

방전 플라즈마 소결법에 의한 고밀도 TiN의 제조

원종한 · 김경훈 · 심광보[†]
한양대학교 세라믹공학과
(2001년 5월 16일; 2001년 6월 7일 승인)

Fabrication of High Density TiN using a Spark Plasma Sintering Technique

Jong Han Won, Kyoung Hun Kim and Kwang Bo Shim[†]

Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received May 16, 2001; Accepted June 7, 2001)

초 록

난소결성의 TiN에 방전 플라즈마 소결법을 적용하여 고밀도 TiN 소결체를 제조하였다. 제조된 TiN 시편의 소결특성 및 입 성장 정도를 평가하였으며, 전자현미경을 이용하여 미세구조를 분석하였다. Milling 과정동안 잠입된 Al₂O₃는 1700°C 이상의 소결온도에서 TiN 분말과 반응하여 부분적으로 액상을 형성하여 물질이동을 가속화함으로써 치밀화가 저온에서 시작하도록 함으로써 궁극적으로 결정립성장 제어에 기여하는 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 굽어진 TiN 결정입계와 결정입계 삼중점에 존재하는 Al₂O₃를 포함하는 2차 결정상 cluster의 존재로 설명되어진다.

ABSTRACT

Poor sinterable TiN powders have been densified fully using a spark plasma sintering technique. Sintering characteristics and microstructural variation of the sintered TiN specimens were evaluated using electron microscopy. It was found that Al₂O₃ particles which were incorporated during the milling process reacted with TiN particles over 1700°C to form Al₂O₃ containing liquid phase and that resulted in accelerating the mass transport. This liquid phase helps to start to sinter at lower temperature and finally contribute to control grain growth of TiN grains. This phenomenon could be confirmed by the presence of the round or curved grain boundaries and the Al₂O₃ containing secondary phase cluster in the grain boundaries triple junction.

Key words : Spark plasma sintering, TiN, Microstructures, Grain size distribution

1. 서 론

질화 티타늄(TiN)은 융점이 높고 단단하며, 알칼리에 대한 내식성이 뛰어나며 특히 고온에서의 전기 전도도가 우수하다.¹⁾ 이런 우수한 성질 때문에 이 재료는 고강도 · 고경도 공구에 사용되어지거나 반도체 공정에서 Cu 전극의 부식 방지용 피복제, 전도성 내열 구조재료, 혹은 센서 기능을 가지는 연마재 등으로 응용된다.²⁾ 또한, 고밀도 TiN 소결체는 금과 같이 색상이 미려하여 장신구 등의 부가가치를 높이는 데도 사용이 되어진다.³⁾

이러한 다양한 응용성에도 불구하고 TiN과 같은 질화물계의 세라믹스 재료들은 공유결합 특성이 강하고, 자기 확산계수가 매우 낮으며 고온에서의 열분해 현상 때문에 치밀화 과정이 어려워 제조 공정상 문제점을 갖고 있다.⁴⁾ 이러한 난소결성을 해결하기 위해서 산화물 계통의 소결 조제를 첨가하거나 열분해를 억제하기 위해 질화규소(Si₃N₄) 또는

BN 분말에 시편을 붙여서 소결을 하던가, 높은 질소 압력을 가해주는 방법 등이 이용되고 있는데, 이러한 방법으로 얻어진 소결체의 물성은 TiN 고유의 특성에 좌우되기보다는 적용된 공정조건에 강한 영향을 받는다. 더욱이 기존의 소결방법으로는 고밀도의 TiN을 얻는데 매우 어려움이 있다. 예를 들어 Moriyama 등은 hot press를 이용하여 14 MPa의 압력에서 1950°C에서 60분간 유지하였을 때 오직 약 86%의 상대밀도를 갖는 소결체를 얻을 수 있었고, 10%의 Al₂O₃나 BN을 첨가하였을 때는 97.7%의 상대밀도를 얻을 수가 있었다고 보고 한 바 있다.²⁾

