

금속티타늄분말의 질화반응과 산화반응에 관한 연구

이영기, 손용운, 조영수*, 김용석*, 김석윤*

한국자원연구소 자원활용소재부

* 홍익대학교 금속공학과

A Study on Nitridation and Oxidation Reaction of Titanium Powder

Young-Ki Lee, Yong-Un Sohn, Young-Soo Cho*,
Yong Seog Kim* and Suk-Yoon Kim*

Minerals Utilization & Materials Division, KIGAM

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

ABSTRACT

The nitridation kinetics of titanium powder were studied by isothermal and non-isothermal (dynamic) methods in high purity nitrogen under 1 atm pressure. For the comparison with nitridation, the oxidation kinetics of titanium powder were also studied in dry oxygen at 1 atm pressure. An automatic recording electrobalance was used to measure the weight gain as a function of time and temperature. For the reaction with nitrogen, the nitride was formed at over 700°C. The reaction with nitrogen followed the parabolic rate law, and the activation energy was calculated to be 31 kcal/mol in the isothermal method (above 900°C). The non-stoichiometric TiN_x has been synthesized by the nitridation at a proper temperature and time, followed by the homogenizing treatment above 1100°C. In comparison with the stoichiometric $TiN_{1.0}$ and the non-stoichiometric TiN_x ($TiN_{0.5}$ and $TiN_{0.65}$), the hot oxidation characteristics of the former is superior to that of the latter. However, both non-stoichiometric nitrides make little difference in the hot oxidation characteristics.

1. 서 론

질화티타늄(TiN)은 티타늄과 질소와의 강한 결합력으로 고경도, 고용점을 갖고 내마모성이 뛰어나며, 또한 화학적으로 매우 안정하여 각종 분위기

에서 저항성이 좋다. 따라서 절삭공구 및 금형제 등의 수명향상을 위하여 표면피막재료로서 널리 이용되고 있으며, 또한 각종 내열부품 및 내열재료에 적합한 세라믹 재료로서 그 사용이 더욱 증가하고 있다^{1~4)}. 특히 최근에는 다른 금속탄화물 혹은 금

속질화물계 초경재료의 첨가재료로서의 응용뿐만 아니라, 초경(절삭공구)재료로서 TiN계 단독의 응용가능성이 활발히 연구 검토되어지고 있다^{5~8)}.

질화티타늄의 합성방법은 출발원료에 따라 구분하면,

1) 금속티타늄과 질소 혹은 암모니아가스와의 상호반응에 의해 제조하는 직접질화법

2) 산화티타늄을 탄소로 환원한 후 질소 혹은 암모니아가스 중에서 가열하여 치환시키는 방법

3) 사염화티타늄을 질소 및 수소가스 등과 상호 반응시키는 기상반응법

등으로 나눌 수 있다^{9~12)}. 이 중에서 가장 널리 응용되고 있는 방법은 직접질화법이며, 이 방법은 금속티타늄의 scrap(판, 봉, 선재 등)과 스폰지 티타늄 등의 값싼 원료를 대상으로 하므로 매우 경제적이며, 당량(stoichiometric) 및 비당량(non-stoichiometric)의 질화티타늄을 용이하게 얻을 수 있어 널리 이용되고 있다. 그러나 이와 같은 여러 가지 합성방법과 TiN분말의 폭넓은 응용 또한 독특한 물리적, 화학적인 특성에도 불구하고 질화티타늄에 대한 지금까지의 연구동향은 주로 bulk재(Ti 판, 봉, 선 등)와 표면 코팅재에 관하여 집중적으로 검토되어지고 있는 실정이며, 특히 비당량 질화티타늄(30~50 at.%N)의 합성 및 특성에 대해서는 잘 알려져 있지 않다.

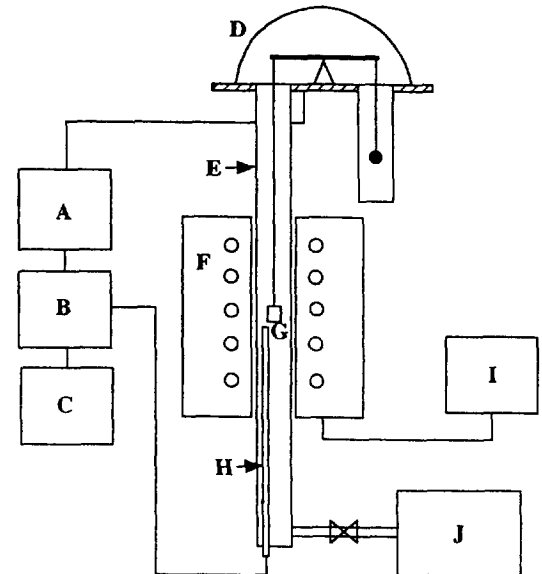
따라서 본 연구에서는 질소가스 분위기하에서 금속티타늄분말의 직접질화거동을 thermo-electrobalance를 이용하여 등온(isothermal)실험과 비등온(non-isothermal)실험을 병행하여 주로 속도론적으로 연구 검토하였다. 그리고 이들 결과를 기초로 하여 질소의 고용정도, 즉 N/Ti비에 따라 독특한 물리적, 화학적인 특성을 가진 비당량의 질화티타늄(30~50 at.%N)을 합성하고자 하였다. 또한 질화거동과의 상호비교를 위하여 순수 티타늄에 대한 산화거동과 직접질화법으로 합성한 당량 및

비당량의 질화티타늄에 대한 고온산화거동을 조사하여 질화티타늄 분말의 직접적인 응용에 앞서 기초자료로써 활용하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 질화 및 산화실험에 사용된 금속티타늄 분말은 순도 99.9%의 일본 고순도사제로 평균입도는 대략 $45\mu\text{m}$ 정도이었으며, 입자의 형상은 현미경 관찰 결과 구형과 불규칙적인 형상을 가지고 있었다.

질화 및 산화반응 중의 시간과 온도변화에 따른 시료의 총 중량변화(TG)를 연속적으로 측정하기 위하여 thermo-electrobalance를 사용하였다. 그림 1은 본 실험에 사용한 electrobalance (CAHN 1000, USA)의 개략적인 모식도이며 측정 가능한



A : Cahn control unit	B : Recorder
C : Computer	D : Measuring unit
E : Alumina tube	F : Electrical furnace
G : Sample holder	H : Thermocouple
I : Temp. controller	J : Rotary pump

Fig. 1 Apparatus of CAHN balance used in this study.

