

## 질화규소의 입계상에 존재하는 불순물이 마모에 미치는 영향

오윤석 · 임대순 · 이경호\*

고려대학교 재료공학과

\*순천향대학교 재료공학과

(1995년 9월 11일 접수)

### Effect of Impurities in Grain Boundary Phases on Wear Behavior of $\text{Si}_3\text{N}_4$

Yoon-Seok Oh, Dae-Soon Lim and Kyoung-Ho Lee\*

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

\*Dept. of Mater. Sci. and Eng., Soonchunhyang Univ.

(Received September 11 1995)

#### 요 약

마모 실험 결과 불순물들은 질화규소의 마모저항성에 악영향을 미쳤으며, 고온에서 불순물의 영향은 더욱 심각하였다. 특히 CaO 첨가시 가장 큰 마모 저항성의 감소를 나타내었다. 이와 같은 실험 결과는 불순물이 질화규소 입계상의 기계적 특성을 저하시키는 데서 기인된 것으로 보여진다. 질화규소 입계상과 유사한 조성의 시편을 제조하여 마모 실험을 행한 경우에도 CaO가 첨가된 시편이 가장 낮은 마모 저항성을 보였다. 입계상에서의 Ca 및 Fe의 존재는 상대적으로 낮은 내화도를 갖는 상을 형성함으로써, 주어진 마모 조건에서 마모를 더욱 용이하게 하였다. CaO 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 포함하는 유리상의 열처리에 의해 구조가 다른 형태로 변화될 수 있음을 보였고 이들 구조변화에 의해 마모특성에 영향을 줄 수 있음을 보였다.

#### ABSTRACT

The wear test results indicated that the impurities had detrimental effect on the wear resistance of silicon nitride and the effects were getting severe as the temperature increased. Especially, when Ca existed as an impurity, the detrimental effects was the most severe. These results were resulted from the fact that impurities lowered the mechanical properties of the grain boundary phase of silicon nitride. The wear test results of glass/glass-ceramic specimens having a similar composition to the grain boundary phase of silicon nitride revealed that the specimen containing CaO showed the lowest wear resistance. The existence of Fe and Ca at the grain boundary phase assisted forming a grain boundary phase with relatively low refractoriness. Therefore, at a given wear condition, the removal of deformed layer would be easier. The results showed that the glass phases could be modified by heat-treatment and this modification improved tribological characteristics of the silicon nitride.

**Key words:** Silicon nitride, Wear resistance, Grain boundary phase, Glass/glass-ceramic, Refractoriness, Additive impurity

#### 1. 서 론

질화규소는 고온에서 고강도, 고경도, 내열성, 내식성 등의 우수한 성질을 가지고 있어 절삭공구, 기계밀봉장치, 열 교환기, 자동차엔진부품 등의 피스톤 및 밸브 등의 중요한 부품의 재료로 크게 주목받고 있다<sup>1)</sup> 질화

규소는 매우 강한 공유결합성을 갖는 난소결성인 까닭에 일반적으로 질화규소는 액상소결의 방법이 적용되며 소결시에 소결조제가 필수적으로 첨가되어진다. 이러한 첨가물은 입계에 유리상 혹은 연속적인 길정상으로 존재하게 되는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 입계에 존재하게 되는 유리상은 비교적 낮은 내화도를 갖기 때문에 고온에서의

기계적 특성을 저하시키는 것으로 보고되었다<sup>23)</sup>. 또한 이러한 소결조제와 더불어 질화규소 분말제조 공정시 유입되는 불순물은 소결시 입도 변화, 입계유리상의 점도 저하를 일으켜 고온 강도에 좋지 않은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다<sup>4-6)</sup>. 이에 관해 지금까지 많은 연구가 있어 왔으며 실제로 Loehman 등은 입계유리상의 조성 변화를 통하여 입계상의 연화점을 높이는 방법을 제안 하였으며<sup>7)</sup>, Lee and Hilmas 등은 질화규소의 고온 강도 향상 방법으로 입계유리상을 결정화시키는 postsinter heat treatment의 방법을 행하기도 하였다<sup>8)</sup>.

질화규소를 고온에서 마모거동이 중요시되는 부품으로의 활용범위를 넓히고 또한 기능성을 향상시키기 위해서는 고온 마모거동에 대한 연구 및 이해가 절대적으로 필요하다. 지금까지 많은 연구자들에 의해 질화규소의 마모거동에 대한 연구가 진행되었으나, 정확한 질화규소의 마모기구의 관찰은 미진한 상태이다. 그 이유는 한 재료의 마모는 실험방법 및 조건에 대해서도 변화되고 재료의 합성방법에 따른 미세구조의 변화에 의해서도 크게 영향을 받기 때문이다<sup>9)</sup>.

