

가압소결 SiC/Si₃N₄/SiCw 복합체의 마찰마모특성

백용혁 · 최 응 · 강선명 · 박용갑*
전남대학교 세라믹공학과 · 신소재기술연구소
*선문대학교 재료공학과
(2000년 7월 10일 접수)

Tribological Properties of Hot Pressed SiC/Si₃N₄/SiCw Composites

Yong-Hyuck Baik, Woong Choi, Seon Myung Kang and Yong-Kap Park*

Dept. of Ceramic Eng./Advanced Materials Research Center, Chonnam National Univ., Kwangju, 500-757, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Sunmoon Univ., Chung-Nam, 336-840, Korea

(Received July 10, 2000)

초 록

α -Si₃N₄가 20 vol% 혼합된 SiC/Si₃N₄ 혼합물에서 α -SiC의 일부를 SiC whisker로 치환하여 첨가한 후 1800°C, 25 MPa의 압력으로 hot pressing하여 SiC/Si₃N₄/SiCw 복합체를 제조하였다. SiC whisker의 첨가 함량이 증가 할수록 상대밀도, 격임강도, 마모 저항성은 감소되었으나, 파괴인성은 크게 향상되었다. α -SiC의 일부를 SiC whisker로의 치환은 치밀화를 억제하였으나 파괴인성의 증가는 마모 저항성을 향상시키지 않았다.

ABSTRACT

SiC/Si₃N₄/SiCw composites were fabricated by the substitution of α -SiC powder with SiC whisker in the SiC/Si₃N₄ composites containing α -Si₃N₄ 20 vol%, and then hot pressing at 1800°C for 1hr. with 25 MPa. As the amount of SiC whisker content increased the relative density, bending strength, hardness and resistance for the weariness were decreased, however fracture toughness was increased. These results are considered that exchanging parts of α -SiC powder with SiC whisker in the SiC/Si₃N₄ composites impeded the densification and increasing a fracture toughness was not always increased the resistance for the weariness.

Key words : Hot pressing, Tribological properties, SiC whisker, Fracture toughness

1. 서 론

세라믹스는 화학적 안정성이 우수하고 실온에서 높은 강도와 경도, 내마모성이 우수한 재료이므로 내 마찰마모 재료로의 이용에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.¹⁾ 특히, 최근에는 탄화규소(SiC)의 높은 경도와 강도, 낮은 마찰계수를 가지고 있으므로 내마모성을 이용한 밸브, 불베어링, mechanical seal, 노즐 등 각종 산업용 부품에서 그 활용이 확대되고 있다.²⁻⁵⁾ 한편 질화규소(Si₃N₄)는 탄화규소에 비하여 열전도율은 낮으나 고온강도가 높고 열팽창성이 낮아 내 spalling성이 크고 파괴인성과 내충격성도 우수하므로 마찰마모 저항이 요구되는 자동차 엔진부품과 절삭공구등에 사용되고 있다.

일반적으로 마찰계수 및 비 마모량은 경도가 높을수록, 열전도도가 낮을수록 증가하고, 파괴인성이 클수록 낮아지는 것으로 알려져 있으나 경도와 비 마모량의 관계는 상대재질에 따라 다르다는 보고도 있다.¹⁾ 최근에는 질화규소의 파괴인성과 마찰마모 저항성을 개선하기 위하여 질화규소에 탄

화규소 휘스커를 첨가시키는 방법에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다.⁶⁻⁹⁾

본 연구는 입상인 탄화규소(α -SiC) 분말에 질화규소(α -Si₃N₄) 분말과 탄화규소 휘스커(SiCw)를 균일하게 혼합, 소성하여 입상인 α -Si₃N₄로부터 얻어진 장주상인 β -Si₃N₄와 탄화규소 휘스커가 입상인 탄화규소와 이상 교차조직을 갖는 SiC/Si₃N₄/SiCw 복합체를 제조하였을 때 파괴인성과 마찰마모 저항성의 관계를 조사하였다. 소결조제로 Al₂O₃-Y₂O₃를 사용하였고, hot pressing 방법으로 시편을 제조하였다. 제조된 복합체의 물성측정은 격임강도, 파괴인성 및 비마모량을 측정하였고 마찰 마모면의 미세구조를 SEM으로 관찰하여 SiCw 첨가량에 따른 파괴인성 및 마찰마모 저항성과 미세구조 변화와의 관계를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료 및 시편제조

