

친환경 Ag-SnO₂ 전기접점재료의 분말야금 공정 최적화

김 정 곤*
시립인천전문대학교

Process Optimization of Environment-Friendly Ag-SnO₂ Electric Contact Materials through a Powder Metallurgy

Jeong-Gon Kim*

Incheon City College, Dowha-dongg, Incheon 402-750, Korea
(Received October 1, 2007; Accepted October 22, 2007)

Abstract In a view point of environment, the advanced electric contact material without environmental load element such as cadmium has to be developed. Extensive studies have been carried out on Ag-SnO₂ electric contact material as a substitute of Ag-CdO contact materials. In the present study, powder metallurgy including compaction and sintering is introduced to solve the incomplete oxidation problems in manufacturing process of Ag-SnO₂ electrical contact material. The Ag-SnO₂ contact material, fabricated in this study, was actually set in an electric switchgear of which working voltage is 462V and current is between 25 and 40A, for the purpose of testing its performance. As a result, it exceeded the existing Ag-CdO contact materials in terminal-temperature ascent and main contact resistance.

Keywords : Electric contact material, Environment-friendly, Ag-SnO₂

1. 서 론

EU의 RoHS/WEEE, 일본의 가전/자동차 폐차/PC 리사이클법, 미국의 RERA 및 중국의 전자정보제품 생산오염방지법 등 특정환경 오염물질(Pb, Cd, Hg, Cr++6, PBB 및 PBDE)에 대한 배출 및 생산에 있어 국제적으로 규제법이 시행되고 있거나 시행예정이다. 특히 선진국에서 이러한 특정환경물질에 대한 규제가 강화됨에 따라 전자개폐기, 차단기 및 분배기에 사용되는 대표적인 환경유해물질인 Ag-CdO계 접점에 대한 대체접점 개발이 요구되어 중대전류(50~100 A)용 대체 접점소재로 Ag-W계와 Ag-SnO₂ 계 등이 주목 받고 있는 실정이다. Ag-W계는 Ag-SnO₂ 계에 비하여 상대적으로 가격이 높아 주로 Ag-SnO₂ 계를 중심으로 활발히 연구를 진행되고 있는 상황이다.

그러나 Ag-SnO₂ 계는 기존의 Ag-CdO계와 같이 내부산화법으로 제조하면 Sn가 표면으로 확산하여 산

화물로 석출되고 내부에 고갈영역(depleted zone)이 형성되어 내부에 산화물을 균일하게 분산시킬 수 없게 되므로 분말압축성형 및 소결법으로 제조하여야만 한다. 또한, SnO₂ 상은 CdO 비해 높은 열적 안정성을 나타내기 때문에 접점 표면에 얇고 균일한 산화물 층을 형성하는 경향이 높다. 특히 이 산화물(SnO₂)은 매우 낮은 전기전도도를 갖기 때문에 계속된 통전하에서 파열에 의한 Ag-SnO₂ 접점 표면의 용융파손을 초래하는 장해요인을 나타나고 있다. 또한 Ag-SnO₂계의 접점소재는 젖음성이 적다는 문제점을 안고 있다. 이와같이 Ag-SnO₂ 접점소재의 제조기술 확립을 위해서는 합금조성의 최적화, 분말의 혼합 및 충전 그리고 분말압축 및 소결 등 체계적이고 종합적인 제조공정의 최적화가 이루어져야 함과 동시에 소재의 특성평가 및 분석을 위한 계통적인 연구가 수행되어야 한다.

본 논문은 Ag-SnO₂ 접점소재의 제조기술 확립을

*Corresponding Author : [Tel : +82-32-584-1753; E-mail : jjj309@nate.com]

위해 분말 제조공정 및 소결공정 변수에 따른 영향을 조사하였다. 또한 제조한 Ag-SnO₂ 접점소재의 접점특성을 기존의 Ag-CdO 접점소재와 비교하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 SnO₂ 분말은 내부산화법(internal oxidation)에 의해 제조한 Ag-SnO₂ 접점재료에서와 유사한 크기를 갖게 하기 위하여 최대 5 μm 크기의 SnO₂ 분말을 사용하였다. 미세분말의 균일혼합을 위한 분말공정의 최적화를 위해 건식혼합, 건식 볼밀링, 습식 볼밀링 법을 적용하였고, 각 공정에서 혼합시간에 따른 소결체의 특성을 비교하였다. Ag 분말은 0.3-0.4, 2-5 및 10 μm의 평균크기를 갖는 세 종류의 분말을 이용하였다.

