(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0110571
(43) 공개일자 2013년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22B 34/14 (2006.01) *B22F 9/18* (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0032630
(22) 출원일자 2012년03월29일
심사청구일자 2012년03월29일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
한전원자력연료 주식회사
대전광역시 유성구 대덕대로989번길 242 (덕진동)
(72) 발명자
이종현
대전광역시 유성구 도룡동 스마트시티 202-703
홍순익
대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 101동 604호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸

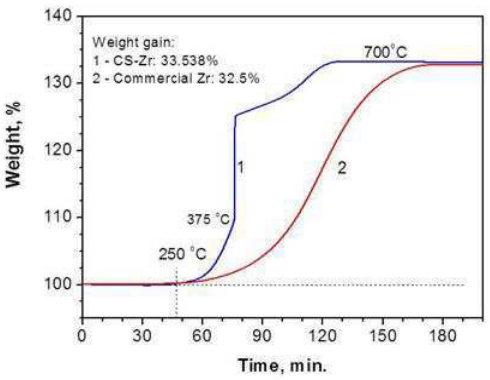
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **자전연소합성법을 이용한 지르코늄 스폰지의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 지르코늄 사염화물 및 금속환원제를 포함하는 자전연소합성 방법을 이용한 지르코늄 스폰지의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게 본 발명에 따른 지르코늄 스폰지 제조방법은 지르코늄 사염화물과 금속환원제의 혼합물로부터 자전연소합성반응을 통하여 지르코늄과 금속 환원제의 염화물이 혼합된 다공성의 펠렛으로 제조할 수 있고, 이후 펠렛은 산 침출 공정을 통하여 반응 부산물인 금속염화물을 용액 내 해리 시킴으로서 지르코늄만 선택적으로 회수 할 수 있는 방법이다. 본 발명에 따른 지르코늄 스폰지 제조방법은 지속적인 열원이 공급이 요구되는 종래기술인 크롤공정과는 달리 초기 점화열 공급이후로는 반응열에 의하여 자발적으로 반응이 일어남에 따라 비용 절감적 측면이 뛰어난 기술이며, 제조된 지르코늄도 고순도를 지니는 지르코늄 스폰지를 제조 할 수 있어 기존공정을 대체 할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도9



(72) 발명자

네르싯얀 에이치. 하이크

대전광역시 유성구 궁동 학사빌라 301

박경태

대전광역시 동구 신안동 254-5

조남찬

대전광역시 유성구 관평동 테크노 7단지 예미지 아파트 702동 1602호

정선교

대전광역시 유성구 용산동 경남아너스빌 202-402호

특허청구의 범위

청구항 1

(1) 지르코늄 사염화물 및 금속 환원제를 포함하는 원료를 자전연소합성(SHS : Self-Propagating High Temperature Synthesis)하는 단계;

(2) 상기 자전연소합성 후 지르코늄 스폰지와 금속 환원제 염화물이 소결체 형상의 펠렛으로 제조되는 단계; 및

(3) 상기 2단계 후 산침출(Acid leaching) 공정을 이용하여 금속 환원제 염화물과 잉여 금속 환원제를 제거하여 지르코늄 스폰지를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 스폰지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 환원제는 마그네슘 또는 칼슘인 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 지르코늄 사염화물과 금속 환원제의 혼합몰비는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

[화학식 1]

$ZrCl_4 + 2Mg \rightarrow Zr + 2MgCl_2$

[화학식 2]

$ZrCl_4 + 2Ca \rightarrow Zr + 2CaCl_2$

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제조방법은 초기점화 이외에 추가적인 외부 열 공급 없이 진행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 자전연소합성이 금속 환원제 염화물의 기화 온도 이하로 진행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 자전연소합성은 900℃ 내지 1200℃ 에서 진행되는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (1) 단계의 자전연소합성 시 반응기 내에서 아르곤 불활성 기체 분압을 0.5 내지 5.0Mpa로 제어하여 지르코늄 반응 생성물의 입도를 1 내지 10㎜로 제어 하는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 분압을 0.5 내지 5.0Mpa로 제어하여 불순물의 생성을 제어할 수 있는 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 불순물은 산소, 질소, 탄소, 염소 또는 하프늄인 것을 특징으로 하는, 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조된 지르코늄 스폰지에 대하여 2시간 이내의 볼밀(ball-mill) 공정을 수행하여 지르코늄 분말을 제조하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 지르코늄 분말은 50 내지 1000 ㎛ 범위 내에서 입도를 자유롭게 제어할 수 있는 것을 특징으로 하는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조된 지르코늄 스폰지에 대하여 진공아크용해법(Vacuum Arc Melting)을 수행하여 연성 및 미세구조를 지니는 지르코늄 금속의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 지르코늄 염화물과 금속 환원제의 화학양론비를 맞추고 혼합한 다음 자전연소합성을 수행함으로써 지르코늄 스폰지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지르코늄(zirconium, Zr)은 중성자의 투과성이 높고 내식성 등 자체의 고유한 여러 성질 때문에 원자로의 연료봉을 피복하거나 우라늄과의 합금에 주로 이용되는 원소로서, 원자로 내부의 구조물 등의 용도로 매우 유용하게 사용된다. 지르코늄은 고온에서 강도가 좋고, 순환하는 냉각제에 쉽게 부식되지 않으며, 방사성 동위원소를 잘 형성하지 않고, 중성자 조사에 의한 기계적 손상이 적어서 전 세계 지르코늄 생산량의 90%는 원자력 산업용도로 사용되고 있다.

