

열간가압소결법으로 제조된 Sialon세라믹스의 Erosion특성에 관한 연구

여인웅 · 임대순 · 박동수*

고려대학교 재료공학과
*한국기계연구원 요업재료그룹

A Study on Erosion Properties of Hot Pressed Sialon Ceramics

In-Woong Lyo, Dae-Soon Lim and Dong-Soo Park*

Department of Material Science & Engineering, Korea University
*Korea Institute of Machinery and Materials

Abstract—Three kinds of the sialon ceramics with and without TiN additions were prepared by hot pressing to investigate the effect of microstructure on erosion behaviors. Hardness and fracture toughness were measured with prepared specimens to study the effect of additives on the mechanical properties. A gas blast type erosion tester was employed to examine erosion behavior of the specimens up to 600°C. Erosion tests showed an increase of erosion rate up to 400°C and a gradual decrease of erosion rate up to 500°C for all kinds of sialon. The results also showed that erosion rates of the sialons were controlled better by microstructural factors than by mechanical properties including fracture toughness and hardness.

Key words—sialon, erosion, hot pressing, impact angle, grain size.

1. 서 론

산업의 발달과 더불어 기계용 부품은 더욱 극심한 환경하에서 견딜 수 있는 재료를 요구하고 있다. 세라믹 재료는 구조적으로 안정하고, 화학적 안정성이 높고 열적 특성이 우수하여 이와 같은 환경에 견딜 수 있는 후보 재료로 관심을 끌고 있다. 질화 규소계 세라믹은 강도, 파괴인성, 내마모성, 내열충격성, 내식성 등이 뛰어나며, 다른 세라믹 재료에 비해 여러 특성이 적절히 조화되어 많은 연구 대상이 되어왔다. 이후에 질화규소의 특성을 향상시킨 sialon이라 불리는 질화 규소 고용체가 발견되어 응용의 폭이 넓어졌다[1].

항공기 부품과 같은 기계용 부품의 수명을 단축시키는 요인은 여러 가지가 있으나 고체 입자에 의한 기계적 에너지에 의해 물질이 떨어져 나가는 erosion이

그 주요인이 될 수 있다. 특히 blade, nozzle vanes 등의 부품은 고체 입자에 의한 운동에너지 뿐만 아니라 1000°C 이상의 고온에서 노출된다. 그러므로 이와 같은 기계적 에너지와 열적 에너지에 견딜 수 있는 재료를 요구하고 있으며 고온에서의 화학적, 기계적 물성이 우수한 세라믹 재료가 이들 부품의 후보 재료로 최근에 관심을 끌고 있다. 이러한 노력의 일환으로 세라믹 재료의 erosion에 대한 많은 연구가 되어 왔다[2]. 그러나 erosion에 의한 재료의 손상은 여러 인자에 의해 지배되며 여러 인자에 따라 나타나는 erosion 메커니즘도 서로 다르게 보고되고 있기 때문에 erosion 거동에 관한 이해가 완전치 못한 실정이다. 실제 세라믹 재료가 고온에서 사용되는데도 불구하고 고온 erosion에 관한 연구와 세라믹스의 미세 구조 변화가 erosion에 미치는 영향에 대한 연구보고는 많이 이루어

Table 1. Compositions of the Specimens in Weight %

Name	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	AlN	TiN
S1	95	2	3	
S2	93	4	3	
S3	71.61	3.13	2.26	23

어지지 않았다.

본 연구에서는 열간가압소결법으로 제조된 여러 조성의 sialon 시편을 이용하여 sialon 조성 변화에 따른 상온 및 고온에서의 erosion 거동의 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시편 제조

