K_2NbF_7 로부터 Na 열환원 공정에 의한 니오븀 분말의 제조

윤재식[†]

한국기초과학지원연구원 순천센터

Preparation of Niobium Powders by Sodiothermic Reduction of K_2NbF_7

Jae-Sik Yoon[†]

Korea Basic Science Institute Suncheon Center, 315, Sunchon, Jeonnam, 540-742, Korea

(2009년 5월 15일 접수 : 2009년 7월 6일 최종수정 : 2009년 7월 13일 채택)

Abstract Niobium(Nb) and Tantalum(Ta) are rarely found apart in nature and never in the free state. The element niobium amounts to 3% of the crustal abundance. On the whole, the niobium capacitor showed somewhat more unstable characteristics than the commercial tantalum capacitors, but is nonetheless considered applicable as a future substitute for tantalum capacitors. In this study, niobium powder was made from potassium heptafluoronioibite(K_2NbF_7) by using sodium(Na) as a reductant and KCl and KF as diluents based on the hunter sodiothermic reduction method. In order to obtain a high surface area niobium powder via the sodiothermic reduction method, a certain amount of diluent, such as alkali metal halides selected from NaCl, KCl, KF and NaF, was added in the raw materials to be reduced. However, if a higher surface area of powder is required, more diluents need to be used in the said method in order to produce niobium powder. But when more diluents are used, the niobium powder will be contaminated with more impurities and the yield will also decreased.

Key words niobium powder, sodiothermic reduction, potassium heptafluoronioibite, reductant, diluent.

1. 서 론

니오븀(niobium; Nb)은 낮은 중성자 흡수 단면적, 우수한 연성 및 내산화성, 내충격성, 높은 천이온도(8.2K)를 가진 소재로서 핵융합이나 원자력 공업, 우주개발, 대전력 수송, 철강 및 초전도체용으로 널리 사용되고 있는 금속이다.¹⁻⁶⁾ 이와 같이 니오븀은 모든 산업 분야에 걸쳐 이용되며, 특히 ferro-Nb의 형태로 철강첨가재로 저합금-고장력강(HSLA)에 주로 사용되고 석유, 천연가스 수송용 파이프 라인용으로도 사용된다. 그 외에도 내열합금, 광학렌즈 표면코팅제, 초경공구 분야에 사용되고 있으며, 현재 초전도, IT 부품소재, 에너지 관련 사업의 소재용으로도 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같이 니오븀 소재는 산업 전반에 걸쳐 사용되고 있는 고도의 기술집약형 소재로서 현재, 국내의 기능성 니오븀 분말제조 기술은 전무한 상태이며 원자재 전량을 수입에 의존하고 있으며, 공업용 구조재료는 완제품의 형태로 수입하고 있는 실정이다. 또한 니오븀 제조기술은 미국, 독일, 일본 등을 중심으로 한 선진국 업체들의 독점적 기

술이며, 국가적 전략산업으로서 선진국으로부터의 제조기술 이전도 용이하지 않다. 일반적으로 니오븀 소재는 크게 니오븀 원광석에 해당되는 columbite 및 pyrochlore 등으로부터 Nb_2O_5 , $NbCl_5$ 그리고 K_2NbF_7 등의 중간물질을 제조하는 공정과 상기 중간물질에서 니오븀 분말을 제조하는 공정의 두 단계로 구분되며 니오븀 광석으로부터 중간물질을 제조하는 공정에는 염화반응, 알칼리용융법 및 불산침출법 등이 있다. 또한 중간물질로부터 니오븀 분말을 제조하는 공정에는 산화물(Nb_2O_5)을 탄소(C) 및 알루미늄(Al)에 의해 환원제조하는 방법과 염화물($NbCl_5$)을 수소에 의해 환원제조하는 방법 그리고 불화물(K_2NbF_7)을 용융염전해나 금속나트륨(Na)에 의해 환원제조하는 방법으로 크게 구별된다. 이중 현재 상업적으로 적용되는 커패시터용 기능성 니오븀 소재의 제조법은 K_2NbF_7 를 Na에 의한 환원 제조법, 즉 금속열환원 공정이 널리 사용된다. 이 공정은 K_2NbF_7 를 원료물질로 하고, NaCl, KCl 그리고 KF등을 희석제 그리고 활성이 대단히 큰 Na 환원제를 혼합 장입하여 순수한 니오븀 분말을 얻을 수 있다.⁷⁻⁸⁾ K_2NbF_7 와 환원제는 고온의 용융염에서 서로 반응할 때 물리적 접촉에 의해 반응하며, 식 1)에서 보는 바와 같이 Q만큼 발열반응을 한다. 이와같이 생성된 발열은 양에 따라 입자의 형상 및 크기, 순

