

탈수소화 분위기가 탄탈륨 분말 수소농도에 미치는 영향 연구

Effect of dehydride atmosphere on Hydrogen concentration of Tantalum

이지은^a, 윤진호^b, 이찬기^{c*}

Ji-eun Lee^a, Jin-Ho Yoon^b, Chan Gi Lee^{c*}

^a Material Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Senior Researcher, 175-28, Goan-ro 51 beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do, 17180, KOREA

^b Material Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Principal Researcher, 175-28, Goan-ro 51 beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do, 17180, KOREA

^c Material Science and Chemical Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Principal Researcher/ Director 175-28, Goan-ro 51 beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Youngin-si, Gyeonggi-do, 17180, KOREA

Received 16 September 2021; Revised 12 October 2021; Accepted 12 October 2021

Abstract

Hydride-dehydride process for efficient recycling of tantalum (Ta) is used for manufacturer of Ta powder. In case of metal powder, Impurities as like nitride, oxygen, hydrogen is decreased of physical properties. For manufacture of Ta powder, control of these impurities is important. In this study, to decreased of impurities on Ta powder using HDH process optimize dehydride condition. Dehydration behavior of Ta is depended on temperature, time, and atmosphere. Phase transition of Ta hydride is analyzed by X-ray diffraction (XRD). Concentration of hydrogen is decreased with temperature increased. At high temperature, concentration of hydrogen in Ta is similar according to time increased. Size and morphology of powder is not observed after dehydride. Ta powder, which is less than 20 um, concentration of hydrogen under 800 ppm is obtain.

Keywords: Tantalum, Powder metallurgy, Hydride-Dehydride process, Metal powder

1. 서론

탄탈륨은 3,000 °C 이상의 용점, 16.6 g/cm³으로 높은 밀도를 지니고 있으며, 불산을 제외한 대부분에 산에 대한 우수한 내산성을 지니고 있다. 또한 낮은 저항온도계수 및 우수한 내부식성, 연성으로 인해 초경공구, 절삭공구, 전자산업등에 사용되고 있으며 최근 항공 우주 산업의 발달로 인해 항공기 재료로도 이용되고 있다. 국내 수입되는 탄탈륨은 2015년 이후로 매년 300톤 수준으로 유지되고 있으며 대부분이 제품의 형태로 수입되고 있다. 반면 수출되는 탄탈륨은 대부분 스크랩형태로 실질적인 국내 사용되는 탄탈륨은 수입에 의존하고 있는 실정이다^[1]. 따라서 국내에서는 탄탈륨 스크랩 해외 반출 방지 및 국내 생산되는 스크랩의 순환구조 마련을 위해 탄탈륨

재활용 연구를 실시하였다.

탄탈륨 스크랩은 산화물과 금속 스크랩으로 존재한다. 산화물 스크랩은 콘덴서 및 광물에서 생산되는 스크랩으로 주로 금속열환 원법, 도전체 매개반응법, 자전연소법등을 이용하여 재활용 연구를 실시하였다. 금속 스크랩은 주로 도가니, 금속 타겟, 초경공구등에 사용되며 주로 절삭과정에서 발생하는 스크랩으로 금속형태로 존재하며 이를 재활용하기 위해서 전자빔 용해를 활용한 연구를 진행하였다^[2]. 하지만 대부분의 금속 스크랩의 경우, 가공과정에서 발생한 스크랩으로 불순물 함유량이 적으며 산소, 질소, 수소와 같은 불순물만 가공과정에서 혼입된다. 따라서 해당 스크랩의 경우, 전자빔 용해대비 낮은 운용단가로 탄탈륨 분말 제조가 가능한 수소화-탈수소화를 사용하여 재활용이 가능하다.

* Corresponding author. Tel.: +82-31-330-7495

fax: +82-31-330-7116

E-mail address: cglee@iae.re.kr (Chan Gi Lee).

