

자전연소합성 반응중 속빈 TiC 섬유 형성 기구

윤준도 · 방환철
경남대학교 신소재공학부
(2000년 2월 7일 접수)

Forming Mechanism of TiC Hollow Fibers during Self-Propagating High Temperature Synthesis

Jondo Yun and Hwancheol Bang

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received February 7, 2000)

초 록

자전연소 합성법(SHS)을 이용하여 탄소섬유와 티타늄 분말로부터 TiC 섬유를 합성할 때 속빈 섬유가 형성되는 메카니즘을 고찰하였다. 속빈 섬유 형성과정을 계면반응속도, 확산속도, 몰부피를 중심으로 분석하고 팽창각(expanding shell) 모델을 제시하였으며 이 모델을 축소심 모델과 용해석출 모델과 비교 고찰하였다. TiC-C 공정온도인 3049K를 임계로 하여 공정온도 이상에서는 용해석출 과정을, 공정온도 이하에서는 팽창각 과정을 제안하였으며 이는 실험결과와 잘 부합되었다. TiC 희석제 첨가에 따른 단열온도 변화량을 계산하여 섬유상 TiC 제조를 위하여 요구되는 희석제의 이론적 최소량을 결정하였으며, 결정된 값, 25.6%는 희석제 첨가 실험결과와 잘 맞는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Forming mechanism of fibrous TiC during self-propagating high temperature synthetic reaction was analyzed and suggested. It was revealed that critical temperature for the stable fiber formation was not the melting point of TiC, but the eutectic reaction temperature of TiC and C. Minimum amount of TiC diluent addition required to form fibers was calculated to be 25.6%, which was consistent with the experimental result. Synthesized fibers were found hollow tube-like. The morphology was explained by the diffusion rates of C and Ti in TiC, and by the molar volume change of C during the reaction. Expanding shell model was suggested for the hollow fiber formation mechanism.

Keywords : SHS, Hollow fibers, Formation mechanism, Expanding shell, Solution and precipitation

1. 서 론

자전연소 합성법(SHS)은 반응물들의 반응열을 이용하는 방법으로 미세한 분말상의 반응물질을 혼합하여 압축성형한 후 성형체의 한 쪽 끝에서 적당한 열원을 이용하여 점화하여 반응을 개시시키면 반응에 의해 형성된 자체 반응열에 의하여 자발적인 반응이 이루어지며, 원하는 물질이 합성된다. 이 합성법은 자체반응열이 높아 반응물에 포함된 불순물을 증발시켜 순도가 높은 재료를 얻을 수 있고, 공정과 장치가 간단하며, 소결성과 반응성이 높은 분말이 제조되며, 즉석 공정으로 복합체를 제조할 수 있는 이점이 있다. 이 방법을 이용하면 탄화물, 질화물, 붕화물, 산화물, 붕화물 등 500여 가지 이상의 물질이 합성된다.¹⁻⁵⁾

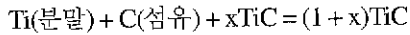
탄화티타늄은 고용점, 고경도, 내마모성, 내식성 등이 좋아서 연마재, 절삭공구, 내마모재 등으로 사용되거나, 금속이나 세라믹 복합재료의 강화제로 사용된다.⁶⁾ 탄화티타늄은

합성반응의 발열량이 대단히 커서 자전연소합성 반응이 쉽게 일어나는 이점이 있고, 그에 따라 자전연소합성법에 의한 탄화티타늄 제조에 대하여 많은 연구가 국내외적으로 진행되어 왔다.⁷⁻¹⁰⁾ 특히, 자전연소합성법으로 섬유상 TiC를 제조하려는 시도가 있었고 그에 대한 결과가 일부 발표되어 있다. 멀린스 등^{11,12)}은 탄소섬유와 금속 티타늄을 반응시켜 탄화티타늄 섬유 제조에 성공하였고 최 용 등¹³⁾은 탄화티타늄 섬유를 강화제로 하는 알루미늄기 복합체를 제조하였다. 윤준도 등¹⁴⁾은 테르밋 반응을 이용하여 알루미늄-탄화티타늄 세라믹 복합체의 제조방법을 보고하였다. 보고자들은 합성된 섬유가 속빈 모습을 하고 있음을 관찰하였으나, 그 형성 메카니즘은 명확히 밝히지 못하였다.

