텅스텐산암모늄 단계 생략 초경합금 슬러지 재활용 공정에 의해 제조된 텅스텐의 소결 및 경도 특성

권한중^{1,*} · 신정민²

¹전북대학교 신소재공학부
²베스트알

Sintering Behavior and Hardness of Tungsten Prepared by Hard Metal Sludge Recycling Process without Ammonium Paratungstate

Hanjung Kwon^{1,*} and Jung-Min Shin²

¹Division of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Jeonbuk National University,
Jeonju 54896, Republic of Korea

²BestR, ETECHHIVE, Incheon 22689, Republic of Korea

Abstract: In this paper, we suggest a novel recycling process for hard metal sludge that does not use ammonium paratungstate. Ammonia, which in the conventional recycling process is essential for removing sodium and crystallized tungstate, was not used in the novel process. Instead of ammonia, acid was used to remove the sodium and crystallized tungstate resulting in the formation of tungstic acid (H_2WO_4). Tungsten powders were successfully synthesized by hydrogen reduction of the tungstic acid through H_2O decomposition, WO_3 to WO_2 reduction, and tungsten metal formation. The tungsten powders prepared from tungstic acid were spherical in shape and had a higher sintering density than the facet-shaped tungsten powders prepared from tungsten oxide. The spherical shape of the tungsten powders enhanced their sinterability and resulted in an increase in the size of grains. This is a result of the high diffusion rate of the atoms along the particle surfaces. Despite having a higher density, the hardness of the sintered tungsten was lower than that of tungsten from tungsten oxide. High energy milling effectively reduced grain size and improved hardness. The hardness of the tungsten prepared from milled tungstic acid was enhanced to a value (max. 471 HV) higher than the best previously reported value (389 HV). In sum, tungsten can be hardened, thereby improving its sinterability and reducing grain size, with tungstic acid prepared using the proposed recycling process.

(Received August 31, 2021; Accepted September 29, 2021)

Keywords: hard metal, sludge, recycling, tungsten, sintering, hardness

1. 서 론

텅스텐은 금속 중 융점($3,422^\circ C$)과 비등점($5,555^\circ C$)이 가장 높은 원소로 증기압이 아주 낮은 성질을 나타내며 상온에서 물, 산성/염기성 용액과 반응하지 않는 높은 안정성을 갖고 있다 [1-2]. 이러한 고온 특성 및 화학적 안정성으로 인해 텅스텐은 전구 필라멘트, X선 튜브, 아크 용

접용 전극 재료, 초합금 원소, 방사선 차폐용 물질로 사용되고 있으며 고밀도($19.25 g/cm^3$)와 고경도 특성으로 중합금 관통자 소재로 적용되고 있다 [3-5]. 또한 높은 융점, 높은 열전도율, 낮은 삼중수소 잔류, 낮은 부식률과 같은 장점으로 핵융합로의 플라즈마 대향 물질로 텅스텐이 적합할 것으로 기대되고 있다 [6-11]. 플라즈마 대향 물질은 이온 조사, 높은 고열 유속과 같은 가혹한 플라즈마 조건에서 사용되기 때문에 적용 가능한 재료가 제한될 수밖에 없는데 현재 낮은 복사 손실률, 높은 융점, 낮은 비중, 우수한 열전도율로 탄소 재료가 플라즈마 대향 물질로 사용되고 있다 [12]. 하지만 탄소 재료는 핵융합로의 가동 온

*Corresponding Author: Hanjung Kwon
[Tel: +82-63-270-2299, E-mail: hjkwon@jbnu.ac.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

도에서 부식율이 높은 이유로 중성자에 의한 심각한 열전도를 저하가 발생할 수 있어 탄소 재료에 대한 텅스텐 대체 필요성이 증대되고 있다 [6]. 플라스마 대향 물질로서 텅스텐에 대한 평가는 주로 경도 특성을 지표로 하여 이루어지고 있는데 경도 특성이 우수할수록 플라스마 조건에서 이온 조사와 열 에너지에 의한 마모 발생 가능성이 작아지기 때문이다 [6-11].

