Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 13, No. 1, 2006

# Ti(C, N)계 써메트의 유심구조 형성거동

김 석 환*
금오공과대학교 신소재시스템공학부

# Formation of a Core/Rim Structure in Ti(C, N)-based Cermets

**Suk Hwan Kim***
*School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea*
(Received January 19, 2006; Accepted February 1, 2006)

**Abstract** Model experiment was introduced to obtain the formation of a core/rim structure by only liquid phase reaction in Ti(C, N)-based cermet alloys. Infiltrated Ti(C, N)-Ni, $Mo_2C$-Ni, and TaC-Ni cermets were bonded to sandwiched specimen by heat treatment 1450°C for 5hr. With nitrogen addition, both (Ti, Mo) (C, N) and (Ti, Ta) (C, N) rim structure was nucleated around corner of cuboidal Ti(C, N) core. However, equilibrium shapes of (Ti, Mo) (C, N) and (Ti, Ta) (C, N) rim were different possibly due to the effect of interface energy. The core/rim and rim/binder interfaces were parallel to each other with TaC addition, while rotated to each other with $Mo_2C$ addition.

**Keywords :** Cermets, Ti(C, N), $Mo_2C$, TaC, Core/Rim Structure

## 1. 서 론

최근 절삭 공구재료로써 주목 받는 Ti(C, N)계 써메트(cermet)는 WC계 초경합금에 비하여 자원이 풍부하고 우수한 내마모성, 내산화성 및 높은 고온경도를 갖는 장점을 지니고 있다. 그러나 Ti(C, N)계 써메트는 WC계 초경합금에 비하여 인성이 부족한 단점이 있어서 최근에는 인성을 향상시키고 경도를 증가시켜 보다 향상된 내마모성을 가지는 Ti(C, N)계 써메트를 개발하려는 연구가 행해지고 있다[1-5].

한가지 이상의 탄화물을 원료로 사용하여 제조한 Ti(C, N)계 써메트의 미세조직은 매우 특징적인 구조를 가지는데, 그것은 중심부(core)와 주변조직(rim)으로 구성된 탄질화물상이 결합상(binder)으로 둘러싸인 2상(two phase)구조를 갖는다는 것이다[6-8]. 다성분 써메트의 경우 중심부는 순수한 Ti(C, N) 탄질화물이며, 주변조직은 그 이외의 탄화물이 고용되어 있는 고용체 탄질화물로 이루어져 있다. 이러한 써메트의 유심구조(core/rim structure)는 TiC 및 Ti(C, N)계 써메트 이외에도 (W, Ti)C계 초경합금[9,10], WC-$Mo_2C$-Co계 초경합금[11], SiC계[12] 등에서도 보고되고 있다.

일반적으로 써메트의 유심구조는 소결과정 중 고상반응과 액상반응에 의해 형성되는데, 이때 생성된 주변조직 내에서는 용질원자들의 농도구배가 존재하며, 각각의 탄질화물들 사이에서도 약간의 농도차이가 있음이 알려져 있다[7,8,13,14]. 많은 써메트에서 주변조직은 다시 내부주변조직(inner rim)과 외부주변조직(outer rim)으로 나뉜다[15]. 내부 주변조직은 모든 탄질화물 입자에 존재하는 것은 아니며, 조성은 주로 W, Ta, Mo 등과 같은 합금원소들이 많이 함유되어 있다. 또한 중심부는 내부주변조직에 의해 완전히 둘러싸일 때도 있고, 부분적으로만 둘러싸일 때도 있다. 내부주변조직은 소결중 액상이 출현하는 공정온도에 도달하기 전인 고상소결 과정에서 형성된 것으로 여겨지고 있다. 예를 들면 $Mo_2C$의 경우는 공정온도 이전에 완전히 분해되어 TiC와 복합탄화물을 형성하는

*Corresponding Author : [Tel : +82-54-478-7740; E-mail : sukhwan@kumoh.ac.kr]

것으로 알려져 있다[16]. 또한 TaC, WC 및 TiN의 일부도 고상소결 동안에 TiC와 결합상내에 고용된다[17]. 내부 주변조직과 외부 주변조직이 형성된 이후에는 격자내부를 통한 금속원자들의 확산은 일어나지 않으며, 오직 결정결함을 통해서만 확산이 일어난다. 따라서 외부주변조직과 내부주변조직은 서로 다른 조성을 갖는다[10,18]. 침입형 원소들은 높은 이동도를 가지므로 낮은 소결온도에서는 C와 N의 확산구배가 존재할 수 있고, 높은 온도 및 장시간 소결시에는 para-equilibrium 상태가 될 수 있다.

한편 써메트에서 질소의 첨가는 일반적으로 입자 미세화의 효과를 가져와서 경도값을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 그 메카니즘에 대해서는 아직까지 명확히 규명되어 있지 않다. 특히 Ti(C, N)-$Mo_2C$-Ni계에서는 질소 첨가가 결합상내의 Mo의 농도를 높이고 주변조직내로의 Mo 고용을 억제하며, 주변조직의 두께를 감소시킨다고 알려져 있다[6,19-22]. 따라서 질소의 첨가는 액상이 출현한 이후의 미세조직 형성거동에도 영향을 줄 것으로 사료된다.

