

Ar/Ar-H₂ 플라즈마에 의한 V, Ta, B 산화물의 탄소용융환원 및 정련

鄭鎔石 · 朴炳三 · 洪振碩 · 배정찬* · 金文哲** · 白弘九

연세대학교 금속공학과

* 생산기술연구원 생산기반기술실용화센터

** 산업과학기술연구소

A Study on the Carbothermic Reduction and Refining of V,
Ta and B Oxides by Ar/Ar-H₂ Plasma

Yong-Sug Chung, Byung-Sam Park, Jin-Seok Hong,
Jung-Chan Bae*, Moon-Chul Kim** and Hong-Koo Baik
Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University

* Production Technology Center, Korea Academy of Industrial Technology

** Research Institute of Industrial Science and Technology

초 록

Ar/Ar-H₂ 플라즈마법으로 V, Ta, B산화물과 금속의 환원 및 정련을 행하였다. 다시말해 Ar 플라즈마에서의 고온환원반응 및 Ar-(20%)H₂ 플라즈마에서의 정련 반응에 대한 연구를 각각 수행하였다. Ar 플라즈마 환원에 의하여 C/V₂O₅=4.50의 비에서 순도 96wt%의 조금속 V을 얻었고, 바나듐 산화물의 열분해에 의한 O₂의 손실로 인해 C/V₂O₅=4.50에서 최대환원도가 얻어졌다. Ar-(20%)H₂ 플라즈마 정련에서는 C/V₂O₅=4.40의 비에서 99.2wt%의 금속 V을 얻었고, 주된 정련반응은 잔류탄소와 잔류산소의 반응으로 판단된다. 금속 Ta은 Ar 플라즈마 환원에 의하여 C/Ta₂O₅=5.10의 비에서 99.8wt%가 얻어졌고, Ta₂O₅의 열분해에 의한 O₂ 손실은 발생하지 않았다. Ar-(20%)H₂ 플라즈마 정련시 탈산반응이 탈탄반응보다 현저했으며, C/Ta₂O₅비가 4.50~5.10의 범위에서 99.9wt%의 금속 Ta을 제조하였다. 이 비에서는 탈산반응에 의한 잔류산소의 감소로 Ta의 Vickers 경도가 약 220Hv였다. 한편, Ar 및 Ar-H₂ 플라즈마에 의한 B₂O₃의 환원에는 C이 환원제로서 적합하지 않았으나, Fe원

소재와 C, B₂O₃ 및 페로보론을 고주파 유도 용해하였을 때 용강중에서의 B₂O₃의 환원으로 Fe-B-Si 합금을 얻었다.

Abstract

The Ar/Ar-H₂ plasma method was applied to reduce oxides and refine metals of V, Ta and B. In addition, the high temperature chemical reaction in Ar plasma and of the refining reaction in the Ar-(20%)H₂ plasma were analyzed. The crude V of 96wt% purity was obtained at the ratio of C/V₂O₅=4.50 by the Ar plasma reduction grade and the maximum reduction was obtained at C/V₂O₅=4.50 due to the O₂ loss from the thermal decomposition of vanadium oxide. In the Ar-(20%)H₂ plasma refining, the metallic V of 99.2wt% was produced at the ratio of C/V₂O₅=4.40. It was considered that a main refining reaction resulted from the chemical reaction between the residual carbon and residual oxygen. The metallic Ta of 99.8wt% was obtained at the ratio of C/Ta₂O₅=5.10 in a Ar plasma reduction and the O₂ loss from the thermal decomposition of tantalum pentoxide did not take place. The deoxidation reaction was more significant than the decarburization reaction in the Ar-(20%)H₂ plasma refining and the metallic Ta of 99.9wt% was produced within the range of C/Ta₂O₅ ratio of 4.50 to 5.10. The Vickers hardness of Ta in the above mentioned range was about 220Hv due to the decrease in a residual oxygen by the deoxidation reaction. On the other hand, C is no suitable agent for the reduction of B₂O₃ by the Ar and Ar-H₂ plasma. But Fe-B-Si alloy was produced with the reduction of B₂O₃ in the melt when Fe, C, B₂O₃, and ferroboron mixtures were melted by the high frequency induction melting.

1. 서 론

바나듐(V)은 2173K의 용점(melting point)을 나타내며, 높은 열전도도, 높은 탄성률과 비강도, 우수한 내식성 등의 특성으로 원자로벽 등의 고온구조용 재료와 특수강, 비철금속 등의 합금첨가원소로 사용된다^[1]. 탄탈륨(Ta)은 3269K의 고융점 금속으로 내식성 및 강도, 가공성 등의 화학적, 기계적 성질이 우수하여 화학공업, 전기전자공업, 원자로의 열 교환기 등에 사용된다. 전체 탄탈륨의 약 40~50%가 축전기(capacitor) 소재로 사용되며, Ta-W, Ta-W-Hf 등의 탄탈륨합금은 고온저항재

료로 우주선 및 추진기관(propulsion engines) 등에 쓰이고 있다^[2]. 또한, 보론(B)은 높은 자화율의 우수한 자기적 성질을 갖는 Fe-B-Si 비정질합금의 주요 원소재료 그 수요가 증가하고 있다.

이러한 V, Ta 금속들은 용융염전해에 의한 환원과 Na, Al, Ca, C 등의 환원제를 이용한 환원법, electron beam(EB) 정련법 등에 의해 3N(99.9wt%) 이상의 순도로 제조되며^[3-7], B은 전기로법 또는 thermit법에 의해 Fe-B의 모합금 형태로 제조된다. 이러한 제조공정들 중 대표적인 방법은 탄소를 이용한 고상(固相)-감압(減壓) 탄소환원법과, 이로부터 제조된 조금속을 EB에 의해 정

련하는 방법이다. 그러나, 고상-감압 탄소환원법은 고상반응이므로 반응속도가 매우 느리며, 일반적으로 4~5단계의 진공조업공정을 거치므로 조업조건이 까다로운 단점이 있다^[6]. 또한, EB 정련법은 10-4Torr의 고진공을 사용하여 탈가스 및 금속불순물의 증발정제 효과를 이용하는 방법이나, 금속내의 산소를 제거해야할 경우, 탈산반응은 저급산화물의 형태로 진행되므로 금속자체의 손실이 발생하며, 특히 바나듐과 같이 저급산화물의 증기압이 작은 경우는 장시간 용해로 인해 피용해금속의 증발손실이 더욱 증가하는 문제가 있다^[7].

