

Ti과 Co 첨가가 진공주조법으로 제조된 Cu-25 wt%Cr 난가공성 중고압용 전기접점 소재의 미세구조 제어 및 물성에 미치는 영향

김혜성*

부산대학교 나노메카트로닉스공학과

The Effect of Addition of Ti and Co Elements on Microstructural control and Characteristics of Vacuum-casted Cu-25 wt%Cr Electrical Contact Material

Hye Sung Kim*

Department of Nanomechatronics engineering, Pusan National University,
Miryang-si, 627-706, Korea

Abstract: In this study, the effect of addition of Ti and Co elements on microstructural evolution and characteristics of vacuum-casted Cu-25%Cr electrical contact material was investigated. The coarse and insoluble Cr phases with an average size of 300 μm in commercial Cu-25%Cr alloy were reduced to tens of micrometers in vacuum casted Cu-25%Cr-X(X=Ti, Co) alloy, which can be interpreted as result controlling coarsening and the work-frame structure of the insoluble Cr phase by the formation of intermetallic compounds such as Cr_2Ti or $\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ti}$ around the Cr phase. As a result, the electrical properties such as weight loss and fusion resistance against the repeated arc generation of the electrical contact material as well as the mechanical properties were greatly improved.

(Received July 11, 2024; Revised July 17, 2024; July 22, 2024)

Keywords: Insoluble Cr phases, Fusion resistance, High hardness, Electrical contact material

1. 서론

최근 폭발적인 전력 수요증가로 송전 시스템의 과부하, 단락 등의 이상 상태에 대하여 회로 차단을 통해 안전을 유지하는 진공 차단기(VCB, vacuum circuit breaker)의 수요가 급증하고 있으며, 중·고압 또는 초고압 대용량용 진공 차단기용 접점소재의 고품질화 및 고 물성 기술 개발이 요구 되고 있다.

기존의 중·고압 이상의 진공 차단기용 접점소재는 불용성 분말혼합-소결법을 이용하여 제조된 Cu-(25-43) wt%Cr 조성의 합금을 제조하여 사용하고 있으나 조직이 조대하고 dendrite 혹은 work-frame 형태의 불용성 상(Cr)이 입계에 불균일 분포함으로써 초고압 대용량 진공차단기의 제 물성 접점 소모특성, 용착특

성, 소재강도 등을 향상시키는데 한계가 있다. 이와 같은 문제점을 개선하기 위한 국내·외의 연구동향을 살펴보면 다음과 같은 몇 가지 기술로 요약할 수 있다. 1) 저용점 및 고용점원소 첨가 2) 용체화-재석출 기술을 이용한 미세구조 제어, 3) 조직 미세화와 미세 석출상으로 제어를 위한 석출 후 소결방안 강구, 4) 소성가공을 통한 조직 제어기술 도입 등이다. 그러나 이들 발표된 방법들 또한 획기적으로 미세구조 제어 및 제 물성 향상에 어려움이 있음이 보고되고 있다. 예를 들어, Cu-Cr에 Pb, Bi 등과 같은 저용점 금속원소를 첨가하여 미세구조 및 제 물성향상을 위한 연구 결과에 의하면 Pb, Bi 등의 저 용점금속이 반복적 대전류 차단에 쉽게 열화되어 비산, 증발됨으로써 내마모성 및 내 용착성 등이 충족되지 못하며, Cu-Cr에

†Corresponding author. E-mail hsk@pusan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

내열성 고용점 원소 (W, Mo)를 첨가하여 대전류 차단과 절연 파괴특성이 우수한 진공 개폐기용 접점소재 연구결과는 첨가된 고용점/고비중 원소들의 편석 (segregation)에 기인하여 미세구조 제어가 어려울 뿐 아니라 제조원가 측면에서 가격 경쟁력이 떨어지는 단점이 대두되고, Cu 기지에 미세 Cr-X(X=W, Mo, Ta, V) 입자를 석출시켜 조직 미세화를 꾀하고자 한 연구에서는 불용성 Cr 상의 미세화가 부분적만 도출됨을 보고하고 있다. 고분율의 Cr 불용성 상을 용체화처리 후 시효처리 함으로써 조직 미세화 및 균질화 연구도 수행된 바 있으나 열처리 절차가 너무 복잡하고 Cu에 Cr의 최대 고용도가 0.67%로 낮아 미소량의 Cr만이 미세화되고 나머지는 조대화를 피하기 어려운 문제점이 대두되었다. 최근에는 위의 합금설계 및 소결 방안의 개선 외에 소성변형을 통한 조대한 불용성 Cr상의 마세 조직을 제어하기위해 기존의 분말소결법을 탈피하여 진공주조에 의해 제조된 Cu-Cr 잉곳을 압출, 인발, 단조 등의 고온 소성변형을 통해 조직 미세화를 시도한 바 있으나 위의 방법 또한 강소성 변형을 유발하기 어렵고 불용성 상의 형성이 층상의 형태로 변화되는 문제점이 도출되어 원하는 수준의 미세화를 얻지 못함으로써 접점소재의 제 물성 향상을 도출하지 못하고 있다[1-3].

국내업체가 중·고압 이상의 대용량 접점소재 분야에서 세계적 선점을 위해서는 경쟁의 패러다임이 근본적으로 바뀌어야 하는 환경속에 있기 때문에 가격 경쟁력이 있는 고품질 접점소재 기술개발을 위한 기초연구가 요구된다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 문제점을 개선하여 상용성 및 가격 경쟁력이 있는 중·고압의 대용량 진공차단기 개발을 위해 합금설계-열처리-강소성 가공조건의 최적화를 통해 조직미세화를 꾀함으로써 향상된 소재강도, 용착특성, 접점

