고온하에서 질화규소의 트라이볼로지적 특성

김대중, 채영훈, 김석삼*
경북대학교 기계공학과 대학원, *경북대학교 기계공학부

Tribological characteristics of silicon nitride on elevated temperature

Dae-Jung Kim, Young-Hun Chae, Seock-Sam Kim*

Graduate School, Department of Mechanical Engineering, Kyunpook National University, Taegu, Korea
**Department of Mechanical Engineering, Kyunpook National University, Taegu, Korea*

Abstract- Sliding friction and wear tests for silicon nitride(Si_3N_4) was carried out with a ball-on-disk specimen configuration. The material used in this study was HIPed silicon nitride. The tests was carried out from room temperature to 1000℃ with self mated couples of slicon nitride in laboratory air. Worn surfaces were observed by SEM and debris particles from worn surfaces were analyzed degree of oxidation by XPS.

Key words - Wear, Friction, Silicon nitride, Elevated temperature, Protective oxide layer

1. 서 론

최근 산업전반에 걸쳐 기계 및 생산기술의 눈부신 발전과 더불어 각종 기계부품들은 고기능화 및 고성능화를 요구하고 있는 추세이다. 특히 가혹한 환경에서 서로 접촉하여 상대 운동하는 트라이보시스템(tribosystem)은 고하중, 고속도 및 고온 환경에서 원활한 기능과 성능을 갖추어야 한다. 1000℃ 내외의 고온 작동환경인 가스터빈이나 내연기관 등에서 기존의 트라이보시스템의 재료로서는 고하중, 고속도 및 고온 등의 가혹한 조건에서 작동성능을 발휘하기가 어렵기 때문에[1,2], 세라믹은 매력적인 구조용 재료이다. 세라믹의 고온강도 및 낮은 열전도계수 특성은 동력손실을 줄이고 성능을 향상시킬 수 있기 때문에 엔진내부의 내구성 부품으로 세라믹의 사용가능성이 점증하고 있다.

그러나 세라믹에는 높은 제조비용, 불충분한 신뢰성 및 기초지식 등 아직 해결되어야 할 문제들이 산재해 있으며, 마멸 역시 그 중 하나이다. 마멸에 의한 표면 결함이 취성재료인 세라믹의 결정적인 파손의 원인으로 이미 마멸에 대한 많은 연구가 실험적, 이론적으로 진행되어왔다[3-9].

구조용 세라믹에서 질화규소는 보호산화층(protective oxide layer)의 존재로 우수한 산화저항을 가지며, 낮은 열팽창계수와 영율(young's modulus) 및 고강도 때문에 내열충격성이 우수하다[10]. 이러한 장점으로 실린더 라이너, 피스톤, 피스톤링, 밸브, 캠, 로커 암, 및 터보 차저 로터 등의 엔진부품들에 대한 연구가 활발하게 진행되고있으나, 이에 대한 많은 설계 데이터를 필요로 하고 있는 우수한 구조용 재료이다[11,12].

따라서 본 연구에서는 상온에서 부터 1000℃까지의 5단계의 온도영역에서 질화규소의 미끄럼 마찰·마멸실험을 수행하여, 온도의 변화에 따른 마찰·마멸특성을 상온에서와 비교하고 마멸기구를 규명하고자 한다. 또한 고온하에서 질화규소의 표면에 생성된 산화층이 마찰·마멸거동에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시험편

본 연구에 사용된 시험편은 질화규소(Si_3N_4)이며, 등방가압소결(HIP)방법으로 제조하였다. 상·하부 시험편은 동일 재료로서 시험편의 조성, 소결 및 HIP과정의 분위기 시간, 온도 및 압력의 세부사항은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 상부 볼의 직경은 10mm이고, 하부 디스크의 직경이 20mm, 두께 6mm, 편평도를 10㎛이하로 제작하였다. 초기 가공면을 다이아몬드 연마제(diamond polishing compounds)를 이용하여 표면거칠기가 0.1㎛R_{max}이하가 되도록 경면연마를 수행하여 시험편을 준비하였다. Table 2는 시험편의 기계적, 열적 물성치들을 나타낸 것이다. 시험편의 경도값은 마이크로 비커스 경도기(AKASHI Co. MVK-H200)를 이용하여 측정하였다.

