

## 염화티타늄(III)으로 부터 질화티타늄 미분체의 합성

이진호·장윤식·박홍채·오기동

부산대학교 무기재료공학과

(1990년 6월 4일 접수)

### Preparation of Fine Titanium Nitride Powders from Titanium Trichloride

Jin-Ho Lee, Youn-Sik Jang, Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

(Received June 4, 1990)

#### 요 약

TiCl<sub>3</sub>-Al-N<sub>2</sub>계에 있어서 환원질화법에 의한 TiN 미분체의 합성을 시도하였다. TiN의 생성기구 및 속도를 조사하였고 아울러 합성 TiN 분체의 특성을 XRD, PSA, SEM-EPMA법으로 측정하였다.

TiN은 반응온도 600°C 이상에서 생성되었으며, 중간 상 AlTi가 얻어졌다. TiN 생성에 대한 결보기활성화에너지는 약 4.2kcal/mole(600°C~900°C)이었다. Al/TiCl<sub>3</sub>=1.0(몰비), 온도구간 600~1000°C에서 2시간 반응시켜 얻은 TiN 분체의 결정자크기 및 격자정수는 각각 160~255Å, 4.231~4.239Å 이었으며, 평균입자크기는 14.0~14.8μm 이었다.

#### ABSTRACT

The preparation of the fine TiN powders by reduction-nitridation of TiCl<sub>3</sub>-Al-N<sub>2</sub> system was attempted in the temperature range from 350° to 1000°C. The formation mechanism and kinetics of TiN were examined, and the resultant TiN powder was characterized by means of XRD, PSA and SEM-EPMA methods.

TiN was formed at temperature higher than 600°C. As an intermediate phase, AlTi was obtained. The apparent activation energy for the formation of TiN was approximately 4.2kcal/mole(600°~900°C). The crystallite size and lattice constant of TiN powder obtained in the temperature range from 600° to 1000°C for 2h at the Al/TiCl<sub>3</sub> molar ratio of 1.0 were 160~255Å and 4.231~4.239Å, respectively. According to PSA measurement, the mean particle size ranged from 14.0 to 14.8μm.

#### 1. 서 론

질화티타늄(TiN)은 고융점(2949°C), 고경도(미소경도: 2000kg/mm<sup>2</sup>)를 보유하고 화학적 안정성이 우수하여 내열재료, 연삭, 연마재료로서 이용되고 있다<sup>1)</sup>. 또한 N/Ti 비에 따라 일전도성 및 전기전도성이 변화<sup>2)</sup>하는 등의

특성을 지니고 있어 cermet 재료, 전자재료, 초전도세라믹스 소재로서 이의 응용이 기대된다.

TiN의 합성에 관한 다수의 보고가 있다. 금속티타늄과 질소의 직접적인 반응<sup>3)</sup>은 상당한 고온을 필요로 하고 온도구배에 따른 균일한 TiN을 얻기가 어려우며, TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>계 및 TiCl<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>계에서의 기상식출반응법<sup>4)</sup>으로

는 고순도의 미분체를 얻을 수 있으나, 반응가스의 가열 방법, 반응제의 제어, 생성물의 포집 등의 어려움이 따른다. 또한 유기금속화합물의 열분해법<sup>6)</sup>은 amide의 열적 불안정성으로 인하여 기판에 균일한 증착물을 얻기가 어렵다. 티타니아(TiO<sub>2</sub>)의 탄소열환원법<sup>7)</sup>은 반응온도가 1400°C 정도로 높고, 혼합탄소의 편석으로 인하여 충분한 질소가 공급되지 않을 경우 탄화물을 형성함으로 고순도의 분체를 얻기가 어렵다.

할로겐화물법<sup>8)</sup>은 용점, 비점이 비교적 높고 상온에서 고체로 존재하는 휘발성의 금속할로겐화물을 환원제의 존재하에서 비금속분말 또는 기체와 반응시켜 비산화물을 얻는 방법으로, 이 방법은 원료인 할로겐화물을 쉽게 얻을 수 있으며, 비교적 낮은 온도인 1000°C 전후에서 반응이 완료되고, 반응분위기를 제어하면 순수한 생성물을 얻을 수 있다는 장점으로 인하여 널리 이용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 TiCl<sub>3</sub>를 출발물질로 사용하여 Al 존재하에서 N<sub>2</sub>와 반응시켜 1000°C 전후의 비교적 저온에서 승온법으로 TiN 분체의 합성을 시도하고 합당한 생성조건을 제시하였으며, 질화반응과정 및 합성분체의 성질을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료조제

시약급의 TiCl<sub>3</sub>(Aldrich 화학공업사제, 순도: 99%)와 금속 Al 분말(Yakuri 화학공업사제, 순도 99%)를 질소 가스분위기 글러브 상자내에서 Al/TiCl<sub>3</sub>=0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0(몰비)이 되게끔 조합하여 충분히 혼합하였다.

