

TiB₂-Fe 서메트의 소결성 및 기계적성질에 미치는 Mo첨가의 영향

최 덕 순

영남대학교 공업기술연구소
(1998년 11월 27일 접수)

Effect of Mo Addition on the Sinterability and Mechanical Properties of TiB₂-Fe Cermets

Duk Soon Choi

Institute of Industrial Technology, Yeung Nam University, Kyungbuk 712-749, Korea
(Received November 27, 1998)

초 록

경질 세라믹인 TiB₂의 결합상으로서 Fe 및 Fe-Mo를 사용하여 상압소결에 의해 서메트를 제조하였다. TiB₂-Fe 서메트의 액상소결에 있어서 Mo첨가에 의한 결합상개선 및 치밀화기동 및 소결체의 기계적성질에 미치는 영향을 조사하였다. Fe-Mo결합상이 Fe결합상에 비해 우수한 소결성을 나타내었고, 각 소결온도에 있어서 높은 소결밀도를 나타내었으며 소결 온도 1873K에서 full density를 얻을 수 있었다. TiB₂-Fe-Mo 서메트에 있어서 이러한 소결성의 개선은 Mo첨가에 의해 소결층 액상의 TiB₂에 대한 젖음성의 개선으로 설명되며, 이러한 효과에 의하여 보다 미세한 소결조직과 향상된 기계적성질을 갖는 서메트를 제조할 수 있었다. 20vol%Fe-Mo의 조성에서 가장 높은 강도를 나타내었고, 소결체의 전조성에 있어서의 경도인성의 균형은 Fe결합상에 비해 우수한 특성을 나타내었다. TiB₂-Fe-Mo 서메트에 있어서 더욱 개선된 기계적특성을 얻기 위해서는 TiB₂ 원료분말의 불순물의 고순도화로 소결조직에 있어서 인성을 저하시키는 Fe₂B 및 Mo₂FeB₂상의 생성억제가 유효하다고 판단된다.

ABSTRACT

Fe and Fe-Mo binder were used to produce TiB₂ based cermet by a pressureless sintering. The densification behaviour of TiB₂-Fe-Mo cermet during liquid-phase sintering in argon was studied in relation to binder phase characteristics. The effects of Mo addition and sintering condition on the sintering behaviour and mechanical properties were also investigated. TiB₂-based cermets with Fe-Mo binder composition showed a better sinterability than the cermets with only Fe binder. In TiB₂-Fe-Mo cermet, higher densities in the wide temperature range were obtained and also fully densified sintered cermet were obtained at 1873K. The enhancement in the densification phenomenon of TiB₂-Fe-Mo system can be explained by improved liquid phase wettability associated with the roles of Mo component as solute atoms. When Fe-Mo binders were used, cermets with a finer grain size and enhanced mechanical properties were produced, and new phases such as Fe₂B and Mo₂FeB₂ were observed in the sintered cermet. The highest bending strength was obtained from the 20vol%Fe-Mo cermet, and these hardness-fracture toughness combination in the wide binder compositions is better than that of TiB₂-Fe cermet. In order to improve mechanical properties, microstructure control with high purity powders is desirable, because high purity powders prevent the formation of Fe₂B and Mo₂FeB₂ phases which consume the ductile binder phase.

Key words : TiB₂, TiB₂-Fe-Mo, Cermet, Densification behaviour, Mechanical property

1. 서 론

최근 기계공업의 눈부신 발전과 더불어 각종 관련 소재의 경량화 및 고효율화의 추세에 따라 고경도의 내마모재료 및 공구재료의 개발이 꾸준히 요구되고 있다. 이러한 고경도를 가지는 경질재료는 주로 소결법에 의해 제조되는 초경합금 및 서메트합금이 그 대표적인 예라 할 수 있다. 소결경질재료는 복합재료의 성격을 띠고 있기 때문에 고경도, 고인성의 경질재료를 개발하기 위해서는 소결체조

직을 구성하는 세라믹계 경질상의 고경도화 실현으로 경도를 최대한 높이고 금속결합체를 적절히 배합하여 소결재료 전체의 기계적강도를 높이는 기술이 필요하다 하겠다.

이러한 소결경질재료의 경질상 성분으로는 탄화물, 산화물, 질화물등 여러가지 세라믹계가 주로 이용되고 있지만 이들 화합물 자체의 기계적특성을 금속계 결합상들과 조화시켜 고경도뿐만 아니라 고인성재료로 발전시키는 것은 또 다른 과제로 볼 수 있다. WC-Co계 초경합금 및 TiCN계 서메트 이외에 뚜렷한 소결경질재료의 개발이 지

연되어 왔던 것도 이와 같은 과제를 명쾌하게 해결하지 못한 것이 그 주된 원인이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 지금까지 본격적인 연구가 수행되지 않았던 세리믹계 경질상성분으로 경도가 높고 열적안정성이 뛰어난 붕화물계에 주목하고 여기에 적합한 결합상을 조합하여 고경도의 소결경질재료의 개발을 위한 기초연구를 시도하였다.

