

# Ti(C, N) - Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 소결체의 소결분위기에 따른 물성과 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 상변화

김 무 경 · 이 재 의\* · 안 재 환\* · 고 경 현\* · 김 환\*\* · 지 응 업\*\*\*

요업기술원, \*아주대학교, \*\*서울대학교, \*\*\*동양공업전문대학  
(1992. 6. 10 접수, 1992. 6. 23 채택)

## Change of the Properties and the Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Phase by Sintering Atmosphere on Ti(C, N) - Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Ceramics

M. K. Kim, J.E. Yie, J. H. An, K. H. Ko, H. Kim and U. U. Chi

*Institute of Ceramic Technology · Aju University*

*\*\*Seoul National University. \*\*\*Dong Yang Ind. Tech. College*

*(Received June 10, 1992, Accepted June 23, 1992)*

### 요 약

Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>계 ceramics 의 소결에 있어 서, 소결 분위기가 소결체의 물성에 미치는 영향과 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>의 상변화 현상을 검토하였다. Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 혼합분말을 진공 및 질소 분위기에서 소결할 경우 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으나, 아르곤 분위기에서는 치밀한 소결체를 얻을 수 없었다. 이들 소결체의 X-선 회절 분석결과, 진공 분위기에서는 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>로 변화하였으며 질소 및 아르곤 분위기에서는 상변화가 거의 없었다 이는 진공소결시 Ti(C, N)에서 탈질 현상이 일어나고 이에 따라 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>중의 C의 이동에 의해 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 상으로 변하며, 따라서 활발한 Ti 및 Cr의 이동으로 인해 치밀한 소결이 이루어지는 것으로 해석되며 반면 질소분위기에서는, 가질현상이 일어나고 이에 따라 유리탄소의 생성, 이 유리탄소에 의한 입계 내의 산소의 제거 및 입계 사이의 유리탄소의 잔존 등의 소결기구에 의해 치밀화가 이루어 지는 것으로 해석된다.

### Abstract

The effect of sintering atmosphere on the final properties and phase change of Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics was investigated. In the case of sintering in vacuum and N<sub>2</sub> atmosphere, densely packed sintered body was obtained. In Ar atmosphere, however, densification was much decreased compared to sintering in vacuum and N<sub>2</sub>. XRD analysis showed that in vacuum atmosphere Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> phase was changed to Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> phase whereas in N<sub>2</sub> and Ar atmosphere phase change was not occurred. That is, for vacuum sintering, the formation of defects in Ti(C, N) structure occurred through de-nitridation process, and it promotes the diffusion of C in Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and raises the densification effects. But in the case of N<sub>2</sub> atmosphere, densification phenomenon was considered to be due to sintering mechanism that enabled formation of free carbon and removal of oxygen by free carbon and existence of carbon in the grain boundary.

## 1. 서 언

탄질화티타늄[Titanium Carbonitride, Ti(C, N)]은 용점이 높고, 경도가 크며, 특히 철강에 대한 내마모성이 우수한 재료로 알려져 있다.<sup>1-4)</sup> 그러므로 Ti(C, N)은 이러한 특성을 살려 절삭공구, 가이드롤라, 노즐, 베어링 등 철강공업에서의 우수한 기계 부품재료로서 그 활용이 크게 기대되는 재료이다. 따라서 Ti(C, N)의 실용화 연구에는 현재까지 절삭공구 재료로서 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>2-6)</sup>

Ti(C, N)의 실용화를 위하여는 초경합금이나 세라믹스 재료에 피복하는 방법[CVD법<sup>7-8)</sup>, PVD법<sup>9-10)</sup>, ion plating법<sup>11-12)</sup>], 고용점 금속과 합금 또는 cermet상태로 만들어 이용하는 방법<sup>13-15)</sup>, 그리고 bulk상태로 소결하는 방법<sup>16-18)</sup>등이 있다. bulk상태로 치밀화 소결하기 위하여 소결조제로서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>16)</sup>, Mo<sub>2</sub>C<sup>17)</sup>, TiB<sub>2</sub><sup>18)</sup>등 여러가지 산화물, 탄화물, 붕화물의 첨가가 Suzuki 등에 의해 연구되어 왔다. 필자는 Ti(C, N)의 진공소결에 있어서 소결조제로서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 첨가한 결과, 소결조제로서의 효과가 매우 양호하다는 것을 발표한 바 있다.<sup>19)</sup> 본연구에서는 소결 분위기의 변화가 Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 혼합분말의 소결성에 미치는 영향과, 특히 소결분위기에 따른 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>의 상 변화와 이러한 상의 변화가 Ti(C, N)의 소결에 미치는 영향을 구명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 실시한 시편제조 및 물성측정 등에 대한 실험공정의 흐름을 Fig.1에 나타내었다. 실험에 사용한 원료중 Ti(Co<sub>5</sub>No<sub>5</sub>)는 일본 신금속(주) 제품이며 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>는 Hermann C. Starck Co.의 제품으로 순도 98% 이상의 것을 사용하였다[이후 Ti(Co<sub>5</sub>No<sub>5</sub>)을 Ti(C, N)으로 표시]. 이들 원료를 steel pot mill로 72시간 이상 분쇄하여 염산으로 탈철한 다음 기류분급기로 3 $\mu$ m 이하로 분급한 분말을 원료로 사용하였다. Fig.2는 이들 원료 분말의 입도분포를 나타낸 것이며, Fig.3은 SEM 사진을 나타낸 것이다. 우선 Ti(C, N)에 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 5-30wt% 첨가하여<sup>19)</sup>

