〈학술논문〉 DOI:10.3795/KSME-A.2011.35.3.267 ISSN 1226-4873

SiO_2 나노 콜로이드 첨가량에 따른 질화규소의 트라이볼러지

남기우*† · 정영규** · 황석환** · 김종순*** · 문창권*
* 부경대학교 신소재공학부, ** 부경대학교 학연협동기계공학과, *** (주)엔지텍

Tribology of Si_3N_4 Ceramics Depending on Amount of Added SiO_2 Nanocolloid

Ki Woo Nam*†, Young Kyu Chung**, Seok Hwan Hwang** Jong Soon Kim*** and Chang Kwon Moon*
* Dept. of Materials Science and Engineering, Pukyong Nat'l Univ.,
** Dept. of UR Interdisciplinary program of Mechanical Engineering, Graduate School, Pukyong Nat'l Univ.,
*** NGE Tech Co. Ltd.

(Received September 24, 2010 ; Revised January 13, 2011 ; Accepted January 13, 2011)

Key Words: Si_3N_4 Ceramics(질화규소 세라믹스), SiO_2 Nano Colloid(SiO_2 나노콜로이드), Friction Coefficient(마찰계수), Wear Resistance(내마멸성), Wear Loss(마멸손실)

초록: 본 연구는 SiO_2 나노 콜로이드 첨가량에 따르는 Si_3N_4 세라믹스의 마멸 특성을 평가하였다. 시험편은 35 MPa, 2123 K의 질소 가스 분위기 1시간동안 소결하였다. 마멸 시험은 링 블록 시험기를 사용하였으며, 시험 조건은 직경 35 mm인 링의 회전속도50 rpm, 하중 9.8 N, 실험중의 대기 온도 293 K이었다. 세라믹스의 마멸계수는 약 1.0, 마멸손실은 약 0.02 mm이었다. 본 연구에 사용된 시험편 중에서 1.3 wt% SiO_2 나노 콜로이드가 첨가된 시험편은 가장 낮은 마멸계수와 마멸 손실을 나타내어, 최상의 마멸 저항성을 나타내었다. 이것은 가장 높은 비커스 경도와 굽힘 강도를 나타내었다. 마멸계수는 경도와 굽힘 강도에 역비례 관계를 보였다.

Abstract: We analyzed the wear characterization of $S_{i3}N_4$ ceramics according to the amount of added SiO_2 nanocolloid. The test specimen was prepared by hot-press sintering at 35 MPa and 2123 K in an N_2 gas atmosphere for 1 h. A wear test was performed with a block-on-ring tester, and the test conditions were as follows: (1) the ring with a diameter of 35 mm had a rotational speed of 50 rpm; (2) the load was 9.8 N; and (3) the temperature was 25°C. The test results show that $S_{i3}N_4$ ceramics have a friction coefficient of about 1.0 and a wear loss of about 0.02 mm. Of the specimens used this study, the test specimen with 1.3 wt% of added SiO_2 nanocolloid has the best wear resistance because it has the lowest friction coefficient and the smallest wear loss. This specimen also has the highest Vickers hardness and bending strength. In this study, the friction coefficient is inversely proportional to the hardness and bending strength.

1. 서 론

내마멸성(Wear Resistance)은 기계 장치의 구동 및 운전효율에 큰 영향을 미친다. 실제로 생산되는 총 에너지의 30 %정도가 마찰마멸 과정에서 소실될 정도로 생산성과 밀접한 관계가 있으며, 에너지 절약에 직접적인 연관성을 가지므로 내마멸성에 대한 연구가 활발해지고 있다.[1,2] 하지만 내마멸성이라는 특성은 재료의 고유한 특성이 아니며, 상대재료의 종류나 시험조건에 따라 실험결과가 영향을 많이 받게 된다. 또한 마멸뿐만 아니라 윤활, 마찰 등을 종합적으로 연구하여야 하므로 재현성 있는 결과를 얻기가 어렵다.[3]

