Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 10, No. 5, 2003

원료물질과 환원제의 외부공급에 따른 탄탈륨 분말의 제조 및 특성

윤재식 · 박형호 · 배인성 · 김병일*
희유금속 소재 연구소, *순천대학교 재료 · 금속공학과

Production of Tantalum Powder and Characteristics by External Supply of Feed Material and Reductant

Jae Sik Yoon, Hyeoung Ho Park, In Seong Bae and Byung Il Kim*
Korea Research Institute of Rare Metals, Sunchon 540-742, Korea
**Material Science and Metallurgical Engineering Sunchon National University, Sunchon 540-742, Korea*
(Received 31 August 2003 ; Accepted form 6 October 2003)

Abstract This study examined the correlation of various operational factors including reaction temperature and the quantity of reductant and diluent with the characteristics of powder using K_2TaF_7 as feed materials, Na as a reductant and KCl/KF as a diluent. Also to control the particle size and shape, external supply system developed, it can provide a feed material and a reductant at a fixed quantity and evaluated the characteristics of tantalum powder. When the external supply system was applied instead of the batch type process that charges feed material, reductant and diluent at the same time, it was possible to induce regular reduction reaction between feed material and reductant, which increased the recovery rate and reduced the mixture of impurities. In particular, the application of the external supply system enabled the control of reaction temperature and reaction speed according to the feeding rate of feed material during reduced reaction, and resultantly it enabled the manufacturing of granular-shaped powder with a regular granularity of 2~3 μm and purity of 99.5%.

Keywords : Ta powder, External supply, Feed material, Reductant, Diluent, Granular-shaped powder

1. 서 론

본 연구에서는 원료물질로서 K_2TaF_7, 환원제로서 Na, 그리고 희석제로는 KF와 KCl를 이용하여 탄탈륨 분말제조시 분말특성과 조업인자와의 상관성을 규명하여, 최적 환원조건을 확립하고자 하였다. 현재 커패시터에 사용되는 탄탈륨 분말은 구형의 분말형태를 유지하면서 2~3 μm의 균일한 입도와 99.5% 이상의 순도가 요구된다. 특히 탄탈륨 분말의 순도는 회수된 분말에 적절한 산세, 탈산 및 열처리 공정을 적용함으로서 가능하다는 것을 알았다[5]. 또한 회수분말의 입형 및 입도에 영향을 미치는 인자에는 첨가된 환원제 양을 비롯하여 반응온도, 희석제 첨가량 등 여러 인자가 있었다. 그러나 앞선 연구결과[1-4]에서 보듯, 입도와 입형은 상기 언급된 여러 조업인자를 통해서 어느 정도 제어할 수는 있으나, 전체적으로 균일한 입도와 입형을 제어하는데 어려움이 노출되었다. 이는 상기 실험의 경우, 원료물질, 환원제 및 희석제를 모두 반응용기에 장입하여, 공정을 진행하는 batch type process[1-4]에서는 원료물질, 환원제 그리고 희석제를 반응용기에 장입함으로서 환원반응을 실시한바 원료물질과 환원제의 반응에 따른 반응온도와 속도를 제어할 수 없게 되기 때문에 균일한 입도와 입형제어에 한계점이 있는 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 반응온도와 속도를 제어할 수 있도록 원료물질과 환원제를 외부에서 공급하는 방법을 사용하여 균일한 입도와 입형을 가지는 탄탈륨 분말의 제조를 시도하였다.

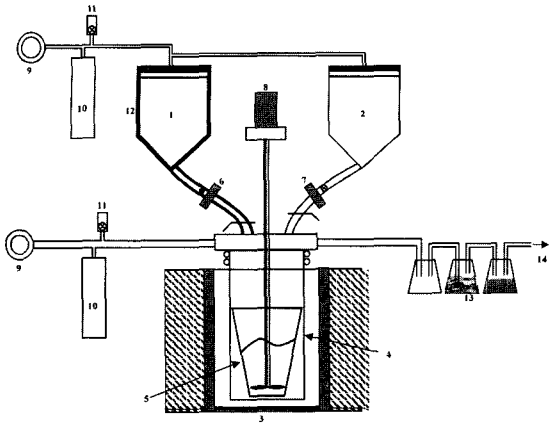

Fig. 1. Schematic diagram of Ta powder production equipment by external continuous supply system.
1. Na Tank 2. Feed material Tank 3. Furnace 4. Reaction Chamber 5. Reaction Holder 6. Quantitative valve of reductant 7. Quantitative valve of feed material 8. Stirrer 9. Vacuum pump 10. Ar gas 11. Flow Meter 12. Heating Tape 13. Filtering 14. Gas out

2. 실험 방법

그림 1은 본 실험에서 적용한 실험장치도이며 그림에서 보듯, 환원제와 원료물질을 외부에서 공급함으로써 반응속도와 내부 반응온도를 환원제와 원료물질의 공급속도에 따라서 제어할 수 있도록 하였다. 한편 본 실험에 적용한 조건은 이전의 연구에서[1-4] 얻어진 조건들 중, 비교적 균일한 입도와 입형을 보인 조건을 택하여 실험을 진행하였다.

