

## 탄소환원에 의한 Zircon으로부터 고순도 Zirconia 제조에 관한 연구

이재식\* · 유용주  
금속공학과

### 〈요 약〉

감압하에서 지르콘사를 탄소환원하므로 지르코니아의 고순도화에 대한 연구를 하였다. 지르콘과 탄소의 혼합물을 1 Torr의 진공로 중에서 가열함으로써, 지르콘 중의  $\text{SiO}_2$ 는  $\text{SiO}(g)$ 로 제거되었으며, 이  $\text{SiO}(g)$ 는 로의 낮은 온도 구역에서 미세한 백색 무정형 분말인  $\text{SiO}(s)$ 로 응축되었다. 생성된 지르코니아에는 미량의 탄소,  $\text{ZrO}$  그리고  $\text{ZrC}$ 등이 존재하였으나, 공기중에서 산화 반응후에는 지르코니아 단결상으로 되었다. 단일상 지르코니아는  $1500^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}/\text{SiO}_2$  몰비 1.0 일때  $\text{SiO}_2$ 의 함유량이 가장 작았다. 이러한 공정의 반응 생성물은 XRD, SEM-EDX 및 습식방법 등에 의해서 분석하였으며, 지르코니아 분말의 순도는 99.8%이었고 결정구조는 단사정이었다.

## A Study on the Production of High-Purity Zirconia from Zircon by Carbothermic Reduction under Reduced Pressure

Lee Jae-Sig, You Yong-Zoo  
Dept. of Metallurgical Eng.

### 〈Abstract〉

A production technics of high-purity  $\text{ZrO}_2$  powder from zircon ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ )

\* 금속공학과 대학원

were investigated by carbothermic reduction under reduced pressure.

The mixture of zircon and carbon was heated in the range of 1200°C to 1500°C in vacuum furnace under the condition of 1 Torr. The reaction product for the process was examined by XRD, SEM-EDX, and chemical analysis.

By this techniques, the SiO<sub>2</sub> in zircon was removed as SiO(g). The generation of SiO(g) from a Zircon/Carbon mixture at high temperature to was greatly enhanced by reduction of pressure compared to atmospheric. Zirconia powder contaminated with a small amount of carbon, ZrO, and ZrC was obtained before oxidation reaction.

Single - phase ZrO<sub>2</sub> was obtained after oxidation reaction of Zirconia powder when the the C/SiO<sub>2</sub> mole ratio in the Zircon/carbon mixture was 0.5 ~2.0. The SiO<sub>2</sub> content in ZrO<sub>2</sub> powder was minimized at a C/SiO<sub>2</sub> ratio of about 1.0.

The monoclinic phase zirconia powder with a high purity of 99.8% and fine grain size was obtained.

The SiO(g) generated in the process condensed as a fine white amorphous powder in the low-temperature zone of the vacuum furnace, having an ultrafine grain size.

## 1. 서 론

요업재료는 그 기계적, 전기적, 열적등 일부 특성들이 금속재료나 고분자재료에 비하여 뛰어나기 때문에 미래 지향적 소재로서 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나 우수한 물성을 가졌음에도 불구하고 동적 구조재료로 응용하기 위해서는 요업재료의 고유 특성인 취성 파괴현상이 시급히 해결되어야 할 문제이다.

이와 같은 문제점을 해결한 요업재료의 한 종류인 지르콘(ZrSiO<sub>4</sub>)으로 부터 출발하는 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>), 금속지르코늄 및 각종 지르코늄 화합물들은 각종 산업에서 그 용도가 날로 증가되고 있다.<sup>1)</sup>

그러나 순수한 지르코니아는 정방정에서 단사정으로의 변태시 큰 체적변화에 의한 균열을 수반하며, 이 지르코니아의 체적팽창에 의한 결함을 제거하기 위하여 만들어진 부분

안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia, PSZ)는 열팽창계수나 탄성율이 철과 강의 성질과 비슷하고, 특히 이것은 응력유기상변태(Stress Induced Phase Transformation)<sup>2)</sup>등에 의해서 인성이 강화된 재료이다. 또한 안정화 지르코니아(Stabilized Zirconia, SZ)는 높은 용융점(2700°C이상), 낮은 열팽창계수, 내식성, 그리고 높은 이온전도도등 물리, 화학적 성질이 뛰어나다.

