

Ti₃SiC₂의 소성 변형 특성에 미치는 결정립 크기의 효과

이 승 건

미국 표준 기술 연구소
(1998년 4월 7일 접수)

Effect of Grain Size on Plasticity of Ti₃SiC₂

Seung Kun Lee

Material Science and Engineering Laboratory, National Institute of Standards and Technology
Gaithersburg, MD 20899, USA

(Received April 7, 1998)

요 약

결정립의 크기가 다른 두 종류의 다결정 Ti₃SiC₂ 소결체의 기계적 성질을 고찰하였다. 파괴 강도와 경도는 결정립이 미세한 Ti₃SiC₂가 우수하였다. Vickers indentation 하중에 따른 강도 저하 특성을 고찰한 결과, 두 물질 모두 flaw에 따른 강도저하가 작고 flaw tolerance가 우수하였다. 구형의 압자(indenter)를 재료에 압입 하는 Hertzian indentation 방법을 이용하여 각각의 Ti₃SiC₂의 탄성 거동 및 소성 거동을 연구하였다. Indentation stress-strain curve을 고찰한 결과, 두 물질 모두 소성 변형특성을 가지며, 특히 결정립의 크기가 조대한 경우는 strain-softening 현상을 나타내며 심한 소성특성을 보였다. 두 물질 모두 압입 후 접촉된 부분 주위 및 아래 부분에서 소성 변형된 영역이 관찰되며, 결정립이 조대한 Ti₃SiC₂의 소성 변형 영역의 크기가 컸다. 결정립 내의 slip과 kink가 이 물질의 주된 소성기구로 판단되며, 소성 변형 특성은 결정립의 크기에 의존하였다.

ABSTRACT

Mechanical properties of two types of polycrystalline Ti₃SiC₂ with different grain size were investigated. A fine grain Ti₃SiC₂ has a higher fracture strength and hardness. Plot of strength versus Vickers indentation load indicated that Ti₃SiC₂ has a high flaw tolerance. Hertzian indentation test using a spherical indenter was used to study elastic and plastic behavior in Ti₃SiC₂. Indentation stress-strain curves of each material are made to evaluate the plasticity of Ti₃SiC₂. Both fine and coarse grain Ti₃SiC₂ showed high plasticity. Indentation stress-strain curve of coarse grain Ti₃SiC₂ deviated even more from an ideal elastic limit, indicating exceptional plasticity in this material. Deformation zones were formed below the contact as well as around the contact area in both materials, but the size of deformation zone in coarse grain Ti₃SiC₂ was much larger than that in fine grain Ti₃SiC₂. Intragrain slip and kink would account for high plasticity. Plastic behavior of Ti₃SiC₂ was strongly influenced by grain size.

Key words : Flaw tolerance, grain size, Hertzian indentation, plasticity, Ti₃SiC₂

1. 서 론

Ti₃SiC₂는 탄화 티타늄(TiC) octahedra에 의해 서로 약하게 결합된 Si층으로 구성되어진 육방정(hexagonal) 결정학적 구조를 이루고 있다.¹⁻⁴⁾ Ti₃SiC₂ 소결체는 우수한 기계적 전기적 특성을 가지고 있는데, 전기 전도도와 열 전도도는 순수한 Ti 보다 높으며, 열 충격 저항성과 내 산화성이 매우 우수하며, 흑연(graphite)과 비슷한 우수한 가공성(machinability)을 가지고 있다.⁴⁻⁶⁾ 또한

약하게 결합된 basal slip plane으로 인하여 강한 물성의 이방성을 갖는다.¹⁾ 한편 Vickers indentation 방법과 구형의 압자(indenter)를 재료에 압입 하는 Hertzian indentation 방법을 이용하여 탄성거동 및 소성거동을 연구한 결과에 의하면, Ti₃SiC₂는 높은 탄성계수(=320 GPa)에 비해 낮은 경도(=4 GPa)를 나타내며 금속과 비슷한 경도 대 탄성계수비(=0.0125)를 갖는다.^{7,8)} 또한 Ti₃SiC₂에 대한 indentation stress-strain 곡선은 심하게 탄성영역에서 벗어나는 거동을 나타내며, strain soft-

tening 현상을 나타내는 강한 소성특성을 보인다. 이와 같은 소성특성은 결정립 내의 slip, 결정립의 kink 및 buckling에 의한 것으로 알려져 있다.^{5,6)}

