

내마모 부품 응용을 위한 요업재료의 마모 마찰 특성

고려대학교 재료공학과
임 대 순

1. 서론

Tribology 는 미끄럼 혹은 구름 베어링, 피스톤 링, 기어, 공구, 그밖의 상대적 움직임에 있는 부품의 설계 및 제조에 관련된다. 또한 tribology 는 서로 접촉하는 재료의 적절한 사용, 윤활유 외의 상호작용 이해 및 적절한 선택을 통해 마모와 마찰의 감소 혹은 최적의 마찰 (브레이크, 벨트 등의 경우)을 얻기 위해 연구되는 학문이다. 이러한 연구 분야 중의 하나는 재료의 개발과 선택을 통해 목표를 달성하는 것인데 지금까지는 전통적으로 사용되어 오던 금속 재료를 중심으로 하는 연구에 치중하여 왔다. 최근의 tribology 분야는 점차로 극심한 조건과 더 좋은 효율을 요구한다. 한 예로 지금의 엔진 보다 더 고온에서 작동되는 고 효율의 경량의 첨단 열 엔진의 개발을 들 수 있다. 이러한 열 엔진의 사용 목적을 달성하기 위해서는 기존의 금속 재료로는 고온에서 작동되기 너무 약하고 무겁기 때문에 구조용 세라믹스가 고려되고 있는 것이다. (1) 이러한 잠재적인 분야의 응용의 신소재와 이미 산업화된 분야의 대체 재료로 세라믹스는 주목을 받고 있다.

세라믹스는 이미 국내에서도 공구, 메카니칼 쉴, 노즐, 베어링 등에 사용되고 있다. 세라믹스는 고유의 상온 및 고온에서의 고 경도, 강도 그리고 우수한 내마모성, 내식성, 내열성 등으로 기존에 사용되던 재료에 비해 많은 혜택이 예상되고 이들의 응용이 확대 될 전망이다. 그러나 지금까지의 연구 결과에 의하면 경도 등에서 보여주는 것과 같은 우수한 성질이 내마모성 등에서 나타내고 있지 않으며 이들에 대한 연구가 타 재료에 비해 상대적으로 많이 되어 있지 않아 마모 기구 등에 대한 이해가 부족하여 내마모성 부품의 상용화가 예상 보다 느리게 진행되고 있다. 세라믹스의 마모 마찰 특성은 다른 재료와 마찬가지로 재료의 미세 구조, 표면상태, 온도, 응력분포, 분위기 등의 상관 관계에 따라 영향을 받는다. 그러므로 본란에서는 상기한 변수에 따른 마모 마찰 특성을 구조용 세라믹스를 중심으로 소개하고자 한다.

2. 마모 마찰 특성

2-1 세라믹스와 타 재료

마모 및 마찰 거동은 상대적으로 움직이는 두 재료의 내부 성질과 표면 특성에 의해 결정된다. 세라믹스는 금속 및 고분자 재료 등과 원자 결합 형태부터 다르기 때문에 강도와 같은 기계적 거동에 있어 다른 형태를 보이며 마모 마찰 거동 역시 다르게 나타난다. 재료는 사용 목적에 따라 선택되어질 수 있기 때문에 실험 조건 등이 상이하고 조건에 따른 재료별 마모 마찰의 반응이 달라 세라믹스와 타재료의 구체적인 마모 마찰 거동을 한 눈에 비교 하기는 힘들다.

