

논문 20-1-15

## 급속응고한 Ag-Sn-In계 접점재료의 미세조직에 미치는 Te 의 영향

### The Effect of the Te on the Microstructure of Rapidly Solidification Ag-Sn-In Contact Material

장대정<sup>1,a</sup>, 권기봉<sup>2</sup>, 김영주<sup>2</sup>, 조대형<sup>2</sup>, 남태운<sup>1</sup>  
(Dae-Jung Chang<sup>1,a</sup>, Gi-Bong Kwon<sup>2</sup>, Young-Ju Kim<sup>2</sup>, Dae-Hyoung Cho<sup>2</sup>, and Tae-Woon Nam<sup>1</sup>)

#### Abstract

Contact material is widely used as electrical parts. Ag-CdO has a good wear resistance and stable contact resistance. But the disadvantages of Ag-Cd alloy are coarse Cd oxides and harmful metal, Cd. Then Ag-Sn alloy that has stable and fine Sn oxide at high temperature has been developed. In order to investigate the effect of Te additional that affects the formation of the oxide layer on the surface and the formation of oxide in matrix Ag, we studied the microstructures and properties of Ag-Sn-In(-Te) material fabricated by rapid solidification process. The experimental procedure were melting using high frequency induction, melt spinning, and internal oxidation. Specimens were examined and analyzed by Transmission electron microscopy(TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS) and Vickers hardness. As a result, internal oxidation was completed even at 600 °C. Te forms coarse In<sub>2</sub>TeO<sub>6</sub> phase and makes fine and well dispersed SnO<sub>2</sub> phase. 0.3 wt% Te shows favorable properties.

**Key Words** : Contact material, Internal oxidation, Ag-Sn-In, Rapid solidification process, Te

#### 1. 서론

전기접점재료는 차단기, 개폐기 등의 전기기기에서 전기회로의 개폐 또는 접촉을 기계적으로 작동하는 접촉 소자로서 전 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 접점재료는 사용되는 전류 영역에 따라 구분이 되는데, 소전류용(1 A 이하) 접점재료는 Pt, Pt, Pt-Ir, Au, Au-Ag, Au-Ag-Pt, Pd 등이 사용되며 전기전도도가 우수한 재료를 사용하고, 중전류용(1 A ~ 600 A) 접점재료는 Ag-MOx (M = Cd, Sn, In, Ni 등)이 사용되며 전기전도도와 내마모성, 용점 등을 고려한 재료를 사

용하고, 대전류용(600 A 이상) 접점재료는 W, Ag-W, Ag-WC, Cu-W 등을 사용하며 고용점의 재료를 사용한다. 중전류 접점재료에서 가장 많이 사용되고 있는 재료는 Ag-CdO 계이다.

Ag-CdO 계 전기접점재료는 우수한 특성과 안정적인 기능을 갖고 있기 때문에 경부하용 개폐기 등 중전류 전기접점재료로 널리 사용되고 있다. 하지만 Ag-CdO 계 접점재료는 내부에 형성되는 산화물의 입자가 크고[1-3], 최근 중금속 규제 및 특정유해물질 사용제한 규정[4,5] 이 강화되면서 중금속인 Cd가 환경오염을 야기하는 원소로 분류되어 Cd 를 대체할 새로운 재료가 절실히 필요하다.

위와 같은 문제를 대체 가능한 원소는 Sn이 있으며[6-9], Sn 산화물은 Cd 산화물에 비해 승화온도가 높아 고온에서 안정하고 산화물의 입자가 매우 작은 특징이 있다. 그러나 Sn 의 함량이 4 wt%정도에서 내부산화가 급격히 감소되고, 8 wt%에서는 표면에 산화층이 형성되어 더 이상 외부로

1. 한양대학교 금속재료공학과  
(경기도 안산시 사1동 1271)  
2. 산업기술시험원  
a. Corresponding Author : alicchang@hanmir.com  
접수일자 : 2006. 10. 26  
1차 심사 : 2006. 11. 15  
심사완료 : 2006. 11. 29