이러한 성질들은 지르코니아를 디젤 엔진 등의 부품으로서 사용을 가능하게 하며, 또 철강재련용 노즐, 지르코니아 도가니등의 내화물과 PZT(PbO-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>), PLZT(PbO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)압전소자, 세라믹 콘덴서등의 전자재료로, 또 산소 센서, 연료전지, 열저항측정기등의 고체전해질에 이용되고 있다.<sup>3,4)</sup> 그리고 고순도 지르코니아 분말은 절단, 절삭 공구, 압출, 선인 다이, 엔진 부품, 노즐, 피스톤 등 기계 구조

재 제조용으로 사용된다.<sup>1,2,4-9)</sup>

이러한 지르코니아는 지각중에 약 0.02%가 존재하고 있어 탄소와 거의 같은 양이며, 천연 원료로는 단사정의 지르코니아만으로 이루어진 Baddeleyite와  $ZrSiO_4$  조성을 갖는 지르콘이 있으나, Baddeleyite는 산출량도 적고 순도가 낮아 주로 지르콘이 많이 사용되고 있다.<sup>10,11)</sup>

지르코니아 제조의 주원료인 지르콘은 약 1350℃에서  $ZrO_2$ 와  $SiO_2$ 로 분해되므로 Zirconium Silicate 광물로 표현된다. 따라서 지르콘중의 대부분의 불순물은  $SiO_2$ 이므로, 지르콘으로부터 지르코니아의 제조과정은 지르콘에서  $SiO_2$ 를 분리, 제거시키는 공정이 주를 이룬다.<sup>2)</sup>

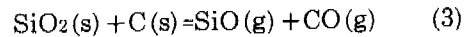
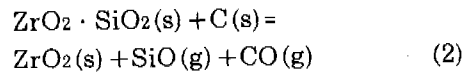
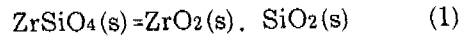
지르코니아의 제조법은 크게 건식법과 습식법으로 나눌 수 있으며, 건식법은 아아크로 용융법<sup>1)</sup>, 탄소환원에 의한 제조법<sup>1,2)</sup> 등이 있으며, 습식법은 알카리 용해법<sup>5)</sup>, 공침법<sup>3)</sup>, 졸-겔법<sup>3)</sup> 등이 있고, 건식법과 습식법을 병행하여 제조하는 방법<sup>13)</sup> 등이 있으며, 이 외에도 지르코니아 제조에 관한 많은 연구들이 행해져 왔지만 대부분 단편적이며, 특히 제조에 있어서 경제적이고 효율적인 제조방법인 건식법에 대한 보고는 거의 없는 실정이다.

본 실험에서는 건식법의 일종으로 Toshihiko Funahashi 등<sup>1,2)</sup>이 행한 실험과 유사한 방법으로 감압하에서 지르콘에 탄소를 첨가하여 고순도 지르코니아를 효율적이고 경제적으로 제조하려 하였다.

따라서 지르콘사에 환원제로서 탄소를 첨가하여 규소의 환원 실험을 통해 제반 실험 조건에 따른 환원율을 조사 고찰하였으며, 또한 반응기구와 얻어진 산물의 제반 특성을 규명하려 하였다. 그리고 여러 연구자들의 실험방법과 결과를 비교 검토하여 디젤 엔진 및 산소 센서등의 각종 센서에서 사용되는 고체전극, 내화재료등의 제품개발을 위한 기본적인 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 열역학적 고찰

본 연구의 실험방법인 탄소환원에 의한 고순도 지르코니아 제조에서 지르콘사와 탄소가 반응하여 지르코니아를 생성하는 반응식은 아래와 같다.<sup>1)</sup>



위의 반응식에서 식(1)의 반응은 1atm, 1350℃에서 일어나며, 식(2)과 식(3)의 반응이 일어나는 것은 열역학적으로 계산할 수 있으며, 식(3)에서의 SiO의 증기압은 아래의 식<sup>35)</sup>에 의하여 계산할 수 있다.