따라서 본 연구에서는 수소화-탈수소화를 활용하여 탄탈륨 스크랩으로부터 탄탈륨을 재활용하고 탈수소화 최적화를 통해 주요 불순물 제거율을 증가시키고자 한다.

수소화-탈수소화를 통해 생산되는 탄탈륨은 분말형태로 존재하며, 높은 산소, 질소, 수소 함량을 지니고 있을 시에는 가공과정에서 화합물 형태로 존재할 가능성이 높으며, 취성을 지니게 되므로 일정한 제한을 두고 있다^[3]. 상온에서의 탄탈륨 수소 고용도는 약 800 ppm 정도이다^[4]. 따라서 본 연구에서는 탈수소화 조건 최적화 통해 800 ppm 이하의 수소농도를 탄탈륨 분말을 제조하고자 한다.

2. 실험 방법

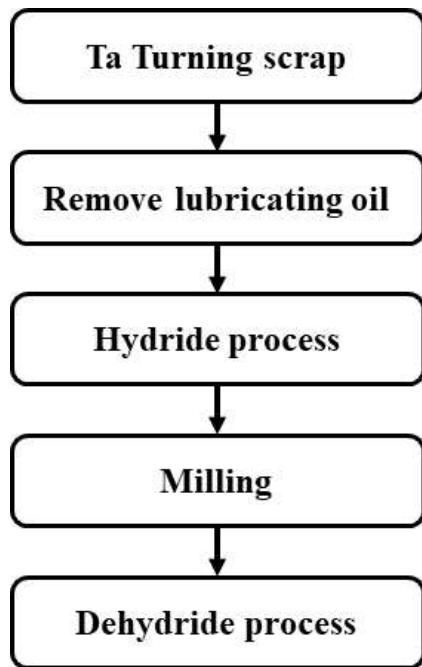


Fig. 1 Flow chart of the Ta recycling process

탄탈륨 분말 제조 연구는 Fig 1의 공정순서로 진행하였다. 탈수소화를 위해 사용한 탄탈륨 선삭스크랩은 탄탈륨 봉재 및 상용품 가공 과정에서 발생하는 스크랩으로 순도는 99%, 두께 약 1 mm, 넓이 5 mm이하의 스크랩을 수급하여 연구를 진행하였다. 탄탈륨 스크랩 가공과정에서 발열로 인한 산화방지를 위해 윤활유를 이용하고 따라서 스크랩내에 일부 윤활유가 포함되어 있었다. 수급된 스크랩을 수소화하기에 앞서 ethanol을 용매로 하여 유분을 제거 후 수소화를 실시하였다. 수소화를 위해 수평관상로를 사용하였으며 선행연구를 기반으로 수소화 조건은 700 °C, 3시간의 조건에서 실시하였다^[2, 5]. 이때 수소는 고순도 수소를 사용하여 산소 및 질소의 혼입을 방지하였다.

XRD를 통해 Ta₂H 상이 형성됨을 Fig 2에서 확인할 수 있다. 수소화된 탄탈륨은 oscillation mill을 사용하여 과/분쇄를 실시하였으며, Fig 3과 같이 약 20 um의 크기를 지니는 분말 회수가 가능하였다. Oscillation mill을 사용하여 전후 불순물 함량 변화를 비교한 결과, 추가 혼입은 발생하지 않았으며, 99% 이상의 순도를 지님을 확인하였다.

탈수소화를 실시하기에 앞서 온도변화에 따른 수소화-탈수소화의 열역학적 거동을 확인한 결과 500°C를 기점으로 탈수소화 거동이 우세하였으며, 수소화 거동을 배제하면 50°C 이상의 온도에서 탈수소화 거동이 나타나는 것으로 확인되었다. 온도 증가에 따라 ΔG 값이 증가하였으며 열역학적 데이터 결과 안정적인 탈수소화 가능성을 확인하였다^[6].

다만, 내부 수소의 확산거동 및 분위기에 대한 고려는 없는 이론적인 데이터로 본 연구에서는 분위기에 따른 탈수소화 거동을 확인하고자 하였다.

