

도전체 매개반응(EMR)법에 의한 미세 Ta 분말 제조

박 일[†] · 이철로 · 이오연

전북대학교 신소재개발연구센터
전북대학교 공과대학 신소재공학부

Production of Fine Tantalum Powder by Electronically Mediated Reaction (EMR)

Il Park[†], Chuel Ro Lee and Oh Yeon Lee

Research Center of Advanced Materials Development, Chonbuk National University
School of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University,
664-14, 1-ga, Dukjin-dong, Chonju, Korea 561-756

(2004년 8월 9일 받음, 2004년 10월 4일 최종수정본 받음)

Abstract Production of fine tantalum powder by calciothermic reduction of tantalum oxides (Ta_2O_5) pellet through an electronically mediated reaction (EMR) has been investigated. Ta_2O_5 pellet feed and reductant calcium-nickel (Ca-Ni) alloy were charged into electronically isolated locations in a molten $CaCl_2$ bath. The current flow through an external path between the feed (cathode) and reductant (anode) locations was monitored. The current approximately 4.7A was measured during the reaction in the external circuit connecting cathode and anode location. Tantalum powder with approximately 99 mass% purity was readily obtained after each experiment. Tantalum powder by EMR using Ta_2O_5 pellet feed was fine compared with that of metal powder by metallothermic reduction and EMR using Ta_2O_5 powder feed.

Key words tantalum powder, fine particles, Ta_2O_5 pellet, calciothermic reduction, electronically mediated reaction.

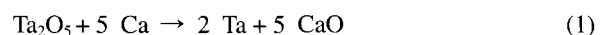
1. 서 론

Ta, Nb, Ti 등의 분말은 금속 열환원공정¹⁾에 의하여 제조가 되고 있다. 특히 Ta 분말은 표면의 유전율이 높고 capacitor로서 사용할 수 있는 온도 범위가 -60~200°C로 넓으며 신뢰성이 높기 때문에 높은 가격에도 불구하고 아직도 capacitor 용도로 널리 사용되고 있다.²⁾ Ta 분말의 제조방법은 Ta_2O_5 를 칼슘 및 탄소 열환원 (calcium and carbon-thermic reduction)^{3,4)}로 제조하는 방법, $TaCl_5$ 을 수소 열환원 (hydrogen-thermic reduction)⁵⁾로 제조하는 방법, K_2TaF_7 을 용융염 전해 (fused salt electrolysis)⁶⁾로 제조하는 방법, K_2TaF_7 을 나트륨 열환원 (sodium-thermic reduction)⁷⁾으로 제조하는 방법 등이 있으나, 아직도 대부분 Na으로 K_2TaF_7 을 환원시키는 Hunter법으로 제조되고 있다. 이 공정은 batch식이므로 연속조업이 곤란하여 제조 단가가 높고, 생산시 에너지 소모가 많다는 단점이 있다.

이와 같은 단점을 극복하기 위해 Okabe와 Sadoway⁸⁾

는 금속 열환원 반응시 금속이온과 전자가 이동한다는 점에 착안하여 도전체 매개반응(Electronically Mediated Reaction: EMR)개념을 도입하여, K_2TaF_7 를 나트륨으로 열환원 반응시키는 공정을 적용하여 금속과 용융염 계면에서 이온과 전자의 이동에 의한 전기화학적 반응의 중요성을 보여주었고, $TiCl_4$ 를 마그네슘으로 열환원 반응시키는 Kroll법에도 적용시켜 그 유용성을 확인하였다.⁸⁻¹⁰⁾ Park등은 이 개념을 더욱 확대하여 $TaCl_5$ 를 마그네슘 열환원법으로 Ta을 제조하는 공정,¹¹⁾ $TaCl_5$ 를 칼슘 열환원법으로 Ta 분말을 반연속적으로 제조하는 공정,¹⁴⁾ Nb_2O_5 를 칼슘 열환원법으로 Nb을 제조하는 공정¹²⁾ 및 Nb_2O_5 를 마그네슘 열환원법으로 Nb을 반연속적으로 제조하는 공정¹³⁾등에도 적용하여 그 유용성을 입증하였다.

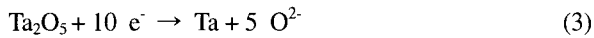
Fig. 1(a)는 식 (1)과 같이 중성종(neutral species)들간의 반응인 칼슘 열환원반응의 개념을 나타낸 것이다.



