텅스텐 및 희유금속 회수를 위한 초경합금 전이금속질화물 코팅소재 특성연구

김지우 · 김명재 · 김효경 · 박소현 · 서민경 · §김지웅

송실대학교 유기신소재파이버공학과

A Study on the Properties of Transition Metal Nitride Coating Materials for the Recovery of Tungsten and Rare Metals

Jiwoo Kim, Myungjae Kim, Hyokyeong Kim, Sohyun Park, Minkyong Seo and §Jiwoong Kim

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

요 약

최근 희유금속 자원 회수에서 초경합금 스크랩 재활용의 중요성이 증가하고 있다. 그러나 IV, V족 전이금속 질화물로 코팅된 초경합금 스크랩에서 고순도 분말 회수에서 어려움을 겪고 있다. 제1원리 계산을 사용하여 IV 및 V족 전이금속 질화물(TiN, VN, ZrN, NbN, HfN 및 TaN)의 구조, 탄성 및 기계적 특성을 조사하였다. IV족 전이금속 질화물은 V족 전이금속 질화물보다 높은 공유결합 특성을 보였다. 따라서 IV족 전이금속 질화물은 V족 전이금속 질화물보다 취성 거동을 보였다. 대조적으로 V족 전이금속 질화물은 최외각전자 농도에 영향받는 금속결합의 특성 때문에 IV족 전이금속 질화물보다 전단응력에 대한 약한 저항성과 연성 거동을 보였다. Crystal orbital Hamilton population 분석 결과는 모든 전이금속 질화물의 전단 저항 경향성이 일치함을 보여주었다.

주제어 : 탄성특성, 질화물, 제1원리 계산, 재활용, 초경합금 스크랩

Abstract

The recycling of coated cemented carbide scraps is becoming increasingly significant for the recovery of rare metals. However, coatings consisting of Group IV and V transition metal nitrides are one of the challenging factors in obtaining high-purity materials. We investigated the structural, elastic, and mechanical properties of Group IV and V transition-metal nitrides (TiN, VN, ZrN, NbN, HfN, and TaN) using first-principle calculations. Convergence tests were performed to obtain reliable calculated results. The equilibrium structures of the nitrides were in good agreement with those of a previous study, indicating the reliability of the data. Group IV transition metal nitrides show a higher covalent bonding nature. Thus, they exhibit a higher degree of brittleness than that of Group V transition metal nitrides. In contrast, Group V transition metal nitrides show weaker resistance to shear loading and more ductile behavior than Group IV transition metal nitrides because of the metallic bonds characterized by valence electron concentration. The results of the crystal orbital Hamilton population analysis showed good agreement with the shear resistance tendencies of all transition metal nitrides.

Key words : Elastic properties, Nitrides, First principles, Recycling, Cemented carbide scrap

· Received : December 15, 2021 · Revised : January 1, 2022 · Accepted : January 3, 2022

§ Corresponding Author : Jiwoong Kim (E-mail : jwk@ssu.ac.kr)

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Hyunnam Memorial Engineering Building #806, 369, Sangdo-ro, Dongjak-gu, Seoul 06978, Korea

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

텅스텐은 높은 경도, 밀도 및 용점으로 인해 널리 적용되는 필수 전략 소재이다. 그러나 텅스텐의 자원매장량은 향후 40년 이내에 고갈될 것으로 예측되었고 이에 따라 텅스텐 함유 폐자원으로부터 자원회수가 요구된다¹⁾. 텅스텐 기반 초경합금 스크랩은 텅스텐 회수 목적 재활용 원료로서 주목받고 있다. 텅스텐 기반 초경합금 스크랩은 표면의 코팅 여부에 따라 재활용 프로세스가 달라지며, 복잡한 처리 과정이 필요 없는 코팅되지 않은 초경합금 재활용이 선호되고 있다²⁾. 하지만 텅스텐의 자원 감소와 수요 증가로 인하여 코팅되지 않은 초경합금 스크랩 가격이 상승하였고, 이로 인해 코팅된 초경 스크랩의 재활용에 대한 관심이 높아졌다³⁾.

초경합금 스크랩의 코팅소재는 주로 TiN, VN, HfN, TaN 등과 같은 IV족, V족 전이금속 질화물을 사용하고 있다^{4,5)}. 전이금속 질화물은 전이금속의 중간 지점에 질소 원자가 삽입된 구조를 가지며 뛰어난 물리적 특성과 화학적 안정성, 내식성 등을 가진다⁶⁾. 특히, 질화물로 다층 코팅된 초경합금 스크랩은 높은 경도와 파괴 인성을 가지게 되지만 동시에 일반적인 재활용 공정을 적용하기 어렵다^{7,8)}. 코팅된 질화물을 완벽하게 분리하지 못한다면 재활용 분말의 불순물 함량이 높아져 재생산한 초경합금의 성능을 저하시키는 원인이 된다. 그렇기 때문에 높은 순도를 가진 우수한 품질의 텅스텐과 희유금속을 회수하기 위해서는 질화물 코팅층과 초경합금을 세밀하게 분리해야 한다.

