

TiC-Ni₃Al Cermet에 타성분(B₄C, Mn, TiB₂, B) 첨가의 영향

김지현 · 이완재
한양대학교 금속재료공학과

Effects of Addition of Other Components (B₄C, Mn, TiB₂, B) on TiC-Ni₃Al Cermet

Ji Heon Kim and Wan Jae Lee

Department of Metallurgy and Materials Science Engineering Hanyang University Ansan, 425-791, Korea
(Received 24 September 2002 ; Accepted form 16 October 2002)

Abstract The effects of boron or manganese added as B₄C, Mn, TiB₂, B on TiC-30vol.%Ni₃Al cermet sintered at 1380 and 1400°C for 1 hour, were examined in relation with shrinkage, relative density, microstructure, lattice parameter, hardness and fracture toughness (K_{IC}). The results are summarized as follows: 1) The highest shrinkage showed about 30.5% in the specimen added B₄C and the maximum relative density was about 99% in the specimen added TiB₂; 2) The grains of TiC were grown during sintering and made the surrounding structure by adding boron and manganese. The largest grain size showed about 2.8 μm in the specimen with boron sintered at 1400°C; 3) The lattice parameter of TiC was about 4.325Å and Ni₃Al about 3.592Å by adding other elements; 4) The highest hardness was about 1100 kgf/mm² in the specimen with B₄C; 5) The fracture toughness (K_{IC}) showed about 15 MNm^{-3/2} in the specimen added TiB₂.

Keywords : Cermet, Ni₃Al, TiB₂, Microstructure, Hardness.

1. 서 론

TiC계 써멧이 WC계 초경합금에 비하여 절삭성과 내산화성은 우수하지만 항절력과 인성이 낮아서 주로 절삭 공구용으로 한정되어 사용되고 있을 뿐, 내마모재료 등의 타 분야에 사용되지 못하는 단점을 개선하고자 결합상인 Ni 또는 Ni-Co를 대체할 물질로서 고온재료인 Ni₃Al 금속간화합물이 가능할 것으로 판단되었다. 저자 등은 TiC-Ni₃Al 써멧의 결합상량, 소결 온도와 시간, 그리고 탄소 및 Mo₂C 첨가 등에 관한 연구를 수행하여, 통상의 액상 소결로 치밀한 소결체를 제조할 수 있으며, 그 특성도 기존의 TiC-Ni계와 유사한 결과를 얻었다^{1,2)}.

Ni₃Al 금속간화합물은 L1₂ 결정구조이며 강도가 800°C까지 역온도 의존성으로 증가하고, 고온에서 내산화성, 내크립성, 내열충격성 등이 우수하며, 연성은

침입형 원소로 B를, 치환형 원소로 Mn을 소량 첨가하면 개선된다고 알려져 있다^{3,4)}.

본 연구에서는 TiC-Ni₃Al 써멧의 연성과 인성을 개선할 목적으로 붕소(B)를 각각 다른 형태인 TiB₂, B₄C, B와 망간(Mn)을 소량 첨가하여 합금의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

원료분말로는 TiC(Herman Stark Co., 입도 약 1.4 μm), Ni₃Al(X-form Co., 44 μm 이하), B₄C(Herman Stark Co., 1.5 μm), TiB₂(Herman Stark Co., 1.5~2.5 μm), B(Herman Stark Co., 4~8 μm), Mn(Kanto Chem. Co. 약 2 μm) 분말을 사용하여, TiC-30vol.%-Ni₃Al의 일정한 조성으로 하고 Ni₃Al 량에 대하여 0.3 wt%의 B₄C, TiB₂, B 및 7.5wt%Mn을 첨가하여

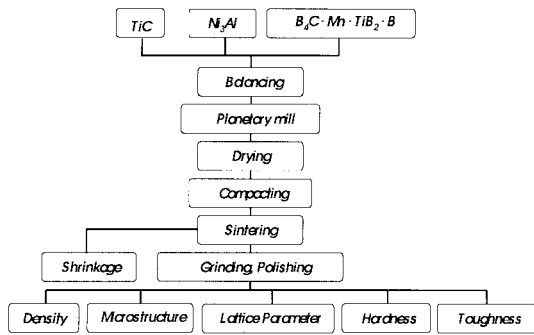


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

배합하였다. Fig. 1은 전체 실험과정을 개략적으로 표시하였다.