Ta_2O_5 와 Ca간의 반응은 반응상(product phase)을 통한 확산으로 이루어지므로 반응상들이 자주 금속 열환원반

[†]E-Mail : krparkil@yahoo.co.kr

응 동안에 장벽으로 인식되어져 왔다.¹⁵⁾ 그러나 EMR에 의하면 식 (1)은 식 (2)와 식 (3)과 같은 2단계의 전기 화학적인 반응으로 나누어 생각 할 수 있다. 즉 이 반응 은 용융염 이온이 전기 전도성 매개체(electrically conducting medium)의 역할을 하여 자유로운 전자이동에 의해 전하 가 중성(charge neutrality)인 조건을 만족하면 직접 물리 적인 접촉이 없어도 Ta₂O₅와 Ca 환원제는 Fig. 1(b)처럼 다른 위치에서 식 (2)와 (3)의 반응이 일어난다. 따라서 전하가 중성이 되면 용융염에서 Ca²⁺나 O²⁻의 확산이 일 어나 식 (2)와 (3)의 총괄 반응식은 식 (1)과 같게 된다.



EMR은 전자가 이동되는 경로의 차이에 따라 두 가지 형태인 장범위 도전체 매개반응(Long range EMR: LR-EMR)과 단범위 도전체 매개반응(Short range EMR: SR-EMR)으로 나눌 수 있다.⁸⁾ LR-EMR에서는 전자가 반응기(reactor)나 금속 생성물(metal deposit)을 통해 이동 되나, SR-EMR에서는 전기적 전도성인 용융염 중 반응 sites간에 전자 이동이 일어난다. 금속 열환원법과 EMR

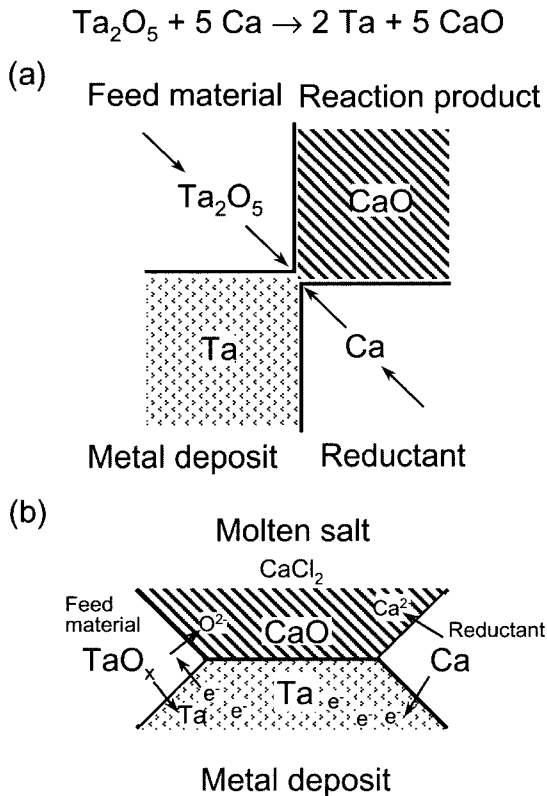


Fig. 1. (a) The conventional concept of caliothermic reduction of Ta₂O₅ governed by reaction and transport of neutral species. (b) Electronically mediated reaction (EMR) during metallothermic reduction of Ta₂O₅ through a metal/molten salt interface.

법의 차이에 관하여 다른 논문들^{8,16)}에서 자세히 다루어 져 있으므로 여기에서는 생략하였다.

본 연구에서는 용융염속에서 원료가 손실되지 않도록 예비 소결한 Ta₂O₅ 펠릿과 Ca-Ni 합금 환원제를 서로 다른 철망용기에 넣고 CaCl₂ 용융염에서 EMR법으로 환원 반응시켜 Ta 분말을 제조하였다. 또한 원료로서 Ta₂O₅ 분말을 사용하여 EMR법으로 제조시킨 Ta 분말과 재래식 금속 열환원법으로 제조한 Ta 분말의 순도, 입도 및 형상 등을 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

Fig. 2(a)는 Ta₂O₅ 분말을 철제용기와 Ca-Ni 합금 환원제를 철망용기에 넣어 용융염속에서 환원하여 Ta 분말을 제조하는 EMR법을 나타낸 것이다. 이 방법은 고 순도 Ta 분말을 반연속적으로 제조할 수 있으나, 고온 의 용융염 속에서 분말원료가 대류에 의해 손실되는 단 점이 있다. 본 연구에서는 이를 보완하고자 Fig. 2(b)처럼 Ta₂O₅ 펠릿과 Ca-Ni 합금 환원제를 철망용기에 넣어 용융염속에서 환원반응 시켜 Ta 분말을 제조하는 공정 을 고안하여 실험을 하였다.

