

Cu-Mg-P 합금의 기계적 성질과 전기전도도에 미치는 Ag첨가의 영향

김정민[†] · 박준식 · 김기태*
한밭대학교 신소재공학부
*한국생산기술연구원 인천연구센터

Influence of Ag Addition on the Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Cu-Mg-P Alloys

Jeong-Min Kim[†], Joon-Sik Park, Ki-Tae Kim*

Division of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea
*Incheon R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-800, Korea

Abstract The microstructure of Cu-Mg-P alloy sheet consisted of Cu matrix and very fine MgP precipitate, and it has been observed that the microstructure remains virtually unchanged by Ag additions up to 2%. Ag solutes were dissolved into the matrix and hardly found in the precipitates. The hardness increased with increase of the Ag content, while the conductivity slightly decreased. Strain hardening through cold rolling was found to be effective in improving the hardness, especially in high-Ag alloys. Aging treatment was conducted either before the first cold rolling or between the first and the final cold rolling, and the conductivity was significantly higher at the former case, regardless of the Ag content. Softening of Cu-Mg-P alloy sheet was remarkable above 400°C and the Ag content did not show any significant effect on it.

(Received December 7, 2009; Accepted December 15, 2009)

Key words: Cu alloy, Ag, conductivity, mechanical properties

1. 서 론

구리합금은 우수한 강도와 전기전도도를 겸비한 금속재료로서 리드프레임, 커넥터 등에 널리 활용되어 왔으며, 최근의 전자정보통신부품의 고집적화와 소형화 추세에 따라 보다 높은 기계적 강도를 가지면서도 기존의 전기전도도를 유지하는 새로운 구리합금에 대한 수요가 꾸준히 증가하는 추세이다. 이에 따라 특히, 환경적으로 유해하거나 고가인 합금원소의 첨가량을 최소화하면서도 소기의 목적을 달성하기위한 다양한 연구개발이 이루어지고 있는데, 그 중의 하나로서 Cu에 미량의 Fe, Ni, Mn, Mg 등을 P와 함께 첨가하여 미세한 P석출상이 형성되도록 유도함으로써 고강도와 고전도성을 동시에 만족할 수 있음이 보고된 바 있다[1-3].

저자들은 선행연구를 통해 Mg과 P의 첨가로 형성되는 미세한 MgP 석출상이 합금의 강도증가에 매우

효과적임을 확인할 수 있었으나 석출물의 양이 증가하면 연성이 급격히 감소하기 때문에 냉간압연 등 소성가공이 상당히 어려워지는 것을 관찰할 수 있었다[4]. 따라서 Mg 및 P의 함량은 비교적 소량으로 제한되어야 하며 추가로 강도를 증가시키기 위한 다른 방안의 필요성이 대두되었다. 일반적으로 Cu합금에서 고용강화는 석출강화나 가공강화에 비하여 전기전도도의 저하가 큰 강화기구로 알려져 있으나 합금 원소 Ag는 Cu 기지에 고용되더라도 전도도의 저하가 거의 일어나지 않는다[5]. Ag는 비교적 고가의 원소이므로 다량 첨가하면 경제성이 낮아지는 문제가 있으나 석출강화 및 가공강화와 병행하여 사용하면 소량의 첨가로도 강도향상에 크게 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 Mg과 P를 각각 0.1% 이하로 미량 첨가하여 가공경화에 필요한 연성을 확보한 Cu-Mg-P 합금을 기본조성으로 선정하였고, 여기에 Ag

[†]E-mail : jmk7475@hanbat.ac.kr

의 첨가량을 2%까지 증가시키면서 기계적 성질과 전기전도도의 변화를 조사하였다. 또한 고전도성 Cu 합금을 제조공정을 최적화하기 위해 공정순서의 영향과 연화거동을 조사하였다.

