

자체반응열 고온합성법에 의한 탄화티타늄 합성에 관한 메카니즘

하 호 · 황규민 · 한희동
인하대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 4월 25일 접수)

Mechanism on the Synthesis of Titanium Carbide by SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) Method

Ho Ha, Gyu-Min Hwang and Hee-Dong Han

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Inha University
(Received April 25, 1994)

요 약

자체반응열에 의해 반응이 자발적으로 진행되는 SHS 법을 이용하여 제조한 티타늄 분말과 carbon black을 다시 SHS 법으로 반응시켜 TiC를 합성하였다. 이 반응에서 티타늄 분말의 입자크기에 따른 연소온도와 연소파 속도 변화를 알아보았으며, 또한 반응물을 TiC로 희석시켜 연소온도와 연소파 속도를 조절하므로써 Ti-C계의 연소반응에 대한 동력학적인 고찰을 하였다. TiC는 연소온도와 연소파 속도 변화에 관계없이 용이하게 합성되었으며, 티타늄 분말의 입자가 클수록, 희석도가 증가할수록 연소온도와 연소파 속도는 감소하였다. Ti-C계에서 SHS 법에 의한 TiC의 생성반응은 반응초기(>2551 K)에는 용융된 Ti 속으로 C가 dissolution 되는 단계가 속도결정 단계이고, 반응후기(<2551 K)에는 이미 생성된 TiC 층을 통한 C의 원자확산 단계가 속도결정 단계가 되는 것으로 추측되었다. 이 반응에서 구한 겉보기 활성화 에너지는 각각 148 kJ/mol, 355 kJ/mol이었다. 합성된 TiC의 평균입자 크기는 출발원료 Ti의 평균입자 크기보다 작았다.

ABSTRACT

Titanium carbide was synthesized by reacting the prepared titanium powder and carbon black using SHS method which sustains the reaction spontaneously, utilizing the heat generated by the exothermic reaction itself. In this process, the effect of the particle size of titanium powder on combustion temperature and combustion wave velocity was investigated. By controlling combustion temperature and combustion wave velocity via mixing Ti and C powder with TiC, the reaction kinetics of TiC formation by SHS method was considered. Without reference to the change of combustion temperature and combustion wave velocity, TiC was easily synthesized by combustion reaction. As the particle size of titanium powder was bigger, or, as the amount of added diluent(TiC) increased, combustion temperature and combustion wave velocity were found to be decreased. The formation of TiC by combustion reaction in the Ti-C system seems to occur via two different mechanisms. At the beginning of the reaction, when the combustion temperatures were higher than 2551 K, the reaction was considered to be controlled by the rate of dissolution of carbon into a titanium melt with an apparent activation energy of 148 kJ/mol. For combustion temperatures less than 2551 K, it was considered to be controlled by the atomic diffusion rate of carbon through a TiC layer with an apparent activation energy of 355 kJ/mol. The average particle size of the synthesized titanium carbide was smaller than that of the starting material(Ti).

1. 서 론

세라믹스는 경도, 고온강도, 내마모성, 내열성이 우수

하고 화학적으로 안정하여 전자재료, 구조재료, 자성재료, 우주항공재료 등의 첨단소재로서 각광을 받고 있다. 그러나 대부분 발열반응으로 합성되는 이러한 세라믹스의

종래의 합성방법은 고온을 유지하고 있는 로 내에서 반응물을 장 시간동안 반응시켜 합성하기 때문에, 분말상의 반응물들이 미반응 물질로 남겨지고 이들이 불순물로 작용하게 되어 생성물의 물성을 저하시킬 뿐만 아니라 반응시간이 매우 길고, 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 생산성이 낮고, 생산 비용도 증가되는 단점이 있다.

이와같은 종래의 합성방법의 단점을 보완하기 위한 여러가지 방법이 많이 시도되어 왔는데, 그중에서도 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 세라믹스나 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℃ 이상의 고온에서 반응이 되기 때문에 반응물질에 잔류하고 있는 대부분의 불순물들이 증발하여 제거되고, 반응이 한쪽 끝에서 다른쪽 끝으로 반응층을 형성하면서 진행되기 때문에 zone melting process 효과^{2,3)}가 있어 불순물을 자체정제하여 반응물보다 생성물의 순도가 높은 고순도 물질을 제조할 수 있는 특징이 있다.

본 연구에서는 제조원가를 절감하기 위해 티타늄 금속 분말을 제조^{3,4)}하고, 이 분말을 carbon black과 반응시켜 TiC를 합성하였다. 탄화티타늄의 합성과정에서는 분말의 입자크기, 회석도 등이 반응에 미치는 영향을 알아보았고, 아울러 반응기구를 규명하고자 하였다.

2. 이 론

연소이론에 관해서는 연소 model을 토대로 다음과 같은 가정하에 연소파의 전파에 관해 해석적 취급⁵⁾을 하고 있다.

· 연소대에서 시편의 반경 방향의 온도분포는 일정하다.

· 열원은 반응에 의한 생성열 뿐이다.

· 열손실은 대류와 복사에 의해서만 일어난다.

· 열전도는 반응이 진행되는 방향으로만 전도된다.