붕화물계는 고경도, 고융점을 가질뿐만 아니라 비교적 열전도성이 우수하여 경질상 성분으로 적합한 특성을 가지고 있지만 여기에 부합되는 결합상의 미발견으로 인성 보강에 어려움을 가지고 있다. 그러나 최근 이러한 붕화물계 소결경질재료의 연구가 활발히 진행되고 있는 데 특히 철족 천이금속 붕화물은 경질특성이 뛰어나 실용화 재료의 개발이 기대된다. 철족 천이금속 붕화물중에서도 TiB_2 는 가장 경도가 높고 강도 및 열적안정성이 우수하여 고경도 내마모재료, 고온재료분야로의 신재료 개발이 주목되고 있다.^{1,7)} TiB_2 는 고경도(33 GPa), 고탄성계수 및 뛰어난 고온특성을 가지므로 결합금속을 이용한 TiB_2 기반 서메트의 개발이 기대된다. TiB_2 의 결합금속으로서 주로 철족천이금속이 주목되지만 그 중에서도 Fe는 고융점인 TiB_2 와 비교적 낮은 온도에서 의2원계 공정반응을 할 뿐만 아니라 고온에서 열역학적으로 안정하고 소결성이 양호한 특성을 가진다. 따라서 TiB_2 -Fe 서메트는 붕화물

계 소결경질재료로서 주목되고 있다.

본 연구에서는 TiB_2 -Fe계 서메트 고경도재료의 기계적 특성을 극대화시키기 위해 소결중의 치밀화과정에 주안점을 두고 이를 개선하기 위해 결합상과 경질상의 적합성과 액상소결의 젖음성 향상에 그 목표를 두었다. 따라서 결합상 성분으로 Fe단원계 보다 Fe-Mo 2원계를 선정하여 액상금속의 표면장력 저하와 경질상과의 접촉각 저하 효과를 중심으로 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 원료분말인 TiB_2 , Fe 및 Mo분말의 평균입도와 화학조성을 Table 1에 나타내었다. TiB_2 는 순도 99.5%, 평균입경 1.8 mm의 고순도 미립분말을 사용

Table 1. Average Particle Size and Impurity of TiB_2 and Metal Binder Powders Used in the Experiment

Materials	Average particle size(μm)	Impurity (mass %)
TiB_2	1.8	C: 0.08, N: 0.14, O: 0.3
Fe	2.3	Si: 0.2, Mn: 0.3, Cu: 0.1
Mo	1.5	Fe: 0.15, W: 0.15, O: 0.1

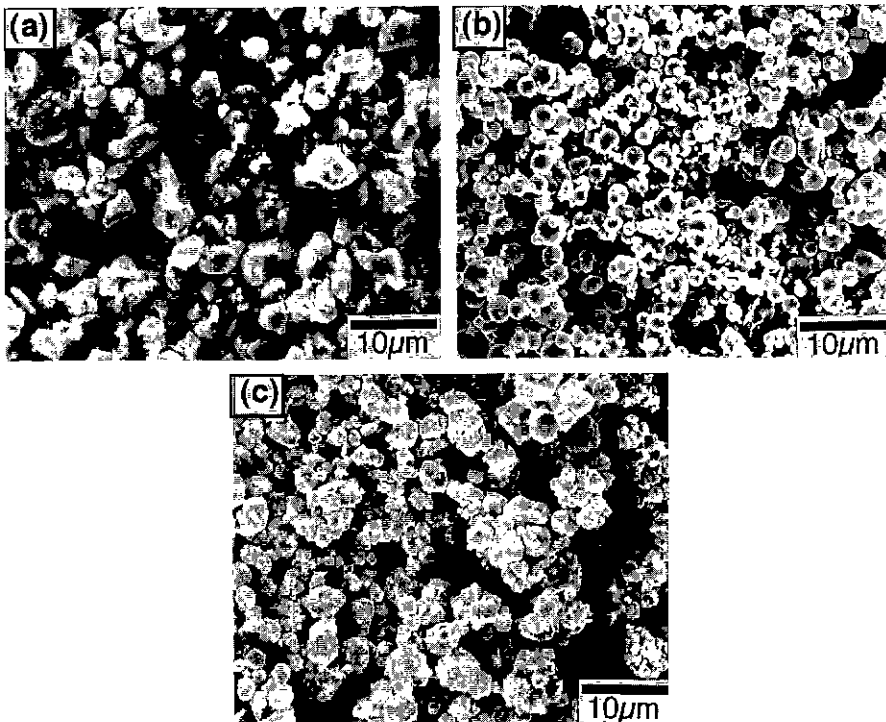


Fig. 1. Scanning electron micrographs of material powders used in this study ; (a) TiB_2 , (b) Fe, (c) Mo powders.

하였으며, 결합금속인 Fe는 순도 99.5%, 평균입경 2.3 mm의 Gas atomized 분말, Mo는 순도 99.9%. 평균입경 1.5 mm의 분말을 사용하였다. Fig. 1은 각 원료분말의 SEM사진을 보여준다.