본 연구에서는 TiC 섬유를 자전연소합성법으로 합성하고 섬유 모폴로지를 조사하며, 합성조건에 따른 모폴로지 변화를 통하여 TiC 섬유의 형성 과정을 고찰하고 그 메카니즘을 제안하고자 한다.

2. 실험 방법

반응 원료물질로는 티타늄 분말 (준순매티사, 325메시, 순도 99%)과 탄소 섬유(태광산업, 직경 6.8 μm, 길이 1 mm)를 사용하였으며, 다음 반응식과 같이 TiC 분말을 희석제로서 0, 10, 20, 30 무게% 첨가하여 (x=0, 0.1, 0.2, 0.3) 사용하였다.



칭량한 분말을 알루미늄이나 유발에서 충분히 혼합한 뒤, 혼합분말을 유압프레스를 이용하여 30 MPa의 압력으로 가압하여 직경 20 mm의 원통형 시편을 제조하였다. 성형된 시편을 탄소 아크를 이용하여 점화시켜 자전연소 반응이 일어나도록 하였다. 합성된 분말에 대하여 엑스선 회절 분석기와 주사전자 현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

2. 결과 및 고찰

2.1. TiC 합성 결과

자전연소합성법으로 합성한 시편들은 Fig. 1의 엑스선 회절분석 결과에서 보는 바와 같이 대부분 TiC로 합성되었다. 희석제를 첨가하지 않고 합성한 시편의 미세구조를 보면 시편의 표면 근처(Fig. 2a)에서는 섬유상이 형성되었으나 시편의 내부(Fig. 2b)에서는 섬유상이 형성되지 않았다. 희석제를 10% 또는 20% 첨가하고 합성한 시편의 경우에는 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 시편의 표면 근처에는(Fig. 3a, Fig. 3c) 섬유가 형성되었으나 내부에는(Fig. 3b, Fig. 3d) 섬유가 거의 형성되지 않았다. 그러나, 희석제를 30% 첨가하여 합성한 시편에서는 표면과(Fig. 4a) 내부(Fig. 4b) 모두에서 섬유가 형성되었음이 관찰되었다.

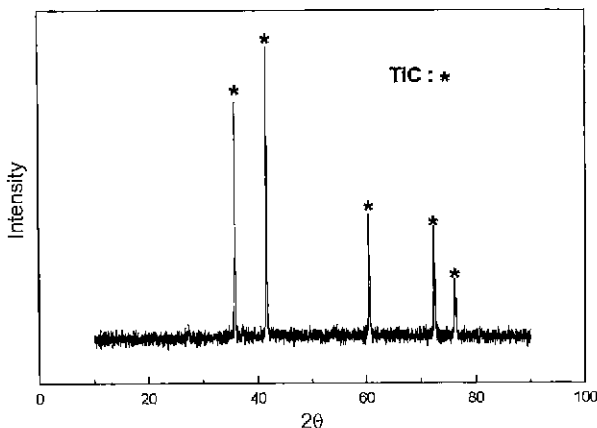


Fig. 1. X-ray diffractometer pattern of synthesized TiC specimen.

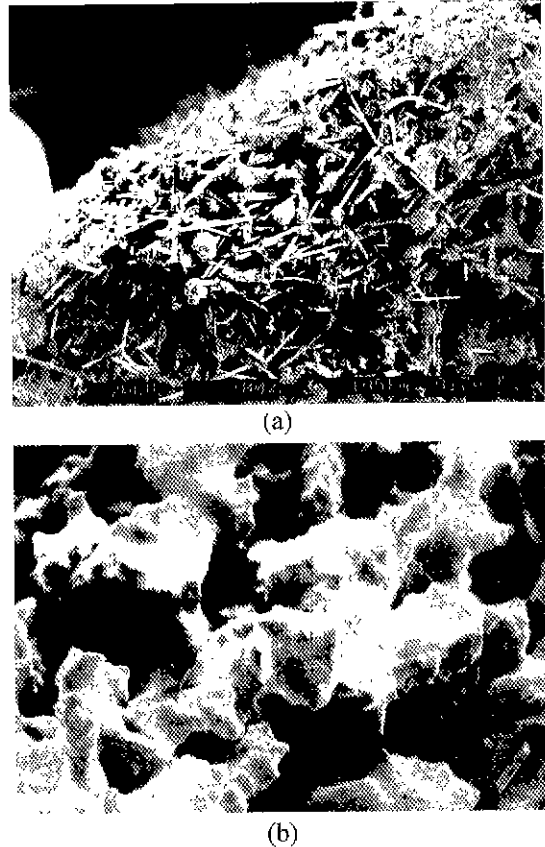


Fig. 2. SEM micrographs of TiC specimen in the absence of diluent. a) near the surface, and b) inside of the specimen.

