

제1차년도
연차보고서

국산광석 및 산화물로 부터 자전연소 고온반응법에
의한 고용점 금속 제련기술 개발

Refining Development of High Melting Point
Metals from Oxides or Ores by Self
Propagating High Temperature Synthesis

WO₃ 및 CaWO₄로부터 자전연소 고온반응법에 의한
W분말 제조

Preparation of W Powders from WO₃ and CaWO₄ by Self
Propagating High Temperature Synthesis

연 구 기 관

충 남 대 학 교

과 학 기 술 처

제 출 문

과 학 기 술 처 장 관 귀하

본 보고서를 “국산광석 및 산화물로 부터 자전연소 고온반응법에 의한 고용점 금속 제련기술 개발” (세부과제:“ WO_3 및 $CaWO_4$ 로부터 자전연소 고온반응법에 의한 W분말 제조”)의 제 1차년도 연차보고서로 제출합니다.

1995. 8.

주관연구기관명 : 충남대학교

총괄연구책임자 : 원창환

연 구 원 : 천병선

강 용

김택수

고석권

조수행

주성민

정중채

박상규

고명승

협동연구기관명 : (주)현대정공

협동연구책임자 : 이준수

연 구 원 : 이경우

김학조

협동연구기관명 : ISMAN(Russia)

협동연구책임자 : I.P. Borovinskaya

연 구 원 : M. Grigorev

A. Kudrysnov

S. Mukasyan

N. Michael

요 약 문

I. 제목

WO₃ 및 CaWO₄로부터 자전연소 고온반응법에 의한 W분말 제조

II. 연구개발의 목적 및 중요성

종래의 금속제련공정은 광석의 성질에 따라 습식 및 건식 제련법을 이용, 여러 공정이 채택되며 정련단계를 거쳐 고순도의 금속을 얻게 된다. 특히, 고용점 금속(W, Mo, Ta, Ti, Re등)은 일반 금속제련 보다 복잡한 제련 및 정련단계를 거쳐야 하며 고온에서 장시간의 제련 및 정련시간이 소요된다.

이와같은 관점에서 최근 Thermit반응을 이용한 세라믹 및 금속간화합물의 신 제조 공법으로 자체연소고온반응법 (SHS Process : Self Propagating High Temperature Synthesis)이 구 소련에서 개발되어 각광을 받고 있으며, 미. 일등 선진국에서는 이 공법의 중요성을 인식하여 국가적으로 투자하여 큰 성과를 보았으며 실제 이 방법으로 제조된 제품이 산업에 응용되어 공급되고 있는 실정이다. 그러나 우리나라에서는 몇몇 대학에서 실험실적 연구를 수행하고 있는 실정이며 유아기에 불과하다.

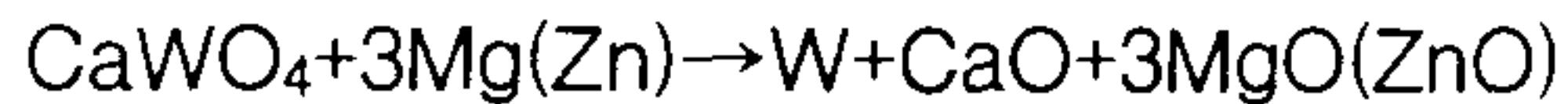
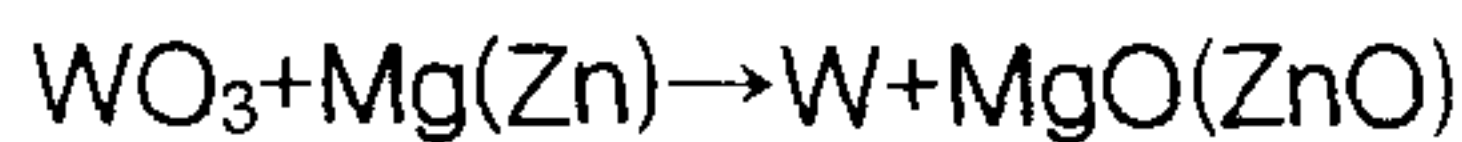
SHS법의 장점으로서는 첫째, 고온에서 단시간에 합성되므로 생성물은 외부기체와 접촉하는 순간이 짧고 매우 높은 온도에서 반응이 진행되므로 자기정제(Self purification)효과에 의한 고순도 초미분체의 화합물을 얻을 수 있다. 둘째, 비평형 상태의 SHS반응은 큰 열적구배(>105K/Cm), 높은 반응속도, 상당히 빠른 냉각속도 등으로 준안정상이나 중간상을 생성한다. 셋째, 기존의 물질합성과 소결장치에 비해 장치가 간단하고 극소량의 에너지를 이용하므로 산업확시에 생산비의 절감효과를 기대할 수 있으며 여러종류의 생성물과 부산물을 얻을 수 있다. 넷째, 가압반응을 병행하면 한번에 고밀도의 재료를 얻을 수 있다.

기존의 SHS법은 금속과 비금속 분말 또는 가스를 원료로한 탄화물, 질화물, 붕화물, 수화물을 제조하는것이 일반적이었으나 본 사업에서는 이들을 탈피하여 원료 금속분말보다 훨씬 저렴한 값 (약 1/10정도)인 금속산화물 또는 원광석으로부터 SHS법을 이용하여 금속을 제련하는 기법을 시도하였다. 특히 종래의 고

용점(W, Mo, Re등)금속의 제련법은 매우 까다롭고 어려워서 여러 단계를 거쳐 제련해야만 하고 수소환원에 의한 단가도 매우 높다. 따라서 본법이 개발된다면 금속제련분야에 획기적인 기술혁신이 이루어지리라 사료되며, 본 연구팀은 이미 이 분야에 대해 기술을 축적하고 있다. 따라서 상기 SHS법의 장점을 충분히 활용하고, 산.학 공동연구를 수행하므로 현대사회의 산업방향인 고부가가치의 다품종 소량 생산에 적용할 수 있는 중소기업에 매우 적절한 연구라고 사료되며, 이미 현대정공측으로부터 연구비를 지원받아 지속적인 연구를 수행하고 있다. 한편 신청기업인 현대정공은 건실한 중소기업으로서 창업주 역시 연구개발에 적극적이며 많은 투자를 하고 있다. 본 사업은 국가적 차원에서 정책적으로 지원되어야 할 과제라 사료된다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

연구내용



- (1) Mixing방법 및 원료
- (2) 첨가제의 영향 : 생성물의 입도제어
- (3) Pressing
 - ① 장치제작, Die재질, 강도조사
 - ② Compaction 조건확립
 - 가. Die의 예열
 - 나. 냉간 압분압력조건
 - 다. 압분체의 밀도 등 제성질 검토
- (4) 점화
 - ① 점화원 및 점화조건 확립
 - ② 단열온도 측정
- (5) 합성
 - ① 연소반응 속도측정

- ② 연소반응 모델 확립
- (6) 산처리
 - ① 산농도 및 반응온도
 - ② 교반속도 및 반응속도 측정
- (7) 분말 특성평가
 - ① 입도분포 및 비표면적
 - ② 입형조사
 - ③ 기공도 측정
 - ④ 분말성분분석

연구범위 : 실험실규모

각연구단계에 대한 자료수집, 반응모델확립 및 시작품 제작

IV. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

1.1. WO_3 로 부터 W 분말 제조 <특허출원> ($WO_3 + 3Mg \rightarrow W + 3MgO$)

1) 반응에서 가장 큰 영향을 미치는 것은 Mg 몰비였으며, Mg의 입자 크기, 혼합시간 등도 영향을 주었다.

2) 60℃의 10% HCl 용액 100ml에 10g의 생성물을 20분 동안 침출하여 생성물중의 MgO 및 Mg를 완전히 제거할 수 있었다.

3) WO_3 환원시 이론상 Mg의 몰비는 WO_3 1 몰당 3몰인데 실험에서는 그 이상의 몰비인 4몰 정도 ($Mg/WO_3=4.193/10g$)에서 완전한 WO_3 의 환원을 볼 수 있었다.

4) 제조된 텅스텐 분말은 0.6~0.9 μ m였고 구형이었다.

5) 제조된 텅스텐 분말의 순도는 99.98%로 고순도 였다.

1.2 $CaWO_4$ 로 부터 W 분말 제조 <특허출원> ($CaWO_4 + 3Mg \rightarrow W + CaO + 3MgO$)

1) 반응에서 가장 큰 영향을 미치는 것은 Mg 몰비였으며, 성형압력 등도 영향을 주었다. 즉 CaWO_4 환원시 이론상인 Mg의 몰비는 CaWO_4 1몰당 3몰이거나, 또는 그 이상인 4몰일때 완전한 반응을 이루었으며, 또한 성형압력도 $3800 \sim 4800\text{kg/cm}^2$ 일때 순도가 좋은 텅스텐을 제조할 수가 있었다.

2) 성형압력의 증가에 따라 반응물질간의 거리가 단축되었고, 반응후 반응열이 오래 지속되므로 분말의 입자가 커짐을 알 수 있었으며 이때 분말은 $1\mu\text{m}$ 이하의 크기로 구형에 가까웠다.

3) Mg의 몰비가 증가하고 성형압력이 증가할수록 반응온도 및 전파속도는 증가하는 경향을 나타내었다.

4) 80°C 의 20% HCl 용액 100ml에 10g의 생성물을 30분 동안 침출하여 생성물중의 CaO 및 MgO를 쉽게 완전히 제거 할 수 있었다.

5) 제조된 텅스텐 분말은 제조시 고온의 반응열로 인하여 불순물이 휘발하거나 또는 산용액에 침출시 용해되었기 때문에 순도는 99.98%로 고순도였다.

1.3. WO_3 로 부터 W 분말 제조시 열역학적 및 반응속도론적 고찰 ($\text{WO}_3 + 3\text{Mg} \rightarrow \text{W} + 3\text{MgO}$)

: WO_3 와 Mg분말로부터 자전고온반응법에 의한 W생산의 반응특성 해석에서 이반응의 속도정수는 1.0~1.5, 반응차수는 0.4~0.5정도가 적절한 것으로 판단되었으며, 반응온도는 2500°C 가 적당하였다. 또한, 반응물의 초기온도는 1000°C 이상이면 적절한 것으로 판단되었으며, 반응물의 초기 온도의 증가가 반응시간을 효과적으로 단축시키지는 못하는 것으로 나타났다. 또한, 이 반응에서는 Sensible Heat보다는 반응결과 생성되는 반응열이 전체반응을 지배하고 있으며, WO_3 와 Mg의 혼합비율이 반응에서 발생하는 반응열의 양에 큰 영향을 미치고 있는 것으로 판단되었다.

2. 본 실험의 활용방안은 다음과 같다.

우선 본 연구결과를 바탕으로 국내 부존자원인 텅스텐 제련에 실제 적용하여 산업화 한다. 또한 이 기술을 이용 타 고용점금속의 제련에도 적용해 보며, 아울러 고순도 세라믹 분말과 금속간화합물의 제조에도 적용 가능하리라 사료된다.

SUMMARY

1. Magnesium Reduction of WO_3 in a Self Propagating High Temperature Synthesis Process.

High-purity tungsten was prepared by the self-propagating high temperature synthesis(SHS) process from a mixture of WO_3 and Mg. The MgO in the product was leached with an HCl solution. The complete reduction of WO_3 required a 33% excess of magnesium over the stoichiometric molar ratio Mg/ WO_3 of 3. The product tungsten had a purity of 99.980% which was higher than that of the reactant WO_3 . This is because the impurities were either volatilized at the temperatures generated during the rapid exothermic reaction or dissolved into the HCl solution during leaching.

2. The Self Propagation High-Temperature Synthesis of Ultrafine High Purity Tungsten Powder from Scheelite.

The self propagation high temperature synthesis method has been applied to the refining of tungsten powder from scheelite($CaWO_4$). The W/ CaO / MgO product was leached by hydrochloric acid to remove the CaO / MgO . The optimum mixing ratio was Mg: $CaWO_4$ =3:1. The final product tungsten had >99.98% purity and a relatively uniform particle of submicrometer.

3. Thermodynamics and Kinetics of Self Propagating High Temperature Synthesis in the Reaction of WO_3 /Mg.

Tungsten has been prepared from tungsten oxide and magnesium by means of self-propagating high temperature synthesis(SHS). The mean heat capacity, enthalpy change and adiabatic temperature of the reaction have been obtained, and the relation of $\Delta H_i/C_p$ and the adiabatic temperature has been determined. The characteristics of combustion reaction have been analyzed by resorting to the reaction model based on the energy balance of the system.

The results indicate that the reaction rate constant and reaction order can be 1.0~1.5 and 0.4~0.5, respectively, and the initial temperature of the reactant above 1000°C can be suitable for the reaction. The heat of reaction has appeared to play a fatal role to determine the overall reaction, and the amount of heat has been strongly dependent upon the ration of reactants, Mg/ WO_3 .

Contents

Chapter 1. Introduction

1. Purpose and Scope of Research	9
1.1 Purpose of Research	9
1.2 Scope of Research	9

Chapter 2. Magnesium Reduction of WO_3 in a Self Propagating High Temperature Synthesis Process.

1. Introduction	11
2. Experiment	12
2.1 Raw Material	12
2.2 Experimental Porcedure	12
3. Experimental Results and Discussion	13
4. Conclusion	15

Chapter 3. The Self Propagation High-Temperature Synthesis of Ultrafine High Purity Tungsten Powder from Scheelite.

1. Introduction	24
2. Experiment	25
2.1 Raw Material	25
2.2 Experimental Porcedure	25
3. Experimental Results and Discussion	26
4. Conclusion	29

Chapter 4. Thermodynamics and Kinetics of Self Propagating High Temperature Synthesis in the Reaction of WO_3/Mg .

1. Heat and Adiabatic Temperature.	44
2. Combustion Model	47
3. Results and Discussion	54
4. Conclusion	65

목 차

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적과 범위	9
1.1 연구개발의 목적	9
1.2 연구개발의 범위	9

제 2 장 WO₃로 부터 W분말제조

제 1 절 서론	11
제 2 절 실험	12
2.1 원료	12
2.2 실험방법	12
제 3 절 실험결과 및 고찰	13
제 4 절 결론	15

제 3 장 CaWO₄로 부터 W분말 제조

제 1 절 서론	24
제 2 절 실험	25
2.1 원료	25
2.2 실험방법	25
제 3 절 실험결과 및 고찰	26
제 4 절 결론	29

제 4 장 WO₃로 부터 W분말제조시 열역학적 및 반응속도론적 고찰

제 1 절 반응열 및 Adiabatic Temperature	44
제 2 절 반응모델	47
제 3 절 결과 및 고찰	54
제 4 절 결론	65

제 1 장 서론

제 1 절 연구개발의 목적과 범위

1.1 연구개발의 목적

산화물 및 국산광석으로 부터 자전연소반응에 의해 고순도 초미립 텅스텐 분말을 제조함에 반응에 미치는 제 인자를 조사하며, 반응시 열역학적, 반응속도론적 고찰을 하므로 실제 텅스텐 제련에 응용하고자 한다. 아울러 이 기술을 바탕으로 기타 고융점금속의 제련과 첨단 세라믹분말 및 금속간화합물을 제조하는 기초자료를 얻고자 한다.

1.2 연구개발의 범위

WO₃ 및 회중석(Scheelite)로부터 텅스텐 분말을 제조할때 99.9%이상, 1 μm이하의 균일한 입도분포의 분말을 제조한다.

제 2 장 WO₃로부터 W 분말제조

I. 서론

텅스텐은 융점이 높고(3410℃), 고온강도와 전기전도성(electric conductivity) 양호하다는 특성을 가지고 있다. 현재 조명공업(illumination industry), 전자공업(electronics industry), 전기접점(electric contact) 또는 내열구조(heat-resisting structure) 재료로 이용되며 또 초경합금으로서 절삭공구(cutting tools), 내마공구(antifriction tool) 등의 주원료로 사용되고 있다. 더우기 고속도강(high speed steel)을 비롯한 특수강용 합금재료(alloy material for special steel use) 등에 널리 사용되고 있다.¹⁾

지금까지의 텅스텐 제련 방법으로는 WO_3 를 1000~1100℃에서 무연탄 분말, H_2 , Ca 등으로 환원하는 방법, WF_6 를 600℃의 수소분위기에서 환원하는 방법 그리고 고온에서 WCl_6 를 증착하는 방법 등이 있다.²⁾

그러나 최근 자전연소반응법(Self-propagating High temperature Synthesis)³⁻⁵⁾이 개발되어 매우 간단하게 고순도의 물질을 얻게 되었다. 이 제조방법은 일반적으로 합성하기 어려운 세라믹 재료를 시료 자체의 발열량을 이용하여 불과 수 초만에 고온(2000~4000℃)에서 합성하므로 소결성이 좋은 고순도 미분체를 합성할 수 있다. 따라서 이 방법은 반응시간을 최소한으로 단축시키며, 외부에서 열을 공급하지 않고, 실험장치가 간단하다는 이점이 있어 매우 경제적이다 볼 수 있다. 자전연소반응법에 의해 합성될 수 있는 소재에는 탄화물, 붕화물, 질화물, 수소화물, 규화물 등 보고된 것에 의하면 200여가지나 된다.⁶⁻⁷⁾

본 실험에서는 자전연소반응법을 제련에 응용하여 $WO_3 + 3Mg \rightarrow W + 3MgO$ 의 반응으로 텅스텐 분말의 제련을 행하였고, 또한 제련반응에 영향을 주는 반응인자들의 영향을 고찰함으로써 고순도 텅스텐 분말의 제련에 기초가 되는 자료를 얻는데 그 목적이 있다.

II. 실험

2-1. 원 료

실험에 사용한 원료는 대한중석광업 주식회사 제품인 WO_3 를 사용하였고, 마그네슘은 Ingot 상태에서 분쇄한 후 분급하여 사용하였다. 이때 WO_3 는 99.9 %, $10 \pm 5 \mu m$ 이고, Mg은 99 %, 10~100 mesh였다.

2-2. 실험방법

각각의 분말을 소정의 몰비로 측량한 다음 알루미나 볼 밀에서 충분히 혼합하였다. 혼합된 분말을 압축프레셔를 이용하여 시편의 밀도에 변화를 주어 지름 30mm, 높이 15~20mm의 펠렛을 성형하였다. 성형된 펠렛을 SHS 반응기에서 Ar 분위기로 하여 점화시켰다.

자전연소반응에 영향을 주는 인자들의 영향을 고찰하기 위해 마그네슘의 몰비 및 입도, 성형압력, 혼합시간 등을 변화시키면서 실험을 행하였다. 반응중에는 마그네슘의 산화반응으로 분진이 발생하였고, 반응이 끝난 시료는 육안으로 보았을 때 기공성이 컸으며 부피 또한 증가하였다. 이때 생성된 시료는 막자사발로 쉽게 분쇄가 되었으며, MgO의 제거를 위해 10~30 % HCl 용액에서 온도 및 시간을 변화하면서 침출을 행하였다.

이 시료의 물성을 평가하기 위해서 XRD를 통하여 결정구조를 조사하였고, 주사전자현미경(SEM) 및 투과전자현미경(TEM)으로 미세조직을 관찰하였으며, 제련된 텅스텐 분말의 성분분석은 ICP(Inductively Coupled Plasmas)를 통하여 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

본 실험의 반응식은 다음과 같다.



반응식 (1)에서 알 수 있듯이 본 실험의 반응은 마그네슘으로부터의 WO_3 의 환원반응이므로 마그네슘 몰비에 의해 반응이 좌우될 것이다. 그림 1은 Mg/WO_3 의 몰비를 2.0~4.0 ($\text{Mg}/\text{WO}_3=2.097\sim 4.193/10\text{g}$) 까지 변화시켜 합성한 후 침출하여 얻은 생성물의 XRD 패턴이다. 마그네슘의 몰비가 증가함에 따라 미환원물 WO_3 의 peak가 감소함을 나타내며, 4.0몰에서는 WO_3 가 완전히 환원되었음을 볼 수 있다. 양론비인 3.0몰과 그 이상인 3.5몰의 경우에도 WO_3 가 남아 있음은 반응이 순간적이고 폭발적으로 일어남에 따라 마그네슘의 손실이 있었으리라 추측된다. 따라서 완전한 반응을 이루기 위해서는 화학양론비 보다 많은 약 4.0몰($\text{Mg}/\text{WO}_3=4.193/10\text{g}$)이 적당하였다.

표준체로 분급한 마그네슘 분말을 사용하여 합성한 후 침출하여 얻은 생성물의 XRD 패턴을 그림 2에 나타냈다. a)와 같이 입자가 30 mesh 이상으로 너무 큰 경우 정상적인 반응을 이루지 못하여 미환원된 WO_3 가 남아있음을 볼 수 있다. 또한 50 mesh 이하에서는 완전한 WO_3 가 환원되었음을 보여 준다. 이것은 마그네슘 분말이 미세할수록 반응물질간의 접촉면적을 증가시켜 텅스텐의 정상적인 제련이 가능함을 보여 준다.

성형압력을 140~2100 kg/cm^2 으로 변화한 후 합성하였을 경우 생성물의 성분에는 거의 영향이 없음을 알 수 있었다. 그림 3은 성형압력을 변화시켜 생성된 텅스텐 분말을 SEM으로 관찰한 사진이다. 압력이 증가할수록 분말의 입도가 성장되어 140 kg/cm^2 일 경우 생성된 분말의 입도는 1 μm 이하였지만 2100 kg/cm^2 일 경우 약 2~3 μm 로서 성장되었음을 보이고 있다. 이는 압력의 증가로 반응물질간의 접촉거리가 가까워져 더욱 정상적인 반응이 진행된 결과라고 사료된다.

균일하고 정상적인 연소를 위해서는 분말의 혼합시간이 매우 중요하다. 분말의 혼

합시간은 분말의 양, 분말의 입도, 용기의 크기, 볼 밀의 회전수 등에 따라 차이가 있다. 본 실험에서는 위의 혼합조건을 동일하게 하여 실시하였다. 그림 4는 혼합시간을 변화하여 합성한 후 침출하여 얻은 시료의 XRD 패턴이다. 50~60 mesh의 마그네슘으로 0.5~5시간 까지 혼합하였다. a), b)에서와 같이 충분한 혼합이 이루어지지 않아 완전한 반응을 하지 못한 WO_3 를 볼 수 있다. 따라서 혼합의 조건을 고려해서 충분히 혼합해 주는 것이 필요하다.

