

SHS 법에 의한 TiC의 합성 및 소결특성

이형복·정윤중·여철현*·김관일

명지대학교 무기재료공학과

*연세대학교 화학과

(1989년 12월 14일 접수)

Synthesis and Sintering Characterization of TiC by Self-Propagating High Temperature Synthesis

Hyung-Bock Lee, Yun-Joong Chung, Chul-Hyun Yo* and Kwan-Il Kim.

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji Univ.

*Dept. of Chemistry, Yonsei Univ.

(Received November 14, 1989)

요 약

새로운 합성법인 SHS 법을 이용하여 TiC를 합성하였으며, 합성된 TiC의 분말특성과 소결특성은 다음과 같다.

1. 산화분위기중에서 TiC를 95% 이상 합성 할 수 있었으며, 화학양론적인 화합물에서 격자상수값은 4.322 Å이었다.
2. TiC의 연소양식은 안정한 정류상태이며 연소 속도는 15.414mm/sec, 연소파의 온도는 2500°C이었다.
3. 1800°C에서 90분간 200kg/cm²의 압력으로 hot-pressing 하여 얻어진 소결체의 상대밀도는 95%이었으며, 꺾임강도는 395 MPa 이었다

ABSTRACT

Titanium Carbide powders were prepared by the self-propagating high temperature synthesis method in air from the mixture of metal titanium powder and carbon powder.

The result are as follows :

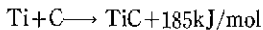
1. The conversion efficiency of higher than 95% can be obtained and the lattice constant value of the product was 4.322 Å
 2. The combustion mode, velocity and temperature of combustion wave was photographed using high-speed camera, and showed steady-state, velocity of 15.414mm/sec at 2500°C.
 3. The relative density and MOR strength of TiC sintered at 1800°C for 90 minutes by hot-pressing under the pressure of 200kg/cm² were 95% and 395MPa, respectively.
-

1. 서 론

최근 내화성 신소재 물질의 수요가 급증하면서 고강도, 고경도, 고순도 및 화학적 안정성 등의 성질을 지닌 새로운 세라믹 재료가 많이 요구되어 지고 있다. 이러한 관점에서 금속성분에 비하여 우수한 고온저항성과 뛰어난 기계적 성질 및 높은 화학적 안정성 등의 특성을 지닌 Carbide 나 Boride 에 대해 관심이 높아지고 있으며, 그 응용범위도 넓어지고 있다. 이러한 내화재료를 합성하는데 있어서 일반적으로 고상합성법은 고온로에서 오랜 반응시간이 요구되었으나, SHS(self-propagating high temperature synthesis)라고 불리는 자기 전파 합성법은 우수한 고품질의 내화성 재료와 다른 화합물을 외부 가열 없이 자체연소 반응열로 합성이 수초 이내에 완결되며, 그 반응온도가 대단히 높으므로(>3000K) 낮은 공정가격, 에너지 절약, 빠른공정, 고순도의 생신품을 얻을 수 있다는 등의 많은 장점이 있다²⁾.

SHS 공정에서 고상반응계에 대한 기본연구와 응용은 근래에 와서 활발하게 진행되고 있으며³⁾ 자기유지연소(self-sustain combustion)의 가능성은 근본적으로 생성열(ΔH)의 크기에 달려있다.

본 연구에서 사용된 SHS 법에 의한 TiC의 화학반응은 다음과 같다¹⁾



TiC는 연마제, 절삭공구 등으로써 응용이 기대되어온 소재이며 연구개발도 활발히 진행되어 일부 실용화 되고 있다^{4),7)}.

TiC의 합성법으로는 Toth⁸⁾가 TiO_2 를 탄소로 고온탄화하여 합성하였으며, Holt⁹⁾ 등은 티타늄과 탄소의 혼합물로부터 연소합성법에 의하여 합성하였고, Yamada⁶⁾ 등은 고압하에서 발열반응을 이용하여 단시간내에 티타늄과 탄소로 합성과 동시에 소결이 이루어지는 HPCS(high-pressure self-combustion sintering) 방법으로 합성하였다.

그러나, 합성된 TiC 분말에 대한 소결특성 및 물성에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다.

본 연구에서는 SHS 합성법으로 Ti에 대한 C의 몰비를 변화시켜 합성한 TiC 분말을 1800°C, 200kg/cm² 압력하에서 90분동안 고온가압소결하여 미세구조 및 기계적 물성을 고찰하므로써 탄소 함량에 따라 TiC의 물성에 어떠한

영향을 미치는지를 연구하고, 고속카메라를 이용하여 연소중 연소파의 연소현상과 연소속도를 밝히고자 한다.

