

高純度 金屬製造의 要素技術

劉 孝 信

〈韓國動力資源研究所 鑛物素材分析센터長·工博〉

2. 세부 고순도 기술

1. 서 론

산업의 고도화에 따라 제품은 기술집약형, 고부가가치성, 자원절약형, 저에너지 소비성 등의 특징을 만족시켜야 한다. 이에 따라 원료소재로서 금속을 고기능화, 초미립화, 고순도화하기 위한 제조기술의 개발 연구가 급격히 증가하고 있으며 연구된 기술의 실용화 역시 빠른 속도로 진행되고 있다. 특히 전자산업의 급격한 성장과 고순도 텅스텐, 몰리브덴, 탄탈륨, 알루미늄, 실리콘 등의 수요가 국내외적으로 급증하고 있다.

신기능 소재의 하나인 고순도 금속은 금속 자체 혹은 합금의 원료로서 매우 중요하며 이들의 용도는 <表-1>에서 보는 바와 같이 현대의 산업에 매우 필수적인 소재임을 알 수 있다. 이러한 고순도 금속을 제조하는 방법은 매우 다양하며 금속의 종류, 불순물의 조성과 양, 요구되는 순도 등과 같은 많은 조건에 따라 적절한 제조방법을 선택함은 매우 중요하다. 현재 주로 이용하고 있는 정제기술은 화학적인 방법과 물리적인 방법으로 대별할 수 있고 이를 다시 용매추출, 이온교환, 막 분리, 전해정련, 염화물 정제 등과 진공용해, 대정련, 고상전해, 광여기 정제 등으로 나눌 수 있다.

따라서 본고에서는 많이 쓰이고 있는 고순도화의 요소기술을 소개하고 각 기술별로 장단점과 해당 금속의 국내외적으로 기술개발 현황을 설명하고자 한다.

1) 이온교환

이온교환수지법은 용액을 고체수지와 접촉시켜 용액 중에서 추출하고자 하는 성분이온을 수지의 기능기(functional radical)와 교환하여 용액내 유가성분을 회수하는 방법으로서 이온의 추출단계는 목적하는 성분이온을 용액으로부터 고체수지로 분리시키는 흡착(sorption) 단계, 흡착된 이온을 수지로부터 산이나 알칼리 용액으로 회수하는 세출(elution) 단계 및 수지를 재사용하기 위한 재생(regeneration) 등 3단계로 구성된다. 사용되는 수지는 회수할 이온이 양이온이나 음이온이나에 따라서 양이온수지와 음이온수지로 대별된다. 이 수지는 화학반응에 유용한 양이온이나 음이온을 띤 전해질이라고 간주될 수 있는데 그 구조는 대개 cross-linking하는 분자들에 의해 결속되어 있는

<表-1> 고순도 금속의 주요 용도

전자기능 재료	ULSI 관련 재료, III-V족 화합물반도체, II-VI족 화합물반도체, 초격자, 초전도체
광학기능 재료	광학결정, 화합물 평fiber
자기기능 재료	희토류 자석, 고밀도자성 재료, f 전자계 화합물의 자성
기타기능 재료	촉매, 핵융합로 재료, 형상기억합금, 수소저장 합금

고분자 사슬의 3차원적인 그물구조에 양이온이나 음이온을 가진 기능기가 치환되어 부착되어 있다. 이온교환법 중에서 가장 많이 보급되어 있는 이온교환수지법은 초기에는 금속회수를 목적으로 한 기술로서 cuprammonium rayon 및 황동공정에서 나오는 폐수로부터 구리의 회수, 사진필름 폐품으로부터 은의 회수 및 도금공장으로부터 크롬회수에 이용되었는데 공업적으로 정제공장에 채용된 것은 우라늄과 희토류 원소 분야이다. 적절한 이온교환수지, 적절한 용리제를 선택하면 이온교환수지법은 희유금속 종류에 따라 8N 이상의 고순도화가 가능하다고 생각된다.

현재 이온교환수지에 따른 고순도화로 화제가 되고 있는 것은 희토류 금속에 대한 적외선 영역의 optical fibre용 불화 Gadolinium 중에 존재하는 1 ppb 이하의 Eu를 제거하는 것이다.

