

충돌 방향과 각도가 일방향으로 배향된 질화규소의 Erosion 거동에 미치는 영향

The effect of impact directions and angles on erosion behavior of
unidirectionally oriented silicon nitride

조창희, 최현주, 임대순, 정정식*, 박동수*

고려대학교 재료공학과

*한국기계연구원 세라믹재료그룹

Abstract

Silicon nitride based ceramics reinforced with 3wt% Si_3N_4 whisker was prepared by tape casting to investigate the effect of microstructure on erosion behaviors. Hardness and fracture toughness were measured with prepared specimens. A gas blast type erosion tester was used to examine the erosion behavior of the specimens with different impact directions and angles. The erosion rate increases with increasing impact angle. Erosion rate of the silicon nitride ceramics also depends on the grain orientations. The erosion rate was lowered when impaction direction was parallel to the grain orientation. This result was explained by the crack deflection and bridging due to the grain orientation.

Key Words : Si_3N_4 , whisker, erosion, tape casting .

1. 서론

질화규소계 세라믹스의 미세 구조와 물리-화학적 성질은 질화규소 출발원료의 물리-화학적, 결정학적인 특성들과 소결온도에서 액상을 형성하는 첨가제의 양 그리고 공정변수들에 달려 있다. 그래서 지금까지 질화규소 제조에 대한 연구는 크게 가스압소결(gas pressure sintering : GPS)[1-2]과 열간 가압소결(hot pressing)[3]등의 소결 방법에 대한 연구와 분말특성, 첨가제의 종류에 대한 연구가 행하여져 왔다.

질화규소의 높은 인성은 미세 구조에 기인한다. 침상을 구조 가지는 bimodal microstructure를 가지기 때문이다. 질화규소는 액상소결 동안 용해-재석출 과정을 통하여 $\alpha - \beta$ 로 상전이 하면서 동시에 치밀화

가 진행된다. 이때 α 상이 액상에 용해되고 β 상으로 재석출하는 과정에서 bimodal microstructure를 갖는다. 그리고 이러한 질화규소의 조대한 결정들에 의한 crack bridging, crack deflection, pull out 등의 효과에 의하여 높은 인성을 갖게 된다. 이러한 인성을 증가시키는 방법으로 seed로써 whisker를 첨가하는 방법이 있다. 즉, seed를 첨가함으로써 더욱 조대한 침상을 제조할 수 있고, carbo-thermal reduction처리를 하여 액상의 조성을 변화시킴으로써 더욱 조대한 침상을 가질 수 있도록 조절하는 것이다. Seed 첨가에 있어 aspect ratio가 더 큰 질화규소 whisker를 종결정으로 사용하면으로써 침상의 더욱 조대한 결정을 만들 수 있으리라 생각된다.

최근 whisker 강인화 복합재료개발이 활

발히 진행되고 있다. whisker 보강법에서는 whisker의 양이 증가할수록 파괴 인성이 증진된다고 보고되었다. 그러나 과도한 첨가는 오히려 소결성을 저하시키기 때문에 적정량의 첨가가 필수적이다. 그러므로, 소결성을 저하시키지 않는 범위 내에서 whisker를 첨가하는 것이 중요하다. 이러한 방법 중 한 가지는 tape casting에 의해 whisker들을 일방향으로 배향하는 것이다. 이렇게 제조된 질화규소 세라믹스 복합체는 배향된 미세구조를 가지기 때문에 기계적 특성 또한 이방성을 갖는다. 즉 배향방향에 따라 그 값이 달라지는 것이다. 강도와 인성의 경우 수직인 방향으로의 값이 평행한 방향으로의 값보다 높다.

기계용 부품의 수명을 단축시키는 요인은 여러 가지가 있으나, 항공 응용 분야 등의 환경에서는 고체입자에 의한 기계적 에너지에 의해 물질이 떨어져 나가는 erosion이 그 주요인이 될 수 있다. 고체 입자에 의한 erosion 연구는 적외선 미사일 광학 창이나 가스터빈의 compressor blade 등 직접적으로 sand 및 dust에 의해 손상을 받는 부품의 수명향상을 위한 연구로서 뿐만 아니라 내마모 특성이 요구되는 부품의 파괴 거동 및 신뢰성의 평가의 도구로서 아주 유용하다. Erosion 특성 향상을 위한 노력의 일환으로 충돌각도, particle 크기 및 모양, 충돌 속도 등의 영향에 대한 연구가 있었다[4]. 그러나 erosion은 여러 인자에 의해 지배되고 메커니즘이 다르기 때문에 공통적인 유추관계를 도출하기가 힘들다. 또한 실제 세라믹 재료가 고온에서 사용되는데도 불구하고 이에 대한 연구가 많이 보고 되고 있지 않다.

