

〈 論 文 〉

직접질화법에 의한 (Ti,Al)N계 복합질화물의 합성(II)

조영수 · 이영기* · 손용운** · 박경호** · 김석윤***

한국자원재생공사 기술연구부

*위덕대학교 전자재료공학과

**한국자원연구소 자원활용소재부

***홍익대학교 공과대학 금속공학과

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

Young-Soo Cho, Young-Ki Lee*, Yong-Un Sohn**,
Kyong-Ho Park** and Seok-Yoon Kim***

Korea Resources Recovery & Reutilization Corp., Seoul

*Dept. of Electrical Material Eng. Ui-Duk university, Kyong Buk

**Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Daejeon, 305-350

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

ABSTRACT

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 Ti-Al intermetallic compounds by the direct nitriding method. The effects of variables such as temperature, Ti-Al intermetallic compounds (TiAl₃, TiAl and Ti₃Al) were investigated by TG, XRD and SEM. The (Ti,Al)N powder can be easily synthesized from the intermetallic compounds by the direct nitriding method. Among the intermetallic compounds, the nitriding behavior increased with TiAl/Ti₃Al/TiAl₃, as the difference of diffusion coefficient for nitrogen in each materials. The ternary nitride such as Ti₂AlN and Ti₃Al₂N₂ can be synthesized by the direct nitriding method, although the ternary nitride coexist with TiN and AlN. The ternary nitrides are stable below 1400℃, but these are gradually decomposed into TiN and AlN above 1400℃.

1. 서론

전보⁽¹⁾의 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 합성에 관한 연구에서 (Ti,Al)N계 복합질화물은 Ti+Al 혼합분말을 직접질화법에 의하여 합성할 수 있었다. 이

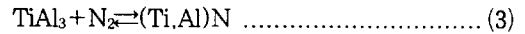
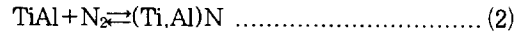
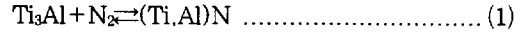
러한 복합질화물은 TiN의 입자표면에 미세한 AlN의 입자가 존재하는 합체형이었으며, Ti+Al 혼합분말의 질화거동은 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$, $Ti_{0.5}Al_{0.5}$, $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ 의 순으로 질화반응율이 증가하고, 직접질화법에 의해 합성된 복합질화물은 TiN과 AlN분말의 상호혼합 시료보다 대략 100°C 이상의 내산화특성을 나타내었다. 이러한 내산화특성으로부터 본 복합질화물은 각각의 질화물(TiN+AlN)의 특성이 조합되어 단일물질에서는 볼 수 없는 효과를 나타내며, 아울러 TiN의 입자표면에 미세한 AlN의 입자가 분포함으로써 비표면적의 증가로 인한 소결특성의 개선도 기대된다. 따라서 본 복합질화물은 초경재료의 첨가재료로서의 응용뿐만 아니라, 초경(절삭공구)재료로서 응용 가능성이 큰 것으로 생각된다. 그러나 직접질화법에 의하여 Ti+Al 혼합분말로부터 합성된 질화물은 $Ti_2AlN^{(2)}$, $Ti_3AlN^{(3)}$ 및 $Ti_3Al_2N_2^{(4)}$ 등과 같은 3원계의 질화물이 형성되지 않고 단지 TiN과 AlN만이 생성되었다.

따라서 본 연구에서는 Ti-Al계 금속간화합물로부터 직접질화법에 의하여 3원계 Ti-Al-N의 질화물의 생성여부를 조사하고, 이러한 복합질화물의 복합형식, 즉 합체형인지 혹은 피복형인지의 여부를 조사하였다. 본 연구에서 사용한 Ti-Al계 금속간화합물은 $Ti_{0.25}Al_{0.75}$, $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ 및 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 3가지 원자조성비(at%)로 혼합한 금속분말들을 알곤가스 분위기하에서 일정한 온도로 가열하여 합성하였으며, 이들 각각의 Ti-Al계 금속간화합물에 대하여 질소가스 분위기하에서 thermo-electrobalance를 이용하여 질화거동을 비교한 후 복합질화물을 합성하고자 하였다.

2. 실험방법

Ti-Al계 금속간화합물 분말과 질소가스와의 상호반응에 의하여 (Ti, Al)N계의 복합질화물을 합성하는 방법은 아래의 화학식과 같이 표기되며, 식에서 알 수 있는 바와 같이 금속간화합물의 종류, 즉 Ti/Al 비에 따라 여러 가지 물리·화학적 특성들이 상이하므로 이들과 질소가스와의 반응 즉, 질화거동이 제각기

다른 거동을 나타낼 것으로 생각된다.



