

.....
論 文
.....

수평식 연속주조법에 제조된 무산소동의 방향성 응고에 관한 연구

김명한, 이유재*, 조형호**

A Study on the Unidirectional Solidification of Oxygen Free Copper by the Horizontal Continuous Casting Process

Myung-Han Kim, You-Jae Lee* and Hyung-Ho Jo**

Abstract

The horizontal continuous casting process with the heated mold was applied to obtain the unidirectionally solidified rods(4~8mm dia.) of pure copper with good surface quality. The results could be summarized as follows.

1. The unidirectional solidification of pure copper rods with good surface(mirror surface) quality could be obtained by placing the S/L interface inside the heated mold cavity even though the cast copper rods were covered with thin copper oxide layer.
2. The casting speed for 4mm dia. rods with mirror surfaces was affected significantly by the mold-cooler distance rather than the cooling flow rate when other casting conditions were fixed.
3. The casting speed was the main factor affecting the oxidation of copper during the continuous casting and the thickness of copper oxide layer decreased almost linearly as the casting speed increased.

(Received December 10, 1994)

1. 서론

무산소동(Oxygen Free High Conductivity Copper)은 일반 전기동(Electrolytic Tough Pitch Copper)에 비하여 도전성이나 내굴곡성이 뛰어나고 산소함량이 10ppm 이하에서 억제되어 있기 때문에 수소 분위기 중에서 600°C 이상의 고온으로 가열하여도 수소취화현상이 일어나지 않아 수소 분위기 중이나 고온의 열처리가공에 잘 견딜 수 있는 특징을 가지고 있다. 따라서, 무산소동은 각종 전기전자부품의 고성능화나 정밀화에 충분히 대응할 수 있는 소재이며, 이에 대한 용도는 확대일로에 있다. 한 예로 일반 전기동에 의해 제조된 오디오 및 비디오의 케이블

이 근년에 와서는 무산소동으로 급격히 대체되어 가고 있다. 또한, 반도체의 IC의 bonding wire용으로서의 특성이 우수한 것으로 알려져 있는 Cu 소재에 대한 관심이 높아감에 따라 무산소동의 이용이 적극 검토되고 있다. 그러나, 이와 같은 제특성이 우수한 무산소동이 고성능의 극세선 등으로 활용되기 위해서는 용도에 부합할 뿐 아니라 소성가공성이 우수한 주괴가 우선적으로 얻어져야 할 것이다.

Al, Sn 등 비교적 낮은 용점을 가진 소재를 대상으로 한 연구에서는 가열주형을 이용한 수평방식의 연속주조법에 의해 일방향응고 등의 조직을 가진 주괴제조가 가능함을 보여주었다[1~6]. Cu와 같은 비교적 용점이 높은 주괴의 조직

충북대학교 재료공학과(Dept. of Materials Eng., Chungbuk National University) & 금속응고신소재연구소(RASOM)

*(주)금원사(Kumwon Co. LTD)

**생산기술연구원(Korea Academy of Industrial Technology)

제어에 관해서는 大野 등[7]에 의해 연구되고 있으나, 방향성응고에 관한 보다 구체적인 자료는 제시되고 있지 않다. 본 연구에서는 무산소동을 대상으로 하여 표면형상이 건전하고 내부조직이 일방향 또는 단결정을 가진 주괴를 제조하기 위해 요구되는 주조조건(냉각수량, 냉각거리, 냉각속도, 표면의 산화정도 등)에 대하여 보다 정확한 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 주괴의 제조조건

10^{-4} torr까지 진공도를 유지할 수 있으며, Cu 금속을 기준으로 60kg까지 용해가능한 용탕유지기로 및 용탕위치조절기, 흑연제 주형 주위에 비접촉상태로 감겨져 있는 칸탈선에 의해 주형을 가열하도록 되어 있는 가열주형 부분 그리고 냉각수로 채워진 용기와 물분사기로 이루어진 냉각장치 부분 및 DC모터에 의해 구동되는 2쌍의 pinch roll로 이루어진 주괴인출장치 부분으로 구성된 수평식 연속주조장치를 이용하여 실험을 행하였다. 이 장치에 의해 10^{-3} torr의 진공중에서 무산소동(OFHC)을 흑연도가니에서 용해를 행한 후, 1기압의 고순도 아르곤 가스를 주입하여 주형을 PID제어에 의해 가열시키고 용탕 level을 주형 상단부에 위치하도록 하였다. 가열주형의 온도가 소정의 목표온도에 도달되면 주형구(mold cavity)와 동일한 직경의 인출봉(dummy bar)을 사용하여 주괴를 수평으로 인출하였다. 연속주조시 형성되는 고액계면은 주형 내부에 존재하도록 냉각수량 및 인출속도를 조절하였다. 인출되는 주괴는 주형 끝단 즉, 주형구(mold cavity)의 단면형상에 의존하며, 주괴의 표면산화 방지를 위한 별도의 불활성 분위기 장치는 사용하지 않았으며, 다만 주괴가 급격히 산화되는 것을 방지하기 위하여 고액계면을 주형내에 위치하도록 제어하였다. Fig. 1은 주형 끝단에서 주형 내부로 75mm 위치한 곳을 1,100 및 1,200°C로의 가열온도로 하였을 경우, 주형내 중심부의 온도구배를 보여주고 있다. 이때의 온도구배는 주형의 내경과 동일한 직경의 알루미늄 보호관내에 삽입된 직경 1.2mm의 K-type 열전대를 이용하여 주형 끝단에서부터 10mm 간격으