정밀도는 0.5 μ g 정도이고, 최대중량 100 g 까지 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 사용하였다. 또한 반응관의 하단에 고진공밸브, 고압밸브 및 진공펌프를 부착하여 진공 및 탈가스를 원활히 할 수 있도록 하였다.

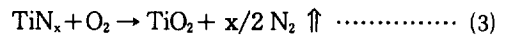
질화 및 산화반응에 대한 electrobalance의 측정조건은 0.3ml 용량의 알루미늄 도가니에 시료를 소정량 장입한 후, 백금제의 땅에 넣어 질소 및 산소가스 분위기하에서 실시하였다. 한편 질화반응중의 불순물, 특히 산소의 혼입을 방지하기 위하여 99.9999% 이상의 초고순도 질소가스를 Cu분말 및 스폰지 티타늄분말이 장입된 석영관(750 $^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지)과 silica gel 및 염화칼슘을 채운 bath를 각기 통과시켜 정제한 후, 유량조절기를 통하여 반응관 내로 흘려주었다. 또한 시료를 장입한 후, 반응관 내를 진공으로 하여 탈 가스를 완전히 한 다음 정제된 알곤 가스(99.999%)로 5회 이상 치환시켜 질소 분위기에서 열처리를 실시하였다. 산화실험에서 반응가스는 99.9% 이상의 순수한 산소를 사용하였다.

일반적으로 어떤 반응에 대한 속도론적 인자를 구할 경우에는 등온과 비등온의 실험에 의하여 측정한다. 그러나 양자의 측정방법에는 각각의 이점과 단점이 있으므로 여기에서는 양자를 측정하여 상호 비교하였다. 등온실험은 일정한 온도까지는 불활성가스인 알곤분위기에서 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 일정한 승온속도로 가열하여 일정한 온도에 유지한 후, 반응가스인 질소를 도입하여 시간변화에 따른 중량변화율을 연속적으로 측정하였다. 또한 비등온실험은 질소가스 분위기에서 승온속도의 변화에 따른 중량 변화율을 연속적으로 측정하였다. 티타늄분말의 질화 및 산화반응은 다른 연구결과로부터 아래의 (1) 및 (2)식과 같이 진행하므로 이를 토대로 한

중량증가로부터 반응율(α)을 구하여 반응속도상수를 구하였으며, 질화 및 산화실험 후 각각의 시료들의 경정성 및 반응생성물을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였다. 측정장치는 Rigaku사의 X-선 회절장치를 사용하였으며, 측정조건은 CuK α 의 X-선을 이용 30kV, 40mA의 동일조건하에서 30 \sim 80 $^{\circ}$ 의 2 θ 범위를 5 $^{\circ}/\text{min}$ 의 속도로 측정하였다.



또한 질화처리된 시료들에 대한 질소의 정량분석은 열중량 분석법을 이용, 아래 식과 같이 질화티타늄이 산소와 반응하여 산화티타늄으로 생성되는 반응을 이용하여 판별하였으며,



식 (3)을 다시 표기하면 식 (4) 및 식 (5)로부터 at.%N을 구할 수 있다.

$$\text{Mt} = 79.8988 \text{ Mi} / (47.9 + (14.0067x)) \dots\dots(4)$$

$$\text{at.\%N} = (x/(1+x)) \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

이때 Mi : 시료의 초기무게(mg), Mt : 시료의 최종무게(mg), x : 미지의 수, N 및 TiO₂의 분자량은 각각 14.0067 및 79.8988이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 질화반응

TG실험에 있어서 반응속도에 영향을 미치는 인자로서는 반응온도, 반응가스의 유량, 시료량 및 반응조의 분위기 압력 등을 들 수 있다. 본 연구에서는 반응조의 압력을 상압에서 실시하였고, 반응가스의 유량은 50 \sim 200ml/min 범위의 유량에서는 질화 및 산화반응에 대한 반응속도의 변화가 거의 없다는 예비실험 결과로부터 반응가스가 가스 경계층을 통하여 확산하는 과정이 반응속도에 영향을

미치지 않는 충분한 유량인 100ml/min로 일정하게 고정시켜 모든 실험을 행하였다.

그림 2의 실선은 질소 분위기하에서 순수 Ti분말의 온도변화에 따른 중량변화율(TG) 곡선을 나타낸 것이며, 이때의 측정조건은 25~1400°C의 온도범위에서 시료중량 20mg, 승온속도 10°C/min, 질소유량 100ml/min이었다. 또한 그림 2의 점선은 실선의 TG곡선을 1차 미분한 DTG곡선으로 이는 TG곡선보다 중량변화에 따른 반응시작온도(Onset temp.), 반응최대온도(Peak temp.) 및 종료온도(Final temp.)등을 보다 명확하게 구할 수 있으며, 매우 미소한 중량변화의 검출과 근접한 영역에서의 중량변화를 명확하게 구분할 수 있어 널리 이용된다. 그림 2의 TG, DTG 결과들로부터 알 수 있는 바와 같이 Ti의 질화반응 개시온도는 700°C 부근이었으며, 온도가 상승함에 따라 반응속도가 빨라져 약 900°C 부근에서 급격하게 중량이 증가하기 시작하여 1120°C 부근에서 질화반응에 대한 최대 peak를 나타내었다. 이와 같이 900°C 부근에서 반응속도가 커지는 것은 질소에 대한 확산속도가 작은 α -Ti에서 확산속도가 큰 β -Ti으로 동소변태(Ti의 $\alpha \rightarrow \beta$ 변태온도: 882°C)가 일어났기 때문이라 생각된다. 따라서 이후의 등온실험은 질소에 대한 확산속도가 큰 900°C 이상의 온도에서 실시하였다.

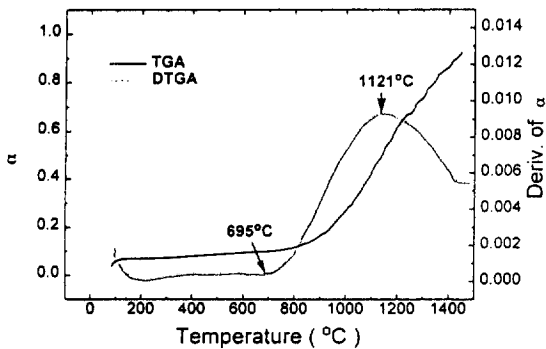


Fig. 2 TG(solid line) and DTG(dashed line) curves as a function of temperature for Ti powder under N₂ atmosphere.

