

크롬동합금의 시효석출거동에 미치는 Cr 첨가량의 영향

구본흔 · 전검배 · 이찬규[†] · 김창주

창원대학교 공과대학 나노 · 신소재공학부, 한국기계연구원 재료기술연구소 비철재료그룹

Effect of Cr Contents on Precipitation Process of Cu-Cr Alloys

B. H. Koo, G. B. Chon, C. G. Lee[†] And C. J. Kim

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University, 9 Sarim-dong 641-773 Korea
Korea Institute of Machinery & Materials, 66 Sangnam-dong 641-831, Korea

Abstract Effect of Cr contents(Cr: 0.27, 0.45 and 0.65 wt.%) on precipitation process has been studied by electrical resistivity measurements, hardness and scanning electron microscope. The first stage of the process consists of the formation of Cr-rich particles, the second stage consists of the competitive growth of these particles. The kinetics of precipitation could be described by Johnson-Mehl-Avrami equation, $f(t) = 1 - \exp(-kt^n)$. The values of n were found to be in the range from 0.17 to 0.39 at the first stage and from 1.0 to 1.5 at the second stage. The activation energies of Cu-Cr alloys were determined by Cross-Cut method and were 90~136 kJ/mol. The maximum hardness value of $H_{R}B$ 84 was obtained in Cu-0.65 wt.%Cr alloy.

(Received September 2, 2005; accepted September 28, 2005)

Key words: Cu-Cr, Johnson-Mehl-Avrami, Electrical Resistivity, Hardness, Precipitation, n , Activation Energy.

1. 서 론

크롬동(Cu-Cr) 합금[1,2]은 전자 부품소재, 전기접점재 및 용접기 tip용 소재 등 그 용도가 다양하다[4,5]. 이러한 접점 및 전극재료의 특성으로는 용접시 전극의 용착을 방지하기 위한 높은 전기전도도와 동시에 고온에서 견딜 수 있는 강도가 요구된다. 고강도와 고전도성의 특성을 지니도록 하는 상반된 두가지 조건을 만족시키기 위해서 최적의 합금 조성과 시효 처리 조건이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 전기저항 측정, 경도 및 조직관찰등을 통하여 시효석출과정시의 Cr 첨가량의 영향에 대해 고찰하고, 또한 과포화고용체 상태에서의 Cr 과량 첨가에 의한 미용해 Cr의 석출에 미치는 현상 및 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서도 고찰 하였다.

2. 실험방법

고주파 진공 용해로에서 과포화 고용체(0.27 wt. %

Cr)와 고용한 이상으로 Cr을 첨가(0.45와 0.65 wt.%Cr)한 시료를 제조하여 1030°C에서 10시간 동안 균질화 처리한 후 920°C에서 열간 압연을 거쳐 10 mm 두께의 시편을 제작 하였다. 1000°C에서 30분 동안 용체화 처리를 하였으며 이 시료를 다시 냉간 압연하여 약 1.5 mm의 두께가 되도록 가공했다. 이와 같이 제조한 판재를 120 mm×4 mm×1.5 mm의 크기가 되도록 방전 가공하여 전기저항,

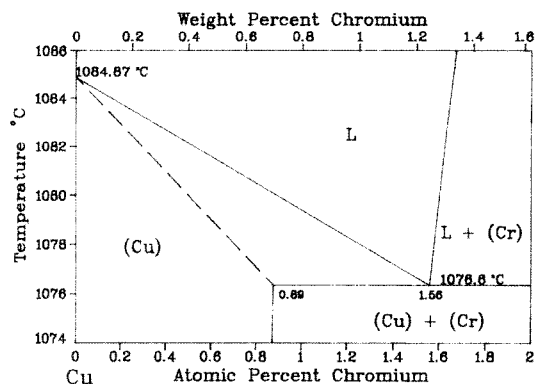


Fig. 1. Phase diagram of Cu-Cr alloy[3].

