

자전연소합성법에 의한 여러 가지 섬유상 및 입상 탄화물의 제조

방 환 철 · 윤 존 도

경남대학교 신소재공학부

Fabrication of Various Carbides with Fibrous and Particulate Shapes by Self-Propagating High Temperature Synthesis Method

Hwancheol Bang, and Jondo Yun

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University

(2000년 2월 7일 받음, 2000년 3월 31일 최종수정본 받음)

초 록 자전연소합성(SHS)법을 이용하여 탄소섬유와 티타늄, 지르코늄, 니오븀, 규소, 붕소, 중석, 몰리브덴의 분말로부터 여러 가지 섬유상 탄화물의 합성을 시도하였다. 티타늄과 지르코늄은 예열없이, 그 이외의 경우는 전기로 또는 화학로를 사용하여 예열하며 반응을 일으킨 결과, TiC, ZrC, NbC, SiC, B₄C, WC, Mo₂C의 순수한 탄화물이 형성되었다. TiC, ZrC, NbC, 및 B₄C 탄화물의 형상은 속이 빈 섬유상이었고, SiC는 보다 작은 입자와 미세 휘스커로 이루어진 섬유상을 하고 있었고 WC와 Mo₂C는 비섬유상을 하고 있었다. 여러 가지 형상의 형성 원인에 대하여 합리적 설명을 시도하였으며 정성적 메카니즘을 제안하였다.

Abstract Fabrication of various carbide fibers from carbon fibers and elementary powders of Ti, Zr, Nb, Si, W, B, and Mo by self-propagating high temperature synthesis was attempted. It was found that the almost pure phase of TiC, ZrC, NbC, SiC, WC, B₄C, and Mo₂C carbides were successfully produced. The three types of morphologies were observed. TiC, ZrC, NbC, and B₄C had a hollow-type fibrous shape. SiC had a fiber shape consisting of smaller particles and fine whiskers. WC and Mo₂C had non-fibrous shapes. The reason for the different morphologies was explained. The formation mechanism of hollow fibers was suggested.

Key words : carbides, self-propagating high temperature synthesis(SHS), chemical synthesis, microstructure

1. 서 론

자전연소합성(SHS)법은 반응물들간에 발열반응을 일으키고 그 열에 의하여 자발적으로 반응이 지속되며 전파하여 새로운 물질을 합성해 내는 기술이다. 이 방법은 다른 합성법에 비하여 공정이 단순하고 빠르며, 높은 반응온도로 인하여 불순물이 제거되어 순도가 높은 물질을 얻을 수 있으며, 즉석 공정으로 휘스커, 박막, 또는 복합체를 제조할 수 있다는 이점이 있다. 이 방법은 100여년전에 발견된 테르미트 반응에서 그 원리를 찾을 수 있지만, 1960년대에 들어서야 소련에서 크게 발전이 되었고 500여종 이상의 수많은 물질들을 합성할 수 있다는 것이 밝혀졌다.^{1~5)} 이 방법으로 합성할 수 있는 물질로는 금속의 탄화물, 질화물, 붕화물, 산화물, 규화물 등이 있다. 이 중, TiC, ZrC, B₄C, TaC, SiC 등 탄화물들은 고경도, 열적 안정성, 화학적 안정성, 경량성, 열전도성 등의 특성으로 절삭공구, 기계부품, 항공우주 소재, 방탄소재, 고온재료 등 매우 폭넓게 사용되는 재료이다.^{6,7)} TiC, TaC, ZrC 등 천이금속의 탄화물들은 세라믹이면서도 높은 전기전도도를 갖고 있어서, 내열내마모 전기부품으로 사용이 가능하고 방전가공(EDM)법으로 정밀가공이 가능하므로 새로운 응용이 기대되는 재료이

다.^{8~10)} 특히, 섬유 형상을 하는 탄화물은 복합체의 강화재로 사용할 경우 모상의 기계적 물성을 대폭 향상시킬 수 있다. 그러나, 탄화물 섬유의 제조에는 고비용이 들고 제조할 수 있는 섬유의 종류도 탄화규소 정도로 매우 제한적이다.

