

## 상호확산법에 의한 (Ti,Al)N계 복합질화물의 합성

이영기, 김정열, 김동건\*, 손용운\*\*

위덕대학교 공과대학 전자재료공학과

\* 전북대학교 공과대학 금속공학과

\*\* 한국자원연구소 자원활용소재연구부

## Synthesis of (Ti,Al)N Powder by Interdiffusion Nitriding Method

Young-Ki Lee, Jung-Yeul Kim, Dong-Kun Kim\* and Yong-Un Sohn\*\*

Dept. of Electronic Materials Engineering, Ui-Duk University, Kyong-Buk

\* Dept. of Metallurgical Engineering, Chon-Buk University, Chon-Buk

\*\* Korea Institute of Geology, Mining &amp; Materials, Daejeon

## ABSTRACT

TiN and AlN are ceramic materials with extensive applications due to its excellent mechanical and chemical properties at elevated temperature. The purpose of this research is to develop the method for the synthesis of ternary nitride powder, titanium-aluminum-nitrogen system, which have an excellent property of both TiN and AlN. The ternary nitride such as  $Ti_3AlN$ ,  $Ti_2AlN$  and  $Ti_3Al_2N_2$  can be synthesized by the interdiffusion nitriding method in Ar gas, however, the ternary nitride coexist with TiN, AlN,  $Ti_3Al$  and  $\alpha$ -Ti. The ternary nitride are stable below 1400°C, but these are gradually decomposed into TiN,  $Ti_3Al$  and AlN above 1400°C. The thermal oxidation characteristics of the Ti-Al-N compound synthesized by the interdiffusion nitriding method is superior to that of the TiN+AlN mixed powder, and the oxidation for both materials show the differential behaviors.

## 1. 서 론

질화티타늄(TiN)은 티타늄과 질소와의 강한 결합력으로 고용점, 고경도 및 뛰어난 내마모성을 나타내며, 화학적으로도 매우 안정하여 각종 분위기에서 저항성이 좋다. 따라서 절삭공구 및 금형제등의 수명향상을 위하여 표면피막재료로서 널리 이용되고 있을 뿐만 아니라 표면장식막, IC에서 확산방지(diffusion barrier)막등의 넓은 활용범위를 가지고 있다<sup>1-4)</sup>. 또한 질화알루미늄(AlN)은 공유결합 화합물로서 고열전도성, 전기절연성, 반도체 Si과 거의 비슷한 열팽창특성 및 용융금속·용융염에 대한 내식

성등이 뛰어나 고직접화, 고출력화가 요구되는 microelectronic 분야에서 차세대의 IC기판(substrate) 재료로서 기대되고 있는 물질이다<sup>5-8)</sup>. 따라서 이러한 질화티타늄과 질화알루미늄이 복합화된 복합질화물이 합성된다면 각각의 질화물의 특성이 조합되어 단일물질에서는 볼 수 없는 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대되므로 최근에는 Ti-Al-N계, Ti-Al-V-N계 복합질화물 및 TiN계 질화물의 응용에 관한 연구가 활발하며, 아울러 이들 금속질화물을 금속탄화물 혹은 금속질화물계 초경재료의 첨가재료로서 이용하고자 하는 연구가 검토되고 있다<sup>9-12)</sup>.

전보<sup>13)~14)</sup>의 Ti과 Al의 혼합분말( $Ti_{0.25}Al_{0.75}$ ,

Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub> 및 Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>) 및 Ti-Al계 금속간화합물 (Ti<sub>3</sub>Al, TiAl 및 TiAl<sub>3</sub>)로부터 (Ti,Al)계 복합질화물의 합성에 관한 연구에서 (Ti,Al)N계 복합질화물은 직접질화법에 의하여 합성할 수 있었다. 이러한 복합질화물은 TiN의 입자표면에 미세한 AlN의 입자가 존재하는 합체형이었으며, Ti+Al 혼합분말의 질화거동은 Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub> > Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub> > Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>의 순으로 질화반응율이 증가하고, 직접질화법에 의해 합성된 복합질화물은 TiN과 AlN분말이 상호혼합된 시료보다 대략 100℃ 이상의 내산화특성을 나타내었다. 이러한 내산화특성으로부터 (Ti,Al)N계 복합질화물은 TiN 및 AlN의 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)재료의 응용 가능성을 클 것으로 생각된다. 그러나 직접질화법에 의하여 합성된 질화물은 Ti-Al-N계 복합질화물막(film)의 연구<sup>15-17)</sup>에서 내마모, 내고온산화물질로 알려진 Ti<sub>2</sub>AlN, Ti<sub>3</sub>AlN 및 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>등과 같은 3원계의 질화물은 형성되지 않고 주로 TiN과 AlN만이 생성되었다.

따라서 본 연구에서는 알곤 가스 분위기중에서 입자간의 확산반응을 이용한 상호확산법에 의하여 3원계 Ti-Al-N 복합질화물의 합성과 고온특성을 조사하였다. 또한 상호확산법으로 합성한 Ti-Al-N계 복합질화물과 TiN과 AlN의 상호 혼합분말에 대한 산화거동을 상호 비교 조사하여 복합질화물 분말의 직접적인 응용에 앞서 기초자료로써 활용하고자 하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

본 실험에 사용한 시료들은 Table 1에서와 같이 99% 이상의 순도를 가진 -325mesh의 분말이었으며, Ti<sub>2</sub>AlN, Ti<sub>3</sub>AlN 및 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>등과 같은 3원계 질화물은 각각의 분말을 원자조성비(at%) 혹은 mol조성비로 혼합하여 알루미늄이나 도가니에 대략

1000mg정도 장입한 후, 1300℃~1500℃의 온도 범위에서 상호확산반응을 이용하여 합성하였다.

Table 1. Chemical reagents for inter-diffusion nitriding method.

Materials	Product	Purity(%)	Size(mesh)
Ti	Cerac(USA)	99.7	-352
Al	Cerac(USA)	99.7	-352
TiN	HPC*(Japan)	99	-325
AlN	HCP**(Japan)	99	-325
Ti <sub>3</sub> Al	Cerac(USA)	99.5	-325
TiAlN <sub>3</sub>	Cerac(USA)	99.5	-325

\* HPC(High Purity Chemical)

\*\* HCP(Hanawa Chemical Pure)

본 실험에 사용한 열처리 장치는 정제가스의 도입 부분, 고진공장치, 반응로로 구성되어 있다. 진공장치는 Balzers사제의 turbomolecular pump system이 장착되어 상온에서 10<sup>-5</sup>mbar 정도의 진공도를 유지시킬 수 있으며, 반응로의 반응관은 40mmφ×600mm의 알루미늄관을 사용하였고, 고진공밸브 및 고압밸브를 사용하여 진공 및 탈가스를 원활히 할 수 있도록 하였다. 본 열처리 장치의 조작방법은 먼저 시료를 장입한 후, 시료 옆에 getter로서 질화티타늄 분말을 장입하여 반응중 분순물의 혼입, 특히 산소의 혼입을 최소화하였다. 시료 장입후 반응조를 진공으로 하여 반응관의 탈가스를 완전히 한 후, 정제된 알곤가스로 5회 이상 치환시킨 다음 알곤가스(순도 5%) 분위기에서 열처리를 실시하였다.

