(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0024554
(43) 공개일자 2008년03월19일

(51) Int. Cl.
C22C 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-0088780
(22) 출원일자 2006년09월14일
심사청구일자 2006년09월14일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
이재철
서울 도봉구 창1동 대우그린아파트 103동 2101호
이승재
서울 강남구 역삼2동 777-44호 401호
(74) 대리인
현종철

전체 청구항 수 : 총 11 항

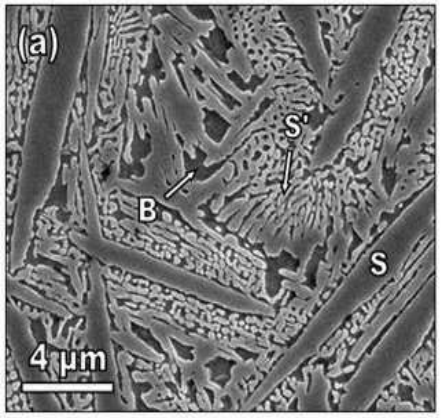
(54) 고강도 및 고신율 구리 합금 및 그 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 구리 합금 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 5 내지 15 원자 중량%의 Zr; 1 내지 5 원자 중량%의 Al; 및 잔부의 Cu를 포함하며, Cu_5Zr층과 Zr층이 반복되는 초격자상; 및 Cu 결정상으로 구성된 복합 미세조직을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 고강도 및 고신율 특성을 가지면서도, 베릴륨 등의 유해 원소를 사용하지 않는 관계로 환경친화적이고, 간단하면서도 경제적인 공정에 의해서 제조가능한 고강도 및 고신율 구리 합금 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도2a



특허청구의 범위

청구항 1

5 내지 15 원자 중량%의 Zr; 1 내지 5 원자 중량%의 Al; 및 잔부의 Cu를 포함하며,

Cu_5Zr층과 Zr층이 반복되는 초격자상; 및 Cu 결정상으로 구성된 복합 미세조직을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 초격자상 및 Cu 결정상의 부피비는 3:7 내지 5:5인 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 초격자상은 Zr층 15 내지 25 중량%, Cu_5Zr층 75 내지 85 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 Cu 결정상은 Cu 94 내지 98 중량% 및 Al 2 내지 6 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 구리 합금의 항복 강도는 1.0 내지 1.6 GPa인 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 구리 합금의 신율은 7.0 내지 15.0%인 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 구리 합금은 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금.

청구항 8

5 내지 15 원자 중량%의 Zr, 1 내지 5 원자 중량%의 Al 및 잔부의 Cu를 계량하여 아크 용해 공정에 의해서 잉곳을 제조하는 단계;

상기 Zr, Al 및 Cu의 균일한 혼합을 위해서, 상기 잉곳에 대해서 복수 회 용융 및 냉각을 반복하는 단계; 및

흡입 주조법에 의해서 구리 몰드를 주조하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 아크 용해 공정 및 흡입 주조법은 고순도 아르곤 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 합금의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 용융 및 냉각 단계의 용융은 2500 내지 3000℃의 온도에서 수행되고, 냉각은 10 내지 30℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 합금의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 용융 및 냉각 단계는 3회 내지 4회 반복 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 합금의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<11> 본 발명은 고강도 및 고신율 구리 합금 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 고강도 및 고신율 특성을 가지면서도, 베릴륨 등의 유해 원소를 사용하지 않는 관계로 환경친화적이고, 간단하면서도 경제적인 공정에 의해서 제조가능한 고강도 및 고신율 구리 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

<12> 구리 합금은 연성이 우수하고 소재비가 저렴하지만, 그 비강도가 낮아서 구조 재료로서 응용되기에는 여러가지 제약을 받는다. 따라서, 이러한 구리 합금의 강도를 증가시키기 위한 다양한 강화 방법들이 고안되었으며, 대표적으로 고용강화, 석출경화 및 분산강화 등의 방법들을 예로 들 수 있다.

<13> 고용강화란, 용매 원자의 격자에 용질 원자가 고용되면서 고용체를 형성하고 격자의 뒤틀림 현상을 야기하여 용질 원자의 근처에 응력장을 형성함으로써 재료를 강화시키는 현상을 의미한다 (예: 대한민국 공개특허번호 제1999-48845호). 또한, 기지에 미세하게 분산된 불용성의 제2상에 의한 강화 현상이 있으며, 이때 분산된 제2상이 어떠한 방법에 의해서 도입되었는지에 따라서 석출경화와 분산강화로 분류된다. 즉, 석출경화란 제2상이 과포화 고용체로부터 석출에 의해서 형성될 경우의 강화현상을 의미하며 (예: 대한민국 공개특허번호 제1984-7753호), 분산강화란 제2상이 고용체로부터의 석출이 아닌 다른 과정 (예를 들어 분말야금법 또는 내부산화법 등)에 의해 형성될 경우의 강화현상을 의미한다 (예: 대한민국 공개특허번호 제1983-7874호).

<14> 이중 석출경화법은 구리 합금을 강화시키는 중요한 방법으로서, 상업적으로 이용되는 합금 중, 대한민국 공개특허번호 제1996-701230호에 개시된 바와 같은 구리-베릴륨계 합금은 전형적인 석출경화형 합금이다. 그러나, 베릴륨 금속은 대표적인 환경 유해 금속 중의 하나로서 이러한 베릴륨 금속을 사용한 구리 합금의 강화방법은 그 응용에 있어서 많은 제약이 따른다.