각 조성의 분말을 유성볼밀기(Planetary Mill)에서 10시간 동안 습식볼밀을 한 후 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 분말을 100 MPa의 압력으로 성형하여, 약 5×10^{-2} Torr의 진공 중에서 1380°C와 1400°C에서 1시간 동안 소결하였다. 이들 각 조성의 소결체에 대하여 단면적 수축률과 밀도(ASTM B 328)를 측정하였다. 각 소결체의 미세조직은 다이아몬드 휠과 페스트로 연마한 후 FE-SEM(JEOL Co. JSM-6330F)을 사용하여 관찰하였다. 그리고 TiC 입자크기는 Image Analyzer를 사용하여 구하였다. 또한, XRD(Philips Co. PW1730)로 조직 중에 새로운 상의 출현여부와 TiC와 Ni₃Al의 격자정수를 측정하였다. 기계적 성질로는 비커스경도를 하중 50 kg으로 측정하였으며, 인성은 Palmqvist Toughness Test 방법으로 경도 압흔 선단의 crack 길이를 측정하여 파괴인성(K_{1C})을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

우선 Fig. 2에 TiC-30vol.%Ni₃Al에 타성분(B₄C, Mn, TiB₂, B)을 첨가한 소결체 수축률과 상대밀도와의 관계를 나타내었다. Fig. 2에는 비교를 위하여 타성분을 첨가하지 않은 시편의 결과도 병기하였다. 일반적으로 수축률은 타성분이 첨가되지 않은 시편에서는 1380°C에서 약 27.6%, 1400°C에서 29.6%로 소결온도가 높으면 상승하였다. 그러나 B₄C, Mn, TiB₂, B를 소량 첨가한 경우에는 소결온도의 차이에 의한 수축률의 차이는 매우 적었으며, 각각 약 31,

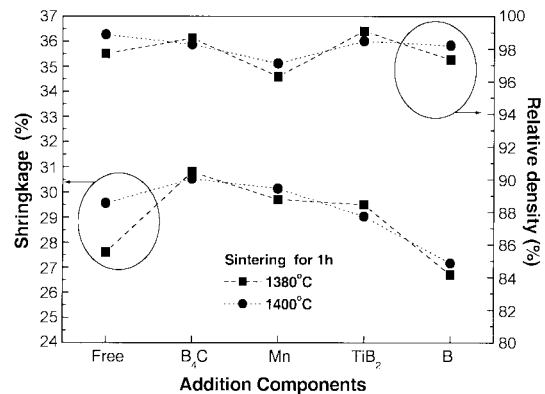


Fig. 2. Relative density and shrinkage of TiC-30vol.%-Ni₃Al cermets in relation with other components and sintering temperature.

29.8, 29.3, 27%로 이들 중에서 B₄C를 첨가한 경우가 가장 높게 나타났다. 소결체의 상대밀도는 Mn을 첨가한 경우에 비교적 낮게 나타났으며, TiB₂를 첨가한 경우에 가장 높게 나타났다. 가장 높은 상대밀도를 나타내는 것은 TiB₂를 첨가하여 1380°C에서 소결한 경우에 약 99%로 나타났다. TiB₂를 첨가하였을 때 첨가하지 않은 시편보다 상대밀도가 높아지는 것을 알 수 있었다.

다음으로 타성분 첨가에 따른 합금의 SEM에 의한 미세조직을 Fig. 3에 소결온도와와의 관계로 나타내었다. 타성분이 첨가되어도 TiC 입자는 형상이 각형으로 작은 입자와 큰 입자들이 혼합되어 있으며, 큰 입자의 경우는 소결 중에 성장하여 입자 중심부와 외부에서 명암의 차이로 나타났다. 이러한 현상은 Mn을 첨가한 경우에 더욱 선명하게 나타났다. 동일 조성의 합금에서는 소결온도의 차이에 의한 미세조직상의 변화는 명확히 구분되지 않았다.