[†]E-mail : chglee@changwon.ac.kr

경도 및 조직관찰용 시료로 사용했다. 전기저항은 고순도 He 및 Ar분위기에서 등시시효와 등온시효(350~450°C)한 시료에 대해 -196°C의 액체질소 속에 침적시켜 4전자법에 의해 측정했으며, 또한 시효 열처리한 시료의 경도는 로크웰 B스케일(H_RB)로, 미세조직은 주사전자현미경으로 관찰했다.

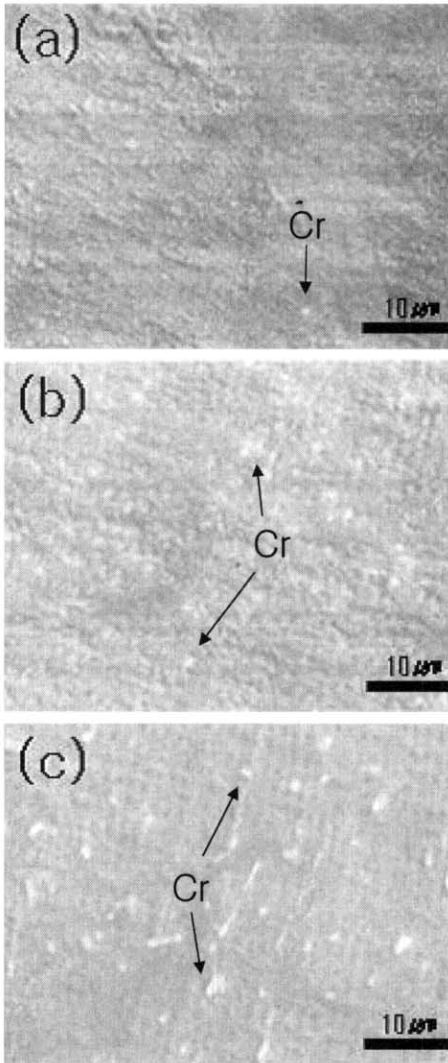


Fig. 2. SEM micrographs of Cu-Cr alloys (a) Ice water quenched and 85% cold rolled Cu-0.27 wt.%Cr alloy after solid solution treatment at 1000°C for 30 min (b) Ice water quenched and 85% cold rolled Cu-0.45 wt.%Cr alloy after solid solution treatment at 1000°C for 30min (c) Ice water quenched and 85% cold rolled Cu-0.65 wt.%Cr alloy after solid solution treatment at 1000°C for 30 min.

3. 결과 및 고찰

3.1 초기시료의 조직관찰

Fig. 1은 Cu-Cr계의 상태도를 나타 낸 것이며 Cu 중의 Cr의 최대고용한도는 1076°C에서 약 0.7 wt.%(0.89 at.%) 정도임을 알 수 있다. 용체화 처리 및 가공된 상태의 초기조직을 Fig. 2에 나타내었다. 본 시료의 Cr양은 이상적으로는 고온에서 완전고용체를 형성시켜 급냉 시키면 과포화고용체를 형성시킬수가 있으나 본 실험에서는 미용해 탄화물이 잔존하게 되는 용체화처리 조건을 택했다. Fig. 2 (a)를 제외한 시료에서 고용한도 이상의 Cr 첨가로 인해 섬유상의 가공조직 바탕에 용체화 처리시 미용해된 Cr 집합체가 Cr 함량이 높을수록 다량으로 존재하고 있는 것을 확인 할 수 있으며, 가공에 의해 미세하게 깨진 상태와 압연방향을 따라 늘어나 있는 Cr상을 볼수 있다.

3.2 등시시효 따른 비저항 변화

Cr 조성을 3종류로 변화시킨 Cu-0.27, 0.45 및 0.65 %Cr 합금을 30~870°C까지 각 온도에서 변화가 진행되리라 예상되는 시간 20분으로 일정하게 30°C 간격으로 전기저항의 등시변화를 조사했으며, 이를 Fig. 3에 나타냈다. 비저항의 변화는 $(\rho_T - \rho_f) / \rho_0$ 의 값을 취했으며, 여기서 ρ_0 , ρ_T , ρ_f 는 각각 용체화처