<15> 또한, 최근에 구리 합금의 강도를 더욱 향상시키기 위하여 ㎛ 크기의 결정립을 갖는 구리계 미세복합재료에 대한 연구도 진행되고 있으나 (M. K. Lee, S. M. Hong, G. H. Kim, K. H. Kim, and W. W. Kim, Met. Mater. Int. **10** (2004), 313-319; P. D. Funkenbusch, and T. H. Courtney, Scripta Metall. **15** (1981), 1349-1354; C. Biselli, and D. G. Morris, Acta Mater. **44** (1996), 493-504), 결정립이 작아질수록 전위의 생성과 이동이 제약을 받으므로 가공 경화가 힘들며, 국부적인 전단응력에 의해 갑작스런 파괴가 야기된다는 문제점이 있었다.

<16> 따라서, 이러한 취성파괴를 억제하기 위한 방법으로 제2상으로 강화시킨 복합재료에 대한 연구가 진행된 바 있으며 (G. Frommeyer, and G. Wassermann, Acta Metall. **23** (1975), 1353-1360; H. Gleiter, Prog. Sci. **33** (1989), 223; Y. Sakai, K. Inoue, and H. Maeda, Acta Metall. Mater. **43** (1995), 1517-1522; S. I. Hong, M. A. Hill, Y. Sakai, J. T. Wood, and J. D. Embury, Acta Metall. Mater. **43** (1995), 3313-3323; H. S. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater. **38** (2000), 357-365), 이는 연성이 높은 제2상을 기지 내에 적절히 분포시키는 보편적인 방법으로서 기지를 구성하는 주원소들과 양의 혼합열을 지니는 금속원소를 첨가함으로써 기지상과 제2상의 상분리를 유도하는 방법이다. 이러한 방법으로 개발된 재료들은 모재가 ㎛ 또는 ㎚ 크기의 결정립으로 이루어져 있어 높은 강도를 유지함과 동시에, 합금 내에 존재하는 제2상이 많은 수의 전단띠를 생성시켜서 균열의 전파를 효율적으로 억제하고, 결과적으로 높은 신율을 나타낼 수 있게 된다.

<17> 그러나, 상술한 종래기술들은 구리 합금의 강도 및 신율을 효과적으로 개선하는 데에는 한계가 있었고, 기타 환경 오염 문제를 야기하거나, 공정 간이성 및 경제성 등의 관점에서 많은 문제점들을 안고 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<18> 따라서, 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 고강도 및 고신율 특성을 가지면서도, 베릴륨 등의 유해 원소를 사용하지 않는 관계로 환경친화적이고, 간단하면서도 경제적인 공정에 의해서 제조가능한 고강도 및 고신율 구리 합금 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<19> 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위해서,

<20> 5 내지 15 원자 중량%의 Zr; 1 내지 5 원자 중량%의 Al; 및 잔부의 Cu를 포함하며,

<21> Cu_5Zr층과 Zr층이 반복되는 초격자상; 및 Cu 결정상으로 구성된 복합 미세조직을 갖는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금을 제공한다.

<22> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 초격자상 및 Cu 결정상의 부피비는 3:7 내지 5:5이다.

<23> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 초격자상은 Zr층 15 내지 25 중량% 및 Cu_5Zr층 75 내지 85 중량%를 포함한다.

<24> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 Cu 결정상은 Cu 94 내지 98 중량% 및 Al 2 내지 6 중량%를 포함한다.

<25> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 구리 합금의 항복 강도는 1.0 내지 1.6 GPa이다.

<26> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 구리 합금의 신율은 7.0 내지 15.0%이다.

<27> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 구리 합금은 $Cu_{88}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는다.

<28> 또한, 본 발명은 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서,

<29> 5 내지 15 원자 중량%의 Zr, 1 내지 5 원자 중량%의 Al 및 잔부의 Cu를 계량하여 아크 용해 공정에 의해서 잉곳을 제조하는 단계;

<30> 상기 Zr, Al 및 Cu의 균일한 혼합을 위해서, 상기 잉곳에 대해서 복수 회 용융 및 냉각을 반복하는 단계; 및

<31> 흡입 주조법에 의해서 구리 몰드를 주조하는 단계

<32> 를 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금의 제조방법을 제공한다.

<33> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 아크 용해 공정 및 흡입 주조법은 고순도 아르곤 분위기 하에서 수행된다.

<34> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 용융 및 냉각 단계의 용융은 2500 내지 3000℃의 온도에서 수행되고, 냉각은 10 내지 30℃의 온도에서 수행된다.

<35> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 용융 및 냉각 단계는 3회 내지 4회 반복 수행된다.

<36> 이하, 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

<37> 본 발명에 따르면, 종래의 구리 합금 강화 방법들보다도 더욱 우수한 강도 및 신율을 갖는 구리 합금을 제조할 수 있으며, 그 제조공정 역시 환경친화적이면서도 간편하고 경제적이다.

<38> 본 발명에 따른 구리 합금은 5 내지 15 원자 중량%의 Zr; 1 내지 5 원자 중량%의 Al; 및 잔부의 Cu를 포함하며, Cu_5Zr층과 Zr층이 반복되는 초격자상; 및 Cu 결정상으로 구성된 복합 미세조직을 갖는다.

<39> 종래에 구리 합금의 취성파괴를 억제하기 위한 방법으로서 제2상을 사용하여 상분리를 유도함으로써 강도를 향상시킨 방법들에 대해서 많은 연구가 이루어져 있다는 점은 상술한 바와 같다. 본 발명자들은 종래 사용되던 강화 방법들과는 달리, 합금이 응고할 때 강도가 높은 결정상이 먼저 생성되고 나머지 액상이 공정 반응을 통하여 미세한 공정 조직을 이루게 된다면 신율이 크게 감소되지 않으면서도 동시에 높은 강도를 지닌 복합 재료를 제조할 수 있으며, 이렇게 생성된 복합 재료는 높은 강도를 갖는 초정 및 미세한 공정 구조를 동시에 보유하므로 강도가 높고 변형 에너지를 효과적으로 흡수할 수 있어서 신율 역시 크게 저하되지 않는다는 사실을 발견하게 되었다.