본 연구에서는 질화규소의 제조시 첨가될 수 있는 불순물이 마모거동에 미치는 영향을 살펴보고자, 먼저 소결조제로 넣어지는  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  외에 임의로  $Fe_2O_3$ 와 CaO를 첨가하여 시편을 제작한 후 질화규소의 마모실험을 행하고, 실제 입계상으로 존재 가능한 조성의 유리 시편을 제작한 다음, 열처리를 행한 후 열처리 전과 후의 시편을 상온과 600°C에서 마모실험을 행함으로써 고온에서의 기계적 특성과 마모특성에 미치는 불순물의 영향을 더욱 자세히 알아보고자 하였다.

## 2. 실험방법

사용된 질화규소 출발 분말은 H.C. Starck사의 LC 12 SX를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 시편의 조성을 Table 1에 나타내었다<sup>10)</sup>. 이러한 조성의 분말을 48시간

**Table 1.** Composition of Silicon Nitride Specimens (in weight %)

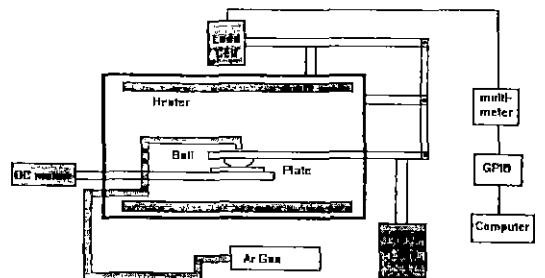
	SN-0	SN-1	SN-2
$Si_3N_4$	85.5	85.5	85.5
$Y_2O_3$	13	13	13
$Al_2O_3$	1.5	1.5	1.5
CaO	—	1	—
$Fe_2O_3$	—	—	1
	100	101	101

동안 질화규소 ball과 용제로 에탄올을 사용하여 습식 혼합한 후 적당한 시간동안 120°C에서 건조시켰다. 그런 다음 mortar로 분쇄, 혼합하여 30 mesh로 선통(sieving)을 행하여 단위 면적당 1톤의 압력으로 cold press를 행하여 disc 형태로 성형한 다음 1850°C에서 1시간동안 2 MPa( $N_2$ )의 압력으로 gas pressure sintering을 하였다. 제작된 시편은 2×20×20 mm의 plate형으로 가공하였다. 시편의 일부를 1200°C에서 8시간 열처리를 행한 후 diamond paste 15 μm, 6 μm, 1 μm로 표면 연마를 행하여 초기의 표면 거칠기 영향을 줄이고자 하였다.

불순물이 존재하는 입계상이 질화규소의 상온 및 고온마모에 미치는 영향을 알아보고자 질화규소의 입계상으로 존재할 수 있는 한 조성을 선택하여 여기에  $Fe_2O_3$  및 CaO를 각각 10 wt%씩 첨가하여 시편을 준비하였다. 선택된 조성들은 이미 보고되어 있는 한 상용질화규소의 입계상의 조성에 근거한 것으로서 Table 2에 보였다. 각각의 분말을 정확히 평량한 후 폴리프로필렌 병에서 알루미늄 불을 이용하여 4시간 습식혼합을 하였다. 혼합분말을 충분히 건조시킨 후에 50 g씩의 분말을 전기로에서 대기 분위기로 1550°C에서 1시간 동안 용융시켜 유리 시편을 제작하였다. 이 용융온도는  $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  상태도에서 각 조성들의 액상형성온도보다 약 100°C 높은 온도이었다. 질화규소와의 조건과 비교하기 위하여, 제작된 시편들 중 일부는 1200°C에서 8시간 열처리를

**Table 2.** Composition of the Glass Specimens (in weight %)

Powder Sample	$SiO_2$	$Y_2O_3$	$Al_2O_3$	CaO	$Fe_2O_3$
A-0	47.1	31.8	21.1	—	—
A-1	42.39	28.62	18.99	10	—
A-2	42.39	28.62	18.99	—	10



