

Stellite 스크랩으로부터 Co 微粉末의 제조

朴文璦 · 신동성*

충북대학교 재료공학과, *선진금속(주) 품질관리부

Production of Fine Cobalt Metal Powders from Stellite Scrap

Moon-Gyung Park and Dong-Sung Shin*

Dept. of Materials Eng., Chungbuk National University

* Quality Control Dept., Sun-Jin Metals Co., Ltd.

요 약

Stellite 스크랩을 용융 NaOH로 분해하고 이로부터 Co微粉末을 제조하였다. NaOH에 의한 Stellite 스크랩의 완전분해는 750~800°C에서 Stellite에 대한 NaOH의 중량비 약 2로 1시간 이내에 이루어졌다. 합Co화합물은 X-선분석과 시차열중량분석에 의해 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 판명되었다. 합Co화합물은 HCl로 용해하여 CoCl_2 용액으로 만들고, 그리고 용액의 pH를 조절하여 먼저 Fe이온을 제거한 후, pH 약 13 또는 4에서 각각 2가 또는 3가의 수산화코발트 침전시켰다. 이 침전물들은 400~500°C에서 수소로 환원하여 1.0~1.5 μm 크기의 고순도 Co로 제조되었다. Stellite 스크랩으로부터 Co회수율은 약 75~86 중량%이었다.

ABSTRACT

Fine cobalt metal powders was produced from domestic Stellite scrap by decomposing it with molten sodium hydroxide. Complete decomposition of the scrap could be obtained with the weight ratio of sodium hydroxide to Stellite being about 2 at the temperature ranges of 750~800°C for an hour. The cobalt-bearing compound was identified as $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by X-ray analysis and D.T.-T.G.A.. The compound was then digested in HCl to form cobalt chloride, and after iron removal by adjusting the pH of the solution, cobaltous or cobaltic hydroxide was precipitated at the pH of about 13 or 4, respectively. The precipitates were reduced by hydrogen in the temperatures of 400~500°C to fine cobalt powders of high purity with the size of 1.0 to 1.5 μm . The recovery of cobalt from Stellite scrap was about 75~86% by weight.

1. 서 론

Stellite는 고온에서 경도, 강도 및 내산화성을 갖는 일련의 복합금에 대한 Deloro Stellite 회사의 상품명으로서, 약 20~65%의 Co, 여러 조성의 Cr, W 및 Ni, 그리고 소량의 Fe, C 및 Si 등을 함유한다. Stellite합금은 오직 주조 후 절삭가공하여, 절삭공구·dies用, 베어링의 경질표면 코팅·내마모면用 및 엔진밸브 또는 터빈 blade 등에 사용되고 있다. 따라서 이들을 가공할 때에 많은 양의 재료가 연마 및 절삭에 의해 스크랩화 되고 있다.

현재까지 알려진 Stellite 스크랩으로부터 Co의 회수 방법으로는, 스크랩을 분해하여 수산화코발트 침전을

만들고 이것을 환원하여 Co미분말을 제조하는 방법들이 알려져 있다. 분해방법에는 용융·탄화 후 신침출하는 방법¹⁾, 염산에 의한 용해법²⁾, 그리고 용융 NaOH에 의한 방법³⁾이 알려져 있다. 환원 수산화코발트 침전의 제조법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 용액에 불순물이 많을 때에는 Co ammine halide 침전을 제조한 후 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 로 침전시키는 방법⁴⁻⁶⁾과, 불순물이 적을 때에는 NaOH 첨가에 의해 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 제조하는 방법¹⁰⁾ 또는 NaClO 첨가에 의해 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 를 제조하는 방법¹¹⁾이 있다. 그 중 NaOH 첨가에 의한 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 제조방법은 시약의 소비를 줄일 수 있는 장점이 있고, NaClO 첨가에 의한 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 의 제조방법은 Co로부터 Ni의 효과적 분리가 가능한 것으로 판단된다.

Table 1. Typical chemical composition of the Stellite scrap.

Elements	Co	Cr	W	Fe	Ni	Si	C	Mo	Mn
weight %	57.81	28.32	4.85	2.92	2.52	1.49	1.42	0.33	0.18