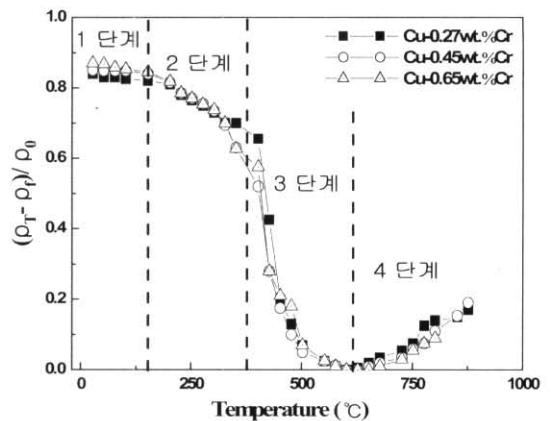


Fig. 3. Change in specific electrical resistivity during isochronal aging in Cu-0.27, 0.45 and 0.65 wt.%Cr alloys(aging time : 20 min).

리 후의 비저항, 각 온도에서 시효한 경우의 비저항 및 비저항의 최소값을 나타낸다. 등시시효의 실험에서는 Cr양의 변화에 따른 전기저항의 변화 차이를 확인할 수 없었다. 이는 등온시효의 실험에 의해 미소한 차이를 확인 할 수 있을 것이다. Fig. 3에서 보듯이 모두 비슷한 양상을 나타내고 있다. 180°C 근방(1단계)에서는 거의 변화하지 않다가 이온도로부터 350~450°C(2단계)까지 약간 감소하는데, 이는 Cr상의 석출보다 급냉 및 가공에 의해 형성된 과잉 공공 및 전위의 소멸에 의한 것으로 사려된다. 그 후 고온이 되면 본격적인 Cr의 석출로 인해 급격히 감소하기 시작하여 0.27, 0.45 및 0.65%Cr 합금의 경우 각각 600°C, 630°C 및 660°C(3단계)까지 비저항 변화의 극소치를 나타낸다. 또한 이 보다 더욱 온도가 상승(4단계)하면 역으로 비저항이 증가하게 된다. 이는 이 온도 이상에서는 고용온도에 가까워짐에 따라 석출상으로 부터 원자들이 빠져나와 기지속으로 재고용되기 때문인 것으로 사려된다.

3.3 등온시효 따른 비저항의 변화

등시시효에 따른 석출과정의 더 구체적인 정보를 얻기 위해 Cu-0.45%Cr 합금에 대해 350~450°C범위에서 시효시간에 따른 비저항의 등온변화를 조사하여 Fig. 4에 나타냈다. 여기서 ρ_0 는 용체화처리 급냉한 후의 비저항, ρ_t 는 시효시간 t에서의 비저항 값이다. 이 그래프에서 볼 수 있듯이 비저항이 완만하게 감소하는 단계, 급격히 감소하는 단계 그리고 거의 변화하지 않는 단계로 나누어 생각할 수 있는데 이를 제 1단계, 제2단계 그리고 제3단계로 명명하도록 한다. 제 1단계의 비저항 감소는 과잉공공 및 전위 등의 감소와 Cr cluster의 형성으로 사려되며, 제 2단계에서의 전기저항 감소는 석출상의 형성에 의한 것이고, 제 3단계는 석출이 완료된 후 계속되는 석출입자의 조대화에 의한 것으로 생각 할 수 있으며 이는 TEM을 이용한 조직관찰[6] 결과와도 잘 일치한다. 보통 비저항의 감소는 모상중의 용질원자의 농도저하에 의한 것으로 판단될 수 있는데, Cr석출 과정이 진행됨에 따라 전기저항이 점점 감소해 감을 알 수 있다. 또한 온도가 높을수록 전기저항이 급격히 감소하는 시간이 짧아지고 있어, 즉 석출은 온도가 높을수록 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있다.

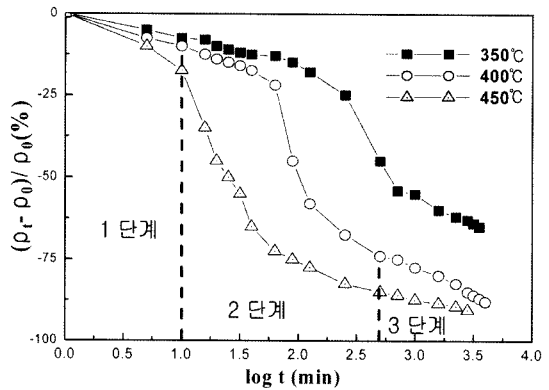


Fig. 4. Variation of electrical resistivity with aging time at various temperature in Cu-0.45 wt.%Cr alloy.