그림 3은 반응온도 1300°C (분위기온도), 질소 가스유량 100ml/min에서 시료의 중량변화에 따른 질화반응률의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 10~100mg의 범위에서는 질화반응속도에 영향을 미치지 않는다는 것을 나타내고 있다. 그런데 중량열분석에 있어서 시료의 양이 소량일 경우가 정확한 자료를 얻을 수 있으므로 본 연구에서는 시료의 양을 대략 20mg으로 일정하게 고정하여 실시하였다.

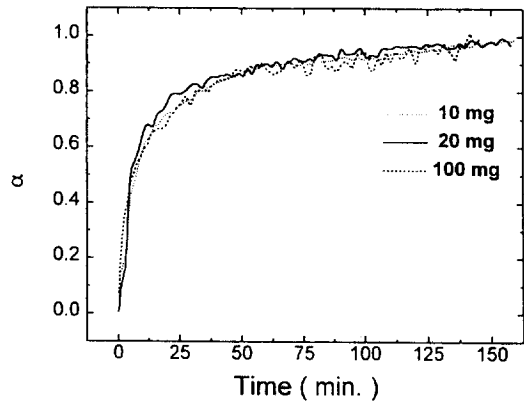


Fig. 3 Effect of sample weight the nitridation of Ti powder at 1300°C

그림 4는 각각의 온도에서 시간의 함수로써 질화반응률의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 검토된 전 온도범위에서의 질화반응은 여러 연구자들의 결과와 동일하게 포물선법칙에 잘 일치하며, 반응초기 즉 15분 이내에 질화반응률(α)은 900, 1100, 1300 및 1450°C의 반응온도에서 각각 0.1, 0.2, 0.6 및 0.8을 나타내고 있다. 이러한 결과로부터 온도는 티타늄의 질화반응에 크게 영향을 미치며, 온도가 높아짐에 따라 질화율이 크게 증가되었음을 알 수 있다. 또한 질화반응속도도 온도가 높아짐에 따라 크게 증가하고 있으나, 시간이 경과함에 따라 서서히 감소하여 반응후기에는 거의 일정한 속도로 반응이 진행되고 있음을 보여 주고 있다. 그러므로 질화반응은 고체 표면의 Ti와 질소가스가 반응하여 TiN이 핵생성함

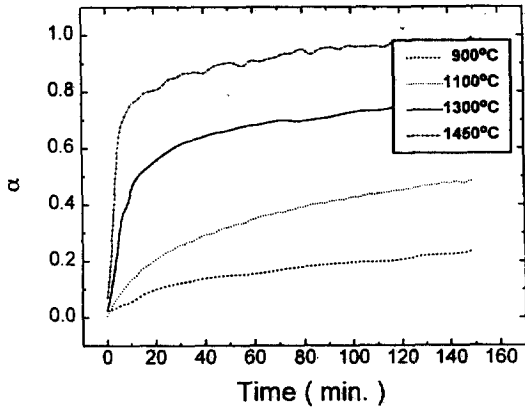


Fig. 4 Effect of reaction temperature for the nitridation of Ti powder.

으로써 시작되어 이러한 핵들이 성장하고 또한 새로운 핵들이 형성됨으로써 반응이 진행되어, 결과적으로 이러한 TiN이 고체표면 전체를 둘러싸게 되며, 반응시간이 증가됨에 따라 고체표면을 둘러싼 TiN층을 통하여 질소가스가 확산하여 전체적으로 반응이 완료되는 것으로 생각된다.

그림 5는 그림 4의 결과로부터 최소자승법을 사

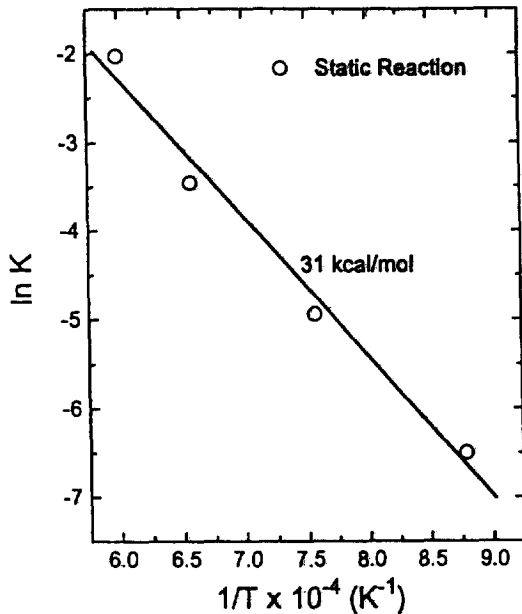


Fig. 5 Arrhenius plot for the nitridation of Ti powder by ghe isothermal method.

용하여 구한 각 반응온도에서의 반응속도상수(K) 값의 $\ln K$ vs. $1/T(K)$ 의 Arrhenius plot이며, 직선의 기울기로부터 구한 Ti분말의 질화반응에 대한 겔보기 활성화에너지는 900~1450℃의 온도범위에서 약 31kcal/mol이었다.

어떤 반응에 대한 반응속도의 해석은 등온법이 일반적이나 측정에 많은 시간이 소요되므로 등온법에 비하여 측정시간을 단축시킬 수 있는 비등온법이 넓은 범위에 걸쳐 검토되어지고 있다. 비등온법은 승온속도를 3회 이상 변화시켜 특정한 후, 각각의 TG곡선의 자료로부터 반응속도론적 parameter를 구하는 해석법이다.