<40> 본 발명에 따른 구리 합금에 있어서, 고강도 초정에 해당되는 구조는 Cu_5Zr층과 Zr층이 반복되는 초격자상이고, 미세한 공정 구조에 해당하는 구조는 Cu 결정상이며, 기타 미세한 크기의 Al 함유 나노결정상이 포함된다.

<41> 상술한 바와 같이 높은 강도 및 우수한 신율을 동시에 확보하기 위해서는, 상기 초격자상 및 Cu 결정상의 부피

비는 3:7 내지 5:5인 것이 바람직하다. 상술한 부피비의 범위를 벗어나서 초격자상이 과다하게 존재하는 경우에는 상대적으로 신율이 우수하지 못하며, Cu 결정상이 과다하게 존재하는 경우에는 고강도 특성을 확보할 수 없다는 문제점이 있어서 바람직하지 못하다.

<42> 한편, 상기 초격자상은 Zr층 15 내지 25 중량%, Cu_5Zr층 75 내지 85 중량%를 포함하고, 상기 Cu 결정상은 Cu 94 내지 98 중량% 및 Al 2 내지 6 중량%를 포함하는 것이 바람직하다.

<43> 본 발명에 따른 구리 합금은 상술한 바와 같이 초격자상의 존재로 인해서 우수한 강도를 지니며, 균열이 전파되기 힘든 복잡한 미세구조로 인해서 양호한 신율을 지니는 바, 그 항복 강도는 1.0 내지 1.6 GPa이고, 신율은 7.0 내지 15.0%이다.

<44> 본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 구리 합금은 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 가질 수 있다.

<45> 또한, 본 발명은 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위해서, 5 내지 15 원자 중량%의 Zr, 1 내지 5 원자 중량%의 Al 및 잔부의 Cu를 계량하여 아크 용해 공정에 의해서 잉곳을 제조하는 단계; 상기 Zr, Al 및 Cu의 균일한 혼합을 위해서, 상기 잉곳에 대해서 복수 회 용융 및 냉각을 반복하는 단계; 및 흡입 주조법에 의해서 구리 몰드를 주조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고강도 및 고신율 구리 합금의 제조방법을 제공한다.

<46> 상기 아크 용해 공정 및 흡입 주조법은 당업계에 공지된 바와 같은 통상적인 조건 하에서 수행될 수 있으나, 특히 고순도 아르곤 분위기 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 이는 아르곤 이외에 산소 또는 질소 기체가 시편 용해시 존재할 경우, 시편의 용탕과 반응하여 산화물 또는 질화물을 생성할 수 있으며, 이러한 불순물들은 본 발명에 따른 구리 합금의 기계적 물성을 저하시킬 수 있기 때문이다.

<47> 또한, 상기 용융 및 냉각 단계의 용융은 2500 내지 3000℃의 온도에서 수행되고, 냉각은 10 내지 30℃의 온도에서 수행되며, 용융 및 냉각 단계는 3회 내지 4회 반복 수행되는 것이 바람직하다.

<48> 상술한 온도보다 낮은 온도로 시편을 가열할 경우 시편이 균일하게 혼합되지 못하여 재료 내에 불순물이 생성될 수 있으며, 상술한 온도보다 높은 온도로 시편을 가열하는 것은 용융 기계의 한계상 불가능하기 때문이다. 또한, 냉각수를 이용한 냉각 온도가 30℃ 보다 높을 경우 시편의 냉각 속도를 저하시켜 본 발명에 따른 합금의 물성을 저하시킬 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 시편의 용융 횟수가 3회보다 적을 경우 각 원소들의 균일한 혼합이 이루어지지 않으므로 시편의 일부분에 불순물이 생길 수 있으며, 용융 횟수가 4회보다 많을 경우 열응력에 의하여 시편 내부에 잔류 응력장이 발생하고, 이는 시편의 취성을 증가시킬 수 있기 때문에 바람직하지 않다.

<49> 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명하기로 하되, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

<50> 실시예. 본 발명에 따른 구리 합금의 제조

<51> Cu (99.99%), Zr (99.7%) 및 Al (99.999%)의 금속 원소를 각각 86 중량%, 11 중량% 및 3 중량%의 함량으로 계량한 후, 시편을 고순도 (99.9999%) 아르곤 분위기 하의 2500℃에서 수 초 동안 아크용해를 수행하여 잉곳을 제조하였다.

<52> 이후, 성분들이 균일하게 섞일 수 있도록 4회 재용융 시켰다. 재용융은, 2500℃에서 수 초 동안 용융시키고, 이후 상온으로 급속냉각시키는 과정을 반복하였다. 이어서, 흡입주조법을 이용하여 지름이 1, 2 및 3 mm인 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$ 시편들을 주조하였다. 흡입주조 시에는 구리 몰드를 사용하였으며, 구리 몰드의 주위에 냉각수를 흘려 주어 시편이 급속도로 냉각될 수 있도록 하였다.

<53> 평가예. 본 발명에 따른 구리 합금의 물성 측정

<54> 평가예 1. X-선 회절 패턴을 통한 상 분석

<55> 상기 실시예에서 제조된 시편 중 지름이 2 mm인 시편을 대표 시편으로 선택하여 X-선 회절 패턴 (XRD, Cu-Kα)을 분석하였다.

