



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

Cu-Ni-Si계 동합금의 석출경화처리
조건에 따른 물성변화에 관한 연구

A Study on the Influence of Precipitation Hardening
Treatment on the Characteristics of Cu-Ni-Si Alloy

울산대학교 일반대학원
첨단소재공학과
정원석

Cu-Ni-Si계 동합금의 석출경화처리
조건에 따른 물성변화에 관한 연구

지도교수 권 용 재

이 논문을 공학석사 학위 논문으로 제출함

2018 년 1 월

울 산 대 학 교 일 반 대 학 원
첨 단 소 재 공 학 과
정 원 석

정원석의 공학석사 학위 논문을 인준함

심사위원

이 정 구



심사위원

권 용 재



심사위원

신 상 용



울 산 대 학 교 일 반 대 학 원

2018년 1월

국 문 요 약

동합금은 우수한 전기전도도 특성으로 인해 전기·전자 및 IT용 부품에 많이 사용되어 왔다. 최근 반도체, 전기전자용 커넥터 부품은 고집적화, 소형화, 경량화의 추세에 따라 고강도 특성을 요구하고 있다. 특히 자동차용 커넥터 소재는 자동차의 고 지능화에 따른 전장부품의 증대와 더불어 전기전도도 향상이 요구되고 있다. Corson계 동합금(Cu-Ni-Si)은 일반적인 동합금에 비해 고강도를 나타내며, 전기전도도가 높으며 내연화성이 우수함으로 인해 반도체 커넥터 등 IT, 전기전자 부품용 소재로 적용되고 있다.

본 연구에서는 Cu-Ni-Si계 합금의 석출경화처리 온도 및 시간에 따른 강도, 전기전도도의 변화뿐만 아니라 굽힘가공성을 평가하여 Connector 소재로써 요구되는 특성에 부합하는 조건을 조사하였다

용체화처리후 47%가공도로 냉간압연된 Cu-1.5Ni-0.3Si의 조성의 시험편으로 460~500℃ 온도에서 30~180분 동안 시효처리후 경도 및 전기전도도의 변화를 확인하였다. 490℃, 90분 조건에서 경도 HV190 및 전기전도도 54%IACS로 경도와 전기전도도가 동시에 가장 높은 결과를 나타냈다. 또한 굽힘가공성 시험에서도 양호한 결과를 나타내었다.

시효처리동안 Ni₂Si 석출물을 관찰 할 수 있었다. 석출물은 Cu 기지와 결정립계에 구분 없이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 시효시간의 증가에 따라 석출물의 분포가 증가하였고 그 결과로 경도와 전기전도도가 동시에 증가하였다.

시효시간이 더욱 증가하면서 석출물의 분포와 크기는 증가하고 구형에 가까운 형태의 석출물이 관찰되었다. 이는 부정합 석출물의 증가이며 강도가 감소하는 원인이 된다.

목 차

국문요약

목차

1. 서론 -----	1
2. 이론적 배경 -----	3
2.1 커넥터(Connector) -----	3
2.2 커넥터 소재의 요구특성 -----	5
2.3 Cu-Ni-Si계 합금 -----	10
2.4 동합금의 강화기구 -----	13
2.4.1 시효석출에 의한 경화 -----	13
2.4.2 결정립 미세화에 의한 강화 -----	15
2.4.3 가공경화 -----	15
3. 실험 방법 -----	16
3.1 시험편 준비 -----	16
3.1.1 화학조성 -----	16
3.1.2 시험편 제조방법 -----	17
3.2 용체화 처리 -----	18
3.3 석출경화처리 -----	19
3.4 기계적 성질 -----	20
3.4.1 경도시험 -----	20
3.4.2 전기전도도 측정 -----	20
3.4.3 미세조직관찰 -----	21
3.4.4 XRD분석 -----	21
3.4.5 굽힘가공성 측정 -----	22
4. 결과 및 고찰 -----	24
4.1 용체화처리 조건에 따른 물성변화 -----	24
4.2 석출경화처리 조건에 따른 물성변화 -----	27
4.3 굽힘가공성 -----	35

5. 결론	37
참고 문헌	38
감사의 글	40
Abstract	41

1. 서론

동합금은 우수한 전기전도도 특성으로 인해 전기·전자 및 IT용 부품에 많이 사용되어 왔다. 대표적인 동합금은 황동(Brass), 인청동(Phosphorous Bronze)이 있다. 이들 합금은 순동에 비해 강도 또는 탄성이 우수하여 Terminal 커넥터나 전기접점형 부품에 적용되어 전기 및 정보의 전달을 원활히 하는 재료로 역할을 하고 있다.

[1-2]

그러나 최근에는 각종 전기·전자부품의 소형화로 인해 소재두께 감소 및 강도 증가가 요구되고 있으며 그에 따라 전기전도도 향상과 또한 열 영향이 많은 장소에 위치하는 커넥터 부품의 경우 내열성을 필요로 하고 있다. 그러나 기존의 커넥터 소재로 사용되는 동합금은 황동의 경우 전기전도도는 30%IACS (International Annealed Copper Standard)이하이며, 인청동의 경우 10%IACS 내외의 낮은 전기전도도를 나타내며 내열성이 부족하여 열화에 의한 강도손실로 인해 접점부의 정보전달 및 통전단락과 같은 접점불량을 야기하므로 소형화 추세와 기능성을 만족하기 위해서는 고강도, 전기전도도, 내열성을 동시에 만족시켜야하며 이러한 특성에 부합되는 동합금을 고기능성 동합금(High Performance Copper Alloy)이라고 하며, 그 합금은 대부분 Corson계 동합금이 주류를 이루고 있다.[3-5]

구 분	황동류 (Brass)	인청동류 (Phosphorus Bronze)	특수합금류 (High Performance Alloy)
강 도(kg/mm ²) / 연신율	40-63 / 6-10%	48-74 / 10-30%	60-67 / 8-12%
전기전도도	~ 30 %IACS	~ 13 %IACS	48-52 %IACS
내연화 온도	250-320 °C	300-380 °C	480-530 °C
내용력어완특성	25	45	80
사용 환경	대형 단자부, 저온영역 (80°C이하)	대형, 중형 단자부품, 중저온영역(80°C~120°C)	소형 단자부품 고온 영역(120°C이상)
적용 부품	일반 단자류 자동차 실내용 라디에이터, 전자부품	일반 릴레이류 자동차 실내용 스위치, 정보통신기기	자동차 엔진룸 내부용 소재 정보 통신기기

▶ USCAR CLASS (미국 자동차 산업규정)

CLASS	Temperature Range	Temperature(Ambient+Rise)
1	-40°C ~ +85°C	+105°C
2	-40°C ~ +100°C	+120°C
3	-40°C ~ +125°C	+145°C
4	-40°C ~ +155°C	+170°C

- USCAR 기준에 입각하여 발열이 심한 엔진룸에 HPA (Corson계 합금)를 적용함

Fig. 1.1 Copper alloys for Connector

Corson계 동합금은 석출경화처리후의 강도와 전기전도도가 동시에 증가되는 석출경화형 동합금이다. 최근에는 이러한 강도와 전기전도도 뿐 만아니라 동시에 커넥터 소재가 요구하는 굽힘가공성(Bendability), 내열성(Softening Resistance), 납땀성(Solderability) 등 복합적인 특성을 동시에 요구하고 있다.

Corson계 동합금(Cu-Ni-Si)은 석출경화처리에 의한 Ni_2Si 석출물 형성으로 황동(Brass), 순동(Tough Pitch Copper)에 비해 고강도를 나타내며, 다른 동합금에 비해 전기전도도가 높으며 내연화성이 우수함으로 인해 오래전부터 반도체 리드프레임이나 커넥터 등 IT, 전기전자 부품용 소재로 적용되고 있다.[6-8] 또한 Corson 계열의 합금은 기능성 동합금의 주류로 주조 및 열처리가 다양하며 가공열처리 방법에 따른 특성을 변화시킬 수 있는 합금이다.[9] 최근 반도체, 전기전자용 커넥터 부품은 고집적화, 소형화, 경량화의 추세로 부품의 Size 감소와, 이에 적용되는 동합금 소재의 두께도 박판화를 요구하고 있으며 따라서 고강도 특성을 요구하고 있다. 자동차용 커넥터 소재는 자동차의 고 지능화에 따른 전장부품의 증대와 더불어 전기전도도 향상이 요구되고 있다.

본 연구에서는 Cu-Ni-Si계 합금의 석출경화처리 온도 및 시간에 따른 강도, 전기전도도의 변화 뿐만 아니라 굽힘가공성을 평가하여 Connector 소재로써 요구되는 특성에 부합하도록 적절한 조건을 위한 기초 연구를 진행하였다

커넥터의 기본적인 구조는 Fig 2.2에 나타내었다

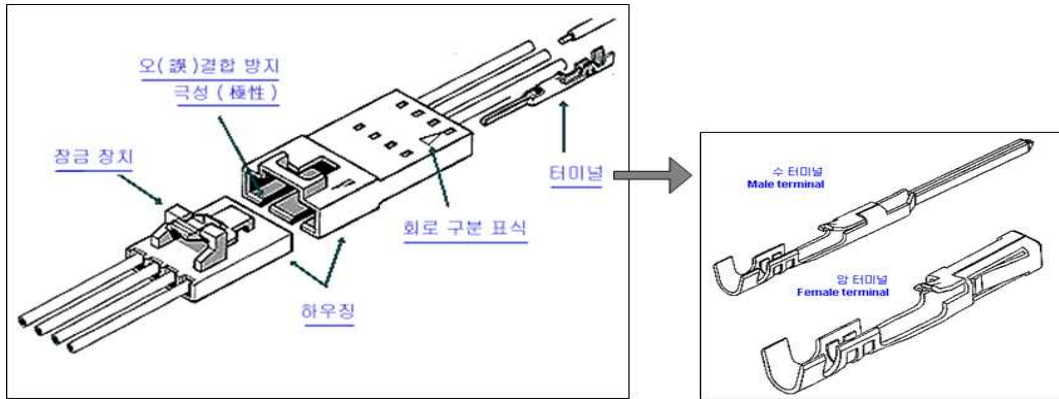


Fig 2.2 Structure of connector

커넥터는 희망하는 2개소 사이에 전류를 통하게 하고, 그 착탈 조작을 간단하게 할 수 있도록 한 전자부품으로 회로의 연결기능을 하는 Contact부, 외곽 구조물인 Housing부, Pin Header부로 구성되며, Housing부에는 Terminal Type의 커넥터가 대부분 이용된다.

각 부분의 역할에서 A, D는 Housing부로 전기적 접촉을 유지하며 외부 오염을 방지하는 역할을 하며 쌍으로 구성되며, B는 Conductor부로 전류를 운반하고, C부와 물리적으로 결합되어있다. 또한 C부는 Terminal부로 접점(Contacts)으로 분리기도 하며 Conductor부를 지지하고 Housing부내에서 상대 Terminal과 결합하여 전류를 흐르게 하는 구조로 구성되어 있다.

이러한 역할을 하는 소재는 대부분 동합금이 적용되며 동합금은 전기 및 열의 방출이 매우 우수하고 합금화에 따른 강도, 성형성, 내식성을 다양화 할 수 있으므로 커넥터 소재에 유용하게 적용되어 왔다. Conductor부는 주로 전기전도도가 높은 순동류의 OFC(Oxygen Free Copper)나 Tough Pitch Copper가 적용되며, Terminal부는 강도가 요구되므로 전기전도도는 비록 낮지만 황동, 인청동과 같은 동합금이 적용된다.

2.2 커넥터 소재의 요구특성

Connector 소재에서는 전기전도도(Electrical Conductivity) 열전도도(Heat conductivity) 열팽창계수(Expansion coefficient)등의 물리적인 특성과 부식저항(Corrosion resistance) 접촉저항(Contact resistance)등의 표면특성, 스탬핑성(stamping) 밴딩성(bending) 엠보싱(embossing)등 가공특성, 접촉강도(contact force) 스프링성(spring ability)등의 응력, 하중, 환경특성 인장강도(yield strength) 경도 (hardness) 피로강도(fatigue strength)등의 기계적 특성이 요구된다.

