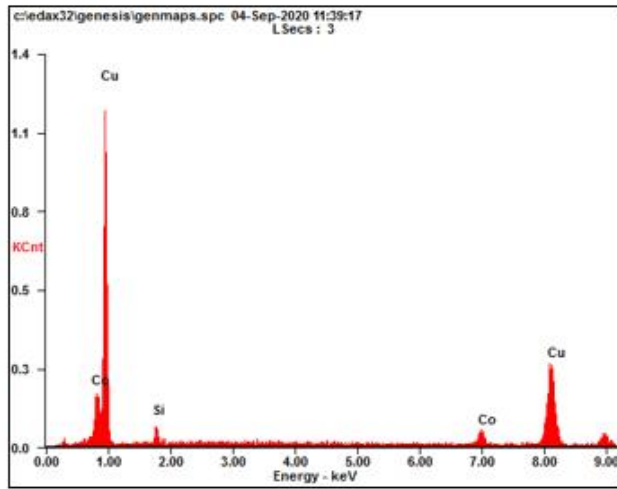


Fig. 4.13 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity by adding Mn, Mg, Fe 0.05 wt. %



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>SiK</i>	03.01	06.54
<i>CoK</i>	05.87	06.07
<i>CuK</i>	91.12	87.39
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

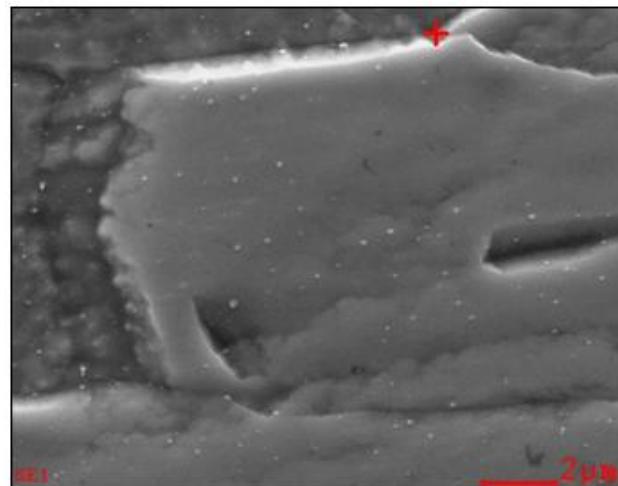
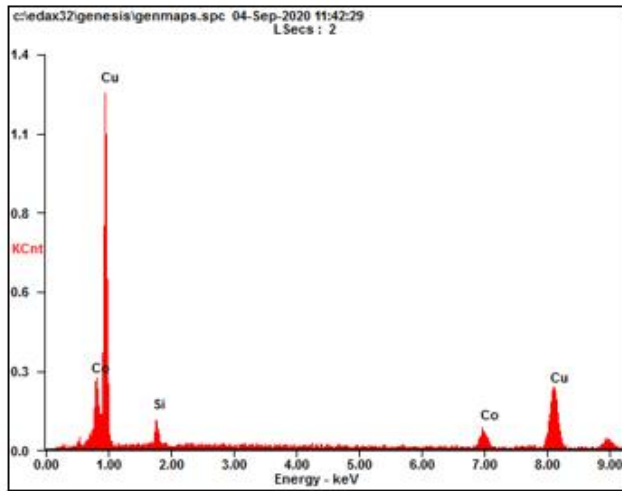


Fig. 4.14 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Mn alloy



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>SiK</i>	11.16	21.73
<i>CoK</i>	27.10	25.15
<i>CuK</i>	61.74	53.13
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

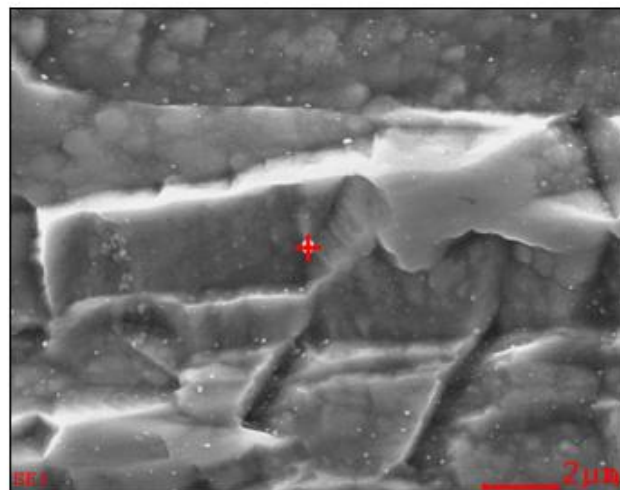
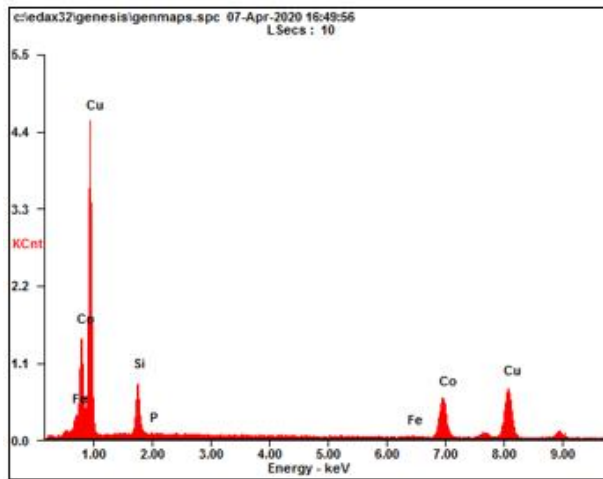


Fig. 4.15 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Mg alloy



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>SiK</i>	06.89	14.12
<i>PK</i>	00.46	00.85
<i>FeK</i>	00.70	00.72
<i>CoK</i>	13.81	13.50
<i>CuK</i>	78.14	70.81
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

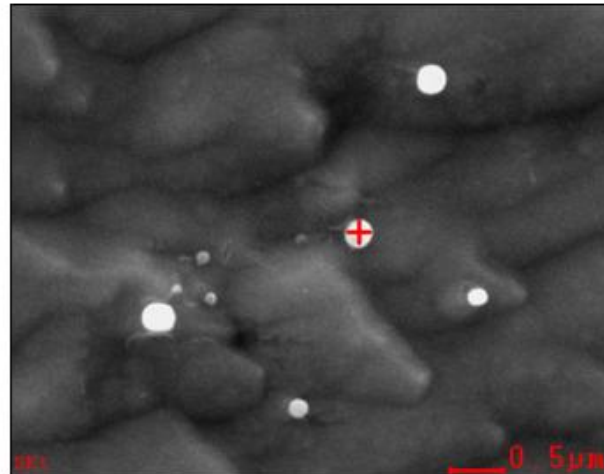


Fig. 4.16 EDS analysis of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy

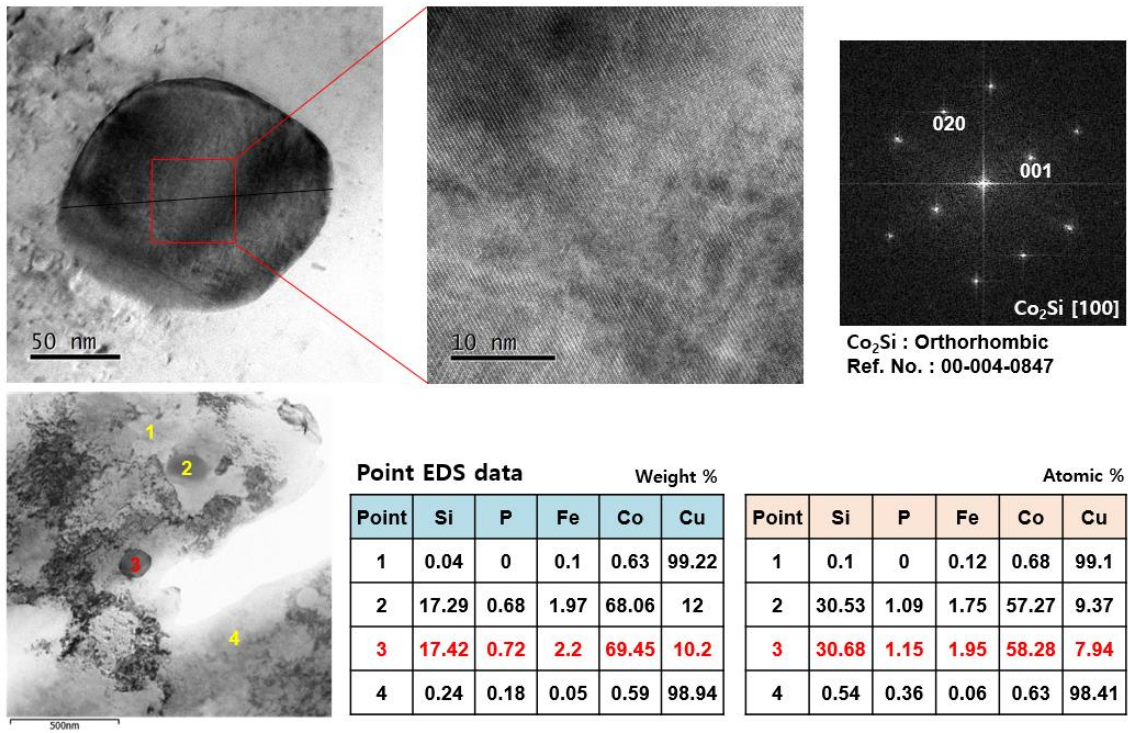


Fig. 4.17 TEM & EDS results of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy

4-4 용체화처리 조건에 따른 변화

4-4-1 용체화처리 온도에 따른 변화

Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금을 Fig. 3.2의 실험순서에 의해 진행하였으며, 800, 850, 900, 950°C × 30초에서 용체화처리와 압연 후 470°C × 3 hr 조건에서 시효처리하였을 때, 경도와 전기전도도 변화를 관찰한 결과를 Fig. 4.18에 나타내었다. 800~950°C 범위에서 용체화처리 온도가 높을수록 시효처리 후 강도는 향상되고, 전기전도도는 저하되었다. 온도가 낮을수록 용체화처리 후 Cu Matrix에 고용되지 않고 남아있는 Co와 Si이 증가하여 경도와 전기전도도가 작게 감소하였다.

Fig. 4.20에 800~950°C × 30초 용체화처리 직후의 미세조직을 FE-SEM으로 관찰한 결과에서도 경도, 전기전도도 관찰 결과에서 예측한 바와 동일하게 열처리 온도가 높아질수록 Co₂Si의 분율이 낮아지며, 기지상에 고용된 Co, Si 양이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 용체화처리 온도가 낮아 조대한 Co₂Si가 용체화처리에서 기지상에 다량 잔류하는 경우, 후공정에도 잔류하여 석출시 미세한 석출물의 개수가 감소하게 된다. 이는 합금의 강도 저하를 야기한다. 따라서 이 합금의 강도를 충분히 높이기 위해서는 주조, 열간압연에서 조대 정출물을 제어하고, 용체화처리에서 Co, Si을 최대한 Cu matrix에 고용시켜야 한다.

온도가 높아질수록 Cu matrix상에 고용된 Co와 Si 양이 증가하여, 석출시 강도에 기여하는 미세한 크기의 Co₂Si가 증가하기 때문이라고 추정된다. 또한 용체화처리 온도가 낮을수록 조대 석출물이 기지상에 고용되지 않고 잔류하는 양이 증가하여, 미세 석출물을 형성하는 Co, Si의 총량이 감소하고, 이는 강도 저하로 연결된다.

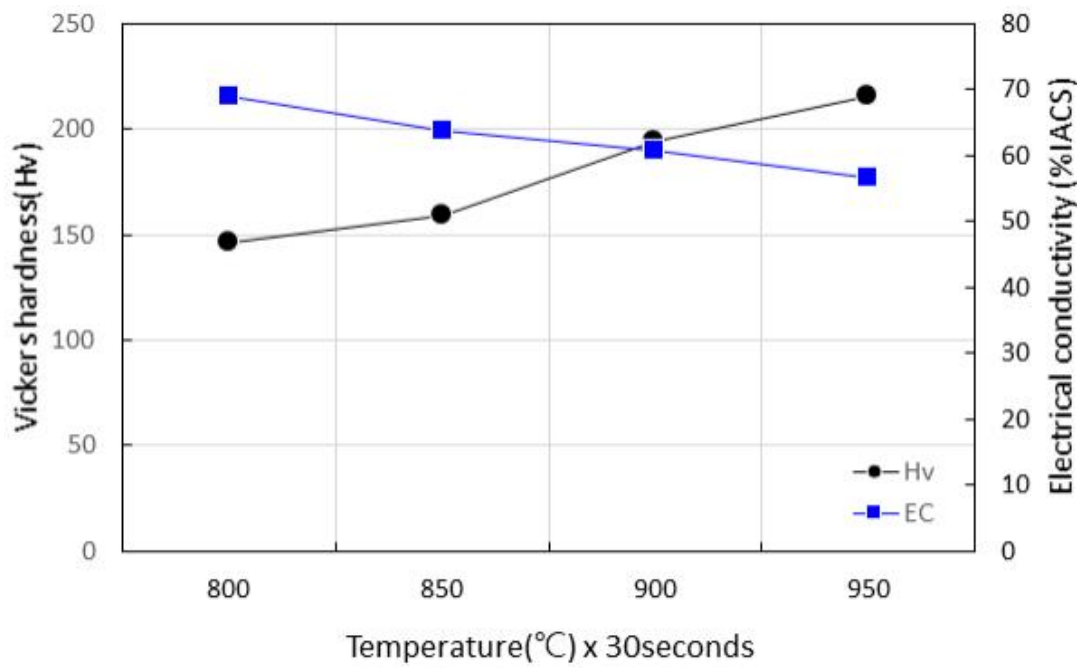


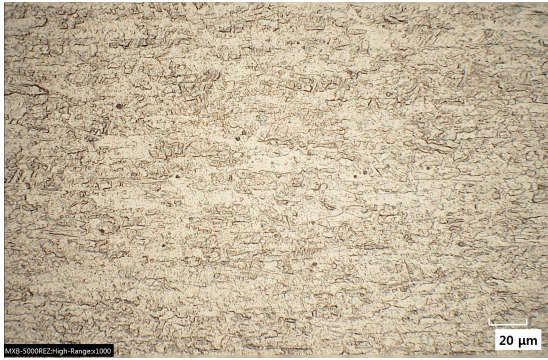
Fig 4.18 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy with aging treatment by solution treatment temperature

Fig. 4.19에서는 각 온도별 용체화처리 직후의 조직을 관찰하였다. 결정립의 크기는 800~850℃에서는 큰 차이가 없었지만 900℃ 이상에서는 성장하기 시작하였다.

이 결과에서 900℃ 이상에서 Co와 Si의 고용이 진행되고 재결정이 일어나는 것을 알 수 있다. 결정립의 크기는 전자부품용 동합금에서 기본적으로 요구되는 굽힘가공성과 연관된 중요한 요인이다. 일반적으로 동합금에서 굽힘가공성은 결정입계가 미세할수록 변형에 대한 저항성이 높고, 합금성분에 의한 재료의 변형저항이 높을수록 유리하다고 알려져 있다. 따라서 결정립의 성장을 최소화하면서 조대석출물이 감소하는 조건이 가장 적합하므로 용체화처리의 온도와 시간 조건이 모두 최종 굽힘가공성에 영향을 미친다고 판단할 수 있다.

이전 연구[110]에 따르면, 제 2상 입자의 크기가 클수록 제 2상 입자 근처의 기지에 소성가공에 의해 발생하는 격자 변형이 국부적으로 집중되므로, 재결정립의 핵생성과 재결정 속도가 증가된다. 또한 제 2상 입자 사이의 간격이 작을수록 재결정의 핵성장을 및 성장률이 낮아진다. 따라서 미세한 입자의 부피 분율이 높아질수록 결정립의 성장은 억제된다고 보고하고 있다.

이 관점에서 열간압연 후에 잔류하는 Co_2Si 정출물의 크기가 미세하고 균일할수록 냉간압연 시 소성가공에 의해 발생하는 격자 변형의 국부적인 집중이 감소하고, 동일 용체화처리 조건에서 재결정의 성장이 억제됨으로써 균일한 크기의 재결정이 형성될 것을 예측할 수 있다. 따라서 최종 제품의 굽힘가공성에는 용체화처리 조건이 가장 큰 영향을 미치지만, 주조 및 열간압연의 조건도 영향을 미칠 것으로 판단된다.



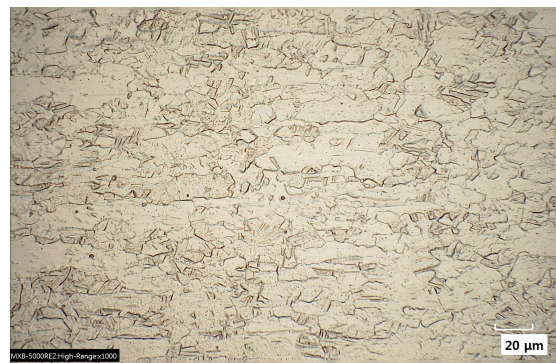
(a) $800^{\circ}\text{C} \times 30\text{s}$



(b) $850^{\circ}\text{C} \times 30\text{s}$

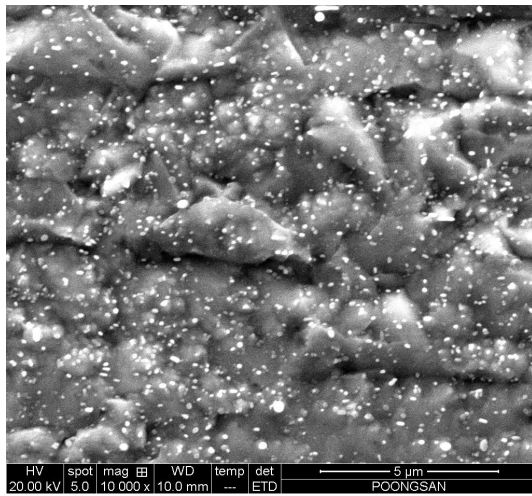


(c) $900^{\circ}\text{C} \times 30\text{s}$

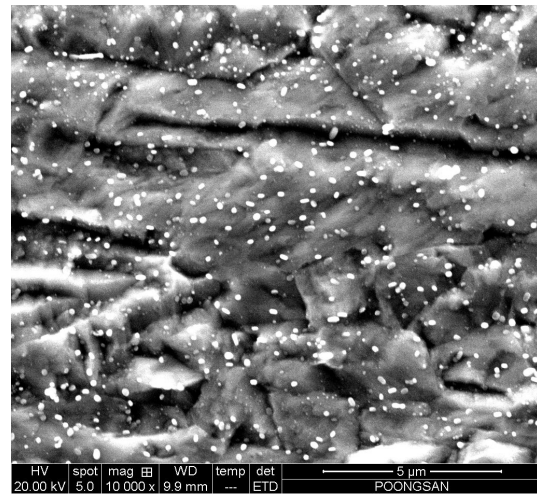


(d) $950^{\circ}\text{C} \times 30\text{s}$

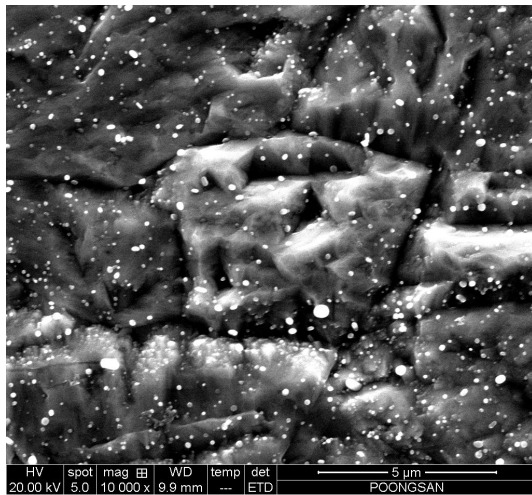
Fig. 4.19 Optical micrographs immediately after solid solution treatment



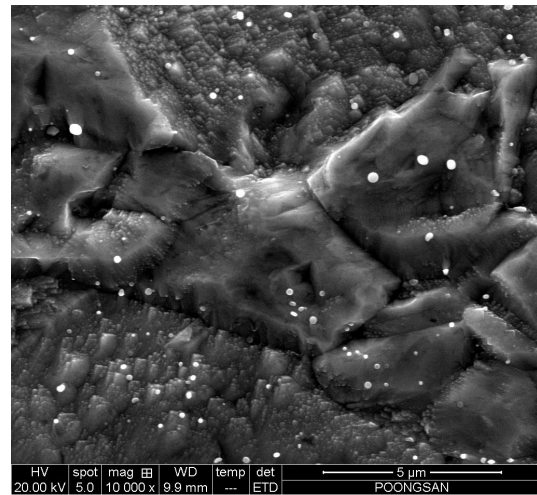
(a) 800°C × 30s



(b) 850°C × 30s



(c) 900°C × 30s



(d) 950°C × 30s

Fig. 4.20 SEM images immediately after solid solution treatment

4-4-2 용체화처리 시간에 따른 변화

Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금을 Fig. 3.2의 실험순서에 의해 진행하여 950°C × 10~60초에서 용체화처리와 냉간압연 후 470°C × 3hr 조건에서 시효처리하였을 때, 경도와 전기전도도 변화를 관찰한 결과를 Fig. 4.21에 나타내었다.

