

## 열처리조건에 따른 Cu-Ni-Si-Sn-Fe-P 석출경화형 동합금계의 물성변화 특성

김승호<sup>†</sup> · 염영진

울산대학교 공과대학 기계공학부

### Mechanical and Physical Property Changes of Cu-Ni-Si-Sn-Fe-P Copper Alloy System According to the Heat Treatment Conditions.

Seung-ho Kim<sup>†</sup>, Young-Jin Yum

School of Mechanical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749

**Abstract** The influence of aging treatment, addition elements and rolling reduction ratio on the microstructure, mechanical, electrical and bendability properties of Cu-Ni-Si-P-x (x = Fe, Sn, Zn) alloys for connector material application was investigated. SEM/EDS analysis exhibited that Ni<sub>2</sub>-Si precipitates with a size of 20~100 nm were distributed in grains. Fe, Sn, Zn elements in Cu-Ni-Si-P alloy improved the mechanical strength but it was not favor in increasing of electrical conductivity. As higher final rolling reduction ratio, the strength and electrical conductivity is increased after aging treatment, but it indicated excellent bendability. Especially, Cu-2Ni-0.4Si-0.5Sn-0.1Fe-0.03P alloy show the tensile strength value of 700MPa and the electrical conductivity was observed to reach a maximum of 40%IACS. It is optimal for lead frame and connector.

(Received July 15, 2012; Revised August 20, 2013; Accepted August 29, 2013)

**Key words:** Precipitation, Aging treatment, Bendability, Softening resistance

### 1. 서 론

Corson(Cu-Ni-S)계 동합금은 시효석출 열처리에 의한 Ni<sub>2</sub>Si 석출물 형성으로 황동( Brass), 순동 (Tough Pitch Copper)에 비해 고강도를 나타내며, 황동(Barss), 인청동(Phosphor copper) 합금에 비해 전기전도도가 높으며 내연화성이 우수함으로 인해 오래전부터 반도체 리드프레임이나 커넥터등 IT, 전기 전자 부품용 소재로 적용되고 있다[1]. 또한 Corson 계열의 합금은 기능성 동합금의 주류로 주조 및 열처리가 다양하며 가공열처리 방법에 따른 특성 변화를 시킬수 있는 합금이다[2]. 최근 반도체, 전기전자용 커넥터 부품은 고집적화, 소형화, 경량화의 추세로 그 부품의 크기가 작아지고 있으므로, 이에 적용되는 동합금 소재의 두께도 박판화를 요구하고 있으며 따라서 고강도 특성을 요구하고 있다[3].

미래형 자동차용 커넥터 소재는 자동차의 고지능화

에 따른 전장부품의 증대와 더불어 전기전도도 향상이 요구되고 있으며, 특히 엔진룸 부근의 커넥터부품은 엔진열에 의한 내연화성이 특별히 요구되고 있다. 이에 따라 동합금에 있어서 고강도 및 고전기전도도 특성을 만족시키면서 내연화성, 고탄성 등이 아울러 요구된다. Fig. 1은 일본 Kobe Steel의 동합금 개발 및 생산 합금의 로드맵이다. 그림에서 알 수 있듯이 기계적 강도가 800 MPa 급의 동합금의 전기전도도는 약 40%대를 유지하는 것을 볼 수 있다. 이 합금군에서 내연화성을 필요로 하는 제품군은 Cu-Ni-Si 합금으로써 강도와 전기전도성을 동시에 만족하는 특성으로 가장 널리 사용되며, 대부분의 동합금 소재를 생산하는 국내외 업체의 개발 경향도 이 합금군에 집중되고 있다. 또한 잔류 P는 Cu-Ni-Si 계 합금의 도전율을 크게 저하시키기 때문에 주의 깊게 양을 조절해야한다. 따라서 Cu 기지 내에 고용되어 있는 P를 기지 밖으로 석출시킴으로써 전기전도도를

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : ksh3071@daum.net  
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