본 실험에 사용한 Ti-Al계 금속간화합물은 금속 Ti 및 Al을 $Ti_{0.25}Al_{0.75}$, $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ 및 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 3가지 원자조성비(at%)로 혼합하여 알루미늄 도가니에 대략 1000mg 정도 장입한 후, 전보에서와 동일한 진공(10^{-6} mbar 정도) 열처리장치를 이용하여 1100°C~1500°C의 온도범위에서 각각 2시간 열처리를 행하여 제조하였다. 이 때 열처리는 시료 장입후 반응조를 진공으로 하여 반응관의 탈 가스를 완전히 한 후, 정제된 알곤가스로 5회 이상 치환시켜 알곤가스 분위기하에서 실시하였다. 또한 이렇게 제조된 Ti-Al계 금속간화합물과 상호비교를 위하여 시약급 Ti-Al계 금속간화합물(순도 99.5%)도 준비하였다. 그리고 금속 Ti와 Al은 각각 순도 99.9% 이상의 일본 고순도사제로 평균입도는 약 45 μ m 정도이고, 입자의 형상은 현미경관찰 결과 구형과 불규칙적인 형상을 가지고 있었다. 또한 반응가스인 질소가스(순도 99.999%)와 분위가스인 알곤가스(순도 99.999%)는 반응중의 불순물, 특히 산소의 혼입을 방지하기 위하여 전보에서와 같은 가스 정제장치를 각각 통과시켜 정제한 후 유량조절기를 통하여 반응관내로 흘러 주었다.

질화반응중의 시간과 온도변화에 따른 시료의 총중량변화를 연속적으로 측정하기 위하여 thermo-electrobalance(CAHN 1000, USA)를 사용하였다. 질화반응에 대한 electrobalance의 측정조건은 0.3ml 용량의 알루미늄 도가니에 시료를 소정량(20~100mg) 장입한 후, 백금제의 망에 넣어 질소가스 분위기하에서 실시하였다.

합성된 분말은 X-선 회절분석에 의하여 생성물의 결정구조를 조사하였다. X-선 회절조건은 Cu target를 사용하였으며 가속전압 30kV, 가속전류 40mA에서 행하였다. 또한 질화처리된 시료들에 대한 질소의

정량분석은 열중량 분석법을 이용하였다. 그리고 $Ti_{0.25}Al_{0.75}$, $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ 및 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 혼합조성비(at%)에 따른 발열반응 거동의 변화는 Netzsch사제의 시차열분석(DSC) 및 중량열분석(TG)기를 사용하였다. 그리고 입자의 형상 및 크기는 광학현미경 및 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 아울러 주사 전자현미경에 부착된 EDS를 이용하여 정성 분석도 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 금속간화합물의 합성

Al에 Ti이 첨가되면 탄성계수가 높아지고 비강도가 향상되며, Al 기지 내에서의 Ti의 낮은 확산속도와 고용점의 금속간화합물이 형성되어 우수한 고온 특성을 나타낸다. 또한 Ti Aluminide는 기존의 Ti계 합금에 비하여 훨씬 높은 강도 및 강성뿐만 아니라 고온물성(내산화특성)이 우수하므로 항공기관련용의 내열합금으로서 기대되고 있는 재료의 하나로서 여러 연구자들에 의하여 적극적으로 연구 검토되어지고 있다. Al-Ti 합금의 경우 $AlTi_3$ (DO_{19} 육방정 구조), $AlTi$ (Ll_0 정방정 구조), Al_3Ti (DO_{22} 정방정 구조)의 3종류의 금속간화합물이 생성된다. Ti-Al계 금속간

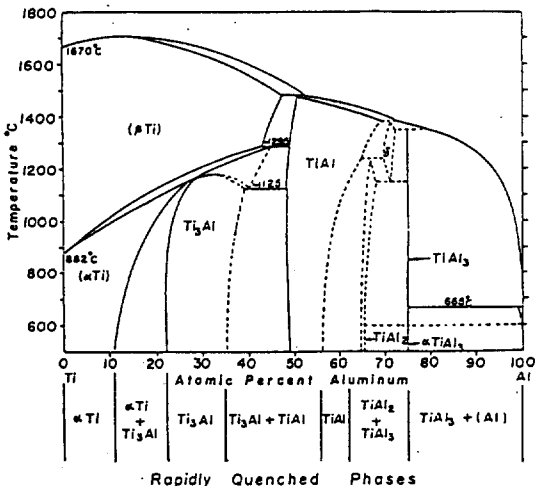


Fig. 1 Binary phase diagram of Ti-Al system⁽¹⁰⁾.

화합물은 가볍고, 고온에서의 기계적 성질 및 산화특성이 우수하므로 항공기 관련용의 내열합금으로서 기대되고 있는 재료의 하나로 연구 검토되고 있다⁽⁵⁻⁹⁾. 이러한 Ti-Al계 금속간화합물은 $TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al 등의 금속간화합물이 존재한다.

