WC/Co 초경 스크랩 산화물의 환원/침탄 반응

권철민¹·이길근^{1,*}·하국현²

¹부경대학교 신소재시스템공학과

²한국기계연구원부설 재료연구소

Carbothermal Reduction of Oxide of WC/Co Hardmetal Scrap

CheolMin Kwon¹, Gil-Geun Lee^{1,*}, and Gook-Hyun Ha²

¹Department of Materials System Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

²Powder Technology Department, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea

Abstract: This study conducted an analysis of the carbothermal reduction of oxidized WC/Co hardmetal scrap with solid carbon under an argon and hydrogen gas atmosphere. The WC/Co hardmetal scrap oxide consisted of WO_3 and $CoWO_4$. WO_3 was reduced before $CoWO_4$ by the solid carbon regardless of gas atmosphere. The simple oxide WO_3 transformed to a tungsten carbide phase without the formation of tungsten under the argon atmosphere. However, WO_3 reduced to tungsten and then tungsten carbide was formed under the hydrogen atmosphere. Further, the complex oxide $CoWO_4$ transformed to tungsten carbide and cobalt phases via a Co-W-C system complex carbide phase under the argon atmosphere. However, in contrast to the reaction under the argon atmosphere, under the hydrogen atmosphere an additional phase transformation route was observed, i.e., the formation of tungsten carbide and cobalt phases from $CoWO_4$ through the formation of tungsten oxide and cobalt-tungsten alloy phases. The tungsten carbide formation under argon and hydrogen atmospheres occurred at about 950 °C and 850 °C, respectively.

(Received April 18, 2016; Accepted May 10, 2016)

Keywords: powder, tungsten carbide, hardmetal, carbothermal reduction, phase transformation

1. 서 론

WC와 Co를 주성분으로 하는 WC/Co 초경합금은 경도가 높고 내마모성이 우수하여, 공구 및 금형소재로 널리 사용되고 있다 [1-3]. WC/Co 초경합금을 구성하는 원소인 W과 Co는 희소금속으로서, 세계적으로 매장량이 한정되어 있고, 일부 지역에 편중되어 분포하고 있다 [3]. 따라서 전세계적으로 W와 Co는 국가 전략소재로 인식되고 있으며, 사용이 끝난 WC/Co 초경 스크랩으로부터 W과 Co를 회수하기 위한 기술 개발이 진행되고 있다. WC/Co 초경 스크랩으로부터 W과 Co를 회수하는 기술은 크게 건식법과 습식법으로 나눌 수 있다 [4]. 건식법으로는 아연처리법(zinc process) [5,6], 저온분쇄법(cold stream process) [7,8] 등이 개발되어 있다. 이들 건식법은 공정이 단순하고 공정비용이 저가인 장점이 있으나,

이들 방법을 통하여 재자원화된 WC/Co 분말은 품질이 낮아 사용 용도에 제한이 있다. 습식법으로는 정련법(hydrometallurgy process) [9-11], 전해법(electrolysis process) [12,13], 정련-전해법(combined hydrothermal and electrolysis process) [14] 등이 개발되어 있다. 이들 습식법은 W과 Co를 다양한 형태(순수금속, 화합물 등)로 순도 높게 회수할 수 있는 장점이 있으나, 공정비용이 비싸고 환경에 부담이 큰 것이 단점으로 지적되고 있다.

최근 저자 등은 벌크형태의 WC/Co 초경 스크랩으로부터 W과 Co를 WC/Co 복합분말 형태로 회수할 수 있는 산화/기계적밀링/환원/침탄기술(oxidation-mechanical milling-carbothermal reduction process)을 제안하고 있다 [3,15,16]. 이 기술은 종래의 WC/Co 초경 스크랩 재자원화 기술들과는 달리 회수된 WC/Co 복합분말을 다른 후처리 없이 벌크형태의 WC/Co 초경합금 제조에 바로 사용할 수 있는 장점이 있다. WC/Co 초경합금의 기계적 성질은 구성 상(phase)과 WC의 입자크기에

*Corresponding Author: Gil-Geun Lee

[Tel: +82-51-629-6381, E-mail: gglee@pknu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. Characterization of the oxide powder of WC-13 wt% Co hard metal scrap: (a) X-ray diffraction pattern, (b) SEM micrograph.

크게 의존하는 것으로 알려져 있다 [1,2,8]. 일반적으로 WC의 입자크기가 작을수록 우수한 기계적 성질을 나타내는 것으로 알려져 있다. 회수된 WC/Co 복합분말로부터 고품위(고경도, 고인성)의 WC/Co 초경합금을 바로 제조하기 위해서는 회수된 WC/Co 복합분말의 상(phase) 뿐만 아니라 입자크기가 매우 중요하다. 제안된 산화/기계적밀링/환원/침탄기술은 초경스크랩 산화물을 고체탄소를 이용하여 환원/침탄시키는 공정을 포함하고 있다. 일반적으로 산화물로부터 환원/침탄반응에 의해 입자크기가 작은 탄화물을 제조하기 위해서는, 환원/침탄반응 과정의 해석에 기초한 환원/침탄 공정조건의 설정이 매우 중요한 것으로 알려져 있다 [1,2,15,16]. 즉 저온 단시간에 목적으로 하는 탄화물 상으로 상변화가 완료되는 공정조건의 도출이 필요하다. 따라서 저자들이 제안한 초경스크랩 재자원화 기술을 활용하여, 고품위의 WC/Co 초경합금 제조에 필요한 WC/Co 복합분말을 얻기 위해서는, 초경스크랩 산화물의 환원/침탄반응의 해석에 기초한 환원/침탄 공정조건의 설정이 필요하다.