$$\log P = 13.078 - 2.12 - 16790/T \quad (4)$$

[1473 - 1873 K]

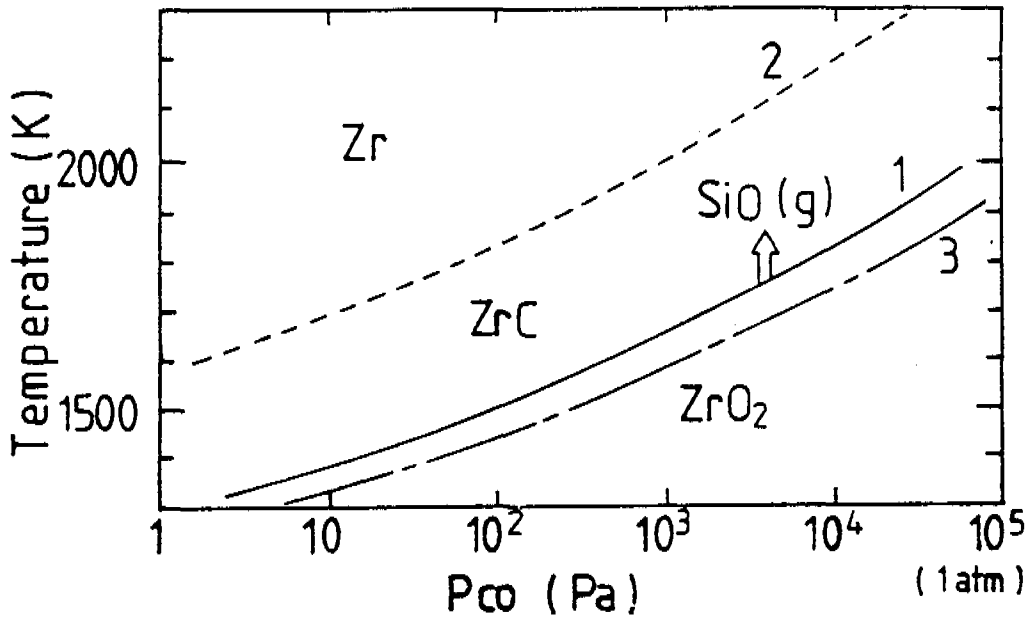
여기서, P = 압력 (mmHg)

T = 온도 (°K)

식(4)에 의해서 계산된 SiO의 표준 증기압은 1300℃에서  $2.5 \times 10^{-3}$ atm 이고, 1500℃에서는  $4 \times 10^{-2}$ atm이었다.

계산에 의하면 0.1 atm 일때는 1640℃, 0.01 atm 에서는 1540℃, 0.001 atm 에서는 1450℃에서 (3)식의 반응인  $SiO_2(s)$ 가  $SiO(g)$ 로 기화되는 반응이 진행됨을 알 수 있다. 이것은 위의 반응식들은 압력을 감소 시킴으로써 낮은 온도에서 반응이 진행됨을 알 수 있다.

Fig. 1은 본 실험의 반응계의 안정상 관계 및 탄소와 함께 가열했을때  $SiO_2$ 와  $ZrO_2$ 에 대한 분해반응을 나타낸 것이다.



- 1.  $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C} = \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$
- 2.  $\text{ZrO}_2(\text{s}) + 2\text{C} = \text{Zr}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$
- 3.  $\text{ZrO}_2(\text{s}) + 3\text{C} = \text{ZrC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$

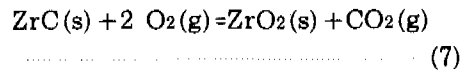
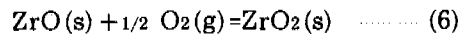
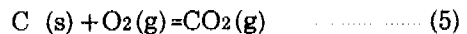
Fig. 1 Thermodynamic calculation.

그림에서 알 수 있듯이 조건에 따라서 SiO, Zr, ZrC가 생성되는 것을 알 수 있으며, 선 1 이상의 온도와 압력의 조건에서 SiO<sub>2</sub>(s)는 탄소에 의하여 SiO(g)로 되어짐을 알 수 있다.

