



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월14일
(11) 등록번호 10-1757626
(24) 등록일자 2017년07월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25C 3/26 (2006.01) C01F 11/22 (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01) C01G 25/04 (2006.01)
C22B 34/14 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C25C 3/26 (2013.01)
C01F 11/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0117985
(22) 출원일자 2016년09월13일
심사청구일자 2016년09월13일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020160099504 A*
A.Le Bail등. European journal of solid state
Inorganic chemistry. 1998, 35, pp. 357~372
끝.
JP2007063591 A
KR101298056 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
이중현
세종특별자치시 장군면 전원마을2길 64
네르시시안 하이크
대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-8 (봉명동)
그랜드빌 101호
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 11 항

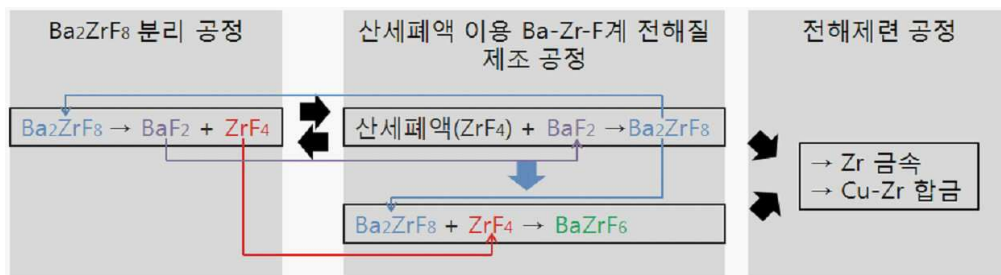
심사관 : 김대영

(54) 발명의 명칭 지르코늄계 금속의 제조 시스템

(57) 요약

본 발명은 지르코늄계 금속의 제조 시스템에 관한 것으로, 지르코늄계 금속의 제조를 위해 수반되는 다양한 공정들을 일련의 공정으로 통합 및 적용하고, 각 공정들이 재순환될 수 있도록 시스템화함으로써, 경제적이고 효율적이면서도 고순도의 지르코늄계 금속의 제조가 가능한 지르코늄계 금속의 제조 및 재순환 시스템을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 25/006 (2013.01)

C01G 25/04 (2013.01)

C22B 34/14 (2013.01)

C22C 9/00 (2013.01)

C25C 7/025 (2013.01)

(72) 발명자

이영준

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1638 신한
아파트 103동 215호

한슬기

대전광역시 대덕구 석봉로30번안길 57 서우아파트
102동 102호

최정훈

충청북도 충주시 국원초2길 18 유원아파트 3동
1201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 G031775211

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 원전연료 피복관 산세 폐액으로부터 지르코늄 전해회수 및 폐액 재활용을 위한 공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)엔에스이

연구기간 2015.10.01 ~ 2018.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

- a) Zr 함유 산용액을 BaF_2 로 환원 및 Ba_2ZrF_8 으로 침전하는 단계 및
- b) 상기 a) 단계에서 침전된 Ba_2ZrF_8 을 수득하는 단계를 포함하는 Ba_2ZrF_8 의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 BaF_2 의 평균입경은 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}$ 인 Ba_2ZrF_8 의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 b) 단계에서 수득된 Ba_2ZrF_8 의 순도는 99.98% 이상인 Ba_2ZrF_8 의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

Ba_2ZrF_8 을 전해질로서 전해하여 음극으로 지르코늄계 금속을 환원 및 석출하는 단계를 포함하며,
상기 Ba_2ZrF_8 은,

- a) Zr 함유 산용액을 BaF_2 로 환원하여 Ba_2ZrF_8 으로 침전하는 단계 및
- b) 상기 a) 단계에서 침전된 Ba_2ZrF_8 을 수득하는 단계를 포함하여 제조되는 지르코늄계 금속의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

BaZrF_6 를 전해질로서 전해하여 음극으로 지르코늄계 금속을 환원 및 석출하는 단계를 포함하며,
상기 BaZrF_6 는 Ba_2ZrF_8 과 ZrF_4 를 혼합하고 가열하여 BaZrF_6 를 합성하는 단계로부터 제조되며,
상기 BaZrF_6 를 합성하는 단계에서 Ba_2ZrF_8 은,

- a) Zr 함유 산용액을 BaF_2 로 환원하여 Ba_2ZrF_8 으로 침전하는 단계 및
- b) 상기 a) 단계에서 침전된 Ba_2ZrF_8 을 수득하는 단계로부터 제조되는 지르코늄계 금속의 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,
c) Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 더 포함하며,
상기 a) 단계의 BaF_2 는 상기 c) 단계에서 분리된 BaF_2 가 사용되는 지르코늄계 금속의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

c) Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 더 포함하며,

상기 $BaZrF_6$ 를 합성하는 단계의 ZrF_4 는 상기 c) 단계에서 분리된 ZrF_4 가 사용되는 지르코늄계 금속의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

c) Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 더 포함하며,

상기 a) 단계의 BaF_2 는 상기 c) 단계에서 분리된 BaF_2 가 사용되는 지르코늄계 금속의 제조 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 c) 단계는 Ba_2ZrF_8 을 반응로에 투입하고 진공 상태에서 1~15 시간 동안 1,000~1,150℃로 가열하여 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 포함하는 지르코늄계 금속의 제조 방법.

청구항 12

제5항 또는 제7항에 있어서,

상기 음극은 지르코늄계 금속 전극이며, 상기 환원 및 석출되는 지르코늄계 금속은 Zr 금속인 지르코늄계 금속의 제조 방법.

청구항 13

Ba_2ZrF_8 또는 $BaZrF_6$ 를 전해질로서 전해하여 음극으로 지르코늄계 금속을 환원 및 석출하는 단계를 포함하며,

상기 음극은 구리계 금속 전극이며, 상기 환원 및 석출되는 지르코늄계 금속은 Cu-Zr 계 합금인 지르코늄계 금속의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 지르코늄계 금속의 제조 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 지르코늄(Zirconium)은 중성자의 투과성이 높고, 내식성 등 자체의 고유한 여러 성질 때문에 핵에너지, 전자, 기계, 금속 및 세라믹스 분야 등에서 필수적으로 사용된다. 특히 지르코늄은 고온에서 강도가 좋고, 순환하는 냉각제에 쉽게 부식되지 않으며, 방사성 동위원소를 잘 형성하지 않고, 중성자 조사에 의한 기계적 손상이 적기 때문에 전 세계 지르코늄 생산량의 90%가 원자력 산업용으로 사용되고 있다. 특히 원자로심 구조물인 지지격자, 안내관, 중수로 압력관 소재, 원자로의 핵 연료봉 등에 피복되는 피복관, 우라늄과의 합금 등에 매우 중요하게 사용되고 있으며, 따라서 수요가 급증하고 있는 추세에 있다.

[0004] 그러나 국내에서는 지르코니아 및 금속 지르코늄을 생산하는 산업조차 없어 전량 수입하는 실정이며, 이에 대한 체계적인 연구도 이루어져 있지 못한 실정이다. 현재까지 국내에서 수행되고 있는 연구는 가성 소다와의 반응에 의한 지르콘사의 분해반응에 관한 연구들로서, 효율적인 공정 연계 및 실제 공정 운영이 어려운 기술적인 한계가 있었다.

[0005] 현재까지 지르코늄의 제조 공정은 크롤법(Kroll process), 전기분해법, 금속환원법 및 직접환원법(Fray Farthing Chen) 등이 있으며, 상기 크롤법은 주로 양산공정에 이용되고 있다. 그러나 크롤법은 원광의 금속화 단계로부터, 염소화 단계 및 마그네슘 금속에 의한 환원단계 등 독성이 강한 염소가스가 사용되며, 환원 단계가

많은 공정의 효율 및 환경친화성이 떨어진다. 또한 시판 제품은 본래 공존해 있던 동족의 하프늄 분리가 어려워 2~3%의 하프늄이 함유되어 있으므로, 별도의 분리 공정이 필요하다. 전기분해법도 $ZrCl_4$ 등의 할로겐 화합물이 원료로 사용되고, 공정 시 염소가스가 발생하므로 궁극적으로 경제적이지 못하다. 기존에 보고되고 연구된 바 있는 금속열법(metallothermic)은 산화물 원료가 사용되므로 생성물에 포함된 산화물 불순물 제거를 위한 별도의 산 침출 공정이 필요하며, 공기와 접촉 시 지르코늄의 표면 산화를 막을 수 없어 고품질의 지르코늄의 제조가 어렵다. 최근에 개발된 직접환원법은 용융염 내에서 산화물의 직접 환원을 통해 환원제가 필요 없고 독성 물질을 배출하지 않는 등의 장점이 있으나, 아직까지 전류효율이 낮고 생산 속도가 느려 효율적이지 못한 한계가 있다.

[0006] 다른 기술로서 한국공개특허 KR2016-0099504A에는 지르코늄 함유 산세 폐액으로부터 지르코늄의 선택적인 분리방법에 대해서 공지되어 있다. 구체적으로, 산세 폐액에 함유된 사불화지르코늄(ZrF_4)을 불화나트륨(NaF) 등의 환원제로 침전시켜 결정성 지르코늄 화합물을 제조하는 기술이다. 이러한 기술은 크롤(Kroll)법에 비해 염소가스의 배출이 없어 친환경적이고 하프늄의 추가적인 제거 공정이 불필요하기 때문에 비교적 공정 효율이 높은 장점이 있다. 그러나 상기 기술로 제조되는 결정성 지르코늄 화합물은 순도가 높지 못하며, 반응 이후 잔류하는 Na 등의 불순물의 농도도 현저히 높은 단점이 있다. 뿐만 아니라 제조되는 지르코늄 화합물의 수율이 높지 못한 단점이 있다.

[0007] 또한 지르코늄 금속의 제조를 위해서는 다양한 공정들이 수반되는 것은 물론, 다양한 원료들이 사용되지만, 상기 공정 및 원료들을 적체적소에 효율적으로 지르코늄 금속의 제조에 적용하기에는 한계가 있다.

