

## 粘土 結合 SiC 소결체의 마찰 마모 특성

한상준 · 이경희 · 이재한 · 김홍기

명지대학교 무기재료공학과

(1995년 8월 22일 접수)

### Tribological Properties of Clay Bonded SiC

S. J. Han, K. H. Lee, J. H. Lee and H. K. Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myoung Ji Univ.

(Received August 22, 1995)

#### 요 약

SiC소결체의 Mechanical Seal에서의 접동재료로써의 활용이 실용화 되고 있다. 한편 SiC소결은 주로 반응소결, 상압소결 및 Hip소결 등으로 되어 있다. 본 연구는 상기와 같은 특수소결의 번거로움을 피하기 위하여 점토 결합소결법을 사용하였다. 점토 소결에서 우려되는 SiC산화막을 막아주기 위하여 점토 및 Frit를 사용하여 적절한 온도 범위에서 용융되어 SiC산화 보호막을 형성시켜 종과 동시에 Graphite의 첨가로 고체 윤활성을 부여하는데 목적을 두었다. 그 결과 점토 첨가량 6%(clay 5.4%, Frit 0.6%) Graphite 45 mesh under 2~4%, 1400°C, 3 hr 소결체의 물성은 기공률 6%, 정마찰계수 0.15, 동마찰계수 0.1이었으며 비마모율은  $4.8 \times 10^{-8} \text{ mm}^2 \text{ kgf}^{-1}$ 의 결과를 얻을 수 있었다. 한편 소결체 곡강도는 900 kgf/cm<sup>2</sup>이었으며 상기 물성치는 곡강도를 제외한 Tribological 특성은 반응소결 SiC의 특성과 흡사하였다.

#### ABSTRACT

SiC has been widely applied for mechanical sealing as a sealing material. SiC sintering is commonly made of reaction sintering, pressureless sintering, and hot isostatic pressing (HIP) sintering. In this investigation, however, clay bonded sintering was used to avoid any complications of the special sintering methods as mentioned above. In order to prevent harmful SiC oxidation in the clay bonded sintering, clay and frit were used to form the SiC oxidation protecting layer and graphite was added to provide high solid lubricity. As a result, the material with 6% clay (clay 5.4% and frit 0.6%) and 2~4% graphite (45 mesh) sintered at 1400°C for 3 hours, showed the following physical properties; porosity 6%, static friction coefficient 0.15, kinematic coefficient 0.1, and specific wear rate  $4.8 \times 10^{-8} \text{ mm}^2 \text{ kgf}^{-1}$ . On the other hand, the flexural strength was 900 kgf/cm<sup>2</sup>. This tribological characteristic properties were similar to those of the reaction sintered SiC except the flexural strength.

**Key words:** Mechanical seals, Clay bonded silicon carbide, Porosity, Wear, Friction, Tribology, Ceramics

#### 1. 서 론

접동재료는 각종 펌프, 교반, 콤프레서등에 활용되는 재료로써 이와 같은 접동재료는 접촉표면이 미끄럼 운동을 반복하는 재료들이다.

접동재료의 성능은 하중, 속도, 온도, 분위기, 윤활상태, 접촉형태와 같은 접동조건과 재료자신의 특성인 탄성율, 강도, 화학적 내구성, 화학 및 기계적 특성 그리고 재료의 입자, 결정상, 입계, 기공 등의 미세구조 등에 따라 결

정되며 이때 마찰 마모의 특성 즉 마찰계수, 비마모량, 접동면, 마모분등이 복잡하게 영향을 준다.

상기와 같은 요구조건을 감안할 때 SiC는 대표적인 접동재료로서 각광을 받고 있다. SiC 접동재료는 주로 상압소결 및 반응소결법에 의하여 상업화 되어 있다.

상압소결 및 반응소결 SiC 접동재료는 물리, 화학적 특성과 기계적 특성 및 높은 열전도율, 표면경도, 열팽창계수 그리고 내구성에서 뛰어난 특징을 가지고 있다.

