



CrN 소결체의 고온 안정성

최정호, 이동복*

성균관대학교 신소재공학부

High Temperature Stability of Sintered Bulk CrN

J. H. Choi, D. B. Lee*

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University,
 Suwon 440-746, Korea

(Received October 10 2006 ; accepted January 17 2007)

Abstract

The pure CrN powders oxidized to Cr₂O₃ noticeably above 850°C in air. When these powders were sintered into bulk samples at 1500°C under 40 atm of N₂ pressure, the CrN phase partly changed into the Cr₂N phase, owing to the partial loss of nitrogen from CrN. When the bulk sample was heated at 1000-1200°C for 100 hr under vacuum, the CrN phase also progressively changed into Cr₂N. At the same time, a relatively thin Cr₂O₃ layer formed on the bulk sample due to the reaction of chromium with residual oxygen in vacuum.

Keywords: CrN, Cr₂N, High-temperature phase stability, sintering, Cr₂O₃

1. 서 론

CrN과 같은 천이금속 질화물은 고경도, 고강도, 내마모성, 내화물과 같은 정도의 고용융점, 우수한 전기 및 열전도도, 높은 열·화학적 안정성 및 내식성을 가져 절삭공구, 다이몰드 및 기계부품의 코팅재로 널리 사용되고 있다. 사용시 부품은 고온 부식성 분위기에 자주 노출되므로 CrN 코팅의 고온 산화성 분위기하에서 부식은 많이 연구되었다¹⁻⁴⁾. CrN 코팅은 산화시 Cr은 외부산화하여 Cr₂O₃ 보호 피막을 형성하고, 질소는 대기중으로 방출된다¹⁻⁴⁾. 동시에, 대기중의 산소도 코팅 내부로 어느 정도 확산한다⁴⁾.

Cr-N 2성분계 상태도에 의하면, Cr은 hcp 구조로 되어있고 N은 침입형 기공자리에 있는 β-Cr₂N상과 NaCl 결정구조를 가지는 δ-CrN상이 존재한다. δ-CrN상은 1150°C 이하에서는 선(line) 화합물이고, 1150°C 이상에서는 넓은 고용범위를 가지는 비양론적 화합물이다⁵⁾. 그런데, CrN은 강한 공유결합을

가져 소결법으로 제조하기 힘들어서 현재까지 주로 코팅재로 응용되어 왔는데, CrN의 다양한 응용을 위해 본 연구에서는 CrN 소결체를 제조한 후, 소결체의 고온안정성을 1000-1200°C의 온도로 진공하에서 열처리한 후, 반응상태, 산화속도 등을 조사하였다.

2. 실험방법

순수한 CrN(순도 99.8%, -325 mesh) 분말을 고압 소결로를 이용하여 1500°C, 1시간동안 40기압의 N₂ 분위기하에서 소결하여 13 mmΦ×6 mm 두께의 원판형 시편을 제조하였다. 시편표면을 SiC #1000연마지로 연삭한 후, 아세톤과 알코올로 세척하고, 진공로를 이용하여 4 Pa의 진공도에서 100시간동안 1000, 1100, 1200°C의 3 온도에서 CrN 소결체 시편을 가열하였다. 가열 전후의 시편의 상과 조직변화를 주사전자현미경(SEM), 미세탐침분석기(EPMA), X선 회절기(XRD)를 사용하여 분석하였으며, 열칭(TGA)을 사용하여 공기중에서 산화온도에 따른 CrN 분말과 CrN 소결체의 산화속도를 측정하였다.

