(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월22일
(11) 등록번호 10-1820783
(24) 등록일자 2018년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 9/00 (2006.01) *C22C 1/02* (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 9/00 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0114971
(22) 출원일자 2016년09월07일
심사청구일자 2016년09월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160099504 A
JP61186432 A
KR1020150053822 A

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
주식회사 엔에스이
대전광역시 유성구 가정로 218, 한국전자통신연구원 융합기술연구생산센터 508호(가정동)
(72) 발명자
이종현
세종특별자치시 장군면 전원마을2길 64
네르시시얀 하이크
대전광역시 유성구 온천북로33번길 22-8 (봉명동) 그랜드빌 101호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 윤여분

(54) 발명의 명칭 **Ba-Zr-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명의 Ba-Zr-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조하는 방법은 높은 에너지 효율 및 간단한 공정으로도 Cu 모재에 Zr를 28 중량% 이상 함유 가능한 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C22F 1/08 (2013.01)
(72) 발명자
이영준
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1638 신한아파트 103동 215호
한슬기
대전광역시 대덕구 석봉로30번안길 57 서우아파트 102동 102호
최정훈
충청북도 충주시 국원초2길 18 유원아파트 3동 1201호
박동재
울산광역시 남구 월평로 253 삼산현대아파트 102동 401호
주신형
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 307동 903호

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

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) Ba-Zr-F계 화합물, 마그네슘 및 구리를 혼합하되, 상기 Ba-Zr-F계 화합물에 대한 상기 구리의 몰비를 1:3~10으로 혼합하는 단계 및

b) 상기 a) 단계에서 혼합된 혼합물을 1,150~1,500℃에서 열처리하는 단계를 포함하며,

상기 b) 단계에서 수득되는 생성물은 불소계 화합물과 Cu-Zr계 합금 잉곳이 2층으로 구분되어 존재하는 것인 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

c) 상기 b) 단계에서 수득된 생성물 중 불소계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 분리하는 단계를 더 포함하는 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리는 1,200~1,500℃에서 수행되는 것인 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

Ba-Zr-F계 화합물에 대한 구리의 몰비는 1:3~5인 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

Ba-Zr-F계 화합물에 대한 마그네슘의 몰비는 1:0.5~10인 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 b) 단계의 열처리는 0.5~10 시간 동안 수행되는 것인 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 Ba-Zr-F계 화합물은 $BaZrF_6$, Ba_2ZrF_8, $Ba_5Zr_2F_{13}$ 및 $BaZr_2F_{10}$ 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 Cu-Zr계 합금 잉곳은 $Cu_{10}Zr_7$ 및 $Cu_{51}Zr_{14}$ 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

Cu-Zr계 합금 잉곳 전체 중량에 대하여 지르코늄을 1~30 중량%로 함유하는 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Ba-Zr-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 지르코늄(zirconium)은 중성자의 투과성이 높고, 내식성 등 자체의 고유한 여러 성질 때문에 핵에너지와 관련된 공학용 물질 및 원자력 소재로 매우 유용하게 사용된다. 특히 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. 따라서 원자로심 구조물인 지지격자, 안내관, 중수로 압력관 소재 및 원자로의 핵연료봉 등을 피복하는 피복관, 우라늄과의 합금 등에 매우 중요하게 사용된다.

[0004] 지르코늄 원광에서 지르코늄을 제련하는 종래 공법인 크롤(Kroll)법은 주로 양산 공정에 이용되고 있으나, 다단의 염화공정이 수반됨에 따라 독성이 강한 염소가스가 사용되며, 환원 단계가 많아 공정 효율 및 환경친화성이 떨어지는 한계가 있다. 또한 시판 제품은 원래 공존해 있던 동족인 하프늄의 분리가 이뤄지지 않아 2~3%의 하프늄이 함유 되어 있어 순도가 높지 못하며, 따라서 분리를 위한 추가 공정이 필요하다.

[0005] 다른 기술로는 미국공개특허 US2007-0003474A1에 지르코늄테트라플루오르화물(ZrF_4)을 재활용하여 지르코니아를 제조 하는 방법에 대하여 공지되어 있다. 상기 방법은 고체 ZrF_4와 물을 기반으로 한 가열에 의해, ZrF_4가 지르코니아(ZrO_2)로 변환하는 방법이다. 이러한 방법은 고온으로 가열 시 발생하는 다량의 불산 및 질산가스 등의 부식성이 강한 유해한 가스가 대량으로 대기 중에 방출될 수 있어 바람직하지 않다.

