Nano-sized TiC_xN_y를 함유한 STS 복합체의 특성

반태호 · 박성범 · 조수정 · 이동원^a · Farkhod Turaev^b · 박용일 · 김성진*

금오공과대학교 신소재시스템공학부

^a한국기계연구원 부설 재료연구소 분말기술연구그룹, ^bGM 엔진기술연구소

Characteristics of Stainless Steel Composites with Nano-sized TiC_xN_y

Tae Ho Ban, Sung-Bum Park, Soo Jeong Jo, Dong-Won Lee^a,

Farkhod R. Turaev^b, Yong-il Park, and Sungjin Kim*

School of Advanced Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology,

1, Yangho-dong, Gumi 730-918, Korea

^a*Powder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science(KIMS),*

Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

^b*Institute of Engine of General Motors, Tashkent 12246, Uzbekistan*

(Received March 4, 2011; Revised April 8, 2011; Accepted June 2, 2011)

Abstract Titanium carbonitride is more perspective materials compared to titanium carbide. It can be used in tool industry and special products because of its higher strength, abrasive wear-resistance and especially its strong chemical stability at high temperatures. We produced STS+TiC_xN_y composite by the spark plasma sintering for higher strength and studied the characteristics. The planar and cross-sectional microstructures of the specimens were observed by scanning electron microscopy. Characterizations of the carbon and nitride phases on the surface of composite were carried out using an X-ray diffractometer. During annealing TiC_xN_y particles diffusion into STS 430 was observed. After annealing, sintering isolations between particles were formed. It causes decreasing of mechanical strength. In addition when annealing temperature was increased hardness increased. Heterogeneous distribution of alloying elements particles was observed. After annealing composites, highest value of hardness was 738.1 MHV.

Keywords : TiC_xN_y, Titanium powder, Spark plasma sintering

1. 서 론

산업이 발전함에 따라 특수한 물성을 갖는 재료의 수요가 점점 증가하고 있는데, 최근에는 재료의 경량화, 화학적 안정화 등을 이용한 시스템의 효율성 향상, 환경오염방지 등과 같은 목적으로 재료의 고급화 추세가 현재해집에 따라 타이타늄 소재에 대한 관심이 대두되고 있는 실정이다.

Ti 및 Ti 합금은 비강도가 크고, 약 550°C까지의 고온 특성이 우수하며, 특히 산 및 염화물 매체와 대부분의 자연 환경에 대한 내식성도 뛰어난 합금이다.

그러나 Ti은 제련 및 용해 제조에 상당한 기술이 필요하기 때문에 값이 비싸다는 단점이 있는 것도 사실이다. 하지만 Ti 합금은 그들만이 갖는 특수한 성질 때문에 상대적으로 비싼 가격에도 불구하고 상당히 많은 분야에서 이용이 급증하고 있는 합금이다.

특히 비강도와 고온 특성이 중요시되는 우주항공 분야에서의 응용은 괄목할 만하게 증가하고 있으며, 우수한 내식성이 요구되는 화학 공업 및 식품, 의료 공업에서의 응용이 기대되는 합금이며, 새로운 적용 분야가 계속 개발되고 있는 합금이다. 그중 질탄화티타늄(Titanium Carbonitride, TiCN)은 높은 강도와 내

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-478-7731; E-mail : sjghim@kumoh.ac.kr]

마모성, 특히 고온에서 매우 안정한 화학적 안정성 때문에 공구 산업과 특수 제품에 이용되고 있는 타이타늄 카바이드와 비교하여 많은 주목을 받고 있다[1-6].

질탄화티타늄은 $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 과 같은 각기 다른 상을 나타내며, 주로 복합체에 이용되고 있다. 각 상에 따라서 기계적 · 화학적 특성에서 차이가 나타난다.

Kang[7] 등은 $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 이 다른 상보다 가장 안정한 상태를 나타내고 있으며, 이것은 Ti-C 와 Ti-N의 원자 결합 에너지와 원자배치에 관계가 있다고 밝히고 있다.

본 연구에서는 경량이면서 고강도의 stainless steel 계 금속복합체를 제조하고자 하며, 사용된 100 nm graded의 TiCxNy 분말과 stainless steel 분말을 혼합하여 spark plasma sintering (SPS) 장치로 소결하여 제조하였다. 소결체의 고온에서의 열처리 영향을 조사하기 위하여 800~1100°C에서 각각 60분간 열처리하여 강도변화를 비교하였으며, STS와 nano TiCxNy 분말 복합체에 대하여 XRD 분석 및 FE-SEM, EDX 분석 등을 시행하였다[8-11].

