

|||||||
論 文
|||||||

Sn-Zn합금의 주조조건과 응고특성

송태석 · 김명한 · 조형호* · 지태구**

Casting Conditions and Solidification Characteristics of Sn-Zn Alloys

Myung-Han Kim, Tae-Seok Song, Hyung-Ho Jo* and Tae-Gu Ji**

Abstract

An investigation has been conducted to describe solidification characteristics in Sn-Zn binary system and Sn-Zn-Ag ternary system added by Ag produced by the continuous casting process using heated mold as a basic study for developing Pb-free solder materials. To obtain the continuous casting rods with mirror surface and near net shape at higher casting speed, water flow rates must be increased and mold temperature must be lowered. However, surface tearing in the casting rods occurred at lower continuous casting speed while break out occurred at higher continuous casting speed even if optimum conditions such as water flow rate and heated mold temperature are determined. Primary α Sn and eutectic structure in unidirectionally solidified Sn-Zn alloys were finer with increased casting speed. But, directionality may not be expected for primary Zn in hypereutectic Sn-Zn alloy. It was found that the addition of 0.2~0.8% Ag promoted the growth of primary α Sn dendrites. The changes of tensile strength and elongation in Sn-Zn binary alloys were not observed while the increase of tensile strength and the decrease of elongation in Sn-Zn-Ag ternary alloys were observed with increased casting speed. (Received September 9, 1998)

I. 서 론

전기전자부품등에 이용되고 있는 solder의 대부분은 Sn-Pb합금계이지만 Pb가 인체에 유해할 뿐아니라 Pb가 함유된 땀납재로 납땀한 부품들을 폐기방치할 경우 중금속반응물을 생성하여 환경오염을 유발하는 등 심각한 문제점을 야기시키기 때문에 미국, 유럽 등 선진국에서는 Pb가 함유된 제품의 사용을 규제하려는 움직임이 있으며 동시에 무연 solder재의 개발에 적극적이다.

무연 solder재로 현재 사용중이거나 개발중에 있는 합금계로 Sn-Zn, Sn-In, Sn-Bi, Sn-Sb, Sn-Cu, Sn-Ag 등의 합금계를 들 수 있으나 이들 합금계의 대부분은 Sn-Pb합금계가 가지고 있는 땀납특성을 충분히 만족시키지는 못하고 있다. 따라서, 이들 합금계에 대하여 두세가지 미량원소를 첨가하는 등의 시도로 땀납특성을 향상시키려는 연구를 계속하고 있다[1-3].

Sn-Zn계합금은 산화 및 부식에 민감하여 전기전자의 기능부품에는 사용되지 못하고 알루미늄주물등의 살붙임등에 이용되어왔으나, 이 합금의 공정온도가 199°C로 Sn-38%Pb의 용점(183°C)에 비교적 가까울 뿐아니라 우수한 기계적 성질을 가지고 있어 Sn-Pb합금의 대체재로 유망한 재료중의 하나이다. 그러나 Sn-Zn계합금은 난가공성소재이기 때문에 통상의 주조법으로 얻어진 주괴를 이용하여 극세선이나 박판의 형태로 제조하기 어려운 소재이다. 따라서 이 합금계가 Sn-Pb합금계에 필적할 수 있는 땀납특성을 가지면서 소성가공이 가능한 조건에 대한 연구가 선행되어야 할 것이다. 즉 응고조직의 제어[4-6], 주괴형상과 크기의 제어, Ag등의 첨가에 의한 조직개선등의 시도가 필요할 것이다.

본 연구에서는 Pb가 함유되지 않으면서 극세선등의 소성가공이 가능한 solder재 개발을 위한 기초적인 연구로서 Sn-Zn합금계를 대상으로 하여 응고조직의 제

충북대학교 재료공학과, 급속응고신소재연구소(Dept. of Materials Eng., Chungbuk National University, RASOM)
*한국생산기술연구원(Korea Institute of Industrial Technology)
**홍익대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Eng., Hongik University)

어가 가능한 연속주조법을 이용하여 최적의 연주조건을 확립하고, 또 이 합금계에 첨가한 Ag량에 따른 미세조직의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

순 Sn(3N) 및 순 Zn(3N)을 이용하여 Sn-6.5%Zn, Sn-9.0%Zn, Sn-14.0%Zn합금과 Sn-6.5%Zn합금에 0.2, 0.5, 0.8%의 Ag를 각각 첨가한 6종류의 합금을 고주파용해로에서 용해한 후 직경 8 mm, 길이 200 mm의 철제금형에 주입하여 시편을 제조하였으며 이때 냉각곡선에 의해 측정된 냉각속도는 합금의 종류에 관계없이 $0.8 \pm 0.1^\circ\text{C}/\text{sec}$ 의 범위에 있었다. 또한 제조된 각 합금은 일방향응고 주괴로 제조할 수 있는 흑연제가 열주형을 사용한 수평식 연속주조장치(용해용량: Fe 기준 10 kg, 진공도: 3×10^{-3} Torr) 를 이용하여 직경 4 mm의 연속주조재를 제조하였다[7]. 주형의 온도는 주형끝단에서부터 주형안쪽 10 m에 위치한 곳에서 측정하였으며, 주형끝단과 냉각수가 주괴에 닿는 부위 사이를 냉각거리로 하였다. 연속주조재의 제조조건은 표 1에 나타내었다. 금형주조 및 연속주조재를 질산용액으로 부식한 후 광학현미경 및 SEM(Model: Hitachi S-2500C)에 의해 응고조직을 관찰하였다.

제조된 주괴의 주조속도 및 첨가원소에 따른 인장강도와 신율은 $7.9 \times 10^{-4}/\text{s}$ 의 변형속도로 인장시험 (Mode:United Calibration SSTM-2)을 행하였다. 각 합금의 융점은 DTA(Differential Thermal Analysis, Model; ShimadzuTA-50WSI)를 이용하여 10 K/min의 승온속도로 조사하였다.

용해주조된 합금의 융점을 DTA로 분석한 결과 Sn-6.5%Zn합금(Zn분석치; 6.4wt%)의 경우 212°C , Sn-9%Zn합금(Zn분석치; 8.7wt%)의 경우 199°C , Sn-14%Zn합금(Zn분석치; 14.2wt%)의 경우 250°C 이었으며,

Table 1. The casting conditions for Sn-Zn alloy rods by horizontal continuous casting process

Casting Atmosphere	Ar Gas
Rod Diameter (mm)	4
Mold-Cooler Distance (mm)	5
Melt Temp. ($^\circ\text{C}$)	$T_m + 50^\circ\text{C}$
Mold Temp. ($^\circ\text{C}$)	$T_m + (5 \sim 30)^\circ\text{C}$
Water Flow Rate (l/min)	0.2~0.6
Casting Speed (mm/min)	20~350

이 결과는 평형상태도상의 온도와 일치하였다. 또 주괴내에 Ag성분의 분포 및 편석정도는 EPMA (Electron Probe Micro Analysis, Model: Cameca SXR-50)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 주조조건

경면이면서 주형의 내경(4 mm)과 동일한 정형(near net shape)의 주괴를 제조하는데 필요한 냉각수량과 주조속도와의 관계를 그림 1에 나타내었다. 이때 주형온도는 230°C , 냉각수는 주형 끝단으로부터 5 mm 떨어진곳에 위치하고 있다.

냉각수량이 0.2l/min인 경우 주조속도 50~150 mm/min의 범위에서 경면의 정형주괴를 얻을 수 있었으나, 0.6 l/min로 증가할 경우, 경면의 정형주괴를 얻을 수 있는 주조속도도 증가하여 150~250 mm/min의 범위에서 경면의 정형주괴를 얻을 수 있었다. 한편 경면의 정형주괴를 얻을 수 있는 냉각수량하에서도 주조속도가 느릴 경우는 용탕이 주형내에서 응고하여 표면균열(surface tearing)이 발생하며, 반대로 주조속도가 빠를 경우는 파단(break-out)이 일어났다.