[0008] 따라서 지르코늄 금속을 효율적이고 경제적으로 제조 및 회수 할 수 있으면서도, 제조되는 지르코늄 금속의 순도 및 수율도 현저히 향상시킬 수 있는 기술이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 KR2016-0099504A (2016.08.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 지르코늄계 금속을 효율적이고 경제적으로 제조 및 회수 할 수 있으면서도, 지르코늄계 금속의 제조를 위한 전해질 및 상기 전해질을 이용하여 제조되는 지르코늄계 금속의 순도 및 수율을 현저히 향상시킬 수 있는 지르코늄계 금속의 제조 시스템을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 구체적 목적은 Zr 함유 산용액에 BaF_2 를 환원제로 사용하여 순도 및 수율이 우수한 지르코늄계 금속의 제조를 위한 Ba-Zr-F계 전해질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 또한 본 발명의 구체적 목적은 ZrF_4 를 이용하여 Ba_2ZrF_8 을 상대적으로 용융점이 더 낮은 $BaZrF_6$ 로 합성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 또한 본 발명의 구체적 목적은 지르코늄계 금속의 제조를 위한 전해질로 사용될 수 있는 Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 와 ZrF_4 로 선택적으로 분리하여 분리된 물질들을 상기 Ba-Zr-F계 전해질의 제조 방법 또는 상기 $BaZrF_6$ 의 합성 방법에 사용할 수 있는 재순환 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 따라서 본 발명의 목적은 상술한 방법들을 연계하여 친환경적이고 경제적이며 효율적인 지르코늄계 금속의 제조를 위한 재순환 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 일 양태인 Ba_2ZrF_8 의 제조 방법은 a) Zr 함유 산용액을 BaF_2 로 환원 및 Ba_2ZrF_8 으로 침전하는 단계 및 b) 상기 a) 단계에서 침전된 Ba_2ZrF_8 을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0018] 바람직한 일 예에 있어서, 상기 BaF_2 의 평균입경은 0.1~50 μm 일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계에서 수득된 Ba_2ZrF_8 의 순도는 99.98% 이상일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 양태인 지르코늄계 금속의 제조 방법은 Ba_2ZrF_8 또는 BaZrF_6 를 전해질로서 전해하여 음극으로 지르코늄계 금속을 환원 및 석출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 Ba_2ZrF_8 은 a) Zr 함유 산용액을 BaF_2 로 환원하여 Ba_2ZrF_8 으로 침전하는 단계 및 b) 상기 a) 단계에서 침전된 Ba_2ZrF_8 을 수득하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 BaZrF_6 는 Ba_2ZrF_8 과 ZrF_4 를 혼합하고 가열하여 BaZrF_6 를 합성하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 BaZrF_6 를 합성하는 단계에서 Ba_2ZrF_8 은 a) Zr 함유 산용액을 BaF_2 로 환원하여 Ba_2ZrF_8 으로 침전하는 단계 및 b) 상기 a) 단계에서 침전된 Ba_2ZrF_8 을 수득하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 지르코늄계 금속의 제조 방법은 c) Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 a) 단계의 BaF_2 는 상기 c) 단계에서 분리된 BaF_2 가 사용될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 지르코늄계 금속의 제조 방법은 c) Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 BaZrF_6 를 합성하는 단계의 ZrF_4 는 상기 c) 단계에서 분리된 ZrF_4 가 사용될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 지르코늄계 금속의 제조 방법은 c) Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 a) 단계의 BaF_2 는 상기 c) 단계에서 분리된 BaF_2 가 사용될 수 있고, 상기 BaZrF_6 를 합성하는 단계의 ZrF_4 는 상기 c) 단계에서 분리된 ZrF_4 가 사용될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계는 Ba_2ZrF_8 을 반응로에 투입하고 진공 상태에서 1~15 시간 동안 1,000~1,150 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 음극은 지르코늄계 금속 전극일 수 있으며, 상기 환원 및 석출되는 지르코늄계 금속은 Zr 금속일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 음극은 구리계 금속 전극일 수 있으며, 상기 환원 및 석출되는 지르코늄계 금속은 Cu-Zr계 합금일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 지르코늄계 금속의 제조 시스템은 효율적이고 경제적으로 지르코늄계 금속을 제조 및 회수할 수 있으면서도, 지르코늄계 금속의 제조를 위한 전해질 및 상기 전해질을 이용하여 제조되는 지르코늄계 금속의 순도 및 수율을 현저히 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 구체적으로, 본 발명의 일 양태인 Ba-Zr-F계 전해질의 제조 방법은 BaF_2 를 환원제로 사용함으로써, Zr 함유 산용액을 재활용함에도 매우 높은 순도 및 수율로 Ba-Zr-F계 전해질 및 지르코늄계 금속을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0033] 또한 본 발명의 일 양태인 Ba_2ZrF_8 으로부터 BaF_2 와 ZrF_4 의 분리 방법은 매우 높은 순도로 각 성분들을 분리할 수 있는 장점이 있어, 이후 높은 순도 및 공정 효율로 지르코늄계 금속을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0034] 또한 본 발명의 일 양태인 Ba_2ZrF_8 을 BaZrF_6 로 합성하는 방법을 통해 Ba_2ZrF_8 보다 용융점이 더 낮은 BaZrF_6 를 전해질로 사용하여 지르코늄계 금속을 제조함에 따라 공정 효율 및 에너지 효율을 현저히 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

[0035] 따라서 본 발명의 지르코늄계 금속의 제조를 위한 재순환 시스템은 상술한 방법들을 연계하여 경제적이고 효율적으로 지르코늄계 금속을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0036] 따라서 본 발명의 지르코늄계 금속의 제조 시스템은 염소 가스 등이 공정 과정에서 발생하지 않고 산세 폐액을 재활용할 수 있어 친환경적인 장점이 있다.

[0037] 여기에 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 지르코늄계 금속의 제조 시스템의 각 공정 및 공정들의 순환 시스템을 도시한 개략도이다.

도 2는 실시예 1에 따른 최종 화합물(Ba_2ZrF_8)의 주사전자현미경 이미지 및 엑스-레이 회절 스펙트럼에 관한 데이터이다.

도 3은 실시예 1에 따른 여액 내 잔존하는 불순물의 주사전자현미경 이미지 및 엑스-레이 회절 스펙트럼에 관한 데이터이다.

도 4는 실시예 1 및 실시예 2에 관한 것으로, BaF_2 의 입자크기에 따른 여액 내 함유 불순물의 농도를 유도결합플라즈마 분광분석법으로 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 예에 따른 반응로의 개략도, 실시예 3에 따른 BaF_2 분말을 나타낸 이미지 및 실시예 3에 따른 ZrF_4 분말을 나타낸 이미지를 도시한 것이다.

도 6은 실시예 3에 따른 BaF_2 분말을 확대하여 나타낸 이미지와, 상기 BaF_2 분말 성분의 중량비 및 원자비를 나타낸 표이다.

도 7은 실시예 3에 따른 BaF_2 분말을 X-선회절분석법으로 측정한 스펙트럼이다.

도 8은 실시예 3에 따른 ZrF_4 분말을 확대하여 나타낸 이미지와, 상기 ZrF_4 분말 성분의 중량비 및 원자비를 나타낸 표이다.

도 9는 실시예 3에 따른 ZrF_4 분말을 X-선회절분석법으로 측정한 스펙트럼이다.

도 10은 실시예 3 내지 실시예 9에 대한 것으로, BaF_2 분말의 온도 및 시간에 따른 무게 감소율을 나타낸 그래프 및 표이다.

도 11은 실시예 5에 따른 ZrF_4 분말을 X-선회절분석법으로 측정한 스펙트럼이다.

도 12는 실시예 4에 따른 ZrF_4 분말을 X-선회절분석법으로 측정한 스펙트럼이다.

도 13은 실시예 10의 순환전류법의 공정 원리를 나타낸 개략도이다.

도 14는 실시예 10에 따라 제조되는 지르코늄의 산화환원 거동을 분석한 데이터이다.

도 15는 실시예 10의 전해제련 공정 중의 일 예를 나타낸 이미지와, 전해제련 공정 시 시간에 따른 전압을 나타낸 그래프이다.

도 16은 실시예 10에 따라 수득된 생성물을 주사전자현미경 및 원소 분석기(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS)로 측정한 결과를 나타낸 데이터이다.

도 17은 실시예 10에 따른 생성물을 X-선회절분석법으로 측정한 스펙트럼이다.

도 18은 실시예 11에 따라 제조된 지르코늄 금속을 X-선회절분석법으로 측정한 스펙트럼이다.

도 19는 실시예 11에 따라 제조된 Zr 금속을 글로우방전질량분석법(Glow Discharge Mass Spectrometry: GDMS)으로 측정한 데이터이다.

도 20은 실시예 12에 따라 제조된 Cu-Zr계 금속의 이미지이다.

도 21은 실시예 12에 따라 제조된 Cu-Zr계 금속을 주사전자현미경 및 원소 분석기(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS)로 측정한 결과를 나타낸 데이터이다.