본 논고에서는 Ti_3SiC_2 의 미세구조 특히 결정립의 크기가 소성 변형 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 결정립이 미세한(fine grain) Ti_3SiC_2 와 결정립이 조대한(coarse grain) Ti_3SiC_2 를 사용하였다. 경도 등 기초적인 기계적 성질을 측정하였고, Vickers indentation 하중에 따라 파괴강도를 측정함으로써, 결함(flaw) 크기에 따른 강도 저하 특성을 고찰하였다. Hertzian indentation 방법⁹⁾으로 접촉 손상 거동(contact damage behavior)과 탄성 및 소성특성을 연구하였다. 또한 가해 준 하중에 따라 압입면적을 측정하여 Indentation stress-strain 곡선을 구하였고, 각각 물질의 소성특성을 비교하였다. 소성변형된 영역을 광학현미경으로 관찰하였고 전단응력에 의한 Ti_3SiC_2 결정립의 slip과 kink를 관찰하였다. 소성 변형이 시작되는 응력은 결정립의 크기에 크게 의존하였고, Ti_3SiC_2 의 미세구조와 소성특성과의 관계성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

상세한 제조공정 및 미세구조에 대한 내용은 이전 문헌^{2,5)}에 자세히 기술 되어있고, 간략하게 제조공정을 정리하면 다음과 같다. 티타늄(Ti) 분말과 탄화규소(SiC) 분말, 탄소(C) 분말의 mole 비에 맞게 측량하여 혼합하고, 혼합체를 1600°C 온도에서 4시간 동안 40 MPa의 압력으로 고온 가압소결(hot pressing) 함으로써 이들 분말들간의 반응과 소결로부터 결정립의 크기가 조대한 Ti_3SiC_2 소결체를 제조하였다. 결정립의 크기가 미세한 Ti_3SiC_2 소결체는 소결 온도를 낮추고 소결시간을 줄임으로써 얻을 수 있었다(1400°C 온도에서 2시간 동안 소결). Table 1에 두 재료에 대한 제조 공정 조건 및 미세구조 특성을 정리하여 나타내었다.

소결체의 경도는 Vickers indentation 방법을 이용하여 압입된 자국의 면적을 측정하여 구하였고, 측정시 압입 하중은 1~1000 N으로 변화시켰다. Vickers indentation 하중에 따라 시편의 강도를 측정하여 재료가 가지는 결함에 대한 강도 저하 특성(flaw tolerance)을 살펴보았다. 사용된 시편의 크기는 3×4×25 mm이 었

으며, 측정시 인장응력이 걸리는 면은 1 μm 다이아몬드로 연마하였고, 모서리로부터의 파괴를 막기 위해 모따기를 하였다. 강도 측정시 인장응력이 걸리는 면의 중앙 부근에 압입(indentation)을 하였고, 외부의 수분에 의한 영향을 배제하기 위하여 건조된 silicon oil을 한 방울 압입된 곳에 떨어뜨렸다. 파괴강도는 4점 격입강도에 의하여 측정하였는데, 측정시의 Instron의 crosshead 속도는 1.67 μm·S⁻¹였다.

각각의 재료의 접촉 손상 특성을 고찰하기 위하여 구형의 WC(tungsten carbide) 압자(반경 $r=1.21\sim 12.00$ mm)를 재료에 압입 하는 Hertzian indentation 방법을 사용하였다. 1 μm로 경면 연마된 시편의 표면에 가해진 하중(indentation load, P)에 따라서 접촉면적을 측정함으로써 indentation stress-strain 곡선을 구하였다.^{9,13)} 모든 시편은 압입 전 금(gold)으로 코팅을 하였고 압입 후에 접촉된 부분과 접촉되지 않은 부분의 명암차(contrast)을 통해 접촉면적을 측정하였다. 구형의 WC 압자의 반경 r , 가해진 하중 P , 측정된 접촉반경 a 로부터 접촉응력(indentation stress $p_0=P/\pi a^2$)과 접촉변형(indentation strain a/r) 구하여 plot 하였다. 소성변형을 나타내기 시작하는 응력 p_0 는 압입후의 광학현미경상에서 Nomarski illumination로 소성자국을 관찰하여 결정하였다.

