

직접 산화 공정에 의한 초경 스크랩의 분쇄화

하국현¹, 권한상², 이길근²
한국기계연구원¹, 부경대학교²

Production of W/Co oxide powder from the WC/Co scrap by direct-oxidation process

Gook-Hyun Ha¹, Han-sang Kwon², Gil-Gun Lee²
Korea Institute of Machinery & Materials¹, Pukyong National University²

서 론

초경 합금은 WC와 Co, TiC 그리고 고가의 TaC을 주 성분으로 하며, 주로 절삭, 절단 용 공구, 내마모용 부품 및 금형 소재로 이용되고 있다. 초경 합금을 구성하는 원소는 고융점의 희유 금속으로서 공구, 초전도체, 광통신 등의 하이테크 산업에 광범위하게 사용되고 있으나, 이들 희유 금속의 원료는 전량 수입에 의존하고 있으므로 자원 재활용 면에서 폐초경의 재활용은 매우 필요하다. 그러나 사용이 끝난 초경 합금 공구는 W와, Co, Ti, Ta 등이 혼재하고 있어서, 단순히 재생 잉곳으로의 이용이 곤란하므로 기존의 초경 재활용 공정은 주로 W와 다른 원소를 분리하고자 하였다. 이를 위하여 주로 유독한 산을 사용하거나, 고온의 아연 melt등을 사용 함으로서 에너지 및 환경적 측면에서 장애가 많았다. 초경을 구성하는 텅스텐이나 코발트는 주로 분말 형태로 많이 이용되고 있으므로, 초경 스크랩을 효과적으로 재활용하기 위해서는 초경 스크랩의 분쇄화가 필요하나, 초경 합금은 초강도의 소재로써 기계적인 분쇄법으로는 분쇄화가 어려운 문제점이 있다. 본 연구 과제 에서는, 초경 합금의 산화시 발생하는 급격한 부피 팽창과 여기에 따른 입자간 결합력 저하를 이용하여 초경 합금을 쉽게 분쇄할 수 있다는데 착안하여, 고품위의 초경 합금으로 직접 재활용하기 위하여, 초경 합금의 직접 산화 및 기계적 분쇄법을 결합한 새로운 재활용 공정을 시도하기 위하여 초경 스크랩으로부터 W/Co 산화물 분말을 제조하고자 하였다.

실험 방법

초경 스크랩을 분말 형태로 가공하기 위해서는 초경 스크랩의 산화 공정과 함께 산화물의 분쇄 공정으로 대별된다. 초경 스크랩의 산화 거동을 알아보기 위하여 TGA를 사용하여 $\phi 1.73 \times 2\text{mm}$ 인 원주형 K등급(WC-9wt.%Co) 초경 스크랩의 산화 실험을 하였다. 산화 실험은 승온 속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$.로 1000°C 이하의 소정의 온도로 승온한 후 설정된 소정의 온도에서 12시간 유지하면서 시간에 따른 무게 변화를 측정하였다. 이때 산화 분위기는 대기, $\text{Ar}+50\%\text{O}_2$, $100\%\text{O}_2$ 분위기로 하였으며, 분위기 가스의 유량은 $20\text{cc}/\text{min}$.로 일정하게 하였다. 또한 TG결과를 바탕으로 초경 스크랩은 800°C , 900°C 의 대기 중에서 각각 24시간 산화시켰으며, 초경 스크랩 산화물은 볼 밀을 이용하여 최대 72시간까지 대기 분위기에서 건식으로 밀링하여 분쇄하였다. 밀링은 내경 70mm, 길이 80mm의 스테인레스제 밀 용기와 직경

6mm의 초경 볼을 사용 하였으며, 밀 용기의 회전수는 120rpm 으로 하였다. 이때 불과 산화물의 충전비는 무게비 6:1로 일정하게 하였다.

분말 제조 후 XRD 및 SEM을 사용하여, 분말의 상 및 형상을 관찰하였다.