먼저 TiB₂와 Fe 및 Fe-Mo분말을 소정의 조성비로 혼합하여 Ball milling하여 원료분말을 제조하였다. 이 때 직경 6 mm Ball을 사용하였고 분말의 산화를 방지하기 위하여 알콜을 사용한 습식으로 24시간 Milling하여 균일하게 혼합되도록 하였다. 균일혼합 및 분쇄된 원료분말을 150 MPa의 압력으로 두께 10 mm, 폭 10 mm, 길이 30 mm의 성형체를 제조한 후, 성형압의 불균일을 완화하기 위하여 200 MPa의 압력으로 다시 CIP처리 하였다. 성형체는 알콘 분위기의 각 온도에서 1시간 상압소결하였다. 각 소결온도에서 굽힘한 시편의 소결밀도를 조사하였고, 각 온도에서의 치밀화계수 a_n 는 $a_n = (\text{소결밀도} / \text{성형밀도}) / (\text{이론밀도} / \text{성형밀도})$ 의 식을 이용하여 구하였다. 소결중간과정중 생성이 예상되는 각각의 화학물상을 관찰하기 위해 필요 온도에서 시편을 굽힘하여 X-ray 회절시험을 하였으며 소결중간조직도 관찰하였다. TiB₂ 세라믹 소결체는 고경도로 난가공성이지만, 도전성을 갖는 특성을 이용하여 와이어 방전가공으로 시험편을 절단한 후 3 mm 및 1 mm의 다이아몬드 휠로 연마하여 비커스 경도 측정용 시편을 얻었다. 소결체의 인성은 IF법(Indentation Fracture)^{8,9)}으로 측정하였다. TiB₂ 세라믹이 비커스 압자의 가압에 의해 시편 표면 압흔부의 하부가 Palmquist crack이 생기므로 아래의 식으로 파괴인성(K_{IC})을 평가하였다.

$$K_{IC} = 0.018(E/Hv)^{0.4} Hva^{1/2} (l/a)^{-1/2}$$

여기서, Hv는 비커스 경도값, E는 탄성계수, a는 압흔 대각선의 1/2, l은 압흔 선단에서의 crack길이이다. 굽힘강도 측정용 시편으로는 ASTM규격의 5×6.25×20 mm 시험편을 제조하였다. 소결체의 강도는 Instron-4204 만능시험기를 이용하여 3점-굽힘강도를 측정하였고, 소결체의 탄성계수는 strain-gauge법을 이용하여 측정하였다. 즉, 굽힘강도시험에서 인장응력이 발생하는 시험편 하부면에 strain-gauge를 부착하여 굽힘시험조건에 있어서의 탄성범위내에서 용력-변형의 구배의 하중과 탄성영역의 변위로 부터 아래 식¹⁰⁾에 의해 탄성계수 E를 구하였다.

$$E = 1.5(P_2 - P_1)(L - l) / bh^2(E_2 - E_1)$$

여기서, L과 l은 각각 하부와 상부지지점간의 거리, b와 h는 각각 시험편의 폭과 두께, 하중 P₁과 P₂는 임의 2점의 하중, E₁과 E₂는 각각 하중 P₁과 P₂에 대응하는 시험편의 변형량이다.

소결체의 소결조직은 연마 후, 광학현미경 및 SEM으로 관찰하였고, 소결체 경질입자의 평균입도등 조직의 정

량평가는 미세조직 화상처리장치를 사용하여 하였다

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 TiB₂-20vol%Fe와 TiB₂-15vol%Fe-5vol%Mo의 각 소결온도에서의 소결 치밀화계수를 보여준다. 두 소결체의 치밀화계수는 모두 소결온도상승에 따라 급속히 증가하였다. 먼저 TiB₂-Fe계의 경우 1510K의 비교적 저온에서 부터 치밀화가 빠르게 진행되고 있음을 보여주고 있다. 이는 양성분 고유의 용점보다 훨씬 낮은 온도에서 액상이 생성됨을 의미하며 이는 1473K 부근에서의 2원 공정반응이 존재한다는 다른 연구자의 보고¹¹⁾와 일치한다. 따라서 액상이 나타나는 온도에서부터 액상확산 및 TiB₂ 입자의 재배열에 의해 소결체의 밀도는 급격히 증가하기 시작하고 소결체의 밀도상승으로 인해 치밀화계수도 크게 증가한다. 그러나 완전히 치밀화되는 온도는 액상출현온도보다 500K 이상이나 높은 1973K 부근인 것을 알 수 있다. 한편 TiB₂-Fe-Mo계도 거의 유사한 소결거동을 보이지만 각 소결온도에 있어서의 치밀화계수는 TiB₂-Fe계에 비해 높아 소결성이 양호한 것을 알 수 있다. 이것은 TiB₂의 결합상으로서 Fe보다는 Fe-Mo가 보다 개선된 소결성을 가지는 것을 나타내는 것이다. 이것은 본 연구에서 관심을 가졌던 액상의 젖음성 차이에 기인하며, 실제 TiB₂-Fe계에서는 Fe결합상의 젖음성이 나쁘기 때문으로 사료된다. 따라서 TiB₂-Fe계의 젖음성을 개선하기 위해 Fe-Mo결합상을 이용한 TiB₂-Fe-Mo계의 치밀화계수는 Fig. 2에서처럼 1673~1873K구간에서 10% 가까운 차이가 나타나고 있다. 물론 Fig. 2에서처럼 TiB₂-Fe도 1973K 부근에서 고온소결을 하면 치밀한 소결체를 얻을 수 있지만, 이 경우 소결온도의 고온화는 소결체 모양의

