Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 33, No. 5, pp. 373-379 September 2020
DOI: https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.5.373
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

티타늄 이소프로폭사이드를 이용한 졸-겔법에 의한 TiN 코팅 cBN 분말 합성

이윤성[1,2], 김선욱[1], 이영진[1], 이지선[1], 신동욱[2], 김세훈[3], 김진호[1]

[1] 한국세라믹기술원 전자융합본부 광전자부품소재팀
[2] 한양대학교 대학원 신소재공학부
[3] 강릉원주대학교 세라믹신소재공학과

Synthesis of TiN-Coated cBN Powder by Sol-Gel Method Using Titanium (IV) Isopropoxide

Youn Seong Lee[1,2], Sun Woog Kim[1], Young Jin Lee[1], Ji Sun Lee[1], Dongwook Shin[2], Sae-Hoon Kim[3], and Jin Ho Kim[1]

[1] Optic & Electronic Component Materials Center, Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea
[2] Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea
[3] Department of Ceramic Engineering, Gangneung Wonju National University, Gangneung 25457, Korea

(Received June 12, 2020; Revised July 2, 2020; Accepted July 13, 2020)

Abstract: In this study, TiN-coated cBN (cubic-structure boron nitride) powders were successfully synthesized by a sol-gel method using titanium (IV) isopropoxide (TTIP) and by controlling the heat treatment conditions. After the sol-gel process, amorphous nano-sized TiO_x was uniformly coated on the surface of cBN powder particles. The obtained TiO_x-coated cBN powders were heated at 1,000~1,300℃ for 1 or 6 h in a flow of 95%N_2-5%H_2 mixed gas. With increasing temperature, the chemical composition of the TiO_x coating layer changed in the order of TiO_2→Ti_6O_{11}→Ti_4O_7→TiN due to reduction of the Ti ions. The TiN coating layer was observable in the samples heated at 1,200℃ and appeared as the main phase in the sample heated at 1,300℃. The resulting thickness of the TiN coating layer of the sample heated at 1,300℃ was approximately 45~50 nm.

Keywords: Cubic boron nitride, cBN, TiN

1. 서 론

세부적인 금형 가공을 위한 미세 공구 재료로 초경합금이 많이 사용되면서 단결정, 다결정 다이아몬드 재료를 이용한 공구가 많이 연구되고 있다 [1-5]. 하지만 높은 가격과 공구 제작에 어려움이 있으며 특히 가공 공정 중 제품으로의 탄소 확산으로 인하여 가공할 수 있는 재료가 비철금속(non-ferrous metal)에 제한된다. 또한, 금형강과 같은 철계금속(ferrous metal)에는 적용할 수 없는 문제가 있다. 이로 인해, 최근에는 다이아몬드 재료를 대신하여 높은 경도를 가지며 금형강 가공에도 적용할 수 있는 다결정 입방정 질화붕소(poly-crystalline cubic boron nitride, PcBN) 공구가 사용

✉ Jin Ho Kim; Jhkim@kicet.re.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

되고 있다 [6].

입방정 질화붕소(cubic boron nitride, cBN)는 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride, hBN)와 동질이상이며, 다이아몬드와 달리 자연 상태에서는 존재하지 않고 고온 고압하에서 인위적으로만 합성되는 물질이다 [7]. cBN의 경도(4,500 kg/mm^2) 및 열전도도(150~700 W/m-°K)는 다이아몬드(경도: 6,000~10,000 kg/mm^2, 열전도도: 800 W/m-°K)의 약 50~65% 수준으로 전체 물질 중 두 번째로 높다. 그 외의 결정구조나 격자상수, 밀도 등의 값은 다이아몬드와 유사하다 [8,9].

다이아몬드의 경우 성분이 탄소로 이루어져 있어 650℃ 이상의 온도에서 쉽게 산화가 이루어지는 반면, cBN의 경우에는 초기 산화로 생긴 산화붕소(B_2O_3)막이 cBN 표면을 덮고 있으므로 1,370℃까지도 산화가 이루어지지 않는다 [10]. cBN의 경우는 철족 금속원소가 아닌 다른 화합물계 용매를 사용하여 합성하고 내열성(내산화성)이 우수하기 때문에 철족원소 재료를 포함하여 가공이 가능한 금속종류의 범위가 넓어서 열처리에 의해 경화강까지 가공이 가능하다 [6,10].