*Corresponding author. E-mail : dlee@yurim.skku.ac.kr

3. 결과 및 고찰

그림 1에 CrN 분말을 대기중에서 서서히 승온가열할 때의 무게 변화를 나타내었다. 실온에서 500°C까지는 작은 무게 변화를 나타내었으며, 850°C 이상에서는 비교적 빠른 산화속도를 나타내었다. 따라서, Cr₂O₃로 산화되면서 질소를 방출하는 CrN 분

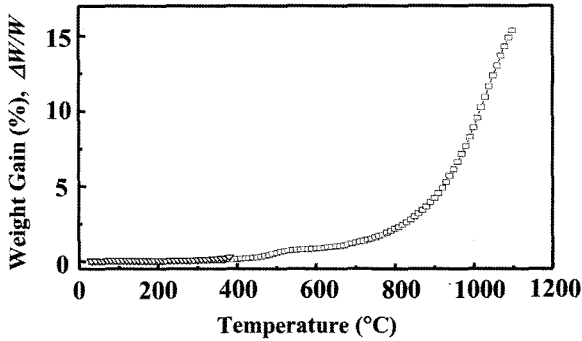


Fig. 1. Weight gain versus temperature curves of pure CrN powders. The heating rate was 1°C/min in air.

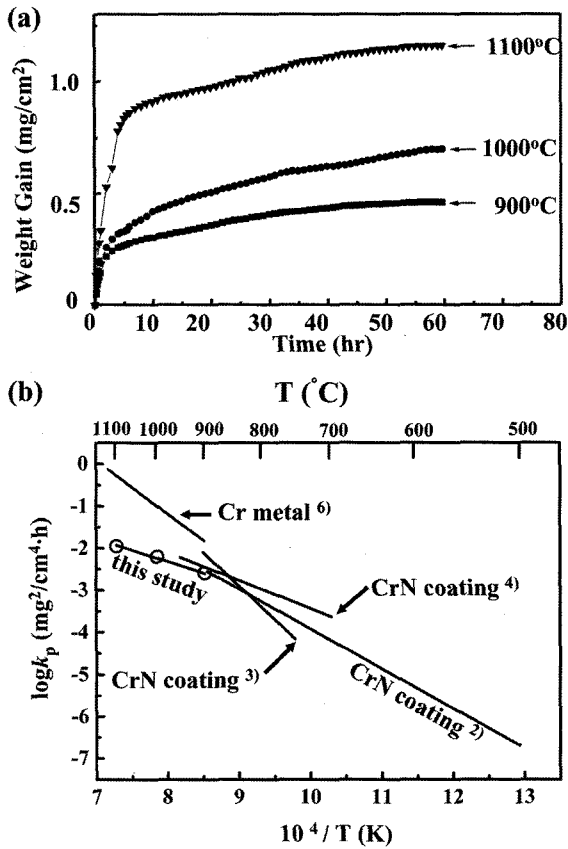


Fig. 2. (a) Weight gain versus temperature curves of bulk CrN during oxidation at 900, 1000 and 1100°C in air, (b) temperature dependence of the parabolic rate constants of bulk CrN, CrN coatings²⁻⁴, and Cr₂O₃-forming kinetics on Cr⁶ in air.

말은 850°C 이상에서는 비교적 쉽게 산화됨을 알 수 있다.

그림 2(a)는 CrN 소결체를 900, 1000 및 1100°C에서 60시간동안 대기중에서 산화시켰을 때의 무게 변화를 나타낸 곡선이다. 산화온도가 증가할수록 산화량은 증가하였으며, 시편이 대기중에 노출될 때는 불연속적이고 치밀하지 못한 산화피막이 생성됨에 따라 5시간 정도까지는 산화가 비교적 빨리 진행되었으나, 이 후에는 안정화 단계에 진입하여 산화속도가 느려졌다. 초기의 천이산화 단계를 제외하고, 그림 2(a)에 나타낸 곡선을 포물선 산화속도 방정식, 즉, (단위면적당 무게증가량, ΔW)²=k_p·(산화시간, t), 을 이용하여 CrN 소결체의 포물선 속도 상수, k_p, 값을 구한 후, CrN 코팅의 k_p 값²⁻⁴ 및 Cr 금속이 Cr₂O₃로 산화될 때의 k_p 값⁶과 비교하여 그림 2(b)에 나타내었다. CrN 소결체의 k_p 값은 CrN 코팅제의 k_p 값과 유사하지만, Cr₂O₃-형성시의 k_p 값 보다는 작았다. 이는 Cr 금속의 경우는 단순히 Cr₂O₃로 산화되지만, CrN의 경우는 질소의 휘발도 동반하기 때문에 산화무게 증량이 적게 나타나기 때문으로 사료된다.