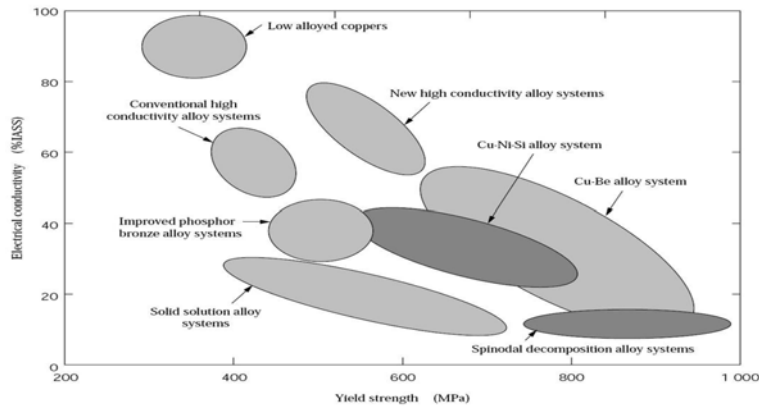


Fig. 1. Roadmap of copper alloy in Kobe Steel [4].

Table 1. Chemical composition of specimens

| No. | Cu    | Ni   | Si   | P     | Sn   | Fe   | Zn   | 비고  |
|-----|-------|------|------|-------|------|------|------|-----|
| 1   | 96.49 | 1.85 | 0.43 | -     | 0.4  | -    | 0.83 |     |
|     | 96.55 | 1.75 | 0.41 | -     | 0.5  | -    | 0.79 | OES |
| 2   | 96.97 | 2    | 0.4  | 0.03  | 0.3  | 0.3  | -    |     |
|     | 96.99 | 1.95 | 0.38 | 0.025 | 0.28 | 0.29 | -    | OES |
| 3   | 96.97 | 2    | 0.4  | 0.03  | 0.4  | 0.2  | -    |     |
|     | 96.97 | 2.11 | 0.39 | 0.035 | 0.42 | 0.21 | -    | OES |
| 4   | 96.97 | 2    | 0.4  | 0.03  | 0.5  | 0.1  | -    |     |
|     | 96.97 | 2.32 | 0.38 | 0.038 | 0.54 | 0.12 | -    | OES |
| 5   | 96.77 | 2    | 0.4  | 0.03  | 0.5  | 0.3  | -    |     |
|     | 96.77 | 1.95 | 0.42 | 0.035 | 0.48 | 0.32 | -    | OES |

개선하고 강도를 향상을 유도하려는 연구가 많이 진행되어 왔다.

본 연구에서는 Cu-Ni-Si-P계 합금의 강도, 전기전도도, 굽힘가공성의 적절한 균형과 석출처리시 온도, 시간 및 Fe, Sn, Zn와 같은 첨가원소에 따른 기계적 특성을 파악하여 산업에 적용하기 적절한 합금의 개발하기 위한 특성연구에 그 목표를 두고 있다.

## 2. 실험방법

### 2.1 화학조성

본 연구에서는 Table 1에 나타난 화학조성으로 고주파 진공용해로를 이용하여 용해하였으며, 두께 20 mm, 폭 60 mm, 2 kg 중량의 주괴를 제조하였다. 합금 조성 1은 비교재료 현재 Cu-Ni-Si계 대표적인

합금조성이며, 2~4번은 Cu-2Ni-0.4Si-0.03P에 Sn 및 Fe의 합금조성을 변화시켜 물성을 확인하였다. Sn 합금은 도금 Scrap를 사용하기 위하여 소량 첨가하였으며 전기전도도는 최소한으로 감소하며 강도를 올리기 위하여 Fe와 Zn를 미량 첨가하였다. 합금 설계 후 OES(Optical Emission Spectrometer) 분석 결과 목표 합금 조성과 거의 일치하였다.

### 2.2 실험순서

시효 석출 열처리를 위한 실험순서는 Fig. 2와 같으며, 대표적인 동합금의 가공조건을 기준으로 실시하였다. 각각의 실험에서 비커스 경도기를 이용하여 5 kgf 하중으로 경도를 측정하고, 시그마 시험기(Sigma tester)를 이용하여 전류의 흐름에 대해 측정하여 순수 구리 금속 전도도를 100%하고 합금화

| Procedure        | Condition   |
|------------------|---|
| Casting          | Ingot 2kg   |
|                  | ↓   |
| Hot Rolling      | 980°C×1hr.  |
|                  | ↓   |
| Cold Rolling     | Red. = 90%  |
|                  | ↓   |
| Annealing        | 860°C×2min.   |
|                  | ↓   |
| Cold Rolling     | Red. = 60%  |
|                  | ↓   |
| Aging            | 430°C~460°C   |
|                  | ↓   |
| Characterization | Tensile strength,<br>Hardness,<br>Electrical conductivity,<br>Bendability,<br>Thermal softening temperature |

Fig. 2. Experimental Procedure.

