

환원/침탄공정에 의한 TiC/Co 복합분말 합성

이길근* · 하국현^a

부경대학교 공과대학 신소재공학부, ^a재료연구소

Synthesis of TiC/Co Composite Powder by the Carbothermal Reduction Process

Gil-Geun Lee* and Gook-Hyun Ha^a

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

^aKorea Institute of Materials Science, 531 Changwondaero, Changwon, Kyungnam 641-831, Korea

(Received July 10, 2009; Revised July 30, 2009; Accepted August 12, 2009)

Abstract Ultra-fine TiC/Co composite powder was synthesized by the carbothermal reduction process without wet chemical processing. The starting powder was prepared by milling of titanium dioxide and cobalt oxalate powders followed by subsequent calcination to have a target composition of TiC-15 wt.%Co. The prepared oxide powder was mixed again with carbon black, and this mixture was then heat-treated under flowing argon atmosphere. The changes in the phase, mass and particle size of the mixture during heat treatment were investigated using XRD, TG-DTA and SEM. The synthesized oxide powder after heat treatment at 700°C has a mixed phase of TiO₂ and CoTiO₃ phases. This composite oxide powder was carbothermally reduced to TiC/Co composite powder by the solid carbon. The synthesized TiC/Co composite powder at 1300°C for 9 hours has particle size of under about 0.4 μm.

Keywords : Carbothermal reduction, Titanium carbide, Cobalt, Composite powder

1. 서 론

경질합금(hard metals)의 기계적 성질은 구성 상(phase)의 종류와 상 비율뿐만 아니라 미세조직에도 크게 의존한다. 일반적으로 경질합금을 구성하는 탄화물(WC, TiC, TaC 등)의 입자크기가 작고 이들 입자간의 거리가 짧을수록 우수한 기계적 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다[1]. 미세한 내부구조를 가지는 경질합금을 제조하기 위해서는 가능한 한 미세 입도의 원료분말들을 균일 혼합하여 사용하여야 한다. 최근에는 분말의 입자크기를 작게 하기 위한 여러 가지 물리/화학적 방법[2-5]들이 시도되고 있으며, 일부 탄화물(WC, TiC 등)의 경우에 평균입자크기가 약 200 nm 이하인 단독 탄화물 혹은 탄화물/금속

복합분말의 제조가 가능하게 되었다[5, 6].

TiC는 WC-TiC-Co계 초경 절삭공구 및 TiC, TiCN계 서멧트(cermet) 공구의 주성분으로 광범위하게 사용되고 있다[7, 8]. 상업적으로 사용되고 있는 TiC는 주로 티타늄 산화물(TiO₂) 혹은 티타늄 수화물(TiH₂)을 수소 혹은 불활성 분위기에서 환원/침탄(carbothermal reduction)시키는 공정에 의해 제조되고 있다[9-12]. 그러나 이들 공정들은 일반적으로 1400°C 이상의 고온이 요구되어, 합성된 TiC 입자 상호간의 응집이 발생하여 입자크기의 미세화에 한계가 있어 왔다. 최근에 이러한 고온 합성의 문제점을 해결하고 TiC의 입자크기를 미세화하기 위하여, 분무건조(spray drying) 공정과 환원/침탄(carbothermal reduction) 공정이 복합된 분무열분해공정(spray thermal

*Corresponding Author : [Tel : +82-51-629-6381; E-mail : gglee@pknu.ac.kr]

conversion process)이 제안되어, Ti-Co-O계 복합 산화물의 형성을 유도하여 1400°C 이하에서 평균입자 크기가 약 200 nm 이하인 TiC/Co 복합분말의 합성이 가능하게 되었다[6, 13, 14].

그러나 분무열분해공정은 분무조건을 위한 용액(혹은 슬러리) 제조를 위해 초기원료로서 용매에 용해되기 쉬운 금속염을 사용하여야 하므로, 초기원료의 선정에 제한이 있다. 현재 분무열분해공정에 의한 TiC/Co 복합분말의 합성의 경우에는 티타늄 염화물($TiCl_4$)과 코발트 질화물($Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)의 혼합 용액 혹은 티타늄 산화물(TiO_2)과 코발트 질화물($Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)의 혼합 슬러리를 사용하고 있다[6, 13, 14]. 이들 용액과 슬러리는 염소와 질소 성분을 함유하고 있어, TiC/Co 복합분말 합성과정 과정에서 이들 성분들에 의한 환경오염이 발생할 가능성이 있다.