[†]Corresponding author
E-Mail : jaesiky@kbsi.re.kr (J. -S. Yoon)

도에 큰 영향을 미친다. 따라서 반응에는 무의미한 발열량을 제어해야 하며 이는 희석제에 의해서 제어될 수 있다.⁹⁾

여기서 Q는 반응열로서 713 cal/g이나 원료물질과 환원제에 따라 달라질 수 있다.¹⁰⁾

열환원 반응에 의해 표면적이 넓은 미세한 니오븀 분말을 얻기 위해서는 희석제로 사용되는 알칼리 금속, 즉 NaCl, KCl, KF 그리고 NaF 등의 첨가량을 증가 시켜야한다. 하지만 위와 같은 희석제의 첨가량이 증가하면 니오븀 분말내의 불순물의 함량 또한 증가하며, 회수율은 감소한다. 따라서 단순히 희석제의 첨가량에 따라 니오븀 분말의 입자 크기를 제어하기는 매우 어려우며 환원반응 시 K₂NbF₇과 환원제의 반응속도 및 반응비를 제어하고, 이때 희석제의 첨가비에 따라 니오븀 분말 형성 시 어떠한 영향을 미치는가를 알아보고자 본 연구를 실시하였다.

2. 실험 방법

금속열환원 공정에 의한 커패시터용 기능성 니오븀 분말제조에 있어 분말 특성에 미치는 조업인자들의 상관관계를 알아보고자 본 연구에서는 희석제의 첨가량에 따라 분말의 특성 변화를 조사하였다. 여기에서 희석제는 KCl과 KF를 50 : 50(mol%)으로 혼합 하였으며, 원료물질과 희석제의 혼합비는 50 : 50(g), 50 : 100(g), 50 : 150(g) 그리고 50 : 200(g)으로 각각 장입한 후 실험을 실시하였다. 본 연구의 실험 방법 및 절차는 다음과 같다. 금속열환원 (metallothermic reduction)법에 의해 니오븀 분말 제조 시 출발물질인 원료물질은 K₂NbF₇, 희석제로는 KCl, KF 그리고 환원제는 활성이 대단히 큰 금속 Na를 사용하였다. 반응온도는 730 °C에서 원료물질 양은 50 g, 환원제는 원료물질 완전히 환원할 수 있는 이론적 화학당량 양보다 2wt% 많은 19.3 g을 과잉으로 첨가하였다. 위에서도 언급하였듯이 희석제는 원료물질 양과 비교하여 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 그리고 1 : 4의 중량비로 각각 첨가비를 달리하여 장입하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용한 환원장치의 개략도이다. 그림에서 보는 바와 같이 환원제조 장치는 크게 환원 반응부와 분위기 가스인 불활성 가스를 주입할 수 있는 주입부, 미반응 가스 및 기타 배출가스를 정화하여 배기할 수 있는 배기부로 구성되어 있다.

니오븀 금속은 대기 중의 산소 및 질소와의 친화력이 매우 강하기 때문에 반응기 내부는 10⁻² torr로 진공을 실시하고 고순도 Ar가스(99.99%)로 수차례 치환시킨 후로의 온도를 환원온도까지 10 °C/min 간격으로 상승시켰다. 내부온도가 환원 반응온도에 도달하면 원료물질과 환원제간의 원활한 반응을 위하여 1시간 동안 교반을 실시하였으며, 교반이 종료되면 반응물의 안정화를 위하여

Fig. 1. Schematic diagram of the Nb powder production equipment.

Fig. 2. All procedures for production of Nb powder.