그림 6의 (a)와 (b)는 시료중량 20mg, 질소유량 100ml/min의 동일조건에서 5, 10 및 20℃/min의 승온속도 변화에 따른 TG와 DTG곡선을 나타낸 것으로 승온속도가 빨라짐에 따라 반응최대온도가

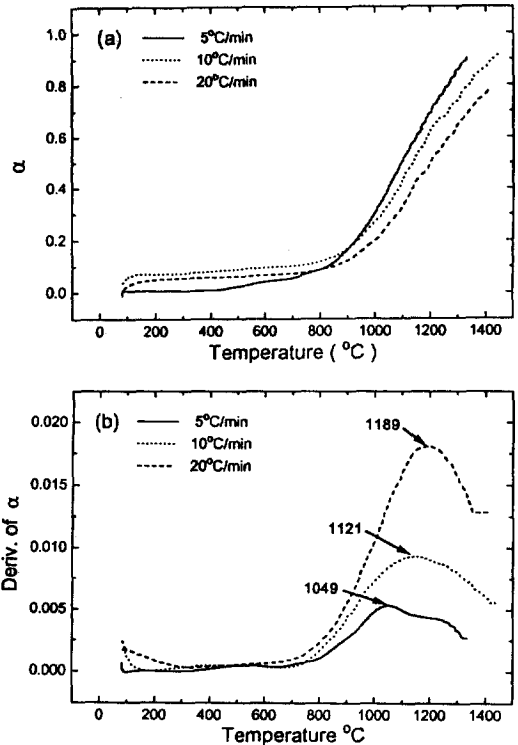


Fig. 6 TG(a) and DTG(b) curves as a function of heating rate for the nitridation of Ti powder by the non-isothermal method.

1049, 1121, 1189°C 로 점차 고온쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

Kissinger¹³⁾는 여러 가지 승온속도에서 얻어진 DTA곡선의 피크온도는 가열속도에 의존하므로 (6)식에 의하여 활성화에너지를 구할 수 있으며, 이로부터 구해진 활성화에너지는 등온실험으로부터 구해진 값과 거의 동일한 결과를 얻을 수 있다고 보고하였다. 또한 Criado와 Ortega¹⁴⁾는 DTG곡선의 피크온도(반응최대온도)로부터 Kissinger의 식에 적용하여 활성화에너지를 구할 수 있다고 보고하였다.

$$\ln(\phi/T^2) = -E_a/RT + \text{constant} \dots\dots\dots (6)$$

- φ : 가열속도
- T : peak온도
- E_a : 활성화에너지
- R : 기체상수

따라서 ln(φ/T²)과 1/T의 관계를 plot하면 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. 이에 따라 그림 6의 DTG 결과로부터 (6)식에 의해 plot한 것이 그림 7이며, 이로부터 구해진 Ti분말의 질화반응에 대한 겉보기 활성화에너지는 32.3 kcal/mol이었다. 그러나 비등온실험에 의하여 구해진 활성화에너지는 등온실험에 의한 활성화에너지(31kcal/mol)에 비하여 약간의 차이(약 4%)를 보였다.

3. 2 비당량 질화티타늄의 합성

Wriedt¹⁵⁾가 제시한 그림 8의 금속티타늄과 질소와의 2원계 상태도에 의하면 질소의 고용정도에 따라서 여러 가지의 질화티타늄이 존재한다. 즉, 33.3 at.%N 조성의 좁은 영역에서 중간상으로 존재하는 ε-Ti₂N (tetragonal, a=0.3306nm, c=0.3036nm), 37.5t.%N 조성부근의 δ'상(α-Ti₂N, tetragonal, a=0.4138nm, c=8832nm) 및 30~54at.%N의 대단히 넓은 영역에서 안정한 δ상(TiN_x, FCC, a=0.4238nm) 등이 존재한다. 그런

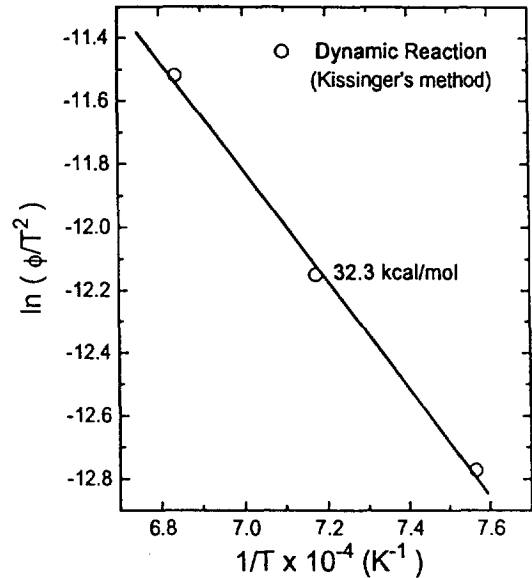


Fig. 7 Arrhenius plot for the nitridation of Ti powder by the non-isothermal method.

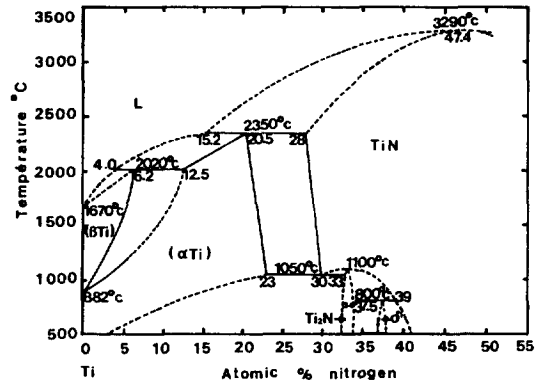


Fig. 8 Assessed Ti-N phase diagram (condensed system).¹⁵⁾

데 이 중에서 δ상은 가장 넓은 조성까지 질소를 고용할 수 있으며, 질소의 고용정도에 따라 독특한 물리적, 화학적인 특성을 나타내므로 이러한 특성들을 Bulk재와 박막재 등에 이용하고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있다. Sohn¹⁶⁾에 의하면 30~40at.%N(TiN_{0.4}~TiN_{0.7})의 조성범위에서 제조된 질화티타늄의 단일상들에 대한 미세경도치는

$$\alpha\text{-Ti} < \epsilon\text{-Ti}_2\text{N} < \delta'(\alpha\text{-Ti}_2\text{N}) \leq \delta\text{상}(\text{TiN}_x)$$

의 순으로 증가한다고 제시하였다. 또한 δ 상인 TiN_x 의 경우에 있어서도 x 값(N/Ti 비)에 따라 미세경도치는 큰 차이를 보이며, 비당량 질화티타늄의 경도는 당량의 질화티타늄보다 높다고 하였다. 이러한 거동은 rf sputtering으로 제작된 TiN_x 피막의 경우에도 거의 동일한 거동을 나타내 $TiN_{0.4} \sim TiN_{0.8}$ 사이에서는 경도가 급격히 증가하나, 그 이상의 조성에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다.¹⁷⁾

