

액상 Ni/Si/Co 침투에 의한 반응결합 TiC 복합체의 치밀화

한인섭 · 우상국 · 배 강 · 홍기석 · 서두원 · 정윤중*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀

*명지대학교 무기재료공학과

(1998년 3월 14일 접수)

Densification of Reaction Bonded TiC Composite by Infiltration of Liquid Phase Ni/Si/Co

In-Sub Han, Sang-Kuk Woo, Kang Bai, Ki-Suk Hong, Doo-Won Seo
and Yoon-Jung Chung*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University

(Received March 14, 1998)

요 약

TiC 성형체에 Co, Si 및 Ni 금속을 용융침투시켜 TiC-Ni/Si/Co 반응결합 소결 복합체를 제조하고, 이들 시편에 대해 미세구조, 반응성분, 기계적인 특성을 분석하였다. Co 및 Ni가 용융침투된 경우는 모두 원자비가 증가함에 따라 치밀한 소결체가 얻어졌으며, 모입자인 TiC 입자는 각진 형태에서 5 μm 정도의 평균입경을 갖는 구형으로 변화되었다. Co/Si 또는 Ni/Si가 용융침투된 경우에는 Si가 TiC 모입자를 분해시켜 새로운 SiC 입자를 형성하였으며, 꺾임강도는 혼합 원자비가 3인 경우 각각 710 MPa 및 515 MPa의 높은 값을 나타내고 있었다. Ni/Si/Co가 동시에 용융침투된 경우에는 비양론적인 TiC가 생성되어 강도가 420 MPa로 감소되었다.

ABSTRACT

The reaction-bonded TiC-Ni/Si/Co composites were prepared by the melt infiltration of Co, Si, and Ni metal into the TiC preforms. The microstructure, reaction composition, and mechanical properties were investigated. In the case of the melt infiltrated with Co and Ni, TiC grain shape was changed from angular to spherical shape with the average grain size of ~5 μm. In the case of the melt infiltrated with Co/Si or Ni/Si, Si was reacted with TiC particles, and formed SiC particles. The bending strength of both specimens, which have atomic ratio of 3, were 710 MPa and 515 MPa, respectively. In the case of the melt infiltrated with Ni/Si/Co, nonstoichiometric TiC was formed, and its bending strength decreased to 420 MPa.

Key words : Melt infiltration, TiC composite, Reaction-bonded sintering, Co/Si/Ni melt

1. 서 론

TiC는 고용점, 고경도를 가지며 내산화성 및 내식성이 우수한 재료이다. 그러나 TiC는 치밀한 조직의 소결체 제조가 어렵고 불순물의 질이나 양에 대한 제어가 어려운 것으로 알려져 있어 TiC 단독의 소결체 제조에 대한 연구는 SiC에 비해 미흡한 상태이다. TiC 분말 합성에 관한 연구로는 화학반응할 때 발생하는 많은 열을 이용하는 자기연소합성법(SHS)에 의한 연구가 주종을 이루어 진행되고 있으나 소결체의 제조에 관한 연구는 TiC-based cermet 정도가 일반적이다.

한편 반응결합 공정에 관한 연구는 RBSN(Reaction-Bonded Silicon Nitride) 및 RBSC(Reaction-Bonded Silicon Carbide)가 주종을 이루고 있다. 최근의 반응결합 공정은 크게 응축상-기상 반응과 응축상-응축상 반응의 두가지로 분류된다. 응축상-기상 반응의 반응으로는 진술한 바와 같이 RBSN, CVD 또는 CVI(Chemical Vapor Infiltration), Direct Oxidation 등이 있고, 응축상-응축상의 반응으로는 용융금속의 침투에 의한 RBSC, SHS, Solid-Solid Exchange Reaction 등이 있다. 반응결합 소결은 1950년대 영국의 UKAEA(United Kingdom Atomic Energy Authority)에서 최초로 개발된 이래 현

제까지 많은 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 Zr, Ti, Hf 등을 이용한 boride-carbide-metal 복합체의 제조 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 공정은 다공성의 모상과 침투된 액상 사이의 반응에 기초를 둔 공정으로써, 고상 소결 방식에 비해 소결온도를 낮출 수 있으며, 복잡한 형상품이나 대형의 성형체를 치수의 변화없이 소결할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 따라서 소결 후의 가공 공정을 단축시킬 수 있으며, 이로 인한 제조 원가의 절감 및 가공시에 발생할 수 있는 결함이나 파손을 최소화할 수 있다. 또한 일반 소결방법에서 사용되는 소결조제가 첨가되지 않으므로 고순도의 소결체를 얻을 수 있어 뛰어난 기계적, 열적, 전기적 특성 및 내식성을 기대할 수 있다. 그러나 단점으로는 사용 온도 면에서 침투된 금속의 용점을 초과할 수 없는 제한이 따르며, 용융 침투 금속에 의한 비양극적 조성상 등이 존재할 수 있다. 또한 반응속도가 매우 빠르기 때문에 소결체 내에 열응력에 의한 균열이 발생할 수 있다는 점과 소결 후에 잔유물로 존재할 수 있는 free metal의 함량 조절이 최대의 문제로 지적되고 있다. 특히 이와 같은 free metal은 침투후 응결과정 중에서 팽창하기 때문에 소결체내에 미세균열을 일으키는 원인이 될 수 있다. 한편 이를 방지하기 위해 침투시킬 금속을 미리 합금화 한 alloyed-melt infiltration의 경우에도 빠른 반응으로 인한 문제점과 2차 결정상이 존재하는 문제는 계속되어 복잡한 생성상의 변화 과정에 대한 해석과 이로 인해 특성에 미치는 영향의 규명이 반드시 필요하다. Messner¹⁾ 등은 Mo, Si 합금을 사용하여 금속 실리콘을 제거한 SiC-MoSi₂ 복합체를 제조함으로써 기계적 특성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 한편 최근 Johnson²⁾ 등은 B₄C와 용융 금속간의 반응에 의해 탄화물, 붕화물 및 잔존 금속이 존재하는 다결정상의 복합체를 반응결합 소결에 의해 제조하는 연구를 수행하였다. 즉 Zr 금속을 1850~2000°C 정도에서 용융시켜 B₄C 성형체에 침투시킨 후, 1~2시간 정도 반응시킴으로써 ZrB₂-ZrC-Zr의 복합체를 제조하여 기계적 특성이 우수한 소결체를 얻을 수 있었다고 보고하고 있다.

