펄스전류 가열에 의한 나노구조의 (Ti,Mo)C 합성과 동시 급속소결 및 기계적 성질

조형곤¹ · 권한중² · 손인진^{1†}

¹전북대학교 신소재공학부 차세대 바이오 이미징 연구센터, ²한국지질자원 연구원

Simultaneous Synthesis and Rapid Consolidation of Nanostructured (Ti,Mo)C and Its Mechanical Properties

Hyoung-Gon Jo¹, Hanjung Kwon² and In-Jin Shon^{1†}

¹Division of Advanced Materials Engineering and Center for advanced bioimaging research,
Engineering College, Chonbuk National University, 561-756, Korea

²Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience,
Mining and Materials Resources, Daejeon, Korea

(2013년 09월 30일 접수 : 2013년 10월 15일 최종수정: 2013년 10월 17일 채택)

Abstract Nanocrystalline materials have recently received significant attention in the area of advanced materials engineering due to their improved physical and mechanical properties. A solid-solution nanocrystalline powder, (Ti,Mo)C, was prepared via high-energy milling of Ti-Mo alloys with graphite. Using XRD data, the synthesis process was investigated in terms of the phase evolution. Rapid sintering of nanostructured (Ti,Mo)C hard materials was performed using a pulsed current activated sintering process (PCAS). This process allows quick densification to near theoretical density and inhibits grain growth. A dense, nanostructured (Ti,Mo)C hard material with a relative density of up to 96 % was produced by simultaneous application of 80 MPa and a pulsed current for 2 min. The average grain size of the (Ti,Mo)C was lower than 150 nm. The hardness and fracture toughness of the dense (Ti,Mo)C produced by PCAS were also evaluated. The fracture toughness of the (Ti,Mo)C was higher than that of TiC.

Key words nanomaterials, sintering, hardness, fracture toughness, hard materials.

1. 서 론

TiC는 용융온도가 높고, 경도와 내산화성이 좋아서 복합재료로 절삭공구, 내 마모재료, 금형재료와 노즐에 사용되고 있다. TiC가 복합재료로 사용하는 경우 바인더로 Co나 Ni을 사용하고 있다. 하지만 Co나 Ni은 내부식성이 좋지 않고 가격이 비싸고 또한 경도를 현저히 감소시키기 때문에 최근에 바인더가 첨가되지 않은 단상의 TiC에 대한 연구가 진행되고 있다. 단상의 TiC는 경도는 높지만 파괴인성이 낮은 단점을 가지고 있다.¹⁾ 파괴인성을 향상시키기 위해서는 고용체 카바이드를 제조하

는 것과 나노구조의 금속카바이드를 제조하는 것이 필요하다.²⁾ 나노구조 재료는 결정립계의 증가로 마이크론 크기 결정립을 가진 재료에서 나타나지 않는 독특한 기계적, 전기적, 자기적 성질을 기대할 수 있다.³⁻⁶⁾ 특히 나노구조의 기계적 성질은 결정립 미세화로 파괴인성의 향상과 동시에 경도를 증가시킬 수 있다. 최근에는 기계 및 화학적인 방법을 이용하여 나노 분말 제조방법이 개발되었다.⁷⁻⁹⁾ 이 중에서 고 에너지 볼 밀링 방법은 나노 분말을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 나노 분말을 합성할 수 있다. 하지만, 초기분말이 나노 크기라 할지라도 기존 소결 방법으로는 고온에서 장시간 가열해야 하기

[†]Corresponding author

E-Mail : ijshon@chonbuk.ac.kr (In-Jin Shon, Chonbuk Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

때문에 소결체의 결정립 크기는 소결하지 않는 초기 분말의 결정립 크기보다 매우 크다. 이는 소결 중 빠른 결정립 성장이 일어나기 때문이다.