Fig.1 은 세라믹스 조합 및 타 재료간의 일반적인 마모 마찰 경향을 도식적으로 나타낸다. 일반적인 고분자/고분자 간의 마모 마찰 특성은 큰 변화의 폭을 보여주며 비교적 큰 값을 보여주나 내마모성 재료를 겨냥한 첨가제와 섬유 등을 첨가한 복합재와 금속재료 간의 조합을 통해 성질을 개선시킬 수 있음을 보인다. 금속재료 간의 마모 마찰은 비슷한 상대재에 있어 분계가 됨을 보인다. 이는 접촉하는 두 상대재 간의 국부적인 접착력이 주요 원인인데 이 결합력의 구동력은 금속 재료가 세라믹스 재료에 비해 움직이는 전자를 많이 포함하고 비교적 원자가 단순 충전되어 있고 비방향성을 띄게 되기 때문이다. 그래서 세라믹스 재료의 마모는 온도가 비교적 낮은 경우에는 접착력에 근거한 adhesive 경향이 많이 나타나게 되는 것이다. 그밖의 세라믹스의 금속재료 및 고분자 재료 등에 비해 직접적인 내마모성에서 우수한 잠재성을 띄고 있는 것은 고경도, 비교적 높은 온도까지의 고강도를 나타낸다는 것이다.

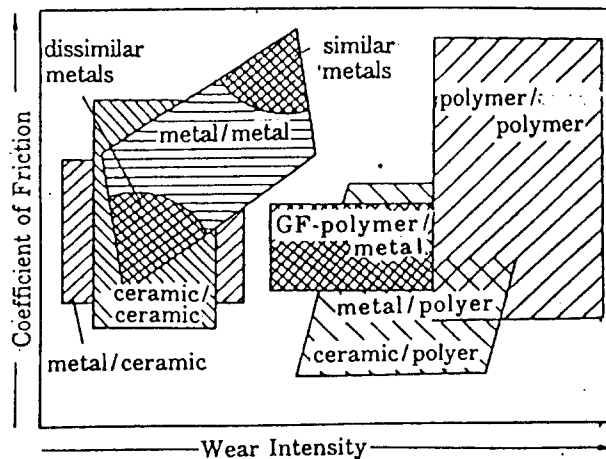


Fig 1. Schematic representation of the relationship between the coefficient of friction and wear resistance of pairs of different materials (2)

2-2 미세구조와 마모특성

Table 1.

Mechanical Data from Literature

	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃												
Toughness , MPa · m ^{1/2}	1.4 - 6	2 - 6												
Hardness , GPa	13 - 17	11 - 22												
Elastic Modulus , GPa	290 - 333	340 - 410												
Density	3.1 - 3.4	3.8 - 3.9												
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="3">Wear coefficient ($K = H \cdot V / F \cdot S$)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ambient</td> <td>10⁻⁵ - 10⁻⁴</td> <td>10⁻⁹ - 10⁻³</td> </tr> <tr> <td>Humid air</td> <td>10⁻⁹ - 10⁻⁴</td> <td>10⁻⁷ - 10⁻⁶</td> </tr> <tr> <td>Lubricated</td> <td></td> <td>10⁻⁷ - 10⁻²</td> </tr> </tbody> </table>			Wear coefficient ($K = H \cdot V / F \cdot S$)			Ambient	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴	10 ⁻⁹ - 10 ⁻³	Humid air	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁴	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁶	Lubricated		10 ⁻⁷ - 10 ⁻²
Wear coefficient ($K = H \cdot V / F \cdot S$)														
Ambient	10 ⁻⁵ - 10 ⁻⁴	10 ⁻⁹ - 10 ⁻³												
Humid air	10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁴	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁶												
Lubricated		10 ⁻⁷ - 10 ⁻²												

세라믹스는 고유한 결합등에 의해 타재료와 다른 성질을 보여 주듯이 같은 종류의 재료에서도 Table 1 에서 보여주는대로 수 order 의 다른 기계적 성질 및 마모 성질을 나타낸다.⁽³⁾ 이는 공정방법, 초기 분말의 순도 및 크기, 첨가제 등에 따라 다른 미세 구조의 차이 즉 입자 크기, 기공도, 기타 미세 결합 등의 차이를 가지게 되어 외부 응력에 대해 서로 다른 반응을 하게 된 결과로 생각 할 수 있다.

