

## 연소합성을 이용한 탄화질화 티타늄 세라믹 제조에서의 연소특성

김상환<sup>†</sup> · 강태성 · 김준봉 · 강공원\*

건국대학교 화학공학과

\*애경유지 중앙연구소

(2001년 3월 7일 접수, 2001년 7월 24일 채택)

## Combustion Characteristics for Producing Titanium Carbonitride Ceramics by Combustion Synthesis

Sang Hwan Kim<sup>†</sup>, Tae-Sung Kang, June-Bong Kim and Kong Won Kang\*

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

\*Central Research Laboratory, Aekyung Industrial Co., Daejeon 300-200, Korea

(Received 7 March 2001; accepted 24 July 2001)

### 요 약

고온에서 우수한 경도와 산화에 대한 안정성을 가지고 있는 탄화질화 티타늄의 연소합성에 대하여 고찰하였다. 압착된 반응물은 연소전면이 통과한 후에도 장시간 동안 고온을 유지하면서 반응이 일어나고 있었다. 질화티타늄(TiN)과 탄화질화 티타늄( $TiC_xN_{1-x}$ )을 생산하는 과정에서 위와 같은 후연소(after-burn)가 약 20-100초동안 일어나는 것이 관측되었다. 후연소 시간은 반응물의 티타늄에 대한 탄소의 몰비가 증가함에 따라서 증가하고, 이의 몰비가 약 0.7에서 최대의 후연소 시간을 나타낸 다음에 몰비가 더욱 증가하면 후연소 시간이 감소하였다. 연소온도와 연소파의 전파속도는 반응물의 티타늄에 대한 탄소의 몰비가 증가함에 따라서 증가하였고 관측된 연소파의 속도는 0.4 cm/sec를 나타내었다. 반응성이 높은 카본블랙을 탄소원으로 사용하여 연소합성에 의하여 제조된 탄화티타늄( $TiC_x$ )은 반응중에 티타늄의 용융이 일어나 이것이 탄소사이의 간극을 통하여 모세관 퍼짐(capillary spreading)이 일어나는 것이 관측되었다. 연소합성에 의하여 제조한 탄화질화 티타늄의 표면 미세조직으로부터 카본블랙이 세라믹을 합성하는데 반응성이 높고 반응물중의 티타늄에 대한 탄소의 몰비가 감소할수록 티타늄의 용융을 촉진시킨다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** – The combustion synthesis of titanium carbonitride ceramics with excellent hardness and chemical stability to oxidation at high temperatures was investigated. The compacted reactants remained at a relatively high temperature for the greater length of time after the passage of combustion front transversing the compact. After-burn time of about 20 to 100 seconds was detected for producing titanium nitride and titanium carbonitride ceramics. After-burn time increased with the increasing ratio of carbon to titanium in the reactants, reached the maximum value at its ratio of 0.7, and thereafter decreased with the further increasing ratio of carbon to titanium. The combustion temperatures as well as the velocity of combustion waves increased with the increasing ratio of carbon to titanium in the reactants. The velocity of combustion waves reached the constant value of 0.4 cm/sec at higher ratio of carbon to titanium than 0.70 in the reactants. The microstructure of combustion-synthesized titanium carbide using the carbon black as carbon source showed the existence of titanium melting during the combustion reaction and the capillary spreading of melted titanium between the interstices of solid carbon. The surface of combustion-synthesized titanium carbonitride revealed that the carbon black was active for producing the carbonitride ceramics and the decreasing ratio of carbon to titanium in the reactants enhanced the melting of the titanium during the reaction.

Key words: Titanium Carbonitride, Combustion Synthesis, After-burn Time, Combustion Waves, Ceramics

### 1. 서 론

세라믹을 합성하는 경우에 반응열이 아주 크면 외부에서 열을 공급하지 않아도 자발적으로 반응이 지속되고 한쪽 끝에서 형성된 연소파가

다른쪽 끝으로 이동하면서 반응물을 생성물로 변환시킨다. 이와같이 발열반응의 커다란 반응열을 이용하여 각종 세라믹 등을 생산하는 공정을 연소합성(combustion synthesis) 혹은 SHS(self-propagating high-temperature synthesis) 공정이라고 부르며 1967년 러시아의 Merzhanov와 Borovinskaya[1]에 의하여 처음으로 개발된 후에 활발한 연구가 진행되어 현재까지 300종류이상의 세라믹을 합성하였으며 이중에서 고온 발열체인  $MoSi_2$  및 연마제인 TiC 등이 상업화되었다. 연소합성에 의한

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sanghkim@konkuk.ac.kr

여 제조된  $\text{MoSi}_2$ 와  $\text{TiC}$ 는 기존의 방법에 의하여 제조된 것보다  $\text{MoSi}_2$ 는 발열체의 수명이 2배이상 길고  $\text{TiC}$ 는 연마제로 사용하는 경우에 연마에 소요되는 인건비가 80%이상 절감되며 연마를 마친 표면의 특성은 우수하다[2].

따라서, 러시아를 중심으로 미국, 일본 등에서 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있는데 연소합성은 기존의 소결법에 비하여 적은 에너지가 소모되고, 장치비가 적게 들며, 고순도의 반응성이 크고 기계적 성질이 우수한 세라믹을 얻을 수 있기 때문이다. 고온에서 산화물같은 불순물이 휘발분으로 방출되기 때문에 고순도의 세라믹이 만들어지고 반응물이 고온까지 빠르게 가열되고 생성물이 형성된 다음에는 실온까지 빠르게 냉각됨으로부터 발생하는 많은 구조상의 결함으로 반응성과 기계적 성질이 우수한 세라믹을 얻게 된다. 연소합성에 의하여 고체-고체, 고체-액체 및 고체-기체간의 반응이 일어나 탄화물, 붕화물, 질화물 같은 세라믹과 금속간 화합물(intermetallic compounds)을 성공적으로 제조하였다[3-12].

연소합성에 의하여 분말상의 티타늄과 탄소의 고체-고체 반응에 의하여  $\text{TiC}$ 를 생산하면 기존의 소결법에 비하여 에너지가 절약되고, 고강도 및 고순도의 세라믹이 합성된다. 일반적으로 0.1-200  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가진 분말상의 티타늄과 탄소를 혼합한 후에 압력을 가하여 밀도가 0.4-0.8  $\text{g/cm}^3$ 가 되는 실린더 형태의 압착물(compact)를 만든 후에 이의 한쪽 끝에 텅스텐으로 만든 전열선 등으로 0.05-4.0초의 짧은 시간동안 점화시켜 주면 높은 반응열로 인하여 1,500-4,000  $^{\circ}\text{C}$ 의 연소온도를 가지고 두께가 0.01-0.5 cm인 연소파가 지속적으로 다른 끝으로 0.1-15.0 cm/sec의 속도를 가지고 전파됨으로 연소전면이 통과한 뒤에는 반응물이 생성물로 전환되게 된다. 이렇게 합성된 세라믹은 고온에서 불순물이 휘발되는 자체정제(self purification)에 의하여 순도가 99.2-99.9%로 매우 높게 된다.

러시아에서 연소합성에 의하여 제조된 탄화티타늄( $\text{TiC}$ )의 성질이 특성화된 다음에 이것이 절삭기계에서 사용되고 있는 텅스텐이 주성분인 고가의 세라믹을 대체할 수 있을 것으로 예측되었다. 이는 연소합성 기술이 아주 경제적인 공정이고 앞으로 텅스텐은 휘귀금속으로 보존되어야 하기 때문이다. 이러한 예측은 러시아 당국에 의하여 연소합성 기술이 아주 훌륭한 기술로 인정되어 구체화 되었으며 1977년부터 3년간 이에 대한 연구를 수행한 결과 KT라고 불리우는 새로운 연마용 페이스트가 비로소 1980년 상업화되었다[2]. KT는 연소합성에 의하여 제조된 탄화티타늄, 결합제 및 윤활제로 구성되어 있으며 광택용으로 사용하는 경우에 인건비가 80%이상 절감되고, 연마한 표면의 마감(finish)이 개선되며 페이스트가 부품을 깎아내는 정도를 감소시킬 수 있다.

