

MR-EMR 복합공정에 의한 탄탈륨분말의 제조시 온도변화에 따른 분말의 특성

배인성 · 윤재식 · 박형호 · 윤동주* · 이민호** · 설경원*** · 김병일****

희유금속소재연구소, *한려대학교 신소재공학과

**전북대학교 치과대학 치과재료학교실 및 구강생체과학연구소

전북대학교 신소재공학부, *순천대학교 재료금속공학과

Characteristics of Powder with Change of Temperature in Production of Tantalum Powder by MR-EMR Combination Process

In Seong Bae, Jae Sik Yoon, Hyeoung Ho Park, Dong Joo Yoon*, Min Ho Lee**,
Kyeong Won Seol*** and Byung Il Kim****

Korea Research Institute of Rare Metals, Suncheon 540-742, Korea

*Dept. of Advanced Material Engineering Hanlyo Univ., Kwangyang 545,704, Korea

**Dept. of Dental Materials and Institute of Oral Bioscience School of Dentistry,
Chonbuk Nat. Univ., Chonju 561-756, Korea

***Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk Nat. Univ., Chonju 561-756, Korea

****Material Science and Metallurgical Engineering, Suncheon Nat. Univ., Suncheon 540-742, Korea

(Received 3 November 2003 ; Accepted form 25 November 2003)

Abstract In the conventional metallothermic reduction (MR) process for obtaining tantalum powder in batch-type operation, it is difficult to control morphology and location of deposits. On the other hand, a electronically mediated reaction (EMR) process is capable to overcome these difficulties and has a merit of continuous process, but it has the defect that the reduction yield is poor. MR-EMR combination process is a method that is able to overcome demerits of MR and EMR process. In this study, a MR-EMR combination process has been applied to the production of tantalum powder by sodium reduction of K_2TaF_7 . The total charge passed through external circuit and average particle size (FSSS) were increased with increasing reduction temperature. The proportion of fine particle (-325 mesh) was decreased with increasing reduction temperature. The yield was improved from 65% to 74% with increasing reduction temperature. Considering the charge, impurities, morphology, particle size and yield, an reduction temperature of 1,123 K was found to be optimum temperature for MR-EMR combination process.

Keywords : Tantalum powder, Metallothermic reduction, Electronically mediated reaction, Reductant, Charge, yield, Particle size

1. 서 론

탄탈륨(tantalum : Ta)은 용점이 높고 연성 및 내식성 등의 우수한 기계적, 물리적 특징으로 인해 전기, 전자, 화학공업 분야를 비롯한 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있는 금속이다¹⁾. 특히 탄탈륨은

모든 금속중 가장 안정한 양극산화피막을 형성시킬 수 있는 특성이 있기 때문에 현재 소형 콘덴서의 양극소재로 널리 이용되고 있으며 매년 그 사용량이 급격히 증가하고 있다.

이러한 탄탈륨의 용도와 비율은 콘덴서용으로 약 55%, 초경공구 및 절삭공구용으로 약 30%, 기타(광

학용, 내열내식용 등) 약 15% 정도가 이용된다. 탄탈륨 콘덴서의 경우 고체소결형이 95%를 점유하며, 초경공구용에는 탄탈륨카바이드(TaC)형태로 사용되고, 광학렌즈의 재료로는 고굴절, 저분산 유리에 첨가제로 이용된다. LiTaO_3 의 형태로 중간주파증폭회로용 필터, 비디오디스크(video disk)용 표면과 공진자 등에 이용된다. 또한 내식재로서 기기의 부식방지액, 가스접촉 부분의 라이닝으로 이용되며, 내열재로서 고온 고진공을 요하는 고순도 금속의 가열로, 가스터빈 등에 이용되고, 1300°C 이상이 요구되는 로제에 내화합금의 원료로 사용되고 있다.

이와 같이 탄탈륨은 그 용도가 점차 확대되고 있고, 수요도 매년 10%이상 증가하고 있는 추세이지만 국내에는 원료로 사용되는 탄탈륨분말의 제조공장은 아직 없으며 수요 전량을 수입에 의존하고 있고 탄탈륨분말 제조기술 또한 전무한 상태이다.

현재 전자산업용 전해콘덴서에 사용되는 탄탈륨분말의 상업적인 제조공정은 K_2TaF_7 을 Na에 의해 환원하는 금속열환원공정(Metallothermic Reduction; 이후 MR로 표기)으로 제조되고 있다²⁾. 그러나 이러한 제조공정은 제조방식이 회분식(batch-type) 조업인 관계로 많은 시간이 요구되어 생산효율이 낮고, 반응용기내에서 원료물질(K_2TaF_7)과 환원제(Na)가 직접적인 접촉에 의해 반응이 일어나므로 반응부위의 제어가 어렵다. 또한 석출물이 반응용기벽에 고착되므로 회수가 용이하지 않고, 전력소비가 많을 뿐 아니라 원료물질과 환원제 및 회석제 등을 매회 새로이 장입해야 하는 등의 고비용 저효율의 생산방식이 큰 문제점으로 남아 있다. 따라서 고순도의 탄탈륨의 생산성을 향상시키기 위해서는 석출물의 형태와 반응부위의 제어 및 공정의 연속화 등에 관한 연구가 절실히 요구되고 있다.

최근 Sadoway³⁾ 등은 탄탈륨분말 제조시 원료물질과 환원제가 물리적으로 직접 접촉하지 않고서도 전자의 이동에 의해 환원반응이 진행하여 석출분말의 위치제어 및 연속공정이 가능한 도전체매개반응공정(Electronically Mediated reaction; 이후 EMR로 표기)을 제안하였다. 그러나 그의 연구는 단지 반응의 이동경로에 주안점을 두었을 뿐, 실제 상용화에 필요한 석출분말내 미량 불순물의 거동이나 입도, 형태 등에 관한 복합적인 연구결과는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 연속공정이 가능하고 반응

기구가 전자이동에 의해 석출물의 위치를 제어할 수 있음에 착안하여 EMR공정에 의해 다수의 예비실험을 실시하였다. 그러나 회수분말들의 특성을 검토한 결과 회수율에 있어서 상용 탄탈륨 제조법인 MR공정에 비해 이론적인 석출량의 약 30% 정도에 지나지 않아 상용화에 적용하기에는 곤란하다는 문제점이 노출되었다. 따라서 본 연구에서는 상기 문제점들을 해결하기 위한 새로운 제조방법을 모색한 바, 환원제 위치를 변화시킴으로서 기존 제조공정인 MR공정의 단속적 조업과 EMR공정의 연속공정을 접목시킨 새로운 제조방법인 MR-EMR 복합공정에 대한 연구를 수행하므로써 EMR공정의 낮은 회수율을 향상시키고, 이의 상업화 적용성의 가능여부를 검토하고자 본 실험을 실시하였다.

