

온도에 따른 탄탈 분말 제조와 특성

윤재식[†] · 박형호 · 배인성 · 이상백* · 김병일**

희유금속 소재 연구소

*순천대학교 자동차 부품 및 소재 연구 개발센터

**순천대학교 재료금속공학과

Production of Tantalum Powder and Characteristics by Temperature

Jae Sik Yoon[†], Hyung Ho Park, In Sung Bae, Sang Back Lee* and Byung Il Kim**

Korea Research Institute of Rare Metals

*Research and Development Center for Automobile Parts and Materials

**Material Science and Metallurgical Engineering Suncheon National University

(2001년 8월 16일 받음, 2001년 12월 1일 최종수정본 받음)

Abstract Pure tantalum powder has been produced by sodium as a reductant, K_2TaF_7 as a feed material and KCl/KF as a diluent in an inconel stainless steel bomb by the metallothermic reduction. The influence of experimental variable, such as temperature of reduction on the yield and characteristics of the Ta powder has been studied. As the temperature of the reduction was varied from 800°C ~ 980°C, the yield of tantalum powder increased from 41% to 56%. However no appreciable improvement was observed above 920°C. The fraction of fine Ta powder decreased appreciably with the increase of temperature, and particle size was 2~3 μ m at reduction temperature of 920°C. Therefore a reduction temperature of 920°C was optimally fixed for subsequent runs.

Key words: tantalum powder, reduction temperature, yield

1. 서 론

탄탈은 용점이 높고 연성 및 기계적 강도와 내산화성 등이 우수할 뿐 아니라, Nb, Mo, W, V, Zr 등과 고용체를 형성함으로써 우수한 내열특성을 가지므로 전기, 전자를 비롯한 초경공구, 생체재료, 의료 및 화학공업분야 등에서 사용량이 급격히 증가하고 있는 금속이다. 특히 탄탈은 표면의 유전율이 높고 매우 안정된 산화피막을 형성시킬 수 있다는 장점 등으로 소형 콘덴서의 양극소재로 널리 사용되고 있다.

일반적으로 탄탈 분말은 coulombite, tantalite 및 pyrochlore 광석이나 주석제련시 생성되는 주석 슬래그 부산물에서 Ta_2O_5 , $TaCl_5$ 및 K_2TaF_7 등의 중간물질을 제조하는 공정을 거쳐 상기 중간물질에서 탄탈 분말을 제조하는 공정으로 크게 두단계로 나뉜다. 탄탈 광석으로부터 중간물질을 제조하는 공정에는 염화반응, 알칼리용융법 및 불산침출법 등이 있으며, 중간물질로부터 탄탈 분말을 제조하는 공정에는 산화탄탈(Ta_2O_5)을 탄소 및 칼슘에 의해 환원제조하는 방법¹⁾과 염화탄탈($TaCl_5$)을 수소에 의해 환원제조하는 방법²⁾ 그리고 불화탄탈(K_2TaF_7)을 용융염전해나 금속 Na에 의해 환원제조하는 방법^{3~5)}으로 크게 대별할 수 있다. 이 중, 현재 전자산업용 전해콘덴서에 사용되는 탄탈 분말의 상업적인 제조법은 K_2TaF_7 의 중간물질에서 Na에