이것은 탄소의 첨가에 따라 지르콘중의 SiO<sub>2</sub>(s)는 SiO(g)로서 제거되고, 지르코니아에는 작은양의 ZrC가 남아있게 될 것으로 예상된다.<sup>2)</sup> 그러므로 위의 온도와 압력의 조건을 만들면, SiO<sub>2</sub>(s)를 SiO(g)로써 제거 할 수 있고, 따라서 고순도 지르코니아의 제조가 가능하다.

그러나 지르코니아 분말중에는 작은 양의 탄소, ZrO, ZrC가 포함되어 있을 것이다. 이들 불순물들은 공기중에서 산화과정을 거치면서 산화되어 제거됨으로 지르코니아

의 순도는 더욱 높아지며, 이때의 반응은 아래와 같다.



한편 식(2)에 의해 생성된 SiO 가스는 로의 낮은 온도구역에서 미세한 분말로 응축되어 생성될 것이다.<sup>2)</sup>

### 3. 실험방법

#### 3-1. 시료 및 첨가제

본 실험에서 사용된 지르콘사는 일본의 Wako Pure Chemical Industries제로서 입자의 크기는  $1\mu\text{m}$  이하이고, 화학적 조성은 Table 1에, X-선 회절 결과는 Fig. 2에 도시 하였다.

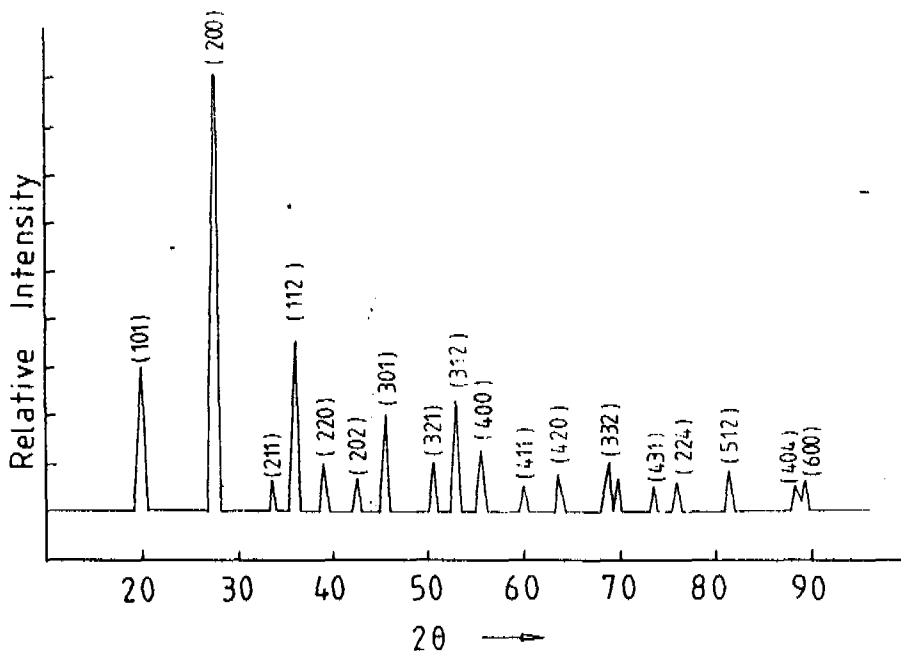
분위기 조절을 위해 사용된 아르곤 가스는 실리카 겔, 마그네슘 과염화물, 적열된 티타늄 스폰지를 통과되므로써 정화되었으며, 이 때 티타늄 스폰지는 아르곤 가스중

의 산소를 제거하기 위하여  $900-950^\circ\text{C}$ 로 가열되어 졌다.

환원제로 사용된 탄소는 99.9%의 분말이었으며, 이것의 소정량과 지르콘사를 혼합기에 넣어 약 5시간동안 혼합하였다. 이 혼합물은 약  $25\text{Kg.f/cm}^2$ 의 하중을 30초 동안 가해서 직경 12mm, 높이 15mm의 덩어리로 만들어 진공 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

Table 1. Chemical analysis

Elements (wt %)	ZrO <sub>2</sub> (+HfO <sub>2</sub> )	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig. Loss
ZrSiO <sub>4</sub>	76.66	20.9	0.06	0.04	0.03	0.07	0.17	2.07	0.56
ZrO <sub>2</sub>	99.8	0.049	0.01	0.011	0.002	0.033	0.001	0.003	-

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of ZrSiO<sub>4</sub>

### 3-2. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 3에 도시하였다.

관상로는 튜브형 실리코니트를 열원으로 하였으며, 내경 35mm, 외경 40mm, 길이 1000mm의 재결정 알루미늄관을 사용하였다.