### 2.2. 환원질화반응

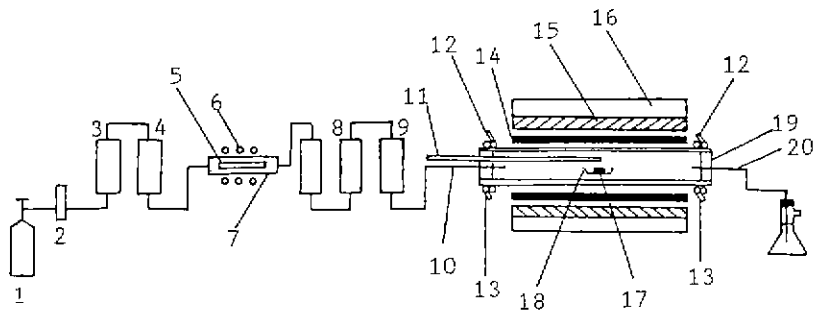
합성장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. N<sub>2</sub>가스(순도: 99.999%, O<sub>2</sub>: 0.003%, dew point: -53°C)의 정제는 Cu 관(400°C)을 통과시켜 탈산소를 행하고 silica gel, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, zeolite 를 사용하여 수분을 제거하였다.

조합시료 약 1g을 석영 boat에 담고 이를 투명석영노심관(내경 37mmφ, 길이 540mm)의 중심에 위치시켰다. 승온전 반응관 내로 N<sub>2</sub>가스를 충분히 흘리보내 치환한 후 N<sub>2</sub>가스를 유량 100~150ml/min으로 유동시키면서 소정의 온도에서 질화반응시킨 후 상온까지 냉각시킨 뒤 N<sub>2</sub>가스의 공급을 중단하였다.

가열로의 발열체는 소결탄화규소이며, 로 내의 온도는 Pt/Pt-Rh(13%) 열전대로 측정하였다.

### 2.3. 분말 X선회절

생성물의 동정(identification)은 X 선회절장치(Rigaku사)를 사용하여 분말 X 선회절법으로 행하였다. 전압 40 kV, 20mA의 graphite로 단색화한 CuKα 선을 이용하여 Sc. 계수관으로 회절강도를 측정하였다



- |                                  |                          |                            |
|----------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 1 cylinder (N <sub>2</sub> )     | 8 silica gel             | 15. alumina brick          |
| 2 flowmeter                      | 9 zeolite                | 16 ceramic fiber insulator |
| 3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 10. gas inlet            | 17. sample                 |
| 4. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 11. Pt-Rh thermocouple   | 18. quartz boat            |
| 5 activated copper               | 12 cooling water inlet   | 19 silicon rubber          |
| 6 heating element                | 13. cooling water outlet | 20. gas outlet             |
| 7. pyrex tube                    | 14. SiC heating element  |                            |

Fig.1. Schematic diagram of reaction apparatus for preparation of TiN.

생성물의 정량은 Si 내부표준법으로 행하였으며 시료에 대하여 Si(99.9%)분말을 20w/o 첨가하였다.

TiN의 crystallite 크기는 Scherrer 식<sup>11)</sup>

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \dots\dots\dots (1)$$

을 사용하여,  $\lambda$ 는 1.5405Å, k는 0.94로 하여 계산하였다. 이때 반가폭 B는 Warren 식<sup>12)</sup>을 사용하여 보정하였다.

$$B^2 = B_m^2 - B_s^2 \dots\dots\dots (2)$$

TiN의 crystallite의 크기는 (200)면의 회절선을 분당 scanning speed 0.5°로 주사하여 측정하였다. 표준회절선으로서 Si의 (220)면의 회절선을 사용하였다.

격자정수의 측정은 TiN의 (111), (200), (220), (311), (222)면에 대한 면간 거리와 격자정수의 관계식<sup>13)</sup>

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \dots\dots\dots (3)$$

을 UNICS 프로그램<sup>10)</sup>을 이용하여 CYBER-180전산기로 처리하였다.

2.4. SEM-EPMA 관찰

생성물의 미세구조는 합성분말을 에탄올중에서 초음파 분산시켜 주사형전자현미경(국제과학기술기사, Alpha-30 A)으로 가속전압 30kv로 주사함으로써 관찰하였다.

EPMA 장치로서 Electron Probe Micro Analyzer (Hitachi 사제, HSM-2B)를 이용하여 생성물시료 표면에 백금을 증착하여 Ti 및 N의 농도분포를 조사하였다. 이때 사용한 가속전압은 Ti의 경우는 25kV, N의 경우는 15kV이며 시료의 전류는 0.05mA 이고 분광결정으로는 LiF(TiK $\alpha$ )와 STE(NK $\alpha$ )를 사용하였다.