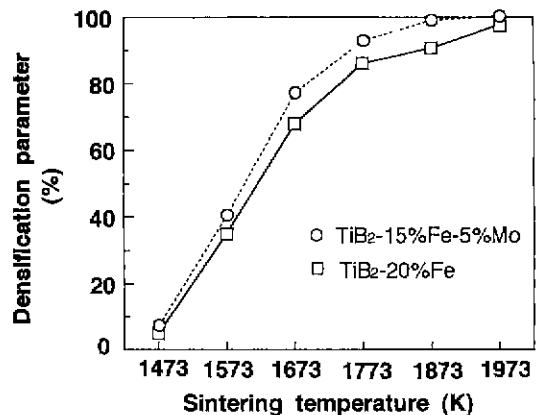


Fig. 2. Variation of densification parameter with sintering temperature for TiB₂-20vol%Fe and TiB₂-15vol%Fe-5vol%Mo cermets.

변형, 액상성분의 휘발 및 결정립 성장에 의한 소결체 인성 저하. 조성변화 및 에너지효율등의 많은 문제를 수반한다. 따라서 full density 도달온도가 Mo결합제를 부가한 TiB₂-Fe-Mo계에서 100K 이상 낮다는 것은 건전소결체 조직형성면에서도 큰 의미가 있다 할 것이다. 소결과정중 생성된 결합상의 액상이 경질상 사이로 빠른 속도로 퍼져 나가기 위해서는 액상의 표면장력을 최대한 낮추어 고상 경질입자와의 접촉면에서 접촉각을 가능한 한 작게 해 주어야 한다. 즉 액상과 고상계면에 존재하는 계면에너지를 줄여 주어야 한다. 이런 조건들을 충족시키기 위해서는 여러 가지 방법이 있었지만 액상 구성성분을 변화시켜 유동성을 증가시키는 방법이 유효적절한 수단으로 될 수 있다. 액상에 제3원소를 첨가하여 액상 표면층에 용질원자가 과잉으로 존재하게 되면 농도구배가 형성되어 확산운동등으로 원자이동도가 증가하여 표면장력 저하 효과를 기대할 수 있을 것이다. 이 경우 액상표면에 응집된 과잉용질원자의 농도는 다음과 같이 Gibbs 식으로 나타낼 수 있다.

$$\gamma = -RT \Gamma \ln C + k$$

여기서 γ 는 표면장력, Γ 는 액상표면에 용착된 용질원자농도, R 은 기체상수, T 는 절대온도. C 는 액상전체의 용질농도, k 는 정수이다. 위의 식에서 보듯이 액상표면에 제3원소의 용질원자 농도값이 높으면 표면장력 γ 는 작아짐을 알 수 있다. 그 예로서 대표적인 소결경질재료중의 하나인 TiC-Ni계 서메트의 경우에도 결합상에 Mo를 추가첨가하면 액상의 젖음성이 향상되어 소결성이 개선되며 보다 미세한 소결조직을 갖는다. TiB₂에 대한 Fe계 액상의 젖음성 향상에 있어서는 Mo, W이 효과적인 것으로 보고되어 있다.^{12,13)}

Table 2는 TiB₂에 대한 Fe액상의 접촉각은 95°이지만 Mo 또는 W이 첨가됨으로서 접촉각이 크게 낮아져 액상의 젖음성이 개선되는 것을 보여 주고 있다. 여기서 특히 Mo의 첨가가 효과적인 것을 알 수 있다. 본 연구에서 Fe결합상보다 Mo를 첨가한 Fe-Mo결합상이 TiB₂기 서메트의 소결성 개선에 크게 기여한 것도 이와 같은 액상젖음성의 개선에 기인한 것이라 할 수 있다.

Table 2. Contact Angles of TiB₂ and Molten Metals at 1773K in Argon

Compositions(TiB ₂ - M)	Contact angle(θ)
Fe	92°
Fe-10%W	40°
FE-10%Mo	25°
FE-15%Mo	20°
FE-20%Mo	18°
FE-25%Mo	15°
FE-30%Mo	15°

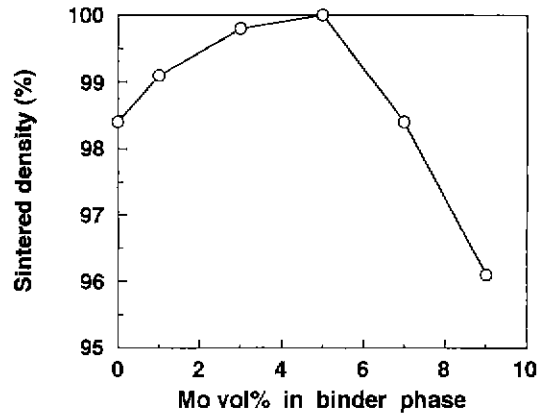


Fig. 3. Relation between sintering density and amount of Mo binder to TiB₂-20vol%FeMo cermet.

