펄스전류 활성 소결에 의한 나노구조 TiC-TiAl 제조 및 기계적 성질

곽봉원¹·김병수²·윤진국³·홍경태³·손인진^{1,*}

¹전북대학교 신소재공학부 신소재개발연구센터

²한국지질자원연구원

³한국과학기술연구원

Fabrication and Mechanical Properties of Nanostructured TiC-TiAl by the Pulsed Current Activated Sintering

Bong-Won Kwak¹, Byung-Su Kim², Jin-Kook Yoon³, Kyung-Tae Hong³, and In-Jin Shon^{1,*}

¹Division of Advanced Materials Engineering and the Research Center of Advanced Materials Development, Engineering College, Chonbuk National University, Chonbuk 54896, Republic of Korea

²Minerals Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Republic of Korea

³Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, PO Box 131, Cheongryang, Seoul 02792, Republic of Korea

Abstract: TiC-Co or TiC-Ni hard materials have been used for cutting tools. However, the high cost and the low hardness of Ni or Co, and the low corrosion resistance of the TiC-Ni and TiC-Co cermets have generated interest in recent years in using them as alternative binder phases. In this study, TiAl was used as a novel binder and consolidated by the pulsed current activated sintering(PCAS) method. Nanopowders of TiC and TiAl were fabricated using high energy ball milling. Highly dense TiC-TiAl hard materials with a relative density of up to 99.5% were sintered within three min by PCAS. Not only the hardness but also the fracture toughness of the TiC-10 vol%TiAl were better than those of TiC-10 vol%Ni or TiC-10 vol%Co.

(Received December 14, 2015; Accepted March 20, 2016)

Keywords: composites, nanomaterials, sintering, hardness, fracture toughness

1. 서 론

금속 탄화물은 높은 용융온도와 경도의 특성을 가지고 있다. 이 중에서 티타늄 카바이드는 우수한 전기적, 열적 성질과 고온 화학적 성질이 우수하다. 따라서 코발트나 니켈을 결합제로 사용해서 절삭과 드릴 공구 및 고 내마모가 요구되는 공구부품 등에 많이 사용되고 있다. 하지만 결합제로 사용하고 있는 코발트나 니켈은 고가이고, 세계적으로 소수의 국가에서만 매장되어있으며, 부식이 잘되고, 강도가 낮은 단점이 있다 [1]. 많은 연구자들이 코발트나 니켈 대신 사용할 수 있는 새로운 우수한 결합제에 대해 현재 많은 실험을 하고 있다 [2,3]. TiAl 금속간 화합물은 니켈이나 코발트에 비해 내 산화성이 우수하고, 강도가 높고, 저렴한 장점이 있다 [4].

티타늄 카바이드계 초경재료의 강도와 파괴 인성은 미세 조직을 제어하여 증가시킬 수 있다. 결정립이 미세한 초경 재료는 높은 경도와 우수한 파괴인성을 가지고 있기 때문에 여러 연구자들이 실험을 수행하고 있다 [5,6]. 입자 크기가 미세한 분말은 화학적, 기계적, 전기적 방법으로 생산하고 있다 [7-9]. 이 중에서 볼 밀링법으로 생산한 분말은 많은 결함과 큰 비표면적으로 소결 구동력이 커지고, 입자들 접촉 점 증가로 원자의 상호 확산은 확산 경로가 증가하여 빠르기 때문에 소결이 잘 되는 것으로 보고되고 있다 [10]. 그러나 소결할 분말이 미세하여도 기존의 진공 가열로로 소결할 때 높은 온도에서 장시간 가열해야 하기 때문에 가열 도중 입자 성장이 일어나서 나노구조의 초경재료를 얻을 수 없다 [11]. 나노구조 초경재료를 제조하기 위해서는 저온에서 빠른 시간 내에 소결해서 입자 성장을 억제시켜야 한다. 따라서 분말에 펄스된 높은 전류를 가해서 낮은 온도에서 3분 이내의 빠른 시간 내

*Corresponding Author: In-Jin Shon

[Tel: +82-63-270-2381, E-mail: ijshon@chonbuk.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. FESEM images of the (a) TiC, (b) TiC-6 vol%TiAl, and (c) TiC-10 vol%TiAl powders milled by high energy ball milling for 20 h.