선행 연구에서는 산화 및 습식 밀링법을 이용해 TiN, AlN 등이 코팅된 초경합금 스크랩의 재활용 공정에 대한 연구가 진행되었다^{9,10)}. 이 경우 코팅층의 선택적인 제거는 가능하나, 재활용 공정에서 사용하는 황산 용액으로 인한 유해성과 환경 오염 문제가 우려되고 있다. 따라서 유해성이 적고 친환경적인 재활용을 수행하기 위해서는 초경합금 스크랩의 코팅소재로 사용되는 전이금속 질화물의 물리적 박리에 대해 연구할 필요가 있다. 물리적 박리 현상은 물질의 구조와 화학적, 기계적 거동에 대한 특성을 기반으로 한다. 본 논문은 전이금속 질화물의 특성을 정확히 규명하고자 하였다.

질화물 연구가 진행된 기간을 고려하면, 질화물의 탄성 및 전자구조 특성에 대한 체계적인 자료는 부족한 실정이다. 실험적 접근은 합성을 위해 갖춰야 할 조건이 복잡할

뿐만 아니라, 공극과 불순물이 포함되는 재료가 생성될 가능성도 있어 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 제1원리 계산을 이용하여 초경합금 코팅재로써 다양하게 활용되는 IV족, V족 전이금속 질화물 특성에 대해 분석하였다. 조성은 세라믹의 탄성 특성에 영향을 미치는 원자가 전자의 수를 기준으로 선별하였고¹¹⁾, 전이금속 원소의 변화에 따른 질화물의 주기적 경향성을 관찰하였다. 도출된 제1원리 계산값은 질화물의 구조와 기계적 물성, 결합 특성 등을 파악하기 위해 활용되었다.

2. 계산방법

TiN, VN, ZrN, NbN, HfN, 및 TaN의 구조와 기계적 특성, 안정성을 확인하기 위한 전자 밀도 이론(DFT) 기반 제1원리(first-principles) 계산은 Vienna ab initio simulation package(VASP) 코드를 기반으로 진행되었다¹²⁾. 또한 원자핵과 전자 사이 거리에 따라 변화하는 전자 분포 확률을 고려하기 위해, 교환-상관관계 에너지 식은 generalized gradient approximation with the Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) exchange correlation functional을 사용하였다¹³⁾. 높은 에너지 수준의 planewave까지 고려하기 위해 cutoff energy 값은 500 eV를 사용하였으며, 모든 구조는 원자간 작용하는 힘이 0.02 eV/Å 이하인 동시에 전자 에너지가 10⁻⁶ eV 이하로 안정될 때까지 최적화를 진행하였다. Brillouin zone 적분은 제1원리 계산에서 자주 활용되는 Monkhorst-Pack을 사용하였다¹⁴⁾. 모든 모델은 총 전자 에너지의 변화를 관찰하여 K-points 조건에 따른 수렴 여부를 파악하였으며, 계산 결과를 고려해 최적값을 설정하였다. 구조 최적화 과정에서는 모든 질화물 구조 모델에서 수렴된 에너지를 보였던 9×9×9 K-points mesh를 사용하였고, 탄성 특성 계산에서는 더 정밀한 계산을 위해 최대 13×13×13 K-points mesh를 사용하였다.

질화물의 탄성 특성은 strain-stress relation을 이용해 계산하였다¹⁵⁾.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (1)$$

위 식에서 σ_{ij} 은 응력 텐서, ϵ_{kl} 은 라그랑지언 변형 텐서, C_{ijkl} 은 행렬인 탄성 상수 텐서이다. 최적화된 각 모델에 + 방향과 -방향으로 6가지 값의 변형률(± 0.005 , ± 0.008 ,

± 0.01)을 부여해 탄성 특성 계산의 정확도를 높이고자 하였다. 본 논문에서 사용된 구조 모델은 모두 압연(B1) 구조이므로, 아래의 식에 따라 탄성 특성을 얻을 때 필요한 3가지 탄성 계수인 C_{11} , C_{12} 및 C_{44} 를 중점적으로 확인하였다.