<56> 도 1은 X-선 회절 패턴 결과를 도시한 그래프이며, 도 1의 패턴 결과로부터, 합금을 구성하고 있는 주된 결정상은 Cu와 Cu_5Zr이며, 미량의 Cu_9Al_4가 존재하고 있음을 알 수 있었다. 높은 강도의 뚜렷한 피크로 나타난 Cu와 Cu_5Zr은 크기가 큰 결정상으로 존재하며, 낮은 강도의 할로 피크로 나타난 Cu_9Al_4는 크기가 작은 나노결정상으로

존재할 것으로 예측된다. 또한, 분석이 용이치 않은 할로 피크들이 존재하는 것으로 보아 다른 조성의 나노결정상도 미량 존재할 것으로 생각된다.

<57> 평가예 2. SEM, HRTEM 및 EDS 패턴을 통한 미세 조직 및 조성 분석

<58> 한편, 평가예 1의 XRD 분석으로 얻어진 상들에 대해서, 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM), 고분해능 투과전자현미경 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 및 에너지 분산 스펙트로스코피 (Energy Dispersion Spectroscopy, EDS)를 수행하여 이들 상의 실제적인 형상, 크기 및 분포 등의 미세 조직 및 조성을 분석하였다. 사용된 시편은 아르곤 이온 밀링 (6kV, 11.5°)으로 제작하였다.

<59> 도 2a는 SEM으로 관찰한 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$ 합금의 미세조직으로서, 제조된 합금은 침상 (15 × 2 ㎛)의 초정 (S 영역)과 층상 (lamella) 구조의 공정 조직 (각각 S' 및 B 영역으로 표시)으로 구성되어 있었다.

<60> 도 2b는 HRTEM으로부터 얻어진 S 및 S' 영역의 고분해능 사진과 이에 상응되는 제한시야회절도형으로서, 이 영역은 두 가지 다른 상이 반복하여 나타나는 초격자구조 (superlattice)로 구성되어 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 초격자상이 일반 주조 조직에서 관찰되는 것은 매우 특이한 결과로서, 제한시야회절도형 및 EDS 조성분석 결과, 도 2b의 1번 층과 2번 층은 Zr과 Cu_8Zr상이 각각 2:8로 구성되어 있다는 것을 알 수 있었다.

<61> 도 2c는 도 2a의 B 영역 (밝은 부분)에 대한 고분해능 사진 및 이에 상응하는 제한시야회절도형으로서 이 상이 Cu임을 보여준다. 그러나, 고분해능 사진으로부터 측정한 격자상수가 순수한 Cu 격자상수보다 다소 크다는 사실과 TEM과 연계된 EDS 분석결과 미량의 Al (~4 at.%)이 검출된 점으로 미루어볼 때 Cu 고용체임을 알 수 있었다.

<62> 한편, 도 2d는 도 2a의 초정 (S 영역)의 일부분 (사진 하단)과 나머지 영역에 대한 TEM 사진으로, 초정을 제외한 영역은 그 구조 (lamella)로 미루어볼 때 공정반응의 결과로 생성된 것이라 판단된다. 도 2d의 영역 3~6에 대한 각각의 조성을 EDS와 고각 환형 암시야 (High Angle Anular Dark Field, HAADF) 분석을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<63>

영역	Cu (at.%)	Zr (at.%)	Al (at.%)	예측상
3	80.8	18.0	1.2	$(Cu_5Zr)_{0.8}Zr_{0.2}$
4	79.3	20.7	-	$(Cu_5Zr)_{0.8}Zr_{0.2}$
5	95.1	-	4.9	α-Cu
6	96.0	-	4.0	α-Cu

<64> 상기 표 1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 초정을 제외한 나머지 영역은 공정반응으로 이루어진 초격자상 및 Cu 결정상으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

<65> 도 3은 초격자상의 양쪽 끝부분에 대한 고분해능사진 및 그에 상응되는 제한시야회절도형이며, 이 영역은 주로 나노결정상들로 구성되어 있는 것으로 관찰되었다. 제한시야회절도형과 고분해능사진의 고속푸리에변환 (FFT)을 통한 분석 결과, 이 영역은 5~10 nm 크기의 $Cu_{10}Zr_7$과 Cu_9Al_4 나노결정들로 이루어져 있었으며, 그 부피분율은 매우 작았다. 이러한 분석 결과들은 앞서 기술한 XRD 패턴의 분석 결과와도 잘 일치한다.

<66> 평가예 3. 강도 및 신율 측정

<67> 본 발명에 따른 구리 합금의 강도 및 신율 측정을 위해서 압축시험을 수행하였으며, 그 결과를 도 4a에 나타내었다. 지름이 1, 2 및 3 mm 인 봉상 시편으로부터 얻은 최대 강도는 각각 1.60, 1.57, 1.33 GPa이었으며, 소성변형율은 각각 7.2, 10.9, 13.0%를 나타내었다. 한편, 상대적으로 냉각속도가 느린 잉곳 시편 (지름 15 mm)의 경우 최대 강도와 소성변형율은 각각 1.00 GPa과 12.0%를 나타내었다.

<68> 실험 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 주조된 시편의 크기가 커질수록 강도가 감소하고 신율이 증가함을 알 수 있었는데, 이는 합금의 미세조직이 냉각속도에 크게 영향을 받아 기계적 특성이 변한다는 것을 나타낸다.

<69> 또한, 도 4b로부터 알 수 있는 바와 같이, 시편의 파단면은 압축방향과 약 47°의 각도를 이루고 있으며, 이로부터 시편의 파괴가 최대전단응력 방향으로 일어남을 알 수 있다.

