

Ti₃SiC₂의 기계적 성질 및 접촉 손상 거동

이 승 건

미국 표준 기술 연구소
(1997년 12월 22일 접수)

Mechanical Properties and Contact Damage Behavior of Ti₃SiC₂

Seung Kun Lee

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

(Received December 22, 1997)

요 약

다결정 Ti₃SiC₂ 소결체에 대한 기계적 성질을 고찰하였고, 특히 구형의 압자(indenter)를 재료에 압입 하는 Hertzian indentation 방법을 이용하여 Ti₃SiC₂의 탄성거동 및 소성 거동을 연구하였다. Ti₃SiC₂는 높은 탄성계수 (=320 GPa)에 비해 낮은 경도(= 4 GPa)를 나타내며 금속과 비슷한 경도 대 탄성계수비(=0.0125)를 갖는다. Ti₃SiC₂에 대한 indentation stress-strain 곡선은 심하게 탄성영역에서 벗어나는 거동을 나타내며, 강한 소성 특성을 갖음을 알 수 있었다. 압입 후 압입주위 및 압입 아래부분에 심한 소성영역이 나타내며, 소성영역의 관찰 결과 결정립 내의 slip이 주된 소성기구로 판명되었다.

ABSTRACT

Mechanical properties of polycrystalline Ti₃SiC₂ were investigated. Hertzian indentation test using a spherical indenter was used to study elastic and plastic behavior in Ti₃SiC₂. A high ratio of hardness to elastic modulus indicated that mechanical properties of Ti₃SiC₂ are somehow similar to those of metals. Indentation stress-strain curve deviated 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. Intragranular slip would account for high plasticity.

Key words : Hertzian, Indentation stress-strain curve, Plasticity, Slip, Ti₃SiC₂

1. 서 론

Ti₃SiC₂은 Jeitschko와 Nowotny¹⁾이 최초로 합성한 이래로, 최근 Barsoum²⁾ 등은 티타늄(Ti) 분말과 탄화규소(SiC) 분말, 탄소(C) 분말의 혼합체를 1600°C 온도에서 고온 가압 소결(hot pressing) 함으로써 치밀한 Ti₃SiC₂ 소결체를 얻는데 성공하였다. Ti₃SiC₂는 탄화 티타늄(TiC) octahedra에 의해 서로 약하게 결합된 Si층으로 구성되어진 육방정(hexagonal) 결정학적 구조를 이루고 있다.^{3,4)} Ti₃SiC₂는 우수한 기계적 전기적 특성을 가지고 있는데, 전기 전도도와 열 전도도는 순수한 Ti 보다 높으며, 열 충격 저항성이 매우 우수하며, 흑연(graphite)과 비슷한 우수한 가공성(machability)을

가지고 있다.⁴⁾ 또한, 약하게 결합된 basal slip plane으로 인하여 강한 물성의 이방성을 나타내고 낮은 응력에서 쉽게 소성 변형하는 특성을 가지고 있다.

한편, 구형의 압자(spherical indenter)를 이용하여 재료 표면에 압입 하는 Hertzian indentation 방법은 재료의 탄성 변형 영역뿐만 아니라 소성 변형 영역까지의 기계적 성질에 대한 정보를 얻는데 우수한 측정 법이다.^{5,6)} 최근에 이 측정 방법은 질화규소(Si₃N₄),⁹⁾ 탄화규소(SiC),¹⁰⁾ 알루미늄(Al₂O₃),⁸⁾ 지르코니아(ZrO₂)¹¹⁾와 같은 단상의 세라믹스뿐만 아니라 코팅구조¹²⁾나 다층구조¹³⁾의 기계적 성질 특히 접촉 손상 거동(contact damage behavior)의 연구에 적합한 방법으로 알려져 있다.

본 논문에서는 Hertzian indentation 방법을 이용하여

Ti₃SiC₂의 기계적 성질과 접촉손상 거동(contact damage behavior)을 연구하였다. 특히, 접촉손상 특성은 재료가 실제 사용할 때에 접촉과피 현상과 마모(wear)와 밀접한 관계를 가지고 있다. 강도 및 경도등 기초적인 기계적 성질을 측정하였고, Hertzian indentation 방법으로 주어진 응력 하에서 재료와 압자가 접촉된 면적을 측정함으로써 indentation stress-strain 곡선을 얻었고, 이로부터 Ti₃SiC₂의 탄성변형 특성 및 소성변형 특성을 고찰하였다. 또한, 광학 현미경과 주사전자 현미경(SEM) 그리고 Atomic Force Microscope(AFM)으로 소성 변형된 부분을 관찰함으로써 소성 변형 기구를 고찰하였다.

