

신 열환원 공정에 의한 초미립 티타늄 카바이드 분말 합성

이동원 · S.V. Alexandrovskii* · 배정현 · 김병기

Synthesis of Ultrafine Titanium Carbide Powder by Novel Thermo-Reduction Process

Dong-Won Lee, S.V. Alexandrovskii*, Jung-Hyun Bae and Byoung-Kee Kim

Nano P/M Group, Department of Materials Technology, Korea Institute of Machinery and Materials (KIMM),
66, Sangnam, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

*Faculty of Non-ferrous Materials, Technical University, St. Petersburg State Mining Institute, Russia

(Received 20 October 2003 ; Accepted form 20 November 2003)

Abstract Ultra fine titanium carbide particles were synthesized by novel metallic thermo-reduction process. The vaporized $TiCl_4 + CCl_4$ gases were reacted with liquid magnesium and the fine titanium carbide particles were then produced by combining the released titanium and carbon atoms. The vacuum treatment was followed to remove the residual phases of $MgCl_2$ and excess Mg. The stoichiometry, microstructure, fixed and carbon contents and lattice parameter were investigated in titanium carbide powders produced in various reaction parameters.

Keywords : Carbides, Nanocrystalline materials, Metal-Thermal reduction

1. 서 론

산업의 발달에 따라 각종 요소 부품의 정밀도 향상을 위하여, 이를 가공(절삭, 단조, 압출, 인발 등)하는데 사용되는 고강도 세라믹 공구 및 서멧 금형의 고품질화에 대한 요구가 증대되고 있다. 이러한 부품은 고용점 원료분말을 금속분말과 혼합 후 성형/소결에 의해 제조되는데, 이때 최종 제품의 인성 및 내마모성 등의 기계적 특성에 미치는 여러 인자 중 가장 중요시되는 것은 초기 원료분말의 품질 및 미세도이다. 이를 위하여 서멧용 주요 원료 분말인 티타늄 카바이드 분말을 더욱 미세하고, 경제적이며 고품질적으로 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^{1,2)}.

종래 티타늄 카바이드 분말제조 방법으로써, carbothermal, 자전열반응소결(self heated reactive sintering), 졸-겔 반응(Sol-Gel process) 및 가스반응법 등이 개발되었으나^{3,4)}, 이들은 모두 1) 반응온도가 약 $1800^{\circ}C \sim 2200^{\circ}C$ 로 극히 높은 점, 2) 분말 합성시 심하게 소결되거나 벌크로 제조되어 산업에서 필

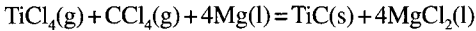
요한 미분(약 1마이크론)으로 사용하기 위하여 장시간의 후속 밀링 공정이 요구되는 점, 3) Ti_xO_y 인 비 화학양론 형태로 제조되는 점 및 4) 생산속도가 극히 낮은 점 등 개개의 단점을 가지고 있다.

이러한 종래의 단점을 극복하기 위한 새로운 공정으로 마그네슘 열환원 공정(magnesium thermal reduction process)이 최근에 한국-러시아의 공동연구 결과에 의해 소개된 바 있다⁵⁾. 이 공정은 기화된 염화금속 용액($TiCl_4 + CCl_4$) 가스를 액상 마그네슘과 반응시켜 염화마그네슘이 생성되고 이때 방출된 Ti와 C 원자들의 결합에 의해 티타늄 카바이드가 합성되는 것이다. 본 연구에서는 이러한 공정을 적용하여 염화물 조성, 액상마그네슘으로의 유입속도 그리고 반응온도와 같은 주요한 공정변수가 티타늄 카바이드 합성물의 특성에 미치는 영향을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

연강(mild steel)으로 만들어진 원통형의 챔버

(φ90 mm×L180 mm)에 액상 마그네슘(AVISMA Mg-90, 99.9%)을 아르곤 분위기 하에서 용융시키고, 이 챔버 내로 TiCl₄(OTT-O, 99.99%)와 CCl₄(TVS, 99.96%)가 혼합된 용액을 공급하였다. 이때의 챔버 내에서 발생하는 반응은 다음과 같다.



