

반응결합법에 의한 TiC-Ni/Al 복합체의 미세구조 및 기계적 특성

한인섭 · 우상국 · 김홍수 · 양준환 · 정윤중*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1996년 1월 8일 접수)

Microstructure and Mechanical Properties of TiC-Ni/Al Composites by the Reaction-Bonding Method

In-Sub Han, Sang-Kuk Woo, Hong-Soo Kim, Joon-Hwan Yang and Yun-Joong Chung*

Energy Mater. Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

(Received January 8, 1996)

요 약

TiC 성형체내에 Ni/Al의 원자비를 변화시켜 각 혼합금속의 용융온도에서 반응결합시킴으로써 TiC-Ni/Al계 복합체를 제조하고 미세구조, 반응성분, 결정상 및 기계적 특성을 조사하였다. 반응결합동안 Ni/Al 혼합분말은 TiC 성형체와 우수한 젖음성과 침투성을 나타내었으며, 기공이 거의 없는 완전 치밀한 소결체가 제조되었다. Ni/Al 원자비가 0.3~0.5인 경우, TiC 모입자의 형상은 액상내에서 분해로 인한 불규칙한 형상으로 변화하였으며, 이러한 현상은 Al-rich한 액상내에서 더욱 두드러졌다. Ni/Al 원자비가 1 이상으로 증가됨에 따라 TiC 입자의 형상은 구형에서 판형으로 변화되었으며, 원자비가 1인 소결시편이 가장 큰 입성장을 나타내었다. 또한 Ni/Al 원자비가 증가됨에 따라 꺾임강도 및 파괴인성이 증가되었으며, 각각의 최고값은 1073 MPa과 11 MPa·m^{1/2}이었다.

ABSTRACT

The TiC-Ni/Al reaction-bonding composites were prepared by the infiltration of Ni/Al melt into the TiC preforms. The microstructure, the reaction composition, crystalline phase and the mechanical properties of the composites were investigated. During the reaction-bonding, Ni/Al mixture had a good wettability and permeability with TiC preform, and pore-free and fully dense sintered bodies were produced. In the case of the Ni/Al atomic ratio of 0.3 and 0.5, TiC raw particle shape was changed to irregular particles because of the decomposition in the liquid matrix, and its phenomena was more distinguished in the Al-rich liquid matrix. With increasing more than 1 of the Ni/Al atomic ratio, the sample of TiC grain shape was changed from spherical to platelet particles. Also, with increasing the atomic ratio of Ni/Al, bending strength and fracture toughness were increased, and its maximum value was 1073 MPa and 11 MPa·m^{1/2}, respectively.

Key words: Reaction-bonding, TiC-Ni/Al composites, Melt infiltration, Liquid phase sintering

1. 서 론

세라믹 소결체의 제조방법중 반응결합법은 반응소결 탄화규소¹⁾를 시작으로 현재까지 기계구조용 세라믹스의 제조에 있어서 많이 이용되고 있다. 반응결합법의 가장 대표적인 방법은 용융금속 또는 합금을 연속적인 기공을 포함하고 있는 성형체에 침투시킴으로써 세라믹-금속

복합체를 제조하는 것으로서 이러한 금속 또는 금속간 합금의 용융침투에 의한 반응결합법은 소결후 완전 치밀한 복합체를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

일반적으로 금속 또는 금속간 화합물을 용융침투시키는 방법을 이용함에 있어 금속계의 젖음성은 상호간의 용해도나 금속간 화합물의 형성으로 인하여 매우 쉽게 이루어질 수 있으나 금속 또는 금속간 합금과 세라믹스

등의 비금속계간 젖음성은 금속계에 비해 낮은 것이 사실이다. 그러나 많은 금속간 화합물은 높은 항복강도 및 우수한 내산화성을 보유하고 있어 이러한 금속을 세라믹스 성형체에 용융침투시키는 반응결합법을 이용하여 세라믹-금속간 복합체를 제조하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.

현재까지 알려진 반응결합법에 의한 세라믹-금속 복합체는 SiC-Si계를 연구하는 과정에서 도출된 이래 SiC 이외의 금속간 복합체 제조에 대한 연구가 가장 다양하게 진행되었다. 그러나 이러한 방법을 이용한 TiC와 금속간 복합체의 제조는 TiC 소결체 제조시 불순물 제어가 어렵고 또한 화학양론적으로 안정된 TiC 분말일지라도 소결조제로 첨가되는 금속의 종류에 따라 물리적, 기계적인 특성이 크게 변화하기 때문에 지금까지 체계적인 연구 및 이에 따른 반응 생성물 또는 반응생성 기구 등에 대한 보고는 소수에 불과한 상태이다.

금속 또는 금속간 화합물의 용융침투 반응을 이용한 반응결합 TiC 소결체나 이의 복합체 제조는 Chae²⁰ 등에 의해 연구된 바 있으며, 이들은 Fe를 진공중에서 용융시켜 TiC 성형체에 침투시킴으로써 Ostwald ripening에 의한 미세구조적 변화 및 Fe와의 반응에 의한 (Ti,Fe)C의 복합체가 제조됨을 보고한 바 있다. 또한 Baik²¹ 등은 Ni를 침투금속으로 하여 TiN-Ni-(TiC) 복합체를 제조하고 고체-액체 계면간의 석출 결정상의 분석을 통한 미세구조적 변화를 보고하고 있다. 이외에도 소수의 연구자들¹⁵⁾에 의해 반응결합법에 의한 TiC 소결체 및 복합체의 제조에 대한 연구가 보고되고 있다.

본 연구에서는 TiC 성형체에 Ni/Al의 혼합분말을 용융침투시켜 TiC-Ni/Al계 복합체를 제조하여 반응결합에 의한 TiC 복합체 제조의 가능성을 검토하고자 하였다. 이에 따라 Ni/Al 금속의 혼합 원자비를 변화시킴으로써 이들 혼합분말이 TiC와 반응함에 따른 생성물의 미세구조적 거동 및 반응성분을 분석하여 반응생성 기구를 고찰하고 제조된 복합체의 기계적 특성을 평가함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 성형시편의 제조

본 실험에서 사용된 출발원료 TiC는 평균입경이 2 μm , 순도가 99.9%이고, 용융침투시킬 Ni 및 Al 금속 분말은 평균입경이 모두 44 μm , 순도 99.9%인 분말을 사용하였으며, 각각 Aldrich(U.S.A.)사 제품이었다.