Fig. 3의 미세조직에서 Image Analyzer와 Fullman의 식⁶⁾을 사용하여 TiC 입자의 평균 크기를 측정한 결과를 Fig. 4에 표시하였다. TiC 입자의 평균 크기는 타성분을 첨가하지 않은 합금(그림 중 Free)과 B₄C, Mn, TiB₂, B를 첨가한 합금의 경우에 1380°C 소결에서 각각 약 1.2, 1.65, 1.9, 1.85, 1.6 μm으로 Mn첨가 합금에서 최대로 나타났고, 1400°C 소결에서는 각각 약 1.58, 2.1, 2.4, 2.5, 2.8 μm으로 B첨가 합금에서 최대로 나타났다. 동일 소결온도에서 타성분이 첨가되지 않은 합금에 비하여 타성분이 첨가

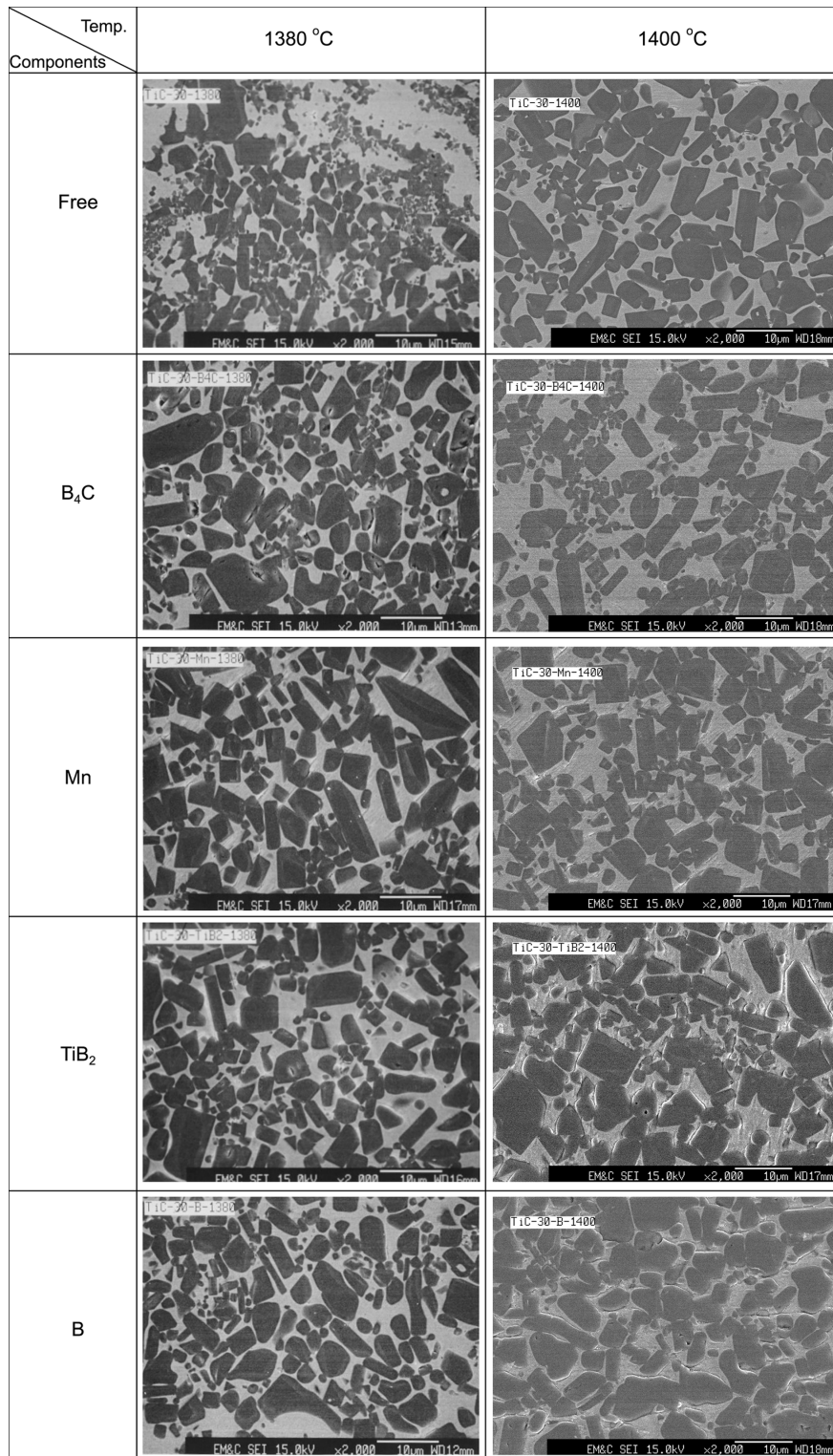


Fig. 3. SEM microstructures of TiC-30vol.%Ni₃Al cermets in relation with other components and sintering temperature.

