

Alumina/graphite복합체의 마찰마모 특성

백용혁 · 정종인* · 박용갑** · 김주영

전남 대학교 무기재료공학과

*삼성전관

**선문 대학교 재료공학과

(1997년 1월 30일 접수)

Tribological Properties of Alumina/Graphite Composites

Yong-Hyuck Baik, Chong-In Chung*, Yong-Kap Park** and Joo-Young Kim

Dept. of Inorganic Materials Eng., Chonnam National Univ.

*Samsung Display Device.

**Dept. of Mater. Sci. and Eng., Sunmoon Univ.

(Received January 30, 1997)

요 약

세라믹스를 seal ring, pump부품, thread guides 등에 이용할 때 마찰마모 특성은 매우 중요하다. 본 연구에서는 알루미늄, 활석 및 탄산칼슘 혼합물에 graphite 분말을 첨가하여 alumina/graphite복합체를 제조하고 기계적 및 마찰마모 특성에 미치는 graphite의 영향을 조사하였다. 굽힘강도, 흡수율, 마찰계수, 마모된 양과 최대 표면조도 등을 측정하고, 결정상 분석과 미세구조는 각각 XRD와 SEM으로 조사하였다. Graphite 10 vol%이상의 조성에서 Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂계의 용체가 생성되었으며 graphite첨가량이 증가하면서 mullite의 침상결정들이 생성, 성장하였다. 15 vol% graphite조성에서 마찰계수와 마찰마모 저항성이 우수하였다.

ABSTRACT

The tribological properties of ceramics are very important in the application to engineering ceramic parts such as seal rings, pump parts, thread guides, and so on. In this study, the effects of graphite addition on the mechanical and tribological properties of alumina/graphite composites were investigated. The composites were prepared by the adding of graphite powder to the mixture of Al_2O_3 , talc and calcium carbonate. Bending strength, water absorption, friction coefficient, the amount of worn out material at a certain time, and maximum surface roughness(R_{max}) of the prepared composites were measured. Crystalline phases and microstructure were examined with XRD and SEM. The melt of Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂ system was shown over 10 vol% graphite composition. As the amount of the graphite is increased, needle like crystals of mullite were formed and grown. We obtained the good properties of friction coefficient and wear resistance at the powder composition containing 15 vol% of graphite.

Key words : Tribological properties, Maximum surface roughness(R_{max}), Friction coefficient, Wear resistance.

1. 서 론

세라믹스의 마찰마모 특성은 자동차 엔진부품, mechanical seal을 비롯하여 여러가지 내마모성이 요구되는 구조재료에서 기계의 효율 및 수명에 밀접한 관계가 있으므로 대단히 중요한 특성으로 되어 있다. 그러나 세라믹스는 다른 재료에 비해 내마모성은 매우 우수하나 윤활유가 없는 상태에서의 마찰마모 특성은 만족스럽지

못하며 제조 공정상의 조건 및 마찰 조건에 따라 복합적으로 영향을 받고 있다.^{1,2)}

알루미나 세라믹스는 높은 경도와 내마모성을 가지며 기계적 강도가 클 뿐만 아니라 열전도율, 전기절연성, 화학적 안정성 및 특히 고온강도가 우수하므로 자동차용 plug절연체와 thread guides, wire drawing step cones, 각종 화학 펌프부품의 seal ring등의 재료로 많이 사용되고 있다. 특히 diesel engine 부품 중 rock arm

seat, top seat, tapet 등 일반적으로 마모되기 쉬운 부품에 사용이 시도되고 있다.

그러나 다른 구조용 세라믹스에 비하여 고온강도는 우수하나 마찰계수가 높은 결점³⁾이 있다. 구조용 알루미늄이나 세라믹스에 윤활성을 부여하여 마찰계수를 낮추는 방법으로서 고체 윤활제에 대한 연구가 이루어져 왔다. Gangopadphyay 등⁴⁾은 알루미늄이나 세라믹스 표면에 Ag, Sb₂O₃, BaF₂의 복합체를 피복 함으로서 마찰계수를 0.4에서 0.11로 감소시킬 수 있었으며, Erdemir 등⁵⁾은 Ag를 표면에 피복 하여 정상상태에서 0.4의 값을 얻을 수 있었다. 그러나 이 피복재료들은 점동재료로서의 응용에 제한을 받을 뿐만 아니라 피복 층이 소모되면 마찰계수가 다시 증가하는 결점이 있었다.