프라스틱 용기에 넣고 알콜 혼탁액으로 만든 다음 pot mill 대에서 회전시켜 48시간 이상 혼합하였다. 이 혼탁액을 건조한 다음 금형 몰드로 40×20×4mm 되게 pre-moulding 하여 CIP에 넣고 3000Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압 성형하였다. 이 성형 시편을 흑연저항 발열체 전기로에 넣고 가열하여 1650°C에서 90분간 유지시켜 소결하였다. 이때 분위기를 진공, 질소 및 아르곤 분위기로 변화시켜 가면서 소결하였는데 진공 분위기에서의 진공도는 0.05toor 이하, 질소 및 아르곤 분위기에서는 대기압 상태에서 이들 가스를 흘려 보내면서 가열하였으며 로의 가열속도는 1000°C 이상에서 10°C/min, 냉각속도는 20°C/min 이었다. 소결이 끝난 시편은 다이아몬드 연삭숫돌(200번)로 잘 연마하여 시험용 시편으로 사용하였다. 상대밀도는 밀도 시험기로 절대밀도를 구한 다음, 원료배합 비율에 따라 산술적으로 산출한 이론밀도와 비를 백분율로 구하였으며, 기공율은 경면 연마면으로부터 찍은 SEM 사진으로부터 image analyzer로 측정하였다. 꺾임강도는 200번 다이아몬드 지석으로 연마한 시편을 절단하여(시편크기: 3×4×15mm) 3점 꺾임법에 의해 측정하였으며 span의 거리는 10mm, 재하속도는 0.5 mm/min 이었다. 또한 경도는 경면 연마면에 대하여 vickers hardness tester로 하중 10Kg, 재하속도 130 $\mu$ m/see, 재하유지시간 30초로 하여 측정하였다.

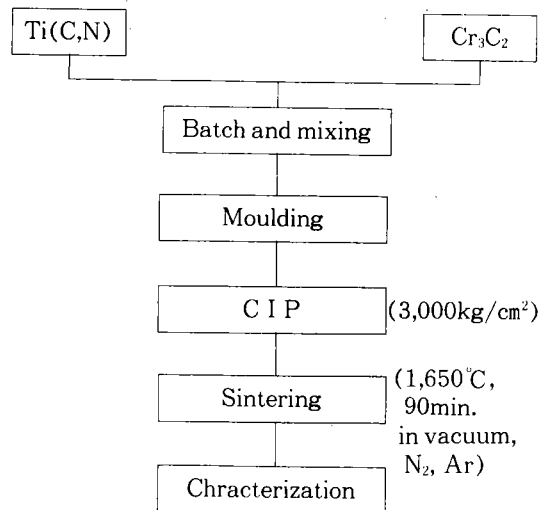


Fig. 1 Flow chart of experimental procedure.

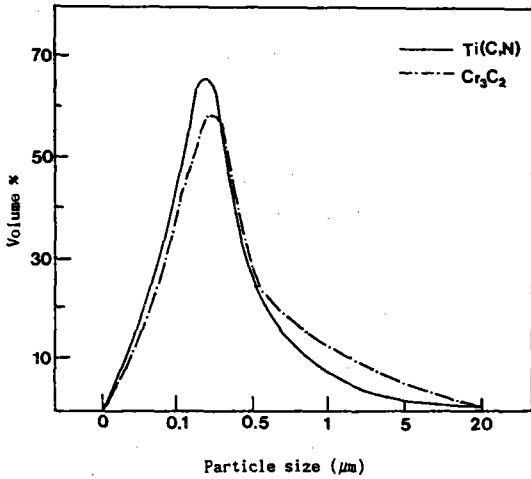


Fig. 2 Particle size distribution of Ti(C,N) and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> powders.