그림 3에 CrN 소결체의 X선 회절패턴과 고온 안정성을 조사하기 위해 CrN 소결체를 진공중에서

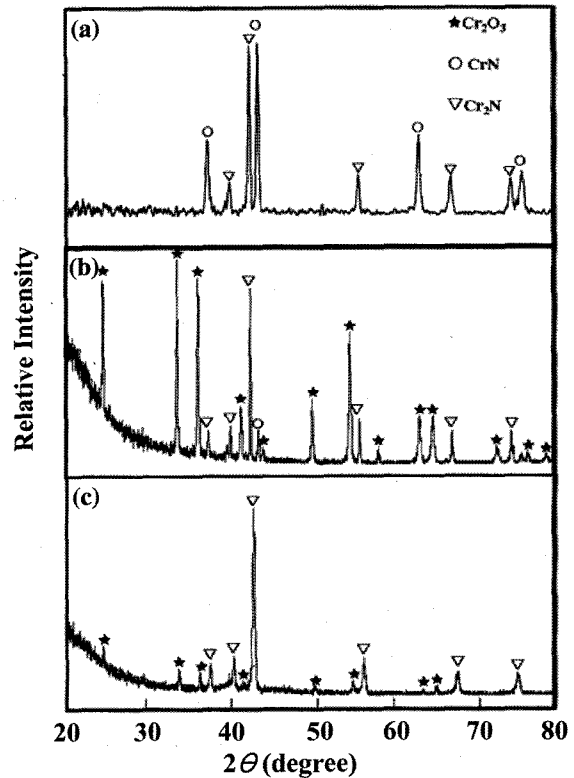


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of bulk CrN. (a) before heating, (b) after heating at 1000°C for 100 hr, (c) after heating at 1200°C for 100 hr.

100시간동안 가열한 후의 X선 회절패턴을 나타내었다. 그림 3(a)에서 소결체는 fcc 구조의 CrN과 hcp 구조의 Cr₂N상이 검출되어, 순수한 CrN 분말

을 소결하면 CrN 분말이 Cr₂N상으로 일부 변함을 알 수 있다. 이는 소결시 40기압의 질소를 사용하였지만, 1500°C의 소결온도에서는 CrN상이 불안정해져 질소가 일부 달아났기 때문으로 사료된다. 그런데, 소결온도를 낮추었을 때는 소결밀도가 낮아지는 문제가 있었다. 그림 3(b)는 1000°C에서 가열하였을 때의 X선 회절패턴이다. 진공중이었지만, Cr의 높은 산소친화력에 의해 표면에 Cr₂O₃가 생성되었으며, 질소가 달아남에 따라 더 많은 Cr₂N상이 검출되었다. 그림 3(c)는 1200°C에서 가열하였을 때의 X선 회절패턴으로서, 모재상내의 CrN은 완전히 분해되어 Cr₂N상으로만 구성되어 있고, 산화물로서는 여전히 Cr₂O₃상만 관찰되었다. 그런데, 모재와 약한 접착력을 가진 Cr₂O₃상은 냉각후 취급중 일부 유실되어 Cr₂O₃ 회절선이 약하게 나타났다. 이상의 CrN소결체의 고온 가열시 관찰되는 현상은 CrN 코팅을 고온산화시켰을 때 표면에 Cr₂O₃ 보호피막이 형성되고, 동시에 질소는 대기중으로 방출되는 현상과⁴⁾ 동일하였다. 한편, Cr-함유합금에서의 Cr₂O₃ 피막의 성장은 Cr 이온의 결정립계를 따른 외방확산에 의해 일어난다⁴⁾.

