

알카리용액에서 구름베어링용 세라믹스의 부식이

구름마모 및 경도에 미치는 영향

최인혁 · 김상근 · 박창남 · 윤대현* · 신동우*

FAG한화베어링(주)

*경상대학교 재료공학부 무기복합재료연구실, 첨단소재연구소

The Effect of Corrosion of Rolling Bearing Ceramics in Alkalic Solution on the Rolling Wear and Hardness

In-Hyuk Choi, Sang-Keun Kim, Chang-Nam Park, Dae-Hyun Yoon*, Dong-Woo Shin*

FAG Hanwha Bearings Corp.,

*Kyongsang National University, Div. of Materials Science and Engineering,
Ceramic Matrix Composites Lab., AMRI

Abstract - Silicon nitride ceramic has been verified as an excellent rolling bearing material because of its high strength and outstanding rolling fatigue life properties. However under some corrosive circumstances it showed drawbacks such as hardness reduction and severe wear caused by corrosion. In this work, the variations of the rolling wear and hardness of three kinds of ceramics were studied for the specimen aged 15 days in alkali water ($90 \pm 2^\circ\text{C}$, 25 wt% NaOH). All of the specimens, ① Si_3N_4 , ②3Y-TZP and ③3Y-TZP alloyed with 5 wt% CeO_2 , were sintered and post-HIPped, and then polished up to $0.02 \mu\text{mRa}$ of surface roughness. Rolling wear tests were conducted by MJ type rolling fatigue life tester under the initial theoretical maximum contact stress of 3.76 GPa and the spindle speed of 1,000 rpm. Spindle oil was used as a lubricant. The specimens were not worn before aging. For the specimen aged in alkali water, Si_3N_4 and 3Y-TZP were worn by rolling wear tests, and hardness was decreased. While aging the specimens, the phase was transformed from tetragonal to monoclinic in 3Y-TZP and the microstructure change occurred in Si_3N_4 . 3Y-TZP alloyed with 5 wt% CeO_2 specimens were not worn after aging and no phase transformation occurred while aging.

Key word : Rolling wear, Corrosion, Silicon nitride, Zirconia,

1. 서 론

질화규소세라믹으로 제작된 세라믹 베어링은 공작기계를 비롯하여 항공기, 터보펌프 등 고속회전용 베어링으로 최근 활발히 응용

하고 있으며[1-2], 강재로 제작된 베어링에 비하여 성능의 우수성이 입증되고 있다. 이 밖에도 질화규소세라믹의 내열성, 내식성 및 내마모성은 기존 강재 베어링에 비하여 월등히 우수하기 때문에 고온용도, 진공용도, 부

식분위기 등 특수환경에서의 적용이 점차 증가하고 있는 추세이다.

그러나 질화규소세라믹으로 제작된 세라믹 베어링은 화학약품 특히, 고온의 강알칼리 용액과 같은 부식분위기에서는 질화규소세라믹 자체의 부식이 심하여 구름베어링의 전형적인 파손형태인 전동면에서 구름피로에 의한 박리(Spalling) 형태로 파손되지 않고, 화학용액과 접촉하는 표면에서 부식 및 경도저하로 인한 접촉부의 심한 마모에 의해 베어링이 원활하게 회전하지 못하게 되는 파손 특성을 갖는다.

본 연구에서는 부식분위기에서 보다 우수한 수명을 갖는 세라믹 베어링의 개발을 위하여, 현재 세라믹 베어링용 소재로 적용 중인 질화규소세라믹 소재의 시편 1종과 알칼리 용액에 대하여 비교적 안정한 산화물인 지르코니아세라믹 시편 2종을 준비하여 각각

의 내식성 및 구름마모 특성을 조사하였다.