탈수소화는 50°C 이상에서 ΔG값이 음의 값을 지니고 있어 안정적이지만, 원활한 탈수소화 효과를 위해 확인을 위해 300°C 이상의 조건에서 탈수소화 거동을 확인하였다. 300/ 400/ 500/ 600°C에서 1/2/3 시간 변화에 따른 연구를 실시하였으며, 탈수소화 분위기가 탄탈륨 수소농도에 미치는 영향력을 확인하기 위해 불활성 가스 (Ar-99.999%, 500 sccm)/ 저진공 (2*10⁻² torr)/ 고진공 (5*10⁻⁵ torr)분위기에서 연구를 실시하였다. ONH 분석(Oxygen /Nitrogen /Hydrogen Analyzer, Eltra ONH200)을 통해 조건변화에 따른 수소농도 변화를 확인하였으며, 생성된 탄탈륨 결정상 확인을 위해 XRD(X-ray diffraction, Shimadzu XRD-6100) 분석을 실시하였다. 최종적으로 생산된 탄탈륨 분말 크기 변화 확인을 위해 HR FE-SEM(High Resolution Field Emission - Scanning Electron Microscopy, NOVA NANO 200)을 이용한 입도 분석을 실시하였다.

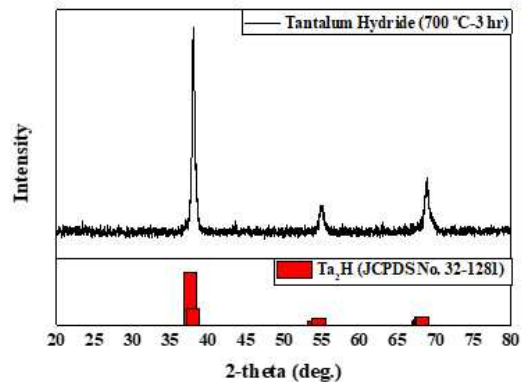


Fig. 2 Phase of Tantalum after hydride process



Fig. 3 Photograph of Ta scrap
 (a) Raw scrap, (b) Hydride powder after milling

3. 결과 및 고찰

3.1 탈수소화 분위기에 따른 결정상 변화

선행연구 결과, 700°C 이상의 탄탈륨 수소화 분위기에서 탈수소화 현상이 일어나는 것을 확인할 수가 있었다. 온도가 증가함에 따라 열역학적으로 탈수소화 반응이 우위를 차지하여 수소화 탄탈륨 내의 수소의 해리가 발생하게 된다. 따라서 XRD 결과에서 탄탈륨 주요 결정상이 탈수소화가 일어남에 따라 오른쪽으로 이동하는 현상이 발생하게 된다⁵⁾. Fig 4에서 6은 각 분위기별에 따른 탄탈륨 수소화물의 탈수소화 거동을 나타낸 결과이다.

Fig 4는 Ar 분위기에서 온도 및 시간에 따른 탈수소화 거동이다. 탈수소화 반응의 경우, 온도가 증가함에 따라 ΔG값이 음의 값으로 안정되어 탈수소화 반응이 우위를 차지하게 된다. 따라서 그래프가 점차 오른쪽으로 이동하는 것을 확인할 수가 있으며, 시간이 증가함에 따라 400°C에서 500°C로 주된 이동축이 변화하게 된다. 300°C의 조건에서는 1시간에서 3시간으로 온도가 증가함에 따라 탈수소화 거동이 나타나지 않았으며, 500°C에서 가장 많은 그래프 이동이 발견되었다. 따라서 Ar 분위기에서 탈수소화를 위해서는 500°C 이상의 조건이 가장 적합하며, 400°C의 경우 3 시간 이상 탈수소화를 실시함에 따라 일부 탈수소화 거동을 보이는 것으로 확인되었다.

