

분무건조법에 의해 제조된 Ti-Co-O계 산화물 분말의 고체 탄소에 의한 환원/침탄

이길근 · 문창민 · 김병기*
부경대학교 공과대학 신소재공학부
*한국기계연구원

Carbothermal Reduction of Spray Dried Titanium-Cobalt-Oxygen Based Oxide Powder by Solid Carbon

Gil-Geun Lee, Chang-Min Moon, and Byoung-Kee Kim*

Division of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

*Korea Institute of Machinery and Materials, 66, Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received 9 December 2003 ; Accepted form 12 January 2004)

Abstract In the present study, the focus is on the analysis of carbothermal reduction of the titanium-cobalt-oxygen based oxide powder by solid carbon for the optimizing synthesis process of ultra fined TiC/Co composite powder. The titanium-cobalt-oxygen based oxide powder was prepared by the combination of the spray drying and desalting processes using the titanium dioxide powder and cobalt nitrate as the raw materials. The titanium-cobalt-oxygen based oxide powder was mixed with carbon black, and then this mixture was carbothermally reduced under a flowing argon atmosphere. The changes in the phase structure and thermal gravity of the mixture during carbothermal reduction were analysed using XRD and TGA. The synthesized titanium-cobalt-oxygen based oxide powder has a mixture of TiO_2 and $CoTiO_3$. This oxide powder was transformed to a mixed state of titanium carbide and cobalt by solid carbon through four steps of carbothermal reduction steps with increasing temperature; reduction of $CoTiO_3$ to TiO_2 and Co, reduction of TiO_2 to the magneli phase (Ti_nO_{2n-1} , $n>3$), reduction of the magneli phase (Ti_nO_{2n-1} , $n>3$) to the Ti_nO_{2n-1} ($2\leq n\leq 3$) phases, and reduction and carburization of the Ti_nO_{2n-1} ($2\leq n\leq 3$) phases to titanium carbide.

Keywords : Titanium carbide, Cobalt, Spray drying, Carbothermal reduction, Titanium oxide, Hard materials

1. 서 론

각종 절삭공구와 금형 등의 원료로 사용되고 있는 경질합금은 WC, TiC, TaC, TiCN 등의 경질상과 Co, Ni 등의 연질상으로 구성된 복합구조를 가지고 있다¹⁾. 이러한 경질합금의 기계적 성질은 구성상의 성분과 구성상의 입자크기에 크게 의존한다²⁾. 일반적으로 경질상의 입자크기가 작고 이들 입자간의 거리가 짧을수록 우수한 기계적 성질을 나타내는 것으로

알려져 있다. 벌크 경질합금을 구성하는 경질상의 입자크기를 작게 하기 위해서는 미립의 경질 분말입자를 사용하거나, 소결시 경질입자의 입자성장을 억제하여야 한다. 경질 분말 제조시 입자의 크기를 가능한 작게 하기 위하여 여러 가지 물리·화학적 방법들이 검토되어, WC와 같은 일부 경질 입자의 경우에는 100nm 크기 이하의 입자크기를 가지는 WC/Co 복합분말입자의 제조가 가능하게 되었다³⁾. 그러나 TiC, TaC 등과 같은 일부 탄화물들의 경우에는

이들 입자들의 제조과정에서 발생하는 입자 상호간의 응집으로 인하여 아직 만족할만한 결과를 얻지 못하고 있는 실정이다⁴⁾.

한편 경질합금의 경질 분산상으로 광범위하게 사용되는 TiC는 상업적으로 주로 티타늄산화물(TiO₂)을 탄소에 의해 환원/침탄(carbothermal reduction)시키는 공정에 의해 제조되고 있으나, TiC의 효율적 합성을 위해서는 일반적으로 1300°C 이상의 고온이 요구되어, 합성된 TiC 입자 상호간의 응집이 발생하여 입자크기가 조대화되는 문제점이 있어 왔다⁵⁾. 최근에 이러한 고온 합성의 문제점을 해결하고 나노크기의 입자크기를 가지는 TiC 분말입자를 제조하기 위하여, 분무열분해공정(spray thermal conversion process)이 제안되고 있다⁶⁾. 이 공정기술은 TiC 입자 상호간의 응집을 억제하는 고온 안정상으로서 Co를 선정하여, 분무건조법에 의해 티타늄과 코발트성분이 균일하게 혼합된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말을 제조한 후 이 복합산화물 분말을 환원/침탄(carbothermal reduction)시켜 TiC/Co 복합분말을 제조하는 공정기술이다.

