

상압소결 SiC/Si₃N₄ 복합체의 마찰마모특성

백응혁, 최 웅, 서영현*, 김인섭**, 김주영

전남대학교 세라믹공학과, 광주, 500-757

*포항제철(주) 광양제철소, 포항, 790-785

**국립 요업 기술원, 서울, 153-023

(1999년 3월 10일 접수)

Tribological properties of pressureless-sintered SiC/Si₃N₄ composites

Yong-Hyuck Baik, Woong Choi, Young-Hean Seo*, In-Sub Kim** and Joo-Young Kim

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University, Kwongju 500-757, Korea

*Posco, KwangYang Works, Pohang 790-785, Korea

**National Institute of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea

(Received March 10, 1999)

요 약 α -SiC 에 α -Si₃N₄를 10~30 vol%까지 10 vol% 간격으로 혼합하고 소결 조제로 Al₂O₃와 Y₂O₃를 각각 6 wt%로 첨가하여 1,780°C에서 2시간 동안 질소 분위기에서 상압소결하여 SiC/Si₃N₄ 복합체를 제조하였다. 상대 이론 밀도 및 격임 강도는 α -Si₃N₄를 20 vol% 첨가하였을 때 92% 및 3,560 MPa로 가장 우수하였으며, 비마모량도 $2.68 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ 으로 가장 작았다. 그리고, 파괴 인성(K_{IC})은 α -Si₃N₄를 30 vol% 첨가하였을 때 4.9 MN/m^{3/2}로 가장 좋았으나 이 경우 기공의 영향으로 내마모성은 저하된 것을 확인할 수 있었다.

Abstract SiC-Si₃N₄ composites were prepared by mixing α -Si₃N₄ powder to α -SiC powder in the range of 10 to 30 vol% with 10 vol% interval. 6 wt% of Al₂O₃ and Y₂O₃ were also added respectively as sintering aids. Then, pressureless sintering was performed at 1,780°C for 2 hours in N₂ gas. In the case of adding 20 vol% of α -Si₃N₄ powder, the relative density to theoretical value and the flexural strength were 92% and 3,560 MPa, respectively. The smallest relative worn amount thereof was $2.68 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ for 20 vol% α -Si₃N₄. The composite containing 30 vol% of α -Si₃N₄ powder showed the highest fracture toughness (K_{IC}) of 4.9 MN/m^{3/2}, although the reduction of the wear resistance due to the effect of the pores was observed.

1. 서 론

세라믹스는 실온 부근에서 높은 경도와 내마모성 등이 우수하므로 내마모재 등으로 응용 가능성이 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 세라믹스의 마찰 마모 문제는 대단히 중요하며 최근에 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1]. 세라믹스를 마찰 마모 재료로 사용하는 경우 세라믹스-금속보다는 세라믹스-세라믹스를 조합하는 것이 더 바람직하다고 생각된다.

최근에는 탄화규소(SiC)의 높은 경도와 강도, 내마모성과 낮은 마찰계수 및 우수한 화학적 안정성을 이용하여 밸브, Mechanical Seal, 볼 베어링, 노즐 등 각종 산업용 부품으로 그 이용 분야가 확대되고 있다[2-5]. 특

히 Mechanical Seal, 볼 베어링, 노즐 등에서의 마찰 마모 특성은 기계의 수명과 밀접한 관계가 있으므로 기계 부품 등 구조 재료에서 대단히 중요하다.

또한, 질화규소(Si₃N₄)는 고온 강도 및 내산화성이 우수하고, 저열 팽창성, 높은 마모 저항성을 가지므로 자동차의 Turbo Charger Rotor[6]에 사용되어진 이래 엔진 부품과 절삭공구 등에도 사용되는 등 고온 구조 재료로서 주목을 받아왔다. 이는 α -Si₃N₄가 소결 중에 약 1,400~1,600°C에서 β -Si₃N₄로 전이하면서 소결을 촉진시키는 동시에 소결체 중에 β -Si₃N₄의 이방(異方)성장을 일으켜 장주상(長柱狀)의 집합 조직으로 되기 때문이다. 현재에도 질화규소 소결체의 강도와 파괴 인성의 개선을 위하여 Si₃N₄에 SiC Whisker를 첨가하는 등 많

은 연구들이 이루어지고 있다.

