

자체반응열 고온합성법을 이용한 Titanium Carbonitride의 합성에 관한 연구

하 호 · 황규민 · 이희철
인하대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 4월 1일 접수)

A Study on the Synthesis of Titanium Carbonitride by SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis) Method

Ho Ha, Gyu-Min Hwang and Hee-Cheol Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University
(Received April 1, 1994)

요 약

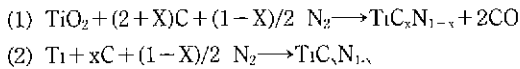
SHS법을 이용한 titanium carbonitride 미분말의 최적 합성조건을 압분체의 상대밀도, 보온, 질소 가스의 압력, titanium hydride($TiH_{1.924}$)의 첨가량 등을 조절하여 검토하였다. 상대밀도에 따른 질화율은 보온을 하지 않은 경우에는 $P_{N_2}=1$ atm에서 압분체의 상대밀도가 55%일 때 87.2%로 가장 높았으며, 석영관으로 보온을 한 경우에는 상대밀도가 약 68%일 때 실험중 최고 질화율인 90%로 가장 높았다. 질소 가스의 압력에 따른 질화율은 상대밀도 55%에서 $P_{N_2}=7$ atm일 때 87.3%로 가장 높은 질화율을 보였다. Titanium hydride를 첨가한 경우에는 $P_{N_2}=7$ atm 이상에서 titanium hydride의 첨가량이 증가됨에 따라 질화율이 증가되다가 15 wt%에서는 감소하였고, $P_{N_2}=7$ atm 이하에서는 첨가량이 증가됨에 따라 질화율은 감소하였다. Titanium carbonitride의 연소합성 반응에서는 연소대에서 예열대로의 열전달과 압분체 속으로의 질소 가스의 침투에 따라 연소온도가 달라졌으며, 연소온도가 너무 높거나 낮을 경우에는 높은 질화율을 얻을 수가 없었다. 또한 연소파가 전파된 후면의 고온상태 유지가 질화율을 높이는 중요한 요인으로 작용하였다.

ABSTRACT

Using SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis) method, the optimum synthetic condition of titanium carbonitride was established by controlling the parameters such as relative density of mixture (Ti+C), nitrogen pressure, additive amounts of titanium hydride($TiH_{1.924}$) and protecting heat loss. Under 1 atm nitrogen pressure, nitridation ratio with changing relative density of the sample compacts has a maximum (87.2%) at about 55%, and in the case of enveloping the pellet with a quartz tube, the highest nitridation ratio of 90% was obtained at about 68%. At relative density of 55%, nitridation ratio with the nitrogen pressure has a maximum (87.3%) at 7 atm. As the amounts of additive titanium hydride increased, nitridation ratio decreased at below 7 atm nitrogen pressure and, increased at above this pressure until percent of addition percent reached 15 wt% and decreased abruptly upon further increases in titanium hydride. In the synthesis of TiC_xN_y , by combustion reaction, heat transfer from combustion zone to preheating zone and nitrogen gas penetration into the compact were found to be important factors affecting the TiC_xN_y formation. It was difficult to obtain high nitridation ratio when the combustion temperature was either too high or too low, and it seems that the retention of high temperature after a combustion wave swept through the reactant mixture pellet is critical to obtain a satisfactory nitridation ratio.

