

(Ti_{1-x}Al_x)N계 질화물의 소결특성에 미치는 Co, Co-Ti 금속결합제의 영향

이영기, 손용운*

위덕대학교 공과대학 반도체공학과

*한국자원연구소 자원활용소재연구부

Effects of Co-Ti Addition on the Sintering Characteristics of (Ti_{1-x}Al_x)N Nitride Powder

Young-Ki Lee and Young-Un Sohn*

Dept. of Semiconductor Engineering, Ui-Duk University, Kyong-Buk

*Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Deajeon

ABSTRACT

The purpose of this research is to investigate the effects of Co, Co-Ti addition on the sintering characteristics of (Ti_{1-x}Al_x)N material synthesized by the direct nitriding method for a application as a cermet material. The observed shrinkage rates of (Ti_{1-x}Al_x)N pellets increase with the additive (Co, Co-Ti) content, temperature and time, and also the pellets with the same additive content exhibit the shrinkage behavior that depends on the Ti/Al ratio. However, although the shrinkage rates in this study is the most higher (36%), the density of the sintered (Ti_{1-x}Al_x)N pellet is below 80% density in theory because of the partial segregation and the dense band defect of AlCo compound. Consequently, it is considered that Co was not effective as a binder material because the wettability of liquid Co metal on (Ti_{1-x}Al_x)N materials is poor. In (Ti_{1-x}Al_x)N with Ti-Co additive, the stoichiometric TiN is transformed by the under-stoichiometric TiN_x(x<1.0) during sintering, leading to the good properties such as hardness and hot oxidation.

1. 서론

(Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물은 고용점, 고경도 및 내마모성의 질화티타늄(TiN)과 고열전도성, 전기 절연성 및 용융금속, 용융점에 대한 내식성 등이 우수한 질화알루미늄(AlN)이 상호 조합된 질화물로써 TiN 및 AlN의 단일상에서 얻을 수 없는 뛰어난 기계적, 화학적 특성을 가진다. 따라서 최근에는 Ti-Al-N, Ti-Zr-N, Ti-Mo-N 및 Ti-Al-V-N계 복합질화물 합성에 관한 연구¹⁻⁴⁾가 활발하며, 전보의 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물의 합성에 관한 연구⁵⁻⁷⁾에서 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물은 직접질화법 및 상호확산법에 의하여 합성할 수 있었다.

이러한 복합질화물은 TiN의 입자표면에 미세한 AlN의 입자가 존재하는 합체형이었으며, TiN과 AlN분말의 혼합시료보다 대략 100°C 이상의 내산화특성을 가지며, TiN과 AlN분말의 혼합시료와는 전혀 다른 산화거동을 나타내었다. 따라서 이러한 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물이 초경재료의 모소재로 이용된다면 TiN의 입자표면에 미세한 AlN의 입자가 분포함으로써 비표면의 증가로 인한 소결특성의 개선뿐만 아니라 모재자체가 질화물이므로 hard coating재로서 널리 이용되고 있는 TiN, (Ti_{1-x}Al_x)N 피막과의 적합성으로 부착도 향상과 코팅층내의 잔류응력을 크게 감소시킨 초경공구의 제조가 가능할 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물의 초경공구로서의 응용가능성을 검토하기 위하여 소결특성에 중요한 영향을 미치는 금속결합체 (metal binder)에 초점을 맞추어 조사하였다. 검토된 금속결합체로는 WC와 젖음성(wettability)이 양호하여 초경공구의 결합상으로 이용되는 Co와, 또한 소결중에 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물중의 TiN이 경도 및 고온산화특성이 우수한 비당량 (under-stoichiometric)의 질화티타늄[TiN_x(x<1.0)]으로 형성될 수 있도록 고려한 Ti-Co의 2원계를 8~20wt%까지 변화시켜 소결분위기, 소결온도, 소결시간에 따른 특성과 비당량 TiN_x의 형성여부를 조사하였다.

2. 시료 및 실험방법

본 실험에서 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물은 Ti_{0.25}Al_{0.75}, Ti_{0.5}Al_{0.5}, Ti_{0.75}Al_{0.25}의 3가지 원자조성비 (at%)로 혼합된 금속분말을 N₂ gas 분위기중에서 질화시키는 직접질화법으로 1300°C에서 3시간 합성한 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N, (Ti_{0.5}Al_{0.5})N 및 (Ti_{0.25}Al_{0.75})N의 3가지의 시료를 사용하였다. 이들 시료들은 X-선 회절과 열중량 분석법으로부터 질화반응이 완전히 일어났음을 확인할 수 가 있었으며, 또한 대략 30 μ m 정도의 TiN입자에 2 μ m 정도의 AlN입자가 둘러 쌓여진 합체형이었다⁷⁾. 그리고 금속결합체인 Co와 Ti는 99.9%이상의 순도를 가진 -325 mesh의 분말을 각각 사용하였으며, Ti-Co 2원합금은 액상 소결 온도를 낮추려는 의도에서 Ti-Co의 평형상태도⁸⁾를 참고로 하여 Ti의 용점(1672°C)과 Co의 용점(1494°C)보다 낮은 1050°C에서 용융되는 Ti₁₇Co₃의 중량조성비(wt%)로 혼합시켜 사용하였다.

