

Al₂O₃에서 미끄럼시의 마모 및 마모전이 기구

조성재 · 김종집 · 한준희 · 문한규

한국표준연구소, 재료연구실

(1988년 10월 28일 접수)

Wear and Wear Transition Mechanisms During Sliding in Al₂O₃

Seong Jai Cho, Jong Jip Kim, Jun Hee Hahn and Hahn Gue Moon

Materials Properties Lab., Korea Standards Research Institute

(Received October 28, 1988)

요 약

취성요업 재료에서 미끄럼시의 마모과정을 규명하기 위하여 hot pressing으로 직접 제조한 고순도, 고밀도의 평판형 Al₂O₃시편위에 상용의 Si₃N₄구를 올려 놓고 180-300 N의 힘을 가하여 구를 100 rpm으로 회전시켰다. 윤활제로는 정제된 paraffin oil을 사용하였다.

Al₂O₃시편의 마모는 미끄럼시간에 따라 초기의 느린 마모단계와 후기의 빠른 마모단계로 뚜렷히 구분되었다. 광학 및 주사전자 현미경으로 마모된 표면을 관찰한 바에 의하면, 임계시간 전의 초기단계에서는 grooving에 의하여 마모가 일어나지만, 임계 시간후에는 grain pull-out에 의하여 지배적으로 일어났다. 표면 바로 밑의 부표면(subsurface)을 투과전자 현미경으로 관찰한 결과, grain pull-out은 전위의 축적에 의한 grain boundary cracking에 의하여 이루어짐을 밝혔다. 즉, 미끄럼 시간이 길어짐에 따라 더 많은 전위가 각 입자내에 축적되며, 임계시간에 이르면 충분한 양의 전위가 grain boundary에 균열을 발생시켰다. 이 균열이 표면으로 성장하면 grain pull-out이 일어나기 시작하였다.

ABSTRACT

Wear and wear transition mechanisms during sliding as a function of time in Al₂O₃ have been studied to understand the wear behaviour of brittle ceramic materials. Commercial Si₃N₄ ball was rotated against flat Al₂O₃ specimens which were hot pressed and polished using upto 1 μm diamond paste. Paraffin oil was used as a lubricant. Experimental data show that wear of Al₂O₃ is separated into distinct two stages, i.e., initial stage of slow wear and final stage of rapid wear. Microstructural observations at worn surface show that wear occurs through grooving and grain pull-out in the initial and final stage respectively. TEM observations beneath the worn surfaces show that grain pull-out starts to occur by the propagation of grain boundary cracks induced by dislocation pile-up through the surface.

1. 서론

요업재료는 취약하다는 단점에도 불구하고 금속재료에 비하여 고온성질 및 내마모성능이 우수하기 때문에 구조용 재료로서의 그 사용영역을 점차 늘려가고 있다. 이미 절삭공구, 각종 die, seal, nozzle, valve 및 valve seat, bearing 등이 실용화되었고, 최근에는 복합재료에 대한 제조기술의 발달로 터빈 및 디젤 엔진의 구성재료로서도 그 성공가능성이 높아지고 있다. 그러나 요업재료의 사용영역이 확장되는데 있어서는 궁극적으로 마모문제가 극복되어야 한다. 실제 응용시 마모 자체가 곧 파손일 뿐만 아니라, 마모에 의한 표면결함이 취약한 요업재료의 결정적인 파손원인이 되기 때문이다.

이와같이 요업재료에서의 마모가 중요한 문제로 대두함에 따라 최근 마모를 이해하기 위한 연구들이 실험적으로 또 이론적으로 활발히 진행되어 왔다.¹⁻⁶⁾ 그러나 마모는 접촉표면 및 부표면(subsurface)에서의 탄성변형, 소성변형 및 화학적 반응등이 통상 복합적으로 작용하여 나타나는 매우 복잡한 것이기 때문에, 아직도 그 기구는 명확하게 규명되지 못하고 있다. 따라서 요업재료에서 마모가 어떤 과정으로 일어나는지를 밝히는 것은 아직도 아주 중요하다.