즉, 반응온도는 850°C, 원료물질과 희석제량의 비는 1 : 1로 하였으며, 환원제의 양은 원료물질을 충분히 환원시킬 수 있도록 이론화학량에 1% 만큼을 과잉으로 첨가하였다.

이후, 본 실험에 적용한 실험공정를 대략적으로 기술하면 다음과 같다. 먼저 반응용기에 희석제로서 KCl과 KF를 4 : 1 무게비로 하여 총량이 1000 g이 되게 장입한다. 이후 10^{-3} torr까지 진공을 실시한 후, 챔버 내 잔존 산소량을 최소화하기 위해 진공 및 Ar 가스의 주입, 배출에 관한 일련의 조작을 3회에 걸쳐 실시하였다. 이 후, 반응온도를 목적온도인 850°C까지 가열하여 1시간 동안 유지한 후, 원료물질과 환원제를 외부 용기로부터 동시에 장입하였다. 원료물질의 공급은 screw type으로 회전수에 따라 정량적으로 공급되게 하였으며, 환원제는 액체 정량펌프를 이용하여 일정하게 공급하였다. 본 실험에 사용된 원료물질과 환원제는 각각 1000 g, 323 g이었으며, 원료물질과 환원제의 공급속도를 100 g/min, 33 g/min으로 하여 10분간 일정하게 장입하였다. 금속 Na는 장입하기 전 200°C에서 충분히 용융하여 사용하였다. 한편 본 연구에서는 장입물간의 반응을 촉진시키기 위해 외부에 설치된 교반기를 이용하여 교반을 실시하였다. 교반 조건은 반응용기 최하부에서 약 10 mm 상부에 띄우고 교반속도, 70~80 rpm으로 교반하였다. 교반시간은 원료물질의 공급 30분전부터 시작하여 장입이 완료되면 이후 1시간더 교반을 실시하였다. 교반이 완료되면 반응물에서 교반기를 분리하고 반응물의 정착을 위해 1시간 동안 목적온도에서 유지하였다. 따라서 반응이 종료되면 로의 온도를 상온까지 냉각한 후 반응용기 내에 석출된 시료를 회수하여, 후처리를 실시하였다.

후처리의 중, 먼저 미 반응 Na 및 염 등을 제거하기 위해 메탄올 및 증류수로 수차례 수세하였으며, 이후 산세를 실시하였다. 적용된 산세공정[5]은 20% ($HCl+HNO_3$)으로 1시간 산세하고 증류수로 세척한 후 8%H_2SO_4+8%$Al_2(SO_4)_3$ 용액에 3시간 동안 산세처리한 후 2%H_2O_2+1%HF에서 1시간 산세를 실시하였다. 이와 같은 산세 공정이 끝나면 증류수로 수차례 세척을 실시하고 마지막으로 아세톤으로 세척 후, 80°C의 진공 건조로에서 6시간 건조시켰다. 진공건조시킨 분말은 회수하여 환원제로 Ca를 첨가하여 900°C에서 5시간 탈산처리를 실시하고 1300°C에서 진공열처리를 3시간 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학 및 X-선 회절 분석

표 1은 본 실험에서 얻어진 탄탈륨 분말에 대하여 후처리를 실시한 후 불순물들의 화학분석결과이다. 표에서 보듯, K와 O를 비롯하여 Fe, Cr, Ni 등의 함량이 원료물질과 환원제, 희석제를 혼합 장입하여, 환원반응을 진행하였던 batch type결과에 비해 훨씬 적게 함유되었음이 확인된다. 이는 본 실험의 경우, 원료물질과 환원제를 외부에서 정량적으로 공급함에 따라 환원반응 시 반응온도의 급격한 상승을 방지할 뿐 아니라 원료물질의 환원반응이 균일하게 진행되었기 때문으로 판단된다. 산소 역시 외부공급장치를

Table 1. Chemical compositions of Ta powder produced by external continuous supply system. **(unit : ppm)**