2. 환원반응 기구 및 제조공정

2.1. 환원반응기구

2.1.1. 물리적 접촉 기구

Fig. 1은 탄탈륨의 환원반응에 대한 기존 반응기구 해석을 보여준 모식도로서, 용융염내에서 탄탈륨의 환원반응을 원료물질과 환원제간의 단순한 물리적 접촉기구로서 해석하였다⁴⁾. 즉, Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 금속환원제가 site I에서 site II로 이동되는 요인을 금속 표면상의 모세관 현상이나 크롤링(crawling) 형태로 이동하는 현상으로 설명하였다. Fig. 1(b)는 이러한 금속 환원제의 이동에 따른 화학반응을 나타낸 것으로 금속 환원제가 모세관 현상이나 크롤링 형

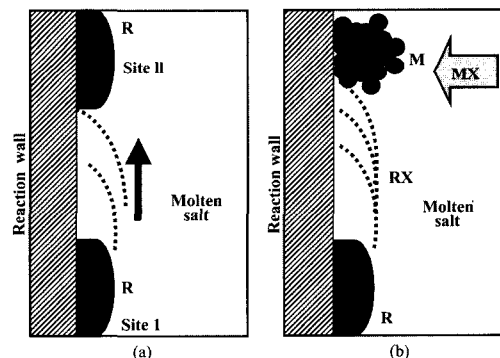


Fig. 1. Transport mechanisms of metal along the metal/molten salt interface of MR process.

(a) pathway of reductant : physical transfer

(b) chemical reaction : $\text{MX} + \text{R} \rightarrow \text{M} + \text{RX}$

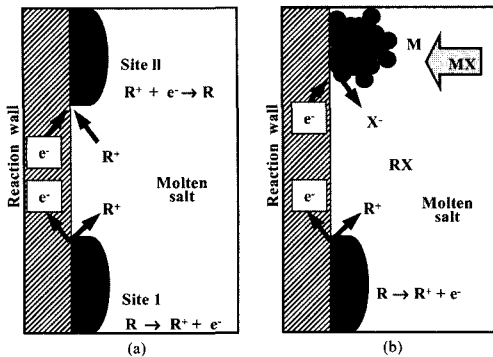
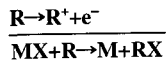


Fig. 2. Transport mechanisms of metal along the metal/molten salt interface of EMR process.

(a) pathway of reductant : electrochemical transfer

(b) chemical reaction : $MX \rightarrow M^+ + X^-$



태로 이동하여 환원대상 금속과의 물리적 접촉에 의해 반응이 진행함을 보여주고 있다. 그러나 이러한 해석은 전기화학적 반응에 대해서는 전혀 고려하지 않은 것이다.

2.1.2. 전자이동 기구

Fig. 2는 sadoway에 의해 제안된 전자이동에 의한 환원반응기구에 대해 설명한 것이다⁵⁾. 전자이동에 의한 환원반응기구의 해석에 있어서 금속 환원제의 이동 경로를 보면, Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 금속 환원제가 용융되면서 금속이온과 전자를 발생하게 되는데 이때 발생한 전자가 반응기벽을 매체로 이동하게 되는 원리이다. Fig. 2(b)는 전자이동에 의한 석출금속의 생성과정을 설명한 것으로 금속 환원제가 용융되면서 생성된 전자가 반응기벽을 매체로 이동하여 환원대상금속과 반응하여 금속이 석출되는 것을 보여주고 있다.

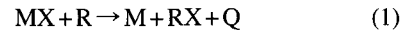
2.2. 제조 공정

2.2.1. 금속열환원공정(Metallothermic reduction : MR)

금속의 염화물, 산화물 및 불화물들을 환성이 큰 금속으로 환원하여 원하는 금속을 제조하는 금속열 환원공정은 환원금속과 산소, 염소, 및 불소 등과의 친화력 차이에 기반을 두고 있다. 이러한 방법은 1850년대에 처음으로 시도되어 급속도로 발전하였으며 Ta, Nb, V 등 희유금속 제련에 널리 사용되었다.

금속에 의한 환원반응은 일반적으로 다음과 같이

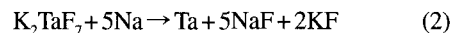
나타낼 수 있다.



여기서 M은 환원대상 금속, R은 환원금속, X는 산소 또는 할로겐 원소, Q는 반응으로 발생하는 반응열을 나타낸다. 상기 반응의 진행여부는 R의 X에 대한 친화력에 의해 좌우되는데 대부분의 경우 어떠한 원소에 대한 금속의 친화력은 그 성분과 금속이 화합물을 형성하는 과정에서 발생하는 자유에너지 변화로서 판단한다. 산화물의 경우 환원력이 강한 금속은 Ca, Mg, Al 순이고, 염화물의 경우는 Na, Ca, Mg 순이며, 불화물은 Ca, Na, Mg 순이다. 환원반응 과정에서 생성되는 열(Q)은 경우에 따라서는 일단 반응이 시작되면 외부가열이 필요없을 정도로 다량의 열이 발생한다. 심한 경우에는 반응이 너무 격렬하여 온도가 조업 최적조건에서 크게 벗어나게 되는데 이러한 상황을 방지하기 위해 반응물에 적당한 희석제(KCl, KF, NaCl 등)를 첨가하여 단위부피당 반응열을 저하시킨다. 이러한 희석제는 반응열 조절 뿐 아니라 반응물질의 점도조절제로서 역할도 한다.

이와 같이 원료물질과 환원제 사이의 물리적 접촉에 의해 환원반응이 진행되는 금속열환원공정의 대표적인 예를 들면 다음과 같다.

