

탄탈륨 분말제조시 환원특성에 미치는 환원제의 영향

윤재식[†] · 박형호 · 배인성 · 이상백^{**} · 윤동주^{***} · 김병일^{*}

희유금속 소재 연구소

*순천대학교 재료금속공학과

**자동차 부품 및 소재연구 개발센터

***한려대학교 신소재 공학과

Effect of a Reductant on Production and Characteristics of Tantalum Powder

Jae Sik Yoon[†], Hyeoung Ho Park, In Seong Bae^{**}, Dong Joo Yoon^{***} and Byung Il Kim^{*}

Korea Research Institute of Rare Metals

*Material Science and Metallurgical Engineering Suncheon National University

**Research and Development Center for Automobile Parts and Materials

***Department of Advanced Material Engineering HanLyo University

(2001년 9월 21일 받음, 2001년 11월 30일 최종수정본 받음)

Abstract Purity tantalum powder has been produced by sodium reduction of potassium tantalum fluoride(K_2TaF_7) in a stainless steel bomb. The influence of experimental variable, such as excess of reductant and temperature of reduction on the yield and quality of the Ta powder has been studied.

The excesses of reductant were varied from -20%, -10%, 0%, 5%, 10%, 20%. When -20% excess of sodium was used, the un-reacted sodium remained in the reacted product. The yield of 81% of Ta powder has been achieved by reducing 50g of K_2TaF_7 with 5% sodium in excess of stoichiometric amount in presence of 16.8g of sodium chloride in the charge at a reduction temperature of 905°C.

The proportion of fine fraction (~325mesh) decreased appreciably with the increase of sodium excess, and the yield of tantalum powder improved from 65% to 94%. The average particle size of Ta powder is improved from 3 microns to 4 microns in the 5% excess sodium.

Key words: tantalum powder, potassium tantalum fluoride, stoichiometric, reduct-ion temperature, yield

1. 서 론

최근 들어 Ta의 수요는 급속도로 성장하여 전기산업과 전자공업, 화학공업산업의 재료로 널리 이용되고 있다. Ta 금속은 녹는점이 ~3000°C이고 연성을 겸한 기계적 강도 및 내식성이 우수하므로 원자로용 냉각제의 용기로서 주목 받고 있다. 또한 양극화 피막의 안정성이 좋고 산화피막의 유전성이 높고 가공성이 뛰어나 콘덴서용의 재료로써 우수하며 소형화에 이용된다. 또한 이 외에 진공관용의 재료로서도 사용된다. 전체적으로 콘덴서용으로 55%, 초경공구 용으로 30%, 기타(광학용, 내열내식용등)로 15%정도가 이용된다.

현재 상업적으로 사용되고 있는 탄탈 분말 제조법은 K_2TaF_7 을 Na로 환원하는 방법^{1,2)}이다. 이 방법은 원료 물질인 K_2TaF_7 을 쉽게 제조할 수 있으며 생산된 분말의 순도가 매우 높기 때문에 콘덴서용으로 적합한 장점이 있다. 그 밖에 산화물, 염화물 형태들을 탄소, 수소등으로 환원하거나 또는 K_2TaF_7 을 용융염 전해하는 방법들이 시도되고 있

는데 불순물의 함량과 분말입도 등이 콘덴서용으로 부적합하며 환원 부산물의 분리도 난해한 것으로 알려져 있다.³⁾ 이러한 탄탈륨 분말 제조는 반응공정과 실험방법, 장치형태 등이 단순한 장점이 있기 때문에 최근까지도 시료 혼합방법과 장치형태를 개선한 유사한 방법들이 이용되고 있다.⁴⁾ 또한 이들 대부분의 연구보고가 단지 탄탈륨 분말의 고순도화에 주안점을 두었을 뿐, 실제 상용화에 필요한 석출분말에서 미량 불순물의 거동이나 입도, 형태 등에 관한 체계적이면서도 복합적인 연구결과는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 금속열환원법(Metallothermic Reduction: MR)을 이용하여 Na 첨가량에 따른 탄탈륨 분말제조시 석출 탄탈륨 분말내 미량 불순물의 거동과 입도, 회수율 및 형태학적면 등을 비교 검토함으로써 차후 상업적인 탄탈륨 분말제조에 필요한 기초자료를 얻고자 본 실험을 실시하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 전체 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