도 22는 실시예 12에 따라 제조된 Cu-Zr계 금속을 X-선회절분석법으로 측정한 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 지르코늄계 금속의 제조 시스템을 상세히 설명한다.
- [0041] 본 발명에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0042] 또한 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0043] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0045] 본 발명은 지르코늄계 금속의 제조 시스템에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 도 1에서와 같이 지르코늄계 금속의 제조를 위해 수반되는 다양한 공정들을 일련의 공정으로 통합 및 적용하고, 각 공정들이 재순환될 수 있도록 시스템화함으로써, 경제적이고 효율적이면서도 고순도의 지르코늄계 금속의 제조가 가능한 시스템을 제공하는 것이다.
- [0046] 따라서 본 발명은 Zr 함유 산용액 이용 Ba-Zr-F계 전해질 제조 공정, Ba₂ZrF₈ 분리 공정 및/또는 전해질련 공정을 포함하는 것으로 크게 3 공정으로 구분될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 공정인 Zr 함유 산용액 이용 Ba-Zr-F계 전해질 제조 공정은 Zr 함유 산용액에 BaF₂를 환원제로 사용하여 Ba₂ZrF₈을 제조하는 단계를 포함한다. 구체적으로, Zr 함유 산용액 이용 Ba-Zr-F계 전해질 제조 공정인 Ba₂ZrF₈의 제조 방법은 a) Zr 함유 산용액을 BaF₂로 환원 및 Ba₂ZrF₈으로 침전하는 단계 및 b) 상기 a) 단계에서 침전된 Ba₂ZrF₈을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 Zr 함유 산용액은 Zr 또는 Zr계 화합물을 포함하는 산용액을 의미하며, 경제적인 측면 및 친환경적인 측면에서 바람직하게는 산세폐액(Pickling solution)일 수 있다. 구체적인 일 예로, Zr 함유 산용액은 사불화지르코늄(ZrF₄) 등의 Zr계 화합물과 질산, 염산, 불산 등의 산을 포함할 수 있다. 또한 상기 Zr 함유 산용액의 일 예로, Hf이 제거된 지르코니아를 산용액으로 용해시켜 제조된 산용액일 수 있다. 이때 Zr 함유 산용액은 Zr 또는 Zr계 화합물을 0.01~15 중량%, 구체적으로 0.1~10 중량%로 포함할 수 있으나, 소량 또는 과량 포함하여도 무방하므로 이에 제한되지 않는다.
- [0049] 일반적으로, 원자로용 연료 어셈블리, 특히 경수 원자로용 연료 어셈블리는 지르코늄 관 또는 지르코늄 합금관으로 이루어진 종방향가이드 관과 횡방향 스페이스 그리드를 포함하는 골격을 가지는 다발형태의 상호 평행 연료 봉으로 구성된다. 이러한 복수개의 지르코늄 관 또는 지르코늄 합금관을 제조하는 데에는 연속적인 냉간 압연 공정과 이후 각각의 열 어닐링 공정이 필요하며, 각각의 공정 사이에는 탈기 및 화학적 산세 공정 등이 필수적으로 수행된다. 따라서 상기 산세 공정 등에 의해 공정 후 회수되는 산세폐액은 불화수소산, 물, 질산 등을 포함하며, 특히 공정 중 반응하여 생성되는 ZrF₄ 등의 Zr계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 a) 단계는 Zr 함유 산용액에 BaF₂를 투입하고 환원반응을 유도하여 Ba₂ZrF₈을 침전시키는 단계이다. 이때 Zr 함유 산용액과 BaF₂의 혼합비는 Ba₂ZrF₈이 합성될 수 있을 정도라면 제한되지 않으며, 예컨대 Zr 함유 산용액 100 중량부에 대하여 0.5~30 중량부인 것일 수 있다.
- [0051] 상기 b) 단계는 상기 a) 단계에서 합성된 Ba₂ZrF₈을 수득하는 단계로, 예컨대 여과 방법, 여과 후 건조 방법 등을 통하여 a) 단계에서 수득된 생성물을 여액과 Ba₂ZrF₈으로 분리하여 Ba₂ZrF₈을 수득하는 단계를 포함할 수 있다. 분리된 Ba₂ZrF₈을 건조할 경우, 건조온도 및 건조시간은 제한되지 않으며, 예컨대 20~120℃ 및 1~20시간

간일 수 있다.

[0052] 바람직한 일 예에 있어서, 상기 BaF_2 의 평균입경은 $0.1\sim 50\ \mu m$, 바람직하게는 $0.1\sim 10\ \mu m$, 보다 바람직하게는 $0.1\sim 1\ \mu m$ 일 수 있다. 이를 만족할 경우, Ba, Zr 및 F의 반응율을 현저히 증가시킬 수 있어, 합성되는 Ba_2ZrF_8 의 수율이 현저히 증가할 뿐만 아니라, 특히 반응하지 못한 Ba 및 Zr 등의 미반응물의 농도가 극히 감소됨으로써 매우 순도가 높은 Ba_2ZrF_8 을 수득할 수 있다.

[0053] 따라서 상기 BaF_2 의 평균입경이 $0.1\sim 50\ \mu m$, 바람직하게는 $0.1\sim 10\ \mu m$, 보다 바람직하게는 $0.1\sim 1\ \mu m$ 을 만족할 경우, 상기 b) 단계에서 수득된 Ba_2ZrF_8 의 순도는 99.98% 이상일 수 있다. 특히 상기 평균입경을 만족하는 BaF_2 가 환원제로 사용될 경우, NaF가 환원제로 사용되는 경우와 대비하여 매우 높은 순도의 Ba_2ZrF_8 을 높은 수율로 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 평균입경을 만족하는 BaF_2 가 사용되는 경우는 상기 a) 단계에서 반응하지 않고 불순물로서 산과 반응하여 잔류할 수 있는 Ba(Na) 등의 불순물의 농도가 NaF가 사용되는 경우보다 10 배 이상 감소되는 현저한 효과가 있다.

[0054] 이렇게 제조된 Ba_2ZrF_8 은 예컨대 $10\sim 500\ nm$ 범위의 평균직경을 가질 수 있다. 또한 Ba_2ZrF_8 은 다양한 형태로 존재할 수 있으며, 예컨대 상기 평균직경을 가지는 다수의 입자들이 합일되어 폴리-미소결정 형태로 존재할 수 있다.

[0055] 상술한 Ba_2ZrF_8 의 제조 방법을 통해 Zr 함유 산용액으로부터 Ba_2ZrF_8 을 제조할 수 있으며, 상기 Ba_2ZrF_8 은 지르코늄계 금속의 제조에 사용될 수 있다.

[0056] 즉, 본 발명의 지르코늄계 금속의 제조 방법은 Ba-Zr-F계 전해질을 전해하여 음극으로 지르코늄계 금속을 환원 및 석출하는 단계를 포함하는 전해제련 공정을 포함할 수 있다. 이때 상기 Ba-Zr-F계 전해질은 a) Zr 함유 산용액을 BaF_2 로 환원하여 Ba_2ZrF_8 으로 침전하는 단계 및 b) 상기 a) 단계에서 침전된 Ba_2ZrF_8 을 수득하는 단계를 포함하여 제조되는 Ba_2ZrF_8 일 수 있다.

[0057] 상기 지르코늄계 금속의 제조 방법은 Ba-Zr-F계 화합물을 전해질로 하여 전해제련함으로써, 음극으로 지르코늄계 금속을 환원 및 석출하는 방법이다. 따라서 상기 지르코늄계 금속의 제조 방법은 Ba_2ZrF_8 을 전해질로 사용하기 위해 Ba_2ZrF_8 의 용융점 이상의 온도로 가열하여 전해제련하는 단계를 포함하므로, 이를 위한 많은 에너지를 필요로 한다.

[0058] 한편, Ba_2ZrF_8 이 $1031^\circ C$ 의 용융점을 가지는 반면 $BaZrF_6$ 는 $765^\circ C$ 의 낮은 용융점을 가진다. 따라서 상기 $BaZrF_6$ 를 합성하는 단계에서 Ba_2ZrF_8 으로부터 전환된 $BaZrF_6$ 를 전해질로 하여 지르코늄계 금속을 제조할 경우, 전해제련 공정 시 소비되는 에너지를 최소화할 수 있고, 공정 효율을 현저히 증가시킬 수 있다. 또한 전해제련 공정 시 사용되는 장비의 고온 부식, 열 피로 파괴를 최소화할 수 있다.

[0059] 이에, 에너지 효율의 극대화를 위한 보다 바람직한 일 예로, 지르코늄계 금속의 제조 방법은 Ba_2ZrF_8 과 ZrF_4 를 혼합하고 가열하여 $BaZrF_6$ 를 합성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0060] 상세하게, 상기 $BaZrF_6$ 를 합성하는 단계에서 합성되는 $BaZrF_6$ 는 ZrF_4 와 Ba_2ZrF_8 을 반응로에 투입하고 가열하여 합성되는 것일 수 있다. 이때 가열온도는 $BaZrF_6$ 가 합성될 수 있을 정도라면 제한되지 않으며, 예컨대 $700\sim 900^\circ C$, 구체적으로 $750\sim 850^\circ C$ 일 수 있다. 이때 반응 분위기는 부생성물의 생성을 최소화하기 위한 측면에서 아르곤, 질소 등의 불활성 분위기인 것이 좋다. 또한 $BaZrF_6$ 를 합성하는 단계는 반응로가 밀봉된 상태에서 합성이 수행될 수 있다. 구체적으로, ZrF_4 는 $1,000^\circ C$ 에서 온도에서 $5.29\times 10^{-1}\ atm$ 의 낮은 증기압 상태이므로, 이를 고려하여 밀봉 상태의 반응로에서 $BaZrF_6$ 가 합성되는 것이 높을 수율을 보장할 수 있다. 또한 상기 ZrF_4 는 원활한 반응을 위해 파쇄 단계 등을 거쳐 $1\sim 100\ \mu m$ 크기를 가지는 것이 좋다.

[0061] 또한 $BaZrF_6$ 의 합성 시, Ba_2ZrF_8 과 ZrF_4 의 혼합비는 $BaZrF_6$ 가 합성될 수 있을 정도라면 제한되지 않으며, 예컨대 $Ba_2ZrF_8:ZrF_4$ 의 몰비가 $1:0.5\sim 2$, 바람직하게는 $1:1\sim 1.5$ 인 것일 수 있으며, 바람직한 일 실시예로

1:1일 수 있다. 또한 공정효율 측면에서 Ba_2ZrF_8 이 ZrF_4 보다 더 낮은 몰비로 혼합되는 것이 혼합물의 용융온도가 상대적으로 더 낮아지게 되어 바람직하다.

[0062] 상기 $BaZrF_6$ 를 합성하는 단계에서 사용되는 ZrF_4 는 다양한 경로로부터 제조되는 ZrF_4 이어도 무방하나, 공정 효율을 극대화하기 위해 후술하는 c) Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 포함하는 Ba_2ZrF_8 분리 공정로부터 수득된 ZrF_4 인 것이 바람직하다. 이는 상기 c) 단계에서 ZrF_4 와 함께 분리되어 수득되는 BaF_2 도 상술한 a) 단계에서 다시 사용될 수 있기 때문이다. 따라서 상기 c) 단계로부터 수득되는 BaF_2 는 상기 a) 단계에서의 BaF_2 로 다시 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 상기 c) 단계에서 분리 및 수득되는 ZrF_4 도 상기 $BaZrF_6$ 를 합성하는 단계의 ZrF_4 로 사용될 수 있으므로, 공정 효율이 보다 극대화될 수 있다.

[0063] 따라서 본 발명의 지르코늄계 금속의 제조 방법은 상기 a) 단계 및 b) 단계와 함께, c) Ba_2ZrF_8 을 BaF_2 및 ZrF_4 로 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 특히 상기 c) 단계의 Ba_2ZrF_8 는 상기 BaF_2 를 이용하여 지르코늄계 금속의 제조에 사용되는 Ba-Zr-F계 화합물의 제조 방법에서 제조되는 Ba_2ZrF_8 으로부터 사용될 수 있어, 공정 효율을 현저히 증가시킬 수 있다.