본 연구에서는 상온 및 고온용 erosion tester를 사용하여, 충돌 방향과 각도가 tape casting으로 제조한 일방향으로 배향된 질화규소의 erosion 거동에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 이와 같은 연구 결과는 erosion 저항 특성을 갖는 세라믹스

개발의 기준으로 사용될 수 있을 것이며 세라믹 부품의 수명 향상에 기여할 수 있을 것이다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제조

다음의 Fig. 1은 본 실험의 전체적인 개략도이다. Green tape를 제조하기 위하여 93wt% α - Si_3N_4 , 6wt% Y_2O_3 , 1wt% Al_2O_3 분말에 용매인 MEK(methyl-ethyl ketone)과 분산제로 1.5wt%의 KD1 (ICI Chemical CO., Barcelona, Spain)을 첨가하여 acetalar jar에 직경 5mm의 Si_3N_4 ball과 함께 채우고 4시간 동안 1차적으로 planetary ball milling한 후, 가소제로써 DBP (dibutyl phthalate(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, U.S.A)와 결합제인 polyvinyl butyral (Aldrich Chemical Co.)을 각각 14wt%와 20wt% 첨가하여 3시간 45분 동안 2차 planetary ball milling하였다. 이러한 두 단계의 planetary ball milling은 분산을 최대화하는 동시에 결합제의 열화를 최소화할 수 있다. 2차 ball milling 이후 보강제인 3wt% β - Si_3N_4 whisker를 첨가하여 15분 동안 milling하였다. 이렇게 제작된 slurry에 milling시 내재되었던 기포를 감소시키기 위해 탈포 공정을 거쳐서 doctor blade장치를 이용하였으며, tape casting을 하였다. 이때의 tape의 두께는 0.14mm로 하였으며, tape casting진행 방향과 평행하게 whisker를 배향시켰다. 제작된 green tape은 실온의 공기 중에서 일정 시간동안 건조시킨 후 34mm×34mm의 크기로 절단하여 whisker가 일방향으로 배향되도록 한 장씩 적층하였다. 이렇게 적층되어진 시편을 40℃에서 6ton의 압력하면서 hand presser를 이용하여 lamination하였다. Lamination이 끝난 시편을 탈지 furnace를 이용하여 유기물을 제거하였다. 탈지된 시편은 200MPa의 압력에서