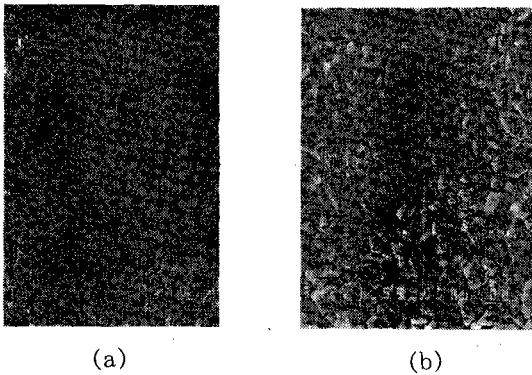


Fig. 3 SEM photographs of raw materials.  
(a) Ti(C,N), (b) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 물리적 성질에 미치는 영향

Ti(C, N)에 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 5~30wt%까지 첨가하여 진공 분위기, 질소 및 아르곤 분위기에서 1650 °C로 소결한 소결체의 상대밀도, 기공율, 꺾임 강도 및 경도 등 물리적 성질과 주사전자현미경 사진을 Fig.4-8에 나타내었다.

Fig.4에서 질소 분위기에서 소결한 소결체와 진공 분위기에서 소결한 소결체의 상대밀도를

비교할 때, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 5wt% 첨가할 경우에는 거의 비슷하게 이론밀도에 가까웠으나, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 진공 분위기에서 소결한 경우에는 약간씩 감소하고 있고 질소 분위기에서 소결한 경우에는 거의 변함이 없었다. 그러나 아르곤 분위기에서 소결한 소결체의 상대 밀도는 진공 분위기 및 질소 분위기에서 소결한 소결체보다 훨씬 저하됨을 알수 있고, 또 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 더욱 더 낮아지고 있음을 잘 나타내 주고 있다. 이는 Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>계가 질소 분위기나 진공 분위기에서는 치밀화 소결이 잘 이루어지고 있으나, 아르곤 분위기에서는 치밀화가 이루어지지 않음을 밝혀 주고 있다.

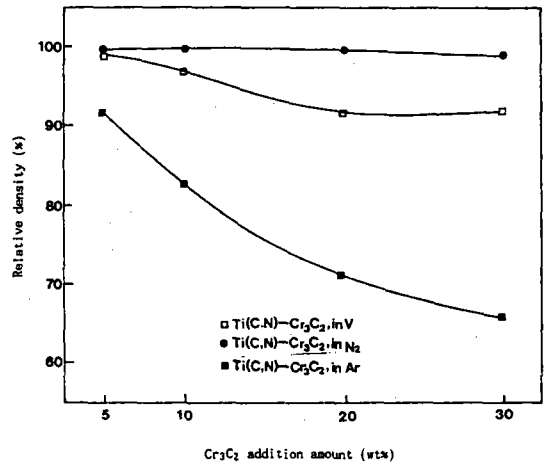


Fig. 4 Comparison of relative densities of Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered at 1650°C for 90min. in vacuum, N<sub>2</sub> and Ar atmosphere.

Fig.5에서 기공율 역시 아르곤 분위기에서 소결한 경우가 가장 많았으며, 진공 분위기에서의 소결체와 질소 분위기에서의 소결체를 비교해 볼 때, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 5wt% 첨가하였을 경우에는 거의 비슷하였으나, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 진공분위기의 소결체는 기공율이 크게 증가하고 있는 반면 질소 분위기의 소결체는 약간의 증가만을 보여주고 있다. 어 또한 앞에서와

마찬가지로 질소 분위기와 진공 분위기에서는 치밀화 소결이 잘 이루어지고 있는 반면 아르곤 분위기에서는 치밀화가 잘 이루어지지 않고 있음을 잘 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 Fig.6에서도 잘 관찰할 수 있다.

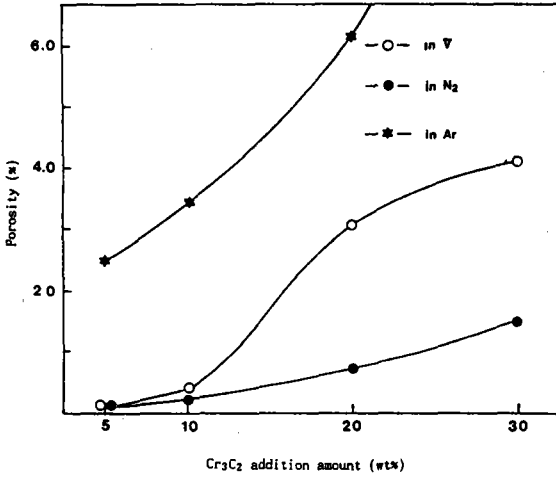
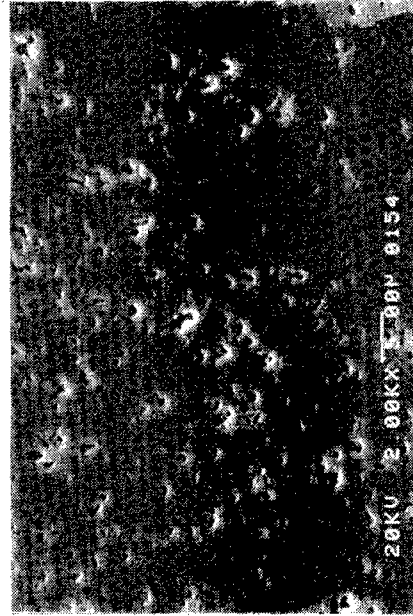
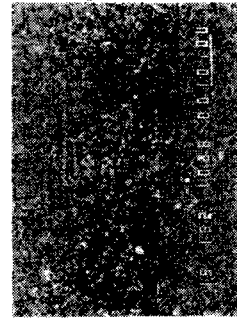


Fig. 5 Comparison of porosity of Ti(C,N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered at 1,650°C for 90min. in vacuum, N<sub>2</sub> and Ar atmosphere.