Table 1에 나타낸 바와 같이 3종류의 sialon을 만들기 위해 화학 조성이 결정되었는데 S2시편은 S1시편에 Y₂O₃가 조금 더 첨가되었으며 S3시편은 23 wt%의 TiN이 첨가되었다[3]. 각 조성의 시편을 제작하기 위해 Table 2에 보이는 바와 같은 분말들을 미량 저울로 측정 후 acetal jar에 담아 planetary ball mill로 8시간 동안 혼합 시켰다. 외부물질의 유입으로 인한 오염을 최소화하기 위하여 milling media는 질화규소 불을 사용했으며 용매는 에탄올이 사용되었다. 혼합 시킨 다음 편석을 막기 위해 hot plate 위에서 교반시키면서 어느 정도 건조를 시켰고, 건조 오븐에서 완전히 건조를 시켰다. 건조 시킨 후 30 mesh nylon sieve로 걸러 혼합분말을 얻었다. 이러한 분말로 열간가압소결을 시켰으며 소결조건은 조성에 따라 달라 S1, S2시편은 하중 30 MPa, 시간 2시간, 온도 1820°C에서, S3시편은 하중 30 MPa, 시간 2시간, 온도 1680°C를 선택하였다. 이와 같이 서로 다른 열간가압조건은 소결 후 a 상의 비율을 비슷하게 조절하기 위해서였다. 이것은 a 상과 b 상의 비율이 기계적 성질에 영향을 미치며 약 10% 정도에서 기계적 성질이 우수하다는 연구 결과에 따른 것이다[4]. 제조된 소결체의 표면에는 열간가압 소결 공정중에 graphite 몰드 및 이형재로부터 생길

Table 2. Specification of Starting Powder

Powder	Grade	Manufacturer	Powder size
Si ₃ N ₄	SN-E10	UBE, Japan	0.3 μm (α: 95%)
Y ₂ O ₃	Finest	H. C. Starck, FRG	0.35 μm
AlN	Grade A	H. C. Starck, FRG	4.0 μm
TiN	Grade B	H. C. Starck, FRG	1.5 μm

수 있는 탄화규소 및 boron nitride층 등을 제거하기 위해 #100, #300, #600 순서로 연마가공을 행하였다.

2-2. 파괴인성, 경도 측정

가공한 시편을 15 mm × 4 mm × 15 mm로 절단한 후 다이아몬드 케이스트로 15, 6, 3, 1 μm 순으로 연마하였다. 시편의 경도값은 Vickers 경도기를 사용하여 9.8 N의 하중으로 15초간 다이아몬드 압자로 압입시켜 압흔을 측정 환산하여 얻어졌다. 파괴인성은 압자 압입법을 사용하여 98 N의 하중으로 10초 동안 다이아몬드 압자로 압입시켜 균열의 길이를 측정 후 Charles & Evans식[5]으로 환산하여 얻어졌다.

2-3. 분석 및 미세구조관찰

각 시편을(NaOH+KOH)용융염에 10분 동안 에칭한 후 SEM을 사용하여 결정립의 모양과 크기 등을 관찰하였다. 여러 조건에서 erosion 실험 후 재료손상부위를 살펴보기 위해 역시 SEM을 사용하여 관찰하였다. 소결된 시편의 결정상의 존재 및 종류를 확인하기 위하여 XRD(X-ray Diffractometer, CuKα, λ=1.54Å)가 사용되었다.

2-4. Erosion 실험

Erosion 실험을 위한 시편을 15 mm × 4 mm × 30 mm로 절단한 후 유기물 제거를 위하여 아세톤 초음파 탈지 공정을 거쳤다. 사용된 erosion 시험기는 gas-blast형 고온 erosion 시험기를 사용하였다. erosion 시험기는 시편 온도 600°C까지 실험이 가능하도록 설계되었다. 공기압축기로 압축된 공기가 로내에 있는 가열부를 지나면서 예열 되게 된다. 예열된 공기는 노즐을 통해 90 μm~130 μm의 크기를 가지는 SiC를 가속시킨다. 압축된 공기에 의해 가속된 SiC는 알루미늄 노즐을 지난 후 시편과 충돌하게 된다. Erosion 시험기의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. Double disc법[6]으로 측정된 particle 속도는 40 m/sec이었으며, 시편과 노즐간의 거리는 10 mm로 고정하였다. 노즐은 길이 15 mm, 내경 3 mm인 알루미늄 노즐을 사용하였다. Erosion 실험 시 충돌각은 재료의 특성에 따라 다른 거동을 보이게 된다. 따라서 이러한 거동을 살펴보기 위해 충돌각 40°~90°에서 erosion 실험을 하였다. 또한 고온에서의 각 재료에 erosion 거동을 살펴보기 위해 상온, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C의 온도에서 각

