

## $\beta$ -Sialon/SiC Whisker 복합재료의 기계적 물성 및 마찰 마모 특성 연구

김호균 · 소유영 · 김인섭 · 이병하  
명지대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1994년 5월 11일 접수)

### Mechanical and Tribological Properties of $\beta$ -Sialon/SiC Whisker Composite

Ho Gyoung Kim, You Young So, In Sub Kim and Byung Ha Lee

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

(Received May 11, 1994)

#### 요 약

$\beta$ -Sialon은 고인성, 고강도, 고내식성 및 내마모 특성을 갖는 기체구조용 재료로 알려져 왔다.  $\beta$ -Sialon( $z=1$ ) 기지(matrix)에 파괴인성과 내마모 특성을 향상시키기 위하여 2차상으로 SiC whisker를 첨가하여  $\beta$ -Sialon/SiC whisker 복합재료를 제조하였다.  $\beta$ -Sialon( $z=1$ )/SiC whisker 복합재료 시편은 1780°C에서 3시간 동안 질소 분위기에서 소결한 후 1730°C에서 1시간 동안 170 MPa의 질소압력으로 HIP 소결하여 얻었다. 그 결과 SiC whisker 첨가함량이 증가 할수록 밀도와 경도값은 저하하였으나 강도와 파괴인성값은 향상되었다. 또한  $\beta$ -Sialon/SiC whisker 복합재료를 pin 시료로 하고 그 상대재료로  $Al_2O_3$ 를 disk 시료로 하여 pin-on-disk형 마모시험기에서 마찰마모 시험을 한 결과 SiC whisker 첨가함량이 증가할수록 마찰마모 특성은 향상된 결과를 나타내었다.

#### ABSTRACT

$\beta$ -Sialon has been regarded as one of promising materials showing high strength, fracture toughness, corrosion resistance and wear resistance. The improvement of the fracture toughness and tribological properties of  $\beta$ -Sialon ( $Z=1$ ) has been attempted by fabricating the  $\beta$ -Sialon/SiC whisker composite. Each of green body composed of following ingredients, i.e.,  $Si_3N_4$ , AlN,  $Y_2O_3$  and SiC, respectively, was first fired at 1780°C for 3hrs in  $N_2$  atmosphere and then post-HIPed at 1730°C for 1hr under 170 MPa for  $N_2$  gas pressure. The fracture toughness, flexural strength and tribological properties increased with increasing SiC whisker content, despite the reduction of the relative density and hardness.  $\beta$ -Sialon/15 vol% SiC whisker showed a significant enhancement of wear resistance compared to the monolithic  $\beta$ -Sialon. The addition of SiC whisker caused the reduction of the density and hardness, but induced the increment of wear resistance.

#### 1. 서 론

세라믹스는 우수한 열적, 기계적, 화학적 특성을 가지고 있어 금속재료가 사용될 수 없는 가혹한 조건하에서 그 응용이 기대되고 있으므로, 세라믹스의 기초적인 마찰 마모 특성의 평가가 더욱 중요한 실정이다. 특히 기체구조용 파인세라믹스가 자동차 엔진부품, 절삭공구, 메카니컬 셀, 디스크, 노즐 등 내마모성이 요구되는 세라믹 부품들에의 응용이 실용화 됨에 따라 중요한 특성으로 부각되었다.

$\beta$ -Sialon은 일반적으로 내산화성, 내식성, 내크리프성이 우수하며 열팽창 계수가 작은 것 등의 특성을 가지고 있어서  $Si_3N_4$ , SiC와 함께 엔지니어링 세라믹스로써의 응용이 기대되며 또한, 엔진부품, 절삭공구, 용접노즐, 디스크 등 많은 분야에 유망한 재료이다<sup>1)</sup>. 이와같이 세라믹스가 기체구조재료로써 사용되는 경우에 피할 수 없는 것이 마찰과 마모의 문제이다. 기계의 접촉 접동부에서는 언제나 마찰 마모가 일어나기 때문에 이것이 기계의 효율 및 수명에 직접 관계하는 경우가 많다.