<70> 석출경화형 구리 합금의 대표적인 예인 Cu-Be 합금은 조성 및 제조 방법에 따라 약간의 차이를 보이지만, 대략 0.3~1.2 GPa의 항복강도와 1~25% 사이의 신율을 나타낸다 (W. F. Gale, and T. C. Totemeier, Smithells Metals Reference Book 8th ed. (Elsevier, England, 2004); ASM metals handbook, Vol. 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals 9th ed. (ASM International, Ohio, 1986)). 하기 표 2에는 상기 실시예의 구리 합금에 대해서 압축 실험을 수행하여 얻은 기계적 특성을, 종래의 Cu-Be계 합금에 대해서 인장 실험을 수행하여 얻은 기계적 특성과 비교한 결과를 나타내었다.

표 2

<71>

조성	형태	관용명	항복강도, $\sigma_{y.s}$ (MPa)	신율, ε_p (%)	참고문헌*
실시예 (1mm 시편)	주조재 (cast)	-	1596	7.2~13.0	-
$Cu_{97.44}Be_{2.56}$	가공재 (wrought)	-	865	2.6	1
$Cu_{98.0}Be_{1.7}Co_{0.3}$	가공재	C17000	1070	4.0~11.0	2
$Cu_{97.4}Be_{1.9}Co_{0.4}Pb_{0.3}$	가공재	C17300	1210	3.0~10.0	2
$Cu_{97.0}Co_{2.5}Be_{0.5}$	가공재	C17500	690	10.0~25.0	2
$Cu_{97.0}Co_{1.65}Ag_{1.00}Be_{0.35}$	가공재	C17600	690	10.0~25.0	2
$Cu_{99.0}Cr_{0.8}Be_{0.06}$	주조재	C81400	250	11.0	2
$Cu_{97.0}Co_{1.5}Ag_{1.0}Be_{0.4}$	주조재	C81800	515	8.0	2
$Cu_{97.0}Co_{2.5}Be_{0.5}$	주조재	C82000	515	6.0	2
$Cu_{98.0}Ni_{1.5}Be_{0.5}$	주조재	C82200	515	7.0	2
$Cu_{98.0}Be_{1.7}Co_{0.3}$	주조재	C82400	1000	1.0	2
$Cu_{97.2}Be_{2.0}Co_{0.5}Si_{0.25}$	주조재	C82500	1035	1.0	2
$Cu_{97.0}Be_{2.4}Co_{0.5}$	주조재	C82600	1070	1.0	2
$Cu_{86.6}Be_{2.6}Co_{0.5}Si_{0.3}$	주조재	C82800	1070	1.0	2
$Cu_{97.0}Be_{2.0}Co_{1.0}$	주조재	Be-Cu 21C	725	5.0	2
$Cu_{68.8}Ni_{30.0}Be_{1.2}$	주조재	Be-Cu-Ni 72C	310	15.0	2

<72> 참고문헌 1: W. F. Gale, and T. C. Totemeier, Smithells Metals Reference Book 8th ed. (Elsevier, England, 2004)

<73> 참고문헌 2: ASM metals handbook, Vol. 2 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals 9th ed. (ASM International, Ohio, 1986)

<74> 상기 표 2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 비록 제조방법과 물성 평가방식의 차이를 고려하더라도, 본 발명에 따른 합금은 종래의 Cu-Be 합금에 비해서 상대적으로 우수한 기계적 특성을 나타내며, 이는 본 발명에 따른 합금이 갖는 특수한 미세구조 때문으로 판단된다.

<75> 또한, 본 발명에 따른 구리 합금의 미세구조가 전체적인 합금의 강도에 기여하는 정도를 알아보기 위하여 나노인덴테이션 실험을 통하여 합금을 구성하는 상들의 경도를 측정하였다.

<76> 도 5는 초격자상의 초정 (S 영역)과 초격자상과 Cu 상으로 이루어진 공정 구조 (S'+B 영역)의 경도를 측정한 결과로서, 각각 약 7.0 GPa과 4.1 GPa의 높은 경도 값을 나타내었다. 한편, 나노인덴테이션으로 측정한 경도 값과 항복강도 사이에는 하기 수학식 1과 같은 관계가 성립하며 (P. M. Rice, and R. E. Stoller, Symposium Q; MRS (2000 Fall)), 이를 토대로 각 상에 대한 항복강도를 계산한 결과, 초격자상 및 공정 조직의 최대 항복강도는 각각 약 1.9 GPa과 1.1 GPa임을 알 수 있었다.

수학식 1

<77> $\triangle \sigma_y[MPa] = 274 \triangle H_N [GPa]$

<78> (상기 수학식 1에서, $\triangle \sigma_y$는 항복강도의 변화량 (단위는 MPa), $\triangle H_N$은 나노인덴테이션으로 측정한 경도값의 변화량 (단위는 GPa)을 나타낸다.)

<79> 따라서, 본 발명에 따른 구리 합금의 최대 항복강도가 약 1.6 GPa임을 고려할 때, 본 발명에 따른 합금의 높은 강도에 기여하는 상은 초격자상임을 알 수 있었다. 일반적으로, 나노결정상을 포함하는 나노구조재료 또는 복합재료에 있어서, 강도 증가에 기여하는 부분은 나노결정상이지만, 본 발명에 따른 구리 합금에서 나노결정상이 차지하는 부피 분율은 매우 미미하므로, 합금의 전체적인 강도 증가에 크게 영향을 미치지는 않는 것으로 판단된다.

<80> 평가예 4. 본 발명에 따른 구리 합금의 소성파괴거동

<81> 결정질 재료의 소성파괴거동은 균열의 생성 및 전파로 설명할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 구리 합금의 소성파괴거동을 분석하기 위하여 시편에 다른 변형율을 가한 후, 단계별 변형율에서 균열의 생성 및 전파 경로를 관찰하였다.

