

## 확산구동재결정에 의한 TiC소결체의 기계적성질 변화

채기웅

호서대학교 재료화학공학부  
(1997년 11월 13일 접수)

### Effect of Diffusion Induced Recrystallization on the Mechanical Properties of Sintered TiC

Ki-Woong Chae

School of Materials and Chemical Engineering, Hoseo University  
(Received November 13, 1997)

#### 요 약

가압소결하여 치밀화된 TiC 소결체에 전기도금법을 이용하여 Cr을 코팅하고, 열처리를 통해 표면부에 균일한 확산구동재결정을 일으켰다. TiC 소결체의 표면부에서는 (Ti,Cr)C의 새로운 복합탄화물의 재결정립이 생성되었으며, 평균입경이 대폭 감소하고 균일한 입자크기를 갖는 표면미세조직이 얻어졌다. 그리고, 신뢰성있는 파괴강도값과 인성의 향상을 꾀할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Effect of diffusion induced recrystallization (DIR) on mechanical properties of hot-pressed TiC was investigated. The TiC specimen was electroplated with Cr and then heat-treated at 1550°C. Through the DIR process, a new set of (Ti,Cr)C mixed carbide grains with uniform and small size was formed at the surface. As a consequence, the scattering in fracture strength decreased and the toughness increased.

**Key words :** TiC, Diffusion induced recrystallization (DIR), Electroplating

#### 1. 서 론

세라믹 재료는 미세조직이 가지는 입자의 크기나 형상, 기공결함의 존재여부, 그리고 입계의 특성등이 상온 및 고온에서의 기계적 물성에 직접적인 영향을 미친다. 특히, 취성파괴의 특징으로 표면미세조직은 더욱 민감하게 물성에 영향을 미치므로, 세라믹 재료는 표면 미세조직의 적절한 제어가 향상된 기계적 물성을 얻기 위해 매우 중요하다. 한편, 최근에 어떤 재료에 고용도를 가지는 원소가 확산될 때, 재료의 표면이나 입계에서 새로운 조성의 입자가 생성되어 성장하는 확산구동재결정(Diffusion Induced Recrystallization: DIR)현상이 여러 재료에서 광범위하게 관찰되고 있다.<sup>1-10)</sup> DIR은 체적확산이 거의 일어나지 않는 비교적 낮은 온도에서 매우 빠른 합금화와 함께 입자의 크기와 형상을 변화시켜 구조재료분야, 특히, 소성변형이 일어나기 어려운 세라믹 재료에서 물성향상을 위한 새로운 방법으로 응용이 기대된다. 그런데, 지금까지 확산구동재결정에 대한 연구는 현상학적인 관찰에

국한되어, 핵생성 원인과 구동력 규명에 집중되었으며, 물성에 미치는 영향의 평가는 거의 이루어지지 못하였다.

따라서, 본 연구에서는 치밀화된 TiC소결체를 이용하여 표면에 확산구동 재결정을 일으키고 미세조직을 변화시켜 기계적 물성에 미치는 영향을 평가해 보고자 하였다. TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>계<sup>9,10)</sup>에서의 보고된 바 있는 확산구동재결정현상을 응용하여 TiC에 Cr을 코팅하고 열처리함으로써 고용반응에 의해 확산구동재결정을 일으킬 수 있을 것이며, 이에따라 변화된 기계적 물성을 기대할 수 있을 것이다. 아울러, TiC는 경도가 높고 비중이 낮으며 고온에서의 화학적 안정성등 여러 장점을 가지고 있어 고온 구조용 재료로서 잠재력을 갖고 있으며, 실제로 TiC는 Cr의 고용에 의해 경도와 내산화성이 증진되는 것으로 알려져 있다.<sup>11-13)</sup>