Fig. 1은 Ti-Al의 2원계 상태도⁽¹⁰⁾이다. 본 연구에서는 $TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al 의 3가지의 금속간화합물을 제조하기 위하여 $Ti_{0.25}Al_{0.75}$, $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ 및 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 원자조성비를 가진 3종류의 Ti-Al 혼합분말을 준비하였다. 이렇게 준비된 3종류의 Ti-Al 혼합분말을 1100°C, 1300°C 및 1500°C에서 2시간 동안 알곤가스 분위기하에서 열처리를 실시하여 금속간화합물의 합성여부를 조사하였다.

Fig. 2는 Ti 및 Al의 금속분말을 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 원자조성비로 혼합시킨 후, 1100°C 및 1500°C에서 2시간 동안 열처리한 시료들의 X-선 회절분석결과들이

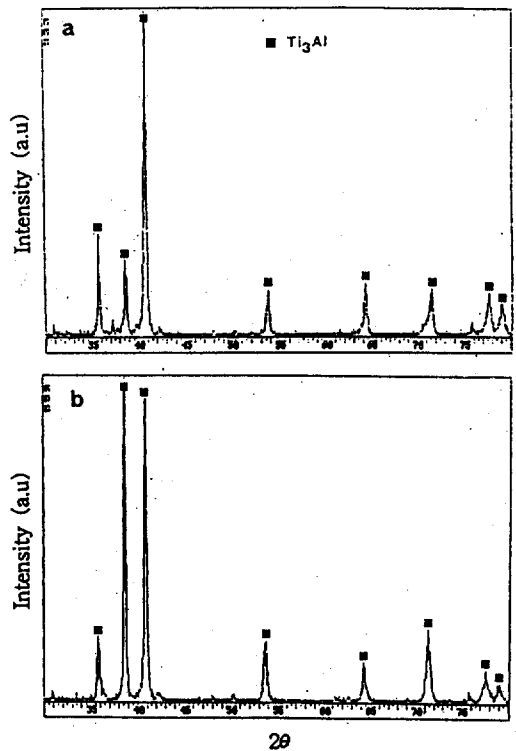


Fig. 2 X-ray diffraction analysis for the mixed ($Ti_{0.75}Al_{0.25}$) metal powder at various temperatures. (a) 1100°C, 2h (b) 1500°C, 2h

다. 그림에서와 같이 1100℃ 이상에서 열처리한 경우, α-Ti과 Al의 회절피크가 검출되지 않은 것으로부터 거의 완전한 Ti₃Al 단상의 금속간화합물이 합성될 수 있음을 알 수 있다. 그러나 39° 부근의 Ti₃Al (002)면의 회절강도를 비교하였을 때 1500℃에서 열처리한 시료의 회절강도가 현저하게 강한 현상을 볼 수 있다. 이는 지금까지의 여러 연구결과^(11~14)에서 확인되었던 바와 같이 온도의 증가에 따른 Ti와 Al원자의 규칙격자(ordered lattice) 형성에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 3은 1300℃에서 2시간 열처리한 Ti_{0.25}Al_{0.75}, Ti_{0.5}Al_{0.5}, Ti_{0.75}Al_{0.25} 시료들의 X-선 회절분석 결과들이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 각기 Al/Ti의 조성비를 달리한 시편들에서 α-Ti과 Al의 회절피크가 검출되지 않는 Ti-Al계 금속간화합물이었으며, Fig. 1의 Ti-Al계 2원계 상태도와 일치하여 Ti_{0.25}Al_{0.75} 시료에서는 TiAl₃의 금속간화합물이, Ti_{0.75}Al_{0.25} 시료에서는 Ti₃Al의 단상의 금속간화합물이 형성되었다. 또한 Ti_{0.5}Al_{0.5} 조성의 시료에서는 TiAl의 금속간화합물 외에도 Ti₃Al상이 검출되었는데, 이는 Ti-Al계 상태도에서와 같이 35~36 at.%의 넓은 조성범위에 걸쳐 TiAl(γ)와 Ti₃Al(α₂)의 2상공존 구역이 존재하기 때문이며, Fig. 3(b)로부터 Ti₃Al상의 회절강도는 TiAl의 회절강도의 1/10에 지나지 않아 극히 소량인 것으로 생각된다. 이 때 TiAl 및 Ti₃Al의 회절강도는 각상의 상대 강도비가 100인 (111)TiAl 및 (201)TiAl₃의 회절면을 기준으로 하였다.