WC/Co 초경스크랩 산화물은 WO_3 와 $CoWO_4$ 의 복합산화

물로 구성되어 있는 것으로 보고되고 있다 [15-17]. 순수한 WO_3 와 순수한 $CoWO_4$ 각각의 환원 혹은 침탄에 대한 연구 결과는 일부 보고되고 있으며 [8,18-22], WO_3 와 $CoWO_4$ 가 혼합된 혼합산화물의 진공에서의 침탄 및 수소에 의한 환원에 대한 연구결과는 일부 보고되고 있다 [23,24]. 그러나 WO_3 와 $CoWO_4$ 의 복합산화물의 분위기가스(아르곤, 수소) 중에서의 고체탄소에 의한 환원/침탄에 대한 연구결과는 아직 보고되고 있지 않은 실정이다. 이에 초경 스크랩 재자원화 기술인 산화/기계적밀링/환원/침탄공정에서, WC/Co 초경합금의 원료로 바로 사용할 수 있는 WC/Co 복합 미립자를 제조하기 위한 최적 환원/침탄공정조건의 설정에 지장을 초래하고 있다. 따라서 본 연구에서는 아르곤 분위기와 수소분위기에서의 WC/Co 초경 스크랩 산화물의 고체탄소에 의한 환원/침탄 거동을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

WC-13 wt% Co 초경 스크랩을 900 °C의 대기 분위기에서 산화하여 얻어진 산화물을 볼밀을 이용하여 분쇄하여 WC/Co 초경 스크랩 산화물 분말을 제조하였다. 제조된 산화물 분말의 상(phase) 구조를 XRD (X-ray diffractometer; X'Pert-MPD system, Philips)를 이용하여 분석하였다. 제조된 초경 스크랩 산화물 분말과 고체 탄소 분말 (carbon black, 평균 입자 크기 : 0.5 μm)을 회전볼밀(tumbler-ball mill; TB-4, Daehan)을 이용하여 6 시간 기계적 밀링하여 혼합분말을 제조하였다. 이때 밀용기와 볼의 재질은 초경합금을 사용하였으며, 볼은 5 mm 크기를 사용하였다. 탄소 혼합비는 산화물:탄소 중량비를 1 : 0.14로 일정하게 하였다(산화물 1 g당 탄소 0.14 g). 제조된 혼합분말을 튜브로를 이용하여 아르곤 가스(순도 : 99.99%)와 수소 가스(순도 : 99.99%) 분위기 중에서 각각 소정의 온도(500 °C~1100 °C)에서 30 분간 열처리를 하였다. 이때 가스의 유량은 300 cc/min.로 일정하게 하였다. 열처리 후 XRD 분석 및 SEM(scanning electron microscopy; JSM-6700F, Jeol) 관찰하여 열처리에 따른 상(phase) 및 입자의 변화를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 초경 스크랩을 산화하여 얻은 WC/Co 초경 스크랩 산화물 분말의 XRD 회절패턴(a)과 SEM 관찰 결과(b)를 나타내었다. XRD 회절패턴에는 비교를 위해 산화 전의 초경

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the mixture of the oxide powder and carbon black heat treated under argon at various temperatures.

스크랩의 회절패턴도 함께 나타내었다. 초경 스크랩은 산화 전에는 WC의 회절피크를 나타내었으며, 산화 후에는 WO_3 와 CoWO_4 의 회절피크를 나타내었다. 초경 스크랩 산화물은 스크랩의 산화조건에 따라 구성 상(phase)이 달라 질 것으로 생각되나, 본 실험의 산화조건에서는 WO_3 와 CoWO_4 의 복합 산화물로 판명되었다 [3,15-17]. 또한 제조된 초경 스크랩 산화물 분말은 약 $2\ \mu\text{m}$ 의 입자크기를 나타내었다.

