

자체반응열 고온합성법에 의한 질화티타늄 합성에 관한 연구

하 호 · 김광래 · 이희철

인하대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 10월 14일 접수)

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

Ho Ha, Kwang-Rae Kim and Hee-Cheol Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University

(Received October 14, 1993)

요 약

자체반응열 고온합성(SHS)법으로 티타늄 분말을 질소 가스와 반응시켜 TiN을 합성하였다. 이 반응에서 질소의 압력, 질화티타늄(TiN)의 회석도, 티타늄 수소화물(TiH_{1.924}) 첨가 등이 전환율에 미치는 영향을 알아보았다. 특히 Ti, TiH_{1.924}를 Ti분말에 혼합하여 연소온도와 연소파 속도를 조절하므로써 반응이 완결되기 전에 Ti 분말의 소결과 부분 용융으로 인해 전환율이 감소되는 문제점을 해결하고자 하였다. 질화티타늄으로만 회석을 시킨 경우에는 P_{N₂}=8 atm 이상, 회석도 60 wt%에서만 100%에 가까운 전환율을 나타냈으며, 회석도 60 wt% 이상에서는 반응이 연속적으로 진행되지 않았다. 질화티타늄(TiN)을 45 wt%, 티타늄 분말(Ti)과 티타늄 수소화물(TiH_{1.924})에서 Ti만의 무게가 55 wt%가 되도록 혼합한 경우에는 티타늄 수소화물의 첨가량이 7 wt% 이상, P_{N₂}=5 atm 이상에서 100%에 가까운 전환율을 나타내었다. 티타늄 수소화물의 첨가량이 10 wt% 이상에서는 반응이 연속적으로 진행되지 않았다.

ABSTRACT

Titanium nitride was synthesized by reacting Ti powder with nitrogen gas using SHS method. In this process, the effects of nitrogen pressure, dilution with TiN, or addition of titanium hydride(TiH_{1.924}) on the conversion of Ti to TiN were investigated. In particular, much efforts were given to solve the problem of the conversion drop due to partial melting and subsequent sintering of Ti particles, by controlling combustion temperature and combustion wave velocity via mixing Ti powder with TiN or/and TiH_{1.924}. For the diluted titanium powders with TiN, the conversion close to 100% was resulted when the nitrogen pressure was over 8 atm and with diluent content of 60 wt%, and the self-propagating reaction was not sustained when the diluent content was higher than 60 wt%. For samples mixed to be 55 wt% in Ti component in the mixture of Ti, TiH_{1.924}, and 45 wt% TiN, the conversion was closed to 100% when the amount of titanium hydride added was over 7 wt% and the nitrogen pressure was higher than 5 atm. The combustion reaction, however, was not sustained when titanium hydride added was more than 10 wt%.

1. 서 론

Fine Ceramics는 다른 재료에 비하여 경도, 고온강도, 내마모성, 내열성이 우수하고 화학적으로 안정하여 전자재료, 구조재료, 자성재료, 우주항공재료 등의 첨단소재로서 각광을 받고 있을 뿐만 아니라 전통적인 소재가 갖고 있지 않은 여러가지 기능을 갖고 있기 때문에 이에

대한 응용 개발이 급격히 진행되고 있다.

그러나 대부분 발열반응으로 합성되는 이러한 Ceramics의 종래의 합성방법은 고온을 유지하고 있는 상태에서 반응물을 수 시간 또는 수십 시간동안 반응시켜 합성하기 때문에, 분말상의 반응물들이 미반응 물질로 남게되고 이들이 불순물로 작용하게 되어 생성물의 물성을 저하시킬 뿐만 아니라 반응시간이 매우 길고, 많은

에너지를 필요로 하기 때문에 생산성이 낮고, 생산비용도 증가되는 단점이 있다.

이와같은 종래의 합성방법의 단점을 보완하기 위한 여러가지 방법이 많이 시도되어 왔는데, 그 중에서도 발열반응의 경우 대부분의 신소재를 합성할 수 있는 가장 효과적인 방법이 SHS(Self-propagating High-Temperature Synthesis)법¹⁾으로, 이 방법은 Thermit 반응과 같이 원소간의 높은 발열반응을 이용한 재료 합성법이다.

SHS법은 값이 비싼 전기에너지 대신에 화학에너지를 이용할 뿐만 아니라 기존의 공정에 비하여 간단한 장치로 합성이 가능한 장점이 있다.