2. 실험

2.1. 출발물질 및 조성변화

본 실험에서의 출발물질로는 Mitsuwa's Pure Chemical 사제 금속 티타늄분말(99%)과 Tedia 사제 탄소분말(93%)를 사용하였으며 평균크기는 각각 23.5와 18.6 μm 이었다. TiC는 Fig.1에 나타난 바와 같이 비양론적화합물로서 TiC_x 로 표시할 수 있으며 이때의 X 값은 0.5-1.0이고 X 값에 따라 물성이 변하는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 TiC_x 에서 X 값을 0.6, 0.8, 1.0, 1.2로 변화시키면서 합성하였다.

2.2. 합성방법 및 소성

SHS 법에 의하여 TiC를 합성하는데 있어서의 개괄적인 실험공정도를 Fig.2에 나타내었다.

티타늄분말과 탄소분말의 몰비를 각각의 조성대로 변화시켜가며 칭량하여 알루미늄이나 유발에서 n-hexane을 이용해 습식으로 2시간 정도 충분히 혼합하였다. 혼합된 시료를 100°C의 건조기에서 약24시간 동안 완전 건조시킨후 50kg/cm²의 압력으로 직경 10mm, 높이 12mm의 Pellet형 시편을 제조하였다. 성형된 시편을 흑연 도가니에 넣고 Carbon Sleeve를 통해 Fig.3에서와 같이 전기방전시켜 쥘으로서 시편의 한쪽 끝에서 부터 반응이 시작된다. 일단 반응이 시작되면 강렬한 발열반응을 시작하여 외부의 에너지 공급없이도 SHS 반응은 스스로 유지되어 약 2-3초 이내의 단시간 내에 원통형 시편의 축을 따라 연소영역이 넓어져 기공성의 탄화티타늄이 합성된다.

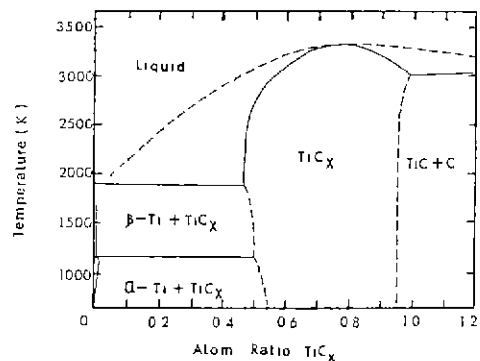


Fig.1. Phase diagram of Ti-C system¹⁶⁾.

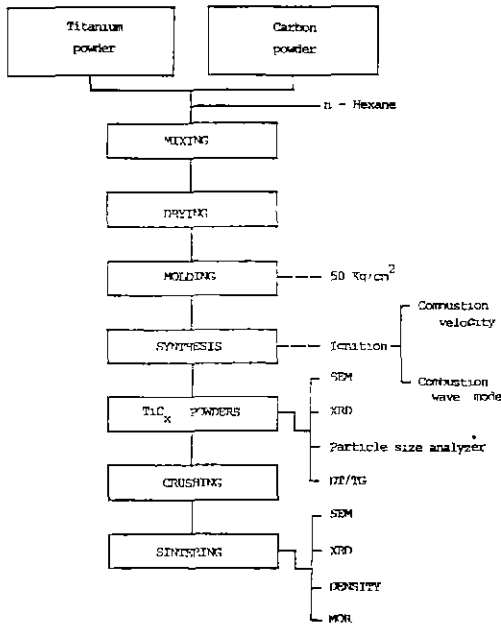


Fig. 2. Experimental process.

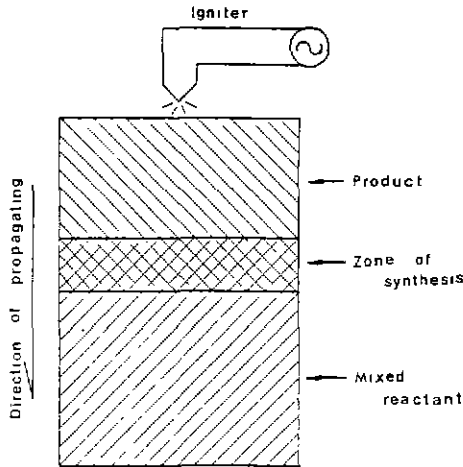


Fig. 3. Process of self-propagating high temperature synthesis.

합성된 TiC 분말의 소결특성을 연구하기 위하여 Ar 분위기 하에서 1800°C, 90분 동안 200kg/cm²의 압력으로 고온 가압소결하였다⁹⁾.

2.3. 분석 및 측정방법

합성 분말에 대한 열분석을 하기 위하여 DT-TG를 행하였고 결정상과 반응상을 확인하기 위하여 X-선회절분

석을 하였다. TiC 합성시 반응속도와 형태를 알아보기 위해 고속카메라를 이용하였으며, 연소온도는 optical pyrometer를 사용하여 측정하였다. 이외에도 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였고, 입도분석기로 입도를 알아보았다.

