

탄화규소 소결체의 기계적 특성 및 마찰마모

이승훈 · 김흥기 · 김영호 · 이경희
명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1994년 8월 31일 접수)

The Mechanical and Tribological Properties of Silicon Carbide Bodies

S. H. Lee, H. K. Kim, Y. H. Kim and K. H. Lee
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Myoung Ji Univ.
(Received August 31, 1994)

요 약

α 및 β -SiC를 사용하여 SiC mechanical seal을 제조하기 위한 연구의 일환으로 특별한 소성장치나 소결조제를 사용하지 않고 clay와 frit만을 사용하여 SiC소결체를 1300°C에서 제작하였다. 입도가 다른 α 및 β -SiC에 clay와 frit를 사용하여 소결시켰을 경우 기계적 특성 및 마찰마모특성을 측정하였다. SiC의 입도가 큰 영역 즉, 입도가 큰 α -SiC가 많은 경우 모세관 힘이 상대적으로 낮아서 입자내 공극을 채우지 못하여 밀도, 기계적 특성 및 마찰마모 특성치가 낮게 나타났다. 반면, 미립의 β -SiC가 많은 경우 matrix의 homogeneous한 영역이 많게 되어 모세관 침투력이 상대적으로 커서, 대부분의 입자간의 공극이 액상에 의해서 쉽게 채워져 밀도, 기계적 물성 및 마찰마모가 높은 특성치를 나타내었다. 이 경우 기계적 특성치의 증진에 따라 마찰마모 저항도 증진되었다. 강도 및 마찰마모 저항의 증진의 주원인은 유리상의 증가와 기공율의 감소이다.

ABSTRACT

The aim of this work is to show the way of manufacturing the SiC mechanical seal at the low temperature of 1300°C using clay and frit as source of secondary phase. α -SiC and β -SiC powder which showed different distribution of particle were used as starting materials, i.e. average particle size of α -SiC was larger than that of β -SiC. The mechanical and tribological properties of two groups of specimen, i.e. one contained mainly larger α -SiC powder and the other mainly fine particle β -SiC, were measured. The specimen consisted of larger α -SiC exhibited lower density flexural strength and wear resistance is comparison with these of sample containing mainly β -SiC. This difference could be originated from the dependence of capillary force on the particle size. For the larger SiC particle, the liquid phase may not fill the whole pores during sintering, due to low capillary force, whereas the liquid phase can infiltrate into the small pores surrounded small β -SiC particle. Thus, the course of high flexural strength and high wear resistance of specimen prepared using small particles can be explained from the easy infiltration of liquid phase.

1. 서 론

1891년 E.G Acheson이 탄화규소(Silicon Carbide)를 발견한 이래, 이에 관한 많은 연구들이 진행되어 오고 있다. 탄화규소는 우수한 특성을 갖는 구조 재료이지만, 공유결합성이 강해, 소결성이 나쁜 재료이기 때문에, 고 밀도의 소결체를 제조하기 어려운 단점이 있다¹⁾. 이것은 Si-C 결합의 약 87% 이상이 강한 공유결합성을 하고

있으며, 입제에너지가 크고, 입내나 입제의 확산속도가 낮기 때문에 난 소결성을 갖는다고 알려져 있다. 그래서 여러 소결방법이 연구 개발되었으며, 향후에도 많은 발전이 기대된다^{2,3)}.

고온에서 소결시킨 탄화규소 소결체는 고 경도, 고온 강도, 화학적 안정성, 내마모성, 경량성, 고 열전도성 등의 우수한 특성을 나타내기 때문에⁴⁾, 여러 분야에서 다양 하게 실용화 되고 있으며, 현재에도 많은 연구와 개발이

추진되고 있는 실정이다. 이러한 특성을 이용하여 산업화에 활발히 활용되고 있는 분야로는 기계 밀봉재, 펌프 부품, 접동 베어링, 버어너 부품, 노즐, 열 교환기, 화학 플랜트용 처구 등이 있다. 특히, 접동재료나 기계 밀봉재에 관한 연구가 주목되고 있는데, 종래의 접동재료는 금속, 알루미늄, 초 경합금 등이 사용되어 왔으나, 최근 들어 접동특성이 우수한 탄화규소로의 전환이 활발히 진행되고 있다. 이러한 응용 분야에 기계 부품으로 적용할 경우, 접동부(Sliding Part)에는 마찰마모 현상이 일어나, 기계의 효율성 및 수명에 직접 관계되기 때문에, 마찰마모 특성평가 및 내마모성은 필수불가결한 요소가 된다^{6,7,11,12}). 따라서 본 연구는 특별한 소성장치나 소결 조제를 사용하지 않고 대기 중에서 여러가지 입도의 SiC와 점토 및 frit를 사용하여 소결시켰을 경우, SiC입도에 따른 소결현상을 규명하고, 기계적 물성과 마찰마모 특성에 미치는 영향, 비마모량 및 미세구조를 관찰하여

향후, 접동재료로서의 실용화에 기여하는데 있다.