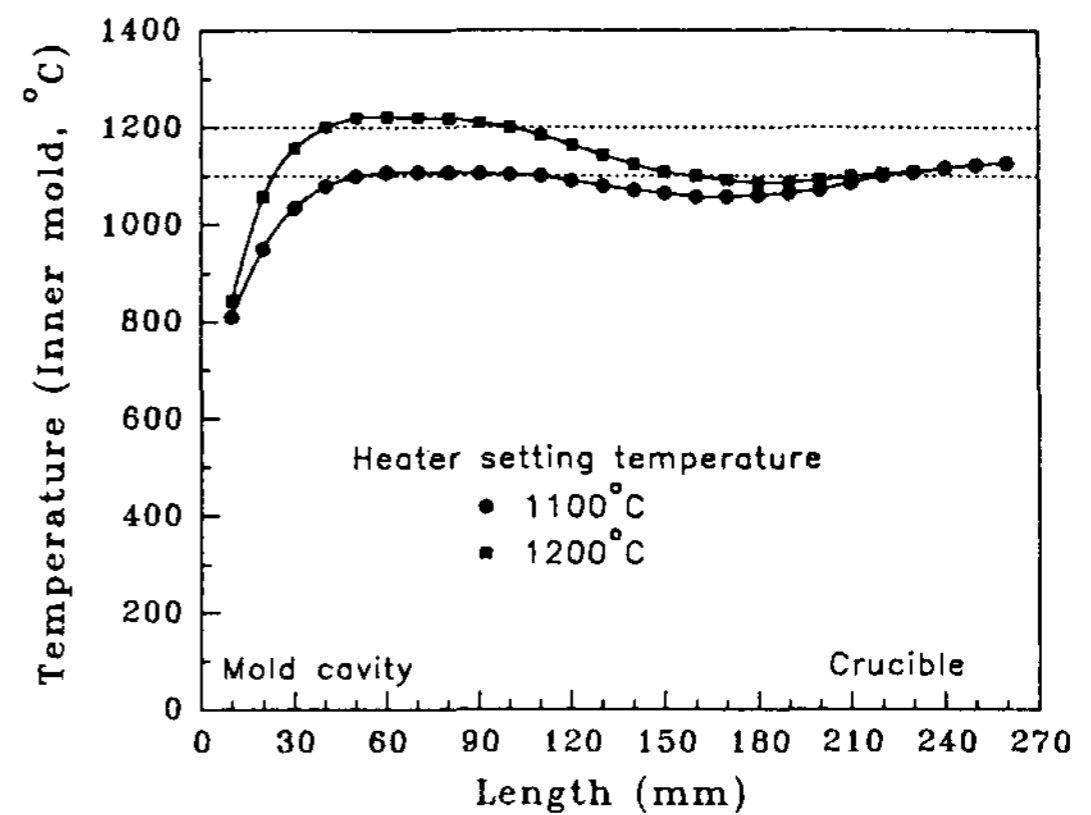


Fig. 1. The temperature profiles inside the mold cavity when the temperatures were set to 1,100°C and 1,200°C.

로 측정되었다.

1,120°C의 온도에서 용탕을 유지하고, 주형의 가열온도는 1,160~1,180°C, 냉각거리는 20~40mm, 냉각수량 0.4~0.6 l/min로 하여 직경 4~8mm의 봉상을 소정의 주조속도로 제조하였다. 고액계면은 가열주형 끝단에서부터 주형내로 3~5mm에 위치하도록 제어하였다. 용탕온도는 몇 개의 열전대를 용탕에 침적시켜 측정된 값이고, 주형가열온도(mold heating temperature)는 주형끝단에서부터 주형 내부로 75mm에 위치한 곳에서 측정된 값이다. 가열주형의 끝단온도는 주형 끝단에서부터 주형내로 5mm 떨어져 있는 장소에서 직경 1.2mm의 K-type 열전대를 삽입하여 측정된 값이다. 또한, 냉각거리는 주형 끝단을 기준으로 주괴에 냉각수가 닿는 부위까지의 거리를 측정된 값이다.

2.2 주괴의 형상 및 조직관찰

방향성응고 여부를 관찰하기 위하여 각 주조조건하에서 제조된 주괴는 질산용액으로 부식한 후, 접사촬영을 하여 거시조직을 조사하였고, 질산과 에탄올을 1:1로 혼합한 용액으로 부식시킨 후 광학현미경에 의해서 미시조직을 조사하였다. 한편, 주괴의 방향성응고의 형성 유무에 대해서는 거시조직 관찰 이외에 X-선 회절을 이용한 결정방위의 관찰을 행하였다. 이때 이용된 타겟은 Mo($K\alpha$ WL=1.093 Å)이며, 필터는 Zr을 이

용하였다. 주괴내에 존재하는 산소량의 측정에는 산소분석기(LECO사 RO-116)를 이용하였고, 5회 이상 측정된 값을 평균하여 분석치로 하였다. 제조된 주괴의 표면산화의 분석에는 AES (Auger Electron Spectroscopy)에 의해 조사되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 주괴의 표면형상

Photo 1은 주형의 가열온도가 1,160°C, 가열 주형의 끝단온도가 900°C, 냉각거리 30mm, 냉각수량 0.4 l/min의 조건하에서 90mm/min의 주조속도로 주조된 직경 4mm의 무산소동 주괴의 표면형상을 나타낸 것이다. 고액계면이 주형 내부 깊숙이 위치하여 인출시 주괴와 주형벽의 심한 마찰에 의해 발생된 것으로 사료되는 규칙적인 V자형의 균열과 간헐적인 pore가 나타나고 있다.

Casting Direction →



Photo 1. The appearance of surface tearing on the cast copper rod with 4mm .

Photo 2는 Photo 1의 V자형 균열이 일어난 주괴 표면의 미세조직으로 새로운 응고핵의 생성

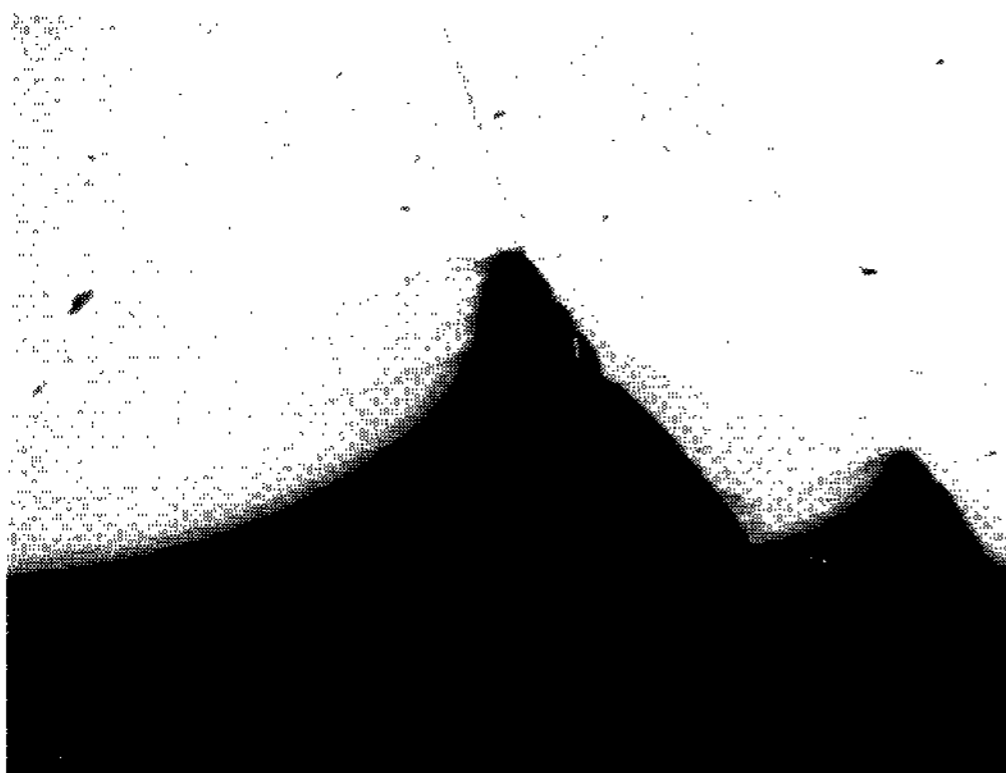


Photo 2. The surface tearing observed by the optical microscope(×50).