2. 실험 방법

상세한 제조공정 및 미세구조에 대한 내용은 이전 문헌²⁾에 자세히 묘사 되어있고, 간략하게 제조공정을 정리 하면 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 고온가압소결(hot pressing) 함으로써 이들 분말들간의 반응과 소결로부터 Ti₃SiC₂ 소결체를 제조하였다. 소결체의 미세구조는 두께 5-20 mm, 길이 50-200 mm 크기의 장경비(aspect ratio)가 큰 판상의 결정립으로 구성되어 있고, 상대밀도는 99% 였다.

소결체의 경도는 Vickers indentation 방법을 이용하여 압입된 자국의 면적을 측정하여 구하였고, 측정시 압입 하중은 1-1000 N으로 변화시켰다. 강도측정을 위해 사용된 시편의 크기는 3 mm×4 mm×25 mm이 였으며, 측정시 인장응력이 걸리는 면은 1 μm 다이아몬드로 연마하였고, 모서리로부터의 파피를 막기 위해 모따기를 하였다. 파피강도는 4점 각입강도에 의하여 측정하였는데, 측정시의 Instron의 crosshead 속도는 1.67 μm. S⁻¹로, 파피시의 외부의 환경효과 즉 공기중 수분에 의한 slow crack 성장을 최소화 하였다.

접촉 손상 특성을 고찰하기 위하여 구형의 WC(tungsten carbide) 압자(반경 $r=1.21-12.00$ mm)를 재료에 압입 하는 Hertzian indentation 방법을 사용하였다. 1 μm로 경면 연마된 시편의 표면에 가해준 하중(indentation load, P)에 따라서 접촉면적을 측정함으로써 indentation stress-strain 곡선을 구하였다.⁵⁾ 모든 시편은 압입 전 금(gold)으로 코팅을 하였고 압입 후에 접촉된 부분과 접촉되지 않은 부분의 명함차(contrast)을 통해 접촉면적을 측정하였다. 구형의 WC 압자의 반경 r , 가해준 하중 P , 측정된 접촉반경 a ,로부터 접촉응력(indentation stress $p_0=P/\pi a^2$)과 접촉변형(indentation strain

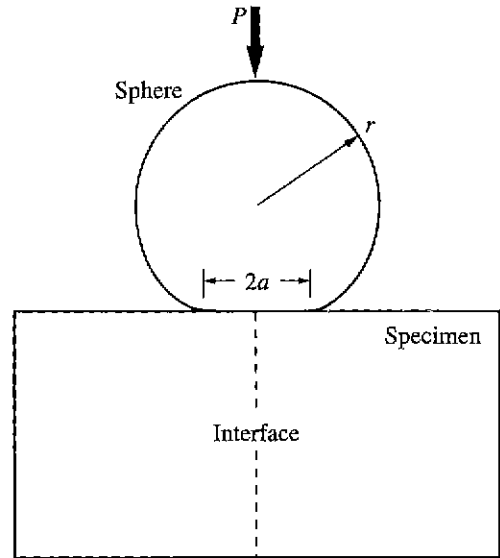


Fig. 1. Schematic of bonded-interface specimen used in the contact damage experiment.

a/r)을 구하여 plot 하였다. 소성변형을 나타내기 시작하는 응력 p_y 는 압입후의 광학현미경상에서 Normarski illumination로 소성자국을 관찰하여 결정하였다.

압입후의 재료내부의 소성변형 및 손상거동을 규명하기 위해 "bonded-specimen" 시편^{6,9)}을 제조하였다. Fig. 1에 모식도를 나타내었다. 시편을 제조하는 순서를 나열 하면 다음과 같다. 두개의 막대모양의 시편(3 mm×4 mm×25 mm)을 2개 준비하였다. 각각의 시편의 한 면을 경면 연마(1 μm)한 후 접촉체로 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.