[0064] 구체적으로, 상기 c) 단계는 Ba_2ZrF_8 을 반응로에 투입하고 가열하여 상기 반응로 내 하부 공간에 형성되는 BaF_2 및 상기 공간 외부에 응축되어 형성되는 ZrF_4 로서 분리되는 단계를 포함할 수 있다. 상기 분리되는 단계는 Ba_2ZrF_8 을 반응로에 투입하고 가열하여 BaF_2 와 ZrF_4 로 상분리되는 단계이다.

[0065] 상기 c) 단계의 가열온도는 Ba_2ZrF_8 이 용융되어 BaF_2 와 ZrF_4 로 존재할 수 있을 측면에서 1,000~1,200℃ 일 수 있다.

[0066] 바람직한 일 예에 있어서, 상기 c) 단계의 가열온도는 1,000~1,150℃, 보다 바람직하게는 1,000~1,100℃일 수 있으며, 이를 만족할 경우, BaF_2 와 ZrF_4 가 극히 높은 순도로 각각 구분되어 선택적으로 분리될 수 있다. 상세하게, Ba_2ZrF_8 은 용융점 이상의 온도에서 BaF_2 와 ZrF_4 가 혼재하며, BaF_2 는 액상(용융상태)으로 반응로 내 하부 공간에 형성되고 ZrF_4 는 기상(증기상)으로 반응로 내 상부 또는 상기 공간 외부에 형성됨에 따라, 이후 용융점 이하의 온도에서 BaF_2 는 반응로 내 하부에 형성되고, ZrF_4 는 반응로 내 상부 또는 상기 공간 외부에 응축되어 분리될 수 있다. 이때 가열온도가 1,150℃ 이상일 경우, ZrF_4 의 급속한 증발로 인한 기류 상승에 의해 증기상에 BaF_2 가 혼입되어 BaF_2 와 ZrF_4 의 분리가 어려울 수 있다. 반면, 가열온도가 1,000~1,150℃, 바람직하게는 1,000~1,100℃일 경우, BaF_2 와 ZrF_4 가 자동적으로 반응로 내부에서 각각 다른 공간으로 구분되어 분리될 수 있다.

[0067] 상기 c) 단계의 가열시간은 Ba_2ZrF_8 이 용융되어 BaF_2 와 ZrF_4 로 분리될 수 있을 정도라면 크게 제한되지 않으며, 예컨대 1~15 시간, 바람직하게는 5~13 시간, 보다 바람직하게는 5~11 시간일 수 있다. 이를 만족할 경우, 분리되어 수득되는 ZrF_4 의 수율이 현저히 증가할 수 있다.

[0068] 상술한 바와 같이, 상기 c) 단계의 분리는 ZrF_4 가 기상으로 액상의 BaF_2 와 분리되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 진공증류법에 의해 수행되는 것일 수 있다. 이때 반응로 내부는 진공에 근접한 상태, 바람직하게는 진공 상태일 수 있으며, 예컨대 10^{-5} ~ 10^{-1} torr의 압력인 상태일 수 있다.

[0069] 또한 상기 c) 단계에서 Ba_2ZrF_8 의 용융점 이상의 온도에서는 ZrF_4 가 기상으로 존재하므로, c) 단계는 기상의 ZrF_4 를 응축하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 기상의 ZrF_4 는 증기 응축기에서 고상의 ZrF_4 분말로 수득될 수 있다. 응축기 내에서의 온도는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 25~300℃, 구체적으로 50~200℃ 보다 구체적으로 75~150℃일 수 있다.

[0070] 상기 c) 단계의 반응로는 제한되지 않고 다양한 것들이 사용될 수 있으나, 효과적인 분리를 위해서 다음의 반응로가 사용되는 것이 좋다. 바람직한 일 예에 있어서, 상기 반응로는, 반응로 내 하부에 구비되고, Ba_2ZrF_8 이 장입되도록 형성된 상기 공간인 용기부(12); 및 상기 용기부(12) 외부에 형성되어 ZrF_4 가 분리되어 포

획되는 포획부(11);를 포함할 수 있다. 상기 용기부에서 Ba_2ZrF_8 의 용융이 진행될 때, 용기부에서 BaF_2 가 용융되는 동시에 ZrF_4 는 기상으로 상승하게 된다. 따라서 BaF_2 는 용기부에 액상에서 이후 고상으로 응고되어 잔존하며, ZrF_4 는 기상으로 용기부 외의 위치로 이동하고 이후 응축되어 분리되게 된다. 이에 따라 BaF_2 와 ZrF_4 는 상 차이에 의해 매우 높은 순도로 효과적으로 분리될 수 있다.

[0071] 구체적으로, 상기 반응로는 반응로 내 하부 공간에 구비되어 용융점 이상의 온도에서 ZrF_4 와 분리되어 BaF_2 가 잔존하여 형성되는 용기부(12); 및 ZrF_4 가 기상으로 상승하고 응축되어 ZrF_4 가 형성되는 상기 용기부(12)를 제외한 공간인 포획부(11);를 포함할 수 있다. 이때 상기 용기부(12)는 고상의 Ba_2ZrF_8 이 장입될 수 있는 공간을 포함하며, 용융점 이상의 온도에서 ZrF_4 가 기상으로 상승되어 분리될 수 있도록 용기부(12) 상단과 반응로 상면이 이격되어 형성된다. 이의 이격거리는 용기부(12)에 장입된 Ba_2ZrF_8 이 BaF_2 및 ZrF_4 로 상변환하여 기상의 ZrF_4 가 상기 공간 외부로 이동될 수 있을 정도라면 무방하다. 상기 반응로의 재질로는 BaF_2 및 ZrF_4 와 부반응하지 않는 것이 좋으며, 예컨대 니켈을 주성분으로 하는 재질일 수 있다. 구체적으로, 상기 반응로에 포함되는 용기부로 니켈을 주성분으로서 제조된 니켈 도가니가 예시될 수 있다.

[0072] 상술한 바와 같이 지르코늄계 금속의 제조 방법은 Ba_2ZrF_8 또는 $BaZrF_6$ 등의 Ba-Zr-F계 화합물을 전해질로 하여 전해제련함으로써, 음극으로 지르코늄계 금속을 환원 및 석출하는 단계를 포함하는 전해제련 공정을 포함할 수 있다. 이렇게 석출된 지르코늄계 금속은 고순도의 지르코늄 금속 또는 구리-지르코늄 합금일 수 있다. 상기 전해제련은 도 14에 도시된 바와 같은 전해환원법을 이용할 수 있으며, 음극에서 지르코늄 이온이 전자를 받아 환원되어 지르코늄 금속 또는 구리-지르코늄 합금 형태로 석출되는 원리로 수행될 수 있다.

[0073] 상기 전해제련 공정 시 사용되는 양극은 전해질과 화학반응이 없는 은(Ag), 염화은($AgCl$), 텅스텐, 백금, 탄소 전극인 것이 높은 순도의 지르코늄계 금속의 제조를 위해서 바람직하다.

[0074] 상기 음극은 지르코늄계 전극 또는 전해질과 반응도가 높은 구리계 전극이 사용될 수 있다.

[0075] 구체적인 일 예로, 지르코늄계 금속의 제조 방법으로서, 상기 음극은 지르코늄계 금속 전극일 수 있으며, 상기 환원 및 석출되는 지르코늄계 금속은 Zr 금속일 수 있다. 따라서 지르코늄계 금속이 상기 지르코늄계 음극으로 환원 및 석출됨으로서, 고순도의 지르코늄계 금속을 수득할 수 있다.

[0076] 또한 구체적인 일 예로, 구리-지르코늄 합금의 제조 방법으로서, 상기 음극은 구리계 금속 전극일 수 있으며, 상기 환원 및 석출되는 지르코늄계 금속은 Cu-Zr계 합금일 수 있다. 즉, 구리계 음극과 지르코늄이온이 함께 반응하여 상기 음극에 Cu-Zr계 합금이 상기 음극으로 환원 및 석출될 수 있다. 석출된 Cu-Zr계 합금은 구체적으로 $CuZr$, $CuZr_2$, Cu_5Zr , Cu_8Zr_3 , $Cu_{10}Zr_7$ 및 $Cu_{51}Zr_{14}$ 등에서 선택되는 조성의 Cu-Zr계 화합물을 하나 또는 둘 이상 포함할 수 있다.

[0077] 특히 상기 방법으로 Cu-Zr계 합금이 제조될 경우, 10~25 중량%의 Cu-Zr계 합금이 제조될 수 있어, 지르코늄을 고농도로 함유한 Cu-Zr계 합금의 제조가 가능한 효과가 있다.

[0078] 전해제련 공정 시 전류, 전압 등의 공정 조건은 통상의 기술자가 요구에 따라 적절히 채택하여 조절할 수 있으므로 제한되지 않으나, 높은 환원을 측면에서 1.17 V 이상의 환원 전위에서 환원이 진행될 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

[0079] 상술한 바와 같이, 전해제련 공정을 통해 지르코늄계 금속을 포함하는 생성물을 수득할 수 있으나, 상기 생성물은 지르코늄계 금속과 함께 용융염 형태의 전해질을 포함할 수 있다.

[0080] 따라서 상기 전해제련 공정은 전해제련 이후에 음극으로 석출된 생성물을 지르코늄계 금속과 용융염을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계의 일 예로, 증류법을 이용하여 지르코늄계 금속과 용융염을 분리하는 단계가 있다. 구체적으로, 진공증류장치 등을 이용할 수 있으며, 생성물 중 용융염이 증류될 수 있을 정도의 온도, 예컨대 700~1,200℃로 가열하는 과정을 포함할 수 있다. 이때 10^{-5} ~ 10^{-2} torr의 압력에서 1~20 시간 동안 증류가 수행될 수 있다. 하지만 이는 바람직한 일 예로서 설명한 것일 뿐, 이에 본 발명이 제한되지 않음은 물론이다.

[0082] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0084] 사불화지르코늄(ZrF_4)을 포함하는 산세폐액 1,000 g을 반응기에 넣고 23℃에서 2 분 동안 교반한 후, 평균입경이 1 μm 인 BaF_2 50 g을 투입하고 10 분 동안 교반하였으며, 교반이 진행되는 동안 흰색 고체의 침전이 발생되었다. 반응이 완결된 후 침전된 화합물을 필터하고, 상기 화합물을 100℃에서 10 시간 동안 건조하여 최종 화합물을 수득하였다. 또한 상기 필터 시 분리된 잔존 불순물을 함유하는 여액을 건조하여 수득하였다.