연소합성에 의한  $\text{TiC}$ 의 제조에 대한 연구는 러시아를 중심으로 수행되었다. Shkiro 등[13]은 탄소의 종류, 구조 및 크기가  $\text{TiC}$ 의 합성에 미치는 영향을 고찰한 결과, 탄소의 표면적은 이의 반응성에 아무런 영향을 미치지 못하고 탄소의 종류에 따른 반응성의 차이는 탄소의 구조, 표면의 에너지 및 화학상태와 상관관계가 있으며 쉽게 흑연화가 될 수 있는 카본블랙이 가장 반응성이 크다고 보고하였다. Arbuzov 등[14]은 연소합성에 의하여 제조된  $\text{TiC}$ 가 기존의 탄소환원법에 의하여 제조된  $\text{TiC}$ 보다 연마능력이 훨씬 크며 이러한 연마능력은 입자의 크기가 증가할수록 더욱 증가한다. 또한 연소합성에 의하여 제조된  $\text{TiCN}$ 는  $\text{TiC}$ 보다 연마능력이 훨씬 우수하다고 보고하였다.

Kirdyashkin 등[15]은 티타늄과 탄소사이의 연소합성에 의하여  $\text{TiC}$ 를 생성하는 반응기구로 두 가지 연속적인 단계를 제안하였다. 먼저 고체의 생성물  $\text{TiC}$ 를 통한 탄소의 확산에 의하여 카바이드와 용융된 티타늄의 경계에서 여러 가지 조성을 가진 카바이드가 형성(carbidization)되고 다음에 카바이드를 통과한 탄소가 액체 티타늄에 용해(dissolution)된다. 반응물의 조성과 연소온도에 따라 두 가지 단계 중에서 한 가지가 우속단계가 된다. Nekrasov 등[16]은 티타늄 입자의 크기가 아주 작

은 경우에는 모세관 퍼짐은 무시할 수 있으므로 탄소의 카바이드와 용융 티타늄을 통한 확산을 고려하는 모델을 제안하여 연소합성에 의하여 제조한  $\text{TiC}$ 의 실험치와 비교하여 본 결과 양자가 상당히 일치하는 것을 발견하였다.

Holt와 Munir[17]은 연소온도에 미치는 반응물의 양론비,  $\text{TiC}$ 의 회석률, 반응물의 초기온도의 영향을 고찰하였으며 양론적인 반응물에 대한 안정된 연소전면의 속도를 측정하고 이를 연소이론과 비교하여  $\text{TiC}$  연소합성의 활성화에너지를 계산한 결과  $E \leq 28 \text{ Kcal/mol}$ 의 값을 얻었다. 이를 Sarian[18-19]이 계산한  $\text{TiC}$  합성에서  $\text{TiC}$ 를 통한 탄소의 확산에 대한 활성화에너지 약 97 Kcal/mol 혹은  $\text{TiC}$  층을 통한 티타늄의 확산에 대한 활성화에너지 약 179 Kcal/mol보다 훨씬 적은 사실로부터 티타늄과 탄소사이의 반응은 탄소의 카바이드를 통한 확산이 일어난 다음에 또 다른 확산과정이 있다고 예측하였다. 연소합성에 의하여 제조한  $\text{TiC}$ 는 기공률이 50%정도가 되었으나 연소중에 가압을 하면 기공률이 5%밖에 안되는 치밀한  $\text{TiC}$ 를 얻을 수 있다고 보고하였다.

$\text{TiC}$ 는 강도, 경도 및 화학적인 안정성이 우수하여 연마제, 절삭공구 등으로 사용되고 있으나 800  $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서는 산화에 민감한 단점을 가지고 있다. 그러나  $\text{TiN}$ 은 고온에서 산화에 강한 저항을 가지고 있으므로  $\text{TiC}$ 와  $\text{TiN}$ 의 장점을 가진 고용체를 합성하면 고온에서 우수한 경도와 산화에 대한 저항을 가지고 있어 연마제, 초경도의 절삭공구, 코팅제, 로켓의 노즐, 가스터빈 엔진, 밸브 등으로 사용될 수 있을 것으로 예상된다. 이러한  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  세라믹에 대한 연소특성에 대한 연구는 간헐적으로 진행되고 있으나 이에 대한 자료가 아주 빈약한 실정이다. 따라서, 본 논문에서는  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 을 연소합성에 의하여 제조하는 경우에 반응물의 입도, 압축물의 상대밀도, 탄소의 종류, 연소온도, 연소속도, 반응물의 몰비 및 후연소 등이  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 의 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

## 2. 연소합성의 이론

연소합성에 의하여 티타늄, 탄소 및 질소로부터 탄화질화 티타늄( $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ )을 제조하는 과정은 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다. 탄화티타늄( $\text{TiC}_x$ )을 연소합성하고자 하는 경우에는 질소 대신에 불활성기체인 아르곤을 주위의 기체로 사용하면 된다.  $\text{Ti-C}$ 계에 대한 Fig. 2의 상평형도에 의하면 저온에서 안정한  $\alpha$ 상의 티타늄(hcp)은 882  $^{\circ}\text{C}$ 에서  $\beta$ 상의 티타늄(bcc)으로 전이하고 1,670  $^{\circ}\text{C}$ 이상이 되면 용해되어 액체상의 티타늄이 된다. 비양론적인  $\text{TiC}_x$ 에서 양론비  $x$ 가 0.47 <  $x$  < 0.967 범위에 있으면 단일상의  $\text{TiC}$ 가 존재하게 된다. 그러나 양론비가 0.47보다 작거나 ( $x < 0.47$ ) 혹은 0.967보다 크면( $x > 0.967$ ) 두 상의 혼합물로 존재하게 된다. 티타늄과 탄소사이의 반응은 발열반응( $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC} + 44.1 \text{ Kcal/mol}$ )으로 단

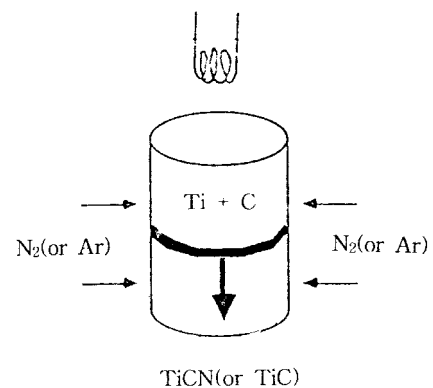


Fig. 1. Schematic representation of combustion synthesis between titanium and carbon under the nitrogen or argon atmosphere.

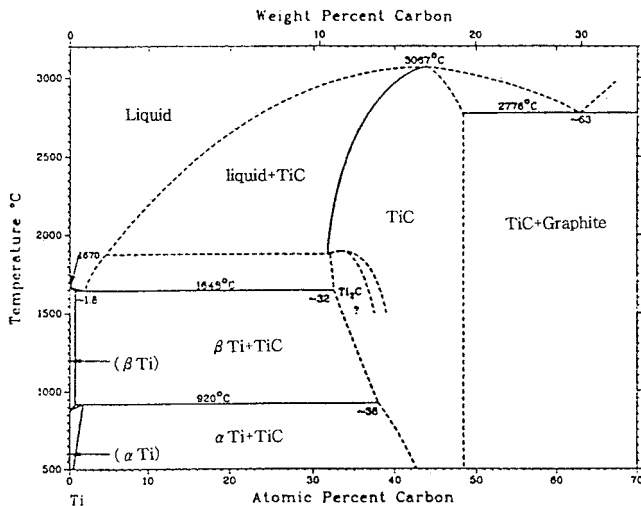


Fig. 2. Phase diagram of the binary Ti-C system[20].