[†] E-mail: jae-sikyoon@hotmail.com

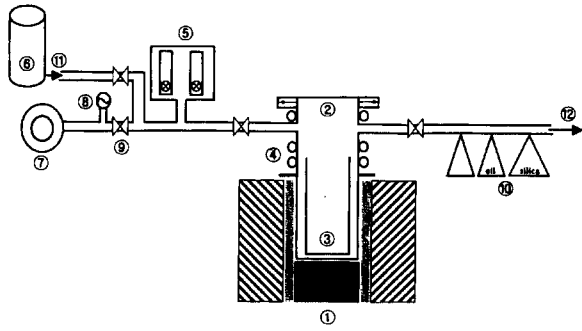


Fig. 1. Schematic diagram of production of Ta powder equipment.

실험장치는 크게 환원반응이 진행되는 반응부와 불활성 가스의 취입 및 배출을 포함한 기타 장치로 구성되었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 환원부는 10^{-3} torr를 유지할 수 있는 진공챔버(Fig. 1②, STS제, ϕ : 200mm, t: 5mm)와 진공챔버 내에 K_2TaF_7 원료물질과 KCl-KF 회석제 그리고 Na 환원제를 혼합장입 할 수 있는 STS제 반응용기(Fig. 1③, ϕ : 80mm, t: 1mm)를 사용하였다. 한편 본 실험에서 환원반응 동안 용융된 원료물질, 회석제 그리고 환원제 등의 물리적 접촉을 증대시키기 위하여 반응용기의 중앙 지점에 Ni계 교반기를 설치하였다. 또한 반응동안 발생하는 반응가스와 일부 미 반응가스의 배출은 2차 여과기를 통하여 배출하였으며, 고온조업 시 진공챔버의 과열을 막기 위해 진공챔버 외부에 냉각장치를 부착하였다.

상기와 같이 실험장치가 완료된 후, 실험공정으로는 반응용기내에 원료물질인 K_2TaF_7 을 50g, 회석제로서 KCl : KF를 4 : 1 무게비로 하여 100g을 장입하고, 환원제로서 Na는 원료물질인 K_2TaF_7 , 50g을 환원시킬 수 있는 이론적 화학양론 양인 15g을 기준으로 하여 -20%에서 과잉 20%까지 장입하였다. 상기 시료들의 장입위치는 회석제는 반응용기의 최저부와 상부에 위치하도록 하였으며, 원료물질과 환원제는 교대로 장입하였다. 반응용기내 시료들의 장입이 완료되면, 진공펌프를 이용하여 10^{-3} torr까지 진공을 실시한 후, 고순도 Ar가스를 주입하였다. 한편 본 실험에서는 진공챔버 내의 용존산소량을 최소화하기 위해 진공 및 Ar가스의 주입, 배출에 관한 일련의 조작을 3회에 걸쳐 실시하였다. 이후, 환원반응 온도, 905°C까지 상승시켜 3시간 유지하여 환원반응을 실시하였다. 한편 반응용기내의 온도가 목적온도에 도달하면, 외부에 설치된 교반기를 이용하여, 장입물질간의 반응을 촉진시키기 위해 반응용기 최하부에서 약 10mm 상부위치의 지점에서 70~80rpm/min의 속도로 1시간 동안 교반을 실시하였으며, 반응종료 후에는로의 온도를 상온까지 냉각시켜 반응용기내에 석출된 시료를 회수하였다. 회수분말들의 후처리로는 미 반응 환원제를 제거하기 위해 메탄올 및 수세를 수차례 실시한 후, 최종적으로 아세톤으로 세척하고 60°C 진공 건조로에서 8시간 유지시킨 후 분말을 회수하여 차후 분석을 실시하였다.

