치밀화된 Ti(C,N)과 TiC-TiN-Ni 써멧에서의 Ti(C,N) 고용상의 특성평가

김성원* · 채정민 · 강신후^a · 류성수 · 김형태
요업기술원 구조세라믹부, ^a서울대학교 재료공학부

Characterization of Ti(C,N) Solid Solutions in Densified Ti(C,N) and TiC-TiN-Ni Cermet

Seongwon Kim*, Jung-Min Chae, Shinhoo Kang^a, Sung-Soo Ryu and Hyung-Tae Kim

Advanced Engineering Ceramics Department, Korea Institute of Ceramic Engineering and
Technology, 30 Gyeongchung Rd., Shindun-Myeon, Icheon, Gyeonggi-do, 467-843, Korea

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University,
Shillim-Dong, Kwanak-Gu, Seoul, 151-742, Korea

(Received November 1, 2008; Accepted December 5, 2008)

Abstract Ti(C,N) solid solutions in hot-pressed Ti(C_xN_{1-x}) (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0) and 40TiC-40TiN-20Ni (in wt.%) cermet were characterized in this study. For hot-pressed Ti(C,N)s, the lattice parameters and hardness values of Ti(C,N) were determined by using XRD (X-Ray Diffraction) and nanoindentation. The properties of hot-pressed Ti(C,N) samples changed linearly with their carbon or nitrogen contents. For the TiC-TiN-Ni cermet, the hardness of the hard phase and binder phase were determined by nanoindentation in conjunction with microstructural observation. The measured hardness values were ~8.7 GPa for the binder phase and ~28.7 GPa for the hard phase, which was close to the hardness of hot-pressed Ti(C_{0.7}N_{0.3}).

Keywords : Ti(C, N), Solid solution, Cermet, Hardness, Nanoindentation

1. 서 론

고속도 기계가공에 필수적인 고경도, 고강도, 내마모 특성 및 고온안정성을 지닌 Ti(C,N)계 써멧은 전통적인 초경(WC-Co)을 대체하고자 개발되었다[1-3]. 써멧은 탄·질화물의 경질상(Hard phase)과 Ni, Co 등의 결합상(Binder phase)으로 구성된 복합소재로 경질상은 특히 유심/주변조직(Core/rim structure)으로 일컬어지는 독특한 미세구조를 나타낸다. 여기서 유심(Core)은 액상소결 중에 녹지 않은 출발원료의 Ti(C,N) 입자이고 주변조직(Rim 혹은 surrounding structure)은 새로이 형성된 (Ti,W, Nb)(C,N)과 같은 고용상이다. 이러한 주변조직은 계면에너지(Interfacial

energy)[4], 격자상수 차이에 의한 변형(Strain)[5], 액상막이동(Liquid film migration)[6] 등의 다양한 기구에 의해 형성되는 것으로 알려져 있다.

TiC와 TiN의 완전고용체인 Ti(C,N)은 써멧의 주된 원료로 동일한 결정학적 구조(B1, NaCl 구조)를 지니나 질소(혹은 탄소)함량에 따라 약간씩 다른 격자상수를 가진다[7-9]. 또한, TiC, TiN 혹은 Ti(C,N)는 동일한 B1 구조를 가지는 비교적 넓은 조성범위의 비화학양론적 화합물(Nonstoichiometric compound)을 형성한다[10, 11]. TiC-TiN-Ni 써멧의 경우에는 [12] 항상 Ti(C,N) 주변조직이 TiN 유심에 형성되며 이는 Ti(C,N)과 Ni 액상 간의 계면에너지 차이에 의한 것이라는 보고가 있었다.

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1452; E-mail : woods3@kicet.re.kr]

최근에 써멧 제조 후의 경도평가에 있어 특정하중을 압입자에 인가해 생기는 압흔의 크기를 광학현미경으로 측정하는 기존의 비커스경도를 나노인덴테이션으로 대체하고자 하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[13-15]. 이러한 나노인덴테이션(연속압입시험)은 하중과 변위를 연속적으로 측정하여 얻어진 하중-변위 곡선을 이용하여 기존압입시험에 비교해 경도나 탄성계수와 같은 좀더 다양한 물성을 얻을 수 있을 뿐 아니라[16] 수 mN의 하중을 사용하여 초경이나 써멧과 같은 복합소재 구성상의 물성을 평가[13-15] 할 수 있다.

