

Preparation of $TiC_{0.7}N_{0.3}$ Powder by Combustion Reaction in the System of $Ti-TiH_2-C-N_2$

Chang Yun Shin, Hayk Nersisyan, and Chang Whan Won[†]

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received September 27, 2006; Accepted December 7, 2006)

Ti-TiH₂-C-N₂계에서 연소반응에 의한 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 분말의 제조

신창운 · Hayk Nersisyan · 원창환[†]

충남대학교 급속응고신소재연구소
(2006년 9월 27일 접수; 2006년 12월 7일 승인)

ABSTRACT

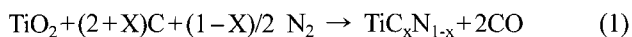
The preparation of $TiC_{0.7}N_{0.3}$ powder by SHS in the system of $Ti-TiH_2-C$ (N_2 atmosphere) was investigated in this study. In the preparation of $TiC_{0.7}N_{0.3}$ powder, the effect of gas pressure, compositions such as Ti , TiH_2 , C , and additive in mixture on the reactivity were investigated. At 50 atm of the initial inert gas pressure in reactor, the optimum composition for the preparation of pure $TiC_{0.7}N_{0.3}$ was $0.75Ti + 0.25TiH_2 + 0.7C + 0.5NaCl$. The $TiC_{0.7}N_{0.3}$ powder synthesized in this condition was a single phase with irregular shape.

Key words : SHS, $TiCN$, Combustion, TiH_2

1. 서 론

Titanium carbonatride는 고용점, 고강도, 고내열성, 고내식성, 우수한 전도도 등의 우수한 장점을 가지고 있다. 이러한 장점을 이용하여 서미트의 기초로써 주로 사용되고 있고, 절삭기구와 드릴 머신의 코팅 재료로 사용되고 있다.¹⁾ 그러한 코팅은 주로 물리적 증착(PVD; physical vapour deposition) 또는 화학적 증착(CVD; chemical vapour deposition) 방법을 통해 주로 이루어진다.²⁾

그러나 titanium carbonatride 미분말은 국내에서는 아직 제조되고 있지 못한 실정이다. 이와 같은 titanium carbonatride의 합성방법으로는 다음과 같이 크게 두 가지로 나눌 수 있다.



위와 같은 방법으로 제조하는데 있어서 기본적으로 고온의 로가 수반되어야 하고 장시간이 소요되어야 하는 실정이다. 자전연소합성법(self-propagating high temperature synthesis, SHS)³⁻⁵⁾은 일반적으로 합성하기 어려운 세라믹

재료 제조시 발생하는 발열량을 이용하여 불과 수 초 만에 고온(2000~4000°C)에서 합성하므로 소결성이 좋은 고순도 미분체를 합성할 수 있다. 따라서 이 방법은 반응 시간을 최소한으로 단축시키며, 외부에서 열을 공급하지 않고, 실험장치가 간단한 이점이 있어 매우 경제적이라 볼 수 있다. 자전연소합성법에 의해 합성될 수 있는 소재에는 탄화물, 붕화물, 질화물, 수소화물, 규화물 등 200여 가지나 된다.⁶⁻⁹⁾ 이러한 장점으로 인해 SHS 방법으로 titanium carbonatride 분말 제조에 대한 연구가 진행되어 왔다.¹⁰⁾

본 연구에서는 현재 상용화되어 있는 고상법이 제조시 단가가 비싸므로 경제적으로 잇점이 있는 자전연소합성법으로 titanium carbonatride 분말을 제조하려 한다. 또한 기존의 자전연소합성법에 의한 titanium carbonatride 분말 제조에 있어서 단일상으로 기술되었던 부분을 $TiC_{0.7}N_{0.3}$, $TiC_{0.3}N_{0.7}$ 으로 나누어 실험하였다. 현재 상업용 분말의 경우 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 이 더 고가로 거래되고 있다. 그 이유는 탄소의 함유량이 높을수록 강도가 더 높아 응용범위가 넓은 것으로 알려져 있다.