부터 산소의 침투를 막아 내부산화가 진행되지 않는다는 단점이 있다.[8] 이러한 특성 때문에 Ag-Sn 합금을 상용화하는 데는 많은 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기존의 연구는 공정조건의 변화와 Ag-Sn의 2원계 합금에 첨가원소를 넣는 방법 등을 이용하여 표면 산화층의 형성을 억제하는 연구가 이루어지고 있다. 그 외에도 Ag-Sn합금을 비롯한 Ag-In, Ag-Mg등의 2원계 합금 뿐만 아니라 Ag-Sn-In등의 3원계 합금에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 또한 2원계 Ag-산화물 합금에 대하여 첨가원소의 영향으로 Te, Li 등의 결과가 보고되었다[10,11]. 하지만 3원계 합금에서의 첨가원소 영향은 거의 보고되지 않았다.

기존의 연구와 달리 본 연구에서는 위와 같이 Ag-Sn 접점재료의 문제점을 해결하기 위하여 기존 일반 구조방식이 아닌 급속응고법을 이용하고 Ag-Sn-In 계 합금을 사용하여 산화물 함량을 증가시키고, 준안정 상을 형성시켜 현재 장시간 소요되는 내부산화 시간을 단축하고자 하였으며[12], 내부산화 반응과 특성 향상을 위해 Te 을 첨가하고 첨가원소의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

불순물 혼입을 방지하기 위하여 Ag(99.99%), Sn(99.99%), In(99.99%), Te(99.99%)의 소재를 7.09 wt%Sn, 2.48 wt%In, 0.3 ~ 0.5 wt%Te 함량으로 고주파 유도로를 이용하여 아르곤 분위기에서 제조하였다. Table 1에 합금설계에 대한 각 원소의 조성을 나타내었다. 제조된 모합금은 멜트스피닝 장비를 이용하여 아르곤 분위기에서 급속응고하여 리본을 제조하였으며, 3 mm의 오리피스를 이용하여, 휠속도를 6.28 m/s로 하였다. 그림 1에 멜트스피닝 시스템을 나타내었다. 그림 2는 실험에 사용된 산화로의 개략도이며 내부산화 조건은 650 °C, 2 kgf/cm<sup>2</sup>, 1시간으로 하였다. 내부 산화 후 미세조직 관찰과 상분석, 경도 측정을 하였다. EDS 분석은 SEM을 이용하여 15 kV, 20 μA로 분석하였고, XRD 분석은 45 kV, 200 mA로 sampling width 는 0.02 deg, scanning speed 는 10 deg/min 으로 하였다. TEM은 30 μm 기계연마 후, 3 Φ disc 로 펀칭하여 ion miller로 샘플제작하여 분석하였다. 경도는 Vicker's Hardness로 25 g을 10초동안 유지하여 측정하였다.

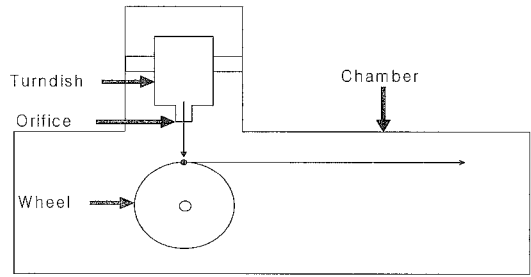


그림 1. 멜트 스피닝 시스템.  
Fig. 1. Melt spinning system.

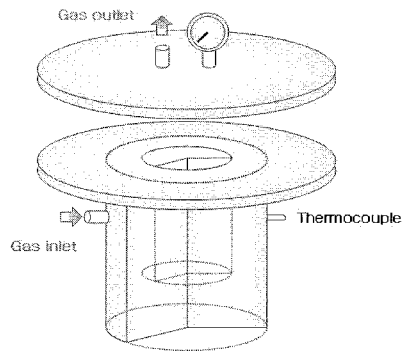


그림 2. 산화로의 개략도.  
Fig. 2. Schematic diagram of oxidation furnace.

표 1. Ag-Sn-In 합금의 화학성분 조성(wt%).  
Table 1. Chemical composition of Ag-Sn-In alloys(wt%).

No.	Nominal composition	Sn	In	Te	Ag
1	9 SnO <sub>2</sub> 3In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.09	2.48	-	Bal.
2	9 SnO <sub>2</sub> 3In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.3Te	7.09	2.48	0.3	Bal.
3	9 SnO <sub>2</sub> 3In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.4Te	7.09	2.48	0.4	Bal.
4	9 SnO <sub>2</sub> 3In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.5Te	7.09	2.48	0.5	Bal.