방전 플라즈마 소결(SPS, Spark Plasma Sintering)은 새로이 개발된 소결 기술로서 Fig. 1에서 보는 것과 같이 전류(pulsed DC)를 효과적으로 적용하여 입자사이의 전기적 에너지에 의한 순간적으로 형성되는 고온의 방전플라즈마를 이용하여 소결을 하는 것으로서 보다 낮은 온도에서 짧은 시간에 소결을 행할 수 있는 장점이 있다.⁴⁾

이러한 SPS법에 의한 소결방법은 self-propagating high temperature(SHS)와 microwave sintering 방법과 내부 입자

[†]Corresponding author : kbshim@hanyang.ac.kr

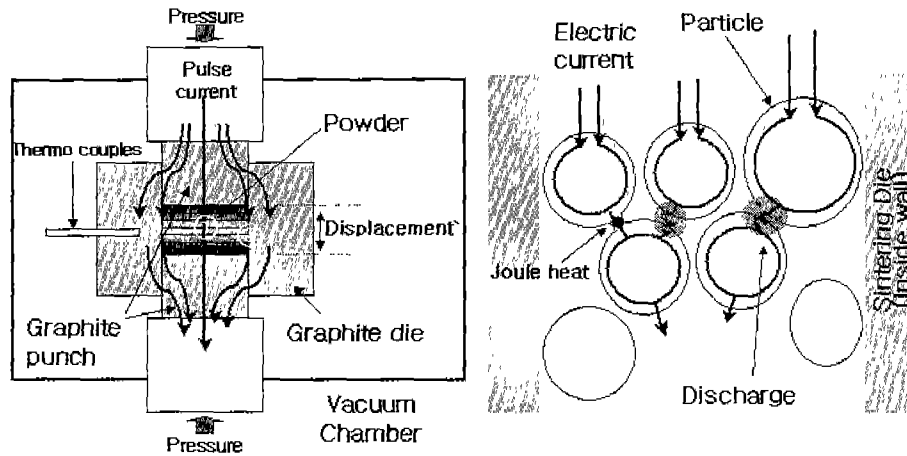


Fig. 1. Schematic diagram of SPS chamber and pulsed current path through powders.

사이의 자기 발열을 이용한다는 점에서 유사하고 hot pressing(HP) 또는 상압소결(PLS, pressureless sintering) 보다도 정확한 소결에너지 조절, 재현성, 안전도 및 신뢰도 등에서 많은 이점들을 가지고 있다.^{5,6)}

본 연구에서는 방전 플라즈마 소결법을 난소결성물질인 질화 티타늄(TiN)에 적용하여 소결 한 후 소결특성을 미세구조적으로 분석함으로써 난소결성 재료의 SPS 소결 메커니즘을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

출발 원료로서 미국 Sigma Aldrich Inc사의 순도 99%의 TiN 분말을 사용하였다. 초기 TiN 분말의 평균입径은 약 3.36 μm 이고, TiN이 자기확산계수가 낮고, 증기압이 커서 1800°C의 고온에서는 분해하므로⁴⁾ 소결성을 증진시키고 보다 저온에서 소결이 가능하도록 Al_2O_3 ball을 이용하여 수계에서 3시간동안 attrition milling을 실시한 것을 사용하였다. 분쇄된 원료는 150°C의 건조기에서 24시간 건조를 한 후, 적정량을 취하여 직경 15 mm의 SPS 장치용 카본 몰드에 충전을 시킨 후 50 MPa로 가압을 하면서 진공분위기 하에서 1500~1800°C까지 100°C 간격의 온도에서 각각 12분간 소결하였다.