Fig 5는 저진공 분위기에서 진행된 탈수소화 결과이다. Ar 대비 온도 및 시간 증가함에 따른 그래프 이동변화가 미미하나, 500°C에서 가장 많은 이동이 발생한 것을 확인할 수가 있었다. 또한 시간변화에 따른 변화폭은 크지 않으며 온도변화에 의해서만 탈수소화 거동을 나타낸 것을 확인할 수가 있었다. Ar 분위기에서와 마찬가지로 500°C 이상의 조건에서 가장 많은 그래프 이동이 발생하였으며, 500°C 이상의 조건에서는 유사한 탈수소화거동을 보였다.

Fig 6은 고진공 분위기에서의 탈수소화 결과이다. 시간에 따른 탈수소화 거동의 변화는 보이지 않았으며, 다만 온도가 증가함에 따라 Ar와 유사한 그래프 변화를 확인할 수가 있었다.

또한 500-600°C의 온도범위에서는 XRD 상으로는 명확한 변화를 확인할 수가 없었으며, 다른조건들과 동일하게 Ta₂H상에서 Ta 상으로 상변화가 발생한 것으로 확인되었다. 분위기에 따라 300-400°C의 범위에서는 탈수소화가 발생하기엔 적합하지 않았으며, 500°C 이상으로 온도가 증가함에 따라 탈수소화 거동이 나타나는 것을 확인할 수가 있었다. 또한 탈수소화는 시간보다 온도에 기인하여 발생하며, 온도가 증가함에 따라서 탈수소화가 원활히 발생하는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 열역학적 데이터를 기반으로 확인된 결과이다. 추가적으로 각 조건별 명확한 탈수소화 거동 확인을 위해 ONH를 이용하여 조건별 수소농도 비교를 실시하였다.

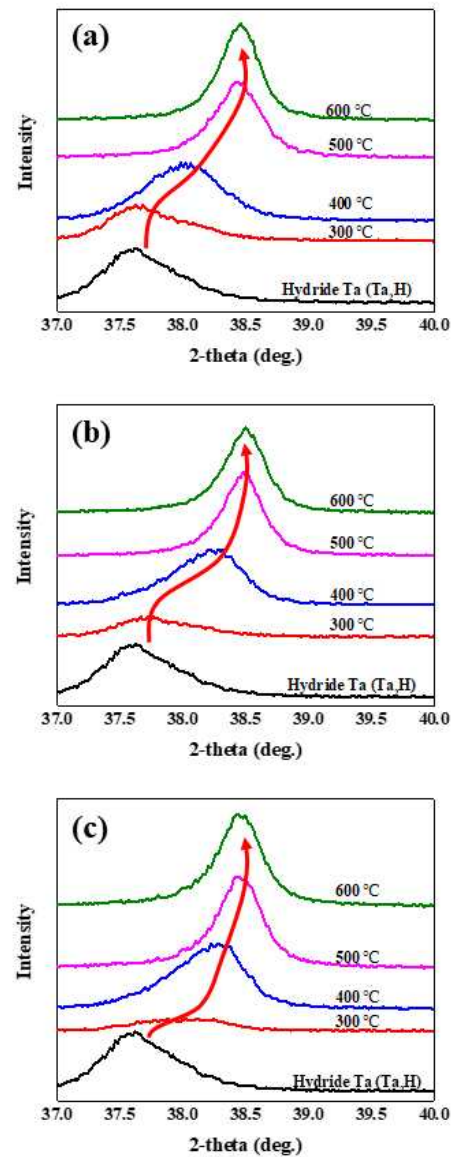


Fig. 4 XRD results near Ta peak after dehydride process at Ar atmosphere (a) 1 hr, (b) 2 hr, (c) 3 hr⁵⁾