따라서 본 연구에서는 다른 구조용 세라믹스 재료에 비하여 소결이 비교적 용이한 알루미늄이나 고체윤활성인 graphite를 첨가하여 피복방법이 아닌 alumina/graphite복합체를 제조함으로써 내마모성이며 마찰계수가 낮은 윤활성 세라믹스의 제조 조건을 규명하고자 하였다. 물질측정은 소결특성, 비마모량, 마찰계수를 측정하였고 소성분위기에 따른 생성광물상의 변화와 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용원료 및 시편제조

본 연구에 사용된 Al₂O₃는 순도 99.7%, 평균 입도 약 30 μm(Sumimoto)를 사용하였으며, graphite는 밀도가 1.72 g/cm³인 인상흑연 ingot를 분쇄하여 사용하였다.

알루미늄은 2050°C의 높은 용점을 가지고 있으므로 치밀한 소결체를 제조하기 위하여 여러가지 산화물을 첨가하거나 가압소결, 진공소결 방법등 많은 연구^{6,13)}가 이루어져 왔다. 알루미늄의 소결을 촉진시키는 대표적인 산화물에는 MgO, MnO, TiO₂, Fe₂O₃, CaO 등이 있고 이들을 단독 또는 복합하여 사용하고 있다.

본 연구에서 기본 소지로 사용한 알루미늄 소지는 Al₂O₃가 92 wt% 함유된 소지로서 Al₂O₃ 외에 소결 조제로 탄산칼슘, 활석 등의 혼합물을 8 wt% 포함되게 조합하였다.

Graphite 분말의 혼합량은 5~20 vol% 범위 내에서 5 vol% 간격으로 변화시켰다.

위의 방법으로 얻어진 조합물의 혼합은 균일 혼합을 위하여 우선 알루미늄과 소결조제 분말을 무수 methyl alcohol 중에서 충분히 예비 혼합한 후 여기에 graphite 분말을 첨가하여 원료의 비중차이로 인한 부리가 일어나지 않는 상태로 될 때까지 alcohol을 서서히 증발시키면서 혼합하였다. 혼합된 조합물은 50°C로 조절된 건조

기에서 건조하였다.

시편 성형은 30 MPa의 압력으로 금형에서 예비 성형한 후 가압 방향에 따른 물성의 이방성을 방지하기 위하여 100 MPa의 성형압으로 냉간 정수압(CIP)방법으로 성형하였다. 금형에서 예비 성형할 때 흡수율이나 굽힘강도 측정용 시편은 5×8×30 mm인 각주형으로, 마찰마모 측정용 시편은 직경 25.4 mm, 두께 약 5 mm인 disk형으로 각각 성형하였다.

예비실험에서 알루미늄에 소결조제 8 wt%만을 첨가, 환원분위기로 소성하였을 때 가장 적당한 소성온도는 1500°C이었다. 따라서 알루미늄 92 wt%, 소결조제 8 wt%인 기본소성에 graphite를 5~20 vol% 범위에서 5 vol% 간격으로 혼합, 1500°C에서 소성하여 alumina/graphite복합체를 제조하였다.

소성은 성형된 시편을 코크스 분말이 들어있는 알루미늄 도가니에 묻고 덮개를 덮은 후 2°C/min의 승온 속도로 소성온도까지 가열, 2시간 유지 시킨 후 노내에서 자연 냉각하였다.

2.2. 물성 측정

Al₂O₃가 92 wt%인 알루미늄 소지에 graphite 분말을 5~20 vol% 범위에서 5 vol% 간격으로 첨가하였을 때 graphite 첨가량 변화에 따른 흡수율, 굽힘강도, 마찰마모 특성, X-선회절 분석, 미세구조 관찰 등의 측정 방법은 다음과 같다.