소결전의 분말의 입경 분포는 입도 분포 측정장치(Honeywell, Model 9300 X100, USA)를 이용하여 측정하였고, 소결된 시편의 결정립 크기 분포는 광학현미경 사진을 이용하여 linear intercept법으로 측정하였다. 상분석과 결정성은 x-선 회절법(일본, Rigaku, D/max-C)을 이용하였고, 소결 밀도는 알키메데스 법(ASTM-C373)으로 측정하였다. 또한, 시편의 표면분석을 SEM(일본, JEOL, JSM-6330F, FE-SEM) 및 EDS(영국, Oxford INCA)를 이용하여 실시하였으며 TEM(일본, JEOL, JEM-2010F)을 이용하여 미세구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiN의 SPS 소결거동

3시간동안 milling후의 분말의 평균 입도는 milling 하기 전 3.36 μm 에서 1.00 μm 로 감소하였고 입도분포는 균일하

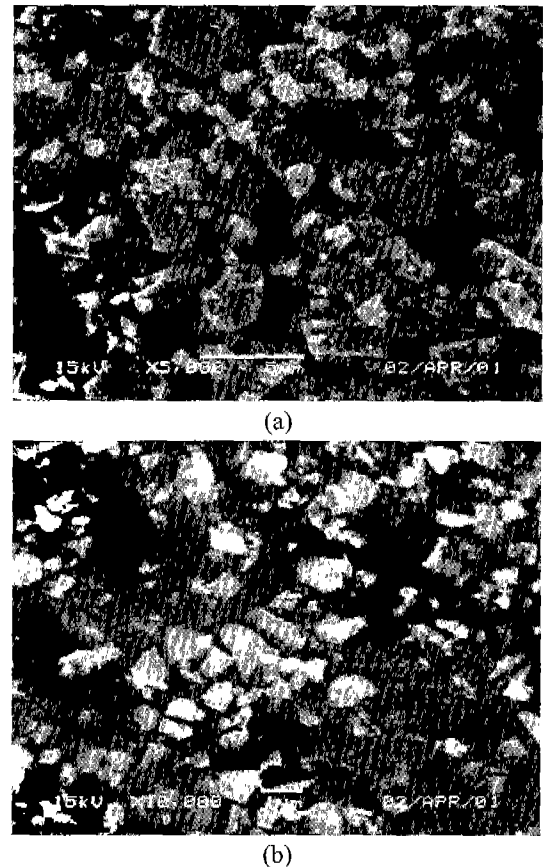


Fig. 2. SEM image of TiN powders. (a) before milling (b) after milling.

