

재활용 APT를 이용한 WO₃ 제조와 WC-Co의 용사코팅

정준기¹ · 김성진¹ · 온진호¹ · 문흥수² · 피재환³ · 하태권⁴ · 박상엽[#]

WO₃ Fabrication and Thermal Spray Coating of WC-Co using Recycled Ammonium Paratungstate (APT)

J. K. Chung, S. J. Kim, J. H. On, H. S. Moon, J. H. Pee, T. K. Ha, S. Y. Park

(Received April 4, 2015 / Revised May 15, 2015 / Accepted June 2, 2015)

Abstract

The possibility of chemical precipitation for recycled ammonium paratungstate (APT) was studied. WO₃ particles were synthesized by chemical precipitation method using a 1:2 weight ratio of APT:DI-water. At the 500°C sintering temperature, the X-ray diffraction results showed that APT completely decomposed to WO₃. For the granulated powder WC-Co, vacuum heat treatment at proper temperatures increases tap density and flow-ability. Hardness of the WC-Co thermal spray coating layer was measured in the range HV 831~1266. Spray conditions for the best characteristic values were an oxygen flow rate=1500 scfh, a fuel flow rate = 5.25gph and a gun distance = 320mm.

Key Words : WO₃, APT, Chemical Precipitation, Hard metal, Thermal Spray Coating

1. 서 론

초경합금은 탄화물계 분말과 인성을 가지는 Co 합금의 소결체로서 WC/Co가 주로 사용되고 있으며, 경도가 높고 내마모성, 내충격성, 내식성이 우수하다. 최근에는 정밀가공산업의 수요증가로 초경 소재의 수요가 급증하고 있다. W 원료인 APT (Ammonium paratungstate, (NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂] · 4H₂O)는 중국에서 많은 양이 생산되고 있으나, 중국 정부의 원료수출 통제 정책으로 가격이 급상승하고 있는 상황으로 W원료의 수급 및 확보에 어려움이 예상되고 있기에 국내 초경을 이용한 재활용 공정 기술개발이 필요하다.

W 초경합금 스크랩 활용을 위한 재활용 기술은 화

학적 처리법, 전기분해법 및 아연(Zn)법 등이 있다 [1~3]. 이러한 W 재활용 공정들의 최종 생산물은 암모니아와 텅스텐으로 구성된 화합물인 APT이며, WC 제조는 APT의 암모니아, 결정수 분해를 통해 WO₃ 분말로 제조하여 환원 및 탄화 공정으로 이루어진다. APT를 WO₃로 제조함에 있어, 열분해법은 화학공정에 비해 비교적 많은 연구가 이루어졌다[4-6]. 그러나 많은 양의 APT를 WO₃로 제조함으로써 발생하는 다량의 암모니아 가스 발생으로 인한 환경문제, 시설투자 등의 경제성으로 인해 국내 기업에서는 WO₃를 수입하여 환원 및 탄화하는 공정으로 WC를 제조한다. 향후 폐초경 스크랩의 재활용 활성화를 위해서는 친환경적이면서 대량화, 경제성을 고려한 미분말화 공정의 APT 분해 기술개발이 필요하다.

1. 강릉원주대학교 파인세라믹 지역기술혁신센터

2. ㈜세원하드페이징 부설연구소

3. 한국세라믹기술원 도자세라믹팀

4. 강릉원주대학교 신소재금속공학과

Corresponding Author : Technology Innovation Center for Fine Ceramics, Gangnung-wonju National University, E-mail: sypark@ gwnu.ac.kr

본 연구에서는 폐초경 공구로부터 재활용 기술로 얻어진 APT를 이용하여 화학침전법으로 WO_3 분말을 제조하고, 환원 및 탄화 공정을 통해 제조된 WC와 Co를 용사코팅용 분말로 사용하여 고속화염용사 코팅에 의한 특성을 연구하였다.