의한 환원제조법이 널리 사용되고 있다. 즉, K_2TaF_7 원료 물질과 NaCl, KCl 및 KF 등의 회석제 그리고 환원제로 황성이 대단히 큰 Na를 혼합 장입하여, 750°C ~ 950°C에서 수시간에 걸쳐 반응을 실시하므로써 원료물질과 환원제의 물리적 접촉방식에 의해 금속 탄탈 분말을 제조할 수 있다. 따라서 이를 금속열환원법(Metallothermic Reduction: MR)이라고도 한다. 현재 광석으로부터 탄탈 중간물질을 제조하는 공정은 널리 보편화되어 있는 반면, 고부가 가치를 유도할 수 있는 탄탈 분말제조기술에 대한 보고는 그리 많지 않은 실정이다. 이는 미국을 비롯한 일부 소수 국가에서 고도의 기술집약적 전략산업으로 육성하고 있기 때문이다. 또한 이들 대부분의 연구보고가 단지 탄탈 분말의 고순도화에 주안점을 두었을 뿐, 실제 상용화에 필요한 석출분말에서 미량 불순물의 거동이나 입도, 형태 등에 관한 체계적이면서도 복합적인 연구결과는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 탄탈 분말제조시 환원반응온도에 따른 석출 탄탈 분말내 미량 불순물의 거동과 입도, 회수율 및 형태학적 특성 등을 비교, 검토하므로써 차후 상업적인 탄탈 분말제조에 필요한 기초자료를 획득하고자 하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 탄탈 분말제조를 위해 본 실험에서 사용된 장치의 개략도로서 크게 환원반응이 진행되는 반응장치와 불활

[†] E-mail: j5807@hanmail.net

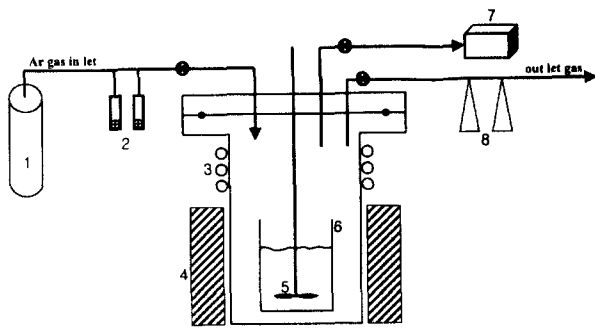


Fig. 1. Schematic diagram of production equipment for Ta powder.

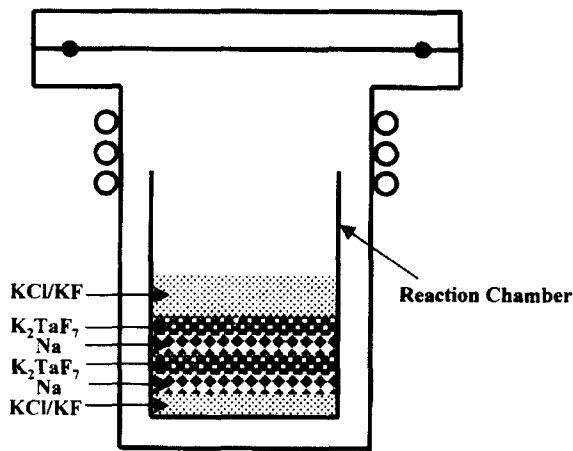


Fig. 2. Filling procedure of feed material, reductant and diluent into a vessel.

성 가스의 취입 및 배출을 포함한 기타 장치로 구성되었다. 탄탈은 산소, 질소 및 수소와의 친화력이 대단히 강하기 때문에 본 실험에서는 10^{-3} torr를 유지할 수 있는 진공챔버 (Fig. 1 (a)), STS재질, ϕ : 200mm, t: 5mm)와 진공챔버 내에 K_2TaF_7 원료물질과 KCl-KF 환원제 그리고 Na 환원제를 혼합장입할 수 있는 STS재질 반응용기 (Fig. 1 (b)), ϕ : 80mm, t: 1mm)를 사용하였다. 한편 본 실험에서 환원반응 동안 용융된 원료물질, 환원제 그리고 환원제 등의 물리적 접촉을 증대시키기 위하여 반응용기의 중앙지점에 Ni제 교반기를 설치하였다. 또한 반응동안 발생하는 반응가스와 일부 미반응가스의 배출은 2차 여과기를 통하여 배출하였으며, 고온조업시 진공챔버의 과열을 막기 위해 진공챔버 외부에 냉각장치를 부착하였다.