기계 구조용 세라믹스 중  $Si_3N_4$ , SiC,  $Al_2O_3$  및 PSZ

**Table 1.** The Chemical Composition of Starting Materials

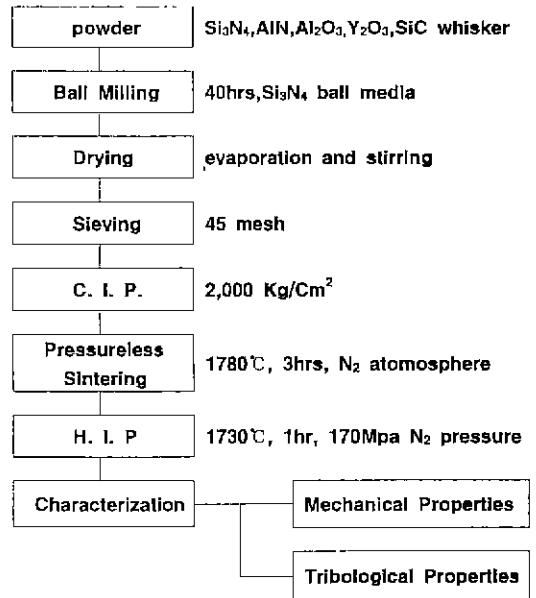
Composition	Maierial	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (wt%)	AlN (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	SiC whisker (wt%)
β-Sialon(Z=1)		78.9	4.6	11.5	5.0	—
β-Sialon(Z=1)/5 vol% SiC whisker		75.1	4.4	10.9	4.8	4.8
β-Sialon(Z=1)/10 vol% SiC whisker		71.2	4.2	10.4	4.5	9.7
β-Sialon(Z=1)/15 vol% SiC whisker		67.4	3.9	9.8	4.3	14.6

등은 마찰 마모 특성의 기초자료인 마찰계수나 마모량의 데이터가 부분적으로 이루어져 있으나 아직도 기계적 물성과 미세구조 변화의 연계성 등이 명확하게 확립되어 있지 않다. 재료의 마찰 마모 특성치는 원료의 특성, 제조공정 특성, 평가시료 준비조건 및 측정조건 등에 이르기까지 복합적으로 관계된다. 또한 다른 종류의 특성치와 달리 오히려 마모 특성 평가시의 측정조건 즉, 회전속도, 하중, 시간, 온도, 습도, 진공도, 윤활유, 유체 및 측정방법 등에 많은 영향을 받는다고 알려져 있다<sup>2)</sup>. 그래서 마찰 마모 시험은 어디까지나 사용상태의 시물레이션(simulation)에 지나지 않으며 실제로 내마모성 부재의 최종적인 평가는 실제상황에서 행하는 것이 무난하다. 이와 같이 내마모성 측정이 어려운점 때문에 Sialon 세라믹스의 내마모성에 관한 체계적인 연구가 부족한 실정이며 더우기 내마모성을 향상시키기 위한 SiC whisker 복합재료의 연구는 거의 없는 실정이다. 그래서, 본 연구에서는 β-Sialon matrix에 SiC whisker를 2차상으로 분산 강화시켜 SiC whisker가 그 기계적 물성과 마찰 마모 특성에 미치는 영향 및 여러가지 측정 조건에 따른 마찰계수, 비마모량 및 미세구조를 연구하였다.

**2. 실험방법**

**2.1. 원료 및 화학조성**

Table 1에 β-Sialon(Z=1)/SiC whisker 복합재료 제조를 위한 출발원료의 조성을 나타내었다. 본 실험에 사용한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말은 UBE사 E-10 grade이며 AlN 분말은 Hermann C. starck사의 D grade, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 Hermann C. starck사의 fine grade, SiC whisker는 Tokai Carbon사의 Tokawhiser grade로 aspect ratio가 10~40 이었다. 본 연구에서는 질소 분위기 상압소결(pressureless sintering)을 행하기 위해서 3.43 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 과량(excess) 첨가하고 SiC whisker를 0, 5, 10, 15 vol% 첨가한 조성을 실험 대상으로 삼았다.