이에 비하여 열플라즈마를 이용하는 방법은 대기압하에서 초고온을 쉽게 달성할 수 있으며, 플라즈마 형성가스로 다양한 가스를 이용할 수 있으므로, 최근 금속 제조공정의 여러 분야에서 사용되고 있다. 특히, 금속의 환원 및 정련분야중 제철 및 제강에서 활발한 연구와 응용이 증대되고 있으며^[8,9], 비철 금속의 환원 및 정련에 관한 연구도 매우 활발하다. 특히, 일본에서는 VB족 금속 등 고용점금속에 대해 Ar-H₂ 플라즈마에 의한 환원 및 정련으로 2~3N의 금속으로 제조한 연구결과를 보고하고 있다^[1,10-14]. 예를 들면, 古偉郎 등^[10]은 Ar-(20%)H₂ 플라즈마에 의해 94wt%의 Ti를 제조하였고, 明石和夫 등^[11]도 Ar-(5%)H₂ 플라즈마에 의해 99.4wt%의 금속Nb를 제조하였다. 三村耕司 등^[1,11]은 V산화물과 Ta산화물의 탄소용융환원 후 Ar-H₂ 플라즈마로 각각 99.4wt%의 금속 바나듐과 99.9wt%의 Ta를 제조하였다. 그러나, 이들 금속을 열플라즈마에 의해 제조할 때, 플라즈마의 초고온 하에서의 고온화학반응과 Ar-H₂ 플라즈마 정련시의 수소에 의한 정련반응 및 반응기구등에 대한 연구는 아직 미약한 실정이다.

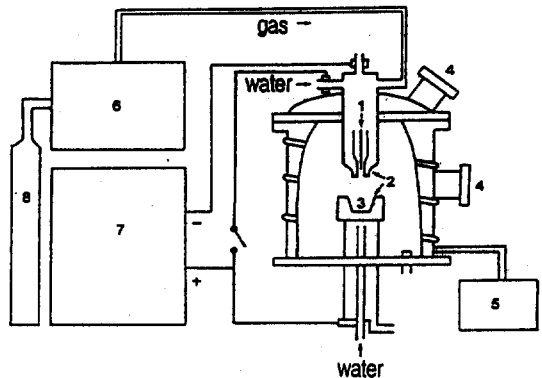
이에 따라, 본 연구에서는 Ar/Ar-H₂ 플라즈마에 의한 환원 및 정련법으로 3N(99.9wt%) 이상의 V, Ta 제조 및 B₂O₃ 환원을 목표로 하여, 기존의

고상-감압 환원법과 EB 정련법 등을 대체할 수 있는 경제적인 금속제조공정인가를 평가하고자 하였다. 한편, Ar 플라즈마 환원시 초고온 하에서의 탄소혼합비에 따른 품위변화를 검토하여 탄소용융 환원시의 고온화학반응을 열역학적으로 고찰하였고, Ar-H₂ 플라즈마 정련시 수소에 의한 탈산 및 탈탄반응을 열역학적으로 고찰하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 실험장치

본 실험에서 사용한 DC 아아크 플라즈마 장치는 전원 장치, 토오치, 수냉 Cu도가니, 진공배기장치, 냉각수 및 가스공급장치 등으로 구성되며, 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 플라즈마 발생장치는 최대출력 15kW의 DC 아아크 발생방식으로 고주파 발생 점화장치와 이행형(transferred type) 및 비이행형(non-transferred type)의 전환스위치가 부착되어 있다. 토오치의 음극은 열전자



- | | | |
|----------------|----------------------------|-----------------|
| 1. cathode | 4. view port | 7. power supply |
| 2. anode | 5. rotary pump | 8. gas |
| 3. Cu crucible | 6. gas purification system | |

Fig. 1 Schematic diagram of the plasma melting apparatus.

방출성 및 수명을 고려하여 약 2wt% ThO₂를 첨가한 5mmφ의 텅스텐 봉을 사용하였고, 비전도성 방식의 양극으로는 7mmφ의 Cu노즐과, 전도성 방식의 양극으로는 내경이 25mmφ인 Cu도가니를 사용하였다. 또한, 시편과 토오치 노즐 선단과의 거리를 2cm로 고정하여 실험하였다.

플라즈마 발생가스로는 고순도 Ar(99.999% 이상)과 H₂(99.99% 이상) 가스를 사용하였으며, 가스 내의 미량의 수분을 제거하기 위하여 실리카겔을 통과시켰다. 진공배기장치는 배기 속도 600l/min인 회전식펌프(rotary pump)를 사용하였으며, 1회 치환시마다 약 5~8분을 배기하여, 반응용기의 압력이 10⁻¹Torr로 되게 하였다.

2-2. 실험방법

Fig. 2에 본 실험의 실험순서를 나타내었다.

탄소용융환원시 사용한 산화물은 V₂O₅의 경우, 2N(99wt%), Ta₂O₅의 경우, 3N(99.9wt%) 이상, B₂O₃는 시약급 순도의 분말을 사용하였고, 흑연은

3N(99.9wt%) 이상의 순도를 갖는 분말을 사용하였다. 상기 산화물(V₂O₅, Ta₂O₅, B₂O₃)에 대한 흑연(C)의 몰비율 4.00~5.60의 범위에서 2시간 이상 혼합하였고, 3~4ton/cm²의 압력으로 18mmφ, 10mmH의 원통형으로 성형하였다. 플라즈마 가열시의 비산방지와 수분제거를 위해 Ar 분위기 하에서 바나듐의 경우 873K, 니오븀의 경우 1273K로 각각 소결하여 환원용 시편을 제조하였다. 제조된 시편을 Cu도가니에 장입하고 반응용기 내부를 불활성 분위기로 만들어주기 위하여 진공 배기 후 Ar 충전작업을 2회 반복하였다. 이후, 플라즈마 장치에 전원을 공급하면 비이행형 플라즈마가 발생하며, 시편이 완전히 용융되면 이행형 플라즈마로 전환된다. 이 때의 소요시간은 약 1분 정도였다.