액상의 침투반응을 통한 반응결합 소결 TiC 소결체 또는 복합체의 제조는 Chae³⁾ 등에 의해 연구된 바 있

며, 이들은 TiC 성형체에 Fe를 진공중에서 용융침투시킴으로써 Ostward ripening에 의한 미세구조적 변화 및 Fe와의 반응에 의한 (Ti, Fe)C의 복합체가 제조됨을 보고하였다. 또한 Baik⁴⁾ 등은 Ni를 침투 금속으로써 TiN-Ni-(TiC) 복합체를 제조하여 고체-액체 계면간에 석출된 결정상을 분석하여 미세구조의 변화를 보고하였으며, 이밖에도 소수의 연구자들에 의해 반응결합 소결법 또는 반응합성에 의한 TiC 소결체 및 복합체의 제조에 대한 연구가 보고되고 있다.^{5,6)}

최근에 Chung⁷⁾ 등은 TiC 및 SiC의 단일 조합 또는 TiC+C와 SiC+C의 성형체에 Ti/Al의 혼합 분말의 혼합비를 변화시켜 침투 액상에 따른 소결체의 미세구조적 거동 및 결정상의 분석으로부터 TiC의 입자형태 변화를 조사하였다. 또한 TiC 단일상의 성형체에 Co/Al, Ni/Al, Ni/Ti 등의 혼합비를 변화시켜 이들의 용융, 침투에 따른 기계적인 특성 및 미세구조적 거동을 조사한 바 있다.^{8,9,10)}

이와 같이 난소결성 TiC의 용융 가능성을 높이기 위해서는 신뢰도가 높은 소결체의 제조가 요구되므로 본 연구에서는 TiC 성형체에 Ni, Si 및 Co를 2성분 또는 3성분으로 용융침투시켜 소결체내의 free metal을 복합화 또는 화합물화하여 제거시킴으로써 기계적 특성의 향상을 도모하고 미세구조 변화를 조사하여 침투거동 및 반응기구를 규명함으로써 고밀도화 복합체의 제조 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 성형시편의 제조

본 실험에서 사용한 출발원료중 TiC는 평균입경 3 μm, 순도 99.9%이었으며, 용융침투시킬 Ni, Si 및 Co 금속의 평균입경은 각각 2 μm, 44 μm 및 2 μm, 순도 99.9%의 Aldrich(U.S.A.)사 분말을 사용하였다. 이들 분말의 특성은 Table 1에 나타내었다.

성형체 제조를 위한 분말의 처리는 아세톤에서 4 wt% 수용액으로 만든 PEG(Polyethylene Glycol #4000, France) 용액을 TiC 분말에 4 wt%가 첨가되도록 폴리

Table 1. Characteristics of Raw Materials

Property	TiC	Ni	Si	Co
Average particle size(μm)	3	2	44	2
Density(g/cm ³)	4.93	8.90	2.33	8.90
Purity(%)	>99.9	>99.7	>99.9	99.8
Melting temperature(°C)	3210	1453	1412	1495
Manufacturer	Aldrich, U.S.A.	Aldrich, U.S.A.	Aldrich, U.S.A.	Aldrich, U.S.A.

Table 2. Atomic Compoition of Infiltrated Metal Mixture

Atomic ratio of metal mixture		
Ni	Si	Co
1	3	-
1	1	-
3	1	-
-	3	1
-	1	1
-	1	3
3	1	3

틸렌 용기에 지르코니아 불과 함께 첨가하여 불밀에서 24시간 동안 습식혼합 하였다. 성형체는 혼합된 원료에서 아세톤을 증발, 건조시키고, 100 mesh 체로 과립화한 후 직경 1인치의 몰드에서 일축가압하여 제조하였다. 이때 성형압력은 이론성형 밀도의 50~60%가 되도록 50 kg/cm²로 하였으며, 성형밀도의 측정 결과, 2.76 g/cm³로 이론 성형밀도의 56%를 나타내고 있었다.

2.2. 반응결합 소결체의 제조

반응결합 소결체는 성형된 시편을 600°C까지 1.5°C/min의 속도로 N₂ 가스 분위기에서 열처리하여 PEG를 연소시켜 다공성의 성형체로 만들어 줌으로써 반응결합 온도에서 모세관력에 의한 용융금속의 침투를 쉽게 하였다. 용융침투시킬 금속의 혼합비는 반응결합 소결후 화학양론적 조성의 화합물이 이루어질 수 있는 혼합비 범위에서 Ni/Si 및 Co/Si의 2성분계 및 Ni/Si/Co의 3성분계의 혼합비에 따른 조성을 Table 2와 같이 선정하였다. 각각의 혼합조성 금속 분말은 vibration pot mill에서 충분히 혼합한 후, 성형체 제조시와 동일한 몰드를 사용하여 각 금속분말이 충분한 접촉점을 갖도록 200 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 이때 Si의 첨가는 지금까지 여러 금속을 침투시켜 얻은 연구결과에 의하면 Si 단미가 용융침투한 경우 치밀한 소결체를 이루지 못하고 TiC를 분해시키는 작용을 하였기 때문에, 이를 TiC와 젖음성이 좋은 Co나 Ni의 2성분 또는 3성분과 함께 혼합하여 용융침투 시킴으로써 TiC와 반응함에 따른 미세구조적 거동을 살펴보고자 위와 같은 조성을 선정하였다.

반응결합 소결은 Fig. 1과 같이 BN 분말이 도포된 흑연 도가니내에 TiC 성형체와 2성분계 또는 3성분계의 금속 성형체를 넣고 감압장치가 되어 있는 유도가열로에서 10⁻¹ torr의 초기 진공도로 반응결합 소결시켰다. 반응결합 소결 온도는 각각의 조성별 혼합금속이 용융된 후, 침투가 완료되는 온도에서 5분 유지하는 조건으

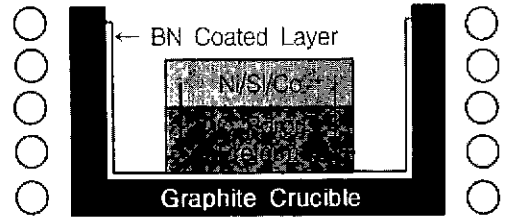


Fig. 1. Schematic diagram of melt infiltration system.