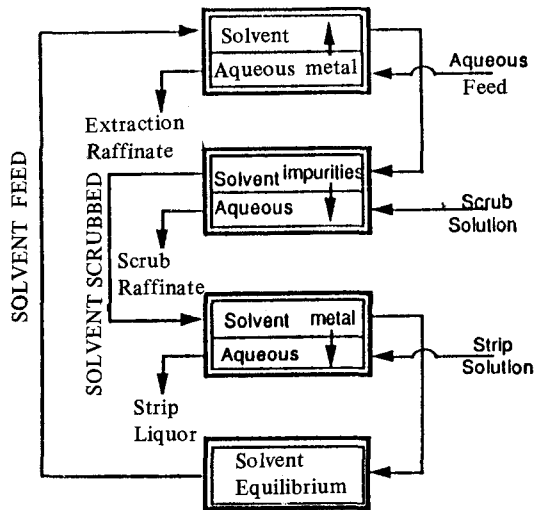
2) 용매추출

용매추출은 2개의 서로 섞이지 않는 액상을 사용하여 목적성분을 수용액상으로부터 유기상으로 선택적으로 추출하는 것이며 일반적으로 추출(extraction)과 탈거(stripping)의 2공정으로 대별된다. 어떤 금속화합물 특히 착이온들은 유기용매에 높은 용해도를 가지며 선택성도 높기 때문에 여러 금속이온들 사이에서 분리 추출할 수 있다. 분리하려고 하는 목적금속은 보통 수용액 중에 존재하기 때문에 추출제로는 물에 대한 용해도가 극히 작은 유기용매를 사용한다. 이와 같은 수용액과 유기용매를 잘 혼합시킨 뒤 정지해 두면 수용액상과 유기용매상 비중 차이에 의해 상하로 분리된다. 이 때 목적금속 이온은 유기용매와 수용액에 일정한 비율로 분배되며 목적금속 이온이 수용액상에서 유기상으로 이동하는 것을 추출이라고 한다. 추출된 성분을 품고 있는 유기용매를 적당한 수용액으로 처리하면 목적성분이 다시 수용액으로 되돌아 오며 이것을 탈거 또는 역추출이라 한다. 이와 같이 추출과 탈거공정에서 적당한 유기용매를 선택해서 수용액과 접촉시키면 목적성분을 분리 농축할 수 있다. 일반적인 용매추출공정이 <그림-1>에 나타나 있다.

유기용매상은 추출제(extractants), 희석제(diluents), 상조절제(modifiers) 등으로 이루어져

있다. 추출제는 회수하려는 성분과 직접 반응하는 것으로 순수한 형태로서의 사용은 드물고 값싼 유기용제에 희석시켜 점성, 용해도 등의 물리적 성질을 개선시켜 사용한다. 이상적인 추출제로 갖추어야 할 조건은 ① 비교적 값이 저렴할 것 ② 수용액에 대한 용해도가 매우 낮을 것 ③ 반복적 사용시 원래 성질을 유지하는 안정성이 높을 것 ④ 수용액상과 상분리가 용이할 것 ⑤ 추출성이 높을 것 ⑥ 추출된 금속을 쉽게 탈거할 수 있을 것 ⑦ 불연성, 비휘발성, 무해성일 것 ⑧ 지방성 및 방향성 희석제에 용해도가 높을 것 ⑨ 선택성 및 추출속도가 클 것 등이다. 오늘날 사용하고 있는 추출제들은 이러한 조건의 대부분을 충족시키고 있으며 이온교환 추출제, 이온쌍이동 추출제, 킬레이트 추출제 등으로 나눌 수 있다.

희석제는 주로 추출제의 점성을 낮추어 수용액상과 유기상의 접촉을 용이하게 하기 위하여 사용된다. 일반적으로 용매추출에 사용되는 희석제가 갖추어야 할 성질은 ① 추출제와 상조절제에 대해 용해도가 클 것 ② 수용액에 대한 용해도가 작을 것 ③ 표면장력이 작을 것 ④ 값싸고 쉽게 구할 수 있을 것 ⑤ 휘발성이 낮고 인화점이 높고 점성이 높을 것 ⑥ 추출금속종에 대한 용해도가 커서 제 3상의 석출을 방지할 것 ⑦ 화학적 안정성이 뛰어나는 것 등이다.



<그림-1> 용매추출의 일반공정 개요

상조절제는 용매추출에서 제 3상의 석출과 에멀션 형성을 억제하기 위해 첨가되는 것이다. 상조절제는 추출제나 회석제와 마찬가지로 ① 유기상에 잘 용해하고 ② 수용액에 대한 용해도가 낮으며 ③ 구하기 쉽고 값이 저렴해야 한다. 유기상에 첨가되는 상조절제의 양은 보통 2~5 vol. %이며 어떤 경우는 20%까지 첨가하기도 하는데 대개는 실험을 통해 결정된다. 금속이온을 포함한 수용액상과 금속이온을 추출할 수 있는 유기상을 잘 혼합시키면 금속이온은 수용액상과 유기상에 일정한 비율로 분배된다.

용매추출은 일명 액체-액체추출(liquid-liquid extraction)이라고도 부르며 수용액으로부터 유기물질을 분리하는데 처음으로 이용되었다. 그 후 분석화학자들은 수용액에서 금속이온을 선택적으로 분리하는데 용매추출을 이용하였으며 1940년대에 와서 미국과 영국에서는 황산 및 질산수용액으로부터 추출제로 각각 alkylamine과 TBP를 사용하여 우라늄과 토륨을 분리, 정제하는데 성공하였다. 추출야금 학자와 화학공업자들은 이러한 성공에 힘입어 1950년대에는 용매추출에 대한 논문이 발표되기 시작하였으며 우라늄을 효과적으로 추출할 수 있는 또 다른 추출제를 개발하였다.

1960년부터는 용매추출법을 이용하여 비교적 고가금속인 희토류 원소, 지르코늄, 하프늄, 바니듐을 회수하기 위한 연구가 광범위하게 수행되었다. 추출야금 학자들은 저가금속에도 관심을 기울여 1965년에는 코발트와 니켈 등과 같은 전이금속을 회수하는 상업적인 용매추출공정을 개발하였다. 그러나 용매추출법에 의한 금속의 회수에 대한 연구는 핵물질이나 희토류 원소를 제외하고는 아직도 실험실 또는 파이롯트 플랜트 규모의 연구에 불과하였다. 1968년에는 용매추출법으로 고농도 침출액에서 전이금속을 상업적으로 회수하는 공정이 고려되었으며 이와 함께 새로운 추출제의 개발에 대한 활발한 연구의 결과로 Carboxylic acid, Sulfonium Chloride, LIX 등이 개발되었다. 특히 General Mills Inc. 사에 의한 LIX의 개발은 추출제의 개발에서 커다란 진보를 이룩하였으며 1974년에 추출제로 LIX를 사용하는 대규모의 구리 용매추출공장이 설립되었다. 그 뒤에 여러 금속을 용매추출법으로 회수하기 위한 노력이 계속되어 많은 추출제가 새로

개발되었으며 용매추출공장도 상당히 증가하였다. 또한 희토류 산화물이 200~300단의 mixersettler 조업에 의해 미국, 프랑스, 일본 등지에서 생산되고 있다.

