

질화규소의 고온마모에 미치는 불순물의 영향

최우석, 임대순, 이경호*
고려대학교 재료공학과
*순천향대학교 재료공학과

1. 서론

질화규소는 고온에서 고강도, 고경도, 내열성, 내식성 등의 우수한 성질을 가지고 있기 때문에 열교환기, 공구, 기계밀봉(mechanical seal), 자동차용 엔진부품중의 피스톤 및 실린더 링 등의 중요한 부품의 재료로 크게 주목받고 있다. 이러한 질화규소의 고온에서의 마모, 마찰거동이 중요한 부품으로의 활용범위를 넓히고 또한 기능성을 향상시키기 위해서 고온에서의 마모, 마찰거동에 대한 연구 및 이해가 절대적으로 필요하다.

공유결합성이 강한 질화규소의 소결시에 첨가되는 첨가제나 제조공정에서 들어갈 수 있는 불순물들은 소결체의 입자모양이나 입계에 존재하는 상의 점도를 변화시켜 고온에서의 기계적성질을 저하시키는 것으로 알

려졌다. (1), (2) Lim 등은 소결조제로 포함된 Fe의 영향으로 상온에서의 mild/severe wear의 천이에 영향을 끼침을 보고하였다. (3) 그러나 지금까지 이러한 불순물의 영향이 고온의 마모특성에 미치는 영향에 관한 연구보고가 거의 되어 있지 않다. 그러므로 본 연구에서는 소결시 포함된 Fe가 질화규소의 상온 및 고온마모거동에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

시편은 두종류의 소결된 질화규소를 사용했다. 두 종류(Type A, Type B)의 질화규소의 조성 및 미세구조의 비교를 Table 1. 에 나타내었다. Type A, Type B 모두 α 및 β 상의 혼합체로 되어있으며 이 두종류의 조성

Item	Type A	Type B
Process method	sintered(N ₂ atmosphere)	sintered(N ₂ atmosphere)
Nominal composition, %		
Si ₃ N ₄	85	85
Y ₂ O ₃	13	13
Al ₂ O ₃	- 2	2
(Fe)	(\approx 0)	(\approx 0.3)
Grain size		
Equiaxed, μ m	0.2 ~ 0.5	1 ~ 2
Aspect ratio	5 ~ 10	2 ~ 5

Table 1. Comparison of silicon nitride Type A and Type B

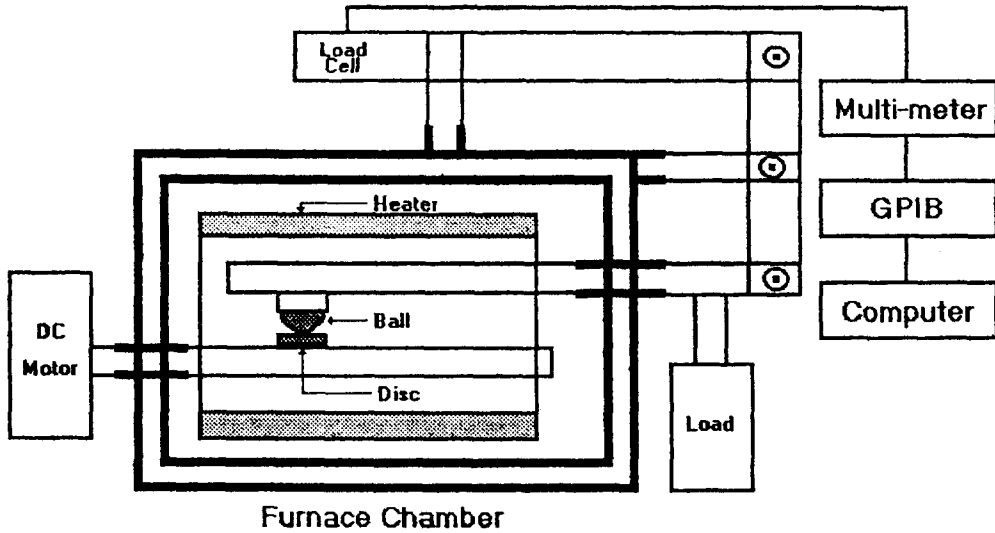


Fig. 1. Schematic diagram of high-temperature tribometer

상의 다른점은 Type A는 Fe가 포함되지 않았고, Type B는 Fe를 0.3 wt%. 정도 포함하고 있다는 것이다. 시편의 형태는 지름 13 mm, 두께 3 mm의 disc이며, 이들을 diamond paste로 1 μ m까지 연마하고 초음파 세척기로 세척한 다음, 뜨거운 공기로 건조시킨 후 동일한 방법으로 세척한 hot press로 제조된 직경 12.7 mm의 질화규소 ball을 이용하여 ball-on-disc 형의 고온마모시험기로 마모실험을 행하였다.