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{pmatrix} \quad (2)$$

여기서, C_{ij} 은 탄성 상수, σ_i 와 τ_j 는 수직 응력과 전단 응력이다. ϵ_i 와 γ_j 은 각각 해당하는 수직 변형률과 전단 변형률이다. 독립적인 탄성 상수를 계산하기 위해 일반적으로 결정 구조에 다양한 변형패턴을 적용하여, 왜곡된 격자에 대한 코시 응력텐서를 계산하였다. 계산된 탄성 계수는 cubic 구조의 탄성 특성을 계산할 수 있는 Voigt-Reuss-Hill 식에 대입해 물성을 도출하였다¹⁶⁻¹⁸⁾:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3)$$

$$G_V = (3C_{44} + C_{11} - C_{12})/5 \quad (4)$$

$$G_R = \{5(C_{11} - C_{12})C_{44}\} / \{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})\} \quad (5)$$

$$G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (6)$$

$$E = 9GB/(3B + G) \quad (7)$$

위 식에서 B는 부피 탄성 계수(bulk modulus), G는 전단 탄성 계수(shear modulus)를 의미하며 E는 영률(Young's modulus)을 나타낸다. 세 가지 탄성 계수는 압축, 비틀림 및 인장에 가해지는 힘에 대한 물질의 저항성을 나타내는 기본적인 물성으로 사용되고 있다. 전단 탄성 계수의 경우 Voigt 식 (4)과 Reuss 식 (5), Hill 식 (6)의 결과값이 모두 다르며, 본 연구 논문에서는 제1원리 계산에서 가장 널리 사용되고 있는 Hill 식의 전단 탄성 계수(G_H)를 사용하였다.

질화물의 화학적 결합 특성을 파악하기 위한 crystal orbital Hamilton population(COHP) 분석은 local orbital basis suite towards electronic-structure reconstruction (LOBSTER) 프로그램을 사용하였다¹⁹⁾. 분석을 위한 원자 오비탈 기저 조건은 contracted Slater type orbital(STO) 함수를 이용하였으며, 결합 특성을 파악하기 위해 고려한 원자 오비탈은 각 원소의 전자 구조에 따라 다르게 입력하였다(C=2s, 2p / Ti, V=4s, 3d / Zr, Nb=5s, 4d / Hf, Ta=6s, 5d). 모든 원소의 기저 조건은 Bunge를 사용하였으며, 원자 간 결합 특성을 정확하게 파악하기 위해 cutoff 기준은 결합 길이가 아닌 원자의 종류로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

계산 구조의 모델은 질화물의 안정된 격자 구조 중 하나인 압연(B1) 구조를 사용하였다. 또한 K-points 값에 차이를 두고 계산한 총 전자 에너지를 비교하여, 모델의 구조가 충분히 수렴할 수 있도록 테스트를 진행하였다. 수렴도 테스트 진행 결과는 Fig. 1에 나타나 있으며, 모든 구조는 $9 \times 9 \times 9$ 이상의 K-points mesh를 가질 때 일정한 값으로 수렴하는 결과를 보였다. 따라서 본 연구는 $9 \times 9 \times 9$ 이상의 K-points mesh를 조건으로 설정하고 구조의 계산을 수행하였다.

Fig. 2에는 질화물의 구조적 특성인 격자 상수(lattice parameter)와 밀도(density) 값을 표시하였다. 그래프를 확인하면 격자 상수는 전체적으로 V족 전이금속 질화물보다 IV족 전이금속에서 높은 값을 보이는 경향성이 있는데, 이는 질화물 내 포함된 원소의 크기가 격자 상수에 큰 영향을 미치기 때문이다. 질화물 내 포함된 각 전이금속의 원자 반지름은 그 주기와 족이 클수록 커지는 경향성을 보이며, 이는 본 연구결과에서 나타난 격자상수의 변화 경향성과 비례한다. 또한 ZrN과 HfN의 경우 포함된 원자 반지름이 $r_{Zr} = r_{Hf} = 155 \text{ pm}$ 로 같고 NbN과 TaN도 $r_{Nb} = r_{Ta} = 155 \text{ pm}$ 로 같은 값을 보이지만 격자상수에 미세한 차이가 나타난다²⁰⁾. 원인은 질화물 내 결합 특성과 강도의 영향을 받아 차이가 생긴 것으로 추측된다. 따라서 본 연구에서는 금속 원소와 비금속 원소의 결합 특성을 알아보기 위한 COHP(Crystal Orbital Hamilton Population) 계산을 진행하였다. 관련 계산 결과는 별도로 후술하도록 한다.

Fig. 1. K-points convergence tests of group IV and V transition metal nitrides: (a) to (f) are the convergence of total energies for each structure.