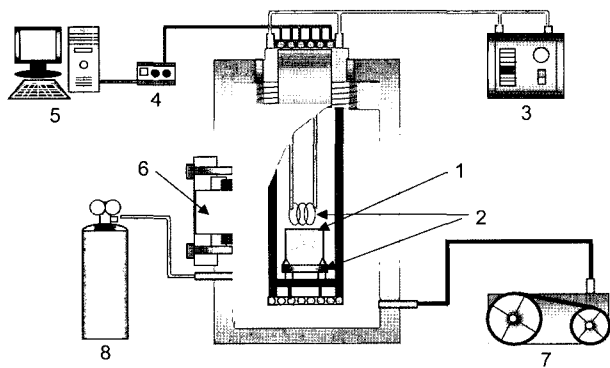
본 실험에서는 초기에 Mg을 환원제로 사용하는 TiO_2 -Mg-C- N_2 계를 사용하였으나 결과가 기대에 미치지 못하여 Ti-TiH₂-C- N_2 계로 실험을 행하였다. 본 실험에 적용되는 기본 반응식은 다음과 같다.



[†]Corresponding author : Chang Whan Won
E-mail : cwwon@cnu.ac.kr
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 자전연소반응기의 개략도와 사용된 원료 분말의 특성을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 자전연소반응기의 재질은 SUS316을 사용하였고 반응기의 내부 부피는 5 L이다. 내부에 걸리는 최대 압력은 250기압이 되도록 설계되었고 최대 사용 압력은 230기압이 되도록 제조되었다. 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 진공펌프와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 반응의 진행을 관찰할 수 있도록 내열·내압유리가 부착되었다. 한편 연소반응기의 하부에는 C-type (W/5%Re vs W/20%Re) 열전대를 설치하여 DASTC data logger를 통해 연소온도 및 냉각온도변화를 10 Hz의 표본 추출비율로 연소반응의 온도 및 연소파의 전파속도를 측정하였다. Fig. 2에 본 실험의 공정도를 나타내었다. 각각의 분말을 소정의 몰비로 칭량한 다음 지르코니아 불밀에서 160 rpm의 속도로 약 6시간 동안 건식혼합하였다. 혼합된 분말은 상온균일압축기(CIP, cold isostatic pressing)를 이용하여 지름 40 mm, 높이 50-60 mm의 원기둥형 펠렛으로 제조하였으며, 이때 5 MPa의 성형압력으로 예비성형체를 만들었다. 이 예비성형체를 자전연소 고온반응기 내에 장착하여 내부를 진공상태로 유지한 다음, 질소가스를 주입하여 압력을 10~60기압으로 유지한 후 Ni-Cr 필



1. Pellet 2. Ignition system 3. Power supply
4. Data acquisition 5. Data analysis 6. Glass
7. Vacuum pump 8. N₂ gas

Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.

라멘트(직경 1 mm, 220 V, 60A)를 이용해 점화시켰다. 점화시킨 분말은 풀밀링을 이용하여 파쇄하여 5~10회 수세한 후 건조하였다. 자전연소합성에 영향을 주는 인자들을 알아보기 위해 인입 가스의 압력, 첨가제의 물을 변화시키면서 실험을 행하였다.

본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD (SIEMENS사, Mode I: D5000)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, Model : JSM-5410)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

목적하는 물질을 합성하기 위하여 반응물을 화학양론비로 혼합하는 것이 일반적이나 연소시 반응물의 손실 및 반응온도, 반응속도, 연소상태를 조절하기 위하여 화학양론비에서 어느 정도 벗어난 비율의 반응물질을 사용하여 반응을 일으키기도 한다.