한편 R. Divakar는 접동재료의 특성에 영향을 주는

위와 같은 접동조건, 기계적 특성 및 접동재료의 미세 구조의 3대 요인들 속에서 접동재료의 미세조직에 관하여 특히 기공의 역할을 강조하고 있다. 그는 소결 SiC에 기공을 줌으로써 마찰 에너지 손실 및 비마모율등에서 뚜렷한 개선 효과를 보았다<sup>1)</sup>. 그의 연구결과에 의하면 기공은 윤활유의 저장장소로써 그리고 마모분의 피신처로써 그 역할의 중요성을 언급하고 있다.

본 연구는 상기와 같은 결과를 토대로 대기 분위기에서 점토를 결합재료 하여 SiC에 적당량의 graphite를 첨가하여 소결체를 만들고 그 마찰마모특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료 조제 및 소결

본 실험에 사용된  $\alpha$ -SiC,  $\beta$ -SiC, clay 그리고 Frit의 입도는  $\alpha$ -SiC의 경우 평균 입경 48  $\mu\text{m}$ ,  $\beta$ -SiC는 평균입경 1  $\mu\text{m}$  그리고 외목점토와 Frit의 경우 10  $\mu\text{m}$  그리고 첨가되는 Graphite는 그 비중이 1.72로써 입도는 150~500  $\mu\text{m}$ , 45~150  $\mu\text{m}$ , <45  $\mu\text{m}$ 의 세 종류를 사용하였다.

이들 원료들을 Table 1에 따라 혼합 성형하였다. 단 이때 Graphite의 첨가량은 Table 2와 같다.

성형 조제로써는 PVC를 사용하였으며 성형 압력은 800  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 하였고 소결 조건은 1400 $^{\circ}\text{C}$ , 3 hr으로 하였다. 소결 분위기는 밀봉된 튜브로를 사용하여 일반 대기 분위기에서 행하였다. 여기서 사용된 점토와 프리트의 조성을 Table 3에 나타낸다. 프리트의 경우 1100 $^{\circ}\text{C}$  용융점을 가지는 조성이다.

Table 1. Composition of Raw Material (unit: wt%)

$\alpha$ -SiC			$\beta$ -SiC	clay	frit
# 120	# 220	# 320			
27	13.5	4.5	49	5.4	0.6

Table 2. Contents and Size of Graphite

sample No.	size of graphite, ( $\mu\text{m}$ )	graphite content, (wt%)
1-1	150~500	2
1-2	150~500	4
2-1	45~150	2
2-2	45~150	4
3-1	<45	2
3-2	<45	4

### 2.2. 소결체 물성 및 내마모 특성

소결체의 물성으로는 X선 회절 결과와 꺾임강도 측정 및 기공을 측정을 행하였다. 내마모 특성은 ball on disc 마모시험기(EFM-III-F, JAPAN)를 사용하였다. 이 시험기의 최고 가압 하중은 500  $\text{kgf}$ 이었으며 가압 방식은 수동 조작 회전 가압 방식이다. 최고 접동 속도는 4000  $\text{mm}/\text{sec}$ 이고 마찰력의 측정은 load cell에 의하여 자동 기록 방식이다. 동마찰 접동 상대 재료는 비중 3.18  $\text{g}/\text{cm}^3$ , Vicker's 경도 2500  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 인 상압소결 SiC ball을 사용하였으며 정마찰 상대 재료는 유리를 사용하였다. 시험 조건은 물속에서 가압하중 4  $\text{kgf}$ , 접동속도 500  $\text{mm}/\text{sec}$  접동거리 2.4 Km로 일정하게 하였다. 동마찰계수는 마찰력을 가압하중으로 나누어 구하였으며 시험의 비마모량은 마모흔적을 표면 조도제(Form Talysurf : U. K)로 측정 후 마모체적을 구하여 계산하였다<sup>2)</sup>. 한편 마찰 마모 표면의 조직은 광학현미경 및 SEM으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 150~500  $\mu\text{m}$  크기의 graphite 첨가량을 0, 2, 4, 6% 첨가시켰을 때 1400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 밀폐공간에서 소결시킨 소결체의 꺾임강도를 나타낸 것이다. graphite의 첨가량이 증가함에 따라 꺾임강도는 900  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 200  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 까지 급격하게 감소됨을 볼 수 있다.

