

에멀전증발법으로 제조된 미세 산화텡스텐 분말의 특성

안종관 · 신창훈¹⁾ · 이만승²⁾ · 이충효²⁾

한국지질자원연구원 자원활용연구부

¹⁾(주)일진다이아몬드 개발과, ²⁾목포대학교 신소재공학과

Characteristics of Fine WO₃ Powders Prepared by Emulsion Evaporation

Jong-Gwan Ahn, Chang-Hoon Shin¹⁾, Man-Seung Lee²⁾ and Chung-Hyo Lee²⁾

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals Utilization & Materials Division,
Dae-jeon, Korea, 305-350

¹⁾Iljin Diamond Co., Eum-sung, Korea. 369-820

²⁾Department of Advanced Materials Sci. & Eng., Mokpo Nat. University, Korea, 534-729

(Received 19, February 2002 ; Accepted form 25, March 2002)

Abstract Spherical fine powders of tungsten oxide powders were prepared by the emulsion evaporation method. The characteristics of the powders prepared were examined by means of TGA, X-ray diffraction, SEM and image analysis. The emulsions were prepared by fast mixing of aqueous phase containing tungsten and the organic phase which composed of kerosene, surfactant, and paraffin oil. Precursors were made by evaporating the emulsion in the kerosene bath at 160°C, and then calcined at 650°C in order to produce tungsten oxide powders. The average particle size of the tungsten oxide powders was 0.5 μm and their shapes were spherical at the both case of w/o and o/w type emulsions. As the HLB value of the surfactant increased and the concentration of tungsten ions decreased, the mean particle size of tungsten oxide powders decreased whereas agglomeration size increased. The optimum concentration of Span 80 was 8 percent by volume, and the optimum stirring speed in the emulsion formation was 5000 rpm in order to obtain fine and well dispersed WO₃ powders.

Keywords : WO₃ powders, Particle shape, Particle size distribution, Emulsion evaporation

1. 서 론

텡스텐 분말은 회중석정광(CaWO₄)을 침출한 용액으로부터 용매추출과 탈취를 통해 제조된 APT (ammonium paratungstate-5(NH₄)₂O · 12WO₃, 이하 APT)를 분해시킨 산화텡스텐을 환원시켜 제조된다. 이 제조방법은 여러 단계의 공정을 거치므로 공정이 복잡하고, 분말입도가 크며 순도가 낮아, 다른 용도의 금속 텡스텐을 제조하거나 텡스텐 카바이드를 제조시 성능이 떨어진다. 따라서 공정이 간단하면서 미세한 텡스텐 분말을 제조할 수 있는 새로운 공정의 개발이 필요하다.

에멀전 증발법은 미세한 입자들을 순간적으로 증

발시켜 입도가 작고 균일한 구형의 분말을 제조할 수 있는 장점을 지니 세라믹분말제조에 많이 응용되고 있다.¹⁻⁷⁾ 본 연구에서는 텡스텐이온이 함유된 수용액과 유기용매를 혼합하여 에멀전을 제조한 뒤, 뜨거운 유기용매에서 에멀전의 수용액을 증발시키는 에멀전 증발법을 이용하여 얻어진 텡스텐 침전물(precursor)을 하소시켜 미세한 구형의 산화 텡스텐 분말을 직접 제조하고 이 텡스텐 분말의 입도 및 입도분포, 형상의 특성을 살펴보았다. 에멀전으로부터 산화텡스텐의 분말 제조시에 영향을 미치는 계면활성제의 종류(HLB value : Hydrophile-lipophile-balance)와 농도, 텡스텐 이온의 농도 및 에멀전 제조시 교반속도 등의 변수를 변화시켜 산화텡스텐 분말들을 제조하고,

이러한 변수들이 분말의 입도 및 입도분포, 형상에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

암모늄 파라텡스테이트($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 용해시켜 텡스텐농도가 10 g/l인 용액을 준비하였다. 유기상은 등유(kerosene), 계면활성제(Span 80)와 액막 강화제(liquid paraffin)를 일정비율로 혼합하여 제조하였다. 유기상에 텡스텐용액을 천천히 주입하면서 교반기(Homogenizer)로 20분간 교반하여 W/O형 에멀전을 제조하였으며, 표준조건은 텡스텐 이온농도 10 g/l, Span 80 농도는 8 vol.%, HLB 값은 4.3, 유기상과 액상의 비는 1.2이며 에멀전 제조시의 교반속도는 5000 rpm이다.