Fig. 3은 Ti-C-N에 대한 3원계 상태도이다. 그림에서 보

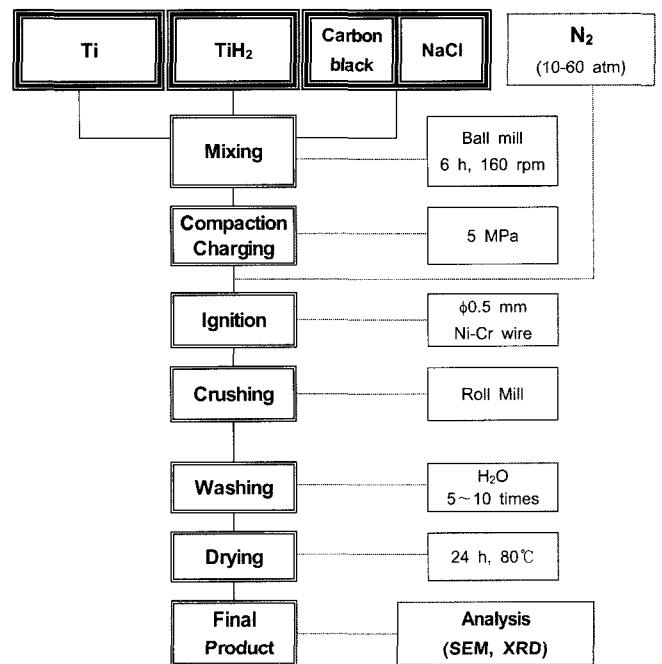


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure of TiCN synthesis.

Table 1. The Properties of Raw Materials Used in This Study

Materials	Particle size (μm)	Purity (%)	Manufacturer
Ti	<45	99.9	Grand Chemical (Daejeon, Korea)
TiH ₂	<45	99.9	Grand Chemical (Daejeon, Korea)
Carbon black	<5	99.9	Shinwoo Chem (Ilsan, Gyeonggi-do, Korea)
NaCl	<5	99.5	Samchun Chemical (Daejeon, Korea)
N ₂ gas		99.999	Chung-ang Gas (Daejeon, Korea)

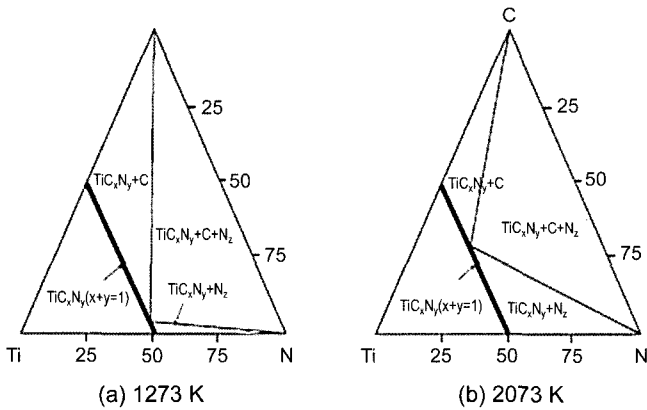


Fig. 3. Phase diagram of Ti-C-N.

면 굵은 선의 경우 TiC_xN_y에서 x와 y의 합이 1일 때를 의미한다. 여기에서 얻을 수 있는 주요한 의미는 약 1000°C의 경우, TiC_xN_y(x+y=1)의 조성에서 x+y가 1보다 조금 더 증가할 때, 즉 잉여의 유리탄소가 주변에 있거나 혹은 질소 압력이 평형압보다 증가할 때, 이 질소가 우선적으로 자리를 잡고 탄소를 방출하여 유리탄소를 만든다는 것이다. 반면 1800°C의 경우 TiC_{0-0.5}N_{0.5-1.0} 조성의 경우는 탄소의 고용이 안정해짐으로써 고용된 질소는 분리되어

가스로 날아감을 알 수 있다. 따라서 이러한 결과를 이용할 경우 TiCN 합성 시 탄소와 질소의 안정도를 대략적으로 짐작할 수 있다.

Table 2는 TiC_{0.7}N_{0.3}의 최적조건을 얻기 위해 실험한 과정을 반응여부에 따라 생성된 반응산물을 표로 나타내었으며, 질소압력은 10~60기압으로 변화시켜 실험하였다. Fig. 4는 5 L 반응기 내에서 내부 질소 압력이 10~50기압

