

반응결합 소결에 의한 TiC-Co/Al 복합체의 미세구조 및 기계적 특성

한인섭 · 남기웅* · 정윤중*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1994년 10월 10일 접수)

Microstructure and Mechanical Properties of TiC-Co/Al Composites Prepared by Reaction-Bonded Sintering

In-Sub Han, Ki-Woong Nam* and Yun-Joong Chung*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Department of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

(Received October 10, 1994)

요 약

TiC 성형체에 Co/Al의 원자비를 변화시켜 각 혼합금속의 용융온도에서 반응결합 소결을 하여 TiC-Co/Al계 복합체를 제조하고 미세구조, 결정상 및 기계적 특성을 조사하였다. Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 액상내의 TiC 입자의 형상은 구형에서 각진 판상형의 입자로 변하고 있었으며, 입자의 크기도 증가하였다. EDS 및 XRD에 의해 Co/Al 혼합분말의 침투반응에 의한 반응 생성상은 Al_5Co_2 , AlCo 등이었으며, 이와 같은 결정상은 Co/Al의 원자비가 1 이하인 조성에서 지배적으로 나타났다. 밀도, 꺾임강도 및 파괴인성은 Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 증가하여 100% Co가 침투한 경우에 최고의 값을 나타내었다. Vickers 경도는 Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 감소하였다.

ABSTRACT

The TiC-Co/Al reaction-sintered products were prepared by the infiltration of various Co/Al metal mixture into the preform, and their microstructure, phases, and mechanical properties were investigated. With increasing the atomic ratio of Co/Al, TiC grain shape was changed from spherical to platelet particles, and the grain size increased. The crystalline phases found in the liquid matrix formed by the infiltration of Co/Al metal mixture were determined to be Al_5Co_2 and AlCo by EDS and XRD, and the two crystalline phases were located dominantly between TiC grains, when the Co/Al atomic ratio was lower than an unity. There was a tendency that the density, bending strength and fracture toughness increase with Co/Al atomic ratio until the infiltrated metal was 100% Co. The maximum value was achieved by the composition containing 100% Co infiltrated metal. The Vickers hardness decreased as Co/Al atomic ratio increased.

Key words: Reaction-bonded sintering, TiC-CoAl composite, Ostwald ripening process, Metal infiltration

1. 서 론

TiC는 1887년 Shimer가 Ti를 함유한 주철로부터 TiC의 조성을 갖는 화합물을 분리하면서 최초로 발견된 재료로써 고용점, 고경도를 갖고 있으면서 비중이 작고 내산화성 및 내식성이 우수한 재료이다.

TiC에 관한 연구는 다결정질 TiC 분말을 합성하기

위하여 화학반응시의 많은 발열을 이용한 연소합성법에 대한 연구가 가장 많이 진행이 되고 있으나 소결체의 제조에 관한 연구는 TiC-based cermet 정도가 일반적이다. 이는 현재까지는 치밀한 조직의 TiC 소결체의 제조가 어렵고 또한 불순물의 질이나 양에 대한 제어가 매우 어려운 것으로 알려져 있어 TiC 단독의 소결체 제조에 대한 연구는 SiC에 비해 매우 미흡한 상태이다.

세라믹 소결체의 제조 방법중 반응결합 소결(Reaction-Bonded Sintering)은 반응소결 탄화규소(RBSC)의 제조¹⁾를 시작으로 현재까지 기계구조용 세라믹스의 제조에 있어서 많이 이용되고 있다. 반응결합 소결의 가장 대표적인 방법은 용융 금속 또는 합금을 연속적인 기공을 포함하고 있는 성형체에 침투시킴으로써 세라믹-금속 복합체를 제조하는 것으로서 이러한 금속(또는 금속간 합금)의 용융 침투에 의한 방법은 소결후 완전 치밀한 복합체를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

일반적으로 금속의 용융 침투 방법을 이용함에 있어 금속계의 젖음성(wettability)은 상호간의 용해도나 금속간 화합물의 형성으로 인하여 매우 쉽게 이루어질 수 있으나 금속(또는 금속간 합금)과 세라믹스 등의 비금속계간 젖음성은 금속계에 비해 낮은 것이 사실이다. 그러나 많은 금속간 화합물은 우수한 고온 내산화성 및 높은 항복강도를 보유하고 있어 최근에는 이러한 금속을 용융 침투시키는 반응결합 소결법을 이용하여 세라믹-금속간의 복합체를 제조하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.

현재까지 알려진 반응결합 소결에 의한 세라믹-금속 복합체는 SiC-Si계를 연구하는 과정에서 도출된 이래로 SiC-금속간 복합체의 연구가 가장 다양하게 진행되었다. 그러나 반응결합 소결법을 이용한 TiC 소결체의 제조는 전술한 바와 같이 불순물의 제어가 어렵고 또한 화학양론적으로 안정된 TiC 분말일지라도 소결조제로 첨가되는 금속의 종류에 따라 물리적 특성이 크게 변화하기 때문에 지금까지 체계적인 연구 및 그에 따른 반응 생성물 및 반응생성 기구 등에 대한 보고는 소수에 불과하다.

즉, 액상의 침투반응을 통한 반응결합 소결 TiC 소결체 또는 복합체의 제조는 K.W. Chae²⁾ 등에 의해 연구된 바 있으며, K.W. Chae 등은 TiC 성형체에 Fe를 진공중에서 용융 침투시킴으로써 Ostwald ripening에 의한 미세구조적 변화 및 Fe와의 반응에 의한 (Ti, Fe)C의 복합체가 제조됨을 보고하였다. 또한 Y.J. Baik³⁾ 등은 Ni를 침투금속으로 하여 TiN-Ni-(TiC) 복합체를 제조하여 고체-액체 계면간의 석출 결정상의 분석을 통한 미세구조적 변화를 보고하고 있으며, 이외에도 소수의 연구자들에 의해 반응결합 소결법 또는 반응합성에 의한 TiC 소결체 및 복합체의 제조에 대한 연구가 보고되고 있다^{4,5)}.

따라서 본 연구에서는 TiC 성형체내에 Co/Al의 혼합분말을 용융 침투시켜 TiC-Co/Al계 복합체를 제조하여 반응결합 소결에 의한 복합체 제조의 가능성을 검토하고,

또한 Co/Al 금속의 혼합조성을 변화시킴으로써 이들 혼합분말이 TiC와 반응함에 따른 생성물의 미세구조적 거동 및 결정상을 분석하여 반응 생성기구를 고찰하고 제조된 복합체의 기계적 특성을 평가함을 목적으로 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 성형시편의 제조

본 실험에서 사용된 출발원료인 TiC는 평균입경이 2 μm , 순도가 99.9%이고 Co, Al 금속분말은 평균입경이 모두 44 μm , 순도가 99.9%인 분말을 사용하였으며, 모두 Aldrich(U.S.A.)사 제품이었다.

성형체 제조를 위한 분말의 처리는 TiC 분말을 폴리에틸렌 용기에서 성형결합제인 PEG(Polyethylene Glycol, #4000, France) 4% 용액과 함께 vibration pot mill을 이용하여 2시간 동안 아세톤 용액중에서 습식혼합하였다. 혼합된 분말은 건조시켜 100 mesh 체를 통과시킨 후 1 inch 크기의 원형몰드에서 일축가압하여 성형체를 제조하였으며, 이때의 성형압력은 용융 금속의 침투를 최대도 도모하기 위해 낮은 성형압력인 50 kg/cm²으로 하였다.

2.2. 소결시편의 제조

성형된 시편은 소결공정에 들어가기 전에 다공성 성형체로 만들어 반응결합 소결 온도에서 모세관력에 의한 용융 금속의 침투를 쉽게 하기 위해 실온에서 600°C 까지 50°C/hr의 승온속도로 질소가스중에서 열처리를 하여 PEG를 연소시켰다. 반응결합 소결을 위한 Co/Al 금속의 혼합조성은 Co/Al의 원자비를 0.3, 0.5, 1, 2 및 3으로 하여 CoAl₃, CoAl₂, CoAl, Co₂Al 및 Co₃Al의 화합물을 만들수 있는 조합으로 계산하여 사용하였다. 이때 Co/Al 혼합조성에 따른 두 금속은 충분히 혼합한후 성형체의 제조에서와 동일한 원형몰드에서 200 kg/cm²의 압력으로 성형하였다.