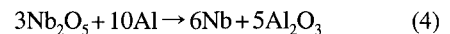
훈터공정(Hunter process)



크롤공정(Kroll process)



알루미늄 열환원공정(Aluminum thermic reduction process)⁽⁶⁻⁸⁾

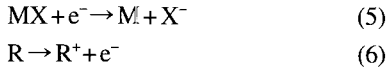


이러한 금속열환원공정에서 열역학이나 속도론적인 공정제어에 관한 상당한 연구결과로 소재공정이 최적화되어 회분식의 생산성이 향상되고 있다. 그러나 밀폐용기 중에서 반응이 진행되므로 용기내 반응에 대한 해석이 어렵고, 반응화학종을 분자로 취급하는데 그쳐 반응생성물의 부차부위나 형태의 제어 등에 대해서는 아직도 많은 과제로 남아 있다.

2.2.2. 도전체매개반응공정(Electronically mediated reaction; EMR)

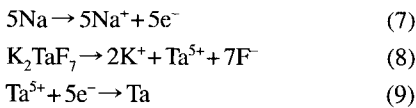
MR공정은 물리적 접촉에 의한 반응기구의 해석인

반면, 환원제에서 생성되는 전자의 이동에 의해 환원 반응이 진행되는 EMR공정은 다음과 같은 환원, 산화의 2단계 반응으로 나누어 생각할 수 있다.



즉, EMR공정에서는 식 (5), (6)과 같이 도전체를 매개로 한 전자이동으로 각기 환원, 산화반응이 진행되어 전체적으로는 식 (1)의 반응이 가능하게 된다. 따라서 MX의 환원반응을 촉진시키기 위해서는 확산 속도를 증가시키고 MX 및 R의 활동도를 크게 하여야 한다. 그러나 석출형태 등 국부반응의 고찰시 이러한 분자의 거동을 열역학적으로 접근시키는 데에는 한계가 있다.

EMR공정을 이용한 K_2TaF_7 의 Na 환원제에 의한 제조 예를 보면 반응용기내의 Na 환원제가 식 (7)에 나타낸 바와 같이 이온화되면서 전자를 발생하게 되는데, 이 전자가 외부도체를 통해 원료용기에 도달하여 원료용기내의 식 (8)에 의해 생성된 Ta 이온과 반응하여 식 (9)에 나타낸 바와 같이 Ta이 생성된다.



2.2.3. MR-EMR 복합공정

MR-EMR 복합공정은 회수율이 양호하지만, 단속적 조업인 관계로 생산성이 낮고, 석출분말의 형상과 위치제어가 어려운 MR공정과 석출분말의 위치제어와 연속공정은 가능하지만 회수율이 저조한 EMR공정을 복합적용함으로써 이들의 단점들을 보완하기 위해 시도한 제조방법이다. 이는 EMR공정에 의한 제조시 환원제 위치를 변화시킴으로서 가능해지는데 이를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 EMR공정에 의한 제조시 환원제의 위치를 나타낸 것으로 제조시 소요되는 모든 환원제를 반응용기에 장입한 경우이고, Fig. 3(b)는 MR-EMR 복합공정에 의한 제조시 환원제의 위치를 나타낸 것으로 환원제를 반응용기와 원료용기에 일정비율로 나누어 장입한 경우이다. EMR공정과 MR-EMR 복합공정은 목적온도에 도달하면 원료물질이 장입되어 있는 원료용기를 회석제염 및 환원제가 용융되어 있는 반응용기내에 침적시

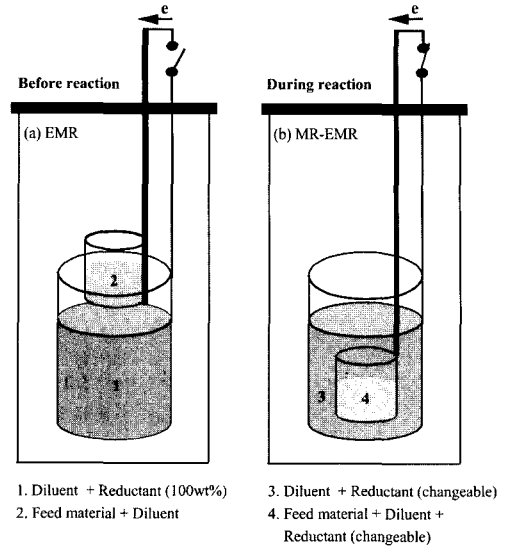


Fig. 3. Reductant locations of EMR process (a) and MR-EMR combination process (b).

킴으로서 반응을 개시하게 된다. MR-EMR 복합공정의 경우, 일부의 환원제를 원료용기에 장입하기 때문에 상당히 고온인 목적온도에 도달하기 전에 원료용기내의 용점이 낮은 원료물질이 용융되면서 장입한 환원제와 반응하여 MR공정에 의해 석출하게 되고, 원료용기를 반응용기에 장입하고 외부회로를 연결시키면 EMR공정에 의해 반응이 진행되는 원리이다.

3. 실험 방법

3.1. 실험장치

Fig. 4는 본 실험에 사용된 전체 실험장치의 개략도이다. 그 기본 구성은 크게 전기로 내에 설치한 스테인레스 반응챔버, 연속공정장치, 분위기 제어장치, Ar 가스공급장치, 냉각장치, 배기장치 및 전류측정장치로 구성되어 있다. 외부회로를 통해 흐른 전류를 측정하기 위하여 CIO-DAS1062/16 Boards를 PC에 부착하고, Delpi5.0 software를 이용하여 직접 프로그래밍함으로써 데이터를 얻었고, 전류를 측정, 제어하기 위해 외부회로에 표준저항(1 mΩ)과 on/off 스위치를 연결하여 사용하였다. 또한 모든 실험은 Ar 분위기에서 행하였고 실험 중 발생한 배기가스는 여과하여 공기중에 배출시켰다.