그림 4는 CrN 소결체 시편을 100시간동안 진공 가열한 후의 소결체 표면형상을 나타낸 것이다. 가열온도가 1000°C의 결과인 그림 4(a)에서는 생성된 Cr₂O₃ 산화피막은 질소의 동반 방출로 인해 불균일하고 치밀하지 못함을 알 수 있다. 1100°C에서는 산화막이 두꺼워짐에 따라 산화막이 일부 파손되어 유실되기 시작하였는데, 그림 4(b)에서는 약간 융기되어 붙어 있는 Cr₂O₃ 산화피막과 박리되어 모재가 노출되어 있는 지역이 보인다. 1200°C에서는 많은 산화막이 파손되었으며, Cr₂O₃ 산화피막은 그림 4(c)와 같이 심하게 융기되고 말려 있었다. 이는 Cr₂O₃ 피막은 강하여 취약하고, CrN이 Cr₂O₃ 피막으로 될 때 158%의 부피팽창이 일어나서 Cr₂O₃ 성장시 응력이 많이 발생하였기 때문이다. 또한, 선팽창계수는 CrN은 $2.3 \times 10^{-6} (K^{-1})$, Cr₂N은 9.41×10^{-6}

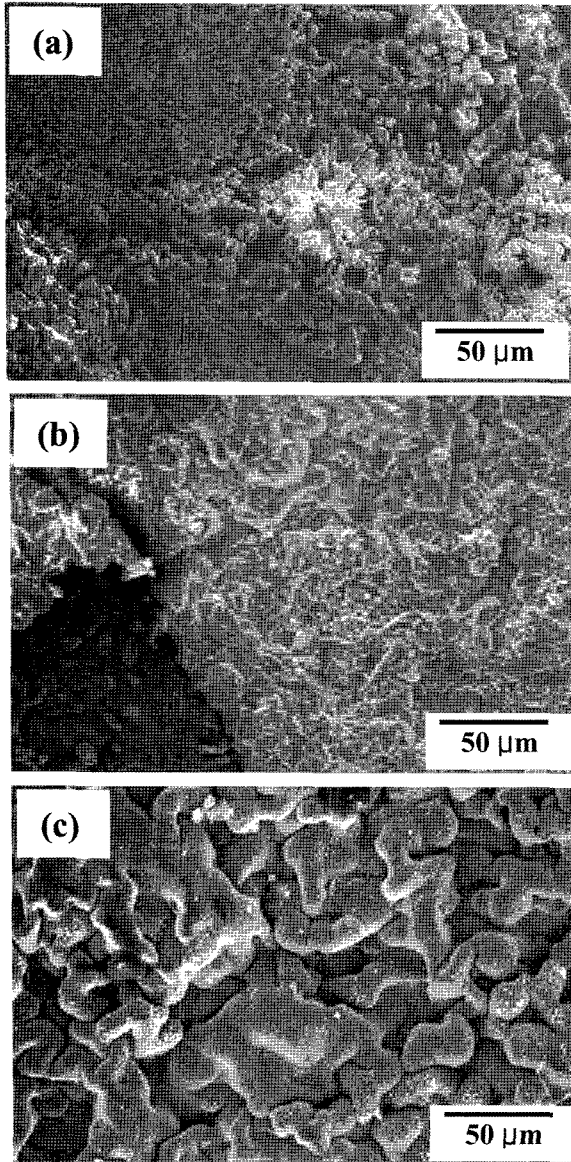


Fig. 4. SEM top view of bulk CrN after heating for 100 hr in vacuum. (a) at 1000°C, (b) at 1100°C, (c) at 1200°C.