상기와 같은 실험장치를 이용하여 반응용기 내에 원료물질인 K_2TaF_7 을 50g, 환원제로서 KCl과 KF를 4:1 무게 비로 하여 100g 장입하고, 환원제로서 Na는 원료물질인 K_2TaF_7 50g을 환원시킬 수 있는 이론적 화학양론 양인 15g을 장입하였다. 상기 시료들의 장입위치는 Fig. 2와 같이 환원제는 반응용기의 최하부와 최상부에 위치하도록 하였으며, 원료물질과 환원제를 환원제 사이에 교대로 장입하였다. 반응용기내 시료들의 장입이 완료되면, 진공펌프를 이용 10^{-3} torr까지 진공을 잡고 Ar 가스를 주입하였다.

한편 본 실험에서는 진공챔버 내의 용존산소량을 최소화하기 위해 진공 및 Ar 가스의 주입, 배출에 관한 일련의 조작을 3회에 걸쳐 실시하였다. 이후, 온도를 환원반응에 필요한 $800^{\circ}C \sim 980^{\circ}C$ 범위의 목적온도까지 상승시켜 3시간 동안 유지하여 환원반응을 실시하였다. 한편 반응용기 내의 온도가 목적온도에 도달하면, 외부에 설치된 교반기를 이용하여 장입물간의 반응을 촉진시키기 위해 반응용기 최하부에서 약 10mm 상부위치의 지점에서 $70 \sim 80$ rpm의 속도로 1시간 동안 교반을 실시하였으며, 반응종료 후에는 로의 온도를 상온까지 냉각시켜 반응용기 내에 석출된 시료를 회수하였다. 회수분말들의 후처리로는 미반응 Na의 제거를 위해 메탄올 및 수세를 수차례 실시한 후, 최종적으로 아세톤으로 세척하고 $60^{\circ}C$ 진공건조로에서 8시간 유지시켰다. 따라서 회수된 분말은 SEM (HITACHI S-3500N)으로 분말의 형태 및 입도를 관찰하였으며 탄탈 분말내 불순물의 농도는 ICP (Thermo Jarrel Ash Co., IRIS-AP), XRD (Rigaku, DMX-3A)로 분석하였다. 또한 입도 분석기 (Shimadzu Co., SALD-2001)로서 탄탈 분말의 입도를 측정하였으며 회수율은 원료물질인 K_2TaF_7 (50g) 내 순수 Ta 양과 반응후 회수된 Ta 분말의 양을 비교하여 측정하였다. 한편, 본 실험에서는 반응온도에 따른 회수분말의 입도, 회수율 및 형태학적 특성 등을 비교 검토 하는데 주안점을 두고 실험을 진행한 바, 실제 상용현장에서 실시하는 1차 분말들에 대한 탈산·수소처리 및 불화물, 산화물등의 제거를 위한 후처리^{6,7)} 등은 실시하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절분석

Fig. 3은 본 실험에서 제조한 온도에 따른 Ta 분말의 X-선 회절분석을 나타낸다.

Fig에서 보는 바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우 상용표준 샘플의 Ta 성분의 회절피크와 동일함을 알 수 있었으며 $800^{\circ}C$, $860^{\circ}C$ 에서는 일부 Ta_2N 이나 $KTaO_3$ 등 불순물의 피크를 관찰하였다. 하지만 온도가 증가할수록 불순물 피크들이 감소하였으며 이러한 불순물은 반응온도에 의해 좌우됨을 알 수 있었다.

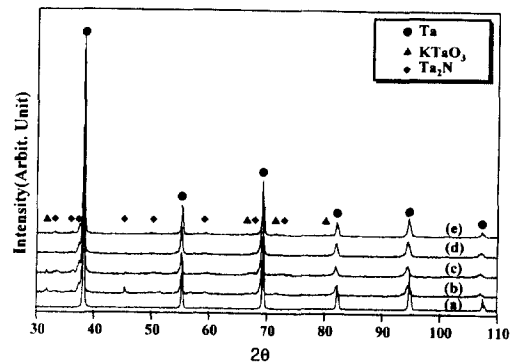


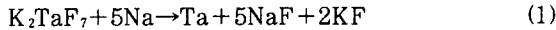
Fig. 3. The X-ray patterns of Ta powders produced at (a)standard sample, (b)800°C, (c)860°C, (d)920°C and (e)980°C.