소모량을 가진 Cu-(25-45 wt%)Cr 합금을 개발하고자 하였다. 이를 위해서는 일차적으로는 텐드라이트 및 work-frame 형태의 불균일하고 조대한 불용성 상의 형성을 억제하기 위한 합금설계를 도입하여 기지와 불용성 Cr-상을 획기적으로 미세화하고 균일 분산 시킴으로써 소재강도, 접점소모량 제어, 용착방지 등과 같은 접점 소재의 요구물성을 획기적으로 향상시키기 위한 연구가 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 위와 같은 목표를 이루기 위한 첫번째 단계로써 분말-소결법보다 경제성 및 상용화에 유리한 진공주조법을 적용하고 조직 미세화를 위한 합금설계를 통해 불용성 Cr상 및 조직 미세화 최적조건을 도출하고자 하였다. 추후 위 합금을 2차적으로 금속 판재에 압연기의 상하 롤의 속도를 달리해 강한 전단변형을 가하여 초 미세립·나노 판재를 연속적으로 제조하는 방법으로 알려진 강소성가공(HRDSR, High-Ratio Differential Speed Rolling)을 도입하여 획기적으로 미세구조가 제어된 고 물성 중고압용 개량 Cu-Cr 접점소재를 개발하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시편 준비

99.9%의 순도를 가진 Cu, Cr, Ti, Co를 가진 합금원소들을 Cr:Ti:Co=25:(1-3):(1-3)의 정량비로 진공용도로에서 용해하여 표 1과 같은 조성을 가진 주괴를 제조하였다.

2.2. 시편 미세구조관찰

광학 미세구조를 관찰하기 위해 주조된 시료들을 0.05 μm 크기의 Al_2O_3 연마제까지 최종 미세 연마하고, acetic-picric산(acetic산 5 ml+6 g의 picric산+ H_2O)

Table 1. Chemical composition of Cu-25 wt%Cr-X(X=Ti, Co) alloys casted by vacuum induction melting (wt.%)

Sample	Cr	Ti	Co	Mn	Fe	Zn	S	Cu
Cu-25Cr	24.85	-	-	0.01	0.01	0.01	-	bal.
Cu-25Cr-1Ti	24.79	0.97	-	-	-	-	0.01	bal.
Cu-25Cr-3Ti	24.88	2.98	-	-	-	-	0.01	bal.
Cu-25Cr-3Ti-1Co	24.86	2.94	0.96	-	-	-	-	bal.
Cu-25Cr-3Ti-3Co	24.77	2.96	2.97	-	-	-	-	bal.

10 ml+100 ml의 ethanol)에서 수 초 동안 에칭 후 Nikon Eclips LV150 광학현미경으로 미세조직 변화를 관찰하였다. 반복되는 아크에 의한 용착 저항성을 조사를 위해 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-2460N)을 이용하여 표면 미세구조를 관찰하였고, 조대한 불용성 Cr상의 상 제어를 위해 첨가된 Ti, Co 등의 미소 합금원소들이 조대한 불용성 Cr 상의 dendrite 조직 및 work-frame구조의 제어에 미치는 영향을 고찰하기 위해 TEM 미세구조를 관찰하기위해 200kV 가속전압을 가진 FEI, Eindhoven, The Netherlands TEM 장비를 이용하였으며, 시료준비는 5 mA의 빔 전류 및 6 kV의 가속전압을 가진 건으로 5°의 입사각으로 Ar 이온 밀링 (Model 691, Gatan PIPS, Pleasanton, CA, USA) 하여 시료를 관찰하였다.

2.3. 전기적 특성 및 접점특성 평가

각 시료의 전기 접점소모량 평가는 220 V-13A의 전압-전류 조건에서 5000회 동안 반복시험 후 초기 무게에 대한 접점실험 후 무게변화를 측정하여 접점소모량을 평가하였다. 시료의 기계적특성을 위해서는 경도를 측정하였는데 경도 측정 시 미츠토야사의 마이크로 비커스 경도계(MITUTOYO, HM-200, Mitutoyo Co.)를 사용하며 500 gf의 하중하에서 10 초 동안 유지 후 시료 내 형성된 압흔의 크기를 비커스 경도로 환산하였다. 데이터의 신뢰성을 확보하기 위해 최종 10회 이상의 경도를 측정하여 최저 및 최대값을 제외한 평균값으로 산출하였다. 전기전도도 값은 (주) AIT사의 4 point probe를 가진 면저항 측정기(Model CMT-100S)를 이용하여 측정하였으며, 시료의 단위 면적 당 비저항 값으로 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상용 분말-소결법과 진공주조법에 의해 주조된 합금의 미세구조 관찰

Fig 1은 기존의 분말-소결법으로 제조된 상용 중-고 압용 Cu-25Cr 전기접점소재와 진공 주조법(vacuum induction melting)에 의해 제조된 동 조성의 합금 시료(Cu-25 wt%Cr)의 미세구조를 비교한 광학현미경 미세구조이다. 분말-소결법으로 제조된 상용 Cu-

25Cr 합금의 경우 Cr상이 덴드라이트 및 불균일 work-frame 형태로 성장하며, 불용성 Cr상의 평균크기는 300 μm 으로 매우 조대하였다. 본 연구에서는 고 분율 불용성 Cr상 접점소재 개발에 있어 보다 경제성 및 상용화에 유리하면서도 분말-소결법에서 관찰되는 work-frame 형태의 불균일하고 조대한 불용성 Cr상을 억제하고 조직 미세화를 꾀하기위한 방안으로 진공주조법을 도입하고 합금설계를 통해 미세구조 제어의 가능성을 조사하고자 하였다. 진공 주조법(vacuum induction melting)에 의해 제조된 동 조성의 합금 시료(Cu-25 wt%Cr)의 경우, 미세구조에서 보는 바와 같이 분말-소결법에 의한 것보다 불용성 Cr상의 크기를 다소 미세화할 수 있으나 여전히 전기접점 소재의 제 물성을 떨어뜨리는 덴드라이트 및 work-frame 구조의 불균일한 불용성 Cr상이 형성됨을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 기존의 Cu-25Cr 전기 접점소재에 Cu 내 고용도가 비교적 커서 주조 후 미세 석출이 가능하고 불용성 Cr의 연속성을 제어하면서도 Cu내 Cr의 계면특성을 향상시킬 수 있다고 판단되는 Ti과 Cu/Cr간 계면 안정성 향상 원소로 알려져 있는 Co를 선택하여 이들 첨가원소가 미세구조에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. Ti과 Co 합금원소는 각각 1668°C, 1495°C의 고용점을 가져서 앞의 연구자들이 언급한 Pb(327.5°C, Bi(271°C)와 같은 저용점 원소 첨가 시 반복적 대전류 차단에 쉽게 열화되어 비산, 증발됨으로써 접점소재의 제 물성을 해치는 영향을 제어할 수 있는 가능성이 있을 뿐 아니라 W, Mo과 같은 고용점 원소 첨가 시 고용점 (327.5°C, Bi(271°C)/고비중(W(19.25 g/cm³), Mo(10.3 g/cm³))에 기인한 편석(segregation)의 영향과 가격 경쟁력의 문제점도 해결할 있을 것으로 판단하였다. 위에서 관찰된 조대한 불용성 Cr상의 미세화 원인은 저배율의 광학현미경 하에서는 확인할 수 없으므로 뒤 절에 고 배율 미세구조(TEM) 관찰을 통하여 이를 확인하고자 한다.