환원실험시 Ar의 유량은 8l/min으로 하였으며, 전력은 바나듐의 경우 약 3.2kW(19~20V, 165A), 탄탈륨의 경우 약 3.8kW(19~20V, 190A)로 하였다. 또한, 환원시의 압력은 1기압이었고, 반응시간은 20분으로 하였다. 환원 후에 약 2~3g의 반구 형태의 조금속을 얻을 수 있었다.

정련실험시 Ar의 유량은 6.4l/min, H₂의 유량은 1.6l/min으로, 전체 유량은 8l/min으로 고정하여 사용하였다. 수소의 첨가량은 일정전력에서 수소량이 증가함에 따라 플라즈마 아아크가 불안정하게 되므로, 최대 20%로 제한하였다. 한편, 20% 수소가 첨가됨에 따라, 전압은 19~20V에서 33~35V로 크게 증가되었으나 전류는 5A 이내로 소폭 감소하였다. 전력은 바나듐의 경우 약 5.2kW (33~35V, 160~165A), 탄탈륨의 경우 6.5kW(33~35V, 190~200A)로 하였다. 반응시간은 10분 환원한 시료에 10분간 추가하였다.

X-선 회절 분석법으로 상(相)변화를 조사하였으며, 탄소의 경우 LECO사의 CS-244장치, 산소의 경우 LECO사의 TC-436장치, 수소의 경우 LECO

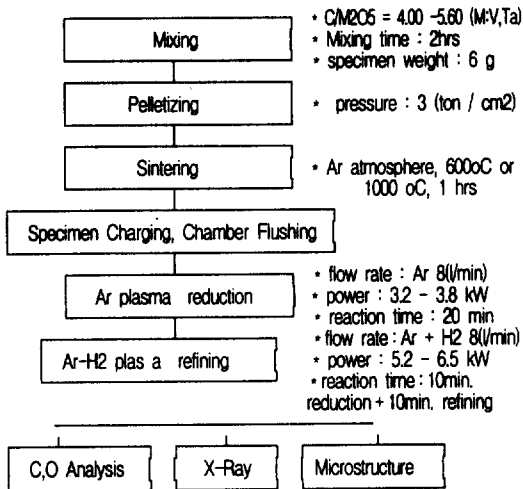


Fig. 2 Flow sheet for pure metals(V, Ta, B) production by plasma treatment.

사의 RE-1 장치를 이용하여 각 성분을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 용융금속의 온도측정

본 실험에서 플라즈마 가열시 용융시료의 온도는 2000K 이상의 고온이라 추정된다. 이러한 고온을 측정하는 방법으로는 고온용 방사온도계를 이용할 수 있으나, 본 실험에 적용한 결과, 플라즈마 화염이 시료표면을 덮으므로 방사온도계에 의한 온도측정은 불가능하였다. 따라서, 본 실험에서의 온도측정은 동일한 실험조건하에서 용점을 알고 있는 고용점 금속(V, Zr, Mo, Nb, Ta, W)을 약 2g 준비하여, Ar과 Ar-20% H₂ 플라즈마하에서 금속이 완전히 용해되는 시점에서의 출력과 각 용점의 값을 비교하여 표시한 후, 최소자승법으로 출력에 따른 온도의 곡선을 얻었으며, 이 곡선으로부터 온도를 추산하는 방법을 사용하였다. 이의

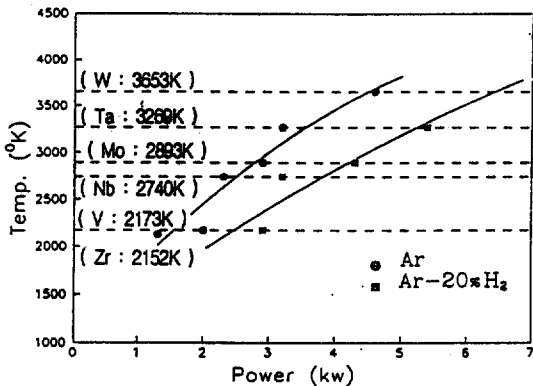


Fig. 3 Relation between the temperature of a subjected material and the output of plasma arc with Ar gas and Ar-(20%)H₂ gas mixture.

실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, Ar 및 Ar-20% H₂ 플라즈마 용해온도는 출력이 증가함에 따라 온도가 증가하며, 동일한 출력 하에서는 Ar 플라즈마의 용해온도가 Ar-(20%)H₂ 플라즈마 용해온도보다 높다. 이는 Ar 플라즈마의 온도가 Ar-H₂ 플라즈마의 온도보다 높기 때문이라 판단된다^[15]. 위의 실험곡선으로부터 얻은 Ar 플라즈마 환원시의 온도는 각각 바나듐 환원실험의 경우 3100K, 탄탈륨 환원실험의 경우 3500K이다. Ar-H₂ 정련시의 온도도 각각 바나듐 정련실험의 경우 3300K, 탄탈륨 정련실험의 경우 3600K이다.

3-2. 바나듐산화물의 탄소용융환원

바나듐의 최대환원도를 얻기 위하여, 탄소혼합비(C/V₂O₅)를 4.00에서부터 5.25로 변화시키면서 Ar 플라즈마 환원실험을 행하였다.