본 연구의 목적은 요업재료에서 미끄럼시의 마모기구를 실험적으로 밝히는 것이다. 비교적 제성질이 잘 알려져 있는 Al₂O₃를 모델제로 택하여 마모시험을 행하였으며, 미끄럼시간에 따른 마모양상의 변화 및 접촉표면과 부표면에서의 미세구조 변화를 관찰하여 마모기구를 규명하였다.

2. 실험방법

상용 Al₂O₃는 많은 기공을 포함하고 있어, 마모기구를 연구하는데 적당하지 않다. 기공의 효과가 너무 뚜렷하여 마모기구를 관찰하는데 어려움이 있기 때문이다. 본 연구에서는 고밀도의 Al₂O₃를 hot pressing으로 직접 제조하여 사용하였다. 평균입도가 약 0.5 μm인 고순도 sumitomo Al₂O₃분말에 약 150ppm의 MgO를 첨가하여 1650°C, 45 MPa의 조건에서 제조하였다. 입자크기를 변화시키기 위하여 hot pressing time을 '0', 1, 8h로 각각 변화시키기도 하였다.

Fig.1은 '0' h hot pressing 한 Al₂O₃의 미세구조를 전형

적으로 보여주는 사진이다. 이 사진은 최종적으로 1 μm의 다이아몬드 paste로 polishing 한 뒤 1500°C에서 10분간 thermal etching하여 얻은 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 모든 시편에서 기공은 거의 없었으며, 입자들

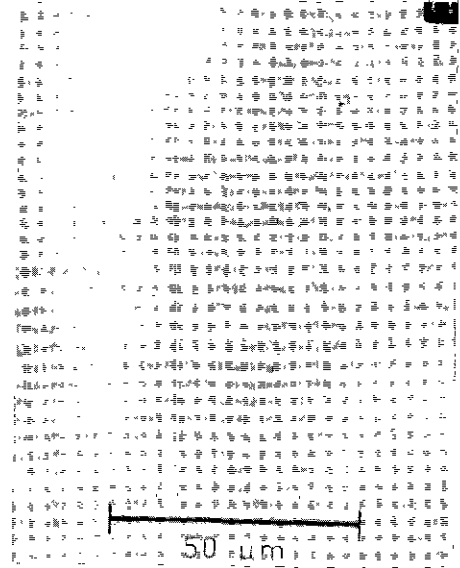


Fig.1. Optical microstructure of Al₂O₃ specimen after hot pressing at 1650°C, 45 MPa for '0' h (thermally etched at 1500°C for 10 min).

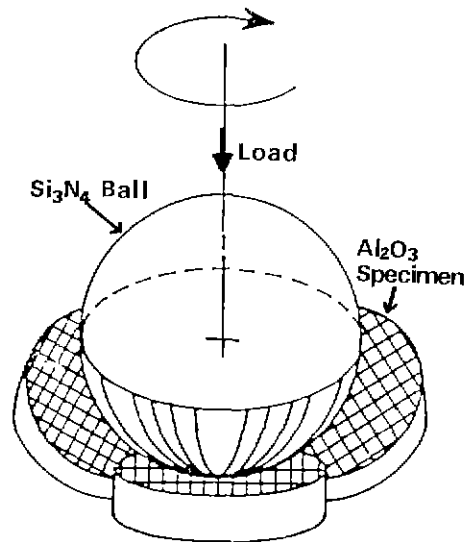


Fig.2. Schematic illustration of specimen contact geometry at modified four ball wear tester.

은 정상분포를 이루고 있었다. 이 시편들의 경도는 500 g의 하중으로 측정된 결과 대략 Hv 1700 이었다.