Table 1 Composition of specimen and conditions for sintering and HIP

Composition (wt%)	Si_3N_4(86) + Al_2O_3(2.8) + AlN(4.7) + Y_2O_3(6.5)
Sintering	N_2 1hr, 1800 °C
HIP	Ar+N_2, 1800 °C 1hr, 147MPa

Table 2 Mechanical and thermal properties of specimen

Density (g/cm^3)	3.2
Hardness (GPa)	20.8
Young's modulus (GPa)	360
Poisson's ratio	0.17
Fracture toughness, K_{IC} (MPa m$^{1/2}$)	4.66
Coefficient of thermal expansion (10^{-6}/℃)	4.0 ~ 5.0
Surface roughness (㎛R_{max})	0.1

2.2 실험장치

본 실험에서 사용한 시험기는 Fig. 1과 같이 회전운동에 의해 미끄럼 마찰운동을 하는 마찰·마멸시험기(TOYO BALDWIN Co. EFM-3-E)를 사용했으며, 미끄럼 속도를 0.2~2,000mm/sec 범위에서 무단 변속할 수 있다. 시험편에 가해지는 축하중과 마찰·마멸실험시에

발생하는 마찰력 혹은 마찰토크(friction torque)는 로드셀(load cell)에 의해서 측정된다. 축하중과 마찰토크는 실험기의 로드셀에서 나오는 전압신호를 증폭기와 아날로그/디지털 변환기(A/D converter)로 변환시켜 1초 단위로 컴퓨터에 입력하였다.

실험장치는 크게 상단부, 하단부, 전기로(electric furnace) 세 부분으로 나눌 수 있으며, 상단 부에는 하중을 가해주는 수직축과 그 밑에 볼을 고정하는 지그(jig)가 있다. 모식도는 Fig. 2와 같다. 하단 부에는 회전하는 축에 시험편 디스크를 고정하는 지그가 있다.

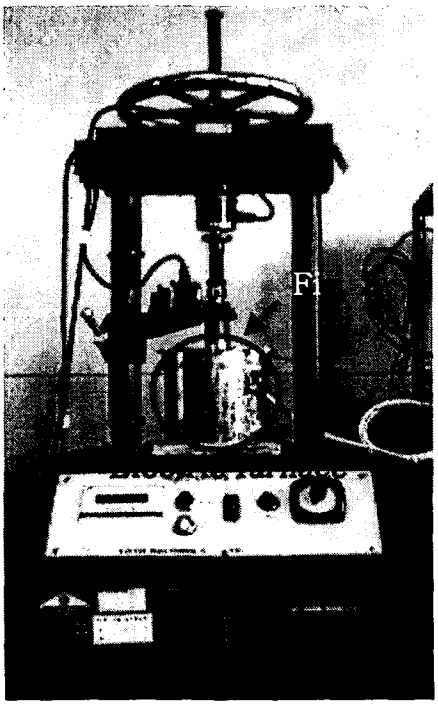


Fig. 1 Photograph of friction and wear test machine and electric furnace (TOYO BALDWIN Co. EFM-3-E)

본 실험에서 사용된 지그는 고온에서 실험을 수행하기 위해서 고온 고강도 합금(AISI 660)을 이용하여 고온실험용 지그를 제작하였다. 볼의 접촉점은 디스크의 회전중심에서 5mm 편심이 지도록 고안하여, 디스크면에 직경이 10mm인 마멸트랙(wear track)이 발생하도록 하였다. 그리고 기존의 실험장치에서 고온에서 실험을 수행하기 위해서 전기로를 설계·제작하여 실험을 하였으며, 본 가열로는 상온에서 1200℃범위의 온도에서 실험의 수행이 가능하며, 가열로 내부의 온도 측정과 제어를 위하여 열전대를 설치하였다.