반응결합 소결은 Fig. 1에서와 같이 BN(Boron Nitride)가 도포된 흑연도가니에 성형시편과 용융 침투시킬 금속을 차례로 올려 놓고 감압장치가 되어 있는 진공유도로 (Vacuum Induction Furnace)를 이용하여 10⁻¹ torr의 초기 진공도로 각 조성별 혼합금속이 용융되어 침투가 완료되는 온도에서 실시하였으며, 유지시간은 모두 5분으로 하였다.

2.3. 측정 및 분석

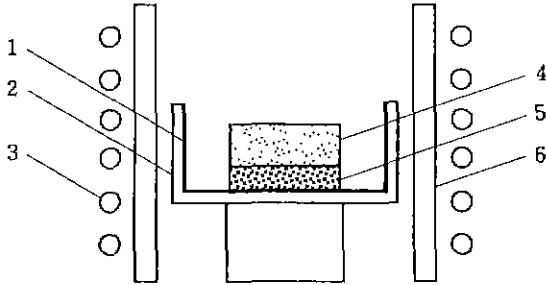


Fig. 1. Schematic diagram of melt infiltration system.
1. BN Coating 2. Graphite Crucible 3. Induction Coil 4. Metal 5. Preform 6. Graphite Susceptor

Co/Al의 원자비에 따라 반응결합 소결된 각각의 시편은 미세구조 관찰 및 생성물의 결정상을 조사하였다. 미세구조는 각각의 소결시편을 9, 6, 3, 1 및 0.25 μm 의 다이아몬드 페이스트로 차례로 경면연마한 후 SEM(Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다. 반응 생성물의 성분분석을 위하여 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 하였으며, 특히 탄소(C) 성분의 감지는 WDS(Wavelength Dispersive Spectroscopy)를 이용하였다. 이때 EDS 및 WDS의 가속전압은 25~30 kV이었다. 결정상의 분석은 XRD(Rigaku, RTP-300RC, Japan)를 이용하여 30 kV-15 mA의 조건에서 Cu target를 사용하여 분석하였다. 소결체의 입자 크기는 Image Analyzer(Buehler, OMNIMET-III, U.S.A.)로 분석하였다.

또한 물리적, 기계적 특성을 평가하기 위해 소결밀도, 꺾임강도, 경도 및 파괴인성을 측정하였다. 소결밀도는 Archimedes법에 의해 측정하였으며, 꺾임강도는 소결시편을 4 mm \times 4 mm \times 16 mm가 되도록 절단한 후 30, 9 및 6 μm 의 다이아몬드 페이스트에서 차례로 연마하여 사용하였고, 이때 각 절단시편의 모서리도 연마를 함으로써 미소결합에 의한 강도저하 요소를 제거한후 측정에 사용하였다. 꺾임강도의 측정은 4점 꺾임강도로 만능강도 시험기(Instron, #1122, U.S.A.)에서 inner span 6 mm, outer span 12 mm인 steel jig를 사용하여 0.5 mm/min의 cross head speed로 측정하였다. 이때 인장응력이 걸리는 면은 일축가압 성형한 축과 수직이 되게 하였다.

경도 및 파괴인성의 측정은 소결시편을 미세구조의 관찰시와 동일한 조건으로 경면연마한 후 Vickers indenter(Wilson Tukon, Microhardness LR-1140, U.S.A.)를 이용한 압흔법을 적용하였다. 이때 압입하중은 5~30 kg, 압입 유지시간은 25초로 하여 측정하였으며, 파괴인성의 계산은 Lawn과 Fuller⁶⁾에 의해 제안된 식을 적용하였다.

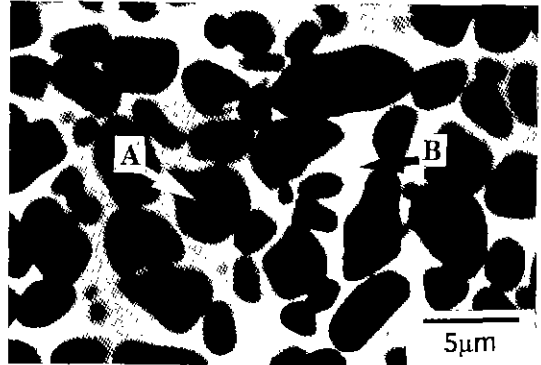


Fig. 2. Backscattered electron image of the reaction sintered TiC-Co specimen was obtained by the infiltration with 100% Co melt.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 및 결정상

Co/Al의 원자비에 따른 혼합금속의 침투성은 Co/Al의 혼합비에 관계없이 용융된 혼합금속이 완전하게 침투한 소결체가 제조되었으며, 그 결과는 다음과 같다.

Fig. 2는 TiC 성형체에 순수한 Co가 용융 침투한 반응결합 소결체를 BSE(Back Scattered Electron)를 이용하여 관찰한 미세구조 사진이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 출발원료인 검은색의 등축상인 TiC 입자와 용융 침투된 Co가 TiC 입자 주위에 존재함으로써 기공이 없이 치밀하게 소결된 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 또한 액상내에 존재하는 TiC 입자들은 인접한 입자들 간에 서로 neck를 형성하고 있으며, 이중 일부는 입자간의 접촉점에서 neck가 성장하여 큰 2면각을 가지면서 서로 합체되고 있음을 볼 수 있다.

일반적으로 액상소결 과정에서 액상내에 고체입자가 존재하게 되면 Ostwald ripening process⁷⁾에 의해 큰 입자들 주위의 작은 입자들은 액상내에서 용해되어 큰 입자에 재석출하여 성장하게 되고 이러한 과정으로 성장한 입자들간에는 더 낮은 임계 에너지를 갖기 위해 neck가 생성되거나 또는 성장하게 되고 이러한 진행과정에서 두 입자의 평형 2면각은 증가하게 되어 입자간의 합체가 진행됨으로써 치밀화가 진행된다고 알려져 있어 상기한 Fig. 2의 미세구조도 이와 같은 소결기구에 의존한다고 생각된다.

Fig. 2에서 검은색의 TiC 입자와 흰색의 액상부분에 대한 성분의 조사를 위해 EDS 및 WDS 분석한 결과, Fig. 3에서 보는 바와 같이 TiC 입자(Fig. 2의 화살표 A)에서는 Ti와 C만이 나타나고 있어 TiC임을 확인할 수

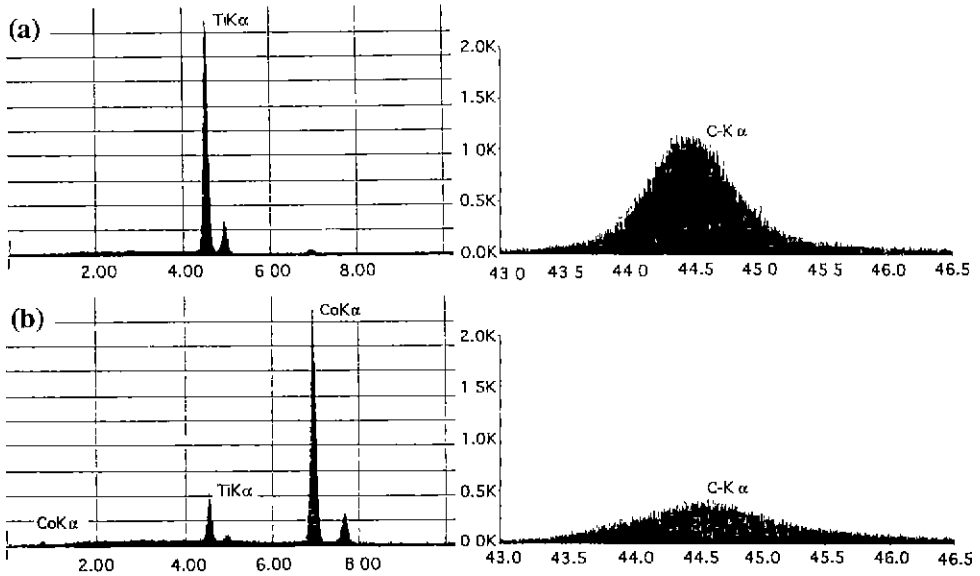


Fig. 3. EDS and WDS spectra of the TiC-Co reaction specimen were obtained by the infiltration with 100% Co melt. The spectra were obtained from the (a) solid grain (arrow A) and (b) liquid phase region (arrowed B) in Fig. 2.

