

도전체 매개반응(EMR)법에 의한 Ti 분말 제조

박 일 · 추용호*[†] · 이철로 · 이오연

전북대학교 공과대학 신소재공학부

*전북대학교 신소재개발연구센터

Production of Titanium Powder by Electronically Mediated Reaction (EMR)

Il Park, Yong Ho Chu*[†], Chul Ro Lee and Oh Yeon Lee

School of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University,
664-14, 1-ga, Dukjin-dong, Chonju, Korea 561-756

*Research Center of Advanced Materials Development, Chonbuk National University

(2004년 9월 17일 받음, 2004년 11월 25일 최종수정본 받음)

Abstract Production of titanium powder directly from tantalum oxides (TiO₂) pellet through an electronically mediated reaction (EMR) by calciothermic reduction has been investigated. Feed material (TiO₂ pellet) and reductant (Ca-Ni alloy) were charged into electronically isolated locations in a molten calcium chloride (CaCl₂) bath at 950°C. The current flow through an external circuit between the feed (cathode) and reductant (anode) locations was monitored during the reduction of TiO₂. The current approximately 3.2A was measured during the reaction in the external circuit connecting cathode and anode location. After the reduction experiment, pure titanium powder with low nickel content was obtained even though Ca-Ni alloy was used as a reductant. These results demonstrate that titanium powder can be produced without direct physical contact between the feed and reductant. In certain experimental conditions, pure titanium powder with approximately 99.5 mass% purity was successfully obtained.

Key words titanium powder, TiO₂ pellet, calciothermic reduction, electronically mediated reaction.

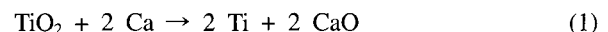
1. 서 론

현재 Ti은 사염화티탄(TiCl₄)을 Mg으로 환원시키는 Kroll법¹⁾으로 생산되고 있다. 이 방법은 비교적 간단한 장치로 고순도의 Ti을 얻을 수 있으나 공정이 batch식이고, 반응 용기벽면에 스폰지상으로 Ti이 석출되는 공정이어서 제조단가가 높고 생산시 에너지 소모가 많다는 단점이 있다. 과거부터 이러한 Kroll법을 대체할 수 있는 새로운 Ti 환원공정에 대하여 많은 연구²⁻⁴⁾가 수행되어 왔으나, 이들 중 상업적인 공정으로 사용이 된 예는 아직 없다. Kroll법과 경쟁할 수 있는 상업적인 규모의 공정개발에서 가장 중요한 점은 제조 생산성 향상과 고순도의 Ti 분말을 얻을 수 있는 Ti 환원공정의 개발이다.

최근에 Chen²⁾ 등은 CaCl₂ 용융염속에서 TiO₂을 전기화학적 환원공정으로 직접 Ti을 제조할 수 있는 FFC법을, Ono와 Suzuki³⁾는 CaCl₂ 용융염속에서 TiO₂ 분말을 칼슘 열환원법으로 직접 Ti을 제조할 수 있는 OS

법이라고 불리는 상업적인 공정을 연구 개발 중이다. 이 방법들은 공정이 간단하고 반연속적으로 할 수 있다는 장점이 있으나, C와 Fe의 오염에 민감하다는 단점이 있다.

또한 Okabe와 Sadoway⁴⁾는 금속 열환원 반응시 금속 이온과 전자가 이동한다는 점에 착안하여 도전체 매개반응(Electronically Mediated Reaction: EMR)개념을 도입하여, K₂TaF₇를 나트륨으로 열환원 반응시키는 공정을 적용하여 금속과 용융염 계면에서 이온과 전자의 이동에 의한 전기화학적 반응의 중요성을 보여주었고, TiCl₄를 마그네슘으로 열환원 반응시키는 Kroll법에도 적용시켜 그 유용성을 확인하였다.⁴⁻⁶⁾ Okabe등은 이 개념을 더욱 확대하여 Nb₂O₅를 칼슘 열환원법으로 Nb을 제조하는 공정⁷⁾ 및 Nb₂O₅를 마그네슘 열환원법으로 Nb을 반연속적으로 제조하는 공정⁸⁾등에도 적용하여 그 유용성을 입증하였다. Fig. 1(a)는 식 (1)과 같이 중성종(neutral species)들 간의 반응인 칼슘 열환원반응의 개념을 나타낸 것이다.