Unsteady-state에서 생성열과 열손실이 없고, x, y, z 세방향으로 열전도만 있는 heat balance는 (1)식과 같다.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

생성열과 열손실이 있고, 연소파가 전파되는 한쪽 방향(x)으로만 전열이 일어난다면 (2)식과 같다.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\phi - \frac{2\alpha}{\gamma}(T - T_0) - \frac{2\epsilon\sigma_0}{\gamma}(T^4 - T_0^4) \quad (2)$$

연소대는 매우 좁은 영역에서 진행되기 때문에 대류와 복사에 의한 열손실 무시하면 (3)식과 같다.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\phi \quad (3)$$

점화후에 steady-state로 된 부분만을 고려하여 T_0 와 T_c 사이의 평균비열을 C라고 하고 연소온도(T_c)에서의 effective thermal conductivity(λ)를 이용하면 (4)식과 같다.

$$\begin{cases} C = \frac{1}{T_c - T_0} \int_{T_0}^{T_c} C_p(T) dT \\ \lambda = k(T = T_0) \\ v = x/t, \text{ 질량보존법칙에 의해 } \rho v = \text{일정} \end{cases} \quad (4)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - (\rho v)C \frac{dT}{dx} + Q\phi = 0$$

경계조건

$$\begin{cases} x \rightarrow -\infty & T = T_0 \\ x \rightarrow \infty & T = T_c = T_0 + Q/C \end{cases}$$

또한, 연소대는 매우 좁은 영역에서 진행되기 때문에 $(\rho v)C \frac{dT}{dx} = 0$ 으로 보면 (4)식은 (5)식과 같다.

$$-\frac{d}{dx}\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) + Q\phi = 0 \quad (5)$$

$v_R R \rightarrow v_P P$ 의 화학반응으로서 총괄화학반응을 생각하
고, 그 반응 속도식의 반응차수를 포함한 arrhenius형으
로 화학반응속도를 표시하면 $\phi = f_1(\text{온도}) \cdot f_2(\text{조성})$ 이고, f_1
 $= k = B e^{-E/RT}$, $f_2 = v_R M_R \left(\frac{\rho a_R}{M_R}\right)^n$ 이므로 (6)식과 같이 나
타낼 수 있다.

$$\phi = v_R M_R \left(\frac{\rho a_R}{M_R}\right)^n B \exp\left(-\frac{E}{R^0 T}\right) \quad (6)$$

연소전후에 밀도변화가 없으면 반응물질의 초기질량
분율 a_{R0} 와 연소생성물의 최종질량분율 a_{P0} 와의 관계는
(7)식과 같다.

$$a_{R0} = \left(\frac{v_R M_R}{v_P M_P}\right) a_{P0} \quad (7)$$

화학종 보존법칙에 의해 반응물질을 예로들면 (8)식과
같이 된다.

$$-(\rho v) \frac{da_R}{dx} - \phi = 0 \quad (8)$$

경계조건

$$\begin{cases} x \rightarrow -\infty & a_R = a_{R0} \\ x \rightarrow \infty & a_R = 0 \end{cases}$$

에너지 보존식 (5)식과 화학본존식 (8)식에서 반응항을
소거((5)식/(8)식)하면 (9)식과 같이 된다.

$$\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) = Q(\rho v) a_R \quad (9)$$

경계조건 $x \rightarrow -\infty$ 일 때 $a_R = a_{R0}$ 를 적용하면 (6)식은
(10)식과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \left(\lambda \frac{dT}{dx}\right)_0 &= Q(\rho v)_0 a_{R0} \\ (\rho v)_0 &= \frac{1}{Q a_{R0}} \left(\lambda \frac{dT}{dx}\right)_0 \end{aligned} \quad (10)$$

연소속도는 열전도에 의한 전열량을 (5)식을 이용하여
표시하여야 하기 때문에 (5)식의 ϕ 를 구체적으로 나타
내면

- ① 반응차수가 0차($n=0$)인 경우
0차 반응은 화학반응속도 ϕ 의 화학종 농도에 대한

의존성이 없어지고 T만의 함수가 된다. 따라서 $Z = \lambda$
(dT/dx) 놓으면, (5)식은 (11)식과 같이 된다.

$$Z \frac{dZ}{dT} + \lambda Q \phi(T) = 0 \quad (11)$$

(11)식을 변수분리형으로 전환시키면 (12)식과 같이
된다.

$$Z dZ = -\lambda Q \phi(T) dT \quad (12)$$

열전도도 λ 가 일정하다고 하고 (11)식을 적분하면 (13)
식과 같이 된다.

$$\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) = \left[2\lambda Q \int_T^{T_c} \phi(T) dT\right]^{1/2} \quad (13)$$

경계조건 $x = -\infty$ 일 때 $T = T_0$ 을 대입하면 (13)식은 (14)
식과 같이 된다.

$$\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) = \left[2\lambda Q \int_{T_0}^{T_c} \phi(T) dT\right]^{1/2} \quad (14)$$

(6)식을 (14)식에 대입하면 (15)식과 같이 된다.

