

ARB법에 의한 인탈산동의 결정립초미세화 및 고강도화

이성희[†] · 한승전* · 임차용*

목포대학교 신소재공학부

*한국기계연구원 재료연구부

Ultra Grain Refinement and High Strengthening of Deoxidized Low-Phosphorous Copper by Accumulative Roll-Bonding Process

Seong-Hee Lee[†], Seung-Zeon Han* and Cha-Yong Lim*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University,
Muan-gun, Chonnam, 534-729, Korea

*Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Materials,
66 Sangnam-dong, Changwon, 641-010, Korea

(2006년 8월 12일 접수, 2006년 9월 18일 최종수정본 접수)

Abstract A deoxidized low-phosphorous (DLP) copper was processed by accumulative roll-bonding (ARB) for ultra grain refinement and high strengthening. Two copper sheets 1 mm thick, 30 mm wide and 300 mm long are first degreased and wire-brushed for sound bonding. The sheets are then stacked to each other, and roll-bonded by about 50% reduction rolling without lubrication at ambient temperature. The bonded sheet is then cut to the two pieces of same dimensions and the same procedure was repeated to the sheets up to eight cycles ($\epsilon \sim 6.3$). TEM observation revealed that ultrafine grains were developed after the 4th cycle, and their size decreased at higher cycles. Tensile strength of the copper increased with the equivalent strain, and it reached 547 MPa which was 3 times higher than that of the initial material. It is concluded that the ARB process is an effective method for high strengthening of the DLP copper.

Key words accumulative roll-bonding, deoxidized low-phosphorous copper, ultrafine grain, mechanical property.

1. 서 론

최근, 금속재료의 결정립을 초미세화시킴으로 기계적 특성을 크게 향상시키는 강소성가공법들¹⁻¹³⁾이 많은 주목을 받고 있다. 그 중에도, 반복접침접합안연(Accumulative Roll-Bonding, ARB)법은 연속공정이 가능한 안연을 이용한 공정이므로 생산성이 높으며 비교적 큰 재료에도 적용이 가능하므로 실용 가능성이 높은 프로세스라 할 수 있다. 그러므로 지금까지 여러 알루미늄 합금,^{3,5,6,8)} 극저탄소IF강^{4,7)} 그리고 일부 동합금¹¹⁻¹³⁾ 등에 적용되어 왔으며, 결정립초미세화 및 고강도화가 실현 가능성이 입증되었다. 그러나, ARB법에 관련된 연구의 대부분이 그 적용대상이 구조용 재료로 많이 사용되는 Al합금 또는 IF강 등에 국한되어 있으며, 동(銅)과 같은 기능성 소재로의 적용은 극히 소수에 불과하다.¹¹⁻¹³⁾ 최근, 전기/전자 산업 및 정보통신 산업의 막대한 발달로 고전도도와 고강도의 특성을 동시에 겸비한 동 소재의 개발이 절실히 요구되고 있다. ARB법은 주로 결정립초미세화에 의한 강

화법이므로 전기전도도의 큰 저하 없이 동의 고강도화를 달성할 수 있는 효과적인 방법이라 사료된다. 본 연구팀은 높은 전기전도도를 가지고 있고 가공성도 우수하여 전기/전자용 소재로 각광을 받고 있는 부산소동에 ARB법을 적용하여 ARB 가공된 동의 미세조직 및 기계적 특성,¹²⁾ 그리고 초미세립 부산소동의 열적 안정성을 연구하여 보고한 바 있다.¹³⁾ 부산소동의 경우, ARB 가공된 다른 Al 합금들과는 달리, 3c (c: 사이클)이후에 거의 모든 영역에서 초미세결정립이 형성되었으며, ARB 사이클 수가 증가함에 따라 결정립의 크기가 오히려 증가하는 경향을 나타내었으며, 강도 및 강도도 지 사이클에서는 사이클 수가 증가함에 따라 증가하나, 3c 이후에는 포화되는 경향을 나타내었다. ARB가공에 따른 이와 같은 부산소동의 미세조직 변화 및 기계적 특성의 변화는 활발한 동적회복으로 인한 것임을 이전 논문¹²⁾에서 밝혔다. 그러나, 동에 있어서도, 다른 금속들과 마찬가지로, 합금의 종류에 따라 다른 가공 특성을 보이므로, ARB에 따른 미세조직 및 기계적 특성의 변화도 크게 다른 거동을 보일 것으로 예상된다. 특히, 부산소동에 비해 순도가 낮은 동합금의 경우, ARB에 따른 결정립초미세화 및