**Fig. 1.** Schematic diagram of high temperature wear tester.

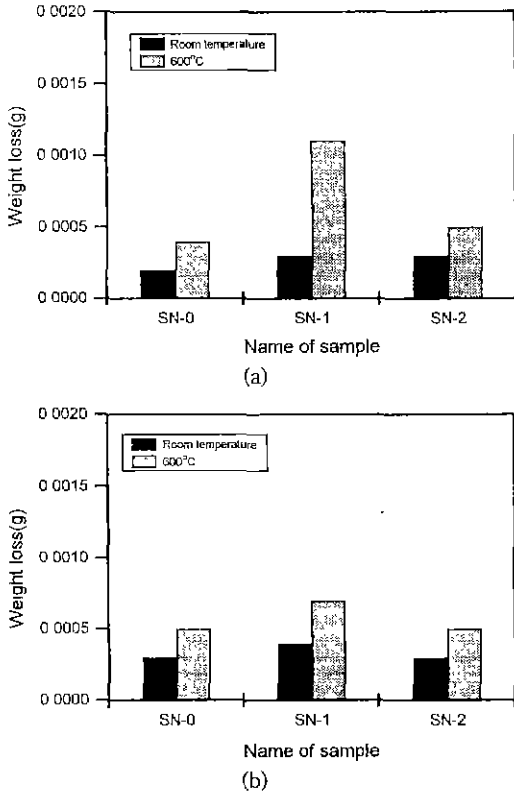


Fig. 2. Weight loss of silicon nitride specimens after wear tests; (a) No heat treatment, (b) heat-treated at 1200°C.

한 후, 열처리한 시편과 하지 않은 시편 모두 #220, #800, #2000의 abrasive paper와 alumina paste 1 μm를 사용하여 polishing을 하였다.

마모실험은 Fig. 1에 나타낸 본 실험실에서 제작된 ball-on-plate형의 고온마모시험기로 행하였다. 제작된 시편들은 톨루엔에서 1분간, 아세톤과 deionized water를 사용하여 5분간 초음파 세척을 하였다. 마모실험의 상대재로는 hot press로 제작된 상용 질화규소 ball을 사용하였으며, 마모실험의 조건은 열처리 전과후의 시편을 각각 상온과 600°C에서 30분 동안 5 mm/sec의 속도로 무윤활 건조 왕복운동이었다. 마모특성은 10<sup>-1</sup>까지 측정가능한 전자미량저울(AND사 : ER 180A)을 사용하여 조건당 3회실험한 각 시편의 weight loss를 측정한 후 평균하여 비교하였다. Scanning Electron Microscopy (SEM : Jeol JXA-8600SX)을 사용하여 시편의 표면 분석을 하였다. 또한 유리의 결정화시의 상 변화를 알아보기 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD : CuKα, 30 kV,

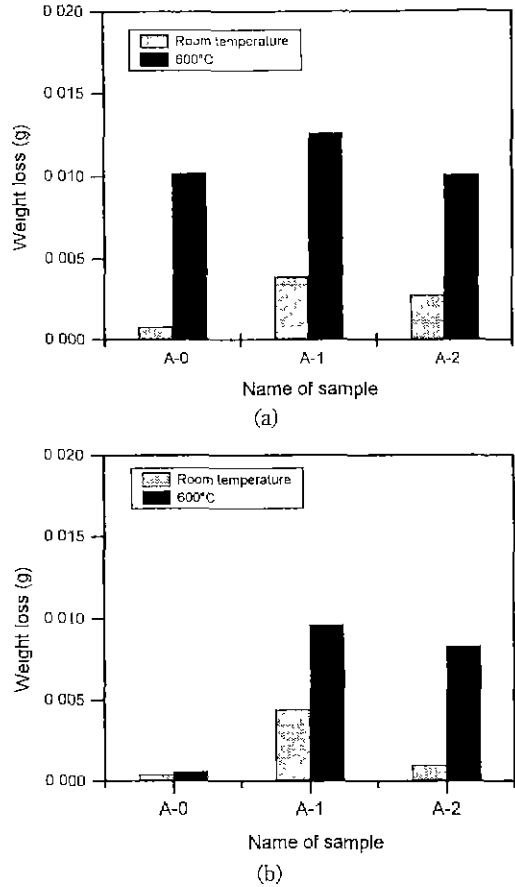


Fig. 3. Weight loss of glass specimen and glass-ceramic specimen after wear tests; (a) glass, (b) glass-ceramic (heat-treated at 1200°C).

15 mA, Rigaku, Model No D/Max-2A) 분석을 하였다.