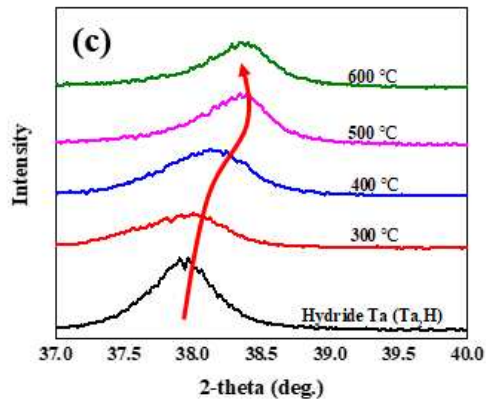
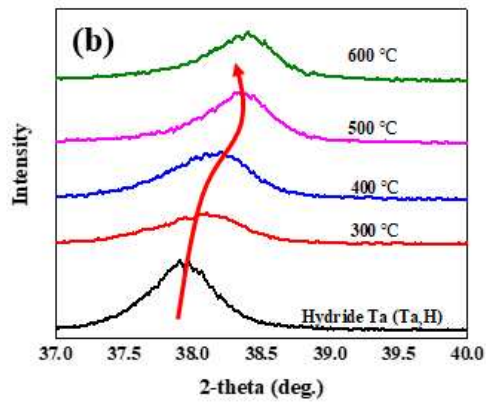
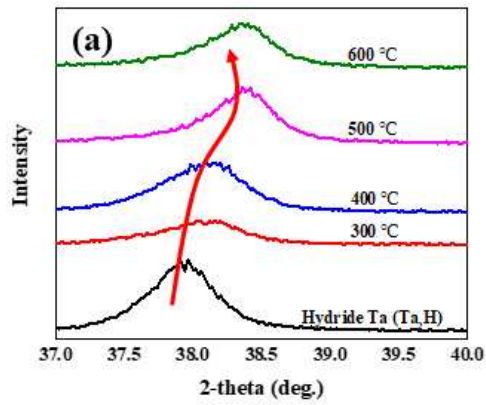


Fig. 5 XRD results near Ta peak after dehydride process at low vacuum atmosphere (2×10^{-2} torr) (a) 1 hr, (b) 2 hr, (c) 3 hr^[5]

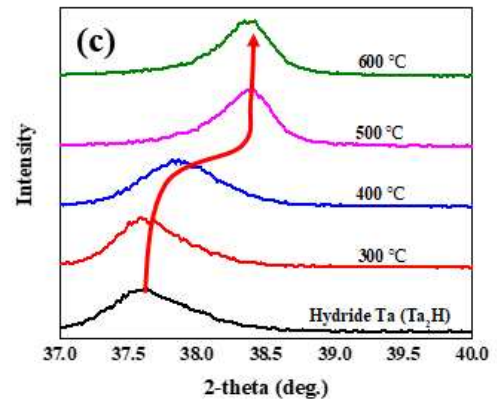
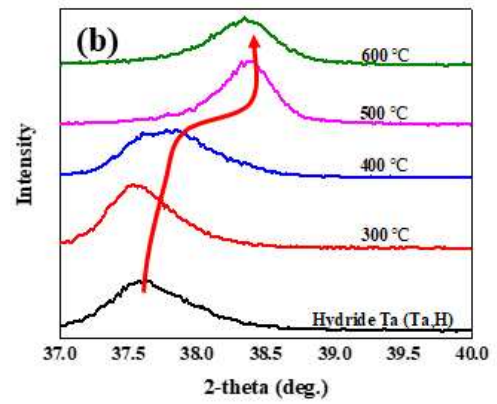
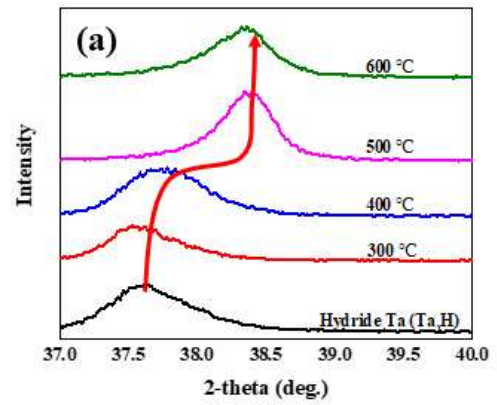