하지만 cBN은 자기 확산계수가 대단히 낮은 난소결 물질로 잘 알려져 있다. 때문에, 절삭공구(cutting tools), 총형공구(boring tools)에 사용되는 cBN 소결체의 소결성 및 강도를 증가시키기 위하여 소결공정에서 TiN, TiC, AlN 등의 결합제를 사용하여 소결한다 [11-13].

결합제의 함량은 부피비로 55~70% 정도 포함된 소결체의 경우가 가장 적은 마모(flank wear or crater wear)를 보인다고 알려져 있다. 그러나 이러한 소결 첨가제가 결합 물질로서 미세조직을 치밀하게 하는 것에는 한계가 있다. 고상 소결이 진행됨에 따라 cBN과 결합제 계면에서 화학반응에 의해 티타늄 화합물이 형성되며, 이는 소결체의 강도에 큰 영향을 미치게 된다 [13].

이러한 문제점을 해결하기 위하여 고상 소결 전 작은 마찰 계수를 가지는 나노 크기의 AlN 또는 TiN을 cBN 입자 표면에 CVD (chemical vapor deposition), PVD (physical vapor deposition), laser process 용융점 반응법(the molten salt reaction) 등으로 코팅하여 내마모성과 파괴인성을 증진시키는 연구가 보고되었다 [14-16].

하지만 상기 공정법들은 공정단가가 높으며, 공정시간이 길고 대량공정 및 연속공정이 어렵다는 단점이 있다. 때문에 본 연구에서는 유리나 무기산화물 분체 조제용도로 많이 사용되며, 공정단가가 비교적 낮고 대량 및 연속 공정이 가능한 sol-gel법을 이용하였다. cBN 입자 표면에 TiN 나노 입자를 코팅하였으며, 형성된 cBN@TiN 분말의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 cBN@TiN 합성에 대한 공정 모식도이다. cBN (cubic boron nitride, 2~4 μm) 분말을 황산(Sulfuric acid, 69.0~71.0%, DAEJUNG)과 질산(Nitric acid, 69.0~71.0%, DAEJUNG)을 사용하여 산처리를 하였고, 3차 증류수, TTIP (titanium iso propoxide, JUNSEI)를 사용하여 합성하였다.

cBN 분말의 표면 개질을 위하여 70% 농도의 질산과 황산을 1:1로 혼합한 산 용액을 용매로 사용하여 4시간 동안 산처리 한 후, 증류수(3~4회)와 에탄올(1~2회)을 사용하여 cBN 분말을 세척하였다. 에탄올 제거를 위해 증발열건조법으로 65℃에서 2시간 동안 건조하였다. 전구체의 완전한 산 제거를 위해 전기로를 이용하여 600℃에서 30분간 열처리하였다.

무수에탄올에 산처리 된 cBN을 넣고 15분간 교반 후 초음파세척기(ultrasonification)를 사용하여 1시간 동안 분산시켰다. 4구 플라스크를 이용하여 65℃에서 cBN 분산액을 격렬하게 교반시키면서 0.25 M의 TTIP 용액을 첨가하였다. 가수분해를 촉진시키기 위하여 3차 증류수 125 ml을 4 ml/min 속도로 첨가하였다. 1시간 동안 교반하여 원심분리기를 통해 전구체를 회수 후 65℃에서 4시간 건조하였다. 얻어진 전구체 분말을 진공분위기로를 이용하여 질소(95%)-수소(5%) 혼합가스 분위기에서 1,000~1,300℃ 1~6시간 열처리 하였다.