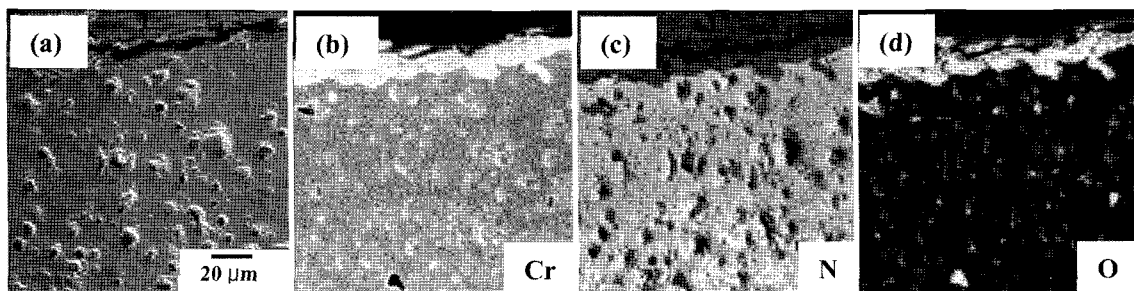


Fig. 5. Bulk CrN after heating at 1000°C for 100 hr in vacuum. (a) EPMA cross-sectional image, (b) Cr map, (c) N map, (d) O map.

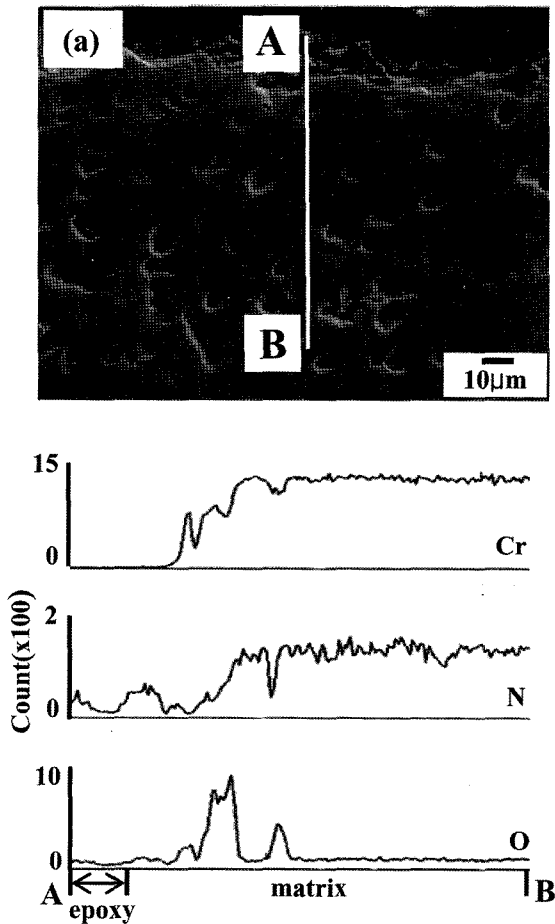


Fig. 6. Bulk CrN after heating at 1100°C for 100 hr in vacuum. (a) EPMA cross-sectional image, (b) line profiles of Cr, N, and O across A-B.