분무열분해공정에 의해 제조되는 TiC/Co 분말입자의 최종 입자특성은 환원/침탄공정에 의해 좌우되므로, 목적으로 하는 미립의 TiC/Co 복합분말입자를 효율적으로 제조하기 위해서는 분무건조과정에서 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물의 환원/침탄 반응에 대한 규명이 선행되어야 한다. 그러나 단독 티타늄산화물(TiO₂)의 환원/침탄 반응에 대한 연구⁷⁾는 일부 이루어져 있으나, 티타늄과 코발트가 산화물 상태로 공존하는 산화물의 환원/침탄 반응에 대한 연구는 거의 보고 되고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 분무열분해공정에 의해 나노크기를 가지는 TiC/Co 복합분말입자의 제조에 있어서, 분무건조과정에서 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말의 고체 탄소에 의한 환원/침탄 반응을 규명함으로써, 분말입자의 효율적 제조를 위한 공정설계 지침 마련에 필요한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

티타늄과 코발트성분이 균일 혼합된 복합산화물 분말의 초기원료로서 티타늄의 원료로는 TiO₂ 분말(Nanotech Co., Ltd, 약 50 nm)을, 코발트의 원료로는 cobalt nitrate(Co(NO₃)₃·6H₂O, Sigma-Aldrich Co.)

를 각각 사용하였다. cobalt nitrate가 녹아있는 1500 ml의 증류수에 환원, 침탄 후 최종 조성이 TiC-5wt.%Co 조성이 되도록 TiO₂ 분말을 현탁시킨 후, 이 현탁액을 스테인레스제 회전식 노즐이 장착된 분무건조기를 이용하여 대기 분위기 중에서 분무건조하였다. 이때 분무 열풍의 온도는 250°C, 노즐의 회전속도는 11,000 rpm, 용액의 유량은 20 cc/min로 일정하게 하였다. 분무건조 후 분무건조된 전구체 분말을 대기 분위기의 800°C로 가열하여 전구체 분말내의 염 성분을 제거하였으며, 염제거 후 분말을 이용하여 염이 제거된 분말과 carbon black(평균 입자 크기 : 0.5 μm)을 24시간 균일 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 이때 carbon black 혼합비는 염제거 후에 생성된 상이 carbon에 의해 환원, 침탄되어 TiC-5wt.%Co를 형성하는 데 필요한 carbon 양의 150%로 하였다. 제조된 혼합분말을 아르곤가스 분위기 중에서 1400°C까지 열처리하면서 승온에 따른 무게변화를 TGA를 이용하여 측정하였다. 또한 TGA의 결과를 바탕으로 하여 튜브 로를 이용하여 아르곤가스 분위기 중에서 소정의 온도(500~1200°C)에서 소정의 시간(30분~6시간) 열처리하였다. 이때 아르곤가스의 유량은 200 cc/min로 일정하게 하였다. 열처리 후 XRD 분석 및 FE-SEM, TEM 관찰하여 열처리에 따른 상(phase) 및 입자의 변화를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 분무건조된 전구체 분말내에 존재하는 염 성분(N)을 제거하기 위하여, 대기 중에서 열처리시 열처리온도에 따른 전구체 분말의 무게분율의 변화를 나타내었다. 무게분율은 초기의 분말무게에 대한 임의의 온도에 있어서의 분말의 무게비를 나타낸다. 분무건조된 전구체분말은 대기 중에서 가열시 상온~300°C 구간에서 급격한 무게 감소가 일어나고 약 500°C까지 무게가 서서히 감소한 후 그 이상의 온도에서는 큰 무게변화를 나타내지 않았다. 이러한 무게분율의 변화는 분무건조공정 중에 분말내에 포함되어 있는 염성분(N)과 수분성분의 휘발에 의한 무게감량과 금속성분(Ti, Co)의 산화에 의한 무게증가를 포함하는 것으로 무게분율의 변화가 포화를 나타내는 것은 이러한 반응이 포화상태에 이르러 분말입자가 화학적으로 안정한 상태에 있음을 의미한다. 분말

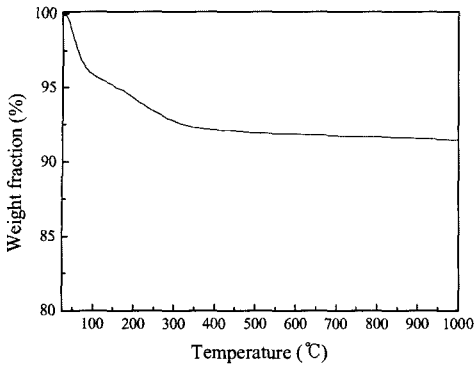


Fig. 1. Change in the weight fraction of the spray dried powder with temperature during desalting heat treatment in the air atmosphere.

