

WC/Co 초경 스크랩 산화물의 환원/침탄 거동 연구

하국현¹, 권한상², 조기출³, 이길근³
한국기계연구원¹, 동북대학교², 부경대학교³

Carbothermal Reduction of Oxide Powder Prepared from Waste WC/Co Hardmetal

Gook-Hyun Ha¹, Han-Sang Kwon², Gi-Chul Cho¹, Gil-Gee Lee³
Korea Institute of Machinery and Materials¹, Tohoku Univ.², Pukyong National Univ.³

서 론

WC/Co 초경 합금은 경도가 높고 내마모성이 우수하여, 내마모 공구, 내충격 공구 및 금형 소재 등으로 널리 사용되고 있으며¹⁾, W과 Co와 같은 고가의 유가 금속을 주성분으로 하고 있다. 특히 초경 합금을 구성하는 W과 Co는 국내에서는 거의 생산되지 않으며, 세계적으로도 공급이 부족한 상태로서 그동안 많은 초경 합금의 재활용 방법이 시도되었다. 사용이 끝난 초경의 재활용을 위해 초경 합금을 구성하는 탄화물과 코발트를 분리 정제, 추출하고자 하는 방법들이 시도되었으나, 이들 방법들은 회수되는 탄화물의 크기가 조대하고 환경에 부담을 줄 뿐만 아니라 공정 비용이 고가인 점이 단점으로 지적되고 있다²⁾. 최근에 초경 합금에 함유된 유가 금속 원소의 재활용을 위한 새로운 공정 기술로서 건식 산화/환원 공정 기술이 제안되고 있다³⁾. 이 기술은 기존의 분리, 정제, 추출과정을 거치지 않고 벌크 상태의 초경 스크랩을 초경 분말 형태로 직접 변환 시키는 기술로서, 초경 스크랩을 산화물 형태로 변환시키는 과정과 초경 스크랩 산화물을 환원/침탄 시키는 과정으로 구성되어 있다. 건식 산화/환원 공정 기술을 이용하여 초경 스크랩을 재활용하기 위해서는 벌크 상태의 초경 스크랩을 효율적으로 산화시킬 수 있는 공정 기술⁴⁾과 초경 스크랩으로부터 제조된 산화물로부터 초경 합금 분말을 제조할 수 있는 환원/침탄 공정 기술의 확립이 선행되어야 한다.

텅스텐 산화물과 코발트 산화물 각각의 독립적인 환원/침탄 거동은 초경 합금 분말 제조를 위한 목적으로 많은 연구가 이루어져 왔으며, 이러한 연구의 일부 결과들은 실제 초경합금의 제조 공정에 적용되고 있는 실정이다.⁵⁻⁶⁾ 그러나, 초경 스크랩을 산화시켜 제조된 산화물은 기존의 초경 합금 분말 제조를 위해 일반적으로 사용되고 있는 텅스텐 산화물 및 코발트 산화물과는 그 특성이 다를 것으로 생각되며, 초경 스크랩 산화물의 환원/침탄 거동 또한 종래의 산화물들과는 다를 것으로 예상된다. 그러나 초경 스크랩 산화물의 환원/침탄 거동에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않으며, 특히 초경 합금의 재활용이란 관점에서의 환원/침탄 연구는 아직까지 거의 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 초경스크랩으로부터 산화 공정에 의하여 제조되는 산화물의 특성을 분석하고, 이러한 산화물로부터 환원/침탄 공정에 의하여 WC/Co 복합 탄화물을 제조하고자 하였다.