2.5. 입자크기분포측정

입도측정은 입자크기분석기(Malvern 기기사, Mastersizer)를 사용하여 laser 산란법으로 행하였다. 회전속도는 60rpm 이고, 분산매로 에틸알코올을 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 생성물의 동정 및 생성량의 변화

Al/TiCl<sub>3</sub>=0.8(몰비)인 혼합시료를 각온도에서 2시간 반응시켜서 얻은 생성물에 대한 X선회절도를 Fig. 2에 나타내었다. 환원질화반응은 500°~600°C에서 일어나기 시

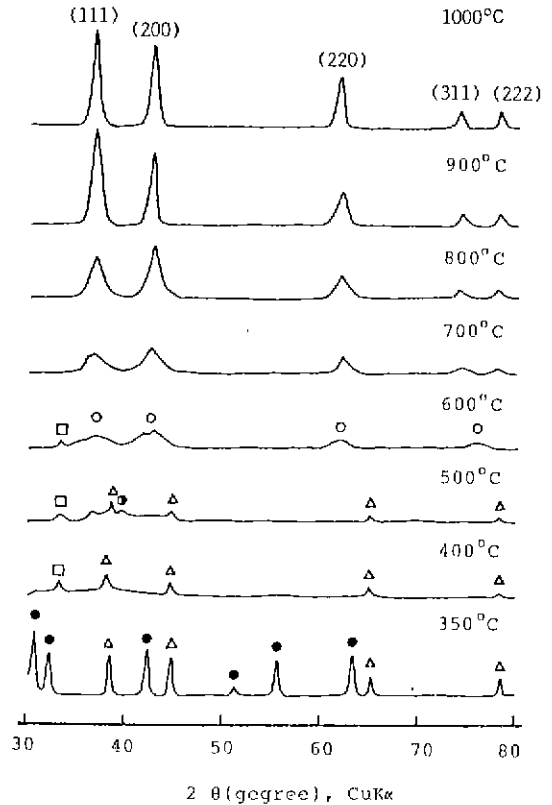


Fig. 2. XRD patterns of the products obtained by heating the powder mixture of TiCl<sub>3</sub> and Al (1 : 0.8, molar ratio) in N<sub>2</sub> stream. Holding time was 2h. Δ : Al, ○ : TiN, ● : TiCl<sub>3</sub>, □ : TiCl<sub>2</sub>, ⊙ : Ti<sub>2</sub>N.

작하였으며, TiCl<sub>3</sub>의 회절선은 400°C 이상에서 나타나지 않는 대신 TiCl<sub>2</sub>의 회절선이 나타났으며, Al의 회절선은 600°C 이상에서 나타나지 않았다. 또한 반응시 현상으로 약 400°C부터 백연이 발생되어 반응관 냉온부에 부착되었다. 이 부착물을 분석한 결과 AlCl<sub>3</sub>로 판명되었다.

본 실험에서의 TiCl<sub>2</sub>의 생성은 앞의 설명에서 알 수 있는 바와 같이 400°C에서 AlCl<sub>3</sub>와 TiCl<sub>2</sub>가 거의 동시에 생성함으로 부터 TiCl<sub>3</sub>의 불균화 반응에 의한 것이라기보다는 Al에 의한 환원에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 TiCl<sub>3</sub>의 Al에 의한 환원은 400°C부근에서 일어나기 시작하여 600°C에서 종료함을 알 수 있다.

600°C 이상에서 TiN의 폭넓은 회절선(2θ=36.8, 42.6, 62.0, 74.2, 78.1°)이 출현하여 반응온도의 상승과 더불어

어 회절강도는 증가하였고, 700°C 이상에서는 TiN 단상으로 존재하였다. 질화티타늄에는 NaCl 형 구조를 갖는 TiN 이외에 저급화합물인 Ti<sub>2</sub>N 이 존재하는데, 500°C 생성물에서의 2θ=39.3°(d=2.29Å) 회절선과 Ti<sub>2</sub>N 의 최대 회절강도가 잘 일치하였다.

초기반응과정을 조사하기 위하여 Al/TiCl<sub>3</sub>=1(몰비), 반응온도 350~1000°C에서 4분간 유지시켜 급냉한 후 얻은 생성물에 대하여 X 선회절시험으로 각 생성물을 동정하고, 생성물에 미치는 반응온도의 영향을 Fig.3에 나타내었다. TiCl<sub>2</sub>의 감소와 더불어 TiCl<sub>3</sub>가 생성하여 500°C 까지 증가하다가 그 이후 온도의 상승과 더불어 감소하여 700°C부근에서 소실하였다. TiCl<sub>3</sub>의 감소는 Al의 환원작용에 따른 Ti의 생성에 기인한다고 생각된다.

Al의 회절선은 600°C부근까지 잔존하였고, 2시간 반응에서는 확인되지 않았던 AlTi는 500°C에서 생성하여 증가하다가 600°C를 정점으로 감소하는 경향을 나타내었다. AlTi의 감소에 수반하여 TiN의 회절강도는 증가하였다. 이로 부터 AlTi는 TiN의 생성에 관여하는 중간화합물임을 알 수 있다. Fig.2와 관련지어 보면 700°C 이상에서 AlTi와 TiCl<sub>2</sub>는 반응초기에 일시적으로 존재하다가 반응시간이 경과함에 따라 소실하고 TiN 단상으로 존재함을

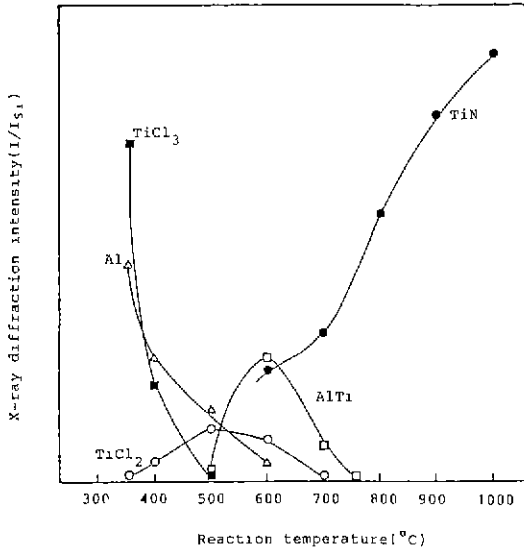


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the products prepared from the mixture of TiCl<sub>3</sub> and Al(1 : 1, molar ratio) under N<sub>2</sub> stream. Holding time was 4 min.