성형체 제조를 위한 분말의 처리는 TiC 분말을 아세

톤중에서 4 wt% 수용액으로 만든 PEG(Polyethylene Glycol, # 4000, France) 용액이 4% 첨가되게 폴리에틸렌 용기에 넣은 후 vibration pot mill을 이용하여 2시간 동안 습식혼합 하였다. 혼합된 분말은 아세톤 용액을 건조시켜 100 mesh 체를 통과시킨 후, 1 in 크기의 원형몰드에서 일축가압하여 성형체를 제조하였으며, 이때 성형압력은 용융된 금속의 침투를 최대로 도모하기 위해 50 kg/cm²의 낮은 성형압력으로 하였다.

용융금속의 침투성은 성형체의 기공율과 크게 관계가 있는데, 일반적으로 반응소결 탄화규소의 제조에 있어 소결 후 기공이 없는 소결체를 제조하기 위해서는 성형체의 최고 충전밀도가 이론 성형밀도의 약 50~60%가 되어야 한다고 보고하고 있다⁶⁾. 따라서 본 연구에서는 이를 근거로 하여 성형압력에 따른 성형밀도의 변화를 측정하여 본 결과, 50 kg/cm²의 성형압력에서 이론 성형밀도의 약 56%인 2.76 g/cm³ 정도인 성형체를 얻을 수 있어, 이 압력을 용융금속을 침투시킬 최적 성형압력으로 선정하여 반응결합에 이용하였다.

2.2. 반응결합 시편의 제조

성형된 시편은 소결공정에 들어가기 전에 실온에서 600°C까지 50°C/hr의 승온속도로 N₂ 가스중에서 열처리 하여 PEG를 연소시켜 다공성 성형체로 만들어 줌으로써 반응결합 온도에서 모세관력에 의한 용융금속의 침투를 쉽게 하였다.

TiC 성형체에 용융침투시킬 금속은 Ni, Al 각각의 단미와 Ni/Al 혼합금속으로서 Ni/Al의 원자비를 0.3, 0.5, 1, 2 및 3으로 하여 용융 후 화학양론적인 NiAl₃, NiAl₂, NiAl, Ni₂Al, 및 Ni₃Al의 화합물을 만들 수 있는 조성으로 계산하여 사용하였다. 이때 Ni/Al 혼합조성에 따른 두 금속도 vibration pot mill에서 충분히 혼합한 후, 성형체 제조시와 동일한 원형몰드에서 200 kg/cm²의 압력으로 성형하였다.

반응결합은 BN(Boron Nitride)가 도포된 흑연 도가니내에 성형시편과 용융침투시킬 금속을 차례로 올려 놓고 감압장치가 되어 있는 유도기열로에서 10⁻¹ torr의 초기 진공도로 반응결합 시켰다. 반응결합 온도는 Al 단미인 경우, 750°C이었으며, 그외의 나머지 금속은 각 조성별 혼합금속이 용융되어 침투가 완료되는 온도인 1550°C까지 실시하였으며, 유지시간은 모두 용융침투 후 5분으로 하였다.

2.3. 측정 및 분석

Ni/Al의 원자비에 따라 반응결합된 각각의 시편은 미

세구조, 결정상 및 소결체내의 반응성분 변화를 조사하였다. 미세구조는 각각의 반응결합된 시편을 9, 6, 3, 1 및 0.25 μm 의 다이아몬드 페이스트로 차례로 경면연마한 후 SEM(Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다. 결정상은 XRD(Rigaku, RTP-3000RC, Japan)를 이용하여 30 kV-20 mA의 조건에서 Cu target를 사용하여 분석하였다. 소결체내 반응 생성물의 성분은 EDS로 분석을 하였으며, 특히 탄소(C) 성분의 감지는 WDS(Wavelength Dispersive Spectroscopy)를 이용하였다. 이때 EDS 및 WDS의 가속전압은 25~30 kV이었다.

또한 물리, 기계적 특성을 평가하기 위해 소결밀도,

꺾임강도, 경도 및 파괴인성을 측정하였다. 소결밀도는 Archimedes법에 의해 측정하였으며, 꺾임강도는 소결시편을 $4 \times 4 \times 16 \text{ mm}$ 가 되도록 절단한 후, 30, 9 및 6 μm 의 다이아몬드 페이스트에서 차례로 연마하여 사용하였고, 이때 각 절단시편의 모서리도 연마를 함으로써 미소결합 존재에 의한 강도저하 요소를 제거한 후 측정에 사용하였다. 꺾임강도의 측정은 상온 4점 꺾임강도로 민능강도 시험기(Instron, # 1122, U.S.A.)에서 inner span 6 mm, outer span 12 mm인 steel jig를 이용하여 0.5 mm/min의 cross head speed로 측정하였다. 이때 인장응력이 걸리는 면은 일축가압 성형한 축과 수직이 되게 하였다.

경도 및 파괴인성은 반응결합된 시편을 미세구조의 관찰시와 동일한 조건으로 경면연마한 후 Vickers indenter(Wilson Tukon, Microhardness LR-1140, U.S.A.)를 이용하여 압흔법을 적용하여 측정하였다. 이때 압입하중은 5~25 kg, 압입 후 유지시간은 25초로 하였으며, 파괴인성의 계산은 Lawn과 Fuller⁷⁾에 의해 제안된 식을 이용하였다.



Fig. 1. Backscattered electron image of the reaction-bonded TiC-Ni specimen obtained by the infiltration of the melt with 100% Ni.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 및 성분분석

TiC 성형체에 대한 용융금속간의 침투성은 Ni, Al 각각 단미인 경우, Ni는 우수한 침투성을 보인 반면 Al은 침

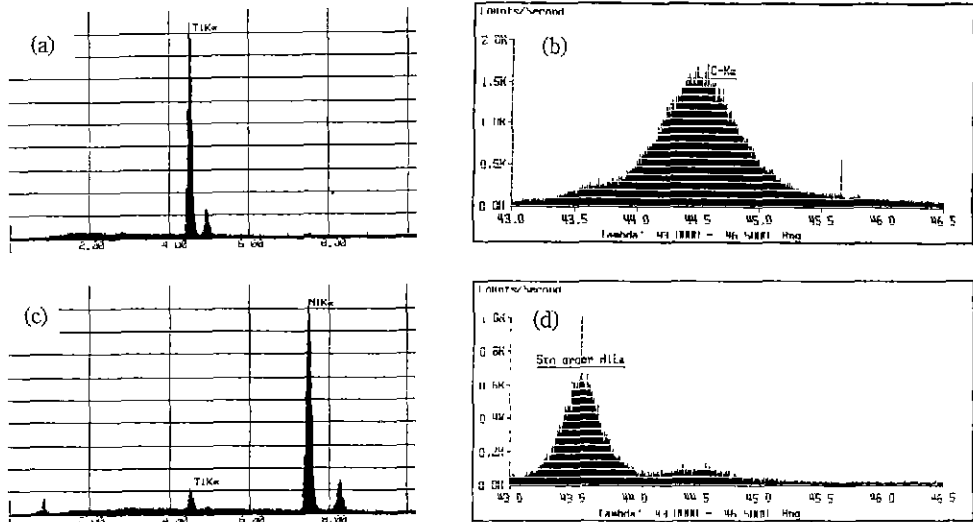


Fig. 2. EDS and WDS spectra of reaction-bonded TiC-Ni specimen obtained by the infiltration of the melt with 100% Ni. The spectra of (a), (b) solid grain (arrowed A) and (c), (d) liquid phase region (arrowed B) in Fig. 1.