2. 실험방법

2.1. 원료 및 화학조성

본 실험에 사용된 출발 원료는 48.33 μm 의 평균 입경을 갖는 α -SiC(Showaden Co., Ltd.), 0.89 μm 의 평균 입경을 갖는 β -SiC(IBIDEN Co. Ltd.), 7.23 μm 의 평균입경을 갖는 와목점토(강남화성), 10.07 μm 의 평균입경을 갖는 Frit(금성연마)를 사용하였다. 각각의 입도분석 결과를 Fig. 1, 2, 3, 4에 나타내었으며 점토와 frit의 성분 분석은 Table 1에 나타내었다.

Table 2은 출발 원료의 화학 조성영역을 나타낸 것이다. α -SiC와 β -SiC의 함량비를 2 : 1로 고정된 후(S1 조성) 점토와 frit를 5.5 wt%에서 1.0 wt%간격으로 8.5 wt%까지 변화시킨 조성이며, 또한 α -SiC와 β -SiC의 2 : 1

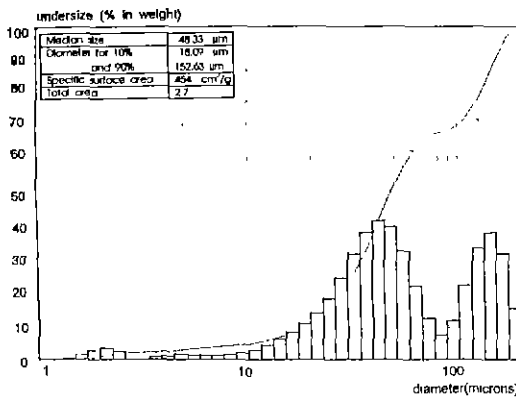


Fig. 1. Particle size Distribution of α -SiC.

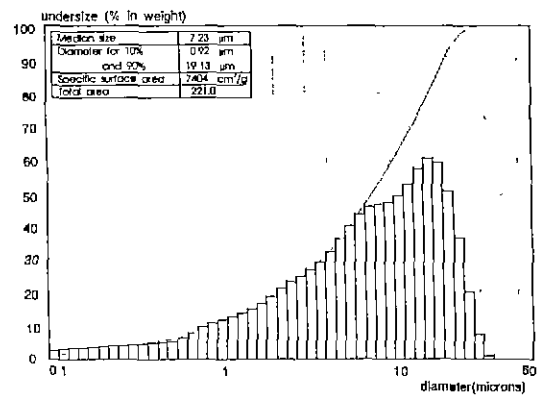


Fig. 3. Particle size Distribution of clay.

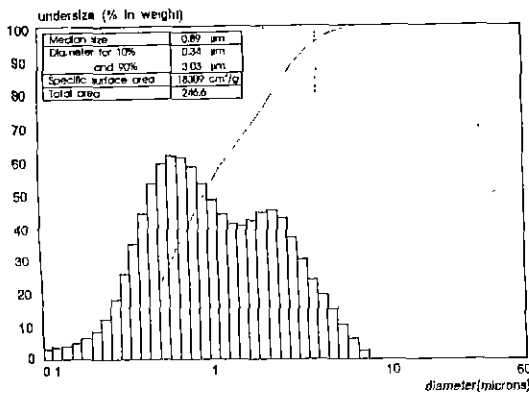


Fig. 2. Particle size Distribution of β -SiC.

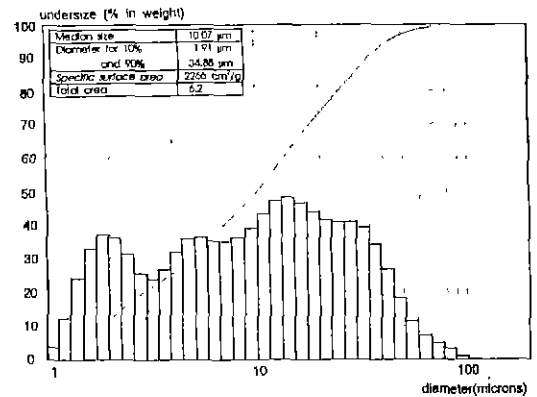


Fig. 4. Particle size Distribution of frit.