한편, 본 실험에서는 환원제 첨가량에 따른 회수분말의 입도, 회수율 및 형태학적 특성 등을 비교검토 하는데 주안

점을 두고 실험을 진행한 바, 실제 상용현장에서 실시하는 1차 분말들에 대한 탈산·수소처리 및 불화물, 산화물 등의 제거를 위한 후처리^{2,5)} 등은 실시하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절분석

Fig. 2와 3은 본 실험에서 제조된 Ta 분말의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로 Fig. 2는 환원제 첨가량이 원료 물질을 완전히 환원시킬 수 있는 이론적 화학양론비 보다 적은 10~20%를 나타낸다. 그림 2(a)와 (b)와 같이 환원제 양이 10, 20% 작은 경우 원료물질 중의 일부는 환원되지 않고 그대로 남아서 $K_2Ta_2F_6O_3$ 와 같이 산소와 결합된 상을 형성하였다. 하지만 Fig. 2, 3과 같이 환원제의 첨가량이 증가함에 따라 불순물의 피크가 급격히 감소함을 알 수 있었다. MR법의 경우 환원반응이 식 (1)과 같이 원료 물질과 환원제의 물리적인 접촉에 의해 진행되며 온도나 환원제 량에 따라 불순물의 혼입정도가 다르다.

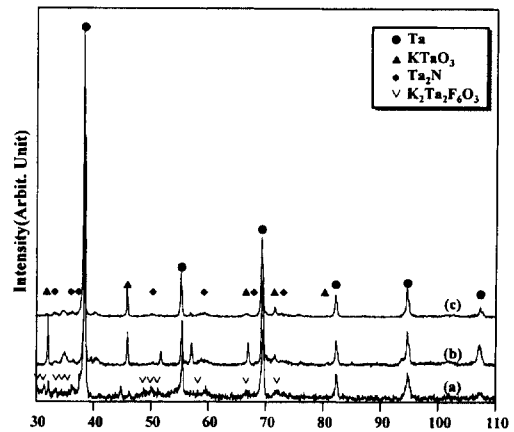
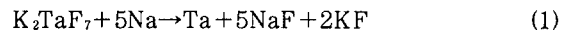


Fig. 2. The X-ray pattern of Ta-powder for reduced product.

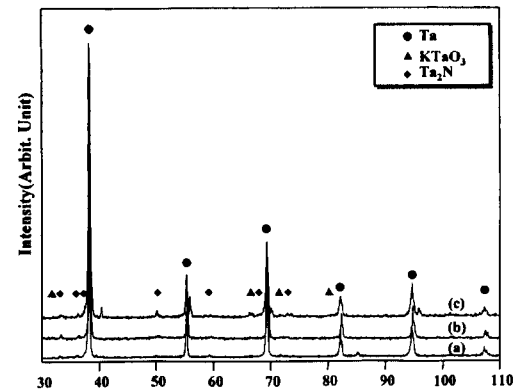


Fig. 3. The X-ray pattern of Ta-powder for reduced product.

Table 1. Chemical compositions of Ta powder analysed by ICP.

		(unit: ppm)								
Na excess	impurity	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mn	Ni	Pb	Si
	-20%		930	154	46	124	24,048	33	276	54
-10%		577	58	51	144	17,551	59	166	76	826
0%		545	57	143	114	957	38	216	24	59
5%		85	56	82	328	485	53	248	23	35
10%		96	65	79	294	1,333	18	260	267	366
20%		1,864	110	468	421	5,540	31	608	519	600