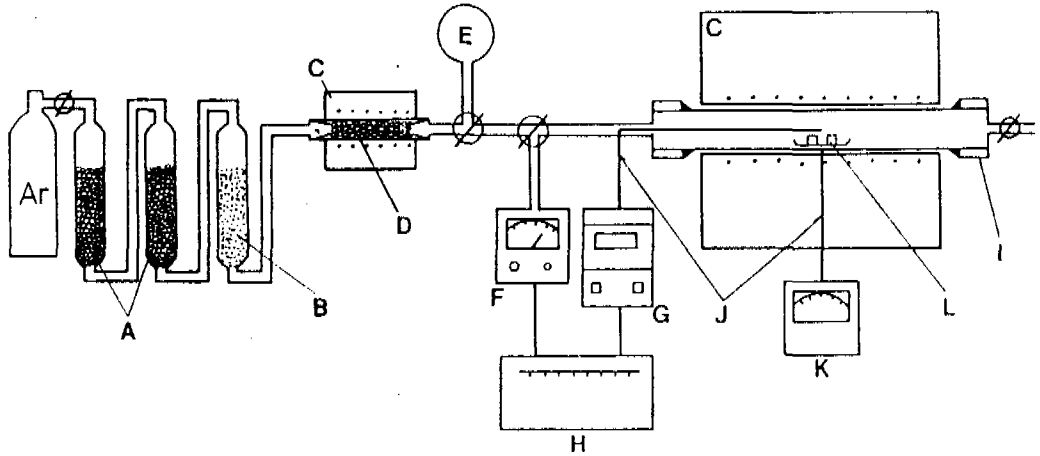
그리고 Pt-Pt/13%Rh 열전대를 시료의

바로위에 위치하도록 하여 반응하고 있는 시료의 온도를 측정하였다. 또 하나의 R-Type 열전대는 온도조절장치에 연결하여로의 온도를 조절할 수 있도록 설치되었고, 이때 로의 온도는 온도조절장치(은석, CIS 021)에 의해서  $\pm 5^\circ\text{C}$ 로 조절되었다.

알루미늄관과 냉각장치의 접합부는 진공유지시 외부의 공기 혼입을 방지하기 위하여 테프론 "O" 링을 끼운후, 실리콘 고무로서

고정시켰으며, 냉각장치의 한쪽 끝은 시편의 장입을 위하여 분리할 수 있도록 하였고, 다른 한쪽 끝은 진공펌프와 연결시켰다.

진공도를 측정하기 위하여 Pirani Gauge (OKANO WORKS, LTD, PG-1S)를 설치하였으며, 온도는 Multimeter (Hewlett Packard, 3465 B)를 이용하여 측정하였다. 진공과 온도의 기록을 위해서는 기록계 (Hewlett Packard, 7132 A)를 설치하였다.



- A: Silica gel
- B: Magnesium Perchlorate
- C: Furnace
- D: Sponge Titanium
- E: Mechanical Pump
- F: Vacuum Gauge
- G: Multimeter
- H: Recorder
- I: Cooling Chamber
- J: Thermocouple
- K: Temp. Controller
- L: Sample

Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

### 3-3. 실험방법

#### (1) 무게 감량실험

지르콘과 탄소를 혼합한 시료의 무게감량을 압력과 온도를 변화시켜 조사하였으며, 그 값들을 Toshihiko Funahashi<sup>2)</sup> 등이 조사한 중량열분석(Thermogravimetric analysis; TGA) 실험의 값들과 비교하였다.

#### (2) X-선 회절실험

제조된 지르코니아중에 잔존하고 있는 SiO<sub>2</sub>에 대하여, 그리고 지르콘과 탄소의 혼합비에 따른 여러가지 다른 결정상의 존재 유무를 조사하였다.