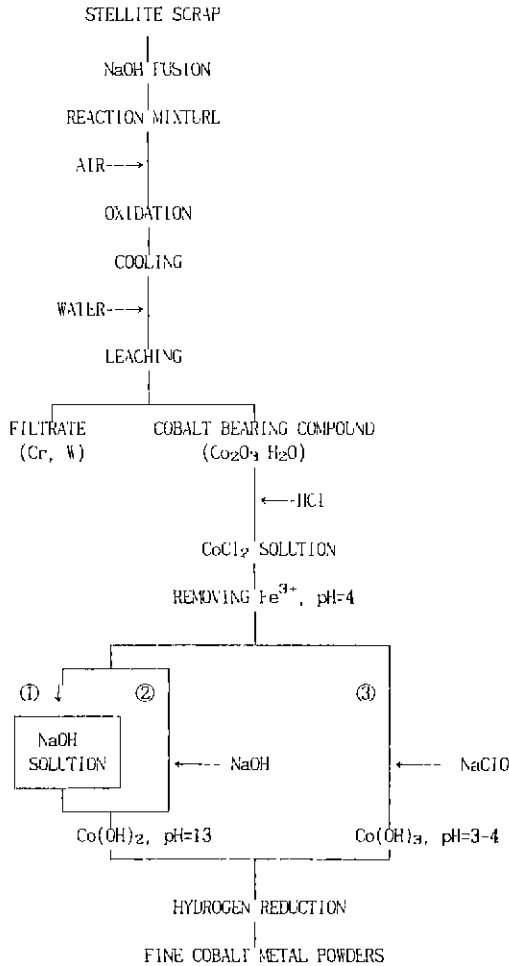


Fig. 1. Flowsheet for the production of fine cobalt metal powders from Stellite scrap.

본 연구에서는 Stellite 스크랩을 NaOH로 분해할 때의 최적조건을 구했으며, 분해반응의 산물인 합Co화합물의 성분을 확인하였다. 또한 합Co화합물을 2가와 3가의 두 가지 수산화코발트로 침전시킨 후 각 수산화코발트의 성분분석을 하였다. 그리고 각 수산화코발트를 수소환원하여 Co미분말을 제조하였으며, 이 Co미분말의 크기,

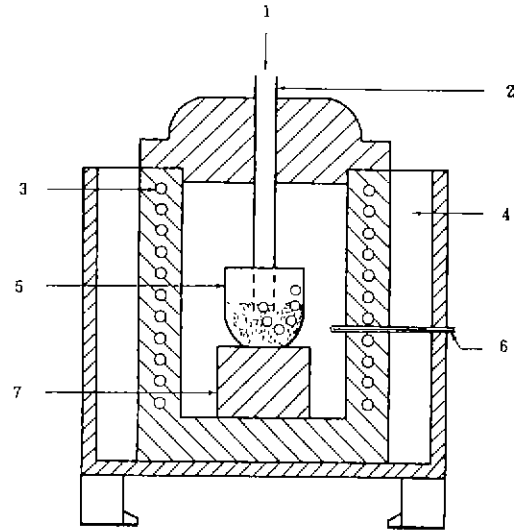


Fig. 2. Experimental setup for the dissolution of Stellite scraps in molten NaOH: (1) air (2) SUS 316 pipe (3) heating element (4) quartz wool (5) Al₂O₃ crucible (6) thermocouple and (7) fire-brick.

모양 및 순도에 관하여 조사하였고, 또한 Stellite 스크랩으로부터 Co회수율도 구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

Stellite 스크랩은 약 90%의 Stellite에 모재인 내열강 (STR 3)이 섞인 엔진밸브의 절삭물이었다. 자성을 띄는 모재와 비자성인 Stellite를 자력선별에 의해 분리하였고, 표면의 이물질 제거하기 위해 5% NaOH용액 중에서 초음파세척한 후 건조하였다. 그 화학조성은 Table 1과 같다. 실험에 사용한 NaOH, NaClO 및 HCl 등은 시약 급이었다.

2.2. 실험방법

실험절차의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. NaOH에 의한 Stellite 스크랩의 용융은 Fig. 2에서와 같이 도가니로에서 50 ml 알루미늄 도가니(>96% Al₂O₃)에 소정량의 NaOH를 용융하고, Stellite 스크랩을 첨가하여 용해한 후 용액 속으로 공기를 약 100 ml/min으로 스텐레스강 (SUS 316)관을 통해 불어 넣어 행하였다. 반응온도는 500~850°C 범위에서 50°C 간격으로 하였고, NaOH 사용량은 NaOH/Stellite=0.75~3.6으로 하고, 반

응시간은 공기취입시간을 포함하여 1~4시간 범위로 하였다. 용해와 공기취입이 끝나면 알루미늄이나 도가니를 노 밖으로 꺼내고, 용체를 금속판에 부어 냉각하고, 냉각된 용체는 뜨거운 물로 충분히 침출하여, 나트륨염을 지나는 용액과, 분해반응에 의해 생성된 합Co화합물 및 미반응 Stellite로 이루어진 고체를 얻었다. 이 고체들은 여과 후 증류수로 씻어 나트륨염을 충분히 제거하고 경우에 따라 100°C에서 건조하였다. Stellite는 약 700°C 이상으로 가열한 후 냉각하면 자성을 띠는 성질이 있어, 이 성질을 이용하여 분해반응 후 고체들 중 자성을 띠는 미반응 Stellite는 자력선별에 의해 분리한 후 그 무게를 측정하여 식 (1)에 의해 그 반응율을 결정하였다.

$$\text{반응율(\%)} = \frac{(\text{시료의 최초 중량} - \text{미반응부의 중량})}{(\text{시료의 최초 중량})} \times 100 \quad (1)$$

Fe^{3+} 의 제거는 합Co화합물을 9N HCl에 용해하여 CoCl_2 용액을 만들고, 용액의 pH를 10 또는 50% NaOH용액에 의해 약 4로 조절하여 Fe^{3+} 를 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 침전·여과하여 제거하였다.

