Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 12, No. 5, 2005

분무건조법에 의해 제조된 Ti-Co-O계 산화물 분말의 환원/침탄반응에 미치는 코발트 산화물의 영향

이길근* · 김찬영[a]
부경대학교 공과대학 신소재공학부, [a](주)나노테크

Effect of Cobalt Oxide on Carbothermal Reduction of Spray Dried Titanium-Cobalt-Oxygen Based Oxide Powder

Gil-Geun Lee* and Chan-Young Kim[a]
Division of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
[a]Nanotech Corporation Ltd, 38-4 Seongsan, Ochang, Cheongwon, Chungbuk 363-885, Korea
(Received August 31, 2005; Accepted October 8, 2005)

Abstract In the present study, the focus is on the effect of cobalt oxide powder in the carbothermal reduction of the titanium-cobalt-oxygen based oxide powder by solid carbon for the optimizing synthesis process of ultra fine 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 flowing argon atmosphere. Changes in the phase structure and thermal gravity of the mixture during carbothermal reduction were analysed using XRD and TGA. Titanium-cobalt-oxygen based oxide powder desalted at 600°C had a mixture of TiO_2 and Co_3O_4. And the one desalted at 800°C had a mixture of TiO_2 and $CoTiO_3$. In the case of the former powder, the reduction of cobalt oxide powder in the titanium-cobalt-oxygen based oxide powder occurred at lower temperature than the latter one. However, the carbothermal reduction of titanium dioxide powder in the titanium-cobalt-oxygen based oxide powder with a mixture of TiO_2 and Co_3O_4 occurred at higher temperature than the one with a mixture of TiO_2 and $CoTiO_3$. And also, the former powder showed a lower TiC formation ability than the latter one.

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

1. 서 론

각종 절삭공구와 금형 소재 등의 원료로 사용되고 있는 경질합금(hard metals)은 일반적으로 이들 경질합금을 구성하는 탄화물(WC, TiC, TaC 등) 또는 탄질화물(TiCN 등)의 입자크기가 작고 이들 입자간의 거리가 짧을수록 우수한 기계적성질을 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. 벌크 경질합금을 구성하는 이들 입자들의 입자크기를 작게 하기 위해서는 미립의 원료분말을 사용하거나, 소결시 이들 입자들의 입자성장을 억제하여야 한다. 탄화물 혹은 탄질화물 분말의 제조시 입자의 크기를 가능한 작게 하기 위하여 여러 가지 물리 · 화학적 방법들이 검토되어, WC와 같은 일부 경질 입자의 경우에는 100 nm 크기 이하

*Corresponding Author : [Tel : +82-051-620-1664; E-mail : gglee@pknu.ac.kr]

의 입자크기를 가지는 WC/Co 복합분말입자의 제조가 가능하게 되었다[2]. 그러나 TiC, TaC 등과 같은 일부 탄화물들의 경우에는 이들 입자들의 제조과정에서 발생하는 입자 상호간의 응집으로 인하여 아직 만족할만한 결과를 얻지 못하고 있는 실정이다[3].

한편 TiC는 WC-TiC-Co계 초경 절삭공구에서 고온 경도를 향상시키고, 피삭재인 철강과의 반응을 억제시키기 위하여 경질합금의 분산상으로서 사용되고 있을 뿐만 아니라, TiC 및 TiCN계 서멧트(cermet) 공구의 주성분으로도 광범위하게 사용되고 있다[4,5]. 상업적으로 사용되고 있는 TiC는 주로 티타늄 산화물(TiO_2) 혹은 티타늄 수화물(TiH_2)을 수소 혹은 불활성 분위기에서 탄소를 사용하여 환원/침탄(carbothermal reduction)시키는 공정에 의해 제조되고 있다[6-9]. 그러나 이들 공정들은 TiC의 효율적 합성을 위해 일반적으로 1400°C 이상의 고온이 요구되어, 합성된 TiC 입자 상호간의 응집이 발생하여 입자크기의 미세화에 한계가 있어 왔다. 최근에 이러한 고온 합성의 문제점을 해결하고 나노크기의 입자크기를 가지는 TiC 분말입자를 제조하기 위하여, 분무열분해공정(spray thermal conversion process)이 제안되고 있다[10]. 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/침탄과정에 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 티타늄 산화물의 환원/침탄에 대한 연구는 대부분 단독 티타늄 산화물(TiO_2)을 대상으로 하여 왔다[11,12]. 최근 분무건조법으로 제조되어 티타늄과 코발트가 산화물 상태로 공존하는 산화물의 환원/침탄 반응에 대한 연구결과는 일부 보고[13,14]되고 있으나, 분무건조법으로 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말내에 존재하는 코발트 산화물 혹은 코발트성분이 티타늄산화물의 환원/침탄반응에 미치는 연구 결과는 거의 보고되고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 분무열분해공정에 의해 나노크기를 가지는 TiC/Co 복합분말입자의 제조에 있어서, 분무건조과정에서 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말 내에 존재하는 코발트 산화물이 고체 탄소에 의한 환원/침탄 반응에 미치는 영향을 규명함으로써, TiC/Co계 분말입자의 효율적 제조를 위한 공정설계 지침 마련에 필요한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

