

〈 論 文 〉

## 직접질화법에 의한 (Ti, Al)N계 복합질화물의 합성 ( I )

손용운·이영기·황연·조영수\*·김석윤\*\*

한국자원연구소 광물활용소재부

\* 홍익대학교 공과대학 금속공학과

Synthesis of (Ti, Al)N Powder by the Direct Nitridation (1)

Yong-Un Sohn, Young-Ki Lee, Yeon Hwang

Young-Soo Cho\*, Suk-Yoon Kim\*

Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Daejeon

\* Dept. of Material Science & Metallurgy, Hong-ik University, Seoul

### ABSTRACT

TiN and AlN are ceramic materials with mechanical and chemical properties for use in structural applications at elevated temperature. The purpose of this research is to develop the technology for the synthesis of (Ti, Al)N powder, which shows simultaneously the excellent properties of TiN and AlN, from the mixed powder ( $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ ,  $Ti_{0.5}Al_{0.5}$  and  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ ) by the direct nitriding method. The effects of variables such as temperature, mixing ratio of Al to Ti in raw material were investigated. The (Ti, Al)N powder can be easily synthesized from the mixed powder by the direct nitriding method. Among the mixed powders, the nitriding behavior decreased with increasing the ratio of Al to Ti. This behavior is well explained by the nitriding mechanism presented in this research.

### 1. 서론

질화티타늄(TiN)은 티타늄과 질소와의 강한 결합력으로 고융점, 고경도 및 뛰어난 내마모성을 나타내며, 화학적으로도 매우 안정하여 각종 분위기에서 저항성이 좋다. 따라서 절삭공구 및 금형재 등의 수명향상을 위하여 표면피막재료로서 널리 이용되고 있을 뿐만 아니라 표면장식막, IC에서 확산방지(diffusion barrier)막 등의 넓은 적용범위를 가지고 있다<sup>1-4)</sup>. 또한 질화알루미늄(AlN)

은 공유결합 화합물로서 고열전도성, 전기절연성, 반도체 Si와 거의 비슷한 열팽창특성 및 용융금속·용융염에 대한 내식성 등이 뛰어나 고집적화, 고출력화가 요구되는 전자재료 분야에서 차세대 IC기판(substrate)재료로서 기대되고 있는 물질이다<sup>5,6)</sup>. 따라서 이러한 질화티타늄과 질화알루미늄이 복합화된 복합질화물이 합성된다면 각각의 질화물의 특성이 조합되어 단일물질에서는 볼 수 없는 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 그러므로 최근에는 이들 금속질화물을 금속탄화물 혹은 금속

질화물계 초경재료의 첨가재료로서의 응용뿐만 아니라, 초경(절삭공구)재료로서 TiN계 단독 혹은 Ti-Al-N계, Ti-Al-V-N계 복합질화물의 응용 가능성이 활발히 연구 검토 되어지고 있다<sup>9,12)</sup>.

이러한 복합질화물은 입자의 기본적인 복합형식에 따라 입자표면에 미세한 이중입자가 존재하는 합체형과 이중물질의 피막이 다수의 층으로 구성된 피복형으로 나눌 수 있다<sup>13)</sup>. 그리고 Ti-Al-N계 복합질화물의 합성방법은 금속 Ti과 Al을 혼합하거나 혹은 Ti-Al계 금속간화합물을 출발원료로 하여 질소 혹은 암모니아가스와의 상호반응에 의해 제조하는 직접질화법과 TiN 및 AlN분말에 Ti-Al계 금속간화합물 및 Ti, Al 금속 분말을 일정량 상호 혼합하여 알곤 가스 및 진공분위기하에서 이들 입자간의 상호 확산반응을 이용하여 합성하는 상호 확산법 등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 직접질화법은 금속 Ti과 Al분말을 상호 혼합한 후 질화처리에 의하여 합성하므로 공정이 간단하여 매우 경제적이나, 상호확산법은 입자간의 상호 확산반응을 이용하므로 장시간이 소요될 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 질소가스 분위기하에서 Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>, Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>, Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>의 3가지 원자 조성비(at%)로 혼합한 금속분말을 thermo-electrobalance를 이용하여 질화거동을 비교한 후 복합질화물을 합성하고자 하였다. 또한 직접질화법으로 합성한 Ti-Al-N계 복합질화물과 TiN, AlN의 상호 혼합분말에 대한 고온산화거동을 상호 비교조사하여 복합질화물 분말의 직접적인 응용에 앞서 기초자료로써 활용하고자 하였다.

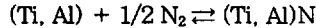
## 2. 실험방법

### 2-1. 시료 및 가스

본 실험에 사용된 금속 티타늄과 알루미늄분말은 각각 순도 99.9% 이상의 일본 고순도사제로 평균입도는 약 45 $\mu$ m 정도였으며, 입자의 형상은 현미경 관찰 결과 구형과 불규칙적인 형상을 가지고 있었다.

Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>, Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>, Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>의 3가지 원자조성비(at%)로 혼합한 금속분말과 질소가스와의 상호반응에 의하여 (Ti, Al)N계의 복합질화물을 합성하는 방법은 아래의 화학식과 같이 표기된다. 식에서 알 수 있는 바와 같이 금속분말들의 상호 혼합이므로 각각의 금속들과 질소가스와의 반응 즉, 질화거동이 중요한 변수일 것으로

생각된다.



또한 사용한 질소가스는 반응중의 불순물, 특히 산소의 혼입을 방지하기 위하여 99.9999% 이상의 초고순도 질소가스를 Cu분말 및 스폰지 티타늄분말이 장입된 석영관 (750 $^{\circ}$ C로 일정하게 유지)과 silica gel 및 염화칼슘을 채운 bath를 각기 통과시켜 정제한 후, 유량조절기를 통하여 반응관내로 흘려 주었다. 또한 시료를 장입한 후, 반응관내를 진공으로 하여 탈가스를 완전히 한 다음 정제된 알곤가스(99.999%)로 5회 이상 치환시켜 질소분위기에서 열처리를 실시하였다. 산화실험에서 반응가스는 99.9% 이상의 순수한 산소를 사용하였다.

