

후처리 조건에 따른 탄탈륨 분말의 특성

윤재식 · 박형호 · 배인성 · 김병일*

희유 금속 소재 연구소, *순천대학교 재료 · 금속공학과

Characteristics of Tantalum Powder by Conditions of After Treatment

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

Korea Research Institute of Rare Metals, Suncheon 540-742, Korea

*Material Science and Metallurgical Engineering Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

(Received 31 August 2003 ; Accepted form 2 October 2003)

Abstract Pure tantalum powder has been produced by combining Na as a reducing agent, K_2TaF_7 as feed material, KCl and KF as a diluent in a stainless steel (SUS) bomb, using the method of metallothermic reduction. And we examined various types of after-treatment that affect the high purification of powder. A significant amount of impurities contained in recovered powder was removed in various conditions of acid washing. In particular, 20% (HCl + HNO_3) was effective in removing heavy metal impurities such as Fe, Cr and Ni, 8% H_2SO_4 + 8% $Al_2(SO_4)_3$ in removing fluorides such as K and F from non-reactive feed material, and 2% H_2O_2 + 1% HF in removing oxides that formed during reaction. Significant amounts of oxygen and part of light metal impurities could be removed through deoxidation and heat treatment process. On the other hand, because it is difficult to remove completely heavy metal impurities such as Fe, Cr, and Ni through acid washing or heat treatment process if their contents are too high, it is considered desirable to inhibit these impurities from being mixed during the reduction process as much as possible.

Keywords : Ta powder, After-treatment, Feed material, Reductant, Diluent, Acid washing, Deoxidation, Heat treatment

1. 서 론

탄탈륨은 전자·초전도재료, 항공기·미사일용 특수합금, 고강도재료, 특수내식·내열재료, 초경공구, 고온합금, 광학재료 등에 사용되고 있는 첨단산업의 필수소재로서 각광을 받고 있는 금속이다. 탄탈륨 금속은 환원분말 상태 그대로 사용하기도 하고 진공소결, 진공정련 및 그 후의 가공공정을 거쳐 고품위 분말, 선재, 판재 등의 형태로 사용된다. 그 중에서 탄탈륨 분말은 전체적으로 콘텐서용으로 55%, 초경공구용으로 30%, 기타(광학용, 내열내식용 등)로 15% 정도가 이용된다. 또한 이 외에 진공관용 재료 및 의과용 재료로서도 사용된다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 탄탈륨 분말 제조법은 K_2TaF_7 을 Na로 환원

하는 방법이다. 이 방법은 원료 물질인 K_2TaF_7 을 $750^\circ C \sim 950^\circ C$ 에서 Na로 환원시켜 탄탈륨 분말을 제조할 수 있으며 생산된 분말의 순도가 매우 높기 때문에 콘텐서용으로 적합한 장점이 있다.

원료물질로부터 탄탈륨 분말제조시 분말특성에 영향을 미치는 인자로는 앞선 연구결과¹⁻⁴에서 살펴본 바와 같이 환원제 및 회석제의 양을 비롯하여 반응온도 등이 있었다. 특히 상기 인자들은 분말의 입도와 입형 그리고 회수율 등에 큰 영향을 미치고 있음이 밝혀졌다. 그러나 이전의 연구¹⁻⁴에서는 상기 조업인자들이 회수분말의 입도, 회수율 및 형태학적 특성 등을 비교·검토하는데 주안점을 두고 실험을 진행한 바, 실제 상용현장에서 실시하고 있는 1차 분말들에 대한 탈산 및 불화물, 산화물 등의 제거 목적의 후처

리 등은 실시하지 않았다. 따라서 본 연구에서 얻어진 회수분말들의 경우, 대부분 미량불순물의 함량이 상용 탄탈륨 분말의 허용치 내에 존재함을 알 수 있었으나, 일부 원소들에 있어서는 허용범위를 초과함이 밝혀졌다. 특히, Fe, Cr, Ni, Na, Ca, K, O 등의 원소들은 허용치를 크게 벗어나고 있어 이러한 원소들의 제거가 시급한 과제이다.