[0006] 이러한 지르코늄은 이종금속을 함유하거나 이종금속에 함유되는 합금 형태로도 사용된다. 예컨대 지르코늄 합금은 용접용 전극, 연주 몰드, 전기부품, 항공 우주 등의 특수용으로 사용될 수 있으며, 주로 Cu-Zr 형태의 모합금으로 제조된다. 지르코늄 합금은 모합금 특성에 따라 조성비가 다양하게 조절되어 제조 및 공급된다.

[0007] 미국공개특허 US2015-0225818A1에는 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 지르코늄이 5~8 중량% 함유된 Cu-Zr 합금을 제조하는 방법이 공지되어 있다. 또한 일본의 모 회사에서는 열간 압출법을 이용하여 구리에 지르코늄을 약 0.1 at.% 정도만 첨가한 것을 최대 약 50 배인 지르코늄 5.0 at.%까지 첨가하여 고강도 고전도성을 실현한 지르코늄-구리 합금 와이어를 개발한 바 있다.

[0008] 그러나 상기와 같은 방법은 고가의 제조 장비가 기반이 되어야 하며, 특히 구리 모재 내 지르코늄의 함량이 극히 낮게 제한되어 있는 큰 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 미국공개특허 US2007-0003474A1

(특허문헌 0002) 미국공개특허 US2015-0225818A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 Ba-Zr-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 구체적으로, 본 발명의 주된 목적은 Ba-Zr-F계 화합물로부터 친환경적으로 간단한 열처리 공정을 통해

지르코늄이 고함량으로 함유된 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법은 a) Ba-Zr-F계 화합물, 마그네슘 및 구리를 혼합하되, 상기 Ba-Zr-F계 화합물에 대한 상기 구리의 몰비를 1:3~10으로 혼합하는 단계 및 b) 상기 a) 단계에서 혼합된 혼합물을 1,150~1,500℃에서 열처리하는 단계를 포함한다. 이때 상기 b) 단계에서 수득되는 생성물은 불소계 화합물과 Cu-Zr계 합금 잉곳이 2층으로 구분되어 존재할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 예에 있어서, Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법은 c) 상기 b) 단계에서 수득된 생성물 중 Cu-Zr계 합금 잉곳을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계의 열처리는 바람직하게는 1,200~1,500℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계의 열처리는 구체적으로 0.5~10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 예에 있어서, Ba-Zr-F계 화합물에 대한 구리의 몰비는 보다 구체적으로 1:3~5일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 예에 있어서, Ba-Zr-F계 화합물에 대한 마그네슘의 몰비는 마그네슘이 환원제로서 Ba-Zr-F계 화합물을 환원시킬 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 1:0.5~10일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 Ba-Zr-F계 화합물은 구체적으로 $BaZrF_6$, Ba_2ZrF_8, $Ba_5Zr_2F_{13}$ 및 $BaZr_2F_{10}$ 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 Cu-Zr계 합금 잉곳은 구체적으로 CuZr, $CuZr_2$, Cu_8Zr_3, $Cu_{10}Zr_7$ 및 $Cu_{51}Zr_{14}$ 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 $Cu_{10}Zr_7$ 및 $Cu_{51}Zr_{14}$ 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 Cu-Zr계 합금 잉곳은 Cu-Zr계 합금 잉곳 전체 중량에 대하여 지르코늄을 1~30 중량%로 함유할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 Ba-Zr-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조하는 방법은 높은 에너지 효율 및 간단한 공정으로도 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0026] 특히 상기 제조 방법은 친환경적으로 간단한 열처리 공정을 이용함에도 구리 모재에 지르코늄을 30 중량%까지도 함유 가능한 Cu-Zr계 합금을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0027] 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

[0029] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 수득된 생성물의 이미지이며, 상단 좌측에서 우측으로, 다음 하단 좌측에서 우측으로 순서대로 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2에 대한 이미지이다.

도 2는 실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 수득된 생성물의 이미지이다.