Fig. 3은 TiB₂-20vol%FeMo 서메트계에서 Mo성분의 조성분율에 따른 소결성을 나타내었다. Mo가 첨가되지 않은 Fe결합상에 비해 5vol%까지 Mo가 첨가될수록 동일소결조건에서의 소결성은 향상됨을 나타내고 있다. 특히, 전체결합상 Fe/Mo중에 5vol%Mo의 조성에서 가장 우수한 소결밀도를 가지는 것을 알 수 있고, 그 이상의 고 Mo조성에서는 소결밀도가 오히려 떨어지는 것을 나타내고 있다 이것은 액상소결에서 소결치밀화계수는 바로 액상의 젖음성과 밀접한 관계가 성립됨을 감안한다면, Mo의 높은 조성비는 Fe-Mo계 액상의 젖음성을 현저하게 떨어뜨린 결과로 추정된다. 특히 TiB₂-11Fe-9Mo계에는 Mo를 전혀 첨가하지 않은 TiB₂-20Fe계 보다 소결밀도가 낮은 결과를 초래하는 것으로 보아 과잉용질원자로서의 역할보다 액상 전체의 표면장력을 급격히 상승시킨 역할이 훨씬 더 컸음을 반증하고 있다. 따라서 Fe와 Mo결합상의 조성비에 따른 TiB₂계 서메트의 소결치밀화에 미치는 결합상 성분분속들의 젖음성 영향에 대해서 앞으로 여러 각도에서 연구해 볼 만한 흥미로운 과제로 생각된다.

Fig. 4는 TiB₂-15vol%FeMo의 소결조직을 나타내었다. 구형 또는 각형의 경질상 TiB₂입자와 그 사이의 결합상이 관찰된다. 이 조직이 경질입자-결합상의 2상조직으로 되어있는 것은 초경합금과 유사하나 TiB₂경질상은 초경합금에 비해 다소 구형에 가까운 조직을 나타내고 있다.

Fig. 5는 TiB₂-20vol%Fe 및 TiB₂-20vol%FeMo 서메트의 소결조직 연마면을 에칭한 후 SEM으로 관찰한 것이다. 경질상의 형상 및 분포가 잘 관찰되고 있는 데, 결합상 20vol%의 조성에서는 TiB₂경질상이 결합금속에 둘러 싸여 있는 것이 많고 경질상 입자간에 서로 접촉되어 있는 경우도 다소 관찰된다. 그러나 전체적으로는 TiB₂-20vol%FeMo계 서메트의 경우에 경질상이 더욱 미세하고 균일한 분포를 가지는 것을 알 수 있고, 이 때 TiB₂경질

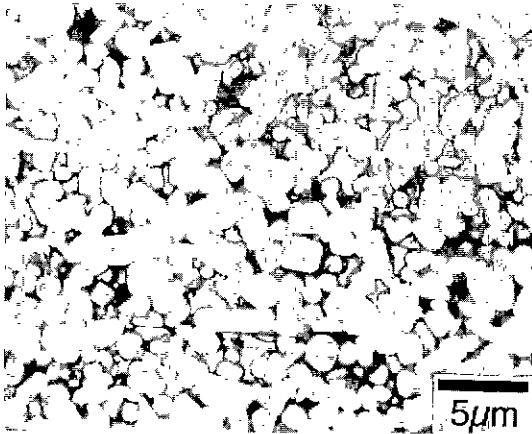


Fig. 4. Optical microstructure of TiB₂-10vol%Fe-5vol%Mo cermets sintered at 1973K for 3.6ks.

상의 평균입경은 2.2 μm으로 나타났다. 이에 비해 Fe결합상의 경우는 조직이 비교적 조대하고 성장된 TiB₂경질상이 많이 관찰된다. 이것은 소결성이 양호한 Fe-Mo계에서는 소결시 고상입자에 대한 액상의 젖음성이 양호하여 액상은 신속하게 TiB₂ 고상입자 사이로 침투, 확산되어 활발한 액상소결이 이루어지지만, 젖음성이 보다 나쁜 Fe계 결합상에서는 액상의 확산 침투가 지연되어 고상입자의 재배열이 늦고, 충분한 액상소결이 이루어지지 못해 고상입자간의 접촉률이 높아지고 결국은 소결중 TiB₂입자간의 합체로 이어져 보다 조대한 조직을 형성하였다고 사료된다. 이 경우 TiB₂경질상의 평균입경은 3.7 μm으로 나타났다.

Fig. 6은 각 소결체의 XRD분석결과를 나타낸 것이다. 15vol%의 동일조성에 있어서 Fe결합상에서는 TiB₂와 Fe의 2상 피크가 나타나는 데, 또한 제3상인 Fe₂B상도 관찰된다. Fe₂B상은 주로 TiB₂ 원료분말중의 불순물인 B₄C, B₂O₃ 및 Free B등이 소결시 결합금속 Fe와 반응하여 생성되는 제3상으로 TiB₂에 비해 경도(13.4 GPa) 및 용점(1683K)이 낮고 본 서메트조직에 있어서는 취약상이라 볼 수 있다. 또한 Fe₂B와 같은 제3상의 생성은 그 자체의 경도 저하도 문제이지만 결합상을 구성하는 Fe성분을 소진하므로써 궁극적인 결합상의 체적분을 감소를 유발시키는 요인이 되기도 하여 소결체 조직 전체의 인성을 저하시키는 결과를 초래하므로 WC-Co계 초경합금과 같이 TiB₂-Fe의 2상조직이 바람직하다. 따라서 Fe₂B의 생성을 억제하기 위해서는 TiB₂ 원료분말중에 존재하는 불순물을 줄이는 것이 관건이다.¹⁰⁾ 한편, FeMo결합상에서의 소결체에 있어서는 Fe결합상과 거의 동일한 피크가 관찰되지만, 특히 이 계에서는 Mo₂FeB₂¹⁹⁾로 보여지는 새로운 상의 피크가 관찰되었다. 이상은 TiB₂와 같은