그림 2에 초경 스크랩 산화물 분말과 고체 탄소분말을 혼합한 혼합분말을 아르곤가스 분위기에서 $800\ ^\circ\text{C}$ ~ $1100\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 30 분간 열처리한 후의 혼합분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 본 연구에서는 초경 스크랩 산화물의 고체탄소에 의한 환원/침탄 경로를 고찰하기 위하여, 단시간(30 분) 열처리하여 열처리에 따른 상변화를 관찰하였다. 초기 WC/Co 초경 스크랩 산화물의 구성 상인 WO_3 와 CoWO_4 는 고체탄소에 의해 환원, 침탄되어 상구조가 변화하는 것을 알 수 있다. 그림 2의 XRD 회절패턴의 회절피크로부터 분석한 각 온도에서의 구성 상을 표 1에 나타내었다. $800\ ^\circ\text{C}$ 와 $850\ ^\circ\text{C}$ 에서는 WO_3 , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, CoWO_4 가 존재하고, $900\ ^\circ\text{C}$ 에서는 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, CoWO_4 가 존재하였다. $950\ ^\circ\text{C}$ 에서는 WO_2 , W_2C , WC, CoWO_4 , $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 가 존재하였다. $1000\ ^\circ\text{C}$ 에서는 WC, Co, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 가 존재하고, $1100\ ^\circ\text{C}$ 에서는 WC, Co가 존재하였다. WO_3 의 회절피크는 $850\ ^\circ\text{C}$ 까지만 존재하고, CoWO_4 의 회절피크는 $950\ ^\circ\text{C}$ 까지 존재하는 것으로 보아, WC/Co 초경 스크랩 산화물의 구성 상인 WO_3 와 CoWO_4 중에서 WO_3 가 먼저 환원되는 것을 알 수 있다. 그림 2의 XRD 회절패턴에서 W-O계 산화물은 WO_3 , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, WO_2

Table 1. Phases in the mixture powder heat treated under argon atmosphere determined via analysis of XRD peaks at each temperature.

Temperature($^\circ\text{C}$)	Phase
800	WO_3 , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, CoWO_4
850	WO_3 , $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, CoWO_4
900	$\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, CoWO_4
950	WO_2 , W_2C , WC CoWO_4 , $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$
1000	WC, Co, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$
1100	WC, Co

의 회절피크 만이 관찰되고, 열처리 온도가 증가함에 따라 이들 W-O계 산화물의 회절피크 중에서 WO_3 의 회절피크가 사라지고 WO_2 의 회절피크가 나타나는 것으로 보아, WO_3 는 WO_2 로 환원되는 것으로 유추된다. 또한 XRD 회절패턴에서 Co-W-O계 산화물로는 CoWO_4 이외의 회절피크는 관찰되지 않고, 어떠한 Co-W계 회절피크도 관찰되지 않는 것으로 보아, WC/Co 초경 스크랩 산화물의 구성 상인 CoWO_4 는 다른 Co-W-O계 복합산화물의 형태나 Co-W계 화합물의 형태로 환원되지 않는 것을 알 수 있다. 탄화물의 회절피크는 $950\ ^\circ\text{C}$ 에서 관찰되기 시작하므로, 고체탄소의 침탄에 의한 탄화물형성 반응은 $950\ ^\circ\text{C}$ 에서 시작하는 것을 알 수 있다. $950\ ^\circ\text{C}$ 에서는 탄화물 이외에 각종 산화물의 회절피크가 같이 관찰되어, 환원반응과 탄화물 형성반응이 동시에 진행되는 것을 알 수 있다. $1000\ ^\circ\text{C}$ 에서는 산화물의 회절피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 환원반응은 $1000\ ^\circ\text{C}$ 이전에 종료되는 것으로 판단된다. 또한 $1000\ ^\circ\text{C}$ 에서 WC, Co, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 의 회절피크가 관찰되는 것으로 보아, $1000\ ^\circ\text{C}$ 부근에서 Co-W-C계 복합탄화물로부터 WC, Co로의 형성 반응이 일어나는 것으로 유추된다.

그림 3에 그림 2의 XRD 회절패턴으로부터 구한 각 상들의 상대회절강도비를 나타내었다. 상대회절강도비는 XRD 회절패턴의 모든 피크의 강도 합과 대상으로 하는 상의 회절피크의 강도 합의 비를 나타낸다. 상대회절강도비는 2상 이상이 존재하는 경우에는 그 값이 클수록 그 상의 상대적 양이 많음을 나타내며, 그 값이 1인 경우에는 단일 상으로 존재함을 의미한다 [24]. WC/Co 초경 스크랩 산화물은 초기에 WO_3 와 CoWO_4 로 구성되어 있었으므로, 열처리에 따른 상변화의 관찰을 용이하게 하기 위하여, 그림 3의 (a)에는 W-O계와 W-C계 상들의 상대강도비를 나타내었으며 그림 3의 (b)에는 Co-W-O계, Co-W-C계, W-C계 및 Co 상들의 상대강도비를 나타내었다. WO_3 의 상대강도비는 $800\ ^\circ\text{C}$ 에서 약 0.26

Fig. 3. Relative intensity of phases obtained from XRD diffraction patterns of the mixture heat treated under argon atmosphere: (a) W-O and W-C systems, (b) Co-W-O, Co-W-C, and W-C systems and Co.