60°C의 10% HCl 용액 100ml에서 10g의 시료를 20분 동안 침출시킨 결과를 시료와 비교하였다. 그림 5는 이것의 XRD 패턴이다. 그림에서 보듯이 위의 조건으로 MgO는 쉽게 완전히 제거할 수 있었다.

그림 6은 제조된 물질을 TEM으로 관찰한 사진이다. 그림에서 보듯이 제조된 텅스텐 분말은 체심입방정의 단결정 구조를 가짐을 볼 수 있다. 텅스텐 분말의 정확한 화학조성은 ICP로 측정하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다. SHS법으로 제조된 텅스텐 분말은 출발 원료보다도 고순도(99.980%)임을 나타내는데 이것은 반응과정 중 고온의 자체발열량에 의해 기타 불순물들이 휘발되었고 침출 중 산용액에 용해되었음을 증명한다고 할 수 있다.

Table 1. Chemical composition of W prepared by SHS process.

Composition	W	K	Fe	Na	Ca	Mg	Al
wt %	99.980	0.0007	0.002	0.006	ND	0.005	0.006

IV. 결 론

- 1) 반응에서 가장 큰 영향을 미치는 것은 Mg 몰비였으며, Mg의 입자 크기, 혼합시간 등도 영향을 주었다. 즉, WO_3 환원시 이론상 Mg의 몰비는 WO_3 1 몰당 3몰인데 실험에서는 그 이상의 몰비인 4몰 정도($Mg/WO_3=4.193/10g$)에서 완전한 WO_3 가 환원되었다.
- 2) 성형압력의 증가에 따라 반응물질간의 거리가 단축되었고, 반응 후 반응열이 오래 지속되므로 분말의 입자가 커짐을 알 수 있으며 이때 분말은 구형에 가까웠으며, 분말의 입도는 $2.0\sim 3.0\mu m$ 였다.
- 3) $60^\circ C$ 의 20% HCl 용액 100ml에 10g의 생성물을 20분 동안 침출하여 생성물 중의 MgO 및 Mg를 완전히 제거할 수 있었다.
- 4) 제조된 텅스텐 분말은 체심입방정의 단결정구조를 가지며, 순도는 99.980%로 고순도였다.

Reference

1. J.C. Bailar, H.J. Emeleus, et. al., "Comprehensive Inorganic Chemistry" 3 (1973) 742~769
2. C. L. Rollinson, "The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten", Pergamon Press, Oxford, (1973)
3. M. Ouabdesselam and Z.A. Munir, "The Sintering of Combustion-synthesized Titanium Diboride", J. Met. Sci., 22 (1987) 1799~1807
4. J. B. Holt, in Engineered Materials Handbook, vol. 4, edited by S. J. Schneider, ASM International, (1991) 227~231
5. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods", Ceramic Bulletin, 67, 2 (1988) 342~349
6. A.P. Hardt and P.V. Phung, "Combustion and Flame", 21 (1973) 77~89
7. C.N.R. Rao, "Chemistry of Advanced Materials", Blackwell Scientific Pub., (1993) 20~254.

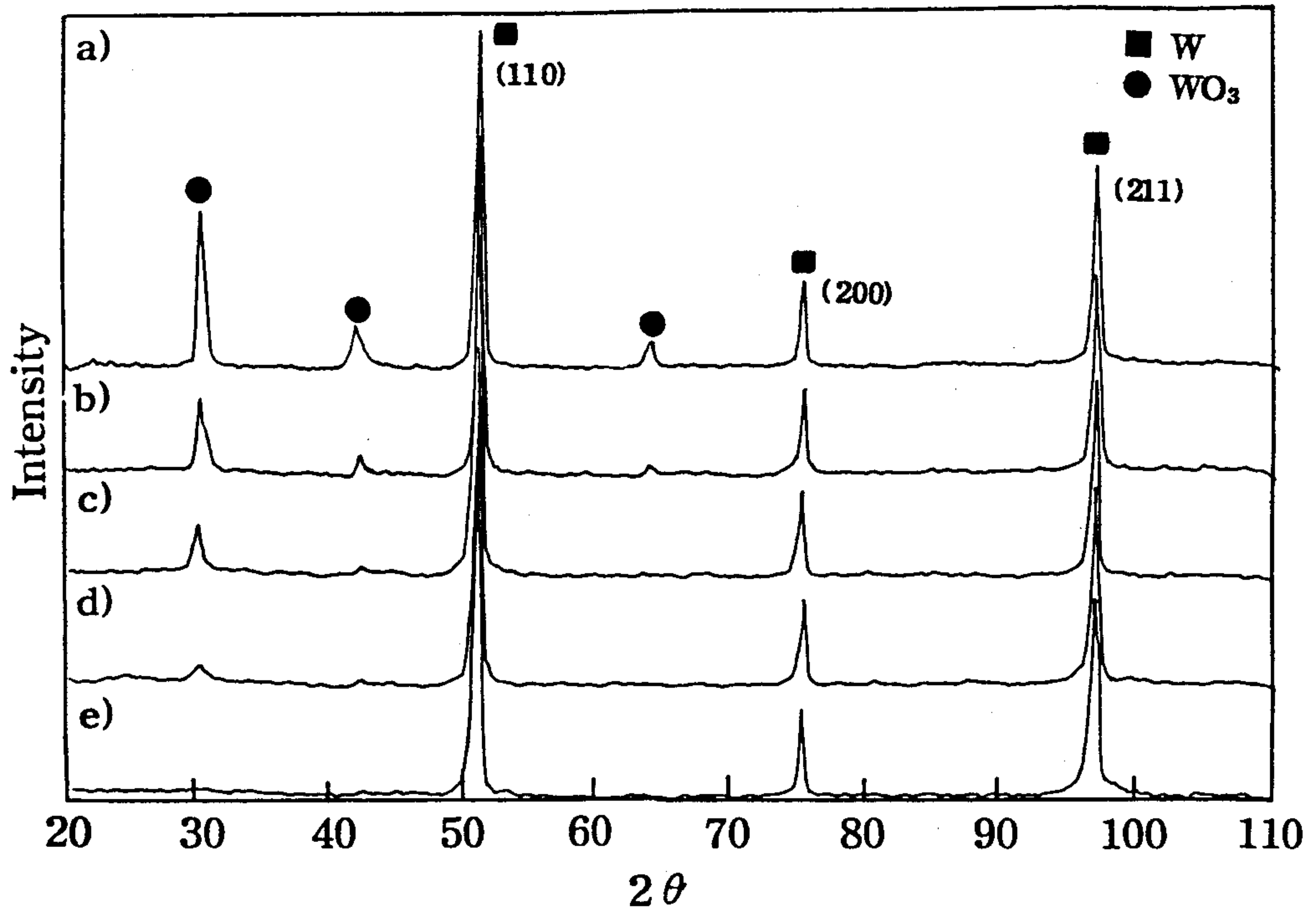


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of reaction products after leaching effect of Mg/WO₃ mole ratio. (Mg size : 50~60 mesh, Compaction Pressure : 570kg/cm²)
 a) 2.0 b) 2.5 c) 3.0 d) 3.5 e) 4.0

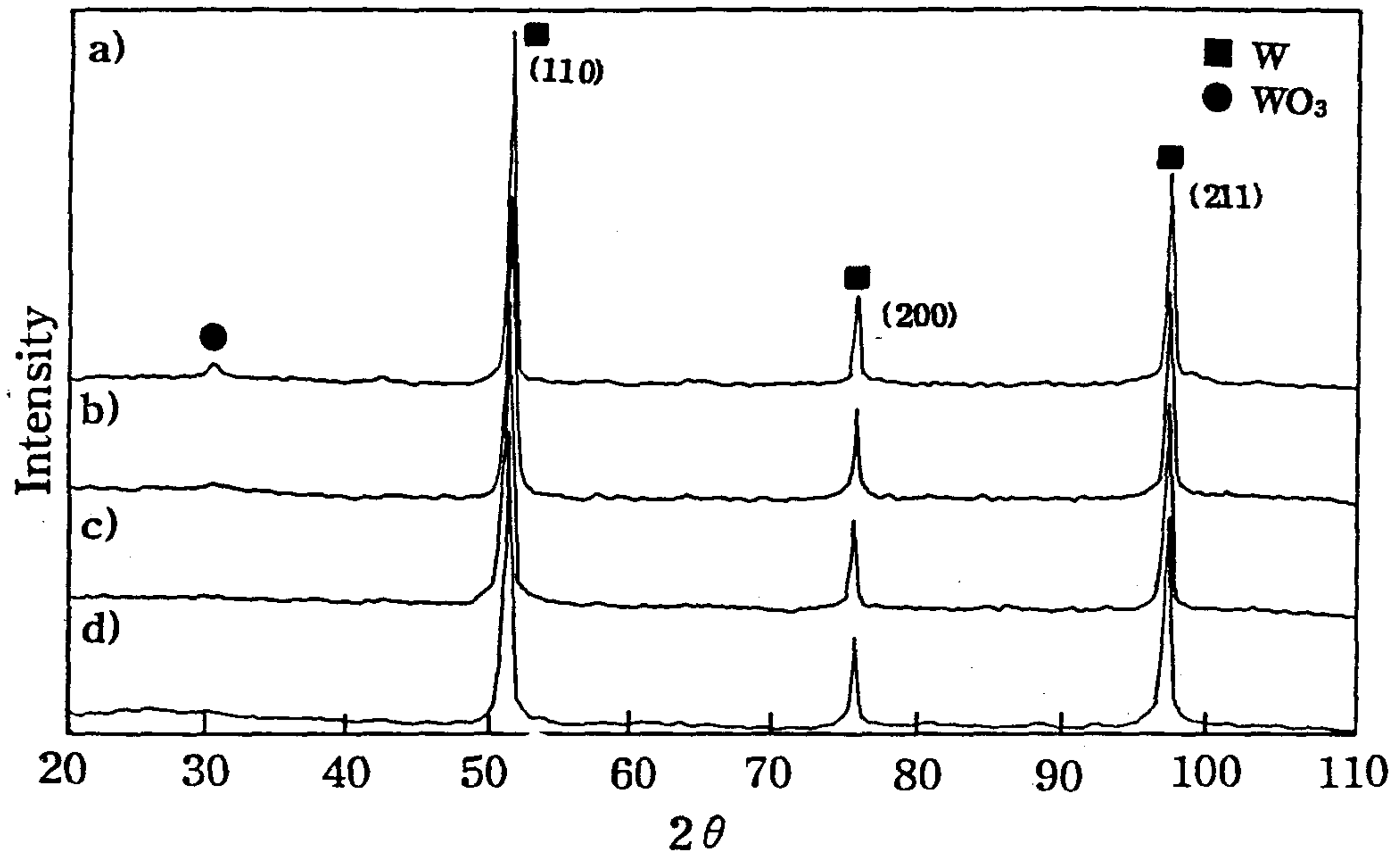


Fig. 2 Effects of Mg size on the X-ray diffraction patterns of reaction products after leaching. ($\text{WO}_3:\text{Mg} = 1.0:4.0$, Compaction Pressure : $570\text{kg}/\text{cm}^2$)

a) + 30 mesh b) 50~60 mesh c) 60~80 mesh d) - 80 mesh

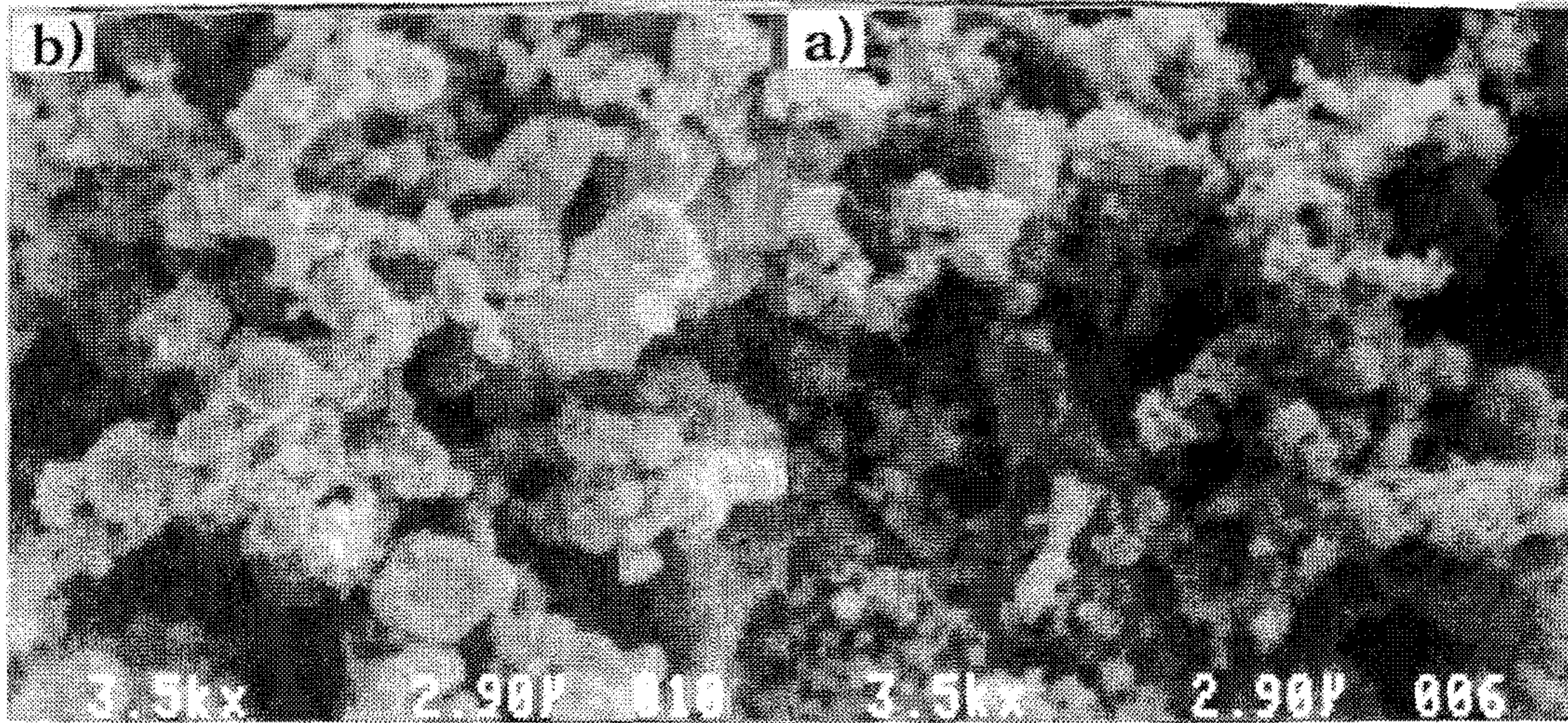


Fig. 3 SEM micrographs of reaction product after leaching.

(WO_3 :Mg=1.0:4.0, Mg Size:60~80 mesh)

a) 140kg/cm²

b) 2100kg/cm²

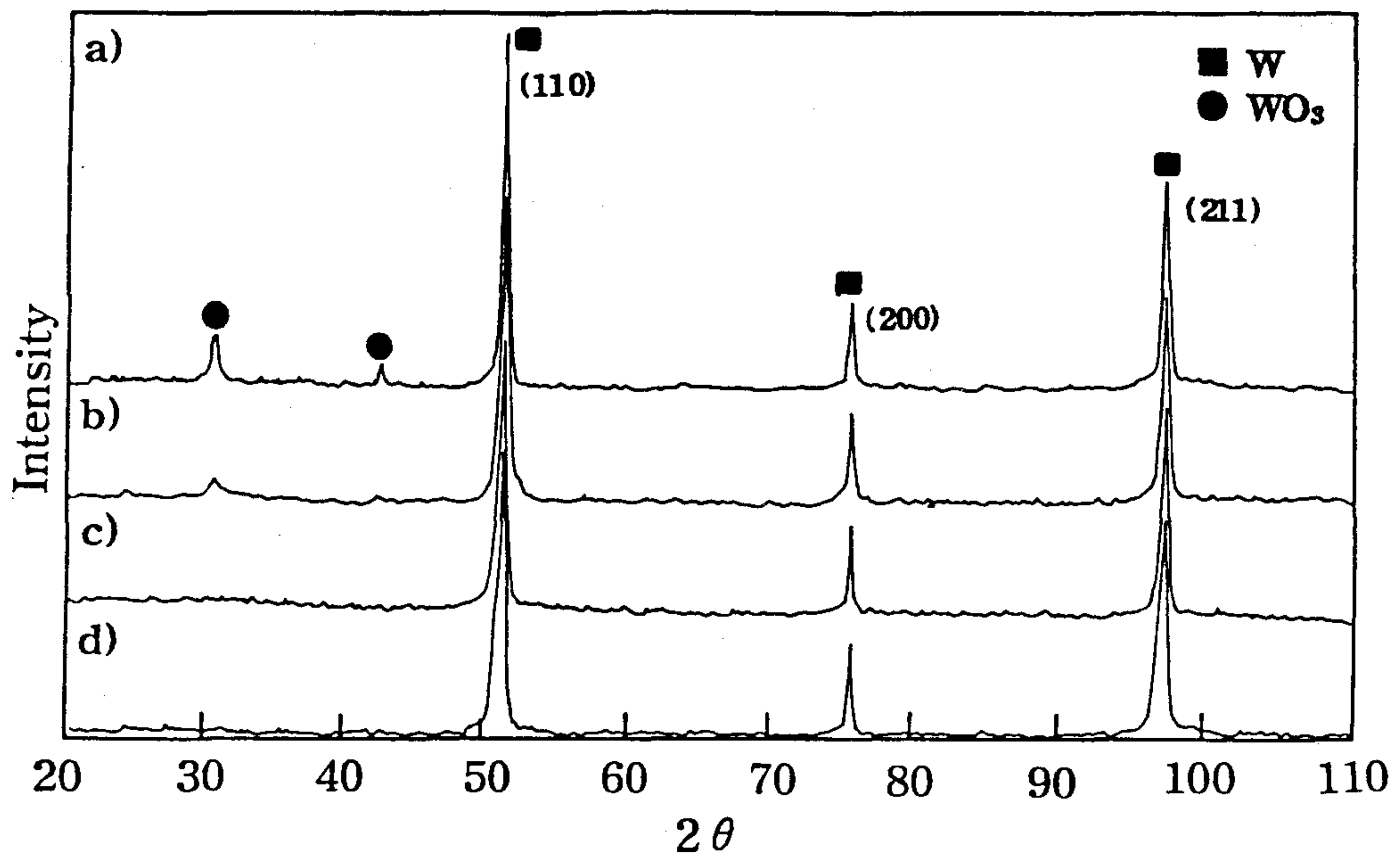


Fig. 4 Effects of mixing time on the X-ray diffraction patterns of reaction products after leaching. ($WO_3:Mg = 1.0:4.0$, Mg size : 60~80 mesh, Compaction Pressure : 570kg/cm²)

a) 0.5 hour b) 1.0 hour c) 3.0 hour d) 5.0 hour

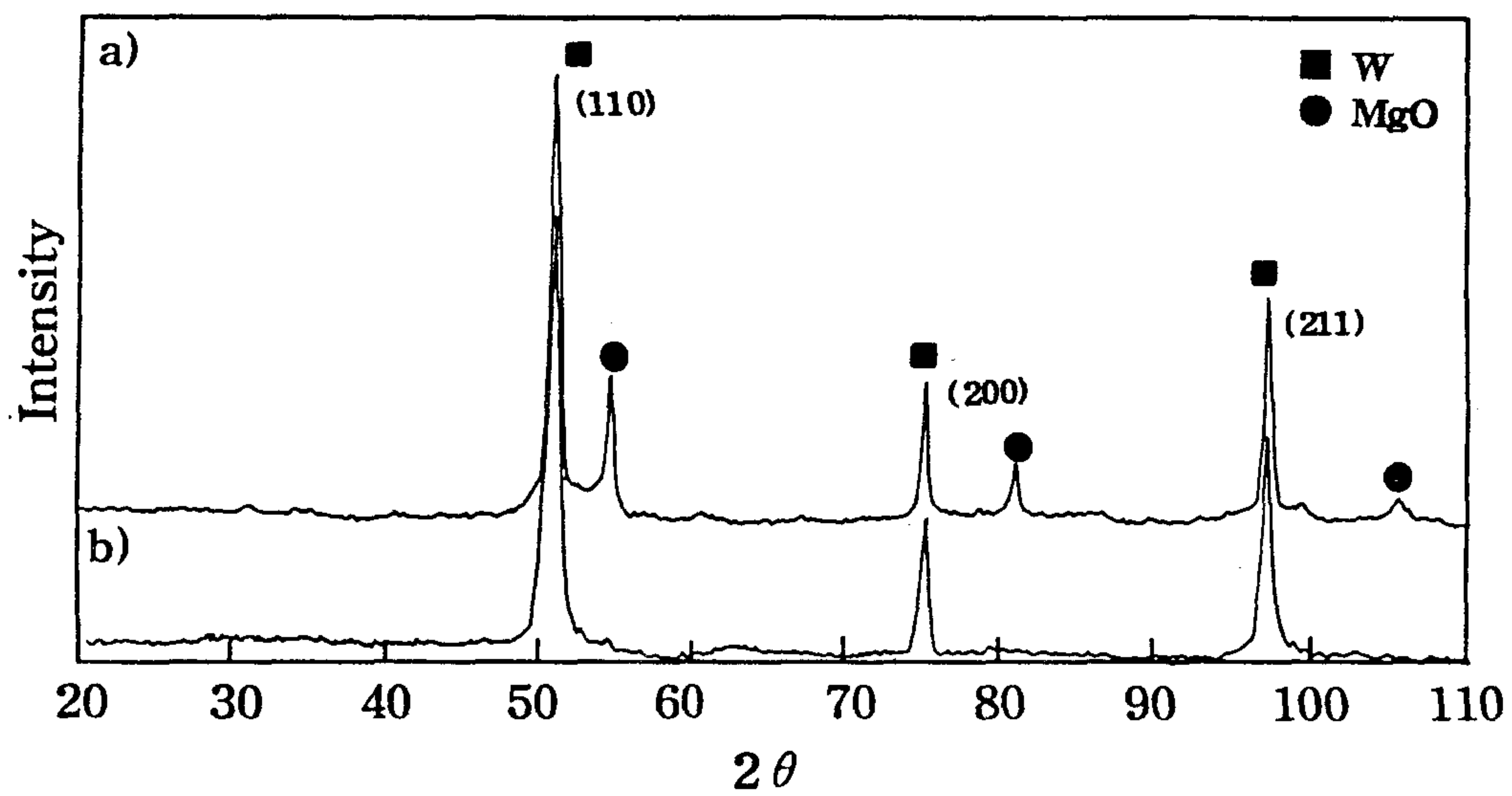


Fig. 5 Effects of leaching at 20% HCl solution. (Temperature:60°C, Time:20 min.)