탄화티탄(TiC_{1.0}) 1몰을 제조하는데 필요한 TiCl₄, CCl₄ 그리고 Mg의 양은 각각 189.7 g, 149.8 g 그리고 97.2 g이다. 그러나 CCl₄는 TiCl₄ 보다 휘발성이 크고 화학적으로 불안정하므로 화학양론적 량 대비 약간 많은 157.3 g(105%)과 164.8 g(110%)을 선정하여 혼합용액을 별도로 준비하였다. 챔버 내의 마그네슘 역할은 TiCl₃, TiCl₂, C₆Cl₆와 같은 중간상이 형성되지 않도록 충분한 환원을 유도하는 것으로써, 이를 위하여 충분한 양(330 g)을 준비하였다. 챔버 온도(반응온도)는 900°C~1100°C로 변화시켰으며, 용액은 수압환충펌프(hydraulic buffer pump)를 이용해 15~40 g/min.의 범위에서 일정하게 주입되도록 조절하였다. 반응 후 Mg와 MgCl₂와 같은 부산물은 900°C에서 기계식 진공펌프(10⁻³ torr)로 3시간 진공 처리하여 제거하였다.

제조된 합성물은 다공성(sponge)형태로써 막자사발에서 분쇄시킨 후, 50%HF+50%HNO₃ 용액에 녹여 필터링 법으로 유리 탄소를 추출한 다음, 원소성분분석기(elemental analyzer, AH7529)로 그 양을 측정하였다. 고정 탄소(fixed carbon)량은 전체 탄소량 측정 후 유리탄소량과의 차이로 구하였다. Mg, Cl, Fe 및 O의 불순 성분을 측정(JMS 01BM-2, LECO-TC436)하였고, SEM(XITACHIS4200)을 이용한 미세조직과, X-ray 회절 패턴(RIGAKU-R2000)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

챔버 내에서 형성되는 반응에 대한 개략적인 현상을 그림 1에 나타내었다. 끓는점이 각각 135°C와 76°C인 TiCl₄와 CCl₄로 혼합된 용액을 약 1000°C로 가열된 액상 마그네슘에 주입하면, 주입 용액은 챔버 내에서 격렬히 기화되며, 이들 기체는 마그네슘에 의해 환원되는데 특히 액상 마그네슘 표면부에서 대부분의 반응이 이루어진다.

1273 K 온도에서의 각 반응에 대한 자유에너지는

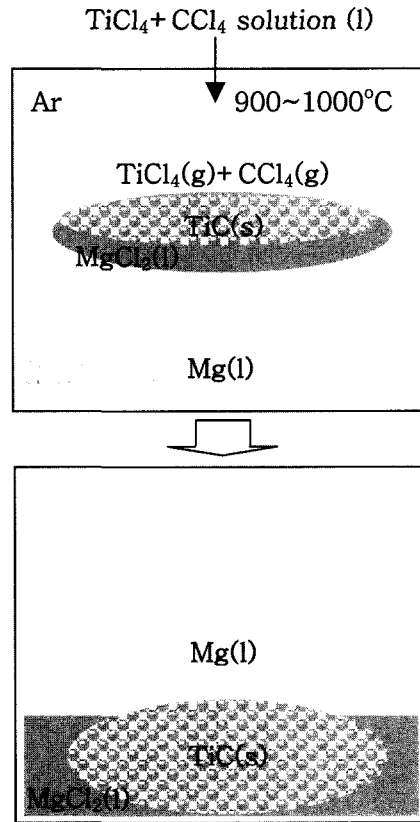
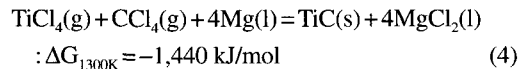
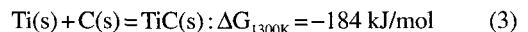
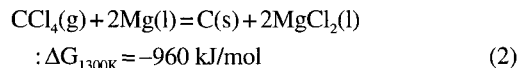
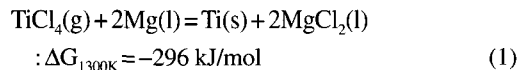


Fig. 1. Synthesizing route of ultrafine titanium carbide by Mg-thermal reduction process.