광학현미경, 주사전자현미경 (SEM), Atomic Force microscope (AFM, Dimension 3100 Series, Digital Instruments Inc., Santa Barbara, CA, USA)을 이용하여 접촉손상 영역을 관찰함으로써 재료의 소성기구를 고찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경도 및 강도

Vickers indentation 하중에 따라 경도값(Hardness)을 Fig. 2에 나타내었다. 경도값이 가해준 하중에 따라

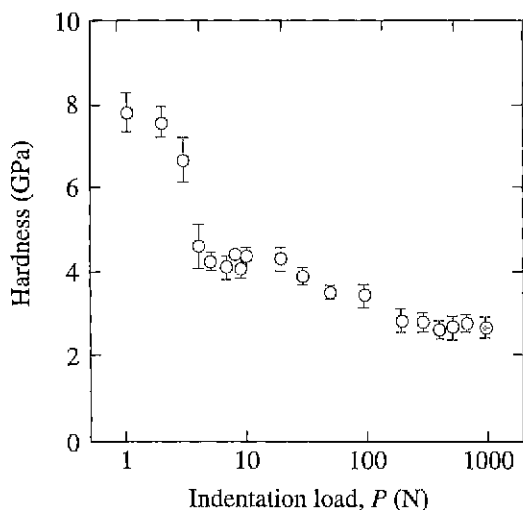


Fig. 2. Vickers hardness (mean and standard deviations) as function of indentation load for Ti₃SiC₂.

크게 의존함을 보이고 있다. 하중 1 N에서는 약 8 GPa의 값을 갖고, 5 N 근처에서 경도의 큰 폭의 감소를 보이며, 높은 하중(>100 N)하에서 약 2.5 GPa의 낮은 경도 값을 나타내고 있다. 이와 같이 가해진 하중에 따른 경도값의 의존성은 Ti₃SiC₂의 결정립 크기(50-200 μm)와 밀접한 관계를 가지고 있다. 즉 낮은 하중에서는 하나의 결정립 자체의 성질이 대표되고 있고, 가해지는 하중이 증가함에 따라 특히 압입 자국이 결정립 크기 보다 커지는 하중에서는 결정립 자체 보다 다결정 전체의 성질이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 정도의 의존성은 El-Raghy³⁾ 등에 의한 연구 결과와 비슷한 경향성을 나타낸다. 경도 대 탄성계수의 비 $H/E = (4 \text{ GPa}/320 \text{ GPa}) = 0.0125$ 으로, 이와 같은 낮은 값은 이 재료가 세라믹보다는 금속에 가까운 기계적 거동을 보임을 암시한다.¹⁴⁾

파괴 강도는 313 MPa로 결정립이 큰 알루미늄¹⁵⁾ 강도와 유사하였다.

3.2. Indentation stress-strain curve

Fig. 3은 indentation stress-strain curve를 나타낸 것이다. 유리(base glass)와 같이 이상적인 탄성거동을 보이는 재료에서는, indentation stress와 indentation strain사이에는 다음과 같은 Hertzian 관계식을 갖는다.¹⁶⁾

$$p_0 = (3E/4\pi k)(a/r) \quad (1)$$

여기서 a 는 접촉반경, r 는 사용한 압자의 반경, E 는 재료의 탄성계수이다. p_0 는 접촉 응력으로써 가해진 하중(P)을 접촉면적으로 나누어줌으로써 얻는다($p_0 = P/\pi a^2$). k 는 상수로 다음과 같이 재료와 압자의 탄성계수와 poisson

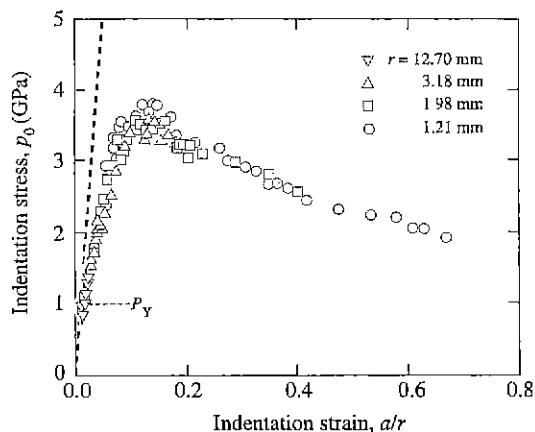


Fig. 3. Indentation stress-strain curve for Ti₃SiC₂. Inclined dashed line is Hertzian elastic response.

s 비와 관계가 있다.