최근에는 용매추출법으로 심해저 망간괴에서 유가금속을 회수하려는 연구가 시도되었다. 그리고 최근 동력자원연구소에서는 이 방법에 의해 텅스텐 내의 우라늄과 토륨의 함량을 10 ppb 이하인 고순도 텅스텐 분말제조 연구를 수행하였다. 이와 같이 용매추출법은 향후 저품위 광의 습식처리에의 응용 등으로 이용범위가 증대될 것으로 사료된다.

3) 막 분리기술

지난 20여년간 개발된 분리막 제조기술 및 그 응용 연구결과는 다양한 산업분야에 종사하는 엔지니어들로 하여금 경제적으로 해수의 담수화, 지하수의 정제, 전착도장 페인트의 회수, 항생제의 농축, 우유의 분리정제 등을 수행할 수 있도록 하였다. 기존 공정에 비하여 상변화를 동반하지 않기 때문에 에너지 소모량이 상대적으로 적고, 공정의 컨트롤이 매우 용이하며, 운전조작의 간편함, 증설 등에 필요한 용역 및 설비가 편리한 점, 좁은 장소에 설치할 수 있는 등 많은 장점이 있기 때문에 수용액의 처리는 물론이고 유기혼합물, 가스혼합물 등의 처리에 막 분리기술 응용연구가 매우 활발히 추진되고 있다. 특히 오염물질의 컨트롤이나 감소 등에 관심이 있는 엔지니어들에게는 역삼투막 분리법(reverse osmosis), 한외여과법(ultrafiltration), 정밀여과법(microfiltration), 전기투석법(electrodialysis) 등 막 분리 기술법의 최신 정보가 필요하게 된다. 또한 아직은 제련산업에 상술한 방법들이 응용된 예는 없으나 습식 처리공정에 많이 이용되므로 제품, 부산물의 회수 및 농축 그리고 경제적인 폐기물 처리를 위한 농축에의 응용 가능성은 매우 높다 할 수 있다. 제련산업에서는 그 응용성이 높으며 현재 사용중인 용매추출법(solvent extraction)을 대체할 수 있는 신공정으로 알려지고 있으나 상용화되어 있지는 않다. 그러나 용매추출법에 비하여 공정의 단순화, 설계의 용이점, scale-up의 편리함 등의 장점이 있기 때문에 미국, 일본, 유럽 등의 선진 외국에서는 많은 연구비를 투입하여 막막

을 이용한 신기술을 개발하고자 박차를 가하고 있는 실정이다.

분리막의 의미는 두 상 사이에서 반투과 성질을 띤 막을 뜻하며 이 막은 매우 특수한 방법으로 막을 투과하는 분자의 거동을 제한한다. 따라서 이와 같은 막은 두 상의 직접 접촉을 막으면서 반투과 성질을 이용하여 물질을 분리할 수 있다. 일반적으로는 분리막의 정의에 대해 분리막이 어떤 역할을 수행하느냐에 의한 것이지 그것이 무엇인가에 대한 것은 아니다. 좀더 구체적으로는 일반의 많은 공정에 비해 이 분리막은 상평형에 의한 분리를 수행한다기보다는 투과 유속에 의해서 물질이 분리된다는 점에서 분리막의 특성 내지는 정의로 지칭될 수 있다.

이상의 정의에 따라 분리막을 이루는 물질들은 매우 다양하며 보편적으로 잘 알려진 고분자막을 위시하여 최근에 개발된 유리막, 세라믹막, 금속막 등의 무기물질을 소재로한 막들 또한 현재 많은 연구가 진행 중에 있는 액막(liquid membrane) 등을 꼽을 수 있다.

상수도, 공업용수, 지하수, 폐수 등을 처리하는데 고분자 분리막의 두 가지 중요한 응용의 성공적인 사례가 최근 1980년대에 이루어졌다. 역사적으로 첫번째 것은 역삼투 분리법으로서 전세계적으로 이 방법에 의한 해수담수화법이 가장 각광받는 기술로 인정되어 가고 있다. 또 다른 중요한 분리막 공정은 역삼투법보다는 뒤늦게 개발된 한외여과법으로서 액상에 분포되어 있는 콜로이드, 유화액적(emulsified drop), 바이러스, 단백질 등을 분리 제거 혹은 농축하는 방법이다. 분리하고자 하는 물질의 분자 및 입자 크기에 의하여 상기한 분리막 기술을 분류하면 <表-2>와 같다.

1980년대 후반에는 고분자 분리막의 단점인 내열성과 내부식성을 향상시킨 무기분리막(ceramic membrane)이 개발되어 실용화되고 있다. 따라서 유체내에 존재하는 미세 입자의 농축이나 미세입자가 제거된 순수한 용액을 분리 수거하는 공정에 무기 분리막을 응용할 충분한 가치가 있다고 생각된다. 고분자 분리막이나 무기 분리막을 이용한 상용화 공정이 다수 존재하나 막 분리기술의 또 다른 중요한 분야로서 액막(liquid membrane) 분리기술을 손꼽을 수 있다. 액막에 의한 수상에 존재하는 특수 금속이온 혹은 탄화수소물의 분리 정제기술은 크게 3가지 형태로 분류된다. 액적형, 유화형(emulsion liquid membrane), 지지액막형(supported liquid membrane)으로 구분할 수 있으나 최근에는 실용화 측면에서 주로 지지액막형의 기술개발에 역점을 두어 활발한 연구가 수행되고 있다. 두개의 서로 다른 액상(liquid phases) 사이에 서로 섞이지 않는 장애물로서 액막이 형성되어 있으면 이 액막을 통과하는 물질들은 액막에의 용해도 및 확산계수가 서로 다르다. 이와 같은 특성을 이용하여 제련산업에서의 각종 금속이온 혼합물에 대한 분리농축 연구가 선진각국에서 진행 중이다. 특히 미국의 Bend Research, Inc.에서는 1978년부터 3년간의 연구기간 동안 저급 Laterite 광석에서 얻은 암모니아성 침출액을 경제적으로 정제하고자 지지액막형 정제기술을 시도한 바 있으며 1978년에 미국의 Rockwell Hanford Operation에서 파이롯트 규모의 지지액막형 정제기술을 시운전, 성능평가한 바도 있다.