혼합한 Ag-SnO₂ 분말을 10⁻⁵ ton의 진공이 유지되는 hot press를 이용하여 가압 성형하였다. 가압성형 유지시간 3-10분, 유지온도 600-700°C, 가압력 170-600 MPa의 범위에서 최적의 가압성형 조건을 도출하고자 하였으며 이때 성형체는 직경 5-7 mm로 하였다. 전기 접점재가 갖추어야 할 조건인 내구성, 내소모성 및 내아크성 등은 소결체의 밀도 및 경도와 밀접한 관련이 있으므로 이들 항목을 측정하였다. 또한 직경 5 mm와 7 mm의 시제품을 대상소재로 국내 개폐기 제조업체의 규격에 의거 462V 25-40A의 전기를 인가하며 개폐빈도 600회/hr으로 수명시험을 수행하였으며, 동시에 접촉저항 및 단지 온도 상승치를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ag-SnO₂ 접점소재 분말의 선정

Ag-SnO₂ 접점재의 용착성 등을 향상시키기 위해서는 기지인 Ag 분말간의 net-work 형성에 의한 열전기의 전도가 매우 중요하므로 Ag의 크기를 0.3~10 μm로 변화시켰다. Ag 및 SnO₂ 분말크기 변화에 따른 밀도 및 경도의 변화를 그림 1에 나타내었다. Ag의 분말크기가 미세할수록 경도는 증가하는 경향을 나타내었으나 Ag분말의 크기가 2~5 μm인 경우에 이론밀도에 가장 근접한 밀도를 나타냄을 알 수 있었다. Ag-SnO₂ 계 접점소재의 일반적인 SnO₂ 첨가량은 내부산화법으로 제조하는 경우에는 8 wt%이하

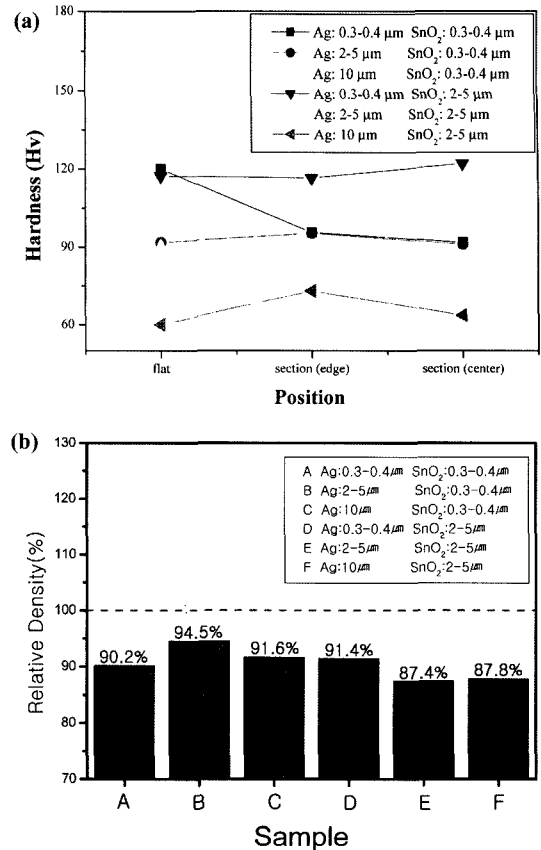


Fig. 1. The influence of powder size on the hardness and relative density of Ag-SnO₂ compact.

이고, 분말법으로 제조하는 경우에는 12~15 wt% 범위를 나타낸다. 본 연구에서는 SnO₂의 첨가량을 12~15 wt%로 변화시키며 경도의 변화를 측정하였다. SnO₂ 분말의 첨가량이 12 wt%에서 15 wt%로 증가할수록, 경도는 60Hv에서 70Hv로 증가하였으나 그로 인한 열/전기전도도의 저하가 예상되므로 본 연구에서 SnO₂ 분말 첨가량은 12 wt.%로 하였다.