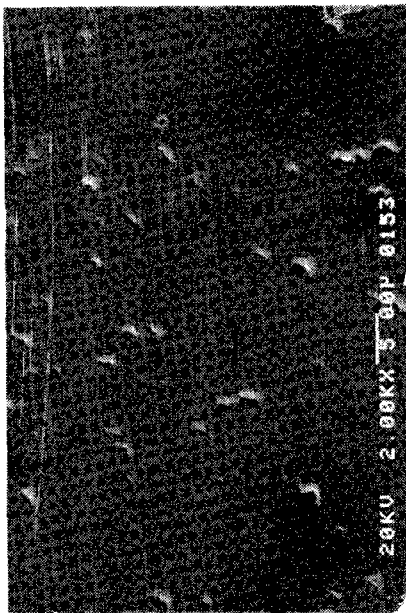


(b)



(c)

Fig. 6 Comparison of SEM micrographs of Ti(C,N) ceramics sintered at 1,650°C for 90min. (a) in vacuum, (b) N<sub>2</sub> and (c) Ar atmosphere.



(a)

Fig.7의 꺾임강도에 있어서는 아르곤 분위기 소결체는 진공 분위기 소결체보다 약간 낮은 값을 나타내고 있으나 질소 분위기 소결체의 경우에는 월등히 높은 값을 나타내고 있다. 이는 아르곤 분위기에서는 소결성이 저하되기 때문이며 질소 분위기에서는 상대밀도에서 보는 바와 같이 치밀화가 잘 되고 또한 입자가 미세한 조직<sup>17)</sup>이기 때문으로 판단된다.

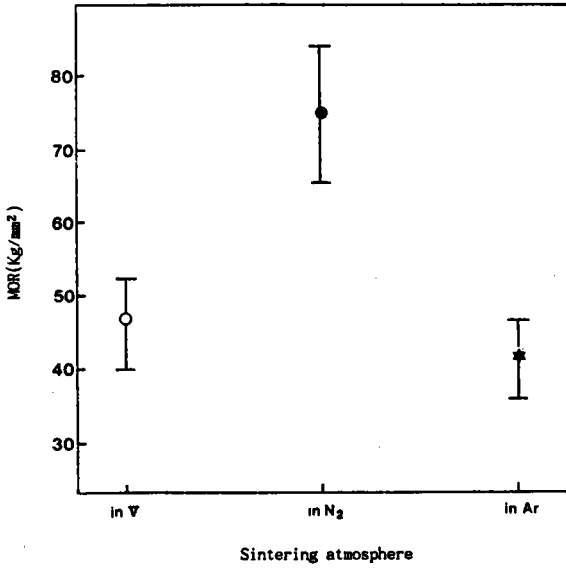


Fig. 7 Comparison of MOR of Ti(C,N)-5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered at 1,650°C for 90min. in vacuum, N<sub>2</sub> and Ar atmosphere.

그러나 Fig.8의 경도에 있어서는 아르곤 분위기 소결체의 경우는 당연히 낮은 값을 나타내고 있으나 질소 분위기 소결체가 진공분위기 소결체보다 낮은 값을 나타내고 있는데 이는 Suzuki 등의 연구에 의하면 30KPa 이상의 질소압 분위기에서 Ti(C, N)을 소결한 경우 유리탄소가 생성된다고 보고 되었던 바<sup>17)</sup>, 이와같이 유리탄소의 생성에 의한 것으로 추정된다.

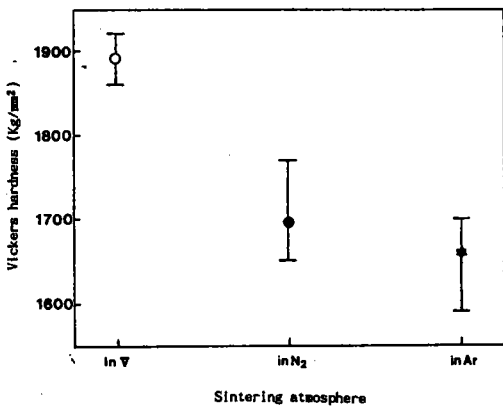


Fig. 8 Comparison of Vickers hardness of Ti(C, N)-5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered at 1,650°C for 90min. in vacuum, N<sub>2</sub> and Ar atmosphere.