티타늄과 코발트성분이 균일 혼합된 복합산화물 분말의 초기원료로서 티타늄의 원료로는 TiO_2 분말(Nanotech Co., Ltd, 약 50 nm)을, 코발트의 원료로는 cobalt nitrate($Co(NO_3)_36H_2O$, Sigma-Aldrich Co.)를 각각 사용하였다. cobalt nitrate가 녹아있는 1500 ml의 증류수에 환원, 침탄 후 최종 조성이 TiC-15 wt.%Co 조성이 되도록 TiO_2 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/min.로 일정하게 하였다. 분무건조 후 분무건조된 전구체 분말을 대기 분위기 중에서 최대 800°C까지 가열하여 전구체 분말내의 염 성분을 제거하였으며, 염제거 후 볼밀을 이용하여 염이 제거된 분말과 carbon black(평균 입자크기 : 0.5 μm)을 24시간 균일 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 이때 carbon black의 혼합비는 염제거 후에 생성된 상이 carbon에 의해 환원, 침탄되어, 목적조성의 TiC/Co 복합분말을 형성하는 데 필요한 carbon 양의 150%로 하였다. 제조된 혼합분말을 아르곤가스 분위기 중에서 1400°C까지

열처리하면서 승온에 따른 무게변화를 TGA를 이용하여 계측하였다. 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/min. 로 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 TiC-15 wt.%Co 조성으로 분무건조된 전구체 분말내에 존재하는 염성분(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~350°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 분말 내에 포함되어 있는 염성분(N)과 수분성분의 휘발에 의한 무게감량과 금속성분(Co)의 산화에 의한 무게증가를 포함하는 것으로 무게분율의

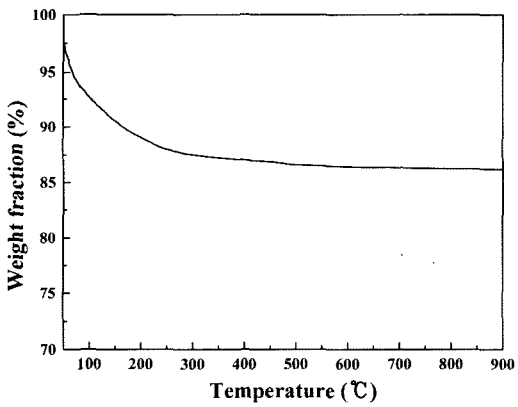

Fig. 1. Change in the weight fraction of the spray dried powder with temperature during desalting heat treatment in the air atmosphere.

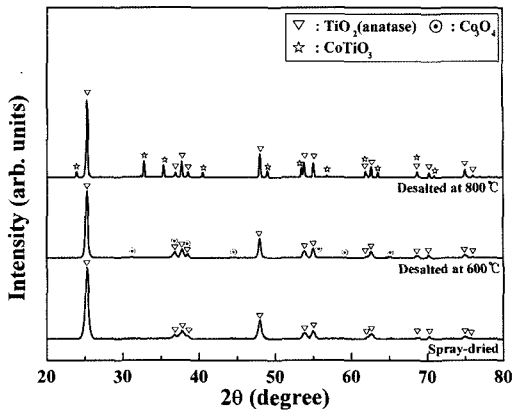

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the spray dried and desalted powders.

변화가 포화를 나타내는 것은 이러한 반응이 포화상태에 이르러 분말입자가 화학적으로 안정한 상태에 있음을 의미한다. 분말 중에 염성분이 잔존하게 되면 후속되는 환원/침탄공정에 있어서의 환원, 침탄 분위기 유지에 좋지 않은 영향을 미칠 것으로 판단되어, 본 연구에서는 무게분율의 변화가 포화상태에 이르러 분말입자가 화학적으로 충분히 안정화되었다고 판단되는 온도인 600°C 이상을 염제거 온도로 선택하였다.

