

탄화규소의 T-curve, 마모 및 침식

채준혁 · 조성재 · 윤경진 · 김석삼*

한국표준과학연구원 소재특성평가센터
*경북대학교 기계공학부

T-curve, Wear and Erosion of Silicon Carbide

Jun-Hyuck Chae, Seong-Jai Cho, Kyung-Jin Yoon and Seock-Sam Kim*

Material Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science
*Department of Mechanical Engineering, Kyungpook National University

Abstract—The T-curve, wear and erosion behaviors of two different silicon carbides, i.e., the fine grained SiC and the in situ-toughened SiC(IST-SiC). Both materials exhibited an increasing T-curve behavior, although the T-curve of IST-SiC was steeper than that of fine grained SiC. The fracture toughness of IST-SiC was larger than that of fine grained SiC at long crack regime, whereas an opposite tendency occurred at short crack regime. The rate of material removal during wear and erosion tests was higher in IST-SiC compared to fine grained SiC. The difference between the material removal rates of two materials was discussed in the light of their R-curve behaviors.

Key words—in situ-toughened SiC, fine grained SiC, T-curve, wear, erosion.

1. 서 론

세라믹 재료는 다른 재료에 비하여 경도가 높고 밀도가 낮으며 내열성 및 내화학성이 우수하다. 그러나, 파괴인성이 낮아서 쉽게 깨진다는 단점을 가지고 있다. 그래서, 이 재료의 파괴인성을 향상시키기 위한 노력이 지난 20여년간 지속적으로 진행되었다. 그 결과, 입자, 휘스커 및 섬유 등을 기지상에 분산시킨 복합재료나, 입자들이 길고 크도록 미세구조를 조절한 이른 바 in situ 복합재료가 개발되었다. 이렇게 개발된 복합재료들은 기존의 재료에 비하여 파괴인성이 현저하게 크다.

파괴인성은 파괴에 대한 저항성을 나타내는 것이므로, 파괴인성이 커짐에 따라 내마모성이나 내침식성도 향상될 것이라고 생각되어 왔다. 실제로, 파괴인성이 커짐에 따라 내마모성이나 내침식성이 커진다는 일부 보고들이 있다[1,2]. 그러나, 최근의 다른 보고들에 의하면, 알루미늄이나 질화규소에서, 이와 반대로, 파괴

인성이 클수록 오히려 내마모성이나 내침식성이 감소한다[3,4]. 현재는 파괴인성이 클수록 내마모성이나 내침식성이 오히려 떨어진다는 인식이 일반적이다.

한편, 이러한 복합재료는, 일반적으로, 파괴인성이 균열의 크기에 관계없이 일정하지 않고, 균열이 커짐에 따라 증가하는(increasing T-curve) 거동을 보인다[5,6]. 따라서, 통상 흔하게 측정하는, 균열이 클 때의 파괴인성이 크다고 하여, 균열이 작을 때의 파괴인성도 크다고 볼 수는 없다. 오히려, 균열이 클 때의 파괴인성이 큰 재료가, 균열이 작을 때는 파괴인성이 더 작은 경우가 흔하게 있다.

세라믹 재료에서의 마모나 침식은 입자탈락이나 파쇄에 의하여 일어난다. 따라서, 세라믹 재료의 내마모성이나 내침식성은, 균열이 클 때의 파괴인성과는 관계가 없을 것이다. 파괴인성과 내마모성 및 내침식성의 관계에 대하여 서로 상반되게 보고된 이유는, 바로 이 때문일 것이다. 오히려, 내마모성이나 내침식성은 균열이 작을 때의 파괴인성과 관계가 있을 것으로 예

상된다. 내마모성이나 내침식성은 균열이 작을 때의 파괴인성이 클수록 클 것이다.

본 연구의 목적은, 내마모성 및 내침식성이, 통상 흔하게 측정되는, 균열이 클 때의 파괴인성과는 관계가 없고, 균열이 작을 때의 파괴인성이 클수록 크다는 것을 SiC에서 실험적으로 직접 보여 주는 것이다. 통상 측정되는, 균열이 클 때의 파괴인성이 큰 이른 바 자기강화 탄화규소와, 파괴인성이 상대적으로 작은 탄화규소를 각각 제조하였다. 이들의 T-curve를 구하여 균열의 크기에 따른 파괴인성의 변화를 파악하였다. 마모 및 침식 시험을 하여, 이들 재료의 내마모성과 내침식성을 구하고, 파괴인성과의 관계를 파악하였다.