### 3.2 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 상의 변화와 소결기구

Ti(C, N)에 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 5~30wt%까지 첨가하여 1650°C에서 진공 소결한 소결체의 X-선회절 분석 결과를 Fig.9에 나타내었다. 또한 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 20wt%첨가하여 질소 및 아르곤 분위기에서 소결한 소결체의 X-선회절 분석 결과를 진공 분위기에서 소결한 것과 함께 Fig.10에 나타내었다.

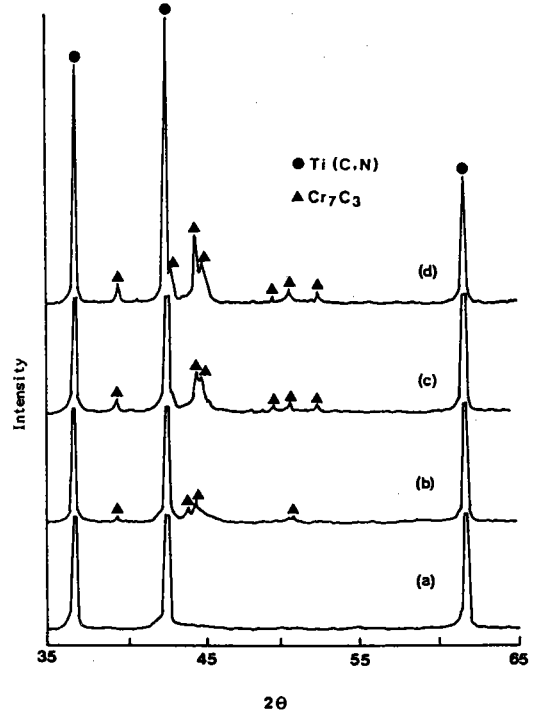


Fig. 9 XRD patterns of Ti(C,N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered at 1600~1700°C for 90min. in vacuum.

- (a) Ti(C,N)-5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, (b) Ti(C,N)-10Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>
- (c) Ti(C,N)-20Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, (d) Ti(C,N)-30Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

Fig.9에서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>의 첨가량이 10wt%부터 chromium carbide상이 나타나기 시작하였는데 판명된 결정상은 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>이었다. 한편 Fig.10에서 전술한 바와 같이 진공 분위기에서는 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>로 변화한 반면, 질소 및 아르곤 분위기 소결체에서는 거의 변화하지 않았다. 따라서 Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>계를 진공 소결하였을 때 첨가한

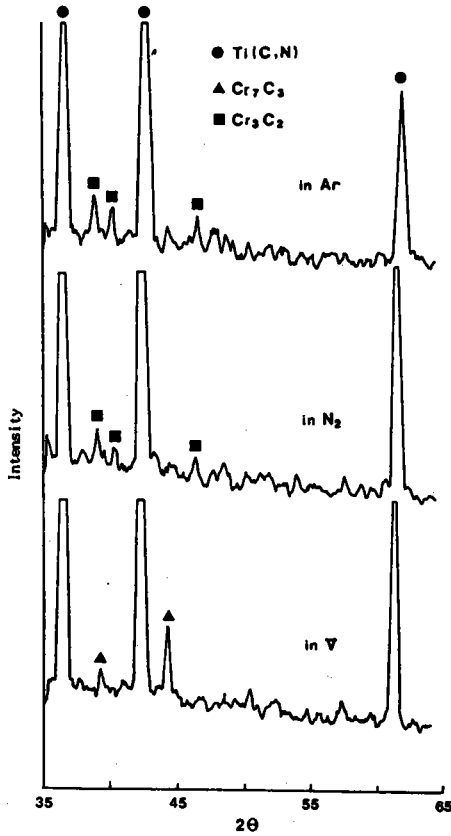


Fig. 10 XRD patterns of Ti(C,N)-20Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered in vacuum, N<sub>2</sub> and Ar atmosphere (1,650°C, 90min.).

상태도)에서 냉각할 때 액상의 일부는 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>로 재결정을 이루고 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>는 고상 그대로 냉각되기 때문으로 판단된다.

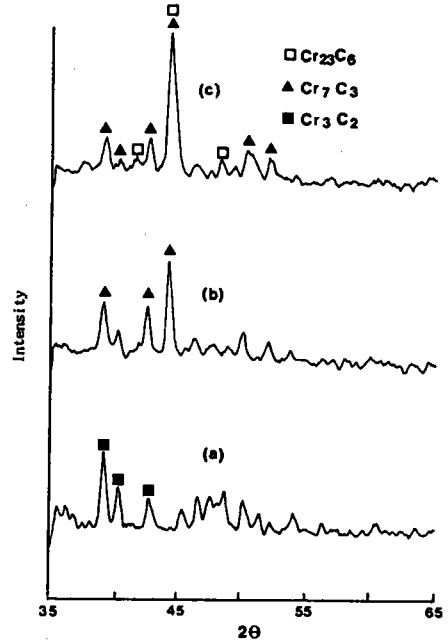


Fig. 11. XRD patterns of ; (a) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, (b) Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and (c) Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> powders after the heat treatment at 1,650°C for 90min. in vacuum.