마모시험은 상용의 4구(four ball)장치를 밑의 3구 대신 disk 형의 시편을 사용할 수 있도록 약간 변형시킨 것을 사용하여 시행하였다. Fig.2는 시편의 접촉상태를 보여 주는 도식적인 그림이다. Diamond paste 1μm 까지 polishing된 직경이 약 6.35 mm 인 세계의 disk 형 Al₂O₃ 시편 위에 직경이 약 12.7 mm 인 상용의 Si₃N₄구를 올려 놓고 Si₃N₄구에 하중을 가하면서 회전시켰다. Al₂O₃구를 사용하지 않고 Si₃N₄구를 사용한 이유는 상용의 Al₂O₃구의 내마모성능이 평판시편의 내마모성능보다 나빠서 마모가 빨리 일어나 hot pressing으로 제조한 시편의 마모성능을 평가하기 어렵기 때문이었다. 내마모성능이 우수한 Si₃N₄구를 사용하면 Al₂O₃의 내마모성능을 올바르게 평가할 수 있다. Si₃N₄구의 회전속도는 100 rpm으로 고정시켰으며, 하중은 45, 55, 65, 75 kg*으로 각각 변화시켰다.

윤활매체를 전혀 사용하지 않은 건조접촉(dry contact) 시에는 온도가 상당히 상승하여 테이터의 분산이 심하며 의미 있는 결과를 얻기가 어렵다. 본 연구에서는 온도상승을 방지하기 위하여 파라핀 oil을 냉매로 사용하였으며, 테이터의 분산이 적은 결과를 얻었다. 파라핀 oil를, 시편을 싸고 있는 컵(cup)에, Si₃N₄구의 중간높이 까지 채워지도록 충분히 주입하였다.

3. 실험 결과 및 토의

1) 마모 및 마모천이 기구

Al₂O₃시편에는 Fig.3에서 보는 바와 같이 원형의 마모흔적(wear scar)이 나타난다. 본 연구에서는 이 마모흔적의 직경을 약 60 배로 확대된 광학현미경상에서 측정하였으며, 이 측정된 값으로써 마모된 정도를 표시하였다. 서로 직각되는 두 직경을 측정하여 그 평균값을 취하였다.

Fig.4는 '0 h hot pressing 한 시편을 각각 45, 55, 65, 75 kg에서 시험하였을때의 미끄럼 시간에 따른 마모량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 마모는 모든 하중하에서 두 단계로 분명히 나누어졌다. 시험초기

에는 마모량이 작았으며, 그 증가속도는 매우 작았다. 그러나 어느 임계점 이후에는 마모속도가 크게 증가하였다. 그리고 임계점은 하중이 클수록 빨리 도달되었다.

위의 마모결과는, 마모량이 시간(또는 미끄럼 거리)에 비례한다는 종래까지의 보고들과 완전히 다른 것으로 아주 중요한 의미를 가지는 것이다. 지금까지는 마모량이 미끄럼 거리(미끄럼 속도가 일정할 때는 미끄럼 시간과 같은 의미이다)에 비례한다는 바탕하에 마모상수를 구하여 이를 가지고 재료의 마모를 나타내었다.^{9,10} 즉 마모부피(V) ∝ 상수(k) × 미끄럼거리(s) (또는 미끄럼시간(t)의 관계식으로 부터 V를 측정하여 마모상수 K를 구하였으며, 이를 가지고 재료의 내마모도를 나타내었다. 그러나 본 연구결과는 마모량이 미끄럼시간에 비례하지 않음을 보여주고 있다(Fig.4). 따라서 마모상수를 사용하여 재료의 내마모도를 나타내는 것이 일반적으로 타당한 것은 아니다.

위의 마모결과는 실제 응용면에서 볼 때에도 중요한 의

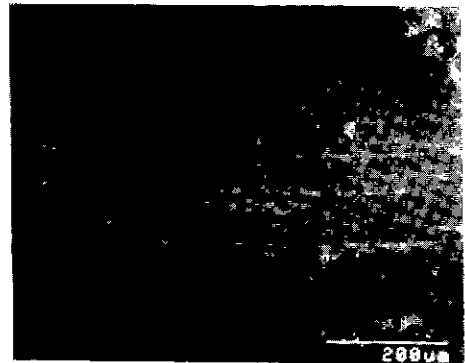


Fig.3. Typical wear scar formed on Al₂O₃ specimen surface.