2. WO_3 분말 제조

2.1 화학침전법

출발원료인 APT에서 WO_3 분말 제조는 화학침전법으로 하였다. APT 분말은 한국세라믹 기술원에서 초경합금 스크랩을 고온산화법으로 분해하여 제조한 것을 사용하였다. 화학침전법 공정에서는 APT 분말과 증류수를 1:2의 비율로 반응조에 투입하여 히팅덴틀에서 200°C 를 유지하면서 황산 30ml를 넣고 완전히 혼합 반응되도록 제어하면서, AMT (Ammonium Meta Tungstate) 결정상이 되면 황산 (H_2SO_4)을 일정량 넣어주면서 $\text{pH}=1.5\sim 2$ 를 유지하였다. 이러한 화학반응으로 제조된 $WO_3 \cdot xH_2O$ 가 침전되도록 일정시간을 유지하며, 상단의 부유물은 버리고 2~3번의 수세 과정을 거친 분말을 건조시켰다.

APT의 열적특성 분석을 위해서 Thermogravimetric (TG)/ Differential Thermal Analysis (DTA) (Simultaneous TG System, STA409PC, Netzsch)를 이용하여 상온에서 $1,000^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 대기압 분위기에서 측정하였다. APT 및 WO_3 분말의 결정상 분석은 X-선 회절분석기(18kW XRD, D/Max-2500, Rigaku)를 이용하여 $4^\circ/\text{min}$ 의 스캔속도로 $2\theta=15\sim 70^\circ$ 범위에서 측정하였고, 입자 크기는 입도분석기(Particle Size Analyzer, LS230, Beckman Coulter) 이용하여 측정 평가하였다. 시편의 미세구조는 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM, S-4700, Hitachi)으로 관찰하였다.

최종인 열처리를 위해서는 TG/DTA 분석으로 열처리 온도를 정하였고 그 결과는 Fig. 1에 보여준다. TG APT 분말의 무게감량은 10.31% 무게감량을 보여주었는데 이는 H_2O 및 암모니아 가스의 휘발로 판단할 수 있으며, 500°C 이상에서는 무게감량 변화가 없는 것으로 분석하였다. 주요한 흡열 반응은 168°C , 247°C , 312°C , 442°C , 545°C , 662°C 에서 발열반응은 422°C , 517°C 에서 생겼으며 662°C 이후에서 반응이 종결되었다. 일반적으로 $100\sim 220^\circ\text{C}$ 에서는 $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42})$ 가 $(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 2H_2O + 4NH_3$ 로 즉, 수용성이 있는 AMT (Ammonium MetaTungstate) 결정상이 형성되