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right) = \left[2\lambda Q v_R M_R \left(\frac{\rho a_R}{M_R}\right)^n B \int_{T_0}^{T_c} \exp\left(-\frac{E}{R^0 T}\right) dT\right]^{1/2} \quad (15)$$

(10)식에서

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = Q(\rho v)_0 a_{R0} \text{ 이므로 (15)식은 (16)식과 같이}$$

나타낼 수 있다.

$$v_0^2 = \frac{2\lambda Q v_R M_R \left(\frac{\rho a_R}{M_R}\right)^n B \int_{T_0}^{T_c} \exp\left(-\frac{E}{R^0 T}\right) dT}{Q^2 \rho^2 a_{R0}^2} \quad (16)$$

$n=0$ (0차반응), 분모 분자에 M_R 을 곱해서 정리하면
(16)식은 (17)식과 같이 된다.

$$v^2 = \left(\frac{2\lambda}{Q}\right) \left(\frac{v_R}{M_R}\right) \left(\frac{\rho a_{R0}}{M_R}\right)^{-2} \int_{T_0}^{T_c} \exp\left(-\frac{E}{R^0 T}\right) dT \quad (17)$$

(17)식은 온도에 관한 복잡한 식이므로 해석적으로
적분이 곤란하기 때문에 Frank-kamanetsukii의 방법을
이용하여 지수항을 변형, 전개하면 (18)식과 같이 된다

$$\exp\left(-\frac{E}{R^0 T}\right) = \exp\left(-\frac{E}{R^0 T} \frac{1}{1+(T-T_c)/T_c}\right)$$

$$\approx \exp\left[-\frac{E}{R^*T} \left\{1 - \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right) + \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^2 + \dots\right\}\right] \quad (18)$$

SHS 반응은 연소화가 진행되면서 순간적으로 상당히 고온까지 올라가고 짧은 시간에 온도가 떨어지기 때문에 즉, 최고온도(T_o)로부터 온도가 떨어진 온도(T)는 최고 온도(T_o)값에 비하여 작기 때문에 급수전개는 제 2항까지로도 충분한 경우가 많다.

따라서 (17)식은 (19)식으로 나타낼 수 있다.

$$v_o^2 = \left(\frac{2\lambda}{Q}\right) \left(\frac{v_R}{M_R}\right) \left(\frac{\rho_o a_{R_o}}{M_R}\right)^{-2} B \exp\left(-\frac{E}{R^*T_c}\right) \left(\frac{R^*T_c^2}{E}\right) \quad (19)$$

② 반응차수가 1차 (n=1)인 경우

반응차수가 0차 이외인 경우에는 화학반응속도는 온도 (T)와 화학종농도(a)에 의존하므로 (6)식을 (5)식에 대입하면 (20)식과 같이 된다.

$$\frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + Q v_R M_R \left(\frac{\rho a_R}{M_R} \right) B \exp\left(-\frac{E}{R^*T}\right) = 0 \quad (20)$$

(9)식으로부터

$$a_R = \frac{1}{Q(\rho v)} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right)$$

을 (20)식에 대입하여 a_R을 소거하고, 0차 반응의 경우와 마찬가지로 Z=dT/dx로 놓고 적분하면 (21)식이 된다.

$$\frac{d}{dx} = -\left(\frac{\lambda}{\rho v}\right) v_R M_R \left(\frac{\rho}{M_R}\right) B \exp\left(-\frac{E}{R^*T}\right) \quad (21)$$

다시 앞에서와 마찬가지로 λ와 ρ가 일정하다고 보고 (18)식을 이용하여 적분한 다음, (10)식을 이용하여 연소속도식을 구하면 (22)식과 같이 된다.

$$v_o^2 \approx \left(\frac{\lambda}{Q}\right) \left(\frac{v_R}{M_R}\right) \left(\frac{\rho_o a_{R_o}}{M_R}\right)^{-1} B \exp\left(-\frac{E}{R^*T_c}\right) \left(\frac{R^*T_c^2}{E}\right) \quad (22)$$

③ 반응차수가 n인 경우

반응차수가 n인 경우도 마찬가지로 방법으로 연소속도식을 구하면 (23)식과 같이 된다.

$$v_o^2 \approx \frac{(2-n)\lambda}{Q} \left(\frac{v_R}{M_R}\right) \left(\frac{\rho_o a_{R_o}}{M_R}\right)^{n-2} B \exp\left(-\frac{E}{R^*T_c}\right) \left(\frac{R^*T_c^2}{E}\right) \quad (23)$$

(23)식을 양변에 ln을 취하면 (24)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$2 \ln\left(\frac{v_o}{T_c}\right) \approx -\left(\frac{E}{R^*}\right) \left(\frac{1}{T_c}\right) + \frac{(2-n)\lambda}{Q} \left(\frac{v_R}{M_R}\right) \left(\frac{\rho_o a_{R_o}}{M_R}\right)^{n-2} \left(\frac{BR^*}{E}\right) \quad (24)$$

따라서 ln(v_o/T_c) 대 1/T_c을 plot한 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

3. 실험방법

3.1. 실험재료

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

3.2. 티타늄 분말 제조

티타늄 분말은 SHS 공정을 이용하여 Ti-sponge와 수소 가스를 반응시켜 티타늄 수소화물(TiH_{1.924})을 합성하고, 이 티타늄 수소화물을 가볍게 분쇄하여 분말화한 다음, 탈수소시켜 제조^{3,4)}한 다음, 체분리하여 사용하였다.

3.3. TiC 합성

titanium carbide의 합성 공정은 Fig.1과 같다.

제조한 티타늄 분말과 carbon black, 또는 여기에 titanium carbide(TiC)를 첨가하여 n-hexane으로 충분히 습식혼합하였다. 혼합된 시료를 완전 진공 건조시킨 후, 유압식 press를 이용하여 상대밀도가 50%, 지름 20 mm, 높이 30 mm의 pellet형 시편을 만들어 Fig.2의 반응장치 안에 넣고, Ar 분위기하에서 점화(반응)시켜 titanium carbide를 합성하였다.