Connector용 동합금이 요구되는 핵심특성을 Fig 2.3에 나타내었다

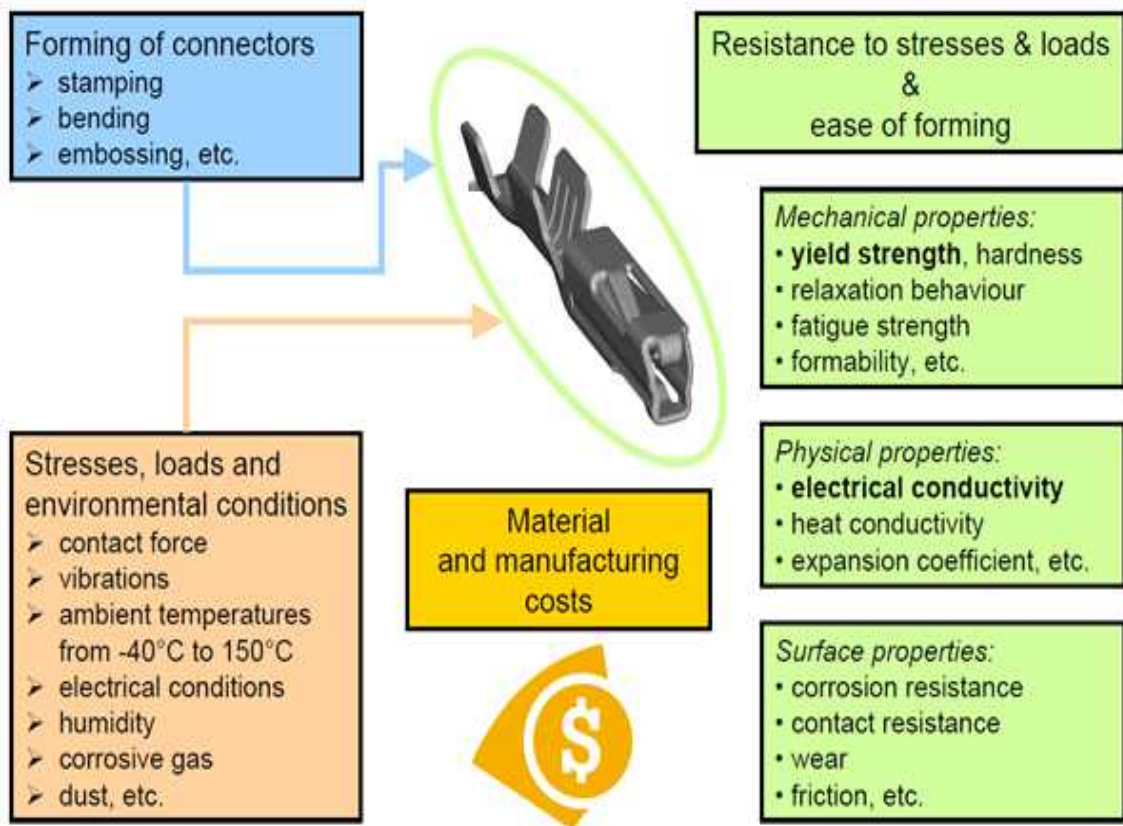
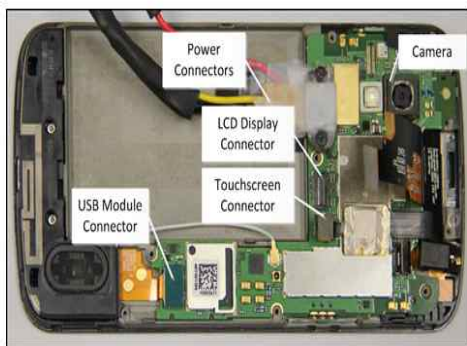


Fig 2.3 Characteristics of Connector materials

여기서 대부분의 동합금은 강도와 전기전도도가 매우 중요한 인자이다. 자동차용으로 사용되는 Power relay Connector용 소재는 굽힘가공형태로 적용되므로, 강도와 전기전도도, 굽힘가공성과 내열성이 요구되는 특성을 가지고 있다. 반면에 초정밀 Connector의 경우 아래 Fig 2.4와 같이 Mobile Phone이나 Display Panel용으로 많이 적용된다. 일반 Connector보다 PIN사이 간격이 매우 작은 초소형 Connector를 말하며 주로 경량박형이 요구되는 전자제품에 적용되고 있다.

휴대폰용 커넥터



LCD 패널용 커넥터

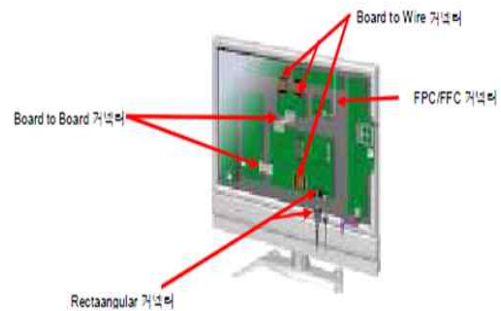


Fig 2.4 Applications of Ultra Precision Connectors

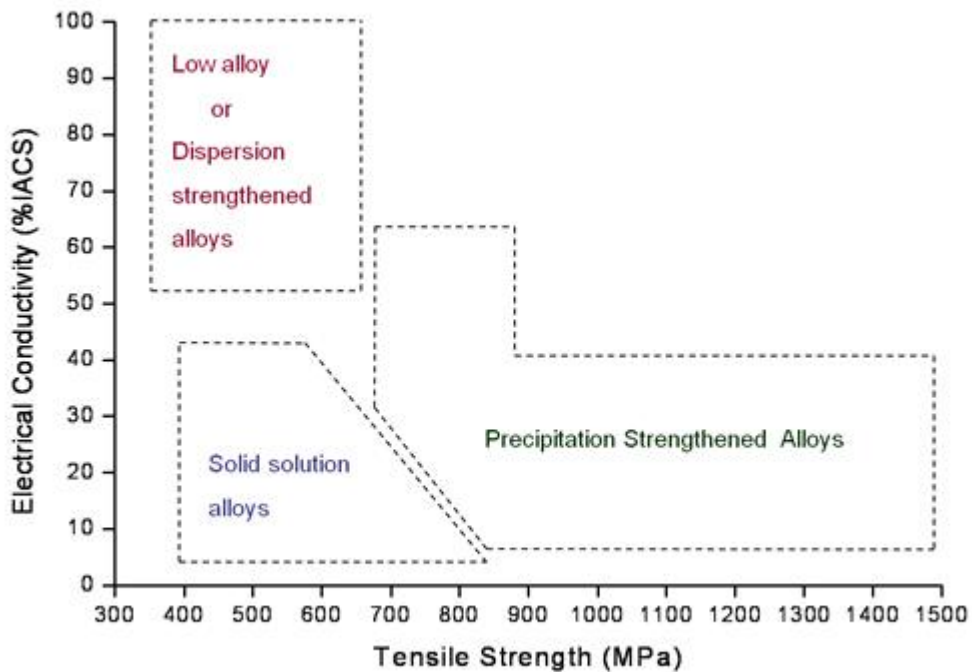
Connector의 발전 경향과 이에 대비한 요구특성을 표2.1에 나타내었다.

Connector 발전 경향		전기접점 재료로서 동합금 요구 특성				
		고강도	가공성	낮은 응력이완 특성	고전기 전도도	낮은 Young's modulus
소형화	집적 공간 활용	●	●			●
	단자 높이 감소	●	●			●
고기능화	Multi polarization, 협폭 Pitch구현	●			●	
	고전류			●	●	
	고신뢰성	●		●		●
Cost down	치수정밀도					●
	Press 작업속도 증가		●			

Table 2.1 Recommended Characteristics of Cu-Alloys for Connector

여기서 향후 발전방향에 가장 요구되는 특성은 소형화, 고기능화에 따른 동합금의 고강도 특성이 필요함을 확인하였다. FPCB용 고강도 동합금은 Pin Type의 Connector로 고강도, 탄성을 요구하지만 굽힘가공성을 요구하지 않는다. 반면 자동차용 Terminal과 같은 부품은 강도뿐만 아니라 매우 높은 굽힘가공성과 동시에 내열성도 함께 필요하다.

Fig. 2.5는 동합금의 기계적, 전기적 특성과 강화기구의 관계를 나타내었다. 동합금에서 인장강도와 전기전도도는 반비례적 개념으로 이 두 가지 성능을 동시에 만족하기는 매우 어렵다. 합금 군으로 보면 순동에 Fe 0.1wt%, P 0.015wt% 등 미량 원소가 첨가되어 강도 향상보다는 전기전도도 향상에 초점이 맞춰진 Low Alloy or Dispersion Strengthened alloy가 있고 이러한 합금은 전기전도도가 50%IACS 이상이며 강도는 600MPa 이하이다, 또한 황동, 인청동과 같은 합금은 기계적 강도가 높지만 전기전도도가 낮은 고용강화형 동합금군이다. 기계적강도와 전기전도도를 동시에 확보하는 특성을 가진 Corson계 동합금은 인장강도 700MPa~1GPa, 전기전도도는 35~55%의 중간값을 가지는 특성이 있으며, Precipitation Strengthened Alloys군에 포함되어 있다.[10-11]



From *Electronic Connector Handbook*, p. 419, Robert, Mroczkowski, McGraw-Hill, 1993

Fig 2.5 Effect of Strengthening Mechanism of Copper Alloy on Electrical Conductivity and Tensile Strength.

Fig 2.6에 강도와 전기전도도에 따른 다양한 동합금의 종류를 나타내었다.

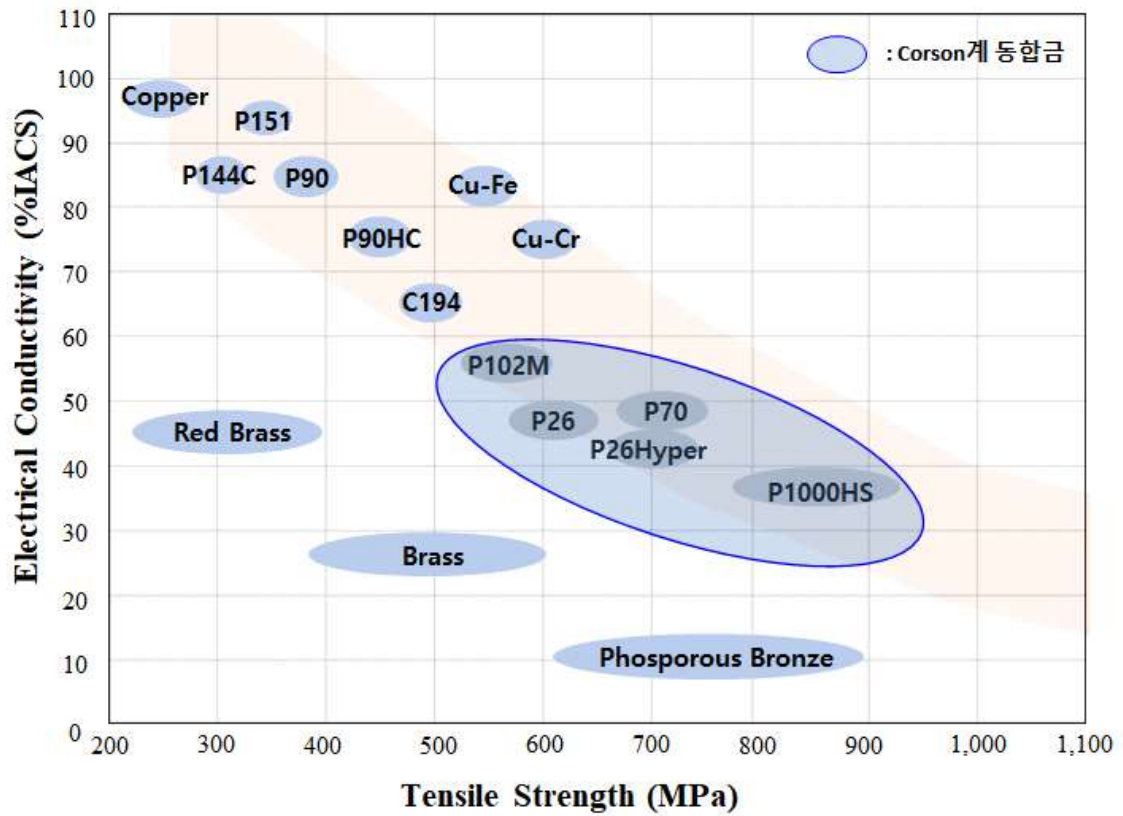


Fig 2.6 Copper Alloys Map (From Poongsan H.P)

2.3 Cu-Ni-Si(Corson) 합금

Cu-Ni-Si합금은 1930년대 코슨(Corson)에 의해 발견되어 코슨합금이라 불리우는 석출경화형 합금이다.

