J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 20, No. 5, 2011, 40-45

≫ 研究論文 ≪

眞空 아크 溶解에 의한 몰리브덴 스크랩의 再活用 및 精鍊†

李白奎*·**・吳貞敏*・李承遠**・金相培*・†林載元*

*韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部, **忠南大學校 金屬工學科

Recyling and refining of molybdenum scraps by vacuum arc melting†

Back-Kyu Lee*·, Jung-Min Oh*, Seoung-Won Lee**, Sang-Bae Kim* and †Jae-Won Lim***

**Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea*
***Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea*

요 약

본 연구는 전자산업용 몰리브덴 스크랩의 재활용을 위하여 수소 첨가 아르곤($Ar-H_2$) 분위기의 진공 아크 용해(VAM)에 의한 정련 효과를 조사하였고 정련된 몰리브덴의 극미량 불순물은 글로방전 질량분석기(GDMS)를 이용하여 분석하였다. 텅스텐을 제외한 몰리브덴 내 대부분의 불순물은 $Ar-H_2$ VAM에 의하여 수 ppm 수준으로 제거되어 초기 몰리브덴 스크랩의 순도인 3N(99.95%)급에서 4N(99.995%)급으로 향상되었다. 또한 몰리브덴 내 가스 불순물인 C, N, O의 경우 초기 1290 ppm에서 $Ar-H_2$ VAM에 의해 132 ppm으로 감소함을 확인하였다. 따라서 본 연구는 플라즈마 및 전자빔 용해에 비해 경제적인 용해법인 진공 아크 용해에 의해 몰리브덴 스크랩의 재활용 가능성 및 정련효과를 확인할 수 있었다.

주제어 : 몰리브덴, 불순물, 진공 아크 용해, 글로방전 질량분석기

Abstract

We carried out to investigate the refining effect of molybdenum by $Ar-H_2$ vacuum arc melting(VAM) process for recycling Mo scrap. The purity of the Mo metals refined by VAM was evaluated using glow discharge mass spectromety(GDMS). From the result of GDMS, most impurities in the Mo metals except for W were removed by $Ar-H_2$ VAM down to a few mass ppm levels. The purity of the refined molybdenum scrap was improved up to 4N5(99.995%) from 3N(99.95%) of the initial Mo scrap. The amount of gaseous impurities such as C, N, and O in Mo scrap were decreased from 1290 ppm to 132 ppm. As a result, it is considered that a possibility of refining and cost-effective method for recycling Mo scrap by $Ar-H_2$ vacuum arc melting process was confirmed in this study.

Key words : Molybdenum, Impurity, Vacuum arc melting, Glow discharge mass spectrometry

1. 서 론

몰리브덴은 융점이 2,620°C로 텅스텐과 더불어 대표적인 고융점 금속(refractory metal)으로서 열팽창계수와 증기압이 낮고 탄성계수가 높으며 전기 및 열전도성이 우수하여 반도체 및 고온구조용 재료로 사용되고 있다. 현재 몰리브덴은 스테인리스 스틸이나 공구강, 화학제품에 널리 사용되고 있으며 반도체 및 liquid crystal display (LCD) 스퍼터링 공정 등 첨단 고부가가치 산업에서도 몰리브덴을 활용하여 부품을 제조하기 위한 연구가 다방면으로 진행되고 있다.[1,2]

몰리브덴은 현재 국내의 대표산업인 철강-전자 산업의 특수 원재료로 사용되고 있으며 원재료의 생산은 산화몰리브덴, 페로몰리브덴만을 생산하고 금속 제품은 전량 수입에 의존하고 있다. 이렇게 수입된 몰리브덴은 2차 가

† 2011년 7월 18일 접수, 2011년 9월 5일 1차수정
2011년 9월 23일 수리
† E-mail: flashlim@kigam.re.kr

공 및 합금 제품으로 고부가가치를 갖는 제품을 생산한다. 제품의 생산가공 후 스크랩의 발생은 한국무역협회에 의하면 2006년 315톤에서 2010년 760톤으로 약 2배 증가하였다. 하지만 국내에서는 몰리브덴의 재활용 산업이 활발하지 못한 관계로 생산가공 후 발생한 몰리브덴 스크랩 대부분을 수출하고 있으며 그 양은 2010년 647톤 으로서 총 발생량의 약 85% 이상을 수출하고 있다. 국내에서 몰리브덴의 재활용 연구는 주로 몰리브덴이 녹아있는 용해액에서 습식법에 의한 금속 회수에 대한 연구가 이루어지고 있다.[3-5] 금속 및 가공 후 몰리브덴 스크랩의 재활용에 대해서는 연구와 산업의 적용이 전무한 실정이다. 하지만 이미 미국, 독일, 일본 등의 선진국은 이에 필요한 용해장치를 개발하여 재활용에 이용하고 있다.