3.2. 분말혼합공정 최적화

그림 2와 3은 Ag-SnO₂ 분말의 혼합조건에 따른 최종 소결체의 밀도와 경도의 변화를 나타낸 것이다. 모든 조건에서 Ag-SnO₂ 소결체의 밀도는 이론밀도인 9.97 g/cm³ 보다 낮은 결과를 나타내었으나 혼합시간과 가압력이 증가할수록 밀도가 증가함을 알 수 있다. 특히 가압력이 성형체의 밀도향상에 주된 인자임을 알 수 있다. 한편 분말제조방법을 비교하면 습

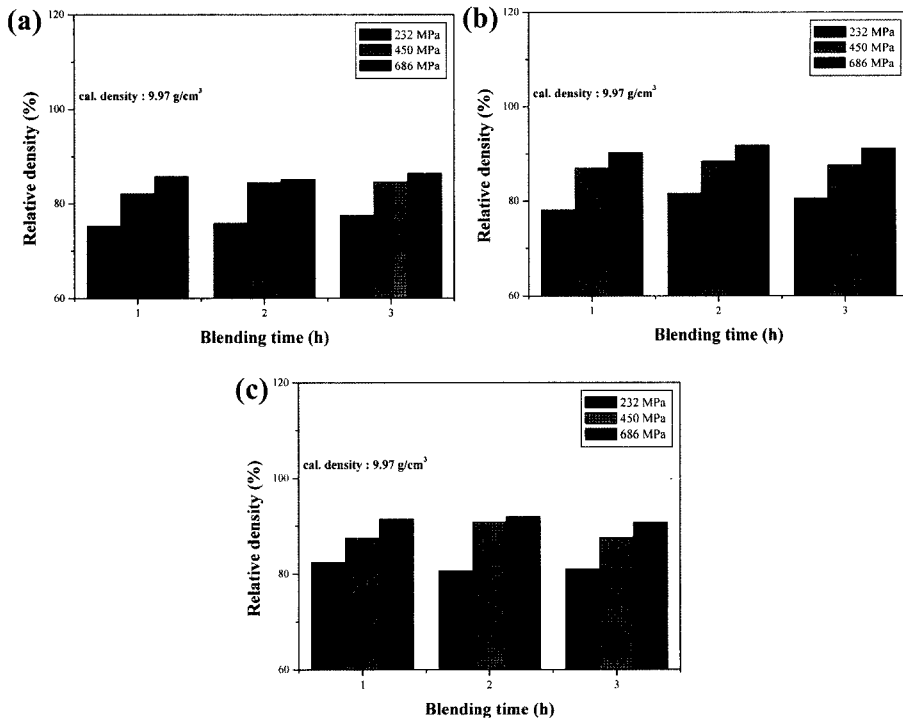


Fig. 2. Variation of relative density of Ag-SnO₂ compact with fabrication processes: (a) dry mixing, (b) dry ball mixing and (c) wet ball mixing.

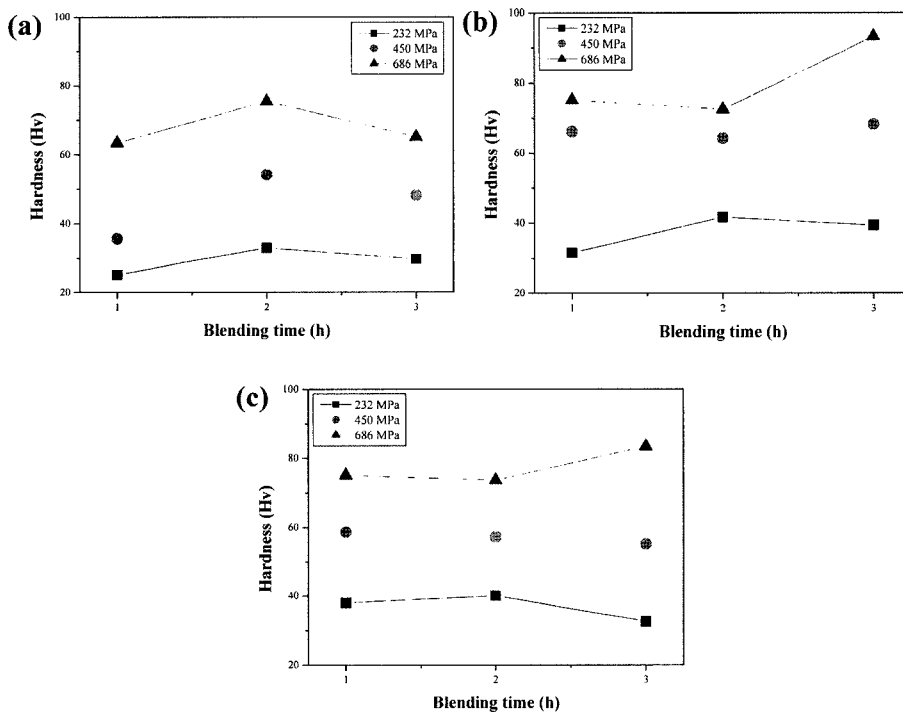


Fig. 3. Variation of hardness of Ag-SnO₂ compact with fabrication processes: (a) dry mixing, (b) dry ball mixing and (c) wet ball mixing.