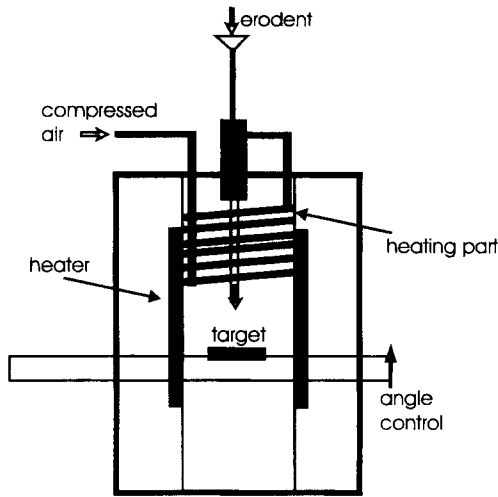


Fig. 1. Schematic diagram of erosion tester.

충돌각으로 erosion 실험을 하였다. erosion rate은 시편의 손실된 무게에 erodent의 무게를 나누어준 값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

예상할 수 있듯이 α 및 β 상의 sialon이 각 시편에서 관찰되었으며 S3시편의 경우 TiN상이 나타남을 Fig. 2에서 보여주고 있다. Fig. 3의 결과는 S1시편의 결정립이 가장 작았고, S2, S3의 순으로 결정립의 크기가 증가한 것을 알 수 있다. 이는 S2시편의 경우 과잉으로 첨가된 Y_2O_3 의 효과로 결정립의 크기가 S1보다 증가함을 알 수 있다. S3시편의 경우 S2시편에

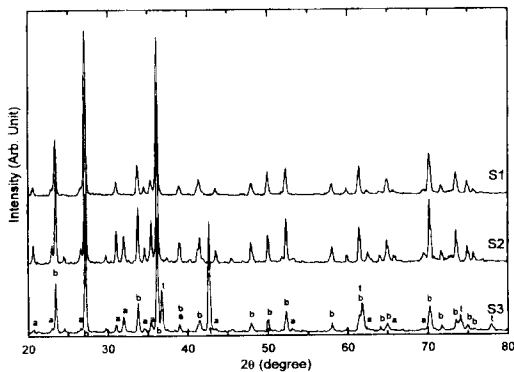


Fig. 2. The results of XRD analysis for specimens; a: α -sialon, b: β -sialon, t: TiN.

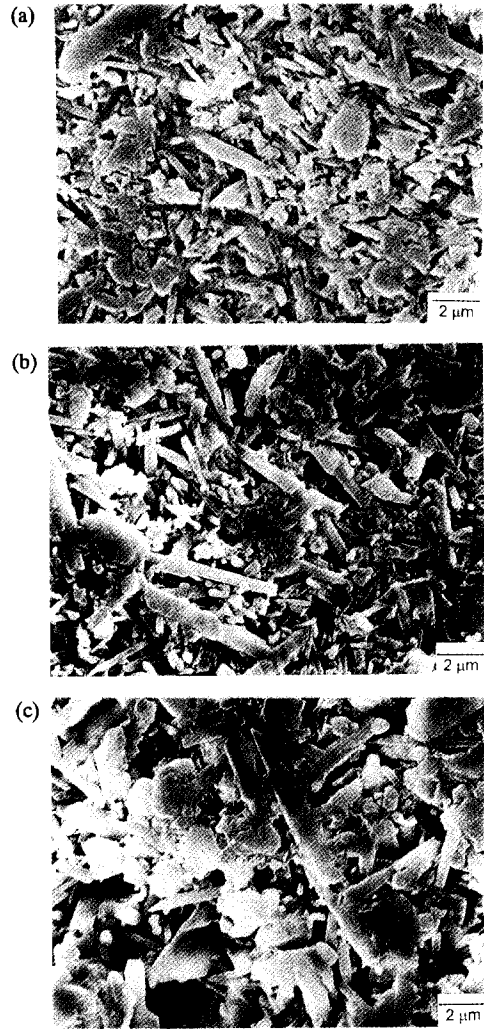


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the etched specimens; (a) S1, (b) S2, (c) S3.

