

WC/Co 초경 스크랩 산화물의 고체탄소에 의한 환원/침탄

이길근* · 하국현^a

부경대학교 공과대학 신소재공학부, ^a한국기계연구원

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

Gil-Geun Lee* and Gook-Hyun Ha^a

Division of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^aKorea Institute of Machinery and Materials, 66, Sangnam-dong, Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

(Received February 28, 2005; Accepted March 29, 2005)

Abstract In the present study, the focus is on the analysis of carbothermal reduction of oxide powder prepared from waste WC/Co hardmetal by solid carbon under a stream of argon for the recycling of the WC/Co hardmetal. The oxide powder was prepared by the combination of the oxidation and crushing processes using the waste WC-8 wt.%Co hardmetal as the raw material. This oxide powder was mixed with carbon black, and then this mixture was carbothermally reduced under a flowing argon atmosphere. The changes in the phase structure and gases discharge of the mixture during carbothermal reduction was analysed using XRD and gas analyzer. The oxide powder prepared from waste WC-8wt.%Co hardmetal has a mixture of WO_3 and $CoWO_4$. This oxide powder reduced at about 850°C, formed tungsten carbides at about 950°C, and then fully transformed to a mixed state of tungsten carbide (WC) and cobalt at about 1100°C by solid carbon under a stream of argon. The WC/Co composite powder synthesized at 1000°C for 6 hours from oxide powder of waste WC-8wt.%Co hardmetal has an average particle size of 0.3 μm .

Keywords : Hardmetal, Tungsten carbide, Carbothermal reduction, Recycling

1. 서 론

WC/Co 초경합금은 WC와 Co를 주성분으로 하고 여기에 일부 탄화물(TiC, TaC 등)이 첨가된 소재로 경도가 높고 내마모성이 우수하여, 내마모 공구, 내충격 공구 및 금형 소재 등으로 널리 사용되고 있다¹⁾. 초경합금을 구성하는 원소는 고용점의 내열금속으로서 국내에서는 거의 생산되지 않으며, 세계적으로도 계속 자원이 고갈되고 있는 상태이다. 또한 사용이 끝난 초경합금은 초경합금을 구성하는 성분 원소들의 상대적 함유량이 높아 일반적으로 알려진 금속의 정제방법으로는 순수 금속의 형태로 재활용이 곤란

하다. 따라서 사용이 끝난 초경합금의 재활용을 위해 초경합금을 구성하는 탄화물과 코발트를 분리 정제, 추출하고자 하는 기술들이 개발되어 있으나, 이들 방법들은 회수되는 탄화물의 크기가 조대하고 환경에 부담을 줄 뿐만 아니라 공정 비용이 고가인 것이 단점으로 지적되고 있다²⁾.

최근에 초경합금에 함유된 유가 금속 원소의 재활용을 위한 새로운 공정기술로서 건식 산화/환원 공정 기술이 제안되고 있다³⁾. 이 기술은 기존의 분리, 정제, 추출과정을 거치지 않고 벌크 상태의 초경 스크랩을 초경분말 형태로 직접 변환시키는 기술로서, 초경 스크랩을 산화물 형태로 변환시키는 과정과 초

*Corresponding Author : [Tel : +051-620-1664; E-mail : gglee@pknu.ac.kr]

경 스크랩 산화물을 환원/침탄시키는 과정으로 구성되어 있다. 건식 산화/환원 공정기술을 이용하여 초경 스크랩을 재활용하기 위해서는 벌크 상태의 초경 스크랩을 효율적으로 산화시킬 수 있는 공정기술⁴⁾과 초경 스크랩으로부터 제조된 산화물로부터 초경합금 분말을 제조할 수 있는 환원/침탄 공정 기술의 확립이 선행되어야 한다.