Fig. 4.21에서 경도는 950°C × 40초까지 증가하다가 50초부터 감소하고, 전기전도도는 30초까지 감소하다가 40초 이상부터 소폭 증가함을 알 수 있다. 20초까지는 용체화처리에서 고용되지 않은 정출물의 영향으로 높은 전기전도도를 가지나 강도에 기여하는 미세 석출물이 형성되지 못하여 낮은 경도를 보이며, 30초 이후 조건에서는 미세 석출물 분율이 높아짐으로써 전기전도도와 강도가 향상되고, 50초 이후에는 조대 결정립의 성장으로 인하여 다시 경도가 감소된 것이라고 추측된다. 또한 결정립의 크기가 증가하면 전체 면적에서 결정립의 수가 감소하고, 전위 이동을 방해하는 결정립계가 감소함으로써 강도가 감소한다. 따라서 강도와 비례 관계에 있는 경도도 결정립의 크기가 증가할수록 감소하게 된다.

Fig. 4.22에서 950°C × 10~60초 동안 용체화처리 직후 조직을 광학현미경으로 관찰한 결과를 보면, 결정립의 크기가 시간에 따라 커지고, 40초 이상에서는 30 μm 이상으로 성장하는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 4.23에서 950°C × 10~60초 동안 용체화처리 직후 조직을 SEM(×30,000)으로 관찰한 결과를 보면, 용체화처리 시간이 증가함에 따라 구형의 Co₂Si 정출물 빈도가 감소함을 관찰할 수 있다. 이 결과로부터 용체화처리 시간이 증가함에 따라 Co, Si의 고용량이 증가하면서 Co₂Si 정출물 분율이 감소하고, 성장 억제제인 Pin 고정효과를 갖는 정출물이 감소함으로써 결정립이 성장함을 알 수 있다.

Fig. 4.24에서 용체화처리 시간이 증가함에 따라 냉간압연과 시효처리를 거친 후의 결정립의 크기는 증가하고, 950°C × 50초 이상에서는 21 μm까지 증가함을 관찰할 수 있다. 용체화처리 후와 시효처리 후의 결정립 크기가 유사한 점에서, 용체화처리가 이 합금의 시효처리 후 결정립의 크기를 결정하는데 핵심 공정임을 알 수 있다.

Fig. 4.25에서 용체화 시간이 짧을수록 300 nm 이상의 조대한 정출물 빈도가 높게 관찰되며, 용체화시간이 길어질수록 150 nm 이하의 미세한 Co₂Si 석출물이 형성됨을 관찰할 수 있다. 용체화처리에서 고용된 Co, Si이 증가할수록 냉간압연과 시효처리를 통하여 150 nm 이하의 미세한 크기로 석출되는 빈도가 증가함을 알 수 있다.

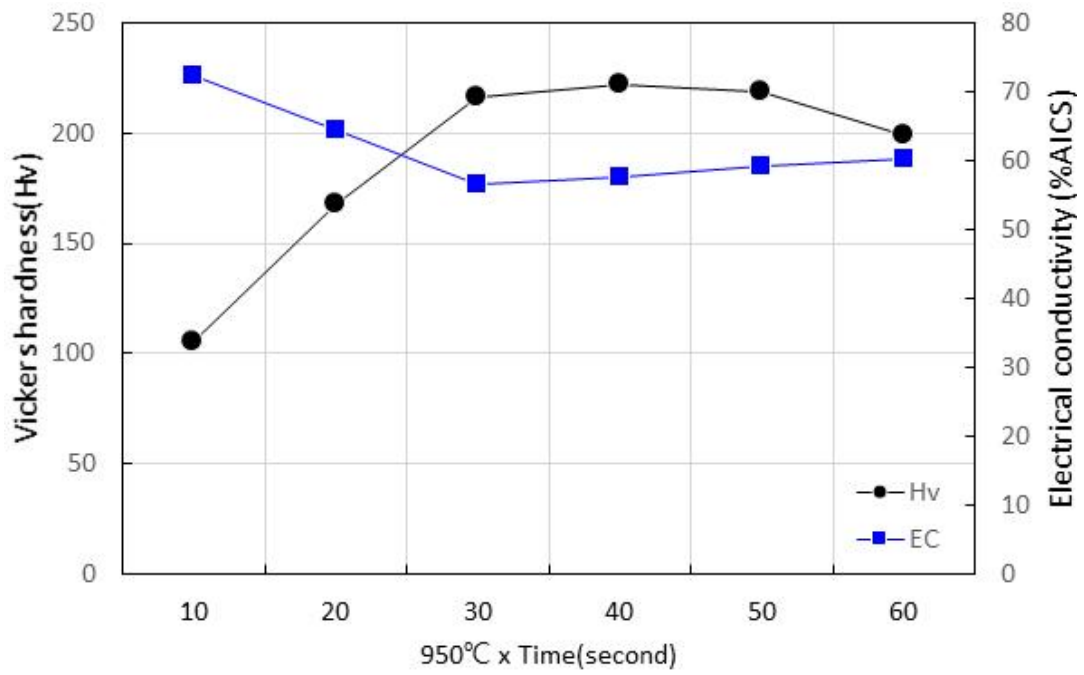
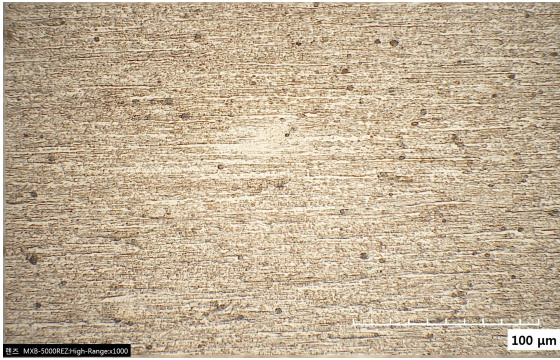
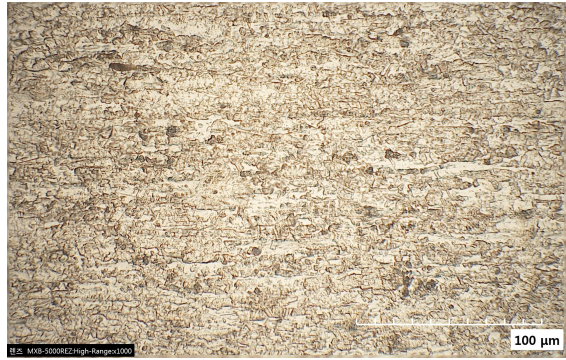


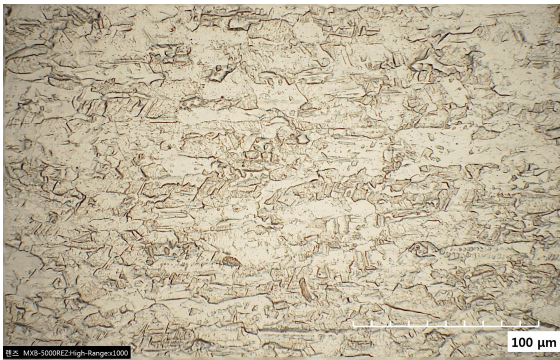
Fig. 4.21 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy with aging treatment by solution treatment time



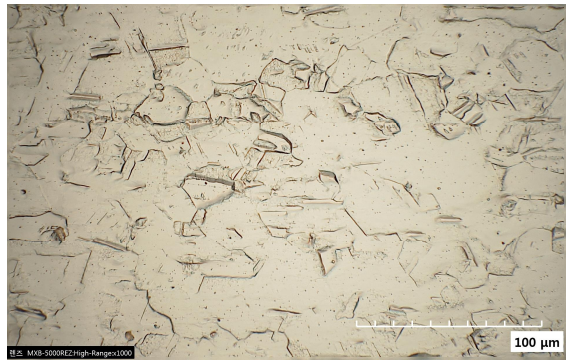
(a) 950°C × 10s



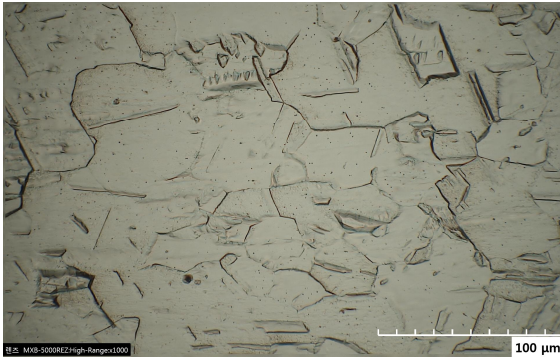
(b) 950°C × 20s



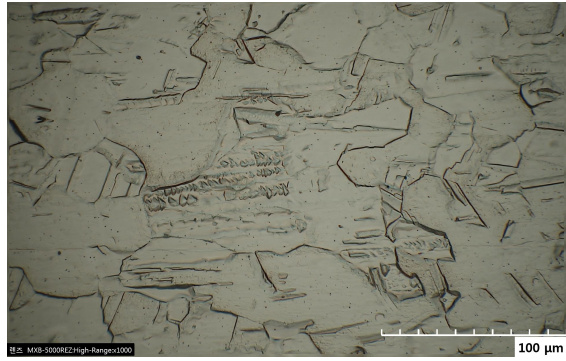
(c) 950°C × 30s



(d) 950°C × 40s

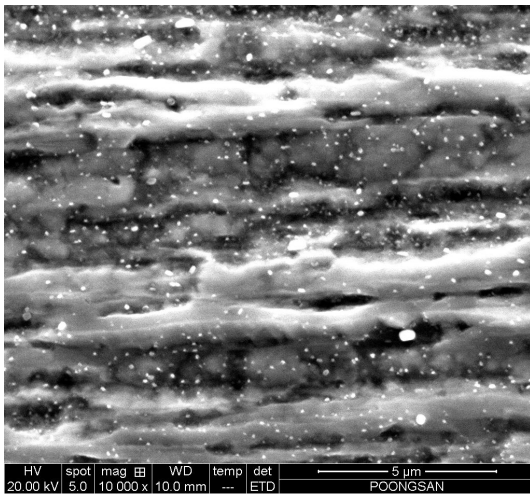


(e) 950°C × 50s

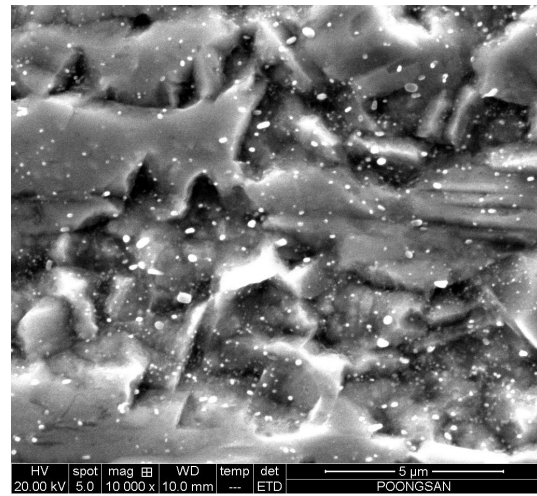


(f) 950°C × 60s

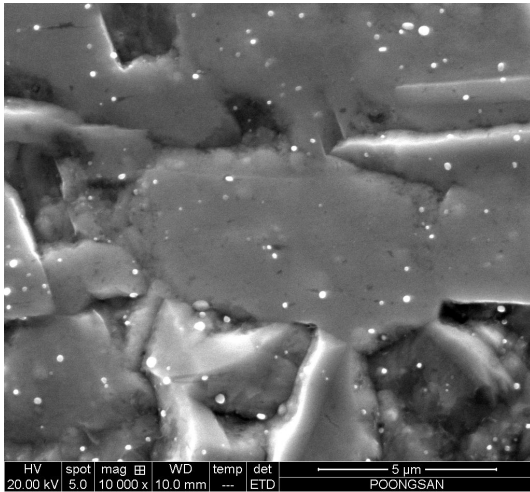
Fig. 4.22 Optical micrographs immediately after solid solution treatment



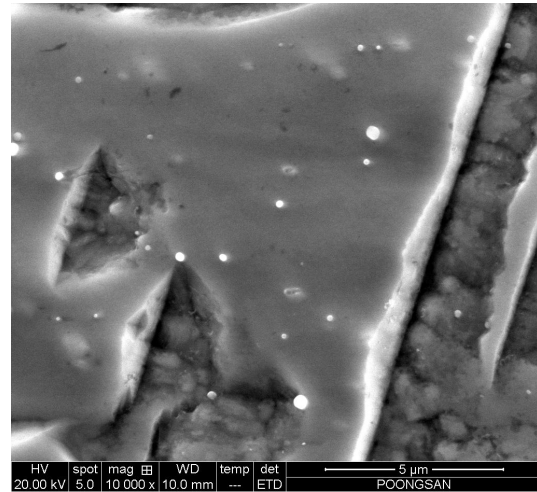
(a) 950°C × 10s



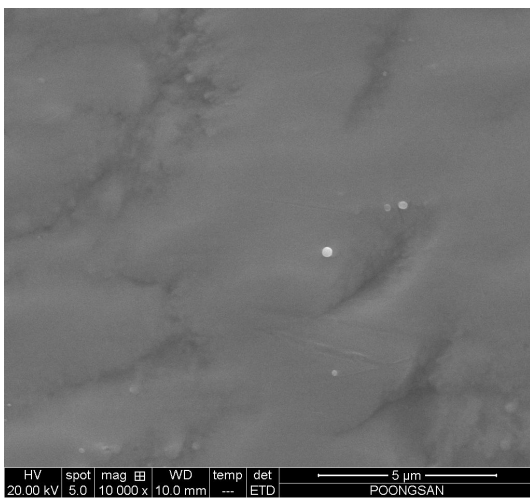
(b) 950°C × 20s



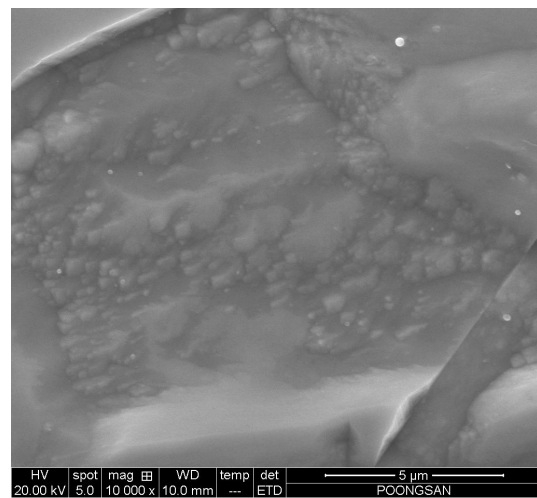
(c) 950°C × 30s



(d) 950°C × 40s

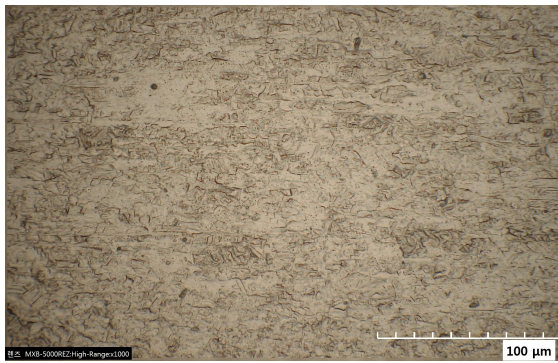


(e) 950°C × 50s

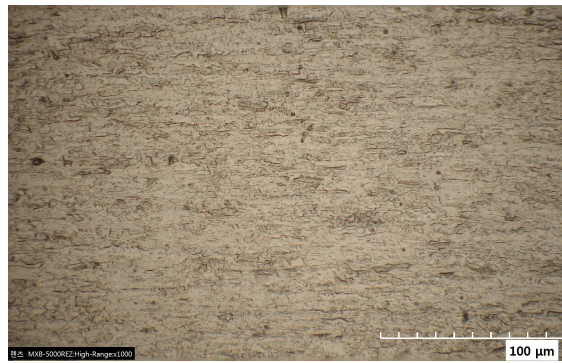


(f) 950°C × 60s

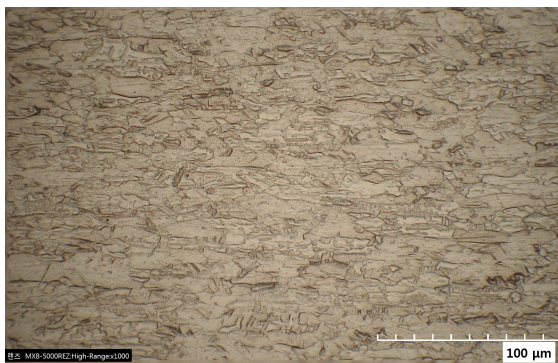
Fig. 4.23 SEM images immediately after solid solution treatment



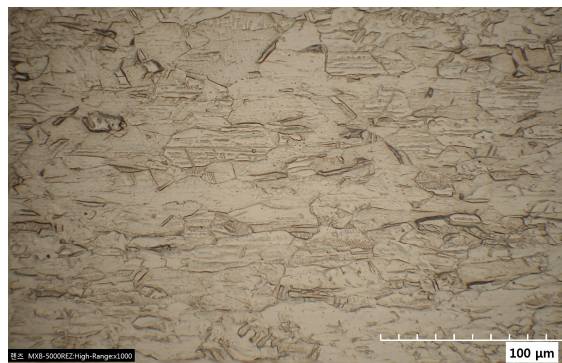
(a) $950^{\circ}\text{C} \times 10\text{s}$