고강도, 고도전율 합금으로써 전기, 자동차용으로 실용화되어 사용되어왔다.

Cu-Ni-Si계 합금의 강화기구는 Ni-Si화합물의 시효석출에 의한 강도 및 전기전도도 향상, 결정립 미세화와 가공경화에 의한 강도 향상이다.

이를 적절히 조합하여 제조공정에서의 목표로 하는 강도나 전기전도도를 얻기 위한 조건을 수립할 수 있다.

코슨의 초기 미국특허이래, Cu-실리사이드계(Cu-Ni₂Si)의 석출거동과 공존 원소의 영향은 널리 연구되어 왔다. 석출경화에 기여하는 것은 Ni₂Si화합물로 Cu-Ni₂Si 2원계 합금으로 생각할 수도 있으며 그 평형상태도는 Fig.2.7에 나타내었다.

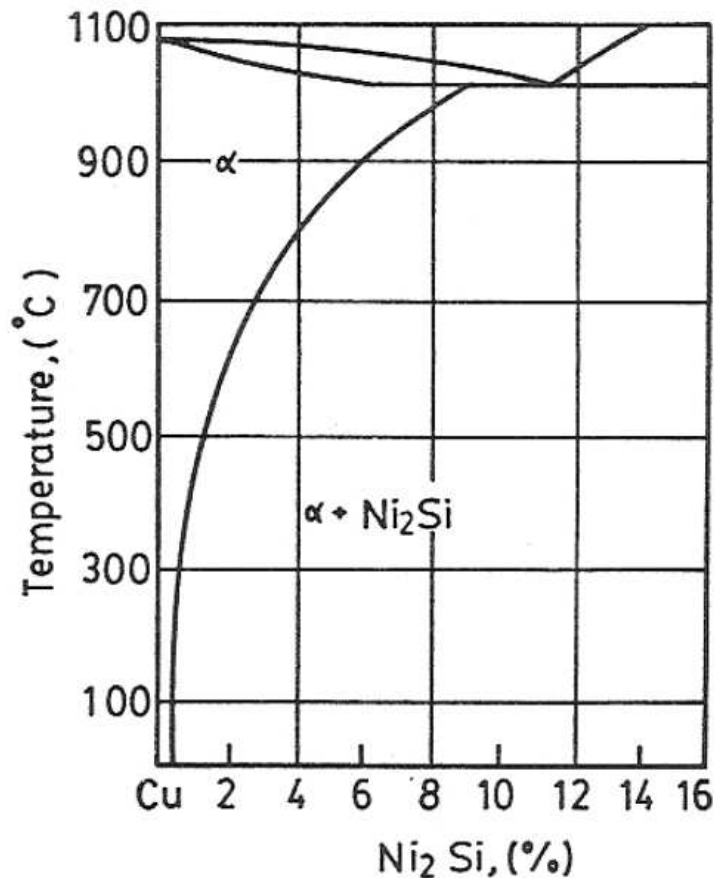


Fig 2.7 Cu-Ni₂Si Phase Diagram [19]

900°C에서 6.0 mass%의 최대 용해도를 가지고 있으며, 온도 감소에 따라 약 300°C에서 1.0 mass%로 용해도가 감소하고 있다.

Table 2.2에 상용화된 Corson계 동합금을 나타내었다.

Producer	Corson Alloys	
	Electric Conductivity Under 50%IACS	Electric Conductivity Over 50%IACS
Mitsubishi Shindoh	TAMAC15, MAX251	TAMAC750
Furukawa Electric		EFTEC-23Z
Kobe Steel	KLF125, KLF85, CAC65	KLF1, KLF118
Nippon Mining		C7025
Yamaha Olin		C7025
Hitachi Cable	HCL-305	
Wieland		K50, K55(C7025)
KME	STOL92(MX251)	STOL76
CLAL	SILCANICS	
Outokumpu	C7026	
Poongsan	PMC26	PMC102, PMC102M

Table 2.2 Commercially available Cu-Ni-Si (Corson) alloys

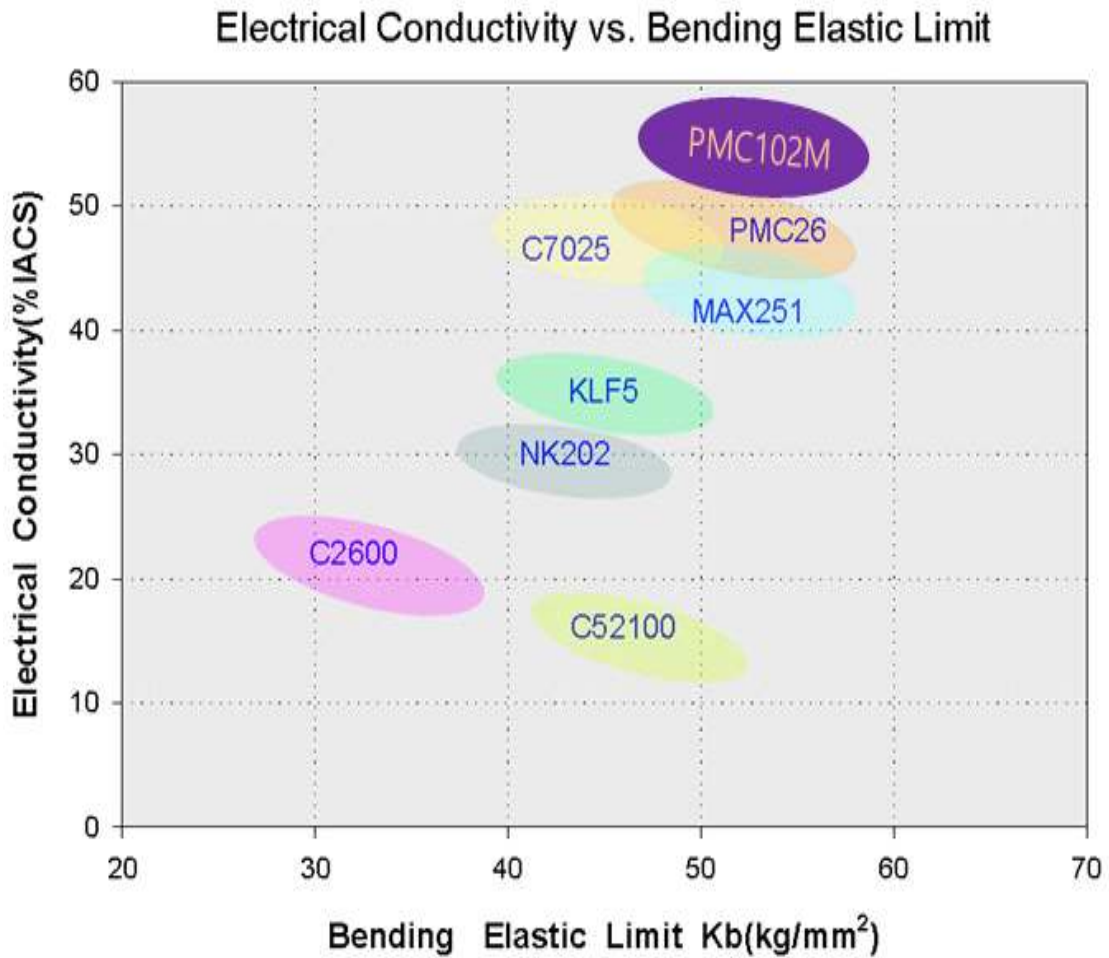


Fig 2.8 Electrical Conductivity and Bending Elastic Limit

다양한 Corson계 합금중 굽힘탄성대비 전기전도도 우수한 PMC102M 소재의 조성을 가지는 시험편을 준비하여 본 연구에 적용하였다.

2.4 동합금의 강화기구

2.4.1 시효석출에 의한 경화

고용한도 이상인 조성 합금을 용체화처리 후, 일정온도에서 시효처리를 행하면 일반적으로 석출물 형성으로 인하여 경화한다. 석출초기 석출물 직경이 수십~수백Å 정도로 작을 때에는 석출물은 모상과 정합하고 있어 전위가 석출입자를 자르고 지나간다.

Gleiter의 식을 정리한 정합 변형에 의한 임계전단응력의 증가 $\Delta\tau$ 는 칼날전위에 대해

$$\Delta\tau = 11.8G\varepsilon^{2/3}f^{5/6}(R/b)$$

으로 표시된다.

여기서, G 는 모상의 강성율, $\varepsilon = (\text{모상격자상수} - \text{석출물 격자상수}) / (\text{모상격자상수})$, F : 석출물의 체적분율, R : 석출입자의 반경, b : Burgers벡터이다.

석출물이 크게 되어, 전위가 석출입자를 자르고 지나가지 못하는 경우는 Orowan의 Model에 따라

$$\Delta\tau = Gb / L$$

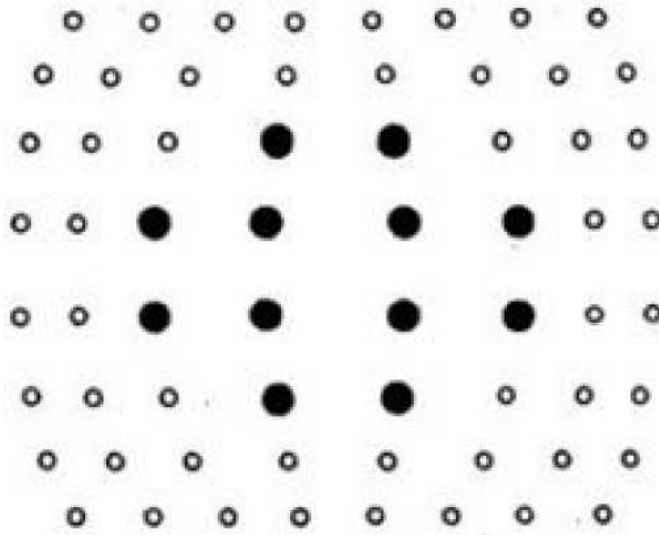
로 나타낸다. 여기서, L 은 Slip면상의 평균입자거리이다.

Fig. 2.9에 동(Cu) 격자내에 존재하는 석출물의 개략도를 나타내었다.

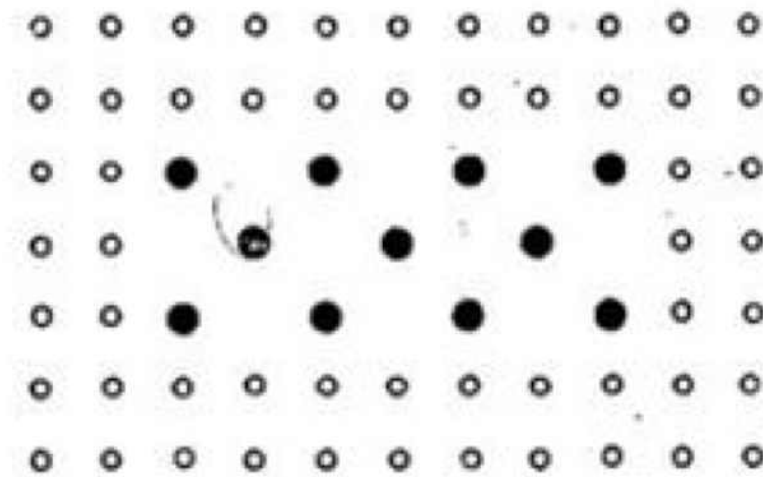
(a)는 석출경화 상태로써 생성된 금속간화합물이 원자로서 동(Cu) 격자에 존재하면 석출물의 원자가 기지의 원자보다 크며 기지와 석출물 사이에 계면이 없지만 석출물 주위에 상당한 격자변형이 존재함을 보여준다. 따라서 결정격자의 변형이 발생되어 강도와 경도가 증가한다.

(b)의 경우 기지와 석출물의 구조와 전혀 다르고 명백한 계면이 생겼으나 격자의 변형은 없어진다. 따라서 강도와 경도는 감소하게 된다.