Rice⁽⁴⁾는 일반적으로 결정입자의 크기가 경도에 미치는 영향의 소위 Hall-Petch 관계가 마모에서도 나타냄을 보였다. 이는 결정입 크기가 커짐에 따라 탄성및 열적 팽창에 의한 mismatch 가 커져 마모량이 커지기때문인 것으로 설명하였다. 세라믹스 재료는 금속 재료에비해 전위(dislocation)의 이동이 어려운 이유로 취성파괴가 지배하게되는데 X-ray diffraction 및 전자부과현미경등에 의해 Si₃N₄, SiC 및 Al₂O₃ 등의 세라믹스에서도 마모에 의한 마찰력에 의해 국부적인 전위들이 생성될수있음을 보였다.^(5,6) 이러한 전위의 생성과 쌓임(pile up)등은 crack 의 생성에 영향을 주게되고 이에 따라 마모거동에도 영향을 주게된다. 그러므로 위에서 열거한 결정립과 기공, 전위와 같은 결합의 생성이 복합적으로 작용하게 된다.

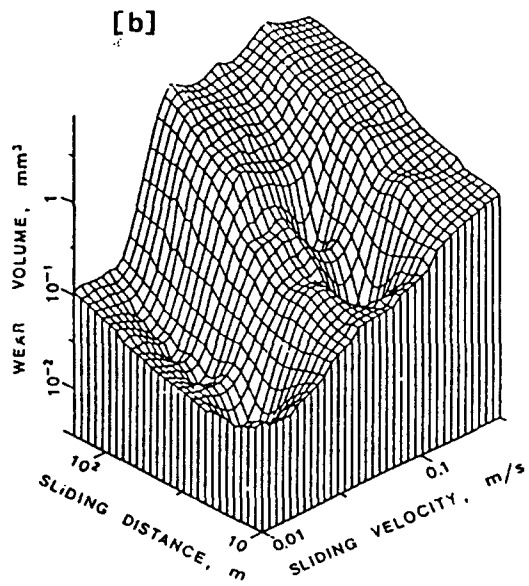
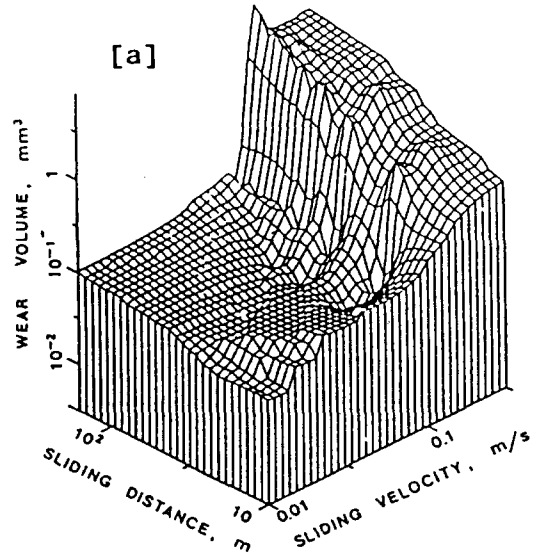


Fig 2. Wear diagram for two kinds of silicone nitride.(7)

Pressureless sintering 법에 의해 제조된 질화규소 (silicon nitride) 의 전형적인 입자의 형태는 불순물의 양에 의해 변화될 수 있는데 질화규소 분말에 소량의 Fe 을 함유여부에 따라 입자의 크기와 모양의 큰 차이를 보이고 있다. Fig. 2 에서 볼 수 있는 것과 같이 이 두재료로 만든 pin 과 disk 를 이용한 동종 조합의 마모 시험 결과는 mild wear 에서 severe wear 로 변화되는 소위 임계 전이 속도만 비교해도 약 1.0 에서 0.20 m/sec 로 5배 가량이 감소되었음을 보여준다. 즉 0.3 % 정도의 소량의 Fe 첨가로 소결성이 향상되어 미세구조의 변화를 가져 왔으며 이로 인해 내마모 특성이 나빠졌음을 알 수 있다. 이는 Fe 가 질화규소 내의 glassy phase 의 viscosity 에의 영향과 앞에서 설명한 결정립 효과가 나타난 것으로 볼 수 있다. 이밖에도 상변태, 2차상의 분포, cracking 을 일으키는 인자들에 따라 마모 및 마찰 특성은 영향을 받는 것이 알려졌다.

