

## Superalloy 스크랩으로부터 Co 微粉末의 제조(1) (Superalloy 스크랩의 아연처리)

박문경 · 이영근\*

충북대학교 재료공학과, \*대우중공업(주) 중앙연구소

### Production of Fine Cobalt Metal Powders from Superalloy Scrap(1) (Treating Superalloy Scrap with Zinc)

Moon-Gyung Park and Young-Geun Lee\*

Dept. of Materials Eng., Chungbuk National University

\*Corporate R & D Institute, Daewoo Heavy Industries Ltd.

#### 요 약

Co의 리사이클링을 원활히 하기 위하여 피상 superalloy 스크랩을 용융Zn으로 분해할 때의 최적처리조건을 조사하였다. 조사한 superalloy는 Co-기 Mar-M-509와 X-45 그리고 Ni-기 Rene 80이었다. Zn/스크랩 비율이 1.5~6.5인 장입물을 질소 분위기에서 750~900℃에서 1~7.5시간 동안 가열하였다. 용융된 Zn은 스크랩을 용해하였고, Zn은 850~900℃에서 4~6시간 동안 진공증류하여 제거되었다. Mar-M-509와 Rene 80의 최적 처리 조건은 용해온도 약 850℃, Zn/스크랩 비율 약 5, 그리고 용해시간 약 5.5시간이었다. Zn처리 superalloy 생성물은 쉽게 부서러졌으며, 산 용액에 의해 빠르게 침출되었다. Mar-M-509 또는 Rene 80의 경우, 미처리 스크랩(9mm 조각)을 화학양론량 5배의 6N HCl로 90℃에서 3시간 동안 처리하면 침출도는 약 1.5~7.2%에 지나지 않았으나, Zn처리 생성물(-20 메쉬의 것)의 침출도는 약 89.0~93.0%나 되었다.

#### ABSTRACT

Treating bulk superalloy scrap with molten zinc has been studied to facilitate recycling and recovery of cobalt. Superalloys investigated were the cobalt-base Mar-M-509 and X-45 and the nickel-base Rene 80. Charges with Zn/scrap ratios of 1.5~6.5 were heated to 750~900℃ for 1~7.5 hours in a nitrogen atmosphere. The molten zinc dissolved superalloy scrap and zinc was removed by vacuum distillation at 850~900℃ for 4~6 hours. It has been concluded that the optimum conditions of decomposition for Mar-M-509 and Rene 80 were dissolution temperature of about 850℃, Zn/scrap ratio of about 5, and dissolution time of about 5.5 hours. The zinc-treated superalloy products were friable and reacted rapidly with acid solutions. Leaching 9mm pieces of unalloyed Mar-M-509 or Rene 80 with 5 times the stoichiometric amount of 6N HCl at 90℃ for 3 hours dissolved about 1.5~7.2%, while leaching of the minus 20-mesh products dissolved about 89.0~93.0%.

#### 1. 서 론

Superalloy는 고온에서 강도 및 耐creep성을 지니도록 개발된 합금으로, 항공기 발전 산업 등에서 가스터빈 및 엔진 blade 등 내열재료에 주로 이용되고 있으며, 주성분에 따라서 Co-기, Ni-기 및 Fe-기 superalloy 등으로 나뉜다.<sup>1)</sup> 그중 Co-기 및 Ni-기 superalloy의 Co함량은 각각 52~68%, 8.5~22%로서 Co 2차자원으로서

유망하다고 할 수 있다.

스크랩으로부터 금속성분을 회수하는 방법으로는 우선 시료를 침출하고, 다음 침출액으로부터 목적성분의 이온을 분리하여 처리하는 방법이 일반적이다. 그런데 피상의 superalloy 스크랩을 그냥 침출할 경우, 스크랩의 내산화성 및 내부식성 등 때문에 그 침출속도가 매우 느려, 적당한 전처리에 의해 스크랩의 크기를 작게 하거나 또는 다공질 조직으로 바꾸어 침출속도를

Table 1. Compositions of the superalloy scraps.

| Sample    | Composition(weight %) |       |       |      |      |      |      |       |      |       |
|-----------|-----------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|
|           | Co                    | Cr    | Ni    | W    | Ta   | C    | Fe   | Mo    | Ti   | Al    |
| Mar-M-509 | 53.33                 | 23.10 | 10.20 | 7.20 | 3.70 | 0.58 | 0.50 | <0.10 | 0.23 | <0.30 |
| X-45      | 52.31                 | 27.80 | 10.30 | 7.60 | 0.05 | 0.24 | 0.09 | <0.05 | -    | -     |
| Rene 80   | 9.20                  | 14.10 | 60.42 | 4.00 | -    | 0.16 | 0.08 | 4.00  | 4.94 | 3.05  |

증가시킬 필요가 있다.