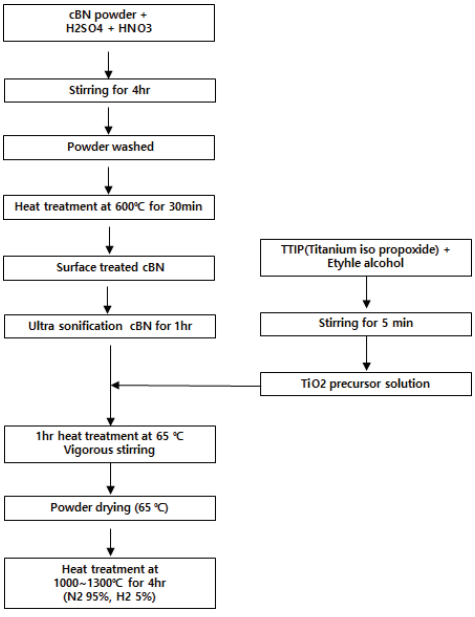

Fig. 1. Flowchart cBN@TiN synthesis experimental procedure.

cBN 표면에 코팅된 TiO_x층 또는 TiN층의 미세구조 및 입자의 형상을 확인하기 위하여 고분해능 투과전자현미경(FE-TEM, JEOL, JEM 2100F) 및 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-6700F, Japan) 분석을 하였다. 또한, 합성된 TiO_x, TiN의 결정성 및 TiN 생성온도, 그리고 cBN의 상전이를 확인하기 위하여 X선 회절장치(X-Ray Diffraction, D/Max-2500/PC, Rigaku, Japan) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)에 산처리 과정을 거친 cBN 분말의 사진을 나타내었다. 본연의 색보다 진해지는 형상을 보여주었으며 고온상태에서도 더 이상의 색 변이가 없음을 확인하였다. 그림 2(b)에는 cBN의 표면에 비정질 TiO_x층을 코팅한 시편의 촬영사진을 나타내었다.

TTIP가 sol-gel법에 의해 겔화되고, 비정질화된 백색 계열 TiO_x가 cBN 분말 표면에 흡착되어 산처리 후의 시편 그림 2(a)보다 비교적 밝은 회색이 확인되었다. 이는 TTIP의 가수분해 반응에 의해서 TiO_x가 cBN 입자의 표면에 균일하게 코팅되었음을 시사한다.

TiO_x가 코팅된 cBN 시편을 1,300℃에서 열처리를 마친 시편의 사진을 그림 2(c)에 나타내었다. 그림 2(c)의 경우 진한 흑색이 확인되었으며, 이는 TiO_x가 TiN으로 변이되면서 cBN의 표면에 TiN층이 형성되었음을 의미한다 [6]. 열처리 온도가 증가함에 따라 rutile상으로 변이가 일어나고, 질소 가스 분위기에서 800℃부터 질화가 시작되면서 진한 흑색의 TiN으로 변이한다 [17]. 그림 3에 sol-gel법을 이용하여 합성한 cBN@TiN 전구체의 FE-SEM 이미지를 나타내었다. Sol-gel법은 졸 상태에서 무기 네트워크가 가수분해와 중축합반응의 사슬에 의해 형성되고 건조한 겔을 거쳐 입자가 제조된다 [18]. 다음은 TTIP의 TiO_x 형성 반응식이다.

$$Ti-OR+H_2O \rightarrow Ti-OH+R-OH \quad (1)$$

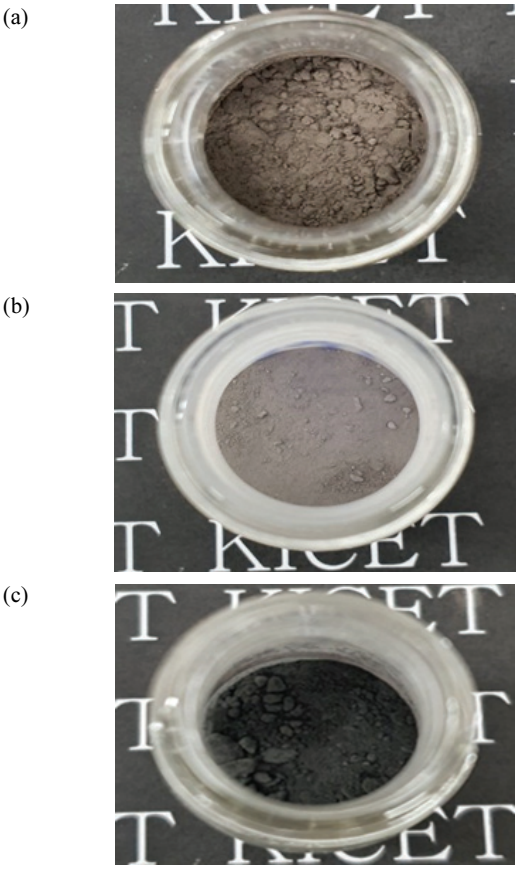

Fig. 2. Appearance of samples (a) surface treated cBN, (b) cBN surface coated with TiO_x, and (c) cBN surface coated with TiN.