### 3. 실험결과 및 토의

Fig. 2는 직접 질화규소를 마모실험한 후의 weight loss 분석 결과이다. 열처리를 한 시편과 하지 않은 시편 모두가 상온에서 보다 고온에서 많은 양의 마모량을 보이고 있다. CaO가 첨가된 SN-1 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 SN-2의 경우는 불순물이 첨가되지 않은 SN-0의 경우보다 많은 양의 마모량을 보이고 있어 불순물의 존재가 질화규소의 마모에 심각한 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 특히 CaO가 첨가된 SN-1 시편은 고온과 저온, 열처리 전과 후의 두 경우 모두 가장 많은 마모량을 보이고 있다. 1200°C에서 열처리 한 경우 눈에 띄는 마모량의 감소는

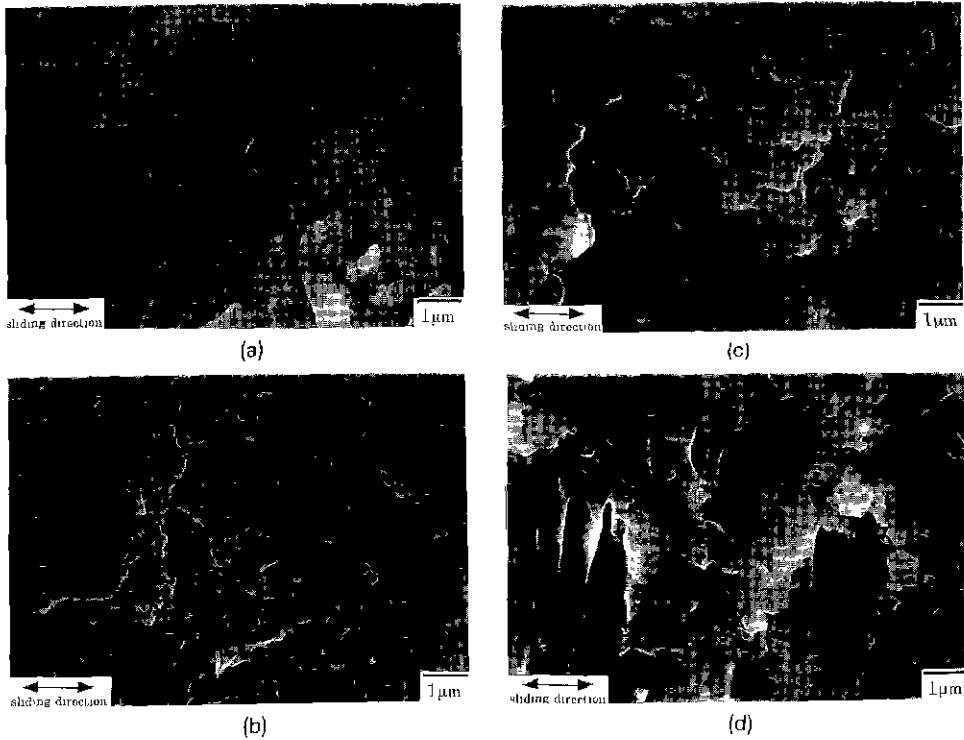


Fig. 4. Wear surfaces of the glass specimens after wear tests; (a) A-0 at 25°C, (b) A-1 at 25°C, (c) A-0 at 600°C, and (d) A-1 at 600°C. Arrows indicate sliding direction.

없었다. 다만 CaO를 첨가한 SN-1 시편에서의 감소가 상대적으로 크게 나타났다.

이와 같은 불순물의 영향을 좀 더 자세히 알아보려고 입계유리상으로 존재 가능한 조성의 시편에 대한 마모 실험의 weight loss 결과 분석을 Fig. 3에 나타내었다. 열처리후 따라 A-0의 600°C에서의 마모는 열처리후 현저하게 감소하였다. 또한 불순물이 첨가된 A-1, A-2의 경우가 보다 많은 마모량을 보임을 알 수 있다. 알서의 경우와 마찬가지로 CaO가 첨가된 A-1의 경우가 최대마모량을 보이고 있다. Fig. 2와 Fig. 3의 결과에서 보여주듯이 입계유리상의 마모거동과 질화규소의 마모거동은 비슷한 경향을 보인다. 즉, 상온에서보다 600°C에서 마모량이 증가하는 경향을 보이며 CaO를 포함하는 시편에서 상온 및 600°C 공히 가장 큰 마모를 보인다. 이는 질화규소의 마모거동이 입계상의 특성에 영향을 받음을 알 수 있다는 것이다.