를 나타내어, 열처리전의 상대강도비(약 0.45)보다 낮은 값을 나타내고 있어, 열처리 온도 800 °C로 승온되는 과정에 이미 WO₃의 일부가 환원되는 것을 알 수 있다. 800 °C에서 W₂₀O₅₈의 상대강도비가 약 0.16을 나타내고 있어, WO₃는 W₂₀O₅₈로 환원되는 것으로 판단된다. WO₃와 W₂₀O₅₈의 상대강도비의 감소와 함께 900 °C에서 상대회절강도비 약 0.43의 W₁₈O₄₉가 관찰되고, 관찰된 W₁₈O₄₉의 상대강도비의 급격한 감소 후에 950 °C에서 상대강도비 약 0.38의 WO₂가 관찰되고 있다. 따라서 초경 스크랩 산화물의 구성물질인 WO₃는 W₂₀O₅₈과 W₁₈O₄₉를 거쳐 WO₂로 환원되는 것을 알 수 있다. 950 °C에서는 WO₂ 이외에도 W₂C와 WC의 상대회절강도비가 각각 0.08, 0.14로 관찰되고 있고, 950 °C 보다 높은 열처리온도에서는 WO₂와 W₂C의 상대회절강도비의 감소와 함께

WC의 상대회절강도비가 증가하고 있다. 따라서 WO₂는 W₂C를 거쳐 WC로 상변화하는 것으로 판단된다. 또한 WO₂의 탄화물 형성을 위한 침탄반응은 900 °C 보다 높은 온도에서 일어나는 것을 알 수 있다.

한편 CoWO₄는 900 °C까지는 상대회절강도비 약 0.58로 일정한 값을 나타내고 있다. 이 값은 열처리전의 산화물 상태에서의 상대회절강도비(약 0.55)와 비슷한 값으로, CoWO₄는 900 °C까지는 환원되지 않는 것으로 판단된다. 950 °C에서는 CoWO₄, Co₆W₆C, Co₃W₃C, W₂C, WC 상들의 상대회절강도비가 각각 0.20, 0.08, 0.19, 0.08, 0.14를 나타내고 있어, 950 °C에서 CoWO₄의 침탄에 의한 탄화물(Co₆W₆C, Co₃W₃C)의 형성 반응이 일어나는 것을 알 수 있다. 1000 °C 이상의 온도에서 CoWO₄, Co₆W₆C, Co₃W₃C, W₂C 상들의 상대회절강도비의 감소와 함께 WC와 Co의 상대회절강도비가 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 1000 °C 이상의 열처리온도에서 Co₃W₃C의 침탄에 의한 WC와 Co의 형성반응이 일어나는 것으로 판단된다.

이상의 열처리된 분말의 XRD 회절패턴 관찰로부터 WC/Co 초경 스크랩산화물을 구성하는 WO₃와 CoWO₄의 아르곤가스 분위기에서의 고체탄소에 의한 환원, 침탄반응은 각각 식 (1), 식 (2)의 상변화 경로를 따르는 것으로 판단된다.

또한 WO₃는 WO₂로 환원되고, WO₂는 약 900 °C 보다 높은 온도에서 산화물 상태에서 탄화물 상태로 상변화하는 것으로 판단된다. CoWO₄는 약 950 °C 이상에서 다른 산화물 상태를 거치지 않고 Co-W-C계의 복탄화물 형태로 바로 상변화하고, 약 1000 °C에서 복탄화물형태로 존재하는 W 성분과 Co 성분의 분리반응이 일어나는 것으로 판단된다.

고체탄소가 존재하는 경우 WO₃의 환원, 침탄반응은 일반적으로 산화물→W→탄화물의 경로를 거치는 것으로 보고 [8,18-20]되고 있으나, 본 실험의 아르곤 분위기에서는 금속상인 W를 거치지 않고 산화물→탄화물의 반응경로를 보였다. 또한 CoWO₄의 경우에는 고체탄소가 존재하는 진공분위기에서는 식 (2) 혹은 아래의 식 (3)의 반응경로를 거치는 것으로 알려져 있으나 [23], 본 실험의 경우에는 식 (2)의 반응경로를 보였다.

Table 2. Phases in the mixture powder heat treated under hydrogen atmosphere determined via analysis of XRD peaks at each temperature.

Temperature(°C)	Phase
500	WO ₃ , W ₂₀ O ₅₈ , CoWO ₄
600	WO ₂ , CoWO ₄
700	WO ₂ , CoWO ₄ , Co ₇ W ₆ , Co ₆ W ₆ C
750	WO ₂ , CoWO ₄ , Co ₇ W ₆ , Co ₆ W ₆ C
800	WO ₂ , W, Co ₇ W ₆ , Co ₆ W ₆ C
850	W ₂ C, WC, Co ₃ W ₃ C
900	WC, Co, Co ₃ W ₃ C

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the mixture of the oxide powder and carbon back heat treated under hydrogen at various temperatures.