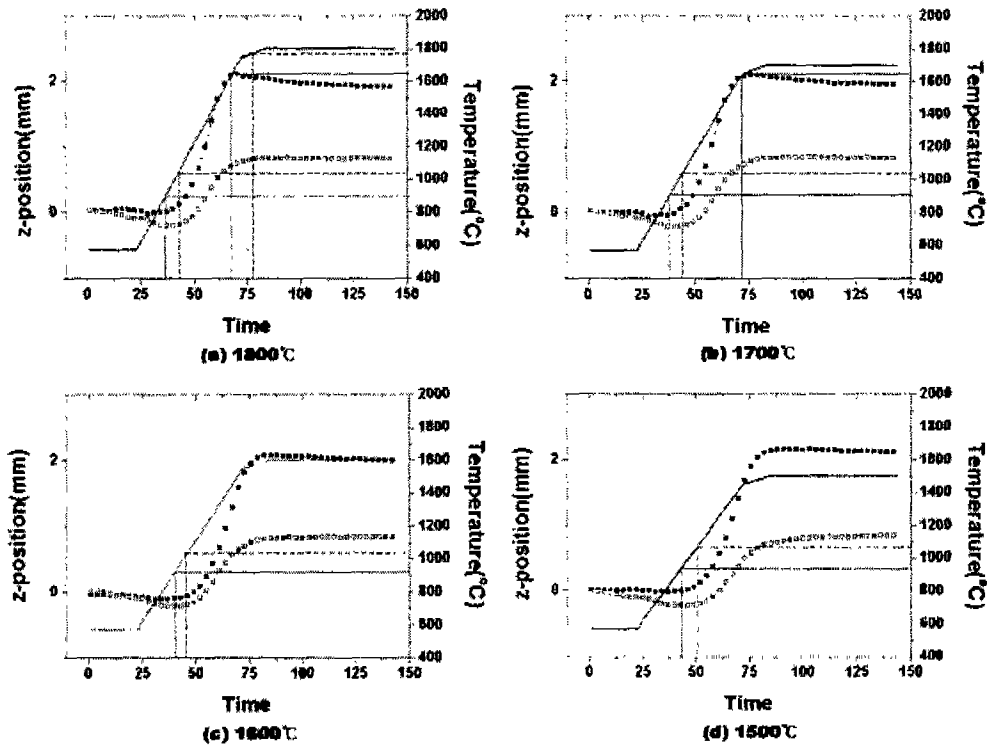


Fig. 3. z-position variation during the SPS process. ■ : with milled powders □ : with raw powders.

기보다는 bimodal 형태로 분포됨을 확인하였다.

Fig. 2은 milling 전후 TiN 분말의 SEM 사진으로 입자의 형상은 구형보다는 각진 형태를 보여주며 분쇄 후 입자 크기가 상당히 감소하였음을 알 수 있다. 또한 milling 과정에서 Al₂O₃ 볼을 사용하였기 때문에 TiN 원료에 미량의 Al₂O₃가 함유되었으리라 사료되지만 X-선 회절분석기로는 검출되지 않는 정도의 미량임을 확인하였다.

Fig. 3는 SPS소결 공정에서 소결 온도에 따른 소결 수축과 팽창의 변화를 보여주는 z-position의 변화를 소결 전체 과정을 통하여 보여주는 그림이다. 초기에는 카본 폴드가 가열됨에 따라 팽창하여 생긴 z-position의 미소한 감소가 일어나며, 모든 시편의 소결 수축 소결온도와 무관하게 milling을 하지 않은 시편의 경우는 1000~1050°C 부근에서 소결 수축이 시작하여 1700°C 이상의 소결온도에서 소결 수축이 종료(Fig. 3(a) 및 Fig. 3(b) 참조)되는 것을 알 수 있으며, 1600°C 이하의 소결온도에서는 지속적인 증가를 보이고 있다. 이는 milling을 하지 않은 TiN 분말이 경우는 고밀도의 발현을 위하여서는 최소한 1700°C 이상의 소결 온도가 필요하다는 것을 암시한다. 한편 milling을 한 경우에는 승온 속도와 상관없이 900~950°C 부근에서 소결 수축이 시작하여 1600°C~1650°C 범위의 온도에서 소결 수축이 완료되었음을 확인 할 수 있다. 또한 Fig. 4에 소결온도에 따른 소결 밀도를 보여주는데 milling을 하지 않은 경우는 1500°C에서는 94.7%로 Fig. 3(d)에서 보는 바와 같이 소결

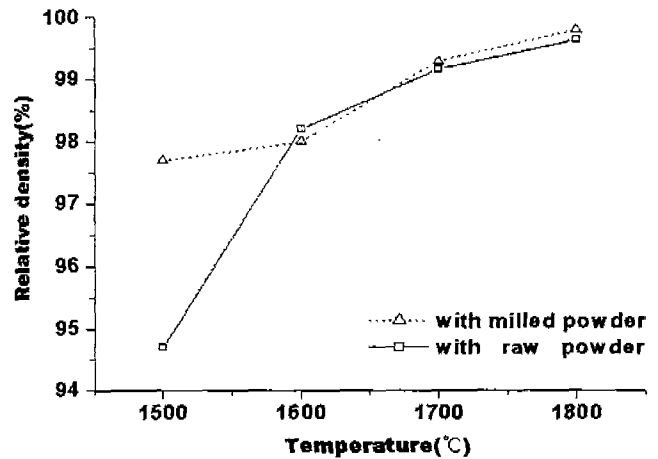


Fig. 4. Relative density of sintered bodies at different temperatures.