Fig. 2에는 graphite의 함량을 2, 4%로 하고 1400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 소결시켰을 경우 첨가된 graphite의 입자의 크기에

Table 3. Chemical Composition of Clay and Frit (unit: wt%)

	Clay	Frit
SiO <sub>2</sub>	57.87	61.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.78	18.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	—
TiO <sub>2</sub>	0.46	—
CaO	0.37	3.0
MgO	0.14	1.0
K <sub>2</sub> O	1.96	4.4
Na <sub>2</sub> O	0.22	2.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	2.3
ZrO <sub>2</sub>	—	3.4
Li <sub>2</sub> O	—	1.9
Ig.loss	9.51	—

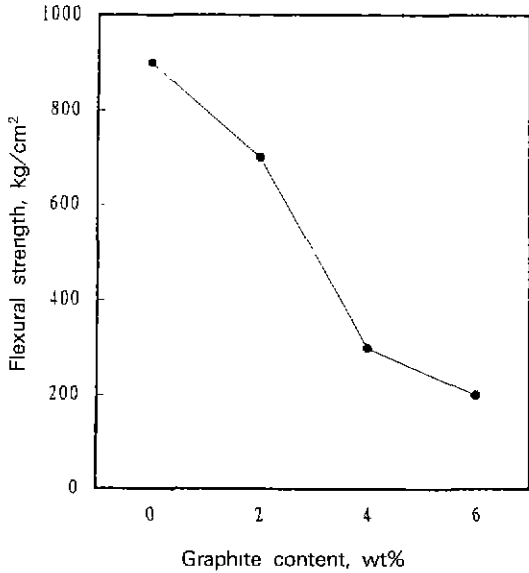


Fig. 1. Flexural strength of sintered bodies according to the content of graphite at 1400°C for 3 hr. (particle size of graphite: 150~500 μm)

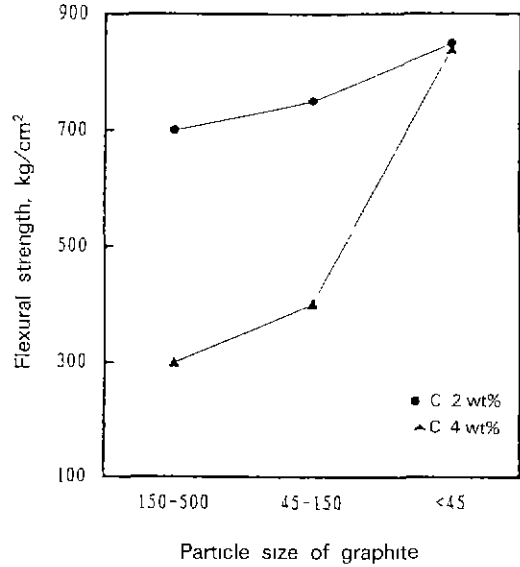


Fig. 3. Flexural strength of sintered bodies according to the average particle size of graphite at 1400°C for 3 hr.

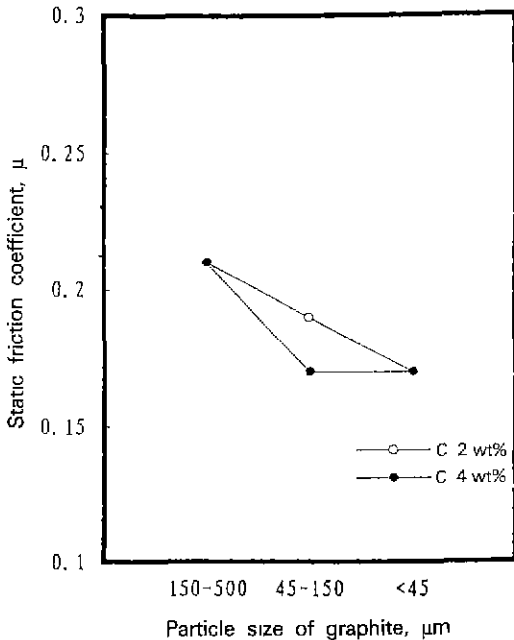


Fig. 2. Static friction coefficient and relative strength of sintered bodies according to the average particle size of graphite at 1400°C for 3 hr.

