

MR-EMR 복합제조공정에서 환원제 위치가 탄탈륨 분말 특성에 미치는 영향

박형호 · 윤재식^{a,*} · 배인성^b · 김양수^a · 윤동주^c · 원대희^c · 김병일^d
전북대학교 재료금속공학과, ^a한국기초과학지원연구원, ^b주식회사 픽슨
^c순천대학교 산학협력중심대학, ^d순천대학교 재료금속공학과

Characteristics of Tantalum Powder on the Location of Reductant by MR and EMR Combination Process

Hyeoung Ho Park, Jae Sik Yoon^{a,*}, In Sung Bae^b, Yang Soo Kim^a,
Dong Ju Yoon^c, Dae Hee Won^c and Byung Il Kim^d

Material science and Metallurgical Engineering, Chonbuk University, Chonbuk 561-756, Korea

^aKorea Basic Science Institute, Suncheon 540-742, Korea

^bFixon inc. Kwangyang 545-833, Korea

^cFostering project corps of industrial - academic cooperation centered university

Sunchon University, Suncheon 540-742, Korea

^dMaterial Science and Metallurgical Engineering, Suncheon University, Suncheon 540-742, Korea

(Received May 15, 2007; Accepted June 11, 2007)

Abstract A process known as the MR and EMR combination process is able to overcome the shortcomings of the MR (metallothermic reduction) and EMR (electronically mediated reaction) process. The effects of K_2TaF_7 as the raw material, sodium as the reducing agent and KCl/KF as the diluent on the characteristics of tantalum powder are investigated. In this study, a MR-EMR combination process has been employed to tantalum powder on the location of reductant. The excess of reductant were varied from 25, 50 to 75 wt %. The total charge and external circuit decreases as the amount of reductant increases. The average particle size increases with increasing the amount of reductant.

Keywords : Tantalum powder, Raw material, Reducing agent, Diluent, particle size

1. 서 론

탄탈륨 소재는 용점이 높고 연성과 내식성 등 우수한 기계적, 물리적 특징으로 인해 전기, 전자를 비롯하여 항공기·미사일용 특수합금, 특수내식·내열재료, 초경공구, 고온합금, 광학재료 등에 널리 사용되는 금속이다¹⁾. 이러한 탄탈륨의 사용용도로는 커패시터용으로 55%, 초경공구 및 절삭공구용으로 30%, 기타(광학용, 내열내식용 등) 15% 정도가 이용된다. 콘덴서의 경우 고체소결형이 95%를 점유하

며, 초경공구용에는 탄탈륨 카바이드(TaC)형으로 사용되고, 광학렌즈의 재료로는 고굴절, 저분산 유리에 첨가제로 이용된다. 특히 탄탈륨은 모든 금속 중 가장 안정한 양극산화피막을 형성시킬 수 있는 특성이 있기 때문에 현재 소형 커패시터의 양극소재로 널리 이용되고 있으며 매년 그 사용량이 증가하고 있다.

현재 탄탈륨 분말의 상업적인 제조공정은 원료물질로서 K_2TaF_7 와 희석제로서 NaCl, KCl 및 KF 등의 단독 혹은 복합염, 그리고 환원제로 Na를 혼합장

*Corresponding Author : [Tel : +82-61-752-8153; E-mail : tametal@naver.com]

입하여, 고온에서 원료물질과 환원제의 물리적 접촉 방식에 의해 금속 탄탈륨을 제조하는 금속열환원법(metallothermic reduction : MR)이 널리 사용된다^{2,3)}. 그러나 이러한 제조공정은 비록 회수율은 높으나 제조방식이 회분식(batch-type)조업인 관계로 제조시간이 길며, 전력소비가 많다. 또, 원료물질과 환원제 및 회석제 등을 매회 새로이 장입해야 하는 등의 고비용 저효율의 생산방식이 큰 문제점으로 남아 있다. 반면, Shadowy가^{4,5)} 제안한 전자의 이동에 의해 석출분말의 위치제어가 가능한 도전체매개반응법(electronically mediated reaction : EMR)은 석출물의 위치제어와 연속공정이라는 장점을 가지고 있으나, 회수율에 있어서 상용 탄탈륨 제조법인 MR공정에 비해 이론적인 석출량의 약 30% 정도에 지나지 않아 상용화에 적용하기에는 한계점이 노출되었다.