Fig. 2. Equilibrium lattice parameter and density values of group IV and V transition metal nitrides.

질화물의 밀도는 내부 원자들의 무게와 부피의 비를 나타낸 것으로, Fig. 2에서는 전이금속의 원자 번호가 높아짐에 따른 증가 양상을 보인다. 이는 부피의 변화보다 내부에 포함된 원자 무게 변화의 영향이 크다는 사실을 의미한다. 계산된 구조적 특성을 타 문헌의 데이터와 비교해 봤을 때, 오차는 최대 0.3 %로 나타났다^{21,22}). 이는 본 연구 결과에 최적 계산 조건이 사용되었으며, 데이터에 신뢰성이 있음을 의미한다.

질화물의 탄성 상수와 VASP 에너지는 기계적, 열적

안정성을 파악하기 위한 지표로서 활용되었다. 먼저 질화물의 기계적 안정성을 파악하기 위해, 본 논문에서는 탄성 상수를 활용한 Born's criteria를 계산하였다. 기반된 모델은 모두 cubic인 B1 구조이므로 Born's criteria는 다음 3가지 공식이 사용되었다²³).

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad (8)$$

0 K 온도에서 전이금속 질화물의 열적 안정성을 알아보기 위한 지표로는 물질의 형성에너지(formation energy)와 결합에너지(cohesive energy)가 사용되었다. 형성에너지와 결합에너지는 질화물을 형성하기 전 전구체의 형태를 다르게 가정하고 계산하며, 사용한 공식은 다음 (9)-(10)과 같다.

$$E_{form}^{TM_xN_y} = [E_{tot}^{TM_xN_y} - \{x^*E_{fcc}^{TM} + (y/2)^*E_{gas}^{N_2}\}]/N_{tot} \quad (9)$$

$$E_{cohe}^{TM_xN_y} = \{E_{tot}^{TM_xN_y} - (x^*E_{isolated}^{TM} + y^*E_{isolated}^{N_2})\}/N_{tot} \quad (10)$$

위 식에서 $E_{tot}^{TM_xN_y}$ 는 각 질화물의 총 전자 에너지를 의미한다. 또한 E_{fcc}^{TM} 와 $E_{gas}^{N_2}$ 는 각각 전이금속의 가장 안정한 상태에서의 에너지, 질소 기체의 가장 안정한 상태에서의

Table 1. Born stability and formation (E_{form} in eV/atom) and cohesive energy (E_{cohe} in eV/atom) of group IV and V transition metal nitrides

	Born stability	E_{form}	E_{cohe}
TiN	Stable	-1.743	-7.052
		-1.758 ^a	-6.694 ^b
VN	Stable	-0.999	-6.294
		-1.132 ^a	-6.245 ^b
ZrN	Stable	-1.77	-7.496
		-1.897 ^a	-7.524 ^c
NbN	Stable	-1.006	-7.114
		-1.259 ^a	-7.497 ^c
HfN	Stable	-1.761	-7.568
		-1.906 ^a	-7.619 ^d
TaN	Stable	-0.851	-7.599
		-1.304 ^a	-7.633 ^d

a: Ref. [24], experimental

b: Ref. [25], experimental

c: Ref. [26], experimental

d: Ref. [27], experimental

에너지를 뜻하며, $E_{isolated}^{TM}$ 와 $E_{isolated}^N$ 는 각 원소들이 단일 원자로 존재할 때의 에너지를 말한다. 본 논문에서는 모든 질화물의 형성에너지와 결합에너지를 구조모델 내 총 원자의 개수 N_{tot} 로 나누어 원자 당 값을 계산하였다.

질화물의 기계적 및 열적 안정성에 대한 계산 결과값은 Table 1에 나타내었다²⁴⁻²⁷⁾. 기계적 안정성의 경우, 모든 질화물이 Born criteria의 3가지 조건을 만족시켰으므로 Born stability가 성립됨을 확인하였다.

Table 1의 계산 데이터를 보면 모든 형성에너지 값은 음수이며, 이는 생성물의 에너지가 반응물보다 안정하다는 것을 의미한다. 이렇게 계산한 전체 전이금속 질화물은 모두 형성 가능한 안정상(stable phase)이라는 사실을 확인할 수 있었다. 물질의 상 안정성은 형성 에너지가 감소함에 따라 향상되므로 가장 안정한 질화물은 형성 에너지 값이 가장 낮은 ZrN이다. 물질의 기계적 특성은 결합 에너지가 감소함에 따라 향상되므로 가장 강한 화학적 결합을 가진 질화물은 결합 에너지가 가장 낮은 TaN임을 추측할 수 있었다. 또한, VN에서의 결합 에너지는 -6.294 eV/atom 으로 다소 낮게 예측되었다. 전이금속 원소의 원자번호가 증가함에 따라 형성 에너지가 높아지는데, 결합 에너지가 높을수록 녹는점이 높은 물질이다.