1. 서 론

Wöbller에 의해 처음으로 설명된 "Blast furnace cubes"라는 것은 20% TiC와 80% TiN의 고용체임이 후에 Goldschmidt에 의해 밝혀졌으며¹⁾, 철과 강철의 야금학에 대한 이러한 고용체의 생성과 중요성은 많은 토론 대상이 되어왔다. TiC를 함유하는 모든 hard metal은 표준상태에서 소결할 경우 TiC-TiN 고용체(solid solution)를 형성하게 된다. 이와 같은 결과는 TiC-TiN이 상온 상압에서 상당히 안정된 화합물임을 암시해 주고 있다. 실제로 Ti(C, N)_x는 TiC와 TiN의 물성을 동시에 갖고 있으며, TiC_x의 x값이 높음(x=1) titanium carbide를 합성하기 어려운 것에 반해, Ti(C, N)_x는 N₂의 interstitial bonding에 의해 x값을 1에 접근 시키기가 용이하다²⁾. 또한 TiC는 고경도, 내마모 재료로써 그 사용범위가 넓고 다양하지만, 전성이 낮은 이유로 인해 깨지기 쉬운 경향이 있다. 반면에 TiN은 TiC보다 경도는 떨어지지만 전성이 좋아 나뭇대로 널리 사용되고 있다. 따라서 Ti(C, N)_x는 전성과 고경도를 동시에 갖는 내마모 재료로써 많은 수요가 예상되며, 이미 산업계에서는 코팅 원료 및 용사 재료로써 그 미분말을 많이 사용하고 있다. 그러나 titanium carbonitride 미분말은 국내에서는 아직 제조되고 있지 못한 실정이다. 이와 같은 titanium carbonitride의 합성방법으로는 다음과 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다.



방법 (1)은 titanium oxide를 thermal-carbon reduction 법³⁾에 의해 합성하는 방법으로, 출발물질이 저렴하다는 특징을 갖고 있지만, 제품의 순도를 높이는 데에 어느 정도 한계가 있고, 방법 (2)는 출발물질이 비싼 반면, 방법 (1)에 비해 어느정도 순도를 높일 수가 있다. 그러나 방법 (1), (2)는 모두 고온 로를 이용하는 종래의 공정을 이용한다면 로내에서 반응물을 수시간 또는 수십 시간동안 반응시켜야 하기 때문에, 분말상의 반응물들이 미반응 물질로 남게되고, 이들이 불순물로 작용하게 되어 생성

물의 물성을 저하시키게 된다. 뿐만 아니라 반응시간이 매우 길고, 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 생산성이 낮고, 생산비용도 증가되는 단점이 있다.

본 연구에서는 종래의 titanium carbonitride 합성방법과 전혀 다른 SHS법 즉, 자체반응열 고온합성법을 이용하였으며, 이미 SHS 공정에 의해 제조한 티타늄분말⁴⁾을 carbon black과 혼합시켜 혼합 압분체를 만들고, 이 압분체를 질소 분위기에서 한 부분에 점화(반응)시켜 titanium carbonitride를 합성하였다. 연구의 수행은 혼합물(Ti+C)의 상대밀도, 보온효과, 질소압력 및 titanium hydride(TiH_{1.924})의 첨가에 따른 연소온도 및 발열유지 시간을 조절하여 반응의 최적조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 기기

2.1.1. 실험재료

본 실험에 사용한 실험재료는 Table 1과 같으며, 가스는 모두 99.99%의 고순도 H₂, N₂ 가스를 사용하였다.

2.1.2. 실험기기

본 실험에 사용한 실험기기 및 측정장치는 다음과 같다.

Instruments	Model	Manufacturing Co.
X-ray diffractometer	PW-1710	Philips
Scanning electron microscope	X-650	Hitachi
Optical pyrometer	TR-630	Minolta
Digital timer	FX4S	Autonics

2.2. 티타늄분말제조

티타늄분말은 SHS 공정을 이용하여 Ti-sponge와 수소 가스를 반응시켜 티타늄수산화물(TiH_{1.924})을 합성하고, 이 티타늄수산화물을 가변계 분쇄하여 분말화 한 다음, 탈수소시켜 제조하였다⁵⁾.

Table 1. Starting Materials

Starting material	Purity	Particle size	Manufacturing Co.
Ti-sponge	99.6%	Under 325 mesh 0.01 μm(specific surface area : 230 m ² /g)	昭和 電氣
Ti powder	>99.67%		Dacel Chem. Ind. Ltd.
Carbon black	99.5%		