지난 10여년간 탄소섬유와 티타늄 분말로부터 자전연소합성법을 이용하여 TiC 섬유를 제조하려는 시도가 있어왔고 그에 대한 연구결과가 보고되었으나^{11~14)}, 그 이외의 탄화물 섬유에 대한 연구가 수행된 바는 없다. 탄화티타늄의 합성반응은 그 반응엔탈피 값이 매우 커서 자전연소반응이 쉽게 일어나지만, 다른 탄화물의 경우는 그 값이 작을 경우가 많아서 화학로 등을 이용하여 부족 열량을 보충하여 주지 않으면 자전연소반응이 일어나지 않는다. 본 연구에서는 티타늄을 비롯한 지르코늄, 니오븀, 규소, 붕소, 텅스텐, 몰리브덴 원료분말과 탄소섬유를 예열하에서 합성반응을 일으켜 각종 탄화물 섬유의 제조를 시도하였고 제조된 섬유의 다양한 형상에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

원료 물질로는 탄소섬유와 여러 가지 원소의 분말들을 사용하였다. 사용한 탄소섬유는 PAN계로, 직경이 6.8마이크론, 길이가 1mm인 단섬유였다. 원소 분말로는 티타늄, 지

Table 1. SHS methods for various carbide materials.

Elementary Powder	SHS Reaction	Adiabatic Temperature(K)	Enthalpy of Formation (kcal/mol)	Preheating
Ti	$Ti + C = TiC$	3210	-44.0	No
Zr	$Zr + C = ZrC$	3400	-47.0	No
Nb	$Nb + C = NbC$	2800	-33.7	Normal Furnace(700°C)
Si	$Si + C = SiC$	1800	-17.1	Chemical Furnace
B	$4B + C = B_4C$	1000	-9.3	Chemical Furnace
W	$W + C = WC$	1000	-8.4	Chemical Furnace
Mo	$2Mo + C = Mo_2C$	1000	-	Chemical Furnace

르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 규소, 텅스텐, 및 붕소 분말을 사용하였는데, 모두 99% 이상의 순도와 325메시 이상의 미세 입도를 갖는 분말들이었다. 원료분말과 탄소섬유를 탄화물 정량비로 각각 칭량하고 유발에서 충분히 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 티타늄과 탄소섬유의 혼합의 경우에는 회석 효과를 위하여 탄화티타늄을 몰비로 30% 더 첨가하여 주었다.¹⁵⁾ 각각의 혼합분말에 30MPa의 압력을 가하여 직경 10-20mm의 원통형 펠렛 시편을 제조하였다. 성형된 시편을 아크 접화하여 자전연소합성(SHS) 반응이 일어나도록 하였다. 니오븀, 규소, 텅스텐, 붕소, 몰리브덴 분말의 경우에는 단열온도가 낮으므로 예열효과를 위하여, 니오븀의 경우에는 전기로에서 예열을 700°C로 하고, 기타 분말의 경우에는 1:1 비율의 티타늄과 탄소분말로 이루어

진 화학연료를 사용하여 반응을 일으켰고, 그 화학연료의 원료분말에 대한 사용 비율은 무게비율로 1-8배로 각각 달리하여 실험하였다. 또 다른 방법으로 예열효과를 높이기 위하여 10mm 직경으로 성형한 원료분말 펠렛 시편을 화학연료 안에 묻고 다시 압축 성형하여 25mm 직경의 이중구조 펠렛을 만든 뒤 반응을 일으켰다. 이 때 사용한 화학연료의 양은 규소, 붕소, 텅스텐 및 몰리브덴의 경우 각각 무게비로 원료분말의 27배, 32배, 4배, 및 4배였다. 반응이 끝난 시편은 분쇄하거나 절단하고 엑스선 회절분석기(XRD)와 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 상 분석 및 미세구조 분석을 실시하였다. 표 1에 각각의 원료분말에 대한 실험방법을 정리하였다.