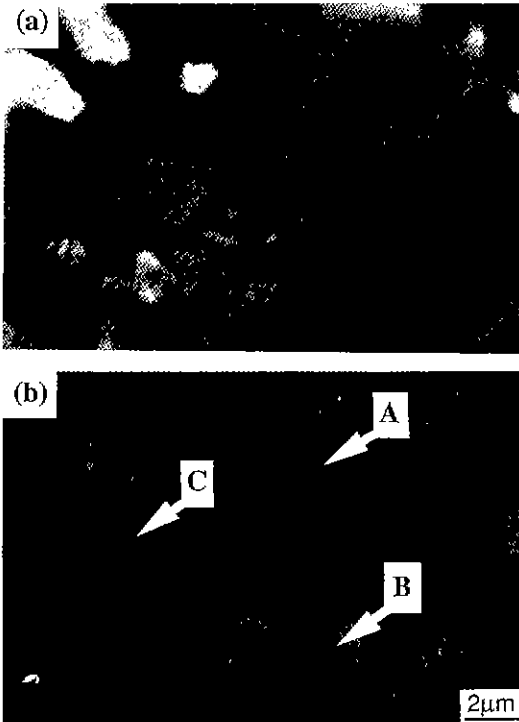


Fig. 3. SEM micrographs of the reaction-bonded TiC-Ni/Al composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of (a) 0.3 and (b) 0.5.

투성이 매우 낮아 반응결합시켜도 치밀한 소결체를 이루지 못하였다. 한편 Ni/Al의 원자비에 따른 혼합금속은 Ni/Al의 혼합비에 관계없이 용융된 후 완전하게 침투된 반응결합체가 제조됨으로써 TiC 성형체로의 침투성은 우수한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구의 내용에서는 불균질한 소결체가 제조된 순수한 Al이 침투된 경우에 대한 결과는 제외하였다.

Fig. 1은 TiC 성형체에 순수한 Ni이 용융침투하여 반응결합된 시편의 BSE에 의한 미세구조 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 출발원료로 보이는 검은색의 등축상 입자 주위에 용융침투된 Ni이 고르게 분포함으로써 가공이 없이 치밀하게 반응결합된 미세구조를 하고 있음을 알 수 있다. 또한 액상내에 존재하는 입자들은 인접한 입자들간에서 서로 neck를 형성하고 있으며, 이중 일부는 입자간의 접촉점에서 neck가 성장하여 서로 합체되고 있는 형상도 볼 수 있다.

Fig. 1에서 검은색의 입자와 흰색의 액상 matrix 부분에 대한 성분조사를 위해 EDS 및 WDS 분석한 결과, Fig. 2(a), (b)에서 보는 바와 같이 검은색 입자(Fig. 1의

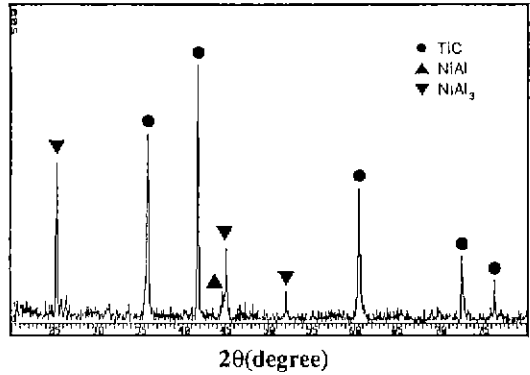


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the reaction-bonded TiC-Ni/Al composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of 0.3.

화살표 A)에서는 Ti와 C만이 나타나고 있어 출발원료인 TiC 입자임을 확인할 수 있다. 한편 액상 matrix 부분(Fig. 1의 화살표 B)은 Fig. 2(c), (d)에서 보는 바와 같이 Ni와 Ti가 각각 약 96 at.%, 4 at.%로 나타나고 있으며, WDS에 의한 분석에서 탄소 성분은 감지되고 있지 않음으로 보아 거의 대부분의 액상이 Ni로 존재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 순수한 Ni를 침투시켰음에도 불구하고 액상내에서 미약하게 Ti가 나타나는 것은 Ni 액상내에서 일부의 작은 TiC 입자가 Ostwald ripening process에 의한 성장을 위해 용해-석출되는 과정에서 미량의 TiC 또는 비화학양론적인 TiC_{1-x} 가 액상내에 존재하게 됨으로써 나타나는 것이라고도 생각할 수 있다. 그러나 이는 EDS 분석시 인접한 TiC 입자에 의해서도 영향을 받을 수 있기 때문에 명확하게 규명할 수 없는 상태이다.

Fig. 3은 Ni/Al의 원자비가 각각 0.3 및 0.5인 혼합금속이 용융침투하여 반응결합된 시편을 관찰한 미세구조이다. 여기에서는 두 시편 모두 Fig. 1의 순수한 Ni이 용융침투한 시편의 경우와는 다르게 검은색 모입자의 일부가 Ni/Al의 액상내에서 출발시의 형태를 잃어버리고 약 1 µm 이하의 매우 작은 불규칙한 입자로 분해된 형태를 하고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 형태는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 Ni/Al의 원자비가 작은 경우, 즉 Al의 첨가량이 많은 경우에 두드러진 것을 알 수 있다. 또한 Ni/Al의 원자비가 0.3인 시편은 불규칙한 작은 입자 주위에 pull-out 되어 있는 액상 부분이 많은 것을 볼 수 있다. 이는 Ni-Al의 상평형도에서 Ni와 Al이 이룰 수 있는 화학양론적인 화합물중 Al의 양이 가장 많은 화합물인 β-형의 $NiAl_3$ 조성의 반응물이 액상내에서