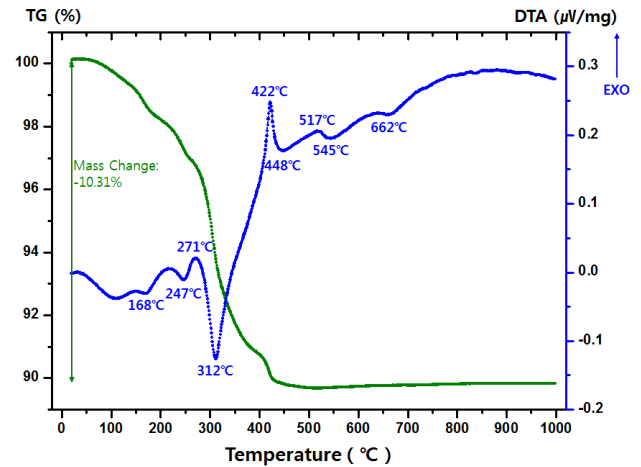


Fig. 1 TG/DTA patterns for up-cycled APT powder

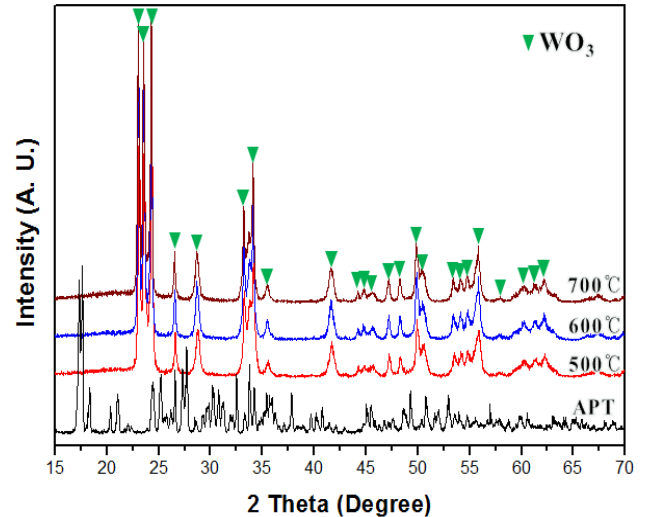


Fig. 2 XRD 0-2θ patterns of APT were sintered at various heating temperature

는데, 열분석 결과를 통해서 168°C 에서 AMT 결정상이 형성되는 것으로 판단할 수 있었으며, $220\sim 450^\circ\text{C}$ 에서는 AMT가 분해되면서 ATB (Ammonium Tungsten Bronze)가 형성되어진다[7]. 이보다 높은 온도에서는 암모니아 가스와 나머지 결정수가 휘발되면서 WO_3 결정상을 얻을 수 있기에 열처리 온도가 500°C 이상에서 APT가 분해됨을 확인할 수 있었다.

열분석 실험을 통해 얻은 데이터를 참조하여 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 열처리 온도 500°C , 600°C , 700°C 에서 4시간 유지하면서 열처리 한 시편의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 500°C 이상의 열처리 온도구간에서는 APT가 WO_3 로 결정상이 변화하며, 열

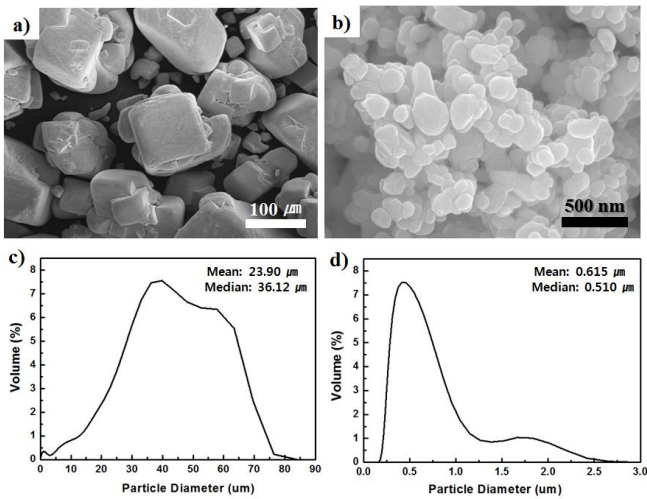


Fig. 3 SEM micrographs of (a) recycling APT as starting materials and (b) WO₃ fabricated by chemical precipitation. Particles size analysis of (c) APT and (d) WO₃ fabricated by chemical precipitation

처리 온도가 증가함에 따라 XRD 피크의 강도가 증가하는 경향을 보였는데 이는 입자 성장이나 불순물의 제거 효과에 의한 결정상의 성장으로 인한 것으로 판단된다. 분석 및 열처리 실험 결과에 의해 건조된 APT분말은 최종적으로 500℃에서 4시간 열처리 하였다.

2.2 WO₃ 분말 특성

화학침전법으로 제조된 WO₃의 미세구조 및 입도 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 재활용된 APT 결정 형태는 구형이 아닌 입방정 형태에 가까운 구조를 보여주고 있으며, 화학침전법으로 제조된 WO₃는 균일한 구형 입자들로 구성되어 있었다. 평균 입자크기는 APT가 약 23.90 μm, WO₃가 약 0.615 μm을 나타내었다. 작은 입자로 구형화된 WO₃를 제조할 수 있었는데, 이는 비표면적을 높이며 향후 환원-탄화-소결 공정에서 반응성이 향상되는 효과를 가져다 줄 수 있을 것이다.