결과 및 고찰

초경 스크랩은 WC와 Co를 주성분으로 하여 Co 기지에 WC 입자가 분산된 형태로 존재한다. W가 안정한 산화물 형태인 WO_3 로 변환되면 체적이 약 3배로 팽창하고, WC가 WO_3 로 변환 될 때에는 가스(CO , CO_2)가 발생되므로, 초경 스크랩의 산화 과정 동안에는 스크랩 내부에 큰 인장 응력이 작용하게 되어 부피가 팽창하고, 균열이 발생하게 된다. 실제로 산화체의 체적은 초기 스크랩의 크기에 비하여 약 200~300% 팽창하였다.

산화시 온도에 따른 초경 스크랩의 무게 변화를 그림1에 나타내었다. 대기 분위기에서 산화시킬 경우에는 750°C까지는 무게의 큰 변화를 보이지 않으나, 약 750°C부터 무게가 증가하기 시작하여, 800°C 이상이 되면 급격하게 무게가 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 100% O_2 분위기에서는 대기 중의 경우보다 낮은 온도인 약 750°C부근에서 급격하게 무게가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 무게 증가는 초경 스크랩의 산화에 의한 것으로, 초경 스크랩은 약 750°C 이상의 온도에서 산화가 급격하게 진행되는 것을 알 수 있으며, 대기 분위기 보다 분위기중 산소 농도가 높은 경우에는 산화가 급격히 증가하여 100% O_2 분위기 중에서 산화가 현저하게 빨리 진행되는 것을 알 수 있었다. 또한 그림 2에 산화가 현저하게 일어나 초경 스크랩의 완전 산화가 가능할 것으로 판단되는 온도인 750~900°C에서 대기, Ar+50% O_2 , 100% O_2 분위기에서의 산화 시간에 따른 무게 변화를 각각 나타내었다. 전 실험 조건 범위에서 산화가 진행됨에 따라 시편의 무게가 증가한 후 무게가 더 이상 증가하지 않는 포화 현상을 나타내었다. 이러한 포화 현상을 나타내는 무게 분율은 약 120%로서 일정한 값을 나타내었으며, 각 산화 분위기에서 산화 온도가 증가함에 따라 무게 증가가 포화에 도달하는 시간이 짧아짐을 알 수 있다. 이때, 일정 온도에서 완전 산화시킨 스크랩 산화물의 XRD 회절 패턴을 그림 3에 나타내었다. 산화에 의해 형성된 상은 산화 분위기에 무관하게 $CoWO_4$ 와 WO_3 로 구성되어 있으며, 초기 구성상인 WC와 Co의 회절 피크가 관찰되지 않아 초경 스크랩은 완전 산화되어 있음을 알 수 있다. 또한 Co의 단독 산화물이 관찰되지 않아 Co는 $CoWO_4$ 의 형태로 존재함을 알 수 있다.