본 연구에서는 염소와 질소성분을 함유하고 있는 용액(혹은 슬러리)의 분무건조과정을 기반으로 하는 습식 화학공정의 적용 없이 건식공정으로 Ti-Co-O계 복합 산화물의 형성을 유도하여, 저온 환원/침탄으로 미립의 TiC/Co 복합분말을 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

티타늄과 코발트 성분이 균일 혼합된 Ti-Co-O 복합 산화물 형성을 위한 초기원료로서, 티타늄의 원료로는 TiO_2 분말을, 코발트의 원료로는 cobalt oxalate ($Co_2O_4 \cdot 2H_2O$)를 사용하였으며, 그림 1에 각각의 SEM 사진을 나타내었다. 환원, 침탄 후 최종조성이 TiC-15 wt.%Co 조성이 되도록 TiO_2 분말과 cobalt oxalate 분말을 볼밀을 이용하여 균일 혼합하였다. 볼밀링 후 혼합된 전구체 분말을 대기 분위기 중에서 최대 800°C까지 하소하여 전구체 분말내의 휘발성분을 제거하였다. 하소처리 후 볼밀을 이용하여 휘발성분이 제거된 분말과 carbon black(평균 입자크기 : 0.5 μm)을 24시간 균일 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 이때 carbon black의 혼합비는 하소처리 후에 생성된 상이 carbon에 의해 환원, 침탄되어, 목적조성의 TiC/Co 복합분말을 형성하는 데 필요한 carbon 양의 130%로 하였다. 제조된 혼합분말을 아르곤가스 분위기 중에서 1400°C까지 환원/침탄 열처리하면서 승온에 따른 무게변화를 TGA를 이용하여 측정하였다. 또한 TGA의 결과를 바탕으로 하여 튜브 로를

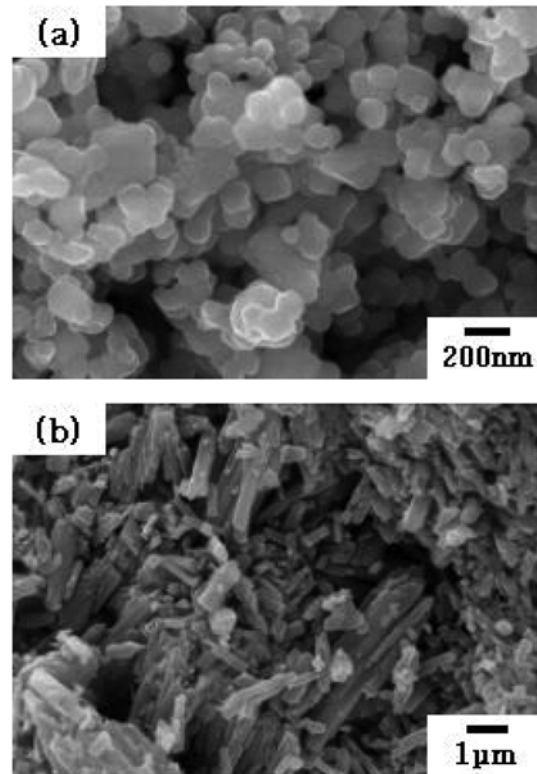


Fig. 1. SEM micrographs of (a) titanium dioxide and (b) cobalt oxalate powders.

이용하여 아르곤가스 분위기 중에서 소정의 온도(1000~1400°C)에서 소정의 시간(30분~9시간) 환원/침탄 열처리하였다. 이때 아르곤가스의 유량은 200 cc/min로 일정하게 하였다. 하소처리와 환원/침탄 열처리 후 XRD 분석 및 FE-SEM 관찰하여 하소처리와 환원/침탄 열처리에 따른 상(phase) 및 입자의 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 TiO_2 분말과 cobalt oxalate의 혼합분말을 대기 중에서 하소처리시 하소처리온도에 따른 전구체 분말의 무게분율의 변화를 나타내었다. TiC-15 wt.%Co 조성으로 볼밀링 처리된 전구체 분말을 하소처리시 온도 증가에 따라 혼합분말 전구체 내에 존재하는 휘발성분이 제거됨과 동시에 Ti-Co-O 복합 산화물의 형성이 유도되는데 이때의 무게분율 변화를 관찰한 것이다. 무게분율은 초기의 분말무게에 대한 임의의