#### 2. 실험방법

실험에 사용된 TiC 분말은 평균입경이 1-2 μm인

Hermann C. Starck사의 제품이었다. 우선, 치밀화된 TiC 소결체를 얻기 위해서 TiC 분말을 직경이 60 mm 인 탄소몰드에 넣고 Ar 분위기에서 20°C/min의 승온속도, 20 MPa의 압력으로 1900°C와 2200°C에서 각각 2시간씩 가압소결하였다. 얻어진 원판형의 시편은 3×4×30 mm의 각진 시편으로 절단하였고, 일부는 water immersion 법을 이용하여 상대밀도를 측정하였다. 이렇게 준비된 TiC소결체의 일부는 CrO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=100:500:4 조성의 도금액내에서, 5V 와 2A의 조건에서 3분간 전기도금법으로 표면에 Cr 코팅하였다. Cr이 코팅된 TiC 소결체는 1550°C에서 4시간 진공분위기에서 열처리하였다. 이때, 가압소결된 순수한 TiC 소결체도 동일조건하에서 열처리하였다.

열처리된 시편은 표면을 다시 1 μm의 다이아몬드로 연마하고 안쪽이 10 mm 이고 바깥쪽이 20 mm인 4점방식을 이용하여 파괴강도값을 측정하였다. 파단면은 주사전자현미경으로 관찰하였으며 열처리 전과 후의 시편의 표면부 미세조직은 Murakami 용액으로 부식시켜 광학현미경으로 관찰하였다. 아울러, 재결정이 일어난 시편에 대해서는 X-선 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 (a), (b)는 각각 평균입경이 1-2 μm인 TiC분말을 이용하여 1900°C에서 2시간 가압소결하여 얻은 미세조직과, (a)의 시편에 약 6 μm 두께의 Cr를 전기도금하고 1550°C에서 4시간 열처리한 후 시편 표면부를 연마하여 murakami 용액으로 부식시켜 얻은 시편 표면부의 미세조직이다. (a)와 (b) 모두 98.7%의 상대밀도값을 보여 거의 완전치밀화되었음을 확인할 수 있었다. 그런데, 가압 소결하여 얻은 (a)시편에서는 약 2-3 μm 크기의 기공이 소량 미세조직상에서 관찰되는 반면, Cr코팅후 열처리된 (b) 시편에서는 기공을 거의 관찰할 수 없다. Cr의 코팅과 열처리과정을 통해 시편 표면에 존재하는 기공결함들이 효과적으로 제거됨을 알 수 있다. 평균입자 크기는 (a), (b) 모두 큰 차이를 보이지 않으나 열처리 시편에서 다소 작게 관찰되고 있고, 이러한 크기 차이는 열처리에 의해 확산구동 재결정이 일어난 결과로 믿어진다. x-선 분석결과 표면층은 격자상수가 4.306 Å으로 (Ti,Cr)C의 복합탄화물임을 확인할 수 있었다. 즉, TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>계에서와 유사하게 TiC 소결체에 Cr이 고용되고 (Ti,Cr)C 복합탄화물상이 형성되면서, 모상인 TiC와 새로운 고용상간의 격자상수차에 의해 확산구동 재결정이 일어난 것이다. 재결정에 의해 1900°C 소결시편은 입자크기에는 커다란 변화가 없으나 조성이 변화한 것을 알 수 있다.