2. 실험 방법

크기가 작은 입자를 가지는 탄화규소와, 길고 큰 입자를 가지는 자기강화 탄화규소를 다음과 같은 방법으로 제조하였다. α -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃(무계비) 및 β -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 조성의 혼합분말을 각각 에틸 알콜 용매 내에서 탄화규소 볼을 사용하여 24시간 불밀링한 후 건조하여 준비하였다. α -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 조성은 미세한 입자를 가지는 탄화규소를 제조하기 위한 것이었고, β -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 조성은 길고 큰 입자를 가지는 탄화규소를 제조하기 위한 것이었다. α -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 조성의 혼합분말은, 4 cm×4 cm의 흑연 사각 몰드를 사용하여, 2000°C에서 40 MPa의 압력으로 진공 중에서 1시간 동안 가압소결(hot pressing)하였다. 이렇게 하여 두께가 약 1 cm인 소결체를 얻었다. 자기강화 탄화규소는 소결중에 일어나는 β -SiC로부터 α -SiC로의 상변태를 이용하여 제조할 수 있다. 이를 위하여, β -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 조성의 혼합분말을 사용하여, α -SiC의 부분적 핵 생성을 위하여 마찬가지로 방법으로 1850°C, 40 MPa의 압력에서 1시간 가압 소결한 후, 1950°C로 승온하여 같은 압력에서 1시간 동안 더 열처리하였다[7,8]. 그 후, 입자를 성장시키기 위하여 2000°C, 아르곤 분위기하에서 4시간 동안 상압 열처리하였다.

얻어진 두 재료의 Vickers 경도를 10 kg의 하중으로 측정하였고, 굽힘강도를 KS L 1599에 의거하여 4점 굽힘 시험으로 측정하였다. 파괴인성은 KS L 1600에 의거하여 SEPB(single edge precracked beam) 방법으로 측정하였다[9].

T-curve는 indentation strength 방법으로 측정하였다 [10,11]. 이 방법의 요지는 다음과 같다. 굽힘시편에 Vickers 압자를 indentation하면, 압입 자국과 함께, 압입 자국의 모서리로부터 균열이 발생한다. 이 시편에 응력을 가할 때, 균열길이의 함수인 응력확대계수($K(c)$) 및 평형 조건은 다음의 식 (1)과 같이 표시된다.

$$K(c) = K_A + K_r = T(c) \quad (1)$$

여기서, $T(c)$ 는 재료의 파괴인성, K_A 및 K_r 은 각각 시편에 가한 응력으로부터 발생하는 응력확대계수로 다음의 식 (2) 및 식 (3)과 같이 표시된다.

$$K_A = \psi \sigma_A c^{1/2} \quad (2)$$

$$K_r = \chi P/c^{3/2} \quad (3)$$

여기서, ψ 및 χ 는 각각 균열의 형상계수 및 잔류응력계수로 0.77 및 0.067로 알려져 있고[10], σ_A 는 가한 응력, P 는 압자 압입 하중이고, c 는 균열의 길이이다. 시편이 파괴될 때의 평형 조건은

$$\psi S c^{1/2} + \chi P/c^{3/2} = K_*(c) \quad (4)$$

이다. 여기서 S 는 시편의 굽힘강도이고, $K_*(c)$ 는 시편이 파괴될 때의 응력확대계수이다. 즉, 굽힘 시편에 Vickers 압자를 압입한 후에 강도를 측정하면 결국, 굽힘강도, S , 압자의 압입 하중, P , 그리고, 균열 형상계수, ψ , 잔류 응력 계수, χ 를 알게 되므로, 일정한 굽힘강도, S 에서의 $K_*(c)$ curve를 얻을 수 있다. 여러 압입 하중에서 $K_*(c)$ curve를 얻은 다음, common tangency 조건으로부터 $T(c)$ curve를 구할 수 있다. 3 N에서 400 N까지 하중을 변화하여 Vickers 압자를 압입한 다음 시편의 강도를 측정하여 $T(c)$ curve를 구하였다.