Fig. 1은 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물 소결체의 제조 과정을 flow chart로 나타낸 것이다. 먼저, (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물, Co, Ti-Co를 소정의 중량비가 되도록 평량한 후 혼합하였는데, 이때 분말원료의 비산방지와 보다 효과적인 혼합을 위하여 Al₂O₃ ball을 이용하여 에탄올 중에서 24시간 동안 습식혼합하였으며, 이때 시료의 평균입도는 ~3 μ m 정도이었다. 또한 함유된 에탄올을 제거하

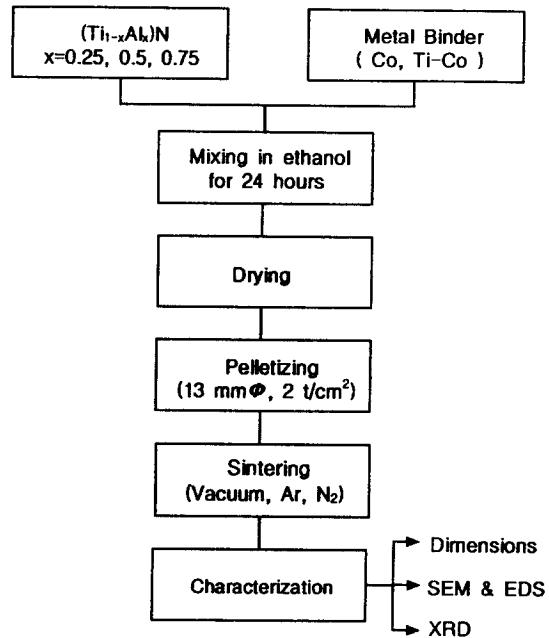


Fig. 1 Flow-chart for the sintering of (Ti_{1-x}Al_x)N.

기 위하여 70°C에서 24시간이상 건조한 후, 2000 kg/cm²로 일축가압하여 pellet상 (18 mm Φ)으로 성형하여 진공(~10⁻⁶mbar), N₂, Ar gas 분위기중에서 알루미늄튜브의 관상로를 사용하여 소결 실험을 하였다. 이때 모든 시편들에 대하여 동일한 승온속도 (5°C min⁻¹)로 고정하여 승온시켜 1300~1650°C의 온도범위에서 2~4시간 동안 소결시켜 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물의 Ti/Al비와 금속결합체의 첨가량에 의한 소결특성과 소결분위기, 온도 및 시간에 따른 수축을 변화 등을 각각 검토 하였다. 또한 제조된 소결체의 결정구조 및 반응성은 일본 Rigaku(주)사의 X-선 회절장치를 사용하여 조사하였다. 이때 사용한 X-선은 CuK α 이었고, 40 kV-30mA의 동일조건에서 X-선 회절 분석을 하였으며, 본 회절장치에 부착된 computer를 이용하여 측정된 회절패턴으로부터 시료의 결정구조 및 격자 상수를 측정하였다. 그리고 소결체의 표면과 단면형상은 광학 현미경(OM) 및 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 아울러 주사 전자현미경에 부착된 EDS를 이용하여 각 성

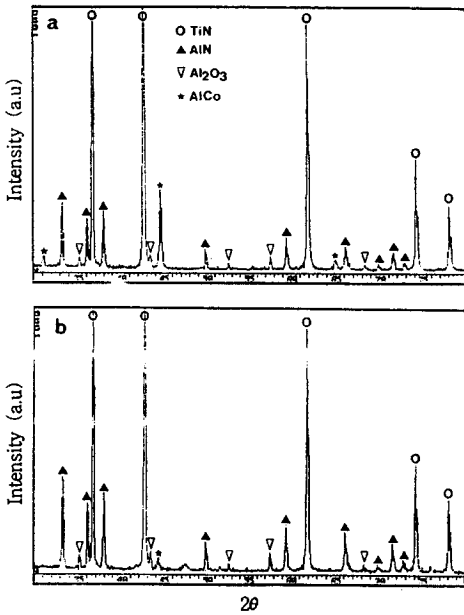


Fig. 2 XRD patterns for[(Ti_{0.75}Al_{0.25})N + 8wt%Co] samples sintered in various atmospheres at 1600°C for 2 hours.
(a) vacuum (b) N₂ gas

분들에 대한 정성분석도 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. Co 첨가의 영향

WC계 초경공구의 금속결합체로서 널리 이용되는 Co에 대한 (Ti-xAlx)N계 복합질화물체의 적용 가능성을 조사하기 위하여 8, 20wt%의 Co가 각각 첨가된 6종류의 (Ti-xAlx)N계 복합질화물성형체를 소결분위기, 소결온도 및 소결시간 등을 변화시켜 소결 특성을 조사 하였다. Fig. 2는 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N에 결합제로 8wt%Co를 첨가하여 진공 및 N₂ gas분위기하에서 1600°C, 2시간 소결시킨 시료들에 대한 X-선 회절분석 결과이다. 그림에서와 같이 모든 소결분위기하에서 Ti-Al-N의 3원계 질화물은 생성되지 않고 TiN과 AlN만이 주된 상으로 검출되었으며, 또한 첨가된 Co와 AlN간의 반응에 의한 AlCo의 화합물상과 α-Al₂O₃이 확인되었다. 이러한 α-Al₂O₃는 소결도중에 산화에 의한