3-2. 최적 합금 조성 도출

Fig. 2에 Ti과 Co 함량에 따른 Cu-25 wt%Cr 접점소재의 광학미세구조를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu-25 wt%Cr 합금에 Ti를 첨가 시 Ti 함

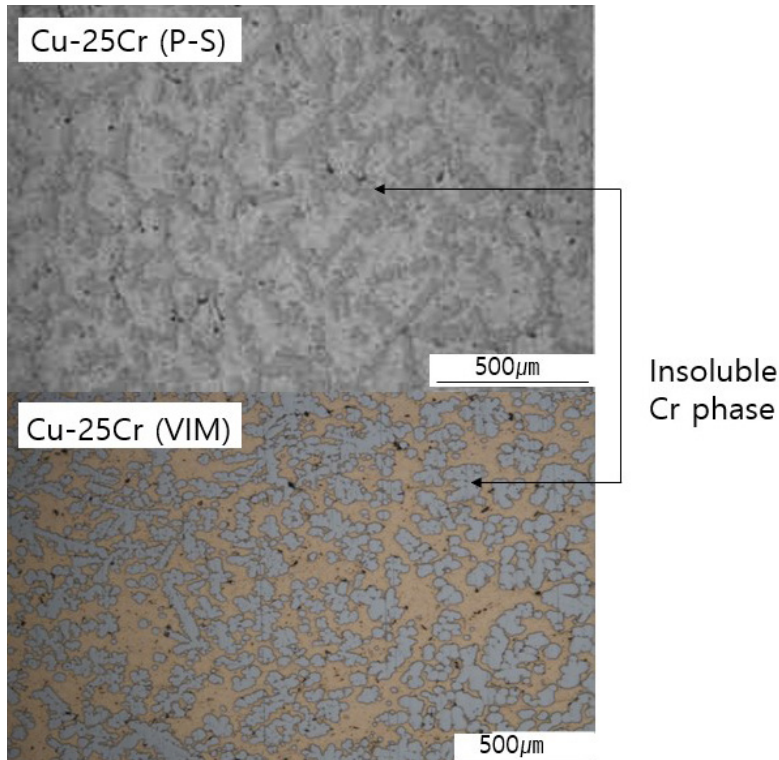


Fig. 1. Optical micrographs of Cu-25Cr alloys fabricated by powder-sintering process and by vacuum induction melting, respectively.

량이 증가함에 따라 불용성 Cr상의 work-frame 구조가 제어되고 미세화 경향이 뚜렷하였으나 Co의 경우에는 첨가량이 증가하여 3 wt%가 되면 오히려 미세구조 제어에 효과적이지 못함을 관찰할 수 있었다. 그럼에도 불구하고 Co를 Ti과 함께 첨가하여 미세구조의 전개를 고찰하고자 한 이유는 Song 등 연구자들[4]에 의하면 Cu-Cr 접점소재 합금에 Co 첨가 시 Cu/Cr의 상간 계면 특성(젖음성)을 향상시킴을 보고하여 있어 Cu-Cr 전기접점소재의 제 특성(접점 소모성, 충격강도 및 용착특성)을 향상시킬 수 있다고 판단하였다[4]. Fig. 2에서 Ti이 1% 첨가 시보다 3 wt%로 증가하면 불용성 Cr의 크기가 더욱 감소하고 분산성이 크게 향상되었다. 이에 비해 Co의 경우 그의 함량을 1-3%까지 변화시키면서 미세구조 변화를 관찰하였으나 Co 첨가량이 적은 1 wt%까지는 불용성 Cr상의 미세화, work-frame 구조 및 dendrite 등의 제어 효과가 뚜렷하였으나 Co 함량이 증가하여 3 wt%되

면 불용성 Cr의 분산성을 현저하게 떨어뜨리는 경향이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 진공주조 후 냉각 효과에 의해 첨가된 Ti가 고용 후 Cu-Ti 화합물로 미세 석출됨으로써 조대한 불용성 Cr상의 연속성을 억제하는 역할을 하는데 비해 Co의 경우 고용도가 낮고 Cu와의 불용성 합금원소이기 때문에 미량 첨가(1 wt%) 시에는 Ti과 더불어 조대한 불용성 Cr상의 성장을 제어하는 $Cr_{0.5}Co_{1.5}Ti$ 금속간화합물의 형성에 기여함과 동시에 Cu/Cr의 상간 계면특성(젖음성)을 향상시키지만, 첨가량이 3%로 증가하면 잉여 Co 원소는 Cr상의 미세화 및 work-frame을 제어하는데 기여하지 못하는 것으로 해석된다. 이와 같은 결과는 Gui의 논문에서도 보고되고 있다[5]. Gui 등은 AZ91 합금에 Te이 일정량 이하로 첨가되면 Al_2Te_3 의 안정한 상이 결정립 계에 형성되어 결정립 미세화와 제2상 ($Mg_{17}Al_{12}$)의 연속성을 억제하는데 기여하지만, 특정량 이상의 Te가 첨가되면 생성되는 Al_2Ti_3 의 조대화