로 하였으며, 적외선 온도계에 의한 이때의 온도는 약 1600°C이었다.

2.3. 측정 및 분석

소결밀도는 ASTM C20에 의하여 측정하였으며, 이때 각 조성의 이론밀도는 Table 1에 나타낸 각각의 원료에 대한 밀도 값을 근거로 하여 각 시편에 침투된 액상량을 point counting 방법으로 계산하여 혼합물(rule of mixture)에 의한 소결체의 상대밀도를 계산하였다. 용융침투 금속 Ni/Si/Co의 2성분 또는 3성분 원자비에 따라 반응결합 소결된 각각의 시편은 미세구조, 결정상 및 소결체내의 반응성분에 대한 변화를 조사하였다. 미세구조는 각각의 반응결합된 시편을 9, 6, 3, 1, 및 0.25 μm의 다이아몬드 페이스트로 차례로 경면연마한 후, 주사전자현미경(Philips, XL-30, Netherlands)을 이용하여 관찰하였다. 소결체내의 반응 생성상의 성분은 EDS(Energy Dispersive Spectroscop)를 이용하여 분석을 하였으며, 특히 탄소 성분의 분석은 WDS(Wavelength Dispersive Spectroscop)를 이용하였다. 이때 EDS 및 WDS의 가속전압은 25~30 kV이었다. 꺾임강도는 소결 시편을 4×4×16 mm가 되도록 절단한 후, 30, 9, 6 및 3 μm의 다이아몬드 페이스트에서 차례로 연마하여 사용하였고, 각 측정 시편의 모서리도 연마를 함으로써 미소결합 존재에 의한 강도저하 요소를 제거한 후 측정에 사용하였다. 꺾임강도의 측정은 상온 4점-꺾임강도로 만능강도 시험기(Instron, #1122, U.S.A)를 이용하여 상부 지지점간 거리 6 mm, 하부 지지점간 거리 12 mm인 치구를 이용하여 0.5 mm/min의 크로스 헤드 속도로 측정하였다. 이때 인장 용력이 걸리는 면은 일축가압 성형한 축과 수직이 되도록 하였으며, 각 조성별 꺾임강도 값은 10개의 평균값으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

TiC 성형체에 대한 용융금속의 침투성을 고찰하여 2성분 또는 3성분에 적용하고자 Co, Si 및 Ni 각각의 단미를 침투시켜 반응결합 소결시킨 결과, Co와 Ni은 우

수한 침투성을 보인 반면 Si는 침투와 동시에 TiC 입자를 분해시켜 소결체의 제조가 어려웠다. 즉, Si의 경우, $TiC \rightarrow Ti + C$ 의 반응식과 같이 free Ti를 생성시키고, 용융침투된 Si가 분해된 C와 반응하여 새로운 결정상인

SiC를 생성시키나, 이때 생성되는 많은 기공과 free Ti로 인하여 반응결합 소결이 일어날 수 없었다고 생각된다.

Fig. 2와 3은 TiC 성형체에 Co와 Ni를 각각 단미로 용융침투시킨 소결체의 SEM 사진 및 EDS 관찰 결과이

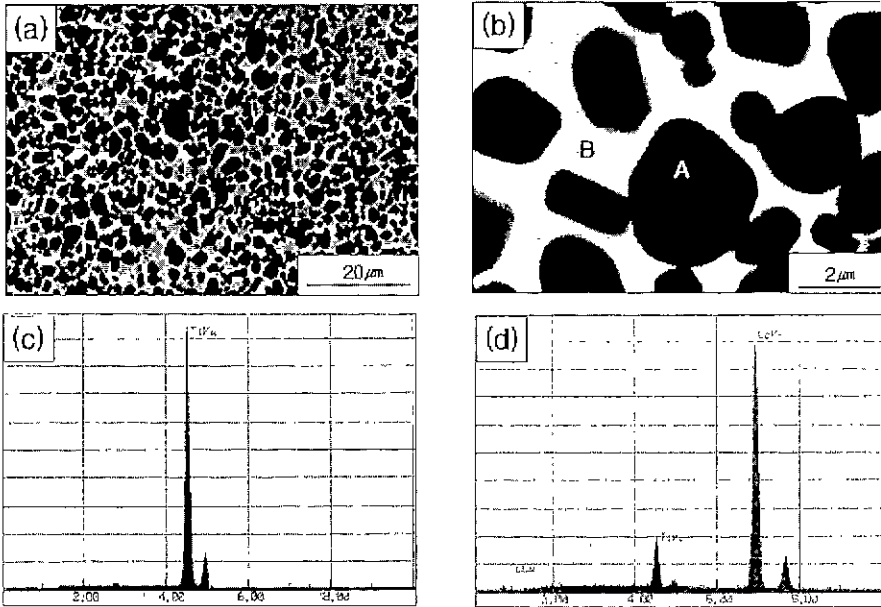


Fig. 2. Reaction bonded sintering TiC-Co composite infiltrated with the 100% Co melt. (a) SEM image of $\times 1000$, (b) SEM image of $\times 7000$, (c) EDS spectrum of area A and (d) EDS spectrum of area B.

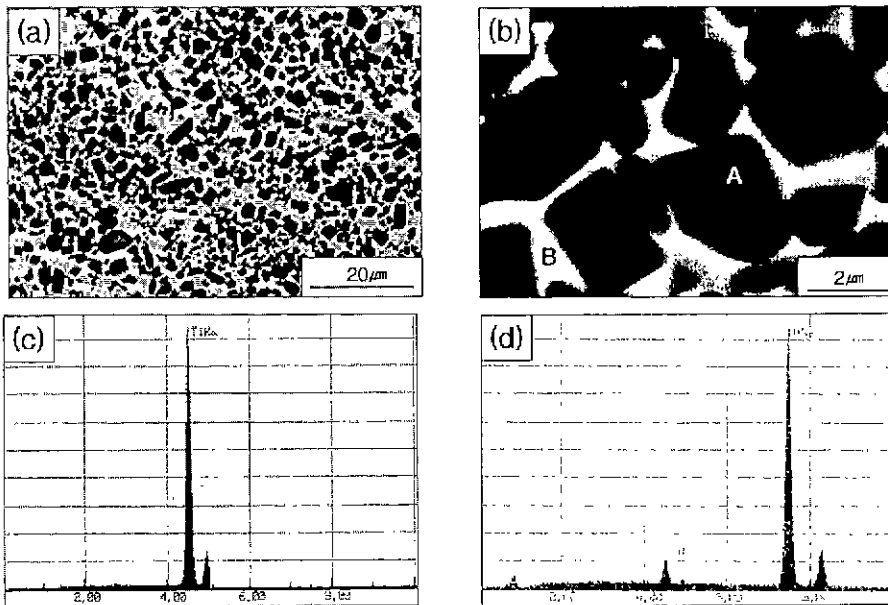


Fig. 3. Reaction bonded sintering TiC-Ni composite with the 100% Ni melt. (a) SEM image of $\times 1000$, (b) SEM image of $\times 7000$, (c) EDS spectrum of area A and (d) EDS spectrum of area B.