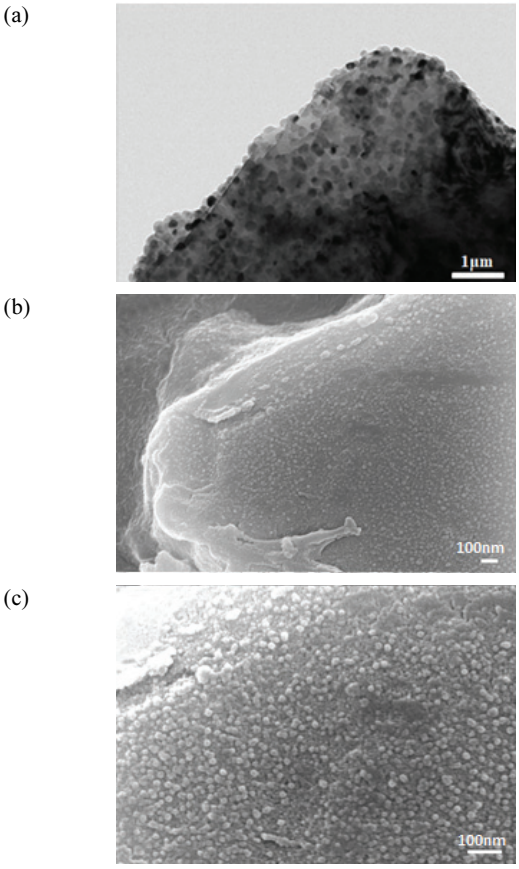

Fig. 3. (a) FE-TEM image of the TiO_x coated cBN, FE-SEM image of the TiO_x coated cBN of (b), and (c).

$$Ti-OH+M-OR \rightarrow Ti-O-Ti+ROH \quad (2)$$

$$Ti-OH+Ti-OH \rightarrow Ti-O-Ti+H_2O \quad (3)$$

여기서 R은 알킬기를 의미한다. 위의 반응으로 전구체 물질이 산화물 네트워크로 변형하고, 산화물 구조 형성에 중요한 역할을 한다. 전이 금속 알콕사이드인 TTIP는 물에 대한 높은 반응성을 가지고 있다. cBN 입자 표면에 미세 코팅층을 얻기 위하여 증류수의 첨가 속도를 제어하여 TTIP의 빠른 가수 분해를 방지해야 한다. TTIP는 가수 분해 시 중축합 반응 동안 TiO_x의 균일한 핵이 형성되며, cBN 입자 존재로 인하여 TTIP 이종 핵 형성이 cBN 입자의 표면에서 발생해서 TiO_x의 얇은 코팅층을 형성한다 [19].

나노 크기의 TiO_x가 합성되며 H_2O의 양에 의해 입자 수가 결정되고 pH와 온도 조건에 따라 입자 크기가 결정된다 [20]. 일정 속도로 가수 분해된 콜로이드 입자는 질량에 비해 겉넓이가 넓어 입자 표면에 다른 분자나 이온이 쉽게 붙는 성질을 가진다. 따라서 무수 에탄올 용매하에 cBN과 강하게 교반하여 화학적 요소가 없는 물리적 결합으로 입자 표면에 TiO_x 비정질층을 도포하게 만들었다.

그 결과 8~10 nm 크기의 TiO_x 나노입자가 cBN 입자 표면에 균일하게 코팅되어 있음이 확인되었다(그림 3). 이러한 TiO_x 비정질층은 열처리에 의해 400℃ 이하에서 아나타제(anatase)상, 600℃ 이상에서 루틸(rutile)상으로 상전이가 일어난다.