이 공정은 주어진 반응 분위기 하에서 전열 filament, 탄소리본과 같은 저항체와 arc같은 열원을 사용하여 반응물의 한 부위만 점화(반응)시키면 외부에서 열을 공급하지 않아도 자체의 반응에 의해 발생하는 높은 반응열에 의하여 형성된 연소파(combustion wave)가 반응이 진행됨에 따라 매우 빠른 속도(수초~수십초)로 반대쪽 표면까지 자발적으로 전파되어 연소파가 지나간 뒷부분에 생성물을 형성시키는 공정으로, 아주 적은 에너지로 고순도의 ceramics나 cermet 등을 짧은 시간 내에 합성할 수 있다.

또한 SHS법은 반응이 진행되는 동안 주위에서 에너지를 공급하지 않기 때문에 발열반응의 효율을 극대화시킬 수 있어 반응물에서 생성물로의 전환율이 매우 높을 뿐만 아니라, 일반적으로 2000°C 이상의 고온에서 반응이 이루어지기 때문에 반응물질에 잔류하고 있는 대부분의 불순물들이 증발하여 제거되고, 반응이 한쪽 끝에서 다른 쪽 끝으로 반응층을 형성하면서 진행되기 때문에 Zone melting process 효과²⁾가 있어 불순물을 자체정제하여 반응물보다 생성물의 순도가 높은 고순도 물질을 제조할 수 있는 특징이 있다.

최근 20년간 이 방법으로 300여종 이상³⁾의 Ceramics, Intermetallic compounds, Cermet, Composite들이 합성되었으며, 또한 그 기본 기술을 종래의 소재 제조법과 가공법에 복합하는 기술이 개발되어 소재 합성외에 소결⁴⁾, 고밀도화⁵⁾, 접합⁶⁾, Coating⁷⁾, 단결정 성장⁸⁾ 등의 기술이 이미 개발되고 있는 실정이다.

SHS법의 자체반응 가능성은 발열반응에 의한 생성열(ΔH)의 크기에 좌우되는데 본 연구에서 합성한 Titanium Nitride에 대한 화학반응식⁹⁾은 다음과 같다.



TiN은 경도와 내마모성이 뛰어나 절삭공구용 Chip, Cutting tool의 Coating 재료, Cermet, 반도체 부품 등에

쓰이고 있을 뿐만 아니라 전기적으로는 양도성의 특성을 갖기 때문에 이 분야에서 새로운 재료로 주목되고 있다. 본 연구에서는 제조원가를 절감하기 위해 티타늄 금속 분말을 제조¹⁰⁾하고 이 분말을 질소 가스와 반응시켜 TiN을 합성하였다. 본 연구의 수행은 질소 가스의 압력, 희석도 등이 연소온도와 연소속도에 미치는 영향을 고찰하므로써 TiN 생성반응을 알아 보았고, 특히 희석제로 질화티타늄과 티타늄 수소화물을 동시에 사용하여 100%에 가까운 고순도의 TiN을 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

본 실험에서는 TiN을 합성하기 위하여 Ti-sponge(昭和電氣社, 99.67%)를 SHS법으로 수소화반응시켜 티타늄 수소화물을 합성하고 이 분말을 탈수소시켜 제조한 Ti 분말(under 400 mesh)과 N₂ 가스(대한중합교역(주), 99.99%)를 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 질화티타늄의 합성공정

질화티타늄의 합성공정은 Fig. 1과 같다.

2.2.2. 질화티타늄의 합성

Ti 분말과 Ti-TiN, Ti-TiN-TiH_{1.924} 혼합 분말을 각각 직경 20 mm, 높이 30 mm, 상대밀도 55%가 되게 만든 pellet형 시편을 Fig. 2의 반응기 안에 위치시켜 놓고, 반응기 안을 진공으로 한 후, 일정한 압력으로 질소 가스를 주입한 다음, 발열체(lungsten coil)를 사용하여 반