경이러기보다는 EDS에 의한 성분 분석으로부터 소결체의 표면 부근에서 주로 검출되었던 점으로 미루어 시료들의 혼합분쇄(α-Al₂O₃의 ball을 사용)시에 혼입되었거나, 혹은 소결도중에 α-Al₂O₃의 시료 받침대로부터 혼입된 것으로 생각된다. 그리고 AlCo의 금속간 화합물상은 TiN에 비하여 불안정한 AlN이 금속결합체인 Co와 반응하여 형성된 것으로 생각할 수 있다. Chernyaeva등⁹⁾은 여러 가지 압력하에서 IV-VI족 천이금속과 Al질화물들에 대한 열분해온도를 측정된 결과, 압력이 감소함에 따라서 질화물의 열분해온도는 점차 감소하며, 일반적으로 다음의 순으로 열적으로 불안정하다고 한다. HfN > ZrN > TiN > Ta₂N > Nb₂N > TaN > Mo₂N > VN > AlN > NbN > Cr₂N > CrN, 특히 AlN의 경우 1.28×10⁻⁹ MPa (1.28×10⁻¹³ mbar)의 압력하에서 1400k정도에서, 그리고 1.28×10⁻¹ MPa(1.28×10⁻⁵ mbar)의 경우에는 2500k정도의 온도에서 각각 열분해가 일어나며, TiN은 1.28×10⁻⁹ MPa에서는 1700k, 1.28×10⁻⁵ MPa에서는 2300k정도의 온도에서 각각 열분해 한다고 하였다. 그러나 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 10⁻⁶mbar의 진공분위기뿐만 아니라 상압하의 N₂, Ar gas분위기중에서도 AlN의 분해온도보다 낮은 1600°C에서 분해되어 AlCo의 화합물이 형성 되었다. 이는 TiN, AlN 모두 상압하에서는 2500k이상의 고온에서도 안정하나, 1600°C의 소결온도에서 용융점이 낮은 Co(1494°C)가 용해되고 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N 입자 주위에 Co막이 형성됨으로써 입자와의 접촉면(계면)에서 TiN보다 상대적으로 불안정한 AlN이 분해되어 Co와 반응하였기 때문이라 생각된다. 또한 이러한 사실은 TiN, AlN 및 AlCo의 회절강도비를 상호비교한 Table 1로부터 확인 할 수가 있었으며, 이때 TiN, AlN 및 AlCo의 회절강도비는 JCPDS card로부터 각 상의 상대강도비가 100인 (200)TiN, (100)AlN 및 (110)AlCo의 회절면을 기준으로 하였다. Table 1에서와 같이 진공분위기에서 IAlCo/ITiN의 강도비는 0.12이었으나 Ar과 N₂ gas분위기에서는 0.03과 0.02로서 소결분위기에 따라 AlCo의 생성률에 큰 차이를 보이며, 또한 IAlN/ITiN의 강도비가 진공분위기에서 0.1의 최소치임을 고려하면 AlN의 분해는

	a _{TiN} (Å)	V _{TiN} (Å ⁻³)	c/a _{AlN}	V _{AlN} (Å ⁻³)	I _{(100)AlN} / I _{(200)TiN}	I _{(110)AlN₂} / I _{(200)TiN}
vacuum	4.2433	76.4031	1.6005	41.8716	0.10	0.12
Ar	4.2436	76.4043	1.6001	41.7965	0.15	0.03
N ₂	4.2445	76.4663	1.5999	41.8429	0.16	0.02
JCPDS cards	4.2416	76.3136	1.6003	41.8429		

Table 1. Summary of XRD results for (Ti_{0.75}Al_{0.25})N samples sintered in various atmospheres at 1600°C for 2h.

Ar과 N₂ gas분위기보다 진공분위기에서 일어나기 쉽다고 생각된다. 그리고 TiN의 격자상수를 조사한 결과, 모든 소결 분위기하에서 비당량의 TiN_x에 비하여 경도 및 고온산화특성이 저하되는 과당량(over-stoichiometric)의 TiN_{1+x}이 형성되었으며, 특히 N₂ 분위기에서 최대의 격자상수값을 나타내었다. 이러한 TiN_{1+x}의 형성은 진공과 Ar 분위기 하에서는 AlN의 분해에 따른 질소의 공급으로 인한 결과로서, 그리고 N₂ 분위기하에서는 AlN의 분해와 외부로부터 과잉의 질소가 공급됨으로써 과당량의 질화티타늄이 형성된 것으로 생각된다.