수축이 계속 진행되는 것으로 보아서 재료의 치밀화가 덜 이루어진 것을 알 수 있으며, 광학현미경 사진에서도 결정립계에 존재하는 기공들이 많이 관찰된다. 1600°C 이상의 온도에서는 milling 전후의 소결밀도가 99%이상으로 거의 유사함을 알 수 있다.

3.2. SPS 소결체의 미세구조

Fig. 5는 소결온도에 따라 소결된 시편의 광학현미경 사

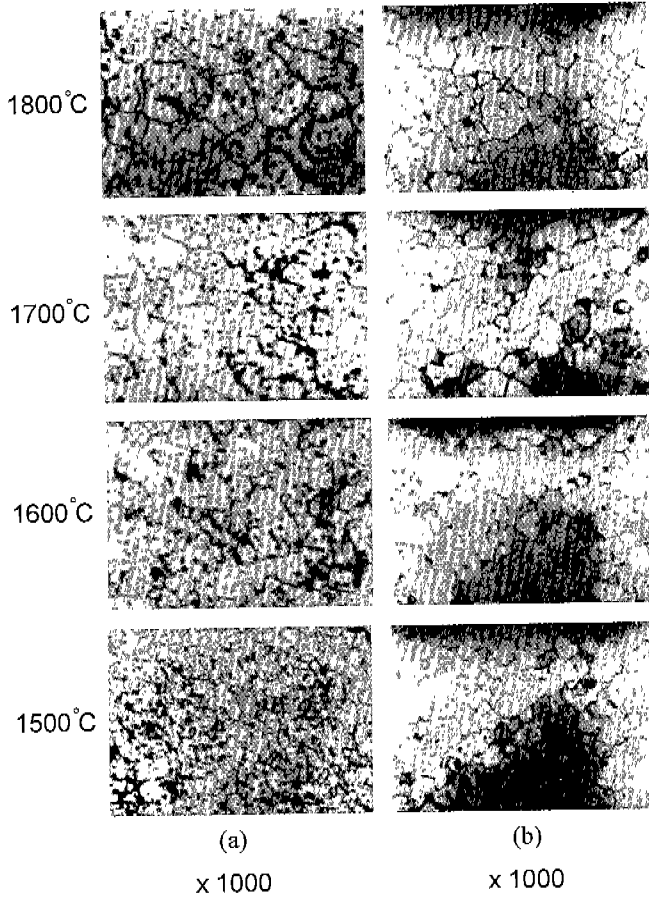


Fig. 5. Optical micrographs of SPS sintered TiN bodies at various temperatures. (a) with raw powders (b) with milled powders.

진을 보여주는데, 대체적으로 결정립 크기는 소결 온도가 증가함에 따라 증가하고, milling을 하지 않은 TiN 분말을 사용한 경우 milling을 한 경우 많이 기공이 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 한편, 대체적으로 TiN 결정립의 형태는 각이진 구형을 이루고 있고, 뚜렷한 비정상적인 입성장은 보이지 않았다. 특히 1600°C 이상의 소결온도에서 제조된 시편의 경우는 결정립 내부에 기공이 존재하는 것으로 확인되었다.

Fig. 6는 소결온도에 따른 TiN 시편 평균 결정립 크기의 변화를 보여주고 있는데 milling을 하지 않은 경우는 초기 3.64 μm의 입도를 가진 분말이 1800°C에는 23.3 μm까지 성장을 하였으며, milling을 한 경우는 1800°C 소결온도에서 평균입경이 12 μm로 비교적 작은 입경을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 7은 1800°C에서 소결된 TiN의 소결체의 TEM 사진으로서 milling을 하지 않은 시편(a)의 경우는 결정립 내에 수십 nano 미터 크기의 많은 pore들이 있는 것을 있으며 milling을 한 시편(b) 경우는 많은 TiN 결정 입계상이 발견되고 dislocation이 없는 깨끗한 결정립을 보이고 있다. mil-