2.2.1. 흡수율 및 굽힘강도

소성된 시편의 흡수율은 알키메데스 방법으로, 굽힘강도는 3 point bending 방법으로 상온에서 측정하였으며 이때 cross head speed는 0.5 mm/min이고 span의 길이는 20 mm로 하였다. 나타난 측정값은 시편 5개를 측정하여 그 평균값으로 하였다.

2.2.2. 마찰 마모량 및 마찰계수, 표면조도

마찰 마모량 측정은 pin-on-disk type 마찰 마모시험기(ORIENTEC EFM-111-F)를 사용하였다. pm의 재료는 Al₂O₃ 98%이며 직경 5 mm인 구상 소결체를 사용하였으며 disk형 시편은 약 2 μm의 diamond paste로 최종 연마하였다.

마찰마모 시험은 수(water) 중에서 하중 2 kg, 점동속도(sliding speed) 300 mm/sec로 2시간 동안 행하여 마모량과 마찰계수를 구하였다. 마모량 측정은 표면 조도계(Yokyo SEIMITSU사 SURFCOM I13-B)로 마모된 track의 4개 지점에서 단면적을 측정하여 그 평균값을 비교하였다. 표면 조도는 Rmax값으로 비교하였다.

2.2.3. X-선회절 분석 및 미세구조 관찰

알루미늄 소지에 graphite 분말을 첨가하여 환원 분위기에서 소성한 alumina/graphite복합체에서 graphite 첨

가량 변화에 따른 생성광물의 변화를 XRD(Rigaku geiger-flex, Ni-filter, 35 kV-15 mA)로 분석하였으며, 소성시편의 미세구조를 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡수율 및 굽힘강도

알루미나 소지에 graphite를 5~20 vol%범위로 첨가한 시편의 흡수율과 굽힘강도 측정 결과를 Fig. 1, Fig. 2에 각각 나타내었다.

Fig. 1에서 graphite첨가량 변화에 따른 흡수율의 변화를 보면 5 vol% graphite에서 약 1%, 10 vol%에서 3.4%, 15 vol%에서 5%, 20 vol%에서 5.5%로 graphite 5~15 vol% 범위에서 비교적 크게 증가한 후 15~20 vol%에서는 극히 완만하게 증가하였다.

또한 Fig. 2에서 굽힘강도의 변화를 보면 graphite 5 vol%를 첨가하였을 때 310 MPa에서 약 150 MPa로 크게 낮아진 후 그 이상으로 첨가하면 비교적 완만하게 감

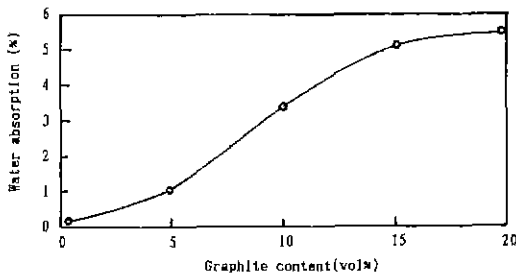


Fig. 1. Water absorption of alumina/graphite composite as a function of graphite contents (sintered at 1500°C).

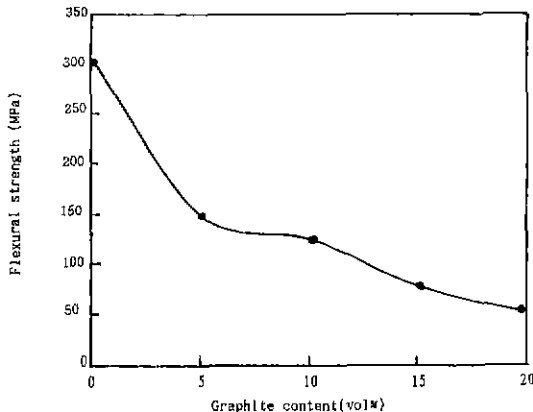


Fig. 2. Flexural strength of alumina/graphite composites as a function of graphite contents.