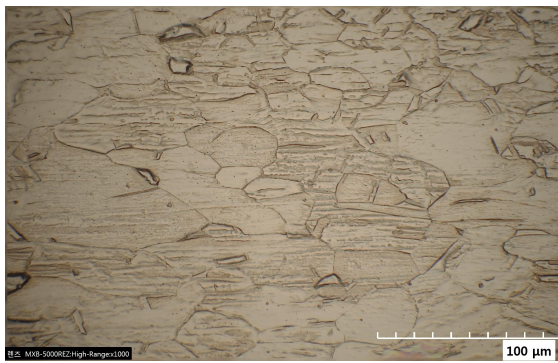
(b) $950^{\circ}\text{C} \times 20\text{s}$



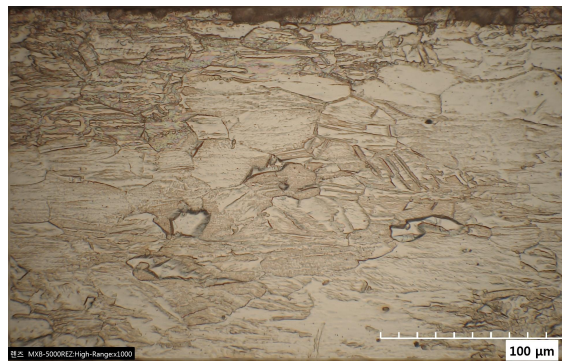
(c) $950^{\circ}\text{C} \times 30\text{s}$



(d) $950^{\circ}\text{C} \times 40\text{s}$

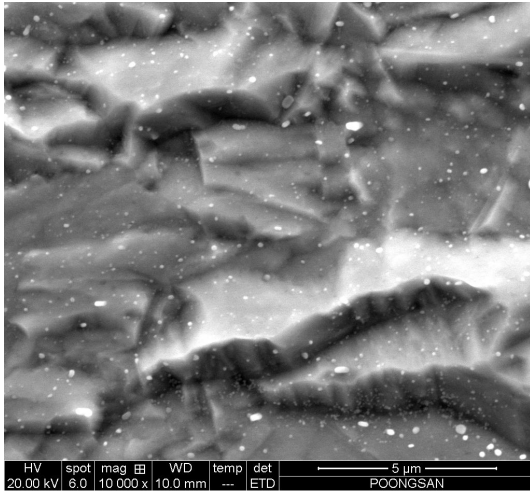


(e) $950^{\circ}\text{C} \times 50\text{s}$

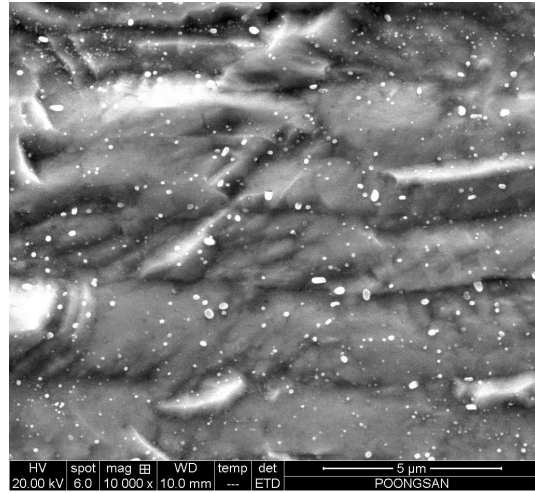


(f) $950^{\circ}\text{C} \times 60\text{s}$

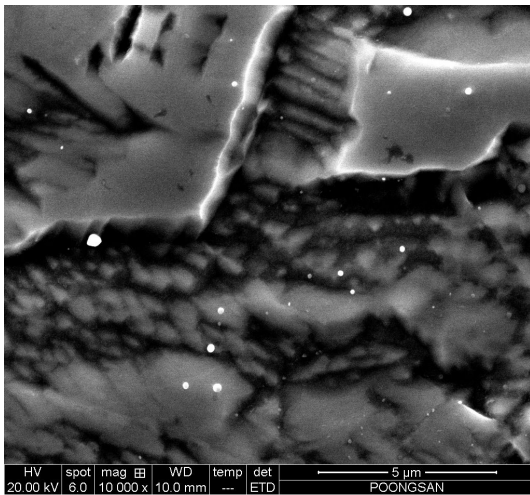
Fig. 4.24 Optical micrographs of precipitation treatment after each solution treatment conditions



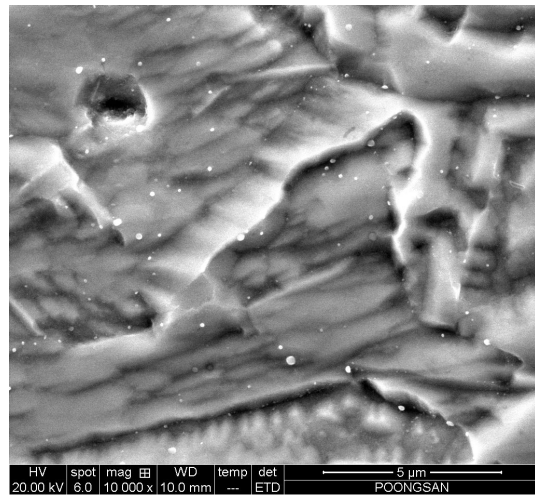
(a) 950°C × 10s



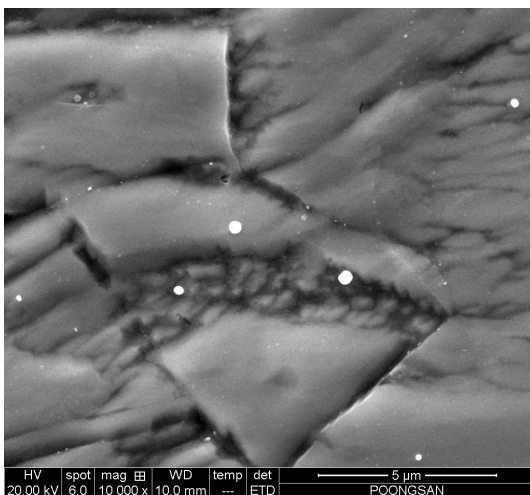
(b) 950°C × 20s



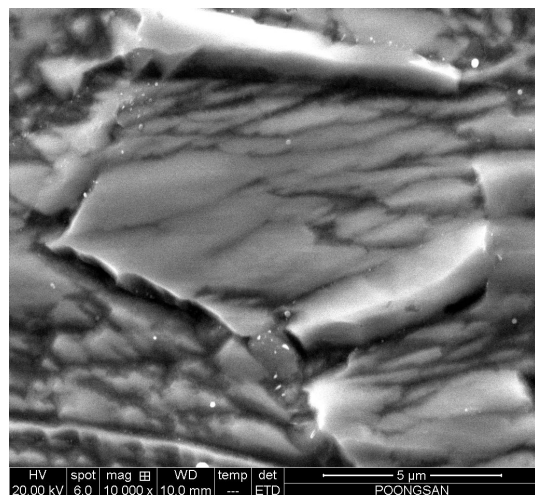
(c) 950°C × 30s



(d) 950°C × 40s



(e) 950°C × 50s



(f) 950°C × 60s

Fig. 4.25 SEM images of precipitation treatment after each solution treatment conditions

4-5 용체화처리 후 압하율에 따른 변화

Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금을 Fig. 3.1의 실험순서에 의해 진행하여 950°C × 30초에서 용체화처리를 실시하고 10~70% 압하율로 냉간압연한 소재를 450, 470, 490°C에서 1~4 hr 동안 시효처리하고 그 영향을 경도와 전기전도도 측정을 통하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4.26~4.28에 나타내었다.

Fig. 4.29에서는 압하율 10%에서 470°C × 1~4 hr 동안 시효처리 결과를, Fig. 4.30에서는 압하율 70%에서 450°C × 1~4 hr 시효처리 결과를 나타내어 경도와 전기전도도를 비교하였다.

Fig. 4.26의 결과에서 압하율 10% 이하에서는 석출 사이트가 되는 변형이 적기 때문에, Co₂Si 석출물이 균일하게 석출되기 어려워 최적 조건에서의 경도가 저하되는 것을 볼 수 있다. 또한 압하율 60% 이상에서는 석출이 너무 빠르게 일어나기 때문에 과시효가 되기 쉬워 경도와 전기전도도의 밸런스가 높은 최적의 시효처리 조건을 찾기 어려워진다.

Fig. 4.29에서 압하율 10%의 470°C × 1~4 hr 동안 시효처리 결과를 보면, 최고 경도를 갖는 470°C × 3hr 조건에서도 163 Hv로 압하율 30% 이상 시험편보다 약 10 Hv 낮은 것을 알 수 있었다.

Fig. 4.30에서 압하율 70%의 450°C × 1~4 hr 동안 시효처리 결과를 보면, 1 hr에서 최고 경도 155 Hv를 갖고 시간이 지날수록 경도는 저하되는 것을 알 수 있었다. 그러나 어떤 조건에서도 전기전도도는 온도와 시간이 증가할수록 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 4.26~4.28에서 압하율이 높을수록 더 낮은 온도에서 최고 경도가 나타남을 알 수 있으며, 이는 압하율이 높을수록 석출 사이트가 되는 변형이 증가하기 때문에 석출이 빠르게 일어나는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 공업상 이용하기에 적절한 압하율은 20~50%로 판단할 수 있다.

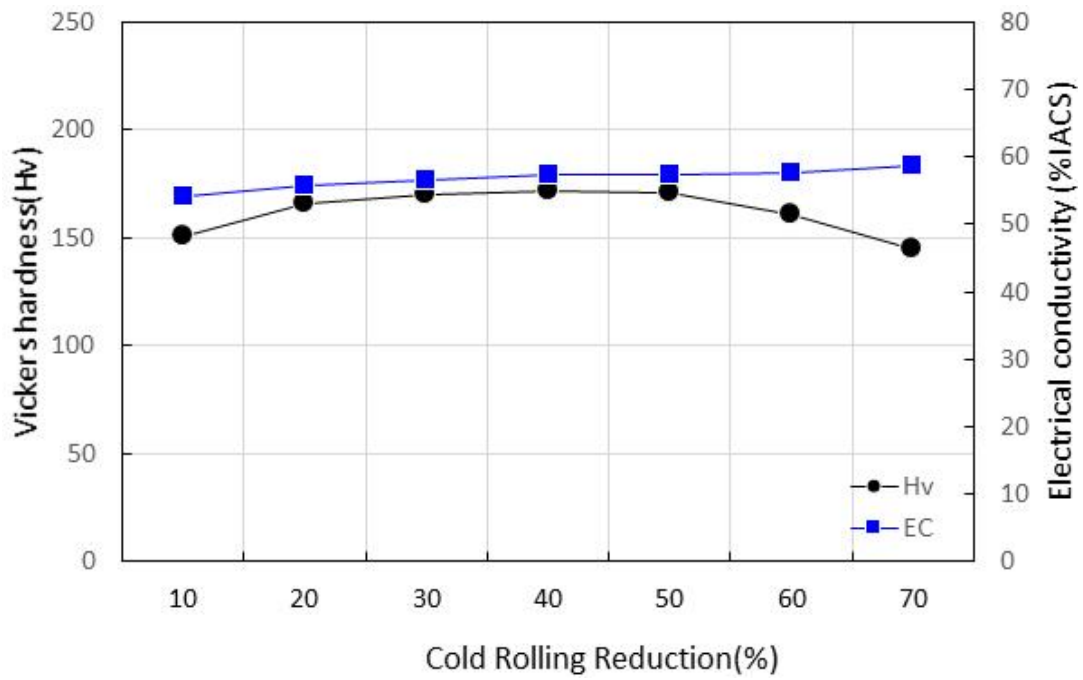


Fig. 4.26 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with 450°C for 2hr after reduction ratio

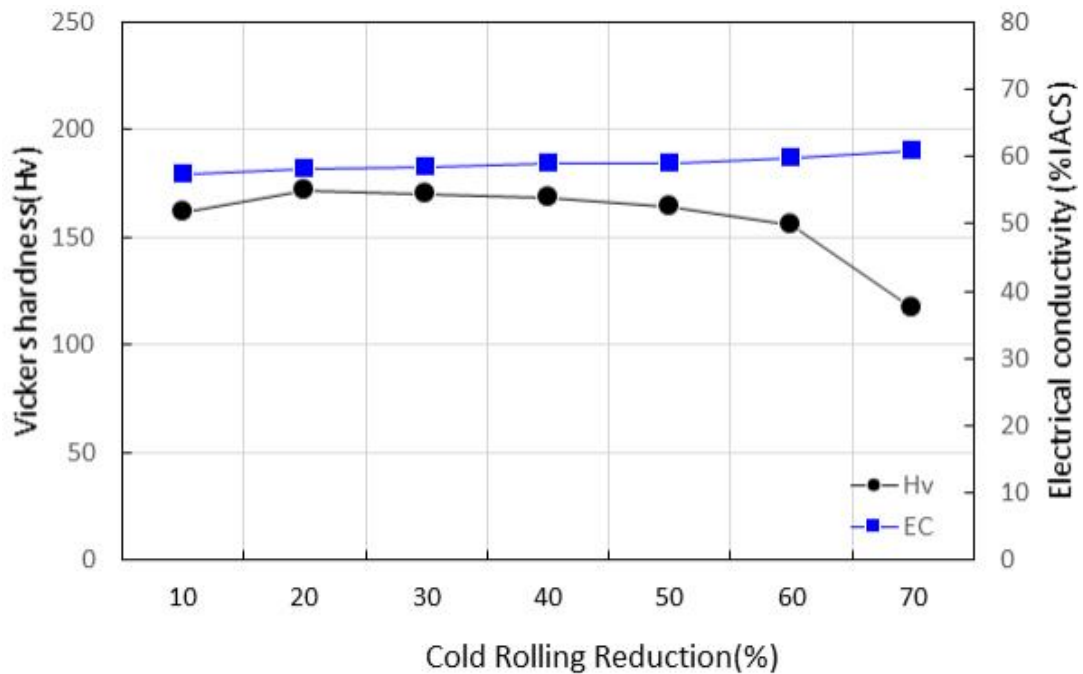


Fig. 4.27 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with 470°C for 2hr after reduction ratio

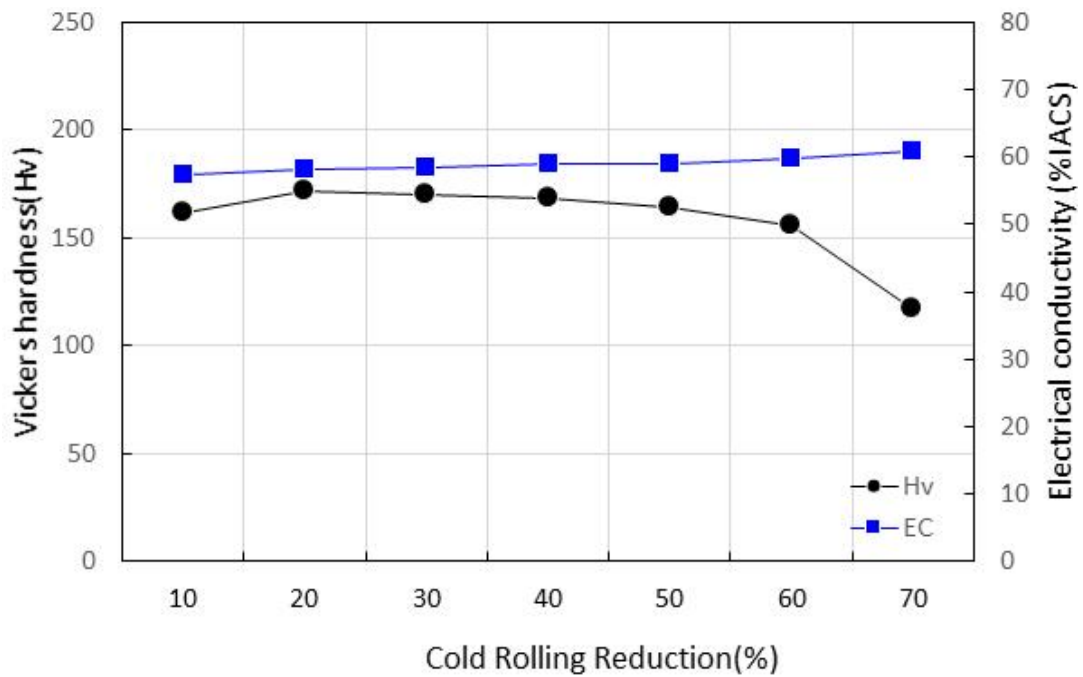


Fig. 4.28 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with 490°C for 2hr after reduction ratio

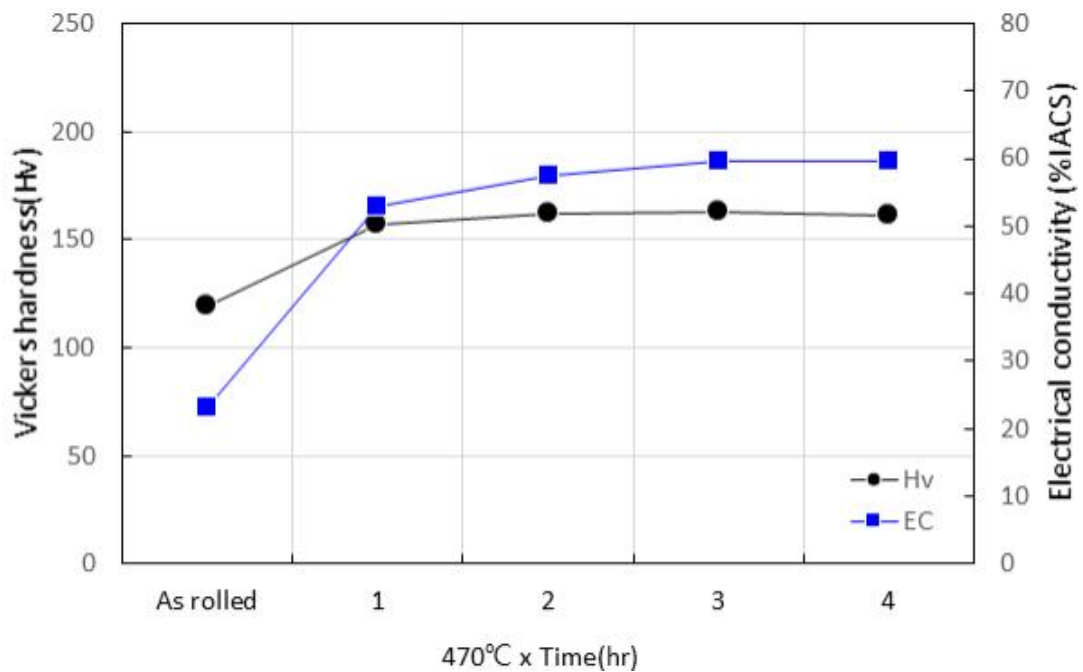


Fig. 4.29 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with time for 470°C in 10% reduction

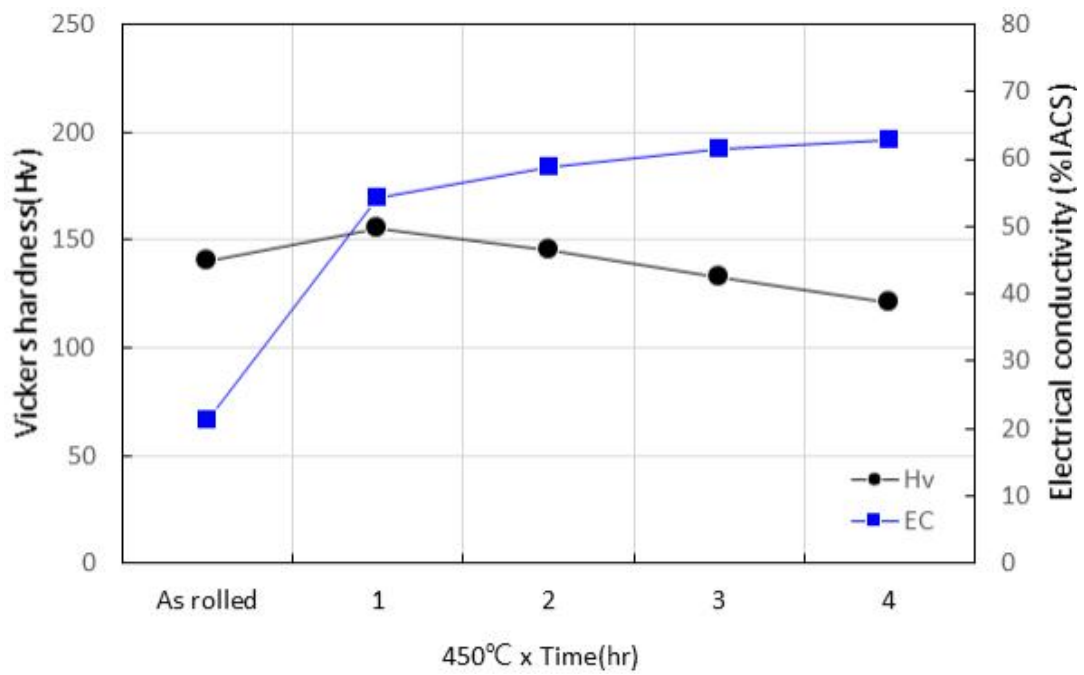


Fig. 4.30 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with time for 450°C in 70% reduction

4-6 시효처리 조건에 따른 변화

Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금을 Fig. 3.2의 실험순서에 의해 진행하여 950°C × 30초에서 용체화처리와 냉간압연한 소재를 Table 3.2와 같은 시효처리 조건에 따른 영향을 경도, 전기전도도 측정과 미세조직 관찰을 통하여 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4.31과 4.32에 나타내었다.