석출경화처리전의 용체화처리 및 냉간 변형은 석출물 Size를 작게 만들고 균질하게 분산되어 석출되게 한다. 또한 석출물은 기지 조직의 강도를 증가시킬 수 있으며, 또한 pinning 효과로써 열에 의한 조직성장을 방해하며, 400°C이하의 낮은 온도에서는 재용해가 발생되지 않으므로 재료에 내열성을 부여해주는 역할을 한다.[12]



(a) Aging State



(b) Over-aging State

Fig. 2.9 Precipitation inside Copper Lattice.(schematic)

2.4.2 결정립 미세화에 의한 강화

다결정체에서는 결정립이 미세해지면 항복응력이 커지며, Hall-Petch의 관계가 성립한다.

$$\sigma_0 = \sigma_i + k'd^{-1/2}$$

여기서, σ_0 는 항복응력, σ_i 는 상수로서 무한히 클 때 단결정의 항복응력에 상당하며, k' 는 상수로 결정입계를 통과하여 변형이 전파되기 쉬운 정도를 나타내며, d 는 평균결정립 직경이다.

2.4.3 가공경화

순동의 전위밀도와 변형응력 사이의 관계는

$$\tau = \tau_i + aGb\sqrt{\rho_t} \text{ 로 표시된다.}$$

여기서, τ_i 는 다른 전위가 없을 때 전위를 이동시키는데 필요한 전단응력이며, a 는 상수, $\rho_t = \rho_s + \rho_g$ 이다.

ρ_g 는 완전 소둔상태에서 존재하고 있는 전위밀도, ρ_s 는 변형에 의해 생성된 전위밀도를 나타낸다.

이 식에서 알 수 있듯이, 냉간가공에 의해 전위밀도가 상승하며, 그 전위밀도의 평방근에 비례해 강도도 상승한다.

3. 실험방법

3.1 시험편 준비

3.1.1 화학조성

시험에 사용된 Cu-Ni-Si 동합금 시험편의 화학조성을 Table 3.1에 나타내었다. 화학성분은 OES(Optical Emission Spectrometer, Rekagu사)에서 표준시료 대비 검량선법을 이용하여 분석하였다.

Table 3.1 Chemical Composition of Specimen

구분	Cu	Ni	Si	Mg	P	Total Impurity
wt %	Rem.	1.484	0.296	0.059	0.026	Max. 0.030



Fig 3.1 Optical Emission Spectrometer

3.1.2 시험편 제조

Fig 3.2의 공정으로 시험편을 제조하였다.

용해, 주조부터 열간압연후 가공도 86%로 냉간압연된 1.5mm두께의 시험편으로 용체화처리 시험을 실시하였다. 또한, 780℃에서 용체화처리후 0.8mm로 냉간압연된(가공도 47%) 시험편으로 석출경화처리 시험을 실시하였다.

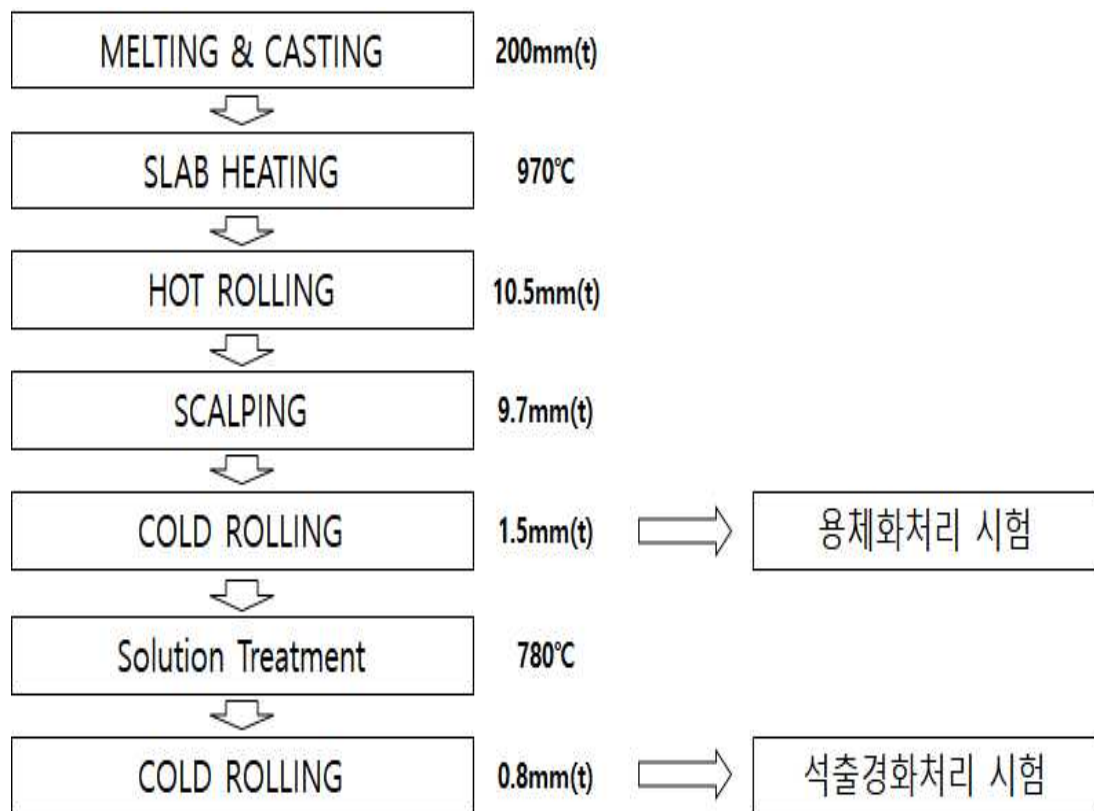


Fig.3.2 Process of Preparing Specimen

3.2 용체화 처리

실험순서에 의해 제작된 두께 1.5mm, 가로 60mm, 세로 300mm 크기의 냉간압연된(가공도 87%) 판재를 유도가열형 열처리로(Fig 3.4)에서 용체화 처리를 실시하였다.

Fig3.3의 상태도에서 Cu내 Ni₂Si의 고용도 2%, 4%, 8%의 고용도를 가지는 온도인 650°C, 780°C, 950°C를 시험온도로 설정하고, 각 온도에서 10초, 30초, 60초, 90초, 120초로 유지후 샘플을 취출하여 상온의 물에 급냉하였다.

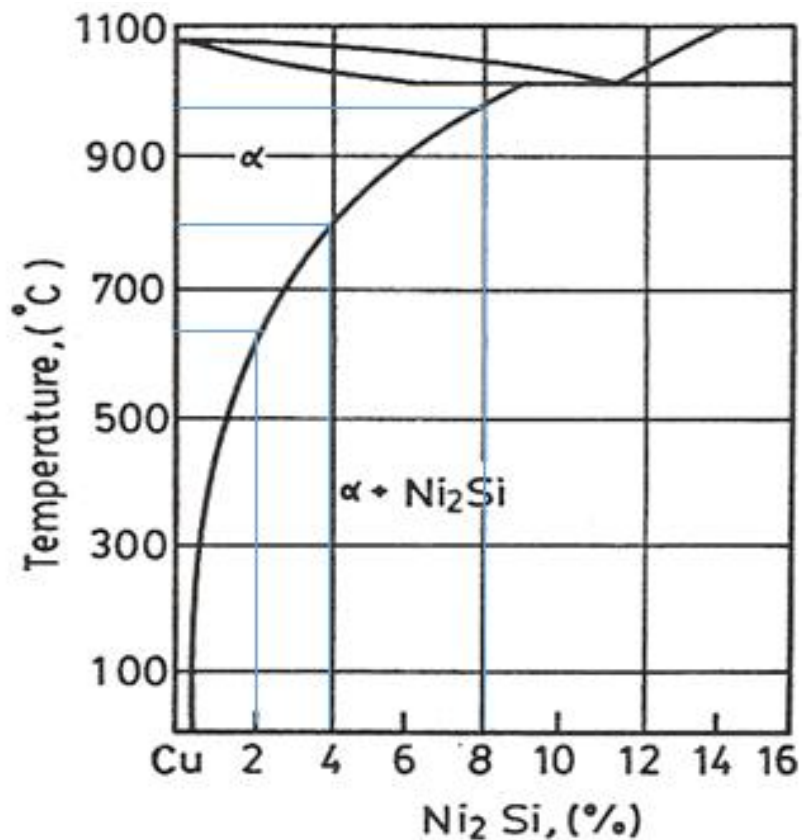


Fig.3.3 Phase Diagram
(Set Temperature for Solution Treatment)

3.3 석출경화처리

석출경화처리는 실험순서에 의해 제작된 두께 0.8mm, 가로 60mm, 세로 300mm 크기의 용체화 처리후 가공도 47%로 냉간압연된 판재를 유도가열형 열처리로에서 각 온도구간 460~500℃에서 10℃간격으로 각각 30~180min.까지 30분 간격으로 등은 유지후 샘플을 취출하여 공냉하였다.

Corson계 동합금의 석출경화처리온도구간은 일반적으로 400~500℃ 구간으로 알려져 있으며, 석출경화처리조건에 따른 물성변화를 보다 세밀히 규명하기 위해서 460~500℃에서 10℃간격으로 정하였다.

석출경화처리후의 경도, 전기전도도의 측정 및 미세조직관찰을 위해 표면을 20% H_2SO_4 용액에 침적시켜 표면 산화층을 제거하였다.



Fig.3.4 Furnace for Heat treatment

3.4 기계적 성질

3.4.1 경도시험

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

3.4.2 전기전도도측정

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



Fig 3.5 Tester for Electrical Conductivity

3.4.3 미세조직관찰

시편을 Mounting하여 0.5 μm 까지 연마한 후 4ml의 질산, 3ml의 황산, 1g의 염화암모늄, 3.5g의 중크롬산칼륨과 물 100ml 비율로 섞은 용액에 15초 동안 부식시킨 후, 광학현미경(OM) 및 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 그 조직을 관찰하였다. 또한 EDAX를 이용하여 시료의 성분을 분석하였다.

3.4.4 X-ray Diffraction Pattern 분석

석출경화 처리된 시험편의 석출물 성분확인을 위하여 시험편의 표면을 Polishing한 후 XRD분석을 실시하였다.



Fig 3.6 XRD

3.4.5 굽힘가공성 측정

굽힘 가공성은 V-Block을 이용하여 상대적으로 굽힘가공성이 취약한 압연직각방향(Bad Way)으로 R(Radius)=0, 0.5, W(90°) 및 180° Bending 조건으로 실시하여 평가하였다(Fig 3.8).

또한 굽힘 가공면을 저배율확대경으로 관찰하여 가공면의 상태를 Fig. 3.9과 같이 A~E (A : Good, B : Small Wrinkle, C : Medium Wrinkle, D : Small Crack, E : Crack) 등급으로 분류하여 평가하였다.

통상 산업용으로 적용 가능한 R/t=0.5에서 굽힘 표면에서 A, B가 만족되어야 한다.



Fig 3.7 Tester for Bending Test

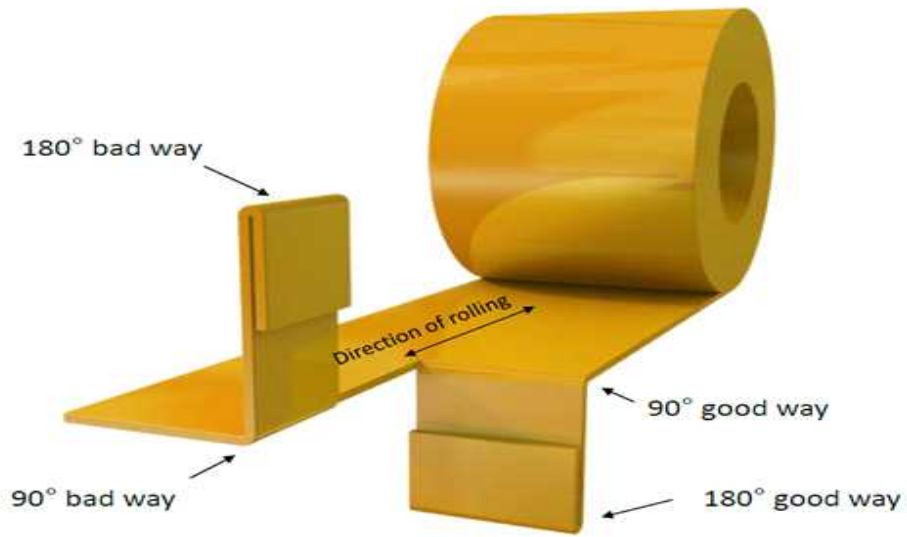


Fig 3.8 Method of the bending test






<p>A Good</p>	
<p>B Wrinkle</p>	
<p>C Medium Wrinkle</p>	
<p>D Small Crack</p>	
<p>E Crack</p>	

Fig 3.9 Grade of Bending Test

4. 결과 및 고찰

4.1 용체화처리 조건에 따른 물성변화

실험순서에 의해 제조된 시험편으로 용체화처리를 실시한후 경도와 전기전도도의 변화를 관찰한 결과를 Fig 4.1에 나타내었다.