텅스텐은 회중석에 대한 제련 과정과 초경합금 슬러지 재활용 공정을 통해 제조되는데 이때 전통적으로 몇 단계를 거치게 된다 [13]. 먼저 염산 처리를 통해 칼슘을 배제한 회중석 혹은 초경합금 슬러지를 탄산나트륨(Na_2CO_3) 또는 수산화나트륨(NaOH) 용액을 사용하여 정제된 텅스텐산나트륨(Na_2WO_4) 용액으로 변화시킨다. 이후 텅스텐산나트륨 용액은 이온교환 과정을 거쳐 텅스텐과 나트륨이 분리되고, 이온교환 수지에 흡착되어 있는 텅스텐은 암모니아와의 반응을 통해 텅스텐산암모늄 용액으로 변화하게 된다. 이후 암모니아에 녹아있는 텅스텐을 결정화 시키기 위한 증발 농축 과정을 거쳐 얻어지는 분말을 텅스텐산암모늄(APT, Ammonium paratungstate)이라 하며 텅스텐산암모늄에 대한 600 °C 열처리를 통해 암모니아를 분해하게 되면 산화 텅스텐(WO_3)이 생성되게 된다. 최종적으로 산화 텅스텐을 850 °C 이상의 온도와 환원 분위기(수소 또는 탄소)에서 열처리하게 되면 텅스텐이 얻어진다. 텅스텐 제조 과정에서 투입되고 발생하는 물질에서 알 수 있듯이 텅스텐 제조 공정에서는 암모니아를 사용하여 환경적으로 유해한 성분이 다량 발생하게 된다. 따라서 환경규제가 엄격한 국가에서는 텅스텐 제조 공정이 허가되지 않고 대부분의 텅스텐은 중국에서 생산되고 있어 국내 텅스텐 관련 업체들은 원료를 중국에서 전량 수입하고 있는 실정이다 [14].

텅스텐은 앞서 언급한 바와 같이 융점이 높아 일반적인 용해 과정을 통해 잉곳을 제작할 수 없다. 대신 텅스텐 부품은 분말 야금 공정을 통해서 제조되는데 분말 야금 공정은 고용점 금속이나 세라믹스를 소재화 할 때 활용되는 공정으로 원재료는 분말 형태이며 분말에 대한 압축 성형 후 이를 소결이라는 과정을 통해 단단한 형상을 만들어 내게 된다 [15-17]. 소결은 분말 성형체에 대한 열처리(용융 온도 이하의 온도)를 통해 치밀화 하는 과정으로 분말 내 입자들의 불안정한 표면적 감소가 구동력으로 작용하게 된다. 즉, 분말이 성형된 후 열처리를 통해 성형체 내 빈 공간(기공)이 수축되고 사라지면서 밀도가 높아지는 과정이 소결이며 소결이 일어나는 기구는 물질을 구성하고 있는 원자들의 확산임이 여러 연구자들에 의해 증명되었다

[18-19]. 소결 중 원자들의 확산은 분말 표면이라 할 수 있는 입계의 역할이 중요한데 입계는 소결 중 치밀화와 수축이 일어날 수 있는 물질 이동의 원천이 된다. 따라서 입계의 구조는 소결 과정에서 물질 이동 속도를 결정하고 전체적인 소결 거동을 지배하는 주요 요인이 되게 된다 [15]. 일반적으로 표면의 원자 배열이 불규칙하여 구형 형상을 갖는 분말이 소결성이 우수하고 반대로 표면의 원자 배열이 규칙적이어서 각진 형상을 갖는 분말은 소결성이 떨어지는데 그 이유는 표면에서의 원자 확산이 구형의 분말에서 상대적으로 원활하기 때문이다. 텅스텐 소결체의 물성은 소결 후 최종 밀도에 따라 달라지게 되는데 밀도가 높을수록 텅스텐 소재 특성(경도)이 우수하다. 따라서 기공이 제거된 완전 치밀화된 텅스텐 소결체를 제조하는 것이 텅스텐 소결 과정에 있어서 중요하며 텅스텐의 소결성은 앞서 언급한 것과 같이 원재료인 텅스텐 분말 형상이 구형일 때 우수할 가능성이 크다 [6-11].