4-6-1 등시시효(Isochronous aging treatment)에 따른 변화

Fig. 4.31에서는 Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금을 300~800°C에서 1시간 동안 열처리 하였을 때의 경도와 전기전도도 변화를 나타내었다. 그래프에서 보듯이 경도는 450°C 까지는 증가하다가 최고 경도를 보인 후 점차 감소하며, 전기전도도는 550°C 까지 증가하다가 점차 감소한다.

Fig. 4.33에서 450°C × 1 hr 이상의 조건에서는 Co₂Si 석출물 크기의 조대화로 강도에 기여하는 석출물의 수가 감소하고, 기지에 남아있는 Co 및 Si의 양은 감소하여 전기전도도는 점차적으로 증가하는 것으로 생각된다.

4-6-2 등온시효(Isothermal aging treatment)에 따른 변화

Fig 4.32에서는 Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금을 480°C에서 1~5 hr 동안 열처리 하였을 때의 경도와 전기전도도 변화를 나타내었다. 그래프에서 보듯이 열처리 초기에는 강도와 전기전도도가 동시에 상승하지만, 3시간 이후부터는 강도는 감소하고 전기전도도는 소폭 향상하는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과는 Fig. 4.34에서 480°C × 2 hr 샘플과 480°C × 5 hr 샘플을 비교하였을 때, 480°C × 5 hr의 석출물 분율이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 시간에 따라 석출물의 성장으로 강도에 기여하는 미세 석출물이 감소하면서 강도가 감소하는 것으로 생각되며, 석출물의 생성, 성장, 조대화에 의해 변화하며 석출물 조대화 시 경도가 하락한다는 국내특허[102]의 보고내용과 일치함을 알 수 있다.

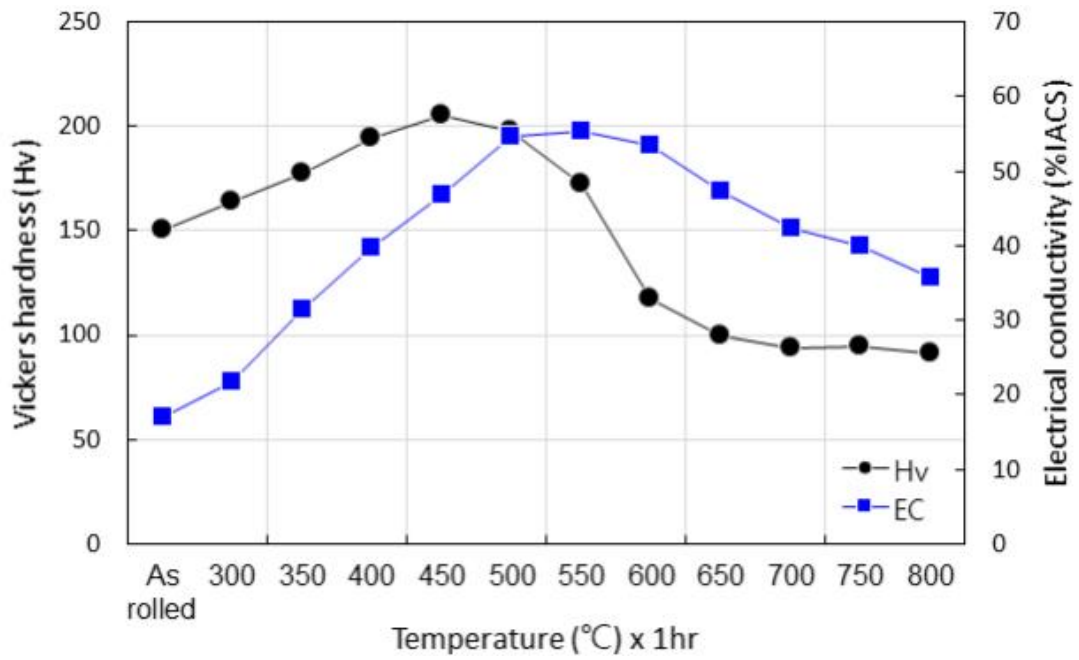


Fig. 4.31 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with isochronous aging treatment (A0)

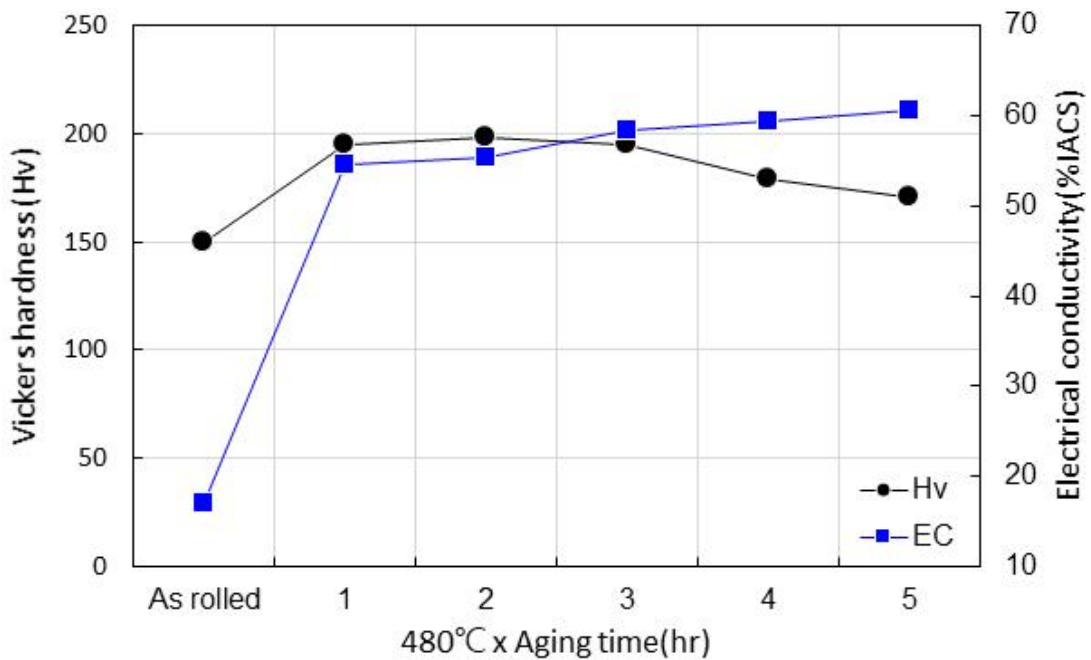
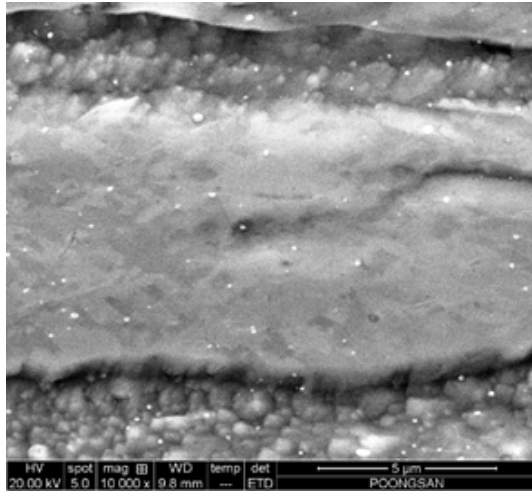
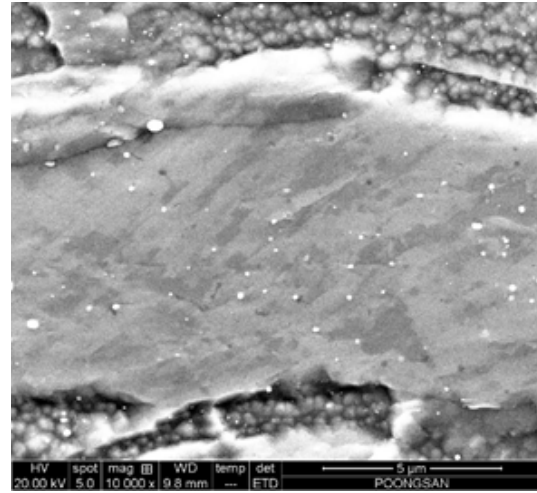


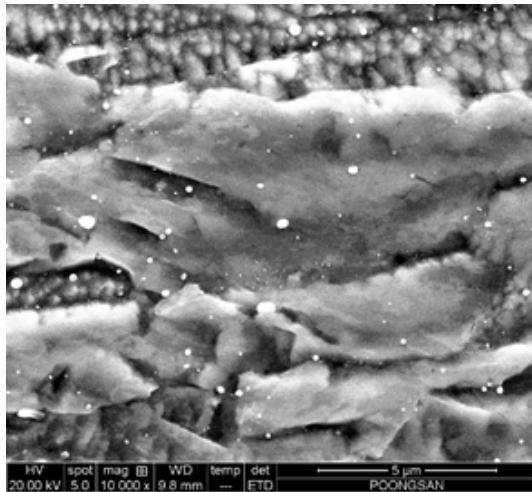
Fig. 4.32 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with isothermal aging treatment (A1)



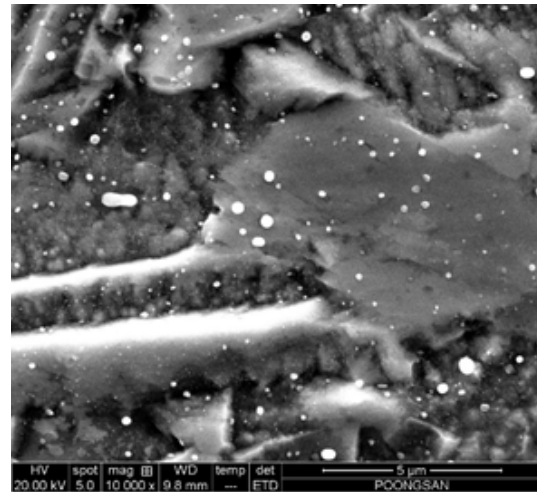
(a) As rolled



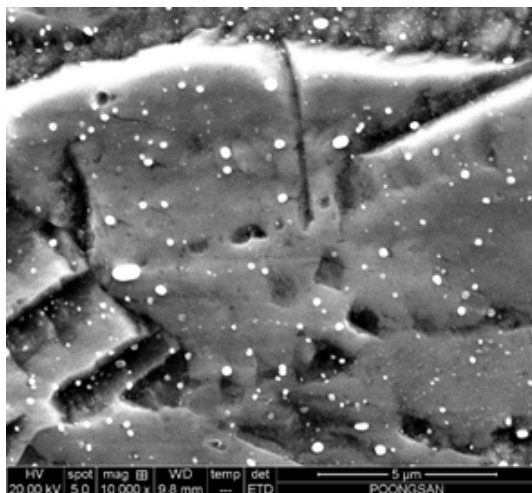
(b) 350°C × 1 hr



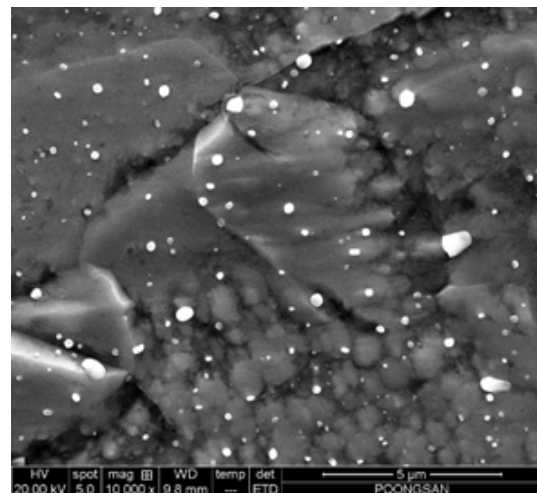
(c) 450°C × 1 hr



(d) 550°C × 1 hr

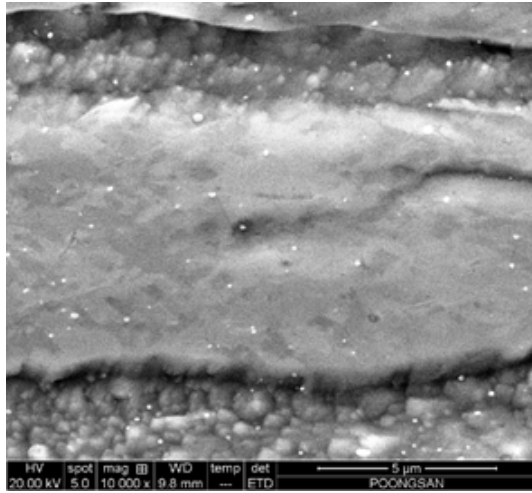


(e) 650°C × 1 hr

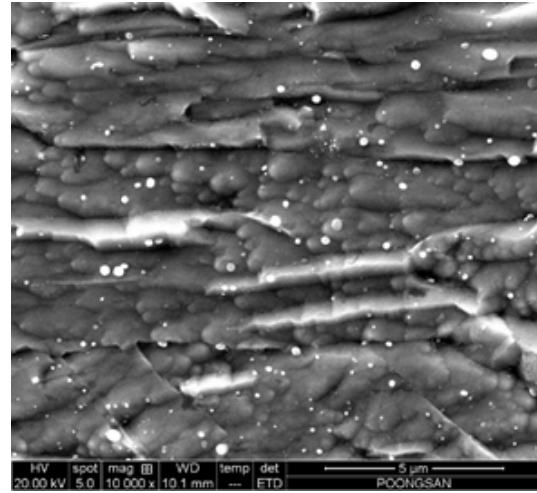


(f) 750°C × 1 hr

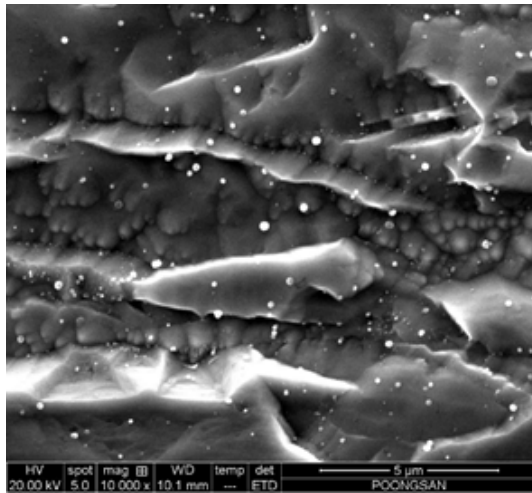
Fig. 4.33 SEM images after isochronous aging treatment



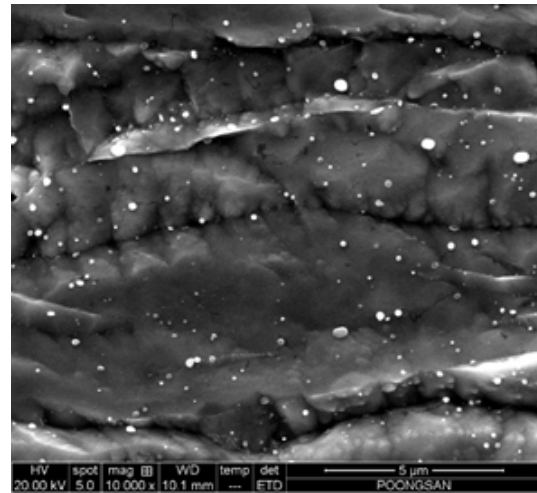
(a) As rolled



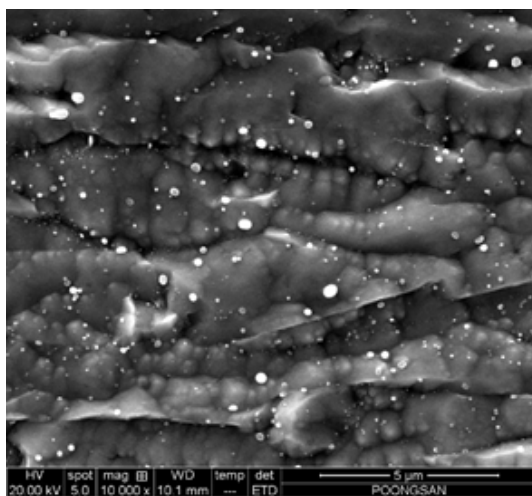
(b) 480°C × 1 hr



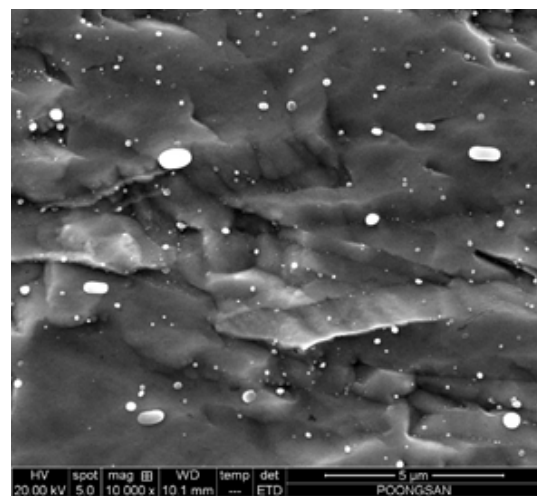
(c) 480°C × 2hr



(d) 480°C × 3 hr



(e) 480°C × 4 hr



(f) 480°C × 5 hr

Fig. 4.34 SEM images after isothermal aging treatment

4-6-3 이단시효에 따른 변화

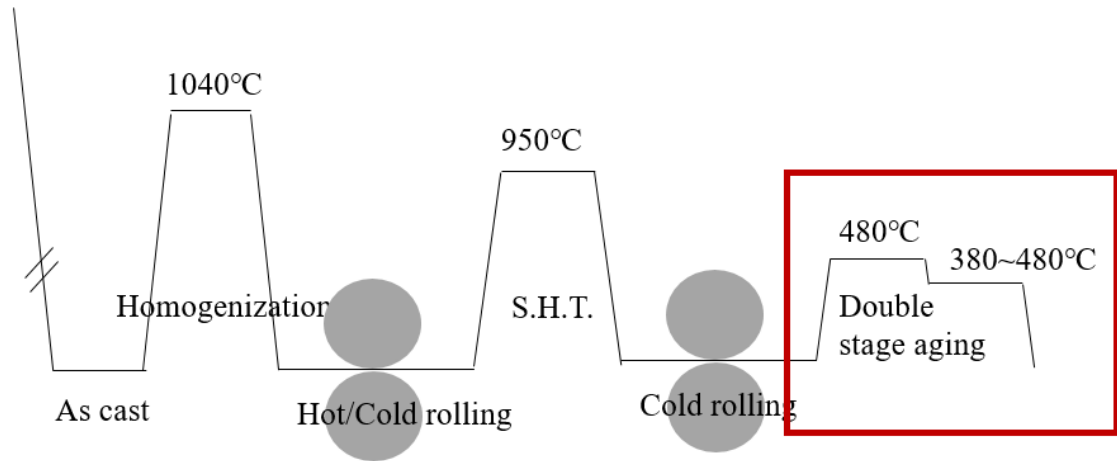


Fig. 4.35 Schematic diagram of thermo-mechanical treatment process (A2)

Fig. 4.35~4.39에서는 Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금의 2단 시효처리에 따른 변화를 조사하였다. 실험의 이해를 돕기 위하여 Fig. 4.35에 이 실험의 개략도를 나타내었다.