소결체에 대하여 밀도를 구하여 상대밀도를 구하였고, 꺾임강도는 Instron(Instron Japan사 Model 4240)을 사용하여 Cross head 속도; 0.5mm/min, span거리 25mm의 조건으로 파괴하중을 구한 뒤 다음 식(1)에 의해 3점 꺾임강도를 계산하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \dots \dots \dots (1)$$

- S : 꺾임강도
- P : 파괴하중
- L : Span거리
- b : 시편의 폭
- d : 시편의 두께

3. 결과 및 고찰

3.1. TiC 합성분말의 특성

3.1.1. 시차 열분석(DT-TG)

SHS 합성법에 의해 제조한 분말에 대해 1000°C까지의

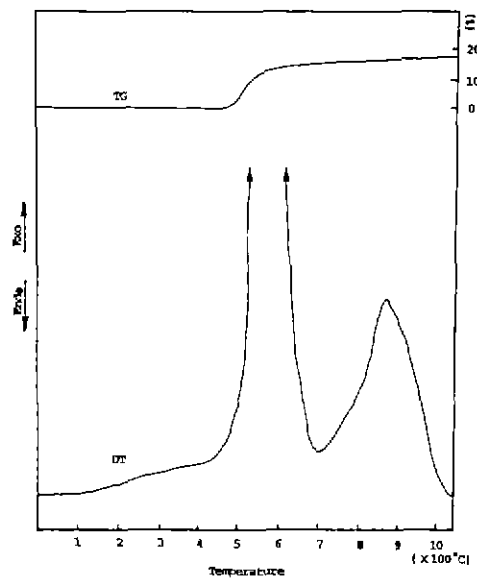


Fig. 4. DT-TG curve of stoichiometric TiC powder.

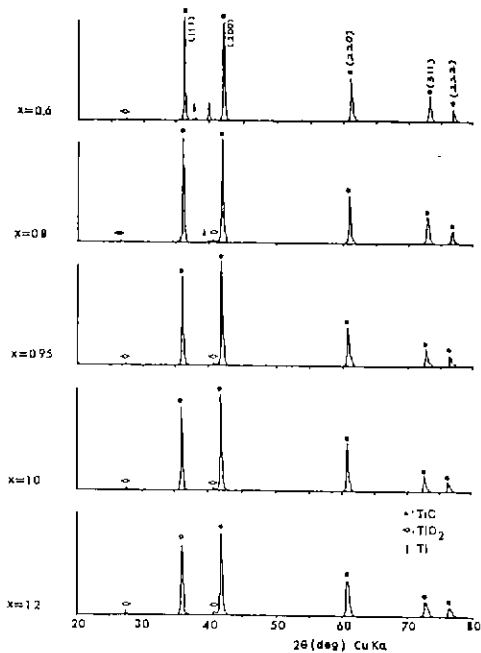


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiC_x powders.

시차 열분석 결과를 Fig.4에 나타내었다. DTA 곡선의 500°C 부근에서 나타나는 큰 발열 Peak는 탄소의 산화반응 peak이며, 900°C 부근에서 나타나는 발열 peak는 산화반응으로 생성된 TiO_2 가 anatase에서 안정한 rutile 상으로 상전이에 의한 peak로 추측되며, 1000°C까지의 TG 곡선의 증가는 약 18% 정도이었다.

3.1.2. XRD 분석

SHS 법으로 제조한 TiC_x 에서 X값을 0.6에서 1.2까지 변화시켰을 때 각각의 X선 회절분석 결과를 Fig.5에 나타내었다. 비양론적 범위인 0.6, 0.8, 1.2에서도 거의 모두 TiC가 합성된 것을 알 수 있으며 $TiC_{0.6}$ 인 경우에 미반응 금속티타늄이 남아있는 것은 합성시 탄소가 연소되어, Ti와의 고용량이 적어졌기 때문이라고 생각된다. 또한, TiO_2 peak가 약간 나타나고 있는 것은 공기와 접촉되는 부분에서 합성된 것으로 표면의 소량을 제외하고는 내부로 확산되지 않았음을 확인하였으며, 이러한 TiO_2 의 생성은 진공 또는 환원분위기에서 합성하므로써 방지할 수 있다고 생각된다.