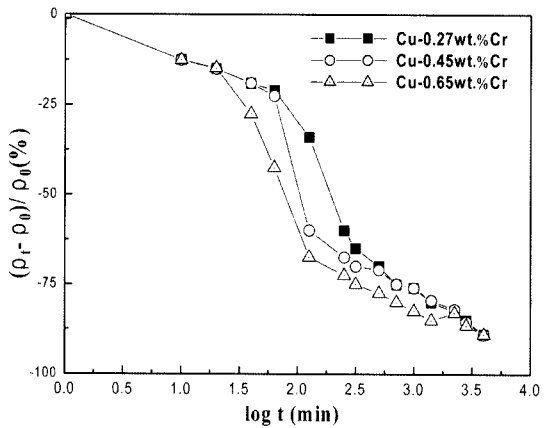


Fig. 5. Variation of electrical resistivity with Cr contents at 400°C for the Cu-0.27, 0.45 and 0.65 wt. % Cr alloy.

Fig. 5는 시효시간에 따른 조성의 영향을 나타낸 것이다. Cr양이 증가 할수록 용체화 처리 전의 입자 미세 및 계면증대 등의 효과로 인해, 용체화 처리시 고용속도가 빨라지므로 전기저항이 모상의 용질농도와 비례한다는 것을 생각할 때 Cr의 양이 많아질수록 용질원자의 높은 과포화도 혹은 Fig. 2에서 보듯 시료내의 잔존하는 미용해 Cr의 영향으로 생각된다. Cr의 함량이 높을수록 전기저항이 빠르게 감소하는데, 이는 Cr의 고용량은 연구자에 의해 약간의 차이가 있지만 Fig. 1에서 보듯이 본 실험의 고용온도인 1000°C에서 대략 0.37~0.41%Cr 정도인 관계로 0.45%와 0.65%Cr 시료에서 미용해 Cr이 잔존하여 불 균질 핵생성의 위치로 작용하기 때문에 미용해 Cr과 기지와의 계면이 많은 즉 고 Cr합금일수록 기

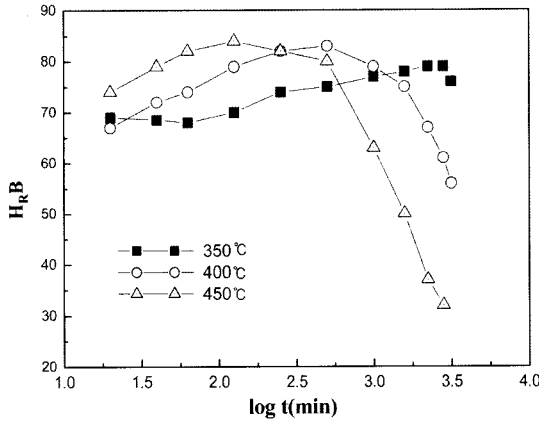


Fig. 6. Variation of hardness with aging time at 350, 400 and 450°C in the Cu-0.27 wt.%Cr alloy.

지로부터 빠져나오는 Cr 원자이동속도가 빠르기 때문인 것으로 생각된다.

3.4 등온시효에 따른 경도 변화

Fig. 6는 Cu-0.27%Cr 합금에 대한 350°C~450°C 온도 에서 시효한 경우의 시효시간에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. 시효온도가 높을수록 경도의 최고값에 도달하는 시간은 짧아 짐을 알 수 있다. 미세하고 또 정합성을 가진 Cr 석출상의 석출에 의해서 경도는 상승하기 시작하여 최대치에 도달한 후 통상 다른 시효성합금에서 일반적으로 볼 수 있는 과시효로 인한 석출입자의 조대화에 의한 경도값의 저하가 일어남을 알 수 있다. 이를 Fig. 3의 전기저항의 변화와 비교해 보면 비저항변화의 제 3 단계 최초 시점에서 경도는 대개 최대로 되는 경향이므로 비저항의 변화와 잘 대응하고 있다.