이 일어났다는 어떠한 증거도 관찰되지 않는 것으로 보아, 표면균열은 응고 직후 고상상태에서 형성되었을 것으로 사료된다.

Photo 3은 Photo 1에서 보여준 주괴의 제조 조건과 동일한 조건하에서 주조속도만을 200mm/min 이상으로 증가시켰을 경우에 나타난 표면형상으로, Photo. 1의 표면결함과는 다른 불규칙적인 균열이 인출방향과 수직한 방향으로 나타나 있으며, 최종적으로는 단락이 일어났음을 알 수 있다. 이러한 현상은 주조속도가 매우 빨라 용탕이 주형내에 충분히 공급되지 못한 상태에서 응고되면서 인출되는 동안 주형 벽면과의 마찰이 심화되었기 때문에 발생했을 것으로 사료된다.

Casting Direction →



Photo 3. The appearance of break-out at the cast copper rod with 4mm .

Photo 4는 표면결함이 없는 건전한 주괴의 표면형상을 나타낸 것으로, 각 주괴의 제조조건은 Table 1에 나타내었다. 건전 주괴가 얻어졌다 하더라도 순Al 또는 Al합금[4~6]의 일방향응고 주괴에서 나타난 것과 같은 경면주괴는 아니며, 주괴의 표면에 적황색의 산화피막이 형성되어 있으며, 이와 같은 산화피막이 질산용액의 산세에 의해 제거된 후에는 Photo 5와 같은 경면의 주괴가 얻어지는 것을 알 수 있다.

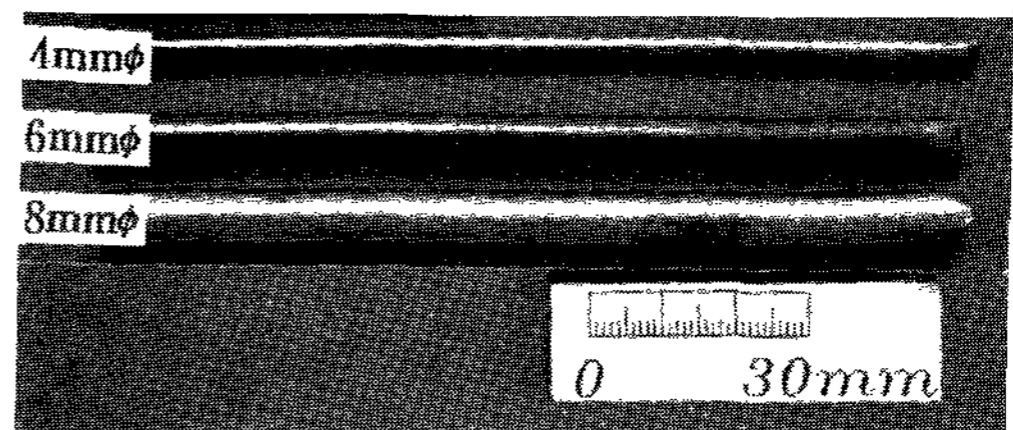


Photo 4. The cast copper rod which is equivalent to specimen no 1, 2 and 3 in Table 1, respectively, from the top in the photo.

Table 1. The casting conditions at the various diameters of cast rods for the mirror surface quality

Specimen no.	1	2	3
Casting condition			
Dia. of cast rod(mm)	4	6	8
Melt temp.(°C)	1120	1120	1120
Mold heating temp.(°C)	1160	1160	1180
Mold exit temp.(°C)	900	900	1010
Cooling method	Water spray	Water spray	Dipping in water bath
Flow rate of cooling water(l/min)	0.4	0.6	0.5
Mold-cooler distance(mm)	30	30	20

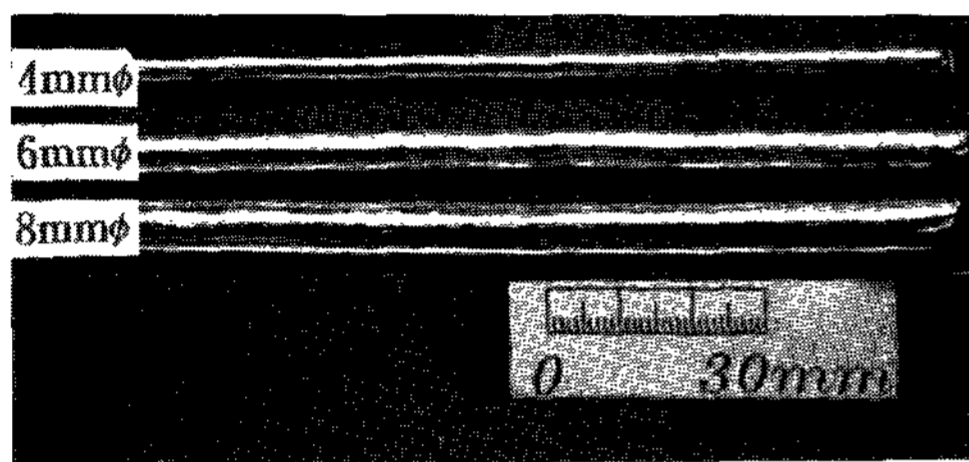


Photo 5. The cast copper rod which is equivalent to specimen no 1, 2 and 3 in Table 1, respectively, from the top in the photo. The copper rods were all acid-cleaned state and the surfaces of the rods were very smooth and shiny.

3.2 주괴의 내부조직

Photo 6 (a)는 Photo 4 (c)에서 보여주는 직경 8mm의 건전한 주괴에 대하여 관찰한 거시조직을 나타낸 것으로, 일방향 응고조직을 하고 있음을 알 수 있다. 여기서 무산소동 주괴의 경우는 순Al 주괴에서 관찰되고 있는 줄무늬(striation) 결함[5]은 나타나지 않고 있다.

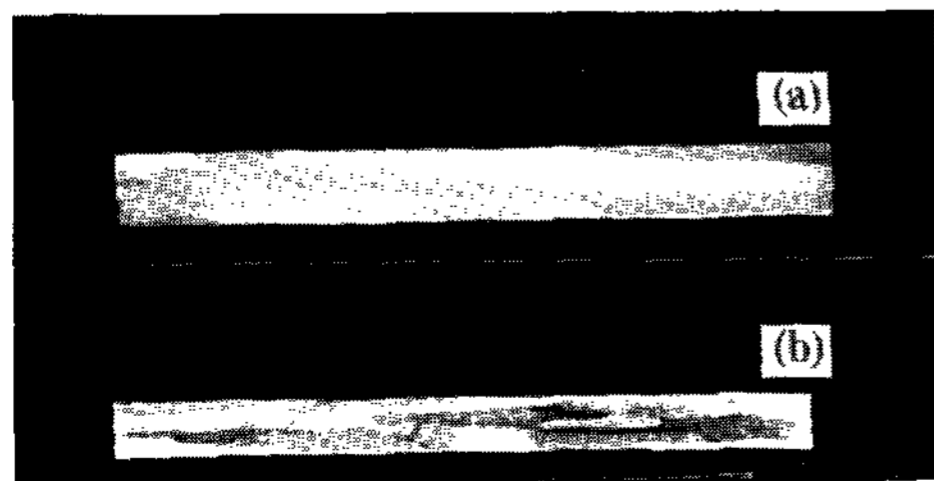


Photo 6. The longitudinal cross-section of the cast rod with (a) 8mm and (b) 4mm in diameter.