소하고 있다. 즉 10 vol% graphite에서 125 MPa, 15 vol%에서 약 80 MPa, 20 vol%에서 약 50 MPa의 값을 나타내고 있다. 이는 소결체 내부에 복합된 graphite입자가 알루미나 계면에서 물리적 복합 외에는 별다른 결합력을 나타낼 수 없기 때문에 결과적으로 graphite가 소량 첨가되어도 알루미나의 소결은 크게 억제되는 것으로 생각된다. graphite의 첨가량이 계속 증가하면 강도는 완만하게 낮아지고 있다.

3.2. 생성 광물 및 미세조직

Graphite첨가량 변화에 따른 생성 광물의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 주원료인 α - Al_2O_3 와 첨가된 graphite의 peak가 뚜렷하게 나타나고 있다. mullite의 주 peak(26.45°)는 graphite peak와, 35.3°, 37.1°에서의 peak 들은 α - Al_2O_3 의 peak와 중복되고 있으므로, mullite광물의 확인 및 생성경향은 2 θ , 33.3°, 41.0°의 peak로 확인, 비교하였다. 10~15 vol% graphite에서 mullite(3 Al_2O_3 ·2SiO₂)광물이 생성된 후 20 vol%에서는 이들이 크게 성장하였다. 알루미나는 graphite첨가량이 증가하면서 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이는 소결체 표면에 대한 주사전자 현미경 관찰에 의한 분석 결과(Fig.4)에서도 확인 할 수 있다. 즉 10 vol% graphite에서부터 용융된 제2상이 생성된 후 15 vol%에서는 2~3 μ m크기의 미세한 mullite침상결정이 많이 생성되었고, 20 vol%에서는 그 결정들이 크게 성장하면서 그 수는 감소하는 경향이 있다.

이는 소성과정에서 시편 내부에 복합된 graphite 및 시편주위의 코크스 분말에 의하여 강한 환원 분위기로 되기 때문¹⁴⁾에 알루미나의 일부가 환원될 뿐만 아니라, 소결조제로 첨가된 SiO₂, CaO, MgO 등의 산화물들도 일부 환원되면서 저융점의 Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂계 매트릭스가 생성되며, 이 과정에서 mullite의 침상결정들이 생성된 것으로 생각된다. 또한 20 vol% graphite에서 mullite의 결정은 크게 성장하나 그 수가 감소하는 것은 매트릭스량이 크게 증가한 상태에서 미세한 결정들은 재용해되고 어느 정도 큰 결정들은 계속 성장했기 때문이라 생각된다.

알루미나의 환원, 탄화반응으로 Al_4C_3 와 같은 탄화물도 생성될 것으로 예상하였으나 본 연구에서는 이를 확인할 수 없었다.

이 결과를 굽힘강도 측정 결과(Fig. 2)와 비교해 보면, 5 vol% graphite에서 굽힘강도가 크게 감소한 후 10 vol%부터는 graphite함량이 계속 증가하여도 굽힘강도는 완만하게 낮아지고 있다. 이는 graphite 10 vol%에서부터 용융된 제2상이 생성하고, 또한 침상결정들이 생성, 성장하면서 graphite입자를 강하게 결합시켰기 때문