아래와 같다.



티타늄 카바이드는 액상 마그네슘의 표면에서 상당한 열역학적 구동력으로 격렬하게 합성된다. 챔버 내 공간에 존재하는 기체상의 TiCl₄와 CCl₄ 역시 기화된 마그네슘 가스에 의해 환원되는데, 이때 합성되는 티타늄 카바이드 가스입자들은 챔버 뚜껑 및 내부 벽면에서 응축되기도 하지만 그 양은 극히 미량이고, 특히 TiC_{0.6}~TiC_{0.8}의 조성을 지닌 저품질로 형성된다.

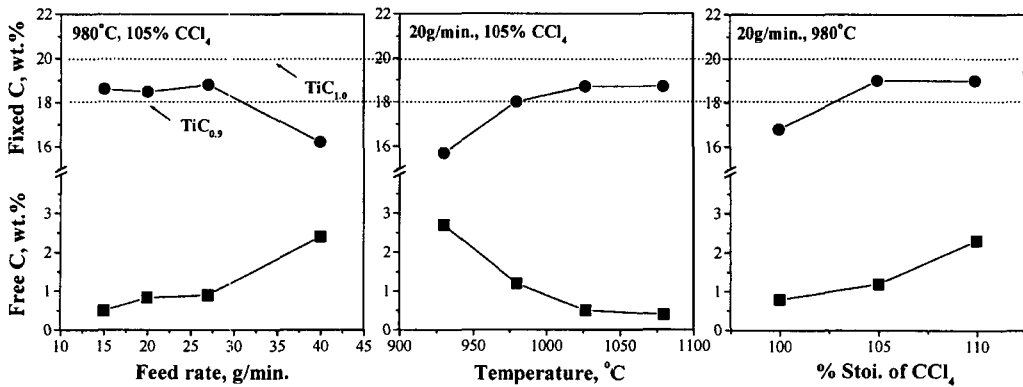


Fig. 2. Fixed and free carbon contents in titanium carbide produced with different processing.

마그네슘환원에 의해 방출된 티타늄원자와 탄소원자가 발열반응에 의해 격렬히 반응함에 따라 다공성 스폰지 필름형태의 티타늄카바이드가 액상 마그네슘 표면에 피막 형태로 형성되며, 이때 액상 마그네슘은 모세관 효과에 스폰지 피막 위까지 상승할 수 있어 지속적인 환원반응이 지속되고, 최종적으로 합성물의 두께가 충분해지면 자중에 의해 형성물은 용기 바닥으로 가라앉게 된다. 반응의 초기 단계인 약 5분간은 발열효과에 의해 챔버 온도가 약 100°C 가량 상승하였으며, 이후 발열과 방열효과의 균형이 맞아 일정한 온도를 유지 하였는데, 이러한 온도 증가량은 반응 초기 온도 및 용액주입속도의 변수 변화에 관계없이 거의 100°C로 일정하였다.

그림 2에는 반응온도, 용액의 공급 속도 및 용액조성의 변화에 따라 합성한 생성물에서 측정된 유리 및 결합탄소량 변화 경향을 나타내었다. 그래프에서 반응온도 변수의 경우, 위에서 언급한 바와 같이 반응개시 온도가 아닌 정상상태로 상승 후 유지된 온도로 취하였다. 반응온도가 높을 경우 탄소와 티타늄은 열적으로 활성화되어 더욱 용이하게 결합함으로써, 합성물에서의 유리 탄소량이 감소되고 결합 탄소량이 증가하는 것으로 쉽게 이해될 수 있다.

