

## TiO<sub>2</sub>분말의 탄화에 미치는 Ni촉매의 영향

방명일, 김청룡

TiC계경질합금과 금속사기절삭공구에서 TiC분말은 중요한 원료로 쓰인다.

TiO<sub>2</sub>분말로부터 TiC분말을 제조하는데서는 매우 높은 온도(2 000~2 200℃)를 요구한다. TiC분말제조방법들중에서 TiO<sub>2</sub>의 탄소환원법은 원료가 풍부하고 공정이 비교적 간단하며 제조시간이 상대적으로 짧고 원가가 적은 우점을 가지고있는것으로 하여 널리 쓰이고있다. 그러나 탄화온도가 높고 탄화시간이 오랜 결함이 있다.[3]

우리는 TiO<sub>2</sub>분말로부터 TiC분말을 제조하는데서 Ni촉매가 탄화온도와 시간에 미치는 영향을 고찰하였다.

### 1. TiC분말제조방법

TiO<sub>2</sub>을 원료로 하여 탄소환원법으로 TiC분말을 제조하는 방법에서는 보통 TiO<sub>2</sub>(티탄 백)과 아세틸렌흑의 혼합물을 전기로에서 고온탄화하여 TiC분말을 얻는다.[2]

고온에서 TiO<sub>2</sub>분말이 아세틸렌흑에 의하여 환원되어 TiC분말이 생성되는 전체 반응식은 다음과 같다.



이 반응과정은 세 단계로 나누어 진행된다. 즉



마지막단계의 반응에서 저가산화물인 TiO는 안정하기때문에 매우 높은 탄화온도가 필요하다.[3]

공업적으로는 TiO<sub>2</sub>분말을 빠른 속도로 가열하고 령각시켜 잘 탄화된 TiC를 얻는 방법으로 TiC분말의 결합탄소함량을 높인다.

### 2. TiC분말제조에서 Ti의 영향

출발원료로 99% TiO<sub>2</sub>분말(3~5μm)과 아세틸렌흑(탄소함량 98%), 99% Ni분말을 리용하였다.

먼저 TiO<sub>2</sub>분말과 아세틸렌흑분말의 배합비를 결정하였다.

탄소의 리론함량은 반응식 (1)에서 TiO<sub>2</sub>과 3C의 분자량비에 의하여 결정된다.

$$W_C = (12.01 \times 3) / (79.9 + 12.01 \times 3) \times 100 = 31.08(\text{질량}\%) \quad (5)$$

TiC분말에서 원료중 탄소함량에 따르는 전체 탄소와 유리탄소함량변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 탄소함량이 증가함에 따라 전체 탄소함량은 거의 선형적으로 증가한다. 탄소함량에 따르는 유리탄소함량의 변화를 보면 98%까지는 거의 변화가 없다가 그 이상부터는 급격히 증가한다. 원료중 탄소함량이 리론함량과 같을 때 유리탄소함량은 0.83%로서 요구되는 유리탄소함량인 0.5%보다 많다. 그것은 탄화과정에 흑연쁘드와 석영관 그리고 분위기가 모두 탄소를 증가시키는 작용을 하며 동시에 얻어지는 TiC에는 언제나 빈자리가 있어 탄소에 의하여 완전히 포화된 상태에 이를수 없기때문이다.[1]

따라서 실지 아세틸렌흑의 배합량을 리론탄소함량의 95~98%로 하였다. 즉 원료분말에서  $TiO_2$ 과 아세틸렌흑의 질량비는 2.3~2.5 : 1이다.

다음으로 Ni의 첨가가  $TiO_2$ 분말의 탄화온도에 미치는 영향을 고찰하였다. Ni를 첨가하지 않은 시료(시료 1)와 Ni를 0.5% 첨가한 시료(시료 2)에 대하여 1 850~1 900℃의 온도에서 그리고 수소분위기속에서 3h동안 탄화하였다.(그림 2)

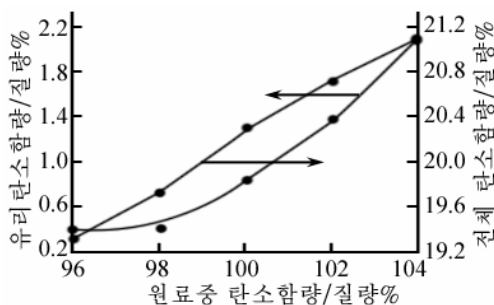


그림 1. TiC분말에서 원료중 탄소함량에 따르는 전체 탄소와 유리탄소함량변화

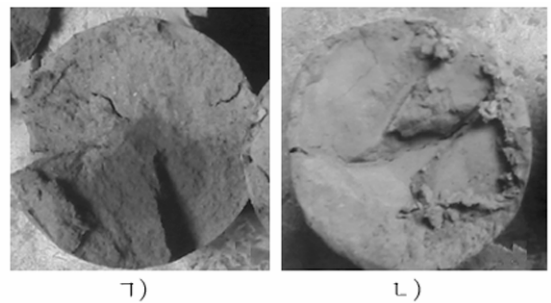


그림 2. Ni의 첨가가 탄화결과에 미치는 영향  
가) Ni를 첨가하지 않은 시료, 나) Ni를 0.5% 첨가한 시료

그림 2에서 보는바와 같이 시료 1에서는 탄화가 채 진행되지 못하여 중심부분에 검은색을 띠는 흑심이 남아있지만 시료 2에서는 중심부분까지 완전히 탄화되어 전부 회색을 띠고있다. Ni의 작용에 대하여 다음과 같이 해석할수 있다.