구리 금속의 합금 전도도와 비교하여 %값으로 환산하여 기본 물성을 조사하였다. 예를 들어 황동의 합금의 전기전도도가 10%IACS면 순동 대비하여 전류의 흐름정도는 10% 수준이다.

또한 시효 석출 온도구간 430°C~460°C에서 시간에 따라 물성 변화를 확인하였으며, 산업적으로 적용 가능한 최적 물성을 만족하는 시편의 기본 물성값을 조사하였다. 각각의 물성값은 표준화된 측정기와 시편으로 측정하였으며 대표값을 나타낸다.

### 2.3 조직관찰

열처리 조건에 따른 굽힘 가공부의 미세조직을 관찰하기 위하여 4 ml의 HNO<sub>3</sub>, 3 ml의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 g의 NH<sub>4</sub>Cl, 3.5 g의 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 H<sub>2</sub>O 100 ml 비율로 섞은 용액에 15초 동안 부식시킨 후, 광학현미경(Nikon) 및 주사전자현미경(Quanta FEG650)을 이용하여 그 조직을 관찰하였다.

### 2.4 굽힘 가공성 측정

굽힘 가공성은 V-Block을 이용하여 상대적으로 취약한 가공방향인 압연직각방향(Bad Way)으로 R(Radius)/t(Thickness) = 0~1.0조건으로 90° Bending을 실시한 후 180°까지 Press를 이용하여 실시하여

평가하였다. 또한 굽힘 가공면을 저배율확대경으로 관찰하여 A~E(A: Good, B: Small Wrinkle, C: Medium Wrinkle, D: Small Crack, E: Crack) 등급으로 분류하였다. 통상 산업용으로 적용 가능한 R/t = 0.5에서 굽힘 표면에서 A, B가 만족되어야 한다.

## 3. 실험결과

### 3.1 실험공정별 물성

Fig. 3에 각 합금조성별 실험순서에 의해 나타나는 경도 값과 전기 전도도 값을 나타내었다.

열간 압연 공정에서 전기 전도도 값이 주괴 상태보다 낮아졌으며, 이후 공정인 냉간 압연과 최종 압연을 위한 소둔공정에서도 석출이 발생되지 않고 전기전도도가 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있다. 반면에 경도값은 Ni, Si 함량이 적은 Cu-1.85Ni-0.43Si-0.4Sn-0.83Zn을 제외하고 나머지 합금의 경도는 열간 압연 후 냉간 압연 상태에서 Hv200 이상으로 증가하고 최종압연을 위한 어닐링 후 감소하다가 최종 냉간 압연 후 다시 증가하여 약 140~148의 값을 나타내었다.

각 합금별 냉간가공도 변화에 따른 경도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 합금에서 가공도가 10%

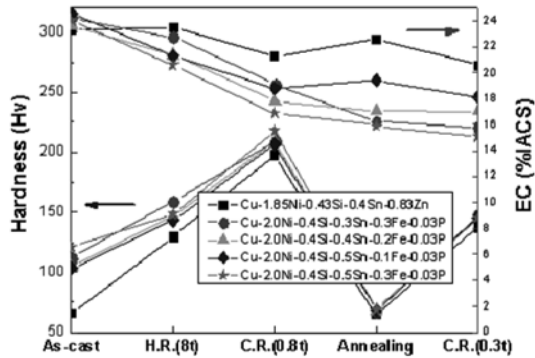


Fig. 3. Variation of hardness and electrical conductivity in sequence with manufacturing procedure.

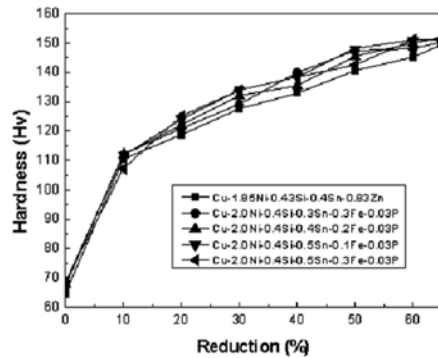


Fig. 4. Hardness as a function of cold reduction rate in Corson-based copper alloys.

