

## Graphite 첨가에 따른 $Ti(C_xN_{1-x})$ 세라믹스의 물성

고 준 · 최영민\* · 이재도\* · 김중오

충남대학교 재료공학과

\*한국화학연구소 화학소재연구단

(1996년 12월 18일 접수)

### Effect of Graphite Additions on the Properties of $Ti(C_xN_{1-x})$ Ceramics

Jun Ko, Young-Min Choi, Jae Do Lee and Chong Oh Kim

Dept. of Material Eng., Chungnam Nat. Univ.

\*Adv. Materials Div. Korea Res. Inst. of Chem. Tech.

(Received December 18, 1996)

#### 요 약

TiN에 graphite를 첨가하여 가압소결법으로  $Ti(C_xN_{1-x})$ 소결체를 제조하였다. 소결은 1980°C에서 40분 동안 44 MPa의 압력으로 질소분위기에서 실시하였으며 graphite가  $Ti(C_xN_{1-x})$ 의 소결성 및 기계적 전기적 특성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. Graphite의 고용한계는 약 10 wt%( $x=0.62$ )이었고 고용한계 내에서 graphite가 TiN에 완전히 고용되어  $Ti(C_xN_{1-x})$ 를 형성하였다. Graphite를 7 wt% 첨가한 경우 상대밀도는 99%, 경도는 16 GPa로 최대값을 나타낸 반면, 강도와 인성은 10 wt%의 graphite를 첨가하였을 때 각각 500 MPa과 4.0 MPa·m<sup>1/2</sup>의 최대값을 나타냈다. 이때 전기비저항은 40~50 μΩcm이었다.

#### ABSTRACT

Titanium carbonitride ( $Ti(C_xN_{1-x})$ ) ceramics were prepared by hot pressing of the mixture of TiN and graphite. Hot pressing was performed in a graphite mold at 1980°C for 40 min under 44 MPa in N<sub>2</sub> atmosphere. The effect of graphite addition on sinterability and the mechanical properties of titanium carbonitride were investigated. In this study, the solubility limit of graphite in  $Ti(C_xN_{1-x})$  was slightly below 10 wt% based on the results of XRD analysis. Within the solubility limit, graphite dissolved completely into titanium nitride and formed the single phase  $Ti(C_xN_{1-x})$  solid solution. Peak relative density of 99% and hardness of 16 GPa were observed for  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics with 7 wt% graphite while maximum flexural strength of 500 MPa and fracture toughness of 4.0 MPa·m<sup>1/2</sup> were observed for  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics with 10 wt% graphite. The electrical resistivities of the ceramics with 7 wt% and 10 wt% graphite were observed 40 μΩcm and 50 μΩcm respectively.

**Key words :** Titanium carbonitride, Graphite, Solid solution, Flexural strength, Toughness, Electrical resistivity.

#### 1. 서 론

$Ti(C_xN_{1-x})$ 는 NaCl구조로서 팔면체 격자자리인 Na자리에 Ti원자가 위치하고 팔면체 격자 틈새인 Cl자리에 탄소와 질소가 random하게 분포된 구조이며<sup>1,2)</sup> 강한 공유결합을 하고 있다.<sup>3,4)</sup>  $Ti(C_xN_{1-x})$ 는 높은 용점(≈ 3000°C), 높은 경도(17~20 GPa) 및 뛰어난 내마모성을 이용한 고온용 도가니, 절삭공구, 내마모재 뿐 아니라 전기전도성을 이용한 강전용 전극재료, 고온용 발열체 등으로 사용되고 있다.<sup>5-7)</sup> 금속과 같은 높은 전기 전도성

(≈10<sup>5</sup>/Ω cm)은 방전가공(EDM: Electrical Discharge Machining)을 가능케 하여 복잡한 모양의 세라믹스를 제조하는데 용이하다.<sup>8,9)</sup> 그러나  $Ti(C_xN_{1-x})$ 세라믹스는 bulk 상태로 직접 제품에 이용되기보다는 박막이나 코팅재료<sup>10,11)</sup>로 더 많은 관심을 끌어왔고 상업적으로 이용되어 왔는데 이것은 낮은 소결성 때문이었다. 따라서  $Ti(C_xN_{1-x})$ 세라믹스의 장점을 최대한으로 활용하기 위해서는 bulk상태로 치밀화할 수 있는 기술개발이 우선되어야 하겠다.

