



지르코늄 금속의 제조 및 개발 동향

이동원 | 재료연구소

[요약문]

지르코늄은 지구상에 9번째로 풍부한 금속소재인데, 어느 금속소재 보다도 우수한 내식성을 보유하고 있으며 기계적 특성 및 열전도도가 기존의 SUS 계 및 Ti 계 소재와 유사한 특징이 있기 때문에, 핸드폰, 보철재료, 합성섬유, 석유화학 공업용 부품에 널리 사용되고 있다. 지르코늄 부품제조를 위해서는 무엇보다도 초기 금속원자재의 생산기술 확보가 선행되어야 한다. 즉, 초기 금속원자재인 지르코늄 금속스폰지의 제조기술의 확보가 필요하다.

본 고에서는 지르코늄 금속의 용도, 산업동향, 지르코늄 스폰지 제조기술 및 최근 연구개발 동향에 대해 간략히 소개하였다.

1. 서론

지르코늄은 지구상에 9번째로 풍부한 금속소재인데, 어느 금속소재 보다도 우수한 내식성을 보유하고 있으며 기계적 특성 및 열전도도가 기존의 SUS 계 및 Ti 계 소재와 유사한 특징이 있기 때문에, 핸드폰, 보철재료, 합성섬유, 석유화학 공업용 부품에 널리 사용되고 있다. 특히 중성자 단면적이 작은 특징이 있기 때문에 원자로 부품에 활용도가 높다. 현재 국내시장구조의 특수성으로 볼 때 대략적인 국내수요는 년 간 약 300톤(약 1,000억) 정도 이지만, 지르코늄 금속 원자재가 확보되어 가격경쟁이 가능해지면 시장 확대잠재성은 막대하다고 할 수 있다. 한편 국내의 경우에도 최근 일부산업에서 1차 가공튜브를 전량 수입하여 최종 부품화 후 산업적으로의 적용이 착수된바 있다.

무엇보다도 이러한 하부 생산공정인 제품화기술은 상부공정인 초기 금속 원자재생산기술이 없이는 경쟁력이 결여된다는 문제를 항상 앓고 있다. 이를 위해서는 지르코늄 금속의 초기 원자재인 지르코늄 스폰지 제조에 대한 원천기술 확보가 요구된다. 고순도 지르코늄 스폰지의 제조기술이 확보되며, 이후 용해 및 압출에 의한 봉/튜브화 공정기술의 경우 우리나라 산업에서도 어느 정도 기술적 기반이 구축되어있기 때문에 지르코늄 원소재 및 부품화에 대한 전주기 기술기반이 확보된다. 그러나 Ti 스폰지와 같이 Zr 스폰지의 경우도 전략소재 군으로서 국가간 기술 협력이 곤란한 만큼 고품질적이고 경제적인 순수 Zr 스폰지의 효율적인 제조기술을 자체 개발해야 하는 점이 불가피하다. 본고에서는 지르코늄 금속의 용도, 산업동향, 지르코늄 스폰지 제조기술 및 최근 연구개발 동향에 대해 간략히 소개하고자 한다.

2. 금속 지르코늄 개요^[1]

지르코늄의 원천은 1789년 M.H. 클라프포트가 보석으로 알려져 있던 광물 지르콘에서 발견하여, 지르코늄이라고 명명한 것에서 유래하며 현재 지구상에 9번째로 많은 금속 소재이다. 어느 산성 및 알칼리성 환경에서 내식성이 매우 뛰어나고 표면강도가 강하며 또한 기계적 강도가 뛰어나고 열전도도가 우수하여 발견된 지 150년 만에 상업화된 금

속으로 원자력, 합성섬유, 석유화학 공업에 널리 사용되고 있다. 특히, 중성자 단면적이 작은 특징이 있기 때문에 원자로 부품에 활용도가 높다. 표 1 에 지르코늄의 내식특성을 타 경합금속소재와 비교분석하였다.