Table 1은 여러 가지 열처리 온도에서 Al/Ti의 조성비를 달리한 시료들에 대한 상변화를 종합한 것이다. Table에서 알 수 있는 바와 같이 1100℃~1500℃에서 2시간 동안 열처리를 실시하여 비교적 용이하게 Ti-Al계 금속간화합물이 제조될 수 있다. 이와 같은 Ti,Al의 혼합체로부터 금속간화합물의 합성은 Ni-Al 및 Fe-Al계⁽¹⁴⁾에서와 같이 금속분말들의 접촉된 부분에서 액상이 형성되고, 형성된 액상을 통한 각각의 원소들의 상호확산속도는 고상에서보다 빠르므로 Ti와 Al 원소분말들이 점차 소비되면서 Ti-Al계 금속

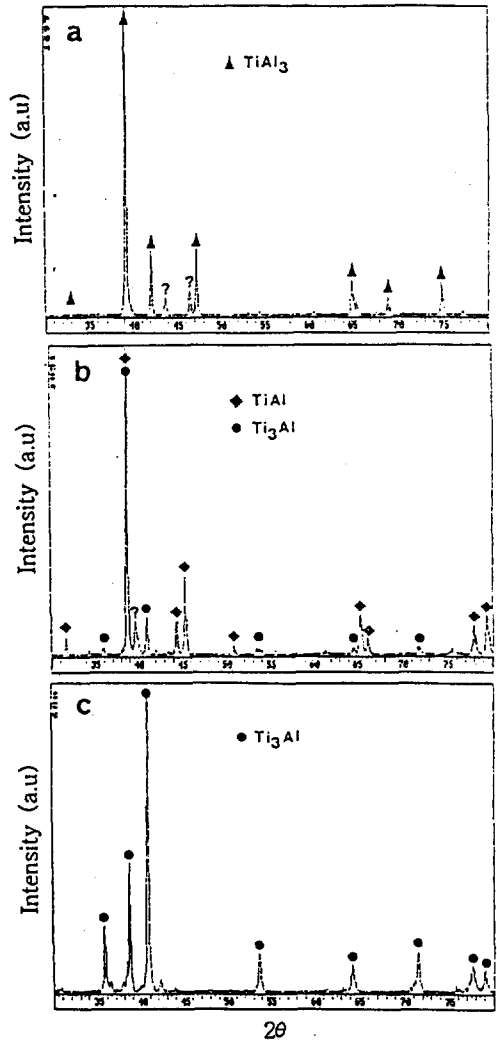


Fig. 3 X-ray diffraction analysis for the mixed (Ti+Al) metal powder synthesized at 1300℃, 2h. (a)(Ti_{0.25}Al_{0.75}) (b)(Ti_{0.5}Al_{0.5}) (c)(Ti_{0.75}Al_{0.25})

Table 1. Intermetallic titanium aluminides formed from the mixed (Ti+Al) metal powder at various temperatures.

	1100℃, 2h	1300℃, 2h	1500℃, 2h
Ti _{0.25} Al _{0.75}	TiAl ₃	TiAl ₃	TiAl ₃
Ti _{0.5} Al _{0.5}	TiAl, Ti ₃ Al	TiAl, Ti ₃ Al	TiAl, Ti ₃ Al
Ti _{0.75} Al _{0.25}	Ti ₃ Al	Ti ₃ Al	Ti ₃ Al

간화합물이 형성된다. 이와 같은 반응소결에 기인된 국부적인 응집현상으로 열처리 후의 시료들은 소결된 분말 형태의 조대한 입도분포를 나타내었다. 따라서 파쇄한 후, 입도 차로 인한 실험적인 오차를 최소화하기 위하여 325mesh의 체(sieve)를 이용하여 -325mesh의 분말만을 취하여 Ti-Al-N계 질화물의 합성을 위한 시료로서 사용하였다.

3.2. 복합질화물의 합성

Table 2는 Ti-Al계 금속간화합물의 결정구조와 격자상수를 보여 주고, 또한 직접질화법에 의하여 제조하고자 하는 3원계인 Ti-Al-N계 복합질화물의 결정구조와 격자상수를 각각 표기한 것이다. 이러한 3원계 복합질화물은 상호확산법, 즉 TiN 및 AlN분말에 Ti-Al계 금속간화합물 및 Ti,Al 금속분말을 일정량 상호혼합하여 알곤가스 및 진공분위기하에서 이들 입자간의 상호확산반응을 이용하여 합성할 수 있다고 보고되었다⁽¹⁶⁾. 그런데 상호확산법은 입자간의 상호확산반응을 이용하므로 장시간이 소요되는 반면에 직접

질화법은 공정이 간단하여 매우 경제적이다. 따라서 $TiAl_3$, $TiAl$, Ti_3Al 의 금속간화합물로부터 직접질화법에 의한 3원계 질화물의 합성가능성을 검토하였다.