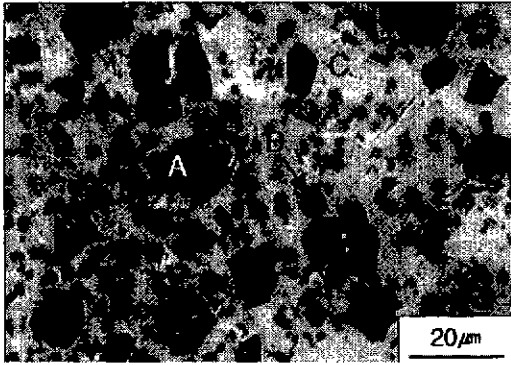


Fig. 4. SEM image of the reaction bonded sintering TiC-Co/Si composite infiltrated with the 1Co/3Si melt.

다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 용융된 Co와 Ni은 TiC 성형체내에 빠르게 침투하여 기공이 거의 없고 치밀하게 반응결합 소결된 TiC-Co 또는 TiC-Ni계 복합체가 제조되었음을 알 수 있다. 또한 고배율 사진인 Fig. 2(b)와 3(b)에서 TiC 입자들이 서로 neck를 이루면서 결합되어 성장하고 있음도 알 수 있다. 여기서 성장되어 있는 입자는 주로 각형, 성장되지 않은 출발원료 크기를 갖는 입자들은 구형으로 존재하고 있음을 알 수 있다.

이는 Sarin^{11,12)}이나 Warren,¹³⁾ Masuda¹²⁾ 등에 의한 결과로도 설명할 수 있으며, Chung⁸⁻¹⁰⁾ 등이 연구 보고한 TiC-Ni/Al, TiC-Co/Al 및 TiC-Ni/Ti 복합계에서의 거동과도 일치하고 있다.

Fig. 4는 Co/Si 원자비가 0.3인 조성이 용융침투하여 반응결합 소결된 TiC-Co/Si 복합체의 미세구조 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 Si-rich 조성에 의해 TiC 모입자가 분해되고, 이때 분해된 탄소와 Si의 반응으로 인해 새로 생성된 SiC로 예상되는 검은색의 불규칙한 각진 입자들(A 부분)을 관찰할 수 있다. 이와 같은 SiC의 생성은 Fig. 5(a)의 이들 입자에 대한 EDS 및 Fig. 5(d)의 WDS 분석 결과, 80.8at% Si 및 탄소의 존재로 확인할 수 있으며, TiC 모입자의 분해는 Fig. 5(c)의 금속 매트릭스 부분(C 부분)에 대한 EDS에서 Ti 성분의 존재로 확인할 수 있다. 한편 TiC 분해에 의한 SiC의 생성은 Fig. 6의 X-ray 회절분석 결과를 보면 잘 알 수 있으며, 그외에 $CoSi_2$, Ti_5Si_3 및 $TiSi_2$ 의 결정상이 존재하는 것으로 나타났다. 이러한 2성분계의 결정상은 TiC에서 분해된 Ti와 용융침투된 액상 금속과의 반응에 의해 생성된 결정상으로 생각되며, 이들 성분이 금속 매트릭스 부분을 이루고 있음을 예측할 수 있다. Azatyan과 Mal'tsev¹⁴⁾에 의하면 Ti와 Si 혼합물의 반응 생성물은 대체로 Ti_5Si_3 , TiSi 및 $TiSi_2$ 이며, 사용된 원료의 입자

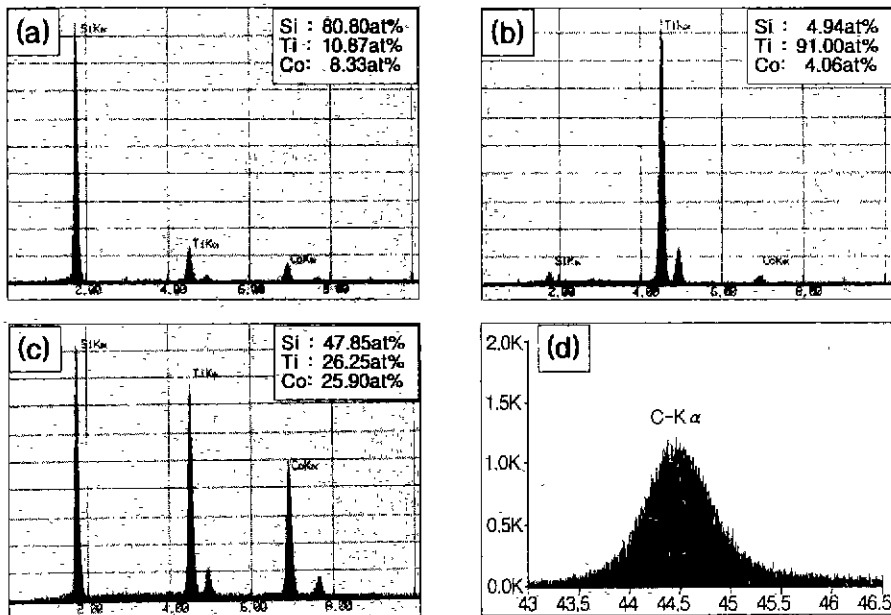


Fig. 5. EDS and WDS spectra of the reaction bonded sintering TiC-Co/Si composite infiltrated with the 1Co/3Si melt. (a) EDS spectrum of area A, (b) EDS spectrum of area B, (c) EDS spectrum of area C and (d) WDS spectrum of area A in Fig. 4.