표 1. 지르코늄과 타 고내식성 소재와의 내식성 비교

부식매질		환경조건		초내식 대표 금속재료			
		성분	온도(°C)	지르코늄	순수 Ti	SUS-316	Hastelloy-C
Gas	염소	-	30	A	C	A	A
Acid	HNO ₃	50	30~60	A	A	C	C
		70	Boiling	A	A	C	C
	HCl	10	30	A	B	C	A
			Boiling	A	A	B	-
	H ₂ SO ₄	10	30	A	C	C	-
			Boiling	A	C	C	-
	H ₂ CrO ₄	10	Boiling	A	A	B	-
H ₃ PO ₄	30	Boiling	A	C	B	-	
Alkali	NaOH	30%	30	A	A	A	A
	"	"	Boiling	A	A	B	B
	KOH	25%	Boiling	A	B	-	B
	NH ₄ OH	30%	Boiling	A	A	A	A
	Ba(OH) ₂	27	30	A	B	C	A

- A : 부식율 0.1 mm/year 이하 (완벽한 내식성)
- B : 부식율 0.1~1 mm/year (경미한 부식이 허락하는 부분에 사용)
- C : 부식율 1 mm/year 이상 (부식성 무질로 부적합)
- * 출처 : <http://www.titanart.co.kr/kor/tech03.xls>
<http://packs.kr.ec21.com/company/p/packs/upfile/TSM.pdf>

전 세계적으로 지르코늄 금속은 4가지 Grade로 생산되는데 ZIRCADYNE 702(UNS R60702)인 UNALLOYED PURE ZIRCONIUM, ZIRCADYNE 704(UNS R60704)인 Zr-Sn-Fe-Cr, ZIRCADYNE 705(UNS R60705)인 Zr-Nb, ZIRCADYNE 706 (UNS R60706)인 Zr-Nb가 있다. ZR 702는 일반적인 화학플랜트에서 주로 사용되어지고 있으며, 비록 다른 GRADE와 비교하여 가장 낮은 내력을 보이지만 내식성에 있어서는 으뜸이다. ZR 704는 ZR 702와 비교될 만한 내식성을 보이고 있으며, 특히 고온 고압에서 그 우수성을 보이고 있다. ZR 705는 내식성에 있어서 ZR702와 비슷하지만 강도에 있어서는 거의 두 배에 가까운 특성을 보이고 있다. ZR 706은 가장 최근에 개발된 것으로 ZR 705에 성형성을 증대 시킨 것이다.

표 2. 상용 지르코늄 스폰지 순도 및 화학성분

Grade	Density (g/cm ³)	CHEMICAL CONTENTS						
		Zr+Hf	Hf	C	Sn	Cb	O	Fe+Cr
ZIRCONIUM 702	6.51	99.2	4.5	0.05	-	-	0.1	0.2
ZIRCONIUM 704	6.57	97.5	4.5	0.05	1.0-2.0	-	0.1	0.2-0.4
ZIRCONIUM 705	6.64	95.5	4.5	0.05	-	2.0-3.0	0.18	
ZIRCONIUM 706	6.64	99.5	4.5	0.05	-	2.0-3.0	0.16	0.2

3. 지르코늄 금속의 응용분야

열중성자에 대한 흡수단면적이 금속재료 중에서 최소이고, 내식성이 매우 우수하기 때문에 원자로의 재료로서 수요가 많다. 다만, 하프늄을 함유하지 않는 것이 필요하므로, 아세틸아세톤 유도체에 의해서 킬레이트화합물을 만들고, 하프늄을 분리시킨 다음 야금 정제한다.

이 밖에 진공관의 게터, 사진용 섬광전구 등에 사용되고, 철강업에서는 탈산·탈황 등에, 또 합금으로서 내산재료 등에 사용된다. 산화물은 백색안료·내화재료 등으로 사용된다.

지르코늄은 내식성이 뛰어나고 산 및 알칼리에 잘 녹지 않아 주로 원자로나 진공관 재료로 쓰이며, 강도가 높으면서 투명한 느낌으로 큐빅 등의 재료로도 쓰이고 있다. LG 전자는 업계 처음으로 지르코늄을 채택한 흑수정 느낌의 휴대폰을 출시하기도 했다. 지르코늄을 이용하여 보석 같은 광택효과와 고급스러운 느낌을 자아내게 되었다.