또한 상호확산 반응중의 온도변화에 따른 시료의 총 중량변화와 고온산화거동을 연속적으로 측정하기 위하여 thermo-electrobalance (CAHN 1000, USA)를 사용하였다. 본 장치의 측정 가능한 정밀도를 0.5 μg 정도이고, 최대중량 100g까지 측정할 수 있으며 recorder와 computer로 동시에 실험자료를 받아 data처리를 할 수 있도록 구성되었다. 반응로는 수직관상로서 PID 온도조절기(s-type 열전

대)를 사용하여 실험온도를  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  이내로 유지시켰으며 반응로의 반응관은 알루미늄관을 사용하였다. 또한 반응관의 하단에 고진공밸브, 고압밸브 및 진공펌프를 부착하여 진공 및 탈가스를 원활히 할 수 있도록 하였다. electrobalance의 측정방법은 0.3m/용량의 알루미늄 도가니에 시료를 소정량 장입한 후, 백금제의 망(basket)에 넣어 알곤 및 산소가스 분위기하에서 실시하였다.

합성된 분말의 결정구조 및 격자상수등을 조사하기 위하여 X-선회절분석기(Rigaku사제)를 사용하였다. 이때 사용한 X-선회절기의 target는 CuK $\alpha$ 이었으며, 가속전압 30 kV, 가속전류 40mA의 동일조건하에서 X-선회절분석을 하였다.

**3. 실험결과 및 고찰**

**3-1 Ti-Al-N 3원계 복합질화물의 합성**

Table 2는 본 연구에 사용된 시료들의 결정구조와 격자상수를 나타내었고, 또한 상호확산법에 의하여 합성하고자 하는 3원계인 Ti-Al-N계 복합질화물의 결정구조와 격자상수를 각각 표기한 것이다. 이러한 Ti-Al-N계 복합질화물의 합성방법은 금속 Ti과 Al을 혼합하거나 혹은 Ti-Al계 금속간화합물을 출발원료로 하여 질소 혹은 암모니아가스와의 상호혼합하여 알곤 가스 및 진공분위기하에서 이들 입자간의 확산반응을 이용하여 합성하는 상호확산법등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 직접질화법의 확산반응을 이용하여 합성하는 상화확산법등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 직접질화법은 금속 Ti과 Al의 혼합분말 혹은 Ti-Al계 금속간화합물을 질화처리에 의하여 합성하므로 공정이 간단하며 매우 경제적인 반면에, Ti-Al-N계 복합질화물박막(film)의 연구<sup>15-17)</sup>에서 내마모, 내고온산화물질로 알려진 3원계질화물은 형성되지 않고 주로 TiN와 AlN만이 생성된다. 그러나 상호확산법은 입자간의 상호확산반응을 이용, TiN격자중의 Ti원자(원자반경 : 1.47Å) 일부를 Al원자(원자반경 : 1.43Å)로 치환시키거나 혹은 AlN격자중의

Al원자 일부가 Ti원자로 치환된다면 Ti-Al-N 3원계 질화물이 합성될 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 이는 입자간의 상호확산반응이 충분히 일어나야 하므로 장시간이 소요될 것으로 예상된다.

**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 <sub>3</sub>	tetragonal	a=3.849 c=8.610	2.237	26-39
Ti <sub>3</sub> Al	hexagonal	a=5.770 c=4.620	0.801	14-451
TiN	cubic	a=4.2413		6-0462
AlN	hexagonal	a=3.1140 c=4.9792	1.6003	25-1133
Ti <sub>2</sub> AlN	hexagonal	a=2.994 c=13.61	4.544	18-70
Ti <sub>3</sub> AlN	cubic	a=4.112		37-1140
Ti <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	hexagonal	a=2.9875 c=23.350	7.8159	37-1141

먼저 아래의 1~2식과 같이 각각의 분말들은 혼합한 후, 알곤 가스 분위기에서 열처리를 실시하여 Ti-Al-N계 3원계 복합질화물의 생성여부를 조사하였다.

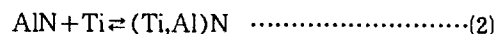
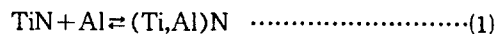


Fig. 1은 Ti과 Al의 원자조성비가 각기 2:1이 되도록 TiN과 Al 분말을 혼합한 후 1300°C에서 10시간, 1400°C에서 30시간 및 1500°C에서 2시간 상호확산시킨 시료들의 X-선 회절분석결과로서 이때 열처리는 알곤 가스 분위기이었다. Fig. 1(a)에서와

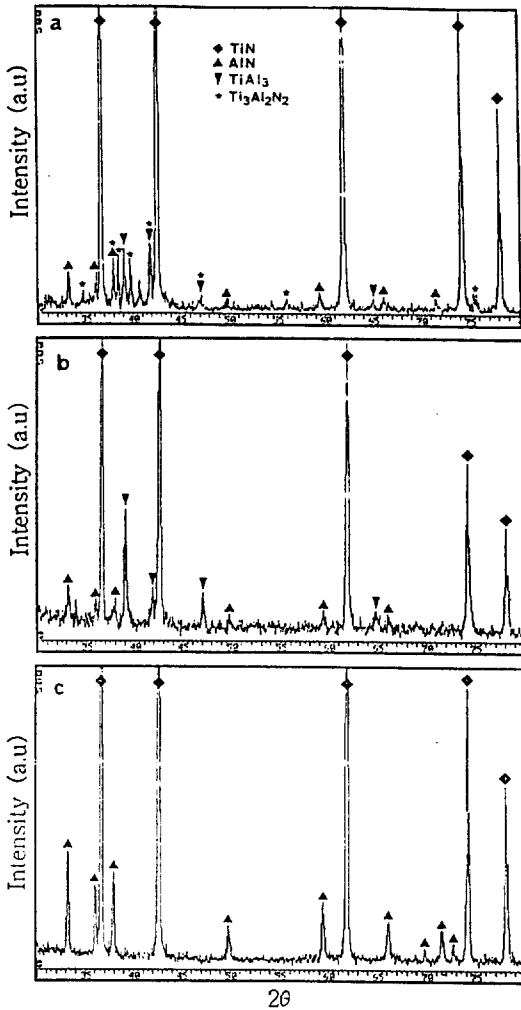
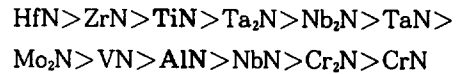


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for the mixed TiN + Al powder after inter-diffusion nitriding method for various temperatures in Ar gas.  
(a) 1300°C × 10h (b) 1400°C × 30h  
(c) 1500°C × 2h