Fig. 4는 유리상의 시편을 질화규소 볼에 의해 미끄럼 마찰시킨 후의 손상부위를 보여준다. 상온에서의 마모 양상은 미끄럼 마찰에 의해 떨어져나간 부위 crack이

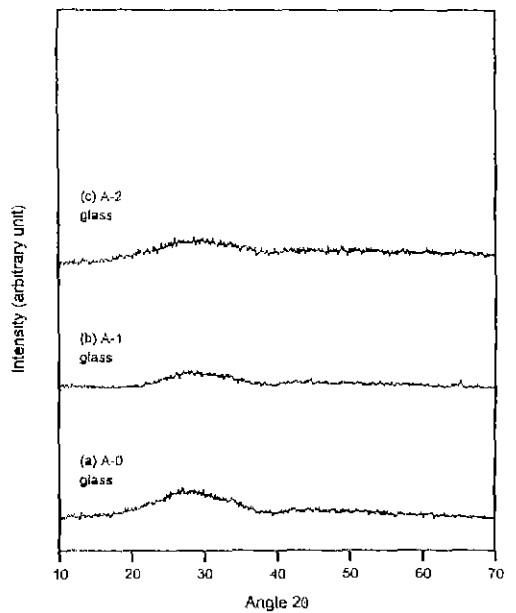


Fig. 5. XRD patterns of the as-prepared glass specimens.

예리하게 진행되어 있는 것을 볼 수 있다(Fig. 4(a)와 4(b)). 반면에 600°C에서 마모된 부위는 미끄럼 방향과 수직하게 움푹 파여져 떨어져 나간 형태를 보인다. 이와 같이 크게 떨어져 나간 마모형태에 의해 고온에서 마모가 더 쉽게 일어남을 보인다(Fig. 4(c)와 4(d)). 또한 떨어져 나간 부위의 크기는 CaO를 첨가한 유리상에서 더 크게 보인다. 마모결과의 유사한 경향으로 볼 때, 입계상에서 CaO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 존재는 점도와 연화점의 변화를 일으켜 이로 인한 grain boundary sliding과 subcritical crack growth을 야기시키게 되어 고온에서의 마모기동에 영향을 미칠 것으로 기대된다.

제조된 유리시편들의 XRD 결과를 Fig. 5에 보였다. 제조된 시편들은 모두 비정질상태였고 SEM에 의한 관찰에서도 미세구조상 뚜렷한 차이점을 보이지 않았다.

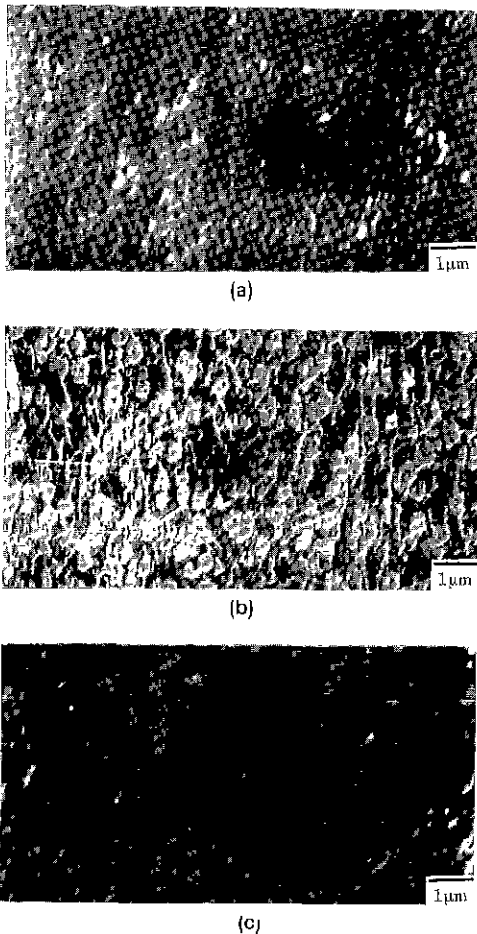


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the glass-ceramic specimens heat-treated at 1000°C; (a) A-0, (b) A-1, and (c) A-2.