1시간동안 정차 시킨 후 상온까지 냉각하였다. 회수된 반응물은 적당한 크기로 파쇄한 후 수시간 동안 증류수를 통과시켜 반응열을 제거하고 교반 수세를 통해 최종적으로 순수한 니오븀 분말만을 회수하여 자연 건조시켰다. 건조 후 잔류염 및 불순물 제거를 위하여 80 °C, 20% HCl 용액에서 산세처리 하였으며, 자연 건조 시킨 후 회수 분말에 대한 특성 분석을 실시하였다. 먼저 주사전자현미경(Hitachi, S-4800)을 이용하여 분말의 형태 및 평균 입자크기를 측정하였으며, 분말내 불순물의 농도 및 부산물 분석은 EDS(Bruker, AXS), XRD(Panalytical, X'pert pro)로 분석하였다. 회수율은 원료물질인 K₂NbF₇(100 g)내 순수 Nb의 량과 반응 후 회수된 Nb 분말의 량을 비교하여 측정하였다. Fig. 2에서 본 연구의 순서도를 나타낸다.

Fig. 3. SEM photographs of the Nb powders obtained on the amount ratio of raw materials and diluent (a) 50 : 50(g), (b) 50 : 100(g), (c) 50 : 150(g) and (d) 50 : 200(g).

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 희석제 첨가량에 따른 니오븀 분말의 SEM 사진을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 희석제 첨가량이 증가할수록 분말의 입자는 매우 미세화되고 치밀화됨을 알 수 있다. 희석제와 원료물질의 중량비가 1:1인 경우(Fig.3(a)) 형성된 분말의 형상은 매우 조잡하고 입자 크기 또한 0.1 µm에서 1 µm까지 다양하게 존재함을 알 수 있다.

Fig. 3(a)에서 알 수 있듯이 희석제의 혼합비가 상대적으로 적은 경우(혼합비 1:1) 니오븀 분말의 입자형태 및 균일성은 매우 조잡하며 희석제의 혼합비가 증가함에 따라 입자크기는 매우 0.2 µm에서 혼합비가 1:4인 경우 대략 20 nm까지 분말의 입자크기가 감소함을 알 수 있다. 종합적으로 희석제 첨가량에 따른 분말의 평균 입자 크기를 Fig. 4에 나타내었다. 위의 결과에서도 알 수 있듯이 희석제는 환원 반응 중에 발열반응에 의한 로 내부의 급격한 온도 상승을 제어함으로써 분말의 입자 성장을 억제하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

반응 후 잔류물질이나 반응생성을 조사하기 위하여 XRD 분석한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5(a)는 K_2NbF_7 과 희석제의 혼합비가 1:2인 경우로 입자형성 및 표면이 양호한 분말[Fig. 3(b)]의 경우 주피크가 니오븀으로 나타났으며 그 밖의 불순물 피크는 존재하지 않음을 알

Fig. 4. The mean particle size of niobium powder on the amount of diluent addition.

수 있었다. 반면에 Fig. 5(b)와 같이 혼합비가 1:4로 희석제가 과량 첨가된 분말[Fig. 3(d)]의 경우에는 희석염

Fig. 5. The XRD patterns of the Nb powders produced on the amount ratio of raw materials and diluent (a) 50 : 100(g) and (b) 50 : 200(g).

에서 유입된 K, F 화합물이 존재함을 알 수 있었다. 이런 회석염은 수차례 수세 및 산세 공정을 거쳐도 제거되지 않았다.

이와같이 XRD 분석을 확인하기 위하여 동일 분말 샘플

플에 대하여 고배율의 FE-SEM 이미지를 통해 EDS 분석을 실시하였으며 이를 Fig. 6에 나타냈다.

EDS 피크에서 보는 바와 같이 분말제조 시 잔류하는 불순물 외에도 산소 피크를 관찰할 수 있다. 통상 분말 상태에서의 잔류 불순물, 산화피막은 최종 제품의 커패시턴스를 저하시키는 원인이 되며 탈산, 탈수소, 수세 및 산세 등 후처리 공정을 통해 제거해 줄 필요가 있는 것으로 나타났다. 하지만 본 연구에는 입자의 형태 및 크기에 주안점을 두고 실험을 진행한 바, 위와 같은 실험 결과는 차후에 논의하기로 한다. 일반적으로 회석제의 첨가량이 증가하면 순수 니오븀 분말의 회수율은 감소한다고 하였다.⁹⁾ 분말의 회수율은 원료물질 즉, K₂NbF₇ 화합물에 들어있는 순수한 Nb양과 실제 환원반응 후 얻어진 Nb 분말 양을 비교 분석하여 회수율을 계산하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 원료물질과 회석제의 혼합비가 1 : 1에서 1 : 4로 증가함에 따라 회수율은 82%에서 47%로 급격히 감소하였다. 회석제 양과 회수율의 상관관계는 위에서도 언급하였듯이 회석제 양이 증가하면 회수율은 감소한다고 하였다. 이에 대한 명확한 해석은 없지만 회석제가 증가할수록 석출 분말은 미세화 되고 회수 시 수차례 수세 및 산세 공정을 거치면서 손실되는 양이 그만큼 증가하였다고 볼 수 있다.