[†]E-Mail : yhochu@lycos.co.kr

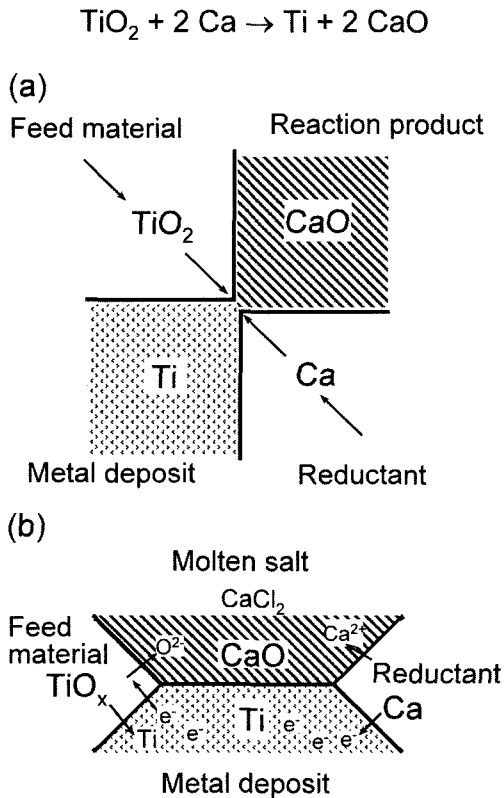
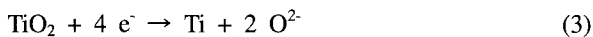


Fig. 1. (a) The conventional concept of caliothermic reduction of TiO_2 governed by reaction and transport of neutral species. (b) Electronically mediated reaction (EMR) during metallothermic reduction of TiO_2 through a metal/molten salt interface.

TiO_2 와 Ca 간의 반응은 반응상(product phase)을 통한 확산으로 이루어지므로 반응상들이 자주 금속 열환원반응 동안에 장벽으로 인식되어져 왔다.⁹⁾ 그러나 EMR에 의하면 식 (1)은 식 (2)와 식 (3)과 같은 2단계의 전기 화학적인 반응으로 나누어 생각 할 수 있다. 즉 이 반응은 용융염 이온이 전기 전도성 매개체(electrically conducting medium)의 역할을 하여 자유로운 전자이동에 의해 전하가 중성(charge neutrality)인 조건을 만족하면 TiO_2 와 Ca 환원제는 직접 물리적인 접촉이 없이도 Fig. 1(b)처럼 다른 위치에서 식 (2)와 (3)의 반응이 일어난다. 따라서 전하가 중성이 되면 용융염에서 Ca^{2+} 나 O^{2-} 의 확산이 일어나 식 (2)와 (3)의 총괄 반응식은 식(1)과 같게 된다.



EMR은 전자가 이동되는 경로의 차이에 따라 두 가지 형태인 장범위 도전체 매개반응(Long range EMR: LR-EMR)과 단범위 도전체 매개반응(Short range EMR:

SR-EMR)으로 나눌 수 있다.⁴⁾ LR-EMR에서는 전자가 반응기(reactor)나 금속 생성물(metal deposit)을 통해 이동되나, SR-EMR에서는 전기적 전도성인 용융염 중 반응 sites간에 전자 이동이 일어난다. 금속 열환원법과 EMR법의 차이에 관하여 다른 논문들^{4,10)}에서 자세히 다루어져 있으므로 여기에서는 생략하였다.