Table 1. Chemical compositions of Ta powder analysed by ICP.

Impurities	Al	Ca	Cr	Fe	K	Mn	Ni	Pb	Nb
Maximum tolerances	70.63	61.65	98.03	107.56	2323.2	10.776	16.602	0.519	29.096
Standard sample	<50	<50	<50	<100	<100	<20	<50	<50	<100

unit : ppm

MR법의 경우 환원반응이 식 (1)에서 보는 바와 같이 원료물질과 환원제의 물리적인 접촉에 의해 진행되며 온도에 따라 불순물의 혼입정도가 다르다.



식 (1)에서 보는 바와 같이 반응온도에 따라 반응물질들의 물리적 접촉에 의해 환원반응이 진행되는 관계로 반응온도가 낮을 경우 위의 식과 같이 완전한 반응이 일어나지 않는다. $KTaO_3$ 상은 본 실험의 경우 10^{-3} torr 정도의 진공도를 유지하므로써 실제 상용 조업시에 요구되는 10^{-5} torr 정도의 진공도에 비해 상대적으로 진공도가 낮아 산소와의 친화력이 매우 큰 Ta가 고온의 환원반응동안 반응챔버내에 존재하는 잔류 산소와의 결합에 의해 생성된 것으로 판단된다. 이러한 산화물 형태의 탄탈 분말은 전해 콘덴서의 용량을 저하시키므로 회수된 분말에 대해서 탈산, 탈수소처리를 실시하여 최종분말에서 산소나 수소의 혼입을 제어할 필요가 있다.

3.2. 화학분석

Table 1은 MR법에 의해 제조된 Ta 분말의 화학조성을 ICP로 분석한 결과이다.

Table 1에서 보는 바와 같이 본 실험에서 얻어진 분말들의 경우 대부분 미량 불순물의 화학조성이 상용 탄탈 분말에서 요구되는 허용범위 내에 존재함을 알 수 있다. 특히 F는 허용치 보다 높게 나타났으며, Bose⁷⁾ 등의 연구결과에 따르면 후처리시 $Al_2(SO_4)_3$ 와 H_2SO_4 를 사용하면 용액 내의 Al이온은 F이온과 결합하여 중간물질을 만들어 용해되며 F나 HF의 생성을 억제시킨다고 보고하였다.

또한 Fe, Cr 등 일부 원소들의 혼입이 확인되는데 이는 본 실험에 사용된 STS재질의 반응용기가 고온용융염에 장시간 노출됨에 따라 부식에 의해 혼입된 것으로 추정된다.

Table 2는 H분석기(Hydrogen determinator) 및 ON 분석기(Oxygen/Nitrogen determinator)를 이용하여 환원분말내에 잔류하는 수소, 질소, 산소의 농도를 측정할 결과이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 산소의 양이 매우 높게 나타났으며 이는 Fig. 3의 X-선 회절피크에서 보는 바와 같이 탄탈 분말과 결합된 상태로 석출되었다. 따라서 본 실험에서 산소나 질소의 제어 면에서 반응용기내의 진공도를 높이고 중간물질과 원료물질의 전처리 등을 통해서 문제점을 해결할 수 있을 것으로 생각되며 미량불순물의 혼입정도와 X-선 회절결과 등을 고려해 볼 때 실제 상용 조업현장에서 실시하고 있는 탈산, 탈수소 처리나 고온용융염에 내식성이 우수한 고 Ni계 합금의 반응용기 사용, 미반응 원료물질이

Table 2. Impurities of Ta powder analysed by Hydrogen, Nitrogen/Oxygen determinator.