Fig. 3은 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N 및 (Ti_{0.5}Al_{0.5})N에 8%와 20%의 Co를 각각 첨가하여 성형시킨 시료들에 대한 진공분위기중에서의 소결온도에 따른 부피수축율(소결후의 체적/소결전의 체적비)의 변화를 나타낸 것으로, 이때 소결시간은 4시간으로 일정하였다. 그림에서와 같이 소결 온도가 증가함에 따라 모든 시료에서 거의 직선적으로 소결체의 부피가 감소 하였으며, Co가 20wt%첨가된 시료가 8wt%첨가된 시료보다 대략 6~10% 정도 부피수축율이 커지는 경향을 나타내었다. 또한 동일한 Co의 첨가량이라고 할지라도 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합 질화물중의 Ti와 Al의 원자조성비에 의존하여 수축율이 변화되어 (Ti_{0.5}Al_{0.5})N이 TiN-rich의 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N에 비하여 수축율이 감소하였다. 그리고 그림에는 나타나 있지 않으나 AlN-rich의 (Ti_{0.25}Al_{0.75})N에서는 20wt%의 Co가 첨가된 경우에도 부피수축이 거의 일어나지 않아서 치밀한 소결체를 얻을 수 없었다. 또한 Table 2는 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N 및 (Ti_{0.5}Al_{0.5})N에 8%의 Co를 첨가하여 성형시킨 시료의 소결시간에 따른 부피수축율

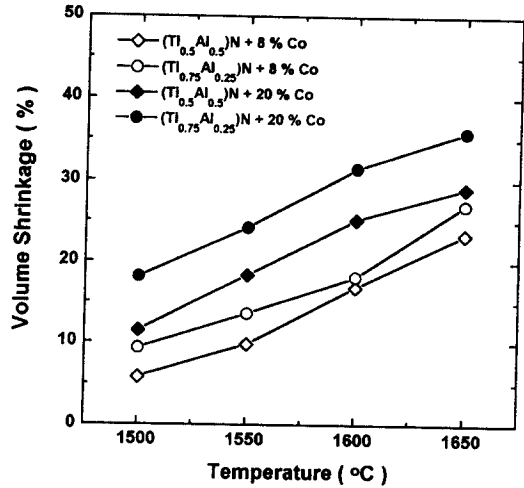


Fig. 3 Volume shrinkage for (Ti_{1-x}Al_x)N samples sintered in vacuum for 4 hours as a function of temperature.

을 요약한 것으로, 소결시간이 증가함에 따라 수축율이 증가하여 모든 시료에서 대략 4%정도의 수축율 증가를 나타내었다. 그러나 1650°C, 4h의 소결조건에서 Co가 20wt%첨가된 TiN-rich의 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N는 최대 36% 정도까지 부피수축이 일어났음에도 불구하고 이론 밀도와 비교하여 약 80% 이하의 밀도이었고, 소결체 전면에 걸쳐 많은 pore들을 관찰할 수 있었으며 대단히 취약하여 쉽게 파괴되었는데, 이는 Co가 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합 질화물에 대하여 젖음성이 불량하여 소결성을 저해시키는 결합제의 국부적인 편석 등의 원인으로 생각할 수 있다. 따라서 이러한 현상을 조사하기 위해 SEM 관찰과 EDS에 의한 성분 분석을 실시하였다. Fig.4는 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N에 8wt%Co의 금속

	(Ti _{0.5} Al _{0.5})N		(Ti _{0.75} Al _{0.25})N	
	2h	4h	2h	4h
1600°C	12.9%	16.9%	14.5%	18.2%
1650°C	19.9%	23.4%	22.5%	27.0%

Table 2. Volume shrinkage for the (Ti_{1-x}Al_x)N + 8wt%Co samples sintered in vacuum.

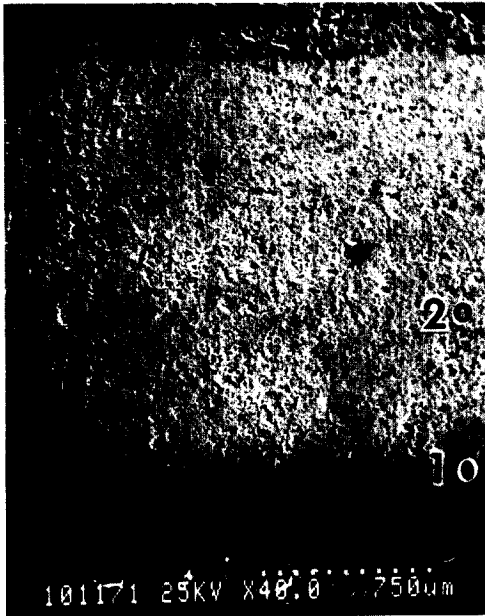


Fig. 4 Low magnification SEM photograph of the cross-sectional area for $[(Ti_{0.75}Al_{0.25})N + 8wt\%Co]$ sample sintered in vacuum at $1650^{\circ}C$ for 4 hours.