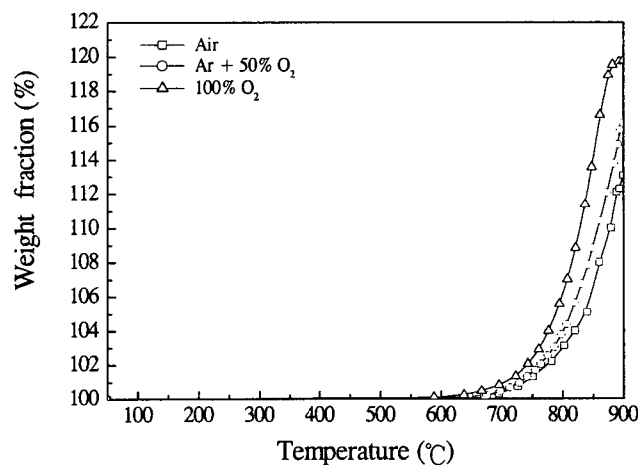


Figure 1. Weight change with temperature during the oxidation of WC/Co

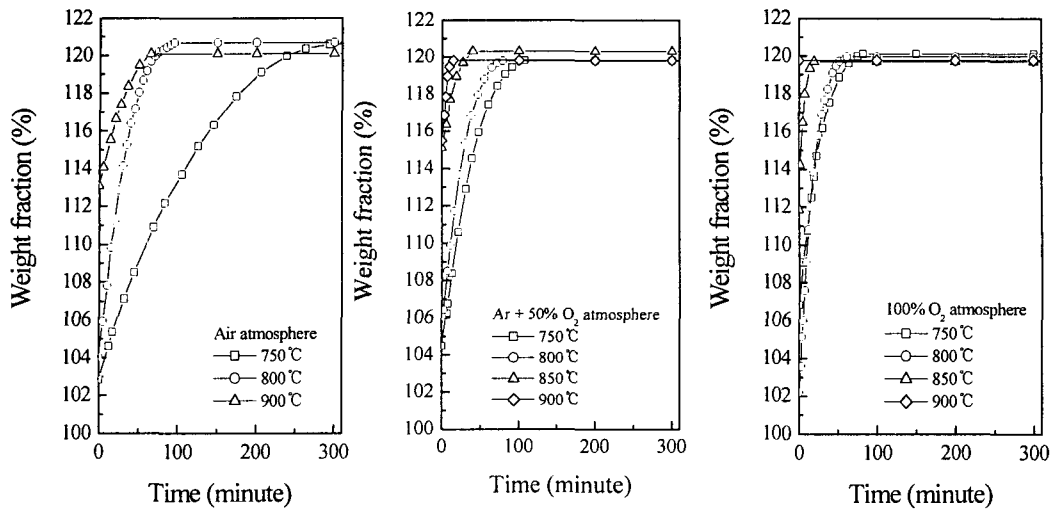


Figure 2. Weight change during the isothermal oxidation of WC/Co

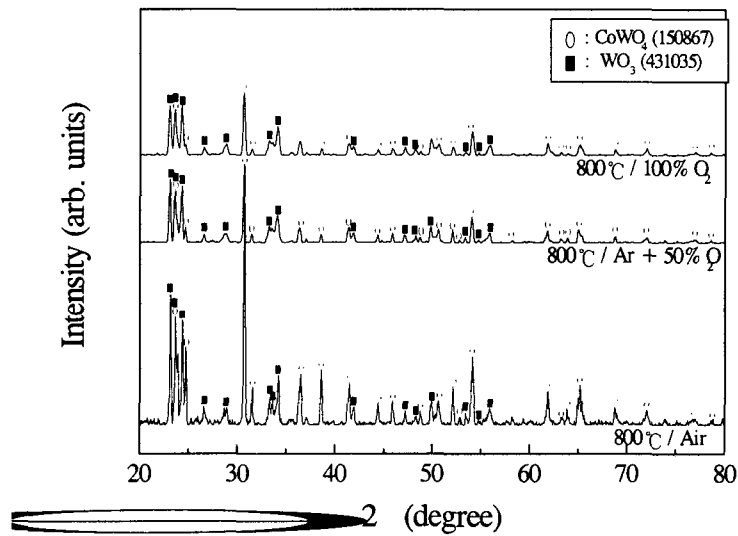


Figure 3. XRD pattern of WC/Co scrap oxidized at 800°C

그림 7에 원주형 스크랩의 일부를 산화 시킨 산화체 단면의 SEM 사진을 나타내었다. 그림 7(a)는 산화체 전체의 단면 사진이며 (b)는 산화층을 확대한 사진이다. 그림 7(a)의 내부는 아직 산화되지 않은 부분을 나타내며 외부는 산화층을 나타낸다. 산화층에 원주형 스크랩의 반경 방향으로 큰 균열들이 발생해 있는 것을 알 수 있으며, 외부의 산화층도 다공질 구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 초경 스크랩은 산화성 분위기에서 장시간 노출됨에 따라 표면에 형성된 다공질의 산화층이 파괴되어, 내부의 새로운 미산화층이 산화성 분위기에 노출되는 것을 조장하므로 상대적으로 짧은 노출 시간에도 쉽게 전체를 산화시킬 수 있을 것으로 판단된다. 그림 4에 800°C, 900°C의 대기, 100%O₂