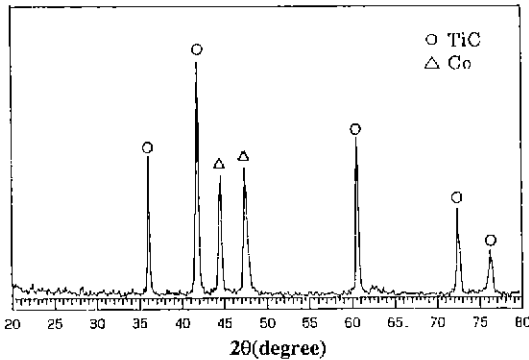


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the TiC-Co reaction specimen was obtained by the infiltration with 100% Co melt.

있다. 한편 액상부분(Fig. 2의 화살표 B)에서는 Co와 Ti가 각각 약 90 at%, 10 at%로 함께 검출이 되고 있으며, WDS에 의한 분석에서도 미량의 C가 감지되고 있음을 알 수 있다. 따라서 순수한 Co를 침투시켰음에도 불구하고 액상내에서 Ti 또는 C가 나타나는 이러한 결과는 Co 용액내에서 일부의 작은 TiC 입자가 Ostwald ripening process에 의한 성장을 위해 용해 및 재석출되는 과정에서 미량의 TiC 또는 비화학 양론적인 Ti_{1-x} 가 액상내에 존재하게 됨으로써 기인된 것으로 생각된다.

그러나 Fig. 4의 소결시편에 대한 X-ray 회절분석 결과를 보면 TiC와 Co의 peak만이 나타나고 있어 액상내에 거의 순수한 Co가 지배적으로 존재하는 TiC-Co의 복합체가 제조되었음을 알 수 있다. 한편 2θ, 44.5°와 47.5°에서 나타나는 Co의 peak는 각각 fcc와 hcp(α-Co) 결정상의 주 peak인데 이와 같이 두가지 결정상이 공존할 수 있는 것은 Co가 450°C 이상에서는 fcc, 상온에서는 hcp가 안정한 결정상이지만 Co의 등온전이 속도가 느리기 때문에 Co가 적층결함(stack fault)을 일으킨채 상온에서 안정화 될 수 있기 때문이다⁹⁾.

Fig. 5는 Co/Al의 원자비가 각각 0.3 및 0.5인 혼합금속이 용융 침투한 소결체를 BSE으로 관찰한 미세구조이다. 여기에서는 두 소결시편 모두 Fig. 2의 순수한 Co가 용융 침투한 소결체의 경우와는 다르게 출발시의 TiC 모입자의 일부분이 형태를 잃어버리고 Co/Al의 혼합액상내에서 약 1 μm 이하의 매우 작은 불규칙한 형태의 입자로 분해된 구조를 하고 있음을 볼 수 있으며, 이와 같은 형태는 Co/Al의 원자비가 작은 경우, 즉 Al의 첨가량이 많은 경우에 심화되는 것을 알 수 있다. 이 소결시편의 각각에 대한 EDS 및 WDS 분석 결과는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었으며, Co/Al의 원자비가 0.3인 소결시편에서 액상내의 입자에 대한 분석 결과를 보면 Fig. 6(a)에서와 같이 큰 입자(Fig. 5의 화살표 A)나 갈라진

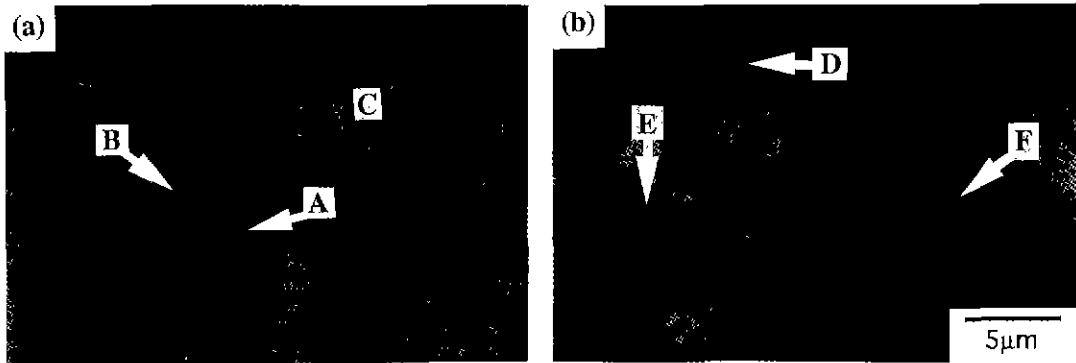


Fig. 5. Backscattered electron images of the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with different Co/Al atomic ratio of (a) 0.3 and (b) 0.5.

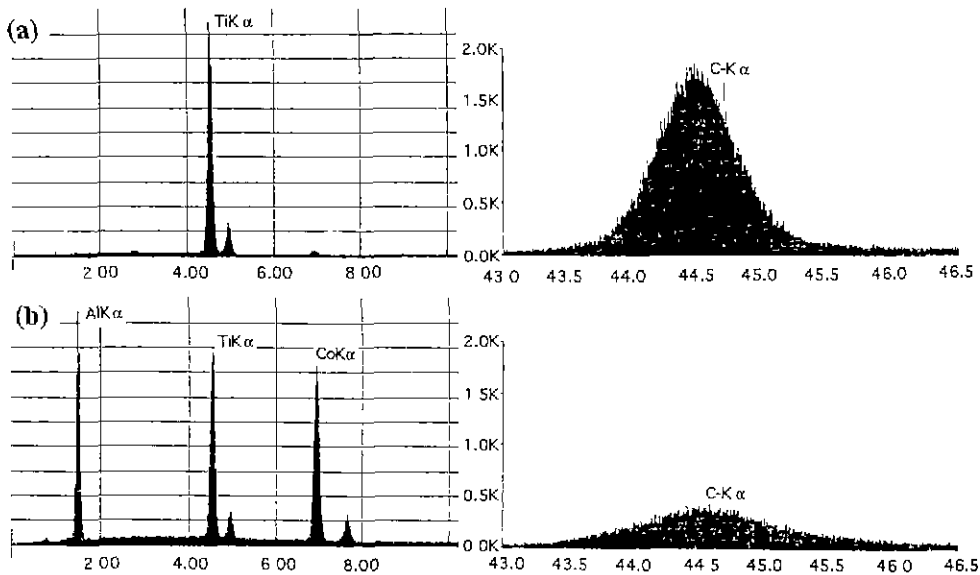


Fig. 6. EDS and WDS spectra of the TiC-Co/Al reaction specimen were obtained by the infiltration with Co/Al atomic ratio of 0.3. The spectra were obtained from the (a) solid grain (arrow A, B) and (b) liquid phase region (arrow C) in Fig. 5.

입자(Fig. 5의 화살표 B)는 모두 Ti와 C만이 감지되어 TiC임을 알 수 있다. 그러나 액상(Fig 5의 화살표 C)에서는 Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 EDS 결과에서 Co, Al 및 Ti, WDS 결과에서 C가 소량 감지되고, EDS에 의한 정량분석 결과, 각각의 함량은 약 28, 54 및 18 at%로 나타남으로써 이들 성분이 복합적으로 존재하고 있음을 예측할 수 있다. 또한 Co/Al의 원자비가 0.5인 소결시편에서도 EDS 및 WDS 분석 결과는 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 액상내의 조성비가 22 at% Co, 53 at% Al 및 25at% Ti로 나타남으로써 Fig. 6의 결과와 거의

동일하게 나타났다.