알 수 있다.

이상의 XRD 분석결과, TiCl<sub>3</sub>(s)는 350°C 이상에서 Al(s, l)과 반응하여 TiCl<sub>2</sub>(s)와 AlCl<sub>3</sub>(g)로 변화하고 이때 생성된 TiCl<sub>2</sub>(s)는 500°C 이상에서 Al(s, l)에 의한 환원에 의하여 Ti(s)가 생성되고, 또한 500°C 이상에서 AlTi(s)와 TiCl<sub>2</sub>(s)가 반응하여 AlTi로부터 Al의 추출로 인한 Ti(s)가 생성되는 것으로 추정된다. 이 Ti는 500°C 이상에서 N<sub>2</sub> 및 Al과 경쟁반응하여 TiN(s)와 AlTi(s)를 생성하나 반응온도가 증가하고 반응시간이 경과함에 따라 TiN의 생성반응이 AlTi보다 우세한 것으로 생각된다. XRD 분석결과 Ti의 회절선이 검출되지 않음으로 부터 Ti는 활성화된 비정질상태로 존재하는 것 같다.

반응온도 700~1000°C, 2시간 가열에서의 Al/TiCl<sub>3</sub>=1.5, 2, 3(몰비)혼합시료에 대한 X-선회절도를 Fig.4에

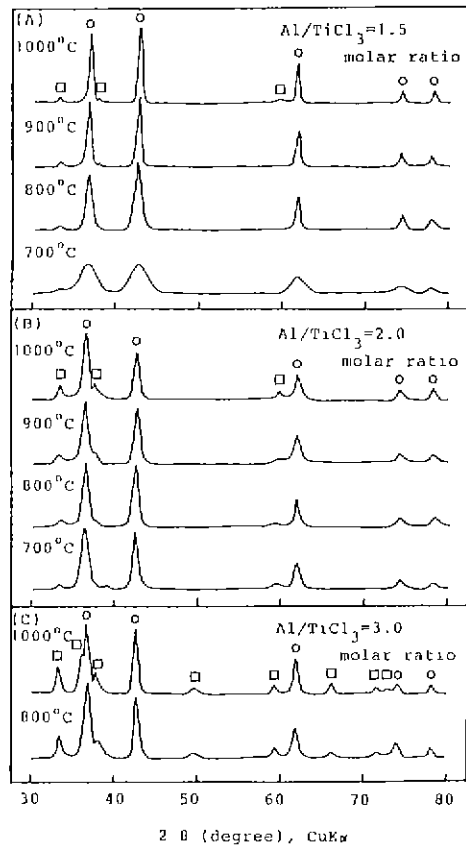
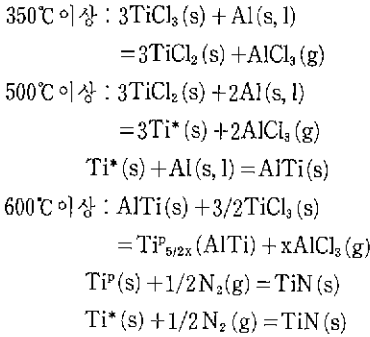


Fig. 4. XRD patterns of the products prepared from TiCl<sub>3</sub> and Al at various temperatures for 2h under N<sub>2</sub> stream. ○ : TiN, □ : AlN.

나타내었다. TiN 이밖에 AlN 의 주요 회절선이  $2\theta=33.2, 37.9, 49.8, 59.3^\circ$ 에서 확인되었다. Al 양의 증가에 따라 AlN 의 회절강도는 현저히 증가하였고, 온도의 상승과 더불어 다소간 증가하였다. Al/TiCl<sub>3</sub>=1(몰비)이하에서는 AlN 이 생성되지 않으므로 부터 Takanouchi 등<sup>11)</sup>이 제안한 경쟁반응에서 Ti와 N<sub>2</sub>의 반응이 Al과 N<sub>2</sub>의 반응보다 우세한 것으로 생각된다.

이상의 XRD 분석 결과로부터 TiCl<sub>3</sub>-Al-N<sub>2</sub>계의 반응과정을 살펴보면



의 반응에 의해서 TiN 이 생성된다고 생각된다. 여기서 Ti\*는 활성화 된 미립의 비정질성 Ti 이고, Ti<sup>P</sup>는 AlTi로부터 Al이 추출되는 과정에서 생성된다. 공상의 Ti를 나타낸다.