2-3 윤활 및 tribochemical 효과

세라믹스의 마모 특성에 영향을 미치는 인자는 앞에서 설명한 미세구조의 영향외에도 외부의 화학적 분위기의 영향은 중요하다. 예를 들어 Fig. 3 은 상대습도를 0 에서 100 % 증가시킴에 따라 마모율은 두 order 까지 감소함을 보인다.⁽⁸⁾ 반면에 zirconia 및 alumina 등의 경우에는 물과의 작용에서는 마모량이 증가함을 보였다.^(9,10) 이와 같은 차이는 재료 표면에서의 산화층의 여부로 설명하였다. 즉 비 산화물인 silicon nitride 의 경우에는 마찰열에 의해 부드러운 비정질 hydrated SiO₂ 가 직접적인 원인이라고 본다. Ishigaki 등은 물의 흡착이 소성변형에 영향을 미쳐 이러한 차이를 보인다고 주장하였다.⁽¹¹⁾ silicon nitride 에 비해 silicon carbide 는 이러한 습기에 무관한 성질을 보이는데 이는 계면에 탄소층이 생성될 수 있다는 제안과 관련이 있을 수 있으나 이에대한 설명이 명확치 않다.⁽¹²⁾ 이와 같이 화학적 분위기 및 윤활유 등에 의해 화학적 반응 및 직, 간접 응력 변화에 의한 균열, 입계 및 기공등에 우선 반응하여 마모 및 마찰에 영향을 주는 것을 tribochemical 효과라 하는데 세라믹스 마모의 주요 메커니즘으로 고려되어야 한다.

세라믹스의 우수한 특성에도 불구하고 비 윤활 상태에서의 마찰 계수는 비교적 높아 실제적 응용에 문제가 있다. 세라믹스의 효과적인 윤활제는 아직 개발되지 않은 상태이나 몇가지의 모델 용액 및 고체 윤활에 대한 연구는 되고 있다. Fig.4 는 엔진 응용을 위한 엔진 oil 하 주철 및 각종 세라믹스에 대한 접촉응력의 증가에 따른 마찰 계수를 나타낸다.⁽¹³⁾ 주철에 비해 높은 load bearing capacity 를 보여주며 silicon nitride 및 silicon carbide 의 경우 oil 은 boundary lubricant 의 역할을 함을 알 수 있다.

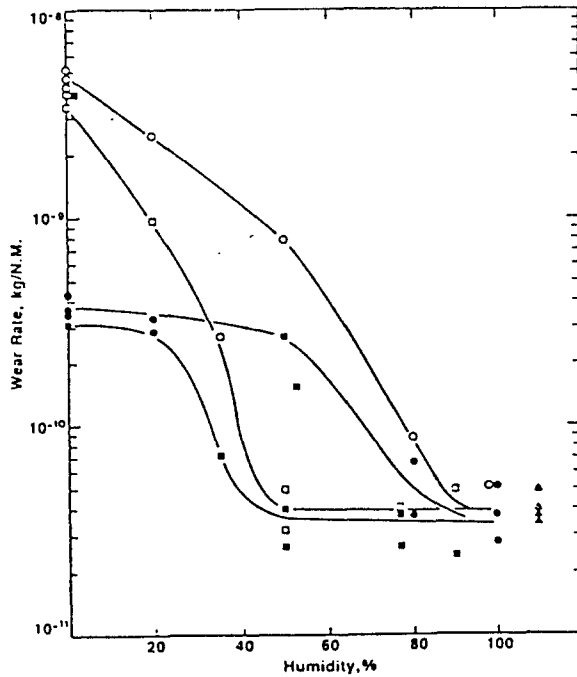


Fig 3. Wear constant of hot pressed Si_3N_4 sliding on hot pressed Si_3N_4 (unlubricated) in air and argon as a function of relative humidity and in water (8)

