

MR법 및 EMR법에 의한 탄탈륨 분말 제조

배인성 · 박형호 · 김병일*

희유금속소재연구소

*순천대학교 공과대학 재료금속공학과

The Production of Tantalum Powder by MR and EMR Method

In Seong Bae, Hyeoung Ho Park and Byung Il Kim*

Korea Research Institute of Rare Metals, Suncheon Nat. Uni., Suncheon, 540-742, Korea

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

Abstract In conventional metallothermic reduction(MR) for obtaining tantalum powder in batch-type operation, it is difficult to control morphology and location of deposits because the reaction occurs by direct physical contact between reductants and feed materials. On the other hand, a electronically mediated reaction(EMR) is capable to overcome these difficulties through the reaction by electron transfer and have a merit of continuous process. In this study an MR and EMR method has been applied to the production of a tantalum powder by sodium reduction of K_2TaF_7 . As the reduction temperature increases, the particle size and yield of tantalum powder obtained by MR and EMR method is increased.

(Received September 24, 2001)

Key words: Tantalum powder, Continuous process, Metallothermic reduction(MR), Electronically mediated reaction(EMR), particle size, Yield

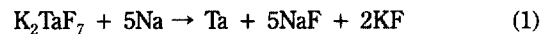
1. 서 론

탄탈륨은 용점이 높고 연성 및 기계적 강도와 내산화성 등이 우수하여, 전기, 전자분야를 비롯한 화학공업분야 등에서 사용량이 급격히 증가하고 있는 금속이다. 특히 탄탈륨은 표면의 유전율이 높고 매우 안정된 산화피막을 형성시킬 수 있다는 장점 등으로 소형 콘덴서의 양극소재로 널리 사용되고 있다.

일반적으로 탄탈륨분말의 제조법은 산화탄탈륨인 Ta_2O_5 를 탄소 및 칼슘에 의해 환원제조하는 방법[1]과 염화탄탈륨인 $TaCl_5$ 를 수소에 의해 환원제조하는 방법[2] 그리고 불화탄탈륨인 K_2TaF_7 를 용융염전해나 금속 나트륨에 의해 환원제조하는 방법[3,4]으로 대별할 수 있다. 이 중, 현재 전자산업용인 전해콘덴서에 사용되는 탄탈륨분말의 상업적인 제조법은 K_2TaF_7 의 나트륨에 의한 환원제조법이 널리 사용되고 있다. 즉, K_2TaF_7 원료물질과 NaCl, KCl 및 KF 등의 회석제 그리고 환원제로 활성이 대단히 큰 Na를 혼합 장입하여, 750°C~950°C에서 수시간에 걸쳐 반응을 실시하므로써 금속 탄탈륨을 제조하는 원료물질과 환원제의 물리적 접촉방식

에 의한 금속열환원법(Metallothermic Reduction : MR)의 제조법이다.

원료물질과 환원제의 물리적인 접촉에 의해 환원반응이 진행되는 MR법의 반응 메카니즘은 (1)식과 같다.



그러나 상기 제조법은 제조방식이 batch식의 단속적 조업인 관계로 생산효율이 낮고 석출물이 반응용기벽에 고착되므로써 회수가 용이하지 않고, 전력소비가 많을 뿐 아니라 원료물질과 환원제 및 회석제 등을 매회 새로이 장입해야 하는 등의 고비용 저효율의 생산방식이 큰 문제점으로 남아있다. 최근 Sadoway[5]는 탄탈륨분말 제조시 원료물질과 환원제가 물리적으로 직접 접촉하지 않고서도 전자의 이동에 의해 환원반응이 진행하여 석출분말의 위치제어가 가능하다는 연구보고를 발표한 바 있다. 그러나 그의 연구보고는 단지 반응의 이동 경로에 주안점을 두었을 뿐, 실제 상용화에 필요한 석출분말에서 미량 분순물의 거동이나 입도, 형태 등에 관한 복합적인 연구결과는 없는 실정이다.

환원제에서 생성되는 전자의 이동에 의해 환원반응이 진행되는 도전체매개반응법(Electronically mediated reaction:EMR)의 환원반응 메커니즘은 (2), (3)식과 같다.