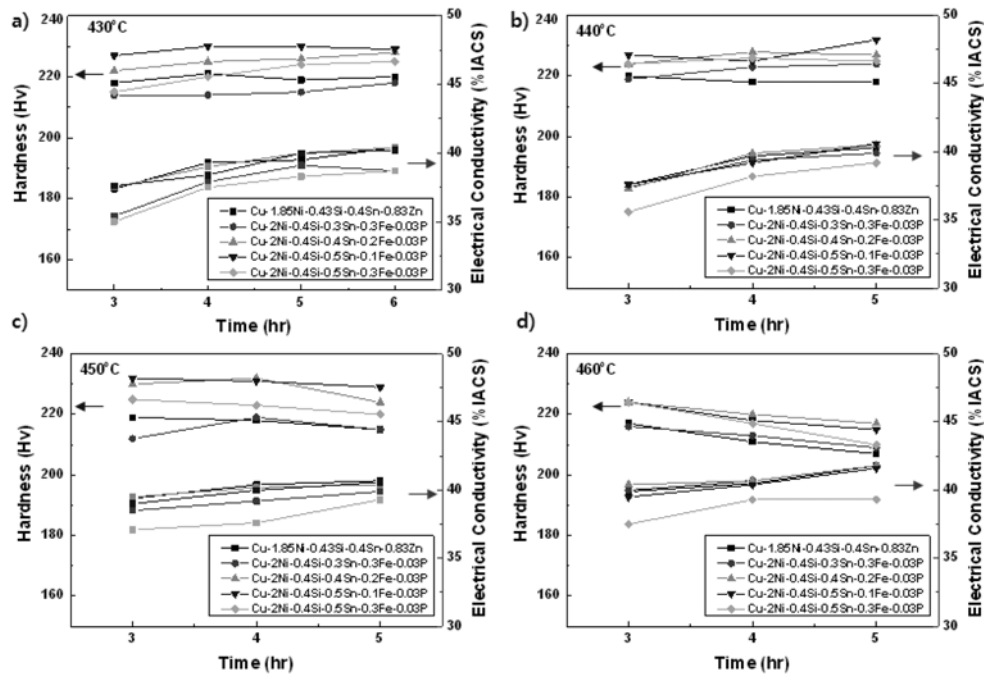


Fig. 5. Results of Hardness and Electrical Conductivity with increasing aging temperature and time (a) 430°C, (b) 440°C (c) 450°C (d) 460°C.

까지는 급격히 증가하다가 10% 이상에서 60%까지 경도가 완만히 증가함을 알 수 있다.

### 3.2 석출경화처리후의 경도 및 전기전도도변화

Fig. 5에 최종 냉간 압연을 한 후 온도 430~460°C 구간에서 3~5시간 동안 석출경화 처리 후에 각 합금별 경도와 전기전도도 변화를 나타내었다.

각각의 합금의 경도는 석출경화처리전 경도

138~148 수준에서 210~230까지 증가하여 나타났으며, 석출경화처리전보다 Hv70~80 가까이 상승하였다. 전기전도도 변화는 석출경화 처리전 15~20 %IACS 수준에서 37~42%IACS까지 증가하여 약 22%IACS 상승되었으며 5번 합금인 Cu-2Ni-0.4Si-0.5Sn-0.3Fe-0.03P에서 440°C × 5 hr. 열처리조건에서 가장 높은 경도인 Hv235와 41%IACS의 전기 전도도 값을 나타내었다. 1번 합금인 Cu-1.85Ni-0.43Si-