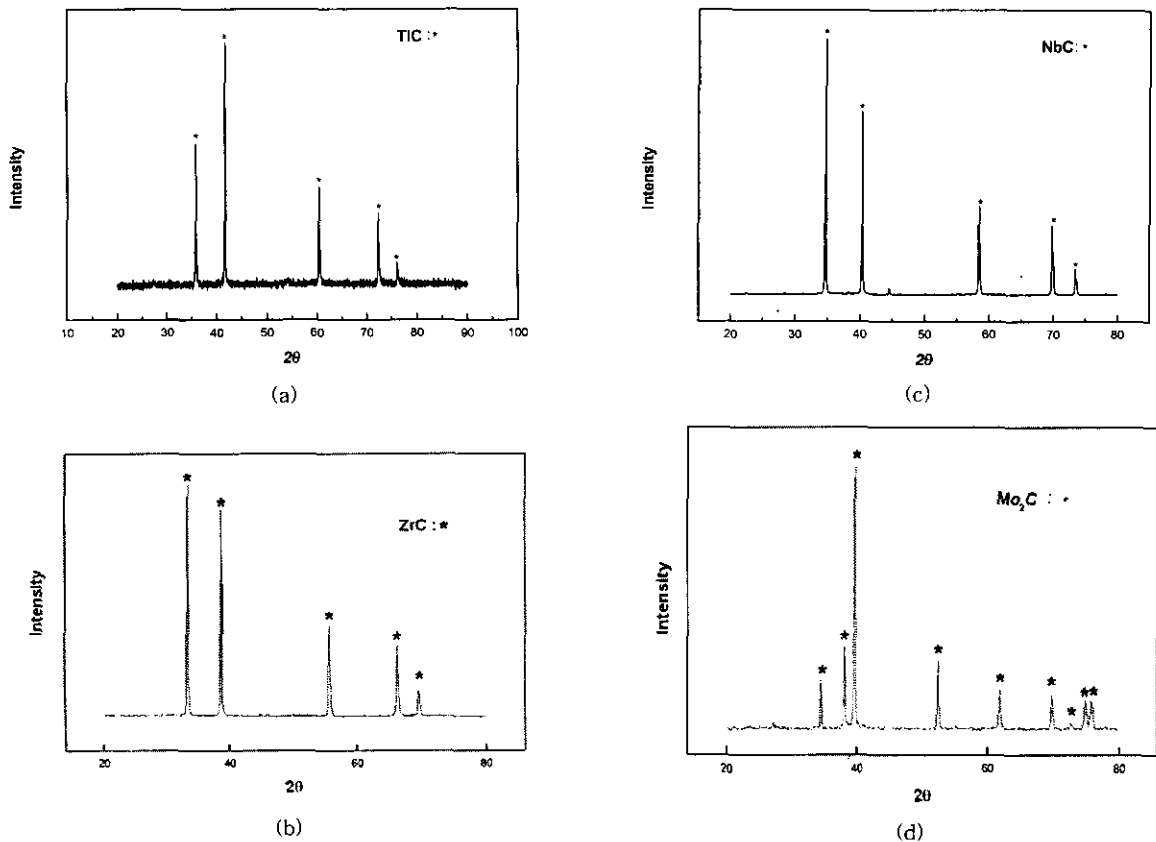


Fig. 1. X-ray diffractometry results of a) titanium, b) zirconium, c) niobium, and d) molybdenum carbide samples produced by self-propagating high temperature synthesis reaction.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄화물의 형성 및 미세구조

SHS법으로 여러 가지 탄화물을 합성하였고 그 합성물에 대하여 엑스선 회절분석기로 상 분석한 결과를 그림 1에 실었다. TiC와 ZrC, NbC, Mo₂C의 경우에는 전부 탄화물로 잘 합성되었다는 것을 알 수 있다. SiC, WC, B₄C의 경우에는 그림 2, 그림 3, 그림 4에서 보는 바와 같이 화학연료의 양을 2-8배로 늘려도 탄화물이 원하는 결정상으로 완전히 합성되지는 않았다. 하지만, 이들 시편을 화학연료와 함께 이중구조 시편으로 성형하여 SHS를 시도하였을 때는

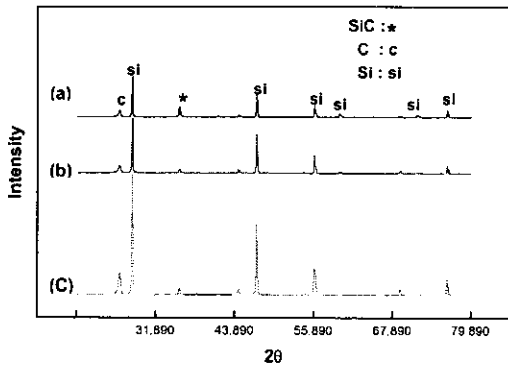


Fig. 2. X-ray diffractometry results of silicon carbides produced by SHS with an aid of a chemical fuel at various SiC/fuel ratios of a) 1/7, b) 1/5, and c) 1/2.

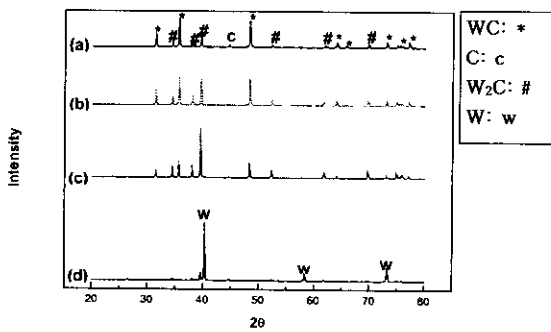


Fig. 3. X-ray diffractometry results of tungsten carbides produced by SHS with an aid of a chemical fuel at various WC/fuel ratios of a) 1/5, b) 1/4, c) 1/3, and d) 1/2.