[0003] 지르코늄을 제조하기 위해서 종래에 가장 산업적으로 많이 사용되고 있는 방법은 크롤(Kroll)공정으로, 크롤공정은 산화물형태의 지르코늄을 900℃에서 염소화시킨 다음 분말화 하여 지르코늄 사염화물 형태로 제조하고, 제조된 지르코늄 사염화물을 용융된 마그네슘으로 환원시켜 반응부산물인 마그네슘 염화물과 지르코늄을 형성시키며, 반응 부산물인 마그네슘 염화물은 920~980℃의 온도 범위 내에서 진공증류 시켜 지르코늄 스폰지를 회수한 후 반응기내에서 분리하여 0.5~1cm 직경의 크기로 파쇄하는 공정이다. 크롤 공정은 장기간 기술이 축적되어 있어 지르코늄 스폰지 제조공정으로 주로 사용되는데, 각 공정마다 환원온도가 900℃이상의 고온에서 진행되어 반응기 가열을 위한 비용이 많이 소요되며, 기체상의 지르코늄 사염화물과 마그네슘의 공급 및 반응제어가 어려워 연속적인 공정이 어렵고, 생산성 증대에 한계가 있는 문제를 안고 있다. 크롤 공정 이외의 사용되고 있는 종래의 지르코늄 스폰지 제조 공정으로는 $ZrCl_4$ + 2Na 몰비로 혼합한 뒤 기계적으로 교반 및 반응 시켜 $ZrCl_2$ + 2NaCl형태로 환원하고 가열함으로써 순수 지르코늄을 제조하는 공정이 있다. 또 다른 공정으로는 전해제련(Electrowinning)공법으로, 크롤공정을 대체할만한 공정으로 여겨져 많은 연구가 진행되고 있는데, 공정은 용융염 전해질 내에서 산화환원 전위차를 이용하여 지르코늄만 선택적으로 회수하는 공정이다. 그러나 수계전해질에서는 전기화학적으로 지르코늄을 환원하는 것은 물의 분해전압보다 높아서 불가능하기 때문에 반드시 용융염 전해질 내에서 진행되어야 하므로 구조재의 부식 및 분위기제어 문제가 있다는 단점이 있다.

[0004] 이에 본 발명자들은 공정이 간단하고 비용을 절감할 수 있으며, 연속적인 공정이 가능한 지르코늄 스폰지 제조방법을 개발하기 위하여 연구하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들은 종래 기술상의 문제점을 해결하기 위해 연구한 결과, 지르코늄 염화물과 금속 환원제의 화학양론비를 맞추어 자전연소합성 방법을 수행할 경우, 고순도의 지르코늄 스폰지를 제조할 수 있다는 사실을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0006] 따라서 본 발명의 목적은 (1) 지르코늄 사염화물 및 금속 환원제를 포함하는 원료를 자전연소합성(SHS : Self-Propagating High Temperature Synthesis)하는 단계; (2) 상기 자전연소합성 후 지르코늄 스폰지와 금속 환원제 염화물이 소결체 형상의 펠렛으로 제조되는 단계; 및 (3) 상기 2단계 후 산침출(Acid leaching) 공정을 이용하여 금속 환원제 염화물과 잉여 금속 환원제를 제거하여 지르코늄 스폰지를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 스폰지의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 제조된 지르코늄 스폰지에 대하여 2시간 이내의 볼밀(ball-mill) 공정을 수행하여 지르코늄 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 제조된 지르코늄 스폰지에 대하여 진공아크용해법(Vacuum Arc Melting)을 수행하여 연성 및 미세구조를 지니는 지르코늄 금속의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 그러나 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 (1) 지르코늄 사염화물 및 금속 환원제를 포함하는 원료를 자전연소합성(SHS : Self-Propagating High Temperature Synthesis)하는 단계; (2) 상기 자전연소합성 후 지르코늄 스폰지와 금속 환원제 염화물이 소결체 형상의 펠렛으로 제조되는 단계; 및 (3) 상기 2단계 후 산침출(Acid leaching) 공정을 이용하여 금속 환원제 염화물과 잉여 금속 환원제를 제거하여 지르코늄 스폰지를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코늄 스폰지를 제조하는 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 구현예로, 상기 금속 환원제는 마그네슘 또는 칼슘인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 다른 구현예로, 상기 (1) 단계의 지르코늄 사염화물과 금속 환원제의 혼합 몰비는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0013] [화학식 1]

[0014] $ZrCl_4 + 2Mg \rightarrow Zr + 2MgCl_2$

[0015] [화학식 2]

[0016] $ZrCl_4 + 2Ca \rightarrow Zr + 2CaCl_2$

[0017] 본 발명의 또 다른 구현예로, 상기 제조방법은 초기점화 이외에 추가적인 외부 열 공급 없이 진행되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 구현예로, 상기 자전연소합성이 금속 환원제 염화물의 기화온도 이하로 진행되는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 구현예로, 상기 자전연소합성은 900℃ 내지 1200℃ 에서 진행되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 또 다른 구현예로, 상기 (1) 단계의 자전연소합성 시 반응기 내에서 아르곤 불활성 기체 분압을 0.5 내지 5.0Mpa로 제어하여 지르코늄 반응 생성물의 입도를 1 내지 10mm로 제어 하는 것을 특징으로 한다,

[0021] 본 발명의 또 다른 구현예로, 상기 분압을 0.5 내지 5.0Mpa로 제어하여 불순물의 생성을 제어할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 구현예로, 상기 불순물은 산소, 질소, 탄소, 염소 또는 하프늄인 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 본 발명은 제조된 지르코늄 스폰지에 대하여 2시간 이내의 볼밀(ball-mill) 공정을 수행하여 지르코늄 분말을 제조하는 방법을 제공한다.

[0024] 본 발명의 일 구현예로, 상기 지르코늄 분말은 50 내지 1000 ㎛ 범위 내에서 입도를 자유롭게 제어할 수 있는

것을 특징으로 한다.

[0025] 나아가 본 발명은 제조된 지르코늄 스폰지에 대하여 진공아크용해법(Vacuum Arc Melting)을 수행함으로써 연성 및 미세구조를 지니는 지르코늄 금속을 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 따른 자전연소합성방법을 이용한 지르코늄 스폰지 제조방법은 종래의 원자로급 지르코늄 제조공정이 가지는 문제점인 공정 중 고온 유지, 진공증류공정, 용융 금속 환원제를 이용하는 지르코늄 환원을 포함 하는 복잡한 상의 변환 과정 및 생산단가 절감의 한계를 보완할 수 있는 신규한 방법으로, 최초 점화열로 금속 환원제가 용융되고 용융된 금속환원제와 염화 지르코늄과의 반응에 의해 추가적인 열 공급 없이 빠른 속도로 지르코늄을 제조 할 수 있다. 따라서 지속적인 열 공급이 필요 하지 않아 생산단가를 대폭 줄일 수 있고, 단계를 간소화 하여 비용을 절감하면서도 효율적으로 지르코늄을 제조할 수 있는 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 지르코늄 스폰지 제조방법이 수행되는 자전연소합성반응을 위한 장치의 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 금속 환원제인 마그네슘의 몰비에 따른 반응온도 및 반응생성물의 분율 변화도를 나타낸 것이다.