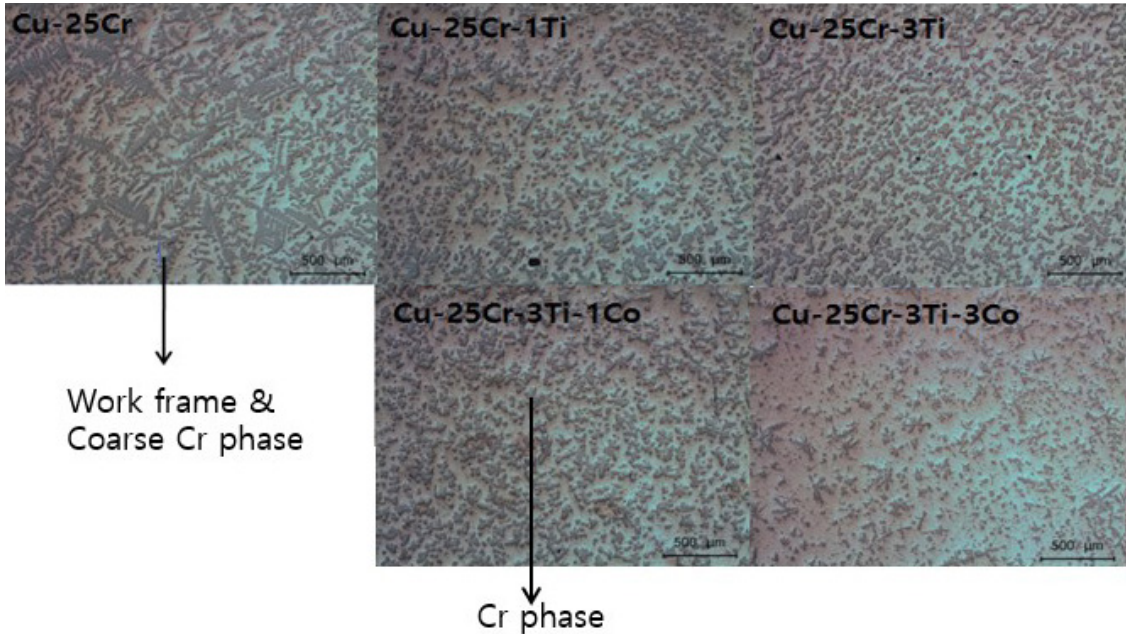


Fig. 2. Optical micrographs of Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) alloys

에 기인하여 $\beta(Mg_{17}Al_{12})$ 상의 크기 제어 및 분산특성을 오히려 저하시키며, 이에 따라 기계적성질이 감소한다고 보고한 바 있다. 본 연구의 미세구조는 Gui의 연구 결과를 잘 반영하고 있다.

본 연구에서 미세구조 관찰 결과를 종합해보면 적정량의 Co, Ti가 첨가되면 계면 안정성 뿐만 아니라 Cr의 연속상(work-frame)을 제어함으로써 불용성 Cr의 연속성을 깨는데 기여할 뿐만 아니라 후절에서 언급할 전기 과부하 시 수 ms의 짧은 시간에 전기 개폐가 이루어질 때 발생하는 아크에 의한 충격력과 가동접점이 되 튼 현상에 의한 소재변형 및 융착특성을 향상시키는데 기여할 수 있을 것으로 해석된다. 미세구조 측면에서 Co, Ti의 첨가량이 각각 1%, 3% 첨가 될 때 가장 양호한 미세조직이 관찰됨을 확인할 수 있다.

3.3. Cu-25 wt%Cr-X(X=Ti, Co, 1-3 wt%) 합금의 TEM 미세구조

Fig. 3은 Cu-25Cr 접점소재용 합금의 TEM 미세구조이다. 앞 절에서 언급한 바와 같이 저배율의 광학 미세구조에서는 Ti, Co 합금원소 첨가에 따른 Cr상의 미세화, 덴드라이트 및 work-frame 형성 원인을 확인

할 수 없었다. 따라서 Cu-25Cr 접점소재용 합금에 Ti과 Co 첨가 시 불용성 Cr상의 미세화와 work-frame 억제 효과를 확인하기 위해 TEM 관찰을 수행하였다. Fig. 3, 4 및 5의 Cu-25Cr, Cu-25Cr-X(X=Ti, Co)합금의 TEM, EDS가 부착된 HAADF(high-angle annular dark-field imaging)에 의하면 Cu-25Cr 및 1 wt% 이하의 Ti을 첨가한 Cu-25 wt%Cr 접점소재용 합금의 경우 Cr상의 경우 여전히 조대한 Cr상이 대부분이며, 덴드라이트 구조 역시 확연히 남아 있음이 관찰되었다. 반면, Ti이 3 wt%로 증가된 경우 미세한 석출상(Cr_2Ti)이 생성되어 Cr상의 성장을 제어함과 동시에 Cr상의 dendrite 및 work-frame 형태의 조직을 억제하고 있음이 확인되었다. Ti과 Co가 첨가된 접점소재용 합금의 경우 Cr상 주위에 미세한 cube 형상의 3원계 $Co_{1.5}Cr_{0.5}Ti$ 상이 형성되어 Cr_2Ti 과 함께 불용성 Cr상의 work-frame을 제어하는데 획기적으로 기여하고 있음이 관찰되었다. 광학현미경 및 TEM 미세구조에서 불용성 Cr상의 크기 분포가 다양하게 관찰되는 것은 접점소재의 Cr 함량이 25 wt%로써 그의 분율이 45% 가량으로 높기 때문에 첨가된 Ti과 Co가 고분율의 불용성 Cr의 조대화를 억제하는데 충분하지 못함