Fig. 4는 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 원자조성비로 혼합한 분말을 1100℃와 1300℃에서 각각 열처리를 실시하여 Ti_3Al 의 금속간화합물을 제조한 후 이들 시료들의 온도변화에 따른 질화반응에 의한 최종 무게와 질화반응전의 최초 무게와의 차를 질화반응전의 최종 무게로 나눈 값의 비인 질화반응율(α) 및 $d\alpha/dT$ 와 온도의 관계를 나타낸 것이다. 또한 이들 금속간화합물의 시료들과 동일한 조성비로 혼합한 시료도 상호 비교하였다. 그림에서와 같이 단지 Ti과 Al을 혼합시킨 시료에 비해 금속간화합물의 질화반응은 100℃ 이상의 높은 온도에서 일어나고, 또한 1100℃와 1300℃의 알곤가스 분위기하에서 제조된 금속간화합물들은 상호간에 거의 동일한 경향을 보이고 있다. 이러한 사실로부터 Ti_3Al 의 금속간화합물은 순수 금속분말인 Ti 및 Al에 비하여 질소에 대한 확산속도가 느린 것으로 생각된다.

Table 2. Crystal system and lattice parameters for various materials.

Material	Crystal system	Lattice parameter(Å)	c/a	JCPDS card No.
Ti	Hexagonal	a=2.950 c=4.686	1.588	5-0682
Al	Cubic	a=4.0494		4-0287
$TiAl_3$	Tetragonal	a=3.849 c=8.610	2.237	26-39
$TiAl$	Tetragonal	a=2.820 c=4.080	1.448	5-0678
Ti_3Al	Hexagonal	a=5.770 c=4.620	0.801	14-451
Ti_2AlN	Hexagonal	a=2.994 c=13.61	4.544	18-70
Ti_3AlN	Cubic	a=4.112		37-1140
$Ti_3Al_2N_2$	Hexagonal	a=2.9875 c=23.350	7.8159	37-1141

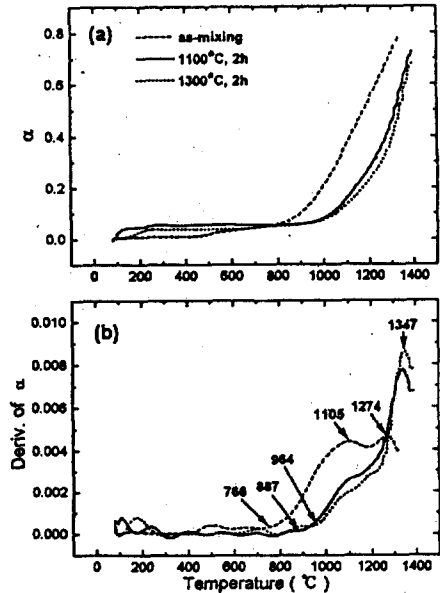


Fig. 4 TG(a) and DTG(b) analysis for the mixed ($Ti_{0.75}Al_{0.25}$) metal powder and the Ti_3Al intermetallic compound by the direct nitriding method.

Fig. 5는 $Ti_{0.25}Al_{0.75}$, $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ 및 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 조성 비로 혼합된 분말들을 1300℃에서 2시간 열처리를 실시하여 합성한 $TiAl_3$, $TiAl(Ti_3Al)$, Ti_3Al 의 금속간 화합물로부터 질소가스 분위기하에서 온도변화에 따른 질화반응율(α) 및 da/dT 의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 Ti-Al계 금속간화합물의 질화반응 개시온도는 $TiAl_3$, Ti_3Al , $TiAl$ 순으로 질화가 진행되

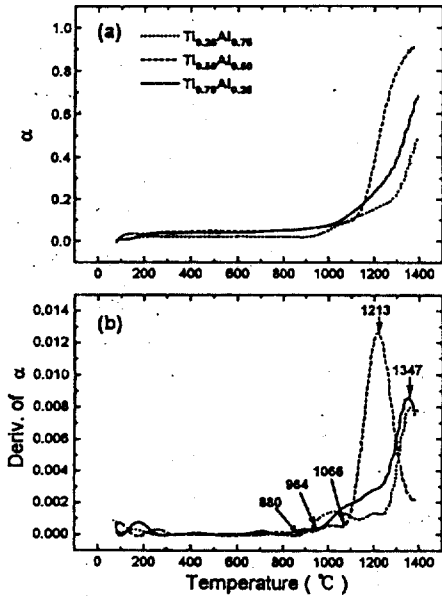


Fig. 5 TG(a) and DTG(b) analysis for the various Ti-Al intermetallic compound synthesized at 1300℃ for 2h.

고 있다. 그러나 Fig. 5의 결과를 종합한 Table 3에서도 알 수 있는 바와 같이 질화반응율 50%($\alpha=0.5$)일 때의 온도는 $TiAl$, Ti_3Al , $TiAl_3$ 의 순으로 높아져 $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ 조성의 $TiAl_3$ 가 질화반응이 가장 늦고 $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ 조성의 $TiAl$ 금속간화합물이 가장 빠르다. 이러한 금속간화합물에 따른 질화거동의 차이는 각 상의 상변태에 기인한 질소의 확산계수 차이로 생각된다. 즉, $TiAl$ 의 경우 Fig. 1의 Ti-Al계 상태도와 같이 Al 농도가 40~50at.%일 때 1125℃에서 공석반응이 일어나므로 이 온도 이하에서는 질화반응이 거의 일어나지 않으나 이 온도 이상에서 질화반응이 급격하게 일어나는 것으로 생각된다. 또한 Ti_3Al 및 $TiAl_3$ 의 금속간화합물에서도 약 1200℃ 부근에서 상변태가 일어남을 알 수 있으며, 이로 인해 Fig. 5에서와 같이 약 1250℃ 부근에서 급격한 질화반응을 나타내는 것으로 생각된다.