뛰어난 기계적 성질, 내마멸성, 내식성 및 열적 특성을 가진 세라믹스 재료는 터보 차-저 로터, 디젤엔진부품, 공구류 및 베어링 등의 산업에 많이 응용된다.[4~12] 그러나 구조용 세라믹스는 파괴인성이 낮아 깨어지기 쉬워 가공성이 나쁘고, 공정 제어가 어려운 단점도 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 저자들은 SiC, Al_2O_3, Si_3N_4 및 SiO_2 콜로이드를 사용한 세라믹스의 균열 치유에 대하여 많은 연구를 보고하였다.[4~12] 또한 세라믹

† Corresponding Author, namkw@pknu.ac.kr
© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

스 부품이 접촉부에서 마멸 거동을 보이게 되며, 그로 인하여 생산성의 저하뿐만 아니라 부품의 수명이 단축되고, 재료가 필요한 경도나 강도를 유지하지 못할 수 있다. 이러한 낮은 신뢰성은 세라믹의 적용에 제한이 생기므로, 신뢰성을 높이는 것이 중요하다.[5]

따라서 본 연구에서는 소결 보조제 SiO_2 나노 콜로이드 첨가량에 따른 질화규소(Si_3N_4)의 기계적 특성과 마멸 거동에 대하여 보고한다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 시험편 및 상대재료

본 실험에 사용한 분말은 평균 직경 0.2 ㎛의 Si_3N_4와 평균 직경 0.27 ㎛의 SiC 분말이다. 소결 보조제는 33 ㎚의 Y_2O_3, 아나타제형 TiO_2 그리고 12 wt.% SiO_2 나노 콜로이드가 사용되었다. 그리고 SiO_2 나노 콜로이드는 첨가량에 의한 마멸 특성을 알아보기 위하여 첨가량을 다르게 하였다. 각 시험편의 조성을 Table 1에 나타내었다.

분말의 혼합은 Si_3N_4 볼과 알코올을 첨가하여, 24시간 동안 실시하였다. 혼합한 분말은 용매가 증발할 때까지 진공로에서 건조시킨 후, 분말을 만들어 소결에 사용하였다. 분말의 소결은 N_2가스 분위기의 35 MPa 압력하에서 2,123 K, 1시간 동안 유지시켜 고온 가압 소결(hot-press)을 실시하였다. 소결체는 3 x 4 x 10 ㎜의 시험편으로 자른 후, 경면 연마하여[6] 마멸시험에 사용하였다. 시험편은 각 조건에 5개 실시하여 3개를 사용하였다. Fig. 1은 Si_3N_4 세라믹의 소결 공정도를 나타낸다. 경면 연삭한 상대재는 QT 진공 열처리한 SKD11로 ϕ35, 두께 7 mm이며, 화학조성은 Table 2와 같다.

Table 1 Batch composition of specimens

	Si_3N_4 (wt.%)	SiC (wt.%)	Y_2O_3 (PHR)	TiO_2 (PHR)	SiO_2 colloid (PHR)
SSTS-1	80	20	5.0	3.0	0.0
SSTS-2					1.3
SSTS-3					2.6
SSTS-4					10.4

Table 2 Chemical compositions of SKD11 (wt.%)

C	Cr	Mo	Ni	V	Si	Mn	P	S
1.4	12	11	0.9	0.26	0.2	0.5	0.03	0.03

2.2 실험 방법 및 조건

본 실험에서는 평판-원판 마찰마멸 방식(Block on Ring)의 시험기(BRW140, NeoPlus)를 사용하였다. 고정된 원판의 상대재가 회전을 하며, 위로부터 하중을 받은 시험편과 상대재가 면접촉하는 형상의 시험장치이다. 상온, 건조한 상태에서 총 마멸거리는 500 m로 하였다. 본 마멸시험기의 경우, 레버비가 5:1이므로 1.96 N의 추를 이용하여 9.8 N의 하중을 가하였다. 상대재의 회전 속도는 진동 등 소음이 적으며 가장 최적으로 회전하는 50 rpm으로 하였으며, 데이터는 초당 10건을 받아 총 55,000 여건의 데이터를 얻음으로써 결과의 신뢰성을 높였다. Fig. 2는 Block on Ring의 모식도이다.