아주 쉽게 발화되며, 고온의 백열상태에서 빠르게 연소하는 특성 때문에 탄약, 폭발물, 에어백, 안전벨트 Pretensioner, 연속촬영 장치의 발화제, 게터(Getter), Abrasive Wheel과 Polishing Disk의 Carbides, Ceramics와 금속의 Binding 및 Brazing의 원료, Foaming Metal의 수소 Source 등 여러 가지 용도로 사용되며, 그 사용범위도 계속 확대되고 있다. 그림 1에 지르코늄 금속의 산업적 용도에 대해 나타내었다.

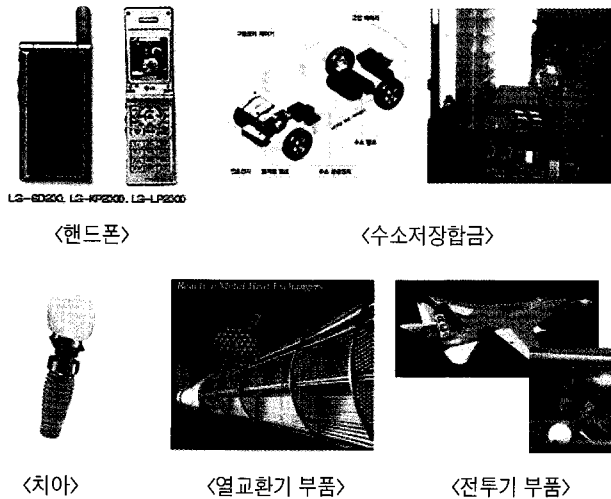


그림 1. 지르코늄 금속의 산업적 응용 분야

지르코늄의 최대 응용 분야는 원자력 산업 분야이다. 열중성자 흡수단면적이 0.18barn으로서 스테인리스강의 약 3.2barn에 비해서는 물론이고 알루미늄의 0.23barn 보다도 작다. 더욱이 기계적 성질과 내식성이 우수할 뿐만 아니라 핵연료로 사용하는 이산화우라늄(UO₂)과의 양립성도 우수하므로 원자로의 노심재료로 사용하기에 매우 적합하다.

특히, Sn, Nb, Fe, Cr, Ni 및 Cu 등의 원소들을 첨가하면 순수 지르코늄에 비하여 내식성과 기계적 특성이 매우 향상된 합금을 얻을 수 있다. 합금원소는 보통 2~3% 이내로 첨가하기 때문에 합금의 중성자 흡수단면적도 약 0.2barn 정도로 아주 조금 상승할 뿐이다. 이와 같은 특징으로 인해 지르코늄 합금은 경수로와 중수로의 핵연료피복관, 안내관, 지지격자 등으로 사용되고 있으며 중수로의 핵연료피복관, 압력관, 칼란드리아관 등에 주로 이용된다. 이 중 가장 많이 사용되는 분야는 핵연료피복관 분야이다. 전 세계에서 운전 중인 발전용 원자로의 수는 2008년 현재 439개이며 지르코늄 피복관의 총 사용량의 수는 약 1500만개에 달한다. 국내에서도 현 정부에서 향후 수년간 수 개의 원자력 플랜트 증설계획에 따라 이에 대한 수요는 점진적으로 증가할 것으로 전망된다.

