



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0054683  
(43) 공개일자 2011년05월25일

- |                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) Int. Cl.<br/>B22F 9/28 (2006.01) B22F 9/18 (2006.01)<br/>C22B 34/14 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-0111427<br/>(22) 출원일자 2009년11월18일<br/>심사청구일자 2009년11월18일</p> | <p>(71) 출원인<br/>한국기계연구원<br/>대전 유성구 장동 171번지</p> <p>(72) 발명자<br/>이동원<br/>경남 창원시 성주동 일신대동프리빌리지 A<br/>106-902</p> <p>(74) 대리인<br/>이원희</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 14 항

**(54) 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법, 및 이에 의한 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치**

**(57) 요약**

본 발명은 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법, 및 이에 의한 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 챔버 내 하단 용기에 위치한 마그네슘 분말을 가열하여 용해시키는 단계(단계 1); 챔버 내 상단 용기에 위치한 사염화지르코늄 분말( $ZrCl_4$ )을 기화시키는 단계(단계 2); 기화된 사염화 지르코늄이 액상 마그네슘과 접촉하여 반응하는 단계(단계 3); 및 하단 용기에 존재하는 미반응 마그네슘을 산 용액에 용해시켜 지르코늄 분말을 얻은 후 세척 및 건조시키는 단계(단계 4)를 포함하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법 및 마그네슘을 수용하기 위한 하단 용기; 이의 상부에 위치하고, 외벽에 냉각 순환부를 구비하고 있는 사염화 지르코늄을 수용하기 위한 상단 용기; 상기 상단 용기에서 기화된 사염화 지르코늄을 하단 용기로 유도하기 위하여, 상기 상단 용기와 이격되어 둘러싸며 구비된 캡(cap); 상기 장치들을 둘러싸 외벽을 형성하고 상부에는 리드(lead)를 구비하는 챔버; 및 챔버 내부를 가열시키기 위한 가열부를 포함하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

챔버 내 하단 용기에 위치한 마그네슘 분말을 가열하여 용해시키는 단계(단계 1);

챔버 내 상단 용기에 위치한 사염화지르코늄 분말( $ZrCl_4$ )을 기화시키는 단계(단계 2);

기화된 사염화지르코늄이 액상 마그네슘과 접촉하여 반응하는 단계(단계 3); 및

하단 용기에 존재하는 미반응 마그네슘을 산 용액에 용해시켜 지르코늄 분말을 얻은 후 세척 및 건조시키는 단계(단계 4)를 포함하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1을 수행하기 전 챔버 내부를 아르곤 또는 질소 가스로 퍼징(purging)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 가열은 분당 8 ~ 12 °C의 승온속도로 750 ~ 850 °C까지 승온시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 단계 1에서 마그네슘 분말을 가열시키는 동안, 상단 용기의 사염화 지르코늄 분말은 기화되지 않도록 상단 용기 외벽의 냉각 순환부를 통하여 열을 차단하는 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 열의 차단을 위한 외벽의 냉각 순환부를 통하여 순환되는 냉매는 헬륨 또는 아르곤 가스인 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 상단 용기 외벽의 냉각 순환부를 통하여 수행되는 열의 차단은 상단 용기의 온도를 150 ~ 200 °C의 범위로 유지시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 사염화 지르코늄 분말의 기화는 600 ~ 700 °C의 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 반응은 3 ~ 10 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 단계 3에서 기화된 사염화 지르코늄이 액상 마그네슘과 효과적으로 반응하게 하기 위하여, 기화된 사염화 지르코늄을 하단용기로 유도하는 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 산 용액은 염산, 질산 또는 황산 수용액인 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법.

**청구항 11**

마그네슘을 수용하기 위한 하단 용기;

이의 상부에 위치하고, 외벽에 냉각 순환부를 구비하고 있는 사염화 지르코늄을 수용하기 위한 상단 용기;

상기 상단 용기에서 기화된 사염화 지르코늄을 하단 용기로 유도하기 위하여, 상기 상단 용기와 이격되어 둘러싸며 구비된 캡(cap);

상기 장치들을 둘러싸 외벽을 형성하고 상부에는 리드(lead)를 구비하는 챔버; 및

챔버 내부를 가열시키기 위한 가열부를 포함하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 상단 용기의 냉각 순환부는 헬륨 또는 아르곤 가스의 순환에 의한 냉각 순환부인 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치.