[†]E-Mail : shlee@mkpo.ac.kr

고강도화가 더욱 효과적으로 달성될 가능성이 있다. 그러므로 본 연구에서는 인탈산동에 ARB법을 적용하여, ARB에 따른 미세조직의 변화 및 기계적 특성 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 동은 시판용 인탈산동(99.9%)으로 그 화학조성을 Table 1에 나타내었다. ARB전에 시편을 440°C에서 5시간 동안 완전 어닐링하여 내부의 잔류변형을 제거하였다. ARB공정을 위해 두께 1 mm, 폭 30 mm, 길이 300 mm의 인탈산동 판재가 준비되었다. ARB공정은 이전 논문¹²⁾과 동일한 방법에 의해 상온, 부윤활 조건에서 8 사이클 까지 진행되었다.

ARB전후의 인탈산동의 미세조직은 광학현미경 및 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 광학현미경조직은 (NH₄)₂S₂O₈의 10%수용액에서 화학부식한 후 횡단면(TD면)에서 관찰하였다. TEM관찰용 시편은 253 K 온도에서 CH₃COOH:HNO₃=2:1의 비율로 혼합한 에칭액으로 jet-

polishing 하여 준비하였으며, TEM 관찰은 JEOL-2000FX로 200 kV의 전압에서 행하였다. 기계적 성질은 상온에서의 인장시험 및 경도시험으로 평가하였다. 인장시험을 위한 시편은 인장 방향이 압연 방향과 평행하도록 방전 가공기로 잘라서 준비하였다. 인장시험은 평행부의 길이가 32 mm, 폭이 6 mm의 인장 시편을 사용하여 Instron type의 인장 시험기를 사용하여 10⁻³s⁻¹의 일정한 변형률 속도로 행하였다. 경도시험은 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 300 g의 하중에서 10초간의 압입시간으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 1은 ARB의 사이클 수에 따른 인탈산동의 광학현미경 조직사진의 변화(TD면)를 보여준다. ARB 전의 조직은 완전 어닐링된 상태이므로 평균입경이 45 μm의 전형적인 재결정 조직을 나타낸다(Fig. 1a). 1c(c: 사이클) 후는 결정립들이 압연방향으로 연신된 전형적인 압연 가공조직을 나타내며, 4c 및 8c 후에는 결정립의 형상을

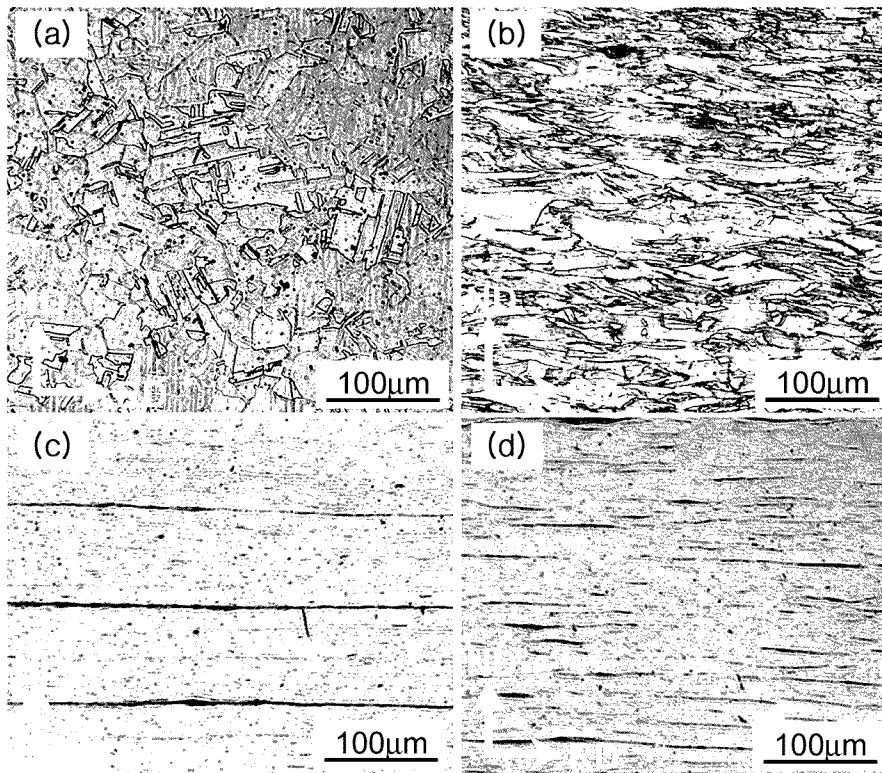


Fig. 1. Optical micrographs of deoxidized low-phosphorous copper before ARB (a), after 1 cycle (b), after 4 cycles (c) and 8 cycles (d) of ARB, respectively.