한편 초경 스크랩을 산화시켜 제조된 산화물은 기존의 초경합금 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. 텅스텐 산화물과 코발트 산화물 각각의 독립적인 환원/침탄 거동(특히 수소 분위기에서의 환원/침탄 거동)은 초경합금 분말 제조를 위한 목적으로 많은 연구가 이루어져 왔으며, 이러한 연구의 일부 결과들은 실제 초경합금의 제조 공정에 적용되고 있는 실정이다⁵⁻¹⁰⁾. 한편 초경 스크랩 산화물로부터 보다 경제적인 방법으로 WC/Co 복합분말을 제조하기 위해서는 환원/침탄 분위기를 고가의 수소 분위기 이외의 분위기로 대체할 필요가 있다. 그러나 초경 스크랩 산화물의 환원/침탄 거동에 대한 연구는 거의 이루어져 있지 않으며, 특히 초경합금의 재활용이란 관점에서의 환원/침탄 연구는 아직까지 거의 없는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 건식 열화학변환 공정 기술에 의한 초경 스크랩의 재활용이란 관점에서 초경 스크랩 산화물의 아르곤 분위기 중에서의 고체 탄소에 의한 환원/침탄 거동을 분석함과 동시에 저가의 공정 비용으로 초경 스크랩 산화물로부터 WC-Co 초경 합금 분말의 제조 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

벌크 형태의 K 등급(WC-8wt.%Co)의 초경 스크랩을 800°C의 대기분위기 중에서 24시간 산화시킨 후 볼 밀을 이용하여 24시간 분쇄하여 초경 스크랩 산화물 분말과 고체 탄소 분말(carbon black, 평균 입자 크기 : 0.5 μm)을 볼 밀을 이용하여 24시간 균일 혼합하여 혼합분말을 제조하였다. 이때 탄소 혼합비는 초경 스크랩의 산화 후 생성상이 탄소에 의해 환

원, 침탄되어 WC-8wt.%Co를 형성하는 데 필요한 탄소량의 150%를 혼합하였다. 제조된 혼합분말들을 아르곤 가스(순도 : 99.99%) 분위기 중에서 1100°C까지 열처리하면서 열처리에 따른 가스 방출을 가스 분석기를 이용하여 분석하였다. 또한 가스 분석 결과를 바탕으로 하여 튜브로를 이용하여 아르곤 가스 분위기 중에서 소정의 온도(700~1000°C)에서 소정의 시간(10분~6시간) 열처리를 하였다. 이때 아르곤 가스의 유량은 200 cc/min로 일정하게 하였다. 열처리 후 XRD 분석 및 FE-SEM 관찰하여 열처리에 따른 상(phase) 및 입자의 변화를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 원료인 벌크 형태의 K 등급(WC-8 wt.%Co)의 초경 스크랩 및 초경 스크랩을 800°C의 대기분위기 중에서 24시간 산화시킨 후 분쇄한 초경 스크랩 산화물 분말의 XRD 분석결과를 나타내었다. 초경 스크랩 산화물 분말의 XRD 회절 피크에는 WO_3 와 $CoWO_4$ 의 회절 피크만이 관찰되어, 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 변환됨을 알 수 있다. 또한 초경 스크랩 산화물은 WO_3 와 $CoWO_4$ 의 혼합상(phase)으로 구성되어 있어, 일반적으로 텅스텐 산화물 상과 코발트 산화물 상만으로 각각 구성되어 있는 WC/Co 초경합금 분말 제조용 산화물 분말 원료⁶⁾와는 다른 구성상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 초경 스크랩 산화

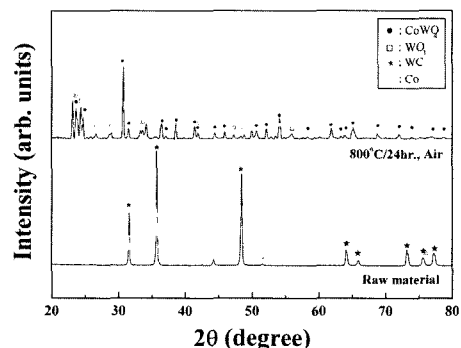
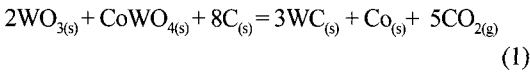


Fig. 1. X-ray diffraction of the oxide powder of WC-8wt.%Co hardmetal.

물 분말의 SEM 관찰 결과, 초경 스크랩 산화물 분말은 약 0.5 μm의 평균 입자크기를 가지고 있었다.

그림 2에 초경 스크랩 산화물 분말과 고체 탄소 분말을 혼합한 혼합분말을 아르곤 가스 분위기 중에서 1100°C까지 가열하면서 혼합분말로부터의 가스 방출을 가스 분석한 결과를 나타내었다. 초경 스크랩 산화물 분말과 고체 탄소의 혼합비는 다음 식 (1)을 만족하는 탄소양의 150%로 일정하게 하였다. 이때 초경 스크랩의 구성 원소(W, Co, C)의 혼합비와 초경 스크랩 산화 후의 XRD 결과로부터 WO₃와 CoWO₄의 구성비를 추산하여 고체 탄소의 혼합양을 결정하였다. 추산 결과 식 (1)의 반응을 완전히 만족시키기 위해서는 초경 스크랩 산화물 1 g당 0.1251 g의 탄소가 필요한 것으로 추산되었다.