<82> 도 6a는 지름이 2 mm인 본 발명에 따른 구리 합금의 봉상 시편을 항복강도 (약 2% 압축 변형)까지 변형시킨 후 관찰한 SEM 사진으로서 많은 수의 미세균열이 초격자상에서 생성되었음을 알 수 있었다. 생성된 균열의 전파과정을 관찰하기 위하여 시편을 4%까지 변형시켰으며, 이 결과를 도 6b에 나타내었다.

<83> 도 6a 및 6b로부터 알 수 있는 바와 같이, 초격자상 (S 영역)에서 생성된 균열은 공정상 (S'+B 영역)의 계면에 도달하게 되며, 이 후 공정상을 통과하지 못하고 계면을 따라 돌아간 후 초격자상의 끝부분에서 멈추게 된다. 따라서, 균열은 먼 경로를 따라 전파되기 때문에 많은 소성변형에너지를 흡수할 수 있다. 이렇게 전파된 균열은 변형율이 증가함에 따라 인접한 초격자상의 계면균열과 서로 연결되며, 이러한 결과를 도 6c에서 확인할 수 있다. 따라서, 이러한 전단응력에 의한 계면파괴가 여러 곳에서 일어나면서 거시적으로는 도 4b에서와 같이 전단파괴가 일어나게 된다.

<84> 도 6d는 시편이 파괴된 후 공정조직에 존재하는 Cu 상으로부터 기록한 사진으로서, 시편의 넓은 범위에 걸쳐 매우 미세한 (~0.3 ㎛) 딤플이 존재하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 시편에 가해지는 소성변형에너지는 연성이 높은 Cu 상의 변형에 의해서도 흡수됨을 알 수 있다. 결론적으로 본 발명에 따른 구리 합금이 급작스러운 파괴를 보이지 않는 이유는, 그것이 갖는 독특한 미세조직과 관련이 있으며, 다음과 같은 경로로 소성변형에너지를 흡수하는 것으로 판단된다.

<85> 1) 강도가 높은 초격자상 (S)에서 우선적인 다중 균열 발생.

<86> 2) 생성된 균열이 초격자상 (S)과 공정상 (S'+B)의 계면에 도달 후 계면을 따라 전파.

<87> 3) 인접한 초격자상 간의 균열 연결.

<88> 4) 전단응력에 의한 계면파괴 후 전단파괴.

발명의 효과

<89> 본 발명에 따르면, 고강도 및 고신율 특성을 가지면서도, 베릴륨 등의 유해 원소를 사용하지 않는 관계로 환경친화적이고, 간단하면서도 경제적인 공정에 의해서 제조가능한 고강도 및 고신율 구리 합금 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 대한 X-선 회절패턴 (XRD) 결과를 도시한 그래프이다.

<2> 도 2a는 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 대한 주사전자현미경 (SEM) 사진을 도시한 그래프이다.

<3> 도 2b는 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 있어서, 도 2a의 S 및 S' 영역에 대한 고분해능 투과전자현미경 (HRTEM) 사진 및 이에 상응되는 제한시야회절도형이다.

<4> 도 2c는 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 있어서, 도 2a의 B 영역에 대한

고분해능 투과전자현미경 (HRTEM) 사진 및 이에 상응되는 제한시야회절도형이다.

<5> 도 2d는 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 있어서, 도 2a의 S 영역의 일부분(사진 하단)과 나머지 영역에 대한 투과전자현미경 (TEM) 사진이다.

<6> 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 있어서, 도 2a의 S 영역의 양쪽 끝 부분에 대한 고분해능 투과전자현미경 (HRTEM) 사진 및 이에 상응되는 제한시야회절도형이다.

<7> 도 4a는 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금의 응력-변형율 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

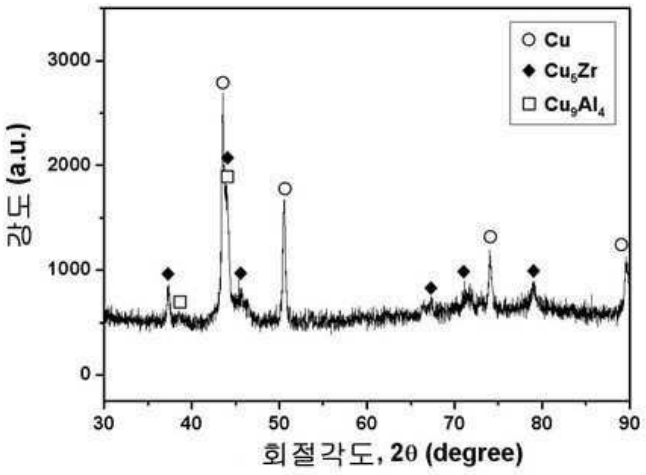
<8> 도 4b는 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 있어서, 압축실험을 수행한 시편의 파단 형상에 대한 주사전자현미경 (SEM) 사진을 도시한 것이다.