$Ti(C_xN_{1-x})$ 를 치밀화시키는 방법으로는 Mo, Ni, Co

등의 금속을 사용하여 씨뱃화 하는 방법과  $TiB_2$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_4C$  등의 소결조제를 첨가하는 방법이 보고된바있다.<sup>7,8,12-14</sup>  $Ti(C_xN_{1-x})$ 에 금속을 첨가하여 소결하면 소결성이 개선되고 강도가 증가한다. 그러나 이때의 금속상은 낮은 용점과 고온에서의 낮은 강도가 단점으로 지적되고 있으며<sup>15</sup>  $Ti(C_xN_{1-x})$ 가 갖는 고유의 내마모성이 저하되고 경도가 감소하게 된다.  $Ti(C_xN_{1-x})$ 에 소결조제를 첨가하여 치밀화할 경우 이들 소결조제가 입계에 이차상을 형성하게 되는데 이들 입계이차상과  $Ti(C_xN_{1-x})$ 의 열팽창계수 차이 때문에 소결후 냉각과정에서 상과 상 사이에 잔존 응력이 발생하게 되어 소결체의 기계적 물성을 저하시킬 수가 있다.<sup>16</sup> 즉 이차상의 형성 없이  $Ti(C_xN_{1-x})$ 를 치밀화할 수 있다면 위와 같은 물성의 저하 없이 다양한 용도의 bulk세라믹스의 제조가 가능하다.

본 연구는  $Ti(C_xN_{1-x})$ 세라믹스의 소결에 관한 것으로  $Ti(C_xN_{1-x})$ 의 질소원자 대신 치환되어 들어감으로써 계면에 이차상으로 남지 않을 것으로 기대되는 graphite를 첨가하여 가압소결법으로  $Ti(C_xN_{1-x})$ 세라믹스를 제조하고 graphite의 첨가량에 따른 소결성 및 물성의 변화를 조사하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시편제조

TiN 분말(Grade B, HCST Berlin GmbH & Co. KG, Germany)을 출발원료로 사용하였으며 여기에 graphite의 첨가량에 따른 물성변화를 규명하기 위하여 graphite를 무게 비로 0%, 5%, 7%, 10%, 15%로 변화시켰다. 또한 본 실험에서는 TiN의 기계적 물성과 산산화성을 향상시키는 것으로 보고된바있는<sup>5</sup> TiC 분말(Grade B, HCST Berlin GmbH & Co. KG, Germany)을 조성에 관계없이 일정하게 5 wt%(0.05 mol%)씩 첨가하였다.

균일 혼합을 위해서 이소프로필알콜(Iso-propyl Alcohol)을 용매로 하고 지르코니아 볼을 이용하여, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)용기 내에서 24 시간 동안 볼밀(ball mill)을 이용해 습식 혼합하였다. 습식 혼합 후 건조기에서 80°C의 온도로 3시간동안 건조시킨 뒤 다시 HDPE용기에 넣어 30분간 건조 볼밀을 하여 응집체를 분쇄하고 30분체를 사용하여 체가름을 하였다. 준비된 분말을 흑연몰드에 넣고, 1980°C, 44 MPa의 압력으로 질소분위기에서 가압소결(Hot Press: Model 4236-60T, Vacuum Industries, Inc., U. S. A.)하여 소결체를 제조하였다. 이때 소결시간은 가압소결 공정중 ram travel을 1/100mm의 정밀도를 갖는 위치센서로 관찰하여 Z방향(가압소결방향)으로 더 이상 수축하지 않고 포

화되는 시간인 40분으로 하였다. 가압소결 시편의 크기는 64×64×t5 mm로 하였다.

### 2.2. 물성측정

소결된 시료의 미세조직 변화는 파단면을 주사전자현미경(SEM: Model S-2150, Hitachi Ltd., Japan)으로 관찰하였다.

소결체의 상분석 및 고용된 탄소함량은 X-선회절분석기(Model DMAX III B, Rigaku, Japan)로 측정하였다. X-선 회절분석에는 Cu-K $\alpha$  target을 사용했으며, 가속전압 35 kV, 가속전류 15 mA, Step size 0.01°, 2 $\theta$ =20~50°로 하였다.