도 3은 자전연소합성반응 시 지르코늄 사염화물과 금속 환원제인 마그네슘의 반응에서 연소파 진행시간에 따른 온도변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 지르코늄 스폰지 제조시 각 공정에 따른 반응물 사진을 나타낸 것으로, (a)는 자전연소합성 후 접사이며, (b)는 금속 환원제의 산 침출 후 회수된 지르코늄 스폰지를 나타낸 것이고, (c)는 (b)의 지르코늄 스폰지 미세조직사진이다.

도 5는 제조된 지르코늄 스폰지에 진공아크용해법(Vacuum Arc Melting)을 수행하여 제조된 (a)지르코늄 잉곳(ingot)과 (b)미세조직사진이다.

도 7은 자전연소합성에 의해 제조된 지르코늄의 파쇄공정 전후의 주사전자현미경 사진으로, (a)는 파쇄 전이고 (b)는 파쇄 후를 나타낸 것이다.

도 8은 자전연소합성법으로 제조된 지르코늄 스폰지의 X선회절 분석결과를 나타낸 것이다.

도 9은 자전연소합성에 의해 제조된 분말과 상업용 지르코늄의 열중량분석결과 비교도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 외부의 열공급 없이 지르코늄 사염화물(99.5% 이상)과 금속화합물의 반응열만을 이용하여 초기점화에 의해 단시간에 지르코늄 스폰지를 제조하는 방법을 제공함에 그 특징이 있다.

[0029] 지르코늄(Zirconium, Zr)은 활성금속으로서 분말 상태일 때는 대기 중에서 쉽게 산화되는 경향이 있으며, 분말 상태로 합성을 진행하면 용해 시 다루기가 어려운 단점이 있다. 본 발명자들은 기존 지르코늄 분말을 합성하는 방법과는 다르게 반응기내 기체분압을 조절함으로써 보다 조대하게 합성물을 조절하여 스폰지 등급(Sponge grade)의 합성물로 제조하였으며, 이에 따라 제조된 본 발명의 지르코늄 스폰지가 기존 크롤(Kroll)공정으로 제조한 지르코늄 스폰지와 동일한 특성을 지니면서도 제조방법에 있어서 보다 빠르고 비용이 절감되어 경제적으로 제조 할 수 있는 우수한 특징이 있다.

[0030] 본 발명에 따른 제조방법의 제 1 단계는 지르코늄 사염화물(99.5%이상) 및 금속 분말인 환원제를 포함하는 원료를 자전연소합성(SHS : Self-Propagating High Temperature Synthesis)하고, 제 2 단계는 자전연소합성 후 지르코늄 스폰지와 금속 환원제 염화물이 소결체 형상의 펠렛으로 제조되며, 제 3 단계는 자전연소합성법에 의해 발생된 반응 부산물 및 잉여 금속 분말 환원제를 산침출(Acid leaching) 공정을 이용하여 용액 내에 해리시켜 순수 지크코늄 스폰지를 회수 하는 것으로 이루어진다.

[0031] 이 때, 상기 합성반응 공정은 다음과 같은 화학식으로 표현될 수 있다.

[0032] (1) $ZrCl_4 + 2Mg \rightarrow Zr + 2MgCl_2$

[0033] (2) $ZrCl_4 + 2Ca \rightarrow Zr + 2CaCl_2$

[0034] 또한, 반응계의 총 열량변화를 $\triangle H_r$, 생성물의 열량변화를 $\triangle H_{fin.}$, 초기반응물의 열량을 $\triangle H_{in.}$라고 나타내면 반응 총 열량 변화 $\triangle H_r$은 다음과 같이 표현될 수 있다.

[0035] (3) $\triangle H_r = \triangle H_{fin.} - \triangle H_{in.} = 2HMgCl_2 - HZrCl_4 = -56.5kcal(at\ 1000℃)$

[0036] (4) $\triangle H_r = \triangle H_{fin.} - \triangle H_{in.} = 2HCaCl_2 - HZrCl_4 = -57.2kcal(at\ 1000℃)$

[0037] 상기 화학식 (3) 및 (4)에서 나타낸 바와 같이 반응생성물이 가질 수 있는 열량이 반응물보다 작은 것을 알 수 있으며, 이는 초기반응물의 큰 열량으로 인해 반응이 진행되면서 생성되는 발열로 자발적인 열 공급이 가능하며, 이로 인해 지속적인 반응이 일어난다는 것을 나타낸다.

[0038] 초기 화합물 상태를 '$ZrCl_4$ + α금속 환원제'로 α(금속 환원제의 몰비)를 변화 시키면서 열역학적 계산프로그램인 'HSC chemistry 6.1'을 이용하여 계산한 결과(이 때, 금속 환원제는 마그네슘인 것으로 계산), α가 2.0인 화학 양론 비에서 원재료인 $ZrCl_4$와 2Mg는 모두 Zr과 $MgCl_2$로 변화 될 것을 알 수 있으며, 단열분위기내의 합성온도는 최대 1123℃이다. 이에 따라 금속 환원제의 융점인 650℃에서 지르코늄 사염화물과 함께 환원반응이 일어날 수 있을 것으로 예측되므로 기존공정인 900℃이상의 고온에 비하여 낮은 에너지 투입으로 반응온도에의 도달이 가능하고, 자발연소 합성이 가능하며, 반응열을 이용하여 지속적인 반응을 유도하기 때문에 비용적 측면에서 우수한 특징이 있다.

