

Capacitor용 Ta분말 제조과정 Waste Ta를 이용한 TaC분말 제조

†朴帝信 · 徐昌烈 · 尹在植* · 裴寅成* · 朴炯鎬*

韓國地質資源研究院 資源活用素材研究部 素材開發室
*(株)大成工業 附設 稀有金屬素材研究所

Preparation of TaC Powder from the Waste of Ta powder Fabrication Process for Capacitor

†Je-Shin Park, Chang-Youl Suh, Jae-Sik Yoon*, In-Sung Bae* and Hyeoung-Ho Park*

Materials Development Group Minerals and Materials Processing Division Korea

Institute of Geoscience, Mining and Materials, Taejoen 305-350

*Korea Research Institute of Rare Metals, Sunchoen 540-742

요 약

캐퍼시터용 Ta 분말제조과정에서 발생하는 waste Ta분말을 이용하여 TaC분말을 자전고온합성법에 의하여 합성하였다. waste Ta는 합성반응의 활성 및 산화방지를 위하여 전처리과정에서 미분쇄 및 탈산처리가 필요하였다. 합성반응에서는 TaC 단일상은 6~7 wt.%C의 조성범위에서 얻을 수 있었다. 또한 반응온도는 시료의 압축력에 영향을 받으며, 압축력 1600 psi에서 최고반응온도를 나타냈다.

주제어: 자전고온합성, 탄탈륨카바이드, 탈산, 연소온도, 압분

Abstract

Using the wastes of Ta powder fabrication process for capacitor, TaC powder was synthesized by SHS method. In previous to synthesis, the waste Ta was needed of milling and deoxidization treatments for active reaction and prevention of oxidation. In SHS reaction, it was found that the TaC single phase was obtained in composition of 5-6wt.%C. The reaction temperature was affected by the compaction pressure of the specimens, exhibiting the maximum values at 1600psi, respectively.

Key words: Self-propagating High-temperature Synthesis, TaC, deoxidization, propagation temperature, compaction pressure

1. 서 론

최근 IT산업의 발달로 인하여 통신 및 전자부품의 핵심소재인 금속 Ta분말의 수요가 급속히 증가하고 있다. 하지만 국내에서 사용되고 있는 고순도 금속 Ta분말은 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 전량 수입되고 있는 Ta분말은 세계적으로 그 수요가 증가할수록 수입가격의 상승 및 원료의 조달 등의 문제점을 일으키기 때문에 국내생산을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으

며 실제로 국내광산이 존재하지 않고 있기 때문에 K_2TaF_7 의 중간물질을 수입하여 금속 Ta분말을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 전자부품용 고순도 Ta분말의 제조과정에서 입도 및 순도 등의 문제로 전자부품의 제조에 사용할 수 있는 양은 약 60~80% 정도에 지나지 않으며, 나머지는 Waste로 존재한다.

한편 Ta분말은 통신 및 전자부품용뿐만 아니라 광학렌즈용 원료, 내식재로서 기기의 부식 방지액, 가스접촉부분의 라이닝재, 고온 고진공용 고순도 금속의 가열로 재료, 가스터빈용 소재, 철삭공구용 첨가원료 등으로 사용되며, 특히 공구용 재료의 첨가제의 경우 탄화탄탈륨

† 2003년 6월 3일 접수, 2003년 7월 25일 수리

† E-mail: jspark@kigam.re.kr

(TaC)형태로 사용되는데 내마모성 및 절삭성을 증가시키기 위하여 약 6~7 wt.%정도 첨가되고 있다. 국내 수요량은 약 20 ton정도로 추산되며, TaC형태로 전량수입에 의존하고 있는 실정에 있다. 한편 본 연구에서 TaC 분말 합성에 적용한 SHS법이란 외부에서의 에너지 공급 없이 자체적인 화학반응열을 이용하여 고온에서 각종소재를 합성하는 방법을 말한다. 이 방법은 1970년대부터 소련을 중심으로 발전하여 최근에는 세계적인 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻³⁾

이러한 SHS법은 다음과 같은 점에서 종래의 합성방법과 차이가 있다.