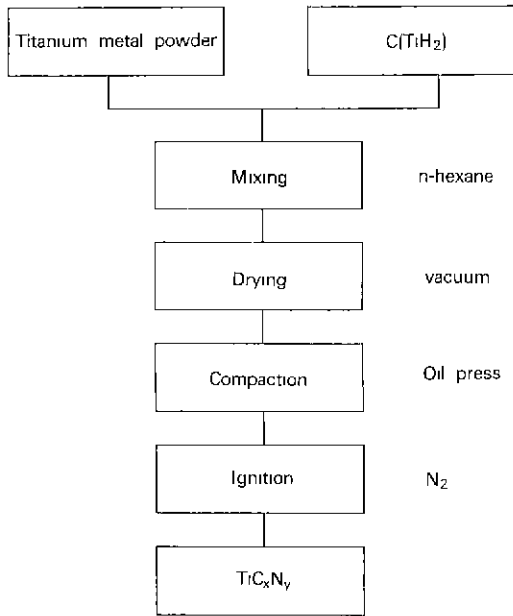


Fig. 1. Schematic diagram of TiC_xN_y synthesis process.

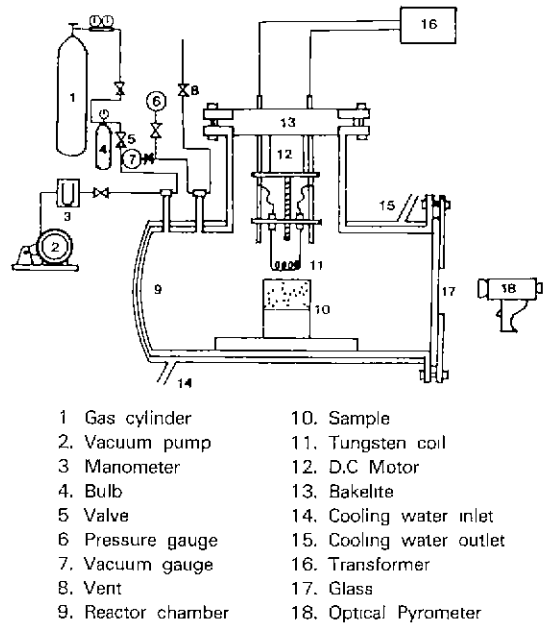


Fig. 2. Schematic representation of the SHS reactor.

2.3. TiC_xN_y 합성

titanium carbonitride의 합성 공정은 Fig. 1과 같다.

제조한 티타늄분말(under 325 mesh)과 carbon black, 또는 여기에 titanium hydride($TiH_{1.02}$)를 첨가하여 Ti : C의 몰비가 1 : 0.6이 되도록 혼합한 다음, 완전 진공 건조시킨 후, 유압식 프레스를 이용하여 지름 20 mm, 높이 30 mm, 상대밀도 45~68%의 pellet형 시편을 만들었다. 성형된 시편을 Fig. 2와 같은 반응장치 안에 넣고 N_2 분위기하에서 점화(반응)시켜 titanium carbonitride를 합성하였다.

2.4. 측정 및 분석방법

2.4.1. 연소온도와 연소파속도

연소온도와 연소파 속도는 optical pyrometer와 자체 제작한 속도 측정장치로 전보³⁾에 의한 방법과 같이 측정하였다.

2.4.2. X-선 회절 분석 및 주사전자현미경 관찰

반응생성물의 조성은 X-ray diffractometer(Philips, PW1710)를 사용하여 분석하였고, 입자의 형태 및 구조는 ion coater(Giko, IB-2)를 이용하여 진공하에서 7 mV로 3분간 시료를 Au로 코팅시켜 scanning electron microscope(Hitachi, X-650)로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상대밀도에 따른 질화율과 연소온도 및 연소속도

본 실험의 질화율은 SHS 공정에서는 Ti-C가 거의 100%에 가깝게 반응이 되기 때문에 탄화반응은 100% 진행될 것으로 가정하였고, 질화반응은 stoichiometric carbonitride로 기준하여 반응질의 시료의 계산된 무게와 반응 후의 무게를 측정하여 구하였다⁴⁾.

Fig. 3은 under 325 mesh 티타늄분말과 carbon black을 1 : 0.6으로 혼합하고, 질소가스를 1 atm으로 채운 다음, 반응시켜 혼합한 시편의 상대밀도에 따른 질화율을 나타낸 것이다.