TiN을 23 wt% 첨가하여 입자형 복합체를 형성시켜 [7] 인성의 증가를 기대하였다. 각 시편의 기계적 특성을 알기 위해 상온에서 측정된 경도값과 파괴인성값을 Fig. 4에 나타내었다. 파괴인성값은 S3시편이 가장 큰 값을 가졌고 S2, S1순으로 감소하는 경향을 보였다. 경도값은 파괴인성값과는 반대되는 경향을 보였으나 시편에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

각 시편의 기계적 성질의 결과로 erosion거동을 예측해 보았다. 탄성-소성 이론에 근거하여 세라믹과 같은 취성재료의 erosion rate을 예측하는 식은 다음과 같다[8].

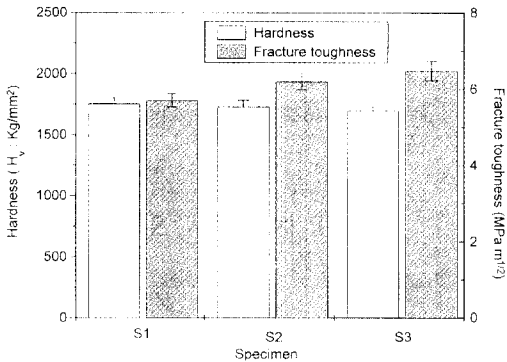


Fig. 4. Vickers micro-hardness and fracture toughness of each specimen.

$$\dot{\epsilon} \propto V^n D^m \rho^q (K_{IC})^p H^q$$

여기서 $\dot{\epsilon}$ 는 erosion rate이다. V, D, ρ 는 각각 입자속도, 입자크기, 입자밀도를 나타내고 KIC와 H는 파괴인성과 경도값을 나타낸다. 여기서 p는 음의 값으로 인성값이 높으면 erosion rate는 떨어질 것을 예측하고 있다. 그러므로 각 시편의 경우 경도값이 비슷하기 때문에 V, D, ρ 등이 같다고 가정하면 인성값이 증가하는 순서인 S1, S2, S3에 따라 erosion rate가 감소할 것으로 예측된다. 실제 위식에 Evans model을 이용하여 p, q값을 위 식에 대입한 후 각 시편의 파괴인성값과 경도값을 비교 계산한 결과도 S1, S2, S3의 순으로 erosion rate이 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 상온에서 각 충돌각에 따른 erosion 실험의 결과이다. 다음 결과에서 모든 시편은 낮은 충돌각에서 좋은 erosion 저항성을 보이고 있으나 충돌각이 커짐에 따라 erosion 저항성이 감소하여 90°에서 가장 큰 erosion rate을 가짐을 알 수 있었다. 이는 취성의 세라믹 재료가 가지는 일반적인 eroision 거동으로써 높은 충돌각에서 brittle mechanism에 의해 재료의 표면이 깨져 나감으로 인하여 심한 erosion을 보이게 된다. 반면 낮은 충돌각에서는 세라믹 재료의 낮은 파괴인성과 높은 경도에 의해 금속 재료에서 흔히 관찰되는 cutting mechanism이 발생하지 않아 높은 충돌각보다 낮은 eroision rate을 보이게 된다. 각 시편간의 erosion rate을 살펴보면 모든 충돌각에서 S1, S2, S3시편의 순으로 erosion rate이 증가함을 볼 수 있다. 기계적 성질을 이용하여 예상했던 erosion rate의 결과와는 상반된 결과를 보인다. 세 시편이 비슷한 경도를 가지고 있고 S3, S2, S1의 순으로 큰 파괴인성을 가지고 있으므로

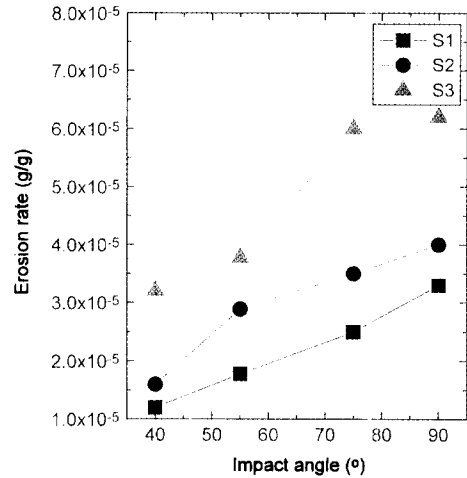


Fig. 5. Variation of erosion rate with impact angle for the different types of sialon ceramics.