이와 같이 WC/Co 초경 스크랩 산화물의 구성물질인 WO₃와 CoWO₄의 아르곤분위기에서의 고체탄소에 의한 환원, 침탄반응 경로의 분석결과, CoWO₄는 종래에 일반적으로 보고되고 있는 것과 유사한 반응 경로를 나타내었으나, WO₃는 금속상인 W를 거치지 않고 바로 탄화물로 상변화 하여 종래에 보고되고 있는 경로와는 다른 반응 경로를 보였다. 이러한 반응경로의 명확한 해석을 위해서는 추후 열처리로 내의 분위기 가스를 고려한 열역학적 검토와 반응에 대한 속도론적 검토가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

그림 4에 초경 스크랩 산화물 분말과 고체 탄소분말을 혼합한 혼합분말을 수소가스 분위기에서 500 °C~900 °C의 온도에서 30 분간 열처리한 후의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 그림 4의 XRD 회절패턴의 회절피크로부터 분석한 각 열처

Fig. 5. Relative intensity of phases obtained from XRD diffraction patterns of the mixture heat treated under hydrogen atmosphere: (a) W-O system, W, and W-C system, (b) Co-W-O, Co-W, Co-W-C, and W-C systems, and Co.

리 온도에서의 구성 상을 표 2에 나타내었다. 500 °C에서는 WO₃, W₂₀O₅₈, CoWO₄가 관찰되었고, 600 °C에서는 WO₂, CoWO₄가 관찰되었다. 700 °C와 750 °C에서는 동일하게 WO₂, CoWO₄, Co₇W₆, Co₆W₆C가 관찰되었다. 800 °C에서는 WO₂, W, Co₇W₆, Co₆W₆C가 관찰되고, 850 °C에서는 W₂C, WC, Co₃W₃C가 관찰되었다. 900 °C에서는 WC, Co, Co₃W₃C가 관찰되었다. WO₃의 회절피크가 CoWO₄의 회절피크보다 낮은 온도에서 사라져, 아르곤가스 분위기와 동일하게 수소가스 분위기에서도 WO₃가 CoWO₄보다 우선적으로 환원되는 것을 알 수 있다. 그러나 수소분위기에서는 아르곤분위기에서는 관찰되지 않은 Co-W계와 W의 회절피크가 관찰되어, 아르곤분위기와는 다른 경로의 환원, 침탄반응이 일어나는 것으로 생각된다. 또한 탄화물의 회절피크가 약 700 °C에서부터 관찰(아르곤분위기에서는 약 950 °C)되고,

산화물의 회절피크가 약 850 °C에서 사라지는 것(아르곤 분위기에서는 약 1000 °C)으로 보아, 수소분위기에서의 환원, 침탄반응이 아르곤분위기에서 보다 용이한 것을 알 수 있다.

그림 5에 그림 4의 XRD 회절패턴으로부터 구한 각 상들의 상대회절강도비를 나타내었다. 그림 5의 (a)에는 W-O계, W, W-C계 상들의 상대회절강도비를 나타내었으며, 그림 5 (b)에는 Co-W-O계, Co-W계, Co-W-C계, W-C계, Co 상들의 상대회절강도비를 나타내었다. WO₃의 상대회절강도비는 500 °C에서 약 0.15을 나타내어 아르곤분위기에서와 동일하게 500 °C까지의 승온과정 중에 WO₃의 환원반응이 일어나는 것을 알 수 있다. 500 °C에서 상대회절강도비 약 0.30인 W₂₀O₅₈가 관찰되어, WO₃는 W₂₀O₅₈로 환원되는 것을 알 수 있다. 600 °C에서는 WO₃와 W₂₀O₅₈의 상대회절강도비의 감소와 함께 상대회절강도비 약 0.50인 WO₂가 관찰되고 있다. 따라서 WO₃는 W₂₀O₅₈를 거쳐 WO₂로 환원되는 것으로 판단된다. 그러나 600 °C~750 °C 열처리 온도구간에서는 WO₃와 W₂₀O₅₈의 상대회절강도비가 0임(WO₃와 W₂₀O₅₈의 회절피크가 관찰되지 않음)에도 불구하고, WO₃와 W₂₀O₅₈의 환원반응에 의해 형성될 것으로 생각되는 WO₂ 상의 상대회절강도비는 계속 증가하고 있다. 따라서 700 °C~750 °C 열처리온도에서의 WO₂ 상의 상대적인 양의 증가는 WO₃와 W₂₀O₅₈의 환원반응에 따른 반응생성물의 증가 이외에 다른 요인이 있을 것으로 생각된다. 800 °C에서 WO₂의 상대회절강도비의 감소와 함께 상대회절강도비 약 0.44의 W가 관찰되고, 850 °C에서 W의 상대회절강도비의 급격한 감소와 함께 상대회절강도비 약 0.42의 W₂C가 관찰된다. 900 °C에서는 W₂C의 상대회절강도비의 급격한 감소와 함께 WC의 상대회절강도비가 증가하고 있다. 따라서 WO₂는 W로 환원되고, W는 W₂C를 거쳐 WC로 상변화 하는 것으로 판단된다.