그러나 Ti(C, N)계 써메트의 이러한 미세조직에 대한 연구는 아직 미비한 편이며 그 이유는 실제 실용화되고 있는 Ti(C, N)계 써메트가 다성분인데다 합금의 원료 분말의 크기가 대개 1 μm내외여서 최종 소결체의 탄질화물 입도가 1 μm내외로 작기 때문이다. 특히 소결과정중의 미세구조 형성과정에 대해서는 연구가 거의 전무한 형편인데, 이는 소결 초기에 기공들이 존재하고 초기 원료분말의 크기가 작아 미세조직 관찰이 용이하지 않기 때문이다. 또한 통상적인 분말야금법에 의해 제조된 Ti(C, N)계 써메트의 미세조직은 소결과정중 고상반응과 액상반응을 모두 거쳐서 형성되므로 고상반응이 배제된 액상반응만의 조직을 얻을 수 없다.

따라서 본 연구에서는 용침법으로 소결된 시편을 서로 다시 붙여 열처리하는 모델실험을 통하여 고상반응을 배제시키고 액상반응만에 의한 미세조직 변화를 관찰하였으며, 특히 통상적인 분말야금법으로는 알기 어려운 유심구조의 형성과정 및 탄질화물 입자의 평형형상에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험방법

통상 상업적으로 사용되는 범용 써메트의 미세조직을 관찰하기 위하여 $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-20 wt%$Mo_2C$-20 wt%WC-20 wt%Ni 조성을 선택하여 합금을 제조하였다. 이때 사용된 원료 분말은 Hermann C. Stark사의 제품이었으며, 분말의 입도는 각각 $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$ (1.0 μm), $Mo_2C$(3.0 μm), TaC(1.0 μm), WC (0.9 μm), Ni(2.9-3.6 μm)였다. 합금은 통상적인 분말야금법을 사용하여 제조하였다. 분말혼합(powder mixing)은 부피 1 *l* 의 스테인레스 용기를 가진 아트라이터(attritor)에 지름 3 mm인 초경볼(WC-Co ball) 3 kg과 각 조성의 원료분말 300 g을 혼합용매인 에탄올 0.3 *l*와 함께 장입한 후 200 rpm의 회전속도로 15시간 습식 혼합하였다. 이때 원료 분말 혼합시 알코올중의 수분에 의한 분말의 탈질을 억제하기 위하여 순도 99.5% 이상의 무수 알코올을 이용하였다. 그 후 슬러리(slurry) 분말을 건조기에서 진공 건조한 후, 1 ton/cm$^2$의 압력하에서 크기가 30.50×10.42×5.25 mm인 성형체를 제조하였다. 성형된 시편은 1450°C, 진공분위기($5\times10^{-2}$ torr)하에서 1시간 동안 소결하였다.

한편 고상반응이 배제된 액상반응만에 의한 미세조직을 관찰하기 위하여 용침법을 이용해 제조한 시편을 서로 붙여 샌드위치형 시편을 만들어 열처리(재소결)하는 모델실험을 행하였다. 용침법은 소결온도에서 고상으로 존재하게 되는 탄(질)화물 골격체(skeleton)와 액상으로 되는 Ni 용침체(infiltrant)를 각각 제조한 후 골격체 위에 용침체를 올려놓고 가열하여 액상인 용침체가 모세관 압력에 의해 다공성의 골격체로 침투하도록 하여 치밀한 소결체를 얻는 방법이다. 용침법으로는 각각 $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-45 wt%Ni, $Mo_2C$-36 wt%Ni, TaC-45 wt%Ni 조성의 시편을 제조하였다. 모든 합금의 경우 액상량이 상당히 많도록 설계하였는데, 이는 용침이 시편 전체에 고르게 잘 일어나도록 할 뿐만 아니라 액상내의 탄(질)화물 입자들간의 간격을 멀리하여 이후의 주변조직 형성실험을 행할 때 그 과정을 쉽게 관찰하고자 함이었다.

앞에서 서술한대로 용침법을 이용해 제조한 시편을 그림 1에 나타낸 바와 같이 서로 붙여 샌드위치형 시편을 만들어 1450°C에서 5시간 동안 진공 분위기하에서 열처리(재소결)하여 고상반응이 배제된 액상반응만에 의한 조직의 변화를 관찰하였다. 즉 열처리 이전의 두 시편은 모두 액상 소결이 끝난 시편이었으므로 이 둘을 서로 붙여서 열처리하면 액상을 통해서만 용질원자들이 상호확산해 갈 수 있다. 또한

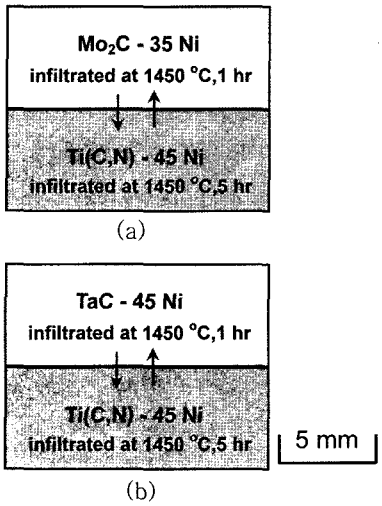


**Fig. 1. Schematic illustration for preparing sandwiched specimen by heat treatment at 1450°C for 5hr. (a) Ti(C, N)-Ni and $Mo_2C$-Ni (b) Ti(C, N)-Ni and TaC-Ni.**