탄화규소나 질화규소는 공유 결합성이므로 소결이 곤란하여 상압 소결, 가압 소결[7, 8, 9] 또는 열간 등압 소결[10] 방법 등으로 소결체를 제조할 수 있다. 이 중에서 상압 소결 방법은 소결체의 특성, 성형성 및 생산성에 있어서 가장 적당한 공업적 제조 방법이며 현재 시판되고 있는 대부분의 탄화규소 제품이 이 방법으로 제조되고 있다.

본 연구는 입상인 탄화규소 분말에 α 형 질화규소 분말을 균일하게 혼합하여 소성, 입상의 α -Si₃N₄를 장주상인 β -Si₃N₄로 전이시킴으로서 입상인 탄화규소와 교차조직을 갖는 SiC/Si₃N₄ 복합체를 제조하였을 때 마찰 마모 저항성에 미치는 영향을 검토하였다. 소결 조제로서 Al₂O₃-Y₂O₃계를 사용하였고 상압 소결 방법으로 시편을 제조하였다. 물성 측정은 꺾임 강도, 파괴 인성 및 비마모량을 측정하였고, 파단면 및 마찰 마모면의 미세 구조를 SEM으로 관찰하여 질화규소의 첨가량에 따른 마찰 마모 저항성과 미세 구조 변화와의 관계를 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용 원료 및 시편 제조

본 연구에서 사용한 탄화규소 분말은 H.C. Stark사의 상업용 고순도 SiC 분말(α -SiC, UF-15 Premixed)을 사용하였으며, 결정상은 6H-type과 4H-type으로 되어 있으나 6H-type이 주결정상이었다. 소결 조제로 B와 C가 각각 0.5 wt%, 3.0 wt% 혼합되어 있으며 평균 입경은 0.6 μ m, 비표면적은 15 m²/g, 유기 Binder가 10 wt% 혼합된 150 μ m 이하의 과립 분말이었다. 또한 질화규소 분말도 H.C. Stark사의 고순도 Si₃N₄ 분말(α -Si₃N₄, 평균 입경 0.7 μ m, 비표면적 12~15 m²/g, M11)을 사용하였다. 소결 조제로 사용한 Al₂O₃ 분말은 AES-11C (Sumitomo Chem. Co., Ltd., Japan)를, Y₂O₃ 분말은 H.C. Stark사의 Fine Grade 로 99.95% 이상의 순도와 평균 입경 1.0 μ m 이하인 미분말을 사용하였다.

본 연구에서는 SiC 분말에 Si₃N₄ 분말을 10, 20 및 30 vol% 씩을 각각 혼합하고, 여기에 소결 조제로 Al₂O₃ 6 wt%와 Y₂O₃ 6 wt% 를 첨가, 조합하였다. 각 조합물들은 무수 Methyl Alcohol 중에서 각 원료의 비중 차이로 인한 분리가 일어나지 않은 상태로 될 때까지 Alcohol을 서서히 증발시키면서 충분히 혼합한 후, 50°C의 Dry Oven에서 건조, 100 mesh 체를 통과시켜 과립화하였다.

시편 성형은 50 MPa의 압력으로 금형에서 예비 성형한 후, 가압 방향에 따른 물성의 이방성을 방지하기 위

하여 200 MPa의 압력으로 2차 냉간 정수압(CIP) 방법으로 하였다. 소결 밀도 및 꺾임 강도 측정용 시편은 8×5×40 mm의 각주형으로, 경도, 파괴 인성 및 마찰 마모 측정용 시편은 직경 25.4 mm, 두께 약 5 mm인 Disk 형으로 각각 성형하였다.

성형된 시편은 소성하기 전에 N₂ gas 분위기에서 600°C까지 서서히 가열하여 성형 조제를 탈지(Dewaxing)하였다. 소결 방법은 BN이 도포된 흑연 도가니에 Si₃N₄의 분해를 억제하기 위하여 80 wt% SiC와 20 wt% Si₃N₄의 혼합 분말을 넣고 그 속에 시편을 묻은 후 Graphite 를 발열체로 한 고온 진공로에서 소결하였다. 소결 온도는 Si₃N₄가 약 1,800°C에서부터 분해, 기화가 시작되는 것을 고려하여 1,780°C에서 2시간 유지한 후 노냉하여 시편을 제조하였다.