본 연구에서는 EMR법으로 생성된 Ti에 불순물이 축적되지 않도록 하는 새로운 기술개발을 목적으로 새로운 Ti 환원 공정에 대한 기초적인 실험을 실시하였다. 즉 용융염속에서 원료가 손실되지 않도록 예비 소결한 TiO_2 펠릿과 $Ca-Ni$ 합금 환원제를 서로 다른 철망용기에 넣고 $CaCl_2$ 용융염에서 EMR법으로 환원 반응시켜 Ti 분말을 제조하였다. 또한 원료로서 TiO_2 분말을 사용하여 EMR법으로 제조시킨 Ti 분말과 재래식 금속 열환원법으로 제조한 Ti 분말의 순도, 입도 및 형상 등을 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

Fig. 2는 TiO_2 펠릿과 Ca 환원제를 용융염속에서 환원하여 Ti 분말을 제조하는 공정에 관한 전체적인 흐름도를 나타낸 것이다. 원료로 사용할 펠릿 (pellet)은 원통형 다이에 6.4 g의 TiO_2 분말을 넣어 5 MPa의 압력으로 10초간 가압성형한 후 $1000^\circ C$ 에서 소결하여 $\phi 16 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ 의 시편을 제조하였다. $CaCl_2$ 염들은 진공 건조

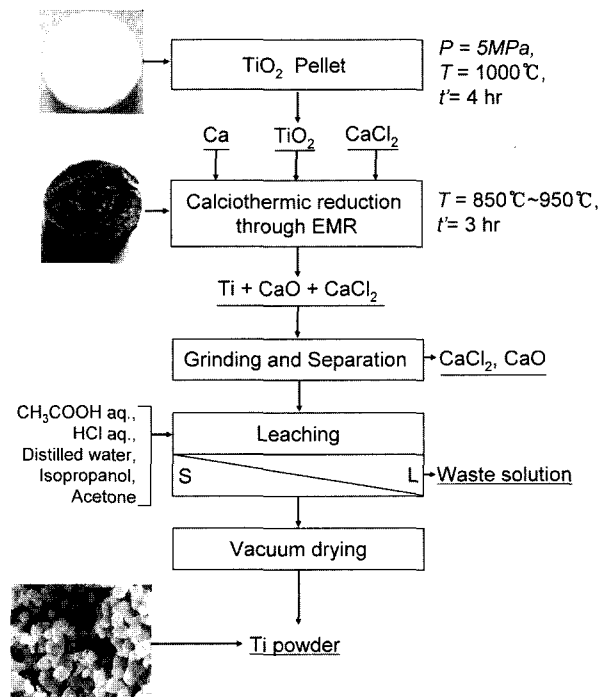


Fig. 2. The experimental flow chart for production of titanium powder from TiO_2 pellet by caliothermic reduction.

로에서 200°C로 일주일간 보존 후 실험에 사용하였고, EMR법으로 TiO₂ 펠릿을 환원반응시켜 얻은 Ti 생성물은 산세처리 후 진공건조시켜 미세한 Ti 분말을 얻었다. 본 실험에서 사용된 조건들은 Table 1에 요약하였다.

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 3과 같다. 실험장치는 크게 환원반응이 진행되는 반응부와 분위기 제어장치 및 배기장치로 구성되었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 환원부는 10⁻³ torr를 유지할 수 있는 진공챔버(STS제, 직경: 200 mm, 두께: 5 mm)와 진공챔버 내에 용융염(CaCl₂)을 넣을 수 있는 철제 반응용기(직경: 89 mm, 두께: 2 mm)를 설치하였다. 환원반응시 발생하는 반응가스와 일부 미반응 가스의 배출은 2차 여과기를 통하여 배출하였고, 고온 조업시 진공챔버의 과열을 막기위해 진공챔버 외부에 냉각장치를 부착하였다.

이와 같은 실험장치가 완료된 후, 챔버와 반응용기사이의 단락을 위해 진공챔버 밑면에 세라믹 볼을 넣고 그 위에 CaCl₂염을 넣은 반응용기를 설치하였다. 또한, TiO₂ 펠릿과 Ca-Ni 합금을 넣은 철망용기를 각각 챔버 상부에 배치시킨 다음 Ar 가스 분위기중에서 반응온도까지 승온하여 일정온도가 유지되면, 원료용기와 환원제 용기를 동시에 CaCl₂ 용융염속 속에 넣어 환원실험을 시작하였다. 환원반응 시 일어나는 전류 변화를 관찰하기 위해 원료용기(Cathode)와 환원제 용기(Anode)를 표준저항(1mΩ)이 부착된 외부회로와 연결하였다. 측정되는 외부전류가 0.1A 이하가 되면 반응이 종료된 것으로 생각하고, 연결된 외부회로를 제거하여 환원반응 실험을 종료하였다.