중에서 12시간 완전 산화시킨 초경 스크랩 산화물의 SEM 사진을 나타내었다. 산화물의 grain 크기는 산화분위기 중의 O₂의 농도에는 크게 영향을 받지 않으나 산화 온도가 증가할 수록 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 초경 스크랩 산화물의 grain 크기는 산화 속도와는 달리 산화 분위기 중의 O₂의 농도보다는 산화 온도에 크게 의존하는 경향을 나타내었다. 따라서 초경 스크랩을 효율적으로 산화시켜 미립의 산화물 분말을 얻기 위해서는 산화 분위기 중의 O₂의 농도를 증가시킴과 동시에 가능한 낮은 온도에서 산화 시켜야 함을 알 수 있다.

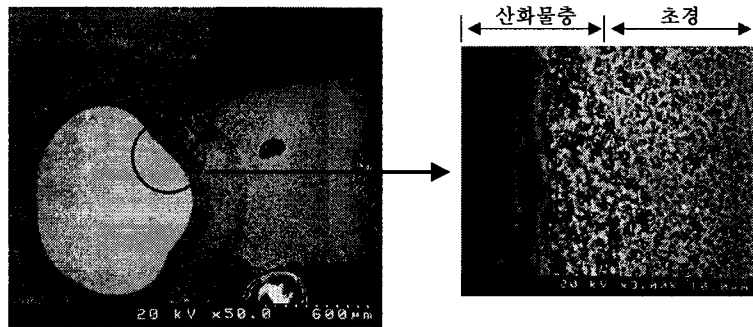


Figure 4. Microstructure of the porous oxide layer

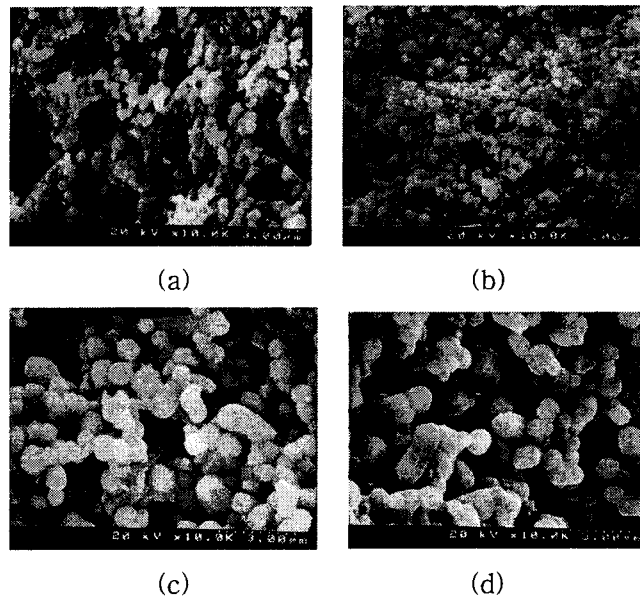


Figure 5. SEM micrographs of WC/Co scrap oxidized at 800°C and 900°C
(a) 800°C/air, (b) 800°C/100%O₂, (c) 900°C/air, (d) 900°C/100%O₂