- 고온 반응로가 필요 없고 제조 공정이 단순하다.
- 점화만 시켜주면 반응이 자동적으로 진행되므로 에너지가 크게 절약된다.
- 반응물보다 생성물의 순도가 높아지는 경향이 있다.
- 기압 반응을 병행하면 고밀도의 재료도 얻을 수 있다.
- 다품종 소량 생산 소재에 유리하다.

따라서 본 연구에서는 금속 Ta 및 산화물인 초경소재 첨가용 고순도 TaC(입도: 0.5~2.0 μm, O₂: 0.3%이하, C: 5.5~6.5% Ta: 92~94%)를 제조하기 위한 합성 기술 및 제조공정을 개발하는 것이다.

2. 실험방법

Fig. 1은 TaC분말의 제조공정도를 나타내고 있다. 이

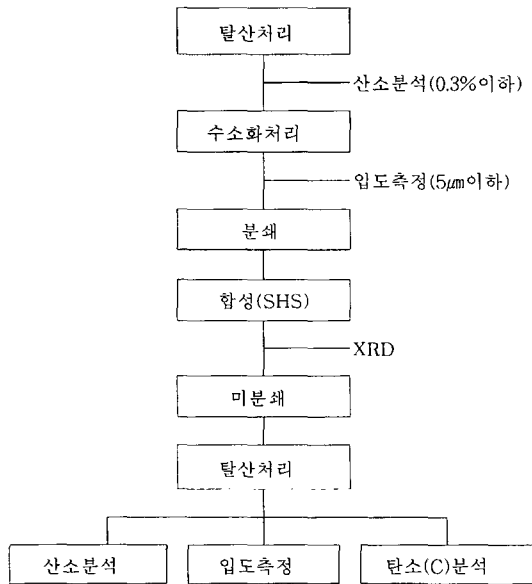


Fig. 1. A flow sheet for TaC production of waste Ta.

그림에서 알 수 있듯이 본 실험은 크게 3단계의 공정으로 이루어져 있는데, 원료분말의 합성 전 탈산 및 분쇄를 위한 전처리 공정, SHS합성 공정 그리고 합성분말의 미분쇄 및 탈산을 위한 후처리공정으로 구분 할 수 있다.

2.1. 합성 전처리

본 연구에 사용한 Ta분말은 입도가 352 mesh(45 μm) 이상의 분말이므로 SHS합성을 하기 위해서는 약 5 μm 이하로 분쇄하여야 한다. 또한 산소 함유량이 10,000 ppm이상이므로 탈산 처리를 할 필요가 있다. 따라서 탈산 처리의 경우 Ca를 Ta와 혼합하여 진공로에서 900°C 5시간 가열한 후 수세에 의하여 Ca를 제거하고 20% HCl 수용액으로 잔여 Ca 및 CaO를 침출하여 여과, 건조를 하였다. 또한 Ta의 미분쇄는 수소화 처리장치를 이용하여 수소화물을 형성 시켰다. 탄탈륨 수소화물(TaH)은 볼 밀을 이용하여 24~48시간정도 분쇄를 하였다.

2.2. 합성실험

자전고온합성실험을 하기 위해서는 먼저 합성원료분말을 균일하게 혼합하기 위하여 Ball Mill을 이용하여 약 10시간동안 mixing을 행한 후 진공 건조로에서 분말중의 흡착수 등의 수분을 제거하고, 직경20 mm의 상온 press에서 압축하여 원통형으로 시료를 만든다. 합성 반응에 사용한 Ta 및 탄소(C) 분말은 각각 3~5 μm의 입도를 가진 분말을 사용하였다.