도 3은 실시예 1 내지 실시예 3, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 수득된 Cu-Zr계 합금 잉곳을 X-선회절분석법으로 측정하여 그 결과를 나타낸 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 4에 따라 수득된 Cu-Zr계 합금 잉곳의 주사전자현미경 및 에너지분산형 분광분석법(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. EDS)를 이용하여 측정한 데이터이다.(a는 잉곳 절단면의 이미지이며, b는 절단면을 주사현미경으로 관찰한 이미지이며, b-1은 Cu 원소의 분포를 EDS로 분석한 이미지이며, b-2는 Zr

원소의 분포를 EDS로 분석한 이미지이다.)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 Ba-Zr-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 제조하는 방법을 상세히 설명한다.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0035] 본 발명은 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법을 제공한다.

[0036] 본 발명의 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법은 a) Ba-Zr-F계 화합물, 마그네슘 및 구리를 혼합하는 단계 및 b) 상기 a) 단계에서 혼합된 혼합물을 열처리하는 단계를 포함한다.

[0037] 상기 b) 단계에서 Ba-Zr-F계 화합물, 마그네슘 및 구리를 포함하는 혼합물이 용융될 수 있는 용융점 이상의 온도인 1,085℃ 이상으로(구리의 용융점은 1,085℃) 열처리됨에 따라 상기 혼합물은 액상의 용융물 상태가 된다. 따라서 용융 상태의 혼합물은 각 성분들의 밀도차에 의해 상분리될 수 있다.

[0038] Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법은 b) 단계에서 생성된 용융물 상태의 혼합물인 생성물을 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 냉각하는 단계는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 25~300℃, 구체적으로 50~200℃, 보다 구체적으로 75~150℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0039] 이렇게 응축된 생성물은 Cu-Zr계 화합물과 부생성물인 Ba-Mg-F계 화합물을 포함함에 따라, Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 방법은 c) 상기 b) 단계에서 수득된 생성물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 분리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0040] 그러나 후술하는 각 성분의 몰비 및 열처리 온도를 만족하지 않을 경우, Cu-Zr계 화합물과 부생성물인 Ba-Mg-F계 화합물이 자동적으로 분리되어 형성되지 않아, Ba-Mg-F계 화합물로부터 분리된 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 자체가 불가능할 수 있다. 이를 설명하는 아래와 같다.

[0041] 상기 b) 단계에서, 용융점 이상의 온도로 열처리되는 상태에서 마그네슘은 환원제로서 Ba-Zr-F계 화합물을 환원시켜 불화바륨, 마그네슘바륨 및 지르코늄을 생성하는 s1) 반응, 생성된 지르코늄과 구리가 반응하여 Cu-Zr계 화합물을 생성하는 s2) 반응 및 생성된 불화바륨과 생성된 마그네슘바륨이 반응하여 Ba-Mg-F계 화합물을 생성하는 s3) 반응이 진행된다. 이는 구체적인 일 예로 상기 Ba-Zr-F계 화합물이 Ba_2ZrF_8인 경우인 하기 반응식 1로서 설명될 수 있다.

[0042] [반응식 1]

[0043] s1) $Ba_2ZrF_8 + 2Mg \rightarrow 2BaF_2 + 2MgF_2 + Zr$

[0044] s2) $xCu + Zr \rightarrow Cu_xZr$

[0045] s3) $BaF_2 + MgF_2 \rightarrow BaMgF_4$

[0046] 상기 반응식 1에서와 같이, b) 단계에서 Ba-Zr-F계 화합물, 마그네슘 및 구리가 용융점 이상의 온도에서 반응하여, 최종적으로 Cu_xZr을 포함하는 Cu-Zr계 화합물과 $BaMgF_4$를 포함하는 Ba-Mg-F계 화합물을 포함하는 생성물이 생성된다.

[0047] 이때 초기 혼합되는 Ba-Zr-F계 화합물에 대한 구리의 몰비가 1:3~10, 구체적으로 3~5일 경우, 즉, 상기 Ba-Zr-F계 화합물 1 mol에 대하여 상기 구리가 3 mol 이상으로 혼합될 경우, Ba-Mg-F계 화합물보다 밀도가 큰 조성의 Cu-Zr계 화합물이 생성되어, 밀도 차에 의해 2층으로 분리된 상태의 생성물을 수득할 수 있어, 쉽게 Cu-

Zr계 합금 잉곳의 제조가 가능하다.

