

방전가공용 질화규소의 미세조직이 내마모에 미치는 영향

이수완, 김성호, 이명호*

선문대학교 재료공학과, 아산, 336-840

*한국자동차 부품연구원, 천안, 330-910

The effect of microstructure of electrical discharge machinable silicon nitride on wear resistance

Soo-Wohn Lee, Sung-Ho Kim and Myung-Ho Rhee*

Department of Materials Engineering, Sunmoon University, Asan 336-840, Korea

**Korea-Automotive Technology Institute, Chunan 330-910, Korea*

요 약 질화규소는 고경도, 고인성 세라믹 재료이기 때문에, 기계적 가공성은 매우 나쁘며, 또한 질화규소는 높은 전기 저항을 갖는다. 매우 높은 전기저항을 띠는 질화규소에 30 wt% 이상의 TiN 분말이 첨가되었을 때 전도성 세라믹 복합체가 된다. 높은 전기 전도도를 가질때 세라믹을 방전가공방법(EDM)을 이용하여 정밀한 가공을 할 수 있다. 높은 전기전도도를 갖는 Si_3N_4 -TiN 세라믹 복합체는 EDM 방법을 이용하여 금속 가공 tool을 만드는 데 이용되며, 이러한 tool 재료들은 산화뿐만 아니라 심각한 마모문제를 갖는다.

상압소결후 post HIP 소결방법으로 Si_3N_4 -TiN 복합체를 만들었으며, TiN의 양의 변화에 따른 Si_3N_4 -TiN 복합체의 마모특성을 상온의 대기중에서 조사하였다. 경도, 파괴인성, 강도값을 마모량과 비교하였다. 마모흔의 SEM 관찰로 Si_3N_4 -TiN 복합체의 마모기구를 설명하였다.

Abstract Silicon nitride is hard and tough ceramic material. Hereby, mechanical machinability is very poor. It has also high electrical resistance. Silicon nitride of extremely high electrical resistivity becomes conductive ceramic composite by adding 30 wt% TiN. Ceramics with high electrical conductivity can be electrical discharge machined. Using by the Electrical Discharge Machining (EDM) technique. Si_3N_4 -TiN ceramic composite with high electrical conductivity is utilized to make metal working tool. These tool materials have severe wear problem as well as oxidation.

Post HIP processing after sintering $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ceramic composites was performed. The tribological property of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ composite as a function of content of TiN was investigated in air, at room temperature. The hardness, fracture toughness, and flexural strength were compared with the wear volume. SEM observation of wear tracks can make an explanation of wear mode of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ composite.

1. 서 론

질화규소는 상온과 고온 강도가 높고, 파괴 인성이 크며, 높은 온도에서 내산화성 및 creep 특성이 우수하여 구조 세라믹스로 가장 많이 연구되어 왔으며 차세대에도 가장 많이 기대를 받고 있는 재료이다[1-3]. 따라서 전 세계적으로 최첨단 구조 세라믹스인 질화규소 부품을 만들기 위한 부단한 노력이 어느 정도 성과를 거두었다. 그러나 아직도 금속 부품에 비해 가공성에 따른 공정 단가가 높아 시장 경쟁력을 갖추기 위한 공정 개발이 필요하다. 구조 세라믹스의 가공 문제에 관한 최근 일련의 국제 학술 대회에서 언급하듯이 질화규소, 탄화규소, 지르코니아의 전기 저항을 $0.1 \Omega\text{m}$ 이하로 감소시켜 전도성을 갖게 한 후 방전가공에 따른 고정밀 가공을 시도하여 왔다[4-7]. 일련의 소결조제에 의한 고인성 전도성 구조세라믹을 개발하여 기계 부품 및 가공도구, 열기관 부품[8]을 방전가공방법으로 가공 효율을 높이는데 착안을 두고 있다. 세라믹스에 의존하는 고부가가치의 기계 부품을 국산화하여 국가경제에 일익을 도모할 수 있다.

절연체인 질화규소에 전도성을 갖는 이차 분산상을 첨가하여 새로운 형태의 미세구조를 갖는 복합재료를 제조할 수 있다. 질화규소에 알루미늄 및 이트리아를 첨가하여 친밀화 소결 조제를 일정량 첨가하고, 전도성을 갖는 TiN 분말을 60 wt%까지 첨가하여

1820°C, 2500 kg/mm², 1시간 동안 Hot Isostatic Pressure 방법으로 소결하여 치밀화된 전도성 질화규소를 제작한다.

