

Al-0.24Zr합금 도체의 물성향상에 미치는 제 3원소의 영향

박수동, 현석규, 김병걸, 김봉서, 이희웅
한국전기연구원 신소재응용연구그룹

Effects of 3rd Element Addition on the Property Improvement of Al-Zr Conductor Wire

Su-Dong Park, Suk-Kyu Hyun, Byung-Geol Kim, Bong-Seo Kim, Hee-Woong Lee
KERI

Abstract

본 연구에서는 송전선용 내열 Al합금인 Al-Zr합금의 내열성과 도전율을 동시에 향상시키기 위해 제 3원소(Mm(misch metal), Ag, Be)를 첨가하고 이것에 의한 물성변화를 공정별로 추적분석 하였다. 본 연구에 의해 측정된 주요 물성은 공정에 따른 미세조직 변화와 경도 및 도전율 등이 측정, 조사되었다. 연구결과, Mm첨가에 의해 주조조직은 미세화 되었으며 경도와 도전율은 향상되었다. Be첨가에 의해서는 급냉 후 주조조직이 조대화 하였고 주조상태에서 이미 60%IACS에 근접하는 우수한 도전율을 나타내었다. 또한 주조 후 열처리 과정에서 주조조직의 분해는 촉진되었으며 시효석출과정에서는 Al₃Zr상의 석출은 억제되었다. 그러나 Al-Zr합금에 대한 Ag의 첨가는 경도와 도전율 모두에서 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단되었다.

Key Words : 내열 Al합금, Al-Zr합금, 도전율, 석출

1. 서 론

산업의 고도화와 삶의 질에 대한 근원적 욕구로 인해 대표적 녹색 에너지원인 전기에너지에 대한 수요는 더욱 크게 증가하고 있다. 특히 대도시형으로 클러스터화 되어가는 최근의 사회적 구조변화와 무게를 더하는 환경문제로 인해 “송전용량증가”와 “장거리 송전”기술에 대한 연구는 송전계통상의 가장 중요한 개발명제로 인식되고 있다. 이 같은 개발 필요성에 따라 Al-Zr합금을 기본으로 한 초내열 Al합금이 송전선의 주요도체로 이용되고 있다. 그러나 송전용량 증가의 필요성과 안정적 송전계통관리를 위해서는 현재에 비해 보다 우수한 내열성과 도전성이 확보된 Al합금도체의 개발이 절실한 실정이며 이것에 대한 연구는 현재까지도 꾸준히 진행되고 있다. 그럼에도 불구하고, 내열성과 도전성이라는 서로 상반된 영향인자의 동시 향상은 재료 물성적 측면에서 아직도 매우 어려운 명제임이 틀림없다.

본 연구에 앞서 본 연구팀은 Al-Zr합금에서의 내열성 향상책으로 제 3원소를 이용한 합금설계를 통해 소기의 성과를 거둔 바 있다[1]. 즉, 일반적으로 석출물의 석출을 크게 늦추는 것으로 알려진 미쉬메탈(이하 Mm : misch metal)을 첨가하여 Al-Zr합금의 내열성을 크게 향상시켰다. 본 연구단계에서는 내열성 향상과 함께 합금설계를 통해 도전율

을 향상시키고자 내열성 향상에 큰 효과를 나타낸 Mm과 Ag와 Be을 제 3의 첨가원소로 고려하여 그 첨가 효과를 조사 분석하고자 하였다. Ag의 경우 일부 Al합금계에서 도전율을 향상시킨다는 결과가 보고되었고 Be의 경우는 Al합금계에서 가공성의 향상과 강화상의 석출촉진효과가 보고되고 있다. 특히, Be[2~3]의 경우는 도전율 향상에 직접적 영향을 미치는 잔류 용질원자 농도를 석출상의 석출 촉진을 통해 제어할 수 있는 가능성이 있어 Mm과 함께 도전율 향상에 중요원소로 고려될 수 있다. 그러나 상기와 같은 제 3원소 첨가의 효과를 조사함에 있어 실 제조공정을 고려하지 않은 결과도출은 도출된 연구결과에 대한 실용화 연구를 다시 수행하여야 하는 단점과 연구결과에 대한 재현성 등의 문제점이 있다. 그림 1은 내열 Al전선의 제조공정을 간략히 나타낸 것으로 현재 사용되고 있는 내열 Al전선은 연속주조와 신선을 기본으로 한 Propezi공정에 의해 제조되고 있다. 본 연구에서는 Al-Zr합금에서의 도전율 향상을 목적으로 하여 Mm, Ag, Be 등의 제 3원소를 첨가하고 이들에 의한 도전율 변화를 실 제조공정을 기본으로 한 모의 공정별로 정밀 추적함으로써 도전율과 내열성이 최적화된 합금설계의 기초적 자료를 도출하고자 하였다.