그림 2는 냉각수량을 0.4 l/min, 냉각수 위치를 5 mm로 일정하게 유지한 경우의 경면의 정형주괴를 얻는데 필요한 주형의 온도와 주조속도와의 관계를 나타낸 것이다. 주형온도 220°C 에서는 주조속도 120~300 mm/min의 범위에서 경면의 정형주괴를 얻을 수

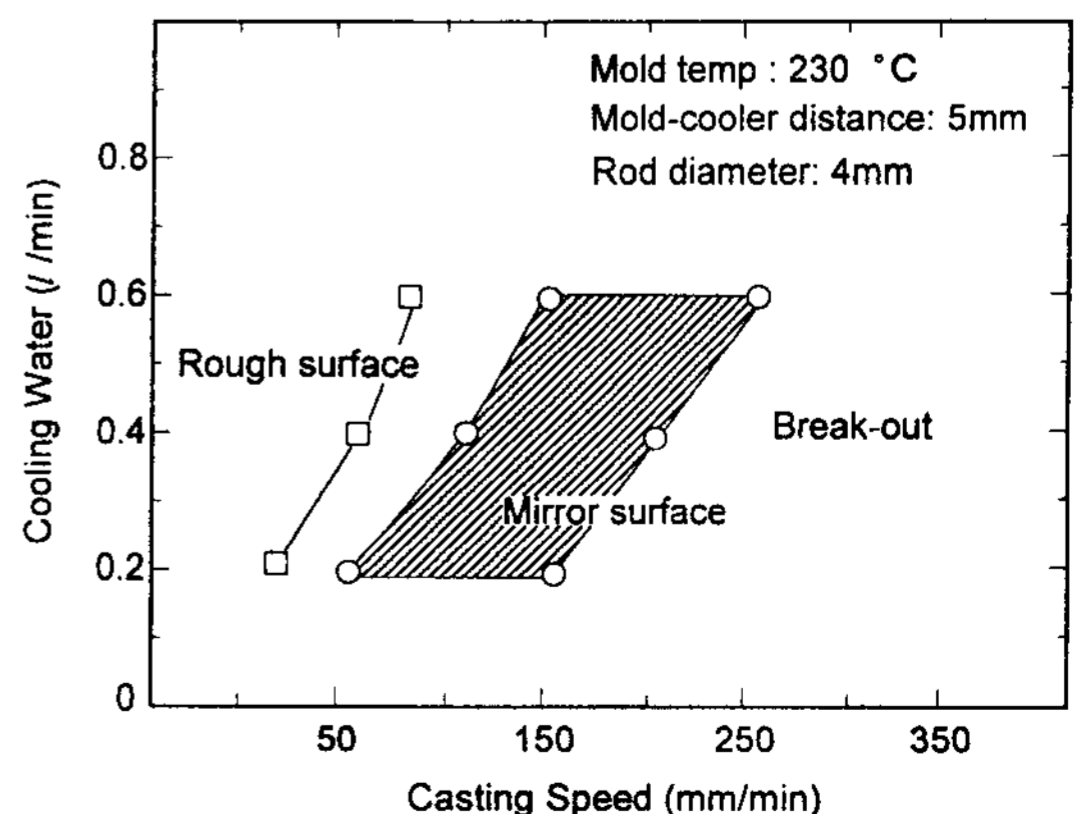


Fig. 1. Relationship between cooling water flow rates and casting speed for rods cast in continuous casting process.

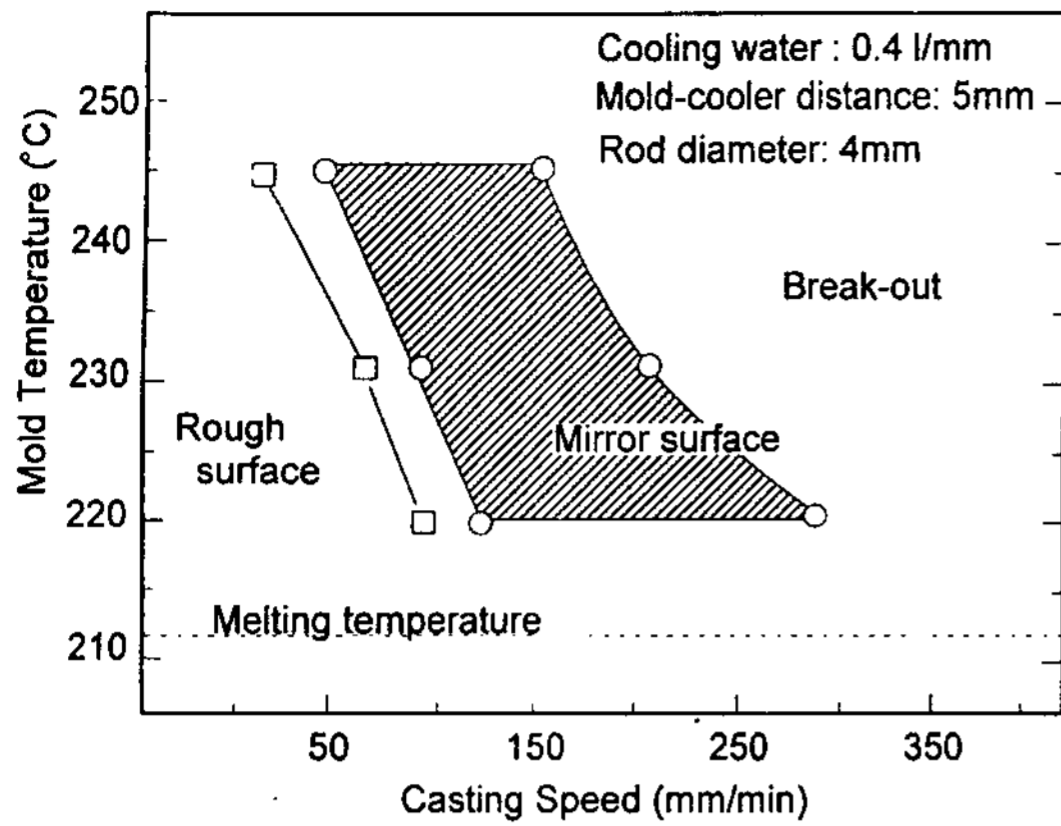


Fig. 2. Relationship between mold temperature and casting speed for rods cast in continuous casting process.

있었으나, 245°C로 상승할 경우에는 주조속도 50~150 mm/min의 범위에서 경면의 정형주괴가 얻어 졌다. 그림 1 및 2에서 알 수 있듯이 냉각수량이 감소할 수록, 그리고 주형온도가 상승할 수록 경면의 정형주괴를 얻을 수 있는 적정 주조속도의 범위는 감소하게 되므로 보다 빠른 주조속도하에서 경면의 정형주괴를 얻기 위해서는 본 실험의 주조조건내에서 냉각수량은 증가시키고, 주형온도는 낮게 하여야 할 것이다. 그러나 적정한 냉각수량과 주형온도가 주어진다 하더라도 적정주조속도범위를 벗어날 정도로 주조속도가 너무 느리면 주형내에서 응고가 발생하여 표면결함 (surface tearing)이 발생하게 되며, 역으로 주조속도가 너무 빠르면, 고액계면의 위치가 주형 밖으로 너무 많이 나오게 되어 용탕의 자중으로 인하여 주괴의 파단

