

초미세 결정립 Cu-3%Ag 합금의 기계적/전기적 특성

고영건¹ · 이철원² · 남궁승² · 이동현² · 신동혁[#]

Mechanical and Electrical Properties of Submicrocrystalline Cu-3%Ag Alloy

Y. G. Ko, C. W. Lee, S. Namgung, D. H. Lee, D. H. Shin

(Received June 24, 2009 / Revised July 21, 2009 / Accepted July 23, 2009)

Abstract

The present work demonstrates the mechanical and electrical responses of submicrocrystalline Cu-3%Ag alloy as a function of strain imposed by equal channel angular pressing(ECAP). From transmission electron microscope observation, the resulting microstructures of Cu-3%Ag alloy deformed by ECAP for 8-pass or more consist of reasonably fine, equiaxed grains without having a strong preferred orientation, suggesting that microstructure evolution is slower than that of pure-Al and its alloys owing to low stacking fault energy. The results of room temperature tension tests reveal that, as the amount of applied strain increases, the tensile strength of submicrocrystalline Cu-3%Ag alloy increases whereas losing both the ductility and the electrical conductivity. Such phenomenon can be explained based on microstructure featured by the non-equilibrium grain boundaries.

Key Words : Cu-Ag Alloy, Equal Channel Angular Pressing, Microstructure, Mechanical Property, Electrical Resistivity

1. 서 론

최근 전기·전자 분야의 급속한 발전과 더불어 휴대폰, 노트북등과 같은 휴대용 전자 제품의 사용이 빈번해짐에 따라 제품의 소형화, 우수한 기계적 혹은 전기적 물성을 갖는 소재에 대한 관심이 증가하고 있다[1]. 이에 따라 최근 고강도 및 고전도도 특성을 동시에 만족하는 소재에 대한 연구가 진행되고 있다. 순-Ag 다음으로 전기 전도도가 우수한 순-Cu는 범용 도전재료로 사용되고 있지만 소재 내 뚜렷한 강화기구가 없기 때문에 기계적 신뢰성이 부족한 실정이다. 순-Cu의 기계적 안정성을 높이기 위해서는 우선적으로 강도의 향상이 필요하다. 일반적으로 합금설계를 통한 고

용강화 효과에 의해서 강도를 증가시킬 수 있는데, 순-Cu에 있어서 Ag 원소를 고용하는데 이는 Ag 원소 첨가를 통해 전기 저항의 증가를 최소화할 수 있기 때문이다(Table 1). 이로써 Ag 함량에 따라 다양한 Cu-Ag 합금을 제조한 바 있으며 특히 중량비 6% 이상의 Ag가 첨가된 Cu 합금에 대해서 연구가 이루어지고 있다[2~4]. 하지만 가격 경쟁력 측면과 합금원소 첨가량에 따른 전기 전도도의 감소 효과를 고려한다면 6% 이상의 Ag 원소 첨가는 바람직하지 않을 수 있다. 이에 본 연구에서는, Cu-3%Ag 합금을 대상 소재로 선택하였으며 결정립 크기를 제어함으로써 강도를 향상시키고자 하였다. 물론 결정립 크기가 미세할수록 소재의 전반적인 전기 전도도 또한 감소하지만,

1. 영남대학교 신소재공학부

2. 한양대학교 금속재료공학과

교신저자: 한양대학교 금속재료공학과

E-mail: dhshin@hanyang.ac.kr

Table 1 Electrical conductivity change per 1 wt% addition of various elements in Cu-base alloys

Elements	Ag	Ni	Ca	Cr	Co	Zr	Fe
Resistivity increase ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	0.36	1.20	4.77	4.90	7.31	8.02	10.6