4. 지르코늄의 생산 및 소비

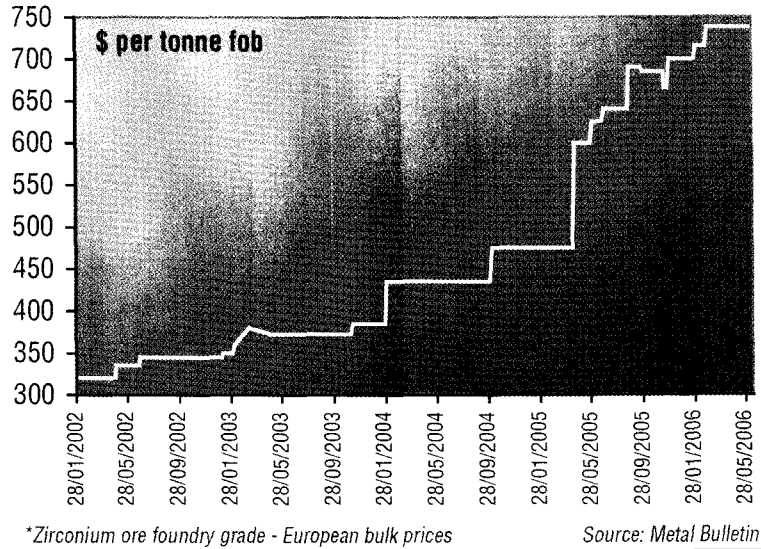


그림 2. 지르코늄 광석 가격변화 추이

지르코늄 금속은 광석에서 추출하며 그림 2와 같이 광물소비량의 증가추이를 보면 지르코늄 금속의 수요증가량을 간접적으로 예측할 수 있다. 하프늄은 지르코늄에 항상 수반되어 산출되며 그 비율은 약 1 : 50 정도이다. 지르코늄은 90% 이상이 산화물이나 화합물 형태로 사용되며 금속으로 사용되는 양은 소량이다. 지르코늄 화합물은 환경규제의 강화로 점차 수요가 늘고 있으며 하프늄은 군사용 수요는 감소했지만 핵연료 재처리용 수요는 꾸준하다. 국내는 주로 내화물용, 주물사용 및 용접 코팅재용으로 사용되고 호주와 남아공에서 주로 원광석을 수입 사용하여 지르코니아 형태로 응용하고 있다. 표 3에 몇몇 국가에 대해 지르코늄 금속 사용량의 변화 추이를 나타내었다.

표 3. 지르코늄 금속 사용량

(단위 : 톤, 천\$)

국가명	2005		2006		2007		증감률 (B-A)/A(%)
	물량	금액	물량(A)	금액	물량(B)	금액	
호주	14,417	10,215	8,716	7,891	10,731	9,640	23.1
남아공화국	548	426	1,020	954	1,145	1,121	12.3
우크라이나	-	-	-	-	1,215	1,028	
미국	554	513	283	335	503	679	77.7
일본	98	58	135	96	81	74	-40
말레이시아	260	227	100	91	80	73	-20
기타	163	125	75	81	43	37	-42.7
합계	16,040	11,564	10,329	9,448	14,098	13,020	36.5

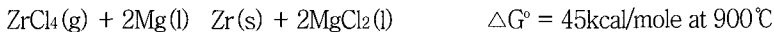
5. 지르코늄 금속 스폰지 제조법^[1~3]

5.1 염화물의 환원 (Kroll법)

전 세계적으로 지르코늄 생산의 98% 적용되고 있는 생산기술이다. 즉, 원료광석을 아크로에서 환원시켜 탄소화물과 질소화물을 만들고, 이것을 염소화한 다음 증류 정제하여 순수한 $ZrCl_4$ 를 얻는다. 이것을 증기로 하여 약 $800^\circ C$ 에서 마그네슘과 반응시켜 금속으로 만들고, 이어서 비활성기체 속에서 용해하여 지금(地金)으로 만든다. 판(板)·선(線) 등으로 가공하는 순도(純度)가 높은 금속(99.8% 이상)은 요오드화지르코늄의 열분해, 염화지르코늄의 용융염 전기분해 등에 의해서 만든다.

크롤법은 밀폐된 상태에서 염화물을 가스화 하여 용융마그네슘으로 환원하여 금속을 얻는 공정으로 $ZrCl_4$ 의 정제, 기체상태의 $ZrCl_4$ 와 용융마그네슘과의 환원반응, 그리고 진공증류에 의한 정련 등 3가지 공정으로 이루어져 있다.

$ZrCl_4$ 중에 함유된 불순물을 제거하기 위한 정제 공정으로 지르콘의 염화반응 산물인 $ZrCl_4$ 를 $760^\circ C$ 에서 승화시키면 불순물인 Fe, Cr 등은 $FeCl_2$, $CrCl_2$ 로 되어 불휘발성이 되므로 이들 불순물을 모두 제거할 수 있다. 정제된 $ZrCl_4$ 를 Ar이나 He 등 불활성분위기에서 용융마그네슘으로 $875^\circ C$ 이하에서 환원하여 금속 지르코늄이 형성되며 반응식은 다음과 같다.



