

Ar/Ar-H₂ 플라즈마에 의한 Nb금속제조와 Nb금속의 수소용해도

정용석 · 홍진석 · 김문철* · 백홍구

연세대학교 공과대학 금속공학과
*산업과학기술연구소

A Study on the Carbothermic Reduction of Nb-Oxide and the refining by Ar/Ar-H₂ plasma and Hydrogen solubility of Nb metal

Yong-Sug Chung, Jin-Seok Hong, Moon-Chul Kim* and Hong-Koo Baik

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

*Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang 790-330

Abstract The Ar/Ar-H₂ plasma method was applied to reduce and refine high purity Nb metal. In addition, the reaction between molten Nb metal and hydrogen were also analyzed in the Ar-(20%)H₂ plasma. The metallic Nb of 99.5wt% was obtained at the ratio of C/Nb₂O₅=5.00 in the Ar plasma reduction and the O₂ loss from the thermal decomposition of niobium oxides did not take place. In the Ar-(20%)H₂ plasma the metallic Nb of 99.8wt% was produced at the ratio of C/Nb₂O₅=4.80. It was observed that a major reaction of the deoxidation was the reaction with H, H₂, and a deoxidation by the evaporation of NbO_x did not occur but a mass loss of Nb did by a "splash" effect. The deoxidation reaction rate obeyed the 1st order reaction kinetics and the reaction rate constant(k') of deoxidation was 7.8×10^{-7} (m/sec). The solubility of hydrogen in Nb metal was 60ppm and it was larger than the solubility of molecular state hydrogen by 40ppm in the Ar-(20%)H₂ plasma method. A saturation was within 60sec and a hydrogen content was reduced below 10ppm by a Ar plasma re-treatment.

초 록 Ar/Ar-H₂ 플라즈마법으로 고순도 Nb금속을 환원 정련하였다. 또한, Ar-(20%)H₂ 플라즈마에서의 용융 Nb금속과 수소간의 반응을 해석하였다. Ar 플라즈마 환원에서는 C/Nb₂O₅=5.00의 비에서 99.5wt%의 금속 Nb를 얻었으며, 니오븀 산화물의 열분해에 의한 O₂의 손실은 발생하지 않았다. Ar-(20%)H₂ 플라즈마에서는 C/Nb₂O₅=4.80의 비에서 99.8wt%의 금속 Nb를 제조하였다. 주된 탈산 반응은 H, H₂와의 반응이었으며, NbO_x의 증발에 의한 탈산은 발생하지 않았으나, "splash"효과에 의해 Nb의 질량손실이 발생함을 관찰하였다. 탈산반응은 1차 반응속도론에 따랐으며, 탈산의 반응속도 상수(k')는 7.8×10^{-7} (m/sec)였다. Ar-(20%)H₂ 플라즈마법에서 Nb금속 내의 수소 용해도는 60ppm으로 분자상태 수소의 용해도인 40ppm보다 높았으며, 포화되는 시간은 60초 이내였다. 이를 다시 Ar 플라즈마로 처리함으로써 수소 함량을 10ppm 이하로 감소시킬 수 있었다.

1. 서 론

니오븀(Nb)은 2740K의 용점을 갖는 고융점 금속으로 기계적 특성과 물리·화학적 특성이 우수하여 열교환기, 원자핵, 우주항공산업등에 널리 사용된다^{1,2}. 특히, 니오븀은 9.1K 이하의 온도에서 Type2 초전도 특성을 갖는 유일한 금속이며³, Nb-Ti(48%) 합금과 Nb₃Sn, Nb₃Ge, Nb₃Al 등의 금속간화합물은 선재(wire)형태로 초전도소재로 사용된다. 또한

니오븀합금의 경우, 고온 구조용재료로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 니오븀은 합금의 연성을 증가시키는 특성이 있어, Ti₃Al등의 금속간화합물의 합금첨가제로도 사용된다¹. 그러나, 이러한 니오븀합금 및 합금들은 미량의 침입형원소(C, N, O, H)들이 포함되어도 기계적, 물리적 성질이 크게 변화한다. 일례로, 금속내에 질소와 산소의 양이 30at%까지 증가하면, 상온에서의 전기저항은 그 양에 비례하여 일정하게 증가하게 된다¹. 또한,

용해도 이상의 잔류수소는 수소화합물(hydrides)을 형성하여 기계적, 전기적특성에 영향을 미친다³⁾. 따라서, 위의 금속의 제조시에 이러한 침입형원소들의 거동을 파악하여, 효과적으로 제거하는 것이 매우 중요하다.

이러한 VB족 금속들은 용융염전해에 의한 환원과 Na, Al, Ca, C 등의 환원제를 이용한 환원법^{3~5)}과 electron beam(EB) 정련법^{6~8)} 등에 의해 3N(99.9wt%) 이상의 순도로 제조된다. 그러나, 기존의 환원방법은 조업이 복잡하며, EB 정련법도 탈산반응시 금속의 손실이 발생하는 문제가 있다⁸⁾.

한편, 고온플라즈마는 용접, 용사, 비철금속의 환원^{9~11)}, 제철 및 제강¹²⁾, 화합물(산화물, 질화물, 탄화물 등)합성¹³⁾, 초미립자 제조¹⁴⁾, 합금의 용해 및 주조¹⁵⁾ 등 금속 제조공정의 전반적 분야에서 사용되고 있으며, 최근 Ar/Ar-H₂ 플라즈마에 의한 환원 및 정련법이 개발되고 있다. 특히, 일본에서는 VB족 금속(V, Nb, Ta) 등의 고용점금속에 대하여 Ar-H₂ 플라즈마에 의한 환원 및 정련으로 2~3N 순도의 금속으로 제조한 연구결과를 보고하고 있다^{16~18)}. 그러나, 이들 금속을 열플라즈마에 의해 제조할 때, 플라즈마의 초고온하에서의 고온화학반응과 Ar-H₂ 플라즈마 정련시의 수소에 의한 정련반응 및 반응기구등에 대한 연구는 아직 미약한 실정이다. 또한, 수소플라즈마 처리시 따르는 용융금속과 플라즈마상태의 수소와의 반응에 관한 연구도 부족한 실정이다.