Fig.6은 합성된 TiC_x 에서 X값의 변화에 따른 격자상수값을 나타낸 것이다. 격자상수값은 X선 회절분석 결과로부터 얻은 2θ 값에서 d 값을 계산하고 다시 이 값을 아래

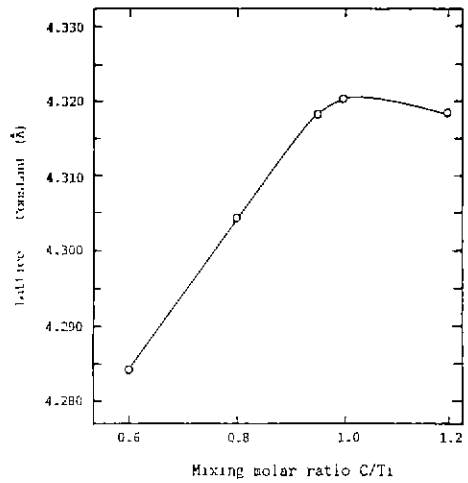


Fig. 6. Lattice constant as a function of mixed molar ratio.

의 식 (2)에 대입하여 구하였다.

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + L^2}} \dots\dots\dots(2)$$

TiC_x 값에서 X값이 증가할 수록 격자상수값이 증가하는 것은 산소치환으로 $Ti(C, O)$ 를 형성하여 산소함량의 증가에 따라 격자상수값이 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 YAMADA, MIYAMOTO 등이 보고한 결과와 잘 일치하고 있다⁶⁾. 양론적 화합물에서의 격자상수값은 4.322 Å이었다.

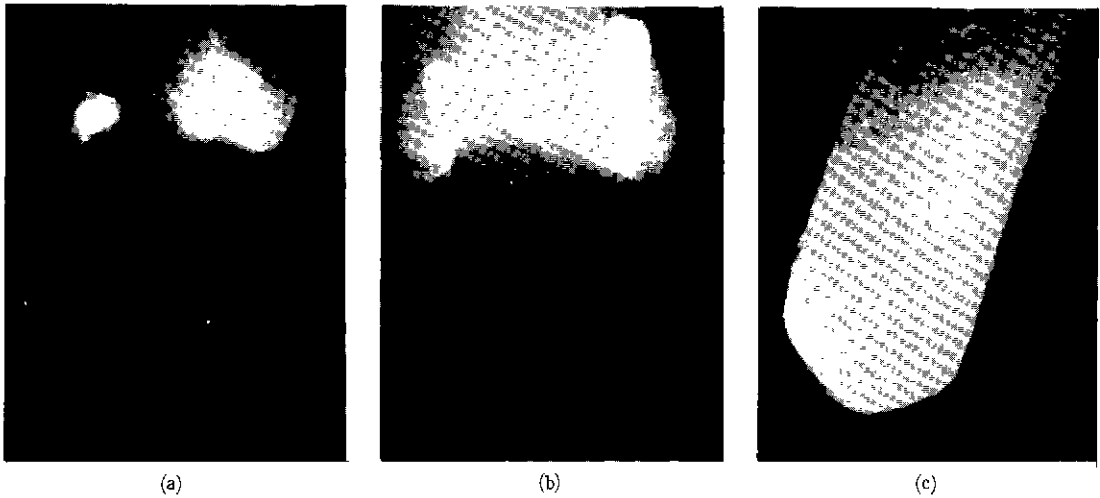
따라서, 양론적 화합물과 비교하여 X값이 적을수록 ($X=0.6, 0.8$) 격자상수값은 큰 차를 나타내며, X값이 클때 ($X=1.2$)는 거의 같은 값을 갖는 것을 알 수 있다.

3.1.3. 반응속도와 형태

Fig.7은 SHS 법으로 TiC가 합성되어지는 합성반응 과정을 고속카메라를 이용하여 찍은 사진들이다.

이 양론적 반응들은 거의 폭발적인 형태로 매우 빠르게 진행되므로 합성물들은 스펀지와 같은 모양을 갖는 기공성이다. 이때 pellet이 팽창되어 기공성의 생성물이 되는 것은 J.B. Holt¹¹⁾ 등이 보고한 바와 같이 H_2 gas와 CO gas의 방출로 인하여 생성되는 것으로 생각된다. 반응속도는 Fig.7에서 보는 바와 같이 정화가 되기 시작할때부터 반응이 완전히 끝날때까지의 시간과 그 길이를 측정하여 계산하였다.

본 실험에서 측정된 시편의 길이에 따른 연소과의 진행



(d) Fig. 7. Self-propagating high temperature synthesis of $Ti+C \rightarrow TiC$ (Stoichiometric mixture) as a function of reaction time.
(a) 0.02 sec, (b) 0.35 sec, (c) 1.26 sec, (d) 1.50 sec.