따라서 본 연구에서는 MR의 단속공정과 EMR의 저회수율의 단점을 극복하기 위해 환원제의 위치를 적절히 변화시킴으로서, 연속공정이 가능하고 회수율을 높일 수 있는 MR-EMR 복합공정을 착안하게 되었다. 특히 본 연구에서는 MR-EMR 복합공정에 의한 탄탈륨 분말 제조시 전하량, 미량 불순물 거동, 분말형태, 결정상, 입도 및 회수율 등을 비교 분석함으로써, 향후 연속공정에 의한 탄탈륨 분말제조공정에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치

그림 1은 본 실험에서 적용한 MR-EMR복합공정의 실험장치의 개략도이다. 그림에서 보는 것처럼 실험장치는 크게 연속공정에 필요한 전자의 이동을 외부에서 측정하고 제어할 수 있는 전류측정장치가 구비된 반응부와 불활성 가스의 취입 및 배출을 포함한 기타 장치로 구성되어 있다. 즉, 본 실험에서는 환원반응이 진행되는 동안 외부회로를 통해 흐른 전류를 측정하기 위하여 CIO-DAS1062/16 Boards를 PC에 부착하고, Delphi5.0 software를 이용하여 직접 프로그래밍함으로써 데이터를 얻었고, 전류를 측정, 제어하기 위해 외부회로에 표준저항(1 mΩ)과 on/off 스위치를 연결하여 사용하였다. 한편 그림 2는 본 실험에 적용된 연속환원반응부의 반응챔버 영역을 나타낸 것으로 외부회로의 on/off 스위치를 이용하여 반응을 개시하고, 종료시킬 수 있게 하였다. 즉, STS반응챔버 내에 환원제와 회석제가 혼합장입된 STS반응용기를 장입하고, 원료물질은 별도의 STS 원료용기에 장입하여, 반응용기내로 원료용기의 장입 및 회수가 가능하도록 하였다. 또한 환원반응 동안 생성된 전자가 원료용기로 이송할 수 있는 이동경로를 제공하고 이를 제어하기 위해 원료용기와 반응용기를 외부적 회로를 이용하여 연결 및 단락을 시킬 수 있도록 하였다.