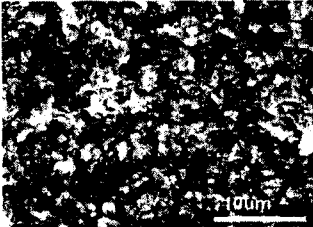
2. 실험방법

2-1. 시 편

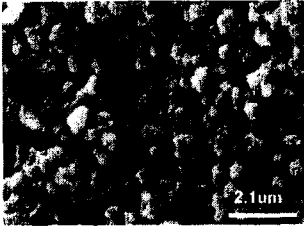
본 연구에 사용된 시편은 대한중석초경(주)에서 제조한 것으로 종류 및 특성을 Table 1에 나타내었다. 시편 A는 Al_2O_3 와 Y_2O_3 를 소결 첨가제로 하여 제조한 질화규소 소재이며 현재 세라믹베어링 소재로 상용화 되어 있는 제품이다. 시편 B는 파괴인성이 크고, 경도도 비교적 높은 지르코니아 재질로써 Y_2O_3 를 사용하여 안정화시킨 정방정 지르코니아다결정체(3Y-TZP)이다. 시편 C는 3Y-TZP 소결체의 단점인 저온열화현상을 억제시키기 위해 시편 B의 원료에 CeO_2 를 5 wt% 첨가하여 제조한 소재이다[3]. 모든 시편은 정수압성형(CIP)에 의해 성형하였으며, Sinter-HIP 방법으로 소결하였다. 소결

Table 1. Summary of specimens


		A	B	C
Material composition	Base	Si_3N_4	ZrO_2	ZrO_2
	Additive	Y_2O_3 Al_2O_3	Y_2O_3	Y_2O_3 CeO_2
Sintering process		Sinter-HIP	Sinter-HIP	Sinter-HIP
Hardness (Hv _{200g} , GPa)		19.53	13.75	13.56
Flexural strength (MPa, RT)		952	1,120	1,100
Fracture toughness (MPa · m ^{1/2})		6.21	7.62	6.72



A



B



C

된 각각의 시편은 $\phi 48$ mm(외경) $\times \phi 25$ mm(내경) $\times 5$ mm(두께)의 치수로 연마한 후에 표면거칠기가 $0.02 \mu\text{mRa}$ 이하가 되도록 정밀가공을 실시하였다.

2-2. 부식실험

부식실험은 내열성 재질로 제작된 시험조에 NaOH 25 wt%의 수용액을 1/4 정도 채우고 $90 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 시편을 15일간 침적시켜 두었다. 부식실험을 실시한 후에 시편의 경도변화, SEM에 의한 조직관찰, X-RD에 의한 결정구조 해석을 실시하였다. 경도측정은 일본 Akashi사의 DMH-2를 사용하였으며 측정하중은 200 g으로 하였고, 유지시간은 5초로 하였다. 표면에 경화처리를 실시한 제품 등의 경우는 측정하중을 작게하면 경도값이 크게 나타나는 경향[4]이 있으며 200 g의 측정하중은 세라믹 제품을 측정하는 경우에는 흔히 사용되는 방법은 아니지만, 측정하중을 작게하여 Indentor의 압입깊이를 작게하므로써 부식실험후 시편 표면에 형성된 부식층만의 특성이 효과적으로 나타날 수 있게 하였다.