4) 전해정련

전해질 수용액 또는 용융염 등의 이온전도체에

<表-2> 분자크기와 분리막 기술

검출법	← 전자현미경		← 광학현미경		← 육안식별	
입자분류	— 이온 —	— 소분자 —	— 고분자 —	— 소입자 —	— 과립자 —	
분류물질	금속이온	금속염 과당류	바이러스 담배연기	안료	효소	머리카락
분리막 기술	← 역삼투 분리법		← 한외여과법		← 정밀여과법	
입자크기	1 (A)	10	100	1,000	10,000	10 ⁵
	mm	0.001	0.01	0.1	1	10
						10 ⁶

전류를 통하면 화학변화를 일으켜 물질의 분리나 제 조하는 공정을 전해라 한다. 일반적인 전해공정 장 치는 이온전도체인 전해액과 전해액에 전류를 흘리 기 위한 2개의 전극으로 구성되어 있다. 전해액에 서 전극방향으로 전류가 흐르는 전극을 음극이라 하 고 환원반응이 일어나며 반대방향의 경우로 산화반 응이 일어나는 전극을 양극이라 한다. 전해공정은 양극에서의 산화와 음극에서의 환원, 두 반응이 동 시에 일어나며 전해정련법은 불순물이 함유되어 있 는 조금속을 양극으로 사용하여 용해시키고 음극에 원하는 금속만을 전착시켜 순도 높은 금속을 얻는 방법을 말한다. 양극과 음극을 같은 금속으로 사용 하므로 에너지 소모량이 적은 대신에 전착속도가 느 린 것이 전해정련의 특징이다.

(1) 동의 전해정련

조동이나 건식정련을 한 구리에서 비소, 안티몬 과 같은 불순물을 제거하고 금과 은을 부산물로 회 수하기 위해 구리를 전해정련한다. 정련하려는 구 리를 주조하여 양극으로 만들고 음극은 다른 전해조 에서 구리를 전해석출시켜 만드는데 이 음극을 종판 (starting sheet)이라고 한다. 전해액은 황산구리 의 산성용액이고 온도는 50~60°C이다. 전해하면 양극에서는 구리와 이보다 전위가 낮은 금속들은 용 출되고 금이나 은과 같은 귀한 금속은 용해되지 않 는다. 안티몬, 황 및 셀렌은 구리와 화합물을 이루 고 있어 이 화합물도 용해되지 않고 금, 은과 함께 양극 찌꺼기(anode mud)를 이룬다. 용출된 금속 중에서 구리는 음극에 석출되지만 니켈, 철, 비소 와 같은 비한 금속은 용액에 남게 된다. 그러므로 전해액에 축적되는 이들 불순물을 가끔씩 제거해 주 어야 한다. 양극 찌꺼기는 황산으로 처리하여 구리 와 다른 불순물들은 용해시키고 금, 은의 귀금속만 남긴 후 이를 금, 은 각각에 대해 전해정련한다.

(2) 금, 은의 전해정련

금에 대한 전해정련법의 대표적 공정은 Wohlwill 법으로 97%의 금을 양극으로 하여 99.97%의 음극 금을 얻는 방법이다. Wohlwill 법은 직류에 교류를 중첩하는 전원을 사용하는 것으로 전류효율은 99% 이며 부산물로 백금, 팔라듐 등을 얻을 수 있다.

은의 전해정련은 95%의 조은에서 99.998%의 순 도를 갖는 은을 얻는 Moebius 법이 있는데 수지상

은석출물을 얻을 수 있으며 부산물로 금이 생산된다.

(3) 니켈의 전해정련

니켈의 전해정제조는 다른 전해조와는 약간 다르 다. 대표적인 방법으로 Hybinette 법을 들 수 있고 양극실과 음극실이 면포나 합성섬유포의 격막으로 분리되었다. 양극은 니켈 정제메트나 조니켈이며 음 극은 알루미늄 또는 스테인레스포판 위에서 1~2일 간 전착한 후 박리한 전해니켈 판으로 구성되었다. 정련된 음극은 평균 99.95% Ni의 품위가 되며 이 를 시판한다. 니켈 대신에 황화니켈(Ni₃S₂)을 양극 으로 하여 전해하는 경우도 있다. 음극의 전류효율 은 이보다 높아서 전해액 중의 니켈 이온이 고갈되지 않도록 탄산니켈이나 수산화니켈을 보충해 준다.

(4) 알루미늄의 전해정련

Al 지금의 품위는 99.5~99.8%이며 이를 다시 정제하지 않고 그대로 사용하는 경우도 많지만 다시 정제하여 순도가 높아지면 연성, 내식성 등 여러 가지 성질이 좋아진다. 이로 인해 고순도 알루미늄 의 용도가 넓어짐에 따라 99.95% 이상의 Al을 대 량 생산하게 되었다. Al은 공기 중에서 쉽게 산화 되기 때문에 일반적인 방법으로는 정제가 곤란하며 현재 공업적으로 용융염 전해법을 널리 채용하고 있 다.