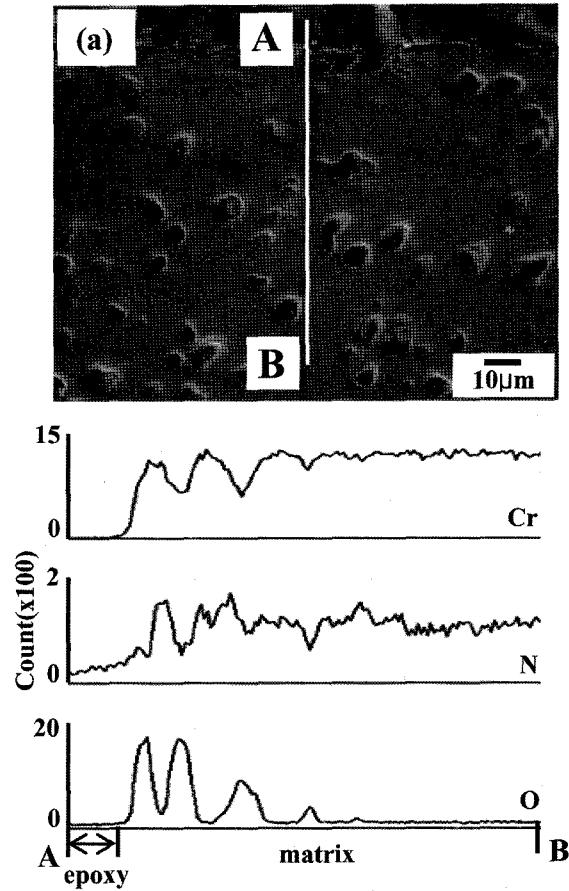


Fig. 7. Bulk CrN after heating at 1200°C for 100 hr in vacuum. (a) EPMA cross-sectional image, (b) line profiles of Cr, N, and O across A-B.

(K⁻¹) 및 Cr₂O₃는 6.7×3×10⁻⁶(K⁻¹)인데⁷⁾, 고온 가열 시 CrN은 Cr₂N으로 변하고, Cr₂O₃가 표면에 형성될 때, 산화피막에는 압축응력이 발생하여 냉각시 피막의 열응력에 의한 파손은 용이해진다.

그림 4에 나타낸 시편에 대한 횡단면 분석 결과를 그림 5-7에 나타내었다. 소결밀도는 85%로서 소결체 내부에는 다수의 미세기공이 존재한다. 가열 온도가 1000°C인 그림 5에서 CrN 소결체의 표면에 생성된 Cr₂O₃ 피막내에 질소가 일부 존재하여 소량의 Cr-N 질화물도 산화피막내에 공존함을 알 수 있다. 1000°C에서는 대략 7µm 두께의 얇은 Cr₂O₃ 보호피막이 표면에 생성되었다. 가열온도가 1100°C인 그림 6에서 대략 10µm 두께의 Cr₂O₃ 산화피막은 치밀하지 못하며, 여전히 약간의 질화물이 공존하고 있다. 가열온도가 1200°C인 그림 7에서도 Cr₂O₃ 산화피막 내에는 질화물이 일부 공존하고 있으며, 외부 산화피막이 일부 유실되어 없으며, 가열온도가 높아서 기공을 따라 산소가 모재 내부로 약간 침입해 있다.

4. 결 론

순수한 CrN 분말은 850°C 이상에서 비교적 빨리 산화되며, CrN 분말을 소결하여 (CrN+Cr₂N) 소결체를 제조하였다. 준비된 소결체의 대기중 산화속도는 CrN 코팅의 경우와 유사하였다. 진공중 1000-1200°C에서 고온 안정성을 조사하였을 때, CrN은 분해되어 Cr₂N으로 서서히 변화하였으며, 온도가 높아서 소결체 표면에는 안정한 산화물인 Cr₂O₃ 피막이 형성되었다. 소결체에서 질소가 이탈하고, 산화막 형성시 발생하는 성장응력과 냉각시 발생하는 열응력에 의해 Cr₂O₃는 소결체와 접착력이 좋지 않아 일부 파손·박리되었다.

참고문헌

1. I. Milošev, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, Surf. Coat. Technol., 74/75 (1995) 897.
2. P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, A. Zalar, I. Milošev, Thin Solid Films, 281 (1996) 298.

3. H. Ichimura, A. Kawana, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 151.
4. D. B. Lee, Y. C. Lee, S. C. Kwon, *Surf. Coat. Technol.*, 141 (2001) 227.
5. W. Lengauer, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Vol. 1, R. Riedel (ed.), Wiley-VCH, Germany, (2000) 219.
6. I. C. I. Okafor, R. G. Reddy, *J. Met.*, 51(6), (1999) 35.
7. G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, C. Berg, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Vol. 2, R. Riedel (ed.), Wiley-VCH, Germany, (2000) 965.