#### (3) 관상로 실험 및 분석방법

본 실험의 방법 및 순서를 Fig. 4에 나타내었다.

고순도 지르코니아를 제조하는 조건에는 여러가지 변수가 있으나, 본 실험에서는 C/SiO<sub>2</sub> 몰비, 반응온도, 가열속도 및 환원 반응시간에 따른 산화반응 전, 후의 지르코니아 순도를 비교하였으며, 산화반응 시간을 변화시켜 실험하였다.

실험은 다음의 순서로 행해졌다. 덩어리 상태의 시료를 로에 장입한 후 정제된 아르곤 가스를 약 500 cc/min로 30분간 반응기에 퍼-징하여 로내의 공기를 완전히 제거한 다음 반응기를 아르곤 가스로 채우고 진공펌프로 실험하려는 진공을 뽑은 후 일정한 가열속도로 가열하였다. 가열에 의해서 발생하는 가스로 인하여 로내의 진공도가 낮아져 수시로 진공펌프를 가동하였으며 반응온도에 도달했을때는 계속해서 진공펌프를 가동하여 실험조건을 유지하였다.

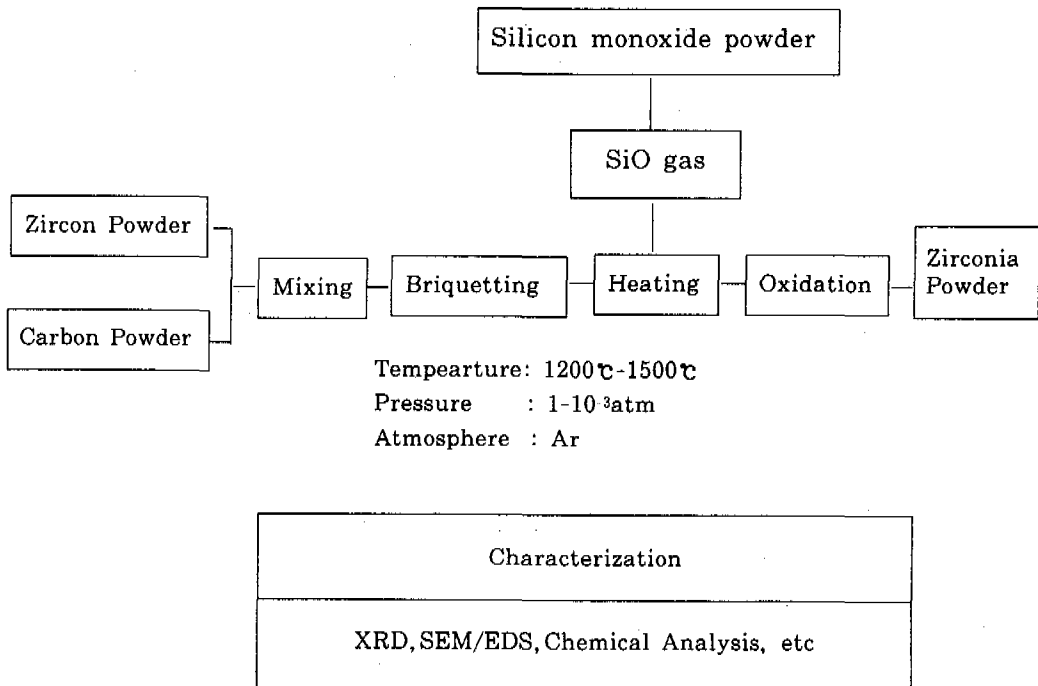


Fig. 4. Experimental procedure

진공 상태에서 목적하는 반응을 완료한 다음, 온도를 산화반응온도까지 강하시킨 후, 한쪽 끝에 있는 코크를 열어 공기를 흡입시킴으로써 시료의 산화반응을 행하였다.

반응시간은 시료를 로내에 장입한 후, 소정의 진공 상태에서 가열하여 반응온도에 도달했을 때 부터를 반응의 시작시간으로 하였으며, 산화반응은 온도를 낮추고 공기를 흡입시켰을 때 부터를 반응의 시작 시간으로 정하였다.

본 실험에서 탈규소의 반응과 산화반응은 연속적으로 행해졌으며, 산화반응은 공기중에서 800℃로 행하였다.