## 3. 결과 및 고찰

### 가. 미세조직 관찰

Te은 Ag-In 계 합금에 첨가될 경우, 표면 산화물층 형성을 억제하고 조직의 미세화에 기여하는

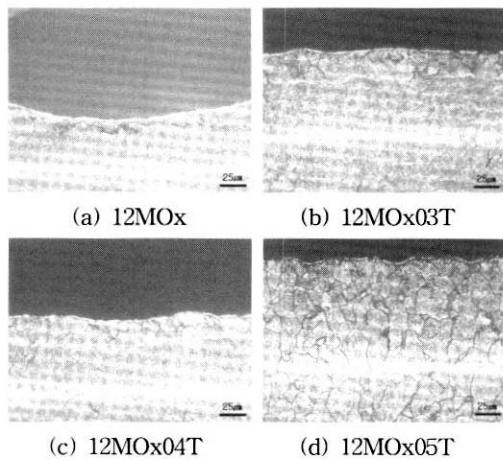


그림 3. 내부산화된 급속응고리본의 광학현미경 사진.  
 Fig. 3. Optical micrographs of oxidized RS ribbons.

역할을 한다. Te은 In과 함께 초기에  $In_2TeO_6$  상을 형성하고,  $In_2TeO_6$  상이  $In_2O_3$  의 핵생성 위치 역할을 하여 미세한 산화물 조직을 얻을 수 있다.

제조된 리본의 미세조직은 첨가원소인 Te의 유무에 따라 많은 미세조직적 차이를 보이며, Te의 함량이 변화함에 따라서 다른 양상을 보인다. 이러한 미세조직의 변화는 점점재료의 특성인 경도 및 내마모성 등에 영향을 준다.

그림 3은 Te의 함량 변화에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것이다. 흰색으로 나타나는 것이 모재 Ag 영역이고 검은색으로 나타나는 것은 산화물 영역이다. Te을 첨가할 경우, Te를 첨가하지 않은 (a)No.1 (12MOx)시료보다 입도가 미세해짐을 알 수 있다. 이는 Te가 내부산화 과정에서 나타나는 입도 성장(Grain growth)을 억제하는 효과를 가짐을 알 수 있다. 즉, Te는 Ag 내에 고용되어 리치 존(rich zone)을 만들고 산소 등을 흡착하고 있다가 내부산화 과정에서 일부가  $TeO_2$ 로 석출된다[13].

이와 같은 Te 산화물의 석출은 입계의 이동을 막아 입도 성장을 억제하여 입도 미세화에 기여한다. 하지만 Te 첨가에 따라 입계에 Te나 Sn, In 산화물이 집중되어, 그림 3(d)의 사진에서와 같이 입계가 짙은 검은색으로 나타나는데, 이러한 결과는 Te가 In산화물 형성에 도움을 줄 뿐만 아니라,

일부는  $In_2TeO_6$ 을 형성하여 Sn 산화물과 In 산화물의 핵생성 위치 역할을 하여[12] 산화물을 생성, 성장시키기 때문이다. 그리고 산화물의 생성, 성장은 안정한 입내 보다는 불안정한 입계에서 쉽게 일어나기 때문에 입계 집중이 나타난다.

또한, 0.3 wt%Te에서 0.5 wt%Te로 첨가원소의 함량이 증가할수록 입도가 미세해지는 것을 알 수 있다. 이것은 Te 첨가로 인해 입도 성장이 억제되는 효과를 얻을 수 있기 때문이고, 미세조직의 입도 미세화를 위해서는 0.5 wt%Te가 최적의 첨가원소 함량임을 알 수 있었다. Te은 Ag-Sn-In 합금계에서 Ag 내에 고용되어 존재하고 있다가 내부산화 공정에서 산화물로 석출되거나  $SnO_2$  또는  $In_2O_3$ 의 핵생성 위치 역할을 하는 것으로 판단된다. Te 함량이 증가(0.4, 0.5 wt%Te)하면서 조대한 석출물로 형성되기도 하기 때문에 본 연구에서는 첨가원소의 함량이 0.3 wt%Te일 때, 가장 양호한 점점재료를 얻을 수 있었다.