### 2-2 실험장치

본 실험에 사용한 열처리 장치는 그림 1과 같이 정제 가스의 도입부분, 고진공장치, 반응로로 구성되어 있다. 진공장치는 Balzers 사제의 Turbomolecular Pump system이 장착되어 상온에서 10<sup>-6</sup>mbar 정도의 진공도를 유지시킬 수 있으며, 반응로의 반응관은 40mm $\phi$  × 600mm의 석영관 혹은 알루미늄관을 사용하였고, 고진공밸브 및 고압밸브를 사용하여 진공 및 탈가스를 원활히 할 수 있도록 하였다. 본 열처리 장치의 조작방법은 먼저 시료를 장입한 후, 시료 옆에 Getter로써 질화티타늄 분말을 장입하여 반응 중 불순물의 혼입, 특히 산소의 혼입을 최소화하였다. 시료 장입후 반응조를 진공으로 하여 반응관의 탈가스를 완전히 한 후, 정제된 질소 혹은 알곤가스로 5회 이상 치환시킨 후 소정의 분위기에서 열처리를 실시하였다.

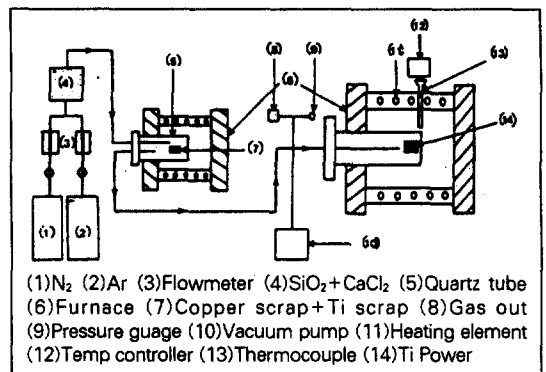


Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum furnace in this study.

2-3. 분석

질화 및 산화반응중의 시간과 온도변화에 따른 시료의 총 중량변화(TG)를 연속적으로 측정하기 위하여 thermo-electrobalance를 사용 하였다. 그림 2는 본 실험에 사용한 electrobalance (CAHN1000, USA)의 개략적인 모식도이며 측정 가능한 정밀도는 0.5 $\mu$ g 정도이고, 최대중량 100g까지 측정할 수 있으며 레코더와 컴퓨터로 동시에 실험자료를 받아 처리할 수 있도록 구성되었다. 반응로는 수직관상로서 PID 온도조절기(s-type 열전대)를 사용하여 실험온도를  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  이내로 유지시켰으며 반응로의 반응관은 알루미늄관( $\phi = 30\text{mm}$ )을 사용 하였다. 또한 반응관의 하단에 고진공밸브, 고압밸브 및 진공펌프를 부착하여 진공 및 탈가스를 원활히 할 수 있도록 하였다. 질화 및 산화반응에 대한 electrobalance의 측정조건은 0.3ml 용량의 알루미늄 도가니에 시료를 소정량 장입한 후, 백금제의 basket에 넣어 질소 및 산소가스 분위기하에서 실시하였다.

합성된 분말은 X-선 회절분석에 의해 생성물의 결정 구조를 조사하였다. X-선 회절조건은 Cu target를 사용 하였으며 가속전압 30kV, 가속전류 40mA에서 행하였다.

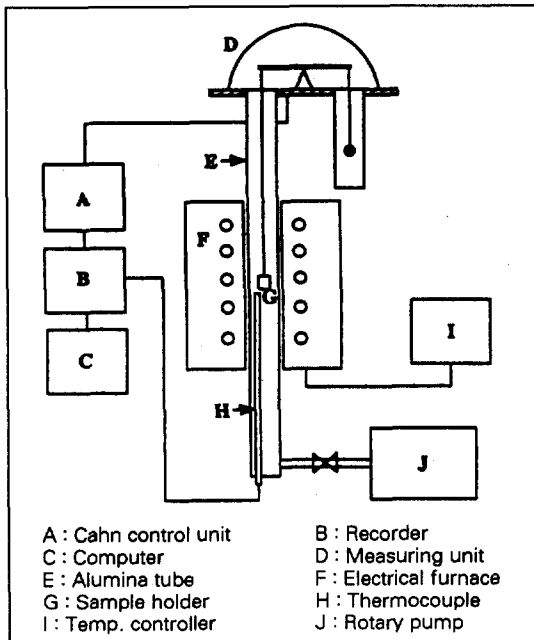


Fig. 2 Apparatus of CAHN balance used in this study.

또한 질화처리된 시료들에 대한 질소의 정량분석은 열중량 분석법을 이용하였다. 그리고  $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ ,  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ ,  $\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ 의 혼합조성비(at%)에 따른 발열반응 거동의 변화는 Netzsch사제의 DSC 및 TG분석기를 사용하여 분석하였다. 그리고 입자의 형상 및 크기는 광학 현미경 및 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 아울러 주사 전자현미경에 부착된 EDS를 이용하여 정성분석도 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 복합질화물의 합성

그림 3(a)는 thermo-electrobalance를 이용하여 알루미늄 도가니에 20mg의 순수 Ti과 Al 분말을 각기 장입한 후 질소가스 유량 100ml/min, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도에서 측정된 순수 Ti과 Al의 중량 변화율(TG)곡선을 나타낸 것이다.