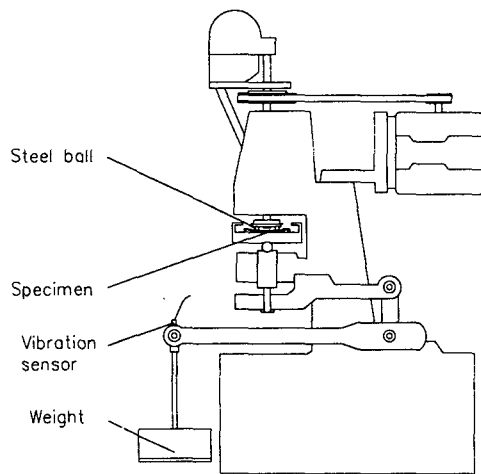


Fig. 1 Schematic of rolling wear test rig

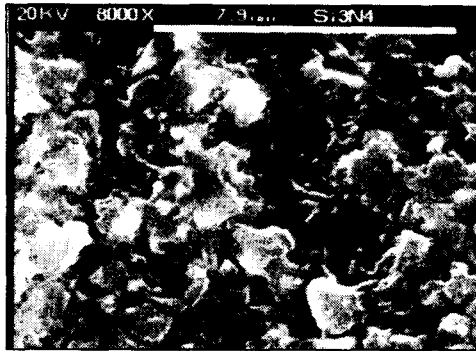
2-3. 구름마모시험기 및 실험조건

구름마모실험은 각각의 시편에 대하여 부식실험 전과 후에 2시간씩 실시하였고, 시편수는 3개씩 실시하였다. 시험기는 일본 MORI제작소에서 제작한 MJ Type 구름피로수명시험기로 실시하였으며, Fig. 1에 시험기의 개략도를 나타내었다. 실험의 원리는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 고정된 세라믹 시편위를 등급10을 만족하는 3개의 9.525 mm 강구가 일정한 궤도를 구름운동하면서 회전하는 형태로, 시편 위의 강구를 회전시키는 주축의 회전수는 1,000 rpm이며, 1시간 동안 시편에 가해지는 반복접촉횟수는 9×10^4 cycle 이 된다. 세라믹 시편에 인가되는 하중은 하중추에 의해 가해지며, 본 실험에서 인가한 하중은 980 N이었다. 이 하중값은 세라믹시편의 영율 및 포아송비를 각각 320 GPa, 0.26이라 하고, 강구의 영율 및 포아송비를 각각 210 GPa, 0.30이라 할 때 3.76 GPa의 최대접촉응력(Hertzian stress)을 야기하게 된다. 마모실험시 윤활은 세라믹시편을 고정하고 있는 부위에 기계유 ISO VG 10을 주입하여 윤활이 되도록 하였다. 구름마모실험을 실시한 시편은 표면형상을 측정하므로써 구름접촉에 의한 시편의 마모량을 구하였으며, 표면형상측정기는 영국 Taylor Hobson사의 Form Talysurf를 사용하였다.

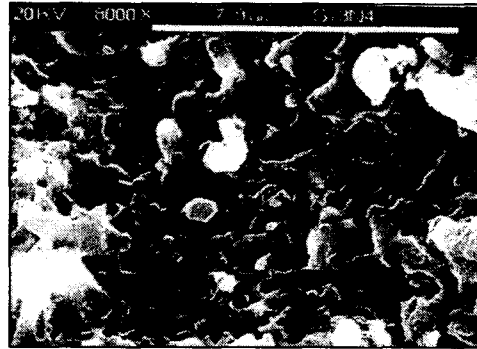
3. 결과 및 고찰

3-1. 부식실험

질화규소재 시편 A는 부식실험에 의해 검은색의 색상이 회색으로 변화하였으며, Fig. 2의 SEM사진에 나타난 바와 같이 표면 및 표면직하 부위(Subsurface)가 부식에 의해 다공성의 구조로 변화하였고, 평균 경도값은 19.53 GPa에서 11.75 GPa로 낮아졌다. 즉 시편 A는 질화규소 조직내의 액상성분이 고온의 알칼리용액에 의해 침식되면서 다공

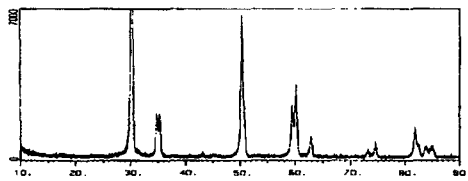


(a)

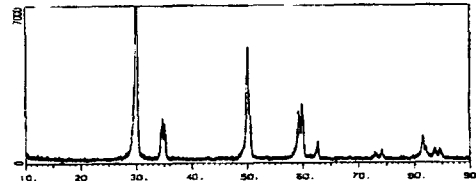


(b)

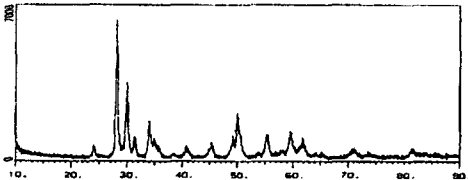
Fig. 2 SEM micrographs of specimen A subsurface (a)before and (b)after aging



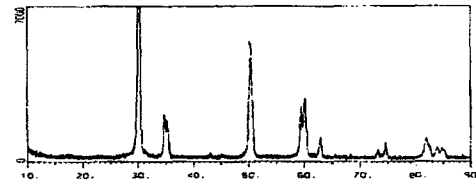
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 3 X-RD patterns of specimen B (a)before and (b)after aging

Fig. 4 X-RD patterns of specimen C (a)before and (b)after aging

성의 구조로 변화하였으며, 이로 인해 경도값이 낮아진 것으로 판단된다.