**청구항 13**

제11항에 있어서, 상기 캡의 재질은 스테인레스 스틸인 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치.

**청구항 14**

제11항에 있어서, 상기 제조장치는 마그네슘 및 염화마그네슘의 기화를 돕기 위하여 상기 챔버 상부의 리드(lead)에 진공 라인을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

본 발명은 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법, 및 이에 의한 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0001]

[0002] 지르코늄은 산과 알카리에서도 거의 녹지 않고, 고온의 물속에서의 내식성은 다른 금속에 비해 월등히 우수하다. 특히 중성자 흡수 단면적이 금속 중에서 가장 작기 때문에 원자력 발전의 재료로도 널리 쓰이고 있다.

[0003] 특히, 지르코늄 분말은 용이한 발화 특성과 고온 발열의 빠른 연소 특성 때문에, 탄약, 폭발물, 자동차 에어백, 안전벨트(Pretensioner), 카메라 촬영장치의 발화제, 게터(Getter), 마모형 휠(Abrasive Wheel)과 폴리싱 디스크(Polishing Disk)의 탄화물(Carbides), 세라믹(Ceramics)과 금속의 바인딩(Binding) 및 브레이징(brazing)의 원료, 성형 금속(Foaming Metal)의 수소원(Source) 등 여러 산업분야에서 다양한 용도로 사용되고 있고, 그 응용범위도 계속 확대되고 있다.

[0004] 한편, 미국등록특허 제4,105,192호에는 환원제와 불활성 가스의 존재하에서 지르코늄 할로겐화물을 환원시켜 지르코늄 금속 분말을 제조하는 방법이 기술되어 있다. 그러나, 상기 제조방법은 지르코늄 할로겐화물을 외부에서 직접 공급함으로써, 대기 중 산소가 지르코늄 할로겐화물과 반응하여 지르코늄 산화물이 생성되며 지르코늄 불순물이 다량으로 생성되어 순도가 높은 지르코늄 금속 분말을 제조하지 못하는 문제가 있다.

[0005] 이에, 본 발명자들은 순도가 높은 지르코늄 금속분말의 제조방법을 연구하던 중, 기상의 사염화지르코늄과 액상 마그네슘을 반응시키는 방법을 이용하여 제조공정이 간단하고, 순도가 높은 지르코늄 금속분말의 제조방법 및 제조장치를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치를 제공하는 데 있다.

**과제 해결수단**

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 챔버 내 하단 용기에 위치한 마그네슘 분말을 가열하여 용해시키는 단계(단계 1); 챔버 내 상단 용기에 위치한 사염화지르코늄 분말( $ZrCl_4$ )을 기화시키는 단계(단계 2); 기화된 사염화지르코늄이 액상 마그네슘과 접촉하여 반응하는 단계(단계 3); 및 하단 용기에 존재하는 미반응 마그네슘을 산용액에 용해시켜 지르코늄 분말을 얻은 후 세척 및 건조시키는 단계(단계 4)를 포함하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 마그네슘을 수용하기 위한 하단 용기; 이의 상부에 위치하고, 외벽에 냉각 순환부를 구비하고 있는 사염화 지르코늄을 수용하기 위한 상단 용기; 상기 상단 용기에서 기화된 사염화 지르코늄을 하단 용기로 유도하기 위하여, 상기 상단 용기와 이격되어 둘러싸며 구비된 캡(cap); 상기 장치들을 둘러싸 외벽을 형성하고 상부에는 리드(lead)를 구비하는 챔버; 및 챔버 내부를 가열시키기 위한 가열부를 포함하는 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치를 제공한다.