[0085] 상기 최종 화합물과 여액 내 함유 불순물의 입자 구조를 확인하기 위해, 주사전자현미경, 엑스-레이 회절 및 입도분석을 진행하였다.

[0086] 그 결과, 도 2에서와 같이, 상기 최종 화합물은 20 μm 의 평균크기를 갖는 폴리-미소결정 형태를 가지며, Ba_2ZrF_8 에 해당하는 특성 피크만을 가져 Ba_2ZrF_8 임을 확인하였다. 또한 도 3에서와 같이, 여액 내 잔존하는 불순물은 폴리-미소 결정 형태를 가지며, Sn, Zr, F, O에 해당하는 특성 피크를 가짐을 확인하였다.

[0087] [비교예 1]

[0088] 실시예 1에서 BaF_2 대신 NaF를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실시예 2

[0089] 실시예 1에서 평균입경이 1 μm 인 BaF_2 대신 평균입경이 45 μm 인 BaF_2 및 평균입경이 120 μm 인 BaF_2 를 각각 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 각각 수행하였다.

[0090] 또한 BaF_2 의 입자 크기에 따른 여액 내 함유된 불순물의 함량을 분석하기 위해, 실시예 1의 평균입경이 1 μm 인 BaF_2 인 경우, 상기 평균입경이 45 μm 인 BaF_2 의 경우 및 상기 평균입경이 120 μm 인 BaF_2 의 경우로부터 수득된 각각의 여액에 대한 유도결합플라즈마 분광분석(ICP-OES)을 진행하였다.

[0091] 그 결과 도 4에서와 같이, 실시예 1의 평균입경이 1 μm (0.1~10 μm)인 BaF_2 의 경우 및 평균입경이 45 μm (1~45 μm)인 BaF_2 의 경우는 불순물 및 환원제의 농도가 매우 낮음을 확인하였으며, 평균입경이 120 μm (120 μm 이상)인 BaF_2 의 경우는 상대적으로 불순물 및 환원제의 농도가 높음을 확인하였다. 이는 BaF_2 의 입도가 감소함에 따라 비표면적이 증가해 산세폐액 내 Zr과의 반응성이 증가하는 것에 따른 것으로 판단된다. 즉, BaF_2 입도가 커지면 반응에 참여하지 못한 바륨(Ba)이 여액 내 존재하는 질산 등의 산과 결합하여 질산바륨(BaNO_3) 등을 형성하므로, 보다 낮은 비표면적을 갖는 BaF_2 입자가 사용된 경우가 보다 높은 순도 및 수율을 가짐을 알 수 있다.

[0092] 특히 평균입경이 45 μm 이하인 BaF_2 를 사용한 실시예 1 및 실시예 2의 여액은 반응하지 않은 Ba의 농도가 250 ppm 이하로 매우 낮은 수준인 반면, NaF를 사용한 비교예 1의 여액은 질산나트륨(NaNO_3) 등으로 전환될 수 있는 Na의 농도가 10,000 ppm 이상으로 매우 높은 수준이었다.

[0093] 따라서 BaF_2 가 NaF보다 환원제로서 반응율이 매우 높으며, Ba 또는 Na 등의 산과 반응할 수 있는 불순물의 발생을 최소화 할 수 있고, Zr의 반응 수율을 현저히 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

실시예 3

[0094] 도 5에서와 같이, 팔불화이바륨지르코늄(Ba_2ZrF_8) 80 g을 니켈도가니(12)에 채운 후 10^{-3} torr의 진공상태의 튜브(11)에 장입하여 1,000℃에서 10 시간동안 유지하였다. 이후 니켈도가니에 남은 고상의 잔존물(BaF_2) 50.73 g과 튜브의 외벽에 생성된 분말(ZrF_4) 3.89 g을 수득하였다.

[0095] 상기 잔존물 및 상기 분말의 성분을 분석하기 위해, 주사전자현미경 및 X-선 회절 분석법을 이용하여 측정하였다.

[0096] 그 결과, 상기 잔존물은 도 6로부터 폴리-미소 결정 형태를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 도 7의 X-

선 회절 분석 스펙트럼으로부터 이불화바륨(BaF_2)의 피크를 가짐을 확인할 수 있다. 또한 상기 분말은 도 8로부터 폴리-미소 형태를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 도 9의 X-선 회절 분석 스펙트럼으로부터 사불화지르코늄(ZrF_4) 및 불화옥시지르코늄 화합물($\text{Zr}_7\text{O}_{8.79}\text{F}_{9.71}$)의 피크를 가짐을 확인할 수 있다. 다만, 상기 도 9의 스펙트럼에서 삼불화알루미늄(AlF_3)의 피크도 일부 확인할 수 있는데, 이는 튜브의 재질이 산화알루미늄인 것에 기인한 것으로 판단된다.

[0097] 또한 상기 잔존물에 대한 무게 감소율을 측정하였으며, 이는 도 10에 도시되어 있다. 상기 무게 감소율은 (초기 Ba_2ZrF_8 내 BaF_2 의 이론적 중량)/(초기 Ba_2ZrF_8 의 중량)으로 정의된다.

실시예 4

[0098] 실시예 3에서 1,000℃ 대신 1,100℃에서 수행한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

실시예 5

[0099] 실시예 3에서 1,000℃ 대신 1,200℃에서 수행한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

실시예 6

[0100] 실시예 3에서 10 시간 대신 13 시간 동안 유지한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

실시예 7

[0101] 실시예 4에서 10 시간 대신 13 시간 동안 유지한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

실시예 8

[0102] 실시예 5에서 10 시간 대신 5 시간 동안 유지한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

실시예 9

[0103] 실시예 5에서 10 시간 대신 7 시간 동안 유지한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

[0104] 실시예 3 내지 실시예 9에서 수득된 상기 잔존물 및 상기 분말에 대하여 X-선회절분석법으로 측정된 결과, 1,200℃에서 수행된 실시예 5의 경우에는 BaF_2 와 ZrF_4 가 서로 선택적으로 분리되지 않았다. 이는 도 11로부터 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 높은 온도로 인해 ZrF_4 의 급속한 증발로 인한 기류 상승에 의해 증기상에 BaF_2 가 혼입에 의한 것에 기인하는 것으로 판단된다. 반면, 1,000℃ 및 1,100℃에서 수행한 실시예 3 및 실시예 4와 실시예 6 및 실시예 7의 경우는 도 7, 도 12에서와 같이, BaF_2 와 ZrF_4 가 서로 선택적으로 분리되어 각각 잔존물 및 분말에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, BaF_2 와 ZrF_4 를 선택적으로 분리하기 1,050~1,150℃, 보다 바람직하게는 1,000~1,100℃ 온도 범위에서 수행되어야 함을 알 수 있다.

[0105] 또한 수율 측면에 있어서, 도 10에서와 같이 13 시간 이하, 바람직하게는 11 시간 이하로 유지하는 것이 ZrF_4 의 높은 수율을 기대할 수 있어 좋다.

실시예 10

[0106] 실시예 1의 최종 화합물인 Ba_2ZrF_8 과 실시예 3의 외벽에 생성된 분말인 ZrF_4 를 1:1 몰비로 혼합하여 반응기에 투입하여 밀봉한 후, 아르곤 분위기에서 800℃로 가열하여 BaZrF_6 를 합성하였다.

[0107] 먼저 적절한 환원전위를 알아보기 위해, 상기 BaZrF_6 를 전해질로 사용하여 도 13에서와 같이 전해제련 장치를 이용하여 순환전류법으로 지르코늄 금속 함유 생성물의 제조 및 지르코늄의 산화 환원거동을 분석하였다. 이때 양극(기준전극)은 텅스텐이 사용되었으며, 음극(희생전극)은 흑연봉이 사용되었다. 그 결과, 도 14에서와 같이 0.84 V에서 $\text{Zr}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Zr}^{2+}$ 의 반응이 진행되었으나, -1.17 V에서는 $\text{Zr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zr}$ 의 반응이 진행되는 환원거동이 나타났다. 따라서 1.17 V 이상의 환원전위에서 전해제련을 실시하는 것이 바람직한 것으로 판

단된다.

- [0108] 상기 BaZrF_6 를 전해질로 사용하여 도 13에서와 같이 전해제련 장치를 이용하여 지르코늄 금속을 제조하였다. 이때 양극(기준전극)은 탄소봉이 사용되었으며, 음극(희생전극)은 지르코늄 금속 전극이 사용되었으며, 200 mA/cm^2 의 정전류로 전류를 인가하여 180 분 동안 지르코늄 전해제련 수행하였다.
- [0109] 전해제련하여 음극에 환원 석출된 생성물을 수득하여, 이를 도 16 및 도 17에서와 같이 원소 분석기(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS), 주사전자현미경 및 엑스-레이 회절 분석기를 이용하여 분석하였다.
- [0110] 그 결과, 상기 생성물은 금속은 도 16에서와 같이 평균 2~5 mm의 크기이었으며, 도 17에서와 같이 Zr 금속과 Ba_2ZrF_8 이 혼합되어 있음을 알 수 있다.

실시예 11

- [0111] 실시예 10에서 수득된 생성물을 분쇄하고, 진공증류장치 내 니켈도가니에 장입하여 염증류를 진행하여, Ba_2ZrF_8 등의 잔류 염이 제거된 지르코늄 금속을 수득하였다. 이때 진공증류는 아르곤 분위기 및 850°C 에서 10^{-3} torr의 압력으로 10 시간 동안 진행하였다.
- [0112] 상기 잔류 염이 제거된 지르코늄 금속을 원소 분석기(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS), 주사전자현미경 및 엑스-레이 회절 분석기를 이용하여 분석하였다. 이의 결과는 도 18에 도시되어 있다.
- [0113] 또한 상기 잔류 염이 제거된 지르코늄 금속을 아크 용해로에 장입하여 지르코늄 금속 잉곳을 제조하였으며, 상기 잉곳을 글로우방전질량 분석을 통해 잔존 불순물 분석을 수행하였다. 이의 결과는 도 19에 도시되어 있다.
- [0114] 그 결과, 도 18에서와 같이, 잔류 염이 제거된 지르코늄 금속은 지르코늄에 해당하는 특성피크만을 가짐을 확인하였다. 또한 도 19에서와 같이, 지르코늄 금속의 순도가 99.98 중량% 이상이었으며, 이는 원자로 피복관에 사용 가능한 기준인 ASTM-B349 기준을 충분히 상회하는 결과이다.