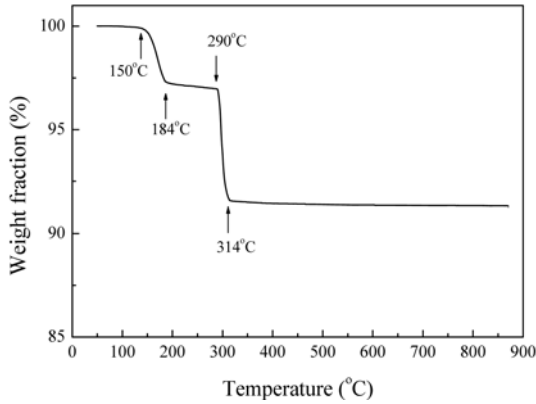


Fig. 2. Change in the weight fraction of the mixture of titanium dioxide and cobalt oxalate powders versus temperature.

온도에 있어서의 분말의 무게비를 나타낸다. 볼 밀링된 전구체분말은 대기 중에서 하소처리시 약 150°C와 약 290°C 부근에서 급격한 무게 감소가 일어나고 약 320°C 이상의 온도에서는 큰 무게변화를 나타내지 않았다. 이러한 무게분율의 변화는 전구체 분말 내에 포함되어 있는 휘발성분의 휘발에 의한 무게감량과 금속성분의 산화에 의한 무게증가를 포함하는 것으로 무게분율의 변화가 포화를 나타내는 것은 이러한 반응이 포화상태에 이르러 분말입자가 화학적으로 안정한 상태에 있음을 의미한다. 분말 중에 휘발성분이 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 500°C 이상을 하소처리 온도로 선택하였다.

그림 3에 볼 밀링처리된 전구체 분말을 500°C, 700°C, 800°C에서 각각 2시간 동안 하소처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 볼밀링 처리된 전구체 분말에서는 초기원료인 anatase 결정구조의 TiO_2 회절피크만이 관찰되고, 500°C에서 하소처리된 분말에서는 anatase- TiO_2 와 Co_3O_4 회절피크가, 700°C에서 하소처리된 분말에서는 anatase- TiO_2 , rutile- TiO_2 , $CoTiO_3$ 의 회절피크가 관찰되고 있다. 800°C에서 하소처리된 분말은 700°C에서 하소처리된 분말의 회절피크와 같은 상(phase)의 회절피크가 관찰되었으나, 700°C의 경우와 비교할 때 상대적으로 anatase- TiO_2

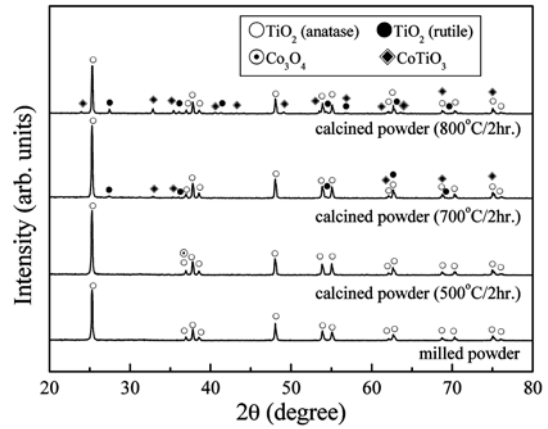


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the milled and calcined powders.