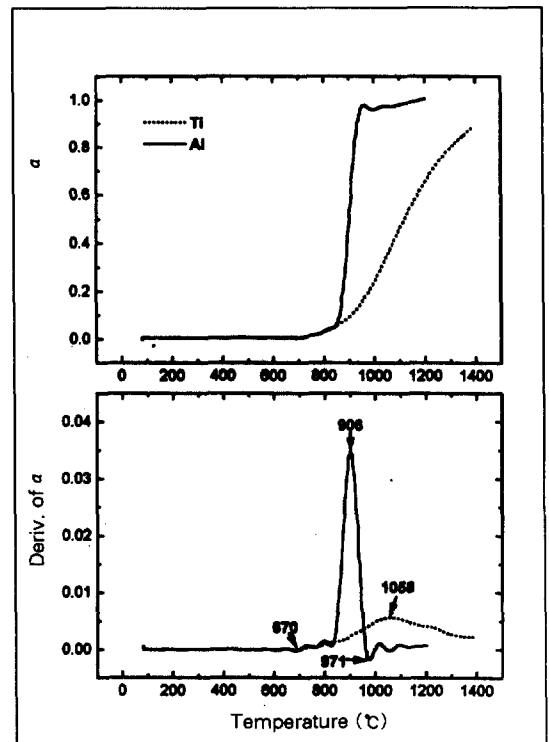


Fig. 3 TG(a) and DTG(b) analysis for Al and Ti powder by the direct nitriding method.

또한 그림 3(b)는 그림 3(a)의 TG곡선을 1차 미분한 DTG곡선으로 이는 TG곡선보다 중량변화에 따른 반응 시작온도(Onset temp.), 반응최대온도(Peak temp.) 및 종료온도(Final temp.) 등을 보다 명확하게 구할 수 있으며, 매우 미소한 중량변화의 검출과 근접한 영역에서 다중 및 복합물질의 중량변화를 명확하게 구분할 수 있어 널리 이용된다. 그림에서와 같이 Ti 및 Al 모두 반응개시 온도는 거의 동일(670℃)하나, Al의 경우 반응최대온도가 Ti에 비해 150℃ 정도 낮으므로 Al이 Ti에 비하여 질화반응이 빠르게 진행되며, Al의 질화반응은 Al의 용점(661℃) 이상의 온도에서 시작된다는 것을 알 수 있다.

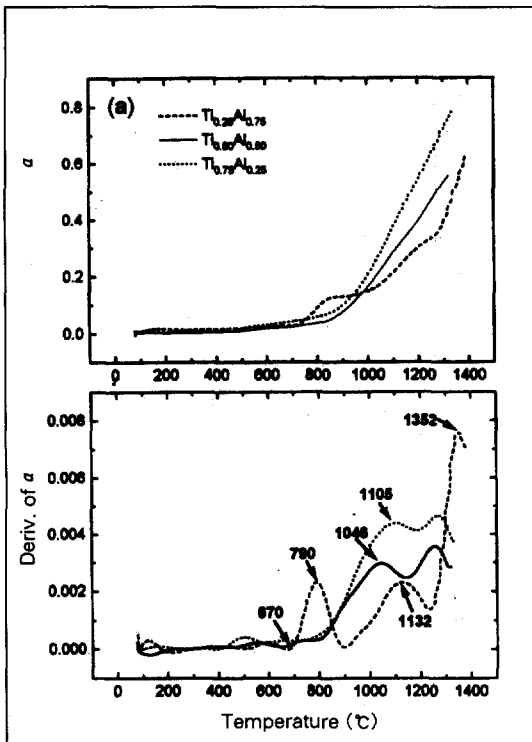
그림 4의 (a)와 (b)는 Ti과 Al의 금속분말을 원자조성 비로  $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ ,  $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ ,  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 가 되도록 상호 혼합한 시료들에 대한 질화반응율( $\alpha$ )과 온도와의 관계 및  $da/dT$ 와 온도와의 관계를 각각 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 혼합된 분말에서 Al 양이 가장 많은  $Ti_{0.25}Al_{0.75}$  시료의 반응 개시온도는 순수 Al과 동일한

670℃ 부근이었으며, 반응초기에는 질화반응이 가장 빠르게 일어나고 있다. 그러나 약 1000℃ 이상의 온도에서는 반응율이 오히려  $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ ,  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$  시료들에 비해 느리나, TG결과의 기울기로부터 알 수 있는 바와 같이 1237℃ 부근에서 질화반응이 급속하게 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 Ti/Al의 혼합비에 따른 각각의 금속들과 질소가스와의 반응 즉, 질화거동의 차이라고 생각된다. 이러한 사실은 동일한 조성비의 시료들을 시료량을 200mg으로 증가시켜 동일조건하에서 실시한 TG DTG결과에서도 Al/Ti의 혼합비가 큰 시료( $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ )는 1250℃ 이상의 온도에서 반응속도가 급격하게 증가되는 것을 볼 수 있었다.

표 1은 그림 3과 4의 결과를 종합한 것으로 Ti, Al,  $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ ,  $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ ,  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$  금속분말들의 질화반응시의 반응개시온도, 반응최대온도, 반응종료온도와 질화반응율( $\alpha$ )이 20%( $\alpha=0.2$ ), 50%( $\alpha=0.5$ ), 70%( $\alpha=0.7$ )일 때의 온도를 각각 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이  $\alpha=0.5$ 일 때  $Al \gt Ti \gt Ti_{0.75}Al_{0.25} \gt Ti_{0.5}Al_{0.5} \gt Ti_{0.25}Al_{0.75}$ 의 순으로 질화가 진행되고 있다. 이러한 사실로부터 Al/Ti의 혼합비가 달라짐에 따라 질화거동이 현저하게 달라지고 있다는 것을 알 수 있다.

**Table 1.** Onset, peak and final temperature, and fractional nitridation of  $\alpha=0.2, 0.5$  and  $0.7$  for various materials.