용액의 주입속도가 약 40 g/min.으로 증가할 경우, 환원 후 방출된 탄소는 티타늄과 효과적으로 결합하지 않고, 즉 TiC_{0.8} 형태의 합성물이 형성됨과 동시에 비 결합된 유리 탄소량은 약 2 wt% 이상까지 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 Mg에 의한 TiCl₄ 및 CCl₄의 환원속도 차이 효과로 사료되었다. CCl₄는 열역학적으로 TiCl₄ 보다 더욱 불안정하며 또한 Mg환원 시 반응 구동력이 상대적으로 크다. 따라

서 CCl₄가 우선적으로 환원될 수 있고, 이에 따라 합성물에는 유리탄소량이 남을 수 있다. 특히 이러한 현상은 용액의 공급 속도가 빠를 경우, 즉 단위 시간당 C방출속도/Ti방출속도의 비가 높을 경우 두드러지게 나타날 수 있다. 원자 단위로 같은 비율로 서서히 방출된 Ti와 C는 큰 구동력으로 화학양론을 맞추면서 쉽게 합성될 수 있지만, 우선적으로 발생한 덩어리 형태의 유리탄소는 이후 고상확산에 의해 화학양론 치를 높여야 하기 때문이다. 이러한 유추에 대한 확인은 TiCl₄와 CCl₄ 각 성분에 대한 개별적인 Mg 환원 시 운동학적 반응속도(Kinetic)를 비교할 경우 어느정도 뒷받침될 수 있으며, 이에 대한 연구는 진행 중이다. 따라서 본 연구에서는 용액의 유입속도를 낮추는 것이 화학양론에 가까운 탄화티탄을 합성하는데 더 효과적이라는 결론을 내릴 수 있었다.

화학양론 대비 110%의 과잉의 CCl₄로 만들어진 용액의 경우 TiC_{0.95}형태의 우수한 조성의 합성물을 유도하였으나 다량의 유리탄소량을 남겼다. 반면 100% CCl₄ 용액을 사용했을 경우는 전체 탄소량이 부족하였다. 따라서 105% CCl₄ 용액을 사용하는 것이 화학양론을 최대한 증가시킴과 동시에 유리탄소량도 최소화 시킬 수 있는 적절한 조건으로 판명되었다.

결론적으로, 경제적인 최적공정조건을 갖는 TiC 합성물은 용액공급 속도가 20~30 g/min., 초기반응온도가 980°C 그리고 105% CCl₄인 용액을 사용할 경우 얻어짐을 본 연구를 통해 알 수 있었으며, 이때 합성된 생성물은 유리탄소량이 약 1.0 w%인 TiC_{0.95}형태를 지니고 있다.

최적의 조건에서 합성한 생성물의 X선 회절 분석

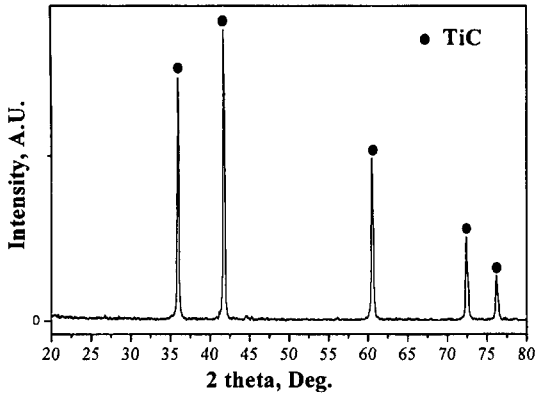


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of produced titanium carbide.