승온시에 가능한 빨리 결합상이 액상이 되도록 승온 속도를 6°C/min으로 크게 하여 열처리하였다. 소결한 시편의 미세조직은 다이아몬드 분말로 연마한 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

통상적인 분말야금법으로 제조된 써메트의 미세조직을 알아보기 위하여 1450°C에서 1시간 소결한 $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-20 wt%$Mo_2C$-20 wt%WC-20 wt%Ni 합금의 SEM 조직사진을 그림 2에 나타내었는데, 써메트에서 일반적으로 나타나는 전형적인 조직을 보여주고 있다. SEM의 후방산란전자(BSE) 이미지는 조성차이에 의한 콘트라스트를 나타낸다. 따라서 그림 2의 사진에서 검게 보이는 입자들은 탄질화물상이고 희게 보이는 상은 Ni 결합상이다. 그런데 탄질화물상은 검은 중심부가 회색의 주변조직으로 둘러싸여 있음을 알 수 있다. 특히 주변조직은 BSE 사진에서 안쪽이 더 밝게 나타나는 내부주변조직과, 바깥쪽이 더 어두운 외부주변조직의 이중구조로 되어 있음을 보여주고 있다. 이로부터 내부주변조직이 외부주변조직보다 더 무거운 원소들로 구성되어 있으며, 소결중 주변조직의 형성이 두 단계로 나뉘어 일어남을 유추할 수 있다. 하지만 이 경우에 중심부의 형상은 대단히 불규칙적이며, 주변조직을 포함한 탄질화물상도

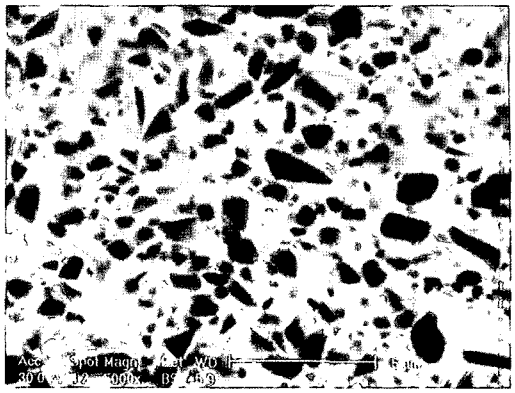

**Fig. 2. Backscattered electron image of $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-20 wt%$Mo_2C$-20 wt%WC-20 wt%Ni cermet alloy sintered at 1450°C for 1hr.**

서로 연결되어 골격체를 형성하고 있어 평형형상을 보여주지 못함을 알 수 있다. 따라서 용침법과 샌드위치형 접합 열처리를 통하여 모델실험을 행하였다.

그림 3은 용침법을 이용하여 제조된 $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-45 wt%Ni, $Mo_2C$-36 wt%Ni, TaC-45 wt%Ni 합금의 미세조직을 보여준다. 1450°C에서 1시간 동안 용침한 $Mo_2C$-36 wt%Ni, TaC-45 wt%Ni 합금은 대단히 큰 기공이 많이 존재하고 모양도 압분체의 형체를 유지하지 못하고 허물어진 모양을 가졌다. $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-45 wt%Ni 합금은 질소가 첨가되어 입자성장이 매우 느리므로 용침체 내의 탄질화물 입자가 평형형상을 충분히 가지도록 1450°C에서 5시간 동안 용침하였다. 여기서 통상적인 액상소결법을 사용하지 않고 용침법을 사용한 이유는 통상적인 분말야금법으로 소결할 경우 분말혼합시에 사용된 초경볼(WC-Co ball)로부터 W이 불순물로 혼입되어 소결중 이미 주변조직을 형성하여 순수한 Ti(C, N)-Ni 합금을 제조하기 어려웠기 때문이다. 아트라이터에서 200 rpm, 15시간 혼합시에 불순물로 들어가는 W의 양은 약 1.4at%였으며 이 양만으로도 주변조직을 갖는 입자가 관찰되었다.

그림 3(a)의 $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-45 wt%Ni 합금의 경우 Ti(C, N) 입자는 각진 형태이고 사각형의 형상을 보여주고 있다. 이에 반하여 그림 3(b)의 $Mo_2C$-36 wt%Ni 합금에서는 탄화물이 상당히 조대한 둥근 형태의 입자들로 되어 있으며 그 사이에 침상조직을 갖는 상이 존재한다. 그림 3(c)에 나타낸 TaC-45