Table 1. The Chemical Composition of Clay and Frit (unit: wt%)

| | Clay | Frit |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 57.87 | 61.50 |
| Al ₂ O ₃ | 27.78 | 18.68 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.95 | - |
| TiO ₂ | 0.46 | - |
| CaO | 0.37 | 3.0 |
| MgO | 0.14 | 1.0 |
| K ₂ O | 1.96 | 4.4 |
| Na ₂ O | 0.22 | 2.8 |
| B ₂ O ₃ | - | 2.3 |
| ZrO ₃ | - | 3.4 |
| Li | - | 1.9 |
| Ig. Loss | 9.51 | - |

Table 2. The Chemical Composition of Starting Materials (unit: wt%)

| clay vs frit | S1 | | S2 | |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | α -SiC | β -SiC | α -SiC | β -SiC |
| 3.5 | - | - | 45 | 51.5 |
| 4.5 | - | - | 45 | 50.5 |
| 5.5 | 63.1 | 31.32 | 45 | 49.5 |
| 6.0 | - | - | 45 | 49.0 |
| 6.5 | 62.43 | 31.07 | 45 | 48.5 |
| 7.5 | 61.68 | 30.82 | 45 | 47.5 |
| 8.5 | 60.93 | 30.57 | 45 | 46.5 |

비율을 1 : 1로 조절한(S2 조성) 조성으로 clay와 frit의 첨가량은 3.5 wt%에서 1.0 wt% 간격으로 5.5 wt%까지 변화시켰다.

2.2. 시편 제조

Fig. 5은 시편 제조 공정도를 나타낸 것이다.

α -SiC와 β -SiC의 비율 2 : 1로 고정된 후, 점토와 frit를 5.5 wt%에서 1.0 wt% 간격으로 8.5 wt%까지 변화시킨 조성과 α -SiC와 β -SiC의 비율을 1:1로 한 후 clay와 frit의 첨가량을 3.5 wt%에서 1.0 wt% 간격으로 8.5 wt%까지 변화시킨 조합물을 만들고 아세톤을 넣어 충분히 혼합하였다. 혼합시, 성형 보조제로 PEG 4% 용액을 만들어 4 wt% 정도 첨가하였다. 혼합건조된 분말은 원형몰드에서 800 kg/cm²의 압력으로 직경 28 mm, 두께 7 mm인 시편을 제작하였다. 소성은 SiC발열체를 가진 전기로에

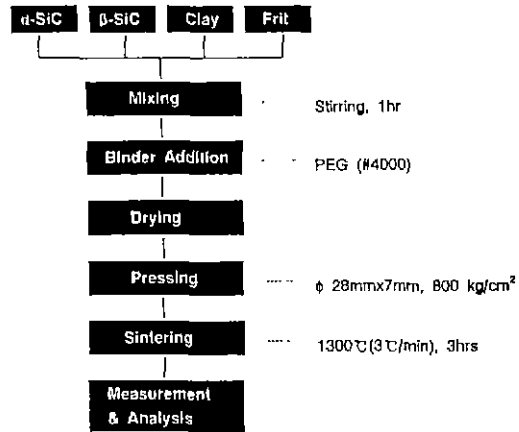


Fig. 5. Experimental procedure of SiC sintered bodies.

서 3°C/min의 속도로 1300°C 까지 승온시킨 후 3시간 동안 열처리하였다. 열처리가 끝난 시편은 6 μm Diamond paste로 polishing하여 물성측정 및 마찰마모특성 측정용 시편으로 제작하였다.

2.3. 기계적 특성

소결밀도와 흡수율은 KSL 3114에 준하여 측정하였고, 3점 곡강도는 Diamond wheel(400#)를 사용하여 3×4×25 mm(JISR)크기로 연삭하여 Instron(Instron Japan社, Model 4240)을 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min, span거리 20 mm의 조건으로 측정하였다.