위 이론식은 S3시편이 가장 좋은 erosion 저항성을 가질 것을 예측한다. 그러나 Fig. 5의 실험 결과에서는 기계적 성질에 의한 재료의 erosion 특성의 변화보다 미세구조에 의해 미치는 영향이 더 큼을 시사하고 있다. 이는 세라믹 재료가 erosion 될 때 재료의 표면이 깨져나가는 동안 결정립의 입계를 따라 떨어져나가기 때문으로 생각된다. sialon과 같은 세라믹 재료의 결정 입계는 유리상으로 되어있어 응력에 의한 crack의 전파가 결정립내보다 쉽게 일어날 것으로 기대된다. 따라서 S3시편의 경우 커진 결정립에 의해 파괴인성은 증가하였으나 erosion시 떨어져나가는 입자가 크므로 erosion 저항성이 나빠짐을 알 수 있었다. Fig. 6의 상온에서의 S1시편과 S3시편의 충돌각 90°에서 erosion된 면의 SEM 관찰에 의하면 두 시편 모두 세라믹재료에서 모이는 brittle하게 표면이 깨져나가고 있음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 두 SEM 사진을 비교해보면 입자의 크기가 작은 S1시편의 것보다 S3의 경우가 더 큰 면으로 깨어져 나감을 볼 수 있었다.

고온에서의 erosion 거동을 살펴보기 위해 Fig. 7에 온도에 따른 각 시편들의 충돌각 90°의 erosion rate을 나타내었다. 각 시편들은 다른 충돌각에서 상온 실험에서와 같이 충돌각 90°보다는 작은 erosion rate을 보였지만 시편들간의 경향은 비슷함을 보였다. 400°C까지는 모든 시편이 온도에 따라 erosion rate이 증가함을 보이지만 그 이후부터 감소함을 보인다. S1, S2시편의 경우 400°C부터 급격한 감소가 보이지만 S3시편의 경

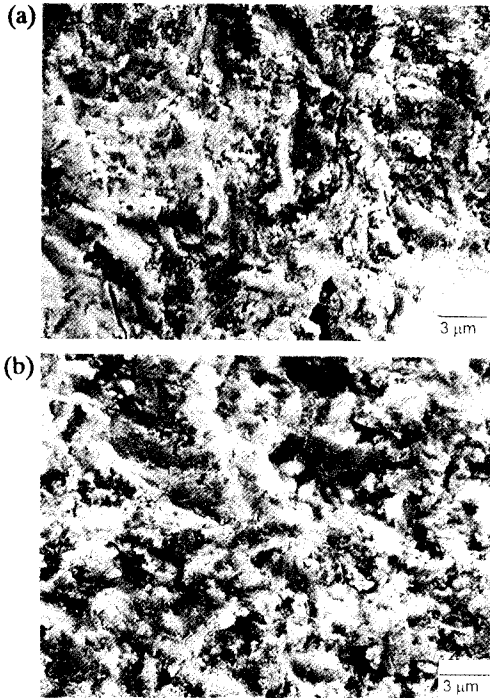


Fig. 6. Scanning electron micrographs of surfaces eroded at room temperature and normal impingement angle.; (a) S1 sample, (b) S3 sample.