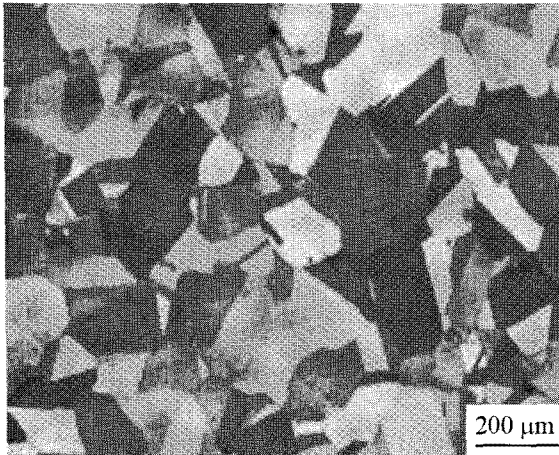


Fig. 1 Optical image of initial microstructure used in the present investigation

Sakai 등[5]의 연구결과에 의하면, 다른 강화기구에 비해 상대적으로 전기 전도도의 감소 폭이 작다고 알려져 있다. 이러한 결정립 미세화 방안으로 ECAP(equal channel angular pressing) 가공법을 사용하였다. 널리 알려진 바와 같이[6], ECAP 가공의 주요 변형모드는 전단변형으로 소재 크기에 의한 변형량의 한계가 없어 극심한 변형량을 부과할 수 있기 때문에 마이크로 수준 이하의 결정립을 성공적으로 제어할 수 있다. 하지만 Valiev와 Langdon[7]는 ECAP 가공을 통해 제조된 소재의 입계 주변에는 전위 밀도가 매우 높기 때문에 입계 특성이 마이크로 소재의 물성과 상이할 수 있다고 제시한 바 있다. 향후 산업적인 적용에 앞서 이러한 입계를 포함하고 있는 초미세 결정립 Cu-3%Ag 소재의 기계적 및 전기적 특성에 관한 연구가 필요할 것이다.

따라서 시효 경화형 Cu-3%Ag 합금에 항온 ECAP 가공을 12회까지 수행하여 결정립 미세화에 따른 강도 및 전기 전도도의 변화에 대하여 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 재료는 Cu-3%Ag 합금으로

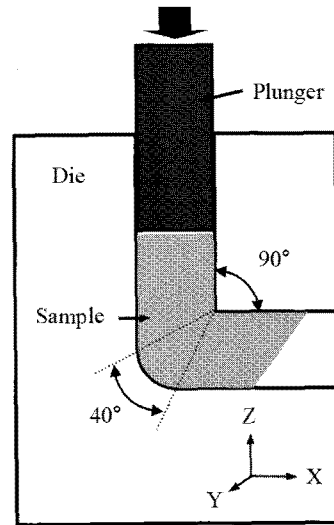


Fig. 2 Schematic illustration of ECAP method

진공 유도로를 이용하여 제조한 주조재이다. 이러한 Cu-3%Ag 합금을 1023K의 조건하에서 균질화 처리를 실행하여 소재 내부의 잔류응력을 제거한 후 658K 조건에서 시효경화 처리를 실행하였다. 초기 미세조직을 Fig. 1에 나타내었으며, 이때 평균 결정립 크기는 $\sim 50\mu\text{m}$ 였다. 이를 지름 10mm, 길이 100mm의 봉상 형태로 절단하여 ECAP 가공을 수행하였다. ECAP 가공은 343K 조건에서 시편을 동일한 방향으로 90° 회전하는 방법(B_c)으로 12회까지 가공을 수행하였으며, Fig. 2와 같이 금형은 1회 가공을 통하여 ~ 1 의 변형량을 갖도록 내각과 외각을 각각 90° 및 40°로 설계하였다[8, 9]. 이때 가공 속도는 $\sim 0.3\text{ s}^{-1}$ 이다.

광학 현미경 관찰을 위하여 증류수 37.5ml, 과산화수소 2.5ml 그리고 암모니아 20ml 혼합액을 사용하여 에칭하였다. 보다 자세한 미세구조를 관찰하기 위해 투과 전자현미경(JEM 2010)을 사용하였다. 상온 인장시험은 인장 방향이 ECAP 가공 방향에 평행하도록 채취하여 표점 거리 10mm, 폭 4mm 그리고 두께 2mm인 판상으로 가공한 후(Fig. 3), INSTRON 1361 인장 시험기를 이용하여 $1.0 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 의 초기 변형속도로 실험하였다. 조직의 균