2.4. 마찰마모특성측정

마찰마모 특성 측정은 ball-on-plate type의 마찰마모 시험기(EFM-III-F, Japan社)를 사용하였다. 가압방식은 회전 handle가압이며, 회전 Torque는 load cell로 측정되며, 최대접동속도(sliding speed)는 400 cm/sec까지 측정이 가능한 측정장비를 사용하였다. 접동상대재료는 비중 3.18 g/cm³, Vicker's 경도 2500 kg/mm²를 갖는 상압소결 탄화규소 볼을 사용하였다. 마찰마모 시험 조건은 물속에서 가압하중 4 kg, 접동속도 400 mm/sec, SiC ball의 접동거리는 2.4 km로 일정하게 행하였다. 마찰계수(coefficient of friction)는 마찰력을 계산하여 가압하중으로부터 $\mu = F/P$ 다음식을 사용하여 계산하였고, 비마모량(specific wear rate)은 정밀 화학 천칭으로 접동전 후에 무게를 측정된 후의 중량변화(ΔW)를 하중(P)과 접동거리(x)로 나누어 계산하였다. 즉 $Ws = \Delta W/PX$ 여기서 P는 가압하중을 나타내며, 접동거리(x)는 선속도(li-

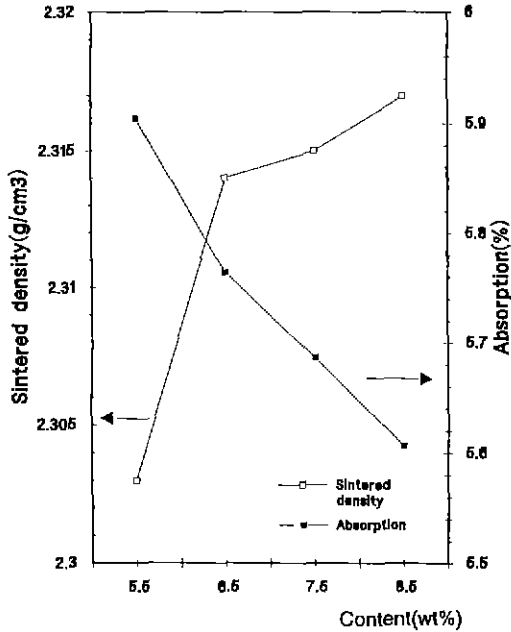


Fig. 6. Sintered density and absorption as a function of S1; $[\otimes \alpha\text{-SiC} \cdot \textcircled{\gamma} \beta\text{-SiC}] + \textcircled{\text{z}}$ [clay·frit] (\otimes : 61~63 wt%, $\textcircled{\gamma}$: 30~31 wt%, $\textcircled{\text{z}}$: 5.5~8.5 wt).

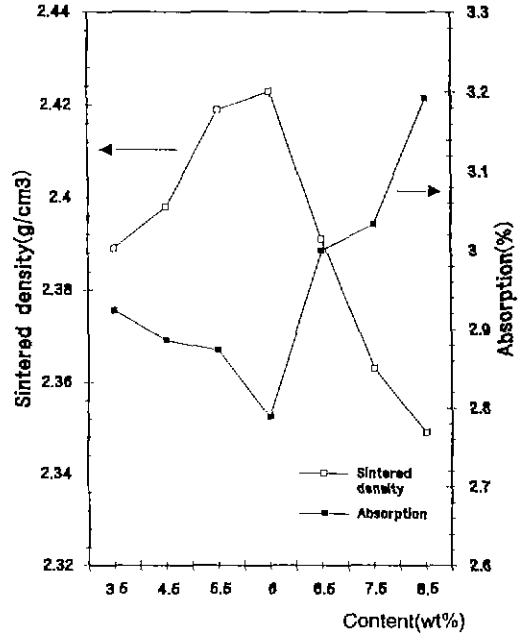


Fig. 7. Sintered density and absorption as a function of S2; $[\otimes \alpha\text{-SiC} \cdot \textcircled{\gamma} \beta\text{-SiC}] + \textcircled{\text{z}}$ [clay·frit] (\otimes : 45 wt%, $\textcircled{\gamma}$: 46~52 wt%, $\textcircled{\text{z}}$: 3.5~8.5 wt).

near speed)와 점동시간(sliding time)을 곱하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 특성측정

3.1.1. 소결밀도 및 흡수율

Fig. 6는 S1조성 영역에서 clay와 frit를 5.5 wt%에서 1.0 wt% 간격으로 8.5 wt%까지 변화시 소결체의 소결밀도 및 흡수율 관계를 나타낸 것이다.

점토와 frit의 함량이 증가할수록 유리상의 증가하여 소결밀도는 점차 증가하고 흡수율은 감소되고 있음을 알 수 있다.

소결밀도와 흡수율의 변화 범위는 그다지 크게 증감하지 않으나 clay와 frit를 6.5 wt% 이상 첨가시, 밀도값은 2.3 g/cm³에서 2.32 g/cm³의 범위에서 점차 증가함을 보이고 있으며, 흡수율은 6%에서 5.6%의 영역에서 저하하고 있다.