본 연구의 목적은 방전가공법(Electrical Discharge Machining, EDM)으로 가공할 수 있는 전도성 질화규소를 만드는 것이다. 이에 따라 방전가공용 전도성 질화규소의 미세구조에 따른 마모기구를 규명하여 방전가공용 질화규소에 대한 최적의 내마모 미세구조를 설계하는 것이다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 공유결합을 하는 질화규소의 난소결성을 해결하기 위하여 소결조제인 알루미늄 (AKP30)과 이트리아 (H.C.Stark fine grade)를 각각 2 wt%, 6 wt%를 첨가하여 milling, drying, sieving, compacting한 후 CIP, HIP으로 소결한다. 이때 소결 조건은 진공 소결 후 post-HIP 방법이며 1750°C에서 1시간 동안 25,000psi의 질소압으로 행한다. 절연체인 질화규소에 전도성을 부여하기 위해 전도성 이차상 TiN을 20, 30, 40, 50, 60 wt%을 각각 첨가하여 직경 25 mm의 disc의 마모시편과 flexural strength를 각 조건에서 5개씩 측정하기 위해 사각형의 bend bar를 제작한다. 밀도는 아르키메데스 방법으로 측정하며, 경도와 파괴인성은 indentation technique으로 측정하여 최소 10

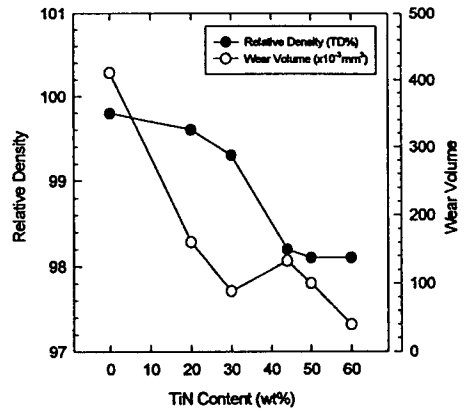
개 indentation를 각 조건에서 구한다. 전기 저항은 4-point probe방법으로 측정하였고, 열전도도 측정은 Steady State 방법으로 측정하였다.

마모시험은 Carmeron Plint사의 TE77의 reciprocal ball-on-disc tribometer로 하며 이때의 소결조건은 10 N, 5 Hz로 상온에서 윤활유를 사용하지 않고 1시간 동안 행하였다. 이 결과에 따라 마모기구를 규명하고 이차상의 첨가량과, 미세구조가 내마모에 어떠한 영향을 미치는지를 이해하여 최적의 미세조직을 설계한다.

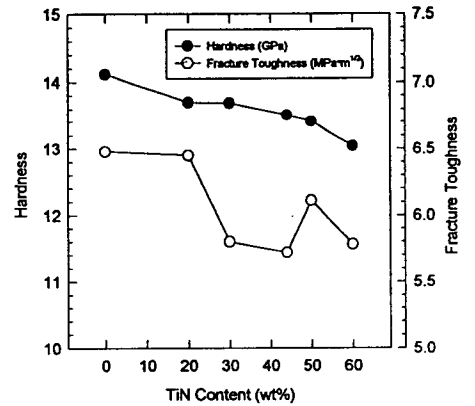
3. 결 과

Figs. 1(a), (b), (c)는 Si₃N₄-TiN계의 복합재료의 밀도, 경도, 파괴인성, 전기전도도, 열전도도 및 마모량의 변화를 TiN의 양에 따라 나타낸 것이다. 질화규소의 전기 전도도를 증가시키기 위하여 전도성을 갖는 TiN을 첨가함에 따라 전기저항은 감소하고 있다. 따라서 전기전도도를 높이려면 TiN을 30 wt% 이상 첨가되어야 한다. 하지만 이때의 상대밀도값은 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 TiN이 첨가되지 않은 시편의 이론 밀도가 99.8 %에서 TiN이 50 wt%일 때 98.1 %로 감소하는 것으로 보아 TiN의 첨가로 소결성이 떨어지는 것으로 나타났다. 그리고 경도값은 TiN이 첨가되는 양이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 값이 나타난 것은 상대밀도의 저하로 나타나는 소결성이 감소하여 경도값이 감소되는 것으로 사려된다. 경도값 또한 상대밀도와 비슷한 경향을 나타나는 것을 볼 수 있다.