**Fig. 1.** Schematic diagram of experimental procedure.

**2.2. 시편제조**

본 연구의 제조공정 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. Table 1의 각 조성별로 무게를 정확하게 평량하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball media와 함께 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pot내에 넣어 40시간 동안 습식으로 ball milling을 한 후 SiC whisker의 균일 분산을 돕기 위하여 1시간 동안 초음파를 가하였다. 이것을 80 °C에서 교반을 하면서 건조한 후 45 mesh 체로 과립화하여 1000 kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 일축 프레스 성형하였다. 이때 시편은 2가지의 크기로 제작하였다. 첫째는 기계적 물성측정용 시편으로 30×50×10 mm의 크기로 성형하였으며 둘째는 마찰마모 시험용 pin으로 φ5×8 mm의 크기로 성형하였다. 이들을 2000 Kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 CIP를 행하여 성형밀도(green density)를 향상시킨후 소성하였다. 이때 소성은 시편에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 열분해를 억제하기 위하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>로 분말싸기를 하였으며 graphite 소결용기

의 영향을 억제하기 위하여 BN으로 coating하여 소결하였다. 사용한 소결로는 고온용 graphite 저장로였으며 소결온도는 1780°C에서 3시간 유지하였다. 1000°C 이하에서는 공기의 영향을 줄이기 위하여 10<sup>-2</sup> torr의 감압 상태를 유지하였으며 1000°C 이상에서는 N<sub>2</sub> gas를 유입시켜 불활성 분위기로 조성하였다. 이 시편들의 밀도를 향상시키기 위하여 1730°C에서 1시간 동안 170 MPa 질소압력으로 HIPing 처리하였다.

### 2.3. 기계적 물성 측정

소결체의 밀도(bulk density)는 KS L3114에 준하여 측정하였고 상대밀도(relative density)는 부피밀도와 이론밀도와의 백분율로 구하였다. 이론밀도는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiC whisker 각각의 이론밀도를 이용하여 각 조성의 출발원료 함량을 기준으로 mixed rule로 계산하였다. 이 경우 각각의 측정값은 조건당 3개의 시편을 사용하여 측정된 후 그 평균값으로 하였다. 강도측정용 시편은 HIP 소결한 각 시편을 diamond cutter로서 3×3×45 mm 크기로 절단한 후, 평면연마기를 사용하여 각 모서리를 45° 각도로 가공하여 주었다. 기계적 강도는 재료시험기(MTS 810, U.S.A)를 사용하여 3점 곡강도를 측정하였다. 이 경우 측정조건은 각 조건당 4개의 시편을 span 거리 25 mm, cross head speed 0.5 mm/min로 측정하여 그 평균값으로 하였다. 경도측정용 시편은 곡강도 측정후의 시편을 에폭시 수지로 mounting한 후, 0.5 μm diamond paste를 써서 경면으로 하여 주었다. 경도는 Vicker's 경도기에서 10 Kg 하중으로 15초 동안 유지한 후 측정하였으며, 파괴인성값은 A. G. Evans와 E.A. Charies의 식에<sup>3)</sup> 대입하여 구하였다. 이 경우 경도와 파괴인성값은 한개의 시편을 각각 4회씩 측정하여 그 평균값으로 하였다.

### 2.4. 마찰마모 특성 측정

마찰계수는 ORIENTEC사의 pin-on-disk type<sup>2)</sup> 마찰마모 시험기(Model EFM-III-F)를 사용하여 측정하였다. 가압방식은 회전현들 수동조작식이며 회전 torque는 load cell로 측정되며 접동속도는 4000 mm/sec까지 측정이 가능한 측정 장비를 사용하였다. 이 경우 pin 시편은 앞에서 HIP을 사용하여 소결한 β-Sialon/SiC 복합체의 한 면을 polishing하여 평면으로 만든 후 1 μm diamond paste로 polishing하여 경면으로 만든 다음 사용하였다. 또한 disk 시편은 pin-on-disk type 마모 시험기에서의 pin의 상대 재료로서 본 연구에서는 저소다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1650°C에서 소결한 소결 밀도 3.7 g/cm<sup>3</sup>, 인성 3.4 MPa·m<sup>1/2</sup>,