Fig. 6와 Fig. 7에서 점토와 frit의 무게분율에 따른 밀도값과 흡수율의 변화를 SiC분말의 입도분포 관점에서 비교하여 보면, S1의 경우(Fig. 6) S2(Fig. 7)에 비하여 SiC입도가 상대적으로 크므로, 모세관 침투력(capillary

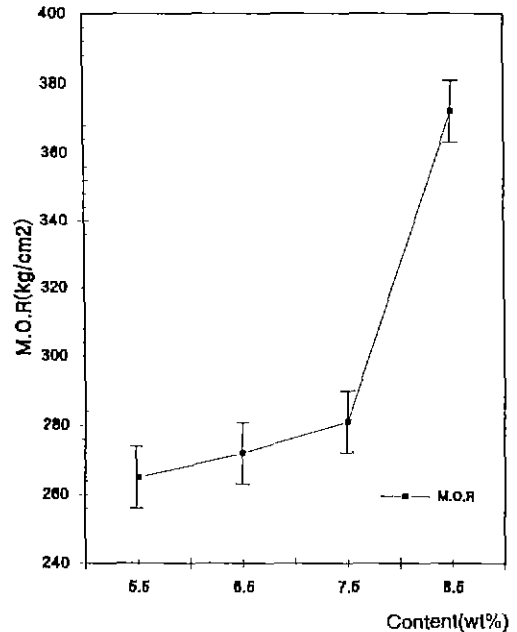


Fig. 8. M.O.R as a function of S1; $[\otimes \alpha\text{-SiC} \cdot \textcircled{\gamma} \beta\text{-SiC}] + \textcircled{\text{z}}$ [clay·frit] (\otimes : 61~63 wt%, $\textcircled{\gamma}$: 30~31 wt%, $\textcircled{\text{z}}$: 5.5~8.5 wt).

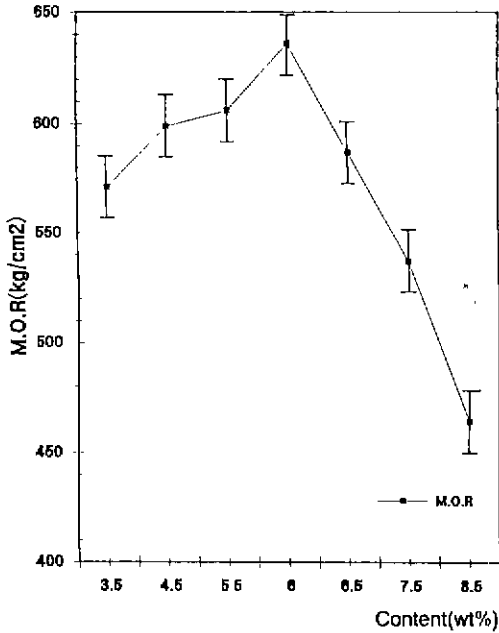


Fig. 9. M.O.R as a function of S2; [⊗ α-SiC·⊙ β-SiC] + ⊚ [clay·frit] (⊗: 45 wt%, ⊙: 46~52 wt%, ⊚: 3.5~8.5 wt%).

force)이 약해져 액상과 고상의 SiC입자들이 균일하게 분포되지 못하여 형성된 공극에 유리상이 용이하게 침투하지 못하여 소결밀도가 낮고, 흡수율이 커진다.

Fig. 7는 S2조성 영역에서 점토와 frit를 3.5 wt%에서 8.5 wt%까지 변화시켰을 때 소결체의 소결밀도 및 흡수율 관계를 나타낸 것으로써, 점토와 frit양이 6 wt%까지는 소결밀도값이 2.38 g/cm³에서 2.43 g/cm³로 증가하는 경향을 보이고 있으며, 흡수율은 3%에서 2.8%의 범위에서 점차 감소하고 있음을 알 수 있다. 6 wt% 이상 첨가시 소결밀도는 2.43 g/cm³에서 2.35 g/cm³로 감소하고 있으며, 흡수율은 2.8%에서 3.2%로 점차 증가하고 있다. 이처럼 6 wt% 이상 첨가할 때 소결밀도가 급격히 저하되는 원인은 유리상이 과량으로 형성되어, 점성(viscosity)이 낮아지면서 bubble현상이 발생하기 때문이다^{8,9,10}.