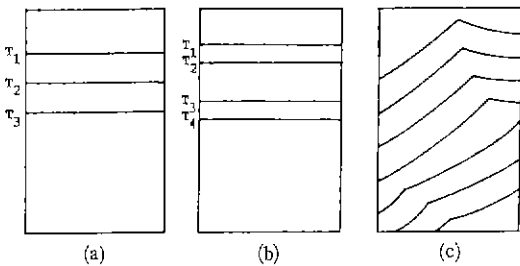
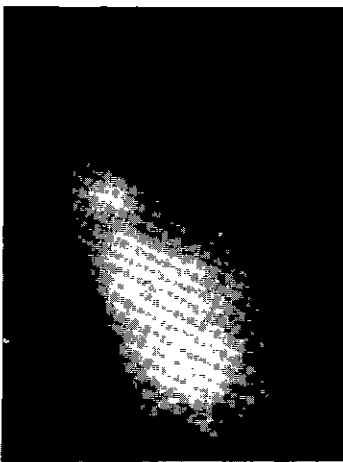


Fig. 8. Mode of combustion wave propagation
(a) Steady-state combustion
(b) Oscillatory combustion
(c) Spin combustion

속도는 15.414mm/sec 이었다.

SHS 반응시 시편에서의 연소파 형태는 Fig. 8과 같이

안정한 정류상태연소 (steady-state combustion) 의 불안정연소의 Oscillating combustion, Spin combustion 등이 있는데³⁾ TiC 합성반응의 경우에는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 연소파가 일정한 전파속도로 진행되며, 전파속력도 점화위치에서 일차원 파동운동을 하기 때문에 Steady-State combustion 형태임을 알 수 있다. 합성반응시 발열 반응에 의한 시편의 온도는 2500°C 정도이었다.

3.1.4. 입도분석 및 조성변화에 따른 합성율

Fig. 9는 출발원료인 Ti와 탄소분말 및 합성된 TiC 분말에 대한 입도분포도이다.

본 연구에서 합성한 TiC의 평균크기가 출발원료보다 작은 14.5 μ m 정도로 나타났는데 이것은 반응시 티타늄과 탄소가 동시에 결정화되면서 입자형태에 변화가 생겼기 때문이라고 생각된다.

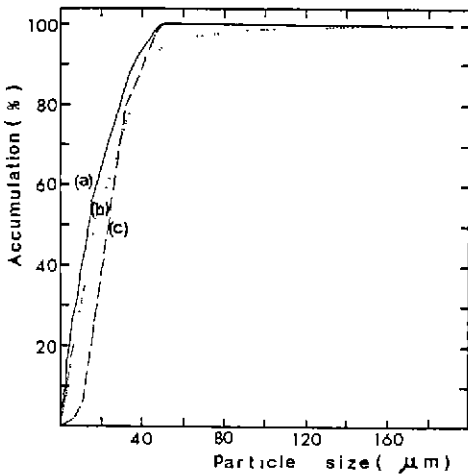


Fig.9. Particle size distribution of TiC, Ti and C powders as starting materials. (a) TiC synthesized by SHS method, (b) C, (c) Ti

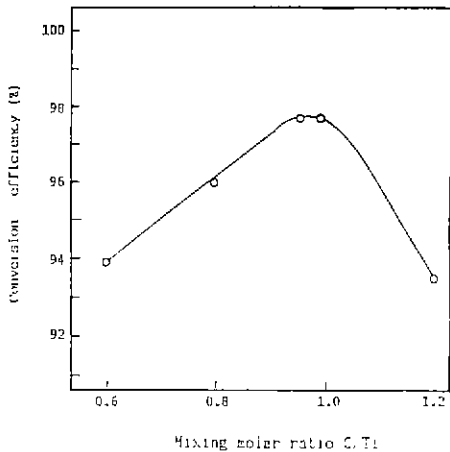


Fig.10. Conversion ratio of TiC as a function of mixing molar ratio.

Fig.10은 TiC_x 에서 X 값의 변화에 따라 합성된 TiC의 합성율 (conversion efficiency)이다. 탄소의 몰비가 0.95보다 적을 때는 비양론적 화합물을 형성하며 0.95일 때 가장 큰 값을 나타내고 있는데 이것은 Fig.1에서 보는 바와 같이 TiC 내에 carbon의 용해도가 가장 크기 때문이라고 생각된다.

3.1.5. 미세구조 관찰

합성시료의 미세구조를 관찰하기 위하여 각각의 합성시

료를 주사 전자현미경을 통해 관찰하여 Fig.11에 나타내었다. 각 사진의 (a)는 massive 상태이고 (b)는 분말상태를 관찰한 것으로 (a)의 사진에서 보면 합성시 방출되는 gas⁴⁾ 때문에 기공성이며 그물모양의 선들이 나타나 있다. 이 선들은 합성시 발생된 gas가 고온(약3000K)에서 갑자기 응축된 것으로 생각되며, X 값이 증가할수록 그물모양의 선들이 굵어지는 것은 carbon의 증가에 따른 CO 가스의 발생이 더욱 많아지기 때문이라고 생각된다. X=1.2일 때는 massive 상태가 취약하여 주사 전자현미경으로 볼 수가 없었다. (b)의 사진은 합성된 TiC의 미세한 결정체로써 입도 분석결과와 잘 일치하며, 양론적 일수록 입자의 크기는 감소하고 상용분말의 주사 전자현미경 사진⁸⁾과 입형 등이 동일한 것을 알 수 있다.