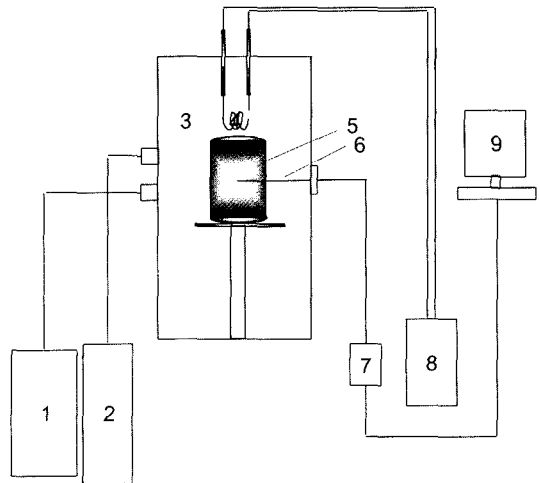


Fig. 2. Schematic diagram of system for SHS reaction temperature. 1) pump, 2) Ar gas, 3) reaction chamber, 4) tungsten filament, 5) sample, 6) thermocouple, 7) Indication, 8) power supply, 9) computer

Fig. 2는 SHS합성실험에 사용된 반응로 및 반응온도를 측정할 수 있는 장치를 나타낸 것이다. 연소합성을 위한 반응로는 노내를 진공으로 한 후 Ar가스를 주입하여 불활성분위기에서 노내에 부착된 텅스텐 필라멘트를 시료의 상단에 접근하게 하여 텅스텐(W)필라멘트의 저항열에 의하여 압분 시료의 상단표면에 가열하여 이후 자발적인 발열반응이 일어서서 화합물상을 합성한다. 합성반응 중에는 시료의 측면의 중앙에 열전대를 삽입하기 위하여 작은 구멍을 만들었으며, 이곳에 장착된 열전대에 의하여 시료의 상단에서 점화되어 하방으로 진행되는 합성반응 중의 온도변화를 PC로 온도-시간 data를 얻을 수 있었다.

SHS 반응에 영향을 주는 인자들로서는 조성, 분말 입도, 압분 밀도 등이 있으나 본 실험에서는 조성 변화 및 압분 밀도의 영향을 조사하였다. 조성변화는 Ta에 C의 첨가량을 4~8 wt.%로 변화시켜 반응온도를 조사하였다. 한편 압분 성형체는 106~637 kg/cm²의 압력으로 압분 성형하여 압분 밀도(Green Density)의 영향을 조사하였다.

한편 합성분말들은 LECO사 EF-400형 NO분석기에 의해 산소량을 측정하였으며, LECO사 CS-200형 CS분석기에 의해 탄소량을 측정하였다.

2.3. 후처리공정

합성분말은 일반 불 밀 등에 의해서는 3 μm 이하로는 분쇄 할 수 없었기 때문에 회전밀(Attrition Mill)을 이용하여 에틸 알콜 중에서 분쇄하였다. 분쇄한 분말은 여과 건조를 한 후 다시 Ca을 20 wt.%혼합하여 900°C에서 5시간동안 진공로에서 탈산 처리한 후 수세 및 산세 후 산소(O₂)량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리공정

본 연구에서 사용한 Ta분말은 입도가 325 mesh (45 μm)이며 산소(O₂)의 함유량이 1.0 wt.%이상의 시료들로서 합성 전에 탈산 및 미분쇄가 행해져야만 SHS합성이 가능하다. 따라서 탈산은 약 20 wt.% Ca을 분말에 혼합하여 900°C에서 5시간 가열한 후 수세 및 20 vol.% HCl수용액으로 산세에 의하여 약 0.26 wt.%로 산소(O₂)함유량을 저하시킨다. 또한 미분쇄를 위해서는 위에서 설명한 바와 같이 수소 분위기 중에서 약 700°C에서 약 10시간동안 가열하여 TaH 화합물상을 형성시