Fig. 7은 450°C에서의 시효시간에 따른 Cr 조성의 영향을 나타낸 것으로 Cr 함량이 높을수록 높은 경도값을 얻었는데 이는 용체화 처리시에 고용되었던 Cr상의 석출 및 미 고용된 Cr의 분산상이 많이 분포되어 경화에 기여하기 때문으로 사려된다. 본 실험에서 얻어진 최고 경도값은 450°C에서 0.27%Cr의 경우 H_RB 78, 0.45%Cr은 H_RB 83, 또한 0.65%Cr의 경우는 H_RB 85이었다.

3.5 속도론적 고찰

각종 재료의 항온적 변태속도에 대해서는 Johnson-Mehl-Avrami식[7]으로 나타낼 수 있다. 본

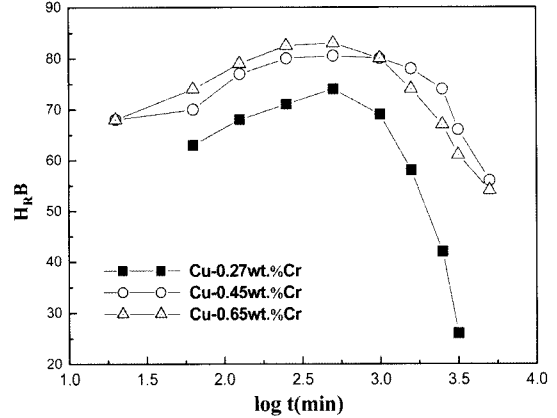


Fig. 7. Hardness change during aging at 400°C for the Cu-0.27, 0.45, and 0.65 wt.%Cr alloys.

합금의 경우 비저항과 용질원자 농도사이에서 직선관계가 성립되어 전기저항 측정법으로 변태율을 구하여 변태율 0.3, 0.6 및 0.9에서의 석출 진행 과정을 검토하였으며, 온도가 높을수록 일정한 변태에 도달하는 시간이 짧아짐을 알 수 있었다. 석출과정을 Johnson-Mehl-Avrami 식을 적용하여 직선의 기울기로부터 구한 시간지수 n을 Fig. 8에 나타내었다. 이 그래프에서 보듯이 425°C 이하 시효의 경우에서 시효과정이 2단계로 구분되며 450°C 경우는 1단계로 구분되면서 직선의 기울기로부터 구한 n값이 달라짐을 알 수 있다. 편의상 제 1단계, 제 2단계로 나누어 부르기로 한다. 제 1단계(석출반응초기)에서의 n 값은 Cu-0.27, 0.45 및 0.65%Cr 합금의 경우 각각 0.17~0.34, 0.35~0.39 및 0.26~0.31 이었다. 제 2단계(석출반응완료)에서는 Cu-0.27, 0.45, 0.65%Cr 합금의 경우 각각 0.94~1.42, 1.00~1.40, 0.91~1.51의 값을 얻었다. 이로부터 해석해보면 1단계에서는 핵생성 이전에 있어서의 Cr원자의 cluster 형성 및 퀴칭 가공으로 인한 과잉공공, 전위등의 소멸단계로 볼 수 있다. 이는 350°C와 같은 낮은 온도에서는 Cr 원자이동이 각종 격자결함을 통해 우선적으로 일어난다는 것을 추정할 수 있다.