의 회절피크의 강도가 감소하고 rutile- TiO_2 와 $CoTiO_3$ 의 회절피크의 강도가 증가하였다. 이와 같이 티타늄 산화물 분말과 cobalt oxalate 분말이 혼합된 전구체 분말을 대기 중에서 하소처리 함으로서 Ti-Co-O 복합 산화물을 얻을 수 있었다. cobalt oxalate 분말만을 대기 중에서 300~800°C의 온도에서 하소처리 하여 XRD로 분석한 결과에서는 Co_3O_4 상의 회절피크만이 관찰되었다. 따라서 500°C에서 하소처리 한 경우에는 cobalt oxalate 내의 휘발성분이 제거된 후에 코발트 성분만이 단순히 산화되어 anatase- TiO_2 와 Co_3O_4 가 형성된 것으로 판단된다. 700°C 이상에서 하소처리한 경우에는 cobalt oxalate 내의 휘발성분의 휘발과 코발트 성분의 산화이외에도 TiO_2 의 일부가 Co 및 O와 반응하여 $CoTiO_3$ 를 형성하는 것을 알 수 있다. 또한 700°C 이상에서 하소처리한 경우에는 초기원료인 anatase- TiO_2 의 결정구조와는 다른 결정구조를 가지는 rutile- TiO_2 의 회절피크가 관찰되어, 하소처리과정 중에 TiO_2 의 상변태가 일어남을 알 수 있다.

한편 Lee 등[13, 15]에 따르면 분무열분해공정에 의해 Ti/Co 복합분말 제조시 Ti-Co-O 복합산화물 중에 존재하는 코발트 산화물의 형태가 $CoTiO_3$ 인 경우가 Co_3O_4 인 경우에 비하여 티타늄 산화물의 안정성을 저하시켜 Ti/Co 형성을 위한 환원/침탄반응이 저온 단시간에 완료되는 것으로 보고되고 있다. 또한 티타늄 산화물(TiO_2)의 경우에도 결정구조가 anatase인 경우가 rutile인 경우에 비하여 열린구조(open

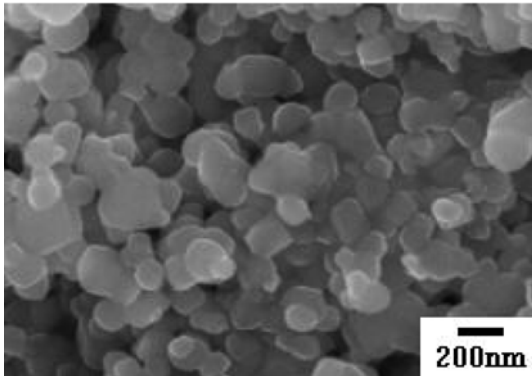


Fig. 4. SEM micrograph of composite oxide powder calcined at 700°C.

structure)를 가지고 있어 저온 단시간에 환원/침탄 반응이 일어나는 것으로 보고되고 있다[16]. 따라서 본 연구에서도 하소처리 하여 제조된 Ti-Co-O 복합 산화물 분말의 저온 단시간 환원/침탄반응을 유도하기 위하여, 코발트 산화물의 일부가 CoTiO_3 로 존재하고, 대부분의 티타늄 산화물이 anatase 결정구조로 존재하는 700°C를 하소처리 온도로 결정하였다.

그림 4에 볼 밀링처리된 전구체 분말을 700°C에서 하소처리한 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 하소처리된 분말은 약 0.2 μm 이하의 입자크기를 가지는 입자들로 이루어져 있다. 하소처리된 분말이 초기원료로 사용한 cobalt oxalate 분말 입자(그림 1 참조) 보다 훨씬 작은 입자크기를 가지는 것은, 티타늄 산화물과 cobalt oxalate가 균일 혼합된 전구체 분말을 제조하기 위하여 본 연구에서 채택한 기계적 밀링 공정에 의해 수 μm 의 길이를 가지는 침상의 cobalt oxalate 입자가 분쇄되고, 분쇄된 cobalt oxalate 입자가 하소공정에서 열분해 되었기 때문으로 판단된다. 이와 같이 티타늄 산화물 분말과 cobalt oxalate 분말을 원료로 하여 건식 공정인 기계적 밀링과 하소처리를 복합 적용함으로써 입자크기가 약 0.2 μm 이하인 Ti-Co-O 복합 산화물 분말을 제조하였다. 제조된 Ti-Co-O 복합 산화물 분말은 Lee 등[6, 13, 15]이 TiC/Co 복합분말의 제조를 위하여 제안한 분무열분해 공정에서 중간물질로 반드시 거치게 되는 복합 산화물과 동일한 구성 상(phase)을 가지고 있었다.