미끄럼 마모시험은 ball-on-three-flat 방법을 사용하여 하였다. Ball-on-three-flat 방법에 대하여는 다른 논문들에 잘 설명되어 있다[12]. 얻어진 두 재료를 가공하여 마모 시편을 제작하였다. 시편의 표면을 다이아몬드 페이스트 1 μ m까지 사용하여 연마하였다. 상대 재료로 지름이 약 13 mm인 질화규소 볼을 사용하였다. 윤활제로 액상 파라핀을 사용하였다. 볼과 시편 사이의 미끄럼 속도는 약 0.08 m/s이었다.

얻어진 두 재료를 가공하여 10 mm×10 mm×3 mm의 침식시편을 제작하였다. 침식시편의 표면도 다이아몬드 페이스트 1 μ m까지 사용하여 연마하였다. 약 150 μ m의 탄화규소 입자들을, 90°의 각으로 시편

의 표면에 100 m/s의 속도로 충돌시켜, 침식시험을 하였다. 침식 정도는 시편의 무게 변화를 측정하여 정량화하였다.

3. 결 과

Fig. 1(a) 및 (b)는 각각 α -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 및 β -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 조성을 사용하여 제조한 탄화규소의 미세구조를 보여준다. 그림에서 진하게 나타난 것들이 탄화규소 입자들이고, 밝게 나타난 부분은 Al₂O₃와 Y₂O₃가 반응하여 형성된 YAG(yttrium aluminum garnet) 상이다. α -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 조성을 사용하여 제조한 탄화규소에서는 입자들이 비교적 등축형이고 크기는 대략 1~3 μ m이었다. 이 재료를 앞으로 'fine grained SiC'로 부르기로 한다. 반면에 β -SiC-8Al₂O₃-10Y₂O₃ 조성을 사용하여 제조한 탄화규소에서는 입자들이 침상의 형태이다. 입자들의 길이는 10~20 μ m에 이르며, 두께는 1~4 μ m이었다. 입자들이 침상이

Table 1. Mechanical property data

	Fine grained SiC	IST-SiC
Vickers 경도 (GPa)	26.6±0.9	26.3±1.9
굽힘강도 (MPa)	480±33	270±40
파괴인성 (MPa·m ^{1/2})	3.9±0.1	5.4±0.8

면, 일반적으로 파괴인성이 증가하므로, 앞으로 이 재료를 'IST SiC(in-situ toughened SiC)'라고 부르기로 한다. Fine grained SiC와 IST-SiC의 상대 밀도는 모두 약 99.5%이었다.

Table 1은 fine grained SiC와 IST SiC의 기계적 물성을 나타낸 것이다. Vickers 경도는 두 재료가 거의 비슷하였다. 강도는 fine grained SiC가 IST SiC보다 현저히 컸다. 세라믹 재료에서 입자 크기가 작은 재료가 큰 재료보다 강도가 크다는 것은 잘 알려져 있다. 반대로, 파괴인성은 IST SiC가 fine grained SiC보다 훨씬 컸다. Fig. 2(a) 및 (b)는 각각 fine grained SiC 및 IST SiC를 Vickers indentation 하였을 때, 압입자극의

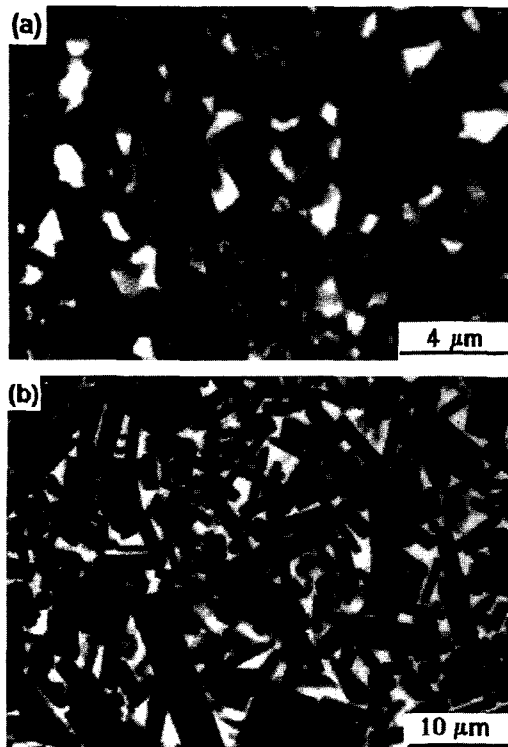


Fig. 1. Microstructures of (a) fine grained SiC and (b) IST-SiC.