이에 따라 본 연구에서는, Ar/Ar-H₂ 플라즈마에 의한 환원 및 정련법으로 3N(99.9wt%) 이상의 Nb제조를 목표로 하여, 기존의 환원법과 EB 정련법 등을 대체할 수 있는 경제적인 금속제조공정을 개발하고자 하였다. 한편, Ar 플라즈마 환원시 초고온하에서 탄소용융환원시의 고온화학반응을 열역학적으로 고찰하였다. Ar-H₂플라즈마 정련시 수소에 의한 탈산반응을 규명하고자 하였고, 탈산반응속도 및 탈산기구등에 대해서도 검토하였다. 또한, 수소의 성분분석을 통하여 플라즈마하에서 수소와 용융금속과의 포화용해도, 포화시간, 수소분압의 영향에 관한 연구를 병행하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 실험장치

본 실험에서 사용한 DC아아크 플라즈마 장치는 발생전원장치, 토오치, 수냉 Cu도가니, 진공배기장치, 냉각수 및 가스공급장치 등으로 구성되며, 장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 플라즈마 발생장치는 최대출력 15kW의 DC아아크 발생방식으로 고주파 발생 점화장치와 전도성(transferred type) 및 비전도성(non-transferred type)의 전환 스위치가 부착되어 있다. 토오치의 음극은 열전자 방출성 및 수명을 고려하여 약 2wt% ThO₂을 첨가한 5mmφ의 텅스텐 봉을 사용하였고, 비전도성 방식의 양극으로는 7mmφ의Cu노즐을, 전도성 방식의 양극으로는 내경이 25mmφ인 Cu도가니를 사용하였다. 또한, 시편과 토오치 노즐 선단과의 거리를 2cm로 고정하여 실험하였다.

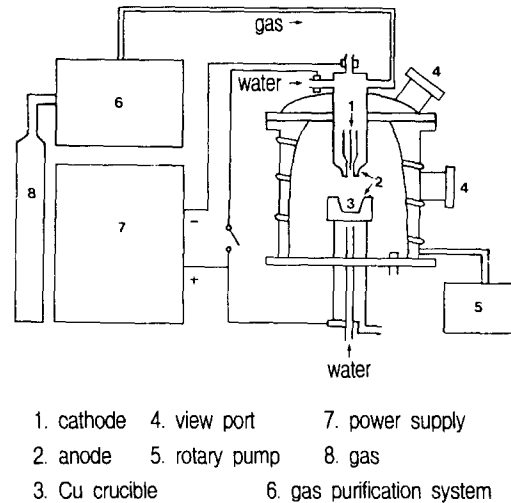


Fig. 1. Schematic diagram of the plasma melting apparatus.

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

2-2. 실험방법

탄소용융환원시 사용한 Nb₂O₅ 분말의 순도는 5N(99.999wt%)이었고, 흑연 분말의 순도는 3N(99.9wt%) 이상이었다. Nb의 탈산반응

및 수소와의 반응성에 관한 실험에서는, 니오븀 금속에 Nb₂O₅을 용해하여 각 산소 조성의 시편을 제조하여 사용하였다.

산화물(Nb₂O₅)과 흑연 분말을 4.60~5.60(C/Nb₂O₅의 몰비)범위에서 2시간 이상 혼합하였고, 3~4ton/cm²의 압력으로 18mmφ, 10mmH의 원통형으로 성형한 후, 플라즈마 가열시의 비산방지와 수분제거를 위해 Ar분위기하에서 1000°C로 소결하여 환원용 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 Cu도가나에 장입하고, 반응용기를 불활성 분위기로 하기 위하여 진공배기 후 Ar충진작업을 2회 반복하였다. 환원시의 Ar의 유량은 8 l/min로 하였으며, 전력은 약 3.3kW(19~20V, 165A)로 하였다. 또한 환원시의 압력조건은 1기압, 반응시간은 20분으로 하였다. 수소 플라즈마에 의한 정련은 10분간 환원한 시료를 10분간 추가적으로 반응시켰다. 이 때의 유량은 전체 8 l/min이었고, Ar 6.4 l/min, H₂ 1.6 l/min으로 하여 수소가 20% 되게 하였다. 전력은 약 5.4kW(33~35V, 165~170A)로 하였다.

탈산반응 및 탈산속도에 관한 실험에서 사용한 원소재 니오븀의 산소농도는 1.22wt%이고, 탄소농도는 100ppm 미만이었다. Ar-(20%)H₂ 플라즈마 및 Ar 플라즈마 처리한 경우 반응시간을 모두 5, 10, 15분으로 변화시켰다. Ar-H₂ 플라즈마하에서 수소와 용융금속과의 반응성을 알아보기 위한 실험에서는 반응시간을 10초, 20초, 40초, 1분, 3분, 5분, 10분, 15분, 20분으로 변화시키면서 실험하였다.

X-선 회절분석법과 조직사진을 통한 미세조직(micro structure) 관찰로 상(相)변화를 조사하였으며, 탄소의 경우 LECO사의 CS-244장치, 산소의 경우 LECO사의 TC-436장치, 수소의 경우 LECO사의 RE-1 장치를 이용하여 각 성분들을 분석하였다.

3. 결과 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 실험시의 적용 결과, 플라즈마 화염이 시료 표면을 덮으므로 방사온도계에 의한 온도 측정은 불가

능하였다. 따라서, 본 실험에서의 온도 측정은 동일한 실험 조건하에서 용접을 알고 있는 고융점 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 정해진 전력에 따른 온도를 추산하는 방법을 사용하였다. 이의 실험 결과를 Fig.2에 나타내었다. Fig.2에서 보는 바와 같이 Ar 및 Ar-(20%)H₂ 플라즈마 용해온도는 출력이 증가함에 따라 온도가 증가하며, 동일한 출력하에서는 Ar 플라즈마의 용해온도가 Ar-(20%)H₂ 플라즈마 용해온도보다 높다. 이는 Ar 플라즈마의 온도가 Ar-H₂ 플라즈마의 온도보다 높기 때문이라 판단된다¹⁹⁾. 위의 실험 곡선으로부터 얻은 Ar 플라즈마 환원시의 온도는 3200K이었으며, Ar-H₂ 정련시의 온도는 3400K이었다.