석영관을 씌우지 않은 경우에는, 상대밀도 55% 이상에서는 상대밀도가 증가됨에 따라 질화율이 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 상대밀도가 증가할수록 시편 내부의 macropore가 작아져 열전도가 잘 일어나기 때문에 예열대에서 반응물(Ti)을 부분적으로 용융시켜 질소의 확산을 방해했기 때문으로 생각된다. 또한 상대밀도 55% 이하에서도 상대밀도가 낮을수록 질화율이 감소하는 것은 상대밀도가 낮을수록 표면적이 크게되어 생성열에 의한 반응물의 온도가 높아지기 때문에 예열대에서 반응물이 일부 용융되어 질화율이 감소하는 것으로 생각된다.

석영관으로 시편을 씌워 보온시킨 경우에는, 석영관을 씌우지 않은 경우보다 전반적으로 질화율이 높게 나타

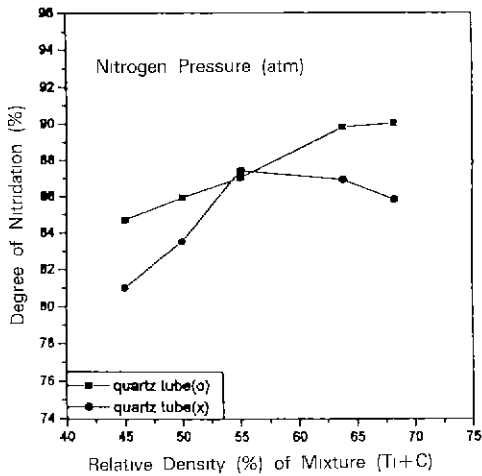


Fig. 3. The effect of relative density of mixture (Ti+C) on conversion.

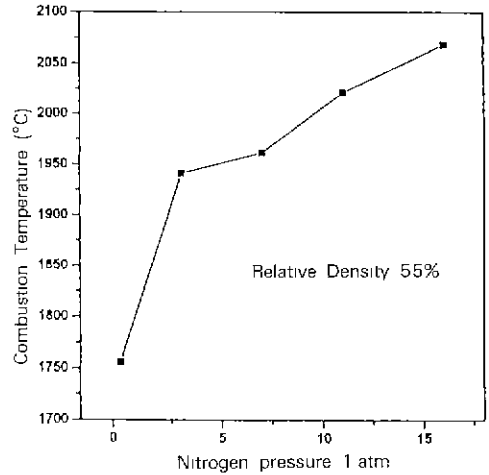


Fig. 5. The effect of nitrogen pressure on combustion temperature.

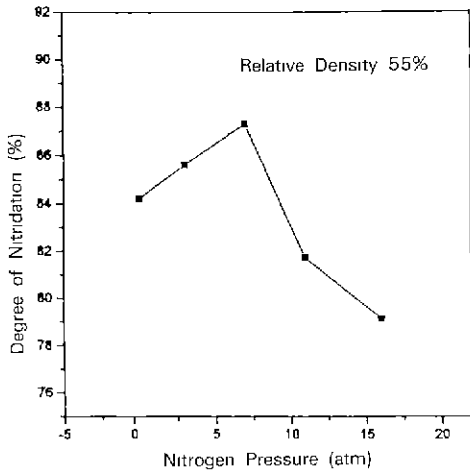


Fig. 4. The effect of nitrogen pressure on conversion.

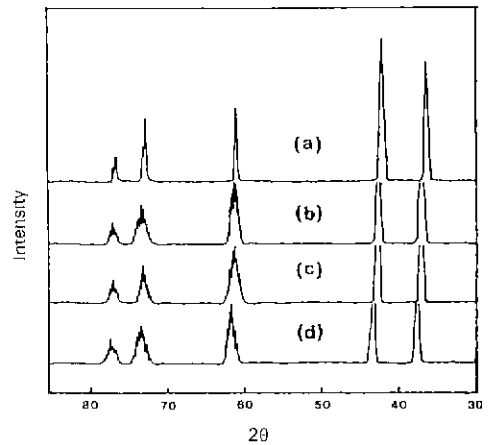


Fig. 6. X-ray diffraction patterns for the synthesized $TiC_{0.6}$ under $P_{Ar}=1$ atm (a) and titanium carbonitrides under $P_{N_2}=10$ (b), 3(c), 7(d) atm.