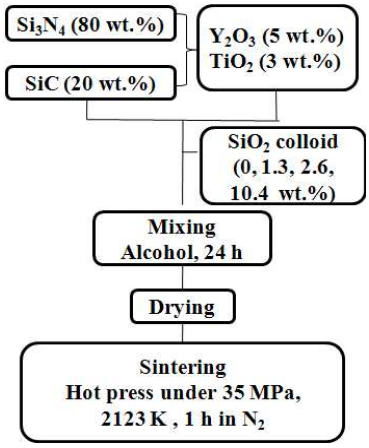

Fig. 1 Sintering flow chart

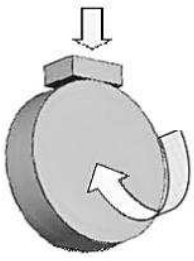

Fig. 2 Diagram of block on ring

3. 결과 및 고찰

3.1 질화규소 세라믹스의 마멸거동

질화규소 세라믹스와 QT 진공 열처리한 SKD11과의 Block on Ring 마멸 시험 결과의 대표적인 광학현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

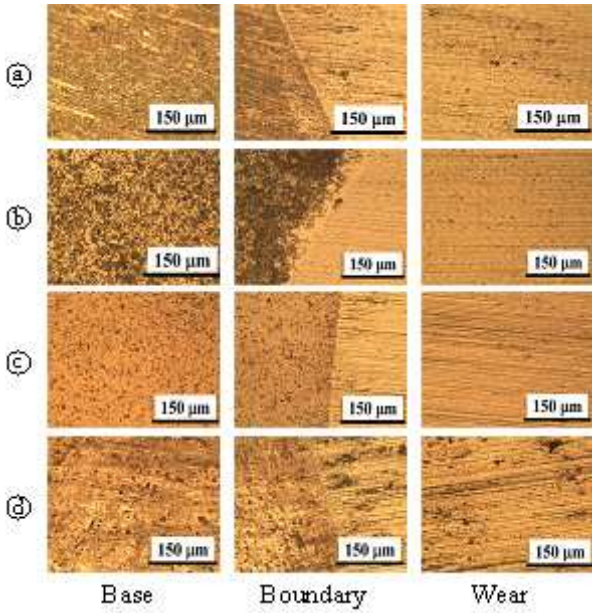

Fig. 3 Optical microscope image of base, boundary and wear parts. ⓐ SSTS-1, ⓑ SSTS-2, ⓒ SSTS-3, ⓓ SSTS-4

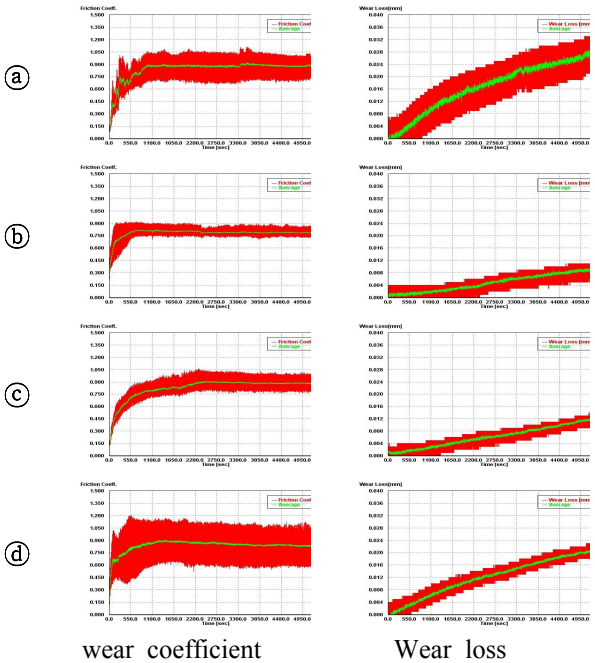

Fig. 4 Wear coefficient and wear loss. ⓐ SSTS-1, ⓑ SSTS-2, ⓒ SSTS-3, ⓓ SSTS-4

상대재는 세라믹스와의 마멸된 부분을 파악하기 어려웠지만, 시험편은 그림과 같이 모재부분, 경계부분, 마멸부분을 뚜렷하게 구분할 수 있었다.