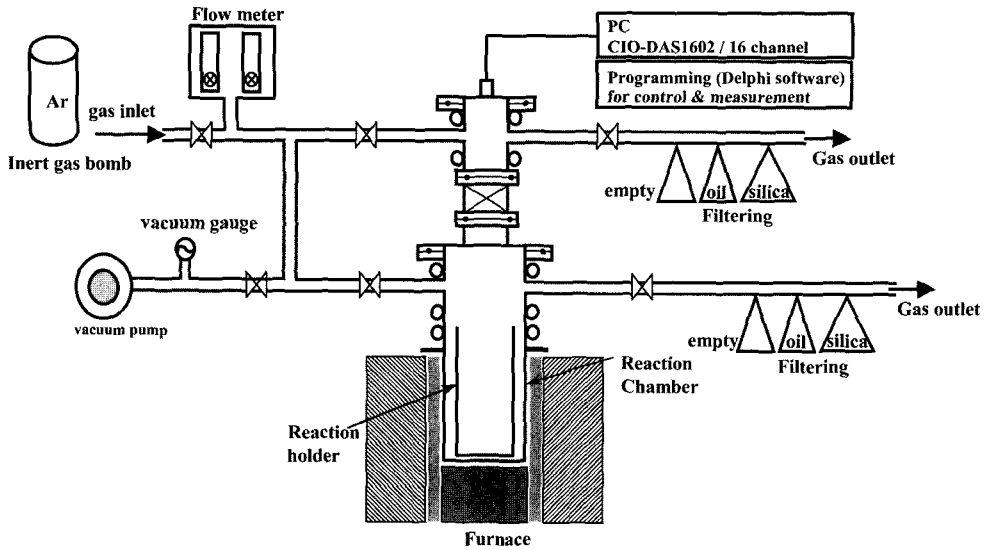
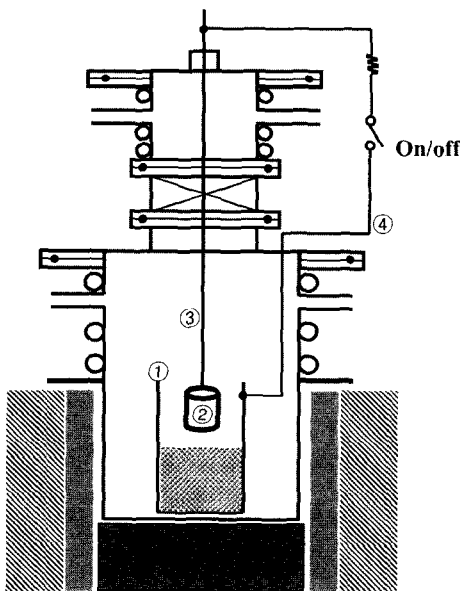


Fig. 4. Schematic representation of the experimental set up for controlling and monitoring EMR.



- ① reaction holder : $\text{KCl/KF} + \text{Na} (50\text{wt}\%)$
- ② feed holder : $\text{K}_2\text{TaF}_7 + \text{KCl/KF} + \text{Na} (50\text{wt}\%)$
- ③ electron transport bar
- ④ external circuit

Fig. 5. Schematic representation of reaction chamber zone.

Fig. 5는 반응챔버영역을 나타낸 것으로 외부회로의 on/off 스위치를 이용하여 반응을 개시하고, 종료시킬 수 있게 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 10^{-2} torr 를 유지할 수 있는 반응챔버(스테인레스, ϕ : 200 mm,

l : 750 mm)내에 Na 환원제와 KCl-KF 희석제가 혼합 장입된 스테인레스강재 반응용기(ϕ : 85 mm, l : 500 mm)를 장입하고, K_2TaF_7 원료물질은 별도의 스테인레스강재 원료용기(ϕ : 50 mm, l : 80 mm)에 장입 하였다. 한편 본 실험에서는 원료용기에 스테인레스 강재 봉(ϕ : 6 mm)을 연결하여 반응용기내로 원료용기의 장입 및 회수가 가능하도록 하였다. 또한 반응 동안 반응용기내에 들어있는 용융염속의 Na환원제에 의해 생성된 전자가 원료용기로 이동할 수 있는 이동경로를 제공하고 이를 제어하기 위해 원료용기와 반응용기를 외부적 회로를 이용하여 연결 및 단락을 시킬 수 있도록 하였다.

3.2. 분말제조과정

먼저 원료물질 K_2TaF_7 과 희석제 KCl-KF 내에 함유된 수분을 제거하기 위해 진공건조를 실시하였다. 반응용기내에 KCl-KF 희석제를 환원반응시 원료용기가 반응용기내에 충분히 침적될 수 있도록 1,250 g 장입하고, Na환원제를 원료물질인 K_2TaF_7 50 g을 완전히 환원시킬 수 있는 이론 화학양론량인 14.7 g을 장입하였다. 본 실험에 사용된 원료물질 K_2TaF_7 50 g을 환원시키는데 필요한 Na환원제의 이론 화학양론량은 식 (2)에서 보는 바와 같이 1 mol K_2TaF_7 이 완전히 환원되기 위해서는 5 mol Na가 필요하므로 다음과 같이 계산할 수 있다.

Table 1. The variations of measured current, charge and Ta yield with reaction temperature and time.

Temperature (K)	Reaction time (sec)	Current (A)		Charge (C)	Ta fraction produced by EMR (%)
		Max.	Average		
1073	10,800	6.4	1.52	16,470	26.8
1123	10,800	7.8	1.48	16,041	26.1
1173	10,325	8.9	1.77	18,270	29.7
1223	10,800	6.4	1.80	19,487	31.7

$$50\text{g K}_2\text{TaF}_7 \times \frac{1\text{mol K}_2\text{TaF}_7}{392.1333\text{g K}_2\text{TaF}_7} \times \frac{5\text{mol Na}}{1\text{mol K}_2\text{TaF}_7} \times \frac{22.99\text{g Na}}{1\text{mol Na}} = 14.7\text{g Na} \quad (10)$$

시료들의 장입시 회석제는 반응용기의 최저부와 상부에 위치하도록 하였으며, K_2TaF_7 원료물질은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 별도의 원료용기에 50 g을 장입하였다. 반응용기 및 원료용기내 시료들의 장입이 완료되면, 진공펌프를 이용 10^{-2} torr까지 진공을 실시한 후, Ar가스를 주입하였다.