Fig. 3. Elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44}) of group IV and V transition metal nitrides.

Fig. 3은 압연 구조를 가지는 물질의 기계적 특성과 취성-연성 정도를 파악하기 위한 탄성 상수 C_{11} , C_{12} , C_{44} 값을 나타낸 그래프이다. C_{11} 과 C_{12} 는 결정 구조의 표면에 수직으로 가해지는 힘에 대한 부피의 변화를 나타내는 지수이며, C_{44} 는 물질의 전단 변형이 일어났을 때 변화하는 정도를 말한다. 따라서 C_{11} 과 C_{12} 는 압축에 대한 저항성을 나타내는 부피 탄성 계수 계산에 사용되며, C_{44} 는 C_{11} , C_{12} 와 함께 전단 변형에 대한 저항성을 나타내는 전단 탄성 계수와 영률 계산에 사용된다.

질화물 내 전이금속 종류 변화에 따라 C_{11} 과 C_{12} 는 비슷한 경향성을 나타내는 것으로 확인되었다. C_{11} 과 C_{12} 모두 IV족 전이금속 질화물보다 V족 전이금속 질화물에서 높은 결과 값을 보인다. 이는 결정 구조 내 금속 원자와 질소 원자 간 결합 힘의 차이에서 기인한 현상이며, V, Nb, Ta 원소는 Ti, Zr, Hf 원소보다 질소와 강한 결합을 한다는 것을 확인할 수 있었다²⁸⁾. 또한 C_{44} 의 경우 모든 IV족 전이금속 질화물이 V족 전이금속 질화물보다 높게 계산되었다. C_{44} 는 물질의 전단 변형에 대한 지수이며, 전단 변형은 1개의 전자만 채워진 오비탈이 궤도 내 존재할 경우 더 높은 변형률을 나타내는 경향을 보인다. 따라서 단일 전자가 있는 오비탈을 가진 V족 전이금속 질화물보다 IV족 전이금속 질화물이 높은 C_{44} 값을 가지게 된다. 본 논문에서 계산한 C_{11} , C_{12} , C_{44} 는 모두 기존 연구 자료와 유사한 값을 보였다²⁹⁾.

Fig. 4에서 확인할 수 있는 부피 탄성 계수, 전단 탄성 계수 및 영률은 앞서 확인했던 탄성 상수를 기반으로 얻은

Fig. 4. Elastic modulus of group IV and V transition metal nitrides.

결과값이다. 부피 탄성 계수는 외부 압력에 대한 압축 저항성을 나타내므로 전이금속의 변화에 따라 C_{11} , C_{12} 와 비슷한 경향성을 보이게 된다. 또한 전단 탄성 계수와 영률은 결합의 휘어짐이 일어나는 전단 변형에 대한 저항성을 나타내므로 값이 저하되는 정도에 차이는 있으나 C_{44} 와 비슷한 경향성을 보이게 된다. 질화물 구조의 변형에는 물질의 결합 힘 자체도 영향을 미치기 때문에 전단 탄성 계수와 영률 계산에는 C_{11} 과 C_{12} 값도 포함된다. 하지만 가장 큰 영향을 미치는 지수는 C_{44} 이므로, 전단 탄성 계수와 영률의 경향성은 C_{44} 와 가장 비슷한 경향을 보여준다.

질화물의 취성-연성 거동을 알아보기 위해 Poisson's ratio(ν)와 Pugh's constant(G/B) 지수를 활용하였다. 이들은 재료의 파단 특성 등을 확인할 수 있는 지표로, Poisson's ratio가 0.26 이상인 경우 물질에서 연성 거동이 강하게 나타나며 Pugh's constant가 0.57 이상인 경우도 마찬가지로의 거동을 보인다. Poisson's ratio는 다음의 식을 이용해 계산을 진행하였다.

$$\nu = (3B - 2G) / (2(3B + G)) \quad (11)$$

위 식에서 B는 부피 탄성 계수를 의미하며, G는 전단 탄성 계수를 의미한다. Fig. 5는 전이금속 질화물의 취성-연성 거동에 대해 계산한 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프를 확인하면 전이금속 질화물은 TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN 순으로 연성 정도가 높아지는 것을 관찰할 수 있다. 물질의 취성-연성은 물질 내부에서 강하게 나타나는 화학 결합의 특성의 종류에 따라 정해지게 되는데,

Brittleness-ductility of transition metal nitrides

Fig. 5. Poisson's ratio (ν) and Pugh's constants (G/B) of group IV and V transition metal nitrides.