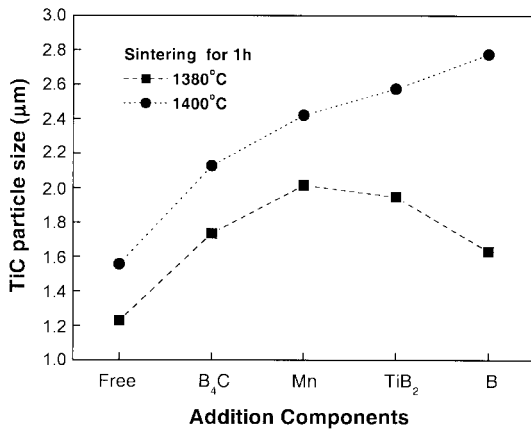


Fig. 4. TiC particle size of TiC-30vol.%Ni₃Al cermets in relation with other components and sintering temperature.

되면 TiC 입자의 평균 크기가 증가하였다. 또한 동일 합금 조성에서는 소결온도가 높으면 입자성장이 일어나 평균 TiC 입자의 크기는 증가하였다. 일반적으로 TiC-Mo₂C-Ni 씨멧에서의 입자성장은 소결 중에 TiC 입자 주위에 주변조직(surrounding structure)을 형성하면서 일어난다. TiC-Ni₃Al 씨멧에서도 타성분 첨가에서 주변조직이 관찰되고 있으므로 입자성장 기구는 TiC-Mo₂C-Ni 씨멧의 경우와 동일 할 것으로 사료된다. 즉, 타성분 첨가에 의하여 액상 출현 온도의 변화, 액상과 TiC 입자 계면에서의 석출 기구와 액상에서의 확산 속도 등이 TiC 입자의 용해-석출에 의한 Ostwald 성장에 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다. 붕소가 함유된 B₄C, TiB₂, B가 첨가된 합금의 경우에는 소결시 액상 출현 온도가 낮았기 때문이라고 추측된다. 이는 소결 승온 과정에서 첨가 물질 중에 B 원자가 표면 확산에 의하여 Ni₃Al 입자 표면에서 Ni와 B 원자가 결합되면 Ni-B 상태도⁷⁾에서 알 수 있는 바와 같이 액상이 비교적 낮은 온도에서 생성되면서 Ni₃Al 입자의 용해가 보다 낮은 온도에서 일어났기 때문이라고 생각된다. 또한 Mn 첨가의 경우도 상기와 유사하게 Ni-Mn 상태도⁷⁾에서 Ni 중에 Mn이 증가되면 용점이 낮아지므로, Mn 도 Ni₃Al의 용해온도를 낮추기 때문이라고 생각된다. 그리고 이들 첨가 성분이 액상 중에 용해되어 있으면 TiC 입자의 Ostwald 성장에 어떤 형태로든 관여했을 것으로 사료되며 정량적인 평가는 매우 어렵다. 1400°C에서 TiB₂와 B 첨가에 의하여 TiC 입

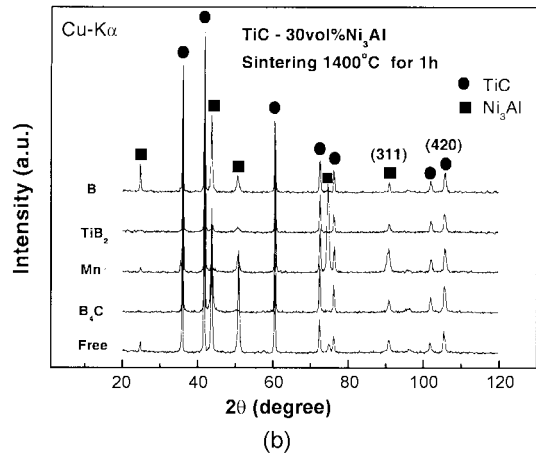
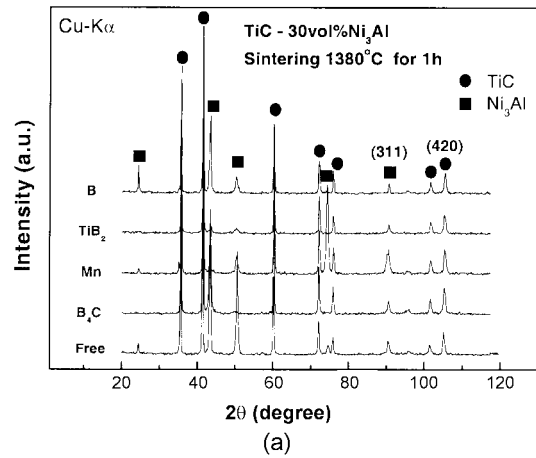


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiC-30vol.%Ni₃Al cermets in relation with other components and sintering temperature. (a) sintering at 1380°C and (b) sintering at 1400°C.