본 연구에 사용된 나노 크기의 TiCxNy 제조는 더욱 경제적이고 에너지 절약형이면서, 서브마이크론 크기 수준의 초미립 TiC 입자를 합성할 수 있는 마그네슘 열 환원공정에 의해 제조되었으며[12, 13], 이의 기본적인 개념은, $\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ 혼합 용액을 액상 마그네슘으로 환원하여 방출된 Ti와 C 원자들의 결합에 의해 약 수백 nm 크기의 초미립 TiC 분말 입자를 형성시키는 기술이다.

2. 실험방법

본 실험에서 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 분말 합성을 위한 공정은 1) $[\text{TiCl}_4(l) + 0.35\text{C}_2\text{Cl}_4(l)]$ 혼합용액을 약 850°C에서 아르곤으로 보호된 마그네슘용탕 용기 내로 주입하여, 형성된 염화물 가스와 용기 내 존재하는 마그네슘 가스와의 환원반응에 의해 MgCl_2 와 $\text{TiC}_{0.7}$ 미립 분을 제조하였다. 또한 제조된 $\text{TiC}_{0.7}$ 분말 내에 잔류하고 있는 Mg 및 MgCl_2 를 제거하기 위한 진공열처리 공정을 행하고, 질화 열처리를 통해 최종적으로 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 분말을 제조하였다.

상기 반응에서 얻어진 TiCxNy 분말은 stainless steel 원료 분말(Alfa Aesar STS 430 15 μm)과 10:90 wt%의 비율로 30분 ball milling 한 후 직경 20 mm

의 흑연몰드에 적층한 후 소결용 시료로 준비하였다. 소결에 사용된 장치는 Spark Plasma Sintering 장비를 사용하였으며, 소결 조건은 $\text{Ar-4\%H}_2$ 혼합가스 분위기에서 60 MPa로 가압하고 200°C/min의 승온 속도로 900°C에서 10분 동안 소결하고 자연 냉각시켰다. 또한 열처리 조건은 Ar 가스 분위기의 튜브 로에서 800~1100°C에서 60분 동안 유지한 후 급랭하였다.

제조된 STS 복합체는 Archimedes 방법으로 양면을 미세연마하고 시편의 건조무게를 측정한 후에 끓는 물에 3시간 동안 넣어 내부까지 물이 침투시키고 미세저울을 이용하여 시편의 수중무게와 포수무게를 측정하고 측정된 각각의 무게를 통해 시편의 밀도를 계산하였다.

마이크로비커스 경도기로 경도를 측정하고 2축 강도 시험(biaxial strength test fixture)으로 굽힘 강도를 측정하였다. 굽힘강도는 시편의 양면은 1 μm 의 다이아몬드 페이스트로 미세연마하여 결합크기를 최소화하였다. 미세연마가 끝난 시편의 두께와 직경을 측정하고 후 중앙의 볼과 120° 각도마다 위치하는 3개의 강철 볼 사이에 시편을 위치시키고 ram tip에 물린다. 이렇게 고정된 지그는 만능시험기기(Instron US/4468) 장비를 사용하여 0.1 mm/min의 cross head speed를 설정하고 시편이 파괴될 때까지 하중이 가해지도록 하였다. 시편 파괴시까지 가해진 최대하중과 측정된 시편의 직경 및 두께를 이용하여 굽힘강도를 계산하고 조성과 열처리조건에 따라 나타나는 변화를 비교하였다.

또한 시편의 결정상 분석은 XRD(X-ray Diffractometer)을 이용하여 측정하였고, 미세조직 분석은 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하였으며, 조직 중에 비교대상이 될 만한 곳은 EDX를 이용하여 C, N 및 Ti의 content profile 을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

SPS로 소결된 ST S430과 TiCxNy 를 포함하는 복

Table 1. Density of each specimen

Specimen	Density (g/cm ³)
STS 430	7.70
Sintered STS 430	7.56
STS+10% Nano TiCxNy	6.43
TiCxNy	4.46

Fig. 1. (a) XRD patterns of composites of STS 430 and TiC_xN_y and (b) XRD patterns of composites of STS 430 and TiC_xN_y after heat treatment (1000°C).

Fig. 2. SEM microstructures of sintered STS430 (a) before heat treatment and after treatment at (b) 800°C , (c) 900°C , (d) 1000°C , and (e) 1100°C .

합체의 밀도를 STS 430과 TiCN 의 이론밀도와 비교하여 표 1에 나타내었다. STS 430과 TiC_xN_y 분말과의 복합체의 경우는 TiC_xN_y 의 혼합에 의해 밀도가 감소함을 알 수 있다. 소결된 STS는 이론밀도와 비교하여 98.2%의 밀도를 나타내고 있는데 이는 SPS를 이용한 소결이 치밀화에 우수한 특성이 나타남을 보여주고 있다. TiC_xN_y 의 밀도가 4.46으로 낮기 때문에 TiC_xN_y 가 혼합되면 밀도는 낮아지며 경량화의 관점에서 바람직한 것임을 알 수 있다.