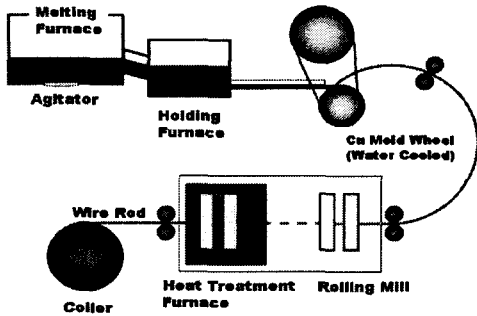


그림 1. 송전선용 내열Al합금전선의 제조공정도.

2. 연구 방법

본 연구에서는 내열 Al전선의 실생산 공정과 유사하게 실험하기 위해 용융, 주조, 신선과정을 연속적으로 진행하여 시료를 제조하였다. 사용된 시료 합금은 아르곤 분위기 하의 전기로에 99.99%Al과 99.9%Zr을 용융한 후 액체질소에 충전시킨 동물드를 이용하여 급냉 주조하여 제조하였다. 또한 1차 주조된 시료합금은 Zr의 편석을 방지하기 위해 2차로 재용해 한 후 주조하였고 합금 설계되어 주조된 시료합금은 총 5종으로 설계합금의 합금조성은 아래와 같다. 즉, Al-0.1 wt%Zr합금, Al-0.2wt%Zr합금의 기본합금 2종 및 첨가효과를 조사하기 위한 Al-0.24wt%Zr-0.1wt% Mm합금, Al-0.24wt%Zr-0.01wt%Be합금, Al-0.24 wt%Zr-0.1 Ag합금 등이 주조되었다.

주조한 시편은 소정의 가공을 거쳐 최종 단면 수축율 90%로 신선되었으며 Step당 가공율은 20%이며 신선된 시료전선의 최종직경은 4.5mm이다. 이 후 Al-Zr합금의 최적화 시효온도로 알려진 350℃에서 24시간 동안 1차 시효한 후 450℃에서 48시간동안 시효하는 2단 시효법에 의해 석출경화 하였다.

공정별 물성변화를 위해 급냉공정, 신선공정 및 1차 시효처리 및 2차 시효처리 직 후의 미세조직, 경도 및 도전율을 측정하였다.

미세조직은 실제현미경을 통한 조직사진 관찰과 함께 광학현미경 조직은 거울면 처리 후 펠리시약을 이용하여 에칭한 후 금속전용 광학현미경을 통해 관찰하였다. 미소경도는 경면처리한 후 Matuzawa사의 마이크로 비커스경도기를 이용하여 측정하였다. 본 실험에서 사용된 전기저항 측정 장치의 기본원리는 4단자 측정법으로 길이 100mm의 시편에 100mA의 통전 전류를 부하하여 측정하였다. 온도 증가에 따른 전기저항의 변화는 80mm의 시편을 이

용하여 측정하였고 상온으로부터 723K까지 1.0K/min의 속도로 승온하면서 측정하였다. 이때, 상온에서 측정된 비저항 값을 ρ_0 , 각 온도에서 측정된 비저항 값을 ρ_t 로 하여 측정된 비저항 변화율, $(R.R = ((\rho_t - \rho_0) / \rho_0))$,를 온도에 대해 미분한 값 (DVRC : Differential Values of Electric resistivity Changes, 이하 DVRC)로 변환하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직변화에 미치는 제 3원소 첨가의 효과

그림 2는 설계 주조된 5종의 Al-Zr-X(Mm, Ag, Be)합금의 주조조직을 나타낸 것이다. a)와 b)에서 나타난 것과 같이 Al-0.1wt%Zr합금에 비해 b)의 Al-0.24wt%Zr합금의 조직이 보다 미세하여 Zr첨가에 따라 주조조직은 미세화 됨을 알 수 있다. 첨가 원소에 따라서는 Mm이 첨가된 경우가 가장 미세한 주조조직을 나타냈고 Be첨가 합금의 가장 조대한 주조조직의 특징을 나타냈다.