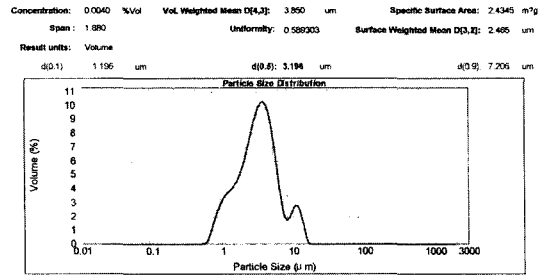


Fig. 3. Particle size and distribution of Ta powder before SHS reaction

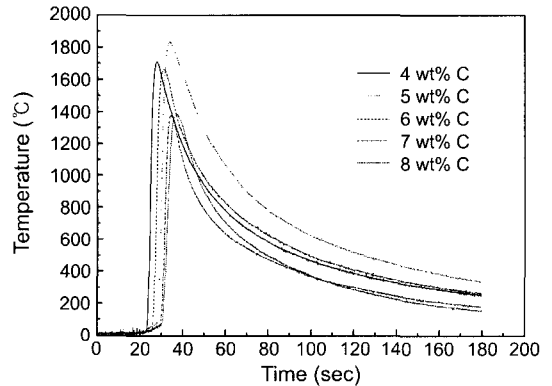


Fig. 4. The combustion-synthesis pattern by temperature and time plots according to amount of carbon.

켜 볼 밀에 의하여 알콜 중에서 약 48시간동안 분쇄를 하였다. Fig. 3은 분쇄한 분말의 입도 측정 결과를 나타내고 있다. 입도(d_{0.5})는 약 3.2 μm를 나타냈다. 일반적으로 순금속 분말의 경우는 연성을 지니고 있기 때문에 기체와의 화합물상을 형성시키면 매우 취약해지므로 분쇄가 아주 용이하다.

3.2. 조성의 영향

SHS합성시의 연소반응은 정상연소(steady-state combustion)와 비정상연소(non-steady-state combustion)의 두 가지 형태로 분류 할 수 있다. 전자는 연소반응이 균일한 속도로 진행되는 경우이며, 후자는 진동연소(oscillatory combustion), 나선연소(spin combustion), 표면연소(surface combustion)등의 불안정한 연소 형태를 말한다.⁴⁾ Fig. 4는 Ta분말에 탄소(C)를 4~8 wt.%로 변화시킨 시료의 시간-온도 곡선을 나타낸 것이다. 시편 중앙부의 온도는 반응 선 단면을 통과할 때 급격히 상승하여 완만하게 저하하는 전형적인 정상연소를 나타내고 있다. 반응시의 최고온도는 Ta-5 wt.%C조성에서 1837°C이었으며 또한 전 조성 범위에서 1387~1837°C사이의 반응온도를 나타냈다. 이들 반

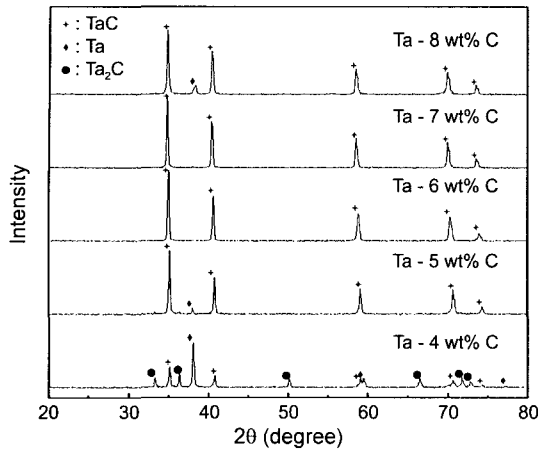


Fig. 5. XRD pattern of SHS product according to amounts of carbon.

Table 1. Contents of oxygen and carbon in synthetic powder according to composition

C(wt%)	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
O ₂	1.20	1.29	1.06	0.65	1.01
C	3.61	4.38	5.19	5.85	6.80

용은 구성원소의 용점에 도달하기 위한 예열 과정 없이 합성이 이루어지고 있는데 이것은 고상간의 반응에 의하여 합성이 이루어진다는 것을 의미한다. 즉 Ta의 용융점이 3020°C 이기 때문에 용융에 의한 액상-고상의 반응이 불가능하다. Fig. 5는 이들 합성분말의 XRD(Cu α) 분석 결과를 나타내고 있다. Ta-8 wt.%C 이상의 조성에서는 TaC상과 미반응의 Ta가 혼합되어 있다. 또한 5 wt.%C 이하의 조성에서도 미반응 Ta가 잔존하고 있으며, 특히 4 wt.%C 조성은 미반응 Ta와 Ta₂C 사이 생성된다는 것을 알 수 있다. 따라서 TaC 단일상을 얻기 위한 조성범위는 6~7 wt.%C의 조성범위 이어야만 한다.

