

## 반응소결 SiC-graphite 복합체의 마찰마모특성

백용혁 · 신종윤 · 곽효섭\* · 박용갑\*\*

전남대학교 무기재료공학과

\*대불대학교

\*\*신문대학교 재료공학과

(1995년 8월 2일 접수)

### Tribological Properties of Reaction-Bonded SiC-Graphite Composites

Yong-Hyuck Baik, Jong-Yoon Shin, Hyo-Sup Kwak\* and Yong-Kap Park\*\*

Dept. of Inorg. Mater Eng., Chonnam Nat. Univ.

\*Daibul Univ.

\*\*Dept of Mat. Sci & Eng., Sunmoon Univ.

(Received August 2, 1995)

#### 요 약

세라믹스를 기계 밀봉류, 슬러리 밸브 디스크, 제지공업 등에 이용하는데는 마찰마모특성이 매우 중요하다. 본 연구에서는 SiC 분말, 금속규소, 카본블랙, 알루미늄이나 혼합물에 흑연 분말을 첨가하여 제조한 RBSC/graphite 복합체를 제조하여, 흑연 첨가량과 마찰마모특성의 상관성을 조사하였다. 꺾임강도와 흡수율, 마찰계수, 마모된 양과 마찰계수, 최대표면 조도 등을 측정하고 결정상들은 XRD로 조사하였다. 흑연 분말을 5 vol% 첨가하여 제조한 복합체에서 성형밀도가 커지면서 꺾임강도가 증가되었으나, 마찰마모 저항성이 감소하였다. 흑연 분말을 10 vol% 까지 첨가하면 마찰마모 저항성이 증가하였으나, 흑연 분말 첨가량이 10 vol%보다 많아지면 오히려 저항성이 감소되었다. 마찰마모 저항성과 꺾임강도는 일정한 비례 관계를 보이지 않았다.

#### ABSTRACT

The tribological properties of ceramics are very important in the application to engineering ceramic parts such as mechanical seal, slurry valve disc, and so on. In this study, the effect of graphite addition on the mechanical and tribological properties of RBSC/graphite composites were investigated. The composites were prepared by adding graphite powder to the mixture of SiC powder, metallic silicon, carbon black and alumina. 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 and crystalline phases were examined with XRD. The composite containing 5 vol% graphite powder showed improved bending strength due to high green density and decreased friction coefficient and wear resistance. The friction coefficient and the wear resistance of the composite were increased by adding graphite powder up to 10 vol%. They decreased, however, as increasing the amount of graphite powder more than 10 vol%. There was no linear relationship between the tribological properties and bending strength of the composites.

**Key words:** RBSC/graphite composite, Tribological properties, Friction coefficient, Wear rate, Maximum surface roughness ( $R_{max}$ )

#### 1. 서 론

세라믹스의 마찰마모 특성은 기계적 썸을 비롯하여 여러가지 기계부품등 구조재료에서 기계의 효율 및 수명과 밀접한 관계가 있으므로 대단히 중요한 특성의

하나이다.

세라믹스의 내마모성은 다른 재료에 비해 우수하나 윤활유가 없는 상태에서의 마찰마모 특성은 만족할 만 하지 못한 것으로 되어있다. 또한 세라믹스의 마찰마모 특성에 영향을 미치는 것은 제조공정상의 인자들과 마

찰조건에 따른 요인들이 있으며 이들이 복합적으로 작용하고 있다<sup>12)</sup>.

내마모 세라믹재료로는 지금까지 알루미늄나 소결체가 주로 사용되어 왔으나 최근에는 경도와 강도가 높고, 내마모성이며, 마찰계수가 적으면서 화학적 안정성이 우수한 탄화규소로의 전환이 진행되고 있다<sup>23)</sup>.

SiC의 소결방법으로는 상압소결법을 비롯하여 여러가지 방법이 지금까지도 연구가 계속 되고 있다<sup>8-11)</sup>. 이 방법 중 반응소결(RBSC)방법<sup>7-11)</sup>은 금속 규소의 용점인 1410°C 부근의 비교적 저온에서 소결이 가능한 방법으로 소결전·후의 길이 변화가 적으므로 형상이 복잡한 제품의 제조에 적당한 방법으로 알려져 있다.