Fig. 6은 $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ 와 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$ 의 원자조성비로 혼합한 분말들을 1300℃에서 2시간 열처리를 실시하여 $TiAl$ 과 Ti_3Al 의 금속간화합물을 제조한 후, 이들 금속간화합물을 1200℃에서 12시간 질화처리하여 제조한 (Ti,Al)N계 복합질화물의 X-선 회절분석결과를 나타내고 있다. Fig. 6(a)에서와 같이 $TiAl$ 금속간화합물은 직접질화법에 의하여 주로 TiN 및 AlN 으로 질화되나, TiN 회절강도의 1/10 이하의 회절강도를 갖는 Ti_2AlN , $Ti_3Al_2N_2$ 상이 확인되었다. 이 때 TiN ,

Table 3. Onset, peak and final temperature and fractional nitridation of $\alpha=0.2, 0.5$ and 0.7 for various materials.

Sample	Onset temp.(℃)	Peak temp.(℃)	Final temp.(℃)	$\alpha=0.2(℃)$	$\alpha=0.5(℃)$	$\alpha=0.7(℃)$	Phase
as-mixing $Ti_{0.75}Al_{0.25}$	766	1274		995	1178	1285	Ti_3Al
1100℃, 2h $Ti_{0.75}Al_{0.25}$	887	1344		1136	1320	1371	Ti_3Al
1300℃, 2h $Ti_{0.75}Al_{0.25}$	964	1347		1167	1337	1378	Ti_3Al
1300℃, 2h $Ti_{0.25}Al_{0.25}$	880	1357		1278	1379		$TiAl_3$
1300℃, 2h $Ti_{0.5}Al_{0.5}$	1066	1213		1167	1224	1264	$TiAl$ (Ti_3Al)

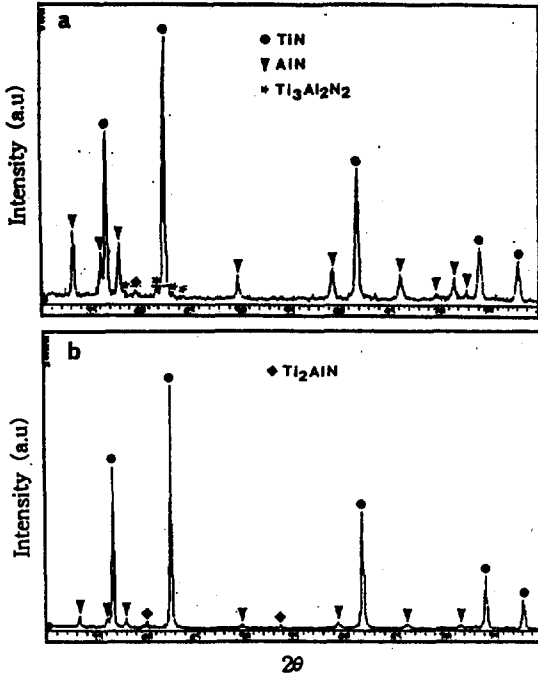


Fig. 6 X-ray diffraction analysis for the various Ti-Al intermetallic compounds nitrided at 1200°C for 12h. (a) TiAl (b) Ti₃Al

Ti₂AlN 및 Ti₃Al₂N₂의 회절강도는 각 상의 상대강도 비가 100인 (200)TiN, (006)Ti₂AlN 및 (106)Ti₃Al₂N₂의 회절면을 기준으로 하였다. 그리고 Fig. 6(b)의

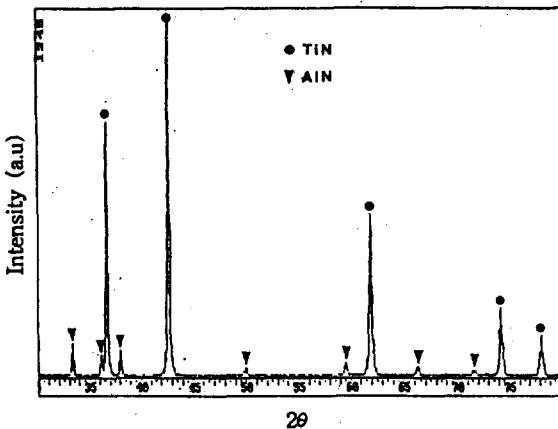


Fig. 7 X-ray diffraction analysis for the Ti₃Al intermetallic compound nitrided at 1200°C for 12h.