한편 이들 합성분말의 산소(O₂) 및 탄소(C) 함유량 분석 결과를 Table 1에 나타냈다. 원료 Ta의 산소함유량이 약 0.27 wt.%이었으나 합성 과정 중에 산소 함유량이 증가하였는데 이것은 압분 시에 분말 표면의 흡착산소가 완전히 제거되지 못하기 때문으로 판단되며, 이들 산소를 제거하기 위한 탈산 공정의 필요성을 확인시켜주는 결과이다. 또한 탄소량은 첨가량에 비하여 감소하였는데 이는 진공시의 비산 및 Ta분말 표면의 흡착산소에 의한 산화반응에 의하여 감소한 것으로 추정된다.

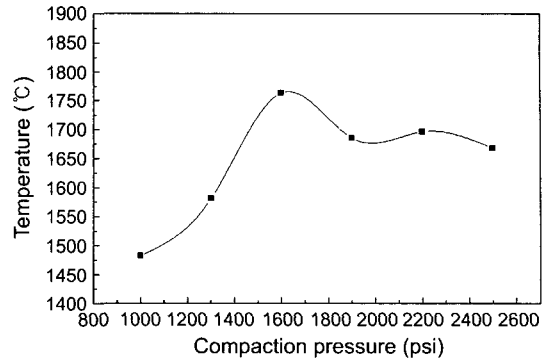


Fig. 6. Effects of compaction pressure on propagation temperature for SHS reaction.

3.3. 압분밀도의 영향

Fig. 6은 압축력 변화에 따른 반응최고온도를 나타내고 있다. 압분 밀도가 증가함에 따라서 반응온도는 1600 psi에서 최고온도인 1763°C를 나타내며, 압축력이 1900 psi 이상에서는 1660~1700°C 사이에서 거의 일정한 온도를 나타냈다. 이는 반응속도는 압분밀도가 증가하면 반응물질간의 접촉면적이 커지고 열전도도도 높아져서 반응속도도 증가 하지만 밀도가 어느 정도 이상으로 커지면 열전도도의 증가에 따른 열손실의 속도가 너무 커서 더 이상 반응속도가 증가하지 않기 때문으로 추정된다. 실제로 합금계에 따라서는 밀도가 너무 커지면 반응속도가 오히려 감소하고 심지어는 반응이 중지되는 경우도 관찰된다고 하는 보고⁵⁾가 있다. 따라서 시료의 밀도가 커지면 일반적인 반응이 빨라지고 미반응 물질이 감소되는 이점이 있으나, 밀도가 너무 커져도 문제가 있다는 것을 알 수 있다. 밀도의 증가는 열전도도의 증가 외에도 다른 부작용을 초래 할 수 있는데, 즉 가스 방출이 어려워져 내부에 불순물이 포집될 우려가 있고 생성물의 부피를 팽창시키게 되는데, 특히 후자의 경우는 고밀도의 생성물을 요구하는 경우에는 매우 불리한 현상이다.