[0039] 상기 지르코늄 원료와 금속 환원제의 반응 시 발생하는 연소파의 전파에 의해 지르코늄 원료와 환원제의 반응이 자발적으로 전파되는 자전연소합성방법을 공지된 방법(J. F. Crider et al., U.S. Army Foreign Science and Technology Center. 1982)에 따라 수행하였다. 상기 자전연소합성법은 금속환원제와 회수하고자 하는 금속산화물을 혼합한 뒤 분위기 및 불활성 기체 내에서 분압을 조절하고 초기 점화하면, 이후 반응 시 지속적인 발열반응에 의하여 열원을 공급받아 자발적으로 합성이 진행되는 기술로 물리적인 시점에서 Layer by layer공정으로 진행된다. 자전연소합성법은 기존 크롤공법이나 Pidgeon법에서 필요로 하는 지속적인 열의 공급없이 합성을 진행할 수 있으며, 합성 속도가 매우 빠르게 진행되므로 높은 생산성을 지니는 공정이다.

[0040] 또한, 지르코늄 원광을 환원시키기 위한 상기 금속 환원제는 이에 한정되지는 않으나 바람직하게는 마그네슘, 칼슘 또는 이들의 혼합분말이다. 이때, 상기 금속 환원제는 상기 지르코늄 원광에 함유된 지르코늄 사염화물을 환원시키는데 필요한 화학정량을 기준으로 1 내지 1.5배로 원광과 혼합되는 것이 바람직하다.

[0041] 또한, 화학식 1 내지 4에 나타낸 바와 같이, 상기 자전연소합성에 의해 마그네슘, 칼슘은 각각 $MgCl_2$, $CaCl_2$로 환원되며, 반응의 깁스자유에너지는 1000℃에서 각각 -293 kJ/mol, -603 kJ/mol로서 자전연소합성이 용이하게 진행된다.

[0042] 상기 자전연소합성은 900℃ 내지 1200℃ 에서 진행될 수 있으나, 바람직하게는 1050℃에서 진행될 수 있다.

[0043] $ZrCl_4$ + 2Mg 초기화합물의 연소 합성파 진행시간(T, ℃)에 따른 온도변화는 최초 지르코늄 사염화물의 휘발점인 350℃ 및 마그네슘의 융점인 650℃으로 인해 초기 점화를 위한 온도 증가는 지연현상이 나타나며, 마그네슘 융점인 650℃이상의 온도부터 급격히 온도곡선의 기울기가 증가하여 반응이 빠르게 진행된다. 반응 생성물인 $MgCl_2$의 용해점인 714℃에서는 열손실이 약간 일어나지만 추가적인 반응열에 의하여 이는 상쇄되고, 반응 진행 온도는 1050℃에서 작은 증감율을 나타내며 일정하게 유지된다(도 2 참조). 반응은 점화 이후 60초 이내에 모든 합성이 완료되며, 자전연소합성파 진행속도는 0.035 내지 0.045cm/s의 속도 범위를 나타낸다.

[0044] 자전연소합성 반응을 통해 초기화합물은 반응 후 펠렛 형태로 제조되며, 제조된 펠렛은 뚜렷하게 증발로 인한 많은 기공을 함유하고 있고, 중량변화도 초기 장입물 대비 1wt%가 감소한다. 챔버 상부 차가운 벽에 고상의 증착물이 관찰되어 이를 반증한다. 이 때, 펠렛은 불규칙적인 금속색을 띠며 다공질구조로서 최외각은 진한 흑색을 띠고 있다.

[0045] 또한, 펠렛은 당업계에 공지된 방법(J.H. Schemel et al., ASTM manual on zriconium and hafnium, 83, 1977)에 따라 산 침출 공정을 수행하여 스폰지 형태의 지르코늄만 선택적으로 회수 할 수 있었다. 형태는 구상의 입자로 응집체 형태를 나타내고, 크기는 10mm 이내로 형성된다. 제조된 지르코늄 스폰지의 미세구조 관찰결과 합성 진행에 의해 마치 다공성의 금속 소결체 형태로 관찰되어 지며, 이는 비교적 작은 힘으로도 손쉽게 파쇄하여 분말화가 가능하다. 파쇄 전 1 ~ 50㎛ 입도의 분말은 2시간 이내의 볼밀공정(C. Suryanarayana et al.,

Progress in Materials Science, 46:1-184, 2001)을 통해 50 ~ 200 ㎛입도로 미세화할 수 있다.

[0046] 상기 방법으로 제조된 지르코늄 스폰지 또는 분쇄후 지르코늄 분말은 열중량 분석결과, 상용 지르코늄 금속이 분석이후 중량 증가율이 32.5%인데 반해 자전연소합성법에 의해 제조된 본 발명의 지르코늄은 33.3%로 상용 지르코늄과 유사한 산소함량을 지니는 지르코늄으로 제조가 가능한 것을 실험적으로 증명하였다.

[0047] 이에 더하여 본 발명에 따른 제조방법에서 자전연소합성이 수행될 수 있는 장치의 모식도를 도 1에 나타냈다. 장치는 제어된 온도로 원료를 장입시키기 위한 도가니, 원료물질 혼합물에 환원반응이 개시 되도록 점화시키는 필라멘트 및 불활성 분위기가스 또는 질소가스를 주입하기 위한 밸브 및 고압에서 반응시키기 위한 압력 반응용기를 포함하여 구성될 수 있다.

[0048] 이하 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실 시 예 1

[0049] **<u>자전연소합성반응을 통한 지르코늄의 제조</u>**

[0050] 'HSC chemistry 6.1' 을 이용하여 자전연소합성 반응을 위한 열역학 계산을 실시한 결과, 도 2에 나타낸 바와 같이, 화학양론비 2Mg로부터 반응에 참가 한 모든 $ZrCl_4$가 Zr으로 환원되고 반응부산물인 $2MgCl_2$ 가 제조되는 것을 검증하였다. 이를 실험에 적용하기 위해 $ZrCl_4$ + 2Mg를 초기 화합물로 하고 자전연소합성 반응을 실시했다. 반응이 진행되면, 도 3과 같이, 초기 $ZrCl_4$의 비등점(350℃)과 Mg의 융점(650℃)으로 인해 점화를 위한 온도까지 온도증가율이 지연되지만, 650℃이상의 온도 증가 이후부터는 급격히 반응온도가 증가하며, 반응생성물 $MgCl_2$의 융점인 714℃에서 열손실이 발생하는 것을 관찰할 수 있으나, 지속적인 반응열로 인하여 1050℃에서 큰 온도 증감 없이 지속적으로 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이 때 연소파의 진행속도는 0.04cm/s로서 대규모의 생산 시에도 수분 이내 반응이 종료되기 때문에 생산성이 매우 높은 것을 알 수 있다.