Sample	Onset temp. (°C)	Peak temp. (°C)	Final temp. (°C)	$\alpha=0.2$ (°C)	$\alpha=0.5$ (°C)	$\alpha=0.7$ (°C)
Ti	670	1058		981	1115	1230
Al	670	906	978	889	907	909
$Ti_{0.25}Al_{0.75}$	670	1352		1091	1339	
$Ti_{0.5}Al_{0.5}$	798	1259		1030	1276	
$Ti_{0.75}Al_{0.25}$	766	1274		995	1178	1285



**Fig. 4** TG(a) and DTG(b) analysis for the mixed (Ti+Al) powder by the direct nitriding method.

그림 5는 AlN분말의 공업적 합성법 중 직접질화법에 의한 Al분말의 질화과정을 도식적으로 나타낸 것이다<sup>(4)</sup>. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Al분말의 질화과정은 대략 다음 5가지의 단계를 거치면서 합성되며, 이러한 AlN표면에서 Crack이 발생하는 기구를 AlN과 Al 사이의 열팽창계수차에 의한 것으로 설명하였다.

- (1) Al 분말표면의 질화
- (2) Al의 용융팽창에 의한 열응력 발생
- (3) 균열의 발생
- (4) AlN막을 깨고 용융 Al의 분출
- (5) 분출 Al의 질화

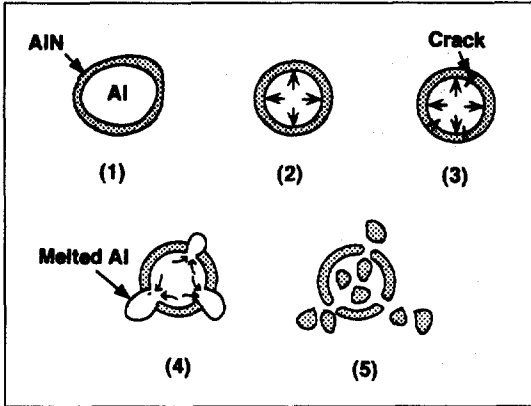


Fig. 5 Schematic diagrams for AlN formation from Al metal powder by the direct nitriding method.

그런데 Ti과 Al분말이 혼합된 시료, 특히 Al/Ti의 혼합비가 큰 시료( $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ )에서 질화반응의 개시온도는 순수 Al의 그것과 거의 동일한 670℃ 부근에서 질화반응이 시작되나, 어느 일정온도(약 1000℃) 이상에서의 반응율은 Al/Ti 혼합비가 작은  $Ti_{0.5}Al_{0.5}$  혹은  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$  보다 오히려 느린 것이 관찰되었다. 이러한 Al/Ti의 혼합비에 따른 질화거동은 그림 6과 같은 반응과정을 거치면서 질화가 진행된 것으로 생각된다. 먼저 Ti과 Al이 혼합된 분말 중에 용융점이 낮은 Al(660℃)이 용해되어 Ti입자 주위에 Al막을 형성(국부적으로는 AlN 또한 형성됐을 것으로 생각됨)하고, Ti입자를 둘러싼 Al이 질소가스와 상호반응에 의하여 AlN피막을 형성(그림 6(2))하여 1250℃ 부근까지는 질화반응이 억제되는 것으로 생각된다. 그러나 1250℃ 이상의 고온에서는 Al의 직접 질화 반응기구와 동일하게 열응력이 발생(그림 6(3))하여 외층의 AlN피막에 Crack이 전파(그림 6(4))되어 이러한 Crack들을 통하여 질소가 침투되어 TiN 혹은 (Ti, Al)N을 형성하여 전체적으로 질화반응이 급속하게 일어나는 것으로 생각된다. 따라서 Ti과 Al분말이 혼합된 시료들의 질화거동, 특히 Al/Ti의 혼합비가 큰 시료

( $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ )의 질화거동이 그림 6과 같은 과정을 거치면서 질화반응이 일어난다면, 일반적으로 금속 Ti와 Al의 질화반응이 발열반응이므로 그림 6의 (2)와 (5)의 온도 부근에서 발열반응의 거동을 나타낼 것으로 생각된다.

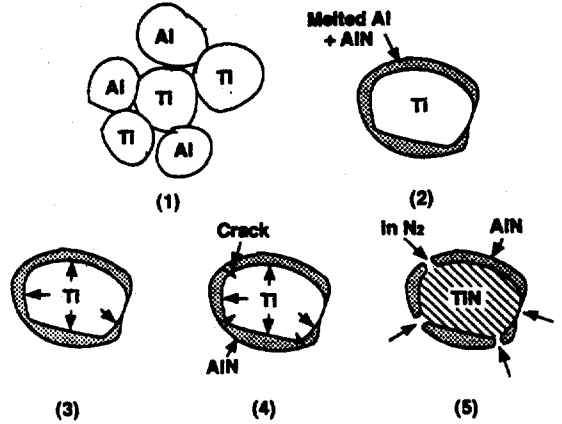
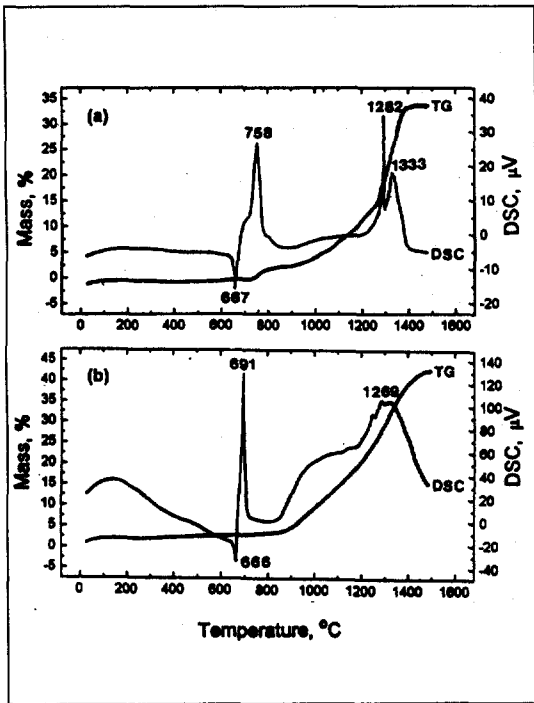