또한 주요 변곡점에서의 미세조직을 관찰 하였다.(Fig 4.2)

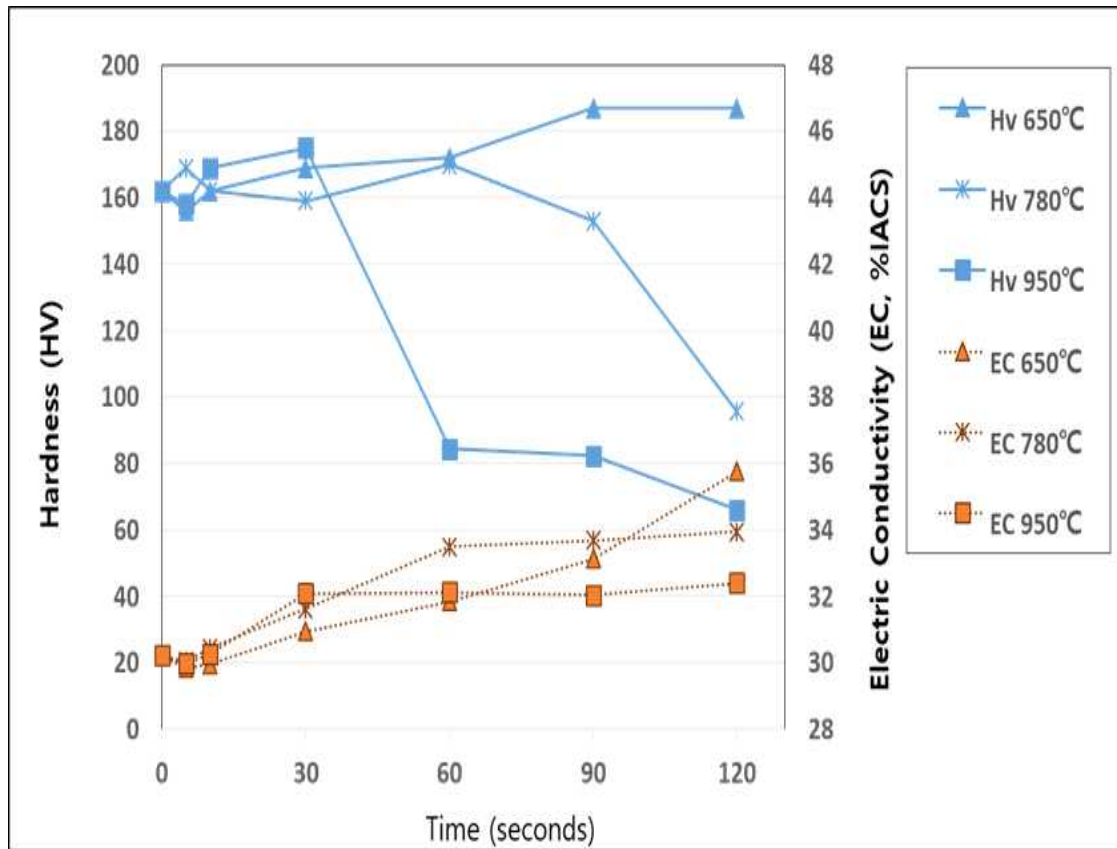
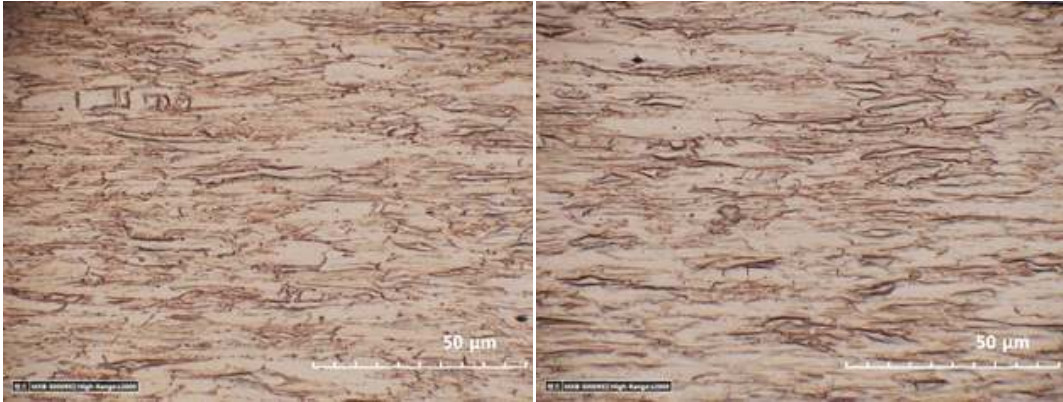
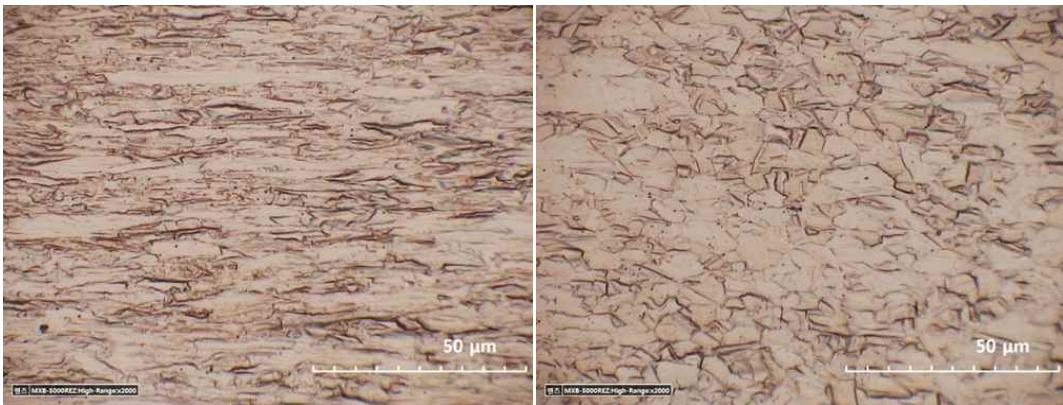


Fig.4.1 Hardness and Electric Conductivity after Heat Treatment



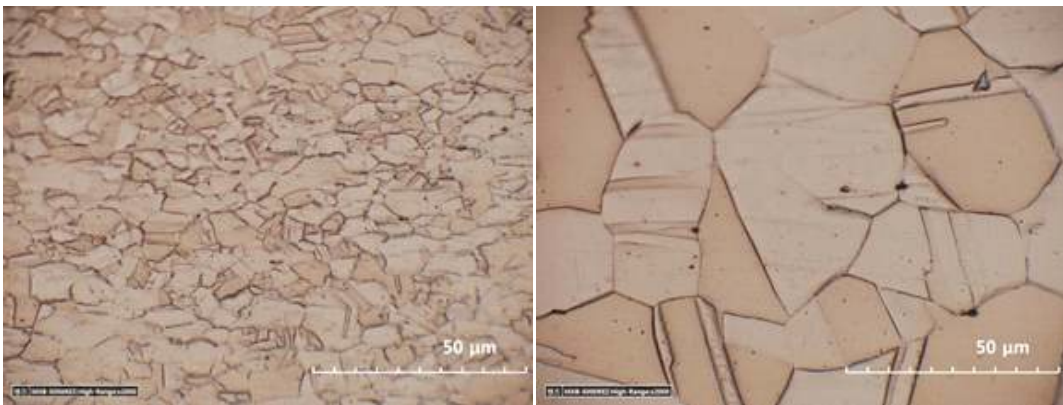
(a) As Rolled

(b) 650°C x 120sec



(c) 780°Cx 60sec

(d) 780°Cx 120sec



(e) 950°Cx 60sec

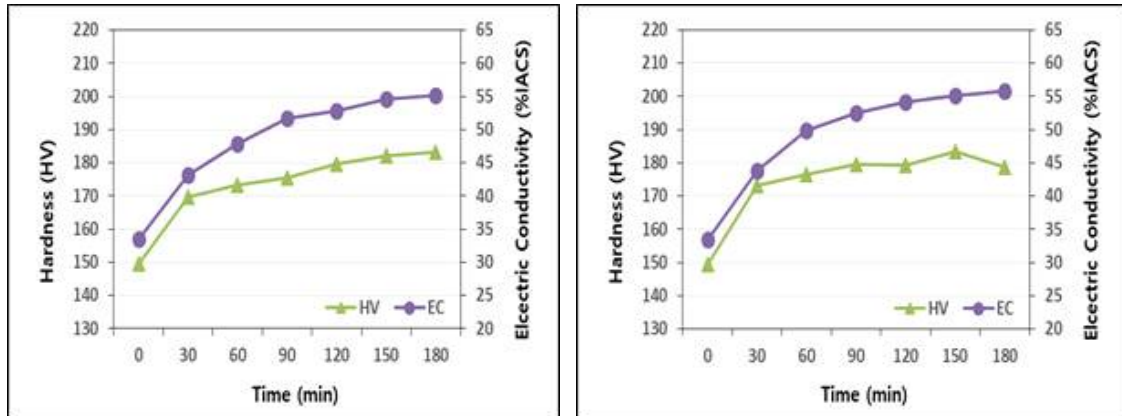
(f) 950°Cx 120sec

Fig.4.2 Microstructure after Solution Treatment

Fig 4.2(a)는 냉간압연 상태에 있었기 때문에 고각의 배열된 조직을 가지고 있다. 650°C 120초(b)에서 미세조직은 압연상태의 조직과 변화가 없었다. 650°C에서는 시간의 증가에 따라 경도 및 전기전도도는 동시에 증가하는데 이는 고용되지 않고 오히려 석출이 일어나는 것으로 생각된다. 780°C 60초(c)에서 또한 압연상태의 조직과 변화가 없었다. 전기전도도는 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있는데 미세조직의 변화 없이 전기전도도의 증가되는 것은 재결정 진행 전 회복이 진행되는 것으로, 고온에서 원자 확산의 증가에 의해, 냉간압연시 증가된 공공 및 전위밀도가 감소하게 되어 전기전도도는 증가한다. 780°C 120초(d)에서는 재결정된 조직이 확인되고 전기전도도 변화는 없었다. 950°C x 60초(e, f) 이후 재결정된 조직이 확인되고 경도가 급격히 감소한다. 또한 전기전도의 변화는 없고 다른 용체화 처리 온도에 비해 가장 낮은 값을 나타낸다. 이는 고용도가 가장 높은 온도이므로 용체화처리가 균일하게 이루어진 것으로 판단할 수 있다. 용체화처리 온도가 증가함에 따라 결정립 크기는 증가하고, 결정립 성장으로 완전한 재결정이 이루어졌다. 또한 용체화처리 동안 어닐링 쌍정이 형성된 것을 확인할 수 있다.

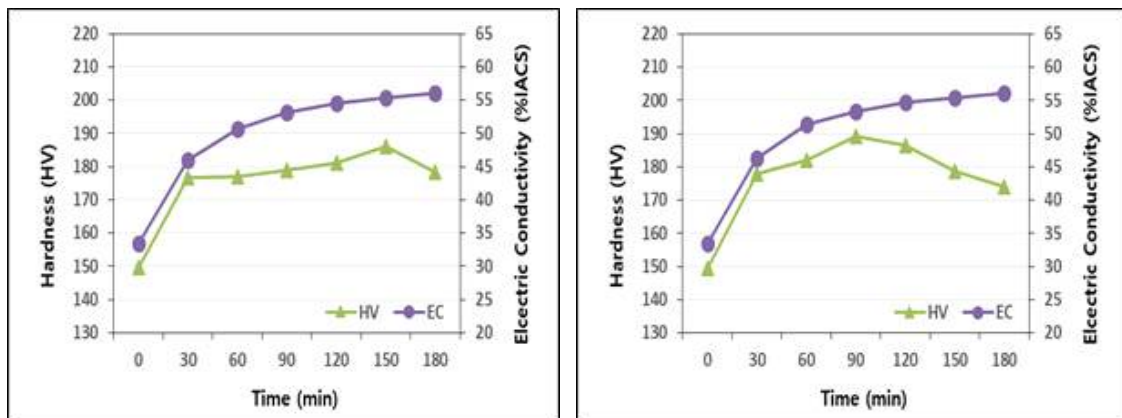
4.2 석출경화처리 조건에 따른 물성변화

석출경화처리 조건에 따른 경도와 전기전도도의 측정 결과를 Fig.4.3에 나타내었다.