같이 1300°C에서의 반응 생성물은 TiN, AlN, TiAl<sub>3</sub>와 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>등의 4종류의 상이 검출되었다. 그러나, 1400°C의 고온에서는 TiN, AlN 및 TiAl<sub>3</sub>의 3상이 생성되었으며 1500°C에서는 TiN과 AlN만이 생성된 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과들로부터

Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>화합물은 1400°C 이상의 고온에서는 불안정한 준안정상(metastable phase)인 것으로 생각되며, 또한 1300°C와 1400°C에서 소량의 Al-rich의 금속간화합물인 TiAl<sub>3</sub>가 관찰되었으나 1300°C보다 1400°C에서 TiAl<sub>3</sub>에 대한 상대강도가 감소하였다는 사실로부터 TiAl<sub>3</sub>상 또한 1400°C 이상에서는 불안정하다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 고상-고상 반응의 경우는 두분말의 접촉점에서 상호확산이 일어남으로써 반응이 진행된다. 따라서 1300°C에서 TiN-Al반응의 경우, 먼저 용융점이 낮은 Al(660°C)이 용해되어 TiN입자 주위에 Al막이 형성되어 TiN입자와의 접촉면에서 상호확산에 의하여 AlN, TiAl<sub>3</sub> 및 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>등이 생성되며, 또한 고온 안정상인 TiN이 1300°C의 온도에서도 분해될 수 있다고 생각된다. Chernyaeva 등<sup>10)</sup>에 의하면 여러 가지 압력하에서 IV-VI족 천이금속과 Al질화물들에 대한 열분해 온도를 측정 한 결과, 압력이 감소함에 따라서 질화물의 열분해온도는 감소하며, 일반적으로 다음의 순으로 열적으로 불안정하다고 하였다.



이들의 연구결과에 의하면 AlN의 경우  $1.28 \times 10^{-9}$  MPa의 압력하에서는 1400K 정도에서, 그리고  $1.28 \times 10^{-1}$  MPa의 경우에는 2500K 정도의 온도에서 각각 열분해하며, TiN은  $1.28 \times 10^{-9}$  MPa에서는 1700K,  $1.28 \times 10^{-5}$  MPa에서는 2300K 정도의 온도에서 각각 열분해한다. 그러나 본 연구에서는 상압하, 1300°C의 온도에서도 TiN이 분해되어 TiN, TiAl<sub>3</sub> 및 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>등이 형성되었다. 이것은 TiN 및 AlN 모두 상압하에서는 2500K 이상의 고온에서 안정하나 순수한 금속상(Ti 혹은 Al)과 접촉하고 있는 경우에는 그 분해온도가 현저하게 낮아지기 때문이라고 생각된다. 또한, Colgan<sup>19)</sup>는 350~400°C의 온도범위에서 Ti와 Al의 계면반응이 시작되어 500°C까지 계면반응이 진행되며, 이때의 계면반응으로 TiAl<sub>3</sub>가 생성된다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 행한 확산처리온도가 1300°C의 고온이므로 TiN으

로부터 분해된 Ti와 Al의 계면반응에 의하여  $TiAl_3$  뿐만 아니라  $AlN$ 과  $Ti_3Al_2N_2$ 등도 생성되었다고 생각된다. 그러나  $1400^\circ C$ 에서는  $1300^\circ C$ 보다  $AlN$ 의 상대강도가 증가되었는데 이는 준안정상인  $Ti_3Al_2N_2$  화합물이  $AlN$  혹은  $TiN$ 으로 각기 분해되었기 때문이며,  $1500^\circ C$ 에서는  $TiAl_3$ 의 회절강도비로부터 알 수 있는바와 같이  $1400^\circ C$ 에서부터 분해되기 시작하는  $TiAl_3$ 의 회절강도비로부터 알 수 있는바와 같이  $1400^\circ C$ 에서부터 분해되기 시작하는  $TiAl_3$ 가 Ti와 Al으로 각각 분해된 후 질화반응이 일어남으로써  $TiN$ 과  $AlN$ 만이 생성된 것으로 생각된다. 이와 같은 입자간의 상호확산에 의한 질화거동은 Ti와 Al의 원자조성비가 각기 1:1이 되도록  $AlN$ 과 Ti를 혼합한 시료에서도 관찰되었다.

Fig. 2는  $AlN$ 과 Ti의 혼합분말을  $1300^\circ C$ , 10시간 및  $1500^\circ C$ 에서 2시간 알곤분위기하에서 열처리한 시료의 X-선 회절분석 결과이다. 그림에서와 같이  $1300^\circ C$ 에서의 반응 생성물은  $TiN$ ,  $AlN$ ,  $Ti_2Al$  및 3원계인  $Ti_2AlN$ 등의 4종류의 상이었으며,  $1500^\circ C$ 에서는  $TiN$ 과  $AlN$ 만이 그리고 여기에서는 보여 주지 않았지만  $1400^\circ C$ 에서는  $TiN$ 과 Al의 혼합분말에서와 같이  $TiN$ ,  $AlN$  및  $Ti_2Al$ 의 3상만이 확인되었다. 그러나  $TiN+Al$ 의 경우에는 달리  $AlN+Ti$ 의 시료에서는  $1300^\circ C$ 와  $1400^\circ C$ 에서 소량의 Ti-rich의 금속간화합물인  $Ti_2Al$ 가 생성되었는데, 이는  $AlN$  입자주위에 과량의 Ti이 존재함으로써 일어난 결과라고 생각된다. 또한  $TiN$ ,  $AlN$  및  $Ti_2AlN$ 의 회절강도비를 상호 비교한 결과,  $1300^\circ C$ 의 시료에서는  $I_{TiN}/I_{AlN}=1.0$ ,  $I_{Ti_2AlN}/I_{TiN}=3.5$  및  $I_{Ti_2Al}/I_{AlN}=3.4$ 이었으며,  $1500^\circ C$ 에서는  $I_{TiN}/I_{AlN}=2.4$ 이었다. 이때  $TiN$ ,  $AlN$  및  $Ti_2AlN$ 의 회절강도비는 JCPDS card로부터 각각의 상대강도가 100인 (200) $TiN$ , (100) $AlN$  및 (006) $Ti_2AlN$ 의 회절면을 기준으로 하였다. 이상과 같은 결과로부터  $Ti_2AlN$ 화합물 역시  $Ti_3Al_2N_2$ 과 동일하게  $1400^\circ C$  이상의 고온에서는 불안정한 준안정상임을 알 수 있으며, Fig. 1(a)와 2(a)의 3원계 질화물의 강도비로부터 알 수 있는 바