그림 2에서와 같이 금속 Ti분말은 약 800°C 이하에서는 질화 반응속도가 매우 느려 소정의 질소 농도가 고용된 질화티타늄을 합성하는 데 장시간이 요구된다. 반면에 1100°C 이상의 고온에서는 반응속도가 대단히 빨라 원하는 조성의 질화티타늄을 합성하는 데 어려움이 따르며, 또한 질화반응 중에 국부적으로 소결현상이 일어날 수 있다. 따라서 본 실험에서는 질소유량을 50ml/min, 질화 반응온도를 1000°C로 고정하였으며, 실험방법은 시료를 대략 1g 취하여 알루미늄 도가니에 얇게 장입한 후 소정의 시간 동안 질소가스와 반응시킨 다음, 반응조를 노의 외부로 끌어내 급냉시켜 각각 질화반응율이 다른 질화티타늄을 합성하였다. 표 1은 1000°C에서 각각의 반응시간에 따른 반응율(중량변화율)을 나타낸 것으로, 이때 반응율은 (1)의 화학반응식을 이용하였으며 질소의 정량분석은 (3)의 화학반응식을 이용, (3) 및 (4)식으로부터 구하였다. 표에서와 같이 반응시간이 증가함에 따라 질화티타늄중의 질소농도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러나 표 1에서의 반응율은 그림 3의 열중량분석결과와 비교하였을 때 높은 반응율을 보였는데 이는 시료의 중량차(열중량분석: 약 20mg)에 의한

Table 1. Content of nitrogen in TiN_x synthesized from pure Ti powder at 1000°C for different reaction times.

Time (min)	60	100	150	600
Conversion	$TiN_{0.5}$	$TiN_{0.65}$	$TiN_{0.71}$	$TiN_{0.9}$
at. %N	33.3	39.4	41.5	47.4

발열량의 차이에 기인하는 것으로 생각되며 Ti의 질화반응은 발열반응으로 알려져 있다.¹⁶⁾

그림 9는 1000°C에서 60분 및 100분간 질화처리한 시료들의 X-선 회절분석 결과이다. 그림 9(a)에서 알 수 있는 바와 같이 60분간 질화처리한 시료에서는 δ - TiN_x 상 외에도 ϵ - Ti_2N 상이 검출되었다. 그러나 그림 9(b)에서와 같이 100분간 질화처리한 시료에서는 δ - TiN_x 상만이 존재하였으며, 미반응물인 금속티타늄(α 및 β -Ti상)은 30kV, 40mA의 X-선 회절조건하에서 확인할 수가 없었다. 이처럼 반응시간 60분의 시료에서 δ - TiN_x 상 외에 ϵ - Ti_2N 상이 형성되는 현상은 그림 8의 Ti-N계 상태도에서 알 수 있는 바와 같이 1000°C의 반응온도와 22~37 at.%N의 조성범위에서 δ 상과 ϵ 상이 안정한 영역이기 때문이며, 반응시간 100분 이상의 시료들에서 δ 상만이 검출되었는데 이러한 경향 또한 Ti-N계 상태도와 잘 일치되고 있다. 그러므로 1000°C의 반응온도에서 질화처리된 생성물은 주로 δ - TiN_{1-x} 및 ϵ - Ti_2N 상임을 알 수 있었다.

상기한 질화반응로 합성된 질화티타늄은 δ - TiN_x 상 및 ϵ - Ti_2N 상 등이 혼재되어 있으므로, 비당량 질화티타늄의 물리, 화학적인 특성을 조사하기 위해서는 단일상의 질화티타늄을 합성해야만 한다.

따라서 단일상의 질화티타늄을 제조하기 위하여 균질화처리를 실시하였다. 균질화처리 온도는 Ti-

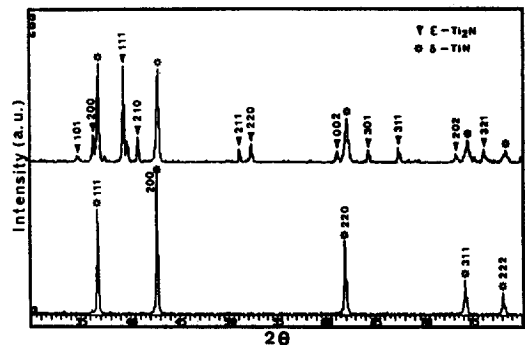


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of $TiN_{0.5}$ powder synthesized by the direct nitriding method for 60 min. at 1000°C (before homogenization).

N계 상태에서부터 30at.%N이상의 조성에서 δ 상이 단일상으로 존재하는 1100°C 이상의 온도에서 행하였으며, 상압의 아르곤 분위기에서 실시하였다.

그림 10은 1400°C 에서 100시간 동안 균질화처리를 실시한 시료들의 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것으로 질소의 고용량, 즉 N/Ti의 비에 따른 비당량 질화티타늄의 peak shift를 조사하기 위하여 30~80°의 범위에서 측정된 X-선 회절분석 결과중에서 일부분만을 취하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 33.3 at.%N($\text{TiN}_{0.5}$)의 경우 균질화처리에 검출되었던 39° 부근의 ϵ - Ti_2N (111) -상대강도비가 100인 면-의 회절피크가 검출되지 않은 것으로 보아 1400°C, 100시간의 균질화처리에 의하여 ϵ - Ti_2N 상이 분해, 확산되어 $\text{TiN}_{0.5}$ 의 단일상이 형성된 것으로 생각된다. 그리고 100분 이상 질화처리한 시료들도 δ - TiN_x 상만이 검출된 것으로 보아 단일상의 비당량 질화티타늄이 합성된 것으로 생각된다. 또한 그림에서와 같이 당량의 $\text{TiN}_{1.0}$ 에서는 (200)면의 회절강도가 (111)면의 회절강도보다 강한 반면에 질소농도, 즉 N/Ti비가 작아질수록 (111)면의 회절강도가 점차 강해지는

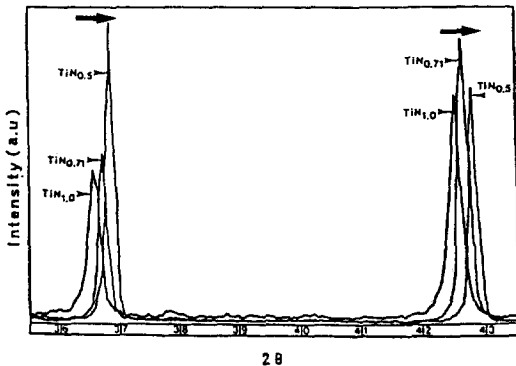


Fig. 10 X-ray diffraction patterns showing the peak shift of (111), (200) TiN_x in the stoichiometric $\text{TiN}_{1.0}$ and the subnitrides of $\text{TiN}_{0.5}$, $\text{TiN}_{0.71}$ powders synthesized by the direct nitriding method for various times at 1000°C (after homogenization for 100 h at 1400°C).