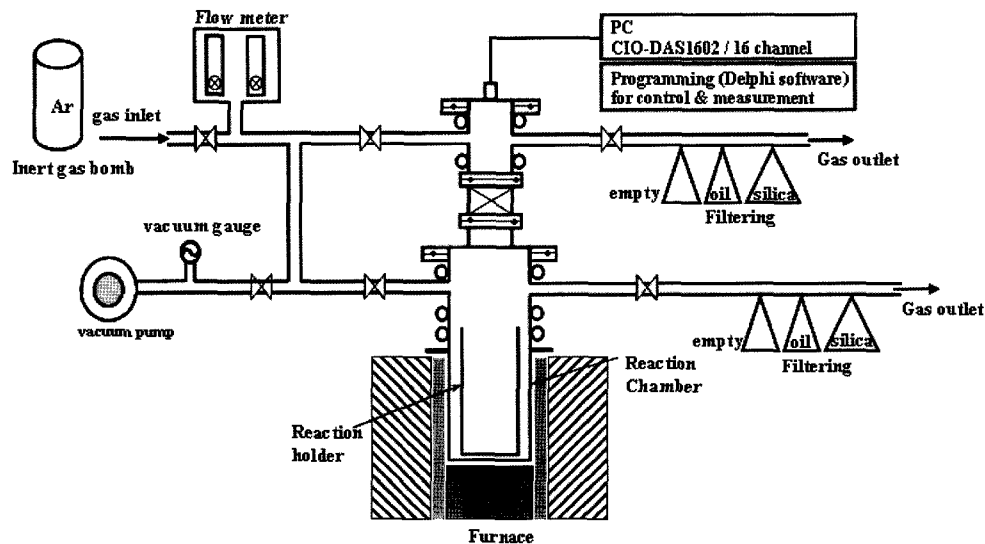


Fig. 1. Schematic representation of MR and EMR combination process.

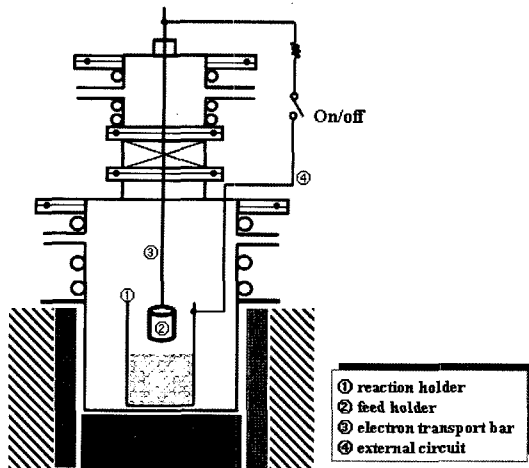


Fig. 2. Schematic representation of the experimental set up for controlling and monitoring MR and EMR combination process.

2.2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 원료물질로서 K_2TaF_7 , 50 g과 희석제로 $KCl:KF$ 를 4:1 wt%로 하여, 환원 반응 시 원료용기가 반응용기 내에 충분히 침적될 수 있는 1,250 g을 장입하였다. Na환원제는 전자의 이동에 의한 환원반응을 감안하여 이론 화학양론양만을 장입하였다. 이후 10^{-2} torr까지 진공 및 Ar 가스주입을 3회 반복실행 후, 온도를 상승시켰다. 제조공정에서 전자이동에 의한 환원공정은 목적온도인 1,123K 도달 시, 원료용기를 희석제와 환원제가 용융되어 있는 반응용기 내부에 침적하여, 반응용기 내에서 환원제에 의해 생성된 전자가 원료용기내로 이송될 수 있도록 반응용기와 원료용기를 외부도체를 이용하여 전기적으로 연결하여 외부회로를 통해 흐른 전류를 측정하였다. 한편 본 실험에서는 MR-EMR 복합공정에서 환원제의 위치에 따른 회수분말의 특성을 비교 관찰하고자 환원제의 위치를 반응용기와 원료용기에 분

산하여 장입하였다. 이 후 외부도체를 제거하여 반응용기와 원료용기를 전기적으로 단락시키고, 원료용기를 반응용기 상부로 회수함으로써 반응을 종료하였다. 석출된 시료는 수 차례 증류수 세척 후, 진공건조로에서 $60^\circ C$ 의 온도로 8 시간동안 건조시킨 후, 불순물 함량, 형태, 결정상, 입도 및 회수율 등의 차후분석을 실시하였다. 한편 본 실험에서는 제조공정에 따른 분말특성에 주안점을 둔 바, 석출분말들에 존재하는 불화물, 산화물 등의 제거를 위한 산세, 탈산 및 열처리 등은 실시하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 환원반응속도