Fig. 6 XRD results near Ta peak after dehydride process at high vacuum atmosphere (5×10^{-5} torr) (a) 1 hr, (b) 2 hr, (c) 3 hr^[5]

3.2 탈수소화 분위기가 수소농도에 미치는 영향

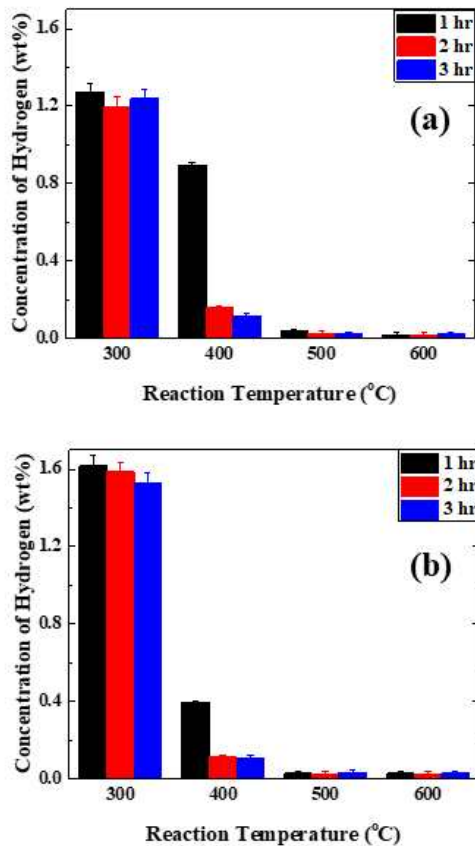


Fig. 7 Concentration of hydrogen according to dehydride temperature
(a) Ar atmosphere, (b) low vacuum atmosphere

XRD 분석을 통해 시간 및 온도변화에 따른 탈수소화 거동을 확인하였고, 해당 결과를 기반으로 조건에 따른 수소농도 측정을 실시하였다. 그 결과 그림 7과 같이 나타났다. 300°C의 조건에서는 불활성 분위기와 저진공 분위기에서 동일하게 높은 농도의 수소농도를 지니고 있으며, 이는 낮은 열역학적 에너지로 인한 결과이다. 400°C에서 시간이 증가함에 따라 수소농도는 불활성 분위기는 0.77 wt%에서 0.11 wt% 수준으로 감소하였으며 저진공 분위기의 경우 0.39 wt%에서 0.11 wt%로 감소하였다. 이와 같이 탈수소화는 시간대비 온도의 영향을 많이 받으며, 400°C에서 600°C로 증가함에 따라 불활성 분위기에서 수소농도는 0.018 wt%, 저진공 분위기는 0.028 wt%로 감소하였다. 500°C를 기준으로 수소농도에 변화가 급격히 나타났는데 해당 온도는 수소화-탈수소화 온도가 교차하는 지점이다. 따라서 500°C 미만에서는 탈수소화 대비 수소화가 우세하여, 해리 및 분리된 수소가 일부 탄탈륨과 재결합하여 완벽한 탈수소화가 이뤄지지 않을 수 있다.

그로인해 500°C 이상의 온도에서 탈수소화가 원활히 일어나며, 급격한 수소농도변화가 발생하게 된다. 따라서 탈수소화는 시간대비 온도에 대한 영향력이 크게 나타나게 된다.

