

질화규소의 가스압 소결 (GPS) 시간에 따른 마모거동

이수완 · 김성호

선문대학교 재료공학과

Wear Behavior of Silicon Nitride Depending on Gas Pressure Sintering Time

Soo W. Lee and Sung-Ho Kim

Dept. of Materials Engineering, SunMoon Univ., Asan, 336-840, KOREA

(1997년 12월 9일 받음, 1999년 11월 30일 최종수정본 받음)

초 록 Si_3N_4 에 2wt% Al_2O_3 와 6wt% Y_2O_3 를 첨가한 분말을 가스압 소결 방법으로 시편을 제조하였다. 이때 소결시 시간변화에 따른 공기 중에서 마모 특성을 비교하였다. 소결 시간에 따른 마모 특성의 변화는 기계적 성질, 즉, 파괴인성 등이 영향을 주는 것으로 나타났다. 소결 시간이 길어지면 큰 elongated 입자의 과잉성장에 따라 곡강도 및 파괴인성이 낮아져 이 결과 마모가 증가되었다. 이때 나타난 결과에 의하면 공기 중에서 질화규소의 마모특성에 영향을 주는 인자는 여러 가지 기계적 특성 중에서 파괴인성 및 곡강도가 미치는 영향이 크게 나타났다.

Abstract Si_3N_4 powder with 2wt% Al_2O_3 and 6wt% Y_2O_3 additives was sintered by gas pressure sintering (GPS) technique. The variations in the unlubricated wear behavior depending on sintering time were compared. Tribological properties depending on sintering time are associated with fracture toughness as well as flexural strength of materials. When increasing the sintering time, the larger elongated grains were formed as a result of exaggerated grain growth. As the fracture toughness and flexural strength decreased, the wear volume increased. On the basis of these experimental results, the unlubricated wear properties of silicon nitride were found to be governed mostly by both the fracture toughness and the flexural strength of the material.

Key words : structural ceramics, silicon Nitride, wear, microstructure, grain growth

1. 서 론

질화규소 세라믹스는 고강도, 고인성 및 고온까지의 크립 저항성, 그리고 비교적 높은 경도, 내산화성이 우수하고 열팽창 계수가 작기 때문에 열응력 저항성이 우수하며, 밀도가 작아서 경량성을 가지는 장점을 지니고 있다. 또한 이러한 물성의 조합으로 인해 질화규소 세라믹스는 마모, 열충격 및 기계적 응력에 대하여 우수한 저항성을 가지는 물성을 가진다. 고인성, 고강도 및 고경도를 가짐으로써, 질화규소 세라믹스는 절삭공구용 비트, 고성능 베어링, rotors, vanes, cylinder liners, piston head 그리고 고응력하의 내마모 부품 등의 유력한 후보 물질이 되고 있다.^{1~5)}

질화규소 세라믹스의 고인성, 고강도 및 낮은 열팽창성은 대부분의 세라믹스들과 비교할 때 높은 열충격 저항성을 가져다준다. 이러한 높은 열충격 저항성과 더불어 우수한 고온 안정성을 가짐으로써 질화규소계 재료들은 열기관의 응용에 가장 유력한 후보 재료가 되고 있다.

기계적, 열적, 열화학적 성질 등은 마모 특성에 영향을 미치는 지배적인 요인으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 조성, 구조(입계 특성, 액상량, 분포 등)와 시험 조건에 따라 내마모 특성은 달라진다.⁶⁾ 내마모성을 향상시키기 위해서는

유리상의 양을 줄이거나 없애야 하며, 열확산과 열전도도를 증가시켜야 한다. 또한 윤활 역할을 하는 얇은 막의 산화물 등이 형성되어야 한다. Childs와 Mimaroglu⁷⁾의 실험에 의하면, 질화규소의 유리상이 적을 때 낮은 마찰계수를 나타낸다고 하였다. 또한 많은 연구자들은 미세구조에 대한 내마모성을 조사하였으며, 입자 크기의 영향성에 대하여 실험하였다. 문헌에 의하면 입자 크기가 증가함에 따라 내마모 특성이 저하된다고 하였다.^{8~13)} 또한 기계적 특성에 따른 내마모 거동의 변화는 기계적 특성에 영향을 미치는 요인(즉, 소결조건, 원료 분말의 순도, 입자 크기의 분포 등)에 의하여 나타난다고 하였다.^{14~18)} 본 연구에서는 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 의 조성을 가지는 시편을 질소 가스압 소결방법으로 치밀화 하였다. 이 조성에서 소결 시간의 변화를 통하여 나타나는 미세 조직과 기계적 특성, 그리고 마모 특성을 조사, 비교하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 재료는 α -분율이 높은 Si_3N_4 (UBE E-10) 상용 분말을 사용하였으며, 평균 입도는 $0.2\mu\text{m}$ 이었다. 소결조제로 첨가된 Al_2O_3 은 Leynold사의 HP-DBN grade이고, Y_2O_3 은 H.C. Stark Berlin사의 Fine grade

Table 1. List of composition and sintering conditions.