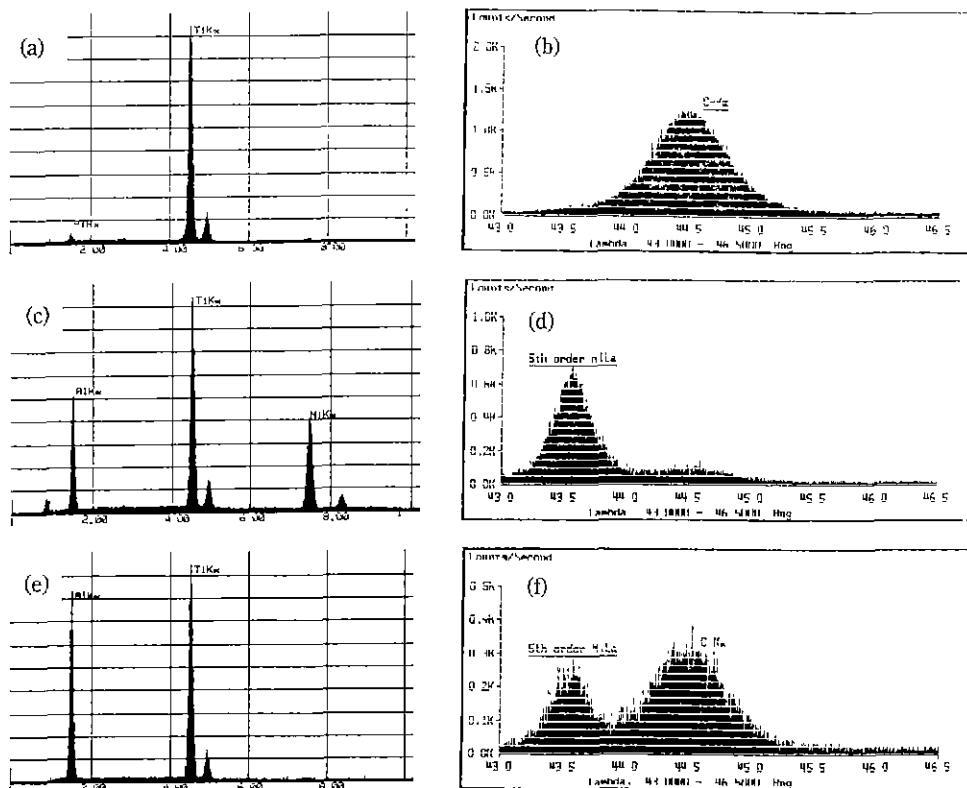


Fig. 5. EDS and WDS spectra of the reaction-bonded TiC-Ni/Al composite obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of 0.5. The spectra of (a), (b) solid grain (arrowed A) and (c), (d) white liquid phase region (arrowed B), and (e), (f) gray liquid phase region (arrowed C) in Fig. 3.

생성되어 존재하기 때문에 이들 NiAl₃의 부분이 연마과정에서 탈락되기 때문인 것으로 생각되며, 이러한 성분의 액상 matrix가 많이 존재하게 될수록 기계적인 특성이 저하될 것을 예측할 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 4의 X-ray 회절분석 결과를 보면 TiC 주결정상 이외에 NiAl₃의 결정상이 존재하고 있는 것으로 보아 이들의 화합물이 생성되었으므로 확인할 수 있다.

Fig. 5는 Ni/Al의 원자비가 0.5인 반응결합 시편에 대한 EDS 및 WDS 분석 결과이다. (a)와 (b)는 Fig. 5에서 불규칙한 형태로 갈라진 작은 입자(Fig. 3의 화살표 A)에 대한 결과로서 거의 Ti와 C만으로 존재하고 있음으로 보아 Ni/Al 액상내에서 분해된 상태로 존재하는 TiC 입자임을 알 수 있다. (c)와 (d)는 Fig. 3에서 화살표 B로 표시한 밝은 흰색의 액상부분에 대한 분석 결과로 이 부분에서는 Ni, Al 및 Ti 세 성분이 각각 24 at.%, 45 at.% 및 31 at.%로 나타났다. 이 결과를 보면 WDS 분석 결과에서 탄소 성분은 감지되지 않았으나 EDS 분석상 Ti

성분이 존재하는 것으로 보아 액상내에는 분해 또는 용해된 TiC 입자의 일부분이 존재하고 있음을 예시하고 있다. 한편 Fig. 5(e)와 (f), 즉 분해된 TiC 입자가 지배적으로 존재하고 있는 주위의 액상부분(Fig. 3의 화살표 C)에 대한 분석 결과에서 보면 EDS 분석상에서 Ni은 존재하지 않고 Al과 Ti만이 각각 39 at.%, 61 at.%로 감지되고 있으며, 많은 양의 탄소가 WDS 분석에서 나타나고 있다. 이러한 결과는 Fig. 5(c), (d) 결과와는 차이가 있는 것이며, 이에 따라 Al이 많은 액상 화합물 부분에서 TiC 입자의 분해가 지배적으로 진행되고 있음을 예측할 수 있으나 이에 대한 결과는 아직 정확히 밝혀지지 않은 상태에 있다. 그러나 전술한 바와 같이 Al 단미가 용융 침투된 경우, 성형체로의 침투성이 나빠 치밀한 반응결합체의 제조가 어려웠을 뿐만 아니라, Al이 침투된 일부 시편의 경우도 매우 불균질한 시편이 제조되는 것으로 보아 상기한 바와 같은 Al 용액내에서 TiC 입자가 쉽게 분해되는 현상이 지배적으로 발생되었기 때문인 것으로

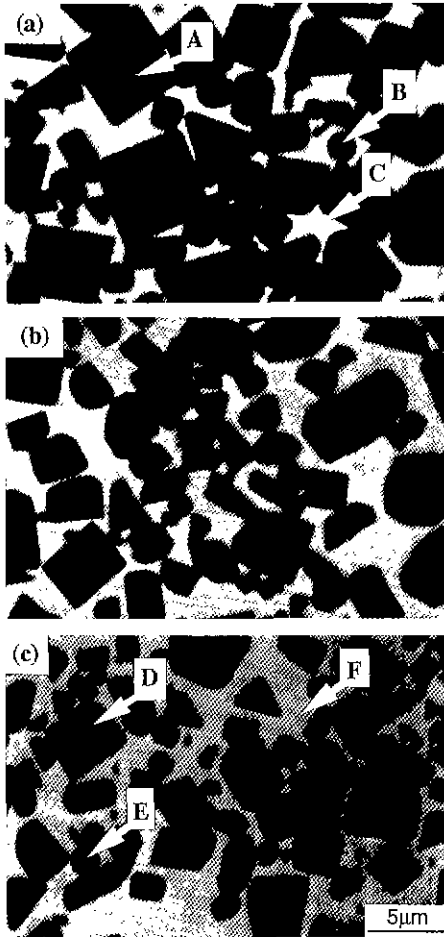


Fig. 6. Backscattered electron images of the reaction-bonded TiC-Ni/Al composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of (a) 1, (b) 2, and (c) 3.

생각된다.