자 성장이 1380°C에 비하여 현저하게 증가한 것은 액상과 TiC 입자 계면에서 액상 중에 용해되어 있는 Ti, C, B 원자의 친화력과 액상 중의 확산 속도가 증가했기 때문이라고 생각된다.

다음으로 타성분 첨가로 소결 중에 제2상의 출현 여부를 조사하기 위하여 Cu K α 에 의한 X선 회절 시험 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 각 소결온도에서 회절패턴은 타성분을 첨가한 합금이나 첨가하지 않은 합금(그림 중 Free)에서 동일하게 나타났다. 따라서 합금에 첨가한 타성분은 소결 중에 TiC나 Ni₃Al 중에 전부 고용되었다고 판단된다.

Fig. 6에 타성분 첨가에 의한 TiC와 Ni₃Al의 격자 정수를 구하여 표시하였다. Fig. 6(a)에서 TiC의 격

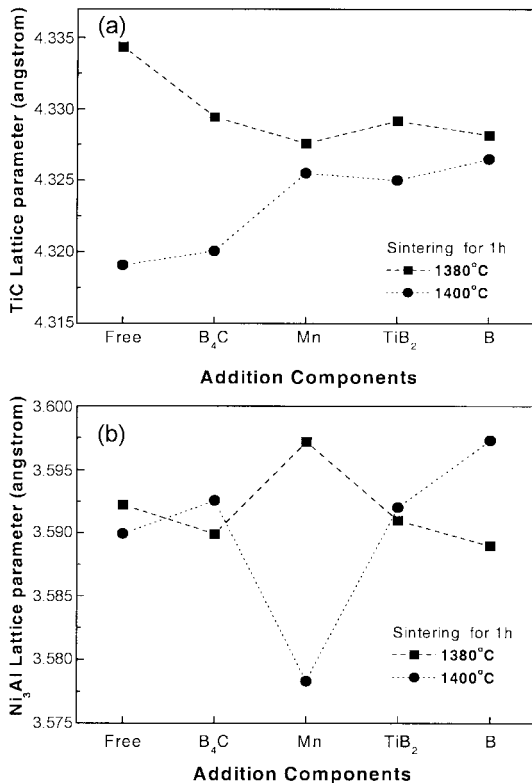


Fig. 6. Lattice parameter of TiC-30vol.%Ni₃Al cermets in relation with other components and sintering temperature. (a) TiC lattice parameter and (b) Ni₃Al lattice parameter.

자정수는 1380°C 소결의 경우 타성분 첨가하지 않은 합금의 경우 약 4.334Å에서 타성분 B₄C, Mn, TiB₂, B이 첨가되면 약 4.327Å으로 낮아졌다. 그러나 1400°C 소결의 경우는 첨가하지 않은 합금의 경우 약 4.318Å에서 B₄C 첨가의 경우는 약 4.320Å으로 약간 증가되고, Mn, TiB₂, B 첨가의 경우는 약 4.325Å으로 거의 유사하였다. 여기서 타성분이 첨가되지 않은 합금에서 TiC의 격자정수가 소결온도 변화에 의하여 큰 차이를 나타내고 있다. 일반적으로 TiC의 격자정수는 격자 중의 탄소원자의 침탄과 탈탄에 의하여 변화한다. 1380°C 소결의 경우는 TiC 입자 중의 탄소원자가 Ni₃Al 결합상으로 확산이 적었기 때문이며, 1400°C 소결의 경우는 확산이 일어나 탈탄이 되어서 격자정수의 변화가 일어났다고 생각된다. 타성분 첨가한 경우에 TiC의 격자정수가 소결온도와 상관없이 거의 일정하게 나타난 것은, 첨가