현상을 볼 수 있는데, 이는 NaCl구조의 δ - TiN_x 격자 내에서 질소원자의 배열상태 -단범위 규칙도(short-range order) 혹은 장범위 규칙도(long-range order)-에 기인한 것으로 생각된다. Sauvage와 Parthe¹⁸⁾는 투과전자현미경을 이용하여 TiN_x , TiC_x , VC_x 및 NbC_x 의 비당량 화합물로부터 Octahedral intersites에 침입형 원자들이 단범위 규칙도를 형성한다는 것을 관찰하였다. 또한 Nakagura 등¹⁹⁾은 일반적으로 침입형 질소원자들은 단범위 규칙도를 형성하지만, δ - $\text{TiN}_{0.61}$ 에서는 적절한 시효(aging)처리에 의하여 장범위 규칙도를 가진다고 보고하였다.

한편 균질화처리된 질화티타늄의 경우 N/Ti비에 따라 그림 10에서 알 수 있는 바와 같이 δ - TiN_x 의 격자상수(a)값이 변화한다. 이를 그림 11에 나타냈으며, 상호비교를 위하여 다른 연구자들의 bulk상의 실험결과를 나타내었다. 본 실험에서 측정된 비당량 δ - TiN_x 의 격자상수는 질소농도에 따라 아래의 (7)식과 같이 변화하며, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 bulk상 δ - TiN_x 의 실험결과들과 거의 일치되고 있다.

$$a(\text{nm}) = 0.01346x + 0.41744, (x: \text{at.}\% \text{N}) \dots (7)$$

이상과 같이 단일상의 비당량 질화티타늄은 질화반응 온도와 시간을 적절히 조절한 후, δ 상이 단일상으로 존재하는 1100°C 이상의 온도에서 균질화처리를 실시하여 용이하게 합성할 수 있다.

3.3 산화반응

본 절에서는 직접질화법으로 합성된 당량($\text{TiN}_{1.0}$) 및 비당량($\text{TiN}_{0.5}$, $\text{TiN}_{0.65}$)의 질화티타늄에 대한 고온산화거동을 연구 검토하였으며, 상호비교를 위하여 순수 Ti에 대해서도 조사하였다. 산화실험에 사용한 질화티타늄 시료는 질화반응(1000°C) 및 균질화처리(1400°C)중에 국부적으로 소결현상이 일어나 입도 차가 커질 수도 있으므로, 이로 인한 실험적인 오차를 최소로 하기 위하여 -325mesh

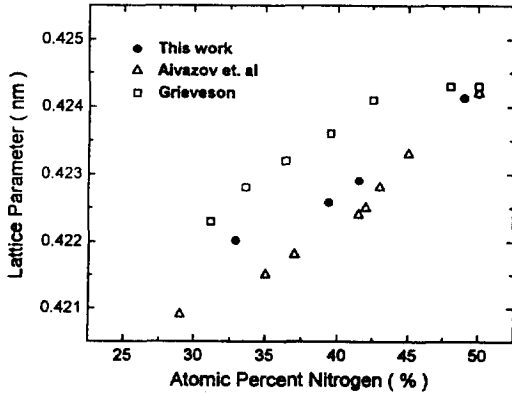


Fig. 11 Lattice parameters vs. atomic percent nitrogen in TiN_x powders synthesized by the direct nitriding method for various times at $1000^\circ C$ (after homogenization).

의 체(sieve)를 이용하여 $-325mesh$ 의 분말만을 시료로서 취하였고, 또한 이들 질화티타늄의 평균 입도는 입도분석 결과 대략 $45\mu m$ 정도이었다.

그림 12(a)는 $TiN_{0.5}$, $TiN_{0.65}$, $TiN_{1.0}$ 및 Ti의 시료들을 대략 20mg 가량 알루미늄이나 도가니에 장입한 후, 99.9% 이상의 고순도 산소를 100ml/min로 일정하게 반응조내로 흘려넣어 승온속도 $5^\circ C/min$ 에서 온도변화에 따른 각각의 시료들의 TG곡선이며, 그림 12(b)는 이들 시료들에 대한 TG곡선을 1차 미분한 DTG곡선을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 비당량 질화티타늄($TiN_{0.5}$, $TiN_{0.65}$)의 산화반응에 대한 개시온도는 $620^\circ C$ 부근이었으며, $700\sim 1000^\circ C$ 사이에서 활발히 일어나며 질소농도(at.%)에 관계없이 거의 동일한 산화거동을 나타내었다. 그러나 당량의 $TiN_{1.0}$ 은 비당량의 시료들보다 반응개시온도(산화개시온도)가 약 $150^\circ C$ 정도 낮은 온도에서 일어나고 있으며, 순수 Ti은 당량의 $TiN_{1.0}$ 에 비하여 약 $70^\circ C$ 정도의 고온에서 산화가 시작되고 있으나 각각의 TG곡선들의 기울기로부터 알 수 있는 바와 같이 질화티타늄 시료들에 비하여 산화반응속도가 빠른 것을 볼 수 있다. 또한 그림 12(b)의 DTG결과에서와

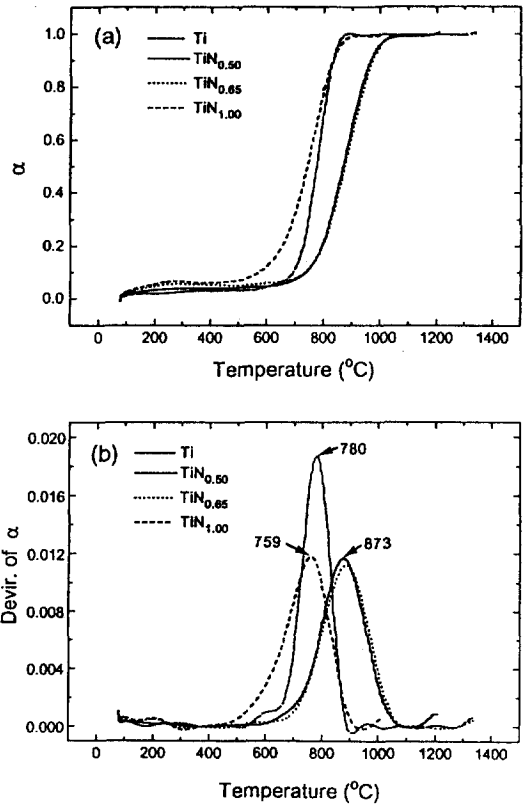


Fig. 12 TG(a) and DTG(b) curves as a function of temperature for the oxidation of nitrides ($TiN_{0.5}$, $TiN_{0.65}$, $TiN_{1.0}$) and pure Ti.