본 연구에서는 텅스텐 제조 과정에서 환경 오염 가능성을 낮추기 위해 암모니아를 사용하지 않고 텅스텐산암모늄 형성 단계가 생략된 친환경 초경합금 슬러지 재활용 및 텅스텐 제조 공정을 제시하고자 한다. 제시되는 공정에서는 기존 공정과 달리 텅스텐산암모늄의 결정화 및 산화 텅스텐 형성을 위한 열처리 과정이 생략되고 텅스텐 산(H_2WO_4)으로부터 텅스텐 분말이 형성되게 되어 공정 단축 효과를 기대할 수 있다. 또한 결정화된 산화 텅스텐과 달리 입자 성장이 확인하지 않은 텅스텐 산으로부터 텅스텐 분말이 제조되게 되어 합성된 텅스텐 분말 형상은 기존 각진 형태의 텅스텐 분말과 달리 구형에 가까워질 것으로 예상되었다. 결과적으로 구형에 가까운 텅스텐 분말은 소결성 향상에 기여할 것으로 예측되었으며 소결체 특성(밀도 및 경도) 면에서 기존 산화 텅스텐으로부터 제조된 텅스텐과 비교하여 우수할 것으로 기대되었다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 연구에서 제시하는 초경합금 슬러지 재활용 및 텅스텐 제조 공정을 나타낸 것이다. 초경합금 슬러지는 초경합금 가공 중에 발생되며 가공 중 혼입된 절삭유는 건조 과정을 통해 제거되었다.

2.1 초경합금 슬러지로부터 텅스텐 회수

절삭유가 제거된 초경합금 슬러지는 탄산나트륨(Na_2CO_3)과 혼합되었는데 이 때 슬러지와 탄산나트륨의 질량비는 1:0.6이었으며 혼합 후 930 °C에서 5시간의 용융 과정을

Fig. 1. Novel process for fabrication of tungsten from hard metal sludge.

통해 텅스텐산나트륨을 형성시켰다. 고용 용융이 끝난 용융물을 증류수에 용해시키게 되면 수용성인 텅스텐산나트륨만 용해되고 여과 및 세정을 통해 슬러지에 포함된 기타 불순물들을 제거할 수 있다. 텅스텐산나트륨 용액으로부터 텅스텐 산을 생성시키기 위해 무기산을 투입하여 결정화 과정을 거쳤고, 이후 불순물 세척 과정을 거친 후 건조 및 파쇄를 통해 고순도 텅스텐 산 분말을 얻었다.

2.2 수소 환원에 의한 텅스텐 분말 합성

초경합금 슬러지로부터 형성된 텅스텐 산은 수소 분위기 환원을 통한 텅스텐 분말 합성용 원료로 사용되었다. 이때 수소는 초고순도 수소(> 99.999%)가 적용되었으며 수소 환원 실험 전 텅스텐 산은 유성 볼 밀(Model Pulverisette 5, Fritsch, Germany)을 이용하여 고에너지 밀링 과정을 통한 미세화가 선행되었다. 밀링 용기는 스테인리스 스틸 재질이었으며 초경합금 재질 볼을 20:1의 BPR (Ball to Powder ratio)로 텅스텐 산과 함께 용기에 장입하여 200 PRM의 속도로 5시간동안 밀링을 진행하였다. 이후 밀링이 완료된 텅스텐 산을 900~1200 °C의 온도에서 1시간 동안 수소 분위기 열처리하여 텅스텐 분말을 합성하였다. 또한 상용 산화 텅스텐(WO₃, Fluka chemical, > 99% purity)을 원료로 동일한 실험을 진행하여 본 연구의 초경합금 재활용 공정을 통해 얻어진 텅스텐 분말을 상용 산화 텅스텐로부터 합성된 텅스텐 분말과 비교 평가하였다.

초경합금 슬러지로부터 회수된 텅스텐 산과 텅스텐 산에

대한 수소 환원을 통해 제조된 텅스텐 분말 내 포함된 금속 불순물 함량은 유도 결합 플라즈마 분광 분석법(ICP-OES)을 통해 확인하였으며 X선 회절 분석 장치(SmartLab, Rigaku, Japan)를 통해 상 분석을 진행하였다. X선 회절 분석 장치는 Cu 타겟(K_{α} : $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)이 장착되어 있었으며 Si 표준 시료를 통한 보정이 분석 전 선행되었다. 합성된 텅스텐 분말 형상은 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM; Quanta 650, FEI, USA)을 통해 확인되었다.