다른 소결체의 적임 강도 크기를 나타낸 것이다.  
graphite의 첨가량이 2%인 경우 분말크기가 150~500

μm에서는 700 kg/cm²로써 Fig. 1에서 graphite를 첨가하지 않았을 때 비교하여 약 200 kg/cm²의 강도저하를 보이고 있으나 이와같은 현상은 그 첨가된 graphite의 분말도가 작아질수록 점점 개선되어 45~150 μm인 경우 750 kg/cm², <45 μm가 되면 graphite 무첨가의 경우와 동일한 900 kg/cm²이 된다.

이와같은 현상은 graphite 4%인 경우에도 거의 흡사하며 graphite의 크기가 <45 μm인 경우에는 첨가량에 따른 적임강도에의 영향이 거의 나타나지 않고 있다.

이와같은 사실은 우선 graphite의 입자크기가 일정 크기 이하가 되면 충전밀도가 개선이 되는 점과 함께 고온에서의 산화현상이 용융 점토 코팅에 의하여 효과적으로 억제되었기 때문으로 풀이된다.

소결체에 첨가된 graphite가 어느정도 소결반응 후에 남아 있는지에 대해서는 분석이 불가능 하였으나 Fig. 3 및 4에서 나타내는 정마찰계수 및 동마찰계수 결과에서도 소결 후, 소결체에 graphite의 미산화물이 존재한다는 것을 간접적으로 알 수 있다.

Fig. 3과 4에는 분말도를 달리한 graphite를 첨가시켰을 경우 graphite 분말도에 따른 정마찰계수 및 동마찰계수의 측정 결과를 나타낸다.

정마찰계수의 경우 상대재질은 유리이고 동마찰계수의 경우는 반응 소결 SiC를 사용하였다. Fig. 3, 4의 결과에서 볼 수 있듯이 소결체의 마찰계수는 첨가된 graphite의

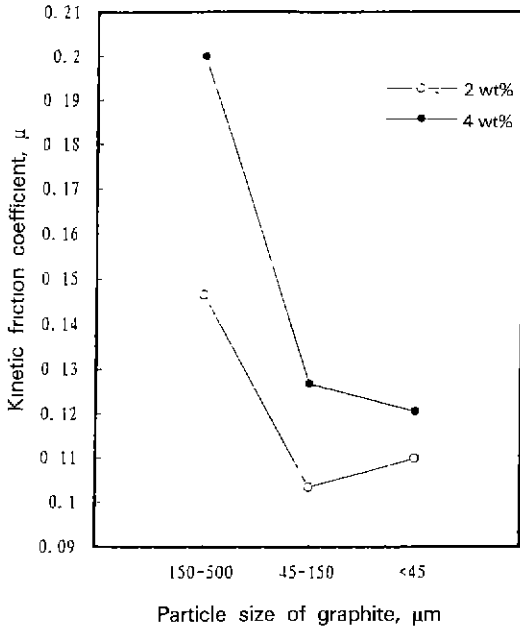


Fig. 4. Kinetic friction coefficient of sintered bodies according to the content and the average particle size of graphite at 1400°C for 3 hr.

크기가 작을 수록 마찰계수가 적어지는 현상을 보이고 있다.

특이한 현상은 정마찰계수의 경우는 graphite의 함량이 많을 수록 마찰계수가 작아지고 있으나 동마찰계수의 경우는 그와 반대의 현상을 보이고 있는 점이다.

