

TiO₂분말의 탄소고열환원반응에 대한 열력학적해석

방명일, 최용국

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《티탄에 대한 연구를 빨리 완성하여 그 성과를 공업화하기 위한 적극적인 대책을 세우며 유압에 대한 연구성과를 기계공업부문에 적용하는데서 나서는 기술적문제도 풀어야 하겠습니까.》(《김정일선집》 증보판 제12권 367페이지)

TiC분말은 TiC기지경질합금과 금속사기절삭공구를 비롯한 형타와 내마모부분품제작에서 없어서는 안될 중요한 원료이다. TiO₂의 탄소고열환원으로 TiC분말을 제조할 때 Ti의 많은 중간생성물들이 나타나며 그 반응과정은 매우 복잡하다.[1] TiO₂의 탄소고열환원반응의 물림새를 명백히 밝히려면 탄화과정에 일어나는 전체 반응에 필요한 열력학적해석을 하여야 한다.

우리는 HSC프로그램[2]을 리용하여 표준상태에서 일어나는 TiO₂의 탄소고열환원반응에 대한 열력학적해석을 고찰하였다.

1. TiO₂의 탄소고열환원반응의 열력학적해석

1) TiO₂의 탄소고열환원과정에 생기는 Ti의 중간생성산화물

TiO₂/C의 탄소고열환원반응의 첫단계는 C에 의하여 TiO₂로부터 Ti_nO_{2n-1}과 같은 Ti의 중간생성산화물이 생기는 과정이다.

반응초기에 일어나는 TiO₂ → Ti_nO_{2n-1} (n > 10) → Ti_nO_{2n-1} (4 ≤ n ≤ 10)의 중간단계는 생략한다. 따라서 환원반응과정에 나타나는 Ti의 중간생성산화물에는 TiO₂, Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO가 있으며 여기서 나타날수 있는 반응은 다음과 같다.



800~2 000K의 온도범위에서 반응 (1)~(6)의 ΔG^0 (표준기브스자유에네르기변화)과 T 사이의 식을 열력학적자료기지[2, 3]를 리용하여 계산하면 다음과 같다.

$$\Delta G_1^0 = 278.0145 - 0.2012T (T_{1\text{평형}} = 1381\text{K}), \quad \Delta G_2^0 = 268.2067 - 0.1845T (T_{2\text{평형}} = 1454\text{K})$$

$$\Delta G_3^0 = 290.9384 - 0.1748T (T_{3\text{평형}} = 1665\text{K}), \quad \Delta G_4^0 = 248.5911 - 0.1559T (T_{4\text{평형}} = 1594\text{K})$$

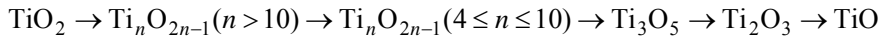
$$\Delta G_5^0 = 297.4000 - 0.1615T (T_{5\text{평형}} = 1841\text{K}), \quad \Delta G_6^0 = 313.4627 - 0.1649T (T_{6\text{평형}} = 1901\text{K})$$

여기서 T_{평형}은 $\Delta G=0$ 일 때의 온도이고 ΔG 의 단위는 kJ/mol이다.

ΔG^0 이 T의 증가에 따라 감소하기때문에 반응온도를 높이면 반응은 생성물이 생기는 쪽으로 유리하였다. 고찰하려는 1 800K이상의 온도에서 ΔG^0 의 크기관계는 다음과 같다.

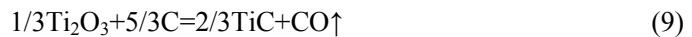
$$\Delta G_1^0 < \Delta G_2^0 < \Delta G_4^0 < \Delta G_3^0 < \Delta G_5^0 < \Delta G_6^0$$

즉 반응의 진행순서는 (1), (2), (4), (3), (5), (6)이며 이로부터 온도가 높아지는 과정에 실지 (1), (4), (6)의 반응만이 일어나고 기타 반응은 일어나지 않으며 따라서 TiO_2 -C의 탄소고열 환원과정에 Ti의 중간생성산화물의 변화순서는 다음과 같다.



2) 불활성(혹은 진공)분위기에서 TiO_2 의 탄소고열환원

불활성(혹은 진공)분위기에서 TiO_2 의 탄소고열환원반응을 리용하여 TiC를 합성할 때 반응 (1), (4), (6)외에 나타날수 있는 반응은 다음과 같다.



마찬가지로 800~2000K의 온도범위에서 반응 (7)–(10)의 ΔG^0 과 T 사이의 식은 다음과 같다.

$$\Delta G_7^0 = 261.9228 - 0.1676T \quad (T_{7\text{평형}} = 1562\text{K}), \quad \Delta G_8^0 = 258.7044 - 0.1609T \quad (T_{8\text{평형}} = 1604\text{K})$$

$$\Delta G_9^0 = 259.8279 - 0.1620T \quad (T_{9\text{평형}} = 1608\text{K}), \quad \Delta G_{10}^0 = 232.9072 - 0.1604T \quad (T_{10\text{평형}} = 1452\text{K})$$

반응 (1), (4), (6)–(10)에서 때 반응의 ΔG^0 은 모두 온도의 증가에 따라 감소하기때문에 반응온도를 높이면 반응은 생성물이 생기는쪽으로 유리하였다. 그러므로 $T_{1\text{평형}} < T_{10\text{평형}} < T_{7\text{평형}} < T_{4\text{평형}} < T_{8\text{평형}} < T_{9\text{평형}} < T_{6\text{평형}}$ 이기때문에 온도를 높이는 과정에 반응 (1)이 제일먼저 일어나며 그러면 반응 (7)은 일어나지 않는다. 반응 (1)이 존재하면 반응 (4)가 일어날수 있고 동시에 반응 (8)은 일어나지 않는다. 반응 (4)의 존재로 반응 (9)가 일어날수 있으며 동시에 반응 (6)은 일어나지 않고 나아가서 반응 (10)은 실지 일어나지 않는다.