2.3 방전 플라즈마 소결에 의한 텅스텐 소결체 제조

수소 환원을 통해 합성된 텅스텐 분말은 방전 플라즈마 소결 장치(AGUS, SPS-210Sx, Japan)에서 소결체 제작을 위한 원료로 사용되었다. 방전 플라즈마 소결을 위해 흑연 다이(outer diameter 35 mm; inner diameter 10 mm; height 40 mm)에 텅스텐 분말을 충전하여 소결 장치 내부에 장착하고 진공도를 약 40 mTorr로 유지하였다. 분말이 충전된 흑연 다이에 80 MPa의 압력을 가하면서 승온 속도: 분당 100 °C, 최종 온도: 1700 °C, 유지 시간: 5 분의 조건에서 방전 플라즈마 소결을 진행하였다. 방전 플라즈마 소결 장치에서 온도는 광학 고온계(optical pyrometer)를 통해 측정하였고 소결이 완료된 후 흑연 다이는 분당 25 °C의 속도로 1시간 이내에 상온으로 냉각하였다.

소결된 텅스텐은 미세조직 관찰과 기계적 특성 평가를 위해 6, 3, 1 μm 입도의 다이아몬드 슬러리를 사용하여

표면 연마하였다. 표면 연마된 텅스텐 소결체는 입계 관찰을 위해 화학적 방법을 통해 에칭하였는데 사용된 에칭액은 무라카미 에칭액으로 증류수 100 ml에 수산화칼륨 10 g, 페리시안화 칼륨 10 g을 용해하여 만들어졌으며 각 시편당 에칭은 60초 동안 진행하였다. 미세조직은 전계 방출 주사 전자 현미경을 활용하여 관찰되었고 전자 후방 산란 회절법(EBSD, Electron Backscatter Diffraction)을 이용하여 소결체 미세조직 상 텅스텐 입자 크기를 확인하였다. 텅스텐 소결체의 기계적 특성은 비커스 경도 측정을 통해 확인되었는데 하중: 1 kg, 유지 시간: 15초의 조건에서 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초경합금 슬러지로부터 회수된 텅스텐 산의 수소 환원

그림 2는 초경합금 슬러지로부터 회수된 텅스텐 산과 상용 산화 텅스텐에 대한 수소 환원 후 형성된 상을 확인한

것으로 원료에 상관없이 900 °C 이상의 온도에서 텅스텐이 형성되는 것을 알 수 있다. 900 °C에서 열처리된 분말의 경우 일부분 산화물이 WO_2 형태로 남아있는 것을 확인할 수 있는데 이를 통해 텅스텐 산 수소 환원은 $H_2WO_4 \rightarrow WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ 의 순으로 일어난다는 것을 예상할 수 있다 [20]. 즉, 텅스텐 산으로부터 H_2O 의 분해로 WO_3 가 생성되고 이후 수소에 의한 환원이 진행되어 WO_3 의 WO_2 로의 변환이 일어나며 WO_2 상에서 텅스텐이 형성되는 것이다. 그림 3의 저온 열처리 과정에 의한 텅스텐 산의 상 변화를 통해 텅스텐 산으로부터 H_2O 가 분해되는 온도는 200~300 °C이며 400~700 °C의 온도에서 WO_3 가 WO_2 로 환원되고 900 °C 이상의 온도에서 WO_2 가 텅스텐으로 완전하게 변화하는 것을 알 수 있다. 그림 2에서 알 수 있듯이 텅스텐 산의 경우 밀링을 통해 일부 H_2O 의 분해가 발생하여 산화 텅스텐이 생성되는 것을 확인할 수 있는데 이는 실험에서 적용된 고에너지 밀링 과정 중 고온 환경이 유발되었기 때문이다 [21]. 다만 텅스텐 산과 산화 텅스텐에서 동일하게 수소 환원 온도는 밀링 적용 여부에 따른

Fig. 2. XRD patterns for the powders prepared by hydrogen reduction of (a) H_2WO_4 (b) milled H_2WO_4 (c) WO_3 , and (d) milled WO_3 at 900~1200 °C.

Fig. 3. XRD patterns for H_2WO_4 heat treated in hydrogen at 200~800 °C.