Ti₃Al 금속간화합물의 경우 또한 TiN과 AlN이 주된 상으로서 존재하고, TiN 회절강도의 1/10 이하의 회절강도를 갖는 Ti₂AlN상이 확인되었다.

Fig. 7은 Ti₃Al의 금속간화합물을 1400°C에서 5시간 질화처리하여 고온에서의 3원계 질화물의 생성 여부를 조사한 X-선 회절분석 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1200°C에서 12시간 질화처리한 시료에서 검출되었던 Ti₂AlN화합물상이 전혀 확인되지 않고, 단지 TiN과 AlN의 회절피크만이 검출되었으며, 1500°C 이상의 온도에서 질화처리한 시료들과 TiAl 및 TiAl₃의 시료들에서도 이와 동일한 현상을 관찰할 수가 있었다. 이러한 사실들로부터 Ti-Al-N계 화합물들은 반응속도가 대단히 느리고, 또한 고온에서 불안정(본 실험에서는 1400°C 이상의 온도)한 준안정상인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 Ti_{0.75}Al_{0.25}의 혼합분말을 1300°C에서 2시간 열처리를 실시하여 Ti₃Al의 금속간화합물을 제조한 후, 분위기를 질소가스로 변화시켜 동일온도에서 20시간 질화처리를 행한 시료의 SEM사진과 Ti 및 Al에 대한 점분석 결과이다. 점분석 결과에서 알 수 있듯이 30μm 정도의 하나의 입자에 Ti 및 Al이 고르게 분포되어 있는 점으로 보아, 이러한 하나의 입자가 (Ti,Al)N의 복합질화물인 것으로 생각된다. 또한 SEM사진에서와 같이 30μm 정도의 한 입자에 2μm 정도의 작은 입자들이 둘러싸고 있음을 알 수 있으며, TiAl₃ 및 TiAl(Ti₃Al)의 시료들에서도 이와 같은 현상을 볼 수 있었다. 이는 -325mesh의 Ti-Al계 금속간화합물의 초기입도를 고려할 때 합성된 복합질화물은 입자표면에 미세한 이종입자가 존재하는 합체형 복합질화물이라고 생각되며, 이러한 복합질화물의 산화거동은 Ti-Al 금속분말의 혼합체로부터 합성한 복합질화물의 내고온 산화거동 "TiN의 입자 표면에 2μm 정도의 미세한 AlN 입자들로 둘러싸여 있어, 상대적으로 TiN에 비해 내고온산화 특성을 가진 AlN이 TiN의 산화반응을 억제한 결과"와 동일⁽¹⁾한 결과를 나타내었다.