가스 분석은 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.

그림 3에 초경 스크랩 산화물과 고체탄소를 혼합한 혼합분말을 800~1100°C의 아르곤 가스 분위기 중에서 각각 10분간 열처리한 열처리 분말의 XRD 분석결과를 나타내었다. 800°C에서 열처리한 경우에는 혼합분말과 같은 상인 WO₃와 CoWO₄의 회절

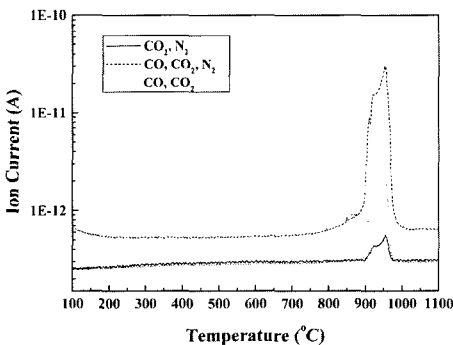


Fig. 2. Analysis of gases discharge of the mixture of the oxide powder of WC-8wt.%Co hardmetal and carbon black during carbothermal reduction.

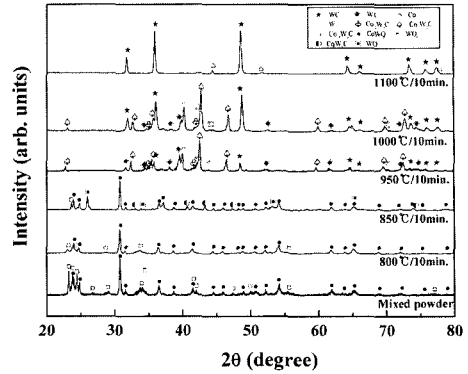


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the mixture of the oxide powder of WC-8wt.%Co hardmetal and carbon black for various temperatures for carbothermal reduction.

피크가 관찰되고 있다. 850°C에서 열처리한 경우에는 CoWO₄, Co₆W₆C, WO₃, WO₂의 회절피크가 관찰되고, 950°C에서 열처리한 경우에는 WC, W, Co₄W₂C, Co₃W₃C, Co₂W₄C, W₂C의 회절피크가 관찰되고 있다. 또한 1000°C에서 열처리한 열처리 분말의 경우에는 WC, W, Co₄W₂C, Co₃W₃C, Co₂W₄C, W₂C의 회절피크가 관찰되고, 1100°C에서 열처리한 경우에는 WC, Co의 회절피크가 관찰되고 있다. 850 °C에서는 WO₃의 회절피크보다 WO₂의 회절피크의 상대 강도비가 현저하게 높아 WO₃의 환원 반응이 시작되었음을 알 수 있고, 복탄화물(Co₆W₆C)의 회절피크가 관찰되어 CoWO₄의 환원, 침탄 반응 역시 진행되고 있음을 알 수 있다. 그림 2의 가스 분석결과 급격한 반응이 일어날 것으로 예상되는 온도 구간(약 900~950°C)인 950°C에서 열처리한 경우에는 산화물의 회절 피크는 관찰되지 않고 탄화물들의 회절 피크만이 관찰되어 950°C 이전에 초경 스크랩 산화물의 환원 반응이 완료되는 것으로 판단된다. 또한 950°C와 1000°C에서 열처리한 분말의 XRD 회절 피크에 나타난 상(phase)에는 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 WO₃와 CoWO₄는 고체탄소에 의해 아르곤 가스 분위기 중에서 약 850°C 부근에서 환원되기 시작하여 약 950°C 부근에서 텅스텐 탄화물(WC, W₂C)의 형성 반응이 시작되고 약 1100°C 부

근에서 WC+Co로의 환원/침탄 반응이 완료되는 것을 알 수 있다.