Brooks 등<sup>2)</sup>은 절삭 및 가공에 의해 발생하는 turnings, borings, 그리고 grindings 등을 용해하기 위해 염산 침출시 염소를 투입하였다. Kenworthy 등<sup>3)</sup>은 괴상의 스크랩을 기계적 방법으로 또는 산화에 의해 미세한 입자들로 분쇄하여 침출을 시도하였다. Baggott 등<sup>4)</sup>은 스크랩 중에서 미세한 입자들을 염산에 용해하였다. Kruglikov 등<sup>5)</sup>은 전해방법을 이용하였다. 이러한 방법들은 작은 크기의 스크랩만을 선별하여 사용하거나, 또는 기계적 분쇄 및 전기화학적 처리를 위한 고가의 설비를 요하며, 따라서 일반적으로 다양한 크기 및 형태를 지니는 스크랩들에 그대로 적용할 수 없는 제약이 따른다.

괴상 스크랩을 보다 일반적으로 처리하기 위하여, Atkinson<sup>6)</sup>은 스크랩을 Al과 함께 용해하여 쉽게 파쇄되고 산 침출이 용이한 금속간 화합물을 제조하는 방법을 조사하였다. 또, Atkinson 등<sup>7)</sup>은 초경합금 스크랩의 처리방법으로 개발된 Barnard 등<sup>8)</sup>의 Zn처리법을 superalloy 스크랩에 적용하였다. 이 Zn처리법은 Zn을 회수하여 원래 공정으로의 재순환이 가능하며, 침출액을 심각하게 오염시키지 않고 또 시약을 소비하지 않는 이점이 있다. 반면 Al처리법은 Al이 소비될 뿐만 아니라 침출시 Al을 용해하기 위하여 시약이 필요하며, 또 침출액으로부터 Al을 분리해야 한다는 단점이 있다.

본 연구에서는, 괴상 superalloy 스크랩을 Zn처리법으로 분해함에 있어서 스크랩의 종류에 따라 Zn/스크랩의 비율, 용해온도 및 용해시간의 변화에 따른 반응율의 변화를 실험적으로 조사하여 보다 구체적으로 최적 처리조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료

본 연구에서 사용한 스크랩 시료는 Co-기 Mar-M-509와 X-45, 그리고 Ni-기 Rene 80이었고, 그 조성은 표 1과 같다. 각 스크랩 시료는 5×5×5~9×9×9 mm

크기의 정육면체로 가공하고, 표면의 이물질 제거를 위해 5% NaOH 용액 중에서 초음파 세척하여 건조한 후, Zn/스크랩 비율과 도가니의 부피를 고려하여 적당한 크기의 것을 선택하여 사용하였다. 사용한 Zn은 粒狀의 시약급(99.9% 이상)을 사용하였다.

### 2.2. 장치 및 방법

실험장치는 前報<sup>9)</sup>에서와 같은 장치를 사용하였고, 실험조각의 흐름도를 그림 1에 나타내었다. 실험은 대개의 경우 용해와 증류를 연속해서 하였으며, 용해시 Zn의 증발 손실율을 알아보기 위한 실험은 별도로 하였다.

실험변수로 스크랩의 종류, Zn/스크랩 비율 1.5~6.5, 용해온도 750~900°C, 용해시간 1~7.5시간, 그리고 증류온도 등을 변화시키면서 실험하였다. 용해는 시료와 일정량의 Zn을 넣은 도가니를 반응관 내에 넣고 장치를 밀봉한 후, 진공펌프를 이용하여 반응관 내의 공기를 120 μHg 미만까지 뽑아 내고, 질소기체를 도입하여 대기압 상태로 한 후 노를 돌려 가열하였다. 소정시간 용해 후 진공증류는 850° 또는 900°C에서 4시간 동안 하였다. 이때 Zn의 급격한 증발로 인한 도가니로부터 용체의 넘침을 막기 위해 서서히 진공밸브를 개방하였고, 최종 진공도는 120 μHg 미만이 되도록 하였다. 증류가 끝나면 반응관을 노 밖으로 꺼내고, 자연냉각시켜 반응관이 실온까지 냉각된 후 진공을 해제하였다. 다음, 반응관을 해체하여 분해 생성물의 성상을 육안 및 현미경으로 관찰하였다.

분해 반응물은 본 실험에서 편의상 덩어리 상태로 남아 있는 미반응 부분과 잘 부서지는 부분으로 분리하고, 각각의 중량을 칭량하여 식 (1)에 의해 반응율을 산출하였다.

$$\text{반응율(\%)} = \frac{\text{스크랩의 최초중량} - \text{미반응 부분의 중량}}{\text{스크랩의 최초중량}} \times 100 \quad (1)$$