a) Before leaching

b) After leaching

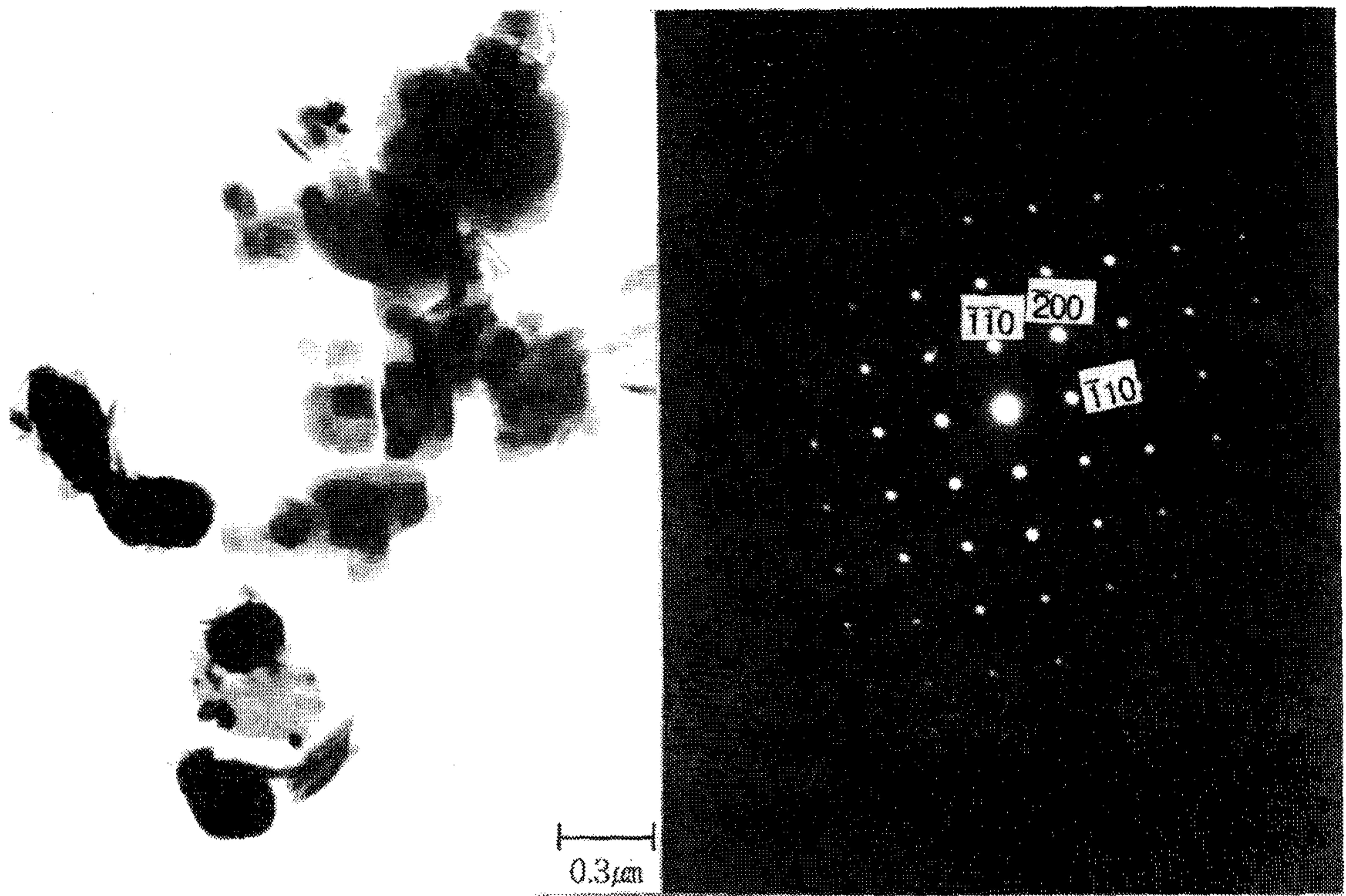


Fig 6. TEM micrographs of reaction product after leaching.
($\text{WO}_3\text{:Mg}=1.0\text{:}4.0$, Mg Size:60~80 mesh, Compaction Pressure : 570kg/cm²)

제 3 장 CaWO₄로부터 W분말제조

I. 서 론

텅스텐은 용점이 높고(3410℃), 고온강도와 전기전도성(electric conductivity)등이 양호하다는 특성을 가지고 있다. 현재 조명공업(illumination industry), 전자공업(electronics industry), 전기접점(electric contact) 또는 내열구조(heat-resisting structure) 재료로 이용되며 또 초경합금으로서 절삭공구(cutting tools), 내마공구(antifriction tool) 등의 주원료로 사용되고 있다. 더욱이 고속도강(high speed steel)을 비롯한 특수강용 합금재료(alloy material for special steel use) 등에 널리 사용되고 있다.¹⁾

지금까지의 텅스텐 제련 방법¹⁾으로는 회중석(scheelite:CaWO₄)으로 부터 습식 및 건식처리를 거쳐 파라텅스텐산암모늄 [5(NH₄)₂O · 12WO₃ · 5H₂O] 을 만든 다음 이를 하소하여 WO₃를 제조한다. 이어서 WO₃를 1000~1100℃에서 무연탄 분말, H₂, Ca 등으로 환원하는 방법과 WF₆를 600℃의 수소분위기에서 환원하는 방법 등이 있다.

그러나 최근 자전연소반응법(Self-propagating High temperature Synthesis)^{2~4)}이 개발되어 매우 간단하게 고순도의 물질을 얻게 되었다. 이 제조방법은 일반적으로 합성하기 어려운 세라믹 재료를 시료 자체의 발열량을 이용하여 불과 수초만에 고온(1500~4000℃)에서 합성하므로 소결성이 좋은 고순도 미분체를 합성할 수 있다. 따라서 이 방법은 반응시간을 최소한으로 단축시키며, 외부에서 열을 공급하지 않고, 실험장치가 간단하다는 이점이 있어 매우 경제적이라 볼 수 있다.

자전연소반응법에 의해 합성될 수 있는 소재에는 탄화물, 붕화물, 질화물, 수소화물, 규화물 및 금속간화합물 등 보고된 것에 의하면 300여가지나 된다.^{5~7)}

본 실험에서는 자전연소반응법을 제련에 회중석(scheelite:CaWO₄)으로 부터 직접 텅스텐 분말을 제조하였고, 이때 제련반응에 영향을 주는 반응인자들의 영향을 고찰함으로써 고순도 텅스텐 분말의 제련에 기초가 되는 자료를 얻는데 그 목적이 있다.

II. 실험

2-1. 원 료

실험에 사용한 원료 분말은 대한중석광업 주식회사 제품인 CaWO_4 를 사용하였고, 마그네슘은 Ingot 상태에서 분쇄한 후 분급한 분말과 Aldrich Chemical Company, Inc. 제품 원료를 사용하였다. 이때 사용한 시료중 CaWO_4 는 99.9%, $10 \pm 5 \mu\text{m}$ 이고, Mg은 99%, 10~300mesh였다.

2-2. 실험방법

SHS공정을 이용한 텅스텐 분말의 제련공정은 그림 1과 같다. 각각의 분말을 소정의 몰비로 칭량한 다음 알루미나 불밀을 이용하여 충분히 혼합하였다. 혼합된 분말은 압축프레셔를 이용하여 $2 \sim 9 \text{ton/cm}^2$ 의 성형압력으로 시편의 밀도에 변화를 주어 지름 20mm, 높이 15~30mm의 원통형 펠렛을 성형하였다. 성형된 펠렛은 그림 2에 나타낸 SHS 반응기에서 $1.33 \times 10^{-3} \text{torr}$ 의 진공으로 조건을 맞추어 다음 Ar 분위기로 하여 텅스텐 발열체를 이용하여 점화시켰다.

자전연소반응에 영향을 주는 인자들의 영향을 고찰하기 위하여 Mg의 몰비 및 분말 입도, 성형압력, 혼합시간 등을 변화시키면서 실험을 행하였다. 각각의 변수에 따른 연소온도 및 전파속도를 측정하기 위해 반응과정 중에 생성된 단열반응 온도를 적외선 온도계를 사용하여 측정하였고, 전파속도는 초시계를 사용하였다. 일부 반응 중에는 마그네슘의 산화반응으로 분진 및 Gas가 발생하였고, 반응이 끝난 시료는 육안으로 보았을 때 기공율이 컸으며 부피 또한 증가하였다. 이때 생성된 시료는 막자사발로 쉽게 분쇄가 되었으며, MgO와 CaO의 제거를 위해 20% HCl 용액에서 침출을 행하였다. 침출이 끝난 분말은 70°C 의 진공건조기에서 4시간 동안 건조시켰다.

이 시료의 물성을 평가하기 위해서 XRD를 통하여 결정구조를 조사하였고, 주사전자현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰 하였으며, 제련된 텅스텐 분말의 성분 분석은 ICP(Inductively Coupled Plasmas)를 통하여 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

본 실험의 반응식은 다음과 같다.



반응식 (1)에서 알 수 있듯이 본 실험의 반응은 마그네슘으로부터의 CaWO_4 의 환원반응이므로 마그네슘몰비에 의해 반응이 좌우될 것이다. 그림 3은 Mg/CaWO_4 의 몰비를 1.0~4.0 ($\text{Mg}/\text{CaWO}_4=48.62\sim 121.55/278.95\text{g}$)까지 변화시켜 합성한 후 침출전에 얻은 생성물의 XRD 패턴이다. 마그네슘의 몰비에 관계없이 CaO , MgO 는 거의 일정하게 peak가 생성 되었으나 미환원물인 WO_3 는 마그네슘의 몰비가 증가함에 따라 peak가 감소함을 나타내어 양론비인 3.0과 4.0몰에서는 WO_3 가 완전히 환원 되었음을 알 수 있었다. 이는 환원제인 마그네슘의 몰비가 양론비에 미치지 못할 경우 CaWO_4 를 완전히 환원 시키지 못함을 나타내는 것으로서 완전한 반응을 이루기 위해서는 화학양론비인 3.0몰 ($\text{Mg}/\text{CaWO}_4=97.24/287.98$) 이상을 첨가 하여야 함을 관찰 할 수 있었다. 사진 1은 Mg 몰비를 변화시켜 반응 생성시킨 텅스텐 분말을 SEM으로 관찰한 사진이다. Mg 몰비가 1.0~2.0몰일 때에는 약간 불규칙적인 $1\mu\text{m}$ 이하의 입자가 생성되었고, 3.0~4.0몰일 때에는 모두 $1\mu\text{m}$ 정도의 구형 입자가 생성됨을 관찰 할 수 있었다.

그림 4는 CaWO_4 와 Mg 의 몰비를 1.0 : 3.0으로 고정시킨 후 성형압력을 6~15 ton/cm^2 까지 변화시켜 합성한 후 침출전에 얻은 생성물의 XRD 패턴을 나타낸

것이다. 반응결과 저밀도인 6ton/cm^2 및 9ton/cm^2 의 성형압력 에서는 미환원물인 WO_3 가 점차 감소하는 경향을 나타내며, CaO 및 MgO 는 몰비가 증가 할 수록 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 고밀도인 $12\sim 15\text{ton/cm}^2$ 에서는 WO_3 피크가 전혀 생성되지 않음을 볼 수 있었다. 이는 압력의 증가로 반응물질간의 접촉거리가 단축되어 외부로 열전달이 어려워 단열반응온도가 상승하므로 균일한 연소반응이 이루어 졌으리라 추측된다. CaWO_4 로 부터 Mg 을 이용한 W 제련시 성형압력을 6ton/cm^2 이하로 가압할 경우 CaWO_4 와 Mg 간의 점결력이 약해서 성형체를 제조 할 수가 어려워 성형압을 6ton/cm^2 이상으로 하였다. 사진 2는 성형압력을 변화시켜 합성한 후 침출하여 얻어진 SEM 사진이다. 성형압력이 비교적 낮은 $6\sim 9\text{ton/cm}^2$ 의 압력에서는 약간은 불규칙적인 구형의 미세한 입자들이 생성됨을 관찰 할 수 있었고, $12\sim 15\text{ton/cm}^2$ 의 성형압에서는 입도분포가 균일한 구형 분말을 제조 할 수 있었다.

그림 5는 성형압력에 따라 생성된 단열반응 온도를 나타낸 것이다. 이는 앞에서 언급 하였듯이 성형압력 및 Mg 몰비가 증가 할 수록 단열반응온도는 증가하는 경향을 보이며, 특히 Mg 몰비가 3몰이고 성형압이 15ton/cm^2 일때 최고 2049K 까지 증가함을 관찰 할 수 있었다. 본 실험에서는 Mg 몰비를 4몰 이상 첨가 하였을 경우에는 반응시 분진과 Gas의 다량 생성으로 반응온도를 측정 할 수 없었다. 여기서 대표적인 반응시간에 따른 연소온도의 Profile은 그림 6과 같다.

그림 7은 성형압력을 변화시켜 합성할때 혼합된 원료분말의 성형압에 따른 전파속도를 측정한 것인데 아쉽게도 단열반응온도와 마찬가지로 Mg 몰비를 4몰 첨가 하였을 경우 합성 반응시 분진과 Gas의 다량 생성으로 반응 전파속도를 측정 할 수가 없었다. 성형압이 증가하고 또한 Mg 의 몰비가 증가 할 수록 전파속도는 최저 0.33mm/sec (Mg mole ratio는 1.0, 성형압 6ton/cm^2)에서 최고 3.70mm/sec (Mg 몰비 3.0, 성형압 15ton/cm^2)까지 증가 하는 경향을 관찰 할 수

있었는데 이는 환원제인 Mg의 양이 증가함으로써 환원력이 커지고 또한 입자간의 접촉면적이 증가 하는데 따른 이들 두가지 요인에 의해 단일반응 온도가 증가 함으로서 전파속도 또한 증가하는 것으로 추측된다.

그림 8은 80°C의 20% HCl 용액 100ml에서 10g의 시료를 30분 동안 침출시킨 결과를 침출전의 Data와 비교한 XRD 패턴이다. 그림에서 보듯이 위의 조건으로 CaO와 MgO는 쉽게 완전히 제거 할 수 있어 순도가 높은 텅스텐을 제조 할 수 있었다.

사진 3은 Mg 입자크기에 따른 반응 생성물을 침출하여 얻어진 SEM 사진이다. Mg 입자 크기가 -50mesh인 분말을 사용하였을 경우(a) 완전한 구형의 분말을 제조 할 수 있었으며, 200~300mesh 입자 크기를 가진 원료분말을 사용할 경우 (b) 원료분말이 미세한 (a)에 비해서 생성된 입자 크기가 더 컸으며 형태 또한 불규칙 적인 것이 많았다. 이는 Mg의 원료분말이 미세함에 따라 반응 계면적이 많아져서 반응열이 높게 생성되고 따라서 생성된 분말 상호간에 일부가 소결되어 나타난 현상인 것으로 추측된다.

텅스텐 분말의 정확한 화학 조성은 ICP로 측정하였고, 그 결과는 표 1에 나타내었다. SHS법으로 제조된 텅스텐 분말은 출발 원료보다도 고순도(99.98 wt%)임을 나타내는데 이것은 반응과정 중 고온의 자체 발열량에 의해 기타 불순물들이 휘발되었고 침출 중 산 용액에 용해되었음을 증명한다고 할 수 있다.

IV. 결 론

- 1) 반응에서 가장 큰 영향을 미치는 것은 Mg 몰비였으며, 성형압력 등도 영향을 주었다. 즉 CaWO_4 환원시 이론상인 Mg의 몰비는 CaWO_4 1몰당 3몰이거나, 또는 그 이상인 4몰일때 완전한 반응을 이루었으며, 또한 성형압력도 $12\sim 15\text{ton/cm}^2$ 일때 순도가 좋은 텅스텐을 제조 할 수가 있었다.
- 2) 성형압력의 증가에 따라 반응물질간의 거리가 단축되었고, 반응후 반응열이 오래 지속되므로 분말의 입자가 커짐을 알 수 있었으며 이때 분말은 $1\mu\text{m}$ 이하의 크기로 구형에 가까웠다.
- 3) Mg의 몰비가 증가하고 성형압력이 증가 할 수록 반응온도및 전파속도는 증가하는 경향을 나타내었다.
- 4) 80°C 의 20% HCl 용액 100ml에 10g의 생성물을 30분 동안 침출하여 생성물 중의 CaO및 MgO를 쉽게 완전히 제거 할 수 있었다.
- 5) 제조된 텅스텐 분말은 제조시 고온의 반응열로 인하여 불순물이 휘발 하거나 또는 산용액에 침출시 용해되었기 때문에 순도는 99.980%로 고순도였다.

V. Reference

1. J. C. Bailar and H. J. Emeleus, Comprehensive Inorganic Chemistry, 3(1973) 742~769
2. M. Ouabdesselam and Z. A. Munir, J. Mat. Sci., 22 (1987)1799~1807.
3. S. J. Schneider, *Engineered Materials Handbook, vol. 4*, S. J. Schneider, Jr., ed. (Metals Park, Ohio: ASM International, 1991)227~231.
4. Z. A. Munir, Ceramic Bulletin 67 (1988)342~239.
5. A. P. Hardt and P. V. Phung, Combustion and Flame, 21 (1973)77~89.
6. C. N. R. Rao, Chemistry of Advanced Materials (Oxford, England: Blackwell Scientific Pub., 1993)20~254.
7. The Journal of Commerce, "High-Temp. Experimentation Opens Door", P.3, December 8, 1986

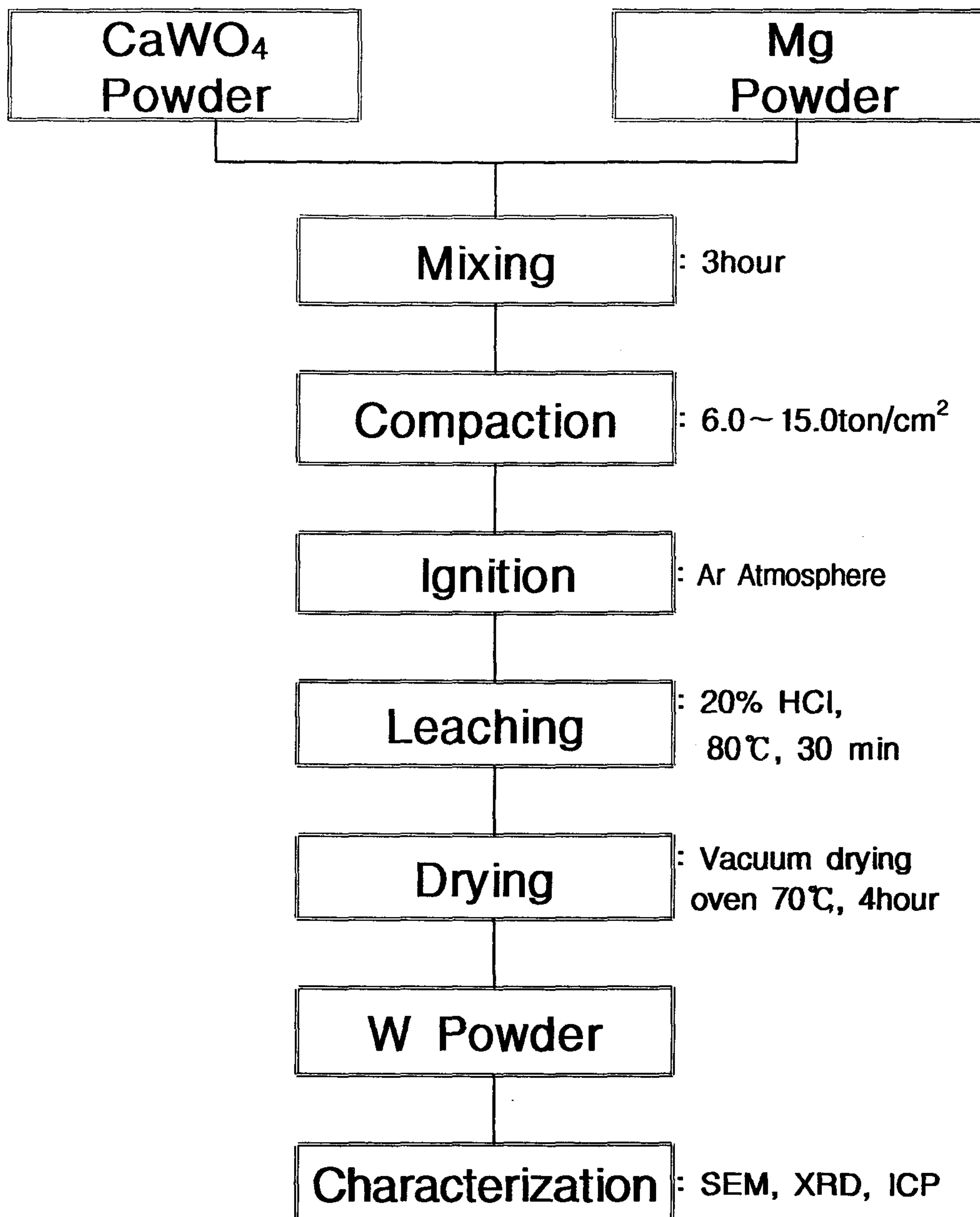


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis process

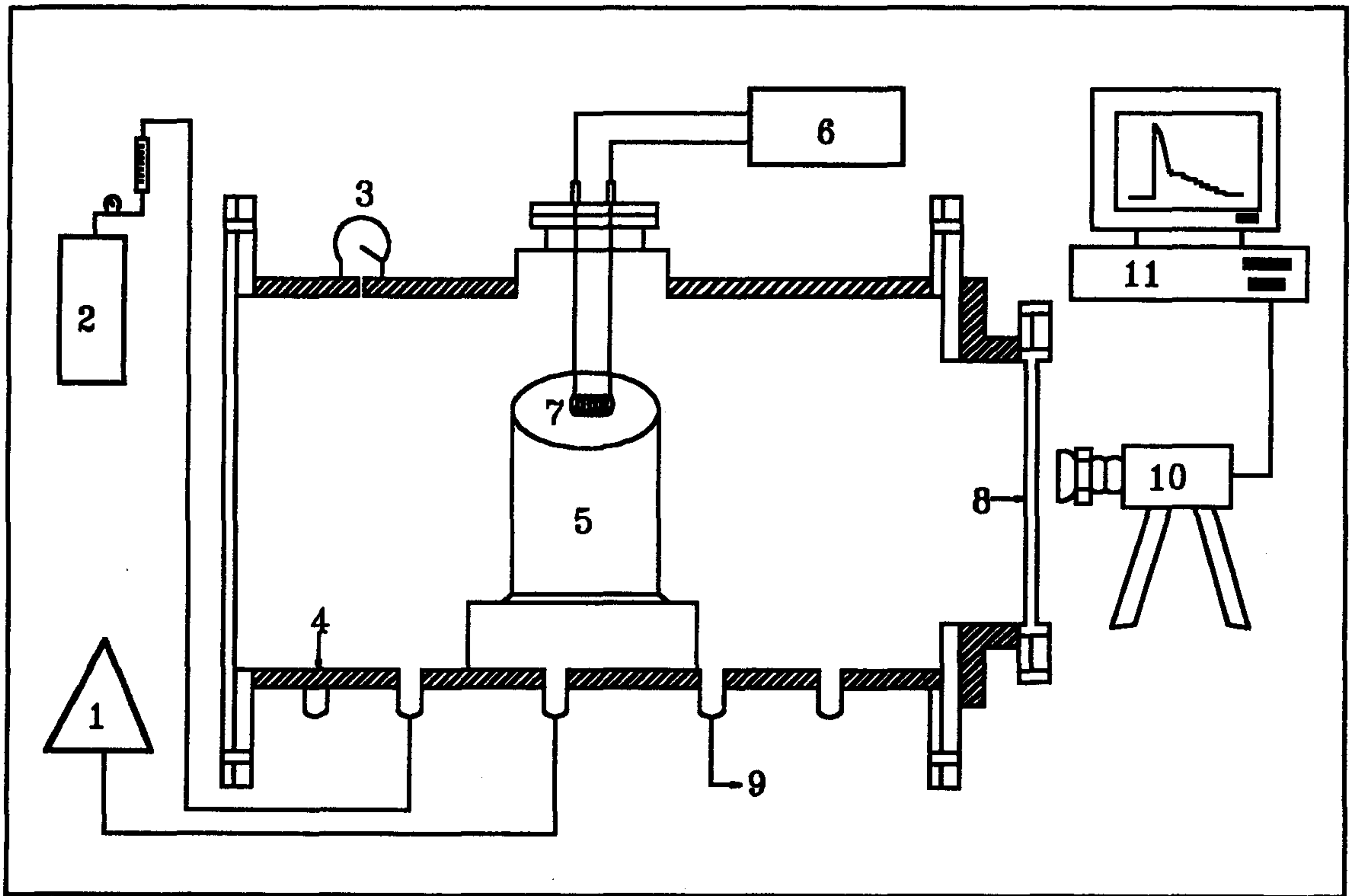


Fig. 2. Schematic diagram of the SHS reactor
 1. Vacuum pump 2. Argon gas 3. Vacuum gauge
 4. Cooling system 5. Sample 6. Power supply
 7. Tungsten filament 8. Heat-resisting glass
 9. Vent 10. Infrared thermometer 11. Computer