실 시 예 2

[0051] **<u>제조된 지르코늄 스폰지의 입도 제어</u>**

[0052] 상기 <실시예 1>의 자전연소합성 반응으로부터 생성된 Zr과 MgCl2혼합물은, 도 4a에 나타낸 바와 같이, 다공성의 펠렛 형태이고, 산 침출 공정을 통하여, 도 4b에 나타낸 바와 같이, Zr 스폰지를 회수하게 된다. 이 때, 자전연소합성 반응을 위한 공정 변수인 아르곤 불활성 기체분압제어를 0.5Mpa ~ 5Mpa로 하여 1 ~ 10mm의 입도를 가지는 Zr 스폰지를 제조하였으며, 도 4c에 나타낸 바와 같이, Zr 스폰지의 미세구조는 약소결된(weak-sintered)형태의 미세구조를 지니는 것을 확인하였다. 이에 대한 자세한 공정조건은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0053]

분압, Mpa	T_c, °C	U_c, cm/s	분쇄시간, hs	최종 산물	Zr 크기, mm
0.5	1000	0.035	0	스폰지	1-3mm
2.0	1050	0.04	0	스폰지	1-10mm
3.0	1050	0.042	0	스폰지	1-10mm
5.0	1070	0.045	0	스폰지	1-10mm
2.0	1050	0.04	0.5	분말	<1000
2.0	1050	0.04	1.0	분말	50~200
2.0	1050	0.04	2.0	분말	<50

[0054] 제조된 Zr 스폰지는 진공아크용해법(Vacuum Arc Melting)을 공지된 방법에 따라 수행하여(R. L. Boxman at el., Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications, 552-585, 1995), 도 5a에 나타낸 바와 같이, Button 타입의 Zr 잉곳(ingot)으로 제조하였으며, 미세조직을 확인한 결과, 도 5b에 나타낸 바와 같이, 불순물이 혼입되지 않은 고순도의 미세조직을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

[0055] 또한, 제조된 Zr 스폰지의 경도를 측정한 결과, 도 6에 나타난 바와 같이, 알려져 있는 기존 상용화 금속이 가지는 경도인 150Hv(Metals Handbook, Vol.2 - Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International 10th Ed. 1990.)와 비슷한 수준인 155 내지 165Hv를 지니는 것을 알 수 있다. 상기 결과는, 본 발명의 Zr 스폰지가 기존 벌크재와 비슷한 경도를 지니므로 비슷한 연성을 가지는 것을 의미한다.

실 시 예 3

[0056] **<u>지르코늄 스폰지를 이용한 지르코늄 분말의 제조</u>**

[0057] 상기 <실시예 1> 및 <실시예 2>를 통하여 제조된 Zr 스폰지를 상기 표 1에 기재한 바와 같이 30분, 1시간 또는 2시간 조건으로 기계적 분쇄공정을 수행하였으며, 그 결과, 도 7에 나타낸 바와 같이, 각각 1000㎛이하, 50~200㎛, 50㎛이하의 입도 분말을 가지는 것으로 나타나 비교적 작은 기계적 힘으로도 분말을 용이하게 제조 할 수 있음을 알 수 있었다.

[0058] 또한, 본 발명의 Zr 스폰지를 XRD(X-ray Diffraction) 상 분석한 결과, 도 8에 나타난 바와 같이, 육방밀집구조(Hexagonal close-packed, hcp)를 가지는 Zr 단상을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0059] 이에 더하여 제조된 Zr 스폰지 및 Zr 분말을 기존 상용 Zr과 비교하기 위해 열 중량 분석을 수행한 결과, 도 9에 나타난 바와 같이, 상용 Zr의 중량증가율은 32.5%이고, 연소합성법으로 제조된 Zr의 중량증가율은 33.538%인 것으로 나타나, 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 Zr의 무게 증가율이 더 높으므로 산소함량이 적은 것을 실험적으로 확인할 수 있었다. 상기 결과로부터, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 Zr은 기존 상용소재와 비슷한 특성을 지닐 것임을 알 수 있다.

실 시 예 4

[0060] **<u>ICP-AES를 이용하여 분압제어를 통한 주요 불순물 제어 효과의 확인</u>**

[0061] Zr 스폰지 제조 시 아르곤 불활성 기체 분압을 0.5 내지 5.0Mpa로 제어하고, 이로 인한 주요 불순물의 제어 효과 여부를 알아보기 위해, 유도결합 플라스마-원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)을 이용하여 불순물 성분 조사를 수행하였으며, 그 결과는 하기 표 2에 나타난 바와 같다.

표 2

[0062]

시료	아르곤 분압, MPa	마그네슘, mole	ICP 분석, ppm					
			하프늄 (Hf)	탄소 (C)	산소 (O)	질소 (N)	마그네슘 (Mg)	염소 (Cl)
$ZrCl_4$ 분말	-	-	164.5	-	-	-	46.5	-
Mg 분말	-	-	-	350	<1000	<200	-	-
Zr 스폰지 (No. 1)	0.5	2.0	315	185	5450	420	160	<100
Zr 스폰지 (No. 2)	2.0	2.0	340	200	3430	345	180	<100
Zr 잉곳	-	-	300	160	2400	273	128	<50
Zr 스폰지 (No. 3)	3.0	2.0	367	225	2500	380	175	<100

Zr 스폰지 (No. 4)	2.0	1.95	365	230	2440	335	145	<100
Zr 스폰지 (No. 5)	2.0	1.9	350	238	2520	365	147	<100