한편 탄화물들의 WC로의 침탄 반응이 주로 일어나는 950~1100°C 구간의 XRD 회절 패턴을 비교해 보면 환원/침탄 온도가 증가하여 환원/침탄이 진행됨에 따라 WC 상의 회절 피크의 상대강도가 높아짐에도 불구하고 Co상의 회절피크는 관찰되지 않고 Co-W-C계의 복합화물 상의 회절피크의 상대 강도가 어느 정도 높은 값을 유지하고 있음을 알 수 있다. 또한 Co 상의 회절 피크는 Co-W-C계의 복합화물 상의 회절 피크가 관찰되지 않는 1100°C에서 비로소 관찰되고 있다. 이것은 초경 스크랩 산화 분말을 구성하는 산화물 중에서 WO₃의 고체 탄소에 의한 WC로의 환원/침탄 반응이 CoWO₄의 고체 탄소에 의한 WC+Co로의 환원/침탄 반응보다 빠르게 일어나는 것을 의미한다. WO₃와 CoWO₄의 고체 탄소에 의한 환원/침탄 속도의 상대적 차이를 규명하기 위해서는 WO₃ 분말과 CoWO₄ 분말 각각의 고체 탄소에 의한 환원/침탄 거동의 분석이 추후 수행되어야 할 것으로 생각된다.

산화물로부터 환원/침탄 반응에 의해 탄화물 분말을 제조할 경우에 미립의 탄화물 분말을 제조하기 위해서는 가능한 저온에서 단시간에 환원/침탄 반응을 완료시켜야 한다. 본 실험에서는 초경 스크랩 산화물의 WC/Co 복합분말로의 효율적 변환을 위해 Fig. 3의 XRD 회절패턴에서 WC의 회절 피크가 상대적으로 높게 관찰된 1000°C에서 초경 스크랩 산화물의

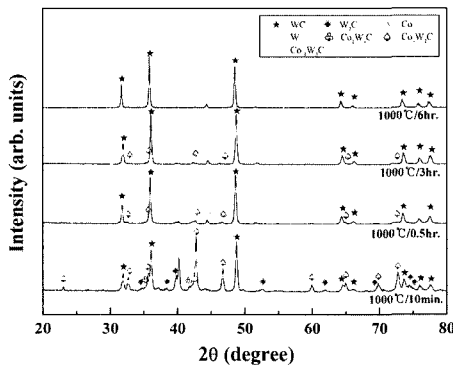


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the mixture of the oxide powder of WC-8wt.%Co hardmetal and carbon black for various times at 1000°C for carbothermal reduction.

환원/침탄을 시도하였다. 그림 4에 초경 스크랩 산화물과 탄소분말이 혼합된 혼합분말을 1000°C에서 열처리한 경우에 열처리 시간에 따른 열처리 분말의 XRD 회절패턴의 변화를 나타내었다. 1000°C에서 10분간 열처리한 경우에는 WC, W, Co₃W₂C, Co₂W₃C, Co₂W₄C, W₂C의 회절피크가 관찰되고, 1000°C에서 30분간 열처리한 경우에는 WC, Co, Co₃W₂C, Co₂W₄C의 회절피크가 관찰되고 있다. 1000°C에서 3시간 열처리한 경우에는 1000°C에서 30분 열처리한 분말의 XRD 회절패턴과 같은 형태의 회절패턴을 나타내고, 1000°C에서 6시간 열처리 한 경우에는 WC와 Co 상만의 회절 피크가 관찰되고 있다. 1000°C에서 30분간의 열처리만으로도 Co-W-C계의 복합화물 상들의 회절 피크의 상대강도가 현저하게 줄어들고 WC 상의 회절 피크의 상대강도가 현저하게 증가하는 것으로 보아 1000°C에서 WC 형성 반응이 활발히 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 단시간(30분)의 열처리에 WC 상의 회절피크와 함께 Co 상의 회절 피크가 관찰되었음에도 불구하고 Co-W-C계 복합화물(Co₃W₂C, Co₂W₄C) 상들의 회절 피크가 장시간(3시간) 열처리에 계속적으로 관찰되고 있어, 일부 Co-W-C계의 복합화물 상들의 WC 상으로의 변환이 느리게 진행되는 것을 알 수 있었다.

그림 5에 초경 스크랩 산화물 분말을 아르곤 분위기에서 고체 탄소를 이용하여 1000°C에서 6시간 열처리하여 얻어진 WC/Co 복합분말의 SEM 사진을 나타내었다. 환원/침탄 처리된 WC/Co 복합분말은 약 0.3 μm의 평균 입자크기를 가지고 있음을 알 수 있다.