따라서 소결 중 결정립 성장을 조절하는 것이 나노구조인 재료들을 만들 수 있는 중요한 부분 중 하나이다. 이러한 관점에서 저온에서 2분 이내의 짧은 시간에 소결할 수 있는 펄스전류 활성화 소결 방법이 개발되었다.^{10,11)}

본 실험에서는 Ti-Mo합금과 흑연을 고 에너지 밀링으로 (Ti,Mo)C 나노 분말을 합성한 후, 이 분말들을 결정립 성장을 억제하는데 있어 효과적인 펄스 전류 활성화 소결 방법을 이용하여 2분 이내 짧은 시간에 나노구조를 가진 치밀한 (Ti,Mo)C 초경재료를 제조하고자 하였다. (Ti,Mo)C의 소결거동과 소결체의 기계적 특성(경도, 파괴인성)과 미세조직을 조사 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 초기분말은 평균입자크기가 약 100 μm 인 Ti-10wt%Mo 분말과 45 μm 이하의 입자크기를 가진 흑연 분말을 사용하였다. Ti-10wt%Mo 분말과 흑연의 중량비는 81:19로 하였다. 이 분말들을 스테인레스 용기에 넣고 아르곤 가스 분위기 하에서 직경이 8.5 mm 인 텅스텐카바이드 볼을 사용하여 250 rpm 속도로 20시간 동안 고 에너지 볼 밀링(Pulverisette-5 유성 볼 밀링장치)을 실시하였다. 텅스텐 카바이드 볼과 분말의 무게 비는 30:1 이다.

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for pulsed current activated sintering (PCAS).

Fig. 1은 펄스 전류활성 소결장치를 나타낸 것이다. 고 에너지 볼 밀링한 분말을 흑연 다이(높이 40 mm, 외경 35 mm, 내경 10 mm)에 충전하여 펄스전류가열 소결장치의 내부에 장착하고 약 40 mTorr (5.33Pa)의 진공분위기로 하였다(1단계). 그리고 치밀한 생성물을 얻기 위하여 80 MPa의 일축 기계적 압력을 가한 다음(2단계) 곧바로 2800 A의 펄스전류(on time; 20 μs , off time; 10 μs)를 가하여 가열하였다. LVDT(Linear Variable Differential Transformer)에 의해 수축 길이 변화를 관찰하면서 치밀화가 이루어질 때까지 전류를 가하였으며, 흑연 다이의 표면온도는 디지털 광 온도계(pyrometer)로 측정하였다(3단계). 마지막으로 시편을 상온까지 냉각하였다(4단계).

상대밀도는 아르키메데스 방법으로 측정하였고, 상 관찰을 위해 $\text{CuK}\alpha$ 타겟을 사용하여 20~80°의 범위에서 4°/min의 주사속도로 X-선 회절시험을 실시하였다. 이 때 사용된 전압과 전류는 40 kV와 30 mA이다. 시편의 미세조직은 투과전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

(Ti,Mo)C 결정립 크기는 X-선 회절시험 결과로부터 Suryanarayana and Grant Norton 식을 이용하여 구하였다.¹²⁾

$$B_r(B_{\text{crystalline}} + B_{\text{strain}}) \cos\theta = k \lambda / L + \eta \sin\theta \quad (1)$$

여기서, $B_{\text{crystalline}}$: 미세화에 의한 반가폭 증가

B_{strain} : 변형(strain)에 의한 반가폭 증가

k: 상수(0.9)

λ : 파장

L: 결정립크기

η : 변형(strain)

θ : 회절각도

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Ti-Mo 합금의 원료분말과 Ti-Mo합금의 원료분말에 흑연을 첨가해서 20시간 고 에너지 볼 밀링한 분말의 주사전자 현미경 미세조직을 나타낸 것이다. 고 에너지 볼 밀링에 의해 분말은 나노크기로 미세화되었고, 입자의 형태는 구형을 나타내었고 분말들이 약간 응집되었다. Ti-Mo 합금의 원료분말과 Ti-Mo합금의 원료분말에 흑연을 첨가해서 20시간 고 에너지 볼 밀링한 분말의 X-선 회절 도형은 Fig. 3에 나타내었다. Ti-Mo 합금의 원료분말의 X-선 회절 도형에서는 Ti-Mo 합금의 피크만 관찰되었고, 밀링한 분말에서는 (Ti-Mo)C 피크만 관찰되었다. 따라서 밀링 도중에 Ti-Mo분말과 흑연이 화학적 반응으로 합성이 일어났음을 알 수 있다. Fig. 4는 (Ti,Mo)C 분말의 크기를 구하기 위해서 $B_r \cos\theta$ 대해

Fig. 2. Scanning electron microscope images of (a) Ti-Mo raw powder, (b) milled Ti-Mo + graphite mixture for 20h.

Fig. 3. XRD patterns of (a) Ti-Mo raw powder, (b) milled Ti-Mo + graphite mixture for 20h.