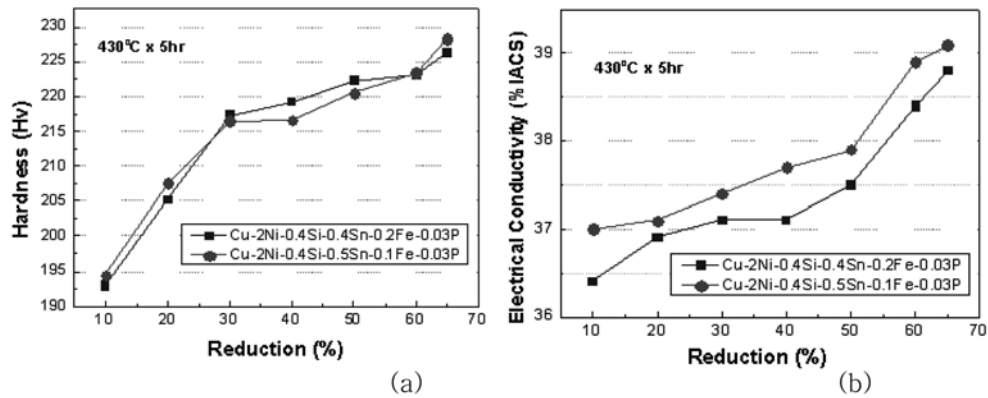


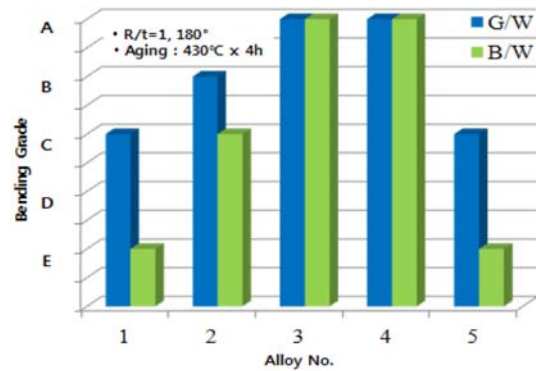
Fig. 6. Changes in hardness and electrical conductivity with increasing cold rolling reduction in Cu-2Ni-0.4Si-0.4Sn-0.2Fe-0.03P and Cu-2Ni alloys, showing the precipitation hardening properties according to ready to finish rolling reduction (a) hardness variation (B) electrical conductivity variation.

0.4Sn-0.83Zn의 경우 450°C × 3 hr 이후부터 경도가 감소하는 과시효 구간으로 확인되었다. 따라서 Cu-2Ni-0.4Si-0.03P-X계 Corson 합금에서 미량의 Ni함량 차이가 석출경화능에서 경도차이를 발생 시킨다.

Fig. 6에 중간 압연에서 최종압연 압하율을 변화의 각각 석출 경화 후 경도와 전기 전도도 값을 나타내었다. 어닐링 후 냉간 압연 조건은 석출경화 처리 후 최종 물성인 강도와 전기전도도를 결정하는데 관계가 있으며, 특히 굽힘가공성의 경우 가장 높은 강도와 전기전도도를 나타내는 것이 유리한 것이 아니므로 최종 압하율과 석출경화 처리후의 강도, 전기전도도, 굽힘가공성의 관계를 규명하기 위해 압하율 430°C × 5 hr 석출경화 처리후의 물성을 확인한 결과 압하율이 높을수록 경도 및 전기전도도 증가하였으며, 이는 압하율이 증가함에 따라 전위밀도와 같은 내부응력이 증가하고 석출물의 핵생성으로 작용하여 석출 구동력 향상되는 현상을 잘 대변하여 나타내고 있다[5].

### 3.3 굽힘가공성(Bendability)

굽힘가공성은 커넥터용 동합금에서 가장 기본적으로 요구되는 중요한 물리적 특성의 하나이다. 본 연구에서는 커넥터로 가공하기 위해서는 판재를 압연방향(Good Way) 및 압연직각방향(Bad Way)으로 굽힘가공후의 표면 균열 정도에 따라 A~E등급으로 구분한다[6]. Fig. 7에 그 결과를 나타내었으며, 굽힘가공성이 우수한 결과를 나타내는 No. 3 Cu-2Ni-



A : Good, B : Small Wrinkle, C : Medium Wrinkle, D : Small Crack, E : Crack

Fig. 7. Results of bendability in condition of R/t = 1, 180° after aging treatment at 430°C × 4hr.

0.4Si-0.4Sn-0.2Fe-0.03P 합금과, 4번 Cu-2Ni-0.4Si-0.5Sn-0.1Fe-0.03P 합금에 대해 bad way R(Radius)/T(Thickness) = 0~1, 180° 굽힘 조건으로 굽힘시험을 실시후 Fig. 8에 굽힘부 표면 사진을 비교하여 나타내었다. 양호조건인 R/t = 1에서는 표면 미세 주름 형태로 모두 양호한 결과를 나타내었으나, 보다 가혹한 조건인 R/t = 0.5에서는 No. 3번 합금이 다소 우수하게 나타났다.