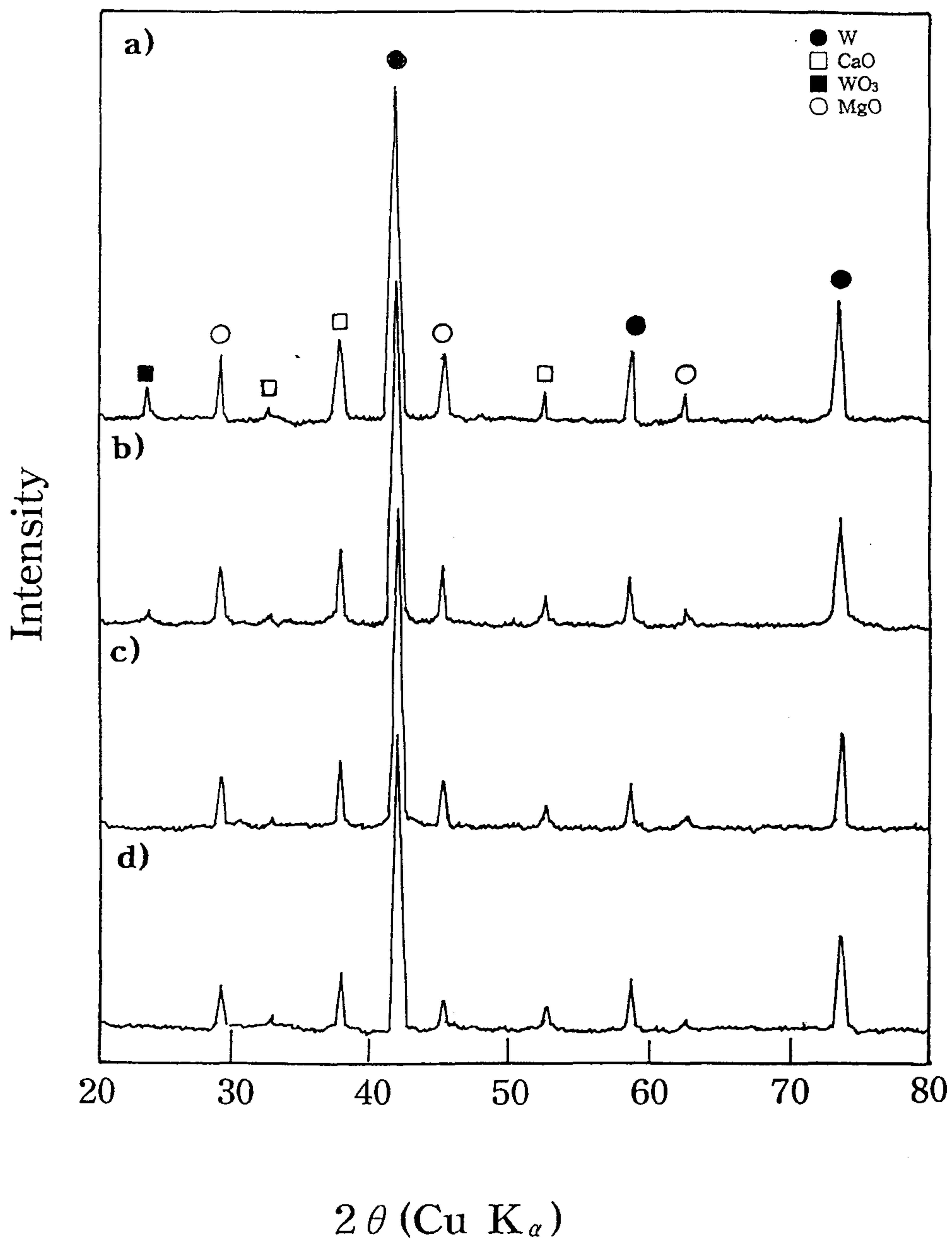


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of reaction products with varying Mg mole ratio. (CaWO₄: 1.0, Mg size: -50mesh, Compaction pressure: 12ton/cm², Before leaching)

a) 1.0 b) 2.0 c) 3.0 d) 4.0

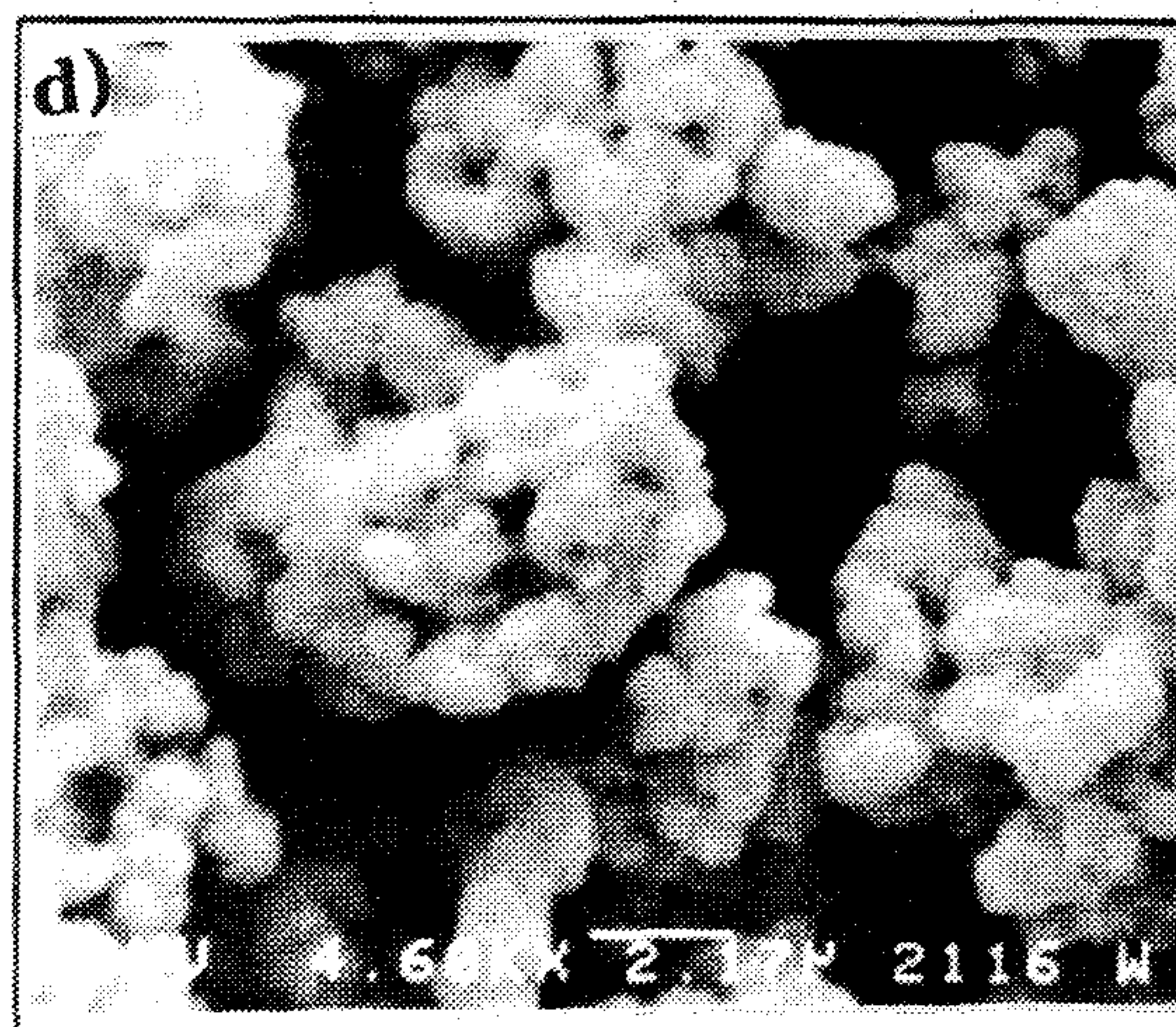
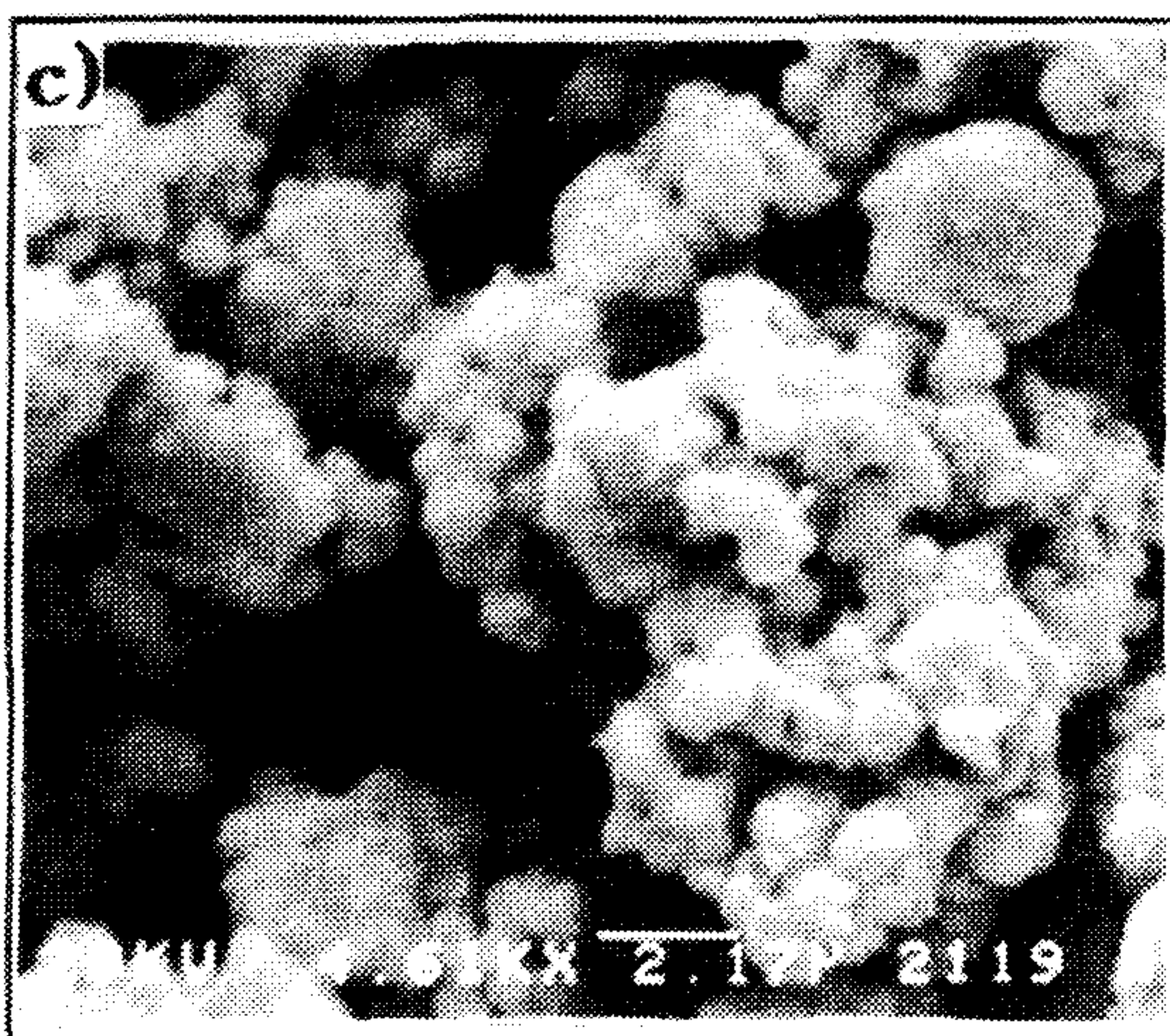
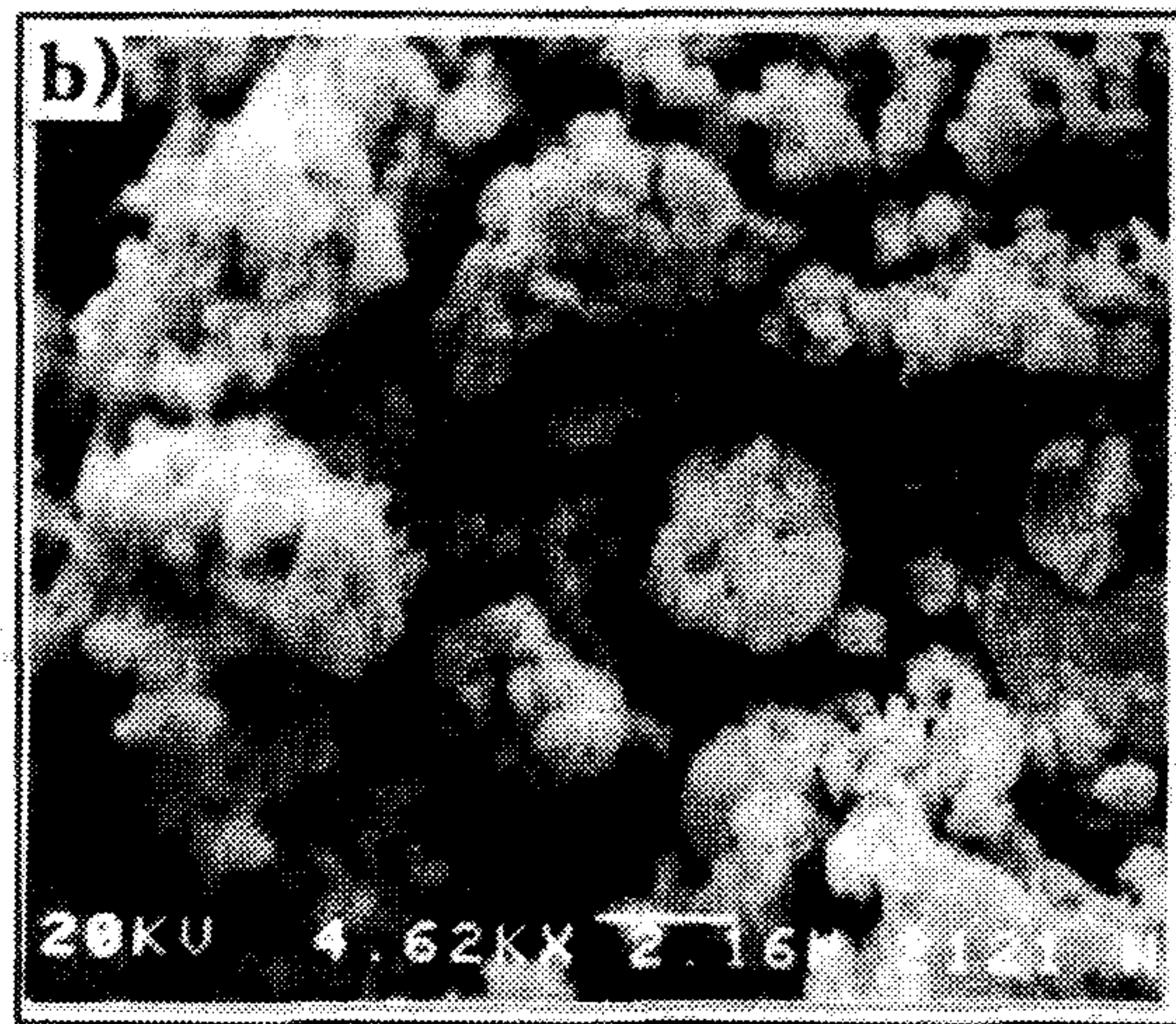
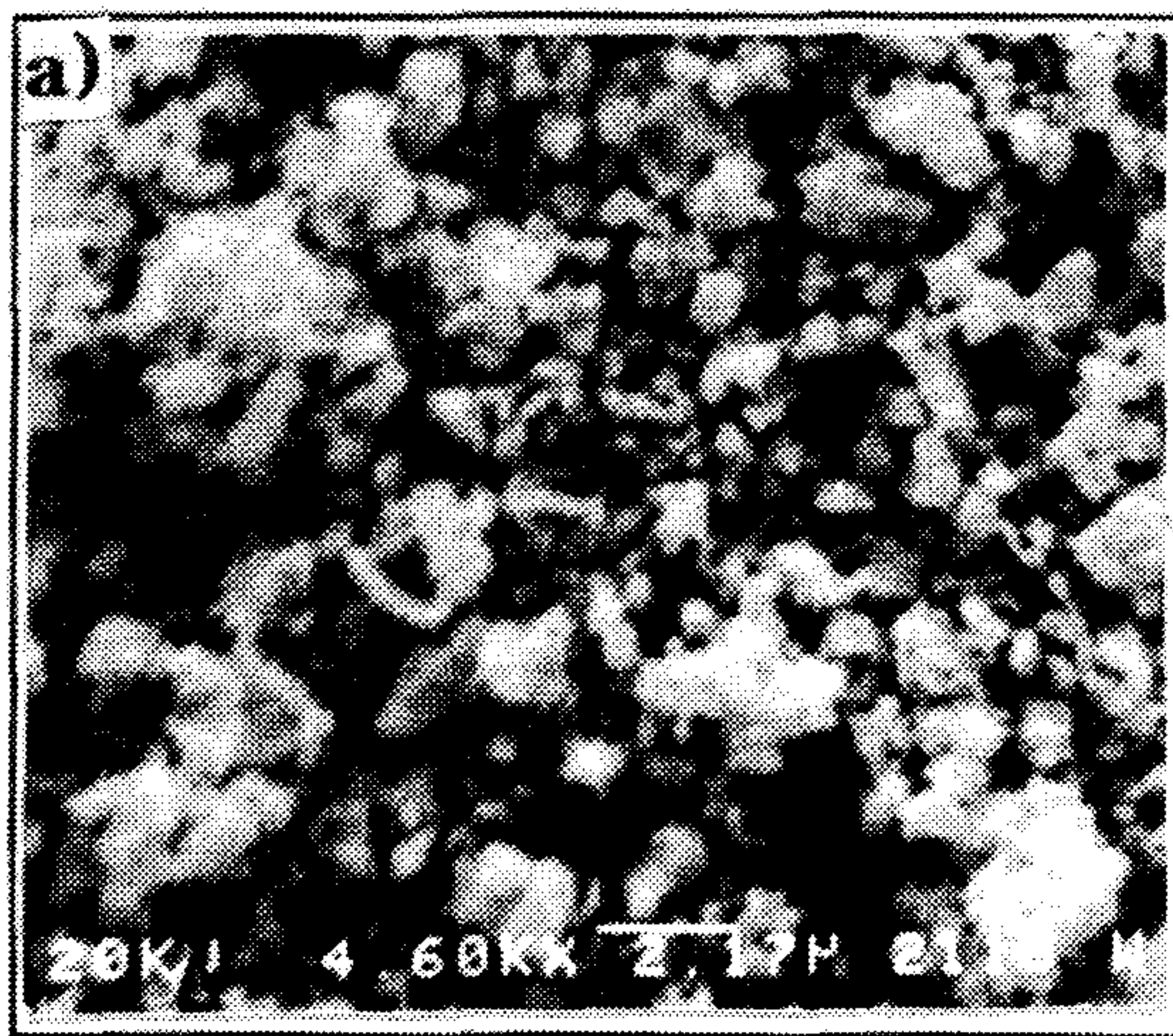