고용량에 따른 격자상수의 변화 측정은 소결체에 Au를 coating하여 내부표준법에 의해 계산하였다. 각 조성에서 XRD분석결과 나타나는  $Ti(C_xN_{1-x})$ 의 main peak인 (111)과 (200)면에서의 회절피크와 표준물질인 Au 피크에 대한 편이(shift) 정도를 측정하여  $Ti(C_xN_{1-x})$ 회절피크의 회절각(2 $\theta$ )을 보정하였다. 이렇게 구한  $Ti(C_xN_{1-x})$ 의 회절각으로부터 d값을 계산하고 cubic system의 격자상수를 계산하였다. 격자상수 변화와 고용량 사이에 Vegard 법칙<sup>17</sup>이 성립한다고 가정하면 계산된 격자상수로부터 고용량을 구할 수 있으며 이로부터 이론밀도를 계산하였다.

상대밀도는 Archimedes원리를 이용한 ASTM C 20의 밀도측정법을 이용하여 부피비중(bulk density)을 측정 후 앞에서 계산한 이론밀도로 나누어서 구했다. 경도는 연마면에 대하여 Vickers hardness tester (Model AVK-C2, Mitutoyo Co., Japan)로 측정하였다. 경도측정시 하중은 3 kg으로 하였고, loading time은 15초로 하였다. 꺾임강도 및 파괴인성 측정을 위해서는 JIS R 1601에 규정된 대로 3 mm×4 mm×36 mm크기의 강도시험편을 사용하였다. 시편의 모서리는 45°로 모따기하였고 꺾임강도 시험시 인장면이 되는 4×36 mm면은 3 m의 다이아몬드 연마제를 사용하여 최종 연마하였다. 실온에서 꺾임강도는 universal mechanical tester(Model 1122, Instron, U.S.A.)를 이용하여 4점곡강도법으로 측정하였다. 이때 외부 span의 길이는 30 mm, 내부 span은 10 mm이었고 cross head speed는 0.5 mm/min.로 하였다. 파괴인성의 측정은 압입강도법(indentation strength method)을 사용하였다. Vickers indenter를 이용하여 연마면 면에 3 kg의 하중으로 15초간 압입하고, 4점곡강도를 측정하여 파괴인성 값을 구했다.<sup>18</sup>

전기비저항은 JIS강도시험 시편을 사용하여 연마면을 4-point probe로 측정하였다.<sup>19,20</sup> 전류를 10 mA~100 mA까지 변화시키면서 전압강하를 측정하였고 이때

probe 사이의 간격은 1 mm이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 결정 및 미세구조

$Ti(C_xN_{1-x})$ 세라믹스를 제조하는데 있어서, graphite를 첨가하여 가압소결법으로 이차상 형성이 없는  $Ti(C_xN_{1-x})$  세라믹스를 얻을 수 있었다.

Fig. 1은 제조한 시편의 SEM사진이다.  $Ti(C_xN_{1-x})$ 은 소결시 뚜렷하게 입성장이 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>21)</sup> 본 실험에서도 graphite를 7 wt% 첨가할 때까지 첨가량에 비례하여 입자의 성장이 일어났으나 10 wt%이상에서는 입성장이 억제됨을 알 수 있다. 이는 10 wt%이상에서는 graphite가 고용한계를 넘어 입자사이에 존재함으로써  $Ti(C_xN_{1-x})$ 상의 입성장이 억제된 것으로 생각된다.

Fig. 2의 XRD결과에서 볼 때 graphite를 7 wt% 첨가할 때까지는 graphite가 TiN에 완전히 고용되어  $Ti(C_xN_{1-x})$  단일상만이 관찰되었다. 첨가량이 10 wt%이상에서부터 graphite 회절피크가 아주 미세하게 나타났으며 15 wt%첨가한 경우는 graphite회절피크가 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있다. 또한 graphite가 첨가될수록 회절피크의 위치가 TiN의 위치에서 TiC의 위치로 이동하였으며 10 wt%와 15 wt%에서는 거의 변화가 없었다. 이와 같이 피크의 위치가 변화하는 것은 graphite가 고용되면서 격자상수가 TiN과 TiC사이에서 연속적으로 변화되어 달라지기 때문이다. X-선 회절분석 결과로

종합하면 graphite의 고용한계는 10 wt%( $x=0.62$ )정도임을 알 수 있다.