압입후의 재료내부의 소성변형 특성과 정도는 "bonded-specimen" 시편^{9,10,12)}을 이용하여 고찰하였다. 시편의 준비와 측정 방법은 이전의 논고^{7,8)}에서 자세히 기술하였고, 여기서 다시 순서를 간단히 나열하면 다음과 같다. 두개의 막대모양의 시편(3×4×25 mm)을 2개 준비하였다. 각각의 시편의 한 면을 경면 연마(1 μm)한 후 접촉제로 결합시키고 다시 구형의 압자가 압입 되는 면을 경면 연마하였다. 연마된 면 위에 두 시편간의 계면의 중앙위치에 구형의 압자를 압입 하였다. 압입이 끝난 시편은 아세톤에 넣어 두 시편을 분리시키고 광학현미경으로 Nomarski illumination 하에서 압입된 시편의 윗면과 옆면의 접촉손상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경도 및 파괴 강도

Fig. 1에 두 시편에 대한 경도값(Hardness)을 Vick-

Table 1. Processing Condition and Microstructure Characterization of Ti_3SiC_2

	Hot pressing temperature	Hot pressing time	Relative density	Grain size
Fine Ti_3SiC_2	1400°C	2 h	97.2%	$d=4\sim 12$ μm, $t=1\sim 4$ μm
Coarse Ti_3SiC_2	1600°C	4 h	98.5%	$d=50\sim 200$ μm, $t=5\sim 20$ μm

* d =diameter of grain, t =thickness of grain.

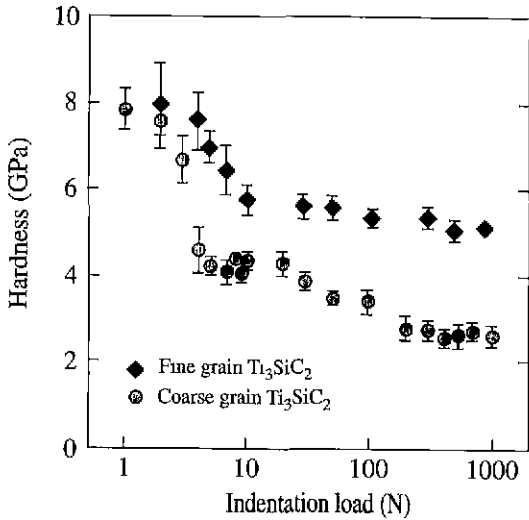


Fig. 1. Vickers hardness (mean and standard deviations) as function of indentation load for fine grain Ti₃SiC₂ and coarse grain Ti₃SiC₂.

ers indentation 하중에 따라 나타내었다. 경도값은 가해진 하중에 따라 크게 의존함을 보이는데, 압입하중이 낮은 범위(1~2 N)에서는 두 시편 모두 약 8 GPa로 경도값을 비슷하지만, 하중이 증가함에 따라 조대한 Ti₃SiC₂의 경도값이 더 급격하게 감소함을 보인다. 즉 높은 하중 1000 N에서는 조대한 Ti₃SiC₂의 경우 2.5 GPa, 미세한 Ti₃SiC₂의 경우 5 GPa으로 경도값의 큰 차이는 나타낸다. 이와 같이 가해진 하중에 따른 그리고 Ti₃SiC₂의 미세구조에 따른 경도값의 의존성은 본 논고의 다음 절에서 자세히 언급되는 이 재료의 소성특성, 특히 strain softening 현상과 밀접한 관계를 갖는 것으로 여겨진다.

Fig. 2는 파괴 강도를 indentation 하중에 따라 나타낸 그래프이다. Indentation하지 않은 Ti₃SiC₂의 파괴강도는 각각 608 MPa, 313 MPa으로 미세한 Ti₃SiC₂가 조대한 Ti₃SiC₂에 비하여 약 두 배 높은 파괴강도값을 갖고 있다. 결정립이 미세한 재료가 높은 강도값을 갖는 것은 세라믹스에서 나타나는 일반적인 특성으로 재료내의 강도를 지배하는 flaw 크기와 관련된다. 미세한 Ti₃SiC₂의 파괴강도가 전 indentation 하중영역에서 조대한 Ti₃SiC₂보다 우수하였고, 두 재료 모두 flaw tolerance가 탁월하였다. 두 재료 모두 일반적으로 취성을 갖는 세라믹스의 기울기 -1/3(Fig. 2에 점선으로 표기)보다 낮은 값을 보이는데, 이는 이 재료가 flaw나 damage에 의한 강도 저하가 적음을 의미하며, 균열의 크기에 따라 파괴 인성이 증가하는 R-curve 거동을 나타냄을 암시한다.^{14,15)} 특히 조대한 Ti₃SiC₂의 경우 파괴