Sample	Conditions ($\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{wt}\% \text{Y}_2\text{O}_3$)		
	Temperature (°C)	Pressure (MN/m ²)	Time(min)
GPS 1	1900	3	15
GPS 2	1900	3	30
GPS 3	1900	3	45
GPS 4	1900	3	60
GPS 5	1900	3	120
GPS 6	1900	3	180
GPS 7	1900	3	240

powder를 사용하였다. Isopropyl alcohol을 이용하여 습식 ball milling을 250rpm으로 2240분 동안 milling한 후 오븐에서 약 90~110°C에서 건조시켰다. 건조한 분말을 막자와 사발로 분쇄시키고 #45mesh로 sieving하였다. mold die에 분말을 충전하고 유압식 hand press를 이용하여 성형한 후, 200MN/m²로 CIP를 행하였다. 이렇게 성형한 성형체는 가스압 소결(GPS; gas pressure sintering)을 이용하여 소결하였다. 소결조건은 Table 1에 나타내었다.

위와 같이 소결한 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 표

면을 polishing한 후, 시편을 Polaron PT 7170을 이용하여 plasma etching하여, etching한 면을 SEM (JEOL J35)로 미세 조직을 관찰하였다.

밀도 측정은 Archimedes method을 이용하여 측정하였다. 이때 혼합물의 이론 밀도는 Si_3N_4 , Al_2O_3 , Y_2O_3 에 대하여 각각의 이론 밀도를 이용하여 조성의 출발 원료 함량을 기준으로 rule of mixture에 기준하여 계산하였다.

기계적 성질 측정은 경도, 파괴인성, 강도를 측정하였다. 경도와 파괴인성은 indentation 방법으로 측정하였다. 이때 사용된 경도기는 Swiss의 Zwick사의 2312 Hardness Tester를 사용하였고, 196N 하중에서 15초 동안 유지하였다. 파괴인성값은 Evans와 Charles의 식에 대입하여 계산하였다.¹⁹⁾

강도는 3점 곡강도로 측정하였으며, 측정용 시편은 사각형으로 성형 및 소결하여 제작하였다. 시편은 소결한 후 각 시편을 평면 연삭기로 연삭한 후 연삭기에서 diamond cutter로 3×3×45mm 크기로 절단한 후 각 모서리를 45°로 가공하여 주었다. span 거리는 25mm, cross head speed 0.5mm/min으로 측정하였다.