그림 1은 제조된 TiC_xN_y 분말을 이용한 STS 복합체와 소결된 STS의 XRD 분석 결과이다. TiC_xN_y 의 조성비에 따른 TiC_xN_y peak의 변화는 크게 나타나지 않으나 1000°C 에서 열처리 후에는 peak의 강도 변화가 나타난다. 그림 1에서 열처리 전후를 비교하면 열처리 후 peak의 세기가 감소하게 되는데 이는 처음 복합체 제조 시 다소 불균일하게 모여 있던 TiC_xN_y 입자들이 열처리를 통해 STS 기지 내로 확산되어 고용되었기 때문이다.

Fig. 3. SEM microstructures of STS430 and 10% nano TiC_xN_y composite (a) before heat treatment and after treatment at (b) 800°C , (c) 900°C , (d) 1000°C , and (e) 1100°C .

소결된 STS 430은 처음 표면에 기공이 존재하는 소결체의 상(그림 2(a))을 가지고 있으나 열처리 온도가 증가할수록 입자 사이의 기공이 감소하며 입자의 성장이 일어난다. 1100°C 열처리 후에는 조대한 결정립성장(그림 2(e))이 나타나는 것을 알 수 있다. 반면에 복합체의 경우는 결정성장이 900°C까지는 거의 없다가 1000°C에서 일부 관찰되지만, 1100°C에서 거의 결정성장이 보이지 않는 것으로 나타났다. 또한 STS 430+10 wt% nano TiC_xNy 복합체는 그림 3(a)를 보면 처음 소결체에서부터 nano TiC_xNy 입자가 STS 430 입자 사이에서 관찰되고 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 nano TiC_xNy 입자가 STS430 입자대로 확산이 일어난 것으로 보인다. 그러나 1100°C에서 열처리한 경우 TiC_xNy가 STS 430 사이에 다시 편석 등이 일어나는 것으로 예상되며 그림 3(e)를 보면 기공이 다시 많이 나타나고 있는데 이로 인해 기계적 강도가 저하된 것으로 예측된다.

열처리에 따른 TiC_xNy의 확산을 확인하기 위하여 EDX로 각 복합체 열처리 전후 시편의 표면을 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 열처리 전에는 Ti Kα가 TiC_xNy 입자가 존재하는 영역에서 관측되나, 열처리 후에는 Ti Kα가 넓게 확산되어 관측된다. 이는 열처리로 인해 TiC_xNy가 확산된 것으로 예상할 수도 있으나, 전술한 바와 같이 고온에서 C나 N이

Table 2. Micro-Vickers hardness data of sintered STS 430 and composites (MHv)

	Sintered STS 430	STS+10 wt.% Nano TiN _x Ny
Before heat treatment	255.4	308.4
800°C	198.3	208.0
900°C	229.7	381.4
1000°C	441.9	939.8
1100°C	432.6	738.1

쉽게 확산되면서 경도 증가에 기여를 했고 일부 분해된 Ti도 확산이 일어난 것으로 사료된다.

표 2에는 각 시편들의 마이크로 비커스 경도값을 보여주고 있다. SPS를 이용하여 제조된 STS 430과 nano TiC_xNy 복합체의 경도가 STS 430 소결체의 경도보다 높게 나타나게 되는데 이는 nano TiC_xNy가 STS 내에서 전위의 이동을 어렵게 하기 때문에 경도가 상승한다는 분산강화의 효과도 일부 존재할 것으로 예상되나, 열처리 온도가 증가함에 따라 STS 430 소결체에 비해 STS 430과 nano TiC_xNy의 복합체의 경도 증가 폭이 더 큰 것은 고온에서의 열처리로 nano TiC_xNy 중의 Ti와 C, N이 확산에 의해 침입형 고용강화가 일어나는 것으로 예상된다. 또한 표 2를 비교하기 쉽게 표현한 그림 5에서의 시편조건에 따른 경도변화를 보면, 800°C에서 경도가 감소

Fig. 4. EDX plane scanning image of STS+10 wt.% TiC_xNy (a) before heat treatment and (b) after heat treatment at 1000°C.

Fig. 5. Micro-Vickers hardness data of STS 430 and TiC_xN_y composites heat treated at the various temperature.

Fig. 6. Biaxial-strength data of STS 430 and TiC_xN_y composites heat treated at 1000°C.