### 3.4 굽힘가공성과 미세조직과의 관계

균열 발생 양상을 확인하기 위해서 굽힘 시험후 단면을 광학현미경과 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

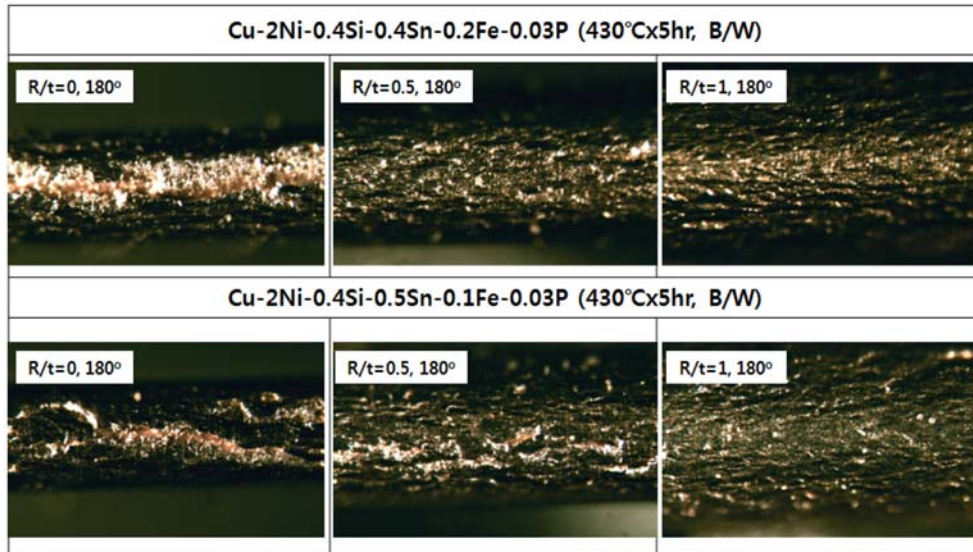


Fig. 8. Surface image of alloy No. 3 and 4 in Condition of  $R/t = 0\sim 1, 180^\circ$  Bending.

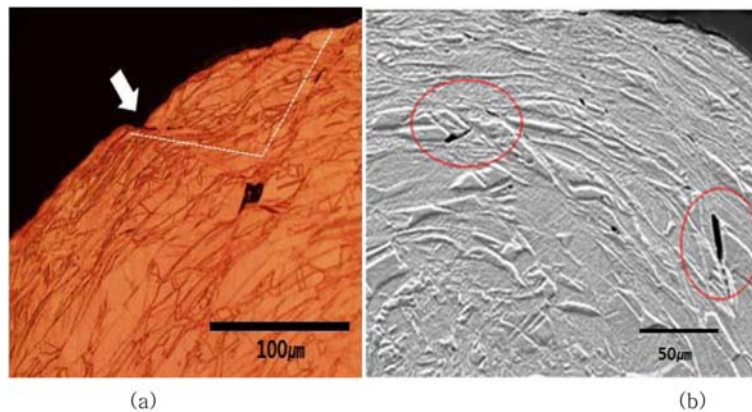


Fig. 9. Cross Section Microstructure in Bend Test. (a) Optical Image (b) SEM Image.

굽힘가공성 시험시편의 단면을 관찰한 결과 표면부에 약  $40\sim 45^\circ$  각도와  $10\ \mu\text{m}$  크기의 전단밴드(Shear Band) 변형이 형성되었으며, 내부는 약  $20\ \mu\text{m}$  크기의 미세 균열이 결정입계를 따라 발생되었다. 따라서 굽힘가공성은 결정입계를 미세화와 합금성분에 의한 재료의 변형저항에 의존하는 것을 알 수 있다[7].

#### 4. 고 찰

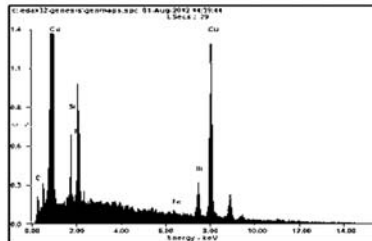
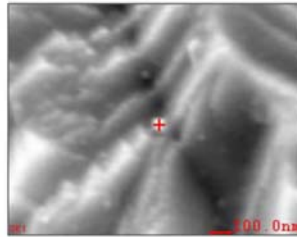
동합금의 제조에서 일반적으로 강도와 전기전도도

및 가공성은 상호 상충하는 관계로 이 특성을 동시에 만족시키는 것은 매우 어렵다. 따라서 이러한 특성을 만족하기 위해서는 일반적인 강화기구인 고용강화, 가공경화를 포함하여 석출강화 및 분산강화로 기지조직의 전자기동을 방해하는 합금원소를 금속간 화합물을 형성하여 분산시켜 전기전도도의 희생을 최소화하고 강도를 확보하는 동시에 내열성을 확보하는 합금설계가 요구된다.