그림에서 알 수 있듯이 마멸부분은 모재부분에 비하여 긁히거나 줄무늬 모양으로 패인 자국이 관찰되는 것으로 보아 연삭 마멸의 거동이라고 판단된다. 연삭 마멸은 마멸로 인한 손실 원인 가운데 50 %를 차지할 정도로 많이 나타나는 것으로 미세전단에 의한 변형이 주요 기구이다.

마멸시험기에서 1초마다 10건의 데이터가 컴퓨터에 저장되며, 대표적인 데이터를 나타낸 그림이 Fig. 4이다. 각 그림의 x축은 마멸거리를 나타내고, y축은 각각 마멸계수(Wear coefficient)와 마멸손실(Wear loss)을 나타낸다.

마멸계수는 약 100 m까지 2차곡선적으로 증가하다가 어느 마멸거리에서 일정해 지는 것을 알 수 있다. 이 일정한 영역의 값이 마멸계수이다. ⓐ~ⓓ까지의 마멸계수는 SSTS-2가 가장 작은 값인 0.8을 나타내며, SSTS-3가 가장 큰 값인 0.93을 나타낸다.

마멸손실은 시험편과 상대재가 처음 닫는 순간의 마이크로 다이얼 게이지 값을 0로 보고, 접촉부의 마멸이 발생함으로서 나타나는 다이얼 게이지의 값을 사용하였다. 이 값은 마멸량과 밀접한 관계를 가진다. 세라믹스재료의 경우 높은 경도와 내마멸성을 가지므로 마멸량을 측정하여 비교하는 것이 쉽지 않으므로, 시험편과 상대재의 전체 마멸손실을 사용하여 재료의 상대적인 비교를 하였다. SiO_2 나노 콜로이드 첨가량에 따른 시험편의 마멸손실은 평활재가 가장 많은 0.027 mm이며, 1.3 wt% SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 SSTS-2 시험편이 0.01 mm로 가장 작은 마멸손실을 나타내었다.

3.2 굽힘 강도와 내마멸성

굽힘 강도와 내마멸성과의 관계는 정확하게 확립되어 있지 않다. 일반적으로 강도와 경도가 비례 관계를 나타내므로, 질화규소 세라믹스의 내마멸성과 굽힘 강도를 비교하였다.

Fig. 5는 첨가제 SiO_2 나노 콜로이드의 양에 따른 모재의 굽힘 강도 변화를 나타낸 것이다.[6] SiO_2 나노 콜로이드 0.0 wt.%인 모재(SSTS-1)의 평균 굽힘 강도는 595 MPa이지만, SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 세라믹스는 모재보다 평균 57 % (SSTS-2), 50 % (SSTS-3), 17 % (SSTS-4) 상승하였다. 열처리하지

않은 모재에서는 SSTS-2가 최고 강도를 나타내어, 최적 조건이라 판단하였다. 이와 같이 균열 치유 물질로 알려진 SiO_2는 첨가량에 따라서 세라믹스의 강도에 영향을 주었다. 즉, SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 시험편은 SSTS-2가 최고 강도를 나타낸 후, 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 균열 치유에 기여하는 SiO_2 산화물의 양이 과도하면 유리상의 SiO_2가 적정량 이상으로 증가하여 취화한 것이라 판단된다.[12]

질화규소의 굽힘 강도와 마멸계수와의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 굽힘 강도는 마멸계수와 반비례 관계를 나타내어, 굽힘 강도가 클수록 마멸계수가 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 5에서 SiO_2 나노 콜로이드의 첨가량에 따라 굽힘 강도가 적어지는 것과 잘 일치한다.