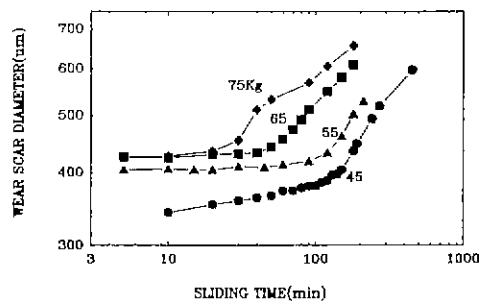


Fig.4. Change of wear scar diameter as a function of sliding time at various loads.

*45, 55, 65, 75 Kg의 하중을 가했을때 각 Al₂O₃ 평판시편에 걸리는 수직힘(normal load)을 시편 접촉상태를 고려하여 계산한 바에 의하면 각각 180, 220, 260, 300 N이다



Fig. 5. Optical microstructure of worn surface in 1h hot pressed specimen after sliding for 3 min at 45 kg.

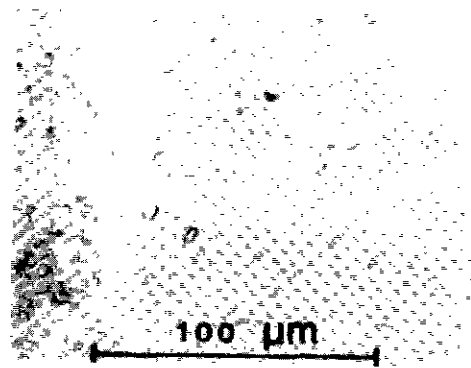


Fig. 6. Optical microstructure of worn surface after sliding for 60 min.

미를 가진다. 일단 임계점을 지나서 마모속도가 증가하면 그 재료는 더 이상 사용하기가 어려워 진다는 점이 그것이다. 따라서 각 단계에서의 마모기구를 규명하는 것은 물론, 마모전이(wear transition)가 왜, 어떻게 일어나는가를 밝히는 것은 아주 중요하다. 본 연구에서의 가장 큰 목적중의 하나가 이것이다.

본 연구에서는 미끄럼시간에 따른 미세구조의 변화, 특히 시험초기, 임계점 직전, 임계점 직후와 시험후기에서의 미세구조를 관찰하여 각 단계에서의 마모기구 및 마모 전이기구를 규명하였다. 접촉면 뿐만 아니라, 접촉면 바로 아래부분(subsurface)에서의 손상(damage)도 함께 관찰하였다.

Fig. 5는 1h hot pressing 한 시편*을 45 kg의 하중으로 3분 동안 시험하였을때의 마모표면을 광학현미경으로 촬영한 것이다. 마모는 grooving에 의하여 일어남을 보여주고 있다. 이 grooving은 Si_3N_4 ball 표면의 돌기(asperities)들, 또는 이미 생성된 마모입자들에 의하여 생성된다. Fig. 5에서 동글동글하게 보이는 작은 것들은, EDX 분석결과 Si_3N_4 ball에서 기원한 실리콘 화합물을 포함하고 있었으며, 따라서 아주 미세한 마모입자가 등쳐 있는 것으로 판단된다.

임계점에 도달하기 전까지는, 미끄럼시간이 더 길어져도 마모기구의 차이는 없었다. Fig. 6은 60분동안 시험한 시편의 표면조직 사진이다. Grooving이 약간 더 뚜렷하



Fig. 7. Transmission electron microscopy showing damage beneath worn surface.

였으며 마모입자 등치도 더 성장하였지만, 시험초기와의 근본적 차이는 없었다.