추출된 다공성 금속 지르코늄은 과잉의 Mg이나 $MgCl_2$ 를 함유하고 있으므로 이는 약 $900\sim 1,000^\circ C$ 에서 진공증류하여 완전 제거될 수 있다.

5.2 용융염전해

전해정련은 환원제를 사용하지 않고 전기적으로 직접 환원하기 때문에, 원리적으로는 계 내에 낭비가 적고, 연속화가 가능하다. 또 현재까지 얻어지고 있는 금속지르코늄의 순도도 높다는 이점을 가지고 있다. 전해는 할로젠화물을 전해욕으로 하는 전해법이 실용되고 있다. 전해법의 한 예를 들면 NaCl, KCl, LiF, $CaCl_2$, $MgCl_2$ 등의 2원계 또는 3원 혼합욕 중에서 $ZrCl_4$ 를 용해하여 $600^\circ C$ 이하에서 전해한다. 또한 NaCl-K₂ZrF₆(25~35%) 조성의 전해욕으로 불활성분위기에서 $800\sim 1000^\circ C$ 로 전해한다.

5.3 요오드법

조대 지르코늄 덩어리와 요오드를 밀폐용기에 넣고 진공상태에서 $400\sim 500^\circ C$ 로 가열해 주면 지르코늄과 반응하여 ZrI_4 를 생성한다. ZrI_4 는 휘발온도가 $413^\circ C$ 이므로 쉽게 증발하여 열분해 부분으로 확산된다. 증발한 ZrI_4 증기는 $1400^\circ C$ 로 통전 가열된 지르코늄 필라멘트에 접촉하여 열분해 된다. ZrI_4 의 열분해는 필라멘트 표면에서 일어나 정제 지르코늄 결정이 석출하지만 구체적으로는 필라멘트의 직경이 증대하는 형태로 성장하며 순도는 99.96% 정도이다. 열분해 반응생성물인 요오드는 다시 밀폐용기내의 반응부분으로 되돌려져 새로운 ZrI_4 를 생성하고 이 순환반응이 반복되어 효율적으로 고순도 지르코늄이 생성된다. 요오드환원법으로 제조한 지르코늄의 순도는 다른 방법에 의한 것보다 고순도이지만 제조 단가가 비싸서 상업화에 어려움이 있다.

6. 지르코늄 스폰지 제조에 대한 국내외 기술 동향^[4,5]

6.1 국외 동향

크롤법에 의해 지르코늄 원자재를 양산하고 있는 국가는 미국, 영국, 인디아, 독일, 중국 정도로 국한되며, 공정 자체

가 스폰지 티탄 제조공정과 유사하기 때문에 주로 스폰지 티탄 Plant에서 병행 생산하고 있다. 바(bar), 판재(plate), 봉재(rod)의 가격은 순도, 형태 및 제조사에 따라 상이하지만 보통 USD 150~200/kg 수준이다. 순도의 경우 일반 내식 구조 부품용에서부터 원자력 반응기 부품용까지 요구성이 다양한데, 보통 95%~99.5% 범위이다. 특히 지르코늄은 티타늄과 같이 군수 및 원자력 산업 등의 전략분야 소재이기 때문에 국가간 기술 보호가 철저하며, 그간 우리나라에서 생산되지 못했던 것도 이러한 이유이다.

6.2 국내 동향

사업화 지르코늄($ZrCl_4$)를 마그네슘과 반응시켜 지르코늄 원자재를 확보하는 기술은 이미 공개되어 왔지만, 실질적으로 제조 공정상 노하우 부족으로 국내에서는 연구개발에 실효를 거두지 못하고 있다. 주로 미세조직 제어, 가공 및 성형에 의한 부품제조 기술에 역점을 두어 연구개발이 진행되어 왔으며, 원자재 개발에 대한 시도는 이루어지지 않았다. 특히 과거 1990년도 경에는 지르코늄 원자재 값이 저렴했던 관계로 개발의 가치가 없었던 것도 사실이다. 최근 들어 모든 금속의 원자재 수입가격이 급등하고 있어 산업에서 많은 고충을 겪고 있지만, 가격의 중요성 보다는 외국 의존도를 최소화시키기 위한 전략소재의 국산화 기술 확보가 더 시급한 실정이다.