중에 염성분이 잔존하게 되면 후속되는 환원/침탄공정에 있어서의 환원, 침탄분위기 유지에 좋지 않은 영향을 미칠 것으로 판단되어, 본 연구에서는 무게분율의 변화가 포화상태에 이르러 분말입자가 화학적으로 충분히 안정화되었다고 판단되는 영역에 있는 온도인 800°C를 염제거 온도로 선택하였다.

그림 2에 분무건조된 전구체 분말과 전구체 분말을 800°C에서 2시간 동안 염제거한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 전구체 분말은 초기원료인 anatase 결정구조의 TiO₂ 회절피크만이 관찰되고, 염이 제거된 분말은 anatase-TiO₂와 CoTiO₃의 회절피크가 관찰되고 있다. 분무건조된 전구체 분말에서 Co와 관련된 회절피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 원료로 사용한 코발트염은 분자 혹은 이온상태로 증류수에 녹은 후 분무건조과정에서 비결정의 고체상태로 석출하였을 것으로 판단된다. 또한 염제거 후에

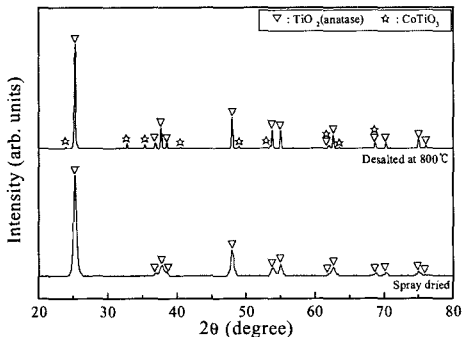


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the spray dried and desalted powders.

TiO₂의 결정구조가 초기원료인 TiO₂의 결정구조와 같은 anatase 결정구조를 가지고 있어, 염제거 과정 중에 TiO₂의 상변태 없이 TiO₂의 일부가 Co 및 O와 반응하여 미량의 CoTiO₃를 형성하는 것을 알 수 있다.

그림 3에 초기원료인 TiO₂ 분말(a)과 800°C에서 염이 제거된 분말(b)의 FE-SEM 사진을 나타내었다. 분무건조과정을 거쳐 염이 제거된 분말은 분무건조과정의 특징인 구형의 2차 입자가 형성되었으며 구형의 2차 입자는 약 40 μm의 크기를 가지고 있었다. 그림 3의 (b)는 구형의 2차 입자의 표면 사진으로 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 FE-SEM 사진을 나타낸다. 초기원료인 TiO₂ 분말은 평균입자크기 약 50 nm의 입자들이 약한 응집체를 형성하고 있으며, 염이 제거된 분말은 평균입자크기 약 100 nm의 입자들이 약한 응집체를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 염이 제거된 분말이 초기 원료 입자보다 1차 입자크기가 큰 것은 염제거 과정 중에 코발트(Co)와 반응하여 복합화물인 CoTiO₃를 형성하였기 때문으로 판단된다. 이와 같이 TiO₂ 분말과 코발트염(cobalt nitrate)을 원료로 하여 분무건조된 전구체분말은 대기분위기중에서 염제거 과정을 거치는 동안 TiO₂와

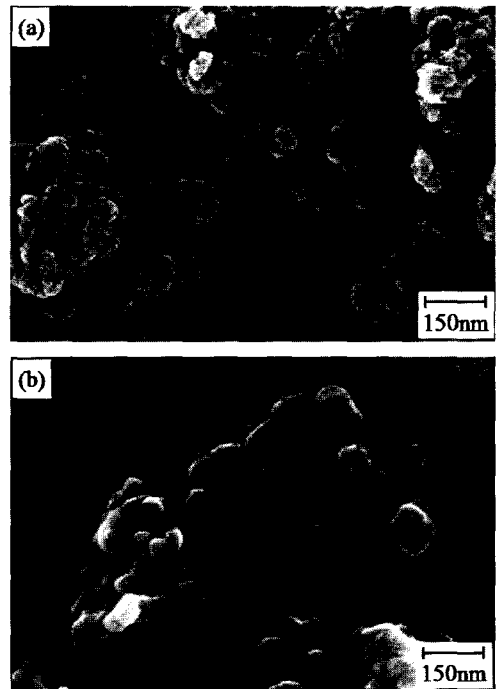


Fig. 3. SEM micrographs of (a) TiO₂ powder and (b) desalted Ti-Co-O powder.