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>상이 소결 중에 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>상으로 변화한다는 것을 알 수 있다.

이와같이 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>의 상이 변화하는 원인을 규명하기 위하여 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 단미로 1,650°C에서 90분간 진공소성한 후 X-선회절 분석을 실시하여 그 결과를 Fig.11에 나타내었다. 비교를 위하여 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 및 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 분말을 각각 같은 조건으로 소성한 후의 X-선회절 분석 결과도 함께 나타내었다. Fig.11에서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>와 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>는 소성으로 인한 결정상의 변화를 발견할 수 없었으나 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>의 경우에는 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>와 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>상이 공존하고 있었다. 이와같은 결과는 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 및 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>는 융점 이하인 단일상 영역에서 소성하였으나 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>는 융점(1520°C) 이상의 온도로 가열하였기 때문에 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 고상과 액상이 공존하는 상태(Cr-C

따라서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 단미로 진공소성한 경우에는 상의 변화가 없었으나 Ti(C, N) 과의 혼합분말 상태로 진공 소결하였을 때에는 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>로 변화한다는 사실을 알 수 있다.

한편 Suzuki 등의 연구에 의하면 Ti(C, N)을 1,500°C에서 60분간 열처리하였을 경우, 0.05 torr의 진공상태에서는 약 1% 정도의 탈질(脫窒)이 일어나고 30 KPa의 질소압 상태에서는 약 0.6% 정도의 가질(加窒) 현상이 일어나는 것으로 보고되었다.<sup>20,21)</sup> 따라서 본 실험에서 진공 및 질소 분위기 소결시 1% 이상의 탈질과 0.6% 이상의 가질현상이 일어났을 것으로 생각된다.

그러므로, 진공 분위기에서는 Ti(C, N)에서 탈질소에 의해 많은 공격자(vacancy)가 생성되고 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>중의 C 원자가 이 공격자로 이동하는

등 이와 같이 공격자의 생성에 따라 활발한 원자이동으로 치밀화 소결이 잘 이루어지는 것으로 해석된다. 즉 Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 계의 소결에서 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>의 생성은 소결과정에서 다량의 C(Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>→Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 변화과정에서 일어나는 C의 감량)와 소량의 Cr (잔존 chromium carbide 상의 감소)가 Ti(C, N)으로 확산함으로서 일어나는 C와 Cr의 이동현상이라 판단된다.

그러나, 아르곤 분위기에서는 탈질(脫窒)이 일어나지 않으므로 이와같은 공격자 생성에 따른 활발한 원자이동이 일어나기 어렵기 때문에 진공분위기에서와 같이 치밀화가 일어나지 않는 것으로 생각된다.

반면, 질소 분위기에서 소결시에는 N<sub>2</sub> gas의 영향을 받아 진공 분위기와는 다른 소결 mechanism, 즉 가질소와 가질소에 의한 유리탄소의 생성, 이 유리탄소에 의해 입자내에 존재하는 산소의 제거<sup>17)</sup> 및 입계사이의 유리탄소의 잔존 등의 소결 mechanism에 의해 치밀화가 되는 것으로 판단된다.

Fig.10의 X-ray 회절도에서 보는 바와 같이

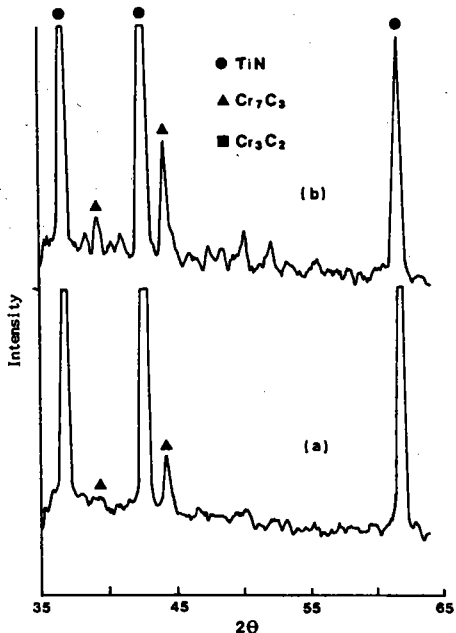


Fig. 12 XRD patterns of (a) TiN-20Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered in vacuum and (b) TiN-30Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered in N<sub>2</sub> atmosphere. (1,650 °C, 90min.).