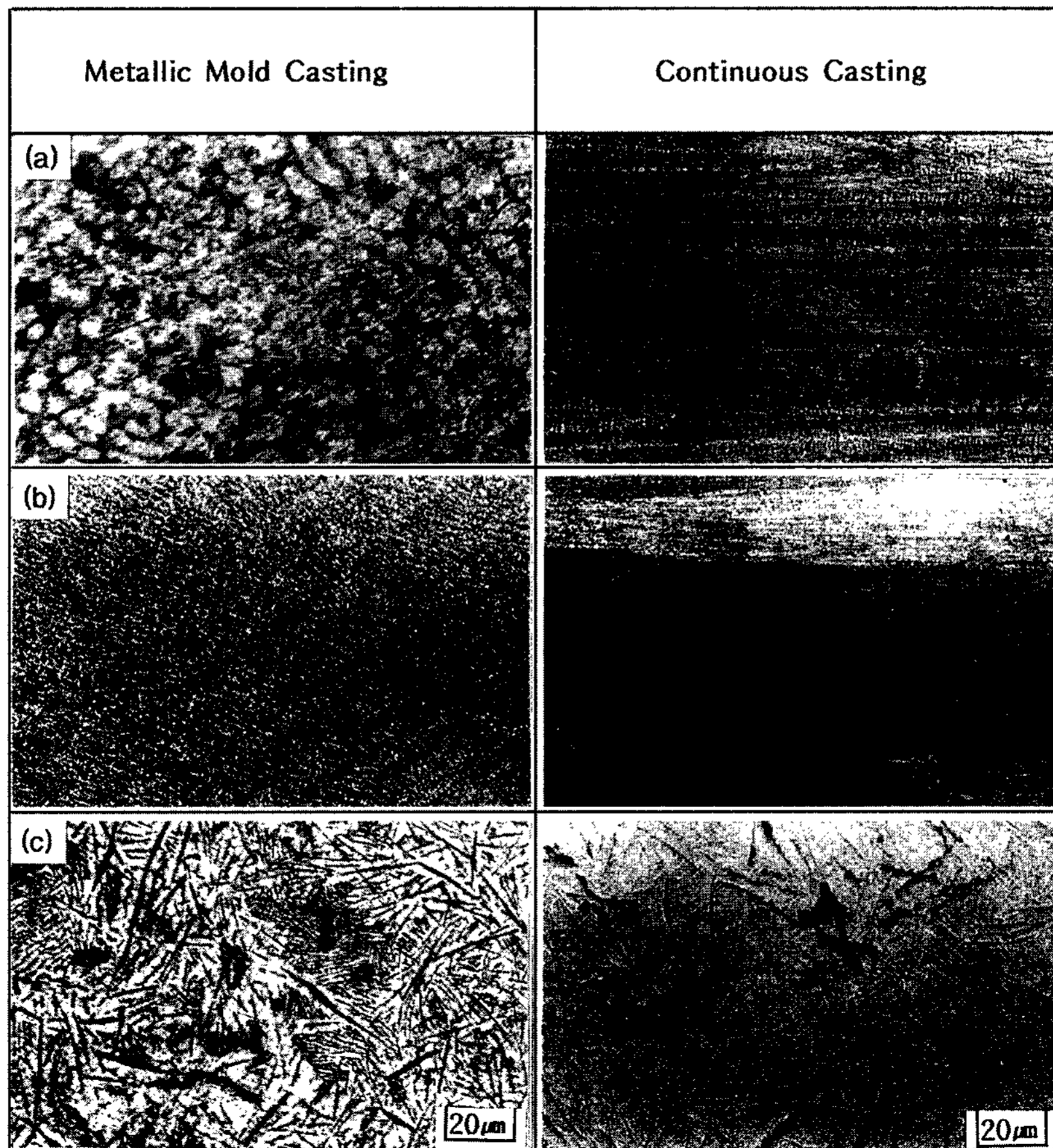


Fig. 3. Optical micrographs of longitudinal sections of (a) Sn-6.5%Zn (b) Sn-9%Zn and (c) Sn-14%Zn alloy rods cast in metallic mold casting and continuous casting process. The cooling rate in metallic mold casting is 0.8°C/sec and the casting speed in continuous casting is 50 mm/min.

(break-out)이 발생할 것으로 사료된다[5, 8].

3.2 응고조직

그림 3은 0.8°C/sec의 냉각속도로 주입된 금형주조재 및 주조속도 50 mm/min로 연속주조한 연주재의 미세조직을 나타낸 것이다. Sn-6.5%Zn합금에서 형성되는 초정 α 및 Sn-9%Zn합금에서 형성되는 공정조직은 연속주조에 의해 모두 방향성을 띠고 있으나, Sn-14%Zn합금에 형성되는 초정Zn은 연속주조에 의해서도 방향성이 나타나지 않고 있다.

응고조직의 방향성여부를 보다 명확하게 하기 위하여 Sn-6.5%Zn합금의 금형주조재 및 150 mm/min의

주조속도로 연주한 연속주조재의 SEM관찰결과는 그림 4에 나타내었으며, Sn-9%Zn합금에 대하여 연주속도에 따른 응고조직의 변화를 SEM으로 관찰한 결과는 그림 5에 나타 내었다. Sn-6.5%Zn합금의 금형주조재에서는 방향성이 없는 등축정의 초정 α 와 입계부근의 공정조직으로 이루어져 있으나, 연속주조재의 경우에는 초정 α 및 공정조직이 모두 방향성을 가지고 있으며, 연속주조재의 공정조직이 보다 미세한 것을 알 수 있다. 그림 5의 Sn-9%Zn합금 연주재에서도 일 방향 응고조직을 보여주고 있으나, 주조속도가 50 mm/min에서 250 mm/min로 증가할수록 공정조직은 더욱 미세화되고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 행한 연속주조법은 주형벽에서의 새로운 핵생성을 억제하

