

## Ni/Ti 금속침투에 의한 반응결합소결 TiC계 복합체의 미세구조 및 기계적 특성

한인섭 · 우상국 · 김홍수 · 양준환 · 정윤중\*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

\*명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1996년 7월 8일 접수)

### Microstructure and Mechanical Properties of Reaction-Bonded Sintering TiC-Based Composite Prepared by Ni/Ti Metal Infiltration

In-Sub Han, Sang-Kuk Woo, Hong-Soo Kim, Joon-Hwan Yang and Yun-Joong Chung\*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

\*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

(Received July 8, 1996)

#### 요 약

Ni/Ti의 원자비를 변화시킨 각 혼합금속을 용융시켜 TiC 성형체와 반응결합시킴으로써 TiC-(Ni/Ti)계 복합체를 제조하고 미세구조, 반응성분, 결정상 및 기계적 특성을 조사하였다. 반응결합동안 Ni/Ti 혼합분말은 TiC 성형체와 우수한 젖음성과 침투성을 나타내었으며, 기공이 거의 없는 완전 치밀한 소결체가 제조되었다. Ni/Ti 원자비가 0.3에서 1로 증가되면서 TiC 모입자의 형상은 구형에서 각진 판형으로 변화되었으며, 원자비가 1인 경우에 가장 큰 입성장 및 판형의 입자형태를 나타내었다. Ni/Ti 원자비가 2 이상인 Ni-rich인 조성으로 되면서 입성장은 억제되고 점차 구형인 입자로 변화되고 있었다.屈服강도와 파괴인성 값은 Ni/Ti 원자비가 1인 경우에 가장 큰 값을 나타내었으며, 각각의 최고값은 582 MPa과  $11.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이었다.

#### ABSTRACT

The TiC-(Ni/Ti) composites were prepared by reaction bonding between TiC preforms and the melted mixture of Ni/Ti metal, the atomic ratio of which were the ranges of 0.3 to 3. And their microstructures, phase compositions and mechanical properties were investigated. During reaction bonding, Ni/Ti metal mixture had a good wettability and permeability with TiC preforms, and pore-free and fully dense sintered bodies were fabricated. TiC particle shape changed from spherical to angular platelet-like and grain size was grown, with Ni/Ti atomic ratio increasing from 0.3 to 1, whereas grain growth of TiC particle was restrained and its shape changed again from angular platelet-like to spherical when Ni/Ti atomic ratio was more than 2. Maximum bending strength and fracture toughness were obtained at the Ni/Ti atomic ratio being 1, their values were 582 MPa and  $11.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectively.

**Key words:** Reaction-bonded sintering, TiC-Ni/Ti composites, Melt infiltration, Liquid phase sintering

#### 1. 서 론

반응결합법의 가장 대표적인 방법은 연속적인 기공을 갖는 성형체에 용융된 금속 또는 합금을 침투시킴으로써 세라믹-금속 복합체를 제조하는 것으로서, 이러한 금속 또는 금속간 합금의 용융침투에 의한 반응결합법은 소결후 완전 치밀한 복합체를 제조할 수 있다는 장점이

있다.

일반적으로 금속 또는 금속간 화합물을 용융침투시키는 방법을 이용함에 있어 금속계의 젖음성은 상호간의 용해도나 금속간 화합물의 형성으로 인하여 매우 쉽게 이루어질 수 있으나 금속 또는 금속간 합금과 세라믹스 등과 같은 비금속계간의 젖음성은 금속계에 비해 낮은 것이 사실이다. 그러나 이와 같은 단점이 있음에도 불

구하고 많은 금속간 화합물은 높은 항복강도 및 우수한 내산화성을 보유하고 있어 이러한 금속을 세라믹스 성형체에 용융침투시키는 반응결합법을 이용하여 우수한 특성을 갖는 세라믹-금속간 복합체를 제조하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.

현재까지 알려진 반응결합법에 의한 세라믹-금속 복합체는  $\text{SiC}$ 나  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 금속간 복합체 제조에 대한 연구가 가장 다양하게 진행되고 있으며, TiC에 대한 연구도 부분적으로 이루어지고 있다. 즉, Chae<sup>1)</sup> 등은 진공중에서 용융시킨 Fe를 TiC 성형체에 침투시킴으로써 미세구조적 변화 및 Fe와의 반응에 의한 (Ti,Fe)C의 복합체가 제조됨을 보고하였다. 또한 Baik<sup>2)</sup> 등은 Ni를 침투금속으로 하여 TiN-Ni-(TiC) 복합체를 제조하고, 고체-액체 계면간의 석출 결정상의 분석을 통한 미세구조적 변화를 보고하였다. 한편 본 연구자들은 SiC-TiC계 복합체의 제조<sup>3)</sup>를 시작으로 반응결합법에 의한 TiC 제조 및 이의 특성향상을 위한 연구를 계속 진행하고 있으며, 용융침투 금속의 변화에 따른 TiC 복합체의 제조 및 이들 소결체의 미세구조 변화와 이에 따른 기계적 특성에 대한 연구논문<sup>4)</sup>을 발표한 바 있다.