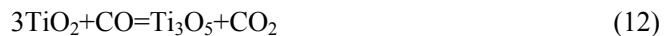
이에 기초하여 온도가 높아지는 과정에 실지 일어나는 반응은 (1), (4), (9)이고 (6), (7), (8), (10)은 일어나지 않는다. 즉 TiO_2 의 탄소고열환원법을 리용하여 TiC를 합성할 때 상변화순서는 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (n > 10) \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (4 \leq n \leq 10) \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiC}$ 이다.

2. TiO_2 -CO 기상-고상반응이 TiO_2 의 탄소고열반응에 미치는 영향

불활성(혹은 진공)분위기속에서 TiO_2 -CO 기상-고상반응을 고려하면 다음의 반응식이 성립한다.

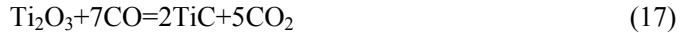


TiO_2 이 Ti의 중간생성산화물로 변화되는 과정은 다음과 같다.



불활성(혹은 진공)분위기에서 TiO_2 의 탄소고열환원반응을 리용하여 TiC를 합성할 때 반응 (11)–(14)외에 나타날수 있는 반응에는 다음과 같은 반응들이 있다.





따라서 열역학적자료로부터 800~2 000K의 온도범위에서 반응 (11)–(18)의 ΔG^0 과 T 사이의 관계식은 다음과 같다.

$$\Delta G_{11}^0 = 167.086\,0 - 0.171\,9T \quad (T_{11\text{평형}}=972\text{K}), \quad \Delta G_{12}^0 = 110.928\,7 - 0.029\,3T \quad (T_{12\text{평형}}=3\,786\text{K})$$

$$\Delta G_{13}^0 = 81.505\,5 + 0.020\,8T \quad (T_{13\text{평형}}=-3\,640\text{K}), \quad \Delta G_{14}^0 = 198.751 - 0.028\,3T \quad (T_{14\text{평형}}=7\,023\text{K})$$

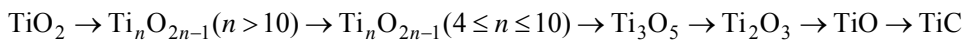
$$\Delta G_{15}^0 = 22.587\,6 + 0.180\,5T \quad (T_{15\text{평형}}=-125\text{K}), \quad \Delta G_{16}^0 = -43.165\,0 + 0.570\,7T \quad (T_{16\text{평형}}=75.6\text{K})$$

$$\Delta G_{17}^0 = -55.945\,2 + 0.373\,5T \quad (T_{17\text{평형}}=150\text{K}), \quad \Delta G_{18}^0 = -101.264\,3 + 0.183\,3T \quad (T_{18\text{평형}}=552\text{K})$$

고찰하는 온도범위내에서 반응 (11)–(18)의 ΔG^0 의 크기관계는 다음과 같다.

$$\Delta G_{11}^0 < \Delta G_{12}^0 < \Delta G_{13}^0 < \Delta G_{14}^0 < \Delta G_{18}^0 < \Delta G_{15}^0 < \Delta G_{17}^0 < \Delta G_{16}^0$$

동시에 약 850K이상에서는 $\Delta G_{14}^0 < \Delta G_{15}^0 < \Delta G_{17}^0 < \Delta G_{16}^0$ 이기때문에 만일 TiO₂-CO 기상-고상반응을 고려하면 (12), (13), (14), (18)은 실제로 일어나는 반응이며 반응 (15)–(17)은 실제상 일어나지 않는다. 이때 Ti의 중간생성산화물의 변화순서는 다음과 같다.



만일 반응계에 TiO/C의 고상-고상반응과 TiO₂/CO 기상-고상반응이 동시에 존재하면 이때 반응 (1), (4), (9)와 (11)–(14), (18) 등을 동시에 고려하여야 한다.

맺는 말

반응이 진공속에서 진행된다면 TiO₂-CO 기상-고상반응의 ΔG^0 은 최소이지만 반응식 (1), (4), (9)가 먼저 일어난다. 진공속이라고 하여도 TiO₂-C 고상-고상반응이 기본이면 TiO₂-CO 기상-고상반응은 기본상 일어나지 않는다.

개방로에서는 탄소와 산소사이의 반응 CO₂+C→2CO로 하여 산생된 CO₂은 TiO₂-CO 기상-고상반응을 일으킬수 있으므로 전체 반응계에서는 이 기상-고상반응이 기본일수 있다.

참고 문헌

- [1] K. Rasit; J. Mat. Sci., **35**, 12, 3131, 2000.
- [2] A. Roine; HSC Chemistry, VCH Publishers, 167~190, 2016.
- [3] B. Ihsan; Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Publishers, 645~670, 1995.

주제 107(2018)년 6월 5일 원고접수

Thermodynamic Analysis on Carbothermic Reaction of TiO₂ Powder

Pang Myong Il, Choe Yong Guk

If TiO₂/C solid-solid reaction is major one in vacuum, TiO₂/CO gas-solid reaction does not occur mainly. TiO₂/CO gas-solid reaction can be main one in an open furnace.

Key words: TiO₂, carbothermic reaction, standard Gibbs free energy change