본 연구에서 사용한 탄화규소 분말은 Showadenko사(일)의

제품(결정상 6H 94%, 15R 6%, 평균 입경 0.45 μm , Free Carbon 1.08%, Free SiO_2 0.72%, A-1)으로 순도 98.1%이었으며, 질화규소 분말은 H. C. Stark사의 고순도 Si_3N_4 분말(α - Si_3N_4 , 평균 입경 0.7 μm , 비표면적 12~15 m^2/g , M 11)을 사용하였다. SiC whisker는 Tateho사(일) 제품으로 직경이 0.1~1.5 μm , 길이가 1.0~20 μm 범위의 것이며 평균 aspect ratio가 약 50, 결정상은 β -SiC이었다.

소결조제로 사용한 Al_2O_3 분말은 AES-11C(Sumimoto Chem. Co., Ltd., Japan)를, Y_2O_3 분말은 H. C. Stark사의 Fine Grade로 99.95% 이상의 순도 및 평균 입경 1.0 μm 이하인 미분말을 사용하였다. 시편은 앞의 연구 결과¹⁰⁾를 참고로 하여 α - Si_3N_4 20 vol%가 혼합된 SiC/ Si_3N_4 혼합물에서 α -SiC의 일부를 SiC Whisker로 10, 15, 20 vol%씩 치환, 혼합하고, 여기에 소결 조제로 Al_2O_3 와 Y_2O_3 를 각각 6wt% 첨가하였다. 각 조합물들은 무수 methyl alcohol 중에서 각 원료의 비중차이로 인한 분리가 일어나지 않는 상태로 될 때까지 alcohol을 서서히 증발 시키면서 충분히 혼합한 후, 50°C의 Dry Oven에서 건조, 100 mesh체를 통과시켜 과립화 하였으며 1800°C에서 25 MPa의 압력으로 1 시간 동안 hot pressing 하였다. 소결 시편의 크기는 직경 30 mm, 두께 약 5 mm인 disk형 이었다. 소결밀도 및 격임강도 측정용 시편은 소결된 disk형 시편을 4×5 mm의 각주형으로 절단하여 사용하였으며 파괴인성 및 마찰마모 측정용 시편은 소결된 disk 형태 (직경 30 mm, 두께 약 5 mm)를 그대로 사용하였다.

2.2. 물성측정

2.2.1. 격임 강도 및 파괴 인성

소결된 시편의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였으며, 꺾임 강도는 3 point 방법으로 상온에서 측정하였다. 이때 cross head speed는 0.25 mm/sec., span의 길이는 20 mm로 하였다. 측정값은 시편 4개를 측정하여 그 평균 값으로 나타내었다.

파괴 인성 (K_{Ic}) 측정은 시편 표면을 0.1 μm diamond paste로 최종 연마한 후 비커스 미소경도 시험기 (Swiss Zwick사, 3212)로 측정하였으며, 이 때 하중은 10 kgf, Load Speed는 40 $\mu\text{m}/\text{sec}$., 유지 시간은 15 sec로 하였다. 측정값은 Lawn and Fuller¹¹⁾가 제시한 방법으로 구하였으며 각 시편당 7회 측정하여 그 평균값을 나타내었다.

2.2.2. 마찰 마모

마찰 마모량 측정은 pin-on-disk type의 마찰 마모 시험기 (Orientec EFM-111-F)를 사용하였다. 마찰 마모 측정은 시편 표면을 0.1 μm diamond paste로 최종 연마한 후, 수중에서 접동 속도(sliding speed) 300 mm/sec에서 2시간 동안 행하여 마모량을 구하였다. 이 때 가해진 하중은 5 kg로 하였다. 마모량의 측정은 표면 조도계 (Tokyo Seimitsu사, Surfcom 113-B)로 마모된 Track의 4개 지점에서 마모된 단

면적을 측정하고 그 평균값을 비교하였다. 이 때 마찰 마모 상대 재질로 사용한 pin의 재질은 SiC 97%의 순도를 가지고 밀도 3.1 g/cm^3 , 경도 2,500 kg/mm^2 , 탄성률이 $4.1 \times 10^5 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 인 SiC ball (日本化學陶業, SiC-11 ball) 및 순도가 99.9%이고 밀도 3.9 g/cm^3 , 경도 1,800 kg/mm^2 , 파괴인성 3.5 $\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ 인 Al_2O_3 ball (Nikkato, SSA-999W)을 사용하였다.