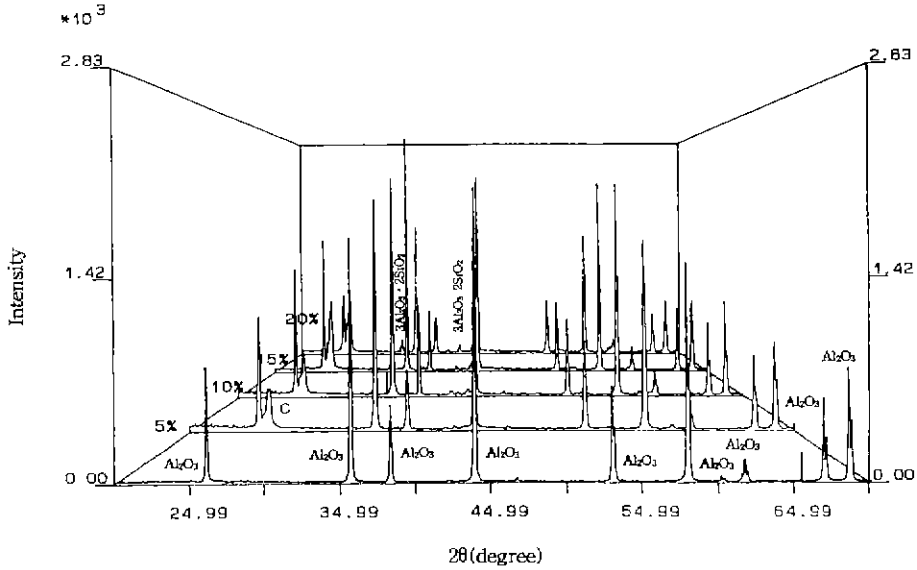


Fig. 3. XRD patterns of alumina/graphite composites.

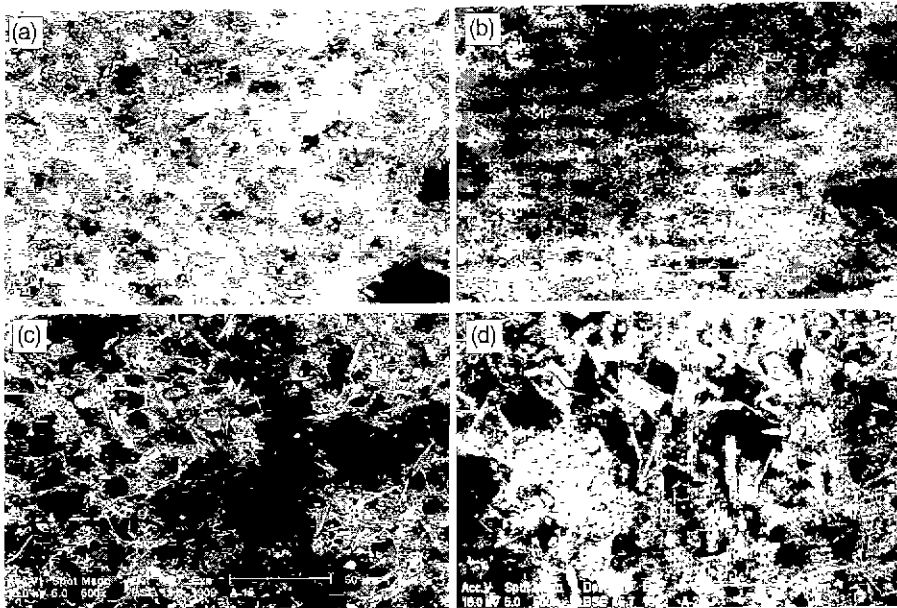


Fig. 4. Scanning electron micrographs of Al₂O₃/graphite composites.
 (a) 5 vol% graphite (b) 10 vol% graphite (c) 15 vol% graphite (d) 20 vol% graphite

이라 생각된다.

3.3. 마찰마모 특성과 미세 조직

Al₂O₃/graphite복합 소결체에 대한 비마모량, 마찰계수 및 마찰면의 표면조도(asperities)를 측정하여 그 결과를 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7에 각각 나타내었다.

비마모량 측정 결과(Fig. 5)를 보면 graphite 10 vol%까지 마모량이 $2.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ 증가한 후 15 vol%에서 $0.67 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ 으로 크게 낮아졌고 20 vol%에서는 $1.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ 다시 증가하였다.