Table 1. Chemical composition of deoxidized low-phosphorous copper studied.

(wt.%)

Cu	O	Pb	Bi	Fe	P	S
Bal.	0.0005	0.017	< 0.0001	0.0001	0.02	0.0005

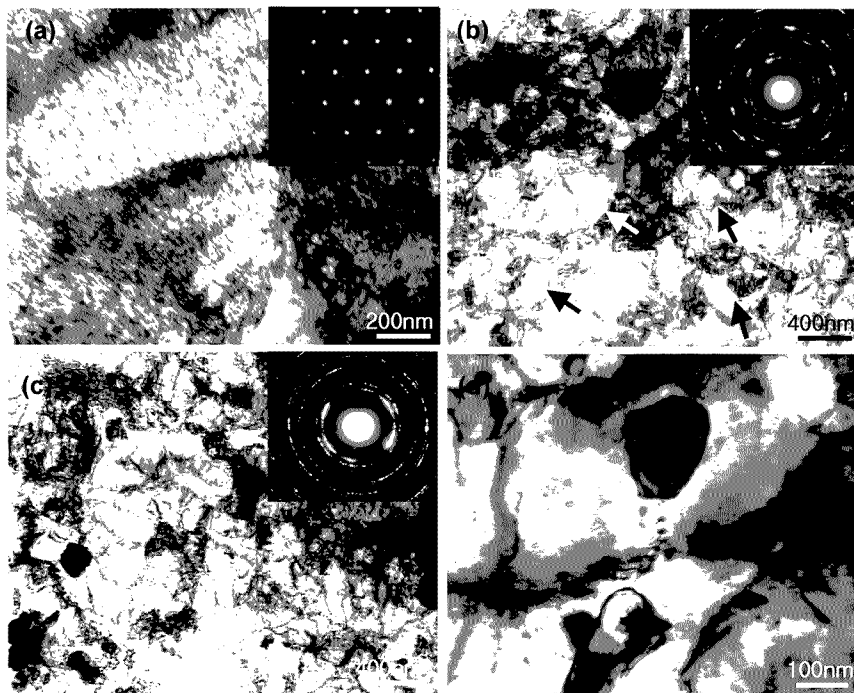


Fig. 2. TEM microstructures and the corresponding SAD patterns of deoxidized low-phosphorous copper processed by ARB of 1 cycle(a), 4 cycles(b), 8 cycles(c) and 8 cycles, magnified(d), respectively. Observed at the plane perpendicular to the normal direction (ND plane).

거의 식별할 수가 없을 정도로 결정립이 미세화됨을 알 수 있다. 이와 같은 ARB에 따른 매크로(macro) 조직변화는 부산소동의 경우¹²⁾와 매우 유사하다.

Fig. 2는 ARB 후에 시편의 두께방향에 수직인 면(ND면)에서 관찰된 TEM 조직사진을 나타낸다. 각 조직사진의 우측상단에 있는 회절도형은 각 조직의 중심에서 직경 $3\ \mu\text{m}$ 범위에 조리개를 삽입하여 찍은 제한시야회절(selected area diffraction, SAD) 도형을 나타낸다. 1c 후의 시편은 전형적인 가공조직인 전위셀 조직(dislocation cell structure)을 나타낸다. [011] 정대축(zone axis)에서 촬영하여 얻은 SAD 도형도 단순하고 규칙적인 FCC구조 모양을 나타내고 있으며, 이것은 전위셀 간에 방위차(misorientation)가 거의 존재하지 않음을 의미한다. 4c 후의 시편(Fig. 2(b))도 1c 후의 시편과 유사하게 전위셀 조직을 나타내지만, 셀의 크기가 작아진 것 외에도 화살표로 표시한 것과 같이 전위밀도가 극히 낮고 선명한 입계를 가진 아결정립(subgrain)도 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 또한, SAD도형도 1c 후의 시편과는 달리 회절반점의 퍼짐현상과 여분의 회절반점도 많이 나타나 있는 것을 알 수 있다. 이것은 새롭게 형성된 아결정립간에 방위차가 다소 존재하는 것을 암시해 준다. 8c 후의 시편(Fig. 2c, 2d)은 4c 후의 시편과 달리 시편 전면에 걸쳐 초미세한 결정립 조직을 나타내었으며, 전위밀도의 감소, 결정립 크기의 감소 외에도 결정립계가 더욱 선명해진 것