실시예 12

- [0115] 실시예 10에서 음극을 흑연봉 대신 구리 전극을 사용한 것을 제외하고, 또한 생성물을 분쇄하지 않고, 실시예 10과 동일하게 수행하였다.
- [0116] 그 결과, 도 20 및 도 22에서와 같이 Cu-Zr계 합금이 제조되었으며, 도 21에서와 같이 구리 내 지르코늄 함량이 15 ~ 17 중량%인 것을 확인하였다. 따라서 본 발명의 제조 방법으로 Cu-Zr계 합금을 제조할 경우, 합금 전체 중량 기준 지르코늄의 함량이 15 중량% 이상으로 매우 높은 Cu-Zr계 합금을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

부호의 설명

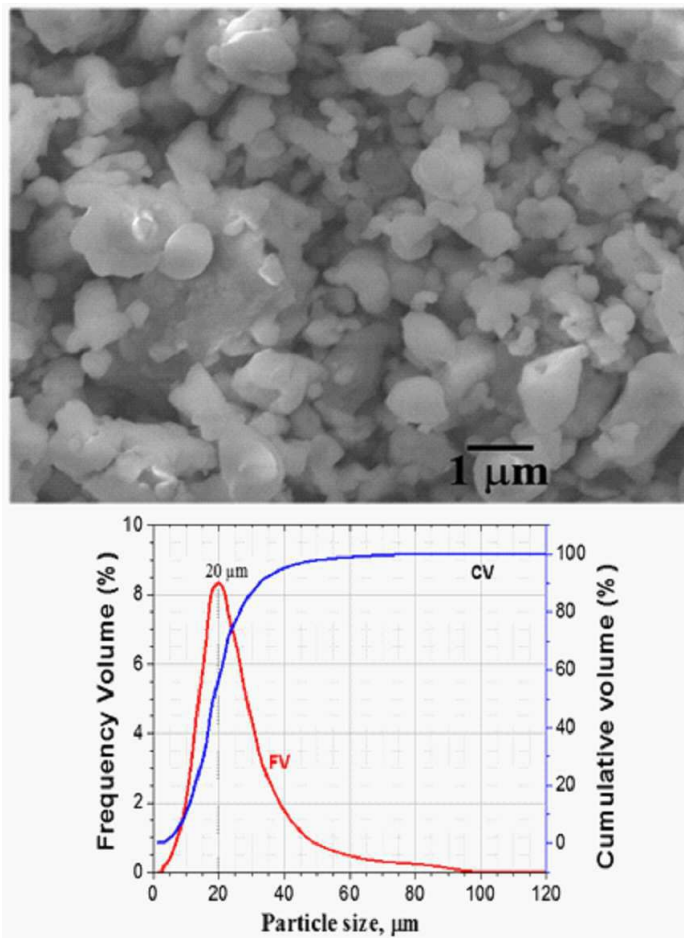
- [0118] 11 : 포획부
12 : 용기부
20 : 가열부

도면

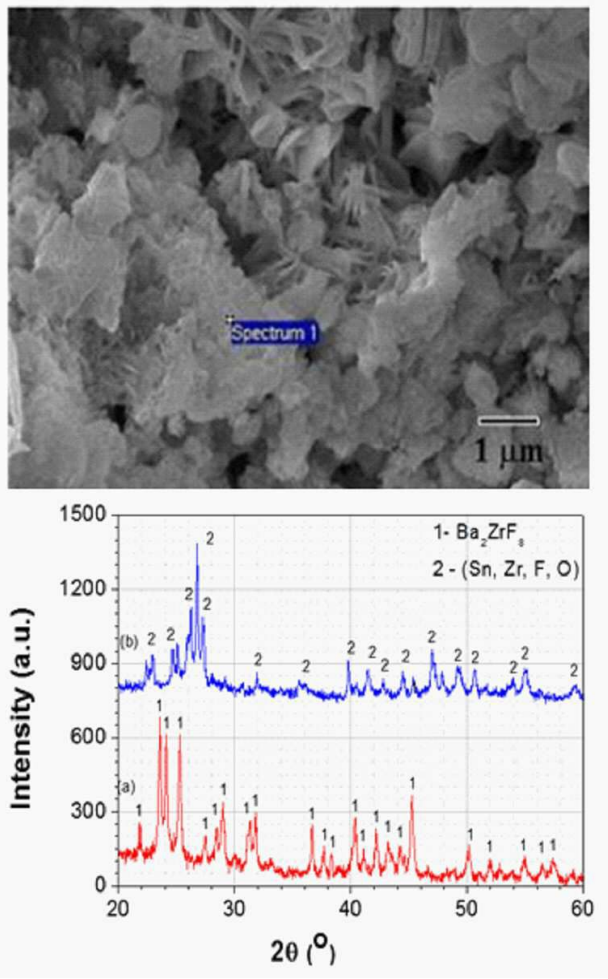
도면1



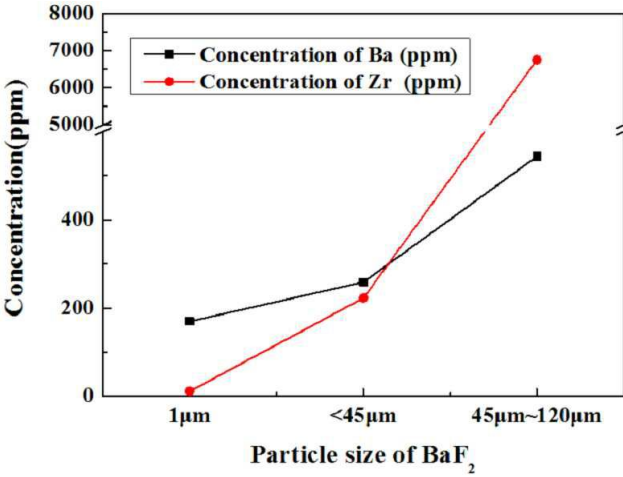
도면2



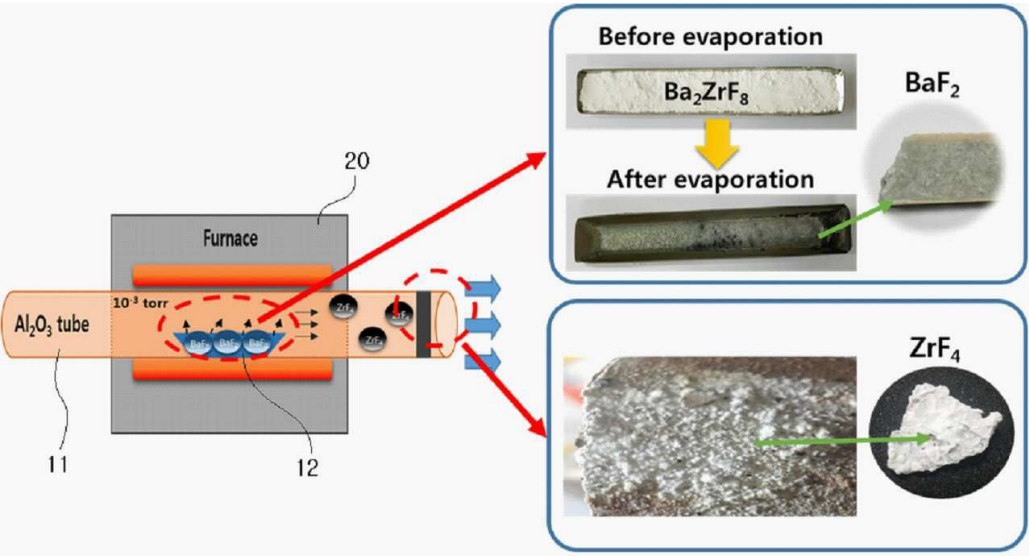
도면3



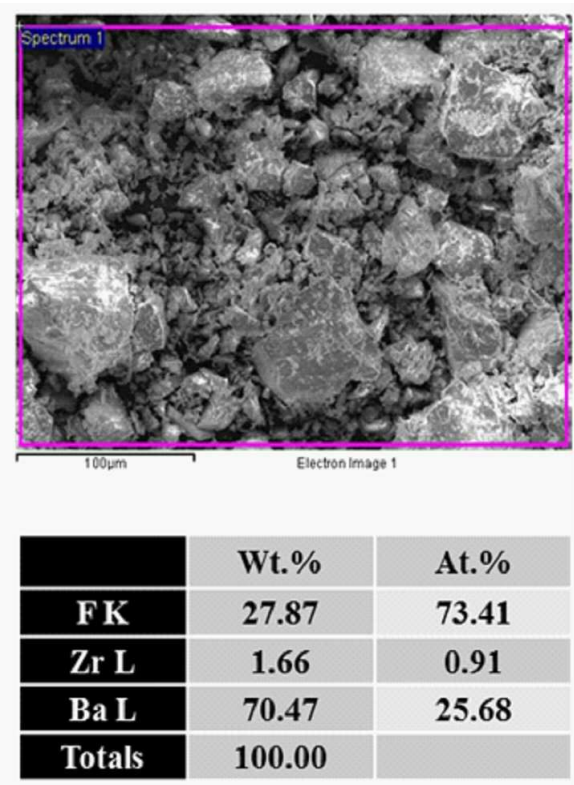
도면4



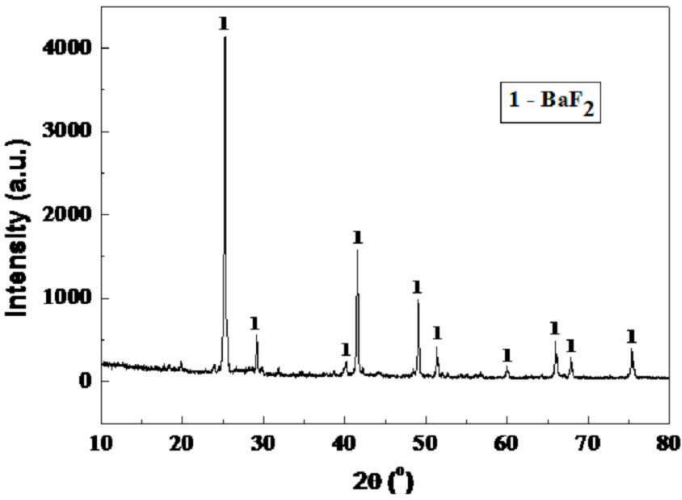
도면5



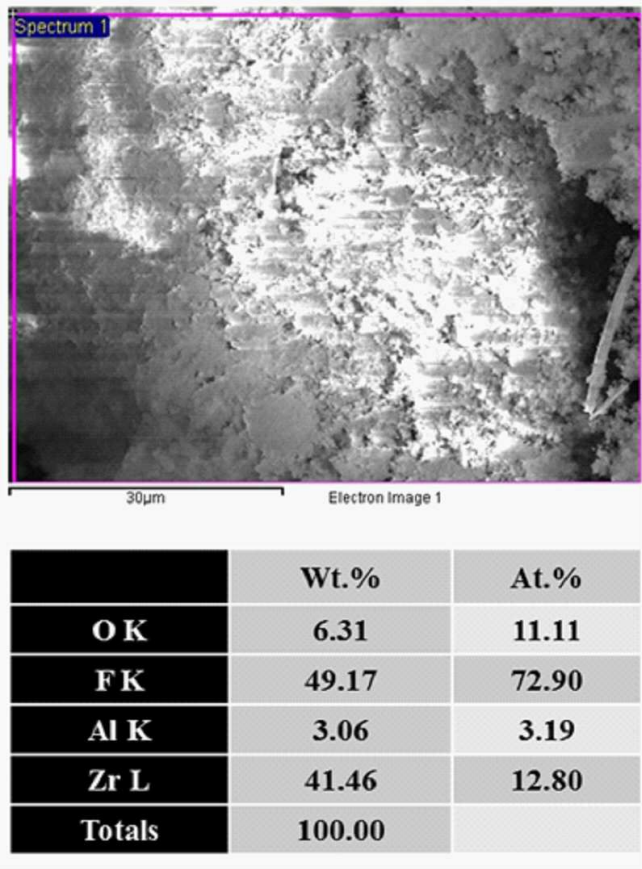
도면6



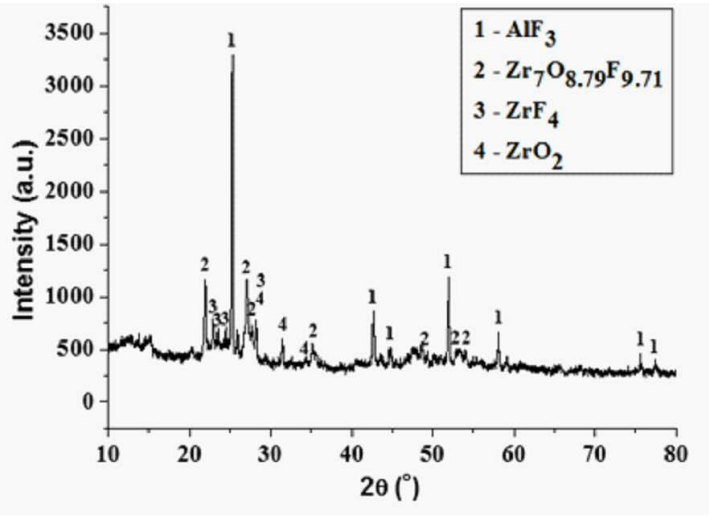
도면7



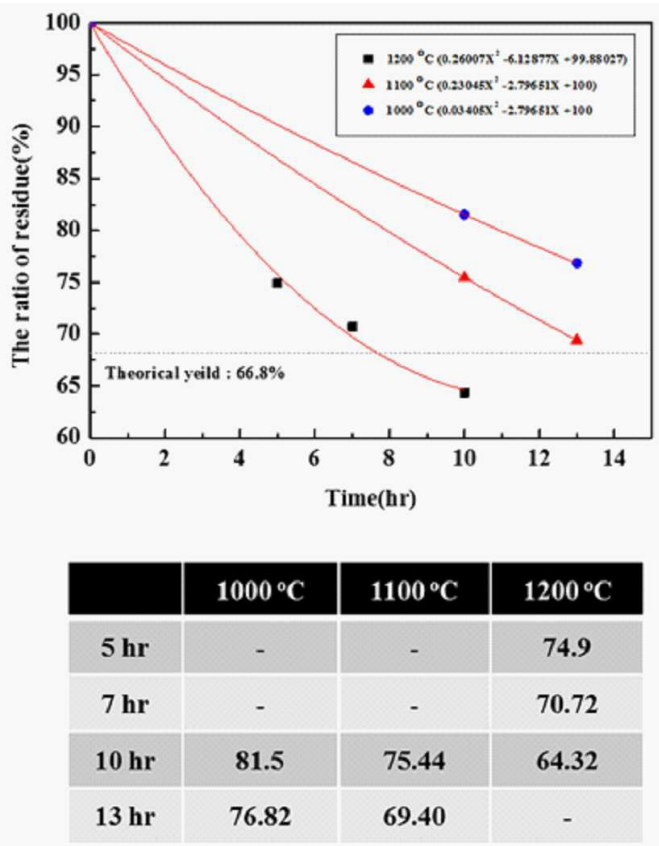
도면8



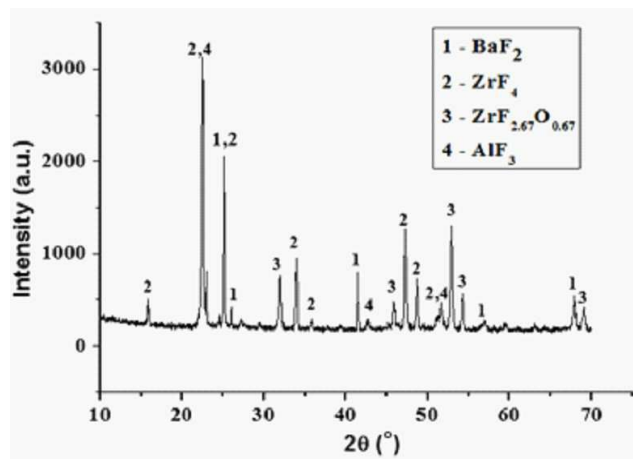
도면9



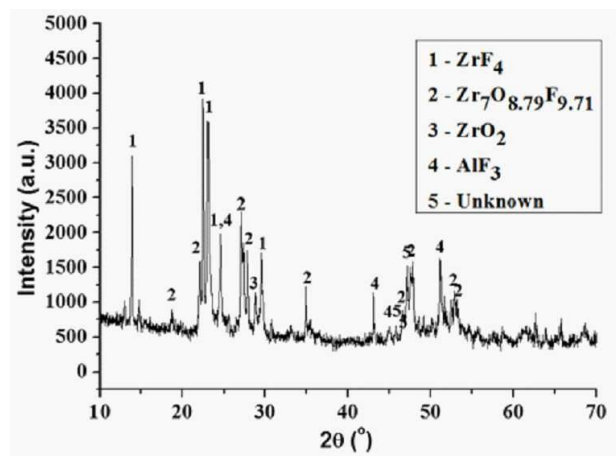
도면10