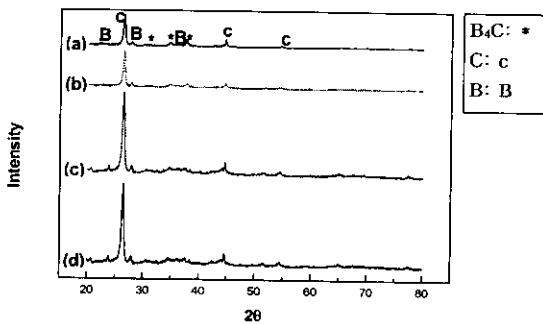


Fig. 4. X-ray diffractometry results of boron carbides produced by SHS with an aid of a chemical fuel at various B₄C/fuel ratios of a) 1/8, b) 1/7, c) 1/6, and d) 1/2.

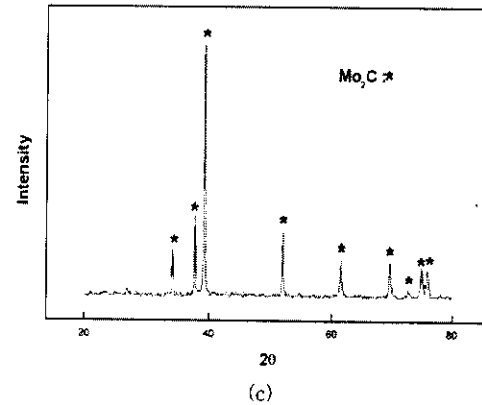
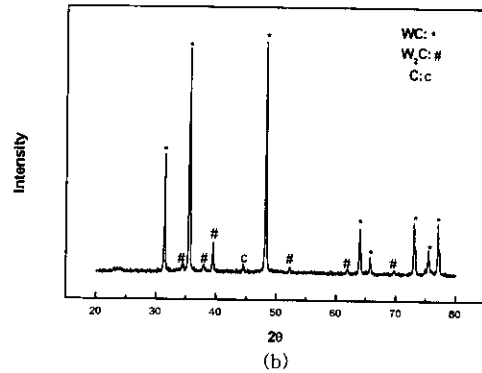
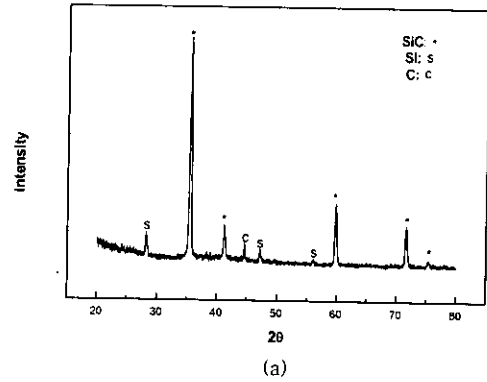


Fig. 5. X-ray diffractometry results of a) SiC, b) WC, and c) Mo₂C produced by SHS with a double structure samples.

그림 5에서 보는 바와 같이 소량 미반응물을 제외하고는 거의 대부분이 탄화물로 합성되었다. TiC와 ZrC의 경우에는 표 1에 제시된 바와 같이 단일온도가 높고 발열량이 충분하여 한 번의 점화로 반응이 끝까지 진행되었으나, NbC의 경우에는 단일온도가 2800℃로 높음에도 불구하고 전기로 예열없이 반응이 진행되지 않았다. SiC, WC, B₄C, 및 Mo₂C 물질의 경우에는 단일온도가 낮아서 부가적인 열의 공급이 없는 합성반응이 제대로 진행되지 않았으며, 화학연료를 사용할 때 이중구조로 성형하여 점화하는 것이 더 효과적이었다.

합성된 시편의 미세구조를 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 일부 탄화물을 제외하고 대부분의 탄화물들은 섬유형상을 하고 있었다. TiC, ZrC, NbC, 및 B₄C는 그림 6에 보이는 바와 같이 잘 발달된 섬유형상을 하고 있으며