일반적으로 리본의 입계조직은 미세하게 나타나지만 본 연구의 리본은 650 °C에서 1시간 동안 내부산화 공정을 하기 때문에 리본의 입도가 성장하여 조대한 형상으로 존재하는 것이다.

#### 나. 성분분석 및 상분석

제조된 리본에서 형성된 산화물과 모재 등의 구성 원소를 알기위해 EDS 분석과 XRD 분석을 하였다. 본 분석을 수행한 것은 첨가원소에 따른 산화물의 변화와 점점재료의 특성에 큰 영향을 미치기 때문이다. 그림 4와 5에 미세조직 관찰에서 나타난 산화물 영역에 대한 EDS 분석 결과를 나타내었다. Te을 첨가하지 않은 1번 (12MOx) 시료와 Te 함량이 3wt%Te인 2번 (12MOx03T), 5wt%Te인 4번 (12MOx05T) 시료에서 짙은 검은색으로 나타나는 영역을 분석하였으며, 이렇게 검은색으로 나타나는 석출물은 산화물 영역으로 판단된다. 산화물 영역을 분석한 결과, Sn 산화물, In 산화물과 함께 Te이 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 초기 모합금에서는 Ag 모재내에 Te이 고용되어 존재하지만 내부산화 공정 이후에 Te이 석출되고 주위에 Sn 산화물과 In 산화물이 함께 형성되어 공존하는 것으로 확인되었다.

하지만  $TeO_2$ 나  $In_2TeO_6$  등 Te이 다른 형태의 상으로 존재하는 것을 확인하기 위해 XRD 상분석을 하였으나, Te 산화물 상이 나타나지 않았기 때문에 XRD 결과는 생략하였다.

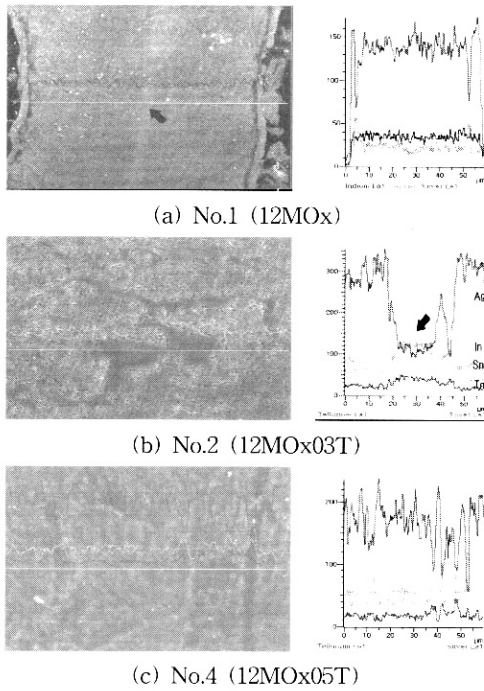


그림 4. 내부산화된 급속응고리본에 대한 EDS 분석.

Fig. 4. EDS analysis from oxidized RS ribbons.

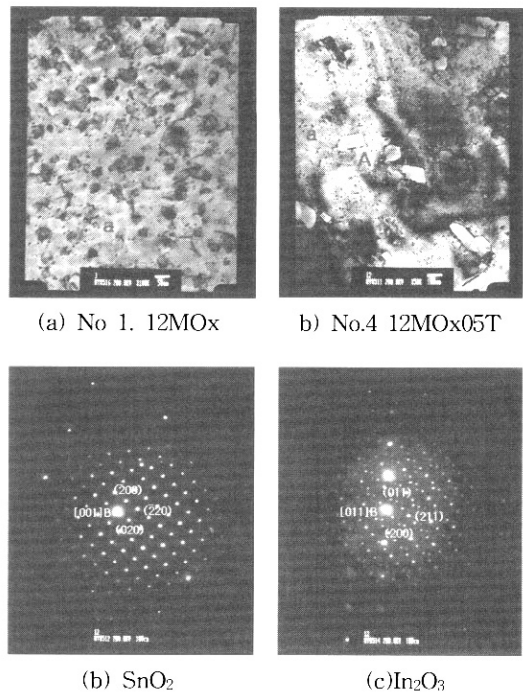


그림 6. 급속응고리본의 TEM 사진.