본 연구에서도 1,000℃ 이하의 온도에서 열처리 한 시편에 동일한 결과를 확인하였다. 소결 온도와 시간에 따른 시료의 XRD 패턴을 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)의 경우 1,000℃, 1,100℃에서 1시간 열처리 한 시편에서는 cBN과 TiO_2 루틸상에 귀속되는 X-선 회절피크가 확인되었으며, 1,200℃에서 1시간 열처리 한 시편에서는 Ti_4O_7에 귀속되는 X-선 회절 피크가 확인되었다.

이는 열처리 온도가 증가함에 따라 TiO_2의 Ti^{4+} 이온 일부가 Ti^{3+} 이온으로 환원되어 Ti_2O_3가 형성됨을 시사한다(Ti_4O_7~$2TiO_2$+Ti_2O_3). 1,300℃에서 1시간 열처리 한 시편에서는 cBN과 TiN에 귀속되는 회절피크가 확인되었다.

TiN의 결정성을 증가시키기 위하여 소결시간을 6시간으로 증가시켜 N_2(95%)+H_2(5%) 분위기에서 열처리하였다. 그 결과 소결시간이 증가함에 따라 TiN 피크의 강도가 증가하는 것이 확인되었다. 그림 4(b)의 경우 1,200~1,300℃에서 36~38°, 42~44°, 62~64°에 귀속

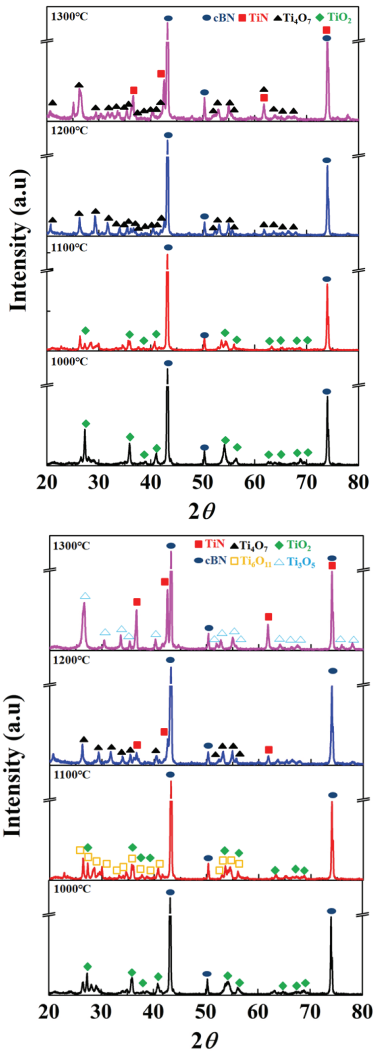

Fig. 4. (a) XRD patterns of TiN-coated cBN sintered at 1,000~1,300℃ for 1 h and (b) XRD patterns of TiN-coated cBN sintered at 1,000~1,300℃ for 6 h.

하는 TiN 회절 피크를 확인하였다.

이는 그림 4(a)에 비해 비교적 강한 회절 강도의 피크임을 확인하였다. 이하 온도에서는 전과 동일하게 질화 처리가 완전히 되지 않은 Ti_2O_3 잔유물들의 합성이 확인되었다. 그림 4의 XRD 회절 패턴에 따른 결정 크기를 Scherrer-equation을 통해 계산하고 그림 5에 도식화하였다 [21].

$$L=\frac{K\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (4)$$

λ는 나노미터(nm)의 X선 파장이고, β는 라디안 단

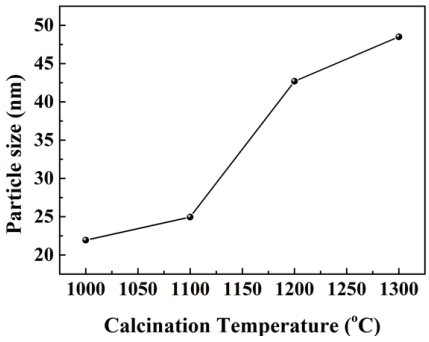

Fig. 5. Particle size of the TiO_2 crystallite.