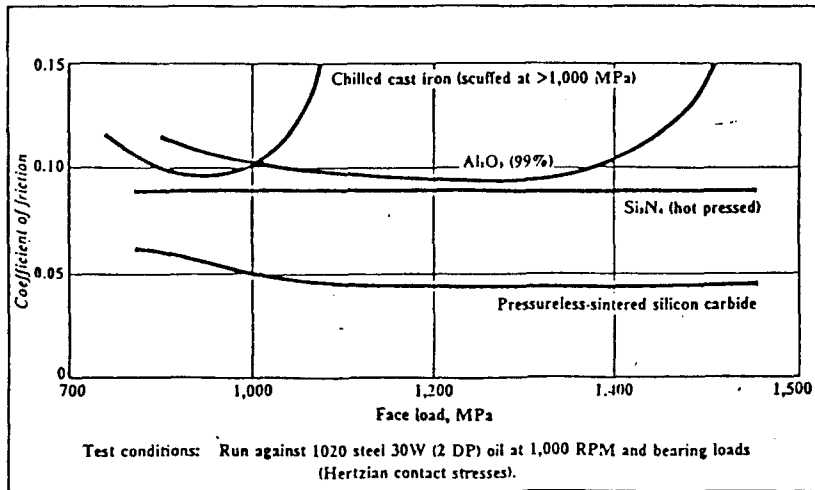


fig 4. The coefficient of friction between 1020 steel and various materials. (13)

Fig.5 는 alumina 의 경우 하중과 미끄럼 거리에 따른 마모율을 나타낸 것으로 비윤활 상태에서는 두 변수의 의존성을 보여주나 윤활 상태에서는 mild wear 를 나타내는 가용영역이 넓어지며 하중에만 의존하는 경향을 보여준다. Fig.6 의 하중과 미끄럼 속도에 따른 마모율의 3차원적인 데이터는 paraffin oil 하에서 alumina 와 silicon nitride 의 마모 거동을 한눈에 볼 수 있도록 나타냈다. 이 결과는 silicon nitride 의 경우 저하중 고속에서는 마모율이 떨어지는 소위 hydrodynamic 윤활 효과를 보이며 alumina 의 경우와 같은 속도 증가에 따른 급격한 천이를 보이지 않는다. 그러나 이러한 지금까지의 paraffin oil 등의 세라믹스에 대한 윤활 효과에 대한 명확한 기구가 설명되어 있지 않다.

2-4 고온 특성

구조용 세라믹스의 가장 큰 장점 중의 하나는 1650°C 까지의 고온에서 견딜 수 있다는 것이다. 이러한 이유에서 구조용 세라믹스는 열 엔진과 같은 고온에서 작동되는 동체의 부품의 이상적 재료로 많은 주목을 받고 있다. 이들의 응용을 위해서는 고온에서의 마찰 마모 특성의 이해가 필수적이다. 지금까지의 실험결과는 금속재료등에 비해 세라믹스의 잠재성을 보여주나 만족 할 만한 결과를 보여주지 못하고 있다.

Tomizawa⁽¹⁴⁾ 등은 hot pressed silicon nitride 끼리의 마찰계수를 800°C 까지의 온도에서 측정한 결과 dry argon 과 air 에서는 0.8 을 유지하였으며 습기를 포함한 공기 중에서는 650°C 까지는 0.2를 유지하다 그 이상의 온도에서는 다시 증가되는 것을 보고 하였다. Gray⁽¹⁵⁾ 는 partially stabilized zirconia (PSZ)/ PSZ 와 Si₃N₄/ SiC 의 마찰계수가 상온에서 650°C 증가함에 따라 약 0.2 에서 0.8 내외로 약 0.35 에서 0.75 로 각각 증가함을 보였다. Fig.7 은 MgO-ZrO₂, reaction bonded SiC, Al₂O₃ 끼리의 온도에 따른 미끄럼 마모 실험의 결과를 나타낸 것이다.⁽¹⁶⁾ 각 재료 공히 온도가 증가함에 따라 마모율이 현저 하게 증가하여 상온에서 800°C 까지 증가시키면 마모계수는 약 1000 배 이상 증가됨을 보여준다. 그밖의 다른 실험결과도 비슷한 경향을 보이는데 이러한 고온에서의 높은 마찰 마모 계수는 세라믹 엔진등의 작동에서는 허용 할 수 없는 높은 값으로 새로운 고온 윤활제의 개발을 요구한다. 이러한 시도로 고온 액체 윤활, 분말 윤활, 가스막 윤활, 이온주입 방법등이 제안되었다.^(15, 17, 18)