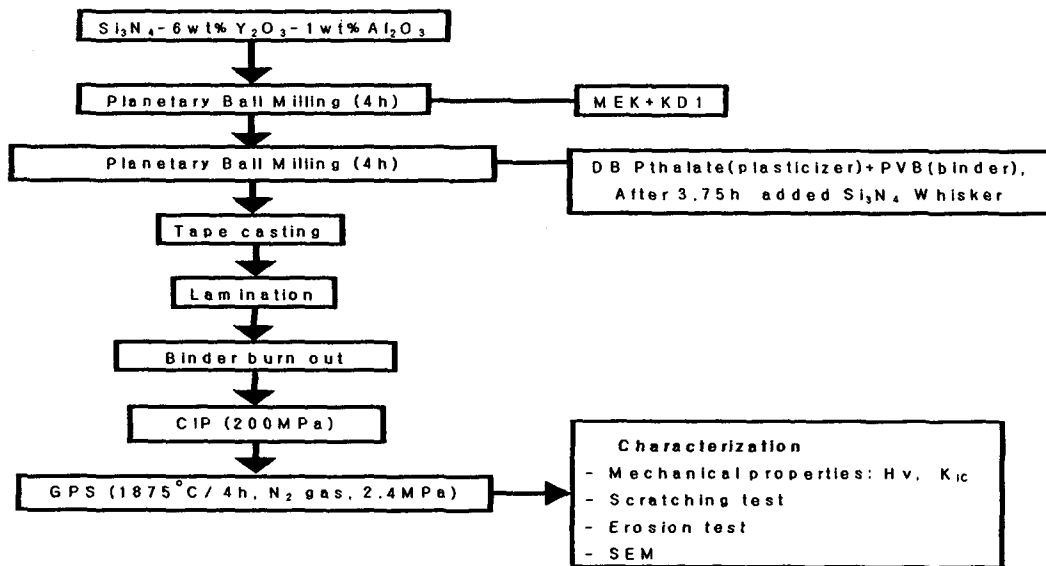


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

냉간정수압압축(CIP)한 후 가스압 소결하였다. 이때의 조건은 1875°C에서 2.4MPa의 질소 분위기에서 4시간 실시하였다.

2.2 물성 측정 및 분석

소결된 질화규소의 결정립 모양과 크기를 관찰하기 위해서 polishing된 시편을 CF₄/O₂의 혼합 gas(90 : 80)를 사용하여 4분 동안 plasma etching을 실시하였으며, etching된 면에 carbon 코팅을 하고 FE-SEM을 통해 미세구조를 관찰하였다.

각 시편의 기계적 특성을 평가하기 위해 가공된 시편을 각각 17.5mm×15mm×3mm로 절단한 후 auto-polisher를 이용하여 diamond slurry인 6μm, 1μm의 순서로 연마하였다.

각 시편의 경도값은 Vicker's indenter를 사용하여 9.8N의 하중 하에서 15초 동안 유지시킨 후 생긴 압흔의 대각선 길이를 20회 이상 측정하여 평균을 내었으며, 파괴인성 값 역시 압침 방법을 이용하여 196N의 하중 하에서 20회 이상 반복하여 측정한 후

압침에 의해 재료의 표면에 일어나는 탄성 탄성 요소들을 모두 고려한 Anstis식으로 환산하였으며 그 값으로 평균을 내어 얻을 수 있었다.[5]

Erosion 실험을 위해 시편을 초음파 세척기를 통해 세척한 후 건조시켜 각각의 무게를 측정하였다. 이때 사용된 erosion 시험기는 gas-blast형 고온 erosion 시험기이며, 이 장치의 개략도는 다음의 Fig. 2와 같다.

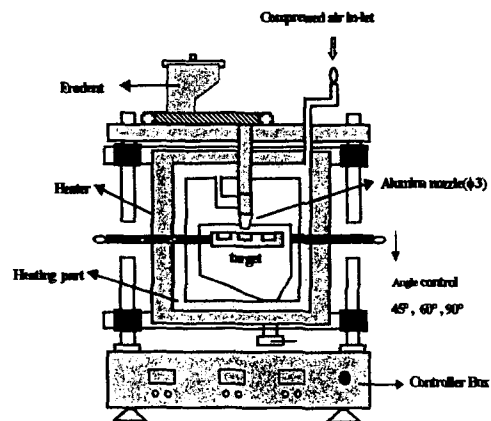


Fig. 2. Schematic diagram of erosion tester.

공기압축기로 압축된 공기가 furnace 내에 있는 가열부를 지나면서 예열되게 되는데, 예열된 공기는 노즐을 통해 SiC를 가속화시킨다. 이때 erodent(SiC 분말)은 angular type의 상용분말로 90 μm ~130 μm 의 크기를 가지며, 대략적인 erodent의 입도 분포는 아래의 Fig. 3와 같다.

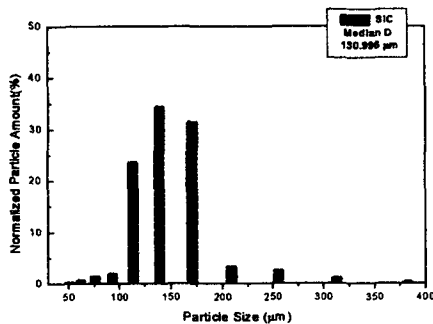
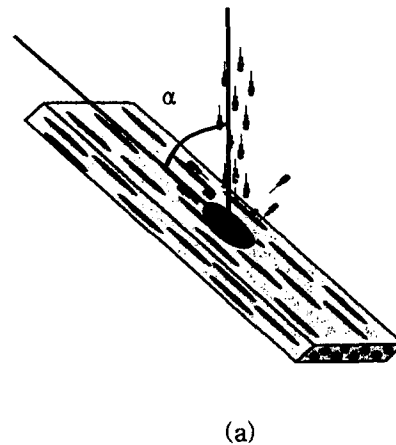