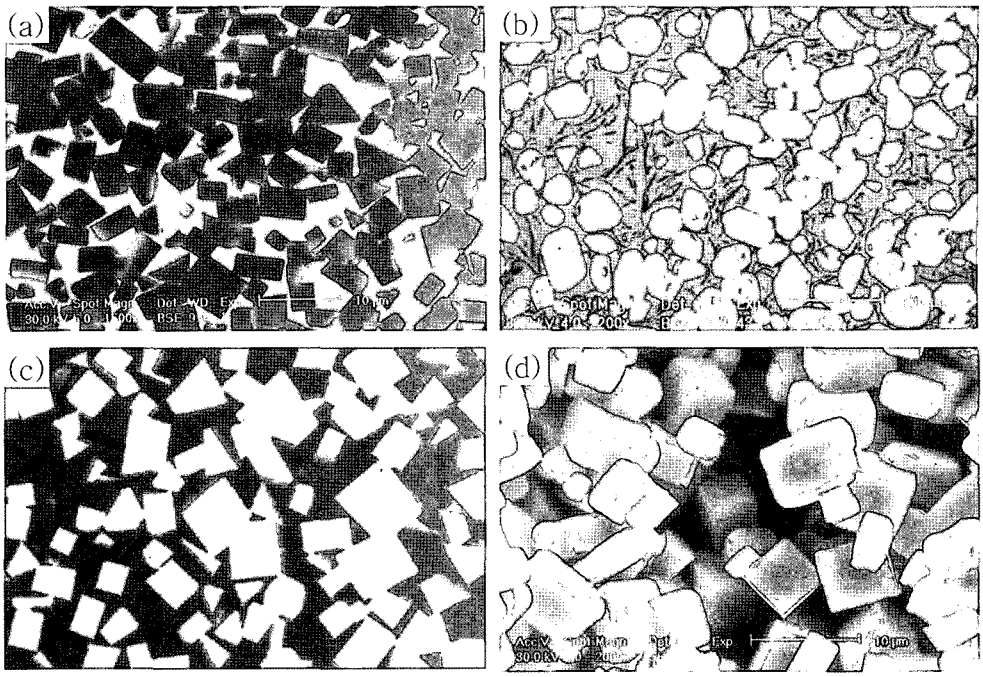


**Fig. 3. Scanning electron micrographs of cermet alloys infiltrated at 1450°C. (a) $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-45 wt%Ni, (b) $Mo_2C$-35 wt%Ni, (c) TaC-45 wt%Ni and (d) $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-45 wt%Ni after binder extraction.**

wt%Ni의 경우는 Ti(C, N)-Ni계와 마찬가지로 날카로운 모서리를 갖고 작은 입자도 각져 있음을 알 수 있다. 일반적으로 결정의 평형모양을 결정하는 것은, 고/액 계면의 면적 $A_i$와 계면의 자유에너지 $\gamma_i$로 주어지는 열역학적 평형조건인 $\Sigma A_i\gamma_i$가 최소가 되는 조건이다. 따라서 $Mo_2C$의 경우는 Ni 내에서 계면에너지의 이방성이 다른 탄(질)화물들에 비해 작은 것으로 생각된다. 질소가 함유되지 않은 써메트에서 액상속의 탄화물 입자의 형상에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔는데, Warren[23]은 Co를 결합상으로 했을 때 TiC, HfC, VC 등은 모서리가 구형화된 정육면체의 형상을 지니고, NbC, TaC등은 매우 각진 정육면체로 된다고 보고하고 있다. 한편 Whalen 등[24]은 TiC계 써메트에 대한 연구에서 TiC 입자의 형상이 결합상(Ni, Co)의 종류와 양에는 무관하고 산소의 양이 증가하면 둥근 입자로 되는데 이는 Ti(C, O) 고용체 생성 때문이라 주장하였다. 하지만 Exner 등[25]은 TiC-Ni에 흑연(graphite), Ti, $TiO_2$등을 첨가하여 실험한 결과 Ti, $TiO_2$ 양이 증가함에 따라 TiC 입자가 크고 각지게 되며 이는 $TiC_x$에서 탄소의 화학양론비 x의 감소 때문이며 산소의 영향이 아니라고 하였다. 그러나 Warren[23]은 $TiC_x$에서 x가 감소하면 ionicity가 낮아져 각진 정도가 감소할 것이라고 상반된 주장을 하였다.

본 연구에서 제조된 Ti(C, N)-Ni 시편의 경우 그림 3(a)로부터 알 수 있듯이 위에 언급된 탄화물 입자들과 유사한 결과를 보였다. 하지만 Ti(C, N) 탄질화물 입자는 본 연구의 예비 실험에서 얻은 TiC-Ni 경우보다 더욱더 각진 형상을 지님을 알 수 있었는데, 이는 질소 첨가의 영향으로 사료된다. 그러나 Ti(C, N) 탄질화물 입자의 정확한 모서리 형상은 시편의 절단(sectioning)효과에 의해 알 수 없으므로 탄질화물의 입체적인 모양을 관찰하고자 결합상을 녹여낸 뒤의 탄질화물의 조직사진을 그림 3(d)에 나타내었다. 이때 에칭액은 증류수(50 ml), 질산(47 ml), 염산(3 ml)를 섞은 용액을 사용하였다. 그림 3(d)에 의하면 Ti(C, N) 입자는 TiC보다는 더 각이 져있지만 여전히 모서리는 약간 둥글게 구형화된 육면체의 형상을 지님을 알 수 있다.

이렇게 제조된 Ti(C, N)-Ni와 $Mo_2C$-Ni 용침체를 그림 1과 같이 서로 붙여 1450°C에서 5시간 동안 진공분위기 하에서 열처리(재소결) 하여 샌드위치형