석출 제 2단계의 n은 온도가 증가함에 따라 그 값이 커지는데 이는 온도가 증가함에 따라 변태속도가 빨라지는 사실과 부합된다. 이는 다량으로 존재하는 불균질부를 통한 원자의 이동이 용이해 석출이 빨리 진행되는 것이라 사려된다. 이 2단계가 바로 Johnson-Mehl-Avrami식을 따르는 핵형성+성장단계

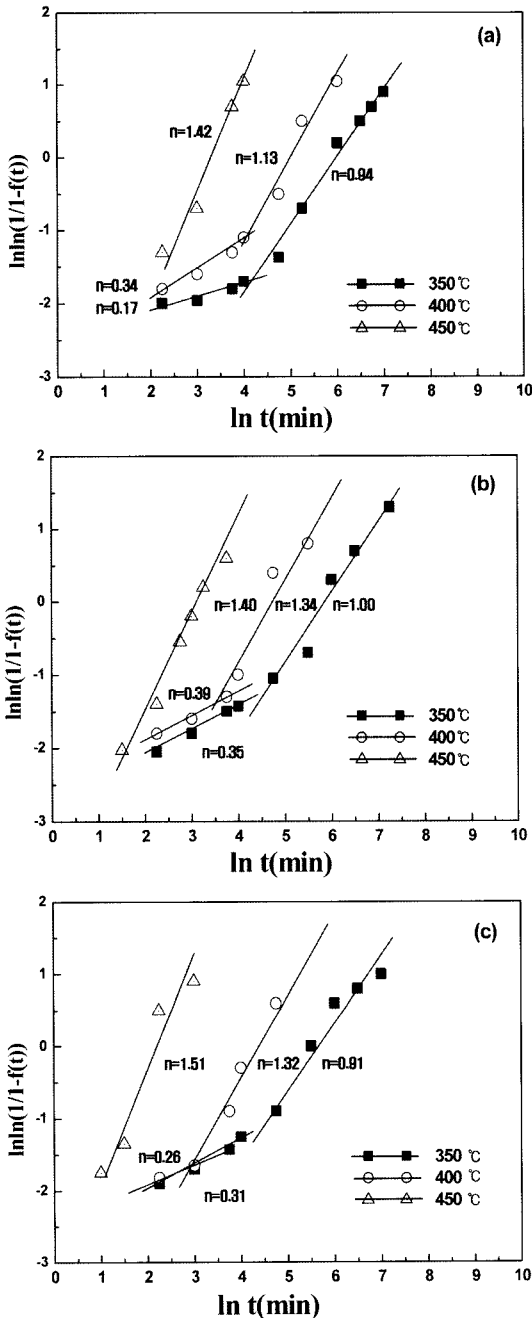


Fig. 8. Plots of $\ln \ln(1/(1-f(t)))$ against $\ln t$ for aging at 350, 375, 400, 425 and 450°C in the (a) Cu-0.27 wt.%Cr alloy, (b) Cu-0.45 wt.%Cr alloy and (c) Cu-0.65 wt.%Cr alloy; $f(t)$ is the fraction of the total resistivity change completed.

로서, $n_{값}$ 이 1.5정도에서는 일정수의 입자가 확산속도에 의해 성장한다고 알려져 있다[8].

이와 같이 본 실험에서 얻어진 제 2단계의 값은 Knights등[9]에 의해 행해진 Cu-0.15%Cr 합금의 300~500°C 온도범위에서 구해진 $n = 0.48 \sim 1.84$ 와 잘 일치하고 있고, Cu-Cr 합금계와 상태도 및 석출 과정이 비슷한 Cu-Co합금의 경우[10]에도 제 1단계에서는 $n = 0.40 \sim 0.66$, 제 2단계에서는 $n = 1.3 \sim 2.2$ 의 값이 얻어졌음이 보고 되었다.

