

금속열환원법에 의한 니오븀 분말제조시 환원제의 영향

황선호^a, 윤재식^b, 김병일^{a*}

^a순천대학교 재료금속 공학과, ^b한국기초과학지원연구원 순천센터

The Effect of Reducing Agent on the Production of Niobium Powder by Metallothermic Reduction

Sun-ho Hwang^a, Jae-sik Yoon^b, Byung-il Kim^{a*}

^aSunchon National University, 315, Sunchon, Jeonnam 540-742, Korea

^bKorea Basic Science Institute Suncheon Center, 315, Sunchon, Jeonnam 540-742, Korea

(Received July 16, 2009 ; revised August 12, 2009 ; accepted August 30, 2009)

Abstract

In this study, niobium powder was made from potassium heptafluoroniobate(K_2NbF_7) using sodium(Na) as a reductant and KCl, KF as a diluent based on the hunter metallothermic reduction method. The excesses of reductant were varied from 0%, 3%, 5% and 7%. When 7% excess of sodium was used, the un-reacted sodium remained in the reacted product. The niobium powder has been achieved by reducing 50 g of K_2NbF_7 with 5% sodium excess in a charge at a reduction temperature of 850°C. The proportion of fine fraction decreased appreciably and the yield of niobium powder improved from 65% to 85% with the increase of sodium excess. The average particle size of niobium powder is improved from 0.2 microns to 0.3 microns in the 5% excess sodium.

Keywords: Niobium powder, Sodium, Potassium heptafluoroniobate, Metallothermic reduction method

1. 서 론

최근 희유금속제조 및 고순도화 기술은 전기, 전자, 정보통신을 비롯한 산업전반에 걸쳐 각광을 받고 있는 기반기술이며, 현재 희유금속에 대한 관심이 대단히 고조되고 있다. 또한 다양한 고기능 재료의 개발에 있어서 희유금속의 사용량이 증가하고 있다. 특히 국내에서 사용되고 있는 탄탈륨(Ta)의 경우는 모든 금속 중 가장 안정한 양극산화피막을 형성시킬 수 있는 특성이 있기 때문에, 기존의 알루미늄 커패시터와 같은 필름 타입의 커패시터를 대체하여 소형 커패시터의 양극소재로 널리 이용되고 있으며, 매년 그 사용량이 급격히 증가하고 있다. 하지만 탄탈륨의 경우 지각에 풍부하게 존재하지 않고 가격도 고가이기 때문에 대체할 물질에 대

한 연구가 이루어 졌는데 그것이 바로 니오븀(Nb)이다. 니오븀은 탄탈륨과 화학적 성질이 비슷하고 탄탈륨에 비해 가격이 저렴하며, 자원 또한 지각 내 존재량이 탄탈륨보다 100배 정도 풍부하다¹⁾.

니오븀은 2740 K의 용점을 갖는 고용점 금속으로 기계적 특성과 물리·화학적 특성이 우수하여 열교환기, 원자핵, 우주항공산업등에 널리 사용된다. 특히, 니오븀 합금의 경우, 고온 구조용재료로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 니오븀은 합금의 연성을 증가시키는 특성이 있어, Ti, Al 등의 금속간화합물의 합금첨가체로도 사용된다^{2,3)}.

현재 광석으로부터 니오븀 중간물질(K_2NbF_7 , Nb_2O_5 , $NbCl_5$, 등)을 제조하는 공정은 널리 보편화되어 있으나 고부가 가치를 유도할 수 있는 니오븀 분말제조 기술은 일부 선진국에서 주도적으로 연구하고 있는 실정이다.

니오븀이 속한 VB족 금속들은 용융염전해에 의

*Corresponding author. E-mail : kbi@sunchon.ac.kr

한 환원과 Na, Al, Ca, C 등의 환원제를 이용한 환원법^{4,6)}과 electron beam(EB) 정련법^{7,8)} 등에 의해 3N(99.9 wt%) 이상의 순도로 제조된다. 이중 현재 상업적으로 적용되는 커패시터용 기능성 니오븀제조법으로 금속열환원법(metallothermic reduction method)이 있는데 이 방법은 700~900°C의 범위에서 원료물질 K₂NbF₇으로부터 KCl, KF의 희석제를 통해 온도와 입자의 핵성장을 제어하고 환원제 Na로 환원하는 방법이다. Na 환원의 경우 반응온도, 환원제량, 희석제량등을 고려한다면 분말의 형태 및 입도, 불순물 제어를 할 수 있어 커패시터에 적합한 분말제조가 가능하다고 판단된다. 본 연구에서는 금속열환원법을 통해서 니오븀 분말제조 시 환원제량이 분말특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 알아보하고자 실험을 실시하였다.