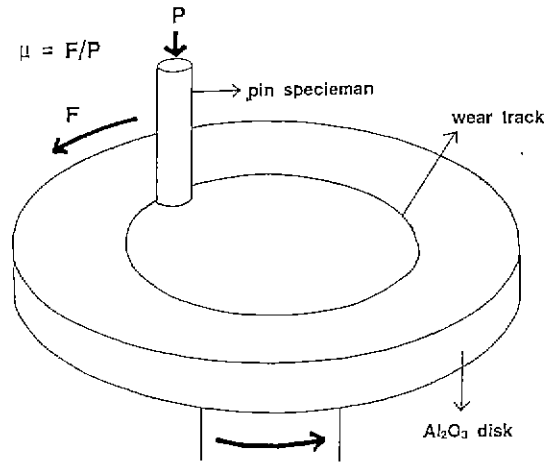


Fig. 2. Schematic diagram of pin-on-disk type wear tester.

경도 11.2 GPa 곡강도 342 MPa인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편을 제작하여 1 μm diamond paste로서 polishing한 후 φ60×10 mm의 크기로 만들어 사용하였다. Fig. 2는 pin-on-disk형 마찰마모 측정시 pin과 disk의 구성을 나타낸 것이다. 즉, 회전하는 disk 시편에 pin 형상의 시편을 일정하중으로 가한 상태에서 마찰력을 측정된 후 마찰계수를 구하였으며, 마모량은 pin 시편의 측정 전후의 부피의 변화를 접동거리와 가압하중으로 나누어 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 기계적 물성 평가

#### 3.1.1. 상대 밀도

β-Sialon은 소결과 분해가 거의 동시에 일어나므로 치밀한 소결체를 얻기 어렵다. 치밀한 소결체를 제조하기 위해서는 조성의 엄밀한 제어와 출발 원료 중의 산소량과 소결과정 중의 열분해에 따르는 분해 반응의 억제 등 엄밀한 제어가 필요하다<sup>4,5)</sup>. 또한 섬유상의 SiC whisker를 2차상으로 강화시키는 복합재료 제조시 균일 혼합 방법이 매우 중요하다. Fig. 3에 β-Sialon(Z=1) 및 β-Sialon(Z=1)에 SiC whisker를 5, 10, 15 vol% 첨가한 소결체의 상대 밀도값을 나타내었는데 그 이유는 15 vol% SiC whisker 첨가시 치밀화가 충분히 이루어지기에는 소결조제 역할을 하는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 4.3 wt% 첨가로는 부족한 것으로 생각된다.

#### 3.1.2. 경도

Fig. 4에 β-Sialon(Z=1) 및 β-Sialon(Z=1)에 SiC whisker를 5, 10, 15 vol% 첨가한 조성의 소결체에 대한

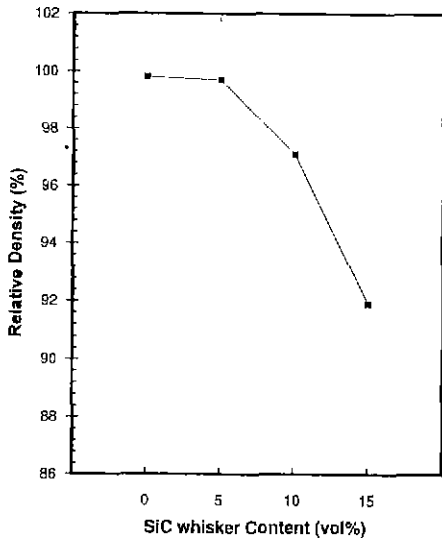


Fig. 3. Relative density of  $\beta$ -sialon/SiC whisker composites as a function of SiC whisker contents.

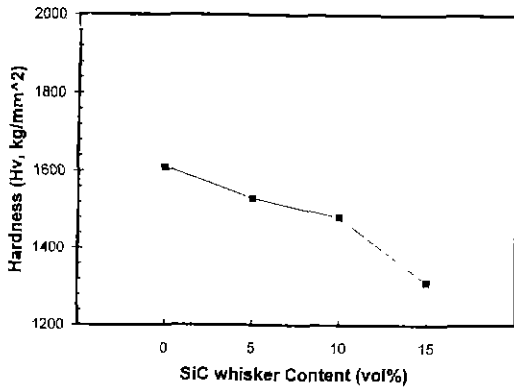


Fig. 4. Hardness of  $\beta$ -sialon/SiC whisker composites as a function of SiC whisker contents.