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 3과 같 다. 실험장치는 크게 환원반응이 진행되는 반응부와 분 위기 제어장치 및 배기장치로 구성되었다.

펠릿은 원통형 다이에 8.84 g의 Ta₂O₅ 분말을 넣어 5 Mpa의 압력으로 10초간 가압성형 한 후 1000°C에서 소결하여 φ18 mm×13 mm의 시편을 제조하였고, CaCl₂ 염들은 진공 건조로에서 보존 후 실험에 사용하였다. 본

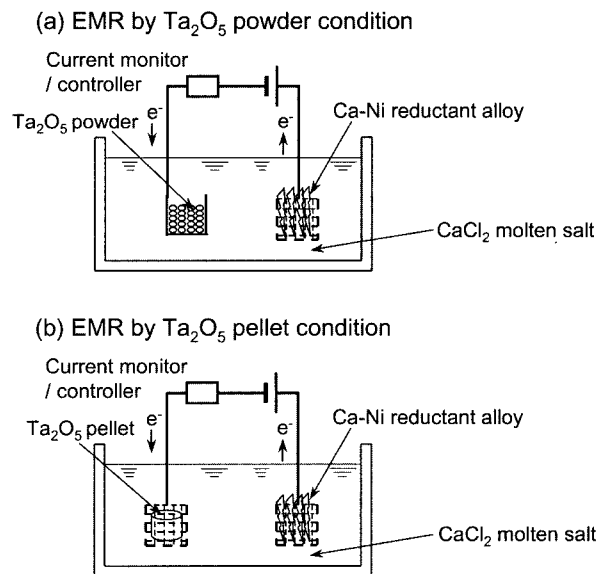


Fig. 2. Comparison of EMR processes both Ta₂O₅ powder and pellet in molten calcium chloride medium.

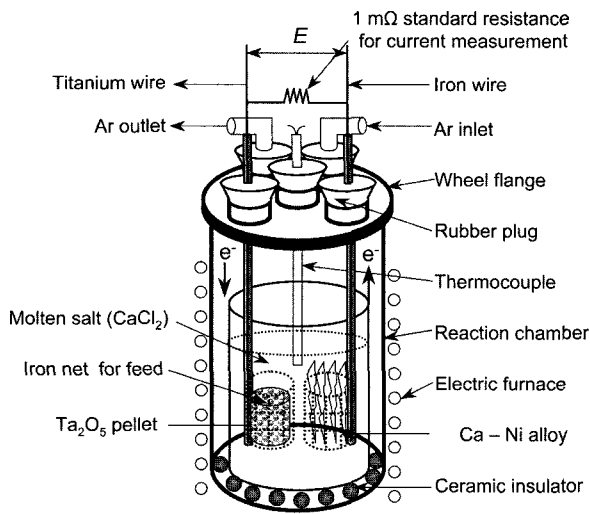


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus for production of tantalum powder by caliothermic reduction of Ta₂O₅ pellet.

실험에서 사용된 조건들은 Table 1에 요약하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 환원부는 10⁻³ torr를 유지할 수 있는 진공챔버(STS제, 직경: 200 mm, 두께: 5 mm) 와 진공챔버 내에 용융염(CaCl₂)을 넣을 수 있는 철제 반응용기(직경: 89 mm, 두께: 2 mm)를 설치하였다. 환원반응시 발생하는 반응가스와 일부 미반응 가스의 배출은 2차 여과기를 통하여 배출하였고, 고온 조업시 진공챔버의 과열을 막기 위해 진공챔버 외부에 냉각장치를 부착하였다.