본 연구는 이미 보고된 연구결과<sup>12)</sup>에 이어  $\alpha$ -SiC 분말에 금속 규소와 carbon black을 혼합하고 여기에 자기운환성을 갖는 인상흑연을 첨가하여 반응소결한 소결체의 기계적 물성의 변화와 인상흑연을 복합시킴에 따른 재료 자체의 마찰계수 감소효과를 조사하여 내마모재료로서의 특성을 발휘할 수 있는 조건을 찾고자 한 것이다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 사용원료

본 연구에서 사용한  $\alpha$ -SiC의 순도는 98.7%, 0.1~20  $\mu\text{m}$ 의 입도범위(평균입경 4.31  $\mu\text{m}$ )를 가지며 주 결정형은 4H와 6H로 되어 있다. 금속 규소는 순도 96.14%이며, 불순물로는 SiC 0.43%, Fe 1.0%, free carbon이 2.43%가 포함되어 있고 입도범위는 0.1~50  $\mu\text{m}$ (평균입경 6.65  $\mu\text{m}$ )이었다.

carbon black은 96%의 순도를 가지며 회분이 0.07%, 휘발분이 4.11%, 평균 입경이 0.8  $\mu\text{m}$ 이었으며, 첨가제로 사용한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 99.85%의 순도(AL-160SG, 昭和輕金屬)를 가지며 평균입경이 0.4  $\mu\text{m}$ 인 것을 사용하였다.

흑연은 비중이 1.72  $\text{g}/\text{cm}^3$ 인 인상흑연(이하 흑연이라 표시) ingot를 분쇄하여 88~53  $\mu\text{m}$ 의 입도범위를 가진 입자로 분리하여 사용하였다. 이는 몇개의 입도범위에 대하여 예비 실험한 결과 가장 소결성이 우수한 입도 범위였다.

### 2.2. 시편제조

반응소결 SiC-graphite 복합체의 마찰마모 특성에 미치는 흑연의 영향을 검토하기 위해 이미 보고된 연구내용<sup>12)</sup> 중 샘플 no. 2, 3, 5, 7, 8의 조성에 대하여 예비 실험을 행하였다. 그 결과 샘플 no. 5, 즉 [60 wt% SiC, 40 wt%(7Si+3carbon black)]의 혼합물에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 5 wt%

첨가한 조성이 흡수율과 꺾임강도 값을 측정한 결과 기본 조성으로서 흑연과의 소결 효과가 가장 양호하였다.

그러므로 본 연구에서는 이 기본 조성에 흑연을 5~20 vol%의 범위에서 5 vol% 간격으로 조합하였다. 즉  $\alpha$ -SiC와 carbon black을, 그리고 금속 규소와 첨가제  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 각각 예비 혼합한 후 이들을 한 용기에서 전체 혼합하면서 흑연을 첨가, 혼합하였다.

이때 혼합은 무수 methyl alcohol 중에서 각 원료의 비중 차이로 인한 분리가 일어나지 않는 상태로 될 때까지 alcohol을 서서히 증발시키면서 충분히 혼합하였으며 혼합된 것은 50°C의 dry oven에서 건조하였다. 시편 성형은 건조된 혼합물에 성형성을 향상시키기 위하여 phenol을 성형조제로 첨가한 후 금형에서 30 N/mm<sup>2</sup>의 압력으로 예비성형, 가압방향에 따른 물성의 이방성을 방지하기 위하여 100 N/mm<sup>2</sup>로 냉간 정수압(CIP)방법으로 성형하였다.

금형에서 예비성형할 때 흡수율이나 꺾임강도 측정용 시편은 5×8×30 mm인 각주형으로, 마찰마모 특성 측정용 시편은 직경 25.4 mm, 두께 5 mm인 disk형으로 각각 성형하였다.

반응 소결은 이미 보고된 실험방법<sup>12)</sup>과 같은 조건 즉, 성형된 시편을 코크스 분말이 들어있는 알루미늄나질 도가니에 묻고 덮개를 덮은 후 1°C/min의 승온속도로 1450°C까지 가열후 2시간 유지시켰다.