이러한 석출반응의 기구를 고찰하기 위해서 활성화 에너지를 Cross-Cut 방법을 이용하여 계산했다. 각 시료에 대해 각각의 변태율 $f(t) = 0.3, 0.6, 0.9$ 에서의 활성화에너지를 구한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 변태율 $f(t)$ 가 0.3 → 0.6 → 0.9로 진행됨에 따라 Q 값은 약간씩 증가하는데 이는 초기 변태율에서는 내부에 존재하는 결함을 매개로 하여 원자의 이동이 쉽게 일어나서 활성화에너지가 작은 경향이었으나, 그 후 변태가 진행됨에 따라 결함의 감소에 따른 활성화에너지의 증가 추세를 보여주었다. 즉, Cu-0.27%Cr 경우는 약 90~112 kJ/mol이었으며, Cu-0.45%Cr에서는 95~110 kJ/mol 그리고 Cu-0.65%Cr에서는 100~136 kJ/mol의 값을 얻었다. Cu-0.65%Cr(Fig. 9(c))에서의 활성화에너지가 136 kJ/mol 정도로 다소 높은 값을 보이는 것은 그래프에서 보듯이 데이터의 오차범위가 컸기 때문으로 생각된다. Nishikawa[11]는 Cu-0.6%Cr 합금에서 약 201 kJ/mol, Gruhl 등[12]은 0.65%Cr 합금에서 약 199 kJ/mol, Rezek [13]는 Cu-0.35%Cr 합금에서 약 198 kJ/mol, Simmen [14]은 Cu-0.72%Cr 합금에서 201 ± 17 kJ/mol의 활성화 에너지를 얻었다고 보고 하고 있으며, 이는 Cu중의 Cr의 체확산을 위한 활성화에너지 224 kJ/mol[9], 195 kJ/mol[15]의 값과 일치하여 이 석출과정을 체확산 율속과정으로 결론짓고 있다. 이러한 결과와 비교해 볼 때 본 실험에서 얻어진 활성화에너지는 약 절반 정도 작은 값이 얻어졌다. 이러한 이유로서는 실험방법 및 시료상태에 의한 차이에서 온 것으로 생각된다. 즉 본 시료는 과포화 고용체로서, 급냉에 의해 용체화 온도에서의 평형공공이 상온까지 보존되어 과잉동결공공이 내부에 이미 존재하는 상태이므로 석출시의 활성화에너지는 공공의 형성에너지 항은 무시할수 있으며, 공공 또는 공공-용질원자쌍의 이동에너지만을 생각하면 되는데 이러한 개념의 토대위에서 실험 결과를 분석해

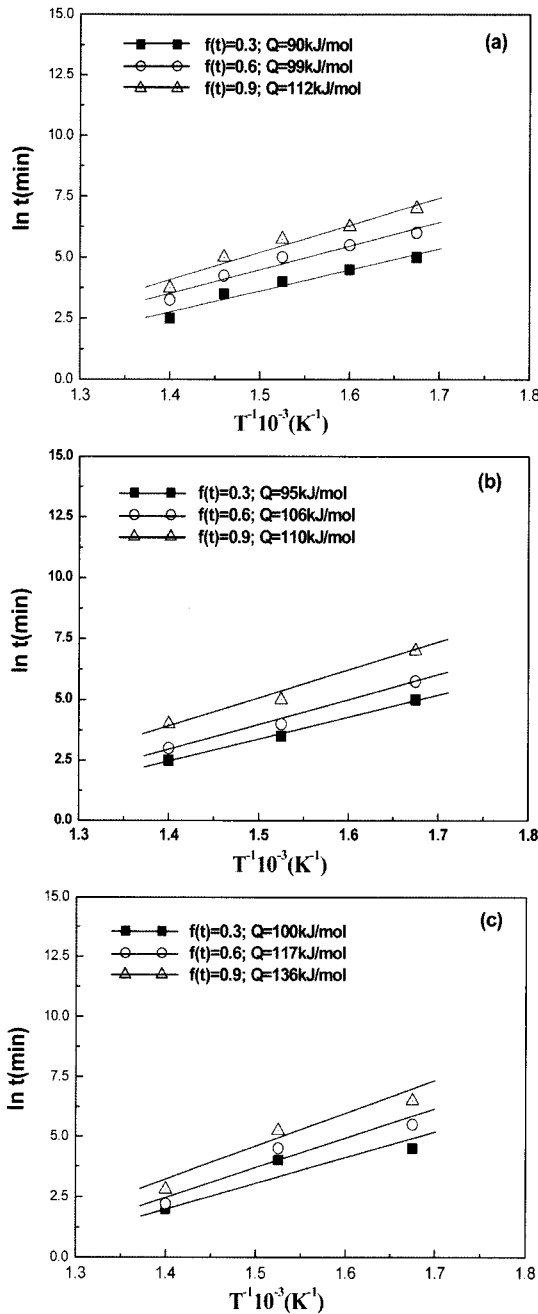


Fig. 9. Relations between aging temperatures and times required for each $f(t)$ in (a) Cu-0.27 wt.%Cr alloy, (b) Cu-0.45 wt.%Cr alloy and (c) Cu-0.65 wt.%Cr alloy.