Fig. 6의 마찰계수 측정 결과에서 보면 graphite가 첨가되지 않은 것(G₀)은 마찰계수가 약 0.27정도로 클 뿐

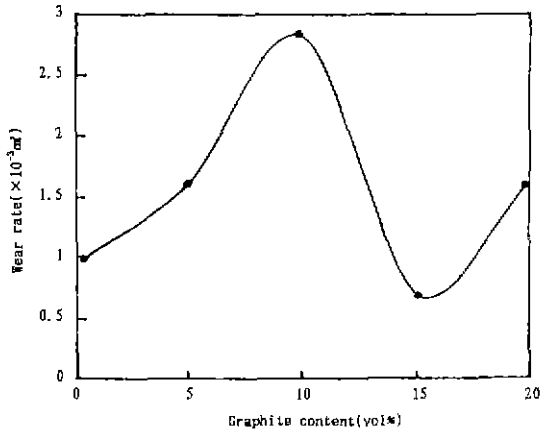


Fig. 5. Wear rate of alumina/graphite composites as a function of graphite contents.

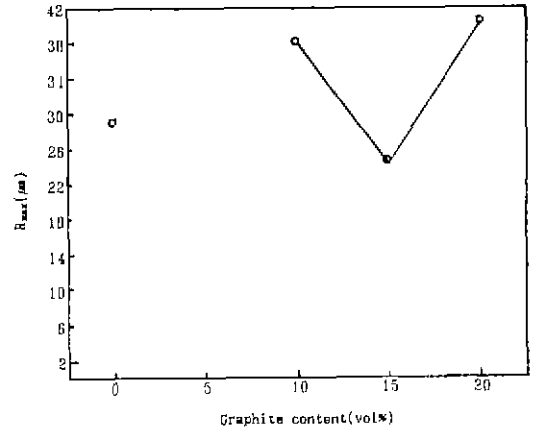


Fig. 7. Maximum surface roughness (R_{max}) of alumina/graphite composites as a function of graphite contents.

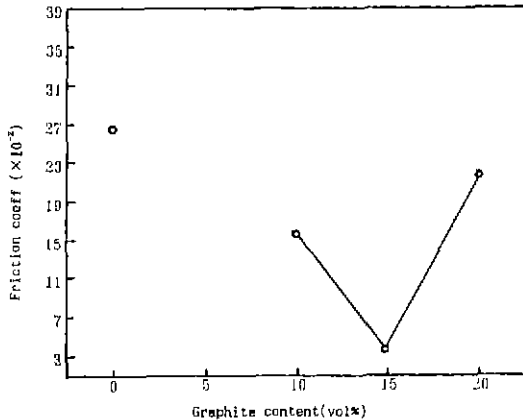


Fig. 6. Friction coefficients of alumina/graphite composites as a function of graphite content (after 30 min).

아니라 마모시간이 약 40 mm경과해도 마찰계수는 안정한 평형 상태에 이르지 못하고 있다. 그러나 graphite가 10 vol% 및 15 vol%가 첨가되면 20~30 min경과하면서 마찰계수가 안정될 뿐만 아니라 마찰계수 측정값이 graphite 10 vol%에서 약 0.15, 15 vol%에서는 약 0.03으로 크게 낮아지고 있다. 즉 graphite가 15 vol%첨가될 때 윤활성이 극히 양호한 결과를 나타내고 있다. graphite 10 vol%인 경우 graphite가 첨가되지 않은 시편에 비하여 마찰계수(Fig. 6)가 낮아지는데 불구하고 비마모량과 최대표면조도가 크게 나타나고 있다. 이는 graphite가 소량(5 vol%)첨가되어도 굽힘강도가 크게 낮아지고 있는 것(Fig. 2)은 graphite가 소량 첨가될 때에도 알루미늄의 소결은 크게 억제되는 것을 나타내고 있으며, 따라서 비마모량도 크게 증가할 것으로 생각된다. 이때

graphite첨가량이 적당하면 강도는 저하되지만 윤활성을 충분히 나타내게 되므로 비마모량이 크게 감소될 것이다. 그러나 graphite첨가량이 이보다 적은 경우에는 강도는 저하되면서 윤활성을 충분히 나타낼 수 없게 되므로 graphite를 첨가하지 않은 시편보다는 마찰계수가 낮아지면서도 비마모량이 증가하게 된 것으로 생각된다. 이는 적당한 양의 graphite가 복합되면 마찰계수의 안정 상태가 짧은 시간에 이루어지며 비마모량도 크게 감소함을 보여주고 있다. 즉 마모면이 쉽게 높은 윤활성을 갖기 때문에 마찰계수가 낮고 안정하며 따라서 비마모량이 감소하는 것으로 생각된다.