한편, 마모시험이 진행됨에 따른 접촉면 바로 아래의 부표면(subsurface)에서의 손상(damage)을 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였다. Fig. 7은 Fig. 6의 시편과 같은 시편의 TEM 사진이다. TEM 시편 제조시 주로 접촉면 밀방향을 thinning 하였으나, 시편이 파손되지 않도록 표면부의 잔류응력을 일부 제거하기 위하여, 최종 과정인 ion milling 단계에서 접촉표면도 2-4 μm milling

*다른 논문¹¹⁾에서 발표한 바와같이, 1h hot pressing 한 시편을 45 Kg에서 시험하였을때의 마모전이는 약 74분만에 일어났다.



Fig. 8. Optical microstructure of worn surface of 8 h hot pressed specimen after sliding for 20 min at 65 kg.



Fig. 9. Transmission electron microscopy showing grain boundary cracking at subsurface.

하였다. 전위들이 생성되어 축적되어 있음을 분명히 보여 주고 있다. 그리고 여러 미끄럼 시간에서 TEM 관찰을 한 결과, 전위들은 미끄럼 시간이 길어질 수록 더 많이 축적됨이 분명하였다.

본 Al₂O₃에서와 같이 slip system 이 5 개 미만인 다결정 재료에서 전위들이 생성되면 입계에는 잔류응력이 생성된다. 이 응력은 어떤 입계에서는 압축, 또 다른 어떤 입계에서는 인장이 될 수 있다. 미끄럼 시간이 길어져 충분한 양의 전위들이 생성되어 축적되면 이러한 응력의 크기가 증가하며, 인장응력이 절린 입계에서 균열이 발생될 수 있다.

정말로 미끄럼시간이 길어져 마모층이 입계점에 거의 도달하면 부표면에서 균열이 발생하였다. Fig.8은 8 h hot pressing 한 시편*을 65 kg에서 20 분간 시험한 시편의 광학현미경 사진이다. 이 그림에서 중요한 점은 회색 나타난 부분들이다. 이 흰 부분들은 부표면에 균열이 존재함을 보여 주는 것들로써, 빛이 투명성의 Al₂O₃를 투과하여 균열에서 산란되기 때문에 이와같이 회색 나타난다.

*8 h hot pressing 한 시편을 65 Kg에서 시험하였을때의 마모층이는 20 분과 25 분사이에서 일어났다.¹⁴⁾

현미경의 초점이 이 부분에 맞춘 결과 일부의 균열들은 입자모양과 일치하였으며 따라서 입계를 따라 생성된 균열들이 분명하였다. (물론, 균열들이 표면과 일반적으로 평행하지는 않기 때문에 모든 균열들의 모양을 현미경의 초점을 조절하는 방법으로 알 수는 없었다). TEM 사진인 Fig.9는 균열이 입계를 따라 형성됨을 더욱 분명히 보여준다.

Hertzian 점축이론에 의하면, 전단응력(shear stress)은 점축면으로부터의 어떤 깊이에서 최대가 된다.¹²⁾ 균열이 부표면(subsurface)에서 발생한다는 본 실험 결과는 이 점축이론과 잘 일치한다. 전단응력이 최대인 점축표면으로부터의 어떤 깊이에서 더 많은 전위들이 생성축적되며, 따라서 그곳에서 균열이 발생한다.

입계점을 지나서는 이 부표면의 균열이 표면으로 전파함에 따라 입자들이 떨어져 나왔다. Fig.10은 '0' h hot pressing 한 시편을 75 kg에서 30 분 시험한 시편으로 입계점 직후의 마모된 부위를 보여 주는 것이다. 입계점 이전의 양상과는 완전히 달리, 입계점 이후에는 입자들이 떨어져 나옴(grain pull-out)을 분명히 보여 주고 있다. Fig.11은 같은 시편에서 다른 부위를 촬영한 것으로 (Fig.10에서 화살표로 표시한 부분), 입자들이 떨어져 나오는 중간과정을 보여 주는 것이다.