결합제를 첨가하여 $1650^{\circ}C$ 에서 4시간 동안 진공분위기하에서 소결한 시편의 단면을 관찰한 저배율의 SEM 사진으로 소결체 전면에 걸쳐 많은 pore들을 관찰할 수 있었다. 그리고 또한 소결체의 표면으로부터 대략 $350\mu m$ 부근에 상,하 대칭적으로 band상의 물질(Fig. 4의2부분)이 관찰되었고, 이로 인하여 소결특성이 저하된 것으로 생각된다. 따라서 이러한 각 부분의 미세구조를 규명하기 위하여 Fig. 4의 1, 2부분에 대하여 고배율의 SEM 관찰과 각 성분들에 대한 점분석을 실시하여 검토하였다. Fig. 5는 Fig. 4의 (1)부분, 즉 band상의 물질에 대한 고배율의 SEM 사진과 Co, Ti 및 Al에 대한 점분석 결과이다. 각 원소의 점분석 결과에서와 같이 Ti는 band상 이외의 소결체 전 부위에 걸쳐 넓게 분포하며, SEM 사진에서와 같이 내부에 기공이 그대로 남아 있는 분말집합체(agglomerate)의 형상이었다. 그러나 대략 $30\mu m$ 의 두께를 가진 band상에서는 Al과 Co가 주로 검출되었고 형상 또한 치밀한 구조를 보였으며, 이는 Fig. 2의 X-선

회절실험에서 확인되었던 바와 같이 Co와 AlN간의 반응에 의한 AlCo 화합물에 기인된 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 6은 Fig. 4의 (2)부분에 대한 SEM과 EDS 분석결과로서 그림과 같이 분말집합체의 부분과 island 형상의 치밀한 부분이 넓게 분포하고 있으며, 이 또한 Al 및 Co에 대한 점분석 결과로부터 알 수 있는바와 같이 AlCo의 화합물인 것으로 생각된다. 일반적으로 액상 소결법에 있어서 치밀화가 빨리 일어나게 하기 위해서는 적당량의 액상과 고상에 대한 액상의 젖음성등이 필수적이며, 이와 같은 조건에 가까워질수록 액상소결이 더욱 효과적으로 일어나 치밀한 소결체를 얻을 수 있다. 그러나 본 연구에서 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 의 복합질화물에 20wt%의 Co가 첨가된 경우에도 치밀한 소결체를 얻을 수 없었으며, SEM 관찰과 EDS 분석 결과들에서와 같이 Co는 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 에 대하여 젖음성이 불량하여 국부적인 편석이 일어난 것으로 생각되며, 특히 소결체의 표면으로부터 상,하 대칭적으로 대략 $350\mu m$ 부근에 형성된 AlCo의 치밀한 band상은 소결중에 소결체 내부의 기공이 외부로 방출되는 것을 방해함으로써 Fig. 6의 SEM 사진에서와 같이 소결체 내부에서 소결특성이 불량한 분말집합체의 형상을 한 것으로 생각된다. 따라서 Co는 액상소결시 이와 같은 소결특성을 저해하는 미세구조적 특징 때문에 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 계 복합질화물의 금속결합체로서는 적합하지 못한 것으로 사료된다.

3-2. Ti-Co 첨가된 영향

지금까지의 연구결과에 의하면 비당량 (understoichiometric)의 TiN_x ($x < 1.0$)은 당량 (stoichiometric)의 TiN에 비하여 경도 및 고온산화특성이 우수한 것으로 알려져 있다. Sohn¹⁰⁾에 의하면 bulk δ -TiN_x의 경우에 있어서 미세경도치는 x 값(N/Ti비)에 따라 큰 차이를 보이며, 비당량의 경도는 당량의 TiN보다 높다고 하였다. 그리고 rf sputtering법으로 제작된 TiN_x박막의 경우에도 거의 동일한 거동을 보여, TiN_{0.4}~TiN_{0.8}의 조성에서는 경도가 급격히 증가하나 그 이상의 조성에서는 오히려 감소하는 경향을 보였으며, 고온산화특성