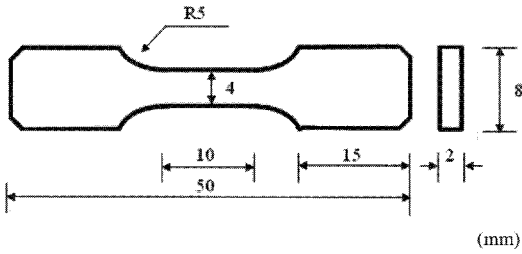


Fig. 3 Schematic diagram of dog-bone sample for tension test

일성을 확인하기 위해서 비커스(Vickers)경도실험은 압자를 300g에서 10초 압입 후 측정하였다. 전기 전도도는 교류 4단자 법으로 측정하였다. 전류의 방향을 정방향과 역방향으로 변화시켜 15초 동안 0.3초 간격으로 비저항을 측정하였으며 절대값의 평균치로부터 전기 전도도를 산출하였다. 각 시편은 10회 이상 전도도를 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 실험 결과

3.1 변형 후 미세조직

Fig. 4는 ECAP 가공 회수에 따른 Cu-3%Ag 합금의 명시야상 전자 현미경 조직으로 관찰 방향은 전단변형 특성이 비교적 잘 나타나는 가공방향에 대한 옆면이다. 4회 가공된 Cu-3%Ag 합금의 미세조직은 전단방향으로 연신된 매우 미세한 라멜라(lamellar) 밴드로 구성되어 있으며(Fig. 4a), 밴드 내부에는 전단방향에 수직인 방향으로 전위 벽(dislocation wall)이 관찰되었다. 하지만 전반적인 전위밀도는 8 혹은 12회 가공한 시편보다 상대적으로 낮았다. 이는 가공량의 차이 때문인 것으로 생각된다. 8회 가공한 시편의 경우, Fig. 4b에서 보이는 바와 같이 결정립 종횡비가 다소 크지만 거의 등축의 결정립이 형성되었다. 이때 평균 결정립의 크기는 $\sim 0.4\mu\text{m}$ 이다. Fig. 4c 는 12회 ECAP 가공된 시편의 미세조직으로 8회 가공한 조직에 비해서 보다 균일한 등축의 결정립으로 이루어졌다. 이 때 평균 결정립 크기는 $0.2\text{-}0.3\mu\text{m}$ 정도로 더 미세하게 제어되었다. 한편, 입계의 특성에 관련되어 입계 부근에 높은 전위밀도가 관찰되었으며 이로써 높은 에너지를 지니고 있는 비평형 결정립계로 판단된다[10]. Valiev 등[6]에 따르면 강소성 가공에 의한 결정립 미세화는 전위의 거동과 매우 밀접하게 연관되어 있으며, 미세조직의