Photo 1. SEM photomicrographs of combustion synthesized W with varying Mg mole ratio. (CaWO_4 : 1.0, Mg: -50mesh, Compaction pressure: $12\text{ton}/\text{cm}^2$, After leaching)

a) 1.0

b) 2.0

c) 3.0

d) 4.0

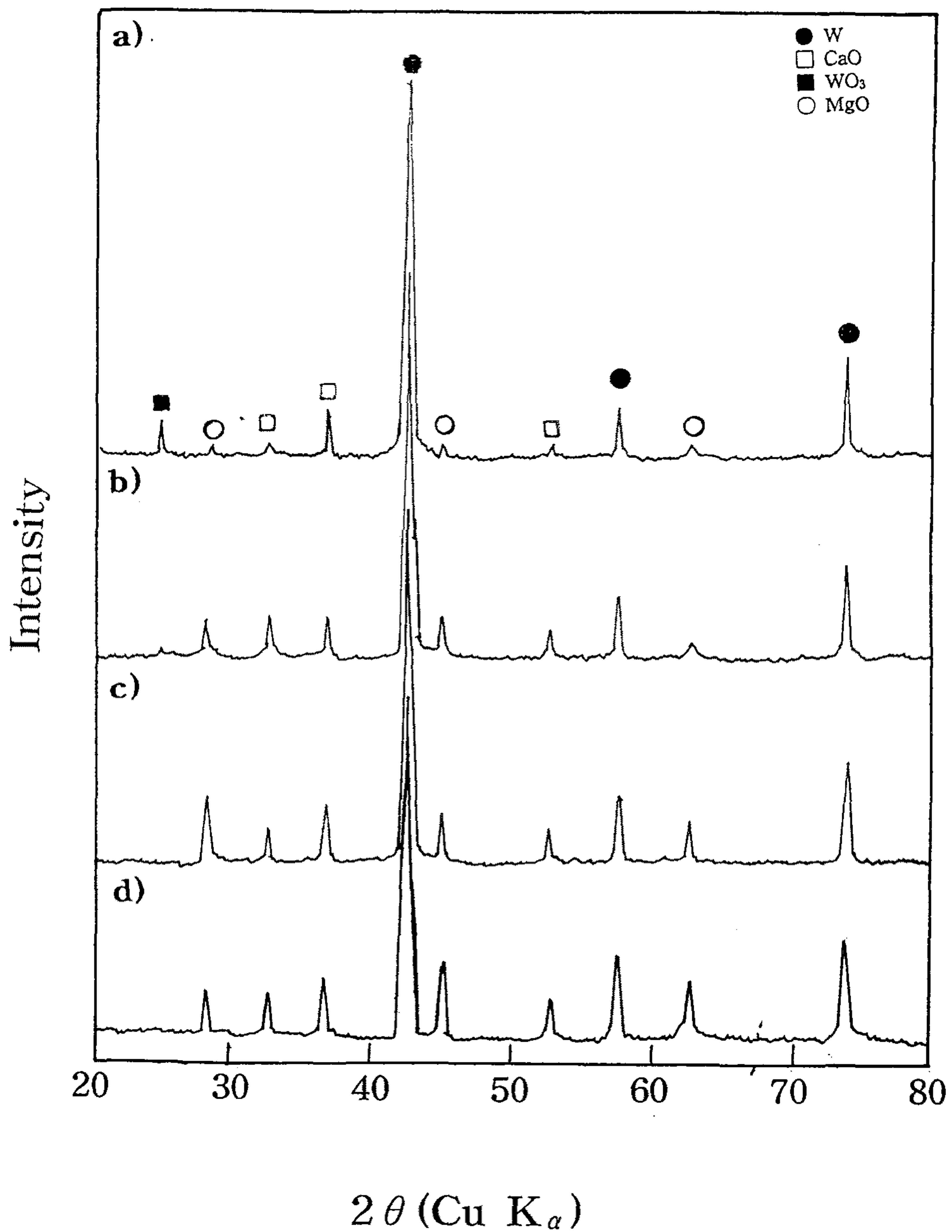


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of reaction products with varying Compaction pressure. ($\text{CaWO}_4 + 3\text{Mg}$, Mg size: -50mesh, Before leaching) a) 6ton/cm² b) 9ton/cm² c) 12ton/cm² d) 15ton/cm²

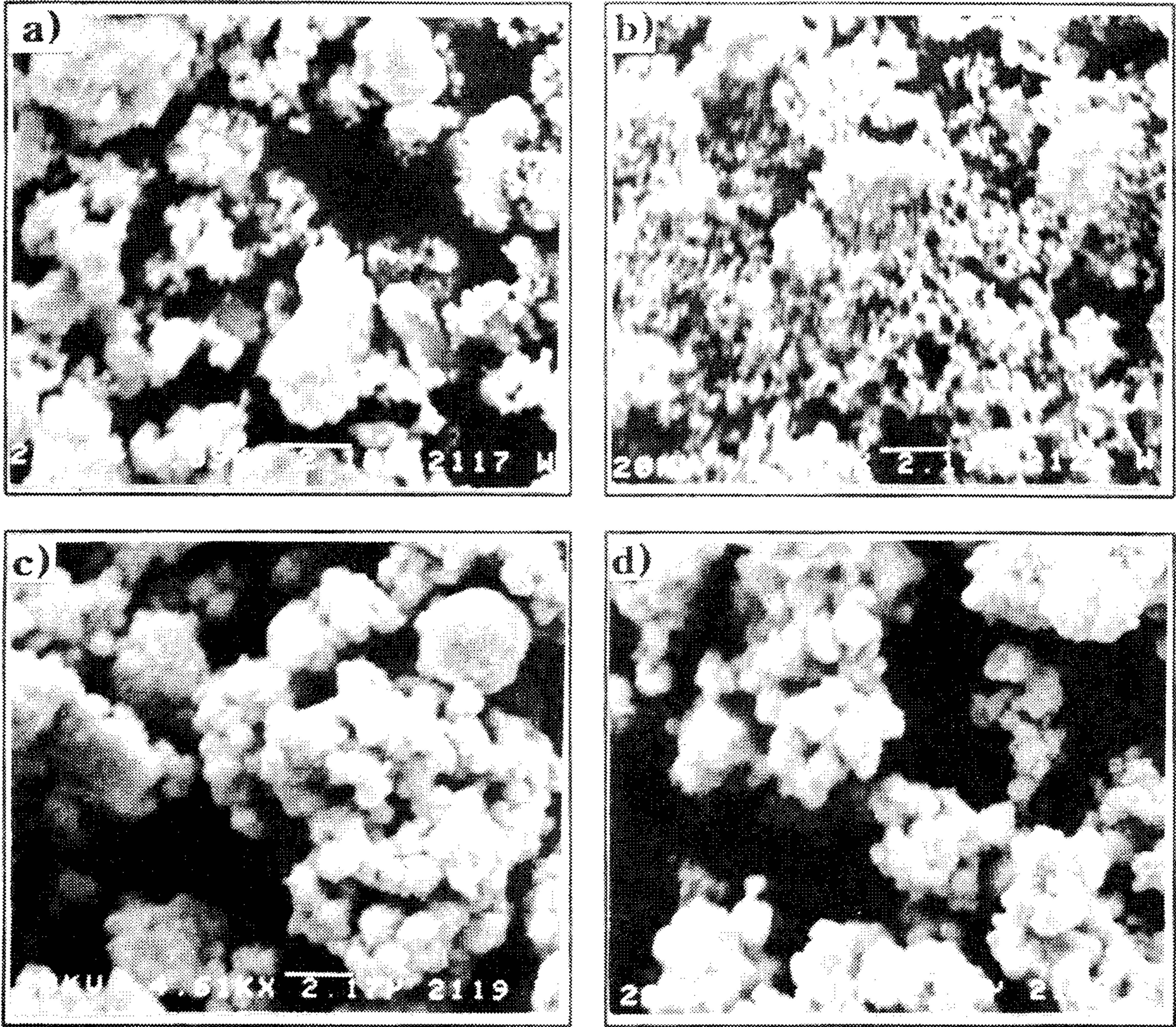


Photo 2. SEM photomicrographs of combustion synthesized W with varying compaction pressure. ($\text{CaWO}_4 + 3\text{Mg}$, Mg size: -50mesh, After leaching)

a) 6ton/cm^2 b) 9ton/cm^2 c) 12ton/cm^2 d) 15ton/cm^2

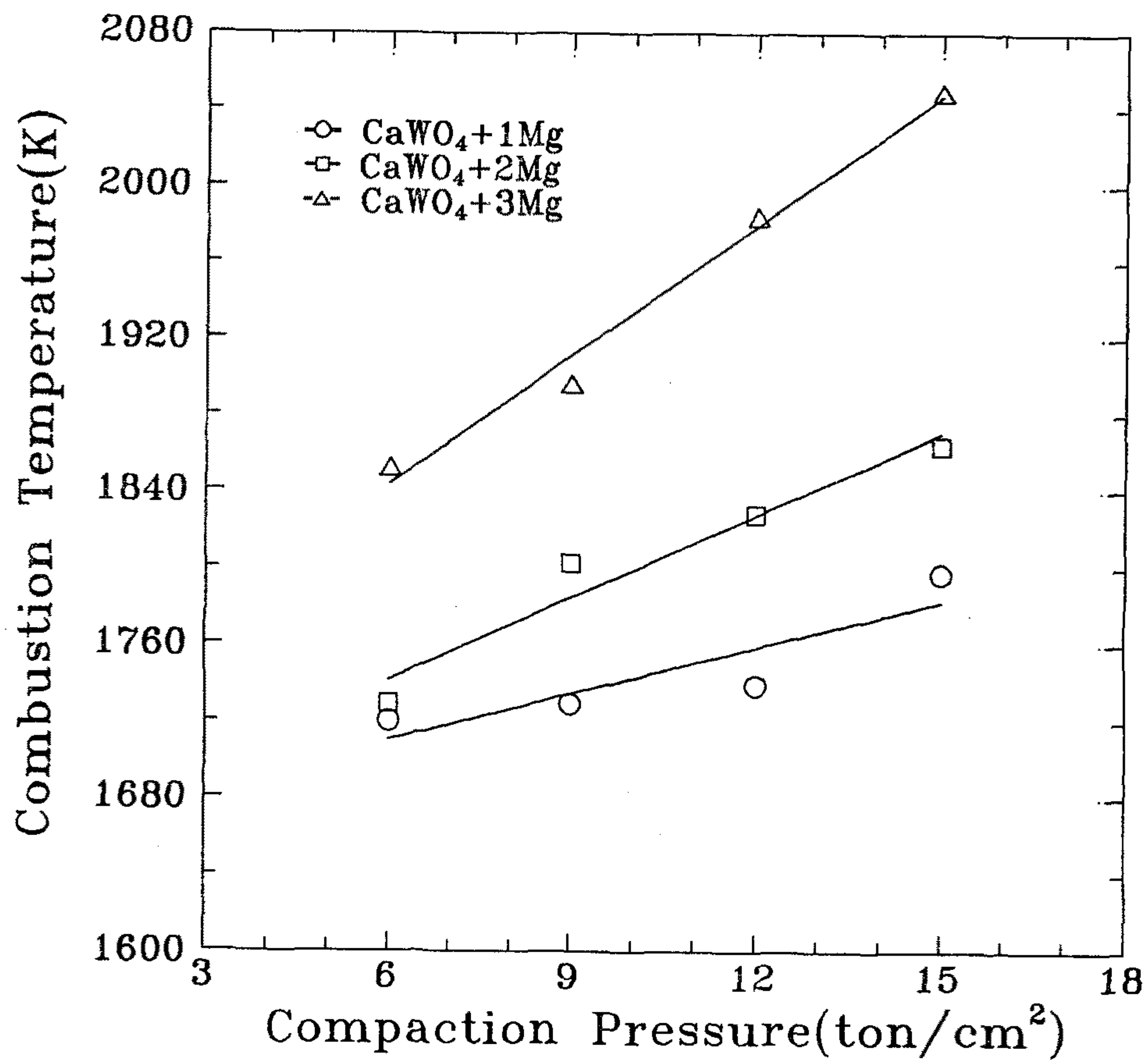


Fig. 5. The effect of the compaction pressure on the combustion temperature of reaction products. (Mg: -50mesh)

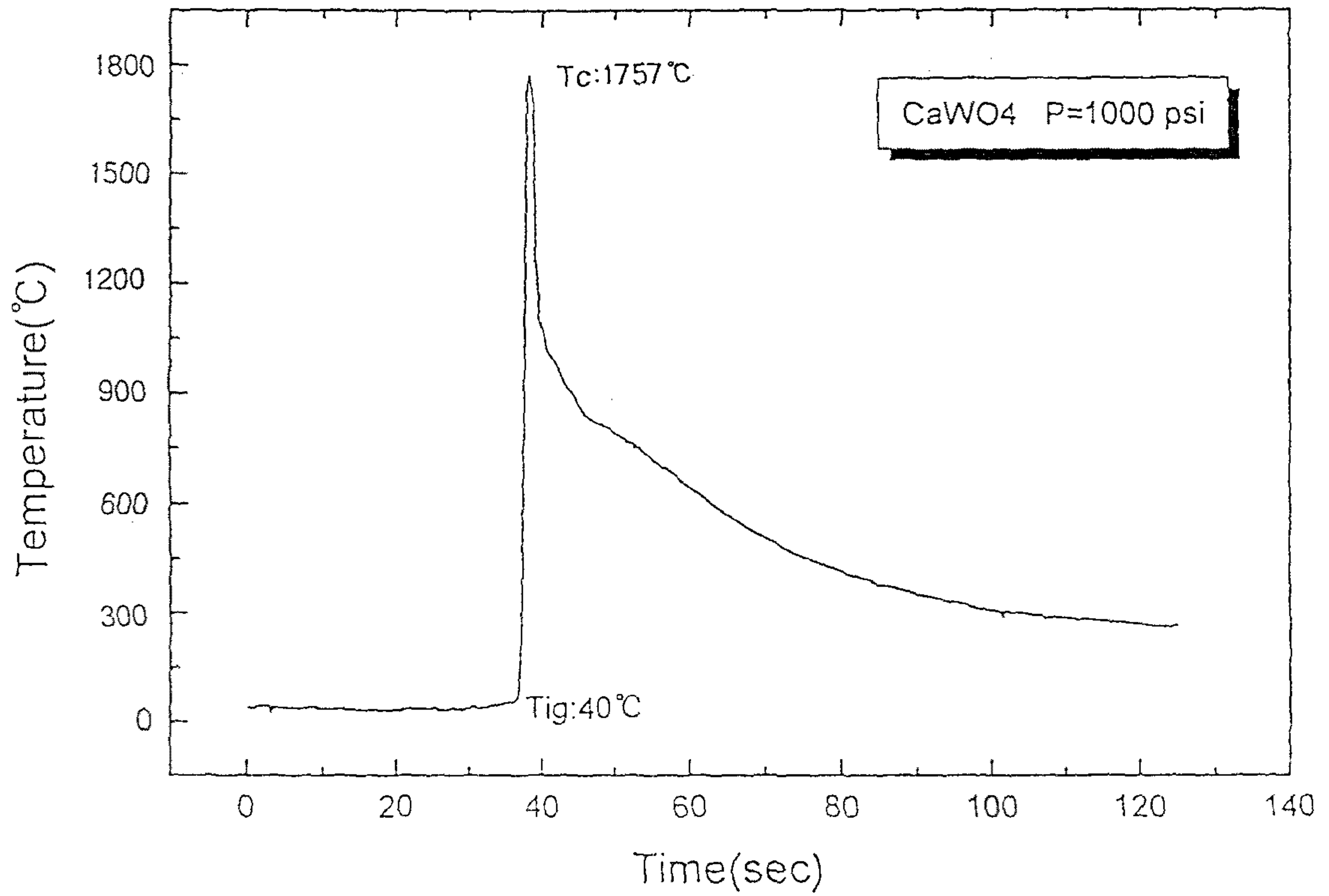


Fig. 6. A representative combustion temperature profile of pellet.

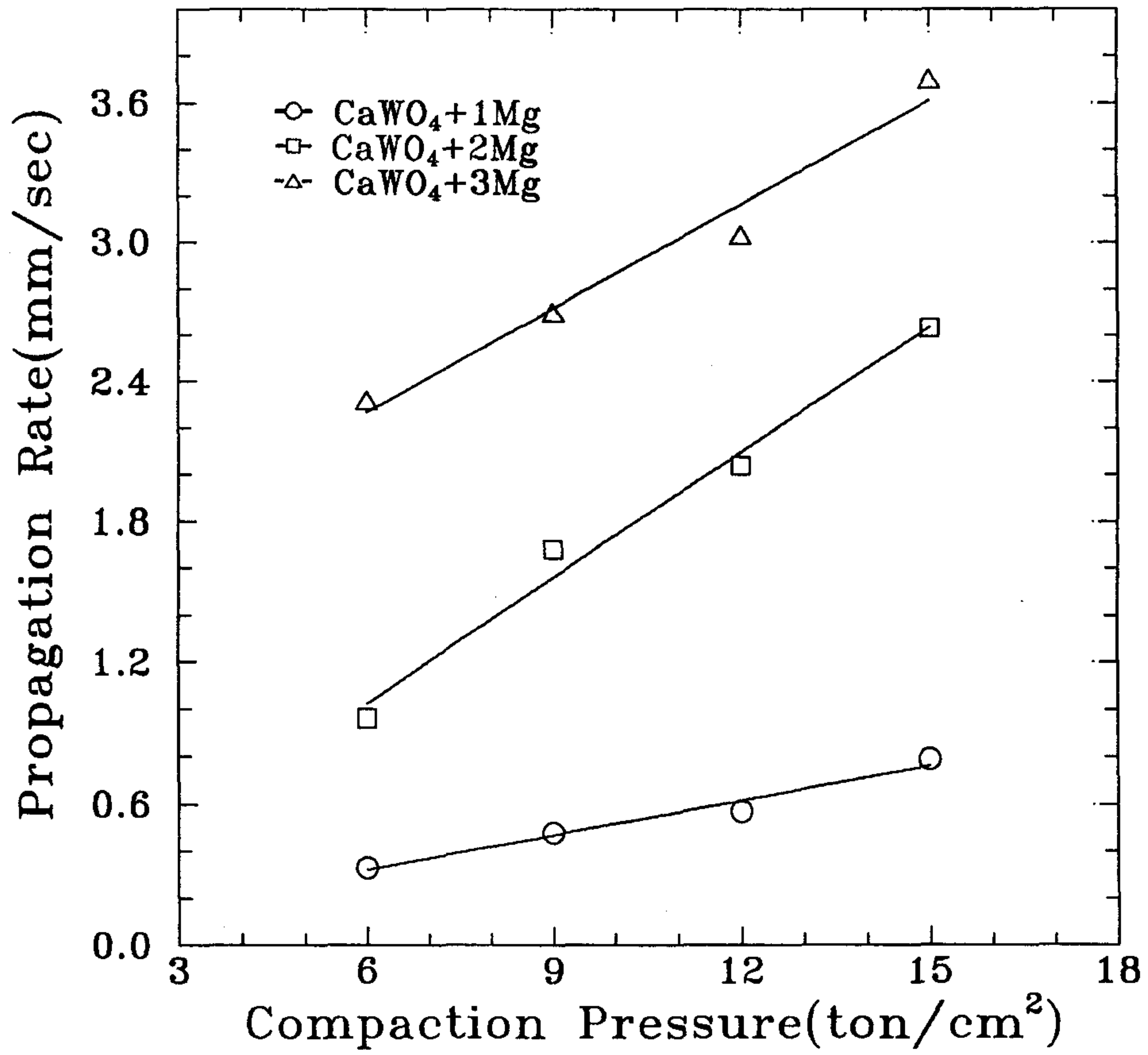


Fig. 7. The effect of the compaction pressure on the propagation rate of reaction products. (Mg: -50mesh)

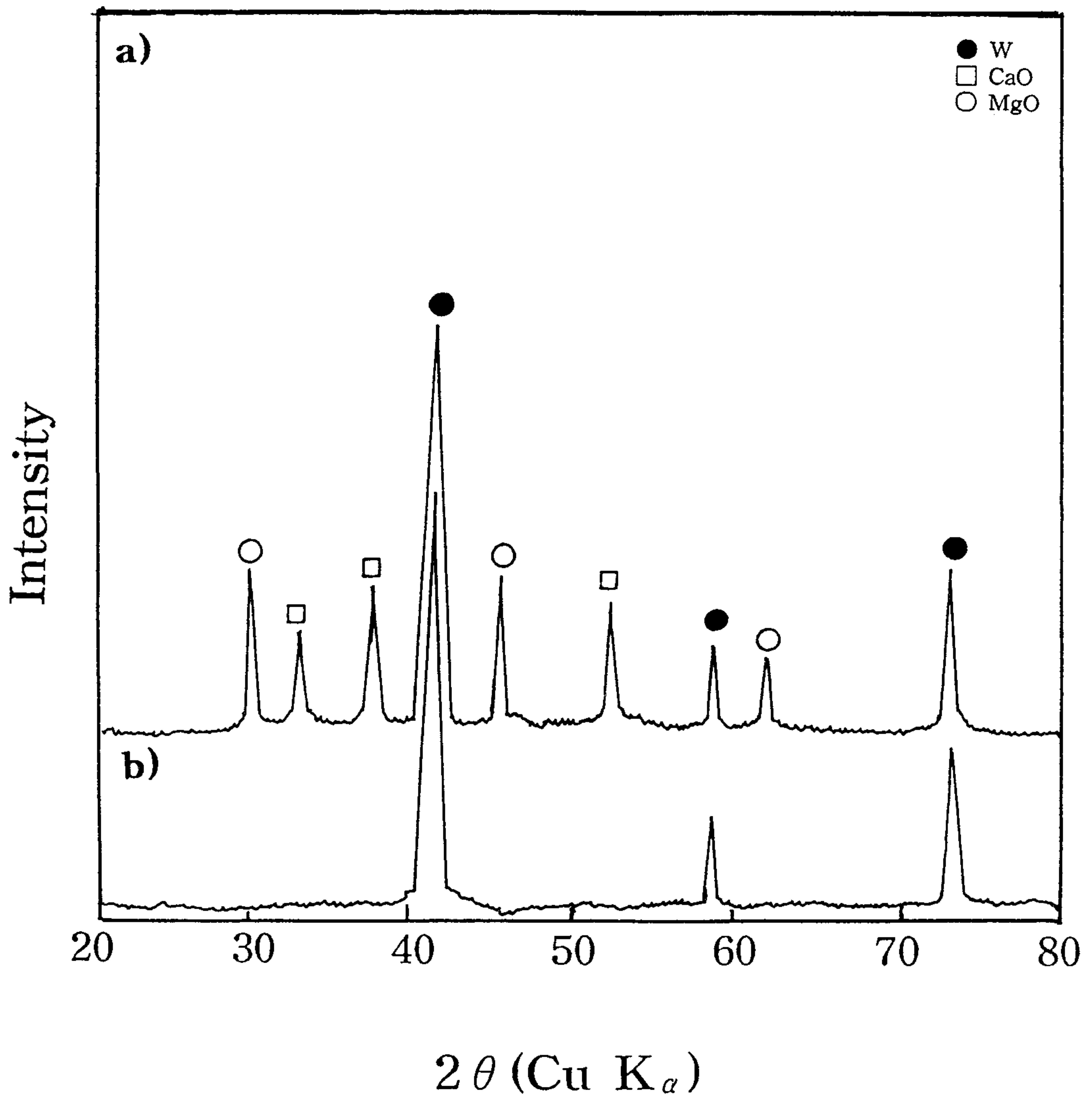


Fig. 8. Effects of leaching at 20% HCl solution. (Temperature: 80°C, Time: 30min) a) Before leaching b) After leaching