그림 2에 분무건조된 전구체 분말을 600°C와 800°C에서 각각 2시간 동안 염제거 처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 전구체 분말은 초기원료인 anatase 결정구조의 TiO_2 회절피크만이 관찰되고, 600°C에서 염이 제거된 분말은 anatase-TiO_2와 Co_3O_4 회절피크가 관찰되고, 800°C에서 염이 제거된 분말은 anatase-TiO_2와 $CoTiO_3$의 회절피크가 관찰되고 있다. 600°C에서 염을 제거하는 경우에는 코발트염의 염성분이 제거된 후에 코발트 성분만이 단순히 산화되어 TiO_2와 Co_3O_4가 형성되는 것을 알 수 있다. 800°C에서 염을 제거한 경우에는 코발트 염의 염성분 제거와 코발트 성분의 산화이외에도 TiO_2의 일부가 Co 및 O와 반응하여 $CoTiO_3$를 형성하는 것을 알 수 있다. 또한 염제거 후의 TiO_2의 결정구조가 초기원료인 TiO_2의 결정구조와 같은 anatase 결정

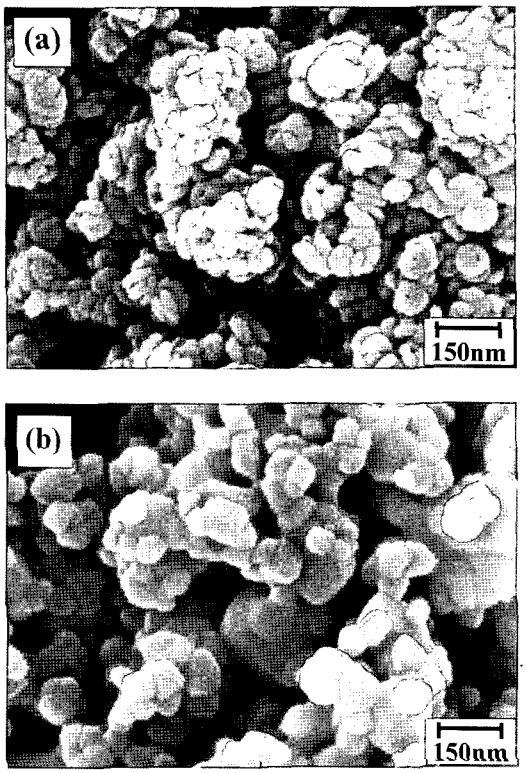

Fig. 3. SEM micrographs of Ti-Co-O powder desalted at (a) 600°C and (b) 800°C.

구조를 가지고 있어, 염제거 과정 중에는 TiO_2의 상변태가 일어나지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 분무건조된 전구체 분말의 염제거 온도를 달리 함으로써 Ti-Co-O계 산화물 분말내에 존재하는 코발트 산화물의 존재형태가 달라짐을 알 수 있었다.

그림 3에 분무건조된 전구체 분말을 600°C에서 염을 제거한 분말(a)과 800°C에서 염을 제거한 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 사진은 구형의 2차 입자의 표면 사진으로 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 FE-SEM 사진을 나타낸다. 600°C에서 염이 제거된 경우에는 평균 입자크기 약 70nm의 입자들이 응집체를 형성하고 있으며, 800°C에서 염이 제거된 경우에는 평균 입자크기 약 100 nm의 입자들이 응집체를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 초기원료로서 평균입자크기가 약 50 nm인 TiO_2 분말을 사용하였으므로 염제거 과정에서 약간의 입자 성장이 관찰되고 있으며, 600°C에서 염이 제거된 경우보다 800°C에서 염이 제거된 경우가 상대적으로 입자 성장이 현저함을 알 수 있다. 800°C에서 염이 제거된 분말이 600°C에서 염이 제거된 분말보다 1차 입자크기가 큰 것은 염제거 과정 중에 티타늄 산화물과 코발트(Co)가 반응하여 복산화물인 $CoTiO_3$를 형성하였기 때문으로 판단된다. 이와 같이 TiO_2 분말과 코발트염(cobalt nitrate)을 원료로 하여 분무건조된 전구체분말은 대기 분위기 중에서 염제거 과정을 거치는 동안 염제거 온도가 증가함에 따라 코발트 산화물은 Co_3O_4의 단순 산화물 형태에서 $CoTiO_3$의 복산화물의 형태로 변화되고 1차 입자의 크기도 약간 증가하는 것을 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. 600°C와 800°C에서 염이 제거된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말과 carbon black의 혼합비는 각각 다음의 식 (1), (2)를 만족하는 carbon 양의 150%로 일정하게 하였다. 이