### 2.3. 물성 측정

기본 조성에 흑연량을 변화시키면서 반응소결 시켰을 때 시편의 흡수율, 꺾임강도, X-선 회절분석, 마찰마모 특성 및 미세구조 관찰등의 측정방법은 다음과 같다.

#### 2.3.1. 흡수율 및 꺾임강도

소결된 시편의 흡수율은 KSL-3114의 방법으로, 꺾임강도는 3 point loading 방법으로 상온에서 측정하였으며 이때 cross head speed는 0.5 mm/min이고 span의 길이는 20 mm로 하였다. 측정값은 시편 5개를 측정하여 그 평균값으로 하였다.

#### 2.3.2. 마찰 마모 및 마찰계수, 표면조도

마찰마모량 측정은 ball-on-plate type의 마찰마모시험기(ORIENTEC EFM-111-F)를 사용하였다. ball의 재료는 순도가 98%인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이며 직경 5 mm인 구상 소결체를 사용하였으며 disk형 시편은 약 2  $\mu\text{m}$ 의 diamond paste로 최종연마하였다.

마찰마모 시험은 수중에서 하중 2 kg, 점동속도(sliding speed) 300 mm/sec로 2시간 동안 행하여 마모량을 구하였다. 마모량 측정은 표면 조도계(Tokyo SEIMITSU사

SURFCOM 113-B)로 마모된 track의 4개 지점에서 마모된 단면적을 측정하고 그 평균값을 비교하였다. 마찰계수측정은 마찰마모 측정 시작부터 5분 간격으로 50분간 측정하여 비교하였다. 표면조도는  $R_{max}$ 를 비교하였다.

2.3.3. X-선 회절분석 및 미세구조 관찰

흡수율, 꺾임강도 및 마찰마모량 측정값의 변화를 참고로 하여 대표적인 소결 시편의 결정상을 XRD(Rigaku geiger-flex, Ni-filter, 35 Kv-15 mA)로 분석하였으며, 마찰마모 시현후 마모된 track의 미세구조와 마모상태를 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 특성 및 구성광물

흑연의 혼합량 변화에 따른 흡수율의 변화는 Fig. 1에, 꺾임강도의 변화는 Fig. 2에, 구성 광물상의 X-선 회절 분석 결과는 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Fig. 1의 흡수율과 Fig. 2의 꺾임강도 변화를 보면 흑연 5 vol%가 혼합되었을 때 흡수율이 감소되었으며 그 이상에서는 흑연량과 함께 증가하고 있다. 꺾임강도도 흑연 5 vol%일 때 약 75 N/mm<sup>2</sup>로 크게 증가한 후 흑연량이 증가할수록 감소하여 20 vol%에서는 약 30 N/mm<sup>2</sup>로 낮아지고 있다. 흑연 5 vol%일 때 흡수율이 감소하고 꺾임강도가 증가하는 것은 혼합된 흑연이 반응소결 과정에서  $\beta$ -SiC 생성에 참여하여 매트릭스의 소결작용을 강화시키는데 일부 기여함은 물론 특히 시편을 성형할때 혼합된 흑연 입자들이 packing 유효제 역할을 하므로서 조직의 치밀화를 촉진한 것으로 생각된다.

흑연이 고체윤활성을 나타내는 것은 육각판상층이 공

유결함으로 되어 있는데 반하여 층간결합은 반데르 발스결합을 하고 있으므로 tangential force가 작용할 때 층간 밀립현상이 일어나 자기윤활성을 나타내기 때문이다.

흑연이 5 vol%보다 많게 되면 일부 미립은 Si와 비정질로 되어 있는 매트릭스양<sup>2)</sup>이 상대적으로 감소하여 소결작용이 약하게 되므로 흡수율이 증가하고 꺾임강도가 낮아지는 것으로 추측된다.

Fig. 3에는 흑연 함량변화에 따른 소결체들의 결정상을 XRD로 분석하였으나 변화가 거의 없었으므로 대표적인 것 하나만을 나타내었다.