을 의미한다. 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 더 높은 함량의 Ti과 Co의 첨가는 경도가 높은 금속간 화합물(Co_{1.5}Cr_{0.5}Ti, Cr₂Ti)의 분율이 크게 증가하여 Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) 합금의 취성을 크게 증가시킬 것으로 판단되어 Ti과 Co 원소의 분율을 높여 추가적인 Cr상의 미세화를 피하기보다는 추후 강소성가공을 통한 조직 미세화를 피하고자 하였다. 앞 절에서 언급한 바와 같이 불용성 Cr을 인발이나 압출 등의 공정에 의해 소성가공하면 강소성 변형을 유발하기 어렵고 불용성 Cr 상이 층상형태로 변화되는 문제점이 도출된다고 보고한 바 있기 때문에 이를 바탕으로 차기 연구에서는 강소성 가공을 도입하여 추가적인 결정립 및 제 2상의 미세화를 피하고자 하였다. Ti, Co를 첨

가 후 덴트라이트 및 work-frame의 억제 효과와 더불어 추후 적용할 고 변형의 강소성 가공, 예를 들어 고비 이속롤링 등을 적용하면 충분히 Cr상의 추가적인 미세화가 가능할 것으로 판단된다[8,9,10].

Cu 내 Ti의 최대 고용도는 8 wt% 가량으로 커서 Ti 첨가량을 더욱 증가하여 미세 석출물의 분율을 증가시켜 Cu-25 wt%Cr 전기접점소재의 결정립 및 제 2상을 Cr 주위에 형성시켜 Cr의 미세화를 피할 수 있으나 경한 제 2상의 분율이 너무 높으면 충격강도 감소 및 취성에 의해 전기접점 소재의 견실성을 떨어뜨릴 가능성이 크므로 추가적인 함량의 합금원소를 첨가하기보다는 강소성 가공과 같이 고비변형이 가능한 공정을 추가적으로 도입하는 것이 우수한

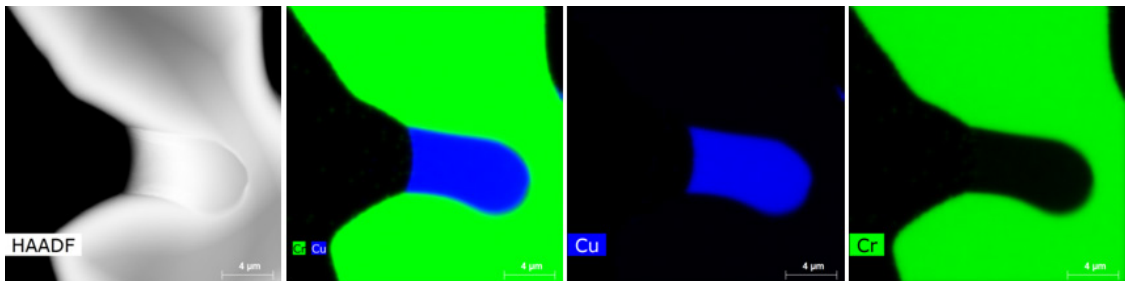


Fig. 3. TEM micrographs and HAADF image of Cu-25Cr alloy without Ti and Co element

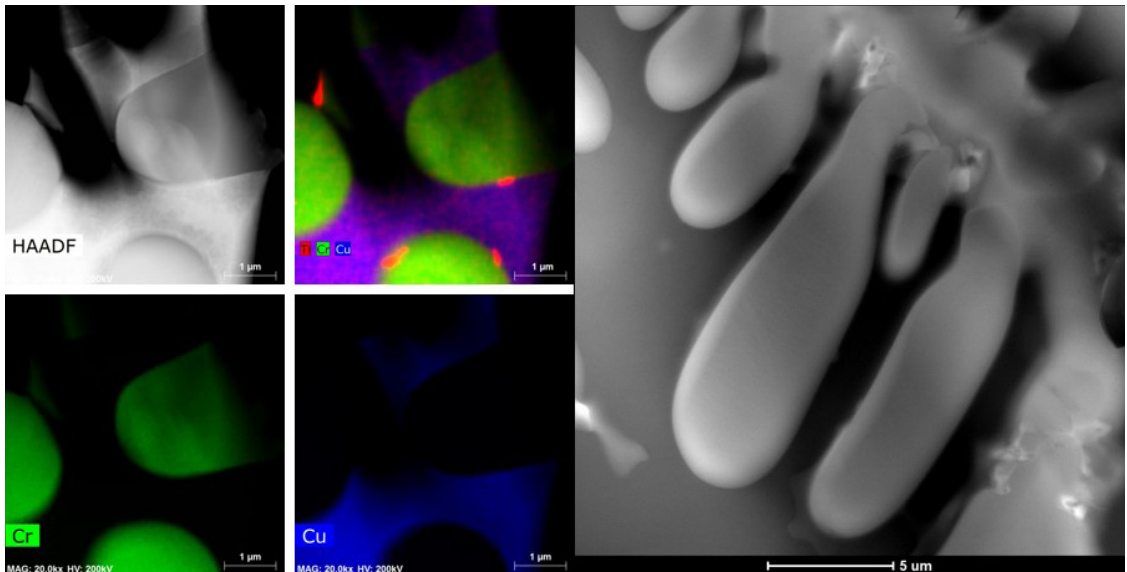


Fig. 4. TEM micrographs and HAADF image of Cu-25Cr alloy with 1Ti

제 물성을 가진 Cu-Cr 전기 접점 소재 개발에 효과적일 수 있다. 본 연구에서의 주요한 결과는 Ti, Co의 첨가량 최적화 측면에서 Cu-25 wt%Cr 합금에 Ti 원소를 단독으로 첨가하여 Cr의 미세구조를 제어하는 효과보다는 Ti과 미 소량의 Co를 함께 첨가하여 $\text{Co}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}$ 상을 동시에 형성하면 불용성 Cr의 미세화를 꾀할 수 있음이 TEM 미세구조 관찰 결과 확인되었다(Fig. 5 참조). TEM의 미세구조에 의하면, Ti의 너무 낮은 함량의 첨가는 Cr상의 덴드라이트

형성을 완전히 억제할 수 없음에도 주목할 필요가 있다.