표 1은 본 실험에서 적용한 MR-EMR복합공정에 의한 탄탈륨 분말 제조 시 다양한 환원제 위치에 따른 결과들이며, 그림 3은 외부회로를 통해 흐른 전류와 전하량을 나타낸 것이다. 전체적인 조건에서 외부회로를 통해 흐른 전류를 고찰해보면 반응초기에 급격한 전류의 증가를 보이다가 이후 감소하는 경향을 보이고 있다. 즉, 반응용기와 원료용기의 환원제 비율이 50:50 wt%인 그림 3(b)에서는 반응초기인 10분 후 최대 7.8A까지 급격하게 증가하다가 90분 후에는 1 A 수준으로 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이는 다른 조건에서도 유사한 현상을 나타냈다. 또한 외부회로를 통해 흐른 전체전하량에 있어서도 표 1에서 보듯, 반응용기와 원료용기의 환원제 비율이 75:25 wt%에서 25:75 wt%로 변화됨에 따라 19,961 C~12,274 C까지 감소하나, 환원제의 위치에 따른 이론전하량을 고려할 경우는 오히려 반응용기에 환원제의 양이 적을수록 각각 43, 52, 80%로 증가함을 알 수 있다. 이는 반응용기에 환원제가 적게 함유될수록 원료용기에서 MR공정에

Table 1. The variations of measured current, charge and Ta yield with reductant ratios

Reductant ratios	Reaction Time (sec)	Current (A)		Charge (C)	Theoretical charge (%)	EMR (%)
		Max.	Average			
(a) 75 : 25	10,800	7.0	1.85	19,961	43	32.4
(b) 50 : 50	10,800	7.8	1.48	16,041	52	26.1
(c) 25 : 75	10,034	7.5	1.22	12,274	80	19.8

Reductant ratios = Reaction holder : Feed holder (wt%)

EMR (%) : Ta fraction produced by EMR

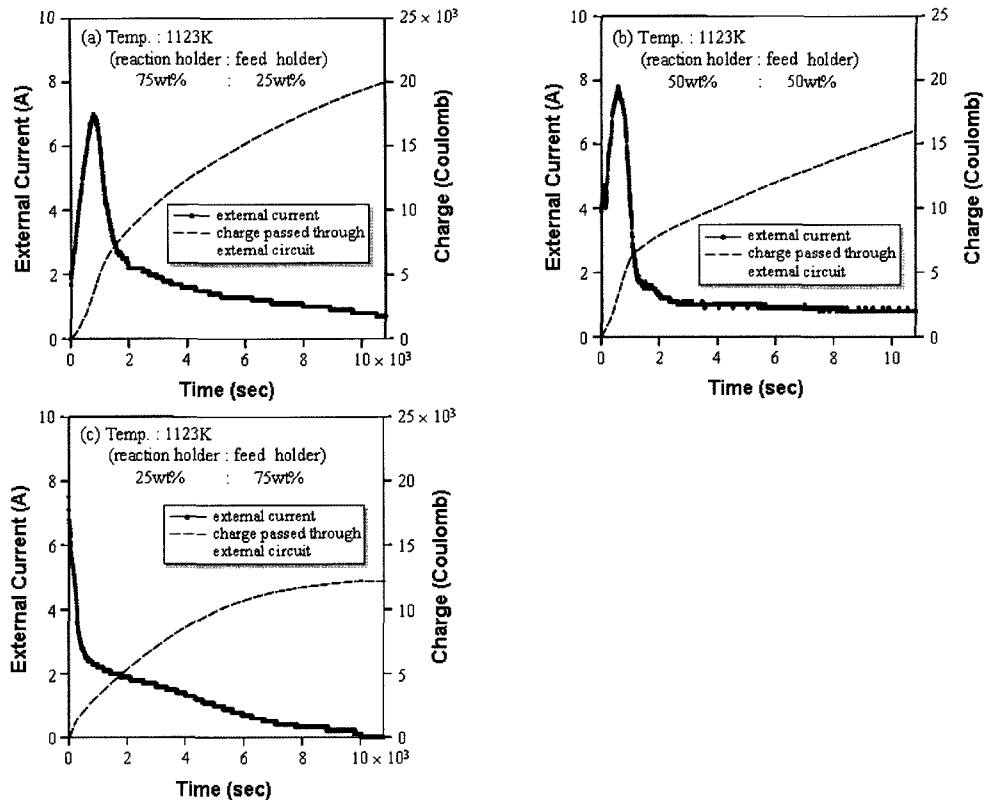


Fig. 3. Current and charge amount passed through external circuit with reductant ratios.