Condition \ Impurity	Fe	Cr	Ni	Ca	Na	K	O	Remark
Commercial	<50	<10	<10	<20	<10	<50	<3,000	
Water washing	240	72	45	126	324	2,032	16,327	Batch type*
Water washing	85	27	16	136	123	863	12,783	
Acid washing	<50	<10	<10	118	<10	85	9,630	External
Deoxidation	<50	<10	<10	670	<10	<50	<3,000	supply
Heat treatment	<50	<10	<10	<20	<10	<50	<3,000	

*Reduction conditions (Temperature; 850℃, Na reductant; 1% excess, ratio of feed material/diluent; 1 : 1)

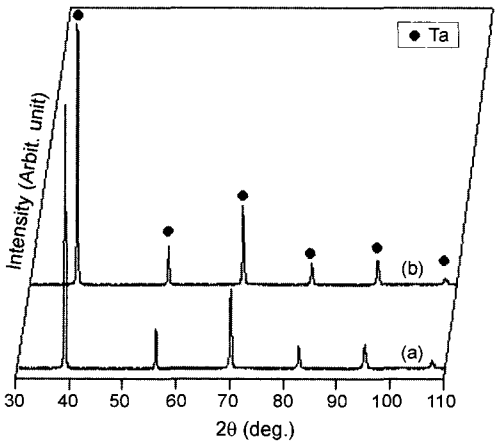

Fig. 2. The X-ray patterns of Ta powders produced by external continuous supply system.
(a) standard sample and (b) experimental sample

사용할 경우 적게 나타냈는데, 이는 원료물질과 환원제를 혼합하여 장입하는 batch type의 경우, 환원제로 사용하는 벌크 상의 Na에 의해 혼입되는 경우가 있으나, 외부공급방식에서는 환원제를 외부용기에서 미리 용해하여 액체 Na를 주입하기 때문에 산소의 혼입이 적은 것으로 사료된다. 특히, 열처리 공정 후, 화학분석결과 상용 탄탈륨 분말에 비해 우수한 순도를 나타냈다.

그림 2는 본 공정에 얻어진 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 그림에서 보듯, 미량 화합물상에 의한 불순피크는 관찰되지 않고, 전 범위에 걸쳐 표준샘플과 동일한 탄탈륨 분말을 얻을 수 있었다.

3.2. 입도 · 형태학적 분석 및 회수율

그림 3과 4는 본 실험에서 얻어진 탄탈륨 분말과 batch type process에 의해 제조된 탄탈륨 분말의 SEM 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 원료물질과

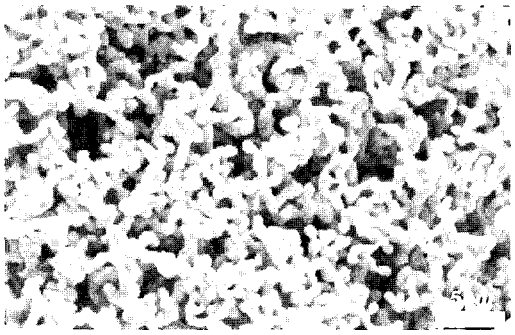

Fig. 3. SEM photographs of Ta deposits produced by external continuous supply system.

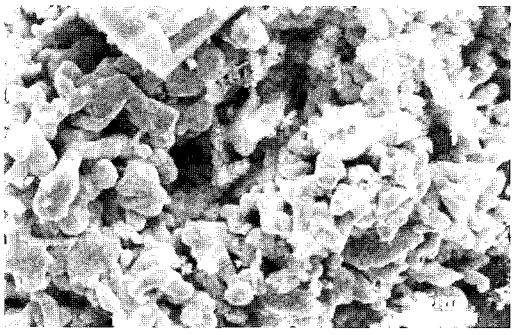

Fig. 4. SEM photographs of Ta deposits produced by batch type process.

환원제를 혼합하여 장입하였던 batch type process에 비해 매우 균일한 입도와 입형을 갖는 탄탈륨 분말이 제조되었음이 확인되었다. 이는 batch type의 경우 원료물질과 환원제를 미리 반응용기에 장입한 후, 목적온도까지 상승시켜 환원반응을 유도함으로서 반응용기 내의 온도와 반응속도의 제어가 어렵게 된다. 따라서 반응온도에 영향을 받는 입도와 입형의 제어가 어렵게 되며 결과적으로 균일한 입도와 입형을 갖는 분말의 제조를 기대하기 어렵다.

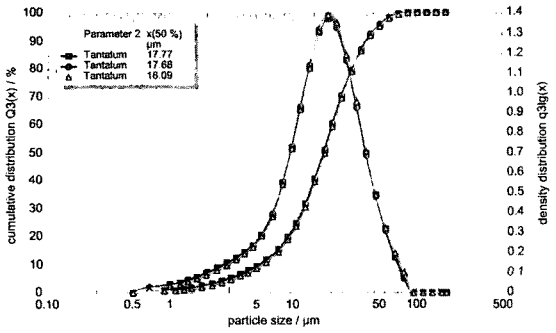

Fig. 5. Particle size distribution of tantalum powder.