<9> 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 있어서, 초격자상의 초정 (S 영역)과 초격자상과 Cu 상으로 이루어진 공정 구조 (S'+B 영역)의 경도를 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

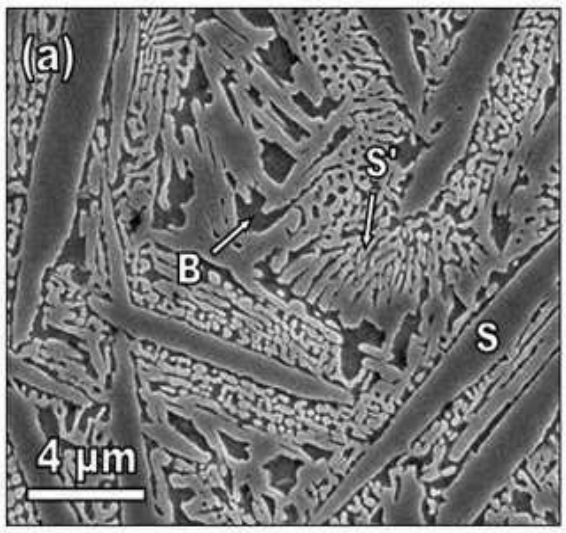
<10> 도 6a 내지 6d는 본 발명의 일 구현예에 따른 $Cu_{86}Zr_{11}Al_3$의 화학식을 갖는 구리 합금에 있어서, 압축 변형율을 증가시키면서 관찰한 주사전자현미경 (SEM) 사진이다.