하고 1000°C에서 가장 높은 경도가 나타난다. 특히 1000°C에서 열처리된 STS+10% nano TiC_xN_y 복합체의 경우 소결된 STS 430 보다 3.7배 경도가 향상된다. 800°C에서 열처리 할 경우 오히려 Cr의 탄화물이 입계로 석출되어 경도가 낮아지게 되는 것으로 예상되며, Cr의 탄화물에서 Cr이 재용해 될 수 있는 온도이상에서는 Cr보다 균일한 분산이 가능하며, 전술한 바와 같이 TiC_xN_y 중의 Ti와 C, N의 확산에 의한 강화로 경도가 높아지게 된 것으로 예상된다.

복합체의 굽힘강도는 경도와 유사한 경향을 보이고 있으며, 그림 6에서 보면 TiC_xN_y의 첨가 및 열처리에 따라 강도가 증가되는 것을 볼 수 있다. 경도 데이터와 비교하여 다른 양상을 보이는 것은 강도는

경도와 같은 비율로 증가하지 않는다는 것이며, 이는 경도는 소재의 국부적인 소성변형에 대한 저항력이고, 강도는 재료 전체적인 결합력과 관계하므로 차이가 나타나기 때문이며, 이는 복합체가 소결체에 비해 응력집중이 될 만한 site의 수가 많아지게 되는 데 기인한 것으로 예상된다. 1000°C에서 열처리 된 STS 430과 10 wt.% nano TiC_xN_y의 복합체는 STS 430 plate 보다 1.7배 굽힘강도가 상승하며, 열처리를 하지 않은 경우에는 STS+10 wt.% nano TiC_xN_y 복합체는 1.3배 강도가 증가한 것으로 나타났다.

4. 결 론

Mg의 금속 환원법을 이용하여 제조된 나노크기의 TiC_xN_y 분말을 스파크플라즈마 소결법으로 STS 복합체를 제조하는 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Mg 금속환원법으로 제조된 TiC_xN_y 분말과 stainless steel 분말을 10:90 wt.%로 혼합하여 SPS로 소결하여 98.2%의 밀도의 STS 복합체를 제조하였다.

2) 제조된 STS 복합체는 열처리 후 1000°C에서 가장 높은 경도인 738.1 MHV값을 나타냈으며 이는 TiC_xN_y중의 C와 N의 열 확산에 의해 침입형 고용강 화기구에 의해 경도가 높아지게 된 것으로 예상된다.

3) 열처리 전후를 비교하면 열처리 후 XRD peak의 세기가 감소하게 되는데 이는 처음 복합체 제조 시 다소 불균일하게 모여 있던 TiC_xN_y 입자들이 열처리를 통해 STS 기지 내로의 확산해 기인한 것으로 예상된다.

4) 경도 및 강도의 증가 원인은 고온 열처리에 따라 TiC_xN_y 중의 C와 N이 확산과 동시에 분해된 화합물 중의 Ti도 같이 분산되어 기계적 특성이 개선되는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의하여 지원된 논문임.

참고문헌

- [1] S. Eroglu and B. Gallois: Journal of Materials Sci., 32

- (1997) 207.
- [2] P. Jedrzejowski, A. Amassian, E. Bousser, J. E. Klemberg-Sapieha and L. Martinu: Appl. Phys. Lett., **88** (2006) 071915.
- [3] J. Deng and M. Braun: Surface and Coatings Tech., **70** (1994) 49.
- [4] D. A. Andersson, P. A. Korzhavyi and B. Johansson: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, **32** (2008) 543.
- [5] S. Zhang: Mater. Sci. Eng., **A163** (1993) 141.
- [6] N. V. Alexeev, I. L. Balikhin, E. N. Kurkhin, A. V. Samokhin, E. V. Troiskaya and V. N. Troiskij: Fizikai Khimiya Obrabotki Materialov., **1** (1995) 247.
- [7] D.-W. Lee, B.-K. Kim, J.-Y. Yun, J.-H. Yu and Y.-J. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 142. (*Korean*)
- [8] S. Kang: Powder Metallurgy, **40** (1997) 139.
- [9] F. Akhtar and S. J. Guo: Materials Characterization, **59** (2008) 84.
- [10] B. Li, Y. Liu, J. Li, H. Cao and L. He: J. Materials Processing Tech., **210** (2010) 91.
- [11] H.-W. NI, H. E. Hang, G.-Q. LI, J. LIU: Journal of Iron and Steel Research, International, **15** (2008) 73.
- [12] D. W. Lee, J. H. Ahn and H. Jung: J. Mater. Res., **22** (2007) 233.
- [13] D. W. Lee, S. Alexandrovskii and B. K. Kim: Mater. Chem. and Phys., **88** (2004) 23.