들의 변화가 있음을 확인할 수 있다. SAD도형도 거의 환상(ring pattern)의 회절도형을 나타내고 있으며, 이것은 초미세결정립들 간에 방위차가 크게 존재함을 암시해 준다. 8c 후에 형성된 초미세결정립의 확대사진이 Fig. 2d에 나타나 있는데 부산소동에서 관찰되었던 것들과는 달리 결정립 내부에 내부응력의 잔존을 시사하는 등고선 무늬를 나타내고 있으며,^{2,3)} 결정립계의 형상도 일반적인 재결정에서 나타나는 직선적인 모양이 아니다. 이와 같은 초미세결정립은 부산소동보다 오히려 ARB에 의해 강소성가공된 1100 알루미늄 합금³⁾ 등에서 관찰되는 것과 매우 유사하다. 이 외에도 ARB 공정에 따른 인탈산동의 TEM미세조직의 형성과정에 있어서 부산소동의 경우¹³⁾와 다른 점은 다음과 같다. 첫째, 거의 모든 영역에 초미세결정립이 형성되는 것이 부산소동의 경우는 3c인 반면 인탈산동의 경우는 5c 이후였으며 인탈산동에서 결정립 초미세화에 더 많은 가공(변형)량이 요구되었다. 둘째, ARB에 의해 형성된 초미세결정립의 크기는 인탈산동의 경우 약 200 nm, 부산소동의 경우 약 450 nm로 인탈산동에서 더 미세하였다. 셋째, 인탈산동의 경우, ARB사이클 수가 증가함에 따라 형성된 초미세결정립 크기는 다소 감소하는 경향을 나타내었지만, 부산소동의 경우는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. ARB공정에 있어서 두 재료간의 이와 같은 미세조직 형성의 차이는 주로 순도의 영향이 가장 큰 것으로 사료된다. ARB 공정에 있어

서의 초미세결정립의 형성 메커니즘은 아직 명확히 밝혀 지지는 않았지만 강소성가공에 의해 국부적으로 방위차 (misorientation)가 큰 영역 [Ashby에 의해 제안된 기하학 적으로 필요한 전위(geometrically necessary dislocation, g-n 전위¹⁴⁾)에 의해 형성됨]이 소성가공열에 의한 단범위의 확산과정을 거쳐(동적회복) 고경각입계로 전화(轉化) 된 다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 일반적으로 용질원자들은 전위의 이동을 방해하거나 원자공공의 이동도를 감소시키므로 동적회복의 진행을 어렵게 하는 작용을 하므로, ARB가공 중에 발생하는 동적회복에 있어서도 순도가 높은 재료에서 더욱 용이하게 일어난다.¹⁶⁾ 또한 용질원자들은 가공시에 국부변형을 유발하는 역할을 하므로 ARB가공 중에 방위각이 큰 국부 영역을 양산하게 되어 결국에는 결정립초미세화에 기여하게 된다. 그러므로 99.9%의 순도를 가진 인탈산동이 99.99% 순도를 가진 부산소동에 비해 국부변형 장소가 많아 더욱 미세한 결정립 조직이 되었을 것이고 동적회복도 활발히 발생하지 않아 부산소동에서와 같이 형성된 초미세립의 조대화가 발생하지 않았을 것으로 사료된다.

