

금속열환원 공정에서 반응온도가 니오븀 분말 특성에 미치는 영향

윤재식* · 이영미 · 황선호^a · 김병일^a

한국기초과학지원연구원 순천센터, ^a순천대학교 재료금속공학과

The Effect of Reduction Temperature on the Characteristic Variation of Niobium Powder During Metallothermic Reduction Process

Jae-Sik Yoon*, Young-Mi Lee, Sun-Ho Hwang^a and Byung-Il Kim^a

Korea Basic Science Institute Suncheon Center, 413 Jungangno, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea

^aDepartment of Materials Science and Metallurgical Engineering, University of Suncheon, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea

(Received February 4, 2009; Revised February 20, 2009; Accepted March 9, 2009)

Abstract Niobium powder was made from potassium heptafluoroniobate (K_2NbF_7) as the raw material using sodium (Na) as a reducing agent based on the hunter process. The apparatus for the experiment was designed and built specifically for the present study. The niobium particle size greatly increased as the reduction temperature increased from 710°C to 800°C. The particle size was fairly uniform, varying from 0.09 μm to 0.4 μm depending on the reduction temperatures. The niobium powder morphology and particle size are very sensitive to a reaction temperature in the metallothermic reduction process. The yield of niobium powder increased from 55% to 80% with a increasing a reaction temperature.

Keywords : Niobium powder, Reduction temperature, Particle size, Granularity, Morphology, Yield

1. 서 론

니오븀(Nb)은 원자번호가 41번, 은백색의 광택을 지닌 금속으로 육안으로는 산화막으로 인해 청색을 띠며 구리와 비중, 경도 등이 비슷하고 부식에 강하며, 변형이 쉬운 것이 특징이다. 용점이 매우 높으며(2,468°C), 내열성, 열전도성, 내식성이 양호하고 양극 산화 피막이 매우 안정하다[1]. 이와 같이 니오븀 소재는 산업전반에 걸쳐 이용되고 있으며, 특히 니오븀/철 합금(Fe-Nb)의 형태로 제강산업에 주로 사용된다. 니오븀은 파이로클로어(pyrochlore)나 다른 니오븀 함유 광석으로 채굴되며 광석은 직접 페로니오븀(ferroniobium)으로 전환되거나 혹은 산화 니오븀(Nb_2O_5)을 생산하는데 사용된다. 산화물은 니오븀 산업의 최종 생산물 제조에 사용된다. 여기에는 고성능 합금에 사용되는 니켈-니오븀 합금, 니오븀과 지르코

늄(Nb-Zr), 혹은 티타늄(Nb-44Ti), 순수한 니오븀 금속, 리튬-니오븀염(lithium niobate)과 기타 니오븀염 결정들, 다른 원소와의 화합물이 포함된다.

니오븀의 화학적 성질은 탄탈륨과 매우 유사하며, 지각내에서도 공존할 뿐만 아니라 산업전반에 걸쳐 응용분야 또한 상호 대체 소재 및 첨가원소로 이용된다. 하지만 니오븀이 탄탈륨에 비해 가격이 저렴하며, 자원 또한 지각 내 존재량이 탄탈륨보다 100배 정도 풍부하다[2]. 니오븀과 탄탈륨의 가장 큰 차이는 그들의 물리적 성질이다. 우선 니오븀은 더 낮은 용융점(2,468°C)을 가지고 있으며(탄탈륨, 2,998°C) 비중 또한 니오븀이 8.5 g/cm^3 으로 탄탈륨(16.6 g/cm^3)에 비해 낮은 값을 보인다. 산화니오븀과 니오븀 카바이드는 산화 탄탈륨과 탄탈륨 카바이드에 비해 불안정하다. 니오븀은 주로 HSLA(high-strength low-alloy), 스테인레스강 등 제강산업에 사용되며, 용점이

*Corresponding Author : [Tel : +82-61-752-8153; E-mail : jaesiky@kbsi.re.kr]

높고 연성 및 기계적 강도와 내산화성 등이 우수할 뿐 아니라, Ta, Mo, W, V, Zr 등과 고용체를 형성함으로써 우수한 내열특성을 가지므로 전기, 전자를 비롯한 초경공구, 생체재료, 의료 및 화학공업분야 등에서 사용량이 급격히 증가하고 있는 금속이다.

