

염화탄탈의 수소 환원에 의한 탄탈 나노 분말의 합성

서용재, 박균영*
공주대학교 화학공학부
(kypark@kongju.ac.kr*)

Synthesis of Ta Nanoparticles by Hydrogen Reduction of TaCl₅

Yong Jae Suh, Kyun Young Park*
Department of Chemical Engineering, Kongju National University
(kypark@kongju.ac.kr*)

서론

탄탈(tantalum)은 매우 연성이 뛰어나고 밀도가 크며 고온에서뿐 만 아니라 저온에서도 작업성이 우수하여 폭발성형관통자탄(EFP: explosively formed penetrator)과 같은 탄두재료로 주목을 받고 있다. 낮은 변형률(low strain rate)에서 미세한 그레인(grain) 구조를 가진 다결정 금속에서 높은 연성이 관찰된 바 있으며[1], 높은 변형률에서도 평균 입경이 63 nm인 탄탈 분말을 강화(consolidation)한 나노결정구조에서 거친 분말(평균 입경 15 μ m)을 강화한 경우에 비하여 현격하게 높은 연성을 나타내었다[2]. 탄탈 나노 분말은 낮은 온도에서 치밀화 및 소결이 가능하므로[2] 분말사출성형이나 고상소결과 같은 단순한 공정을 통하여 정밀한 형상의 탄두를 제조하는데 활용될 수 있다.

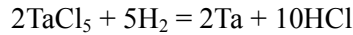
이러한 탄탈 분말을 제조하기 위하여 회분식(batch) 및 반연속식(semi-continuous) 공정이 개발되었다. 상업화된 회분식 공정은 고온의 아르곤 기체로 밀봉된 금속 용기 내에서 K₂TaF₇을 나트륨(Na)으로 환원하므로써 탄탈 분말을 제조하는 방식이다[3]. 회분식 공정은 침전물의 형상 조절이 난이하고, 많은 양의 염이 소요되며, 생산성이 낮으므로, Park 등[4]은 회분식 공정의 단점을 보완한 반연속식 공정인 EMR (electronically mediated reaction) 방식을 개발하였다. EMR 방식은 molten CaCl₂ bath 내에서 금속 염화물 TaCl₅를 칼슘과 직접 접촉하지 않은 상태에서 전자의 이동에 의하여 탄탈 분말을 생성시키는 공정으로서, Park 등[4]은 생성된 분말을 아세트산 등에 의한 침출과 증류수에 의한 세척을 통하여 분말에 함유된 불순물인 염을 제거하므로써 200–300 nm 크기의 순수 탄탈 분말을 제조하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 우수한 기계적 특성을 가진 탄두를 실용화하기 위해서는 나노 분말 형태의 탄탈을 대량으로 제조할 수 있으며 동시에 후처리 공정을 최소화하는 탄탈 나노 분말 제조 기술의 개발이 필요하다. 이러한 요구사항을 만족하는 미분체(fine powder) 제조법에는 기상에서 균일 핵생성에 의해 미분체를 제조하는 CVD(chemical vapor deposition)법으로서 기상법(gas-phase process)이 있으며 분말의 크기 조절이 용이하고, 연속조업이 가능하며, 공정이 비교적 단순하다. 따라서 본 연구에서는 평균 직경 50 nm 이하의 탄탈 나노 분말을 제조할 수 있는 기상법에 의한 제조 공정 개발을 목적으로 하였다. 기상법을 이용하여 탄탈염화물 TaCl₅를 전구체(precursor)로서 기화시킨 후, 이 전구체 증기를 600–1000 °C 범위의 반응온도에서 수소로 환원하여 순수 탄탈 나노 분말을 제조하였으며, 투과형 전자현미경(TEM, transmission electron microscope)을 이용하여 분말의 형상 및 결정성을 분석하였다.