2.2. 섬유 형성 메커니즘

티타늄과 탄소와의 자전연소합성반응의 이론적 반응온도인 단일온도(T_{ad})는 3210 K로 TiC의 용점과 같다.¹⁵⁾ 티타늄은 용점이 1941 K로 반응도중 녹아서 액상으로 존재하고 탄소는 4099 K가 승화점이므로 고상으로 존재한다. 고상 탄소섬유와 액상 티타늄간의 반응이 일어나고 섬유가 형성되는 과정에 대하여 기존에 제시된 메커니즘으로는 축소심 (shrinking core) 모델과 용해석출 (solution-precipitation) 모델이 있다.¹³⁾ 축소심 모델을 모식도로 그리면 Fig. 5와 같은데, 탄소섬유 표면에서 용융된 티타늄과의 반응에 의해 TiC 층이 형성되고, 그 TiC층을 통하여 확산해 들어온 티타늄이 TiC/탄소섬유 계면에서 탄소와 반응하여 새로운 TiC를 형성함으로써 TiC층이 계속 내부로 자라 TiC 섬유가 형성된다는 이론이다. 이 모델의 특징은 TiC가 갖는 두 계면, 즉 외부의 TiC/Ti 계면과 내부의 C/TiC 계면 중 내부계면이 중심쪽으로 이동하고 탄소층이 감소하여 마치 심이 축소하듯이 새로운 상이 형성된다는 것이다.

그러나, TiC의 성장은 내부계면의 이동과정과 외부계면의 이동과정이 서로 독립적으로 병렬 관계를 이루며 둘 중 더 빠른 것이 전체 속도를 지배하게 된다. 내부계면이 이동하