탄탈륨 분말에 혼입되는 불순물들의 유입 경로는 앞서 언급하였듯이, 경금속 불순물인 Ca 등은 일반적으로 회수분말의 수세시에 사용하는 증류수로부터 유입되고, K는 반응물인 원료물질이나 환원제 및 희석제로부터 유입된다. 반면, 대부분의 중금속 불순물들은 제조공정에 사용된 장비 등에서 유입이 된다. 한편 본 연구의 경우를 보면, Fe, Cr, Ni 등과 같은 중금속 불순물들은 사용된 스테인레스 원료용기와 반응용기가 고온 용융염에서 장시간 노출됨에 따라 부식에 의한 혼입으로 추정된다. 또한 산소는 본 실험의 경우 진공도가 10^{-3} torr 정도로서 실제 조업현장에서 요구되는 10^{-5} torr 정도에 비해 상대적으로 낮아 반응챔버 내에 존재하는 잔류 산소와 Bulk상의 Na 환원제 내에 함유된 산소에 의한 것으로 판단된다.

일반적으로 대부분의 경금속 불순물들은 고진공 열처리 과정이나 커패시터 제조시 고온소결 중에 증발되기 때문에 커패시터의 성능에 큰 영향을 미치지 않는다. 반면, Fe, Ni, Cr 등과 같은 중금속 불순물들과 산소 등은 고진공 열처리나 고온소결 후에도 분말내부에 남아 있게 됨에 따라 커패시터의 성능을 저하시키는 결과를 가져온다. 이러한 관점으로 미루어 볼 때, 본 연구의 경우, 불순물 혼입을 줄이기 위해서는 환원반응 시 진공도를 높이고, 고온 용융염에 부식이 되지 않은 Ni용기의 사용과 더불어 미 반응되는 원료물질이 존재하지 않도록 최적의 조업조건을 선택하는 것이 필요하다. 그러나 최적 조업조건 하에서도 미량불순물의 혼입을 완벽하게 제어할 수 없기 때문에 회수된 분말에 대해 적절한 후처리를 실시하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 회수분말의 고순도화 공정개발을 위해 비교적 불순물의 혼입이 많은 회수분말을 출발물질로 하여 다양한 산세조건을 통한 불순물의 제거정도를 살펴보았다. 또한 본 연구에서는 탈산처리를 통해 잔존 산소의 저감 정도와 고진공 열처리를 통한 경금속 불순물의 제거 정도를 비교 검토하였다.

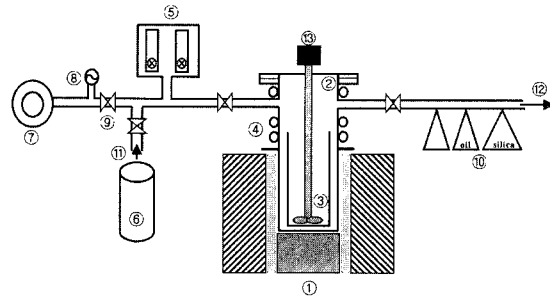


Fig.1. Schematic diagram of production of Ta powder equipment.

① Furnace ② Vacuum chamber ③ Reaction chamber ④ Cooling pipe ⑤ Flow-meter ⑥ Ar gas ⑦ Vacuum pump ⑧ Vacuum gauge ⑨ Leak valve ⑩ Filtering system ⑪ Inlet gas ⑫ Outlet gas ⑬ Stirrer

Table 1. Reduction conditions on sample No. 1 and No. 2.

Sample	Reduction conditions		
	Temperature (°C)	Na excess (%)	Ratio of Feed material/diluent
No. 1	905	20	1 : 2
No. 2	730	5	1 : 2