Fig. 6은 Ni/Al의 원자비가 각각 1, 2 및 3인 혼합금속이 용융침투한 반응결합 시편을 BSE로 관찰한 미세구조이다. 이들 미세구조는 지금까지의 Al의 첨가량이 많은 혼합금속이 이룬 화합물이 존재하는 액상내에서 TiC 모입자가 분해되는 결과와는 차이가 있음을 볼 수 있다. Ni/Al의 원자비가 1 이상이 되어 혼합금속내에 Ni의 첨가량이 많아짐에 따라 정도의 차이는 있으나 출발시의 모입자인 평균 2µm에 비해 성장된 큰 입자들이 존재하고 있음을 볼 수 있다. 또한 액상 matrix내의 대부분 입자의 형상은 각진 판상형으로 변화되었으며, 이러한 판상형으로 성장한 큰 입자는 Ni/Al의 원자비가

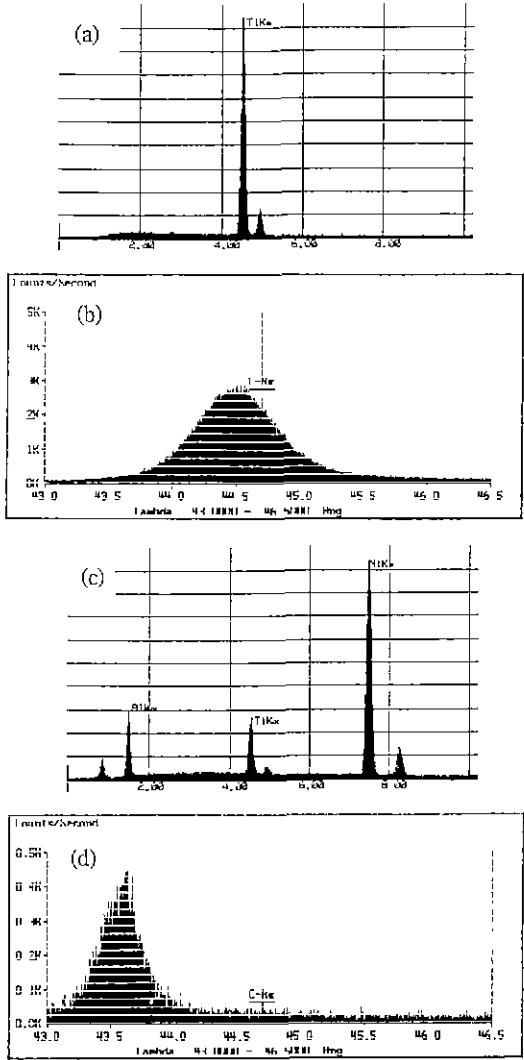


Fig. 7. EDS and WDS spectra of reaction-bonded TiC-Ni/Al specimen obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of 1. The spectra of (a), (b) solid grain (arrowed A and B), and (c), (d) liquid phase region (arrowed C) in Fig. 6.

1인 경우에 가장 두드러지게 존재하는 것을 볼 수 있다.

일반적으로 액상소결에서 입자의 형태는 액상내에 존재하는 고체의 부피비, 이면각 및 비등방성 표면 에너지에 의존하는데, 이에 대한 여러 이론들이 제시되고 있다. Sarin²⁰ 등에 의하면 액상소결의 Ostwald ripening process에서 큰 입자는 액상내에 용해되어 있는 작은 입자를 흡수하여 성장하게 되는데, 이때 용해에 의한

입자 형태의 변화 속도는 매우 빠르기 때문에 액상내에 존재하는 작은 입자는 평형상태의 입자 형태를 유지하기 위해 대개 구형으로 변하게 된다고 보고하고 있다. 한편 액상내의 고체 부피비가 낮을 경우에 입자는 구형인 형태를 나타내고, 반대로 높을 경우에는 평평한 면을 갖는 입자로 변한다는 이론도 있다. Warren⁹⁾에 의하면 비구형(nonspherical)의 입자는 비등방성 표면 에너지에 의존한다고 보고하면서 (100)면의 표면에너지를 평균 표면에너지 값으로 나눈 값, ($\gamma_{100}/\bar{\gamma}_{SL}$)을 이용하여 입자 형태의 변화를 설명하였다. 즉, 표면 에너지비의 값이 작아질수록 입자 형태는 구형에서 각형으로 변화되고,

에너지비의 값이 0.8이 되면 입자 단면의 모서리가 직각인 형태가 얻어진다고 보고하고 있다. 또한 Masuda¹⁰⁾ 등에 의하면 액상소결시 고상 입자의 평균 입경은 $t^{1/2}$ 또는 $t^{1/3}$ 의 함수로 성장을 하며, 이때 $t^{1/3}$ 의 속도로 용해-석출될 경우에 입자의 형상은 구형으로 석출되고, $t^{1/2}$ 의 속도로 용해-석출될 경우에는 표면반응점의 영향을 받게 되어 각진 입자 형태를 하게 된다고 보고하고 있다.

따라서 이러한 이론들로 Fig. 6의 결과를 유추해 보면 Ni/Al 원자비가 1인 경우의 액상내에서 TiC 입자의 ($\gamma_{100}/\bar{\gamma}_{SL}$) 표면 에너지비가 가장 커지고, 또한 $t^{1/2}$ 의 속도로 용해-석출되어 성장하기 때문에 이 조합의 액상을 갖는 소결시편에서 입자 크기가 가장 크게 성장되고, 각진 형태를 나타내었다고 생각된다.

Fig. 7은 Ni/Al의 원자비가 1인 반응결합 시편에 대한 EDS 및 WDS 분석 결과이다. Fig. 7(a), (b)에서 보는 바와 같이 각진 판상형의 큰 입자(Fig. 6의 화살표 A)나 작은 등축상의 입자(Fig. 6의 화살표 B)는 모두 Ti와 C만이 검출되었다. 따라서 각진 판상형의 큰 입자는 Ni/Al 혼합 액상내에서 성장된 TiC 입자임을 알 수 있다. 한편 흰색의 액상 부분(Fig. 6의 화살표 C)에 대한 분석 결과는 Fig. 7(c), (d)에서 보는 바와 같이 탄소 성분은 거의 감지됨이 없이 Ni, Al 및 Ti의 세가지 성분이 존재하고 있으며, EDS 정량분석 결과, 각각 50 at.% Ni, 42 at.% Al 및 8 at.% Ti의 조성비로 나타났다. 이 결과에서 Ni와 Al의 성분비를 계산해 보면 1.19 : 1이 됨으로써 출발원료의 준비시 첨가한 1 : 1이 원자비와 거의 일치되고

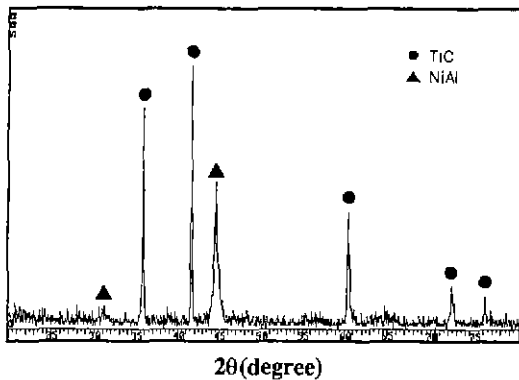


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the reaction-bonded TiC-Ni/Al composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of 1.