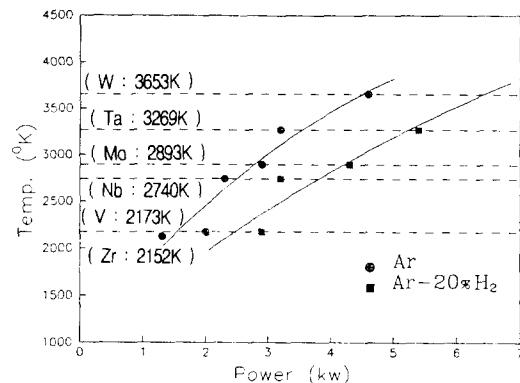


Fig. 2. Relation between the temperature of a subjected material and the output of plasma arc with Ar gas and Ar-(20%)H₂ gas mixture.

3-2. 탄소용융 환원

최대환원도를 얻기 위하여, 탄소혼합비(C/N₂O₅)를 4.60에서부터 5.20으로 변화시키면서 탄소용융환원을 하였으며, X-선 회절 분석결과와 조직사진을 각각 Fig.3과 Photo 1에 나타내었다. 탄소 혼합비 4.60에서 니오븀(Photo.1(A)의 흰 부분)과 니오븀산화물(NbO; Photo 1(A)의 검은 부분)의 혼합상이 존재하였으며, 4.80에서는 니오븀상만의 회절곡선을 나타내고 있으나 반가폭이 매우 커서 불순물이

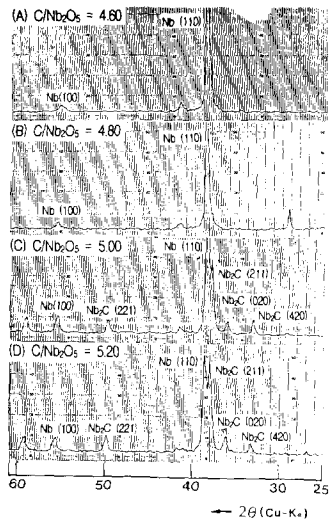


Fig. 3. Dependence of the X-ray diffraction pattern on C/Nb_2O_5 ratio after Ar plasma reduction.

혼재함을 알 수 있었다. 탄소혼합비 5.00에서는 니오븀금속과 미량의 니오븀카바이드(Nb_2C)의 혼합상이었으며, 5.20에서는 니오븀카바이드(Nb_2C ; Photo 1(D)의 검은 부분)의 양이 증가함을 알 수 있었다. 이로부터 탄소혼합비 4.80과 5.00 사이에서 최대환원도를 예측할 수 있었다.

Fig 4에 20분간 환원한 시료를 성분분석하여 잔류하는 탄소 및 산소와 니오븀 품위와 탄소혼합비와의 관계를 나타내었다. 금속의 품위는 미량의 불순물을 무시하여 식 (1)에 의해 구하였다.

$$Nb(wt\%) = 100 - C(wt\%) - O(wt\%) \quad (1)$$

최대환원도를 나타내는 탄소혼합비 5.00에서 약 0.4wt%의 잔류탄소 및 0.1wt%의 잔류산소가 존재하였고, 식 (1)에 의하여 계산된 품위는 약 99.5wt%이었다. 잔류탄소의 경우, 탄소혼합비가 5.20에서 약 2wt%의 탄소를 포함하며, 탄소혼합비가 4.80, 4.60으로 감소함에 따라 잔류탄소의

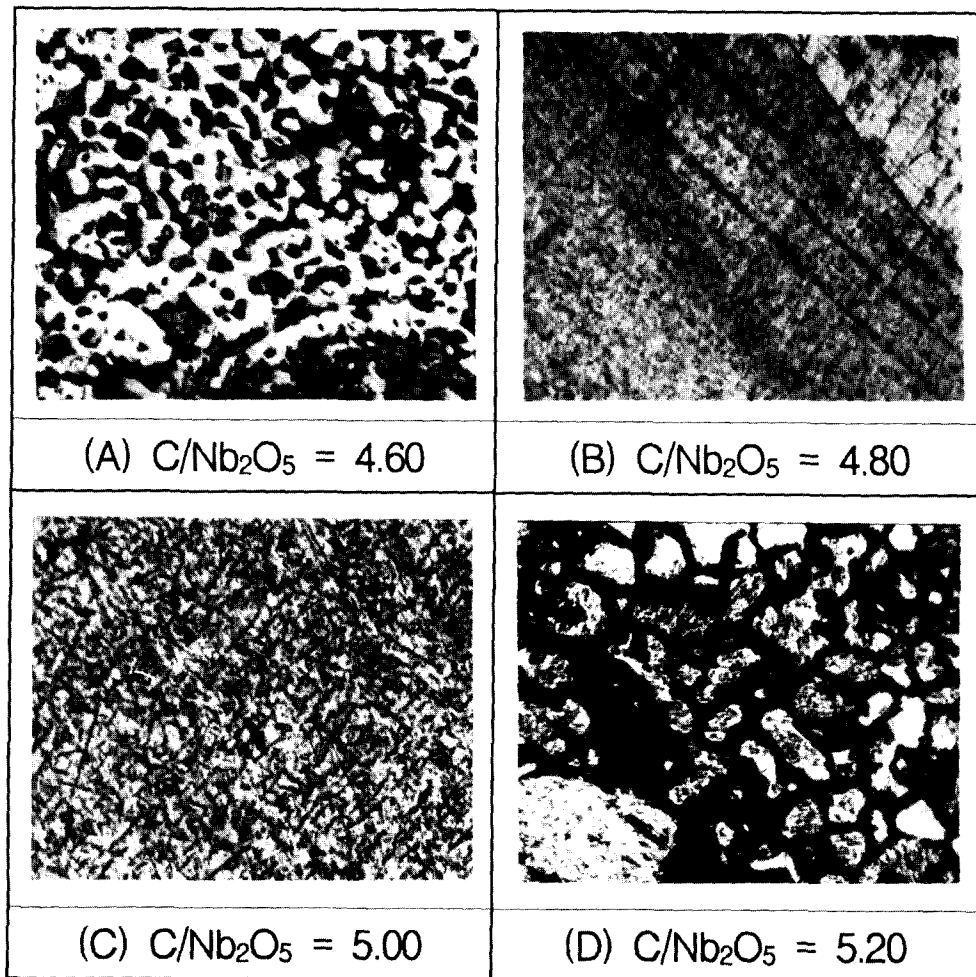
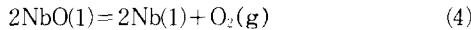
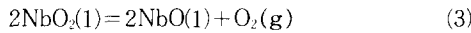
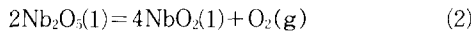


Photo. 1. Variations of microstructure with C/Nb_2O_5 ratio after Ar plasma reduction.