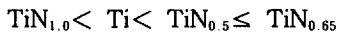
같이 당량의 $TiN_{1.0}$ 에 대한 반응최대온도(peak temp.)는 $759^\circ C$ 이나, 비당량의 $TiN_{0.5}$ 는 $873^\circ C$ 로서 비당량의 질화티타늄이 당량의 질화티타늄보다 고온 산화특성이 좋다는 것을 알 수 있다.

표 2는 그림 12의 TG, DTG 결과들을 종합한 것으로 각각의 분말시료들에 대한 산화반응시의 반응개시온도(onset temp.), 반응최대온도(peak temp.), 반응종료온도(final temp.) 및 산화반응율(α)이 0.2, 0.5, 0.7일 때의 온도를 각각 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 $25\sim 1400^\circ C$ 의 온도범위에서 측정된 $TiN_{0.5}$, $TiN_{0.65}$, $TiN_{1.0}$ 및 Ti의 산화거동은 대략 $1100^\circ C$ 이하의 온도에서 전량 산화되며 다음과 같은 순으로 내산화특성을 나타내

Table 2. Onset, peak and final temperature, and fractional nitridation (α) of 0.2, 0.5 and 0.7 for various materials.

	Onset temp. (°C)	Peak temp. (°C)	Final temp. (°C)	$\alpha=0.2$	$\alpha=0.5$	$\alpha=0.7$
Ti	540	780	908	738	778	794
TiN _{0.5}	595	873	1100	799	865	905
TiN _{0.65}	613	882	1106	798	871	910
TiN _{1.0}	463	759	943	656	741	780

었다.



위와 같은 당량, 비당량의 질화티타늄 및 Ti에 대한 산화거동은 Desmaison²⁰⁾의 bulk 질화티타늄의 연구결과와 잘 일치되며, 또한 질화티타늄 박막 (thin film)의 연구결과²¹⁾와도 일치한다.

Desmaison에 의하면 비당량의 질화티타늄이 고온에서 산소와 접하였을 때 TiN_xO_y의 치밀한 부동태막이 형성되어 산소가스에 대한 확산장벽으로 작용하여 산화반응을 억제시키는 반면에, 당량의 질화티타늄과 Ti는 TiN_xO_y의 부동태막이 형성되지 못하고 단지 표면에 다공질의 rutile형 TiO₂가 형성되어 산화반응이 빠른 것으로 설명하고 있다.

그림 13의 (a)와 (b)는 순수티타늄의 산화반응에 대한 활성화 에너지를 구하기 위하여 시료중량 20mg, 산소유량 100ml/min의 동일조건하에서 5, 10 및 20°C/min의 승온속도 변화에 따른 TG 및 DTG곡선을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 승온속도가 커짐에 따라 최대반응온도가 786, 792, 812°C로 점차 고온쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이러한 피크온도의 이동으로부터 (6)식을 이용하여 구해진 Ti분말의 산화반응에 대한 겉보기 활성화에너지는 106.3kcal/mol이었다. 또한 TiN_{0.5} 및 TiN_{1.0} 시료들의 산화반응에 대한 활성화 에너지를 구하기 위하여 순수 Ti의 산화실

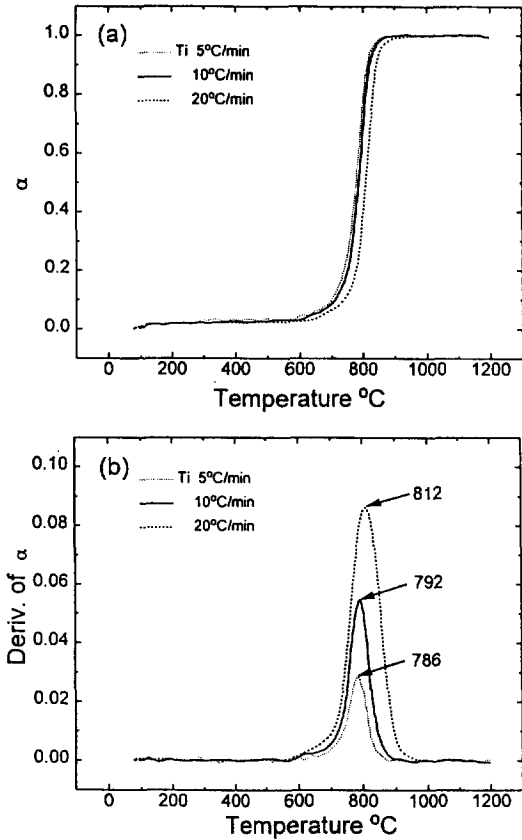


Fig. 13 TG (a) and DTG (b) curves as a function of heating rate for the oxidation of Ti powder.

험과 동일한 조건하에서 산화실험을 실시하였다.

표 3은 여러 가지 승온속도에서 Ti, TiN_{0.5} 및 TiN_{1.0} 시료들에 대한 피크온도의 변화를 종합한 것으로, 각각의 시료들에 대하여 Kissinger'eq.을 이용 $\ln(\dot{T}/T^2)$ 과 $1/T$ 의 관계를 Arrhenius plot하면 그림 14와 같다. 따라서 최소자승법을 사용하여 비당량의 질화티타늄(TiN_{0.5})에 대한 직선의 기울기로부터 구한 겉보기 활성화에너지는 51.1kcal/mol이었으며, 당량의 질화티타늄(TiN_{1.0})에 대한 겉보기 활성화에너지는 77.1kcal/mol이었다. 이러한 모든 시료들은 산화실험 후의 X-선 회절분석 결과, TiO 혹은 Ti₂O₃ 등의 회절 peak가 검출되지 않고 단일상의 rutile형 TiO₂만이 검출되었다.

Table 3. Peak temperature(°C) for Ti, TiN_{0.5} and TiN_{1.0} at various heating rates.