현재 광석으로부터 니오븀 중간물질(K_2NbF_7 , Nb_2O_5 , $NbCl_5$ 등)을 제조하는 공정은 널리 보편화되어 있는 반면, 고부가가치를 유도할 수 있는 니오븀 분말제조 기술은 일부 선진국에서 주도적으로 연구하고 있는 실정이다[3]. 대표적인 커패시터용 니오븀 분말은 범국가적 전략 소재로 제조 기술 및 공정은 일부 선진업체(Cabot, Starck, Ningxia)만이 보유하고 있으며 외부공개, 기술 이전 등을 회피하고 있는 상황에서 제조 방법 및 공정은 전혀 알 수 없다.

니오븀 분말제조 공정으로는 첫 번째로 Nb_2O_5 을 이용한 carbon 열환원법[4] 및 calcium 환원[5], $TaCl_5$ 을 이용한 hydrogen 환원[6] 그리고 K_2NbF_7 을 이용한 용융염 전해법[7] 및 Na 환원[8]이 있다. 하지만 carbon 및 calcium 환원법에 의해 제조된 니오븀 분말의 경우 일반적으로 잔류산소량 및 carbon 불순물 함량이 많아 커패시터용으로는 적합하지 않고, hydrogen 환원의 경우는 분말의 크기가 너무 조대화(>40 mesh)되어 커패시터용 분말로는 적합하지 않다. 용융염 전해법 또한 양극물질의 부식으로 인하여 잔류 carbon 함량이 너무 높은 단점이 있다. 하지만 Na 환원의 경우 반응온도, Na 환원제의 첨가량, 반응속도 등을 고려한다면 분말의 입자형태, 크기, 불순물 제거가 용이하여 커패시터에 적합한 분말을 제조할 수 있을 것으로 판단된다[9].

따라서 본 연구에서는 커패시터용 니오븀 분말 제조방법 및 기술을 확보하고 국내 기술의 세계적 경쟁력을 향상시키고자 연구를 실시하였다. 먼저 니오븀 분말제조 시 분말특성에 영향을 미치는 조업인들의 상관관계를 알아보고 비교 분석하여 기초적인 제조 공정을 확립하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 금속 열환원법(metallothermic reduction method)을 이용하여 출발물질인 원료물질로써 K_2NbF_7 과 희석제로서 KCl, KF 그리고 활성이 대단히 큰 Na 환원제를 사용하여 니오븀 분말을 제조하였다. 반응온도는 장입물질이 용해되어 반응할 수 있는 온도인 710~800°C에서 30°C 간격으로 환원 반응을 실시하여 분말을 제조하였다. 희석제는 반응에는 참여하지 않지만 반응 시 반응온도 제어 및 분말의 입자성장 억제 등의 핵심 역할을 한다. 원료물질 양은 50 g, 희석제는 KCl과 KF의 몰당량 비율 약 50 : 50으로 혼합하여 100 g을 장입하였으며, 환원제인 Na는 원료물질 50 g을 완전 환원할 수 있는 이론적 화학당론 양인 18.9 g을 장입하여 각각의 반응온도에서 환원반응을 실시하였다. 그림 1은 본 실험을 위해 제조된 분말제조장치의 개략도로서 크게 환원 반응이 진행되는 반응부와 분위기 가스인 불활성 가스를 주입할 수 있는 주입부, 미반응 가스 및 기타 배출가스를 정화하여 배기할 수 있는 배출부로 구성된다.