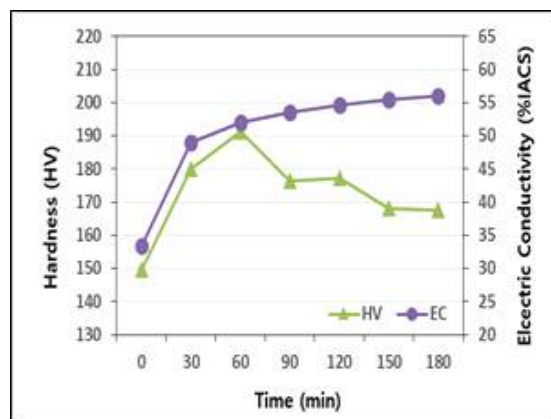
(a) Aged at 460°C

(b) Aged at 470°C



(c) Aged at 480°C

(d) Aged at 490°C



(e) Aged at 500°C

Fig.4.3 Hardness and Electric Conductivity after Aging

전 온도에서 시간이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 시효처리 온도가 높을수록 빠른 시간에 가장 높은 경도 Peak가 나타났으며, 490°C, 90분에서 경도 및 전기전도도가 동시에 가장 높은 값을 나타냈다.

석출경화형 합금의 시효처리에 따른 전기전도도의 증가에 대한 기구는 Geisler에 의해 설명되었다.[13]

전기전도도는 격자내 자유전자의 유동성에 의존한다. 시효처리에서 전기전도도의 증가는 석출상의 형성으로 Cu 기지내 용해되어있던 원자가 사라지기 때문이다.

전기전도도는 기지에서 석출물로의 용질 원자의 이동 속도에 달려있다.

그것은 또한 시효처리 동안 기지와 석출물 사이의 변형 에너지의 변화에 의존한다.

Cu-3.2Ni-0.75Si 합금에서는 시효처리 진행의 결과로 $DO_{22}[(Cu,Ni)_3Si]$ 구조의 준안정상을 가진다. 시효가 더 진행되면 Orthorhombic 격자구조를 가지는 정합 Ni_2Si 가 $(Cu,Ni)_3Si$ 내에서 핵생성된다.[14]

Peak 시효 이후에는 Orowan type의 강화기구가 작동하는 것으로 믿어진다.[15]

Cu-1.3Ni-0.3Si-0.03P 합금에서의 석출물은 orthorhombic 구조의 Ni_2Si 와 body-centered tetragonal의 Ni_3P 이다.

Ni_3P 의 석출에 필요한 활성화 에너지가 Ni_2Si 의 활성화 에너지 보나 낮기 때문에 시효처리를 먼저 석출이 일어나고 Ni_2Si 가 석출되기 전 과시효된다.

Ni_3P 는 어닐링 Twin boundary에 주로 생성되며, Ni_2Si 는 Twin boundary, Grain boundary, 기지에 균일하게 분포된다. [16]

실험의 각 온도에서 30분내 경도 및 전기전도도의 증가는 $(Cu,Ni)_3Si$ 또는 Ni_3P 석출의 영향이며 이후 경도 Peak는 Ni_2Si 석출의 결과로 볼 수 있다.

FE-SEM을 이용하여 석출물을 관찰하였다.

최대 경도값을 나타내는 500°C, 60분 조건에서의 석출물의 성분을 EDAX 분석을 통해 측정하였다.

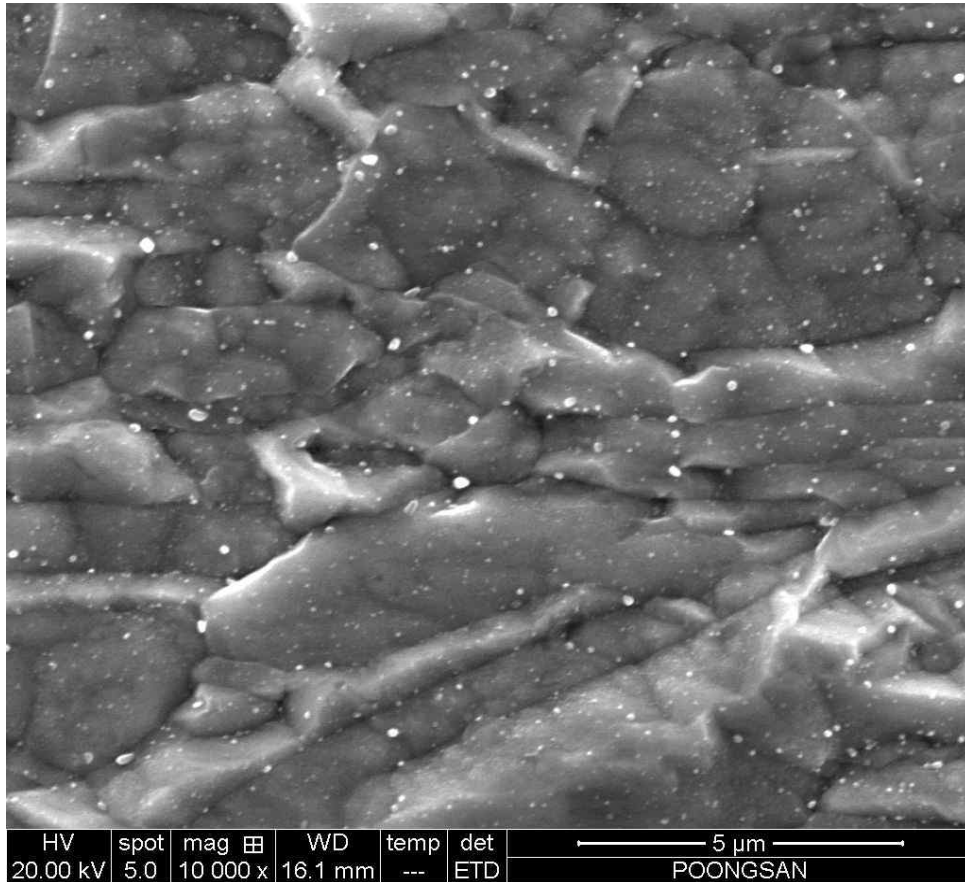


Fig 4.4 FE-SEM Image of Precipitation aged at 500°C x 60min

미세하게 관찰되는 밝은색 상이 석출물이며, 기지와 결정립계에 구분 없이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

EDAX를 이용하여 분석한 석출상의 성분 분석결과를 Fig 4.5에 나타내었다.

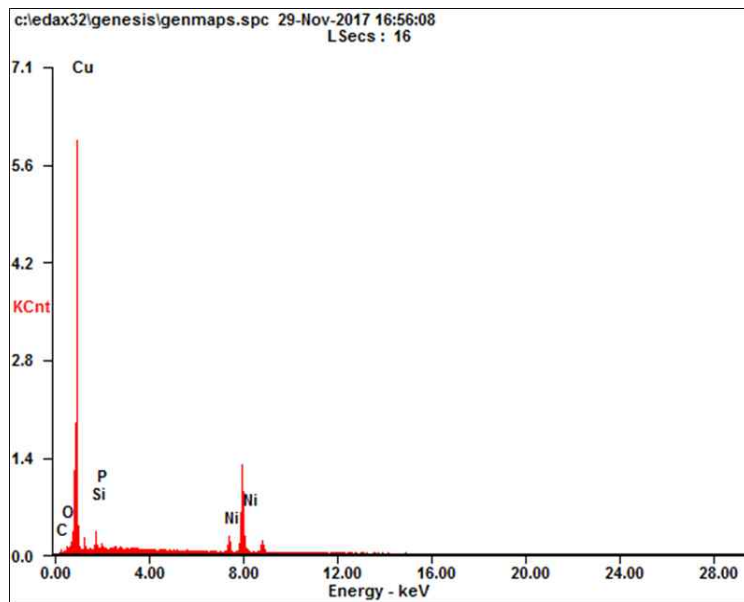
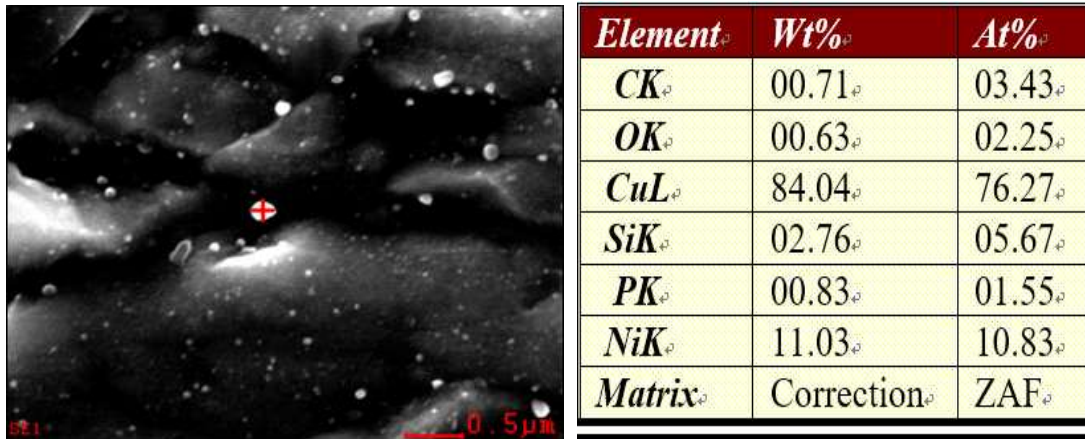


Fig 4.5 EDAX Analysis Precipitation

Ni와 Si의 At%의 분석결과로 관찰된 석출물은 Ni₂Si로 생각되며 이를 확인하기 위하여 XRD분석을 실시하였다.

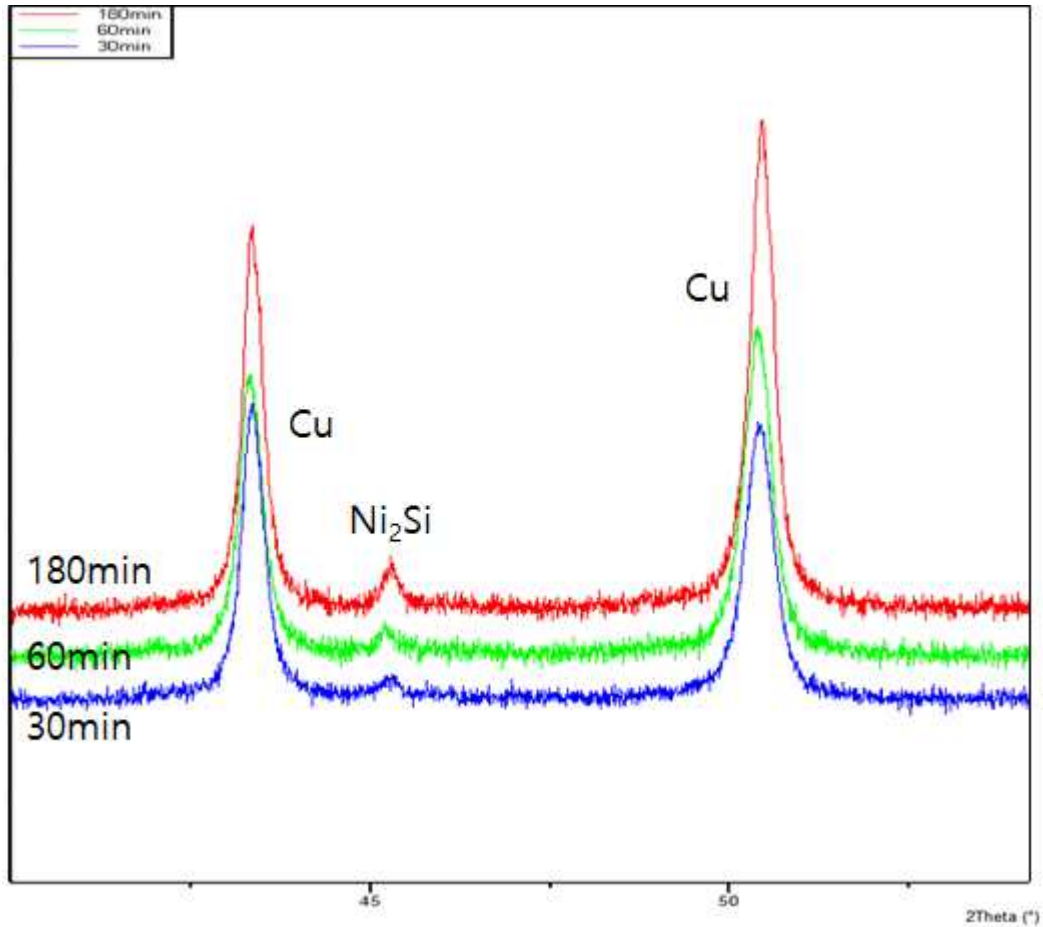


Fig 4.6 X-ray diffraction patterns aged at 500°C

500°C 조건에서 석출경화처리 시간에 따른 석출물 변화를 확인하기 위하여 X-Ray Diffraction 분석을 실시하였다.(Fig 4.6)