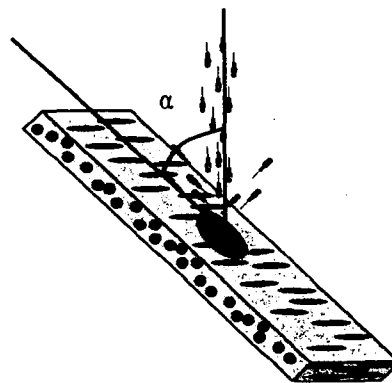
Fig. 3. Particle size distribution of SiC erodent.

압축된 공기에 의해 가속된 SiC는 알루미늄 노즐을 지나 시편과 충돌하게 된다. 시편과 분사용 노즐사이의 거리는 10mm로 고정하였으며, 노즐의 내경은 3mm로 가공되었다. 또한 충돌방향과 충돌각(a)에 따른 erosion 특성을 살펴보고자, whisker로부터 자라난 grain의 장축 방향과 수직인 방향과 평행한 방향으로 각각 90°, 60°, 45°로 하여 erosion 실험을 하였다. 다음의 Fig. 4은 충돌방향과 whisker로부터 자라난 grain의 장축 방향에 대한 모형이다. (a)의 경우 충돌각인 α 가 60°, 45°를 나타내고, whisker로부터 자라난 grain과 erodent의 충돌 방향이 평행한 경우를 나타낸다. (b)의 경우 충돌각인 α 가 60°, 45°를 나타내고, whisker로부터 자라난 grain과 erodent의 충돌 방향이 평행한 경우를 나타낸다. 논문의 이후에서 '평행'은 모든 test 방향과 whisker로부터 자라난 grain의 장축 방향이 평행이라는 것을 의미하고, '수직'은 모든 test 방향과

whisker로부터 자라난 grain의 장축 방향이 수직임을 의미한다. Erosion rate는 시편의 손실된 무게에 erodent의 총 무게를 나누어 준 값으로 계산하였다.



(a)



(b)

Fig. 4. Schematic diagrams showing impact angle and grain orientation : (a) parallel, (b) vertical .

Erosion 실험의 mechanism을 확인해 보기 위하여 plasma etching을 한 시편에 diamond tip을 이용하여 9.8N의 수직 하중을 가하면서 평행, 수직으로 scratching 실험을 하였다.

또한 plasma etching을 한 시편에 파괴강도를 측정할 동일한 조건으로 indentation을

하여 fracture 형상을 관찰하고, scratching 실험 후의 손상 부위도 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Etched된 SEM image를 image analyzer 이용하여 계산한 grain의 평균 직경은 Fig. 5에 보이는 whisker로 인해 과대 성장한 grain의 경우 2.181 μm 이었고, 다른 일반적인 grain의 경우에는 0.692 μm 이었다. 또한, Fig. 5를 보면 grain들이 불규칙적으로 보이지만 어느 정도의 편향된 경향을 보인다.

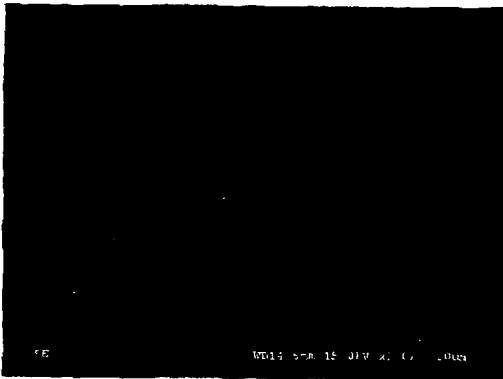


Fig. 5. SEM images of etched surface

다음의 Fig. 6에 Vicker's indenter를 사용하여 196N의 하중 하에서 20회 이상 반복하여 측정된 경도와 파괴 인성의 평균값을 나타내었다.