용융염 전해에 의한 Al의 정제는 1901년 후프 (W. Hoop)에 의해 개발되어 현재 이를 개량하여 사용하고 있으며 음극을 흑연전극으로 위에 매달아 두고 양극을 전해조 밑바닥에 위치시킨다. 전해로 내에는 순수한 용융 Al, 전해욕, 용융양극 합금 (Cu-Al 합금, Fe-Al 합금)의 순으로 비중이 커지 는 전해욕, 양극합금을 선택하며 대개 2.3 : 2.7 : 3.0의 비중비로 구성한다. 정제할 Al은 양극합금으 로 만들어 전해하면 양극합금 중의 Al은 전해욕을 통해 상부에 위치한 음극에 순수한 Al로 석출된다. 시간이 지남에 따라 양극합금 중에 Al이 감소하르 로 양극합금을 보충한다. 이와 같은 방법으로 정제 된 Al 지금은 99.9~99.999% 정도이다.

(5) 납의 전해정련

납에 창연이 포함되어 있을 때는 전해정련을 하 게 된다. 대표적인 방법으로 Betts 법을 들 수 있 으며 99.998%의 납 음극을 얻을 수 있다. 납은 황 산이나 염산에서 불용성 염을 형성하기 때문에 주로

규불산(Silicofluoric acid, H_2SiF_6) 전해액을 써서 전해하는 것이 특징이다.

위에서 살펴본 것과 같이 많은 금속의 정련에 전해정련법이 응용되고 있으며 대기 중에서 산화되는 금속도 용융염 전해와 같은 방법으로 정련할 수 있는 장점이 있다. 효율적인 전해정련공정이란 원하는 순도의 금속캐소드를 얻는 것뿐만 아니라 고전류 밀도(빠른 전착속도), 고전류효율, 저에너지 소모량 등의 조건을 만족하여야 한다. 공정의 효율성은 근본적으로 양극의 종류, 순도 및 불순물의 종류에 크게 좌우되며 또한 전해액의 구성, 전해조의 형태와 전극배열, 전해온도, pH, 첨가제 종류 등의 조건 등도 고려하여야 할 전해조건 들이다.

5) 염화물 증류법

염화물 증류법은 금속 염화물 사이의 끓는 점 차이를 이용한 정제법이다. 금속에 비해 금속염화물은 비교적 낮은 온도에서 증기압이 큰 특성을 가지고 있다. 따라서 염화물 증류법은 조작이 간편하고 대량 처리가 쉬운 장점을 가지고 있는 반면 분리하고자 하는 염화물 사이에 충분한 증기압 차이가 존재해야 하는 제약조건이 있기 때문에 모든 금속에 적용될 수는 없고 티타늄, 니오비움, 비소, 텔루륨(Te), 인듐 등의 금속 정제에 국한된다.

(1) 티타늄의 정제

티타늄의 공업적 제조방법은 원료광석으로부터 얻어진 $TiCl_4$ 를 마그네슘이나 나트륨으로 환원하는 방법을 사용하고 있다. 광석을 코크스와 혼합하여 $900\sim 1,000^\circ C$ 에서 염소가스와 반응시킨 후 냉각시키면 액체상태의 $TiCl_4$ 가 얻어지는데 여기에는 $NbCl_5$, $ZnCl_4$ 등의 고비점(high boiling point) 염화물과 $SiCl_4$, $SnCl_4$ 등의 저비점(low boiling point) 염화물이 불순물로서 존재하여 순도는 99% 정도에 지나지 않는다. 여기에 염화물 증류법을 적용함으로써 99.95% 이상의 $TiCl_4$ 를 얻을 수 있다. 증류는 상압 $120\sim 150^\circ C$ 온도에서 2개의 증류탑을 사용하여 수행되는데 첫번째 증류탑에서는 고비점 염화물이 제거되고 두번째 탑에서 저비점 염화물이 제거된다.

(2) 니오비움의 정제

니오비움광석 또는 페로니오비움(ferro-niobium)

을 염소와 반응시켜 얻은 염화물을 증류정제함으로써 99.9%의 $NbCl_5$ 를 제조한 후 티타늄의 경우와 마찬가지로 마그네슘이나 나트륨으로 환원함으로써 스폰지 니오비움을 얻게 된다.

(3) 비소의 정제

금속비소의 정제 방법에는 ① 아비산의 승화정제 ② 염화비소의 증류정제 후 수소환원 ③ arsine(AsH_3)의 열분해법 등이 있다. ①의 방법은 고순도면에서 어려움이 있고 ③의 방법은 고순도면에서 아주 좋은 방법인데 독성이 강하고 정제비용이 많이 드는 문제점이 있다. ②의 방법은 염화비소가 액체이기 때문에 취급이 용이하고 증류정제에 의해 고순도화가 가능하며 또한 대량생산면에서 유리하다. 염화비소의 증류정제 후 수소환원에 의해서 얻어지는 비소의 순도는 7N이 되는 것으로 알려져 있다.

(4) 텔루륨(Te)의 정제

고순도 텔루륨은 적외선 2차원 화상센서의 소재로 사용되기도 하고 또는 태양전지, 적외선용 광학부품, 실온에서 동작 가능한 반도체 방사선 검출기 등의 소재에 사용되고 있다. 일반적으로 텔루륨의 정제법은 zone melting에 의한 정제법이 보고되어 있다. 그러나 원료 중의 중요한 불순물인 Se, Na 등은 편석계수가 1에 가깝기 때문에 zone melting 방법으로는 제거가 곤란하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 염화물 증류법이 개발되었다. 텔루륨의 염화증류법은 우선 원료 텔루륨을 염소와 반응시켜 사염화 텔루륨을 얻고 증류정제하여 고순도 사염화 텔루륨을 얻는다. 고순도 사염화 텔루륨에 물을 넣어가수분해시켜 산화텔루륨을 얻고 이것을 수소와 반응시켜 최종적으로 고순도 텔루륨을 얻게 된다. 이렇게 해서 얻어진 텔루륨의 순도는 7N이다.