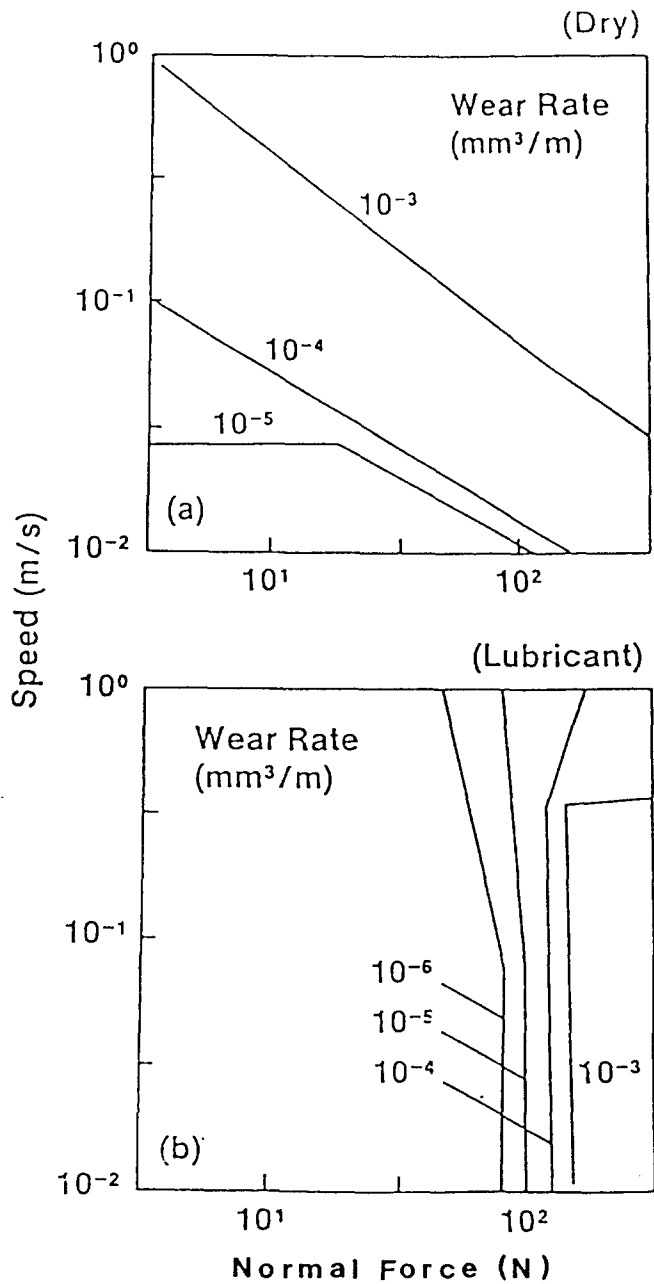
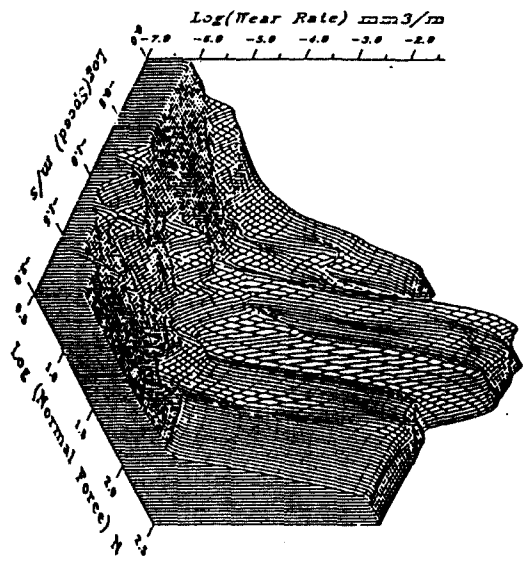
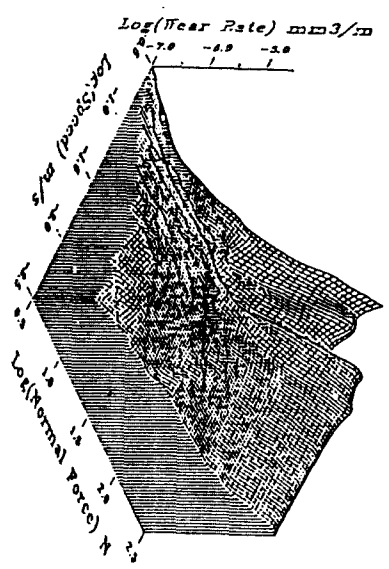