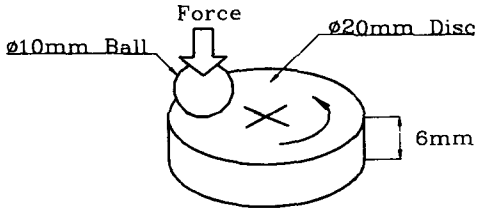


Fig. 2 Schematic illustration of ball on disk test method

2.3 실험방법

본 실험에서는 볼 온 디스크형(ball-on-disk type)으로 상대 시험편인 세라믹 볼을 회전하는 시험편 디스크 위에 접촉시켜 일정한 하중으로 가압하면서 마찰·마멸시험을 수행하였다. 각각의 실험조건을 Table 3에 자세히 도시하였다.

Table 3 Ball-on-disk test condition

Sliding speed (mm/sec)	100
Normal load(N)	29.43, 59.86, 88.29
Sliding distance(m)	500, 1000, 1500
Temperature(℃)	26.5, 250, 500, 750, 1000

실험온도로 가열하기 위해서 각각 3~4단계의 온도단계를 두어서 설정온도까지 가열시 시험편의 열적손상을 최소화하였다. 실험기는 설정한 온도에 도달한 후 약 30~60분간의 시간을 두어 가열로 내의 분위기 온도와 시험편의 온도가 같을 때 수직하중을 가하여 실험하였다. 실험후 시험편은 가열로 안에서 3 ~ 6 시간 동안 서서히 로냉시켰다.

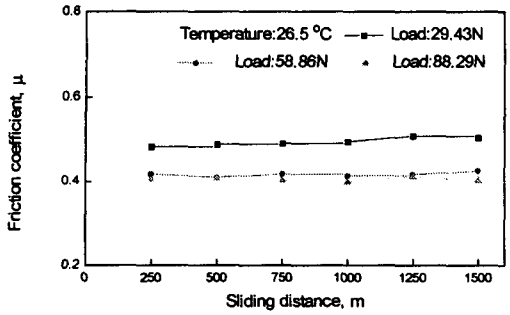
실험순서는 초음파세척 → 건조 → 실험전 중량측정 → 마찰·마멸시험 → 초음파세척 → 건조 → 실험후 중량 측정 → 현미경관찰 →표면거칠기 측정의 순으로 수행하였다.

시험종료 후 시험편을 아세톤용액 속에서 20분간 초음파 세척하여 시험편에 묻은 마멸입자를 제거하고 건조기로 15분간 건조하였다. 마멸면과 마멸입자를 미시적 관찰을 위하여 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하였으며, X-선 광전자 분광기(X-ray Photo-Electron Spectroscopy, XPS)를 이용하여 마멸면으로부터 탈락된 마멸입자의 화학적 특성분석을 하여 산화특성을 관찰하였다.