[0048] 반면 상기 Ba-Zr-F계 화합물 1 mol에 대하여 상기 구리가 3 mol 미만일 경우, Ba-Mg-F계 화합물보다 밀도가 낮거나, 실질적인 분리가 일어날 수 있을 정도의 각 화합물들의 밀도 차가 나타나지 않아 Ba-Mg-F계 화합물로부터 분리된 Cu-Zr계 합금 잉곳의 제조 자체가 불가능하다. 또한 상기 구리의 상한값은 Cu-Zr계 합금 잉곳에 요구되는 지르코늄 함유량에 따라 조절될 수 있어 크게 제한되지 않으며, 예컨대 10 mol일 수 있다.

[0049] 즉, 상기 Ba-Zr-F계 화합물 1 mol에 대하여 상기 구리가 3 mol 이상, 구체적으로 3~10 mol, 보다 구체적으로 3~5 mol일 경우, 생성물인 Cu-Zr계 화합물과 Ba-Mg-F계 화합물의 밀도 차에 의해 상분리가 일어나, Ba-Mg-F계 화합물로부터 분리된 Cu-Zr계 합금 잉곳의 분리 및 제조가 가능하다.

[0050] 또한 상술한 몰비를 만족할 경우 제조되는 Cu-Zr계 합금 잉곳은 합금 전체 중량에 대하여 지르코늄이 최대 30 중량%까지, 구체적으로 1~30 중량%로, 보다 구체적으로 5~30 중량%로 함유 가능한 효과가 있다.

[0051] 또한 바람직한 일 예에 있어서, 상기 b) 단계의 열처리는 1,150~1,500℃, 바람직하게는 1,200~1,500℃, 보다 바람직하게는 1,300~1,500℃에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 1,200℃ 미만일 경우, 상술한 몰비를 만족하더라도 밀도 차에 의한 Ba-Mg-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 화합물의 상분리가 일어나지 않을 수 있다.

[0052] 보다 바람직하게는 열처리 온도가 1,300~1,500℃일 수 있으며, 이를 만족할 경우, 산화물 등의 불순물의 농도를 보다 최소화할 수 있어 보다 높은 순도의 Cu-Zr계 합금 잉곳이 수득될 수 있으며, 지르코늄의 함유량을 보다 증대시킬 수 있는 효과가 있다. 구체적인 일 예로, 상기 열처리 온도가 열처리 온도가 1,300~1,500℃일 경우, 산소 또는 산소 화합물 등의 산소계 불순물 함유량은 Cu-Zr계 합금 잉곳 전체 중량에 대하여 0.2 중량% 이하, 보다 구체적으로, 0.01~0.2 중량%, 보다 구체적으로, 0.01~ 0.16 중량%일 수 있다.

[0053] 상술한 바와 같이 Ba-Mg-F계 화합물과 Cu-Zr계 화합물의 분리는 초기 혼합 시의 구리 농도에 의존하므로, 상술한 각 성분의 몰비 및 열처리 온도를 동시에 만족하도록 각 단계가 수행되는 것이 높은 순도의 Cu-Zr계 합금 잉곳의 분리가 보다 효과적이므로 바람직하다. 또한 상술한 각 성분의 몰비 및 열처리 온도를 만족할 경우 제조되는 Cu-Zr계 합금 잉곳의 지르코늄 함유량을 더욱 증대시킬 수 있다.

[0054] 이렇게 Ba-Mg-F계 화합물과 Cu-Zr계 화합물이 2층으로 분리되어 형성된 생성물을 분리하는 과정인 c) 단계가 진행됨에 따라, 용융물(용융된 혼합물)을 냉각하는 단계를 거쳐 형성된 고상의 생성물 중 Ba-Mg-F계 화합물과 Cu-Zr계 화합물의 계면을 절단 및/또는 분쇄 등을 통하여 Ba-Mg-F계 화합물과 Cu-Zr계 합금 잉곳으로 분리할 수 있다. 또한 상기 c) 단계는 냉각 전의 용융물을 위 또는 아래로 따라내는 등의 각 층의 흐름에 의한 분리도 가능하다. 하지만 이 외에도 Ba-Mg-F계 화합물과 Cu-Zr계 화합물이 2층을 형성된 생성물을 분리할 수 있는 다양한 방법을 사용해도 무방하므로 제한되지 않는다.