3.3 비커스 경도와 내마멸성

내마멸성은 표면경도와 아주 밀접한 관계를 가지고 있으므로, 표면경도가 높을수록 내마멸성이 좋다는 것은 널리 알려진 사실이다. 경도는 마이크로 비커스 경도기에서 100 g 하중으로 10회 측정하여 8개의 평균을 사용하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타낸다. 이것은 굽힘강도와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉, SiO_2 나노 콜로이드의 첨가량이 증가할수록 경도가 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 균열 치유에 관계하는 유리상 SiO_2가 증가하여 강도가 저하하는 것과 잘 일치한다.

SiO_2 나노 콜로이드의 첨가량을 달리한 질화규소 세라믹스의 마이크로 비커스 경도 측정 결과와 마멸계수를 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 비커스 경도와 마멸계수는 반비례 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 즉, 평활재의 마멸계수가 가장 크며, SiO_2 나노 콜로이드 1.3 wt.%를 첨가한 SSTS-2 시험편의 마멸계수가 가장 작다. 이 그림에서 SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 것이 경도가 높으며, 마멸계수가 작은 것을 알 수 있다. 이러한 관계는 Fig. 5와 7의 상온 굽힘 강도 및 비커스경도와 좋은 일치를 나타내고 있다.

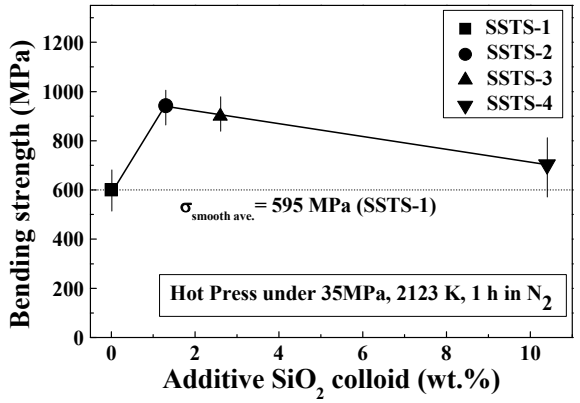

Fig. 5 Bending strength according to an amount of additive SiO_2 colloid

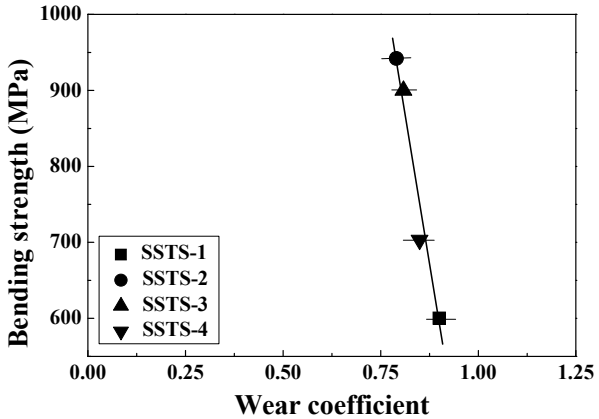

Fig. 6 Relationship between bending strength and wear coefficient

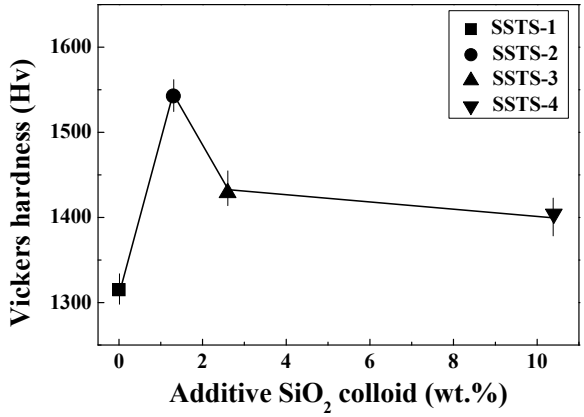

Fig. 7 Relationship between Vickers hardness and amount of additive SiO_2 colloid