이와 같은 실험장치가 완료된 후, 단락을 위해 진공챔버 밑면에 세라믹 볼을 넣고 그 위에 CaCl₂염을 넣은 반응용기를 설치하였다. 또한 Ta₂O₅ 펠릿과 Ca-Ni 합금을 넣은 철망용기를 각각 챔버 상부에 배치시킨 다음 Ar 가스 분위기중에서 반응온도까지 승온하여 일정온도가 유

지되면, 원료용기와 환원제 용기를 동시에 CaCl₂ 용융염 속에 넣어 환원실험을 시작하였다. 환원반응 시 일어나는 전류 변화를 관찰하기 위해 원료용기(Cathode)와 환원제 용기(Anode)를 표준저항(1 mΩ)이 부착된 외부회로와 연결하였다. 측정되는 외부전류가 0.1 Å 이하가 되면 반응이 종료된 것으로 생각하고, 연결된 외부회로를 제거하여 환원반응 실험을 종료하였다.

회수된 분말은 증류수 및 메탄올로 세척한 후, 다시 50°C에서 3시간 동안 30% 초산액(CH₃COOH)으로 침출한 다음 다시 증류수 및 메탄올로 세척하였다. 이것을 50°C에서 3시간 동안 30% 질산과 30% 염산을 혼합한 용액으로 침출 한 후 증류수와 메탄올 그리고 아세톤으로 세척하고, 80°C 진공건조로에서 8시간 유지시킨 후 분말을 회수하여 분석을 실시하였다.

회수된 분말의 형태 및 입도를 SEM으로 관찰하였으며, 불순물은 SEM에 부착된 EDX와 ICP-AES로 분석하였다. 또한 상분석은 XRD로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원반응에 따른 전류 변화

Fig. 4는 900°C에서 Ta₂O₅ 펠릿과 분말을 Ca으로 환원시킬 때 외부회로를 통해 측정된 전류 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)는 Ta₂O₅ 분말을 사용한 경우이며, (b)는 Ta₂O₅ 펠릿을 사용한 경우의 전류 변화로서 초기에 측정된 최대 전류값은 각각 2.8 A와 4.7 A이었다.

환원반응 시 얻은 총전하량 (Q)은 시간에 따른 전류 (i_{LR-EMR})의 적분값으로 나타낼 수 있는데, 분말을 사용한 경우와 펠릿을 사용한 경우 환원반응시 측정된 총 전하량은 각각 4000C 및 7900C이었다. 이 값은 8.84 g의 Ta₂O₅를 환원반응 시 얻을 수 있는 이론적인 전하량인 19300C의 약 20.7%와 40.9%에 해당된다. 측정된 총 전

Table 1. Experimental conditions of the caliothermic reduction of tantalum in various reaction temperatures.

Experiment Condition	Reaction Temp.	Amount of material used for each cell, w _i /g		
		Feed material W _{Ta2O5}	Salt W _{CaCl2}	Reductanta W _{Ca-Ni alloy}
Caliothermic reduction	950°C	8.84	1100	50.4
	900°C	8.86	1102	50.1
	850°C	8.85	1098	50.7
EMR by Ta ₂ O ₅ powder	950°C	8.84	1108	50.5
	900°C	8.86	1111	50.8
	850°C	8.84	1103	51.1
EMR by Ta ₂ O ₅ pellet	950°C	8.84	1102	50.20
	900°C	8.85	1099	50.5
	850°C	8.86	1101	49.8

^a: Ca-18.4 mol% Ni alloy was used.

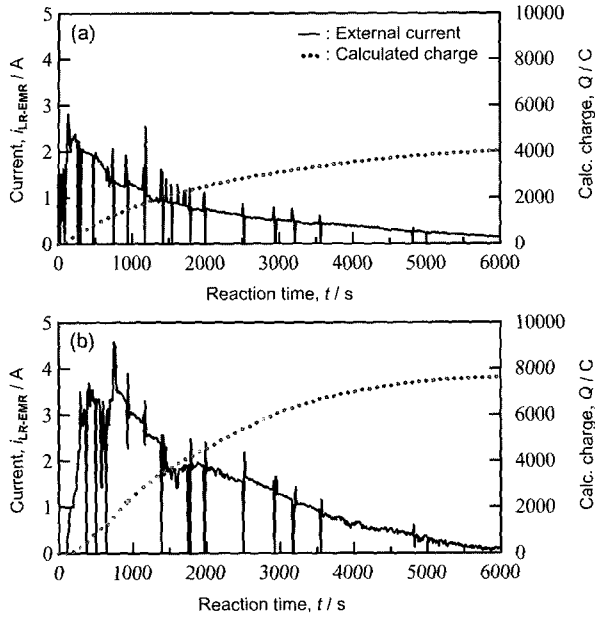


Fig. 4. Results of calciothermic reduction both Ta_2O_5 pellet and powder at $900^\circ C$. Observed current and calculated charge passing through an external circuit as a function of time under EMR conditions. (a) Ta_2O_5 powder, (b) Ta_2O_5 pellet.