산화 공정에 의하여 팽창된 초경 합금은 볼 밀링 공정에 의하여 쉽게 분쇄되어진다. 그림 9, 10에 800°C(a), 900°C(b)의 대기 중에서 각각 24시간 산화된 초경 스크랩 산화물을 볼 밀을 이용하여 최대 72시간까지 대기 분위기에서 건식으로 밀링한 분말의 입도 분석 결과 및 분말 형상을 나타내었다. 초기의 평균 입자 크기 약 0.5 μ m를 가지는 800°C에서 산화된 분말은 볼 밀링 공정에 의하여 쉽게 분쇄되어 밀링 48시간 까지는 입자 크기가 감소하나 900°C에서 산화된 산화물의 경우에는 800°C에서 산화된 산화물에 비하여 분말의 분쇄가 어려웠다. 800°C에서 산화된 초경 스크랩 산화물을 48시간 밀링할 경우에는 평균 입경 약 0.3 μ m를 가지고 입도 분포가 1 μ m 크기 이하인 초경 스크랩 산화물 분말을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

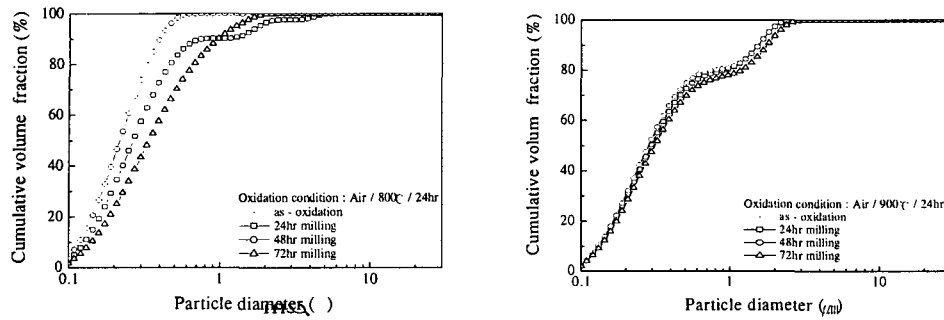


Figure 6. Size distribution of WC/Co powders oxidized at (a) 800°C, (b) 900°C for 24 hrs.

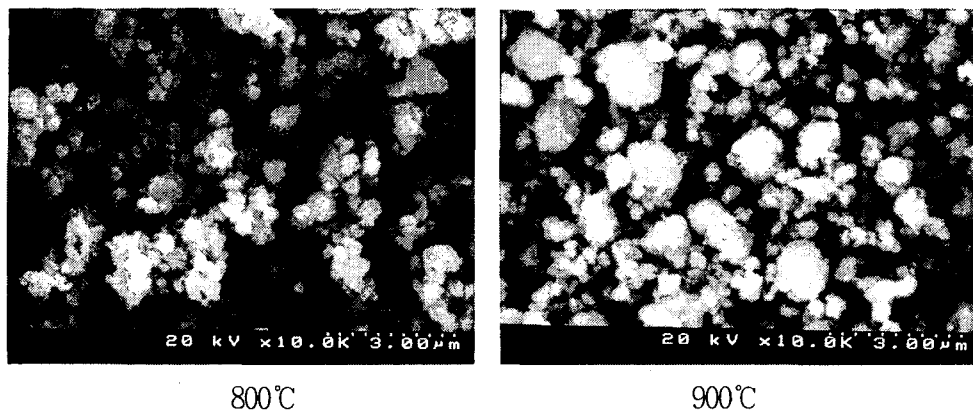


Figure 7. SEM micrographs of WC/Co scrap oxidized at 800°C, 900°C and ball milled for 48 hr.

결론

- o 초경 스크랩을 효율적으로 완전히 산화시키기 위해서는 750°C 이상의 O₂ 농도가 풍부한 산화성 분위기에 노출 시켜야 함을 알 수 있었다.
- o 산화 분말의 환원 침탄은 750°C에서부터 가능하였다.
- o 900°C에서 최종 열처리 후 제조된 WC/Co분말의 입자 크기는 약 200nm급으로서, 분말 입자의 크기가 대체로 균일하였다.