한편 몰리브덴의 정련 방법으로 습식법 및 분말야금법이 있으며 이러한 방법은 제조비용이 적고 스크랩발생이 적은 장점이 있으나 99.99%급 이상의 몰리브덴 정련은 곤란하므로 그 이상의 정련효과를 얻기 위해서는 진공용해법이 필수적으로 이용되고 있다. 진공용해법으로는 전자빔 용해, 플라즈마 용해, 진공 아크 용해 등이 있지만, 전자빔 및 플라즈마 용해는 정련효과는 뛰어나나 고가의 장비로서 가동시 비용이 많이 드는 것으로 알려져 있다.[6] 이에 반해 진공 아크 용해는 장비의 가격이 비교적 저렴하며 운용의 경제성으로 인해 금속 스크랩의 재활용에 있어서 경제성 확보가 가능한 공정으로 판단된다.

본 연구에서는 전자산업용 몰리브덴 스크랩의 재활용을 위하여 수소 첨가 아르곤 분위기에서 진공 아크 용해(Vacuum arc melting)에 의해 정련효과를 조사하였고 이때 몰리브덴 내 극미량 불순물 변화는 글로방전 질량분석기(Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS)를 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 수행된 실험 과정을 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 본 실험에서 원재료로 사용한 스크랩의 순도는 3 N급으로 용해시간에 따른 진공 아크 정련 후 GDMS 분석에 의해 스크랩 원재료 및 버튼형 잉곳의 순도를 측정하였다. 본 실험에서 사용한 비소모성 전극식 진공 아크 용해로는 연구실용 소형 실험로이다. 수냉식 이중 챔버 하단에는 수냉식 동 도가니를 결합하여 버튼형 잉곳을 제조할 수 있다. 본 실험에서는

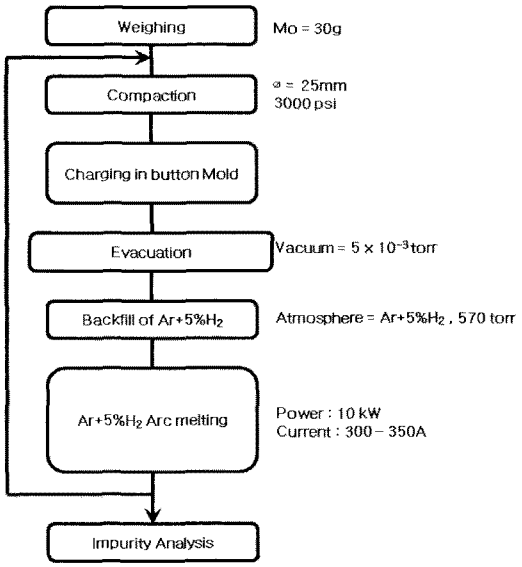

Fig. 1. Flow diagram of the experimental procedure.

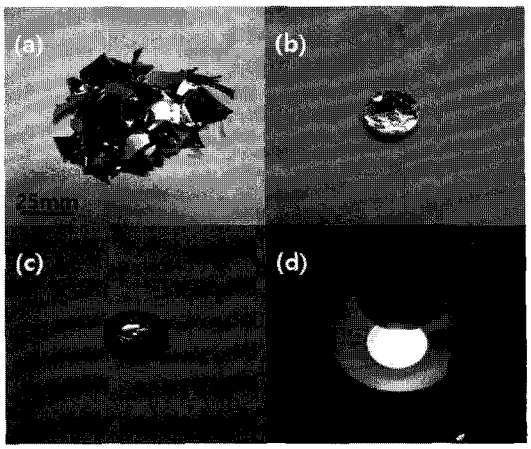

Fig. 2. Photographs of (a) Mo scraps, (b) Mo compaction (c) Mo ingot, and (d) molten Mo during melting.