또한, 반응을 중간에 중지시키기 위해 시편(높이 70

Table 1. Starting Materials

| Starting material | Purity | Particle size | Manufacturing Co. |
|-------------------|--------|--|----------------------|
| Ti-sponge | 99.67% | | 昭和電氣 |
| Carbon black | 99.5% | 0.01 μm (specific surface area: 230 m ² /g) | Daicel Chem.Ind.Ltd. |

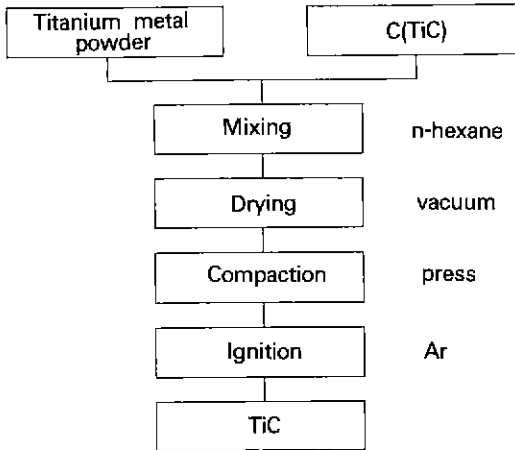
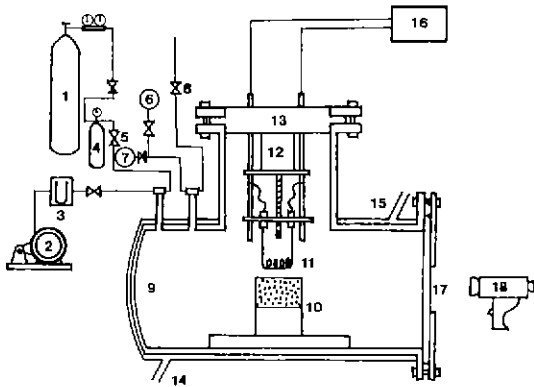


Fig. 1. Schematic diagram of TiC Synthesis process.

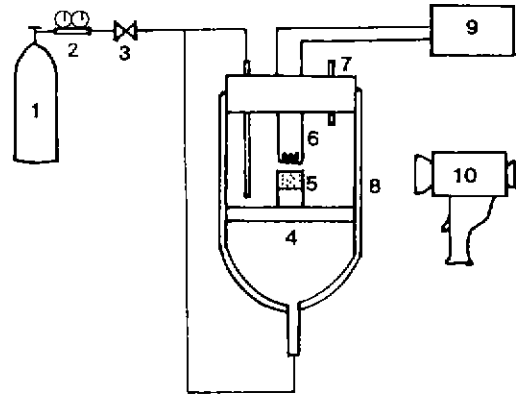


- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. Gas cylinder | 2. Vacuum pump |
| 3. Manometer | 4. Bulb |
| 5. Valve | 6. Pressure gauge |
| 7. Vacuum gauge | 8. Vent |
| 9. Reactor chamber | 10. Sample |
| 11. Tungsten coil | 12. D.C. Motor |
| 13. Bakelite | 14. Cooling water inlet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

Fig. 2. Schematic representation of SHS reactor.

mm)을 Fig.3의 반응기 안에 넣고, Ar 가스를 서서히 흘리면서 앞에서와 같은 방법으로 반응을 시켰다. 이때 반응이 진행되는 중간에 Ar 가스를 순식간에 다량으로 주입시켜 반응을 중간에 멈추게 하고, 반응이 멈춘 부분을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3.4. 측정 및 분석 방법



- | | |
|----------------|-----------------------|
| 1. Ar Cylinder | 2. Regulator |
| 3. Valve | 4. Glass filter |
| 5. Sample | 6. Tungsten coil |
| 7. Vent | 8. Pyrex reactor |
| 9. Trnasformer | 10. Optical pyrometer |

Fig. 3. Schematic representation of SHS reactor to stop the combustion reaction.

3.4.1. 연소온도와 연소파속도

연소온도와 연소파 속도는 optical pyrometer(Minolta, TR-630)와 자체 제작한 속도 측정장치로 전보⁶⁾에 의한 방법과 같이 측정하였다.

3.4.2. X-선 회절분석 및 주사전자현미경 관찰

반응 생성물의 성분은 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 coating시켜 scanning electron microscope(Hitachi, X-650)로 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 티타늄 분말의 크기에 따른 연소온도와 연소파속도

Fig.4과 5는 티타늄 분말의 크기에 따른 연소온도와 연소파 속도의 변화를 나타낸 것으로 티타늄 분말의 입도가 클수록 연소온도와 연소파 속도 폭은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 티타늄 분말의 입자가 작을수록 티타늄 분말이 용융되기 쉽고, 반응계면은 커지기 때문에 반응은 상당히 빨리 진행되어 연소대는 좁게 되며, 반면에 티타늄 분말의 입자가 크면 용융은 느리고, 반응계면은 작아지기 때문에 반응은 느리게 진행되어 연소대는 넓어지게 되는 것으로 생각된다.

이와같이 티타늄 분말의 입자가 크면 일정시간에 연

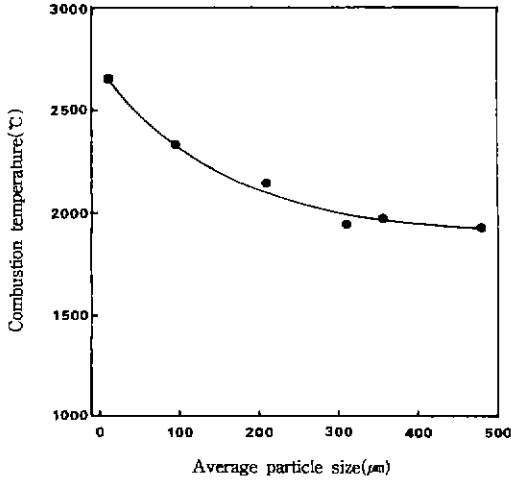


Fig. 4. Effect of the particle size of titanium powders on the combustion temperature in the combustion reaction of the Ti-C system.