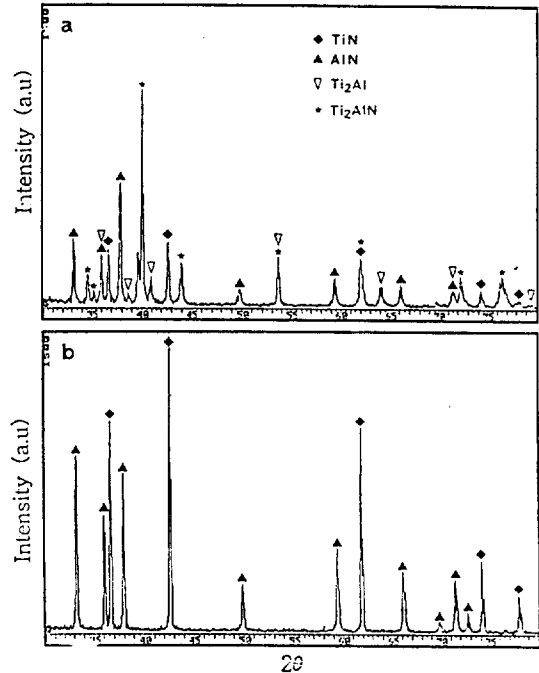


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the mixed  $AlN+Ti$  powder after inter-diffusion nitriding method for various temperatures in Ar gas.  
(a)  $1300^\circ C \times 10h$  (b)  $1500^\circ C \times 2h$

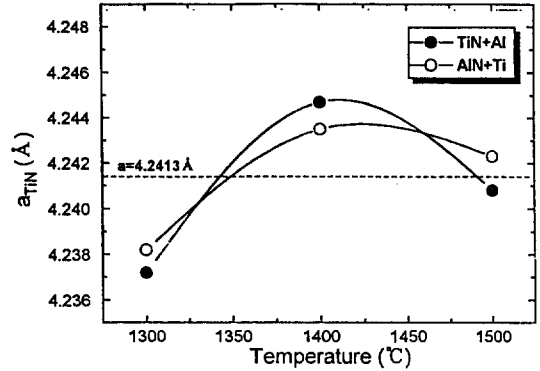
와 같이  $1300^\circ C$ 의 동일온도일지라도  $TiN+Al$ 의 시료에서는  $TiN$  회절강도의 1/10 이하의 회절강도를 갖는  $Ti_3Al_2N_2$ 상이 생성된 반면에  $AlN+Ti$ 에서는  $TiN$  및  $AlN$  회절강도의 3배 이상인  $Ti_2AlN$ 상이 생성되었다. 이것은  $AlN$ 이  $TiN$ 보다 동일온도의 고온에서 불안정하여 확산처리 과정에서 입자들간의 상호확산반응이 활발히 일어났기 때문이라 생각되며, Chernyaeva 등<sup>18)</sup>의 연구결과와도 일치한다. Table 3은 이상의 XRD결과로부터 상호확산 열처리전에서부터 열처리후까지의 상의 변화를 요약한 것이다.

한편  $TiN$ 과 Al분말 및  $AlN$ 과 Ti분말의 확산반응 후 생성된  $AlN$ 은 X-선 회절분석 결과로부터 a, c 축 격자상수값이 그다지 변화하지 않았음이 관찰되었

**Table 3.** Summary of XRD results after inter-diffusion nitriding method for various temperatures.

	Temp(°C)×Time(h)	Temp(°C)×Time(h)	Temp(°C)×Time(h)
	Phases	Phases	Phases
TiN + Al	1300×10	1400×30	1500×2
	TiN, AlN, Ti <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , TiAl <sub>3</sub>	TiN, AlN, TiAl <sub>3</sub>	TiN, AlN
AlN + Ti	1300×10	1400×30	1500×2
	TiN, AlN, Ti <sub>2</sub> AlN, Ti <sub>2</sub> Al	TiN, AlN, Ti <sub>2</sub> Al	TiN, AlN

으나, TiN은 처리온도에 따라 격자상수값이 변화하였다. 이러한 가동을 Fig. 3에 나타내었으며, 그림중의 점선은 TiN에 대한 JCPDS card로부터의 격자상수값이다. 그림에서와 같이 1300°C에서 확산처리된 TiN+Al 및 AlN+Ti 시료 모두 비당량(under-stoichiometric)의 TiN<sub>x</sub>(x<1.0)이었으며 1400°C에서는 과당량(over-stoichiometric)의 TiN<sub>x</sub>(x>1.0)이, 그리고 1500°C에서는 거의 당량(stoichiometric)의 TiN<sub>x</sub>(x=1.0)이었다. 이와 같이 1300°C에서 비당량의 TiN<sub>x</sub>(x<1.0)이 형성되는 이유로는 TiN+Al과 AlN+Ti의 시료에서 각기 서로 다른 거동에 의한 것으로 생각된다. 먼저 TiN+Al의 경우는 TiN격자중의 Ti원자 일부가 Ti원자보다 원자반경이 작은 Al원자로 치환되어 TiN의 격자상수가 감소하거나, 혹은 Al과 TiN입자와의 반응에 의한 AlN과 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>등의 질화물의 생성에 따른 TiN 격자 중에서의 N원자의 결손에 의한 결과로써 생각된다. Knotek등<sup>17)</sup>에 의한 Ti-Al-N계 복합질화물 박막(film)의 연구에서 TiN의 격자내에 Al의 농도가 증가할수록 TiN의 격자상수가 감소한다고 하였다. 그러나 AlN+Ti의 시료에서 TiN은 Ti와 AlN 입자와의 접촉면에서 AlN이 Al과 N원자로 각각 분해된 후 Ti의 질화반응에 의하여 생성될 수 있으므로 1300°C에서 비당량 TiN<sub>x</sub>(x<1.0)의 형성은 N원자의 부족(poor)에 의한 것으로 사료된다. 또한 1400°C에서 과당량 TiN<sub>x</sub>(x>1.0)의 형성은 1300°C에

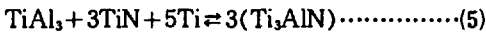
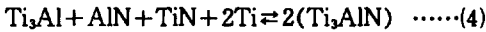
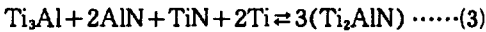


**Fig. 3.** Lattice parameter of TiN<sub>x</sub> as a function of temperature in Ti-Al-N powder synthesized by the inter-diffusion nitriding method.

서 생성된 준안정상인 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 및 Ti<sub>2</sub>AlN상의 분해에 의한 것이며, 1500°C에서 TiN<sub>x</sub>(x=1.0)은 과당량 TiN<sub>x</sub>(x>1.0)의 N원자와 TiAl<sub>3</sub> 및 Ti<sub>3</sub>Al가 질화반응이 일어났기 때문이다.

그런데 Ti+Al의 혼합분말(Ti<sub>0.25</sub>Al<sub>0.75</sub>, Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub> 및 Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>) 및 Ti-Al계 금속간화합물(Ti<sub>3</sub>Al, TiAl 및 TiAl<sub>3</sub>)로부터 Ti-Al-N계 3원계 복합질화물의 합성에 관한 연구에서 Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>, Ti<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>의 원자조성비로 혼합시킨 시료들은 질소가스 분위기하에서 1300°C, 20시간의 질화처리에도 불구하고 3원계의 질화물이 형성되지 않고 TiN과 AlN만이 생성되었다<sup>13)</sup>. 그러나 TiAl과 Ti<sub>3</sub>Al등의 금속간화합물은 1200°C, 12시간의 질화처리에 의하여 TiAl은 주로 TiN 및 AlN으로 질화되지만 TiN 회절강도의 1/10 이하의 회절강도를 갖는 Ti<sub>2</sub>AlN 및 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>상이 생성되었으며, Ti<sub>3</sub>Al 금속간화합물의 경우 또한 TiN과 AlN이 주된 상으로서 존재하고, TiN 회절강도의 1/10이하의 회절강도를 갖는 Ti<sub>2</sub>AlN상이 생성되었다<sup>14)</sup>. 이와 같은 사실로부터 순수금속보다는 금속간화합물을 출발원료로 사용하였을 때 Ti-Al-N계 3원계 복합질화물이 형성되기 쉬운 것으로 생각된다.