Heating Rate(°C/min)	Sample		
	Ti	TiN _{0.5}	TiN _{1.0}
3			743
5	786	876	764
10	792	904	776
20	812	943	798

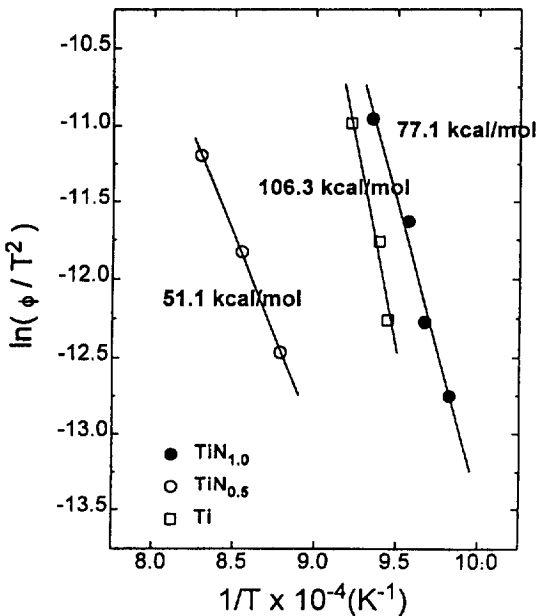


Fig. 14 Arrhenius plot for the oxidation of Ti, TiN_{0.5} and TiN_{1.0} powders by the non-isothermal method.

4. 결 론

본 연구는 질소가스 분위기하에서 금속티타늄 분말(-325 mesh)의 직접질화거동을 thermo-electrobalance를 이용하여 등온(isothermal)실험과 비등온(non-isothermal)실험을 병행하여 주로 속도론적으로 연구 검토하였다. 그리고 이들 결과를 기초로 하여 고경도 특성을 가진 비당량의 질화티

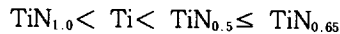
타늄을 합성하였다. 또한 질화거동과의 상호비교를 위하여 순수티타늄의 산화거동과 직접질화법으로 합성된 당량(TiN_{1.0}) 및 비당량(TiN_{0.5}, TiN_{0.65})의 질화티타늄에 대한 고온산화거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 25~1400°C의 온도범위에서 Ti분말의 질화 반응 개시온도는 700°C부근이었으며, 온도가 상승함에 따라 반응속도가 빨라져 약 900°C부근에서 급격하게 중량이 증가하기 시작하여 1120°C부근에서 반응최대온도를 나타내었다. 이처럼 900°C부근에서 반응속도가 커지는 것은 질소에 대한 확산속도가 작은 α-Ti에서 확산속도가 큰 β-Ti으로 동소변태(Ti의 α→β변태온도:882°C)가 일어났기 때문으로 생각된다.

2) Ti분말의 질화반응의 결보기 활성화에너지는 900~1450°C의 온도범위에서 약 31kcal/mol이다.

3) 단일상의 비당량 질화티타늄은 질화반응 온도와 시간을 적절히 조절한 후, δ상(TiN_x)이 단일상으로 존재하는 1100°C 이상의 온도에서 균질화 처리를 실시하여 용이하게 합성할 수 있다.

4) 25~1400°C의 온도범위에서 측정된 TiN_{0.5}, TiN_{0.65}, TiN_{1.0} 및 Ti의 산화거동은 대략 1100°C 이하의 온도에서 전량 산화되며 다음과 같은 순으로 내산화특성을 나타낸다.



5) Ti분말의 산화반응에 대한 결보기 활성화에너지는 106.3kcal/mol이다. 또한 비당량의 질화티타늄(TiN_{0.5})에 대한 결보기 활성화에너지는 51.1 kcal/mol이며, 당량의 질화티타늄(TiN_{1.0})에 대한 결보기 활성화에너지는 77.1kcal/mol이다.

후 기

본 연구는 과학기술처의 특정과제 연구비 지원에

의하여 이루어진 것으로서 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. F. Bunshah, "Deposition Technologies of Films and Coatings" (1982), Noyes, Park Hill, NJ.
2. R. Buhl, K. Pulker and E. Moll, *Thin Solid Films*, 80, (1980) 265.
3. K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka and S. Komiyama, *Thin Solid Films*, 40 (1977) 155.
4. A. Mattews and H. A. Sundquist, *Proceedings of the International Engineering Congress, ISIAT83*, 1 (1983) 269.
5. Y. U. Shon et. al, "Development of the Synthesis of Hard Nitride Material (Part III)" (1994)
6. M. Ueki, *Journal of Powder and Powder Metallurgy (Japan)*, 40 (1993) 743.
7. H. Suzuki, M. Saito, O. Terada and N. Tsuchiya, *Journal of Powder and Powder Metallurgy (Japan)*, 40 (1993) 739.
8. M. Ueki and H. Suzuki, *Journal of Powder and Powder Metallurgy (Japan)*, 38 (1991) 718.
9. W. Lengauer, "System of Ti-N, Mo-N, Ti-Mo-N", Ph. D. Thesis, University of Vienna (1987).
10. M. Tabush, *Journal of Matal (Japan)*, 451 (1991) 367.
11. Y. Saeki, *Bull, Chem. Soc. Japan*, 155 (1982) 3193.
12. N. R. McDonald, *Oxid, Met.*, 2 (1970) 263.
13. H. E. Kissinger, *Analyt, Chem.* 29 (1957) 1702.
14. J. M. Criado and A. Ortega, *Acta Metall.* 35 (1987) 1715.
15. H. A. Wridet, *Journal of the Less Common Metals*, 167 (1991) 261.
16. Y. U. Sohn, "Contribution a l'etude physico-chimique de nitrures utilises en microelectronique et revetements durs TiN_x et NbN_x ", Ph. D. Thesis, INSA de Rennes (1989)
17. J. E. Sundgren, *J. Vac. Sci. & Technol. A4* (1986) 2295.
18. M. Sauvage and E. Parthe, *Acta Cryst. A*, 28 (1972) 607.
19. S. Nagakura and T. Kusunoki, *J. Appl. Cryst.*, 10 (1977) 52.
20. J. Desmaison, "Reactivite des nitrures des metaux de transition de la colonne IV A; TiN , ZrN et HfN ", Ph. D. Thesis, L'Universite de Limoges (1978)
21. C. Emsberger, J. Nickerson, A. E. Miller et J. Moulder, *J. Vac. Sci. Techmol.*, A3 (1985) 2415.