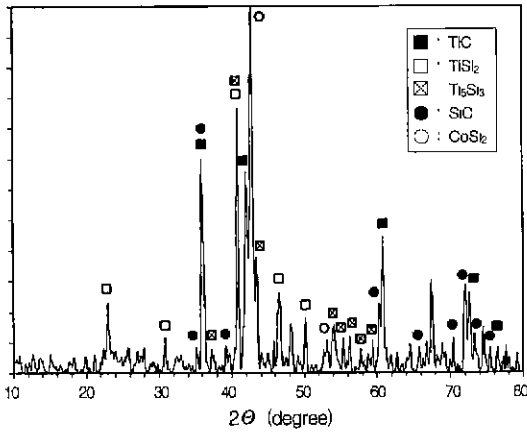


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the reaction bonded sintering TiC-Co/Si composite infiltrated with the 1Co/3Si melt.

크기, Ti/Si의 혼합비 및 반응온도에 따라 그 생성상이 달라진다고 보고하고 있다. 이에 의하면 Ti/Si의 비가 0.6일 경우에는 Ti_5Si_3 단일상이 존재하고, 이때 최고 자기연소온도(Self-combustion Temperature), T_{max} 가 2090°C이며, 0.6 이하에서는 Ti_5Si_3 및 미반응 Ti가 존재하고, 0.6 이상에서는 Ti_5Si_3 , TiSi 및 $TiSi_2$ 가 생성된다. 또한 0.6 이상에서는 T_{max} 는 감소하게 되는데, 이는 Ti_5

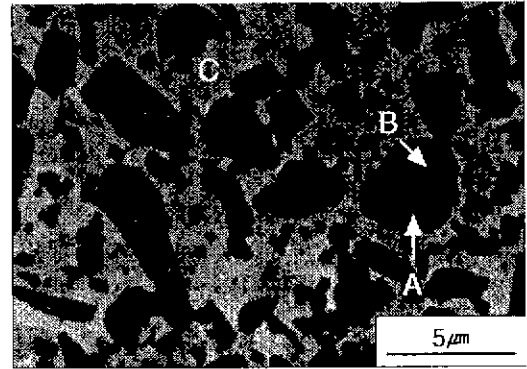


Fig. 7. SEM image of the reaction bonded sintering TiC-Co/Si composite infiltrated with the 3Co/1Si melt.

Si_3 의 형성시보다 T_{ad} (Adiabatic Temperature)가 상대적으로 낮은 $TiSi$ ($T_{ad}=1727^\circ C$)와 $TiSi_2$ ($T_{ad}=1527^\circ C$)가 생성된다고 보고하고 있다.

이러한 경향은 Co/Si 원자비가 3인 조성에서도 유사하게 나타났다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 회색의 큰 TiC 모입자들(A 부분) 주위에 1 μm 이하의 작은 입자들이 나타나고 있어 Si에 의해 분해된 TiC 입자들임을 예측할 수 있다. 또한 분해되지 않은 TiC 입자들을 보면 이들 입자내에서 명암차이가 있는 검은색의 입자(B 부

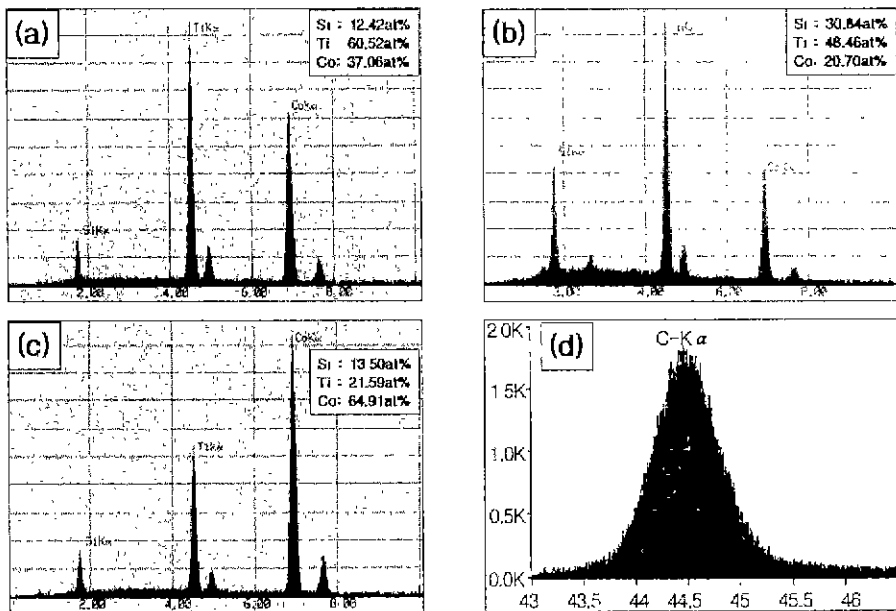


Fig. 8. EDS and WDS spectra of the reaction bonded sintering TiC-Co/Si composite infiltrated with the 3Co/1Si melt. (a) EDS spectrum of area A. (b) EDS spectrum of area B, (c) EDS spectrum of area C and (d) WDS spectrum of area A in Fig. 6.

분)들이 나타나고 있어 Si에 의해 분해되는 TiC 입자내에서 SiC가 새롭게 생성되고 있음을 예측할 수 있다. 이들 각각 부분에 대한 EDS 및 WDS 분석한 결과, Fig. 8에서 보는 바와 같이 약 5 μm 정도로 성장한 입자중에서 회색의 부분은 Ti-rich 성분으로 존재하고, 검은색의 부분은 Ti의 양이 감소되면서 Si의 양이 증가되고 있는 것으로 보아 TiC 입자 내에서 일부 TiC의 분해 및 SiC의 생성이 진행중임을 알 수 있으며, 이는 WDS에서 탄소의 존재로 확인할 수 있다. 따라서 이러한 결과를