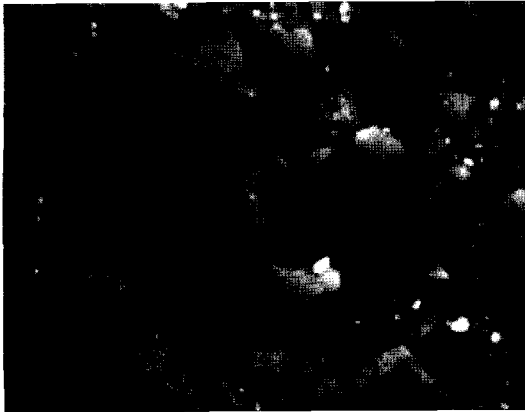


Fig. 4. SEM micrograph showing the pores in dry-mixed Ag-SnO₂ compact.

식 불밀링 공정으로 합성한 분말이 가장 높은 소결체 밀도를 나타내며 증가된 밀도에 기인하여 경도도 높은 값을 보여줌을 확인할 수 있다. 반면에 가압력과 혼합시간이 감소할수록 밀도 및 경도가 감소하며, 단순혼합한 시편의 미세조직사진인 그림 4처럼 많은 기공들이 관찰된다.

건식혼합 및 건식 불밀링 공정을 비교할 때 최적

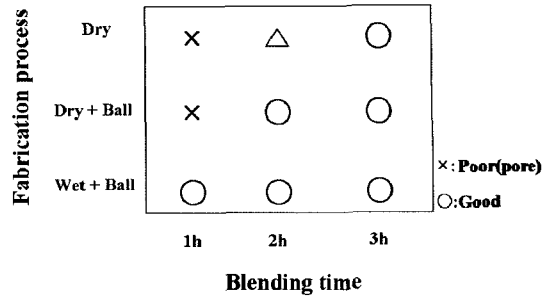


Fig. 5. Process window for optimization of mixing process of Ag-SnO₂ compact.

의 혼합시간은 3시간임을 알 수 있다. 한편 건식 불밀링한 분말의 소결밀도는 이론밀도의 78~91%로 건식혼합 공정보다 5~10% 이상 증가함을 알 수 있었으며 경도 또한 95 Hv 이상을 나타내었다. 한편 균일혼합을 위해 적용되는 습식 불밀링 공정의 경우 건식 불밀링과 비교하여 밀도 및 경도는 비슷한 값을 나타내었고 특히 혼합시간이 1시간 이하인 경우에도 높은 경도와 밀도를 나타냄을 알 수 있다.