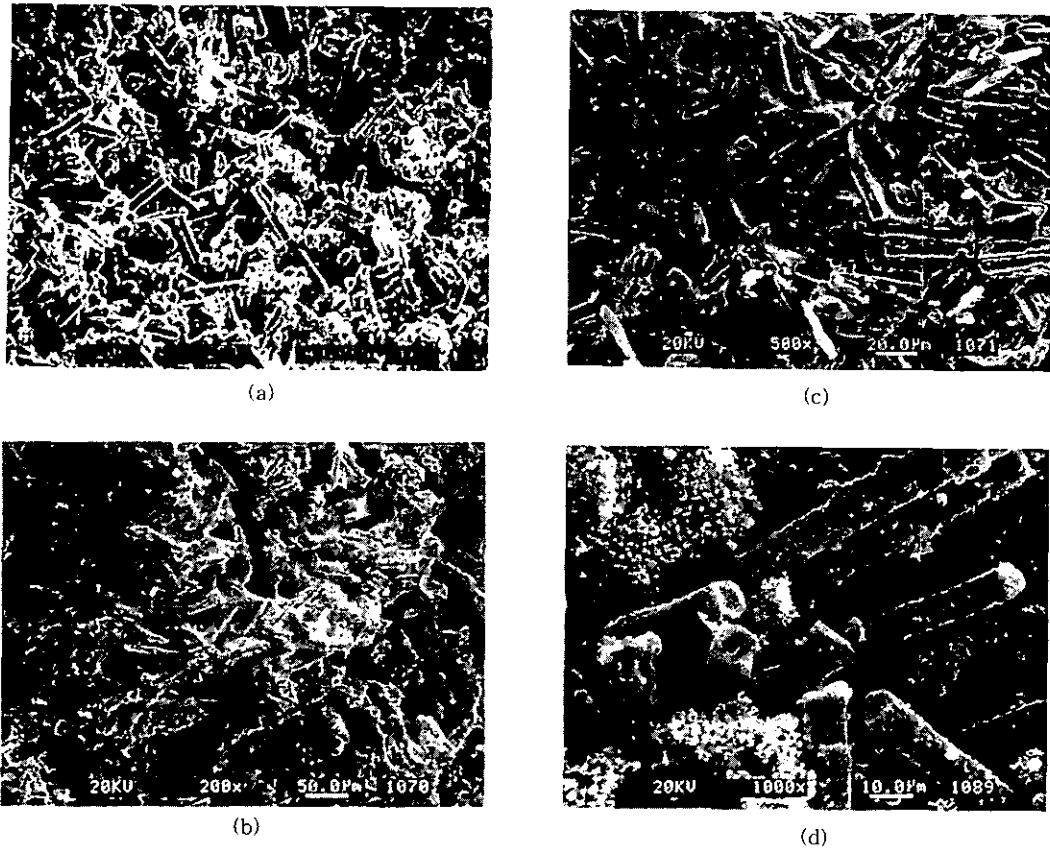


Fig. 6. Morphology of a) titanium, b) zirconium, c) niobium, and d) boron carbides fibers produced by self-propagating high temperature synthesis reaction.

그 모양을 자세히 관찰하면 속빈 섬유모양을 하고 있는 것으로 나타났다. SiC의 경우에는 그림 7a에 보이는 바와 같이 시편의 전반에 걸쳐서 섬유상 SiC가 형성되어 있었고, 합성된 SiC섬유를 확대하여 관찰한 결과, 그림 7b에서와 같이 모든 섬유가 작은 등방성 입자들과 휘스커로 보이는 직경 100나노미터 정도의 섬유상 물질로 이루어져 있었다. WC의 경우에는 그림 8a와 같이 전혀 섬유상이 형성되지 않고 둥근 입자상을 하고 있었다. Mo₂C의 경우에도 그림 8b와 같이 비섬유상을 하고 있었으나 용융되어 치밀화가 일어난 미세구조를 하고 있었다.

3.2 섬유 형성 메커니즘

여러 가지 탄화물 입자가 각각 다른 모폴로지를 하고 있는 것은 반응의 단열온도, 원료 분말의 용점, 탄화물의 용점과 관계가 있는 것으로 보인다. TiC, ZrC의 경우에는 표 2에서 보는 바와 같이 단열온도가 이 원료 분말의 용점보다 1200도 이상 높으나 고체 탄소의 승화점인 4099K 보다는 낮으므로 금속이 녹아 액상을 형성하고 섬유형태의 고상 탄소와의 반응이 예상된다. 그림 9의 모식도에서 보는 바와 같이 고상 탄소 섬유 주위에 액상 티타늄, 또는 지르코늄이 둘러싸게 되면 고상 탄소 표면에 탄화물층이 일차적으로 생기게 되고 이 층이 점점 자라서 금속은 탄화물로 바뀌어 갈 것이다. 탄화물층은 내부의 탄소/탄화물 계면과 외부의 탄화물/액상금속 계면의 두 개의 계면을 갖고 있고 이들 계면에서의 반응에 의하여 탄화물층은 섬유의 중심쪽으로 또는