3.2 기계적 성질

1) 인장 특성

Fig. 3은 ARB 전과 후의 부산소동의 공칭응력-공칭변형률(s-s) 곡선을 나타낸다. ARB전의 재료는 완전 어닐링된 상태이므로 강도가 낮고 비교적 큰 균일 연신율(uniform elongation)을 나타낸다. 그러나 1c 후의 재료에서는 강도의 증가와 연신율의 감소가 두드러지게 나타난다. 3c 이후의 재료들도 1c 후의 재료와 유사한 형태의 곡선을 나타내지만, 1c 재료에 비해 강도의 증가가 현저하며 국부 연신율(local elongation)도 다소 증가하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 s-s 곡선의 형태는 부산소동의 그것과 매우 유사하다.¹²⁾ Fig. 4는 ARB에 따른 기계적 성질의 변화를 상당변형량으로 정리한 것이다. 여기

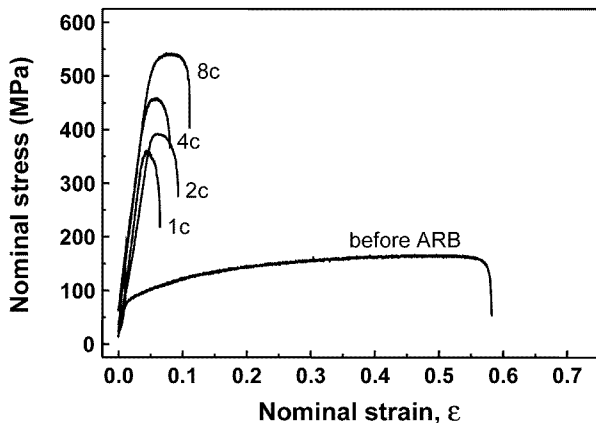


Fig. 3. Nominal stress-strain curves of deoxidized low-phosphorous copper processed by ARB.

서 상당변형량의 크기는 압연시 물과 재료사이의 마찰로 인해 도입되는 부가적 전단변형량의 크기를 고려하지 않은 값이며 그 계산식은 다른 논문을 참고하기 바란다.⁸⁾ 참고를 위하여 그림 내에 ARB사이클 수를 기입하였다. 그림과 같이 인장강도는 상당변형량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하여 상당변형량이 ~6.3(8c후)에서는 547 MPa로 초기재료(184 MPa)에 비해 부러 3배 증가한 큰 값을 나타내었다. 이것은 인탈산동에 있어서도 ARB법에 의한 고강도화가 충분히 달성될 수 있음을 잘 입증해 준다. 또한, 이 결과는 ARB에 의한 고강도화는 부산소동(초기재료에 비해 약 2배 증가)에 비해 인탈산동에서 더 효과적임을 시사해 준다.

2) 경도

Fig. 5에 ARB 전과 후의 두께방향으로의 경도시험 결

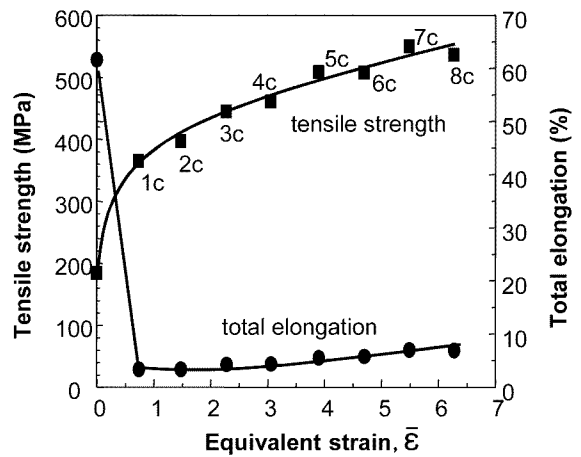


Fig. 4. The variation of mechanical properties of deoxidized low-phosphorous copper with ARB.

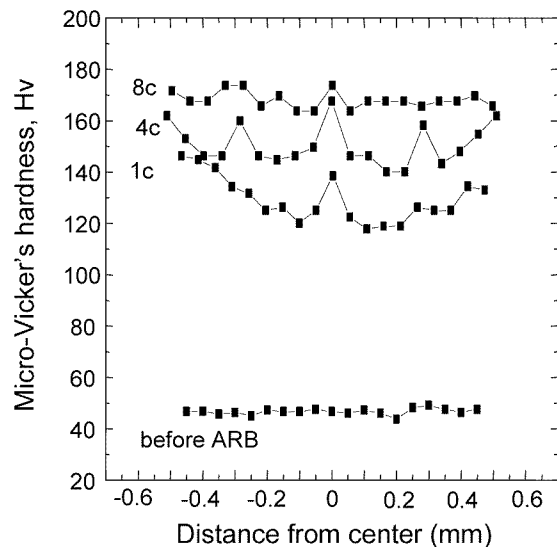


Fig. 5. Micro-Vicker's hardness distribution in thickness direction of deoxidized low-phosphorous copper processed by ARB.