량은 감소하여, 0.1wt% 미만의 잔류탄소량을 나타내었다. 잔류산소의 경우 탄소혼합비가 5.20에서는 0.1wt% 미만의 적은 양만이 존재하였고, 탄소혼합비가 4.80, 4.60으로 감소함에 따라 급격히 증가하여, 4.60에서는 7wt% 산소가 존재하였다. 이는 탄소혼합비 5.00 이상에서는 환원제로 넣어준 탄소가 산소를 완전히 환원제거시키기도 남게 되는 초과량 때문이며, 잔류탄소가 많아짐에 따라 니오븀의 품위도 감소한 것이다.

한편, 탄소용융환원시 니오븀산화물의 열분해반응도 고려할 수 있다. 니오븀의 경우 화학양론적 산화물로는 Nb₂O₅, NbO₂, NbO등이 보고되고 있으며¹⁵⁾, 다음의 식 (2)에서부터 식 (4)까지의 산화물의 열분해반응을 생각할 수 있다.



위의 식 (2)에서부터 식 (4)까지에 대한, Kubaschewski 등²⁰⁾의 표준반응 자유에너지의 자료를 고온부에 외삽하여 구한 분해가능한 최소온도는 각각 식 (2)의 경우 5909K, 식 (3)의 경우 5009K, 식 (4)의 경우 5853K이며, 탄소용융환원반응시의 온도가 3200K인 것을 고려하면, 열분해반응에 의한 산소손실은 발생하지 않았을 것이다. 따라서, 니오븀의 탄소용융환원반응의 경우는 최대품위를 갖는 이론적인 탄소혼합비(5.00)와 실험에서 얻은 탄소혼합비(5.00)와 같았다고 판단된다.

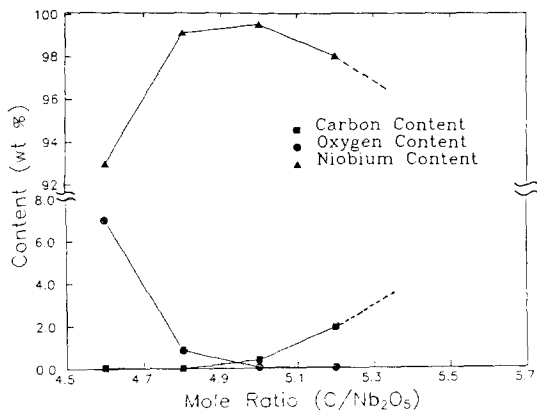


Fig. 4. Effect of C/Nb₂O₅ on Nb, C and O content in the products by Ar plasma reduction.

3-3. 수소 플라즈마에 의한 정련

수소 플라즈마에 의해 환원시료 중의 잔류탄소와 잔류산소를 제거하기 위하여, 탄소혼합비(C/Nb₂O₅)를 4.60에서부터 5.60으로 변화시키면서 10분간 추가 정련을 행하였다. 이의 X-선 회절 분석결과와 조직사진을 각각 Fig.5와 Photo.2에 각각 나타내었다. Fig.5에서 보는 바와 같이, 탄소혼합비 5.00 이상에서는 니오븀과 니오븀카바이드(Nb₂C) 혼합상이 존재하여 정련 후에도 탈탄효과가 미약함을 예측할 수 있었고, 환원 후 잔류산소가 많은 혼합비 4.80 이하에서는 모두 니오븀상으로만 존재하여 효과적인 탈산반응을 예측할 수 있었다.

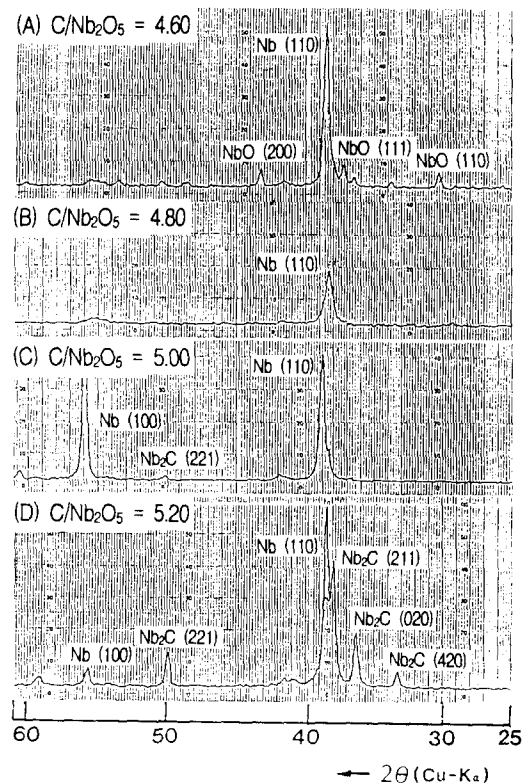


Fig. 5. Dependence of the X-ray diffraction pattern on C/Nb₂O₅ ratio after Ar-(20%)H₂ plasma refining.