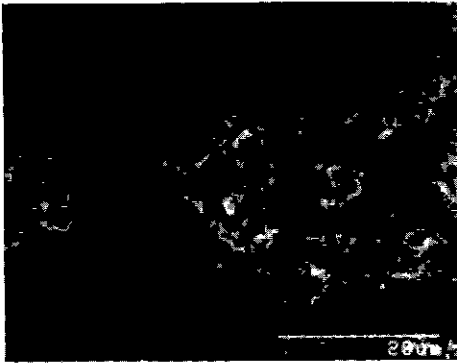


Fig.10. Scanning electron microscopy of worn surface of '0' h hot preseed specimen after sliding for 30 min at 75 kg.



Fig.12. Scanning electron microscopy of worn surface of '0' h hot pressed specimen after sliding for 180 min at 75 kg.



Fig.11. Scanning electron microscopy showing intermediate stage of grain pullout (arrowed area in Fig.10).

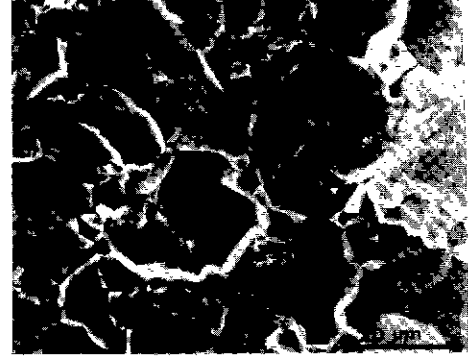


Fig.13. Higher magnification showing grain edge breaking (transgranular fracture) in 8 h hot pressed specimen after sliding for 70 min at 45 kg.

위 결과들에서 주목할 만한 하나는 부표면에 일단 균열이 발생하면 곧바로 grain pull-out이 일어난다는 점이다. 부표면의 균열은 임계점 직전에서 생성되었으며, 곧바로 임계점에서 입자들이 떨어져 나왔다. 따라서 grain pull-out의 물속단계는 전위가 축적되는 단계이다.

임계시간 이후에는 미끄럼시간이 증가하여도 근본적인 마모기구의 차이는 없었다. Fig.12는 '0' h hot pressing된 시편을 75 kg에서 180 분 동안 마모시험된 후의 마모 부위를 촬영한 것으로 grain pull-out이 더 심하게 일어났지만 마모기구의 근본적인 차이는 없음을 보여주고 있다. 다만, Fig.12에서는 일반적인 파단면에서 보는 것보다 입자들이 덜 분명하게 보인다. 이는 grain pull-out이 일단 일어나면 표면 거칠기가 급격히 증가하며, 거칠

표면돌기와 마모파편 또는 표면돌기가 서로 접촉하여 깨어지기 때문에 고배율 사진인 Fig.13은 이를 잘 보여준다. Grain pull-out과 동시에 각 입자내에서 cracking이 일어남을 아울러 보여 주고 있다. 이 intra-grain breaking도 임계점 이후의 마모에 공헌한다.

2) 마찰계수

Fig.14는 미끄럼시간에 따른 마찰계수의 변화를 보여주는 것이다. 이 그림은 '0' h hot pressing한 시편을 65 kg에서 시험하였을 때, 마찰계수를 측정하기 위한 recorder에서 직접 나타난 것이다. 초기 단계에서는 마찰계수가 약 0.10로 일정하였으나, 어느 일정한 임계점에서 갑자기 증가하여 그 이후 약 0.115로 다시 일정하였다. 그리고 임계점은 마모전이 임계점과 항상 일치하였다.

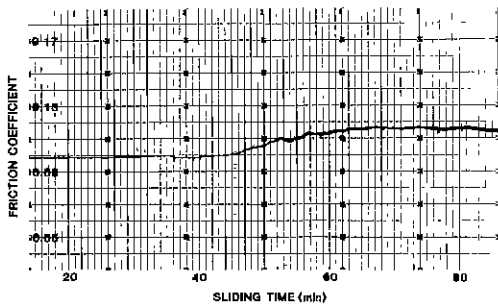


Fig.14. Typical change of friction coefficient as a function of sliding time ('0'h hot pressed specimen, *65 kg).