3.4. Ti, Co 첨가 된 Cu-25Cr-X(X-Ti,Co) 접점소재의 물성

3.4-1. 전기전도도 변화

접점소재의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 전기적/기계적 특성은 경도와 전기전도도이다. 전기 전

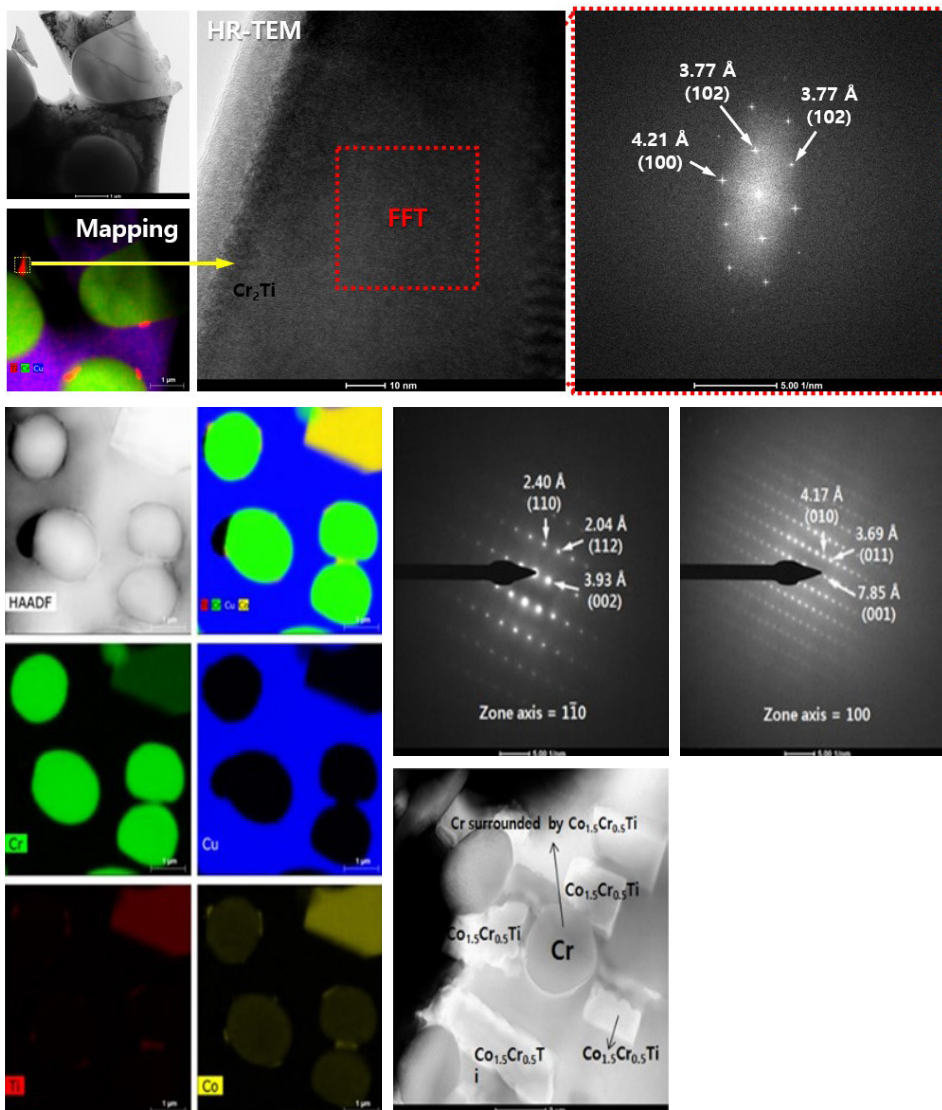


Fig. 5. TEM micrographs and HAADF image of Cu-25Cr alloy with 3Ti and 1Co

도도의 경우 접점소재로서의 기준 설계치 이상의 값을 갖도록 설계되고 있는데 상용화되고 있는 접점소재의 설계 기준치는 $0.16 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이 되어야 한다. 아울러 경도가 높을수록 안정된 접촉저항과 우수한 내소모성 및 내용착특성을 갖는다고 알려져 있다[7]. Fig 6은 Cu-25Cr-X(X=Ti, Co)계 접점소재의 Ti, Co 함량에 따른 전기전도도 변화를 나타낸다. 진공주조법으로 제조된 Ti, Co가 첨가되지 않은 Cu-25 wt%Cr-X(X=Ti, Co) 합금의 경우 전기 전도도는 $0.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 높으나 동 제조법에 의하여 Ti과 Co를 각각 1-3 wt% 첨가한 전기 접점소재의 전기전도도는 $0.17\text{-}0.23 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 으로 낮아지는 경향이 관찰되었으나 위의 전도도 값은 상용화되고 있는 전기전도도의 기준치인 $0.16 \mu\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상의 값이 확보되었다. 진공 주조법으로 제조된 Cu-25 wt%Cr 합금의 전기전도도($0.5 \mu\Omega/\text{cm}^{-1}$)에 비해 상용화되고 있는 분말-소결법으로 제조된 Cu-25 wt%Cr 합금의 전기전도도는 이 보다 낮은 값을 보여주는데 이는 분말-소결법에 의해 제조된 접점소재용 합금의 경우 분말 표면에 생성된 산화물 및 조대한 불균일 분포를 하고 있는 불용성 Cr 등이 전기전도도를 방해하는 산란 효과가 크기 때문으로 해석되며, 주조된 Ti, Co가 첨가된 Cu-25 wt%-X(X=Ti, Co) 접점소재용 합금의 경우 비록 불용성 Cr이 미세해지고 균일분산 효과때문에 전기전도도의 향상이 기대되었으나 첨가된 Ti, Co에 기인하여 형성된 Cr_2Ti or $\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ti}$ 금속간 화합물이 전기전도도를 방해하는 역할을 하기 때문에 낮은 값을 갖는 것으로 해석된다. 그럼에도 불구하고 진공주조법으로 제조된 Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) 합금의 전도도 값은 산업용 설계 기준치에 부합하는 특성을 보여주고 있다.