회수된 분말은 증류수 및 메탄올로 세척한 후, 다시 상온에서 2시간 동안 30% 초산액(CH₃COOH)으로 침출한 다음 다시 증류수 및 메탄올로 세척하였다. 이것을 상온

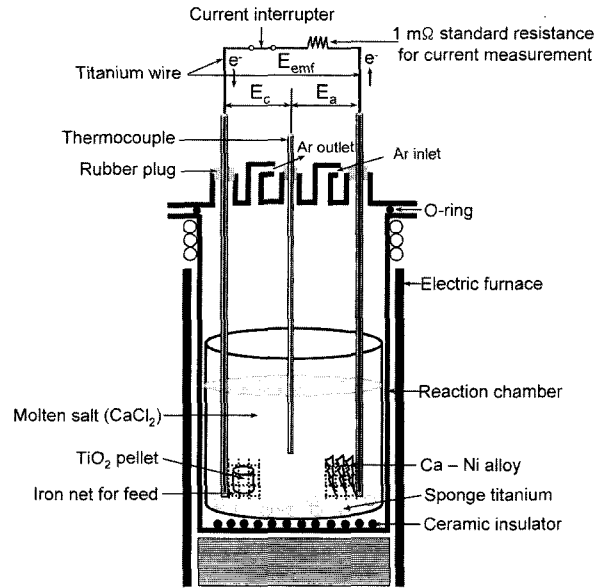


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus for production of titanium powder by caliothermic reduction of TiO₂ pellet.

에서 1시간 30분 동안 10% 염산 용액으로 침출 한 후 증류수와 메탄올 그리고 아세톤으로 세척하고, 진공건조로에서 200°C로 12시간 유지시킨 후 분말을 회수하여 분석을 실시하였다. 회수된 분말의 형태 및 입도를 SEM으로 관찰하였으며, 불순물은 SEM에 부착된 EDX와 ICP-AES로 분석하였다. 또한 상분석은 XRD로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원반응에 따른 전류 변화

Fig. 4는 950°C에서 TiO₂ 분말과 펠릿을 Ca으로 환원

Table 1. Experimental conditions of caliothermic reduction of titanium with various reaction temperatures.

Experiment Condition	Reaction Temp.	Amount of material used for each cell,		
		Feedstock, wTiO ₂ ^a	Salt, wCaCl ₂ ^b	Reductant ^c , wCa-Ni alloy ^d
EMR by TiO ₂ pellet	950°C	6.41	1028	64.17
	900°C	6.42	1012	64.13
	850°C	6.41	1026	64.14
EMR TiO ₂ powder	950°C	6.41	1012	64.13
	900°C	6.42	1024	64.15
	850°C	6.39	1025	64.38
Caliothermic reduction	950°C	6.41	89	16.22
	900°C	6.39	90	16.12
	850°C	6.41	91	16.13

^a: Powder (99.97% up, 0.2 μm), Toho Titanium Co. Ltd., ^b: Powder (99.5% up), Kanto chemicals. Inc.

^c: Ca-20mol% Ni alloy was used., ^d: Calcium was used Chip (98% up), Mintech Japan K.K.