Fig 5. Contour map of (a) the unlubricated and (b) the lubricated wear of alumina.

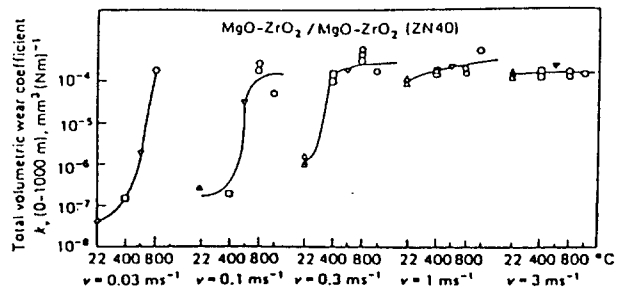


(a)

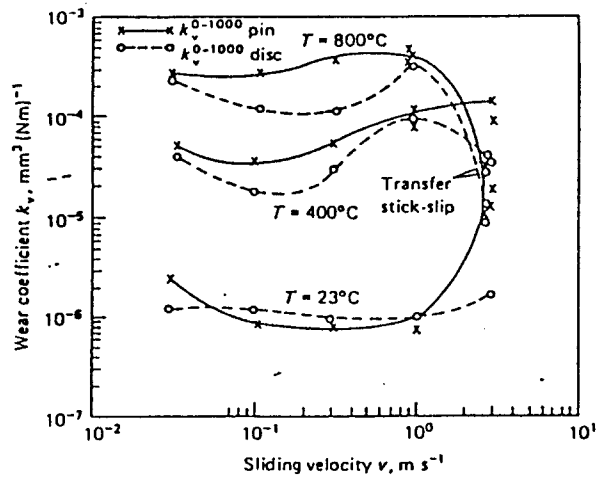


(b)

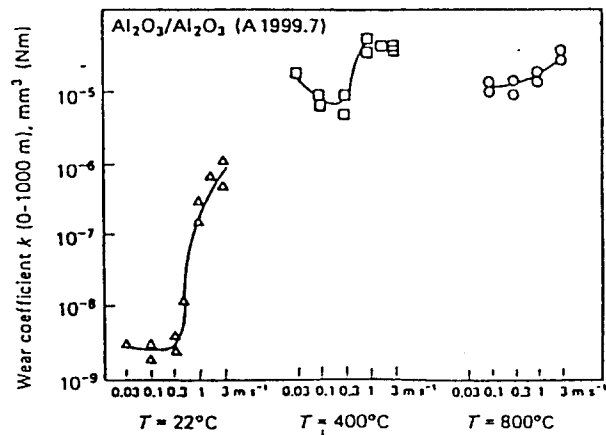
Fig 6. (a) Alumina wear map and silicon nitride (b) wear map under paraffin oil lubrication.