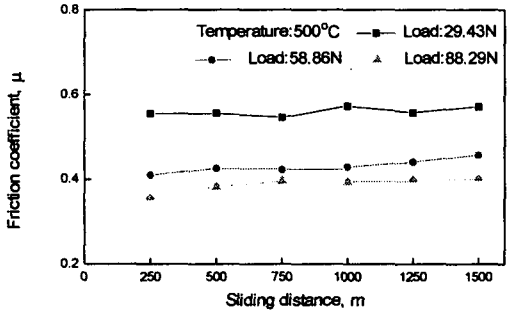
3. 실험결과

3.1 미끄럼거리에 따른 마찰계수의 변화

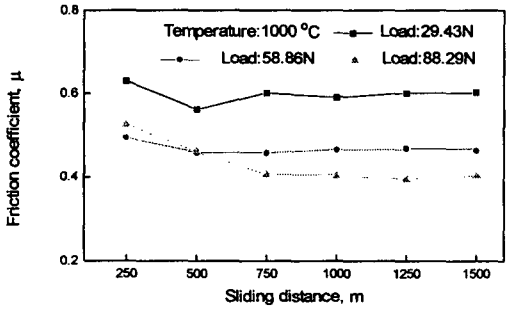
Fig. 3은 미끄럼거리의 변화에 대한 온도별 마찰계수를 평균치로 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 상온에서 미끄럼 거리에 대한 마찰계수의 변화를 나타낸 것이다. 미끄럼 마찰·마멸실험 초기인 약 20~50m까지의 미끄럼 거리에서 볼과 디스크의 접촉점에서 상대적으로 적은 진실접촉면적(area of real contact)에 대한 수직하중으로 인한 미소 균열의 발생으로 인해서 마찰계수가 급격하게 증가 후 일정한 값에 도달하는 거동을 보였다. 수직하중 29.43N에서 마찰계수가 0.49로 가장 높고 58.86N과 88.29N에서 0.4로 적은 값을 나타낸다. Fig. 3(b)는 500℃에서 하중에 따른 마찰계수를 나타내는 그래프이다. 500℃에서는 마찰계수의 변화 폭이 증가하는 것을 관찰할 수 있었고, 이는 볼과 디스크의 미소접촉점에서 부분적 응착의 영향으로 인한 고착과 미끄럼(stick and slip)의 연속작용으로 인하여 마찰계수의 최대·최소 값이 커졌으며, 미끄럼 거리에 대한 마찰계수는 일정하였다. 이때 88.29N에서 마찰계수가 0.35에서 0.41로 가장 낮은 마찰계수를 나타내었다. Fig. 3(c)는 1000℃에서 미끄럼 거리에 대한 마찰계수의 변화를 나타낸 것이다. 1000℃에서는 급격한 고온산화로 인하여 질화규소는 적열되어 기계적 성질을 저하시킴을 알 수 있었다. 이것은 비커스경도 측정으로 확인할 수 있었다. 마찰계수는 초기에 큰 값을 나타냈으며, 이후 점차 감소되는 경향이 나타났다. 고온 산화막에 의해서 초기 마찰계수가 감소하였으나, 점차 산화막이 제거되어 미끄럼거리 약 500m까지 29.43N과 58.86N의 마찰계수가 감소 후 서서히 증가되는 경향이 나타났다. 그러나 하중 88.29N의 가혹한 조건과 분위기 온도로 인하여 산화층의 마멸입자와 모재의 마멸입자는 분위기 온도와 마찰열에 의해서 부분적 용융을 증가시켰으며, 점성유동을 유발시켜 또한 마찰감소가 일어났다.



(a) Temperature 26.5℃



(b) Temperature 500℃



(c) Temperature 1000℃

Fig. 3 Variation of friction coefficient as function of sliding distance at various temperatures

3.2 온도변화에 따른 마찰계수의 변화

Fig. 4는 미끄럼 거리 1500m에서 온도변화에 따른 하중별 마찰계수의 변화를 나타낸 것이다. 하중 29.34N으로 상온에서 250℃까지 마찰계수는 0.51에서 0.49까지 감소하였고, 1000℃까지 0.6으로 증가하였다. 하중 58.84N으로 상온에서 250℃까지 마찰계수는 0.42에서 0.47까지 증가하였고, 500℃까지 0.02의 감소를 보인 후 1000℃까지 0.45의 마찰계수를 유지하였다. 하중 88.29N에서 마찰계수는 0.39에서 0.41로 온도의 변화에 관계없이 일정한 값을 보임을 알 수 있다. 따라서 마찰계수는 온도변화의 영향보다 하중변화의 영향이 민감하게 나타났으며, 온도에 대한 열적 안정성이 우수한 재료임을 확인할 수 있었다.

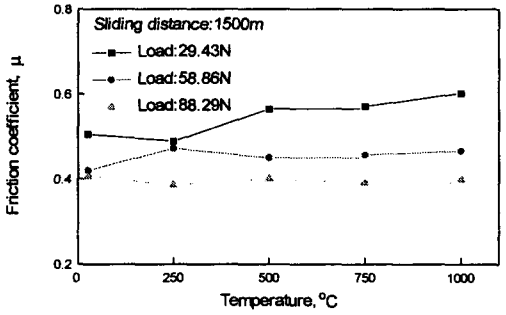


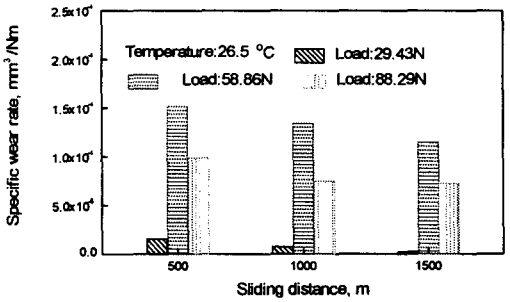
Fig. 4 Variation of friction coefficient with temperature in sliding distance 1500m