2. 실험 방법

본 연구에서는 그림 1과 같은 실험 장치에서 표 1과 같은 실험 조건에 의해서 금속열환원법에 의해 원료물질로써 K_2TaF_7 , 환원제로써 Na, 그리고 희석제로써 KCl과 KF를 사용하여 탄탈륨 분말을 제조하였다. 환원반응은 원료물질 양은 50 g, 희석제의 양은 KCl과 KF가 4 : 1의 무게비로 하여 100 g, 환원제의 양은 원료물질을 전체 환원시킬 수 있는 양보다 표 1과 같이 과잉첨가하여 동시에 one-batch에 장입하고 표와 같은 환원반응 온도에서 2시간 환원반응시킨 후 상온까지 냉각시켜 탄탈륨 분말을 제조하였다¹⁴⁾. 실험이 완료되면 수차례의 수세를 통하여 염화물등을 제거한 후 탄탈륨 분말을 회수하였다. 회수된 탄탈륨 분말에 혼입된 불순물을 효과적으로 제거하여 탄탈륨 분말의 고순도화를 목적으로 2가지 시료를 택하여 실험을 진행하였다. 즉, 회수분말에 혼입된 불순물 중, 일반적으로 Fe, Cr, Ni 등의 중금속이 높게 함유된 시료(No. 1)와 Ca, K, Na 등의 경금속이 높게 함유된 시료(No. 2)를 택하여 다양한 산세조건을 통한 불순물 제거 정도를 유도결합플라즈마(Induction Coupled Plasma-ICP)분석 및 원자흡착분광기(Atomic

Table 2. Chemical compositions of sample No. 1 and No. 2.

(unit : ppm)

Sample \ Impurity	Fe	Cr	Ni	Ca	Na	K	O
No. 1	421	110	63	76	1,230	1,436	13,760
No. 2	113	45	18	125	525	28,723	19,360

Table 3. Conditions of Acid treatment.

Acid Solution
① 20% (HCl+HNO ₃), (1 hr)
② HCl+HNO ₃ , (1 hr) → 8%H ₂ SO ₄ +8%Al ₂ (SO ₄) ₃ , (3 hr)
③ 20%(HCl+HNO ₃), (1 hr) → 8%H ₂ SO ₄ +8%Al ₂ (SO ₄) ₃ , (3 hr) 2%H ₂ O ₂ +1%HF(1hr)

Absorption Spectrophotometer-AA)를 통하여 검토하였다. 표 1은 본 실험에서 채택한 2가지 시료의 제조조건을 나타낸 표이며, 표 2는 상기 시료 내에 함유된 화학분석표이다.

한편 본 연구에서는 온도, 산세종류, 시간, 교반 등의 수많은 예비실험을 통하여, 최종적으로 표 3과 같은 3가지 조건을 정하였다. 최종적으로 3가지 조건을 선택한 이유는 ① 20%(HCl+HNO₃)조건은 회수분말 내 함유된 Fe, Cr, Ni 등의 중금속 불순물들을 ② 8%H₂SO₄+8%Al₂(SO₄)₃의 조건³⁾은 미 반응된 원료 물질에서 K, F 등의 불화물을 ③ 2%H₂O₂+1%HF는 반응 동안 형성된 산화물 등의 불순물을 효과적으로 제거하기 위함이다.

산세공정이 종료된 후, 회수된 탄탈륨 분말에 함유된 산소를 제거시키기 위해 환원제로서 Ca를 사용하

였다. 본 실험에 사용된 칼슘환원제는 직경이 약 2~3 mm인 granular type의 시약급이며, 첨가량은 회수된 탄탈륨 분말에 함유된 산소를 이론적으로 완전히 제거시킬 수 있는 이론화학량보다 4배정도 과잉으로 첨가하였다. 상기와 같이 준비된 환원제와 회수분말을 혼합한 혼합분말을 10⁻³ torr의 진공환원로에 장입하고 온도 900°C에서 5시간 동안 환원처리를 실시하였다. 환원처리가 종료된 시료는 수세와 20%HCl용액에서 산세과정을 통하여 CaO와 미반응 Ca를 제거하였다.

마지막으로 본 연구에서 적용한 열처리공정은 탈산공정이 종료된 회수 분말을 10⁻⁵ torr의 진공열처리로에 장입하여 1300°C에서 3시간동안 처리를 실시하였으며 고진공에 의한 분말의 비산을 막기 위해 장입용기가 완전히 밀폐가 되지 않도록하여 뚜껑을 덮었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학분석

표 4, 5는 No. 1, 2시료에 대해 상기 3가지 산세조건을 적용하여 얻어진 분말의 화학분석 결과다. 표

Table 4. Chemical composition obtained by acid treatment on No. 1 sample.