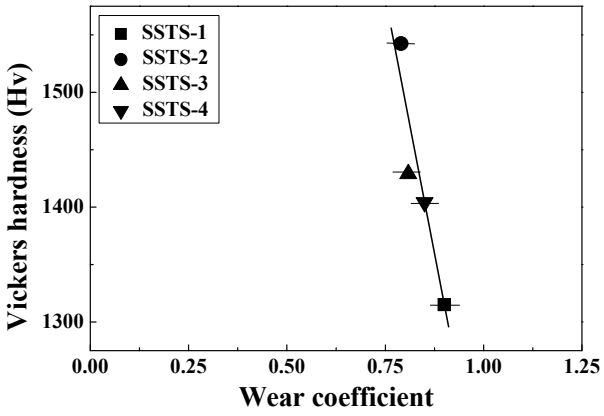

Fig. 8 Relationship between Vickers hardness and wear coefficient

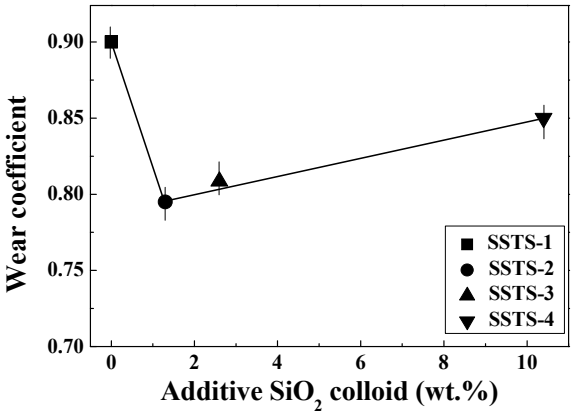

Fig. 9 Relationship between wear coefficient and amount of additive SiO_2 colloid

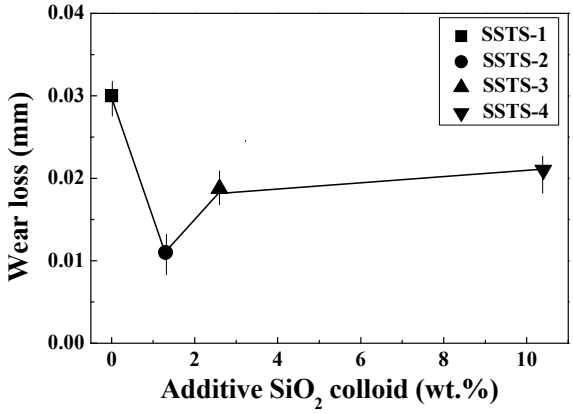

Fig. 10 Relationship between wear loss and amount of additive SiO_2 colloid

3.4 SiO_2 나노 콜로이드의 첨가량과 내마멸성

SiO_2 나노 콜로이드의 첨가량에 따라서 굽힘강도 및 경도가 다르게 나타났다. 본 절에서는 SiO_2 나노 콜로이드의 첨가량과 내마멸성 관계를 평가하였다.

Fig. 9는 콜로이드 첨가량과 마멸계수 관계를 나타낸다. 이 그림에서 마멸계수는 굽힘강도 및 경도와 역의 관계가 성립하는 것을 알 수 있다. 즉, 재료의 굽힘강도와 경도가 크면 단단하기 때문에 마멸하기 어렵다는 것을 나타낸다. 굽힘강도와 경도가 가장 큰 SSTS-2가 가장 낮은 마멸계수를 나타내며, SSTS-4는 마멸계수가 커서 내마멸성이 작은 것을 알 수 있다. SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 재료는 SSTS-1보다 내마멸성이 우수한 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 SiO_2 나노 콜로이드의 첨가량과 마멸손실과의 관계를 나타낸다. 이 결과도 Fig. 9와 같은 경향을 나타낸다. 그러나 SSTS-1과 SSTS-2의 마멸계수는 많은 차이를 나타내지 않았으나, 마멸손실은 마멸계수보다 큰 차이를 나타내었다. 이것은 SiO_2 유리상의 생성량에 따른 차이라 판단된다. 마멸계수와 마멸손실을 비교하며, 마멸계수가 클수록 마멸손실이 많아지는 것을 알 수 있다. 즉, 세라믹스의 인장강도 및 경도가 작을수록 마멸계수가 커지면서 마멸손실이 많은 것이다.