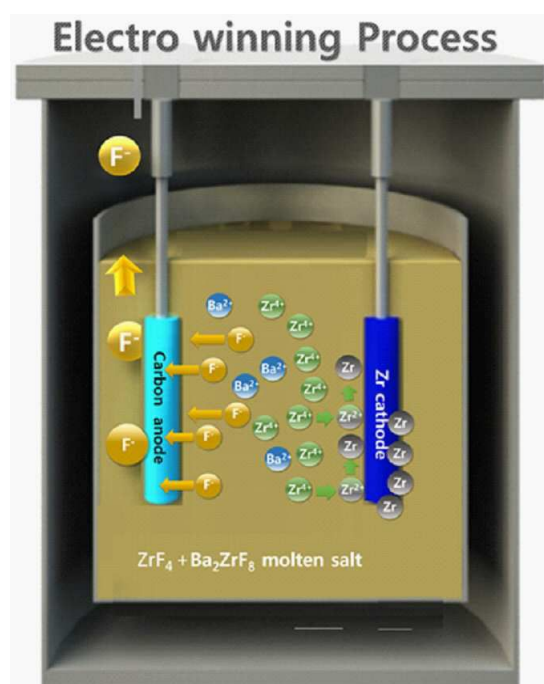
도면11



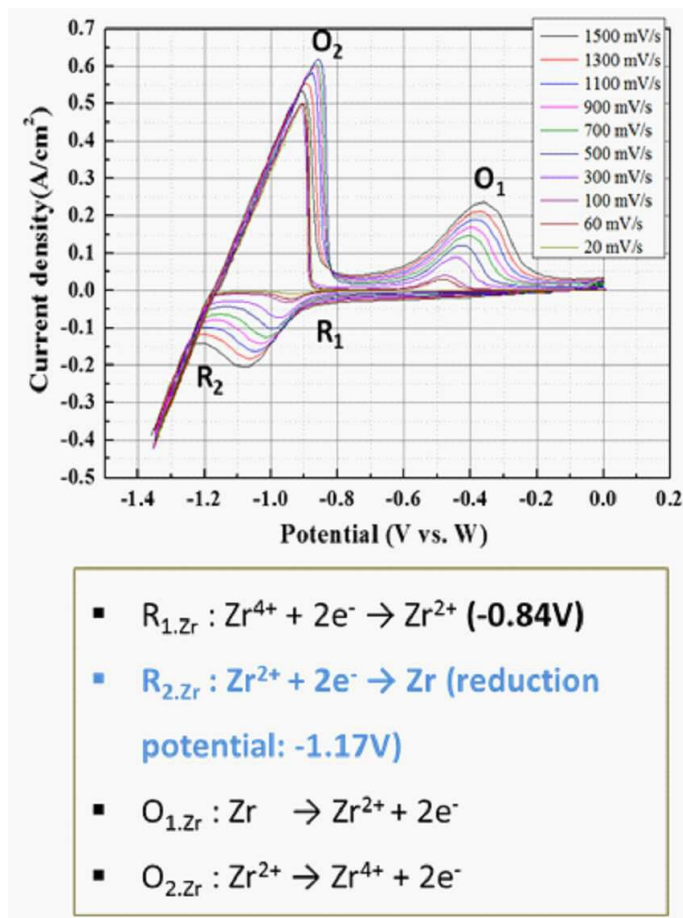
도면12



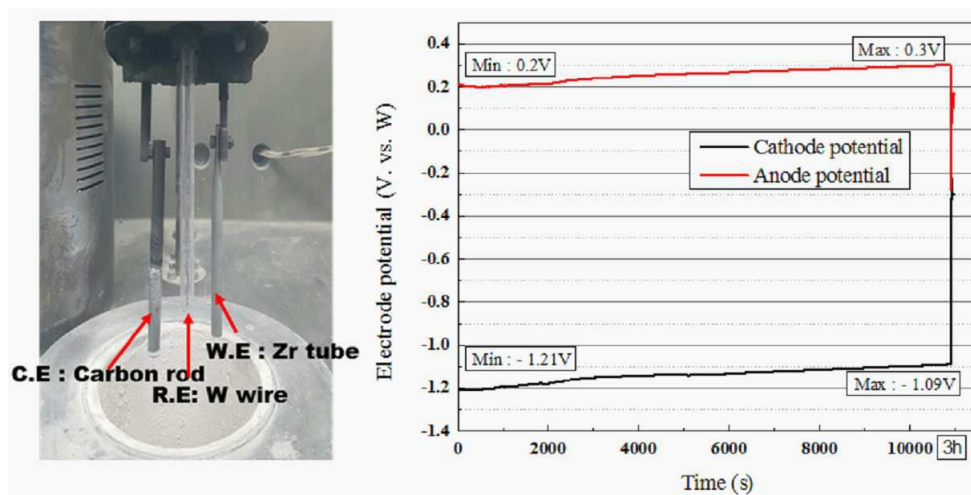
도면13



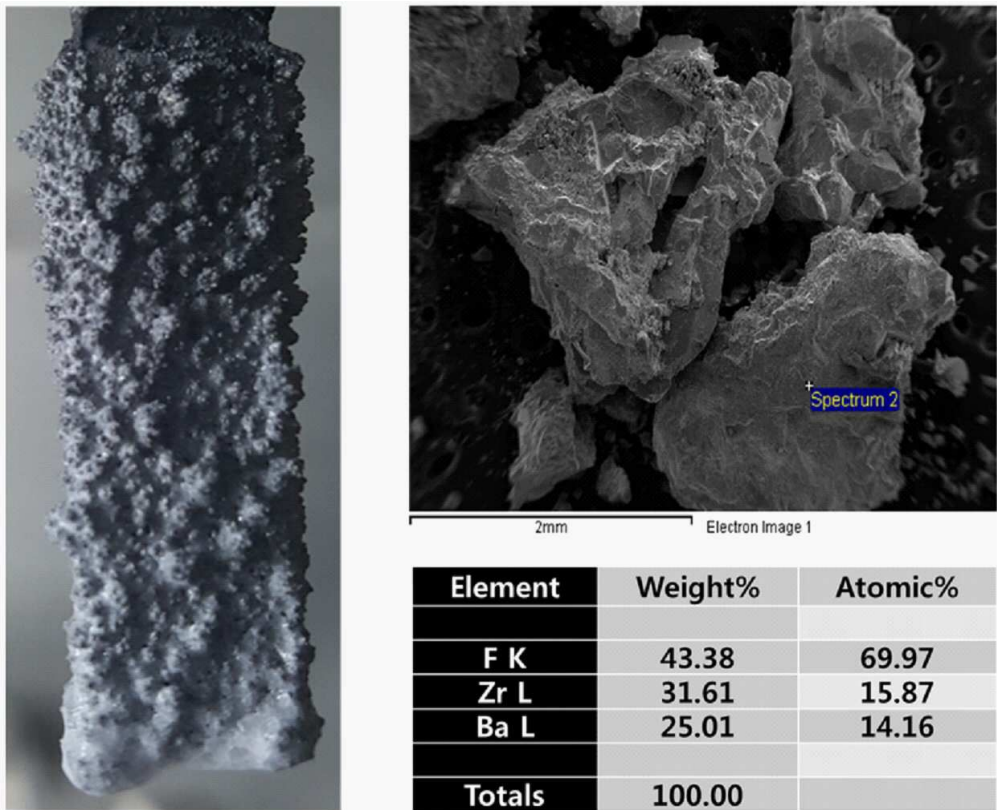
도면14



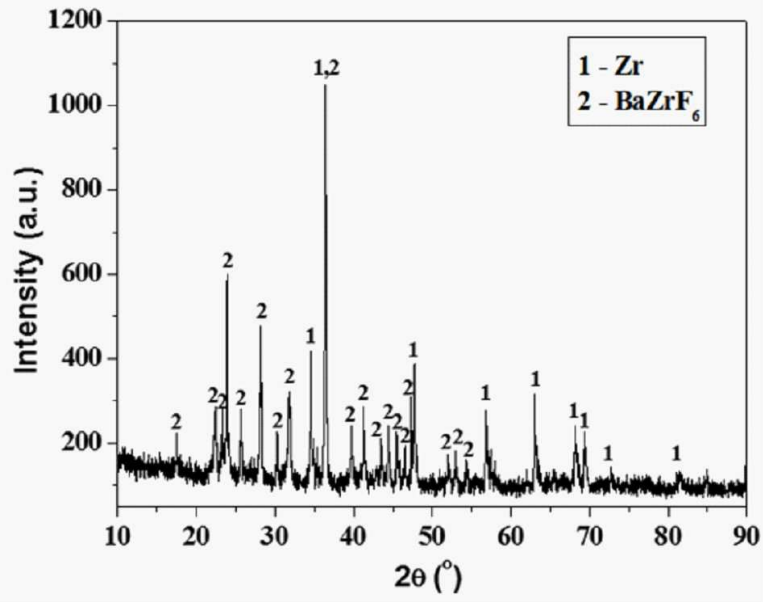
도면15



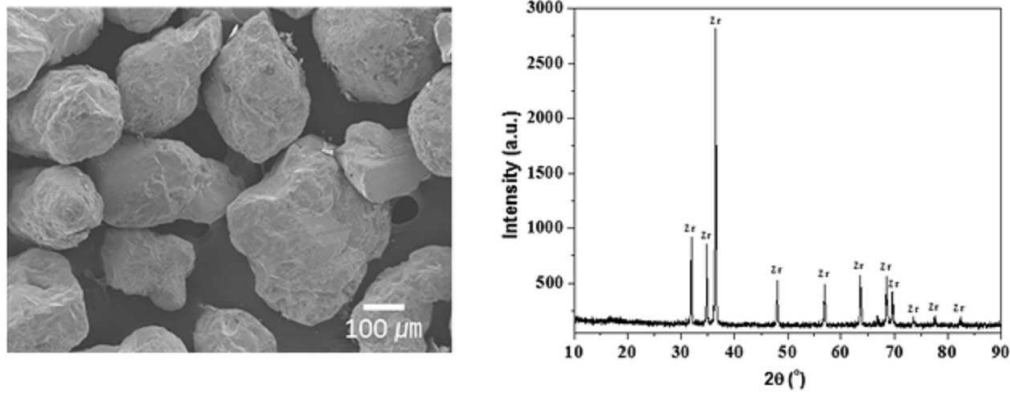
도면16



도면17



도면18



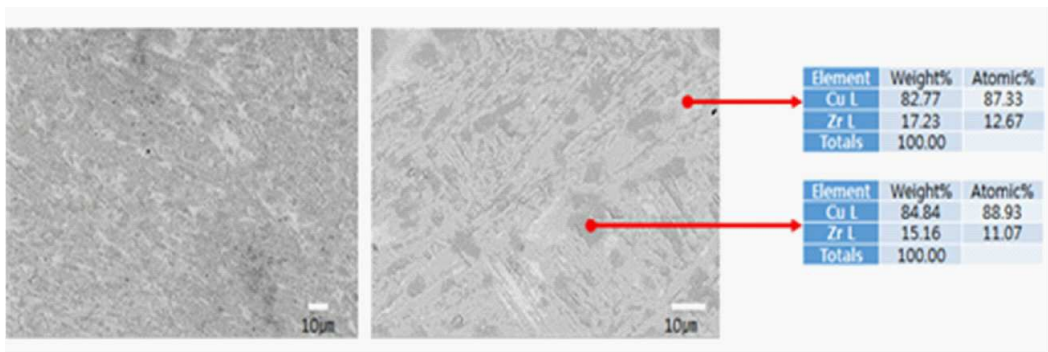
도면19

Element	Elemental composition (ppm)	Element	Elemental composition (ppm)
Zirconium (Zr)	999,876.61	Indium (In)	< 0.000
Lithium (Li)	< 0.001	Tin (Sn)	< 0.002
Beryllium (Be)	< 0.000	Antimony (Sb)	< 0.000
Boron (B)	< 0.001	Tellurium (Te)	< 0.001
Fluorine (F)	< 0.000	Iodine (I)	< 0.000
Sodium (Na)	< 0.000	Cesium (Cs)	< 0.000
Magnesium (Mg)	< 0.002	Barium (Ba)	< 0.002
Aluminum (Al)	< 0.000	Lanthanum (La)	< 0.000
Silicon (Si)	0.95	Cerium (Ce)	< 0.000
Phosphorus (P)	< 0.000	Praseodymium (Pr)	< 0.000
Sulphur (S)	< 0.002	Neodymium (Nd)	< 0.001
Chlorine (Cl)	< 0.000	Samarium (Sm)	< 0.001