Impurities	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen
Maximum tolerances	1074	304	22595

unit : ppm

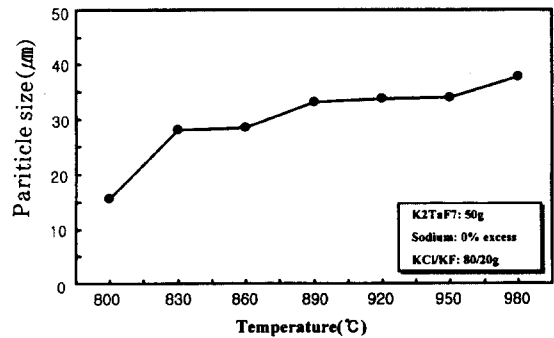


Fig. 4. Variations of Ta powder size with the reduction temperature.

나 불화물, 산화물의 제거를 위한 후처리를 실시한다면 보다 높은 순도의 Ta 분말이 제조될 것으로 예상된다.

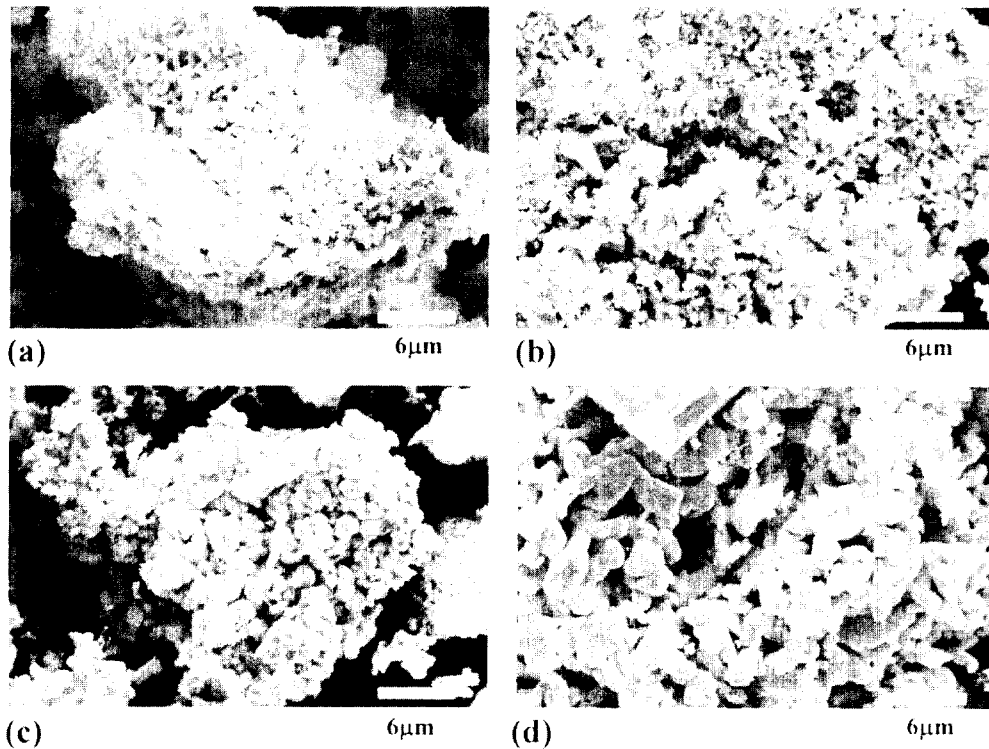
3.3. 입도 및 형태학적 분석

Fig. 4는 온도에 따른 Ta 분말의 입도를 나타낸 그림이다. 반응온도가 증가함에 따라 입도는 커짐을 알 수 있으며 원료물질 K_2TaF_7 과 환원제 Na의 환원반응에서 온도가 너무 낮으면 핵생성이 용이하지 않으며 반응시간이 끝난 후 매우 미세한 탄탈 분말을 관찰할 수 있었다. 또한 반응온도가 너무 높으며 입도는 조대화 되며 반응 후 분말 입자간의 소결로 인하여 입도는 급격히 증가하였다. 입도를 제어하는 방법으로는 여러 가지가 있는데 Boss⁸⁾ 등은 반응온도가 낮고 회석제 양, 즉 KCl과 KF가 많을수록 그리고 Na 잉여량이 감소하면 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.