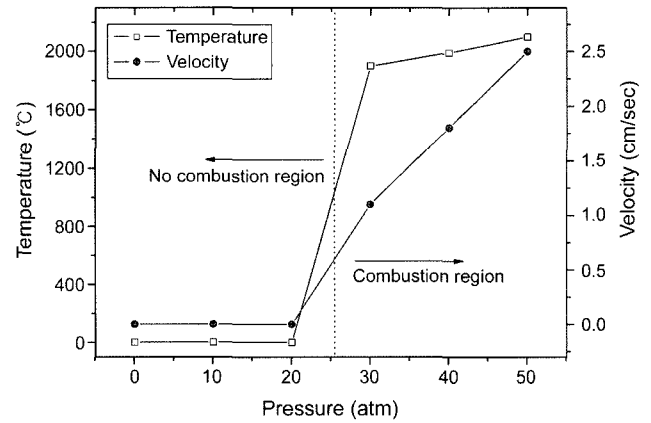


Fig. 4. Combustion temperatures and wave propagating velocities with various initial pressure of inert gas in reactor.

Table 2. The Combustion Possibility and Product at Different Conditions

Composition (mol)	N ₂ pressure (atm)	Combustion (O,X)	Product
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂	10	X	
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂	20	X	
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂	30	O	TiC _{0.3} N _{0.7}
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂	40	O	TiC _{0.3} N _{0.7}
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7}
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂ +1.0NaCl	50	X	
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂ +0.75NaCl	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7}
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂ +0.5NaCl	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7}
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂ +0.25NaCl	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7}
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂ +0.15NaCl	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7}
0.7Ti+0.7C+0.3TiH ₂	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7}
0.7Ti+0.75C+0.3TiH ₂	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7} , TiC _{0.7} N _{0.3}
0.7Ti+0.8C+0.3TiH ₂	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7} , TiC _{0.7} N _{0.3}
0.7Ti+0.85C+0.3TiH ₂	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7} , TiC _{0.7} N _{0.3}
0.7Ti+0.85C+0.3TiH ₂ +0.5NaCl	50	O	TiC _{0.3} N _{0.7} , TiC _{0.7} N _{0.3}
0.7Ti+0.85C+0.3TiH ₂ +0.5NaCl	52	O	TiC _{0.3} N _{0.7} , TiC _{0.7} N _{0.3}
0.7Ti+0.85C+0.3TiH ₂ +0.5NaCl	55	O	TiC _{0.7} N _{0.3}
0.7Ti+0.85C+0.3TiH ₂ +0.5NaCl	57	O	TiC _{0.3} N _{0.7} , TiC _{0.7} N _{0.3}
0.7Ti+0.85C+0.3TiH ₂ +0.5NaCl	60	O	TiC _{0.3} N _{0.7}

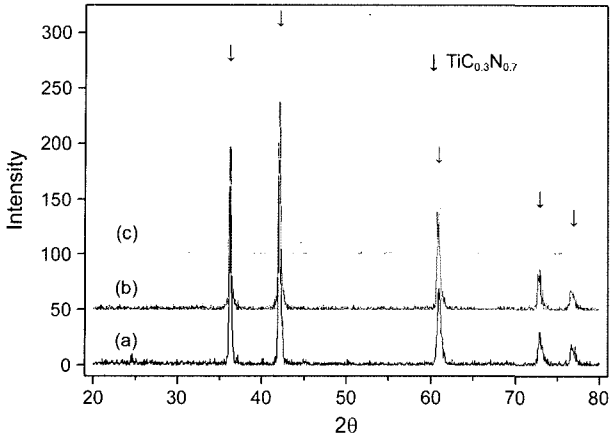


Fig. 5. XRD patterns of final product synthesized at various initial pressure of inert gas in reactor; (a) = 30 atm, (b) = 40 atm, and (c) = 50 atm.

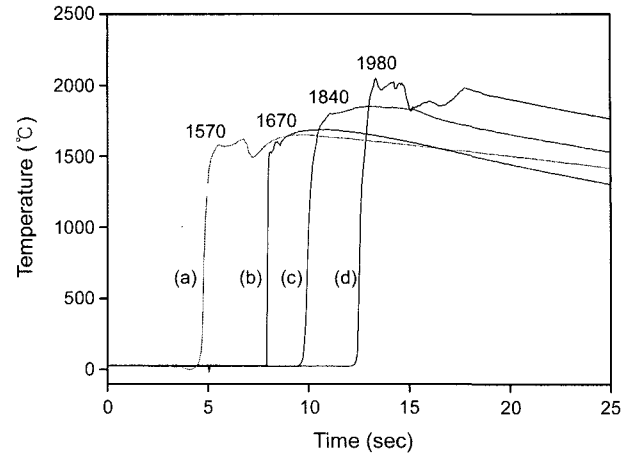


Fig. 6. Combustion temperature profiles with various NaCl contents in mixture; (a) 0.75 mol, (b) 0.5 mol, (c) 0.25 mol, and (d) 0.15 mol.