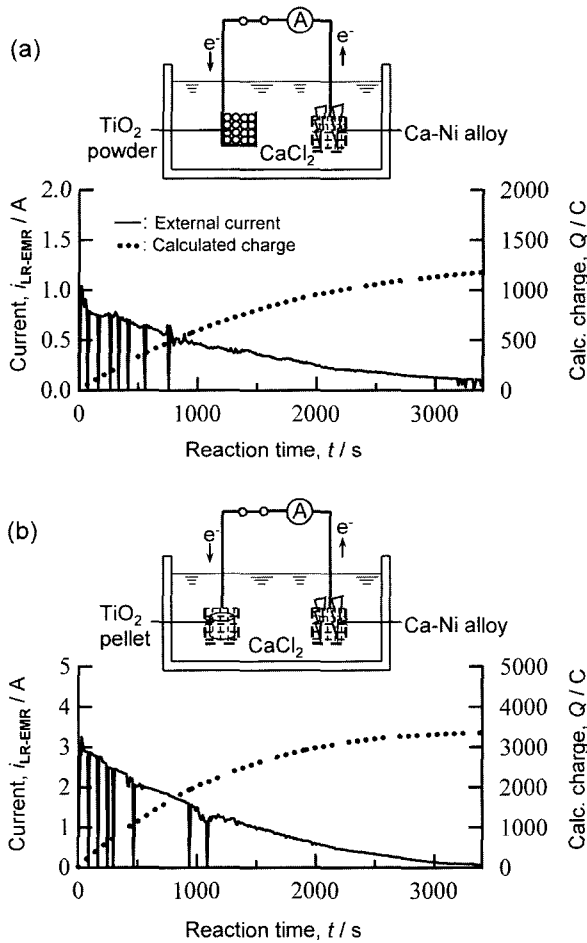


Fig. 4. Results of calciothermic reduction both TiO_2 pellet and powder at 950°C . Observed current and calculated charge passing through an external circuit as a function of time under EMR conditions. (a) TiO_2 powder and (b) TiO_2 pellet.

시킬 때 외부회로를 통해 측정된 전류 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Fig. 4(a)는 철제용기에 넣은 TiO_2 분말과 Ca-Ni 합금 환원제로 용융염속에서 환원한 경우이며, (b)는 TiO_2 펠릿과 Ca-Ni 합금 환원제를 철망용기에 넣어 용융염속에서 환원한 경우의 전류 변화로서 초기에 측정된 최대 전류값은 각각 1.1A와 3.2A 이었다.

환원반응 시 얻은 총전하량 (Q)은 시간에 따른 전류 ($i_{\text{LR-EMR}}$)의 적분값으로 나타낼 수 있는데, 분말을 사용한 경우와 펠릿을 사용한 경우 환원반응시 측정된 총 전하량(Coulomb)은 각각 1100 C 및 3100 C이었다. 이 값은 6.4 g의 TiO_2 를 환원반응 시 얻을 수 있는 이론적 전하량인 15500 C의 약 7%와 20%에 해당된다. 측정된 총 전하량이 원료(분말과 펠릿)에 따라 큰 차이가 나는 이유는 밀면을 용접한 철제용기에 분말을 넣은 경우에는 용융염속 내에서 Ca^{2+} 과 원료가 직접 접촉되는 계면반

응이 원활하지 못하나, 구멍이 뚫린 철망용기에 펠릿을 넣은 경우에는 Ca^{2+} 과 원료와의 반응이 활발하게 일어나기 때문이다. 특히 펠릿을 사용하여 얻은 결과값(20%)은 Park등이 Nb_2O_5 를 칼슘열환원⁷⁾으로 얻은 3~15%나 Nb_2O_5 를 마그네슘열환원⁸⁾으로 반연속 제조시 얻은 3~15% 보다는 월등히 높았으나, Okabe와 Sadoway등이 K_2TaF_7 를 나트륨 열환원⁴⁾으로 얻은 37%와 Park등이 TaCl_5 를 칼슘 열환원¹¹⁾으로 얻은 26~28%와 TaCl_5 를 마그네슘 열환원¹²⁾으로 얻은 30% 보다는 낮았다. 이처럼 이론적인 전하량에 비해 EMR로 얻은 전하량의 값이 작은 이유는 용융염의 전자 전도성(electronic reduction)이나 용융염에서 이온들의 이동성(mobility)에 영향을 받기 때문으로 사료된다. 환원반응 시 측정된 전류가 이론값보다 훨씬 작은 이유는 고온의 높은 환원조건인 경우에 Ca이 함유된 용융염 표면에서 발생하는 전류 누수(current leak)현상 때문이라고 사료된다. 환원반응시 전류 변화는 실험조건에 따라 민감하게 반응하므로 전기 화학적 반응 양상을 예측 할 수 있는 척도가 될 수 있다.