1 l 용량의 둥근 반응조에 시약급 등유를 500 ml 넣은 후, 등유의 온도를 150~160°C로 유지하면서 텡스텐이 함유된 에멀전을 1-2 ml/min의 속도로 기름 욕에 떨어뜨려 증발시켰다. 실험도중 텡스텐 침전물(precursor)의 응집을 방지하기 위하여 자기교반기로 교반시켰다. 반응조내의 압력을 조절하고 증발된 물질(기름+물)을 회수하기 위해 응축기를 사용하였다. 침전물을 등유와 분리시킨 다음 Trichloroethylene으로 여러번 초음파 세척하여 잔류등유를 제거하고, 150°C로 유지된 건조기에서 12시간 정도 건조하여 침전물(precursor) 분말을 얻었다. 건조된 precursor 분말을 350°C에서 1시간, 650°C에서 2시간 정도 2차 하소하여 최종 목적물인 노란색의 WO_3 분말을 제조하였다.

Precursor의 고온거동은 TGA(SETARAM. 16-1750)로 분석하였고, X-ray (Rigaku. Ru-200B)회절분석으로 분말의 결정상을 분석하였다. 또한 SEM(JEOL. JXA-8600SX)으로 분말의 형상과 응집정도를 관찰하였고, Image analyzer(BumMI Universe. BMI plus)로 분말의 입도분포와 평균입도를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

표준조건 실험에서 얻은 precursor를 열중량분석기(TGA)로 분석한 결과를 그림 1에 나타냈다. 그림 1로부터 100°C 부근, 250~300°C, 그리고 450~550°C에서 중량이 감소하는 것을 알 수 있다. 100°C

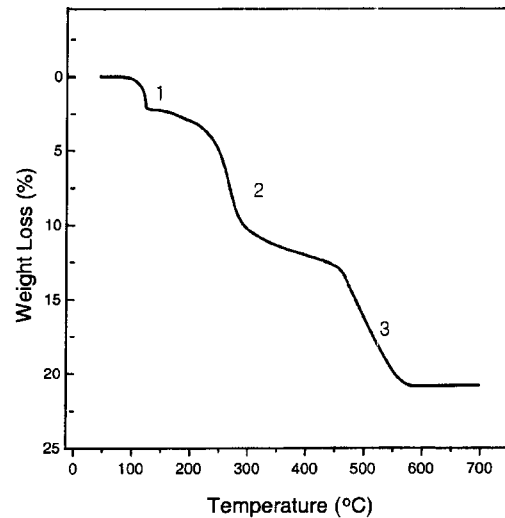


Fig. 1 TGA curve of the powder obtained by the emulsion evaporation method.

부근에서의 중량감소는 수분의 증발로 인한 것이며, 250~300°C에서의 중량감소는 잔류기름성분의 증발로 인한 것으로 생각된다. 그리고 450~600°C에서의 중량감소는 APT의 분해반응에 의한 것으로 생각되며, 700°C 이후의 온도에서는 질량이 감소하지 않았다. 실제로 650°C에서 하소한 뒤 분말의 색깔은 노란색으로 전형적인 WO_3 의 색과 일치하였다.

표준조건 실험에서 얻은 precursor 분말과 이 분말을 350°C, 650°C에서 하소한 분말을 X-ray로 회절 분석한 결과를 그림 2에 나타냈다. 그림 2로부터 precursor분말과 350°C에서 하소한 분말은 비정질이나, 650°C에서 2차 하소를 한 분말에서는 WO_3 의 peak가 나타나는 것을 알 수 있다.

O/W형 에멀전에서는 외부 수상에 존재하는 텡스텐이온을 내부 유기상으로 추출할 목적으로 추출제인 Alamine 336을 유기상에 10 vol.% 첨가하였다. O/W형 에멀전 제조시 계면활성제로 Tween 60 (HLB = 14.9)과 Span 80 (HLB = 4.3)을 적당량 혼합하여 HLB값을 12로 조절하였고, 계면활성제를 유기상에 10 vol.% 첨가하였다. W/O형 에멀전의 경우에는 내부 수상에 텡스텐 이온이 존재하므로 Alamine 336을 첨가하지 않았으며, 계면활성제로 Span 80을 유기상에 8 vol.% 만큼 첨가하였다.