또한, 소결된 시편의 미세구조와 마찰 마모면을 확인하기 위하여 SEM(JSM-840A, Jeol, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 밀도

SiC whisker 첨가량 변화에 따른 소결체의 상대 이론 밀도 (이하 "소결 밀도"로 표시함)의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 SiCw가 첨가되지 않은 경우 99.1%이었으나 10 vol%에서 98.5%, 15 vol%에서 98.1%, 20 vol%에서 97.5%로 SiCw 첨가량이 증가함에 따라 소결 밀도가 감소하는 경향이 있었으나 그 차이는 적었다.

3.2. 꺾임 강도 및 파괴 인성

SiC whisker 첨가량 변화에 따른 소결체의 꺾임강도 및 파괴인성 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 꺾임 강도의 변화 경향을 보면 SiCw가 첨가되지 않았을 때에는 875 MPa이었으나 10 vol% 첨가되었을 때 705 MPa로 감소하였으며, 15 vol%에서 653 MPa, 20 vol%에서 593 MPa로 SiCw가 첨가되지 않은 시편에서 가장 높은 값을 나타내었으며, SiCw가 첨가되고 또 첨가량이 증가되면 꺾임 강도는 계속 감소 하였다.

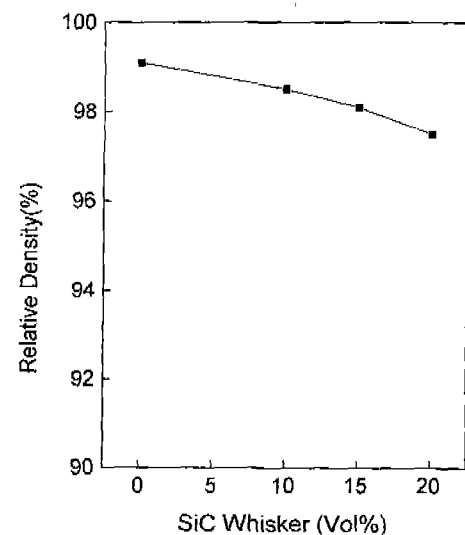


Fig. 1. Relative density of hot pressed samples as a function of SiC whisker.

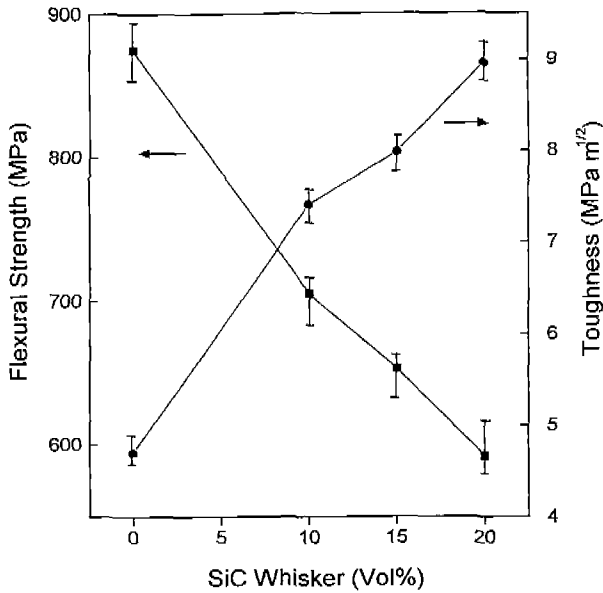


Fig. 2. Flexural strength and toughness of hot pressed samples with contents of SiC whisker.

그러나 파괴인성값을 보면 SiCw가 첨가되지 않았을 때 4.7 MPa·m^{1/2}이었으나, 10 vol% 첨가의 경우 7.41 MPa·m^{1/2}로 크게 증가한 후 15 vol%에서 7.99 MPa·m^{1/2}, 20 vol%에서 8.96 MPa·m^{1/2}로, 20 vol% SiCw 범위 안에서는 첨가량이 증가할수록 파괴인성은 계속 증가하는 경향을 보이고 있다.

SiCw 첨가량에 따른 경도(Fig. 3)의 값을 보면 SiCw 10 vol%에서 18.8 GPa, 15 vol%에서 15.8 GPa, 20 vol%에서 14.7 GPa로 SiCw의 첨가량이 증가함에 따라 경도는 계속 감소하였다.