났다. 平尾喜代司 등³⁰⁾은 Ti-N계의 연소반응에서는 초기에 반응물 입자 표면에서 먼저 생성물 TiN 층이 형성되고, 내부는 이 TiN의 합성과정에서 생성된 높은 열량지속되어 질화율이 증가되는 것으로 생각된다.

3.2. 질소압력에 따른 질화를 및 연소온도

Fig. 4와 Fig. 5는 Ti와 C의 몰비를 1 : 0.6으로 혼합한 후, 상대밀도를 55%로 고정시키고, 1~16 atm의 질소 압력에서 얻은 생성물의 질화율 및 연소온도를 나타낸 것이고, Fig. 6은 $P_{Ar}=1$ atm에서 얻은 titanium carbide ($TiC_{0.6}$)와 Fig. 4에서 얻은 반응생성물들을 XRD로 분석한 결과이다.

Fig. 4에서 7기압 이하의 질소 압력에서 압력이 높아짐에 따라 질화율이 차츰 증가하는 것은 압력이 높을수록 반응물 입자표면에 질소 분자의 충돌 횟수가 많아지고, 확산이 용이하게 되어 결국 반응에 참여할 수 있는 질소 분자가 많아지게 되기 때문에 연소온도 및 질화율이 증가된다고 생각된다. 또한 7기압 이상의 압력에서 질화율이 감소하는 것은 반응 초기에 입자표면에서 다량의 질소 분자가 반응되어 이로인해 생성된 높은 열량에 의해 열대에서 반응물을 용융시켜 continuous porosity를 감소시키기 때문에 질소의 침투가 어려워 질화율이 감

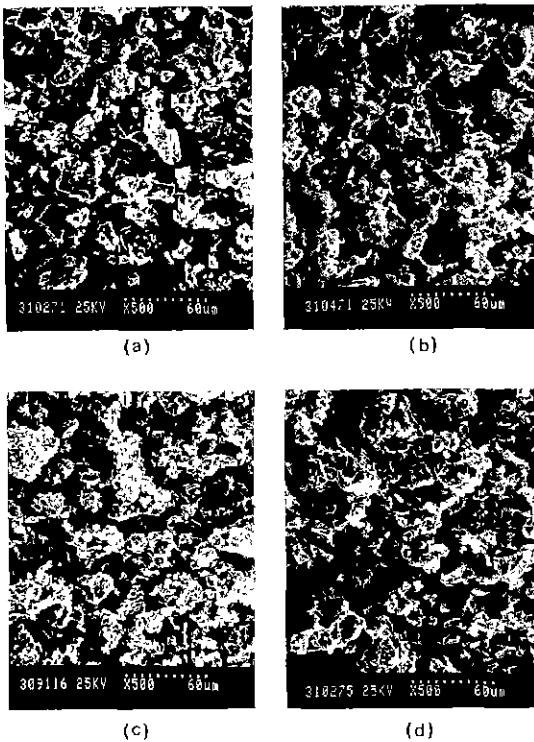


Fig. 7. Scanning electron micrographs of titanium powder used as reactant (a), and synthesized $TiC_{0.6}$ under $P_{Ar} = 1$ atm(b) and titanium carbonitrides under $P_{N_2} = 1$ (c), 16(d) atm.

소되는 것으로 생각된다. 이와 같은 용융 현상은 Fig. 7에서 보는 바와 같이 (a)의 각이진 모습과는 달리 (b), (c), (d)에서는 전체적으로 입자형상이 완만할 뿐만 아니라 (c)에 비해 연소온도가 높은 (d)가 (c)보다 표면에 많은 용융 흔적을 보이면서 형상이 큰 것으로 보아 티타늄이 반응하는 동안 용융된다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 질소의 압력이 7기압까지 증가할수록 XRD peak가 왼쪽으로 조금씩 이동하면서 격자상수 값이 작아지다가 10기압에서는 상반되는 결과로 나타났는데, 이와 같은 결과는 TiC-TiN계에서 질소가 결합에 많이 참여할수록 격자상수는 선형적으로 감소한다는 Vegard's rule¹²⁾과 잘 일치하는 것으로 나타났다.