한편 본 실험에서는 반응챔버내의 용존산소의 양을 최소화하기 위해 진공 및 Ar가스의 주입, 배출에 관한 일련의 조작을 3회 이상 실시하였다. 반응챔버 내부의 온도가 목적온도에 도달하면, 원료용기를 회석제와 환원제가 용융되어 있는 반응용기의 밑바닥에서부터 높이 10 mm 위치에 침적한 후, 반응용기내에서 환원제에 의해 생성된 전자가 원료용기내로 이송될 수 있도록 반응용기와 원료용기를 외부도체를 이용하여 전기적으로 연결하여 외부회로를 통해 흐른 전류를 측정하였다. 이 후 외부도체를 제거하여 반응용기와 원료용기를 전기적으로 단락시킴으로서 반응을 종료하고, 원료용기를 반응용기 상부로 회수하고 로의 온도를 상온까지 냉각하여 원료용기 내에 석출된 시료를 회수하였다.

본 실험에 사용된 시료는 공히 순도 99% 이상의 시약급이다. Na환원제를 반응용기(50 wt%)와 원료용기(50 wt%)내에 나누어 장입한 MR-EMR 복합공정을 이용하여 환원온도(1073 K~1223 K)에 따른 외부회로를 통해 흐른 전류 및 전하량, 회수분말의 입도, 회수율 및 형태학적 특성 등을 비교검토함으로써 최적의 환원온도를 도출하고자 실험을 실시하였다.

한편 본 실험에서는 탄탈륨 분말제조시, 실제 상용 현장에서 실시하는 1차분말들에 대한 탈산·수소처리 및 불화물, 산화물 등의 제거를 위한 후처리⁹⁻¹⁰⁾

등을 실시하지 않았고, 미반응 Na의 제거를 위해 메탄올 및 수세를 수회 실시한 후, 최종적으로 아세톤으로 세척하고 진공건조로에서 60°C, 8시간 유지시킨 분말들에 대해서 차후 분석을 실시하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 외부전류 및 전하량의 변화

본 실험에 사용된 원료물질 K_2TaF_7 , 50 g(0.1275 mol)이 완전히 탄탈륨으로 환원되기 위해 필요한 전하량은 다음과 같은 식에 의해 계산될 수 있다.

$$\text{전하량(C)} = n \times F \times M \text{ mol} \quad (11)$$

여기서 n은 원자수, F는 패러데이(Faraday)상수 (9.6487×10^4 Coulomb/mol), M은 환원대당금속이다. 따라서 환원에 필요한 전하량은 $5 \times 96,487$ Coulomb/mol $\times 0.1275$ mol = 61,510(C)이다.

Table 1은 MR-EMR 복합공정에 의한 탄탈륨분말 제조시 다양한 환원온도(1073 K~1223 K)에 따른 결과들이고, Fig. 6은 환원온도에서 반응시간에 따라 외부회로를 통해 흐른 전류와 계산된 누적 전하량을 도식화하여 나타낸 것이다. Fig. 6(a)는 반응온도가 1023 K인 경우의 외부회로를 통해 흐른 전류와 전하량을 나타낸 것이다. 외부회로를 통해 흐른 전류는 초기 약 10분 후 최대 6.4A까지 증가하다가 급격하게 감소하여 약 90분 후에 1A까지 감소하였다. 한편, 외부회로를 통해 흐른 전체 전하량은 16,470C으로 이는 본 실험에 사용된 원료물질 K_2TaF_7 , 50 g의 약 26.8% 정도가 EMR공정의 전자기동에 의해 환원되어졌음을 의미한다. Fig. 6(b), (c), (d)는 환원온도 1123 K, 1173 K, 1223 K인 경우의 전류와 전하량을 나타낸 것으로 외부회로를 통해 흐른 전체 전하량 값은 각각 16,041C, 18,270C, 19,487C이었다. 이러한 전하량 값은 EMR공정에 의한 환원량이 약 26~32%

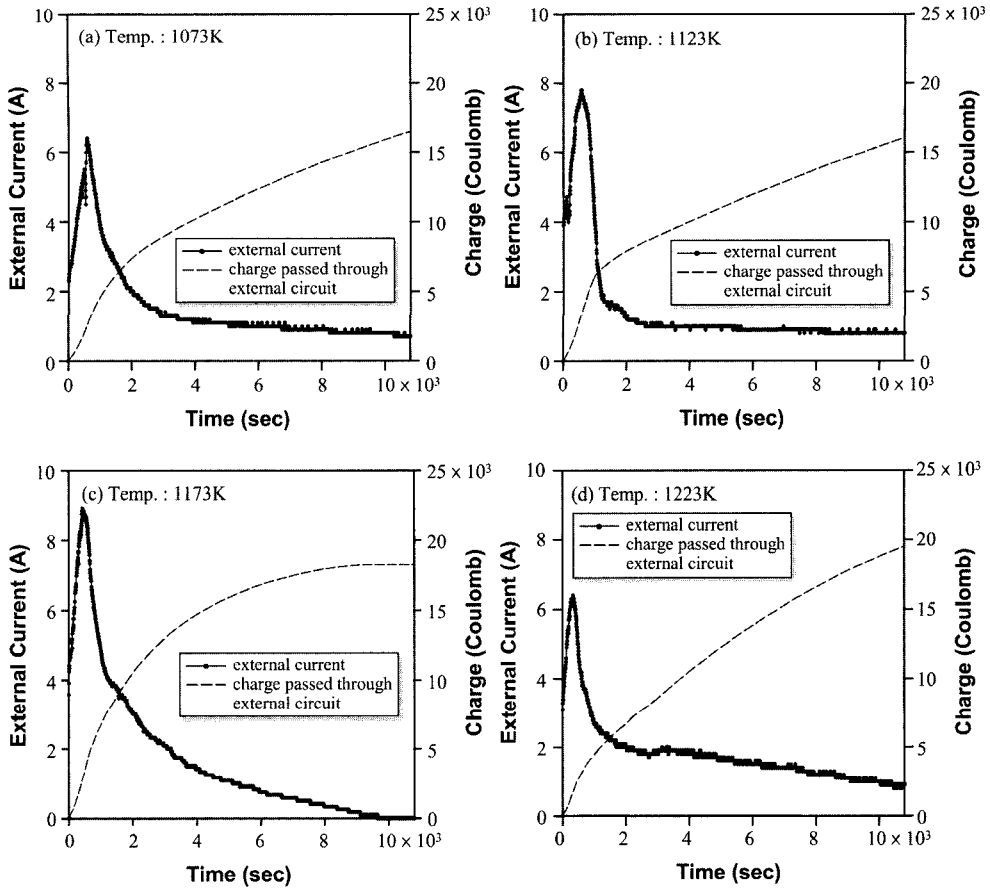


Fig. 6. Current and charge amount passed through external circuit with change of reduction temperature.