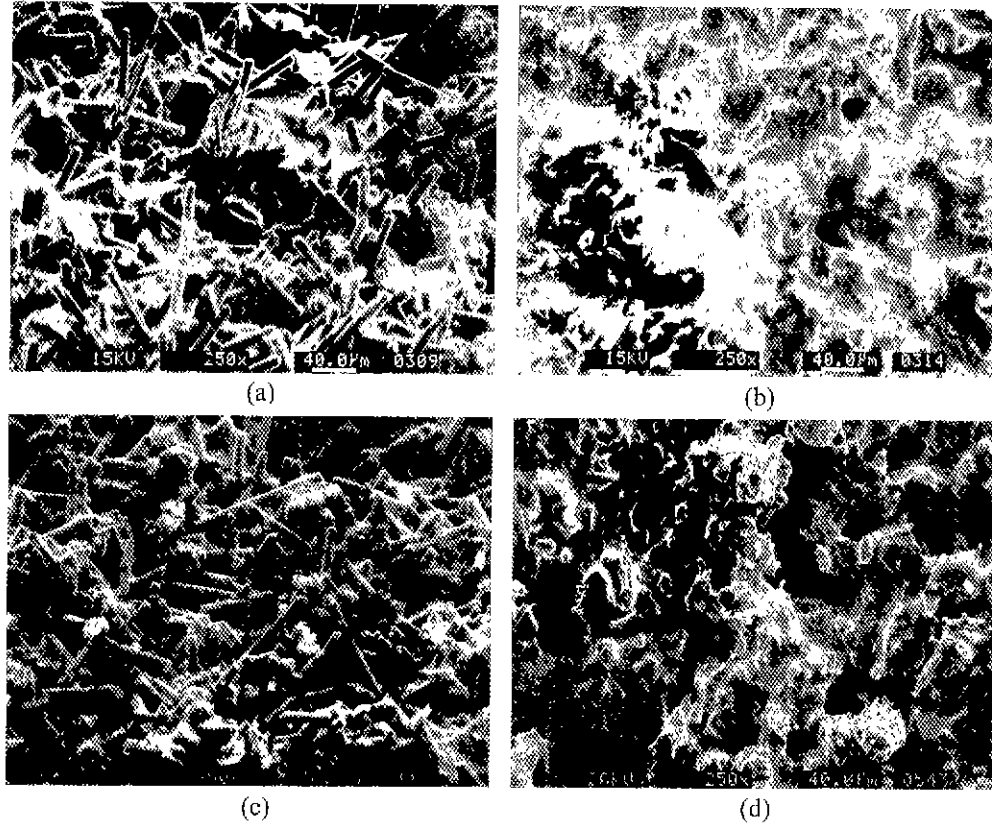


Fig. 3. SEM micrographs of TiC specimen synthesized in the presence of diluent of a) 10%, near the surface, and b) 10%, inside. c) 20%, near the surface, d) 20%, inside.

려면 외부의 액상 티타늄이 고상 TiC로 들어가 확산에 의하여 이동을 하여 내부계면에 도달하면 탄소와의 계면반응에 의하여 TiC를 형성해야 한다. 반면에, 외부계면이 이동하려면 내부의 탄소가 TiC 격자로 들어가 확산에 의하여 이동을 하여 외부계면에 도달하면 티타늄과의 계면반응에 의하여 TiC를 형성해야 한다. 각 계면의 이동은 계면반응속도와 확산속도가 서로 경쟁하는 종속적 직렬 관계를 이루고 있어서 느린 것이 각 계면의 이동속도를 지배하게 된다. 만일 각 계면이동 과정이 확산 지배라고 가정한다면 TiC를 통한 Ti의 확산과 C의 확산 중 더 빠른 것이 전체 TiC 성장속도를 지배할 것이다. TiC는 암염구조를 갖는 물질인데 TiC 내에서 Ti와 C는 각각의 아격자(sublattice)를 통하여 확산을 하고 비정량성의 영향을 받지만 그래도 C의 확산이 Ti의 확산보다 1000배 이상 빠른 것으로 보고되어 있다.^{16,17)} 그러면 TiC/Ti 외부계면의 이동속도가 내부계면의 이동속도보다 훨씬 빨라서 TiC층은 외부로 성장해 갈 것이고 그렇게 되면 심이 축소하기 보다는 마치 외부 껍질이 팽창하는 것과 같은 팽창각(expanding shell) 모델을 적용하는 것이 더욱 타당할 것이다 (Fig. 6).

한편, 계면반응 지배를 가정한다면, TiC/Ti 외부계면에서의 계면반응속도와 C/TiC 내부계면에서의 계면반응속도 중

빠른 것이 전체반응 속도를 지배하게 될 것이다. 계면반응속도를 비교할 수 있는 데이터는 현재 보고된 바가 없으나, 계면 이동시의 안착율(accommodation factor)은 측면성장이나 정합계면이 아닌 경우에는 생성물이 액상중에서 성장하는 것이 고상 중에서 성장하는 것보다 높을 것으로 예상되고¹⁸⁾ TiC/Ti 외부계면의 이동속도가 더 높을 것으로 예상된다. TiC층이 내부로 자라는 것을 방해하는 또다른 요소가 있는데, 이는 반응에 따른 몰부피의 증가이다. 탄소의 몰부피는 6.67 cm^3 이고 TiC의 몰부피는 12.15 cm^3 이므로 1 몰의 탄소가 1 몰의 Ti와 반응하여 1 몰의 TiC로 변화할 때 $12.15/6.67 \approx 1.8$ 배의 부피 팽창을 수반하게 된다. 외부계면에서는 액상 Ti와 접촉하고 있으므로 부피팽창이 문제없으나, 내부계면에서는 공간의 여유가 없어서, TiC층이 형성되어 섬유중심쪽으로 계속 성장한다면, 부피팽창으로 탄소 섬유 내에 압축응력이 생기게 되고, 압축응력은 화학포텐셜을 높이므로 TiC 생성이 어려워지게 된다. 이는 결국 내부계면에서의 계면반응속도를 감소시키는 요인이 되어, 계면반응 지배의 경우 외부계면이동에 의한 성장에 중요한 역할을 할 것이다.