니오븀은 산소, 질소 및 수소와의 친화력이 대단히

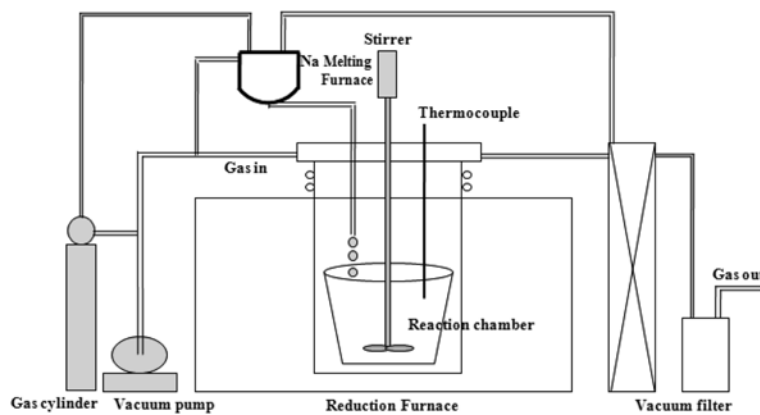


Fig. 1. Schematic diagram of the niobium reduction apparatus used in the study.

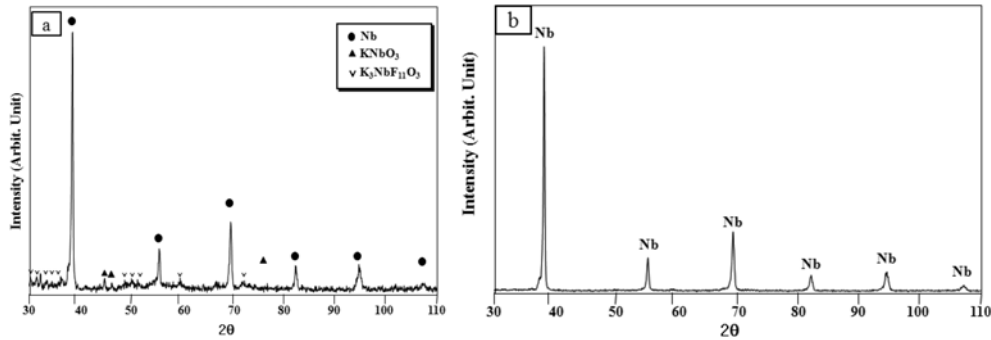


Fig. 2. The XRD patterns of the reaction product at different temperatures: (a) 710°C and (b) 770°C.

강하기 때문에 환원반응이 일어나는 반응기 내부는 10^{-2} torr로 진공을 실시한 후 고순도 Ar 가스를 채우는 과정을 2회 반복하여 반응기 내부의 산소 함량을 최소화하였다. 또한 원료물질과 환원제의 원활한 반응을 위하여 반응 중에 교반을 1시간 동안 실시하였다. 고온의 용융염에 장시간 노출되는 교반기의 임펠러는 부식에 의해 반응물의 오염을 유발하기 때문에 임펠러의 재질은 고온에서도 내식성이 우수한 Inconel을 사용하였다.

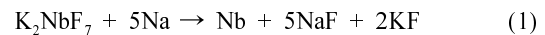
반응종료 후에는 상온까지 로내에서 냉각시켜 반응용기 내의 석출물을 회수하였다. 회수된 반응물은 염과 니오븀 금속이 피상으로 존재하게 되는데 적당한 크기로 피쇄한 후 수시간 동안 증류수를 통과시키면 반응염은 모두 제거되고 순수한 금속 니오븀 분말만 남게 된다. 이후 교반과 함께 수세를 실시하여 잔류 염을 완전히 제거하고 자연 건조 시킨 후 산세를 실시한다. 산세공정이 끝나면 분말을 자연건조 시킨 후 회수하여 분말 특성을 평가하였다. 먼저 주사전자현미경(Hitachi, S-4800)을 이용하여 분말의 형태 및 입도를 관찰하였으며, 분말내 불순물의 농도 및 부산물 분석은 EDS(Bruker, AXS), XRD(Panalytical, X'pert pro)로 분석하였다. 회수율은 원료물질인 K_2NbF_7 (100 g)내 순수 Nb의 량과 반응 후 회수된 Nb 분말의 량을 비교하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 환원온도 변화에 따라 제조된 니오븀 분말의 X선 회절분석을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우 주 피크가 니오븀 금속임을 알 수 있었으며 산세처리 후 주 피

크가 더욱 선명해짐을 알 수 있었다. 환원 온도 710°C에서는 일부 미반응한 원료물질이 잔류 산소 및 희석제와 반응한 $K_3NbF_{11}O_3$ 가 관찰되었으며(그림 2(a)), 이는 반응온도가 너무 낮아서 환원반응이 효과적으로 일어나지 않아 일부 미반응 물질이 잔류한 결과로 판단된다. 하지만 반응온도가 증가함에 따라 환원 반응률이 증가하여 미반응물의 양이 감소하였으며, 770°C이상에서는 완전한 환원반응에 의해 순수한 니오븀 금속만 석출되었음을 알 수 있었다(그림 2(b)).