CaO가 첨가되는 경우 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리구조에서 CaO가 network modifier로 작용하여 non-bridging oxygen을 많이 형성시켜 이 결과로 고온점도가 불순물이 첨가되지 않을 경우나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되는 경우보다 상대적으로 많이 저하된다고 보여진다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 주어진 온도에서 마모량은 유리보다 유리시편을 열처리된 통해 결정화시킨 결정화 유리가 작음을 볼 수 있는데 이는 유리가 결정화시 얻어지는 강도 및 인성의 증가에 기인한 것이라 믿어진다<sup>13)</sup>. 각 유리시편을 1000°C 및 1200°C에서 결정화시킨 시편들의 미세구조 및 석출된 결정상들의 XRD pattern들은 Fig. 6, 7, 8 및 9에 보였다. Fig. 6과 Fig. 8의 미세구조 사진들은 결정화 온도가 증가할수록 석출된 결정상의 부피분율이 많아짐을 보이고 있다. 그러나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaO가 첨가되지 않은 A-0와 CaO가 첨가된 A-1 그리고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 A-2의 미세구조는 차이를 보임을 알 수 있다. XRD 분석에서 알 수 있듯이 1000°C에서 열처리한 경우에는 모든 시편에서 주결정상이 mullite(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)와 yttrium disilicate(Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)임을 알 수 있다. 그러나 CaO가 첨가된 시편의 경우에는 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>의 peak도 나타났다. 1200°C에서 결정화가 이루어지는 경우 mullite 및 Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>의 peak는 상대적으로 줄어들고

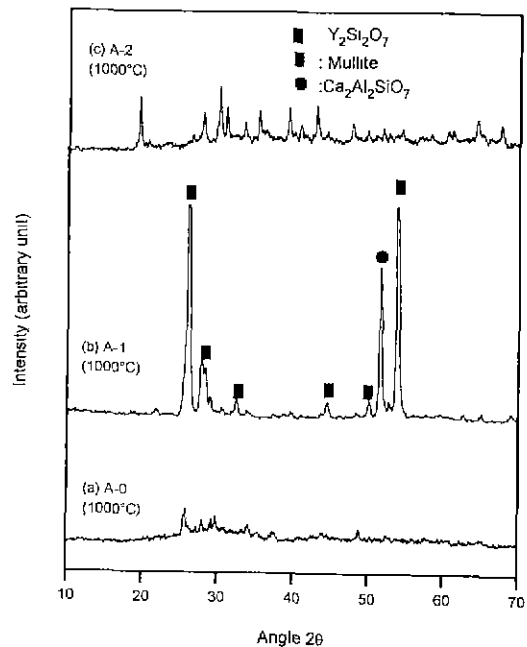


Fig. 7. XRD patterns of the glass-ceramics heat-treated at 1000°C.

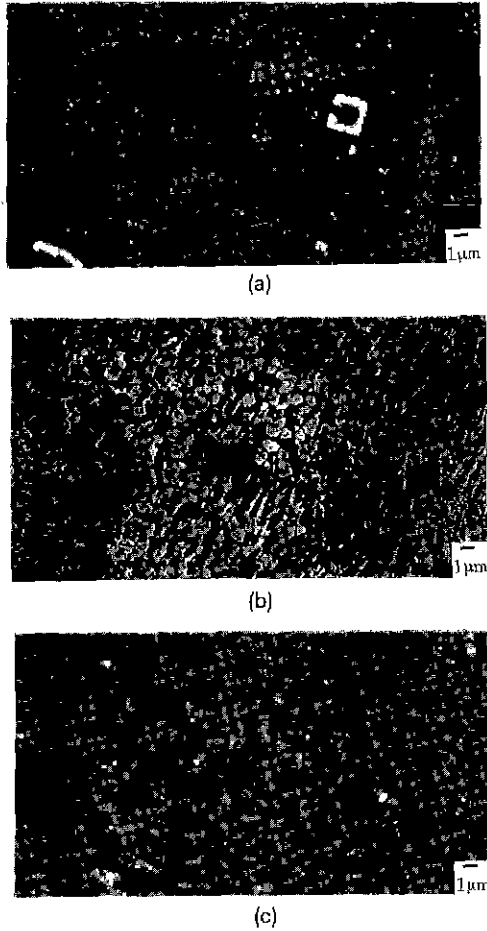


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the glass-ceramic specimens heat-treated at 1200°C; (a) A-0, (b) A-1, and (c) A-2.

$Y_2Si_2O_7$ 의 여러 동질다상 peak들이 주상을 이루게 된다. 이러한  $Y_2Si_2O_7$ 의 동질다상들은  $\delta$ - $Y_2Si_2O_7$ ,  $\alpha$ - $Y_2Si_2O_7$ ,  $z$ - $Y_2Si_2O_7$  등이었다. 1200°C에서 열처리를 한 경우 CaO를 첨가한 시편에서는 극부적인 균열이 발견되어 있음을 볼 수가 있는데(Fig. 10(b)) 이것은 유리에서 결정상의 석출시 결정상의 변태 특히  $Ca_2Al_2SiO_7$ 의 저온에서의 석출 및 재용해과정에서 수반되는 응력발달에 기인한 것으로 보인다. 마모저항성이 가장 높게 측정된 A-0 즉 불순물을 함유하지 않은 시편의 1200°C에서 열처리 후 미세구조인 Fig. 10(a)를 보면 결정상들이 서로 얽혀 있는 모양을 보이고 있다. 이러한 미세구조는 결정상들이 equiaxed한 상태보다 crack deflection을 많이 일으킬 수 있어 균열전파에 저항성을 가져 다른 시편에 비해 높은 마