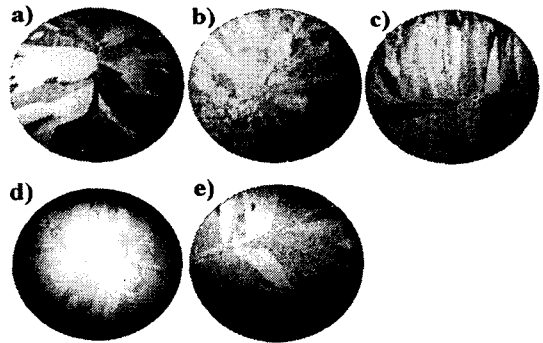


그림 2. 주조된 시료합금의 실제현미경 조직

- a) Al-0.1wt%Zr합금
- b) Al-0.24wt%Zr합금
- c) Al-0.24wt%Zr-0.1wt%Mm합금
- d) Al-0.24wt%Zr-0.1wt%Ag합금
- e) Al-0.24wt%Zr-0.01wt%Be합금.

그림 3은 주조 후 신선된 시료전선의 단면조직을 나타낸 것이다. 전체적으로 주조조직이 상당부분 남아있는 상태로 이들 조직이 가공에 의해 변형되어진 조직적 특성을 나타냈다. 합금별로는 a)와 b)에서 나타나 것과 같이 Zr첨가량의 증가에 의해 신선조직도 보다 미세해 졌고 이것은 신선 직전의 주조조직의 영향으로 생각된다. 첨가원소에 따른 효과는 b)의 Al-0.24wt%Zr이원합금을 기준으로 하여 Mm첨가의 경우는 Al-0.24wt%Zr이원합금과 유사하게 강한 가공조직의 특징을 보였고 Ag와 Be첨가

합금의 경우에는 Al-0.24 wt%Zr이원합금에 비해 상대적으로 약한 가공조직을 나타냈다. 특히 Be첨가 합금의 경우가 상대적으로 가장 약한 가공조직이 나타났다.

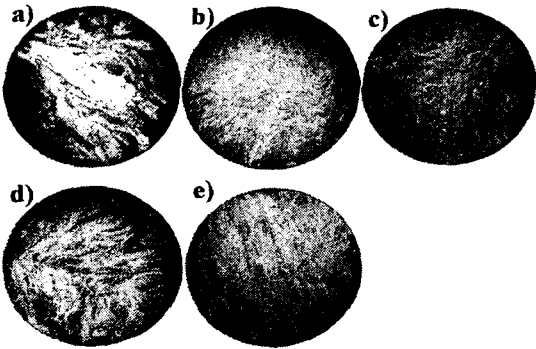


그림 3. 신선된 시료전선의 실제현미경 조직
 a) Al-0.1wt%Zr합금 b) Al-0.24wt%Zr합금
 c) Al-0.24wt%Zr-0.1wt%Mm합금
 d) Al-0.24wt%Zr-0.1wt%Ag합금
 e) Al-0.24wt%Zr-0.01wt%Be합금.

그림 4는 신선 후 1차 시효된 시료전선의 조직사진으로 앞서 신선조직에서와 같이 기본적으로 주조조직을 바탕으로 하여 가공에 의한 변형 주조조직이 관찰되었다. 첨가원소에 따라서는 Al-0.24wt%Zr 이원합금과 함께 Mm과 Ag첨가합금의 경우에는 1차 시효처리에도 불구하고 주조조직이 강하게 남아 있는 특징을 보였다. 이것에 비해 Be첨가합금의

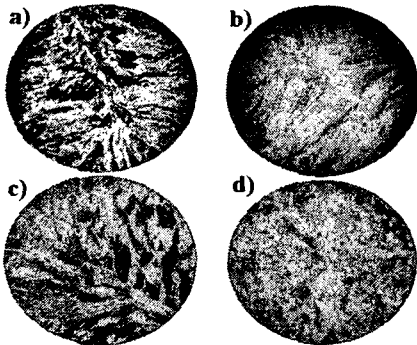


그림 4. 1차 시효된 시료전선의 실제현미경 조직
 a) Al-0.24wt%Zr합금
 b) Al-0.24wt%Zr-0.1wt%Mm합금
 c) Al-0.24wt%Zr-0.1wt%Ag합금
 d) Al-0.24wt%Zr-0.01wt%Be합금.