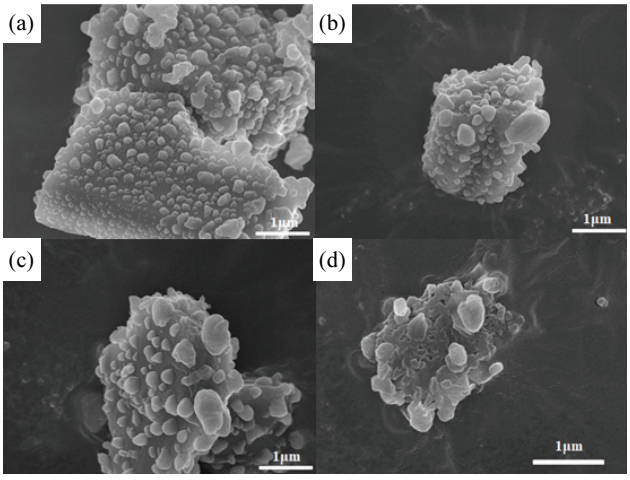

Fig. 6. FE-SEM image of TiN-coated cBN sintered at different temperature for 1 h: (a) 1,000℃, (b) 1,100℃, (c) 1,200℃, and (d) 1,300℃.

위의 반가치폭으로 결정자의 크기에 영향을 받는 절반 최대 높이에서의 회절피크 폭이다. K는 결정자가 구형태와 관련된 상수이므로 0.9로 사용한다. 그림 5의 경우 소성 온도가 높아질수록 Ti 입자 그래프의 곡선이 증가하는 추세를 보였으며 이는 온도가 높아짐에 따라 Ti 입자 성장이 활발히 일어나는 것을 시사한다. 열처리를 마친 시료에 대한 FE-SEM 분석 결과를 그림 6과 그림 7에 나타내었다. 그림 6의 Ti 입자들이 표면에 잘 도포한 형상이 관찰되었으나, 그림 7에 비해 온도에 따른 결정 성장이 크게 이루어지지 않았음을 확인했다.

이는 소성 조건에서 시간이 중요한 변수임을 시사한다. 그림 7(c)의 경우 미량의 Ti_4O_7 잔유물을 제외한 TiN 입자들이 각자 표면에 도포하는 형상이 확인되었다. 그림 7(d)의 경우 미량의 Ti_3O_5 잔유물을 제외한 TiN 입자들이 성장하여 서로 간의 엉김이 생기고 이를

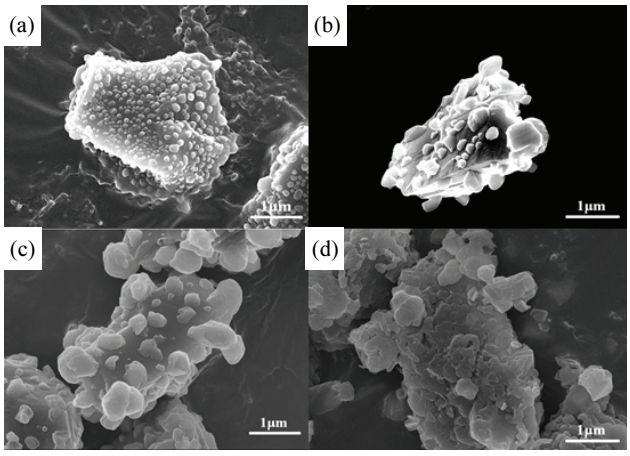

Fig. 7. FE-SEM image of TiN-coated cBN sintered at different temperature for 6 h: (a) 1,000℃, (b) 1,100℃, (c) 1,200℃, and (d) 1,300℃.