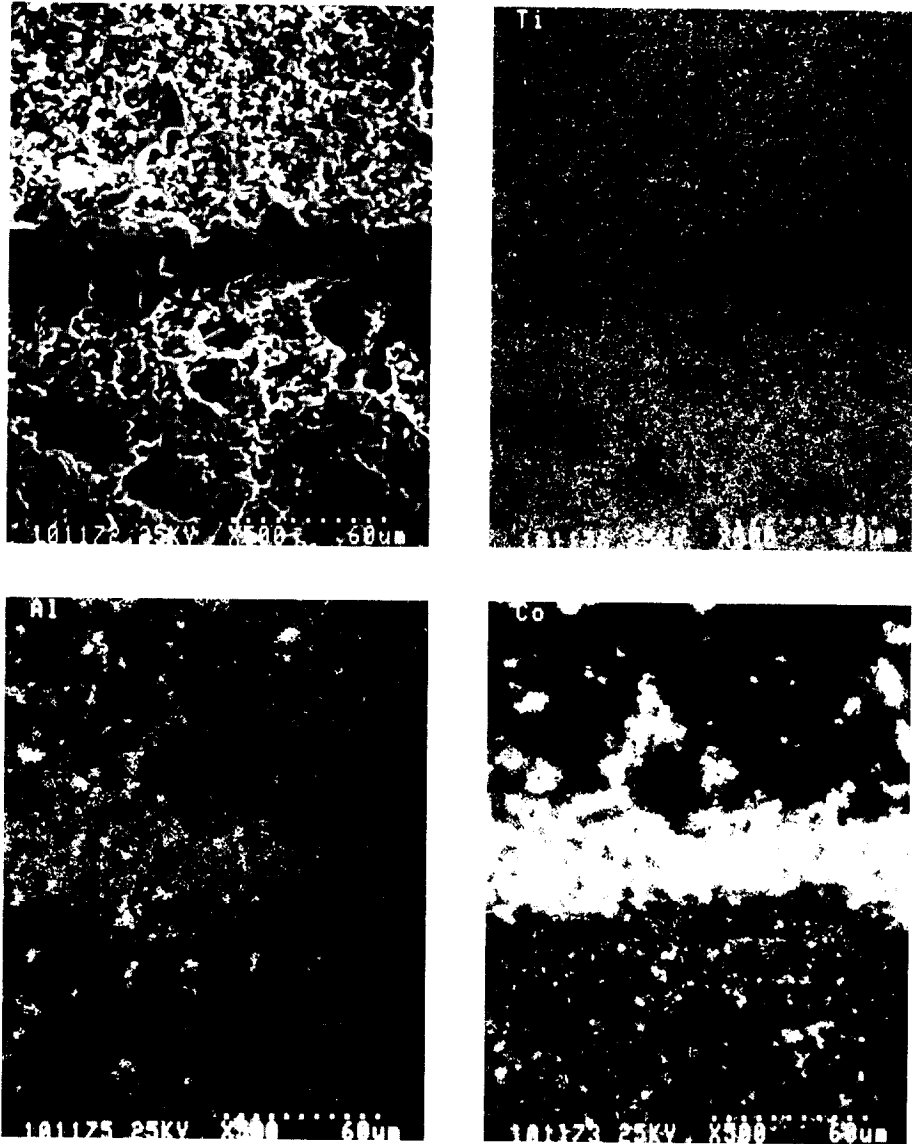


Fig. 5 SEM photograph and X-ray dot mapping of the cross-sectional area for [(Ti_{0.75}Al_{0.25})N + 8wt%Co] sample sintered in vacuum at 1650°C for 4 hours. (position 1 in Fig. 4)

도 비당량의 경우가 우수하였다¹¹⁻¹³⁾. 또한 비당량의 TiN_x분말이 당량의 TiN분말보다 우수한 내고온 산화특성을 나타내었다¹⁴⁾. 따라서 소결중에 (Ti-xAl_x)N중의 TiN이 비당량의 TiN_x으로 형성된 소결체를 제조하기 위하여 Ti-Co를 금속결합제로 첨가하여, 이에 따른 소결특성 및 TiN의 격자상수 변화에 따른 비당량 TiN_x상의 형성 여부

를 고찰 하였다. Fig. 7은 (Ti_{0.5}Al_{0.5})N 및 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N에 20wt%Co와 20wt%의 Ti_{0.7}Co_{0.3}를 금속결합제로 사용하여 진공분위기중에서 각 소결온도에 따른 부피 수축율의 변화에 나타난 것으로, 이때 소결시간은 2시간으로 일정 하였다. 그림에서와 같이 소결 온도가 증가함에 따라 모든 시료에서 수축율이 거의 직선적으로 증가되며, Co를 단