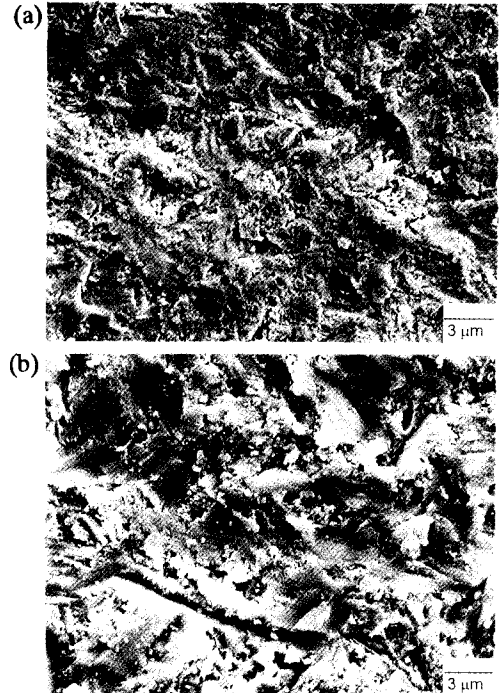


Fig. 8. Scanning electron micrographs of S1 sample surface eroded at and impingement angle 40° (a) room temperature, (b) 600°C.

우 500°C부터 더욱 급격한 감소를 보인다. 이렇듯 고온에서 erosion rate이 감소하는 것은 지금까지의 보고에 의하면 온도가 증가함에 따라 표면의 잔류응력의

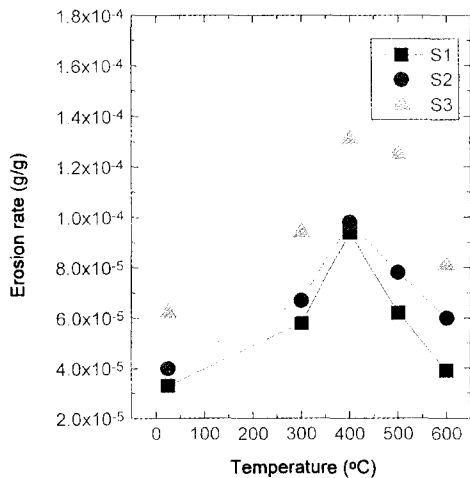


Fig. 7. Variation of erosion rate with temperature of the eroding surfaces.

감소나[9] 점성 및 소성변형 증대에 의한 취성경향의 감소로 설명할 수 있다. Fig. 8의 S1시편의 충돌각 40°에서 erosion된 표면의 SEM 사진을 살펴보면 상온에서의 경우는 소성변화의 조짐이 없이 crack의 전파에 의해 입자가 떨어져 나간 형태를 보인다. 그러나 600°C의 경우는 이러한 깨져나간 면과 더불어 erodent에 의해 부분적으로 금속 재료의 erosion 실험에서 흔히 보이는 소성변형의 증거를 보이고 있다. S2시편의 충돌각 40°에서의 erosion된 표면의 SEM사진인 Fig. 9의 경우에도 상온의 경우 취성거동을 보임을 알 수 있으나 600°C의 경우에 약간의 소성변형된 부분이 관찰되었다. 보통 세라믹 재료는 상온에서 금속 재료에서 보이는 cutting mechanism에 의한 erosion은 보이지 않는다. 그러나 온도가 올라감에 따라 충돌각이 낮을 경우 이러한 소성변형들이 부분적으로 관찰되었다.

결정립의 크기가 작은 S1시편이 온도나 충돌각의 변화 모두에서 좋은 erosion 저항성을 보였고, 과잉의 Y₂O₃를 가지는 S2시편은 기계적 성질은 S1시편과 크게 다르지 않지만, 커진 결정립으로 인한 erosion 저항