2. 실험방법

고순도의 전기동과 Mg 순금속(99.9%)을 장입재로 사용하여 전기로에서 용해를 실시하였으며, 용탕의 유동성과 과열에 따른 산화를 최소화하기 위하여 용탕온도를 1,150~1,200°C로 유지하였다. 다음에 환원성 플럭스(flux)를 용탕 표면에 산포하고 교반함으로써 용탕 내 산화물을 제거하였으며, Cu-P 모합금을 사용하여 탈산처리를 수행하였다. 처리가 완료된 용탕은 금형에 주입하여 폭 25 mm, 두께 10 mm의 빌렛(billet)으로 주조하였으며, 실제 제조한 시편들의 화학조성 분석결과는 표 1에 나타내었다. 제조공정 순서에 따른 영향을 조사하기 위하여 그림 1과 같이 2가지의 공정을 사용하였는데, 공정A에서는 용체화열처리 후 바로 시효처리가 수행되는데 비해 공정B에서는 1차 냉간압연과 최종 압연 공정 사이에 시효처리가 이루어졌다. 냉간압연을 수행하기 전에 밀링 작업을 통해 1 mm 두께로 표면 스케일을 제거하였으며, 1회의 압하율은 10%로 일정하게 유지하였다.

Table 1. Chemical compositions of alloys (wt.%)

Alloy	P	Mg	Ag	Cu
Base	0.09	0.09	-	balance
0.5%Ag	0.08	0.08	0.39	"
1%Ag	0.10	0.11	0.88	"
1.5%Ag	0.08	0.09	1.34	"
2%Ag	0.08	0.10	1.78	"

모든 공정이 완료된 판재시편은 접촉식 도전을 측정기를 사용하여 전기전도도를 평가하였으며 경도는 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 측정하였고 인장 시험은 ASTM B 557M 규격에 따라 수행하였다. 시편들의 미세조직은 광학현미경(OM), 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였으며, TEM시편은 온도 -30°C, 용액 33% 질산 + 67% 메탄올 조건하에서 전해연마(twin-jet electro-polisher)를 이용하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ag첨가합금의 냉간가공

공정A를 따라 제조한 두께 1 mm 판재시편의 전형적인 광학현미경 및 SEM 미세조직은 그림 2와

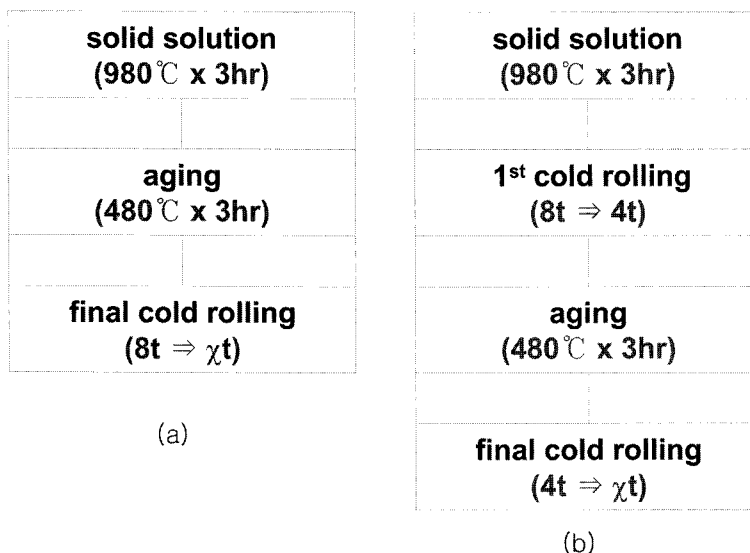


Fig. 1. Manufacturing process for alloy sheets: (a) Process A, (b) Process B.