그림 3에 각각의 에멀전형에 따른 분말의 입도 분포와 평균입도를 나타냈다. O/W형이나 W/O형 에멀

전으로부터 얻은 분말은 약 0.5 μm 를 중심으로 분포되었고 평균입도가 비슷한 것을 그림 3으로부터 알 수 있다. W/O형 에멀전 제조시에는 유기상에 추출제

인 Alamine336을 첨가하지 않기 때문에 O/W형 에멀전에 비해 공정이 간단하므로 이후의 실험에서는 W/O형 에멀전으로 실험을 했다.

W/O형 에멀전에서 계면활성제의 HLB값이 분말의 입도분포와 평균입도에 미치는 영향을 알아보기 위해 HLB값을 2부터 6까지 변화시키며 실험한 결과를 그림 4에 나타냈다. 그림 4로부터 계면활성제의 HLB값이 증가함에 따라 평균입도는 감소하고 입도 분포도 좁아지므로 균일하고 미세한 분말을 제조하

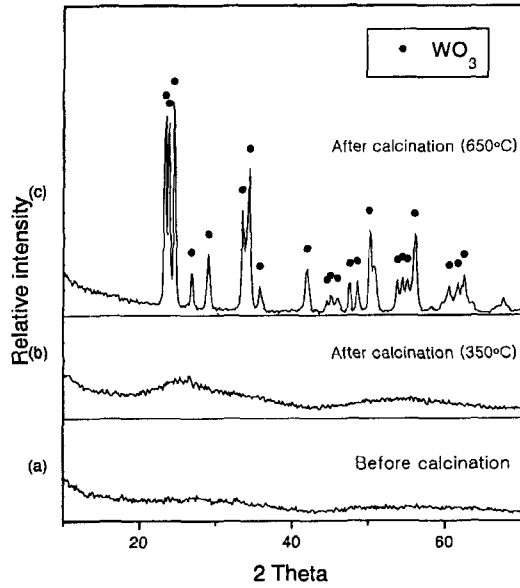


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of precursors and powders at various temperatures. (a) precursors dried at 150°C (b) powders calcinated at 350°C (c) powders calcinated at 650°C.

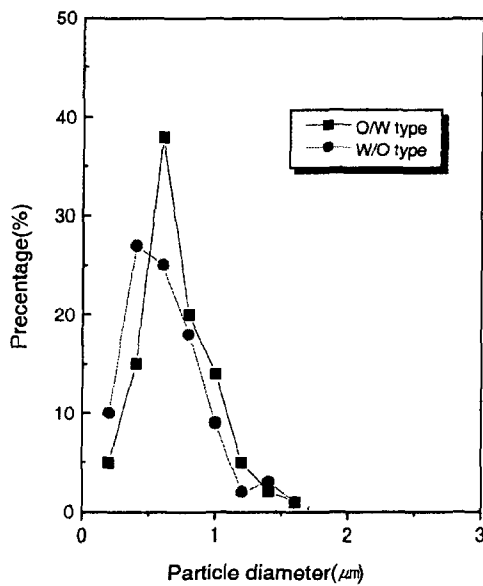
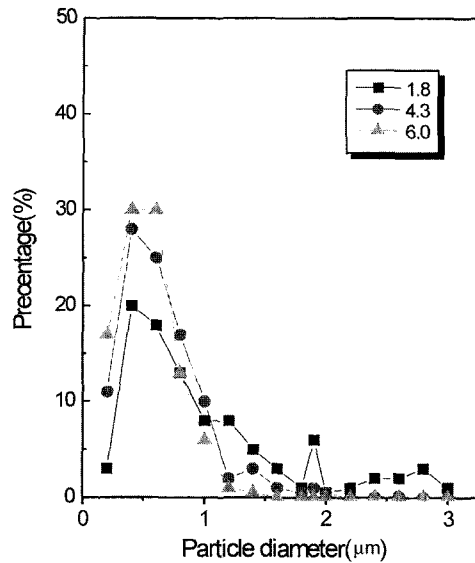


Fig. 3 Variation of the size distribution and mean size of tungsten oxide powders with emulsion types.