이와같은 현상은, 정마찰계수 측정에서는 표면에 고체 윤활 역할을 하는 graphite의 밀도가 커져 당연히 마찰계수는 적어지는 쪽으로 되나 동마찰계수의 경우는 표면상태가 마찰 마모에 따라 수시로 변하여 접동이 계속되면 표면의 graphite의 일부가 탈리되고 그에 따라

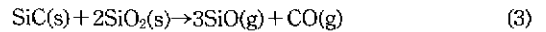
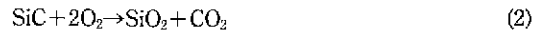
주위의 SiC 역시 일부 동반탈리되는 현상이 일어나게 될 것이다.

따라서, 이와같은 현상에 입각하여 보면 graphite의 함량이 많아지면 정적인 마찰계수는 감소하나 동적인 마찰계수는 그와는 반대로 나타날 수 있다고 생각된다.

실험 결과를 요약하여 Table 4에 나타낸다.

일반적으로 graphite가 첨가되지 않은 clay bonded SiC 소결체의 경우 본 실험 조건인 성형압 800 kg/cm<sup>2</sup>, 소결조건 1400°C 3hr에서 얻어진 시편의 꺾임강도는 900 kgf/cm<sup>2</sup>이었으며 정마찰 계수 및 동마찰 계수는 0.23, 0.14로써 비마모율은 1.88×10<sup>-7</sup>으로 나타났다.

한편 Table 4에 의하면 graphite를 각 입자별도 2~4% 첨가시킨 결과를 보면 150~500 μm의 경우 꺾임강도가 급격히 하락하며 마찰 계수의 경우도 개선이 되고 있지 않다. 그러나 graphite 입자가 45~150 μm과 <45 μm 등으로 작아지면서 꺾임강도의 개선 및 마찰계수 그리고 비마모율의 개선이 확실히 나타나고 있음을 볼 수 있다. 본 실험에서는 공기중 소결이므로 기본적으로 소결과정에서는 다음과 같은 현상들이 동시에 발생된다<sup>3)</sup>.



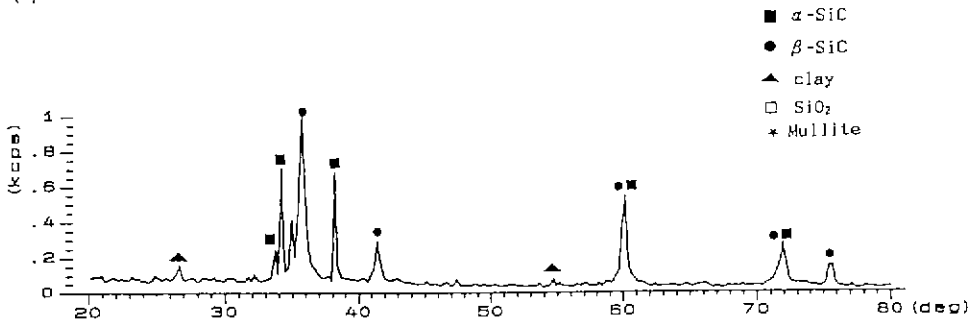
이때 반응 (1)과 (3)의 경우는 기본적으로 산소 분압이 낮을 때에 일어나는 현상으로 외형적으로는 중량감소 및 체적팽창의 현상으로 나타나게 되며 여기에 저융점 유리질(점토)가 존재하게 되면 표면 bubbling 현상으로 연결된다<sup>4)</sup>.

한편 산소 분압이 일정 범위를 넘어서면 반응(2)이 진행된다<sup>3)</sup>. 반응(2)의 경우는 중량 증가와 체적 팽창이 동시에 일어나게 된다. 이때의 체적 증가는 Fig. 5의 X-

Table 4. Result of Experiments

sample No.	properties	specific wear rate (mm <sup>2</sup> /kgf)	flexual strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	static friction coefficient	kinematic friction coefficient	specific gravity
1-1			700	0.21	0.15	2.28
1-2			300	0.21	0.20	2.18
2-1		4.8 * 10 <sup>-8</sup>	750	0.18	0.10	2.30
2-2		1.3 * 10 <sup>-7</sup>	400	0.16	0.13	2.22
3-1		4.8 * 10 <sup>-8</sup>	900	0.15	0.10	2.46
3-2		1.1 * 10 <sup>-7</sup>	880	0.15	0.12	2.34