Fig. 4에 20분간 환원한 시료를 성분분석하여, 잔류하는 탄소 및 산소와 바나듐의 품위를 탄소혼합비에 따라 나타내었다. 금속의 품위는 미량의 불순물은 무시하고 식(1)에 의해 구하였다.

$$V(\text{wt}\%) = 100 - C(\text{wt}\%) - O(\text{wt}\%) \quad (1)$$

Fig. 4에서 보는 바와 같이, 탄소혼합비 4.50에서 약 2wt%의 잔류탄소 및 잔류산소의 양을 나타내며, 식(1)에 의하여 계산된 바나듐의 품위는 약 96wt%였다. 잔류탄소의 경우 탄소혼합비가 4.75, 5.00, 5.25로 증가함에 따라 잔류탄소량은 증가하여, 5.25에서는 약 6wt%의 잔류탄소를 포함하며, 탄소혼합비가 4.25, 4.00으로 감소함에 따라 잔류탄소의 양은 감소하나, 약 0.5~1wt%의 잔류탄소가 존재하였다. 잔류산소의 경우 탄소혼합비가 4.75, 5.00, 5.25로 증가하여도, 0.1wt% 미만의 적은 양만이 존재하였고, 탄소혼합비가 4.25, 4.00으

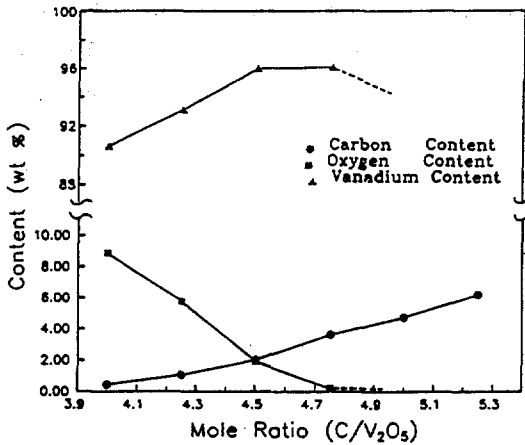
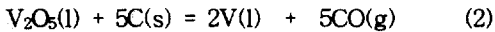


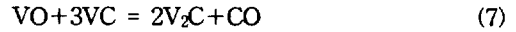
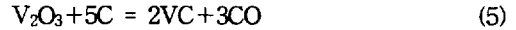
Fig. 4 Effect of C/V₂O₅ on V, C and O content in the products by Ar plasma reduction.

로 감소함에 따라 잔류산소의 양은 급격히 증가하여, 4.00에서는 9wt% 잔류산소가 존재하였다.

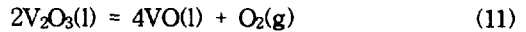
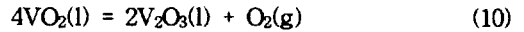
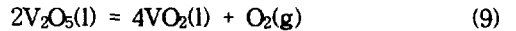
한편, 식(2)에 의하면 환원시 최대품위를 갖는 이론적인 탄소혼합비는 5.00이



되어야 하나, 실험에 의해 얻어진 최대 탄소혼합비는 4.50였다. 이와 같이 최대품위를 갖는 탄소혼합비가 낮아진 이유는, 환원반응시 바나듐산화물의 열분해로 인한 산소의 분해손실이 발생하여 실제 탄소와 반응하는 산소의 양이 감소하였기 때문이라 생각된다. 부연하여 설명하면, Krüger^[6]는 위의 식(2)의 반응은 직접 발생하지 않으며, Ostwald 법칙을 따라 중간 산화물로의 연쇄반응이 순차적으로 진행하여, 최종적으로 금속이 생성된다고 보고하였다. 한편, 바나듐의 화학양론적 산화물로는 V₂O₅, VO₂, V₂O₃, VO 등이 보고되고 있으며^[6], 이들이 관계하는 환원반응은 다음 식(3)에서부터 식(8)까지로 나타낼 수 있다.



또한, Ar 플라즈마 환원반응시의 온도(3100K)에서는 액상산화물과 고상탄소의 화학반응이므로, 다음 식(9)에서부터 식(12)까지의 중간산화물의 열분해반응도 생각할 수 있다.



위의 식(9)에서부터 식(12)까지에 대한 Kubaschewski^[6]의 표준 반응자유에너지에 관한 자료를 고온부에 외삽하여 구한, 분해가능한 최소온도는 각각 식(9)의 경우 1414K, 식(10)의 경우 3069K, 식(11)의 경우 4328K, 식(12)의 경우 5735K이다. 본 실험에서의 Ar 플라즈마 환원반응시의 온도가 3100K인 것을 고려하면 식(9)과 식(10)에 의한 열분해반응이 발생하리라 판단되며, 이에 따라 산소의 분해손실이 발생하여, 최대품위를 얻을 수 있는 탄소혼합비가 4.50로 낮아졌다고 생각된다.

3-3. 탄탈륨 및 보론 산화물의 탄소용융환원

탄탈륨의 최대환원도를 얻기 위하여, 탄소혼합비(C/Ta₂O₅)를 4.50에서부터 5.30으로 변화시키면서 Ar 플라즈마 환원실험을 수행하였다.

Fig. 5에 20분간 환원한 시료를 성분분석하여, 잔류하는 탄소, 산소 및 탄탈륨의 품위와 탄소혼합비와의 관계를 나타내었다. 금속의 품위는 역시

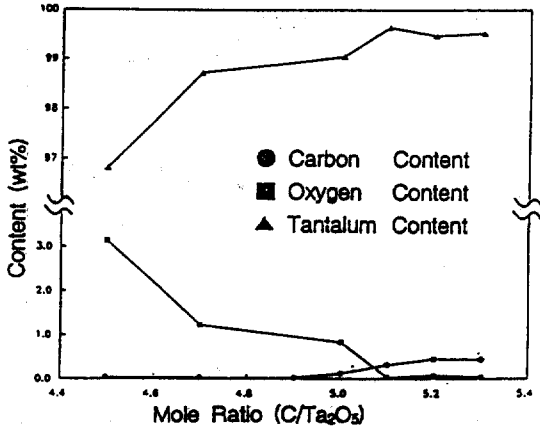
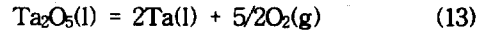


Fig. 5 Effect of C/Ta₂O₅ on Ta, C and O content in the products by Ar plasma reduction.