따라서 본 연구에서는 탄탈륨분말 제조시 반응기구가 전자이동에 의해 석출물의 위치를 제어할 수 있음에 착안하여, 현재 상업적으로 이용되고 있는 MR법과 EMR법에 있어서 반응온도에 따른 회수 탄탈륨분말에 있어서 미량불순물의 거동, 입도, 회수율 및 형태학적 면 등을 비교 검토하므로써 탄탈륨분말의 연속제조공정의 가능성과 차후 연속공정에 의한 상업적인 탄탈륨분말 제조에 필요한 기초자료를 얻고자 실험을 실시하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 실험에서 적용한 MR과 EMR법의 2가지 제조법에 대한 개략적인 실험장치도이다. 먼저 MR법은 Fig. 1(a)에서 보여주듯, 10^{-3} Torr를 유지할 수 있는 반응챔버(ϕ : 200 mm, t: 750 mm)와 K_2TaF_7 원료물질과 KCl-KF 회석제 및 Na 환원제를 혼합장입할

수 있는 스테인레스 강재의 반응용기(ϕ : 80 mm, l: 150 mm)로 구성되어 있다. 반면 EMR법은 Fig. 1(b)에서 처럼 반응챔버내에 환원제와 회석제가 혼합장입된 철제 반응용기(ϕ : 85 mm, l: 500 mm)와 연속공정화의 가능성 타진을 위해 스테인레스 강재의 봉(ϕ : 6 mm)에 연결하여 원료물질을 장입 및 회수할 수 있는 별도의 원료용기(ϕ : 50 mm, l: 80 mm)로 구성되어 있다.

MR제조법은 먼저 반응용기내에 원료물질인 K_2TaF_7 을 50 g, 회석제로서 KCl-KF를 1.07:0.34% 몰비로 100 g 장입하고, 환원제로서 Na는 원료물질인 K_2TaF_7 50 g을 환원시킬 수 있는 이론적 화학양론량인 15 g을 장입하였다. 상기 시료들의 장입시 회석제는 반응용기의 최저부와 상부에 위치하도록 하였으며, 원료물질과 환원제는 교대로 장입하였다. 반응용기내 시료들의 장입이 완료되면, 진공펌프를 이용 10^{-3} Torr까지 진공을 실시한 후, Ar가스를 주입하였다. 한편 본 실험에서는 반응챔버내의 용존산소의 양을 최소화하기 위해 진공 및 Ar가스의 주입, 배출에 관한 일련의 조작을 3회에 걸쳐 실시하였다. 이 후, 온도를 환원반응에 필요한 목적온도까지 상승시켜 3시간 동안 유지하여 환원반응을 실시한 후, 로의 온도를 상온까지 냉각하여 반응용기내에 석출된 시료를 회수하였다.

EMR법의 경우는 MR법과 달리 연속공정화의 가능성 타진을 위해 K_2TaF_7 원료물질을 Fig. 1(b)에서 보듯, 별도의 원료용기에 50 g을 장입하였다. 한편 반응용기내에 Na환원제는 MR법에서와 동일한 15 g을 KCl-KF 회석제는 13.4:4.3%몰비로 환원반응시 원료용기가 반응용기내에 충분히 침적될 수 있도록 1,250 g을 장입하였다. 시료들의 장입이 완료되면, 반응용기와 원료용기를 반응챔버내에 장입하고 이 후, MR법과 동일한 실험방법을 적용하였다. 한편 반응용기의 온도가 목적온도에 도달하면, 원료용기를 회석제와 환원제가 용융되어 있는 반응용기내로 침적하고, 반응용기내에서 환원제에 의해 생성된 전자가 원료용기내로 이송될 수 있도록 반응용기와 원료용기를 외부 도체를 이용하여 전기적으로 연결하였다. 반응시간은 MR법과 동일한 3시간을 유지하였고, 이 후 외부 도체를 제거하여 반응용기와 원료용기를 전기적으로 단락시킴으로써 반응을 종료하고, 원료용기를 반응용기 상부로 회수하고 로의 온도를 상온까지 냉각하여 원료용기 내에 석출된 시료를 회수하였다.