본 연구에서는 TiC 성형체내에 Ni/Ti 혼합분말을 용융침투시킴으로써 반응결합에 의한 TiC-(Ni/Ti)계 복합체 제조의 가능성을 검토하고자 하였다. 이에 따라 Ni와 Ti 금속의 혼합 원자비를 변화시켜 TiC 성형체내에 용융침투시킨 후, 이들 Ni/Ti 혼합분말이 TiC와 반응함에 따른 미세구조적 거동 관찰 및 반응성분을 분석하여 반응생성 기구를 고찰하고, 제조된 복합체의 기계적 특성을 평가함을 목적으로 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료 및 성형시편의 제조

본 실험에서 사용된 출발원료중 TiC는 평균입경이 3  $\mu\text{m}$ , 순도가 99.9%이고, 용융침투시킬 금속 Ni 및 Ti 분말은 평균입경이 모두 44  $\mu\text{m}$ , 순도 99.9%인 분말을 사용하였으며, 모두 Aldrich(U.S.A.)사 제품이었다.

성형체 제조를 위한 분말의 처리는 TiC 분말과 아세톤중에서 4 wt% 수용액으로 만든 PEG(Polyethylene Glycol, #4000, France) 용액 4%를 폴리에틸렌 용기에 함께 넣은 후 vibration pot mill을 이용하여 2시간 동안 습식혼합하였다. 혼합된 분말은 아세톤 용액을 건조시켜 100 mesh 체를 통과시킨 후, 1inch 크기의 원형몰드에서 일축가압하여 성형체를 제조하였다.

용융금속의 침투성은 성형체의 기공율과 크게 관계가

있는데, 일반적으로 반응소결 탄화규소의 제조에 있어 소결 후 기공이 없는 소결체를 제조하기 위해서는 성형체의 최고 충전밀도가 이론 성형밀도의 약 50~60%가 되어야 한다고 보고하고 있다<sup>7)</sup>. 따라서 본 연구에서는 이를 근거로 하여 성형압력에 따른 성형밀도의 변화를 측정하여 본 결과, 50 kg/cm<sup>2</sup>의 성형압력에서 이론 성형밀도의 약 56%인 2.76 g/cm<sup>3</sup> 정도인 성형체를 얻을 수 있어, 이 압력을 용융금속을 침투시킬 최적 성형압력으로 선정하여 반응결합에 이용하였다.

### 2.2. 반응결합 시편의 제조

성형된 시편은 소결공정에 들어가기 전에 실온에서 600°C까지 50°C/hr의 승온속도로 N<sub>2</sub> 가스중에서 열처리하여 PEG를 연소시켜 다공성 성형체로 만들어 줌으로써 반응결합 온도에서 모세관력에 의한 용융금속의 침투를 쉽게 하였다.

Ni/Ti 금속혼합물은 Ni/Ti의 원자비를 0.3, 0.5, 1, 2, 및 3으로 함으로써 용융 후, 화학양론적인 NiTi<sub>3</sub>, NiTi<sub>2</sub>, NiTi, Ni<sub>2</sub>Ti, 및 Ni<sub>3</sub>Ti의 화합물을 만들 수 있는 조성이 되도록 계산하여 사용하였다. 이때 Ni/Ti 혼합조성에 따른 두 금속도 vibration pot mill에서 충분히 혼합한 후, 성형체 제조시와 동일한 원형몰드에서 200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다.

반응결합은 BN(Boron Nitride)가 도포된 흑연 도가니내에 TiC 성형시편과 Ni/Ti 혼합금속을 차례로 올려 놓고 감압장치가 되어 있는 유도가열로에서 10<sup>-1</sup> torr의 초기 진공도로 반응결합시켰다. 반응결합 온도는 각 조성별 혼합금속이 용융된 후, 침투가 완료되는 온도인 1550°C까지 실시하였으며, 유지시간은 모두 용융침투 후 5분으로 하였다.

### 2.3. 측정 및 분석

Ni와 Ti의 원자비에 따라 반응결합된 각각의 시편은 미세구조, 결정상 및 소결체내의 반응성분 변화를 조사하였다. 미세구조는 각각의 반응결합된 시편을 9, 6, 3, 1, 및 0.25  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트로 차례로 경면연마한 후, 주사전자현미경(Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다. 결정상은 X-ray 회절분석기(Rigaku, RTP-3000RC, Japan)를 이용하여 30 kV-20 mA의 조건에서 Cu target를 사용하여 분석하였다. 소결체내 반응 생성물의 성분은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 분석을 하였으며, 특히 탄소(C) 성분의 감지는 WDS(Wavelength Dispersive Spectroscopy)를 이용하였다. 이때 EDS 및 WDS의 가속전압은 25~30 kV이었다.

또한 기계적 특성을 평가하기 위해 꺾임강도와 파괴인성을 측정하였다. 꺾임강도는 소결시편을  $4 \times 4 \times 16$  mm가 되도록 절단한 후, 30, 9, 6 및 3  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트에서 차례로 연마하여 사용하였고, 이때 각 절단시편의 모서리도 연마를 함으로써 미소결합 존재에 의한 강도저하 요소를 제거한 후 측정에 사용하였다. 꺾임강도의 측정은 상온 4점 꺾임강도로 만능강도 시험기(Instron, # 1122, U.S.A.)에서 내부지지점간 거리 6 mm, 외부지지점간 거리 12 mm인 치구를 이용하여 0.5 mm/min의 크로스 헤드 속도로 측정하였다. 이때 인장응력이 걸리는 면은 일축가압 성형한 측과 수직이 되게 하였다.