Φ55 mm 크기의 수냉식 동 도가니를 사용하였다. 용해시 전류는 약 300-350 A로 고정하였으며 텅스텐 전극을 사용하였다. 용해로의 전극은 회전이 가능함으로서 3차원적인 움직임이 가능하여 그동안 문제되었던 국부적인 용해로 인해 발생되는 편석의 문제점을 최소화 하고자 하였다. 실험에 사용된 몰리브덴 스크랩과 잉곳 용해 과정을 그림 2에 나타내었다. 몰리브덴 스크랩 원재료를 30 g씩 칭량하여 스틸 컴팩션 몰드(Φ25 mm)를 이용하여 약 3,000 psi의 가압력으로 성형체를 제조하

였다. 제조된 몰리브덴 스크랩 성형체는 진공아크 용해로의 수냉식 동 도가니에 장입한 후 약 5×10^{-3} torr까지 진공배기한 후 Ar-5%H_2 가스를 570 torr의 감압 분위기에서 버튼형 잉곳 제조를 30초씩 2회에 걸쳐서 앞뒤로 용해하였다. 이 후 2분 30초 간격으로 앞뒤로 용해하여 총 용해시간 5분, 10분, 15분의 버튼형 잉곳을 제조하였다. 제조된 잉곳은 GDMS(Glow Discharge Mass Spectrometry, MSI, Auto concept GD90) 분석을 위하여 Φ25 mm 이상으로 평평한 면을 가공한 후 초음파 세척기를 이용하여 최종 세척해 GDMS 분석용 시편을 만들었다. 또한 산소 및 질소 불순물의 정련효과에 대해 알아보기 위해 LECO TC-436을 이용해 분석하였다. 원재료인 몰리브덴 스크랩과 버튼형 잉곳의 가스분석은 3회 측정하여 평균값을 취하였다. 또한 제조된 잉곳에서의 경도 변화를 알아보기 위해 비커스 경도기(Akashi, MVK-E)를 이용해 300 g의 하중으로 총 10회 측정 후 최소/최대값을 제외한 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 몰리브덴 내 금속 불순물 정련

임재원 등[7,8]의 연구에 의하면 진공 용해시 순수한 아르곤 분위기보다 수소 첨가 아르곤 분위기에서 용해했을 경우 용해금속 내 불순물 제거효과가 보다 우수하다고 보고되었다. 따라서 본 실험에서는 몰리브덴 스크랩의 재활용을 위한 진공 아크 용해시 정련효과를 높이기 위하여 5%의 수소 가스를 첨가하였다. 표 1에 용해시간에 따른 몰리브덴 금속 내의 불순물 변화에 대한 GDMS 분석결과를 나타내었다. 텅스텐을 제외한 몰리브덴 스크랩의 순도는 99.959%였으며 진공 아크 용해시간이 증가함에 따라 전체적으로 제조된 몰리브덴 잉곳 내 불순물 농도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 용해시간은 1-15분까지 5분 간격으로 용해가 이루어졌으며 15분 용해하였을 때 99.995% 순도의 몰리브덴 잉곳을 얻을 수 있었다. 위 결과로부터 수소 첨가 아르곤 분위기에서 진공 아크 용해에 의해 3N급 몰리브덴 스크랩으로부터 4N급 고순도 몰리브덴 금속 제조가 가능함을 확인하였다. 몰리브덴 내 금속 불순물의 제거율은 1분 용해만으로 78.8 %의 제거율을 보였고 용해시간이 증가하면서 제거율이 향상되어 15분 용해시 88.7%의 제거율을 보였다.

일반적으로 진공용해의 경우, 금속의 증발속도 및 증발량은 임의의 온도에 있어서 그 금속의 증기압에 비례하게 된다. 그림 3에 몰리브덴 금속과 각각의 불순물 원소들의 온도에 따른 증기압 곡선을 나타내었다. 표시된 금속 및 불순물 원소들의 증기압 곡선은 각 원소의 고체 및 액체 상태에 있어서의 증기압 데이터에 의해서 구해졌다.[9] 그림 3에 나타나듯이 몰리브덴보다 상대적으로 증기압이 비슷하거나 낮은 나이오븀 및 탄탈럼은 진공 아크 용해에 의해서 효과적으로 제거되지 않는 것으로 확인되었다. 반면 텅스텐 불순물의 경우는 오히려 초기 몰리브덴 스크랩 내 농도인 31 ppm에서 36 ppm으로 다소 증가하는 경향을 보였다. 이것은 본 실험 장비의 아크 용해 토치를 텅스텐 전극봉으로 사용하기 때문으로 사료된다. 또한 텅스텐의 제거는 몰리브덴보다 낮은 증기압에 의해 일반적인 용해 방법으로는 제거가 불가능함을 알 수 있다. 그리고 구리 불순물의 경우 1회