3.3 거리에 따른 비마멸율

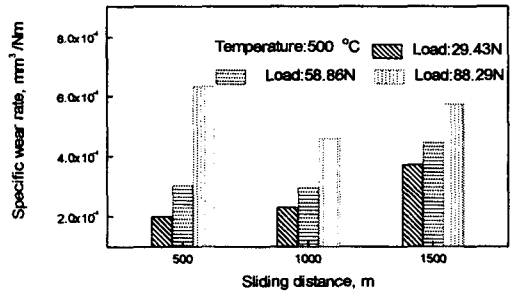
Fig. 5는 미끄럼 거리의 변화에 대한 비마멸율의 변화를 하중별로 나타낸 그래프이다. Fig. 5(a)는 상온에서 하중 58.86N으로 가장 큰 비마멸율을 보였다. 58.86N과 29.43N에서 약 $10^2mm^3/Nm$의 비마멸율의 차이를 나타낸다.

Fig. 5(b)는 500℃에서 미끄럼 거리 증가에 따른 비마멸율의 변화를 나타낸 그래프이다. 하중 29.43N과 58.86N에서 미끄럼 거리의 증가에 따라 비마멸율은 서서히 증가함을 나타낸다. 그러나 하중 88.29N에서 비마멸율이 1000m까지 감소 후 미끄럼 거리 1500m까지 증가하였다. Fig. 5(c)는 1000℃에서 미끄럼 거리의 변화에 대한 비마멸율의 변화를 나타낸 것

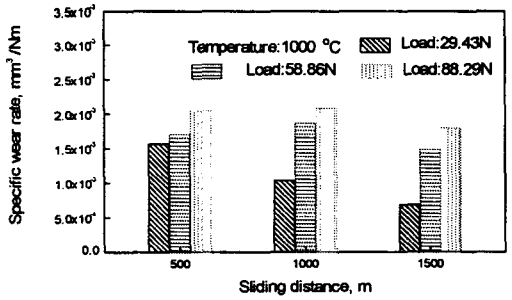
이다. 저하중인 29.43N에서 미끄럼 거리의 증가에 따라 비마멸율은 감소되었고, 58.86N과 88.29N에서는 1000m에서 약간 증가한 후 다시 감소하였다. 이는 상온에서 미끄럼 거리의 증가에 따라 진실접촉면적은 넓어져 상대적으로 접촉압력이 감소되어 비마멸율은 감소됨을 알 수 있다.



(a) Temperature 26.5℃



(b) Temperature 500℃



(c) Temperature 1000℃

Fig. 5 Variation of specific wear rate as function of sliding distance at various temperatures

3.4 온도변화에 따른 비마멸율

Fig. 6은 미끄럼 거리 1500m에서 온도변화에 따른 하중별 비마멸율을 나타낸 그래프이다. 3가지 하중에서 상온에서 750℃까지의 비마멸율은 서서히 증가되었고, 750℃에서 1000℃사이의 비마멸율이 급격히 증가되는 것을 알 수 있다. 이는 온도가 상승에 따라 생성된 산화규소(SiO_2)층에서 Si는 모재의 질화율을 감소시켜 질화규소의 고온물성이 저하되기 때문이다. 또한 750℃이상에서 트라이보 화학적 마멸현상이 현저하게 발생하여 질화규소의 마멸이 더욱 증가되기 때문이다. 수직 하중 29.43N에서 26.5℃의 비마멸율에 비해서 1000℃에서 비마멸율은 292배 증가하였다.

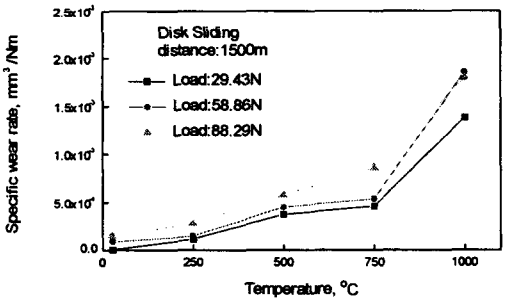


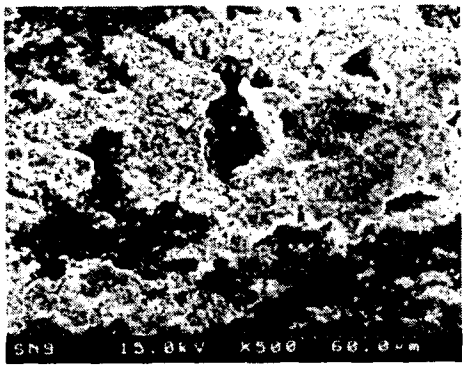
Fig. 6 Variation of specific wear rate as function of temperature in sliding distance 1500m