실험 방법

벌크 형태의 WC/Co 초경 스크랩을 분석한 결과 WC-8wt% 조성으로 분석되었으며, 이 초경 스크랩으로부터 산화, 환원/침탄 공정에 의하여 WC/Co 초경 분말을 얻고자 하였다. 사용한 초경 스크랩은 800~900℃의 대기분위기 중에서 24시간 산화시킨 후 불 밀을 이용하여 24시간 분쇄하여 (W,Co)산화물 분말을 제조하였다. 제조된 초경 스크랩 산화물 분말은 고체 탄소 분말 (carbon black, 평균 입자 크기 : 0.2 μ m)과 불 밀을 이용하여 24시간 균일 혼합하여 (W,Co)산화물/탄소 혼합 분말을 제조하였다. 이때 탄소 혼합비는 초경 스크랩의 산화 후 생성 상이 탄소에 의해 환원, 침탄되어 WC/Co를 형성하는 데 필요한 탄소량과 반응중 산화 손실되는 양을 고려하여 이론치의 150%를 혼합하였다. 제조된 혼합 분말들을 아르곤 가스 분위기 중에서 1100℃까지 열처리하면서 열처리에 따른 발생 가스를 가스 분석기를 이용하여 분석하였다. 또한 가스 분석 결과를 바탕으로 하여 튜브 로를 이용하여 아르곤 가스 분위기 중에서 소정의 온도(700~1000℃)에서 열처리를 하였다. 이때 아르곤 가스의 유량은 200cc/min.로 일정하게 하였다. 열처리 후 XRD 분석 및 FE-SEM 관찰하여 열처리에 따른 상(phase) 및 입자를 분석하였다.

결과 및 고찰

벌크 형태의 초경 스크랩을 분석 후 700~900℃의 대기분위기 중에서 24시간 산화시킨 후 분쇄한 초경 스크랩 산화물 분말의 XRD 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 초경 스크랩은 산화 후 WO_3 와 같은 텅스텐 산화물외에 $CoWO_4$ 와 같은 텅스텐과 코발트의 복합 형태의 산화물로도 존재하고 있으며, WC/Co 초경 스크랩을 구성하는 구성 원소 중에서 텅스텐은 산화에 의해 단독 산화물(WO_3)과 복합산화물($CoWO_4$)의 형태로 변환되고, 코발트는 복합산화물($CoWO_4$)의 형태로 변환 됨을 알 수 있다. 또한 초경 스크랩 산화물은 WO_3 와 $CoWO_4$ 의 혼합 상(phase)으로 구성 되어 있어, 일반적으로 텅스텐 산화물 상과 코발트 산화물 상만으로 각각 구성되어 있는 산화물 분말 원료⁶⁾와는 다른 구성 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 초경 스크랩 산화물 분말의 SEM 관찰 결과, 초경 스크랩 산화물 분말은 약 0.5 μ m의 평균 입자크기를 가지고 있었다.(그림 2)

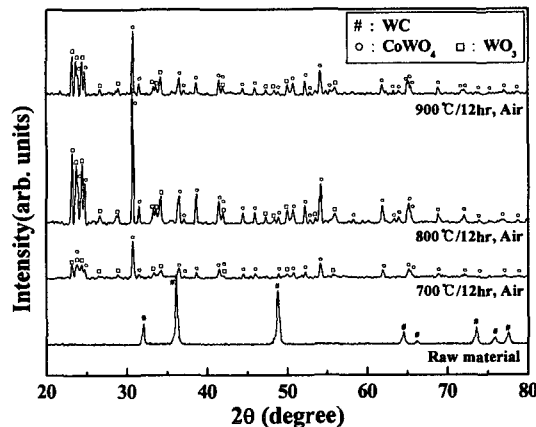


Fig. 1. X-ray diffraction of the oxide powder of WC/Co scrap.

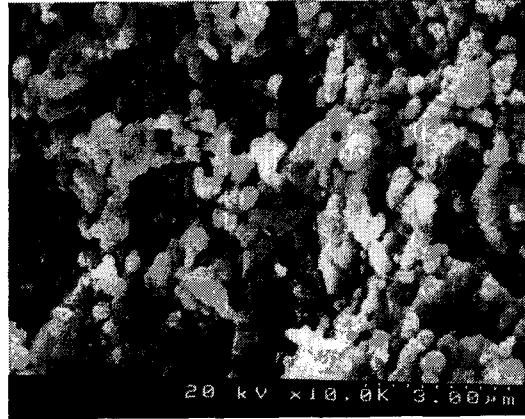
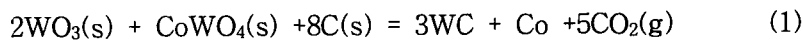


Fig. 2. SEM micrograph of (W,Co)oxide powder prepared by oxidation of WC/CO scrap at 800°C .

초경 스크랩 산화물 분말과 고체 탄소 분말을 혼합한 혼합분말을 아르곤 가스 분위기 중에서 1100°C까지 가열하면서 TGA 및 DTA에 의한 무게 및 열량 분석과 함께 혼합 분말로 부터 방출되는 가스를 분석한 결과를 그림 3과 4에 나타내었다.