마모시험은 Plint사의 Ball-on-plate reciprocating type의 TE77 Tribometer을 사용하였으며, 이때 사용된

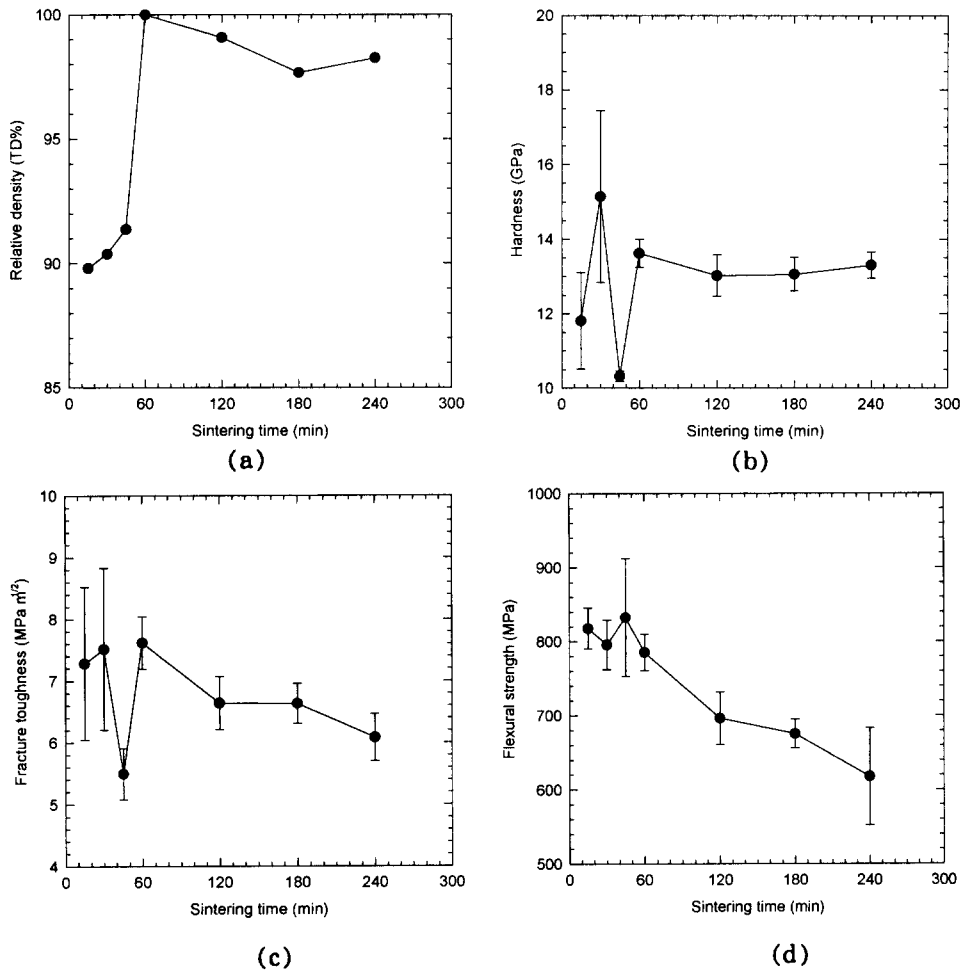


Fig. 1. Variation of mechanical properties with the sintering time at 1900°C, 3MN/m²: (a) relative density (b) hardness (c) fracture toughness (d) flexural strength.

ball은 silicon nitride ball이었다. 마모시험은 10N, 0.122m/s로 60분 동안 실온의 공기 중에서 행하였으며, 윤활유는 사용하지 않았다. 그리고 마모면은 Rank Taylor Hobson사의 Profilometer를 이용하여 마모면의 profile을 측정한 후 planemeter로 단면적을 측정하여, 마모 시편의 마모량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 성질

Fig. 1 (a) ~ (d)는 온도와 압력을 1900°C, 3MN/m²로 고정하고 소결 시간의 변화에 따른 상대밀도, 경도, 파괴인

성 및 곡강도를 나타낸 것이다. Fig. 2는 각 조건에서의 미세조직을 나타낸 것이다. 60분 이하의 소결시간 조건에서 이론밀도가 90% 정도로 나타났으나, 결정입자가 상대적으로 작아 경도와 강도치가 다소 높은값을 보였다. 그러나 파괴인성은 상대적으로 감소되었다. 이는 짧은 소결시간으로 크게 성장하지 않은 입자의 영향으로 사려된다. 이와 반대로 소결 시간을 60분 이상으로 하였을 때 이론 밀도에 비교적 가까운 값을 갖는 것으로 나타났다. 하지만 소결 시간이 길어지면서 입자들이 성장함으로써 소결성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 소결 시간이 길어짐에 따라 상대밀도가 감소하는 것은 입자크기가 커지면서 불균일한 과도입장