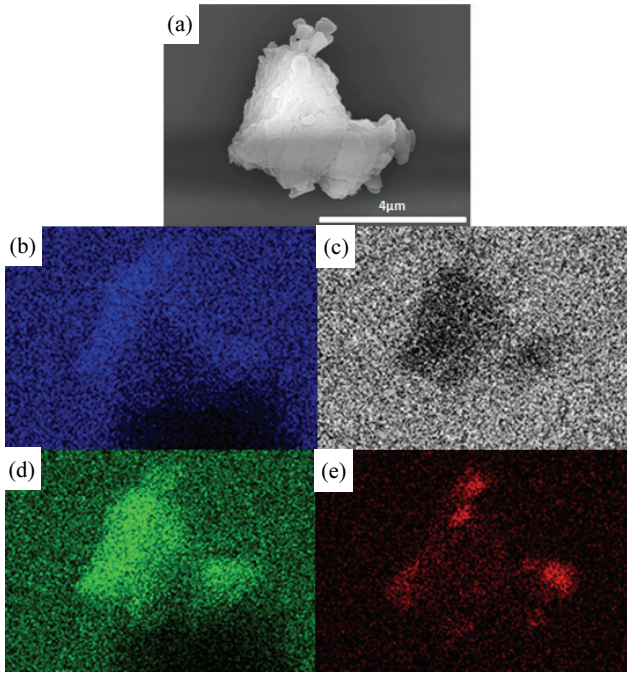

Fig. 8. (a) FE-SEM image of TiN-coated cBN sintered at 1,300℃ for 6 h, EDS mapping of (b) oxygen, (c) boron, (d) nitrogen, and (e) titanium.

통해 층이 생성됨을 확인했다.

그림 8에 TiN 코팅이 된 cBN에 대한 EDS mapping 분석 결과를 나타내었다. 티타늄 및 붕소, 질소, 산소가 확인되었으며 이는 TiN과 Ti_2O_3의 잔유물이 cBN 입자표면에 합성되었음을 시사한다.

그림 9에 cBN 표면에 열처리 전 TiO_x 코팅이 된 전

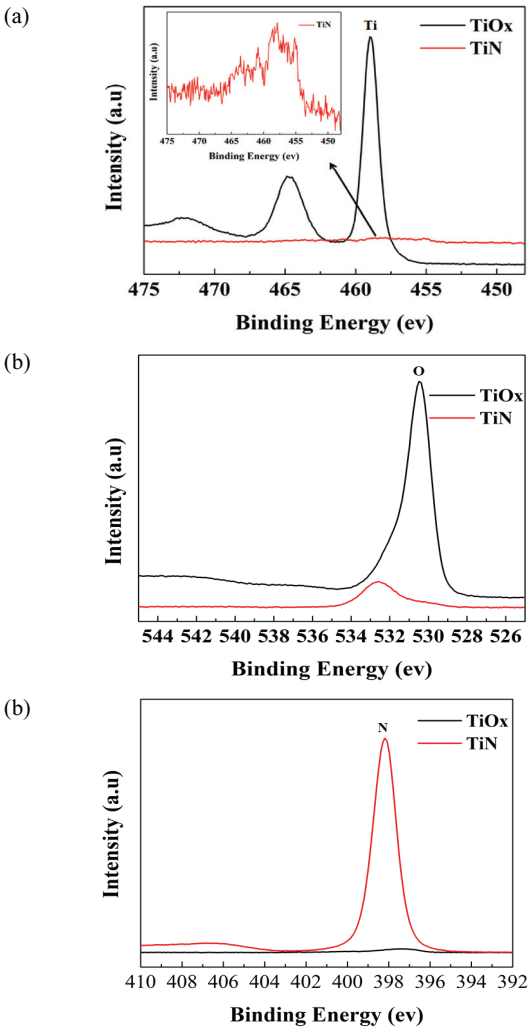

Fig. 9. (a) X-ray photoelectron spectra of (a) titanium, (b) oxygen, and (c) nitrogen.

구체와 질화 과정을 마치고 TiN이 코팅된 시료의 XPS 분석결과를 나타내었다. 그림 9(a)의 경우 Ti의 입자가 TiN으로 질화함에 따라 입계가 커지고 크기는 작아졌음을 나타낸다. 그림 9(b)와 (c)는 열처리 과정을 거쳐 산소가 질소로 환원된 결과를 보여준다.