한편 CoWO₄는 600 °C까지는 열처리전의 상대회절강도비 값(0.55)과 비슷한 값인 약 0.52로 큰 변화를 보이지 않아, 600 °C까지는 CoWO₄의 상변화가 일어나지 않는 것으로 판단된다. 700 °C에서 CoWO₄의 상대회절강도비가 약 0.27로 감소하고 상대회절강도비가 각각 0.03, 0.018 인 Co₇W₆와 Co₆W₆C가 관찰된다. 750 °C에서는 CoWO₄의 상대회절강도비는 계속 감소하고, Co₇W₆와 Co₆W₆C의 상대회절강도비는 증가하고 있다. 따라서 약 700 °C 부근에서 CoWO₄의 상변화가 일어나는 것으로 판단된다. 한편 그림 5 (a)에서 열처리온도 700 °C~750 °C 구간에서 WO₂의 상대회절강도비는 온도 증가와 함께 증가하는 경향을 보였다. 이 온도 구간에서는 WO₂ 이외에는 W-O계 산화물이 관찰되지 않고 있다. 따라서

이 온도 구간에서의 WO₂의 상대적 양의 증가는 CoWO₄의 상변화에 의한 것으로 판단된다. 또한 그림 5 (b)에서 열처리온도 700 °C~800 °C 구간에서의 Co₇W₆와 Co₆W₆C의 상대회절강도비의 변화가 동일한 거동을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 CoWO₄는 WO₂, Co₇W₆ 및 Co₆W₆C로 상변화 하는 것으로 판단된다. 상대회절강도비로 CoWO₄의 상변화에 의해 형성되는 이들 상들의 양을 단순 비교하면, CoWO₄의 상변화에 의해 증가할 것으로 유추되는 WO₂의 상대회절강도비의 증가가 Co₇W₆와 Co₆W₆C의 상대회절강도비의 약 3배를 나타내어, CoWO₄의 약 60%는 WO₂로 상변화 하는 것으로 추산된다. 800 °C 이상의 온도에서는 Co₇W₆와 Co₆W₆C의 상대회절강도비의 감소와 함께 Co₃W₃C의 상대회절강도비가 증가하고, Co₃W₃C의 상대회절강도비의 감소와 함께 WC와 Co의 상대회절강도비가 증가하고 있다. 따라서 Co₇W₆와 Co₆W₆C는 Co₃W₃C로 상변화하고, Co₃W₃C는 WC와 Co로 상변화 하는 것으로 판단된다. 또한 약 900 °C에서 Co₃W₃C의 침탄에 의한 WC와 Co의 형성반응이 일어나는 것으로 판단된다.

이상의 수소분위기에서 열처리된 분말의 XRD 회절패턴 관찰로부터 WC/Co 초경 스크랩산화물을 구성하는 WO₃는 수소분위기에서 식 (4)의 경로를 따라 환원, 침탄 되는 것으로 판단된다. 또한 CoWO₄는 식 (5)의 환원, 침탄반응 경로 이외에 식 (6) 경로의 환원반응이 일어나고, 식 (6)에 의해 형성된 WO₂와 Co₇W₆는 각각 식 (7)과 식 (8)의 경로를 따라 환원, 침탄 되는 것으로 판단된다.

전술한 바와 같이 고체탄소가 존재하는 경우 WO₃의 환원, 침탄반응은 일반적으로 산화물→W→탄화물의 경로를 거치는 것으로 보고 [8,18-20]되고 있다. 본 실험의 수소 분위기에서의 WO₃의 고체탄소에 의한 환원, 침탄반응은 종래에 보고

Fig. 6. The calculated changes of standard Gibbs free energy (ΔG°) for the carbothermal reduction reactions.

되고 있는 반응경로와 동일한 반응경로를 나타내었다. 한편 고체탄소가 존재하지 않는 수소분위기에서 CoWO_4 는 W과 Co_7W_6 로 환원되는 것으로 보고되고 있다 [21]. 그러나 고체탄소가 존재하는 수소분위기에서의 CoWO_4 의 침탄반응은 아직 보고되고 있지 않으나, 본 실험의 고체탄소가 존재하는 수소분위기에서의 경우, CoWO_4 는 WO_2 와 Co_7W_6 로 환원됨과 동시에 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 로 침탄 되고 있다. 따라서 수소분위기에서의 CoWO_4 의 환원경로가 고체탄소의 존재 유무에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. 이러한 반응경로의 차이는 고체탄소와 분위기 가스와의 반응 및 환원반응에 의해 형성될 것으로 예상되는 가스들(Co , CH_4 등)의 환원, 침탄반응에의 관여 때문으로 생각된다 [22]. 따라서 환원, 침탄 반응경로의 차이를 해석하기 위해서는, 열처리 로 내의 분위기 가스의 분석결과에 기초한 반응 열역학과 반응 속도론에 대한 검토가 추후에 수행되어야 할 것으로 판단된다.