[0055] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 열처리 시간은 생성물인 Cu-Zr계 화합물과 Ba-Mg-F계 화합물의 밀도 차에 의해 상분리가 충분히 일어날 수 있을 정도면 무방하며, 예컨대 0.5~10 시간, 구체적으로 0.5~5 시간일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 예에 있어서, Ba-Zr-F계 화합물에 대한 마그네슘의 몰비는 마그네슘이 환원제로서 Ba-Zr-F계 화합물을 환원시킬 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 1:0.5~10, 구체적으로 1:0.5~5, 일 실시예로서 1:2일 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 Ba-Zr-F계 화합물은 구체적으로 $BaZrF_6$, Ba_2ZrF_8, $Ba_5Zr_2F_{13}$ 및 $BaZr_2F_{10}$ 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 Ba_2ZrF_8일 수 있다. 상기 Ba-Zr-F계 화합물이 Ba_2ZrF_8일 경우, 상기 반응식 1과 같은 반응이 진행되어 Ba-Mg-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳을 효과적으로 분리 및 수득할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 Cu-Zr계 합금 잉곳은 구체적으로 CuZr, $CuZr_2$, Cu_8Zr_3, $Cu_{10}Zr_7$ 및 $Cu_{51}Zr_{14}$ 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 Cu-Zr계 합금 잉곳 중 $Cu_{10}Zr_7$, 보다 바람직하게는 $Cu_{51}Zr_{14}$의 함량이 증가할수록 밀도 차에 의한 상분리가 보다 효율적으로 진행됨에 따라 Ba-Mg-F계 화합물로부터 Cu-Zr계 합금 잉곳이 효과적으로 분리 및 수득될 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 예에 있어서, 분리된 Ba-Mg-F계 화합물도 매우 높은 순도로서 분리될 수 있다. 따라서 분리된 Ba-Mg-F계 화합물 또한 다양한 산업분야에 이용될 수 있다.

[0061] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0063] Ba_2ZrF_8, 마그네슘 및 구리를 순서대로 1:2:5 몰비로 알루미나 도가니에 투입하고 12 분 동안 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 이때 상기 도가니는 밀봉되어 산소에 의한 마그네슘의 산화가 방지되도록 하였다. 이어서 상기 도가니를 가열로에 넣고 1,200℃에서 2 시간 동안 열처리하여 혼합물을 용융시켰다. 이때 중력 및 밀도 차에 의해, 생성된 용융물 중 Ba-Mg-F계 화합물은 위층으로, Cu-Zr계 화합물은 아래층으로 분리되어 존재하게 된다. 다음, 상기 용융물을 상온으로 냉각하였으며, 이때 수득된 생성물은 도 1에 도시되어 있다. 그리고 상기 생성물을 위층의 Ba-Mg-F계 화합물(불화 용융염)으로부터 분리하여 Cu-Zr계 합금 잉곳(Example 1)을 수득하였다.

[0064] 상기 Cu-Zr계 합금 잉곳의 이미지는 도 2에 도시되어 있다. 또한 이의 성분을 분석하기 위해, X-선회절 분석법(PANalytical X'Pert PRO XRPD, Netherlands)을 이용하였으며, 그 결과는 도 3에 도시되어 있다.

실 시 예 2

[0065] 실시예 1에서 Ba_2ZrF_8, 마그네슘 및 구리의 몰비를 순서대로 1:2:4로 하여 Cu-Zr계 합금 잉곳(Example 2)을 수득한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실 시 예 3

[0066] 실시예 1에서 Ba_2ZrF_8, 마그네슘 및 구리의 몰비를 순서대로 1:2:3로 하여 Cu-Zr계 합금 잉곳(Example 3)을 수득한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0067] [비교예 1]

[0068] 실시예 1에서 Ba_2ZrF_8, 마그네슘 및 구리의 몰비를 순서대로 1:2:2로 하여 Cu-Zr계 생성물(Example 4)을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0069] [비교예 2]

[0070] 실시예 1에서 Ba_2ZrF_8, 마그네슘 및 구리의 몰비를 순서대로 1:2:1로 하여 생성물(Example 5)을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실 시 예 4

[0071] 실시예 3에서 열처리 온도를 1,200℃ 대신 1,300℃로 하여 Cu-Zr 합금 잉곳을 수득한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

[0072] [비교예 3]

[0073] 실시예 3에서 열처리 온도를 1,200℃ 대신 1,100℃로 하여 생성물을 제조한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일하게 수행하였다.