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

E 와 E_s 는 각각 재료와 압자의 탄성계수이고, ν 와 ν_s 는 각각 재료와 압자의 poisson's의 비이다. $E_s = 614 \text{ GPa}$, $E = 320 \text{ GPa}$, $\nu_s = 0.22$, $\nu = 0.25$ 를 각각 식에 대입하여 $k (= 0.81)$ 값을 구하였고 이를 Fig. 3에 점선으로 표시하였다. k 값은 재료의 탄성 변형을 나타내는 계수이다. 접촉응력이 1 GPa 이상에서 Ti₃SiC₂는 영구소성 변형을 나타내기 시작했고, indentation stress-strain curve가 탄성영역 즉 점선(k)을 벗어남을 보인다. Indentation stress-strain curve는 사용된 압자의 반경에 크게 의존하지 않았다. 또한 소성변형이 시작되는 응력 값 p_0 는 광학현미경으로 관찰한 결과 확인할 수 있었다. 소성 변형 후 접촉응력 4 GPa에서 최대의 응력값을 보이며, 그 후에는 접촉응력이 접촉변형에 따라 감소하는 strain-softening을 갖는다. 이와 같이 탄성거동으로부터 크게 벗어남과 높은 하중에서 strain-softening을 나타내는 것은 Ti₃SiC₂가 강한 소성변형 특성을 가짐을 말해주고 있다. strain-softening 현상은 일반적으로 세라믹에서는 일어나지 않지만 강한 압축응력하에서 바위나 암석에서 흔히 보고되고 있다.¹⁷⁾ 또한 Indentation strain이 0.7까지 재료의 파괴 없이 소성변형이 일어나는 거동을 보여, 외부의 높은 하중을 흡수하는데 적합한 재료로 응용이 기대된다.

3.3. 접촉손상 거동

Fig. 4는 압입 하중에 따라 접촉손상을 측면에서 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 하중 100 N에서 전단응력(shear stress)이 최대인 곳에서 소성변형이 일어났고,

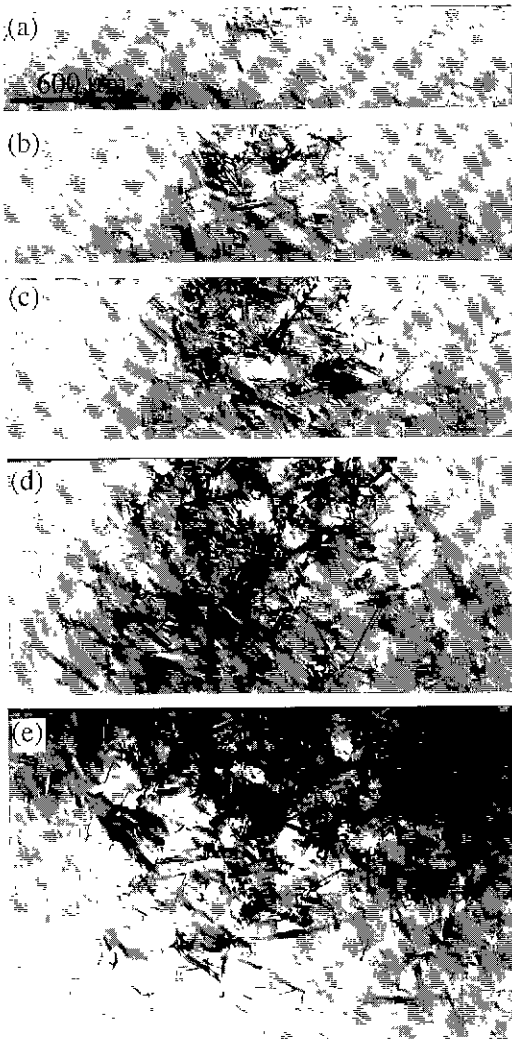


Fig. 4. Side views of deformation zones in Ti_3SiC_2 as function of indentation load; (a) $P=100$ (b) 500 (c) 700 (e) 1200 and (e) 1500 N. Indentations were made with WC sphere radius $r=3.18$ mm. Normarski optical micrographs of bonded-interface specimens.

가해준 하중이 증가함에 따라 접촉손상을 받은 영역이 확대되고 있다. 압입에 의한 전단응력으로 인하여 발생하는 소성변형은 금속에서만뿐만 아니라 결정립이 큰 알루미나(Al_2O_3)¹¹⁾와 질화규소(Si_3N_4)⁹⁾에서도 잘 알려져 있지만, 특히 이 재료에 있어서는 매우 심한 소성변형 정도를 보인다.