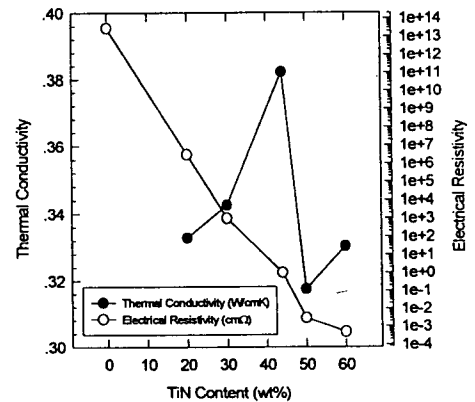
이때의 경도값은 14.63 GPa에서 13.04 GPa로 감소되었다. 또한 파괴인성값의 변화



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Variation of mechanical and wear properties with TiN content (wt%).

는 이차상의 첨가량에 따라 감소되는 경향을 나타내었다. 이때의 최대 인성값은 TiN이 첨가되지 않은 시편($6.48 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)에서 나타났으며, 60 wt% TiN일 때 $5.78 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가장 낮은 값을 보였다.

전기저항의 변화는 전도성 물질인 TiN이 첨가되었을 때 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 열전도도는 TiN의 양이 증가함에 따라 증가하다가 50 wt% 이상에서는 감소하는 것으로 나타났다. 이 마모량의 변화값에서는 TiN이 첨가되지 않은 시편의 마모량이 가장 큰 것으로 나타났다. 이는 전도성이 높은 TiN의 양이 증가됨에 따라 마모량이 감소되는 것을 보아 알 수 있다. 하지만 TiN이 첨가된 시편 중에서 40 wt% TiN 시편이 마모량이 증가하는 것은 다른 기계적 특성값이 감소되기 때문이라고 사려된다.

Fig. 2는 미세조직 사진을 나타낸 것이다. 이 Fig. 2에서 길쭉한 모양을 하고 있는 것은 질화규소 입자며, 둥근 모양을 하고 있는 것은 TiN입자이다. 미세구조로부터 TiN 입

자들은 질화규소의 입자성장, 특히 과대성장을 막는 것으로 나타났다. 즉, TiN이 들어가지 않은 조성에서는 과대성장으로 자란 길쭉하고 큰 입자가 있는 이중미세구조가 나타났다. 그러나 TiN이 들어가면 질화규소의 과대성장이 크게 억제되면서, 보다 균일한 미세구조가 나타났다. 즉, 소결 뒤 질화규소의 입자분포는 TiN을 첨가함에 따라 이중분포에서 단일분포로 바뀌었다.

이러한 미세조직에 따른 마모특성의 변화를 관찰하면 이차상인 TiN이 첨가됨에 따라 Si_3N_4 의 입자크기가 감소됨을 알 수 있다. 이로 인해 인성이 감소하는 것으로 보여진다. 위 Fig. 1에서의 기계적 특성값과 마모특성값과 비교시 경향성의 일치되지 않는 것을 볼 수 있으며, 마모특성은 열전도도에 따라 변하는 것을 볼 수 있다.

또한 미세구조와 마모량의 변화를 관찰할 때 질화규소의 입자크기가 작을 때 마모량이 감소함을 보였으며, 또한 TiN의 양이 넓게 분포될 때 마모량이 감소함을 나타냈다.