3.3. 티타늄수소화물 첨가에 따른 질화율과 연소온도 및 연소속도

연소온도가 질화율에 미치는 영향을 알아보기 위해 티타늄분말과 티타늄수소화물($TiH_{1.924}$)분말 그리고 car-

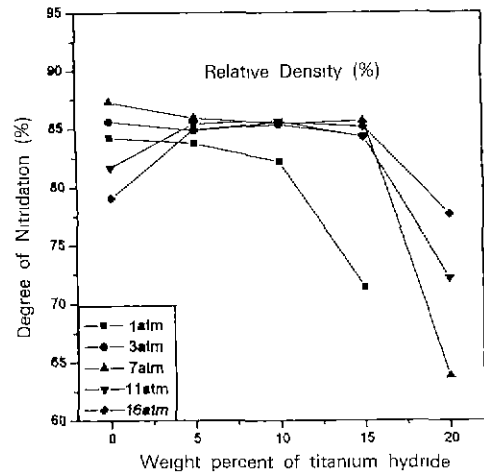


Fig. 8. The effect of addition of titanium hydride on conversion.

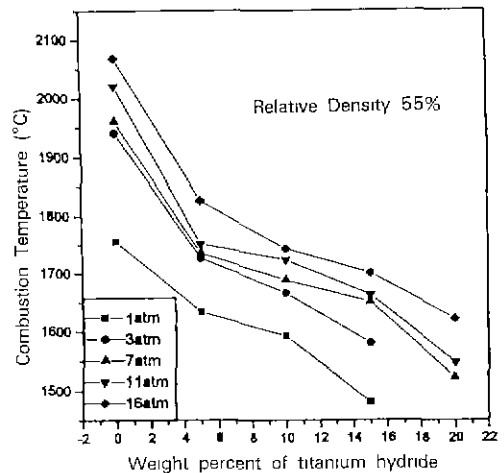


Fig. 9. The effect of addition of titanium hydride on combustion temperature.

bon black을 혼합하여 반응 혼합물을 만들었으며, 이 혼합분말중 Ti와 $TiH_{1.924}$ 에서 Ti성분만의 무게를 계산하여 Ti : C의 몰비가 1 : 0.6이 되도록 하였다. 이와 같이 티타늄수소화물의 첨가량을 0~20wt%로 조정하여 반응 혼합물을 만들어 질소의 압력을 변화시켜가며 반응시켜 얻은 질화율과 연소온도 및 연소속도를 나타낸 것이 각각 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10이다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 질화율은 질소 압력에 따라 크게 두 가지의 상이한 경향성을 보이고 있다. 7기압 이하의 질소 압력에서는 티타늄수소화물의 첨가량이 증가함에 따라 질화율이 단조롭게 감소한 반면, 11, 16기

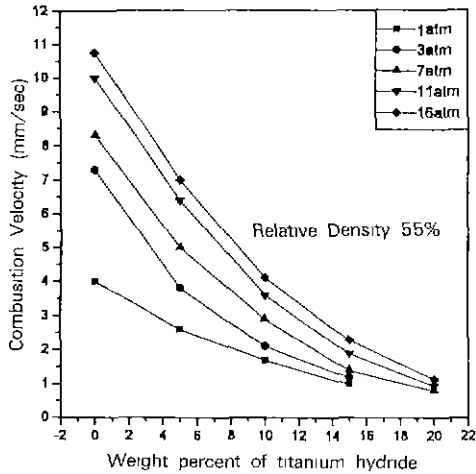


Fig. 10. The effect of addition of titanium hydride on combustion velocity.