Fig. 8은 두가지 소결시편에 대한 X-ray 회절분석 결과로써 주 결정상은 TiC로 나타나고 있으며, 나머지 결정상은 Al_5Co_2 로 구성되어 있음을 볼 수 있다. Co와 Al 이 화합물을 이룰 수 있는 화학양론적인 조성은 $AlCo$, Al_5Co_2 , Al_9Co_2 및 $Al_{13}Co_4$ 의 네가지이다. 따라서 전술한 EDS의 정량분석 결과에서 Al과 Co의 at%를 Co/Al의 원자비로 환산하여 보면 0.41~0.5가 되고, 이는 위의 같은 네가지 화합물중에서 Co/Al의 원자비가 0.4인 Al_5Co_2 에 가장 근접한 값을 나타내고 있어 X-ray 회절분석

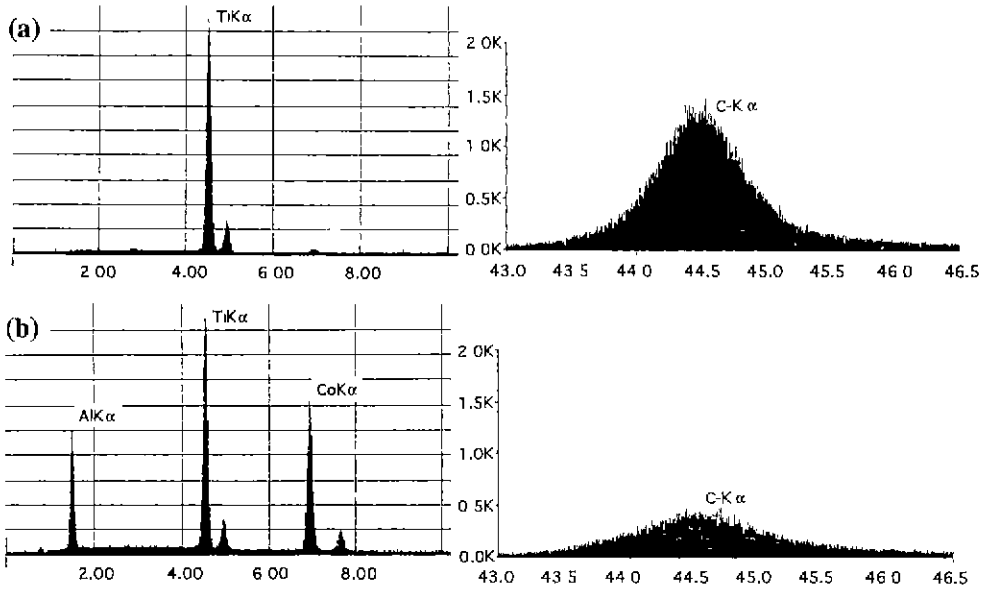


Fig. 7. EDS and WDS spectra of the TiC-Co/Al reaction specimen were obtained by the infiltration with Co/Al atomic ratio of 0.5. The spectra were obtained from the (a) solid gram (arrow D, E) and (b) liquid phase region (arrow F) in Fig. 5.

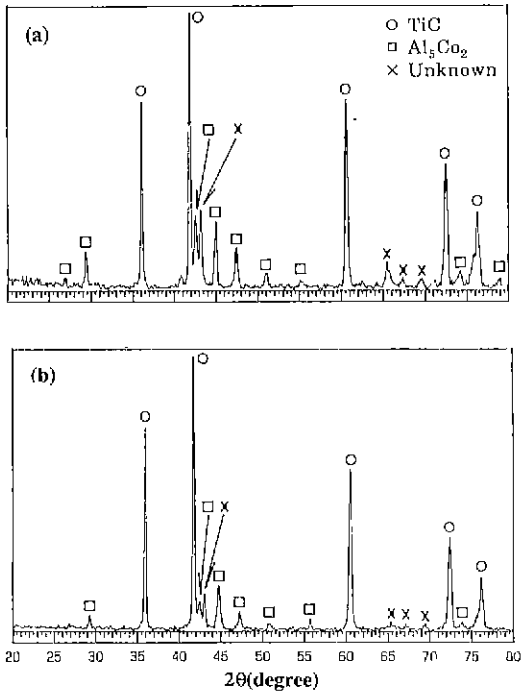


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with different Co/Al atomic ratio of (a) 0.3 and (b) 0.5.

결과를 뒷받침 해주고 있다. 또한 이들 두 소결시편에서는 EDS의 정량분석 결과에서 Ti가 18 at%로 검출되고 X-ray 회절분석 결과에서 정확한 결정상을 알 수 없는 미확인 peak도 여러 각에서 나타나는 것으로 보아 (Co, Al, Ti) 또는 (Co, Al, C)의 비화학양론적인 3성분계 화합물도 존재할 가능성을 예시하고 있으나, 이에 대한 보고는 아직까지 알려진 바 없다.

Fig. 9는 Co/Al의 원자비가 1, 2 및 3인 소결시편을 BSE로 관찰한 미세구조이다. 지금까지의 결과와는 달리 Co/Al의 원자비가 1 이상이 되면서 액상내의 입자들이 판상형으로 변화되고 있음을 볼 수 있다. 또한 세시편에 대한 입자 크기를 관찰하여 보면 출발시의 모입자인 2 μm에 비해 성장되어 있음을 알 수 있으며, 성장된 입자의 크기는 Co/Al의 원자비가 1인 경우에 가장 큰 것으로 나타났다.

일반적으로 액상소결에 있어서 입자의 형태는 액상내에 존재하는 고체의 부피비, 2면각 및 비등방성 표면 에너지에 의존하며, 이에 대한 여러 이론들이 제시되고 있다. S. Sarin⁹⁾ 등에 의하면 액상소결의 Ostwald ripening process에서 큰 입자는 액상내에 용해되어 있는 작은 입자를 흡수하여 성장하게 되는데, 이때 용해에 의한 입자 형태의 변화 속도가 매우 빠르기 때문에 액상내에 존재하는 작은 입자는 평형상태의 입자형태를

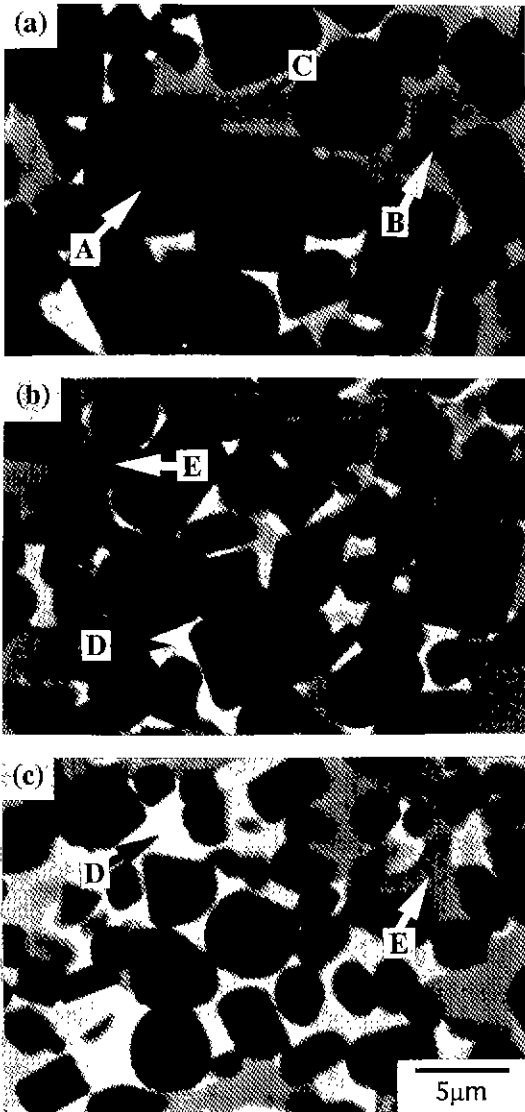


Fig. 9. Backscattered electron images of the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with different Co/Al atomic ratio of (a) 1, (b) 2 and (c) 3.