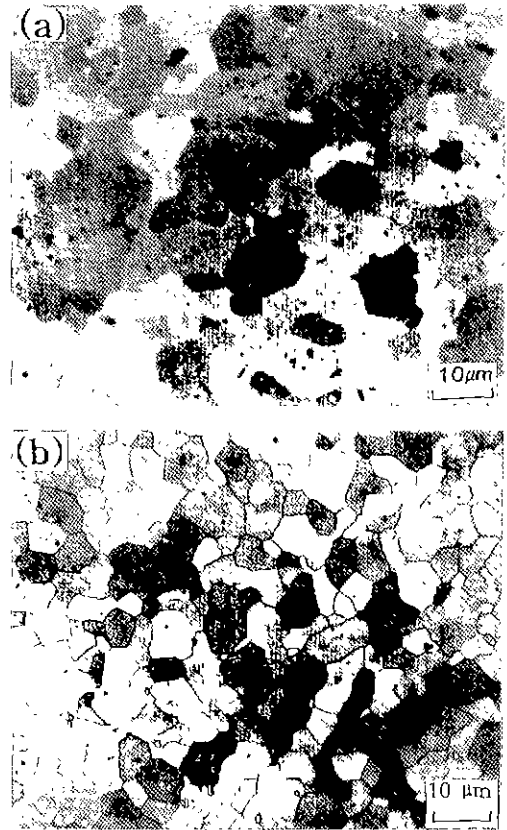


Fig. 1. Microstructures of polycrystalline TiC. (a) hot-pressed at 1900°C for 2 h and then and (b) Cr-coated and heat-treated at 1550°C for 4 h.

Fig. 1 (a)와 (b) 시편에 대해 파괴강도값을 측정하였다. (a)는 620 MPa의 값을 (b)는 585 MPa의 값을 보였다. 확산구동 재결정을 일으킨 시편에서 평균 입자의 크기가 다소 감소하였으나 오히려 낮은 강도값을 보였다. 그런데, 파괴강도값의 분산, 즉, 최고치와 최저치의 차이는 (a) 시편의 경우 95 MPa의 값으로 매우 큰 변화의 폭을 보인 반면, 확산구동 재결정이 일어난 (b) 시편은 30 MPa의 매우 작은 값을 보였다. 즉, 확산구동 재결정에 의해 파괴 강도값이 증가하지는 않았으나 신뢰성 있는 파괴강도값이 얻어졌다. 이러한 결과는 미세조직상의 변화로부터 생각해 볼 수 있다. 확산구동 재결정이 일어나지 않은 순수한 TiC 소결체의 경우 평균입경이 약 8 μm이지만, 부분적으로는 20 μm 이상의 커다란 입자와 2-3 μm의 기공도 관찰된다. 따라서, 가압소결중에 비정상적으로 성장한 입자와 부분적으로 관찰되어지는 표면의 커다란 기공들에 의해 파괴강도값이 큰 폭으로 변화하는 것으로 생각된다. 반면에 (b) 시편에서는 확산

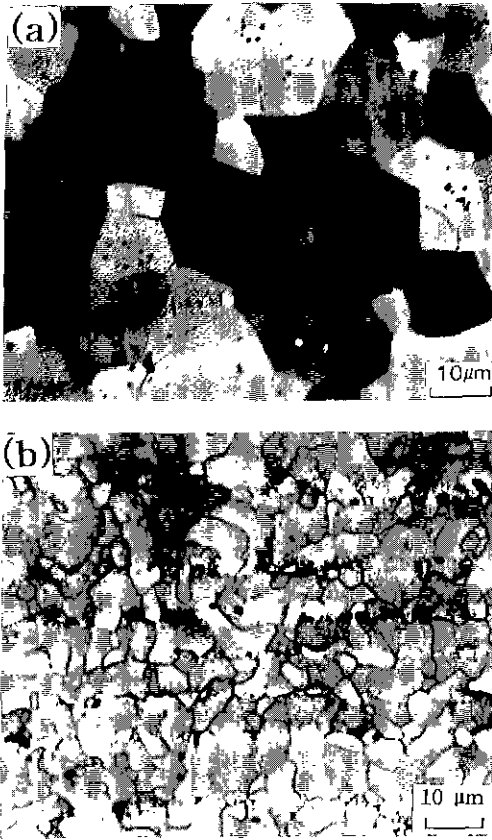


Fig. 2. Microstructures of polycrystalline TiC. (a) hot-pressed at 2200°C for 2 h and then and (b) Cr-coated and heat-treated at 1550°C for 4 h.

구동 재결정에 의해 표면입자가 매우 균일해졌으며, 커다란 기공 역시 소멸되어, 그 결과로 일정한 값의 파괴강도값이 얻어지는 것으로 믿어진다.