Table 1. GDMS results of metallic impurities in Mo metals refined by VAM

Element	Raw	1 min	5 min	10 min	15 min
Na	163	9.4	6.1	5.4	4.5
Mg	2.8	1.2	1.2	0.6	0.2
Al	29	5.4	4.6	3.4	2.5
Si	15	5.3	1.4	1.1	0.4
S	2	1.6	1.4	1.1	0.4
Cl	12	13	9.8	2.1	2
V	2.8	2.6	1.8	1.6	1.5
Cr	5.2	5.0	4.9	4.9	4.8
Mn	2.3	1.5	0.3	0.3	0.1
Fe	6.6	4.5	2.4	1.4	1.4
Co	0.2	0.2	0.1	0.1	0
Ni	2.3	1.2	0.6	0.4	0.2
Cu	132	9	15	13	14
Ga	7.9	2	1.7	1.5	1
Nb	20	20	19	18	15
Ta	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
W	31	33	35	36	36
Total (except W)	402.6	85.5	66.8	51.7	45.7
Removal degree(%)	-	78	83.4	87.2	88.7
Purity (except W)	99.959	99.991	99.993	99.994	99.995

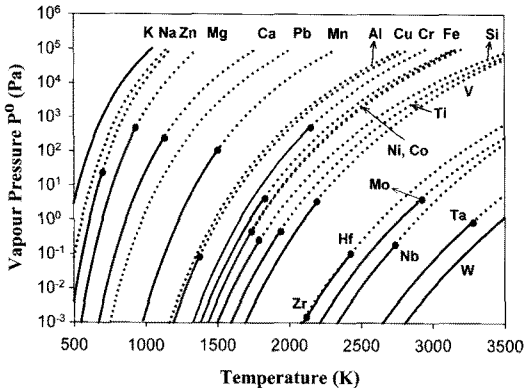

Fig. 3. Vapor pressures of Mo main impurities as a function of temperature.

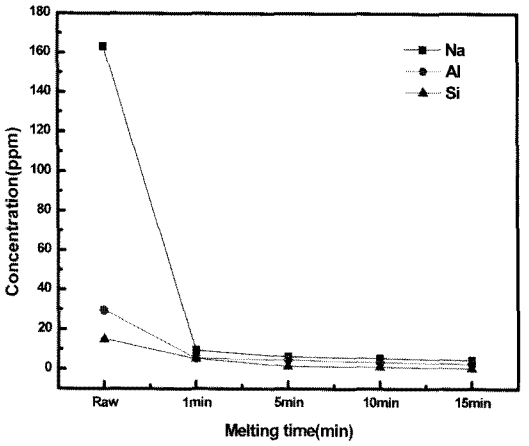

Fig. 4. Concentration change of representative impurities in the Mo metals refined by VAM as a function of melting time.

용해하였을 때 9 ppm으로 크게 감소되었지만 이 후 용해 횟수가 증가하면서 다소 증가하는 경향을 보였는데, 이러한 현상은 용해시 수냉식 동 도가니에 의해 오염되어진 것으로 판단된다.

그림 4에 몰리브덴 내 제거율이 높은 대표적인 불순물인 나트륨, 알루미늄, 실리콘의 농도변화를 나타내었다. 진공 아크 용해전에 각각의 농도가 168, 29, 15 ppm으로 나타났으나 용해 후 4.5, 2.5, 0.4 ppm 으로 감소함을 확인하였다. Mimura 등[10]은 아르곤 플라즈마 아크 용해에 의해서는 거의 감소하지 않았던 합금중의 철 성분에 대해서 Ar-H_2 플라즈마 아크 용해에 의해서 수 ppm까지 감소했다고 보고하였는데, 본 실험에서도 용해시 수소 첨가 효과로 제거율이 향상되었다고 판단

Table 2. Analytical results of gaseous impurities in Mo metals refined by VAM.