유지하기 위해 대개 구형으로 변하게 된다고 보고하고 있다. 한편 액상내의 고체 부피비가 낮을 경우에 입자는 구형의 형태를 나타내고 반대로 높을 경우에는 평평한 면(flattened face)을 갖는 입자로 변한다는 이론도 있다. R. Warren¹⁰⁾에 의하면 비구형(nonspherical)의 입자는 비등방성 표면 에너지에 의존한다고 보고하였으며, (100)면의 표면 에너지를 평균 표면 에너지 값으로 나눈 값, $(\gamma_{100}/\bar{\gamma}_{sl})$ 을 이용하여 입자의 형태 변화를 보고하였다.

이에 의하면 표면 에너지의 비가 작아질수록 입자형태는 구형에서 각진 형태로 변화하고 에너지의 비가 0.8이 되면 입자 단면의 모서리가 직각인 형태가 얻어진다고 보고하고 있다. 또한 Y. Masuda⁷⁾ 등에 의하면 액상소결시 고상 입자의 평균 입경은 $t^{1/2}$ 또는 $t^{1/3}$ 의 함수로 성장을 하며, 이때 $t^{1/3}$ 의 속도로 용해-석출될 경우에 입자의 형상은 구형으로 석출되고 $t^{1/2}$ 의 속도로 용해-석출될 경우에는 표면반응점의 영향을 받게 되어 각진 입자의 형태를 하게 된다고 보고하고 있다.

따라서 이러한 이론들로 Fig. 9의 결과를 유추하여 보면 Co/Al의 원자비가 1인 경우에서 $(\gamma_{100}/\bar{\gamma}_{sl})$ 의 표면 에너지의 비가 가장 크고 또한 $t^{1/2}$ 의 속도로 용해-석출 및 성장하기 때문에 이 조합의 소결시편에서 입자의 크기가 가장 크고 각진 형태를 나타내었다고 생각된다.

Fig. 10은 Co/Al의 원자비가 1인 소결시편에 대한 EDS 및 WDS 분석 결과이다. Fig. 10(a)에서 보는 바와 같이 각진 판상형의 큰 입자(Fig. 9의 화살표 A)나 작은 등축상의 입자(Fig. 9의 화살표 B) 모두 Ti와 C만이 검출됨으로써 각진 형상의 큰 입자는 Co/Al의 혼합 액상내에서 작은 입자의 용해-석출에 의해 성장한 TiC을 알 수 있다. 한편 백색의 액상 부분(Fig. 9의 화살표 C)에 대한 분석 결과는 Fig. 10(b)에서 보는 바와 같이 탄소는 거의 감지됨이 없이 Al, Co 및 Ti의 세가지 성분이 존재하고 있고 정량분석 결과, 32.3 at% Al, 4.4 at% Ti 및 63.3 at% Co의 조성비로 나타났다.

Fig. 11은 Fig. 9의 세가지 시편에 대한 X-ray 회절분석 결과이다. 여기에서 보면 세 시편이 모두 주 결정상은 TiC임을 알 수 있으며, 이밖의 결과는 Fig. 11(a)의 Co/Al의 원자비가 1인 소결시편에서 AlCo 결정상의 주 peak가 나타난다는 것이다. 이 peak는 Al_5Co_2 의 peak와 2 θ 자리가 거의 일치하는 것으로 보이나 만일 Al_5Co_2 이라면 Fig. 8에서 보는 바와 같이 40~50° 범위내에서 나머지의 Al_5Co_2 의 peak가 나타나야 하는데 없는 것으로 보아 AlCo 결정상의 peak임을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 10(b)의 EDS에 의한 정량분석 결과에서 32.3 at% Al, 63.3 at% Co를 Co/Al의 원자비로 환산하여 보면 2가 됨으로써 Co/Al 화합물의 화학양론적인 조성중 원자비가 1인 AlCo의 화합물에 가장 근접한 값을 알 수 있어 X-ray 회절분석 결과를 뒷받침 해주고 있다. 한편 Fig. 11(b)와 (c)를 보면 Co/Al의 원자비가 2와 3으로 증가되면서 이러한 AlCo 결정상의 peak는 점차 작아지면서 Co의 주 peak가 다시 나타나는 것으로 보아 원자비가 2 이상으로 되면 화학양론적인 화합물을 형성하지 못하고 용융된 상태로 각각 존재하고 있음을 예측할 수 있다.

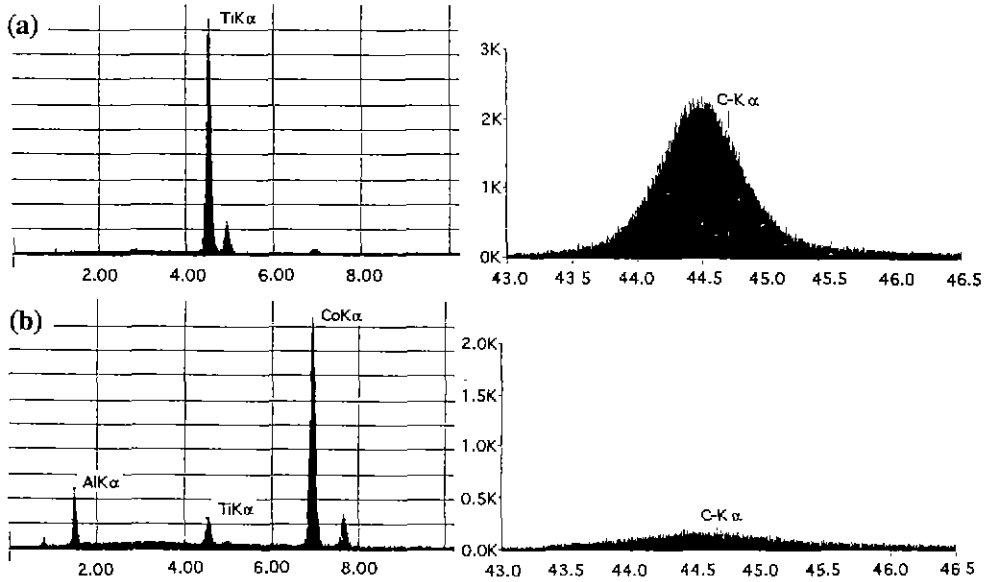


Fig. 10. EDS and WDS spectra of the TiC-Co/Al reaction specimen were obtained by the infiltration with Co/Al atomic ratio of 1. The spectra were obtained from the (a) solid grain (arrow A) and (b) liquid phase region (arrow C) in Fig. 9.

이와 같은 결과는 Fig. 12의 Co/Al의 원자비가 2와 3인 미세구조[Fig. 9(b), (c)]의 액상 부분에서 밝은 백색(Fig. 9의 화살표 D)과 회색(Fig. 9의 화살표 E)으로 나타나는 액상에 대한 EDS 분석 결과를 보면 알 수 있다. 즉 백색의 액상 부분에서는 Co 성분이 83.2~85.4 at%로 지배적으로 나타나고 회색의 액상 부분에서는 Co 성분이 감소하는 반면 Al 성분이 증가하여 10.4~29.9 at%로 나타나는 것으로서 설명될 수 있으며, 이와 같은 Co/Al의 조성비에서는 화학양론적인 Co/Al의 화합물을 만들 수 없으며, 이러한 결과는 A. J. McAlister¹¹⁾가 보고한 결과와 잘 일치하고 있다.

따라서 지금까지의 결과로 Co/Al의 원자비에 따른 미세구조의 변화를 비교하여 보면 Co/Al의 원자비가 1 이상으로 되면 성장속도의 차이는 있으나 Oswald ripening 공정에 의해 입자의 성장이 진행되고, 1 이하로 되면 즉 액상내에 Al의 양이 증가하게 되면 TiC 입자의 성장은 억제되고 있음을 알 수 있다. 또한 Co/Al의 혼합액상내에서 형성될 수 있는 화합물은 Co/Al의 원자비가 1 미만일 경우에는 Al_6Co_2 , 1 이상일 경우에는 AlCo가 생성됨을 알 수 있었다.