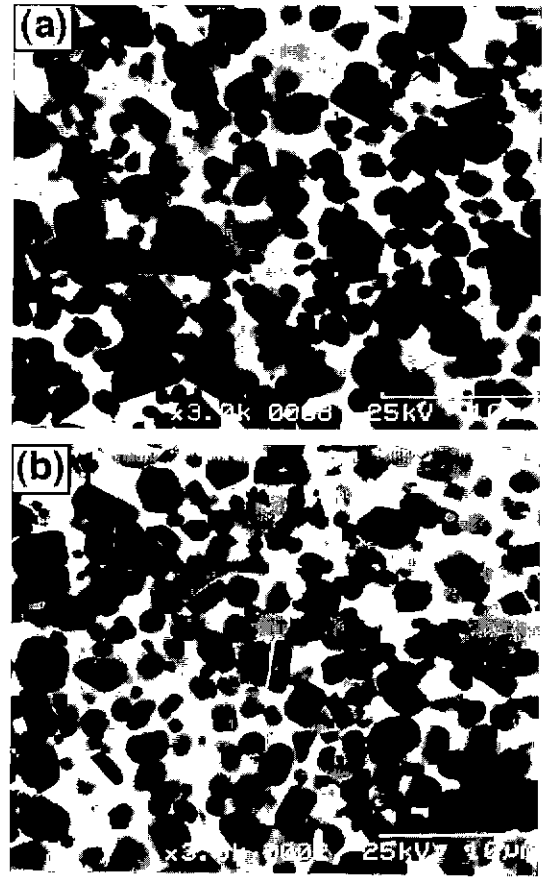


Fig. 5. Scanning electron micrographs of cermets sintered at 1973K for 3.6ks ; (a) TiB₂-20vol%Fe and (b) TiB₂-15vol%Fe-5vol%Mo.

3원붕화물상으로 고경도의 경질상으로 최근 이 상에 대한 서메트 경질상으로서의 응용연구가 활발히 진행되고 있다.

Fig. 7은 본 2종 서메트에 있어서 결합상의 체적분율과 굽힘강도와의 관계를 조사한 것이다. 전체적으로 결합상량이 15~25vol%의 조성에서 1100 MPa 이상의 강도를 나타내고 있으며 20vol%까지는 결합상 분율이 높을수록 강도가 증가하고 있다. 또한 전체 결합상량에 대해 Mo를 5vol% 첨가한 Fe-Mo결합상의 경우가 Fe결합상보다 고강도를 나타내고 있다. 이것은 소결성 향상에 의한 조직의 미세화와 Mo첨가에 의한 결합상의 고용강화효과가 주된 요인으로 사료되며 20vol%FeMo 조성에서 약 1200 MPa의 강도를 나타내고 있다.

Fig. 8은 결합상의 체적분율과 강도와의 관계를 나타낸 것이다. TiB₂기 서메트의 특징은 특히 고경도를 가지는 것인데 10vol%의 결합상량에서 20 GPa 이상의 고경도를 나타내며 결합상의 체적율이 증가함에 따라 경도는 저하된다. 그러나 전반적으로는 타 서메트에 비해 고경도

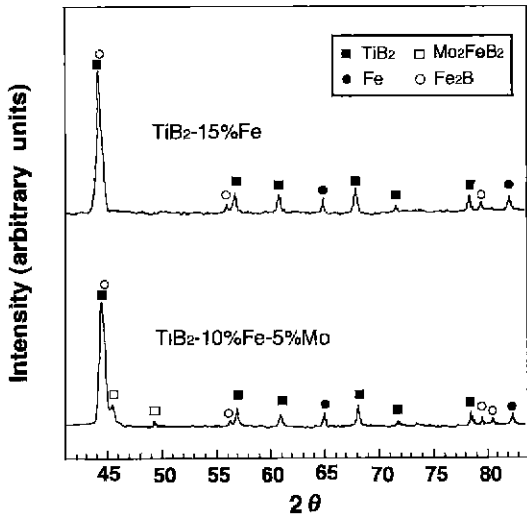


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of TiB_2 -15vol%Fe and TiB_2 -10vol%Fe-5vol%Mo cermets sintered at 1923K for 3.6ks.

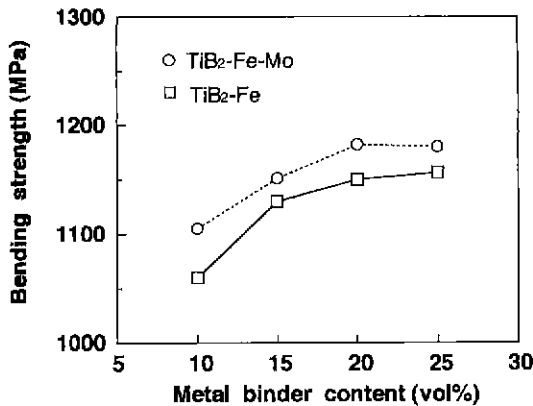


Fig. 7. Relation between bending strength and metal binder content for TiB_2 -Fe and TiB_2 -Fe-Mo cermets.