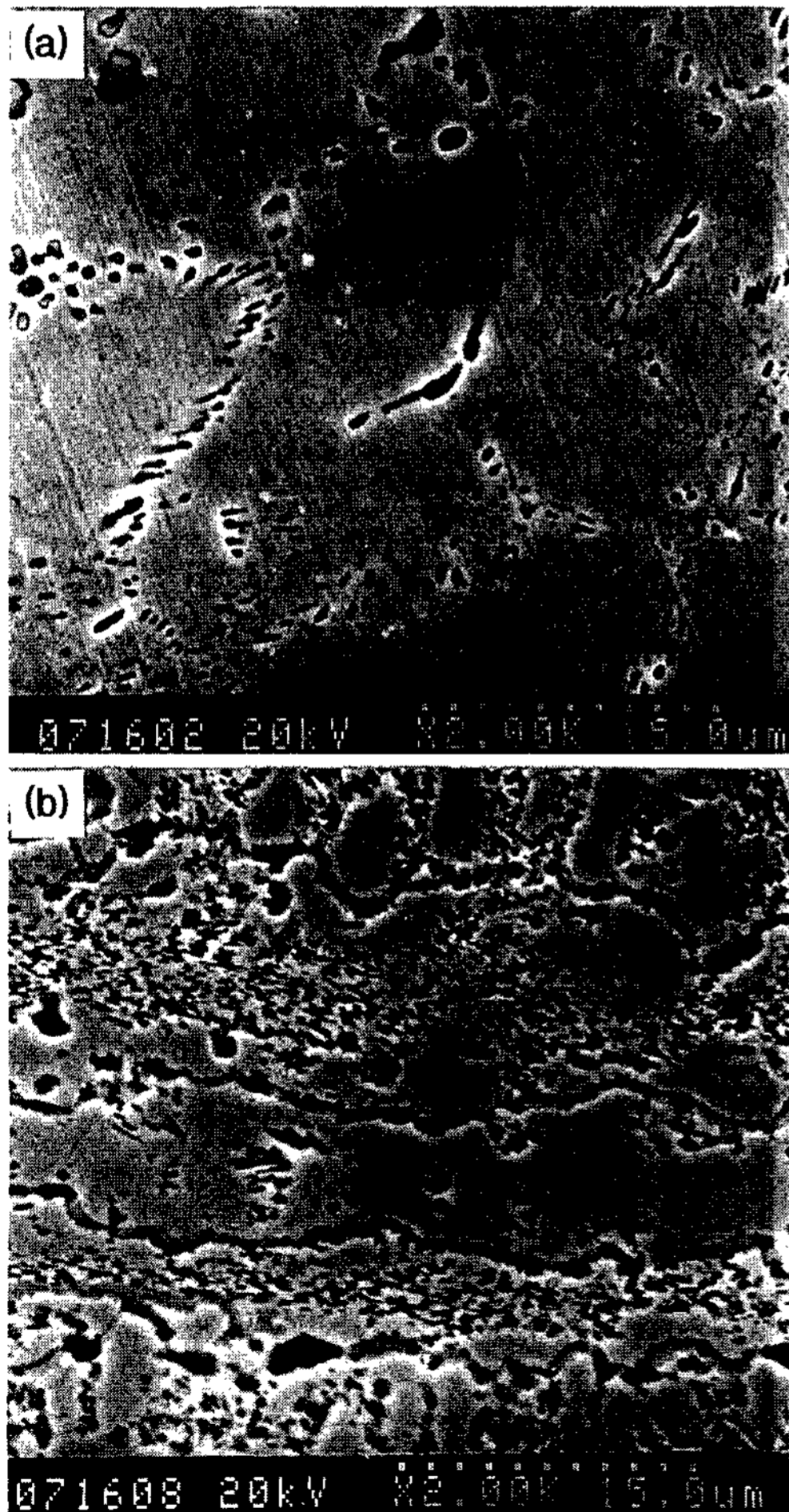


Fig. 4. SEM micrographs of longitudinal sections of Sn-6.5%Zn alloy rods cast in (a) metallic mold casting and (b) continuous casting process. The cooling rate in metallic mold casting is 0.8°C/sec and the casting speed in continuous casting is 150 mm/min.

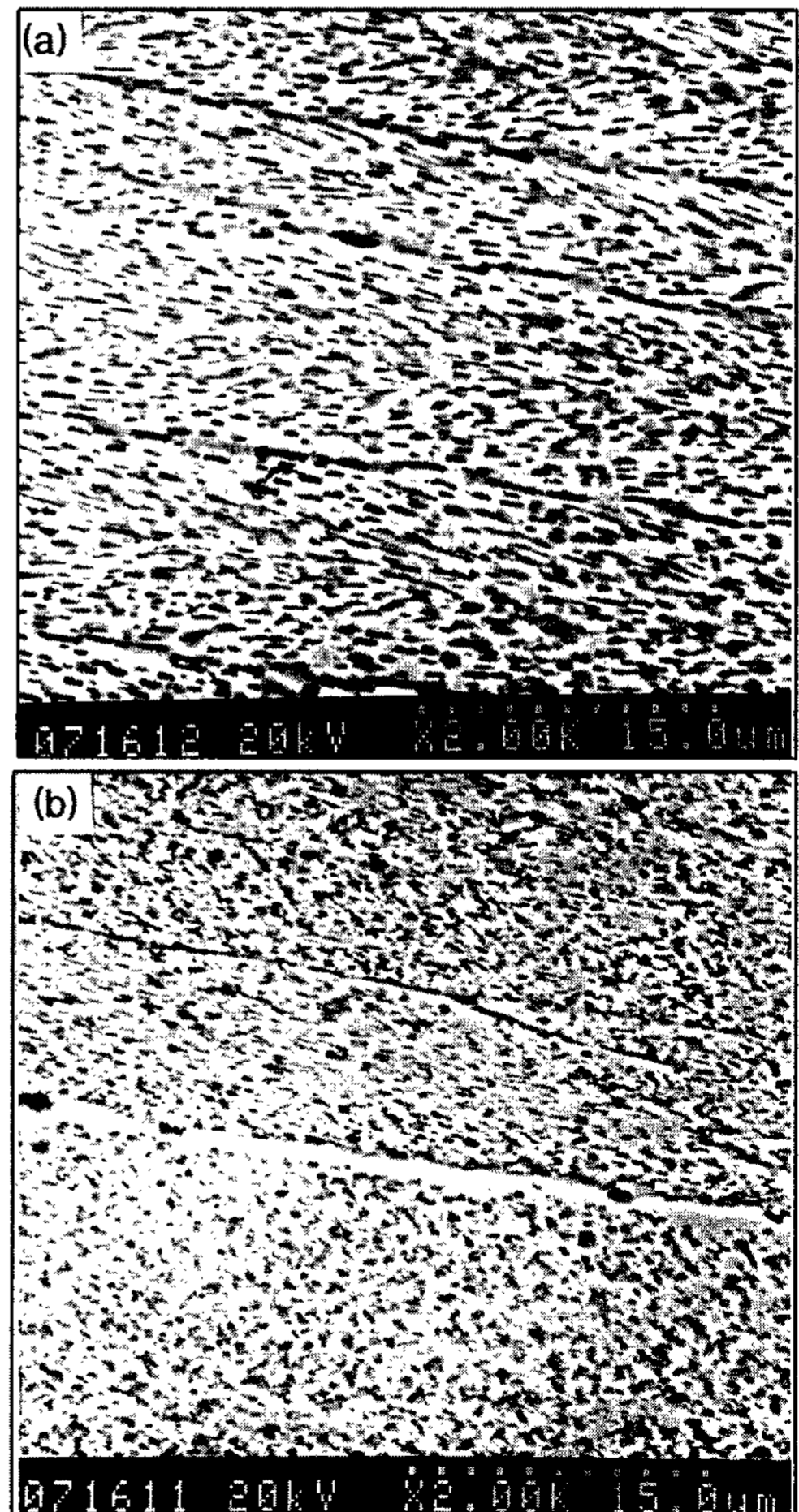


Fig. 5. SEM micrographs of longitudinal sections of Sn-9.0%Zn alloy rods cast at casting speed of (a) 50 mm/min and (b) 250 mm/min