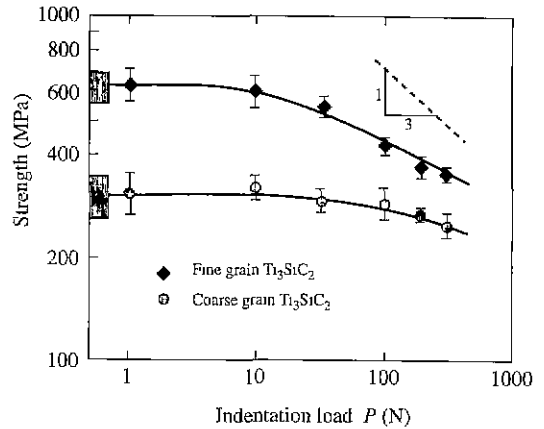


Fig. 2. Strength of Vickers-indented fine grain Ti₃SiC₂ and coarse grain Ti₃SiC₂ flexures specimens as function of indentation load. Shaded areas at left indicate laboratory inert strengths for specimens without indentations.

강도 저하가 극히 적다. flaw tolerance가 우수한 재료는 제조공정 중에 또는 사용할 때에 발생할 수 있는 결함이나 흠집 등에 대해 강도저하가 적기 때문에 보다 신뢰성 있는 재료의 설계가 가능하다.^{14,15)}

3.2. Indentation stress-strain curve

Fig. 3은 두 재료에 대한 indentation stress-strain curve를 나타낸 것이다. 유리(base glass)와 같이 이상적인 탄성거동을 보이는 재료에서는, indentation stress와 indentation strain사이에는 다음과 같은 Hertzian 관계식을 갖는다.^{9,12)}

$$p_0 = (3E/4\pi k)(a/r) \tag{1}$$

여기서 *a*는 접촉반경, *r*은 사용한 압자의 반경, *E*는 재료의 탄성계수이다. *p*₀는 접촉 응력으로써 가해진 하중 (*P*)을 접촉면적으로 나누어줌으로써 얻는다(*p*₀=*P*/*πa*²). *k*는 상수로 다음과 같이 재료와 압자의 탄성계수와 Poisson's 비와 관계가 있다.

$$k = (9/16)[(1-\nu^2) + (1-\nu_s^2)(E/E_s)] \tag{2}$$

*E*와 *E*_s는 각각 재료와 압자의 탄성계수이고, *ν*와 *ν*_s는 각각 재료와 압자의 poisson's 비이다. *E*_s=614 GPa, *E*=320 GPa *ν*_s=0.22. *ν*=0.25를 각각 식에 대입하여 *k*(=0.81)값을 구하였고 이를 Fig. 3에 점선으로 표시하였다. *k* 값은 재료의 탄성 변형을 나타내는 계수이다. Fig. 3에서 indentation stress-strain curve는 미세구조의 차이 특히 결정립의 크기의 차이가 얼마나 소성특성에 영향을 미치는가를 잘 보여주고 있다. 소성변형이 시작

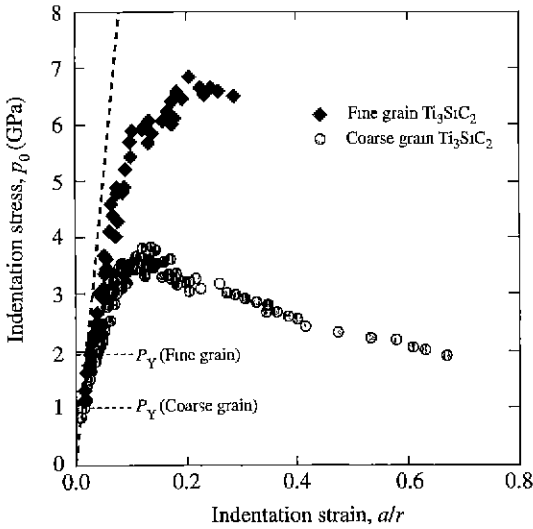


Fig. 3. Indentation stress-strain curves for fine grain Ti_3SiC_2 and coarse grain Ti_3SiC_2 . Inclined dashed line is Hertzian elastic response.