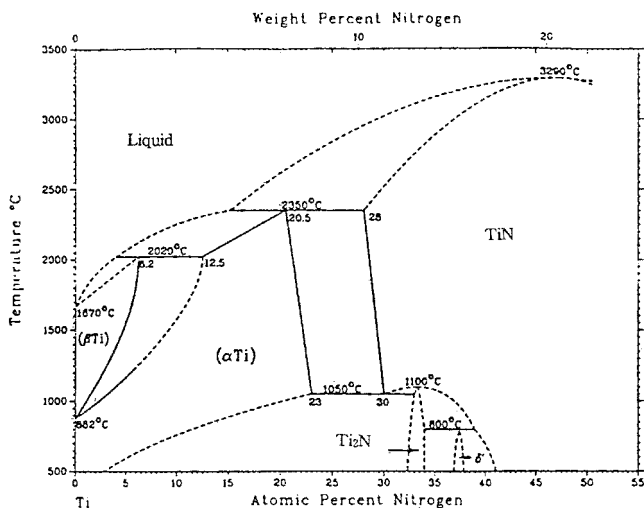


Fig. 3. Phase diagram of the binary Ti-N system[21].

열반응온도가 3,017°C로 매우 높다. Ti의 용점은 1,670°C, TiC의 용점은 3,017°C 그리고 단일반응온도는 3,017°C이므로 실제로 연소합성에 의하여 TiC를 제조하는 경우에는 주위로의 많은 열손실이 존재함으로 연소온도가 단일반응온도에 훨씬 못 미침으로 이를 고려하여야 한다.

Ti-N계에 대한 Fig. 3의 상평형도에 의하면 고체상의 티타늄이 넓은 범위의 기체상의 질소에 용해함을 알 수 있다.  $\alpha$ 상과  $\beta$ 상의 티타늄이 고용체를 형성하고 전자는 질소의 원자 %가 23% 그리고 후자는 질소의 원자 %가 6.2%까지 고용체를 형성한다. 또한 TiN은 질소의 원자 %가 28%부터 50%까지 넓은 질소 농도에 대하여 단일상으로 존재함을 알 수 있다. 티타늄과 질소사이의 복잡한 상평형도로부터 연소합성에 대한 반응기구와 생성물의 조성에 대하여 많은 관심을 가져야 한다. 일반적으로 고체-기체 반응은 연소전면에 국한하여 반응물이 생성물로 전환되지 않고 대부분의 반응은 연소전면이 통과한 다음에 일어난다. 티

타늄과 질소사이의 반응은 발열반응( $\text{Ti} + 1/2\text{N}_2 = \text{TiN} + 80.75 \text{ Kcal/mol}$ )으로 단일반응온도는 4,630°C로 아주 높으며 TiN의 용점은 2,950°C이다. TiN을 합성하는 경우에 질소의 압력은 합성된 TiN이 티타늄과 질소로 해리되지 않도록 단일반응온도에서의 TiN의 해리에 의한 질소의 압력보다 높아야 하는데, 실제의 경우 연소중에 많은 열손실에 의해 연소온도가 단일반응온도에 훨씬 못 미치게 된다. 따라서, 단일반응온도에서 계산된 질소의 해리압력보다 훨씬 낮은 질소 압력하에서도 TiN의 합성이 가능하게 된다[22-27].

TiC의 연소합성에서 반응은 티타늄의 용융에 의해 시작되며 카바이드는 용융된 상으로부터 결정화에 의하여 생성된다. 티타늄이 용융되면 탄소 입자들 사이의 기공을 채우기 위해 모세관 퍼짐에 의하여 용융된 티타늄이 흐르기 시작하고 이로써 반응물들 사이의 접촉면적이 증가하며 지속적인 연소반응이 시작된다. 따라서 티타늄의 용융이 중요한 역할을 하며 이는 확산 및 용해에 의한 탄소의 플럭스를 증가시켜 반응속도를 향상시킨다. 모세관 퍼짐은 티타늄의 입자의 크기가 큰 경우에 율속단계가 되며 금속 입자의 크기가 작은 경우에는 모세관 퍼짐은 무시할 수 있고 확산이 율속단계가 된다. TiN을 합성하는 경우에 질소의 침투에서 압착물의 기공도는 용융된 티타늄이 압착물의 기공을 완전히 채울 경우의 값과 일치하는 경우에 최상의 결과를 얻을 수 있다. 따라서, 압착물의 최적밀도는 기공 부피분율이 용융된 티타늄의 부피분율과 일치하는 경우이다. 티타늄의 부피분율이 작을 경우에는 압착물의 기공을 부분적으로 채우므로 반응물사이의 접촉면적이 감소하며, 반대로 티타늄의 부피분율이 큰 경우에는 불필요한 여분의 용융된 티타늄이 형성되어 이것이 열흡입(heat sink)으로 작용하여 연소온도를 떨어뜨린다. 티타늄의 용융이 지나치면 용융된 티타늄은 연속적인 매트릭스를 형성하여 질소의 침투를 방해하여 상당한 양의 티타늄이 미반응물로 남게 된다. 따라서, 반응물이 완전히 전화하기 위하여는 압착물 기공내에서의 질소의 유효성과 반응속도를 고려하여야 한다. 티타늄과 질소의 경계면에서 압착물 외부로부터 경계면까지 확산하여 오는 질소의 침투율이 경계면에서 질소의 소모율과 같아지는 상황이 존재한다. 두 가지 속도의 상대적인 크기에 따라 표면연소와 침투연소가 일어난다. 표면연소는 침투율이 낮은 경우에 압착물의 외부의 표면에서만 연소반응이 일어나 전화율이 아주 낮아지며 침투연소는 침투율이 높아 연소반응이 압착물 전체에서 일어나 전화율이 높게 된다[5].

### 3. 실험

연소합성에 사용한 반응물은 Table 1에 나타난 바와 같이 티타늄 분말은 Cerac Co.에서 구입한 평균입도가 31  $\mu\text{m}$ 이고 순도가 99.5%, 탄소 분말은 Cerac Co.에서 구입한 평균입도가 10  $\mu\text{m}$ 이고 순도가 99.9%인 흑연(C1), Aldrich Co.에서 구입한 평균입도가 33  $\mu\text{m}$ 이고 순도가 95.0%인 활성탄(C2) 및 럭키금속에서 구한 평균입도가 0.2  $\mu\text{m}$ 이고 순도가 99.9%인 카본블랙(C3)을 사용하였다. 활성탄은 표면적이 크고 기공의 크기가 넓게 분포되어 있어 탄화질화 티타늄( $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ )을 연소합성하는 경우에 주로 사용하였다. 질소는 성강가스(주)에서 구입한 순도가 99.99%인 기체를 사용하였다.