3. WC/Co용사 코팅

3.1 용사 분말 제조 및 특성

화학침전법으로 제조된 WO₃ 분말을 환원 및 탄화 공정을 통해 제조된 WC 분말과 Co를 분무건조기로

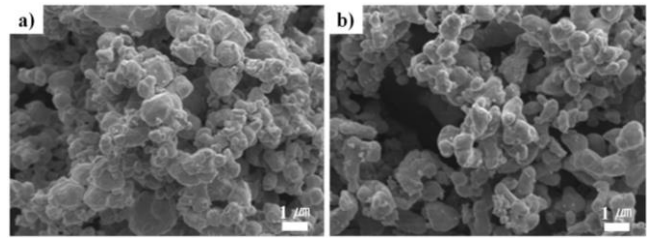


Fig. 4 SEM micrographs of WC and Co as starting materials for thermal spray: (a) WC powder and (b) Co powder

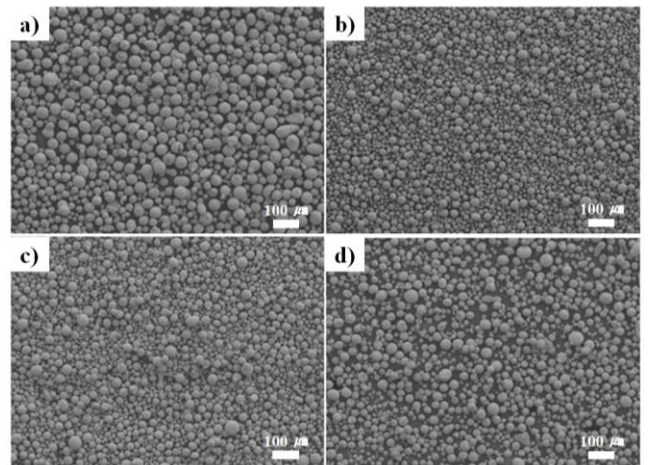


Fig. 5 SEM micrographs of thermal spray powder for WC-Co/Ethanol volume difference: (a) Sulzer-Metco WC-Co thermal spray, (b) 15 vol% (c) 18 vol% and (d) 22 vol%

용사용 분말을 제조하였다. 본 연구에 사용된 WC 분말과 Co 분말의 미세구조 사진은 Fig. 4에 나타내었다. SEM 관찰에서 WC-Co 용사 분말에 사용되는 WC 분말의 평균입자 크기는 1.35 μm이고 Co 분말의 경우 1.0 μm의 분말을 사용하였다.

WC-Co/ethanol의 vol%에 따른 과립 특성을 알아보기 위하여 vol%를 변화시켜 제조한 과립의 미세구조 사진은 Fig. 5에서 보여준다. WC-Co의 vol%가 낮아질수록 동일한 분무조건에서 제조된 WC-Co의 용사 분말 입자 크기가 작아지는 것을 볼 수 있었으며, 22vol%일 경우 상용화된 Sulzer-Metco사의 WC-Co 용사 분말과 거의 유사한 크기를 갖는 용사 분말을 제조할 수 있었다. 이러한 결과는 분말의 vol%가 낮아짐에 따라 슬러리의 점도가 낮아졌으며, 생산성 및 경제성을 고려하여 WC-Co의 vol%를 증가시켜 실험을 진행하였다. 30vol% 슬러리의 경우 필터

링 자체가 어려웠으며, 분무건조 과정에서 슬러리가 굳는 현상에 의해 분무건조가 불가능하였으며, 본 연구에서는 생산에 적합한 조건은 20~22vol%이었다.

바인더 첨가량에 따른 과립 제조 특성을 알아보기 위하여 바인더 첨가량을 0 wt%~0.5 wt%까지 첨가량을 변화시켜 용사 분말을 제조하였는데 바인더 첨가량이 0.4wt% 이상이었을 경우 구형의 용사 분말이 제조되지 않고 중공상이나 도넛형태의 용사 분말이 제조되었는데 이는 분무 건조시 표면에서부터 에탄올의 증발 및 건조가 일어나며 내부에 존재하는 용매가 모세관 현상에 의해 외부로 이동하여 건조되며, 이때 과량의 바인더는 높은 점도로 인해 모세관에 의해 표면으로 이동하는 용매량보다 내부에서 열풍에 의해 기화되는 속도가 빠르게 되므로 내부에서 용매의 기화로 인한 과립의 내부 터짐 현상으로 이와 같은 현상이 발생한 것으로 판단된다. 바인더 첨가량이 0.1wt% 이하로 첨가되었을 경우 과립 표면 매끄럽지 않고 거친 형상을 나타내었으며, 이것은 바인더 함량이 낮음에 따른 낮은 표면 장력에 의해 0.1wt% < 0.75wt% < 0.05wt% < 0.25wt%로 함량이 낮아질수록 보다 과립 표면이 보다 거친 용사 분말이 제조되었다.