또한 이러한 강화기구의 적절한 조합을 위해서는 합금원소의 선정과 가공 및 열처리를 통한 결정제어와 석출물 미세제어 기술이 반드시 필요하다. 이러한

**Table 2.** Mechanical & physical properties of selected alloy (Cu-2Ni-0.4Si-0.5Sn-0.1Fe-0.03P)

| Mechanical Properties   |                      |                |                     |                    |
|---|----------------------|----------------|---------------------|--------------------|
| Tensile Strength (Mpa)  | Yield Strength (MPa) | Elongation (%) | Hardness (Vicker's) | Spring Limit (MPa) |
| 715   | 672                  | 8.2            | 227                 | 550                |
| Physical Properties   |                      |                |                     |                    |
| Melting Point (°C)  |                      |                | 1,046               |                    |
| Density (g/cm <sup>3</sup> , 20°C)                                      |                      |                | 8.799               |                    |
| Coefficient of Thermal Expansion (25~100°C, 10 <sup>-6</sup> cm/cm · K) |                      |                | 15.9                |                    |
| Thermal Conductivity (W/m · K, 20°C)                                    |                      |                | 161                 |                    |
| Electrical Resistivity (μΩ · cm, 20°C)                                  |                      |                | 4.3                 |                    |
| Electrical Conductivity (%IACS)   |                      |                | 40                  |                    |
| Modulus of Elasticity (GPa)   |                      |                | 132                 |                    |
| Thermal Softening Temperature (°C)                                      |                      |                | 550                 |                    |



| Element | Wt%        | At%   |
|---------|------------|-------|
| SiK     | 02.78      | 05.21 |
| PK      | 02.78      | 04.73 |
| FeK     | 00.57      | 00.54 |
| NiK     | 11.30      | 10.15 |
| CuK     | 79.51      | 65.97 |
| Matrix  | Correction | ZAF   |

**Fig. 10.** Intermetallic Precipitates Ni-Si After Aging Treatment.

기능성 동합금은 양산제조기술로 주조에 있어 산화성이 강한 Be, Ni, Si, Mg, Ti, Fe, Zr, Cr 등의 원소가 첨가되기 때문에 일반 대기와 접촉하는 분위기에서는 생산이 어렵고 유독 Gas 방지시설, 진공용해 및 주조시설을 요하는 합금도 있다. 따라서 합금첨가 원소의 적절한 선택이 요구되며, 기능성 동합금의 설계는 주조시 불순물 영향을 감소시키고, 주조품의 강도 및 전도성 증가효과를 가지는 합금 성분의 설계 기술 및 첨가 제조기술로 대변될 수 있고, 주조기술 및 가공기술 또한 주조공정상 야기되는 편석, 조대결 정립 생성등을 제어하고, 시효경화, 재결정화, 용체화 처리 및 균질화 처리 기술 등을 이용하여 고전도성

을 해치지 않으면서 고강도화를 실현하는 것이 핵심 기술이다[8]. 또한 커넥터 소재로 적용하기 위해서는 고강도와 동시에 굽힘 가공성이 만족되어야 한다. 산업용에서 적합한 최적의 물성을 가진 합금은 Alloy No.4번인 Cu-2Ni-0.4Si-0.5Sn-0.1Fe-0.03P으로 각각의 기계적·물리적 특성을 Table 2에 나타내었다. 대표적인 물성값인 인장강도 700 MPa, 전기전도도는 40%IACS, 내연화온도는 550°C로 반도체 및 전기·전자부품용 고기능성 동합금이 요구하는 물성을 만족하는 특성을 나타내고 있을 뿐만 아니라 굽힘가공성 또한 만족하여 산업적용에 기타 합금들보다 유리한 특성을 가진 합금으로 확인되었다.