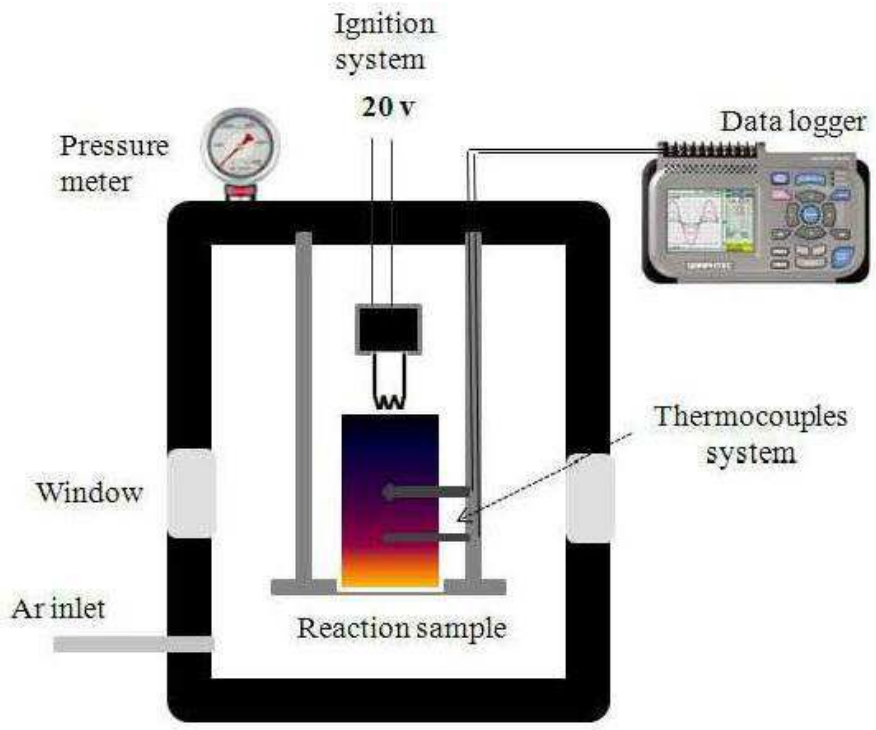
[0063] 상기 표 2를 살펴보면, 초기 혼합물 $ZrCl_4$의 Hf(하프늄)농도가 164.5ppm에서 Zr 스폰지 제조 시 315 내지 365ppm정도로 증가하는데, 이는 자연스러운 현상으로 Hf는 Zr과의 화학적 유사성이 높아 초기 화합물에 함유되어 있으며, 초기 화합물에서 $ZrCl_4$의 Zr함량은 중량비의 40%이고, Zr 스폰지의 Zr 함량은 이론적으로 100%임을 감안 할 때 Hf 농도가 증가하는 것은 당연하다. 이론상 $ZrCl_4$의 Hf농도가 164.3ppm이면, Zr 스폰지의 Hf은 약 400 ppm정도를 나타내야 하지만, 분석결과 그보다 낮은 수치인 315 내지 365ppm인 것으로 나타났으며, 이는 고온에서 환원 시 $HfCl_4$가 부분적으로 기화 되는 것을 의미한다(기압: 0.5~3.0Mpa).

[0064] 이에 더하여, 연소합성 시 고려해야하는 주요 비금속 불순물인 C, N, Cl의 농도는 100 내지 350ppm으로 제어 되었으며, 연소합성 시 사용된 금속환원제인 Mg는 산 침출을 통해 효과적으로 제거 되어 200ppm 이내의 농도로 제어되었다. 또한, 산소는 Ar(아르곤) 분압 변화에 따라 최대 약 2000 내지 5000ppm인 것으로 나타났다.

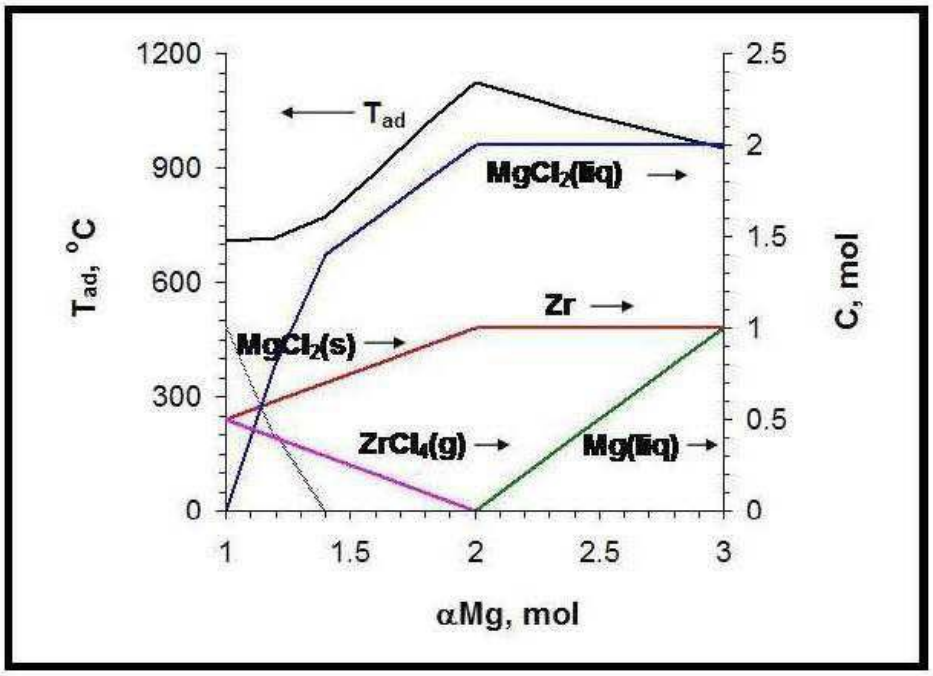
[0065] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