용해시 Zn의 증발 손실율을 알아보기 위한 실험은 Zn/스크랩 비율 1.5의 장입물을 도가니에 넣고 용해한

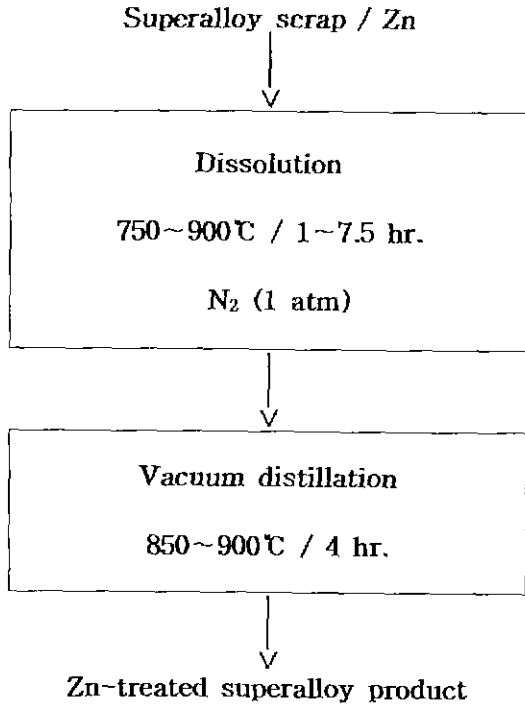


Fig. 1. Flow diagram for treating superalloy scrap with zinc.

후, 냉각하여 도가니의 중량을 칭량하고, 식 (2)에 의해 계산하였다.

Zn의 증발 손실율(%)

$$= \frac{\text{용해 전 Zn의 중량} - \text{용해 후 Zn의 중량}}{\text{용해 전 Zn의 중량}} \times 100 \quad (2)$$

침출도의 조사는 미처리 스크랩(9×9×9 mm 조각)과 Zn처리 생성물(-20 mesh의 것 5g)에 대하여 각각 동일 조건에서 하였다. 즉, 각 시료를 20°C에서 48시간 및 90°C에서 3시간 동안, 화학양론량 5배 과잉의 6N HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 침출하였고, 침출도는 식 (3)에 의해 결정하였다.

침출율(%)

$$= \frac{\text{시료의 최초중량} - \text{미반응 부분(또는 잔사)의 중량}}{\text{시료의 최초중량}} \times 100 \quad (3)$$

이때 HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 화학양론량은 스크랩의 분석치를 참고하여, 수용액 중에서 Al, Cr, Fe는 3가, Co, Cu, Ni, Cu, Mn은 2가로 생성되는 것으로 간주하여 계산하였다.

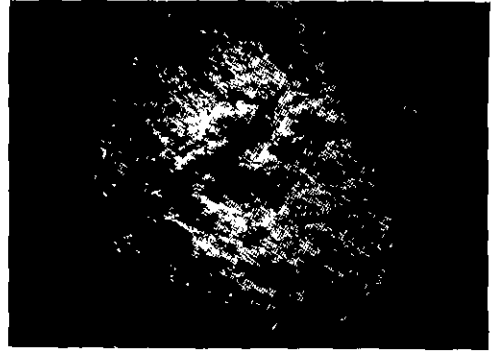


Photo 1. Photograph(X1.25) of the zinc-treated superalloy product.

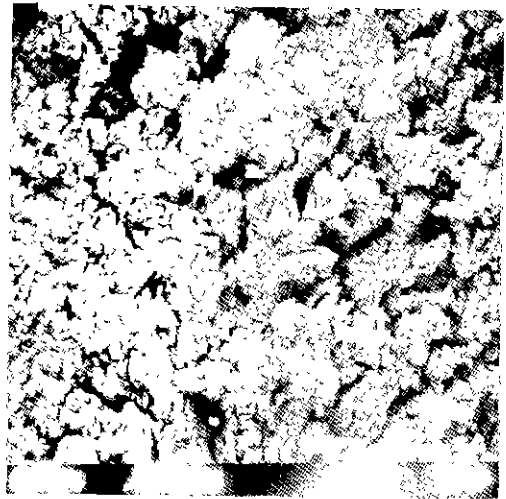


Photo 2. SEM photograph(X15) of the reacted region of the zinc-treated superalloy product.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 생성물의 성상 및 물성

Mar-M-509 스크랩을 Zn/스크랩 = 6으로 850°C에서 3.5시간 동안 용해하고 850°C에서 4시간 동안 증류한 Zn처리 생성물의 성상을 사진 1에 나타내었다. 사진에서 중앙의 밝은 부분은 Zn처리 생성물의 내부를 보여주고, 주변의 어두운 부분은 그 표면을 보이고 있다. Zn처리 생성물의 내부는 스폰지 상의 다공질로서 잘 부서져졌고, 그 표면은 조금 딱딱한 편이었다. 사진 2는 Zn처리 생성물의 내부를 15배로 촬영한 SEM사진으로, 표면적 증가에 의해 침출이 매우 용이할 것으로 여겨진다.