금속열환원의 경우 환원반응은 고온 및 불활성가스(Ar or N_2) 분위기에서 식) 1과 같이 원료물질과 환원제의 물리적인 접촉에 의해 진행되며 환원제의 첨가량 비, 반응온도, 원료물질과 환원제의 반응속도 등에 의해 입자크기, 형태, 순도 등의 분말특성이 좌우된다.



환원 니오븀은 고성능 합금원소, 니오븀염 결정 및 니오븀 화합물의 구성원소로 활용되기도 하지만, 경우에 따라서는 분말 형태로 직접 사용되기도 한다. 특히 전해 커패시터의 경우 사용되는 니오븀 분말 입자의 형태 및 크기에 의해 전기 용량이 결정되므로 환원분말의 형태 및 크기를 제어하는 것은 매우 중요하다[10]. 그림 3에 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 환원분말을 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 니오븀 분말의 입자 크기는 $0.09 \mu m$ (710°C)에서 $0.4 \mu m$ (800°C)까지 증가하였다. 이 실험결과로부터 입자크기가 미세하고 균일한 니오븀 분말을 얻고자 할 경우 가능하면 낮은 온도에서 환원반응을 유도하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다. 하지만 반응

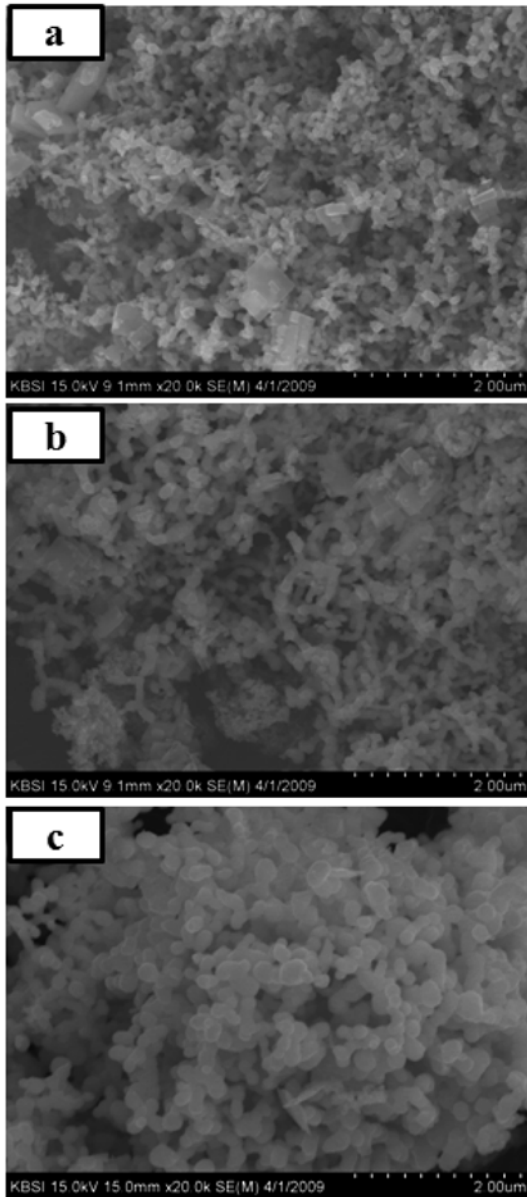


Fig. 3. SEM photographs of the niobium powders obtained at different temperatures: (a) 710°C, (b) 770°C and (c) 800°C.

온도가 너무 낮으면 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 일부 미반응 원료물질이 용기내의 잔류산소 및 희석제와 반응하여 화합물($K_3NbF_{11}O_3$)을 형성하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 상대적으로 낮은 온도인 710°C에서 환원된 분말의 두 점 a, b에서 EDS 분석한 결과 a와 같이 균일하고 연속적으로 형성된 구

형의 미세한 분말은 순수 니오븀으로 나타났으며, b와 같이 상대적으로 조대하고 불규칙한 분말은 환원되지 않은 원료물질로 나타났다.