이는 1900°C에서 1시간 동안 분위기 가압 소결한 Si₃N₄/10vol% SiC 복합체¹²⁾의 격임강도 값 (930 MPa)과 비교하여 보면, 본 연구에서의 격임강도 값은 다소 낮았으나, 본 연구에서 15 vol% SiCw 첨가한 시편의 소결밀도, 격임강도 및 파괴인성 측정결과를, SiCw 15 vol%가 첨가된 Sialon 조합물을 1800°C에서 5시간 소결하고 다시 1730°C에서 1시간 1750 kg/cm²의 질소 압력으로 가스압 소결(HIP)한 결과¹³⁾ ()내에 표시와 비교해 보면, 소결밀도 98.1% (93.7%), 격임강도 653 MPa (618 MPa), 파괴인성 7.99 MPa·m^{1/2} (6.2 MPa·m^{1/2}), 경도 15.8 GPa (14.9 GPa)로 본 연구의 결과가 우수함을 알수있었다.

이는 첨가된 SiC whisker들이 interlocking 상태를 잘 이루고 있기 때문에 파괴인성이 크게 향상된 것으로 생각되며 이 interlocking 상태는 시편 단면의 미세구조사진(Fig. 5(C))에서 확인 되었다.

3.3. 마찰마모 및 미세구조

1800°C에서 hot pressing 방법으로 소결한 SiC/Si₃N₄/

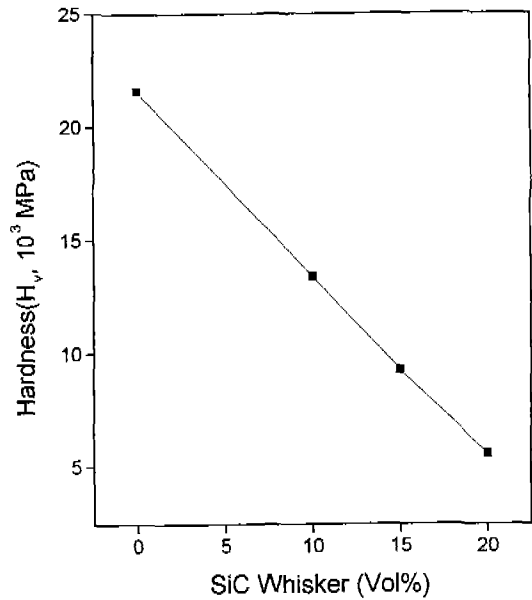


Fig. 3. Hardness of hot pressed samples as a function of SiC whisker.

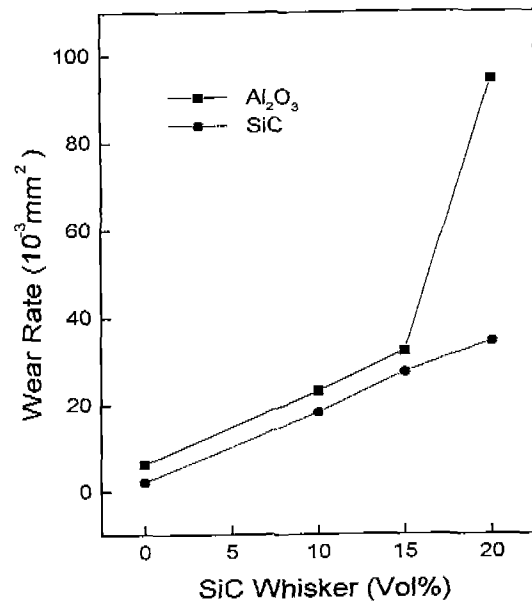


Fig. 4. Wear rate of hot pressed samples as a function of SiC whisker.

SiCw 복합체를 disk로 하고 마찰마모 상대재질로 SiC 및 Al₂O₃ pin을 사용하였을 때 SiCw의 첨가량에 따른 비 마모량의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 Al₂O₃ pin을 사용한 경우 비마모량은, SiCw를 첨가하지 않았을 때 12.4×10⁻³ mm²이었으나, SiCw 10 vol%를 첨가하게 되면 23.1×10⁻³ mm²로 크게 증가한 후, 15 vol% 첨가에서 32.2×10⁻³ mm²로 비교적 완만하게 비 마모량이 증가하였으며 20 vol%로 첨가량이 증가하게 되면 비 마모량은 다시 94.5×10⁻³ mm²으로 크게 증가하였다. SiC pin을 사

