

銅系 含油軸受 燒結時 潤滑劑 除去에 關한 研究

崔 性 淑

材 料 工 學 科

〈要 約〉

銅系 含油軸受를 原料粉末로 부터 成形할때 粉末 粒子사이의 摩擦을 減少시키기 為하여 添加된 스테아린酸 亞鉛을 適당한 溫度에서 充分히 効果的으로 除去하지 않으면 燒結時 스테아린酸 亞鉛이 炭化하여 製品의 表面에 黑色污染을 일으켜 商品價値을 떨어 뜨린다.

本 研究에서는 이러한 問題를 解決하기 為하여 스테아린酸 亞鉛의 分解舉動을 DTA, TGA를 使用하여 調査하였으며 實際로 生產工程에서 黑色 污染을 發生시키지 않는 適當한 스테아린酸 亞鉛의 除去溫度는 425°C임 을 알았다.

A Study on the Expelling of Zinc Stearate in the Sintering of Copper based Oilless Bearings

Sung Soo Choi

Dept. of Materials Science and Engineering

〈Abstract〉

Zinc stearate is added as a lubricant to metal powders for compacting. It should be expelled from compacts in the burn-off chamber of sintering furnace. The temperature of burn-off chamber should be adequate for the lubricant to be volatilized and expelled from compacts, otherwise liberated carbon will deposit on compacts and the surface of sintered products will be black stained.

In order to determine the proper temperature, the effects of temperature and time on the volatilizing characteristics of zinc stearate were investigated by DTA and TGA method. The proper expelling temperature was found to be 425°C. The standard operating conditions which can be applied in production-line were studied as well.

I. 序 論

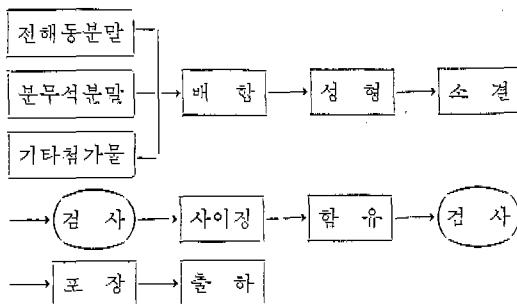
含油軸受(oilless bearing or oil impregnated bearing)는 多孔質 材料에 潤滑油를 품개하여 荷重을 承受할 필요가 없게 한 것으로서, 전동기, 냉장고, 세탁기, hair dryer, tape recorder等의 家電製品의 小型 motor를 為始하여 車輛, 光學機械, 事務機器, 其他 產業機器에 廣範圍하게 使用된다.

燒結合油軸受는 미국에서 Oillite라는 商品名으로 市販된 것이 처음이며 그후 각종 組成의 합금이 利用되고 있다. 銅系 合金에는 Cu-Sn, Cu-Sn-C, Cu-

Sn-Pb-C, 鐵系 合金에는 Fe-C, Fe-Pb-C, Fe-Cu, 等이 있으나 가장 많이 生産되는 것은 Cu-Sn-C合金이다. Cu-Sn-C合金 含油軸受는 Cu-Sn-C의 銅粉과 銀粉, 黑鉛粉을 配合하거나 青銅合金粉과 黑鉛粉을 配合하고 成形時 原料粉末사이의 摩擦을 減少시키기 위하여 스테아린酸 亞鉛을 潤滑剤로서 添加하여 成形한 後 還元雰圍氣(보통 담고니아分解gas)를 사용한다. $H_2:N_2=3:1$ 에서 400°C로 豫備燒結하고 계속하여 800°C에서 本燒結을 行하여 製造한다.⁽¹⁾⁽²⁾ 이때 豫備燒結過程에서 스테아린酸 亞鉛을 잘 除去하지 않으면 燒結後 製品 表面에 黑色 污染이 生成되어 검은 灰色의 鐵系 製品과는 달리 밝

은 黃銅色을 갖는 銅系製品에서는 機械的 性質에 별로 관계가 없지만 商品 價値가 크게 떨어지게 된다. Bell⁽³⁾에 의하면 Cu-Sn含油軸受合金의 대표적 燒結溫度와 時間은 825°C에서 10分間 燒結한다고 하나 스테아린酸 亞鉛의 分解除去溫度와 時間 그리고 豫熱溫度와 時間에 대한 적절한 技術資料는 言及하지 않았다. 문헌⁽¹⁾⁽²⁾에도 豫備燒結을 400°C에서 行한다고 하였으나 이것이 스테아린酸 亞鉛 除去에 直接관련되는 것이 아님을 燒結爐에 대하여 記述할 때 함께 說明할 것이다.