2.2. 물성 측정

2.2.1. 꺾임 강도 및 파괴 인성

소결된 시편의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용한 방법으로, 꺾임 강도는 상부 지지대 10 mm, 하부 지지대 30 mm, Cross Head Speed 0.25 mm/sec., 4 Point 방법으로 상온에서 측정하였다. 측정값은 시편 6개를 측정하여 그 평균 값으로 나타내었다.

파괴 인성(K_{IC}) 측정은 시편 표면을 0.1 μ m Diamond Paste로 최종 연마한 후 비커스 미소경도 시험기(Matsuzawa, DVK-2S, Japan)로 측정하였으며, 이 때 하중은 10 kg, Load Speed 는 40 μ m/sec., 유지 시간은 10 sec.로 하였다. 측정값은 Lawn and Fuller[11]가 제시한 방법으로 구하였으며 각 시편당 7회 측정하여 그 평균값을 나타내었다.

또한, Crack의 전파 상태와 시편의 파단면 및 마찰 마모면의 미세 구조 변화를 확인하기 위하여 SEM(JSM-840A, Jeol, Japan)으로 미세 구조를 관찰하였다.

2.2.2. 마찰 마모

마찰 마모량 측정은 Pin-on-Disk Type의 마찰 마모 시험기(Orientec EFM-111-F)를 사용하였다. 마찰 마모 측정은 시편의 표면을 연마한 후, 수(Water) 중에서 접동 속도(Sliding Speed) 300 mm/sec.로 2시간 동안 행하여 마모량을 구하였다. 이 때 가해진 하중은 2 kg으로 하였다. 마모량 측정은 표면 조도계(Tokyo SEIMITSU사, SURFCOM 113-B)로 마모된 Track의 4개 지점에서 마모된 단면적을 측정하고 그 평균 값을 비교하였다. 이 때 마찰 마모 상대 재질로 사용한 Pin의 재질은 SiC 97%의 순도를 가지고 밀도 3.1 g/cm³, 경도 25,000 MPa, 탄성률은 4.1×10⁵ MPa 인 SiC Ball(日本化學陶

業, SiC-11 Ball)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 밀도

Fig. 1은 SiC 분말에 Si₃N₄ 분말을 첨가하였을 때 소결체의 소결 밀도를 나타낸 것이다. Si₃N₄를 20 vol% 첨가하였을 때 소결 밀도가 상대 이론 밀도 약 92%로 가장 높았다. 그러나 Si₃N₄의 첨가량이 30 vol%로 증가되면 오히려 상대 이론 밀도가 급격히 감소하였다.

3.2. 꺾임 강도 및 파괴 인성

Fig. 2는 SiC 분말에 Si₃N₄ 분말을 첨가하였을 때 소결체의 꺾임 강도와 파괴 인성을 나타낸 것이다. 꺾임 강도는 상대 이론 밀도(Fig. 1)와 같은 경향으로 Si₃N₄가 20 vol% 첨가되었을 때 3,560 MPa으로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 1,750°C에서 반응 소결한 SiC 소결체[12]의 꺾임 강도 값인 3,100 MPa 보다 우수하였다. Si₃N₄의 첨가량이 30 vol%로 되면 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나, 파괴 인성의 경우에는 Si₃N₄의 첨가량이 증가할수록 계속 증가되었다. 즉 Si₃N₄의 첨가량이 10 vol% 일 때 4.5 MN/m^{3/2}, 20 vol%에서 4.8 MN/m^{3/2}로 크게 증가하였으나, 30 vol%에서는 20 vol%의 경우와

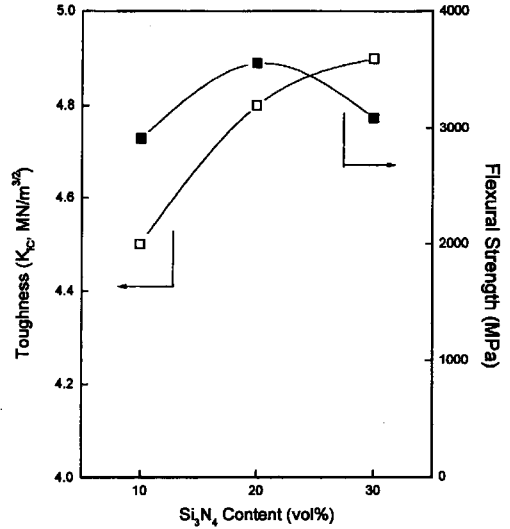


Fig. 2. Toughness and flexural strength of SiC/Si₃N₄ composites as a function of Si₃N₄ content.