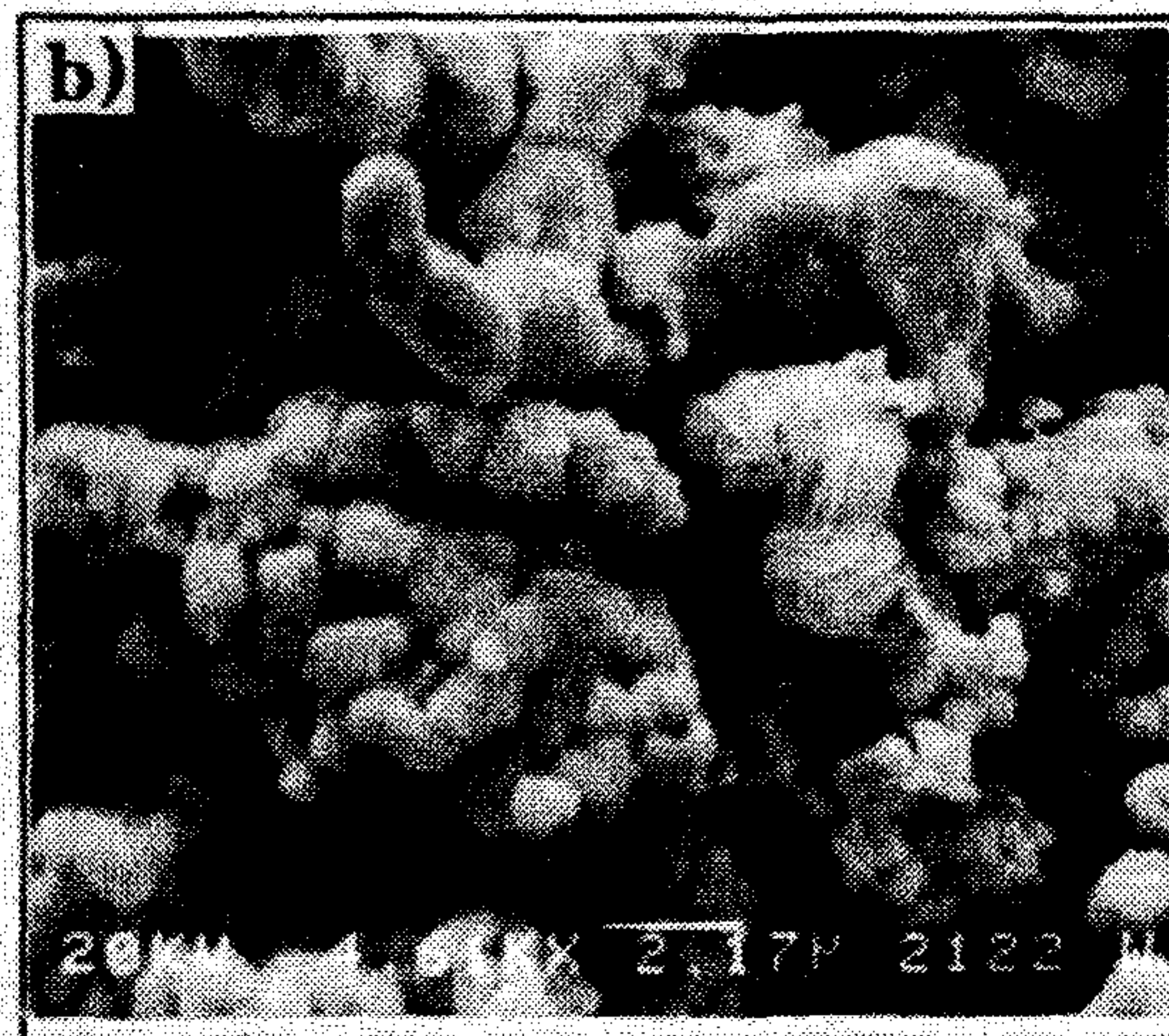
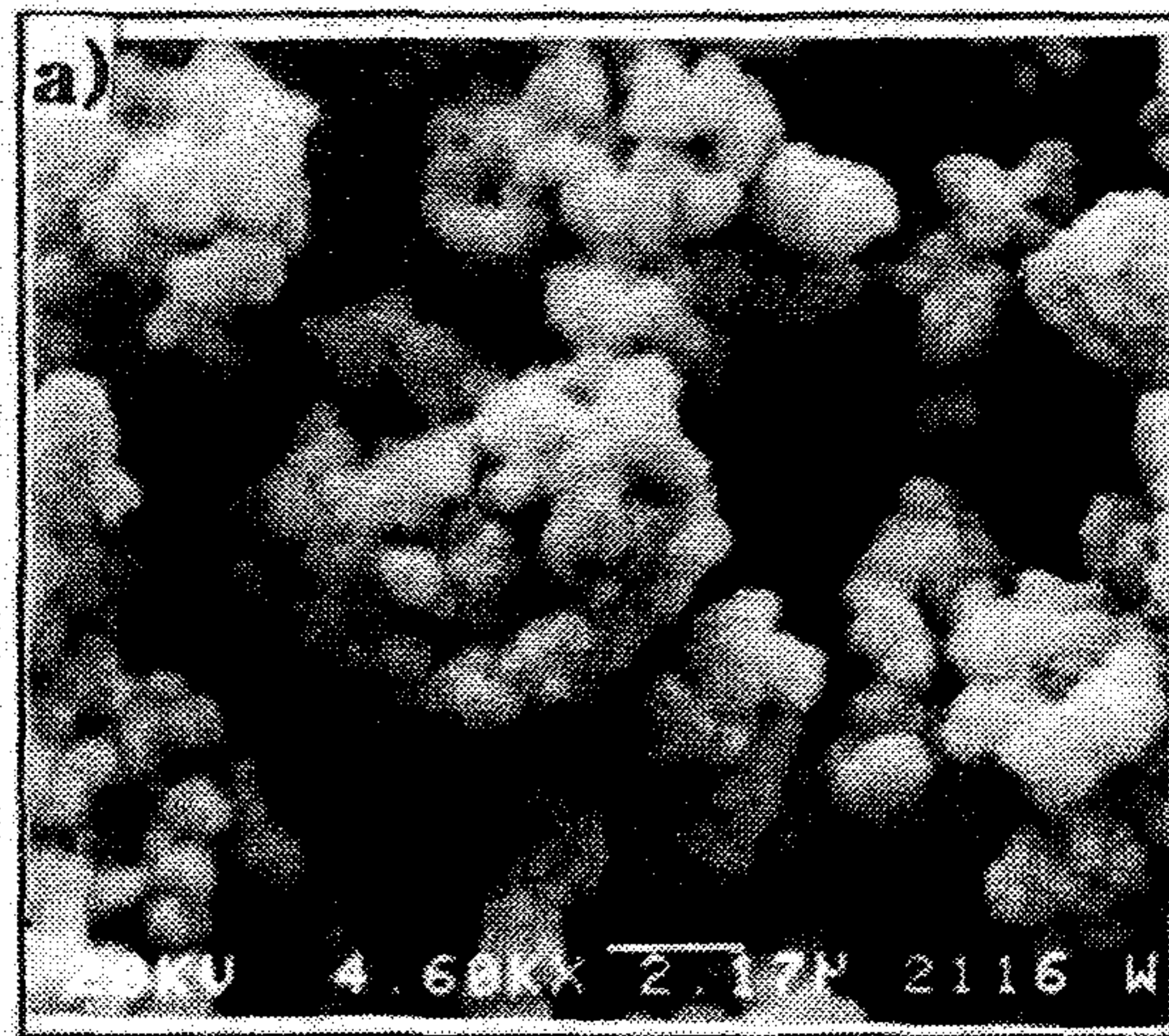


Photo 3. SEM photomicrographs of combustion synthesized W with varying Mg size. ($\text{CaWO}_4 + 3\text{Mg}$, Compaction pressure: 15ton/cm^2 , After leaching) a) 200~300mesh b) -50mesh

Table 1. Chemical composition of W prepared by SHS process.

Composition	W	K	Fe	Na	Ca	Mg	Al
wt %	99.980	0.0007	0.003	0.006	ND	0.005	0.006

제 4 장 WO₃로부터 W분말제조시 열역학적 및 반응속도
론적 고찰

연소반응 특성

1. 반응열 및 Adiabatic Temperature

본 연구에서 고찰한 반응인 식 (1)의 반응의 자전고온 합성반응에 의해 일어나므로



발생되는 반응열로 반응이 진행되는데, 필요한 활성화에너지 (activation energy)를 충분히 충족시켜줄 수 있다. 따라서, 반응이 진행되면서 발생하는 반응열을 고찰하므로써 이 반응의 활성화 energy와 단열온도 (adiabatic temperature, T_{ad})를 예측하여 구할 수 있다.

즉, 이 반응의 과정에서 발생하는 열량은, 반응이 진행되는 동안 외부로의 열손실이 없고 또 외부에서 별도로 추가하여 열을 가해주지 않는다면 반응물질의 온도를 반응온도까지 높여주며, 또 반응온도에서 반응이 일어나도록 활성화에너지로 충당되는데, 이와 같이 사용하고도 남는 열량은 생성물의 온도를 높이는 데 사용된다고 할 수 있다. 이렇게 특정 반응계가 외부와의 열 출입이 없는 경우를 단열반응계가 할 수 있으며 이때의 반응계의 온도를 단열온도라 한다.

본 연구의 식 (1)과 같은 고체-고체 반응계의 단열온도 T_{ad} 는 Fig. 1과 같은 엔탈피-온도 diagram 에서 결정될 수 있다. Fig. 1에서

$$\Delta H_{a-b} = \Delta H_{c-d} \quad (2)$$

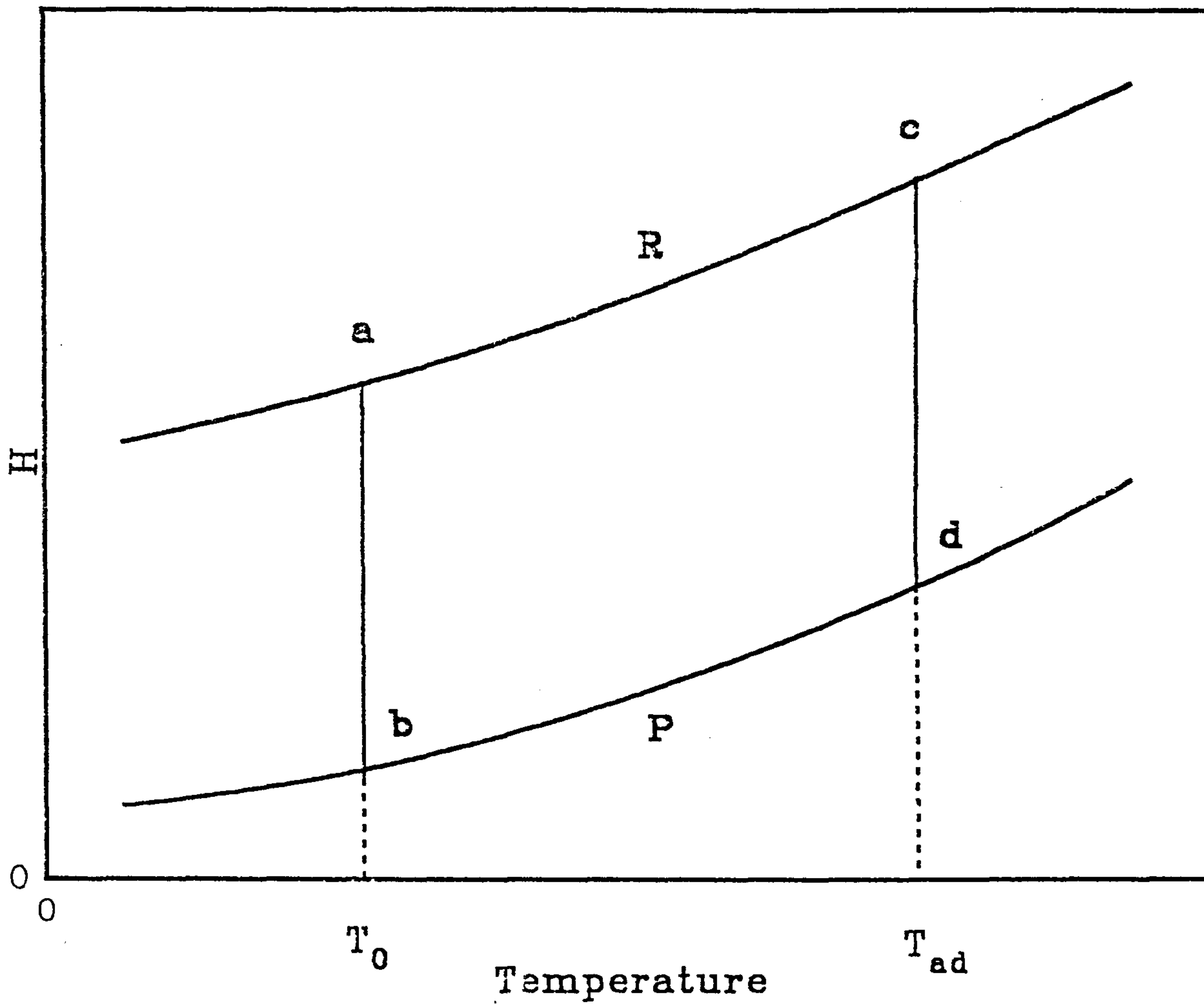


Figure 1. Schematic representation of the calculation of the adiabatic temperature.

라 하면,

$$\Delta H_T = \int C_p(P)dT \quad (3)$$

가 되는데, 여기서 ΔH_T 는 온도 T_0 에서의 반응엔탈피 변화를 나타내고, T_{ad} 는 반응계의 단열온도, 그리고 $C_p(P)$ 는 생성물의 heat capacity를 나타낸다.

WO_3 나 MgO 와 같이 2 가지의 원소들로 구성되는 화합물일 경우 원소 W 와 Mg 가 원료상태에서는 각각 WO_3 나 Mg 의 고체 상태로 존재하였으나 반응이 진행되면서 상변화를 동반하여 식 (3)은 이들 고체반응물의 상변화를 고려하여 식 (4)와 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta H_T = \int C_p(P_1)dT + \int C_p(P_2)dT + \int C_p(P_L)dT \quad (4)$$

식 (4)에서 $C_p(P_1)$, $C_p(P_2)$, $C_p(P_L)$ 은 각각 고체상태 1, 고체상태 2, 그리고 액체의 상태를 나타낸다.

본 연구에서 고찰한 식 (1) 반응의 엔탈피 변화값을 각 물질들의 생성엔탈피로부터 $\Delta H = -235.82(\text{Kcal/mol})$ 와 같이 얻었으며, 반응에서 발생한 열량과 반응에 필요로 하는 열량들의 에너지수지로부터 Mg 와 WO_3 의 몰비가 4.0이 되는 본 연구실험의 최적조건에서 adiabatic 온도 T_{ad} 는 2645°K 를 얻었다.

한편, 반응식 (1)의 물질들의 298°K 표준상태에서 열용량 자료들로부터 이 반응의 열용량을 $72.83(\text{cal}/^\circ\text{K} \cdot \text{mol})$ 과 같이 얻었다.

이렇게 구한 ΔH , C_p 그리고 T_{ad} 의 값들은 $\Delta H/C_p$ vs. T_{ad}

Plot으로 나타낼 수 있는데 이는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 자전고온 반응에 의해 합성된 다른 물질들의 특성과 유사한 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

2. 반응모델

고체상태의 WO_3 와 Mg의 혼합물의 시료에서 반응이 진행되면서 연소파(combustion wave)는 점점 미반응물질로 전파되어 가는데, 이 연소파의 진행에 따라 시료에서의 온도분포가 급격히 변해가는 것이 자체 연소반응의 특징 중의 하나라 할 수 있다.

일반적으로 연소반응이 정상적인 평형의 단열상태에서 일어난다면 연소파의 진행은 정상상태로 유지되지만, 고온의 자체 연소반응이 비평형 단열상태에서 일어난다면 이때의 연소파 진행은 주기적으로 변하는 상태이거나 스펀의 상태로 나타난다.

연소파의 전형적인 진행상태는 반응시료에서의 온도, 반응전환율 그리고 열의 발생속도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 WO_3 와 Mg 혼합물로부터 W를 자전고온반응에 의해 얻는 반응의 특성을 고찰하고자 평형상태의 반응의 조건들을 선택하였다. 비평형상태의 조건들은 그 반응의 메카니즘과 운전조건이 모두 반응의 특성과 전환율의 결정에 관여될 수 있기 때문이다.

자전고온반응에 의해 WO_3 와 Mg 혼합물로부터 W의 합성 반응 모델식을 도출하기 위하여 시료에서 반응의 진행시 에너지수지를 세우는 것이 필요한데 이 과정에서 다음의 가정

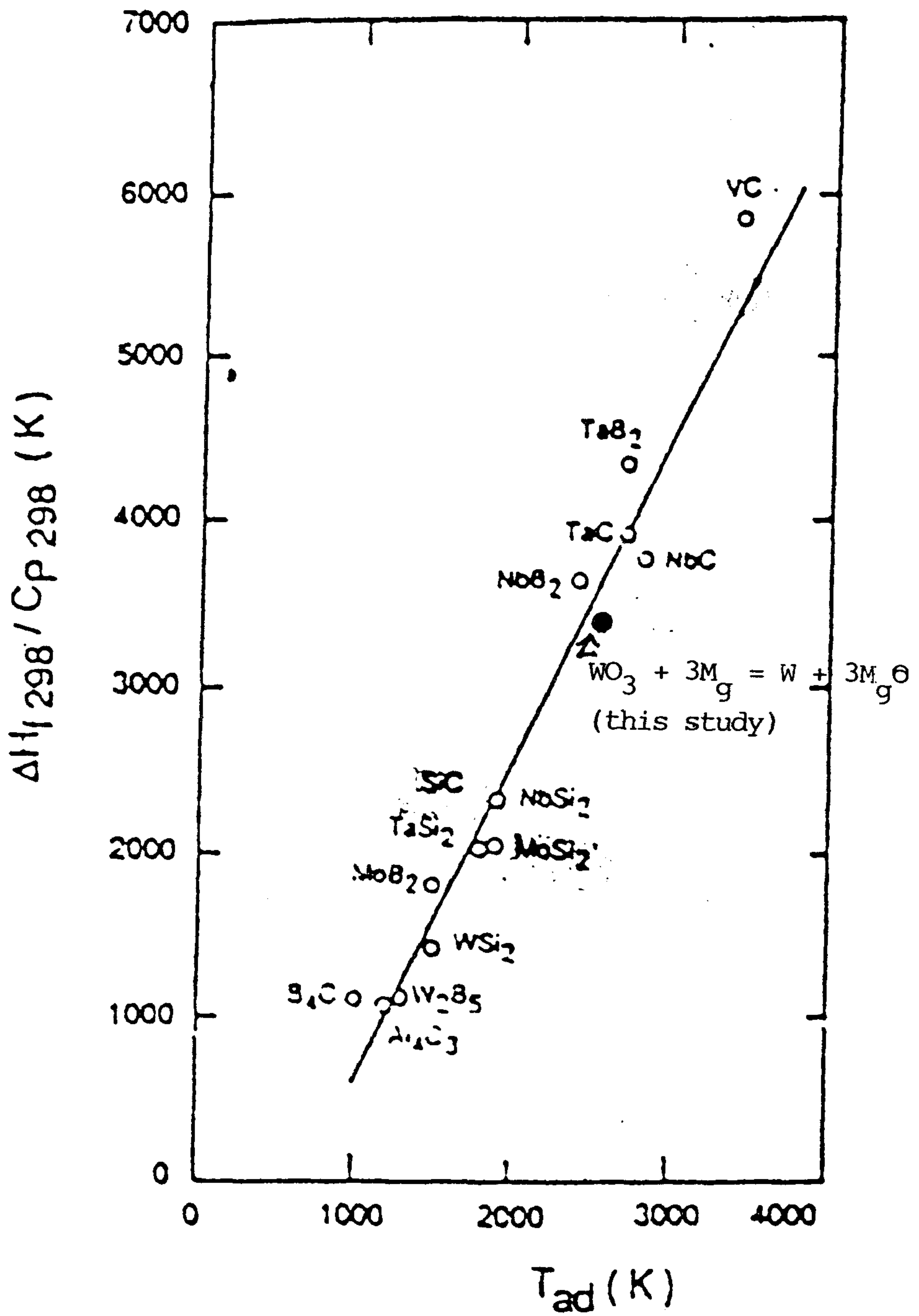


Fig. 2. Relation of $\Delta H_f / C_p$ and the adiabatic temperature.

들을 도입하였다.

1) 반응물질과 생성물질들의 열적, 물리적 성질들은 온도의 큰 영향을 받지 않는다. 즉, 반응이 일어나는 동안 온도의 변화가 크게 일어나지만 이에 따라 반응물과 생성물들의 물리적, 열적 성질들이 크게 변화하지 않는다.

2) 반응이 일어나는 시료에서 온도의 반경방향분포는 균일하다. 이 가정은 연소반응이 정상상태로 일어난다면 일반적으로 동의될 수 있는 가정이다. 또한, 이 가정은 반응이 일어나는 시료에서 열이 전달되어 가는 방향은 일차원적으로 연소파가 진행되어 가는 방향뿐이며, 측면에서의 열전달은 없다고 보는 것이다. 이와같은 가정은 실제로 자전고온반응이 매우 빨리 일어나므로 측면에서의 열전달은 연소파의 진행방향 열전달에 비하여 무시할 수 있으며, 또한 실제 실험에서도 연소반응이 아르곤 분위기에서 일어난 결과들에 비교하여 보면 이 가정은 타당성이 있을 것으로 판단된다.