Fig. 5는 압자의 반경이 작고 극히 높은 하중 ($r=1.21$ mm, $P=3000$ N)으로 압입한 후의 접촉 손상된 면을 위에서 관찰한 사진이다. 압자가 재료에 압입 된 자국이

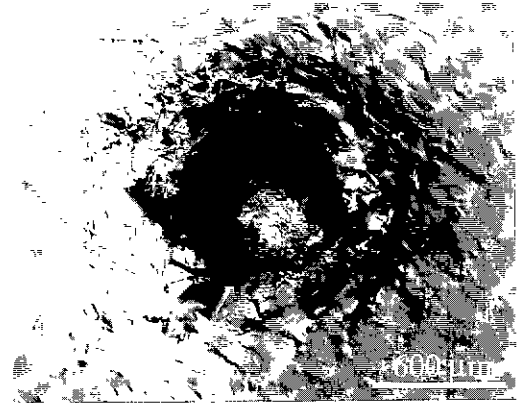


Fig. 5. Surface view of indentation site. Indentation was made with WC sphere radius $r=1.21$ mm, $P=3000$ N. Normarski optical micrographs.

분명하며 접촉 영역 내부는 물론 주위에도 심한 소성변형을 보인다. 하지만 이와 같은 높은 하중 하에서도 재료의 파괴나 균열이 일어나지 않음을 보이는데, 이는 이 재료가 높은 접촉하중을 재료의 소성 변형으로 흡수하

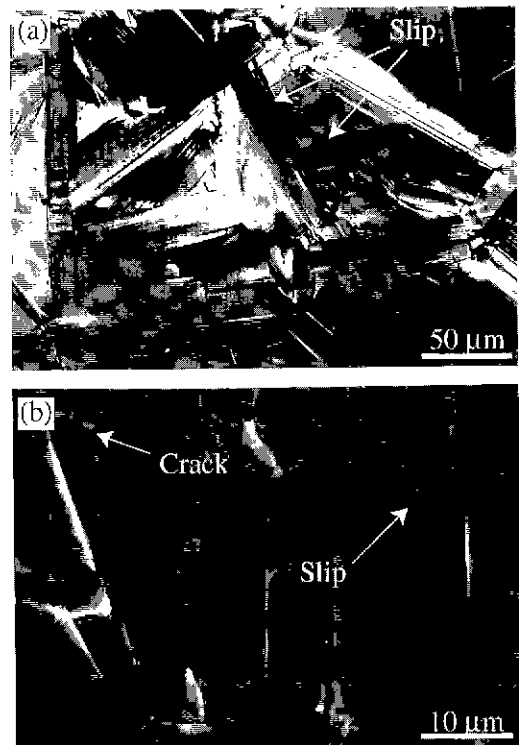


Fig. 6. Micrographs of micromechanical damages from center subsurface region in Fig. 4 (e); (a) optical(Normarski) and (b) SEM.

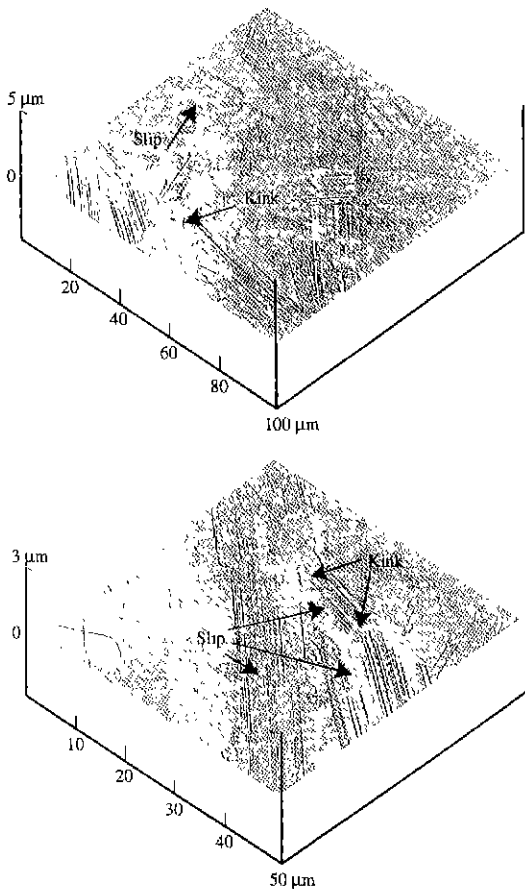


Fig. 7. AFM micrographs of micromechanical damages from deformation region.