본 연구에서는 치밀화된 Ti(C,N) 분말 및 TiC-TiN-Ni 써멧 소결체에 대해 격자상수측정, 미세구조 관찰, 나노인덴테이션을 이용한 경도측정으로 복합소재, 특히 Ti(C,N) 고용상의 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

Ti(C,N)의 특성을 평가하기 위하여 두 종류의 소결체가 준비되었다. 우선 기준시편으로 TiC, Ti(C_{0.7}N_{0.3}), Ti(C_{0.5}N_{0.5}), Ti(C_{0.3}N_{0.7}), TiN의 다섯 종류의 분말(1~3 μ m, Kennametal Inc.)에 대하여 핫프레스(hot press)로 소결체를 제조하였다. 핫프레스는 각 분말을 흑연몰드에 충전한 후 1700°C에서 4시간동안 30 MPa로 가압하면서 진공소결하였다. 다음으로 40TiC-40TiN-20Ni(wt.%) 써멧의 미세구조와 구성상의 물성을 평가하기 위하여 TiC, TiN(1~3 μ m, Kennametal Inc.), Ni(3~4 μ m, Novamet) 분말을 출발원료로 일반적인 분말야금공정을 통해 시편을 제조하였다. 조성에 따라 칭량한 분말은 아세톤을 혼합 매질로 밀링과정 중에 오염을 피하기 위하여 슬러리 혼합(Slurry mixing)으로 1 시간 동안 습식혼합 후 건조하였다. 건조된 분말은 유발로 분쇄한 뒤 #120 mesh 체가름을 이용해 조립화한 후, 100 MPa 일축가압하여 디스크형태의 성형체로 제조하였다. 조성의 성형체는 흑연발열체로를 이용해 1510°C에서 30 분 동안 진공소결하였다.

소결한 시편의 단면을 6에서 1 μ m 직경의 다이아몬드 슬러리로 연마한 후, 핫프레스 시편의 경우에는 X선 회절(XRD, RIGAKU D-MAX, Japan)로 Ti(C,N) 고용체의 격자상수를, TiC-TiN-Ni 써멧 시편의 경우에는 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM,

JSM-6701F, JEOL, Japan)와 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 또한, 연마된 표면에 대하여 나노인덴터(Triboindenter, Hysitron, USA)로 소재의 경도를 평가하였다. 나노인덴테이션은 Berkovich 압입자를 사용하여 5 mN의 하중으로 압입시험한 후 FE-SEM와 광학현미경에서 압흔의 위치를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ti(C,N) 고용상의 격자상수를 측정한 문헌[8]상의 보고와 본 연구에서의 결과를 나타낸 것이다. 격자상수는 핫프레스한 Ti(C_xN_{1-x}) (x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0) 소결체에 대하여 X선 회절을 시행한 후 회절각도에 대한 의존성을 제거하는 Nelson-Riley 법[17]으로 계산되었다. 그림에서 보여주는 것과 같

Fig. 1. Lattice parameters of Ti(C_xN_{1-x}) (a) from ref. 8 and (b) measured by XRD for hot-pressed Ti(C,N) (line marked by x) and from JCPDS card (line marked by ∇).