탈수소화는 수소화 탄탈륨내의 침입된 수소가 탄탈륨과의 해리를 통해 표면으로의 확산 및 수소간 결합으로 인해 제거된다. 그로인해 분위기에 따라 서로 다른 제거되는 다른 경향성을 보인다. 300°C에서 저진공대비 불활성 분위기에서 탈수소화가 원활하게 일어나는데, 이는 높은 가스 유량으로 인해 물리적인 효과로 인한 것이다. 물리적 효과로 제거될수 있는 표면의 수소농도는 한계가 있으므로 1.2 wt% 수준으로 유지하는 것으로 확인될수 있다. 반면 저진공에서는 시간이 증가함에 따라 수소농도가 감소되며, 시간이 증가함에 따라 불활성 분위기와 유사한 수준으로 감소할 것으로 예상된다. 400°C로 온도가 증가함에 따라 수소 해리 능력이 상승되고 그로인해 저진공 분위기에서 수소 농도가 급감하게 된다. 500-600°C 저진공 분위기에서 0.02 wt% 이하로 수소농도가 감소하지 않는데, 이는 저진공이 지니고 있는 진공도 한계로 인한 값이다. 불활성 분위기의 경우, 지속적인 가스 공급으로 인해 0.019 wt%까지 감소하였다.

시간이 증가함에 따라서 수소농도는 감소하지 않았으며, 비슷한 수준으로 유지됨을 확인하였다. 고진공의 경우, 1시간 동안 유지함에 따라 0.0179 wt%의 수소농도를 지니고 있었으며 불활성대비 낮은 수소값을 지니는 것을 확인할 수가 있었다. 불활성 분위기의 경우, 고순도의 가스를 사용함에도 불구하고 내부에 포함되어 있는 산소 및 수소, 질소농도로 인해 고순도의 탄탈륨 분말을 제조하기에는 적합하지 않았다. XRD 및 ONH를 활용한 탈수소화 거동 확인결과, 시간 대비 온도의 영향력이 큰 것을 확인할 수가 있었으며, 온도가 증가함에 따라 수소농도는 감소하였다. 600°C에서 최소 179 ppm 정도를 함유함에 따라, 추가적인 온도 증가에도 고유의 고용도 및 표면 산화막 형성으로 인해 온도의 영향력이 감소할 것으로 예상된다.

따라서 이를 토대로 탈수소화 전후 탄탈륨 분말의 입도 및 표면 변화를 Fig 8과 같이 비교해보았다. Fig 8(a)는 분쇄후 수소화 탄탈륨, Fig 8(b)와 (c)는 각각 불활성 분위기 및 고진공 분위기에서의 탄탈륨 분말이다. 수소화 탄탈륨의 입도는 약 20 um 내외로 각형을 지니고 있으며, 일정한 모양을 지니지 않음을 확인할 수 있다. 탈수소화를 진행함에 따라 입도 및 탄탈륨 형상의 변화는 나타나지 않았으며, 침입형 불순물인 수소의 경우 격자에 영향을 끼치지 않으므로 분말의 형태에는 변화가 나타나지 않았다. 최종적으로 탈수소화에 따른 탄탈륨 분말의 생성이 가능하였으며, 탈수소화에 따른 입도의 변화는 발생하지 않음을 확인하였다.

Table 1 Concentration of Ta powder according to Atmosphere

Atmosphere	Concentration of Hydrogen (wt%)
Ar	0.0194
Low vacuum	0.0281
High vacuum	0.0179

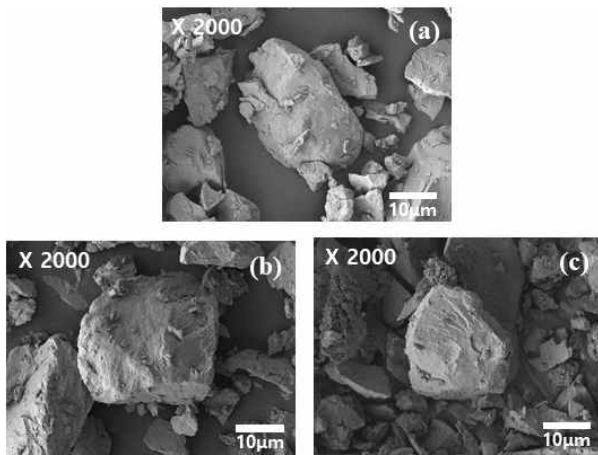


Fig. 8 SEM image of Ta powder after hydride-dehydride process
 (a) hydride powder, (b) Dehydride powder at Ar atmosphere, (c) Dehydride powder at High vacuum atmosphere