비슷한 4.9 MN/m^{3/2}의 값을 나타내었다. 이는 1,750°C에서 반응 소결한 SiC 소결체[12]의 2.9 MN/m^{3/2} 보다 크게 우수하였으며 1,850°C에서 상압 소결한 SiC 소결체[13]의 4.7 MN/m^{3/2} 보다도 양호한 결과이었다. 이는 첨가된 α-Si₃N₄가 β-Si₃N₄의 장주상 결정으로 전이되면서 입상의 α-SiC와 교차 조직을 형성하였기 때문이라 생각된다. 따라서, Si₃N₄의 첨가량은 20 vol%가 적당하였으며, 그 이상의 Si₃N₄ 첨가는 SiC/Si₃N₄ 복합체의

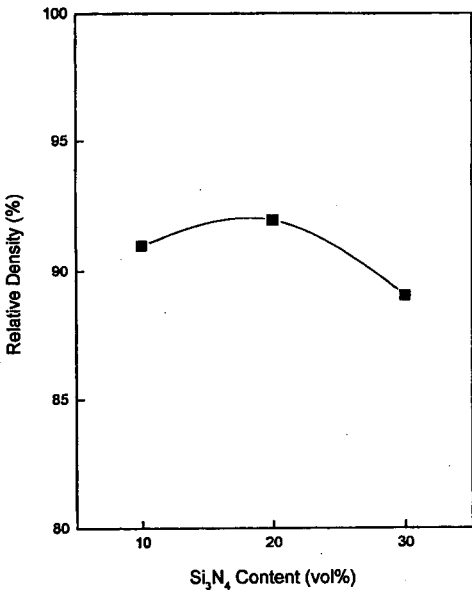


Fig. 1. Relative density of SiC/Si₃N₄ composites as a function of Si₃N₄ content.

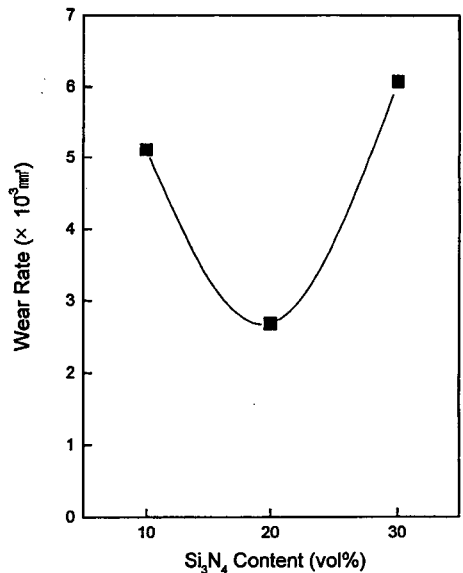


Fig. 3. Specific wear rate of SiC/Si₃N₄ composites as a function of Si₃N₄ content.

소결에 오히려 저해 요인으로 작용한다고 생각되었다.

3.3. 마찰 마모 및 미세 구조

1,780°C에서 상압 소결 방법으로 소결한 SiC/Si₃N₄ 복합체를 Disk로 하고 마찰 마모 상대 재질로 SiC Ball을 사용하였을 때 비마모량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 Si₃N₄를 20 vol% 첨가한 경우 비마모량은 $2.68 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ 로 가장 적었다. 이는 Si₃N₄ 10 vol% 및 30 vol% 첨가한 시편의 약 50% 정도로 마찰 마모 저항성이 크게 증가하였다.