Fe 제거용액으로부터 수산화코발트 즉 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 의 제조는 다음과 같이 3가지 방법으로 하였다. 즉 CoCl_2 용액 중의 Co를 실온에서 분홍색의 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 로 침전시키기 위해, ① CoCl_2 용액을 농 NaOH 용액에 첨가하거나, 또는 이와 반대로 ② 고체 또는 농 NaOH를 약 35°C 이상의 CoCl_2 용액에 첨가하고, 60°C 이상으로 가열하였다. ③ CoCl_2 용액의 pH를 NaOH로 약 4.1로 조정하고 NaClO 를 첨가하여, Co의 선택적 침전을 피하였다.

침전된 수산화코발트 분말은 100 메쉬 체로 체질하여 -100 메쉬인 것만 약 4~6시간 동안 약 500°C에서 2 l/min의 수소로 환원하였다. 환원 후 Co분말은 tailing의 분율을 결정하였고, 주사전자현미경으로 분말의 크기 및 모양을 관찰하였다. 금속불순물의 분석에는 ICP분석기, 탄소 및 황 분석기(CSA 302), 산소 및 질소 분석기(TC-436)를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 반응율의 조사

Stellite 스크랩을 용융 NaOH와 2시간 동안 접촉시켰을 때, NaOH/Stellite 중량비 및 온도에 따른 반응율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

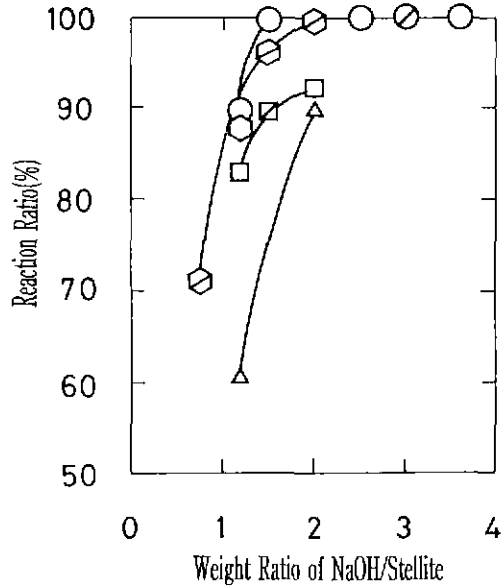


Fig. 3. Reaction ratios plotted against NaOH/Stellite ratios after the 2-hours dissolution of Stellite scrap in molten NaOH at temperatures of 500°C (△), 600°C (□), 650°C (◇), 700°C (○), 750°C (⊙), 800°C (⊗).

이 Fig에 의하면, NaOH/Stellite 중량비가 1.2인 경우 온도가 500°C에서 100°C씩 증가함에 따른 반응율의 증가는, 500°C에서 가장 크게 나타났고, 600°C, 700°C로 높아짐에 따라 차차 둔화되었으며, NaOH/Stellite=2인 경우 온도증가의 효과는 그다지 크지 않아서 750°C에서의 반응율과 850°C에서의 반응율은 각각 99.5 및 99.7로 거의 같았다. 이것은 NaOH/Stellite=1.2일 때는 Stellite에 대한 NaOH양이 절대적으로 적어 온도의 영향을 받지만, NaOH/Stellite=2일 때는 Stellite에 대한 NaOH양이 충분하여 온도의 증가에 민감하지 않은 것으로 여겨진다. 또 750°C 이상에서는 온도가 충분히 높아 분해반응이 신속히 일어나고, 850°C의 경우는 용융 NaOH의 증발 및 유동성의 증가로 용융 NaOH가 도가니의 벽을 타고 넘는 양이 많아져, 용해온도를 너무 높이는 것은 바람직하지 않다고 본다. 또한 NaOH/Stellite 중량비가 0.75~2.0으로 증가함에 따라 반응율은 전체 실험온도에서 민감하게 증가하였으며, 750°C의 경우 NaOH/Stellite=2에서 거의 100%를 나타내었다.