이처럼 마찰계수가 갑자기 증가하는 이유는, 마모전이점 이후에서의 intra-grain breaking 에 기인하는 것으로 보여진다. Grain pull-out 이 일어나 표면거칠기가 증가함에 따라 intra-grain breaking 이 일어나며, 이를 위해서는 더 많은 에너지가 필요하다. 이것이 마찰계수의 증가로 나타난다.

4. 결 론

Al₂O₃에서 미끄럼시 마모가 어떻게 일어나는지를 미세구조의 관찰을 통하여 분명히 보여 주었다. 마모는 초기 단계에서는 grooving 에 의해서 후기단계에서는 grain pull-out 에 의하여 주로 일어난다. 초기단계로부터 후기단계로의 마모전이는 부표면에서의 전위축적에 의한 cracking 에 의하여 일어난다.

이와같이 마모가 두 단계로 분명히 나누어지는 현상은 본 실험의 Al₂O₃에만 국한되는 것이 아니고 Si₃N₄, SiC 등의 취성요업 재료에서는 대부분 관찰되는 일반적인 것이다.^{13),14)} 더우기 이들 공유결합 물질에서도 미끄럼시 전위들이 축적됨이 관찰된 바 있다.⁶⁾ 다만 Si₃N₄, SiC 등의 공유결합 물질에서는 전위의 생성이 Al₂O₃ 등의 이온결합 물질에서 보다 어렵기 때문에 마모에 대한 저항성이 커서 일반적으로 마모전이가 보다 늦게 도달된다.

본 연구결과에 의하면 입자크기가 클수록 마모전이점이 일찍 도달되었다. 이는 육방정계인 Al₂O₃에서 존재하는 thermal expansion anisotropy 로 인한 균열생성 현상을 이용하여 설명할 수 있으며, 이에 대하여는 따로 보고할 것이다.¹¹⁾

REFERENCES

1. N. Wallbridge, D. Dowson and E. W. Roberts, "The wear characteristics of sliding pairs of high density polycrystalline aluminium oxide under both dry and wet conditions", pp.202-11 in *Wear of Materials*, ed. by K. C. Ludema (1983).
2. O. O. Ajayi and K. C. Ludema, "Surface damage of structural ceramics; Implications for wear modeling", pp. 349-60 in *Wear of Materials*, ed. by K. C. Ludema (1987).
3. J. A. Kirk and W. D. Syniuta, "Scanning electron microscopy and microprobe investigation of high speed sliding wear of aluminum oxide", *Wear*, 27, pp. 367-81 (1974).
4. K. Miyoshi, H. Buckley and M. Srinivasan, "Tribological properties of sintered polycrystalline and single crystal silicon carbide", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62(4), pp. 494-500 (1983).
5. M. V. Swain, "Microscopic observations of abrasive wear of polycrystalline alumina", *Wear*, 35, pp.185-89 (1975).
6. O. O. Adewoye and T. F. Page, "Frictional deformation and fracture in polycrystalline SiC and Si₃N₄", *Wear*, 70, pp. 37-51 (1981).
7. A. G. Evans and D. B. Marshall, "Wear mechanisms in ceramics", pp. 439-452 in *Fundamentals of Friction and Wear of Materials*, edited by D. A. Rigney, ASM (1981).
8. B. R. Lawn, "A model for the wear of brittle solids under fixed abrasive conditions", *Wear*, 33, pp. 369-72 (1975).
9. A. W. Ruff, K. C. Ludema, "Wear", pp. 5273-78 in *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, General editor: M. B. Bever, Pergamon Press (1986).
10. S. Jahanmir, "Future directions in tribology research", *Trans. ASME, J. of Tribology*, Vol. 109, pp. 207-14 (1987).
11. S. J. Cho, B. J. Hockey, B. R. Lawn and S. J. Benninson, "Grain-size and R-curve effects in

- the abrasive wear of alumina", J. Am. Cer. Soc., Cambridge University Press, Cambridge (1985).
in press.
12. K. L. Johnson, pp. 84 - 105 in Contact Mechanics,
13. D. S. Lim, unpublished work.
14. R. S. Gates, unpublished work.