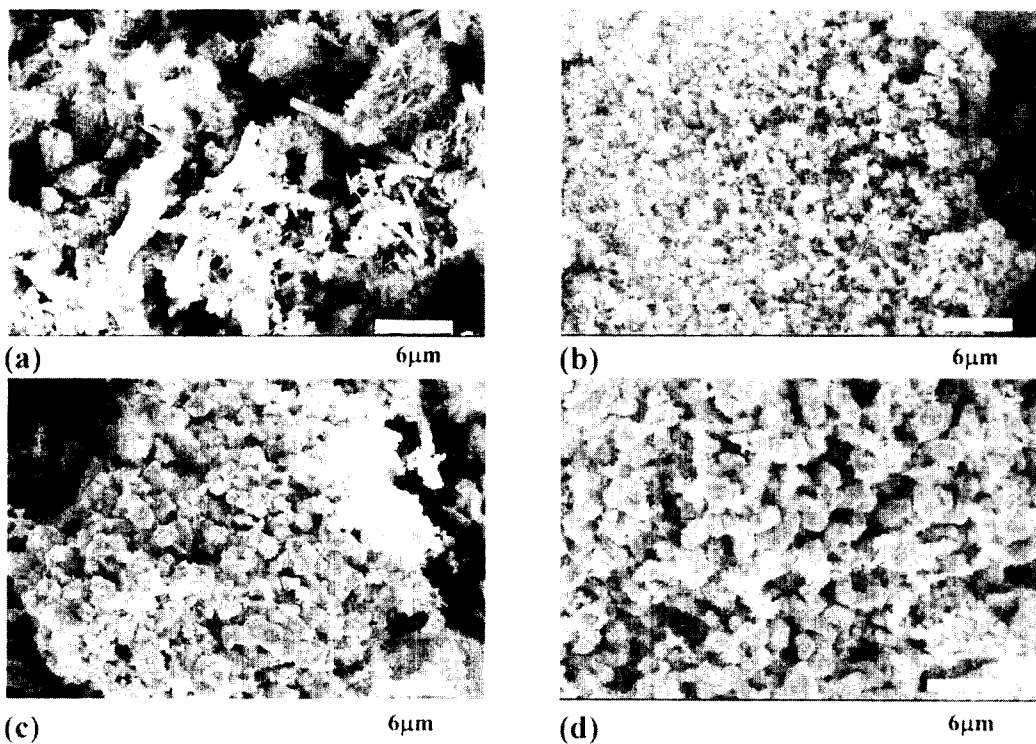


Fig. 4. SEM photographs of tantalum deposits on the reduced product.(×2000).

일반적으로 반응온도나 환원제에 따라 반응물질들의 물리적 접촉에 의해 환원반응이 진행되는 관계로 환원제의 양이 적을 경우 위의 식과 같이 원료물질인 K_2TaF_7 이 완전한 반응이 일어나지 않고 챔버내의 잔류산소와 만나 산화물형태로 존재한다.

반응이 끝난후 반응물을 증류수로 녹여 분말을 회수할 때 이러한 산화물은 증류수에 녹지 않기 때문에 최종 회수된 분말내에 존재하며 불순물의 농도를 높이는 원인이 된다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 Na 양이 5% 과잉첨가 되었을 때 불순물의 피크가 급격히 감소하였음을 알 수 있었으며 Bose³⁾ 등의 보고서와 유사함을 알 수 있었다. 하지만 Na 첨가량이 5%이상일 때 일부 Ta_2N 이나 K_2TaO_3 불순물 피크들을 관찰하였다. 이러한 불순물 피크는 용기내의 잔류산소의 영향도 있겠지만 bulk 상태의 Na 장입시 잘게

절단하여 장입하지만 bulk 내부에 존재하는 기공내의 산소나 질소가 생성물 내부로 유입된 것으로 생각된다. 또한 Na 첨가량이 많으면 환원 반응후 미반응한 Na는 반응용기내의 냉각존에 증착되며 반응 후 반응용기 개폐시 폭발등의 큰 문제를 야기시킨다. 따라서 본 실험에서는 Na량이 5% 과잉첨가시 최적의 조건임을 알 수 있었다. 또한 본 실험에서 반응용기내의 산소나 질소의 제어 면에서 반응용기내의 진공도를 높이고 중간물질과 원료물질의 전처리등을 통해서 산화물이나 질화물등의 불순물 유입에 관한 문제점을 해결할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 미량불순물의 혼입 정도와 회절피크 면 등을 고려해 볼 때 실제 상용 조업현장에서 실시하고 있는 탈산, 탈수소 처리나 고온용융염에 내식성이 우수한 고Ni계 합금의 반응용기사용, 미반응 원료물질이나 불화물, 산화물의 제거를 위한 후처리를 실시한다면

Table 2. Effect of the yield and partial size of the Ta powder on the reduced product.