그림 5는 Ag-SnO₂의 분말혼합공정 조건의 최적화 모식도를 나타내었다. 일정 밀도 및 경도 이상의

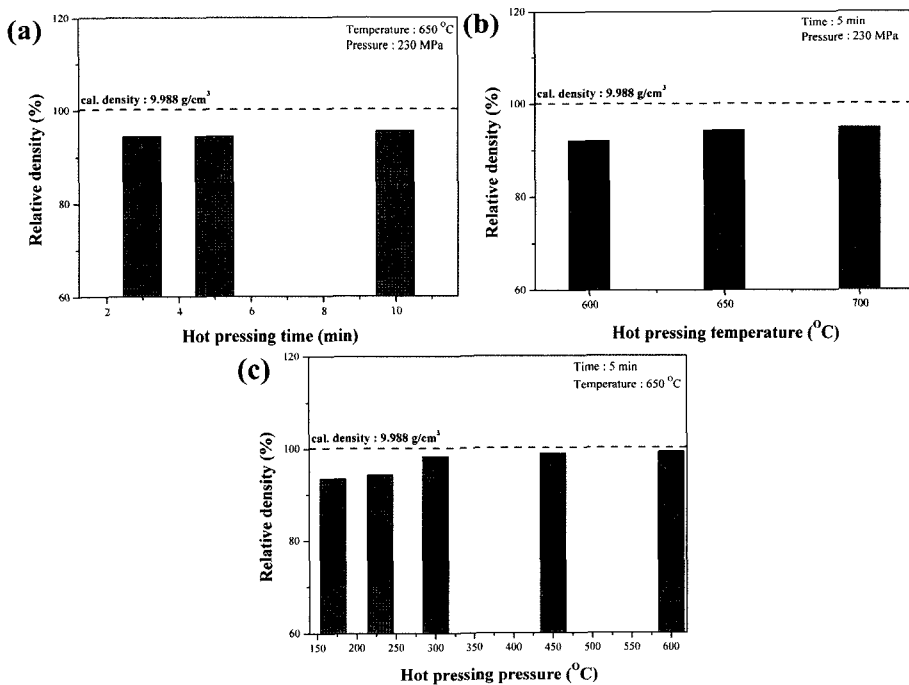


Fig. 6. The influence of (a) hot pressing time, (b) hot pressing temperature, and (c) hot pressing pressure on the density of Ag-SnO₂ compact.

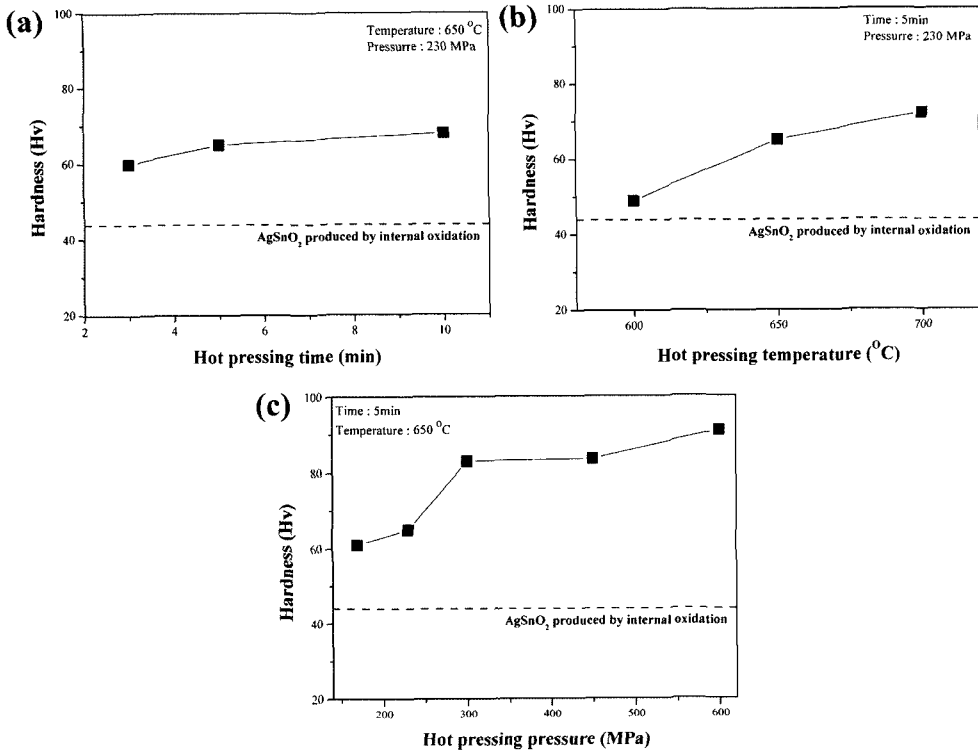


Fig. 7. The influence of (a) hot pressing time, (b) hot pressing temperature, and (c) hot pressing pressure on the hardness of Ag-SnO₂ compact.

시편에 대하여 기공의 생성여부를 조사하여 작성하였다. 건식 및 건식 불밀링법에 의한 분말을 혼합하는 경우에는 혼합시간이 1시간일 때 기공이 관찰되었으며 기공의 크기는 10~50 μm 범위였다. 반면에 습식 불밀링 공정법에 의해 분말을 혼합하는 경우에는 혼합시간 1시간에서도 10 μm이하의 기공만 관찰되었다. 결론적으로 Ag 및 SnO₂의 균일분산 및 혼합을 단시간에 효과적으로 하기 위해서는 습식 불밀링 공정을 적용하여야 함을 알 수 있었다.