CoTiO₃의 복합산화물 상태로 변화하고 입자크기도 조금 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 코발트가(Co)가 티타늄(Ti)과 복합산화물 형태로 존재함을 알 수 있다.

그림 4에 염이 제거된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말을 carbon black과 혼합한 혼합분말을 아르곤 가스 분위기 중에서 열처리시 열처리 온도에 따른 혼합분말의 무게분율의 변화를 나타내었다. 염이 제거된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말과 carbon black의 혼합비는 다음의 식(1)을 만족하는 carbon 양의 150%로 일정하게 하였다. 이때 초기 구성원소(Ti, Co)의 혼합비와 염 제거 후의 XRD 결과로부터 TiO₂와 CoTiO₃의 구성비를 추산하여 carbon black의 혼합 양을 결정하였다.



추산결과 식(1)의 반응을 완전히 만족시키기 위해서는 산화물 분말 1g당 0.4371g의 carbon이 필요할 것으로 추산되었다. 혼합분말은 약 700°C부터 무게감량이 시작되어, 약 1100°C 부근에서 현저한 무게감량을 나타내고 있다. 그림 4의 무게분율 변화곡선에 곡선의 기울기의 변화로부터 Ti-Co-O계 복합산화물 분말의 환원, 침탄반응에 의해 무게분율에 변화가 일어난 것으로 생각되어 지는 온도를 화살표로 나타내었다. 크게 약 720°C, 840°C, 1040°C, 1160°C 부근에서 큰 무게감량을 나타내었다. 각각의 온도에 있어서의 반응의 유무 및 반응의 종류를 분석하기 위하여, 각각의 온도 전, 후의 소정의 온도에서 혼합분말을 튜브 로를 이용하여 아르곤가스 분위기 중에서 30분간 열처리하였다.

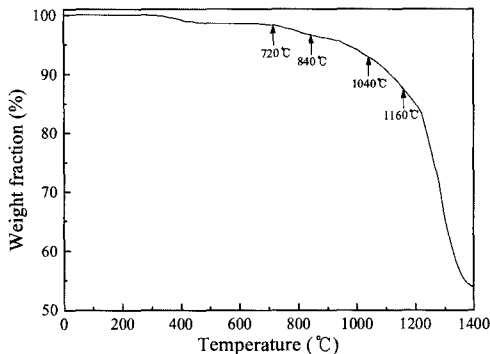


Fig. 4. Change in the weight fraction of the mixture of desalted Ti-Co-O based powder and carbon black with temperature during carbothermal reduction.

그림 5에 염이 제거된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말을 carbon black과 혼합한 혼합분말을 소정의 온도에서 30분간 열처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 600°C에서 열처리한 경우에는 초기상태인 anatase-TiO₂와 CoTiO₃의 회절피크만이 관찰되나, 800°C에서 열처리한 경우에는 CoTiO₃의 회절피크가 관찰되지 않고 anatase-TiO₂와 rutile 상의 TiO₂ 및 Co의 회절피크가 관찰되고 있다. 따라서 그림 4의 약 720°C 부근의 무게 분율의 변화는 복합산화물인 CoTiO₃의 환원반응에 의한 것으로 판단된다. CoTiO₃의 환원반응에 의한 반응생성물을 알아보기 위하여 초기 원료분말인 TiO₂ 분말만을 carbon black 과 혼합하여 아르곤가스 분위기 중에서 800°C와 850°C에서 각각 30분간 열처리 한 후 XRD 분석을 하였다. 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 800°C에서 열처리한 경우에는 원료인 anatase-TiO₂의 회절피크만이 관찰되고 850°C에서 열처리한 경우에는 anatase-TiO₂의 회절피크 이외에 rutile 결정구조의 TiO₂ 회절피크가 관찰되어, 본 실험에서 사용한 원료인 TiO₂ 분말은 800°C까지는 anatase 결정구조로 안정하게 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 그림 5의 Ti-Co-O계 복합