압의 질소 압력에서는 티타늄수소화물의 첨가량이 증가함에 따라 질화율이 차츰 증가하다가 15 wt%에서 최고 값을 보이고 급격히 감소하였다. 이와 같은 현상은 titanium carbonitride의 연소합성 반응에서는 반응대에서 예열대로의 열전달과 질소 분자가 쉽게 반응할 수 있는 물질전달의 두 가지 요인에 따라 질화율이 크게 달라지는 것으로 생각된다. 즉, 앞에서 설명한 바와 같이 티타늄 수소화물의 첨가량이 적고, 질소의 압력이 너무 높으면 반응에 참여하는 질소 분자의 수가 많아지기 때문에 연소온도가 너무 높게 되어 예열대에서 Ti용융액이 질소의 침투를 방해하기 때문에 질화율이 감소되는 것으로 생각된다. 반면에 티타늄수소화물의 첨가량이 많고, 질소의 압력이 너무 낮으면 티타늄수소화물이 흡열반응으로 수소를 해리하고 titanium carbonitride로 되기 때문에 반응계에서 생성된 열량을 빼앗아가게 된다. 이로 인해 반응계의 온도는 낮아지게 되어 질소 분자의 해리가 어려울 뿐만 아니라 반응이 지속되는 시간이 짧아 질화율이 감소되는 것으로 생각된다. 심지어 $P_{N_2}=1, 3$ atm에서 티타늄수소화물을 15 wt% 이상 첨가할 경우에는 반응이 자발적으로 진행되지 않았다.

4. 결 론

Titanium carbonitride의 연소합성 반응에서는 연소대에서 예열대로의 열전달과 압분체 속으로의 질소가스의

침투에 따라 연소온도가 달라졌으며, 연소온도가 너무 높거나 낮을 경우에는 높은 질화율을 얻을 수가 없었다. 또한 연소과가 진파된 후련의 고온상태 유지가 질화율을 높이는 중요한 요인으로 작용하였다.

1. 티타늄분말과 carbon black 혼합 압분체의 상대밀도에 따른 titanium carbonitride의 질화율은 상대밀도가 약 55%일 때 가장 컸고, 이보다 상대밀도가 작거나 큰 경우에는 감소하였다.

2. 석영관을 사용하여 pellet을 보존한 경우의 질화율은 석영관을 사용하지 않은 경우보다 높았다. 이 경우 상대밀도가 증가함에 따라 질화율은 증가하였으며, 상대밀도가 약 68%일 때 90%의 질화율을 나타냈다.

3. 질소 압력에 따른 질화율은 $P_{N_2}=7$ atm 일 때 가장 높았으며, 이보다 압력이 낮거나 높은 경우에는 감소하였다.

4. Titanium hydride($TiH_{1.924}$)의 첨가량에 따라 질화율은 $P_{N_2}=7$ atm 이하의 압력에서는 $TiH_{1.924}$ 의 첨가량이 증가할수록 감소하였고, 그 이상의 압력에서는 첨가량 15 wt%까지 질화율이 점차 증가하다가 그 이상에서는 크게 감소하였다.

REFERENCES

- Schwarzkopf and Kieffer, "Refractory Hard Metals," pp. 262 (1953).
- Goldschmidt, "Interstitial Alloys," pp. 535, Butterworths, London (1988).
- M. Yoshimura, M. Nishioka and S. Somya, "Proceeding of MRS International Meeting on Advanced Materials," Vol. 3, May 31-June 3 (1988).
- 하 호, "SHS법에 의한 티타늄분말제조 및 질화티타늄, 탄화티타늄 합성에 관한 연구," 인하대학교 대학원 박사학위 청구 논문 (1993).
- 하 호, 김광래, 이희철, "자계반응열 고온합성법에 의한 질화티타늄 합성에 관한 연구," *요업학회지* **30**(12), 1096 (1993).
- 여철현, "비기체 연소합성(SHS)," pp. 199, 민음사 (1991).
- M. Eslamloo-Grami and Z.A. Munir, "Effect of Porosity on the Combustion Synthesis of Titanium Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(5), 1235 (1989).
- 平尾喜代司, 官本鐵生, 小泉光恵, *材料*, **36**(400), 12 (1987).
- 이희철, "연소합성의 화학-재료합성 가공의 순간 프로세스," pp. 91, 반도출판사 (1993).