또한 그림에서 보는 바와 같이 O_2 피크를 관찰할 수 있는데 NbO나 NbO_3 의 산화물 형태로 분말내에 존재한다. 본 실험의 경우 10^{-5} torr 이상의 진공에서 환원 실험이 실시 되어야 하지만 실제 조업에서는 이보다 낮은 10^{-2} torr에서 환원 반응을 실시한 바 상대적으로 진공도가 낮았다. 산소와의 친화력이 매우 큰 니오븀이 고온의 환원 반응 동안 반응챔버 내에 존재하는 잔류 산소와의 결합에 의해 생성된 것으로 판단된다. 이러한 산화물 형태의 니오븀 분말은 전해콘텐서의 용량을 저하시키므로 회수된 분말에 대해서 탈산, 탈수소처리를 실시하여 최종분말에서 산소나 수소의 함량을 제어할 필요가 있다[11].

본 연구에서 환원 반응온도 800°C에서의 니오븀 분말은 그림 5에서 보는 바와 같이 입자크기 0.4 μm, 입자 형태는 구형으로 매우 균일하게 형성되어 있음을 알 수 있다.

K_2NbF_7 과 환원제 Na의 환원 반응에서 온도가 너무 낮으면 순수 니오븀 금속의 석출이 용이하지 않을 뿐만 아니라 반응시간도 장시간 요구된다. 나아가 환원반응이 일어나더라도 매우 미세한 환원분말과 미반응된 원료물질이 함께 공존하는 경우가 많기 때문에 바람직한 공정온도가 아니다. 그림 5의 상태도에서 보는바와 같이 KCl과 KF의 몰당량 혼합비가 대략 50 : 50(mol%)일 때 녹는점이 600°C를 감안한다면 실질적인 본 연구에서의 환원 반응은 그 이하 온도에서 이루어진다고 볼 수 있다. 왜냐하면 환원제 Na의 경우 녹는점이 80°C 정도이며, K-salt의 경우 760°C 정도로 본 연구와 같이 반응물을 모두 장입하여 one-batch로 환원 반응하는 경우 반응물간의 녹는점은 520°C로 매우 낮다. 낮은 온도에서 반응한 일부 니오븀 금속은 매우 미세하고 불완전한 형태로 석출된다. 따라서 반응물간의 반응온도를 제어해 줄 필요가 있으며, 향후 실험 방법에서 개선해야 할 필요성이 있다.

한편 반응온도가 너무 높으면 분말의 입자성장속도가 증가하여 분말의 입자가 조대화 됨을 알 수 있다. 입자크기를 제어하는 방법으로는 여러 가지가 있는데 Bose 등[12]은 반응온도가 낮고 희석제 양, 즉 KCl과 KF가 많을수록 그리고 Na 잉여량이 감소하면