$\beta$ -SiC를 나타내는 주 peak는 2 $\theta$  35.7°, 41.5°, 72°에서  $\alpha$ -SiC peak와 중복되므로 XRD로는  $\beta$ -SiC를 확인할 수 없었다. 그러나 시편의 반응소결 조건이 1450°C에서 2시간이었으므로  $\beta$ -SiC가 생성되어 소결작용에 기여한 것으로 생각된다.

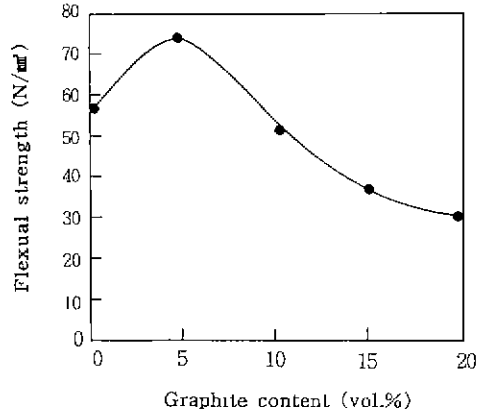


Fig. 2. Flexural strength RBSC/graphite composites as a function of graphite content

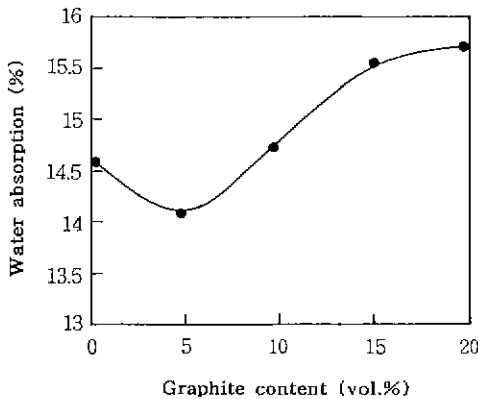


Fig. 1. Water absorption of RBSC/graphite composites as a function of graphite content.

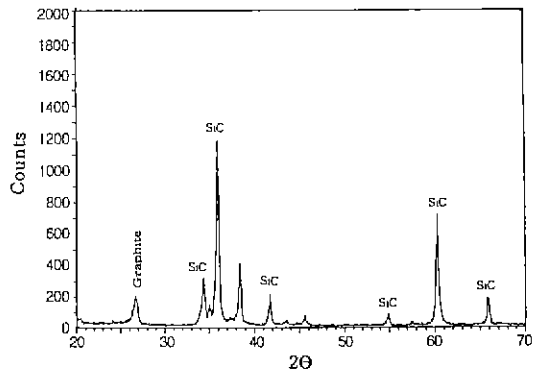


Fig. 3. XRD pattern of reaction bonded SiC-10 vol% graphite composite.

이는 첨가제를 극히 소량 첨가한 RBSC에서 소결온도 1450°C는 소결초기단계이므로 안정영역이 1300°C 이하인 2H형보다는 3C( $\beta$ -SiC)형이 존재<sup>13)</sup>할 가능성이 많기 때문이며 또한  $B_4C$ 와  $Y_2O_3$ 를 소량의 첨가하여 1450°C에서 RBSC 시편을 제조할 때  $\beta$ -SiC의 생성을 확인한 보고<sup>14)</sup>도 있다.

Matrix부에 미반응 Si도 존재할 것으로 생각하였으나 XRD 분석결과로는 확인할 수 없었다. 이는 이미 보고된 연구결과<sup>12)</sup>에서도 free Si를 확인할 수 없었다. 흑연은 2 $\theta$  26.4°에서 주 peak가 나타나고 있다.

3.2. 마찰마모 특성

흑연을 0, 5, 10, 15, 20 vol%씩 첨가한 조성의 소결체를 치밀질의 알루미늄 ball을 상대재료로 마찰마모했을 때 비마모량의 변화를 Fig. 4에, 시간경과에 따른 마찰계수 (friction coefficient)의 변화는 Fig. 5에, 마찰마모후 시편들의 wear track 부위의 최대조도값( $R_{max}$ )은 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Fig. 4에서 비마모량은 흑연을 5 vol% 첨가시 증가하다가 10 vol%에서는 감소하고 10 vol% 이상에서는 다시 급격히 증가하고 있다.