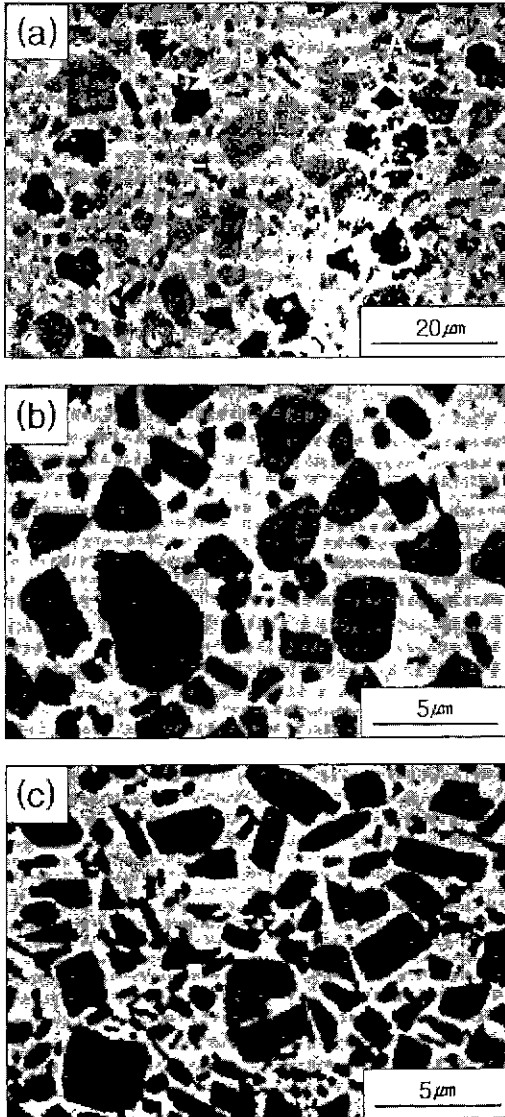


Fig. 9. SEM images of the reaction bonded sintering TiC-Ni/Si composite infiltrated with the atomic ratio of (a) 1Ni/3Si, (b) 1Ni/Si and (c) 3Ni/1Si melt.

Fig. 4의 결과와 비교해 보면 Si의 양이 감소하여 Co/Si 원자비가 증가할수록 출발시의 크기보다 약간 성장한 5 μm 정도의 TiC 입자들이 많이 잔류하고, 다량의 Co 성분이 이들 입자내에서 검출되고 있는 것으로 보아 Si가 TiC의 분해에 영향을 미치지만 Co에 의한 TiC의 성장에 지배를 받아 새로 생성되는 SiC가 완전한 입자의 형태를 가지면서 금속 매트릭스에 독립적으로 석출되지 못하고 TiC 입자내에 형성되는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 Ni/Si 원자비가 각각 0.3, 1 및 3인 조성이 용융침투하여 반응결합 소결된 TiC-Ni/Si 복합체의 미세구조 사진이다. 전체적으로 입자의 형태는 차이가 있으나 Co/Si 용융침투 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. Ni/Si 원자비가 0.3인 경우에는 Co/Si의 경우와 거의 동일하게 TiC 분해에 의한 SiC 입자의 생성을 확인할 수 있다. 그러나 Co/Si의 경우에 비해서는 TiC 모입자(화살표 A)의 크기가 더 크고, 새로 생성되는 SiC(화살표 B)는 상대적으로 작은 것으로 보아 Co에 비해 Ni을 첨가함에 따라 TiC의 분해억제 현상이 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 Ni/Si 원자비가 3으로 되면서 TiC 입자의 형태는 각진 판형으로 나타나면서 일부의 입자는 약 5 μm 정도로 성장되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Chung¹⁰⁾ 등이 연구한 TiC-Ni/Ti계와는 차이가 있는 것으로서 TiC-Ni/Ti계의 반응결합 소결체는 Ni/Ti의 원자비가 증가되어 Ni 함량이 증가될수록 TiC 입자의 크기가 작아지면서 구형으로 변화됨으로써 입자의 성장이 점차 둔화되는 경향을 나타내었다. 이때 Ni과 Ti는 금속 매트릭스 내에서 뚜렷한 화학양론비로 화합물을 만드는 현상을 나타내었다. 그러나 이러한 결과는 Ni/Si계나 Co/Si계에서 Si가 TiC 모입자 내에서

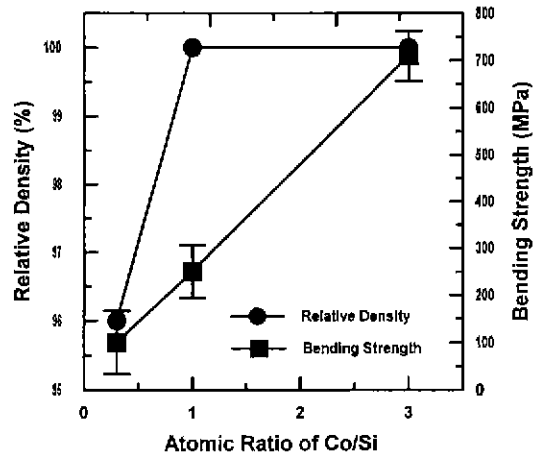


Fig. 10. Relative density and bending strength of the reaction bonded sintering TiC-Co/Si composite as a function of Co/Si atomic ratio.

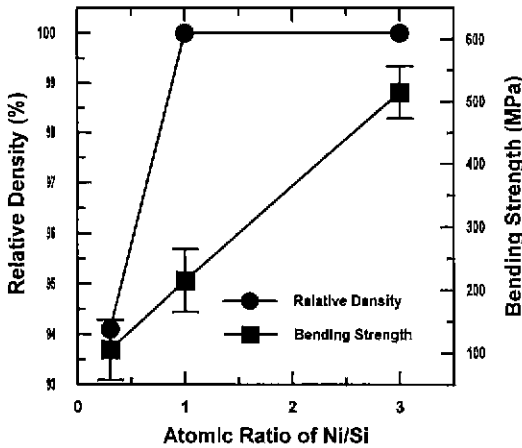


Fig 11. Relative density and bending strength of the reaction bonded sintering TiC-Ni/Si composite as a function of Ni/Si atomic ratio.

SiC를 형성하면서 공존하고 있는 현상과는 차이가 있는데 이 문제는 앞으로 좀더 규명되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 10과 11은 각각 Co/Si 및 Ni/Si의 원자비에 따라 용융 침투된 TiC 복합체의 상대밀도와 상온 4점-취임강도 측정 결과이다. 각 침투액상에 대해 혼합율에 의한 이론밀도를 측정 한 결과, Co/Si의 경우 원자비 0.3, 1, 3 일때 각각 4.70 g/cm³, 5.22 g/cm³, 5.59 g/cm³ 이었으며, Ni/Si의 경우에는 4.73 g/cm³, 5.25 g/cm³, 5.55 g/cm³로 계산되었다. 미세구조에서 관찰한 바와 마찬가지로 두가지 조성의 2성분계는 치밀화 정도에서도 유사한 거동을 보이고 있다. 즉, Co/Si와 Ni/Si 조성 모두 혼합 원자비가 0.3인 소결시편의 경우, TiC 모입자의 분해와 새로운 결정상인 SiC의 생성으로 인한 기공이 존재하게 되어 각각 96%와 94.1%의 낮은 상대밀도 값을 나타내었다. 그러나 원자비가 1 이상으로 증가된 경우에는 모두 99% 이상의 상대밀도를 나타냄으로써 완전한 치밀화가 진행되었음을 알 수 있었다.