3.2. 기계적 특성

Fig. 13은 Co/Al의 원자비에 따른 소결밀도를 나타낸

것이다. Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 소결밀도의 값이 초기에 급격히 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 증가는 소결체내의 액상에 비중이 높은 Co의 함량이 증가하기 때문이며, 순수한 Co가 침투된 소결시편의 경우에는 Fig. 13에는 원자비 scale의 상의 차이가 있어 표시하지 못하였으나 그 값이 6.6 g/cm³로 가장 높은 값을 나타내었다.

Fig. 14는 Co/Al의 원자비에 따른 4점 꺾임강도의 값을 나타낸 것이다. 꺾임강도도 소결밀도와 마찬가지로 Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 증가하고 있으며, 원자비가 3일 경우에 986 MPa, 순수한 Co가 침투된 소결시편의 경우에는 1040 MPa로 나타났다. 이 값은 공유결합성 구조재료 세라믹스의 값에 비해 훨씬 우월한 값이며 cemented carbide중에서도 WC-Co의 복합체에 상응하는 값을 알 수 있다.

액상소결에 있어서 파괴강도의 값은 소결체의 미세구조에 큰 영향을 받게 되는데, 일반적으로 액상의 부피비가 낮을 경우에는 기공, 응집체 또는 이상 성장 입자 등과 같은 결함에 의해 강도 값이 낮아지게 되며, 높은 부피비의 액상이 존재할 경우 소결체는 이러한 결함을 줄일 수 있게 되고 이에 따라 파괴시 균열의 성장을 억제하게 되어 높은 강도를 나타내게 된다¹²⁾. 또한 입자의 접촉성이 증가하게 되면 액상 matrix는 균열을 분화시

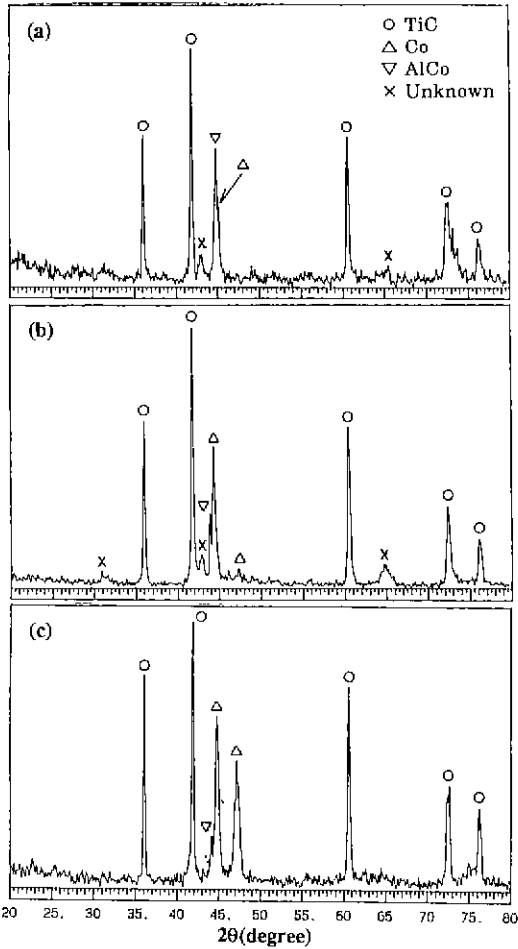


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with different Co/Al atomic ratio of (a) 1, (b) 2 and (c) 3.

키는 능력이 감소하게 되어 강도도 감소하는 것으로 알려져 있다¹³⁻¹⁵⁾. J. Gurland¹⁶⁾ 등에 의하면 액상의 함량이 낮을 경우에 강도는 입자의 크기가 증가함에 따라 증가하고 액상의 함량이 높을 경우에는 이와 반대인 결과를 나타낸다고 보고하고 있으나 입자크기에 관한 액상소결 효과는 아직 일정하지 않은 상태이다.

따라서 본 연구는 액상을 Co/Al의 원자비로 변화시키면서 반응결합 소결을 하기 때문에 액상내에 존재하는 Co와 Al의 함량비에 따라 그 결과를 고찰할 수 있다. 즉 꺾임강도의 값이 증가하는 것은 세가지 이유로 생각할 수 있는데, 첫째는 Co/Al의 원자비가 작은 경우, 즉 Al의 함량이 많은 경우에는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 출발 모입자인 TiC의 잘라짐으로 인한 불균질한 미세구조에

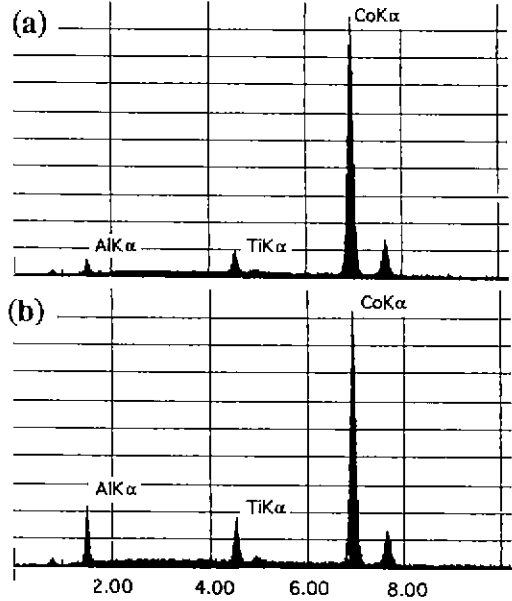


Fig. 12. EDS spectra of the TiC-Co/Al reaction specimen were obtained by the infiltration with Co/Al atomic ratio of 3. The spectra were obtained from the (a) white liquid phase (arrow D) region and (b) gray liquid phase region (arrow E) in Fig. 9.

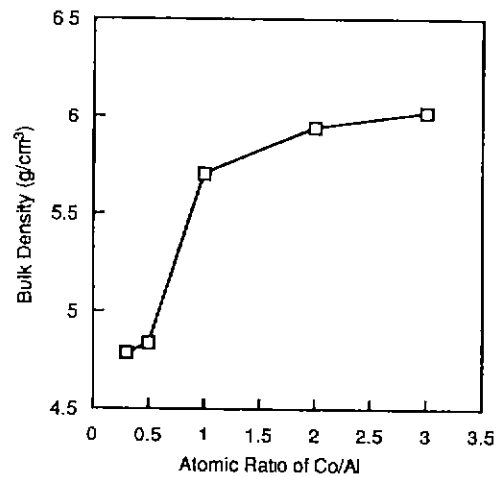


Fig. 13. Bulk density as a function of Co/Al atomic ratio of the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with Co/Al metal mixture.

의해 낮은 파괴강도를 나타낼수 있고, 둘째는 소결체내에 Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 Al에 비해 상대적으로 경도나 강도 등의 특성이 높은 Co가 증가하기 때문에

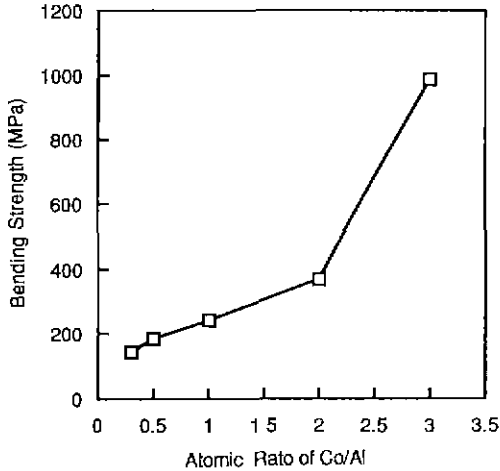


Fig. 14. Bending strength as a function of Co/Al atomic ratio of the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with Co/Al metal mixture.