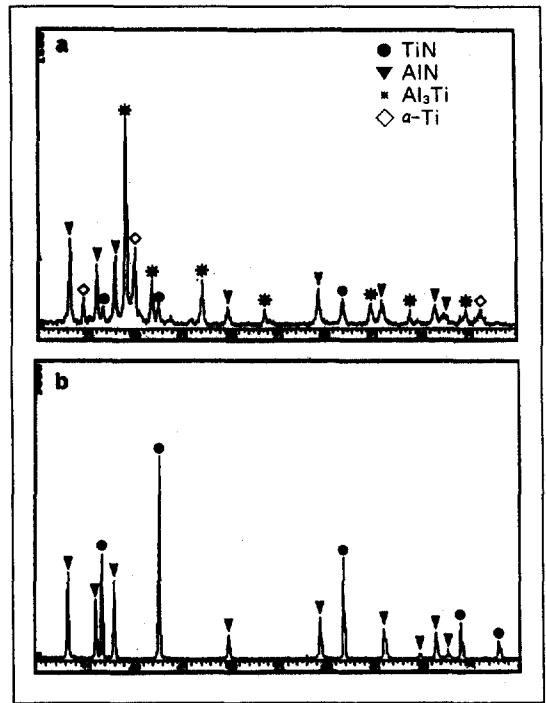
Fig. 6 Schematic diagrams for the (Al, Ti)N formation from the mixed (Ti+Al) powder by the direct nitriding method.

그림 7은 Ti과 Al의 금속분말을 원자조성비로  $Ti_{0.25}Al_{0.75}$  및  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 가 되도록 상호 혼합한 시료들에 대한 DSC 및 TG분석 결과이다. 이 때의 분석조건은 25~1500℃의 온도 범위에서 시료중량 70mg, 승온온도 10℃/min, 질소유량 100ml/min이었다. 그림의 DSC 분석에 의하면  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 시료(그림 7(b))에서는 약 691℃ 부근에서 강한 발열반응을 보이며 온도증가에 따라 발열반응이 일어나 1269℃ 부근에서 또 다른 발열반응 peak를 나타내었다. 이와 같은 691℃에서의 발열반응은 금속 Al의 질화 반응에 의한 결과이며, 691℃ 이상에서의 발열반응은 금속 Al보다 반응속도가 작은 금속 Ti의 질화반응에 의한 것으로 생각된다. 또한, 그림 7(a)의  $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ 시료에 있어서도 약 758℃, 1282℃ 및 1333℃ 부근에서 발열현상의 peak들을 볼 수 있으나, 그림 7(b)의  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 시료와 비교하면 질화반응이 급격하게 일어나는 온도(1282℃)구역이 존재하며, 이 온도에서 발열반응이 대단히 크다. 이상과 같은 DSC결과들로부터 Ti과 Al분말이 혼합된 시료들의 질화거동, 특히 Al/Ti의 혼합비가 큰 ( $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ )의 질화거동이 그림 6과 같은 과정을 거치면서 질화반응이 일어난다고 생각된다.



**Fig. 7** DSC and TG analysis for the mixed (Ti+Al) powder by the direct nitriding method.  
 (a)  $Ti_{0.25}Al_{0.75}$  (b)  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$

그림 8(a)와 (b)는 그림 4의 열중량분석 결과를 토대로 하여 질소가스 분위기하에서 온도변화에 따른  $Ti_{0.25}Al_{0.75}$  시료에 대한 X-선 회절분석 결과를 각각 보여 주고 있다. 그림에서 (a)는 질화반응이 급격하게 일어나기 시작하는 온도, 즉 1300°C까지 5°C/min의 속도로 승온시킨 후 상온까지 노냉시킨 시료의 결과이며, 그림 (b)는 질화반응이 거의 완료되는 온도, 즉 1400°C까지 질화시킨 시료에 대한 결과이다. 그림에서와 같이 (b)에서는  $\alpha$ -Ti와 Al의 회절피크가 검출되지 않은 점으로 미루어 질화반응이 완전히 일어났다고 할 수 있으며 TiN과 AlN의 회절피크만 검출되었다. 그러나 그림 (a)에서는 TiN과 AlN의 회절피크 이외에도 미반응물인  $\alpha$ -Ti와  $Al_3Ti$ 가 검출되었다. 이와 같이 미반응물인  $\alpha$ -Ti와  $Al_3Ti$ 가 검출되는 이유는 그림 6에서와 같이 용융점이 낮은 Al이 용융되어 Ti입자 주위에 Al막을 형성하고, Ti 입자를 둘러싼 Al이 질소가스와 상호반응에 의하여 AlN 피막을 형성하여 질화반응이 억제되므로 AlN피막에 균



**Fig. 8** X-ray diffraction analysis for the  $(Ti_{0.25}Al_{0.75})N$  nitride synthesized by the direct nitriding method.  
 (a) until 1300°C (b) until 1400°C

열이 발생하기 전까지는 AlN피막을 통한 질소의 확산이 방해되므로 Al/Ti계면에서 금속간화합물인  $Al_3Ti$ 가 형성되는 것으로 생각된다.

그림 9는  $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ ,  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 원자조성비로 혼합시킨 시료들을 질소가스 분위기하에서 1300°C, 20시간 질화처리한 (Ti, Al)N계 복합질화물들의 X-선 회절분석 결과를 보여 주고 있다. 이와 같이 질화시간을 장시간 실시한 이유는 Ti와Al의 혼합분말의 질화반응이 완전히 일어나도록 하기 위함과, 또한 1300°C, 2시간 질화처리한 시료들에서  $Ti_2AlN^{15)}$ ,  $Ti_3AlN^{16)}$  및  $Ti_3Al_2N_2^{17)}$  등과 같은 3원계의 질화물이 형성되지 않고 TiN과 AlN만이 생성되므로 질화시간을 장시간으로 하여 3원계 질화물의 형성여부를 조사하기 위함이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $\alpha$ -Ti와 Al의 회절피크가 검출되지 않은 점과 열중량 분석법을 이용한 질소의 정량분석 결과로부터 질화반응이 완전히 일어났음을 확인 할 수가 있었다. 그러나 반응 생성물은 본 연구에서 합성하고자 한 화합물상인

Al-Ti-N 3원계 질화물은 검출되지 않고, TiN과 AlN만이 각각 존재하고 있다.