파괴인성은 반응결합된 시편을 미세구조의 관찰시와 동일한 조건으로 경면연마한 후 Vickers indenter(Wilson Tukon, Microhardness LR-1140, U.S.A.)를 이용하여 Vickers 입자압입법을 적용하여 측정하였다. 이때 압입하중은 10~30 kgf, 압입 후 유지시간은 25초로 하였으며, 파괴인성의 계산은 Lawn과 Fuller<sup>6)</sup>에 의해 제안된 식을 적용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세구조 및 성분분석

TiC 성형체에 대한 용융금속간의 침투성은 Ni, Ti 단미인 경우, Ni는 우수한 침투성을 보인 반면 Ti는 표면에서 박막으로 코팅되는 결과를 나타내었다. 이와 같은 현상은 Ti의 젖음특성이 모세관을 따라 진행되는 침투 젖음보다 고체표면을 따라 박막상으로 확산하는 확장젖음이 지배적으로 발생하며, 이러한 확장젖음에 의한 표면반응은 freeze-chocking 현상<sup>10)</sup>, 즉 표면에서의 반응속도가 내부로의 침투속도보다 빠르게 진행됨으로 인해 단지 표면에서만 반응하여 표면에서 모세관이 차단되는 현상이 우선적으로 발생하기 때문인 것으로 생각된다. 한편 Ni/Ti의 원자비에 따른 혼합금속은 원자비에 관계없이 용융 후 쉽게 침투된 반응결합체가 제조됨으로써 TiC 성형체로의 침투성과 젖음성은 우수한 것으로 나타났다.

Ni와 Ti 단미 각각이 TiC 성형체에 용융침투된 반응결합체의 미세구조는 본 연구자들<sup>3,9)</sup>에 의해 이미 보고된 바 있어, 본 연구에서는 Ni/Ti 혼합금속이 용융침투된 반응결합체에 대한 내용을 고찰하였다.

Fig. 1은 Ni/Ti의 원자비가 각각 0.3 및 0.5인 혼합금속이 용융침투하여 반응결합된 시편의 BSE에 의한 미세구조이다. 원자비가 0.3인 시편의 경우, 일부분에 용

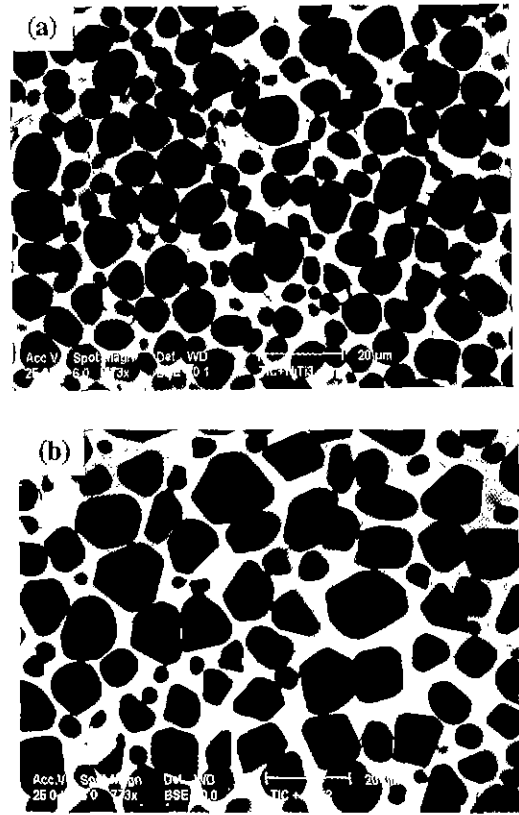


Fig. 1. Backscattered electron images of the reaction-bonded TiC-Ni/Ti composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Ti atomic ratio of (a) 0.3 and (b) 0.5.

융금속이 침투하지 못한 작은 기공이 존재하지만 출발원료 입자들이 고르게 분포하고, 입자들 주위에 용융침투된 Ni/Ti이 채워짐으로써 치밀하게 반응결합되어 있음을 볼 수 있다. 또한 Ni/Ti 액상 매트릭스내에 존재하는 입자들은 등축상의 형태를 나타내면서 인접한 입자들간에 서로 neck를 형성하고 있으며, 이중 일부분의 입자는 neck가 성장하여 서로 합체되고 있는 형상도 관찰할 수 있다. 한편 원자비가 0.5인 반응결합 시편도 0.3인 시편과 거의 동일한 미세구조를 하고 있으나 입자의 형상이 등축상에서 각진 관형으로 변화되고 있음을 볼 수 있다. 또한 입자의 크기가 출발원료의 입자크기에 비해 성장되어 약 10  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 입자들로 구성되어 있어 Ostwald ripening process에 의한 입성장이 진행되었음을 예측할 수 있다.