Fig. 4. Plot of $B_r(B_{\text{crystalline}} + B_{\text{strain}}) \cos \theta$ versus $\sin \theta$ for (Ti,Mo)C powder milled for 20h.

$\sin \theta$ 를 도시킨 것이다. Suryanarayana and Grant Norton 식을 이용하여 계산한 (Ti,Mo)C 분말의 결정립 크기는 약 76 nm이었다.

펄스 전류 활성화 소결시 소결온도, 압력과 가열 속도는

Fig. 5. Variations of temperature and shrinkage displacement with heating time during the sintering of (Ti,Mo)C power by PCAS.

중요한 인자이다. Munir 등¹³⁾의 연구 결과에 의하면 상 대밀도는 가열온도, 압력과 가열속도가 증가할수록 증가 하는 것으로 보고하고 있다. 또한 가열속도가 빠르면 나 노분말이 고온에 노출될 시간이 짧아서 나노구조의 소결 체를 얻을 수 있다. 이러한 관점에서 가열속도와 압력은 각각 약 1200 °C/min와 80 MPa로 연구를 수행하였다.

Fig. 5는 펄스전류 활성화 소결장치로 80 MPa의 기계적 압력과 펄스전류를 동시에 가한 상태에서 20시간 불 밀 링한 (Ti,Mo)C 분말을 가열했을 때 가열시간에 따른 수 축길이와 온도변화를 나타낸 것이다. 펄스전류가 가해지

Fig. 6. XRD patterns of (Ti,Mo)C hard materials produced by PCAS.

Fig. 7. Plot of $B_r(B_{\text{crystalline}} + B_{\text{strain}}) \cos \theta$ versus $\sin \theta$ for (Ti,Mo)C hard materials sintered from milled powders.

면 온도는 거의 일정하게 증가하고, 수축길이의 경우 초기에는 열팽창 현상을 보이다가 약 1720 °C에서 급격히 증가하였다. 수축길이가 증가하는 것은 치밀화에 기인된 것이다.

Fig. 6은 소결한 (Ti,Mo)C의 X-선 회절피크를 나타낸 것이다. (Ti,Mo)C 피크만 관찰되고, 불 밀링하는 동안 용기나 볼로부터 오염될 수 있는 W이나 Fe피크는 관찰되지 않았다. (Ti,Mo)C 결정립의 크기를 구하기 위해서 $B_r \cos \theta$ 대해 $\sin \theta$ 를 도시한 것은 Fig. 7에 나타냈다. 소결한 (Ti,Mo)C 결정립 크기는 132 nm 이었다. Fig. 8은 소결한 (Ti,Mo)C 미세조직을 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 기공은 거의 관찰되지 않았고, 상대 밀도는 약 96 %이었으며, 결정립은 나노구조로 구성되어 있음을 관찰할 수 있다. 불 밀링한 분말로부터 소결한 경우, 2분 이내의 짧은 시간에 나노구조의 (Ti,Mo)C 를 제조할 수 있는 것은 다음과 같이 생각된다. 불 밀링에 의해 분말이 미세화되어 원자확산이 일어나는 접촉점과 계면적의

Fig. 8. TEM image of (Ti,Mo)C hard materials produced by PCAS.

Fig. 9. Vickers hardness indentation in (Ti,Mo)C hard materials produced by PCAS.

증가와 분말 내부의 결합 증가로 인한 소결에 대한 구동력이 커졌고, 펄스전류에 의해 분말과 분말 접촉 점에서 높은 주열(Joule)열 발생으로 원자의 확산이 빠르고, 분말 사이에 플라즈마 발생으로 분말 표면 정화가 일어나고 또한 전기장 하에서는 원자의 확산이 빠르기 때문에 빠른 시간 내에 소결이 쉽게 이루어질 수 있다.^{14,16)}

(Ti,Mo)C 소결체의 경도는 하중을 30 kg_f으로 비커스 경도계로 측정하였으며, 파괴인성은 압흔 자국 모서리에서 발생한 크랙의 길이를 이용하여 Niihara식¹⁷⁾을 이용하여 계산하였다.

$$K_{IC} = 0.203 (c/a)^{-3/2} \cdot H_v \cdot a^{1/2} \quad (2)$$

여기서 K_{IC} 는 파괴인성이고, c 는 압흔자국 중심으로부터 크랙의 길이이고, a 는 압흔 자국의 대각선길이의 반이고 H_v 는 경도값이다.