含油軸受의 製造工程을 簡略하게 表示하면 아래와 같다.



原料粉末은 다음과 같은 特性을 充足시켜야 한다.
(1) 各 金屬粉末의 形狀이 粒狀이 되어야 하며 粒度分布의 幅이 너무 넓으면 안된다. 例를 들어 球形粉과 針狀粉과 같은 극端적인 形狀의 差異를 갖는 原料는 配合後 偏析을 일으켜 사용할 수 없게 된다.

(2) 配合後 真密度가 2.8g/cm³ 程度가 되어야 한다. 이보다 큰 것은 氣孔을 18% 이상 갖게끔 성형하기 어려우며, 작은 것은 대개 유동성이 나쁘고, 氣孔度가 너무 커져서 強度가 떨어진다.

(3) 配合前 流動性이 30sec/50g程度의 값을 갖어 配合後 스테아린酸 亞鉛과 같은 粘性物質 添加에도 불구하고 流動性이 良好하여 연속성형작업에 지장이 없어야 한다.

(4) 生形強度가 현장취급에 불편하지 않을 정도로 커야 한다. 燒結前에 成形후에 금이 가거나, 모서리가 부서지면 사용할 수 없게 된다.

燒結爐에서 스테아린酸 亞鉛의 分解는 대부분 burn-off chamber에서 일어나고 온도가 낮은 예비소결부에서는 나머지 윤활제 除去와 부분적인 소결이 일어나며, 온도가 높은 본소결부에서는 液相燒結이 이루어 진다. 爐內 雾團氣는 金屬의 酸化防止와 酸

化金屬의 還元을 위하여 水素를 사용하므로 爐入口와 出口에서 공기의 流入을 막기 위해 propane가스를 태워 flame curtain을 만들어 준다. 爐各部分의 온도와 製品이 이를通過하는 時間은 燒結後 製品에 요구되는 特性에 가장 적절하도록 조정하지 않으면 안된다. 燒結製品에 要求되는 特性은 다음과 같다.

(1) 18% 이상의 含油率을 갖기 위해 氣孔은 연속기공이 되어야 한다.

(2) 15kg/mm² 이상의 壓環強度를 갖어야 한다.

(3) 외관상 유해한 결함, 즉 조대한 氣孔, 汚染 및 偏析등이 없어야 한다.

순수한 스테아린酸 亞鉛, Zn-(C₁₈H₃₆O₂)₂는 분자량 632.30으로서 理論上 ZnO=12.87%이며 보통過剩의 酸化亞鉛을 갖고 있어서 ZnO=13.5~15%로 규정되고 있다.⁽⁴⁾ 따라서 스테아린酸 亞鉛의 酸化亞鉛 함량이 많을 수록 燒結後 殘留되는 留이 많아서 기계적 강도가 저하하므로 原料選擇時 酸化亞鉛含有量에 留意하여야 한다. 스테아린酸 亞鉛의 용융온도는 120°C⁽⁴⁾ 또는 130°C⁽⁵⁾로 알려져 있으나 비등온 또는 분해온도는 알려진 것이 없다. 現場에서 문제가 되고 있는 제품의 黑色污染은 스테아린산 아연이 분해할 때 발생한 炭素가 水素분위기 중에서는 酸化除去되지 않고 製品 表面에 강하게 흡착되는 것으로 생각된다.

本研究에서는 Cu-Sn-C含油軸受의 黑色污染을 해결하기 위하여 스테아린酸 亞鉛의 분해온도와 분해시간과의 관계를 DTA와 TGA 실험장치로서 측정하고 燒結爐의 온도분포를 측정하였다. 이 실험결과로 부터 혹색오염 발생원인을 규명하고 현장에서 응용할 수 있는 소결로의 온도분포를 결정하였다.

II. 實驗方法

1. 試片의 製造

銅粉末에 朱錫粉末 9%, 黑鉛粉末 0.8%, 스테아린酸 亞鉛 0.8%를 配合하여, 높이 17mm, 내경 9mm, 외경 16mm의 크기로 성형하였다. 성형은 15 ton프레스로 성형압력 4 ton/cm²로 하였고, 성형체의 밀도는 9.45 g/cm³였다.