3.2 Ti 분말의 입도 및 형상

Fig. 5는 TiO_2 원료 및 950°C 에서 환원실험 후 얻은 Ti 분말의 형상을 SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 5(a)는 평균입도가 $0.2 \mu\text{m}$ 인 TiO_2 원료를 보여준다. Fig. 5(b)와 (c)는 각각 펠릿과 분말을 사용하여 EMR법으로 얻은 Ti 분말로서 그 형상은 Ti 입자들이 응집하여 융착된 형태를 이루고 있으나, 재래식 칼슘 열환원법으로 얻은 Ti 분말은 Fig. 5(d)와 같이 스폰지상으로 융착된 형태의 큰 덩어리들로 이루어져 있다. 한편 환원실험 후 얻은 Ti 분말의 평균 입도는 펠릿을 사용한 EMR법이 $2\sim 3 \mu\text{m}$, 분말을 사용한 EMR법이 $4\sim 5 \mu\text{m}$ 이었다. 그러나 재래식 칼슘 열환원법의 경우는 수십 μm 이상의 크기를 나타내었으며, 펠릿을 사용한 EMR법의 경우가 가장 작은 입자의 크기를 나타내었다.

3.3 Ti 분말의 상분석 및 순도

Fig. 6은 TiO_2 원료 및 950°C 에서 환원실험 후 얻은 Ti 분말을 산세처리 후에 분석한 XRD 회절패턴이다. (a)는 TiO_2 원료의 XRD 피크이다. (b)와 (c)는 각각 펠릿과 분말을 사용하여 EMR법으로 얻은 Ti 분말의 피크이고, (d)는 재래식 칼슘 열환원법으로 얻은 Ti 분말의 피크로서 모든 조건에서 Ti 피크만이 검출되었다. 일반적으로 증류수로 세척한 경우는 Fe, CaTiO_3 등의 불순물의 피크가 검출되나 본 실험에서 Ti 분말에 불순물 피크가 나타나지 않은 이유는 산세처리를 통하여 대부분 제거되었기 때문이다.

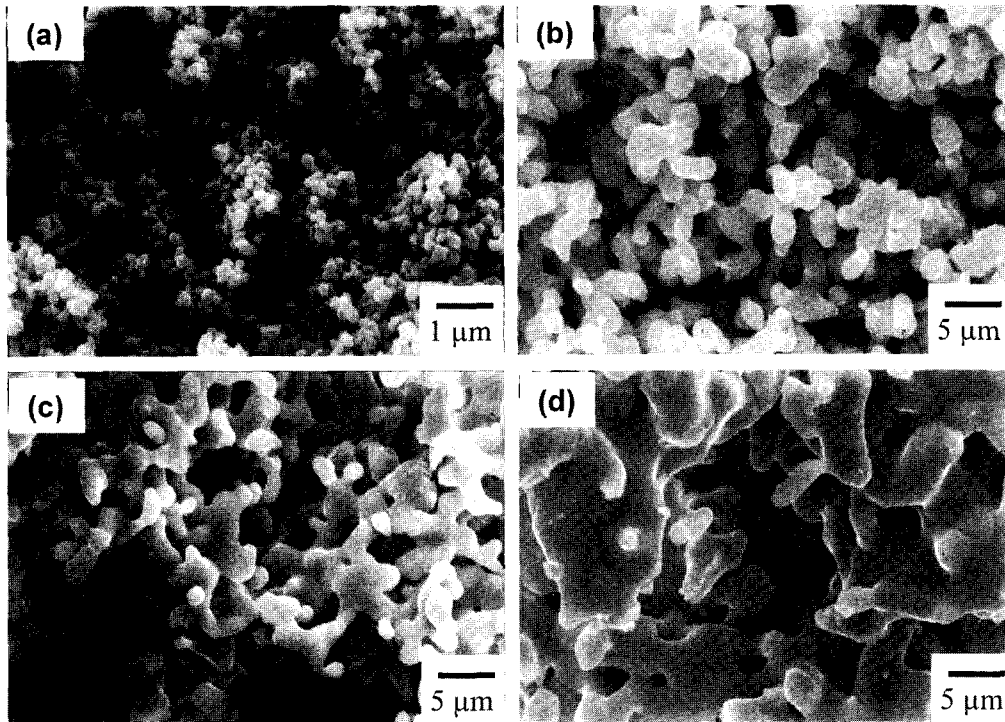


Fig. 5. Scanning electron micrographs images of titanium powder obtained from (a) starting material (TiO_2), (b) TiO_2 pellet, (c) TiO_2 powder and (d) conventional calciothermic reduction at 950°C .