Table 2. Charge amount and percentage with change of reduction temperature.

Time (hr)	Reduction temperature (K)							
	1073		1123		1173		1223	
	C	%	C	%	C	%	C	%
0 ~ 0.5	6,920	42.0	7,637	47.6	9,852	53.9	6,319	32.4
0.5 ~ 1	2,790	17.0	1,998	12.4	4,232	23.2	3,412	17.5
1 ~ 1.5	2,026	12.3	1,797	11.2	2,220	12.2	3,141	16.1
1.5 ~ 2	1,785	10.8	1,629	10.2	1,286	7.0	2,643	13.6
2 ~ 2.5	1,552	9.4	1,546	9.6	618	3.4	2,221	11.4
2.5 ~ 3	1,395	8.5	1,443	9.0	62	0.3	1,750	9.0
Total	16,470	100	16,041	100	18,270	100	19,487	100

C : Charge(Coulomb), % : Charge percentage

정도임을 보여주는 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 환원온도가 증가함에 따라 외부회로를 통해 흐른 전하량이 16,470C~19,487C까지 증가함을 알 수 있는데 이는 환원온도가 증가함에 따라 환원제의 활동도

가 커져서 전자들의 이동이 활발해지고 따라서 외부 회로를 통해 흐르는 전하량이 많아지기 때문이라 판단된다.

Table 2는 MR-EMR 복합공정에 의한 제조시 외

Table 3. Maximum tolerance of impurities of tantalum powder for capacitor and impurities of tantalum powder with reduction temperature.

Impurities / Ta powder (ppm)	Reduction temperature (K)				
	Commercial	1073	1123	1173	1223
Al	<50	<50	<50	<50	<50
Ca	<50	<50	<50	<50	<50
Cr	<50	110	130	160	200
Cu	<10	<10	<10	<10	<10
Fe	<100	260	300	330	410
H	<200	910	860	850	870
K	<100	6,400	5,700	5,100	6,200
Mg	<10	<10	<10	<10	<10
Mn	<10	<10	<10	<10	<10
Mo	<10	<10	<10	<10	<10
Ni	<50	170	180	200	240
O	<3,000	<12,900	<13,700	<13,600	<14,300
Ti	<10	<10	<10	<10	<10
Si	<200	840	800	750	810

부회로를 통해 흐른 전하량을 반응시간별 및 백분율(%)로 나타낸 것이다. 반응개시 초기인 0.5시간 이내에 전체 반응의 32.4~53.9%까지 진행되었고, 환원온도가 1173 K인 경우 가장 많은 54%(9,852C)의 반응이 진행되었고 1시간 후에는 점차 감소하였다. 반면에, 환원온도가 1123 K인 경우는 32%(6,319C) 정도였으며, 이후 시간이 지남에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

4.2. 불순물 함량 및 결정상 분석

Table 3은 본 실험에 의해 제조된 석출분말들의 환원온도의 변화에 따른 불순물 함유량을 나타낸 표이다. 표에서 보는 바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우, 대부분 미량 불순물의 화학조성이 상용 탄탈륨분말에서 요구되는 허용범위내에 존재하였으나, Fe, Cr, Ni, Si, O 등의 불순물들은 허용범위를 초과하고 있음을 알 수 있다.

특히 환원온도가 증가함에 따라 Fe, Cr, Ni 등 중금속 불순물의 혼입 정도가 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 환원온도가 증가함에 따라 고온부식효과가 더욱 커지기 때문에 탄탈륨 생성과정중에 유입되는 불순물의 양도 증가된다고 사료된다. 또한 O, N은 반응챔버 내부에 잔존하는 air와 원료물질 및 회석제 등에 내포되어 있는 습기 등으로부터 유입되므로 이들이 유입되지 않도록 해야 한다. 그러나 본 실험에

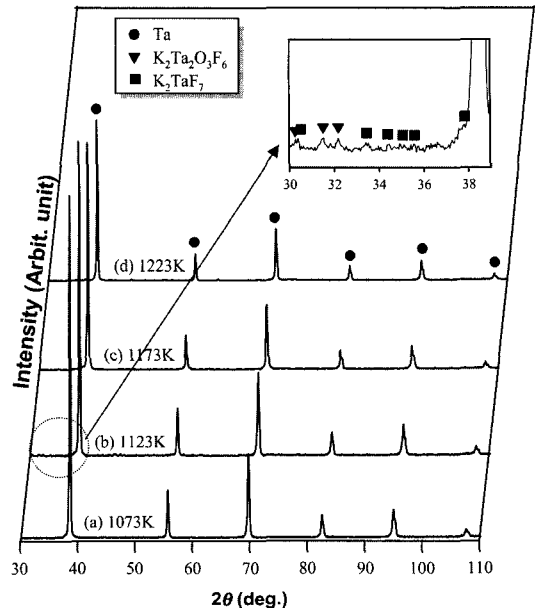


Fig. 7. XRD patterns with change of reduction temperature.

서는 진공도가 10^{-2} Torr에 지나지 않아 상당히 많은 양의 O, N이 검출되었다. 이를 위해서는 시료(원료물질, 회석제)는 전자처리(진공건조)를 통해 최대한 습기를 제거하고, 챔버내부의 진공도는 10^{-5} Torr 정도를 유지시켜 최대한 잔류 air를 감소시켜야 한다.