7. 지르코늄 스폰지 제조 연구 사례

재료연구소에서는 최근 스폰지 티타늄 양산 기술에 성공하였으며, 이를 기반으로 지르코늄 스폰지 제조 연구에 착수하였다. 반응기의 경우 아직 실험실 규모로 배취 당 100g 수준이지만 향후 수백톤 규모의 scale-up 연구 및 용해/성형성 연구를 연계 추진할 계획으로 있다. 그림 3은 Zr 스폰지 제조를 위해 구축한 실험실 장비, 제조 스폰지 외관을 나타내었다.

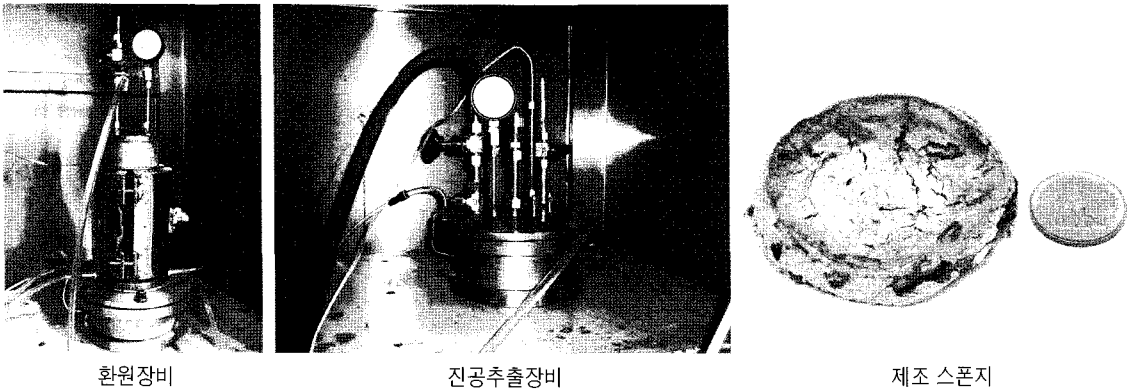


그림 3. 지르코늄 스폰지 제조장비 및 제조된 스폰지 외관

그림 4에 제조 스폰지에 대한 전자현미경 사진과 XRD 분석 결과를 나타내었으며, 결과로부터 입자크기는 수십 마이크로미터 수준이며 약하게 소결된 형태를 보이고 순수 지르코늄 스폰지 상을 확인할 수 있었다.

제조한 스폰지의 표면부와 내부에 있어서 화학성분 분석을 수행하였으며 그 결과를 표 4에 요약하였다. 스폰지 표면의 경우 SUS로 이루어진 반응기에 접촉하고 있었던 관계로 순도가 저조하며 내부로 갈수록 순도는 향상된다. 본 연구에서는 내부 99.5%, 표면부 97% 수준으로 얻어졌으며 이에 대해 최근 2건의 특허(No. 2009-0111428, No. 2009-0111427)를 출원하였다. 일반적으로 단위 스폰지 제품에서 표면부의 약 15% 정도를 제외하면 99.5% 이상

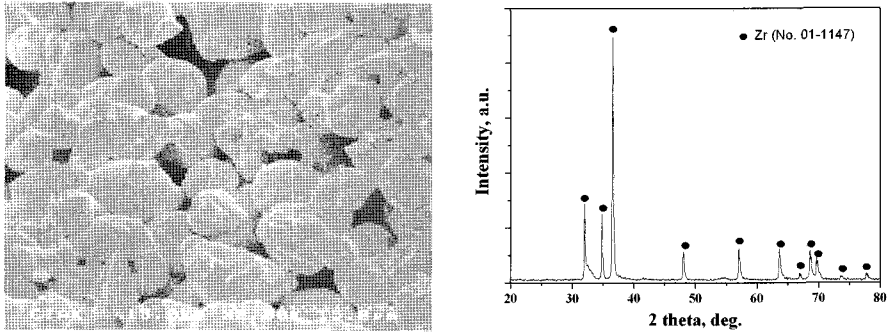


그림 4. 제조한 Zr 스폰지 SEM 조직 및 EDX 분석 결과

의 고순도 영역으로 제조되는 점을 감안 할 때, 지르코늄 스폰지의 경우도 향후 그림 5와 같이 스폰지 직경이 600~1,000mm 수준으로 대형화 될 경우 전체 평균 순도는 99.7% 이상으로 충분히 만족될 것이다.