4. 결론

탄탈륨 분말을 제조하기 위해서 수소화-탈수소화법을 이용하여 분말 제조 거동을 확인하였다. 선행연구 결과 700°C, 3시간의 조건에서 수소화 효율이 가장 우수하였으며, 해당 조건에서 수소화 탄탈륨이 생성됨을 확인하였다. oscillation mill을 이용하여 수소화 탄탈륨 분쇄를 진행하였으며 20 µm 이하의 분말을 얻을 수 있었다. 분쇄 수소화 분말을 이용하여 탈수소화 온도 및 시간, 분위기에 따른 거동을 확인하였다. 온도가 증가함에 따라 결정상 변화가 나타났으며, 500°C에서 급격한 그래프 변화를 확인하였다. 이를 토대로 수소농도를 확인한 결과 500°C를 기점을 급격한 수소농도 변화가 나타났으며, 최대 1.2~1.6 wt%에서 0.02 wt%까지 수소농도가 감소함을 확인하였다. 탈수소화 분위기에 따라 수소농도도 다르게 나타났으며, 저진공의 경우, 낮은 진공도로 인해 높은 수준까지 감소하지 못하였다. 불활성 분위기의 경우, 가스내의 잔류하는 불순물로 인해 탈수소화에 한계가 존재하였으며, 고진공 분위기에서 0.017 wt%까지 수소농도가 감소함을 확인하였다.

탈수소화는 시간대비 온도에 대한 영향력이 크게 나타났으며,

열역학적으로 수소화와 탈수소화가 교차하는 지점인 500°C를 기준으로 수소농도가 급격히 감소함을 확인하였다. 탈수소화를 위해서는 600°C, 고진공 분위기에서 가장 우수한 수소농도를 지니고 있으며, 탈수소화를 진행함에 따라 분말의 형상 및 크기변화는 나타나지 않음을 확인하였다. 최종적으로 수소화-탈수소화법을 통해 탄탈륨 분말 제조 가능성을 확인하였으며, 입도 제어 및 탈수소화 조건 제어를 통해 탄탈륨내의 불순물 함량 및 입도가 제어 가능하였다.

후 기

이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20195210100070, 건습식 통합공정을 이용한 저품위 탄탈륨폐자원의 업사이클링 기술개발)

References

- [1] 한국희소금속산업기술센터, 2021, 2021 희소금속 수출입 통계 - 28. 탄탈륨 <<https://kiram.re.kr/info/information/list>>.
- [2] Lee, J.E, Lee, C.G., Park, J.H., Yoon, J.H., 2018, Study on Manufacture of Tantalum Powder from Tantalum Scrap using Hydride-Dehydride Process (HDH Process), J. of Korean Inst. of Resources Recycling 27:5 30-37.
- [3] Choi, G.S., Lim, J.W., 2008, Production and Applications of Niobium and Tantalum, Trends in Metals & Materials Engineering, 21:5, 29-35.
- [4] Taxak, M., Kumar, S., Krishnamurthy, N., Suri A.K., Tiwari G.P., 2012, Change in lattice parameter of tantalum due to dissolved hydrogen Processing and Application of Ceramics, 6:2, 73-76.
- [5] Lee, J.E., Yoon, J.H., Lee, C.G., Park, J.H., Park, I.K., 2017, Enhanced Tantalum Hydride Formation by the Catalytic Effect of Tungsten for Hydrogen Dissociation, Science of Advanced Materials, 12:9, 2173-2177.
- [6] Park, K.T., Park, J.H., Yoon, J.H., Lee, J.E., Park, I.K., 2017, Temperature-dependent Ta hydride formation for recycling of Ta scraps: Experimental and thermodynamic investigations, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 65, 83-87.