Table 2. Charge amount and percentage passed through external circuit with reductant ratios

Time (hr)	Reductant ratios (wt%) (Reaction holder : feed holder)					
	75 : 25		50 : 50		25 : 75	
	C	%	C	%	C	%
0~1	11,723	58.7	9,635	60	81,71	66.6
1~2	4,900	24.6	3,426	21.4	3,330	27.1
2~3	3,337	16.7	2,989	18.6	771	6.3
Total	19,961	100	16,041	100	12,274	100

C : Charge(Coulomb), % : Charge percentage

의한 환원율이 높기 때문에 절대적인 외부이송 전하량은 비록 적으나, 환원제의 위치를 고려한 전하량의 경우에는 환원반응이 진행되기 이전에 고온에서 반응 용기 내의 환원제의 증발이 상대적으로 적기 때문에 이론전하량 비율은 높은 것으로 사료된다. 한편 이러한 전체전하량의 값은 전체 원료물질 중 32.4~22.8% 정도가 순수 EMR공정에 의해 환원되어졌음을 보여주며, 환원제의 위치를 변화시킴으로서 적절한 환원공정법을 개선시킬 수 있을 것으로 예상된다.

표 2는 MR-EMR 복합공정에 의한 제조시 외부회로를 통해 흐른 전하량을 반응시간별 백분율로 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 모든 조건에서 반응개시 초기인 1시간 이내에 전체 반응의 60%정도가 진행되었고, 이후 시간이 지남에 따라 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

3.2. 불순물함량 및 결정상 분석

표 3은 현재 전해콘덴서에 사용되는 상용 탄탈륨

Table 3. Chemical compositions of Ta powder produced by reductant ratios.

Impurities	Commercial Ta powder (ppm)	Reductant ratios (wt%) (Reaction holder : Feed holder)		
		75 : 25	50 : 50	25 : 75
Al	<50	<50	<50	<50
Ca	<50	<50	<50	<50
Cr	<50	220	130	<50
Cu	<10	<10	<10	<10
Fe	<100	500	300	280
H	<200	930	860	820
K	<100	11,200	5,700	4,600
Mg	<10	<10	<10	<10
Mn	<10	<10	<10	<10
Mo	<10	<10	<10	<10
Ni	<50	420	180	110
O	<3,000	<14,700	<13,700	<12,300
Ti	<10	<10	<10	<10
Si	<200	870	800	710

분말의 불순물 허용범위와 본 실험에서 제조된 석출 분말들의 불순물 농도를 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 대부분 미량 불순물의 화학조성이 상용 탄탈륨 분말에서 요구되는 허용범위내에 존재하였으나, Fe, Cr, Ni, K, O, H, N 등의 불순물들은 허용범위를 초과하고 있음을 알 수 있다. 또한 전체적인 불순물 함량은 원료용기에 장입한 환원제 비율이 증가함에 따라 불순물 함량이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 일반적으로 분말내의 불순물 혼입 중, Fe, Cr, Ni 등은 실험에 사용된 반응용기, 원료용기 등의 장치로부터 O, H, N 등은 낮은 진공도에 기인한 잔존 공기로부터 유입된다⁶⁾. 즉, 본 실험의 경우, 목적온도까지 온도상승 기간 중에 원료물질 용기에 장입한 원료물질과 환원제의 물리적인 접촉에 의해 탄탈륨 석출반응이 일부 진행되는 바, 반응용기에 비해 상대적으로 작은 원료용기 내에서 석출반응 진행이 용이한 조건에서 불순물 혼입함량이 감소하는 것으로 사료된다.