3.1.2. 꺾임강도

Fig. 8과 9은 S1, S2조성 영역에서 clay와 frit의 첨가량에 따른 꺾임강도값을 나타낸 것이다. S1조성(Fig. 8) 소결체의 경우 꺾임강도값은 clay와 frit양이 증가함에 따라 강도도 증가하고 있는 것으로 나타나고 있으며, 특히 7.5 wt% 이상으로 되면 급격히 증가하고 있다. S2 (Fig. 9)조성의 경우에는 clay와 frit를 6 wt%까지 첨가했

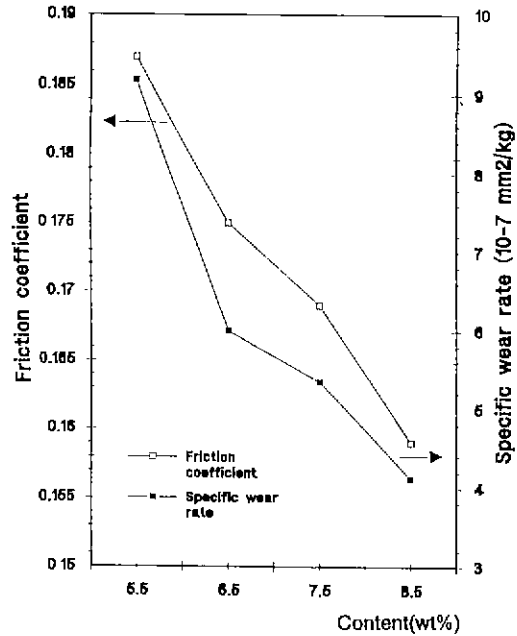


Fig. 10. Coefficient of friction and specific wear rate as a function of S1 plate after a wear test; sliding couple: SiC ball and SiC plate, sliding speed: 400 mm/sec, loading weight: 4 kg, in water; [⊗ α-SiC·⊙ β-SiC] + ⊚ [clay·frit] (⊗: 61~63 wt%, ⊙: 30~31 wt%, ⊚: 5.5~8.5 wt%).

을 경우, 강도값이 증가하나 그 이상에서는 bubble현상으로 인해 급격한 강도값의 저하를 보이고 있다. 이러한 경향은 각각의 경우에서 밀도값의 변화 경향과 일치함을 보여주고 있다.

3.2. 마찰마모특성

3.2.1. 마찰계수 및 비마모량

Fig. 10은 S1조성 영역에서 clay와 frit함량이 5.5, 6.5, 7.5 및 8.5 wt%인 SiC plate와 상압소결 SiC ball을 사용하여 물속에서 마모 시험한 결과의 마찰계수와 비마모량을 나타낸 것이다. 점토와 frit 함량이 증가할수록 마찰계수는 0.187에서 0.16으로 비마모량 역시 $8.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kg}$ 에서 $4.0 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kg}$ 의 범위에서 점차 감소하고 있다. Fig. 11에 마찰마모 시험후의 plate시편의 마모면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 마찰계수값과 비마모량이 증가함에 따라 입자 이탈부위가 점차 증가함을 볼수있다.

전체적인 마모면의 형태에서 보면 점토와 frit 첨가량

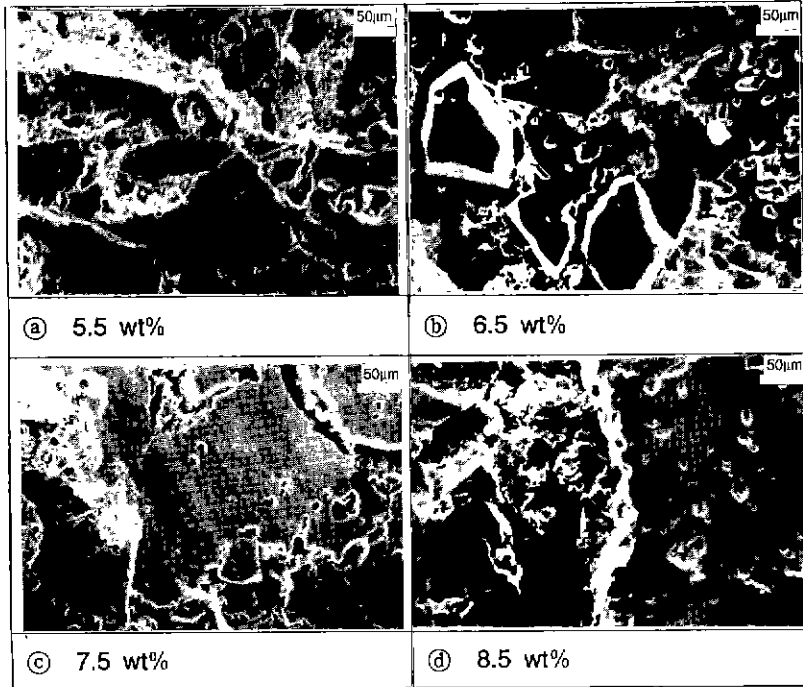


Fig. 11. SEM micrographs of wear surface S1 plate after a wear test; sliding couple: SiC ball and SiC plate, sliding speed: 500 mm/sec, loading weight: 4 kg, in water; [⊗ α-SiC·⊙ β-SiC]+⊚ [clay·frit] (⊗: 61~63 wt%, ⊙: 30~31 wt%, ⊚: 5.5~8.5 wt).