Fig. 7은 Ta-6 wt.%C 조성분말의 압축력 변화에 따른 합성상을 XRD에 의하여 조사한 결과이다. 압축력 변화에 따른 제 2상의 석출은 발견 할 수 없었으며, 단상의 TaC가 생성되어 있다는 것을 알 수 있다. 한편 이들 압축력 변화에 따른 합성분말의 산소(O₂) 및 탄소(C) 함유량을 분석한 결과를 Table 2에 나타내고 있다. 원료 Ta분말 보다 산소함유량은 증가하였으며, 탄소 함유량은 감소하였다. 이것은 위에서 설명한 바와 같이 분말 표면의 흡착산소 및 이들 산소의 산화반응에 의한 것으

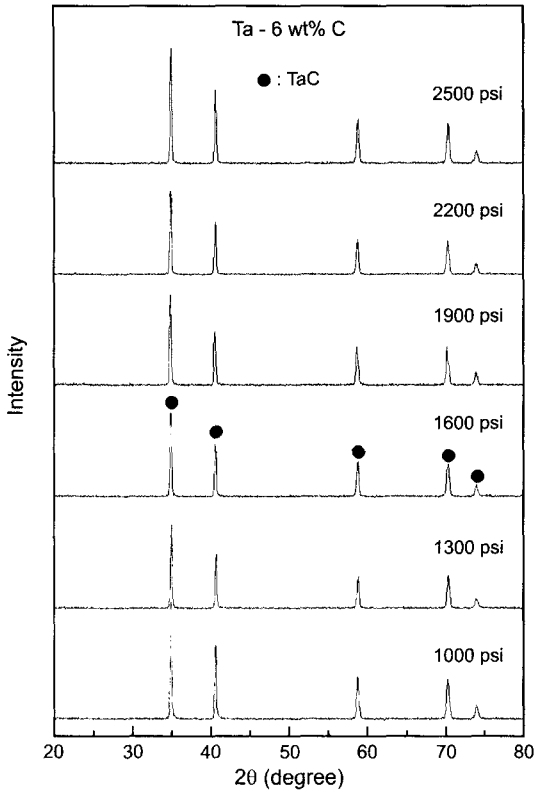


Fig. 7. XRD pattern of reaction products with varying compaction pressure

로 추정된다.

3.4. 미분쇄 및 특성 평가

초경소재용 TaC분말은 입도가 0.8~2.0 μm이며 산소(O₂)함유량이 0.3 wt.%이하이고, 탄소(C)함유량이 5.5~6.5 wt.%이어야 한다. 따라서 본 실험에서 합성한 분말에 대하여 회전밀을 이용하여 분쇄하고 탈산 처리를 통하여 산소(O₂)를 제거하는 후처리공정을 채택하였다.

먼저 회전밀에 의한 분쇄는 1000 cc용량인 SUS314의 용기에 SUS314재질의 직경 4 mm볼을 사용하고 300 cc 알콜에 시료 200 g을 충전시켜 분쇄를 하였다. 합성시료는 초기 입도(d_{0.5})가 약 45 μm정도이었다. Fig. 8은 시간 경과에 따른 분말 입도(d_{0.5}) 변화를 나타내고 있다. 입도(d_{0.5})는 10분 정도 경과함에 따라서 약 5 μm정도까지 급격히 감소한다. 또한 약 35분간 분쇄하면 분말 입도(d_{0.5})는 1.47 μm로 감소하였으며, 35분 이상으로 분쇄하면 다시 증가하여 40분이 되면 1.62 μm가 된다. 이것을 과분쇄에 의한 입자간의 응집이 발생하기 때문으로

Table 2. Contents of Oxygen and carbon in synthetic powder according to compaction pressure

Pressure (psi)	1000	1300	1600	1900	2300	2500
분석						
O ₂	1.15	1.03	1.08	1.03	1.13	1.06
C	5.20	5.20	5.21	5.21	5.16	5.19

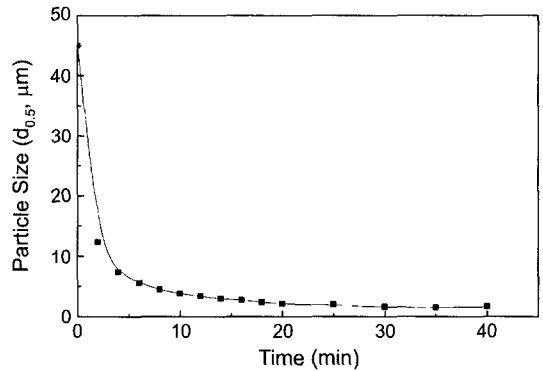


Fig. 8. Relationship of milling time by attrition mill and particle size(d_{0.5})