중합도 70,000 을 갖는 비수계 바인더를 실험한 결과 0.1~0.2wt%에서 도넛이나 중공상 없고 용사 분말 표면이 매끄러운 분말을 제조할 수 있었다.

3.2 열처리 온도에 따른 과립 특성 평가

분무건조된 WC-Co 과립은 용사 분말로 사용하기 위해서는 열처리를 통한 과립을 이루는 입자들 간의 결합력을 필요로 하는데 이는 용사 코팅 투입 및 용사 코팅 공정에서 과립의 파괴가 일어나며, 이때 파괴된 과립 입자들은 코팅되지 않고 비산되기 때문이다.

WC-Co 분말의 열처리는 진공열처리의 카본도가 니에 WC-Co 과립을 적재한 후 5°C/min 의 승온속도와 700°C에서 1,250°C까지 온도범위에서 2 시간 유지 후 냉각하는 열처리를 진행하였으며 미세구조 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 온도를 달리하여 제조한 용사 분말의 미세구조 관찰에서 1,050°C 열처리 온도까지는 WC-Co 로 구성된 과립의 1차 입자들의 성장은 관찰되지 않았다.

열처리 온도 700°C에서의 과립은 분급 공정에서

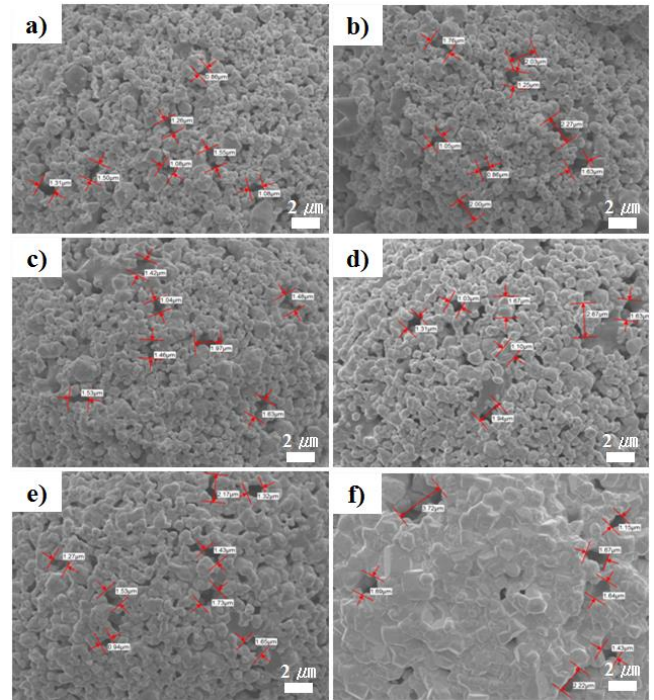


Fig. 6 SEM micrographs of thermal spray powder for WC-Co sintered at various temperatures: (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1,000°C, (e) 1,050°C and (f) 1,250°C

쉽게 부서져 낮은 과립 강도를 갖는 열처리 온도였으며, 열처리 온도가 증가할수록 WC-Co 용사분말의 겉보기밀도와 유동성이 증가하였다. 겉보기밀도와 유동성의 증가는 용사 공정중 동일한 시간에 보다 두꺼운 코팅층을 육성할 수 있는 결과를 나타냈으며, 열처리 온도가 1,250°C에서는 1차 입자들이 완전히 소결되었다. 따라서 겉보기밀도와 유동성이 가장 우수하며 열처리 후 입자의 분급 등 생산성을 고려한 소결 조건은 1,050°C의 열처리 온도에서 중합도 70,000 을 갖는 비수계 바인더를 0.1~0.2wt% 첨가한 실험에서 도넛이나 중공상이 없고 용사 분말 표면이 매끄러운 분말을 제조할 수 있었다.