표 4. 제조한 Zr 금속 스폰지의 성분 및 순도 조사

	XRF (PW-2400)			원소분석 (EA-1110)		
	Zr	Fe	Mg	C	H	O
내부	99.50	0.33	0.03	0.05	0.01	0.08
표면	97.17	2.51	0.10	0.05	0.02	0.15

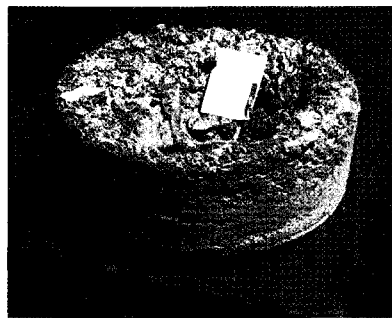


그림 5. 양산형 지르코늄 스폰지 외관

8. 결 론

미흡하지만 지르코늄 금속에 대한 산업적 및 기술적 현황에 대해 요약하였다. 국내에서도 전자기, 에너지, 의료, 국방 등의 산업 분야에 활용도가 급등하고 있으며, 향후 원자재 확보기술 및 부품화 기술에 의해 체계적인 개발이 이루어지면 방대한 산업적 파급효과가 기대된다.

지르코늄 부품제조를 위해서는 무엇보다 원자재 생산기술이 확보되어야 한다. 그러나 원자재 제조기술은 세계적으로 소수의 국가만이 독점하고 있으며 원자력 및 국방산업의 전략소재로서 선진국에서 일정 물량 비축을 하고 있을 뿐만 아니라, 기술이전을 꺼려하고 있어 이에 대한 원천기술의 자체확보가 요구된다. 한편, 지르코늄 스폰지의 제조가격에 대한 경쟁력을 확보하기 위해서는 스폰지 지르코늄의 제조 원료인 사염화지르코늄의 제조기술 개발도 중요한 과제이



다. 이는 저렴한 지르코니아로부터 제조되므로 부가가치가 큰 기술 분야로 스폰지 지르코늄 제조기술 개발과 반드시 병행되어야 한다.

지르코늄 금속스폰지 원자재 제조기술의 국산화가 이루어지면 첨단산업의 핵심소재로서 활용도가 높다는 점에서 국내 지르코늄 부품산업은 일대 전환점을 맞게 될 것이며 원천소재기술의 국가 경쟁력 향상에도 큰 기여를 할 것으로 평가되고 있다.

<후기>

본고 전반의 산업동향 부분의 경우 아래 지질자원연구소에서 투고한 “재료마당, 지르코늄제련기술현황, 남처우, 박경호 저”의 자료를 일부 인용하였습니다.

❁ 참고 문헌

- [1] 남철우, 박경호, “지르코늄제련기술현황”, 재료마당 21-5 (2008) p4
- [2] 전용환, “지르코늄합금의 원자력응용분야”, 재료마당 21-5 (2008) p15
- [3] 윤용구, 임상호, “지르코늄과 그 합금의 특성, 응용 및 제조기술”, 대한금속학회지, 22-3 (19984), p211
- [4] 미국특허, “Process and apparatus for producing zirconium sponge”, No 4,105,192, 1978
- [5] 미국특허, “Control method for large scale batch reduction of zirconium tetrachloride”, No. 4,551,399, 1985



이 동 원

· 재료연구소 기능재료연구본부 분말기술연구그룹
 책임연구원
 · 관심분야 : 스폰지타타늄/지르코늄 금속 원자재 제
 조기술
 · E-mail : ldw1623@kims.re.kr