Element	Raw	1 min	5 min	10 min	15 min
C	318	120	111	84	29
N	151	10	10	8	7
O	821	110	106	101	96
Total	1290	240	227	193	132

된다. 이러한 진공 용해시 수소 첨가에 의한 금속 불순물의 제거향상 효과는 수소첨가에 의한 용융 금속의 표면 및 내부온도 상승을 들 수 있다. 수소 첨가에 의해 용해시 용융 금속 표면으로부터 먼저 수소 원자로 해리된 후, 이 후 용융 금속 내의 불순물과 같이 표면으로부터 제거될 때 분자로의 재결합시 발생하는 열에 의해 용융 금속의 표면온도 상승이 일어나며 이러한 용융 금속의 온도 상승이 불순물의 증발 속도를 향상시켜 불순물 제거향상에 영향을 미치는 것으로 사료된다.[11,12] 반면에 융점이 몰리브덴과 비슷하거나 높은 나이오븀, 탄탈럼, 텅스텐 불순물의 경우 큰 정련효과는 없었으며 이러한 불순물들은 진공 용해 이전의 습식법 등과 같은 타 공정에 의한 정련으로 제거시켜야 함을 알 수 있다.

3.2. 몰리브덴 내 가스 불순물 정련

표 2에 용해시간에 따른 몰리브덴 금속 내 침입형 가스 불순물인 C, N, O에 대한 GDMS 및 LECO 가스분석결과를 나타내었다. 몰리브덴 내 금속 불순물의 농도 변화와 같이 용해 시간이 증가함에 따라 전체적인 가스 불순물 농도가 감소하는 것을 확인하였다. 몰리브덴 스크랩 내 821 ppm 존재하던 산소의 경우 15분 용해시 최대 96 ppm까지 농도가 감소하였는데 이는 몰리브덴의 sub-oxide의 높은 증기압에 의한 제거에 기인한 것으로 분석된다. 탄소의 경우 318 ppm에서 15분 용해시 29 ppm까지 감소하였다. 한편 관련 문헌에 의하면 전자빔 용해법으로 용해시 산소가 몰리브덴 sub-oxide 형태로 제거됨으로써 탄소산화 반응[C(in Mo) + O(in Mo) → CO]이 미미하게 일어나 효과적으로 탄소가 제거되지 못한다고 알려져 있다[13,14] 하지만, 수소 첨가 아르곤 분위기에서 용해시 탄소 및 질소가 다음 식 (1)과 (2)에 의해 제거될 수 있는데, 본 실험결과에서 알 수 있듯이 순수한 아르곤 분위기보다 수소 첨가 아르곤 분위기에서 용해시 가스 불순물 제거가 향상됨을 알 수 있다.[15,16] 질소의 경우도 최대 농도가 7.5 ppm까지 감

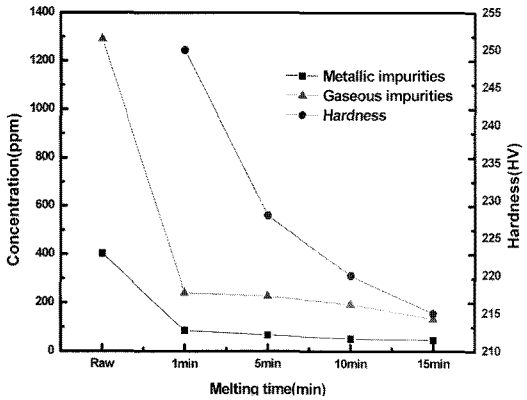

Fig. 5. Variation of metallic/gaseous concentration and hardness in the Mo metals refined by VAM as a function of melting time.

소하였는데, 이것 또한 식(2)에서 보듯이 수소 첨가에 의한 몰리브덴 내 탈질의 효과로서 설명할 수 있다.