따라서 상호확산 반응시의 질소 공급원인 TiN 및 AlN에 아래의 식과 같은 mol 조성비로 Ti-Al계 금속간화합물과 Ti을 첨가하여 이들 입자들간의 상호확산반응을 이용한 Ti-Al-N계 질화물의 합성 가능성을 고찰하였다.



여기에서 편의상 식(3)은 H-1, (4)는 H-2, 그리고 (5)는 H-3로 각기 명명하였다.

Fig. 4는 H-1, H-2 및 H-3 시료들을 1300℃에서 130시간 열처리를 실시한 후의 X-선 회절분석결과이다. 이때 열처리된 알곤가스 분위기중이었다. 그림에서와 같이 합성하고자 하는 단상의 3원계 질화물을 1300℃, 130시간 동안의 장시간에도 불구하고 생성되지 않고, Fig. 4(a)의 H-1 시료에서는  $Ti_3Al_2N_2$  이외에도 TiN, AlN 및  $TiAl_3$  등의 화합물들이 생성되었으며, (b)의 H-2 시료에서는  $Ti_2AlN$ 과 미반응물인  $\alpha$ -Ti 및 TiN의 상을 확인할 수 있었다. 그리고 질소의 공급원으로서 AlN이 첨가되지 않은 (c)의 H-3 시료에서는 TiN,  $\alpha$ -Ti와 cubic의  $Ti_3AlN$ 가 생성되었다. 이러한 3원계 질화물의 형성거동은 hexagonal의 AlN이 혼합된 시료(H-1과 H-2)에서는 TiN+Al 및 AlN+Ti 혼합분말시료에서 알 수 있었던 바와 같은 AlN이 TiN보다 불안정하므로  $TiAl_3$  및 Ti의 금속상들이 AlN속으로 우선적으로 확산되기 쉬워 AlN과 동일한 결정구조의  $Ti_3Al_2N_2$  혹은  $Ti_2AlN$ (Table 2 참조)의 3원계 질화물이 형성되는 것으로 사료된다. 반면에 TiN이 첨가되지 않은 H-3 시료에서는  $Ti_3AlN$ 의 질화물이 생성되었는데, 이는 cubic인 TiN속으로  $TiAl_3$ 와 Ti이 상호확산하여 TiN과 동일한 결정구조의  $Ti_3AlN$ 이 형성되는 것으로 생각된다. 그러나 이러한 점들을 보다 명확하게 규명하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

또한 Fig. 5는 H-1과 H-3 시료들을 1400℃에서 30시간, 알곤분위기에서 열처리한 시료들의 X-선 회

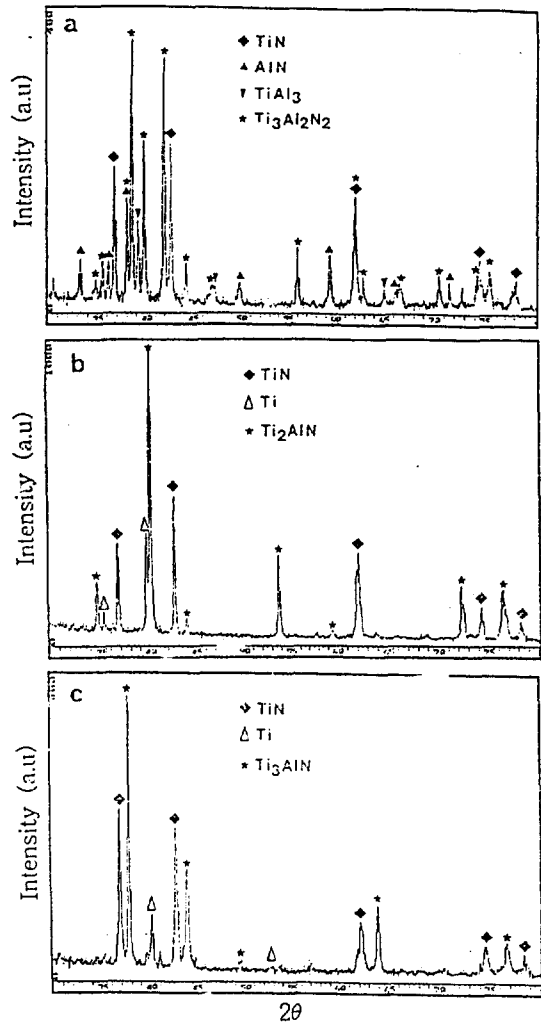


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for various samples synthesized by the inter-diffusion nitriding method in Ar gas at 1300℃ for 130h. (a) H-1 (b) H-2 (c) H-3

절분석 결과를 각각 나타낸 것으로 1300℃에서 열처리한 시료에서 생성된 상들과 거의 동일한 상들이 존재하였다. 그러나 고온이 됨에 따라 각각의 시료들 모두 TiN 피크의 회절강도가 증가하나, Ti-Al-N 3원계 질화물의 회절강도는 상대적으로 감소되고 있음

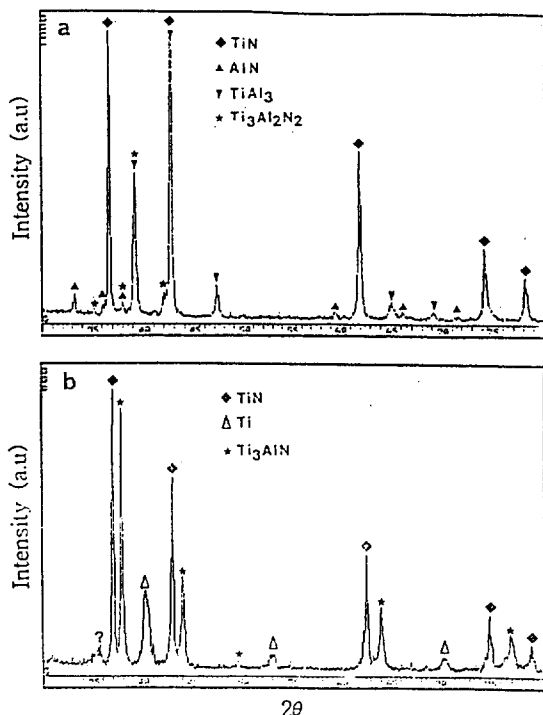


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for various samples synthesized by the inter-diffusion nitriding method in Ar gas at 1300°C for 130h. (a) H-1 (b) H-2 (c) H-3