취성 정도가 높은 경우 물질에서 공유 결합이 강하게 나타난다는 뜻이며 연성이 높은 경우 금속 결합이 강하게 나타난다는 뜻이다. 따라서 취성이 가장 높은 공유 결합 특성의 질화물은 TiN이며, 가장 높은 연성 정도와 금속 결합 특성을 보이는 질화물은 TaN임을 확인할 수 있다.

V족 전이금속 질화물이 IV족 전이금속 질화물보다 높은 연성을 보이는 이유는 전이금속의 d 오비탈에 채워지는 전자의 수 차이 때문이다. V족 전이금속 원소는 d 오비탈의 최외각 전자 수가 IV족 전이금속 원소보다 1개 더 많다. 따라서 valence electron concentration(VEC) 값도 IV족 전이금속 질화물(VEC=9) 보다 높게 계산된다(VEC=10). 질화물은 VEC가 증가할수록 초과된 전자가 공유 결합을 하지 않고 물질 내 금속 원소 사이에 d-d 오비탈 혼성 궤도를 생성한다^{30,31}. 물질 내 d-d 오비탈 혼성 궤도가 생성된다는 것은 금속 결합이 증가한다는 의미이며, 금속 결합의 증가는 물질의 연성 정도를 높인다. 따라서 VEC 값이 높은 V족 전이금속 질화물은 IV족 전이금속 질화물보다 전체적으로 연성 거동의 파단을 보이게 된다.

전이금속 질화물의 화학적 결합 특성은 Fig. 6의 상태 밀도 함수(density of state, DOS)를 이용하여 분석하였다. DOS는 각 질화물의 특정 에너지 레벨을 점유할 수 있는 전자 개수를 나타내었다. 전이금속의 경우 전자가 채워진 s, p, d 오비탈의 partial DOS(pDOS)를 표시하였으며, 질소는 s, p 오비탈의 pDOS를 표시하였다. x축 에너지 레벨에서 0 eV는 질화물 각각의 페르미 에너지(Fermi energy, E_F) 레벨을 의미한다. E_F 에서 total DOS(tDOS)는 전이금속의 d 오비탈에 의해 파생된 전도대(conduction band)를 나타낸다. 0 eV에서의 tDOS 값이 클수록, 질화물 내 전이금속

Fig. 6. Density of states (DOS) of group IV and V transition metal nitrides, indicating individual contributions of s, p, and d orbitals.

은 질소와의 공유 결합 대신 금속 결합을 하는 경향을 보인다. Fig. 6의 그래프를 확인하면, 페르미 에너지 레벨에서 모든 V족 전이금속 질화물은 IV족 전이금속 질화물보다 높은 tDOS 값을 가진다. 이는 전이금속의 d 오비탈에 포함된 전자의 개수가 증가할수록 페르미 에너지 레벨의 d 오비탈 pDOS 값도 증가하기 때문이다. 질화물의 페르미 에너지 레벨 tDOS는 전이금속의 d 오비탈 pDOS에 의해 결정되므로, 따라서 모든 V족 전이금속 질화물은 IV족 전이금속 질화물보다 금속 결합성이 높다는 사실을 확인할 수 있다.

전자 구조와 전단 변형 저항성을 파악할 수 있는 crystal orbital Hamilton population(COHP) 계산은 기계적 특성을 보다 심층적으로 이해하기 위해 수행되었다. Fig. 7는

IV족, V족 전이금속 원자와 질소 원자 사이의 projected COHP(pCOHP) 계산 결과를 나타낸 그래프이다. 음수의 pCOHP는 결합 상태(bonding state)를 의미하며, 양수 값을 나타내는 pCOHP는 반결합 상태(anti-bonding state)를 의미한다. 선행 연구에 따르면, 반결합 상태를 강하게 나타내는 물질일수록 전단 변형에 대한 저항성이 낮아지는 경향이 있었다^{32,33}.

E_F 레벨 이상에서 pCOHP는 모든 질화물에서 양수를 가진다. 이는 전이금속과 질소의 반결합 상태가 증가한다는 것을 뜻한다. 질화물 내 최외각 전자 수가 증가하면 페르미 에너지 레벨은 높은 에너지 상태로 이동하게 되고, 질화물은 전자적으로 불안정해진다. 즉, 반결합 특성은 IV족 전이

Fig. 7. Calculated results of Crystal orbital Hamilton population (COHP) for group IV and V transition metal nitrides.