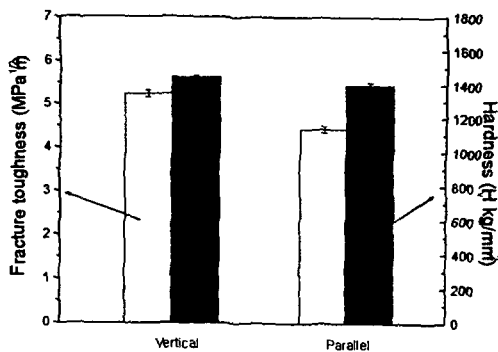


Fig. 6. Vicker's hardness and fracture

toughness of each specimen.

평균 data가 보여 주듯이, 경도 값의 경우에는 수직, 평행 값이 거의 동일하다. 그러나 파괴인성의 경우에는 수직 값이 평행 값보다 크게 나타남을 알 수 있다.

각도에 따른 수직과 평행으로의 erosion 거동을 살펴보기 위해 Fig. 7에 상온에서의 방향과 각도에 따른 시편들의 erosion rate를 나타내었다. Erosion rate(g/g)는 erodent로 쓰인 SiC의 1g에 대한 시편의 weight loss로 나타내었다.

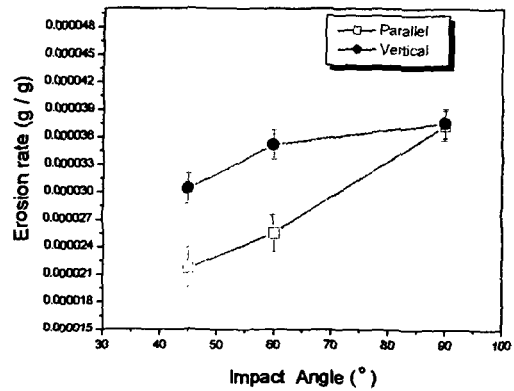


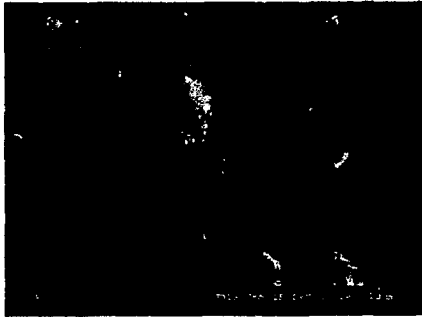
Fig. 7. Variation of erosion rate with impact angle.

전체적으로 각도가 증가함에 따라 수직, 평행 모두 erosion rate가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8은 erosion 방향과 각도에 따른 평행 시편의 SEM image이다. 각도에 따른 eroded surface의 형상을 살펴보면, 45 $^{\circ}$, 60 $^{\circ}$ 에서는 eroded된 표면에 scratch와 같은 형상이 나타났다. 이는 각도에 의한 것으로 생각되어진다. 또한 각도가 커짐에 따라 erosion이 심하게 일어난 것을 알 수 있다. 수직의 경우도 수평과 비슷한 형상을 보인다. 이러한 90 $^{\circ}$ 각에서 최대 erosion rate를 나타내는 일반적인 세라믹의 erosion 거동과 비슷한 경향을 보인다.[6-8]



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM images of eroded surfaces (X5000) : (a) 45°, (b) 60°, (c) 90°.

Fig. 7의 실험 결과에서 방향에 따른 erosion rate는 90°에서는 동일하지만, 45°와 60°에서는 수직으로의 erosion rate가 평행으로의 erosion rate보다 크다는 것을 알 수 있다.