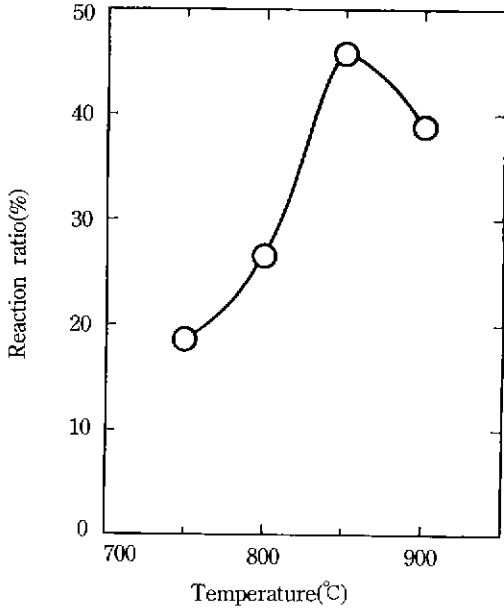


Fig. 2. Reaction ratios as a function of temperature after 3.5 hours dissolution and then 4 hours distillation at 850°C and 900°C with Zn/scrap=1.5.

Zn처리 생성물 중의 미반응 부분은 자성을 띄지 않는 반면, 반응 부분은 자성을 지녀 쉽게 구분하여 분리할 수 있었다. 이와 같이 반응부분이 자성을 나타내는 것은 superalloy의 결정구조와 相 조성의 변화, 그리고 성분 금속들의 부분적 편석 등에 의한 것으로 해석할 수 있다.

### 3.2. 최적 용해온도

Mar-M-509 스크랩에 대하여, Zn/스크랩 비율을 1.5 그리고 용해시간을 3.5시간으로 일정히 하고, 용해온도를 750°에서 900°C까지 변화시켰을 때 분해율의 변화를 그림 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면 750°C, 800°C, 850°C로 온도가 증가함에 따라 분해율은 19, 27, 46%로 증가하고 있다. 그러나 900°C에서의 분해율은 39%로 오히려 감소하고 있다. 이와 같이 850°C 근처에서 분해율이 최대치를 보이고 그 이상의 온도에서 감소하는 이유로는, Zn의 증기압이 높기 때문에 용해하는 동안 증발에 의해 반응에 참여하지 못하는 Zn이 온도 증가에 따라 많아지기 때문으로 생각된다. 이와 관련하여 Zn의 증발 손실률 변화를 조사한 결과를 그림 3에 나타내었는데, 용해온도가 750, 800, 850, 900°C로 증가함에 따라 7, 13, 22, 35%로 Zn의 증발 손실률은 누진적으로 증가하고 있다. 이 그림에서 점선은 Zn의 증기압

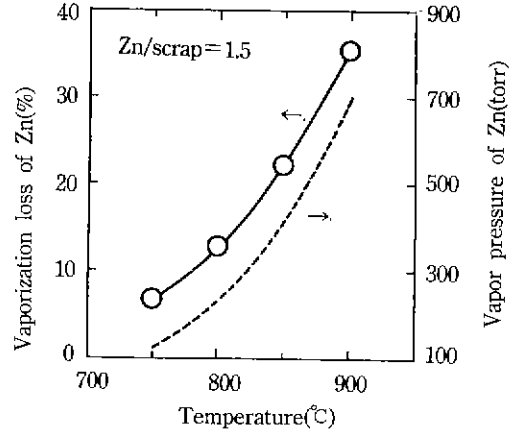


Fig. 3. Vaporization loss of zinc (solid line) after 3.5 hours dissolution and vapor pressure curve of zinc (dashed line)<sup>10)</sup> as a function of temperature.

식 (4)<sup>10)</sup>에 의해 표시한 것으로, 실측한 Zn의 증발 손실률 경향이 이 식과 거의 유사함을 알 수 있다.

$$\log p(\text{torr}) = -6,620/T - 1.255 \log T + 12.34 \quad (4)$$

이로부터 최적 용해온도는 약 850°C임을 알 수 있고, 이 온도 이상으로 용해온도를 올리는 것은 오히려 반응에 참여할 수 있는 Zn의 양을 감소시켜 역효과임을 알 수 있다.

### 3.3. Zn/스크랩 비율에 따른 분해율의 변화

앞항에서 구한 최적 용해온도인 850°C에서 Mar-M-509 및 X-45 스크랩에 대하여 Zn/스크랩 비율 및 용해시간을 변화시키면서 이에 따른 분해율의 변화를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 흰 색 표시가 Mar-M-509 스크랩에 대한 것이고, 검은 색 표시가 X-45 스크랩에 대한 것으로 상호 비교를 위해 함께 표시하였다.

Mar-M-509 스크랩의 분해율은 같은 용해시간에서 각각 Zn/스크랩 비율의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하다가 Zn/스크랩 = 5 근처부터 그 증가 정도가 점점 줄어들음을 알 수 있다. 또 용해시간 7.5시간 이내의 조건에서는 100% 분해를 위한 최적 Zn/스크랩 비율은 약 5임을 알 수 있다.