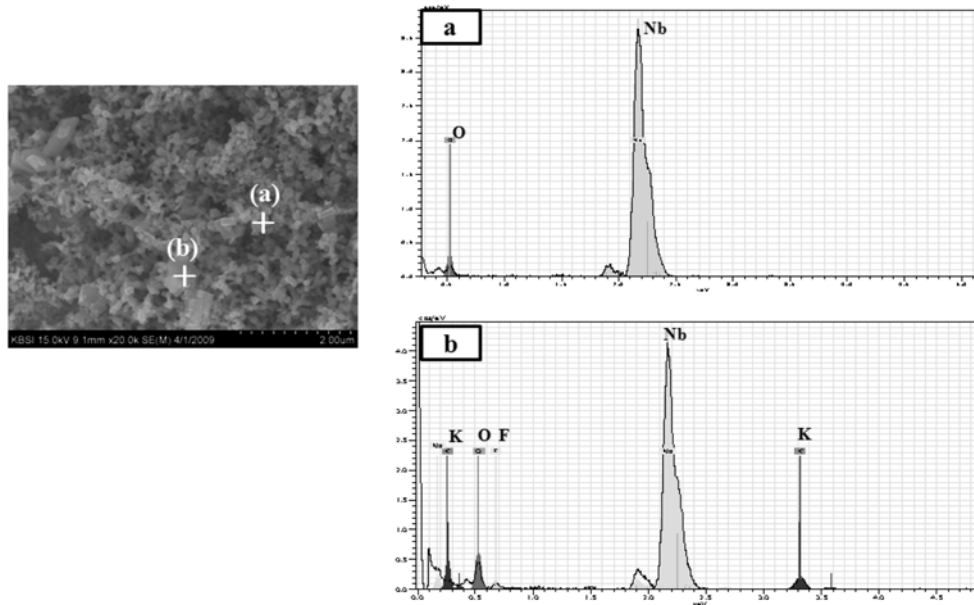


Fig. 4. The results of the EDS point analysis of niobium powder produced at 710°C.

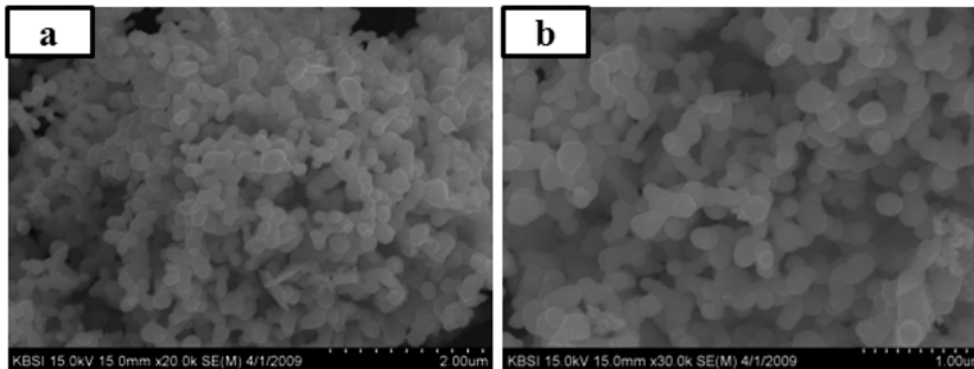


Fig. 5. SEM photographs of the niobium particles produced at 800°C showing a uniform particle size size at various magnification: (a) $\times 20K$ and (b) $\times 30K$.

분말의 입도는 미세화 된다고 보고하였다. 이는 온도가 낮을 경우 석출분말 입자들의 핵생성이 용이하지 않고 KCl과 KF가 많을 경우 입자의 성장을 방해하므로 석출분말이 미세화 된다고 보고하고 있다.

그림 7은 반응온도에 따른 니오븀 분말의 회수율을 나타내었다. 위에서도 언급하였듯이 분말의 회수율은 원료물질, K_2NbF_7 화합물에 들어있는 순수 니오븀 양과 실제 환원 반응에서 얻어진 니오븀 양을 비교분석 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 환원 반응온도가 증가할수록 니오븀의 회수율은 55%에서

80%로 증가하였다.

Bose[9] 등은 따르면 본 연구 결과와 동일하게 반응온도가 증가함에 따라 회수율이 증가한다고 보고한 반면 Kelly와 Rees[13]는 900°C 이상의 고온에서는 회수율이 오히려 감소한다고 보고하는 등 서로 다른 실험결과를 보고하였으며, 아직까지 온도에 따른 반응특성에 관한 명확한 해석은 없었다. 본 실험에서는 반응온도가 낮을 때 미반응 물질이 많고, 환원된 미세 분말은 회수 과정에서 손실되어 회수율을 감소 시켰을 것으로 판단된다.

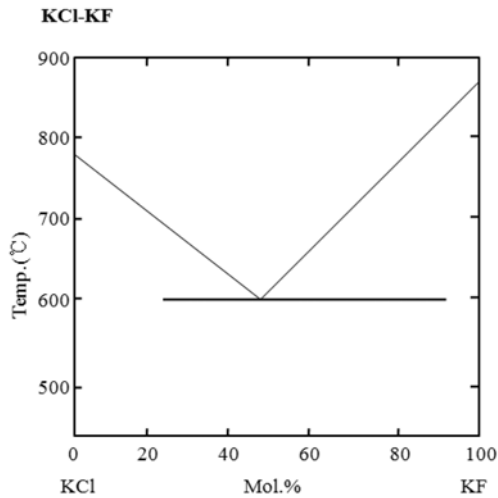


Fig. 6. The phase diagram of KCl-KF system (W. Plato, Z. Physic: Chem., 58, 364 (1907).