경도값을 나타내었다.  $\beta$ -Sialon 소결체의 경우 경도는 밀도에 매우 밀접하게 관련되어 있음을 알 수 있으며, SiC whisker 첨가함량이 증가할수록  $\beta$ -Sialon은 상대적으로 감소하며 치밀화가 억제되어 경도가 감소한다고 생각한다.

### 3.1.3. 파괴인성

Fig. 5에  $\beta$ -Sialon(Z=1) 및  $\beta$ -Sialon(Z=1)에 SiC whisker를 5, 10, 15 vol% 첨가한 조성의 소결체에 대한 파괴인성 측정값을 나타내었다. 본 연구에서는  $\beta$ -Sialon에 SiC whisker를 첨가한 이유중 하나는  $\beta$ -Sialon의 낮은 인성값을 향상시킬 수 있지 않겠느냐는 점과 SiC의 양호한 내마모 특성을 복합화시키자는데 있었다. SiC

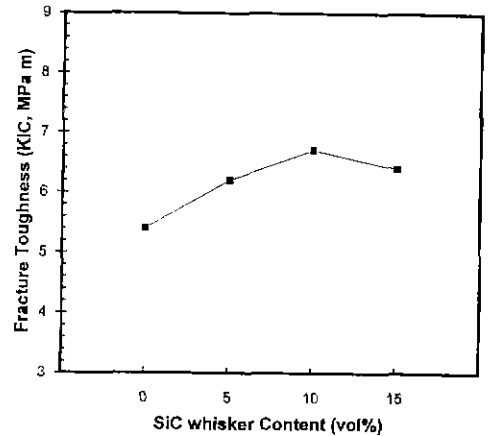


Fig. 5. Fracture toughness of  $\beta$ -sialon/SiC whisker composites as a function of SiC whisker contents.

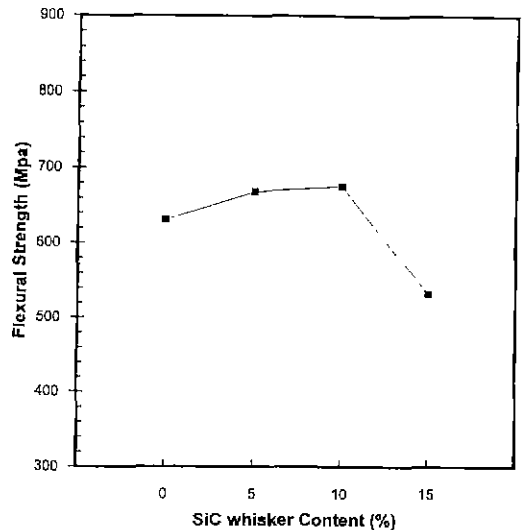


Fig. 6. Flexural strength of  $\beta$ -sialon/SiC whisker composites as a function of SiC whisker contents.

whisker 첨가함량이 증가될수록 파괴인성값이 증가됨을 알 수 있으며 10 vol% SiC whisker 첨가시  $K_{IC}$ 값이  $6.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 가장 높은 값을 나타내었다. 15 vol% SiC whisker 첨가 조성에서의  $K_{IC}=6.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 값은 소결 밀도가 낮은 상태에서 많은 pore들로 인해 crack 전파가 차단되어져 높은 값을 나타낸 것으로 생각된다.

### 3.1.4. 곡강도

취성 재료의 강도는 재료 고유의 물성인 파괴인성 및 재료 내부나 표면에 존재하는 결함의 크기에 의하여 지배되고 최약결합설에 의해 가장 약한 결합을 하고 있는 부위의 강도에 의하여 결정되므로 우수한 기계적 강도를

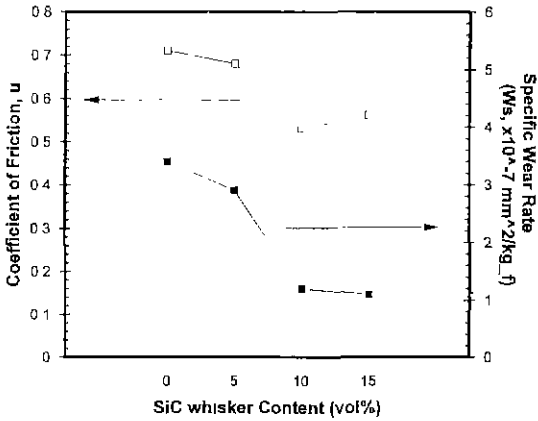


Fig. 7. Friction coefficient and specific wear rate of β-Sialon/SiC whisker composites as a function of SiC whisker contents; pm on the disk of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in air atmosphere (Sliding velocity 150 mm/sec, loading weight 2 Kgf).