의 특성을 가지는 것을 알 수 있다. TiB_2 기 서메트의 경도에 있어서도 Fe결합상 보다 FeMo결합상의 경우가 전체 결합상 체적분율에 걸쳐 높은 경도를 나타내고 있다. 이는 결합상의 합금화와 소결조직의 미세화로 경질상의 평균입경이 낮은 이유와 함께 소결조직중의 경질상인 Mo_2FeB_2 상의 소량 생성도 경도 증가에 기여한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 본 연구에서 행한 여러 가지 조성의 서메트 계에서 측정된 경도와 파괴인성값을 나타낸 것이다. 결합상의 체적분율을 적게 하면 경도값은 상승하여(Fig. 8) 고경도가 실현되지만, 예상한 것처럼 파괴인성의 급격한 저하를 초래한 것은 WC-Co계 초경합금 공구의 특성에서 벗어나지 않았다. 그럼에도 불구하고, 결합상이 Fe로

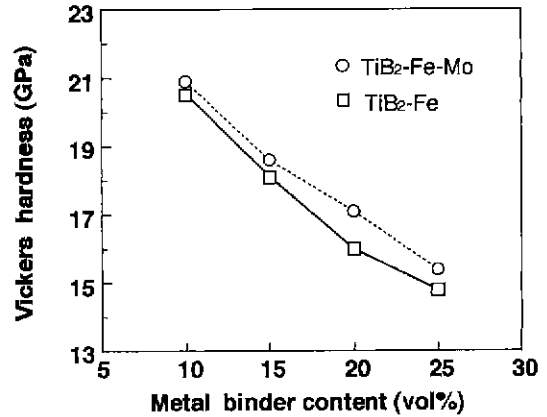


Fig. 8. Relation between Vickers hardness and metal binder content for TiB_2 -Fe and TiB_2 -Fe-Mo cermets

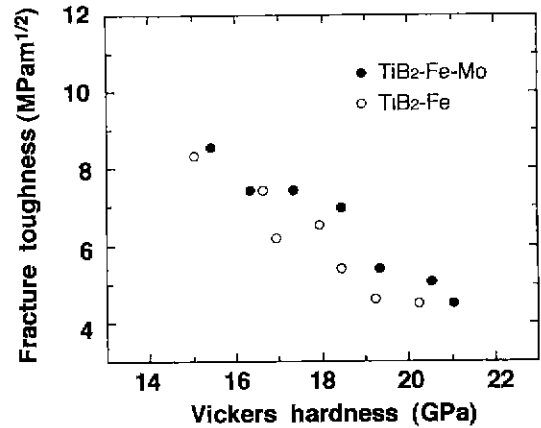


Fig. 9. Relation between fracture toughness and Vickers hardness for TiB_2 -Fe and TiB_2 -Fe-Mo cermets.

만 구성된 서메트계보다 Mo를 첨가한 Fe-Mo 2원계 결합상 서메트의 경우가 결합상의 동일 체적분율에서 상대적으로 높은 파괴인성을 보여주고 있다. 이것은 Fig. 5의 소결조직 사진에서 나타난 것처럼, Fe-Mo계 조직의 경질상 평균입경이 더욱 미세하고 경질상에서의 접촉점 수가 적어 기지결합상에 고르게 분포된 미세조직을 형성하므로써 소결체의 인성을 향상시킨 것으로 볼 수 있다. 인성의 보강은 고경도 공구의 기본요건으로 요구되고 있기 때문에 TiB_2 와 같은 고경도 경질상에 적합한 결합상 조성을 발견하는 것은 시급한 과제의 하나라고 생각되며 본 연구에서 행한 Fe-Mo 결합상은 그 중 하나의 가능성으로 제시할 수 있을 것으로 보여진다. 따라서 TiB_2 -FeMo 서메트는 TiB_2 -Fe에 비해 경도-인성의 균형이 우수한 서메트로 내미모재료 및 절삭공구재료에의 응용이 기대된다.

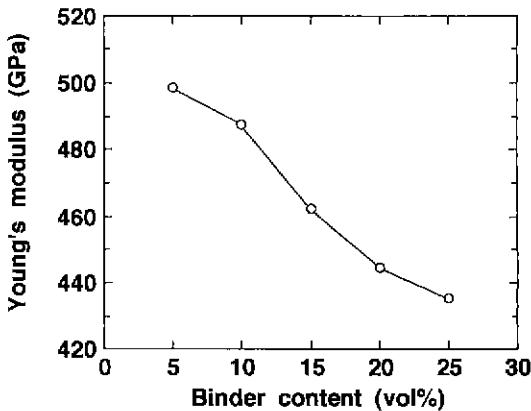


Fig. 10. Relation between Young's modulus and metal binder content for TiB₂-Fe-Mo cermets.