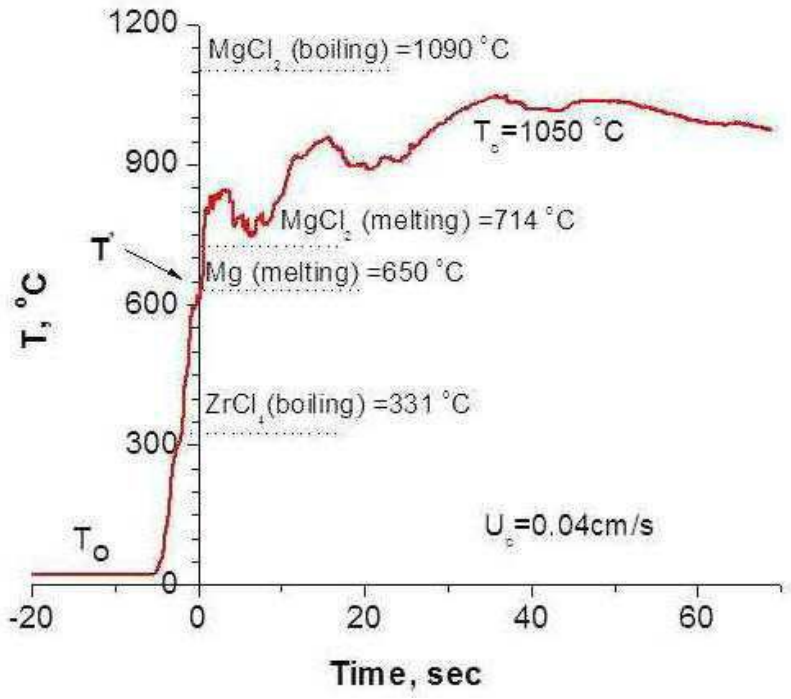
도면1



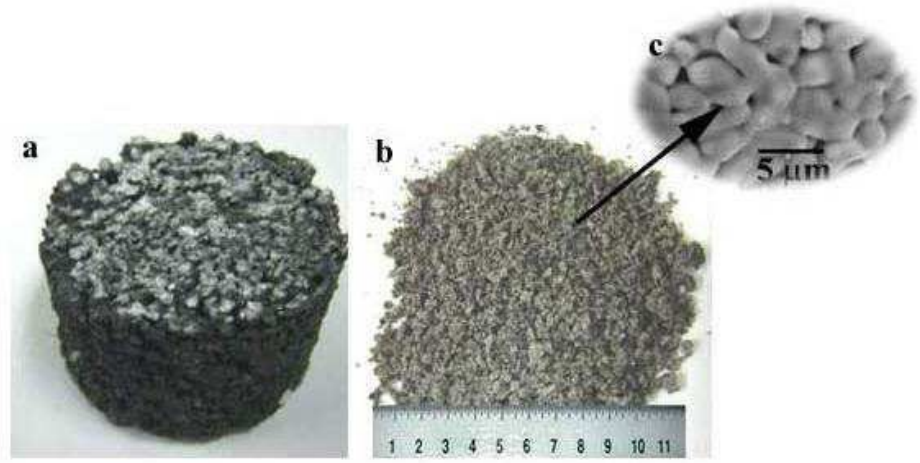
도면2


1200
900
600
300
0
2.5
2
1.5
1
0.5
0
1
1.5
2
2.5
3
T_{ad}
T_{ad}, °C
C, mol
αMg, mol
$MgCl_2$(liq)
Zr
$MgCl_2$(s)
$ZrCl_4$(g)
Mg(liq)

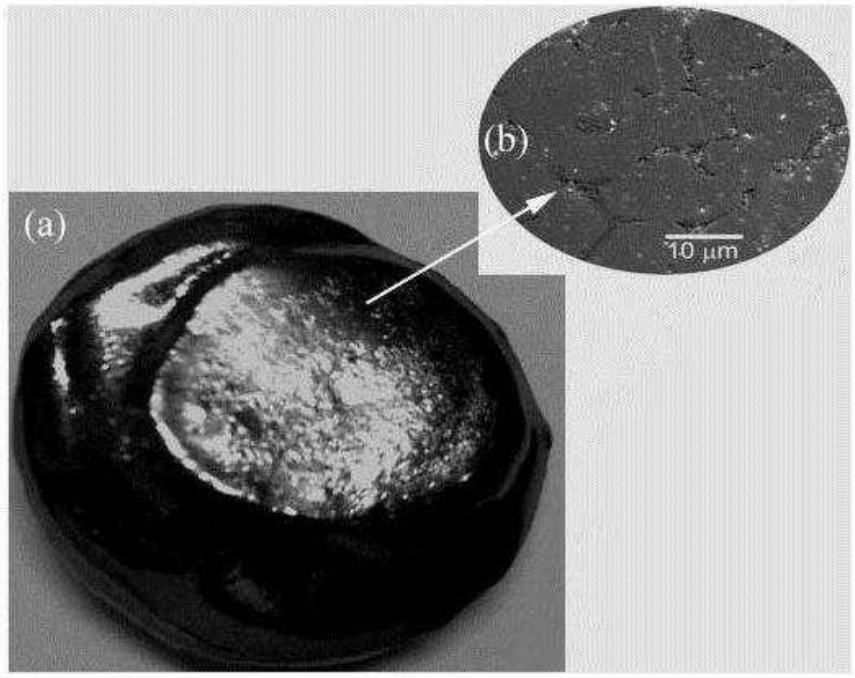
도면3


1200
900
600
300
0
-20
0
20
40
60
T, °C
Time, sec
$MgCl_2$ (boiling) =1090 °C
T_o=1050 °C
$MgCl_2$ (melting) =714 °C
T'
Mg (melting) =650 °C
$ZrCl_4$ (boiling) =331 °C
T_o
U_o=0.04cm/s