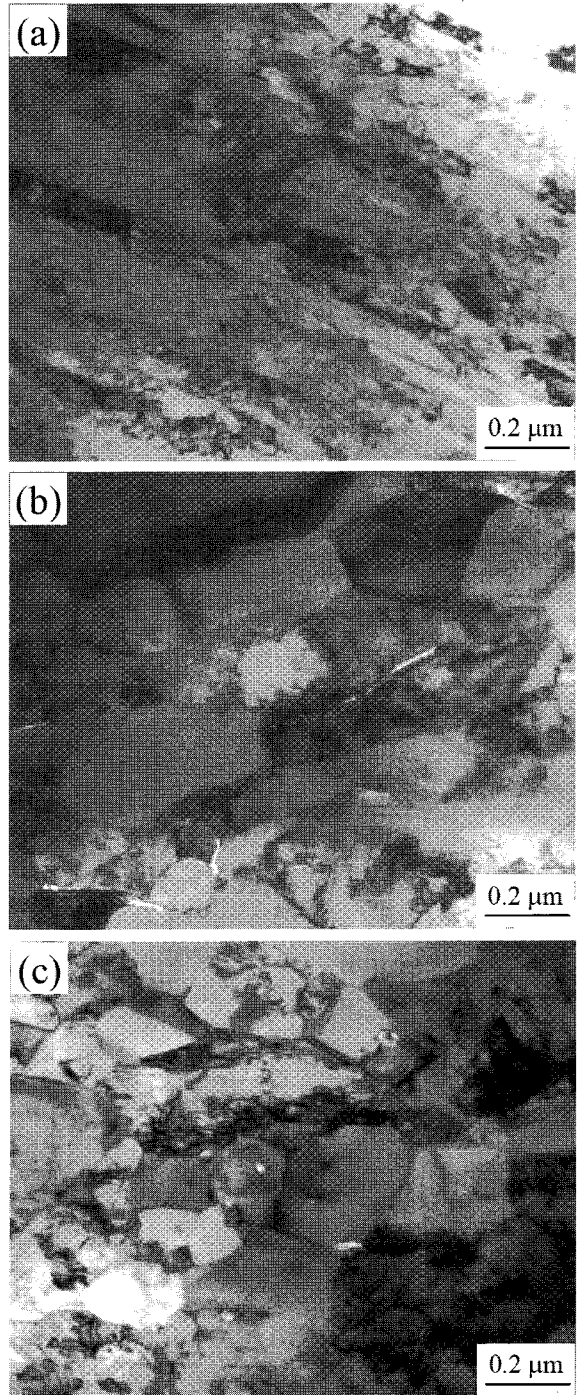


Fig. 4 TEM images of Cu-3%Ag alloys subjected to ECAP for (a) 4-pass, (b) 8-pass, and (c) 12-pass

변화는 세 단계로 구분된다고 제안하였다. 먼저 초기 전단변형 시 주 슬립면에서 전위량이 증가

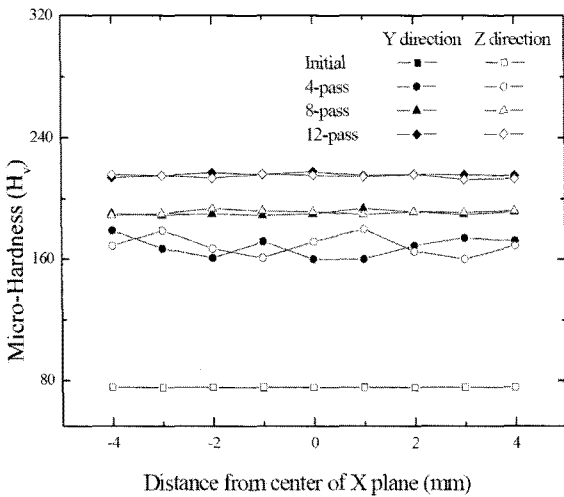


Fig. 5 Variation of micro-hardness of Cu-3%Ag alloys fabricated by ECAP with respect to pass number

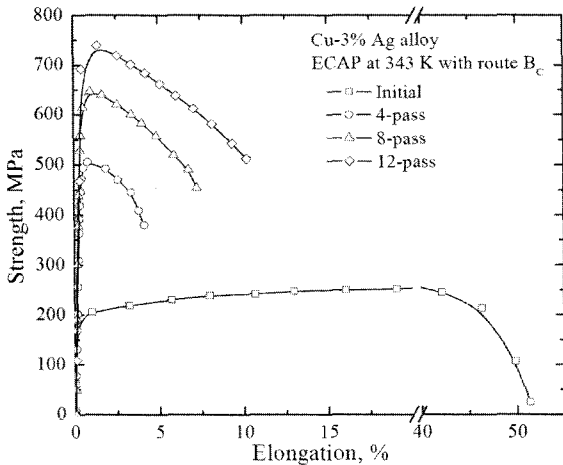


Fig. 6 Engineering stress-strain curves of Cu-3%Ag alloys with increasing the amount of ECAP strain at ambient temperature

하고 거시적으로는 전단방향으로 뚜렷한 라멜라 밴드를 형성한다. 이후 가공량 증가에 따라 내부 에너지가 축적되는데 이를 낮추기 위해서 셀 혹은 아결정립과 같은 전위원(low energy dislocation configuration)을 형성하게 된다[11]. 이때 대부분의 입계는 여전히 저경각으로 이루어져 있다. 미세한 결정립의 형성은 초기 변형에 의해서 주로 발생하며 이후 가공량이 증가함에 따라 결정립 크기

에는 큰 차이가 없지만 입계의 특성이 저경각에서 고경각으로 변화한다. 상술한 바와 같이 강소성 가공된 소재는 연속 동적 재결정(continuous dynamic recrystallization) 특성을 나타내는데 결정립 크기의 극심한 변화없이 입계가 저경각에서 고경각 입계로 발달하기 시작하는 변형량을 임계 변형량이라 하며 일반적으로 변형 불균일이 발생하지 않는다면 가공온도가 낮을수록 변형속도가 빠를수록 감소한다[12].