**효 과**

[0010] 본 발명에 따른 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법은 사염화지르코늄 내 일부 지르코늄 산화물의 반응을 방지하기 위해 반응기 내의 고순도 사염화지르코늄 성분말을 효율적으로 기화시켜 액상 마그네슘과 반응시키고, 염화마그네슘과 잉여의 마그네슘을 산용액에 용해시켜 지르코늄 분말을 제조하여 순도가 높고, 제조공정이 간단하므로, 지르코늄 금속 분말을 제조하는데 유용하게 이용할 수 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0011] 본 발명은 고순도 지르코늄 금속분말의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명에 따른 제조방법은
- [0013] 챔버 내 하단 용기에 위치한 마그네슘 분말을 가열하여 용해시키는 단계(단계 1);
- [0014] 챔버 내 상단 용기에 위치한 사염화지르코늄 분말( $ZrCl_4$ )을 기화시키는 단계(단계 2);
- [0015] 기화된 사염화 지르코늄이 액상 마그네슘과 접촉하여 반응하는 단계(단계 3); 및
- [0016] 하단 용기에 존재하는 미반응 마그네슘을 산 용액에 용해시켜 지르코늄 분말을 얻은 후 세척 및 건조시키는 단계(단계 4)를 포함한다.

[0017] 이하, 본 발명의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다(도 1 참조).

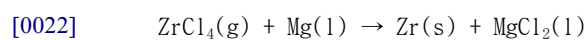
[0018] 본 발명에 따른 단계 1은 챔버 하단 용기에 위치한 분말 형태의 마그네슘을 용해시키는 단계이다. 본 단계는 가열부를 통하여 챔버 내부를 분당 8 ~ 12 °C의 승온속도로 750 ~ 850 °C까지 승온시켜 수행된다. 이때, 챔버 내 상단 용기에 위치한 사염화 지르코늄 분말이 기화되는 것을 방지하기 위하여, 상단 용기의 외벽에 구비된 냉각 순환부로 냉매를 순환시켜 사염화지르코늄 분말이 위치한 상단 용기가 가열되는 것을 방지한다. 냉각 순환부로 순환되는 냉매는 불활성 기체인 것이 바람직하고, 헬륨 또는 아르곤 가스인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 냉매의 순환을 통하여, 상기 상단 용기의 온도는 150 ~ 200 °C의 범위에서 유지되는 것이 바람직하다. 상단 용기의 온도를 150 °C 미만으로 유지하기 위하여는 냉매 순환의 소모가 큰 문제가 있고, 상기 온도가 200 °C를 초과할 경우, 사염화지르코늄 분말이 기화될 수 있는 문제가 있다.

[0019] 한편, 상기 단계 1을 수행하기 전에, 챔버 내부를 아르곤 가스 또는 질소 가스로 퍼징(purging)하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 퍼징은 챔버 내부를 상온에서 진공처리한 후 아르곤 또는 질소가스를 1 기압으로 주입하는 과정을 3 ~ 4 회 반복하여, 최종적으로 챔버 내부를 상온의 아르곤 1 기압 분위기로 형성하도록 수행된다.

[0020] 본 발명에 따른 단계 2는 챔버 상단 용기에 위치한 사염화지르코늄( $ZrCl_4$ ) 분말을 기화시키는 단계이다. 상기 단계 1에서 가열을 통하여 마그네슘 분말이 모두 용해되면, 상단 용기 외벽을 순환하는 냉각 순환부의 가스 순환을 차단하는 방법으로 상단 용기의 온도를 승온시킨다. 이와 같은 방법으로, 상단 용기의 온도는 600 °C 이상으로 자연상승하여 사염화지르코늄 분말이 기화된다. 사염화지르코늄 분말이 기화 후 상단 용기에는 일부 잔존하고 있던 산화지르코늄( $ZrO_2$ )이 기화되지 않고 남게 된다.

[0021] 본 발명에 따른 단계 3은 기화된 사염화지르코늄이 액상 마그네슘과 접촉하여 반응하는 단계이다. 이때, 효율적인 반응을 위하여, 기화된 사염화지르코늄은 대기중으로의 확산이 차단되고, 하단 용기의 액상 마그네슘으로 유도되는 것이 바람직하다. 기화된 사염화지르코늄이 액상 마그네슘과 충분히 반응되도록 반응시간은 3 ~ 10 시간 정도로 유지하는 것이 바람직하다. 하단 용기에서의 반응은 하기 반응식 1과 같이 진행된다.