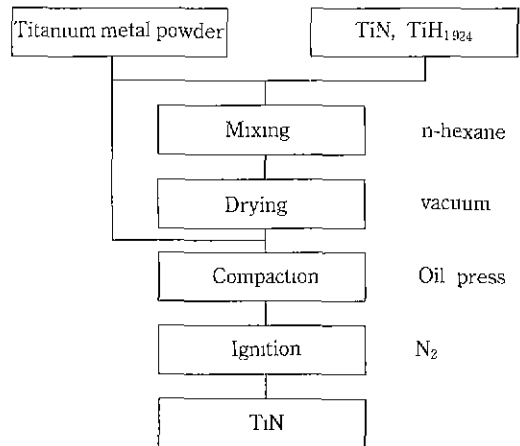
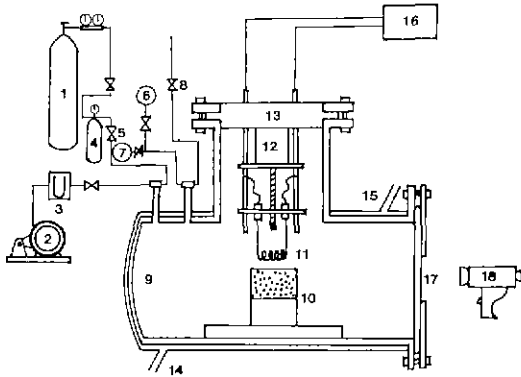


Fig. 1. Schematic diagram of TiN Synthesis process.



- | | |
|--------------------|--------------------------|
| 1. Gas cylinder | 10. Sample |
| 2. Vacuum pump | 11. Tungsten coil |
| 3. Manometer | 12. DC Motor |
| 4. Bulb | 13. Bakelite |
| 5. Valve | 14. Cooling water inlet |
| 6. Pressure gauge | 15. Cooling water outlet |
| 7. Vacuum gauge | 16. Transformer |
| 8. Vent | 17. Glass |
| 9. Reactor chamber | 18. Optical Pyrometer |

Fig. 2. Schematic representation of the SHS reactor.

응물의 상단부에서 반응이 시작되게 하였다.

2.3. 측정 및 분석방법

2.3.1. 전환율

질화반응의 전환율¹¹⁾은 반응생성물을 Stoichiometric nitride로 기준하여 반응전의 시료의 계산된 무게와 반응후의 시료의 무게를 측정하여 구하였다.

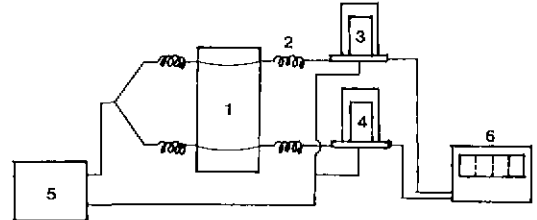
2.3.2. 연소온도

Minolta Co.제 Optical Pyrometer(Model, TR-630)를 반응 시편의 전방에 위치시켜 놓고 반응물이 연소할 때의 온도를 반응기의 view port를 통해서 측정하였다.

2.3.3. 연소파 속도

연소파 속도는 Fig. 3과 같이 자체 제작한 장치로 측정하였다. 시료의 상단부와 하단부에 일정한 거리를 두고 가는 금속선을 한 바퀴 감은 다음, 각각의 양선의 한쪽 끝에 12 V의 전류를 흐르게 하고, 다른 쪽 끝의 양선을 각각 Start Relay와 Stop Relay에 연결시켰다. 또한 이 두 relay를 Timer(1/1000sec)에 연결시켰다.

연소파가 전파되면서 화염이 상단부의 금속선에 도달하면 금속선이 끊어지면서 Start Relay에 의해 Timer를 작동시키고, 화염이 하단부의 금속선에 도달하면 하단부 금속선이 끊어지면서 Stop Relay에 의해 Timer의 작동을 멈추게 하였다. 이와 같이 일정한 거리를 연소파가 전파한 시간을 측정하여 연소파 속도를 구하였다.



- | | |
|----------------|----------------------|
| 1. Sample | 4. Stop relay |
| 2. Spring | 5. D.C Adaptor |
| 3. Start relay | 6. Timer(1/1000 sec) |

Fig. 3. Schematic measuring apparatus for the combustion wave velocity.

2.3.4. X-선 회절 분석

반응 생성물의 조성을 조사하기 위해 X-Ray Diffractometer(Pilpss, PW1710)를 사용하여 반응 생성물을 분석하였다.

2.3.5. 주사전자현미경 관찰

Scanning Electron Microscope(Hitachi, X-650)를 사용하였다. Ion Coater(Giko, IB-2)로 진공하에서 7 mV로 3분간 반응 생성물 분말에 Au를 Coating시켜 입자의 형태 및 구조를 여러 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 희석도에 따른 전환율

Fig. 4는 티타늄 분말을 희석도에 따라 1~20 atm의 질소 압력에서 질화반응시킨 전환율을 나타낸 것이다.