티타늄과 탄소의 분말은 볼밀을 사용하여 혼합한 후에 압착기를 사용하여 1-6  $\text{Kg/cm}^2$ 의 압력을 가하여 직경이 2 cm, 길이가 0.6-3.0 cm인

Table 1. Description of titanium and carbon reactants in the powder

Designation	Composition	Manufacture	Purity(%)	Mean particle size( $\mu\text{m}$ )
Ti	Titanium	Cerac co.	99.5	31
C1	Graphite	Cerac co.	99.9	10
C2	Activated carbon	Aldrich co.	95.0	33
C3	Carbon black	Lucky metals corp.	99.9	0.2

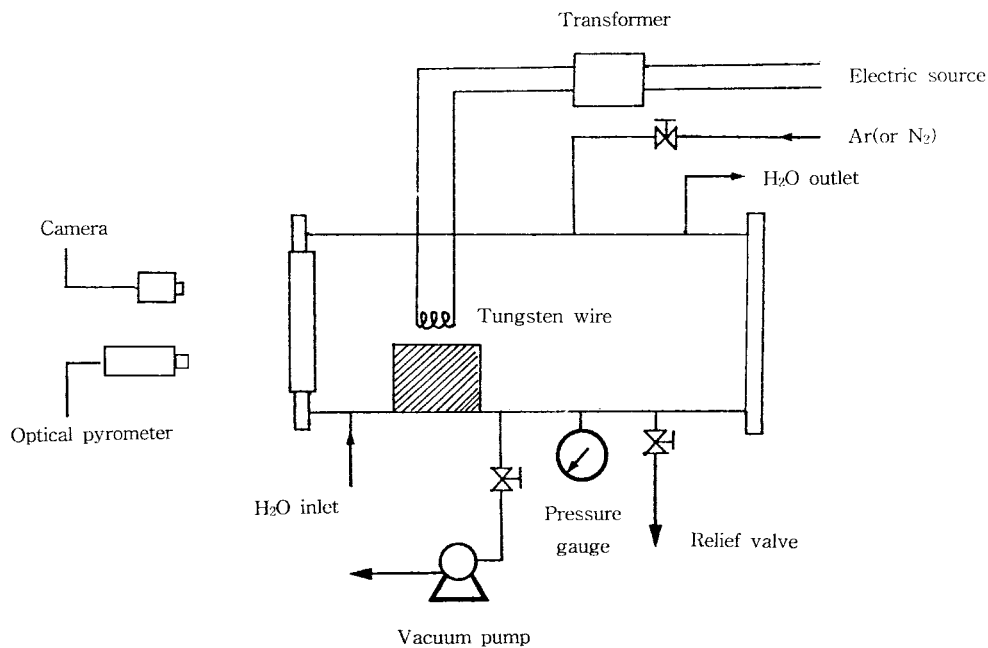


Fig. 4. Schematic diagram of the experimental apparatus for combustion synthesis.

실린더 형태의 압착물을 만들었다. 압착물을 Fig. 4에 도시된 반응기의 시편판위에 올려 놓고 나선상의 텅스텐 필라멘트와 0.3-0.5 cm의 간격을 유지하도록 하였다. 진공펌프를 사용하여 반응기의 압력이 600 mmHg가 되도록 한 다음에 반응기를 불활성기체인 아르곤으로 3-5회 퍼지(purge)시켰다. 텅스텐 필라멘트로 압착물을 2-5초동안 가열하여 착화시켰다. 질화 티타늄이나 탄화질화 티타늄은 1기압의 질소하에서 반응을 시켰고 탄화티타늄을 합성하는 경우에는 3기압의 아르곤하에서 반응을 수행하였다. 연소온도는 Minolta Co.의 비접촉식인 고온계(Model TR-630A)와 R(PtRh-Pt) 열전대를 사용하여 측정하였다. 연소상태를 측정하기 위하여 고속도인 Nikon 카메라(Model F3)를 이용하였다.  $TiC_xN_{1-x}$ 의 조성과 결정상을 분석하기 위하여 Rigaku Co.의 X-ray diffractometer (Model RAD-C), 표면의 특성을 분석하기 위하여 Jeol Co.의 scanning electron microscopy (Model JSM-840A), 표면적, 기공크기 및 기공분포를 측정하기 위하여 Micrometrics Co.의 BET surface analyzer (Model ASAP 2000) 및 반응물과 생성물의 조성을 분석하기 위하여 Kyoto Optical Laboratory의 ICP-AES (Model Mark II) 등을 사용하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

탄화질화 티타늄( $TiC_xN_{1-x}$ )을 연소합성하는 과정을 살펴 보면 Fig. 5에 나타난 바와 같이 안정연소가 일어나 균일한 세라믹이 합성되고 연소파가 압착물을 완전히 통과한 다음에도 얼마동안 고온을 유지하면서 반응이 진행되고 있다는 사실을 알 수 있다. 티타늄의 크기는 전화를, 연소온도 및 연소속도에 많은 영향을 미칠 뿐만 아니라 연소합성에서 확산과 모세관 퍼짐의 율속단계를 결정하는 중요한 인자이다. 티타늄의 연소합성에서 살펴본 바와 같이 티타늄의 입도가 아주 작으면 모세관 퍼짐이 일어나지 않고 확산이 율속단계인 반면에 입도가 아주 크면 확산이 무시되고 모세관 퍼짐이 율속단계가 된다고 알려져 있다[5].

Fig. 6로부터 티타늄의 크기가 증가할수록 연소온도 및 연소파의 전파속도가 감소함을 알 수 있다. 이는 입도가 커질수록 비표면적이 감소하여 용융된 티타늄과 탄소와의 접촉면적의 감소로 반응속도가 느려지면서 연소온도와 연소속도가 감소하게 된다. 또한 입도가 커지면 미반응 티타늄이 많이 남게 되어 TiC의 물성을 떨어뜨리게 된다. 티타늄의

입도가 45  $\mu m$ 일 때 연소온도는 1,840  $^{\circ}C$ , 연소속도는 0.54 cm/sec로 연소온도는 주위의 열손실로 단일반응온도 3,017  $^{\circ}C$ 보다 훨씬 낮게 관측되었다. 이러한 연소온도에서는 Fig. 2로부터 액체와 TiC의 두 가지상이 공존함을 알 수 있다. TiC는 NaCl과 같은 면심입방(fcc) 결정구조를 가지고 있으며 티타늄의 결정격자속의 팔면체간극에 탄소가 위치한 강한 공유결합을 하고 있으며 격자상수  $a_0=4.327 \text{ \AA}$ 이다.

연소합성에 의하여 생성된 TiC를 반응물의 회석제로 첨가하는 경우에 연소온도와 연소속도의 변화를 Fig. 7에서 보여 주고 있다. 회석제의 양이 증가할수록 연소온도와 연소속도는 거의 선형적으로 감소한다. 회석제의 양이 45% 이상이 되면 연소반응이 시작되기가 어려워 반응이 소멸되었다. TiC를 연소합성하는 경우에 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 티타늄으로 만든 압착물의 밀도가 증가함에 따라서 연소온도와 연소속도는 증가하였다. 티타늄 분말은 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 평균입도가 31  $\mu m$ 이며 작은 입자는 거의 없고 대부분의 입자가 평균입도 부근의 입도를 가지고 있다. 이때에 압착물의 밀도를 TiC 압착물의 이론밀도인 4.25 g/cm<sup>3</sup>으로 나눈 상대밀도를 사용하였다. 압착물의 상대밀도를 Fig. 8의 범위밖인 50% 이상으로 증가시키면 연소온도와 연소속도는 증가하다가 어느 상대밀도에서 최대가 된 후에 다시 감소할 것으로 예상된다. 이는 압착물의 밀도가 너무 낮으면 반응열의 연속적인 열전도가 어렵고 용융된 티타늄의 부피분율이 기공의 부피분율보다 작은 반면에 밀도가 너무 높은 경우에는 열전도가 증가하여 외부로의 열손실이 증가하고 용융된 티타늄의 부피분율이 기공의 부피분율보다 커서 티타늄이 열흡입으로 작용함으로 중간의 상대밀도에서 최적조건이 된다. Munir와 Anselmi-Tamburini[5]가 티타늄과 보론(B)으로부터 연소합성에 의하여  $TiB_2$ 를 생성하는 경우에 티타늄 입도가 300  $\mu m$ 로 만든 압착물의 상대밀도가 50%일 때에 연소속도가 최대가 되었다고 보고하였다.