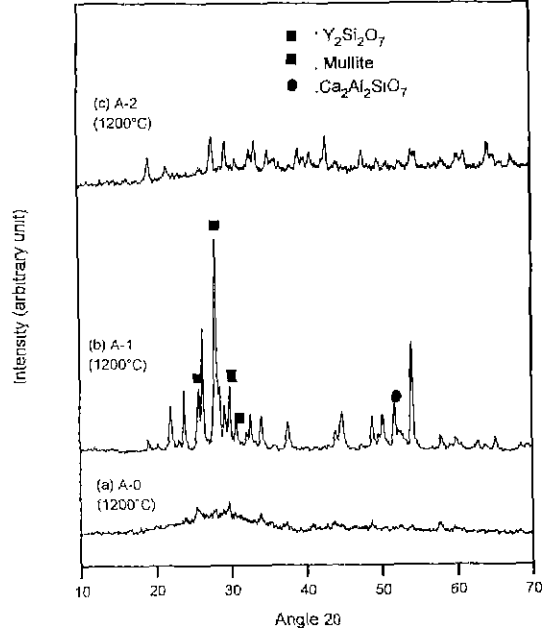


Fig. 9. XRD patterns of the glass-ceramics heat-treated at 1200°C.

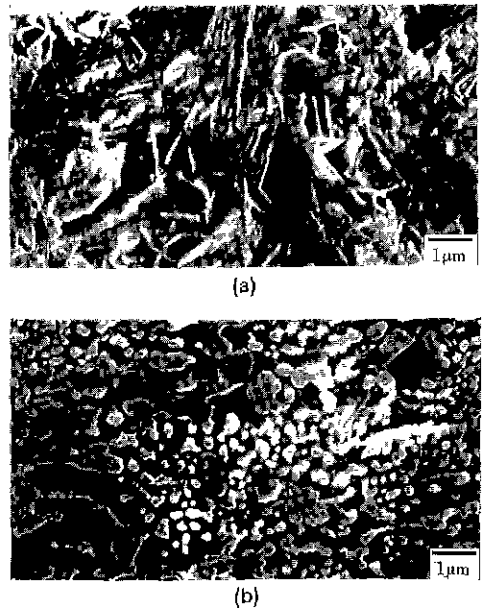


Fig. 10(a). Scanning electron micrograph of the A-0 specimen heat-treated at 1200°C.

Fig. 10(b). Scanning electron micrograph of Ca contained glass-ceramic specimen heat-treated at 1200°C.

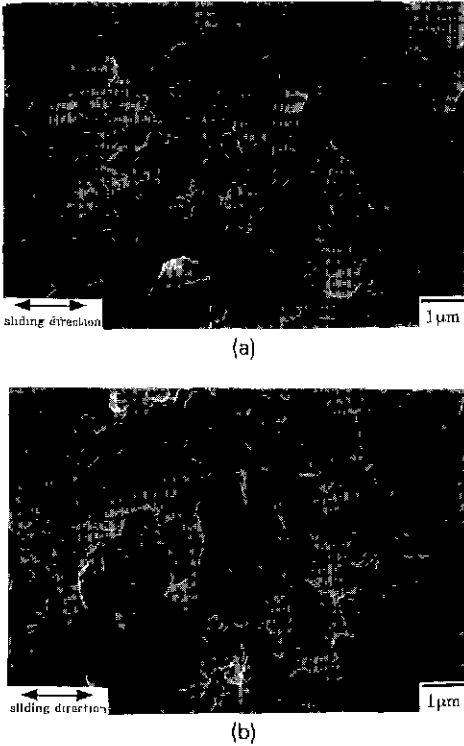


Fig. 11. Wear surfaces of the glass-ceramic specimens heat-treated at 1200°C after wear test at 600°C; (a) A-0 and (b) A-1. Arrows indicate sliding direction.