2. DTA實驗

溫度上昇에 따른 스테아린酸 亞鉛의 舉動을 조

사하기 위하여 수소/질소($H_2 : N_2 = 3 : 1$) 분위기와 질소분위기에서 DTA(Differential Thermal Analysis)實驗을 하였다. 표준재료는 α -알루미나(α - Al_2O_3)를 사용하였으며, 분위기 압력은 1 기압으로 하였고 가열속도는 $10^\circ C/min$ 로 하였다.

3. TGA 實驗

스테아린酸 亞鉛의 分解去除되는 温度와 時間과의 관계를 알기 위하여 TGA實驗을 다음과 같이 하였다.

(1) 일정한 속도로 온도를 상승시키면서 스테아린酸 亞鉛의 중량 감소를 측정하였다.

(2) 일정한 온도를 유지하면서 시간에 따른 스테아린酸 아연의 중량 감소를 측정하였다.

4. 燒結爐

燒結爐는 電熱式으로 mesh belt(幅: 20cm)에 의하여 연속장입되며 입구로부터 前部 50cm(burn-off chamber 24cm 포함), 豫熱部 123cm, 高溫部 138cm 및 冷却部를 포함하여 全長 700cm이다. 燒結雰氣는 암모니아 分解ガス이며 입구와 出口는

propane 가스를 연소시켜 flame curtain을 형성 유지시켜 공기가 爐內로 流入되는 것을 방지하고 爐內로 부터 流出되는 水素는 연소시킨다. 따라서 本燒結爐는豫熱部에서豫備燒結을 行하기 前에 前部에 설치된 burn-off chamber에서 스테아린酸 亞鉛을 原料와 製品에 따라서 20~30分內에 제거하여야 된다.

III. 實驗結果

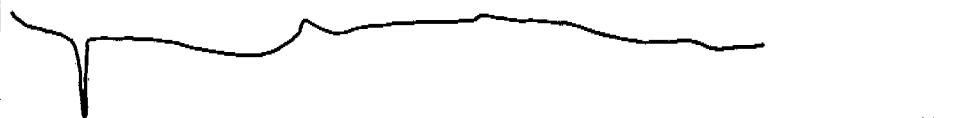
1. DAT 實驗

그림 1의 (a)는 수소/질소($H_2 : N_2 = 3 : 1$) 雾圍氣에서 얻어진 DTA結果에서 스테아린酸 亞鉛의 용점은 $120^\circ C$ 로 나타났고 $350^\circ C$ 부근에서 $650^\circ C$ 부근까지 發熱現象이 보였다. 온도 측정은 백금—로동 热電對를 보호봉 없이 사용하였고 수소가 많은 분위기에서 热電對의 損傷이 일어났다. 따라서 백금—로동 热電對의 損傷 없이 스테아린酸 亞鉛의 温度上昇에 따른 舉動을 조사하기 위하여 질소 분위기에서 실험한 것이 그림 1의 (b)이다. 여기서 스

© 1968-TRACOR INC.

SAMPLE Zn-Stearate	WEIGHT 2.0mg	REF. MATL. α - Al_2O_3	WT. 2.3mg	ATMOSPHERE H_2 45cc/min N_2 15cc/min	PRESSURE 1 atm
PROGRAM RATE 10 °C/MIN	ΔT GAIN 300 μV	1,100 °C/F.S.	SAMPLE HOLDER N:Z	GAS FLOW 0.13 SCFH	.

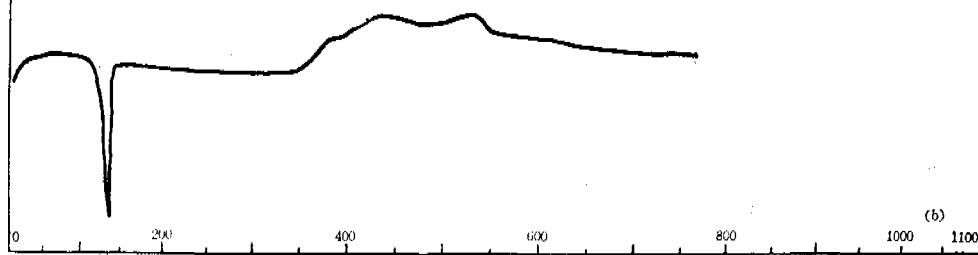
Tracor R L STONE



(a)

SAMPLE Zn-Stearate	WEIGHT 5mg	REF. MATL. α - Al_2O_3	WT.	ATMOSPHERE N_2	PRESSURE 1 atm
PROGRAM RATE 10 °C/MIN	ΔT GAIN 150 μV	1,100 °C/F.S.	SAMPLE HOLDER N:Z	GAS FLOW 0.075 SCFH	.