Atkinson 등<sup>7)</sup>은 3종류의 Ni-기 및 1종류의 Co-기 스크랩에 대하여 Zn처리 실험을 하였다. 그들은 Co-Zn 및 Ni-Zn계 상태도에 근거하여 장입물의 적절한 조성으로 80% Zn과 20% 스크랩 즉, Zn/스크랩 = 4를 선

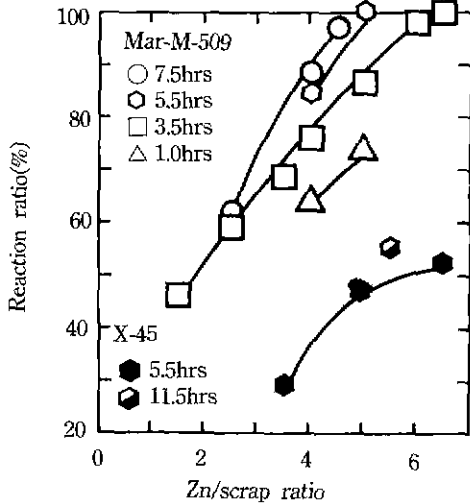


Fig. 4. Reaction ratios as a function of Zn/scrap ratio after 1.0, 3.5, 5.5, 7.5 and 11.5 hours dissolution of Mar-M-509 and X-45 scraps at 850°C.

정하였고, 용해시간과 용해온도만을 변화시켰다. 그 결과, Co함량이 8.6%인 Ni-기 스크랩에서는 950°C에서 4시간의 용해로 100%의 반응율을 얻었지만, Co함량이 56.33%인 Co-기 스크랩에 대하여는 같은 조건에서 83%의 반응율을 얻었을 뿐이다. 특히, Zn 사용비율의 변화에 따른 반응율의 변화에 대하여 보고되어 있지 않으므로 Zn/스크랩 = 4인 장입물 조성이 과연 최적 비율이었는지도 검토할 필요가 있다.

X-45 스크랩의 Co함량은 표 1에서와 같이 52.31%로서, Mar-M-509 스크랩의 Co함량과 거의 유사하므로 같은 실험조건에서 분해율도 유사한 것으로 예상된다. 그러나 그림 4의 우측 하부에 나타난 결과에 의하면, Zn/스크랩 = 5의 경우 5.5시간 동안의 용해에서 분해율이 47%, 그리고 Zn/스크랩 = 6.5의 경우 분해율이 51%에 지나지 않았다. 또한 용해시간을 11.5시간으로 하였을 때에도 분해율은 55%밖에 되지 않았다. 이는 각각 같은 조건에서 Mar-M-509 스크랩의 분해율 100%에 비교하여 약 1/2정도에 해당하는 값이다. Co와 Ni함량이 거의 비슷한 두 스크랩에 있어서 왜 이와 같이 분해율에 있어서 큰 차이가 있는가에 대하여 본 연구에서는 규명을 하지 못하였고, 차후 더 심도 깊은 연구가 필요하다고 본다. 다만, X-45 스크랩은 출발시료가 자성을 띠는 점과, X-45 스크랩의 Zn처리 생성물이 Mar-M-509 스크랩의 Zn처리 생성물에 비해서 다소 딱딱하며, 미반응 부분으로부터 잘 떨어지지 않는 점을

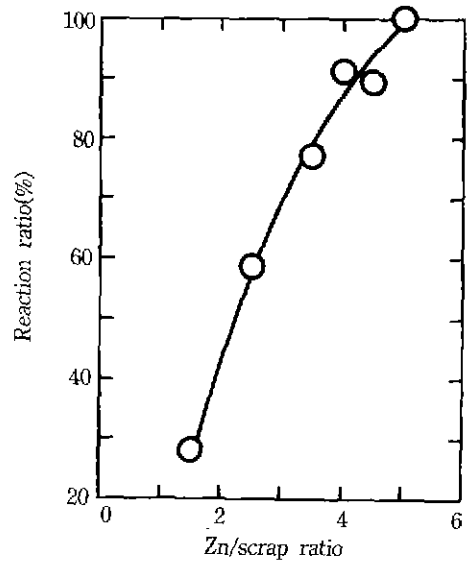


Fig. 5. Reaction ratios as a function of Zn/scrap ratio after 5.5 hours dissolution of Rene 80 scraps at 850°C.

발견할 수 있었다.

한편, Rene 80 스크랩의 최적 Zn/스크랩 비율은 그림 5에서 약 5로서 Mar-M-509 스크랩과 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있다.