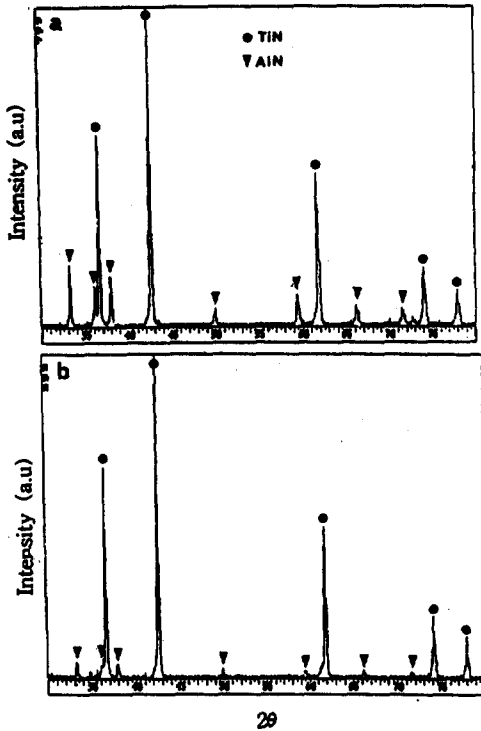


Fig. 9 X-ray diffraction analysis for the (Ti, Al)N nitride synthesized by the direct nitriding method. (1300°C × 20h N<sub>2</sub> atmosphere)  
 (a) (Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)N (b) (Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N

그림 10은 Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>의 원자조성비로 혼합시킨 시료를 1300°C에서 20시간 질화처리한 시료의 SEM사진과 EDS분석 결과를 각각 보여 주고 있다.

점분석과 선분석한 EDS 결과들로부터 30μm 정도의 한 입자내에 Ti과 Al이 골고루 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한 SEM 사진(그림 10(a))에서와 같이 30μm 정도의 한 입자에 2μm 정도의 작은 입자들이 둘러싸고 있음을 알 수 있으며, Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub> 및 Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>의 시료들에서도 이와 같은 현상을 볼 수 있었다. 이는 45μm 정도인 Ti과 Al의 초기입도를 고려 할 때 Ti과 Al분말이 각기 질화되면서 생긴 결과라기보다는 그림 6에서 보여 준 Ti-Al계 질화반응 기구의 결과라고 생각된다. 이와 같은 결과로부터 금속 Ti과 Al분말의 혼합 시료로부터 합성된 복합질화물은 입자표면에 미세한 이중입자가 존재하는 합체형 복합 질화물 이라고 생각된다.

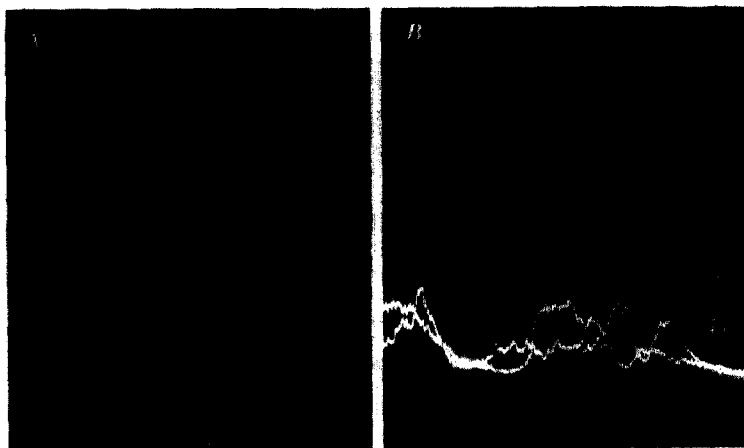
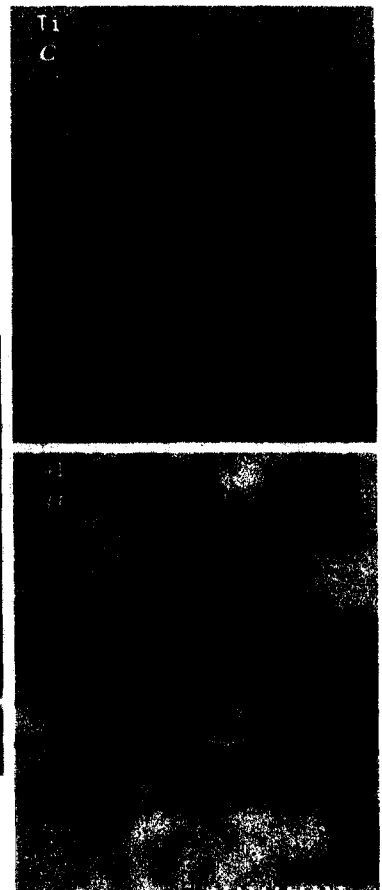


Fig. 10 Scanning electron micrograph, line profile and X-ray dot mapping for the (Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)N nitride synthesized by the direct nitriding method. (1300°C × 20h in N<sub>2</sub> atmosphere)



3-2 복합 질화물의 고온 산화거동

본 절에서는 직접질화법과 상호확산법으로 합성된 (Ti, Al)N계 복합질화물에 대한 고온산화 특성을 electrobalance를 이용하여 연구 검토하였다. 산화실험에 사용한 시료는 전부 분말시료였으며, 입도차로 인한 실험적인 오차를 최소로 하기 위하여 325mesh의 체 (sieve)를 이용하여 -325mesh의 분말만을 시료로 취하였다.