을 알 수 있다(Table 4 참조). 즉, 1300°C에서의 H-1 시료에서는  $I_{(100)TiN}/I_{(106)Ti_3Al_2N_2} = 0.68$ 이었으나 1400°C에서는 14.29로서 온도 증가에 따라 급격하게 TiN의 회절강도가 증가되었음을 알 수 있다. 또한 1300°C에서 열처리한 H-3시료에서는  $I_{(200)TiN}/I_{(111)Ti_3AlN} = 0.48$ 이었으나, 1400°C의 시료에서는 0.69로서 TiN의 회절강도가 증가하였다. 이때 TiN,  $Ti_3Al_2N_2$  및  $Ti_3AlN$ 의 회절강도비는 JCPDS card로부터 각상의 상대강도가 100인 (200)TiN, (106) $Ti_3Al_2N_2$  및 (111) $Ti_3AlN$ 의 회절면을 기준으로 하였다. 이와같은 결과로부터  $Ti_3Al_2N_2$ ,  $Ti_2AlN$  및  $Ti_3AlN$  화합물은 고온에서 불안정한 화합물, 즉 준안정상인 것으로 생각되며 이러한 결과는 Ti-Al계 금속간화합물의 직접질화과정 및 TiN+Al 및 AlN+Ti

혼합분말시료의 상호확산처리 결과와도 일치한다. 그리고 Fig. 4, 5의 회절강도와 Table 4의 3원계 질화물의 상대강도비로부터 알 수 있는 바와 같이 H-1시료에서는 온도증가에 따라 준안정상인  $Ti_3Al_2N_2$ 의 분해가 일어나 TiN의 상대강도가 급격하게 증가하였으나, H-3시료는 H-1시료에 비하여 TiN의 상대강도가 약간 증가하였다. 이는  $Ti_3Al_2N_2$ 가  $Ti_3AlN$ 보다 고온에서 불안정한 화합물이기 때문이라 생각된다. Table 4는 이상의 XRD결과로부터 상호확산 열처리전에서부터 열처리후까지의 상의 변화를 요약한 것이다.

Table 4. Summary of XRD results for H-1 and H-2 Samples after inter-diffusion nitriding method for various temperatures.

	Temp(°C)×Time(h)	Temp(°C)×Time(h)	Temp(°C)×Time(h)
	Phases	Phases	Phases
	Relative Intensity	Relative Intensity	Relative Intensity
	$\alpha_{TiN}(\text{Å})$	$\alpha_{TiN}(\text{Å})$	$\alpha_{TiN}(\text{Å})$
	as-mixing	1300×130	1400×30
H-1	TiN, AlN, $Ti_3Al_2N_2$	TiN, AlN, $Ti_3Al_2N_2$ , $Ti_3AlN$	TiN, AlN, $Ti_3Al_2N_2$ , $Ti_3AlN$
	$I_{(200)TiN}/I_{(106)AlN} = 1.33$	$I_{(200)TiN}/I_{(106)AlN} = 3.45$	$I_{(200)TiN}/I_{(106)AlN} = 14.29$
	$I_{(100)TiN}/I_{(101)Ti} = 0.98$	$I_{(100)TiN}/I_{(101)Ti} = 0.68$	$I_{(100)TiN}/I_{(101)Ti} = 14.29$
	$I_{(100)TiN}/I_{(202)TiAl} = 7.69$	$I_{(100)TiN}/I_{(112)TiAl} = 2.04$	$I_{(100)TiN}/I_{(112)TiAl} = 2.84$
	4.2412	4.2298	4.2396
H-3	Temp(°C)×Time(h)	Temp(°C)×Time(h)	Temp(°C)×Time(h)
	TiN, Ti, $Ti_3Al_2N_2$	TiN, Ti, $Ti_3AlN$	TiN, Ti, $Ti_3AlN$
	$I_{(200)TiN}/I_{(112)TiAl} = 1.47$	$I_{(200)TiN}/I_{(111)TiAlN} = 0.48$	$I_{(200)TiN}/I_{(111)TiAlN} = 0.69$
	$I_{(100)TiN}/I_{(101)Ti} = 0.91$	$I_{(100)TiN}/I_{(101)Ti} = 2.38$	$I_{(100)TiN}/I_{(101)Ti} = 2.27$
	4.2412	4.2333	4.2140

한편 H-1, H-2 및 H-3시료들의 확산반응처리후 TiN은 Table 4에서와 같이 열처리온도에 따라 격자상수값이 변화하였다. 표에서와 같이 열처리전의 TiN은 거의 당량의 격자상수값을 나타내었으나 H-1, H-3시료 모두 1300°C와 1400°C에서 비당량의  $TiN_x(x < 1.0)$ 이 형성되어 격자상수가 감소하였다. 이와 같이 1300°C에서 비당량의  $TiN_x$ 이 형성되는



이유로는 TiN+Al과 AlN+Ti의 시료에서와 같이 TiN격자층의 Ti원자 일부가 Ti원자보다 원자반경이 작은 Al원자로 치환되어 TiN의 격자상수가 감소하거나, 혹은  $Ti_3Al_2N_2$  및  $Ti_3AlN$  등의 3원계 질화물의 생성에 따른 TiN격자층에서의 N원자의 결손에 의한 결과로써 생각된다. 그러나 TiN+Al과 AlN+Ti의 경우 1400°C에서 준안정상인  $Ti_3Al_2N_2$  및  $Ti_2AlN$  상이 분해됨으로써 과당량의  $TiN_x(x>1.0)$ 이 형성되었으나, H-1시료에서는 준안정상인  $Ti_3Al_2N_2$  상의 분해에도 불구하고 비당량의  $TiN_x$ 이 형성되었으며, 특히 H-3시료는 비당량  $TiN_x(x<1.0)$ 의 특징인 현저한 격자상수의 감소가 관찰되었다. 이와 같은 원인은 다음과 같이 생각할 수 있다. 즉 H-1시료에서는 비당량의  $TiN_x$ 이 형성되었다고 할지라도 Table 4에서와 같이 1300°C보다 1400°C에서 격자상수가 증가하므로 만약 준안정상인  $Ti_3Al_2N_2$  상이 완전히 분해된다면 과당량의  $TiN_x$ 이 형성될 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 H-3시료는 1400°C의 열처리에 의하여 미반응물인  $\alpha$ -Ti이 TiN과 상호확산 반응을 일으켜 비당량의  $TiN_x$ 이 형성되어 격자상수가 감소된 것으로 생각되며, 이는 미반응물인  $\alpha$ -Ti의 회절강도가 1300°C보다 1400°C에서 감소된 사실로서 이해할 수 있다.

### 3-2 Ti-Al-N계 복합질화물의 고온산화거동

본 절에서도 상호확산법으로 합성된 Ti-Al-N계 복합질화물에 대한 고온산화 특성을 electrobalance를 이용하여 연구 검토하였다. 산화실험에 사용한 시료는 상호확산반응중에 국부적으로 소결현상이 일어나 입도 차가 커질 수 있으므로, 이로 인한 실험적인 오차를 최소화 하기 위하여 325mesh의 체(sieve)를 이용하여 -325 mesh의 분말만을 시료로 취하였다.