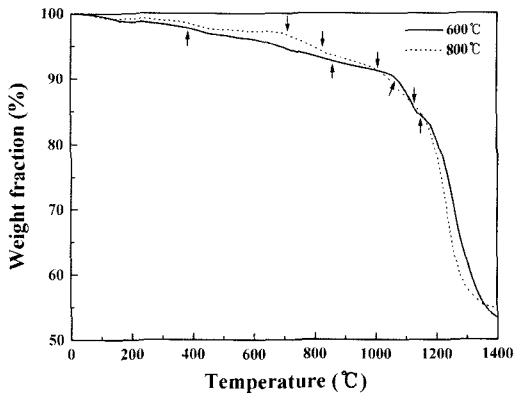

Fig. 4. Changes in the weight fraction of the mixtures of desalted Ti-Co-O based powders and carbon black with temperature during carbothermal reduction.

때 초기 구성원소(Ti, Co)의 혼합비와 염제거 후의 XRD 결과로부터 600°C에서 염을 제거한 경우에는 TiO_2와 Co_3O_4의 구성비를, 800°C에서 염을 제거한 경우에는 TiO_2와 $CoTiO_3$의 구성비를 추산하여 carbon black의 혼합 양을 결정하였다.

$$TiO_2(s) + Co_3O_4(s) + 7C = TiC(s) + 3Co(s) + 6CO(g) \quad (1)$$

$$TiO_2(s) + CoTiO_3(s) + 7C = 2TiC(s) + Co(s) + 5CO(g) \quad (2)$$

600°C에서 염을 제거한 경우의 혼합분말의 무게분율은 온도증가와 함께 무게분율 변화곡선에 약간의 기울기변화가 관찰되나, 약 1100°C까지는 비교적 완만하게 감소한 후 약 1100°C 부근에서 현저한 무게감량을 나타내고 있다. 또한 800°C에서 염을 제거한 경우의 혼합분말의 무게 분율은 온도증가와 함께 비교적 완만하게 감소하여, 약 700°C부근에서 무게분율 변화곡선에 가시적인 기울기 변화가 관찰되고, 약 1100°C 부근에서 현저한 무게감량을 나타내고 있다. 그림 4의 무게분율 변화곡선의 기울기의 변화로부터 Ti-Co-O계 복합산화물 분말의 환원, 침탄반응에 의해 무게분율에 변화가 일어난 것으로 생각되어 지는 온도를 각각 화살표로 나타내었다. 600°C에서 염을 제거한 경우의 혼합분말은 약 360°C, 860°C, 1090°C, 1150°C 부근에서, 800°C에서 염을 제거한 경우의 혼합분말은 약 700°C, 820°C, 1020°C, 1100°C 부근에서 상대적으로 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.

그림 5에 600°C에서 염이 제거된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말을 carbon black과 혼합한 혼합분말을 소정의 온도에서 30분간 열처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 500°C에서 열처리한 경우에는 anatase-TiO_2와 Co의 회절피크가 관찰되고 있다. 따라서 Ti-Co-O계 복합산화물 중에 존재하는 코발트

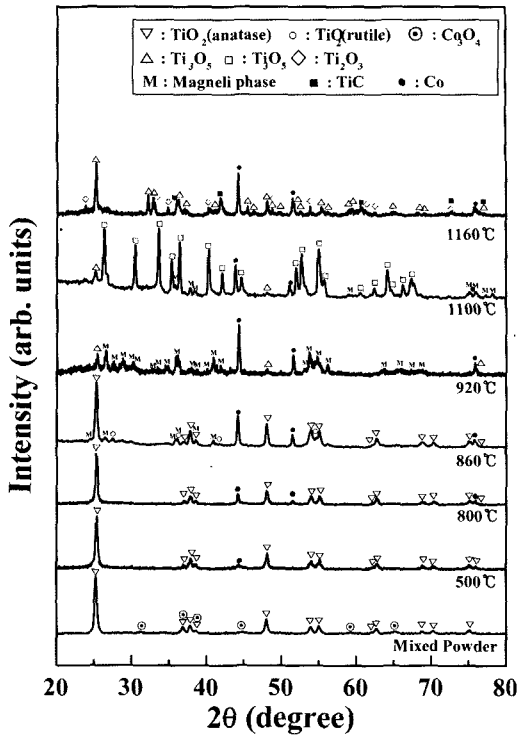

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the mixture of Ti-Co-O based powder desalted at 600°C and carbon black for various temperatures for carbothermal reduction.