진공소결에서는 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>로 상변화를 일으키는 반면, 질소 분위기 및 아르곤 분위기에서는 거의 상변화를 일으키지 않는 것은 이와같은 사실을 뒷받침해 주고 있으며, Fig.12 X-ray 회절도에서 TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 계에서는 진공분위기 및 질소분위기에서 공히 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 상이 거의 변화가 일어나지 않는 반면, Fig.13 X-ray 회절도의 TiN-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 계에서는 진공분위기 및 질소분위기에서 공히 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>상이 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 상으로 변화하고 있는 사실이 역시 이와같은 사실을 간접적으로 뒷받침해 주고 있다.

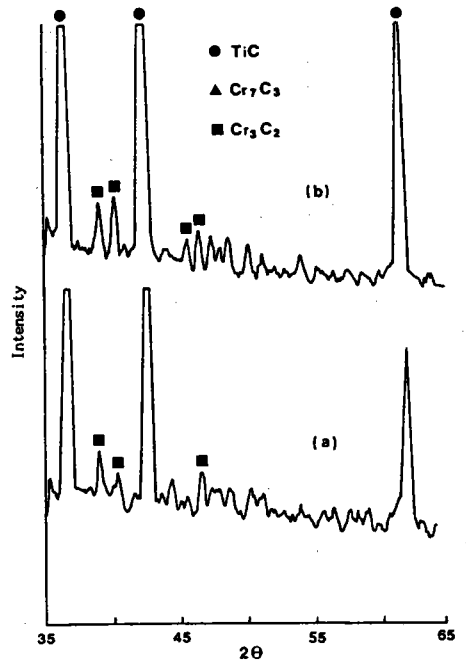
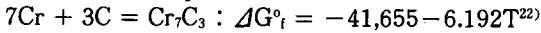
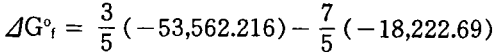
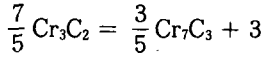
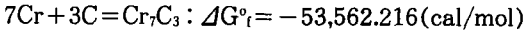
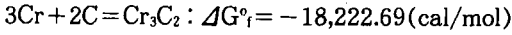


Fig. 13 XRD patterns of (a) TiC-50Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered in vacuum and (b) TiC-20Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ceramics sintered in N<sub>2</sub> atmosphere (1,650 °C, 90min.).

지금까지 Ti(C, N)에 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 첨가하여 진공소결할 경우 Ti(C, N) 중의 질소가 탈질(脫窒)이 되고 이에 따라 공격자가 생성되며 이 공격자에 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 중 C가 확산해 들어감으로서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>로 변화하는 것으로 설명하였다. 이와같은 사실을 열역학적으로 고찰해 보면 먼저 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 및 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>의 생성 자유에너지는



1,650°C (1,923K)에서



$$= -6,625.56(\text{cal/mol})$$

따라서 1,650°C에서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>보다 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>가 더 안정하며 위의 반응식은 우측으로 진행하려고 하는 경향이 있다. 그러나 Cr-C 상태도상에서 1,650°C는 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 안정한 범위이므로 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 단미 상태로는 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>로 상변화하기 어려운 것으로 생각된다. 그러나 외부로 부터의 영향, 즉 C를 감소시킬 수 있는 약간의 영향을 준다면 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 탄소를 잃어버리고 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>로 변화할 것이다.

그러므로 진공소결시 Ti(C, N) 중의 N의 탈질에 의해 Ti(C, N) 격자에 공격자가 생성되며 이 공격자에 Ti와 친화력이 강한 C를 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>에서 끌어오므로 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>가 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>로 상변화를 일으키는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Ti(C, N)에 소결조제로서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>를 첨가한 다유 1,650°C에서 진공 분위기, 질소 및 아르곤 분위기에서 소결하여, 소결체의 물성 및 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 상의 변화와 소결기구를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 계는 진공 분위기 및 질소 분위기에서는 치밀화 소결체를 얻을 수 있었으나, 아르곤 분위기에서는 치밀화 소결이 어려움을 알 수 있었다.
2. Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 계의 진공소결에 있어서 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 상이 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 상으로 변화하였다. 이는 진공 소결분위기에 Ti(C, N) 중의 질소가 탈질되고, 이 탈질 현상에 의해 생긴 공격자로 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 중의 C가 이동하므로써 상대적으로 C

의 함량이 적고 또 고온에서 더 안정한 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 상으로 변화를 일으키는 것으로 해석되었다. 또한 C의 이동과 동시에 Cr 및 Ti의 이동이 일어나고 이러한 고상반응에 의해 치밀화 소결이 되는 것으로 고찰되었다.