Fig. 2는 Table 1의 조건에 따라 제조된 주괴에 대하여 X-선 회절시험을 행한 결과이다. 비교를 위하여 다결정의 무산소동의 X-선 회절시험 결과는 Fig.2 (d)에 나타내었다. Fig. 2 (b) 및 (c)에서는 상당히 큰 (200)의 피크가 관찰되고 있으며, (111) (400)의 피크도 관찰되고 있다. Cu의 경우, <100> 방향이 결정성장의 최우선방향이 되기 때문에 (200) (111) (400)면이 방향성응고의 우선성장면에 해당된다. 따라서, 이들 주괴내에는 대부분 일방향 응고가 일어났음을 알 수 있다. 그러나, Fig. 2 (a)에 해당하는 직경 4mm 주괴의 경우는, Fig. 2 (d)의 다결정 무산소동 주괴의 X-선 회절시험 결과와 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보아 일방향 응고가 거의 진행되지 않았음을 알 수 있었다.

이러한 결과는 일반적으로 주괴의 직경이 작을수록 일방향 응고가 또는 단결정 주괴가 용이하게 얻어진다는 사실[1,2]과는 정반대의 결과로 이는 무산소동 주괴 제조시 Fig. 2에 나타난 것과 같이 주형 선단으로부터의 온도강하가 크고, 주형 선단의 산화로 인해 주형내 온도분포가 불안정하여 주괴의 직경이 작았을 때 온도변화에 민감하게 반응하여 주형 표면으로부터의 응고가 쉽게 진행되어 방향성응고가 크게 진행되지 못했을 것으로 사료된다. Fig. 2 (a)에 해당하는 주괴의 거시조직[Photo. 6 (b)] 관찰결과에서도 알 수 있듯이 방향성 응고조직을 하지 못하고 다결정으로 이루어져 있다.

3.3 건전주괴의 제조조건

Fig. 3은 주형의 가열온도 1,160°C, 주형의 끝단온도를 900°C로 하고, 냉각거리를 각각 (a)

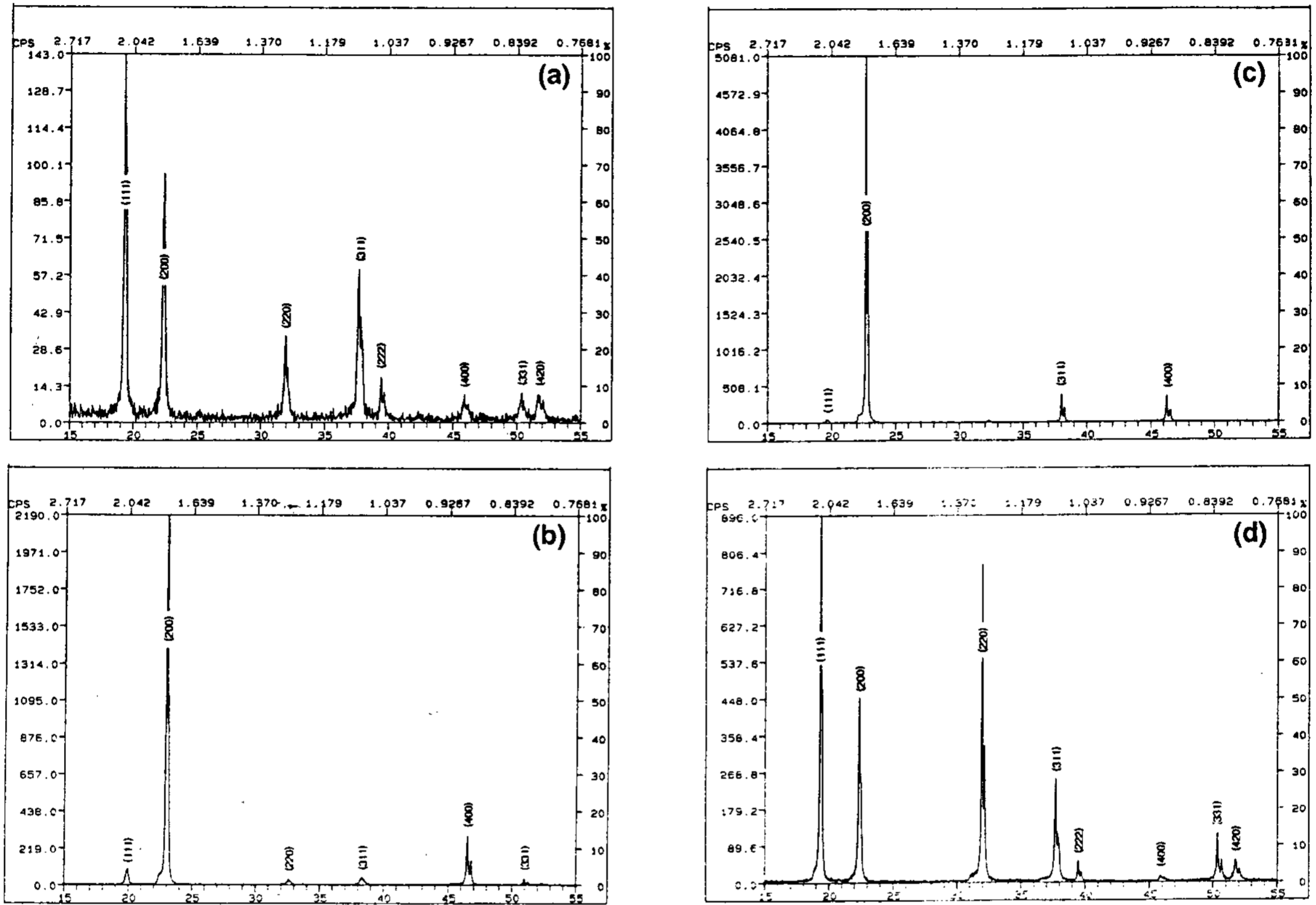


Fig. 2. The XRD analysis of the cast rods with 4mm dia(a), 6mm dia(b), and 8mm dia(c), and OFHC polycrystalline pure copper(d).

30 및 (b) 50mm로 하여 직경 4mm의 무산소동 봉상주괴를 제조할 경우의 냉각수량과 주조속도와의 관계를 나타낸 것이다. 냉각거리가 (a) 30 및 (b) 50 mm의 어느 조건하에서도 냉각수량

이 증가함에 따라 건전한 주괴가 얻어질 수 있는 주조속도가 거의 변화하고 있지 않음을 알 수 있다.