500°C에서 시효처리된 Cu-2.8Ni-1.38Si Alloy는 Disc형태의 Orthorhombic Ni₂Si 석출상을 형성하는 것으로 알려져 있다. [17]

또한 500°C 부근의 온도에서 시효처리된 Cu-1.1Ni-0.13P Alloy는 Ni₃P와 Ni₂P 석출상을 형성한다고 알려져 있다. [18]

분석결과 Orthorhombic Ni₂Si 석출상이 확인되었으며 다른 석출상은 검출되지 않았다.

Cu-1.3Ni-0.3Si-0.03P alloy에서 여러 종의 Ni-P 석출상을 형성하지만, 합금에서 phosphorus의 함량은 매우 적은 양(0.03%)이므로 X-ray diffraction으로 검출되지 않을 수 있다. [16]

Fig 4.7에 용체화처리, 냉간압연 및 500°C에서의 시효처리 시간에 따른 경도 및 전기전도도의 변화를 나타내었다. 시효처리 각 단계에서의 석출상의 변화를 Fig 4.8에 나타내었다.

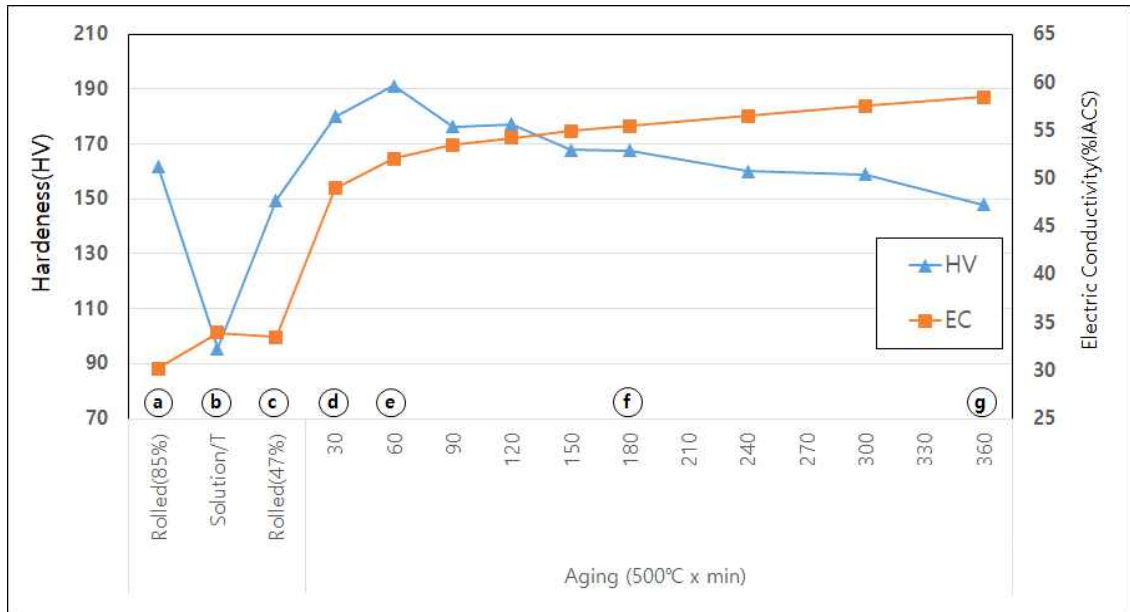


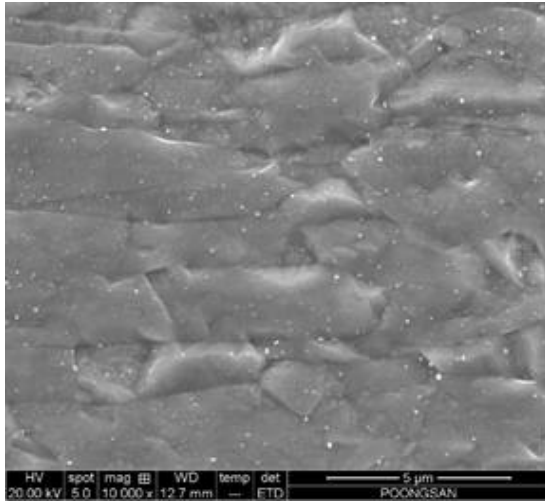
Fig 4.7 Hardness and Electric Conductivity after Solution Treatment, Rolled and Aged

처음 85%의 가공도로 냉간압연을 통해 가공경화되면서 경도는 증가하고, 전위밀도 증가로 전기전도도는 가장 낮은 값을 나타낸다.

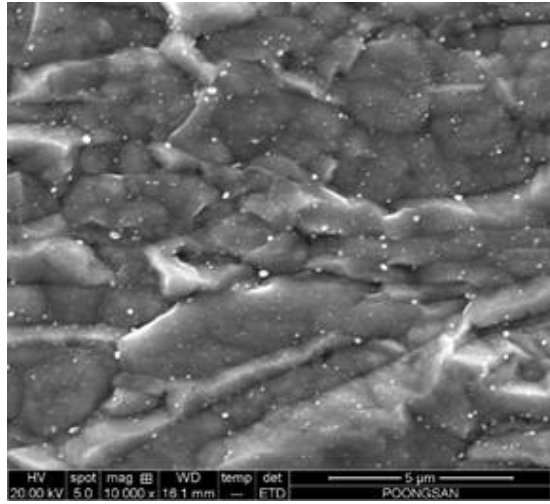
용체화처리를 통해 재결정되면서 경도는 감소하고, 전위의 감소로 전기전도도는 상승한다. 45% 가공도의 냉간압연으로 가공경화되면서 경도는 증가하고, 전기전도도는 약간 감소한다.

시효처리가 진행되면서 경도와 전기전도도는 동시에 증가한다.

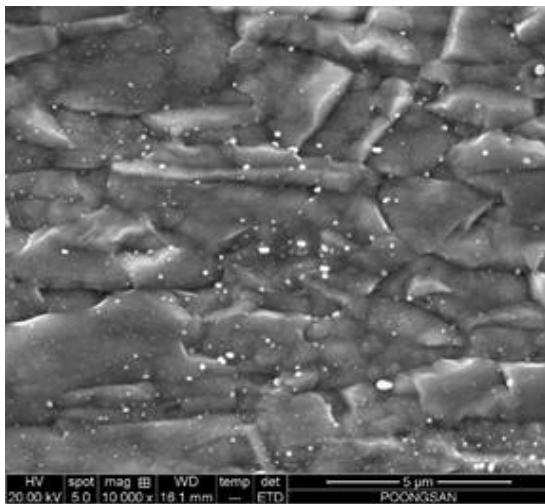
하지만 시효처리시간 60분에서 경도는 최대값을 나타내고, 이후 시간이 증가하면서 감소한다. 반면 전기전도도는 시간의 증가에 따라 증가폭은 감소하지만 계속 증가한다.



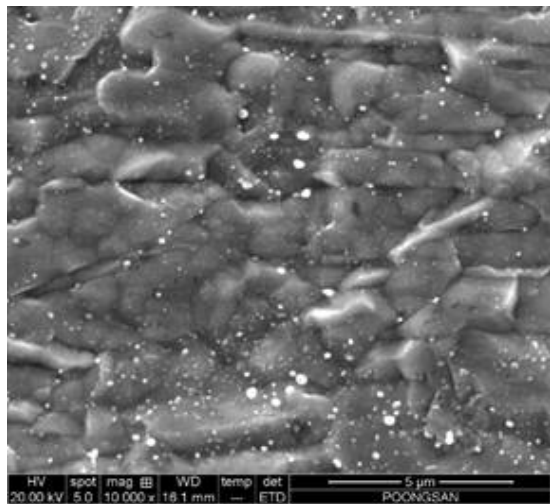
(a) Rolled after Solution Treatment



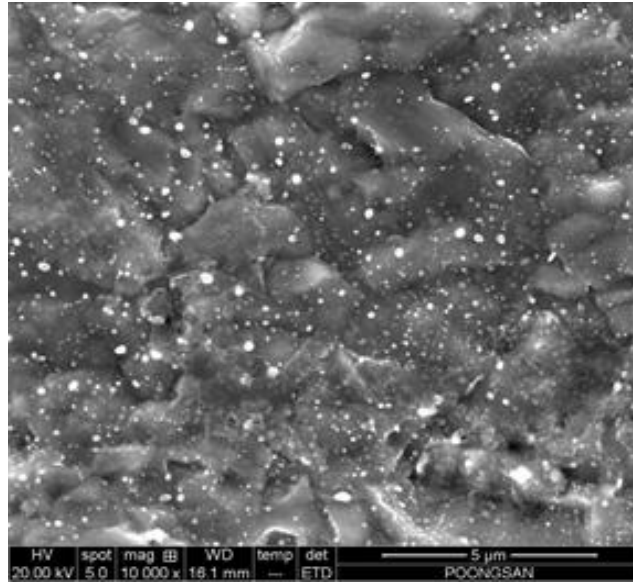
(b) Aged at 500°C (30min)



(c) Aged at 500°C (60min)



(d) Aged at 500°C (180min)



(e) Aged at 500°C (360min)

Fig 4.8 Change of Precipitation during Aging

시간의 증가에 따라 석출물의 분포는 증가하며, 그 형태는 구형에 가까워지는 것을 확인할 수 있다. 이는 부정합 Ni_2Si 석출물의 증가이며, 이에 따라 경도는 감소한다.

4.3 굽힘가공성 측정

석출경화 처리 각 온도(460도 제외)에서 가장 높은 경도를 가지는 시편으로 Bending Test를 실시한 결과를 Fig 4.9에 나타내었다.