ECAP 가공된 순-Al[13] 결과로부터 초미세 결정립의 형성과 입계의 성장에 대한 임계 변형량은 대체적으로 ~4정도임을 알 수 있다. 하지만 본 결과에서는 ~4정도의 변형량 조건에서도 여전히 저경각으로 이루어진 라멜라 밴드가 관찰되었으며 회절패턴 관찰로부터 ~8정도의 가공량에서도 일부 입계가 저경각으로 이루어져 있기 때문에 임계 변형량이 ~8정도로 추측된다. Neishi 등[14]은 미세조직의 변화는 소재의 적층결합 에너지와 매우 밀접한 연관이 있다고 주장한 바 있다. 따라서 순-Al(~200mJ·m⁻²)[15]과 순-Cu(~40 mJ·m⁻²)[16]의 적층결합 에너지 값을 비교하게 되면 이러한 값의 차이로 인해 미세조직의 변화 즉, 결정립 크기 혹은 입계 발달에 있어 차이가 발생한다. 따라서 본 결과로부터 임계 변형량은 소재의 적층결합 에너지 값이 작을수록 증가할 것으로 판단된다.

3.2 기계적 물성

Fig. 5는 ECAP 가공에 의해 제조된 Cu-3%Ag 소재의 위치에 따른 비커스 경도값의 분포이다. 이때 압입면은 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 가공 방향에 대해 수직인 면(X면)이며, 중심점에서부터 Y 및 Z면 방향으로 압입시험을 수행하여 변형량에 따른 미세조직의 균일성에 대해서 조사하였다. 본 실험결과에서 두 가지 중요한 사실을 확인할 수 있다. 첫째, 초기 조대한 소재에 비해서 4회 가공 후 경도값은 2배 이상 증가하였으며 가공량이 증가함에 따라서 포화되지 않고 점진적으로 증가하였다. 초기 경도의 급격한 증가는 전위밀도 증가에 따른 가공경화 효과 때문이며 이후 지속적인 경도값의 증가는 고경각 입계로의 발달이 계속적으로 발생하고 있기 때문이다. 이러한 결과는 위에서 제안한 임계 변형량의 결과와 잘 일치한다. 둘째, 4회 가공을 수행한 결과 시편 위치에 따른 경도 분포는 매우 불균일하였지만 8회

Table 2 Electrical conductivity of Cu-3%Ag alloy with respect to accumulative strain

Effective strain	Initial	4	8	12
Electrical conductivity (%IACS)	97.1	92.6	88.5	85.2

이후부터는 균일한 값을 보여 변형초기의 변형 불균일성이 해소되었다고 생각된다. 이는 ECAP 실험의 90° 회전조건과 깊은 연관이 있는 것으로 4회 가공 시 각 4면에 대해서 전단변형이 한번씩 작동하지만 8회 가공 때에는 각 4면에 대해서 동일한 전단면상에서 2회 이상 변형이 누적되기 때문이다.

상은 인장시험에 의한 공칭 응력-변형률 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. ECAP 가공을 하기 전 초기조직의 경우 최대 인장강도는 250MPa인데 비해 4회 ECAP 가공한 시편은 505MPa로 두 배 이상 급격히 증가하였으나, 이후 부차적인 가공에서는 8회 가공 시 645MPa 그리고 12회 가공 시 741MPa로 강도 증가율은 점차 둔화되었다. 이러한 결과는 경도값의 변화와 비교적 잘 일치한다. 다시 말해, ECAP 초기 가공에 의해 전위량이 급격히 증가하며 미세한 라멜라 밴드에 의해 강도가 증가하지만, 가공이 진행됨에 따라 가공 경화와 동적 회복이 동적 평형을 이루기 때문에 강도의 증가율은 4회 가공 시 가장 크고 그 이후 감소하게 된다[6]. 가공량에 관계없이 ECAP 가공된 Cu-3%Ag 합금은 균일한 연신 구간없이 최대 인장강도에 도달하자마자 넥킹(necking)이 발생하였다. 따라서 초기 소재의 연신율 값과 비교하면 연신율이 큰 폭으로 감소하였다. 그러나 4회 가공 이후에 가공 회수가 증가할수록 연신율이 다시 증가하여 8회 가공 시 8% 그리고 12회 가공 시 11%까지 증가하였다. 가공량이 증가할수록 연신율이 증가하는 경향은 Cu-Cr 합금에서도 유사하게 관찰된 바 있다[11]. 이러한 현상은 소재가 가진 적층결함 에너지 값에 따라 4회 가공 후 라멜라 밴드 형성하였으며 12회 가공 후에는 대부분의 밴드 구조가 사라지고 결정립의 형상이 등축으로 변화하였기 때문이다.