이 Ti(C,N)의 격자상수는 TiN(4.238 Å, JCPDS)과 TiC(4.327 Å, JCPDS)의 격자상수 사이에서 조성 내의 질소량(혹은 탄소량)에 따라 변화했으며, 조성에 따라 물성값이 선형적으로 비례하는 Vegard의 법칙[7]을 따르는 것으로 나타났다. Ti(C,N) 고용상은 서론에서 언급한 바와 같이 동일한 결정구조(B1, NaCl 구조)를 지니며 조성(탄소 혹은 질소함량)에 따라 격자상수, 경도, 열물성, 색 등의 물리적인 특성이 변화하는 특징을 가진다[8]. 또한, Ti(C,N) 고용상은 입방정구조를 유지하면서도 비교적 넓은 범위의 비화학양론적 화합물(Nonstoichiometric compound)을 형성할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 Ti(C,N) 고용상의 특성을 핫프레스한 Ti(C,N)과 TiC-TiN-Ni 써멧 시편에 대하여 미세구조와 경도의 관점에서 논의하고자 하였다.

Fig. 2. Microstructures of 40TiC-40TiN-20Ni cermets (in wt.%) sintered at 1510°C for 30 min. observed by (a) optical microscopy and (b) scanning electron microscopy. (Arrows indicate TiN cores.)

그림 2는 1510°C에서 30분동안 진공소결한 40TiC-40TiN-20Ni(wt.%) 써멧의 미세구조를 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 우선 주사전자현미경 BSE(Back-scattered electron)모드에서 이미지의 국부적인 밝기는 구성원소의 평균원자량에 의해 결정되므로 밝게 나타나는 부분일수록 상대적으로 중원소가 풍부하게 존재한다는 것을 알 수 있다. 즉, 밝은 회색으로 나타나는 기지상(Matrix) Ni의 결합상(Binder phase)에 검게 나타나는 Ti(C,N)의 경질상(Hard phase) 입자가 분포되어 있는 미세구조를 나타낸다. 이와 같은 주사전자현미경 BSE모드의 경우에도 Ti(C,N) 고용상 내의 탄소/질소함량에 따른 미세한 질량변화를 구분해 내는 것은 쉽지 않았다. 반면에 광학현미경으로 관찰한 미세구조는 전자현미경에 비해 분해능(Resolution)은 떨어지지만 황금색으로 나타나는 TiN의 밝은 콘트라스트에 의해서 Ti(C,N) 경질상 입자 내에 존재하는 TiN 유심(Core)을 구분해 내는 것이 가능하다. 이러한 TiC-TiN-Ni 써멧에서 TiN 유심의 형성은 액상소결 과정 중에 경질상(Ti(C,N)과 TiN)과 액상으로 형성된 Ni 결합상 간의 계면에너지 차이[12]나 Ti(C,N)의 격자상수 차이[18]에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다. 결과적으로 Ti(C,N) 고용상의 조성 변화는 경질상 나이가 TiC-TiN-Ni 써멧의 기계적 특성의 변화를 가져올 것이다.

Ti(C,N) 고용상의 조성변화가 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 치밀화된 Ti(C,N) 분말 및 TiC-TiN-Ni 써멧 소결체의 경도를 나노인덴테이션으로 평가하였다. 그림 3은 TiC-TiN-Ni 써멧 소결체 단면에 대하여 5 mN의 하중으로 나노인덴테이션을 시행하였을 때의 결과를 경질상과 결합상의 하중-변위곡선(load-displacement curve)과 경도분포로 나타낸 것이다. 하중-변위곡선은 나노인덴테이션을 이용한 압입시험 과정 중에 압입자에 연결된 압전센서를 통해서 압입하중을 제어함과 동시에 압입깊이를 연속적으로 측정한 데이터이다. 특히 하중-변위곡선으로부터 압입의 최대하중과 압입깊이를 구할 수 있고 압입깊이는 표준시편인 퀴츠유리로 보정된 압입자의 형상으로부터 접촉면적으로 환산되어 경도를 구할 수 있다. 또한, 압입이 제거되는 곡선부분을 외삽하여 그 기울기로부터는 일정한 탄성변형을 일으키는데 필요한 하중값인 탄성계수를 구할 수 있는데 본 연구에

Fig. 3. (a) Typical load-displacement curves obtained from nanoindentation on the rim and the binder (An arrow shows “pop-in” behavior.) (b) A scatter diagram which shows the hardness distribution of 45 indentation points.

서는 경도값에 국한하여 논의하겠다.