**반응식 1**



[0023] 상기 반응식 1과 같은 반응이 진행된 후, 하단 용기에는 고상의 지르코늄 결정체, 액상의 염화마그네슘, 및 미량의 액상 미반응 마그네슘이 혼재된 상태로 존재한다.

- [0024] 본 발명에 따른 단계 4는 하단용기에 존재하는 미반응 마그네슘을 산 용액에 용해시켜 지르코늄 분말을 얻은 후 세척 및 건조시키는 단계이다.
- [0025] 상기 단계 4의 산 용액은 염산, 질산 및 황산 수용액 등을 사용할 수 있다. 상기 산 용액으로 염화 마그네슘, 소량의 잉여 마그네슘 등의 미반응 마그네슘을 반응시켜 불순물을 제거한 후 증류수를 이용하여 여러 차례 세척하고 건조시켜 지르코늄 금속 분말을 제조할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 구현하기 위한 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치를 제공한다.
- [0027] 도 4는 본 발명에 따른 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치에 대한 개략도이다.
- [0028] 본 발명에 따른 제조장치는
- [0029] 마그네슘을 수용하기 위한 하단부(12);
- [0030] 이의 상부에 위치하고, 외벽에 냉각 순환부(14)를 구비하고 있는 사염화 지르코늄을 수용하기 위한 상단부(11);
- [0031] 상기 상단부에서 기화된 사염화 지르코늄을 하단부로 유도하기 위하여, 상기 상단부와 이격되어 둘러싸며 구비된 캡(cap)(13);
- [0032] 상기 장치들을 둘러싸 외벽을 형성하고 상부에는 리드(lead)를 구비하는 챔버(10); 및
- [0033] 챔버 내부를 가열시키기 위한 가열부(15)를 포함한다.
- [0034] 상기 냉각 순환부(14)는 상단부 외벽에 구비되며, 하단부를 가열하는 과정에서 발생하는 열이 상단부로 전달되지 않도록 차단하는 역할을 수행한다. 상기 냉각 순환부에는 불활성기체가 순환되는 것이 바람직하고, 헬륨 또는 아르곤 가스가 순환되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0035] 상기 캡(13)은 상단부에서 기화된 사염화 지르코늄이 대기중으로 확산되는 것을 방지하고 하단부에 위치한 액상 마그네슘으로 기화된 사염화 지르코늄을 유도하는 역할을 수행한다. 이를 위하여, 상기 캡은 상단부와 일정거리로 이격되어 위치하고, 상기 상단부를 둘러싸고 있으며, 이의 개구부는 챔버 내 하단부를 향하고 있다. 상기 캡의 재질은 부식을 유발하는 염화물 사용에 따라 내부식성이 우수한 소재인 스텐레스 스틸, 티타늄 및 인코넬계로 이루어진 균으로부터 선택되는 것이 바람직하고, 스텐레스 스틸인 것이 가격적인 면에서 더욱 바람직하다.
- [0036] 챔버(10)는 마그네슘 분말을 위한 하단부 및 사염화 지르코늄을 위한 상단부를 포함하여, 이를 둘러싸고 있으며, 상부 리드(미도시)를 통하여 챔버 내부를 밀폐 또는 개방할 수 있도록 형성되어 있다. 또한, 상기 상부 리드에는 챔버 내의 진공 환경 형성을 위한 진공 라인(16)을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0037] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 보다 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0038] <실시예>
- [0039] 고순도 지르코늄 금속분말의 제조
- [0040] 챔버 내 하단 용기에는 100 g의 마그네슘 분말을, 상단 용기에는 300 g의 사염화지르코늄 분말을 넣고, 챔버를 밀폐시켰다. 밀폐된 챔버를 진공처리하고, 이에 1 기압의 아르곤 가스를 주입하는 과정을 4 회 반복하여 최종적으로 챔버 내부를 상온의 아르곤 1 기압 분위기로 유지시켰다. 상단 용기 냉각 순환부로 헬륨가스를 순환시켜 상단 용기를 차갑게 유지한 상태에서 챔버를 분당 10 °C의 승온속도로 800 °C까지 가열하여 하단 용기의 마그네