3.3 전기적 물성

전기 전도도의 단위인 %IACS(international annealed copper standard)는 어닐링한 순-Cu의 293K에서의 전기 전도도인 $5.81 \times 10^7 \text{ Sm}^{-1}$ 에 대한 백분율 값으로, 다양한 소재의 전기 전도도를 상대적으로 표현하는 단위이다. 초기조직 상태에서는 97.1%IACS로

순-Cu값에 가까운 값을 보이지만 변형을 부과함에 따라 전기 전도도는 점진적으로 감소한다. 즉, 최대 인장강도의 경우 초기 시편은 257MPa이고, 12회 가공 시 741MPa로 약 3배 정도 급격한 증가를 보이는데 비해 전기 전도도는 97.1%IACS에서 85.2%IACS로 감소하였다(Table 2). ECAP 가공 전 균질화 처리에 의해서 Cu 기지 내에 용해된 Ag 원자는 658K에서 시효경화 처리를 함으로써 기지 내 Ag가 석출되어 전기 전도도는 감소한다. 본 실험에서는 ECAP 가공을 343K 조건에서 수행하였기 때문에 가공도중 부차적인 시효경화가 발생하지 않으며 위와 같은 전기 전도도의 감소는 석출 효과가 아닌 기지 조직의 변화에 기인한 것으로 생각된다. 앞 절에서 설명한 바와 같이, ECAP 가공 시 초기 조직소체에 비해서 전위 밀도가 높기 때문에 자유전자가 이동할 때 분산이 발생하여 전자의 평균자유이동거리(mean free path)가 짧아지기 때문에 전기 저항이 증가한다. 하지만 본 Cu-3%Ag 합금을 종래의 냉간 압연 혹은 인발 가공법을 사용하여 변형한 경우보다 상대적으로 우수한 전기 전도도를 얻을 수 있었다[3, 17]. 이는 강소성 전단변형에 의해 제어된 비평형 결정립 특성에 기인한다고 판단된다. 향후 초미세 결정립 Cu-3%Ag 합금의 전기 전도도에 미치는 결정립계 영향에 대해서 보다 자세한 연구가 필요할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 ECAP 가공법을 사용하여 전단 변형량의 증가에 따른 Cu-3%Ag 합금의 상온 기계적 특성 및 전기 전도도의 변화에 대해서 살펴 보았다. 우선 12회 ECAP 가공 후 평균 결정립 크기가 0.2-0.3 μm 인 등축의 초미세 결정립을 얻을 수 있었다. 하지만 미세조직의 발달과 관련하여, 본 소재는 낮은 적층결함 에너지($\sim 40\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)를 갖기 때문에 등축의 결정립과 고경각 결정립계를 형성하는데 높은 변형량이 필요하였다. 다시 말해, 4회 가공 후에도 전단 방향으로 라멜라 밴드가 여전히 존재하였고, 변형량이 8이상일 때 비로소 등축의 초미세 결정립을 제어할 수 있었다. 상온

인장시험 결과, 12회 가공 후 초기 조직에 비해서 인장 강도가 2배 이상 증가하였으며, 연신율은 4회 가공 후 5%에서 가공량이 증가함에 따라 11%까지 점진적으로 증가하였다. 이때 전기 전도도는 85.2%IACS로 측정되었으며 Cu-3%Ag 합금에 부차적인 합금원소 첨가없이 결정립 미세화를 통하여 전기 전도도의 극심한 감소 없이 기계적 물성을 향상시켰다.