Fig. 6(a)는 상호확산법(Fig. 4(a)의 H-1 시료)으로 합성한 Ti-Al-N계 복합질화물을 대략 20mg 가량 알루미늄이나 도가니에 장입한 후, 99.9%의 고순도 산소를 100ml/min의 속도로 일정하게 유지시켜

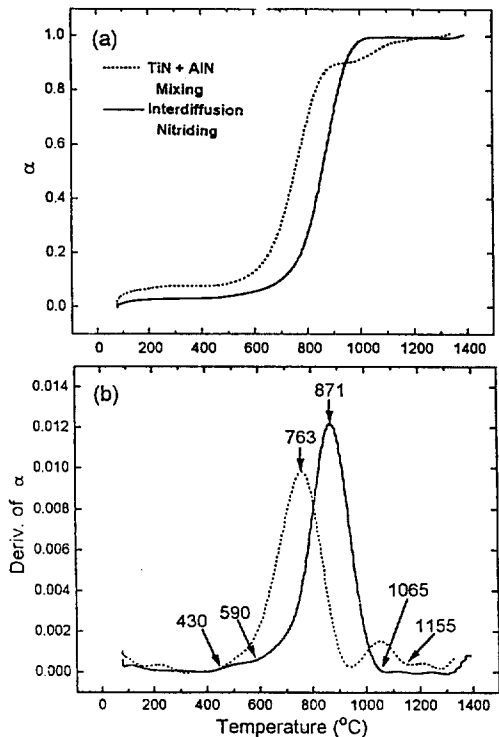


Fig. 6. TG(a) and DTG(b) analysis of the oxidation for the H-1 powder synthesized at 1300°C and the mixed  $(Ti_{0.25}Al_{0.25})N$  powders.

승온속도 5°C로 하여 온도변화에 따른 중량 변화율(TG)을 나타낸 것이다. 또한 이러한 복합질화물과 상호변화를 위하여 TiN과 AlN을  $(Ti_{0.75}Al_{0.25})N$ 의 원자조성비로 상호혼합한 시료에 대해서도 산화거동을 조사하였다. 그리고 Fig. 6(b)는 Fig. 6(a)의 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 영역에서 다중 및 복합물질의 중량변화를 명확하게 구분할 수 있어 널리 이용된다. 그림에서와 같이 상호확산법으로 합성된 복합질화물이 혼합시료보다 거의 100°C 이상의 고온에서 산화가 시작되고 있으며, 양시료 모두 일단 산화가 시작되면 거의 동일한 속도로 산화가 진행되며

산화가 가장 활발히 일어나는 반응최대온도 또한 100℃ 이상의 고온에서 일어났다. 따라서 상호확산법으로 합성된 복합질화물은 TiN과 AlN분말의 혼합시료보다 내고온산화특성을 가지며, 이는 Ti-Al-N계 복합질화물박막(film)의 연구<sup>15-17)</sup>에서 내고온산화물질로 알려진  $Ti_3Al_2N_2$ 상과, 또한 당량의 TiN보다 내고온산화물질인 비당량의  $TiN_x$ <sup>20-22)</sup>이 형성되었기 때문이라 사료된다. 그리고 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TiN과 AlN을 상호 혼합한 시료에서는 산화반응이 급격히 진행되는 두 곳의 온도구역을 관찰되었는데, 이는 TiN과 AlN이 각각 다른 온도에서 산화가 시작되므로써 관찰된 결과라고 생각되며 이를 조사하기 TiN과 AlN을( $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ )N의 원자조성비로 상호 혼합한 시료의 질량변화율을 조사하였다.

Fig. 7은 TiN과 AlN을 ( $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ )N의 원자조성비로 상호 혼합한 시료의 질량변화율( $\alpha$ )과  $da/dT$ 에 대한 온도와의 관계를 각각 나타내었으며, 상호 비교를 위하여 TiN과 AlN 단독의 시료에 대해서도 산화거동을 조사하였다. 그림에서와 같이 TiN과 AlN을 상호 혼합한 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 산화개시온도부근과 거의 일치하고 있다. 이러한 사실들로부터 TiN과 AlN을 상호혼합한 시료에서 첫번째 산화개시는 상대적으로 산화가 쉬운 TiN으로부터 시작되어 최종적으로 AlN이 산화됨을 알 수 있다. 따라서 TiN과 AlN분말을 단순히 혼합시켜 놓은 시료에서는 TiN과 AlN이 상호간의 입자에 어떠한 영향도 미치지 않고 산화가 진행되는 반면에, 상호확산법으로 합성된 복합질화물은 X-선 회절분석결과  $Ti_3Al_2N_2$ ,  $TiAl_3$  등의 화합물 이외에 TiN과 AlN이 각각 존재(Fig. 4

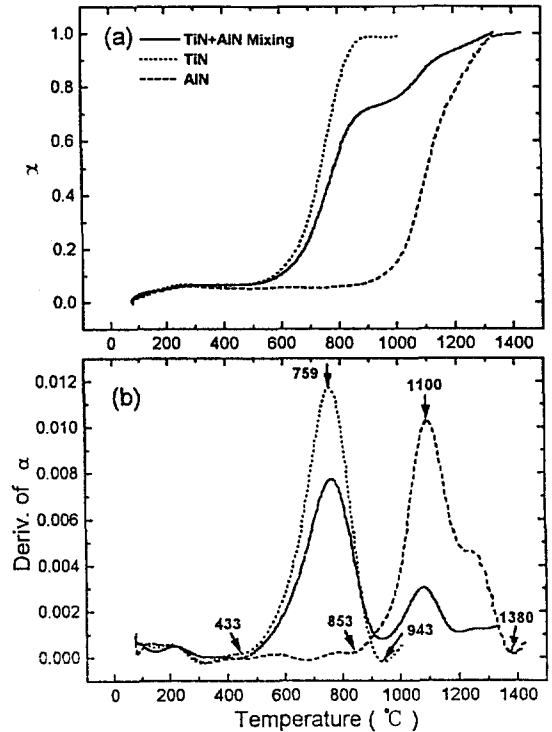


Fig. 7. TG(a) and DTG(b) analysis of the oxidation for TiN, AlN and the mixed ( $Ti_{0.5}Al_{0.5}$ )N powders.

(a) 참조)하고 있다고 할지라도 TiN+AlN의 혼합분말의 산화거동과는 아주 다른 산화거동을 나타내었다. 이러한 복합질화물의 산화거동은 TiN, AlN,  $TiAl_3$  및 3원계인  $Ti_3Al_2N_2$ 등이 각각의 입자로서 존재하지 않고 상호 복합화된 형태로 존재함으로써 상대적으로 TiN과  $TiAl_3$ 에 비하여 내고온산화성을 가진 AlN 및  $Ti_3Al_2N_2$ 등이 TiN과  $TiAl_3$ 의 산화반응을 억제한 결과라고 생각된다.