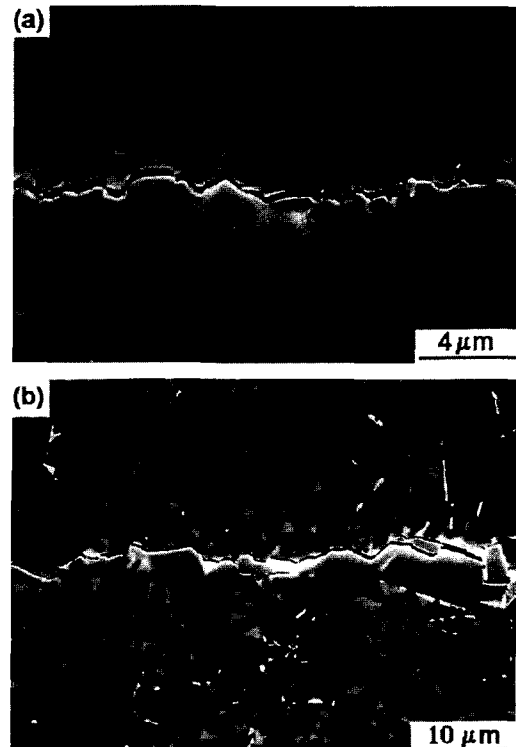


Fig. 2. Crack patterns of (a) fine grained SiC and (b) IST-SiC.

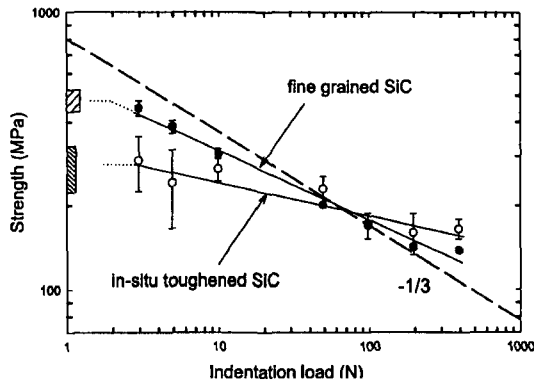


Fig. 3. Change of strength as a function of indentation load. Dashed line represents the slope of $-1/3$. The strength of unindented specimens was indicated in strength axis.

모서리로부터 발달하는 균열을 보여 준다. 두 재료 모두 균열은 SiC 입자 사이의 계면을 따라 진행하였다.

Fig. 3은, T-curve를 구하기 위하여, Vickers 압자를 압입한 후 굽힘강도를 측정된 결과를 나타낸다. 압입 하중에 따른 굽힘강도의 변화를 log-log plot하였다. 파괴인성이 균열의 길이에 따라 변하지 않는, 즉 평탄한 T-curve 거동을 하는 재료에서는, 압입하중에 따른 굽힘강도의 변화를 log-log plot하면, 기울기가 $-1/3$ 인 직선이 얻어진다[5,13]. 그러나, fine grained SiC 및 IST SiC의 두 경우 모두 직선의 기울기가 $-1/3$ 보다 작았다. 이것은 두 재료가 모두 증가하는 T-curve 거동을 한다는 것을 암시한다. 또, fine grained SiC 보다는 IST SiC에서 직선의 기울기가 더 작았다. 이것은 IST SiC가 fine grained SiC보다 더 뚜렷하게 증가하는 T-curve 거동을 한다는 것을 암시한다.

Fig. 4는, 압입하중에 따른 굽힘강도의 변화로부터 식 (4)에 따라 구한 $K_I(c)$ curve들 및 그로부터 구한 T-curve를 나타낸 것이다. T-curve는 $K_I(c)$ curve들의 common tangent를 연결하여 구하였다. IST SiC의 파괴인성이 fine grained SiC의 파괴인성보다 균열의 크기가 증가함에 따라 더 급격하게 증가하였다. 균열의 크기가 클 때는 IST SiC의 파괴인성이 fine grained SiC보다 컸지만, 균열의 크기가 작을 때는, 오히려 반대로 fine grained SiC의 파괴인성이 IST SiC보다 컸다.