따라서 마멸계수와 마멸손실을 종합하여 비교하였을 때, 1.3 wt% SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 SSTS-2 시험편의 마멸계수가 작고 마멸손실도 작으므로 가장 내마멸성이 좋은 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 균열 치유 물질로 알려진 SiO_2 나노 콜로이드의 첨가량을 달리한 질화규소 세라믹스를 사용하여 마멸 시험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 질화규소 세라믹스는 QT 진공 열처리한 SKD11 상대재에 대하여 연삭마멸의 거동을 보였다.

(2) 세라믹스의 기계적성질(인장강도 및 경도)과 마멸계수는 반비례 관계를 나타내고, SiO_2 나노 콜로이드 첨가량이 증가 할수록 마멸계수 및 마멸량이 크게 나타났다.

(3) 1.3 wt.% SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 SSTS-2 시험편의 굽힘 강도가 가장 높고, 마찰계수가 가장 작아 내마멸성이 가장 좋은 것을 알 수 있었다.

(4) 따라서 1.3 wt.% SiO_2 나노 콜로이드를 첨가한 SSTS-2는 강도와 마멸계수, 마멸량 등을 고려하여 기계구조물에 응용이 가능하다고 판단된다.

후 기

본 논문은 환경부(192-091-001)지원으로 수행된 연구임.

참고문헌

(1) Michael, B.S. and James, M.S., 2009, "A Provisional Theory of Ceramic Abrasion," *American Anthropologist*, Vol. 91, pp. 101~

115.

(2) Westergård, R., Axén, N., Wiklund, U. and Hogmark, S., 2000, "An Evaluation of Plasma Sprayed Ceramic Coatings by Erosion, Abrasion and Bend Testing," *Wear*, Vol. 246, pp. 12～19.

(3) Nam, K.W., Kim, N.S., Kim, H.S., Seong, K.Y. and Ahn, S.H., 2009, "A Study on Wear Property of Oil Hydraulic Piston Pump Material" *Joumal of the Korean Society for Marine Engineering*, Vol. 23, No 3, pp. 30～34.

(4) Lee, S.K., Ishida, W., Lee, S.Y., Nam, K.W. and Ando, K., 2004, "Crack-Healing Behavior and Resultant Strength Properties of Silicon Carbide Ceramic," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, No. 5, pp. 569～576.

(5) Houjou, K., Ando, K., Liu, S.P. and Sato, S., 2004, "Crack-Healing and Oxidation Behavior of Silicon Nitride Ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 2329～2338.

(6) Osada, Y., Nakao, W., Takahashi, K., Ando, K. and Saito, S., 2007, "Strength Recovery Behavior of Machined Al_2O_3/SiC Nano-Composite Ceramics by Crack-Healing," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 3261～3267.

(7) Zdenek, C., Petr, F., Ando, K. and Ivo, D., 2008, "Fracture Behaviour of Al_2O_3/SiC Nanocomposite Ceramics After Crack Healing Treatment," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1073～1077.

(8) Nakatanim M., Ando, K. and Houjou, K., 2008, "Oxidation Behaviour of Si_3N_4/Y_2O_3 System Ceramics and Effect of Crack-Healing Treatment on Oxidation," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1251～1257.

(9) Nam, K.W. and Lee, K.C., 2009, "Characterization of High Temperature Strength of Si_3N_4 Composite Ceramics According to the Amount of SiO_2 Nano Colloidal Added" *Transactions of the KSME(A)*, Vol. 33, No. 11, pp. 1233～1238.

(10) Nam, K.W. and Kim, J.S., 2010, "Critical Crack Size of Healing Possibility of SiC Ceramics," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 3236～3239.

(11) Nam, K. W., Kim, J. S. and Park, S. W., 2010 "The High Temperature Strength of SiC Ceramics Based on SiO_2 Nano-Colloidal Employed" *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 5400～5404.

(12) Takahashi, K., Kim, B. S., Chu, M. C. Sato, S. and Ando, K., 2002, "Self Crack-Healing Behavior Under Stress of Silicon Nitride Ceramics and Resultant Strength at the Crack-Healed Temperature," *Transactions of the JSME*, Vol. 68, pp 1063～1070.