한편 본 연구에서는 각각의 소정의 온도에서 단시간(30 분) 열처리하여, 분위기 가스에 따른 초경 스크랩 산화물의 고체탄소에 의한 환원, 침탄반응 경로의 차이를 검토하였다. 이러한 반응경로의 차이를 반응 열역학적으로 검토하기 위해서는 본 연구에서 관찰된 각 상들의 열역학적 데이터(비열, 엔탈피 등)를 필요로 한다. 그러나 이러한 자료는 현재 그 양에 한계가 있을 뿐만 아니라, 본 연구의 반응시간 또한 단시간(30 분)이어서 평형론에 기초한 열역학적 검토에 한계가 있다. 따라서 전술한 분위기 가스에 따른 반응경로의 차이를 열역학적으로 고찰하는 데는 한계가 있다. 그러나 수소분위기가 아르곤분위기 보다 낮은 온도에서 환원, 침탄반응이 용이하게 진행된 결과는 열역학적으로 어느 정도 검토가 가능

할 것으로 생각된다. 즉 본 연구에서는 이러한 열역학적 자료 및 평형론 적용의 한계를 무시하고, 초기원료와 최종 반응 생성물만을 고려하여 분위기 가스에 따른 초경 스크랩 산화물의 고체탄소에 의한 환원, 침탄반응의 열역학적 검토를 시도하였다.

환원, 침탄 반응의 반응경로와 열처리 로 내의 분위기 가스를 고려하지 않고 반응 생성 가스가 CO_2 [3]라고 하면, 아르곤 분위기와 수소분위기에서 초경 스크랩 산화물로 부터 고체탄소에 의한 WC와 Co 형성반응은 각각 식 (9), (10)으로 표시된다. 만일 수소분위기에서 고체탄소와 수소에 의해 CH_4 가스가 형성되고 형성된 CH_4 가스가 반응에 관여한다고 하면 [25,26], 수소분위기에서의 초경 스크랩 산화물로부터 고체탄소에 의한 WC와 Co 형성 반응은 식 (11)로 표시된다.

그림 6에 각 물질의 열역학적 데이터 [27]로부터 계산된 식 (9), (10), (11)의 표준 깁스자유에너지(standard Gibbs free energy)의 변화(ΔG°)를 나타내었다. 일반적으로 반응의 표준 깁스자유에너지의 변화(ΔG°)가 낮은 값을 가질수록 그 반응이 상대적으로 안정하게 일어나는 것으로 알려져 있으며, 음의 값을 가지는 조건(온도)에서 반응이 열역학적으로 안정하게 일어나는 것으로 알려져 있다 [28]. 수소분위기에서 반응(식 10, 11)의 표준 깁스자유에너지 변화가 아르곤 분위기에서 반응(식 9)의 표준 깁스자유에너지 변화보다 낮은 값을 가져, 수소분위기가 아르곤분위기보다 환원, 침탄 반응이 상대적으로 안정하게 일어남을 알 수 있다. 또한 표준 깁스자유에너지의 변화(ΔG°)가 0가 되는 온도는 식 (9)는 약 532.4 °C, 식 (10)은 약 504.4 °C, 식 (11)은 약 500.9 °C이다. 이것은 수소분위기에서의 환원, 침탄반응이 아르곤 분위기에서의 환원, 침탄반응 보다 저온에서 일어남을 나타낸다. 따라서 환

원, 침탄의 반응 생성물인 WC 상이 관찰되기 시작하는 온도가 수소분위기가 아르곤분위기 보다 낮은 것으로 판단된다 (아르곤분위기에서는 약 950 °C(그림 2, 표 1), 수소분위기에서는 약 850 °C(그림 4, 표 2)). WC 상이 관찰되는 실제 온도와 계산된 표준 깁스자유에너지의 변화(ΔG°)가 0가 되는 온도가 서로 일치하지 않는 것은 비평형상태(실제 실험 결과)와 평형상태(계산)의 차이에서 오는 것으로 판단된다. 또한 식 (11) 반응의 경우가 식 (10) 반응의 경우보다 조금 낮은 온도에서 표준 깁스자유에너지의 변화(ΔG°)가 0를 나타내었다. 따라서 로 내에서 형성되는 가스가 반응에 관여하면 WC와 Co의 형성반응이 보다 저온에서 일어날 가능성이 있음을 알 수 있다. 이와 같이 열처리 로 내에 존재하는 가스의 종류에 따라 초경 스크랩 산화물의 환원, 침탄 반응이 달라지고, 반응경로 또한 달라 질 것으로 예측된다. 따라서 전술한 바와 같이 본 연구에서 관찰된 아르곤분위기와 수소분위기에서의 초경스크랩 산화물의 고체 탄소에 의한 환원, 침탄 반응 경로의 차이를 명확히 해석하기 위해서는, 열처리 로 내 가스성분의 분석결과와 관찰된 각 반응 경로 물질의 열역학 데이터에 기반한 반응 열역학 및 반응에 대한 속도론적 고찰이 추후에 진행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 WC/Co 초경스크랩 산화물의 아르곤가스 분위기와 수소가스 분위기에서의 고체탄소에 의한 환원, 침탄반응을 고찰하였다. WC/Co 초경스크랩 산화물은 WO_3 와 $CoWO_4$ 의 복합산화물로 구성되어 있었다. WC/Co 초경스크랩 산화물을 구성하는 WO_3 와 $CoWO_4$ 중에서 WO_3 가 분위기 가스의 종류에 무관하게 고체탄소에 의해 우선적으로 환원되었다. WC/Co 초경스크랩 산화물을 구성하는 WO_3 는 고체탄소에 의해 아르곤분위기에서는 산화물→탄화물의 경로로 상변화 하였으며, 수소분위기에서는 산화물→금속(W)→탄화물의 경로로 상변화 하였다. WC/Co 초경스크랩 산화물을 구성하는 $CoWO_4$ 는 고체탄소에 의해 아르곤분위기에서는 복산화물→복탄화물→WC+Co로 상변화 하였다. 그러나 WC/Co 초경스크랩 산화물을 구성하는 $CoWO_4$ 는 고체탄소에 의해 수소분위기에서는 복산화물→복탄화물→WC+Co로의 상변화 이외에 복산화물→단순산화물(WO_2)+금속합금(Co_7W_6)으로의 환원반응을 거친 후 이들 단순산화물과 금속합금의 환원, 침탄에 의해 WC+Co로 상변화 하였다. WC/Co 초경스크랩 산화물로부터 고체탄소에 의한 WC 형성반응은,