희석도가 낮은 범위(<35 wt%)에서는 대체적으로 질소의 압력이 높을수록 전환율이 감소되는 반면, 희석도가 높은 범위(>35 wt%)에서는 질소의 압력이 증가할수록 전환율이 증가되는 것으로 나타났다. 또한, 희석도 60 wt% 이상에서는 반응이 연속적으로 진행되지 않았으며, $P_{N_2} = 8 \text{ atm}$ 이상, 희석도 60 wt%에서만 100%에 가까운 전환율을 보였다. 이와같은 현상은 Fig. 7과 10에 나타난 것과 같이 희석도가 낮은 범위에서는 연소대에서 반응하는 양이 상대적으로 많기 때문에 압력이 높을수록 연소온도가 높게 되어 응용되는 Ti의 양도 많게 된다. 이와 같이 반응과정에서 티타늄 입자들은 응용되어 서로 합쳐진 큰 고용체를 형성하기 때문에 반응계면의 면적을 작게 하고, 연소파가 지나간 후의 반응을 억제하여 전환율이 낮아지는 것으로 생각된다.

반면에 희석도가 높은 범위에서는 연소대에서 반응하는 양이 상대적으로 적어 연소온도가 낮게 된다. 또한 희석도가 높기 때문에 응용되어 형성되는 티타늄 고용

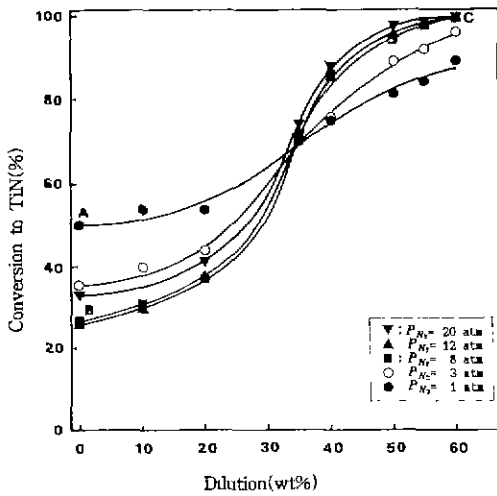


Fig. 4. Effect of dilution on the conversion to titanium nitride.

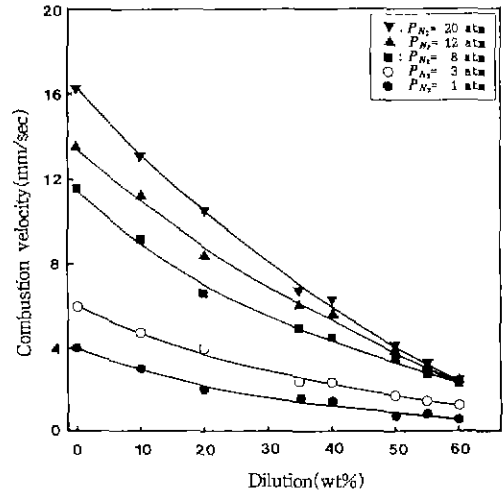


Fig. 6. Effect of dilution on the combustion velocity in the combustion synthesis of titanium nitride.

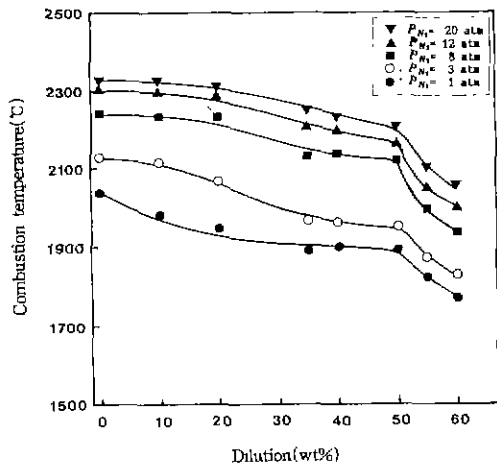


Fig. 5. Effect of dilution on the combustion temperature in the combustion synthesis of titanium nitride.