미량의 불순물을 무시하여 식(1)과 같은 방식에 의해 구하였다. 탄탈륨의 경우 탄소혼합비 5.10에서 약 0.2wt%의 잔류탄소 및 0.1wt% 미만의 잔류산소의 양을 나타내며, 식(1)에 의하여 계산된 탄탈륨의 품위는 약 99.8wt%였다. 잔류탄소의 경우, 탄소혼합비가 5.20, 5.30으로 증가함에 따라 미량 증가하여, 5.30에서는 0.4wt%의 탄소를 포함하며, 탄소혼합비가 5.00, 4.90, 4.70, 4.50으로 감소함에 따라 잔류탄소의 양은 감소하여, 0.1wt% 미만이었다. 잔류산소의 경우, 탄소혼합비가 5.20, 5.30으로 증가함에 따라 0.1wt% 미만의 적은 양만이 존재하였고, 탄소혼합비가 5.00, 4.90, 4.70, 4.50으로 감소함에 따라 급격히 증가하여, 4.50에서는 약 3.2wt%의 잔류산소가 존재하였다.

한편, 탄탈륨의 경우는 탄소혼합비 5.10에서 최대의 품위를 얻었으며 식(2)에 의하여 구한 이론적인 탄소혼합비와 거의 같았다. Worrell과 Chipman^[17] 등에 의하면 탄탈륨의 화학양론적 산화물로는 Ta₂O₅만이 존재하므로, 다음 식(13)의 산화물의 열분해반응을 생각할 수 있다.



위의 식(13)에 관한 Kubaschewski^[16]의 표준 반응자유에너지 자료를 고온부에 외삽하여 얻은 분해가능한 최소온도는 5386K이므로, 정련시의 온도가 3600K인 것을 고려하면, 열분해에 의한 산소 손실은 발생하지 않았으리라 생각된다. 따라서, 탄탈륨의 경우 최대품위를 갖는 이론적인 탄소혼합비(5.00)는 실험에서 얻은 탄소혼합비(5.10)와 거의 같다고 판단된다.

한편, 플라즈마에 의한 B₂O₃ 환원 실험의 경우, 1~2kW의 플라즈마 아아크로 시편을 가열했을 때 시편은 용융되지 않고 증발이 심하게 일어났다. 증발된 물질은 X-선 분석결과 B₂O₃인 것으로 밝혀졌으며, 이는 B₂O₃의 비점이 2133K이고, 낮은 전력을 가하더라도 플라즈마 아아크의 온도가 국부적으로 2273K 이상으로 가열되기 때문에 시편이 미처 용융되지 못하고 바로 증발되는 것으로 생각된다. 또한, 열역학적인 자료들로부터 검토할 때 C에 의한 B₂O₃의 환원이 2173K 이상에서 가능하나, 이것은 B₂O₃의 비점 이상이 되므로 실제적으로 플라즈마 아아크 하에서 C를 이용한 B₂O₃의 환원은 어려운 것으로 판단된다. 이에 Fe 원소재와 C, B₂O₃ 및 페로보른(Fe-B)을 고주파 유도에서 용해하는 실험을 수행하였으며, 이 때 용강 중에서 탄소에 의한 B₂O₃의 환원반응으로 Fe-B-Si 합금을 얻었다. 그러나 이 경우, 합금 내에 잔류하는 탄소 함량이 높게 되므로, 위에서 얻은 합금을 연속적으로 Ar-H₂ 또는 Ar-O₂ 플라즈마로 재용해함으로써 활성화가스에 의한 탈탄반응으로 저탄소 합금을 제조하였다.

3-4. 수소 플라즈마에 의한 바나듐의 정련

Ar-H₂ 플라즈마 정련시 수소첨가량의 영향을

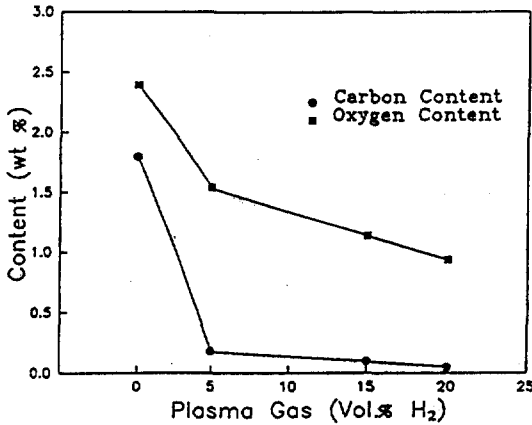


Fig. 6 Effect of plasma arc generating gas (vol% H₂) on C and O content.

알아보기 위하여, 탄소 혼합비(C/V₂O₅) 4.40에서 Ar 플라즈마로 10분간 환원반응 후 수소첨가량을 5, 15, 20%로 변화시키면서 10분간 정련실험을 행하였으며, 이의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 수소첨가량이 5%만 되어도 현저한 탈탄 및 탈산효과를 보이고 있으며, 수소첨가량이 증가할수록 탈탄 및 탈산효과는 증가하여, 20% 첨가시에는 1wt%의 잔류산소량과 0.1~0.2wt%의 잔류탄소량이 존재하였다. 수소첨가량이 증가할수록 정련효과는 증대되나, 일정전력에서 수소의 해리에너지에 의한 플라즈마 이온화율의 저하로 아아크 안정화가 감소하여 본 실험에서는 수소첨가량 20vol%로 제한하였다.

바나듐의 최대품위를 얻기 위하여 탄소혼합비(C/V₂O₅) 4.00에서부터 5.00까지로 변화시키면서 Ar 플라즈마 환원실험을 10분간 행한 후 연속적으로 Ar-(20%)H₂ 플라즈마 정련실험을 하였다. Fig. 7에 각 탄소혼합비(4.00~5.00)에서 Ar-H₂ 플라즈마 정련실험을 행한 후 성분분석 결과를 나타내었다. 탄소혼합비 4.30에 비해 4.40과 4.50에서 0.4~0.5wt%의 잔류탄소와 0.2~0.3wt%의 잔류산

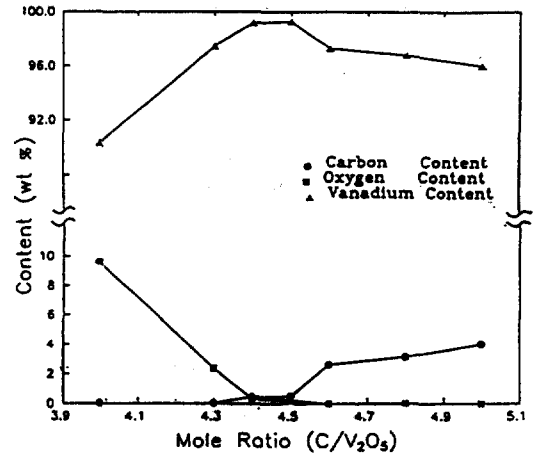
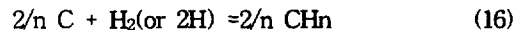


Fig. 7 Effect of C/V₂O₅ on V, C and O content in the products by Ar-(20%)H₂ plasma refining.