Na excess	Yield(%)	~325mesh(%)	325~200mesh(%)	200mesh~(%)
-20%	65.71	70.39	9.58	20.03
-10%	67.62	85.32	13.44	1.24
0%	71.02	80.01	8.80	11.19
5%	81.20	78.00	3.98	18.02
10%	93.12	60.00	17.41	22.59
20%	94.80	52.94	14.67	32.39

보다 순도높은 Ta분말이 제조될 것으로 예상된다.

3.2. 화학분석

Table 1은 MR법에 의해 제조된 Ta분말의 ICP 분석 결과 화학조성을 나타낸다.

Table 1에서 보는바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우 대부분 미량 불순물의 화학조성이 상용 탄탈륨 분말에서 요구되는 허용범위 내에 존재함을 알 수 있다.

그러나 Na 첨가량이 10~20% 적은 경우 미반응한 K_2TaF_7 의 원료물질로 인하여 K의 양이 매우 높게 나타났으며 환원제량이 증가함에 따라 원료물질은 완전히 환원되었으며 K는 급격히 감소하였다. 또한 Fe, Cr 등 일부 원소들의 혼입이 확인되는데 이는 본 실험에 사용된 STS계 원료 및 반응용기가 고온 용융염에서 장시간 노출됨에 따라 부식에 의한 혼입으로 추정된다.

3.3. 입도 및 형태학적 분석

Fig. 4는 Na 첨가량에 따른 Ta 분말의 전자현미경 사진을 보여준다. 그림에서 보는바와 같이 Na량이 증가함에 따라 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 하지만 Na량이 20% 부족한 경우 원료물질이 전체적으로 환원되지 않고 일부 미반응한 K_2TaF_7 이 반응 중간단계인 침상으로 형성되었다. 또한 10% 부족한 경우 대부분 환원반응이 일어났지만 분말의 입자크기가 0.2~0.3 μm 로 매우 미세하였으며 Na 첨가량이 20%로 과잉첨가시 분말의 입자크기는 5~6 μm 로 크게 증가하였다.

현재 가장 널리 사용되는 상용 탄탈륨 분말의 평균 입도는 2~4 μm 정도이며 이러한 견지에서 볼 때 본 실험의 최적조건은 Na량이 5% 과잉 첨가되었을 때 3~4 μm 로 가장 양호한 분말 입도를 나타내었다.

입자의 크기를 제어하는 방법으로는 여러 가지가 있는데 Boss⁵⁾ 등은 반응온도가 낮고 회석제 양, 즉 KCl과 KF가 많을수록, 그리고 Na 첨가량이 감소하면 분말의 입도는 미세화 된다고 보고하였다. 이는 반응온도가 낮을 경우 석출 분말 입자들의 핵생성이 용이하지 않고 회석제 양이 많을수록 입자의 성장을 방해하므로 석출분말이 미세화된다고 보고하고 있다.

Table 2에서는 Na 첨가량에 따른 Ta 분말의 평균 입자 크기를 나타낸다. 표에서 보는바와 같이 325mesh(45 μm) 이하의 미세한 분말은 Na 첨가량이 증가할수록 감소하였으며 반대로 200mesh(75 μm) 이상의 조대한 분말은 증가하였음을 알 수 있었다.

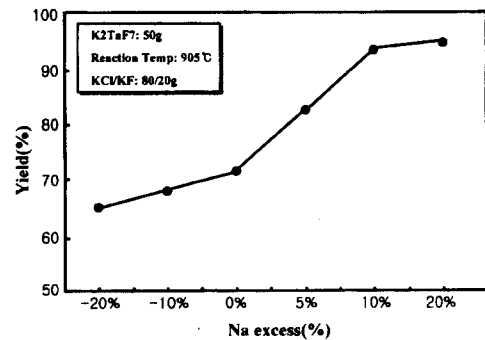


Fig. 5. The influence of the reduced product on the Ta powder yield.

따라서 표에서 보는바와 같이 Na 첨가량이 증가할수록 분말의 입자크기는 증가함을 알 수 있었다.

3.4. 회수율

Fig. 5는 Na 첨가량에 따른 Ta분말의 회수율을 나타내며 위의 Table 2에서 보는바와 같다. Na 첨가량이 증가함에 따라 65%에서 94%로 Ta분말 회수율은 크게 증가하였다.