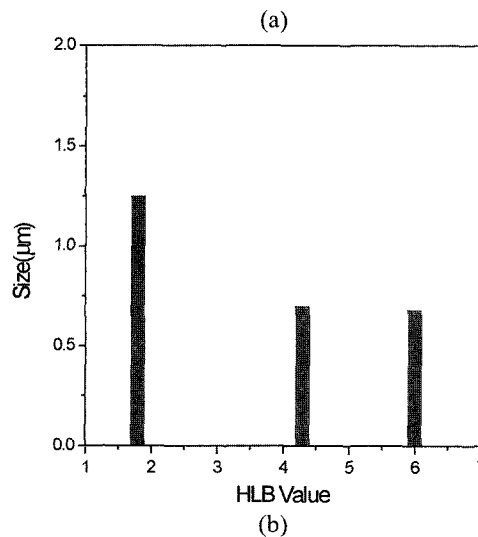


Fig. 4 Variation of the size distribution and mean size of tungsten oxide powders with the HLB values.(standard conditions) (a) size distribution (b) mean size

는 것이 가능함을 알 수 있다. 그림 4에서 보듯이 계면활성제의 HLB값이 6.0의 경우 점도가 높아 분말이 많이 응집되므로, 약간의 입도 차이를 감수한다면 HLB값이 4.3인 Span 80을 계면활성제로 사용하는 것이 적당할 것으로 생각된다.

에멀전 제조시 첨가되는 계면활성제인 Span 80의 농도를 유기상에 대해 6, 8, 10 vol.%로 변화시키면서 얻은 분말의 입도분포와 평균입도를 그림 5에 나타냈다. 그림 5로부터 계면활성제 농도가 6 vol.%일

때 입도분포가 가장 넓고, 그 다음이 10 vol.%, 그리고 8 vol.%일 때 가장 좁은 것을 알 수 있다. 또한 평균입도도 8 vol.%일 때 가장 작았다. 이러한 현상은 일반적으로 Span 80의 농도가 증가함에 따라 계면장력을 감소시켜 에멀전 내부액적의 크기를 감소시키고 에멀전의 안정성을 증가시켜⁸⁾ 에멀전 내부액적의 합체를 방지하므로 분말의 입도와 입도 분포를 개선하는 효과가 있기 때문이다. 하지만 계면활성제의 농도가 임계 micelle 이상에서는 계면장력이 감소하지 않고, 점도만 높아지므로 입도 개선에 역효과를 가져온 것으로 생각된다.

수용액에서 텅스텐의 이온농도 변화에 따른 영향을 알아보기 위해 텅스텐 이온농도를 5, 10, 15 g/l로 변화시키면서 실험하여 얻은 분말의 입도분포와 평균입도를 그림 6에 나타냈다. 그림 6으로부터 텅스텐의 이온농도가 증가함에 따라 분말의 평균입도가 0.45 μm 에서 0.96 μm 로 거의 직선적으로 증가하며, 입도분포 역시 넓어지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 텅스텐의 이온농도가 증가할수록 점도가 커져 에멀전에서 수용액의 액적크기가 증가하기 때문이다.

텅스텐을 함유한 수용액과 유기상을 혼합하여 에멀전 제조시 교반속도를 3000, 5000, 7000 rpm으로 변화시키면서 실험한 결과를 그림 7에 나타냈다. 에멀전 제조시 교반속도가 3000에서 5000 rpm으로 증가하면 분말의 평균입도는 1.19 μm 에서 0.65 μm 로 크게 낮아졌지만, 7000 rpm에서는 더 이상 입도가 감소하지 않았다. 또한 3000 rpm에서는 입도분포가 넓지만, 5000과 7000 rpm에서는 약 0.5 μm 를 중심으로 좁은 입도분포를 보여주고 있다. 이로부터 5000 rpm 이상에서는 교반속도가 분말의 평균입도와 입도분포에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