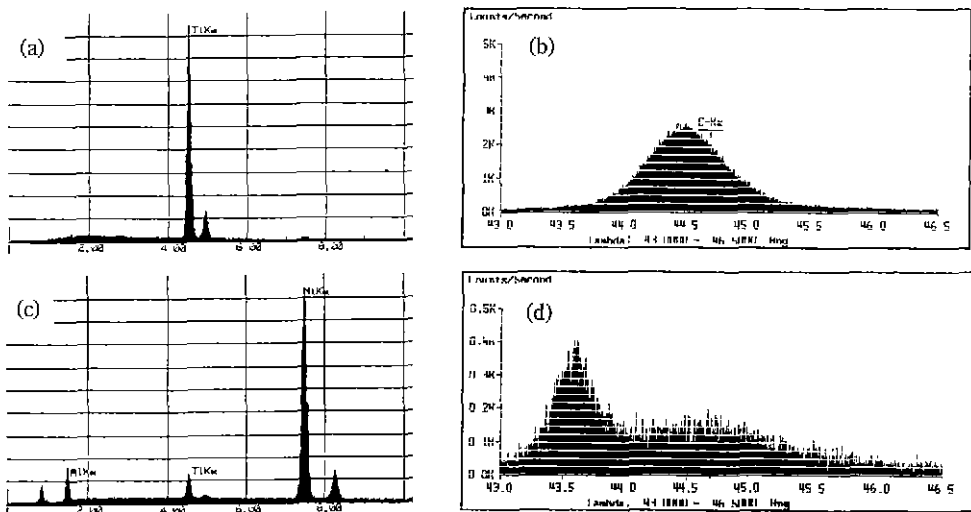


Fig. 9. EDS and WDS spectra of reaction-bonded TiC-Ni/Al specimen obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of 3. The spectra of (a), (b) solid grain (arrowed D and E), and (c), (d) liquid phase region (arrowed F) in Fig. 6.

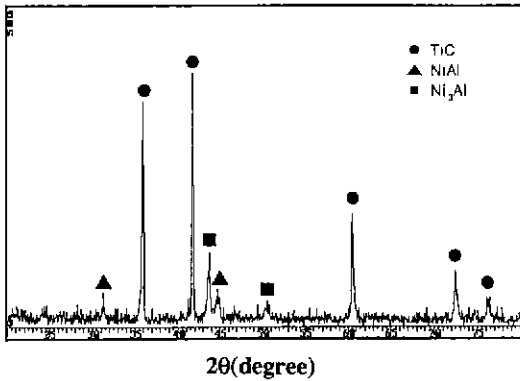


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of the reaction-bonded TiC-Ni/Al composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of 3.

있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 8의 이들 시편에 대한 X-ray 회절분석 결과에서도 Ni/Al의 반응에 의한 생성물이 δ -형의 NiAl로 나타남으로써 EDS 정량분석 결과를 잘 뒷받침 해주고 있다.

Fig. 9는 Ni/Al의 원자비가 3인 소결시편에 대한 EDS 및 WDS 분석 결과이다. Fig. 9(a), (b)는 각진 판상형의 큰 입자(Fig. 6의 화살표 D)와 작은 등축상의 입자(Fig. 6의 화살표 E)에 대한 결과로 전술한 Fig. 7(a), (b)와 거의 동일한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편 흰색의 액상 부분(Fig. 6의 화살표 F)에 대한 분석 결과는 Fig. 9(c), (d)에서 보는 바와 같이 WDS에서 탄소성분은 거의 감지됨이 없이 EDS 정량분석에서 Ni, Al 및 Ti 성분이 각각 72 at.%, 24 at.% 및 4 at.%로 나타났다. 이 결과에서도 Ni와 Al의 성분비를 계산해 보면 3 : 1이 됨으로써 출발시 조합한 금속의 혼합비와 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며, 이러한 결과는 Fig. 10의 X-ray 회절분석 결과에서 ϵ -형의 Ni₃Al 결정상이 나타나는 것으로 확인할 수 있다.

따라서 지금까지 Ni/Al의 원자비에 따른 미세구조의 변화 및 액상 matrix에 대한 성분분석을 조사해 본 결과, Ni/Al 원자비 1 이상인 Ni₃Al의 액상 matrix에서 $x \geq y$ 인 조성의 화합물이 생성되면 성장되는 입자 크기의 차이는 있으나 Oswald ripening process에 의한 입성장이 진행되고, 이때 성장된 입자의 형상은 각진 판상형을 나타냄을 알 수 있었다. 한편 Ni/Al의 원자비가 1 이하로 되어 액상내에 Al의 양이 증가된 $x \leq y$ 인 조성의 화합물이 생성되면 TiC 입자의 분해가 지배적으로 발생되어 입성장이 억제되고, 이때 분해된 입자는 매우 작고 불규

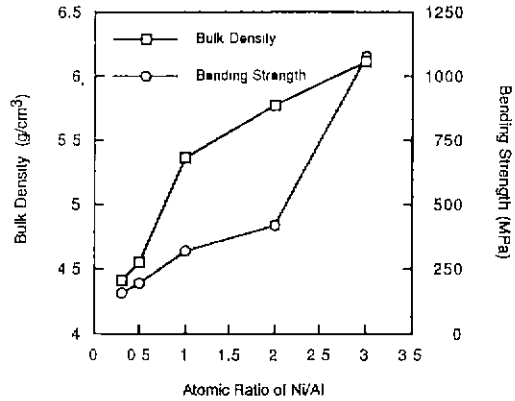


Fig. 11. Bulk density and bending strength as a function of Ni/Al atomic ratio of the TiC-Ni/Al composites.

칙한 형상을 나타냄을 알 수 있었다.