초경 스크랩 산화물 분말과 고체 탄소은 다음 식 (1)에 의하여 환원/침탄 되는 것으로 사료되며,



이때 고체탄소와 산화물의 반응에 의하여 무게 감소가 발생하게 된다. TG-DTA 분석에 의하면 약 900°C이상의 온도에서 반응이 진행되는 것을 알 수 있으며, 가스 분석을 통하여 이때 발생하는 가스를 고체 탄소에 의한 환원 작용을 고려하여 CO₂와 CO 가스 중심으로 분석하였다. CO₂와 CO 가스의 방출은 약 850°C 부근에서 시작되어 약 950°C 부근에서 최대치를 나타내고 있다. 이것으로부터 초경 스크랩 산화물 분말은 고체 탄소에 의해 약 850°C 부근에서 환원이 시작되고 약 950°C 부근에서 급격한 환원 반응이 일어날 것으로 예상된다.

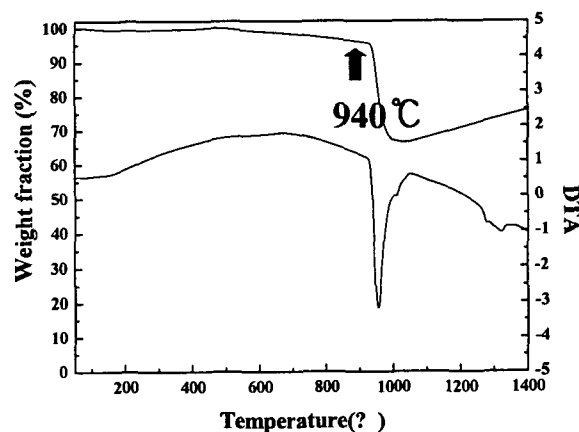


Fig. 3. DTA and TG-Analysis of the mixture of the (W,Co) oxide powder and carbon black during carbothermal reduction.

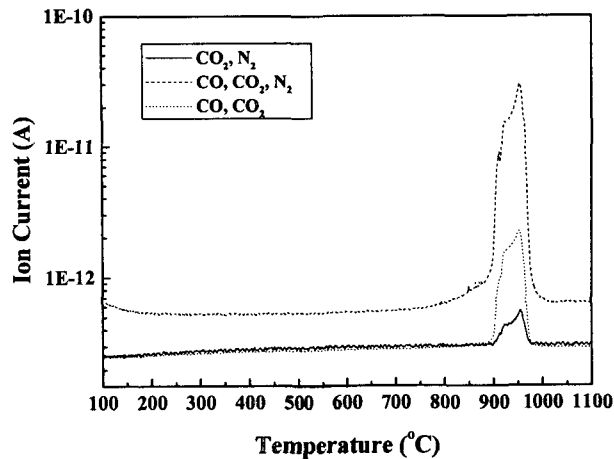


Fig. 4. Analysis of gases discharge of the mixture of the oxide powder of WC/Co scrap and carbon black during carbothermal reduction.