그림 4는 환원제 위치에 따른 회수분말들의 X선 회절분석결과로서 원료용기에 장입한 환원제 양이 증가함에 따라 탄탈륨 회절강도가 점점 커짐을 알 수 있다. 그러나 비록 회절강도는 강하지는 않지만 $K_2Ta_2O_3F_6$ 상과 K_2TaF_7 상이 함께 공존함이 관찰되었다. 이러한 $K_2Ta_2O_3F_6$ 상과 K_2TaF_7 상은 본 실험의 경우, 상용조건에 비해 낮은 진공도에 의한 용존산소와

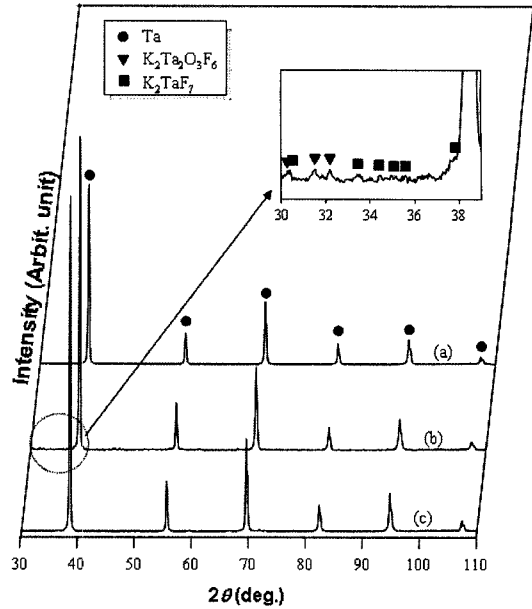


Fig. 4. The X-ray patterns of Ta powders produced by reductant ratios.

의 결합과 화학양론양만을 장입한 비등점이 낮은 환원제(비등점 : 1156K)의 고온 반응 동안 손실로 인해 원료물질인 K_2TaF_7 이 미반응 되었기 때문으로 사료된다. 이러한 산화물 형태의 탄탈륨 분말은 전해콘덴서의 용량을 저하시키는 악영향을 미치므로 회수된 분말들에 대해서 탈산·수소처리를 실시하여 최종분말에서 산소나 수소의 혼입을 제어할 필요가 있다.

3.3. 분말형태 및 입도분석

그림 5는 본 실험에서 얻어진 분말들의 전자현미경 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 석출분말의 형태는 모두 구형의 작은 입자들이 큰 덩어리를 이루는 스폰지 형태(sponge type)를 나타내고 있고, 원료용기에 장입한 환원제 양이 증가함에 따라 입자들이 점점 조대해짐을 알 수 있었다. 또한 제조분말의 평균입자크기와 입자크기분포를 나타낸 표 4를 보면, 전체적으로 제조된 분말은 98%이상이 325 mesh이하로서 매우 미세하였으나, 원료용기에 장입한 환원제 양이 증가함에 따라 제조된 분말의 평균입자크기가 13.68~15.35 μm 로 증가함을 알 수 있다. 이는 MR 제조법에 의한 탄탈륨 분말의 제조에 관한 연구를 실시한 Bose⁷⁾ 등의 연구결과와 유사한데, 석출분말의 미세화가 회석제량이 증가에 따라 입자들의 핵생성