3-4-2. Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) 합금의 경도변화

앞 절에서 언급한 바와 같이 경도특성을 측정하여 소재강도 지표로 활용하였다. 일반적으로 금속의 경우 경도 값과 측정된 강도 값은 상호비례 관계가 있어 소재의 경도가 높을 경우 소재강도가 증가한다. Fig. 7은 Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) 합금의 Ti, Co 첨가량에 따른 경도변화를 나타낸다. Fig 7에서 보는 바와 같이 Ti과 Co가 첨가됨에 따라 경도가 증가

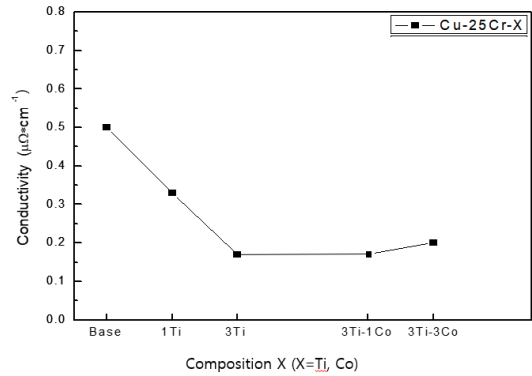


Fig. 6. The change of electrical conductivity of Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) alloys

하는 경향을 보이지만, Co의 함량이 3% 이상으로 증가하면 오히려 감소하였다. 이는 앞 절의 미세구조에서의 경향과 일치한다. Co의 경우 그의 함량이 1%를 넘어가면 Cr의 불균일 분포가 확연하게 나타난다. 앞 절의 미세구조에서 미세화 및 균일 분산성이 가장 우수한 Cu-25Cr-3Ti-1Co 합금의 경우 Co, Ti을 첨가하지 않은 Cu-25Cr 시료보다 107% 이상의 경도 값이 향상된 것을 확인할 수 있다. 이에 비하여 Co 함량이 3%로 증가한 경우 Ti, Co가 첨가되지 않은 Cu-25C보다는 향상되지만, Cu-25Cr-3Ti-1Co 합금 합금에 비해서는 25% 가량 감소하는 경향을 나타내었다.

3-4-3. 접점소모량

Fig. 8은 220V-13A, 5000회의 가속화 조건에서 접점소모량을 측정된 결과이다. 접점 소모량 측정결과 주조된 Cu-25 wt%Cr 접점소재용 합금의 경우 위에 제시한 가속화 조건에서 2.5 mg/cm^2 의 접점소모량을 보이는데 비해 동 조성에 Ti이 3 wt% 첨가된 경우 1.5 mg/cm^2 Ti과 채가 각각 3 wt%, 1 wt% 첨가된 시료의 경우 0.8 mg/cm^2 로 가장 낮은 접점소모량이 측정되었으며, 3%Ti, 3%Co를 첨가한 시료의 경우 오히려 1.28 mg/cm^2 로 접점소모량이 증가하는 경향을 나타내었다. 미세구조 및 경도특성에서 최적합금 후보군으로 판단된 Cu-25Cr-3Ti-1Co에서 가장 적은 접점소모량이 낮게 측정되었는데, 이는 Ti, Co의 첨가로 인해 형성된 미세한 제 2 석출물(Cr_2Ti ,

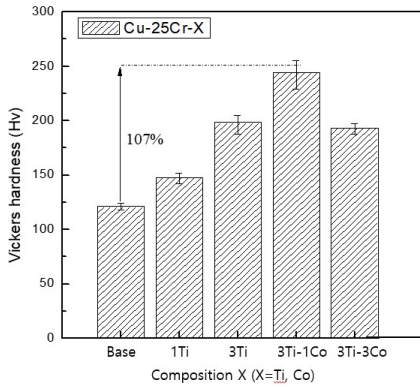


Fig. 7. The change of hardness of Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) alloys

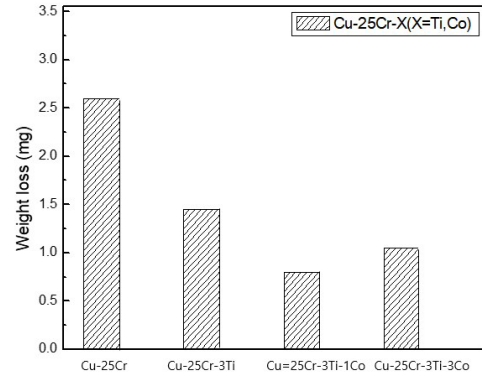


Fig. 8. weight loss after repeated arc test for 5000 times at 220V-13A

Co_{1.5}Cr_{0.5}Ti)에 기인한 균일하고 미세하게 분포된 Cr 상이 Cu 기지의 소호작용을 촉진한 것으로 사료된다. 3 wt%Co가 첨가된 Cu-25 wt%-3 wt%Ti-3 wt%Co 접점소재용 합금의 경우 잉여 첨가된 시료의 경우 오히려 불용성 Cr상의 불균일 분포를 초래하여 접점소모량이 증가하는 경향을 나타내며, 접점소모량 측정 결과 또한 앞 절의 미세구조의 영향을 잘 반영한다.