Fig.6에 각 탄소혼합비(4.60~5.60)에서 Ar-(20%)H₂ 플라즈마 정련실험을 행한 후의 성분분석 결과를 나타내었다. 탄소혼합비 4.80에서 0.1wt%의 잔류탄소량과 0.05wt%의

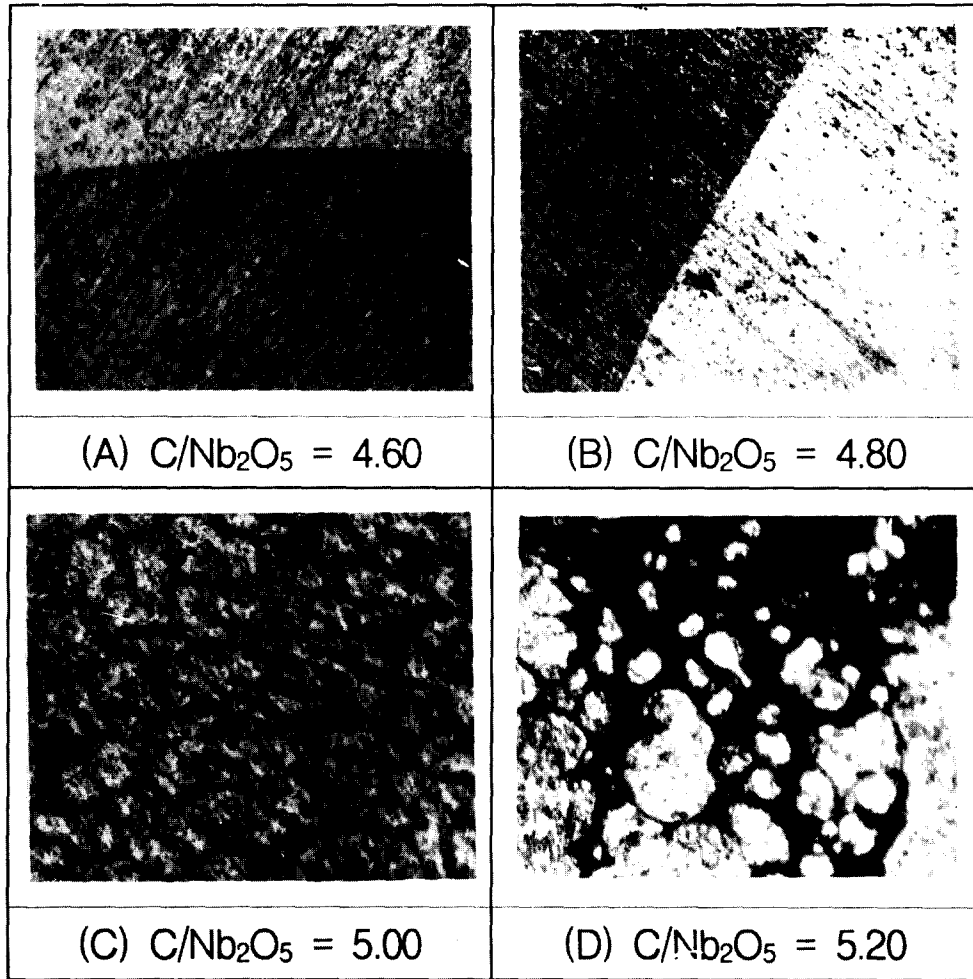


Photo. 2. Variations of microstructure with C/Nb_2O_5 ratio after Ar-(20%) H_2 plasma refining.

잔류산소량이 존재하였고, 약 99.8wt%의 품위를 나타내었다. 위의 정련효과와 고찰을 위해, Ar- H_2 플라즈마 정련시의 탈산 및 탈탄의 가능한 화학반응식을 나타내면 다음의 식 (5), (6), (7)과 같다.

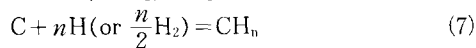


Fig.4에서 보는 바와 같이, 환원 후 (wt% C) \times (wt% C)의 농도적이 매우 작으므로, 식 (5)의 잔류탄소와 잔류산소와의 반응의 기여는 크지 않으며, 따라서 식 (6) 잔류산소와 수소와의 반응과 식 (7)의 잔류탄소와 수소와의 반

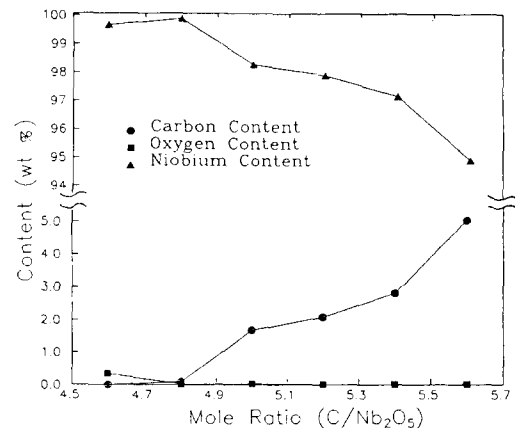


Fig. 6. Effect of C/Nb_2O_5 on Nb, C and O content in the products by Ar-(20%) H_2 plasma refining.

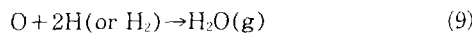
용이 정련반응에 기여하였다고 판단된다. 한편, Fig.4와 Fig.6을 비교해 보면, 탄소혼합비 4.60, 4.80에서 정련효과가 현저하여 99.5wt% 이상의 니오븀을 제조하였으며, 특히 탄소혼합비 4.60의 경우, 잔류산소의 양이 7wt%에서 0.4wt% 이하로 크게 감소하였다. 그러나, 탄소혼합비 5.00 이상에서 정련효과는 미약하여, 정련후에도 잔류탄소량은 거의 감소하지 않았다. 이로부터, Ar-H₂ 플라즈마 정련시 주된 정련반응은 식 (7)의 수소에 의한 탈탄반응보다는 식 (6)의 수소에 의한 탈산반응이라 생각된다. 이러한 관점에서 탄소혼합비가 5.00 이상 증가할수록 잔류탄소량이 증가한 것은 수소에 의한 탈산반응이 우세하여 탈산반응에 참여하지 못한 초과 탄소가 다량 잔류하기 때문으로 생각된다.

C/Nb₂O₅=4.80에서 99.8wt%의 금속을 제조하였으며, 99.9wt% 이상의 순도를 얻기 위해서는 Ar 플라즈마 환원반응시의 잔류탄소량과 잔류산소의 양을 조절하거나 Ar-H₂ 플라즈마 정련시의 수소의 함량을 증가시키는 연구가 필요하다고 판단된다.