보았다. Cu의 공공형성에너지는 약 116 kJ/mol[16]으로 보고 되어 있으며, 일반적으로 공공이동에너지가 대략 공공 형성에너지와 비슷한 값을 갖는다는 사실로부터 본 실험에서 얻은 90~136 kJ/mol값은

Cu중의 공공이동, 즉 Cr용질원자의 이동을 위한 활성화에너지로 판단하는것이 타당하다고 생각된다. 동일한 Cross-cut 방법으로 구한 Cu-0.15%Cr합금에서 Köster[17]는 130 kJ/mol, Nishikawa[10]는 0.45%Cr 합금에 대해 116~145 kJ/mol의 활성화에너지값을 보고하고 있다.

4. 결 론

Cu-0.27, 0.45 및 0.65 wt.%Cr 합금의 시효석출 과정에 미치는 Cr 함량의 영향을 조사하기 위해 전기저항, 경도 및 조직관찰에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시효온도 및 Cr 함량이 높을수록 비저항 변화 속도는 빨랐으며 석출물 생성으로 인한 경도 증가등과 잘 부합되었다.

2. 모상에 잔존하는 미용해 Cr은 불균일 핵생성위치로 작용하여 석출 속도를 빠르게 할 뿐 아니라 분산강화에도 기여하였다.

3. 비저항 변화 결과를 Johnson-Mehl-Avrami 식에 의해 해석한 결과 2단계로 구분 가능했으며 제 1단계에서는 $n = 0.17 \sim 0.34$, 제 2단계에서는 대략 $n = 1.0 \sim 1.5$ 의 값을 얻었다. 제 2단계의 경우는 석출물이 확산율속에 의한 성장으로 해석될 수 있다.

4. 과잉동결공공상태로부터 시효석출반응에 따른 석출물 생성에 필요한 활성화 에너지는 체확산 활성화 에너지의 약 절반 정도인 90~136 kJ/mol 이었으며, 이는 Cu중의 원자의 이동을 위한 활성화에너지로 판단된다.

5. 최고치의 경도값은 Cu-0.65 wt.%Cr 합금에서 최적 시효열처리 조건에 의해 얻어졌으며, 약 $H_{RB} 85$ 정도이었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Takeuchi, K. Togano, K. Inoue and H. Maeda: J.

- LessCommon Metal, **157** (1990), 25.
2. 安達和彦, 坪天純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫 : 日本金屬學會誌, **61** (1997), 397.
 3. M. G. Corson, Trans. AIME, **77** (1927) 435
 4. D. E. Tyler and W. T. Black: Metals Handbook 10th, ASM, **2** (1990) 216.
 5. 奥當功, 本間三孝, 千葉誠可, 大川幹夫: 日本電氣學會全國大會發表概要集, (1990) 1253.
 6. B. Lynch: Ph.D. Thessis, Aston University, U.K.
 7. W. A. Johnson and R.F. Mehl: Trans. AIME, 135 (1939) 416.
 8. R. O. Williams: Trans. ASM, **52** (1960) 530.
 9. R. W. Knights and P. Wilkes: Metall. Trans., **4** (1973) 2389.
 10. 西川情一, 長田和雄, 小林?美, 日本金屬學會誌, **32** (1968) 340.
 11. 西川情一, 長田和雄, 小林?美, 日本金屬學會誌, **30** (1966) 302.
 12. W. Gruhl and R. Fischer; Z. Metallk., **46** (1955) 742.
 13. J. Rezek: Can. Metall. Q, **8** (1969) 178.
 14. B. Simmen: ibid., **17** (1972) 269.
 15. G. Barreu, G. Barunel and G. Cizeron: C.R. Acad. Sci. (paris) C **272** (1972) 618.
 16. 平野賢一, 日本金屬學會報 第2券 (1963) 327.
 17. W. Köster and W. Knorr: Z. Metallk., **45** (1945).