이러한 결과는 연속주조법에 의해 순Al 봉상

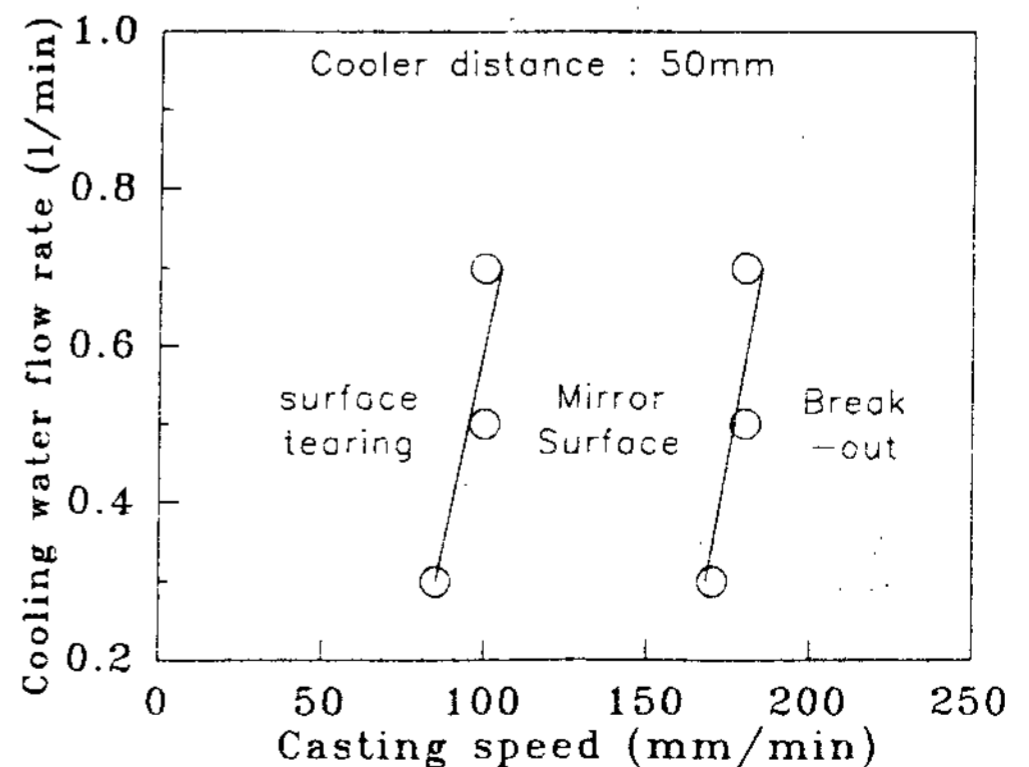
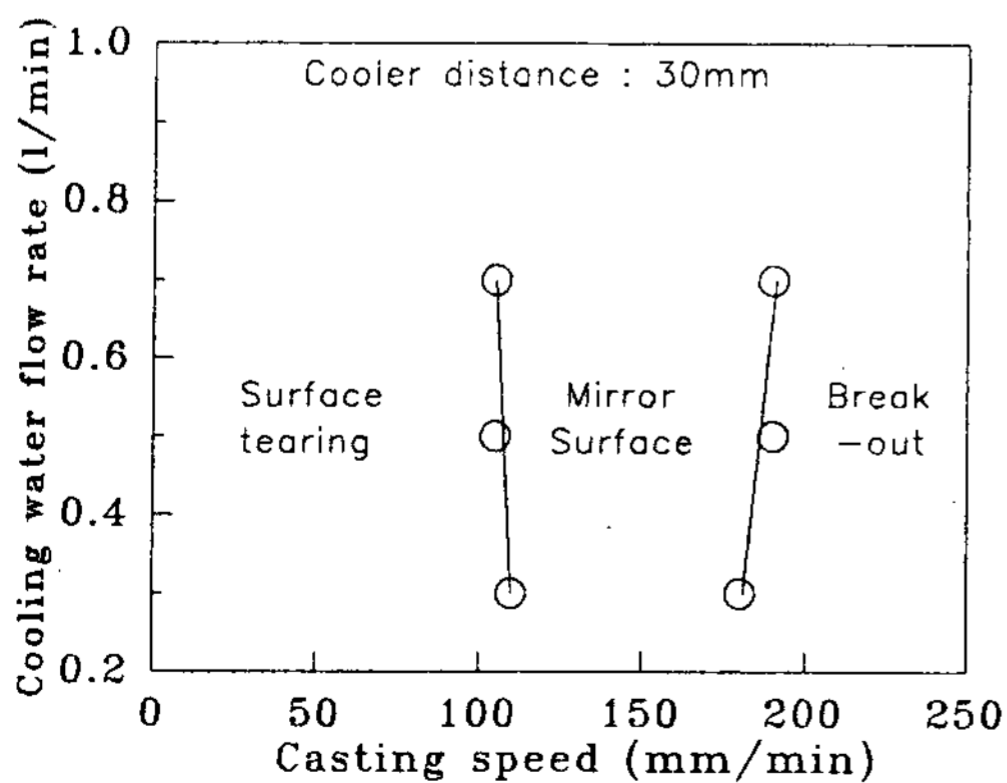


Fig. 3. The effect of the water flow rate on the casting speed when the mold-cooler distance was fixed as well as other cast conditions.

주피를 제조했을 경우(용탕온도 700°C, 주형가열온도 690°C, 냉각거리 20mm) 냉각수량이 증가함에 따라 경면주피를 얻을 수 있는 주조속도는 증가하고 있음을 보여준 결과[5,6], 즉, 냉각수량이 0.2 l/min로부터 0.6 l/min로 증가했을 때 경면주피를 얻기 위한 주조속도 범위가 200~340mm/min로부터 250~587mm/min로 변화하게 되는 경우와 비교하여 커다란 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 무산소동의 열전도도(0.382cal/g·cm·°C)는 순Al의 열전도도(0.26cal/g·cm·°C)보다 크고, 무산소동의 잠열(48cal/g)은 순Al(95cal/g)의 잠열에 비해 작기 때문에 발생된 차이라고 사료된다. 즉, 무산소동의 경우 냉각수량이 주조속도에는 커다란 영향을 미치지 않음을 보여주는 것이다.