3.2. 질화반응속도

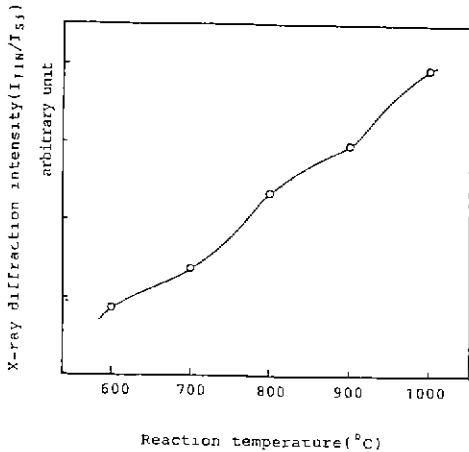


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the amount of TiN prepared from the mixture of TiCl<sub>3</sub> and Al(1:1, molar ratio) under N<sub>2</sub> stream. Holding time was 2h.

Al/TiCl<sub>3</sub>=1(몰비), 반응시간 2시간의 경우 반응온도에 따른 TiN 생성량의 변화를 Fig.5에 나타내었다. 생성량은 온도가 상승함에 따라 증가하였다. 이러한 경향은 금속 Ti의 질화반응 온도보다도 현저히 낮은 온도에서 시작됨을 나타내고 있다<sup>12)</sup>.

TiN의 생성온도를 검토하기 위하여 Al/TiCl<sub>3</sub>=1(몰비)의 혼합물을 600~900°C 온도범위에서 등온가열하여 TiN 생성량의 미소변화를 X선회절시험으로 조사하고, 그 결과를 Fig 6에 나타내었다. 반응개시후 30분까지 TiN의 생성량은 급격히 증가하였고, 그 후 거의 일정치에 도달하였다.

반응의 초기단계를 다음의 1차반응속도식

$$- \ln(1-\alpha) = kt \dots \dots \dots (4)$$

에 따른다고 가정<sup>13)</sup>하고 1000°C, 2시간 반응시의 TiN 생성량을 기준으로 하여 주어진 조건에서의 TiN 생성량의 비로써 반응율을 구하였다. 환원질화민응의 결보기 활성화 에너지를 산출하기 위하여 식(4)로부터 구한 속도정수 k를 Arrhenius plot 한 결과 lnk와 1/T이 직선적으로 비례하므로 이 반응은 1차 반응식에 따름을 알 수 있고, 그

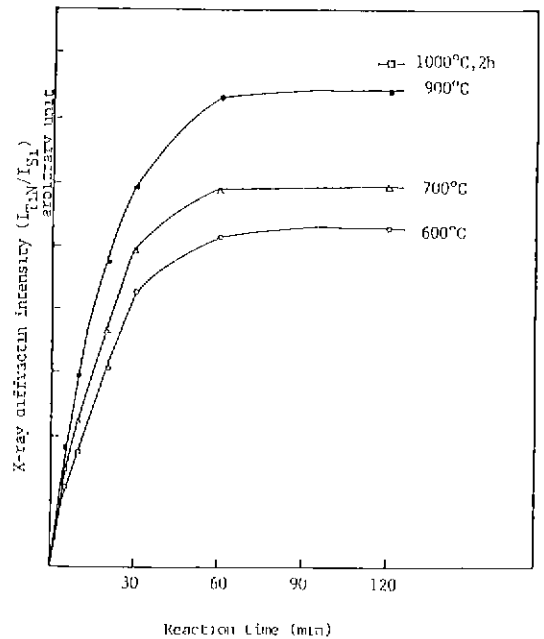


Fig. 6. Effect of reaction temperature and reaction time on the formation of TiN from the mixture of TiCl<sub>3</sub> and Al(1:1, molar ratio) in N<sub>2</sub> stream.

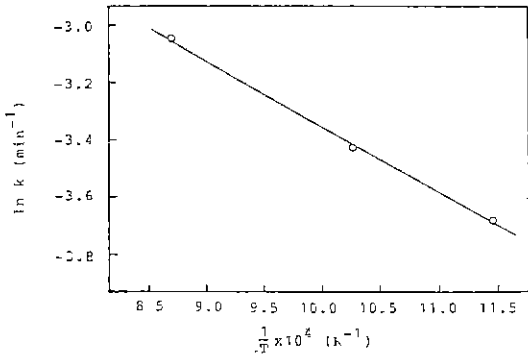


Fig. 7. Arrhenius plot of nitridation synthesis of TiN from  $TiCl_3$  by reduction with Al under  $N_2$  stream.

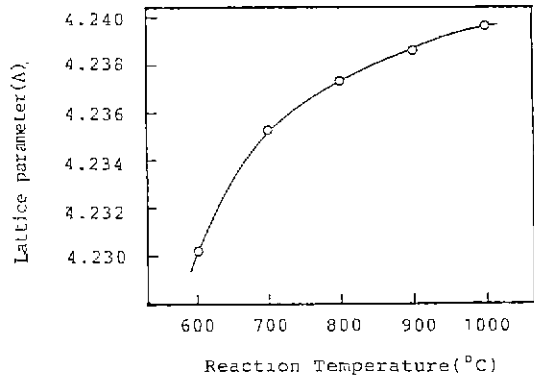


Fig. 10. Effect of reaction temperature on lattice parameter of TiN prepared from the mixture of  $TiCl_3$  and Al(1:1, molar ratio) in  $N_2$  stream. Holding time was 2h.