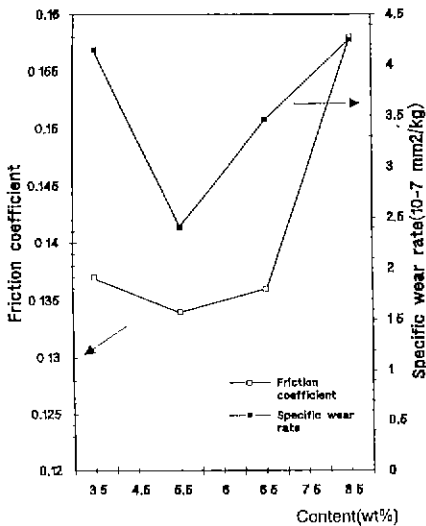


Fig. 12. Coefficient of friction and specific wear rate as a function of S2 plate after a wear test; sliding couple: SiC ball and SiC plate, sliding speed: 400 mm/sec, loading weight: 4 kg, in water; [⊗ α-SiC·⊙ β-SiC]+⊚ [clay·frit] (⊗: 45 wt%, ⊙: 46~52 wt%, ⊚: 3.5~8.5 wt).

이 감소할수록 거친면들이 관찰되었다. 이는 점토와 frit의 함량이 적을수록 유리상의 양이 적어서 마찰계수가 커짐은 물론 SiC입자간의 결합력이 감소하여 마모시험중 SiC입자를 이탈시키는 요인이 된 것으로 판단된다.

Fig. 12은 S2조성 영역에서 점토와 frit 함량을 3.5 wt%에서 8.5 wt%까지 변화시킬때, 마찰계수(μ)와 비마모량(W)을 나타낸 것이다. 점토와 frit함량이 5.5 wt%까지는 마찰계수가 0.137에서 0.134의 범위에서 일정하게 감소하고 있는 반면 비마모량은 $4 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kg}$ 에서 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kg}$ 의 범위에서 급격히 감소하였다. 5.5 wt% 이상 첨가될 경우, 과량의 유리상으로 인한 bubble현상에 의해 표면조도가 커져서 마찰계수는 0.134에서 0.157로 급격히 증가하며, 비마모량도 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kg}$ 에서 $4.3 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kg}$ 로 급격히 증가하였다. Fig. 13은 S2조성 영역에서의 마찰마모 시험후의 마모면을 SEM으로 관찰한 것이다. Fig. 13의(a)와 (b)는 clay와 frit가 각각 3.5, 5.5 wt% 첨가된 경우로 마찰계수와 비마모량의 감소함에 따라 마모된 이탈부위도 적어짐을 알 수 있다. Fig. 13의 (c)와 (d)는 clay와 frit가 각각 6.5, 8.5 wt% 첨가된 경우로 함량이 증가할수록 입자의 이탈부위가 커짐을 알 수 있었으며, 이는 마찰계수와 마모량이 증가하는 결과와