그림 3(a)에서 알 수 있듯이 압입위치에 따라 하중-변위곡선의 형상도 달라진다. 결합상에 압입되는 경우에는 비교적 큰 영구변형에 의한 압입깊이가 나타나고 경질상에 압입되는 경우에는 결합상의 하중-변위곡선에 비하여 가파른 곡선에 얕은 압입깊이가 나타난다. 이는 결합상과 경질상의 구성상 경도에 직접적으로 연관된다. 또한, 결합상의 하중-변위곡선에 불연속적인 부분(“pop-in”이라 이른다.)이 나타나는데 이는 나노인덴테이션 시험에서 종종 관찰되며 파괴, 전위의 증가/생성, 상변태 등의 재료내부에서 일어나는 일련의 변화에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다[19]. 그림 3(b)는 TiC-TiN-Ni 씨멧 단면에 45회의 나노인덴테이션으로부터 얻은 경도값의 분포이다. 씨멧의 경우 경질상과 결합상으로 이루어진 불균질

Fig. 4. SEM micrographs of indentation marks on various sites in 40TiC-40TiN-20Ni cermets (in wt.%) sintered at 1510°C for 30 min. Nanoindentation was performed applying a load of 5 mN : (a) on the rim, (b) on the binder, and (c) on both the rim and the binder.

한 미세구조로 인해 단일 시편에 5 mN의 동일한 하중으로 압입시험을 하더라도 압입위치에 따라 5~30 GPa의 경도분포가 나타난다. 이러한 물성값으로부터 경질상과 결합상의 물성을 분리하기 위해서는 압흔의 미세구조 관찰이 필수적이다[14].

Fig. 5. Microstructures of 5×3 grid of indentation marks on 40TiC-40TiN-20Ni cermet observed by (a) optical microscopy and (b) scanning electron microscopy. (Arrows indicate TiN cores.) Nanoindentation was performed applying a load of 5 mN.

그림 4는 압입위치가 서로 다른 압흔의 미세구조를 나타낸 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 세라믹의 불균질한 미세구조로 인해 임의로 압입시험을 행하면 구해지는 경도값이 산포를 가지게 되고 본 연구에서는 TiC-TiN-Ni 세라믹 소결체 시편에 대하여 5 mN의 하중으로 5 μ m 간격을 두고 45회의 압입시험을 15×3 격자모양으로 행한 후 전자현미경과 광학현미경을 이용해 압흔의 위치를 확인해(그림 5) 경질상과 결합상의 경도값을 분리하여 평가하였다. 그림 5에서 알 수 있듯이 출발원료의 평균입자크기에 비해 상당한 입성장이 진행된 Ti(C,N) 경질상의 크기로 인해 임의로 압입시험을 하게 되면 대부분의 압흔이 경질상 혹은 결합상에 단독으로 위치하였고 광학현미경의 관찰로 확인된 TiN 유심의 면적비율이 작아서 TiN

Fig. 6. (a) Hardness values of hot-pressed $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ ($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) obtained from nanoindentation and ref. 20 (b) load-displacement curves and measured hardness values obtained from nanoindentation on the rim and the binder with 5 mN load.

유심에 압흔이 위치하는 경우는 나타나지 않았다.

그림 6은 치밀화된 Ti(C,N) 분말 및 TiC-TiN-Ni 세라믹 소결체의 경도를 나노인덴테이션으로 평가한 결과를 나타낸 것이다. 그림 6(a)에서 보여주는 것과 같이 Ti(C,N) 고용상의 나노인덴테이션 경도값은 계내의 탄소량에 따라 21.6 GPa에서 31.5 GPa로 증가하였고 $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ 를 제외하고는 격자상수의 변화에서처럼 조성에 따라 선형적으로 비례하는 경향을 보였다. 또한, 나노인덴테이션으로 측정된 경도가 마이크로비크스 경도로 측정된 문헌값[20]에 비하여 전반적으로 높은 값으로 나타났는데 이는 압입깊이가 얇아수록 측정경도 값이 높아지는 효과(Indentation size effect)[15]와 관련이 있는 것으로 사료된다. 그림 6(b)에서 보여주는 것과 같이 압입시험 후 미