Fig. 2는 원자비가 각각 0.3 및 0.5인 반응결합 시편에 대한 EDS 및 WDS 분석 결과이다. 검은색의 구형 또는

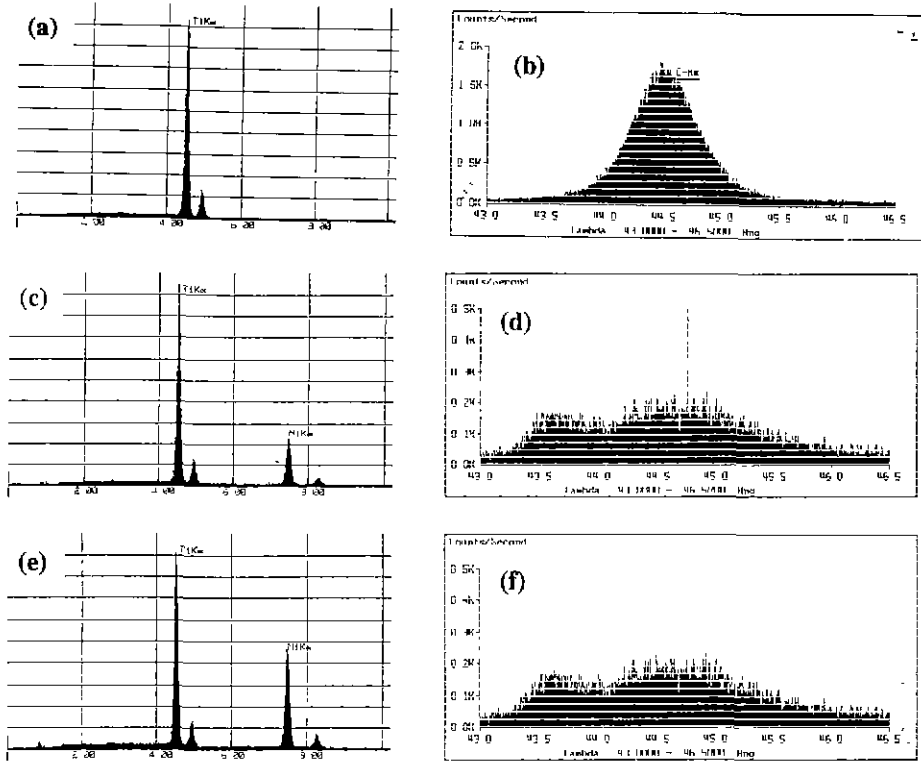


Fig. 2. EDS and WDS spectra of the reaction-bonded TiC-Ni/Ti composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Ti atomic ratio of 0.3 and 0.5. The spectra is shown by (a), (b) spherical or platelet particles of 0.3 or 0.5, (c), (d) liquid matrix phase of 0.3, and (e), (f) liquid matrix phase of 0.5.

판상형의 입자에서는 Fig. 2(a)와 (b)에서 보는 바와 같이 Ti와 C란의 특성 peak가 나타남으로써 출발원료에서 성장된 TiC 입자임을 확인할 수 있다. Fig. 2(c), (d)와 (e), (f)는 각각 원자비가 0.3 및 0.5인 시편의 Ni/Ti 액상 매트릭스에 대한 결과이다. 두 시편 모두 탄소 성분은 거의 감지됨이 없이 Ni와 Ti가 각각 27.11 at.%, 72.89 at.%와 37.27 at.%, 62.73 at.%로서 Ni/Ti 비가 각각 2.7과 1.8로 계산됨으로써 출발시의 금속조성과 거의 일치되는 비율을 갖는 액상 매트릭스로 구성되었음을 확인할 수 있다. 따라서 이와 같은 Ni/Ti의 비율로 생성될 수 있는 화합물은  $NiTi_3$ 와  $NiTi_2$ 임을 알 수 있고, 이는 Hawkins 등에 의한 Ni-Ti 2성분계 상평형도<sup>10)</sup>에서도 확인할 수 있다.

Fig. 3은 Ni/Ti의 원자비가 1인 혼합금속이 용융침투한 반응결합 시편을 BSE(Backscattered Electron)로 관찰한 미세구조이다. 혼합금속의 원자비가 1로 되면서 거의 모든 입자들이 작진 판형으로 성장되어 서로 neck를 이루면서 치밀하게 결합되어 있음을 볼 수 있다. 또한 결합되어 있는 입자들을 관찰해 보면 성장되어 있는

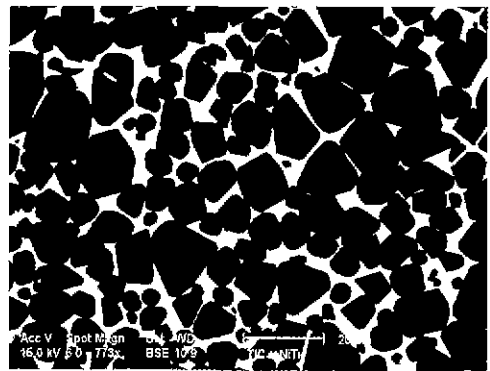


Fig. 3. Backscattered electron image of the reaction-bonded TiC-Ni/Ti composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Ti atomic ratio of 1.