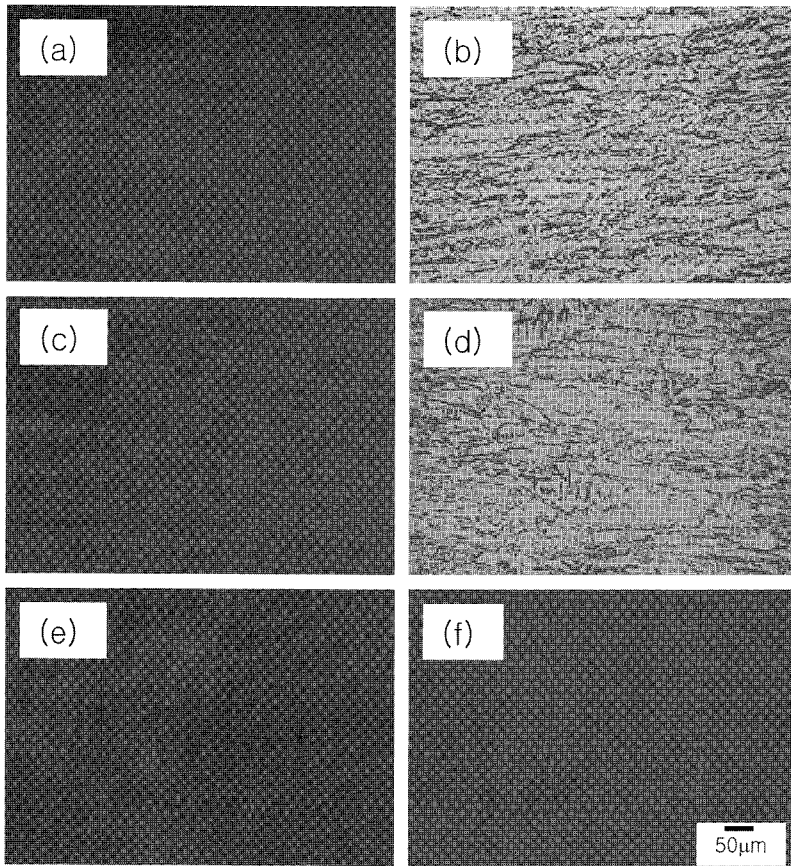


Fig. 2. Typical microstructure of Cu-Mg-P-xAg sheets (1 mm): (a) 0%Ag, process A, (b) 0%Ag, process B, (c) 1%Ag, process A, (d) 1%Ag, process B, (e) 2%Ag, process A, (f) 2%Ag, process B.

3에서 나타내었는데, 냉간압연 중에 형성된 가공조직을 관찰할 수 있으며 SEM-EDS분석을 통해 Ag의 첨가량에 상관없이 주로 Cu기지 단상으로 이루어진 것을 알 수 있었다. 기지내에 존재할 것으로 예측되는 MgP 석출상의 경우 매우 미세하기 때문에 SEM으로도 관찰이 불가능하였다[3, 4]. 그림 4는 냉간 가공량의 증가에 따른 미소경도와 전기전도도의 변화를 관찰한 것으로 가공량을 η 로 나타내었는데, 그 정의는 아래와 같다[6].

$$\eta = \ln \frac{A_o}{A_f} = \ln \frac{t_o}{t_f}$$

여기서 A_o , A_f , t_o , t_f 는 각각 판재시편의 가공전 단면적, 가공후 단면적, 가공전 두께, 가공후 두께를 나타낸다.

가공량이 상대적으로 작은 경우(작은 η)를 기준으로 Ag 첨가량 차이에 의한 평균 경도값을 비교하면 Ag의 첨가량에 비례하여 경도가 증가하는 것으로 나타나 고용강화효과가 뚜렷한 것을 알 수 있었다. 또한 가공량이 증가할수록(η 증가) 가공경화에 의해 경도가 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 특히 high-Ag 합금에서는 높은 가공량에서의 경도증가가 더욱 현저한 것을 알 수 있었다. 그림 4(b)에서 나타난 바와 같이 Ag의 첨가량이 증가하면 전기전도도가 약간 낮아지는 것으로 조사되었으며, 가공량의 증가에 의해서도 전도도가 저하되지만 그 정도는 상대적으로 작았다. 가공경화는 전위밀도를 증가시키기 때문에 결과적으로 전자들의 산란을 큰 폭으로 야기하여 전기전도도가 감소되는 것으로 알려져 있다. Ag의 함량이 12% 이하인 Cu-Ag 합금에서는 가공