체는 작게 되어 일반적인 기체-고체 반응에서와 같이 압력이 높을수록 생성물층에 둘러싸인 반응물로 질소가스의 확산이 용이하여 연소과가 지나간 후에도 반응을 계속 진행시킬 수 있게 된다. 이와 같이 질화티타늄의 반응과정에서는 희석도와 압력에 따라 연소온도와 티타늄 분말의 용융정도가 달라지게 되는데, 이 티타늄 분말의 용융정도에 따라 연소과가 지나간 후의 반응이 결정되는 것으로 추측되며, 본 실험의 결과에서는 희석도 35wt%를 전후하여 이러한 현상이 나타난 것으로 생각

된다.

3.2. 희석도에 따른 연소온도와 연소파속도

Fig 5와 6은 Fig. 4의 연소온도와 연소파속도를 측정 한 것이다. 그림에서 희석도가 증가할수록 연소온도와 연소파속도 곡선은 감소하는 것으로 나타났다.

이러한 현상은 희석도가 낮으면 연소대에서 반응하는 반응물의 양이 상대적으로 많게 되고, 희석제로의 열손실이 적게 되어 연소온도는 높게 되고, 연소파속도는 빨라지지만, 희석도가 높으면 연소대에서 반응하는 반응물의 양이 상대적으로 적게되며, 희석제로의 열손실이 많게되어 연소온도는 낮게되고, 연소파속도가 느려지는 것으로 생각된다.

또한, 희석도가 낮으면 티타늄 입자들이 용융되어 서로 합쳐진 큰 고용체가 많이 생기게 때문에, 연소대에서 반응이 충분히 일어나지 못해 연소과가 지나간 후에도 반응하는 양이 많게된다. 따라서 연소과가 지나간 뒤 부분에 오랫동안 고온의 상태가 지속되어 열손실이 적은 반면, 희석도가 높으면 반응물과 희석제가 점점 균일하게 혼합되기 때문에 티타늄 입자들이 용융되어 서로 합쳐진 고용체가 덜 생기게 되어 열손실이 많아지게 된다.

이와 같이 티타늄 입자들이 용융되어 서로 합쳐진 고용체의 양이 연소대에서 생성되는 열량과 열손실에 영향을 미치게 된다.

희석도 50 wt%부터는 반응물과 희석제가 거의 균일하게 혼합되기 때문에 이와 같은 고용체가 거의 생기지

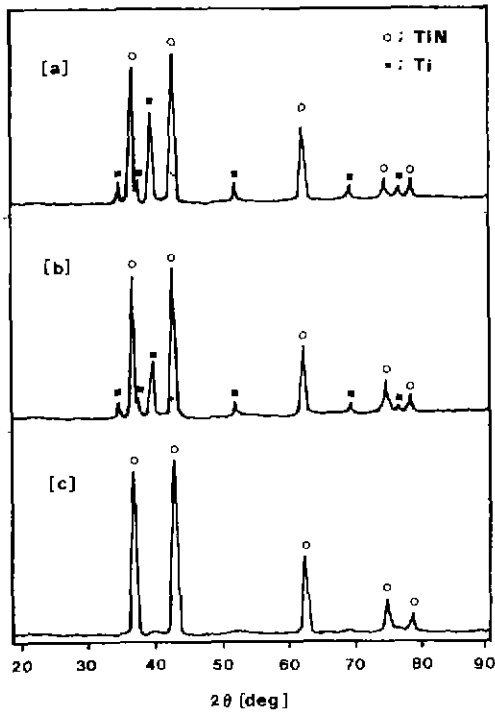


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the product obtained from A(P_{N₂}=1 atm) (a), B(P_{N₂}=8 atm) (b) and C(P_{N₂}=12 atm) (c) in Fig. 4.

않는 한계가 되어 급격히 연소온도가 감소되는 것으로 생각된다. 이상과 같은 현상 때문에 회석도가 높을수록 생성되는 열량은 적어지고, 열손실은 많아지게 되어, 회석도 60 wt%에서는 자체전과 반응이 일어나는 한계가 되는 것으로 추측된다.

3.3. 티타늄 수소화물 첨가에 따른 전환율과 연소온도

연소온도가 전환율에 미치는 영향을 알아보기 위해 티타늄(Ti)분말과 티타늄 수소화물(TiH_{1.924})분말 그리고 회석제인 질화 티타늄(TiN)분말을 혼합하여 반응 혼합물을 만들었으며, 이 혼합분말 중 회석제 TiN의 무게분율은 항상 45 wt%가 되도록 하였다. 그리고 TiH_{1.924}의 혼합분율을 0~10 wt%로 변화시키면서 Ti와 TiH_x에서 Ti성분만의 무게가 나머지 55 wt%가 되도록 하였다.