후 기

본 연구는 2007년 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-357-D00136), 2008년 산업자원부 소재원천기술 사업의 지원(No 20080000008509)으로 이루어졌기에 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] J. Lin, L. Meng, 2008, Effect of Aging Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Cu-Ag Alloys, *J. Alloys Compd.*, Vol. 454, No. 1~2, pp.150~155.
- [2] J. B. Liu, L. Zhang, L. Meng, 2007, Relationships between Mechanical Strength and Electrical Conductivity for Cu-Ag Filamentary Microcomposites, *Appl. Phys. A.*, Vol. 86, No. 4, pp. 529~532.
- [3] J. B Liu, L. Meng, Y. W. Zeng, 2006, Microstructure Evolution and Properties of Cu-Ag Microcomposites with Different Ag Content, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vols. 435~436, pp. 237~244.
- [4] S. I. Hong, P. H. Kim, Y. C. Choi, 2004, High Strain Rate Superplasticity of Deformation Processed Cu-Ag Filamentary Composites, *Scr. Mater.*, Vol. 51, No. 2, pp. 95~99.
- [5] T. Sakai, Y. Saito, T. Kanzaki, N. Tamaki, N. Tsuji, 2006, Grain Refinement of Cu-Co-P Alloy by Accumulative Roll Bonding, *J. JCBRA.*, Vol. 40, No. 1, pp. 213~217.
- [6] R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov, N. K. Tsenev, 1991, Plastic Deformation of Alloys with Submicron-Grained Structure, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 137, pp. 35~40.
- [7] R. Z. Valiev, T. G. Langdon, 2006, Principles of Equal-Channel Angular Pressing as A Processing Tool for Grain Refinement, *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 51, No. 7, pp. 881~981.
- [8] K. T. Park, Y. S. Kim, J. G. Lee, D. H. Shin, 2000, Thermal Stability and Mechanical Properties of Ultra Fine Grained Low Carbon Steel, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 293, No. 1~2, pp. 165~172.
- [9] D. H. Shin, Y. S. Kim, E. J. Lavernia, 2001, Formation of Fine Cementite Precipitates by Static Annealing of Equal-Channel Angular Pressed Low-Carbon Steels, *Acta Mater.*, Vol. 49, No. 13, pp. 2387~2393.
- [10] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, 2000, Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation, *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 45, No. 2, pp. 103~189.
- [11] C. Z. Xu, Q. J. Wang, M. S. Zheng, J. W. Zhu, J. D. Li, M. Q. Huang, Q. M. Jia, Z. Z. Du, 2007, Microstructure and Properties of Ultra-Fine Grain Cu-Cr Alloy Prepared by Equal-Channel Angular Pressing, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 459, No. 1~2, pp. 303~308.
- [12] Y. Sakai, K. Inoue, H. Maeda, 1995, New High Strength, High-Conductivity Cu-Ag Alloy Sheets, *Acta Mater.*, Vol. 43, No. 4, pp. 1517~1522.
- [13] Y. G. Ko, D. H. Shin, K. T. Park, C. S. Lee, 2007, Superplastic Deformation of Ultra-Fine Grained 5083 Al Alloy Using Load-Relaxation Tests, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 449~451, pp. 756~760.
- [14] K. Neishi, Z. Horita, T. G. Langdon, 2002, Grain Refinement of Pure Nickel Using Equal-Channel Angular Pressing, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 325, No. 1~2, pp. 54~58.
- [15] O. Engler, 2000, Deformation and Texture of Copper-Manganese Alloys, *Acta Mater.*, Vol. 48, No. 20, pp. 4827~484.
- [16] P. C. J. Gallagher, 1970, The Influence of Alloying, Temperature, and Related Effects on the Stacking Fault Energy, *Metall. Mater. Trans. B*, Vol. 1, pp. 2429~2461.
- [17] Y. Sakai, K. Inoue, H. Maeda, 1995, New High Strength, High-Conductivity Cu-Ag Alloy Sheets, *Acta Mater.*, Vol. 43, No. 4, pp. 1517~1522.