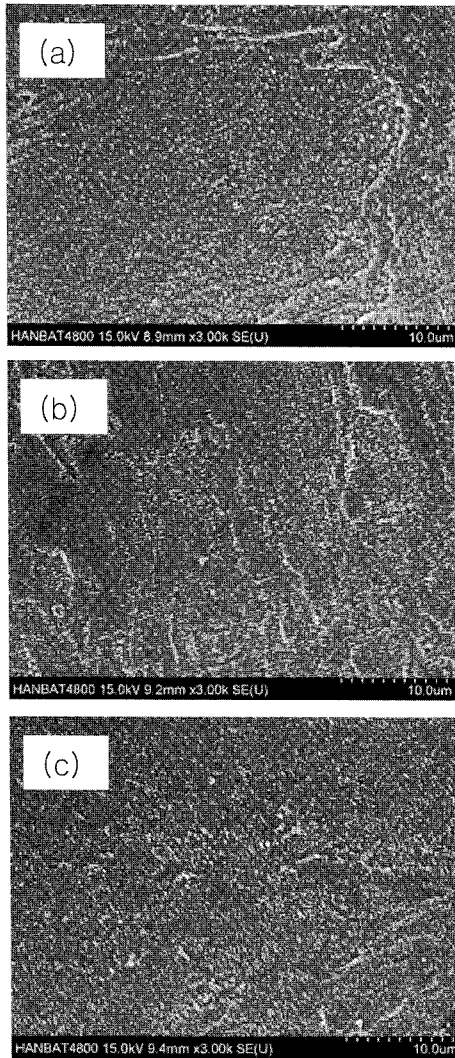


Fig. 3. SEM micrographs of Cu-Mg-P base alloys (process A) containing different Ag contents: (a) 0% (b) 1.5% (c) 2%.

량의 증가(η 가 4 이하인 범위)에 따른 전도도의 저하가 별로 크지 않다는 보고가 있었으며[6], Cu-Mg-P 합금에 Ag가 첨가된 본 실험에서도 그 경향은 마찬가지로 확인할 수 있었다.

3.2 전도도와 기계적 성질에 미치는 공정의 영향

그림 5에서는 다양한 Ag함량을 갖는 합금을 공정 A와 B를 통해 가공하여 준비한 판재시편들에서 공통적으로 발견되는 미세한 석출상의 전형적인 TEM

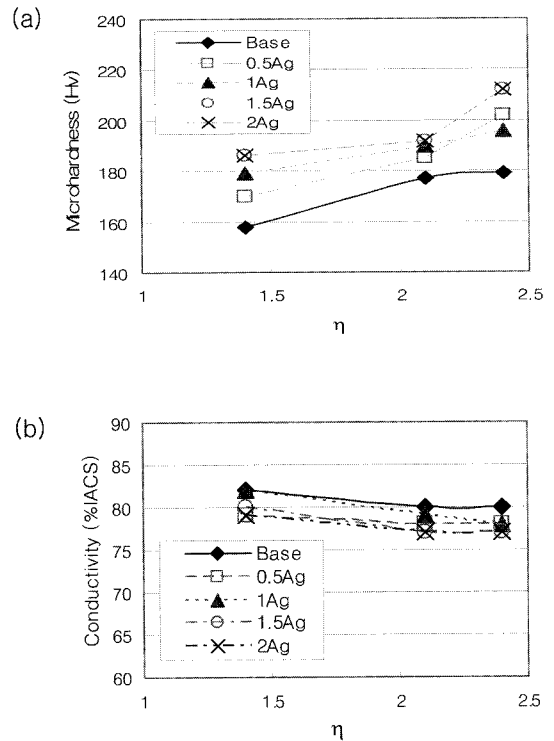


Fig. 4. Effect of strain hardening on the micro-hardness and conductivity of Cu-Mg-P-xAg alloys (process A).

미세조직을 나타내고 있다. 고밀도의 전위들이 불균일하게 분포하는 석출상 주변의 냉간가공 조직을 관찰할 수 있었으며, 여기서 관찰되는 석출상을 EDS 분석으로 조사한 결과 Mg과 P로 이루어진 상으로서 Mg_3P_2 인 것으로 판단된다[7]. Ag가 첨가된 경우에도 석출물 내의 Ag함량은 대부분 0% 또는 극히 낮은 것으로 나타나 첨가된 Ag는 거의 전부 Cu기지에 고용되는 것으로 생각되며, 석출상의 크기, 형상, 조성 등에 미치는 제조공정의 영향은 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