강도는 높은 값을 나타낼수 있으며, 마지막으로 Co의 용융점이 Al보다 훨씬 높기 때문에 Co/Al의 원자비가 증가함으로써 혼합금속 분말의 용융시간 및 반응온도도

높아짐에 따라 작은 입자들의 용해-석출에 의한 성장 및 평형상태로의 합체가 상대적으로 활발히 진행되기 때문에 단위부피당 입자의 크기가 증가하고 전체 입자의 수는 감소하게 됨으로써 H.E. Exner¹³⁻¹⁵⁾ 등이 보고한 바와 같이 성장한 입자간 접촉성의 감소에 의해 높은 강도의 값을 나타낼 수 있다고 생각된다.

한편 꺾임강도 시편에 대한 파단면을 관찰하여 보면 Fig. 15에서 보는 바와 같이 (a)의 Co/Al의 원자비가 작은 경우, 즉 Al이 많은 경우에는 대부분이 액상을 통한 평탄한 파단면을 나타냄으로써 Al이 강도 저하의 요인이 되고 있음을 알 수 있으며, (b), (c) 및 (d)로 Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 입계파괴 및 TiC와 강하게 결합을 하고 있는 연성이 높은 액상을 통한 파괴가 진행되고 있어 Co/Al의 원자비가 큰 경우, 즉 Co의 함량이 많은 경우 높은 파괴강도 특성을 나타내었음을 예측할 수 있다.

Fig. 16은 Co/Al의 원자비에 따른 소결체의 Vickers 경도와 파괴인성을 나타낸 것이다. Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 경도는 감소하고 파괴인성은 증가하고 있다. 경도는 원자비가 0.3인 경우 최고 1644 GPa, 파괴인성은 원자비가 3인 경우 9.82 MPa·m^{1/2}로 매우 우

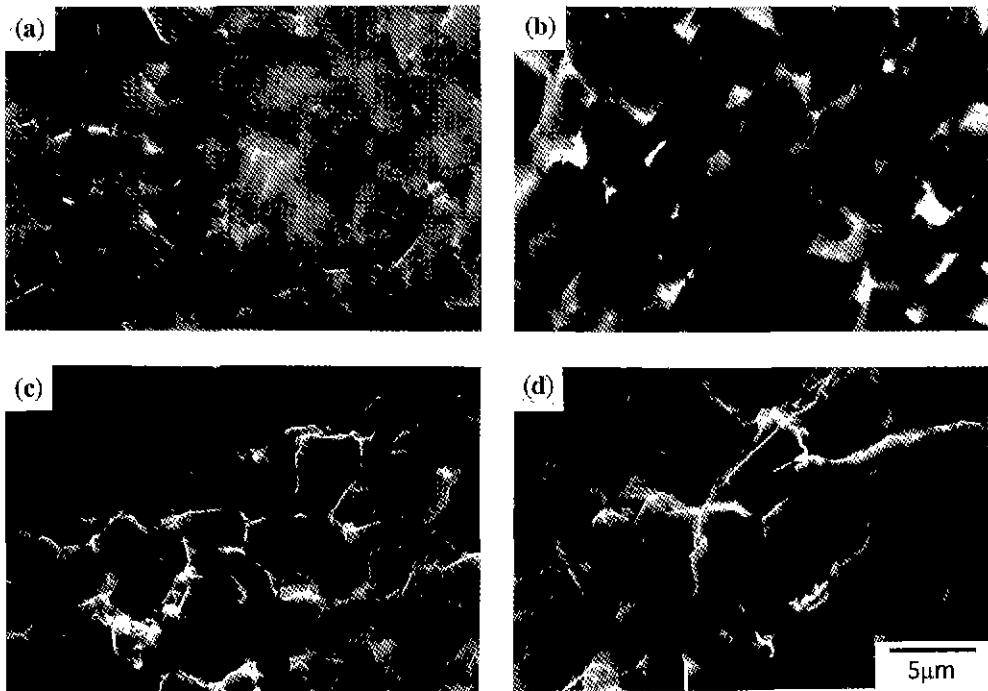


Fig. 15. Fracture surface of the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with Co/Al atomic ratio of (a) 0.3, (b) 1, (c) 3 and (d) pure Co.

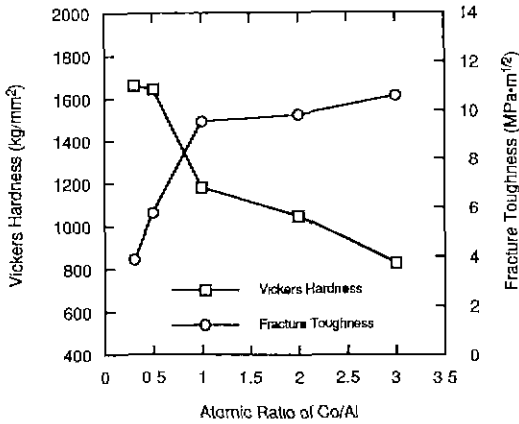


Fig. 16. Vickers hardness and fracture toughness as a function of Co/Al atomic ratio of the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with Co/Al metal mixture.

수한 값을 나타내었고 최고의 값은 순수한 Co가 침투한 경우로 12.13 MPa·m^{1/2}으로 나타났다.

J. Gurland²⁶⁾와 H.E. Exner¹⁰⁾ 등은 WC-Co 복합체에서 경도는 액상 matrix의 양이 증가함에 따라 감소하고 입

자의 크기가 증가함에 따라 입자분리가 커지게 되어 정도가 감소한다고 보고하고 있다. 그러나 파괴인성은 입자간의 접촉성이 낮고, 입자분리가 클때 증가하고, 높은 액상의 부피비는 입자간의 접촉성을 감소시킬 수 있기 때문에 높은 파괴인성 값을 얻을 수 있다고 보고하고 있다.

따라서 본 연구의 결과에서도 전술한 강도의 증가 이유에서도 언급한 바와 같이 Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 소결체내 액상에서의 Co 함량의 증가, 용융 온도 및 시간의 증가에 따른 입자의 성장, 입자의 성장으로 인한 단위부피당 입자수 및 입자간 접촉성의 감소 또는 입자분리의 증가가 복합적인 원인으로 작용하여 경도가 낮아지고 파괴인성이 높아진 결과를 나타내었다고 생각되며, 이는 J. Gurland와 H.E. Exner 등이 연구한 정도와 파괴인성의 관계와 잘 일치하고 있다.

Fig. 17은 파괴인성을 측정할 시편의 균열전파 경로를 나타낸 것으로써 Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 균열의 편향(crack deflection) 및 가교(crack bridging) 효과가 증진되고 있음을 알 수 있으며, 순수한 Co가 침투된 소결시편[Fig. 17(d)]에서는 30 kg의 하중에서도 균열이 거의 발생하지 않아 일부분에서 매우 짧은 균열만이

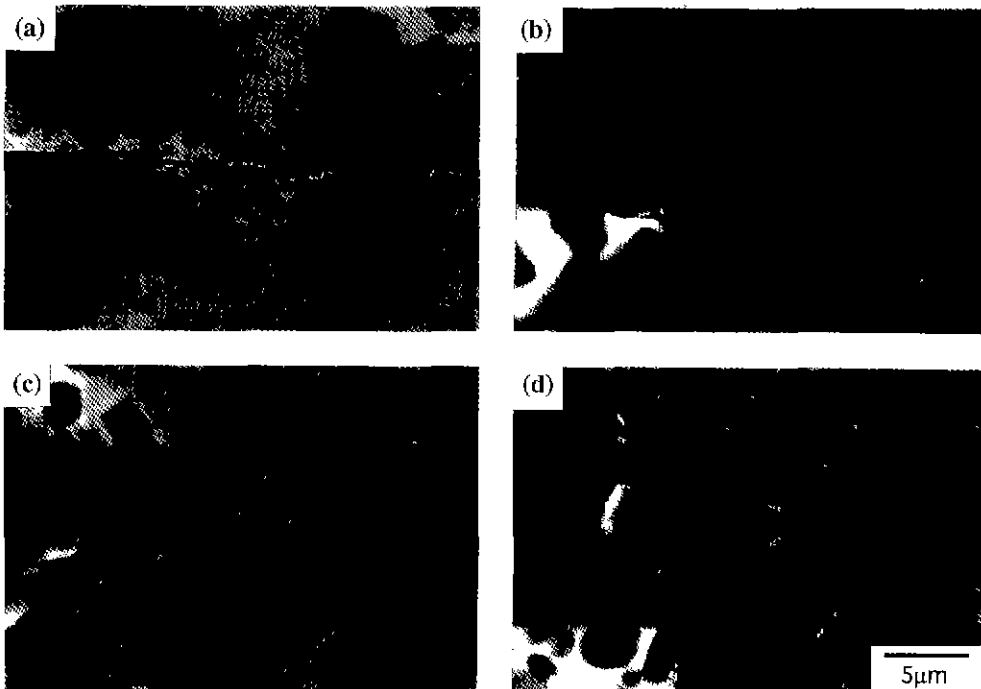


Fig. 17. Crack profiles induced Vickers indentation cracks in the TiC-Co/Al reaction specimens were obtained by the infiltration with Co/Al atomic ratio of (a) 0.3, (b) 1, (c) 2 and (d) pure Co.