나타내는 소결체는 치밀하고 균일한 미세구조를 가져야 하며 결함이 없어야 한다<sup>2)</sup>. Fig. 6에 β-Sialon(Z=1) 및 β-Sialon(Z=1)에 SiC whisker를 5, 10, 15 vol% 첨가한 조성의 소결체에 대한 곡강도값을 나타내었다. SiC whi-

sker 함량이 증가할수록 곡강도값도 증가하다가 15 vol% SiC whisker 함량에서는 소결밀도 저하로 낮은 강도값을 나타내었다. 이것은 파괴인성값의 경향과 비슷하였다.

### 3.2. 마모특성평가

마찰마모를 수치적으로 표현하기 위해서는 마찰계수 (coefficient of friction)와 비마모량(specific wear rate)이 이용된다. 즉, 고체 표면상을 어떤 물체가 하중 P로 접동 (sliding)하고 있다고 할 때 운동방향과 역방향으로 마찰력 F가 생긴다면 마찰계수 μ는  $\mu = F/P$ 식으로 정의된다. 또한 마모량을 W(체적으로 표시됨), 접동거리를 X라 하면 단위 접동거리, 단위 하중에 대한 마모량의 비를 비마모량(specific wear rate)  $Ws = W/X \cdot P$ 식으로 정의된다<sup>2)</sup>. 즉 접동에 의하여 물체의 질량이 연속적으로 제거 되는 현상을 마모라 부른다. Fig. 7은 β-Sialon(Z=1) 및 β-Sialon(Z=1)에 5, 10, 15 vol% SiC whisker 첨가한 조성의 소결체 pin 시료와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disk 시료와의 마모 시험을 공기 중에서 접동 속도 150 mm/sec 하중 2 Kgf의 일정한 조건에서 행한 결과를 나타낸 것이다. SiC whisker 함량이 0, 5, 10, 15 vol%로 증가한 시편일수록 마찰계수는 0.71, 0.68, 0.53, 0.56로 감소하였으며 비마모량도 3.4, 2.9, 1.2,  $1.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{Kgf}^{-1}$ 로 감소하였다.

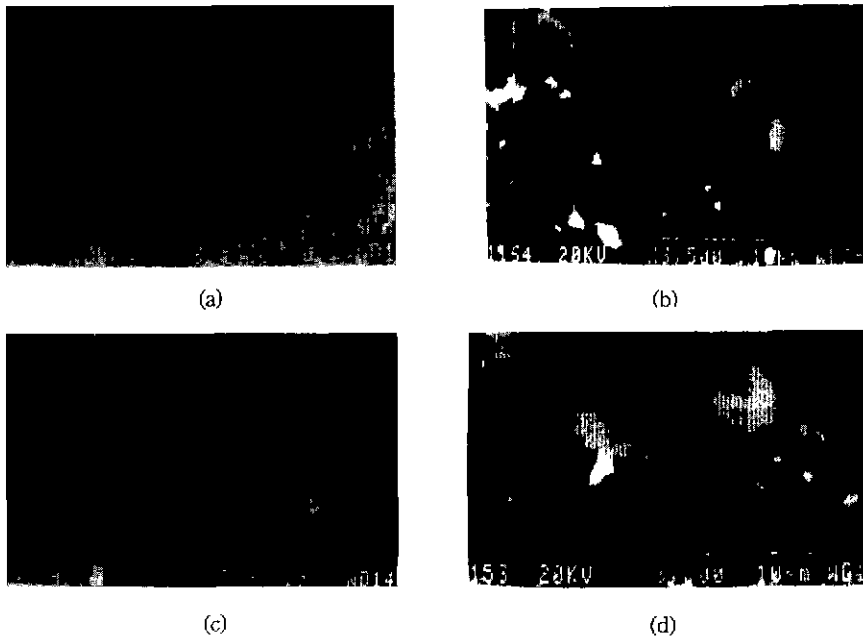


Fig. 8. SEM photographs of wear surface of β-sialon/SiC whisker composites. (a) 0 vol%, (b) 5 vol%, (c) 10 vol%, and (d) 15 vol% of SiC whisker contents.