결과를 그림 3에 나타내었는데, 뚜렷한 TiC 단일 상을 보여준다. TiC의 결정구조는 NaCl 형태의 FCC 구조이며, 또한 비 화학양론 상인 TiC_x 및 TiC_xO_y 의 경우도 같은 결정구조를 가지므로, 그림 3의 결과만으로는 고품질의 TiC 합성이 이루어진 것으로 확신할 수 없다. 따라서 이를 확인하는 가장 적절한 방법은 합성물의 격자상수를 정량적으로 확인하는 방법이다. 따라서 아래 식에 나타난 외삽법을 사용하여 이의 격자상수를 구하였다⁶⁾.

$$a = d_{(hkl)} [h^2 + k^2 + l^2]^{1/2} \quad (5)$$

$$F(\theta) = \cos 2\theta / \sin \theta + \cos 2\theta / \theta \quad (6)$$

일반적으로 180도에 근접한 고각에서의 회절 면에서 얻어지는 격자상수 “a”가 진격자상수와 가장 근접한 것으로 알려져 있다. 즉 $F(\theta)$ 가 “0”으로 접근할 때의 “a” 값이 진 격자상수이다. 따라서 고각 회절면인 (420)면과 (222)면 사이의 범위에서 X선 회절 패턴을 측정하였고, 얻어진 $F(\theta)$ 와 a 값의 변화를 그림 4에 나타내었고, 이 결과로부터 격자상수 “ a_0 ”를 구하였다. 합성된 분말의 격자상수는 0.43267 nm로 나타났고 $TiC_{1.0}$ 의 표준값에 비해 약간 낮은 값을 가진다. 이는 합성물에서 분석된 약 0.6~1.1 wt.%의 산소 불순물의 영향과 관련이 있다. 산소의 경우 TiC_xO_y , MgO 및 Fe_xO_y 와 같은 산화물의 형성에 기인한 것으로 생각할 수 있고, 따라서 표준값대비 약간 낮은 격자상수의 원인으로는 이러한 oxycarbide 형성과 앞서 언급한 stoichiometry 효과로 볼 수 있다. 생성물에서 또 다른 불순물 함량은 Fe : 0.1~0.6 wt.%, Mg : 0.3~0.8 wt.%, 그리고 Cl : 0.1~0.3 wt.%

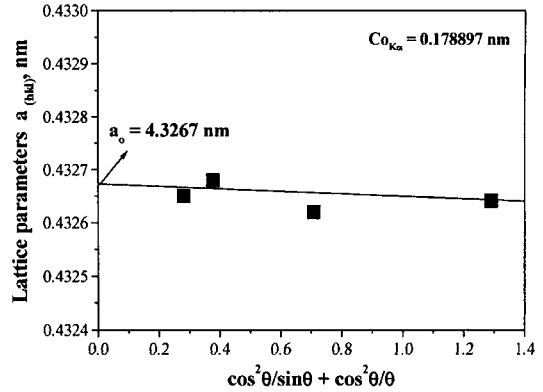


Fig. 4. Determination of lattice parameter of produced titanium carbide.

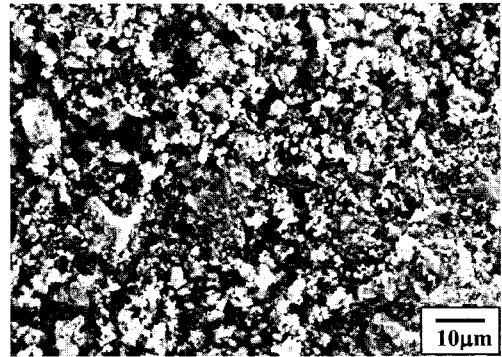


Fig. 5. SEM microstructure of the crushed titanium carbide.

로 검출되었다. Mg와 Cl 불순물은 미흡한 진공 배출로 인한 것이고 Fe는 용기(container)의 내부 벽면의 철성분이 액상 마그네슘으로의 확산에 의한 것으로 여겨진다. 따라서 이러한 불순물 농도의 경우, 고품질의 챔버 재료(예; 고순도 Ti 용기)의 사용과 진공축출 공정의 개선을 통해서 더욱 감소시킬 수 있으리라 판단되었다.