티타늄과 질소로부터 고체-기체간의 반응에 의하여 TiN과  $TiC_xN_{1-x}$ 를 합성하는 경우에 후연소가 관측되었고 TiN의 경우에 Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 생성물인 TiN의 회석률을 증가시키면 후연소시간이 서서히 증가하기 시작하는 것을 알 수 있다. 질소의 압력은 Munir 등[22]이 수행한 바와 같은 1기압을 유지하였고 회석률이 증가하면 후연소시간이 아주 서서히 증가하기 시작하다가 회석률이 20%를 초과하면 후연소시간이 빠르게 증가한다. 이는 TiN의 회석으로 연소온도가 낮아짐

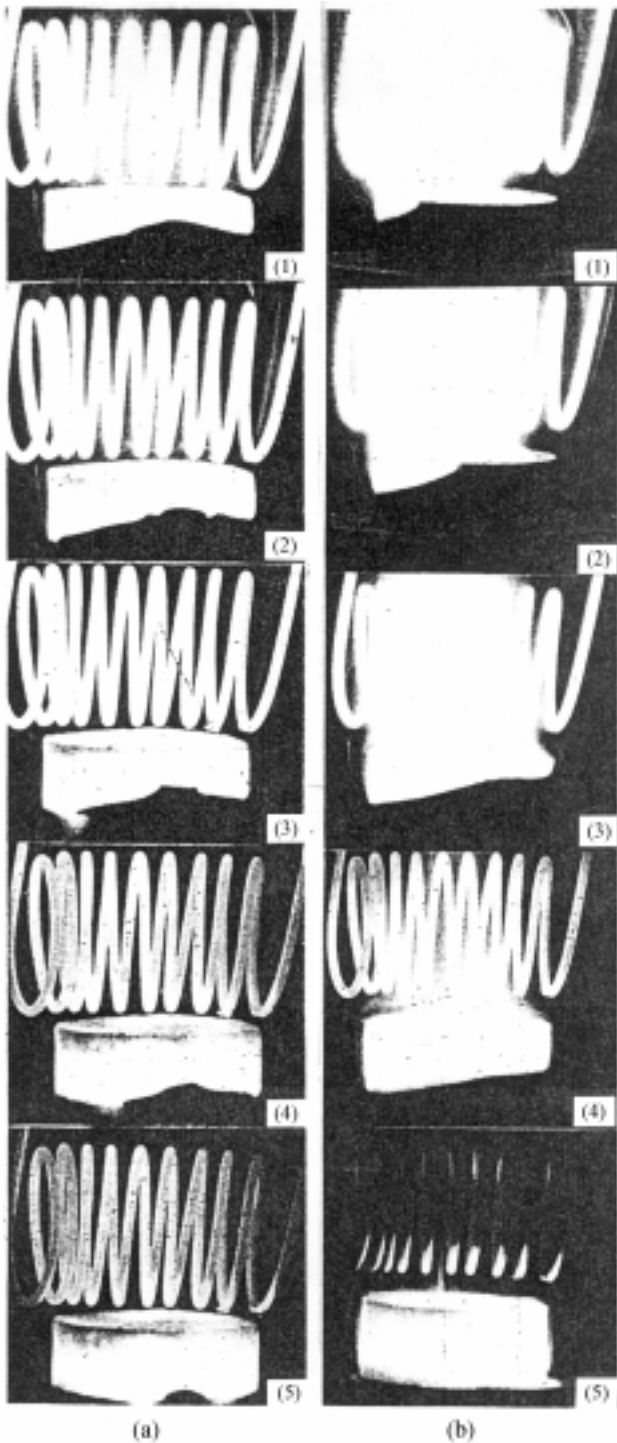


Fig. 5. Sequential photographs of combustion waves showing (a) the stable combustion and (b) the after-burn reaction for producing titanium carbonitride( $Ti_xN_{1-x}$ ).

으로써 티타늄의 용융이 적게 일어나기 때문이고 용융된 티타늄의 모세관 퍼짐이 오랫동안 지속되어 후연소시간이 증가한 것으로 생각된다. 여러 가지 조건에서 TiN을 연소합성하는 경우에 얻을 수 있는 후연소시간을 Table 2에 요약하여 놓았다. 이에 의하면 TiN을 합성하는 경우에 연소온도는  $1,480^{\circ}C$ , 연소속도는  $0.38\text{ cm/sec}$  그리고 후연소시간은 33-102초가 관측되었으며  $Ti_xN_{1-x}$ 를 합성하는 경우에는 연소온도  $1,630^{\circ}C$ , 연소속도  $0.42\text{ cm/sec}$  그리고 후연소시간 21-51초를 얻었으며

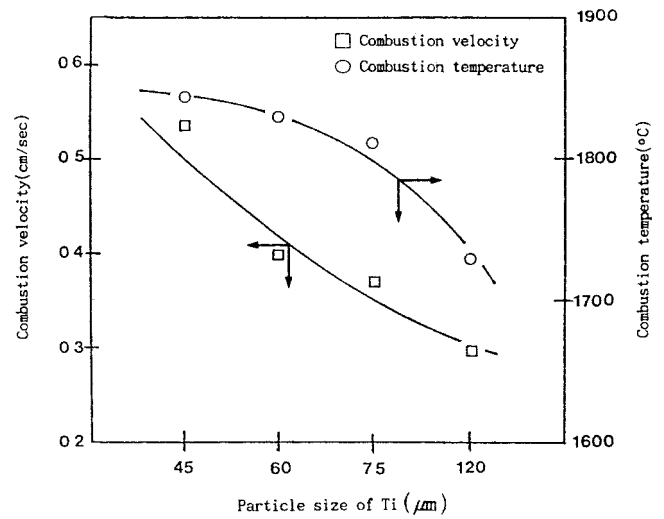


Fig. 6. Effect of particle sizes of titanium on the combustion velocity( $\square$ ) and combustion temperature( $\circ$ ) for producing the stoichiometric titanium carbide(TiC). Carbon is graphite(C1).

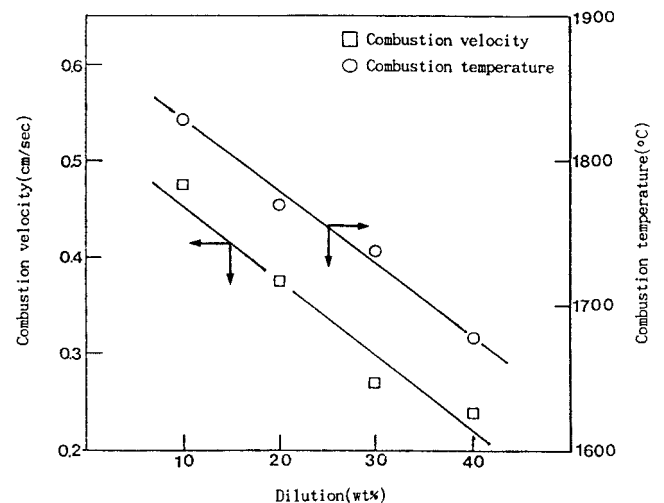


Fig. 7. Effect of product dilution on the combustion velocity( $\square$ ) and combustion temperature( $\circ$ ) for producing the stoichiometric titanium carbide(TiC). Carbon is graphite(C1).