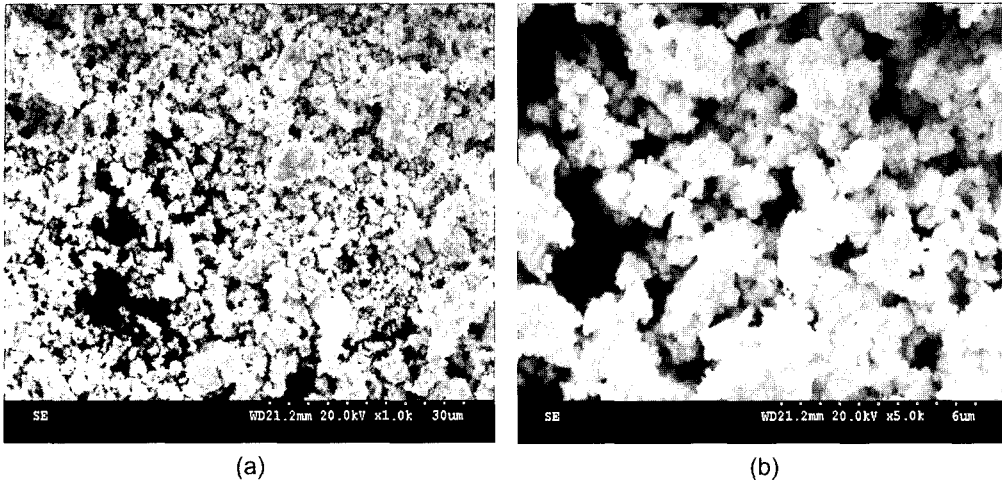
생각된다. 따라서 본 실험의 분쇄조건에서는 35분간 분쇄에 의하여 분말 입도(d_{0.5})는 1.47 μm를 얻을 수 있었다. 분쇄한 분말은 분쇄시에 오염이 발생하였을 것으로 판단되며 주로 Fe가 혼입되어 있을 것으로 생각된다. 하지만 탈산공정 중의 산세과정에서 전부 제거 될 수 있다. 한편 Ca을 약 20%혼합한 분말을 900°C에서 약 5 시간 동안 가열한 후 수세 및 20 vol.% HCl수용액에서 산세하고 여과 및 건조를 마친 최종 TaC분말을 얻을 수 있었다.

Fig. 9는 합성 후처리가 완료된 최종 TaC분말의 SEM관찰 사진을 나타내고 있다. a의 저배율(X1000)에서 TaC분말 입자들이 약 1~10 μm로 응집되어 있으며, b의 고배율(X5000) 자입자의 크기가 약 0.2~1.0 μm범위를 나타내고 있다. 이들 응집입자들은 수세 및 산세 후 건조과정에서 발생한 것으로 판단되며, 입도 측정 시에는 분산이 양호한 상태로 된다.

Table 3은 본 연구에서 적용한 공정을 통하여 제조된 TaC분말의 특성을 조사한 결과를 나타내고 있는데 실험 목표에 부합되는 TaC분말을 제조 할 수 있었다.

4. 결 론

SHS법에 의한 Waste Ta분말로부터 초경소재용 TaC



(a) (b)
Fig. 9. SEM images of TaC powder(a: $\times 1000$, b: $\times 5000$)

Table 3. Properties of final product powder

조건 시료	C 첨가량 (wt%)	입도 ($d_{0.5}$)(μm)	O ₂ 함유량 (wt%)	C 함유량 (wt%)
연구목표	-	0.8~2.0	0.3 이하	5.5~6.5
실험결과	6.0	1.47	0.21	5.61

분말제조 공정에 관한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성 전처리 공정에서 탈산은 약 20 wt.%Ca를 분말에 혼합하여 900°C에서 5시간 가열한 후 수 세 및 20 vol.%HCl수용액으로 산세에 의하여 약 0.26 wt.%로 산소(O₂)함유량이 저하됐으며, 수소 분위기 중에서 약 700°C에서 약 10시간동안 가열하여 TaH화합물상을 형성시킨 후 불 밀에 의하여 알콜 중에서 약 48시간동안 분쇄하고 탈수소 처리하여 약 3.2 μm 의 분말 입도($d_{0.5}$)를 얻었다.