2. 실험방법

금속 열환원법(metallothermic reduction method)을 이용하여 니오븀 분말제조 시 직접반응에 참여하는 환원제 금속 Na가 분말형성에 어떠한 영향을 미치는가를 알아보하고자 연구를 실시하였다. 원료물질로서 K₂NbF₇, 환원제로서 Na 그리고 희석제로는 KCl, KF를 사용하여 850°C에서 환원반응을 실시하였다. 원료물질량은 50 g, 희석제는 KCl과 KF를 50:50 (mol%)으로 혼합하여 50 g을 장입하였으며, 환원제인 Na는 원료물질 50 g을 완전히 환원할 수 있는 이론적 화학당론 양에 각각 0%, +3%, +5%, +7%로 과잉 첨가하여 환원반응을 실시하였다. 그림 1은 본 실험에 사용된 분말제조장치의 개략도이다. 그림에서 보는 바와 같이 분말제조장치는 크게 환원 반응이 진행되는 반응부와 분위기 가스인 불활성 가스를 주입할 수 있는 주입부, 미반응 가스 및 기타 배출가스를 중화하여 배기할 수 있는 배출부

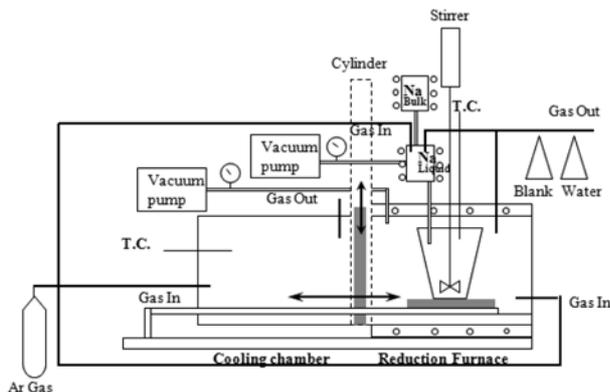


Fig. 1. Schematic diagram of Nb powder production equipment.

로 구성된다.

니오븀 금속은 산소 및 질소와의 친화력이 대단히 강하기 때문에 반응기 내부는 10⁻² torr로 진공을 실시하고 고순도 Ar 가스를 채우는 과정을 2회 이상 반복을 실시한 후 10°C/min 간격으로 환원반응 온도인 850°C까지 상승시켰다. 또한 원료물질과 환원제의 원활한 반응을 위하여 반응 중에 교반을 1시간 동안 실시하였다.

반응종료 후에는 상온까지 로내에서 냉각시킨 후 반응용기 내에 석출된 시료를 회수하였다. 회수한 반응물을 적당한 크기로 파쇄한 후 반응염을 제거하기 위해서 수시간 동안 증류수를 통과 시키고 이후 교반과 함께 수세, 필터링을 거쳐 잔류 염을 완전히 제거하고 자연 건조시켰다. 건조 후 불순물 제거를 위하여 20%(3HCl+HNO₃) 용액에서 1시간, 8%H₂SO₄+8%Al₂(SO₄)₃ 용액에서 3시간동안 산세 처리를 실시하고 자연 건조 시킨 후 회수하여 분말 특성을 분석하였다. 먼저 주사전자현미경(Hitachi, S-4800)을 이용하여 분말의 형태 및 입도를 관찰하였으며, 분말 내 불순물의 농도 및 부산물 분석은 EDS(Bruker, AXS)로 분석하였다. 회수율은 원료물질인 K₂NbF₇(50 g)내 순수 Nb의 량과 반응 후 회수된 Nb 분말의 량을 비교하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 환원제 첨가량에 따른 니오븀 분말의 SEM 분석을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우 환원제 첨가량이 증가함에 따라 분말의 입자의 크기는 증가하였으며, 입자의 형태는 전체적으로 구형으로 양호하였으나 환원제의 양이 증가할수록 입자의 균일성이

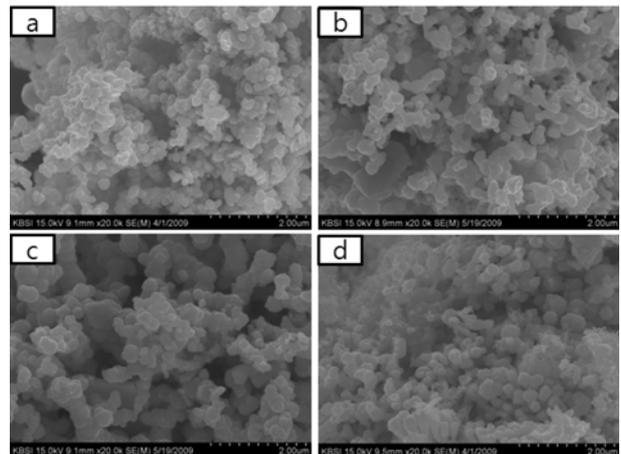


Fig. 2. SEM photographs of the Nb powders obtained on the ratio of sodium excess of (a) 0%, (b) 3%, (c) 5%, (d) 7%.