일 때 압력의 증가에 따른 연소온도 그래프로 나타내었고, 상기조건에서 제조된 반응 후 생성물의 XRD를 Fig. 5에 표시하였다. 이 그림에 의하면 압력이 증가함에 따라 연소온도가 증가되는 것을 볼 수 있고, 압력이 50기압이었을 때 연소온도는 약 2100°C를 보이고 있다. 이와 같은 결과를 볼 때 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 의 생성온도가 1800~2100°C 사이로 압력은 50기압 정도가 적절한 것으로 판단된다. 또한 반응속도의 경우 1~2 cm/sec 정도 되는데, 일반적인 자전 연소합성법과 비교했을 때 이는 매우 빠른 반응속도로써 일반적인 질화반응의 반응기구와 큰 차이를 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 5의 XRD를 보면 반응생성물은 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 이 왼쪽으로 2° 정도 움직인 상태인 $TiC_{0.3}N_{0.7}$ 임을 알 수 있다. 이러한 원인은 질소가 성형체 안까지 침투하지 못하고 표면에서만 질화반응이 일어났기 때문으로 판단되며, 또한 연소파의 진행방향에 직각방향의 단면에 걸친 불균일한 연소온도분포에 의해 표면반응만 일어나는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 분말 성형체 내부까지 균일한 질화 반응을 일으키기 위해서 NaCl의 첨가에 따른 연소온도 그래프를 나타낸 그림이다. 이 그림에 의하면 첨가제의 양이 증가할수록 연소 온도가 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 NaCl의 녹는점이 800°C로써 반응의 초기에 NaCl이 먼저 녹으면서 열을 소비하기 때문에 반응속도가 늦춰지는 효과가 있다. 첨가제의 양이 증가할 경우 생성되는 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 의 양은 감소하는 반면에 반응속도가 늦춰짐으로 해서 질소 가스가 침투하는 시간은 그만큼 늘어나 실제적인 질화율은 증가되는 것으로 보인다. 또한 NaCl의 양이 증가할수록 펠렛의 내부에서 분해로 생성되는 질소의 공급이 원활해지기 때문이다. NaCl을 첨가함으로써 펠렛의 표면부분과 중앙 부분의 온도구배가 사라져 균일한 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 의 생성물이 제조될 수 있다.

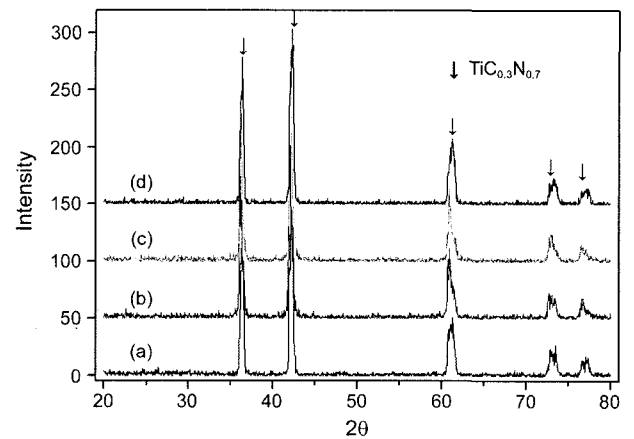


Fig. 7. XRD patterns of final products with various NaCl contents in mixture; (a) 0.75 mol, (b) 0.5 mol, (c) 0.25 mol, and (d) 0.15 mol.