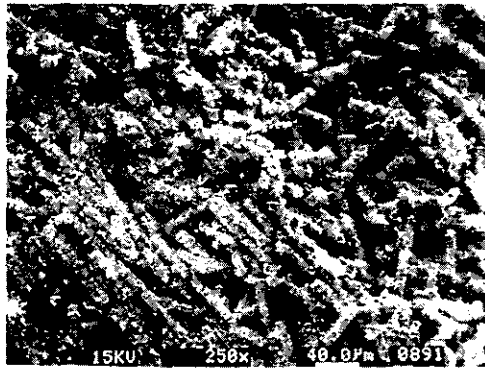
바깥쪽으로의 두 방향으로 성장하게 된다. 어느 쪽 성장속도가 크냐에 따라서 최종 탄화물의 형태가 결정될 것인데, 중심쪽에서의 성장속도가 크면 속이 찬 섬유가, 바깥쪽에서의 성장속도가 크면 속이 빈 섬유가 형성될 것이다. 이 두 방향으로의 성장속도는 각각 계면에서의 반응속도와 탄화물층에서의 확산속도에 지배를 받는다. 속빈 섬유가 형성되는 이유는 첫째, 탄화물층을 통한 탄소의 확산속도가 티타늄이나 지르코늄 등 금속 원자의 확산속도보다 매우 빠르기 때문이고¹⁶⁻²¹⁾, 둘째, 섬유 중심쪽으로 성장할 때는 탄화물 형성에 따른 몰부피 증가가 수반되고, 부피팽창이 일어나 압축응력이 작용하게 되므로, 탄소/탄화물 계면에서의 계면반응이 느려지기 때문이다.¹⁵⁾ 두가지 원인중 어느 쪽이 더 지배적인가는 현재 명확하지 않으나, TiC의 경우 자전 합성반응이 TiC를 통한 탄소의 확산속도에 지배를 받는다는 선행연구결과²²⁾를 볼 때, 전자가 더 중요한 인자라고 생각된다.

탄화규소의 경우는 섬유의 형상이 전혀 다른데, 이는 규소의 용점이 1687K로 낮아서 고상탄소와 기상규소와의 반응이 일어난 때문으로 사료된다. 매우 작은 직경의 휘스커가 동시에 형성된 미세구조 관찰 결과가 그 가능성을 뒷받침해주고 있다.

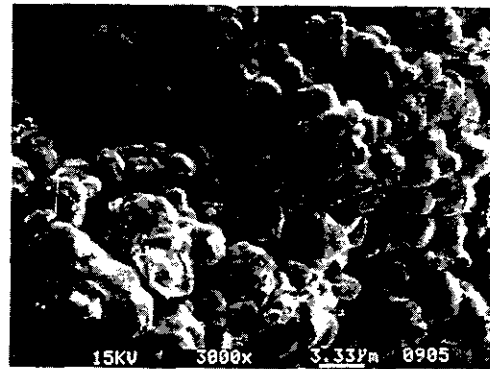
최종 탄화물의 형상이 섬유상 탄소의 형상을 닮아가는데 반하여 합성된 탄화텅스텐과 탄화몰리브덴은 비섬유상을 하고 있다. 다른 금속원소들과는 달리 텅스텐과 몰리브덴의

Table 2. Melting temperature of elementary powders and carbides, and adiabatic temperature of the SHS reaction.

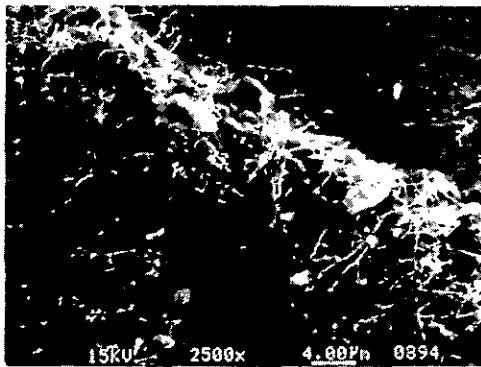
Elementary Powder	Melting Temperature of the Powder(K)	Adiabatic Temperature(K)	Reaction Product	Melting Temperature of the Product(K)
Ti	1943	3210	TiC	3210
Zr	2128	3400	ZrC	3813
Nb	2742	2800	NbC	3873
Si	1687	1800	SiC	2816
B	2365	1000	B ₄ C	2723
W	3695	1000	WC	3058
Mo	2896	1000	Mo ₂ C	2813



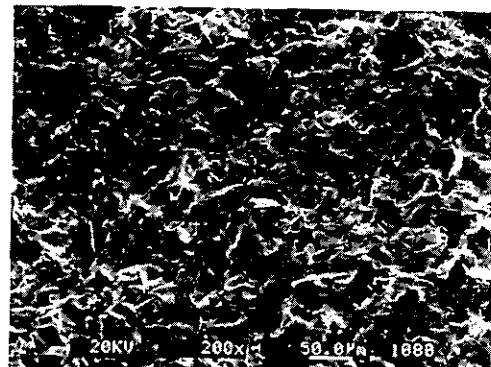
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 7. SEM micrographs of silicon carbide fibers produced by self-propagating high temperature synthesis reaction a) at a low magnification, and b) at a high magnification.