Table 3에서 온도에 따른 Ta 분말의 평균 입도를 나타낸다. Table에서 보는바와 같이 $45\mu m$ 이하의 탄탈 분말은 온도가 증가할수록 감소하였으며 반대로 $75\mu m$ 이상의 조대한 분말은 증가하였음을 알 수 있었다. 이는 입도 분석기로서 분석한 결과로 Fig. 5의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 균집화된 탄탈 분말의 입도를 나타낸다. 하지만 이러한 균집화된 탄탈 분말은 다시 boll-milling 하여 개개의 탄탈분말로 분리한다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 실제 형성된 개개의 탄탈 분말은 온도가 증가함에 따라 입도는 증가하였음

Table 3. The yield and particle size of Ta powder with the temperature.

Temperature(°C)	Mean diameter(μm)	Yield(%)	$\sim 45\mu\text{m}$ (%)	45 \sim 200mesh(%)	75 μm ~(%)
800	15.59	41.8	93.07	6.79	0.14
830	27.97	45.92	75.81	21.16	3.03
860	28.38	46.18	73.38	17.84	8.78
890	33.04	52.3	72.49	17.55	9.96
920	33.74	56.2	68.61	19.45	11.94
950	34.06	56.0	68.32	16.31	15.37
980	37.63	54.2	66.57	16.73	16.7

Fig. 5. SEM photographs of Ta powders produced at (a)800°C, (b)860°C, (c)920°C and (d)980°C.($\times 2000$)

을 알 수 있었으며 분말의 입도가 800°C에서 0.5 μm 에서 온도가 증가함에 따라 950°C에서는 4~5 μm 로 크게 증가하였다.

현재 가장 널리 사용되는 상용 탄탈 분말의 평균 입도는 2~4 μm 정도이며 이러한 견지에서 본 실험에서 환원반응온도가 920°C일 때 2~3 μm 로 가장 양호한 분말 입도를 나타내었다. 또한 석출물의 형태가 구형의 작은 입자들이 큰 덩어리를 이루는 응집체(agglomerate)를 이룬다. 이러한 응집체 분말은 콘덴서나 Ta wire, plate 제조시 성형면에서 우수하다는 장점이 있다. 하지만 일부 침상의 needle shape를 관찰할수있는데 Kelly와 Rees⁹⁾는 산소의 혼입을 방지하고 후처리시 Ta의 분리가 용이하다는 장점등으로 needle shape상이 형태학적인 면에서 우수하다고 보고하였지만 제품의 특성에 따라 서로 다른 분말형태를 선호하는 가운데 현단계로써 어떠한 분말형태가 콘덴서 특성에 최적이라고 판단하기는 어렵다.

3.4. 회수율

Fig. 6은 온도에 따른 Ta 분말의 회수율을 나타내며 위의 Table 3에서 보는바와 같다. 환원반응 온도 800°C~980°C에서 온도가 증가할수록 Ta분말 회수율은 41%에서 56%까지 증가하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 약 920°C 온도에서 회수율이 최대로 나타났으며 그 이상의 온도에서는 회수율의 증가가 거의 없었다. 따라서 환원반응온도는 920°C가 가장 적절한 온도임을 알 수 있었다.