Graphite가 고용되면서 고용량에 따른  $Ti(C_xN_{1-x})$ 의 격자상수 변화를 규명하기 위해 X-선 회절분석 결과로부터 소결체에 대한 격자상수를 계산하였다. 앞의 XRD분석결과에서도 언급했듯이 graphite가 첨가됨에 따라 회절피크의 위치가 낮은 회절각으로 이동함을 알 수 있는데 이는 TiN과 TiC의 전율고용체인  $Ti(C_xN_{1-x})$ 에서 격자상수가 더 큰 TiC의 분율이 증가하여 고용체의 격자상수가 커지기 때문이다. Fig. 3은 회절피크의

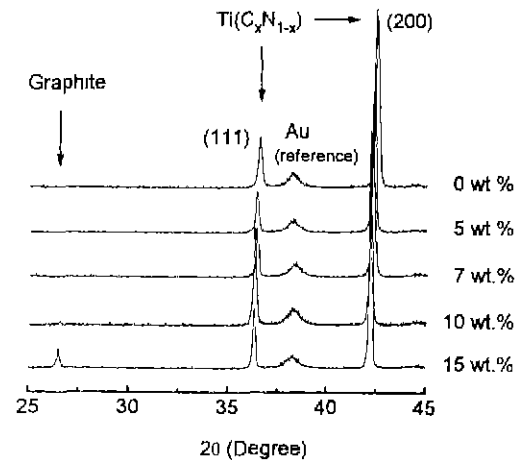


Fig. 2. XRD patterns of  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics hot pressed with various graphite additions.

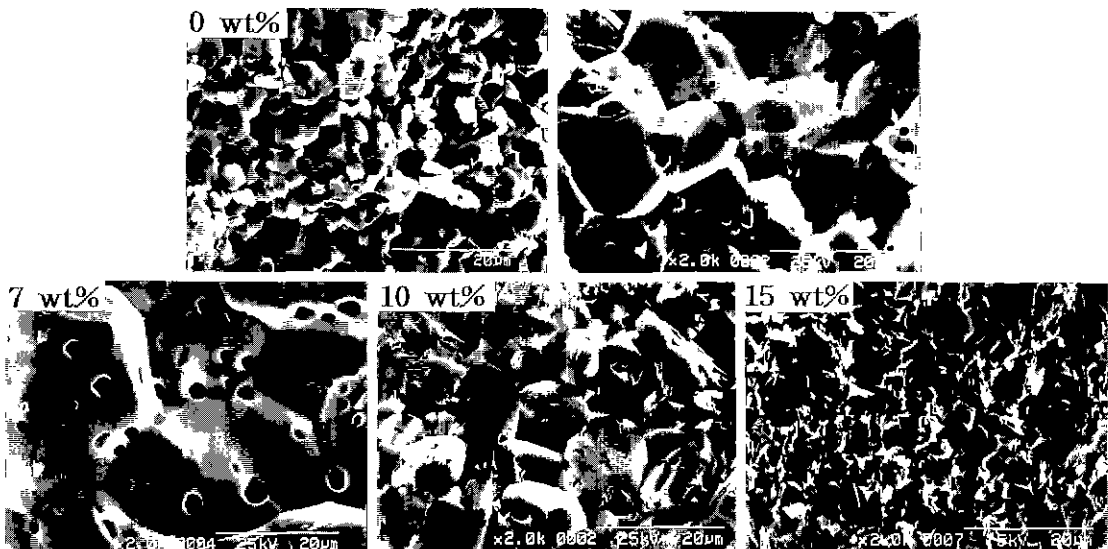


Fig. 1. Microstructures of  $Ti(C_xN_{1-x})$  specimens hot pressed at 1980°C for 40 min as a function of graphite additions.