Fig. 4.36에서는 Table 3.2의 A2 조건으로 실험한 결과를 나타내었다. 1st Stage의 온도와 시간 조건을 480°C × 3 hr으로 고정하고, 2nd Stage의 온도를 380~480°C로 변화시키며 2시간 열처리한 시험편의 경도와 전기전도도를 나타내었다.

Fig. 4.36에서 1st Stage와 2nd Stage의 온도차 ΔT 가 증가할수록 시효처리 후의 전기전도도는 증가하다가 차이가 100°C 이상이 되면 감소하였다. 경도는 온도차 ΔT 20~80°C까지는 유사하지만 ΔT 가 0이거나 100°C 이상이 되면 급격하게 감소하였다. 이는 Stage 사이의 온도차 ΔT 가 20°C 미만이면 Co_2Si 가 지나치게 성장하여 강도가 저하되며, 온도차 ΔT 가 80°C를 초과하면 2nd Stage에서의 석출 속도가 저하되어 강도 향상 효과가 적은 것으로 볼 수 있다.

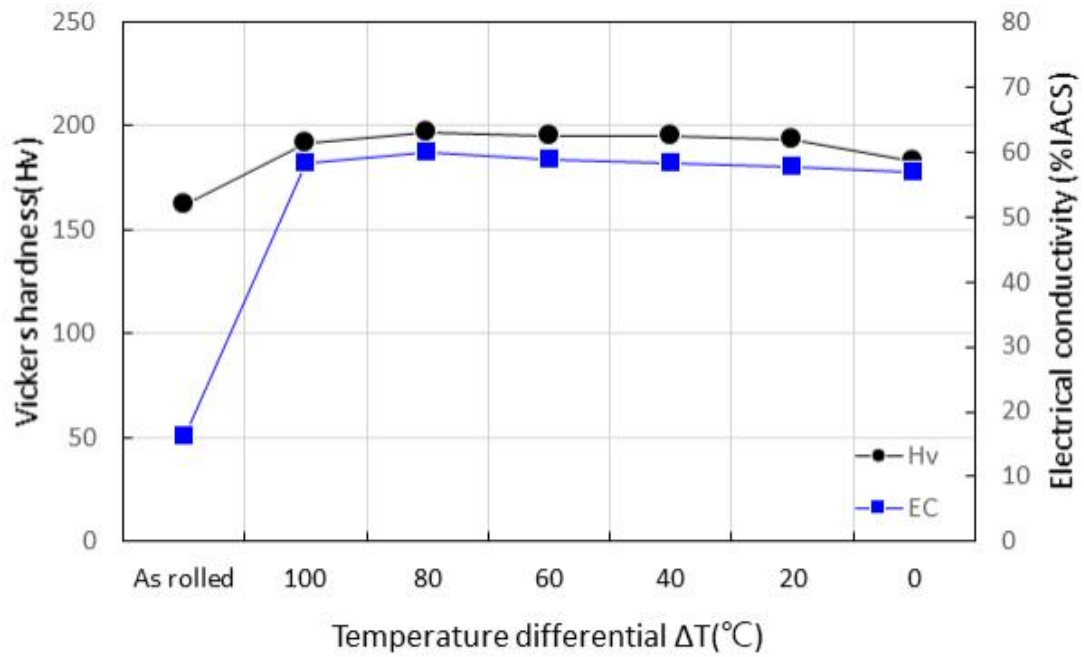


Fig. 4.36 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with double aging treatment (A2)

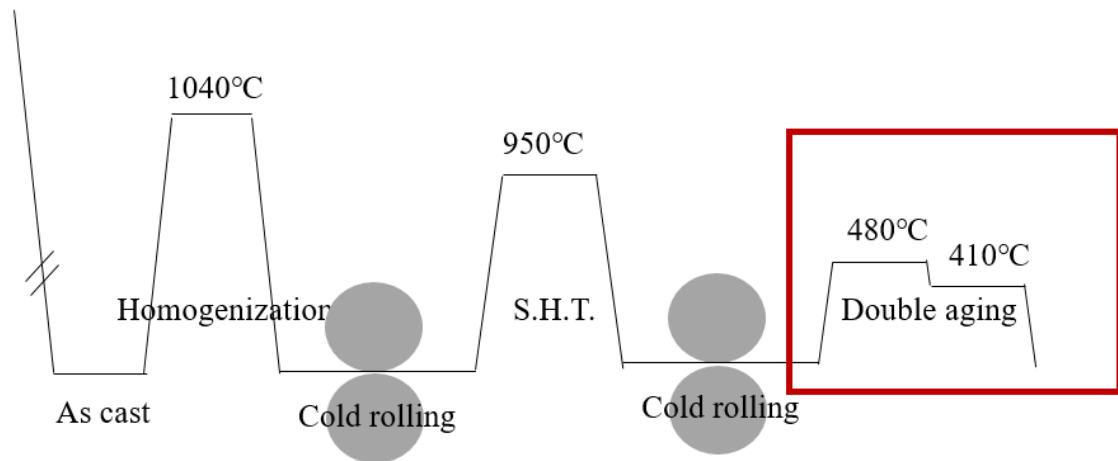


Fig. 4.37 Schematic diagram of thermo-mechanical treatment process (A3, A4)

Fig. 4.38에서는 Table 3.2의 A3 조건으로 실험한 결과를 나타내었다. 1st Stage의 온도를 480°C로 고정하고 시간을 1~5 hr로 변화시키고, 2nd Stage의 온도를 410°C, 시간을 2시간으로 고정한 시험편의 경도와 전기전도도를 나타내었다.

Fig. 4.39에서는 Table 3.2의 A4 조건으로 실험한 결과를 나타내었다. 1st Stage의 온도를 480°C, 시간을 3시간으로 고정하고 2nd Stage의 온도를 410°C으로 고정하고 시간을 1~5 hr으로 변화시키며 열처리한 시험편의 경도와 전기전도도를 나타내었다. 실험의 이해를 돕기 위해 Fig. 4.37에 두 개 실험의 개략도를 나타내었다.

Fig 4.38에서 경도는 1st Stage의 시간이 2시간까지는 증가하다가 3시간부터 소폭 감소하며, 전기전도도는 1st Stage의 시간이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 일반적인 석출과 비교하면 같은 경도에서 전기전도도가 4~5% IACS 가량 높아짐을 확인할 수 있었다.

1단 시효처리 480°C × 5hr과 2단 시효처리 480°C × 3 hr + 410°C × 2 hr 시의 석출물 크기를 비교하기 위해 Fig. 4.40과 4.41에 TEM 촬영 결과를 비교하면, 동일한 시간 동안 열처리하였을 때, 1단 시효처리는 평균 130 nm, 2단 시효처리는 평균 100 nm로 2단 시효처리시에 석출물의 평균 크기가 더 감소하는 경향을 보였다. 이 결과로부터 2단 시효처리 시 석출물을 보다 미세하고 균일하게 분포시킬 수 있기 때문에 같은 경도에 전기전도도가 향상된다고 추정할 수 있다.

Fig. 4.39에서 2nd Stage의 열처리 시간은 1st Stage의 열처리 시간보다 경도와 전기전도도에 미치는 영향이 작았다. 2nd Stage의 열처리 3~5시간의 경도는 거의 유사하였으며, 전기전도도는 소폭 증가하는 경향을 보였다. 본 실험 결과에서 1st

Stage에서의 석출물 성장 속도가 2nd Stage에서의 석출물 성장속도보다 빠름을 확인할 수 있었으며, 2단 시효처리를 통해 석출물의 성장속도를 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

석출물과 기지 사이의 불일치 증가로 형성되는 변형장이 전위 이동의 장애물로 작용하면서, 석출물의 크기에 따라 경도값에 영향을 미치는데, Orowan은 석출물의 직경과 부피분율이 분산강화에 영향을 미치는 정도를 수식으로 정리하였다.

$$\Delta\sigma \approx 6\sqrt{f}/r \quad (4.1)$$

Orowan approach에서 파생되어 나온 상기의 석출강화 기여도에 관한 식에서 $\Delta\sigma$ 는 입자 강화 기여도, f 는 부피 분율, r 은 석출물의 직경을 의미하며, 유효 silicide의 직경은 100 nm, 이하이며 석출물의 부피분율이 높을수록 강도에 기여한다[111]. 부피분율 f 가 증가하더라도 석출물의 크기 r 이 커지면 상대적으로 더 크게 강도가 감소하므로, 적절한 균형을 이뤄야 최대 강도를 얻을 수 있다.

석출 시험편들의 석출물 개수, 부피분율, 크기 분포를 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 범위에서 SEM 이미지를 이용하여 분석하여 Fig. 4.42과 4.43의 그래프에 나타낸 결과를 보면, 일반적인 석출처리에서 $480^\circ\text{C} \times 1\sim 2$ 시간에서 30 nm 이하의 미세 석출물이 급격하게 증가하다가 4시간 이후에는 미세 석출물의 증가폭이 감소하였고, 30 nm 이상의 석출물은 4시간 이후부터 개수가 감소되며 크기는 증가하였다. 석출물의 부피분율 또한 4시간까지는 증가하다가 5시간에는 4시간과 유사한 수치를 보였다. 석출물의 평균 크기는 열처리 시간에 따라 증가하였다.

2단 시효처리 실험에서 1st Stage의 시간인 t_1 을 변화시켰을 때, 일반적인 시효처리와 유사하게 4시간 이후부터 미세 석출물의 개수가 감소하며 석출물의 평균 크기가 증가하는 경향을 보였으나, 일반적인 시효처리보다 미세 석출물의 개수가 많은 경향을 보였다. 석출물의 부피분율 또한 일반적인 석출과 유사하게 4시간과 5시간이 유사한 수준이었다. 그러나 2nd Stage의 시간 t_2 가 증가할 때는 석출물 평균 크기의 증가폭이 작아지고, 미세 석출물의 개수가 5시간부터 소량 감소함을 관찰할 수 있었다. 2단 시효처리를 이용하여, 1st Stage에서 석출시킨 석출물을 조대화시키지 않으면서 2nd Stage에서 새로운 석출물을 석출시킴으로써 석출물을 균일하게 분산시켜 Cu 기지에서 전하이동을 방해하는 합금원소를 최소화시켜 전기전도도의 희생을 최소화하고, 석출물의 크기를 전위의 이동을 방해하는 크기로 미세화시킴으로써 강도와 전기전도도를 동시에 향상시키는 석출물 미세제어가 가능하다.

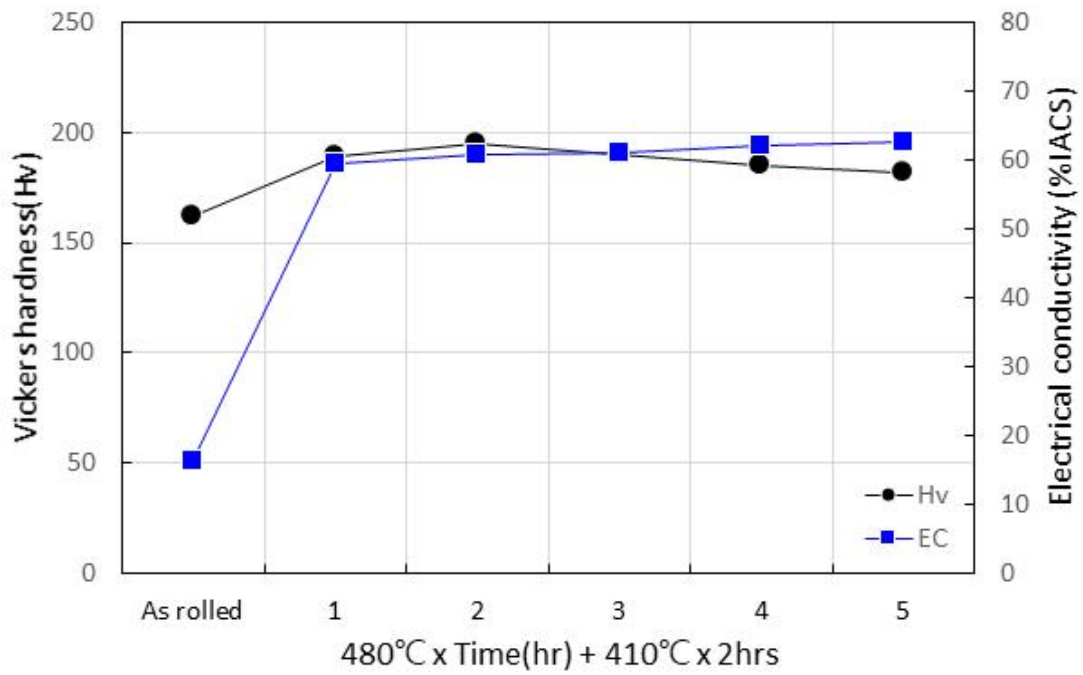


Fig. 4.38 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with double aging treatment (A3)

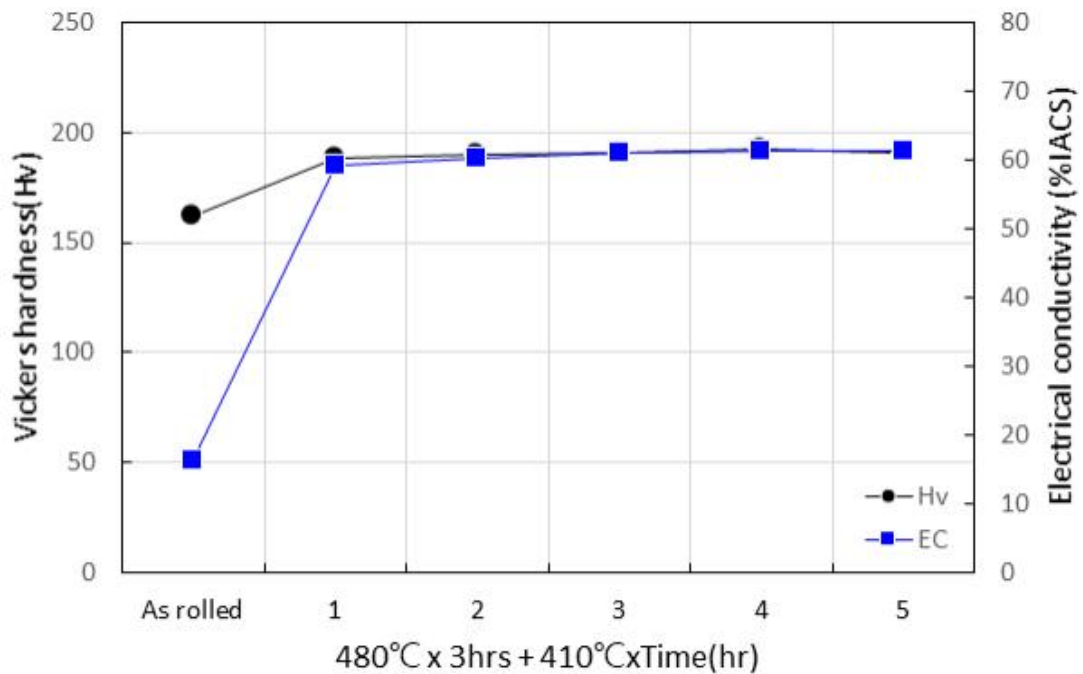


Fig. 4.39 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy with double aging treatment (A4)

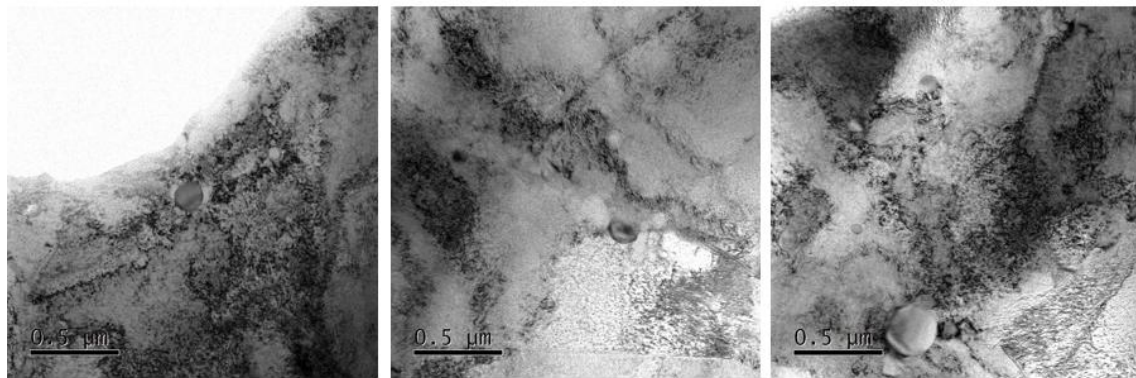
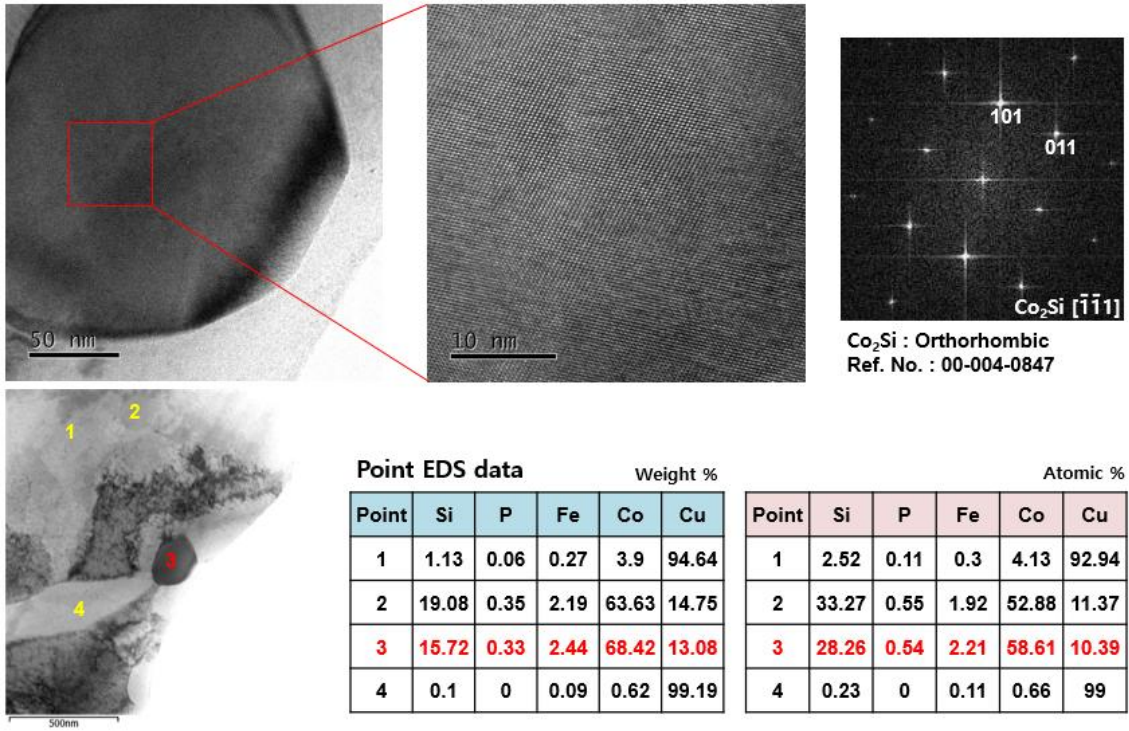