[0075] 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 생성물은 불소계 화합물($BaMgF_4$)과 Cu-Zr계 화합물이 2층으로 분리되어 형성됨에 따라, 매우 높은 순도의 Cu-Zr계 합금 잉곳을 수득할 수 있었다.

[0076] 반면, 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 생성물은 불소계 화합물($BaMgF_4$)과 Cu-Zr계 화합물이 분리되지 않고 서로 혼합되어 형성됨에 따라, Cu-Zr계 합금 잉곳의 수득이 불가하였다. 구체적으로, 도 1에서와 같이, 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 생성물은 각 화합물의 밀도 차가 크지 않아 Cu-Zr계 화합물이 아래층으로 형성되지 못하고, 서로 혼합된 상태로 존재하였다. 따라서 Cu-Zr계 합금 잉곳의 수득 자체가 불가하였다.

[0077] 이러한 결과는 Ba-Mg-F계 화합물과 Cu-Zr계 화합물의 밀도 차가 크지 않아 각각 2층으로 분리되어 존재하지 못하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 구리의 밀도는 8.92 g/cm^3로 지르코늄의 밀도인 6.5 g/cm^3보다 높으며, Ba-Mg-F계 화합물을 생성하는 중간 생성물인 BaF_2와 MgF_2는 각각 4.893 g/cm^3 및 3.15 g/cm^3이다. 따라서 구리의 함량이 더 높은 조성의 Cu-Zr계 화합물이 상대적으로 다른 성분들보다 더 높은 밀도를 가져 아래층으로

분리되어 잉곳 형태의 Cu-Zr계 합금을 수득할 수 있다. 즉, Cu-Zr계 화합물의 구리 조성(밀도)을 증가시키는 초기 구리의 혼합비가 높은 실시예 1 내지 실시예 3의 경우, 구체적으로 Ba_2ZrF_8:구리의 몰비가 1:3 이상인 경우, Cu-Zr계 화합물이 높은 순도인 잉곳 형태로 분리 및 수득됨을 알 수 있다.

[0078] 이렇게 Ba_2ZrF_8:구리의 몰비가 1:3 이상인 경우에 Cu-Zr계 화합물이 높은 순도인 잉곳 형태로 분리되는 이유는 도 3의 XRD 스펙트럼으로도 알 수 있다. 도 3으로부터 실시예 1 내지 실시예 3의 경우, 밀도가 큰 $Cu_{51}Zr_{14}$ 화합물이 주성분임을 알 수 있으며, 반면 Ba_2ZrF_8:구리의 몰비가 1:1인 비교예 2의 경우, 밀도가 작은 Cu_8Zr_3 화합물이 주성분임을 확인할 수 있다.

[0079] 그러나 비교예 3의 경우에서와 같이, 1,100℃ 이하에서 열처리가 수행될 경우, 상기 Ba_2ZrF_8:구리의 몰비가 1:3 이상인 조건을 만족함에도 Ba-Mg-F계 화합물과 Cu-Zr계 화합물이 2층으로 분리되지 않아, Cu-Zr계 합금 잉곳의 수득이 불가하였다. 따라서 Ba-Mg-F계 화합물과 Cu-Zr계 화합물을 포함하는 생성물로부터 Cu-Zr계 화합물을 높은 순도의 Cu-Zr계 잉곳 형태로 분리 및 수득하는 것은 구리의 혼합비 및 열처리 온도가 서로 밀접한 관계에 있음을 알 수 있다.