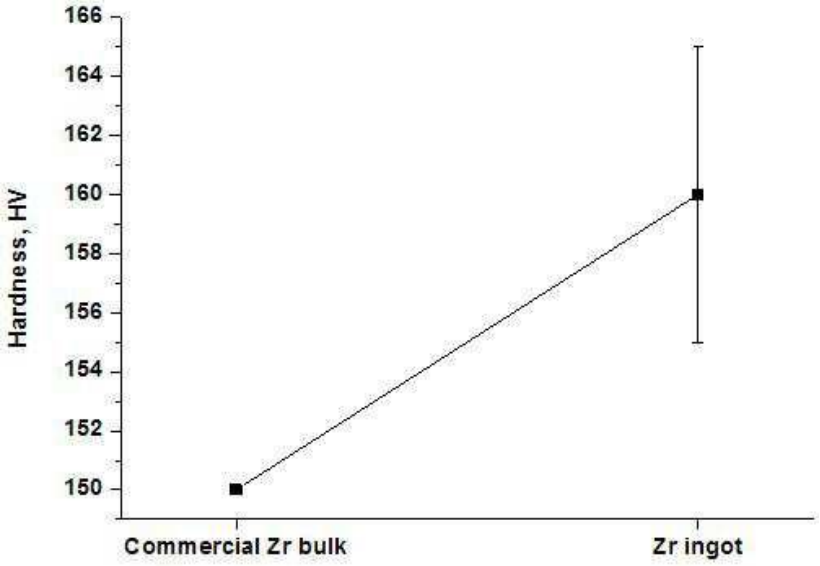
도면4



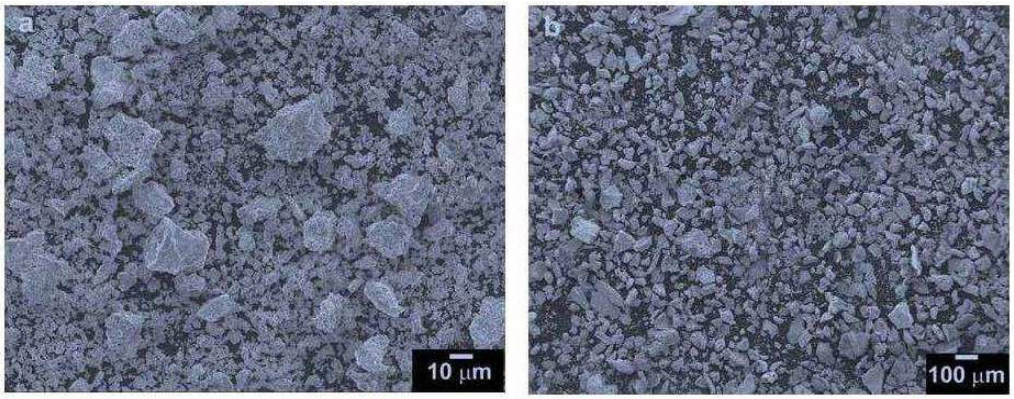
도면5



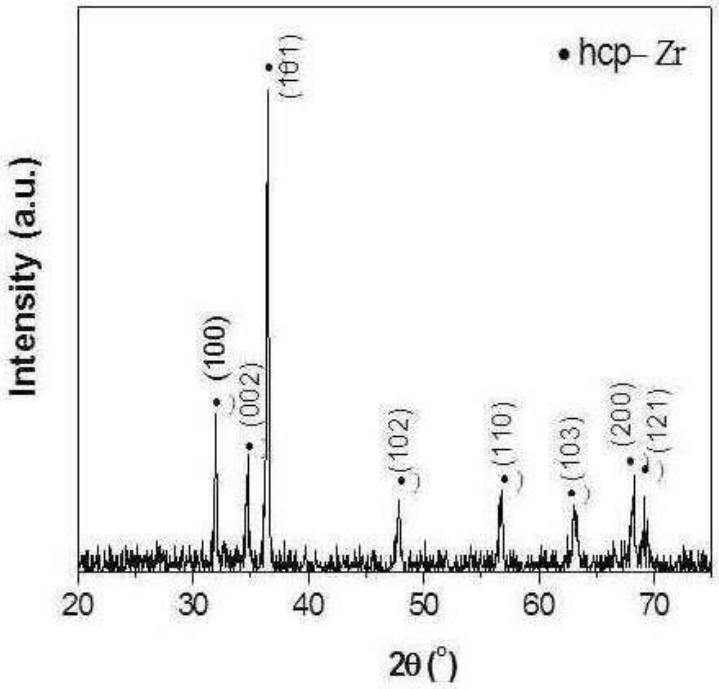
도면6


166
164
162
160
158
156
154
152
150
Hardness, HV
Commercial Zr bulk
Zr ingot

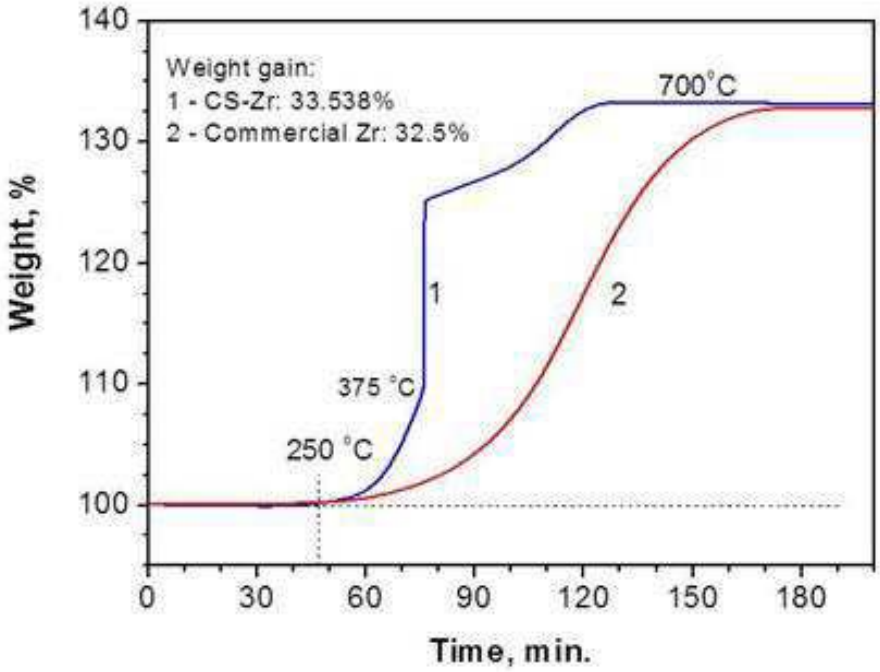
도면7


a
10 μm
b
100 μm

도면8


• hcp- Zr
(100)
(002)
(101)
(102)
(110)
(103)
(200)
(121)
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2θ (°)

도면9


Weight gain:
1 - CS-Zr: 33.538%
2 - Commercial Zr: 32.5%
700°C
1
2
375 °C
250 °C
Weight, %
140
130
120
110
100
0
30
60
90
120
150
180
Time, min.