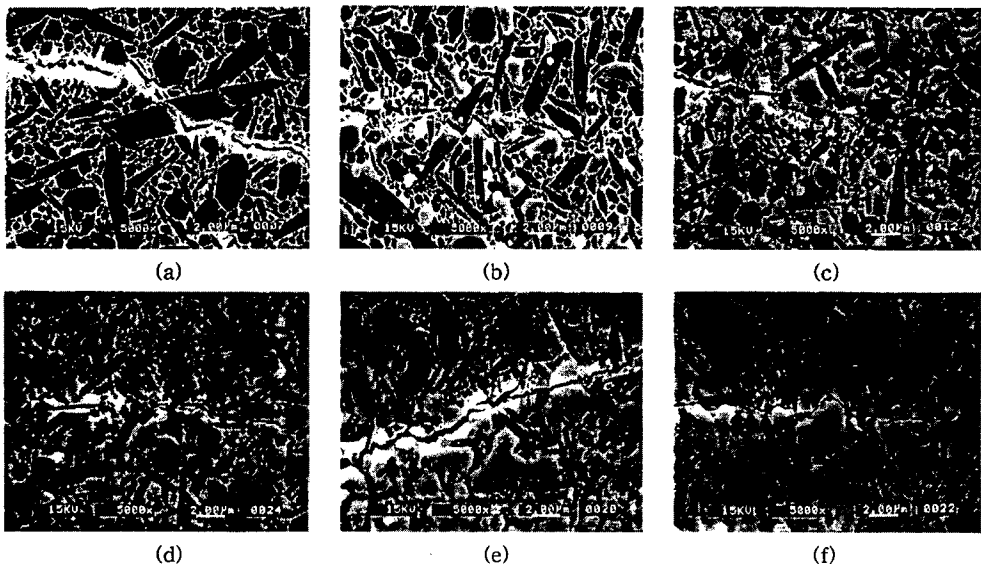


Fig. 2. SEM micrographs of the etched surface with TiN content ; (a) 0 wt%, (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, (d) 40 wt%, (e) 50 wt%, (f) 60 wt%.

Fig. 3은 마모시험한 시편의 마모흔적을 SEM으로 관찰한 시편이다. 이 사진을 볼 때 TiN이 첨가된 시편의 마모된 부분이 심한 마모가 일어나지 않는 것을 볼 수 있다.

또한 사진에서 보여지듯 chipping 현상이 주로 질화규소에서 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 TiN이 질화규소에 비해 마모특성이 좋다는 것을 볼 수 있다.

4. 고 찰

본 연구에서 이러한 결과를 통하여 볼 때 TiN의 첨가는 경도, 파괴인성 등과 같은 기계적 특성을 향상시키지 않는 것으로 생각되어진다. 일반적으로 복합체를 만들 때 넣는 이차상은 소결을 방해한다[9]. 그래서 질화규소보다 높은 경도값을 가지는 이차상이 첨가되었을 때 경도값이 감소하는 경향을 나타

낸 것으로 보여진다. 또한 미세조직에서 이차상인 TiN이 첨가되었을 때 TiN입자가 Si_3N_4 의 입자성장을 억제하였기 때문에 인성값도 감소하는 것으로 보여진다. 이것은 TiN이 질화규소가 치밀화되면서 일어나는 입자성장을 도와주지 않고, 오히려 질화규소 입자가 성장할 수 있는 공간을 차지하면서 입자성장에 필요한 고용-재석출을 방해했기 때문이라 생각된다.

이 시편에서 전기저항과 열전도도가 미치는 마모특성은 질화규소의 전도도가 매우 낮아 마모시 발생하는 열이 확산되지 않아 국부적으로 온도가 높아져 마모량이 커지는 것으로 보여지며, 또한 전도성을 띠는 TiN이 첨가된 시편에서 마모시 발생하는 열은 쉽게 이동하기 때문에 국부적으로 높은 열이 발생되지 않아 마모특성이 향상되는 것으로 사려된다.