되는 응력 값(항복점, yield stress) P_Y 는 광학현미경(Normarski illumination)으로 관찰하여 결정하였고, curve가 탄성영역 즉 점선(k)에서 벗어나기 시작하는 점과 잘 일치한다. 조대한 Ti_3SiC_2 의 경우 접촉응력이 1 GPa 이상에서 영구소성 변형을 시작되는 반면에 미세한 Ti_3SiC_2 의 경우는 약 2 GPa 이상에서 소성변형을 나

타낸다. 결정립의 크기에 따른 소성변형이 시작되는 응력값(항복점, yield stress)의 차이는 금속에서 널리 알려져 있는 Hall-Petch 관계식과 유사하다.¹⁷⁾ 즉 dislocation의 움직임의 방해가 되는 결정립계의 영향으로 결정립이 미세한 재료는 소성변형이 힘들다. 이와 같이 결정립의 크기에 따른 항복점의 의존성은 이 재료가 금속과 비슷한 기계적 특성을 갖고 있음을 암시하고 있다. 두 재료의 indentation stress-strain curve는 탄성영역 즉 점선(k)을 크게 벗어나는 보이는데 조대한 Ti_3SiC_2 경우 더욱 그 정도가 심하다. 이는 조대한 Ti_3SiC_2 가 미세한 Ti_3SiC_2 비례 보다 강한 소성특성을 갖고있음을 말해준다. 조대한 Ti_3SiC_2 경우 소성 변형 후 접촉응력 4 GPa에서 최대의 응력값을 보이며, 그 후에는 접촉응력이 접촉변형에 따라 감소하는 strain-softening을 갖는다.^{7,8)} 반면 미세한 Ti_3SiC_2 경우 기울기가 급한 곡선 형태를 보이다가 접촉하중이 약 7 GPa에서 saturation 되고 있다. 이후 더 높은 응력을 가할 경우 재료의 파괴가 일어났기 때문에 indentation strain 0.3까지 측정하였다. 한편 조대한 Ti_3SiC_2 의 경우 indentation strain이 0.7까지 재료의 파괴 없이 소성변형이 일어나는 거동을 보여, 외부의 높은 하중을 재료가 흡수함을 나타내었다.

3.3. 접촉손상 거동

Fig. 4는 두 재료에 대한 접촉손상을 측면과 윗면에서 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 유리과 같은 취성 재료에서 전형적으로 나타나는 cone cracking은 두 재료