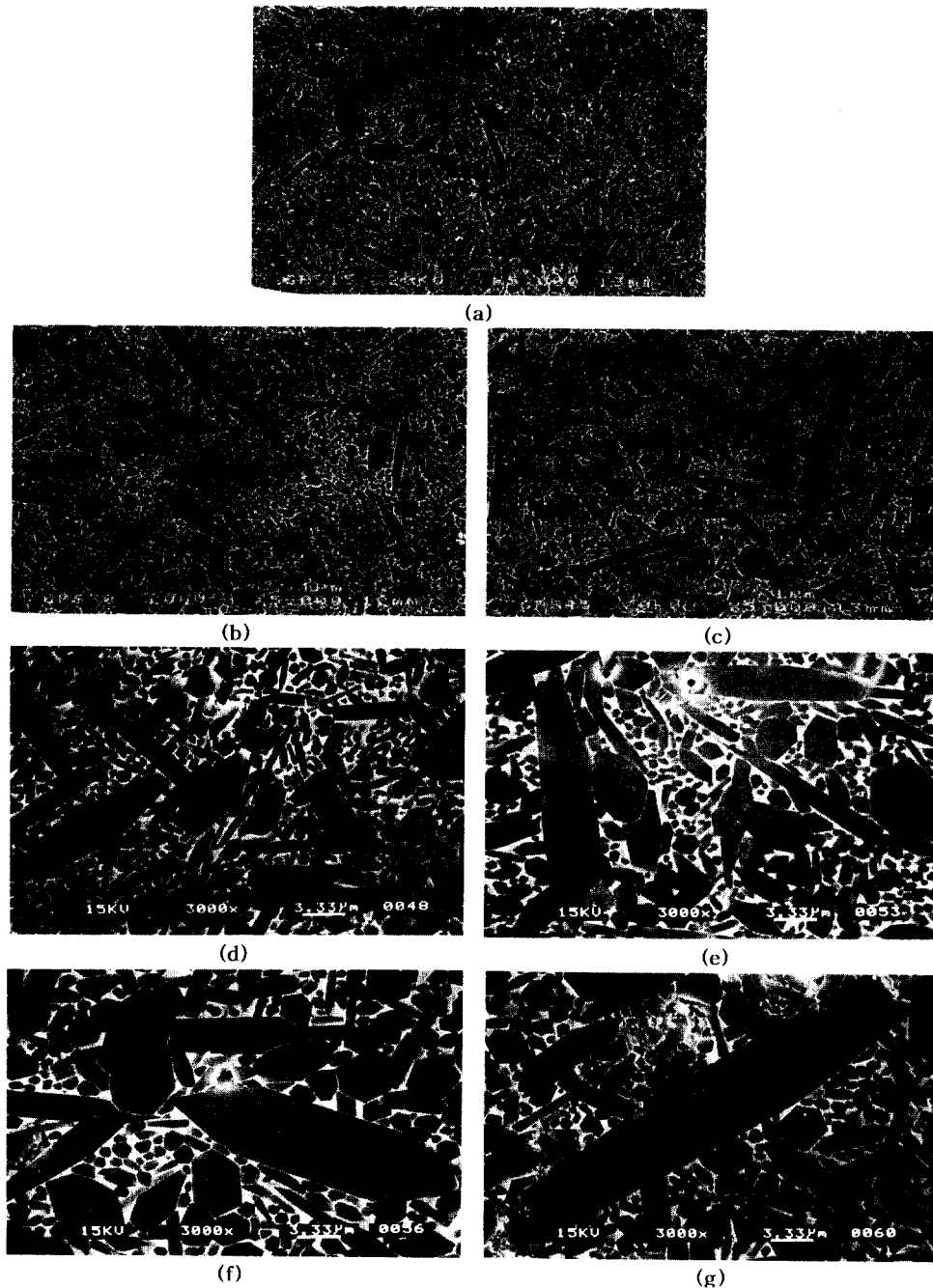


Fig. 2. SEM micrographs of the etched surface of silicon nitride sintered as a function of sintering time at 1900°C, 3MN/m²: (a) 15min, (b) 30min, (c) 45min, (d) 60min, (e) 120min, (f) 180min, (g) 240min.

성장으로 기인된 것으로 사료된다. 이는 불균일한 입자 성장으로 인한 불균일한 입도 분포 때문에 밀도뿐만 아니라 여러 기계적 특성을 감소되리라 생각된다. 특히 소결 시간을 180분으로 하였을 때 밀도가 급격히 떨어지는 것은 불균일하게 성장한 입자들 주변으로 pore가 생기는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유로 불균일한 입성장이 많은 시편에서 밀도가 더 낮아지는 것을 보여준다. 그러므로 입자 크기 분포가 균일할수록 밀도가 크게 나타난다고 보고되었다.²⁰⁾

소결 시간을 변화시켰을 때 나타나는 경도값의 변화는 소결 시간이 60분이하일 때 입자성장이 충분치 않아 결정입자의 크기가 상대적으로 작아 비교적 높은 경도값을 보였다. 반면 소결시간이 60분 이상일 때 경도값이 일정한 값을 유지하는 것을 볼 수 있다. 하지만 소결시간이 60분일 때 경도값은 13.6GN/m^2 로 시간이 길어짐에 따라 경도가 감소됨을 보인다. 일반적으로 경도는 plastic flow와 관계되는 Hall-Petch type으로 인하여 입자 크기가 감소함에 따라 증가한다고 하였다.²¹⁾ 하지만, Armstrong 등은 주로 큰 입자에 대하여 입자 크기가 감소함에 따라 경도도 감소한다고 하였다.²²⁻²⁴⁾ 따라서 경도가 감소하다가 240분 유지한 시편에서 경도가 증가하는 것은 이러한 이유로 보여진다.

일반적으로, 파괴인성을 증진시키는 현상은 crack bridging, crack deflection 등의 현상으로 알려져 왔으며, grain size가 클수록 파괴인성은 증가된다고 보고되었다.

그러나 본 실험결과 파괴인성은 소결 시간이 길어짐에 따라 감소함을 보인다. 이는 입자의 불균일한 성장으로 인해 crack의 진행이 직선적으로 나타나기 때문이다. 그래서 소결 시간이 60분일 때의 파괴인성은 $7.8\text{MN/m}^{3/2}$ 이며, 소결 시간이 증가할수록 차츰 감소한다.

또한 곡강도도 소결 시간이 길어지면 값이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 입자의 조대화와 불균일한 성장으로 인해 나타나는 물성의 저하라고 생각된다. 따라서 미세한 결정립을 갖는 재료가 결정립이 큰 재료보다 입계의 면적이 더 크므로, 곡강도가 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Takahashi²⁵⁾ 등에 의하면 평균 결정 입자 크기가 강도

에 영향을 미친다고 보고하였다.