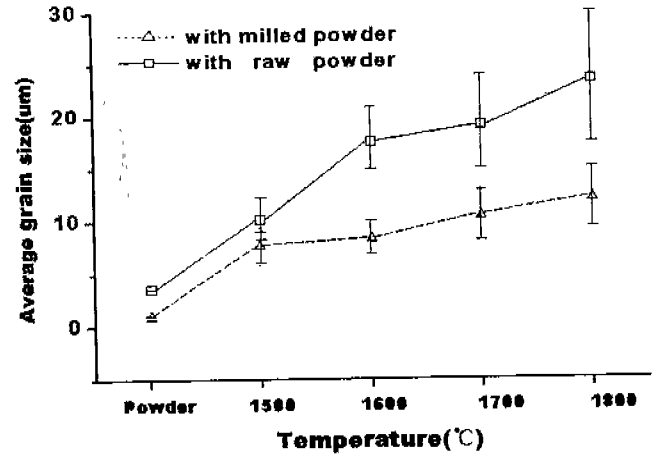


Fig. 6. Average grain size of sintered TiN bodies at different temperatures.

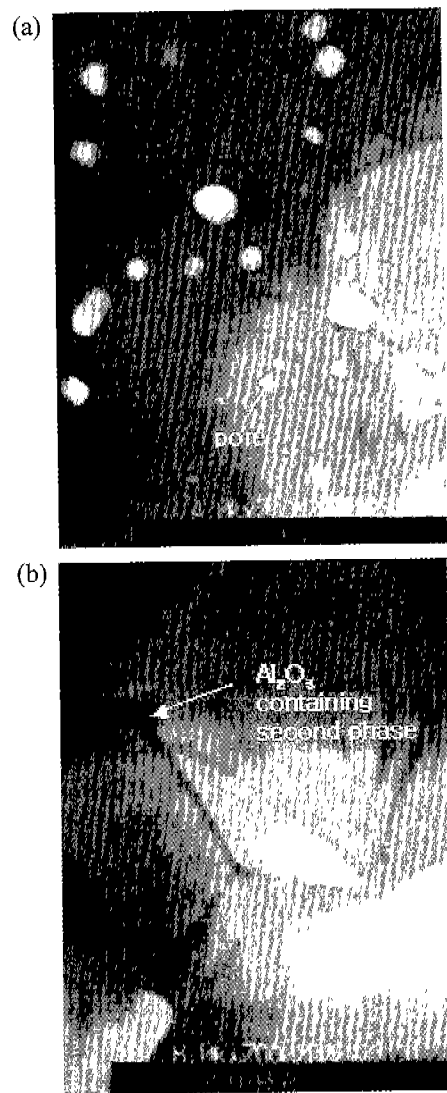


Fig. 7. TEM image of sintered TiN at 1800°C. (a) raw powder (b) milled powder.