이와같이 반응 혼합물을 만들어 질소의 압력을 변화시켜 가며 질화반응시켜 얻은 전환율과 연소온도를 나타낸 것이 Fig. 8과 9이다.

이 경우에 티타늄 수소화물의 첨가량이 많을수록 전환율은 증가하였고, 연소온도는 감소하였다. 또한, 티타늄 수소화물의 첨가량이 7 wt% 이상, P_{N₂}=5 atm 이상에서

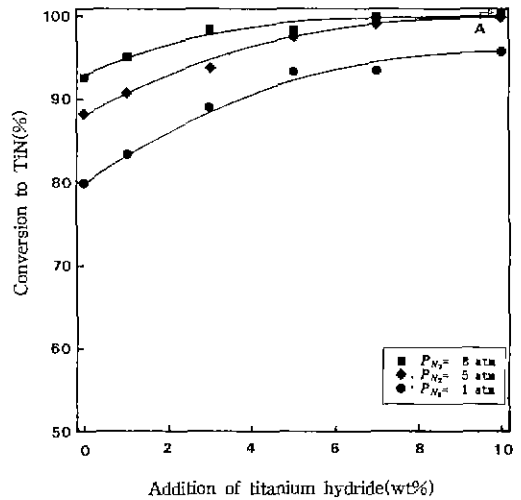


Fig. 8. Effect of titanium hydride (TiH_{1.924}) addition to the diluted titanium powders on the conversion to titanium nitride.

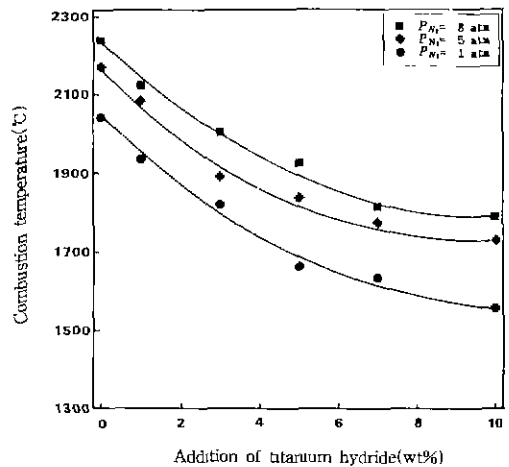
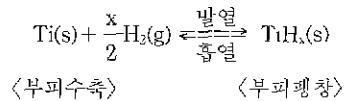
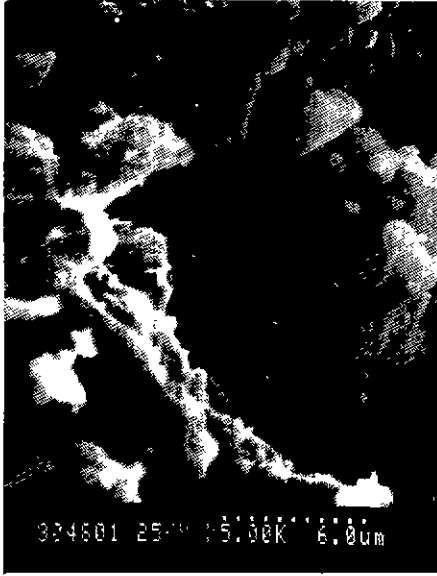


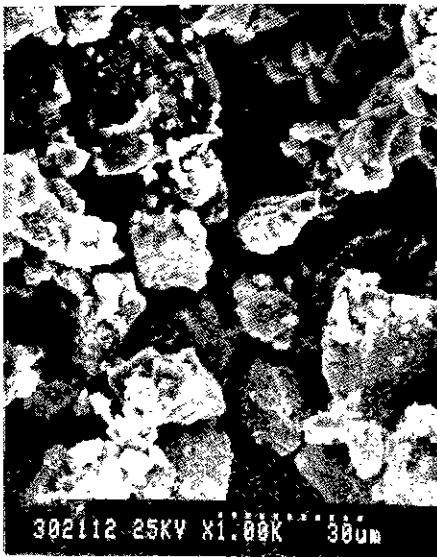
Fig. 9. Effect of titanium hydride (TiH_{1.924}) addition to the diluted titanium powders on the combustion temperature.