3.2 마모시험

Fig. 3는 소결 시간에 따른 마모량을 나타낸 것이다. 소결 시간에 따라 마모량이 증가하고 있는 것으로 나타났다. 특히 소결시간이 60분 이하일 때 시편의 마모량은 60분이상 소결한 시편의 마모량보다 매우 적은 것을 볼 수 있다. 그러나 240분 소결을 한 시편의 마모량은 180분 소결시편보다 다소 감소하였다. 이 마모값을 다른 물성치와 비교하였을 때, 소결 시간이 길어짐에 따라 저하되는 특성으로 인해 마모 특성이 저하됨을 볼 수 있다. 특히 소결 시간이 길어짐에 따라 입자가 커지고 불균일한 입자성장으로 인해 상대적으로 낮은 밀도때 마모량이 증가되는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유로 소결 시간이 증가됨에 따라 입자 성장에 따른 강도와 경도의 저하로 마모 또한 영향을 받는다고 볼 수 있다. 또한 파괴인성의 감소에 따른 마모량의 변화도 나타났다. 이러한 결과를 가지고 소결 시간에 따른 마모면 (Fig. 4)과 마찰계수 (Fig. 5)를 관찰하였다. Fig. 4에서 보면 소결 시간이 길어짐에 따라 마모시 발생하는 wear track의 모양이 변함을 알 수 있다. 이때 wear track은 소결 시간이 길어짐에 따라 폭이 넓어짐을 볼 수 있었다. 하지만 이와 달리 마모되는 깊이는 오히려 감소됨을 보였다. 다결정 세라믹에서 입계는 낮은 파괴인성 때문에 crack 진행에 대한 자리 역할을 하고, voids나 불순물들은 grain pull-out으로 주어지는 intergranular fracture를 나타낸다. 표면의 edge-spalling은 취성 재료에서 마모 특성은 wear debris의 형성으로 설명되어진다. 이러한 경우 마모는 주로 microcracking, grain pull-out, chipping와 관계된다. Fig. 4에서 wear debris는 wear track으로부터 발생하는데, 이는 lateral crack의 진행에 의해 파괴되어 발생되고, wear debris의 응집으로 platelet이 생기고, wear track에 물리적으로 달라붙어 나타나는 것을 볼 수 있다. Fig. 4(a)는 15분 소결한 시편의 wear track을 나타낸 것이다. wear track의 edge에 microcrack이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 마모시 발생하는 것으로 이 crack의 진행으로 chipping 등의 현상이 일어나는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 4(b) ~ (g)에서도 같은 현상을 나타내었다. 그리고 이렇게 생성된 debris가 마모시 응집되어 wear track에 얇은 막으로 달라붙는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상으로 마찰계수를 낮추어 마모량을 줄이게 된다. Fig. 4에서 보는 것처럼 비윤활 조건의 마모시험에서 마모에 영향을 주는 인자는 microcracking에 의한 chipping현상으로 나타나는 것으로 나타났다. 하지만 소결시간에 따른 마모량의 변화를 나타내는 것은 미세조직의 차이 때문으로 사료된다. 이는 미세조직의 변화로 물성의 변화가 나타나기 때문이다. Fig. 5는 각 조건에 대한 마찰계수를 나타낸 것이다. 마찰계수 분포를 보면 초기 마찰계수가 높게 나타났다. 약 20분 이후 마찰계수는 일정한 값을 보였으며, 따라서 20분 이후 마모되는 양의 변화가 일정할 것으로 생각되어진다. 특히 마모량의 변화는 초기 마찰계수의 변화와 유사하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 즉, 초기 마찰계수가 높게 나타난 시편의 마

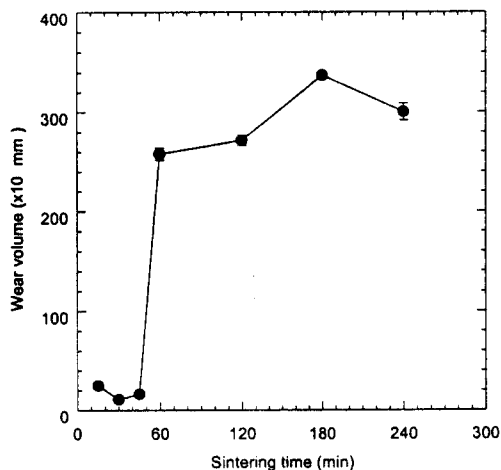


Fig. 3. Variation of wear volume with the sintering time at 1900°C, 3MPa.