Fig. 4는 주형의 가열온도 1,160°C, 가열주형의 끝단온도 900°C로 하고 냉각수량을 각각 (a)

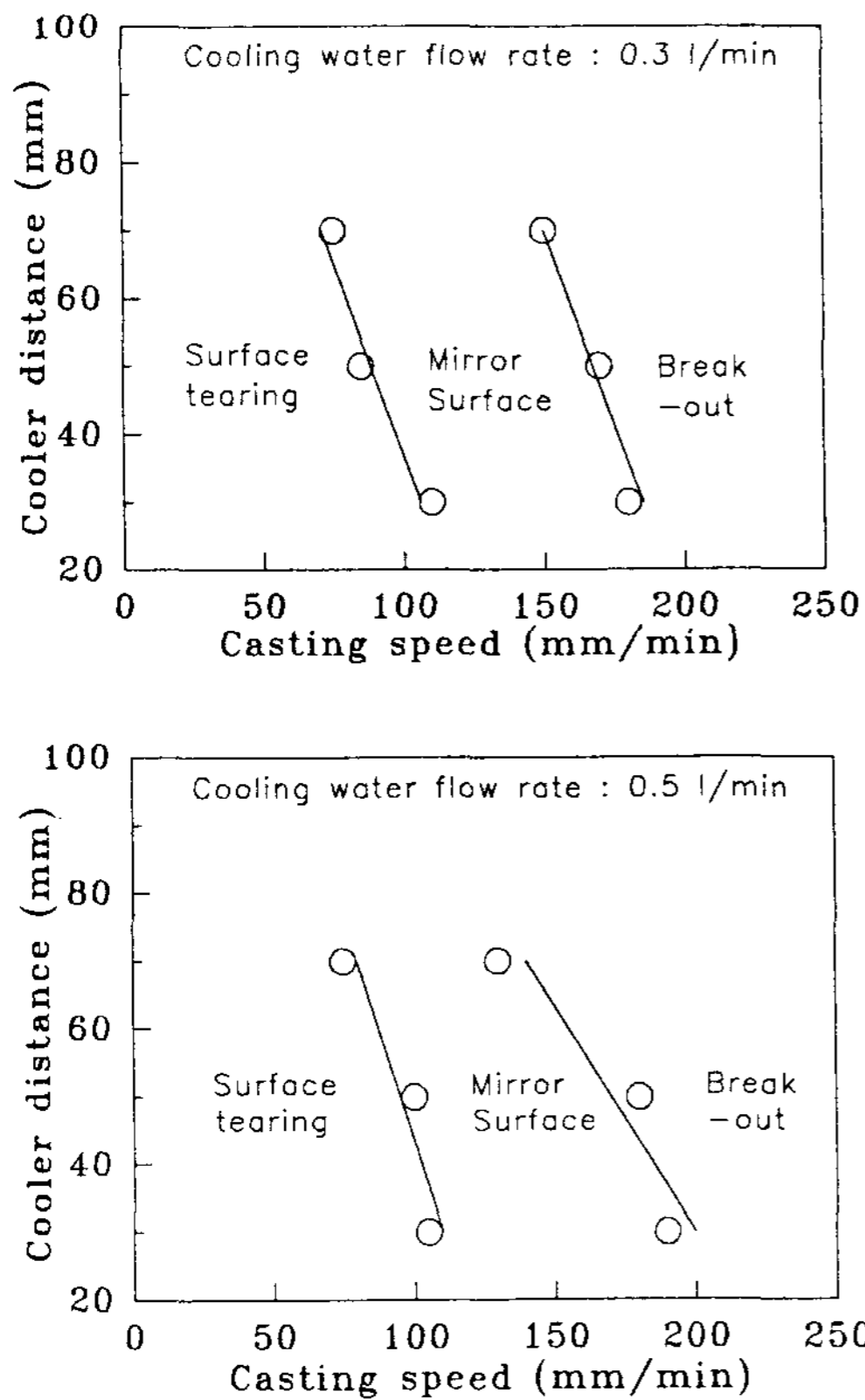


Fig. 4. The effect of mold-cooler distance on the casting speed when the water flow rate was fixed as well as other cast conditions.

0.3 및 (b) 0.5 l/min으로 하여 직경 4mm의 무산소동 봉상주피를 제조하였을 경우의 냉각거리와 주조속도와의 관계를 나타내는 것이다. 0.3 l/min 및 0.5 l/min의 냉각수량하에서는 냉각거리가 증가할수록 건전한 주피를 얻을 수 있는 주조속도는 감소하고 있음을 알 수 있다. 즉, 0.3 l/min의 냉각수량(a)하에서 냉각거리가 각각 30, 50 및 50mm로 변화할 경우 건전한 주피를 얻을 수 있는 주조속도는 110~180mm/min, 85~170mm/min 및 70~150mm/min로 감소하고 있으며, 0.5 l/min의 냉각수량(b)하에서는 냉각거리가 30, 50, 및 70mm로 증가할 경우, 주조속도는 105~190mm/min, 110~180mm/min, 75~140mm/min로 주조속도는 감소하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3 및 Fig. 4의 결과로부터 냉각거리가 냉각수량에 비하여 주조속도의 변화에 민감하게 작용하고 있음을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 무산소동의 주피제조에 있어서 건전한 주피를 얻을 수 있는 주조속도를 증가하기 위해서는 가능한 냉각거리를 짧게 해야 할 필요성이 있음을 의미하고 있다. 그러나 무산소동의 경우는 용해온도가 높아 주형출구에서의 열손실이 크고, 열전도도가 매우 커서 냉각거리를 짧게 하는데에는 제조기술상 많은 어려움이 따를 것으로 예상된다.

3.4 주피의 산화

장입전의 무산소동에 대하여 실시한 산소분석치는 12.1ppm이었으나, 연속주조에 얻어진 건전한 주피를 질산용액에 산제한 후 측정된 산소분석치는 7.2ppm으로 크게 감소하였는데, 이것은 고순도의 흑연도가니를 이용하여 진공분위기하에서 용해된 결과, 무산소동을 제조하는 방법의 하나인 진공 및 환원용해법[8]과 동일한 효과에 의해 주피내부는 산소가 더욱 감소하였음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 용탕온도 1,120°C, 주형의 가열온도 1,180°C, 가열주형의 끝단온도 1,010°C으로 하고, 냉각수량 0.5 l/min, 냉각거리 20mm의 조건하에서 200mm/min의 주조속도로 제조된 직경 8mm의 무산소동 주피의 (a) 내부 및 (b) 표면에 대하여 AES분석을 행하여 얻어진 미분스펙트럼을 나타낸 것이다. 주피 내부(a)의 경

Table 2. The analysis of oxygen contents for pure copper(OFHC) and cast copper rods

Material	Cast Material	Cast rod(After Acid Cleaning)
Average Oxygen Content(ppm)	12.1	7.2