는 "ductile"한 거동을 가짐을 나타낸다.

Fig. 6은 Fig. 4(e)의 접촉손상영역을 광학현미경과 SEM으로 관찰한 사진으로 결정립 내부에 많은 수의 slip를 볼 수 있다. 즉 접촉하중하에서 접촉 아래부분에 전단응력에 의해서 결합력이 약한 basal plane간의 미끄러짐에 의해 slip이 일어난 것으로 여겨진다. 이와 같은 전단응력으로 인해서 결정립 내부 및 결정입계의 미끄러짐은 알루미늄³⁾과 질화규소⁹⁾에서도 잘 알려져 있는 현상이지만 이처럼 많은 수의 slip이 결정립 내부에서 발생하는 것은 이 재료만이 갖는 특성으로 판단된다. 이와 같이 전단응력에 의한 slip은 결정립 사이에 균열(crack)을 발생시킬 수 있는데, 금속에서 dislocation이 pile-up될 때 나타나는 균열과 유사성을 갖는다(Fig. 6b).⁷⁾ 결국 slip의 형성이 외부의 하중을 흡수하며, 심한 소성 변형 특성을 나타내는 원인을 알 수 있다. Fig. 7은 같은 영역을 AFM으로 관찰한 것으로 결정립 내부에 수많은 slip의 존재는 물론 결정립의 kink를 볼 수 있

다. 이는 slip 방향이외에 또 다른 소성 기구를 암시하는 증거이다. Kink는 일반 세라믹스에서는 볼 수 없는 현상으로 이 재료의 소성기구가 dislocation이 관계 있음을 나타낸다. 이 재료에 대한 dislocation의 움직임에 대해서는 현재 연구가 진행중이다.

한편 이 재료의 파괴강도는 313 MPa로 질화규소나 질코니아등의 다른 구조 세라믹스에 비해 높지 않지만 결정립의 크기를 어느 정도 줄인다면 강도 증진 효과를 볼 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

구형의 압자를 이용한 Hertzian 압입 법으로 다결정 Ti₃SiC₂ 소결체의 기계적 물성을 고찰한 결과 Ti₃SiC₂는 다른 세라믹스와는 달리 강한 소성변형 거동을 나타내는데 이는 결합력이 약한 basal plane 간의 slip이 주된 소성변형 기구로 여겨진다. Indentation stress-strain curve는 이 재료가 strain-softening을 가짐을 나타내며, 압입 후에 압입주위와 아래에서 재료내의 커다란 균열 없이 소성 영역만이 존재한다. 경도는 주어진 압입하중에 크게 의존하며 파괴강도는 결정립이 큰 알루미늄과 비슷하며, 높은 외부의 하중을 재료의 파괴 없이 흡수해야 하는 용도로 응용이 기대된다.

감사의 글

시편을 제공해주신 미국 Drexel 대학의 M.W. Barsoum 교수께 감사드리며, 미국 표준 기술 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. 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).
6. B.R. Lawn, N.P. Padture, H. Cai and F. Guiberteau,

- "Making Ceramics Ductile," *Science* 263 1114-16(1994).
7. B.R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*; Ch 9. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
 8. 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).
 9. 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).
 10. N.P. Pature and B.R. Lawn, "Toughness Properties of a Silicon Carbide with an In-Situ-Induced Heterogeneous Grain Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(10) 2518-22(1994).
 11. A. Pajares, F. Guiberteu, B.R. Lawn and S. Lathabai, "Hertzian Contact Damage in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(4) 1083-86(1995)
 12. A. Pajares, L. Wei, B.R. Lawn and C.C. Berndt, "Contact Damage in Plasma-Sprayed Alumina-Based Coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(4) 1907-14(1996).
 13. H. Liu, B.R. Lawn and S.M. Hsu, "Hertzian Contact Response of Tailored Silicon Nitride Multilayers," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(4) 1009-14(1996)
 14. B.R. Lawn and V.R. Howes, "Elastic Recovery at Hardness Indentations," *J. Mater. Sci.* 16, 2475-52(1981).
 15. 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).
 16. S. Timoshenko and J.N. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw Hill, New York, USA 1951.
 17. J.C. Jaeger and N.G. Cook, *Fundamentals of Rock Mechanics*; Ch 4 Chapman and Hall, London, U.K., 1971.