Fig. 7은 상기조건에서 생성된 반응산물에 대한 XRD로 NaCl을 첨가할 경우에도 여전히 $TiC_{0.3}N_{0.7}$ 이 단일상으로 나타나는 것을 알 수 있었다. Table 2에 나타낸 바와 같이 NaCl 첨가량이 1 mol 이상을 넘게 되면 전체적인 반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 과량의 염화나트륨 첨가로 인해 발열반응에 필요한 온도까지 올라가지 못하게 하기 때문이다.

Fig. 8은 최적의 조건인 0.7Ti+0.3TiH₂+0.85C+0.5NaCl 조성의 혼합물을 55기압의 반응기내 초기 질소 가스 분위기에서 연소반응 시켰을 경우 침출 후 반응 생성물의 XRD와 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 최종 생성물의 입형은 부정형이었으며, 입자 크기는 약 3~5 μm를 나타내고 있다. 또한 입자들은 서로 응집되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 9는 입도분석 결과를 나타내었다. X₁₀=1.00 μm이고 X₅₀=2.99 μm이다. 입

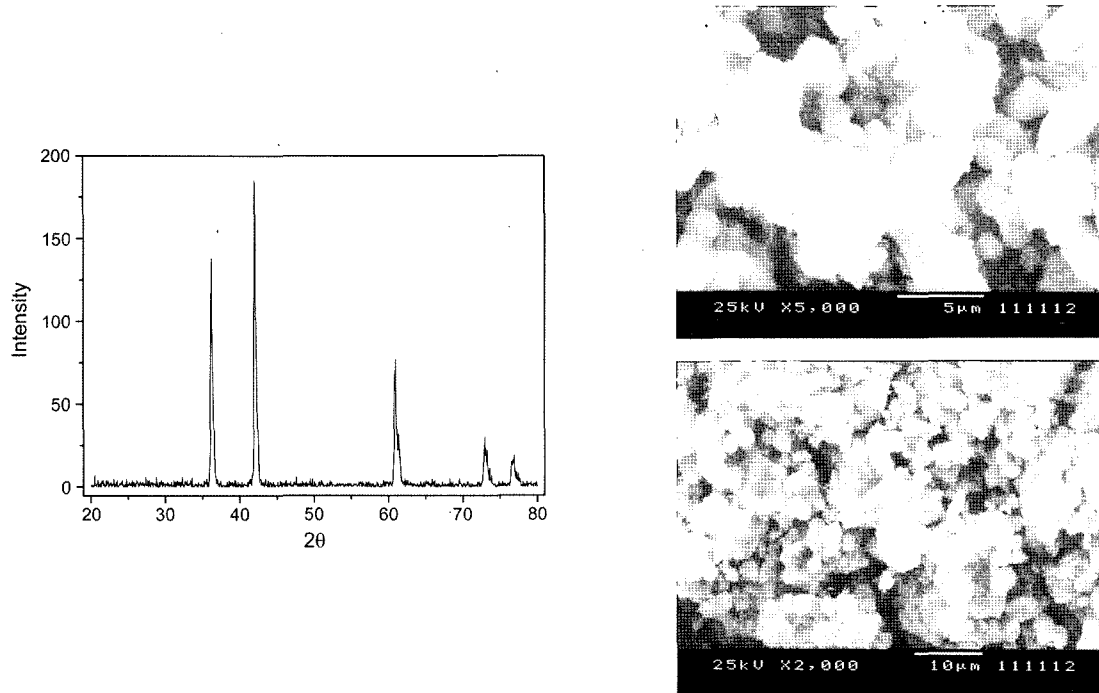


Fig. 8. XRD patterns and SEM photographs of final product synthesized at optimum condition (0.7Ti + 0.3TiH₂ + 0.85C + 0.5NaCl, P_{N₂} = 55 atm).