(5) 인듐의 정제

고순도 인듐은 광통신용의 발광, 수광 소자용 InP 단결정 성장용 등에 사용된다. 인듐의 정제법도 텔루륨의 경우와 비슷한데 염화인듐의 정제 후 물을 가해 불균화 반응에 의해 스폰지 인듐을 얻은 후 용융시켜 고순도 인듐을 얻는 정제의 뒷부분이 텔루륨의 정제와 다르다. 최종적으로 얻어진 인듐의 순도는 6N이다.

염화물 증류법에 의해 정제 가능한 금속의 예를 들어 설명하였다. 이상에서 언급된 티타늄, 니오비

음, 비소, 텔루륨, 인디움 이외에도 갈륨, 창연(Bi) 등의 고순도화에도 염화물 증류법을 적용할 수 있다. 염화물 증류법은 염소와 반응을 시키고 후에 정제된 염화물을 다시 환원시켜야 하는 복잡한 점이 있지만 염화물의 취급이 용이하고 낮은 온도에서 정제가 이루어지며 대량 생산이 용이하다는 장점이 있기 때문에 금속의 고순도화에 있어서 하나의 중요한 핵심기술로서 그 응용성이 점점 확대될 것으로 기대된다.

6) 대정련

대정련법은 일정 용융 zone을 한 방향으로 반복 통과시킴으로써 액체상태 속의 불순물 원소들의 선택적인 용해도 차이에 의한 편석을 이용하여 불순물을 한 방향으로 분리 제거시키는 방법으로 고순도 실리콘, 게르마늄의 제조를 시작으로 순수한 금속, 화합물 또는 유기물의 제조에 이르기까지 그 용도가 다양해지고 있다. 대정련에서 첫째는 어떻게 용융 zone을 형성하고 유지하며 용융 zone의 길이를 일정하게 유지하여 일정한 온도분포를 얻는가가 중요하다. 고온 경계면에서의 온도구배는 용융 zone 길이의 안정화와 직결되어 온도구배가 증가하면 열의 source와 sink의 온도변화에 의한 zone의 영향을 줄일 수 있고 zone의 길이 변화에 의한 길이 방향의 냉각속도가 달라지는 영향을 줄일 수가 있으며 경계면의 움직임에서 미세한 변화와 불순물의 거동에도 밀접한 영향이 있다. 둘째로는 어떻게 용융 zone을 이동시키며 이동속도를 조절할 것인가 하는 문제로 불순물의 분포 또는 정련하고자 하는 대상물의 손실에 직접 영향을 미친다. 따라서 최적의 응고속도는 실험에 의한 고찰로서 결정되나 너무 느리면 용융열 또는 응고열에 의해 용융 zone 내의 온도분포가 심하게 변하여 좋지 않고 반대의 경우는 정련의 효과가 감소한다.

그러나 고용점 금속이나 고활성의 금속인 경우 대정련시 용기로부터 불순물의 혼입으로 인해서 고순도화가 어렵기 때문에 부유대 자체의 표면장력에 의해 시료봉의 수직선상에서 유지되면서 대정련이 이루어지는 부유대정련법이 있다. 부유대정련에서는 용융 zone 자체 표면장력에 의해 유지되어야 하므로 zone의 안정성이 요구되며 무엇보다도 부유대

의 크기와 형상이 중요 요건이라 할 수 있다. 크기에 대해서는 많은 연구자들에 의해서 보고가 되어 일반적으로 시료봉의 지름이 커질수록, 용접이 높아질수록 비례적으로 증가하나 일정 지름 이상에서는 최대 용융 zone 길이에 수렴하고 있다. 그러나 용융 zone 내의 유체역학적인 유동현상과 증발에 의한 물질 손실 등으로 인해 실험적으로 결정되어야 한다.

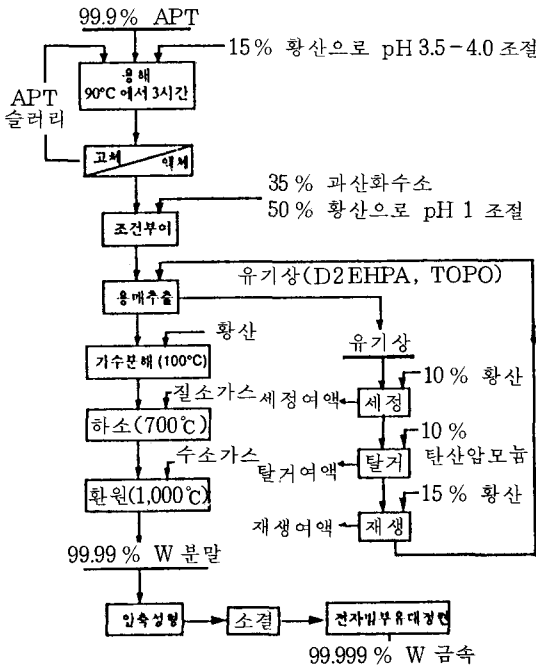
부유대의 크기와 형상 이외에 또 하나의 중요한 용융상태의 유동현상으로 다음과 같은 대류가 zone 내부에서 일어난다. 즉 ① 고-액 계면의 이동에 따른 한쪽 계면에서는 용융이 그리고 다른 쪽에서는 응고가 일어나므로 생기는 대류 ② 부유대정련할 때 시료봉의 회전에 의한 대류 ③ 열원으로서 사용되는 장치에 의한 전자기적 교반에 의한 효과이나 일반적으로는 계산하기가 불가능하여 고려하지 않음 ④ 온도 변화로 생기는 밀도차이와 중력장과의 작용에 의한 부유력 흐름으로 자연 대류 ⑤ 용융 zone 표면의 온도 변화로 야기되는 표면장력 변화에 따른 흐름의 변화 등을 들 수 있고 이 중에서 다섯 번째의 효과(일명 Marangoni flow)는 열원부와 응고계면 사이에 온도차가 생기고 이 온도차에 의하여 표면장력구배가 존재하게 된다. 이 구배는 tangential stress 구배를 형성하고 이로 인하여 표면장력이 작은 위치(온도가 높은 곳)에서 표면장력이 큰 위치(온도가 낮은 곳)로 유체의 이동현상이 일어나는 것을 말한다. 또한 Marangoni convection은 부유대정련에서 열전도와 함께 열전달에 참여하여 자유계면을 포함한 부유대의 온도 분포를 결정하며 Ma 수로 표시할 수 있다. Ma 수가 적어질수록 부유대에서의 열전달은 열전도에 의해 지배되므로 표면의 온도 분포는 직선적인 형태를 나타내며 Ma 수가 많아질수록 Marangoni convection에 의한 열전달이 커져서 온도 분포는 직선적인 형태에서 벗어나게 된다. 이 표면장력구배가 커서 열 및 물질전달에 직접 영향을 미쳐 물질전달은 단결정의 순도와 균일성을 그리고 열전달은 결정의 완전성, 용융 zone의 안전성과 응고계면의 형상을 결정한다.