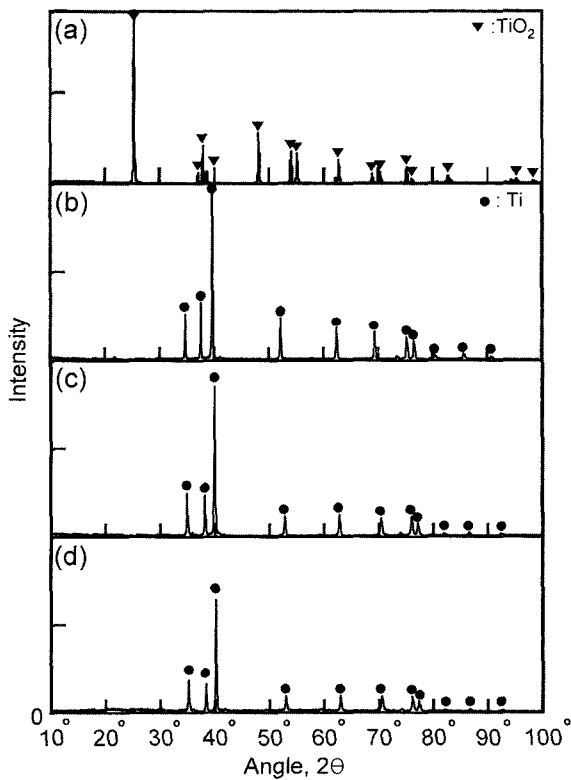


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of titanium powder obtained from (a) starting material (TiO_2), (b) TiO_2 pellet, (c) TiO_2 powder and (d) conventional calciothermic reduction at 950°C .

3.4 Ti 분말의 화학분석

Table 2에 각 조건에 따라 환원실험 후 얻은 Ti 분말의 화학조성을 EDS 및 ICP-AES으로 분석한 결과를 요약하였다. 이러한 결과는 원료(TiO_2)가 환원제(Ca-Ni 합금)과 어떠한 물리적인 접촉이 없어도 환원되었다는 것을 보여주고 있다. 비록 환원제로서 Ca-20 mol%Ni 합금을 사용하였으나, 환원 후 얻은 Ti분말에서 Ni 함량이 0.02 mass% 이하로서 매우 낮게 분석된다는 것은 주목할 만 한 일이다. TiO_2 펠릿을 사용하여 EMR으로 얻은 Ti 분말을 산소농도분석기(inert gas fusion-infrared absorption spectroscopy)로 분석하여 본 결과 약 3500 ppm O_2 농도를 갖는 Ti 분말을 얻을 수 있었다. Ti 분말의 순도는 환원반응 온도가 높을수록 순도가 높고, 불순물 함량이 낮음을 알 수 있으나, 환원온도가 같을 경우는 펠릿을 사용한 EMR법인 경우가 재래식 칼슘 열 환원법이나 분말을 사용한 EMR법으로 제조한 경우에 비해 순도가 높고 불순물 함량이 낮았다.

그 이유는 분말원료로 EMR법 실험을 한 경우나 재래식 칼슘 열환원법인 경우는 원료와 환원제가 용융염 속에서 환원반응 시 불순물과 반응이 잘 일어날 수 있는 환경인데 반해, 펠릿을 사용한 EMR법의 경우 펠릿의 원주부는 분말을 사용한 EMR법 실험과 비슷한 환경조건이지만, 내부는 불순물과 접촉하기 어려운 환경이기 때문이라고 사료된다.