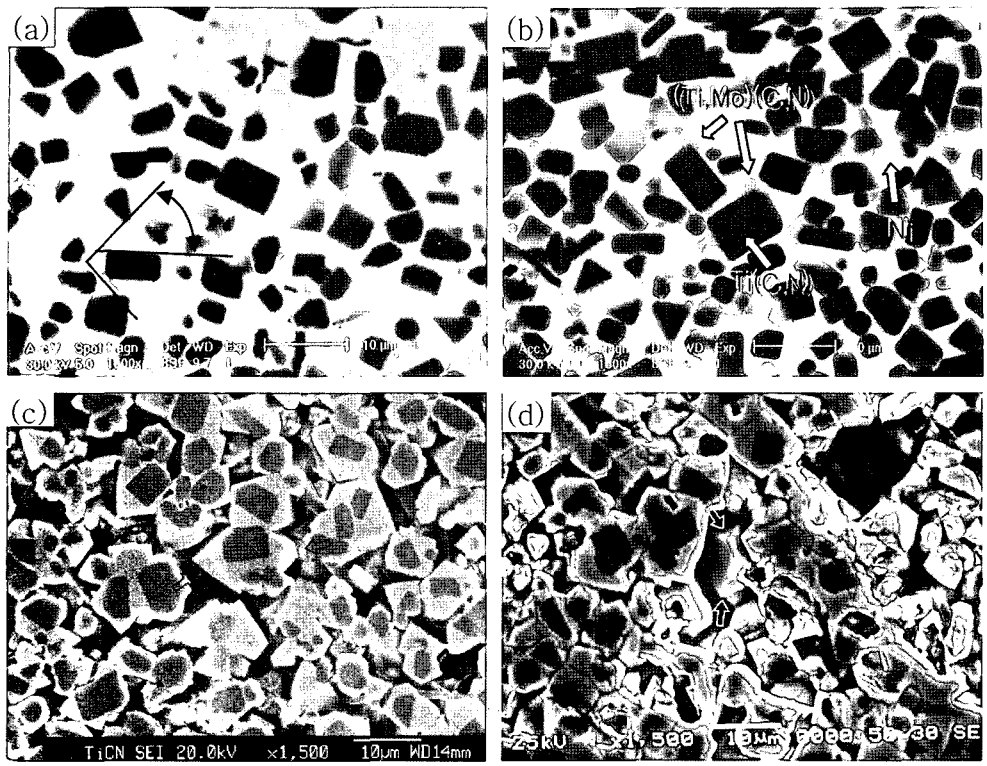


**Fig. 4. Scanning electron micrographs of sandwiched specimen of Ti(C, N)-Ni and $Mo_2C$-Ni heat treated at 1450°C for 5hr. (a), (c), (d) at interface region and (b) at region far from interface. (a), (b) before and (c), (d) after binder extraction.**

시편을 제조하였다. 그림 4(a)는 샌드위치 시편의 접합계면 근처에서 얻은 SEM의 BSE 조직사진이고, 그림 4(c)는 같은 영역에서 결합상을 제거한 뒤의 조직이다. 이를 살펴보면 주변조직이 중심부에 대해 약 45°정도 회전되어 성장하는 특징을 보인다(그림 4(a)에 화살표 표시). 이러한 현상은 상업용으로 제조되는 Ti(C, N)계 써메트에서도 가끔 관찰된 바 있는데[13,14,26,27], Lindahl[26,27]은 (Ti, W, Ta, Mo)(C, N)-(Co, Ni)계 합금에서 중심부와 주변조직이 사각형의 평평한 계면을 가지며 상대적으로 어느 각만큼 서로 회전되어 있고 때때로 중심부의 특정부위는 주변조직이 없이 바로 액상과 입계를 이룬다고 보고하고 있다. 한편 Ti(C, N)계 써메트에서 $Mo_2C$ 가 첨가되면 NaCl형 결정구조를 갖는 탄질화물의 중심부는 {200} 면, 주변조직은 {220} 면지수의 계면을 갖는다는 보고[13]와 $Ti(C_{0.7}N_{0.3})$-xwt%$Mo_2C$-15 wt%Ni 합금에서 10% $Mo_2C$의 경우에는 대부분의 탄질화물에서 중심부와 주변조직이 거의 같은 방향으로 성장하지만 20% 이상의 $Mo_2C$를 첨가한 시편에서는 주변조직의 성장방향이 바뀐 탄질화물들이 많이 관찰된다는 보고[14]도 있다. 그러나 앞의 연구들에서는 이러한 현상이 Ti(C, N) 조성을 가진 중심부와 (Ti, Mo)(C, N)을 가진 주변조직간의 조성차이로 인해 계면의 성장 방향이 바뀐 것으로 추측할 뿐 이러한 현상이 열역학적으로 안정한 일반적인 현상인지는 밝히지 못하였다. 그런데 본 연구의 결과는 Ti(C, N) 중심부는 입방체 모양이 안정하지만 그 주위로 석출하는 (Ti, Mo)(C, N) 주변조직은 {200} 면이 아닌 특정한 다른 면을 갖는 게 열역학적으로 안정한 평형 형상임을 보여주고 있다. 따라서 앞의 연구들에서 주변조직이 중심부에 대해 회전된 방향관계가 일반적 현상으로 관찰되지 못한 이유는 그림 2에 나타낸 조직사진으로부터 알 수 있듯이 분말의 혼합과정에서 분쇄된 Ti(C, N)이 그대로 중심부로 되면서 입방체 형태의 모양을 갖지 못했기 때문으로 보인다. 그러나 TiC 단결정의 경우 주로 {100} 면에서 벽개파괴가 일어

난다는 보고[28]를 고려한다면, 상업용 써메트의 제조시에도 분말혼합에 의해 {100} 면을 따라 Ti(C, N) 분말이 분쇄될 가능성이 높기 때문에 소결후에 {100} 면으로 분쇄된 중심부를 갖는 입자는 주변조직이 중심부에 대해 회전되어 나타남을 보여줄 것이다.