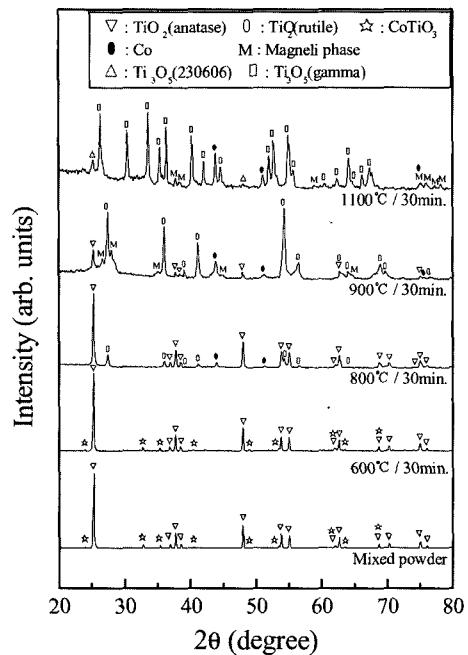


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the mixture of desalted Ti-Co-O based powder and carbon black for various temperatures for carbothermal reduction.

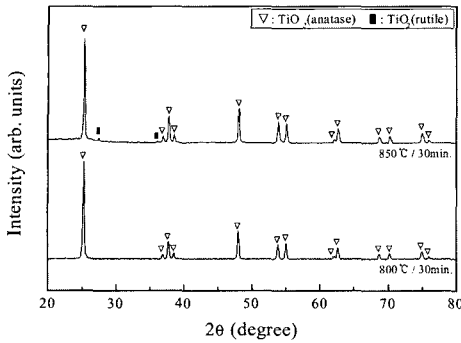


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the mixture of TiO_2 powder and carbon black for various temperatures for carbothermal reduction.

산화물 분말을 carbon black과 혼합한 혼합분말을 800°C 에서 열처리한 경우에 관찰되어지는 rutile 결정 구조의 TiO_2 의 회절피크는 원료인 anatase- TiO_2 의 상변태에 의한 것이 아니고 복합산화물인 CoTiO_3 의 Co와 TiO_2 로의 환원반응의 결과에 의한 것으로 판단된다. Ti-Co-O계 복합산화물 분말을 carbon black과 혼합한 혼합분말을 900°C 에서 열처리한 경우에는 TiO_2 와 Co의 회절피크 이외에 magneli phase($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $n>3$)로 보고⁸⁾되어 지는 티타늄 산화물의 회절피크가 관찰되어, 그림 4의 약 840°C 부근의 무게 감량은 TiO_2 의 환원반응의 시작에 기인하는 것으로 판단된다. 1100°C 에서 열처리한 경우에는 magneli phase와 Co 이외에 Ti_3O_5 의 회절피크가 관찰되어, 그림 4의 약 1040°C 부근의 무게감량은 magneli phase($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $n>3$)의 다른 종류의 티타늄산화물($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $2\leq n\leq 3$)로의 지속적인 환원반응에 의한 것으로 생각된다. 1180°C 에서 열처리한 경우에는 Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Co의 회절피크 이외에 TiC의 회절피크가 관찰되어, 그림 4의 약 1160°C 부근의 무게 감량은 티타늄산화물($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $2\leq n\leq 3$)의 TiC로의 변환에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같이 분무건조와 염제거 과정을 거쳐 TiO_2 와 CoTiO_3 의 혼합상태인 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 고체 탄소에 의해 크게 4단계의 환원, 침탄과정을 거치는 것을 알 수 있었다. 즉 TiO_2 와 CoTiO_3 의 혼합상태인 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 ① CoTiO_3 의 TiO_2 와 Co로의 환원 반응, ② TiO_2 의 magneli phase($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $n>3$)로의 환원반응, ③ magneli phase($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $n>3$)의 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($2\leq n\leq 3$) 상으로의 환원반응, ④ $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($2\leq n\leq 3$) 상의 TiC

로의 환원/침탄 반응을 거쳐 TiC/Co 복합분말로 변환된다.