따라서 적은 양의 NaOH를 사용하여 본 스크랩을 완전분해하기 위한 최적조건은, 분해온도로서 750~800°C, NaOH/Stellite 중량비=2임을 알 수 있다. Stellite 성분과

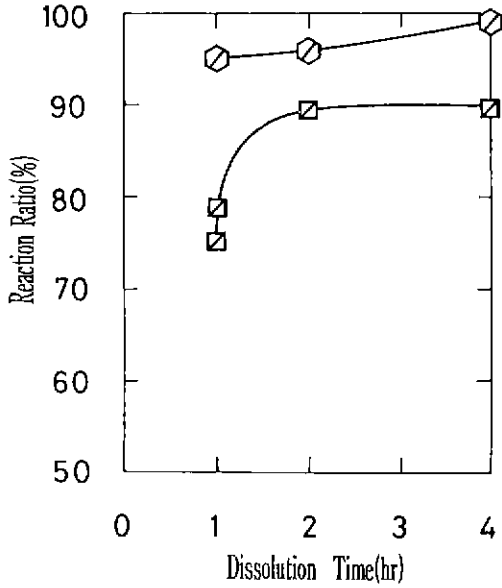
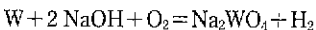
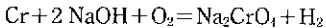
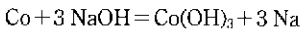


Fig. 4. Reaction ratios plotted against dissolution times of Stellite scrap in molten NaOH at 650°C (□), 750°C (○), with the weight ratio of NaOH/Stellite of 1.5.

Table 2. Chemical composition of the cobalt-bearing compounds.

Elements	Co	Cr	Fe	Ni	C	Mn	Na	Mg
weight %	56.00	0.20	3.20	0.50	0.32	0.04	3.64	0.20

NaOH의 반응에 의해 Co는 주로 Co(OH)_3 , Cr은 Na_2CrO_4 , W은 Na_2WO_4 로 되는 점을 감안하여, 다음 화학반응식에 의해 이론 NaOH/Stellite 중량비를 계산하면 약 1.65~1.85가 된다.



이 값은 앞에서 언급한 최적 NaOH/Stellite 중량비=2와 비교할 때, 過剩度가 비교적 작은 값을 알 수 있다.

반응시간의 영향을 알아보기 위해, NaOH/Stellite=1.5, 반응온도 650°C 및 750°C에서 1, 2, 4 시간 동안 분해한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과에 의하면 반응온도가 비교적 낮은 650°C인 경우에는 반응율의 증가가 2시간 이내에서 있으며, 반응온도 750°C인 경우에는 반응시간이 1시간 이상이면 반응율의 증가가 크지 않아, 분해반응은 산화를 위한 공기의 공급이 원활할 때, 1시간 이내에 대부분 진행됨을 알 수 있다. 이때 공기공급은

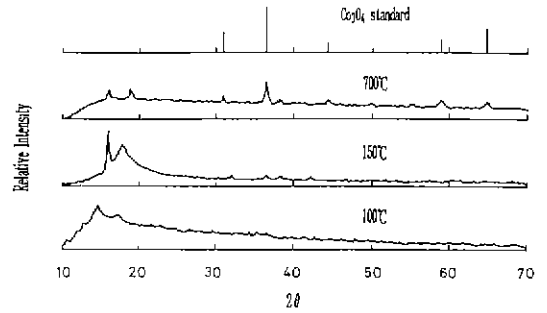


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Co_3O_4 standard and the cobalt-bearing compounds dried or calcined at 100°C, 150°C, and 700°C.

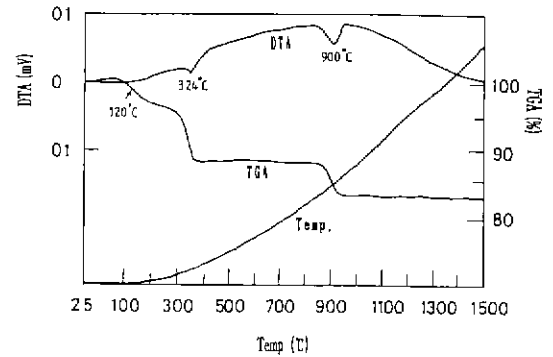


Fig. 6. DTA and TGA curves of the cobalt-bearing compounds.

W과 Cr을 산화시켜 후처리시 물로 쉽게 침출시키기 위해 충분히 할 필요가 있었다.

3.2. 합Co화합물의 성분분석

합Co화합물은 검은 색을 띠었으며, 이 합Co화합물의 성분분석 결과는 Table 2와 같다.

그리고 X-선분석 및 D.T.-T.G.분석 결과는 각각 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다.