Cu합금판재의 제조를 위해 적용한 2가지 공정 중 (그림 1)에서 공정A는 공정B에 비하여 시효(aging) 열처리 이후의 냉간 가공량이 훨씬 많기 때문에 최종 판재시편의 가공경화 정도도 더 높을 것으로 기대되며, 실제 그림 6(a)의 결과를 통해 이것을 확인할 수 있었다. Ag의 첨가량이 증가함에 따라 경도와 마찬가지로 인장강도도 증가하는 경향을 보이고 있으나 공정A의 경우에는 약간 불명확하게 나타났다. 이

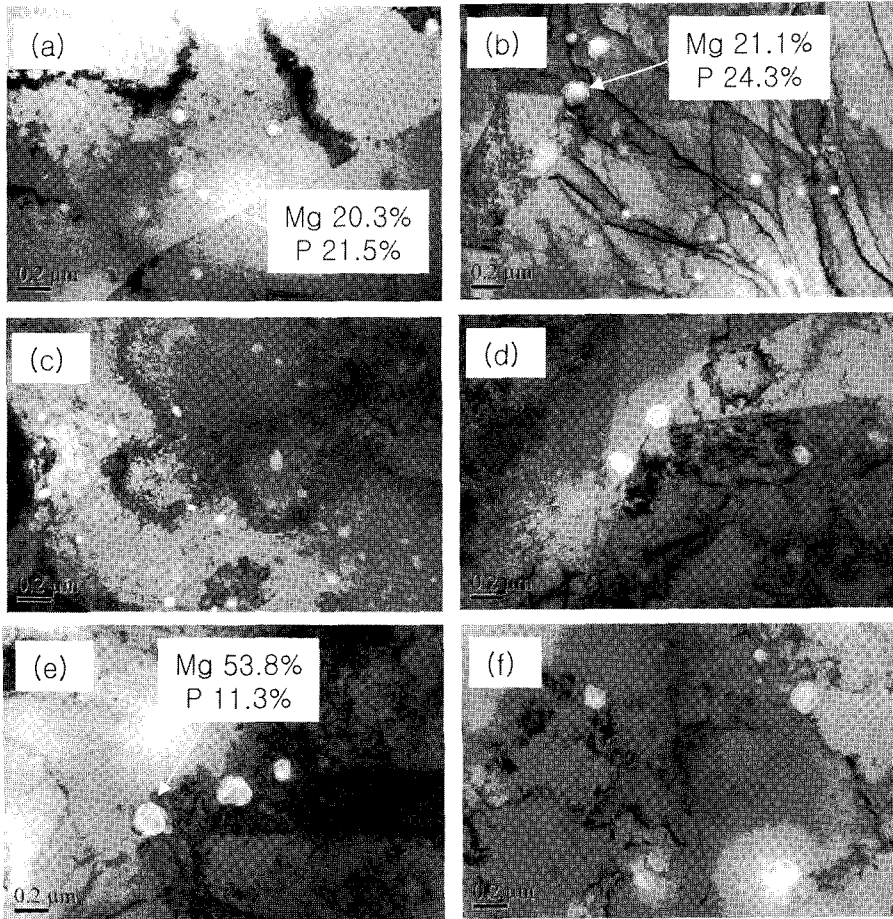


Fig. 5. TEM micrographs of Cu-Mg-P-xAg alloy sheets (1 mm thickness) showing MgP precipitates: (a) 0%Ag, process A, (b) 0%Ag, process B, (c) 1%, process A, (d) 1%, process B, (e) 2%, process A, (f) 2%, process B.

것은 Ag의 첨가량이 증가할수록 연성이 현저하게 감소하여 건전한 압연판재의 제조에 다소 어려움이 있었고, 특히 가공량이 많은 공정A의 경우에는 그 정도가 심했던 것이 원인으로 생각된다.