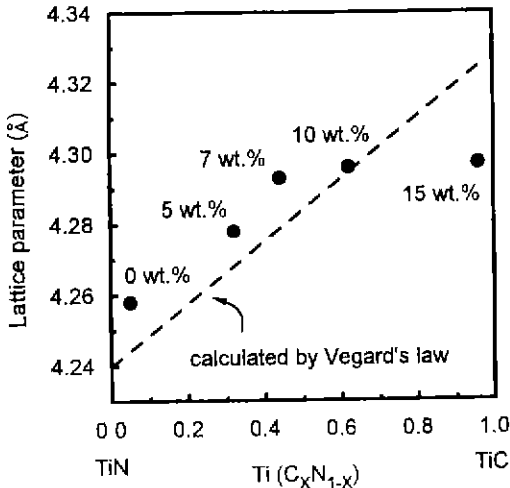
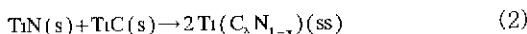
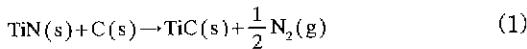


Fig. 3. Lattice parameter variation of hot pressed  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics.

친이로부터 계산된 격자상수의 변화를 TiN의 4.240Å에서 TiC의 4.328Å까지 Vegard의 법칙에 의해 계산된 이론치와 비교하여 나타낸 것이다. 측정된 격자상수는 4.258Å~4.297Å의 범위였으며 graphite를 첨가함에 따라 격자상수가 증가하다가 고용한계인 10 wt%이상 첨가할 때 격자상수는 더 이상 증가하지 않았다.

첨가된 graphite가 소결중  $Ti(C_xN_{1-x})$ 를 형성하는 고상반응에 대해서 다음 식 (1)과 식 (2)의 반응을 예측할 수 있다.



JANAF Table로부터 식 (1)의 반응에 대한 표준생성자유에너지( $\Delta G^\circ$ )를 구해보면 계의 온도가 1616°C에 도달하면서부터  $\Delta G^\circ$ 가 음(-)의 값이 되어 식 (1)의 정반응이 진행된다. 따라서 소결온도인 1980°C에서는 반응식 (1)에서 생성된 TiC가 TiN에 고용되어  $Ti(C_xN_{1-x})$ 를 형성한다고 생각할 수 있다.

### 3.2. 기계적 성질 및 전기비저항

$Ti(C_xN_{1-x})$ 소결체의 상대밀도, 경도(Vickers hardness), 꺾임강도(MOR) 및 파괴인성( $K_{IC}$ ) 측정결과는 다음에 설명하는 바와 같다.

상대밀도와 기공율은 Fig. 4에 나타내었다. TiN에 TiC를 각각 5, 28, 36 mol%를 첨가하여 가압소결한 비교 실험에서 상대밀도가 각각 92.3, 93.7, 94.1%로 소결이 이루어지지 않은 반면 graphite를 첨가한 경우 첨가량에 따라 상대밀도가 증가하여 7 wt%첨가하였을 때 약

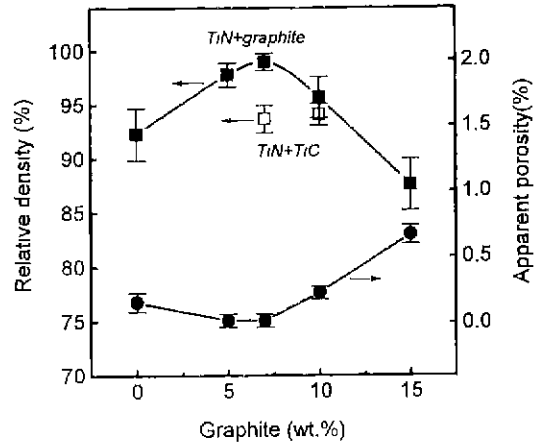


Fig. 4. Density and porosity of hot pressed  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics.

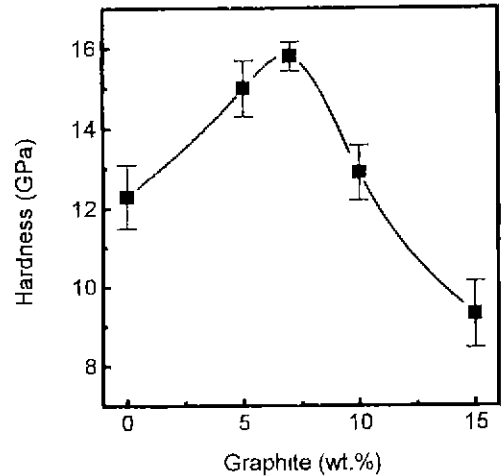


Fig. 5. Vickers hardness of hot pressed  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics.