Table 1. Influence of the amount of sodium excess on the average particle size of Nb powder

Ratio of amount (sodium excess)	Average particle size (μm)
0%	0.1
3%	0.17
5%	0.25
7%	0.32

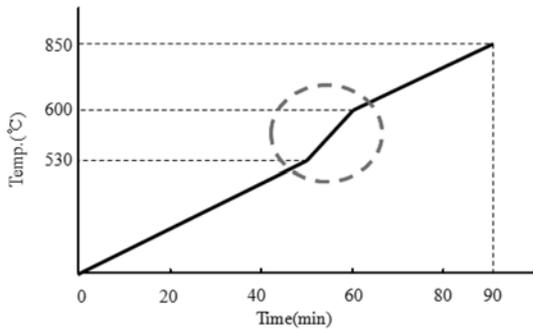


Fig. 3. The variation of temperature on the amount of Na excess of 7%.

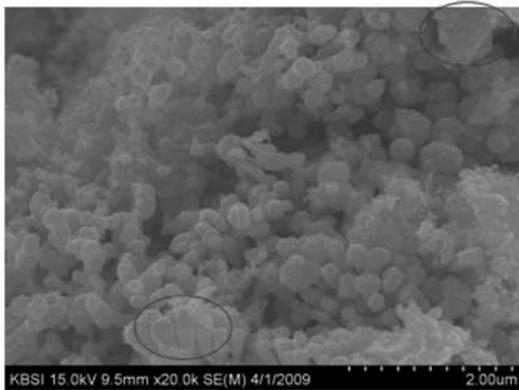


Fig. 4. The morphology of Nb powder at a suddenly increased temperature.

저하됨을 알 수 있었다. 환원제의 양에 따른 입자의 평균크기는 표 1에 나타내었다.

환원제의 양을 0%, 3% 과잉 첨가 했을 시에는 입자분포가 불균일하게 분포를 하였지만 환원제의 양을 5% 과잉첨가 했을 때는 입자크기가 0.2 μm~0.3 μm로 가장 안정되게 분포하였다. 0%, 3%, 5% 과잉첨가 했을 시에는 온도 변화가 일정하였지만 그림 3에서 보는 바와 같이 환원제의 양을 7% 이상 과잉 첨가 시에는 530°C 이상에서 급격한 온도 변화가 생겼다. 이는 환원제의 양이 과다해서 원료 물질과 반응시 반응속도 및 반응비가 부분적으로 일정하지 않아 분말 생성에 큰 영향을 줄 수 있었다. 급격한 온도 변화에 의해서 입자크기가 불균일하게 분포를 하게 됨을 알 수 있었다(그림 4).

금속열환원법의 경우 환원반응이 식 (1)과 같이 원료물질과 환원제의 물리적인 접촉에 의해 진행되며 온도나 환원제 량등에 따라 입자크기, 형태, 분순물의 혼입정도가 다르다.



일반적으로 반응온도나 환원제에 따라 반응물질들의 물리적 접촉에 의해 환원반응이 진행되기 때문에 환원제의 량이 적을 경우 K와 F가 산화물형태의 불순물로 존재하게 된다. 그림 5의 EDS분석에서 보는 바와 같이 환원제의 량을 5% 과잉 첨가 했을 때는 불순물이 거의 없는 반면 환원제의 량을 3% 과잉 첨가 했을 시에는 K와 F가 산화물형태의 불순물로 나타남을 알 수 있었다.