100%에 가까운 전환율을 나타냈으며, 티타늄 수소화물의 첨가량이 10 wt% 이상에서는 반응이 연속적으로 진행되지 않았다. 이러한 현상은 반응과정에서 티타늄 수소화물은 흡열반응으로 수소를 해리하고 질화티타늄으로 되기 때문에 연소온도가 낮아지는 것으로 추측된다.





(a)



(b)

Fig. 10. SEM photographs of the product obtained from B in Fig. 4 (a) and A in Fig. 8(b).

이와같이 연소온도가 낮아지면 Fig. 10의 (a)에서 희색부로 나타난 용융된 티타늄이 적어지게 되어 전환율이 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

SHS법에 의한 질화티타늄의 합성과정에서는 연소는

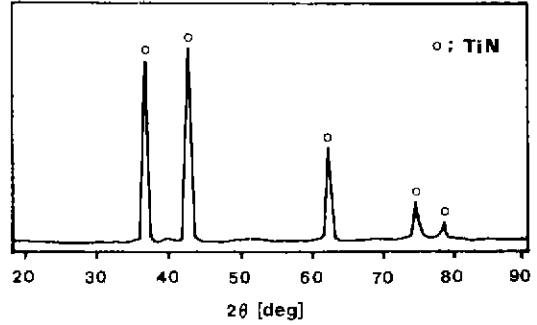


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of the product obtained from A in Fig. 8.

도가 낮을수록, 질소의 압력이 높을수록 전환율은 증가하였으며, 연소온도가 높으면 반응이 완결되기 전에 티타늄 입자들이 용융되기 때문에 더 큰 고용체가 형성되어 전환율이 감소하였다.

1. 회석도에 따른 질화반응의 전환율은 회석도가 낮은 범위(<35 wt%)에서는 대체적으로 압력이 증가할수록 전환율이 감소한 반면, 회석도가 높은 범위(>35 wt%)에 시는 압력이 증가할수록 전환율은 증가하였다. 이 경우 회석도 60 wt% 이상에서는 반응이 연속적으로 진행되지 않았으며, $P_{N_2}=8$ atm 이상, 회석도 60 wt%에서만 100%에 가까운 전환율을 얻었다.

2. 회석도에 따른 질화반응의 연소온도와 연소피속도는 회석도가 증가할수록 감소하였다.

3. 티타늄, 질화티타늄 그리고 티타늄 수소화물을 혼합시킨 반응 혼합물의 질화반응 전환율은 티타늄 수소화물의 첨가량이 많을수록 증가하였다. 이 경우에는 티타늄 수소화물의 첨가량이 7 wt% 이상이고, $P_{N_2}=5$ atm 이상에서 100%에 가까운 전환율을 나타냈으며, 티타늄 수소화물의 첨가량이 10 wt% 이상에서는 반응이 연속적으로 진행되지 않았다.

REFERENCES

1. A.G. Merzhanov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Refractory Compounds," *Moscow Vestnik Akademi Nauk SSSR*, 10, 76 (1976).
2. A.R. West, "Solid State Chemistry and its Applications," 37, John Wiley & Sons, New York (1984).
3. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods," *Ceram Bull.*, 67(2), 342 (1988).
4. 이희철, "연소합성의 화학 - 재료형성 가공의 순간 프로세스-", pp. 258, 반도 출판사 (1993).

5. Y. Miyamoto, "New Ceramic Processing Approaches Using Combustion Synthesis under Gas Pressure," *Am. Ceram Soc Bull.*, **69**, 686 (1990).
6. Y. Miyamoto, T. Nakamoto, M. Koizumi and O. Yamada, "Ceramic-to-Metal Welding by a Pressurized Combustion Reaction," *J. Mater Res.*, **1**(1), 7 (1986).
7. 小田原修: 日本國特許 第 1144098 號 (1983), US Patent No. 4363832 (1982).
8. S. Otani, T. Tanaka and Y. Ishizawa, "Preparation of a TiC Single Crystal by the Floating-Zone Method from a Self-Combustion Rod," *J. Crystal Growth* **92**, 8 (1988).
9. 이희철, "연소합성의 화학 - 재료합성 가공의 순간 프로세스-, " pp. 52, 반도출판사 (1993).
10. 하 호, "SHS법에 의한 티타늄 분말 제조 및 질화티타늄, 탄화티타늄 합성에 관한 연구," 인하대학교 대학원 박사학위 청구논문 (1993).
11. 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)