입자는 판형, 성장되지 않은 출발원료 크기를 갖는 입자들은 구형으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Ni/Ti 용융액상내에서 큰 TiC 입자가 작은 TiC

입자를 흡수하여 성장하기 때문에 용융되는 입자는 구형, 성장되는 입자는 판형으로 나타나고 있는 것으로 생각된다. 이는 Sarrin<sup>11)</sup>에 의한 Ostwald ripening process에서 용해에 의한 입자 형태의 변화속도는 매우 빠르기 때문에 액상내에 존재하는 작은 입자는 평형상태의 입자 형태를 유지하기 위해 대개 구형으로 변하게 된다는 결과와 잘 일치하고 있다. 한편 성장한 입자들이 각진 판형의 입자를 나타내는 것을 보면 TiC (100)면의 표면에너지( $\gamma_{100}$ )를 평균 표면에너지 값( $\bar{\gamma}_{SL}$ )으로 나눈 에너지비, ( $\gamma_{100}/\bar{\gamma}_{SL}$ )

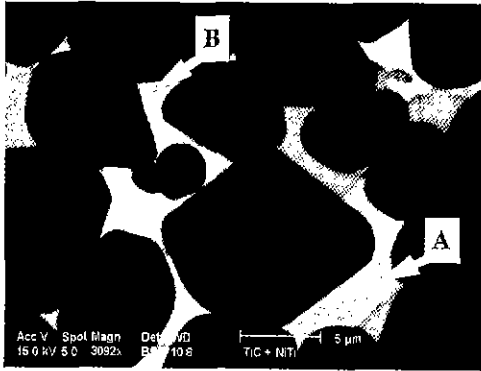


Fig. 4. High magnification BSE image of the reaction-bonded TiC-Ni/Ti composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Ti atomic ratio of 1 ( $\times 4000$ ).

의 값이 0.8에 가깝도록 커지고 있고, 또한 TiC 입자의 평균입경이  $t^{1/2}$ 의 속도로 용해-석출되고 있음도 예측할 있으며, 이와 같은 보고는 Warren<sup>12)</sup>이나 Masuda<sup>13)</sup> 등이 보고한 결과로 유추할 수 있다.

Fig. 4는 이 반응결합 시편의 미세구조를 고배율로 확대한 BSE 사진으로써 TiC 입자들의 합체가 진행되고 있음을 볼 수 있으며, 또한 입자들 사이의 혼합금속 액상 매트릭스의 명암이 화살표 A와 B로 표시한 바와 같이 부분적으로 차이하고 있어 조성이 다른 매트릭스로 존재하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 이 두 부분에 대한 EDS 및 WDS 분석을 함으로써 액상 매트릭스의 성분과 조성을 조사하였다. Fig. 5(a), (b)는 Fig. 4 화살표 A의 밝은 흰색의 부분에 대한 분석결과로서 탄소 성분은 거의 감지될이 없이 Ni과 Ti이 각각 68.55 at.%와 31.45 at.%로 나타남으로써 Ni-rich한 액상 매트릭스 부분임을 알 수 있다. 반면 Fig. 5(c), (d)는 Fig. 4 화살표 B의 어두운 회색 부분에 대한 분석결과로서 Ni와 Ti이 각각 45.71 at.%와 54.29 at.%로 나타나 Ti-rich한 부분으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이들의 조성비가 각각 2.2와 1.2로 나타남으로써  $Ni_2Ti$ 와  $NiTi$ 의 조성으로 이루어진 액상 매트릭스로 존재함을 예측할 수 있다.

Fig. 6은 Ni/Ti의 원자비가 각각 2와 3인 혼합금속이 용융침투하여 반응결합 시편의 미세구조이다. 지금까지의 결과와는 달리 TiC 입자들은 큰 성장없이 액상 매트릭스내에 존재하고 있음을 볼 수 있으며, 원자비가

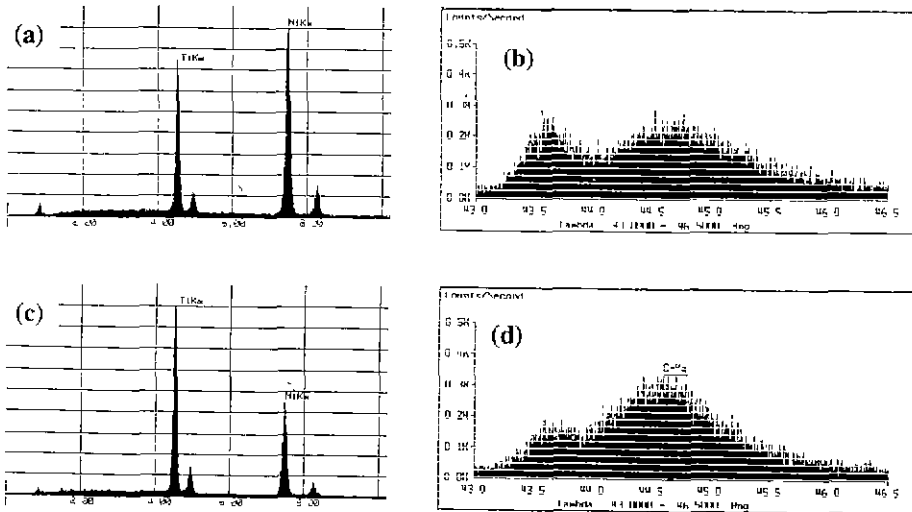


Fig. 5. EDS and WDS spectra of reaction-bonded TiC-Ni/Ti composite obtained by the infiltration of the melt with Ni/Ti atomic ratio of 1. The spectra is shown by (a), (b) white liquid matrix phase (arrowed A), and (c), (d) gray liquid matrix phase (arrowed B) in Fig. 4.