하랑이 원료(분말과 펠릿)에 따라 큰 차이가 나는 이유는 밀면을 용접한 철제용기에 분말을 넣은 경우에는 용융염욕 내에서 Ca^{2+} 과 원료가 직접 접촉되는 계면반응이 원활하지 못하나, 구멍이 뚫린 철망용기에 펠릿을 넣은 경우에는 Ca^{2+} 과 원료와의 반응이 활발하게 일어나기 때문이다. 특히 펠릿을 사용하여 얻은 결과값(40.9%)은 Okabe와 Sadoway 등이 K_2TaF_7 를 나트륨 열환원⁸⁾으로 얻은 37%와 비슷한 결과를 보였지만, Park 등이 $TaCl_5$ 를 칼슘 열환원¹¹⁾으로 얻은 26~28%와 $TaCl_5$ 를 마그네슘 열환원¹⁴⁾으로 얻은 30% 보다는 높았다.

환원반응 시 측정된 전류가 이론값보다 훨씬 작은 이유는 고온의 높은 환원조건인 경우에 Ca이 함유된 용융염 표면에서 발생하는 전류 누수(current leak)현상 때문이라고 사료된다. 환원반응시 전류 변화는 실험조건에 따라 민감하게 반응하므로 전기화학적 반응 양상을 예측할 수 있는 척도가 될 수 있다.

3.2 Ta 분말의 입도 및 형상

Fig. 5는 $900^\circ C$ 에서 환원실험 후 얻은 Ta 분말의 형상을 SEM으로 관찰한 사진으로서 Fig. 5(a)는 재래식 칼슘 열환원법, (b)와 (c)는 각각 분말과 펠릿을 사용하여 EMR법으로 실험하여 얻은 Ta 분말을 관찰한 SEM 사진이다. 관찰된 Ta 분말의 형상은 부분적으로 입자간 necking 현상이 존재하나 전체적으로는 구형 형태의 응집체(agglomerate)를 이루고 있다. 각 조건의 환원실험 후

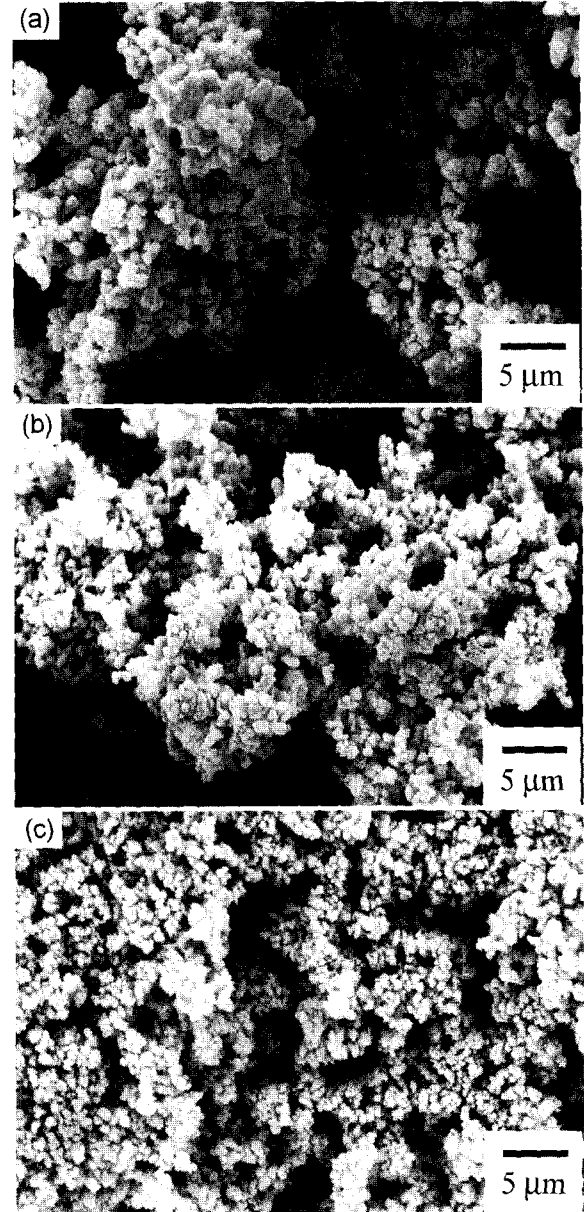


Fig. 5. Scanning electron micrographs images of tantalum deposit obtained at $900^\circ C$. (a) conventional calciothermic reduction, (b) Ta_2O_5 powder, (c) Ta_2O_5 pellet.