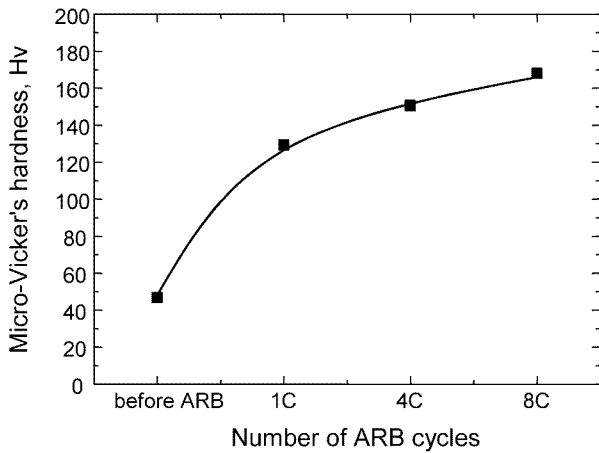


Fig. 6. The variation of hardness of deoxidized low-phosphorous copper with the number of ARB cycles.

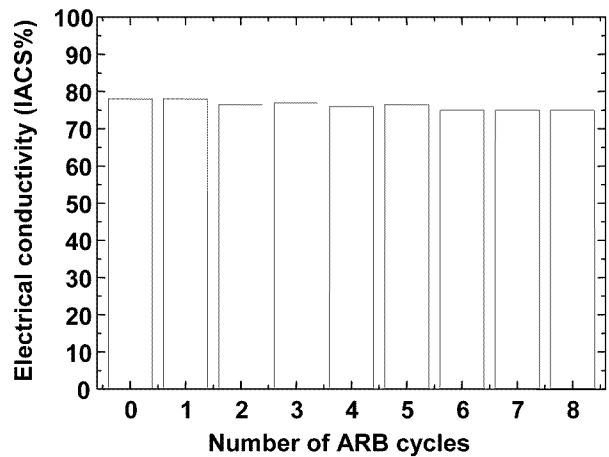


Fig. 7. The variation of electrical conductivity of deoxidized low-phosphorous copper with ARB.

과를 나타내었다. ARB전의 시편은 두께방향으로 약 47Hv의 균일한 경도 값을 나타내지만 1c 후에는 중심 부위와 표면부위에서 큰 값을 나타내는 불균일한 경도분포를 나타내며, 3c 후에는 1c 후의 재료에 비해 그 불균일성이 다소 감소하지만 여전히 표면부위 및 일부 접합부위에서 큰 값을 나타낸다. 그러나 8c 이후에는 경도의 불균일성이 크게 감소하여 비교적 균일한 경도분포를 나타낸다. 중심부위에서 나타나는 큰 경도값은 wire-brushing으로 인해 생긴 가공경화층과 산화물에 기인한 것이며 표면부위의 큰 경도값은 롤과 재료사이의 마찰로 인해 도입되는 부가적 전단변형에 기인한 것이다.⁵⁾ 그러나, 8c 후의 시편에서는 다른 부위의 상대적인 경도 값의 증가로 인하여 두께방향의 경도의 불균일성이 크게 감소하게 된다. 이와 같은 두께방향으로의 불균일한 경도분포는 부산소동과 매우 유사하지만,¹²⁾ ARB사이클 증가에 따른 경도값의 증가는 인탈산동에서 더 큰 것을 알 수 있다. Fig. 6은 각 경도값의 평균치를 나타낸 것이다. ARB 사이클 수가 증가함에 따라 경도값이 크게 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 ARB에 따른 경도의 변화는 인장강도의 변화(Fig. 4)와 잘 대응한다.