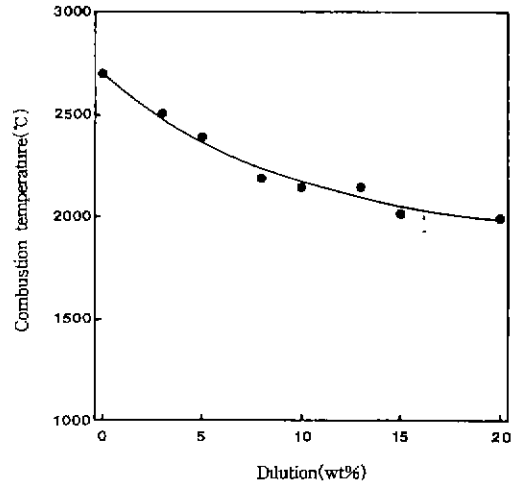


Fig. 6. Effect of dilution on the combustion temperature in the combustion synthesis of titanium carbide.

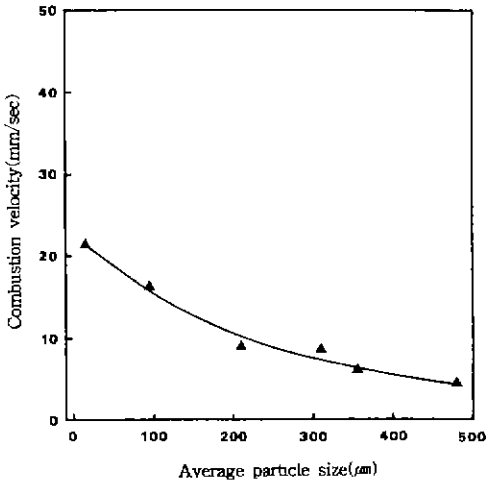


Fig. 5. Effect of the particle size of titanium powders on the combustion velocity in the combustion reaction of the Ti-C system.

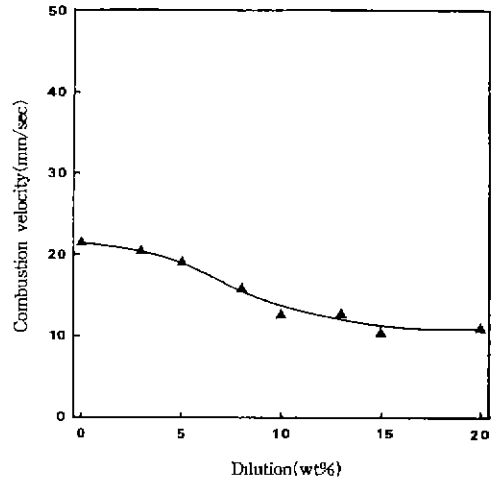


Fig. 7. Effect of dilution on the combustion velocity in the combustion synthesis of titanium carbide.

소에서 생성되는 열량이 적을 뿐만 아니라, 연소대가 넓어지기 때문에 주위로의 열손실이 크게 되어 연소온도는 낮아지는 것으로 추측된다.

4.2. 회석도에 따른 연소온도와 연소파 속도

Fig. 6와 7은 회석도에 따른 연소온도와 연소파 속도의 변화를 나타낸 것으로, 회석도가 증가할수록 연소온도와 연소파 속도의 곡선은 감소하는 것으로 나타났다.

회석도가 증가하면 연소대에서 반응하는 반응물의 양이 상대적으로 적기 때문에 반응에 의해 생성되는 열량이 적어 연소온도는 낮아지게 된다. 연소온도가 낮아지면 티타늄의 용융이 느려지기 때문에 반응계면은 작아져 연소파 속도는 감소하는 것으로 생각된다.

4.3. 탄화티타늄의 반응기구

Okolovich 등¹⁾은 고체-고체 반응중 적어도 하나의 용융된 반응물(Ti)이 존재하는 계에서 combustion front의

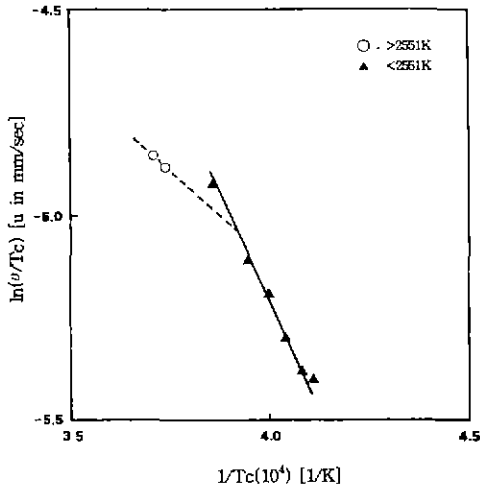


Fig. 8. Temperature dependence of the combustion velocity of diluted and undiluted samples in the combustion synthesis of titanium carbide.

전파에 미치는 용융될 수 없는 반응물(C)의 입자 크기를 이론적으로 고찰하였다. 그들의 결과에 따르면 Ti-C계에서는 근사적으로 1 μm 이하의 탄소 입자에 대해서는 homogeneous reaction scheme이 적용될 수 있다고 하였다.