Table 2. Analytical results of titanium powder with various experimental conditions.

Experiment Condition	React. Temp.	Impurity content, Ci e(mass%)					
		Titanium C _{Ti}	Calcium C _{Ca}	Iron C _{Fe}	Nickel C _{Ni}	Chlorine C _{Cl}	Oxygen C _O
EMR by TiO ₂ pellet	950°C	99.9	0.00	0.00	0.00	0.00	(0.00)
	900°C	99.8	0.81 ^f	0.82 ^f	0.02 ^f	0.00	0.35 ^g
			0.23 ^f	0.27 ^f	0.02 ^f		0.57 ^g
850°C	99.2	0.02	0.06	0.02	0.00	(0.00)	
EMR by TiO ₂ powder	950°C	99.5	0.20	0.15	0.00	0.00	(0.00)
	900°C	99.1	0.27 ^f	0.37 ^f	0.02 ^f	0.01	(0.00)
			0.19 ^f	0.02 ^d	0.01 ^d		(0.00)
850°C	98.9	0.10	0.00	0.00	0.00	(0.00)	
Calciothermic reduction	950°C	98.9	0.20	0.15	0.00	0.00	(0.00)
	900°C	98.2	0.27 ^f	0.37 ^f	0.04 ^f	0.01	(0.00)
			0.18 ^f	0.22 ^f	0.05 ^f		(0.00)
850°C	97.5	0.12	0.02	0.02	0.02	(0.00)	
			0.19 ^f	0.02 ^f	0.01 ^f		

e: Determined by EDS analysis. Values in parenthesis are listed for reference.

f: Determined by ICP-AES analysis.

g: Determined by inert gas fusion-infrared absorption spectroscopy (LECO) analysis.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO₂ 펠릿과 Ca-Ni 합금 환원제를 CaCl₂ 용융염욕에서 EMR법으로 Ti 분말을 제조하고, 또한 TiO₂ 분말을 사용한 EMR법과 재래식 칼슘 열환원법으로 제조한 분말을 상호 비교 분석하였다. 그 결과 Ti 분말은 TiO₂ 펠릿을 사용한 경우가 약 99% 이상의 순도와 낮은 불순물 함량을 보였고, 입자 크기도 2~3 μm 으로서 다른 방법에 비해 미세하였다. 환원반응시 측정된 최대 전류는 펠릿을 사용한 경우가 분말을 사용한 경우에 비해 약 3배 정도 크게 나타났다. 따라서 고순도 Ti 분말을 제조할 경우 TiO₂ 펠릿을 사용한 EMR법이 분말을 사용한 EMR법이나 칼슘 열환원법보다 매우 우수한 제조방법이라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. W. Kroll, Tr. Electrochem. Soc., **78**, 35 (1940).
2. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing, Nature, **407**, 361 (2000).
3. K. Ono and R.O. Suzuki, J. of Metals, **54**, 59 (2002).
4. T. H. Okabe and D.R. Sadoway: J. Mat. Res., **13**, 3372 (1998).
5. T. Uda, T. H. Okabe and Y. Waseda: J. Japan Inst. Metals, **62**, 796 (1998).
6. T. H. Okabe, T. Uda and Y. Waseda: Shigen-to-SoZai (J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn.) **114**, 573 (1998).
7. T. H. Okabe, I. Park, K. T. Jacob and Yoshio Waseda., J. Alloys and Compounds, **288**, 200 (1999).
8. I. Park, T. H. Okabe, Y. Waseda, H. S. Yu and O. Y. Lee, J. Mater. Trans., **42**(5), 850 (2001).
9. F. S. Wartman, D. H. Baker, J. R. Nettle and V. E. Homme, J. Electrochem. Soc., **101**, 507 (1954).
10. T. H. Okabe and Y. Waseda, J. Metals (JOM), **49**, 28 (1997).
11. I. Park, T. H. Okabe and Y. Waseda, J. Alloys and Compounds, **280**, 265 (1998).
12. I. Park, T. H. Okabe, O. Y. Lee, C. R. Lee and Y. Waseda, J. Mater. Trans., **43**(8), 2080 (2002).