그런데, 선행연구에서¹⁹⁾ TiC 형성에 대한 활성화 에너지는 $364 \pm 25 \text{ kJ/mol}$ 로 측정되어, 탄소의 TiC 내에서의 확산

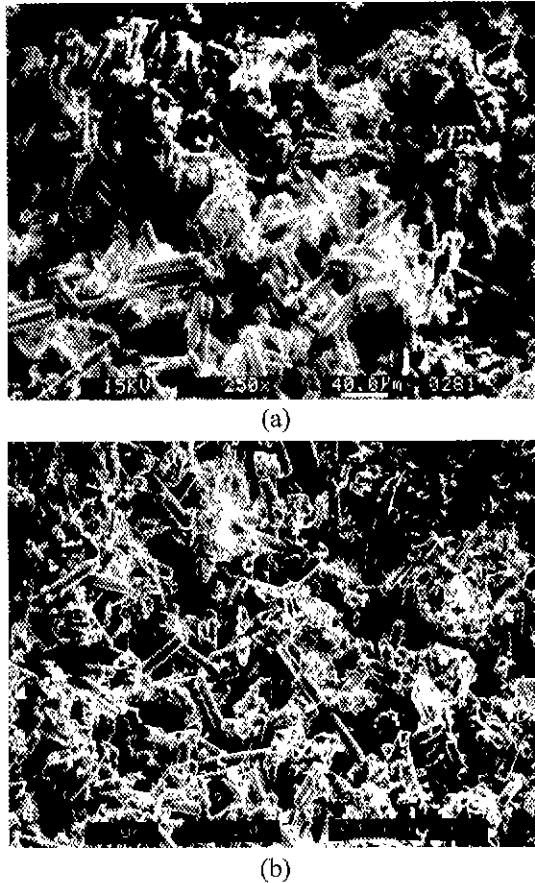


Fig. 4. SEM micrographs of TiC specimen synthesized in the presence of 30% diluent, taken from a) near the surface, b) inside of the specimen.

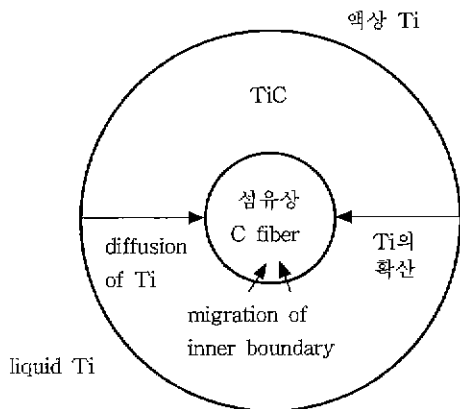


Fig. 5. Schematic of the shrinking core model.

과정에 대한 활성화 에너지 398 kJ/mol과 비슷하고, TiC 성장은 탄소 확산속도가 지배한다고 보고된 바가 있다. 그렇게 되면 섬유내부의 C가 빠른 확산으로 모두 빠져나가 외부계면에서 TiC를 형성하며 섬유내부에는 빈 공간이 형성될 수밖에 없는데, 관찰된 TiC 섬유의 속빈 형상과 잘

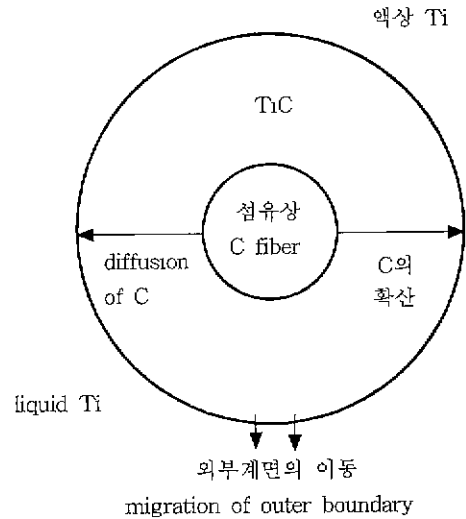


Fig. 6. Schematic of expanding shell model.

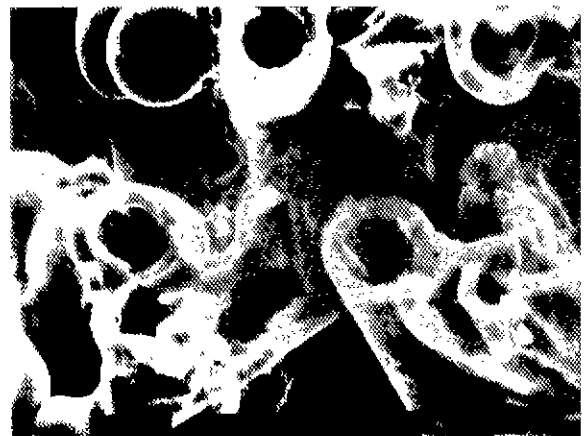


Fig. 7. Morphology of TiC fibers synthesized by SHS. Note the hollow shape of the fibers.