한편 본 실험에서는 탄탈륨 분말제조시 연속공정화에 연구의 주안점을 두고 실험을 진행한 바, 실제 상용현

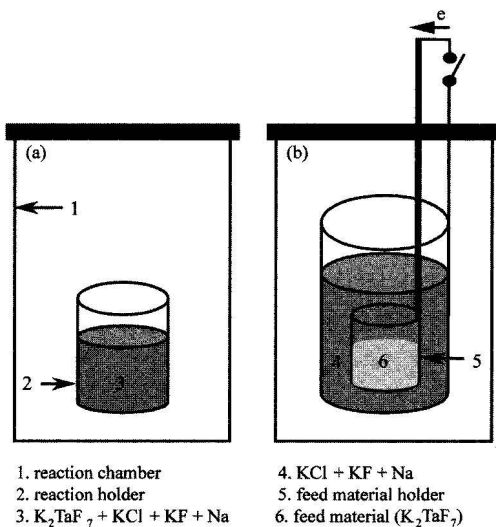


Fig. 1. Schematics of two differential reduction apparatus for production of tantalum powder. (a) MR method (b) EMR method

장에서 실시하는 1차분말들에 대한 탈산·수소처리 및 불화물, 산화물등의 제거를 위한 후처리[6,7] 등을 실시하지 않고, 회수분말들의 후처리로는 미반응 Na의 제거를 위해 메탄을 및 수세를 수 회 실시한 후, 최종적으로 아세톤으로 세척하고 진공건조로에서 60°C, 10시간 유지시킨 분말들에 대해서 차후 분석을 실시하였다.

본 실험에 사용된 시료는 공히 순도 99% 이상의 시약급이며, 반응온도에 따른 회수분말의 입도, 회수율 및 형태학적 특성 등을 비교 검토하기 위해 반응온도를 800°C~900°C범위에서 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 화학분석 및 X-선 회절분석

Table 1은 현재 전해콘덴서에 사용되는 상용 탄탈륨 분말의 불순물 허용범위와 MR법 및 EMR법에 의해 제조된 석출분말들의 화학조성 범위를 나타낸 것으로 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우, 대부분 미량 불순물의 화학조성이 상용 탄탈륨분말에서 요구되는 허용범위 내에 존재함을 알 수 있다. EMR법에 의해 제조된 분말이 MR법에 의해 제조된 분말에 비해서 미량 불순물의 혼입(Fe, Cr, Ni 등)이 많은 것으로 나타났다. 이러한 중금속 불순물들은 탄탈륨분말 제조공정에 이용된 반응용기, 용료용기, 교반기 등의 장치에서 유입된다. 즉,

Table 1. Maximum tolerance of impurities in commercial tantalum powder and the impurities in tantalum powder produced by MR and EMR method.

Impurities	Commercial Ta powder	MR	EMR
Al	<50	<70	<80
C	<200	<700	<1,200
Ca	<5	<5	<5
Cr	<40	<90	<200
Cu	<20	<15	<15
Fe	<70	<100	<250
H	<1,000	<300	<1,000
K	<100	<6,000	<9,000
Mg	<10	<10	<10
Mn	<10	<10	<10
Mo	<30	<10	<10
Ni	<20	<15	<20
O	<3,000	<4,300	<8,500
Ti	<50	<20	<20

80°C이상의 온도에서 반응챔버내에 잔류한 공기 및 희석제염, 원료물질에 흡수되어 있는 습기 등이 증발하여 반응용기 및 원료용기의 금속표면과 반응하여 금속산화물피막을 형성하게 된다. 이러한 금속산화물피막은 반응열 및 외부가열에 의해 희석제염이 용융상태에 도달했을 때, 용융염 내부에 금속이온 형태로 용해됨으로서 생성된다. MR법에 비해 EMR법에 의해 제조된 분말의 불순물 혼입이 많게 나타났는데, 이는 EMR법의 경우 MR법에 비해 STS제 반응용기가 크기 때문에 유입된 불순물의 양도 많이 나타났다. 특히 K는 혼입 정도가 EMR법에 있어서 더욱 높게 나타났는데, 이는 EMR법의 경우, 원료물질이 장입된 원료용기가 희석제와 환원제가 용융되어 있는 반응용기 내부로 침적되기 전까지 반응챔버 상부에 노출되어 있어 반응챔버내에 잔존하는 용존 산소와 원료물질이 반응하여 $K_2Ta_2F_6O_3$ 가 생성되기 때문이라고 생각된다. 또한 본 실험의 경우 탄탈륨 분말제조시 연속공정화에 연구의 주안점을 두고 실험을 진행한 바, 회수된 분말에 대해 불화물이나 산화물 등의 제거를 위한 후처리를 실시하지 않았기 때문으로 판단된다.