산화물인 Co_3O_4는 500°C 이하(약 360°C로 추정)에서 환원되는 것을 알 수 있다. 800°C에서 열처리한 경우에는 anatase-TiO_2와 Co의 회절피크가 관찰되고, 860°C에서 열처리한 경우에는 anatase-TiO_2와 Co의 회절피크 이외에 rutile-TiO_2와 magneli phase (Ti_nO_{2n-1}, n>3)로 보고[15]되어 지는 티타늄 산화물의 회절피크가 관찰되고 있다. 원료로 사용한 anatase-TiO_2는 약 850°C 부근에서 rutile-TiO_2로 상변태를 일으키는 것으로 보고[13]되어지고 있으므로, 이 경우의 rutile-TiO_2의 회절피크는 원료로 사용한 anatase-TiO_2의 상변태에 의한 것으로 판단된다. 또한 magneli phase의 회절피크가 관찰된 것은 TiO_2의 환원반응이 일어난 것을 의미한다. 따라서 Ti-Co-O계 복합산화물 중에 존재하는 TiO_2의 환원반응이 약 860°C 부근에서 시작되는 것으로 판단된다. 920°C에서 열처리한 경우에는 Ti_3O_5, magneli phase, Co의

회절피크가 관찰되어, 티타늄 산화물의 환원반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 1100°C에서 열처리한 경우에는 Ti_3O_5, Ti_2O_3, Co의 회절피크가 관찰되어, 그림 4의 약 1090°C 부근의 무게감량은 magneli phase(Ti_nO_{2n-1}, n>3)의 다른 종류의 티타늄산화물(Ti_nO_{2n-1}, 2≤n≤3)로의 계속적인 환원반응에 의한 것으로 생각된다. 1160°C에서 열처리한 경우에는 Ti_3O_5, Ti_2O_3, Co의 회절피크 이외에 TiC의 회절피크가 관찰되어, 그림 4의 약 1150°C 부근의 무게 감량은 티타늄산화물(Ti_nO_{2n-1}, 2≤n≤3)의 TiC로의 변환에 기인하는 것으로 판단된다. 이와 같이 분무건조와 600°C에서의 염제거 과정을 거쳐 TiO_2와 Co_3O_4의 혼합상태인 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 고체탄소에 의해 크게 4단계의 환원, 침탄과정을 거치는 것을 알 수 있었다. 즉 TiO_2와 Co_3O_4의 혼합상태인 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 ① 약 360°C 부근의 Co_3O_4의 Co로의 환원 반응, ② 약 860°C 부근의 TiO_2의 magneli phase(Ti_nO_{2n-1}, n>3)로의 환원반응, ③ 약 1090°C 부근의 magneli phase(Ti_nO_{2n-1}, n>3)의 Ti_nO_{2n-1}(2≤n≤3) 상으로의 환원반응, ④ 약 1150°C 부근의 Ti_nO_{2n-1}(2≤n≤3) 상의 TiC 로의 환원/침탄 반응을 거쳐 TiC/Co 복합분말로 변환된다.

그림 6에 800°C에서 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-TiO_2와 $CoTiO_3$의 회절피크만이 관찰되나, 800°C에서 열처리한 경우에는 $CoTiO_3$의 회절피크가 관찰되지 않고 anatase-TiO_2와 rutile-TiO_2 및 Co의 회절피크가 관찰되고 있다. 따라서 그림 4의 약 700°C 부근의 무게 분율의 변화는 Ti-Co-O계 복합산화물 중에 존재하는 복산화물인 $CoTiO_3$의 환원반응에 의한 것으로 판단된다. 한편 800°C 열처리에서 관찰되어지는 rutile-TiO_2의 회절피크는 TiO_2의 상변태에 의한 것이 아니고 $CoTiO_3$의 TiO_2와 Co로의 환원반응의 결과에 의한 것으로 보고[13]되어 지고 있어, 이 경우에 관찰되기 시작하는 rutile-TiO_2는 그