Fig. 5는 fine grained SiC 및 IST-SiC에서 미끄럼 시간에 따른 마모흔의 직경의 변화를 log-log plot한 것이다. 각 flat 시편에 240 N 및 400 N의 하중을 가하여 미끄럼 시험을 하였다. 하중과 관계없이, fine grained

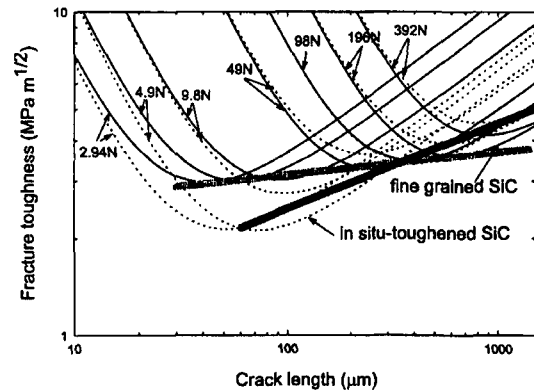


Fig. 4. Change of toughness as a function of crack length. The thick lines are T-curve, plotted as locus tangency points for $K(c)$ -curves.

SiC에서보다 IST-SiC에서 마모가 더 많이 일어났다. 또, 마모 curve들은 그 기울기가 미끄럼 시간에 따라 증가하였다. Fig. 6은 마모면을 보여 주는 사진이다. 미끄럼 초기에는, Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이, 입자 탈락이 별로 일어나지 않으나, 미끄럼 시간이 길어짐에 따라, Fig. 6(b)에서 보는 바와 같은 입자탈락이 일어난다.

Fig. 7은 fine grained SiC와 IST-SiC에서 침식 시험 시간에 따른 침식율의 변화를 나타낸 것이다. 여기서, 침식율은, 시편에 충돌된 침식입자의 무게에 대하여, 시편에서 손실된 무게의 비이다. 마모에서와 마찬가지로, 침식 시험 시간에 관계없이 fine grained SiC에서보다 IST-SiC에서 침식이 더 많이 일어났다. Fig. 8은 침식된 면의 미세구조를 대표적으로 보여 주는 사진이다. Fine grained SiC나 IST-SiC에서 침식 양상

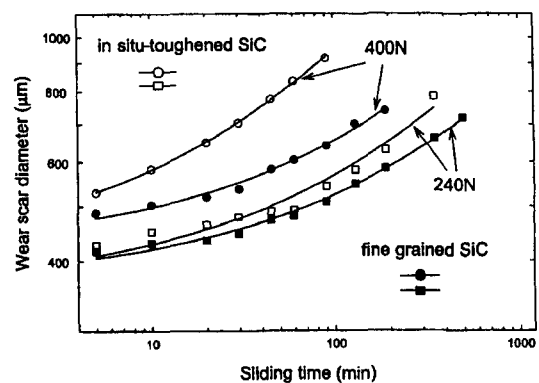


Fig. 5. Change of wear scar diameter as a function of sliding time.

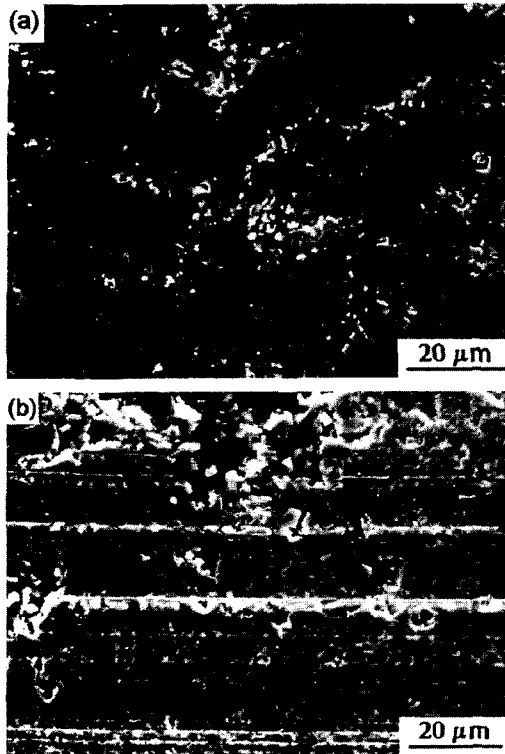


Fig. 6. Microstructure of worn surface in (a) IST-SiC tested for 5 min under 240 N and (b) fine grained SiC tested for 90 min under 400 N.