금속 질화물보다 최외각 전자 수가 많은 V족 전이금속 질화물에서 강하게 나타나게 된다. 앞서 확인했던 질화물의 전단 탄성 계수와 영률의 경우 페르미 에너지 레벨의 반결합 상태 강도와 반비례하므로, COHP 계산 결과는 기존 연구와 비슷한 경향성을 보이며 신뢰성을 가진다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 논문은 IV족, V족 전이금속 질화물로 코팅된 초경합금의 재활용을 위해 필요한 구조와 기계적 물성, 결합 특성을 제1원리 계산을 통해 연구하였다. IV족 전이금속

질화물의 경우 V족 전이금속 질화물에 비해 부피 변화에 대한 저항성은 낮았지만 전단 변형에는 높은 저항성을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 원자간 공유 결합성을 강하게 띠어 전체적으로 높은 취성 거동을 보이는 경향도 확인하였다. 반면 V족 전이금속 질화물의 경우 IV족 전이금속 질화물에 비해 연성 정도가 높은 것으로 관찰되었으며, 이는 최외각 전자 수가 증가함에 따라 금속 원자 간의 결합성이 높아지기 때문이다. 또한, DOS 결과를 통하여 모든 V족 전이금속 질화물은 IV족 전이금속 질화물보다 금속 결합성이 높다는 사실을 확인할 수 있다. 물질의 전자 밀도 구조를 확인할 수 있는 COHP를 분석한 결과, 기

계적 특성과 취성-연성 거동 계산 데이터는 결합-반결합 상태 변화에 따라 일정 경향성을 보이며 이전 연구와 비교한 결과 신뢰성이 있음이 확인되었다. 제1원리 계산을 통해 분석한 IV족, V족 전이금속 질화물의 특성은 초경합금 재활용을 위한 질화물의 물리적 제거 과정에 도움이 되는 데이터로 쓰일 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(No. NRF-2020R1F1A1071104)과 2020년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012770, 2020년 산업혁신인재성장지원사업).

References

- Tomoyuki, I., TaKeshi, I., Hideki, M., et al., 2012 : Development of technologies for recycling cemented carbide scrap and reducing tungsten use in cemented carbide tools, SEI Technical Review, 75, pp.30-46.
- Suh, Y., Kim, J., Kim, J., 2020. KR. 10-2133278.
- Shemi, A., Magumise, A., Ndlovu, S., et al., 2018 : Recycling of tungsten carbide scrap metal: A review of recycling methods and future prospects, Minerals Engineering, 122, pp.195-205.
- Katiyar, P. K., Randhawa, N. S., 2020 : A comprehensive review on recycling methods for cemented tungsten carbide scraps highlighting the electrochemical techniques, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 90, pp.105251.
- Shemi, A., Magumise, A., Ndlovu, S., et al., 2018 : Recycling of tungsten carbide scrap metal: A review of recycling methods and future prospects, Minerals Engineering, 122, pp.195-205.
- Aouadi, S. M., 2006 : Structural and mechanical properties of TaZrN films: Experimental and ab initio studies, Journal of Applied Physics, 99(5), pp.053507.
- Kim, D. J., Cho, Y. R., Lee, M. J., et al., 1999 : Properties of TiN-TiC multilayer coatings using plasma-assisted chemical vapor deposition, Surface and Coatings Technology, 116(119), pp.906-910.
- Maerky, C., Guillo, M. O., Henshall, J. L., et al., 1996 : Indentation hardness and fracture toughness in single crystal TiC_{0.96}, Materials Science and Engineering: A, 209(1-2), pp.329-336.
- Jhi, S. H., Ihm, J., Loule, S. G., et al., 1999 : Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides, Nature, 399, pp.132-134.
- Kuang, H., Tan, D., He, W., et al., 2017 : Mechanism of multi-layer composite coatings in the zinc process of recycling coated WC-Co cemented-carbide scrap, Materials in tehnologije, 51(6), pp.997-1003.
- Kang, D. B., 2013 : Effect of valence electron concentration on elastic properties of 4d transition metal carbides MC (M = Y, Zr, Nb, and Rh), Bulletin of the Korean Chemical Society, 34(7), pp.2171-2175.
- Kresse, G., Furthmüller, J., 1996 : Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Computational Materials Science, 6(1), pp.15-50.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996 : Generalized gradient approximation made simple, Physical Review Letters, 77(18), pp.3865-3868.
- Monkhorst, H. J., Pack, J. D., 1976 : Special points for Brillouin-zone integrations, Physical Review B, 13(12), pp.5188.
- Meyers, M. A., Chawla, K. K., 2008 : Mechanical behavior of materials, pp.855, 4th Edition Cambridge University Press, New York.
- Voigt, W., 1910 : Lehrbuch der kristallphysik:(mit ausschluß der kristalloptik), pp.979, Springer, Wiesbaden.
- Reuss, A., 1929 : Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle., ZAMM - zeitschrift für angewandte mathematik und mechanik, 9(1), pp.49.
- Hill, R., 1952 : The elastic behaviour of a crystalline aggregate, proceedings of the physical Society. Section A, 65(5) pp.349.
- Nelson, R., Ertural, C., George, J., et al., 2020, LOBSTER: Local orbital projections, atomic charges, and chemical-bonding analysis from projector-augmented-wave-based density-functional theory, Journal of Computational Chemistry, 41(21), pp.1931-1940.
- Zheng, K., Yang, F., Pan, M., et al., 2021 : Effect of surface line/regular hexagonal texture on tribological performance of cemented carbide tool for machining Ti-6Al-4V alloys, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 116(9-10), pp.3149-3162.
- Kim, J., Suh, Y. J., 2017 : Temperature- and pressure-dependent elastic properties, thermal expansion ratios, and minimum thermal conductivities of ZrC, ZrN, and Zr (C_{0.5}N_{0.5}), Ceramics International, 43(15), pp.12968-12974.
- Kim, J., Kang, S., 2012 : Elastic and thermo-physical properties of TiC, TiN, and their intermediate composition alloys using ab initio calculations, Journal of Alloys and