성분이 TiC로부터의 탄소의 탈탄을 방해하는 작용을 하였기 때문이라고 생각된다. 그리고 Fig. 3의 미세 조직에서 알 수 있는바와 같이 TiC 입자가 성장되면서 성장된 부분(주변조직)의 조성의 변화도 격자정수 변화에 기여했다고 생각된다. Fig. 6(b)에서 Ni₃Al 결합상의 격자정수는 Mn 첨가한 경우를 제외하면 일반적으로 소결온도와 타성분 첨가에 의하여 큰 변화 없이 약 3.592Å로 나타났다. 靑木 등은 B는 Ni₃Al 중에는 거의 고용되지 않고 입계에 존재하여 연성을 향상시킨다고 보고하고 있다³⁾. 따라서 B가 함유된 성분은 Ni₃Al의 격자정수 변화에 크게 기여하지 못하였기 때문에 거의 일정하게 나타났다고 생각된다. 그러나 Mn 첨가의 경우는 소결온도 1380°C에서 약 3.597Å이고, 1400°C에서 약 3.578Å으로 큰 차이를 보이고 있다. Mn이 Ni₃Al 결합상에 치환형으로 고용되므로, L1₂ 결정구조인 Ni₃Al은 면심에 Ni원자가, 꼭지점에 Al원자가 위치하고 있어서, Mn원자가 어떤 원자와의 치환 가능성은 원자 크기와 관계 있을 것이다. 원자반경은 Mn, Ni, Al이 각각 1.37, 1.25, 1.43Å이므로, Ni₃Al의 격자정수는 Mn이 Ni과 치환되면 증가하고 Al과 치환하면 감소할 것으로 판단된다. 따라서 Ni₃Al의 격자정수가 1380°C 소결에서 증가한 것은 Mn이 Ni과 치환되고, 1400°C 소결에서 감소한 것은 Mn이 Al과 치환하였기 때문이라고 생각된다. 그러나 1380°C에서 Mn이 Ni과 치환 여부는 판단하기 어려우며 금후에 재검토를 요한다.

다음에 기계적 성질로 TiC-30vol.%Ni₃Al 썬벳의 경도에 미치는 타성분 첨가 및 소결온도와의 관계로 Fig. 7에 표시하였다. 합금의 경도는 1400°C 소결의 경우 타성분 첨가하지 않은 합금, B₄C, Mn, TiB₂, B 첨가합금에서 각각 약 985, 1103, 1080, 1070, 1095 kgf/mm²으로 타성분 첨가의 경우에 높게 나타났으며, 특히 B₄C 첨가의 경우가 최고 값을 나타냈다. 1380°C 소결의 경우는 경향은 유사하나 약간 낮게 나타났고, Mn과 TiB₂ 첨가를 제외하면 소결온도 차이에 따른 정도의 차이는 거의 없었다. Mn과 TiB₂의 경우는 Mn과 Ti이 Ni₃Al 중의 Al과 치환하여 고용되어 강화되었기 때문에 소결온도가 높을수록 고용량이 증가하여 경도가 높아졌다고 생각된다. 합금 경도가 B₄C와 B를 첨가한 경우에 비교적 높게 나타난 것은 C원자의 Ni₃Al에 침입형 고용에 의한 고용강화와 B원자의 입계 강화에 의한 것으로 추측

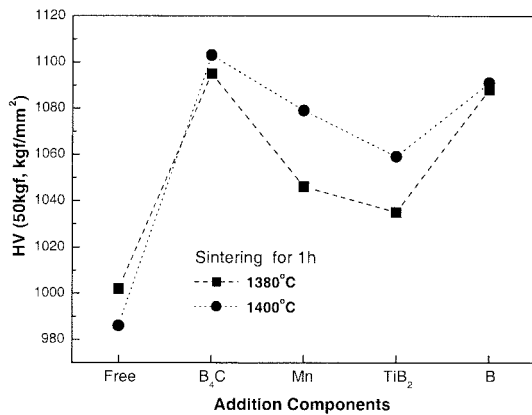


Fig. 7. Vickers hardness of TiC-30vol.%Ni₃Al cermets in relation with other components and sintering temperature.

된다.

TiC-30vol.%Ni₃Al 씨멧의 파괴인성(K_{IC})을 Palmqvist Toughness Test 방법⁵⁾으로 경도측정 후 압흔 선단의 crack 길이를 측정하여 다음 식으로 파괴인성을 구하였다.

$$K_{IC} = A \sqrt{H} \sqrt{\frac{P}{\Sigma l}} \quad (1)$$

여기서, A는 상수(0.0028), H는 경도(N/mm²), P는 하중(N), Σl 은 경도 압흔 선단의 크랙길이의 합(mm)이다.