일반적으로 마찰 계수 및 비마모량은 경도가 높을수록, 열전도도가 낮을수록 증가하고, 파괴 인성이 클수록

낮아지는 것으로 알려져 있으나 경도와 비마모량의 관계는 상대 재질에 따라 다르다는 연구 보고도 있다[1]. 본 연구에서는 마찰 마모 저항성은 Si₃N₄가 20 vol% 첨가되었을 때 가장 양호하였고 30 vol%에서는 오히려 급격히 감소하였으나 파괴 인성 값은 Si₃N₄가 30 vol% 첨가된 경우에도 감소하지 않고 오히려 소량 증가하였다. 즉, 본 연구에서 가장 치밀한 소결 밀도와 높은 꺾임 강도 및 마찰 마모 저항성이 가장 우수한 특성을 나타낸 것은 Si₃N₄가 20 vol% 첨가된 경우이며 그 이상의 첨가는 오히려 소결체의 치밀성을 저하시킬 뿐 아니라 꺾임 강도와 마찰 마모 저항성도 크게 감소시키고 있다. 그러나 파괴 인성 값은 Si₃N₄의 첨가량이 증가할수록 계속 증가하였다. 이는 소결 온도가 1,780°C로 Si₃N₄가 분해

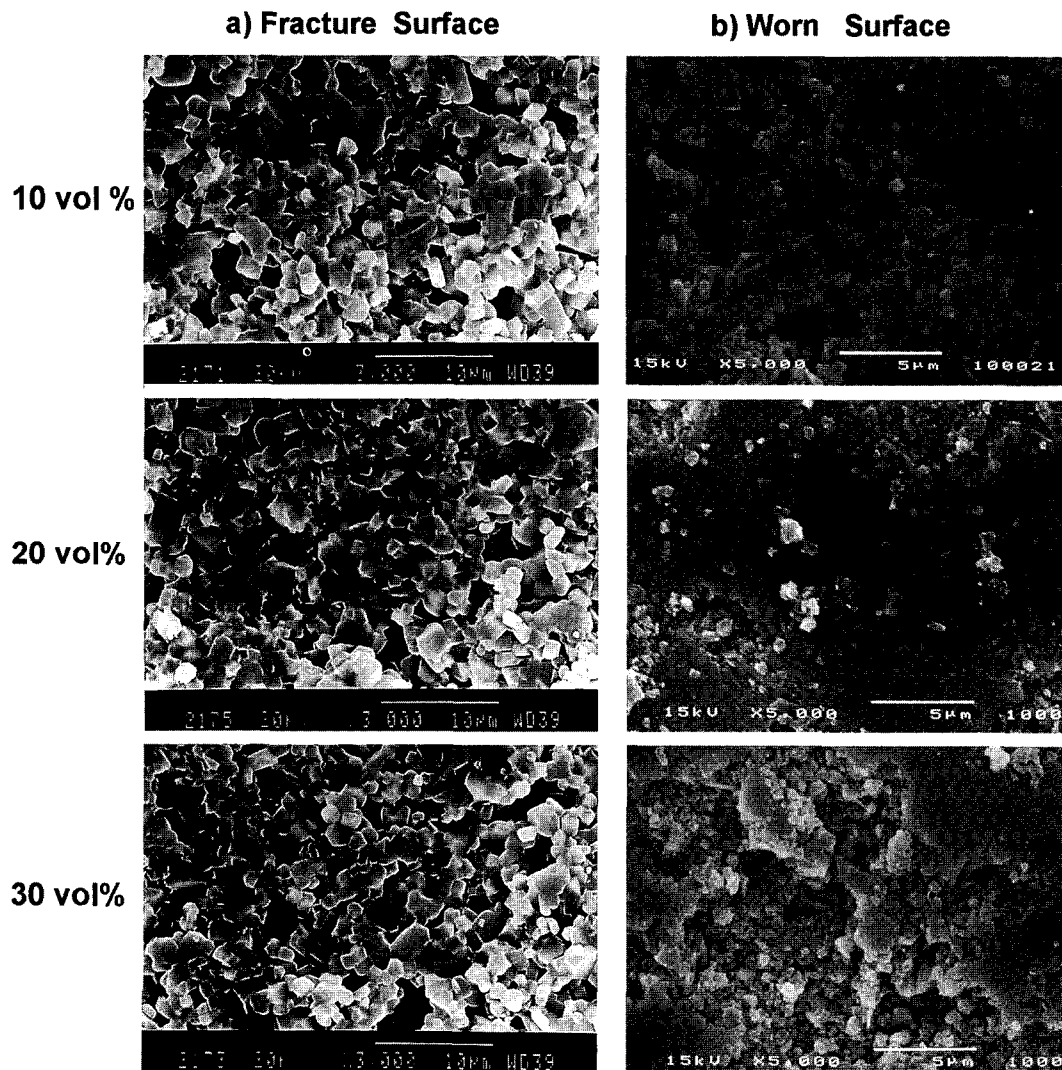


Fig. 4. Scanning electron microscope micrographs of SiC/10 vol%, 20 vol% and 30 vol% Si₃N₄ composites.