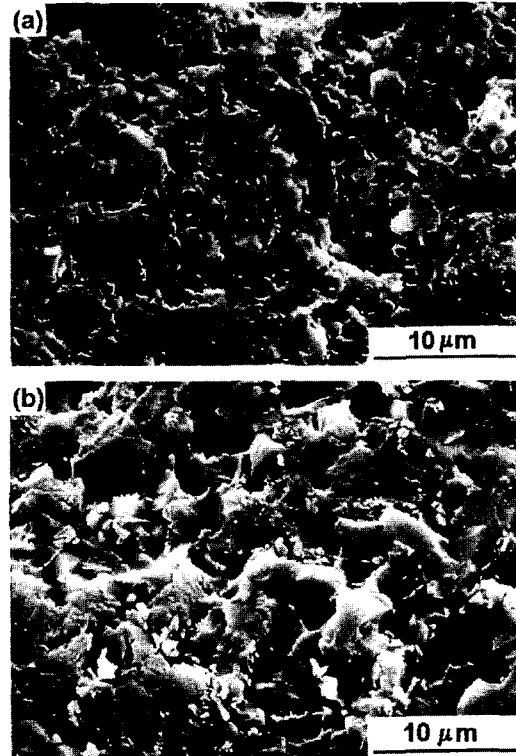


Fig. 8. Microstructure of eroded surface of (a) fine grained SiC and (b) IST-SiC.

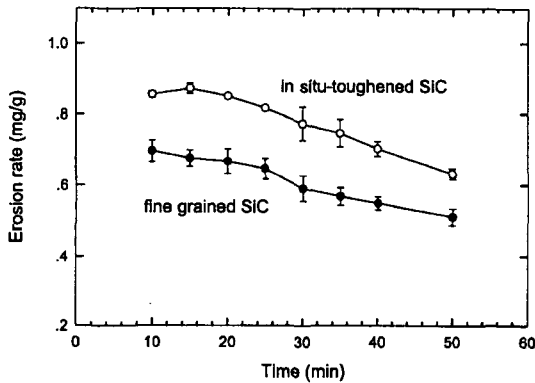


Fig. 7. Change of erosion rate as a function of time.

은 같았다. 침식은 입자들이 탈락되거나 파쇄됨에 따라 진행된다.

4. 토 의

Fine grained SiC나 IST-SiC 모두 균열은 입체를 따

라 진행한다(Fig. 2). 이와 같이 입체를 따라 균열이 진행되는 세라믹 재료에서는, crack wake에서의 입자가교(grain bridging) 효과로 인하여 균열이 커지기 시작하면 파괴인성이 증가한다(Fig. 4)[8,11]. 균열이 어느 일정한 거리 이상으로 진행한다면 입자가교 효과가 포화(saturation) 되어 파괴인성은 더 이상 증가하지 않는다. 따라서 균열이 어느 이상으로 커지면 파괴인성은 더 이상 증가하지 않고 일정한 값(plateau value)을 가지게 된다.

SEPB 등 파괴인성을 측정하기 위하여 흔히 사용되는 방법을 사용하면, 입자가교 효과가 포화된 상태에서의 파괴인성이 구해진다. 따라서, 우리가 통상 말하는 파괴인성은 균열이 충분히 커서 입자가교 효과가 포화되었을 때의 파괴인성을 의미한다. 이 이른바 long crack 파괴인성은 IST-SiC가 fine grained SiC보다 현저하게 크다(Table 1). 이는 입자가 크고 침식이기 때문에 입자가교영역이 크기 때문이다[14,15].

그러나, 균열이 클 때의 long crack 파괴인성이 더 크다고 하여 균열이 작을 때의 short crack 파괴인성이

더 큰 것은 아니다. Fig. 4의 fine grained SiC 및 IST-SiC의 T-curve들을 비교하면, 균열이 클 때의 파괴인성은 IST-SiC가 fine grained SiC보다 크지만, 균열이 작을 때의 파괴인성은 오히려 fine grained SiC가 IST-SiC보다 크다.

마모나 칩식은 입자탈락이나 파쇄와 같은 미소파괴에 의하여 일어난다(Fig. 6, Fig. 8). 따라서, 이러한 미소파괴에 대한 저항이 클수록 내마모성이나 내칩식성은 클 것이다. 흔히 측정하는 long crack 파괴인성은 이러한 미소파괴에 대한 저항성을 의미하지 않는다. 오히려 short crack 파괴인성이 미소파괴에 대한 저항성을 의미한다. 따라서, 내마모성이나 내칩식성은 흔하게 측정되는 long crack 파괴인성과는 관련이 없고, short crack 파괴인성과 관련이 있을 것이다. Fine grained SiC의 long crack 파괴인성이 IST-SiC보다 현저하게 작은데도 불구하고 내마모성과 내칩식성이 좋은 이유는(Fig. 5, Fig. 7), 바로 short crack 파괴인성이 더 크기 때문이다(Fig. 4).