Fig. 4.40 TEM micrographs of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy precipitated at single aging treatment

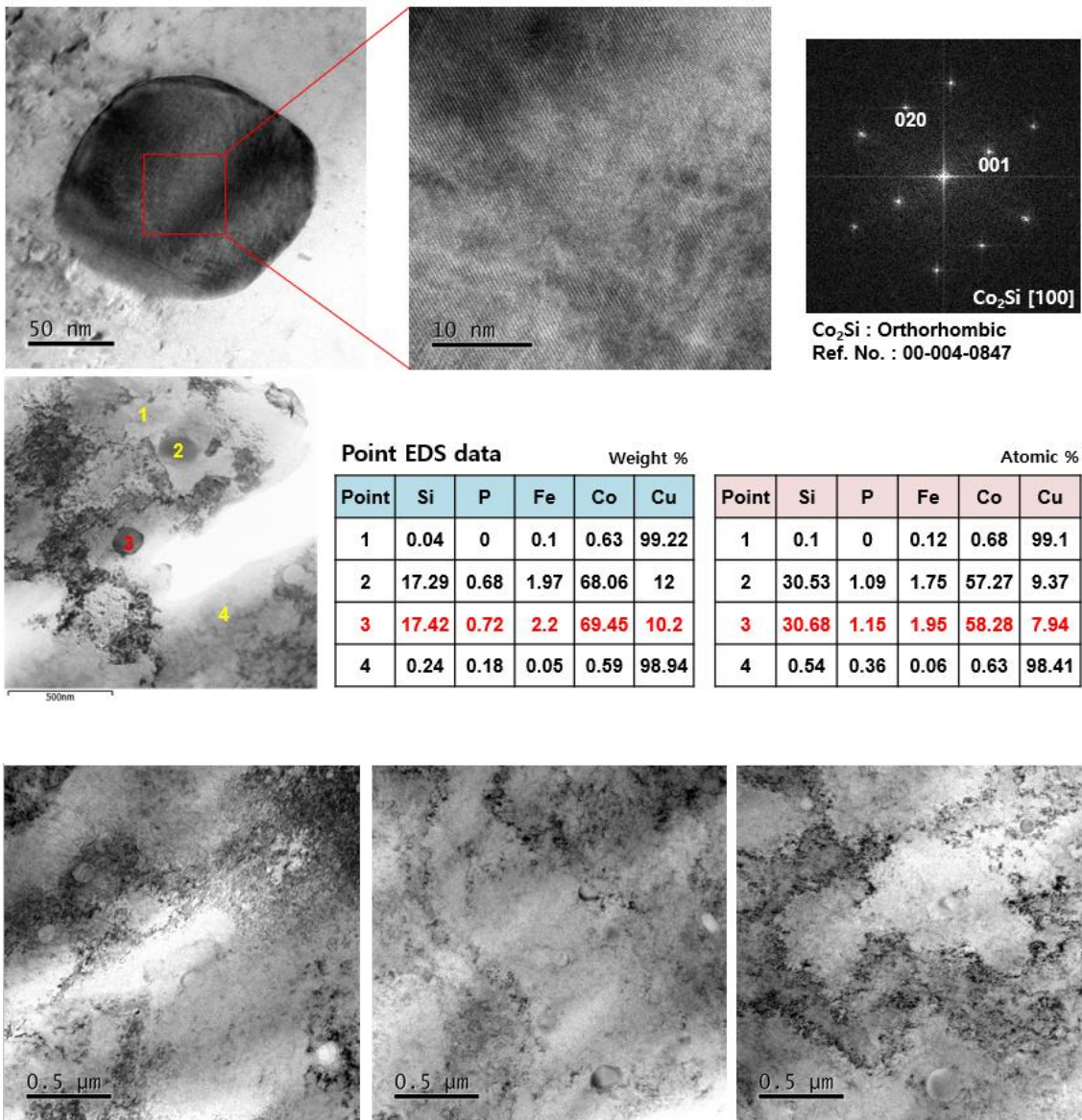


Fig. 4.41 TEM micrographs of Cu-1.6Co-0.38Si-0.05Fe alloy precipitated at double aging treatment

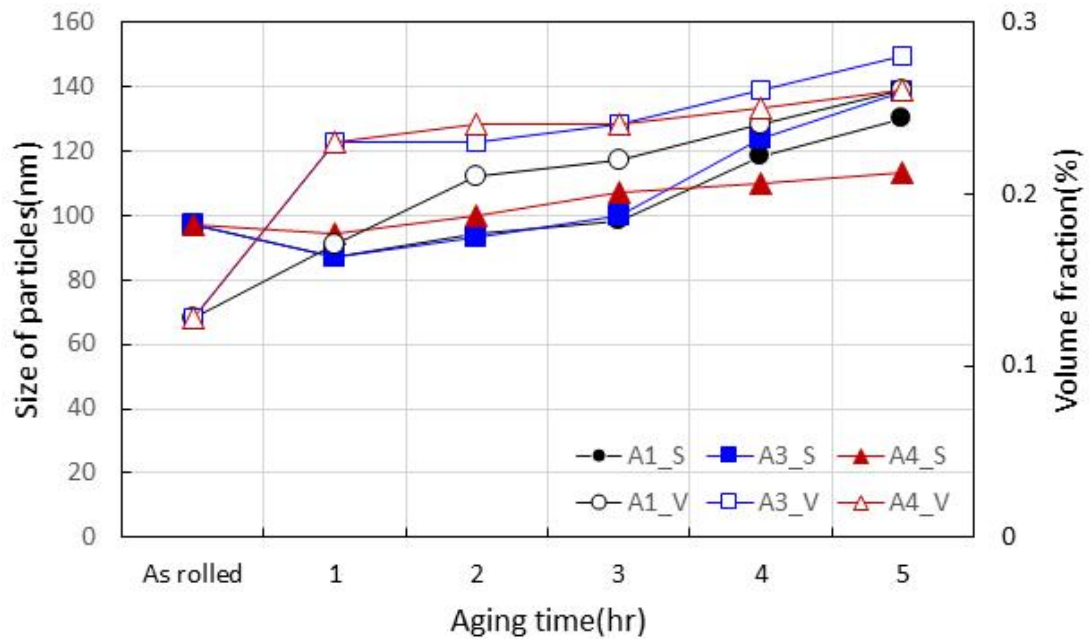


Fig. 4.42 Fraction and size of precipitates by aging treatment (A1, A3, A4)

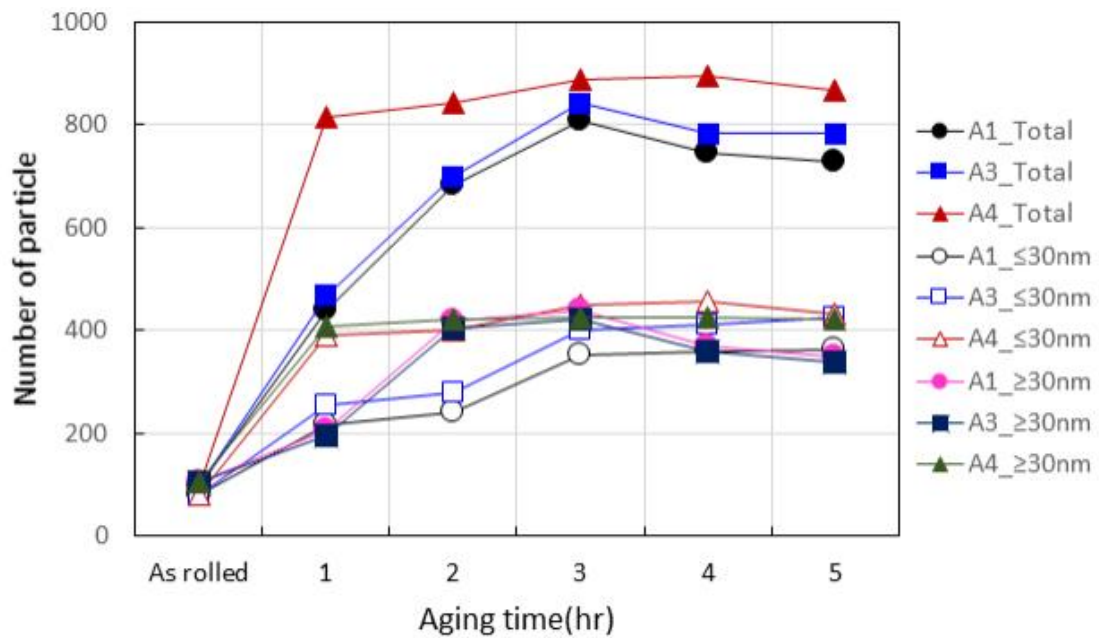


Fig. 4.43 Number of precipitates by aging treatment (A1, A3, A4)

4-7 석출 후 압하율에 따른 굽힘가공성 변화

Table 4.3과 Fig. 4.44~4.46에서는 Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금의 시효처리 후 압하율에 따른 굽힘가공성의 변화를 조사하였다. Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금을 Fig. 3.3의 실험순서에 의해 진행하여 950°C × 30초에서 용체화처리와 압하율 25%로 냉간압연한 소재를 480°C × 3hr + 410°C × 2hr 시효처리하고 다시 10~50% 압하율로 압연 후 180° 굽힘가공을 하였다. 굽힘면을 ×140배로 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 4.44와 4.45에 나타내었다.

굽힘가공성은 전자부품용 소재의 가공에서 필수적으로 요구되는 성질로, 제품의 형상으로 성형하기 위해서는 가혹한 조건의 굽힘가공성이 요구된다.

석출경화형 합금에서 굽힘가공성은 ① 석출물 분포, ② Grain Size, ③ 합금의 원소, ④ 집합조직에 따라 영향을 받는다. 이 중, ①, ②는 용체화처리의 영향이 크며 ④는 석출 후 최종 압하율의 영향이 크다.

한편, 전자부품용 소재에서는 점점 얇은 두께의 판재를 요구하고 있고 공업상의 한계로 인해 용체화처리 및 시효처리가 가능한 두께는 한정되어 있으므로 고객이 원하는 두께의 제품을 제조하기 위해서는 시효처리 후 압연 과정이 필연적이다.

일반적으로 압연시 전위밀도의 상승으로 인해 기계적 강도는 증가되고, 압연방향으로 결정립이 연신되어 조직이 이방성을 나타내기 때문에, 압연폭방향(Bad way) 굽힘가공성의 저하가 일어난다.

Fig. 4.44와 4.45에서 냉간압연을 10~20%에서는 압연 폭방향의 180° 굽힘가공성 $MBR(t)/R = 0$ 에서 Small wrinkle을 보이고, 냉간압연을 30% 이상에서는 Medium wrinkle을 보이는 수준으로 저하됨을 관찰할 수 있다. $MBR(t)/R = 0.5$ 에서는 압하율 50%까지 Crack이 관찰되지 않았다. 따라서, 석출 후 압하율 50% 이하 범위에서 공업상으로 이용 가능하다고 판단할 수 있다.

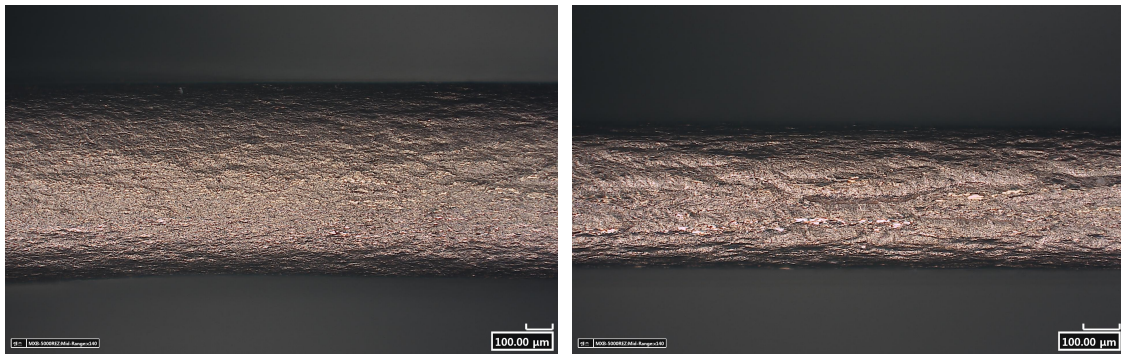
한편, Fig. 4.46에서 시효처리 후 압하율이 증가함에 따라 경도는 상승하고, 전기전도도는 감소함을 알 수 있었다.

Table 4.3 Bending workability by reduction ratio after precipitation

180°, BW R/t	석출 후 압하율				
	10%	20%	30%	40%	50%
0	B	B	C	C	C
0.5	A	A	B	B	B

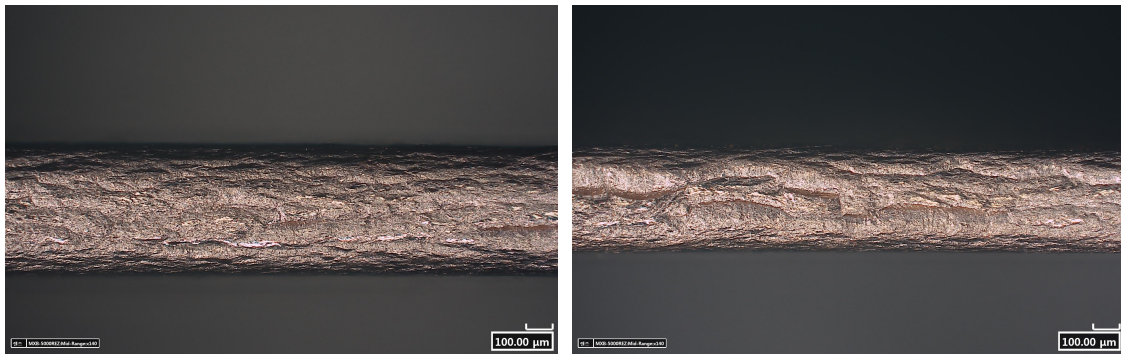
A : Good, B : Small wrinkle, C : Medium wrinkle, D : Small crack,

E : Crack



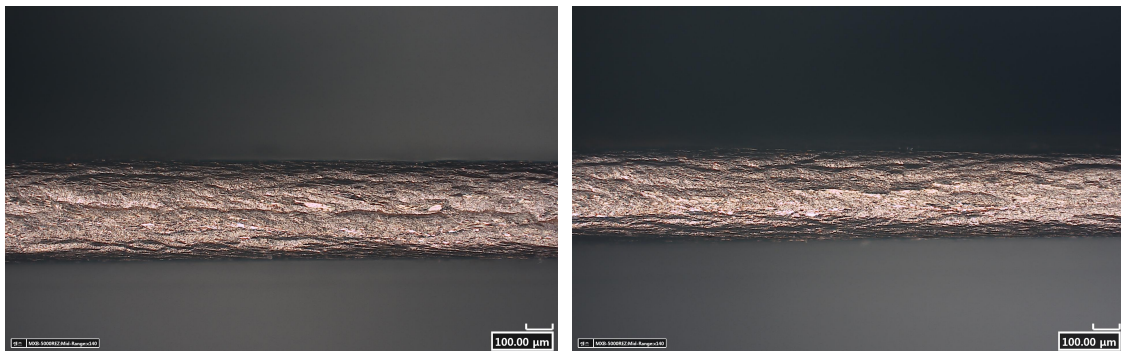
(a) Red 0%

(b) Red 10%



(c) Red 20%

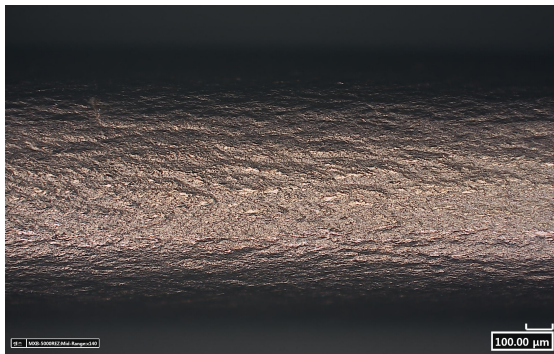
(d) Red 30%



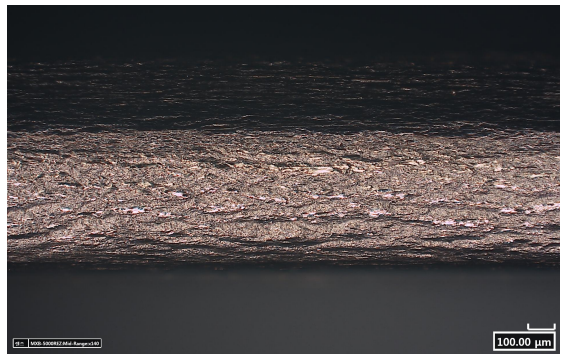
(e) Red 40%

(f) Red 50%

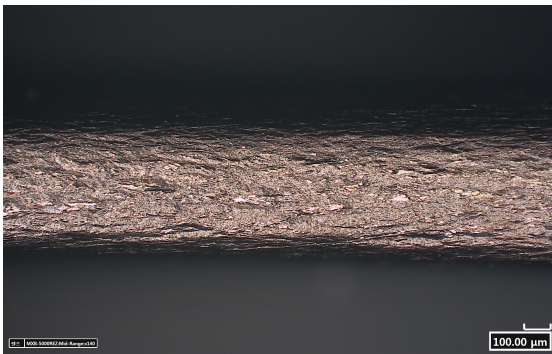
Fig. 4.44 Optical micrographs of bending test with final cold rolling ratio after precipitation (180° , $R/t = 0$)