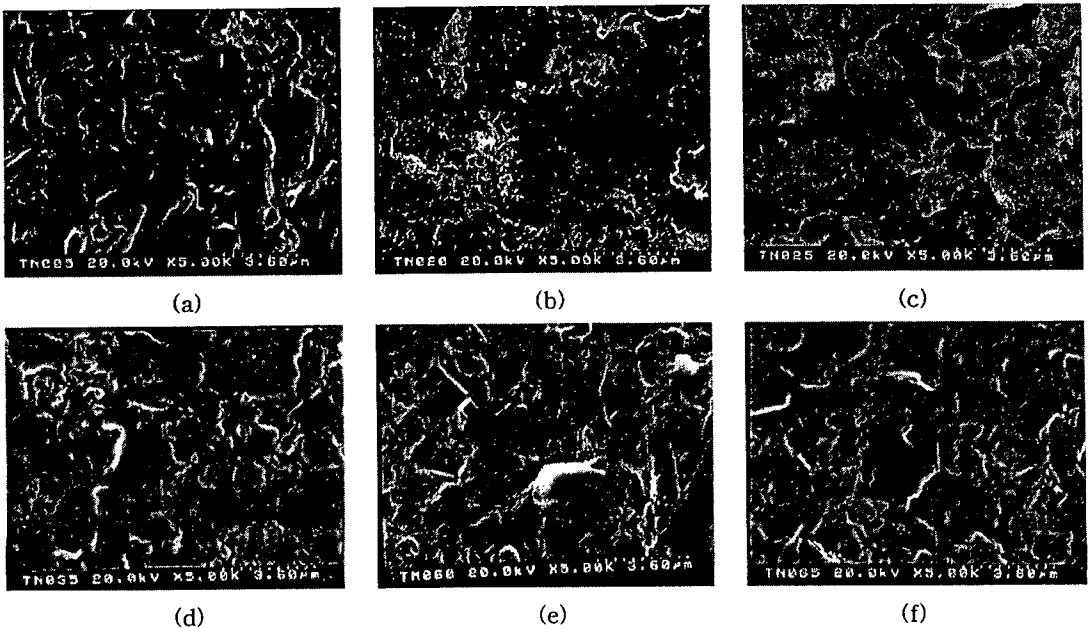


Fig. 3. SEM micrographs of the worn surface with TiN content ; (a) 0 wt%, (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, (d) 40 wt%, (e) 50 wt%, (f) 60 wt%.

이러한 결과를 가지고 내마모성이 우수한 미세구조를 설계하여야 한다. 세라믹의 미세구조의 설계로써 제시한 model group이 3가지로 보고되었다. Claussen이 제시한 toughening model로서 Zirconia에 대해 나타내었으며[10], Harmer는 nontransforming 세라믹에 대해 나타내었다[11]. 그리고 Niihara 등은 나노복합체에 대하여 설명하였다[12]. 이러한 여러 가지 model 중에서 기계적 특성 및 내마모 특성이 우수한 최적의 model을 선택해야 한다. 최적의 model을 선택하기 위해서는 TEM을 이용하여, 최적의 특성을 갖는 시편의 미세구조를 확인해야 한다.

5. 결 론

질화규소는 hardness 등의 기계적 특성이 우수하여 구조 세라믹스 분야중 세계적으로 가장 활발한 연구가 진행되고 있다. 본 연구의 목적은 방전가공법(Electrical Discharge Machining, EDM)으로 가공할 수 있는 전도성 질화규소를 만드는 것이다. 이에 따라 방전가공용 전도성 질화규소의 미세구조에 따른 마모기구를 규명하여 방전가공용 질화규소에 대한 최적의 내마모 미세구조를 설계하는 것이다.

본 연구를 수행한 결과 전도성 세라믹인 TiN이 첨가되었을 때 기계적 특성이 저하되었으나, 마모특성은 향상되었다.

따라서 전도성 세라믹에서 기계적 특성을 향상시키면서 내마모특성을 향상시키기 위해서는 소결성을 더욱 향상할 수 있는 소결조건을 찾으며, TiN이 균일한 분포를 가져야 한다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재연구소의 기초과제에 의하여 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] H. Kawamura, Key Eng. Mater., 89-91 (1994) 713.
- [2] P. Pooper, Key Eng. Mater. 89-91 (1994) 719.
- [3] Y. Hattori et. al., Ceramic Materials and Components for Engines, German Ceram. Soc. Geramany (1986) 165.
- [4] S.J. Schneider, R.W. Rice, NBS Special Publication 348 (1972).
- [5] B.J. Hockey, R.W. Rice, NBS Special Publication 562 (1979).
- [6] Said Jahanmir, NIST Special Publication 847 (1993).
- [7] Said Jahanmir, NIST Special Publication 834 (1992).
- [8] C.F. Bersch, Brook Hill Publishing, Chestnut Hill, MA. (1978) 397.
- [9] Young-Wook Kim, Ph.D Thesis, KAIST (1990).
- [10] N. Claussen, Advances in Ceramics, Vol. 12, Am. Ceram. Soc.(1984) 325.
- [11] M.P. Harmer, H.M. Chan and G.A. Miller, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1715.
- [12] K. Niihara, Seramickkusu Ronbunshi, 99 (1991) 974.