3) 연소반응은 정상상태의 균일반응으로 일어난다.

4) 시료에서 대류와 복사에 의한 열전달 및 열손실은 거의 무시할 정도로 작다.

이상과 같은 가정들의 조건에서 반응에 대한 일반적인 열수지를 세우면 식 (5)와 같은데,

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho \eta(T, \phi) \quad (5)$$

여기서,

$$\eta(T, \phi) = \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (6)$$

식 (5),(6)에서 C_p 는 heat capacity를 나타내고, κ 는 시료에서의 열전도도를, ρ 는 density를 나타내며, η 와 ϕ 는 각각 반응속도와 반응전환율을, 그리고 Q 는 반응열을 나타낸다. 물론 T 는 온도를 t 는 반응시간을 나타내고 x 는 반응시료에서의 변위를 나타낸다.

비선형 연립방정식인 (5),(6)을 풀기 위한 경계조건을 다음과 같이 잡을 수 있다.

at $x = -\infty$

$$T = T_0, \phi = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

at $x = +\infty$

$$T = T_c, \phi = 1, \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

여기서, 연소파의 전파속도를 u 라 하면,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = u \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (9)$$

라 쓸 수 있고, 식 (5)의 적분으로부터 식 (10)을 얻을 수 있다.

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial x} - C_p \rho u (T - T_0) + Q \rho u \phi = 0 \quad (10)$$

식 (10)에서 반응시료의 열전도도 κ 는 반응의 전환율 ϕ 와 식 (11)과 같은 관계를 가지고 있다고 볼 수 있는데(11),

$$\kappa = \phi(\kappa_2 - \kappa_1) + \kappa_1 \quad (11)$$

여기서 κ_1 과 κ_2 는 각각 반응물질과 생성물질의 열전도도들을 나타낸다.

따라서, 식 (11)을 (10)에 대입하면 다음식을 얻을 수 있다.

$$\phi = \frac{C_p \rho u (T - T_0) - \kappa_1 \frac{\partial T}{\partial x}}{(\kappa_2 - \kappa_1) \frac{\partial T}{\partial x} + Q \rho u} \quad (12)$$

식 (12)로부터 시료에서의 온도분포 ($T(x)$)와 이의 미분형 $\frac{\partial T}{\partial x}$

그리고 시료의 물리화학적 성질인 C_p , ρ , Q 및 κ_1 과 κ_2 를 알면 반응물의 반응전환율을 구할 수 있다.

한편, 자전반응의 진행에 따른 열량의 발생속도 $Q'(x)$ 는 식 (12)와 관련하여 다음식으로부터 얻을 수 있다.

$$Q'(x) = Q \rho \eta(T, \phi) = Q \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} = Q \rho u \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (13)$$

한편, 시료에서의 반응의 속도식을 식 (14)와 같이 일반적으로 나타낼 수 있는데,

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = K_0 (1 - \phi)^n \exp(-E/RT) \quad (14)$$

여기서, K_0 는 반응속도정수이고, n 은 반응차수 그리고 E 는 활성화에너지, R 은 기체상수를 나타낸다.

따라서, 식 (14)를 식 ()에 대입하면,

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho K_0 (1 - \phi)^n \exp(-E/RT) \quad (15)$$

을 얻으며, 이 식 (15)를 사용하여 시료에서의 온도분포를 얻는 모델식으로 사용하였다.

식 (15)의 비선형 편미분 방정식을 풀기 위해서는 연소반응의

활성화에너지 E 값을 구하여야 하는데, Novozhilov(8), Khaikin
 과 Merzhanov(9) 등은 반응이 일어나는 시료에서 반응의 영역
 은 발생한 열량에 의한 시료의 가열 영역에 비하여 무시할 정
 도로 좁으며 순간적으로 일어나므로 정상상태 연소반응의 속도
 를 식 (16)과 같이 구하였다.

$$u^2 = \sigma_n \frac{\kappa}{\rho(-\Delta H)} \frac{RT^2}{E} K_0 \exp(-E/RT) \quad (16)$$

σ_n ; constant

u ; velocity of steady-state combustion

식 (16)에서 상수 σ_n 값은 연소반응의 반응차수에 따라서 결정
 되는 상수이다.

본 연구에서는 SiC합성반응 실험에서 반응온도의 변화에 따라
 연소파의 전파속도를 측정하여 식 (16)에 fitting하여 이 반응의
 겉보기 활성화에너지(observed activation energy)를 얻었으며,
 이렇게 얻은 $E=57\text{KJ/mol}$ 의 값을 식 (15)에 대입하여 해석에
 사용하였다.

식 (15)의 2차 비선형 편미분 방정식을 풀기 위하여 식 (17)의
 초기조건과 식 (18),(19)의 경계조건을 본 연구의 실제반응에 맞
 게 선택하여 사용하였다.

$$T(x,0) = T_i \quad (17)$$

$$T(0,t) = T_0 \quad (18)$$

$$T(L,t) ; \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (19)$$

식 (17)의 초기조건은 반응이 일어나기 전의 시료의 온도를 나

타내는 조건인데 반응물의 예열등에 의하여 T_0 의 값을 변할 수 있게 하였다. 식 (18)의 경계조건은 시료가 처음 반응을 시작하는 탠 끝부분의 온도를 나타내는데 이 지점의 온도는 실험에서 사용한 텅스텐 와이어의 저항열에 의해 점화되는 전화온도 (ignition temperature)를 나타낸다. 이 점화온도는, 각 반응조건의 경우 시료의 탠 끝이 반응이 일어난후 발생한 열량의 손실이 없다는 가정하에서 시료가 도달될 수 있는 단열온도 (adiabatic temperature)로 되는 조건으로부터 구할 수 있었다.

식 (19)의 경계조건은 반응물의 혼합체인 시료에서 반응이 일어난 탠 끝부분에서는 전도에 의한 열전달이 아르곤 분위기의 주위로 일어나지 않는다는 조건으로, 식 (15)을 세울때 도입한 가정에서와 같이 반응시료에서 주위로의 열전달에 의한 열손실은 일어나지 않는다는 조건이다.

식 (15)을 초기조건 (17)과 경계조건 (18),(19)을 사용하여 Crank-Nicolson 방법에 의해 수치해석의 방법으로 그 해를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 고찰한 WO_3 와 Mg의 혼합물로부터 W를 자전고온반응에 의해 얻는 반응의 단열온도(adiabatic temperature)는 이론적 고찰에 의해 얻은 $2645^\circ K$ 를 기준으로 하였다.

반응이 진행되면서 반응이 일어나는 시료의 특정지점에서의 온도변화는 이 반응의 진행도와 특성을 해석하는데 매우 중요한 정보를 제공할 수 있으므로, Fig.3에 반응시료의 무차원거리 $X(x/L)$ 가 각각 0.2, 0.4 그리고 0.8인 지점에서 반응시간의 변화에 따른 온도변화를 나타내었다. Fig.3의 결과는 반응차수가 0.5, 시료의 처음온도 T_i 는 $100^\circ C$ 그리고 반응속도정수인 K_0 를 1.0으로 하였을 경우인데, Fig에서 볼 수 있듯이 각각의 경우 특정지점에 연소파가 도착하여 반응이 일어나므로 그 지점에서의 온도가 최대값을 나타내며, 또 그때의 온도가 반응이 일어나는 기준온도인 $2500^\circ C$ 를 초과하는 것을 알 수 있다. 즉, Fig.3의 A의 경우 무차원거리 X 가 0.2이므로 시료전체의 20%에 해당하는 지점의 온도변화를 나타낸 것인데 이 지점의 온도변화는 시료의 처음부분에 점화가 되어 반응이 시작될때' 즉 $t=0$ 일때의 온도는 시료의 초기온도인 $100^\circ C$ 를 나타내었으나, 반응시간 t 가 0.2초정도 진행되었을때는 이 지점의 온도가 $500^\circ C$ 에서 갑자기 $2400^\circ C$ 정도까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와같은 현상은 바로 이 지점에서 반응이 시작되는 점화(ignition)가 일어나기 때문으로 해석할 수 있다. 이론상으로 반응의 완결시간을 실험적 연구의 결과 2.6초로 잡는다면 무차원거리 $X=0.2$ 인 지점에서 반응이 일어나는 시간은 0.52초라 할 수 있는데, 본 연구의

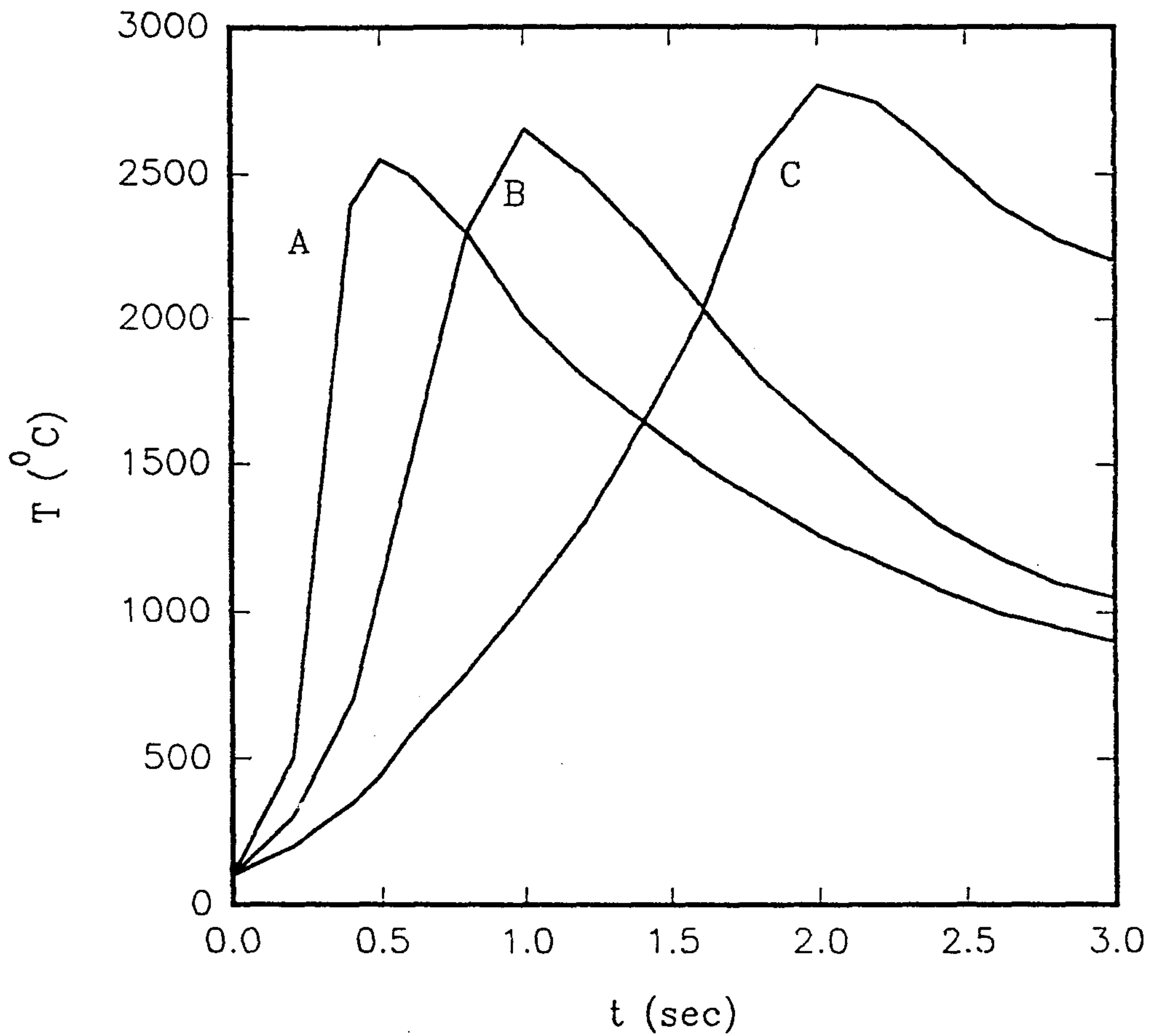


Fig. 3. Temperature variation at the specific position in the specimen:

A ; X=0.2	B ; X=0.4	C ; X=0.8
$\phi=0.2$	$\phi=0.4$	$\phi=0.8$
n=0.5	n=0.5	n=0.5
$T_i=100^{\circ}\text{C}$	$T_i=100^{\circ}\text{C}$	$T_i=100^{\circ}\text{C}$
$K_0=1.0$	$K_0=1.0$	$K_0=1.0$

Fig.3에서 A곡선이 최대값을 나타내는 시간은 0.50초가 되어 4%정도의 오차를 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

같은 방법으로 Fig.3의 B를 보면, 반응시료의 무차원거리 $X=0.4$ 인 지점에서의 점화시간은 대략 0.45초 정도로 볼 수 있으며 이 지점에서의 반응시간은 1.0초 정도로 결정할 수 있는데, 이는 반응의 완결시간 2.6초로부터 계산된 이론적인 반응시간인 1.04초와 4%의 오차를 나타내고 있음을 알 수 있다.

또한, Fig.3의 C의 경우를 살펴보면 무차원거리 $X=0.8$ 인 지점에서의 점화시간은 대략 1.5초 정도로 예상할 수 있으며, 반응에 도달되는 시간은 2.0초인 것을 알 수 있다. 따라서, 이론상의 반응시간인 2.08초와 비교하여 약 3.8%의 오차를 나타내고 있다.

한편, Fig.3의 A,B,C를 비교하여 보면 A보다는 B, 또 B보다는 C곡선의 최대값이 점점 증가해 가는 것을 알 수 있는데, 이는 반응이 진행되면서 시료내부에서 발생한 열량이 점점 더 증가하여 가는데 이 열량들이 시료의 반응에 사용되고도 약간씩 남아있기 때문으로 해석할 수 있다.

Fig.4에는 반응시료에서의 온도분포를 반응시간을 변화시켜 가면서 나타내었는데, 반응시간이 증가되면 반응이 점점 시료의 내부로 진행되고 있음을 잘 보여주고 있으며, 반응이 진행됨에 따라 반응결과 발생하는 반응열 때문에 반응시료 전체의 온도가 일반적으로 상승되고 있음을 알 수 있다.

Fig.5에는 시료에서의 반응전환율 ϕ 가 0.5인 경우, 반응차수, 반응시료의 초기온도, 반응속도정수 그리고 반응시간의 각각 변화에 따른 여러 조합의 조건들에서 반응물의 전체온도분포를 나타내어서 각 조작변수의 특성이 반응시료의 온도분포에 미치는

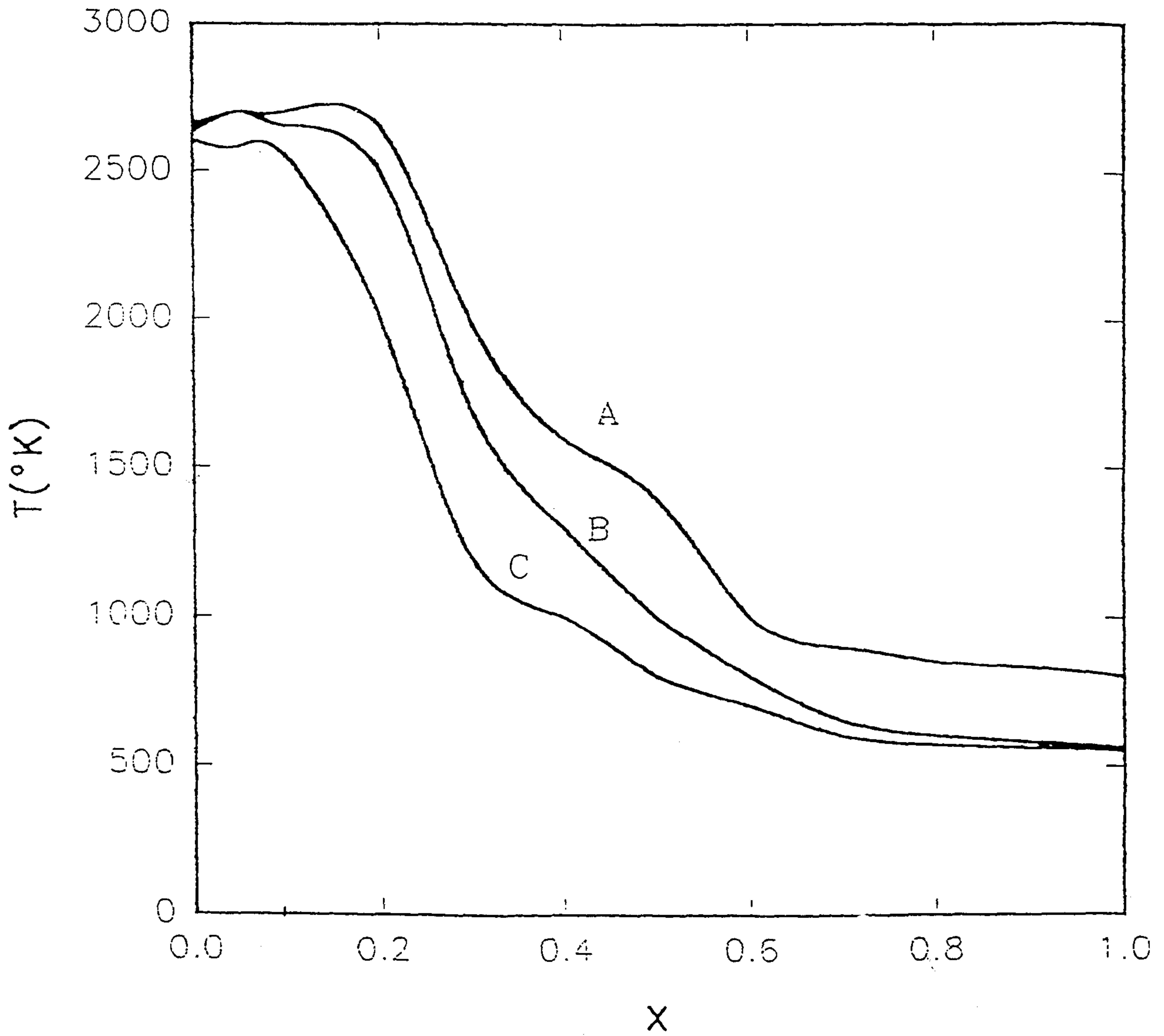


Fig. 4. Temperature distribution in the specimen
 ($\phi=0.1$, $n=0.5$, $T_i=298^{\circ}\text{K}$, $K_0=1.0$):

	A	B	C
t(sec);	0.30	0.23	0.10

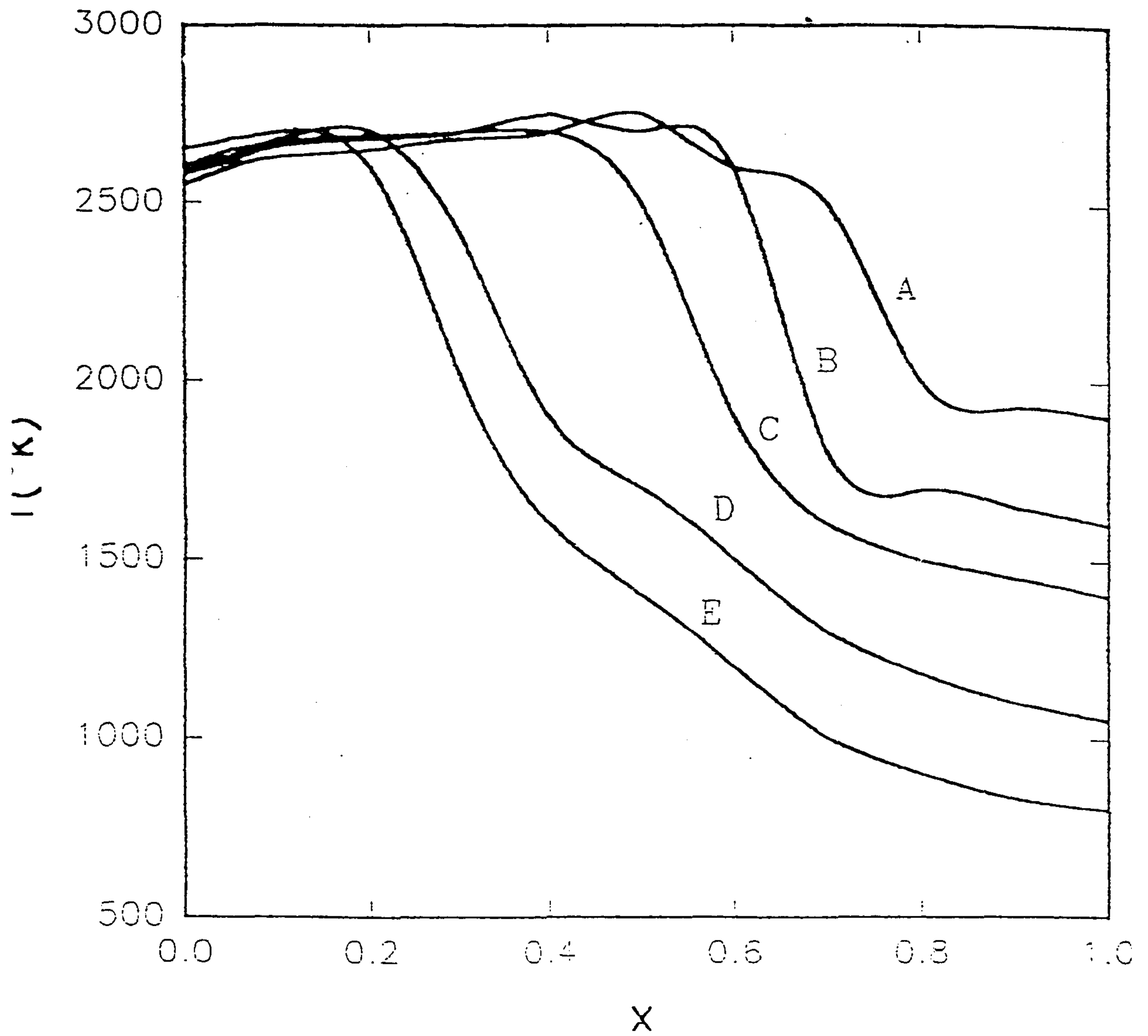


Fig. 5. Temperature distribution in the specimen($\phi=0.5$)

	A	B	C	D	E
n	; 2.0	0.5	1.0	1.0	1.0
Ti($^{\circ}$ K)	; 398	398	298	298	398
K ₀	; 10	5.0	1.0	1.0	5.0
t(sec)	; 1.5	1.2	1.0	0.5	0.3

영향을 고찰하고자 하였다.