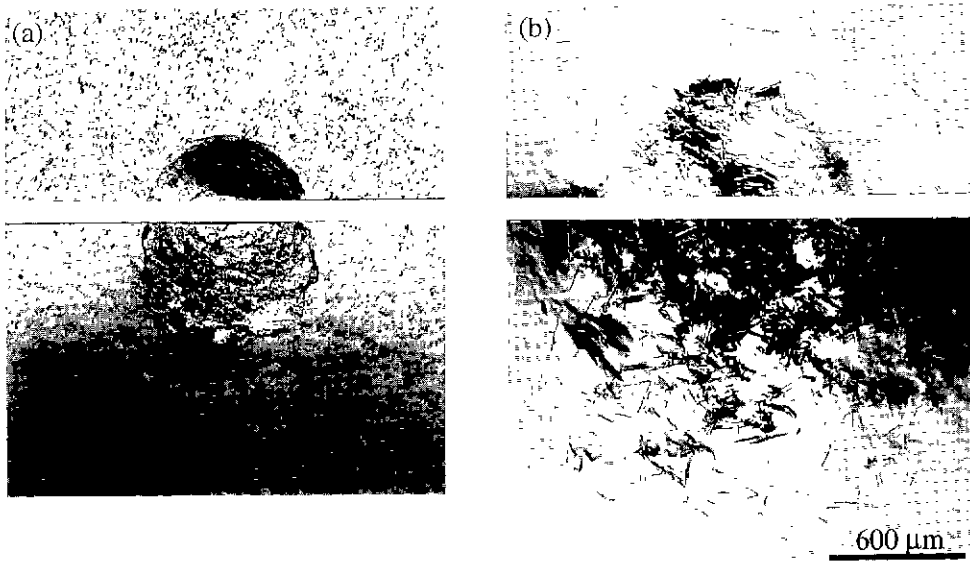


Fig. 4. Half surface and side views of deformation zones of (a) fine grain Ti_3SiC_2 and (b) coarse grain Ti_3SiC_2 . Indentations were made with WC sphere radius $r=3.18$ mm, $P=1500$ N. Normarski optical micrographs of bonded-interface specimens.

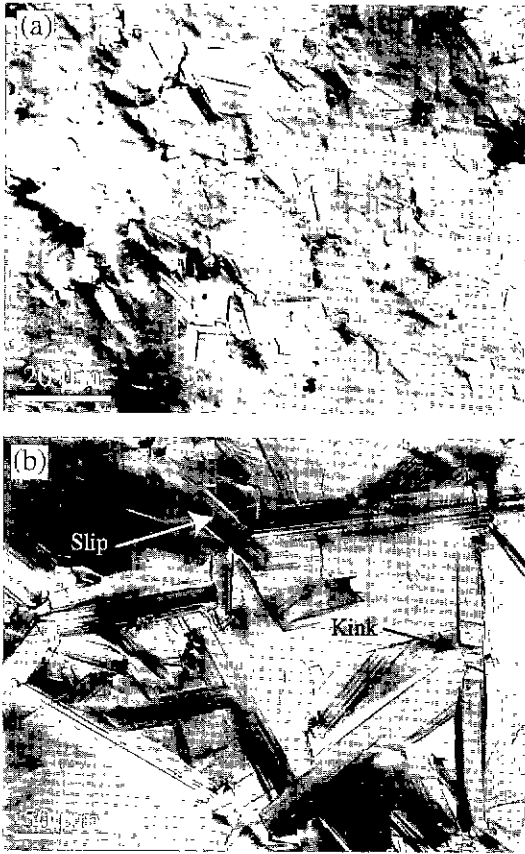


Fig. 5. Optical micrographs (Normarski illumination) of micromechanical damages from center sub-surface region in Fig. 4; (a) fine grain Ti₃SiC₂ and (b) coarse grain Ti₃SiC₂.

모두에서 발생하지 않았고, 금속이나 준 소성특성(quasi-plasticity)을 갖는 일부 세라믹스에서 나타나는 소성변형 영역이 나타났다. 이와 같은 소성변형 영역은 구형의 압자가 재료에 압입될 때 형성되는 전단응력(shear stress)에 의해 기인된 것으로 다결정 세라믹스에서는 주로 결정입계의 미끄러짐¹⁰⁻¹⁴⁾ 또는 쌍정계(twin boundary)의 미끄러짐⁹⁾에 의해서 발생되고, 이 재료의 경우는 slip과 kink에 의해서 발생된다.^{7,8)} 동일 하중 하에서($P=1500$ N) 소성영역의 크기는 조대한 Ti₃SiC₂가 훨씬 더 크며, 이는 조대한 Ti₃SiC₂가 강한 소성특성을 가짐을 보여준다.

Fig. 5은 Fig. 4의 접촉손상영역을 광학현미경으로 좀 더 자세히 관찰한 사진으로 두 재료 모두에서 결정립 내부에 많은 수의 slip를 볼 수 있다. 특히 조대한 Ti₃SiC₂의 경우 미세한 Ti₃SiC₂에 비해 slip의 밀도가 크다. 결정립의 크기는 slip 형성의 용이성과 slip의 밀도와 밀접한

관계를 갖는 것으로 판단된다. 즉 결정립계가 slip이 일어나는 것을 방해하는 요소로 작용하고 있고, 이와 같은 소성특성과 결정립 크기의 관계성은 금속에서 나타나는 결정립이 미세할수록 소성변형이 어려운 특성과 유사하다(Hall-Petch relationship¹⁷⁾).