Fig. 5의 X-선분석 결과에 의하면, 100°C 가열 시료의 경우 미처 결정화가 이루어지지 않은 것으로 나타났으며, 150°C 가열 시료의 경우 2θ =약 16° 및 약 18°에서 뚜렷한 peak가 나타났지만, 분말 회절자료¹⁴⁾에서 이 물질을 확인할 수 없었다. 700°C로 가열한 시료에서는 150°C로 가열한 시료에서 나타났던 peak가 약화된 반면 Co_3O_4 의 peak가 나타나, 많은 양이 Co_3O_4 로 변태되었음을 알 수 있다. 문헌¹⁵⁾에 의하면, 수산화코발트는 산화상태에 따라 분홍 또는 청색을 나타내는 Co(OH)_2 와 흑색인 Co

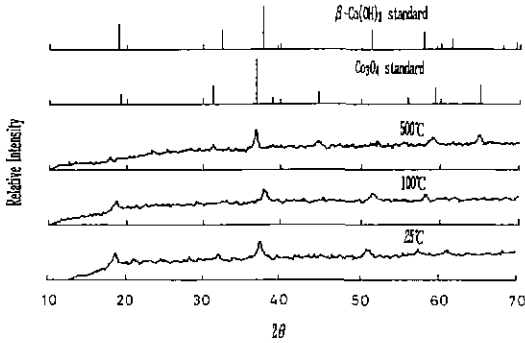


Fig. 7(a). X-ray diffraction patterns of $\beta\text{-Co(OH)}_2$ and Co_3O_4 standards and the Co(OH)_2 precipitates, dried at 25°C, 100°C, and 500°C.

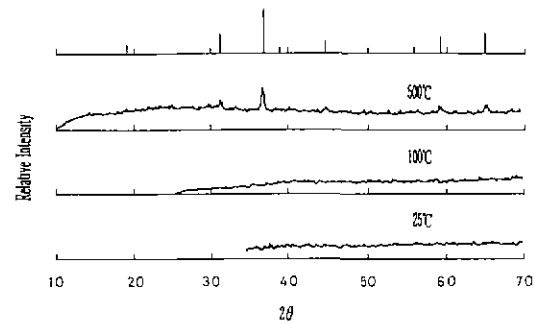


Fig. 7(b). X-ray diffraction patterns of Co_3O_4 standard and the Co(OH)_3 precipitates, dried at 25°C, 100°C, and 500°C.

(OH)₃의 두 가지가 있다. 그 중 Co(OH)_2 는 공기와 접촉하면 Co(OH)_3 로의 산화 때문에 점차 갈색으로 변하며, Co(OH)_3 즉 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 는 100°C에서 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 또는 Co_2O_3 로 변태되고, 계속 가열하면 260°C에서 Co_4O_4 로 되며, 890°C에서 CoO 로 변하는 것으로 되어 있다. 이러한 사항들과 700°C 가열 시료에서 Co_3O_4 가 나타난 점을 결부시켜 해석하면, 100°C 가열 시료의 주성분은 Co_2O_3 의 水和物로 여겨진다.

함Co화합물에는 Co 이외에 다른 성분들도 있지만, Fig. 6의 열분석 결과에서 중량감소는 주성분인 Co_2O_3 의 변태에 의한 것으로 간주하고 해석하면 다음과 같다. 즉 25°C에서 약 330°C까지에 걸쳐서 2단계로 진행된 중량감소는 약 12%로서 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2/3 \text{Co}_3\text{O}_4$ 의 이론적 중량감소 12.7%에 근사한 값이어서, 그 성분이 1 수화물 즉 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 일 것이라고 여겨진다. 또 900°C 전후에서의 중량감소 약 5.5%는 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3 \text{CoO}$ 의 이론적 중량감소 5.8% ($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 기준으로)에 근사한 값이어서,

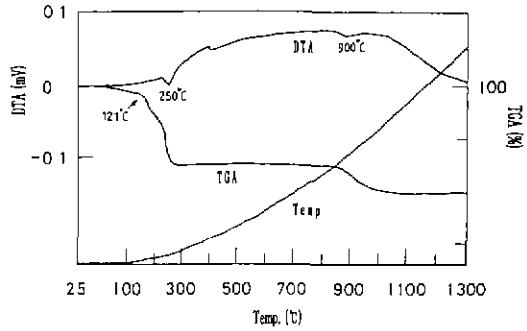


Fig. 8(a) DTA and TGA curves of the Co(OH)_2 precipitate.

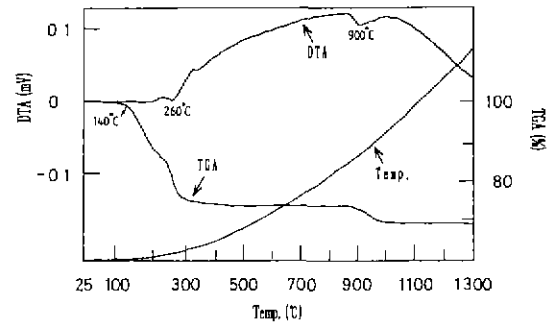


Fig. 8(b) DTA and TGA curves of the Co(OH)_3 precipitate.

앞에서의 X-선분석 결과와 일치하고 있다.