용한 경우에는 10 vol%에서 $18.19 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$, 15vol%에서 $27.44 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$, 20 vol%에서 $34.5 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ 으로 완만하게 증가하고 있다. Al_2O_3 pin과 SiC pin의 경우를 비교해보면 Al_2O_3 pin을 사용한 경우 SiCw 15 vol%까지는 SiC pin 보다 다소 높은 값을 나타내고 있으나 큰 변화는 없었다. 그러나 SiCw 20 vol%에서는 SiC pin보다 약 2.5배의 큰 비마모량을 보이고 있다. 이는 앞의 연구 결과¹⁰⁾에서도 Al_2O_3 pin의 경우가 SiC pin 보다 약 3~5배의 큰 비 마모량을 나타내었으며 이는 사용한 pin의 마찰계수 차이¹¹⁾에 의한 것으로 생각되었다. 따라서 SiCw 15 vol% 이하에서는 SiC pin과 마찬가지로 Al_2O_3 pin도 안전하게 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

일반적으로 마찰계수 및 비 마모량은 경도가 높을수록 열전도도가 낮을수록 증가하고, 파괴인성값이 클수록 낮아지는 것으로 알려져 있으므로 입상인 α -SiC 기지에 장주상인 β - Si_3N_4 결정을 생성, 성장시키고 동시에 SiC whisker를 첨가하여 이상교차 조직을 많이 형성하면 파괴인성과 마찰마모 저항성이 크게 증진될 것으로 기대하였다.

그러나 본 연구 결과를 가압소결한 SiC/ Si_3N_4 (20 vol%) 소결체¹⁰⁾의 파괴인성 값 $3.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 및 비 마모량 $2.1 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ (SiC ball)와 비교해 보면, 본 연구에서 SiCw 10 vol%(SiC ball) 첨가 시편의 경우 파괴인성은 $7.41 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 크게 향상되었으나, 비 마모량은 오히려 $18.19 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$ 으로 증가하였다. 즉 파괴인성 값은 크게 증가하였으나 마찰마모 저항성은 급격하게 감소하였다.

Fig. 5에 SiCw 10 vol% 시편에 대하여 SiC pin과 Al_2O_3 pin으로 마찰마모 하였을 때, 마모면(a, b)과 시편 단면

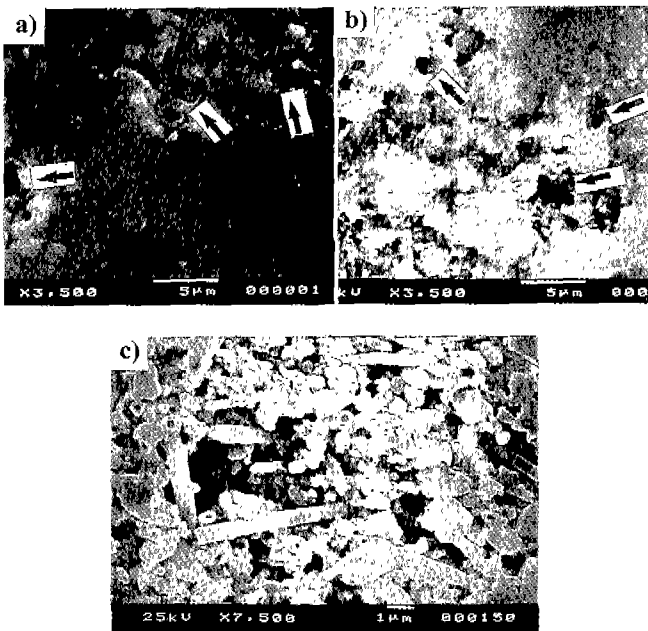


Fig. 5. SEM micrographs of SiC/ Si_3N_4 /SiCw (15vol% SiCw) Composites ; a) SiC pin, b) Al_2O_3 pin.

(c)의 미세구조를 나타내었다. Al_2O_3 pin으로 마찰마모된 면에서는 작은 입자들이 합체된 것을 볼수 있으며 마찰에 의하여 입자들이 큰 덩어리 형태로 탈락되면서 파여 있는 상태와 이때 휘스커가 함께 빠져나간(pull-out) 흔적(그림에 표시)들을 볼 수 있다. SiC pin으로 마찰마모한 면은 비교적 마모면이 평활한 상태로 마모되었으며 휘스커가 빠져나간 흔적은 입자들이 탈락된 부분에서 볼수 있고 평활한 마모면에서는 찾아 볼수 없었다. 시편 단면의 미세구조(c)를 보면 첨가된 SiC whisker들이 서로 interlocking 상태를 같이하고 있는 것을 확인할수 있으며, 이러한 interlocking 구조가 파괴인성을 크게 향상시킨 것으로 생각된다.