그림 11(a)는 직접질화법 (질소분위기에서 1300℃, 20시간)으로 합성한 (Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N 복합질화물을 대략 20mg 가량 알루미늄이나 도가니에 장입한 후, 99.9%의 고순도 산소를 100ml/min의 속도로 일정하게 유지시켜 승온속도 5℃/min로 하여 온도변화에 대한 (Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N 복합질화물의 중량 변화율( $\alpha$ )을 나타낸 것이다. 또한 이러한 복합질화물과 상호비교를 위하여 TiN과 AlN을

(Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N 원자조성비로 상호혼합한 시료에 대해서도 산화거동을 조사하였으며, 그림 11(b)에는 이들 각각의 시료들에 대한  $d\alpha/dT$ 와 온도와의 관계를 나타내었다. 그림에서와 같이 직접질화법에 의해 합성된 복합질화물이 상호 혼합한 시료보다 거의 100℃ 이상의 고온에서 산화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 그러나 일단 산화가 시작되면 양시료 모두 거의 동일한 속도로 산화가 진행되고 있음을 알 수 있다. 이러한 직접질화법에 의해 합성된 복합질화물의 내고온 산화특성은 그림 10의 SEM관찰에서 알 수 있던 바와 같이 TiN의 입자표면에 2 $\mu$ m 정도의 미세한 AlN 입자들로 둘러싸여 있어, 상대적으로 TiN에 비해 내고온 산화성을 가진 AlN이 TiN의 산화반응을 억제한 결과라고 생각된다. 그런데 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TiN과 AlN을 상호혼합한 시료에서는 산화반응이 급격히 진행되는 두 곳의 온도구역이 관찰 되었는데, 이는 TiN과 AlN이 각각 다른 온도에서

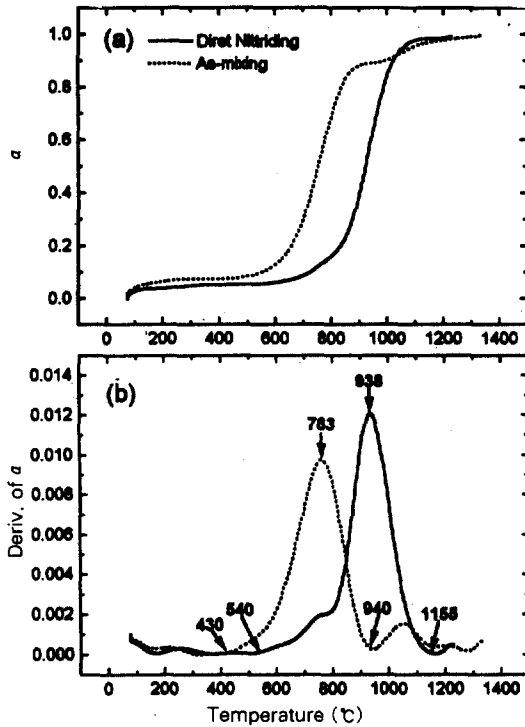


Fig.11 TG(a) and DTG(b) analysis of the oxidation for the mixed (Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N and the (Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N power synthesized by the direct nitriding method.

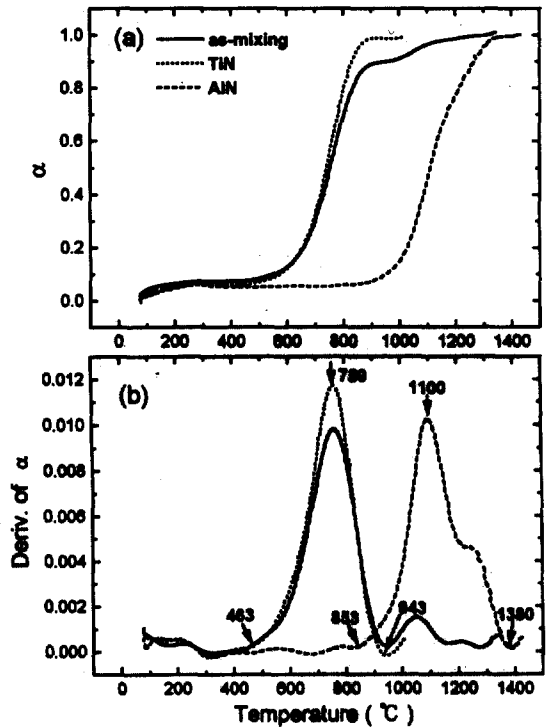


Fig.12 TG(a) and DTG(b) analysis of the oxidation for TiN, AlN and the mixed (Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N powders.



산화가 시작됨으로써 관찰된 결과라고 생각된다.

그림 12는 TiN과 AlN을 (Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)N의 원자 조성비로 상호 혼합한 시료의 질량변화율(a)과 da/dT에 대한 온도와의 관계를 각각 나타내었으며, 상호비교를 위하여 TiN과 AlN 단독의 시료에 대해서도 산화거동을 조사하였다. 그림에서와 같이 TiN과 AlN을 상호혼합한 시료에서는 대략 430℃의 온도에서 산화가 시작되고 있으며, 또한 940℃ 부근에서 다시 급격한 산화현상을 볼 수 있다. 이러한 현상은 그림에서의 TiN과 AlN의 산화거동으로부터 잘 알 수 있다. 즉, TiN은 약 430℃에서 산화가 시작되고 있으며 이는 혼합분말에서의 그것과 아주 잘 일치하며, 또한 AlN 역시 약 850℃ 부근에서 산화가 시작되므로 혼합된 분말에서의 두번째 산화개시온도 부근과 거의 일치하고 있다. 이러한 사실들로부터 TiN과 AlN을 상호 혼합한 시료에서 첫번째 산화개시는 상대적으로 산화가 쉬운 TiN으로부터 시작되어 최종적으로 AlN이 산화됨을 알 수 있다. 따라서 TiN과 AlN 분말을 단순히 혼합시켜 놓은 시료에서는 TiN과 AlN이 상호간의 입자에 어떠한 영향도 미치지 않고 산화가 진행되는 반면에, 직접질화법으로 합성된 복합질화물은 X-선 회절 분석결과 TiN과 AlN으로 각각 존재(그림 9 참조)하고 있다고 할지라도 혼합분말시료에서 볼 수 있었던 산화거동과는 아주 다른 산화거동 -TiN의 표면에 형성된 AlN이 TiN의 산화억제- 을 나타내었다.