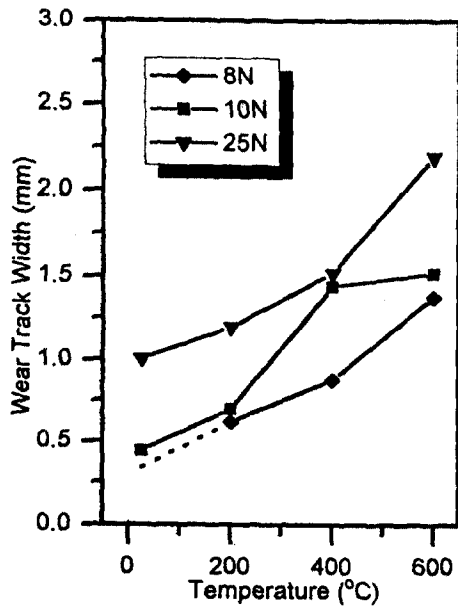
Fig. 1. 은 본 실험에서 사용한 마모시험기의 개략도이다. 마모실험은 공기 중에서 시편과 볼 사이에 윤활제의 첨가없이 고정된 ball 하에서 시편의 왕복속도를 0.015 m/sec로 해서 1시간동안 행하였다. 또한 마모실험은 시편에 가하는 하중을 10, 15, 20, 25N으로, 온도는 상온, 200°C, 400°C, 600°C의 온도에서 행하였다. 각 하중 및 온도에서의 마모실험 후, 각 시편의 마모된 정도는 광학현미경으로 마모된 부분의 너비를 비교하여 계산하였으며 주사전자현미경을 사용하여 마모실험 후의 Type A 와 Type B 시편의 마모된 부분의 미세구조차이를 관찰하였다.

3. 실험결과

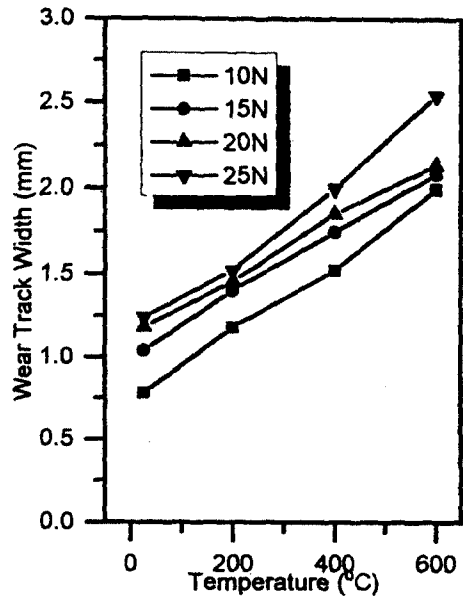
질화규소 Type A와 Type B의 온도 및 가해진 압력에 따른 마모실험의 결과를 Fig. 2. 에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Type A와 Type B 모두 온도 및 하중의 증가와 함께 마모의 정도가 증가되었다. Type A의 마모량은 Type B의 마모량에 비해 같은 하중하에 전온도 범위에 걸쳐 낮은 양을 보인다.

Fig. 3. 은 Type A와 B의 기관위에 질화규소 ball이 미끄럼 반복운동을 할 때의 시험온도에 따른 마찰계수의 평균값을 나타낸다. 두재료의 평균마찰 계수값은 상온에서는 0.2내외의 값은 보이다 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 마찰계수의 평균값은 1시간 동안 측정된 마찰계수값에 linear fit method를 써서 정하였으며 Fig. 4. 에 대표적인 마찰계수값을 나타내었다.

Type A의 마모에 대한 저항성이 Type B의 것보다 주어진 온도 및 하중에서 더 높은 것은 질화규소의 입자형태의 차이 및 입계상의 결도의 차이에서 기인된 것이다(Table 1. 참조). 소결 후에 Type A는 입자가

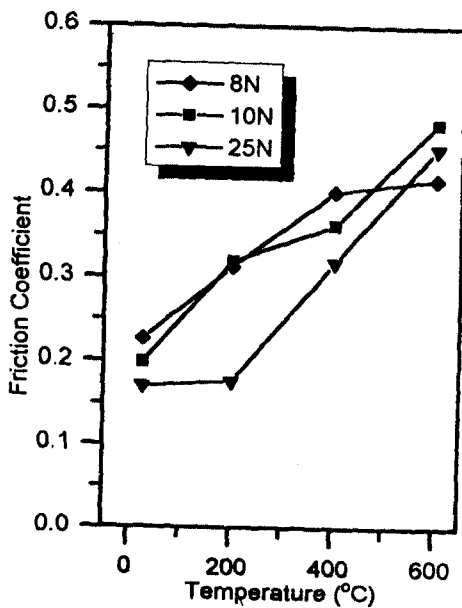


(a)