3.2. 기계적 특성

Fig. 11은 Ni/Al의 원자비에 따라 침투된 반응결합 시편의 소결밀도와 상온에서의 4점 꺾임강도를 나타낸 것이다. Ni/Al의 원자비가 증가함에 따라 소결밀도와 꺾임강도의 값이 급격히 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 소결체내의 액상 matrix중에 Al에 비해 상대적으로 비중이 높고 또한 기계적 특성이 우수한 Ni의 함량이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

액상소결에 있어서 파괴강도의 값은 소결체의 미세구조에 큰 영향을 받게 되는데, 일반적으로 액상의 함량이 적을 경우, 기공이나 응집체 또는 과대 성장한 큰 입자 등의 존재에 따른 결함에 의해 강도 값은 낮아지게 되나 액상의 함량이 많은 경우에는 이와 같은 결함을 줄일 수 있게 되어 파괴시 균열의 전파를 억제하게 되므로 높은 강도를 나타내게 된다¹¹⁾. 또한 입자들이 액상 matrix 없이 치밀화 되어 입자간의 접촉성이 증가하게 되면 액상 matrix가 갖는 균열을 둔화시킬 수 있는 능력이 감소되기 때문에 이에 따라 강도 값도 감소한다는 보고도 알려져 있다¹²⁻¹⁴⁾. 또한 Gurland¹⁵⁾ 등에 의하면 액상의 함량이 낮을 경우에 강도는 입자의 크기가 증가함에 따라 증가하고, 액상의 함량이 높을 경우에는 이와 반대인 결과를 나타낸다고 보고하고 있다. 그러나 입자크기에 관한 액상소결의 효과는 이와 같은 여러 요소들이 복합적으로 작용하기 때문에 아직 일정하지 않은 상태이다.

한편 Fig. 11에서 Ni/Al 원자비가 3일 경우의 꺾임강도 값이 약 1000 MPa 정도인 결과를 보면 cemented car-

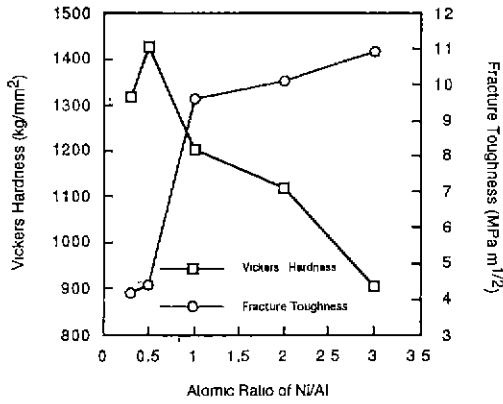


Fig. 12. Vickers hardness and fracture toughness as a function of Ni/Al atomic ratio of the TiC-Ni/Al composites.

bide 중에서도 WC-Co의 복합체에 상응하는 값임을 알 수 있어 기계적 특성이 우수한 TiC-Ni/Al계 복합체가 제조되었음을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 액상 형성을 Ni/Al의 혼합 원자비로 변화시킨 후 성형체에 용융침투시켜 반응결합을 하기 때문에 액상내에 존재하는 Ni와 Al의 함량비에 따른 반응결합체의 기계적 특성에 대한 결과를 다음과 같이 고찰할 수 있다. 첫째, Ni/Al의 원자비가 작은 경우(또는 Al의 함량이 많아질 경우)에는 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 출발 모입자인 TiC의 분해로 인한 불균질한 입자를 갖는 미세구조에 의해 낮은 꺾임강도를 나타낼 수 있고, 둘째, 소결체내에 Ni/Al의 원자비가 증가함에 따라 액상 matrix내에는 Al에 비해 상대적으로 경도나 강도 등의 특성이 높은 Ni의 양이 증가된 Ni/Al 화합물이 생성되기 때문에 꺾임강도는 높은 값을 나타낼 수 있다. 셋째, Ni의 용융점이 Al보다 훨씬 높기 때문에 Ni의 첨가량이 증가됨으로써 혼합된 금속분말의 용융시간이 길어지고 반응온도도 일부 높아짐에 따라 액상내에서 작은 입자들이 용해-석출에 의한 성장 및 평형상태로의 합체가 상대적으로 활발히 진행될 수 있기 때문에 단위부피당 입자의 크기가 증가하고 전체 입자의 수는 감소하게 됨으로써 성장한 입자간 접촉성의 감소에 의해 높은 꺾임강도의 값을 나타낼 수 있다고 생각된다.

Fig. 12는 Ni/Al의 원자비에 따라 침투한 반응결합 시편의 Vickers 경도와 파괴인성을 나타낸 것이다. Ni/Al의 원자비가 증가함에 따라 경도는 감소하고 파괴인성은 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이때 각각의 최고값은 경도의 경우, 원자비가 0.3일 때 약 1320 kg/mm², 파괴인성의 경우, 원자비가 3일 때 약 11 MPa·m^{1/2}로 나타났다.

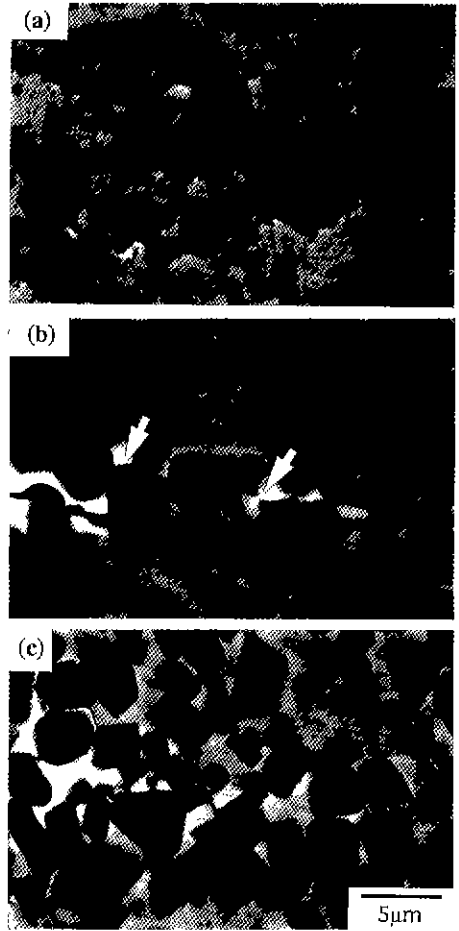


Fig. 13. Crack profiles induced Vickers indentation in the reaction-bonded TiC-Ni/Al composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Al atomic ratio of (a) 0.3, (b) 1, and (c) 3.

Exner¹²⁾와 Gurland¹⁵⁾ 등은 WC-Co 복합체에서 경도는 액상 matrix의 양이 증가함에 따라 감소하고 입자 크기가 증가함에 따라 입자분리가 커지게 되어 경도가 감소한다고 보고하고 있다. 그러나 파괴인성은 입자간의 접촉성이 낮고, 입자분리가 클 때 증가하고, 높은 액상 부피비는 입자간의 접촉성을 감소시킬 수 있기 때문에 높은 파괴인성 값을 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 이에 따라 본 연구의 결과도 전술한 강도의 증가 이유에서도 언급한 바와 같이 Ni/Al의 원자비가 증가함에 따라 소결체내 액상 matrix에서 Ni 함량의 증가, 용융온도 및 반응시간의 증가에 따른 입자의 성장, 입자의 성장으로 인한 단위부피당 입자수 및 입자간 접촉성의 감소와 입자분

리의 증가가 복합적으로 작용하여 경도는 낮아지고 파괴인성은 높아진 결과를 나타내었다고 생각되며, 이는 Exner와 Gurland 등이 연구한 경도와 파괴인성의 관계와 잘 일치하고 있다고 생각된다.