3.5 마멸면과 마멸입자의 미시적 관찰

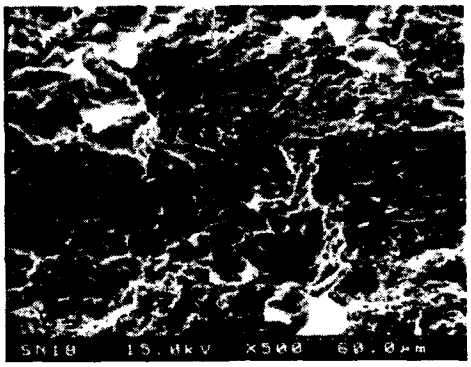
Fig. 7(a)는 상온에서 수직하중 29.43N으로 미끄럼 거리 1500m의 마찰·마멸 실험한 마멸면을 보여주는 SEM사진이다. 볼과 디스크의 접촉면에서 대기중의 수분을 흡수하여 트라이보화학적(tribochemical)작용에 의하여 경면(mirror surface)을 형성하여 마멸트랙에서 미끄럼 방향과 미끄럼방향과 수직한 방향으로 미소파괴로 인한 미소균열이

전파하여 입자가 탈락직전의 모양을 보여준다. Fig. 7(b)는 분위기 온도 500℃, 수직하중 88.29N 및 미끄럼 거리 1500m에서의 마멸면을 보여주는 SEM사진이다. 마멸면에 산화층이 발달된 것을 알 수 있으며 이렇게 발달한 산화층은 응착마멸로 인해서 부분적으로 탈락된 모양과 일부 연삭마멸의 흔적을 보여준다. Fig. 7(c)는 분위기 온도 1000℃, 수직하중 58.86N으로 미끄럼 거리 1500m에서의 마멸면을 보여주는 SEM사진이다. 마멸트랙에서 용융이 이 일어난 흔적을 전체적으로 쉽게 찾을 수 있었고, 이러한 용융상태에서 마멸이 진행되었음을 알 수 있다. 또한 비정질화된 용융산화물질과 마멸입자가 마멸트랙에 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

(a)



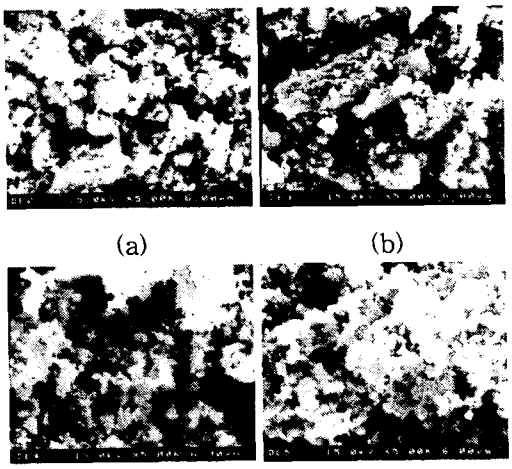
(b)



(c)

Fig. 7 SEM photograph of worn surfaces at various temperatures

Fig. 8은 각각의 온도에서 수직하중 88.29N으로 미끄럼 거리 1500m으로 실험한 후에 마멸입자의 SEM사진을 나타낸다. Fig. 8(a)는 250℃에서 얻어진 마멸입자이다. 약간의 산화층의 마멸입자와 모재의 마멸입자가 같이 존재하는 것을 알 수 있으며, 모재로부터 탈락된 마멸입자는 정방형의 각진 모양을 보이고 있다. Fig. 8(b)는 500℃에서 얻어진 마멸입자이다. 250℃와 비교하여 산화층의 마멸입자가 조금 늘었으며, 각진 정방형의 모양에서 층상의 마멸입자가 탈락된 모양이 주류를 이루며, 입자의 크기 또한 약간 커졌다. Fig. 8(c)는 산화층의 마멸입자가 모재내의 마멸입자보다 많은 분포하며, 모재의 마멸입자의 크기는 500℃에 비해서 약간 작아졌다. Fig. 8(d)는 산화층의 마멸입자와 모재의 마멸입자가 고온의 환경과 마찰열에 의해서 서로 용융하여 응착(junction)을 이루고 마멸입자 또한 비정질화 된 모습을 볼 수 있다