모저항성을 갖는다고 생각된다. Fig 11의 SEM 미세사진은 1200°C에서 열처리된 A-0와 A-1의 시편을 600°C에서 미끄럼 마찰에 의해 손상된 부위를 보여준다. Fig. 11(b)의 A-1의 마모 손상부위는 미끄럼 방향에 수직인 방향으로 crack이 진전되어 떨어져 나간 양상을 보여주는 반면에 A-0의 마모부위(Fig. 11(a))에서는 이러한 양상을 보여 주지 않는다. 이는 위에서 설명한 결정이 얽혀져 있는 결정구조를 갖고 있어 균열전파를 방해한다는 앞에서의 설명을 뒷받침하는 것이다. 그러나 이와 같은 결정모양이 질화규소의 입계에서 존재하기는 힘들다고 생각된다. 따라서 입계유리상에서 관찰된 열처리후의 고온에서의 마모량의 현저한 감소는 질화규소의 열처리 후 고온마모에서 나타나고 있지 않다.

#### 4. 결 론

질화규소의 입계상에 존재하는 불순물들이 마모에 미

치는 영향을 살펴본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1 wt%의 CaO를 포함한 질화규소의 경우가 CaO를 포함하지 않은 경우보다 낮은 마모 저항성을 나타냄으로써 Ca와 같은 불순물의 존재가 질화규소의 마모에 영향을 미침을 보였다.

2. 질화규소를 1200°C에서 열처리한 후와 열처리하지 않은 시편의 상온 및 600°C에서의 마모실험결과 열처리크게 마모저항성을 향상시키지 않음을 알 수 있었다. 다만 열처리된 CaO를 첨가한 시편의 600°C의 마모량이 열처리 되지 않은 경우보다 약 60% 감소하였다.

3. 유리상에 CaO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 열처리를 한 경우 서로 다른 결정상과 미세구조를 보였다. 이러한 결과는 질화규소 입계상의 조성과 결정상태등에 따라 입계의 성질에 영향을 미치 질화규소의 고온마모등에 영향을 미칠 수 있음을 보인 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 핵심연구과제 과제번호 : 941-0080-024-2 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다. 질화규소 시편의 제조를 위한 한국기계연구원 의 장비사용과 박동수 박사의 조언에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. G. Ziegler, J. Heinrich, and G. Wotting, "Review: Relationships between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-bonded Silicon Nitride," *J. of Mat. Sci.*, **22**, 3041-3086 (1987).
2. Michael K. Cinibulk and Gareth Thomas, Sylvia M. Johnson. "Grain-Boundary-Phase Crystallization and Strength of Silicon Nitride Sintered with a YSiAlON Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1606-12 (1990).
3. P. Drew and M.H. Lewis, "The Microstructures of Silicon Nitride Ceramics During Hot-Pressing Transformations," *J. of Mater. Sci.*, **9**, 261-69 (1974).
4. Margaret M. Chadwick and David S. Wilkinson, "Microstructural Evolution in Annealed and Crept Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(2), 3776-84 (1993).
5. Isao Tanaka, Hans-Joachim Kleebe, Michael K. Cinibulk, John Bruley, David R. Clarke, and Manfred Ruhle, "Calcium Concentration Dependence of the Intergranular Film Thickness in Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 911-14 (1994).

6. William E. Lee, Charles H. Drummond III, Gregory E. Hilmas, and Suresh Kumar, "Microstructural Evolution in Near-Eutectic Yttrium Silicate Compositions Fabricated from a Bulk Melt and as an Intergranular phase in Silicon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(12), 3575-79 (1990).
7. R.E. Loehman, "Preparation and Properties of Yttrium-Silicon-Aluminum Oxynitride Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(9-10), 491-94 (1979).
8. W.E. Lee, C.H. Drummond III, G.E. Hilmas, J.D. Kiser, and W.A. Sanders, "Microstructural Evolution on Crystallizing the Glassy Phase in a 6 wt%  $Y_2O_3$ - $Si_3N_4$  Ceramic," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(9-10), 1355-66 (1988).
9. Ajoy Zutshi, Richard A. Harber, Dale E. Niesz, Jane W. Adams, and John B. Wachtman, "Processing, Microstructure, and Wear Behavior of Silicon Nitride Hot-Pressed with Alumina and Yttria," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 883-90 (1994).
10. S. Kang, and J.H. Selverian, "Effect of Active Metal Coating on the Mechanical Properties of Silicon Nitride-based Ceramics," *J. of Mat. Sci.* **28**, 5514-20 (1993).
11. Z. Strad, "Glass-Ceramic Materials," pp. 167-170. Elsevier Science Publishing Co. (1986).