Fig. 7은 MR-EMR 복합공정에 의한 탄탈륨분말 제조시 환원온도에 따른 회수분말들의 X선 회절분석결과로서 모두 탄탈륨이 석출되었음을 확인할 수 있었으며, 회절강도는 미약하지만 $K_2Ta_2O_3F_6$ 상과 K_2TaF_7 상이 함께 공존함이 관찰되었다. 이러한 $K_2Ta_2O_3F_6$ 상은 챔버내부의 저진공으로 인한 산소와의 결합에 의해 형성되었다고 판단되고, K_2TaF_7 상은 Na 환원제가 고온의 환원반응 동안 외부로 손실되어 일부의 원료물질이 환원반응에 참여하지 못하여 형성되었다고 판단된다. 이는 실험완료 후 배기부를 해체하고 내부를 조사한 결과, 분위기 조성을 위해 실험 종료시까지 주입하는 Ar가스와 반응시 발생하는 반응가스가 배출되는 과정에서 어느 정도의 양인지는 정확하게 알 수는 없지만 Na가 배기구를 통해 배출되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 $K_2Ta_2O_3F_6$ 상과 미반응 K_2TaF_7 상의 존재는 탄탈륨전해콘덴서의 용량(capacitance) 저하의 원인이 되므로 제조공정의 최적 조건을 확립하여 생성되지 않도록 하는 것이 중요하다.

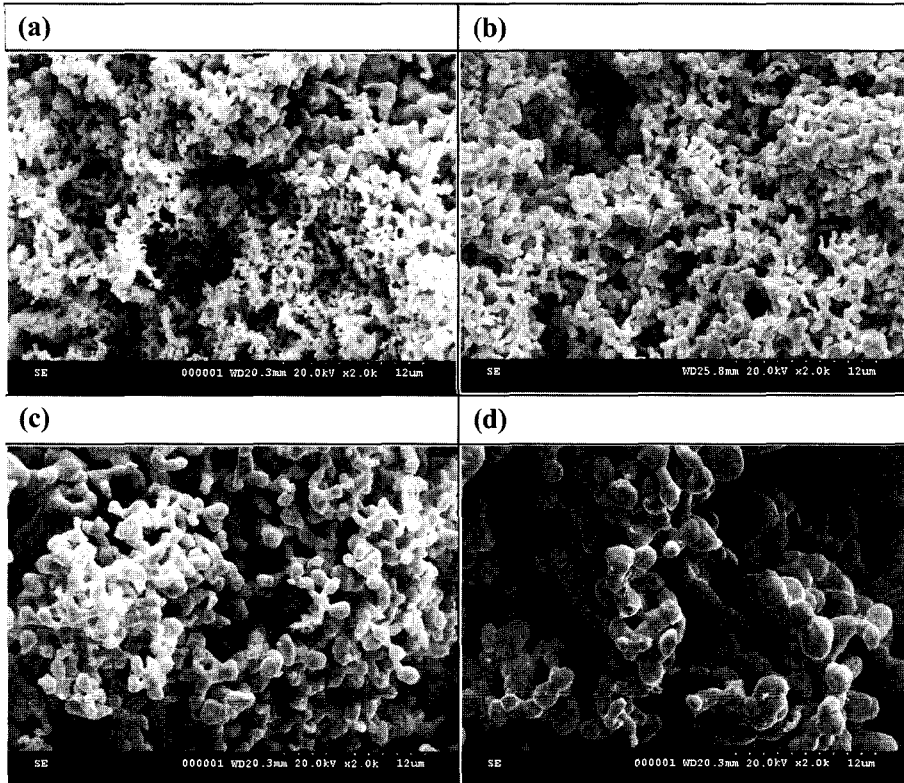


Fig. 8. SEM micrographs of Ta powders reduced at different temperatures.
(a) 1073 K (b) 1123 K (c) 1173 K (d) 1223 K

다. 이를 위해서는 진공도 10^{-5} Torr, 고Ni계 용기사용이 필수적이라 생각된다.

4.3. 분말형태 및 입도 분석

Fig. 8은 환원온도에 따른 석출분말들의 형태학적 특성을 보기 위한 전자현미경 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 환원온도가 1073~1223 K로 증가함에 따라 입자가 상당히 조대해지고 있음이 관찰되었다. 1123 K이하에서는 입자생성 및 성장속도가 느리기 때문에 주위의 입자들과 네크를 형성하면서 일정하게 성장하는 경향을 나타내고 있으나 일부 큰 입자들도 관찰되었다. 반면에 1173 K이상에서는 온도가 증가할수록 입자의 생성 및 성장속도가 빨라져 생성된 입자들이 상당히 조대화 되었다. 모든 형태가 작은 입자들이 성장하여 큰 덩어리를 이루는 스펀지 형태(sponge type)를 보이고 있으나, 온도가 증가함에 따라 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 스펀지 형태의 분말은 탄탈륨 전해콘덴서, 탄탈륨와이

Table 4. Particle size distribution and average particle size (FSSS) with change of reduction temperature.

Reduction temperature (K)	Particle size distribution (%)			Average particle size (μm)
	-325 mesh	325~200 mesh	+200 mesh	
1073	99.37	0.63	0	2.87
1123	98.89	1.11	0	3.62
1173	82.32	12.12	5.52	4.93
1223	78.51	14.30	7.19	6.37

어(Ta wire), 탄탈륨판(Ta plate) 제조시 성형성 면에서 우수한 특성을 가지고 있다.

Kelly 등¹¹⁾의 실험은 환원온도의 중요성을 또 다른 면에서 시사하고 있는데, 환원반응으로 생산되는 탄탈륨분말의 형태는 환원온도에 따라 침상(needle shape), 스펀지(sponge), 미세분말(fine powder) 등 매우 다양하게 석출된다고 보고하였다.

환원온도 변화에 따른 석출분말들의 평균입자크기(Fisher Sub-Sieve Size : FSSS)와 입자크기분포를

Table 4에 나타내었다. 환원온도가 증가함에 따라 석출분말들의 평균입자크기는 2.87~6.37 μm 로 증가하는 경향을 나타냈고, 325 mesh이하의 미세분말분포가 99.37~78.51%로 감소하였다. 이는 환원온도가 증가함에 따라 입자생성 및 성장속도가 빨라져 입자가 조대화되기 때문이다.