지르코니아재 시편 B는 Fig. 3의 X-선 회절결과에 나타난 바와 같이 부식실험에 의해 정방정에서 단사정으로 결정상의 변화가 나타났으며, 평균 경도값은 13.75 GPa에서 9.52 GPa로 낮아졌다. 시편 B의 부식전·후의 X-선회절강도를 이용하여 Garvie[5] 등이 제안한 계산식에 의해 상분율을 계산한 결과 33% 만이 부식전의 결정상인 정방정상으로 존재하였다. 따라서 지르코니아재 시편 B는

고온의 알칼리용액 내에서 표면부의 결정상 변태(정방정→단사정)가 발생하였고, 상변태에 수반되는 체적변화와 이로 인한 미세균열의 형성[6]에 의해 경도값이 낮아진 것으로 판단된다.

CeO₂를 5 wt% 첨가하여 제조한 지르코니아재 시편 C는 Fig. 4의 X-선회절결과에 나타난 바와 같이 부식전과 후의 변화가 거의 없었으며, 평균 경도값의 변화도 발생하지 않았다.

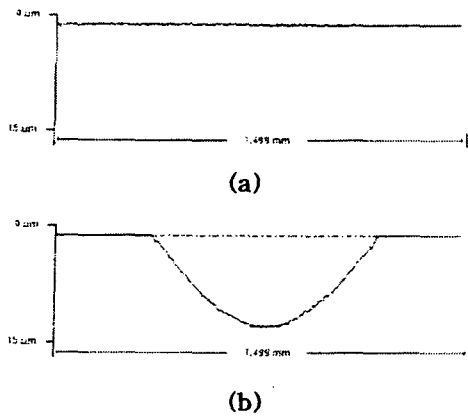


Fig. 5 Wear track patterns of specimen A
(a)before and (b)after aging

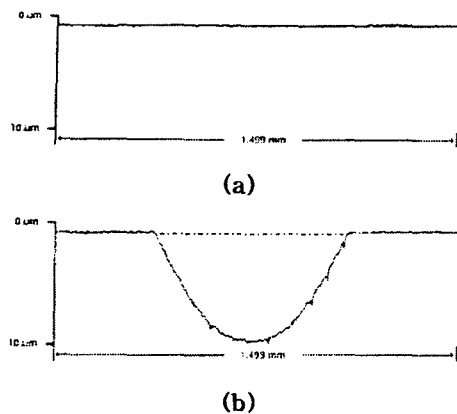


Fig. 6 Wear track patterns of specimen B
(a)before and (b)after aging

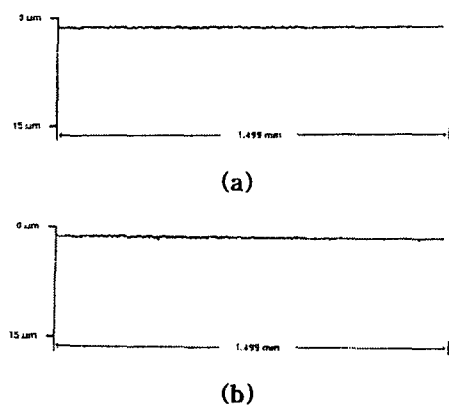


Fig. 7 Wear track patterns of specimen C
(a)before and (b)after aging

3-2. 구름마모실험

부식실험 전과 후의 각각의 시편을 MJ Type 구름피로수명시험기로 구름마모실험을 실시하였으며, 시편과 강구가 구름접촉한 부위의 표면형상 측정결과를 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7,에 각각 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 질화규소재 시편 A와 지르코니아재 시편 B는 부식실험 전에는 접촉부의 마모가 발생하지 않았으나, 부식실험 후에는 모든 시편의 접촉부에서 마모가 발생하였으며 마모분에 의해 윤활유가 짙은색으로 변하였다. 지르코니아재 시편 C는 부식실험을 실시한 시편의 경우도 구름마모실험에 의해 접촉부에서 마모가 발생하지 않았다.