그림 5에 하소처리된 Ti-Co-O 복합 산화물 분말을 carbon black과 혼합한 혼합분말을 아르곤 가스 분위기 중에서 열처리시 열처리 온도에 따른 혼합분

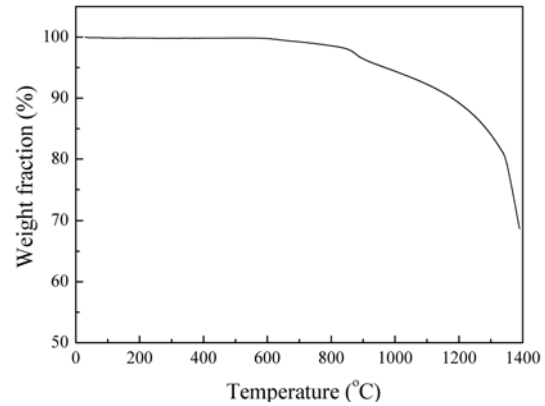
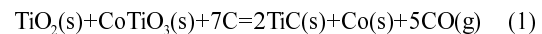


Fig. 5. Change in the weight fraction of the mixture of the calcined composite oxide powder and carbon black versus temperature.

말의 무게분율의 변화를 나타내었다. Ti-Co-O 복합 산화물 분말과 carbon black의 혼합비는 식 (1)을 만족하는 carbon 양의 130%로 일정하게 하였다. 이때 초기 구성원소(Ti, Co)의 혼합비와 하소처리 후의 XRD 결과로부터 TiO_2 와 CoTiO_3 의 구성비를 추산하여 carbon black의 혼합 양을 결정하였다.



혼합분말의 무게분율은 열처리 온도 약 850°C까지는 큰 변화가 없으나, 열처리 온도 약 850°C 이상부터 열처리 온도의 증가와 함께 현저한 무게감량이 나타나고, 약 1300°C 부근에서 급격한 무게감량이 관찰되고 있다. 이러한 무게감량은 Ti-Co-O 복합 산화물의 환원, 침탄반응에 기인하는 것으로, 고체탄소를 이용한 환원/침탄반응을 이용하여 TiC/Co 복합분말의 합성 가능성을 알아보기 위하여 혼합분말을 소정의 온도에서 튜브 로를 이용하여 아르곤가스 분위기 중에서 열처리하였다.

그림 6에 Ti-Co-O 복합 산화물 분말을 carbon black과 혼합한 혼합분말을 1200°C와 1300°C에서 소정의 시간 열처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 열처리 온도를 1200°C와 1300°C로 설정한 것은, 본 연구에서 제조된 Ti-Co-O 복합 산화물이 약 1300°C에서 급격한 환원/침탄반응을 일으켰으며(그림 5 참조), 분무열분해공정에서 제조된 Ti-Co-O 복합 산화물의 경우[13]에는 고체탄소에 의한 TiC/Co로의 환원/침탄반응이 약 1200°C에서 9시간의 열처리로

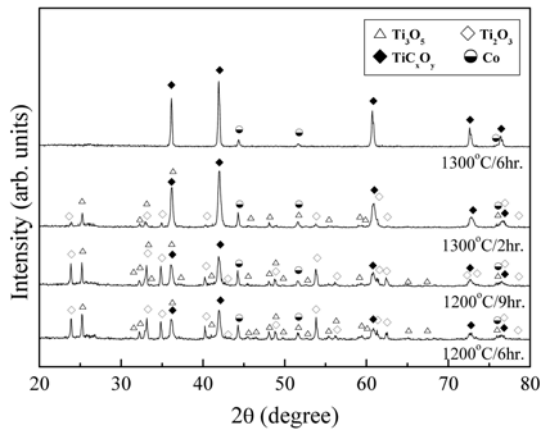


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the mixture of the calcined composite oxide powder and carbon black heat treated in the tube furnace under a flowing stream of argon at a specified temperature for a specified time.

완료되었기 때문이다. 본 연구에서 제조된 Ti-Co-O 복합 산화물은 1200°C에서 9시간의 환원/침탄 열처리에도 불구하고 Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiC_xO_y , Co의 회절피크가 관찰되어, 미환원의 티타늄 산화물들이 존재하였다. 환원/침탄 열처리의 온도와 시간이 증가함에 따라 이들 미환원 티타늄 산화물들의 회절피크가 감소하여, 1300°C에서 6시간 열처리한 경우에는 TiC_xO_y 와 Co의 회절피크만이 관찰되었다.