이로부터  $Ti_xN_{1-x}$ 보다 TiN을 합성하는 경우에 후연소시간이 더 길게 관측되었음을 알 수 있다.

Fig. 10은 연소합성에 의하여  $Ti_xN_{1-x}$ 를 생성하는 경우에 티타늄에 대한 탄소의 몰비에 따른 연소온도와 연소속도의 변화를 나타내고 있는데 탄소의 양이 증가할수록 연소온도는 선형적으로 증가하고 연소속도는 완만하게 증가함을 알 수 있다. 이는 용융된 티타늄의 모세관 퍼짐의 특징으로 연소온도가 높더라도 연소속도에는 별 영향을 미치지 못한다. 연소온도와 연소속도의 증가는 탄소의 양이 증가하면 용융된 티타늄과의 접촉면적이 증가함으로써 탄소의 물질전달이 증가하기 때문이다. 탄소로 활성탄을 사용하면 티타늄에 대한 탄소(C2)의 양론비  $x$ 가 0.7인 경우에  $Ti_xN_{1-x}$ 를 생성하는 연소온도는 약  $1,800^{\circ}C$ , 연소속도는  $0.40\text{ cm/sec}$ 가 되었다.

그러나, 탄소로 흑연을 사용하여  $Ti_xN_{1-x}$ 를 연소합성하면 티타늄에 대한 탄소(C1)의 양론비  $x$ 가 0.7인 경우에 압착물의 상대밀도에 대한 연소온도와 후연소시간의 변화를 Fig. 11에 보여 주고 있다. 이에 의하면 상대밀도가 증가함에 따라서 연소온도와 후연소시간이 증가하다가

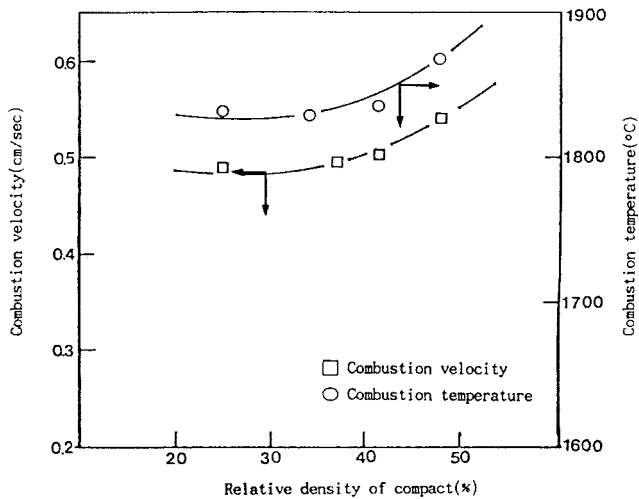


Fig. 8. Effect of relative density of compacts on the combustion velocity(□) and combustion temperature(○) for producing the stoichiometric titanium carbide(TiC). Carbon is graphite(C1).

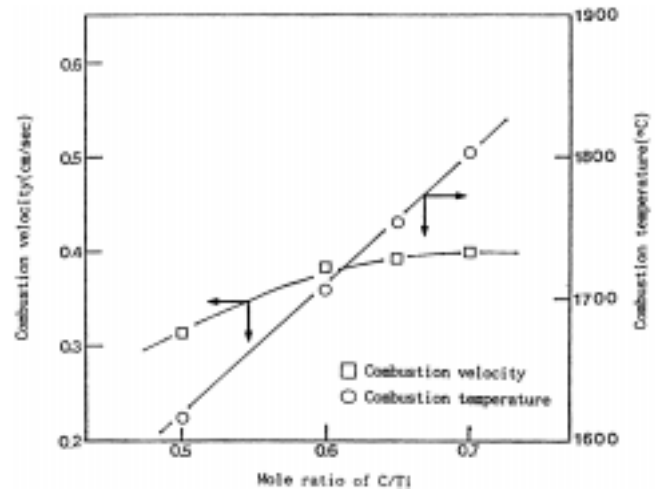


Fig. 10. Effect of the ratio of carbon to titanium on the combustion velocity(□) and combustion temperature(○) for producing the substoichiometric titanium carbonitride( $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ). Carbon is activated carbon(C2).

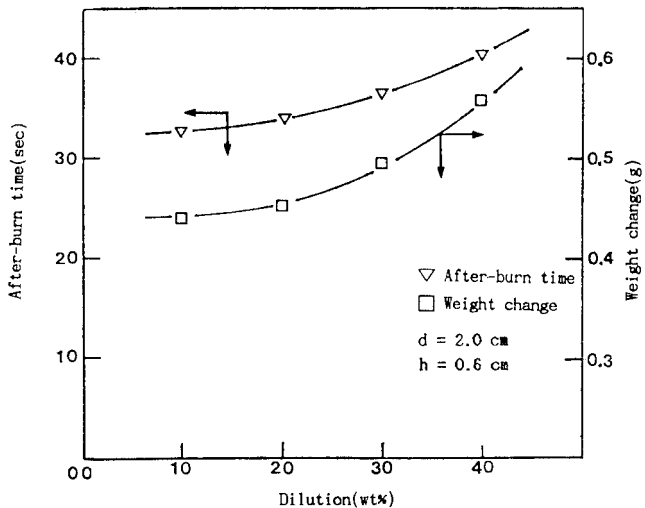


Fig. 9. Effect of product dilution on the after-burn time(▽) and weight gain(□) for producing the stoichiometric titanium nitride(TiN).

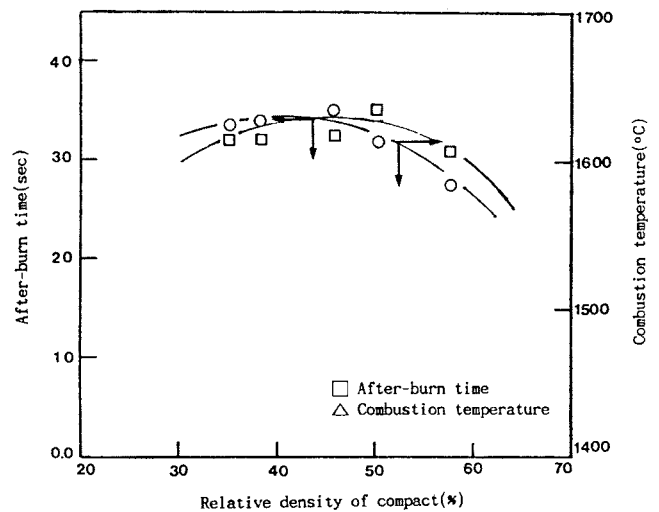


Fig. 11. Effect of relative density of compacts on the after-burn time(□) and combustion temperature(○) for producing the substoichiometric titanium carbonitride( $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $x=0.7$ ). Carbon is graphite (C1).

상대밀도가 50% 정도에서 최대가 된 후에 상대밀도가 더욱 증가하면 연소온도와 후연소시간은 감소하였다. 이는 압착물의 밀도가 증가하면 기공률이 감소하고 열전도는 증가하다가 밀도가 더욱 증가하면 기공률이 더욱 감소하여 용융된 티타늄의 모세관 퍼짐으로 질소의 침투가 저해되기 때문이라 사려된다. Fig. 12에 티타늄에 대한 탄소(C1)의 양론비  $x$ 의 변화에 따라  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 를 연소합성하는 경우에 관측되는 후연소시간의 변화를 나타내고 있다. 양론비  $x$ 가 증가함에 따라서 후연소시간은 증가하다가  $x$ 가 0.7에서 후연소시간이 최대가 된 후에  $x$ 가 더욱 증가하

면 후연소시간은 감소하였다. 이는 탄소의 함량이 증가하면 연소온도가 상승하여 용융된 티타늄이 모세관 퍼짐에 의하여 탄소와 접촉하는 반응시간이 증가하기 때문에 후연소시간이 증가한 것으로 생각된다. 그러나, 탄소의 함량이 더욱 증가하면 용융된 티타늄에 의하여 질소의 침투가 저해를 받기 때문에 후연소시간이 다시 감소하게 된다고 생각할 수 있다.