Fig. 2는 MR법 및 EMR법에 의해 얻어진 분말들의 X-선 회절분석 결과로서 2가지 제조법에서 모두 Ta가 석출되었음을 확인할 수 있었으며, EMR법의 경우 $K_2Ta_2F_6O_3$ 상도 함께 관찰되었다. 이러한 $K_2Ta_2F_6O_3$ 상은 본 실험의 경우 10^{-3} Torr 정도의 진공도를 유지하므로 실제 상용 조업시에 요구되는 10^{-5} Torr 정도의 진공도에 비해 상대적으로 진공도가 낮아, 산소와의 친화력이 대단히 큰 Ta가 고온의 환원반응동안 반응챔버내

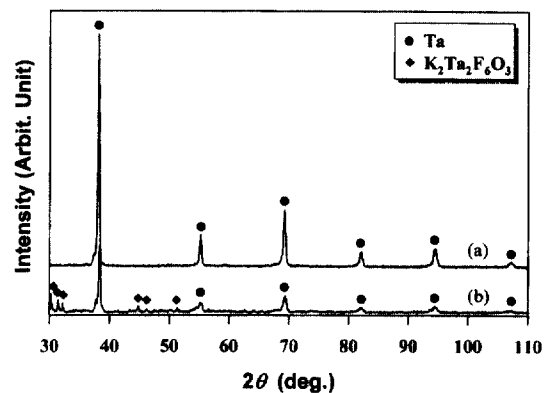


Fig. 2. XRD patterns of tantalum powder obtained at 800°C. (a) MR method (b) EMR method

에 존재하는 잔존 산소와의 결합에 의해 생성된 것으로 판단된다. 이러한 $K_2Ta_2F_6O_3$ 와 같은 산화물 형태의 탄탈륨분말은 전해콘덴서의 용량을 저하시키는 악영향을 미치므로 회수된 분말들에 대해서 탈산·수소처리를 실시하여 최종분말에서 산소나 수소의 혼입을 제어할 필요가 있다.

따라서 이러한 미량불순물의 혼입정도와 X선 회절피크 등을 고려해 볼 때, 연속공정의 가능성을 시사하는 EMR법의 경우도 탄탈륨분말을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 특히 본 실험의 경우, 실제 상용 조업현장에서 실시하고 있는 탈산·수소처리나 고온용융염에 내식성이 우수한 고Ni계 합금의 반응, 원료용기 사용, 고진공도의 유지 및 반응생성물이나 불화물, 산화물의 제거를 위한 후처리를 실시한다면 보다 균일한 고순도 탄탈륨분말이 제조될 것으로 예상된다.

3.2. 입도, 형태분석

Fig. 3은 MR법 및 EMR법에 의해 제조된 분말들의 반응온도에 따른 평균입도를 나타낸 것이다. 동일 제조법의 경우에는 반응온도가 증가함에 따라, 그리고 동일 온도에서는 MR법에 비해 EMR법에 의해 제조된 분말의 평균입도가 적은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 MR제조법에 의한 탄탈륨분말의 제조에 관한 연구를 실시했던 Bose등[8]의 연구결과와 잘 일치하고 있는데, 그들은 반응온도가 낮고, 희석제의 양이 많을수록 석출분말 입자들의 핵생성이 용이하지 않고, 입자의 성장을 방해하므로서 석출분말이 미세화된다고 보고하였다. 따라서 본 실험의 경우 동일 온도에서 MR법에 비해 EMR법에 의해 제조된 분말의 평균입도가 적은 것은 EMR법의 경우, MR법에 비해 희석제로 사용된 KCl-KF의 양이 상대적으로 많아 반응동안 Na환원제에 의해 생성되는 반응열을 감소하는 희석효과에 기인하는 것으로 생각된다.