도면

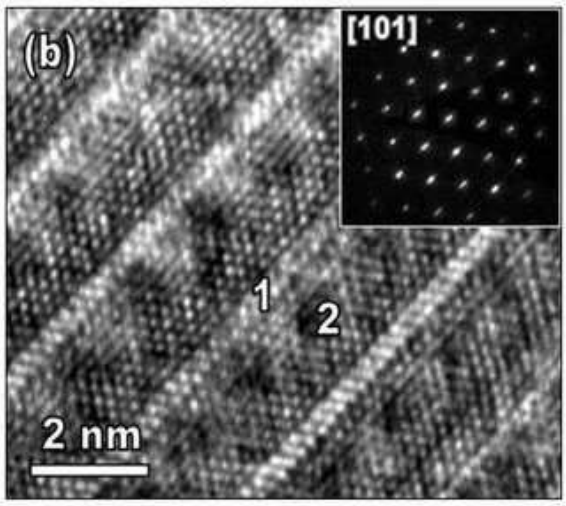
도면1



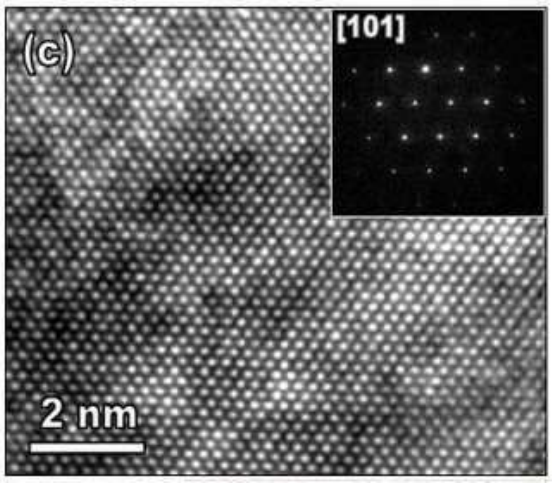
도면2a



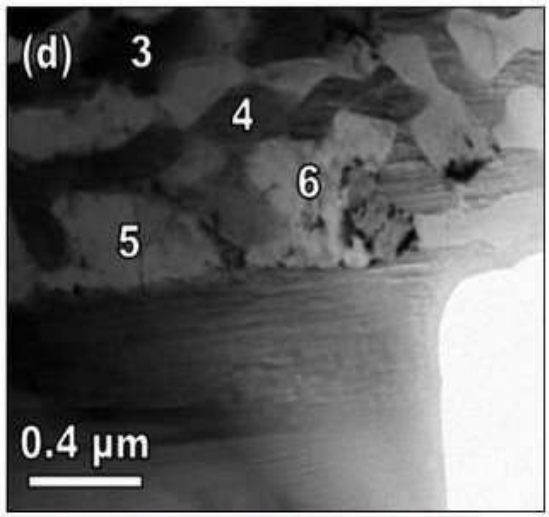
도면2b



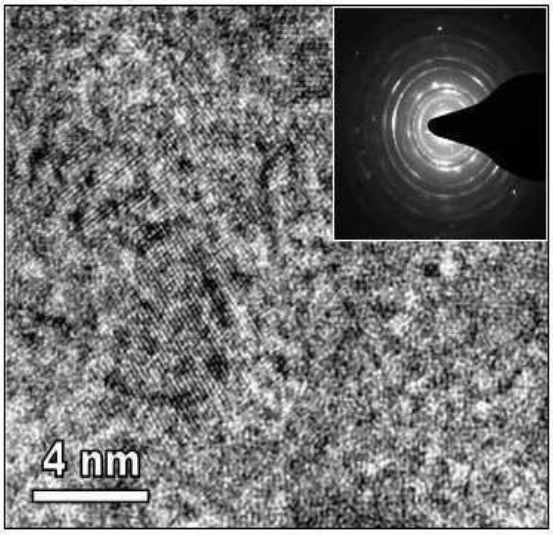
도면2c



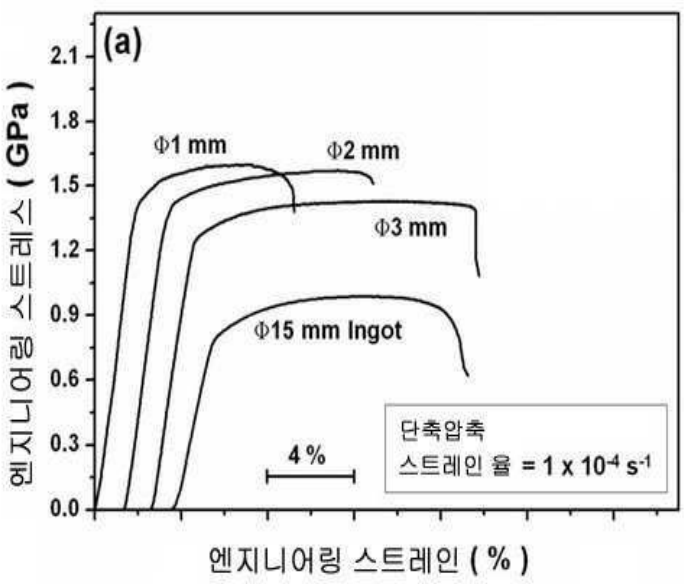
도면2d



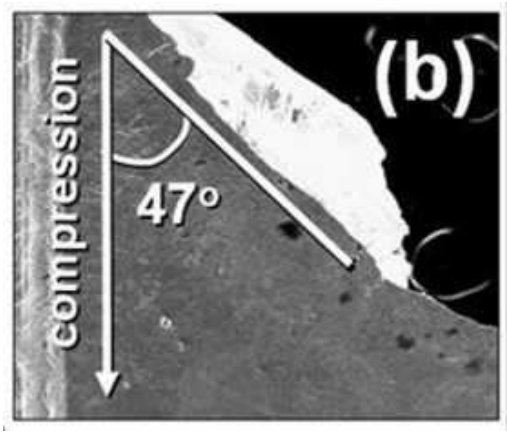
도면3


4 nm

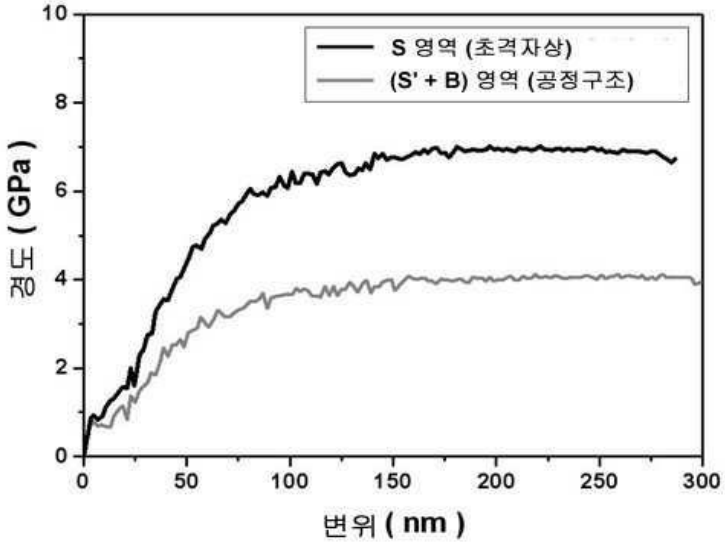
도면4a


(a)
Φ1 mm
Φ2 mm
Φ3 mm
Φ15 mm Ingot
4 %
단축압축
스트레인 율 = 1 x 10-4 s-1
엔지니어링 스트레스 (GPa)
엔지니어링 스트레인 (%)
2.1
1.8
1.5
1.2
0.9
0.6
0.3
0.0

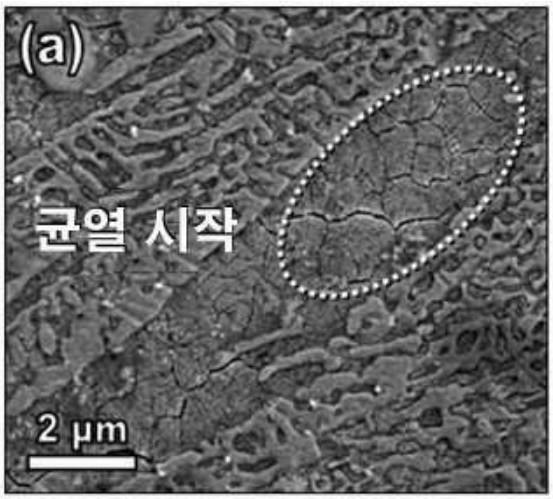
도면4b



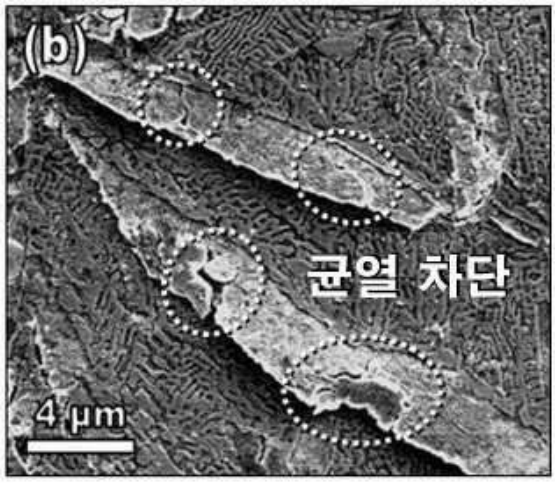
도면5



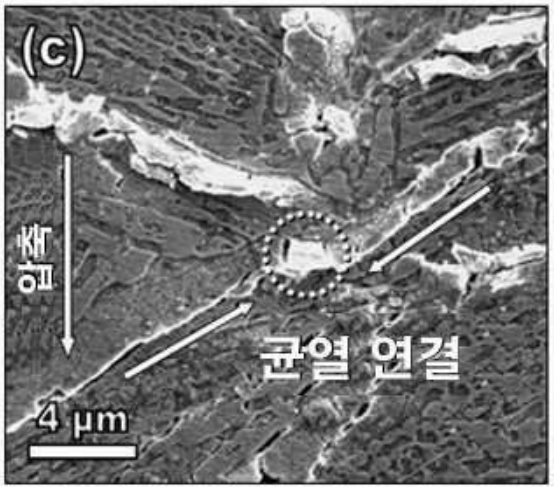
도면6a



도면6b



도면6c



도면6d