전기전도도에 미치는 제조공정의 영향은 그림 6(b)에서 뚜렷하게 나타나 있는데, 공정B의 경우가 A에 비해 동일 Ag 함량일 때 훨씬 높은 전도도를 보여주고 있다. 공정B에서는 1차 냉간압연 후 시효처리가 수행되기 때문에 전 단계의 압연으로 내부에 축적된 에너지가 상당부분 해소되어 전기전도도가 향상될 것으로 기대되며, 이와 유사한 거동은 Cu-Cr합금에서도 관찰된 적이 있다[8]. 또한 그 영향이 상대적으로 작겠으나 석출상이 다량 존재하는 경우, 심한 냉간가공 중에 석출상끼리 사이에 결합이 발생할 수

있을 것으로 추정되며, MgP 상의 석출이 1차 압연을 마친 이후에 일어나는 공정B의 경우는 A에 비해 최종압연(2차)량이 작기 때문에 계면에서의 결합 발생확률도 작아질 것으로 사료된다. 비교적 순수한 Cu합금과는 달리 미세한 석출상이 다수 존재하는 경우에는 가공경화에 의해 급격한 전기전도도의 저하가 유발될 수 있음이 보고된 바 있다[9]. Ag의 첨가로 인해 전도도가 약간 감소하는 경향은 두 공정 모두에서 관찰되었다.

3.3 Ag첨가합금의 내열성

리드프레임이나 커넥터 등에 사용되는 Cu 합금은 종종 고온에 노출되기 때문에 충분한 내열성 혹은 연화저항성을 확보하여야 하며, 보통 연화온도는 재

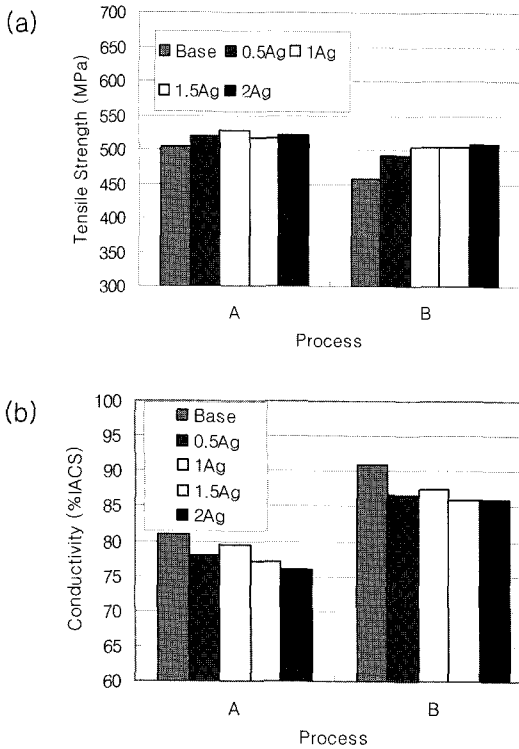


Fig. 6. Effect of manufacturing process on the tensile strength and conductivity of Cu-Mg-P-xAg alloys sheets (1 mm thickness).

료의 초기 경도의 80% 이하로 경도가 저하되는 온도를 의미한다[10]. 그림 7에서는 제조공정A와 B를 따라 준비한 판재시편의 연화거동을 조사하여 나타낸 것으로 다양한 온도에서 1시간씩 유지한 후 경도의 차이를 비교하고 있는데, 공정A의 경우 약 450°C에서 현저한 경도감소를 보이는 반면 공정B에서는 조금 낮은 400°C에서 뚜렷한 감소를 나타내었다. 축적된 가공량이 상대적으로 많을 것으로 예측되는 공정A의 경우 재결정이 더 저온에서 일어날 것이기 때문에 관찰된 결과를 명확히 설명하기는 어려우며, 다만 공정A 시편이 B에 비하여 초기 경도가 월등히 높았던 것이 원인 중의 하나인 것으로 추정된다. 연화시험 중 MgP 상이 추가로 석출하는 지 여부 등 기타 변수들에 대한 심층연구가 필요하다. 한편, 연화거동에 미치는 Ag 함량의 영향은 뚜렷하게 관찰되지 않아 Cu-Mg-P의 내열성 향상에는 크게 기여하지 않는 것으로 사료된다.