3.3. 수산화코발트의 성분분석

함Co화합물을 HCl에 용해한 CoCl_2 용액으로부터, 침전 제조시의 pH조절에 따라, pH=약 13의 경우는 분홍색 그리고 pH=약 4의 경우는 검은 색을 띠었으며, 이들의 X-선분석 결과는 각각 Fig. 7(a) 및 Fig. 7(b)와 같다. Fig. 7(a)에서 25°C 건조 및 100°C 가열한 분홍색 침전의 주성분은 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 이며, 500°C로 가열한 침전에선 Co_3O_4 의 peak가 나타나, Co_3O_4 로 변태되었음을 알 수 있다. 따라서 침전시 생성된 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 즉 $\beta\text{-CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 가열에 의해 결정수가 날라가고 이 온도에서 생기는 CoO 는 890°C 이하에서는 불안정하여, 일단 안정상인 Co_3O_4 로 변태되는 것으로 해석할 수 있다.

이 침전의 D.T.G.분석결과를 Fig. 8(a)에 나타내었다. 이 Fig에서 25°C에서 121°C까지에서 일어난 중량감소는 X-선분석 결과와 함께 고려하여 볼 때 침전물 중의 수분 증발에 의한 것이고, 121°C 이후의 중량감소 13.9%는 $\beta\text{-Co(OH)}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$ 의 이론적 중량감소 13.6%와 거의 일

Table 3. Chemical compositions of the Co(OH)_2 and Co(OH)_3 precipitates. (unit: weight %)

type	Co	Cr	Ni	Fe	C	Mn	Mg	Na
Co(OH)_2	62.50	0.08	0.63	0.05	0.61	0.05	0.25	0.05
Co(OH)_3	61.03	<0.02	0.16	0.03	—	0.12	0.05	0.36

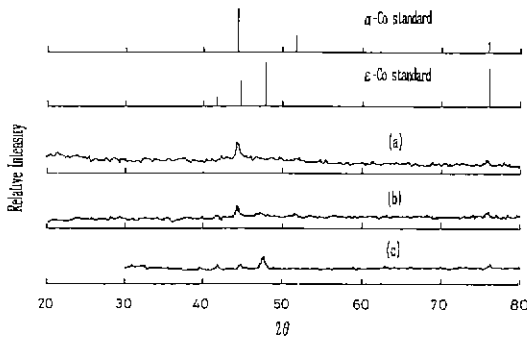


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of α -Co and ϵ -Co standards and the reduction products of (a) Co(OH)_2 and (b) Co(OH)_3 precipitates reduced at 500°C and (c) Co(OH)_3 precipitates reduced at 400°C.

치하고, 또 900°C 이후의 중량감소 5.2%는 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO}$ 의 이론적 중량감소 5.7%에 해당한다. 한편, 검은 색 침전의 경우 Fig. 7(b)에서, 25°C 건조 및 100°C 가열한 시료는 미처 결정화가 이루어지지 않았으며, 500°C로 가열한 침전에서는 분홍색 침전과 마찬가지로 Co_3O_4 의 peak가 나타났다. 따라서 이 비정질 물질은 Co_2O_3 의 수화물로 여겨진다. 그런데 Fig. 8(b)에 나타난 검은 색 침전의 D.T.-T.G.분석결과에 의하면, 140°C에서 300°C 사이에서 일어난 중량감소는 26.4%로서, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2/3\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 이론적 중량감소 27%에 거의 근접하여, 3수화물의 산화 제2코발트임을 알 수 있다. 또한 900°C 전후에서의 중량감소 약 5%는 $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO}$ 의 이론적 중량감소 4.8%($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 기준으로)에 근사한 값이어서, β - Co(OH)_2 의 열분석 결과와 같은 변태를 하고 있다.

수산화코발트의 형태별 ICP분석 결과는 Table 3과 같다.

3.4. Co미분말의 크기, 모양, 순도

수산화코발트의 제조 조건 (2.2항의 ①, ②, ③방법)의 변화에 따른 Co미분말의 X-선분석, 크기 및 모양, tailing

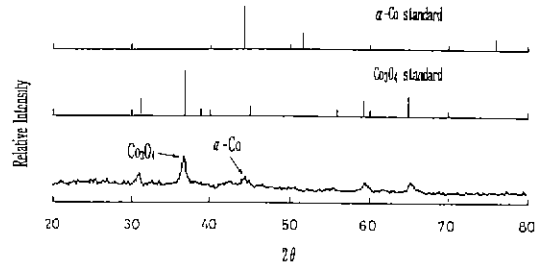


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of α -Co and Co_3O_4 standards and the reduction products of Co(OH)_2 precipitates.

% 및 회수율, 그리고 순도의 차이를 실험결과를 토대로 고찰하면 다음과 같다.

가) X-선 분석

수산화코발트를 수소환원하여 Co미분말을 제조한 본 실험에서, 출발 수산화코발트의 제조 방법에 따른 Co미분말의 X-선분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이 결과에 의하면 환원온도에 따라 α -Co 또는 ϵ -Co의 X-선회절 peak가 나타났다. 즉 Co(OH)_2 및 Co(OH)_3 를 500°C에서 환원한 경우 각각 (a), (b)에서와 같이 모두 α -Co의 회절 peak가 나타났고, 400°C에서 환원한 경우 (c)에서와 같이 ϵ -Co의 X-선회절 peak가 나타났다. 이것은 ϵ -Co \rightarrow α -Co의 변태온도가 422°C인 점과 관련지을 수 있다.