Table 2. Comparison of combustion velocity and after-burn time for producing combustion-synthesized titanium products

Product <sup>1)</sup>	Ignition temperature	Combustion temperature	Combustion wave velocity	After-burn time(sec)
TiC	560	1,855	0.57	-
$\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ <sup>2)</sup>	550	1,630	0.42	21-51
TiN	980	1,480	0.38	33-102

<sup>1)</sup>Carbon is graphite(C1).

<sup>2)</sup>Stoichiometry  $x$  is 0.7.

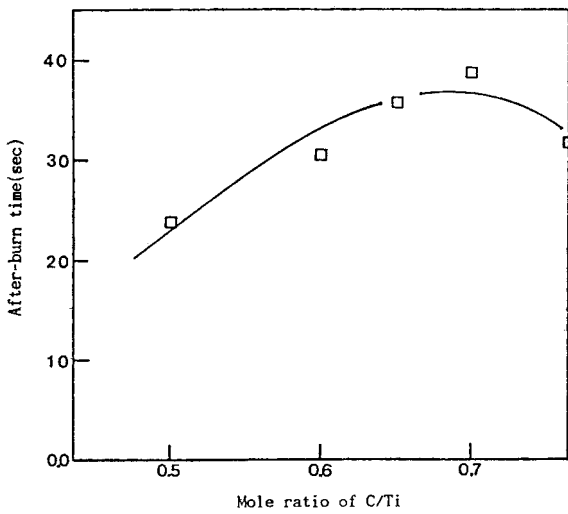


Fig. 12. Effect of the ratio of carbon to titanium on the after-burn time (□) for producing the substoichiometric titanium carbonitride ( $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ). Carbon is graphite(C1).

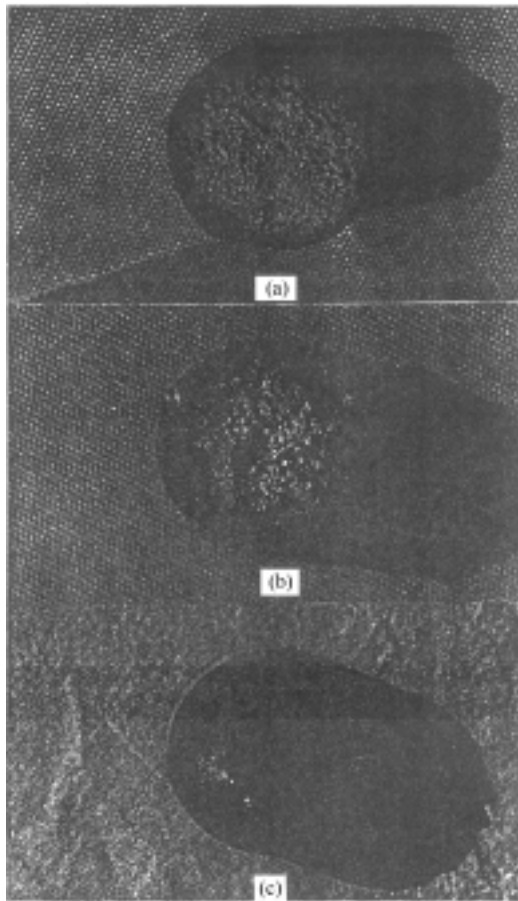


Fig. 13. Photographs of (a) TiC, (b)  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  and (c) TiN ceramics produced by combustion synthesis. Carbon is graphite(C1).

Fig. 13에 나타난 바와 같이 탄소로 흑연(C1)을 사용하여 연소합성에 의하여 제조한 TiC, TiN 및  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  ( $x=0.7$ )의 표면을 살펴보면 TiC는 균일한 회색(grey), TiN은 금빛노란색(golden yellow) 그리고  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 는 비교적 균일한 적갈색(reddish brown)을 띠고 있어 이들이 정확하게 연

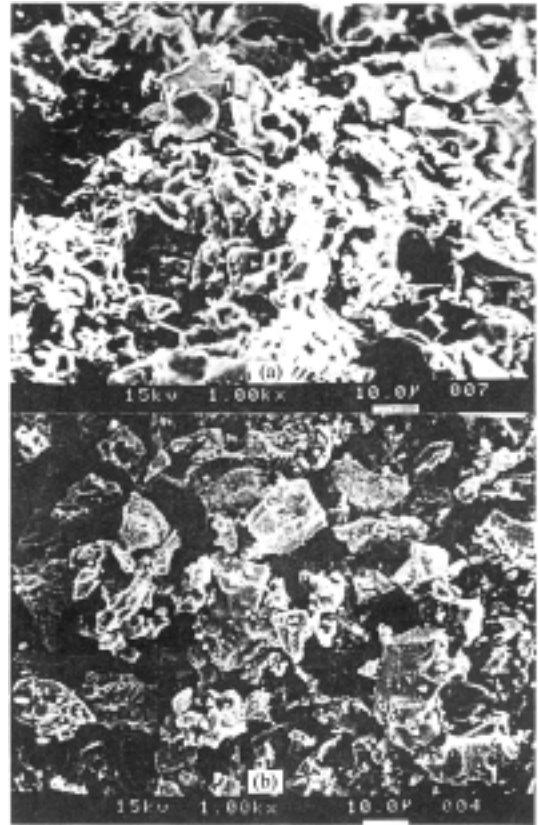


Fig. 14. Scanning electron micrograph of combustion-synthesized stoichiometric titanium carbide(TiC) using the (a) carbon black (C3) and (b) graphite(C1).

소합성된 것을 짐작할 수 있다. 탄소로 카본블랙(C3)과 흑연(C1)을 사용하여 연소합성한 TiC의 표면을 살펴 보면 Fig. 14에 있는 바와 같이 카본블랙을 사용하여 TiC를 합성한 경우에는 티타늄 입자들이 용융되어 탄소 입자들 주위로 퍼지는 것을 관찰 할 수 있다. 흑연은 적층구조를 가진 결정인 반면에 활성탄과 카본블랙은 난층구조를 가진 미결정으로 카본블랙이 흑연보다 반응성이 크기 때문이며 이는 다른 연구결과와도 일치한다[17]. 연소합성에 의하여 제조한 TiN의 외부와 내부의 미세조직을 비교한 Fig. 15로부터 내부에서는 외부에 비하여 질화반응이 저해되었음을 짐작할 수 있다.

탄소로 카본블랙(C3)을 사용하여 연소합성한  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 의 미세조직을 보여 주고 있는 Fig. 16으로부터 탄소의 양이 감소할수록 티타늄의 용융이 더욱 활발해지는 사실을 알 수 있다. 탄소로 카본블랙(C3)과 활성탄(C2)을 사용하여 연소합성한  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 의 X선회절분석을 나타내는 Fig. 17로부터  $2\theta=37^\circ$  및  $2\theta=43^\circ$ 에서 나타난 피이크로부터  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 가 존재함을 확인하였고,  $2\theta=62^\circ$  및  $2\theta=77^\circ$ 에서 아주 작은  $\text{TiC}_x$ 의 피이크와  $2\theta=74^\circ$ 에서 TiN의 아주 작은 피이크가 나타나는 것으로 미루어  $\text{TiC}_x$ 와 TiN이 불순물로 미량 존재함을 확인할 수 있었다. Fig. 18의 X-ray dot map으로부터  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 의 연소합성중에 티타늄이 용융된 사실을 다시 확인할 수 있었고  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 에서 티타늄은 균일하게 분포되어 있으나 티타늄의 용융이 일어난 국소지역에서는 탄소와 질소의 양이 상대적으로 감소하였다. 탄소가 양이 적은 일부분에서는 질소가 침투하여 TiN을 형성한 사실을 알 수 있었다.  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  합성에서  $\text{TiC}_x$ 와 TiN이 일정한 비율로 생성되기 보다는 질소의 침투가 용이한 부분에서 TiN이 형성되며 티타늄이 용융된 부분에서는 양론비에 가까운  $\text{TiC}_x$ 가 형성된다고 생각된다.