위에서 소결밀도, 꺾임강도, 비마모량을 보면, 입상인 α -SiC 대신에 SiC whisker를 치환하게 되면 파괴인성 값은 크게 향상되나 소결밀도, 꺾임강도 및 경도값이 낮아지는 것으로 보아(Fig. 1~3) SiCw의 첨가는 치밀화를 억제하는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구의 범위에서 파괴인성의 증가가 반듯이 마찰마모 저항성을 향상시킬 수 없다는 것이 확인되었으며, 마찰마모 저항성은 소결과정에서 입자들이 소결될 때 균일한 입자성장과 치밀한 소결조직이 우선 이루어진 상태에서 이상교차 조직등에 의한 파괴인성의 향상이 있어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

α - Si_3N_4 20 vol%가 혼합된 SiC/ Si_3N_4 복합체에서 α -SiC의 일부를 SiC Whisker로 치환, 첨가하고, 1800°C, 25 MPa의 압력으로 Hot Pressing하여 SiC/ Si_3N_4 /SiCw 복합체를 제조한 후 소결밀도, 꺾임강도, 파괴인성 및 마찰마모 저항성을 측정하고 SEM으로 미세구조를 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. SiCw를 치환, 첨가하면 소결반응이 억제되어 소결밀도, 꺾임강도, 경도등이 감소하였다.
2. SiCw 10~15 vol% 범위에서 Al_2O_3 pin과 SiC pin을 비교하면 비마모량의 차이가 적었으므로 이 범위에서는 마찰마모 상대재질로 Al_2O_3 pin의 사용도 가능할 것으로 생각된다.
3. SiCw의 첨가량이 증가하면 파괴인성은 크게 향상되었으나 마찰마모 저항성은 다소 감소하였다.
4. 마찰마모 저항성은 치밀한 소결조직이 이루어진 상태에서 이상 교차조직등에 대한 파괴인성 향상이 있어야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학기술단 특정기초연구(과제번호 : 96-03-00-02-01-3) 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. M. Iwasa and Y. Toibana, "Friction and Wear of Ceramics Measured by a Pin-on Disk Tester," *Yogyo Kyokushishi*, **94**(3), 336-343 (1986).
2. B. Wachtman Jr., *Structural ceramics*, Vol. 29, pp. 91-163, Academic Press Jan., 1989.
3. S. Somiya and Y. Inomata, "SiC Ceramics," *Rokakuho*, 409-425 (1988).
4. E. M. Leno and J. L. Meglen, "International Perspective on Ceramic Heat Engines," *Am. Ceram. Bull.*, **64**(2), 271-275 (1985).
5. D. R. Johnson, A. C. Schaffhuser, V. J. Tennery and E. L. Long, "Ceramic Technology for Advanced Heat Engines Project," *Am. Ceram. Bull.*, **64**(2), 276-281 (1985).
6. G. C. Wei and P. F. Becher, "Development of SiC Whisker-Reinforced Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2), 298-304 (1985).
7. P. F. Becher and G. C. Wei, "Toughening Behavior in SiC Whisker-Reinforced Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), C267-C269 (1984).
8. A. H. Chokshi and J. R. Porter, "Creep Deformation of an Alumina Matrix Composite Reinforced with Silicon Carbide Whisker," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(6), C144 (1985).
9. J. J. Petrovic and R. B. Roof, "Fracture Toughness of a Beta-SiC Whisker," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(10), C219 (1984).
10. 백용혁, 최 웅, 박용갑, "가압 소결 SiC/Si₃N₄ 복합체의 마찰마모 특성," *요업학회지*, **36**(10), 1102-1107 (1999).
11. B. R. Lawn and E. R. Fuller, "Equilibrium Penny-Like Crack in Indentation Fracture," *J. Mater. Sci.*, **10**(12), 2016-2024 (1976).
12. 김병수, 김인섭, 장윤식, 박홍채, 오기동, "고강도 Si₃N₄/SiC 구조 세라믹스에 관한 연구," *요업학회지*, **30**(12), 999-1006 (1993).
13. 이병하, 김인섭, 이경희, " α -Sialon/SiC Whisker 복합재료의 기계적 물성 및 마모특성연구," *요업학회지*, **30**(10), 785-790 (1993).