(unit : ppm)

Sample \ Impurity	Fe	Cr	Ni	Ca	Na	K	O
Commercial	<50	<10	<10	<20	<10	<50	<3,000
Original sample	421	110	63	76	1,230	1,436	13,760
Acid treatment ①	173	46	28	72	860	598	10,870
Acid treatment ②	160	44	28	96	250	375	8,970
Acid treatment ③	145	34	17	75	86	165	7,850

Table 5. Chemical composition obtained by acid treatment on No. 2 sample.

(unit : ppm)

Sample \ Impurity	Fe	Cr	Ni	Ca	Na	K	O
Commercial	<50	<10	<10	<20	<10	<50	<3,000
Original sample	113	45	18	125	525	28,723	19,360
Acid treatment ①	<50	15	<10	115	325	12,500	15,300
Acid treatment ②	<50	<10	<10	120	75	6,350	14,800
Acid treatment ③	<50	<10	<10	98	47	970	9,670

에서 보는 바와 같이 Fe, Cr, Ni, Na, Ca, K, O 불순물이 상당량 제거되었음을 알 수 있었다. 특히, 중금속 함유량이 적은 No. 2의 경우는 Ca, Na, K의 경금속과 산소를 제외하고는 상용 탄탈륨 분말의 허용범위에 내에 존재함을 알았다. 또한 중금속 함유량이 비교적 높은 시료인 No. 1은 Fe, Cr, Ni의 함량이 비록 상용 탄탈륨 분말에 비해 높기는 하지만 산세조건에 따라 상당량 제거됨을 알 수 있다.

한편 각 산세조건에 따른 불순물 제거를 보면, Fe, Cr, Ni의 함량은 ① 조건에 의해서 상당량 제거가 된 반면, Na, K 등의 제거를 기대했던 ② 조건에서는 불순물 제거 효과가 그리 크지 않았다. 그러나 산화물의 제거만을 기대를 하였던 ③ 조건에서 K 및 O가 상당량 제거되었음이 확인되었다. 이러한 이유는 본 연구에서 얻어진 분말의 경우, K의 존재가 단독적으로 존재하지 않고, 앞서 연구결과에서 보듯 미반응 원료물질인 K_2TaF_7 나 원료물질과 산소가 결합된 $K_2Ta_2F_6O_3$, $KTaO_3$ 등의 산화물 형태로 존재하기 때문으로 사료된다.

따라서 이러한 화학분석결과 상당량의 불순물이 산세공정으로 제거할 수 있음을 알았다. 그러나 불순물 함량이 너무 높은 경우에는 산세의 효과가 그리 크지 않음으로서 불순물의 효과적인 제거가 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 고순도 탄탈륨 분말을 얻기 위해서는 무엇보다 환원반응 초기에 불순물의 혼입을 억제하는 것이 가장 중요하다고 판단된다.

3.2. 탈산 및 열처리

앞서 3-1의 연구결과에서 보았듯이 일부 불순물의

제거는 적절한 산세조건을 통하여 제거가 가능하나, 분말 내 잔존하는 산소의 제거에는 한계점이 노출되었다. 따라서 본 연구에서는 분말 내 존재하는 산소를 제거하기 위해 다양한 예비실험을 실시한 탄탈륨 분말에 대해 탈산 표준공정을 적용하였다.