Fig. 8에 TiC-30vol.%Ni₃Al 씨멧에 타성분 첨가와

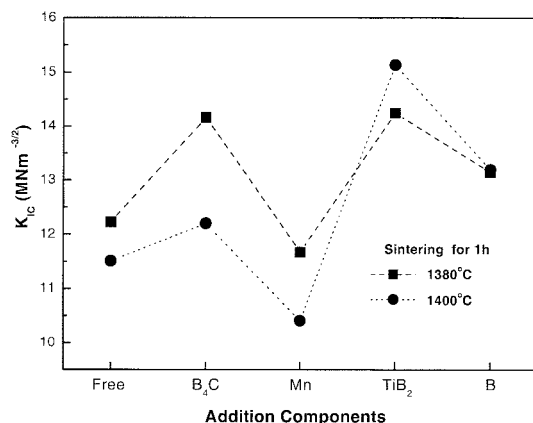


Fig. 8. Toughness values of TiC-30vol.%Ni₃Al cermets in relation with other components and sintering temperature.

파괴인성(K_{IC})과의 관계를 나타내었다. 일반적으로 K_{IC} 값이 높을수록 합금의 인성이 높은 것을 나타낸다. Mn을 제외하고는 타성분 첨가로 인성이 향상되었다. 최고의 인성값은 TiB₂를 첨가한 경우에 소결온도에 상관없이 K_{IC} 값이 14~15 MNm^{-3/2}가 얻어졌다. B는 Ni₃Al의 인성을 향상시키므로 B이 함유된 TiB₂는 TiC와 Ni₃Al의 계면의 결합을 강화하여 균열의 전파를 억제하였기 때문에 파괴인성이 높게 나타났다고 생각된다.

4. 결 론

TiC-30vol.%Ni₃Al에 타성분으로 B₄C, Mn, TiB₂, B을 소량 첨가하여 그 영향을 소결온도와의 관계로 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결체의 단면적 수축률은 B₄C를 첨가하고 1380°C에서 소결했을 때 약 30.5%로 가장 높았으며, 상대밀도는 TiB₂를 첨가하여 1380°C로 소결하였을 때 약 99%로 가장 높게 나타났다.

2. 미세조직에서 TiC 입자는 각형이며, 소결 중에 입자성장이 일어나서 입자주위와 중심부는 명암의 차이가 나타났다. 입자성장은 소결온도가 높으면 더욱 명확히 관찰되었으며, TiC의 평균입도는 1400°C 소결의 경우 타성분을 첨가하지 않은 경우,

B₄C, Mn, TiB₂, B 첨가순서로 각각 약 1.58, 2.1, 2.4, 2.5, 2.8 μm으로 B 첨가의 경우가 가장 조대하였다.

3. 타성분 첨가에 의한 조직상에 제 2상의 출현은 관찰되지 않았으며, XRD 회절패턴에서도 TiC와 Ni₃Al 상의 회절피크만 나타났다. 타성분 첨가에 의한 TiC의 격자정수는 1400°C에서 약 4.325 Å으로 유사하였으며, Ni₃Al의 격자정수도 Mn 첨가의 경우를 제외하고 약 3.592 Å로 유사하였다.

4. 경도는 B₄C를 첨가하고 1400°C에서 소결하였을 경우에 최대 약 1100 kgf/mm²가 얻어졌다.

5. 파괴인성(K_{IC})은 Mn을 제외한 타성분 첨가로 향상되었으며, 최고의 인성은 TiB₂를 첨가한 경우에 소결온도에 상관없이 약 14~15 MNm^{-3/2}가 얻어졌다.

참고문헌

1. 손호민, 이완재: 한국분말야금학회지, 5 (1998) 286.

2. 손호민, 이완재: 한국분말야금학회지, **6** (1999) 62.
3. 青木 清, 和泉 修: 日本金屬學會誌, **43** (1979) 1190.
4. T. Takasugi, O. Izumi and N. Masahashi: Acta Met. **33** (1985) 1259.
5. W. D. Schubert, H. Neumeister, G. Kinger and B. Lux: J. of Refractory Metals & Hard Mat., **16** (1998) 136.
6. R. L. Fullman: J. Metals, **6** (1953) 447.
7. Thaddeus B. Massalski etc.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Joanne L. Murray(Ed.), Vol. 1, ASM, Ohio (1986) 370, 1573.