Fig. 2는 소결온도를 증가시켜 2200°C에서 얻은 시편의 미세조직(a)과 이 시편의 표면에 확산구동 재결정을 일으켜 관찰한 표면부의 미세조직(b)을 보여 준다. 소결 온도의 증가로 입성장이 촉진되어 약 15 µm의 평균입경을 보여 1900°C 소결시편에 비해 2배 이상으로 입성장한 것을 알 수 있다. 그런데, 확산구동 재결정이 일어난 (b)시편에서는 가압소결하여 얻은 미세조직과는 전혀 다르게 평균입경이 대폭 감소한 표면미세조직이 관찰되고 있다.

한편, Fig. 1-(b)와 Fig. 2-(b)는 TiC 소결체의 입자크기만이 다를 뿐 동일 조건하에서 열처리하여 얻어진 미세조직이나 재결정립의 형상에 다소의 차이점이 관찰되고 있다. 즉, Fig. 1-(b)의 시편에서는 입자의 형상이 재결정 전과 후에 커다란 변화없이 등근형태의 모습을 보

인 반면, Fig. 2-(b) 시편의 미세조직은 상대적으로 길죽하며 타원형의 복잡한 모양의 입자들로 이루어져 있다. 이러한 재결정립모양의 차이는 전기도금된 Cr의 두께가 균일하지 못해 일어나는 확산구동재결정의 구동력 차이에 기인한 것으로 생각된다. TiC-Cr계에서 확산구동재결정의 구동력은 Cr의 고용량에 따른 (Ti,Cr)C 고용상의 격자상수와 TiC와의 격자상수의 차이에 의해 결정된다. 따라서, 상대적으로 Cr이 두껍게 코팅된 영역에서는 그렇지 못한 영역에 비해 큰 구동력이 작용하는 것이며, 경우에 따라서는 재결정이후에 고용되지 못한 Cr이 고용상에 또다시 고용되면서 입계이동현상이나 재결정을 유발하고 그 결과로 다른 모습의 재결정립이 만들어지는 것으로 생각된다. 실제로 Fig. 1-(b)와 Fig. 2-(b) 형태의 미세조직은 한시편내에서 동시에 관찰되기도 하였으며, 입계이동현상도 관찰할 수 있었다.

Fig. 2의 시편에 대해서도 파괴강도값을 측정하였다. (a)의 시편은 537 MPa의 값을, 확산구동 재결정이 일어난 시편(b)에서는 570 MPa를 보여 다소 파괴강도값이 증가하였으나, 1900°C에서 소결된 시편에서와는 다르게 파괴강도값의 편차는 각각 20MPa와 32 MPa로 큰 차이를 보이지는 않았다. TiC 소결체 표면에 확산구동 재결정이 일어난 정도(깊이)를 관찰하기 위해 Fig. 2-(b)의 시편을 파단시켜 그 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 3은 그 미세조직이다. Fig. 3의 A로 표시된 것과 같이 표면부에서 시편내부로 약 15-20 µm 두께의 균일한 확산구동 재결정이 일어났음을 확인할 수 있으며, 확산구동 재결정에 의해 표면부의 입자가 약 5-6 µm 크기로 작아졌음을 확인할 수 있다. TiC 소결체의 표면에 일어난 확산구동 재결정은 표면미세조직을 대폭

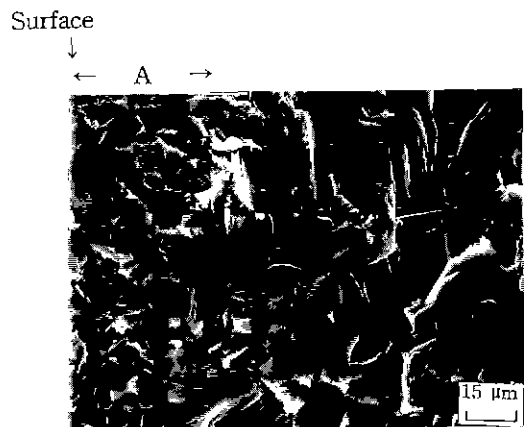


Fig. 3. Fracture surface of TiC hot-pressed at 2200°C for 2 h, Cr-coated and then heat-treated at 1550°C for 4 h.