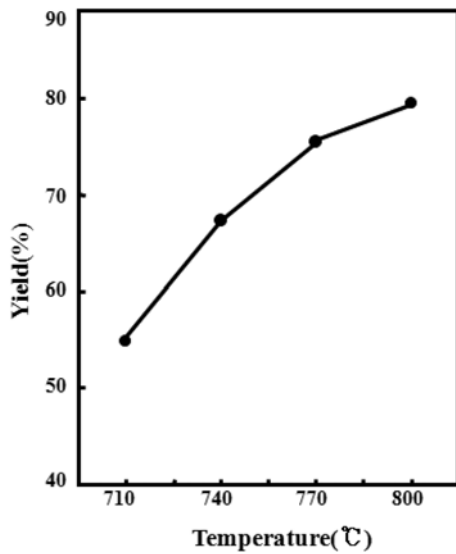


Fig. 7. The influence of the powder yield on the reaction temperatures.

4. 결 론

본 연구에서는 원료물질로서 K_2NbF_7 , 희석제로서 KCl과 KF, 환원제로서 Na를 사용하여 금속열환원 공정법에 의해 고기능성 니오븀 분말을 제조하였다. 환원 반응온도가 니오븀 분말 석출시 분말 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 니오븀 분말의 입자 크기는 환원 반응온도가 710°C에서 800°C까지 증가함에 따라 0.09 μm 에서

0.4 μm 로 증가하였으며, 800°C에서 매우 균일하고 구형의 입자형태를 갖는 분말을 얻을 수 있었다. 따라서 석출 분말의 입자형태 및 크기는 반응온도가 중요한 변수임을 알 수 있었다.

2. 반응온도가 너무 낮으면 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 장점이 있는 반면 미반응 원료물질 화합물 및 완전히 세척되지 않은 일부 반응염이 존재함을 알 수 있었다.

3. 회수율은 반응온도가 증가함에 따라 55%에서 80%까지 증가하였으며 일반적으로 환원 반응온도가 증가하면 회수율이 증가하는 경향과 일치하였다. 하지만 미세분말의 회수공정 및 방법이 개선된다면 저온에서도 회수율을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국기초과학지원연구원의 첨단 장비활용 핵심 역량강화 사업(계정번호; T29514)의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

- [1] D. Larry and Cunningham: columbium(niobium) and tantalum, (1999) 21.
- [2] C. A. Hampel(ed.): Rare Metals Handbook, London, Reinhold, (1961).
- [3] C. J. Smithells: Met. Ind. (Lond.), **38** (1931) 336.
- [4] Hamilton C. B. and Wilhelm H. A.: Proc. Iowa. Acad. Sci., **68** (1961) 189.
- [5] M. Baba, Y. Ono and R. O. Suzuki: J. Phys. Chem. Solids, **66** (2005), 466.
- [6] JFE Mineral: JFE Giho (Technical report from JFE Co. Ltd.) **8** (2005), 63.
- [7] Kontantinov V. I., Sklyarenko S. I. and Kholesbes E. A.: Poroskovaya Met. Acad. Nauk SSRI **4** (1961) 47.
- [8] E. G. Hellier and G. L. Martin: US Patent 2,950,185 (1960).
- [9] D. K. Bose, J. C. Sehra and P. K. Jena: Trans. Indian Inst. Met., **23** (1970) 1.
- [10] C. K. Gupta and P. K. Jena: Trans. Indian Inst. Met., **22** (1969) 51.
- [11] K. Wayne, H. Waban and P. Jpseph: U. S. Patent 2,927,855, March 8 (1960).
- [12] S. C. Jain, D. K. Bose and C. K. Gupta: Trans. Indian Inst. Met., **24** (1971) 1.
- [13] J. T. Kelly and G. A. Rees: Canadian Patent 657,596 (1963).