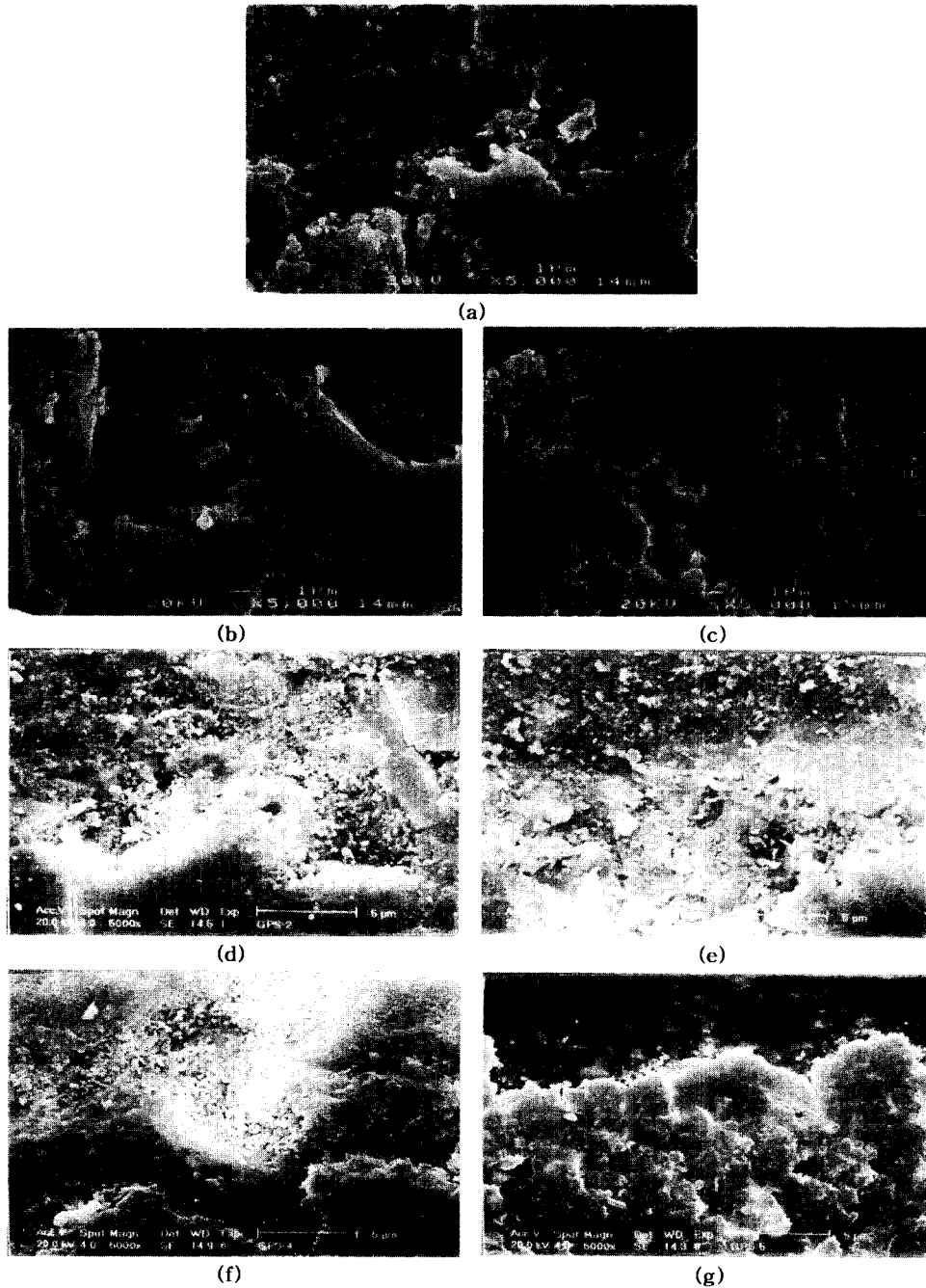


Fig. 4. SEM micrographs of the worn surface of silicon nitride sintered as a function of sintering time at 1900°C, 3MN/m²: (a) 15min, (b) 30min, (c) 45min, (d) 60min, (e) 120min, (f) 180min, (g) 240min.

모양이 커진 것으로 볼 수 있다. 따라서 초기에 발생하는 마모는 전체 마모량에 크게 영향을 미치므로 초기 마찰계수의 변화가 전체 마모량을 지배하는 것으로 사려된다. 이는 초기 마모이후의 마찰계수의 값이 일정하게 유지되는 것은 wear debris상에서 접촉거동으로 인한 변화로 보여진다.

위의 결과를 보면 소결 시간을 변화시켰을 때 소결 시간이 증가할수록 기계적 물성이 떨어짐을 보였으며, 이는 입자성장이 균일하게 일어나는 것이 아니라 불균일한 성장으로 인해 기계적 특성이 감소되는 것으로 볼 수 있다. 따라서 소결시간이 증가할수록 조직이 치밀화되지 않고 조대화하여 인해 파괴인성, 곡강도 및 내마모성이 감소한다.