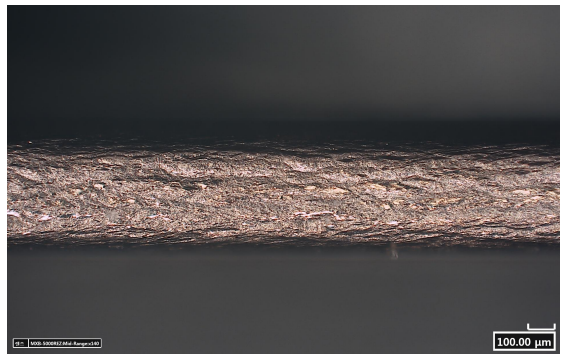
(a) Red. 0%



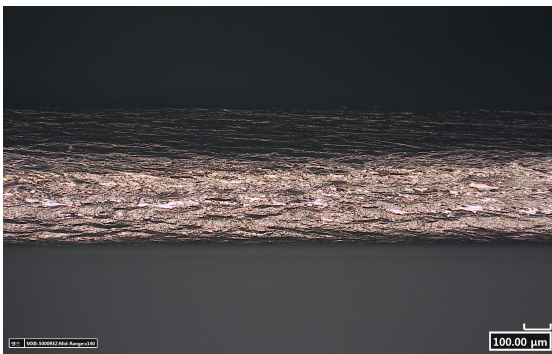
(b) Red. 10%



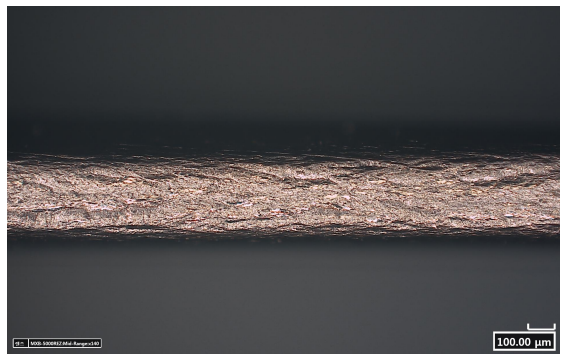
(c) Red. 20%



(d) Red. 30%



(e) Red. 40%



(f) Red. 50%

Fig. 4.45 Optical micrographs of bending test with final cold rolling ratio after precipitation (180° , $R/t = 0.5$)

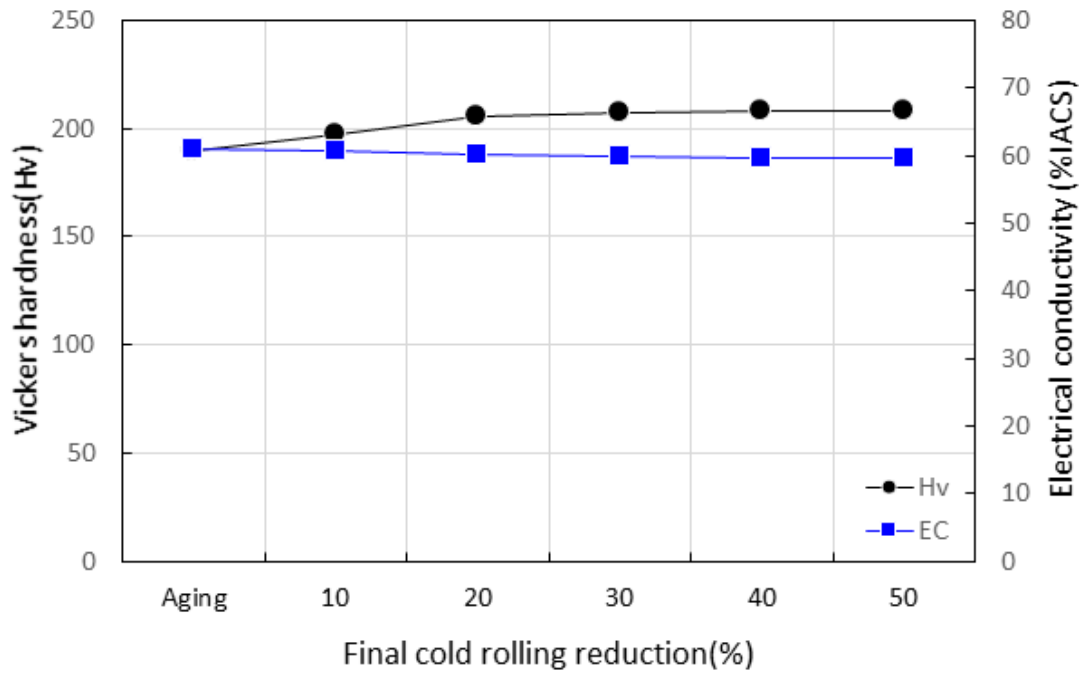


Fig. 4.46 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy with the final cold rolling after precipitation

4-8. 공정 최적화

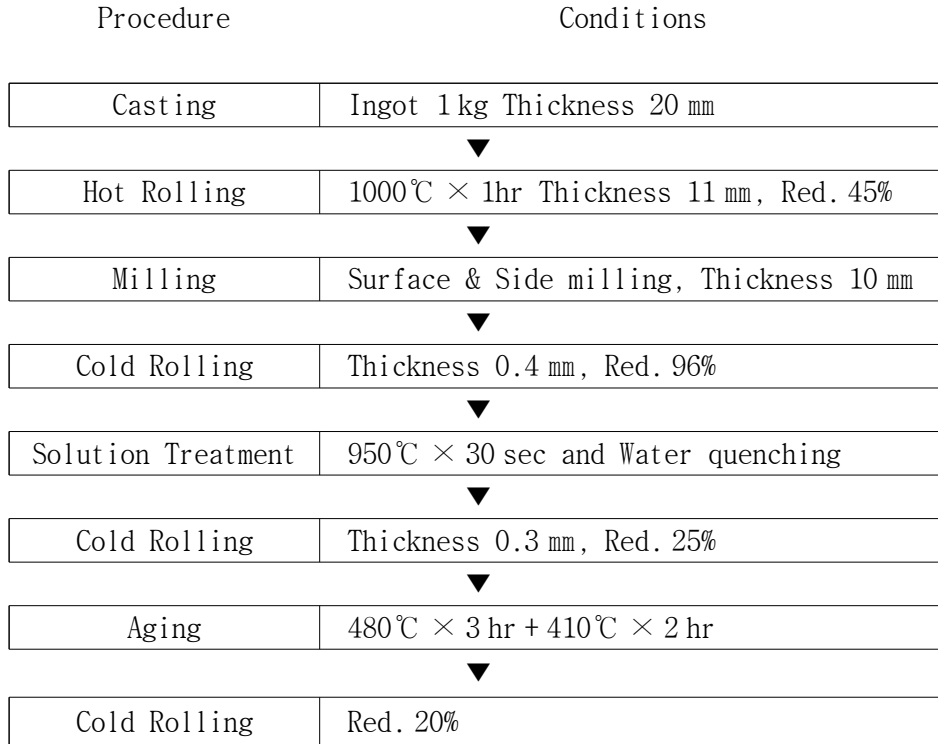


Fig. 4.47 Schematic diagram representing the optimal procedure

Fig. 4.47에 Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 조성의 경도, 전기전도도, 굽힘가공성의 밸런스가 가장 뛰어난 합금의 제조공정 전개를 나타내었다. 공업상 이용 가능한 굽힘가공성인 GW 180°, R/t = 0.5, BW 180°, R/t = 1.0 이하에서 경도와 전기전도도 밸런스가 가장 높은 공정을 선택하였다.

Table 4.4에 이 제품의 인장강도, 항복강도, 연신율, 경도, 전기전도도, Grain size, 석출물 크기를 나타내었다. Fig. 4.48에 각 공정별 경도, 전기전도도 변화, Fig. 4.49에 각 공정별 XRD peak의 변화를 나타내고, Fig. 4.50, 4.51에 제품의 미세조직을 나타내었다. Fig. 4.52에 제품의 180°, BW 방향 R/t = 0, 0.5의 굽힘가공성을 광학현미경으로 관찰한 결과를 보였다.

Table 4.4 Mechanical properties of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe

인장강도 (MPa)	항복강도 (MPa)	연신율 (%)	경도 (Hv)	전기전도도 (% IACS)	Grain Size (μm)	석출물 평균 크기 (nm)
698	687	1.7	206	60.1	9	121

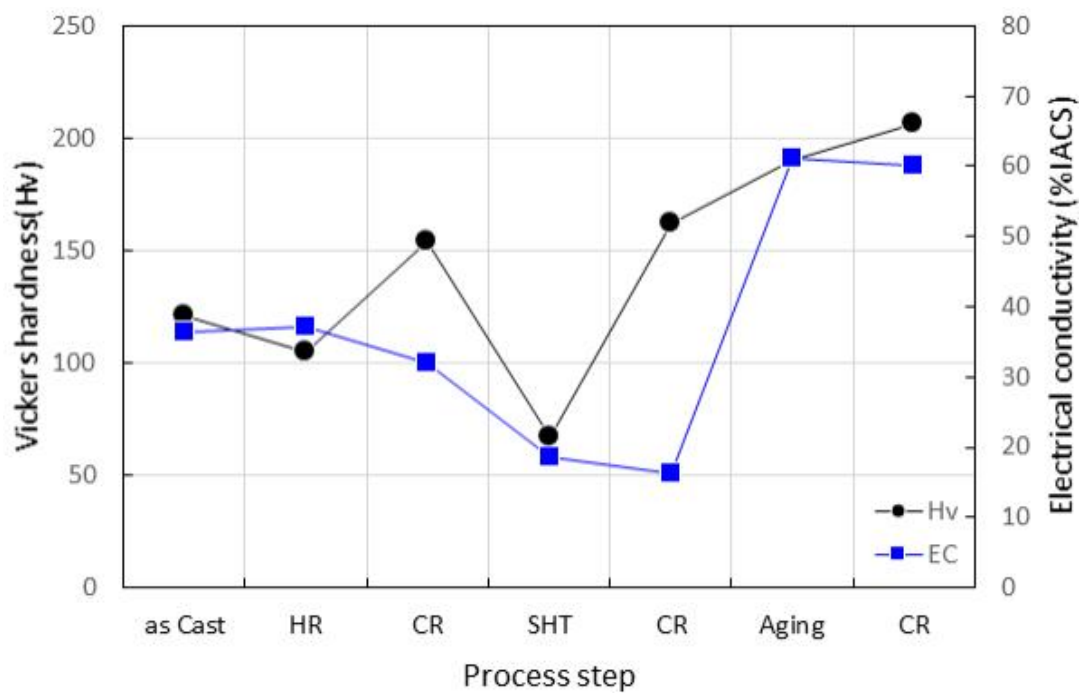


Fig. 4.48 Variation of Vickers hardness and electrical conductivity of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy of each process step

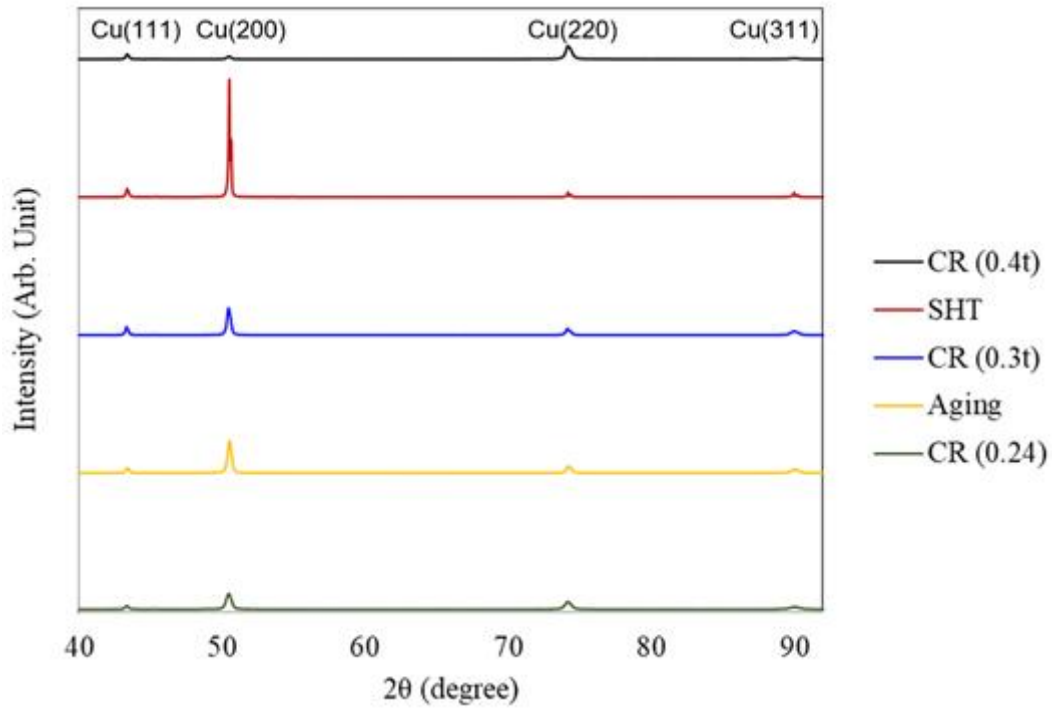


Fig. 4.49 Variation of XRD peak of each process step

각 공정의 시편을 X선 회절분석을 통해 분석한 결과, 43.3°, 50.4°, 74.1°, 89.9° 부근에서 회절 peak(Cu, JCPDS-ICDD ref. 004-0836)가 발달하는 것을 확인할 수 있다. 용체화처리에서 74.1° 부근의 Cu(220) peak가 감소하고 50.4° Cu(200) peak가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이후 중간압연에서는 Cu(200) peak가 감소하고 Cu(220) peak가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이후 공정에서는 peak가 크게 변하지 않는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과에서 Cu-Co-Si계 합금에서 방위를 결정하는 주요 공정은 용체화처리와 중간압연임을 알 수 있다.

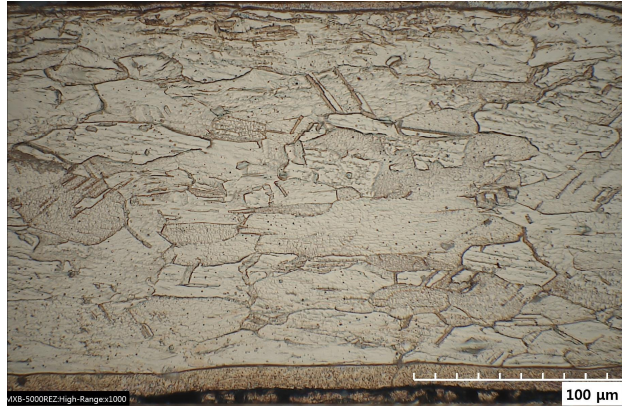


Fig. 4.50 Optical micrographs of proto type

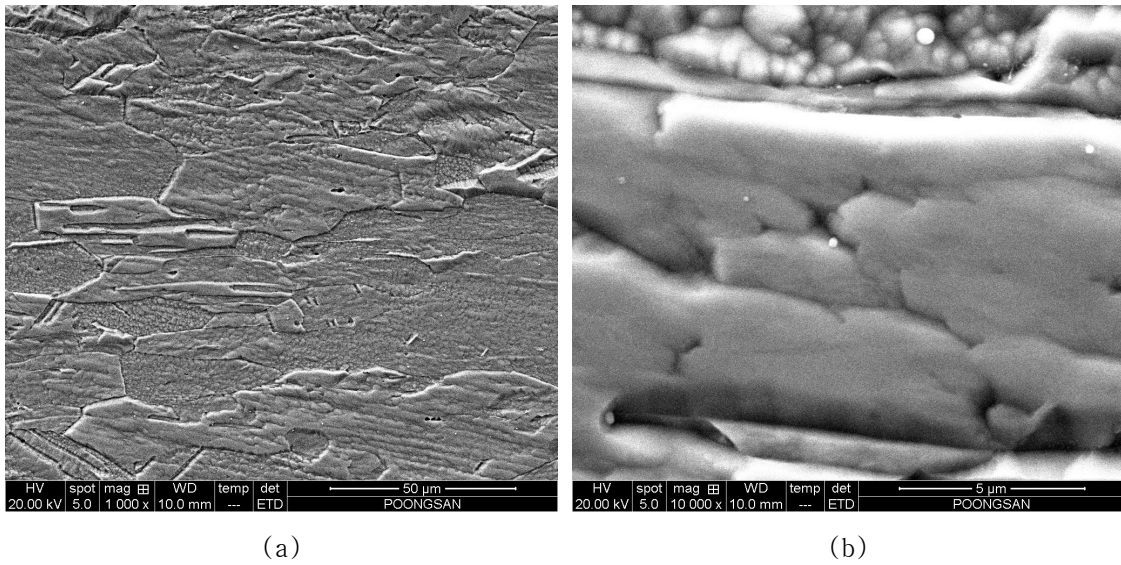
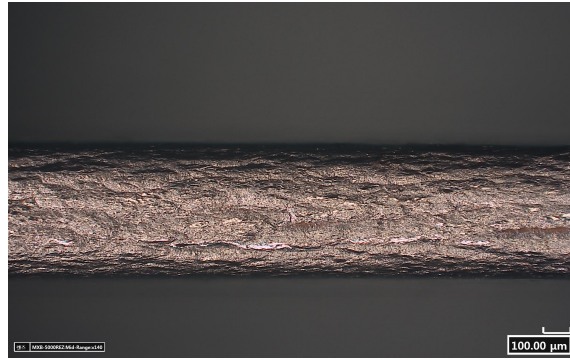
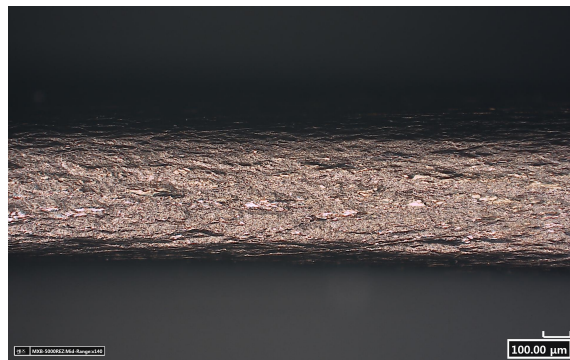


Fig. 4.51 FE-SEM images of proto type



(a) BW, 180°, R/t = 0



(b) BW, 180°, R/t = 0.5

Fig. 4.52 Optical micrographs after bending test of proto type

제 5장 결 론

본 연구는 소형 전자부품 소재에 새롭게 적용되고 있는 Cu-Co-Si 합금에서 Co와 Si 비의 변화, Co와 Si 첨가량의 변화, 그리고 Mn, Mg, Fe 원소 첨가에 따른 경도, 전기전도도 등 물리적 성질에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한 제조공정 가운데 석출경화형 합금의 특성에 영향을 크게 미치는 용체화처리의 온도와 시간의 조건, 용체화처리 후 가공 압하율 및 시효처리 조건에 따른 경도, 전기전도도 및 석출물의 크기와 분포에 미치는 영향을 연구하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

1. Cu-Co-Si계 합금에서 Co 함량을 1.6 wt.%로 고정하고 Si 양을 변경하여 Co/Si 비율이 2, 3, 4, 5 일 때, Co/Si = 4에서 합금의 강도와 전기전도도 값이 가장 높았으며, 이는 화학양론적인 Co/Si의 최적비가 4.2인 것과 동일하다.
2. 0.8~1.9 wt.% Co를 Co/Si = 4.2 질량 비율로 첨가한 Cu-Co-Si계 합금에서 Co, Si의 함량이 증가할수록 경도는 증가하였으며, 1.6 wt.% Co 이상에서는 경도의 증가폭이 감소하였다. 전기전도도는 Co, Si의 함량이 증가할수록 감소하였으나, 차이는 $\pm 2\%$ IACS 수준으로 크지 않았다. 1.0 wt.% Co 이하에서는 결정립이 100 μm 이상으로 조대하게 성장하였으며, 이는 결정립의 성장을 저해하는 Co, Si의 함량이 적기 때문에 동일 조건에서 결정립이 더 크게 성장한 것으로 사료된다.
3. Cu-1.6 Co-0.38 Si 모합금에 Mn, Mg 및 Fe 첨가시 비교재(比較材)인 Cu-1.6 Co-0.38 Si 합금에 비해 경도는 모두 증가하였으며, 전기전도도는 모두 감소하였다. 또한 Mg를 첨가할 때 경도는 가장 높아지고, Fe를 첨가할 때 전기전도도를 가장 적게 감소시키면서 강도를 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다.
4. 용체화처리 온도가 낮을수록 Cu 기지상에 남아있는 조대한 Co_2Si 정출물이 증가하여, 시효처리 과정에서 생성되는 미세한 석출물의 개수가 작아져 강도가 저하되는 경향을 보였다. 또한 950°C에서 용체화처리 40초까지는 경도가 상승하다가, 40초 이후에는 완만하게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 20초 이하에서는 기지내의 Co, Si의 고용량이 부족하여 시효처리시 미세 석출물의 형성을 저해하기 때문에 강도가 저하되고, 50초 이후부터는 결정립이 조대화되어 강도가 감소하는 것으로 추측할 수 있다.

5. Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe 합금의 용체화처리 후 압하율이 높을수록 석출 사이트가 되는 변형이 증가하여 보다 낮은 온도와 짧은 시간에 최고 경도가 나타남을 알 수 있었다.

6. 2단 시효처리(Double stage aging)을 통하여 일반적인 시효처리보다 석출물을 미세하게 분산시킴으로써 우수한 경도와 전기전도도를 얻을 수 있었다.

2단 시효처리에서 첫번째 Stage의 열처리 시간은 Double stage aging에서 전기전도도와 경도를 결정하는 중요한 요소로, 동일한 시간 내에서 두번째 Stage에서는 첫번째 Stage보다 느린 속도로 석출물의 크기가 증가하므로 전기전도도는 향상되면서 경도 향상에 기여하는 100 nm 이하의 미세한 석출물이 고르게 분포되기에 유리하지만, 첫번째 Stage에서는 석출물의 성장이 빠르게 일어나 이 과정에서 석출물이 조대화되면 경도 향상에 기여하는 석출물이 감소한다. 따라서 첫번째 Stage의 시간을 석출물을 조대화시키지 않는 범위에서 제어할 필요가 있다.

7. 시효처리 후 압하율 30%까지 Bad way 방향의 굽힘가공성의 저하 경향은 동일하였으며, R/t = 0에서는 압하율 30% 이상에서는 Medium wrinkle을 보이는 수준으로 저하되며, R/t = 0.5에서는 50%까지는 Wrinkle이 관찰되지 않아 공업상 사용이 가능하다.

8. 본 연구 대상 합금인 Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe의 기계적·전기적 특성은 용체화처리 후 25%의 압하율로 압연하고 470°C에서 3시간 시효처리하면, 최고 경도는 약 204 Hv, 전기전도도는 약 54% IACS이었다. 용체화처리 후 25%의 압하율로 압연하고 2단 시효처리를 하였을 때의 최고 경도는 약 199 Hv, 전기전도도는 약 61% IACS로 2단 시효처리를 하는 경우가 일반적인 시효처리보다 기계적·전기적 특성이 높았다. 또한 이 소재를 최종적으로 20% 압하율로 압연하였을 때 최고 경도 206 Hv, 전기전도도는 약 60% IACS 급의 소재를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

1. KSURE, 산업동향 보고서 : 자동차 부품산업 국내외 동향 및 경쟁력 분석 (2018) 17-29
2. 日本伸銅協會, 伸銅品技術戰略Roadmap2019 (2019) 16
3. Guanglei Cui. Matter, 2 (2020) 805
4. Anna Tomaszewska, eTransportation 1 (2019) 100011
5. William D. Callister, Jr. Material science and engineering (2010) 218-223, 462-469
6. E.O.Hall, Proc. Phys. Soc., vol.643 (1951) 747
7. N.J.Petch, J.Iron Steel Inst. col.173 (1953) 25
8. Susuki, The Relation between the structure and mechanical properties of metal. Vol. II, National Physical Laboratory, Symposium No.15 (1963) 524
9. 이동녕, 재료강도학, 문운당 (2014) 329-341
10. A.L Norbury, Trans. Faraday Sac., vol.19 (1924) 506
11. R.M Brick, D.L.Martin and R.P.Angier, Trans, ASM, vol.31 (1943) 675
12. J.H.Frye and W.Hume-Rothery, Proc. Ray. Soc. vol.181 (1942) 1
13. N.G.Ainslie, R.W Guard and W.R.Hibbard, Trans. Metal Soc., AIME, vol.215, (1959) 42
14. 김동훈, 김원태, 금속상변태, 반도출판사 (1997) 338-341
15. J.W.Martin, Precipitation Hardening, Pergamon press, Oxford (1968)
16. 권혁천 외, 동과 동합금의 이해, 한국철강신문 (2008) 456-464
17. M.Awata, G.Siratori, S.Goto, R.Futatsuka, 金屬 41 No. 18 (1971) 83
18. M.Awata, R.Futatsuka, 伸銅技術研究會誌 Vol.12 (1973) 67
19. M. Miyafuji, M.Tsuno, 伸銅技術研究會誌 Vol.18 (1979) 129
20. P.D Renschen and B.G.Lewis : Continuous Casting of Non-Ferrous Metals and Alloys, The Materials, Metals & Materials Society (1989) 107
21. R.Futatsuka, 리드프레임용銅合金材料の研究 (2001) 12-19
22. J.M Denney : Acta. Met. 4 (1956) 586

23. J.B. Newkirk : Trans. AIME 209 (1957) 1214
24. A.Boltax : Trans. AIME 218 (1960) 812
25. W.Scharfenberger, G.Wagner und H. Borchers : Z. Metallkde, Bd 60 H. 2
(1969) 100
26. T.Matsuura, M.Kitamura, K.Watanabe : 日本金屬學會誌 41 (1977) 1285
27. T.Takahashi, A.Kamino, T.Musakami, T.Tuzuku, 伸銅技術研究會誌 Vol.19
(1980) 125
28. K.Nagata, S.Nishigawa : 日本金屬學會誌 44 (1980) 53
29. T.Takahashi, A.Kamino, T.Musakami, M.Nakata, 伸銅技術研究會誌 Vol.16
(1977) 73
30. T.Takahashi, A.Kamino, T.Musakami, H.Tezuka, M.Nakata, 伸銅技術研究會誌
Vol.17 (1978) 82
31. T.Takahashi, A.Kamino, T.Musakami, T.Tuzuku, 伸銅技術研究會誌 Vol.20
(1981) 128
32. M. Miyafuji, M.Tsuno, 伸銅技術研究會誌 Vol.27 (1988) 93
33. T.Osako, K.Yokosawa, H.Susuki, 伸銅技術研究會誌 Vol.28 (1989) 133
34. M. Miyafuji, H.Hosokawa, M.Tsuno, 伸銅技術研究會誌 Vol.29 (1990) 224
35. H.Fujiwara, T.Sato, K.Nakano, 伸銅技術研究會誌 Vol.30 (1991) 106
36. M.Miyafuji, I.Hosokawa, 伸銅技術研究會誌 Vol.36 (1997) 81
37. K.Kobayashi, R.Ozaki, T.Eto, 伸銅技術研究會誌 Vol.36 (1997) 175
38. R.Monzen and M.Kato, Mat. Sci. & Eng., A146 (1991) 181
39. H.Arai, T.Ogura, I.Hosokawa, 伸銅技術研究會誌 Vol.37 (1998) 302
40. A.Mori, T.Susuki, 銅と銅合金 Vol.41 (2002) 204
41. M.Miyafuji, I.Hosokawa, S.Mori, T.Ogura, 伸銅技術研究會誌 Vol.34 (1995)
113
42. Chris Durlach, Ashok Bhargava, 30th Annual Connector and Interconnection
Symposium (1997) 109
43. H.J.Fisher, D.A.Hay and W.L.Finlay, JOURNAL OF THE INSTITUTE OF METALS 98
(1970) 368
44. M.G.Corson, Proceeding of Institute of Metals Division, AIME (1927) 435

45. Olin Corporation, Olin Alloy C7025 Engineering Guide (1992)
46. M. Miyafuji, T.Matsui, H.Harada, 伸銅技術研究會誌 Vol.23 (1984)198
47. H.Sou, M.Tsuji, S.Kawauchi, 伸銅技術研究會誌 Vol.26 (1987) 51
48. M.Tsuji, H.Sou, T.Toue, 伸銅技術研究會誌 Vol.28 (1989) 152
49. M.Miyafuji, S.Mori, 伸銅技術研究會誌 Vol.35 (1996) 240
50. T.Ogura, 伸銅技術研究會誌 Vol.38(1999) 274
51. T.Sato, H.Kano, N.Tanaka, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol.44 (2005) 15
52. C.Watanabe, H.Aotsuka, R.Monzen, K.Tazaki, 銅と銅合金 Vol.44 (2005) 50
53. G.Itoh, S.Suzuki, Y.Yamamoto, N.Itoh, 銅と銅合金 Vol.44 (2005) 83
54. C.Watanabe, M.Miyagoshi, H.Nishijima, R.Monzen, 銅と銅合金 Vol.45 (2006)
16
55. G.Itoh, S.Susuki, T.P.Tong, Y.Yamamoto, N.Itoh, 銅と銅合金 Vol.45 (2006)
71
56. K.Hirose, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol.45 (2006) 120
57. K.Hirose, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol.46 (2007) 21
58. Y.Kamino, T.Sato, K.Hirose, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol.46 (2007) 26
59. W.Gao, H.Suda, H.Narieda, A.Sugawara, 銅と銅合金 Vol.46 (2007) 131
60. Y.Kamino, T.Sato, K.Hirose, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol.47 (2008) 43
61. S.Miura, J.Kumagai, K.Asakura, 銅と銅合金 Vol.47 (2008) 61
62. S.Katsura, Y.Miwa, A.Fugono, 銅と銅合金 Vol.47 (2008) 153
63. H.Kaneko, K.Hirose, T.Eguchi, N.Tanaka, 銅と銅合金 Vol.48 (2009) 61
64. K.Shimodaira, C.Watanabe, R.Monzen, H.Sato, Y.Watanabe, 銅と銅合金 Vol.48
(2009) 135
65. A.Takaku, A.Araki, Y.Ishizuka, E.Kobayashi, T.Sato, K.Hirose, T.Eguchi,
銅と銅合金 Vol.50 (2011) 38
66. Y.Ishizuka, A.Takaku, E.Kobayashi, T.Sato, K.Hirose, T.Eguchi, 銅と銅合金
Vol.50 (2011) 44
67. H.Inoue, J.Iwata, 銅と銅合金 Vol.50 (2011) 204
68. A.Araki, Y.Ishizuka, E.Kobayashi, T.Sato, K.Hirose, T.Eguchi, 銅と銅合金
Vol.51 (2012) 143

69. H.Kaneko, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol.51 (2012) 20
70. M. G. Corson, Rev. Metallurgia 27 (1930) 265
71. G. Sachs. : Practical Metallurgy (1937), 222
72. C. Zener, quoted by C. S. Smith, Trans. AIME 175 (1948) 15-51
73. A. Nadai, Theory of Flow and Fracture, McGraw-Hill, New York (1956) 349
74. H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702
75. S. Gallo, Met. Italiana 50 (1958) 15
76. H. Takeuchi, T. Toda : J. Japan Inst. Metal, 26 (1962) 570-575
77. V. F, Grabin, U. B. Malevsky, Metalloved. I Term. Obrabotka Metallov 3 (1965) 28
78. T.Toda, H.Takeuchi, J. Jpn. Inst. Metals 11 (1970) 24
79. T.Ozawa, J. Thermal Anal. 2 (1970) 301
80. M.D.Teplitsky, A.K.Nikolaiev, N.I.Revina and V.M.Rosenberg, Fizika Met. Metal loved. 40 (1975) 1240
81. N.I.Revina, A.K.Nikolaiev and V.M.Rosenberg, Metalli 17 (1975) 215
82. Idem, ibid. 9 (1976) 369
83. A.Korbel, W.Bochniak, A.Pawelek, F.Dobrzanski and H.Dybiec, Rudy I Metale Niezelarne 25 (1980) 431
84. L.S.Toth and I.Kovacs, J. Mater. Sei. 17 (1982) 43
85. T.Skakibara, S.Chiba, R.Futatsuka, 伸銅技術研究會誌 Vol.24 (1985) 69
86. B.ALBERT, Z.Metallkde 76 (1985) 475, 528
87. J.Miyake, 伸銅技術研究會誌 Vol. 36 (1997) 1
88. J.Lendvai, T.Ungar and I.Kovacs : Journal of materials science 23 (1998) 4059-4065
89. T.Ogura, 伸銅技術研究會誌 Vol. 38 (1999) 274
90. Yoshiki Yamamoto, Gen Sasaki : Hitachi Cable Review No. 19 (2000) 65
91. V.C. Srivastava, A. Schneider, V. Uhlenwinkel, S.N. Ojha, K. Bauckhage, J. Mater. Process Tech. 147 (2004) 174-180
92. S.Suzuki, N.Shibutani, N.Mimura, Y,Waseda, Journal of alloy and compound 417 (2006) 116-120

93. R.Matsuo, K.Hirose, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol. 49 (2010) 153
94. S.Danjo, T.Isomatsu, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol. 56 (2017) 35
95. S.Danjo, T.Isomatsu, Furukawa Electric Review No.48 (2017) 48
96. S.Danjo, T.Isomatsu, R.Matsuo, M.Higuchi : Furukawa Denko Jiho, 136
(2017) 46
97. S.Akiya, S.Danjo, T.Isomatsu, R.Matsuo, T.Eguchi, 銅と銅合金 Vol. 57
(2018)112
98. S.Akiya, S.Danjo, Furukawa Electric Review, No.50 (2019) 44
99. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2013-0089656 (2013)
100. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2015-0015368 (2015)
101. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2015-0015367 (2015)
102. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2013-0109209 (2015)
103. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2012-0127547 (2012)
104. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2012-0053085 (2012)
105. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2011-0071020 (2011)
106. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2013-0122667 (2013)
107. JX Nikko Nisseki Metal, 대한민국특허 No 10-2015-0126064 (2015)
108. 김영균, Cu-Ni-Cr-Si 4원계 동합금의 시효거동에 관한 연구 (2006)
109. <https://www.nmm.jx-group.co.jp/products/alloy/copper/03cunisi/>
110. R.D. Doherty and J. W. Martin : J. Inst. Metals, 91 (1963) 332
111. Orowan, E. : Dislocations and Mechanical Properties. Dislocation in
Metals, (ed. by M. Cohen) (AIME : New York) (1954) 359-377

Abstract

A Study on the Elements and Manufacturing Process affecting the Physical Properties of Cu-Co-Si Alloy

by Kwak, Wonshin

School of Materials Science and Engineering
Graduate School, Ulsan University
Ulsan, Korea

This study investigates the effect of the change of the amount of Co and Si addition, the ratio of Co and Si, and the addition of Mn, Mg, and Fe elements on the hardness, electrical conductivity, and the size and distribution of precipitates in Cu-Co-Si alloys. In addition, the effect of temperature and time conditions of solution treatment, which significantly affects the properties of precipitation hardening alloys in the manufacturing process, the cold rolled reduction rate of processing after solution treatment, and the conditions of precipitation treatment on hardness, electrical conductivity, and the size and distribution of precipitates were studied and conducted, and the results are as follows.

1. When the Co content was fixed at 1.6 wt.% and the amount of Si was changed, when the Co/Si ratio was 2, 3, 4, 5, the strength and electrical conductivity values of the alloy were the highest at Co/Si = 4. This is equivalent to the optimal stoichiometric Co/Si ratio of 4.2.
2. In the Cu-Co-Si based alloy in which 0.8~1.9 wt.% Co was added at a Co/Si = 4.2 mass ratio, the hardness increased as the content of Co and Si increased, and the increase amount in hardness was increased above 1.6 wt.% Co decreased.

The electrical conductivity decreased as the content of Co and Si increased, but the difference was not as big as $\pm 2\%$ IACS. At less than 1.0 wt.% Co, the grains grew coarse to more than 100 μm , which is thought to have grown larger under the same conditions because the contents of Co and Si that inhibit grain growth were small.

3. When Mn, Mg and Fe were added to the Cu-1.6 Co-0.38 Si alloy, the hardness was all increased and the electrical conductivity decreased compared to the comparative Cu-1.6 Co-0.38 Si alloy. In addition, it was found that when Mg was added, the hardness was highest, and when Fe was added, it was possible to improve the strength while reducing the electrical conductivity by the least.

4. The lower the solution treatment temperature, the more coarse Co_2Si crystals remaining on the Cu matrix increased, and the number of fine precipitates generated during the precipitation process decreased, and the strength tended to decrease. In addition, it could be seen that the hardness increased at 950°C to 40 seconds of solution treatment, and gradually decreased after 40 seconds. In 10 and 20 seconds, it can be estimated that the strength decreases because the solid solution amount of Co and Si in the matrix is insufficient, which inhibits the formation of fine precipitates during precipitation, and after 50 seconds, the crystal grains become coarse and the strength decreases.

5. After solution treatment of Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe alloy, the higher the cold rolled reduction ratio, the greater the deformation that becomes the precipitation site, indicating that the highest hardness was obtained at a lower temperature and in a short time.

6. Excellent hardness and electrical conductivity were obtained by dispersing the precipitate finer than the general aging treatment through the double stage aging treatment. In two stage aging, the heat treatment time of the first stage is an important factor in determining the electrical conductivity

and hardness in double stage aging, and the size of the precipitate increases at a slower rate in the second stage than the first stage within the same period of time. It is necessary to control the time of the first stage within a range that does not coarsen the precipitate.

7. The tendency of the bending workability in the bad way direction was the same until the reduction ratio of 30% after precipitation. However, at $R/t = 0$, when the reduction ratio is more than 30%, it decreases to the level showing medium wrinkle, and when $R/t = 0.5$, up to 50% is not observed, it can be used industrially.

8. The mechanical and electrical properties of the alloy of this study, Cu-1.6 Co-0.38 Si-0.05 Fe, are rolled with a cold rolled reduction ratio of 25% after solution treatment and precipitated at 470°C for 3 hour. The maximum hardness is about 204 Hv, the electrical conductivity was about 54% IACS. After solution treatment, rolling at a reduction ratio of 25% and two stage aging treatment, the maximum hardness is about 199 Hv, and the electrical conductivity is about 61% IACS. In addition, it was high when this material was finally rolled at a 20% reduction ratio, a material having the highest hardness 206 Hv and electrical conductivity of about 60% IACS was obtained.

In summarizing the above results, the effect of adding Mn, Mg, and Fe to the Cu-Co-Si based copper alloy in small amounts on the hardness, electrical conductivity, and precipitates, when Fe is added, the hardness required for heat dissipation parts of electronic parts while reducing the amount of Co and an alloy excellent in the balance of electrical conductivity was obtained. And it is believed that it can be used for electronic parts by improving the electrical conductivity by using a two stage aging treatment.

감사의 글