표 2는 그림 11 및 12의 결과들을 종합한 것으로 TiN, AlN, TiN과 AlN의 혼합분말 및 직접질화법에 의해 합성된 (Ti, Al)N계 복합질화물들의 산화 반응에 대

한 반응개시온도, 반응최대온도, 반응종료온도와 산화반응율(a)이 20%(a=0.2), 50%(a=0.5), 70%(a=0.7)일 때의 온도들을 각각 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 a=0.5일 때

TiN < as-mixing < Direct nitriding < AlN의 순으로 산화가 진행 되고 있다.

그림 13은 직접질화법(질소분위기하에서 1300℃, 20시간)으로 합성한 (Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N의 복합질화물을 산화반응시킨 시료의 X-선 회절 분석결과이다. 그림에서 각각의 회절 피크들은 Rutile형 TiO<sub>2</sub>와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 판명되었다. 이러한 결과는 TiN과 AlN이 혼합된 시료에서도 동일하게 관찰되었다.

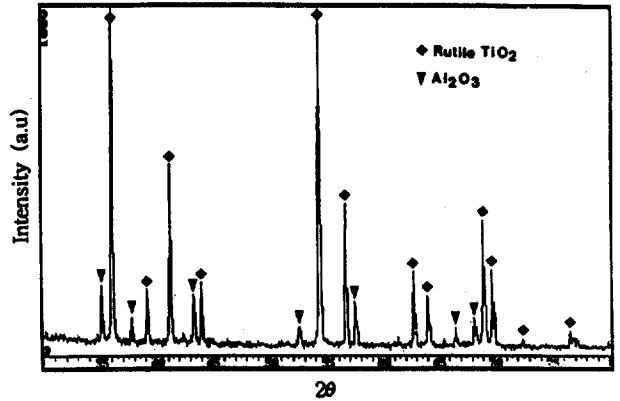


Fig.13 X-ray diffraction analysis for the (Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>)N nitride after the oxidation test in pure O<sub>2</sub> gas.

Table 2. Onset, peak and final temperature, and fractional oxidation of a=0.2, 0.5 and 0.7 for various materials.

Sample	Onset temp.(℃)	Peak temp.(℃)	Final temp.(℃)	a=0.2(℃)	a=0.5(℃)	a=0.7(℃)	Phase
D.N (Ti <sub>0.75</sub> Al <sub>0.25</sub> )N	540	938	1155	843	924	964	TiN +AlN
As-mixing (Ti <sub>0.75</sub> Al <sub>0.25</sub> )N	430	763	940(1155)	664	753	801	TiN +AlN
As-mixing (Ti <sub>0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )N	442	766	940(1193)	677	781	863	TiN +AlN
TiN	463	759	943	655	740	779	TiN
AlN	853	1100	1380	1029	1108	1160	AlN

\* D. N. : direct nitridation

#### 4. 결론

본 연구에서는 Ti+Al 혼합분말( $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ ,  $Ti_{0.5}Al_{0.5}$  및  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ )로부터 (Ti, Al)N계 복합질화물의 합성과 고온 산화거동에 관한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. (Ti, Al)N계 복합질화물은 Ti+Al 혼합분말을 직접질화법에 의하여 합성할 수 있으며, 이러한 복합질화물은 TiN의 입자표면에 미세한 AlN의 입자가 존재하는 합체형이다.
2. Ti+Al 혼합분말의 질화거동은  $Ti_{0.75}Al_{0.25}$  >  $Ti_{0.5}Al_{0.5}$  >  $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ 의 순으로 질화반응율이 증가하며, Ti/Al의 혼합비의 상이에 따른 질화거동은 본 연구에서 제시한 반응모델로서 설명된다.
3. 직접질화법에 의해 합성된 복합질화물은 TiN과 AlN분말의 상호 혼합시료보다 대략 100°C 이상의 내산화특성을 나타내었다.
4. 직접질화법에 의해 합성된 복합질화물의 내산화특성은 TiN의 입자표면에 형성된 미세한 AlN 입자에 의하여 억제된다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술처의 특정과제 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로서 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. W. B. Nowak, R. Keukelaar and W. Wang, J. Vac. Sci. Technol., A3, (1985) 2242.
2. R. F. Bunshah, "Deposition Technologies of Films

- and Coatings" (1982), Noyes, Park Hill, NT.
3. K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka and S. Komiya, Thin Solid Films, 40 (1977) 155.
4. A. Mattews and H. A. Sundquist, Proceedings of the International Engineering Congress, ISIA83, 1 (1983) 269.
5. S. Sugihara and Y. Hirose, J. Ceram. Soc. Japan, 102, (1994) 217
6. G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohland and J. W. Vandersande, J. Phys. Chem. Solids, 48 (1987) 641
7. A. A. Mohammed and S. J. Corbett, Proceedings of the 1985 International Symposium on Microelectronics, Nov. (1985) 11.
8. N. Kuramoto and H. Taniguchi, J. Mater. Soc. Lett, 3, (1984) 471.
9. Y. U. Sohn et. al, "Development of the synthesis of Hard Nitride Material(Part III)" (1994)
10. M. Jeki, Journal of Powder and Powder Metallurgy (Japan), 40 (1993) 743.
11. H. Suzuki, M. Saito, O. Terada and N. Tsuchiya, Journal of Powder and Powder Metallurgy (Japan), 40 (1993) 739
12. M. Ueki and H. Suzuki, Journal of Podwer and Powder Metallurgy (Japan), 38 (1991) 718.
14. Y. Miyazawa, H. Ueshimo, Y. Hashizume and E. Uchimura, Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, 27 (1988) 486.
15. JCPDS card No. 18-70
16. JCPDS card No. 37-1140
17. JCPDS card No. 37-1141