변화시켰다. 그러나, 기계적 물성에 미치는 영향은 미세조직상의 변화만큼 개선되지 못하였다. 이를 다음과 같은 원인으로 해석해 볼 수 있다. 우선, 표면에 일어난 확산구동 재결정이 매우 얇은 층(약 20 μm)으로, 시편전체의 기계적 물성에 크게 기여하지 못하리라는 점이다. 또한, 고용되지 못한 Cr이 표면부에 존재하여 파괴강도값을 저하시킬 수 있을 것이다. 또 하나는 확산구동 재결정에 의해 TiC 소결체의 표면에 인장응력이 존재할 가능성이 있다. TiC에 Cr이 고용되어 생성되는 (Ti,Cr)C 복합탄화물은 순수한 TiC에 비해 격자상수가 작다. 모상과 고용상간의 격자상수 차이로 인한 정합변형에너지(coherency strain energy)가 misfit 전위를 생성하고 이들 전위에 의한 변형에너지를 감소하기 위해 전위가 소멸되며 재결정이 일어난다. 이때의 정합변형에너지는 임계이상의 크기에서 모두 전위의 생성으로 소멸

하는 것이 아니라 그 일부분만이 해소된다. 따라서, 확산구동재결정이 일어난 표면부분과 TiC 소결체간에는 인장응력이 잔류할 가능성을 가지게 되는 것이다. 이 경우에는 확산구동재결정립의 격자상수가 증가하는 방향으로 고용상을 조절하면 물성의 증가에 유리하리라 생각된다.

Fig. 4는 vickers indentation 법에 의해 소결체의 인성을 측정 한 후의 미세조직이다. (a)는 2200°C에서 얻은 TiC 소결체에, (b)는 (a)에 확산구동재결정을 일으킨 시편에 각각 5 kg의 힘을 가한 것으로, 순수한 TiC 소결체의 경우 매우 낮은 인성에 의해 그 값을 측정할 수 없으나 Cr에 의해 확산구동 재결정이 일어난 시편은 약 4.2 MPa.m<sup>1/2</sup>로 낮은 값이나 측정이 가능하였다. 이는 확산구동 재결정에 의해 TiC 소결체의 표면 인성이 향상됨을 보여 주는 결과이다. 이런 인성의 증가는 코팅된 Cr의 입계잔류에 따른 영향으로도 생각해 볼 수 있으나, Cr은 TiC에 고용이 매우 잘 되는 것으로 알려져 있다. 따라서, 인성의 증가는 모상과는 전혀 다른 방향성을 갖는 작은 크기의 재결정립 생성에 의한 입계의 증가에 기인한 것으로 생각된다. 아울러, Cr에 의한 (Ti,Cr)C 복합탄화물 표면층의 존재는 고온에서의 TiC 소결체의 파괴강도값과 내산화성의 향상을 기대할 수 있을 것이다.

4. 결 론

가압소결하여 얻은 치밀한 TiC 소결체에 Cr를 코팅하여 1550°C 열처리를 통해 소결체의 표면에 균일한 확산구동재결정을 일으킬 수 있었다. 확산구동재결정으로 소결체의 표면미세조직에서는 평균입경이 대폭 감소되었으며, 표면기공의 제거와 균일한 입경의 미세조직에 의해 분산폭이 적은 신뢰성있는 파괴강도값을 얻을 수 있었고, 인성값도 증가하였다. 비록, 표면미세조직의 개선에 상응하는 기계적 물성의 개선은 이루지 못하였으나, 확산구동재결정이 구조재료의 표면미세조직조절에 응용될 수 있음을 보여 주었다.

감사의 글

이 논문은 '97학년도 후반기 호서대학교 교내 연구비 지원에 의해 연구된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C R. M. Grovenor, D. A Smith and M. J. Goringe, "Nucleation and Migration of High Angle Grain Boundaries in Bilayer Foils." *Thin Solid Films*, **74**, 257-67 (1980).