### 3.4. 최소 이론 Zn량

스크랩의 분해에 필요한 최소 이론 Zn량은 Co-Zn계 및 Ni-Zn계 상태<sup>13)</sup>에서 850°C에서의 액상선 조성은 각각 86% Zn-14% Co, 84.1% Zn-15.9% Ni이다. 따라서 각 액상선의 Zn/Co 비율은 각각 6.14, 5.29가 된다. Mar-M-509 스크랩 1g 중의 Co 및 Ni의 양이 각각 0.5333g과 0.102g이므로, 이들과 결합하여 액상선 조성으로 될 때의 소요 Zn량은 각각  $0.5333 \times 6.14 = 3.27g$ ,  $0.102 \times 5.29 = 0.54g$ 이 되고, 이를 합하면 3.81g이 된다. 그런데 이 값은 Zn의 증발 손실율을 감안하지 않은 값으로 850°C에서의 Zn의 증발 손실율인 22%를 감안하여 3.81을 0.78로 나누면 최소 이론 Zn량은 4.88이 된다. 이렇게 구한 계산값 4.88과 실험결과로부터 얻은 최적 Zn/스크랩 비율 5를 비교하면, 본 실험에서의 파인도는  $5.0/4.88 = 1.02$ 로서 파인도가 크지 않음을 알 수 있다.

Rene 80 스크랩의 분해에 필요한 최소 이론량을 위에서와 같은 방법으로 계산하면 4.82g이 되며, 따라서 Rene 80 스크랩에 대한 최적 Zn/스크랩 비율이 다소

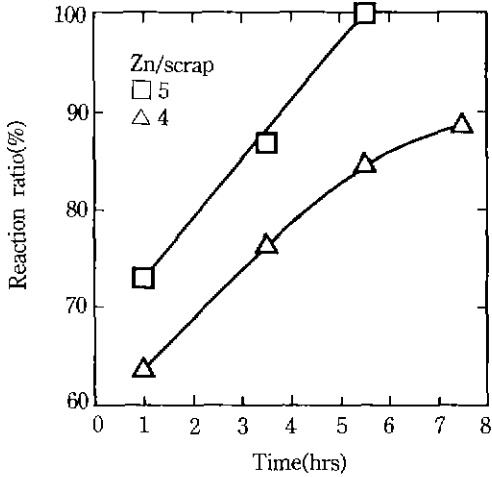


Fig. 6. Reaction ratios as a function of dissolution time with Zn/scrap(Mar-M-509) ratios varying 4 and 5 at 850°C.

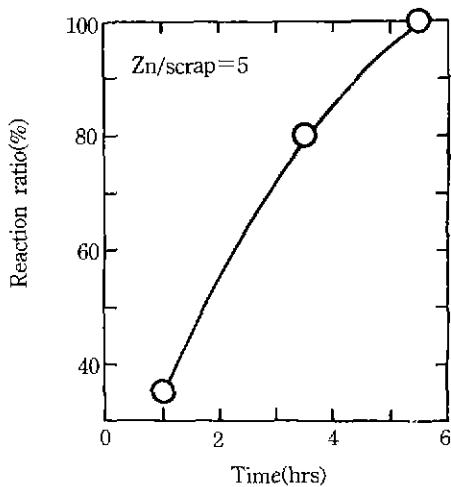


Fig. 7. Reaction ratios as a function of dissolution time with Zn/scrap(Rene 80)=5 at 850°C.

낮을 것으로 추정된다.

### 3.5. 용해시간에 따른 분해율의 변화

Zn/스크랩 비율을 4 또는 5로 각각 일정하게 하고, 용해시간을 변화하였을 때의 Mar-M-509 및 Rene 80의 분해율의 변화를 각각 그림 6 및 그림 7에 나타내었다.

Mar-M-509 스크랩의 경우, 그림 6에서 Zn/스크랩=4일 때 용해시간이 1, 3.5, 5.5, 7.5시간으로 증가함에 따라 분해율은 처음에는 거의 직선적으로 증가하였지

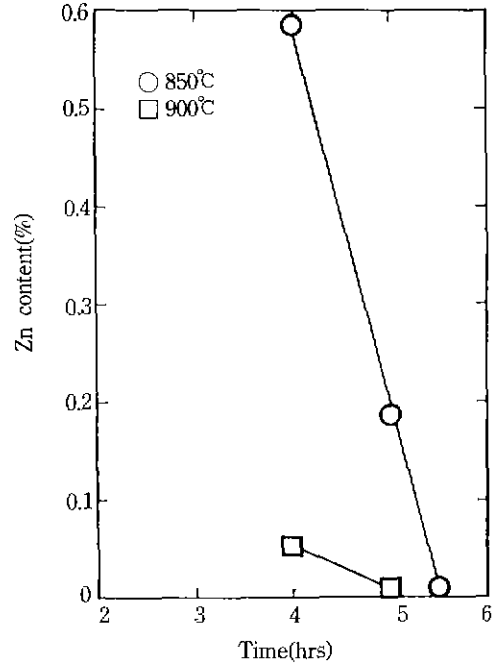


Fig. 8. Residual zinc contents in the zinc-treated Mar-M-509 product plotted against distillation time and temperature.

만, 7.5시간의 경우 분해율의 증가는 둔화되어 89%에 머물렀다. 이는 앞항에서 고찰한 바와 같이 분해에 필요한 절대 Zn량이 부족한데 따른 것으로 해석할 수 있다. Zn/스크랩=5인 경우 용해시간의 증가에 따라 분해율은 거의 직선적으로 증가하여, 약 5.5시간에서 100% 분해율을 나타내었다.