또한 반응후 산물의 제반 특성들은 산화반응전과 산화반응후로 구분하여 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM; JEOL, JSM 820) 관찰과 에너지 분산 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS; Link Analytical Limited, AN 10/85), X-선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD; Rigaku, D/Max-1A) 및 화학분석을 행하여 조사하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4-1. 무게감량 실험

Fig. 5는 C/SiO<sub>2</sub> 몰비를 1.0으로 하여 1400℃와 1500℃에서 2시간 동안 반응시켜 압력의 변화에 따른 무게감량을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와같이 10<sup>3</sup>Pa까지, 1400℃에서는 약 39 wt%, 1500℃에서는 약 40 wt%의 무게감량이 되었음을 나타내고 있다. 이것은 식(2)로 부터 계산된 지르콘사중에 함유된 SiO<sub>2</sub>의 이론적 무게감량인 약 37 wt%보다 더 많이 감량되었는데, 이것은 시료중에 존재하는 K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO등의 기화와 또 감열감량에 의한 것으로 사료된다.

이러한 지르콘사의 무게감량 실험은 Toshihiko Funahashi등<sup>21)</sup>이 행한 중량 열분석 결과와 매우 유사한 경향을 보이고 있다. 따라서 이 결과로부터 지르콘사와 탄소를 혼합하여 진공하에서 가열함으로써 지르코니아를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

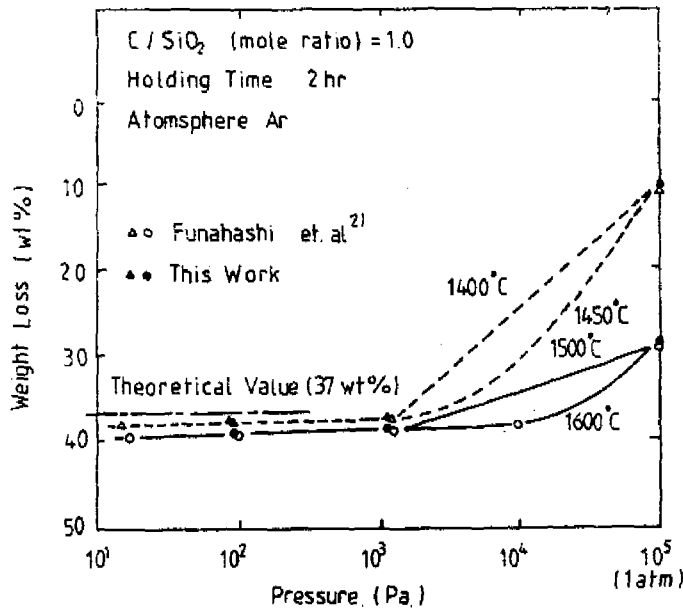


Fig. 5. Effect of pressure during heating on the weight loss of a Zircon/Carbon mixture



## 4-2. X-선 회절 실험

Fig. 6은 1500℃, 100 Pa에서 C/SiO<sub>2</sub> 몰비를 변화시켜 2시간 동안 반응시킨 시료의 SiO<sub>2</sub>의 함량과 결정상과의 관계를 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있듯이 C/SiO<sub>2</sub> 몰비가 0.5에서 0.7사이의 구간에서는 잔존하는 SiO<sub>2</sub>의 함량은 약 2% 이상으로 높았으며, 그리고 지르콘과 탄소의 몰비가 1.5에서 2.0사이의 구간에서도 SiO<sub>2</sub>의 함량이 높을 뿐 아니라 결정상도 지르코니아와 ZrO, ZrC 그리고 Zr-Si의 합금상이 존재하였다.

그러나 C/SiO<sub>2</sub> 몰비가 1.0에서 1.2사이의 구간에서는 SiO<sub>2</sub>의 함량은 거의 없고 결정상은 지르코니아, ZrO, ZrC가 존재하였다.

여기서 생성된 ZrO와 ZrC는 식(6)과 식(7)의 산화반응에 의해서 지르코니아로 변하기 때문에, 1.0에서 1.2사이의 구간이 지르코니아 생성의 최적 조건임을 알 수 있으며, 이때 생성된 지르코니아는 단사정 지르코니아였다. 이 결과는 1600℃, 100Pa에서 행한 실험의 보고<sup>2)</sup>와도 잘 일치하고 있다.