최근들어 전자제품의 소형화와 고출력화가 요구되면서 단위무게당 용량을 증가시키기 위해 미세한 분말을 선호하나, 너무 미세한 분말의 경우 전해콘덴서 제조시 흐름성과 성형성이 떨어지며, 후처리시 상당량의 미세분말들이 유실된다는 단점으로 인해 분말입도를 무한정 작게 할 수 없는 실정이다. 따라서 상기 문제점등을 고려해볼 때, 현재 가장 널리 사용되는 상용 탄탈륨분말의 평균입도는 2~5 μm 정도이며, 이러한 견지에서 본 실험에서 얻어진 MR법의 경우 2.33~3.32 μm ,

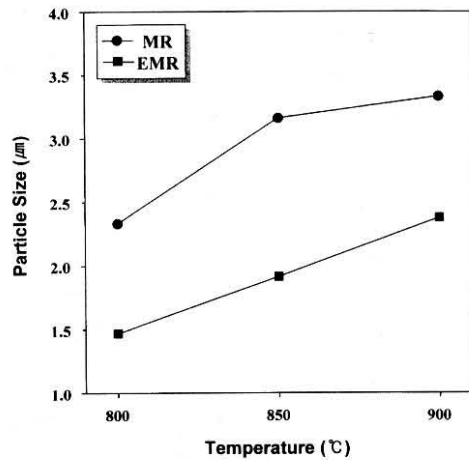


Fig. 3. The variation of particle size of tantalum powder with the reduction temperature.

EMR법의 경우 1.46~2.37 μm 정도의 입도분포는 상당히 양호한 편이라고 판단된다.

Fig. 4는 MR법 및 EMR법에 의해 제조된 분말들의 형태학적 특성을 보기 위한 전자현미경 사진이다. MR법의 경우 석출분말의 형태가 구형의 작은 입자들이 큰 덩어리를 이루는 스폰지 형태인 반면, EMR법에서는 스폰지 형태와 침상 형태가 같이 공존됨이 관찰된다. Kelly와 Rees[9]는 산소의 혼입을 방지하고 후처리시 Ta의 분리가 용이하다는 장점 등으로 침상 형태가 형태학적인 면에서 우수하다고 보고하였으나, 이러한 침상은 성형성 면에서는 구형에 비해 취약한 단점을 갖고 있다. 또한 상용 탄탈륨분말 제조시의 경우에도 제품의 특성에 따라 선호하는 분말형태가 달라 현단계로서 어떠한 분말형태가 콘덴서 특성에 최적이라고 판단하기는 어렵다.

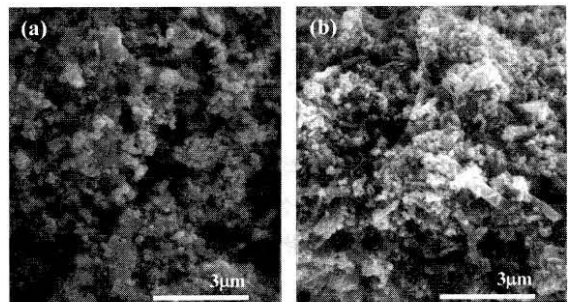


Fig. 4. SEM photographs of tantalum powder obtained at 800°C ($\times 10,000$). (a) MR method (b) EMR method

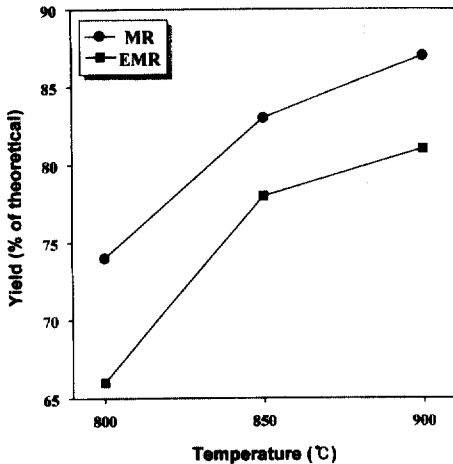


Fig. 5. The yield of tantalum powder with the reduction temperature.