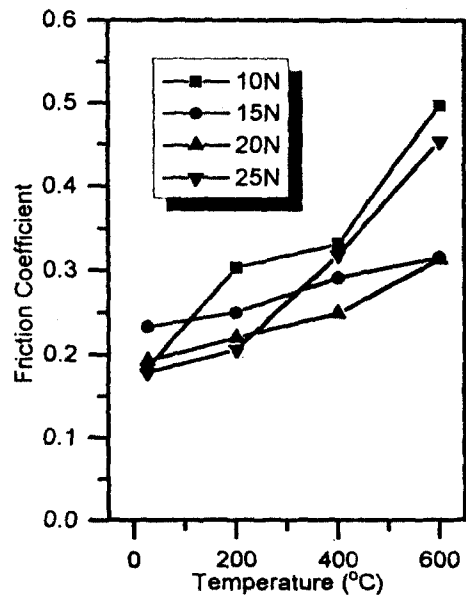


(b)

Fig. 2. Wear track width vs temperature for (a)Si₃N₄ containing no Fe
(b)Si₃N₄ containing 0.3 wt% Fe



(a)



(b)

Fig. 3. Friction coefficient vs temperature for (a)Si₃N₄ containing no Fe
(b)Si₃N₄ containing 0.3 wt% Fe

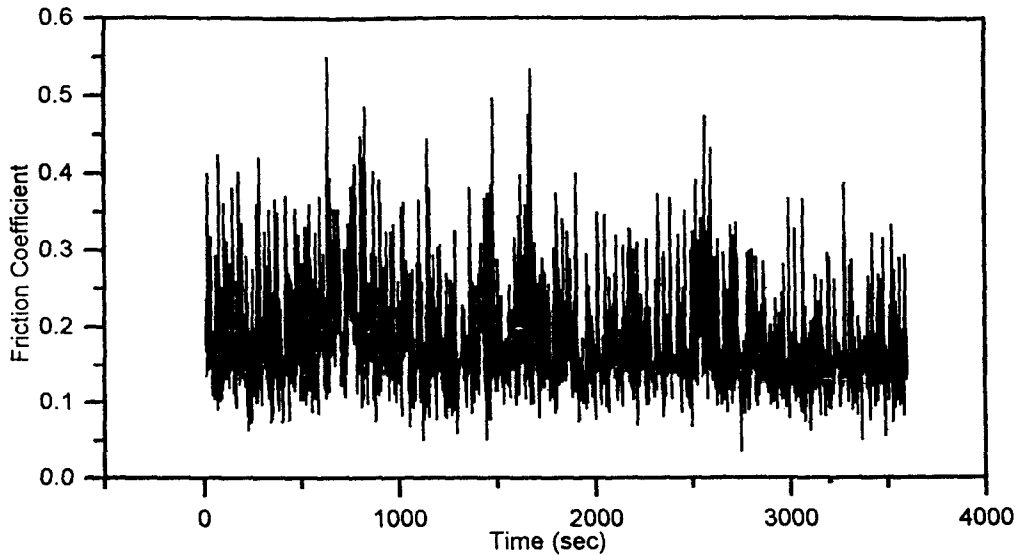


Fig. 4. The trace of typical dynamic coefficient of friction as a function of time

elongated되어져 있고 Type B는 equiaxed된 모양을 하고 있다. 그렇기 때문에 Type A가 Type B보다 마모저항성이 큰 이유중의 하나는 입자와 입계간의 interaction에 의해 생성된 균열의 전파가 elongated된 입자에 의해 방해 받기 때문이며, 또한 Type B는 Fe의 첨가로 인해 입계의 유리상에 Fe가 존재할 확률이 높고 그로 인한 입계상의 점도는 Type A의 것보다 온도증가에 따라 더욱 더 감소하여진다. 그렇기 때문에 온도의 증가에 따른 입계의 미끄러짐이 마모의 증가를 가져오는 것이다.

Type B의 wear track의 넓이는 온도가 증가함에 따라 실험된 하중 전체에 걸쳐 거의 직선적으로 변화됨을 보인다. 그러나 Type A의 변화는 직선적이지 않다. 이는 Type B의 마모는 단일 메커니즘에 의해 지배됨을 이야기한다. 즉 severe 영역에 있음을 나타낸다. 반면에 Type A는 실험조건 부근에서 마모차이가 일어나고 있음을 나타내고 하중에 따라 마모율이 변화됨을 보인다.

참고문헌

- (1) D. R. Clarke, "High-Temperature Environmental Strength Degradation of a Hot-Pressed Silicon Nitride: An Experimental Degradation", *Journal of American Ceramic Society*, Vol.66, No.2, pp.156-158, 1983
- (2) G. R. Terwilliger, "Properties of Sintered Si_3N_4 ", *Journal of American Ceramic Society*, Vol.57, No.1, pp.48-49, 1974
- (3) D. S. Lim, S. K. Park, and H. G. Moon, "Wear Diagram for Sliding of Silicon Nitrides in Wear Testing of Advanced Materials", *ASTM STP 1167*, pp.151-160, 1992