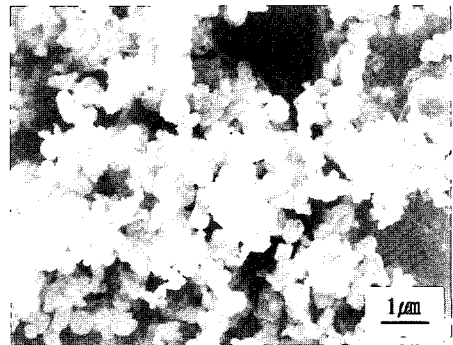


Fig. 5. SEM micrograph of WC/Co composite powder synthesized at 1000°C for 6 hours from the oxide powder of WC-8wt.%Co hardmetal.

이와 같이 초경 스크랩 산화물로부터 WC/Co 복합 분말을 가능한 저비용으로 제조하기 위하여, 초경 스크랩 산화물 분말을 아르곤 가스 분위기 중에서 고체 탄소를 이용하여 환원/침탄 열처리한 결과, 1000°C의 아르곤 가스 분위기에서 6시간 환원/침탄 시킴으로서 WC/Co 복합분말을 얻을 수 있음을 알았다.

한편 WC/Co 초경 스크랩 산화물 분말은 WO_3 와 $CoWO_4$ 의 두 종류의 산화물로 구성되어 있었으며, 이들 산화물들은 환원/침탄 반응의 시작온도가 다를 것으로 생각된다. 이와 같이 환원/침탄 반응의 시작온도가 각각 다른 두 종류 이상의 산화물로 구성된 복합 산화물 분말을 환원/침탄 시켜 미립의 복합분말을 제조하고자 할 경우에는 각각의 산화물이 환원/침탄 되는 온도에서 각각의 구성 산화물을 독립적으로 환원/침탄 시키는 것이 구성 산화물을 동시에 환원/침탄 시키는 경우보다 미립의 복합 분말을 얻을 수 있는 것으로 보고 되고 있다¹¹⁾. 따라서 초경 스크랩 산화물 분말로부터 초미립의 WC/Co 복합분말을 제조하고자 할 경우에는 초경 스크랩 산화물을 구성하는 각각의 산화물을 독립적으로 환원시킬 수 있는 환원/침탄 공정의 설계가 필요할 것으로 생각된다. 또한 본 실험에서는 초경 스크랩의 재활용 관점에서 초경 스크랩 산화물로부터 저비용으로 WC/Co 복합분말을 얻기 위하여 아르곤 가스 분위기에서의 고체 탄소에 의한 동시 환원/침탄을 시도하였으나, 일반적으로 아르곤 가스 분위기보다 수소 가스 분위기의 경우가 저온에서 환원/침탄이 일어나는 것으로 알려져 있으므로 수소 가스 분위기에서의 환원/침탄 거동 분석에 대한 연구도 추후 필요하리라 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 초경 스크랩의 재활용이란 관점에서 초경 스크랩 산화물의 아르곤 가스 분위기에서의 고체 탄소에 의한 환원/침탄 거동을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 벌크 상태의 WC/Co 초경 스크랩을 대기분위기 중에서 산화 시킨 후 분쇄함으로써 초경 스크랩 산화물을 제조할 수 있었으며, 제조된 초경 스크랩 산

화물은 WO_3 와 $CoWO_4$ 로 구성되어 있었다.

2) 초경 스크랩 산화물은 고체탄소에 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 완료되었다.

3) 초경 스크랩 산화물로부터 고체 탄소에 의해 1000°C의 아르곤 가스 분위기 중에서 6시간 환원/침탄 처리되어 제조된 WC/Co 복합 분말 입자는 약 0.3 μm 의 평균 입자크기를 가지고 있었다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 “에너지자원기술개발 사업”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.
7. M. Aronsson : *Powder Metall.*, **30** (1987) 175.
8. W. Gruner, S. Stolle and K. Wetzing : *J. of Refractory Metals & Hardmetals* **18** (2000) 137.
9. D. S. Venables and M. E. Brown : *Thermochimica Acta*, **282/283** (1996) 265.
10. ASM International Committee : *ASM Handbook Vol.7 Powder Metal Technologies and Applications*, ASM International, New York (1998) 193.
11. G. G. Lee, G. H. Ha and B. K. Kim : *Powder Metallurgy*, **43** (2000) 79.