또한 대정련은 진공 중에서 행하여지기 때문에 정련하고자 하는 금속의 증기압에 비해 불순물의 증기압이 클 경우 용융 zone으로부터 이러한 휘발성 물질들을 선택적으로 증발시켜 제거할 수 있다. 증

발에 의한 불순물 분포의 계산은 복잡한 메카니즘으로 인해 어려우나 적절한 가열에 의해 분배계수와 같은 중발속도 상수로서 얻어질 수 있다.

가열방법으로는 저항가열법(Resistance heating), 전도가열법(Conduction heating), 유도가열(Induction), 방전가열(Electrical Discharge heating-직류아크 가열과 전자빔에 의한 가열), 복사가열(Radiation heating), 유체의 열 전달에 의한 가열, 열선에 의한 가열 등이 있고 교반 방법으로는 자연대류에 의한 것과 강제대류에 의한 것으로 구별되며 후자는 부대장비가 필요하며 이들이 또한 오염의 요인이 될 수 있는 단점은 있으나 자연대류에 의한 교반효과가 작으면 이를 사용하여 zone의 이동속도를 증가시킬 필요가 있다.

한국동력자원연구소에서 수행한 고순도 텅스텐 침전전자 소재개발 연구의 전체공정은 <그림-2>에서 보듯이 APT로부터 용매추출, 가수분해, 하소 및 수소환원을 거쳐 99.99%의 텅스텐 분말을 제조하였으며 이 분말을 CIP에서 압축 성형한 후 소결 과정을 거쳐 전자빔 부유대정련에 적합한 시료봉을 제조하였다. 위에서 설명한 대로 탈가스를 실시한 후 용융 zone 길이를 5~7mm로 유지하고 이동속



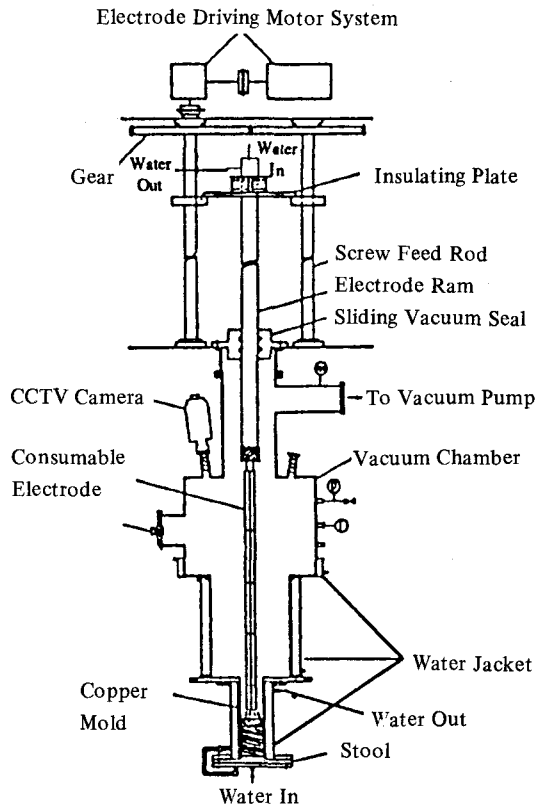
<그림-2> 고순도 텅스텐 제조의 공정 개요도

도는 0.5mm/min 그리고 회전속도는 1.5 rpm의 조건으로 2회 pass시켜 텅스텐 금속을 제조하였다. 이 금속내의 불순물들은 neutron activation analyzer와 ICP를 사용하여 분석되었으며 또한 Back reflection Laue camera를 사용하여 Laue spot을 조사한 결과 단결정 성장을 볼 수 있었다.

7) 진공용해법

진공하($10^{-2} \sim 10^{-4}$ torr)에서 금속을 용해하는 방법을 진공용해법이라고 총칭하는데 이와 같은 방법에는 소모성·비소모성 전극식진공아크, 진공유도가열용해 등이 있다.