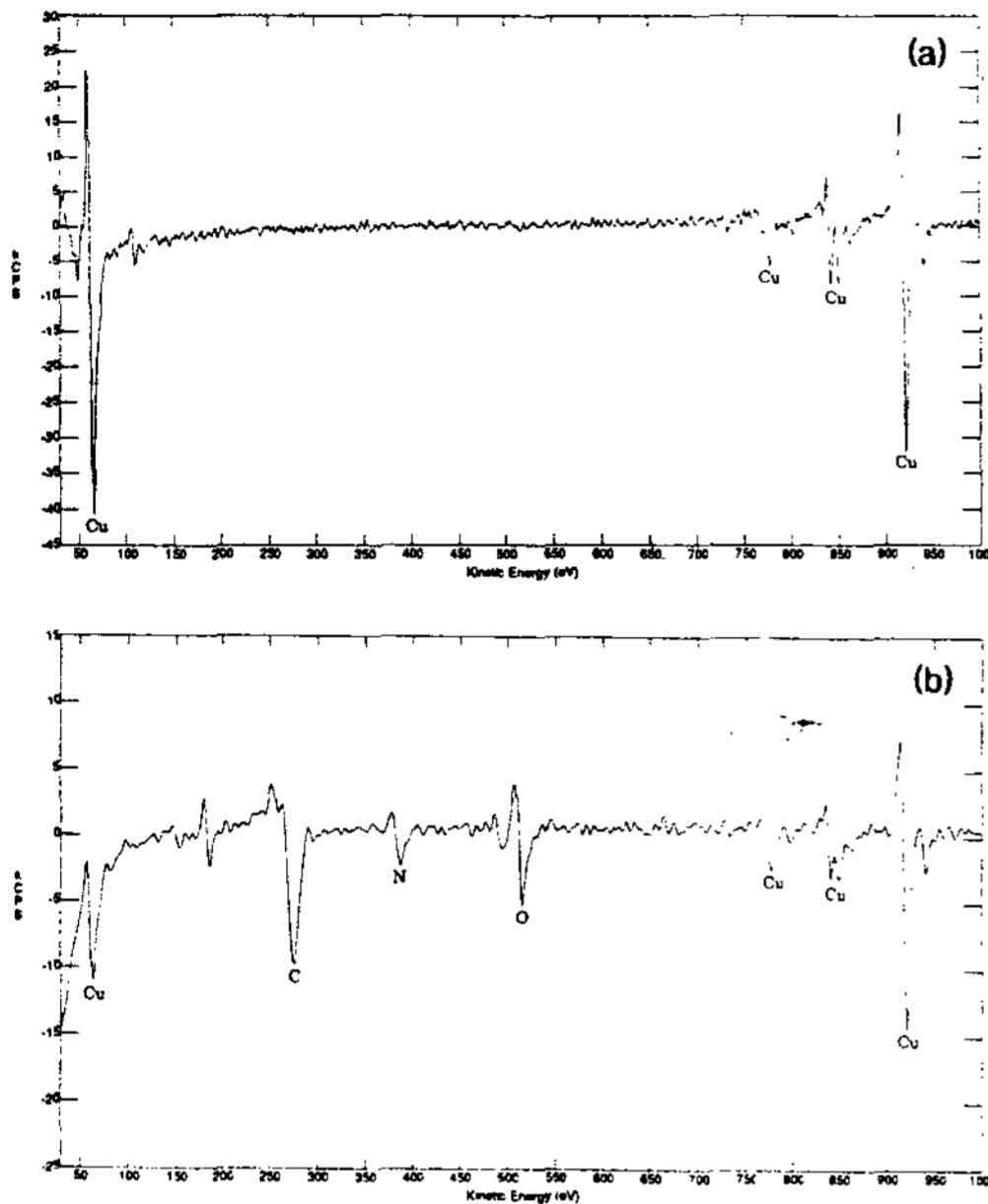


Fig. 5. The AES spectrum inside(a) and on(b) the cast rod of 8mm.

우, 산소나 다른 원소에 해당하는 피크가 관찰되지 않고 있는데, 이것은 수ppm 이하의 원소는 검출되지 않은 결과이다. 따라서, Cu에 해당하는 피크만이 관찰되는 것으로 보아 주괴 내부가 산소를 수ppm 이하로 함유하는 무산소동임을 알 수 있다. 그러나, 주괴 표면(b)의 경우는 질소 및 산소에 해당하는 피크와 주괴 금속인 Cu에 해당하는 피크가 동시에 관찰되고 있는데, 이로써 주괴 제조시 주괴 표면은 대기와 주조 금속과의 접촉이 있었음을 알 수 있었다.

Photo. 7은 (a) 용탕온도 1,120°C, 주형의 가열온도 1,160°C, 가열주형의 끝단온도 900°C으로 하고, 냉각수량 0.6 l/min, 냉각거리 30mm, 주조속도 130mm/min, (b) 용탕온도 1,120°C, 주형의 가열온도 1,180°C, 가열주형의 끝단온도 990°C로 하고, 냉각수량 0.6 l/min, 냉각거리 30mm, 주조속도 120mm/min 그리고, (c) 용탕온도 1,120°C, 주형의 가열온도 1,180°C, 가열주

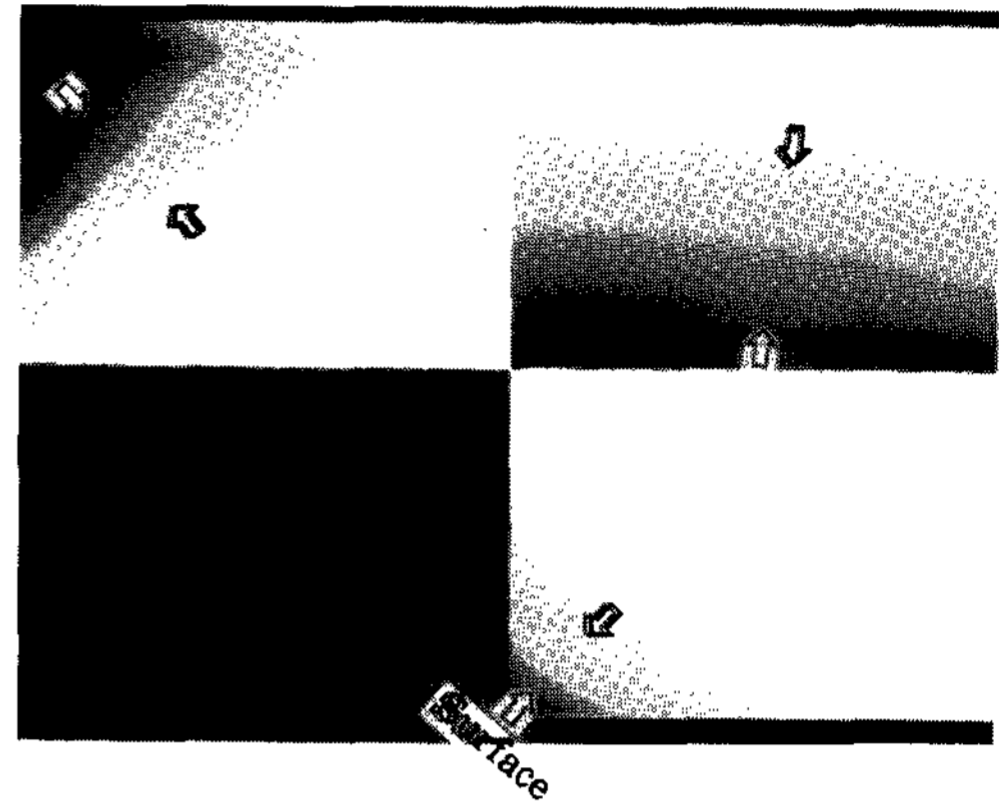


Photo 7. Oxygen mapping from the surface of cast rods by AES analysis.