한편 그림 6의 XRD 회절피크의 TiC_xO_y [11, 17, 18]는 TiC와 TiO의 고용체로서, TiC에 미량의 O가 불순물로 존재할 경우에 나타나는 상으로 XRD 회절패턴 만으로는 TiC와 TiC_xO_y 를 명확히 구분하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 TiC_xO_y 의 TiC로의 환원/침탄 유무를 알아보기 위하여 XRD 회절패턴으로부터 TiC_xO_y 의 격자상수를 계산하여, 환원/침탄 열처리 온도와 시간에 따른 격자상수의 변화를 검토하였다.

그림 7에 XRD 회절피크로부터 계산된 TiC_xO_y 격자상수의 환원/침탄 열처리 온도와 시간에 따른 변화를 나타내었다. 격자상수는 XRD 회절패턴에서 TiC_xO_y 의 주피크에 해당하는 약 41.8° 부근의 회절피크로부터 산출하였다. 격자상수는 환원/침탄 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. TiC의 격자상수는 약 0.4328~0.4331 nm의 값을 가지고, TiO의 격자상수는 약 0.418 nm의 값을 가진다[12]. 따라서 TiC와 TiO의 고용체인 TiC_xO_y 의 격자상수는, TiC와 TiO의 격자상수 값의

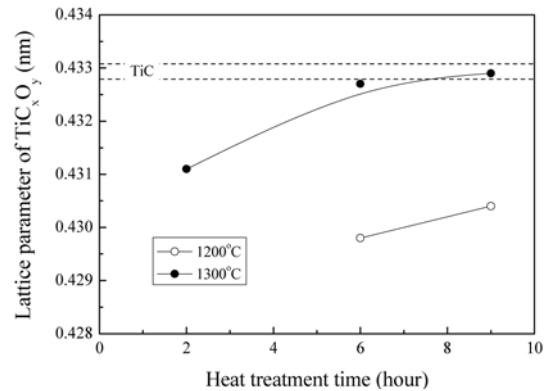


Fig. 7. Change in the lattice parameter of TiC_xO_y versus heat treatment time.

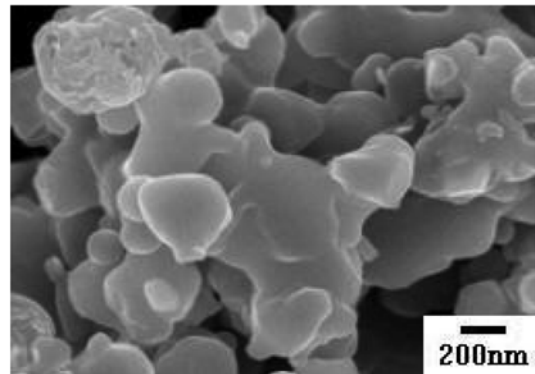


Fig. 8. SEM micrograph of synthesized TiC/Co composite powder at 1300°C for 9 hours by the carbothermal reduction using titanium-cobalt-oxygen-based composite oxide powder.

사이에 해당하는 값을 가지게 된다. 또한 TiC_xO_y 가 환원/침탄 되어 TiC로 상변화를 일으키게 되면, TiC_xO_y 의 격자상수는 증가하게 된다. 그림 7에 나타낸바와 같이 TiC_xO_y 의 격자상수가 환원/침탄 열처리의 온도와 시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내어, 환원/침탄 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 TiC_xO_y 가 TiC로 환원/침탄 되는 것을 알 수 있다. 또한 1200°C에서 9시간 열처리한 경우보다 1300°C에서 2시간 열처리한 경우가 높은 격자상수 값을 나타내어, 티타늄 산화물의 환원/침탄은 열처리 시간보다는 열처리 온도에 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 특히 1300°C에서 9시간 열처리한 경우의 격자상수가 TiC의 격자상수 값에 근접하는 값을 나타내어, 본 연구에서 제조된 Ti-Co-O 복합 산화물은

1300°C에서 9시간의 고체 탄소에 의한 환원/침탄에 의해 TiC/Co로 환원/침탄 됨을 알 수 있다.