에 소결할 수 있는 펄스전류활성 소결 방법이 개발되었다 [12-14].

본 연구에서는 분말에 압력을 가한 후, 펄스 고 전류를 분말과 흑연 다이에 가하여 치밀한 TiC, TiC-6 vol%TiAl과 TiC-10 vol%TiAl을 소결하고자 한다. 또한, 소결한 TiC-TiAl 초경재료의 경도, 파괴인성, 소결 거동, 미세조직과 상대밀도에 미치는 TiAl 첨가의 영향을 조사 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 TiC(독일 H.C. Starck 회사) 분말의 평균크기는 $1\ \mu\text{m}$ 이하이고, 순도 99%이었다. TiAl(한국 세종 회사) 분말의 평균 크기는 $45\ \mu\text{m}$ 이하이고, 순도 99%이었다.

TiC, TiC-6 vol%TiAl과 TiC-10 vol%TiAl 조성에 맞도록 TiC 분말과 TiAl 분말을 측량하였다. 이 분말들을 아르곤 불활성 분위기에서 공구강 용기에 넣고 직경이 9 mm 인 텅스텐 카바이드 초경 볼을 사용하여 20시간 동안 250 rpm 속도로 고 에너지 볼 밀링(Pulverisette-5 고 에너지 볼 밀링 장치)을 하였다. 텅스텐 카바이드 볼과 분말의 무게 비는 25:1이었다.

펄스전류활성 소결장치는 참고문헌 [12-14]에 나타내었다. 고 에너지 볼 밀링 한 분말들을 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 35 mm, 내경 10.5 mm)에 충전한 후, 펄스전류활성 소결장치 내부에 장착하고 약 100 mTorr의 진공분위기로 하였다. 그리고 치밀한 TiC, TiC-6 vol%TiAl과 TiC-10 vol%TiAl 초경재료를 제조하기 위하여 80 MPa의 일축 기계적 압력을 가한 후, 펄스전류(on time; 20 μs , off time; 10 μs)를 흑연 다이와 분말에 가하여 가열하였다. 수축길이 변화는 LVDT(linear variable differential transformer)로 측정하였고, 수축길이 변화가 거의 없을 때 치밀화된 것으로 생각하여 펄스전류를 가하지 않았다. 흑연 다이의 표면 온도는 광 온도계(pyrometer)로 측정하였다. 마지막 단계로 시편을 상온으로 냉각하였다.

결정상은 CuK α 타겟을 사용하여 20~80°의 범위에서 4°/min의 주사속도로 X-선 회절시험으로 분석하였다. 이때 사용한 전압과 전류는 40 kV와 30 mA이었다. 소결한 시편의 미세조직은 시편을 다이아몬드 액과 알루미늄을 사용하여 연마한 후, 상온에서 Murakami 부식액(10 g potassium ferricyanide, 10 g sodium hydroxide, 100 ml water)으로 에칭하여 전계 방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FESEM)으로 관찰 분석하였다. 결정립의 크기는 X-선 회절시험 결과 피크의 반가폭을 측정하여 Suryanarayana와 Grant Norton 식을 사용하여 계산하였다 [15].

3. 결과 및 고찰

그림 1과 2는 20시간 고 에너지 볼 밀링 한 TiC, TiC-6 vol%TiAl과 TiC-10 vol%TiAl 분말의 미세조직과 X-선 회절 도형을 나타낸 것이다. 미세조직에서 분말은 매우 미세하고, 둥근 형태를 나타내었고 부분적으로 응집되었음을 관찰 할

Fig. 2. XRD patterns of the (a) TiC, (b) TiC-6 vol%TiAl, and (c) TiC-10 vol%TiAl powders milled by high energy ball milling for 20 h.

수 있다. TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 분말의 X-선 회절 도형에서는 각각 TiC와 TiAl 피크만 관찰되었고, 용기로부터 오염될 수 있는 Fe와 WC 피크는 관찰되지 않았다. 밀링 한 분말 피크의 반가폭은 컸다. 이것은 밀링 도중에 분말의 미세화와 분말에 응력이 발생된 것으로 생각된다.