Potassium (K)	< 0.000	Europium (Eu)	< 0.000
Calcium (Ca)	< 0.063	Gadolinium (Gd)	< 0.002
Vanadium (V)	< 0.000	Terbium (Tb)	< 0.000
Manganese (Mn)	< 0.000	Dysprosium (Dy)	< 0.001
Iron (Fe)	2.20	Holmium (Ho)	< 0.000
Cobalt (Co)	< 0.000	Erbium (Er)	< 0.000
Nickel (Ni)	6.27	Ytterbium (Yb)	< 0.002
Copper (Cu)	3.36	Lutetium (Lu)	< 0.000
Zinc (Zn)	< 0.002	Hafnium (Hf)	98.36
Gallium (Ga)	< 0.000	Tantalum (Ta)	< 0.000
Germanium (Ge)	< 0.002	Tungsten (W)	< 0.001
Arsenic (As)	< 0.000	Rhenium (Re)	< 0.000
Selenium (Se)	< 0.001	Osmium (Os)	< 0.001
Bromine (Br)	< 0.000	Iridium (Ir)	< 0.000
Rubidium (Rb)	< 0.000	Platinum (Pt)	11.27
Strontium (Sr)	< 0.000	Gold (Au)	< 0.000
Yttrium (Y)	< 0.000	Mercury (Hg)	< 0.003
Niobium (Nb)	< 0.000	Thallium (Tl)	< 0.000
Molybdenum (Mo)	< 0.000	Lead (Pb)	< 0.001
Ruthenium (Ru)	< 0.001	Bismuth (Bi)	< 0.000
Uranium (U)	0.99	Thorium (Th)	< 0.000

도면20



도면21



도면22