(a) (b)

(c) (d)

Fig. 8 SEM photograph of debris particles from worn surfaces at various temperatures

4. 고찰

750℃이상의 온도에서 부분적 용융 또는 디스크 전체적으로 생성된 산화층을 발견할 수 있었고 산화에 안정된 재료임에도 불구하고, 마찰이 동반한 마멸 실험에서는 마멸이 급격하게 발생하였다. 그래서 질화규소의 분위기 온도와 마찰열의 영향을 알아보기 위해서 분위기 온도 1000℃, 수직하중 88.29N 및 미끄럼 거리 1000m에서 실험한 시편의 SEM사진을 통하여 분석을 하였다.

Fig. 10은 각각의 온도에 따른 마찰·마멸실험에서 마멸면으로 부터 탈락한 마멸입자의 화학적 변화를 정량적·정성적으로 분석하기 위한 XPS 결과이다.. 온도의 증가에 따라 O의 상대함량비율은 점차 감소되었고, Y의 비율은 점차 증가된 반면에 N과 Si의 상대함량비율은 급격하게 증가된 것을 알 수 있다. 750℃와 1000℃에서 O가 상대적으로 많이 감소한 반면에 Si의 비율이 많이 늘어난 것을 알 수 있다. 이는 마멸면상에서 산화에 의해서 표면에서 SiO_2의 생성이 촉진되어 마멸면은 비정질화 된 것을 알 수 있었다. 고온에서 질화규소는 Fig. 9와 같이 다음과 같은 반응을 나타낸다[13].

$$2Si_3N_4(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow 3Si_2N_2O(s) + N_2(g)$$

$$Si_2N_2O(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow 2SiO_2(s) + N_2(g)$$

$$Si_3N_4(s) + 3SiO_2(s) \rightarrow 6SiO(g) + 2N_2(g)$$

위와 같은 화학반응은 고온조건일 수록 중량감소 현상과 비마멸율은 급격히 증가됨을 알 수 있다.

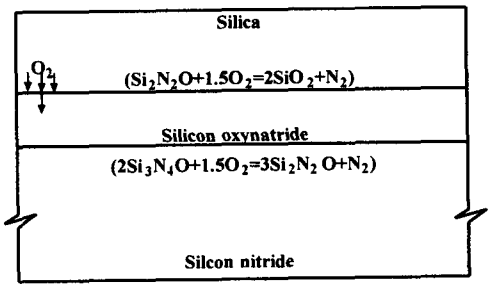


Fig. 9 Schematic diagram of interfacial models of Si_3N_4 oxidation

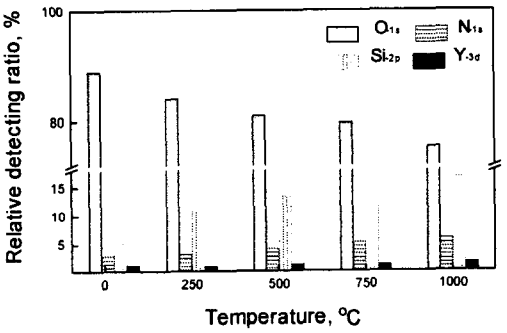


Fig. 10 Variation of relative detecting ratio of elements as function of various temperatures

Fig. 11은 1000℃에서 수직하중 88.29N으로 미끄럼 거리 1000m에서의 시험편을 파단한 면을 보여주는 SEM사진이다. 마멸면상에서 소결물이 고온 분위기 온도와

마찰열에 의해서 비정질로 바뀐 형상을 보여준다. 비정질 층의 두께는 약 1㎛내외 정도로 마멸면의 전반에 걸쳐서 분포되어 있는 것을 알 수 있다.