4. 결 론

절삭공구용 cBN의 내마모성 향상을 위해서, 표면에 높은 내마모성을 가진 TiN을 sol-gel법을 이용하여 코팅하였다. 표면 개질한 cBN 입자 표면에 TiO_x 비정질층을 형성하고, 진공로를 이용하여 질소-수소 혼합 가스 분위기에서 열처리 하였다. FE-SEM 분석 결과 열처리 온도가 상승함에 따라 Ti 입자가 커졌고, XRD 분석 결과 시간이 증가함에 따라 TiN으로의 질화합성이 활발히 일어났다. 최종적으로 1,200℃, 1,300℃ 6시간 열처리 조건에서 미량의 Ti_2O_3 잔유물을 제외한 TiN이 합성되었다. TiN이 cBN 표면에 층 형상으로 도포되어 있었으며 45~50 nm 두께를 확인하였다.

ORCID

Jin Ho Kim https://orcid.org/0000-0001-5250-5041

감사의 글

본 연구는 2017년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임[S2517430].

REFERENCES

[1] G. Zhao, Z. Li, M. Hu, L. Li, N. He, and M. Jamil, *Diamond Relat. Mater.*, **100**, 107589 (2019). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107589]

[2] H. Zhang, J. Zhang, and S. Wang, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **78**, 178 (2019). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.012]

[3] M. Hashimoto, K. Kanda, and T. Tsubokawa, *Precis. Eng.*, **51**, 186 (2018). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2017.08.009]

[4] J. G. Zhang, X. C. Wang, B. Shen, and F. H. Sun, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **41**, 285 (2013). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.017]

[5] E. Korkmaz, R. Onler, and O. B. Ozdoganlar, *Procedia Manuf.*, **10**, 683 (2017). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.017]

[6] I. D. Marinescu, W. B. Rowe, B. Dimitrov, and I. Inasaki, *Tribology of Abrasive Machining Process* (ELSEVIER, Netherlands, 2004) p. 369. [DOI: https://doi.org/10.1016/B978-081551490-9.50012-8]

[7] L. Vel, G. Demazeau, and J. Etourneau, *Mater. Sci. Eng. B*, **10**, 149 (1991). [DOI: https://doi.org/10.1016/0921-5107(91)90121-B]

[8] T. Taniguchi, M. Akaishi, and S. Yamaoka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 547 (1996). [DOI: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08165.x]

[9] M. Liao, B. Shen, and Z. Wang, *Ultra-Wide Bandgap Semiconductor Materials* (ELSEVIER, Netherlands, 2019) p. 111. [DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815468-7.00002-0]

[10] K.H.J. Buschow, R. W. Cahn, and M. C. Flemings, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (ELSEVIER, New York, 2001), p. 1.

[11] R. Lv, J. Liu, Y. Li, S. Li, Z. Kou, and D. He, *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 2062 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.07.002]

[12] A. McKie, J. Winzer, I. Sigalas, M. Herrmann, L. Weiler, J. Rödel, and N. Can, *Ceram. Int.*, **37**, 1 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.034]

[13] S. Enomoto, M. Kato, and S. Miyazawa, *J. Mech. Work. Technol.*, **17**, 177 (1988). [DOI: https://doi.org/10.1016/0378-3804(88)90019-8]

[14] J. Laimer, M. Fink, C. Mitterer, and H. Störi, *Vaccum*, **80**, 141 (2005). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.08.018]

[15] J. Piekoszewski, A. Krajewski, F. Prokert, J. Senkara, J. Stanisławski, L. Waliś, Z. Werner, and W. Włosiński, *Vaccum*, **70**, 307 (2003). [DOI: https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00660-7]

[16] W. M. Daoush, H. S. Park, and S. H. Hong, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **24**, 3562 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63502-0]

[17] J. Li, L. Gao, J. Sun, Q. Zhang, J. Guo, and D. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 3045 (2001). [DOI: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb01136.x]

[18] D. K. Lee, J. H. Lee, and C. S. Oh, *J. Ind. Sci. and Tech. Institute.*, **12**, 2 (1998).

[19] M. A. Umer, H. S. Park, D. J. Lee, H. J. Ryu, and S. H. Hong, *J. Alloys Compd.*, **509**, 9764 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.070]

[20] S. Mahshid, M. Askari, and M. S. Ghamsari, *J. Mater. Process. Technol.*, **189**, 296 (2007). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040]

[21] A. Monshi. M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, *World J. Nano Sci. Eng.*, **2**, 154 (2012). [DOI: https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020]