소가 존재하며, 약 99.3%의 품위를 나타내었고, 탄소혼합비 4.40과 4.50에서 잔류탄소량과 잔류산소량의 합이 약 2~3wt% 감소하는 정련효과를 나타내었다. 위의 정련효과를 고찰하고자, 환원반응 후 Ar-H₂ 플라즈마 정련시 고려할 수 있는 탈탄 및 탈탄의 가능한 화학반응식을 나타내면 다음의 식 (14), (15), (16)과 같다.



즉, 금속내에 존재하는 잔류탄소와 잔류산소와의 추가반응(14), 잔류산소와 수소와의 반응(15), 잔류탄소와 수소와의 반응(16) 등이 있다. 한편 식 (15), (16)의 경우 플라즈마의 고온하에서 반응에 참여하는 수소의 상태는 H₂, H, H⁺ 등이 있으나, 시료가 양극(anode)으로 작용하고 있으므로 H⁺는 고려의 대상에서 제외될 수 있다^[15].

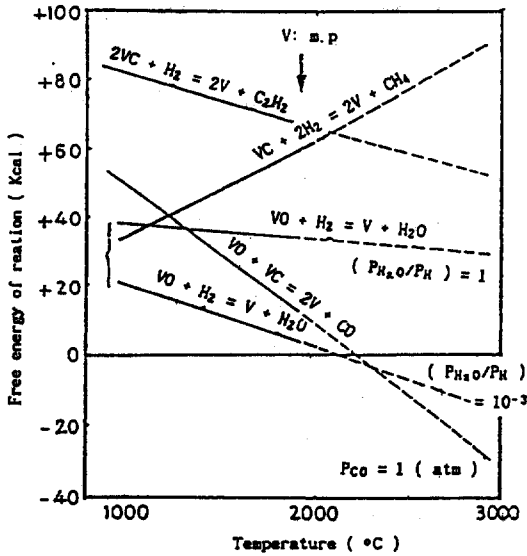


Fig. 8 Variation in free energy with temperature for deoxidation and decarburization reactions of vanadium.

Fig. 8에 위의 식(14), (15), (16)의 반응성을 나타내는 열역학자료를 나타내었다. 물론, 위의 반응의 열역학적인 고찰에는 바나듐내의 산소 및 탄소의 열역학값과, Ar-H₂ 플라즈마 정련반응시에 참여할 수소원자, 분자와의 반응을 알아야 하나 자료의 부족으로 산화물, 탄화물과 수소와의 반응 및 산화물과 탄화물의 반응에 대한 열역학 자료를 이용하였다. Fig. 8에서 보는바와 같이, 2273K 이상의 고온영역하에서 식(15)의 수소에 의한 탈산반응이나 식(16)의 수소에 의한 탈탄반응보다는 식(14)의 잔류탄소와 잔류산소와의 반응이 열역학적으로 유리함을 알 수 있으며, Ar-H₂ 플라즈마 정련시 3300K의 반응온도에서는 잔류탄소와 잔류산소와의 반응성이 더욱 증가할 것이다. 한편, Fig. 4의 환원실험 결과와 Fig. 7의 정련실험결과를 비교하여 보면, 탄소혼합비 4.40과 4.50에서는 2~3wt%의 정련효과가 있었으나, 탄소혼합비 4.50

이상에서의 잔류탄소량은 거의 감소하지 않았으며, 탄소혼합비 4.30 이하에서의 잔류산소량 역시 감소하지 않았다. 즉, 환원반응 후 탄소 및 산소의 잔류량이 비슷하게 존재하는 탄소혼합비에서만 정련효과를 나타내었다. 이로부터, Ar-H₂ 플라즈마 정련시의 수소에 의한 식(15)의 탈산 및 식(16)의 탈탄반응의 효과는 크지 않다고 판단되며, H₂ 첨가시 플라즈마 장치 특성상 야기되는 온도증가(3100→3300K)로 인한, 식(14)의 잔류탄소와 잔류산소와의 추가반응이 주된 정련 반응이라 생각된다.

결론적으로, 바나듐의 경우 Ar/Ar-(20%)H₂ 플라즈마에 의해 환원 및 정련을 하여 C/V₂O₅=4.40에서 99.2wt%의 금속을 제조하였으나, 3N(99.9wt%) 이상의 순도의 금속으로 제조하기 위해서는 electron beam 정련법 등의 다음 정련단계를 거쳐야 한다고 판단된다.

3-5. 수소 플라즈마에 의한 탄탈륨의 정련

탄탈륨금속을 제조하기 위하여, 탄소혼합비(C/Ta₂O₅)를 4.50에서부터 5.30까지 변화시키면서 Ar 플라즈마 환원실험을 10분간 수행한 후, Ar-H₂ 플라즈마 정련실험을 수행하였다.