Tracor R L STONE



(b)

그림 1. 스테아린산 아연의 DTA 결과

테아린酸 亞鉛의 熔點은 130°C 로 나타났고 350°C 에서 부터 530°C 에 걸쳐서 發熱現象이 보였다. 이들 DTA實驗完了後 殘留物은 白色이었다.

2. TGA實驗

(1) 온도상승에 따른 스테아린酸 亞鉛의 蒸發 및 分解

그림 2는 爐內 温度를 連續的으로 上昇시키면서 스테아린酸 亞鉛의 증발 및 분해에 의한 重量減少를 圖示한 것이다. 온도상승에 따른 증량감소는 온해온도 이하에서 서서히 시작되고 있으며 200°C 에서

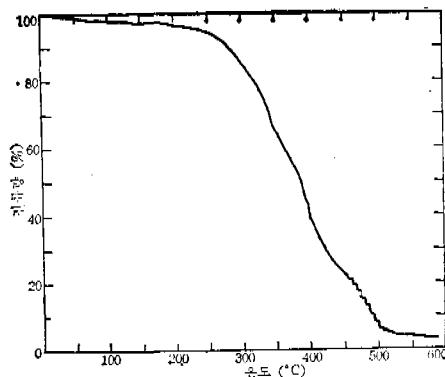


그림 2. 스테아린산 아연의 TGA결과
분위기 : 공기

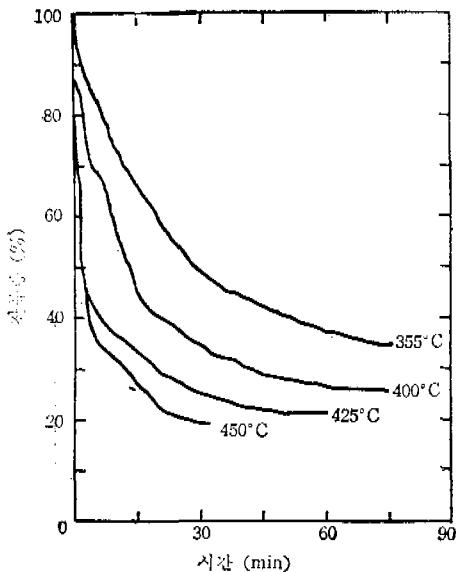


그림 3. 스테아린산 아연의 TGA 결과
분위기 : 공기

부터 減少速度가 增加하여 300°C 에서부터 500°C 까지 거의 一定한 速度로 重量減少를 일으친다. 450°C 가 되면 틈나 모양의 減少曲線을 보여주고 있으며 520°C 이상에서는 残留量 3%이하로서 重量變化가 없다. 實驗完了後 残留物의 色은 灰色이었다.

(2) 一定한 温度에서 스테아린酸 亞鉛의 蒸發 및 分解

그림 3은 温度를 一定하게 하고 時間이 經過함에 따라 스테아린酸 亞鉛의 重量이 減少하는 것을 圖示하였다. 實驗溫度는 각각 355°C , 400°C , 425°C , 및 450°C 로 하였더니, 30分 後의 残量은 355°C 에서 49%, 400°C 에서 35%, 425°C 에서 25% 450°C 에서 20%이었다. 實驗完了後 残留物의 色은 355°C , 400° 및 425°C 는 白色, 450°C 는 灰色이었다.

3. 燃結爐의 温度分布 测定

그림 4는 燃結爐의 温度分布를 测定한 結果를 圖示한 것이다. 温度測定은 CA熱電對를 mesh belt에 고정시켜 belt와 함께 爐入口로 高溫部까지 爐내를 통과 시키면서 특정하여 millivolt recorder에 기록한 것이다. 冷却部는 本研究와 無關한 것으로 보고 测定에서 除外하였다. 그림 4(a)는 제품에 紫色오염이 생겼을 때의 온도분포로서 flame curtain이 544°C , burn-off chamber에서 max. 355°C , 예열부가 약 $400\sim475^{\circ}\text{C}$, 고온부가 max. 673°C 로 나타나 있다. 그림 4(b)는 紫色오염이 생기지 않을 때의 温度分布로서 flame curtain이 600°C , burn-off chamber에서 max. 426°C , 예열부가 $410\sim485^{\circ}\text{C}$, 고온부가 max. 650°C 를 보여주고 있다.