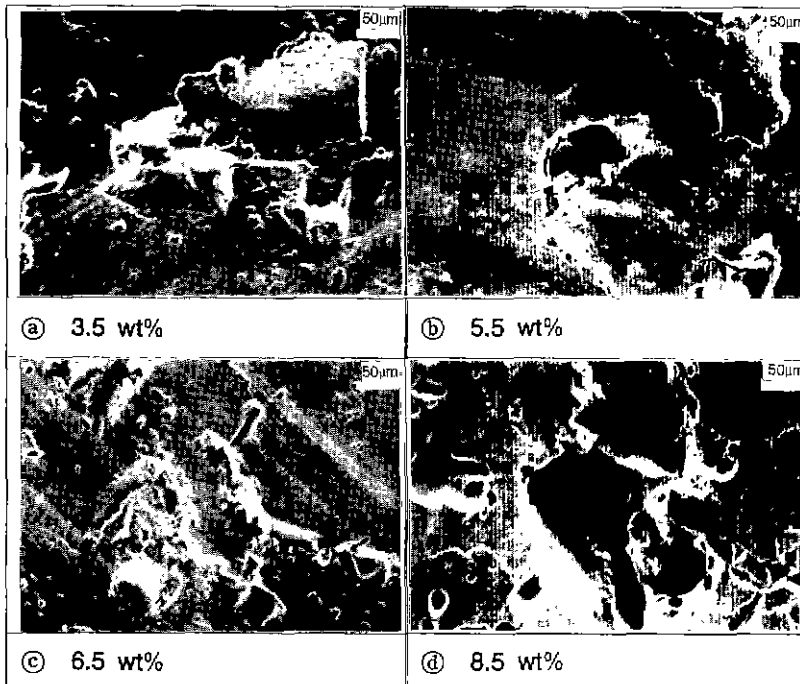


Fig. 13. SEM micrographs of wear surface S2 plate after a wear test; sliding couple: SiC ball and SiC plate, sliding speed: 400 mm/sec, loading weight: 4 kg, in water; [⊗ α-SiC·⊙ β-SiC]+⊕ [clay·frit] (⊗): 45 wt%, ⊙: 46~52 wt%, ⊕: 3.5~8.5 wt).

잘 일치하였다. S1조성의 경우 S2조성에 비해 마찰계수 (μ)와 비마모량(W)이 크게 나타났다. 따라서 마찰마모도 입자의 크기와 비례하여 변화함을 알 수 있었다.

4. 결 론

출발원료로서 α -SiC분말을 많이 사용한 경우(S1)와 미립의 β -SiC분말을 많이 사용한 경우(S2)에 대한 시편의 기계적 물성 및 마찰마모 시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. S1의 경우 S2보다 소결밀도가 낮았으며, 흡수율은 상대적으로 높았다. 이는 지립의 α -SiC입자가 많이 포함된 경우 점토와 frit에 의해 형성된 유리상이 보다 용이하게 기공으로 침투하지 못한 결과이다. 꺾임강도의 변화도 소결밀도의 변화와 일치하였다.

2. 미립의 β -SiC분말을 많이 사용한 경우, 마찰계수 및 비마모량이 적은 α -SiC분말을 많이 사용하여 제조한 시편보다 낮았으며, 이는 유리상이 작은 β -SiC입자간의 기공내에 용이하게 침투하여 SiC입자간의 결합력을 향상시켰을 뿐 아니라 개기공(open pore)을 현저히 감소

시켜 표면 요철을 저하시킨 결과이다.

이상으로부터 SiC의 액상 소결할 때 SiC입자의 크기가 작을수록 액상의 침투력이 커져서 보다 균일한 미세구조를 얻을 수 있을 뿐 아니라 기계적 물성 및 마찰마모 저항성도 우수한 시편을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. E.G. Acheson, Brit. Pat., 17911 (1892).
2. John B. Wachtman Jr., "Structural Ceramics," Academic Press INC., 29, 91-163 (1989).
3. A. Taylor and R. M. Jones, Silicon carbide, Proc. conf. Boston, Pergamon Press, 1595. 147 (1960).
4. S. Somya, Y. Inomata, "SiC Ceramics," Vchide Roka-kuho, 409-425 (1988).
5. 炭化クイ素に関する研究, 日本科学技術志, 無機材料研究

- 所報告書 第1號 (1972).
6. D.R. Johnson, A.C. Schaffhauser, V.J. Tennery, E.L. Long, "Ceramic Technology for Advanced Heat Engines Project," *Ceram. Bull.*, **64**(2), 276-281 (1985).
 7. 임대순, "요업재료의 마모특성," *요업재료의 과학과 기술*, **41**(1, 2) (1989).
 - 8.鈴木強茂, "炭化珪素粉末の酸化に関する研究," *窯業協會志*, **65**(736), 88-93 (1957).
 - 9.鈴木強茂, "各種炭化珪素粉末の酸化に對する水蒸氣の作用と色彩あるいは多形の影響," *窯業協會志*, **67**(5), 73-80 (1957); *窯協*, **67**(5) (1959).
 - 10.鈴木強茂, "炭化珪素燒結體の酸化におよぼす粘土結合劑の影響," *窯業協會志*, **67**(7), 75-80 (1959).
 11. M. Iwasa and M. Kinoshita, "Wear Behaviour of silicon nitride ball," *日本セラミクス協會學術論文誌*, **97**(2), 195-199 (1989).
 12. D.H. Buckley and K. Miyoshi, "Friction and Wear of ceramics," *Ceram Bull.*, **51**(12) (1972).