교반속도를 3000, 5000, 7000 rpm으로 변화시켜 얻은 분말을 하소해서 제조한 WO_3 분말사진을 그림 8에 나타냈다. 3000 rpm의 교반조건에서 얻은 WO_3 분말은 구형으로 거의 응집되지 않았으나, 7000 rpm의 경우에는 분말이 응집되고 구형을 띠는 것이 적었다. 이와 같은 결과는 에멀전 제조시 교반속도가 증가할수록 이에 따른 난류에너지에 의해 에멀전의 내부액적의 크기는 감소하지만, 크기감소에 따른 계면에너지가 증가하므로⁹⁾ 에멀전의 안정화가 감소되어 응집도가 증가하기 때문이다. 즉, 3000 rpm의 교반조건에서는 분말형상이 매우 좋으나 입도분포가 넓

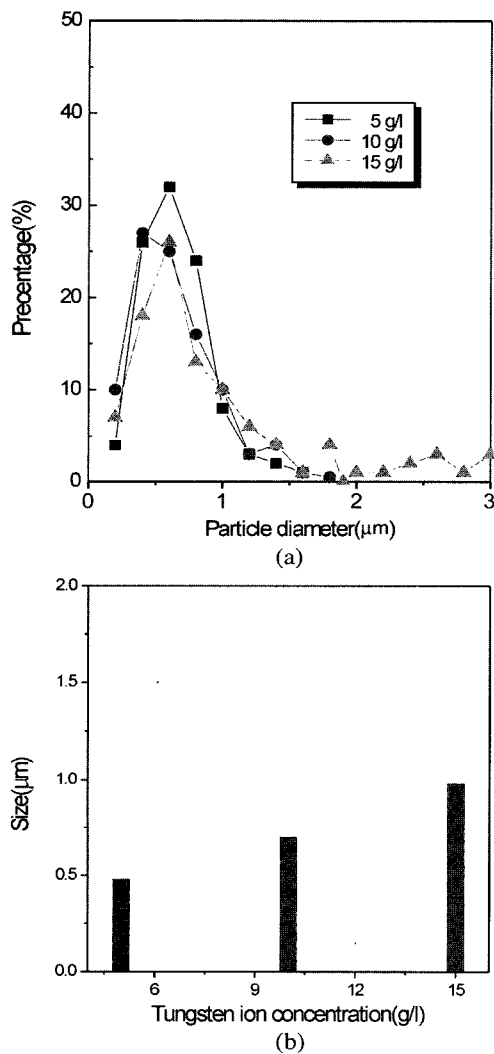


Fig. 5 Variation of the size distribution and mean size of tungsten oxide powders with the surfactant concentration.(standard conditions) (a) size distribution (b) mean size

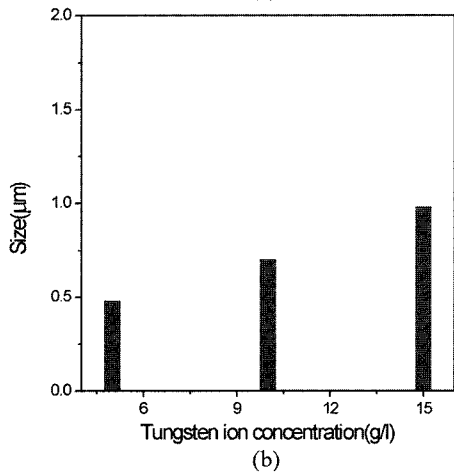
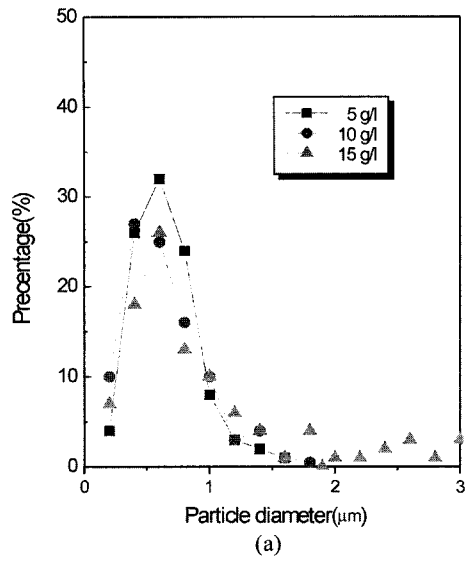


Fig. 6 Variation of the size distribution and mean size of tungsten oxide powders with the concentration of tungsten ion.(standard conditions) (a) size distribution (b) mean size