스폰지 티타늄은 그 자체로서는 사용할 수 없으므로 진공용해에 의하여 괴상화하여 주는 것이 필요하다. 용융 티타늄은 반응성이 매우 크므로 티타늄의 용해에는 수냉 동주형을 사용하는 소모성 전극진공 아크를 사용해야 하며 1988년부터 1989년까지 한국동력자원연구소에서 수행된 연구에서는 이



<그림-3> 소모성 전극 진공 아크 용해로의 개요도

장비의 국산화와 그를 이용한 티타늄 잉고트의 시험 제조가 이루어졌다. 개발된 용해로는 비록 실험실 규모이기는 하나 이 종류의 국산 용해로로서는 최초의 것이고 또 국내에서 제작된 최대의 정류기(2,000 A)를 사용하였다는데 의의가 있다. 이 용해로는 앞으로 티타늄 합금의 개발은 물론 탄탈륨, 니오븀, 몰리브덴, 텅스텐 등의 용해에도 이용될 수 있는 다목적적으로 이용될 수 있을 것이다. <그림-3>에 Ti 용해로의 개략도가 나타나 있다.

Kroll 법 또는 Hunter 법으로 얻어진 스폰지 Ti, Zr은 불순물로서 고증기압의 Mg 혹은 Na, 염소 등 합계 0.1% 이상 함유되어 있으나 본 방법에 따라 각각 50 ppm 이하로 감소시킬 수 있고 탈수소도 효과가 있다(10 ppm 이하). 고융점 금속 중에도 비교적 용점이 낮은 Ti(융점 1,668°C), Zr(융점 1,852°C)의 공업적 용해법으로 확립된 기술이고 더욱 Nb-Ti 합금 등 고융점, 활성금속의 용해법으로도 유용하다. 피용해 금속에 비하여 증기압이 같다면 그 이하인 금속 또는 불순물(예를 들면 Ti 중의 Fe, Si 등)의 제거는 곤란하다. 고순도화법의 요소기술로서 우수한 방법이라고 말할 수 없으나 용해 분위기에서의 오염방지가 가능하고 유용하며 실용적이다.

8) 전자빔 용해

열음극에서 방출된 열전자를 고전압으로 가속하여 용해되는 금속에 충돌시켜 가열 용해한다. 이 용해법은 10^{-4} torr 이상의 고진공하에서 가능하며 고융점 금속의 용해정제법으로서 앞서 기술한 아크 용해법에 비하여 보다 우수한 탈가스 효과 및 금속 불순물에 대한 증발 정제 효과가 있다.

대상물질로 이용되는 W, Nb, Mo, Ta 등의 전자빔 용해에는 피용해 금속에 비하여 증기압이 10^2 배 이상 큰 Al, Fe, Si, Ti 등의 금속불순물을 10 ppm 이하로 감소시킬 수 있다. 또한 고융점 금속의 저급 산화물의 증기압은 금속 자체의 증기압보다 크므로 전자빔 용해에 따른 저급 산화물의 신속한 증발에 의거 탈산이 진행되어 산소량은 100 ppm 이하로 줄일 수 있다. 탈질소 및 탈수소 효과도 크다.

Nb, Mo, Ta의 용해정제법은 이미 실용화되어 있으나 근년에는 Ti, Zr, V, Co 및 각종 합금에의

이용 연구가 성행하고 있다. 비교적 용점이 높은 금속전반의 용해정제법으로서 주목되고 있다. 장치로서는 1MW 이상의 대형 전자총도 개발되어 중요한 공업적 용해법으로 발전이 계속되고 있다. 또한 전자빔 가열 부유대역 정제법은 고진공 용해와 대역 정제의 장점을 겸비한 것으로 고융점 금속의 초고순도화법의 하나로서 중요하다. 피용해 금속에 비하여 저증기압의 불순물(예를 들면 Nb 중 Ta, W, C)의 제거는 불가능하다. 이는 용해전에 다른 정제법으로 제거할 필요가 있다. 또한 저급 산화물의 증기압이 작은 Ti, V 등에서 탈산소는 곤란하며 필라멘트(W, Ta 등)에서의 금속의 오염에 주의할 필요가 있다.

9) 고상전해

고상전해는 금속봉에 수백 A/cm의 직류대 전류를 흐르게 하여 불순물 원소를 봉의 한쪽 단에 모이게 하는 정제법으로 저농도의 불순물을 제거하는데 유효한 수단이 되고 있다. 전해질의 수용액이나 이온성 고체에 직류전류를 통하면 이온이 움직인다는 것은 알려진 것이다. 금속이나 합금 중에도 유사한 현상이 일어난다는 것은 그다지 알려져 있지 않다. 이와 같은 현상의 발견은 오래되며 1935년 Seith와 Kubaschewski에 의하여 철 중 탄소가 직류전장하에서 움직이는 것이 발견되었으며 그의 여러 연구자에 의해서도 탄소는 음극 측에, 질소는 양극 측에 이전되고 Ti, Zr 및 P⁺ 등의 금속에서도 같은 현상이 일어난다는 것이 확인되었다. 이후 정제법의 측면에서 물리적현상의 하나로 흥미있는 것으로 되었다.

요즘에서는 Austenite 중 탄소의 실효전자가(q) 3.7, 결국 탄소가 +3.7의 이온이 유일하게 영동하는 것으로 알려져 있다. q의 내용은 우선 원자핵의 전하와 금속 중에서 그 핵에 결합하고 있는 전자전하의 합으로 생각하면 주금속과 불순물 원소의 조합에 의거 저온·고온에서 q의 +, -가 역전하는 경우도 있으나 아직 본질적인 해명은 덜 되어 있다.

고상전해를 금속정제에 이용하는 연구는 미국 Ames 연구소를 중심으로 행하여졌으나 정제에 고진공, 대전류가 필요하며 수주간의 지속을 요하기 때문에 실용정제 기술로서는 문제가 있는 까닭으로 활발히 진행되지는 못하고 있다. ▲