이는 흑연 함량이 적게되면 매트릭스양이 상대적으로 많아지면서 액상소결이 촉진되나 마찰마모과정에서 미세균열이 매트릭스 부위를 지나게 될 때 균열의 전파속도가 커지게 되므로 마찰마모과정에서 입자의 탈락현상이 크게 되기 때문이라 생각된다. 이러한 현상은 앞의 연구보고<sup>12)</sup>에서도 확인할 수 있었다. 반대로 흑연 함량이 많을 경우에는 매트릭스양이 상대적으로 적어지면서 SiC와 흑연 입자들간에 결합이 약해질 것이므로 마찰마모과정에서 탈락현상이 커지는 것으로 생각된다.

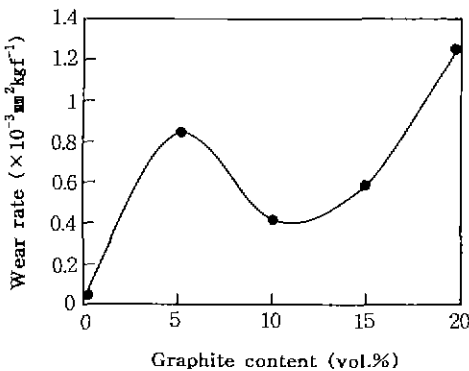


Fig. 4. Wear rate of RBSC/graphite composites as a function of graphite content.

Fig. 5에서 마찰계수의 변화를 보면 흑연을 함유하지 않은 경우 마찰계수가 가장 높게 나타나고 있으며 시간이 경과하여도 계속 불규칙한 상태를 나타내고 있다. 이는 마찰마모될 때, 먼저 경도가 낮은 매트릭스부에서 마모가 일어난 후<sup>12)</sup> 계속하여  $\alpha$ -SiC 입자들의 탈락이 일어나므로 마모면은 계속 거친 상태로 남게 되기 때문이라 생각된다.

흑연이 10 vol% 첨가된 것은 마찰계수가 가장 낮으며 시간이 경과해도 비교적 일정한 마찰계수 값을 유지하고 있다.

이는 적절한 결합강도와 SiC 입자의 내마모성, 흑연 입자의 윤활성등이 평형상태를 이루기 때문이라 생각되

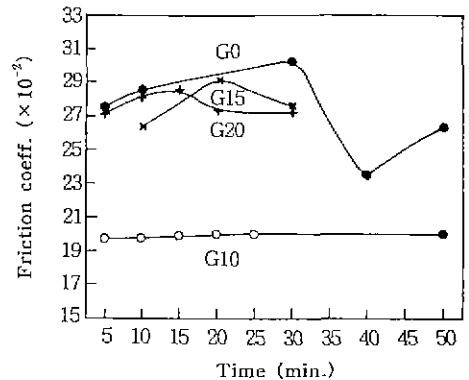


Fig. 5. Friction coefficient of RBSC/graphite composites as a function of sliding time.

(G0: SiC, G10: SiC-10 vol% graphite, G15: SiC-15 vol% graphite, G20: SiC-20 vol% graphite)

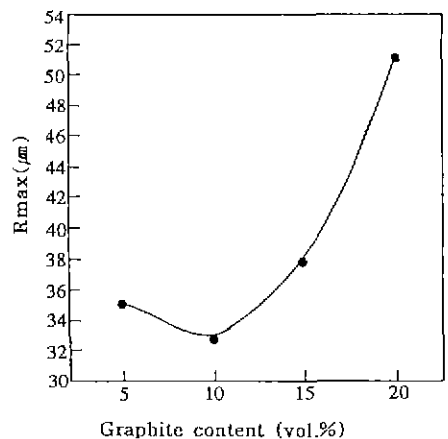


Fig. 6. Maximum surface roughness ( $R_{max}$ ) of SiC/graphite composites as a function of graphite content.