질화규소재 시편 A의 부식실험시편이 구름마모가 컸던 이유는 Fig. 2의 SEM 사진에서 나타난 바와 같이 고온의 알칼리 용액에 의해 시편의 표면이 침식되어 다공성의 미세구조로 변화함에 따라 내하중능력이 저하하였기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 고온의 알칼리용액 분위기하에서 질화규소소재의 세라믹베어링 파손은 구름피로에 의한 박리의 형태가 아니라 침식에 의한 표면에서부터의 마모가 지배적일 것으로 판단된다.

지르코니아재 시편 B의 부식실험시편이 구름마모가 컸던 이유는 Fig. 3의 X-선회절 결과에서 나타난 바와 같이 결정상 변화에 의한 것으로 판단된다. 즉, 시편 B의 경우는 정방정의 결정상을 갖는 재료인데 고온의 알칼리용액 내에서 용액과 접촉하는 시편의 표면이 정방정에서 단사정으로 변화하는 결정상 변태가 발생하였다. 따라서 결정상 변태와 함께 발생하는 체적변화로 인해 시편의 표면 부위에 미세균열이 유발되어 내하중능력이 저하하므로써 강구와의 접촉에 의해 심한 마모가 발생한 것으로 판단된다.

지르코니아재 시편 C는 부식실험을 실

시한 시편의 경우도 부식실험 전에 비하여
경도저하가 발생하지 않았으며, Fig. 4의 X-
선회절결과에서 나타낸 바와 같이 결정상의
변태도 발생하지 않았다. 따라서 시편 A와
시편 B 보다 양호한 구름마모 특성을 나타
낸 것으로 판단된다.

4. 결 론

원료 및 제조공정을 달리하여 제작한 3
가지의 세라믹베어링용 소재에 대하여 $90 \pm$
 2°C 의 NaOH 25 wt% 수용액에 15일간 침적
하여 부식실험을 실시하고, 부식실험 전·후
각각의 시편에 대하여 구름마모실험을 실시
한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었
다.

1. Al_2O_3 , Y_2O_3 를 소결조제로 하여
Sinter-HIP에 의해 제조한 질화규소 소재는
고온의 알카리 용액에 의해 결정조직이 침식
되어 다공성의 구조로 변화하였으며, 이로인
한 내하중능력의 저하로 구름마모실험시 접
촉부의 심한 마모가 발생하였다.

2. Y_2O_3 를 사용하여 안정화시킨 정방정
지르코니아다결정체(3Y-TZP)는 고온의 알
카리용액 내에서 결정상 변태(정방정→단사
정)가 발생하였고, 결정상 변태와 함께 발생
하는 체적변화로 인해 시편의 표면 부위에
미세균열이 유발되어 내하중능력이 저하하
므로써 구름접촉에 의한 심한 마모가 발생하
였다.

3. 정방정지르코니아다결정체(3Y-TZP)
에 5 wt%의 CeO_2 를 고용시켜 제조한 소결
체는 상기의 부식조건하에서는 결정상의 변
태가 발생하지 않았으며, 경도값의 저하도
발생하지 않았고, 구름마모실험에 의해 접촉
부의 마모도 발생하지 않았다.

참 고 문 헌

1. Y. Shoda, "Development of Hybrid Ceramic Ball Bearings for High-Speed Machine Tool Spindles", NSK Technical Journal No. 650 (1989)
2. L. burgmeier and M. Poursaba, "Ceramic Hybrid Bearings in Air-Cycle Machines", ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 118, (1996)
3. T. Sato and M. Shimada, "Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO_2 Polycrystals by Annealing in Water", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68[6] 356-359, 1985
4. R. Wei, P. J. Wilbur and F. M. Kustas, "A Rolling Contact Fatigue Study of Hard Carbon Coated M-50 Steel", ASME, Journal of Tribology, Vol. 114, (1992)
5. R. C. Garvie and P. S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, 55[6] 303-305, 1972
6. T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada, "Improvement to the thermal stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals by alloying with various oxides", *Advances in Ceramics Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III*, 1988