Fig.6에서는 반응시료에서의 무차원거리 $X=0.2$ 인 경우에 반응차수 n 은 0.5 그리고 반응속도정수 K_0 는 1.0으로 하고 반응물의 초기온도 T_i 를 0°C 에서 1000°C 까지 변화시켜 가면서 반응시간의 변화에 따른 온도의 변화를 나타낸 것이다. 이 Fig.에서 볼 수 있듯이 반응물의 초기온도가 0°C 인 경우(A)에는 반응온도가 반응의 기준온도인 2500°C 에 도달되지 못하고 있으나, 반응물의 초기온도가 100°C 이상이 되는 모든 경우(300°C 나 1000°C)에 반응온도는 2500°C 이상이 되어 적절한 반응이 일어난다고 판단할 수 있다. 또한, 이 지점에서 점화가 시작된다고 판단할 수 있는 반응시간의 변화에 따른 온도분포의 급격한 변화가 일어나는 시간은 모든 경우가 같이 거의 0.2초 정도가 되는 것을 알 수 있다.

따라서, 반응물의 초기온도는 100°C 이상이면 적절한 반응이 일어날 수 있으나, 100°C 이상으로 반응물의 온도를 매우 높여서 1000°C 정도로 하여도 반응시간은 단축되지 않는 것을 알 수 있다.

Fig.7에서는 반응물의 무차원거리 $X=0.2$ 인 지점에서 반응차수를 0.5로 반응물의 초기온도를 300°C 로 유지하면서 반응속도정수 K_0 의 값을 변화시켜 가면서 반응시간의 변화에 따른 온도의 변화를 나타내었다. Fig.7에서 A는 반응속도정수 값이 0.5인 경우인데, 이 경우에는 반응의 기준온도인 2500°C 에 도달되지 못하고 있으며, 반응속도정수 값이 2.0인 경우에는 반응온도가 2700°C 를 상회하는데

이 경우도 적절하지 못한 것으로 판단된다. 따라서, 본

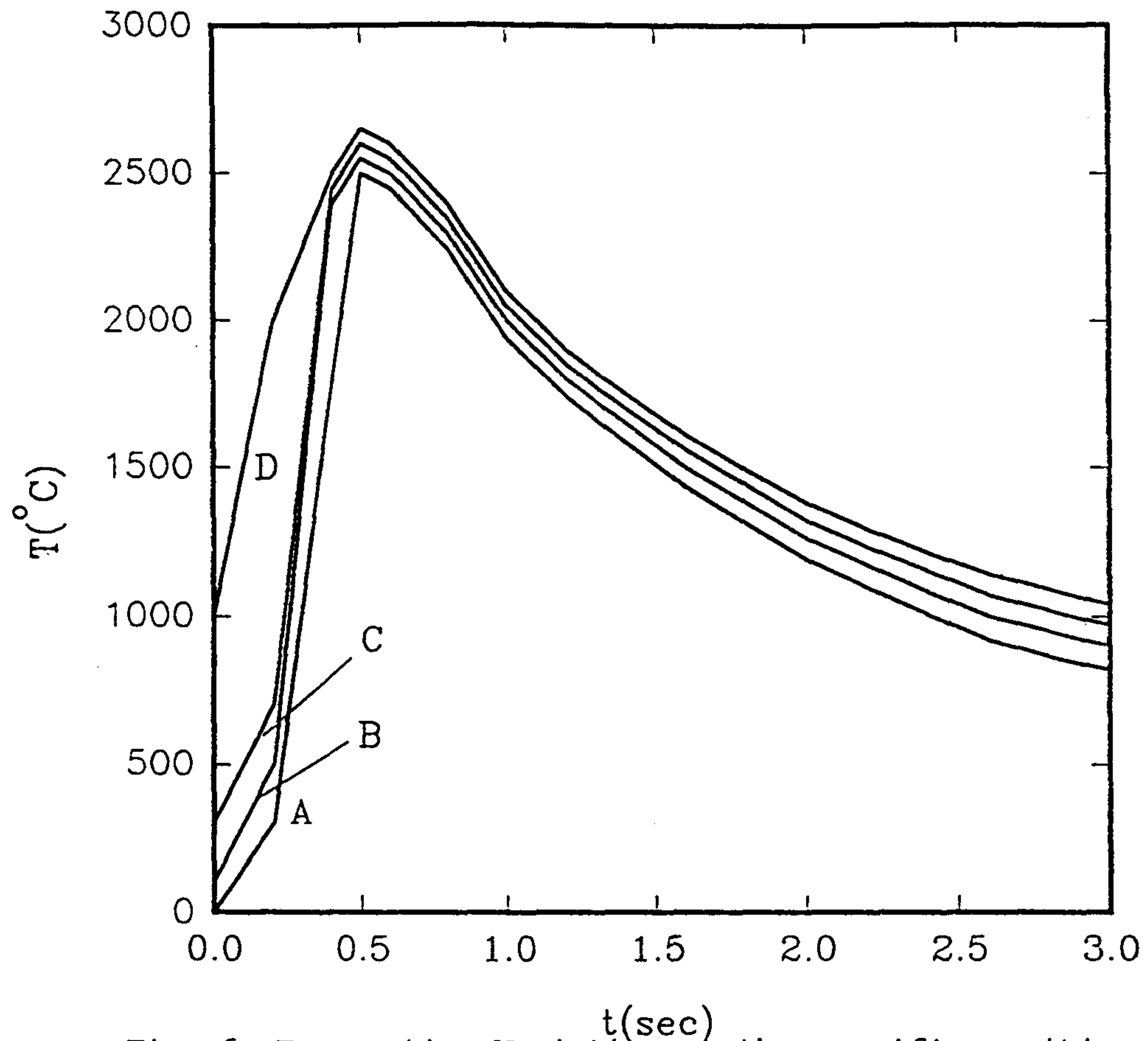


Fig. 6. Temperature Variation at the specific position in the specimen:

A : $X=0.2$	B : $X=0.2$	C : $X=0.2$	D : $X=0.2$
$\Phi=0.2$	$\Phi=0.2$	$\Phi=0.2$	$\Phi=0.2$
$n=0.5$	$n=0.5$	$n=0.5$	$n=0.5$
$T_i=0^\circ\text{C}$	$T_i=100^\circ\text{C}$	$T_i=300^\circ\text{C}$	$T_i=1000^\circ\text{C}$
$K_o=1.0$	$K_o=1.0$	$K_o=1.0$	$K_o=1.0$

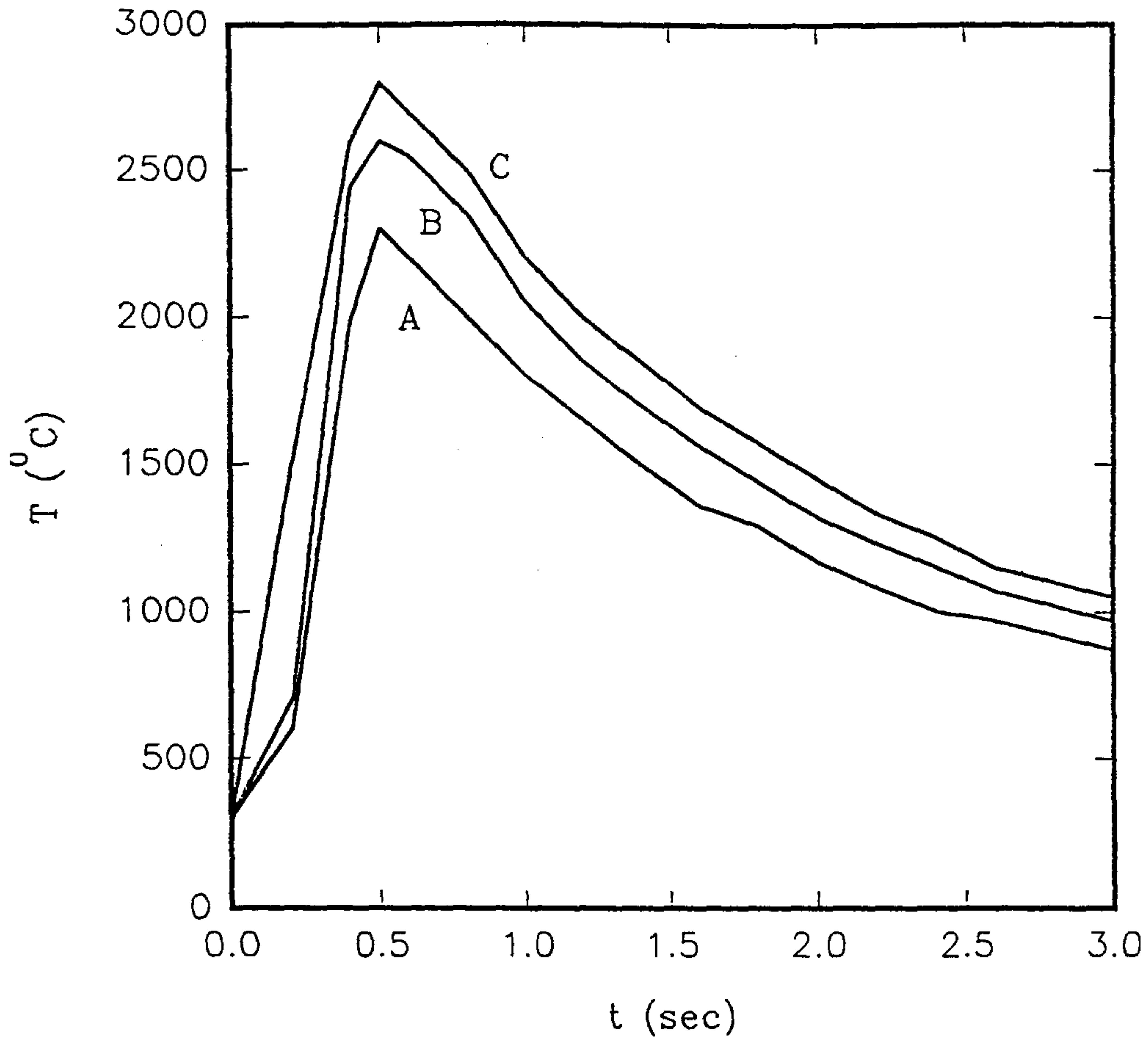


Fig.7. Temperature variation at the specific position in the specimen:

A ; $X=0.2$	B ; $X=0.2$	C ; $X=0.2$
$\phi=0.2$	$\phi=0.2$	$\phi=0.2$
$n=0.5$	$n=0.5$	$n=0.5$
$T_i=300^{\circ}\text{C}$	$T_i=300^{\circ}\text{C}$	$T_i=300^{\circ}\text{C}$
$K_0=0.5$	$K_0=1.0$	$K_0=2.0$

연구에서 고찰하고 있는 반응의 속도정수는 1.0~1.5정도가 적절할 것으로 판단할 수 있다.

Fig.8에서는 반응물의 무차원거리 $X=0.4$ 인 지점에서 반응물의 초기온도를 100°C 로 하고, 반응속도정수 K_0 를 1.0으로 고정시키고 반응차수를 0.1에서 1.0까지 변화시키면서 시간의 변화에 따른 온도변화를 나타내었다.

Fig.8에서 A는 반응차수가 0.1인 경우인데 이 경우에는 반응온도가 2800°C 이상으로 되어 Fig.7에서 같이

부적절한 것으로 판단되며, C의 경우는 반응차수가 1.0인 경우인데 이 경우에는 반응온도가 2500°C 에 도달되지 못하므로 역시 부적절한 것으로 볼 수 있다. 따라서, Fig.8의 B조건인 반응차수는 0.4~0.5가 가장 적절한 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서 고찰하고 있는 반응의 초기반응물의 온도는 100°C 이상이면 가능하고 반응속도정수는 1.0~1.5 그리고 반응차수는 0.4~0.5 정도가 적절한 것으로 판단된다.

이와같은 조건에서 반응시료의 반응전환율이 0.1, 0.2, 및 0.3인 각각의 경우 반응시료에서 온도의 분포를 Fig.9에 나타내었는데, 이는 실험적으로 예측할 수 있는 경우와 유사한 것을 알 수 있다.

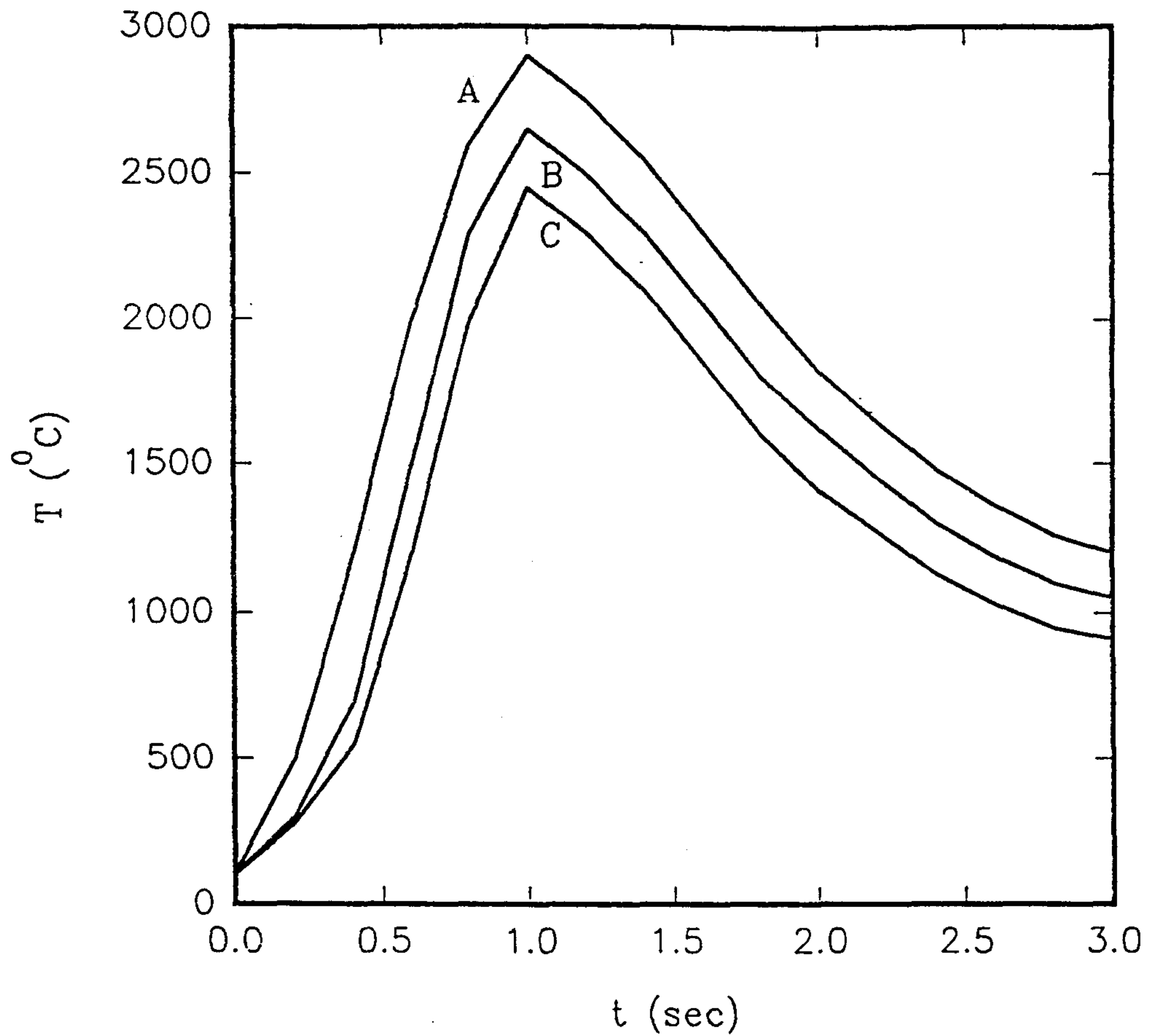


Fig.8. Temperature variation at the specific position in the specimen:

A ; $X=0.4$	B ; $X=0.4$	C ; $X=0.4$
$\phi=0.4$	$\phi=0.4$	$\phi=0.4$
$n=0.1$	$n=0.5$	$n=1.0$
$T_i=100^{\circ}\text{C}$	$T_i=100^{\circ}\text{C}$	$T_i=100^{\circ}\text{C}$
$K_0=1.0$	$K_0=1.0$	$K_0=1.0$

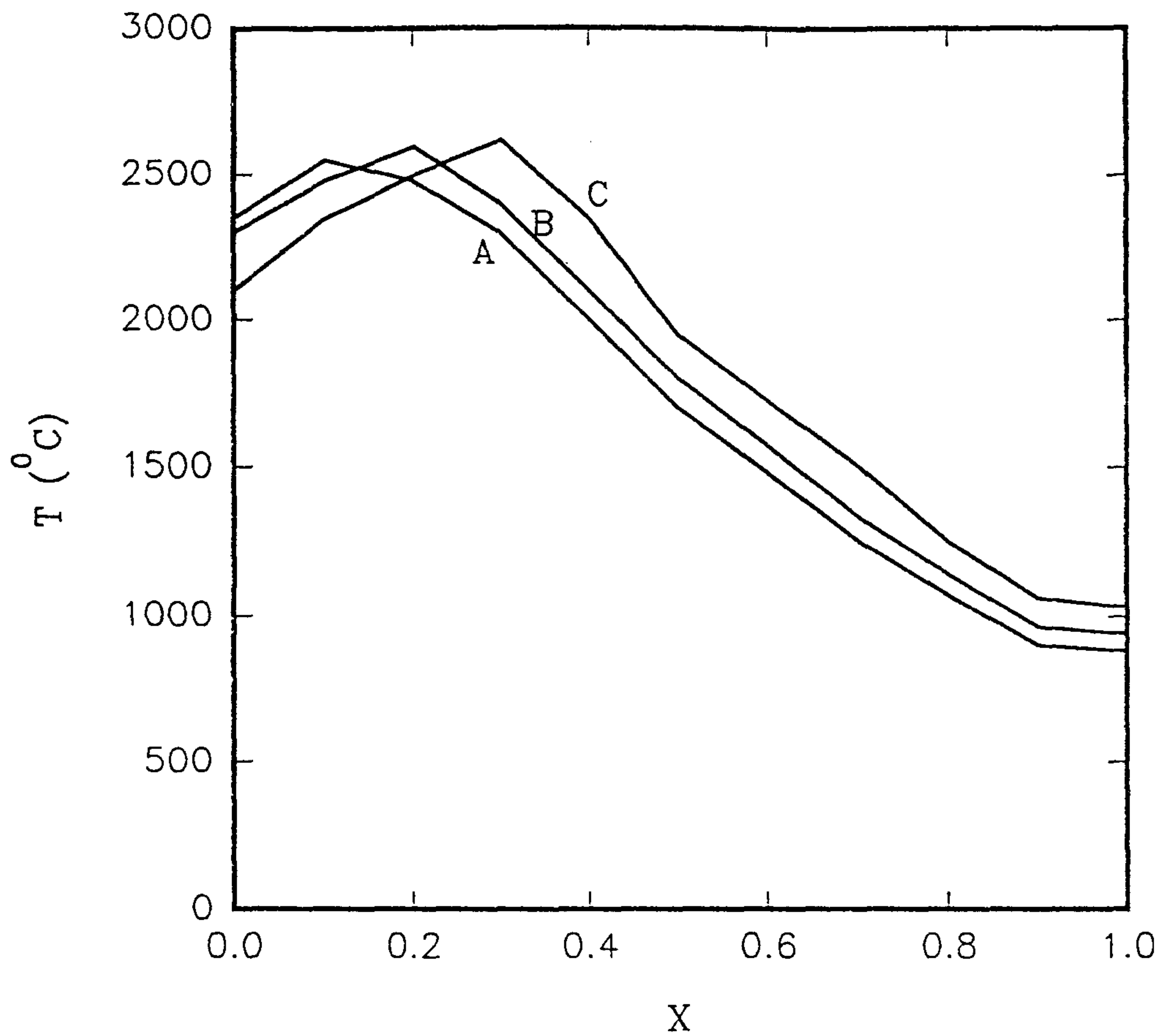


Fig.9. Temperature variation at the specific position in the specimen:

A ; $\phi=0.1$	B ; $\phi=0.2$	C ; $\phi=0.3$
$n=0.5$	$n=0.5$	$n=0.5$
$T_i=100^{\circ}\text{C}$	$T_i=100^{\circ}\text{C}$	$T_i=100^{\circ}\text{C}$
$K_0=1.0$	$K_0=1.0$	$K_0=1.0$

결 론

이상과 같은 본 연구의 결과로부터 다음의 몇가지 결론을 얻을 수 있었다.

즉, WO_3 와 Mg 분말로부터 자전고온반응법에 의한 W 생산의 반응특성 해석에서 이 반응의 속도정수는 1.0~1.5, 반응차수는 0.4~0.5 정도가 적절한 것으로 판단되었으며, 반응온도는 2500℃가 적당하였다. 또한, 반응물의 초기온도는 1000℃ 이상이면 적절한 것으로 판단되었으며, 반응물의 초기 온도의 증가가 반응시간을 효과적으로 단축시키지는 못하는 것으로 나타났다.

또한, 이 반응에서는 Sensible Heat 보다는 반응결과 생성되는 반응열이 전체반응을 지배하고 있으며, WO_3 와 Mg의 혼합비율이 반응에서 발생하는 반응열의 양에 큰 영향을 미치고 있는 것으로 판단되었다.

사용부호

- C_p ; heat capacity (cal/mol⁰K)
 E ; activation energy (cal/mol)
 ΔH ; heat of reaction (cal/mol)
 κ ; thermal conductivity (cal/m sec⁰K)
 K_0 ; reaction rate constant
 L ; length of the sample (m)
 n ; reaction order
 R ; gas constant (cal/mol⁰K)
 t ; time (sec)
 T ; temperature (⁰K)
 T_0, T_I ; initial temperature (⁰K)
 T_{ig} ; ignition temperature (⁰K)
 u ; velocity of combustion wave (m/s)
 χ ; distance from the ignition point (m)
 ρ ; density of the sample (Kg/m³)
 ϕ ; fractional conversion
 α ; heat transfer coefficient (cal/m²sec⁰K)
 ε ; emissivity coefficient
 σ_0 ; Stefan-Boltzmann constant