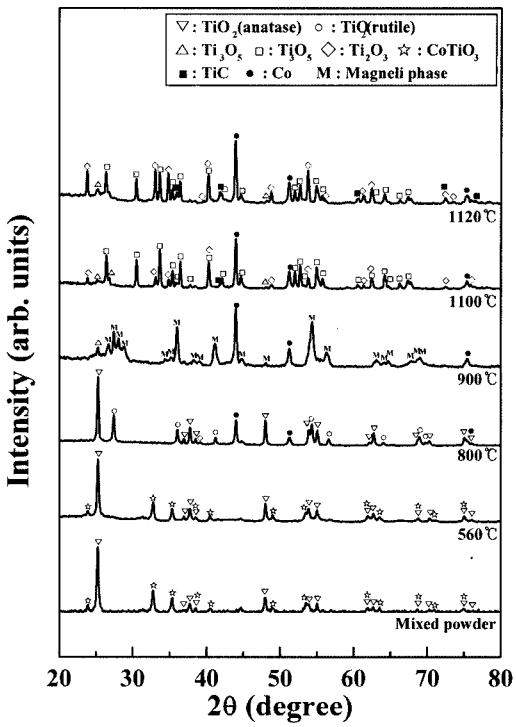

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the mixture of Ti-Co-O based powder desalted at 800°C and carbon black for various temperatures for carbothermal reduction.

림 5의 600°C에서 염을 제거한 분말의 경우 860°C 열처리에서 관찰되어지는 rutile-TiO_2와는 다른 것으로 판단된다. Ti-Co-O계 복합산화물 분말을 carbon black과 혼합한 혼합분말을 900°C에서 열처리한 경우에는 Ti_3O_5, magneli phase(Ti_nO_{2n-1}, n>3), Co의 회절피크가 관찰되어, 그림 4의 약 820°C 부근의 무게감량은 TiO_2의 환원반응의 시작에 기인하는 것으로 판단된다. 1100°C에서 열처리한 경우에는 Ti_2O_3, Ti_3O_5, Co의 회절피크 이외에 TiC의 회절피크가 관찰되어, 그림 4의 약 1020°C 부근의 무게 감량은 magneli phase(Ti_nO2_{n-i}, n>3)의 다른 종류의 티타늄산화물(Ti_nO_{2n-1}, 2≤n≤3)로의 계속적인 환원반응에 의한 것으로 생각되고, 약 1100°C 부근에서 티타늄산화물(Ti_nO_{2n-1}, 2≤n≤3)이 TiC로 변환되는 것으로 생각된다. 이와 같이 분무건조와 800°C에서의 염제거 과정을 거쳐 TiO_2와 $CoTiO_3$의 혼합상태인 Ti-Co-O

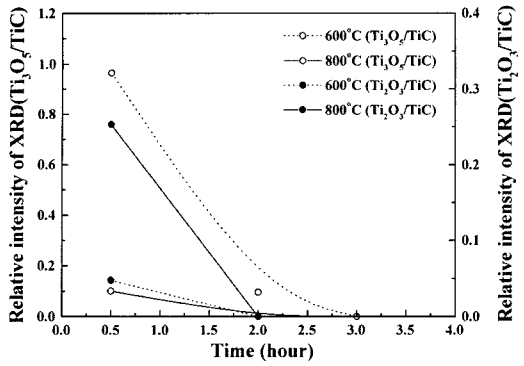

Fig. 7. Changes in the relative intensity of the XRD peaks of the titanium oxide to TiC with carbothermal reduction time at 1200°C of carbothermal reduction temperature for the various desalting temperature.

계 복합산화물 분말은 고체 탄소에 의해 크게 4단계의 환원, 침탄과정을 거치는 것을 알 수 있었다. 즉 TiO_2와 $CoTiO_3$의 혼합상태인 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 ① 약 700°C 부근의 $CoTiO_3$의 rutile-TiO_2와 Co로의 환원 반응, ② 약 820°C 부근의 TiO_2의 magneli phase(Ti_nO_{2n-1}, n>3)로의 환원반응, ③ 약 1020°C 부근의 magneli phase(Ti_nO_{2n-1}, n>3)의 Ti_nO_{2n-1}($2 \le n \le 3$) 상으로의 환원반응, ④ 약 1100°C 부근의 Ti_nO_{2n-1}($2 \le n \le 3$) 상의 TiC 로의 환원/침탄 반응을 거쳐 TiC/Co 복합분말로 변환된다.