융점은 탄화물의 융점보다 높은 특징이 있는데 이 때문에, 다른 금속의 경우처럼 액상반응에 의해 탄소섬유 표면에서 탄화물이 형성될 가능성은 없다. 텅스텐의 경우 3695K의 높은 융점을 갖고 있어서 반응 도중 고체상태로 있으면서 탄소섬유와의 고상/고상 반응에 의하여 탄화물을 형성할 것이다. 탄소섬유와 텅스텐 입자와의 접촉에 의해 형성된 반응초기의 텅스텐 탄화물은 섬유쪽으로 성장해 가면 탄화물이 섬유상을 하고 있을 것이고 텅스텐 입자쪽으로 성장하면 텅스텐 입자의 형상을 따라갈 것이다(그림 10). 어느 쪽이 더 빠를 것인가를 결정짓는 요소중의 하나는 확산속도로서 탄화물층을 통한 텅스텐과 탄소의 확산속도를 직접 비교할 수 있는 데이터는 보고된 바가 없지만, 다른 탄화물에서의 예로 볼 때, 탄소의 확산속도가 텅스텐보다 탄화물내

Fig. 8. Microstructure of a) tungsten carbide, and b) molybdenum carbide samples produced by self-propagating high temperature synthesis reaction with an aid of chemical furnace.

에서 훨씬 빠를 것으로 예상되고 그러면 탄소가 텅스텐입자 쪽으로 확산하여 반응을 하여 최종 생성물의 형상은 텅스텐 분말과 같은 입상을 하고 있을 것이다. 그림 8a에서 탄화텅스텐 분말 입도는 약 3-4마이크론으로 텅스텐 원료분말 입도인 3.5-5.4마이크론과 비슷하다는 점과 시편 전반에 걸쳐서 섬유상의 흔적을 전혀 찾아볼 수 없다는 관찰 결과가 위에서 서술한 제안설명을 뒷받침하고 있다.

만일 생성 탄화물의 융점이 반응 온도보다 낮다면 탄소섬유나 금속분말의 표면에서 고상 탄화물이 형성되기 보다는 용해식출 과정을 거쳐 탄화물이 형성될 것으로 생각되며 이 경우에는 탄소섬유나 금속분말의 형상을 따르지 않고 전혀 새로운 미세구조가 형성될 것이다. 그림 8b에 보이는 탄화몰리브덴 미세구조는 비섬유상이면서도 탄화텅스텐과는 달

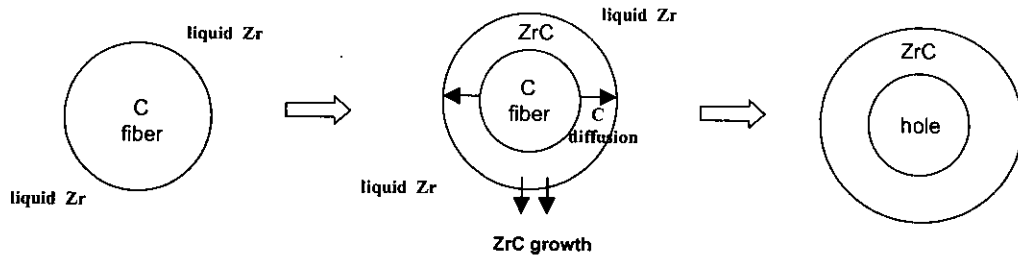


Fig. 9. Schematic of the formation mechanism of hollow carbide fibers during SHS reaction.