표 6은 상기 탈산공정을 실시한 후, 회수된 분말의 화학조성을 나타낸 표이다. 표에서 보듯, 탈산공정 적용 후, No. 1, 2 모두에서 혼입 산소가 상당량 제거됨으로써 상용 탄탈륨 분말에서 요구되는 허용범위 내에 존재함을 알 수 있다. 특히 본 실험과정 중에서는 일부 산소함량이 4 wt% 이상인 고 산소함유 분말에서도 2회의 탈산공정을 적용함으로써 상용 탄탈륨 분말의 요구조건인 3,000 ppm 이내로 산소함량을 제거할 수 있었다. 또한 일부 Na, K 경금속들도 비록 제거의 효과는 크지 않으나 탈산공정 적용 시 상당량 제거가 됨을 알 수 있었다. 반면, 탈산공정 적용 후, 일부 Ca의 혼입이 관찰되는데 이는 사용된 증류수와 환원제로 사용된 Ca나 탈산공정 중 생성된 CaO 화합물이 산세과정 중에 완전히 제거가 되지 않고 일부가 혼입된 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 이러한 경금속 불순물들의 효과적인 제거 뿐 아니라 분말의 성형성과 유동성을 증가시키기 위해 열처리 공정을 실시하였다. 제조된 탄탈륨 분말에 대해서 고진공 열처리를 실시한 결과 미세한 탄탈륨 분말은 구형을 이루며 균집화가 되었으며 또한 미량의 불순물들이 기화되어 배기가스로 배출된다. 구형으로 균집화된 탄탈륨 분말은 유동성 및 성형성을 향상시킨다. 표 7은 진공열처리 공정 후, 얻어진 분말에 대한 화학분석결과이다. 표에서 보듯,

Table 6. Chemical compositions after deoxidation treatment.

(unit : ppm)

Sample No.	Fe	Cr	Ni	Ca	Na	K	O
Commercial	<50	<10	<10	<20	<10	<50	<3,000
No. 1	146	28	17	1,800	25	45	2,360
No. 2	<50	<10	<10	1,650	17	430	2,780

Table 7. Chemical compositions after heat treatment.

(unit : ppm)

Sample No.	Fe	Cr	Ni	Ca	Na	K	O
Commercial	<50	<10	<10	<20	<10	<50	<3,000
No. 1	140	25	20	<20	<10	<50	<3,000
No. 2	<50	<10	<10	<20	<10	<50	<3,000

경금속 함유량이 비교적 높았던 No. 2시료의 경우는 전 화학조성에 있어 상용 탄탈륨 분말에서 요구되는 허용범위 내에 존재하였다. 반면, 중금속 함유량이 비교적 높았던 No. 1시료는 진공열처리 공정 후에도 Fe, Cr, Ni 등의 중금속 불순물들이 제거되지 않음을 볼 수 있다. 이러한 점에 기초할 때 이러한 중금속 불순물들은 후처리 방법보다는 환원반응 초기에서부터 혼입을 억제하는 조업조건의 개발이 가장 중요하다고 판단된다.

4. 결 론

탄탈륨 분말의 고순도화를 위해 각종 산세, 탈산 및 열처리 공정에 따른 불순물의 함량의 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 회수분말 내 함유된 불순물들은 각종 산세 조건으로 상당량 제거가 되어졌다. 특히, 20%(HCl+HNO₃)는 Fe, Cr, Ni 등의 중금속 불순물에, 8%H₂SO₄+8%Al₂(SO₄)₃는 미 반응된 원료물질에서 K, F 등의 불화물에 그리고 2%H₂O₂+1%HF는 반응동안 형성된 산화물의 제거에 효과적이었다.

2) 환원반응 중, 일부 화합물을 형성하는 K, F는 8%H₂SO₄+8%Al₂(SO₄)₃ 조건에서 보다 2%H₂O₂+1%HF 조건에서 효과적으로 제거되었다.

3) 산소 및 일부 경금속은 탈산 및 열처리공정을 통하여 상당량 제거할 수 있었다. 반면, Fe, Cr, Ni 등의 중금속 불순물은 함량이 너무 높을 경우 산세 과정이나 열처리과정 중에 완전히 제거 되지 않기 때문에 환원공정 중에 혼입을 최대한으로 억제하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 윤재식, 박형호, 배인성, 김병일 : 한국재료학회지, Vol. 11, No. 12 (2001) 1,047.
2. 윤재식, 박형호, 배인성, 김병일 : 한국재료학회지, vol. 12, No. 9 (2001) 706.
3. 윤재식, 박형호, 배인성, 정성만, 김병일 : 분말야금학회지, Vol. 9, No. 5 (2002) 315.
4. J. S. Yoon, H. H. Park, I. S. Bae and B. L. Kim, The Japan Institute of Metals, Vol. 66, No. 7, (2002) 735.
5. S. C. Jain, D. K. Bose and C. K. Gupta, Trans. Indian Inst. Met., No. 24, 1 (1971).