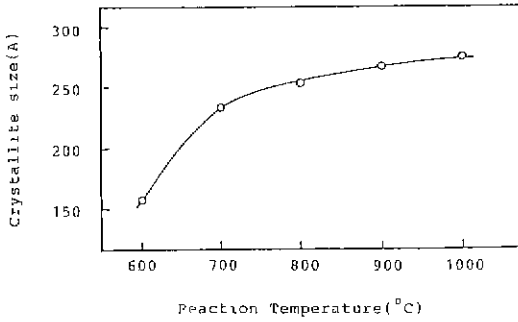


Fig. 8. Effect of reaction temperature on the crystallite size of TiN prepared from the mixture of  $TiCl_3$  and Al(1:1, molar ratio) under  $N_2$  stream. Holding time 2h.

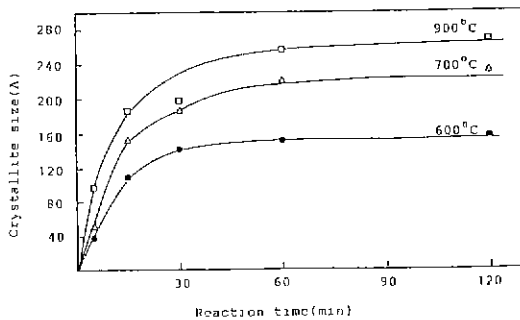


Fig. 9. Effect of reaction temperature and reaction time on crystallite size of TiN prepared from mixture of  $TiCl_3$  and Al(1:1, molar ratio) under  $N_2$  stream.

결과를 Fig. 7에 나타내었다. 최소2승법을 적용시켜 얻어진 직선의 기울기로 부터 구한 결보기활성화에너지는 약 4.2 kcal/mole 이었다.

### 3.3. Crystallite의 크기 및 격자상수

각 반응조건에서 얻은 TiN 분체에 대하여 crystallite의 크기 및 격자정수를 측정하였다. Al/ $TiCl_3$ =1(몰비)의 혼합물에서 TiN의 crystallite 크기에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 8에, 등온가열시 반응시간의 영향을 Fig. 9에 나타내었다

600°C에서 TiN의 crystallite 크기는 160Å 정도로 작았고 가열함에 따라 그 크기가 증대하여 1000°C에서는 255 Å에 달하였다. 600°C 반응에서는 15분가열시 이미 110Å에 달하였고 시간의 경과와 더불어 서서히 증대하다가 30분이상에서는 140Å 정도로 거의 일정치에 도달하였다. 700°C와 900°C 반응에서도 유사한 미소변화를 나타내었고, 900°C에서는 약 260Å 까지 증대하였다.

Al/ $TiCl_3$ =1(몰비)의 혼합물에서 격자정수에 대한 반응온도의 영향을 Fig. 10에 나타내었다. TiN의 격자정수는 4.231~4.239Å 범위내에서 온도의 상승과 더불어 증가하는 경향을 나타내다가 1000°C에서는 거의 이론치에 근접하였다.

또한 반응온도 1000°C, 2시간 반응에서 TiN 격자정수에 미치는 Al/ $TiCl_3$  혼합비의 영향을 Fig. 11에 나타내었다. TiN의 격자정수는 혼합비에 따라서 4.237~4.246Å의 범위내에서 변화하였다. Al/ $TiCl_3$ =1.5(몰비)이상에

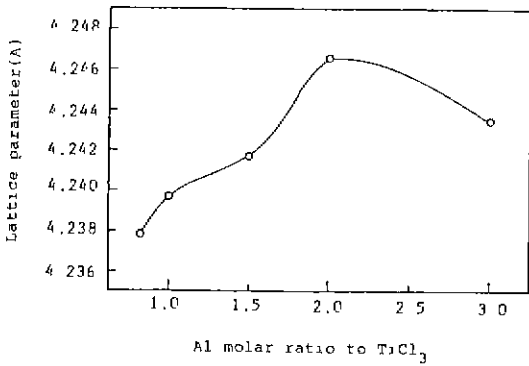


Fig.11. Effect of Al/TiCl<sub>3</sub> molar ratio on lattice parameter of TiN prepared from the mixture of TiCl<sub>3</sub> and Al at 1000°C in N<sub>2</sub> stream. Holding time was 1h.

서의 다소 큰 격자정수값은 육방정 Wurzite 결정구조에 속하는 AlN(a=3.114Å, c=4.9792Å)의 생성에 기인하

는 것 같다. Ehrlich<sup>14)</sup>와 Brager<sup>15)</sup>의 격자정수와 N/Ti 원자비와의 관계 데이터로부터 본 실험에서 얻은 TiN의 조성범위는 TiN<sub>0.8</sub>에서 TiN 까지로 추정된다.