- Compounds, 528, pp.20-27.
23. Born, M., Huang, K., Lax, M., 1955 : Dynamical theory of crystal lattices, American Journal of Physics, 23(7), pp.474.
 24. Sun, W., Holder, A., Orvananos, B., et al., 2017 : Thermodynamic Routes to Novel Metastable Nitrogen-Rich Nitrides, Chemistry of Materials, 29(16), pp.6936-6946.
 25. Häglund, J., Grimvall, G., Jarlborg, T., et al., 1991 : Band structure and cohesive properties of 3d transition-metal carbides and nitrides with the NaCl-type structure, Physical Review B, 43(18), pp.14400-14408.
 26. Guillermet, A. F., Häglund, J., Grimvall, G., 1992 : Cohesive properties of 4d transition-metal carbides and nitrides in the NaCl-type structure, Physical Review B, 45(20), pp.11557-11567.
 27. Guillermet, A. F., Häglund, J., Grimvall, G., 1993 : Cohesive properties and electronic structure of 5d transition-metal carbides and nitrides in the NaCl structure, Physical Review B, 48(16), pp.11673-11684.
 28. Chen, X. J., Struzhkin, V. V., Wu, Z., et al., 2005 : Hard superconducting nitrides, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 102(9), pp.3198-3201.
 29. Wang, F., Holec, D., Odén, M., et al., 2017 : Systematic ab initio investigation of the elastic modulus in quaternary transition metal nitride alloys and their coherent multilayers, Acta Materialia, 127, pp.124-132.
 30. Chen, W., Jiang, J. Z., 2010 : Elastic properties and electronic structures of 4d- and 5d-transition metal mononitrides, Journal of Alloys and Compounds, 499(2), pp. 243-254.
 31. Balasubramanian, K., Khare, S. V., Gall, D., 2018 : Valence electron concentration as an indicator for mechanical properties in rocksalt structure nitrides, carbides and carbonitrides, Acta Materialia, 152, pp.175-185.
 32. Kim, J., Kim, M., Roh, K. M., et al., 2019 : Bond characteristics, mechanical properties, and high-temperature thermal conductivity of (Hf_{1-x}Ta_x)C composites, Journal of the American Ceramic Society, 102(10), pp.6298-6308.
 33. Eck, B., Dronskowski, R., Takahashi, M., et al., 1999 : Theoretical calculations on the structures, electronic and magnetic properties of binary 3d transition metal nitrides, Journal of Materials Chemistry, 9(7), pp.1527-1537.

김 지 우

- 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 학사
- 현재 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 석사과정

김 명 재

- 강원대학교 신소재공학과 학사
- 강원대학교 기능소재공학과 석사
- 현재 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 박사과정

김 효 경

- 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 학사
- 현재 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 석사과정

박 소 현

- 현재 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 학사과정

서 민 경

- 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 학사
- 현재 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 석사과정

김 지 웅

- 서울대학교 재료공학과 학사
- 서울대학교 재료공학과 석/박사
- 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
- 현재 숭실대학교 유기신소재 · 파이버공학과 부교수