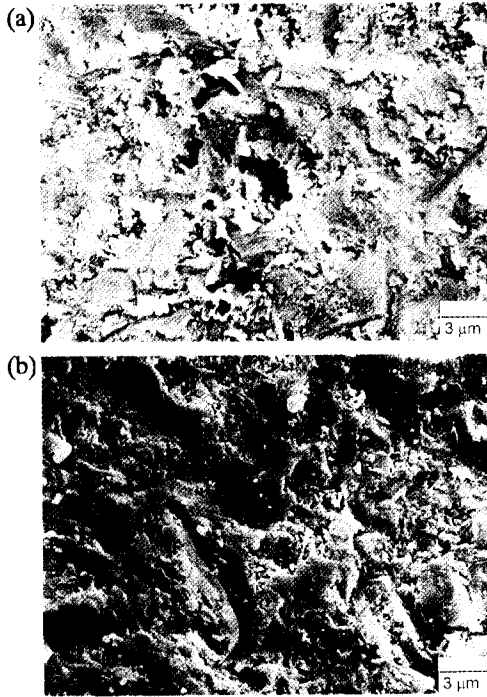


Fig. 9. Scanning electron micrographs of S2 sample surface eroded at impingement angle 40°; (a) room temperature, (b) 600°C.

성의 감소를 볼 수 있었다. S3시편의 경우는 TiN의 첨가로 기대되었던 파괴인성의 증가가 erosion특성에서는 효과를 나타내지 못함을 알 수 있었다. 결정립의 성장으로 파괴인성은 증가하였으나, erosion에 있어서는 파괴인성의 증가로 인한 erosion저항성의 향상보다는 결정립 크기의 증가로 인한 저항성 감소가 더 크게 작용하였다.

4. 결 론

여러 조성으로 제조된 sialon의 충돌각과 온도를 변화시켜 erosion실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. sialon도 다른 세라믹과 마찬가지로 충돌각이 증가함에 따라 erosion rate이 증가하는 경향을 보였다.
2. Sialon의 결정립의 크기가 erosion 특성에 영향을 끼침을 알 수 있었으며, erosion모델에서 흔히 제시되는 인성증가가 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.
3. 고온에서 sialon의 erosion특성은 400°C까지 ero-

sion rate이 증가하다가 이후에 감소하는 경향을 보였다.

4. 상온과 고온 모두에서 erosion 저항성은 S1, S2, S3 시편의 순으로 감소하는 경향을 보였다.

5. Sialon의 상온에서 erosion된 면을 SEM으로 관찰한 결과 brittle mechanism에 의해 깨어져 나간 면을 관찰할 수 있었다. 반면 고온의 경우 예각의 충돌각에서 소성변형의 간접적인 증거로 보이는 재료 표면이 cutting된 모습을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. Oyama and O. Kamigaito, "Solid Solubility of Some Oxides in Si₃N₄," Jpn. J. Appl. Phys., 10, pp. 1637-1642, 1971.
2. W. Zhu and Z.Y. Mao, "Study of Erosion by Relatively Soft Particles," in K.C. Ludema (ed.), Wear of Materials, ASME, New York, pp. 787-796, 1987.
3. D.S. Park, S.Y. Lee, H.D. Kim, W.S. Choi, D.S. Lim and B.D. Han, "Hot Pressing of the Silicon Nitride Based Ceramics and Their Mechanical Behavior," The Korean Journal of Ceramics, 1(1), pp.45-54, 1995.
4. N. Sugiyama, Y. Ukyo and S. Wada, "Phase Relations between α - and β -Sialons in Si₃N₄-(SiO₂)-AlN-Y₂O₃ System," J. Ceram. Soc. Jpn., 101 [7], pp.729-32, 1993.
5. A.G. Evans and E.A. Charles, "Fracture toughness Determinations by Indentation," J. Am. Ceram. Soc., 59 [7-8], pp.371-71, 1976.
6. A.W. Ruff and L.K. Ives, Wear, 35, pp.195, 1975.
7. Bellosi, S. Guicciardi and A. Tampieri, "Development and Characterization of Electroconductive Si₃N₄-TiN Composites," J. Europ. Ceram. Soc., 9, pp.83-93, 1992.
8. A.G. Evans, M.E. Gulden and M. Rosenblatt, "Impact Damage in Brittle Materials in the Elastic-plastic Response Regime," Proc. Roy. Soc. Lond. A: 361, pp. 343-365, 1978.
9. J.E. Ritter, S.R. Choi, K. Jakus, P.J. Whalen and R.G. Rateick, jr., "Effect of Microstructure on the Erosion and Impact Damage of Sintered Silicon Nitride," J. Mater. Sci., 26, pp.5543-5546, 1991.