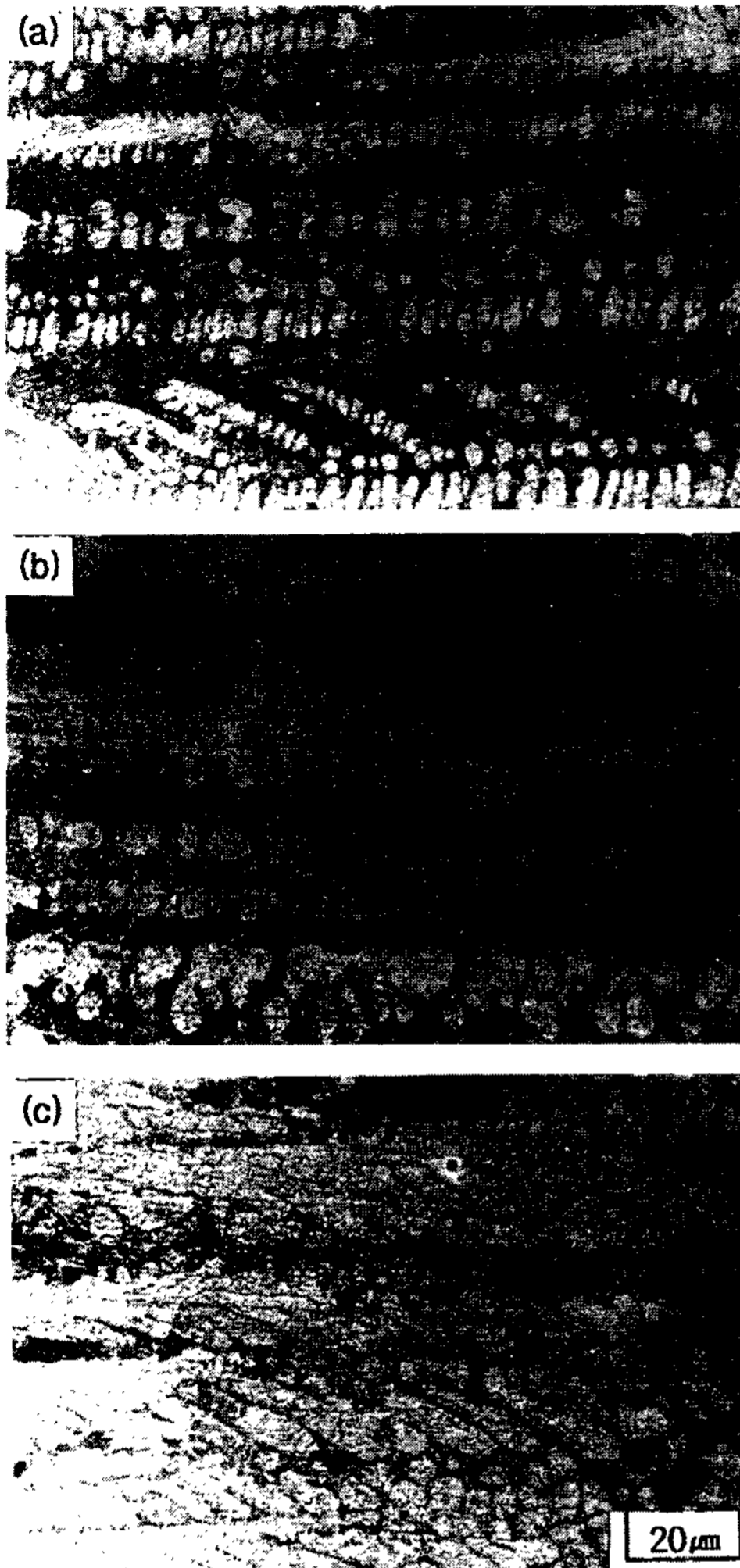


Fig. 6. Optical micrographs of longitudinal sections of Sn-6.5%Zn alloy rods by addition of (a) 0.2, (b) 0.5 and (c) 0.8% Ag cast at casting speed of 50 mm/min.

기 때문에 응고조직은 방향성을 나타내고 있을 것으로 사료된다[9, 10]. 그림 6은 Sn-6.5%Zn합금에 Ag가 0.2%(a), 0.5%(b), 0.8%(c) 각각 첨가된 연속주조재의 미세조직을 나타낸 것이다. Ag를 첨가하지 않은 경우(그림 3)에 비하여 초정 α상의 덴드라이트(dendrite)가 보다 명확하게 나타났으며, 크기도 증가하였다. 또한 Ag의 첨가량이 증가할 수록 초정 α상의 덴드라이트 영역이 확대되어 있음을 알 수 있다. 특히 1차 덴드라이트의 간격은 매우 미세한 반면, 2차 덴드라이트의 간격은 증가하면서 서로 겹쳐져 있는 것을 관찰할 수 있다. 그림 6의 관찰 결과로만 본다면 Ag의 첨가에 의해 공정점이 Zn쪽으로, 또한 공정온도는 상승하는 쪽

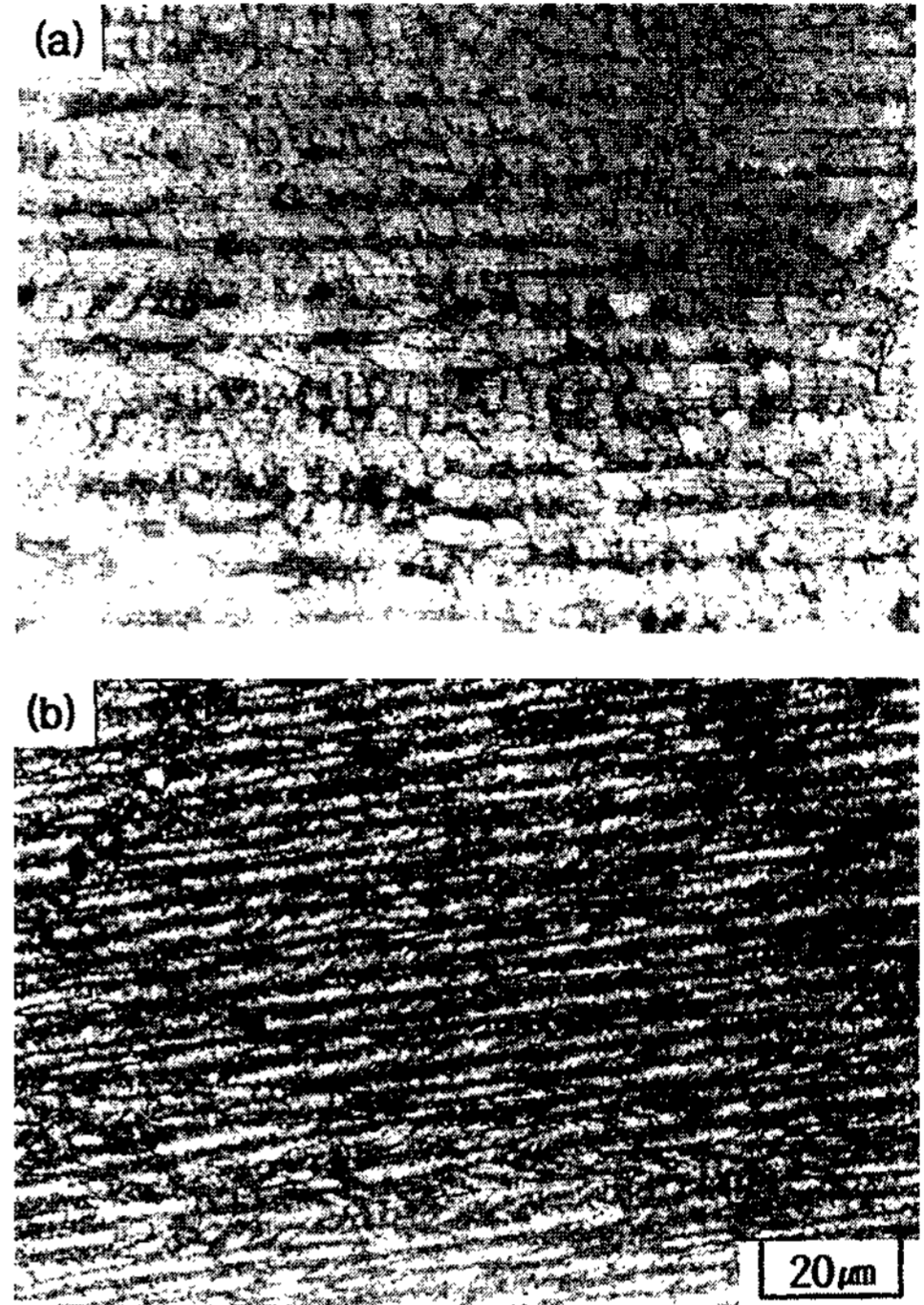


Fig. 7. Optical micrographs of longitudinal sections of Sn-6.5%Zn-0.8%Ag alloy rods cast at casting speed of (a) 150 mm/min and (b) 250 mm/min.

으로 옮겨감으로써 초정 α상의 영역이 확대되고 공정조직의 분율은 상대적으로 감소했기 때문으로 사료되며 Ag의 첨가량이 적을 수록(0.2% Ag) 미세한 공정조직을 나타낼 것이다. 그러나 초정 α 또는 공정조직의 변화는 기계적성질에 영향을 미칠 수 있을 것으로 사료되며 실제로 Ag 첨가로 인장강도보다는 연신율에는 변화를 나타내고 있다(그림 11, 12).

그림 7은 초정 α의 덴드라이트영역이 가장 넓게 나타나는 Sn-6.5%Zn-0.8%Ag합금에 대하여 연주속도를 변화시켰을 경우의 응고조직을 나타낸 것으로, 주조속도가 증가할수록 초정 α상의 덴드라이트 및 공정상이 미세해지며, 명확한 방향성을 가지게 된다. 또 Sn-Zn합금내의 Ag 분포에 있어서는 연속주조재가 금형주조재에 비해 균일성을 가지고 있음을 그림 8의 EPMA분석 결과로부터 알 수 있다.