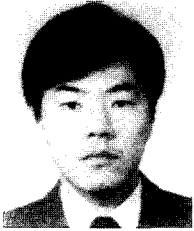
2. 반응온도는 전 조성 범위에서 1387~1837°C 사이의 반응온도를 나타냈으며 TaC 단일상은 6~7 wt.%의 조성범위에서 얻을 수 있었다.

3. 합성반응은 예열 과정 없이 반응이 일어나며, 압분 밀도가 증가함에 따라서 반응온도는 1600 psi에서 최고 온도인 1763°C를 나타내며, 압축력이 1900 psi이상에서는 1660~1700°C 사이에서 거의 정한 온도를 나타냈다. 산소(O₂) 및 탄소(C)함유량은 원료 Ta분말 보다 산소함유량은 증가하였으며, 탄소 함유량은 감소하였다.

4. 합성 전처리 공정에서 분쇄는 1000 cc용량의 회전 밀에 의하여 분쇄가 이루어졌으며 초기 입도($d_{0.5}$)가 약 45 μm 정도에서 10분정도 분쇄에 의하여 약 5 μm 정도까지 급격히 감소한다. 또한 약 35분간 분쇄하면 분말 입도($d_{0.5}$)는 1.47 μm 로 감소하였다. 탈산 후 수세 및 20 vol.% HCl수용액에서 산세하고 여과 및 건조를 마친 최종 산소(O₂)가 0.3 wt.%이하인 TaC분말을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. 本間 一, 鈴木英雄, 保科健, 1969: MoSi₂ 發熱體の製造方法, 日本特許公報(A) 昭44-18742, Aug..
2. Munir, Z. A., 1988: Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Method, Ceramic Bulletin, **67**(2), pp. 342.
3. Strunina, A. G., Marterm`yanova, T. M., Barzykin, V. V., and Ermakov, V. I., 1974: Ignition of Gasless Systems by a Combustion Wave, Fizika Goreniya I Vzryva, **10**(4), Jul.-Aug, pp. 518.
4. 심건주, 장대규, 서창열, 김원백, 조통래, 1994: 자진고온 합성법에 의한 이규화 몰리브덴의 제조에 관한 연구, 대한금속학회지, **32**(7), pp. 343.
5. Naiborodenco, Y. S., and Itin, V. I., 1975: Gasless Combustion of Meta Powder Mixture", Fizika oreniya I Vzryva, **11**(3), May-June, pp. 343.



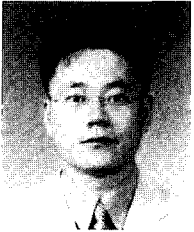
朴 帝 信

- 1995년 동북대(일본) 공학박사
- 현재 한국지질자원연구원 선임연구원



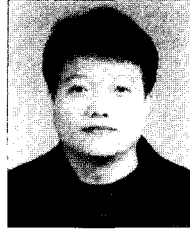
徐 昌 烈

- 1997년 한밭대학교 금속공학과 공학석사
- 현재 한국지질자원연구원 선임기술원



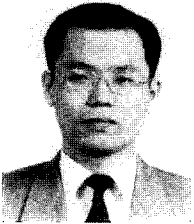
尹 在 植

- 2001년 순천대학교 공학석사
- 현재 (주)대성공업 희유금속소재연구소 소장
- 현재 순천대학교 박사과정



裴 寅 成

- 2002년 전북대학교 공학박사
- 현재 (주)대성공업 희유금속소재연구소 소장



朴 炯 鎬

- 1994년 전북대학교 공학박사
- 현재 (주)대성공업 희유금속소재연구소 소장