Fig. 6. TEM micrographs of RS ribbon.

#### 다. TEM 회절분석 및 TEM-EDS분석

EDS와 XRD를 통한 분석에서 내부조직에 Sn 산화물과 In 산화물이 존재하는 것을 확인하였으나 산화물이 미세하여 분석 장비의 분해능을 벗어 나기 때문에 TEM 관찰을 통하여 산화물을 관찰 하였다.

그림 6은 1번(12MOx) 시료와 4번(12MOx05T) 시료에 대한 TEM 결과이다. 1번(12MOx) 시료는 산화물이 Ag 입내에 석출물로 고르고 미세하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다(A 위치). SnO<sub>2</sub>는 20 nm의 미세입자로 미세조직 전체에 균일하게 형성되었고, Ag 내에 SnO<sub>2</sub> 산화물보다 작은 검은 석출물은 초석 SnO<sub>2</sub>로 판단된다(a 위치). 기존의 일반 주조 방식으로 제조된 SnO<sub>2</sub>는 약 50 ~ 80 nm로 나타나는데, 급속응고를 이용하여 더욱 미세한 산화물을 얻을 수 있었다.

그리고 4번(12MOx05T) 시료는 Sn 산화물이 100 nm 정도로 1번(12MOx) 시료보다 조대화되고, 1번(12MOx) 시료에서와 같이 초석 SnO<sub>2</sub> 상(a 영역)이 관찰되었다.

하지만 4번(12MOx05T) 시료의 경우, 초석 SnO<sub>2</sub> 상으로 판단되는 a 영역이 1번(12MOx) 시료

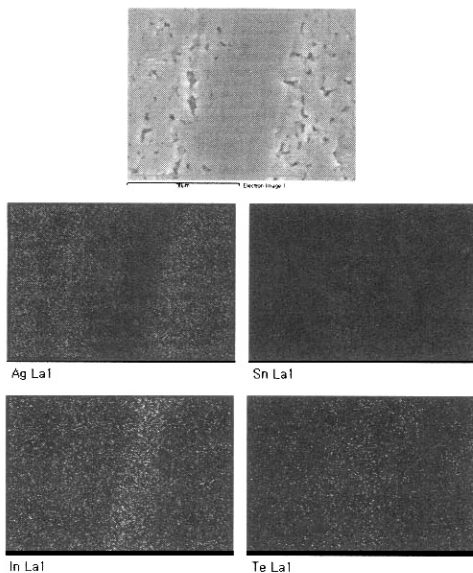


그림 5. 12MOx05T 급속응고리본의 Mapping분석.

Fig. 5. Mapping analysis from oxidized RS ribbon of 12MOx05T.

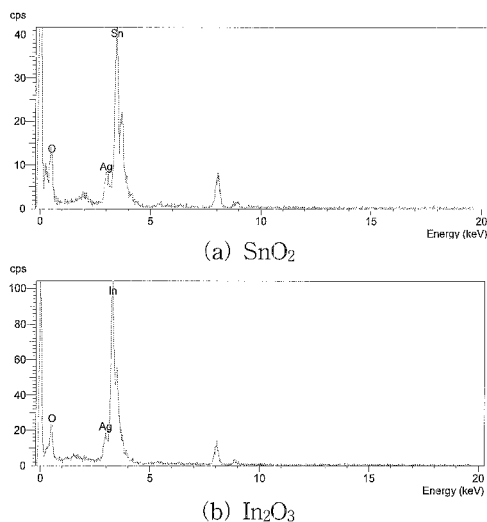


그림 7. 산화물의 TEM-EDS분석.

Fig. 7. TEM-EDS analysis of oxides.

보다 미세하고 고르게 관찰되었다. 이것은 Te 이 SnO<sub>2</sub> 상이나 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 핵생성 위치 역할을 하기 때문에 미세하고 많은 초석 SnO<sub>2</sub> 상을 형성시키는 것으로 생각된다.

회절 패턴을 이용하여 용매(matrix)가 FCC 의 Ag 이고 산화물이 Tetragonal 의 SnO<sub>2</sub> 와 BCC 의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 임을 확인할 수 있었다.