산화물로부터 환원/침탄 반응에 의해 탄화물 분말을 제조할 경우에 미립의 탄화물 분말을 제조하기 위해서는 가능한 저온에서 단시간에 환원/침탄 반응을 완료시켜야 한다. 초경 스크랩 산화물과 고체 탄소를 혼합한 혼합 분말을 800~1100°C의 아르곤 가스 분위기 중에서 각각 10분간 열처리한 분말의 XRD 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 800°C에서 열처리한 경우에는 혼합 분말과 같은 상인 WO_3 와 $CoWO_4$ 의 회절 피크가 관찰되고 있다. 850°C에서 열처리한 경우에는 $CoWO_4$, Co_6W_6C , WO_3 , WO_2 의 회절 피크가 관찰되고, 950°C에서 열처리한 경우에는 WC, W, Co_4W_2C , Co_3W_3C , Co_2W_4C , W_2C 의 회절 피크가 관찰되고 있다. 또한 1000°C에서 열처리한 열처리 분말의 경우에는 WC, W, Co_4W_2C , Co_3W_3C , Co_2W_4C , W_2C 의 회절 피크가 관찰되고, 1100°C에서 열처리한 경우에는 WC, Co의 회절 피크가 관찰되고 있다. 850°C에서는 WO_3 의 회절 피크보다 WO_2 의 회절 피크의 상대 강도비가 현저하게 높아 WO_3 의 환원 반응이 시작되었음을 알 수 있고, 복탄화물(Co_6W_6C)의 회절 피크가 관찰되어 $CoWO_4$ 의 환원, 침탄 반응 역시 진행되고 있음을 알 수 있다. 그림 4의 가스 분석 결과 급격한 반응이 일어날 것으로 예상되는 온도 구간(약 900~950°C)인 950°C에서 열처리한 경우에는 산화물의 회절 피크는 관찰되지 않고 탄화물들의 회절 피크만이 관찰되고 있어 950°C 이전에 초경 스크랩 산화물의 환원 반응이 완료되는 것으로 판단된다. 또한 950°C와 1000°C에서 열처리한 분말의 XRD 회절 피크에 나타난 상에는 큰 변화가 없으나, 1000°C의 경우가 950°C에 비하여 WC의 상대강도가 높아 950°C 이상에서는 주로 탄화물들이 WC가 되는 침탄 반응이 일어나는 것으로 판단된다. 이와 같이 초경 스크랩 산화물을 구성하는 WO_3 와 $CoWO_4$ 는 고체탄소에 의해 아르곤 가스 분위기 중에서 약 850°C 부근에서 환원되기 시작하여 약 950°C 부근에서 텅스텐 탄화물(WC, W_2C) 형성 반응이 시작되고 약 1100°C 부근에서 WC/Co로의 환원/침탄 반응이 완료되는 것을 알 수 있다. 초경 스크랩 산화물 분말을 아르곤 분위기에서 고체 탄소를 이용하여 1000°C에서 6시간 열처리하여 환원/침탄 처리된 WC/Co 복합분말은 약 0.3 μ m의 평균 입자크기를 가지고 있었다.

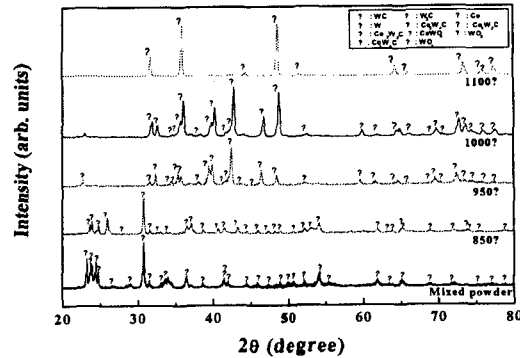


Fig. 5. SEM micrograph of WC/Co composite powder synthesized at 1000°C for 6 hours from the oxide powder of WC/Co scrap

결론

본 연구에서는 초경 스크랩을 재활용하기 위하여 초경 스크랩 산화물의 환원/침탄 거동을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 벌크 상태의 WC/Co 초경 스크랩을 공기중에서 산화 시킨 후 분쇄함으로써 분말 형태의 초경 스크랩 산화물을 제조할 수 있었으며, 제조된 초경 스크랩 산화물은 WO_3 와 $CoWO_4$ 로 구성되어 있었다.
- 2) 초경 스크랩 산화물은 고체 탄소에 의해 아르곤 가스 분위기 중에서 약 850°C 부근에서 환원되기 시작하여 약 950°C 부근에서 텅스텐 탄화물의 형성 반응이 시작되고 약 1100°C 부근에서 WC/Co로의 환원/침탄 반응이 완료되었으며, 최종적으로 약 0.3 μ m의 평균 입자 크기를 가지는 WC/Co 초경 분말을 제조하였다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 “에너지자원기술개발사업”의 연구비지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) K. J. A. Brookes : *World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials 6th ed.*, International Carbide Data, Hertfordshire (1996) 9.
- 2) S. Venkateswaran, W. D. Schubert and B. Lux : *Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials*, **14** (1996) 263.
- 3) G. H. Ha, H. S. Kwon and G. G. Lee : *Proceeding of the 2003 International Symposium on Advanced Powder Metallurgy*, KPMI, Seoul (2003) 44.
- 4) G. G. Lee, H. S. Kwon and G. H. Ha : *J. of Korean Powder Metallurgy Institute*, **11** (2004) 111.
- 5) C. F. Davidson, G. B. Alexander and M. E. Wadsworth : *Met. Trans. B.*, **9B** (1978) 553.
- 6) K. J. A. Brookes : *World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials 6th ed.*, International Carbide Data, Hertfordshire (1996) 21