Rene 80 스크랩의 경우 그림 7에서 Zn/스크랩=5인 경우 3.5시간의 용해에서 분해율이 80%로 Mar-M-509 스크랩의 87%보다는 다소 낮게 나타났으며, 5.5시간의 용해에서는 100%로 나타나 Mar-M-509 스크랩과 비슷하였다.

### 3.6. Zn처리 생성물 중의 잔류Zn 함량

후처리에서의 Zn제거 과정을 생략하기 위해서는 Zn 처리 생성물 중의 Zn함량이 0.02% 미만인 것이 바람직하므로, 최적조건의 선정을 위해 Zn처리 생성물 중의 잔류Zn 함량도 함께 고려할 필요가 있다. Mar-M-509 Zn처리 생성물 중의 잔류Zn 함량에 미치는 증류온도 및 시간의 영향을 그림 8에 나타내었다.

이 결과에 의하면 잔류Zn 함량은, 증류온도가 850°C

에서 900°C로 증가함에 따라 크게 감소함을 알 수 있으며, 또한 각 온도에서 증류시간의 증가에 따라 비례적으로 감소하고 있다. 0.02% 이하의 잔류Zn 함량을 얻기 위한 본 실험조건에서의 증류시간은 5~6시간이 됨을 알 수 있다. 최종 진공도를 본 실험에서의 120  $\mu$ Hg보다, 더욱 고진공으로 하면 잔류Zn 함량은 당연히 줄어들 것으로 여겨지지만, 고진공을 유지하기 위한 장비 및 조업상의 어려움이 따를 수도 있으므로, 가능한 한 고온에서 증류하여 같은 효과를 얻는 것이 바람직하다고 본다.

### 3.7. 침출도

미처리 스크랩과 Zn처리 생성물의 침출도를 각각 표 2 및 표 3에 나타내었다. 미처리 Mar-M-509 및 Rene 80 스크랩의 침출도는 표 2에서 침출온도 20°C의 경우 0.1~0.2%로 매우 낮고, 침출온도를 90°C로 높여도 1.5~7.2%에 지나지 않아 매우 난용성임을 알 수 있다. 이러한 침출도는 습식제련 처리로서는 받아들일 수 없을 정도로 낮은 값이다. 다만 미처리 X-45 생성물의 침출도는 20°C에서 17.4~25.4%, 90°C에서 97.9~99.6%로 의외로 높은 편이었다. Mar-M-509 생성물의 침출도는 표 3에서 침출온도 20°C의 경우 6N HCl으로 67.7%, 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 68.0%이며, Rene 80 생성물의 경우는 각각 76.1%, 63.3%로서 크게 증가되었음을 알 수 있다. 또한 침출온도 90°C에서 Mar-M-509 생성물의 침출도는 각각

89.0%, 85.2%이었고, Rene 80 생성물의 경우는 각각 93.0%, 80.4%로서 각 스크랩 중의 잔사 성분 10.9% 및 12.9%를 고려하면, 실제의 침출도는 95% 이상이라 할 수 있다. 한편 산의 종류에 따른 침출도의 변화를 보면 전반적으로 6N HCl의 경우가 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 경우보다 유리한 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

괴상의 Co-기 Mar-M-509와 X-45, 그리고 Ni-기 Rene 80 스크랩을 용융Zn으로 분해할 때의 최적 처리조건을 확립하고자, 분해율, 침출도, 잔류Zn 함량 등을 실험적으로 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

(1) Mar-M-509 스크랩의 경우, Zn/스크랩=1.5일 때 온도 변화에 따른 분해율은 850°C에서 최고이었고, 이 온도 이상에서는 Zn의 증발손실이 커짐에 따라 감소하였다. 따라서 최적 용해온도는 약 850°C라고 할 수 있다. 또 이때의 100% 분해를 위한 최적 Zn/스크랩 비율은 약 5, 최적 용해시간은 약 5.5시간이었다. 최적 Zn/스크랩 비율 5는 최소 이론량 4.88과 비교하여 볼 때 파잉도는 크지 않은 편이다. Rene 80 스크랩의 경우, 850°C에서 100% 분해를 위한 최적 Zn/스크랩 비율 및 용해시간은 Mar-M-509 스크랩과 유사한 경향을 나타내었다. X-45 스크랩을 위의 최적 처리조건에서 처리한 결과, 분해율이 47%에 지나지 않았다.