그림 7에 Ti-Co-O계 복합산화물 중에 존재하는 코발트 산화물의 상태에 따른 일정 온도에서의 티타늄 산화물의 티타늄 탄화물로의 환원. 침탄 반응을 알아보기 위하여, 600°C와 800°C에서 각각 염을 제거한 후 고체 탄소와 혼합한 혼합분말을 1200°C에서 최대 3시간 동안 열처리한 분말의 XRD 회절피크로부터 계산한 티타늄 산화물(Ti_3O_5, Ti_2O_3)과 TiC의 상대강도비의 변화를 나타내었다. 1200°C에서 열처리한 분말의 XRD 회절피크에는 Ti_3O_5, Ti_2O_3, TiC 이외의 회절피크는 관찰되지 않았다. 일반적으로 Ti_3O_5가 Ti_2O_3로 환원되는 것으로 알려져 있다. 600°C에서 염을 제거한 경우가 800°C에서 염을 제거한 경우에 비하여 상대적으로 Ti_3O_5의 회절강도가 높아, 600°C에서 염을 제거한 경우가 상대적으로 티타늄 산화물의 환원이 느리게 일어남을 알 수 있다. 또한 800°C에서 염을 제거한 경우에는 1200°C에서 열처리 2시간 만에 티타늄 산화물이 모두 환원, 침탄되어 TiC 회절피크 만이 관찰되고 있으나, 600°C에서 염을 제거한 경우에는 1200°C에서 열처리 3시간 만에 티타늄 산화물의 환원, 침탄이 완료되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 Ti-Co-O계 복합산화물 중에 존재하는 코발트 산화물의 형태가 $CoTiO_3$인 경우가 Co_3O_4인 경우에 비하여 일정 온도에서의 티타늄 산화물의 환원, 침탄이 보다 빨리 일어나는 것을 알 수 있다.

이상과 같이 Ti-Co-O계 복합산화물 중에 존재하는 코발트 산화물의 형태가 Co_3O_4인 경우와 $CoTiO_3$인 경우의 두 종류의 Ti-Co-O계 복합산화물의 환원/침탄과정을 비교해보면, 코발트 산화물이 Co_3O_4의 형태로 존재하는 경우가 $CoTiO_3$로 존재하는 경우보다 보다 저온에서 코발트 산화물의 환원반응이 일어나는 것을 알 수 있다. 한편 Ti-Co-O계 복합산화물 내의 TiO_2의 환원반응의 시작과 티타늄 산화물의 환원반응 진행 및 TiC 형성반응은 코발트 산화물이 Co_3O_4인 경우가 $CoTiO_3$인 경우에 비하여 보다 고온에서 진행될 뿐만 아니라 보다 느리게 진행되는 경향을 나타내었다. 일반적으로 산화물의 분말 입자크기가 작을수록 보다 저온에서 환원/침탄 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 그러나 Ti-Co-O계 복합산화물 중에 존재하는 코발트 산화물의 형태가 Co_3O_4인 경우가 $CoTiO_3$인 경우에 비하여 입자크기가 작음(그림 3 참조)에도 불구하고 TiO_2의 환원/침탄 반응이 보다 고온에서 일어났다. Co_3O_4는 Ti-Co-O계 복합산화물 내에 단독산화물 입자의 형태로 TiO_2 입자와 화학적으로 무관하게 독립적으로 존재할 것으로 생각되며, $CoTiO_3$는 TiO_2 입자와 일부 화학적으로 결합한 형태로 존재할 것으로 생각된다. Co_3O_4와 TiO_2로 구성된 Ti-Co-O계 복합산화물은 Co_3O_4와 TiO_2가 화학적으로 독립되어 존재하므로, Co_3O_4의 환원반응과 TiO_2의 환원, 침탄 반응은 각각 독립적으로 일어난다. 따라서 TiO_2의 환원, 침탄 반응은 Co_3O_4의 환원반응에 영향을 받지 않고, TiO_2 자체의 환원, 침