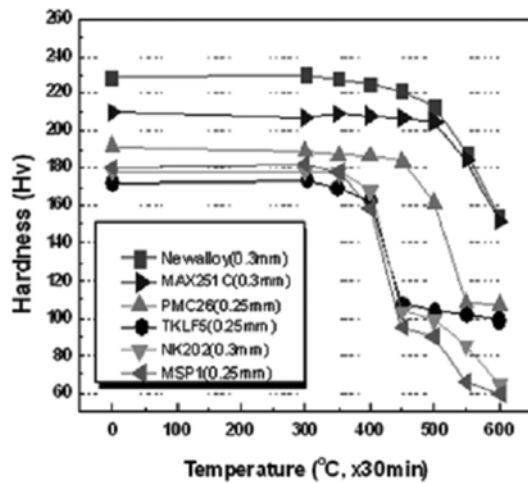


Fig. 11. Comparison of Thermal Softening Resistance.

Fig. 10에 석출처리후 FE-SEM을 이용하여 판재 단면방향의 조직을 관찰한 결과, Corson계 석출경화형 동합금에서 나타내는 20~100 nm 크기의 Ni-Si 금속간 화합물이 관찰되었다[9].

Fig. 11와 같이 내연화 특성(Thermal Softening Resistance)을 확인하기 위해 산업적으로 많이 활용되는 Corson계 동합금(Max251)를 온도에 따라 30분 유지 후 경도변화를 확인한 결과 매우 우수한 내연화 특성을 나타내었다. 따라서 발열체 부근의 전기·전자 부품에 적용하여 장시간 유지해도 내연화에 의한 전기신호 단락 등 성능저하가 발생되지 않는 신뢰성 있는 소재특성을 나타냄을 알 수 있다.

## 5. 결 론

반도체 및 전기·전자용 동합금에서 요구되는 고강도, 전기전도도, 내연화성, 굽힘가공성을 만족하기 위해 Corson계 석출경화형 동합금에서 첨가합금의 종류, 함량 뿐만아니라 가공조건 및 석출처리 조건에 따라 기계적, 물리적 특성을 확인한 결과 Cu-2Ni-

0.4Si-0.5Sn-0.1Fe-0.03P 합금에서 인장강도 700 MPa, 연신율 8%, 전기전도도 40%IACS, 내연화온도 550°C의 물성값을 얻을수 있었으며, 압연 직각방향 R/t = 1, 180° 굽힘 가공성 조건에서 굽힘가공성이 양호한 산업 부품적용 가능한 물성을 구현할 수 있었다. 이는 기존합금(Cu-2Ni-0.4Si)에 Fe 0.1 wt%, P 0.03 wt, Sn 0.5 wt%를 첨가하여 전기전도도는 비슷한 수준으로 유지하며 굽힘가공성과 인장강도를 향상하는 특성을 보였다. 또한 석출처리된 압하를 가공도가 높을 수록 경도 및 전기전도도가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 굽힘 가공성은 이와 상반되는 특성으로 실제 산업용 부품소재로 적용하기 위해서는 최대 굽힘 가공성을 만족하는 범위내에서 최대강도와 최대 전기전도도를 확보하는 석출열처리 공정조건에 대한 연구가 필요하다.

## References

1. Chihiro Watanabe, Fumiya Nishijima : Ryoichi Monzen and Kazue Tazaki, Kanazawa (2005) 920.
2. Dongmei Zhao, Qiming Dong, Ping Liu, Zhihao Jin, Jinliang Huang : Development of copper alloy for leadframe. Mater Rev, **15**(5) (2001) 25.
3. Hui Xie, Lei Jia, Zhenlin Lua : Materials Characterization **60** (2009) 114.
4. A. Gaganov, J. Slamova and M. Hajek : J. of alloys & Comp. **378** (2004) 316.
5. Koya Nomura : R & D KOBE Steel Engineering Reports, **54**(1), (2004) 115.
6. Nikko, Tochigi : Japan Furukawa Electric Co, Metal Research report, Proceedings of the 58th IWSE/ICIT
7. K. Kawasaki and M. Matsuo, Tetsu-to-Hagane, ISIJ, **80**(15) (1984) 1808.
8. S. Nagarjuna, M. Strinivas, K. Balasubramanian and D. D. Sarma : Scripta Metall. Mater. **33** (1995) 1455-1460.
9. Hiroshi Kaneko, Kiyoshige Hirose, Nobuyuki Tanaka, Tatsuhiko Eguchi International Wire & Cable Symposium, Proceedings of the 58th IWCS/ICIT.