아르곤가스 분위기에서는 약 950 °C, 수소가스 분위기에서는 약 850 °C에서 시작되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 지식경제기술혁신사업의 글로벌전문기술개발사업(에너지·자원순환)(과제번호 : 20145010100760)의 지원으로 수행되었습니다. 이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2016년)에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCES

1. B. K. Kim, *J. Korean. Powder. Metall. Inst.* **6**, 251 (1999).
2. A. Mukhopadhyay and B. Basu, *J. Mater. Sci.* **46**, 571 (2011).
3. W. G. Jung, *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 2384 (2014).
4. J. Jeong, J. C. Lee, S. W. Park, and K. S. Kang, *J. Kor. Inst. of Resources Recycling* **21**, 82 (2012).
5. J. H. Pee, Y. Kim, N. E. Sung, K. T. Hwang, W. S. Cho, and K. J. Kim, *J. Korean Ceram. Soc.* **48**, 173 (2011).
6. C. S. Freemantle, N. Sacks, M. Topic, and C. A. Pineda-Vargas, *Int. J. Refract. Met. H.* **44**, 94 (2014).
7. L. S. Friedman, I. L. Friedman, K. C. Zagielski, and L. A. Adams, *U. S. patent* No. 3184169 (1965).
8. E. Lassner and Wolf-Dieter Schubert, *Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compound*, pp. 137-185, Kluwer Academic, New York (1999).
9. R. Sasai, F. Inagaki, N. F. Gao, and H. Itoh, *J. Soc. Mater. Sci.* **55**, 254 (2006).
10. T. Kojima, T. Shimizu, R. Sasai, and H. Itoh, *J. Mater. Sci.* **40**, 5164 (2005).
11. J. C. Lee, E. Y. Kim, J. H. Kim, W. Kim, B. S. Kim, and B. D. Pandey, *Int. J. Refract. Met. H.* **29**, 365 (2011).
12. V. V. Malyshev and A. I. Hab, *Mater. Sci.* **40**, 555 (2004).
13. V. V. Malyshev and A. I. Gab, *Theor. Found. Chem. Eng.* **41**, 436 (2007).
14. S. Wongsisa, P. Srichandr, and N. Poolthong, *Mater. Trans.* **56**, 1, 70 (2015).
15. G. G. Lee and G. H. Ha, *J. Korean Powder Metall. Inst.* **12**, 112 (2005).
16. G. G. Lee and G. H. Ha, *Met. Mater. Int.* **22**, 260 (2016).
17. X. Shi, H. Yang, G. Shao, X. Duan, S. Wang, *Ceram. Int.* **34**, 2043 (2008).
18. V. K. Sarin, *J. Mater. Sci.* **10**, 593 (1975).
19. D. S. Venables and M. E. Brown, *Thermochim. Acta* **282/283**, 265 (1996).
20. D. S. Venables and M. E. Brown, *Thermochim. Acta* **285**, 361 (1996).
21. J. A. Bustnes, D. Sichen, and S. Seetharaman, *Metall. Trans. B* **26**, 547 (1995).

22. N. V. Lebukhova and N. F. Karpovich, *Inorg. Mater.* **42**, 310 (2006).
23. Z. Xiong, G. Shao, X. Shi, X. Duan, and L. Yan, *Int. J. Refract. Met. H.* **26**, 242 (2008).
24. G. J. French and F. R. Sale, *J. Mater. Sci.* **20**, 1291 (1985).
25. Z. G. Ban and L. L. Shaw, *Acta Mater.* **49**, 2933 (2001).
26. Y. Zhong and L. Shaw, *J. Mater. Sci.* **46**, 6323 (2011).
27. M. Binnewies and E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds 2nd Ed.*, pp. 11-870, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2002).
28. S. M. Kwon, N. R. Park, J. W. Shin, S. H. Oh, B. S. Kim, and I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 555 (2015).