3.3 용사 코팅 특성

고속화염용사는 2,000~2,500°C의 화염온도와 2,000m/s의 고속화염에 의해 기존 대기 플라즈마 용사 코팅에 비해 WC분말의 조성 변화가 거의 없으며, 또한 빠른 화염 속도에 의해 보다 치밀한 코팅층을 얻는 특성이 있다. 동일한 WC-Co 용사

Table 1 WC-Co thermal spray condition

Specimen	Sample No.	Oxygen Flow Rate (SCFH)	Fuel Flow Rate (GPH)	Gun distance (mm)
Commercial WC-Co thermal powder (Sulzer Metco)	1	1450	4.75	320
	2	1450	5	340
	3	1450	5.25	360
	4	1500	4.75	340
	5	1500	5	360
	6	1500	5.25	320
	7	1550	4.75	360
	8	1550	5	320
	9	1550	5.25	340
Recycled WC-Co thermal powder	1	1450	4.75	320
	2	1450	5	340
	3	1450	5.25	360
	4	1500	4.75	340
	5	1500	5	360
	6	1500	5.25	320
	7	1550	4.75	360
	8	1550	5	320
	9	1550	5.25	340

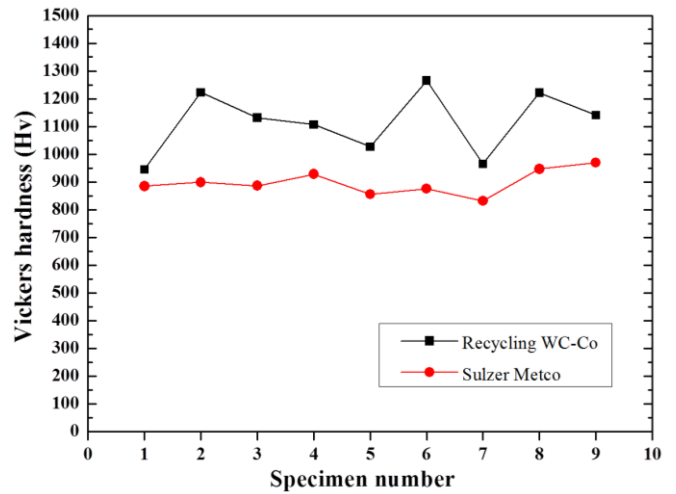


Fig. 7 Vickers hardness of thermal spray coating

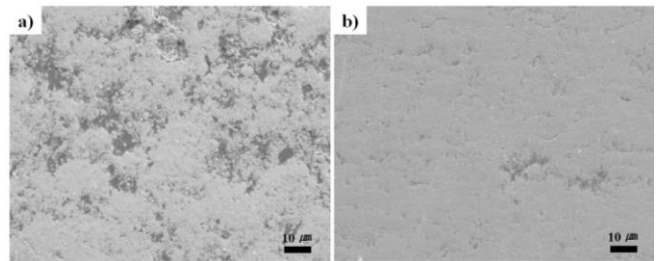


Fig. 8 Cross-Sectional SEM images of thermal spray coating layer: (a) Sulzer Metco WC-Co and (b) recycled WC-Co

분말도 용사 코팅 조건에 따라 많은 기계적 물리적 특성 차이를 나타냄에 따라 다구찌 실험법을 이용하여 최적의 용사 코팅 조건을 도출하고자 하였다. 코팅층의 경도는 마이크로비커스경도시험기 (ZWICK/ROEIL, ST2000)를 이용하여 0.3kgf하중에서 10초 유지하여 측정하였다.

용사 코팅 공정에 많은 영향을 미치는 산소투입량, 연료 투입량, Gun 거리 3개 인자를 변화시켜 WC-Co 용사 코팅 조건의 실험을 진행한 조건은 Table 1에 나타내었으며, 이에 따른 경도값 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

WC-Co 용사 분말을 고속화염용사 조건에 따라 코팅한 결과, WC-Co 코팅층의 두께는 약 200 μm였으며, 경도 값은 Hv 831~1266 범위로 측정되었다. 재활용된 분말을 사용한 코팅층이 상용화 분말인 Sulzer Metco 보다 좋은 경도 값을 보여주었다.