일치하고 있다 (Fig 7). 측정된 TiC 섬유의 외경이 10.35 마이크로미터이고 내경이 6.82 마이크로미터로 원래 탄소섬유의 직경 6.8 마이크로미터와 비슷한 것도 위에 서술한 팽창각 모델을 뒷받침하고 있다.

탄소섬유가 액상 Ti 중에 있을 때, TiC가 형성되는 곳이 과연 탄소섬유 표면인가 아니면 다른 곳인가에 대하여 고려하여야 한다. 왜냐하면, TiC가 섬유표면이 아닌 다른 곳에서 성장한다면 합성된 TiC는 섬유형상을 하지 않고 있을 것이기 때문이다. TiC가 탄소표면에서 성장하려면, 탄소와 TiC가 평형관계를 이루고 있어야 한다. 이 조건은 Fig. 8의 Ti-C 상평형도²⁰⁾에서 보는 바와 같이 반응온도가 공정온도 (T_F)이하일 때 만족된다. 탄소섬유의 표면은 국부적으로 탄소농도가 높고, 그 표면에 티타늄이 존재하기만 하면 TiC를 형성하는 것이 거의 에너지를 낮출 수 있기 때문에 T_F 이하에서는 탄소섬유 표면에서 TiC가 성장한다. 반면에, 반응

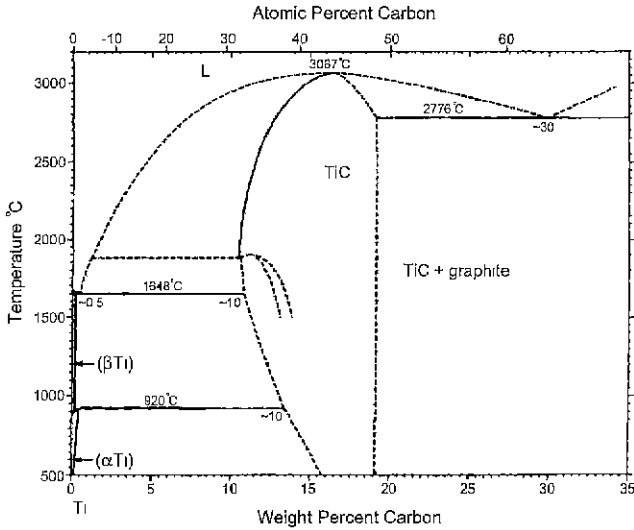


Fig. 8. Ti-C phase diagram (from ref. 20).

온도가 T_E 이상에서는 탄소와 (Ti,C)액상이 평형관계를 이루므로 국부적으로 탄소의 농도가 높은 탄소섬유 표면에서는 (Ti,C) 액상이 존재하여야 하며, 따라서, TiC는 탄소표면이 아니라 탄소의 농도가 낮은 액상내의 다른 곳에서 형성되어야만 한다. 이 과정은 탄소가 (Ti,C) 액상에 용해하고 TiC가 재석출하는 용해석출형 반응이며 그렇게 되면, 합성된 TiC는 탄소섬유의 형상을 따르지 않고 비섬유상을 하게 된다 (Fig. 9). 이러한 설명은 TiC 합성 과정이 저온에서는 탄소화속도가 지배하는 탄화메카니즘에서 고온으로 가면 탄소용해속도가 지배하는 용해석출과정으로 바뀐다는 보고와 부합되는 것이다.¹⁹⁾

3.3. 회석제 첨가 효과

본 연구에서의 실험결과, 회석제를 첨가하지 않은 시편의 경우 반응 후 시편 표면근처에서는 섬유가 형성되었으나 내부에서는 섬유가 형성되지 않았다. 이는 시편 내부와 외부