Nekrasov 등⁸⁾은 용융될 수 없는 반응물 성분(C)으로의 용융된 반응물의 capillary spreading이 연소파 전파에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과에 따르면 연소반응은 용융성분(Ti)의 capillary spreading에 의해 속도가 결정된다고 하였다. 이때의 용융성분의 입자 크기는 Ti-C계의 경우 티타늄의 입자크기가 100 μm 이상이어야 한다고 하였다.

본 실험에서 사용한 반응물의 입도(Ti; under 400 mesh, 평균입자크기:14.7 μm, C; 0.01 μm)는 Okolovich 등과 Nekrasov 등의 실험 결과에서 나온 입자보다 충분히 작았기 때문에 homogeneous reaction scheme이 적용될 수 있다고 생각한다.

Fig. 8은 (24)식을 이용하여 회석도에 따른 연소온도와 연소파 속도 측정 결과를 Arrhenius plot한 것이고, Fig. 9는 회석제를 첨가시키지 않고 반응시켜 합성한 생성물을 XRD로 분석한 결과이다. Fig. 10은 반응물 Ti와 반응이 멈춘 부분 그리고 반응이 충분히 진행된 것을 주사전 자현미경으로 관찰한 것이다.

Fig. 8에서 graph의 기울기가 약 2551 K을 전후하여 두개의 직선으로 나타난 것은 반응이 2단계의 속도결정 단계로 진행되는 것을 의미한다.

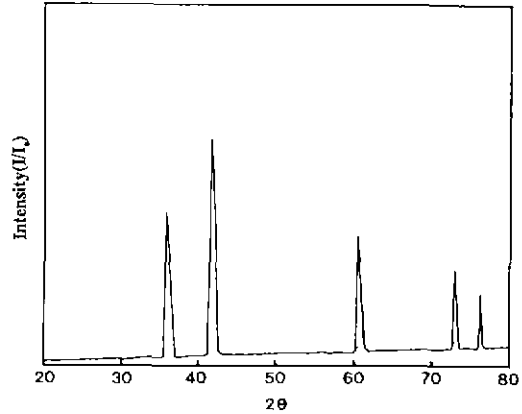


Fig. 9. X-ray diffraction patterns for the synthesized titanium carbide.

Kirdyashkin 등⁹⁾은 Ti-C계에서의 반응은 용융된 Ti속으로 C의 dissolution에 대한 활성화 에너지가 117 kJ/mol이라고 하였으며, Sarian¹⁰⁾은 TiC층을 통한 C의 확산에 대한 활성화 에너지가 347~399 kJ/mol이라고 하였다. 또한 Sarian¹¹⁾은 TiC층을 통한 Ti의 확산에 대한 활성화 에너지는 738 kJ/mol이라고 하였다.

본 실험의 결과, 고온영역(>2551 K)에서 구한 활성화 에너지는 약 148 kJ/mol로 Kirdyashkin 등의 결과와 비슷하였고, 저온영역(<2551 K)에서는 약 355 kJ/mol로 Sarian의 TiC층을 통한 C의 확산이 속도결정단계라고 한 결과와 비슷하였다. 또한 Fig. 10에서 보는 바와 같이 반응이 (a)→(b), (c)→(d) 단계로 진행된 것을 알 수 있으며, 특히 (b), (c)는 용융된 Ti속으로 C가 dissolution되면서 반응이 진행된 것을 보여주고 있다. 이와같은 결과로부터 TiC의 연소합성 반응은 고온(>2551 K)에서는 용융된 Ti속으로 C가 dissolution되면서 반응이 진행되다가 저온(<2551 K)에서는 이미 형성된 TiC층을 통해 C가 원자확산되면서 반응이 계속 진행되어 Fig. 10의 (d)와 같이 완전한 결정 형태를 이루는 것으로 생각된다.

원자확산¹²⁾은 구성원소들간의 반응과정에서 불완전하게 형성된 화합물들이 완전한 화합물을 형성하기 위해 원자가 vacancy로 이동하면서 반응이 완결되는 것으로, 이와 같은 원자확산은 두 원자간의 결합력과 온도에 영향을 받게 된다. 온도가 높으면 원자간 거리가 커지고, 운동량이 많아져 확산이 쉽게 일어나게 되는데, 이때 원자가 이동할때 필요한 에너지가 활성화 에너지가 된다.