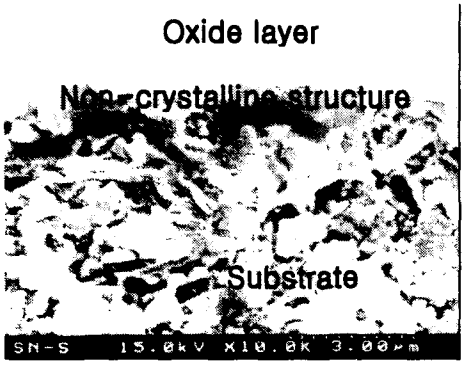


Fig. 11 SEM photograph of cross-section at 1000℃

4. 결론

본 논문은 트라이보시스템(tribosystem)의 부품 재료로 널리 사용되고 있는 질화규소를 볼 온 디스크형(ball-on-disk type)으로 미끄럼 마찰·마멸실험을 수행하였다. 실험은 대기압하에서 상온과 고온환경에서 실험을 수행하였다. 또한 SEM을 이용하여 마멸기구를 관찰하였고, 질화규소 마멸면으로부터 탈락된 마멸입자를 분석하기 위해서 XPS를 이용하였다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) 마찰계수는 온도변화보다 수직하중에 더 큰 영향을 받았고, 하중이 클수록 마찰계수의 값이 작았다.

(2) 미끄럼 거리가 증가함에 따라 비마멸율은 감소되었고, 상온에서 1000℃까지 온도가 증가함에 따라서 29.43N에서 292배의 비마멸율이 증가하였다.

(3) 상온에서 750℃이하에서는 취성파괴가 주된 마멸기구로 작용하였고, 750℃에서 1000℃까지는 온도가 증가함에 따라서 산화에 의한 영향이 마멸의 증가에 중요한 요소로 작용하였다.

참고문헌

1. W. J. Lackey, D. P. Stinton, G. A. Cerny, L. L. Fehrenbacher and A. C. Schaffhanser, "Ceramic Coating for Heat Engine Materials: Status and Future Needs", Oak Ridge National Report ORNL/TM ~8959, 1984.

2. Tribology of Ceramics, Nationals Advisory Board, National Academy Press : NMAB Publication No. 435, 1988.

3. A. G. Evans. and D. B. Marshall, "Wear Mechanism in Ceramics", Fundamentals of Friction and Wear of Materials, pp. 439-452, 1981.

4. S. S. Kim, K. Kato, K. Hokkirigawa and H. Abe, 1986, "Wear Mechanism of Ceramic Materials in Dry Rolling Friction", Trans. ASME, J. of Tribology, Vol. 108, pp. 522-526.

5. S. S. Kim, S. W Kim, M. Hsu. Stephen, "A New Parameter for Assessment of Ceramic Wear", Wear, 179, pp. 69-73, 1994.

6 Wei. J. Lankford, and Kossowsky, "Friction and Wear of Ion Beam Modified Ceramics" J. Mat. Sci., Vol. 22 pp. 2069-2078, 1988

7. C. Melandri, M. G. Gee, G. de Portu and S. Guicciardi.,"High Temperature Friction and Wear Testing of Silicon Nitride Ceramics ", Tribology Internatinal, Vol. 28, No. 6, pp. 406-413, 1995

8. H. Tomizawa and T. E. Fischer, " Friction and Wear of Silicon Nitride at 15 0℃ to 800℃", ASLE Trans., Vol. 29, No.

4, pp. 481-487, 1986
9. G. R. Terwilliger and R. Redford, Cerm. Soc. Bull. 53, 465, 1974.
10. Said Hajanmir, Friction and Wear of Ceramics, Mercel Cekker, Inc. 1994.
11. P. Wray, Advanced Structural Ceramics, Tech Monitoring, SRI International, July 1991.
12. R. P. Larsen and A. D. Vyas, The Outlook for Ceramics in Heat Engines, pp. 1990-2010, SAE Paper No. 880514, Society of Automotive Engineering : Dearborn, MI, 1988.
13. Ronald A. McCauley, Corrosion of Ceramics, Marcel Dekker, Inc. 1995.