3-4. 탈산반응

위의 정련실험 결과, 플라즈마 하의 수소에 의한 탈탄반응보다 탈산반응이 효과적이어서, 탄소용융환원반응시 최대환원도를 나타내는 탄소혼합비(5.00)보다 낮은 탄소혼합비(<5.00)에서 99.8wt% 이상의 고품위 금속을 제조할 수 있었다. 이에 따라 본 항에서는 수소에 의한 탈산반응시 주된 탈산반응을 규명하고자 하였다.

먼저 Ar-H₂ 플라즈마 정련시 발생가능한 반응들을 고려하여 보면 식 (8), 식 (9), 식 (10)의 탈산반응과 식 (11)의 증발반응이 있을 것이다.



탈산실험의 시료 중 탄소함량은 0.01wt% 미만으로 식 (8)의 반응은 본 연구에서는 고려하지 않아도 될 것이며, 니오븀의 1기압에서의 비점이 5013K에 해당하므로 식 (11)의 증발반응도 발생하지 않았을 것이다. 따라서 본 실험조건

에서는 식 (9)의 수소와 잔류산소와의 탈산반응과 식 (10)의 니오븀산화물(NbO, NbO₂)의 증발에 의한 탈산반응을 생각해 볼 수 있다. 한편, 식 (9)의 수소에 의한 잔류수소의 탈산반응에 비해 식 (10)의 산화물로의 탈산반응이 지배적일 때는 시료의 중량이 크게 감소할 것이며, 탈산반응이 진행됨에 따라 시료의 중량감소율로부터 지배적인 탈산반응을 추정할 수 있을 것이다.

Fig.7에 산소량이 다른 시료를 Ar-H₂ 플라즈마에서 20분간 처리한 후, 시료 중량 변화를 실선으로 나타내었고, 이론적인 계산에 의해, 수소에 의해 제거되는 경우와 니오븀산화물로 제거되는 경우의 시료중량변화를 점선으로 나타내었다. Fig.7로부터 산소의 양이 1wt% 정도로 적은 경우는 시료의 중량감소율이 4~5%로, NbO에 의한 탈산반응이 크게 기여했다고 생각되나, 산소의 양이 증가할수록 시료의 중량감소율은 감소하여, 대체적으로 식 (9)의 수소에 의한 탈산반응과 식 (10)의 산화물의 증발이 동시에 발생했다고 판단된다.

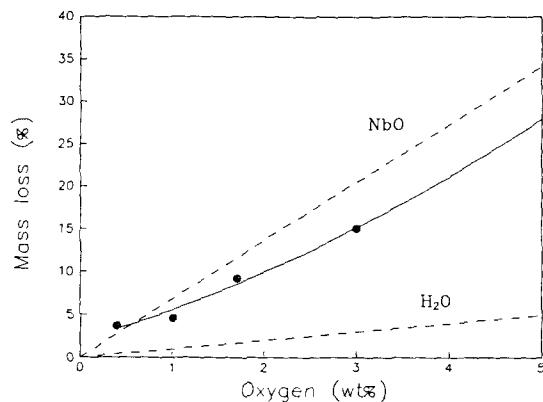


Fig. 7. Relation between mass loss and the amount of oxygen removed from crude Nb during Ar-(20%)H₂ plasma of 20min.

이에 따라 위의 식 (9)와 식 (10)의 탈산반응에 대한 보다 정량적인 기여를 알아보기 위하여, 약 0.6wt%의 산소량의 시료에, 반응시간을 변화시키면서 Ar플라즈마에 의한 탈산실험과 Ar-H₂ 플라즈마에 의한 탈산실험을 병행하였으며, 이의 결과를 Fig.8에 나타내었다. Fig.8에서 보는 바와 같이, Ar 플라즈마 처리한 시료의 산소의 양은 감소하지 않았으며, Ar-(20%)H₂ 처리한 시료의 경우 반응시간이

증가함에 따라 잔류산소량이 급격히 감소하여, 15분에는 0.3wt% 미만으로 되었다. 이로부터, 위의 식 (9)와 식 (10) 중에서 Ar 플라즈마 처리시에 발생할 수 있는 식 (10)의 산화물로의 탈산반응은 발생하지 않았으므로, 수소에 의한 탈산반응만이 발생함을 알 수 있었다. 이는 Fig.7의 결과와 모순되나, 이러한 수소 플라즈마 처리시의 중량손실은 플라즈마제트에 의한 Nb의 "splash"에 의한 중량손실이 발생했기 때문이라 생각된다. K. Tanaka 등은¹⁴⁾ DC 아아크 플라즈마를 이용하여 Si의 초미립자를 제조하면서, Ar 플라즈마시에는 Si의 "splash"가 발생하지 않았으나, Ar-H₂(or N₂) 등의 이원자가스가 첨가된 플라즈마에서는 "splash"에 의한 초미립자 Si를 제조할 수 있었다고 보고하였다. 이에 따라 본 실험에서도 Ar-(20%)H₂ 플라즈마 정련시 수소에 의한 탈산반응과 동시에 "splash"에 의한 Nb자체의 중량손실이 발생하여 중량이 감소되었다고 판단된다.

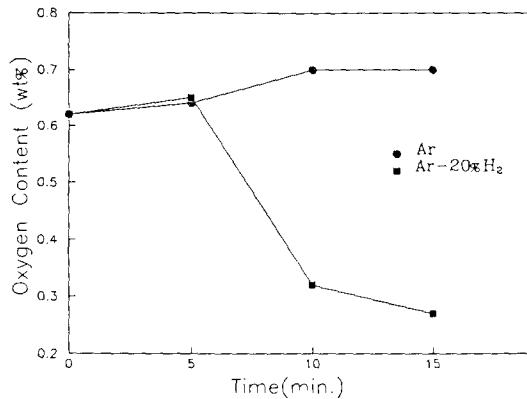


Fig. 8. Oxygen content in niobium as a function of time with Ar gas and Ar-(20%)H₂ plasma treatment.