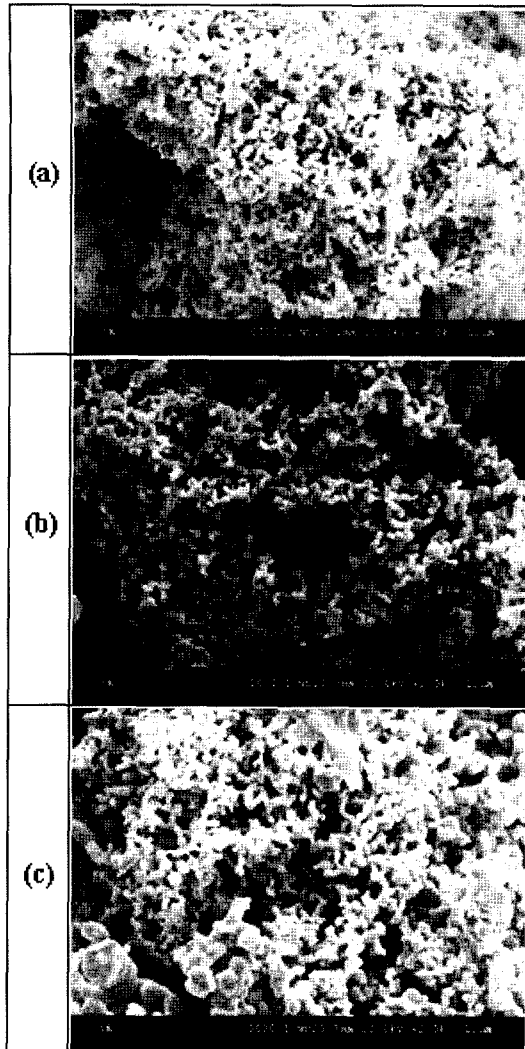


Fig. 5. SEM photographs of Ta powders produced by reductant ratios.

Table 4. The particle size distribution of Ta powders produced by reductant ratios

Reductant ratios (wt%) (Reaction holder : Feed holder)	Particle size distribution (%)			Average particle size (μm)
	+200 mesh	-200~+325 mesh	-325 mesh	
75 : 25	0	0.83	99.18	13.68
50 : 50	0	1.11	98.89	14.29
25 : 75	0	1.82	98.12	15.35

이 용이하지 않고, 입자성장이 방해되기 때문이라고 보고하였다. 즉, 환원제의 양이 원료물질의 10 wt %

까지 증가함에 따라 325 mesh 이하의 미세입자분포가 39~89.5%로 증가하였음을 실험적으로 보여주었다.

한편 본 실험의 경우 원료용기에 장입한 환원제 양이 증가함에 따라 석출입자의 평균입자크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 다량의 환원제가 용융되어 있는 반응용기 내에 원료용기를 침적시켜 반응을 진행시키기 이전에 소량의 환원제가 포함되어 있는 원료용기 내에서 장입한 원료물질과 환원제의 물리적 접촉에 의해 반응이 진행되는 MR공정이 진행되기 때문에 석출입자가 조대해지기 때문이다. 그러나 본 실험의 경우, MR과 EMR공정이 복합적으로 적용됨으로서 석출된 분말의 미세화 정도는 순수한 MR공정⁷⁾에 비해 325 mesh 이하 분말이 98%이상을 보임으로서 매우 높음이 확인되었다. 이는 순수한 MR공정을 적용할 경우, 반응 완료 후 노냉으로 냉각이 진행됨으로서 입자가 조대화 될 수 있는 성장기간 확보가 용이한 반면, 본 실험에서는 반응완료 후 반응용기 내부에 침적되어 있던 원료용기를 1차 냉각영역까지 끌어 올려 냉각시키기 때문에 MR공정에 비해 상대적으로 냉각속도가 빨라 입자 성장을 억제함으로써 입자가 미세화되기 때문이라고 판단된다. 한편 최근 전자제품의 소형화와 고출력화가 요구되면서 단위무게당 용량을 증가시키기 위해 미세한 분말을 선호하나, 너무 미세한 분말의 경우 전해콘덴서 제조시 유동성과 성형성이 떨어지며, 후처리 시 상당량의 미세 분말들이 유실된다는 단점으로 인해 분말 입도를 무한정 작게 할 수 없는 실정이다.