일반적으로 마모 현상이 일어나면, 부품의 정밀도가 떨어져 기계의 신뢰도 및 내구성이 저하된다. 재료의 마모 기구는 ultra mild wear, mild wear, severe wear, ultra severe wear로 구별된다. 윤활상태에서의 mild wear는 micro-abrasion 현상과 유사하며 실제적인 초기 마모현상이며 고속이나 윤활의 부족으로 접촉 온도가 증가하면 grain pull-out 또는 fracture에 의한 severe wear로 마모 천이 현상이 일어난다. 따라서 윤활상태에서 mild wear 영역에서는 주로 재료의 경도값이 상대적으로 마모에 미치는 주된 마모 인자가 된다. 그러나 무윤활상태에서 세라믹 마모의 초기현상은 grain pull-out 또는 grain fracture가

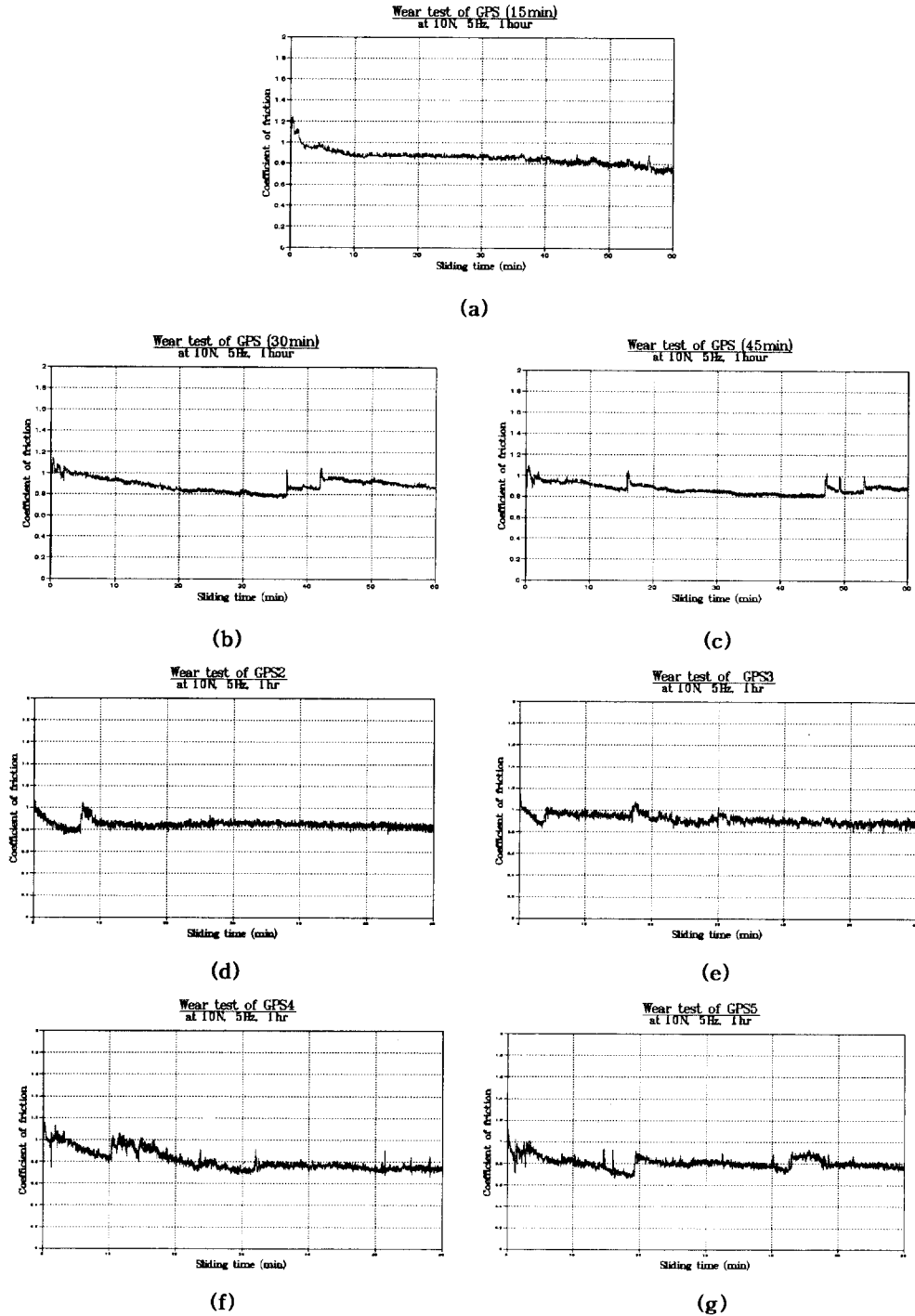


Fig. 5. Variation of friction coefficient of with the time of sintering at 1900°C, 3MN/m²; (a) 15min, (b) 30min, (c) 45min, (d) 60min, (e) 120min, (f) 180min, (g) 240min.

주된 원인이 되며, 최종적으로 여러 grain의 chipping 현상이 severe wear 현상으로 천이된다. 재료의 조직 관찰을 통하여 알 수 있듯이 소결 조건에 따른 미세조직의 변화에 의해 기계적 특성이 변함을 알 수 있었다. 즉, 소결 시간이 증가할수록 β -상의 질화규소 입자가 커지고, 180분 이후에서는 aspect ratio가 감소하는 경향을 보이고 있다. 소결 시간을 길게 유지하면 입자의 성장으로 인한 파괴인성이 증가할 것으로 보여지나 이와 달리 시간을 길게 하였을 때 감소함을 나타냈다. 이러한 이유로 내마모성이 감소되리라 생

각되어진다. 즉, 입자가 커지면 마모시의 grain pull-out에 의한 stress intensity가 증가되어 마모가 증가될 것으로 판단된다.