환원 후의 Co분말을 알곤 분위기가 아닌 대기 중에서 취급한 경우의 X-선회절 peak를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 α -Co의 X-선회절 peak는 아주 미약하고 ($2\theta = 44.3^\circ$), 오히려 Co_3O_4 의 X-선회절 peak가 주종을 이루는데 이것은 Co분말의 입도가 극히 미세할 경우, 실온에서 자연발화하여 쉽게 산화 코발트로 변하기 때문이다¹⁶⁾.

나) 크기 및 모양

Co분말의 SEM 사진을 Photo 1에 나타내었다. 이 사진에서 (a)는 Co(OH)_3 침전을 230°C에서 2시간 건조한 후 400°C에서 4시간 동안 수소환원하여 제조한 Co분말의 사진이고, (b)는 Co(OH)_2 침전을 230°C에서 2시간 건조한 후 500°C에서 14시간 동안 수소환원하여 제조한 Co분말의 사진이다. (a)의 경우 약 1.0~1.5 μm 크기의 비교적 구형이어서, 초정합금 제조용 Co분말규격을 만족하고 있다. (b)의 경우는 (a)의 경우보다 훨씬 작아 submicron 크기이며, 앞에서 언급한 바와 같이 자연발화하여 일부 산화 (산소 함량 4.08%)되었고, 구형에서 다소 벗어나고 있다. 그러므로 이러한 submicron 크기 Co분말의 제조 및 사용은 모두 산소를 차단한 glove box에서 이루어져야

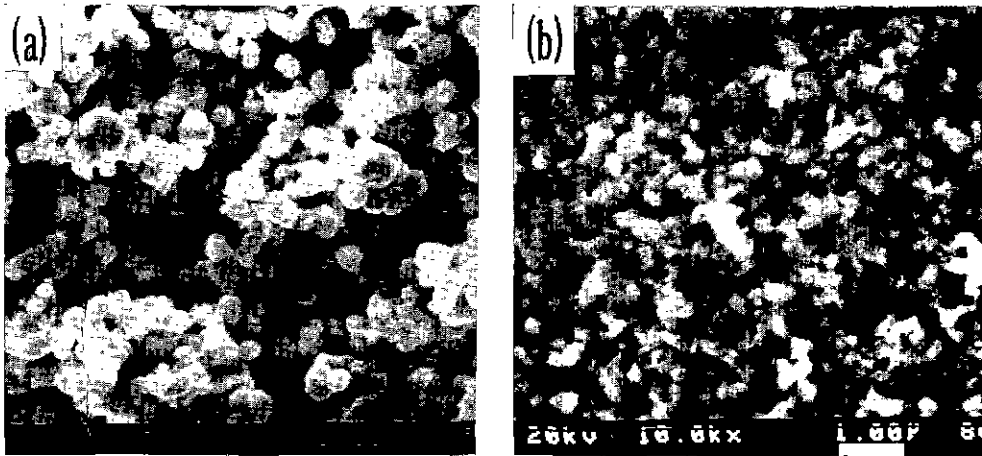


Photo. 1. SEM micrographs of cobalt powders reduced from (a) Co(OH)_3 and (b) Co(OH)_2 precipitates, respectively.

Table 4. Chemical compositions of the commercial cobalt powder for the production of hardmetals and the cobalt powders reduced from the Co(OH)_2 and Co(OH)_3 precipitates. (Unit: weight %)

type	Co	Ni	Fe	C	Mn	Na	Ca	Mg	Si	Cu
commerical powder	>99.0	<0.2	<0.02	<0.04	<0.01	<0.03	<0.02	<0.01	<0.01	<0.05
powder from Co(OH)_2	99.30	0.30	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	—	<0.005
powder from Co(OH)_3	99.50	0.16	0.01	0.01	0.01	<0.02	<0.01	<0.01	—	<0.005

한다.

다) tailing % 및 회수율 %

-100 메쉬인 Co(OH)_2 또는 Co(OH)_3 를 체질로 분리하고 환원한 결과, tailing이 Co(OH)_2 로부터 제조된 분말에는 거의 없었고, Co(OH)_3 로부터 제조된 분말에는 2% 미만이었다. 그리고 Stellite 스크랩으로부터의 Co 회수율은 Co(OH)_2 방법으로 제조한 경우 약 86%이었고, Co(OH)_3 방법에서는 약 75%이었다.

라) 순도

시판되는 초경합금 제조용 Co분말의 대표치 및 본 연구에서 제조한 Co분말의 종류별 분석치를 Table 4에 함께 나타내었다. 이 결과에 의하면 본 연구에서 제조한 Co분말의 화학적 순도는 시판되고 있는 초경합금 제조용 Co분말의 규격 범위 내에 들어가고, 다만 Co(OH)_2 침전으로부터 제조한 Co분말의 경우 Ni의 함량이 규격 범위를 벗어나고 있을 뿐이다.