Fig. 3. Plots of $B_r(\text{Bcrystallite} + \text{Bstrain})\cos\theta$ versus $\sin\theta$ for TiC in (a) TiC, (b) TiC-6 vol%TiAl, and (c) TiC-10 vol%TiAl powders milled by high energy ball milling for 20 h.

TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 분말에서 TiC 분말의 크기를 Suryanarayana 식으로 계산하기 위해서 $\sin\theta$ 에 따른 $B_r\cos\theta$ 를 도시한 것을 그림 3에 나타내었다. TiC 분말의

Fig. 4. Variations of temperature and shrinkage displacement with heating time during the sintering of TiC, TiC-6 vol%TiAl and TiC-10 vol%TiAl hard materials produced by PCAS.

크기는 각각 40, 32와 25 nm이었다. 밀링 후 TiC 분말의 크기는 TiAl 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 이것은 TiC 분말을 볼 밀링하면 분쇄와 접합이 반복적으로 진행되면서 미세화되는데, TiC에 TiAl을 첨가하면 TiAl이 TiC의 접합을 방해하기 때문으로 생각된다.

그림 4는 펄스전류활성 소결장치로 80 MPa의 기계적 압력과 펄스전류를 동시에 가한 상태에서 밀링 한 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 분말을 가열했을 때 가열시간에 따른 온도와 수축길이 변화를 나타낸 것이다. 펄스전류를 가하면 흑연 펀치의 팽창과 몰드 내 분말 사이에 있던 잔류 가스들의 팽창으로 수축길이가 감소하다가 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 모두 가열시간 약 10 초에서 수축길이는 급격히 증가하였다. 그 후 수축길이는 완만하게 증가하다가 TiC는 약 1300 °C, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl는 약 1100 °C에서 다시 급격히 증가하였다. 수축길이가 증가하는 것은 시편의 치밀화가 일어났기 때문이다. 두 번째 수축길이가 급격히 증가하는 온도는 TiC에 TiAl 첨가로 감소하였다. 이것은 분말과 분말 접촉 점에서 펄스전류에 의해 높은 주열 발생으로 TiAl의 액상 형성과 관련된 것으로 판단된다. TiAl의 액상 형성으로 인해 TiC의 재배열이 쉽고, 액상 TiAl이 기공을 채워주기 때문으로 생각된다 [16]. 그림 5

Fig. 5. XRD patterns of (a) TiC, (b) TiC-6 vol%TiAl, and (c) TiC-10 vol%TiAl hard materials produced by PCAS.

는 펄스전류활성 소결장치로 1550 °C 까지 가열한 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 시편의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 소결한 TiC 시편에서는 TiC 피크만 관찰되었고, TiC-10 vol%TiAl 시편에서는 TiC와 TiAl 피크가 관찰되었다. 소결한 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 시편에

Fig. 6. FESEM images of (a) TiC, (b) TiC-6 vol%TiAl, and (c) TiC-10 vol%TiAl hard materials produced by PCAS.

서 TiC 결정립 크기를 Suryanarayana 식으로 계산한 결과 TiC의 결정립 크기는 각각 98, 60과 79 nm이었다. 소결체에서 TiC 결정립 크기는 TiAl 첨가로 감소하였다. 이것은 TiAl 이 소결하는 동안 TiC의 입 성장을 억제 시키기 때문으로 생각된다. 1550 °C로 소결한 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 시편의 주사전자현미경 조직사진을 그림 6에 나타내었다. TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 시편의 주사전자현미경 사진에서는 기공이 거의 관찰되지 않은 치밀하고, 나노 상으로 구성되었음을 관찰 할 수 있다. 소결한 TiC,

Fig. 7. Vickers hardness indentation of (a) TiC, (b) TiC-6 vol%TiAl, and (c) TiC-10 vol%TiAl sintered by PCAS.

TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 시편의 상대 밀도는 각각 98, 99.4와 99.5%이었다. 3 분 이내의 짧은 시간에 나노구조인 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 초경재료를 제조할 수 있는 이유는 다음과 같이 사료된다. 첫 번째는 분말에 가한 압력은 소결에 대한 구동력을 증가시켜 분말의 치밀화가 쉽게 이루어지기 때문으로 생각된다 [17]. 두 번째는 분말에는 얇은 층의 산화물이 존재하는데, 분말에 펄스전류를 가하면 발생된 플라즈마로 이온화된 가스가 분말표면과 충돌에 의해 산화 층이 깨어지는 표면 정화 효과로 원자의 확산이

Table 1. Comparison of mechanical properties of TiC, and TiC-10vol%TiAl in this study with the previously reported values.

Ref.	Binder content (vol%)	Relative density (%)	Grain size (nm)	HV (kg/mm ²)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})
21	10Co	98	61	1780	8.3
21	10Ni	98	44	1822	8.6
This study	0	98	98	2518	6.3
	10TiAl	99.5	79	2015	10.6

쉽게 일어날 수 있다 [18]. 세 번째는 분말과 분말 접촉 점에서 펄스전류에 의해 높은 주열 열 발생으로 접촉 점에서의 온도가 높고, 전기장 하에서는 원자의 확산이 빠르기 때문에 짧은 시간 내에 치밀화가 용이하기 때문으로 판단된다 [19]. 네 번째는 빠른 가열속도로 시편이 고온에 노출될 시간이 짧아서 결정립 성장이 억제되기 때문으로 생각된다.

소결한 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 초경재료의 경도는 하중 30 kgf로 비커스 경도계로 5번 측정하였으며, 경도는 각각 2518, 2287과 2015 kg/mm²이었다. 파괴인성은 압흔 자국 모서리에서 발생한 균열의 길이를 측정 한 후, Niihara 식 [20]을 사용하여 계산하였다. 그림 7은 소결한 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 초경재료의 비커스 압흔 자국을 나타낸 것이다. 균열은 압흔 자국 모서리에서 발생되고 있음을 알 수 있다. Niihara 식[20]으로 계산한 소결한 TiC, TiC-6vol%TiAl와 TiC-10vol%TiAl 초경재료의 파괴인성은 각각 6.3, 8.9와 10.6 MPa·m^{1/2}이었다. TiC-10 vol%TiAl의 파괴인성은 경도의 큰 감소 없이 TiC보다 높았다. Woo 등 [21]은 TiC에 바인더로 Ni과 Co를 첨가하여 고주파유도가열에 의해 나노구조의 TiC-10 vol%Co와 TiC-10 vol%Ni 초경재료를 제조한 후, 기계적 성질과 미세조직을 평가하였다. Woo 등 [21]의 연구결과와 본 연구결과를 표 1에 나타내었다. 표 1에 나타낸 바와 같이 TiC에 Ni이나 Co를 첨가하면 경도가 현저히 감소한다. 하지만 TiAl를 첨가하면 경도의 큰 저하 없이 파괴인성이 향상된다. 또한 TiC-10 vol%TiAl 재료의 경도와 파괴인성 모두가 TiC-10 vol%Ni나 TiC-10 vol%Co 재료의 경도와 파괴인성 보다 높았다. 이것은 본 연구에서 TiC-10 vol%TiAl의 상대밀도가 높고, TiAl의 경도가 Co나 Ni보다 높기 때문으로 생각된다. 따라서 TiAl을 Ni이나 Co 대체 바인더로 사용하면, 기계적 성질 뿐만 아니라 내산화성이 우수하고, 가격이 저렴한 초경재료로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 8. Crack propagation in (a) TiC and (b) TiC-10vol%TiAl hard materials produced by PCAS.