또한 취임강도도 Co/Si와 Ni/Si의 혼합 원자비가 증가되면서 비례적으로 증가하여 각각의 원자비가 3인 경우, TiC-Co/Si계가 최고 710 MPa, TiC-Ni/Si계가 515 MPa로 매우 높은 강도값을 나타냈다. 여기에서 원자비가 1 이상인 경우에는 99% 이상의 상대밀도를 나타내어 완전 치밀화가 진행됨을 알 수 있었으나 원자비 3인 경우가 취임강도 값이 높게 나타나는 이유는 첫째, 금속 매트릭스내에 Si의 함량이 상대적으로 감소되면서 Si에 비해 인성이 높은 Co나 Ni의 함량이 증가되고 둘째, Si에 의한 TiC 입자의 분해가 억제되면서 TiC의 입자의 입성장이 진행되면서 이들 입자들이 금속 화합물 매트

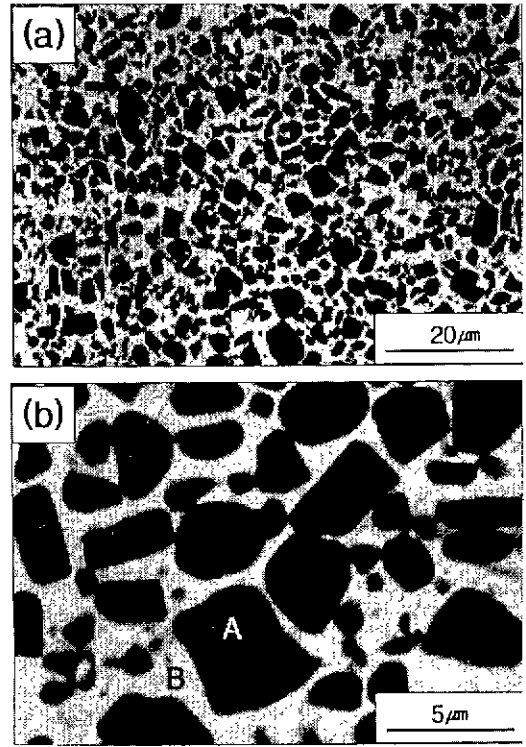


Fig. 12. SEM images of the reaction bonded sintering TiC-Ni/Si/Co composite infiltrated with the atomic ratio of 3Ni/1Si/3Co melt. (a) ×100 and (b) ×4000.

릭스와 기공이 거의 없이 결합하여 치밀화 되었기 때문인 것으로 생각된다.

이에 따라 Co/Si 및 Ni/Si 원자비에 따른 2성분계 조합중 치밀한 조직을 이루며 상대밀도 및 취임강도가 가장 높게 나타난 원자비 3을 근거로 하여 Ni/Si/Co의 3성분이 3/1/3이 되도록 한 후 용융침투시킨 소결체의 미세구조적 거동을 살펴 보았다. 그 결과, Fig. 12에서 보는 바와 같이 2성분계 경우와 유사하게 Co와 Ni-rich 조성으로 인해 기공이 거의 없는 치밀한 미세구조를 형성하고 있었으며, TiC 입자들 가운데 일부는 각진 판형으로 입성장 하면서 등축상의 작은 입자와 결합하고 있음을 볼 수 있다. 또한 Si에 의한 TiC 모입자의 분해나 새로운 결정상의 출현보다는 금속 매트릭스 내에서 주로 Co Si 및 Ni이 혼합된 금속간 중간화합물을 형성하고 있다고 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 13의 EDS와 WDS 분석 결과를 보면 알 수 있는데, 약 5 μm 정도로 성장한 입자(A 부분)는 TiC 입을 확인할 수 있으며, 금속 매트릭스(B 부분)는 Co Si 및 Ni 성분이 존재함과 동시에 약 11.35at% Ti 및 탄소가 일부 공존함으로써 3성

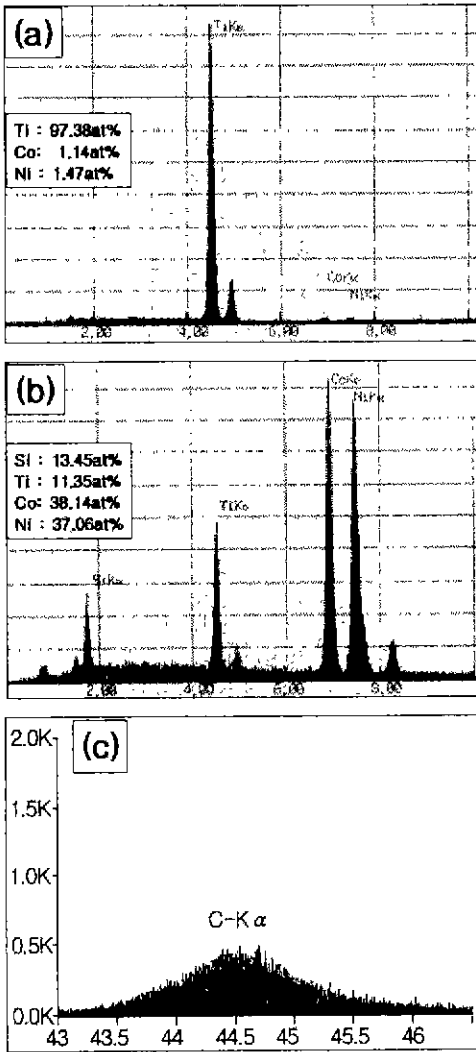


Fig. 13. EDS and WDS spectra of the reaction bonded sintering TiC-Ni/Si/Co composite infiltrated with the 3Ni/1Si/3Co melt. (a) EDS spectrum of area A. (b) EDS spectrum of area B, (c) WDS spectrum of area A in Fig. 12.