변화는 없는 것으로 확인되어 텽스텐 산과 산화 텽스텐의 입도가 수소 환원 온도에 미치는 영향은 미비한 것으로 판단된다. 표 1은 초경합금 슬러지로부터 형성된 텽스텐 산과 수소 환원을 통해 제조된 텽스텐 분말에 포함된 금속 불순물 함량을 분석한 결과로 국내 텽스텐 분말 제조업체인 대구텍 제품과 비교했을 때 본 연구에서 제조된 텽스텐 분말 내 칼슘, 칼륨, 나트륨과 같은 불순물 함량은 상대적으로 적은 것을 알 수 있다. 이를 통해 텽스텐 특성에 대한 불순물의 영향은 무시 가능할 것으로 예측되었다.

그림 4는 수소 환원을 통해 합성된 텽스텐 분말의 형상을 확인한 것으로 밀링 공정은 수소 환원 온도에는 영향을 미치지 못하였으나 합성된 텽스텐 분말의 입도는 밀링 공정 적용 여부에 따라 크게 달라지는 것을 알 수 있다. 즉, 밀링 공정이 적용되지 않은 텽스텐 산과 산화 텽스텐의 경우 수소 환원 후 합성된 텽스텐 분말의 크기가 1 μm 수준이었으나 원재료가 밀링을 통해 분쇄된 경우 분말 입도는 대략적으로 분쇄되지 않은 경우에 비해 1/2 수준으로 감소하여 초미세 분말이 합성된 것이다. 이를 통해 밀링에 의한 미세화는 환원 온도보다는 텽스텐 분말 입도에 영향을 미치는 요인으로 작용하는 것을 알 수 있다. 그림 4(a)에서 텽스텐 산의 형태는 그림 4(c)의 각형 산화 텽스텐과 달리 100 nm 수준의 작은 결정립들이 응집된 구형에 가까

운 것을 알 수 있다. 이는 텽스텐 산이 형성되는 과정에서 고온(600 °C) 결정화 단계가 없었기 때문에 이러한 텽스텐 산의 형상으로 인해 텽스텐 산의 수소 환원을 통해 제조된 텽스텐 분말 역시 각진 형태가 아닌 구형에 가까운 형상을 나타내는 것을 알 수 있다. 반면 산화 텽스텐의 경우 제조 과정에서 고온의 결정화 단계를 거친 이유로 그림 4(c)와 같이 각진 형태를 나타내고 있으며 수소 환원을 통해 형성된 텽스텐 분말의 형태 역시 텽스텐 산을 원료로 합성된 텽스텐 분말에 비해 각진 형태임을 알 수 있다.

3.2 방전 플라즈마 소결에 의해 제조된 텽스텐 소결체 미세조직 분석

그림 5와 6은 텽스텐 산과 산화 텽스텐을 수소 환원하여 합성된 텽스텐 분말을 원료로 얻어진 소결체의 미세조직을 나타낸다. 미세조직을 통해 알 수 있는 것은 합성 온도에 따른 소결체 내 텽스텐 입자의 크기 차이는 크지 않지만 밀링에 의한 텽스텐 분말 입도 변화가 소결체 미세조직에 큰 영향을 미친다는 것이다. 이는 그림 4의 분말 형상에서 알 수 있듯이 합성 온도에 따른 텽스텐 분말 입도 변화는 크지 않고 밀링 적용 여부에 따른 텽스텐 분말 입도 변화는 큰 것이 원인으로 밀링 공정이 분말 입도뿐 아니라 소결체 미세조직 상 입자 크기 변화에 대해서도 효과적인 제어 수단임을 확인할 수 있다. 그림 6의 산화 텽스텐으로부터 제조된 텽스텐 소결체는 미세조직에서 알 수 있듯이 그림 5의 텽스텐 산으로부터 얻어진 텽스텐 소결체와 비교하여 계면에 상당한 기공이 분포하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 소결성에 있어서 텽스텐 산으로부터 합성된 텽스텐 분말이 산화 텽스텐으로부터 합성된 텽스텐 분말에 비해 우수한 것으로 판단되었다. 이러한 소결성에서의 차이는 표 2에 나타난 밀도 측정 결과에서 수치적으로 확인할 수 있는데 소결 전 성형 단계에서의 밀도는 텽스텐 산으로부터 제조된 텽스텐 분말이 산화 텽스텐으로부터 제조된 텽스텐 분말에 비해 높다고 할 수 없지만 소결 후 상대밀도의 경우 밀링 적용 여부, 환원 온도에 상관없이 텽스텐 산으로부터 합성된 텽스텐 분말이 산화 텽스텐으로부터 합성된 텽스텐 분말에 비해 높은 것을 알 수 있다. 이는 그림 4의 분말 형상에서 알 수 있듯이 텽스텐

Table 1. Content of impurities in the H_2WO_4 and W prepared from tungsten sludge (unit: ppm).