3.4. 회수율

그림 6은 본 실험에서 얻어진 석출 분말들의 회수율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 원료용기에 장입한 환원제 양이 증가함에 따라 석출분말의 회수율은 54~78%로 증가하였다. 이러한 회수율은 EMR공정만을 순수하게 적용할 경우 얻어진 30%정도^{4,5)}에 비해 매우 높은 값이다. 이는 본 실험의 경우 전자기동에 의한 EMR공정 뿐 아니라 그림 3의 반응장치에서 보는 바와 같이 원료용기 내에 환원제를 장입함으로써, 원료용기 내에서 원료물질과 환원제 사이의 물리적 접촉에 의한 MR공정이 진행되었기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 MR공정에 의해 탄탈륨 제조시 68~76%의 회수율을 보인 Jain⁹⁾ 등의 연구결과와 비슷한 회수율을 얻을 수 있었다.

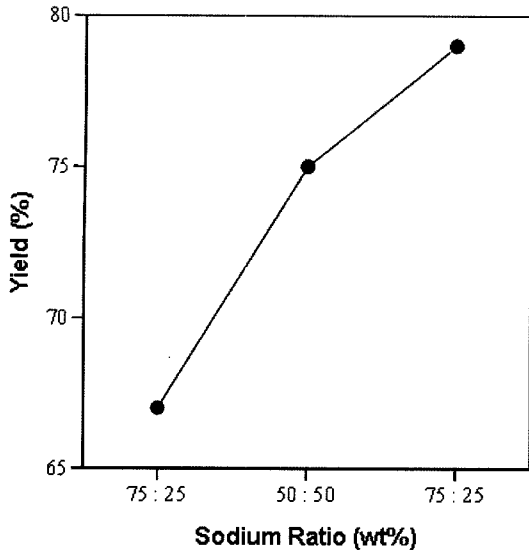


Fig. 6. The yield percentage of Ta powders produced by reductant ratios.

따라서 본 연구결과로부터 탄탈륨 분말 제조시 환원제의 위치를 적절히 변화시킴으로서, 연속공정에 의해 MR공정에서와 유사한 회수율을 얻을 수 있는 MR-EMR 복합공정개발이 판단된다.

4. 결 론

환원온도 1123K에서 원료물질로서 K_2TaF_7 , 희석제로서 KCl-KF, 환원제로서 Na를 사용하여 MR-EMR 복합공정에 의한 탄탈륨 분말 제조시 외부회로를 통해 흐른 전류, 전하량 및 회수 분말의 특성 등을 비

교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 외부회로를 통해 흐른 전체 전하량은 원료용기에 장입된 환원제 양이 25, 50, 75 wt %로 증가함에 따라 19,900~12,200 C으로 감소하였으나, 환원제의 위치를 고려한 이론전하량은 오히려 43, 52, 80%로 증가하였다.

2. 평균입도는 원료용기 내 장입된 환원제 양이 증가함에 따라 13.68~15.35 μm 로 증가하였으며, 325 mesh 이하의 입자크기 분포는 감소하였다.

4. 회수율은 원료용기 내 장입된 환원제 양이 증가함에 따라 54~78%로 증가하여, MR공정과 유사한 회수율을 보임으로서 향후 MR-EMR 복합공정의 상용화 가능성을 보였다.

참고문헌

1. W. Kch 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. S. C. Jain, D. K. Bose and C. K. Gupta: Trans. Indian Inst. Met., **24** (1971) 1.
4. D. R. Sadoway and T. H. Okabe: Production of Metals by Electronically Mediated Reaction. M.I.T. Technology Disclosure, O.S.P. Project 61243 (1994).
5. T. H. Okabe and D. R. Sadoway: J. Mater. Res., **13** (1998) 3327.
6. J. S. Yoon, H. H. Park, I. S. Bae and B. I. Kim: **10** (2003) 344 (Korean).
7. D. K. Bose, J. C. Sehra and P. K. Jena: Trans. Indian Inst. Met., June (1970) 1.