3.3. 회수율

Fig. 5는 MR법 및 EMR법에 의해 제조된 분말들의 반응온도에 따른 회수율을 나타낸 것이다. 회수율은 반응온도가 800~900°C로 증가함에 따라 MR법은 74~85%, EMR법은 66~81%로 증가를 하였으며, EMR법에 비해 MR법에 의한 제조시 회수율이 높게 나타났다. 반응온도에 따른 회수율에 관한 연구보고는 실험방법 및 조건에 따라 매우 다양하게 발표가 되었는데, Bose 등[8]은 본 연구결과와 동일하게 반응온도가 증가함에 따라 회수율이 증가한다고 보고한 반면, Kelly와 Rees [9]는 820~900°C의 반응온도에서 회수율의 큰 차이를 보이지 않고 오히려 900°C이상에서는 회수율이 급격히 하락한다고 보고하였다. 그러나 아직까지 온도에 따른 반응특성에 대하여 명확한 해석은 없으나 낮은 온도에서 회수율이 떨어지는 것은 본 실험의 경우, 반응시간을 반응온도와 관계없이 일정하게 3시간으로 유지하므로써 상대적으로 반응속도가 느린 낮은 온도에서 반응이 완전히 종료되지 않았기 때문으로 생각된다. 또한 동일한 반응온도 조건하에서 MR법에 비해 EMR법에서 회수율이 낮게 나타난 것은 EMR법에서 석출된 분말의 입도가 MR법에 비해 상대적으로 작으므로 수회의 수세 처리시 미세한 분말들의 유실을 피할 수 없었기 때문으로 사료되며, 이러한 유실량을 고려해 볼 때 회수율은 비슷하리라 생각된다.

4. 결 론

탄탈륨분말의 제조시 연속공정의 가능성과 차후 연속공정에 의한 상업적인 탄탈륨 분말제조에 필요한 기초 자료를 얻고자 원료물질로서 K_2TaF_7 , 회석제로서 KCl-KF, 환원제로서 Na를 사용하여 MR법과 EMR법에 의한 반응온도에 따른 회수 탄탈륨분말의 미량불순물의 거동, 입도 및 회수율을 비교 검토하므로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 물리적 접촉에 의해 환원반응이 진행되는 MR법에 비해 전자기동에 의해 반응이 진행되는 EMR법에서 미량 불순물의 혼입이 많게 나타났다.

2. 석출분말의 평균입도는 반응온도가 800~900°C로 증가함에 따라 MR법은 2.33~3.32 μm , EMR법은 1.46~2.37 μm 로 증가하였고, MR법에 비해 EMR법에서 보다 미세한 분말입도를 나타냈다.

3. 석출분말의 회수율은 반응온도가 800~900°C로 증가함에 따라 MR법은 74~85%, EMR법은 66~81%로 증가하였으며, EMR법에 비해 MR법의 회수율이 높게 나타났다.

4. EMR법을 적용할 경우, 탄탈륨 분말제조의 연속공정화가 가능할 것으로 판단된다. 또한 앞으로 교반방법, 환원제량, 회석제염 종류 등에 관한 연구가 계속 진행되어야 환원조건 최적화를 이룰 수 있다고 생각된다.

참고문헌

1. L.H.J. Belz : Electro-chem. Soc., 108 (1961) 229.
2. CIBA Limited : Belgium Patent 625,178 May 22, (1963)
3. V.I. Kontantinov, S.I. Sklyarenko and E.A. Kholesbes : Poroskovaya Met. Acad. Nank SSRI, 4 (1961) 47.
4. S.C. Jain, D.K. Bose and C.K. Gupta : Trans. Indian Inst. Met., 24 (1971) 1.
5. T.H. Okabe and D.R. Sadoway : J. Mater. Res., 13 (1998) 3327.
6. K. Wayne, H. Waban and J.P. Matin : U.S Patent 2,927,855 (1960).
7. Chang : U.S Patent 5,234, 491 (1993).
8. D.K. Bose, J.C. Sehra and P.K. Jena : Trans. Indian Inst. Met., 23 (1970) 1.
9. J.T. Kelly and G.A. Rees : Canadian Patent 657,596 (1963).