3.3 기계적특성

그림 9 및 10은 Sn-6.5%Zn 및 Sn-6.5%Zn-0.2%Ag 합금의 연속주조재에 대하여 주조속도에 따른 인장강도 및 연신율의 변화를 나타낸 것이다. 비교를 위하여

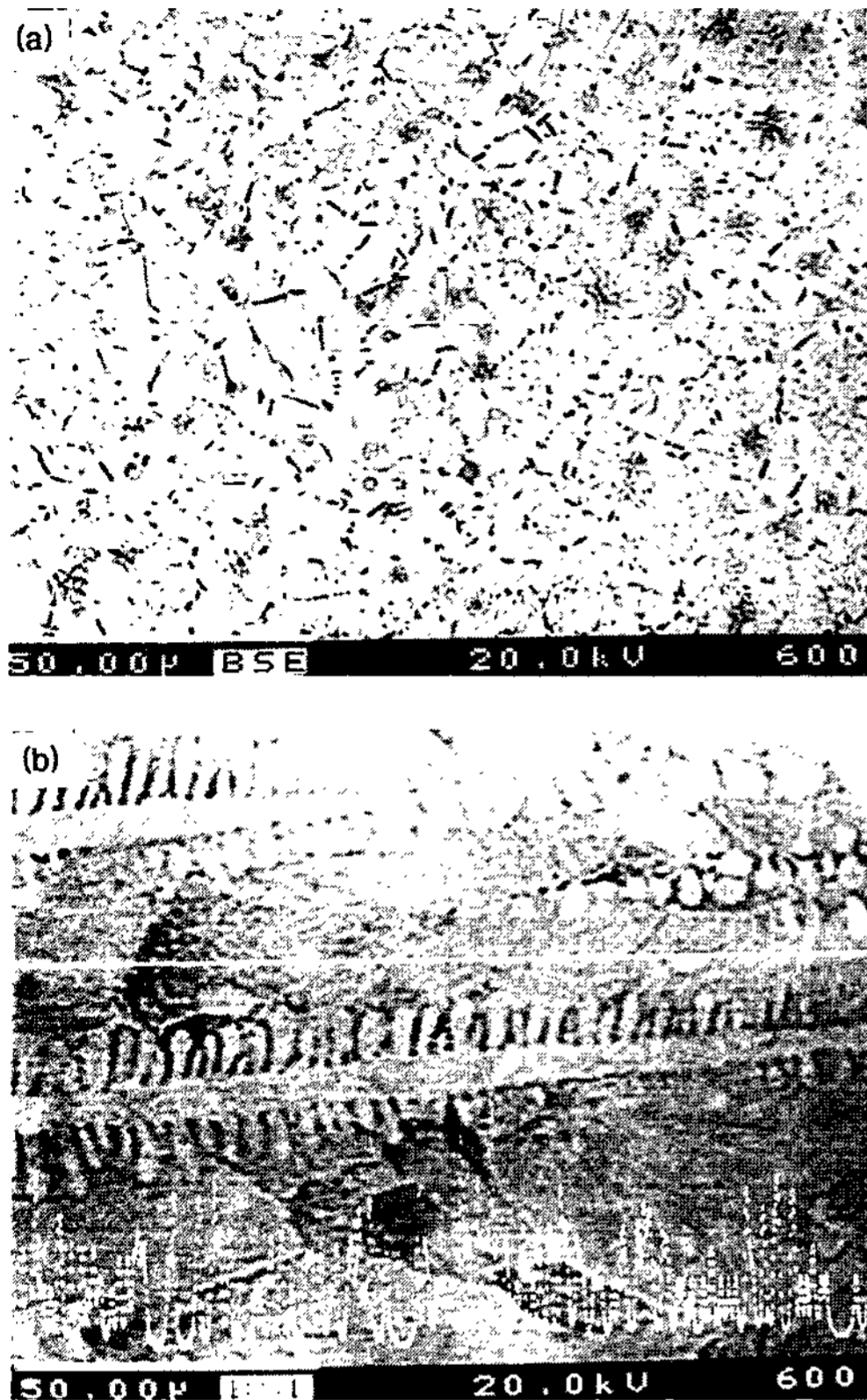


Fig. 8. EPMA results of Sn-6.5%Zn-0.5%Ag alloy rods cast in (a) metallic mold and (b) continuous casting process. The cooling rate in metallic mold casting is 0.8°C/sec and the casting speed in continuous casting is 150 mm/min.

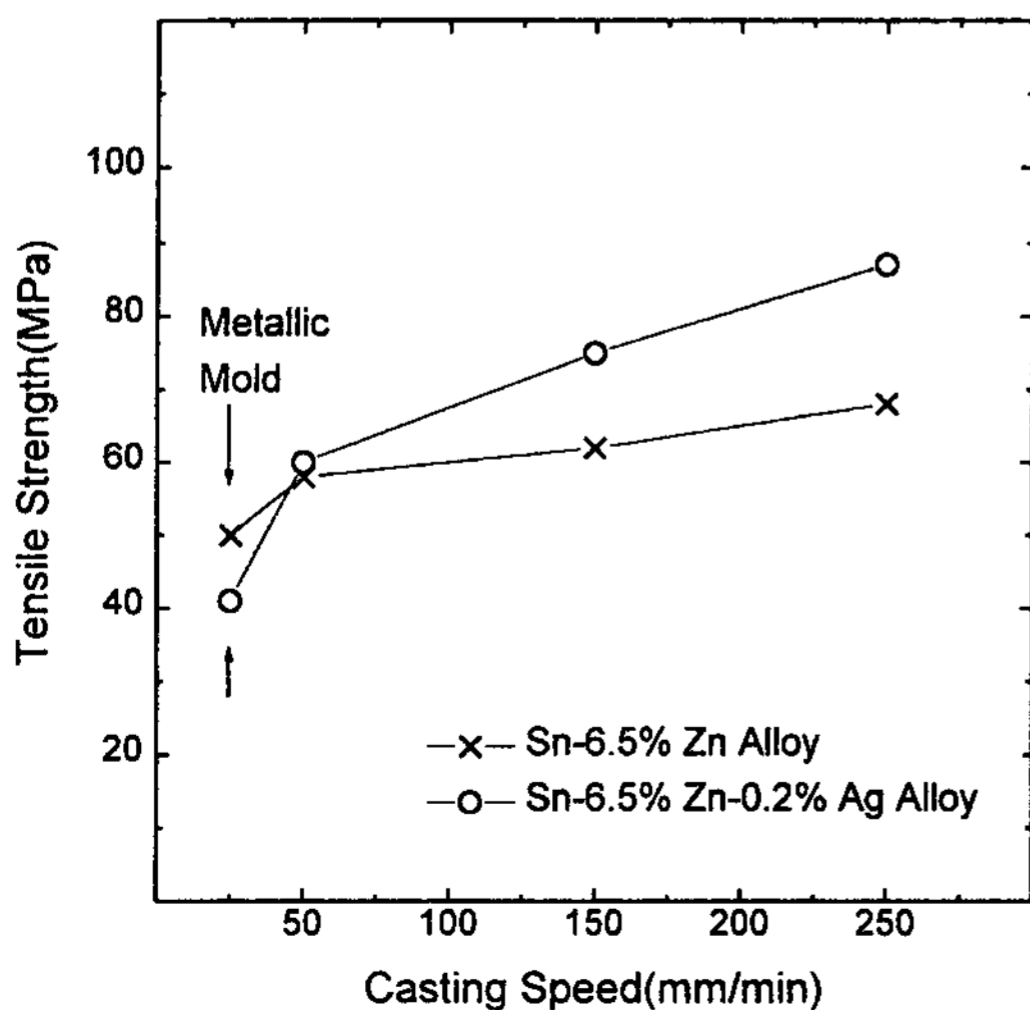


Fig. 9. Change of tensile strength with increased casting speed in Sn-6.5%Zn alloy rods.