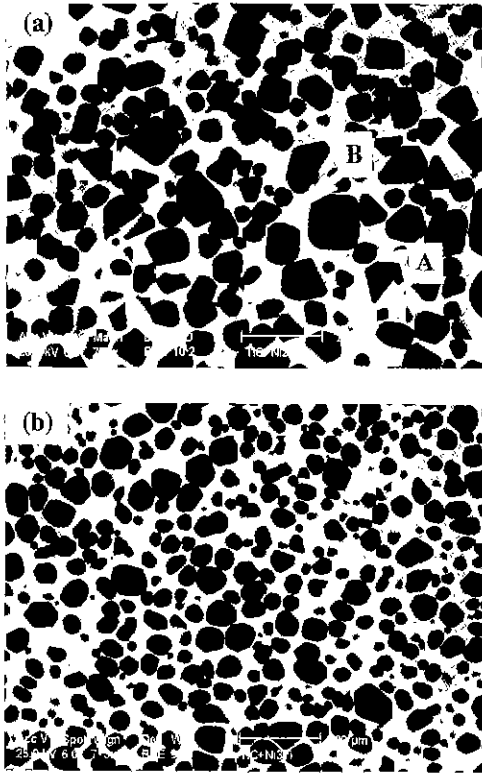


Fig. 6. Backscattered electron images of the reaction-bonded TiC-Ni/Ti composites obtained by the infiltration of the melt with Ni/Ti atomic ratio of (a) 2 and (b) 3.

증가될수록 입자의 크기가 작아지면서 구형으로 나타남으로써 입성장이 점차 둔화되고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 원자비가 2인 시편의 EDS 및 WDS 분석결과이다. Fig. 7(a), (b)는 Fig. 6(a)에서 화살표 A로 표시한 밝은 흰색 부분의 액상 매트릭스에 대한 결과로서 Ni와 Ti이 각각 72.77 at.%와 27.23 at.%로 나타났고, Fig. 7(c), (d)는 Fig. 6(a)에서 화살표 B로 표시한 어두운 회색 부분에 대한 분석결과로서 50.79 at.% Ni와 49.21 at.% Ti로 나타났다. 이에 따라 A와 B 각각의 부분에 대한 Ni/Ti의 원자비를 살펴보면 약 2.7과 1.0이 됨으로써  $Ni_3Ti$ 와 NiTi 조성을 갖는 화합물이 공존하고 있음을 예측할 수 있다.

Fig. 8은 원자비가 3인 시편의 EDS 및 WDS 분석결과로서 탄소 성분은 감지되지 않아 Ni와 Ti이 각각 79.67 at.%와 20.33 at.%로서 Ni/Ti의 원자비가 약 3.5 정도임을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 조성비내에서는  $Ni_3Ti$ 의 화합물이 존재할 수 있으며, 이는 Ni-Ti 2성분계 상평형도에서도 확인할 수 있다.

따라서 지금까지의 미세구조 결과를 종합해보면 Ni-Ti<sub>y</sub>인 혼합금속내에서  $x > y$ 인 용융액상보다  $x \leq y$ 인 Ni/Ti 용융액상내에서 Ostwald ripening process에 의한 TiC의 입성장이 두드러지게 나타나고 있어 TiC의 입성장은 주로 Ti에 의존하고 있음을 알 수 있다.

### 3.2. 기계적 특성

Ni/Ti의 원자비에 따른 소결밀도는 원자비가 0.3인 반응결합 시편의 경우를 제외하고 모든 시편이 이론밀도

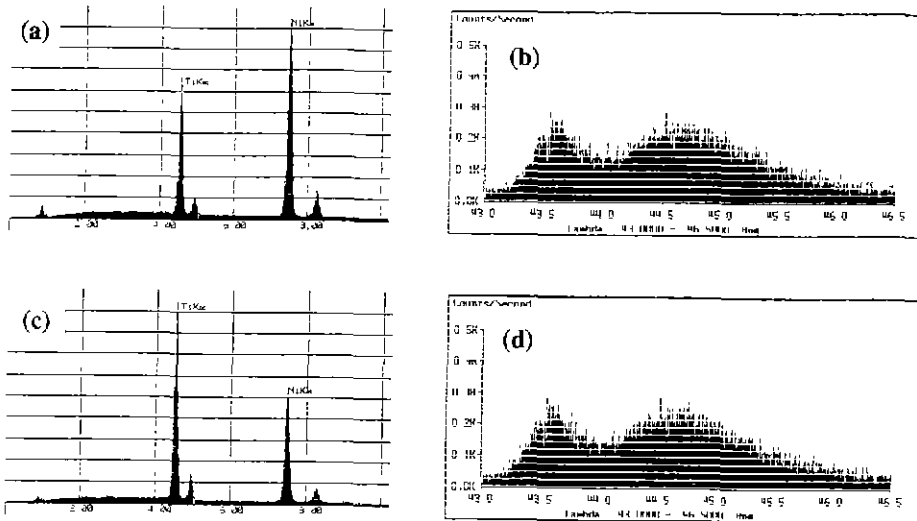


Fig. 7. EDS and WDS spectra of reaction-bonded TiC-Ni/Ti composite obtained by the infiltration of the melt with Ni/Ti atomic ratio of 2. The spectra is shown by (a), (b) white liquid matrix phase (arrowed A), and (c), (d) gray liquid matrix phase (arrowed B) in Fig. 6.