99%의 가장 높은 상대밀도를 얻었다. 그러나 고용한계를 넘는 10 wt%이상의 graphite를 첨가하면 고용되지 않는 graphite가 이차상으로 존재하기 때문에 기공율은 증가하였고 상대밀도 역시 90%이하까지 감소하였다. 이와 같은 결과는 고용에 의한 소결 촉진 기구<sup>22)</sup>, 즉 원자 결합농도의 증가로 인한 확산촉진, 소결초기의 표면확산이나 기상에 의한 물질이동의 억제, 소결말기의 표면확산 증가에 의한 기공의 이동성 증가, 확산 표면에너지 대입제에너지의 비( $v_{sv}/v_{gb}$ )의 증가에 의해 graphite가 고용되면서 소결을 촉진시키는 것으로 생각되며 명확한 소결 촉진 기구에 대한 규명이 이루어져야 할 것이다.

Fig. 5은 제조한 소결체의 경도(HV)를 나타낸 것이다. 약 12~16 GPa이었으며 상대밀도 의존성을 보여주었다. Graphite 첨가량이 0~7 wt%까지 증가할 때 상대

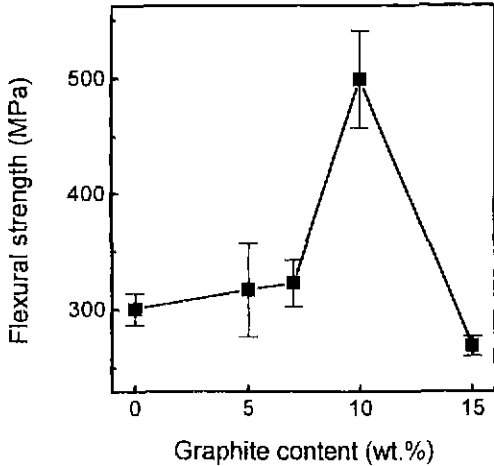


Fig. 6. Flexural strength of hot pressed  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics.

밀도가 증가함에 따라 경도도 증가하였고 가장 높은 상대밀도를 보여준 7 wt%경우 약 16 GPa의 최대값을 나타내었다. 10 wt%이상 첨가한 경우는 상대밀도가 감소됨에 따라서 경도도 감소하였다.

제조된  $Ti(C_xN_{1-x})$ 의 강도시험 결과는 Fig. 6에 주어져 있다. Graphite 첨가량이 7 wt%일 때까지는 300 MPa정도로 큰 변화가 없었다. 이 범위에서는 소결밀도가 증가하지만 입자성장이 크게 일어나 강도값의 큰 증가 없이 거의 일정한 것으로 생각된다. 반면 10 wt%의 graphite를 첨가한 경우 평균강도가 500 MPa로 최대값을 나타내었는데 이는 상대밀도가 95.7%로서 7 wt%일 때보다 낮으나 Fig. 1의 미세구조 사진에서도 알 수 있듯이 소결시 입자성장이 억제되어 결정립이 작은 미세구조를 갖기 때문인 것으로 설명할 수 있으며 15 wt%에서 강도의 급격한 저하를 보이는 것은 고용되지 않고 남은 graphite의 영향이라고 할 수 있다.

Fig. 7은 graphite 첨가량에 따른 파괴인성의 변화를 나타낸 것이다. Graphite를 7 wt%첨가할 때까지  $2.5 \sim 2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 큰 변화가 없었으며 10 wt%첨가한 경우  $4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 최대값을 나타냈다. 이는 고용한계인 10 wt%에서 결정립이 작아지면서 균열의 전파시 새롭게 생성되는 파괴면의 면적이 더 넓어져서 균열전파에 필요한 에너지가 더 많이 필요하기 때문으로 생각된다. 15 wt%첨가된 경우 인성이 약간 감소하는 것은 soft한 graphite가 이차상으로 존재함으로 인해 균열의 발생과 전파가 쉬워지기 때문으로 생각된다.