탄 특성에 의존하게 된다. 그러나 $CoTiO_3$와 TiO_2로 구성된 Ti-Co-O계 복합산화물은 $CoTiO_3$와 TiO_2가 화학적으로 결합되어 있어, TiO_2에 비해 상대적으로 저온에서 환원되는 $CoTiO_3$를 통해 산화물내로 확산되어 들어간 탄소에 의해 TiO_2의 환원, 침탄 반응이 보다 용이하게 진행되는 것으로 생각된다. 또한 Co_3O_4와 TiO_2의 환원시작 온도간에는 매우 큰 온도차이(약 $500Co_3O_4$)가 존재하였다. 따라서 Co_3O_4의 환원반응에 의해 형성된 일부 환원성 가스(CO 혹은 CO_2)의 TiO_2의 환원반응에의 영향은 무시할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 $CoTiO_3$와 TiO_2의 환원 시작 온도간에는 비교적 작은 온도차이(약 $120Co_3O_4$)가 존재하였다. 따라서 $CoTiO_3$의 환원반응에 의해 형성된 일부 환원성 가스(CO 혹은 CO_2)가 TiO_2의 환원반응에 영향을 미쳐 Ti-Co-O계 복합산화물 내의 코발트 산화물의 형태가 $CoTiO_3$인 경우가 보다 용이하게 환원, 침탄 반응이 진행된 것으로 판단된다. 이와 같이 Ti-Co-O계 복합산화물 내에 존재하는 코발트 산화물의 존재형태가 $CoTiO_3$인 경우가 Co_3O_4인 경우보다 보다 용이하게 환원, 침탄이 진행되는 요인으로서, 크게 코발트 산화물의 존재형태 및 환원, 침탄시 로내 분위기의 영향으로 고찰 하였으나, 보다 명확한 원인 규명을 위해서는 산화물 분말의 TEM 관찰 및 환원, 침탄시 로내 가스 분석 실험이 추후 보완되어야 할 것으로 생각된다. 그러나 분무열분해공정을 이용하여 미립의 TiC/Co 복합분말을 효율적으로 제조하기 위해서는, 분무건조후 염제거 단계에서 구성 산화물의 형태제어가 매우 중요함을 알았다.

4. 결 론

TiO_2 분말과 코발트염을 초기 원료로 하여 분무건조공정에 의해 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말 중에 존재하는 코발트 산화물이 고체 탄소에 의한 환원, 침탄반응에 미치는 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiO_2 분말과 코발트염을 초기원료로 하여 분무건조 후 600°C에서 염을 제거하여 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 TiO_2와 Co_3O_4로 구성되어 있었으며, 800°C에서 염을 제거하여 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 TiO_2와 $CoTiO_3$ 상으로 구성되어 있었다.

2) 제조된 Ti-Co-O계 복합산화물 분말은 복합산화물 분말 중에 존재하는 코발트의 형태에 상관없이 고체 탄소에 의해 크게 ① 코발트 산화물(Co_3O_4, $CoTiO_3$)의 환원 반응, ② TiO_2의 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) Ti-Co-O계 복합산화물 분말 중에 존재하는 코발트 산화물의 형태가 Co_3O_4인 경우가 코발트 산화물이 $CoTiO_3$인 경우에 비하여 보다 저온에서 코발트 산화물의 환원반응이 일어났다.

4) Ti-Co-O계 복합산화물 분말 중에 존재하는 코발트 산화물의 형태가 $CoTiO_3$인 경우가 Co_3O_4인 경우에 비하여 보다 저온에서 티타늄 산화물의 환원, 침탄반응이 시작되었을 뿐만 아니라 보다 단시간에 환원, 침탄 반응이 완료되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 "차세대소재성형기술개발사업단" 의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. I. Kiyokata, I. Hiraomi, S. Takeshi, and K. Katsuya : J. of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **47** (2000) 1247.
2. G. G. Lee, G. H. Ha and B. K. Kim: J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **37** (1999) 1234.
3. K. J. A. Brookes : World Directory and Handbook of

Hardmetals and Hard Materials 6th ed., International Carbide Data, Hertfordshire (1996) 37.
4. *M. Sherif El-Eskandarany : J. of Alloys Compound*, **305** (2000) 225.
5. H. Preiss, L. M. Beger and D. Schultze : J. of European Ceramic Society, **19** (1999) 195.
6. N. A. Hassine, J. G. P. Binner and T. E. Cross : Refractory Metals & Hard Materials, **13** (1995) 353.
7. R. Koc : J. of European Ceramic Society, **17** (1997) 1309.
8. R. Koc : J. Mater. Sci., **33** (1998) 1049.
9. R. Koc and J. S. Folmer : J. Mater. Sci., **32** (1997) 3102.
10. G. G. Lee, C. M. Moon and B. K. Kim: J. of Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 229.
11. L. M. Beger, W. Gruner, E. Langholf and S. Stolle : *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **17** (1999) 235.
12. G. G. Lee and B. K. Kim : Materials Transactions, **44** (2003) 2145.
13. G. G. Lee, C. H. Moon and B. K. Kim : J. of Korean Powder Metall. Inst., **11** (2004) 28.
14. S. H. Hong, Y. W. Tak and B. K. Kim : J. of Korean Powder Metall. Inst., **10** (2003) 281.
15. H. Preiss, L. M. Beger and D. Schultze : J. of European Ceramic Society, **19** (1999) 199.