3.2. 소결 특성

TiC의 소결거동에 관해서는 거의 알려져 있지 않으며, 소결성이 나쁜 원인으로 정확하게 밝혀져 있지 않고, 난소결성 물질이라고만 알려져 있다.

TiC의 단독 소결에는 일반적으로 고온 가압소결 (hot pressing)⁹⁾이나 HPSCS (high pressure self-combustion sintering)법이 이용되어 왔으며, 지금까지 삼압소결을 행하는 경우 Mo, Co 또는 Ni¹⁰⁾등이 TiC를 액상소결할 때 유용한 소결조제로 알려져 있다.

3.2.1. 상대밀도

Fig.12는 고온가압소결 후 TiC에서 X의 변화량에 따른 상대밀도 값을 나타낸 것이다 이론밀도 값을 ASTM card에 보고된 대로 4.90g/cm³으로 하였을때, 화학 양론적인 X=1에서 상대밀도의 최대값은 95%이었다.

X 값이 감소할수록 상대밀도 값이 감소하는 것은 TiC_x 에서 carbon site가 vacancy로 존재하는 defect 구조를 갖기 때문이라고 생각된다.

3.2.2. 꺾임강도

Fig.13은 고온가압 소결한 시편의 3점 꺾임강도 값을 TiC_x 의 함수로써 나타낸 것이다. 밀도값과 비슷한 경향을 나타내며 X=1일때 395MPa로 가장 좋으며, X=1.2일 때가 X=0.6보다 값이 증가한 것은 free carbon의 양이 많아 TiC의 입성장을 억제하였기 때문이라고 생각된다¹⁰⁾.

3.2.3. 미세구조 관찰

내화재료의 기계적 성질은 재료를 구성하는 결정상, 결정구조 및 결합 등을 포함하는 미세구조의 밀접한 관계가 있다. Fig.14는 꺾임강도를 측정된 시편의 파단면을 주사

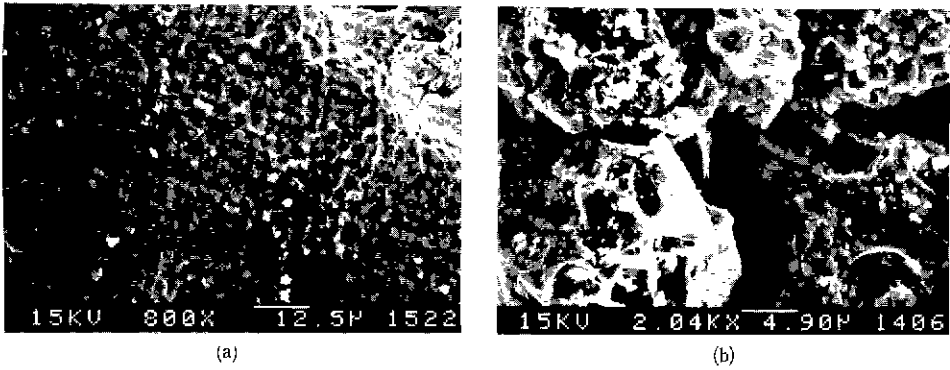


Fig.11-A. Scanning electron microscope of $TiC_{0.6}$ synthesized by SHS method.
(a) Massive (porous product), (b) Powder

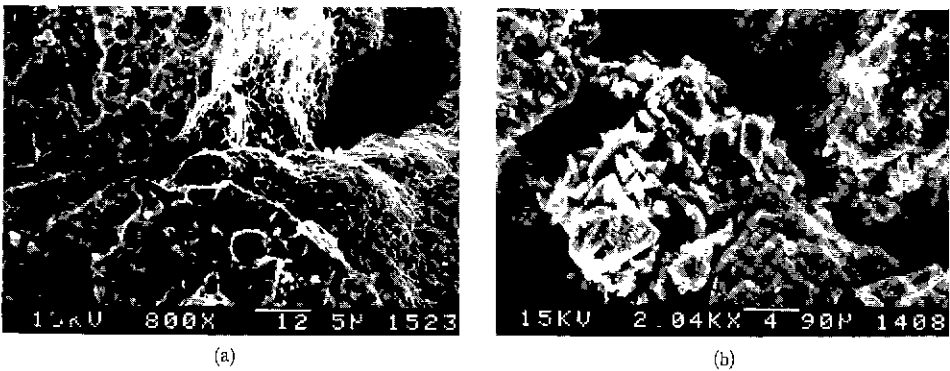


Fig.11-B. Scanning electron microscope of $TiC_{0.8}$ synthesized by SHS method.
(a) Massive (porous product), (b) Powder