경우에는 주조 조직적 특징이 거의 사라지고 열처리 조직에서 나타나는 전형적 결정립들이 관찰되었다. 이것을 보다 자세히 조사하기 위해 그림 5에 Be첨가합금의 공정별 광학현미경 조직사진을 나타냈다. 주조 후 신선 직후의 조직사진에서는 가공된 주조조직의 특징이 나타났으나 1차 시효처리 후에는 전형적인 열처리조직이 나타났으며 2차 시효처리 조직에서는 1차 열처리의 결정립이 성장하여 조대화 하는 특징을 나타냈다. 이것은 Be첨가에 의해 주조조직의 분해가 촉진되었기 때문으로 생각된다.

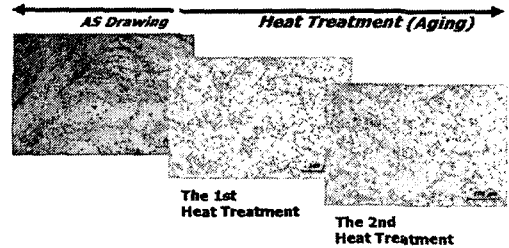


그림 5. Al-0.24wt%Zr-0.01wt%Be합금의 제조공정에 따른 광학현미경 조직.

3.2 경도와 도전율에 미치는 제 3원소 첨가의 효과

표 1은 각 공정별로 채취한 시료전선의 경도와 도전율을 나타낸 것이다. Al-Zr 이원합금에서의 비교를 통해 Zr첨가량에 따라 도전율은 급격한 감소를 보였고 이것은 1차 열처리 시까지 유효하다가 2차 열처리에 의해 사라졌다. 즉, 주조 후 신선 및 1차 열처리까지는 본격적인 Al₃Zr석출상의 석출이 일어나지 않아 기지 내에 잔류한 용질원자의 농도가 첨가량에 비례하기 때문에 Zr첨가량에 반비례하여 도전율을 감소하지만 2차 시효 시에는 본격적인 석출과정에 의해 기지내의 Zr농도가 일정하게

표 1. 각 공정에 따른 설계합금의 도전율과 경도.

Desiged Alloys, (wt%)	As Drawing		After 1'st Heat Treat. 350°C x 24hr		After 2'st Heat Treat. 450°C x 48hr	
	%IACS	Hv	%IACS	Hv	%IACS	Hv
Al-0.1Zr	60.15%	43.1	61.17%	30.1	61.47%	30.0
Al-0.24Zr	53.11%	44.5	54.84%	44.3	61.37%	50.0
Al-0.24Zr-0.1Mm	54.55%	48.3	55.69%	45.3	61.86%	52.6
Al-0.24Zr-0.1Ag	53.03%	42.0	54.67%	43.5	61.00%	49.6
Al-0.24Zr-0.01Be	59.27%	41.0	59.87%	45.5	60.80%	48.5