Fig. 5에서 보는 바와같이 Na 첨가량이 20% 부족한 경우 원료물질중의 Ta가 환원제량의 부족으로 완전히 반응하지 않으므로 회수율이 매우 낮게 나타났음을 알 수 있었으며 Na 첨가량이 증가함에 따라 94%까지 증가하였다.

본 실험에서 회수율이 100%에 미치지 못하는 이유는 크게 두가지 원인으로 추정된다. 하나는 본 실험에서 반응용기 내에서 환원반응시 K_2TaF_7 의 원료물질이 Na 환원제와 완전히 반응하지 않고 일부 미반응한 K_2TaF_7 이 침출된다. 따라서 반응조건을 최적화함으로써 회수율을 증가시킬 수 있으며, 다른 하나는 반응 후 반응물에서 Ta분말을 회수시 수세를 수차례 실시함으로써 이때 많은 양의 미세한 Ta분말이 유실되므로써 회수율을 저하시킨다.

회수율에 관한 연구보고는 실험방법 및 조건에 따라 매우 다양하게 발표가 되었는데 Bose⁵⁾ 등은 Na 첨가량이 과잉 5%일 때 가장 우수하다고 발표하였다. 이는 본 실험에서 보는 바와 같이 Na량이 과잉 5%에서 입도, 순도 및 형태학적 면을 고려해 가장 우수한 조건으로 생각된다.

4. 결 론

탄탈륨 분말 제조시 분말제조에 필요한 기초자료를 얻고

자 원료물질로써 K_2TaF_7 , 회석제로써 KCl과 KF, 환원제로써 Na를 사용하여 MR법에 의한 환원제, 즉 Na 첨가량에 따른 회수 탄탈륨 분말의 미량불순물의 거동, 입도 및 회수율을 비교, 검토하므로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) X선 회절분석 결과 일반 상용화 탄탈륨 분말의 주피크와 일치함을 알 수 있었으며 Na 첨가량이 20% 부족할 경우 미 반응한 K_2TaF_7 이 침상 및 다양한 형태로 석출되었으며 일부 Ta_2N , $KTaO_3$ 의 불순물을 관찰할수있었다. 따라서 환원제 양, 최적의 반응조건 및 반응용기내의 잔류산소를 제거한다면 보다 좋은 Ta 분말을 회수할 수 있을 것으로 생각된다.

2) ICP 분석결과 본 실험에서 얻어진 탄탈륨 분말은 일반 상용화 탄탈륨 분말에 비해 불순물의 혼입정도가 약간 높게 나타났으며 특히 산소와 수소의 혼입정도가 높게 나타났다. 따라서 차후 반응용기내의 진공도를 높이고 원료물질 및 환원제의 전처리와 실험 후 얻어진 분말의 후처리를 통해서 불순물의 혼입을 개선할 수 있을 것으로 생각된다.

3) Na 첨가량이 증가함에 따라 Ta 분말의 평균입도는

증가하였으며, 5% 과잉첨가시 평균 Ta 분말 입도는 3~4 μm 정도로 가장 양호한 입도 분포를 관찰할 수 있었다.

4) 물리적 접촉에 의한 환원반응이 진행되는 MR법에 의한 탄탈륨 분말의 회수율은 Na 첨가량이 증가함에 따라 65%에서 94%까지 증가하였다.

참고문헌

1. V.I. Kontantinov, S.I. Sklyarenko and E.A. Kholesbes, Poroskovaya Met. Acad. Nank SSRI, No. 4, 47 (1961).
2. S.C. Jain, D.K. Bose and C.K. Gupta, Trans. Indian Inst. Met., No. 24, 1 (1971).
3. D.K. Bose, J.C. Sehra and P.K. Jena, Trans. Indian Inst. Met., No. 23, 1 (1970).
4. R. Hähn and D. Bahrens: U.S. Patent 4, 347, 084 (1982).
5. Chang, U.S Patent 2, 927, 855 (1960), U.S Patent 5, 234, 491 (1993).