하기 시작하는 온도에 근접해 있으므로 소결 과정에서 Si_3N_4 의 일부가 분해, 기화되었기 때문이라 생각되며, 이러한 영향은 Si_3N_4 의 첨가량이 많을수록 더 크게 나타날 것으로 예상된다.

이를 확인하기 위하여 Fig. 4에 Si_3N_4 함량에 따른 소결체의 파단면과 마찰 마모면의 미세 구조를, Fig. 5에는 소결체의 결정상을 XRD로 분석하여 각각 나타내었다.

Fig. 4에서 소결체의 미세 구조를 보면 소결에 의하여 미세한 입상 입자들이 합체된 큰 입자들과 기공들로 이루어져 있었다. 이 큰 입자들의 양은 Si_3N_4 의 첨가량이 10 vol%에서 20 vol%로 되면서 증가하고 기공은 감소하였다. 그러나 30 vol%에서는 합체된 큰 입자들이 감소하면서 기공이 증가하였다.

소결 과정에서 입상 결정들이 합체되는 현상을 보면 Si_3N_4 10 vol%의 경우, 크게 합체된 부분과 작게 합체된 부분들이 매우 불균일한 분포로 나타나고 있으나 20 vol%에서는 합체된 부분의 크기가 비교적 균일하면서 또한 균일한 분포를 보이고 있었다.

입자들의 형태를 보면 입상 결정들 사이에 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 결정으로 생각되는 주상형 입자들도 보이고 있었다.

파괴 현상은 입계 파괴와 입내 파괴가 같이 나타나고 있으나 강도 증진에 크게 영향을 미치는 입내 파괴 현상은 Si_3N_4 첨가량이 10 vol%와 30 vol%의 경우보다 20 vol% 일 때 더 많이 나타나고 있는 것으로 보아 Si_3N_4 20 vol% 일 때 꺾임 강도 값이 가장 높은 것을 알 수 있었다.

마찰 마모면의 미세 조직을 보면 Si_3N_4 10 vol%의 경우 입자들이 덩어리 형태로 탈락되면서 깊이 파여 있는 상태를 볼 수 있으며, 합체된 입자들 사이에 큰 균열이 남아있는 것도 볼 수 있었다. 20 vol%의 경우에는 큰 균열은 물론 미세한 균열도 관찰되지 않았고, 작은 입자들이 소량 탈락된 부분이 보이고 있다. 30 vol%에서는 미세한 Crack이 간혹 보일 뿐이며 입자들이 덩어리 형태로 탈락되면서 깊게 파여 있는 현상은 볼 수 없었으나 작은 입자들이 많이 탈락된 부분들이 보이고 있다.

이는 소결 과정에서, 입상 결정들이 합체되어 큰 입자를 만들 때 이 입자들의 크기가 불균일하고 기공이 많게 되면 마찰 마모면에 입자들이 덩어리 형태로 탈락되면서 깊게 파이는 현상이 나타나고, 합체된 입자들의 크기와 분포가 균일하면 작은 입자들이 탈락되면서 깊게 파이는 현상은 나타나지 않았다.

그러므로 입성장(합체)이 균일할 뿐만 아니라 치밀한 미세 조직이 균질해야 우수한 마찰 마모 저항성을 나타낸다고 생각된다.