Graphite첨가량에 따른  $Ti(C_xN_{1-x})$ 소결체의 전기비저항의 변화는 Fig. 8에 나타낸바와 같다. Graphite첨가량에 비례하여 전기비저항이 증가하였으며 대략  $30 \sim 50 \mu\Omega\text{cm}$ 를 나타내었다. Graphite를 10 wt%첨가할 때까

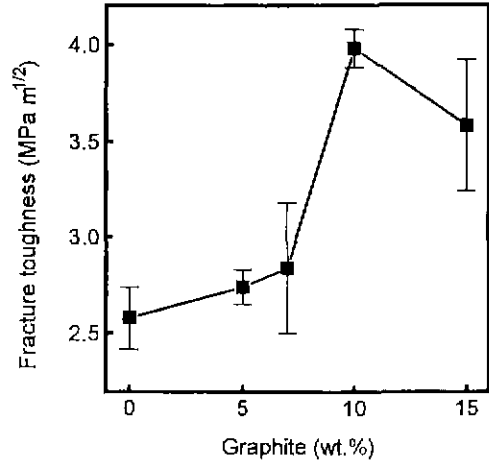


Fig. 7. Fracture toughness of hot pressed  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics.

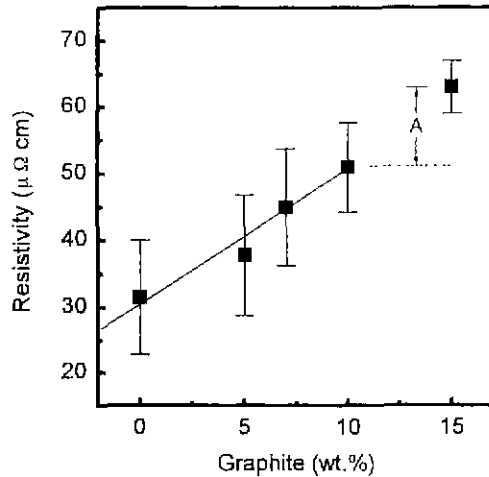


Fig. 8. Electrical resistivities of hot pressed  $Ti(C_xN_{1-x})$  ceramics.

지는 첨가된 graphite가 완전히 고용되어  $Ti(C_xN_{1-x})$ 을 형성하므로 비저항이  $TiN$ 의  $25 \mu\Omega\text{cm}$ 에서부터  $TiC$ 의  $70 \mu\Omega\text{cm}$ 를 잇는 직선을 따라 증가하였다. 반면 graphite가 10 wt%이상 첨가되어 고용한계가 넘어서면  $Ti(C_xN_{1-x})$ 소결체중의 탄소함량은 더 이상 증가되지 않고 과 첨가된 graphite가 이차상으로 존재하게 된다. 따라서 탄소의 고용으로 인한 전기비저항의 직선적 증가 대신에  $1000 \mu\Omega\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 graphite의 영향으로 비저항이 계속 증가하게 되는데 이로 인한 증가량은 Fig. 8에서 A에 해당된다고 할 수 있다. 이것은  $Ti(C_xN_{1-x})$ 와 graphite의 혼합물에 대하여 Landaur model<sup>23)</sup>을 이용한 계산치(약  $62 \mu\Omega\text{cm}$ )와 잘 일치하는 것으로부터 확인할 수 있다.

지금까지의 결과를 종합하면 graphite를 7~10 wt% ( $x=0.44\sim0.62$ ) 범위로 첨가하였을 때 가장 좋은 기계적 물성을 나타냈으며 방전기공이 가능한  $Ti(C_xN_{1-x})$  소결체의 제조를 위해서는 graphite를 15 wt% 이하로 첨가해야 함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

TiN에 graphite를 0~15 wt%까지 첨가하여  $Ti(C_xN_{1-x})$  세라믹스를 가압소결법으로 제조하였다. Graphite를 7~10 wt% 첨가하였을 때 상대밀도가 98% 이상인  $Ti(C_xN_{1-x})$  ( $x=0.44\sim0.62$ ) 소결체를 얻을 수 있었다.

Graphite 첨가량이 7 wt%까지는 급격한 입자성장이 일어났으며 첨가된 graphite는 완전히 고용되어 격자상수 값이 TiN의 4.24Å에서 TiC의 4.328Å까지 graphite 첨가량에 따라 변화하였다.

X-선 회절분석과 격자상수의 변화, 미세구조 관찰 결과로부터 graphite의 고용한계가 약 10 wt%임을 알 수 있었고 고용한계 내에서 graphite가 TiN에 완전히 고용되어  $Ti(C_xN_{1-x})$ 를 형성함을 확인하였다.