Fig. 6. The results of the EDS point analysis of Nb powder produced on the amount ratio of raw materials and diluent (a) 50 : 100(g) and (b) 50 : 200(g).

Fig. 7. The influence of the Nb powder yield on the amount ratio of raw materials and diluent.

4. 결 론

본 연구는 금속열환원법에 의해 니오븀 분말 제조시 회석제가 분말특성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 출발물질인 K_2NbF_7 을 고온에서 금속 Na에 의해 환원할 때 회석제로 첨가되는 KCl, KF가 분말의 형성과정, 반응온도 및 속도, 분말의 크기 등에 어떠한 영향을 미치는가를 비교 분석한 결과는 다음과 같다.

원료물질 대비 회석제의 첨가량이 1:1에서 1:4로 증가함에 따라 니오븀 분말의 입자크기는 $0.2\ \mu\text{m}$ 에서 20nm 까지 감소하였으며, 1:1인 경우 분말의 입자는 $0.1\ \mu\text{m}$ 에서 $1\ \mu\text{m}$ 까지 매우 불균일하게 존재하였다. 이는 환원 과정에서 비교적 회석제가 적은 1:1인 경우 니오븀 분말의 형성 및 성장 과정에서 회석제가 균일하게 분포하

지 않아 이들의 제어가 어려웠다고 볼 수 있다. 하지만 회석제가 증가할수록 분말의 입자 크기는 감소하였으며 특히 첨가비가 1:2인 경우 니오븀 분말의 입자 형태는 구형으로 매우 균일한 대략 $0.3\ \mu\text{m}$ 입자 크기를 갖는 분말을 얻을 수 있었다. 결론적으로 커패시터용 분말의 경우, 커패시턴스를 높이기 위해서는 양극소재로 사용되는 분말의 표면적이 넓어야 하며, 그러기 위해서는 입자크기를 최소화해야 한다. 본 연구에서 니오븀 분말의 입자 크기는 회석제의 양을 증가시킴으로써 가능 하지만, 불행히도 회석제의 양이 증가되면 분말내 불순물의 함량이 증가하고 회수율은 감소한다는 단점이 있다. 회수율은 혼합비가 1:1인 경우 82%에서 1:4인 경우 47%까지 감소하였다. 따라서 입자가 매우 미세한 경우 회석염에서 유입되는 불순물 제거를 위한 수세 공정 및 회수율을 증가시키기 위한 수세 및 산세 공정의 개선이 절실하다.

감사의 글

본 연구는 한국기초과학지원연구원 첨단 장비활용 핵심 역량강화 사업(T29514)의 지원을 받아 수행되었음.

참 고 문 헌

1. A. B. Macintosh, J. Inst. Met., **85**, 367 (1957).
2. G. Gauje and R. Brunetaud, Rev. Phys. Appl., **5**, 1484 (1970).
3. F. J. Cadieu and N. Chencinski, Inst. Phys. Conf. Ser., **39**, 642 (1978).
4. J. E. Kunzler, T. S. Krishnan and D. K. Bose, Phys. Rev. Lett., **6**, 89 (1961).
5. K. Mendelssohn and J. L. Olsen, Proc. Phys. Soc., **63**, 2 (1950).
6. M. Bidault and J. Dosdat, Rev. Phys. Appl., **5**, 505 (1970).
7. D. K. Bose, J. C. Sehra and P. K. Jena, Trans. Indian Inst. Met., **23**, 1 (1970).
8. T. H. Okabe and D. R. Sadoway, J. Mater. Res., **13**, 3327 (1998).
9. CIBA Limited, Belgium Patent 625, 178, May 22, (1963).
10. A. N. Zelikman and C. A. Hampes, Metallurgy of rare metals, edited by Belyaerskaya, L. V. (translated from Russian). Israel programme for scientific translation, Jerusalem (1966), p. 136.