Table 2. Leaching ratios of bulk superalloys with 5 times the stoichiometric amounts of 6N HCl and 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 20°C for 48 hours and at 90°C for 3 hours, respectively.

| Temperature | Leaching acid                     | Leaching Ratio(weight %) |      |         |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|------|---------|
|             |                                   | Mar-M-509                | X-45 | Rene 80 |
| 20°C        | 6N HCl                            | 0.2                      | 17.4 | 0.2     |
|             | 6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.1                      | 25.4 | 0.1     |
| 90°C        | 6N HCl                            | 7.2                      | 97.9 | 1.5     |
|             | 6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 5.2                      | 99.6 | 4.6     |

Table 3. Leaching ratios of the zinc-treated superalloy product with 5 times the stoichiometric amounts of 6N HCl and 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, at 20°C for 48 hours and at 90°C for 3 hours, respectively.

| Temperature | Leaching acid                     | Leaching Ratio(weight %) |      |         |
|-------------|-----------------------------------|--------------------------|------|---------|
|             |                                   | Mar-M-509                | X-45 | Rene 80 |
| 20°C        | 6N HCl                            | 67.7                     | 92.3 | 76.1    |
|             | 6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 68.0                     | 90.7 | 63.3    |
| 90°C        | 6N HCl                            | 89.0                     | 98.1 | 93.0    |
|             | 6N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 85.2                     | 99.8 | 80.4    |

② Zn처리 생성물 중의 잔류Zn 함량은, 증류온도가 850°C에서 900°C로 증가함에 따라 크게 감소하였고, 또한 각 온도에서 증류시간의 증가에 따라 비례적으로 감소하였다. 0.02% 이하의 잔류Zn 함량을 얻기 위해서는, 최종 진공도 120  $\mu$ Hg에서 5~6시간의 증류시간이 소요되었다.

③ Zn처리 생성물 표면의 성상은 스폰지 상의 다공질이었으며, 이에 따른 표면적 증가로, 미처리 스크랩에 비하여 침출도가 크게 증가하여 Zn처리법의 유효성을 확인할 수 있었다. 즉 미처리 스크랩의 경우, 20°C 및 90°C에서의 침출도는 각각 0.1~0.2%, 1.5~7.2%에 지나지 않았으나, Mar-M-509 또는 Rene 80의 Zn처리 생성물의 침출도는, 각각 63.3~76.1%, 80.4~93.0%이었고, 각 스크랩 중의 잔사 성분을 고려하면, 실제의 침출도는 95% 이상이었다.

④ Superalloy와 같은 내열성 합금이면서, 내마모성이 향상된 Stellite도 Co함량이 20~60%이므로, 본 연구 결과를 활용하여 Stellite 스크랩을 Zn처리하여 Co를 경제적으로 회수하는 것도 가능할 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단의 1994년도 핵심전문연구비 지원(1차년도)에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다. 아울러 이 논문을, 서울대학교 금속공학과에서 후진양성을 위해 교육과 연구에 몰바치시고 1995년 8월 정년을 맞으시는 저자의 은사이신 金淵植 박사님께 바칩니다.

## 참고문헌

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel: "Superalloys

- II", (John Wiley & Sons, Inc., New York), 3 (1987).
2. P. Brooks, G. M. Potter, and D. A. Martin: "Chemical Reclaiming of Superalloy Scrap", US Bur. Mines RI 7316, 28 pp. (1969).
  3. H. Kenworthy, V. A. Nieberlein, and A. G. Starliper: "Experimental Extraction of Strategic Components from S-816 Alloy Scrap", Bur Mines RI 5786, 27~28(1961).
  4. E. Baggott, A. W. Fletcher, P. P. Kazakov, and T. A. W. Kirkwood: "Recovery of Valuable Metals from Nickel-Cobalt Alloy Scrap", Paper in Proceedings 9th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress(London, May 3~24, 1969), ed. by M. J. Jones. Institute of Mining and Metallurgy, London, 803~821(1970).
  5. S. Kruglikov, M. M. Yarlykov, P. P. Kazakov, N. I. Ikin, and L. I. Sinyukova: "Extraction of Elements from Alloy Wastes by an Electrolytic Method", Vtorichnye Chern. Metal., 4, 64~69(1971).
  6. G. B. Atkinson: "Increasing the Leaching Rate of Bulk Superalloy Scrap by Melting with Aluminum", US Bur. Mines RI 8833, 11 pp.(1983).
  7. G. B. Atkinson, and D. P. Desmond: "Treating Superalloy Scrap with Zinc to Increase Its Leaching Rate", Conf.: Recycle and 2ndary Recovery of Metals, Met. Soc. AIME, 337~348(1985).
  8. P. Banard, A. G. Starliper, and H. Kenworthy: "Reclamation of Refractory Carbides from Carbide Materials", U. S. Pat. No. 3,595,484(1971).
  9. 박문경·한재근: "'치너'성질을 지닌 WC/Co 재생분말의 제조에 관한 연구", 대한금속학회지, 30(8), 996~1004 (1992).
  10. O. Kubaschewski and C. B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry", 5th ed., (Pergamon Press, New York), 376(1979)
  11. T. B. Massalski, J. L. Marray, L. H. Bennett, and H. Baker ed.: "Binary Alloy Phase Diagrams". 2nd ed. (ASM, Metals Park, Ohio), 816 and 1778(1986).