앞의 그림에서의 기계적 물성치와 연관을 시켜보면 일견 상관관계가 있는 것처럼 보이지만 그렇지 않음을 알 수 있다. 즉, Fig. 7의 마찰마모 특성치로는 기계적 물성치가 낮은 조성인 15 vol% SiC whisker 첨가 조성이 가장 양호한 마모 특성을 나타내고 있다. 이 이유는 세라믹 재료 중 가장 마모 특성이 양호한 것이 SiC이므로 SiC whisker의 함량이 증가된 만큼 향상되리라 추정할 수 있다.

### 3.3. 미세구조

Fig. 8은  $\beta$ -Sialon(Z=1) 및  $\beta$ -Sialon(Z=1)에 5, 10, 15 vol% SiC whisker를 첨가한 소결체의 마찰마모 시험 후의 마모면을 관찰한 결과를 나타내었다.  $\beta$ -Sialon(Z=1)의 조성에서 높은 마찰계수와 비마모량의 수치를 나타낸 것과 같이 매우 거친 마모면을 나타내고 있으며,  $\beta$ -Sialon(Z=1)에 SiC whisker 5, 10, 15 vol% 첨가한 조성의 경우 서로 비슷한 마모면을 나타내고 있는데  $\beta$ -Sialon(Z=1)의 조성에 비해 상대적으로 부드러운 마모면을 관찰할 수 있다. 이것은  $\beta$ -Sialon(Z=1) 기지(matrix)의 실제 노출되어지는 마모면들을 첨가된 SiC whisker가  $\beta$ -Sialon grain들의 마모 진행을 차단하는 역할을 함으로써 마찰계수와 비마모율을 향상시킨 것으로 생각한다.

## 4. 결 론

1.  $\beta$ -Sialon(Z=1)에 SiC whisker 함량이 증가됨에 따라 치밀화가 억제되어 상대밀도값이 저하되므로 경도

값도 저하되었다.

2.  $\beta$ -Sialon(Z=1)에 SiC whisker를 10 vol% 첨가하는 파괴인성이 5.4에서 6.7 MPa·m<sup>1/2</sup>로, 곡강도는 631 MPa에서 675 MPa로 향상되었다.

3. SiC whisker를 15 vol% 첨가시 마찰계수 0.53, 비마모량 1.1×10<sup>-7</sup> mm<sup>2</sup>/Kg까지 감소되었으며,  $\beta$ -Sialon(Z=1)의 마모면들을 SiC whisker가  $\beta$ -Sialon grain들의 마모 진행을 차단하는 역할을 함으로써 마찰마모 특성 향상에 기여하였다고 생각된다.

## REFERENCES

1. M. Mitomo, "Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Yogyo-Kyokai-shi*, **85**, 408 (1977).
2. 西田俊彦, 安田榮一, "セラミックスの力學的 特性評價", 日刊工業新聞社 (1986).
3. A.G. Evans and E.A. Charies, "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).
4. M. Mitomo and O. Fukunaka, "The Stability of  $\alpha$ -Sialon at High Temperature", *Yogyo-Kyokai-shi*, **89**, 631 (1981).
5. K.H. Jack and W.I. Wilson. "Ceramic Based on the Si-Al-O-N and Related System", *Nature(London), Phy. Sic.*, **238**, 28 (1972).
6. N. Hirotsaki and A. Okada, "Effect of N<sub>2</sub> Gas Pressure on Sintering of  $\beta$  and  $\beta$ -sialon", *Yogyo-Kyokai-shi*, **95**, 235 (1972).
7. F.F. Lange, "Fabrication and Properties of Dense Polyphase Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Bull.*, **62**(12), 1369 (1983).