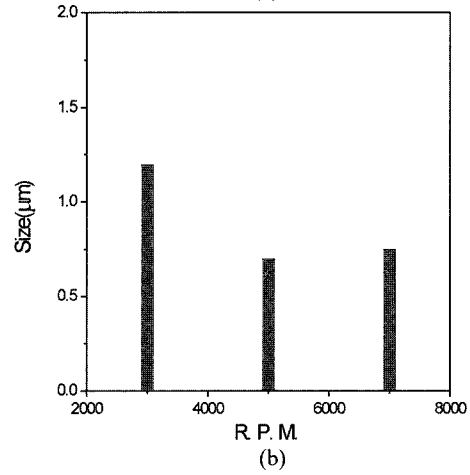
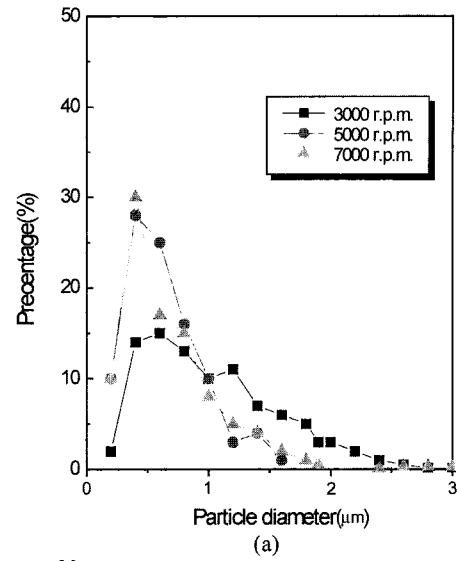


Fig. 7 Variation of the size distribution and mean size of tungsten oxide powders with the stirring speed.(standard conditions) (a) size distribution (b) mean size

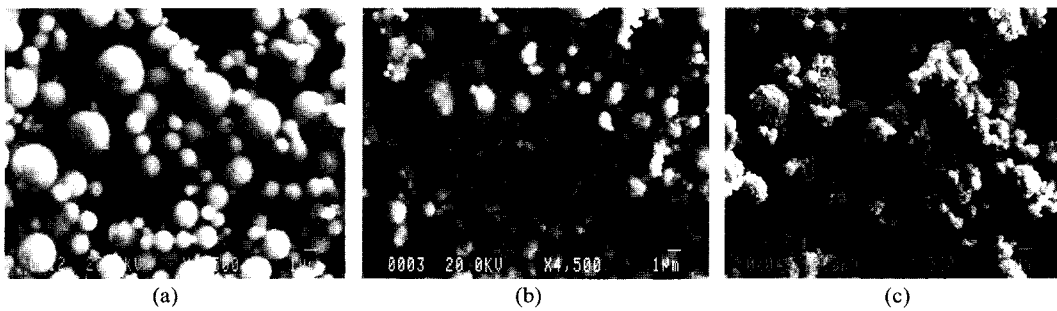


Fig. 8 SEM photograph of tungsten oxide powders at various stirring speed. (a) 3000 rpm (b) 5000 rpm (c) 7000 rpm