높은 온도에서 CO 혹은 탄화수소화합물기체는 완전히 분해되고 TiC의 형성과정은 주로 고상반응에 의거하여 진행된다. 탄화과정에 생기는 일산화탄소와 탄화수소화합물은 그리 높지 않은 온도에서 이미 탄소와 수소로 분해되며 분해된 탄소는 분산성이 매우 강한 아세틸렌흑립자위에 침적되어 아세틸렌흑의 흑연화를 일으키고 그것의 표면활성을 낮춘다. 이리하여 TiC의 생성반응속도를 낮추고 심한 경우에는 생성과정을 정지시키며 결국 반대방향의 반응이 진행되게 한다. Ni를 첨가하는 경우 Ni는 생성되는 TiC와 고용체를 형성하고 이 고용체는 아세틸렌흑의 흑연화를 방해하며 결과 탄화의 거꿀반응이 일어나지 못하도록 한다. 따라서 1 850~1 900℃의 낮은 온도에서도 탄화속도가 빨라져 생성물에 흑심이 존재하지 않는다.

다음으로 Ni의 첨가가  $TiO_2$ 분말의 탄화시간에 미치는 영향을 고찰하였다.

Ni를 0.5% 첨가한 시료에 대하여 1 850~1 900℃의 온도에서 각각 2, 2.5, 3h동안 탄화를 진행하였다. 탄화는 표면으로부터 시작하여 점차 내부로 진행되는데 이때 탄화과정에서 다음과 같은 공통적인 특징을 찾아볼수 있다.

우선 탄화초기에 TiO<sub>2</sub>과 아세틸렌흑+촉매로 이루어진 표면이 검은색으로부터 회색으로 변하며 탄화시간이 증가하는데 따라 TiC로 탄화된 회색의 결면층두께는 증가하고 내부로 들어가면서 얇은 층의 연한 검은색이 존재하며 중심은 전부 검은색의 TiO와 C로 이루어져있다.(그림 3) 붓드의 크기가  $\phi 50\text{mm} \times \phi 200\text{mm}$ 일 때 중심까지 완전히 탄화되는 시간(흑심이 없어지는 시간)은 3h이었다.

따라서 질이 좋은 TiC분말을 얻기 위해서는 탄화시간을 3h정도로 하여야 한다.

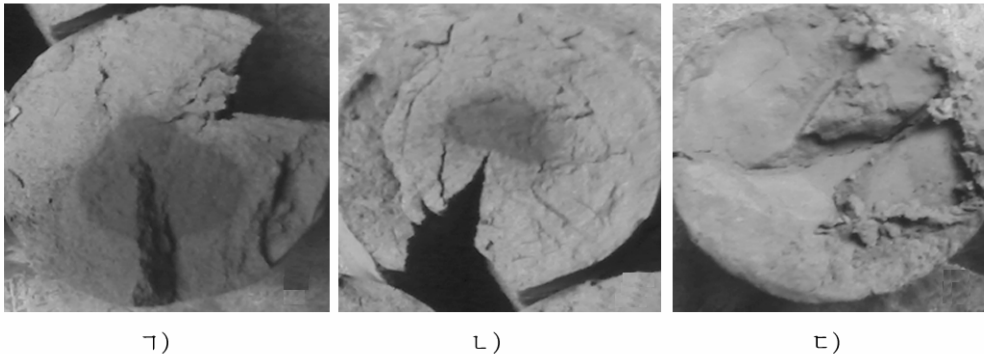


그림 3. 탄화시간이 탄화결과에 미치는 영향

ㄱ) 2h, ㄴ) 2.5h, ㄷ) 3h

3h동안 탄화한 시료에 대하여 X선상분석(그림 4)과 립도분석을 진행하였다.

그림 4에서 보는바와 같이 TiC에 해당하는 봉우리들만이 존재하고 반응물인 산화물들의 회절봉우리는 나타나지 않았다. C는 무정형상태의 분말이므로 탄화생성물에 존재한다고 하여도 XRD도형에는 나타나지 않는다. TiC분말의 평균립도는 1 $\mu\text{m}$ 이하였다.

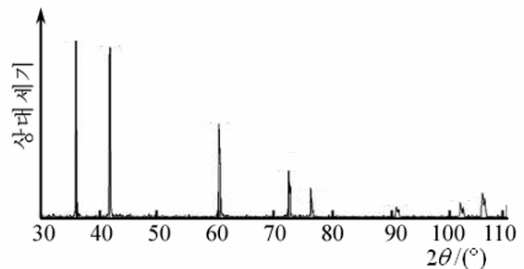


그림 4. 3h동안 탄화한 TiC분말의 XRD도형

## 맺는 말

TiO<sub>2</sub>분말로부터 TiC분말을 제조하는데서 Ni는 탄화온도와 시간에 큰 영향을 준다.

Ni를 0.5% 첨가한 시료를 수소분위기속에서 1 850~1 900℃, 3h동안 탄화하면 질 좋은 TiC분말을 얻을 수 있다.

## 참고 문헌

- [1] 김청룡 등; 금속, 1, 27, 주체106(2017).
- [2] D. Y. Dang et al.; J. Appl. Phys., 116, 1, 2014.
- [3] 张辅魁; CN201310217111.3, 2013.

## **The Effect of Ni Catalyst on Carbonization of $\text{TiO}_2$ Powder**

*Pang Myong Il, Kim Chong Ryong*

We considered the effect of Ni on carbonization temperature and time in preparing TiC powder from  $\text{TiO}_2$  powder. In order to obtain high quality TiC powder, it needs to be carbonized for 3hours in temperature of 1 850~1 900°C under hydrogen atmosphere.

Key words:  $\text{TiO}_2$  powder, TiC powder, carbonization, Ni