		Al	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn	Mo	V
This study	H_2WO_4	-	13	-	-	15	-	30	-	-	50	-	-	-	-	-
	W	-	39	-	-	-	-	43	-	-	6	-	-	-	-	-
Commercial (TaeguTec)	W		54					48			18

Fig. 4. SEM micrographs for the tungsten powders prepared by hydrogen reduction of (a) H_2WO_4 (b) milled H_2WO_4 (c) WO_3 , and (d) milled WO_3 at 1000~1200 °C.

Fig. 5. SEM micrographs for the tungsten sintered by spark plasma sintering of the powders prepared by hydrogen reduction of H_2WO_4 (a) at 1000 °C, (b) at 1100 °C, (c) at 1200 °C and milled H_2WO_4 (d) at 1000 °C, (e) at 1100 °C, (f) at 1200 °C.

산으로부터 합성된 텅스텐 분말의 형상이 구형에 가까워 산화 텅스텐으로부터 합성된 각진 형태 텅스텐 분말에 비

해 소결성이 우수했기 때문이다. 즉, 텅스텐 산으로부터 얻어진 텅스텐 분말의 경우 표면의 원자 배열이 불규칙하고

Fig. 6. SEM micrographs for the tungsten sintered by spark plasma sintering of the powders prepared by hydrogen reduction of WO_3 (a) at 1000 °C, (b) at 1100 °C, (c) at 1200 °C and milled WO_3 (d) at 1000 °C, (e) at 1100 °C, (f) at 1200 °C.

각진 형태의 텅스텐 분말에 비해 소결 과정에서 원자 확산이 용이하여 소결성이 우수하게 된 것이다. 이러한 원자 확산의 용이함은 소결 중 치밀화뿐 아니라 입자 성장에 대한 구동력으로 작용을 할 수 있어 소결성이 우수한 재료에서는 입자 성장이 활발히 일어나게 된다 [15]. 그림 5의 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐 소결체의 입자 크기가 그림 6의 산화 텅스텐으로부터 제조된 텅스텐 소결체의 입자 크기보다 확연히 큰 것은 이러한 이유 때문으로 텅스텐 산으로부터 제조된 분말과 산화 텅스텐으로부터 제조된 분말의 크기 차이가 크지 않음에도 소결체에서 입자 크기 차이가 커진 것을 통해 분말 형상과 소결성 간 직접적인 관계를 유추할 수 있다.

3.3 텅스텐 소결체 경도 특성 변화

텅스텐 소결체에서 밀도는 기계적 특성에 직접적인 영향을 미치게 되고 특히, 경도 특성은 밀도에 비례하여 향상되게 된다 [8]. 또한 소결체의 경우 경도 특성은 미세조직상 입자 크기에 반비례하여 변화하게 되는데 입자 크기가 작을수록 계면 면적은 커지고 계면은 소성 변형에 필요한 전위 이동을 방해하여 입자 크기가 작을수록 소성 변형에 대한 저항성의 척도인 경도 특성이 향상되는 것이다 [22]. 본 연구에서 제조된 텅스텐 소결체의 경우에도 밀도와 입자 크기가 경도 특성에 영향을 미치는 주요 인자가 되게 된다. 그림 7을 보면 밀링이 적용되지 않은 경우 밀도의 우위에도 불구하고 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐 소결

Fig. 7. Hardness of the sintered tungsten.