[0080] EDS 분석 결과, 실시예 1 내지 실시예 4에서 수득된 Cu-Zr계 합금 잉곳 모두 Ba-Mg-F계 화합물 등의 불화 용융염을 포함하지 않았다. 또한 상기 Cu-Zr계 합금 잉곳의 전체 불순물의 함량은 약 10,000 ppm 이하로, Cu-Zr계 합금 잉곳은 99 중량% 이상의 극히 높은 순도를 가짐을 확인하였다. 아울러 상기 Cu-Zr계 합금 잉곳의 함유 산소 농도는 약 0.15~0.35 중량% 범위였다.

[0081] 특히 1,300℃ 이상의 온도에서 열처리된 실시예 4의 경우, 실시예 1 내지 실시예 3 대비 산소 함유량이 약 0.30 wt%에서 0.16 wt%로 현저히 감소되었다. 따라서 1,300℃ 이상의 온도에서 열처리가 수행되는 것이 산화물 등의 불순물을 더욱 감소시킬 수 있어 바람직함을 알 수 있다.

[0082] 상술한 결과들은 아래 표 1에 구체적으로 대비하여 표기하였다.

표 1

[0083]

	Ba_2ZrF_8 1 mol에 대한 구리의 몰비(mol)	열처리 온도(℃)	잉곳 형성	O_2 농도(wt%)	상	
					불화 슬래그	Cu-Zr 조성
실시예 1	5	1,200	○	0.35	$BaMgF_4$	$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_8Zr_3
실시예 2	4	1,200	○	0.30	$BaMgF_4$	$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_8Zr_3
실시예 3	3	1,200	○	0.24	$BaMgF_4$	$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_8Zr_3
비교예 1	2	1,200	×		$BaMgF_4$	$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_8Zr_3
비교예 2	1	1,200	×		$BaMgF_4$	$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_8Zr_3
실시예 4	3	1,300	○	0.16		$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_8Zr_3, Cu
비교예 3	3	1,100	×		$BaMgF_4$	

[0085] 또한 도 2에서와 같이, 구리의 몰비가 감소할수록 생성물의 색은 다크골드에서 화이트로 변화됨을 알 수 있다.

[0086] 나아가, 실시예 1 내지 실시예 4의 경우에서 분리된 Ba-Mg-F계 화합물은 $BaMgF_4$로 매우 높은 순도의 용융염 조성물임을 확인하였으며, 따라서 분리된 Ba-Mg-F계 화합물 또한 다양한 산업분야에 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

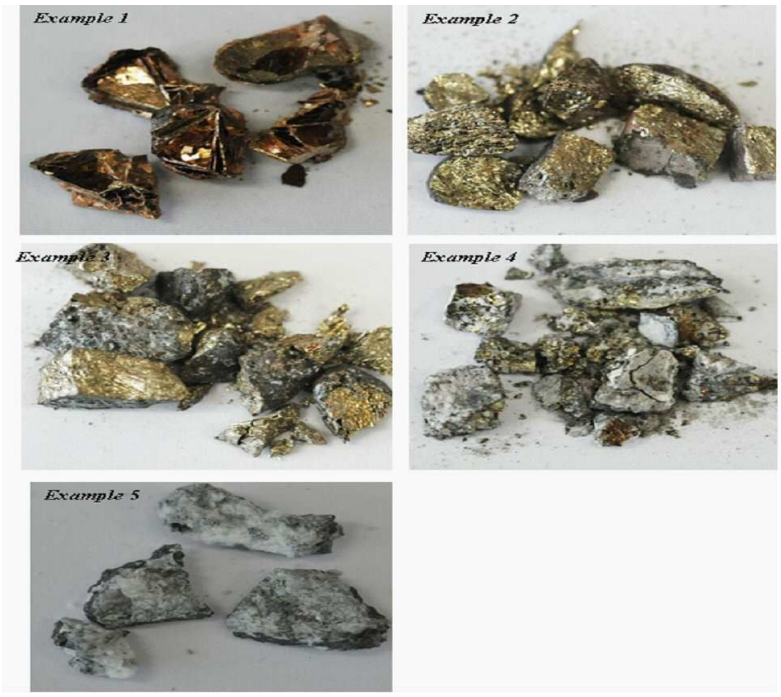
[0087] 특히 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 Cu-Zr계 합금 잉곳 모두 지르코늄을 높은 함량으로 함유하였으며, 구체적으로, 실시예 4에서 제조된 Cu-Zr계 합금 잉곳은 도 4에서와 같이 잉곳의 일부 면적(zone 1) 기준 28 중량%의 지르코늄을 함유하는 Cu-Zr계 합금 잉곳임을 확인하였다.