Fig. 8은 고속용사코팅층의 단면을 보여주는 미세구조사진으로 Sulzer Metco 분말로 코팅했을 때보다 재활용된 분말로 코팅하였을 때 미세조직이 치밀함을 관찰할 수 있었다.

Sulzer Metco WC-Co 분말과 재활용된 분말을 사용한

고속용사코팅 결과를 비교하면 Sulzer Metco WC-Co 분말의 경우 너무 치밀화 되어 있기 때문에 고속화염용사시에 splat 구조 형성이 어렵다. 재활용된 분말의 경우 입자가 neck 만 형성되었기 때문에 용사 코팅시 쉽게 splat 구조가 형성되면서 치밀한 막 특성을 나타내기 때문에 경도가 높은 것으로 사료된다.

4. 결론

재활용 APT의 활용 연구를 위해 화학침전법으로 WO₃ 분말을 제조하고 이를 환원-탄화 공정으로 WC 분말을 제조한 후, 고속용사법으로 WC-Co 코팅한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 재활용 APT 분말은 화학침전법으로 500°C/4h 열처리조건에서 제조하였으며, 제조된 텅스텐 산화물 분말은 WO_{2,9}의 블루텅스텐이 아닌 노란색을 띠는 WO₃임을 육안으로 확인하였고 XRD 분석에서도

WO₃ 결정상이 형성됨을 확인하였다.

(2) 화학침전법으로 제조한 WO₃분말은 ~0.6 μ m의 입자크기를 보였으며, 입도 및 입자 형상 조절이 용이하였다. 따라서, 화학침전법에 의한 WO₃ 합성은 대량 생산 공정과 미세가공용 초경공구 제조 분말 용에 매우 적합한 공정임을 확인 할 수 있었다.

(3) 과립화된 WC-Co 분말을 진공열처리 하였을 경우 열처리 온도가 높아짐에 따라 겉보기밀도, 유동성이 증가하였으며, 1,250 $^{\circ}$ C의 높은 열처리 온도에서는 입자 소결에 의해 분급이 불가능하였고, 1,050 $^{\circ}$ C에서 가장 우수한 열처리 특성을 나타내었다.

(4) 고속용사법에 의한 WC-Co 코팅층의 경도 값은 Hv 831~1266 범위로 측정되었으며, 가장 우수한 특성 값을 나타내는 용사 조건은 산소투입량(schf) 1500, 연료투입량(gph) 5.25, Gun 거리(mm) 320 였다.

후 기

본 연구는 광역경제권연계협력사업(텅스텐자원 Up-Cycling)을 통한 초경 산업생태계 구축사업의 연구비로 수행하였음

REFERENCES

[1] B. F. Kieffer, 1986, Processes for the Recycling of

Tungsten Carbide Scrap, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., Vol. 5, No. 2, pp. 65~68.

[2] T. M. Latha, S. Venkatachalam, 1989, Electrolytic Recovery of Tungsten and Cobalt from Tungsten Carbide Scrap, Hydrometallurgy, Vol. 22, No. 3, pp 353~361.

[3] E. Lassner, 1995, From Tungsten Concentrates and Scrap to Highly Pure Ammonium Paratungstate(APT), Int. J. Refract. Met. Hard Mater., Vol. 13, No. 1, pp 35~44.

[4] A. K. Basu, F. R. Sale, 1977, The Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate, J. Mater. Sci., Vol. 12, No. 6, pp. 1115~1124.

[5] S. A. A. Mansour, M. A. Mohamed, M. I. Zaki, 1988, Thermal Decomposition and the Creation of Reactive Solid Surfaces. V. The Genesis Course of the WO₃ Catalyst from Its Ammonium Paratungsten Precursor, Thermochem. Acta, Vol. 129, No. 2, pp. 187~196.

[6] M. S. Marashi, J. V. Khaki, S. M. Zebarjad, 2012, Comparing Thermal and Mechanochemical Decomposition of Ammonium Paratungstate(APT), Int. J. Refract. Met. Hard Mater., Vol. 30, No. 1, pp. 177~179.

[7] T. M. Taylor, 1902, The Ammonium Tungstates, J. Am. Chem. Soc., Vol. 24, pp. 629~643.