체의 경도가 산화 텅스텐으로부터 제조된 텅스텐 소결체의 경도보다 낮는데 이는 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐의 경우 소결 중 확연한 입자 성장이 일어났기 때문이다. 즉, 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐에서는 우수한 소결성으로 밀도가 높은 텅스텐이 제조되었지만 과도한 입자 성장으로 고밀도로 인한 경도 향상 효과가 저감되고 오히려 산화 텅스텐으로부터 제조된 텅스텐에 비해 낮은 경도를 나타낸 것이다. 그림 8은 텅스텐 소결체 미세조직상 입자 크기를 확인하기 위해 수행된 EBSD 분석 결과이다. 입자 내부에서 관찰되는 미세한 입자는 소결체 시편 표면 가공시 발생된 딥플로 인한 것으로 보이며 EBSD 결과에서 알 수 있듯이 밀링이 적용되지 않은 경우 텅스텐 산으로부터

Fig. 8. EBSD micrographs for the tungsten sintered by spark plasma sintering of the powders prepared by hydrogen reduction of (a) H_2WO_4 (b) milled H_2WO_4 and (c) WO_3 , (d) milled WO_3 at 1000 °C.

Table 2. Relative densities of the tungsten (unit: %).

Reduction temperature	Raw material	Without milling		With milling	
		Before sintering (Green density)	After sintering	Before sintering (Green density)	After sintering
1000 °C	H_2WO_4	58.6	95.6	50.3	96.9
	WO_3	59.0	95.3	52.5	92.3
1100 °C	H_2WO_4	57.1	99.4	52.9	96.9
	WO_3	57.9	95.9	58.1	94.6
1200 °C	H_2WO_4	60.2	96.0	54.7	95.0
	WO_3	55.7	94.7	54.5	93.8

제조된 텅스텐 소결체의 입자는 약 15 μm 수준으로 소결 중 확연한 입자 성장이 있었음을 확인할 수 있다. 반면에 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐 소결체에서 밀링이 적용된 경우에는 입자 크기가 감소되어 소결 중 입자 성장에 의한 경도 특성 저하가 어느 정도 보완되게 된다. 결국 밀링이 적용되어 입자 성장에 의한 경도 감소 효과를 낮춘 경우 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐 소결체의 경도값은 산화 텅스텐으로부터 제조된 텅스텐 소결체의 경도값보다 높았고 또한 기존 연구에서 발표된 텅스텐 소결체의 최고 경도값인 389 HV보다 우수한 최대 471 HV의 경도 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 텅스텐산암모늄 단계가 생략된 초경합금 슬러지 재활용 공정을 제시하고 제시된 공정을 통해 제조되는 텅스텐의 향상된 기계적 특성을 보여주하고자 하였다.

본 연구의 초경합금 재활용 공정은 텅스텐산암모늄 단계가 생략되어 친환경적이고 원가 절감이 가능한 공정이었으며 제조되는 텅스텐은 소결성 및 기계적 특성이 기존 공정을 통해 제조된 텅스텐과 비교하여 우수하였다. 본 연구에서 제시된 텅스텐 공정 및 소재 관련하여 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 암모니아를 사용하지 않고 텅스텐 산을 형성시킨 후 텅스텐 산에 대한 수소 환원을 통해 텅스텐 분말을 합성하였다. 본 연구의 공정은 암모니아를 사용하지 않고 텅스텐산암모늄의 산화 텅스텐 변환 단계가 생략되어 친환경적이고 공정 비용 절감이 가능한 공정으로 초경합금 재활용뿐 아니라 텅스텐 광석 제련 공정에서도 유용하게 활용될 것으로 사료된다.

2. 개발된 공정에서는 텅스텐 산에 대한 수소 환원을 통해 텅스텐 분말을 합성하게 되며 기존 텅스텐 분말 합성 과정에서 원료로 사용되는 결정질 산화 텅스텐과 달리 텅스텐 산은 초미세 결정립의 응집체 형태로 구형에 가까운

형상을 나타내어 합성된 텅스텐 분말 형상은 구형에 가까운 것으로 확인되었다.

3. 텅스텐 산으로부터 합성된 구형에 가까운 텅스텐 분말은 산화 텅스텐으로부터 얻어진 각진 형태의 텅스텐 분말에 비해 소결성이 우수하였는데 결과적으로 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐 소결체는 산화 텅스텐으로부터 제조된 텅스텐 소결체에 비해 소결 밀도가 높았다. 동시에 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐의 경우 입자 성장에 대한 구동력도 커 소결체 미세조직 상 입자 크기가 조대한 것을 확인하였다.