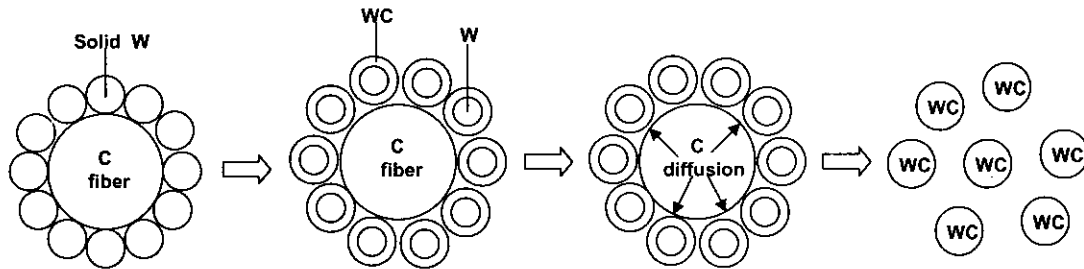


Fig. 10. Schematic of the formation mechanism of equiaxed carbide particles during SHS reaction.

리 입상을 하지 않고 치밀화된 모습을 하고 있어서 탄화 텅스텐과는 다른 메카니즘으로 반응이 진행되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

Ti, Zr, Nb, Si, B, W, Mo의 일곱 가지, 각각의 금속 분말과 6.8마이크론 직경의 탄소섬유와의 자전연소합성 반응을 이용하여 여러 가지 탄화물의 제조를 시도하였다. 그 결과 얻은 중요한 결론은 다음과 같다.

- 1) 금속원소와 탄소와의 자전연소합성 반응 결과 TiC, ZrC, NbC, SiC, B₄C, WC, Mo₂C가 형성 되었고 반응이 거의 완결되어 순수한 탄화물이 형성된 것을 확인하였다.
- 2) 합성된 탄화물의 모폴로지 분석 결과, TiC, ZrC, NbC, B₄C는 속빈 섬유형상을 하고 있었고, SiC는 작은 입자와 미세 휘스커로 구성된 섬유형을 하고 있었고, WC와 Mo₂C는 비섬유형을 하고 있는 것으로 관찰되었다.
- 3) 다양한 모폴로지가 형성되는 원인에 대하여 반응 온도, 반응물과 생성물의 용점, 계면반응속도와 확산속도를 이용하여 설명을 시도하였고 그 결과 정성적 메카니즘들을 제안하였다.

감사의 글

본 논문의 저자들은 기술적 협조를 제공해 준 경남대학교 대학원 고철호, 임동원, 김봉섭씨에게 깊은 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. V. Hlavacek, Ceram. Bull., **79**(2), 240-243 (1991).
2. J. W. McCauley, Ceram. Eng. Sci. Proc., **11** (9-10), 1137-1191 (1990).
3. J. Subrahmanyam, and M. Vijayakumar, J. Mater. Sci., **27**, 6249-6273 (1992).
4. 한유동, 송인혁, 요업기술, **10**(2), 162-172 (1995).
5. 연소합성의 화학, 연소합성 연구회, 이희철, 반도출판사 (1995).
6. 김상환, 요업재료의 과학과 기술, **6**(1), 24-37 (1991).
7. Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing, A. W. Weimer, Chapman & Hall, London, UK (1997).
8. 윤준도, 고철호, 왕덕현, 안영철, 요업학회지, **34**(10), 1092-1098 (1997).
9. 안영철, 정영습, 왕덕현, 윤준도, 화학공학, **35**(6), 850-855 (1997).
10. 왕덕현, 우정운, 윤준도, 한국정밀공학학회지, **16**(8), 9-15 (1999).
11. M. E. Mullins, and E. Riley, J. Mater. Res., **4**(2), 408-411 (1989).
12. Y. Choi, M. E. Mullins, K. Wijayatileke, and J. K. Lee, High Temp. Technol. **8**(3), 227-229 (1990).
13. Y. Choi, M. E. Mullins, K. Wijayatileke, and J. K. Lee, Metal. Trans. A, **23A**, 2387-2392 (1992).
14. J. Yun and H. Bang, Kor. J. Cer. Soc., **4**(3), 171-175 (1998).
15. 윤준도, 방환철, "자전연소합성 반응중 속빈 TiC 섬유의 형성메카니즘" 세라믹학회지에 투고 (2000).
16. S. Sarian and J. M. Criscione, J. Appl. Phys., **39**(7), 3305-3310 (1968).
17. S. Sarian, J. Appl. Phys., **40**(9), 3515-3520 (1969).
18. H. Matzke, Defect and Diffusion, **83**, 111-130

- (1992).
19. S. Sarian and J. M. Criscione, *J. Appl. Phys.*, **38** (4), 1794-1798 (1967).
20. B. B. Yu and R. F. Davis, *J. Phys. Chem. Solids*, **40**, 997-1006 (1979).
21. B. B. Yu and R. F. Davis, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 83-87 (1981).
22. S. D. Dunmead, D. W. Readey, and C. E. Semler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(12), 2318-2324 (1989).