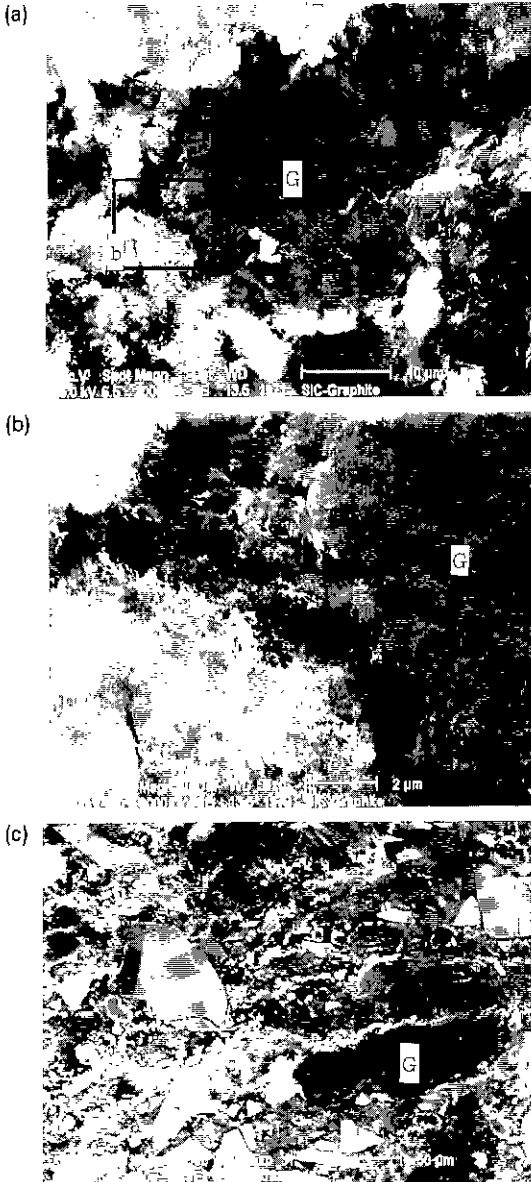


Fig. 7. Scanning electron microphotographs of worn and unworn surface of SiC-10 vol% graphite composite.

(a), (b): unworn surface, (c): worn surface

며, Fig. 6의  $R_{max}$  값도 최소를 나타내고 있는 것으로 보아 마모면의 거칠기가 적으므로 비마모량도 적게 되는 것으로 생각된다.

Fig. 6에서 wear track 부위의  $R_{max}$  값을 보면 흑연 혼합량이 10 vol%보다 많거나 적을 때 wear track 면의 표면조도가 크게 나타나고 있다. 이는 Fig. 4의 비마모량

변화경향과 잘 일치하고 있다.

Fig. 7은 비마모량, 마찰계수 및  $R_{max}$  값 측정결과에서 가장 내마모특성이 우수한 시편의 마찰마모실험 전 표면과 마찰마모실험 후의 마모면을 SEM으로 관찰한 것이다.

Fig. 7의 마찰마모 실험전의 시편 (a)에서 보면 조직 중에 흑연 입자(G)가 크게 보이고 있다. (b)는 (a) 사진의 [B] 부분 즉 SiC 입자와 흑연 입자의 계면을 8000배로 관찰한 것이다. (a)에서는 흑연 입자가 매트릭스나 SiC 입자와 결합되지 않은 상태로 보이고 있지만 (b)를 자세히 보면 반응소결 과정에서 생성된  $\beta$ -SiC(추정) 결정들이  $\alpha$ -SiC 입자를 싸고 있으며  $\alpha$ -SiC 입자와 흑연 입자를 결합시키고 있음을 볼 수 있다

이는  $Y_2O_3$ 를 소량 첨가하여 1450°C에서 소결시킨 RBSC 시편의 미세구조에서 whisker상의  $\beta$ -SiC가  $\alpha$ -SiC 입자들을 결합시키고 있는 것을 확인한 보고<sup>12)</sup>도 있다.