그림 7은 각각의 산화물에 대한 EDS분석 결과를 보여주고 있다.

**라. 경도시험 결과**

그림 8 은 1번(12MOx) ~ 4번(12MOx05T) 시료에 대해 Te 함량 변화에 따른 경도 분포를 나타낸 것이다. Te 이 첨가되지 않은 1번(12MOx) 시료는 Te을 첨가한 2번(12MOx03T) 시료보다 낮은 경도 값을 보였다. 이것은 Te의 첨가에 의해 Ag 내에 Sn 산화물이나 In 산화물이 미세하고 균일하게 형성되기 때문이다. 하지만 3번(12MOx04T) 시료나 4번(12MOx05M) 시료에서는 과량의 Te 첨가로 인해 산화물 영역에 Te 이 편석, 석출되거나, 산화물을 성장시키고 크게 형성시키기 때문에 경도 특성이 감소하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 앞서 미세조직 관찰에서 확인한 것과 동일한 결과를 보이는 것이다.

**마. 내부산화에 미치는 Te 의 영향**

Te 가 Ag-Sn-In 합금에서 산화물의 핵생성 위치 역할을 하여 Te 가 첨가되지 않은 시료보다 낮

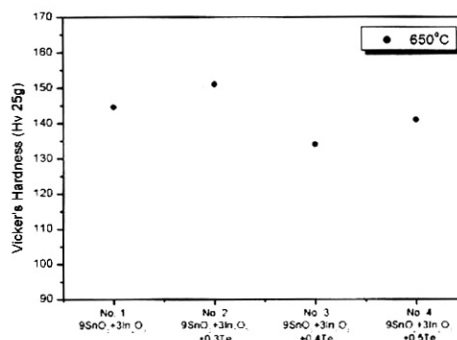


그림 8. 급속응고리본의 Te함량에 따른 경도.

Fig. 8. Hardness of RS ribbons by Te composition.

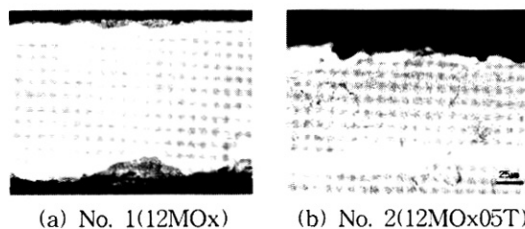


그림 9. 600 °C에서 내부산화된 급속응고리본의 광학현미경사진.

Fig. 9. Optical micrographs of oxidized RS ribbons at 600 °C.

은 온도조건에서 내부산화가 되는 것을 확인하기 위하여 내부산화에 충분하지 않다고 판단되는 600 °C에서 내부산화를 한 시료의 미세조직과 경도 시험을 하였다.

그림 9는 600°C에서 내부산화한 1~2번 시료의 미세조직을 나타낸 것이다. Te 가 첨가되지 않은 1번 (12MOx) 시료의 경우, 낮은 산화온도 때문에 내부산화가 일어나지 않은 미세조직을 보이고 있는 반면에, 2번 (12MOx03T) 시료는 완전 내부산화가 일어난 것을 알 수 있다. 이것은 Bi 의 산화물 핵생성 위치 역할 등의 결과로 Te 의 첨가에 의해 낮은 산화온도에서도 완전 산화를 시킬 수 있음을 확인시키는 것이다.

그림 10 은 600 °C에서 내부산화한 1~4번 시료의 경도 결과를 나타낸 것이다. 미세조직 관찰 결과와 같이 산화되지 않은 1번 시료보다 2~3번 시료가 높은 경도값을 보이는 것으로 나타났다.

이러한 600 °C의 내부산화 실험은 Te 가 낮은 산화온도에서 안정적이고 완전한 내부산화가 가능

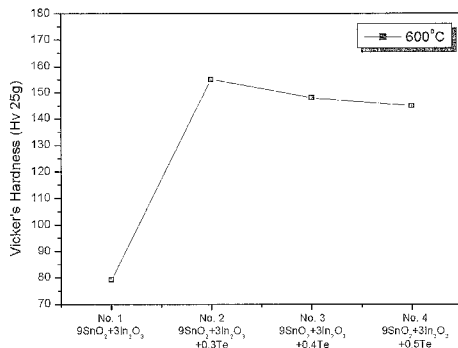


그림 10. 600 °C에서 내부산화된 금속응고리본의 경도.