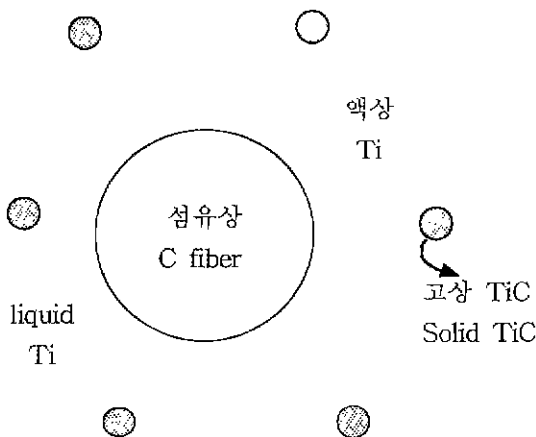


Fig. 9. Schematic of solution-precipitation model.

간의 온도구배가 존재하기 때문인데, 자전연소합성 반응도 중 시편내부는 반응온도가 단일온도인 TiC의 용점과 비슷할 것으로 생각되며, 시편표면에서의 반응온도는 열손실로 단일온도보다 낮을 것이고 T_E 보다 낮아질 가능성이 있다. 그러면, 시편내부에서는 용해석출과정으로 섬유가 형성되지 않고 시편표면에서는 $T < T_E$ 이므로 팽창과 과정으로 섬유가 형성될 것이다. 회석제를 첨가하여 단일온도를 T_E 보다 낮출 수 있다면 시편내부에서도 섬유형성이 가능할 것인데, 회석제 첨가량에 따른 단일온도 변화를 예측하는 것은 중요할 것이다.

다음 식과 열역학 데이터를 이용하여^{15,21)} 회석제 첨가량에 따른 단일온도 변화량을 계산하였고 이를 Fig. 10에 나타냈다. TiC 합성반응의 단일온도는 용점과 같으므로 회석제를 어느 정도이상 넣어서 용융 엔탈피를 소거하여야 단일온도가 낮아지는데 그 계산된 값은 그림에서 보는 바와 같이 17.9% 이상이였다.

$$\Delta H_{298}^0 + (1+x) \left[\int_{298}^{T_m} C_p dT + v \Delta H_m \right] = 0$$

여기에서 ΔH_{298}^0 은 298 K에서의 반응 엔탈피이고, x 는 회석제 첨가량, T_m 은 용점, C_p 는 열용량, v 는 액상형성분율, ΔH_m 은 용융 엔탈피이다. 단일온도를 공정온도 3049 K이하로 낮추기 위하여 필요한 회석제의 양을 계산하면 25.6%가 되므로 회석제를 그 이상 첨가할 때만이 TiC 섬유상을 합성할 수 있게 된다. 이는 본 연구에서 회석제 20% 이하로 첨가시에는 섬유가 형성되지 않고, 회석제 30% 첨가시에는 섬유상이 형성된 결과와 일치하는 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 티타늄 분말과 탄소 섬유를 이용하여 SHS 법으로 TiC 섬유를 제조하였는데 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1. 합성된 TiC 섬유는 속빈 형상을 하고 있었다. 그 형성

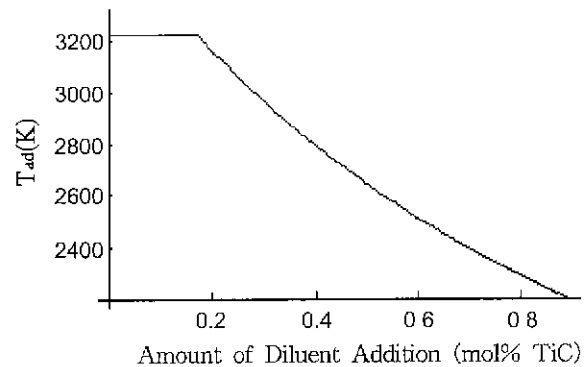


Fig. 10. Change of the adiabatic temperature (T_{ad}) with the addition of TiC as a diluent.

과정에서 TiC 내부에서의 탄소와 티타늄의 확산속도 차이와 반응에 따른 몰부피 증가의 두가지 요인을 분석하였으며 팽창각(expanding shell) 과정을 제시하였다.