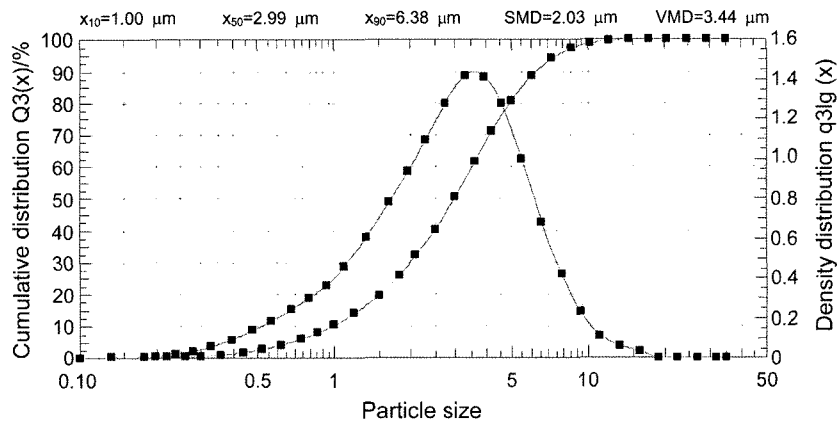


Fig. 9. Particle distribution of final product synthesized at optimum condition (0.7Ti + 0.3TiH₂ + 0.85C + 0.5NaCl, P_{N₂} = 55 atm).

자 분포가 증가하는 현상은 1차 입자의 크기가 증가한 것 이라기 보다는 서로 응집되어 존재하기 때문이다. 본 실험에서 얻은 TiC_{0.7}N_{0.3}의 수율은 100 g을 혼합하여 반응 하였을 경우 32 g을 얻을 수 있었다. 이 결과는 TiC_{0.7}N_{0.3}의 이론적수율과 비교해서 95%의 높은 수율이었다.

4. 결 론

TiC_{0.7}N_{0.3} 제조를 위한 Ti-TiH₂-C계의 자전연소합성반응에 있어 반응기의 초기 내부압력, 탄소의 농도에 따른 반응성 및 첨가제에 대한 반응 생성물에 대한 특성을 조사

하였고, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 자전연소반응이 일어날 수 있는 반응기 내부의 초기 불활성 가스 압력은 30기압 이상이였다.
2. 반응기 내부의 초기 불활성 가스 압력이 증가할수록 연소온도는 증가하였다.
3. 55기압의 반응기 내부의 초기 불활성 가스 압력에서 TiC_{0.7}N_{0.3} 제조를 위한 최적 조성은 0.7Ti+0.3TiH₂+0.85C+0.5NaCl임을 알 수 있었다.
4. 최적 조건에서의 생성물은 단일상의 TiC_{0.7}N_{0.3}였으며, 입자는 약 3~5 µm 크기의 부정형이였다.

REFERENCES

1. Z. Shanyong, "Titanium Carbonitride-Based Cermets: Processes and Properties," *Mater. Sci. Eng., A*, **163** 141-48 (1993).
2. O. Knotek, F. Löffler, and G. Kramer, "Multicomponent and Multilayer Physically Vapour Deposited Coatings for Cutting Tools," *Surf. Coat. Technol.*, **54-55** [16] 241-48 (1992).
3. A. G. Merzhanov, A. M. Stolin, and V. V. Podlesov, "SHS Extrusion of Long Size Articles from Metallo-ceramic Materials," *J. Eur. Chem. Soc.*, **17** [2-3] 447-51 (1997).
4. A. G. Merzhanov, "History and Recent Development in SHS," *Intern.*, **21** [5] 371-79 (1995).
5. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology : A Potential U. S. Advantage in Ceramics," *Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).
6. M. H. Ryu, J. H. Lee, C. W. Won, and H. Nersisyan, "Synthesis and Characteristics of LiCoO₂ Powders Prepared by SHS Process(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [5] 388-94 (2004).
7. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous MoSi₂ Material for Heating Element through Self-Propagating High Temperature Synthesis Process(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
8. K. R. Han, D. I. Kang, and C. S. Kim, "Preparation of B₄C-Al₂O₃ Composite Powder by Self-Propagation High-Temperature Synthesis(SHS) Process Under High Pressure(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 18-23 (2003).
9. K. S. Yun, J. H. Lee, H. Nersisyan, C. W. Won, and H. S. Jung, "Preparation of α -Si₃N₄ Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS-Part 1. Synthesis of Powder(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 235-41 (2004).
10. H. Ha, G.-M. Hwang, and H.-C. Lee, "A Study on the Synthesis of Titanium Carbonitride by SHS(Self-Propagating High-Temperature Synthesis) Method(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [6] 637-42 (1994).