Fig. 10. Hardness of oxidized RS ribbon at 600 °C.

하게 하는 역할을 하는 것을 확인시켜주는 결과이다.

#### 4. 결론

Ag-Sn-In 계 합금에서 첨가 원소에 따른 미세 조직과 산화반응에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Ag-Sn-In합금에 Te를 첨가하면 Te가 TeO<sub>2</sub>로 석출되고, 석출된 산화물이 입계의 성장을 억제하여 Ag 기지조직의 입도를 미세화 시킨다.
2. Ag-Sn-In합금에 첨가된 Te는 Sn 및 In산화물의 핵생성 사이트로도 작용하여 산화물을 생성·성장 시키는 역할을 한다.
3. Te의 함량이 많아질수록 산화물의 크기는 커지며 0.5 wt% Te를 첨가할 경우 약 100 nm의 조대 산화물이 나타난다. 따라서 본 연구를 통해 Te함량이 0.3 wt% 일때 가장 양호한 접점재료를 얻을 수 있다.
4. 경도시험에서 Te를 첨가한 시료가 Te를 첨가하지 않은 시료보다 높은 경도특성을 나타낸다. 그러나 Te의 함량이 많아지면 석출물의 크기가 커지기 때문에 오히려 낮은 경도특성을 나타낸다.
5. Te를 첨가함으로써 비교적 낮은 온도인 600 °C에서도 완전 내부산화가 가능하였다.

#### 참고 문헌

[1] D. N. Lee, "The internal oxidation of Ag-Cd alloys", J. Korean Ins. Met., Vol. 14, No. 1, p. 20. 1976.

[2] G. Bohm and M. Kahlweit, "On internal oxidation of metallic alloys", ACTA Met., Vol. 12, p. 641, 1964.

[3] Y. S. Shen, Edward J. Zdanuk, and Richard H. Krock, "The effect of additives from groups IA and IIA on the morphology and properties of silver-cadmium oxide contacts", Met. Trans., Vol. 8, No. 1, p. 16, 1972.

[4] WEEE, Waste Electrical and Electronic Equipment.

[5] RoHS, Restriction of Hazardous Substances.

[6] H. Chang, C. H. Pitt, and G. G. Alexander, "Electroless silver plating of oxide particles in aqueous-solution", Mat. Sci. eng., Vol. 8, p. 99, 1991.

[7] X. M. Liu, S. L. Wu, Paul K. Chu, C. Y. Chung, J. Zheng, and S. L. Li, "Effects of coating process on the characteristics of Ag-SnO<sub>2</sub> contact materials", Materials Chemistry and Physics, Vol. 98, No. 2-3, p. 477, 2006.

[8] A. Verma and T. R. Anantharaman, "The internal oxidation behaviour of rapidly solidified silver-tin-indium (Ag-Sn-In) alloy", J. Mat. Sci., Vol. 27, p. 5623, 1992.

[9] M. Poniatowski, E. Schulz, and A. wirths, "Replacement of silver - cadmium oxide with silver - tin oxide in. low-voltage switching devices", Proc. 8th Int. Conf. on Electrical Contact, Vol. 32, p. 30, 1978.

[10] J. W. Lee and H.-C. Lee, "Effects of tellurium addition on othe internal oxidation of Ag-Sn alloys", Scripta mater., Vol. 42, p. 169, 2000.

[11] P. B. Joshia, Prabha S. Krishnan, R. H. Patel, V. L. Gadgeel, P. ramakrishnan, and V. K. Kaushik, "Effect of lithium addition on the density and oxide-phase morphology of Ag-ZnO electrical contact materials", Materials Letters, Vol. 33, p. 137, 1997.

[12] D. H. Cho, G. B. Kwon, and T. W. Nam, "The effect of the sn amounts on the microstructure of rapidly solidified Ag-Sn-In alloys", J. Kor. Found. Soc., Vol. 26, No. 2, p. 92, 2006.

[13] J. W. Lee, "The effect of Sn on the internal oxidation and microstructure of Ag-Cd alloys", Seoul Nat. Univ. Master's Thesis, p. 51, 1993.