4. 결 론

질화규소는 기계적 특성이 우수하여 구조 세라믹스 분야 중 세계적으로 가장 활발한 연구가 진행되고 있다. 본 연구는 가스압 소결 방법으로 소결된 질화규소의 기계적 및 마모 특성을 소결 시간에 따라 조사하였다.

본 연구를 수행한 결과, 소결시간이 60분이하일 때 균일한 미세조직으로 인하여 향상된 기계적 특성의 영향으로 우수한 내마모성이 나타났다. 반면 소결시간을 길게 하면 입자의 조대화과 불균일한 성장으로 인해 기계적 특성이 저하로 내마모 특성이 저하되는 것으로 나타났다. 또한 소결시간의 증가로 입자의 조대화로 인한 초기 마찰계수가 증가하여서 grain pull-out 또는 grain fracture에 의한 내마모 특성을 감소시킨다. 따라서, 최적의 소결시간이 지나면 오히려 재료의 물성이 저하되기 때문이다.

그러므로 가스압 소결 방법으로 기계적 특성을 향상시키면서 내마모 특성을 향상시키기 위해서는 불균일한 입자 성장이 일어나지 않게 조절하며, 너무 조대한 입자 성장이 일어나지 않고 균일한 입자 분포를 가져야 한다.

감사의 글

본 연구는 1995년 한국과학재단의 국제공동연구(과제번호 : 955-0800-001-2)에 의하여 수행된 연구의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 홍기곤, 조덕호, 이홍림, 요업재료의 과학과 기술, **9** (2), 141 (1994).
- 전명철, 이홍림, 요업재료의 과학과 기술, **9**(2), 150 (1994).
- Dong Soo Park, Steven Danyluk, and Michael J. McNallan, J. Am. Ceram. Soc., **75**(11), 3033 (1992).
- Richard S. Gates and Stephen M. Hsu, Tribol. Trans., **38**(3), 607 (1995).
- J. Vizintin, M. Kalin, S. Novak, G. Dražič, L. K. Ives, M. B. Peterson, Wear **192**, 11 (1996).
- A. Skopp, M. Woydt and K.H. Habig, Wear, **181-183**, 571 (1995).
- T.H.C. Childs and A. Mimaroglu, Wear, **162-164**, 890 (1993).
- R.M. Anderson, T.A. Adler and J.A. Hawk, Wear, **162-164**, 1073 (1993).
- S.-J. Cho, B.J. Hochev, B.R. Lawn and S.J. Bennison, J. Am. Ceram. Soc., **72**, 1249 (1989).
- C. Wu, R.W. Rice, D. Johnson and B.A. Platt, Ceram. Eng. Sci. Proc., **6**, 996 (1985).
- C. He, Y.S. Wang, J.S. Wallace and S.M. Hsu, Wear, **162-164**, 314 (1993).
- O.O. Ajayi and K.C. Ludema, Wear, **307** (1991).
- J.E. Blendell and R.L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., **65**, 174 (1982).
- S.R. Hah, T.E. Fisher, P. Gruffel and C. Carry, Wear, **181-183**, 165 (1995).
- D.B. Marshall, B.R. Lawn and R.F. Cook, J. Am. Ceram. Soc., **70**, C-139 (1987).
- Y.K. Park, K.Y. Eun and S.J.L. Kang, J. Am. Ceram. Soc., **71**, C-380 (1988).
- P.J. Jorgenson and J.H. Westbrook, J. Am. Ceram. Soc., **47**, 332 (1964).
- N. Wallbridge, D. Dowson and E.W. Roberts, Wear of Mater., **1983**, 202 (1984).
- A. G. Evans and E. A. Charles, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 371 (1976).
- M. Mitomo, H. Hirotsuru, H. Suematsu, and T. Nishimura, J. Am. Ceram. Soc., **78**[1] 211-14 (1995).
- R.W. Rice, C.C. Wu, and F. Borchelt, J. Am. Ceram. Soc., **77**[10] 2539-53 (1994).
- R.W. Armstrong, E.L. Raymond, and R.R. Vandervoort, J. Am. Ceram. Soc., **53**, 529-30 (1970).
- P.M. Sargent and T.F. Page, pp.209-24 in The Mechanical Engineering Properties and Applications of Ceramics. Edited by D.J. Godfrey. British Ceramic Society, Stoke on Trent, U.K., 1978.
- T. Tani, Y. Miyamoto, M. Koizumi, and M. Shimada, Ceram. Int., **12**, 22-27 (1986).
- 浦島和浩, 多島 容, 渡邊正一, 松尾康史, 第8回 高温材料基礎討論會講演要旨集 pp. 80-84.