도면

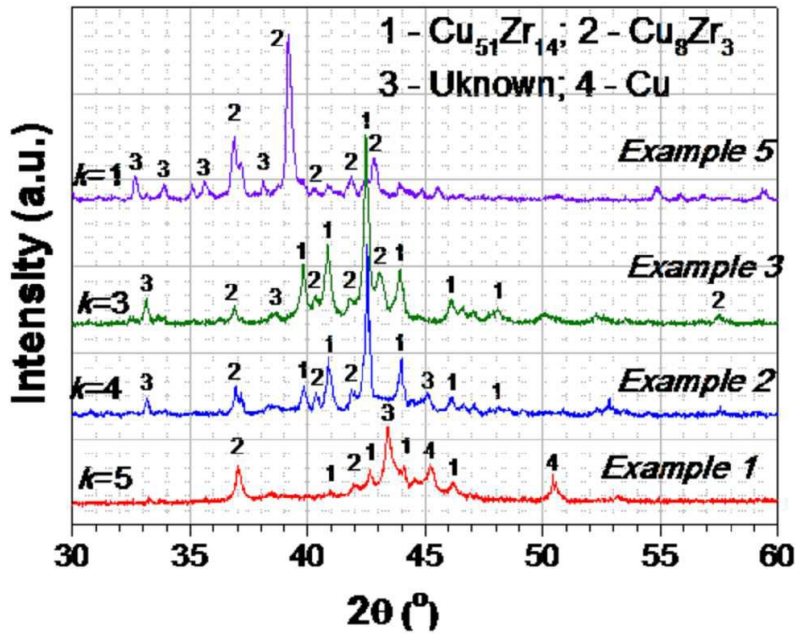
도면1



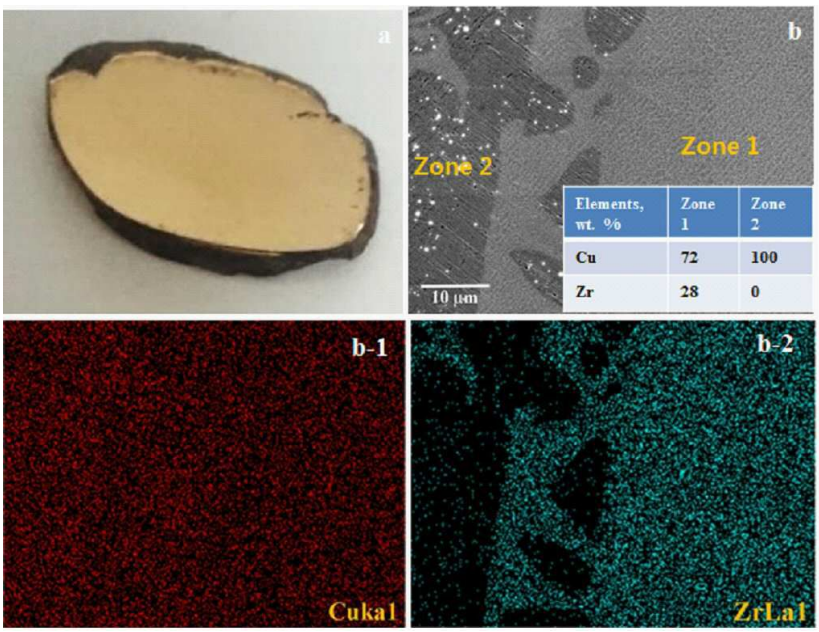
도면2



도면3


1 - Cu51Zr14; 2 - Cu8Zr3
3 - Uknown; 4 - Cu
Example 5
Example 3
Example 2
Example 1
k=1
k=3
k=4
k=5
Intensity (a.u.)
2θ (°)
30
35
40
45
50
55
60

도면4


a
b
Zone 1
Zone 2
10 μm
Elements, wt. %
Zone 1
Zone 2
Cu
72
100
Zr
28
0
b-1
Cuka1
b-2
ZrLa1