실험

나노 분말 형태의 순수 탄탈을 제조하기 위하여 비교적 용융점(216 °C) 및 비등점(242 °C)이 낮으며 600 °C의 비교적 낮은 온도에서 수소로 환원이 가능한 탄탈염화물 TaCl₅를 전구체로 사용하여 에너지 효율을 높였다[5]. 실험장치는 진공장치 및 레이저 등의 고가 장비가 요구되지 않는 기화기와 일반적인 전기로에 의하여 가열되는 반응기로 이루어져 있다. 이 실험장치를 이용하여 운반기체의 유량과 기화기 및 반응기의 온도 등을 조절함으로써 생성된 분말의 입경 및 결정형태의 조절이 용이하다.

탄탈염화물의 수소에 의한 환원은 다음 반응식에 따른다.



위 반응에서 평형상수 $\text{Log } K_f$ 는 반응온도 600, 700, 800, 900, 1000 °C에서 -6.4, -4.6, -3.2, -2.0, -1.1 이다. 전구체의 농도가 0.15 mol%일 때 반응기 내에서 전구체의 평형전환률(equilibrium conversion)을 이론적으로 계산해보면 반응온도가 600 °C 일 경우 97%이며 그 이상의 온도에서는 거의 100%이다. 그리고 순수 탄탈의 포화증기압이 반응온도인 600—1000 °C 범위에서 아주 낮으므로 ($< 1.0 \times 10^{-20}$ Pa) 과포화도(saturation ratio, 생성물의 기상 분압과 생성분말 증기압의 비)가 아주 커서 기상에서 자체적으로 핵이 생성(균일 핵생성)되어 미분체로 성장할 수 있음을 예상할 수 있다.

탄탈 나노 분말의 제조에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 glove box, load cell, 기화기, 관형 반응기(tubular reactor) 및 분말 포집장치로 이루어져 있다. 공기 중의 산소 또는 수분과 반응하여 쉽게 산화 또는 수화(hydration)되는 전구체 TaCl₅의 특성을 고려하여, 전구체를 외부 공기와 차단한 상태에서 기화기로 운반할 수 있도록 glove box를 도입하고 아르곤 가스를 계속하여 흘려주었다. 전구체를 실은 소형 석영 보트(boat)를 load cell에 매달아 가열코일(heating coil)에 의해 둘러 싸여진 내경 15 mm, 길이 360 mm의 파이렉스 기화기의 중심부에 위치시켰다. 기화속도는 자동온도 조절장치에 의하여 내부 온도가 전구체의 비등점인 234 °C로 유지되고 있는 기화기 내에서 전구체가 기화하는 동안 보트의 무게 감소율로부터 계산하였다. 수소 가스에 의하여 운반된 전구체 증기는 전기로에 의하여 600—1000 °C로 유지되고 있는 내경 27 mm, 길이 650 mm의 석영

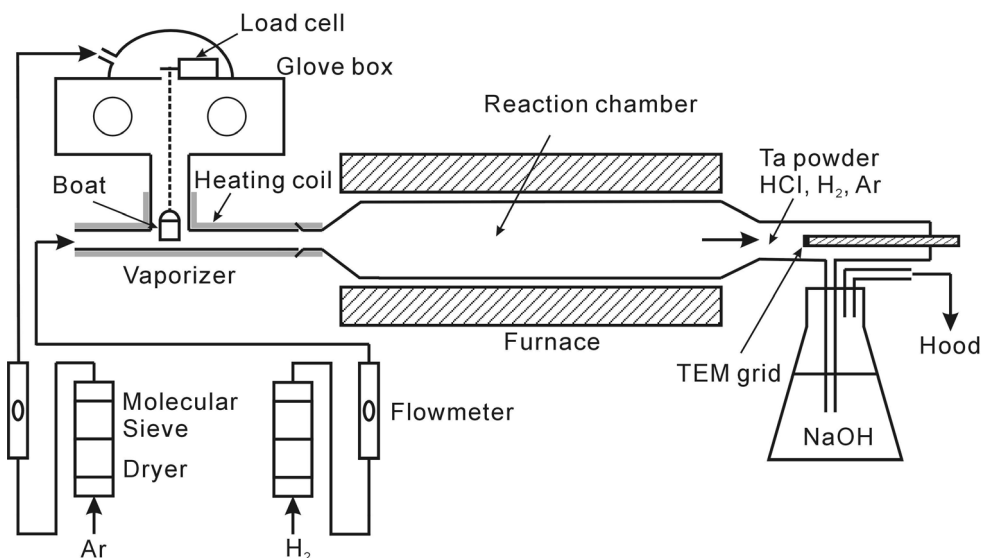


Fig. 1. Schematic drawing of experimental setup for synthesis of Ta nanoparticles.