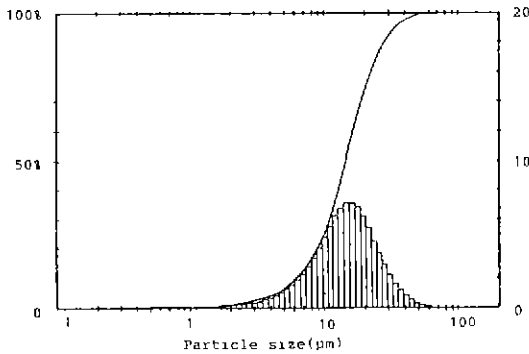
### 3.4. 입자크기분포

Al/TiCl<sub>3</sub>=1(몰비), 800°~1000°C의 온도범위에서 2시간 반응시켜 얻은 생성물에 대한 입자크기분포의 측정결과를 Fig.12에 나타내었다. 입자크기분포에 대한 반응온도의 영향은 미소하였으며 평균입경은 14μm 정도이었다.

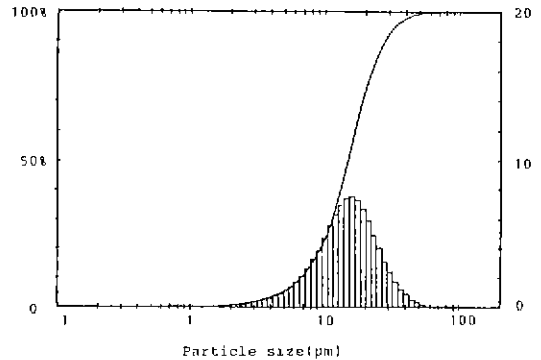
### 3.5. SEM-EPMA관찰

Al/TiCl<sub>3</sub>=1(몰비), 반응온도 600°~1000°C에서 2시간 반응시켜 얻은 반응생성물에 대한 표면 관찰결과를 Fig.13에, Al/TiCl<sub>3</sub>=1(몰비), 1000°C, 2시간 반응생성물을 SEM 관찰 후 동일 면적에 대한 TiKα 및 NKα 분석결과를 Fig.14에 나타내었다.

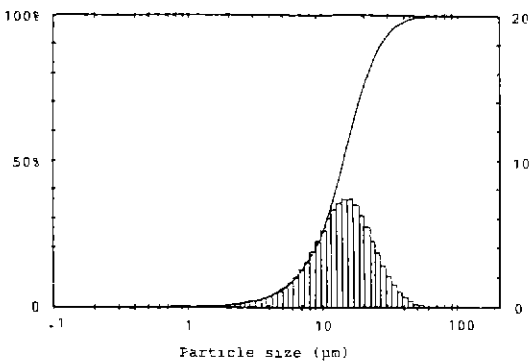
800°C 이상의 생성물에서 수 μm 입자가 응집상태를 이루고 있음을 볼 수 있으며 표면은 다공의 형상을 나타내었다. TiN의 crystallite 크기가 1000°C에서 이미 260Å에 달하므로 여기서 관찰된 입자는 TiN 미결정으로부터 생



(a)



(b)

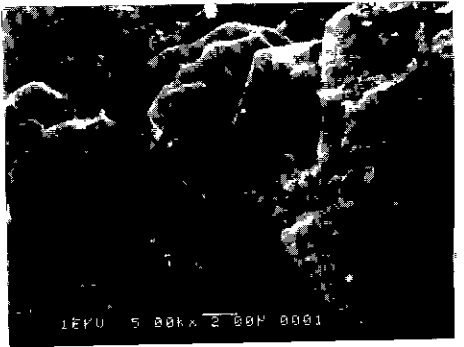


(c)

Fig.12 (a). Particle size distribution of TiN powders prepared from the mixture TiCl<sub>3</sub> and Al (1 : 1, molar ratio) at 800°C for 2h under N<sub>2</sub> stream.

(b). Particle size distribution of TiN powders prepared from the mixture TiCl<sub>3</sub> and Al (1 : 1, molar ratio) at 900°C for 2h under N<sub>2</sub> stream.

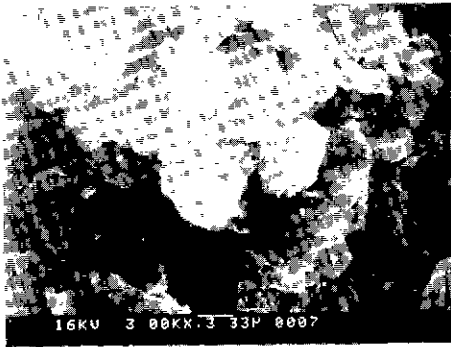
(c). Particle size distribution of TiN powders prepared from the mixture TiCl<sub>3</sub> and Al (1 : 1, molar ratio) at 1000°C for 2h under N<sub>2</sub> stream.