3-5. 탈산속도 및 탈산기구

Ar-H₂ 플라즈마 처리시의 니오븀내의 탈산속도 및 탈산기구를 알아보려고 하여, 반응시간에 따른 탈산실험을 하였다. 탈산반응은 시간에 따라 지수함수적으로 감소하였고, 시간에 따른 산소농도를 대수함수로 Fig.9에 나타내었다. 또한 이는 식 (12)의 1차 반응속도식에 적용할 수 있다.

$$d[\text{O wt\%}]dt = -(A/V)k'[\text{O wt\%}] \quad (12)$$

위의 식 (12)를 적분하면, 다음의 식 (13)과 같다.

$$\text{Log}(C/C_0) = -(A/V)k't \quad (13)$$

여기서 C 는 산소의 농도이며, C_0 는 산소의 초기농도이다. k' 는 반응속도상수이며, t 는 시간이다. 시편을 반구라 가정하여, 시료측정으로 부터 얻은 표면적(A)은 $1.00 \times 10^{-4}(\text{m}^2)$ 이며, 체적(V)은 $1.34 \times 10^{-7}(\text{m}^3)$ 이다. Fig.9로부터 구한 직선의 기울기는 -5.83×10^{-4} 이며, 위의 값들로부터 계산에 의해 구한 반응속도상수(k')는 $7.8 \times 10^{-7}(\text{m}/\text{sec})$ 이다. 한편 三村 耕司 등은 Ar-(20%)H₂ 플라즈마에 의한 Ta 중의 탈산속도를 측정하였고 이로부터 $1.6 \times 10^{-5}(\text{m}/\text{sec})$ 의 반응속도상수(k') 값을 얻었다고 보고하였다¹⁷⁾. 위의 반응속도 값들을 비교하여보면, 니오븀의 값이 탄탈륨의 값보다 약 1~2차수 작아서 탈산반응이 느림을 알 수 있다.

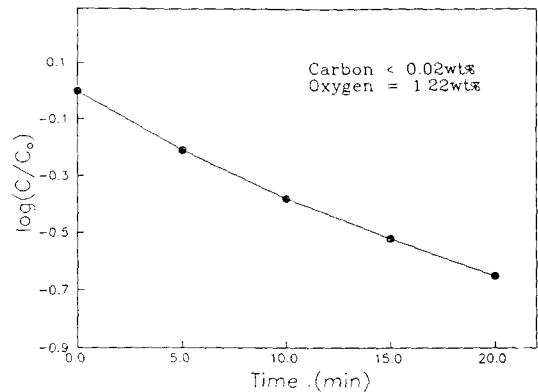


Fig. 9. Oxygen content in niobium as a function of time with (20%)Ar-H₂ plasma treatment.

본 항에서는 니오븀내의 탈산기구에 관해 고찰하여 반응을 지배하는 율속단계를 파악하고자 한다. 그러나, Ar-(20%)H₂ 플라즈마 정련반응시, 용융 니오븀의 표면온도, 니오븀 근방에서의 수소의 상태 등 정밀한 탈산기구를 검토하기에는 어려운 점이 많으므로, 개괄적인 탈산기구만을 검토하고자 한다. 가스-용

용금속에 의한 불균일계의 탈산기구를 검토할 경우, 가스-용융금속의 계면을 중심으로 아래의 5단계의 소과정으로 나눌 수 있다.

- 1) 가스상 내에서의 H₂, H 그리고 H₂O의 이동
- 2) 가스층 경계층 중에서의 H₂, H 그리고 H₂O의 이동
- 3) 가스-용융니오븀 계면에서의 총괄적인 화학반응(흡착, 계면화학반응, 탈착)
- 4) 용융 니오븀 경계층 중에서의 산소의 이동
- 5) 용융 니오븀상 내에서의 산소의 이동

본 실험의 경우, 플라즈마하에서 반구상의 작은 용융금속이 충분히 교반되며, 또한 플라즈마 가스는 고속으로 용융금속 근방까지 도달하므로, 1), 5)는 율속단계라고 생각되지 않는다. 또한 위의 탈산의 반응속도는 1차 반응속도를 따름을 고려하면, 3) 또는 4)의 반응이 율속단계가 될 것이다. 3)과 4)의 반응을 비교할 경우 반응계면의 온도는 3000K 이상의 고온이며, 화학반응은 매우 빠르게 진행되므로 4)의 용융 니오븀 경계층 중에서의 산소의 이동이 율속단계라 추정된다.

3-6. 플라즈마하에서 수소가스와 용융금속과의 상호작용

수소 플라즈마에는 수소가 분자, 원자, 이온 등으로 존재하므로, 분자상의 수소가스상태와는 포화용해도, 포화시간 및 활성화에너지 등에 있어서 다른 성질을 나타낸다¹⁹⁾.

Fig.10에 니오븀 순금속(99.8wt%)을 준비하여, Ar-(20%)H₂ 플라즈마에서 반응시간에 따른 잔류수소량을 나타내었다. 수소의 양은 20초에 49ppm, 40초에 54ppm, 60초에 60ppm으로 반응시간이 증가함에 따라 증가하였으며, 이 후에는 300초, 600초, 1200초로 반응시간이 증가하여도, 60~70ppm으로 포화됨을 알 수 있었다. 이로부터 본 실험 조건에서의 니오븀에 대한 플라즈마에서 수소는 약 60초 이내에 포화되며, 약 60ppm의 포화량을 나타낼 수 있었다.

K. Schulze등은 용융 니오븀(α -Nb)내의 수소의 용해도를 다음 식,

$$\text{Log}C_H = 1/2 \text{Log}P_{H_2} - 2.00 + 1620/T \quad (4)$$

(2870K < T < 3100K)

과 같이 보고하고 있으며²⁰⁾, 위의 식 (4)를 고온부에 적용하여, Ar-H₂ 플라즈마 정련시 온도(3500K)에서 구한 용해도는 약 19ppm이며, 이를 Fig.10에 점선으로 나타내었다. Fig.10에서 보는 바와 같이, 플라즈마 하에서의 수소는 분자상태의 수소보다 반응성이 우수하여 약 40ppm 이상의 수소가 더 용해됨을 알 수 있다. 이는 용융시편이 양극으로 작용하고 있으므로 수소 양이온의 반응은 고려하지 않아도 되므로, 수소의 포화용해도의 증가는 플라즈마하의 수소원자가 용융금속과의 반응에 참여하였기 때문이라 판단된다. 또한 Fig.9로부터 Ar 플라즈마로 600초, 1200초로 각각 처리한 후의 수소의 양은 변함이 없이 초기의 수소량(10ppm)과 같음을 알 수 있었다. 한편, Ar-(20%)H₂ 플라즈마로 각 600초, 1200초 처리한 시료를 다시 Ar 플라즈마로 300초로 처리하였을 때에는 잔류수소의 양이 10ppm미만으로 급격히 감소되는 탈수소효과를 나타내었다.