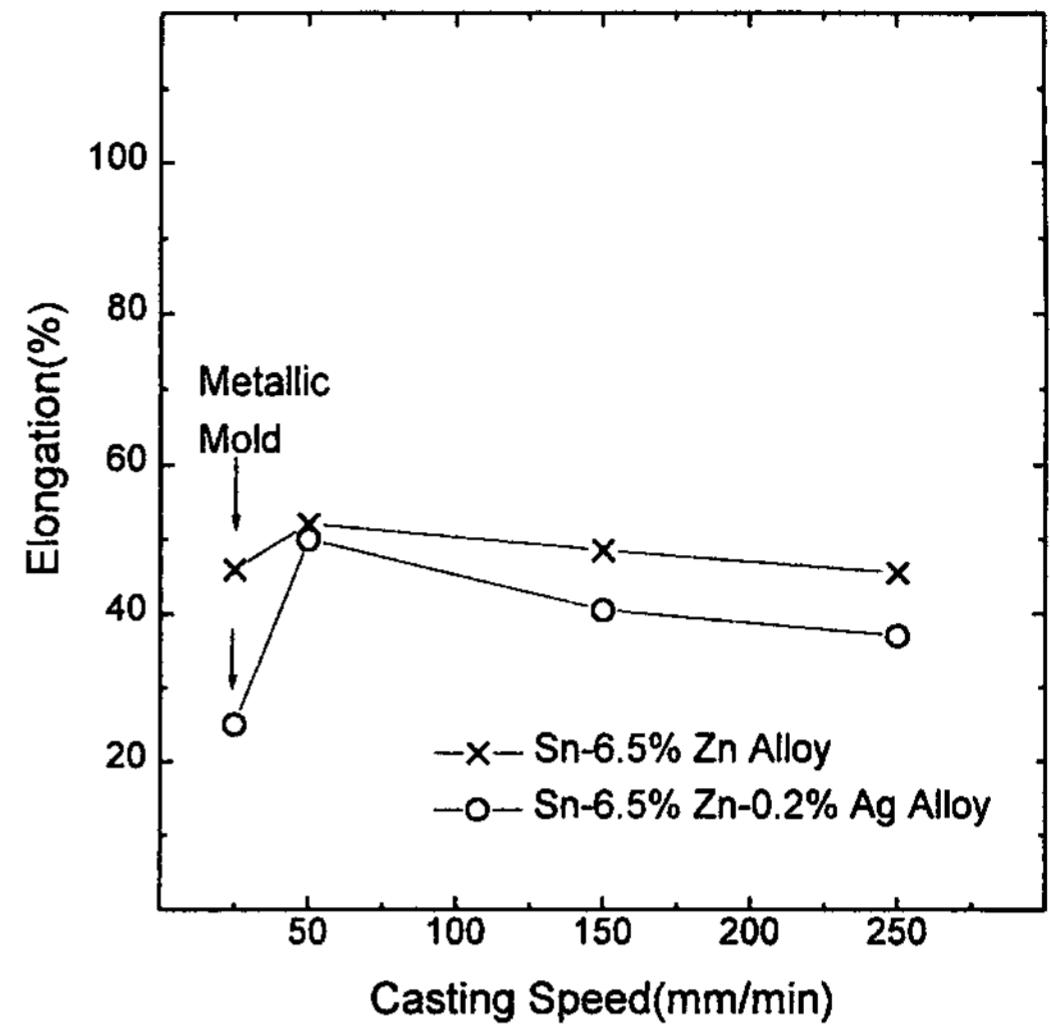


Fig. 10. Change of elongation with increased casting speed in Sn-6.5%Zn alloy rods.

금형주조한 결과도 함께 나타내었다. 두 합금 모두 Ag첨가 유무에 관계없이 금형주조재에 비하여 연속 주조재가 높은 인장강도와 연신율을 나타내고 있으나 연주속도가 증가함에 따라 인장강도는 약간 증가하고 있으나, 연신율의 변화는 매우 완만하다. 다만 Ag를 첨가한 합금이 첨가하지 않은 합금에 비하여 주조속

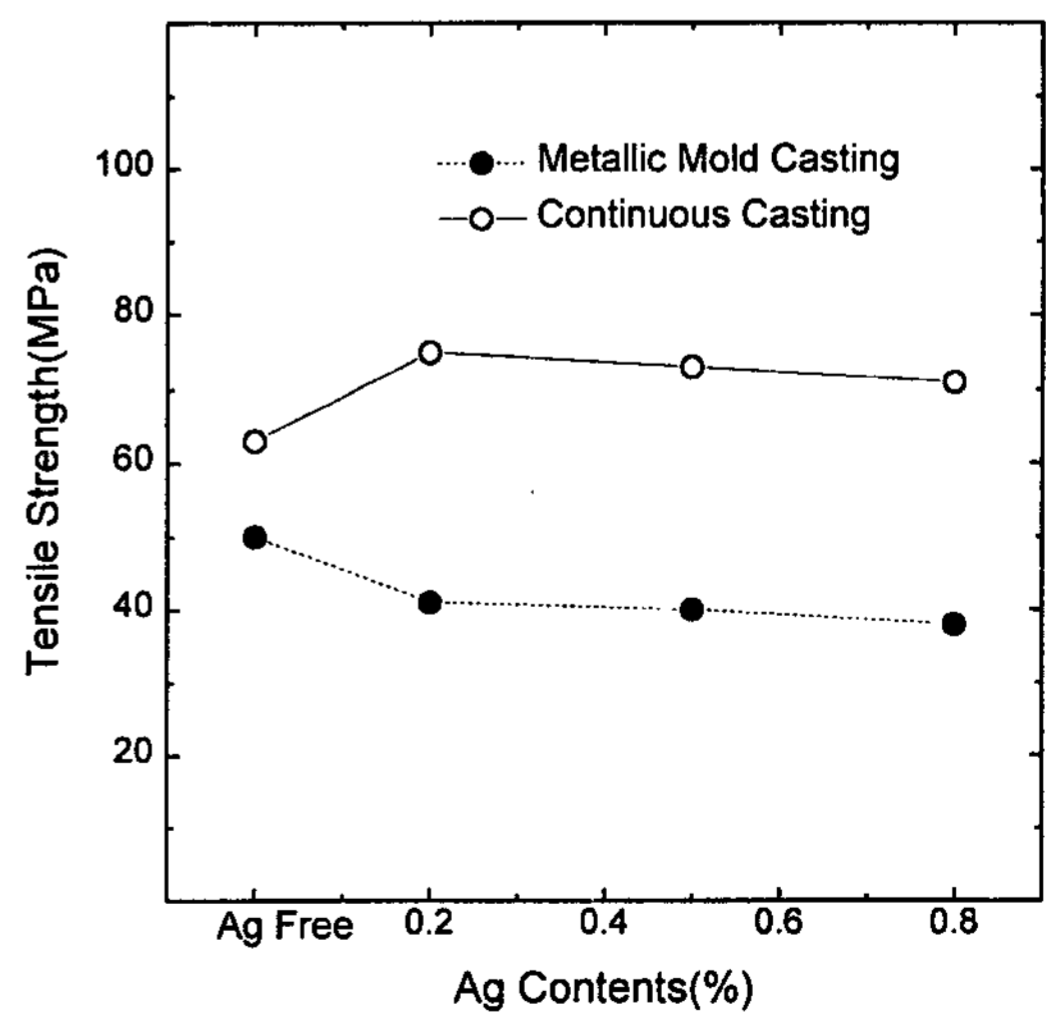


Fig. 11. Change of tensile strength with increased Ag contents in Sn-6.5%Zn alloy rods cast in metallic mold and continuous casting process. The cooling rate in metallic mold casting is 0.8°C/sec and the casting speed in continuous casting is 150 mm/min.