4. 결 론

Stellite 스크랩을 용융 NaOH로 분해하고 이로부터

Co微粉末을 제조한 본 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Stellite 스크랩을 용융 NaOH로 완전분해하기 위한 최적조건들은 반응온도 약 $750\sim 800^\circ\text{C}$, NaOH 사용량은 중량비로 Stellite의 약 2배, 분해반응 시간은 공기의 공급이 원활할 때 1시간 이내이었고, 이때의 함Co화합물은 $\text{Co}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 에 가까웠다.
2. 함Co화합물을 HCl에 용해한 CoCl_2 용액으로부터 pH조절에 따라, pH=약 13의 경우는 분홍색 $\beta\text{-Co(OH)}_2$, 그리고 pH=약 4의 경우는 검은 색 $\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 즉 Co(OH)_3 가 침전되었다.
3. Co(OH)_3 침전을 230°C 에서 2시간 건조한 후 400°C 에서 4시간 동안 수소환원하여 제조한 Co분말은, 약 $1.0\sim 1.5\mu\text{m}$ 크기의 비교적 구형이어서, 초경합금 제조용 Co분말 규격을 만족하였으며, Co(OH)_2 침전을 230°C 에서 2시간 건조한 후 500°C 에서 14시간 동안 수소환원하여 제조한 Co분말은 submicron 크기이며, 자연발화하여 일부 산화(산소 함량 4.08%)되었고, 구형에서 다소 벗어났고, Ni의 함량도 규격 범위를 약간 벗어났다.

4. Stellite 스크랩으로부터의 Co 회수율은 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 방법으로 제조한 경우 약 86%이었고, $\text{Co}(\text{OH})_3$ 방법에서는 약 75%이었다.

후 기

본 연구는 1991년도 한국과학재단의 핵심전문연구비 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. B.H. Rosof : "Process for Recovering Valuable Metals from Superalloy scrap", U. S. Pat. No. 4, 173, 467 (1979).
2. R.A. Scheithauer, M.J. Miller, and C.D. Vanderpool : "Recovery of Cobalt", U. S. Pat. No. 4, 594, 230 (1986).
3. C.D. Vanderpool, R.A. Scheithauer and R.G. Gingerich : "Recovery of Cobalt", U. S. Pat. No. 4, 608, 235 (1986).
4. J.E. Ritsko, H.L. Acla, and C.D. Vanderpool : "Method for Producing Extra Fine Cobalt Metal Powder", U. S. Pat. No. 4, 184, 868 (1980).
5. R.G. Gingerich, T.R. McClintic, and Monroeton : "Method for Producing Cobaltic Hexamine Compounds and Cobalt Metal Powder", U. S. Pat. No. 4, 218, 240 (1980).
6. R.A. Scheithauer, C.D. Vanderpool, and M.J. Miller : "Method for recovering cobalt from hexamine cobaltic(III) solution", U. S. Pat. No. 4, 804,407 (1989).
7. R.A. Scheithauer, C.D. Vanderpool, and M.J. Miller : "Production of Pure Cobalt Metal Powder", U. S. Pat. No. 4, 612, 039 (1986).
8. R.G. Gingerich, and R.A. Scheithauer : "Method for Producing Cobalt Metal Powder", U. S. Pat. No. 4, 329, 169 (1982).
9. M.J. Miller : "Method for Producing Fine Cobalt Metal Powder", U. S. Pat. No. 4, 705, 559 (1987).
10. M.J. Cheresnowsky : "Method for Producing Fine Cobalt Metal Powder", U. S. Pat. No. 4, 798, 623 (1989).
11. M.J. Miller, and R.A. Scheithauer : "Method for Separation of Cobalt from Nickel", U. S. Pat. No. 4, 965, 116 (1990).
12. B.N. Doyle, W.H. Selbt, K.M. Sarker and M.R. Benz : "Production of ultrafine cobalt powder from dilute solution", U. S. Pat. No. 4, 093, 450 (1978).
13. 中澤 廣, 宮本 鎮郎, 佐藤 敏人 : "鹽酸酸性エッチング廢液からの鐵イオンの選擇的沈澱除去, 資源·素材學會誌 106(3) 145-149 (1990).
14. W.F. McClune(Ed.) : "Powder Diffraction File, Inorganic Phases", JCPDS International Centre for Diffraction Data, (1989).
15. F.D. Snell, C.L. Hilton and L.S. Ettre(Ed.) : "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", New York, Interscience Publishers, 10, 338-9, 341-2 (1979).
16. M.J. Cheresnowsky, and C.D. Vanderpool : "Method for Producing Cobalt Metal Powder", U. S. Pat. No. 4, 469, 505 (1984).