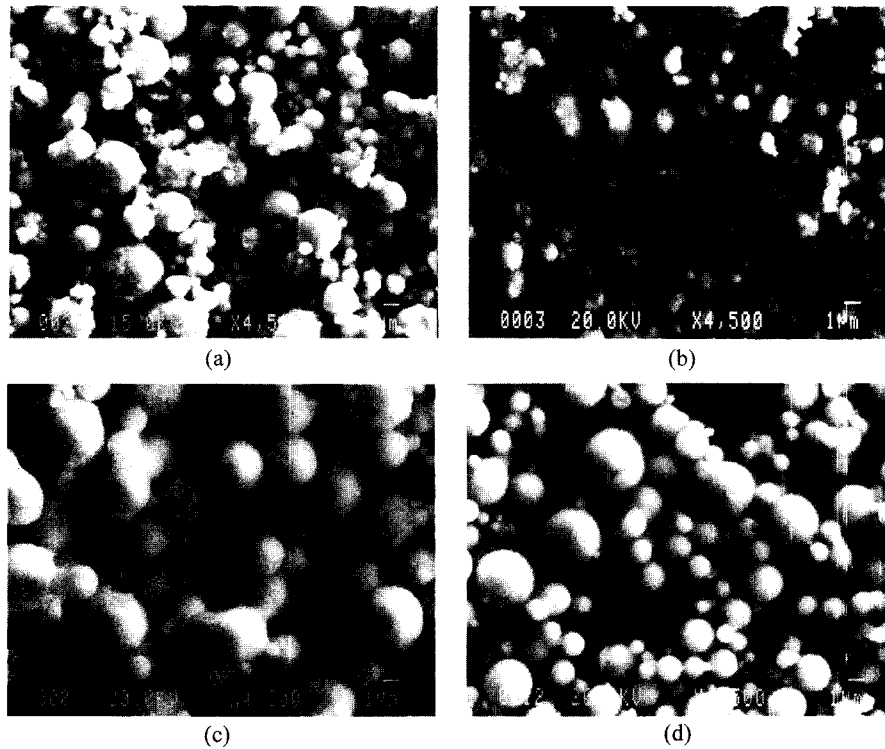


Fig. 9 SEM photograph of tungsten oxide powders from W/O type emulsion. (a) precursor (b) WO_3 powders at 5000 rpm (c) precursor (d) WO_3 powders at 3000 rpm

은 반면, 7000 rpm에서는 입도 분포는 균일하지만 분말의 응집도가 매우 큰 것을 알 수 있다.

표준조건에서 얻은 precursor와 하소시킨 WO_3 분말과 교반속도 3000 rpm에서 제조된 precursor와 하소시킨 WO_3 분말의 SEM사진을 그림 9에 나타냈다. 하소 전에는 잔류 유기성분으로 인하여 분말끼리 약간 응집될 뿐만 아니라 표면의 기름성분으로 인하여 분말이 크다. 하지만 하소과정을 거치면 분말을 둘러싸고 있는 잔류기름성분이 증발하므로 분말의 모양에는 큰 차이가 없지만, 분말의 입도는 감소한다.

4. 결 론

에멀전 증발법에 의한 산화 텅스텐 분말의 제조 및 특성실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 텅스텐 이온이 함유된 에멀전을 150~160°C의 등유욕에서 증발시켜 얻은 분말을 650°C에서 하소함으로써 평균입도가 0.5 μm 인 구형의 미세한 WO_3 분말을 제조할 수 있었다.

2. 에멀전에서 계면활성제의 HLB값이 증가할수록 평균입도는 작아지고 입도분포는 좁아졌다.

3. 계면활성제인 Span 80의 농도는 8 vol.%가 입도분포가 좁으며 평균입도도 가장 작다.

3. 텅스텐의 이온농도가 증가함에 따라 분말의 평균입도가 직선적으로 증가하며 입도분포도 넓어지는 것을 알 수 있다

4. 에멀전 제조시 교반속도가 3000 rpm에서 5000 rpm으로 증가하면 분말의 평균입도가 감소하나 7000 rpm의 조건에서는 입도가 변하지 않았고, 3000 rpm일 때 가장 양호한 구형의 WO_3 분말을 얻었다.

References

1. R. A. Willians: Colloid and surface engineering - Applications in the process industries, Jordan Hill(1st ed.), Linacre House, Oxford (1992) 153.
2. G. H. Maher, C. E. Hutchines and S. D. Ross: J. of Mat. Processing Technology, **56** (1996) 200.

3. P. Reynen, H. Bastius and M. Fiedler: The Use of Emulsion in the preparation of Ceramic, Powders, in Ceramic Powder, P. Vincenzini(Ed), Elsevier, Amsterdam (1983) 499.
4. Kerry Richardson and Mufit Akinc: Preparation of Spherical Yttrium Oxide Powders Using Emulsion Evaporation, Ceramics International Symposium, (1987) 253.
5. S. H. Son, J. W. Ahn and E. C. Lee: J. of the Kor. Ceramic Society, **30** (1993) 411.
6. Yoshiko Nakahara, Massaki Mizuguchi and Ken-Ichi Miyata: J. of Colloid and interface Science, **68** (1979) 401.
7. S. Jang and W. Yoon: J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **31** (1993) 1548.
8. D. J. Shaw: Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 2nd ed., Butterworths, Amsterdam (1970) 206.
9. A. W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, 5th ed., John-Wiley & Sons, Inc., New York (1990) 307.