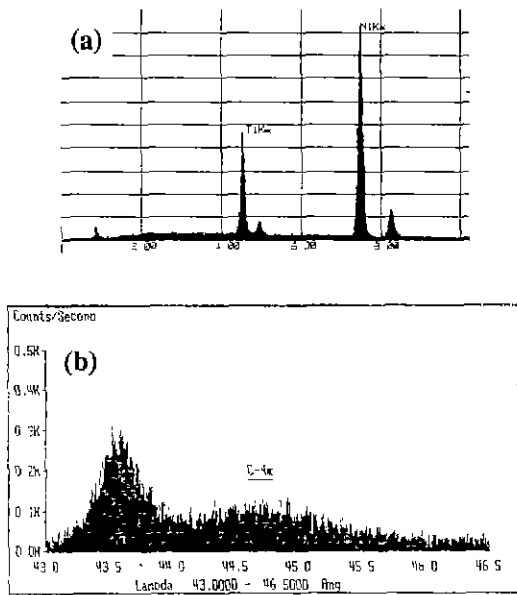


Fig. 8. EDS and WDS spectra of liquid matrix phase of reaction-bonded TiC-Ni/Ti composite obtained by the infiltration of the melt with Ni/Ti atomic ratio of 3 in Fig. 6.

값의 약 99.5% 이상을 나타내고 있어 용융금속의 침투에 의한 완전 치밀한 TiC-(Ni/Ti)계 복합체가 제조되었음을 알 수 있었다. 한편 원자비가 0.3인 반응결합 시편은 이론밀도의 약 96% 정도를 나타내고 있었는데, 이는 미세구조 및 성분분석 결과에서 기술한 바와 같이 Ti-rich 조성에 의한 freeze-chocking 현상이 발생되어 내부에 일부의 기공이 존재하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 9는 Ni/Ti의 원자비에 따라 용융침투된 반응결합 TiC 시편의 상온 4점 꺾임강도를 나타낸 것이다. Ni/Ti의 원자비가 1을 기준으로 하여 Ni이나 Ti의 양이 증가될수록 꺾임강도의 값이 감소되고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 미세구조에서 전술하였듯이 TiC의 입성장은  $Ni_xTi_y$ 인 혼합금속내에서  $x \leq y$ 일 경우 두드러지게 나타나게 되어  $x=y$ 의 원자비가 1인 경우의 시편이 낮은 액상 부피비로 과대한 입성장 없이 치밀하게 결합하고 있기 때문에 상대적으로 가장 높은 꺾임강도의 값을 나타내었다고 생각된다. 한편 Ti의 첨가량이 가장 많았던 Ni/Ti 원자비 0.3인 경우의 반응결합 시편에서 전술했던 바와 같이 시편의 내부에 부분적으로 작은 기공들이 존재함으로써 이러한 결합도 꺾임강도의 값을 저하시키는 원인으로 작용하였을 것이라 생각된다.

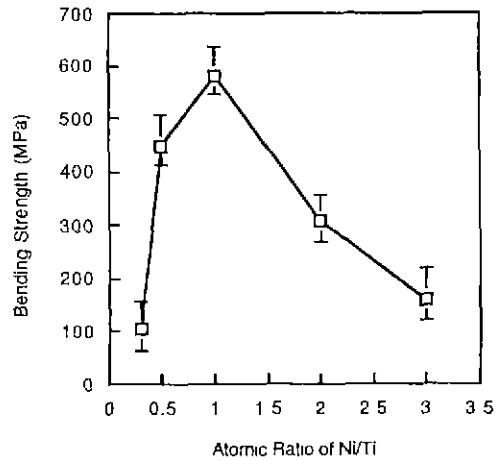


Fig. 9. Bending strength of the TiC-Ni/Ti composites as a function of Ni/Ti atomic ratio.

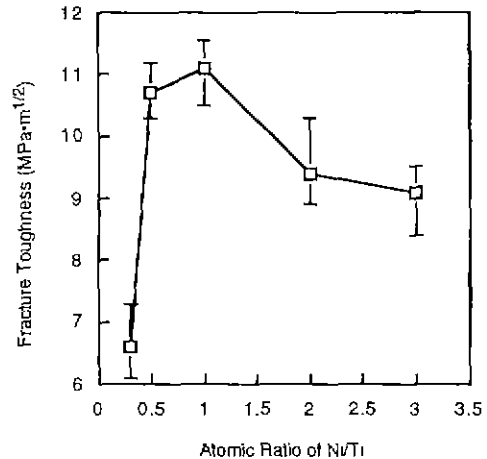


Fig. 10. Fracture Toughness of the TiC-Ni/Ti composites as a function of Ni/Ti atomic ratio.