5. 결 론

입자가 미세한 fine grained SiC와 입자가 길고 큰 IST-SiC를 제조하여 파괴인성, T-curve 거동, 내마모성 및 내칩식성을 평가하였다. 통상적으로 흔히 측정되는 파괴인성은 IST-SiC가 fine grained SiC보다 현저하게 컸다. 그러나, 구해진 T-curve에 의하면, fine grained SiC가 IST-SiC에 비하여, 균열이 클 때의 파괴인성은 작았지만, 균열이 작을 때의 파괴인성은 오히려 컸다.

Fine grained SiC와 IST-SiC에서 마모 및 칩식은 모두 입자단위의 미소파괴에 의하여 진행되었다. 그러나 내마모성 및 내칩식성은 IST-SiC보다 fine grained SiC가 더 우수하였다. 이와 같이 통상 흔하게 측정되는 파괴인성이 작은데도 불구하고 fine grained SiC의 내마모성 및 내칩식성이 IST-SiC보다 우수한 것은, 균열이 작을 때의 파괴인성 즉 미소파괴에 대한 저항성이 더 우수하기 때문이다. 본 연구결과는, 세라믹 재료에서, 마모나 칩식과 같이 미소파괴에 의하여 진행되는 현상에 대한 저항성은 통상적으로 흔하게 측정되는 파괴인성과는 관계가 없고, 균열이 작을 때의 파괴인성과 관계가 있음을 보여주는 것이다.

참 고 문 헌

1. Jom, L.-B., "Abrasive wear of ceramics," in Friction and Wear of Ceramics, S. Jahanmir (Eds.), pp. 99-115, Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
2. Zhou, J. and Bahadur, S., "Erosion characteristics of alumina ceramics at high temperatures," Wear, pp. 181-183, 178-188, 1995.
3. Cho, S. J., Hockey, B. J., Lawn, B. R. and Bennison, S. J., "Grain-size and R-curve effects in the abrasive wear of alumina," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 7, pp. 1249-52, 1989.
4. Park, D. S., Han, B. D., Lim, D. S. and Yeo, I. W., "A study on wear and erosion of sialon-Si₃N₄ whisker ceramic composites," Wear, pp. 203-204, 284-290, 1997.
5. Lawn, B. R., Fracture of brittle solids, Cambridge Press, Cambridge, 1993.
6. Wachtman, J. B., Mechanical properties of ceramics, John Wiley & Sons, 1996.
7. Padture, N. P., "In situ-toughened silicon carbide," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 2, 519-23, 1994.
8. Sakai, T. and Aikawa, T., "Phase transformation and thermal conductivity of hot-pressed silicon carbide containing alumina and carbon," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, No. 1, pp. C-7-C-9, 1988.
9. Nose, T. and Fujii, T., "Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by a single-edge-precracked-beam method," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, No. 5, pp. 328-33, 1988.
10. Padture, N. P. and Lawn, B. R., "Toughness properties of a silicon carbide with an in situ induced heterogeneous grain structure," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 10, pp. 2518-22, 1994.
11. Braun, L. M., Bennison, S. J. and Lawn, B. R., "Objective evaluation of short crack toughness curves using indentation flaws: Case study on alumina-based ceramics," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, No. 11, pp. 3049-57, 1992.
12. Cho, S. J., Moon, H., Hockey, B. J. and Hsu, S. M., "The transition from mild to severe wear in alumina during sliding," Acta Metall. Mater., Vol. 40, No. 1, pp. 185-192, 1992.
13. Gilbert, C. J., Cao, J. J., De Jonghe, L. C. and Ritchie, R. O., "Crack-growth resistance-curve behavior in silicon carbide : Small versus long cracks," J. Am. Ceram. Soc.,

- Vol. 80, No. 9, pp. 2253-61, 1997.
14. Chantikul, P., Bennison, S. J. and Lawn, B. R., "Role of grain size in the strength and R-curve properties of alumina," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 8, pp. 2419-27, 1990.
15. Rice, R. W., "Crack-shape-wake-area effects on ceramic fracture toughness and strength," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 9, pp. 2479-80, 1994.