형의 끝단온도 1,010°C로 하고, 냉각수량 0.5 l/min, 냉각거리 20mm, 주조속도 200mm/min의 각각의 주조조건하에서 제조된 직경 8mm의 무산소동 주괴의 횡단면에 대하여 표면 부위의 산소를 AES에 의해 mapping한 결과를 나타낸 것이다. 산소가 다량으로 존재하는 경계(띠)까지의 두께를 측정해 본 결과 산화피막의 두께는 (a)

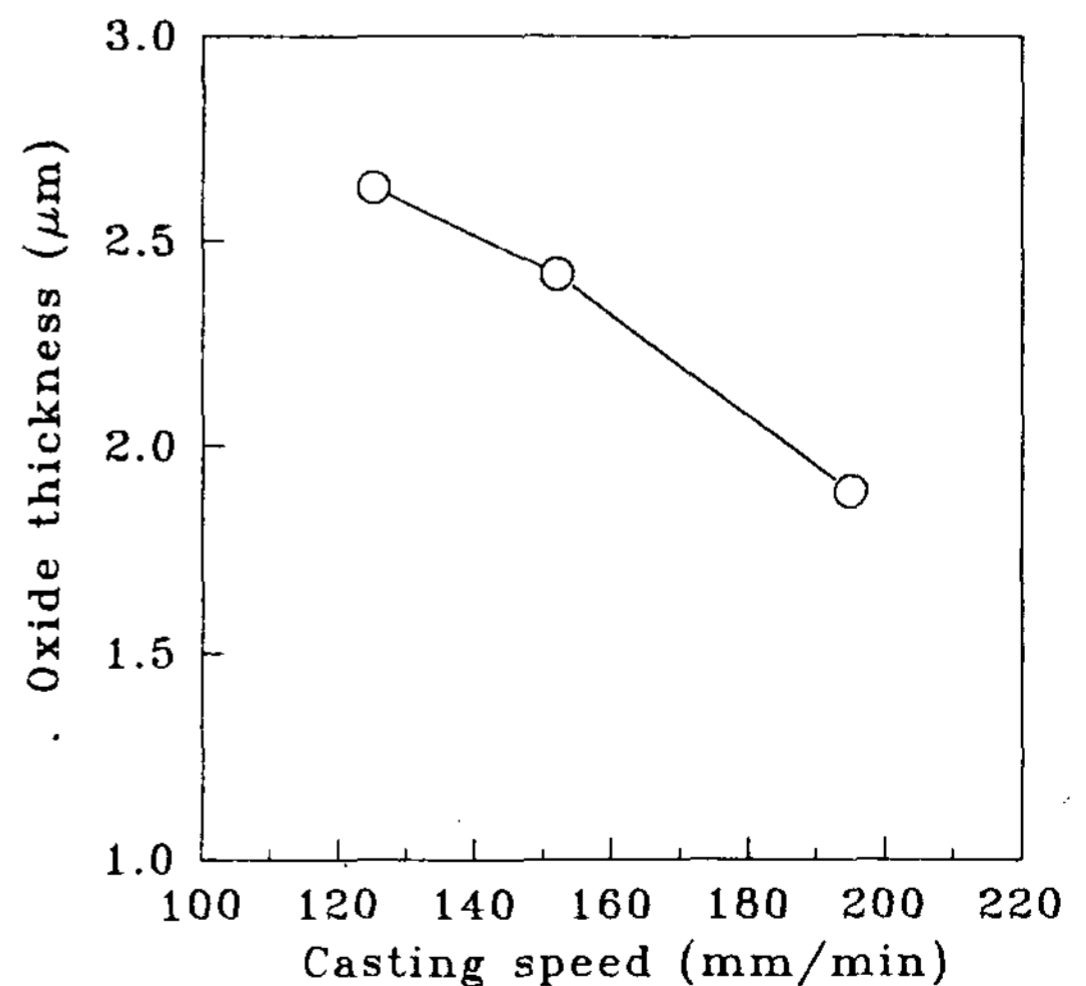


Fig. 6. Effect of the casting speed on the oxide thickness.

에 해당하는 주피의 경우 2.63, (b)에 해당하는 주피의 경우 1.89 및 (c)에 해당하는 주피의 경우는 2.42 m이었다. 이러한 결과는 산화피막의 두께가 냉각거리, 용탕온도 및 주형온도 등의 주조조건에는 크게 영향을 미치지 않으며, 대기와 접촉되는 시간 즉, 주조속도에 좌우되고 있음을 알 수 있다. 산화피막의 두께에 따른 주조속도의 변화를 나타낸 Fig. 6에서 알 수 있듯이 주조속도의 증가에 따라 산화피막의 두께는 거의 직선적으로 감소하고 있으며, 이러한 경향은 Photo. 7의 결과를 뒷받침해 주고 있다.

4. 결 론

가열주형 수평식 연속주조장치를 이용하여 무산소동의 일방향 응고 주피를 제조한 결과는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 무산소동의 경우는 순Al의 경우와는 달리고액계면이 주형밖에 위치하여서는 건전한 주피를 제조가 어려우며, 고액계면을 대기와 직접 접촉시키지 않고 주형내 3~5mm 안쪽으로 위치하도록 하여 일방향 응고시키면 표면에 얇은 산화피막이 있으나 일방향 응고 주피의 제조가 가능하다.

2) 건전한 주피를 얻을 수 있는 주조속도는 냉각수량에는 의존하지 않으며, 냉각거리에는 영향을 받게 된다는 사실을 알았다.

3) 무산소동 주피의 표면에 생성된 산화피막의 두께는 용탕온도, 주형의 가열온도, 가열주형의 끝단온도, 냉각수량, 냉각속도 등의 주조조건에는 영향이 없으며, 주피가 대기와 접촉하는 시간을 좌우하는 주조속도에 가장 크게 영향을 받

고 있음을 알아냈다. 따라서, 산화피막의 두께를 감소시키기 위해서는 주조속도를 빠르게 해야 할 것으로 사료되었다.

후 기

본 연구 논문은 93년도 한국학술진흥재단의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Ohno : J. of Metals, 38 (1986) 14
- [2] 大野篤美 : 日本金屬學會會報, 23 (1980) 773
- [3] H. Soda, F. Chabchoub, W. H. Lam, S. A. Argyropoulos and A. McLean : Cast Metals, 4 (1991) 12
- [4] 김상동, 조형호, 김명한 : 주조, 13 (1993) 532
- [5] 이유재, 조형호, 김명한 : 대한금속학회지, 31 (1993) 906
- [6] M. H. Kim, H. H. Jo, C. S. Kang, C. R. Looper : AFS Transactions, (1994), to be published
- [7] A. Ohno, H. Soda, A. McLean, H. Yamazaki : Advanced Materials "The OCC Process : A New Method for Near Net and Near Shape Casting"(1990) p. 161
- [8] 조형호, 권혁천 : 伸銅, 4(1994) 10