반응관에서 수소에 의하여 환원되어 탄탈과 염산 증기가 생성되고, 탄탈의 분압이 증기압을 초과하여 과포화 상태에 이르면서 나노 분말을 형성하게 된다. 분말의 형상 및 결정성을 분석하기 위하여 반응기 출구에서 Formvar/carbon 박막으로 코팅된 TEM grid 표면위에 나노 분말을 샘플링하였다. 분말 포집장치를 통과한 가스는 염소 성분을 포함하고 있으므로 가성소다 용액이 들어 있는 세척병을 통과하여 대기 중으로 방출되었다.

결과 및 토론

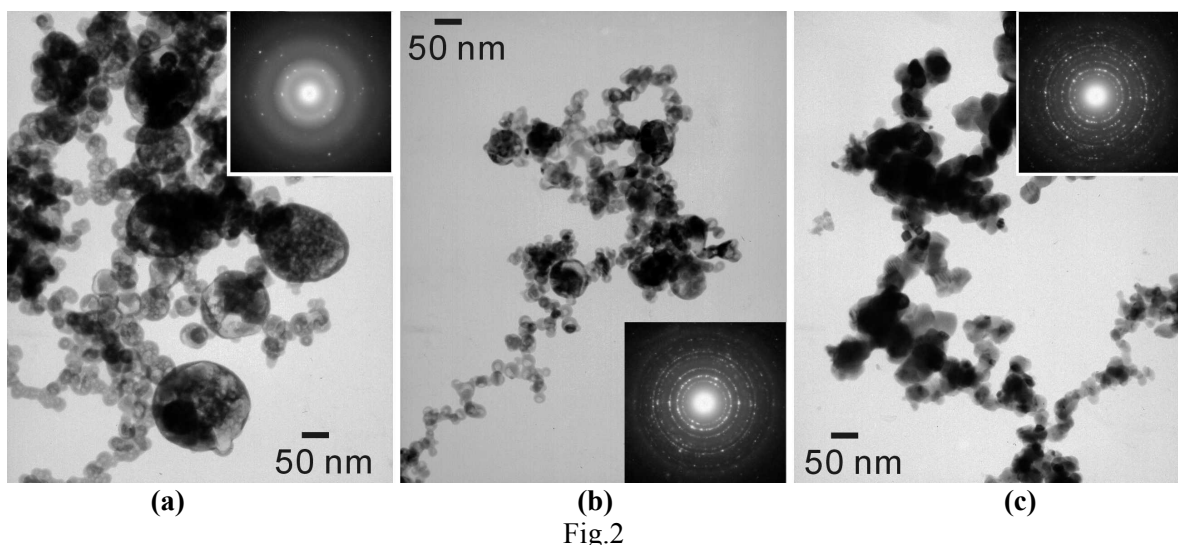
설정된 반응온도가 다른 경우에도 반응기 내에서의 전구체 체류시간을 일정하게 유지하기 위하여 온도변화에 따른 기체의 체적 변화를 고려한 유량으로 수소 및 아르곤 가스를 공급하였다. 설정 온도(set temperature)가 유지되고 있는 반응관 내(유효길이 약 350 mm)에서 전구체의 체류시간은 3.1 s로 일정하게 유지되었다. 반면, 운반기체의 유량이 일정함에도 불구하고 기화기 내에서의 전구체 기화율이 불안정하여 전구체의 농도는 일정하게 유지되지 못하고 0.12—0.17 mol% 범위로 유지되었다.