Ti-C계의 연소반응에서도 처음에 형성된 탄화티타늄(TiC_x)은 거의 C가 포화되지 않은 상태(x<1)의 화합물

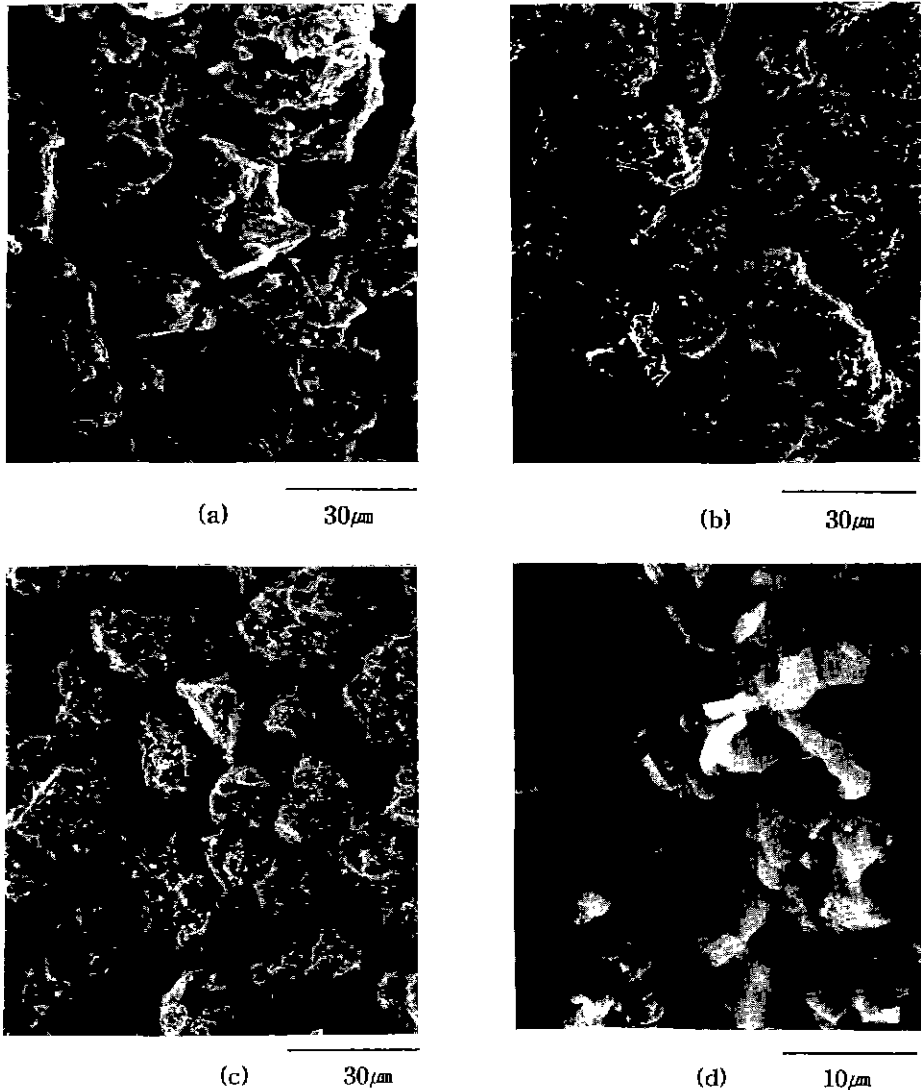


Fig. 10. Scanning electron micrographs of titanium particle (a), incompletely combusted parts (b, c) and completely combusted product (d).

이기 때문에, 구성원자들은 완전한 화합물을 형성하기 위해 격자내에서 원자가 확산되면서 disorder-order transition을 일으키게 된다. 즉, carbon deficiency로 인한 vacancy로 탄소 원자가 이동하면서 stoichiometric carbide에 가깝게 탄화티타늄을 형성하고 새로운 vacancy를 만들게 된다. 또 이 새로운 vacancy로 탄소 원자가 이동하면서 반응은 계속 일어나게 되는 것으로 생각된다.

또한, 연소반응은 반응온도가 상당히 높기 때문에 원자의 확산속도가 종래의 합성방법에 비해 상당히 빠를 것으로 추측된다.

이상의 반응물 입자 크기에 따른 연소반응 형태와 활성화 에너지값 비교를 토대로 Ti-C계의 연소반응은 반응 전기에는 용융된 Ti속으로 C가 dissolution 되면서 반응이 진행되는 단계가 속도결정 단계이고, 반응 후기에는 TiC층을 통하여 C가 원자확산되면서 반응이 진행되는 단계가 속도결정 단계로 추측된다.

4.4. 입도분석

Fig. 11은 출발원료인 Ti와 합성된 TiC 분말에 대한 입도분포를 나타낸 것이다. 본 연구에서 합성한 TiC의

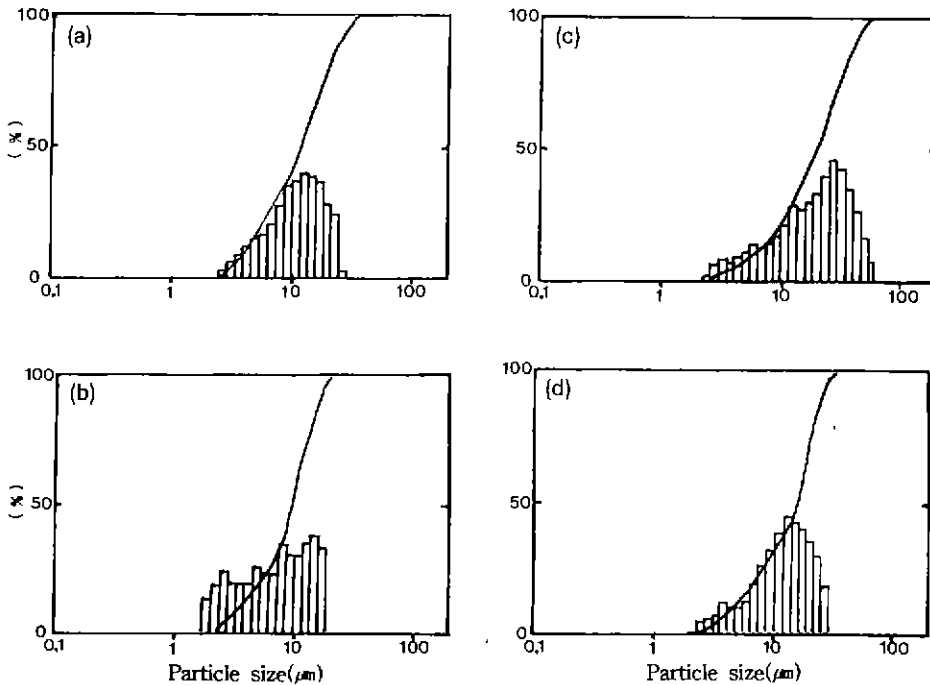


Fig. 11. Size and cumulative distribution of titanium powders (a, c) and titanium carbide powders (b, d).