얻은 Ta 분말의 평균 입도는 재래식 칼슘 열환원법이 $0.4\sim 0.6\ \mu m$, 분말을 사용한 EMR법이 $0.2\sim 0.3\ \mu m$, 펠릿을 사용한 EMR법이 $0.1\sim 0.15\ \mu m$ 으로서 펠릿을 사용한 EMR법의 경우가 가장 미세한 Ta 입자크기를 나타냈다.

3.3 Ta 분말의 상분석

Fig. 6은 $900^\circ C$ 에서 각 조건에 따라 얻은 Ta 분말을 산세처리 후에 분석한 XRD 패턴으로서 Fig. 6(a)는 재래식 칼슘 열환원법과 분말을 사용하여 얻은 Ta 분말의 Fe-Ta 중간상 화합물인 Fe_5Ta_3 , $FeTa$ 등의 불순물 피크

가 검출되었고, 분말을 사용하여 EMR법으로 얻은 Ta 분말의 피크는 Fig. 6(b)에 나타낸 바와 같이 Fe₃Ta₃, FeTa의 피크 크기가 현저히 감소하였다. 특히 펠릿을 사용하여 EMR법으로 얻은 Ta 분말의 피크는 Fig. 6(c)에 나타낸 바와 같이 Fe₅Ta₃, FeTa 등의 불순물 피크가 더욱 감소하면서 Ta 피크 강도는 증가하여 결정성이 양호해지고 있음을 알 수 있었다.

3.4 Ta 분말의 화학분석

Table 2에 각 조건에 따라 환원실험 후 얻은 Ta 분말의 화학조성을 EDX 및 ICP-AES으로 분석한 결과를 요약하였다. Ta 분말의 순도는 환원반응 온도가 높을수록

순도가 높고, 불순물 함량이 낮음을 알 수 있으나, 환원 온도가 같을 경우는 펠릿을 사용한 EMR법인 경우가 재래식 칼슘 열환원법이나 분말을 사용한 EMR법으로 제조한 경우에 비해 순도가 높고 불순물 함량이 낮았다.

그 이유는 분말원료로 EMR법 실험을 한 경우나 재래식 칼슘 열환원법인 경우는 원료와 환원제가 용융염 속에서 환원반응 시 불순물과 반응이 잘 일어날 수 있는 환경인데 반해, 펠릿을 사용한 EMR법의 경우 펠릿의 원주부는 분말을 사용한 EMR법 실험과 비슷한 환경조건이지만, 내부는 불순물과 접촉하기 어려운 환경이기 때문이라고 사료된다.

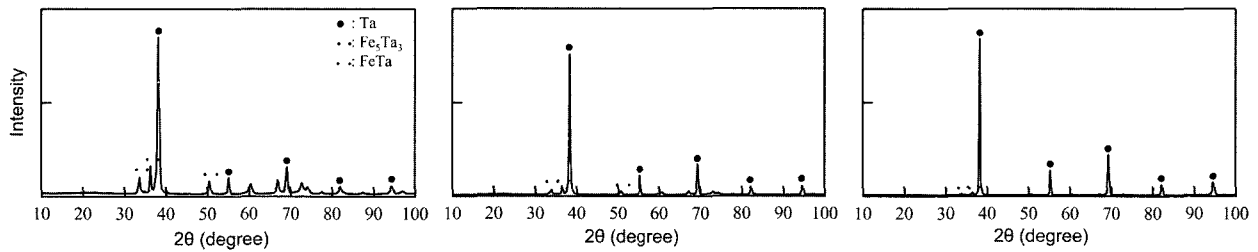


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of tantalum deposit obtained at 900°C. (a) conventional calciothermic reduction, (b) Ta₂O₅ powder, (c) Ta₂O₅ pellet.

Table 2. Analytical results of tantalum powder with various experimental conditions.