3.3. 분말가압 성형공정의 최적화

분말가압성형공정(Powder Hot Pressing Process)의 최적화를 위해 분말성형공정 시 가압시간에 따른 밀도 및 경도의 변화를 그림 6과 7에 나타내었다. 가압시간이 증가 할수록 소결체의 밀도 및 경도가 증가함을 알 수 있었으나 그 증가 폭이 매우 미미하였다. 그러나 내부산화법에 의해 Ag-SnO₂ 접점재를 제조하는 경우의 경도(44 Hv)보다 50%이상 높은 경도를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 그림 6(b)와

7(b)에 분말성형공정시 가압온도의 영향을 나타내었다. 분말가압성형 온도가 600~700°C로 증가할수록 경도는 50 Hv에서 75 Hv로 50%이상 증가하는 반면 밀도는 92~95%로 증가폭이 미미하였다. 이는 소결온도 증가에 따른 분말간의 consolidation 및 interlocking 효과가 증대되어 경도가 증가한 것으로 여겨진다. 소결온도가 600°C인 경우와 700°C 경우, 경도의 변화는 뚜렷하였으나, 미세조직의 변화는 관찰할 수 없었다. 그림 6(c)와 7(c)은 분말성형공정 시 가압력의 영향을 나타내었다. Ag-SnO₂ 분말가압성형 공정변수 중 가압력을 170~600 MPa로 변화시키며 밀도 및 경도의 변화를 측정하였다. 소결온도 5분, 온도 650°C인 경우에도 가압력을 600 MPa로 하는 경우에는 이론 밀도의 99%와 90~100 Hv의 고경도 접점소재의 제조가 가능함을 알 수 있었다. 가압성형공정시 소결체의 밀도와 경도에 미치는 가압 온도, 시간, 그리고 가압력의 영향을 조사한 결과 가압시간과 온도보다는 가압력이 소결체의 밀도와 경도의 향상에 주된 인자임을 알 수 있었다.

Table 1. Performance of Ag-SnO₂ electric contact material

	Contact resistance (mΩ)	Terminal-temperature ascent (°C)
Ag-CdO	1.09	37.0
Ag-SnO ₂	0.97	35.1

3.4. 접점특성 평가

본 연구를 통해서 최적화된 합금설계 기술 및 제조공정에 의해 Ag-SnO₂계 접점소재를 제조하였으며 LS산전의 규격에 의거하여 462V 25-40A의 전기를 인가하며 개폐빈도 600회/hr으로 수명시험을 수행하였다. 직경 5 mm sample의 경우 용인 수명 70,000 회를 상회하는 80,000회 이상의 수명을 나타내었으나 직경 7 mm sample의 경우에는 용인수명 56,000 회의 60% 수준을 달성하는 수명이 측정되었다. 수명 시험과 동시에 접촉저항 및 단자간 온도 상승치를 측정하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1에서 보는 바와 같이 본 연구에서 최적화된 공정에 의해 개발된 Ag-SnO₂계 접점소재는 기존의 Ag-CdO 계 접점소재보다 주저항 및 온도상승치 모두 우수함을 알 수 있었다.

4. 결 론

1) 습식 볼밀링 공정의 적용에 의해 상대적으로 적

은 혼합시간에서도 분말의 균일 혼합을 확인할 수 있었으며, 가압성형공정에서는 가압력이 가압온도 및 시간에 비하여 소재의 특성치 확보에 지배적인 공정 변수임을 알 수 있었다.

2) 기존의 Ag-CdO계 접점소재에 대응할 수 있는 특성을 나타내는 접점소재의 최적조성은 Ag-12%SnO₂임을 알 수 있었다.

3) 본 연구에서 최적화된 공정에 의해 제조된 Ag-SnO₂ 계 전기접점소재를 사용전압(462 V), 사용전류(25-40A)의 전기개폐기에 장착하여 성능평가를 한 결과 기존의 Ag-CdO계 전기접점소재보다 단자온도 상승치 및 주접촉저항 등에서 우수한 성능평가 결과를 나타내었다.

참고문헌

1. P. Braumann: ICEC, Loughborough, England (1992) 163.
2. P. Braumann: Holm Conference, Chicago, USA (1994) 7.
3. P. Braumann: ICEC, Nuremberg, Germany (1999) 97.
4. F. Heeringhaus: ICEC, Stockholm, Sweden (2000) 199.