유지되기 때문으로 생각된다. 경도변화는 Zr의 첨가량이 높은 0.24wt%Zr합금의 경우가 전 공정에 걸쳐 높은 경도를 나타냈고 1차, 2차 시효처리에 의해 그 차이는 크게 나타났다. 이것은 앞서 서술한 바와 같이 주 강화상인 Al_3Zr 상의 석출은 첨가량에 비례하여 증가하기 때문이다. 첨가원소에 따라서는 Mm첨가합금의 경우가 가장 우수한 특성을 보이는데 공정에 관계없이 경도와 도전을 모두 가장 높은 값을 나타냈고 이것에 대해서는 앞선 보고 [1]를 통해 자세히 고찰되었다. Ag첨가합금의 경우에는 Al-0.24wt%Zr합금과 거의 같은 경도와 도전을 변화를 보여 경도와 도전에 기여하는 효과는 미미한 것으로 생각된다. Be첨가합금의 경우에는 Al-0.24wt%Zr 이원합금과 비교하여 경도는 각 공정에 따라 유사한 값을 보였다. 그러나, 도전의 경우에는 다른 합금과는 다른 특징을 보였다. 즉, 신선초기에 이미 59%에 달하는 우수한 도전을 보였고 2차 시효후의 도전을 변화가 60.8%로 공정에 관계없이 비교적 일정한 도전을 보여 시효에 의해 도전이 크게 증가한 기타 합금과는 다른 특징을 나타냈다. 이 결과는 Be첨가에 의해 상당의 공정이 생략되어도 우수한 도전을 확보할 수 있는 가능성을 나타내는 긍정적인 결과이다. 그림 6은 가장 우수한 경도 및 도전을 나타낸 Mm첨가합금과 공정초기로부터 우수한 도전을 나타낸 Be첨가합금의 DVRC곡선을 나타낸 것으로 이들 원소의 첨가에 의한 석출거동의 효과를 예측할 수 있다. 즉 Mm첨가 합금의 경우에는 180°C부근에서의 석출피크가 특징적으로 관찰된다. 이것은 앞서 보고한 바와 같이 Mm첨가에 의해 준안정 Al_3Zr 상의 석출이 촉진되고 있음을 나타낸다. Be첨가합금에서는 Mm첨가합금과는 달리 300°C이상에서 주 석출피크가 나타나 Al_3Zr 석출상의 석출이 크게 지체되고 있음을 나타냈다. 따라서 상대적으로 낮게 나타난 Be첨가합금의 경도는 Al_3Zr 상의 석출억제에 의한 것으로 사료된다. 그러나 이와 같은 Al_3Zr 상의 석출억제는 기지내의 Zr농도를 증가시켜 도전의 저하시키는 주원인이 되지만 Be첨가합금의 도전을 다른 합금에 비교하여 크게 낮아지지 않았을 뿐만 아니라 주조 시에는 제 3원소 첨가합금 중 가장 우수한 도전을 나타냈다. 즉, 0.24wt%의 Zr이 첨가되었음에도 Al-0.1wt%Zr이원합금의 그것과 유사한 도전을 나타낸 바 있다. 이것은 앞서 공정별 조직관찰에서 나타난 조대한 주조조직과 시효과정에 나타난 주조조직의 분해촉진 등이 그 원인으로 판단된다. 그러나 Be첨가의 효과를 보다 효율적으로 실 공정에 응용하기 위해서는 보다 면밀한 공정별 석출거동과 잔류농도 분석이 필요하다고 사료된다.

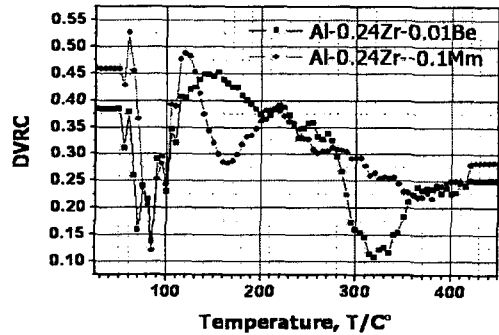


그림 6. Mm 및 Be첨가합금의 승온에 따른 DVRC변화.

4. 결론

본 연구는 내열 Al합금인 Al-Zr합금의 내열성과 도전을 동시에 향상시키기 위한 연구과정의 일환으로 제 3원소를 첨가하여 이것에 의한 경도와 도전을변화를 조사 분석하였다. 연구결과, Mm첨가에 의해 주조조직은 미세화 되었으며 경도와 도전을 향상되었다. Be첨가에 의해서는 주조조직은 조대화 하였고 주조상태에서 가장 우수한 도전을 나타내었다. 또한 주조 후 열처리 과정에서 주조조직의 분해는 촉진되었으며 시효석출과정에서는 Al_3Zr 상의 석출은 억제되었다. 그러나 Al-Zr합금에 대한 Ag의 첨가는 경도와 도전을 모두에서 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료되었다.

참고 문헌

- [1] S. D. Park, B. G. Kim & H. W. Lee, "Precipitation Characterization of Al-Zr Alloys Containing Misch Metal". J. Kor. Inst Met. & Mater., Vol. 39, No. 4. P.381, 2000.
- [2] S. H. Lee, J. S. Lee & K. D. Woo, "The Effect of In, Be Addition on the Aging Behaviors in Al-Cu-Li Alloy", J. Kor. Inst Met. & Mater., Vol. 33, No. 2. P.252, 1995.
- [3] D.S. Chung, I.S. Eun, H. K. Cho, "The Influence of Be Addition in the Coarsening Behavior and the Early Stage of Decomposition Process of δ' Phase in Binary Al-Li Alloys", J. Kor. Inst Met. & Mater., Vol. 32, No. 2. P.253, 1994.