한편 Fig. 13은 파괴인성을 측정할 시편에 대한 균열 전파 경로를 나타낸 것이다. Ni/Al의 원자비가 증가됨에 따라 균열의 편향(deflection) 및 가교(bridging) 효과(화살표 부분)가 더 나타나고 있음을 볼 수 있으며, 원자비가 3인 혼합금속이 침투된 소결시편[Fig. 13(c)]에서는 25 kgf의 압입하중하에도 일부에서 매우 짧은 균열만이 생성됨으로써 높은 파괴인성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 액상 matrix인 Ni₃Al₂에서 Ni/Al의 원자비가 1 이상으로 되어 NiAl, Ni₂Al, Ni₃Al 등의 액상이 형성되면 인성이 강한 Ni-rich 화합물에 의해 균열이 흡수되고, 반대로 Ni/Al의 원자비가 1 이하로 되어 NiAl₂, Ni₂Al₃ 등의 액상이 형성되면 상대적으로 인성이 약한 Al-rich 화합물에 의해 액상을 통해 균열이 다시 진행됨을 예측할 수 있으며, 이러한 효과에 의해 Ni/Al의 원자비 증가에 따라 파괴인성이 증가된 것으로 사료된다.

4. 결 론

Ni, Al 단미 및 Ni/Al의 원자비를 0.3, 0.5, 1, 2 및 3으로 변화시킨 각각의 혼합금속을 TiC 성형체에 용융침투시켜 반응결합한 후, TiC-Ni/Al계 복합체를 제조하여 미세구조, 반응성분 및 기계적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al 단미의 경우를 제외하고는 Ni/Al의 원자비에 관계없이 용융된 금속은 TiC 성형체에 빠르게 침투하여 기공이 없이 치밀하게 반응결합된 TiC-Ni/Al계 복합체가 제조되었다.
2. Ni/Al의 원자비 0.3과 0.5가 용융침투한 반응결합 시편에서 출발시의 TiC 모입자는 초기의 형태를 잃어버리고 Ni/Al의 액상 matrix내에서 작고 불규칙한 형태로 분해되어 불균일한 미세구조를 나타내고 있었다. 이러한 현상은 Al의 첨가량이 많은 혼합금속이 화합물을 이루는 액상내에서 더 지배적으로 나타났으며, 이때 반응 생성물의 결정상은 주로 NiAl₃이었다.
3. Ni/Al의 원자비가 1 이상인 소결체에서 TiC 모입자는 구형에서 각진 판상형의 입자로 성장되었으며, 원자비가 1인 경우에 가장 큰 입성장 및 판상의 형태를 나타내고 있었다. 이때 Ni/Al 혼합금속의 반응에 의한 생성물의 결정상은 NiAl, Ni₃Al 등이었다.
4. Ni/Al의 원자비가 증가됨에 따라 밀도, 쥘임강도가

현저히 증가하였으며, 최고값은 원자비가 3인 경우로 그 값은 각각 6.11 g/cm³, 1073 MPa이었다.

5. 경도 및 파괴인성의 측정 결과, Ni/Al의 원자비가 증가됨에 따라 경도는 감소하고 파괴인성은 증가하였으며, 각각의 최고값은 경도의 경우, 원자비가 0.3일 때 약 1320 kg/mm², 파괴인성의 경우, 원자비가 3일 때 약 11 MPa·m^{1/2}로 매우 우수한 값을 나타내었다.

6. 파괴인성의 측정에 의한 압흔에 의한 균열전파 경로를 관찰한 결과, Ni/Al의 원자비가 증가됨에 따라 TiC 입자의 주위를 통한 crack bridging과 crack deflection 현상을 확인할 수 있어 Ni의 첨가량이 증가된 Ni_xAl_(x≥y) 액상 matrix에서 파괴인성의 증진효과가 나타나고 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide," in *Special Ceramics* (ed. by P. Popper, Heywood, London) pp. 209-219 (1960).
2. K.W. Chae, D.I. Chun, and D.Y. Kim, "Microstructural Evolution During the Infiltration Treatment of Titanium Carbide-Iron Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1979-1982 (1990).
3. Y.J. Baik and K.Y. Eun, "Chemically Induced Migration of Liquid Film and Grain Boundaries in TiN-Ni-(TiC) Alloy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1397-1400 (1991).
4. M. Fukuhara and H. Mitani, "Mechanism of Grain Growth in Ti(C,N)-Ni Sintered Alloys," *Powder Metall.*, **25**(2), 62-68 (1982).
5. D.I. Chun, D.Y. Kim, and K.Y. Eun, "Microstructural Evolution during the Sintering of TiC-Mo-Ni Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(8), 2049-2052 (1993).
6. P. Kennedy, "Effect of Microstructural Features on the Mechanical Properties of REFEL Self-bonded Silicon Carbide," *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics*, pp. 301, ed. by S. Hampshire (1986).
7. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
8. S. Sarin and H.W. Weart, "Kinetics of Coarsening of Spherical Particles in a Liquid Matrix," *J. Appl. Phys.*, **37**, 1675-1681 (1966).
9. R. Warren, "Microstructural Development During the Liquid-Phase Sintering of Two-Phase Alloys with Special Reference to the NbC/Co System," *J. Mat. Sci.*, **3**, 471-485 (1968).
10. Y. Masuda, and R. Watanabe, "Ostwald Ripening Processes in the Sintering of Metal Powders," *Sintering*

- Process (ed. by G.C. Kuzynski, Plenum Press, New York and London, 1979) pp. 3-21.
11. L. LeRoux, "Microstructure and Transverse Rupture Strength of Cemented Carbides," *Inter. J. Refrac. Hard Met.*, **3**, 99-100 (1984).
 12. H.E. Exner and J. Gurland, "A Review of Parameters Influencing Some Mechanical Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Alloys," *Powder Met.*, **13**, 13-31 (1970).
 13. K.S. Churn and R.M. German, "Fracture Behavior of W-Ni-Fe Heavy Alloys," *Metall. Trans. A*, **15A**, 331-338 (1984).
 14. J.L. Chermant and F. Osterstock, "Fracture Toughness and Fracture of WC-Co Composites," *J. Mat. Sci.*, **11**, 1939-1951 (1976).
 15. J. Gurland and P. Bardzil, "Relation of Strength, Composition, and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys," *Trans. TMS-AIME*, **203**, 311-315 (1955).