(a)



(b)



(c)

Fig 7. Coefficient of friction as function of sliding velocity at different temperature for (a) MgO-ZrO₂, (b) reaction bonded SiC and (c) alumina couples. (16)

3. 결 론

이상에서 세라믹스의 tribology 특성을 이해하고자 미세구조, 재료 변화, 윤활 및 온도에 따른 마모 마찰의 영향을 몇가지 예를 통해 알아보았다. 세라믹스는 상온 및 고온에서의 고경도 및 강도, 화학적 안정성, 내열성 등의 우수한 특성을 갖고 있고 내마모 특성 등도 타재료에 비해 우수하여 세라믹스 공구 등에 이미 응용되고 있으나 고온에서의 비윤활성 마모 마찰 특성은 기대치에 미치지 않아 세라믹 엔진 등의 응용을 위해서 문제가 되고 있다. 그러나 타재료에 비해 아직도 우수한 특성을 보이며 미세구조 등의 제어에 의한 재료의 개선 여지가 있으므로 이 분야의 집중적인 연구로 이 문제는 해결되리라 본다. 화학적 분위기와 윤활제와의 상호작용을 이해하여 효과적인 윤활 및 매체를 개발하고 특히 고온 윤활제를 개발하는 것이 고온에서의 동계 부품 응용을 위해 중요하다. 이를 위해서 미국, 일본 및 유럽 여러 나라에서는 국가적으로 연구를 수행하고 있는바 국내에서도 이 분야의 관심과 연구 노력이 있어야겠다.

Reference

1. D.E. Dechman, S.M. Hsu and E.E. Klaus, NIST SP 754, Vapor Phase Deposition Studies of Phosphate Esters on Metal and ceramic Surfaces, 2 (1988).
2. K. zum Gahr, Microstructure and Wear of Materials, Elsevier, p 460 N.Y., (1987).
3. S.M. Hsu, D.S. Lim, Y.S. Wang and R.G. Munro, J. of the Soc. of Trib. and Lubr. eng. 47(1)49-54 (1991).
4. R.W. Rice, Ceramic Eng. and Sci., Proceed., 6(7-8), 940-958, (1985).
5. O.O. Adewoye and T.F. Page, Wear, 70, 37-51q (1981).
6. S.J. Cho, B.J. Hockey, B.R. Lawn and S.J. Bonninson, J. Am. Cer. Soc., 72(7) 1249-52 (1989).

7. D.S. Lim, S.K. Pack and H. Moon, *Wear Testing of Advanced Materials*, STP1167, 151-160 (1992).
8. T.E. Fischer and H. Tomizawa, *Wear*, 105, 29-45 (1985).
9. T.E. Fischer, *Scripta Met.*, 24, 833-838 (1990).
10. R.S. Gates, S.M. Hsu and E.E. Klaus, *Tribology Trans.*, 32, p357 (1989).
11. H. Ishigaki, I. Kawaguchi, M. Iwasa and Y. Toibana, *Wear of Materials*, 13-21 (1985).
12. J.L. Lauer and S. R. Dwyer, *Tribology Trans.*, 34 (4), 521-528 (1991).
13. *Guide to Engineered Materials, Advanced Materials and Processes*, P 87 (1990).
14. H. Tomizawa and T.E. Fischer, *ASLE Trans.*, 30(1), 41-46 (1987).
15. S. Gary, *Ceramic Eng. Sci. Proceed.*, 6(7-8), 965-974 (1985).
16. M. Woydt and K.-H. Habig, *Tribology International*, 22(2), 75-88 (1989)
17. J.M. Perez, C.S. Ku, and S.M. Hsu, *SAE Tech. Series 910454*, 1-9 (1991).
18. J. Lankford, W. Wei, *J. of Mater. Sci.*, 22, 2069-2078 (1987).