4. 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐 소결체의 경우 높은 밀도에도 불구하고 산화 텅스텐으로부터 제조된 텅스텐 소결체에 비해 경도 특성이 열세였다. 이는 소결 중 급격한 입자 성장으로 인해 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐 소결체의 경도 특성이 저하되었기 때문으로 밀링 공정 도입을 통해 소결체 미세조직 상 입자 크기를 감소시켰을 때 텅스텐 산으로부터 제조된 텅스텐 소결체의 경도 특성을 개선할 수 있었다. 즉, 텅스텐 산으로부터 얻어진 텅스텐 소결체의 경우 소결체 미세조직 상 입자 크기를 제어할 수 있다면 고밀도 특성으로 인해 기존 산화 텅스텐으로부터 얻어진 텅스텐 소결체에 비해 경도 특성이 우세하게 된다. 결국, 입도가 제어된 텅스텐 소결체의 경우 경도값이 최대 471 HV로 기존 연구에서 제시된 텅스텐의 경도 특성(389 HV)을 능가하여 본 연구에서 제시된 공정을 통해 제조된 텅스텐 소재의 우수성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 전북대학교 신입교수 연구비 지원과 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(20217510100020)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. C. R. Hammond, *The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics*, 81st ed., CRC press, New York (2004).
2. Y. Zhang, J. R. G. Evans, and S. Zhang, *J. Chem. Eng. Data* **56**, 328 (2011).
3. E. Lassner, W. D. Schubert, E. Luderitz, and H. U. Wolf, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
4. P. Ramakrishnan, *Powder Metallurgy: Processing for automotive, electrical/electronic, and engineering industry*, 1st ed., New Age International, New Delhi (2007).
5. R. G. Abernethy, J. S. K. L. Gibson, A. Giannattasio, J. D. Murphy, O. Wouters, S. Bradnam, L. W. Packer, M. R. Gilbert, M. Klimenkov, M. Rieth, H. C. Schneider, C. D. Hardie, S. G. Roberts, and D. E. J. Armstrong, *J. Nucl. Mater.* **527**, 151799 (2019).
6. V. Philipps, *J. Nucl. Mater.* **415**, S2 (2011).
7. L. Luo, J. Shi, J. Lin, X. Zan, X. Zhu, Q. Xu, and Y. Wu, *Sci. Rep.* **6**, 32701 (2016).
8. J. Choi, H. M. Sung, K. B. Roh, S. H. Hong, and G. H. Kim, *Int. J. Refract. Met. H.* **69**, 164 (2017).
9. L. Tanure, A. Bakaeva, L. Lapeire, D. Terentyev, M. Vilemova, J. Mategicek, and K. Verbeken, *Surf. Coat. Tech.* **355**, 252 (2018).
10. R. Liu, Z. M. Xie, J. F. Yang, T. Zhang, T. Hao, X. P. Wang, Q. F. Fang, and C. S. Liu, *Nucl. Mater. Energy* **16**, 191 (2018).
11. L. Tanure, A. Bakaeva, A. Dubinko, D. Terentyev, and K. Verbeken, *J. Nucl. Mater.* **524**, 191 (2019).
12. J. Koppers, *Surf. Sci. Rep.* **22**, 249 (1995).
13. N. Saunders, *Tungsten and the Elements of Groups 3 to 7 (The Periodic Table)*, Heinemann Library, Illinois (2004).
14. Tungsten, Mineral Commodity Summaries, USGS (2018).
15. S. J. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier, Oxford (2004).
16. J. Y. Lee, S. P. Lee, J. K. Lee, M. H. Lee, and S. K. Hwang, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 60 (2019).
17. H. K. Park, J. H. Lee, J. H. Jang, and I. H. Oh, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 304 (2019).
18. B. H. Alexander and R. W. Valluffi, *Acta Metall.* **5**, 666 (1957).
19. R. L. Coble, *J. Appl. Phys.* **32**, 29 (1961).
20. H. Kwon, W. Kim, and J. Kim, *J. Eur. Ceram. Soc.* **37**, 1355 (2017).
21. H. Kwon and S. Kang, *Mater. Trans.* **49**, 1594 (2008).
22. P. Ettmayer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19**, 145 (1989).