한편, 탄탈륨은 미량의 탄소, 산소, 질소, 수소 등의 침입형 원소(특히 산소)들이 포함됨에 따라 경도값이 크게 변한다^[2]. 따라서 탄소혼합비에 따라 환원 및 정련한 후의 잔류탄소 및 잔류탄소의 양이 변화하므로, 시편의 경도값도 이와 함께 변화하여, 잔류탄소 및 잔류산소의 양이 가장 적은 탄소혼합비에서 가장 낮은 경도값을 나타낼 것이다. 그러므로, 경도값의 변화로부터 금속의 순도를 평가할 수 있을 것이다. Fig. 9에는 각 탄소혼합비에서 환원시료와 정련시료의 경도값을 나타내었다. 탄소혼합비 5.10과 5.20의 시편은 Ar 플라즈마를 사용하여 환원한 후 경도값이 약 200Hv을 나

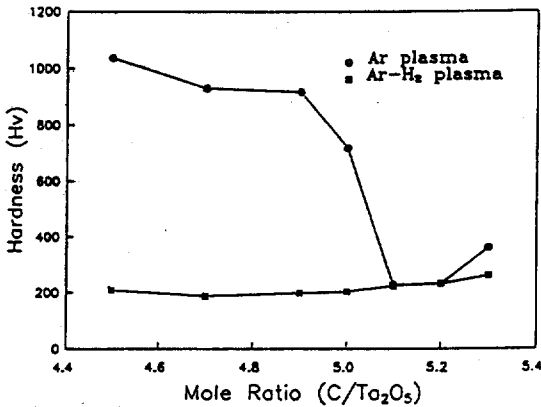


Fig. 9 Variation of Vickers hardness(Hv) with C/Ta₂O₅ ratio.

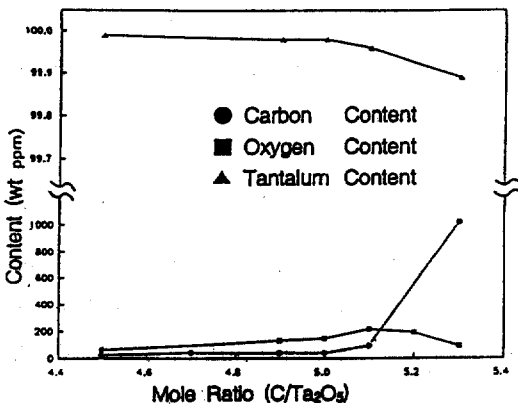


Fig. 10 Effect of C/Ta₂O₅ on Ta, C and O content in the products by Ar-(20%)H₂ plasma refining.

타내나, 5.30에서는 잔류탄소의 영향으로 다소 증가하며, 5.00~4.50의 탄소혼합비에서는 잔류산소의 영향으로 급격히 증가하여 700Hv 이상의 경도값을 나타낸다. 한편, Ar-H₂ 플라즈마 정련후 탄소혼합비 5.30의 경우 약간의 탈탄효과로 인해 Ar 플라즈마 환원 시편보다 경도값이 약 100Hv의 감소를 보이나, 5.00~4.50의 탄소혼합비에서는 현저

한 탈산효과로 경도값이 급격히 감소하여 약 200Hv를 나타내었다. 위의 결과로부터 탄탈륨의 효과적인 탈산 및 탈탄반응을 알 수 있었다.

Fig. 10에는 각 탄소혼합비(4.50~5.30)에서 Ar-H₂ 플라즈마 정련실험을 행한 후 성분분석결과를 나타내었다. 탄소혼합비 5.10에서 200ppm 미만의 잔류탄소 및 잔류산소가 존재하며, 약 99.9wt%의 품위를 나타내었다. 위의 정련효과의 고찰을 위해, Ar-H₂ 플라즈마 정련시의 탈산 및 탈탄의 가능한 화학반응식을 나타내면 식(14), (15), (16)과 같다. 그러나, 탄탈륨은 바나듐과는 달리 환원 후 (wt% C)×(wt% O)의 농도적이 매우 작으므로, 식(14)의 잔류탄소와 잔류산소와의 반응의 기여는 크지 않으며, 따라서 식(15)의 잔류산소와 수소와의 반응과, 식(16)의 잔류탄소와 수소와의 반응이 주된 정련반응이라 판단된다. 한편, Fig. 5의 환원실험결과와 Fig. 10의 정련실험결과를 비교하여 보면, 5.10 이하의 탄소혼합비에서 정련효과가 현저하여 99.9wt% 이상의 탄탈륨을 제조하였으며, 특히 4.50의 경우는 잔류산소의 양이 3.2wt%에서 200ppm 이하로 크게 감소하였다. 그러나, 탄소혼합비 5.10이상에서의 정련효과는 미약하여 0.2wt%에서 0.1wt%로 매우 작게 감소하였다. 이로부터, 탄탈륨은 Ar-H₂ 플라즈마 정련시 식(16)의 탈탄반응보다는 식(15)의 탈산반응이 주된 정련반응이라 생각된다. 이는 Fig. 11의 열역학자료로 설명될 수 있다. 위의 열역학자료는 Fromm의 고상탄탈륨 중의 자료를 고온부에 외삽하여 얻은 탈산 및 탈탄에 대한 반응자유에너지를 나타내었다. Fig. 11에서 보는 바와 같이, Ar-H₂ 플라즈마 정련시의 온도(3550K)에서는 식(16)의 수소원자, 수소분자와 탄탈륨내의 탄소와의 반응(A-C)보다는 식(15)의 수소원자, 수소분자와 탄탈륨내의 산소와의 반응(D-E)이 열역학적으로 유리하며, 수소정련시 수소에 의한 탈탄반응은 자유에너지의 값이 큰 양의

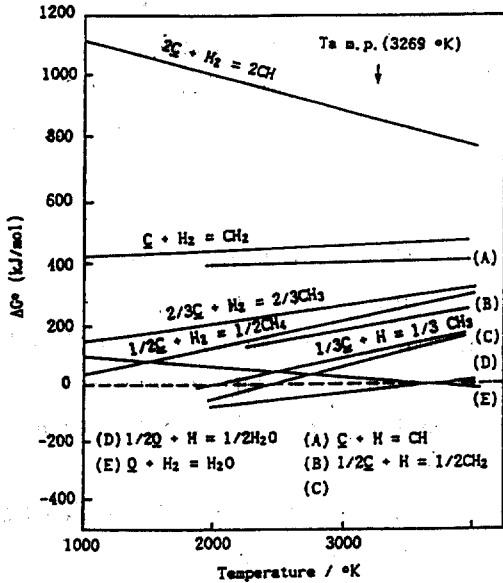


Fig. 11 Free energy change with temperature for deoxidation and decarburization of Ta by H and H₂.