그림 8은 소결한 TiC와 TiC-10 vol%TiAl 초경재료에서 압흔자국의 모서리로부터 발생한 균열 전파를 나타낸 것이다. TiC에서는 균열이 직선적으로 전파하고 있고, TiC-10 vol%TiAl에서는 균열이 굴절(↑) 되면서 전파하고 있음을 알 수 있다. 이것은 TiC-10 vol%TiAl 재료에서 TiC와 TiAl이 균열 전파를 억제 시키고, 나노구조를 갖고 있기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

TiC와 TiAl 분말을 고 에너지 볼 밀링으로 나노 분말을 제조한 후, 이들 분말을 펄스전류활성 소결한 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 초경재료의 소결 거동, 미세구조와 기계적 성질 (경도, 파괴인성)을 조사 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3분 이내의 짧은 시간에서 치밀한 나노구조의 TiC, TiC-6 vol%TiAl와 TiC-10 vol%TiAl 초경재료를 소결하였다.
2. TiC의 치밀화가 시작하는 온도는 TiAl 첨가로 현저히

감소하였다. 이것은 가열 도중 TiAl 액상이 형성되었기 때문으로 생각된다.

3. TiC-10 vol%TiAl의 파괴인성은 정도의 큰 감소 없이 TiC보다 높았다. 이것은 TiC-10 vol%TiAl 초경재료에서 TiC와 TiAl이 균열 전파를 억제 시키고, 나노구조를 갖고 있기 때문으로 판단된다.

4. TiC-10 vol%TiAl 재료의 경도와 파괴인성은 TiC-10 vol%Ni, TiC-10 vol%Co 재료의 경도와 파괴인성 보다 높았다. 따라서 높은 기계적 성질과 내 산화성이 요구되는 부품에서, TiAl을 값이 비싸고, 경도가 낮고, 내부식성이 좋지 않은 Ni이나 Co를 대신해서 바인더로 사용하면 효과적인 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 KIST 주요사업의 지원을 받아 수행되었음 (2E25374-15-096). 또한 본 연구 과제는 한국지질자원 연구원 주요사업인 텅스텐, 티타늄 하드스크랩의 소재화기술개발 (15-3242) 과제 일환으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. S. Imasato, K. Tokumoto, T. Kitada and S. Sakaguchi, *Int. J. Refract. Met. H.* **13**, 305 (1995).
2. E. A. Almond and B. Roebuck, *Mater. Sci. Eng. A* **105/106**, 237 (1988).
3. G. Gille, J. Bredthauer, B. Gries and B. Mende, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **18**, 87 (2000).
4. Z. G. Zhang, F. Gesmundo, P. Y. Hou and Y. Niu, *Corros. Sci.* **48**, 741 (2006).
5. H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **33**, 223 (1989).
6. G. E. Fougere, J. R. Weertman, R. W. Siegel and S. Kim, *Scripta Metall. Mater.* **26**, 1879 (1992).
7. Z. Fang and J. W. Eason, *Int. J. Refract. Met. H.* **13**, 297 (1995).
8. A. I. Y. Tok, L. H. Luo and F. Y. C. Boey, *Mater. Sci. Eng. A* **383**, 229 (2004).
9. S. M. Kwon, N. R. Park, J. W. Shin, S. H. Oh, B. S. Kim and I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 555 (2015).
10. B. R. Kang and I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 255 (2015).
11. J. Jung and S. Kang, *Scr. Mater.* **56**, 561 (2007).
12. I. J. Shon, H. G. Jo, B. S. Kim, J. K. Yoon and K. T. Hong, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 474 (2015).
13. B. R. Kang, J. K. Yoon, K. T. Hong and I. J. Shon, *Met. Mater. Int.* **21**, 698 (2015).
14. I. J. Shon, H. S. Kang, J. M. Doh and J. K. Yoon, *Met. Mater. Int.* **21**, 345 (2015).
15. C. Suryanarayana and M. Grant Norton, *X-ray Diffraction: A Practical Approach*, p. 213, Plenum Press, New York (1998).
16. G. S. Upadhyaya, *Mater. Des.* **22**, 483 (2001).
17. R. L. Coble, *J. Appl. Phys.* **41**, 4798 (1970).
18. Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1921 (2002).
19. J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, S. C. Glade and P. Asoka-Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 573 (2004).
20. K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.* **1**, 13 (1982).
21. K. D. Woo, B. R. Kim, E. P. Kwon, D. S. Kang and I. J. Shon, *Ceram. Int.* **36**, 351 (2010).