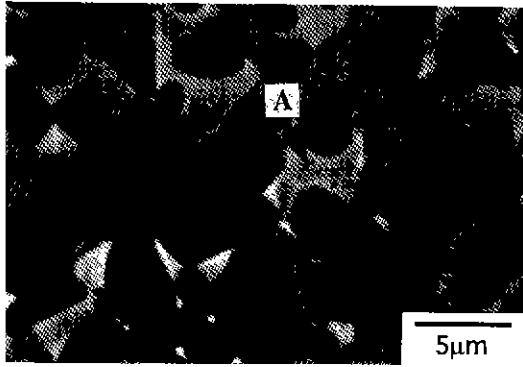


Fig. 18. Crack profiles induced Vickers indentation cracks in the TiC-Co/Al reaction specimen were obtained by the infiltration with Co/Al atomic ratio of 3. The arrowed region A crack bridging due to the Co phase.

나타남으로써 높은 파괴인성을 나타냈음을 알 수 있다. 또한 Fig. 18에서 보는 바와 같이 Co/Al의 원자비가 큰 경우에 있어서는 액상중에서도 Al에 비해 인성이 강한 Co의 영역에서는 균열이 흡수되고 상대적으로 인성이 약한 Co/Al의 혼합 액상을 통해 균열이 다시 진행되는 crack bridging 현상(화살표 A)도 관찰할 수 있어 이러한 효과에 의해 파괴인성이 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

TiC 성형체에 순수한 Co 및 Co/Al의 원자비를 0.3, 0.5, 1, 2 및 3으로 변화시켜 각 혼합금속의 용융온도에서 반응결합 소결을 한후 TiC-Co/Al계 복합체를 제조하여 미세구조, 결정상 및 기계적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Co/Al의 원자비에 관계없이 용융된 금속은 TiC 성형체에 빠르게 침투하여 기공이 없이 치밀한 반응결합 소결체가 제조되었다.

2. Co/Al의 원자비가 0.3과 0.5인 소결시편에서는 출발시의 TiC 모입자의 형태를 잃어버리고 Co/Al의 혼합 용액내에서 작은 각진 형태로 분해되어 불균일한 미세 구조를 나타내고 있었으며, 이러한 현상은 Al의 함량이 많은 경우가 더 지배적으로 나타났다. 또한 EDS 및 XRD 분석 결과, 입자 사이에 존재하는 액상은 Al_2Co_2 로 나타나 TiC- Al_2Co_2 의 복합체가 제조되었음을 확인하였다.

3. Co/Al의 원자비가 1, 2 및 3으로 변하면서 TiC 모입자는 구형에서 각진 판상형의 입자로 변하고 있었

으며, 원자비가 1인 경우에 입자 크기가 가장 크게 성장되었다. 입자 사이의 액상에 대한 EDS 및 XRD 분석 결과, 원자비가 1인 경우의 소결시편은 CoAl의 조성을 갖는 화합물이 나타남으로써 TiC-AlCo의 복합체가 제조되었으며, 원자비가 증가할수록 AlCo의 결정은 소멸되었다.

4. Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 밀도, 꺾임강도가 현저히 증가하였으며, 최고값은 순수한 Co가 침투한 경우로 각각 6.6 g/cm^3 , 1040 MPa 이었다. 꺾임강도 측정후의 파단면 관찰 결과, 강도의 값이 증가함에 따라 파괴 형태는 입계파괴 및 TiC와 강하게 결합을 하고 있는 연성이 높은 액상을 통한 파괴가 진행되고 있었다.

5. 경도 및 파괴인성의 측정 결과, Co/Al의 원자비가 증가함에 따라 경도는 감소하고 파괴인성은 증가하였으며, 파괴인성의 최고값은 순수한 Co가 침투한 경우로 $12.13 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다. 또한 파괴인성의 측정에 의한 압흔균열의 전파 경로를 관찰한 결과, Co/Al의 원자비가 증가되어 높은 파괴인성을 갖는 소결시편에서 파괴인성의 증진효과인 TiC 입자의 주위를 통한 crack bridging과 crack deflection 현상을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide," in *Special Ceramics* (ed. by P. Popper. Heywood, London) pp. 209-219 (1960)
2. K.W. Chae, D.I. Chun, and D.Y. Kim, "Microstructural Evolution During the Infiltration Treatment of Titanium Carbide-Iron Composites." *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1979-1982 (1990).
3. Y.J. Baik and K.Y. Eun, "Chemically Induced Migration of Liquid Film and Grain Boundaries in TiN-Ni-(TiC) Alloy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1397-1400 (1991).
4. J.C. LaSalvia, L.W. Meyer, and M. H. Meyers, "Densification of Reaction- Synthesized Titanium Carbide by High-Velocity Forging," *J. Am Ceram. Soc.*, **75**(3), 592-602 (1992).
5. D.I. Chun, D.Y. Kim, and K.Y. Eun, "Microstructural Evolution during the Sintering of TiC-Mo-Ni Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(8), 2049-2052 (1993).
6. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
7. Y. Masuda, R. Watanabe, "Ostwald Ripening Processes in the Sintering of Metal Powders," *Sintering Process* (ed. by G. C. Kuzynski, Plenum Press, New York and London, 1979) pp. 3-21.

8. A.M. Weinstein and A.J. T. Clemow, "Cobalt and Cobalt Alloys," in Encyclopedia of Materials Science and Engineering (ed. by M.B. Bever, Pergamon Press, Oxford, U.K., 1986), Vol. 1, pp. 686-697.
9. S. Sarin and H.W. Weart, "Kinetics of Coarsening of Spherical Particles in a Liquid Matrix," *J. Appl. Phys.*, **37**, 1675-1681 (1966).
10. R. Warren, "Microstructural Development During the Liquid-Phase Sintering of Two-Phase Alloys with Special Reference to the NbC/Co System," *J. Mat. Sci.*, **3**, 471-485 (1968).
11. A.J. McAlister, "The Al-Co(Aluminium-Cobalt) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **10**(6), 646-650 (1989).
12. L. LeRoux, "Microstructure and Transverse Rupture Strength of Cemented Carbides," *Inter. J. Refrac. Hard Met.*, **3**, 99-100 (1984).
13. H.E. Exner and J. Gurland, "A Review of Parameters Influencing Some Mechanical Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Alloys," *Powder Met.*, **13**, 13-31 (1970).
14. K.S. Churn and R.M. German, "Fracture Behavior of W-Ni-Fe Heavy Alloys," *Metall. Trans. A*, **15A**, 331-338 (1984).
15. J.L. Chermant and F. Osterstock, "Fracture Toughness and Fracture of WC-Co Composites," *J. Mat. Sci.*, **11**, 1939-1951 (1976).
16. J. Gurland and P. Bardzil, "Relation of Strength, Composition, and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys," *Trans. TMS-AIME*, **203**, 311-315 (1955).