이는 Fig. 7의 최대표면조도(R_{max}) 측정에서도 비마모량 측정결과와 일치하고 있으며 graphite 15 vol%에서 가장 낮은 값을 나타내고 있다.

마모된 부분을 주사전자 현미경으로 관찰하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. graphite 5 vol%첨가 시편에서는 입자들 사이에서 맥상을 거의 볼 수 없으며 입자 탈락 부분에서 미세한 균열들이 여러곳에서 보이고 있다. 또한 마모면의 상태를 보면 큰 덩어리 상태가 아닌 미세한 입자로 탈락된 현상을 볼 수 있다.

Graphite 첨가량이 15 vol%인 경우에는 미세 균열을 찾아 볼 수 없으며 마모된 면이 매끄러웠다. graphite입자가 탈락된 부분에서도 일부 알루미늄 입자가 탈락되지 않고 결합된 상태로 남아 있는 것을 볼 수 있다. 이는 적절한 결합강도와 알루미늄 입자의 내마모성, graphite입자의 윤활성등이 평형상태를 이루었기 때문이라 생각된다. 또한 소결체 조직 내에 있던 graphite입자의 일부분이 마찰면에서 윤활제 역할을 하였기 때문에 마모면이 평활해졌으며 따라서 최대표면조도 값이 최소를

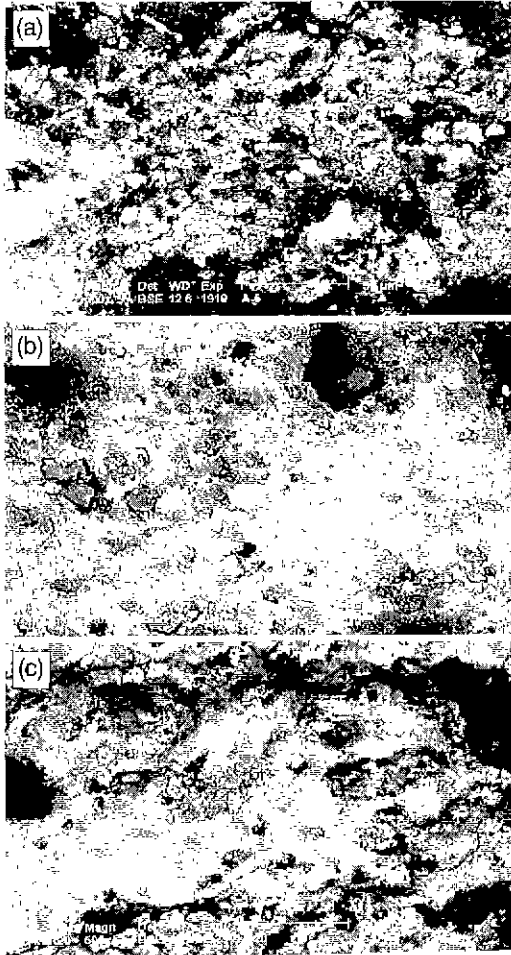


Fig. 8. Scanning electron micrographs of worn out surface of alumina/graphite composites. (a) 5 vol% graphite (b) 15 vol% graphite (c) 20 vol% graphite

나타낼 뿐만 아니라 마찰계수도 크게 낮아졌으며 비마모량도 감소된 것으로 생각된다.

Graphite첨가량이 20 vol%인 시편에서는 graphite입자주위에 균열이 크게 나타나고 있으며 마찰마모로 탈락된 흔적이 큰 것으로 보아 큰 덩어리 상태로 탈락된 것을 확인할 수 있다. 탈락되지 않은 graphite입자를 균열원으로 하여 균열이 크게 나타나고 있는 것은 다량의 액상이 개재된 조직 때문이며 이는 앞의 3.2에서 소성 시편의 X-선 회절 분석 결과 및 소결체 표면의 주사 전자 현미경 관찰 결과에서도 확인할 수 있었다.