평균입자크기는 출발원료(Ti)의 평균입자크기가 18.7 μm (a)일 때는 7.5 μm (b), 43.0 μm (c)일 때는 25.6 μm (d)로 작게 나타났다. 이와 같은 현상은 TiC의 연소합성 반응은 앞에서 언급한 바와 같이 먼저 용융된 Ti 속으로 C가 dissolution되면서 반응이 진행되다가, 이미 형성된 TiC_x ($x < 1$)층을 통해 C가 원자확산 되면서 구조화되고, 안정한 결정 형태를 이루기 때문에, 부분적으로 x값이 적은 쪽으로 탄소 원자의 확산이 용이하게 일어나게 된다. 이와 같은 부분적인 탄소 원자의 이동 차가 입자형태의 변화를 일으켜 평균입자 크기가 작아진 것으로 생각된다.

5. 결 론

탄화티타늄의 연소합성 공정에서는 티타늄 분말의 입자크기와 회석도에 따라 연소온도와 연소파 속도는 변하였으나 TiC는 용이하게 합성되었다.

1. 티타늄 분말의 입자가 클수록 연소온도와 연소파 속도는 감소하였다.
2. 회석도가 증가할수록 연소온도와 연소파 속도는 감소하였다.
3. TiC의 생성반응은 반응 초기에는 용융된 Ti 속으로 C가 dissolution되는 단계가 속도결정 단계이고, 반응

후기에는 이미 생성된 TiC층을 통한 C의 원자확산 단계가 속도결정 단계로 추측되었으며, 이 반응에서 구한 결보기 활성화 에너지는 각각 148 kJ/mol, 355 kJ/mol이었다.

4. 합성된 TiC의 평균입자 크기는 출발원료 Ti의 평균입자 크기보다 작았다.

NOMENCLATURE

- T : 온도(K)
- k : 열전도도(J/cm \cdot sec \cdot K)
- C_p : 열용량(J/g \cdot K)
- Q : 반응열(J/g)
- ϕ : 평균화학반응속도(단위시간, 단위부피당 연소생성물로 변환하는 가연성 혼합체의 질량(g/sec \cdot cm 3))
- γ : 압분체 반경(cm)
- ε : 복사능
- T_c : 연소온도(K)
- λ : effective thermal conductivity(J/cm \cdot sec \cdot K)
- C : 평균비열(J/g \cdot K)
- M : 화학종의 분자량
- v : 화학반응의 양론계수

- B : 화학반응의 빈도인자
 E : 활성화에너지
 t : 시간(sec)
 ρ : 압분체 밀도(g/cm^3)
 x : axial distance(cm)
 α : 열전달 계수($\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$)
 T_0 : ambient temperature(K)
 σ_0 : Stefan-Boltzman 상수($\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{K}^4$)
 v : 연소속도(K)
 n : 반응차수
 R_0 : 기체상수
 a : 질량분율
 첨자 R : 반응물질
 첨자 P : 연소생성물질

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. 하 호, "SHS법에 의한 티타늄 분말 제조 및 질화티타늄, 탄화티타늄 합성에 관한 연구," 인하대학교 대학원 박사학위 청구논문 (1993).
4. 하 호, 박승수, 이희철, "SHS법에 의한 티타늄 수소 화물 합성 및 티타늄 분말 제조에 관한 연구," *공업화학회지*, **5(2)**, 263 (1993).
5. 이희철, "연소합성의 화학 - 재료합성 가공의 순간 프로세스 -," pp. 23, 반도출판사 (1993).
6. 하 호, 김광래, 이희철, "자체반응열 고온합성법에 의한 질화티타늄 합성에 관한 연구," *요업학회지*, **30(12)**, 1096 (1993).
7. E.A. Okolovich, A.G. Merzhanov, B.I. Khaikin and K.G. Shkandinskii, "Propagation of the Combustion Zone in Melting Condensed Mixtures," *Combust. Explos. Shock Waves*, **13(3)**, 264 (1977).
8. E.A. Nekrasov, Yu.M. Maksimov, M.Kh. Ziatdinov and A.S. Shteinberg, "Effect of Capillary Spreading on Combustion-Wave Propagation in Gas-Free Systems," *Combust. Explos. Shock Waves*, **14(5)**, 575 (1978).
9. A.I. Kirdyashkin, Yu.M. Maksimov and E.A. Nekrasov, "Titanium-Carbon interaction Mechanism in a Combustion Wave," *Combust. Explos. Shock Waves*, **17(4)**, 377 (1981).
10. S. Sarian, "Diffusion of Carbon in TiC," *J. Appl. Phys.*, **39(7)**, 3305 (1968).
11. S. Sarian, "Anomalous Diffusion of ^{14}C in $\text{TiC}_{0.67}$," *J. Appl. Phys.*, **39(11)**, 5036 (1968).
12. V. Vlask, "Elements of Materials Science and Engineering," Addison-Wesley Publishing Company, 133 (1980).