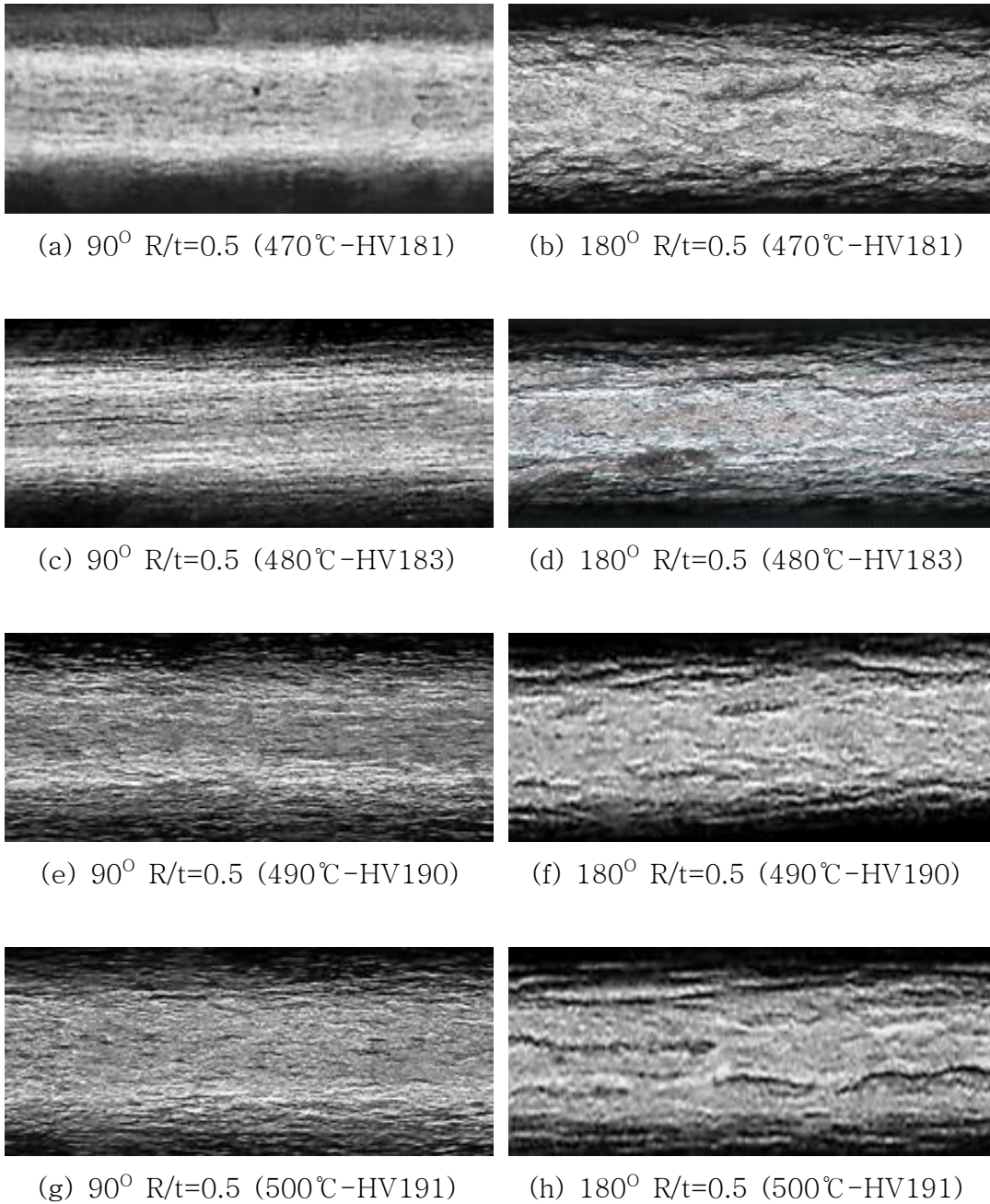


Fig 4.9 Bending Test Result

90° R/t=0.5 조건에서는 온도에 상관없이 “A”로 동일한 결과를 나타냈다.

180° R/t=0.0 조건에서는 온도에 따라 차이를 확인하였다.

(b) C, (d) C, (f) C, (h) D로 나타났으며

470°C 및 480°C에서 시효처리된 시험편은 500°C시효처리 시험편 대비 상대적으로 낮은 경도를 가지기 때문에 양호한 Bending Test결과를 나타낸 것으로 판단된다.

490°C에서 시효처리된 시험편이 경도가 높고 Bendgind Test 결과도 우수한 결과를 나타내었다.

5. 결론

Cu-Ni-Si계 석출경화형 동합금의 다양한 석출경화처리 조건 변경에 따른 경도, 전기전도도, 굽힘가공성을 확인하였다.

- 1) 용체화 처리시 미세조직의 변화없이 전기전도도는 증가하고 이는 회복의 결과로 나타내며, 이후 재결정된 이후 전기전도도의 변화는 없었다.
- 2) 용체화 처리시 고용도가 가장 높은 950℃에서 가장 낮은 전기전도도를 나타내며 빠른 시간에 균일한 고용이 이루어진 것을 확인하였다.
- 3) 석출처리 조건에 따른 경도 및 전기전도도의 변화 확인 결과
 - (1) 490℃, 90분 조건에서 경도와 전기전도도가 동시에 가장 높은 결과를 나타내었다.
 - (2) 동일 시효시간에서 온도가 높을수록 기지에서 석출물로의 용질원자의 이동속도가 빠르며, 이에 따른 결과로 전기전도도는 높게 나타났다.
 - (3) 시효처리 초기에 (Cu,Ni)₃Si 또는 Ni₃P 석출의 영향으로 경도는 증가하고 시효처리가 진행되면서 이후에 나타나는 경도 Peak는 정합 Ni₂Si 석출의 결과이다.
- 4) 석출물은 기지와 결정립계에 구분 없이 균일하게 분포되어 있고, 시효시간의 증가에 따라 석출물의 분포가 증가하였고 구형에 가까워지는 것을 확인하였다.
- 5) XRD 분석에서 Ni₂Si 석출물의 다른 석출물은 관찰 되지 않았다. 이는 아주 소량이므로 XRD 분석에서 나타나지 않은 것으로 판단된다.
- 6) 시효처리 각 온도에서 가장높은 경도를 나타내는 시험편으로 Bending Test를 실시한 결과 500℃에서 시효처리된 시험편을 제외하고 유사한 수준의 결과를 나타냈다. 하지만 490℃에서 시효처리된 시험편이 다른 온도의 시험편 보다 경도가 높은 것을 감안하면 굽힘가공성이 가장 우수한 것으로 평가할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Hui Xiea,b, Lei Jiaa, Zhenlin Lua, MATERIALS CHARACTERIZATION 60,2 009, p.114
- [2] Koya Nomura, "Technical Trends in High Performance Copper Alloy Strip for Connector and Kobe Steel's Development Strategy R&D KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, Vol.54, No.1, Apr. 2004. p.115
- [3] Dongmei Zhao, Qiming Dong, Ping Liu, Zhihao Jin, Jinliang Huang. Development of copper alloy for leadframe. Mater Rev, in Chinese. 15(5)2001. p.25
- [4] Hiroshi Kaneko, Kiyoshige Hirose, Nobuyuki Tanaka, Tatsuhiko Eguchi "High Strength and Good Bendability Copper Alloy C64775(EFTEC-820) for Terminals and Connectors, International Wire & Cable Symposium, Proceedings of the 58th IWCS/IICIT
- [5] C. J. Kim and H. W. Kim, R&D trend of Cu-Be alloy, Machines and Materials (KIMM), , 5 (1993) pp.67-86
- [6] Woon-jae Jung, Shin-Ho Kyoung, Ki-Tae Kim, Jong-In Kim, Effects of Heat-Treatment Conditions on the Properties of Cu-Be-Co Alloy, Journal of the Korea Foundrymen's society 14 (1994) pp.233-239
- [7] R. J. Rioja and D. E. Laughlin, The sequence of precipitation in Cu-2wt.%Be alloys, Acta Metall. 28 (1980) pp.1301-1313
- [8] J. Garcia-Rocha, R.J. Rioja and D.E. Laughlin The gamma phase, Metallurgical Transactions 15A (1984) pp.939-941
- [9] Y. V. Osinskaya, S. S Petrov, A. V. Pokoev and V.V. Runov Small-angle neutron scattering study of the magnetoplastic effect in the beryllium bronze aged in magnetic fields, Physics of the Solid State 52 (2010) pp.523-526
- [10] S. Nagarjuna, M. Srinivas, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Mater. Sci. Eng. A 259 (1999) pp.34-42.
- [11] S. Nagarjuna, K. Balasubramanian, D.S. Sarma, Mater. Sci. Eng. A 225 (2001) pp.118-124.

- [12] Ref. Q. Lei a, Z. Li a,b,*, T. Xiao a, Y. Panga, Z.Q. Xiang a, W.T. Qiu a, Z. Xiao c, A new ultrahigh strength Cu-Ni-Si alloy, *Intermetallics* 42 (2013) pp.77-84
- [13] A. H. Geisler, *Phase Transformations in Solids*, Wiley(Ney York) (1951) p.387
- [14] D.M. Zhao, Q.M. Dong, P. Liu, B.X. Kang, J.L. Huang, Z.H. Jin, Structure and strength of the age hardened Cu-Ni-Si alloy, *Materials Chemistry and Physics* 79 (2003) 81-86
- [15] S.A. Lockyer, et al., Fatigue of precipitate strengthened Cu-Ni-Si alloy, *J. Mater. Sci. Technol.* 15 (10) (1999) 1147-1153.
- [16] YOUNG G. KIM, TAE Y. SEONG, JAE H. HAN, Effect of heat treatment on precipitation behaviour in a Cu-Ni-Si-P alloy, *Journal of Materials Science* 21(1986) 1357-1362
- [17] N. I. REVINA, M. D. TEPLITSKII, A. K. NIKOLAEV and V. M. ROZENBERG, *Fiz. Metal.* 40(6) (1975) 1240
- [18] I. A. VOLOSHKO, G. V. MAVRICH and V. M. ROZENBERG, *Soviet Nonferrous Met. Res.* 3(1980) 96
- [19] I. Altenberger, H.A. Kuhn, M. Gholami, M. Mhaede and L.Wagner, Ultrafine-Grained Precipitation Hardened Copper Alloys by Swaging or Accumulative Roll Bonding, *Metals* 2015, 5, p.763-776
- [20] Seong-ho Kim, Young-jin Yum, Mechanical and Physical Property Changes of Cu-Ni-Si-Sn-Fe-P Copper alloy System According to the Heat Treatment Conditions. *J. of the Korean Society for Heat Treatment* 26 5(2013) P225-232

감사의 글

가장 먼저 이 논문을 무사히 마칠 수 있도록 지도와 격려를 아끼지 않으신 권용재 교수님께 진심어린 감사의 말씀을 드립니다. 또한 본 논문의 부족한 점을 채우기 위해 조언해주신 신상용 교수님, 이정구 교수님께 감사의 말씀을 전합니다. 대학원 2년 동안 첨단소재공학부 교수님들과 함께 하면서 많은 가르침을 받았고 10여년의 직장생활 동안 자연스럽게 멀리하게 되었던 것들에 대해 생각해 볼 수 있었던 뜻 깊은 시간이었습니다.

대학원 생활에 어려운 일이 있을 때 마다 조언을 구하고 도움을 주었던 이지훈, 한종민군에게도 감사를 표합니다.

직장생활과 학업을 병행할 수 있도록 기회를 주시고 물심양면으로 배려와 격려 해주신 (주)풍산 울산사업장 황원제 전무님, 이범재 상무님, 조병래 상무님, 강석영 이사님 그리고 압연생산팀 전 팀원들께 진심으로 감사드립니다.

언제나 아들의 건강과 성공을 기원해주신 아버님, 어머님, 옆에서 항상 응원해주시는 장인어른, 장모님, 우리집 보물 순우, 그리고 사랑하는 아내에게 이 논문을 바칩니다.

마지막으로 지금까지 저를 지켜보시고 도움을 주시고 응원해주시는 모든 분들께 다시 한 번 감사의 말씀을 드립니다.

2018년 1월
첨단소재공학부
정원석

Abstract

Copper alloys have been widely used in electrical, electronic and IT components due to their excellent electrical conductivity properties. Recently, connector parts for semiconductors and electric and electronic devices are required to have high strength characteristics in accordance with the trend of high integration, miniaturization, and lightweight. Particularly, automotive connector materials are required to improve the electric conductivity as well as the electric parts of the automobile by increasing the intelligence of the automobile.

Corson(Cu-Ni-Si) copper alloy has higher strength than general copper alloy, has high electric conductivity and excellent resistance to softening, and is applied to materials for IT and electric and electronic parts such as semiconductor connector.

In this study, the strength, electrical conductivity and bendability of Cu-Ni-Si alloys with precipitation hardening treatment temperature and time were evaluated to investigate the conditions that meet the properties required for the connector material.

After the solution treatment, the hardness and electrical conductivity of the specimens of the composition of Cu-1.5Ni-0.3Si, which had been cold-rolled at 47%, were observed at 460~500°C for 30~180 minutes after aging treatment. At 490°C for 90min, the hardness HV190 and electrical conductivity were 54% IACS. Hardness and electrical conductivity were the highest at the same time. Also, good results were obtained in the bending test.

Ni₂Si precipitates could be observed during the aging treatment. It was confirmed that the precipitates were uniformly distributed in the Cu matrix and grain boundaries. As the aging time increased, the distribution of precipitates increased and as a result, the hardness and electrical conductivity increased simultaneously.

As the aging time more increased, the distribution and size of the precipitates increased and precipitates in the form of spheres were observed.

This is an increase in incoherent precipitates and causes a decrease in strength.