반응온도에 따른 회수율에 관한 연구는 실험방법 및 조건에 따라 매우 다양하게 발표가 되었는데 Boss⁷⁾ 등은 본 연구결과와 동일하게 반응온도가 증가함에 따라 회수율이 증가한다고 보고한 반면 Kelly와 Rees⁹⁾는 820~900°C의 반응온도에서 회수율의 큰 차이를 보이지 않고 오히려 900°C 이상의 온도에서는 회수율이 급격히 감소한다고 보고하였다. 그러나 아직까지 온도에 따른 반응특성에 관한 명확한

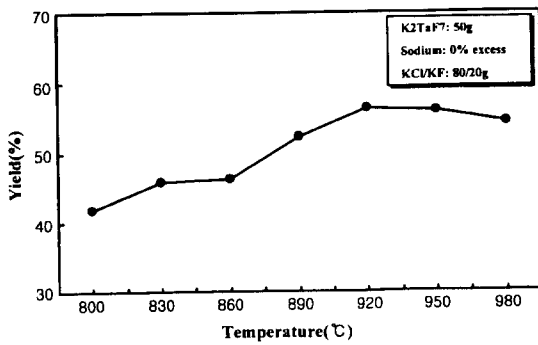


Fig. 6. Variations of Ta powder yield with the reduction temperature.

해석은 없으나 낮은 온도에서 회수율이 떨어지는 것은 본 실험의 경우 반응속도가 느린 낮은 온도에서 반응이 완전히 종료되지 않았기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

탄탈 분말 제조시 탄탈 분말 제조에 필요한 기초자료를 얻고자 원료물질로서 K_2TaF_7 , 회석제로서 KCl과 KF, 환원제로서 Na를 사용하여 MR법에 의한 반응온도에 따른 회수 탄탈 분말의 미량불순물의 거동, 입도 및 회수율을 비교, 검토하므로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) X-선 회절분석 결과 일반 상용화 탄탈 분말의 주피크와 일치함을 알 수 있었으며 800°C, 860°C의 온도가 낮은 경우 불순물 피크를 관찰할 수 있었다. 이러한 불순물 피크는 Ta_2N 과 $KTaO_3$ 로 판명되었으며 따라서 후처리시 불순물들은 충분히 제거될 수 있을 것으로 생각된다.

2) 물리적 접촉에 의한 환원반응이 진행되는 MR법에 의한 탄탈 분말의 회수율은 온도가 증가할수록 41%에서 56%까지 증가하였다. 반응온도 920°C에서 회수율은 최대

로 나타났으며 그 이상의 온도에서는 약간의 감소를 나타냈다. 따라서 본 실험에서 920°C가 최적의 환원반응온도임을 알 수 있었다.

3) ICP 분석과 H분석 및 ON분석 결과 본 실험에서 얻어진 탄탈 분말의 불순물은 일반 상용화 탄탈 분말의 허용 범위에 존재함을 알 수 있었으며 Cr, Fe, Ni 등은 다소 높게 나타났다. 특히 산소와 수소의 혼입정도가 높게 나타났으며 따라서 차후 반응용기내의 진공도를 높이고 원료물질 및 환원제의 전처리와 실험 후 얻어진 분말의 후처리를 통해서 불순물의 혼입을 개선할 수 있을 것으로 생각된다.

4) 반응온도가 증가함에 따라 Ta 분말의 평균입도는 증가하였으며 920°C에서 평균 입도는 2~3 μ m 정도로 가장 양호한 입도 분포를 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G.L. Yudkovski, P.K. Rastogi and M. Bala, J. Met., No. 18 (1986).
2. CIBA Limited, Belgium Patent 625, No. 22, 178 (1963).
3. V.I. Kontantinov, S.I. Sklyarenko and E.A. Kholesbes, Poroskovaya Met. Acad. Nank SSRI, No. 4, 47 (1961).
4. S.C. Jain, D.K. Bose and C.K. Gupta, Trans. Indian Inst. Met., No. 24, 1 (1971).
5. K. Wayne, H. Waban and J.P. Matin, U.S. Patent 2, 927, 855 (1960).
6. Chang, U.S. Patent 2, 927, 855 (1960), U.S. Patent 5, 234, 491 (1993).
7. D.K. Bose, J.C. Sehra and P.K. Jena, Trans. Indian Inst. Met., No. 23, 1 (1970).
8. J.T. Kelly and G.A. Rees, Canadian Pat. 657, 596 (1963).