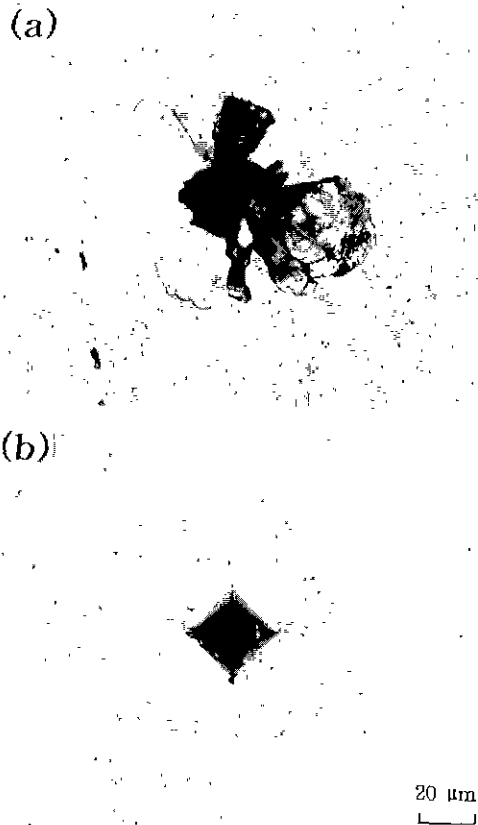


Fig. 4. Optical micrographs of crack formed in polycrystalline TiC after vickers indentation under 5 kg load. (a) specimen hot-pressed at 2200°C for 2 h and (b) specimen hot pressed, Cr-coated, and then heat-treated at 1550°C for 4 h.

2. E. J. Mittemeijer and A. M. Beers, "Recrystallization and Interdiffusion in Thin Bimetallic Films," *Thin Solid Films*, **65**, 125-35 (1980).
3. V. Y. Doo and R. W. Balluffi, "Structural Changes in Single Crystal Copper-Alpha Brass Diffusion Couples," *Acta Metall.*, **6**(6), 428-38 (1958).
4. L. Chongmo and M. Hillert, "A Metallographic Study of Diffusion-Induced Grain Boundary Migration in the Fe-Zn System," *Acta Metall.*, **29**, 1949-60 (1981).
5. T. A. Parthasarathy and P. G. Shewmon, "Vapor Transport and DIGM in the Ni-Fe System," *Metall. Trans.*, **14A**, 2560 (1983).
6. H. Y. Lee and S. J. L. Kang, "Chemically Induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Acta Metall.*, **38**(7), 1307-12 (1990).
7. J. J. Kim, B. M. Song, D. Y. Kim and D. N. Yoon, "Chemically Induced Grain Boundary Migration and Recrystallization in PLZT Ceramics," *Ceram. Bull.*, **65**(10), 43-45 (1986).
8. J. W. Jeong, D. N. Yoon and D. Y. Kim, "Chemically Induced Instability at Interfaces of Cubic ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Grains in a Liquid Matrix," *Acta Metall.*, **39**(6), 1275-79 (1991).
9. K. W. Chae, C. S. Hwang, D. Y. Kim and S. J. Cho, "Recrystallization of TiC Induced by diffusion of Cr," *Acta Metall.*, **44**(5) 1793-99 (1995).
10. K. W. Chae, "Effects of ZrC and VC Addition on the Diffusion Induced Recrystallization of TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>," *J. the Kore. Ceram. Soc.*, **33**(2) 223-227 (1996).
11. H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, Plenum, New York, 1967.
12. T. Hachisuka, "Solution Mechanism of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> in TiC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Pseudo-Binary System," *J. Jap. Soc. Powd. Mat.*, **37**(4) 556-61 (1990).
13. R. J. Kerans, K. S. Mazdanasni, R. Ruh and H. A. Lipsitt, "Solubility of Metals in Substoichiometric TiC<sub>1-x</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(1) 34-38 (1984).