습을 용해시켰다. 하단 용기 마그네슘이 모두 용해되었을 때, 상단 용기 냉각 순환부로 순환되는 헬륨가스를 차단하여, 상단 용기를 600 ℃까지 자연승온시켰다. 상단 용기의 승온으로 기화된 사업화지르코늄이 하단 용기로 유도되어 액상 마그네슘과 충분히 반응할 수 있도록 반응시간을 10 시간으로 유지하였다. 반응이 종료된 후 챔버를 밀폐상태로 유지한 채로 상온까지 냉각시키고, 하단부 용기를 취출하여 2 ~ 20% 염산 수용액에 용기를 담귀 염화마그네슘과 마그네슘 성분을 용해시켜 제거하였다. 잔류한 물질은 지르코늄 금속분말이며, 증류수로 수차례 세척한 후 건조시켜 고순도 지르코늄 금속분말을 제조하였다.

[0041] <실험예 1>

[0042] 지르코늄 금속분말에 대한 전자현미경에 의한 확인 및 성분분석

[0043] 상기 실시예에 의하여 제조된 지르코늄 금속분말을 전자현미경으로 확인하고, EDX(Energy disperse X-ray spcetroscopy)에 의하여 이의 성분을 분석하였고, 상기 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 따르면, 지르코늄 금속분말의 크기가 약 10 마이크로미터인 것을 알 수 있고, EDX에 의한 성분분석 그래프를 통하여 금속분말의 성분이 지르코늄임을 알 수 있다.

[0044] <실험예 2>

[0045] 지르코늄 금속분말의 표면부와 내부의 성분분석

[0046] 상기 실시예에 의하여 제조된 지르코늄 금속분말의 성분을 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. Philips사의 X선 형광분석기(PW-2400)를 이용하여 X선 형광분석을 하였고, CE Instruments사의 원소분석기(EA-1110)를 이용하여 지르코늄 금속분말에 포함된 불순물에 대한 원소분석을 수행하였다.

**표 1**

[0047] 실시예에 따른 지르코늄 금속분말의 성분 및 순도 조사

X-선 형광분석			원소분석		
Zr	Ti	Mg	C	H	O
98.98	0.45	0.20	0.07	0.02	0.28

[0048] 상기 표 1에 따르면, 실시예에 따라 제조된 지르코늄 금속분말의 순도는 약 99%인 것을 알 수 있고, 미량의 티타늄 불순물은 용기를 티타늄 소재로 사용함에 따라 형성된 불순물로써, 지르코늄계 용기를 사용하면 티타늄 불순물이 제거될 수 있음을 알 수 있다.

[0049] <실험예 3>

[0050] 지르코늄 금속분말에 대한 X선 회절 분석

[0051] 본 발명에 따른 실시예에 의하여 제조된 지르코늄 금속분말에 대하여 RIKAKU 사의 X선 회절장치(Model: R-2000)를 이용하여 X선 회절 분석을 수행하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 검고 굵은 점으로 표시된 피크는 모두 지르코늄 피크로, 이를 통하여, 본 발명에 따른 실시예에 의하여 제조된 지르코늄 금속분말이 고순도임을 알 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0052] 도 1은 전체적인 반응에 대한 경로 개념도이고;