즉, 사진에서 알 수 있듯이 외부공급에 의해 제조된 탄탈륨 분말의 경우 개개의 탄탈륨 분말의 입도는 약 2~3 μm로 매우 균일하게 분포되었으며, 입형 역시 구형의 균일한 형상을 유지하였다. 입도분포도를 알아보기 위해서 HELOS/KF-MAGIC 장비를 이용하여 전체시료를 균질하게 섞은 후 약 1 g 정도를 5 bar의 압력과 100 mbar의 진공노즐을 이용하여 3회 분취하여 횟수에 따른 평균값을 측정하였으며, 전체적인 입도분포를 측정한 결과는 그림 5와 같다. 그림에서 알 수 있듯이 제조된 탄탈륨 분말는 15 μm의 평균입도가 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다. 균일한 입도 분포는 분말의 흐름성을 향상시키며 콘덴서 제조시 중요한 인자가 된다.

또한 회수율 면에 있어서도 batch type의 경우, 미반응 원료물질과 불균일한 입도 등으로 인해 약 80%의 회수율을 보였지만, 외부공급에 의해 제조된 경우, 90% 이상의 회수율을 보였다. 이는 일부 미세분말들이 수세 및 후처리시 유실된 점을 감안 할 경우, 비교적 높은 회수율이다.

상기한 바와 같이 본 연구에서 고안한 외부물질 공급시스템의 경우에서 보다 균일한 특성의 분말제조가 가능해진 이유는 목적온도 도달 후, 원료물질과 환원제를 외부공급장치를 통해 정량적으로 공급함으로서 반응용기 내의 온도의 제어가 용이함에 따라 분말의 입도와 입형을 효과적으로 제어할 수 있었다고 사료된다.

반면, batch type의 경우 원료물질과 환원제를 미리 반응용기에 장입한 후, 목적온도까지 가열하여 환원반응을 유도함으로서 반응용기 내의 온도와 반응속도의 제어가 어렵게 된다. 따라서 반응온도에 영향을 받는 입도와 입형의 제어가 어렵게 되며 결과적으로 균일한 입도와 입형을 갖는 분말의 제조를 기대하기 어렵다.

Table 2[1-4]. Estimation of tantalum powder producted by batch type and external supply.

	Batch type process	External supply process	Standard sample
Purity	98%Ta	99.5%Ta	>99.5%Ta
Particle size	3.5	2.4	1.3
Morphology	plate, sphere	sphere	sphere
Yield	80%	>90%	>95%

표 2는 앞에서 언급한 batch type과 외부물질 공급장치에서 제조된 탄탈륨 분말의 특성을 종합적으로 비교 · 분석하였다.

4. 결 론

회수된 탄탈륨 분말의 입도와 입형을 보다 효과적으로 제어하기 위해, 반응온도와 속도의 제어가 용이하도록 원료물질과 환원제를 외부에서 정량적으로 주입한 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 환원반응 동안 원료물질의 공급속도에 따라 반응온도와 속도의 제어가 가능함으로서 균일한 입도와 입형을 갖는 탄탈륨 분말을 제조할 수 있었다. 특히 원료물질과 환원제의공급속도를 각각 분당 100 g, 33 g씩 주입하였을 때 SEM 사진에서 나타난 바와 같이 2~3 μm의 균일한 입도를 갖는 구형의 분말을 얻을 수 있었다.

2) 외부물질공급시스템을 적용할 경우, 원료물질과 환원제간의 균일한 환원반응의 유도가 가능함으로서 원료물질과 환원제를 동시에 장입하는 시스템에 비해 미반응 원료물질이 없으며, 미량불순물의 혼입도 현저하게 감소하였다.

참고 문헌

1. 윤재식, 박형호, 배인성, 김병일 : 한국재료학회지, **Vol. 11**, No. 12 (2001) 1,047.
2. 윤재식, 박형호, 배인성, 김병일 : 한국재료학회지, **Vol. 12**, No. 9 (2001) 706.
3. 윤재식, 박형호, 배인성, 정성만, 김병일 : 분말야금학회지, **Vol. 9**, No. 5 (2002) 315.
4. J. S. Yoon, H. H. Park, I. S. Bae and B. L. Kim, The Japan Institute of Metals, **Vol. 66**, No. 7, (2002) 735.
5. S. C. Jain, D. K. Bose and C. K. Gupta, Trans. Indian Inst. Met., No. 24, 1 (1971).