한편 TiO_2 분말만을 고체탄소를 이용하여 환원, 침탄 시킬 경우에는 일반적으로 1200°C 이상의 고온에서 열처리 하여야 TiC가 형성되는 것으로 보고되고 있다⁹⁾. 그러나 본 실험에서 분무건조법으로 제조한 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 일반적으로 보고되고 있는 온도보다 낮은 온도인 약 1160°C 부근에서 TiC 형성 반응이 시작되었다. TiO_2 의 고체 탄소에 의한 환원, 침탄 반응은 TiO_2 의 입자크기뿐만 아니라 TiO_2 의 결정구조에도 의존한다. TiO_2 의 입자크기가 작고 TiO_2 의 결정구조가 anatase 결정구조를 가질수록 TiO_2 의 TiC로의 환원/침탄 반응이 용이한 것으로 보고되고 있다¹⁰⁾. 따라서 본 실험의 경우 1160°C 라는 비교적 저온에서 TiC 형성반응이 일어나는 것은 본 실험에서 초기원료로 사용한 TiO_2 분말이 나노크기의 입자크기(약 50 nm)를 가질 뿐만 아니라 결정구조가 anatase 결정구조를 가지고 있었기 때문으로 판단된다. 또한 본 실험의 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 환원반응의 시작온도가 각각 다른 이종(異種) 산화물(TiO_2 , CoTiO_3)로 구성되어 있음을 알았다. 이와 같이 환원반응의 시작 온도가 각각 다른 두 종류 이상의 이종(異種) 산화물로 구성된 복합산화물 분말을 환원시켜 미립의 복합분말을 제조하고자 할 경우에는 각각의 산화물이 환원되는 온도에서 개개의 구성 산화물을 독립적으로 환원시키는 것이 구성 산화물들을 동시에 환원시키는 경우보다 미립의 복합분말을 얻을 수 있는 것으로 보고 되고 있다¹¹⁾. 따라서 TiO_2 분말과 코발트염을 초기원료로 하여 분무열분해 공정에 의해 미립의 TiC/Co 복합분말을 제조하고자 할 경우에는 Ti-Co-O계 복합산화물 분말을 구성하는 각각의 산화물을 독립적으로 환원시킬 수 있는 환원/침탄공정의 설계가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

TiO_2 분말과 코발트염을 초기 원료로 하여 분무건조공정에 의해 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말의 고체 탄소에 의한 환원, 침탄 과정을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiO_2 분말과 코발트염을 초기원료로 하여 분무건조 공정과 800°C 에서의 염제거 공정을 거쳐 제조

된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 TiO_2 와 $CoTiO_3$ 상으로 구성되어 있었다.

2) 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 고체 탄소에 의해 크게 ① $CoTiO_3$ 의 TiO_2 와 Co로의 환원 반응, ② TiO_2 의 magneli phase(Ti_nO_{2n-1} , $n>3$)로의 환원반응, ③ magneli phase(Ti_nO_{2n-1} , $n>3$)의 Ti_nO_{2n-1} ($2 \leq n \leq 3$) 상으로의 환원반응, ④ Ti_nO_{2n-1} ($2 \leq n \leq 3$) 상의 TiC로의 환원/침탄반응의 4단계로 환원, 침탄반응이 진행되었다.

3) 최종 목표조성 TiC-5wt.%Co로 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물의 경우 복합산화물을 구성하는 $CoTiO_3$ 는 약 $720^\circ C$ 에서 환원반응이 시작되었고 TiO_2 는 약 $840^\circ C$ 에서 환원반응이 시작되었으며, 약 $1160^\circ C$ 에서 TiC 형성반응이 시작되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발 사업의 일환인 “차세대소재성형기술개발사업단”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. S.K.Bhaumik, G.S.Upadhyaya and M.L.Vaidya : J. of Mater. Process Technol., **58** (1996) 45.
2. I.Kiyokata, I.Hiraomi, S.Takeshi, and K.Katsuya : J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **47** (2000) 1247.
3. G.G.Lee, G.H.Ha and B.K.Kim : J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **37** (1999) 1234.
4. K.J.A.Brookes : *World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials* 6th ed., International Carbide Data, Hertfordshire (1996) 37.
5. R.Koc and J.S.Folmer : J. Mater. Sci., **32** (1997) 3102.
6. G.G.Lee, C.M.Moon and B.K.Kim : J. of Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 229.
7. L.M.Beger, W.Gruner, E.Langholf and S.Stolle : International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, **17** (1999) 235.
8. H.Preiss, L.M.Beger and D.Schultze : J. of European Ceramic Society, **19** (1999) 199.
9. R. Koc : J. Mater. Sci., **33** (1998) 1049.
10. G.G.Lee and B.K.Kim : Materials Transactions, **44** (2003) 2145.
11. G.G.Lee, G.H.Ha and B.K.Kim : Powder Metallurgy, **43** (2000) 79.