$$C(\text{in liq.Mo}) + {}_xH \rightarrow CH_x \quad (1)$$

$$N(\text{in liq.Mo}) + {}_zH \rightarrow NH_z \quad (2)$$

고순도 몰리브덴의 경우에 기계적 성질은 침입형 가스 불순물의 종류와 농도에 따라 민감하게 의존한다고 알려져 있다.[17,18] 그림 5에 용해 시간에 따른 몰리브덴 금속의 Vickers 경도값과 가스 불순물 및 금속 불순물 농도변화를 비교하여 나타내었다. 용해 시간이 증가함에 따라 가스 불순물 및 금속 불순물의 농도가 감소하였고 이에 따른 몰리브덴의 경도값 또한 각각 250, 228, 220, 215 HV로 감소하였다. 몰리브덴의 경도값 감소 경향은 가스 불순물의 농도변화와 유사하였는데, 이것은 금속의 경도값이 금속 불순물보다 침입형 가스 불순물의 영향이 더 크기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 전자 몰리브덴 스크랩을 수소 첨가 아르곤 분위기에서 진공아크용해에 의해 정련하였을 경우 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) 3N급 전자산업용 몰리브덴 스크랩을 Ar-5%H_2 진공아크용해로를 이용하여 정련 하였으며 단 1분 용해만으로 몰리브덴의 순도를 4N급으로 상승시켰고 최대 15분 용해시 99.995%의 순도를 갖는 몰리브덴 잉곳을 제조할 수 있었다.

2) 몰리브덴 내 가스 불순물인 C, N, O의 경우 수소 첨가 아르곤 분위기에서 화학적으로 탈탄, 탈질의 큰 정련 효과가 있음을 확인하였고 이러한 가스 불순물의 감소가 몰리브덴의 기계적 특성에 영향을 미치는 것으로 확인할 수 있었다.

3) 본 연구는 전자산업용 몰리브덴 스크랩을 수소 첨가 아르곤 분위기에서 진공아크용해법으로 재용해하였을 경우 플라즈마 또는 전자빔 용해법보다 저비용으로 고순도 몰리브덴 잉곳 제조가 가능하여 스크랩의 재활용으로 반제품 시장에서의 경제성 확보가 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 일반사업인 "해외 금속광물 개발을 위한 활용기술 연구" 과제의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Uyulgan B, et al., 2003: Surf Coat Technol, 174-.175:1082-1088.
2. Juang MH, et al., 2006: Solid State Electron 50:114-118.
3. Jong Soon Hong, 2005: "A study for the recovery molybdenum from the dissolevd liquid of Mo. with a clean technology, Korean J. Sanitation, **20**(1), pp.76-83
4. Jae Woo Kim et al., 2003: "A clean technology development and the molybdenum dissolution reaction with hydrogen peroxide, Korean J. Sanitation, **18**(2), pp1-8
5. Jong Hwa Kim, et al., 1998: J. of Korean Inst. of Resources Recycling, 7(2), 9-15
6. 조성욱, 2009: "전략금속 산업원료화 기술개발", 한국지질자원연구원, 연차보고서
7. Jae Won Lim, et al., 2010: "Hydrogen effect on refining of Mo metal by Ar-H2 plasma arc melting", Materials Letters. 64. 2290-2292
8. Jae Won Lim, et al., 2005: J. Kor. Inst. Met. & Mater, **43**(9).
9. O. Knache, et al., 1991: "Thermo Chemical Properties of Inorganic Substances" 2nd ed., Springer-Verlag, p. 2370
10. K. Mimura, S. et al., 1995: J Alloys Comp. 221, 267
11. Matsuo T. et al. 1989: J Iron Steel Inst Jpn, 75:82-88.
12. Mimura K, et al., 1995: J Alloys Compd, 221:267-273.
13. 河合重, 1975: 鐵と銅, **13**(1977) 1975

14. 정용석 1992 : 연세대학교 석사학위논문
15. Matsuo T, et al., 985: J Iron Steel Inst Jpn, 171:S135
16. Kaneko K, et al., 1976: J Iron Steel Inst Jpn, 62:43-52
17. H. M. Ortner, 1983: "Analysis of High Temperature Materials", Applied Science Pub. 1-39
18. S. Schiller, 1982 : U. Heisig and S. Panzer: "Electron Beam Technology", John Wiley & Sons, 29-137.

李 白 奎

• 2010년 한밭대학교 재료공학과 학사
• 현재 충남대학교 응용소재공학과 석사과정

李 承 遠

• 현재 충남대학교 나노소재공학과 교수
• 당 학회지 제13권 6호 참조

吳 貞 敏

• 2008년 한밭대학교 응용소재공학과 학사
• 2010년 충남대학교 응용소재공학과 석사
• 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 연구원

金 相 培

• 1982년 전북대학교 자원공학 학사
• 1993년 전북대학교 자원처리공학 석사
• 2000년 전북대학교 자원처리공학 박사
• 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원

林 載 元

• 1997년 성균관대학교 금속공학과 학사
• 1999년 성균관대학교 신소재공학과 석사
• 2003년 일본Tohoku대학 금속공학전공 박사
• 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원