Graphite를 7 wt% ( $x=0.44$ ) 첨가했을 때 최대 99%의 상대밀도를 얻었고 이때 경도(Hv)는 16 GPa로 최대값을 나타내었다. 반면 강도값은 graphite를 10 wt% ( $x=0.62$ ) 첨가한 경우 최대값 500 MPa를 나타내었으며 이때  $K_{Ic}$ 의 경우도 최대값 4.0  $MPa \cdot m^{1/2}$ 를 나타내었다. 전기비저항은 30~70  $\mu\Omega\text{cm}$ 의 범위에서 graphite의 첨가량에 따라 증가하였다.

#### 참고문헌

- E. Gustenau-Michalek, P. Hertzog and A. Neckel, "Titanium Carbonitride,  $Ti(C,N)$ . Electronic Structure and Chemical Bonding," *J. Alloys and Compounds*, **219**, 303-306 (1995).
- A. Dunand, H. D. Flack and K. Yvon, "Bonding Study of TiC and TiN," *Physical Rev. B*, **31**(4) 2299-2315 (1985).
- Y. J. Baik and K. Y. Eun, "Chemically Induced Migration of Liquid Films and Grain Boundaries in TiN-Ni-(TiC) Alloy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6) 1397-1400 (1991).
- T. Graziani and A. Bellosi, "Densification and Characteristics of TiN Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1078-1081 (1995).
- Yamaguchi et al. "Ceramic Heater," U. S. Patent 4,549,905 (1985).
- Louis E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides"; pp. 1-28 in *Refractory Materials*, Vol. 7 Edited by John L. Margrave. Academic Press, New York and London, (1971)
- Mookyoung Kim, Tadahiko Watanabe and Hideki Yamamoto, "Vacuum Sintering of  $Ti(C,N)-Cr_3C_2$  Mixed Powder," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**(2) 125-130 (1989).
- E. Barbier and F. Thevenot, "Electrical Resistivity in the Titanium Carbonitride-Zirconia System," *J. Mater. Sci.*, **27**, 2383-2388 (1992).
- Nancy F. Petrofes and Ahmed M. Gadalla, "Electrical Machining of Advanced Ceramics," *Ceram. Bull.*, **67**(6) 1048-1052 (1988).
- Tadahiko Watanabe, Hideki Yamamoto, Kazuhisa Shobu, and Tadashi Sakamoto, "Factors Affecting the Porosity and Bending Strength of  $Ti(CN)-TiB_2$  Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(4) C-202-C-204 (1988)
- Deng Jian-Guo, Braun Manuel, and Gudowska Irena. "Properties of TiCN Coatings Prepared by Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **12**(3) 733-736 (1994)
- Kazuhisa Shobu and Tadahiko Watanabe, "Frictional Properties of Sintered  $TiN-TiB_2$  and  $Ti(CN)-TiB_2$  Ceramics at High Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(5) C-103-C-104 (1987)
- Minoru Moriyama and Hiroo Aoki, "Fabrication and Mechanical Properties of  $TiB_2-Ti(N_xC_{1-x})$  Composites by Reaction Sintering of  $B_4C$  and TiN Powders," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **104**(4) 333-339 (1996).
- Tadahiko Watanabe "Effects of Carbide Addition on the Mechanical Properties of the  $Ti(C_{0.5}N_{0.5})-30\text{wt}\%$   $TiB_2$ -Carbide Sintered Compacts," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**(2) 146-149 (1991).
- 박상희, Helmut Holleck, "W-Ti-C-N계 초경 복합체의 제조와 내마모성 및 기계적 성질," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(1) 25-30 (1994).
- J. Selsing, "Internal Stress in Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 419 (1961)
- P. Duwez and F. Odell, "Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium, Columbium, and Vanadium," *J. Electrochemical Soc.*, **97**, 299 (1950).
- P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II Strength Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 539 (1981)
- Dieter K. Schroder, "Semiconductor Materials and Device Characterization," pp. 1-40, John Wiley & Sons Inc., (1990).
- F. M. Smit, "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe," *The Bell System Tech. J.*, May, 711-718 (1958).
- Kazuhisa Shobu, Tadahiko Watanabe and Hideki Yamamoto, "Hot Pressing of  $Ti(C,N)-TiB_2$  System," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(5) 252-6 (1985).
- 이준근, "세라믹스의 소결," pp. 138, 반도출판사 (1991).
- R. Landaur, *J. Appl. Phys.*, **23**, 779 (1952).