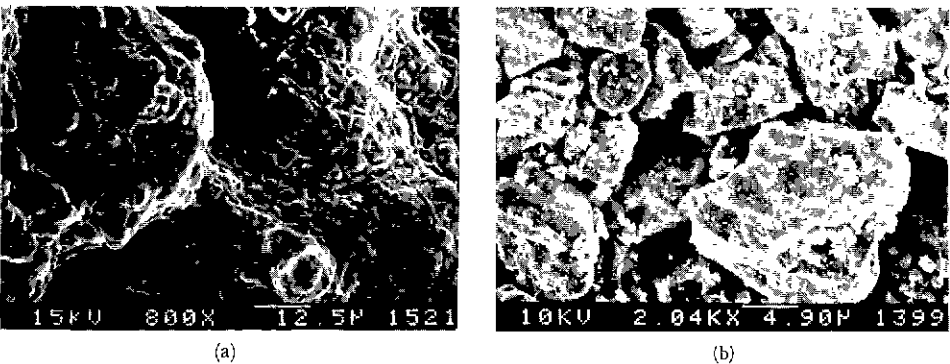


Fig.11-C. Scanning electron microscope of $TiC_{1.0}$ synthesized by SHS method.
(a) Massive (porous product), (b) Powder

전자현미경으로 관찰한 결과이다. TiC의 입자크기는 C/Ti의 조성에 따라 관계가 있는데 TiC_x 에서 X 값이 증가

할수록 TiC 입자의 평균크기는 감소하였으며, X=0.6일 때는 큰 입자에 의한 입내 파괴가 진행되었다. X 값이 감

SHS 법에 의한 TiC의 합성 및 소결특성

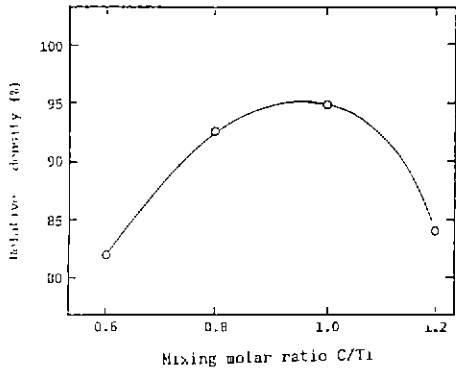


Fig.12. Relative density of TiC as a function of mixed molar ratio of constituent elements.

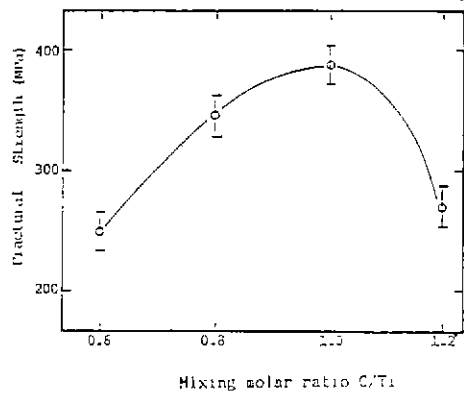
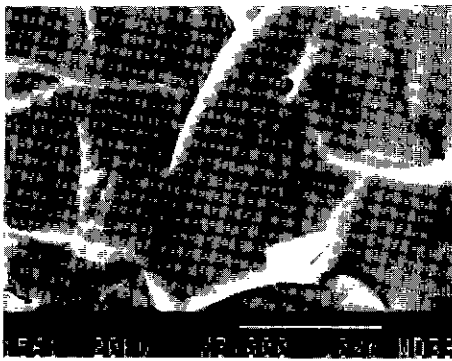
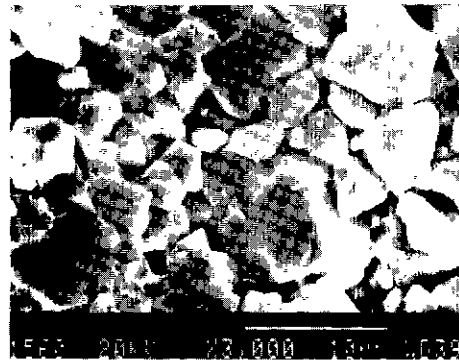


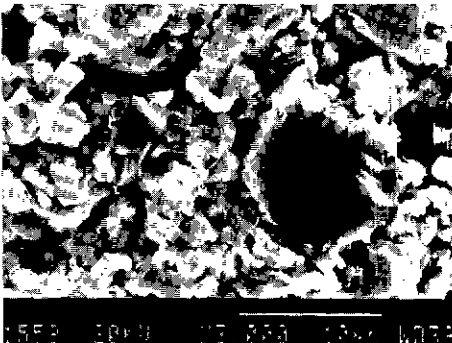
Fig.13. Fractural strength as a function of TiC_x .