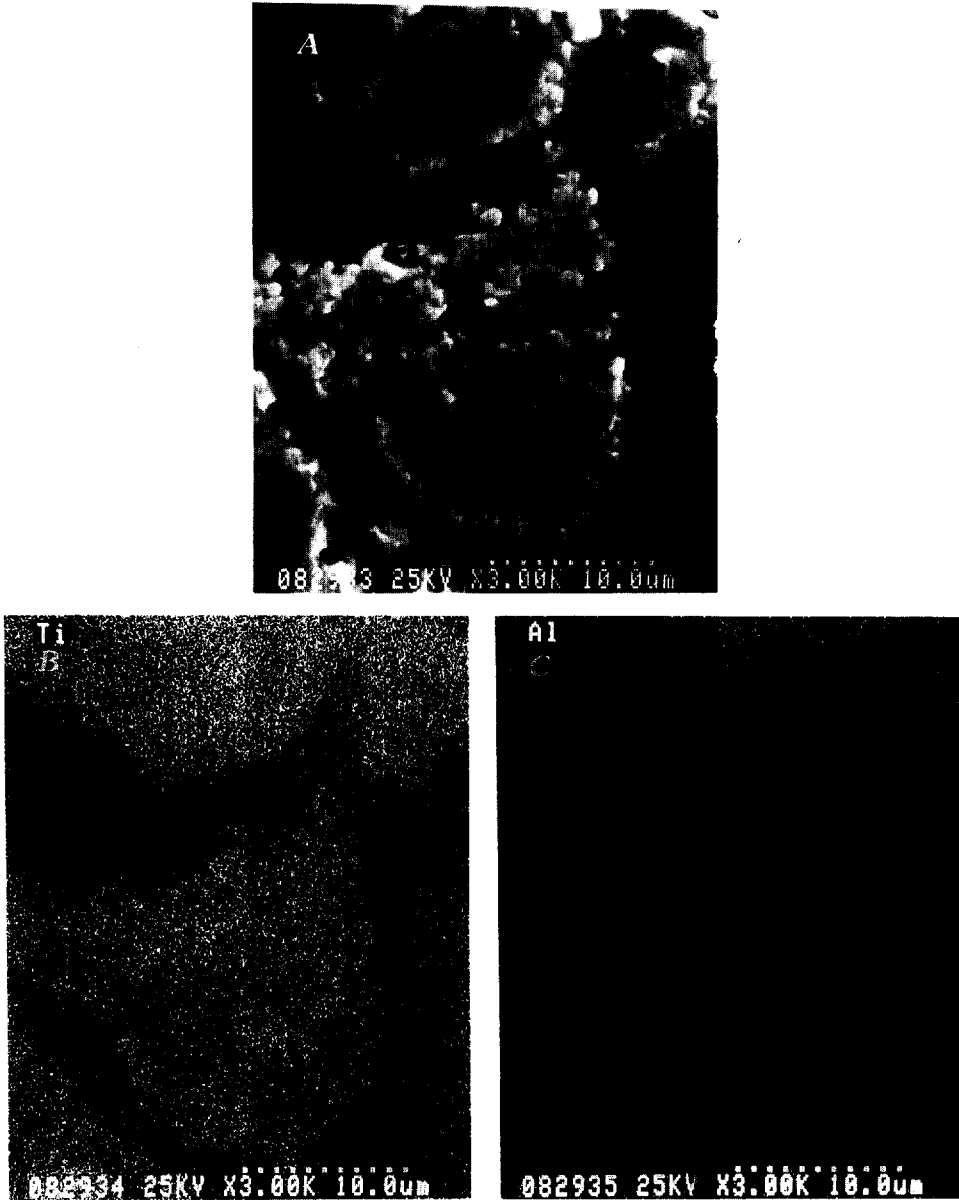


Fig. 8 Scanning electron micrograph and X-ray dot mapping for the $(\text{Ti}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{N}$ nitride synthesized by the direct nitriding method. ($1300^\circ\text{C} \times 20\text{h}$ in N_2 atmosphere)

4. 결론

본 연구에서 Ti-Al 혼합분말($Ti_{0.25}Al_{0.75}$, $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ 및 $Ti_{0.75}Al_{0.25}$)로부터 금속간화합물을 제조한 후, 각각의 금속간화합물로부터 직접질화법에 의한 (Ti,Al)N계 복합질화물의 합성에 관한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 금속 Ti 및 Al의 혼합분말로부터 금속간화합물의 합성은 알곤가스중에서 1100℃~1500℃에서 열처리를 실시하여 비교적 용이하게 Ti-Al계 금속간화합물이 제조될 수 있다.
2. (Ti,Al)N계 복합질화물은 Ti-Al계 금속간화합물로부터 직접질화법에 의하여 합성할 수 있으며, 이러한 복합질화물은 TiN의 입자표면에 미세한 AlN의 입자가 존재하는 합체형이다.
3. Ti-Al계 금속간화합물의 질화반응율(α)이 0.5일 때의 온도는 TiAl, Ti_3Al , $TiAl_3$ 의 순으로 높아지며, 이러한 질화거동의 차이는 각 상의 상변태에 기인한 질소의 확산계수 차이로 생각된다.
4. 3원계 Ti-Al-N계 화합물들은 반응속도가 대단히 느리고, 또한 대략 1400℃ 이하의 온도에서 생성되는 준안정상이다.

참고문헌

1. Y. U. Sohn, Y. K. Lee, K. H. Park, Y. S. Cho and S. Y. Kim, 열처리공학회지, 8 (1995) 187~196.
2. JCPDS card No. 18-70.
3. JCPDS card No. 37-1140.
4. JCPDS card No. 37-1141.
5. T. Kawabata, T. Kanoi and O. Izumi, Acta Metall., 33 (1985) 1355.
6. C. Lall, S. Chiu and D. P. Pope, Metall. Trans. A, 10A (1979) 1323.
7. H. Warlimout ed., Ordered-Disordered Transformation in Alloys, Spring-Verlag, New York (1974)
8. S. M. Kopley and B. H. Kear, Trans. AIME, 239 (1967) 977.
9. N. S. Stoloff and R. G. Davies, Prog. Mater. Sci., 13 (1966) 1.
10. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennet and H. Baker, Binary Phase Diagrams, ASM, Metals Park, OH 44073 (1986) 175.
11. R. J. Kerans, Metall. Trans. A, 15A (1984) 1721.
12. P. L. Martin, M. G. Mendiratta and H. A. Lipsitt, Metall. Trans. A, 14A (1983) 2170.
13. N. S. Stoloff, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 39 (1985) 3.
14. D. Shechtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt, Metall. Trans. A, 5A (1974) 1373.
15. A. Bose, B. Moore, R. M. German and N. S. Stoloff, JOM, 9 (1988) 18.
16. J. S. Schuster and J. Bauer, J. Solid State Chem., 53 (1984) 260.