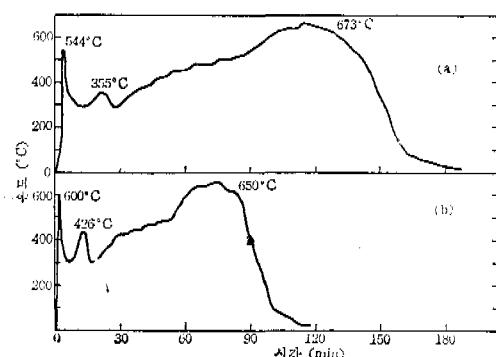


그림 4. 소결로의 온도분포

(a) 제품에 오염이 생긴 경우

(b) 제품에 오염이 생기지 않은 경우

VII. 檢 計

이상의 결과를综合하여 볼때에 스테아린酸 亞鉛은 120~130°C에서 溶融하여 350°C이상에서 吸熱分解反應을 일으키고 있다. (그림 1). 蒸發은 30°C程度의 低溫에서 부터 시작되며 200°C까지는 극히少量이 蒸發하다가 蒸發量이 점점 커져서 300~450°C 사이는 蒸發 및 分解되어 나가는 速度가 一定하다고 볼 수 있겠다. (그림 2). 또한 그림 2를 보면 450°C에서 부터 톱니 모양의 重量減少曲線을 보이는 것은沸騰, 激烈한 分解反應 또는 炭化水素의 cracking에 依한 試料의 震動이라고 볼 수 있으며 이버한震動의 結果 520°C이상에서의 殘留量이 ZnO의 理論的含量인 12.97%에 크게未達되는 3%程度가 되도록 試料가 試料容器 外部로 離脫되었으며 스테아린酸 亞鉛의 分解完了溫度는 520°C附近으로 보인다. 또한 이때의 殘留物의 色이 灰色인 것은 炭化水素 成分이 分解時 遊離炭素가 生成되어 ZnO를 汚染시킨 結果일 것이다. 實際 現場의 燒結工程에서도 450°C 이상의 溫度에서 潤滑劑를 除去한다면 같은理由로 製品에 遊離炭素에 依한 汚染이 일어날것이므로 予先 450°C 이상의 溫度는 burn-off chamber의 溫度로서 不適當한 것으로 判定한다.

그리면 burn-off chamber의 溫度는 450°C이하가 되어야 하는데 製品이 burn-off chamber를 通過하는 時間은 20~30分間이므로 그림 3에서 等溫加熱 30分後의 스테아린酸 亞鉛의 殘量 355°C에서 49%와 400°C에서 35%는 뒤에 高溫部에서 汚染을 일으키기에 充分한 量으로 생각되고 425°C에서 25%는 아직도 많다고 생각되지만 더 높은 溫度를 選擇할 여지가 없는 現在로서는 最善의 burn-off cha-

mber의 溫度라고 볼 수 밖에 없다.

그림 4는 實際 燒結作業時의 爐의 溫度分布인 때 burn-off chamber의 溫度가 355°C인 그림 4(a)의 경우는 汚染이 發生하였고, 426°C인 그림 4(b)의 경우는 汚染이 發生하지 않아, burn-off chamber의 溫度를 425°C로 決定한 것이 옳았음을 보여주고 있다.

V. 結 論

銅系 含油軸受 燒結時 製品에 炭素에 依한 黑色汚染이 發生하지 않게 하기 爲하여 burn-off chamber의 溫度를 425°C 程度로 維持하여야 한다.

後 記

本 論文 작성에 유익한 討論을 하여 주신 材料工學科 金興植 教授에게 깊은 感謝를 드립니다.

參 考 文 獻

- 梁勳永, 金水泳 “金屬材料學” 文運堂(1977)p. 465
- 洪鍾徽 “金屬材料” 普成文化社 (1977) p. 477
- G. R. Bell, F. B. Webb & R. Wollfall, “Pressing and sintering characteristics of certain copper and tin powder mixes,” Metallurgia vol. 58 (1958) p. 233
- The Merck Index.
- CRC Handbook of Chem. & Phy. 55th ed, '74~'75