(a) Before sintering



(b) After sintering

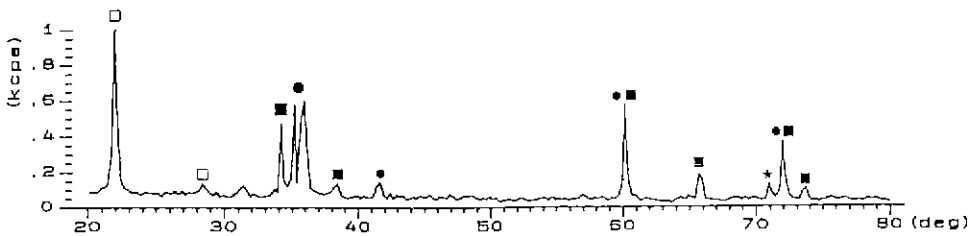
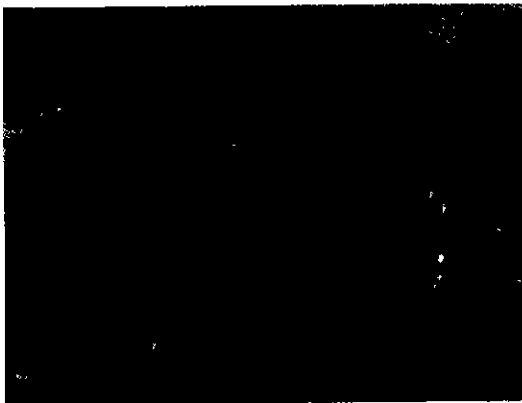


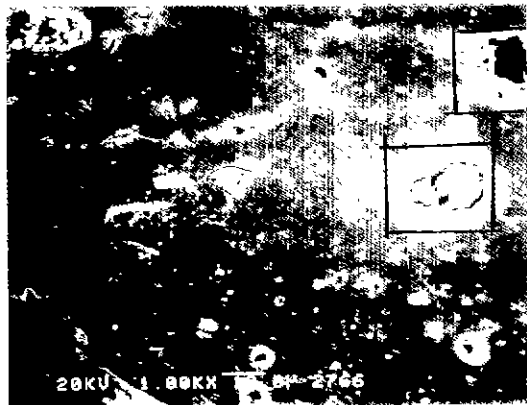
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the bodies before and after sintering at 1400°C for 3 hr.

선 결과에서 알 수 있듯이 SiO<sub>2</sub> 결정화 및 CO<sub>2</sub>의 확산에 의한 것이다. 본 실험 결과에서는 소결체의 중량 증가 및 체적 증가가 일어나지 않았다. 이것은 점토 및 frit의 첨가로 전체적으로 SiC 입자의 유리 coating에 의한 산화 가능성이 낮아졌다는 점과<sup>9)</sup> 또한 이로 인해 내부 graphite의 산화도 어느정도 억제되었던 것으로 생각된다.

강도는 graphite 무첨가의 경우 약 900 kg/cm<sup>2</sup>인데 비하여 graphite의 함량이 늘어남에 따라 점차 강도의 하강이 있으나 <45 μm graphite를 함유할 경우 거의 동일한 강도를 유지함을 볼 수 있다. 마찰계수를 살펴 보면 정마찰계수의 경우 상대 물질은 유리면으로한 결과로서 graphite가 없을 경우 0.23으로 약간 큰 수치를



(a)



(b)

Fig. 6. Micrographs of sintered bodies at 1400°C for 3 hr.

(a) Optical micrograph (×100), (b) SEM (×1000)

나타내나 graphite의 첨가에 따라 약간 감소되고 있다.