Fig. 10은 Ni/Ti의 원자비에 따른 파괴인성을 나타낸 것이다. 여기에서도 Ni/Ti의 원자비 1을 최고값으로 하여 그 값이 감소되고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 꺾임강도나 파괴인성은 소결체의 미세구조에 큰 영향을 받게 되고, 파괴인성은 액상의 부피비에 따라 다르기는 하지만 대개 입자간의 접촉성이 낮고 입자분리가 클 때 높은 값을 얻을 수 있다고 보고되고 있다<sup>13,14</sup>. 그러나 본 연구의 미세구조와 파괴인성의 결과를 비교해 보면 이러한 이론과는 반대적인 현상으로 나타나고 있는데, 이에 대한 고찰은 아직 부족한 상태이다. 따라서 본 연구에서의 파괴인성 결과는 Ni/Ti의 원자비가 1인 반응결합 시편의

경우에 가장 각진 판형으로 입성장을 하면서 결합하고 있기 때문에 압입하중에 의한 균열전파시 이들 입자에 의한 균열의 편향이나 가교가 상대적으로 활발하게 작용하여 균열의 전파를 억제시켰기 때문에 가장 높은 파괴인성 값을 나타내었을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

Ni/Ti의 원자비가 0.3, 0.5, 1, 2 및 3인 혼합금속을 각각 TiC 성형체에 용융침투시켜 반응결합 TiC-(Ni/Ti)계 복합체를 제조하여 미세구조, 반응성분 및 기계적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ni/Ti의 원자비에 관계없이 용융된 금속은 TiC 성형체에 빠르게 용융침투하여 기공이 거의 없고 치밀하게 반응결합된 TiC-(Ni/Ti)계 복합체가 제조되었다.

2. Ni/Ti의 원자비 0.3과 1로 변화되면서 용융침투한 반응결합 시편내의 TiC 모입자는 구형에서 각진 판상형으로 변화되었으며, 약 10  $\mu\text{m}$  정도로 입성장을 하였다.

3. Ni/Ti의 원자비가 1인 시편에서는 거의 모든 TiC 입자들이 각진 판상형의 입자로 성장되었으며, 입자들 간에 서로 치밀하게 결합하고 있었다. 이때 Ni/Ti 혼합금속의 반응에 의한 액상 매트릭스의 조성은 NiTi, Ni<sub>2</sub>Ti로 존재하고 있었다.

4. Ni/Ti의 원자비가 2와 3으로 증가됨에 따라 입성장은 억제되고 입자의 형태는 구형으로 변화되었으며, 액상 매트릭스의 조성은 NiTi, Ni<sub>2</sub>Ti로 존재하고 있었다.

5. 꺾임강도 및 파괴인성은 Ni/Ti의 원자비가 1인 경우에 가장 우수하게 나타났으며, 그 최고값은 각각 582 MPa과 11.1 MPa·m<sup>1/2</sup>이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌음.

#### REFERENCES

1. 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).

2. 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).
3. I.S. Han, H.S. Kim, S.K. Woo, J.H. Yang, and Y.J. Chung, "Manufacture of SiC-TiC Composite by the Reaction-Bonded Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(8), 849-860 (1994).
4. I.S. Han, K.W. Nam, and Y.J. Chung, "Microstructure and Mechanical Properties of TiC-Co/Al Composites Prepared by Reaction-Bonded Sintering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(2), 257-269 (1995).
5. 한인섭, 이상국, 양준환, "반응소결에 의한 세라믹스의 제조 및 특성," *요업기술지*, **10**(2), (1995).
6. I.S. Han, H.S. Kim, S.K. Woo, J.H. Yang, and Y.J. Chung, "Microstructure and Mechanical Properties of TiC-Ni/Al Composites Prepared by Reaction-Bonding Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(5), 536-546 (1996).
7. P. Kennedy, "Effect of Microstructural Features on the Mechanical Properties of REFEL Self-bonded Silicon Carbide," (ed. by S. Hampshire, Elsevier Applied Science, London and New York, 1986) pp. 301.
8. B.R. Lawn and E.R. Fuller, "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture," *J. Mat. Sci.*, **10**, 2016-2024 (1975).
9. W.B. Messner and Y.M. Chiang, "Processing of Reaction Bonded Silicon Carbide without Residual Silicon Phase," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(7-8), 1052-1060 (1988).
10. D.T. Hawkins, *Metals Handbook*, vol. 8 (ed. by T. Lyman et al., American Society for Metals) pp. 326, 370.
11. S. Sarm and H.W. Weart, "Kinetics of Coarsening of Spherical Particles in a Liquid Matrix," *J. Appl. Phys.*, **37**, 1675-1681 (1966).
12. 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).
13. Y. Masuda, and 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.
14. 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).
15. J. Gurland and P. Bardzil, "Relation of Strength, Composition, and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys," *Trans. TMS-AIME*, **203**, 311-315 (1955).