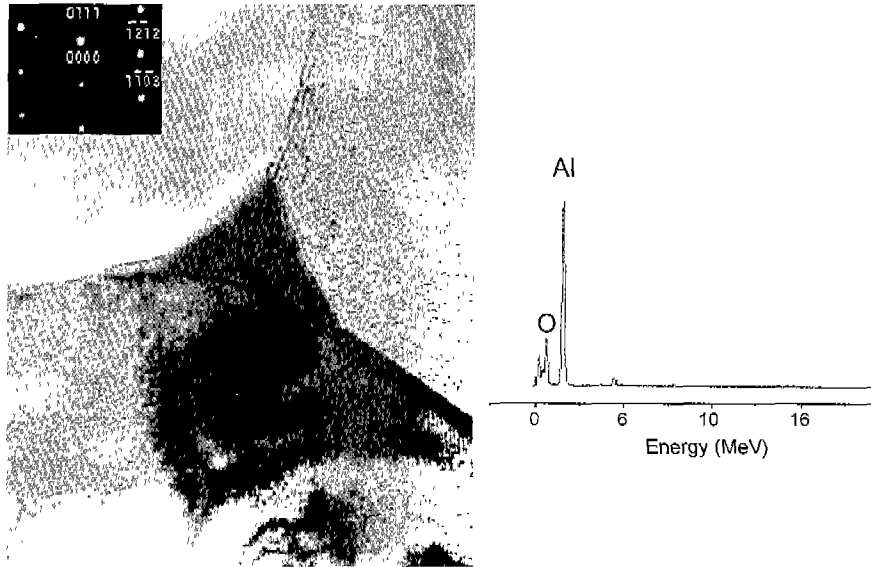


Fig. 8. TEM-EDS image of triple junction in the sintered TiN at 1800°C.



Fig. 9. TEM image of curved grain boundary.



Fig. 10. TEM image of triple junction containing Al₂O₃.

ling을 하지 않은 시편의 경우, 과도한 입성장으로 결정립 내부로 기공을 포함하게 되는 반면, milling한 분말의 경우는 혼입된 Al₂O₃ 입자들이 SPS 소결 시 결정립계에 존재하면서 2차상을 형성함으로써, 결정립 성장을 제어하거나 소결의 치밀화 거동에 영향을 주고 있다고 사료된다.

한편, 같은 시편에서 관찰된 TEM 사진을 Fig. 8에 나타내었는데, 많은 Al₂O₃를 포함하고 있는 2차상이 결정립 삼중점에 분포하고 있음을 보여주며, 이들은 또한 Fig. 9에서

보는 바와 같이 굴곡을 가진 결정립계를 야기시킴으로, 이는 SPS 소결이 진행되는 동안 Al₂O₃ 입자부근이 국부적으로 용융이 되어 형성된 액상의 존재를 증명해주는 관찰이다. 또한, Fig. 10은 Al₂O₃를 포함하는 2차상의 국부적인 용융으로 인하여 액상을 형성하여 원활한 소결을 이루게 하였다가 냉각 시 다시 재결정화 되면서 결정립계 삼중점에서 여러 개의 결정들로 구성되면서 많은 dislocation을 형성하는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

난소결성의 TiN 분말에 방전 플라즈마 소결법을 적용하여 고밀도의 TiN 소결체를 제조할 수 있었다. SPS 소결밀도는 milling 과정과는 무관하게 1800°C에서 소결시간 5분에 99.6~99.8%의 상대밀도를 보여주었으나, milling한 분말의 경우에는 milling을 하지 않은 경우보다 1800°C 소결시 최종 소결시편의 평균입도가 1/2 정도로 제어됨으로써 우수한 특성을 기대할 수 있었다. 한편, milling 과정동안 혼입된 Al₂O₃는 저온(1500°C)에서는 TiN 소결특성에 별다른 영향을 주지 못하지만 소결온도가 증가할수록, 결정립계 혹은 결정립계 삼중점에 액상 형성을 통한 2차상의 형성으로 치밀화 과정 및 결정입성장의 제어에 기여하는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 “2000년 교내 연구비지원”으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Isozaki, *Fine Ceramics Report (in Jpn.)*, **8**, 264-267 (1990).
2. M. Moriyama, H. Aoki, Y. Kogayashi and K. Kamata, “The Mechanical Properties of Hot-pressed TiN Ceramics with Various Additives,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**(3), 279-284 (1993).
3. M. H. Shaio, S. A. Kao, and F. S. Shieu, “Effect of Processing Parameters on the Microstructure and Hardness of the Arc Ion-plated TiN on a Type 304 Stainless Steel,” *Thin Solid Films*, **375**, 163-167 (2000).
4. C. Grekskovich and S. Prochazka, “Stability of Si₃N₄ and Liquid Phase During Sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(7), C96-C97 (1981).
5. M. Tokita, “The Mechanism of Spark Plasma Sintering,” *Proc. 2th Symp. on SPS*, **1**, (1997).
6. N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara and M. Tokita, “Effect of Spark Plasma Sintering on Densification and Mechanical Properties of Silicon Carbide,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(7), 740-741 (1995).