Fig. 7(c)의 조직을 보면 구성상중 내마모특성을 나타내는  $\alpha$ -SiC 입자들이 마찰마모과정에서 이탈되지 않고 표면에 마모된 상태로 잔류하고 있고, 윤활제 역할을 하는 흑연 입자(G)들도 매트릭스에 결합되어 남아있는 것을 볼 수 있다. 그러나  $\alpha$ -SiC 입자주위나 입자표면에서 균열을 발견할 수 있다.

이는 혼합된 흑연이 시편 성형시에 packing 윤활제 역할로 조직의 치밀화를 촉진하였을 뿐만 아니라 반응소결 과정에서 SiC 입자나 흑연 입자가 강하게 결합되었으므로 마찰마모 과정에서 이들 입자들의 탈락(pull-out)이 억제된 것으로 생각되며, 흑연 입자(검은 부분)는 마모될 때 일부만이 깊게 파이면서도 입자 전체가 탈락하지 않고 있었다.

또한 이때 흑연 입자의 grooving 현상으로 생성된 흑연의 마모분(worn debris)도 마찰과정에서 윤활제 역할을 할 수 있기 때문에 비마모량 및 마찰계수를 감소 시키는데 기여했다고 생각된다. 이러한 현상은 마찰마모 과정에서 나타난 마찰계수의 시간에 따른 변화(Fig. 5)와 마모된 시편의 표면조도 변화 경향과 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

$\alpha$ -SiC, carbon black 및 금속 규소에  $Al_2O_3$  5wt%를 첨가한 기본 소지에 흑연을 혼합하여 1450°C에서 반응소결 한 SiC-graphite 복합체의 특성은 다음과 같다.

1. 흑연을 10 vol% 혼합했을 때 가장 낮은 비마모량과 마찰계수값을 얻을 수 있었다.
2. 흑연 5 vol%를 혼합하면 성형밀도의 증가는 물론

조직의 치밀화를 촉진할 수 있었다.

3. 마찰마모특성은 조직의 치밀화 정도 및 쥐임강도와 반드시 비례하지 않고 있다.

### 감사의 글

이 논문은 1994년도 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)에 의하여 수행된 것이며, 이에 감사를 드립니다.

### REFERENCES

1. J. Derby, J.G. Seshadri and M. Srinivasan, "Fracture Mechanics of Ceramics, 8," Plenum Press, 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. John B. Wachtman Jr., "Structural Ceramics," *Academic Press INC*, **29**, 91-163 (1989).
4. R.A. Alliegro, L.B. Coffin and J.R. Tinklepaugh, "Press-Sintered Silicon Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(11), 386-89 (1956).
5. F.F. Lange, "Hot-pressing Behaviour of Silicon Carbide Powder with Addition of Aluminum Oxide," *J. Mat. Sci.*, **10**, 314-20 (1956).
6. S. Prochazka, "The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide," *Brit. Ceram. Association, in Special Ceramics*, **6**, 171-81 (1975).
7. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide," *Special Ceramics*, 209-19, Heywood, London (1960).
8. W.P. Minner, "Interfacial Energies in the Si/SiC System and the Si+C Reaction," *Communications of the Am. Ceram. Soc.*, c-10, Jan. (1982).
9. W.B. Hilling, R.L. Mehan, etc, "Silicon/Silicon Carbide Composites," *Ceram. Bull.*, **54**(12), 1054-56 (1975).
10. T. Hase and H. Suzuki, "Microstructure of Silicon Carbide Prepared by Reaction-Sintering," *Yogyo-Kyo-kai-Shi*, **84**, 332-37 (1976).
11. G.R. Sawyer and T.F. Page, "Microstructural Characterization of "REFEL" (Reaction-Bonded) Silicon Carbides," *J. Mat. Sci.*, **13**, 885-904 (1978).
12. Y.H. Baik and H.K. Park, "Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Tribological Properties of Reaction Bonded SiC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(9), 1069-75 (1994).
13. S. Prochazka, "Special Ceramics 8," ed P. Popper, British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, 171-182 (1975).
14. Y.H. Baik, "Sintering of Silicon Carbide by Reaction Bonding and its Characteristics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**(6), 609-614 (1988).