Scratching 실험 후 손상된 부위의 SEM

image를 관찰해 본 결과, 수직 방향으로의 손상이 평행 방향보다 더욱 심하다는 것을 알 수 있다. 수직 방향으로의 손상 부위를 살펴 보면 diamond tip이 지나갈 때, tip의 운동 방향과 수직인 방향으로 micro-crack이 형성되고, 이로 인해서 grain이 떨어져 나간다는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 indentation후 etching한 SEM image이다. 평행 방향으로 crack은 glassy phase를 통해 상당히 많이 전파되었고, 수직 방향으로는 crack이 grain에 의해서 deflection, bridging이 일어나거나, crack을 뚫고 지나갔다. 그래서 수직으로의 crack 길이가 짧아지고 파괴인성이 증가되는 것이다. Scratching 실험에서 수직 방향으로 diamond tip이 지나갈 경우 생성되는 micro-crack들은 평행 방향이다. 다시 말하면, 이 경우 micro-crack 전파의 방향은 평행 방향이고, 이 방향으로 glassy phase를 통해 crack이 잘 전달되는 방향이다. 반면에 평행의 경우 crack의 전파 방향은 수직 방향이고 앞서 언급했듯이, 이 방향으로 crack deflection이나 bridging 또는 grain으로 crack의 에너지가 흡수되기 때문에 파괴인성 값이 증가되었던 방향이다. 결국 기계적인 힘이 가해지는 수직방향으로 crack이 전파되기 때문에 수직 방향에서의 erosion rate가 평행 방향의 경우보다 클 것으로 예상되며 Fig. 7와 같은 차이를 보이는 것으로 생각된다.

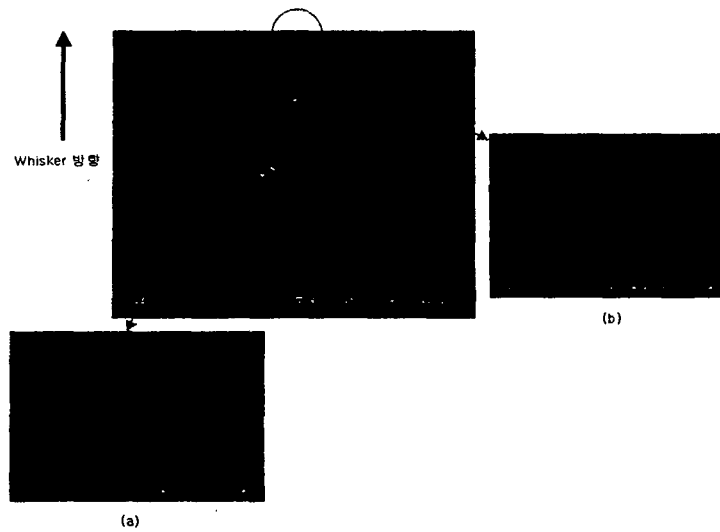


Fig. 10. SEM images of indented surface : (a) vertical (b) parallel.

4. 결론

본 실험에서 3wt% β -Si₃N₄ whisker를 첨가하여 tape casting으로 제조된 일방향성의 Si₃N₄로 시편의 방향과 각도에 따른 erosion 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 평행과 수직의 경도 값은 거의 동일하지만, 파괴인성 값은 수직이 평행보다 크게 나타났다.
2. 평행과 수직의 erosion 실험에서 두 방향 모두 erosion 실험 각도가 45°, 60°, 90°로 증가함에 따라 erosion rate도 증가하였다. 평행과 수직의 실험에서 90°에서의 erosion rate는 거의 동일하지만, 45°, 60°에서는 수직의 erosion rate가 크게 나타났다. 이러한 결과는 grain pull out보다는 grain에 의한 crack deflection이나 bridging 등이 중요한 메커니즘으로 작용한다는 것을 알았다.

5. 참고문헌

1. N. Hirosaki, A. Akada, and K. Matoba, "Sintering of Si₃N₄ with the Addition of Rare-Earth Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 71[3] C-144-C-147 (1988)
2. H.F. Priest, G.L. Priest and G.E. Gazza, "Sintering of Si₃N₄ under High Nitrogen Pressure", J. Am. Ceram. Soc., 60[1-2] 81 (1977)
3. G. Ziegler, J. Heinrich, and G. Wetting, "Review: Relationship between Processing, Microstructural and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride."
4. S. Wada, Effects of hardness and fracture toughness of target materials and impact particles on erosion of ceramic materials, Key Eng. Mater., 71 51-74 (1992)
5. Malkin, S. and Cook, N. H., ASME J. of Engineering for Industry, 93, 1120 (1971)
6. Wahl F. and Hartstein H., Strahl-

verscheib, Franckh'scheVerlag-
shandlung, Stuttgart (1946)

7. Wellinger K., Z. für Metallkunde, 19 40,
361-364 (1949)
8. Sheldon G. L. and Finnie I., Trans.
ASME B, J. Eng. for Industry, 88B,
387-392 (1966)