그런데 본 연구에서 관찰한 결과에 의하면, SEM 조직상에서 사각형의 중심부를 갖는 입자는 모두 회전된 주변조직을 가짐을 알 수 있었는데, 만약 주변조직의 표면이 입방정의 {200} 면으로 이루어져 있다면 기하학적으로 항상 그러한 관계를 보여줄 수는 없다. 따라서 직육면체나 정육면체 형상의 Ti(C, N) 중심부를 둘러싼 (Ti, Mo)(C, N) 주변조직은 팔면체의 형상을 가질 것으로 예상되므로 에칭액을 이용해 결합상을 녹여낸 뒤의 조직을 관찰하였으며 이를 그림 4(c), (d)에 나타내었다. 그림 4(c)의 화살표로 표시된 입자를 보면 시편의 표면연마(surface polishing)에 의해 중심부와 주변조직이 동시에 보이는데, 주변조직의 네 표면이 입체적으로 기울어져 있음을 관찰할 수 있다. 이로부터 액상을 통한 Mo의 확산에 의해 Ti(C, N) 주위에 주변조직이 형성될 때는 팔면체의 형태로 성장함을 알 수 있는데, 그림 4(d)에는 팔면체의 평형형상으로 보이는 입자를 흰색 화살표로 표시하여 나타내었다. 일반적으로 NaCl 구조를 갖는 결정의 평형형상은 입방체인 경우가 많은데 Ti(C, N)의 경우 Mo의 고용에 의해 결정구조가 바뀌지 않음에도 불구하고 평형형상이 바뀌는 현상은 흥미로운 결과라 하겠다. (Ti, Mo)(C, N) 주변조직의 표면은 {111}면으로 된 팔면체(octahedron)나 {100}과 {111}면으로 된 12면체(dodecahedron)로 생각되나 여기서는 정확한 면지수는 알 수 없었다. 이상의 사실로부터 Ti(C, N)계 써메트에서 $Mo_2C$가 첨가될 때 그 첨가량이 증가함에 따라 탄질화물의 형상은 입방체에서 팔면체를 거쳐 둥근 구형의 형태로 변하며, 이러한 현상은 탄질화물과 액상과의 계면에너지가 최소가 되는 면이 Mo의 고용량에 따라 변하기 때문으로 사료된다.

한편 그림 4(b)는 샌드위치 시편의 접합 계면에서 멀리 떨어진 Ti(C, N)-Ni 내부 영역의 조직사진으로

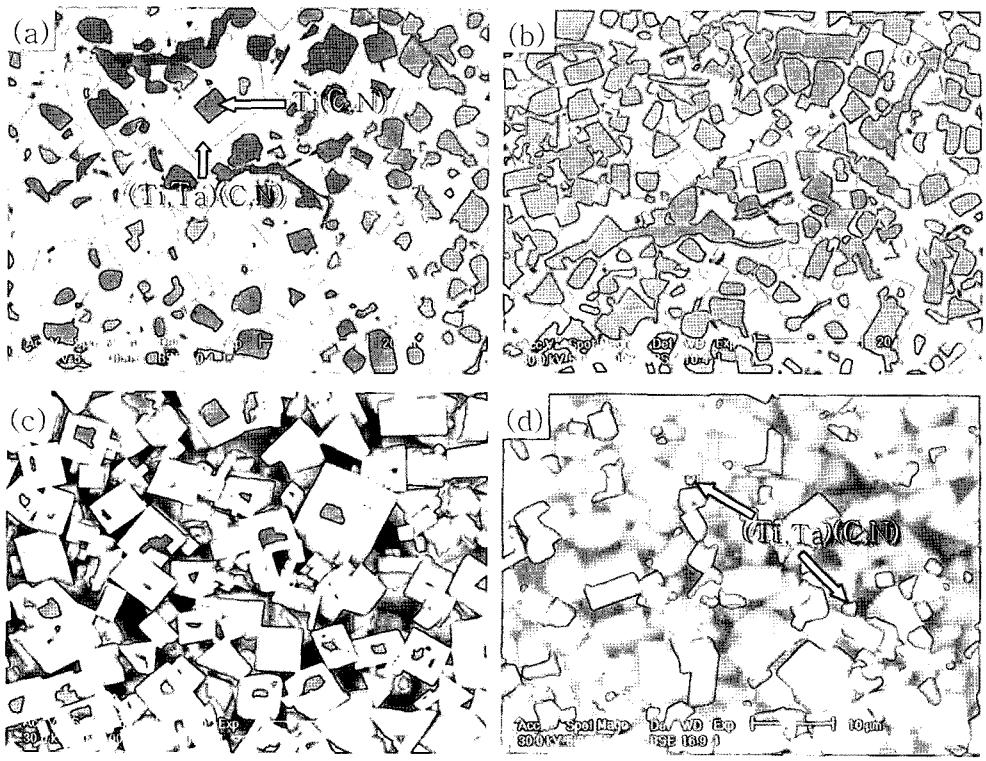


**Fig. 5. Scanning electron micrographs of sandwiched specimen of Ti(C, N)-Ni and TaC-Ni heat treated at 1450°C for 5hr. (a), (c) at region close to interface and (b), (d) at region far from interface. (a), (b) before and (c), (d) after binder extraction.**