분 또는 4성분의 금속 중간 화합물과 TiC 분해에 의한 TiC_{1-x}와 같은 비화학양론적 조성의 화합물로 존재하고 있음이 예상된다. 한편 이들 시편에 대한 꺾임강도의 측정 결과, 평균 420 MPa의 값을 얻었으며, 이 값을 Co/Si와 Ni/Si의 원자비가 3인 경우와의 꺾임강도 값과 비교해 보면 Fig. 14에서 보는 바와 같이 가장 낮은 값을 나타냄으로써 다수의 금속간 중간 화합물과 비양론적인 화합물의 형성으로 꺾임강도 값이 2성분계에 비하여 감소되었음을 알 수 있다. 그러나 이러한 값은 다른 구조 재료의 꺾임강도 값에 비해 낮은 값이 아니기 때문에 고

요입학회지

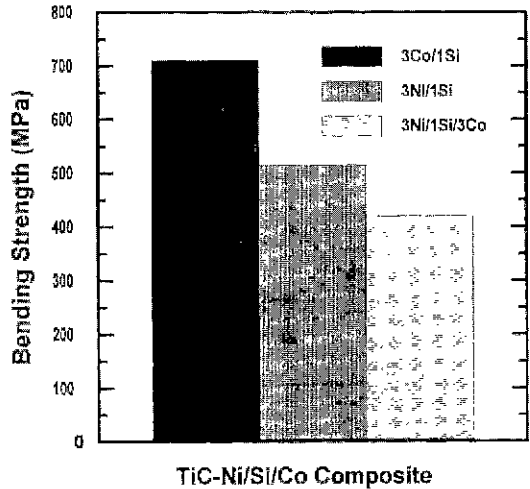


Fig. 14. Bending strength of the reaction bonded sintering TiC-Ni/Si/Co composite as a function of Ni/Si/Co melt composition.

강도, 고인성이 요구되는 분야에서의 응용을 기대할 수 있을 것이라 생각된다.

4. 결 론

TiC 성형체를 만들어 여기에 Co, Si 및 Ni를 단미 또는 2성분계 및 3성분계 복합으로 용융침투시켜 TiC-Ni/Si/Co계 반응결합 소결체를 제조하고 미세구조적 거동과 기계적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Co 또는 Ni 단미가 성형체내에 용융침투할 경우, 이들이 소결체내에서 매트릭스로 존재하면서 치밀한 조직체를 만든다. 즉, 이들은 매트릭스 내에서 TiC와 결합하며, 또한 일부 TiC 모입자를 각형으로 입성장을 유도하여 소결체내의 등축상 TiC 결정과 함께 매우 높은 강도값을 갖도록 한다.
2. Si는 2성분 또는 3성분의 복합조성에서 그 함유 원자비가 많은 경우에는 TiC 모입자를 분해시켜 새로운 결정상 SiC를 형성하여 다수의 기공을 만드는 결과를 나타내어 TiC의 분해를 지배하는 것으로 나타났다.
3. Co/Si의 용융침투 경우, Si로 인한 TiC 모입자가 분해되었음을 확인할 수 있었으며, Co/Si의 원자비가 증가할수록 치밀한 조직의 복합체가 제조되었으며, 이때의 상대밀도는 99% 이었다. 이와 같은 현상은 Ni/Si의 용융침투 경우도 유사한 결과를 나타내었다. 이들의 꺾임강도는 각각 원자비가 3일 경우에 나타났으며, 그 값은 Co/Si의 경우 최고 710 MPa, Ni/Si의 경우 515 MPa로 구조재료로서 응용할 수 있는 높은 값을 나타내었다.
4. Co/Si/Ni의 3성분의 용융침투 경우, 치밀한 조직의

복합체가 얻어졌으나, 침투 후 형성된 금속간 화합물과 TiC_{1-x}와 같은 비화학양론적인 화합물이 생성되므로 인하여 쥐임강도 값은 다소 저하된 420 MPa 정도를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 분야 학술연구조성비(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. R. P. 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).
2. W. B. Johnson, A. S. Nagelberg and E. Breval, "Kinetics of Formation of a Platelet Reinforced Ceramic Composite Prepared by the Directed of Zirconium with Boron Carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2093-2101 (1991).
3. 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).
4. Y. J. Baik and K. Y. Eun, "Chemically Induced Migration of Liquid Film and Grain Boundaries in Ti-Ni-(TiC) Alloy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1397-1400 (1990).
5. 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).
6. D. I. Chun, D. Y. Kim and K. Y. Eun "Microstructural Evolution During the Sintering of TiC-Mo-Ni Cermets," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(8), 2049-2052 (1993).
7. 한인섭, 김홍수, 이상국, 양준환, 정윤중, "반응결합 소결에 의한 SiC-TiC계 복합재료 제조," 한국요업학회지, **31**(8), 849-860 (1994).
8. 한인섭, 남기용, 정윤중, "반응결합 소결에 의한 TiC-Co/Al 복합체의 미세구조 및 기계적 특성," 한국요업학회지, **32**(2), 257-269 (1995).
9. 한인섭, 이상국, 김홍수, 양준환, 정윤중, "반응결합법에 의한 TiC-Ni/Al 복합체의 미세구조 및 기계적 특성," 한국요업학회지, **33**(5), 536-546 (1996).
10. 한인섭, 이상국, 김홍수, 양준환, 정윤중, "Ni/Ti 금속 침투에 의한 반응결합소결 TiC 복합체의 미세구조 및 기계적 특성," 한국요업학회지, **33**(9), 995-1002 (1996).
11. D. S. Buist, B. Jackson, I. M. Stephenson, W. F. Ford and J. White, "The Kinetics of Grain Growth in Two-Phase(Solid-Liquid) System," *Trans. Brit Ceram. Soc.*, **64**, 173-209 (1965).
12. Y. Masuda and R. Watanabe, "Ostwald Ripening Process in the Sintering of Metal Powders," pp.3-21 in *Sintering Process*, ed. by G.C. Kuzynski, Plenum Press, New York and London, 1979
13. 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).
14. T. S. Azatyan, V. M. Mal'tsev, A. G. Merzhanov and V. A. Seleznev, "Some Principles of Combustion of Titanium-Silicon Mixtures," *Frizika Goreniya Vzryva*, **15**(1), 43-49 (1979).