Fig. 9는 20시간 불 밀링한 분말로부터 소결한 (Ti,Mo)C

압흔 자국과 크랙전파를 나타낸 것이다. 크랙은 압흔 모서리에서 전파되고 있음을 알 수 있다. (Ti,Mo)C 소결체의 경도와 파괴인성은 각각 1950 kg/mm^2 과 $7.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이었다.

Shon등¹⁸⁾은 TiC분말을 10시간 고 에너지 볼 밀링한 후, 고주파유도가열로 나노구조의 치밀한 TiC소결체를 제조하였다. TiC의 파괴인성은 $6.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 보고하였다. 본 연구와 비교할 때 (Ti,Mo)C의 파괴인성은 TiC보다 높았다.

4. 결 론

고 에너지 볼 밀링을 이용하여 합성한 (Ti,Mo)C 분말을 펄스전류활성가열로 소결한 초경재료의 소결거동, 미세구조와 기계적 성질을 조사 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ti-Mo 합금분말과 흑연 분말을 고 에너지 볼 밀링으로 (Ti,Mo)C 나노 분말을 합성하였다.
- 2) 20시간 고 에너지 볼 밀링으로 합성한 (Ti,Mo)C 분말을 사용하여 2분 이내의 짧은 시간에 치밀한 나노구조의 초경재료를 소결하였다.
- 3) (Ti,Mo)C 소결체의 결정립 크기는 약 132 nm 이었다.
- 4) (Ti,Mo)C 소결체의 경도와 파괴인성은 각각 1950 kg/mm^2 과 $7.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이었다. 이 파괴인성은 TiC의 파괴인성보다 높았다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘티타늄계 합금 스크랩의 불순물 제어 및 활용기술 개발’ 과제의 일환으로 수행되었습니다. 또한 이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2012001300).

References

1. I. J. Shon, B. R. Kim, J. M. Doh and J. K. Yoon, *Ceram. Int.*, **36**, 1797 (2010).
2. I. Y. Ko, N. R. Park, S. H. Oh and I. J. Shon, *Kor. J. Met. Mater.*, **49**, 608 (2011).
3. J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, *Nature*, **330**, 556 (1987).
4. A. M. George, J. Iniguze and L. Bellaiche, *Nature*, **413**, 54 (2001).
5. D. Hreniak and W. Strek, *J. Alloys Compd.*, **341**, 183 (2002).
6. H. S. Kang, I. Y. Ko, J. K. Yoon, J. M. Doh, K. T. Hong and I. J. Shon, *Met. Mater. Int.*, **17**, 57 (2011).
7. Z. Fang, J. W. Eason, *Int. J. Refrac. Met. H. Mater.*, **13**, 297 (1995).
8. A. I. Y. Tok, I. H. Luo, F. Y. C. Boey, *J. Mater. Sci. Eng. A*, **383**, 229 (2004).
9. S. L. Du, S. H. Cho, I. Y. Ko, J. M. Doh, J. K. Yoon, S. W. Park and I. J. Shon, *Kor. J. Met. Mater.*, **49**, 231 (2011).
10. H. S. Kang, I. Y. Ko, J. K. Yoon, J. M. Doh, K. T. Hong and I. J. Shon, *Met Mater. Int.*, **17**, 57 (2011).
11. I. J. Shon, H. Y. Song, S. W. Cho, W. Kim and C. Y. Suh, *Kor. J. Met. Mater.*, **50**, 39 (2012).
12. C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-ray Diffraction A Practical Approach*, Plenum Press, New York (1998).
13. Z. A. Munir, D. Quach and M. Ohyanagi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**(1), 1 (2011).
14. J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini, Z. A. Munir, S. C. Glade and P. Asoka- Kumar, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 573 (2004).
15. J. R. Friedman, J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini and Z. A. Munir, *Intermetallics*, **12**, 589 (2004).
16. J. E. Garay, J. E. Garay, U. Anselmi-Tamburini and Z. A. Munir, *Acta Mater.*, **51**, 4487 (2003).
17. K. Niihara, R. Morena, and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 12 (1982).
18. I. J. Shon, B. R. Kim, J. M. Doh and J. K. Yoon, *Int. Ceram.*, **36**, 1797 (2010).