또한 환원제의 량을 7% 이상 과잉첨가 하게 되면 환원반응 후 미반응한 Na는 반응부내에 많이 증착되어 수분과 반응을 할 경우 불꽃이 일어나 큰

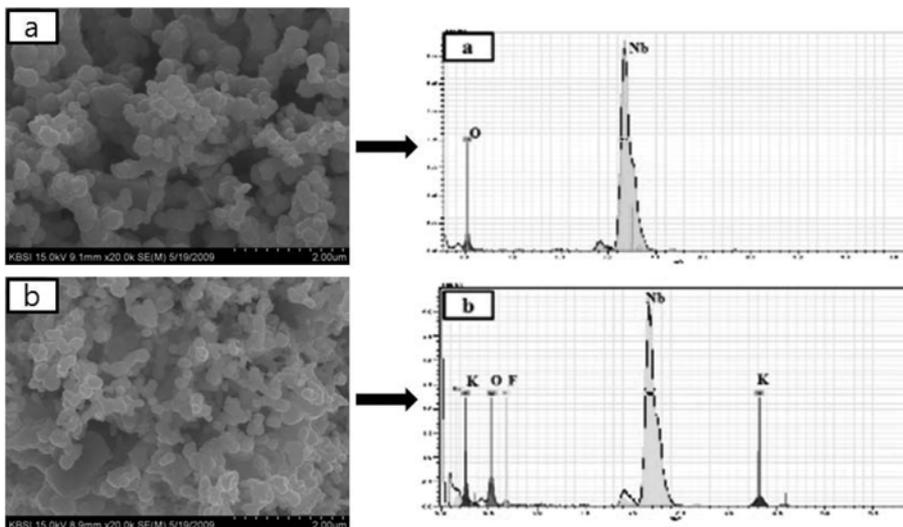


Fig. 5. SEM photographs of Nb particles and EDS point analysis of Nb powder. (a) 5%, (b) 0%.

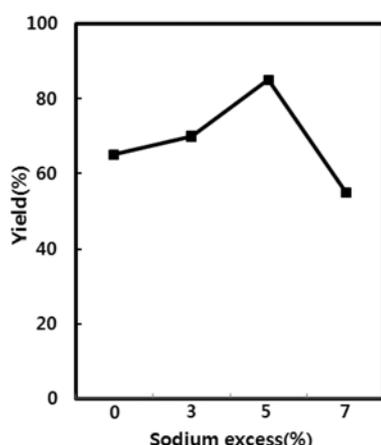


Fig. 6. The influence of the amount of sodium excess on the Nb powder yield.

문제를 일으킨다. 따라서 본 연구에서는 환원제의 양을 5% 과잉 첨가했을 시 최적의 조건으로 판단되었다. 또한 본 연구에서 발생한 불순물을 제거하기 위해서는 환원공정 뿐만 아니라 후처리 시 수세 및 산세공정의 개선이 필요하다고 판단된다. 그림 6에서 보는 바와 같이 분말의 회수율은 환원제의 양이 증가할수록 회수율이 증가하였다. 65%에서 84%로 증가하였다. 그러나 환원제의 양을 7% 이상 과잉 첨가했을 시에는 회수율이 감소하였다. 회수율의 경우는 수세와 산세를 거치는 동안 손실이 되고 일부 미반응한 분순물들이 있기 때문에 회수율이 저하된다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 원료물질 K_2NbF_7 , 희석제로 KCl, KF, 환원제로 Na를 사용하여 금속열환원법에 의해 니오븀 분말을 제조하였다. 환원제의 양에 따라 니오븀 분말의 어떠한 영향을 미치는가를 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 니오븀 분말의 입자 크기는 환원제를 5% 과잉 첨가했을 때 대략 $0.2 \mu m$ 로 매우 균일하고 구형

의 입자형태를 갖는 분말을 얻을 수 있었다. 따라서 니오븀 분말의 입자 크기 및 형태는 환원제의 양에 따라 제어가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

2) 환원제의 양을 0%, 3% 과잉 첨가했을 시에는 원료물질과 환원제가 완전하게 반응하지 않아 산화물형태의 불순물이 존재하였고 환원제의 양을 7% 과잉 첨가했을 때는 미 반응 Na가 반응부내에 증착되어 있었다.

3) 회수율은 환원제의 양이 증가함에 따라 65%에서 85%로 증가하였다. 그러나 환원제의 양을 7% 이상 과잉첨가 했을 때는 회수율이 감소하였다. 후처리 공정인 수세와 산세과정에서 미세분말의 경우 유실이 많이 되는데 수세와 산세공정이 개선된다면 미세분말까지 회수함으로써 회수율을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국기초과학지원연구원 첨단 장비활용 핵심 역량강화 사업(T29514)의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. T. H. Okabe, Mater. Jpn. Inst. Met., 43 (1998) 34.
2. H. K. Park, A. B. Gokhale, P. Kumar, R. Abbaschian, Met. Trans., 21B (1990) 845.
3. R. W. Balliett, M. Coscia, F. J. Hunkeler, J. Met., 9 (1986) 25.
4. K. Schulze, O. Bach, D. Lupton, F. Schreiber, Proc. Int. Symp. Niobium, New York, U.S.A., (1981) 163.
5. C. K. Gupta, D. K. Bose, N. Krishnamurthy, J. Less-Common Met., 139 (1988) 189.
6. JFE Mineral, JFE Gihō (Technical report from JFE Co. Ltd.), 8 (2005) 63.
7. J. Bressers *et al.*, J. Less-Common Met., 81 (1975) 7.
8. H. Kimura, Y. Sasaki, Shigeaki Uemura, Trans. Nat. Res. Ins. Met., 8 (1966) 15.