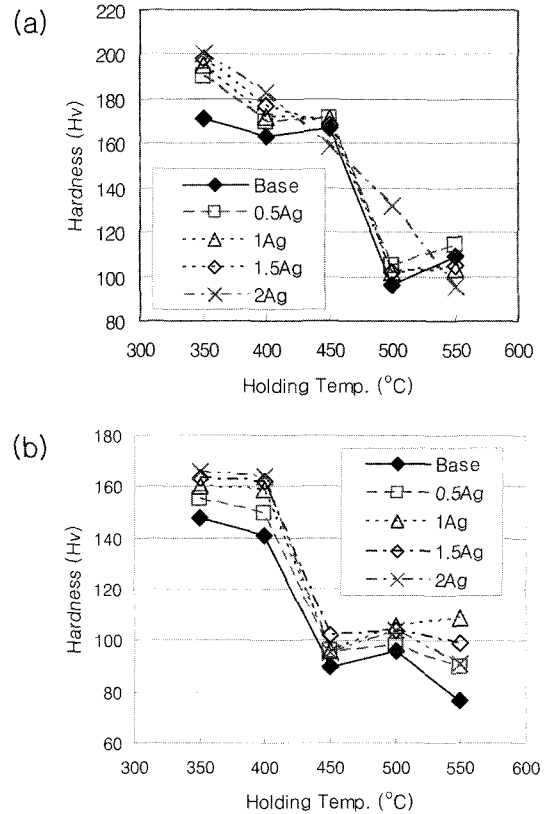


Fig. 7. Softening behaviors of Cu-Mg-P-xAg alloy sheets (1 mm thickness) heated at different temperatures for 1 hour: (a) Process A (b) Process B.

4. 결 론

고전도성 Cu-0.1Mg-0.1P합금의 추가적인 강도향상을 위하여 Ag를 2%까지 첨가한 후 미세조직, 전기전도도 및 기계적 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu-Mg-P 합금의 미세조직은 Cu기지와 미세한 Mg_3P_2 석출상으로 이루어져 있으며, Ag가 첨가되면 대부분 Cu기지 내에 고용되고 석출상에는 거의 발견되지 않았다.
2. Ag의 첨가량이 증가할수록 고용강화에 의해 경도 및 인장강도가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었고, 냉간 가공량이 증가함에 따라 경도는 현저하게 증가하나 전기 전도도는 약간 감소하는 것으로 조사되었다.
3. 2가지 제조공정을 비교한 실험에서는 냉간압연

을 1차와 2차로 나누어 그 사이에 시효열처리를 한 공정B의 경우가 압연을 연속적으로 수행한 공정A에 비하여 전기전도도 측면에서는 매우 월등한 것으로 나타났으나 인장강도는 약간 저하되었다.

4. Cu-Mg-P 합금 판재시편의 연화거동은 제조공정에 영향을 받는 것으로 나타났으나 Ag함량의 영향은 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 소재원천기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. P. Lu, J. Wang, W. J. Zeng, Y. Liu, L. Lu and B. D. Sun : Mater. Sci. Eng. A, **421** (2006) 254.
2. J. H. Choi and D. N. Lee : Mater. Sci. Eng. A, **458**

- (2006) 295.
3. D. A. Hay and P. T. Gregg : Wire Journal, **12**(9) (1979) 132.
4. J. M. Kim, J. S. Park and K. T. Kim : J. Korean Soc. Heat Treatment, **20** (2007) 318.
5. Edited by E. Ling and P. W. Taubenblat : Proc. of High Conductivity Cu & Al Alloys, AIME Annual Meeting, "Properties and applications of high strength, high conductivity coppers and copper alloys", (1984) 19.
6. J. B. Liu, L. Meng and Y. W. Zeng : Mater. Sci. Eng. A, **435-436** (2006) 237.
7. J. Crane and S. Shapiro : US Patent, "High conductivity high temperature copper alloy", 4, 202, 688 (1980).
8. K. T. Kim, W. J. Jung, H. C. Shin and C. S. Choi : J. Korean Soc. Heat Treatment, **14** (2001) 17.
9. A. Gaganov, J. Freudenberger, E. Botcharova and L. Schultz : Mater. Sci. Eng. A, **437** (2006) 313.
10. F. A. Guo, C. J. Xiang, C. X. Yang, X. M. Cao, S. G. Mu and Y. Q. Tang : Mater. Sci. Eng. B, **147** (2008) 1.