Experiment Condition	Reaction Temp.	Impurity content, C _i ^c (mass%) ^a					
		Tantalum C _{Ta}	Calcium C _{Ca}	Iron C _{Fe}	Nickel C _{Ni}	Chlorine C _{Cl}	Oxygen C _O
Caliothermic reduction	950°C	98.74	0.36	0.17	0.10	0.00	(0.63)
	900°C	98.68	0.47d	1.17d	0.24d	0.10	(0.60)
			0.81d	0.89d	0.27d		
850°C	97.78	0.44	0.21	0.00	0.15	(1.42)	
EMR by Ta ₂ O ₅ powder	950°C	99.07	0.10	0.33	0.00	0.03	(0.47)
	900°C	98.97	0.27d	0.32d	0.17d	0.01	(0.57)
			0.25d	0.23d	0.19d		
850°C	98.94	0.12	0.35	0.00	0.06	(0.53)	
EMR by Ta ₂ O ₅ pellet	950°C	99.64	0.01	0.02	0.00	0.01	(0.32)
	900°C	99.13	0.14d	0.08d	0.01d	0.02	(0.47)
			0.17d	0.14d	0.11d		
850°C	99.04	0.06	0.19	0.08	0.04	(0.59)	
			0.19d	0.12d	0.07d		

^a: Add sponge titanium to CaCl₂ molten salt for eliminating contamination of oxygen.

^c: Determined by EDX analysis. Values in parenthesis are listed for reference.

^d: Determined by ICP-AES analysis.

4. 결 론

본 연구에서는 Ta₂O₅ 펠릿과 Ca-Ni 합금 환원제를 CaCl₂ 용융염에서 EMR법으로 Ta 분말을 제조하고, 또한 Ta₂O₅ 분말을 사용한 EMR법과 재래식 칼슘 열환원법으로 제조한 분말을 상호 비교 분석하였다. 그 결과 Ta 분말은 Ta₂O₅ 펠릿을 사용한 경우가 약 99% 이상의 순도와 낮은 불순물 함량을 보였고, 입자 크기도 0.1~0.15 μm으로서 다른 방법에 비해 미세하였다. 환원반응시 측정된 전류는 펠릿을 사용한 경우가 분말을 사용한 경우에 비해 약 2배 정도 크게 나타났다. 따라서 고순도 미세 Ta 분말을 제조할 경우 Ta₂O₅ 펠릿을 사용한 EMR법이 분말을 사용한 EMR법이나 칼슘 열환원법보다 매우 우수한 제조 방법이라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. C. K. Gupta, *Int. Met. Rev.*, **29**(6), 405 (1984).
2. C. K. Gupta and P. K. Jena, *J. Less-Common Metals*, **8**, 90 (1965).
3. M. A. Hunter, *J. Metals*, **5**, 130 (1953).
4. J. C. Sehra, D. K. Bose and P. K. Jena, *Trans. Ind. Inst. Metals*, Mar. (1968).
5. C. B. Hamilton and H. A. Wilhelm, *Proc. Iowa. Acad. Sci.*, **68**, 189 (1961).
6. CIBA Limited, Belgium Patent, 625,178 May 22, (1963).
7. Iuchi Toshiaki and Ono Kenji-Seie Repts Res-Instt. Tohoku Uni. Ser., **A13**, 456 (1961).
8. T. H. Okabe and D. R. Sadoway, *J. Mat. Res*, **13**, 3372 (1998).
9. T. Uda, T. H. Okabe and Y. Waseda, *J. Japan Inst. Metals*, **62**, 796 (1998).
10. T. H. Okabe, T. Uda and Y. Waseda: *Shigen-to-SoZai (J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn.)* **114**, 573 (1998).
11. I. Park, T. H. Okabe and Yoshio Waseda, *J. alloys and compounds*, **280**, 265 (1998).
12. T. H. Okabe, I. park, K. T. Jacob and Yoshio Waseda, *J. alloys and compounds*, **288**, 200 (1999).
13. I. Park, T. H. Okabe, Y. Waseda, H. S. Yu and O. Y. Lee, *J. Mater, Trans.*, **42**(5), 850 (2001).
14. I. Park, T. H. Okabe, O. Y. Lee, C. R. Lee and Y. Waseda, *J. Mater, Trans.*, **43**(8), 2080 (2002).
15. F. S. Wartman, D. H. Baker, J. R. Nettle and V. E. Homme, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 507 (1954).
16. T. H. Okabe and Y. Waseda, *J. Metals (JOM)*, **49**, 28 (1997).