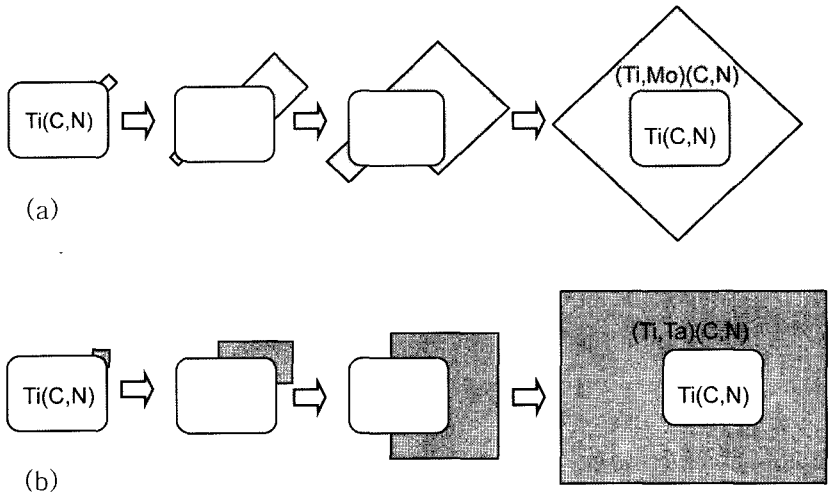


**Fig. 6. Schematic illustration showing a evolution of the core/rim structure in sandwiched specimen of (a) Ti(C, N)-Ni and $Mo_2C$-Ni, (b) Ti(C, N)-Ni and TaC-Ni.**

주변조직 형성의 초기단계를 보여준다. 이로부터 (Ti, Mo)(C, N) 주변조직이 Ti(C, N) 입방체의 모서리에서 핵생성된 후 성장하면서 점차 Ti(C, N) 중심부를 에워싸게 됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 역시 계면에너지의 영향으로 해석할 수 있다. 즉 중심부와 결합상의 계면에너지를 $\gamma_{C/B}$, 주변조직과 결합상의 계면에너지를 $\gamma_{R/B}$, 중심부와 주변조직사이의 계면에너지를 $\gamma_{C/R}$ 이라할때, 만약 $\gamma_{C/B}$가 $(\gamma_{R/B}+\gamma_{C/R})$보다 작다면 전체 계면에너지의 합을 낮추기 위해 주변조직은 가능한 중심부를 둘러싸지 않게 될 것이다. 또한 반대로 $\gamma_{C/B}$가 $(\gamma_{R/B}+\gamma_{C/R})$보다 크다면 전체 계면에너지의 합을 낮추기위해 주변조직은 가능한 중심부를 먼저 둘러싼 후 성장하게 될 것이다. 또한 (Ti, Mo)(C, N)이 Ti(C, N) 입자의 모서리에서 핵생성하는 이유는 격자불일치에 의한 정합변형에너지의 효과로 사료된다. Ti(C, N)에 대한 탄성계수(stiffness)는 보고된 바 없지만 TiC와 유사한 경향을 가진다고 가정하면, 중심부와 주변조직이 정합계면을 이룰 때 발생하는 변형에너지는 {111} 면에서 가장 작고, {100} 면에서 가장 큰 값을 갖는다. 그림 3(d)에서 알 수 있듯이 Ti(C, N)은 모서리가 약간 둥그스름한 입방체의 형태를 지니므로 (Ti, Mo)(C, N)은 모서리의 {111} 면에서 핵생성하여 성장하는 것이 에너지적으로 안정하게 된다. 아마도 핵생성 초기에는 확산해오는 Mo의 농도가 낮아 중심부/주변조직 계면에서 격자상수의 차이가 작은 값을 가지겠지만 변형에너지의 방향성에 따른 차이는 유발할 수 있으리라고 예상된다.

한편 액상반응에 의한 주변조직 형성거동에 미치는 타 탄화물의 영향을 알아보기 위해 Ti(C, N)계에 질소와의 친화력이 좋으며 액상속에서 모서리가 날카로운 입방체의 형태를 띄는 TaC-Ni를 붙여 열처리하였다. 그림 5는 Ti(C, N)-Ni과 TaC-Ni를 붙여 역시 1450°C에서 5시간 열처리한 샌드위치 시편의 조직사진이다. 그림 5(a)는 Ti(C, N)-Ni 영역내에서 접합계면 부근의 조직을 보여주며, 그림 5(b)는 계면으로부터 떨어진 내부의 조직사진이다. 주변조직을 갖는 입자는 매우 각진 형상을 보이며, $Mo_2C$-Ni를 붙여 소결한 경우와 달리 주변조직이 중심부에 대해 회전된 관계도 갖지 않고 중심부에 나란하게 성장함을 보여주고 있다. 한편 그림 5(c), (d)에는 결합상을 에칭(etching)하여 제거한 다음의 탄질화물의 입도분포를 나타내었다. 이 그림들로부터 (Ti, Ta)(C, N) 주변조직은 (Ti, Mo)(C, N) 주변조직의 경우처럼 중심부의 모서리 부근에서 성장하기 시작하며, 성장해 가면서 점차 중심부를 둘러싸게 됨을 알 수 있다(그림 5(d)).