4. 결 론

Hertzian indentation 방법을 이용하여 결정립의 크기가 다른 두 종류의 Ti₃SiC₂ 소결체의 기계적 특성을 고찰하였다. 미세한 Ti₃SiC₂가 조대한 Ti₃SiC₂에 비해 더 높은 강도값을 나타내었고, 두 재료 모두 flaw나 damage 등에 의한 강도저하가 매우 적었다. Indentation stress-strain curve를 고찰한 결과, Ti₃SiC₂는 다른 세라믹스와는 달리 강한 소성변형 거동을 나타내는데, 결정립이 조대한 Ti₃SiC₂ 경우 strain-softening 현상을 나타내며 미세한 Ti₃SiC₂경에 비해 보다 강한 소성특성을 나타내었다. Ti₃SiC₂ 결정립의 slip과 kink가 주된 소성변형 기구로 여겨지고, 소성 특성은 결정립의 크기에 강하게 의존함을 보였다. 결정립의 미세한 Ti₃SiC₂는 고 강도를 요하는데 적합하고 결정립이 조대한 Ti₃SiC₂는 외부의 하중을 흡수하는 재료의 용도로 기대된다.

감사의 글

시편을 제공해주신 미국 Drexel 대학의 M. W. Barsoum 교수께 감사드리며, 미국 표준과학기술 연구소의 B. R. Lawn 박사의 조언과 격려에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Jeitschko and H. Nowotny, "Die Kristallstruktur von Ti₃SiC₂-Ein Neuer Komplexcarbide-Typ," *Monatsch. Chem.*, **98**, 329-37 (1967).
2. M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti₃SiC₂," *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(7), 1953-56 (1996).
3. S. Arunajatesan and A. H. Carim, "Symmetry and Crystal Structure of Ti₃SiC₂," *Mater. Lett.* **20**, 319-24 (1994).
4. T. El-Raghy, A. Zavaliangos, M. W. Barsoum and S. R. Kalidindi, "Damage Mechanisms around Hardness Indentations in Ti₃SiC₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(2), 513-16 (1997).
5. M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "A Progress Report on Ti₃SiC₂, TiGeC₂ and the H-Phases, M₃BX₂," *J. Mater. Synth. Proc.*, **5**(3), 197-216 (1997).
6. M. W. Barsoum, T. El-Raghy and L. U. J. T. Ogbuji, "Oxidation of Ti₃SiC₂ in Air," *J. Electrochem. Soc.*

- 144(7), 2508-16 (1997).
7. I. M. Low, S. K. Lee, B. R. Lawn and M. W. Barsoum, "Contact Damage Accumulation in Ti_3SiC_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1), 225-28 (1998).
 8. S. K. Lee, "Mechanical Properties and Contact Damage Behavior of Ti_3SiC_2 ," *J. Korean Ceram. Soc.*, **35**(4), 333-38 (1998).
 9. F. Guiberteau, N. P. Padture and B. R. Lawn, "Effect of Grain Size on Hertzian Contact Damage in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7), 1825-31 (1994).
 10. B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai and F. Guiberteau, "Making Ceramics Ductile" *Science*, **263**, 1114-16 (1994).
 11. B. R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*; Ch 9. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
 12. H. Cai, M. A. Stevens Kalceff and B. R. Lawn, "Deformation and Fracture of Mica-Containing Glass Ceramics In Hertzian Contacts," *J. Mater. Res.* **9**(3), 762-70 (1994).
 13. S. K. Lee, S. Wuttiphan and B. R. Lawn, "Role of Microstructure in Hertzian Contact Damage in Silicon Nitride: I. Mechanical Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(9), 2367-81 (1997).
 14. L. M. Braun, S. J. Bennison and B. R. Lawn "Objective Evaluation of Short-Crack Toughness-Curves Using Indentation Flaws: Case Study on Alumina-Based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(11), 3049-57 (1992).
 15. S. K. Lee, D. K. Kim and C. H. Kim, "Flaw-Tolerance and R-curve Behavior of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbides with Different Microstructures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 65-70 (1995).
 16. R. F. Cook and D. R. Clarke, "Fracture Stability, R-Curves and Strength Variability," *Acta Metall.*, **36**(3), 555-62 (1988).
 17. D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations*: Chapter 10, Pergamon Press, UK, 1984.