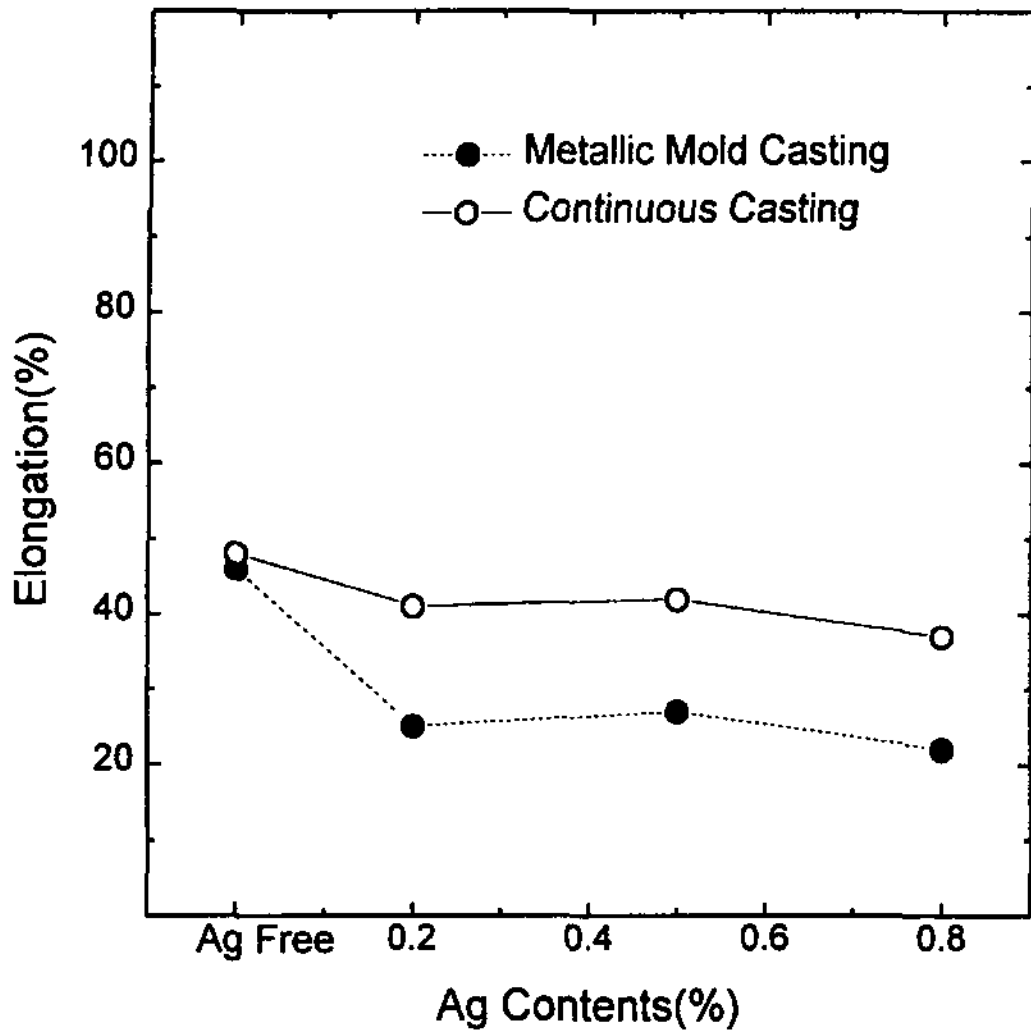


Fig. 12. Change of elongation with increased Ag contents in Sn-6.5%Zn alloy rods. The cooling rate in metallic mold casting is 0.8°C/sec and casting speed in the continuous casting is 150 mm/min.

도의 증가에 따른 인장강도의 증가 및 연신율의 감소 정도가 더 크다는 것을 알 수 있다.

이것은 가열주형을 사용한 연속주조의 주조속도가 증가함에 따라 일방향응고된 초정 α 상, 공정상등이 미세해졌기 때문으로 사료된다(그림 4, 5).

그림 11 및 12는 Sn-6.5%Zn합금과 Ag를 0.2, 0.5, 0.8%를 각각 첨가한 합금을 냉각속도 0.8°C/sec하에서 주조한 금형주조 및 150 mm/min의 속도로 연속주조한 경우의 인장강도 및 연신율의 변화를 나타낸 것으로, 금형주조재에 비하여 연속주조재가 보다 높은 인장강도와 연신율을 유지하고 있음을 알 수 있다. 이것은 연속주조재는 가열주형방식을 택하여 고액계면에서 10 mm 떨어진 곳에서 직접 수냉함으로써 $10^2 \sim 10^3$ °C/sec의 매우 빠른 냉각속도를 유지할 수 있어 금형주조재에 비하여 미세할 뿐만 아니라 방향성을 가진 주조조직이 얻어졌기 때문으로 사료된다. 또한 연속주조재에 있어서 인장강도의 변화는 0.2% Ag의 첨가에서 최대의 인장강도를 나타내다가 그 이후 부터는 거의 일정한 값을 유지하지만, 연신율의 변화는 Ag첨가량에 따라 약간 감소하는 경향을 나타내는데, 이것은 그림 6에서 이미 설명하였지만 Ag의 첨가량이 증가할수록 초정 α 상의 분율은 증가하게 되며, 역으로 연신율의 변화에 영향을 주는 공정상의 분율은 상대적으로 감소하였기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

무연이면서 극세선등의 소성가공이 가능한 solder 재 개발을 위한 기초적인 연구로서 Sn-Zn합금계를 대상으로 하여 응고조직의 제어가 가능한 연속주조법을 이용하여 최적 연속주조조건을 확립하고, 또한 이 합금계에 첨가한 Ag량에 따른 미세조직의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 보다 빠른 연속주조속도하에서 경면의 정형주괴를 얻기 위해서는 냉각수량은 증가시키고, 주형온도는 낮게 하여야 한다. 그러나 적절한 냉각수량과 주형온도가 주어진다 하더라도 적정주조속도의 범위보다 느리면 주형내에서 응고가 발생하여 표면결함(surface tearing)이 발생하게 되며, 역으로 주조속도가 너무 빠르면, 고액계면의 위치가 주형밖으로 너무 많이 나오게 되어 주괴의 파단(break-out)이 발생하게 된다는 사실을 알았다.

2) 연속주조된 Sn-Zn합금에서 형성된 응고조직 중 초정 α 및 공정조직은 모두 방향성을 가지고 있었으며, 연주속도가 증가할 수록 더욱 미세한 공정조직이 얻어졌으나, 과공정 Sn-Zn합금에서 형성된 초정Zn은 방향성을 나타내지 않았다.

3) Ag 첨가에 의하여 초정 α 상의 덴드라이트가 보다 명확하게 나타났으며, 크기도 증가하였다. 또한 Ag의 첨가량이 증가할수록 초정 α 의 덴드라이트 영역이 확대되고 있음을 알 수 있었다.

4) Sn-Zn 이원계합금에서는 연주속도의 증가에 따른 인장강도 및 연신율의 변화는 거의 변화를 나타내지 않지만 Ag를 첨가한 Sn-Zn-Ag의 삼원계합금에서의 인장강도 및 연신율은 연주속도에 따라 변화하고 있음을 알 수 있었다. 그러나, Ag 첨가량이 0.2%이상 증가하여도 인장강도 및 연신율의 변화는 기대할 수 없었다. 이것은 Ag가 기계적성질을 변화시키지 못하는 응고조직으로 알려진 초정 α 영역의 확대에 주로 기여하기 때문으로 사료된다.

참 고 문 헌

[1] M. McCormack, S. Jin and H. S. Chen, J. Electron. Mater., 23(1994) 687.
 [2] E. P. Wood and K. L. Nimmo, J. Electron. Mater., 23(1994)709
 [3] H. Arashi and H. Naito, Proc. 12th International Conf-

- erence on Thermoelectrics (1993) 447.
- [4] G. Motoyasu, T. Motegi and A. Ohno, J. Japan Inst. Metals, 51(1987) 935.
- [5] H. Soda, F. Chabchoub, W. H. Lam, S. A. Argyropoulos and A. McLean, Cast Metals, 4(1991) 12.
- [6] A. Ohno, Journal of Metals, 38(1986) 14.
- [7] Y. J. Lee, H. H. Jo, M. H. Kim, J. of the Korean Inst. of Met. Mater., 31(1993) 907.
- [8] H. H. Jo, K. C. Kim, M. H. Kim, J. of the Korean Inst. of Met. Mater., 32 (1994) 1406.
- [9] A. Ohno, Japan Patents No. 60-248833 (1985. 12).
- [10] A. Ohno, Japan Patents No. 62-134144 (1987. 6).