반응온도 600 °C에서 분말을 구성하고 있는 1차 입자의 크기 분포는 평균 크기 38 nm와 137 nm의 bimodal 분포를 나타내고 있다(Fig. 2). 1차 입자의 형상은 반응온도 1000 °C에서 생성된 다면체 형상의 일부 입자를 제외하고는 대부분 구형이었다. 분말의 상(phase)이 600 °C에서는 많은 부분이 비정질로 이루어져 있으며, 반응온도가 증가함에 따라 결정상을 갖는 부분이 점차 증가하여 800 °C에서는 대부분이 결정상을 Fig. 2의 회절 패턴으로부터 알 수 있다. 이로부터 반응온도 1000 °C 이하에서는 반응기내 체류시간 3.1 s 동안에 반응기 내에서 분말이 형성된 후 분말이 완전히 결정화하지 못했음을 나타낸다고 볼 수 있다.

Fig. 3은 반응온도에 따른 1차 입자의 평균 크기를 나타낸 것으로서 반응온도가 증가함에 따라 평균 크기가 감소함을 알 수 있다. 분말의 성장은 분말간의 충돌과 분말 표면에 생성물 분자들이 응축하므로써 진행되므로 분말의 크기는 핵 생성 및 분말 성장의 상대적 속도에 따라 결정된다고 볼 수 있으므로, 본 연구의 실험조건에서는 반응온도가 높을수록 핵 생성 속도가 크게 증가함을 보여준다.

결론

기상법을 이용하여 고온의 반응기 내에서 탄탈염화물 증기를 수소로 환원하여 입경이 50 nm 이하인 탄탈 나노 분말을 제조하였다. 그러나 본 연구에서는 전구체의 농도를



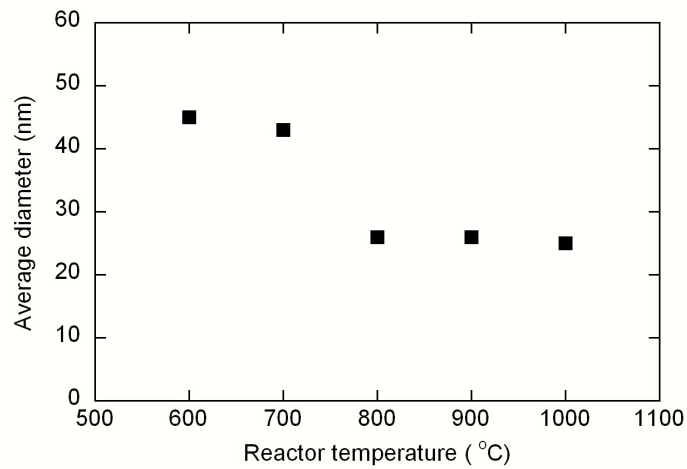


Fig.3

일정하게 유지시키지 못하였으므로 앞으로 전구체의 농도와 체류시간을 일정하게 유지시킨 상태에서 반응온도에 따른 분말의 입도 분포를 살펴보고자 한다. 또한, 체류시간 및 전구체의 농도 변화에 따른 분말의 형상 및 입경의 변화를 알아보하고자 한다.

참고문헌

1. Karch, J., Birringer, R. and Gleiter, H.: *Nature*, **330**, 556(1987).
2. Yoo, S. H., Sudarshan, T. S., Sethuram, K., Subhash, G. and Dowding, R. J.: "Consolidation and high Strain Rate Mechanical Behavior of nanocrystalline Tantalum Powder," *Nanostructured Mater.*, **12**, 23—28(1999).
3. Hunter, M. A.: *J. Metals*, **5**, 130—132(1953).
4. Park, I, Okabe, T. H., Lee, O. Y., Lee, C. R. and Waseda Y.: "Semi-continuous Production of Tantalum Powder by Electronically Mediated Reaction (EMR)," *Mater. Trans.*, **43**, 2080—2086(2002).
5. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley (1978).