Fig. 10은 TiB₂-FeMo 서메트의 결합상량과 탄성계수와의 관계를 나타낸 것이다. 본계 서메트에서도 결합상의 체적분율이 높을수록 소결성이 양호하며 소결체의 인성이 향상되지만 경도는 저하한다. 한편 서메트와 같은 소결경질재료의 탄성계수는 경질상의 체적분율 및 경질상의 접촉률에 크게 의존하는데 결합상의 체적분율이 증가하면 탄성계수는 저하한다.¹⁶⁾ 그러나 15~20 vol%까지 Fe-Mo 결합상을 첨가한 서메트계에서는 탄성계수값이 462~443 GPa로 TiB₂자체의 탄성계수값 540 GPa를 많이 떨어뜨리지 않고 비교적 높게 유지하고 있는 것으로 측정되어 기계적특성이 우수한 경질재료로서의 가능성을 시사하고 있다.

4. 결 론

고경도 및 고인성 서메트개발을 위한 연구로서 고경도의 경질 세라믹소재인 TiB₂를 이용하여 제조한 TiB₂-Fe계 및 TiB₂-Fe-Mo계 서메트에 대하여 결합상과 소결성 및 기계적특성의 관계를 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) TiB₂의 결합상으로서 Fe보다 Fe-Mo계가 보다 양호한 소결성과 소결조직 및 기계적특성을 나타내었다. 특히, 소결과정에 있어서는 TiB₂-Fe-Mo계 서메트가 액상생성온도에서부터 온도상승에 따른 치밀회특성이 가장 우수하여 TiB₂-Fe계에 비해 보다 개선된 소결성을 나타내었다.

2) 소결과정에 있어서 Fe-Mo계 결합상에서 소결치밀화 진행속도가 높았으며 그 중에서도 Fe-Mo가 15-5vol% 조성비에서 가장 우수하였다. 또한 Mo 조성비가 5vol%를 초과하면서 소결밀도가 반대로 급격히 감소하는 경향으로 부터 Fe-Mo결합상에 있어서 Mo첨가량이 소결치밀화 과정에서 액상의 젖음성에 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 이것은 액상표면에 과잉용질원자로 존재하면서 표면장력 증감에 깊이 간여하는 것으로 고찰하였으나,

향후 흥미있는 현상으로 연구해 볼 과제가 사료된다.

3) TiB₂-Fe-Mo 서메트계에서 경도-인성이 비교적 균형적이며 우수한 특성을 얻었으며, 향후 TiB₂ 원료분말의 고순도 미립화와 Fe-Mo 결합상의 조성비등의 정밀제어로 소결조직 중 나타나는 불건전 취약상의 생성억제와 소결조직의 균일 미세화를 실현하면 좀 더 실용성 높은 고경도 TiB₂ 서메트계 경질재료의 개발과 응용이 가능함을 본 연구에서 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. Hyung-Sup Shin and Jae-Hee Oh, "Microstructures and LPG Sensing Properties of Maghemite(γ -Fe₂O₃) Ceramics," *Journal of the Korean Ceramic Society*, **29**(6), 441-450 (1992).
2. W. Y. Chung, "Characteristics of α -Fe₂O₃ Thick-film Gas Sensor." *Thin solid Films* **200**, 329-339 (1991).
3. M. Levy, at el., *J. Physique Coll.*, 6-41, 335 (1980).
4. T. A. Tones, J. G. Firth and B. Mann, *Sensors and Actuators* **8**, 281-306 (1985)
5. K. Saji, at el., "Characteristics of TiO₂ Oxygen Sensor in Nonequilibrium Gas Mixtures," *Proc. Int. Meet. on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, 171 (1983)
6. S. R. Morrison. "Selectivity in Semiconductor Gas Sensors," *Sensors and Actuators B*, **3**, 425-440 (1987).
7. T. Seiyama, at el., "Stabilization of SnO₂ Gas Sensors Sensitivity." *Proc. 2nd Int. Meet. on Chemical Sensors*, BORDEAUI, France, 163-166 (1986).
8. J. Waston, "The Tin Oxide Gas Sensors and Its Applications," *Sensors and Actuators*, **5**, 29-42 (1984)
9. Hyung-Jin Jung, at el., "Dependency of SnO₂ System Carbon Monoxide Gas Sensor on the Atmospheric Temperature & Humidity." *Journal of the Korean Ceramic Society*, **27**(8), 004-1010 (1990).
10. J. F. McAleer. at el., "Tin oxide gas sensor-Part I. Aspects of the Surface Chemistry Revealed by Electrical Conductance variation," *J. Chem.Soc., Faraday Trans. I*, **83**, 1323-1346 (1987).
11. K. D. Schierbaun, at el., "Schottky-barrier and Conductivity Gas Sensors Based upon Pd/SnO₂ and Pt/TiO₂," *Sensors and Actuators B*, **4**, 87-94 (1991).
12. S. Natsushima, at el., "Electronic Interaction between Metal Additives and Tin Dioxide-based Gas Sensors," *Jpn. J. Applied Physics*, **27**(10), 1798-1802 (1988).
13. Li Peide, "A New CH₄ Sensor without Noble Metals," *Proc. 2nd Int. Meet. on Chem. Sensors*, BORDEAUI, France, 270 (1896).
14. C. XU. at el., "Stabilization of SnO₂ Ultrafine Particles by Assitives," *Journal of Materials Science* **27**, 963-971 (1992).
15. Yeung-Hae Kim, "Gas Sensor and Applications." *Electronic research center*, 50-51 (1992).