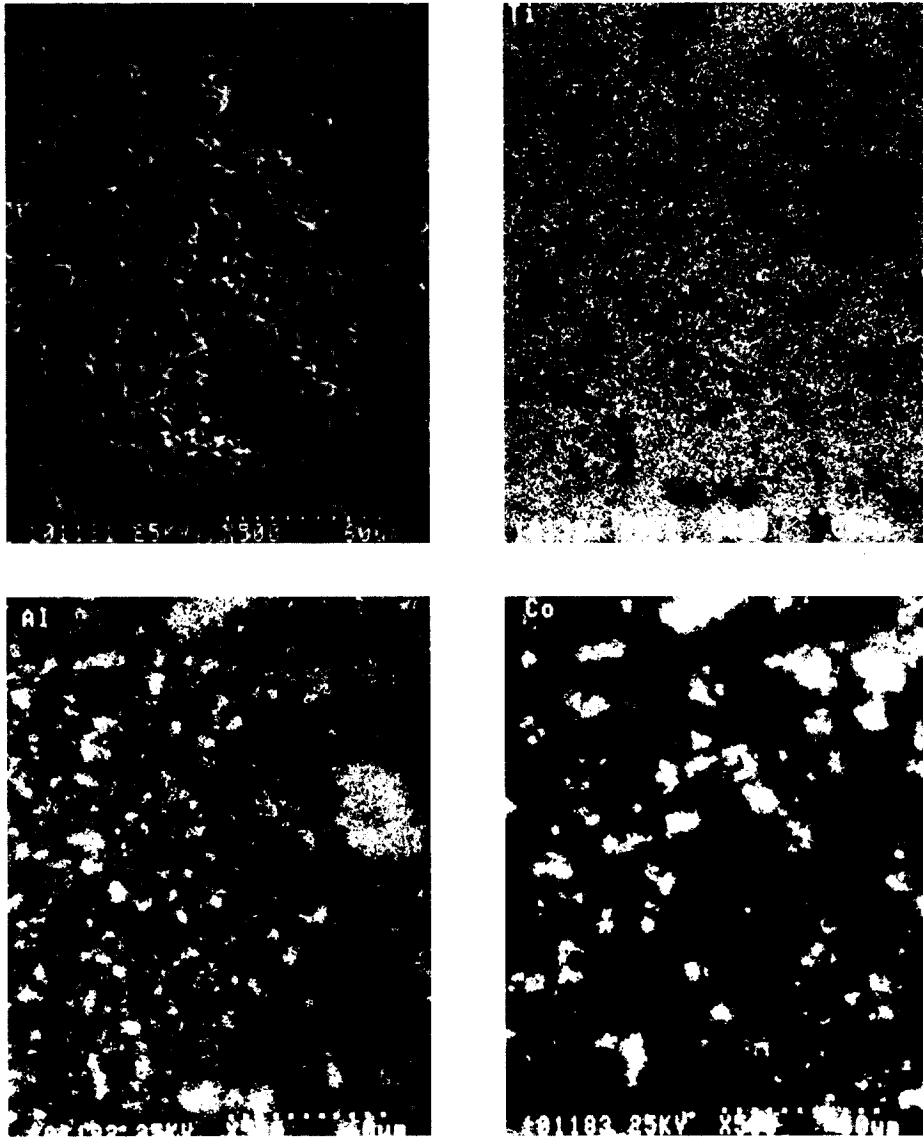


Fig. 6 SEM photograph and X-ray dot mapping of the cross-sectional area for [(Ti_{0.75}Al_{0.25})N + 8wt%Co] sample sintered in vacuum at 1650°C for 4 hours. (position 2 in Fig. 4)

독으로 첨가한 경우보다 Ti_{0.7}Co_{0.3}의 2원계 결합체에서 수축율이 증가하였는데, 이는 Ti 또한 금속 결합체로서 작용하였기 때문이라 생각된다. 그리고 Co와 Ti_{0.7}Co_{0.3}에 따른 수축율의 차이가 1600°C 이하에서 현저함을 알 수 있는데, 이는 Ti_{0.7}Co_{0.3}가 Co의 용점(1494°C)보다 현저히 낮은 1050°C에서도 용융될 수 있으므로 Ti_{0.7}Co_{0.3}를 결합체로 사

용한 시료에서 상대적으로 액상소결이 빨리 진행되어 치밀화가 일어났기 때문이라 사료된다. 또한 Co를 결합체로 첨가한 Fig. 3의 결과와 마찬가지로 동일한 Ti-Co의 첨가량이라고 할지라도 (Ti_xAl_x)N계 복합질화물중의 Ti과 Al의 원자조성비에 의존하여 수축율이 변화되며, TiN-rich의 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N가 (Ti_{0.5}Al_{0.5})N에 비하여 수축율이

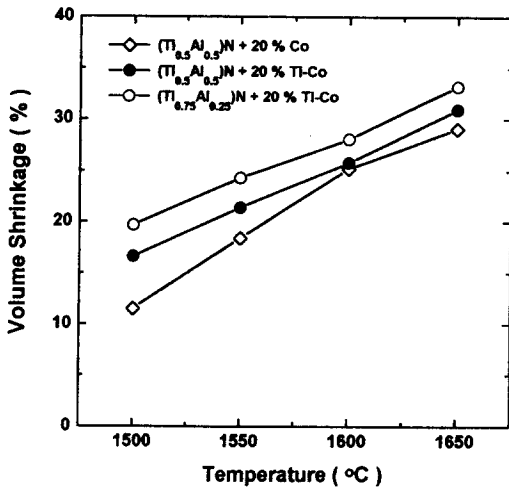


Fig. 7 Volume shrinkage for (Ti_{0.5}Al_{0.5})N samples with Co, Ti-Co metal binders sintered in vacuum as a function of temperature.

증가 하였다. 그러나 Ti-Co의 경우도 Co첨가와 유사하게 이온밀도와 대비하면 약 80%이하의 밀도 이었고, 소결체 전면에 걸쳐 많은 pore들이 존재하여 쉽게 파괴 되었다. Fig. 8은 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N에 Co와 Ti-Co를 20wt% 첨가하여 1600°C, 2시간 동안

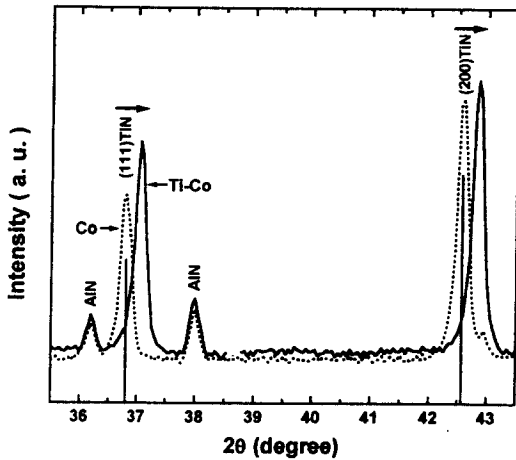


Fig. 8 XRD pattens showing the peak shift of (111)and (200)TiN induced by Co, Ti-Co metal binders for (Ti_{0.5}Al_{0.5})N samples sintered in vacuum at 1600°C for 2 hours,