Fig 9는 220V-13A 5000회의 가속화된 조건에서 접점소모량 평가 후 SEM 사진이다. 주조된 Cu-25 wt%Cr 전기접점소재용 합금이 arc에 반복적으로 노출된 후 표면상태를 SEM으로 관찰한 결과이다. 그

림에서 확인할 수 있듯이 진공주조 된 Ti, Co의 합금 원소가 첨가되지 않은 Cu-25 wt%Cr 접점소재용 합금의 접점소모량은 Ti, Co로 개량된 접점소재에 비해 매우 크고 불균일한 미세구조 특성을 보여주나 Cu-25Cr에 Ti나 Co가 첨가된 시료의 경우 접점 소모량 실험 후 반복적인 arc에 수 천 회 노출된 후에도 표면이 미세하고 균일하며 용착 전과 유사한 표면 미세구조를 보여주고 있다. 이들 시료 중 Ti와 Co가 각각 3 wt%, 1 wt% 첨가된 시료의 파면이 가장 우수한 용착특성을 보이고 있음이 관찰된다. Ti와 Co가 각각 3 wt%, 3 wt% 첨가된 시료의 경우도 다소 불균일한

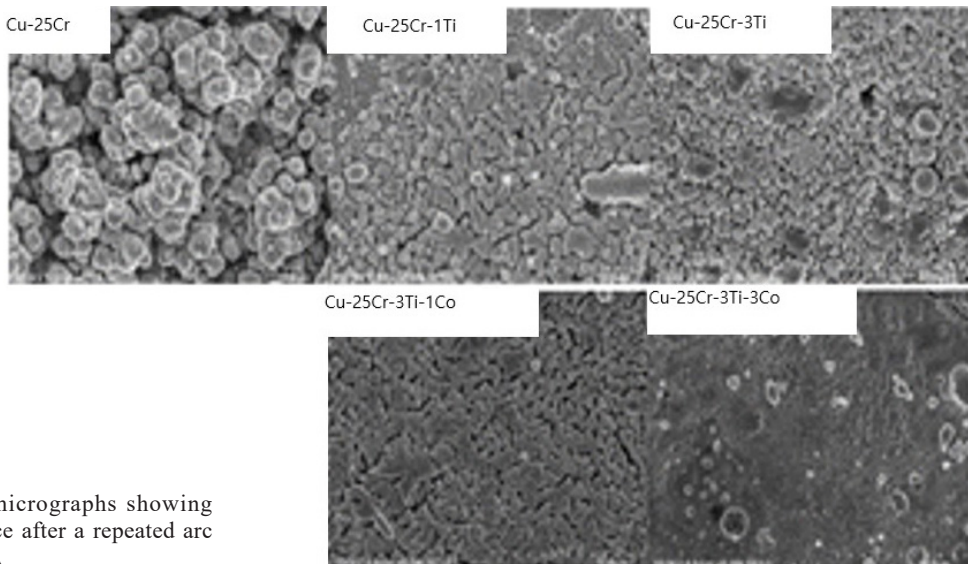


Fig. 9. SEM micrographs showing fusion resistance after a repeated arc test at 220V-13A

영역이 관찰되지만 Cu-25 wt%Cr 접점소재용 합금에 비해 소모량이 적고 비교적 균일한 표면상태를 보인다. 이와 같은 결과를 종합하여 보면 진공 주조된 Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) 합금은 미세구조, 경도, 접점 소모량, 용착특성에서 확인한 바와 기존의 분말-소결에 의한 Cu-25Cr 전기 접점소재 및 Ti, Co 원소의 미첨가 시료보다 우수할 뿐만 아니라 불용성 Cr의 크기 및 dendrite 구조 및 work-frame을 제어할 수 있는 새로운 방안으로 해석된다.

4. 결 론

진공 주조된 Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) 합금의 미세구조, 전기적, 기계적 특성을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분말 혼합-소결법에 의해 제조되고 있는 상용 Cu-25Cr 전기접점소재의 미세구조에 비해 Ti, Cr의 첨가 및 진공주조법에 의해 제조된 Cu-25Cr-X(X=Ti, Co) 합금의 미세구조는 불용성 Cr의 크기가 1/10 이상으로 제어할 뿐 아니라 불용성 Cr상의 dendrite 구조 및 work-frame을 제어하는데 효과적이었다.
2. 합금설계를 통한 전기접점 소재의 기계적 특성을 측정할 결과 진공주조법으로 제조된 Cu-25Cr-3Ti-1Co 합금의 경우 Cu-25Cr합금에 비해 107% 향상된 높은 경도 값을 나타내며, 이는 Ti, Co의 적정량 첨가에 기인하여 불용성 Cr의 미세화와 work-frame이 제어되었기 때문으로 해석된다.
3. 220V-13A 5000회의 접점소모량 및 용착특성 측정 결과 주조된 Cu-25Cr-3Ti-1Co 합금이 가장 낮은

접점소모량 및 용착특성을 보임이 확인되었다. 이는 TEM 미세구조 관찰결과, Ti, Co 첨가 시 계면 및 불용성 Cr 주위에 형성된 Cr₂Ti or Cr_{0.5}Co_{1.5}Ti 상들이 조대한 불용성 Cr 상의 성장을 제어할 뿐 아니라 Cu/Cr 계면의 안정성 및 균일 분산된 미세조직을 형성하는데 기여하기 때문으로 해석된다.

감사의 글

위의 과제는 부산대학교 기본연구지원사업 (2년)에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCES

1. 악티엔게젤샤프트, 진공개폐기용 CuCr-재료의 제조방법 및 그 접점재료, 1001445620000, (1998.04.20)
2. 한국과학기술연구원, 진공개폐기용 구리-크롬계 접점 소재 제조 방법, 1004003540000, (2003.09.22)
3. 가브시끼이사야, 도시바, 진공회로차단기용 접점재료, 1001549880000 (1998.07.13)
4. J.S. Song, H.S. Kim, C.T. Lee, S.I. Hong, J. Mater. Process Technol., 130-131 (2002) 272-277.
5. S. Gui, X. Wu, R. Liu, X. Teng, J. Reng, H. Geng, J. Mater. Res. Express. 4, (2017) 016503.
6. N.F. Shkodich, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, et.al., Bulk Cu-Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds 2014; 617: 39-46
7. 중전기기용 특수 접점에 대한 개발연구보고서 한국전기연구소 (1987)
8. C. Xia, W. Zhang, Z. Kang, Y. Jia, Y. Wu, R. Zhang, G. Xu, M. Wang, Mater. Sci. Eng. A 538 (2012) 295-301.
9. A. Vinogradov, T. Ishida, K. Kitagawa, V.I. Kopylov, Acta Mater. 53(8) (2005) 2181-2192.
10. S.V. Dobatkin, J. Gubicza, D.V. Shangina, N.R. Bochvar, N.Y. Tabachkova, Mater. Lett., 153 (2015) 5-9.