세구조관찰을 통해 측정된 경질상(Rim)과 결합상의 나노인덴테이션 정도는 28.7 GPa와 8.7 GPa로 나타났다. 경질상은 Ti(C,N)으로 본 연구에서는 그 조성에 대해서 논의하지 않았지만 경도값이 나노인덴테이션으로 측정된 Ti(C_{0.7}N_{0.3}), Ti(C_{0.5}N_{0.5})의 그것에 근사하게 나타났으며 이는 수렴성전자회절법(Convergent beam electron diffraction)으로 측정된 주변조직의 국부적인 격자상수 결과[18]와 일치한다.

4. 결 론

본 연구에서는 치밀화된 Ti(C,N) 분말 및 TiC-TiN-Ni 씨멧 소결체의 특성을 평가하였다. 핫프레스로 치밀화된 Ti(C,N) 분말의 경우 X선 회절과 나노인덴테이션을 이용하여 격자상수와 경도를 측정하였는데 고용상내의 탄소/질소 함량에 따라 그 물성이 선형적으로 변화하는 것으로 드러났다. 또한, TiC-TiN-Ni 씨멧 소결체에 대하여 나노인덴테이션과 미세구조관찰로 구성상의 물성을 구분하여 평가하였다. 측정된 결합상과 경질상의 정도는 각각 약 8.7 GPa와 28.7 GPa 이었고 경질상의 물성으로부터 경질상인 Ti(C,N) 주변조직이 Ti(C_{0.7}N_{0.3}) 조성에 근접함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 요업기술원 기본정책연구사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] S. Y. Zhang: Mater. Sci. & Eng. A, **163** (1993) 141.

[2] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer and K. Dreyer: Int. J. Ref. Met. & Hard Mater., **13** (1995) 343.
 [3] G. E. D'Errico, S. Bugliosi and E. Guglielmi: J. Mater. Proc. Tech., **77** (1998) 337.
 [4] F. Qi and S. Kang: Mater. Sci. & Eng. A, **251** (1998) 276.
 [5] S. Y. Ahn, S. W. Kim and S. Kang: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 843.
 [6] J. Y. Ko, S.-Y. Park, D. Y. Yoon and S.-J. L. Kang: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 2262.
 [7] H. Pastor: Mater. Sci. & Eng. A, **106** (1988) 401.
 [8] W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne and G. Groboth: J. Alloys & Comp., **217** (1995) 137.
 [9] S. Kang: Powder Metall., **40** (1997) 139.
 [10] D. Bandyopadhyay, R. C. Sharma and N. Chakraborti: J. Phase Equil., **21** (2000) 192.
 [11] D. W. Lee, S. V. Alexandrovskii and B. K. Kim: Mater. Lett., **58** (2004) 1471.
 [12] C. S. Yoon, S. Kang and D.-Y. Kim: Kor. J. Ceram., **3** (1997) 124.
 [13] M. G. Gee, R. Roebuck, P. Lindahl and H-O Andren: Mater. Sci. & Eng. A, **253** (1996) 128.
 [14] S. Guicciardi, L. Silvestroni, G. Pezzotti and D. Sciti: Adv. Eng. Mater., **9** (2007) 389.
 [15] X. Shi, H. Yang, G. Shao, X. Duan and Z. Xiong: Mater. Char., **59** (2008) 374.
 [16] G. M. Pharr and W. C. Oliver: MRS Bull., **17** (1992) 28.
 [17] J. B. Nelson and D. P. Riley: Proc. Phys. Soc., **57** (1945) 160.
 [18] S. Kim: PhD thesis, Seoul Nat'l Univ. (2006).
 [19] B. Bhushan (Ed.): Springer Handbook of Nanotechnology, B. Bhushan (Ed.), 1st Ed., Springer, Berlin Heidelberg New York (2004) 690.
 [20] L. E. Toth: Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York (1971) 6.