이 실험의 경우에도 $Mo_2C$-Ni를 붙여 소결한 경우와 마찬가지의 해석을 적용할 수 있다. 즉 변형에너지의 영향으로 (Ti, Ta)(C, N) 주변조직은 Ti(C, N) 모서리의 (111)면에서 핵생성하게 되며, 또한 계면에너지의 영향으로 주변조직이 성장하면서 점차적으로

중심부를 둘러싸는 성장 방식을 보인다. 다만 $Mo_2C$-Ni를 붙여 소결한 경우와 달리 주변조직과 중심부의 표면이 서로 나란하게 성장하는 것으로 보아 써메트에서 탄질화물의 입자형태를 결정하는 주된 요인은 용질의 종류 및 농도로 보여진다. 그림 6에는 지금까지 모델실험을 통하여 얻은 액상반응만에 의한 써메트의 유심구조 형성과정에 대한 개략도를 나타내었다. 실제로 통상적인 분말야금법에 의해 제조되는 써메트에서도 TaC가 첨가되면 입자의 형상이 각진 모양을 보이는 경우가 많은데, 이는 액상속에서 각진 평형형상을 갖는 TaC가 타 탄화물에 고용되어도 그러한 경향성을 보이려는 성질이 강함을 알 수 있다.

## 4. 결 론

액상반응만에 의한 Ti(C, N)계 써메트의 유심구조 형성과정을 관찰하고자 소결된 시편을 서로 다시 붙여 열처리하는 모델실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용침법으로 제조한 Ti(C, N)-Ni 합금의 탄질화물 입자는 모서리가 둥글게 구형화된 직육면체 혹은 정육면체의 평형형상을 지닌다.

2. 질소가 첨가된 고용체 주변조직은 중심부의 모서리 부근에서 핵생성되어 점차 중심부를 둘러싸는 거동을 보였다.

3. $Mo_2C$가 첨가된 경우의 주변조직 표면은 중심부의 계면에 대해 어느 각만큼 회전된 관계를 보였으며, TaC가 첨가된 경우에는 주변조직이 중심부와 나란한 계면을 갖고 성장하였다.

## 참고문헌


1. M. Ueki, K. Kitamura and H. Suzuki : J. Jap. Soc. Powder and PM, **37** (1990) 462.
2. M. Ueki and H. Suzuki: J. Jap. Soc. Powder and PM, 38 (1991) 718.
3. M. Ueki, S. Kinoshita and H. Suzuki : J. Jap. Soc. Powder and PM, **38** (1991) 729.
4. M. Ueki, A. Fukawa and H. Suzuki : J. Jap. Soc. Powder and PM, **39** (1992) 56.
5. M. Ueki, A. Fukawa and H. Suzuki : J. Jap. Soc. Powder and PM, **39** (1992) 650.
6. B. Roebuck and M. G. Gee : Proc. 12th Plansee Seminar, Eds H. Bildstein and H. M. Ortner, Metallwerk Plansee GmbH, Reutte, Tirol, **2** (1989) 1.
7. H. Suzuki, K. Hayashi and O. Terada : J. Jap. Inst. Met., **35** (1971) 146.
8. H. Suzuki, K. Hayashi and O. Terada : J. Jap. Inst. Met., **35** (1971) 936.
9. O. Rüdiger and H. E. Exner : Powder Met. Int., **8** (1976) 7.
10. U. Rolander and H.-O. Andrén : Mater. Sci. Eng., **A105/106** (1988) 283.
11. E. Rudy, S. Woreester and W. Elkington : High Temp.-High Pressure, **6** (1974) 447.
12. L. S. Sigl and H.-J. Kleebe : J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993) 773.
13. J. S. Park : Ph.D. Thesis, Seoul National University, Korea (1994) (*Korean*).
14. J. K. Yang : Ph.D. Thesis, Seoul National University, Korea (1994) (*Korean*).
15. M. G. Gee, M. J. Reece and B. Roebuck : J. Hard Mater., **3** (1992) 119.
16. P. O. Snell, F. Seco AB and Fagesta : Proc. 8th Plansee Seminar, (1974) 91.
17. H. Yoshimura, T. Sugizawa, K. Nishigaki and H. Doi : Int. J. Refractory Met. Hard Mater. **33** (1983) 170.
18. A. H. Heuer and J. S. Sears : Proc. 2nd Int. Conf. Science Hard Mater., Eds E. A. Almond, C. A. Brookes and R. Warren, Inst. Phys. Conf. Ser. No.75, Adam Hilger, Bristol and Boston (1986) 321.
19. M. Fukuhara and H. Mitani : Powder Met. Int., **14** (1982) 196.
20. H. Suzuki, K. Hayashi, H. Matsubara and K. Tokumoto : J. Jap. Soc. Powder and PM, **30** (1983) 106.
21. H. Yoshimura, T. Sugizawa and H. Doi : Proc. 11th Plansee Seminar, **2** (1985) 795.
22. K. Nishigaki and H. Doi : J. Jap. Soc. Powder and PM, **27** (1980) 130.
23. R. Warren : J. Inst. Metals, **100** (1972) 176.
24. T. J. Whalen and M. Humenik Jr. : Trans. AIME, **218** (1960) 401.
25. H. E. Exner, E. S. Marta and G. Petzow : Mod. Dev. in P/M, **4** (1971) 315.
26. P. Lindahl: Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Götebrg, Sweden, (1995).
27. P. Lindahl, T. Mainert, H. Jonsson and H.-O. Andrén : J. Hard Mater. **4** (1993) 187.
28. L. E. Toth : Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, Inc., New York and London (1971).