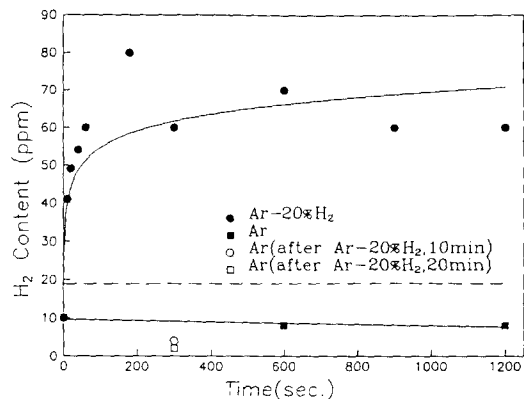


Fig. 10. Hydrogen content in niobium as a function of time for different condition

위의 결과에서 알 수 있듯이, 플라즈마 하에서 수소가스는 일반적인 분자가스 상태보다 반응속도가 빠르며, 금속 니오븀 내에 용해되는 양도 많음을 알 수 있었다. 따라서, Ar-H₂ 플라즈마에 의한 니오븀 금속의 제조시에 수소처리한 시편을 다시 Ar 플라즈마로 처리하는 공정을 거치면 니오븀 내의 잔류수소를 효과적으로 제거할 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

금속 Nb을 제조하기 위하여 Ar 플라즈마

에 의한 산화물(Nb_2O_5)의 탄소용융환원을 행한 후, 연속적으로 Ar-(20%) H_2 플라즈마에 의한 정련을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ar 플라즈마 환원시 탄소혼합비 C/ Nb_2O_5 = 5.00에서 99.5wt%의 최대환원도의 금속 니오븀을 제조하였으며, 니오븀산화물의 열분해에 의한 산소손실은 발생하지 않았다.

2) Ar-(20%) H_2 플라즈마 정련시 수소에 의한 탈탄반응보다는 탈산반응이 현저하게 발생하였으며, C/ Nb_2O_5 = 4.80에서 99.8wt% 순도의 금속 니오븀을 제조하였다. 수소(H , H_2)에 의한 탈산반응이 주된 탈산반응이었으며, NbO_x 에 의한 탈산반응은 발생하지 않았으나, Nb의 "splash"에 의한 질량손실이 발생하였다고 판단된다.

3) 수소 플라즈마에 의한 탈산반응은 1차 반응속도식에 적용할 수 있었으며, 반응속도 상수(k') 값은 7.8×10^{-7} (m/sec)이었다. 한편, 용융 니오븀 경계층 중에서의 산소의 이동이 탈산반응의 율속단계라 판단된다.

4) Ar-(20%) H_2 플라즈마 하에서 금속 니오븀 내의 수소의 용해도는 60ppm이었으며, 분자상태의 수소의 용해도보다 약 40ppm 컸다. 또한, 포화되는 반응시간은 60초 이내였다. 한편, 수소처리한 니오븀을 다시 Ar플라즈마로 처리하였을 경우, 수소의 함량을 원소재의 함량(10ppm) 이하로 감소시킬 수 있었다.

후 기

본 연구는 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. K. Park, A. B. Gokhale, P. Kumar and R. Abbaschian, *Met. Trans.*, **21B**, 845 (1990).
2. Robert W. Balliett, Michael Coscia and Frank J. Hunkeler, *J. Met.*, **9**, 25 (1986).
3. K. Schulze, O. Bach, D. Lupton and F.

- Schreiber, *Proc. Int. Symp. Niobium*, p.163, New York, U.S.A., (1981).
4. C. K. Gupta, D. K. Bose and N. Krishnamurthy, *J. Less-Common Met.*, **139**, 189 (1988).
5. G. R. Kamat and C. K. Gupta, *Met. Trans.*, **2**, 2817 (1971).
6. J. Bressers *et al.*, *J. Less-Common Met.*, **81**, 7 (1975).
7. Hirozo Kimura, Yasuo Sasaki and shigeaki Uemara, *Trans. Nat. Res. Ins. Met.*, **8**, 15 (1966).
8. 유효신, *대한금속학회회보*, **4**, 99 (1991).
9. K. Upadhyya, J. J. Moore and K. J. Reid, *Met. Trans.*, **17B**, 197 (1986)
10. A. M. cameron, D. L. Canham and V. G. Aurich, *J. Met.*, April, 46 (1990).
11. Roger K. Rains and Robert H. Kadlec, *Met. Trans.*, **1**, 1501 (1970).
12. J. D. Katz and T. B. King, *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28**, 360 (1988).
13. K. Ishizaki, T. Egashira, K. Tanaka and P. B. Celis, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3553 (1989).
14. K. Tanaka, K. Ishizaki, S. Yumoto, T. Egashire and M. Uda, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2192 (1987).
15. T. fujiwara, K. Kato, K. Ono and H. Yamada, *Trans. ISIJ.*, **19**, 48 (1979).
16. 三村耕司, 古偉郎, 谷内研太郎, *日本鑛業會誌*, **98**, 1153 (1982).
17. 明石和夫, 石塚陸一, 江上一郎, *日本鑛業會誌*, **88**, 885 (1972).
18. 三村耕司, 南條道夫, *日本金屬學會誌*, **52**, 843 (1988).
19. Vladimir Dembovsky, *Plasma Metallurgy*, Elsevier Science Publishing Co., New York, U.S.A., (1985).
20. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metalurgical Thermochemistry*, 5th ed., pp.267, Pergamon Press, (1983).