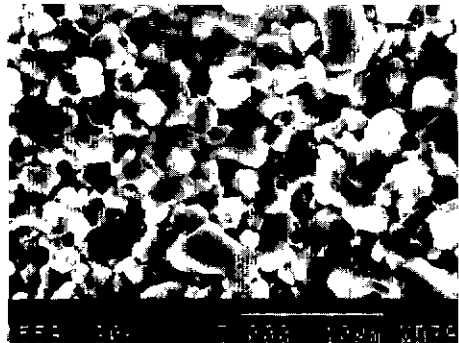
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.14. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of TiC compacts synthesized with different C/Ti molar ratios : (a) 0.6, (b) 0.8, (c) 1.0, (d) 1.2

소함에 따라 입자성장이 증가하는 것은 앞에서 설명한 것과 마찬가지로 anion vacancies가 증가되기 때문에 원자의 이동도가 증가하기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 새로운 합성법인 SHS 법으로 TiC를 합성하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산화분위기중에서 94%이상의 TiC를 합성할 수 있었으며, 화학양론적일때 격자상수 값은 4.322Å이었다.

2) TiC의 합성과정에서 연소파의 연소양식은 안정한 정류상태이었으며, 연소파의 속도는 15.414mm/sec, 온도는 2500°C이었다.

3) TiC 분말의 평균 입자크기는 14.5 μ m 이었고, 소결체에서는 TiC_x의 X 값이 증가함에 따라 입성장은 감소하였다.

4) TiC_x의 고온가압 소결체에서 X=1일때 상대밀도 95%, 쥐임강도 395MPa 로 가장 좋은 값을 얻을 수 있었다.

[감사의 글]

본 연구는 88년도 문교부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. H.L. SCHICK, "Thermodynamics of Certain Refractory Compounds", Academic Press, New York, 1, p.505 (1966).
2. W.L. Frankhouser, K.W. Brendly, M.C. Kieszek and S.T. Sullivan, "Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds", Noyes Publications, (1983).
3. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagation Combustion Methods", *Ceram. Bull.* 67 (2), (1988).
4. J.B. Holt, Z.A. Munir, "Combustion Synthesis of Titanium Carbide. Theory and Experiment", *J. Mater. Sci.* 21 251-259 (1986).
5. J.F Crider, "Self-Propagating High Temperature Synthesis— A Soviet Method for Producing Ceramic Materials", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 3 (9-10) 519-28 (1982).
6. O. Yamada, "Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-oxide Ceramics", Doctoral Thesis Osaka Univ., (1987).
7. R.J Korans, K.S. Mazdiyashi, R. Rush, "Solubility of Metals in Substoichiometric TiC_{1-x}", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1), (1984).
8. Osamu Yamada, Yoshinari Miyamoto and Mitsue Koizumi, "High-Pressure Self-Combustion Sintering of Titanium Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (9), C206-208 (1987).
9. A.P. Katz, H.A. Lipsitt, T. Mah and M.G. Mendiratta, "Mechanical Behaviour of Polycrystalline TiC", *J. Mater. Sci.*, 18 1983-1992 (1983).
10. Omiya, Saitama, "Advanced TiC and TiC-TiN Base Cermets", Inst. Phys. Conf. No. 75, Chapter 6, Int. Conf. Science Hard Mater., Rhodes, 489-523 (1986).
11. C J. Quinn and D.L. Kohlstedt, "Solid-State Reaction Between Titanium Carbide and Titanium Metal", *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (5) 305-310 (1984).
12. K.A. Philpot, Z.A. Munir and J.B. Holt, "An Investigation of the Synthesis of Ni Aluminides Through Gasless Combustion", *J. Mater. Sci.*, 22, 159-169 (1987).
13. J. Kiser, "Soviet SHS Technology. A Potential U.S. Advantage in Ceramic", *J. Am. Ceram. Bull.*, 68 (6) 1165-1167 (1989)
14. M. Ouadesselam and Z.A. Munir, "The Sintering of Combustion Synthesized Titanium Diboride", *J. Mater. Sci.*, 22 1799-1807 (1987).
15. E.K STORMS, "The Refractory Carbides" (Academic Press, New York, p.3 (1967).
16. O. Yamada, Y. Miyamoto and M.Koizumi, "High Pressure Self-Combustion Sintering of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc Bull.*, 64 (2) 319-21 (1985).
17. "DARPA/Army Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis", U.S. Government Printing Office, (1987).
18. L.E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press (1971).