3. 아르곤 분위기에서는 치밀한 소결체를 얻을 수 없었는데 이는 진공 분위기에서와 같이 탈질현상에 의한 활발한 물질이동이 일어나기 어렵기 때문으로 판단되었다.
4. 반면 질소분위기에서는 질소의 영향을 받아 가질소 현상이 일어나고, 이 가질소에 의한 유리탄소의 생성, 이 유리탄소에 의한 입계 내에 존재하는 산소의 제거 및 입계 사이의 유리탄소의 잔존 등의 소결기구에 의해 치밀화되는 것으로 해석되었다.

#### 참고 문헌

1. P.Duwez and F.Odell ; J. Electrochemical Soc., 97, 1950, 299
- 2.鈴木壽 : 超硬合金と 焼結硬質材料, 九善株式會社, 1986
- 3.渡邊 忠彦, 道律 毅 : ツルエソツニア, 26, (10), 1985, 91-95
- 4.渡邊 忠彦 : 機能材料, 6, (5), 1986, 35-41
5. H. pastor ; "Present statues and development of tool materials ; Part I cutting tool", Int. J. Retract. Hard Met., 6, (4), 1987, 196-209
6. D. Moskowitz, L.L.Terner and M. Humenik ; "Some physical and metal-cutting properties of titanium carbonitride base materials", Inst. Phys. Conf. Ser., 75, 1986, 605-617
7. N.J.Archer ; "The plasma-assisted chemical vapor deposition of TiC, TiN and TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>", Thin Solid Film, 80, 1981, 221-225
8. Duen-Jen Cheng, Wen-Pin Sun and Min-Hsiung Hon ; "The morphology and structure of chemically vapor-deposited titanium carbonitride [Ti(C, N)] coatings", ibid,



- 146, (1), 1987, 45-53
9. Hisashi Suzuki, Hideaki Matsubara and Kunio Shibuki ; "Mechanical properties of WC-Co cemented carbides coated with titanium carbonitride or titanium carbide by PVD process", Funtai Oyobi Funmatsu Yakin, 32, (2), 1985, 55-60
  10. Hisashi Suzuki, Hideaki Matsubara, Akira Matsuo and Kunio Shibuki ; "Some properties of WC-Co cemented carbide coated by PVD process with titanium carbonitride having different C/N ratios", *ibid*, 32, (5), 1985, 205-209
  11. H.M.Gebriel and K.H.Kloos ; "Morphology and structure of ion plated TiN, TiC and Ti(C, N) coatings", *Thin Solid Films*, 118, 1984, 243-254
  12. Hisashi Suzuki, Hideaki matsubara, Akira Matsuo and Kunio Shibuki ; "Residual compressive stresses in Ti(C, N) layer deposited on cemented carbide by the ion-plating (PVD) process", *J.Metal Soc.Japan*, 49, (9), 1985, 773-778
  13. M.Fukuhara and H.Mitani ; "Effect of nitrogen content on grain growth in Ti(C, N)-Ni-Mo sintered alloy", *Powder Metallurgy international*, 14, (4), 1982, 196-200
  14. K.Nishigaki, H.Doi, T.Shingyoji and Y. Oosawa ; "Effects of N/(C+N) ratio on several properties of Ti(C, N)-30Mo<sub>2</sub>C-13Ni alloys", *Funtai Oyobi Funmatsu Yakin*, 27, (5), 1980, 160-165
  15. H. Suzuki, K.Hayashi, Y.Kubo and H. Matsubara ; "The two-phase region of TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni cermets containing nitrogen", *ibid*, 28, (4), 1981, 147-151
  16. Y.Katsumura and M.Fukuhara ; "Plastic deformation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) ceramics", *High Tech. Ceramics*, Elsevier Science Publishers, 1987, 2735-2745
  17. H.Suzuki and H.Matsubara ; "Some properties of Ti(C, N)-Mo<sub>2</sub>C sintered compact", *Funtai Oyobi Funmatsu Yakin*, 30, (7), 1983, 257-262
  18. K.Shobu, T.Watanabe and H.Yamamoto ; "Hot pressing of Ti(C, N)-TiB<sub>2</sub> system", *J. Ceram. Soc. Japan*, 93, (5), 1985, 252-256
  19. M.K.Kim, T.Watanabe and H.Yamamoto ; "Vacuum sintering of Ti(C, N)-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> mixed powder", *J. Ceram. Soc. Japan*, 97, (2), 1989, 125-130
  20. H.Suzuki, H.Matsubara and T.Saitoh ; "Some properties of Ti(C, N)-Mo<sub>2</sub>C-Ni alloys sintered in nitrogen", *ibid*, 31, (1), 1984, 20-24
  21. H.Suzuki and H.Matsubara ; "Properties of Ti(C, N)-Mo sintered compacts", *ibid*, 31, (2), 1984, 51-55
  22. 高融点化合物 編覽, 日蘇新聞社編, 1977
  23. A.kamiya, K.Nakano and H.Okuda ; "Fabrication and properties of TiC/SiC whisker composites", *J. Ceram. Soc. Japan*, 98, (10), 1990, 1, 146-1, 152