Table 5는 Fig. 6과 7의 결과들을 종합한 것으로 TiN, AlN, TiN과 AlN의 혼합분말 및 직접질화법에 의해 합성된 (Ti,Al)N계 복합질화물들의 산화반응에 대한 반응개시온도, 반응최대온도, 반응종료온도와 산화반응율( $\alpha$ )이 20%( $\alpha=0.2$ ), 50%( $\alpha=0.5$ ), 70%( $\alpha=0.7$ )일 때의 온도들을 각각 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이  $\alpha=0.5$ 일 때

Table 5. Onset, peak and final temperature, and fractional oxidation 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)	Phase
I. D. N. (H-1)	590	871	1065	786	857	895	TiN, AlN, TiAl <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
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

※ I. D. N. : Inter-Diffusion Nitriding method, 1300°C × 120h

#### TiN < (Ti,Al)N < AlN

의 순으로 산화가 진행되고 있다.

Fig. 8은 상호확산법(Fig. 4(a)의 H-1 시료)으로 합성한 Ti-Al-N계 복합질화물을 산화반용시킨 후의 X-선회절분석 결과이다. 그림에서 각각의 회절 피크들은 Rutile-TiO<sub>2</sub>와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 판명되었다. 이러한 결과는 TiN과 AlN이 혼합된 시료에서도 동일하게 관찰되었다.

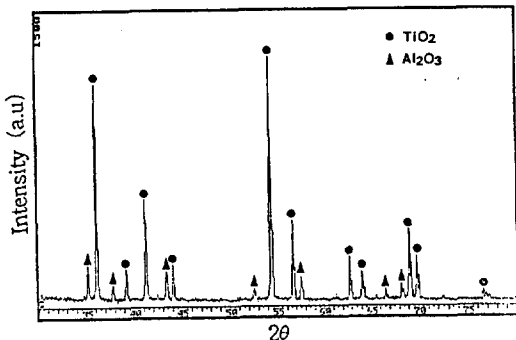


Fig. 8. X-ray diffraction pattern for the H-1 powder synthesized at 1300°C after the oxidation test in pure O<sub>2</sub> gas.

#### 4. 결 론

본 연구에서 알곤 가스 분위기중에서 입자간의 상호확산반응을 이용한 상호확산법에 의하여 3원계 Ti-Al-N 복합질화물의 합성과 고온특성을 조사하였으며, 또한 상호확산법으로 합성한 Ti-Al-N계 복합질화물과 TiN과 AlN의 혼합분말에 대한 산화거동을 상호 비교 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) TiN+Al과 AlN+Ti의 혼합분말을 상호확산열 처리에 의하여 3원계인 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 및 Ti<sub>2</sub>AlN을 합성할 수 있으나 TiN, AlN 및 Ti-Al계 금속간 화합물이 공존하는 복합형이었다.
- 2) 1300°C의 동일온도일지라도 TiN+Al의 혼합시료에서는 TiN 회절강도의 1/10이하의 회절강도를 갖는 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>상이 생성된 반면에 AlN+Ti에서는 TiN 및 AlN 회절강도의 3배 이상인 Ti<sub>2</sub>AlN상이 생성된다. 이는 AlN이 TiN보다 동일 온도의 고온에서 불안정하여 열처리 과정에서 입자들 간의 상호확산반응이 훨씬 일어났기 때문이다.
- 3) 3원계의 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>AlN 및 Ti<sub>3</sub>AlN화합물은 1400°C 이상의 고온에서 불안정한 화합물, 즉 준

안정상이었다.

- 4) 상호확산법으로 합성된 복합질화물은 TiN과 AlN분말의 혼합시료와는 전혀 다른 산화거동을 나타낸다.
- 5) 상호확산법으로 합성된 복합질화물은 TiN과 AlN분말의 혼합시료보다 내고온산화특성을 가지며, 이는 내고온산화물질로 알려진 Ti-Al-N 3원계화합물 및 비당량 TiN<sub>x</sub>의 생성뿐만 아니라 TiN, AlN, TiAl<sub>3</sub> 및 3원계인 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>등이 각각의 입자로서 존재하지 않고 상호 복합화된 형태로 존재하여 산화반응을 억제할 결과이다.

## 5. 참고문헌

- 1) W. B. Nowal, R. Keukelaar and W. Wang, *J. of Vac. Sci. & Technol.*, A 3, 2242 (1985).
- 2) R. F. Bunshah, "Deposition Technologies of Films and coatings", Noyes, Park Hill, NJ (1982)
- 3) K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka and S. Komiyama, *Thin Solid Film*, 40, 155 (1977).
- 4) A. Matthews and H. A. Sundquist, *Proceedings of the International Engineering Congress, ISLAT83*, 1, 269 (1983).
- 5) S. Sugihara and Y. Hirose, *J. of Ceram. Soc. Japan*, 102, 217 (1994).
- 6) G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohland J. W. Vandersande, *J. of Phys. Chem. Solids*, 48, 641 (1987)
- 7) A. A. Mohammed and S. J. Corbett, *Proceedings of the 1985 International Symposium on Microelectronics*, Nov. 11 (1985).
- 8) N. Kuramoto and H. Taniguchi, *J. of Mater. soc. Lett.*, 3, 471 (1984).
- 9) Y. U. Sohn et. al, "Development of the Synthesis of Hard Nitride Material (Part III)" (1994).
- 10) M. Ueki, 粉體 および粉末冶金(in Japan), 40, 743 (1993).
- 11) H. Suzuki, M. Saito, O. Terada and N. Tsuchiya, 粉體および粉末冶金(in Japan), 40, 739 (1993).
- 12) M. Ueki and H. Suzuki, 粉體および粉末冶金 (in Japan), 38, 718 (1991).
- 13) 손용운, 이영기, 황연, 조영수, 김석윤, 열처리 공학회지, 8, 187 (1995).
- 14) 조영수, 이영기, 손용운, 박경호, 김석윤, 열처리 공학회지, 9, 219 (1996).
- 15) A. Kawana and H. Ichimura, 資源・素材學會誌(in Japan), 108, 868 (1992).
- 16) H. Freller and H. Haessler, *Thin Solid Films*, 153, 67 (1987).
- 17) O. Knotek, M. Bohmer and T. Leyendecker, *J. of Vac. Sci. & Technol.*, A 4, 2695 (1986).
- 18) v. V. Chernyaeva, G. K. Moiseev, B. V. Mitrofanov and L. A. Marshuk, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 5, 59 (1990).
- 19) E. G. Colgan, *J. of Mater. Res.*, 4, 815 (1989).
- 20) 이영기, 손용운, 조영수, 김용석, 김석윤, 열처리 공학회지, 8, 137 (1995).
- 21) C. Emsberger, J. Nickerson, A. E. Miller et J. Moulder, *J. of Vac. Sci. & Technol.*, A 3, 2415 (1985).
- 22) 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).