값을 가지므로 발생하기 어렵다. 또한, 식(15)에서 수소원자와 수소분자의 반응성을 알아보기 위하여, Fig. 9의 (D)식과 (E)식의 반응성을 비교하여 보면 3600K의 정련온도에서 수소원자의 반응성이 다소 크며, 플라즈마 상태에서의 수소원자의 낮은 활성화에너지를 고려하면 수소원자에 의한 탈산반응이 주된 정련반응이라 생각된다. 한편, Ar-H₂ 플라즈마시 계속적인 수소(H₂, H)의 유입으로 용융탄탈륨 계면의 P_{H_2}/P_{H_2O} 비와 P_H/P_{H_2O} 비가 크게 되며, 이는 탈산반응을 더욱 촉진하게 되었다고 판단된다.

결론적으로 탄탈륨의 경우 Ar/Ar-H₂ 플라즈마에 의한 환원 및 정련법으로 4.50~5.10의 탄소혼합비에서 3N(99.9wt%) 이상의 고순도 금속을 제조할 수 있었다. 따라서, 기존의 고상-감압 탄소환원법과 electron beam 정련법을 대체할 수 있는

효과적인 방법이라 판단된다.

4. 결 론

V, Ta, B 금속을 제조하기 위하여 Ar 플라즈마에 의한 산화물(V₂O₅, Ta₂O₅, B₂O₃)과 탄소 용융환원을 행한 후 연속적으로 Ar-(20%)H₂ 플라즈마에 의해 정련하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

■ V

1) 바나듐의 경우 Ar 플라즈마 환원시 C/V₂O₅=4.50에서 96wt%의 조금속 바나듐을 제조하였으며, 최대환원도를 얻은 탄소혼합비(4.50)가 이론적인 탄소혼합비(5.00)보다 낮아진 이유는 산화물의 열분해에 의한 산소손실 때문이다.

2) Ar-(20%)H₂ 플라즈마 정련시 수소첨가량에 따라 정련반응은 증가하였고, 수소 20% 첨가시 C/V₂O₅=4.40에서 99.2wt%의 금속 바나듐을 제조하였다. 주된 정련반응은 온도상승에 의한 잔류탄소와 잔류산소의 반응이라 생각된다. 이에 따라 바나듐의 경우는 수소에 의한 정련효과가 미약하여, 3N(99.9wt%) 이상의 금속으로 제조하기 위해서는 electron beam 정련법 등의 다음 정련단계를 거쳐야 한다고 판단된다.

■ Ta

1) 탄탈륨의 경우, Ar 플라즈마 환원시 C/Ta₂O₅=5.10에서 99.8 wt%의 최대환원도의 금속 탄탈륨을 제조하였고, 산화물 열분해에 의해 산소손실은 발생하지 않았다.

2) Ar-(20%)H₂ 플라즈마 정련시 수소에 의한 탈탄보다는 탈산반응이 현저하게 발생하였으며, C/Ta₂O₅=4.50에서부터 C/Ta₂O₅=5.10까지의 탄소혼합비에서 99.9 wt% 이상의 고순도 탄탈륨을 제조하였다. 또한, 같은 탄소혼합비에서 탈산반응에 의한 잔류산소의 감소로 약 200Hv의 경도값을 나타내었다. 이에 따라, 탄탈륨의 경우 4.50~5.10의 탄

소혼합비에서 3N(99.9wt%) 이상의 고순도 금속으로 제조할 수 있었으므로, 기존의 고상-감압 환원법과 electron beam 정련법을 대체할 수 있는 효과적인 방법이라 판단된다.

■ B

1) 플라즈마에 의한 B₂O₃ 환원의 경우, 플라즈마 아아크 하에서 C를 이용한 B₂O₃의 환원은 어려울 것으로 판단된다. Fe 원소재와 C, B₂O₃ 및 페로보론(Fe-B)을 고주파 유도로에서 용해하였을 때 용강 중에서 탄소에 의한 B₂O₃의 환원반응으로 Fe-B-Si 합금을 얻었으며, Ar-H₂ 또는 Ar-O₂ 플라즈마로 재용해함으로써 활성화가스의 탈탄반응에 의한 저탄소 합금을 제조하였다.

후 기

본 연구는 포항중합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

(1) 三村耕司, 古偉郎, 谷内研太郎, 日本鑛業會誌, 98 (1982) 1153
 (2) W. Köck and P. Paschen, J. Met., Oct., 33 (1989)
 (3) K. P. V. Lei and T. A. Sullivan, Metal. Trans., 2 (1971) 2312
 (4) O. N. Carlson, F. A. Schmidt and W. E.

Krupp, J. Met., March, 320 (1966)
 (5) K. U. Nair, T. K. Mukherjee and C. K. Gupta, J. Less-Common Met., 41 (1975) 87
 (6) O. Winkler and R. Bakish, Vacuum Metallurgy, 161, Elsevier Co., (1971)
 (7) 유효신, 대한금속학회회보, 4 (1991) 99
 (8) J. D. Katz and T. B. King, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 28 (1988) 360
 (9) Kyojiro Kaneko, Nabuo Sano and Yakia Matsushita, Trans. ISIJ. 16 (1976) 680
 (10) 古偉良, 三村耕司, 谷内研太郎, 輕金屬, 31 (1981) 462
 (11) 明石和夫, 石塚陸一, 江上一郎, 日本鑛業會誌, 88 (1972) 885
 (12) 三村耕司, 南條道夫, 日本金屬學會誌, 52 (1988) 843
 (13) 三村耕司, 谷内研太郎, 日本鑛業會誌, 96 (1972) 165
 (14) 石塚陸一, 明石和夫, 江上一郎, 生産研究, 20 (1968) 572
 (15) Vladimir Dembovsky, Plasma Metallurgy, Elsevier Co., (1985)
 (16) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., 267, Pergamon Press, (1983)
 (17) W. Worrell and J. Chipman, Trans AIME, 230 (1964) 1682 List of Figures