그림 8에 1300°C에서 9시간 환원/침탄시켜 합성된 TiC/Co 복합분말의 SEM 사진을 나타내었다. 합성된 분말은 약 0.4 μm 이하의 입자크기를 가지는 입자들이 약하게 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 초기원료로서 티타늄 산화물과 cobalt oxalate를 사용하여 습식 화학공정의 적용 없이 건식공정으로 약 0.4 μm 이하의 입자크기를 가지는 TiC/Co 복합분말을 제조할 수 있었다. 본 연구에서 도출된 TiC/Co 복합분말의 건식 합성공정은 Lee 등[6, 13, 15]이 제시한 분무열분해공정보다 상대적으로 고온, 장시간의 환원/침탄 열처리를 요구하며 합성된 분말의 입자크기도 약간 큰 경향을 나타내었다. 그러나 본 연구에서 도출된 건식 합성공정은 분무열분해공정과는 달리 분말 합성과정 중에 염소(Cl) 혹은 질소(N)의 배출이 없어, 상대적으로 환경부담이 적을 것으로 판단된다.

4. 결 론

습식 화학공정의 적용 없이 건식공정으로 미립의 TiC/Co 복합분말을 제조하기 위하여, 티타늄 산화물과 cobalt oxalate를 초기원료로 하여 TiC/Co 복합분말의 합성 가능성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TiO_2 와 cobalt oxalate를 초기원료로 하여 밀링과 하소처리를 복합 적용함으로써 약 0.2 μm 이하의 입자크기를 가지는 Ti-Co-O 복합 산화물 분말을 제조하였다.

2. 500°C에서 하소하여 제조된 Ti-Co-O 복합 산화물 분말은 TiO_2 와 Co_3O_4 로 구성되어 있었으며, 700°C에서 하소하여 제조된 Ti-Co-O 복합 산화물 분말은 TiO_2 와 CoTiO_3 상으로 구성되어 있었다.

3. TiO_2 와 CoTiO_3 상으로 구성된 Ti-Co-O 복합 산화물 분말을 고체탄소를 이용하여 1300°C에서 9시

간 환원/침탄 열처리함으로써 입자크기가 약 0.4 μm 이하인 TiC/Co 복합분말을 합성하였다.

참고문헌

- [1] K.J.A. Brookes: Word Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials, 6th ed., K.J.A. Brookes (Ed.) International Carbide Data, Marsh Barton (1996) 9.
- [2] G.G. Lee, G.H. Ha and B.K. Kim: Powder Metallurgy, **43** (2000) 79.
- [3] G.G. Lee and W.Y. Kim: Metals and Materials International, **11** (2005) 177.
- [4] K.E. Gonsalves, S.P. Rangarajan and J. Wang: Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, H.S.Nalwa (Ed.) Academic Press, London (2000) 1.
- [5] B.K. Kim, G.H. Ha, D.W. Lee and G.G. Lee: Advanced Performance Materials, **5** (1998) 341.
- [6] G.G. Lee, C.M. Moon and B.K. Kim: J. Korean Powder Metallurgy Institute, **10** (2003) 228 (Korean).
- [7] M. Sherif El-Eskandarany: J. of Alloys Compound, **305** (2000) 225.
- [8] H. Preiss, L.M. Beger and D. Schultze: J. of European Ceramic Society, **19** (1999) 195.
- [9] N.A. Hassine, J.G.P. Binner and T.E. Cross: Refractory Metals & Hard Materials, **13** (1995) 353.
- [10] R. Koc: J. of European Ceramic Society, **17** (1997) 1309.
- [11] R. Koc: J. Mater. Sci., **33** (1998) 1049.
- [12] R. Koc and J.S. Folmer: J. Mater. Sci., **32** (1997) 3101.
- [13] G.G. Lee and G.H. Ha: Materials Transactions, **47** (2006) 3007.
- [14] G.H. Ha, G.G. Lee, M.C. Yang and B.K. Kim: Proceeding of EURO PM 2006 Vol. 1 Hard Materials, European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury (2006) 97.
- [15] G.G. Lee and C.Y. Kim: J. of Korean Powder Metall. Inst., **12** (2005) 336 (Korean).
- [16] G.G. Lee and B. Kim: Materials Transactions, **44** (2003) 2145.
- [17] R. Shaviv: Mater. Sci. Eng., **A209** (1996) 345.
- [18] L.M. Berger, W. Gruner, E. Langholf and S. Stolle: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **17** (1999) 235.