2. 반응시 TiC 회석제를 첨가하지 않거나 20% 이내로 첨가한 경우에는 시편 표면근처에서는 섬유상이 형성되었으나, 시편의 내부에서는 섬유상이 형성되지 않았다. 반면에, 회석제를 30% 첨가한 경우에는 시편 전체에 걸쳐서 섬유상이 형성되었다. 이는 반응온도가 TiC와 C의 공정온도인 3049 K를 기점으로 하여 팽창각 과정에서 용해석출과정으로 바뀌며 그에 따라 생성물의 형태가 달라지는 것으로 잘 설명되었다.

3. 섬유상 TiC를 제조하기 위한 조건은 단일온도 계산에서 이론적으로 TiC 회석제를 25.6% 이상 첨가하여야 하는 것으로 나타났으며, 이는 실험 결과와 잘 부합되었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 경남대학교 학술연구조성비의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한, 본 논문의 저자들은 경남대학교 대학원 고철호, 임동원, 김봉섭씨의 기술적 협조에 감사드립니다.

REFERENCES

1. V. Hlavacek, "Combustion Synthesis: Historical Perspective," *Ceram. Bull.*, **79**(2), 240-243 (1991).
2. J. W. McCauley, "A Historical and Technological Perspective on SHS," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(9-10), 1137-1191 (1990).
3. J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar, "Review: Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *J. Mater. Sci.*, **27**, 6249-6273 (1992).
4. 한유동, 송인혁, "SHS 공정의 기술현황," *요업기술*, **10**(2), 162-172 (1995).
5. 연소합성 연구회 편집, 이희철 번역, "연소합성의 화학." 반도체출판사, 1995.
6. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Ed. by A. W. Weimer. Chapman & Hall, London, UK. 1997.

7. 김상환, "SHS 공정에 의한 첨단 세라믹의 합성," *요업재료의 과학과 기술*, **6**(1), 24-37 (1991).
8. 이형복, 정윤중, 여철현, 김관일, "SHS 법에 의한 TiC의 합성 및 소결특성," *요업학회지*, **27**(1), 118-126(1990).
9. A. Merzhanov, G. Karyuk, I. Borovinskaya, S. Sharivker, E. Moshkovskii, V. Prokudina and E. Dyad'ko, "Titanium Carbide Produced by Self-Propagating High-Temperature Synthesis-Valuable Abrasive Material," *Poroshkovaya Metall.*, **10**, 50-55(1981).
10. D. Halverson, K. Ewald and Z. Munir, "Influence of Reactant Characteristics on the Microstructures of Combustion-Synthesized Titanium Carbide," *J. Mater. Sci.*, **26**, 4583-4594(1993).
11. M. E. Mullins and E. Riley, "The effect of Carbon Morphology on the Combustion Synthesis of Titanium Carbide," *J. Mater. Res.*, **4**(2), 408-411(1989).
12. Y. Choi, M. E. Mullins, K. Wijayatileke and J. K. Lee, "Processing Effects on the Morphology of Titanium Carbide in Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *High Temp. Technol.*, **8**(3), 227-229(1990).
13. Y. Choi, M. E. Mullins, K. Wijayatileke and J. K. Lee, "Fabrication of Metal Matrix Composites of TiC-Al through Self-Propagating Synthesis Reaction," *Metall. Trans. A.*, **23A**, 2387-2392(1992).
14. J. Yun and H. Bang, "Preparation of Titanium Carbide Fiber-Reinforced Alumina Ceramic Matrix Composites by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Kor. J. Ceram. Soc. (International Edition)*, **4**(3), 171-175(1998).
15. J. Holt and Z. Mumr, "Combustion Synthesis of Titanium Carbide: Theory and Experiment," *J. Mater. Sci.*, **21**, 251-259(1986).
16. S. Sarian and J. M. Criscione, "Diffusion of Carbon in TiC," *J. Appl. Phys.*, **39**(7), 3305-3310(1968).
17. S. Sarian, "Diffusion of Ti in TiC," *J. Appl. Phys.*, **40**(9), 3515-3520(1969).
18. D. A. Porter and K. E. Eastering, "Phase Transformations in Metals and Alloys." Chapter 3, Van Nostrand Reinhold, England, 1981.
19. J. Holt and S. D. Dunmead, "Self-heating Synthesis of Materials," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **21**, 305-34(1991).
20. T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams," *Amer. Soc. Met.*, **1**, p. 595 (1986).
21. JANAF Thermochemical Tables, Second Edition., Nat. Bureau. Stand., Washington D. C., USA, 1971.