(a) 600°C



(b) 800°C

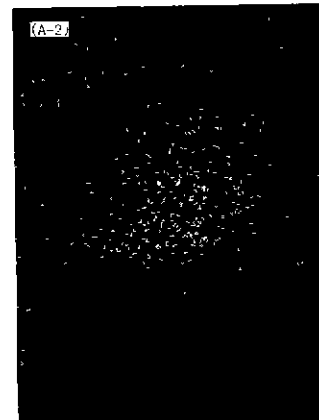
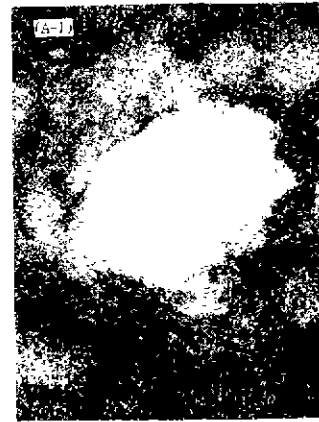


(c) 1000°C

**Fig.13.** Scanning electron micrographs of TiN powder prepared from the mixture of  $\text{TiCl}_3$  and Al(1 : 1, molar ratio) under  $\text{N}_2$  stream. Holding time was 2h.

성된 다결정체로 생각된다.

EPMA 분석결과 거의 동일 위치에서  $\text{TiK}\alpha$  및  $\text{NK}\alpha$ 가 검출되었으며 농도의 세기는  $\text{TiK}\alpha$ 가 다소 컸다. 이러한 사실은 본 실험에서 얻은 TiN의 조성범위와 근사적으로 일치하며 또한 가속전압의 영향도 있는 것으로 생각된다.



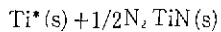
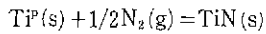
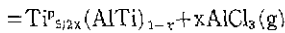
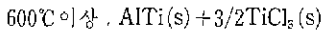
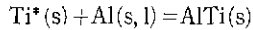
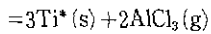
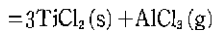
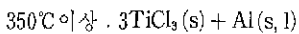
**Fig.14** SEM-EPMA of TiN powder prepared from the mixture of  $\text{TiCl}_3$  and Al(1 : 1, molar ratio) at 1000°C for 2h under  $\text{N}_2$  stream (A) SEM, (A-1) and (A-2) show  $\text{TiK}\alpha$  and  $\text{NK}\alpha$  X-ray image of the area identical with that of (A), respectively. Magnification, X1000.



## 4. 결 론

본 연구에서는 Al을 환원제로 사용하여 N<sub>2</sub>가스 유통하에서 염화티타늄(III)으로 부터 질화티타늄의 합성을 시도하여 다음과 같은 사실을 확인하였다.

1) TiCl<sub>3</sub>-Al-N<sub>2</sub>계 반응에 의한 TiN 생성은 600°C 부근에서 시작하며 그 생성량은 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 증대하였으며, Al/TiCl<sub>3</sub>=1.5(몰비) 이상에서는 AlN이 생성하였다. 초기질화반응과정에서 중간상 AlTi가 생성하였으며, TiN의 생성기구는 다음의 반응식



으로 나타낼 수 있었다. Al/TiCl<sub>3</sub>=1.0(몰비)에 있어서 환원질화반응의 절보기형성화에너지는 약 4.2kcal/mole (600~900°C)이었다.

2) Al/TiCl<sub>3</sub>=1.0(몰비), 2시간 반응에서 얻은 TiN 분체의 crystallite의 크기는 600°C에서 160Å 정도로 작았고, 가열함에 따라 그 크기가 증대하여 1000°C에서는 약 255Å이었다. TiN의 격자정수는 4.231~4.239Å 범위내에서 온도상승과 더불어 증가하다가 1000°C에서는 거의 이론치에 근접하였다. 600°, 800°, 1000°C에서 얻은 TiN 분체에 대한 SEM 관찰 결과 미세한 입자들이 응집체를 형성하고 있었고, laser 산란법으로 측정된 평균입자크기는 약 14μm이었다.

## 「후 기」

본 논문은 한국과학재단의 연구비(과제번호 891-0603-023-1)지원으로 이루어졌습니다.

## REFERENCES

1. L.E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides," p.1. Academic Press, New York and London, 1971.
2. R.M. Fulrath and J.A. Pask, "Ceramic Microstructures," p.489-509, John-Wiley and Sons, New York, 1968.
3. R. Kieffer and P. Schwarzkopf, "Harstoffe und Hartmetalle," Springer, Vienna, 1953.
4. F.H. Pollard and P. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1707 (1950).
5. K. Sugiyama, S. Pac, Y. Takahashi and S. Motojima, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1545 (1975).
6. E. Friedrich and L. Sitting, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **143**, 293 (1925).
7. T. Mukaiibo, M. Kanno, T. Mitamura and K. Yoshihara, *J. Nucl. Sci. Tech.*, **3**, 388 (1966).
8. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," p. 284, Addison-Wesley Pub. Co., 1978.
9. B.D. Cullity, *ibid.*, p.46.
10. UNICS Program, *Crystallographic Society, Jpn.*, 1967.
11. M. Takaouchi, T. Mori, T. Ida and T. Mitamura, *Nippon Kagaku-Kaishi*, **7**, 861-868 (1979).
12. 新居善三郎, 林宏, 中村專一, 東伸行, 名工試報告, **11**, 119 (1962).
13. S. Okada and T. Atoda, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88** (5), 242-247 (1980).
14. P. Ehrlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **259**, 1 (1949).
15. A. Brager, *Acta Physicochim, USSR* **11**, 617 (1939).