Fig. 15. Scanning electron micrograph of combustion-synthesized titanium nitride(TiN) in the (a) exterior and (b) interior surface of the products.



Fig. 16. Scanning electron micrograph of combustion-synthesized substoichiometric titanium carbonitride( $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ) with the ratios of (a)  $\text{C/Ti}=0.7$  and (b)  $\text{C/Ti}=0.65$ . Carbon is carbon black(C3).

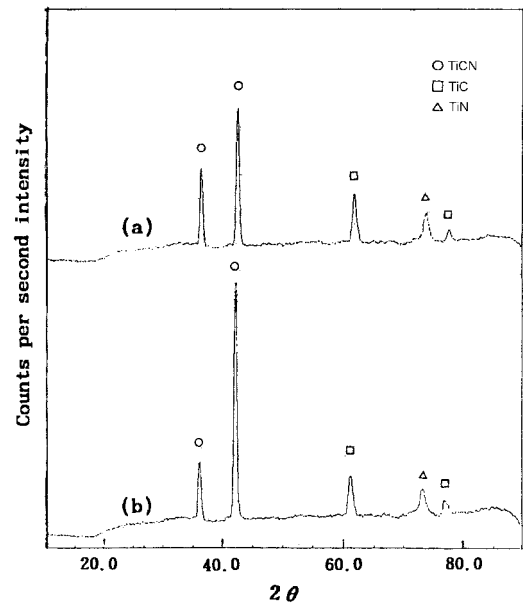


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of combustion-synthesized substoichiometric titanium carbonitride( $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $x=0.65$ ) using the (a) carbon black(C3) and (b) activated carbon(C2).

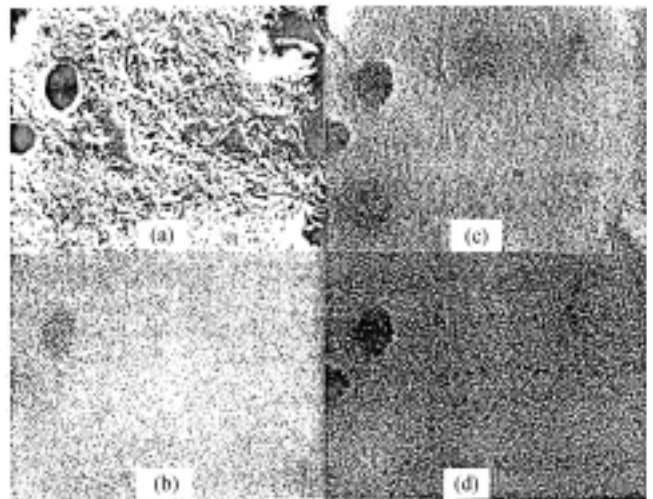


Fig. 18. X-ray dot maps of combustion-synthesized substoichiometric titanium carbonitride( $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $x=0.6$ ) for the elements of (b) titanium, (c) carbon and (d) nitrogen.

## 5. 결 론

연소합성에 의하여 고온에서 경도 및 산화에 대한 안정성이 우수한  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 를 합성하고 이의 연소특성을 살펴보았다.  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 를 합성하는데 티타늄의 용융이 중요한 과정으로 용융된 티타늄의 모세관 퍼짐과 탄소 및 질소 화산이 이의 합성에 결정적인 역할을 함을 확인할 수 있었다. 고체와 고체간의 대부분 연소반응에서는 관측되지 않은 후연소가 33-102초동안 관측되었고 이는 티타늄의 전화율에 중요한 역할을 할 것이다. 후연소시간은 압착물의 상대밀도가 50%에서 최대가 되었다. 탄소로는 카본블랙을 사용하는 것이 반응성이 제일 높아 우수한  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 를 생성하는 것으로 생각된다. 탄소의 양이 증가하면 티타늄의 용융은 증가시키나 미반응 탄소가 많이 존재하게 된다. 앞으로 후연소시간이  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ 의 특성과 수율에 미치는 상세한 영향이 고찰되어야 할 것이다.



## 감 사

본 연구는 1998년도 건국대학교 학술진흥연구비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Merzhanov, A. G. and Borovinskaya, I. P.: *Combust. Sci. & Tech.*, **10**, 195(1975).
2. Crider, J. F.: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3**, 519(1982).
3. McCauley, J. W.: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**, 1137(1990).
4. Hlavecek, V.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 537(1990).
5. Munir, Z. A. and Anselmi-Tamburini, V.: *Mater. Sci. Report*, **3**, 277(1989).
6. Munir, Z. A.: *Ceram. Bull.*, **67**, 342(1988).
7. McCauley, J. W.: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**, 503(1988).
8. Frankhouser, W.L.: "Advanced Processing of Ceramic Compounds," Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey(1987).
9. Toth, L. E.: "Transition Metal Carbides and Nitrides," Academic Press, New York(1971).
10. Storms, E. K.: "The Refractory Carbides," Academic Press, New York(1967).
11. Stasyuk, L. F. and Neshpor, V. S.: *Sov. Powder Metall. Ceram.*, **18**, 851(1988).
12. Kim, S. H.: *Chemical Industry and Technology*, **8**, 506(1990).
13. Shkuro, V. M., Borovinskaya, I. P. and Merzhanov, A. G.: *Sov. Powder Metall. Ceram.*, **18**, 684(1979).
14. Arbuzov, M. P., Moshkovskii, E. I. and Lyashchenko, A. B.: *Sov. Powder Metall. Ceram.*, **20**, 426(1981).
15. Kiryashkin, A. I., Maksimov, Yu. M. and Nekrasov, E. A.: *Combust. Explos. & Shock Waves*, **17**, 377(1981).
16. Nekrasov, E. A., Smolyakov, V. K. and Maksimov, Yu. M.: *Comb. Explos. & Shock Waves*, **17**, 513(1982).
17. Holt, J. B. and Munir, Z. A.: *J. Mat. Sci.*, **21**, 251(1986).
18. Sarian, S.: *J. of Appl. Phys.*, **39**, 3305(1968).
19. Sarian, S.: *J. of Appl. Phys.*, **40**, 3515(1969).
20. Baldoni, J. G. and Buljan, S. T.: *Ceram. Bull.*, **67**, 381(1988).
21. Pierson, H. O.: "Handbook of Chemical Vapor Deposition," pp. 213 (1992).
22. Munir, Z. A., Deevi, S. D. and Eslamloo-Grami, M.: *High Temperature-High Pressure*, **20**, 19(1988).
23. Deevi, S. and Munir, Z. A.: *J. Mater. Res.*, **5**, 2177(1990).
24. Munir, Z. A. and Holt, J. B.: *J. Mater. Sci.*, **22**, 710(1987).
25. Eslamloo-Grami, M. and Munir, Z. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2222 (1990).
26. Eslamloo-Grami, M. and Munir, Z. A.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1235 (1990).
27. Agraftotis, C. C., Puzynski, J. A. and Hlavacek, V.: *Combust. Sci. & Tech.*, **76**, 187(1991).