특히, graphite 입자가 <45 μm로써 미세한 경우 그 효과는 더욱 더 커지며 정마찰계수가 0.15까지 낮아지게 된다. 이는 graphite의 표면 분산 밀도가 높아진 때문으로 해석되며 동마찰의 경우에도 이와같은 현상은 동일하게 나타난다. 그러나 동마찰의 경우 graphite의 함량이 많아질수록 동마찰계수가 약간 씩 높아지고 있으며 그 이유는 표면 graphite입자의 탈리현상에서 비롯된 것으로 생각된다. 즉, 함량이 늘어날수록 graphite입자의 탈리에 따른 주변 SiC의 동반 탈락이 함께 일어나 표면의 조도가 떨어지는 효과가 나타나는 것이다.

비마모량의 변화를 보면 graphite 무첨가의 경우  $1.88 \times 10^{-7}$  정도로써 순수 반응 소결 SiC에 비하여 약 10배를 나타내고 있으나 이와같은 현상은 graphite의 첨가로 인하여 개선되어  $4.8 \times 10^{-8}$ 까지도 향상됨을 볼 수 있다. 이와같은 숫자는 반응소결 SiC의 비마모량에 가까운 수치이다. 이 역시 graphite 함량이 너무 크면 마찰마모 보다는 탈락현상이 지배적으로 일어나 그 개선 효과는 떨어지게 된다. Fig. 6에는 마찰 마모 시험후 시편의 조직을 광학 현미경과 SEM으로 관찰한 결과를 보여준다. Fig. 6에 의하면 상당히 치밀한 조직에 일정 크기의 기공이 분산되어 있음을 볼 수 있으며 경우에 따라서는 마모분이 형성된 기공속을 채우고 있음을 볼 수 있다. 즉 마모분의 일정부분이 기공으로 피신됨으로 인하여 접동면은 항상 청결하게 유지되며 그 결과 동마찰계수의 개선이 있었던 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

입도를 조정한 α-SiC 및 β-SiC를 주원료로 하여 점토 및 frit를 결합제로 하고 입도를 달리하는 graphite를 첨가시켜 800 kg/cm<sup>2</sup>로 성형한 후 1400°C에서 3시간 동안 공기중 소결시켰다. 그 결과 얻어진 소결체에 대한 마찰 마모 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 소결체는 유리질 결합을 하고 있으며 약 6% 정도의 기공을 가지고 있으며 적임강도 900 kg/cm<sup>2</sup> 비중 2.46 이었다.
2. graphite 첨가에 따라 소결체의 정마찰계수 및 동마찰 계수는 개선되었다.
3. 비마모량은 graphite 첨가에 의하여 약 70% 감소 되었다.
4. 이와같은 graphite의 첨가효과는 적절한 기공의 형성에 의한 마모분의 피신처 역할을 통해 신선한 접동면의 유지효과와 더불어 비산화 graphite의 고체 윤활 역할에 의한 것으로 추정된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. R. Divakar, "Sintered Silicon Carbides with controlled Porosity for Mechanical Face seal Applications," The Carborumclum Company, Nigara falls, New York (1992).
2. M. Iwasa and M. Kinoshita, "Wear Behaviour of Silicon Nitride Ball," 日本セラミソフス協會學術論文集, 97(2), 195-99 (1989)
3. Nathan S., Jacobsan, Kang. N. Lee and Dennis, S. Fox, "Reactions of Silicon Carbide and Silicon (iv) Oxide at Elevated Temperatures," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(6), 1603-11 (1992).
4. 鈴木弘茂, "炭化珪素燒結體の酸化におよぼす. 粘土結合劑の影響," *J. Ceram. Ass. Japan*, 67(7), 221-226 (1959).
5. 鈴木弘茂, 山内俊吉, "炭化珪素燒結體の酸化におよぼす. K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 結合劑の影響," *J. Ceram. Ass. Japan*, 67(8), 251-257 (1959).
6. 松村龍雄, 北井恒雄, 保木井利之, "炭素含有耐火物の酸化防止について," *耐火物* 39-695. 12, 23-24 (1987).