그림 5에는 약하게 분쇄된 합성물의 미세조직을 나타내었는데, 미세한 입자와 아직 분쇄되지 않은 조대한 입자의 두 가지 형상을 보이고 있다. 입자 형상의 차이가 화학적 불균일성에 기인할 수 있다고 추측되어, EPMA로 모든 부분에 대한 미세 점 분석(random micro-spot analysis)을 수행한 결과, 미세한 입자와 분쇄되지 않은 조대입자 모두 화학 조성이 균일하였다. 즉 미세조직에서 나타난 조대 입자는 단순히 분쇄가 완전치 않은 상태임으로 생각할 수 있다. 그림 6에 조대입자의 표면부를 확대하여 관찰한 미



Fig. 6. SEM microstructure of nano-structured titanium carbide.

세구조를 나타내었으며, 평균입자크기가 약 50 nm인 나노분말로 느슨하게 응집된 형태를 보여주고 있다.

실질적으로 스폰지 티타늄 제조 공정의 경우, 액상 마그네슘에 $TiCl_4$ 용액을 주입하는 방법으로 진행되는데, 이 경우에 있어서도 환원 초기 단계에 있어서는 극히 미세한 티타늄 분말이 합성되나, 금속 티타늄 미세분말은 환원 반응 진행시 그리고 진공 축출시 크게 성장하여 최종적으로 조대한 망상구조의 다공성 티타늄형태를 이루게 된다. 그러나 본 연구에서는 $TiCl_4 + CCl_4$ 용액을 사용함으로써 고용점 화합물인 TiC이 합성되므로, 주어진 공정 온도에서의 결정립 성장이 효과적으로 억제되어 초미립 분말 상태를 유지하게 된다.

따라서 본 공정의 주요 장점은 1) 이미 널리 상업화된 다공성 티타늄 생산공정을 일부 개량하여 더욱 고 부가가치 적이고 나노구조를 가지는 TiC 분말을 합성할 수 있는 점, 2) $TiCl_4$ 대신에 각종 다른 금속 염화물과 CCl_4 혼합용액을 사용하여 다양한 고용점 화합물(예; TaC, VC, B_4C 등)의 합성이 가능한 점, 3) 챔버 분위기를 질소로 대체하여 탄화질화물 고용점 분말(예: TiCN, Si_3N_4 등)의 합성이 가능한 점, 4) 환원재로 Mg-Ni 액상을 사용해 균일한 초미

립 TiC+Ni 복합분말의 합성이 가능한 점, 그리고 5) 기존의 스폰지 티타늄 공정규모와 유사한 대량생산이 가능한 점을 들 수 있다.

4. 결 론

$TiCl_4 + CCl_4$ 혼합용액을 액상 마그네슘으로 주입시켜 기화된 용액가스와 마그네슘과의 반응을 유도하는, 새로운 열 환원법을 적용하여 초미립 TiC 분말 합성에 성공하였다. 최적의 반응 조건은 30 g/min.의 용액주입속도, 980°C의 초기반응온도 그리고 105% CCl_4 인 용액을 사용할 경우로 나타났다. 또한 격자상수는 표준값에 가까운 0.43267 nm이었고 합성물 입자크기는 약 50 nm이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 지원되는 한·러 재료 기술센터의 연구비 및 21세기 프론티어 연구개발 사업의 일환인 '차세대 소재성형기술개발 사업단'의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. N. Durlu : J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 2415.
2. P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer and K. Dreyer : Int. J. Refract. & Mater., **13** (1995) 343.
3. H. Preiss, L. M. Berger and D. Schultze : J. Euro. Ceram. Soc., **19** (1999) 195.
4. J. H. Lee and N. N Thadhani : Scripta Mater., **37**(12) (1997) 1979.
5. S. V. Aleksandrovskii, V. M. Sizyakov, A. K. Ratmer and D. W. Lee : J. Mater. Proc. & Manuf. Sci., **9** (2001) 303
6. T. Halander and O. Tolochko : J. Phas. Equil., **20**(1) (1999) 57.