3.3 전기전도도

ARB에 따른 전기전도도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 IACS(International Annealed Copper Standard) %는 고순도 양질의 동의 전기전도도의 평균치를 100%로 정하고 그 상대 전도율을 백분율로 나타내는 것을 말한다. ARB전의 인탈산동의 IACS%가 78%이었으나 8C의 ARB가공 후에도 75%로 거의 감소하지 않았음을 확인할 수 있다. Fig. 8은 본 실험을 통해 얻은 인탈산동의 강도값을 전기전도도로 정리한 그림이다. 참고로 부산소동의 결과도 정리하여 나타내었다. 그림을 통하여,

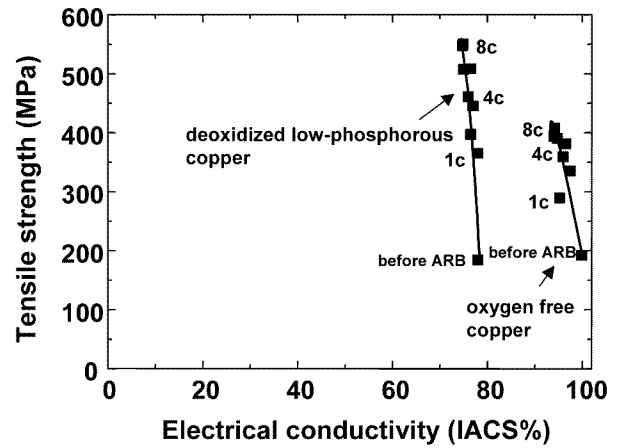


Fig. 8. The relationship between tensile strength and electrical conductivity of the ARB processed copper alloys.

ARB가공법은 부산소동과 인탈산동에 있어서 전기전도도의 큰 손실 없이 강도를 증가시키는데 유효한 가공법이며, 특히 인탈산동의 고강도화에는 매우 효과적임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

인탈산동의 결정립초미세화 및 고강도화를 목적으로 ARB 가공법을 적용하여 미세조직 및 기계적 특성을 조사한 결과 다음과 같이 요약할 수 있다. ARB공정에 따른 미세조직의 형성과정은 부산소동과는 달리 변형량이 증가함에 따라 결정립미세화가 진전되었으며 8c 후에는 200 nm 정도의 초미세결정립을 형성하였다. 인장강도는 사이클 수가 증가함에 따라 크게 증가하여 8c 이후에는 초기재료의 부려 3배인 547 MPa를 나타내었다. ARB가공에

따른 인발산통의 전기전도도의 감소는 미미하였으며, 따라서 ARB법은 인발산통에 있어서도 결정립크기제거 및 고강도화에 효과적인 방법임을 확인될 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호: 06K1501-00231)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov and N. K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng.*, **A137**, 35 (1991).
2. R. Z. Valiev, F. Chmelik, F. Bordeaux, G. Kapwlski and B. Baudalet, *Scripta Metall. Mater.*, **27**, 855 (1992).
3. Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai and R. G. Hong, *Scripta Mater.*, **39**, 1221 (1998).
4. N. Tsuji, Y. Saito, H. Utsunomiya and S. Tanigawa, *Scripta Mater.*, **40**, 795 (1999).
5. S. H. Lee, Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya and T. Sakai, *Scripta Mater.*, **46**, 281 (2002).
6. S. H. Lee, Y. Saito, T. Sakai and H. Utsunomiya, *Mater. Sci. Eng.*, **A325**, 228 (2002).
7. S. H. Lee, Y. Saito, K. T. Park and D. H. Shin, *Mater. Trans.*, **43**, 2320 (2002).
8. S. H. Lee, H. Inagaki, H. Utsunomiya, Y. Saito and T. Sakai, *Mater. Trans.*, **44**, 1376 (2003).
9. Y. Saito, H. Utsunomiya and H. Suzuki, *Proc. Inst. Mech. Eng. Ser. B*, **215**, 947 (2001).
10. J. Y. Huang, Y. T. Zhu, H. Jiang and T. C. Lowe, *Acta Mater.*, **49**, 1497 (2001).
11. Y. H. Jang, S. S. Kim, S. Z. Han, C. Y. Lim, C. J. Kim and M. Goto, *Scripta Mater.*, **52**, 21 (2005).
12. S. H. Lee, J. Cho, S. Z. Han and C. Y. Lim, *Kor. J. Mater. Res.*, **15**, 240 (2005).
13. S. H. Lee, J. Cho, C. H. Lee, S. Z. Han and C. Y. Lim, *Kor. J. Mater. Res.*, **15**, 555 (2005).
14. M. F. Ashby, *Phil. Mag.*, **21**, 399 (1970).
15. N. Tsuji, R. Ueji, Y. Ito and Y. Saito, *Proc. of the 21st Riso Int. Symp. on Mat. Sci.*, Riso National Laboratory, Denmark, 607 (2000).
16. F. J. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 1st ed., p.129, Elsevier Science Ltd., England, (1995).