본 실험에서는 반응온도가 1073 K에서 1223 K로 높아짐에 따라 평균입자크기는 증가하였으나, MR공정에 의해 탄탈륨을 제조한 Jain 등¹²⁾의 실험에서는 본 실험과 상반된 결과를 나타내고 있는데, 이는 MR공정과 본 실험에 적용한 MR-EMR공정의 반응기구 및 환원제 위치 등의 차이가 있기 때문으로 생각된다. 또한 대부분의 실험에서 온도에 따른 반응특성 변화는 명확하게 해석되어 있지 않기 때문에 실험상의 오류나 해석상의 오류도 온전히 배제할 수 없다고 판단된다.

4.4. 회수율

탄탈륨분말의 회수율은 원료물질의 분자량을 이용하여 이론적으로 계산할 수 있는데, 1 mol K_2TaF_7 내의 탄탈륨 함유량은 46.14 wt%이므로 본 실험에 사용된 K_2TaF_7 , 50 g이 100% 환원되었을 경우 이론적으로 23.07 g 탄탈륨이 생산된다. 따라서 회수된 탄탈륨분말을 진공건조 후 전자저울로 평량하여 후 회수율을 계산하였다.

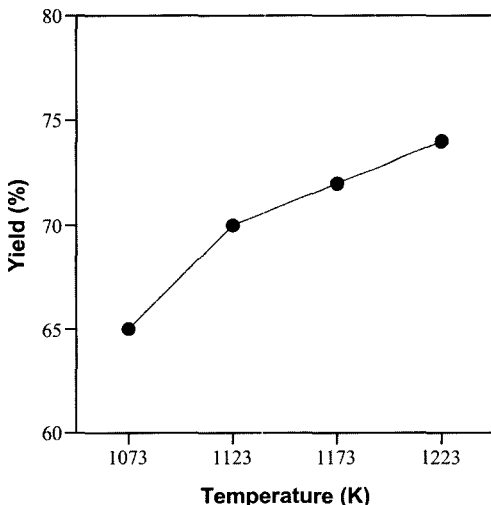


Fig. 9. The variation of yield percentage of Ta powder with reduction temperature.

Fig. 9는 환원온도(1073 K~1223 K) 변화에 따른 석출분말들의 회수율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 환원온도가 증가함에 따라 석출분말의 회수율은 65~74%로 증가하였고, 1223 K에서 최대 74%를 나타냈다. 이는 외부회로를 통해 흐른 전하량 측정결과 환원온도가 1073~1223 K로 증가함에 따라 전체 전하량 값은 16,470C~19,487C으로 석출된 탄탈륨의 26.8~31.7%가 EMR공정에 의해 환원된 것을 의미하므로 환원온도가 증가함에 따라 회수율이 증가함을 알 수 있다. 또한 낮은 환원온도에서 회수율이 떨어지는 것은 환원온도가 낮아짐에 따라 석출분말의 입자들이 미세해지기 때문에 이들을 수차례의 수세시 유실되는 양도 증가하기 때문이다.

이러한 결과는 MR공정에 의해 제조한 Bose 등¹³⁾의 연구결과와 잘 일치하는데, 그들은 환원온도(1198 K~1248 K)의 변화에 따라 회수율이 72~76%로 증가하였다고 보고하였다.

이러한 결과로부터 탄탈륨분말 제조시 MR-EMR 복합공정에 의한 제조시에도 상용화 방법인 MR공정에 의해 제조한 경우와 비슷한 회수율을 얻을 수 있으므로 연속공정이 가능한 MR-EMR 복합공정을 이용할 경우 생산성을 향상시킬 수 있다고 판단된다.

5. 결 론

MR-EMR 복합공정에 의한 탄탈륨 분말의 제조시 환원온도 변화에 따른 분말의 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 환원온도가 1073 K에서 1223 K까지 증가함에 따라 외부회로를 통해 흐른 전체 전하량은 이론 석출량의 26.1~31.7%에 해당하는 16,000C에서 19,500 C으로 증가하였다.

2. 석출된 분말의 평균입자크기(FSSS)는 환원온도가 1073 K에서 1223 K까지 증가함에 따라 2.48 μm 에서 6.37 μm 로 증가하였으며, 325 mesh이하의 분말의 비율은 99.37%에서 78.51%까지 감소하였다.

3. 회수율은 환원온도가 1073 K~1223 K까지 증가함에 따라 65%에서 74%로 증가하였다.

4. 석출분말의 불순물 함량, 결정상, 결정형태, 입도 및 회수율 등을 고려할 경우 환원온도 1123 K의 경우가 최적 환원조건이라고 판단된다.

참고 문헌

1. W. K ch and P. Paschen : Tantalum-Processing, Properties and Applications. JOM, **October** (1989) 33.
2. C. K. Gupta : Extractive metallurgy of niobium, tantalum, and vanadium, Int. Metals Reviews, **29** (1984) 405.
3. D. R. Sadoway and T. H. Okabe : Production of Metals by Electronically Mediated Reaction. M.I.T. Technology Disclosure, O.S.P. Project No. 61243 (1994).
4. F. S. Wartman, D. H. Baker, J. R. Nettle and V. E. Homme : J. Electrochem. Soc., **101** (1954) 507.
5. T. H. Okabe, T. Uda, E. Kasia and Y. Waseda : "Reactions without a physical Contact," Boundary, **13** (1997) 42.
6. C. Narayanan, T. K. Mukherjee, D. K. Bose and C. K. Gupta : Trans. Indian Institutes metals, **30** (1977) 387.
7. H. A. Wilhelm, F. A. Schmidt and T. G. Ellis : J. Met., **18** (1966) 1303.
8. G. R. Kamat and C. K. Gupta : Metall. Trans., **2** (1971) 2817.
9. K. Wayne, H. Waban and J. P. Matin : U.S Patent 2,927,855 (1960).
10. Chang : U.S Patent 5,234,491 (1993).
11. J. T. Kelly and G. A. Rees : Canadian Pat. 657,596 (1963).
12. S. C. Jain, D. K. Bose and C. K. Gupta : Trans. Indian Inst. Met., **December** (1971) 1.
13. D. K. Bose, J. C. Sehra and P. K. Jena : Trans. Indian Inst. Met., **June** (1970) 1.