즉, 매트릭스 양이 적으면 알루미늄 입자들 사이에 또는 알루미늄과 graphite입자사이에 결합력이 약해질 것이므로 마찰마모 과정에서 탈락현상(미세한 입자)이 커

지는 것으로 생각된다. 반대로 매트릭스 양이 많아지면 소결은 촉진되나 마찰마모 과정에서 미세균열이 매트릭스 부위를 지나게 될때 국부적인 기계적 응력의 집중과 열응력이 높아지게 되므로 균열의 전파속도가 커지게 된다. 따라서 마찰마모 과정에서 입자의 탈락현상은 깊은 입자 상태로 되며, 그 양도 증가하게 된다. 매트릭스 층의 두께가 적당하고 입자와 치밀하게 결합되어 있으면 crack의 전파속도는 늦어지며 입자들의 탈락이 어렵게 된다. 이러한 현상은 앞의 연구보고^{11,15)}에서도 확인할 수 있었다. 그러므로 마찰마모 저항성을 향상시키려면 입자들 사이에 존재하는 매트릭스의 특성과 양을 조절하는 것이 중요하다고 생각된다.

4. 결 론

알루미늄 92 wt%, 소결조제 8 wt%인 기본 소자에 graphite를 5~20 vol%범위에서 5 vol%간격으로 혼합하여 1500°C에서 소성한 시편의 마찰마모 특성과 미세구조 관찰결과 graphite의 첨가량이 10 vol%에서부터 Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂계 액상생성이 시작되었으며, graphite의 첨가량이 증가하면서 mullite의 침상결정이 생성, 성장하였다.

Alumina/graphite의 결합은 생성된 액상과 침상결정에 의하여 이루어졌으며, graphite첨가량이 15 vol%일 때 마찰마모 저항성이 가장 양호하였고, 이때 마찰계수는 0.03이었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 전남 대학교 자동차 연구소·학술연구지원에 의하여 이루어진 것으로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Derby, J. G. Seshadri and M. Srinivasan, "Fracture Mechanics of Ceramics, 8" Plenum Press, pp 113 (1986)
2. D. B. Marshall, B. R. Lawn and A. G. Evans, "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics," *J. Am. Ceram Soc*, **65**, 561-65 (1982).
3. R. W Lashway, "Silicon Carbide for Mechanical Shaft Seals," BHRA paper. Presented in april. (1981).
4. A. Gangopadhyay, S. Jahanmir and M. B. Peterson, "Self-Lubricating Ceramic and Matrix Composites," *Friction and Wear of Ceramics*, Marcel Dekker, Inc., 163-197, (1993).
5. A. Erdemir, "A Review of the Lubricating of Ceramic with Thin Solid Films.", *ibid.* 119-162, (1993).

6. R. L. Coble and C. J. Christensen, "Sintering of Alumina: Effect of Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 123~127 (1962).
7. J. R. Keski and I. B. Cutler, "Effect of Manganese Oxide on Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 653~654 (1965).
8. G. Rossi and J. E. Burke, "Influence of Additives on the Microstructure of Sinter Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 654~659 (1973).
9. H. L. Marcus and M. E. Fine, "Grain-boundary Segregation in MgO-doped Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 568~570 (1972).
10. W. C. Johnson and D. F. Stein, "Additive and Impurity Distributions at Grain Boundaries in Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 485~488 (1975).
11. D. R. Clarke, "Grain-boundary Segregation in an MgO-doped Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 339~341 (1980).
12. A. H. Heuer, "The Role of MgO in the Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 317~318 (1979).
13. R. D. Monahan and J. W. Halloran, "Single-crystal Boundary Migration in Hot-pressed Aluminum oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 564~567 (1979).
14. Y. H. Baik and H. K. Park, "Effect of Al_2O_3 and Fe_2O_3 on Tribological Properties of Reaction Bonded SiC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(9), 1069~75 (1994).
15. Y. H. Baik and J. Y. Shun, "Tribological Properties of Reaction-Bonded SiC-Graphite Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(5), 479~484 (1996).