Si_3N_4 첨가량 변화에 따른 소결체들의 결정상을 XRD로 분석하였으나 결정상들의 변화는 없었으므로 소결 밀도, 꺾임 강도, 파괴 인성 및 마찰 마모 저항성이

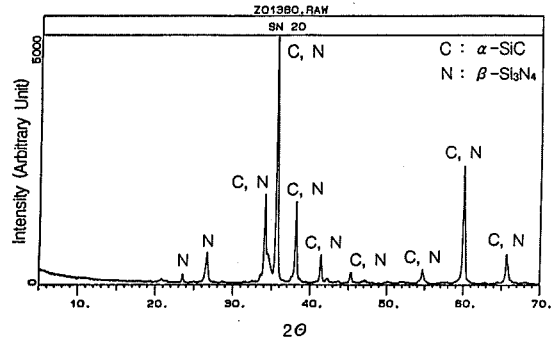


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of SiC/20 vol% Si_3N_4 composite.

우수한 Si_3N_4 20 vol%가 첨가된 시편의 XRD 분석 결과만 Fig. 5에 나타내었다. XRD 분석 결과 $\alpha\text{-SiC}$ 와 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 상만이 존재하였으며 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 가 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 로 전이된 것을 확인할 수 있었다. 소결 조제로 첨가된 Y_2O_3 와 Al_2O_3 로부터 생성될 수 있는 물질들은 확인되지 않았다.

4. 결 론

$\alpha\text{-SiC}$ 분말에 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 를 10~30 vol%까지 10 vol% 간격으로 혼합하고 소결 조제로 Al_2O_3 6 wt%와 Y_2O_3 6 wt%를 첨가하여 질소 분위기에서 1,780°C에서 2시간 상압소결한 시편을 제조하고, 소결 밀도, 꺾임 강도, 파괴 인성 및 내 마찰 마모 특성을 측정하고, SEM으로 미세 구조를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Si_3N_4 를 20 vol%를 첨가하였을 때 상대 이론 밀도 약 92% 및 꺾임 강도 3,560 MPa의 가장 좋은 특성을 나타내었다.

파괴 인성(K_{Ic})은 Si_3N_4 가 30 vol%로 첨가된 시편이 $4.9 \text{ MN/m}^{3/2}$ 로 가장 좋았으며 20 vol% 첨가된 시편은 $4.8 \text{ MN/m}^{3/2}$ 로 비슷하였고, 10 vol% 첨가 시편은 $4.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ 로 크게 낮았다.

마찰 마모 저항성은 Si_3N_4 20 vol% 첨가한 시편이 $2.68 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ 로 가장 우수하였으며 마찰 마모 저항성은 파괴 인성(K_{Ic})이 높을수록 양호한 것으로 되어 있으나, Si_3N_4 가 30 vol%로 첨가된 시편의 경우, 파괴 인성(K_{Ic}) 값이 높지만 마찰 마모 저항성이 낮은 것은 기공의 영향(조직의 치밀성)인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 특정기초연구(과

제번호: 96-03-00-02-01-3) 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Iwasa and Y. Toibana, *Yogyo Kyokai-Shi*, 94(3) (1986) 336.
- [2] B. Wachtman Jr., *Structural Ceramics*, Academic Press Inc., Vol. 29 (1989) 91.
- [3] S. Somiya and Y. Inomata, *Rokakuho*, (1988) 409.
- [4] E.M. Lenoë and J.L. Meglen, *Am. Ceram. Bull.* 64(2) (1985) 271.
- [5] D.R. Johnson, A.C. Schaffhauser, V.J. Tennery and E.L. Long, *Am. Ceram. Bull.* 64(2) (1985) 276.
- [6] M. Taguchi, *Adv. Ceram. Mater.* 2(4) (1987) 754.
- [7] Gen Sasaki, Hirofumi Nakase, Katsuaki Suganuma, Teruaki Fujita and Koichi Niihara, *J. Ceram. Soc. Jap.* 100(4) (1992) 536.
- [8] Yoshio Akimune, Toshio Ogasawara and Naoto Hirosaki, *J. Ceram. Soc. Jap.* 100(4) (1992) 463.
- [9] F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* 56(9) (1973) 445.
- [10] Y. Akimune, N. Hirosaki and T. Ogasawara, *J. Mat. Sci.* 27 (1992) 6017.
- [11] B.R. Lawn and E.R. Fuller, *J. Mater. Sci.* 10(12) (1976) 2016.
- [12] Hyeon-Cheol Park, Sang-Hwan Park and Sung-Churl Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.* 33(10) (1996) 1156.
- [13] Jong-Kook Lee, Hyun-Hee Kang, Eur-Gu Lee and Hwan Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* 34(12) (1997) 1240.