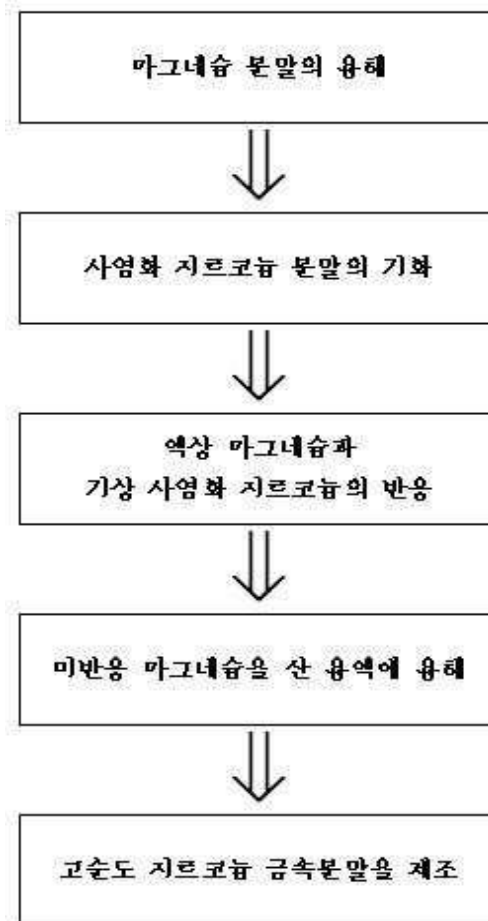
[0053] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 지르코늄 금속분말의 전자현미경 사진 및 에너지 분산형 X선 분광기에 의한 성분분석 그래프이고;

[0054] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 지르코늄 금속분말의 X선 회절 분석결과이고; 및

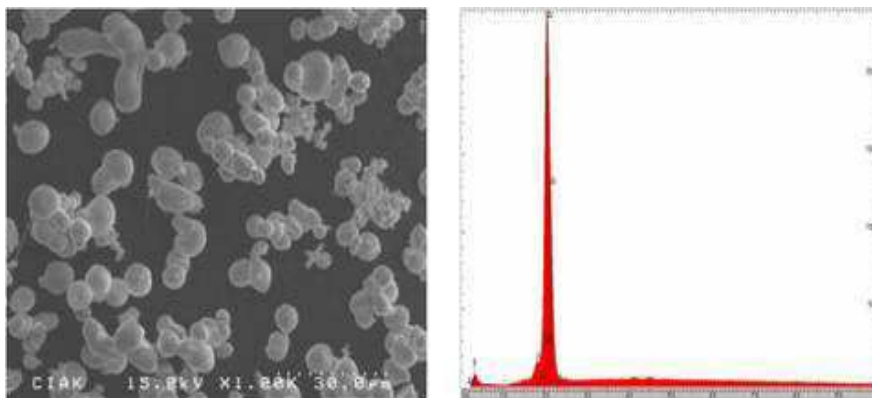
[0055] 도 4는 본 발명에 따른 고순도 지르코늄 금속분말의 제조장치에 대한 개략도이다.

도면

도면1

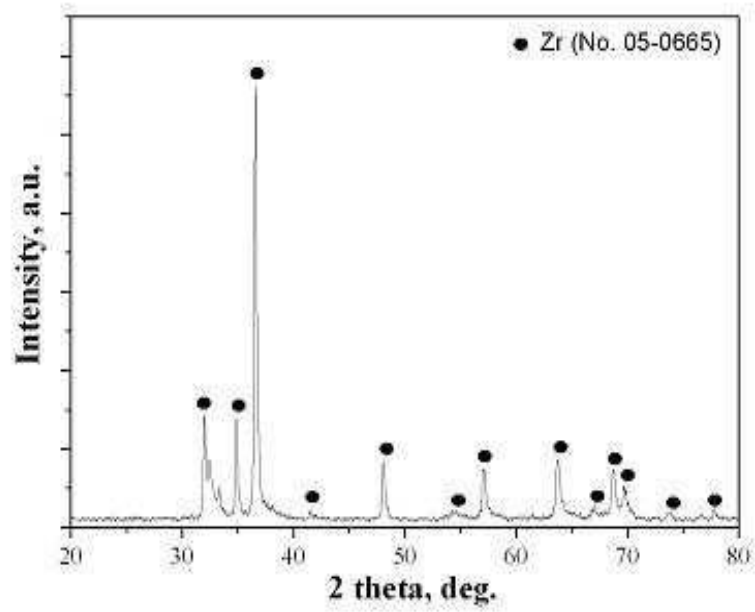


도면2





도면3



도면4