소결시킨 시료들에 대한 X-선 회절분석결과이며, 결합제로서 Ti 첨가에 따른 peak shift를 조사하기 위하여 측정된 30~80°C의 범위중에서 일부분만을 취하였다. 그림에서와 같이 Co만이 첨가된 시료에서는 수직선으로 나타낸 JCPDS card(No.6-0642)의 TiN 회절패턴과 비교하여 TiN의 (111) 및 (200)면의 peak shift를 볼 수 없었다. 그리고 Ti-Co가 첨가된 경우에는 Co가 첨가된 시료에서와 동일(Fig. 2)하게 TiN, AlN, AlCo 및 α-Al₂O₃의 상이 검출되었으며, AlN과 AlCo의 peak shift는 관찰되지 않았다. 그러나 TiN의 모든 회절 peak는 고각도쪽으로 shift되었고, 이로부터 TiN_x의 격자상수(a)가 4.2274 Å임을 알 수 있었는데, 이는 4.2416 Å인 당량의 TiN에 비하여 격자상수가 작아졌음을 의미한다. 일반적으로 비당량 TiN_x의 격자상수는 x값(N/Ti비)에 따라 거의 직선적으로 증가되며, 이러한 거동은 NaCl-type의 입방정구조인 TiN에서 N원자가 부족(poor)하면 일어날 수 있다¹⁰⁻¹⁴. 그러므로 본 연구에서의 Ti 첨가에 따른 비당량 TiN_x의 형성은 소결중에 Ti의 (Ti_{0.75}Al_{0.25})N 중의 TiN격자로의 확산이나 또는 AlN중의 N원자와 Ti의 질화반응에 의하여 형성된 TiN의 N원자 부족에 기인된 것으로 생각된다. 따라서 (Ti-xAlx)N계 복합질화물에 Ti-Co의 결합체를 첨가하였을 경우, 경도 및 고온 산화 특성이 뛰어난 비당량의 TiN_x이 생성될 수 있으므로 이로 인한 소결체 자체의 기계적, 화학적 특성 개선효과도 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물에 대한 초경공구로서의 응용가능성을 검토하기 위하여 Co와 Ti-Co를 결합제로 첨가한 소결체를 제조한 후, 이들 결합체가 소결특성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) (Ti_{1-x}Al_x)N계 복합질화물에 첨가된 Co는 TiN에 비하여 고온에서 불안정한 AlN과 반응하여 AlCo의 금속간 화합물이 소결체의 결합상으로 형성된다.

- 2) Co는 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 계 복합질화물에 대하여 컷음성이 불량하여 국부적인 편석이 일어나 결합제로서는 부적합하며, 특히 소결체의 표면으로부터 상하 대칭적으로 AlCo의 치밀한 band상이 형성되어 소결특성을 저하시킨다.
- 3) $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 에 동일한 농도의 결합제가 첨가된 경우 Ti/Al비에 따라 부피수축율이 상이하하며, $(Ti_{0.25}Al_{0.75})N < (Ti_{0.5}Al_{0.5})N < (Ti_{0.75}Al_{0.25})N$ 의 순으로 수축율이 증가되었다.
- 4) $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 계 복합질화물에 Ti-Co를 결합제로 첨가하였을 경우, 경도 및 고온화 특성이 뛰어난 비당량의 TiN_x 이 생성될 수 있다.

5. 참고문헌

- 1) M. Ueki, 粉體および粉末冶金 (in Japan), 40, 743 (1993).
- 2) H. Suzuki, M. Saito, O. Terada and N. Tsuchiya, 粉體および粉末冶金 (in Japan), 40, 739 (1993).
- 3) M. Ueki and H. Suzuki, 粉體および粉末冶金 (in Japan), 38, 718 (1991).
- 4) W. Lengauer, "System of Ti-N, Mo-N, Ti-Mo-N", Ph. D. Thesis, University of Vienna (1987).
- 5) 이영기, 김정열, 김동건, 손용운, 열처리공학회지, 10(2), 138 (1997).
- 6) 조영수, 이영기, 손용운, 박경호, 김석윤, 열처리공학회지, 9(3), 219 (1996)
- 7) 손용운, 이영기, 황연, 조영수, 김석윤, 열처리공학회지, 8(3), 187 (1995).
- 8) A. Iannucci, A. A. Johnson, E. J. Hughes and P. W. Barton, J. Appl. Phys., 39, 2222 (1968)
- 9) V. V. Chrenyaeva, G. K. Moiseev, B. V. Mitrofanove and L. A. Marshuk, Poroshkovaya Metallurgiya, 5, 59 (1990).
- 10) Y. U. Sohn, "Contribution a l'etude physicochimique de nitrures utilises en microelectronique et revetements durs TiN_x et NbN_x ," Ph. D. Thesis, INSA de Rennes (1989).
- 11) J. E. Sundgren, J. Vac. Sci. & Technol. A4, 2295 (1986).
- 12) C. Ernsberger, J. Nickerson, A. E. Miller et J. Moulder, J. of Vac. Sci. & Technol. A3, 2415 (1985).
- 13) J. Desmaison, "Reactivite des nitrures des metaux de transition de la colonne IVA: TiN, ZrN et HfN", Ph. D. Thesis, L'Universite de Limoges (1978).
- 14) 이영기, 손용운, 조영수, 김용석, 김석윤, 열처리공학회지, 8(2), 137 (1995).