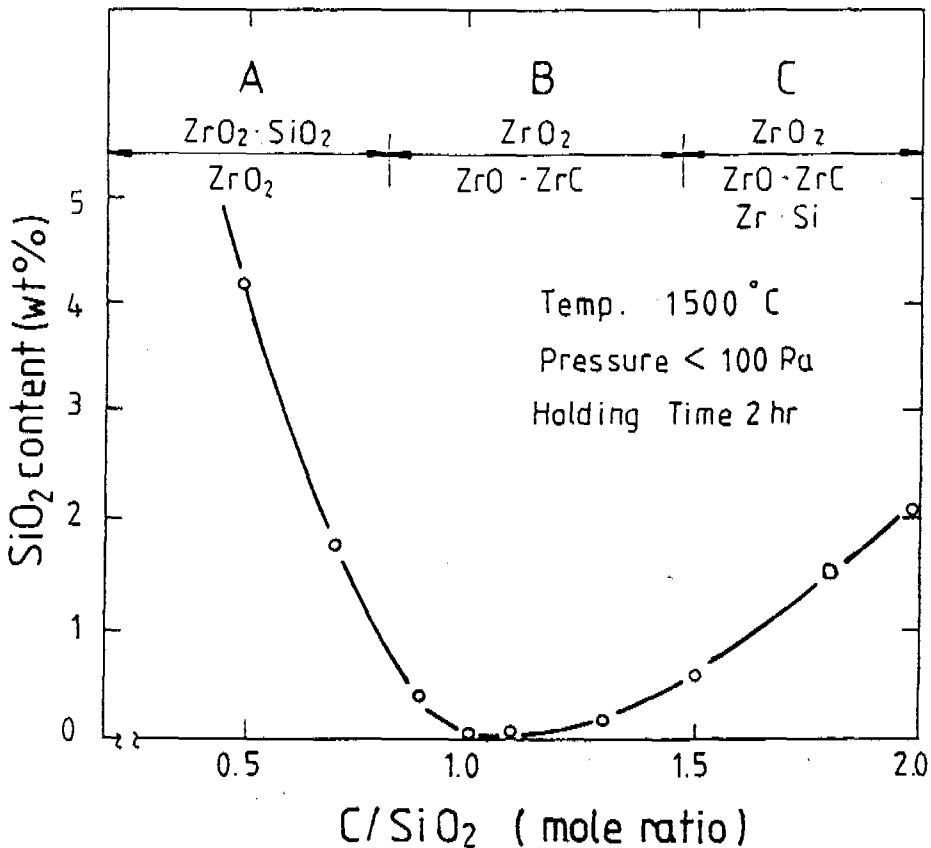


Fig. 6. Effect of C/SiO<sub>2</sub>(mole ratio) on the SiO<sub>2</sub> content and crystal phase in ZrO<sub>2</sub> powder after heating under reduced pressure.

### 4-3. 가열속도와 시간의 영향

Fig. 7은 C/SiO<sub>2</sub> 몰비를 1.0으로 하고 1 Torr, 1500°C에서 가열속도를 500°C/hr 에서 100°C/hr로 변화시켜 2시간 반응시킨 산물의 순도를 나타낸 것으로 이 그림에서 알 수 있듯이 500°C/hr에서 지르코니아 순도는 약 85% 이나 300°C/hr 이하의 가열속도에서는 약 99.8%의 순도를 나타내며, 이보다 낮은 가열속도에서의 순도는 거의 같았다. 그리고 산화반응에 의해서 산화반응전보다 순도의 증가가 있었음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 Fig. 9와 같은 조건하에서 환원반응시간을 1시간에서 4시간까지 변화시켜 실험한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 2시간 이상의 반응시간에서 생성된 지르코니아의 순도는 거의 같았으며, 산화반응전에는 약간 낮음을 알 수 있다.

따라서 가열속도는 300°C/hr, 유지시간은 2시간이 최적의 조건이었으며, 산화반응 전·후의 순도의 차이는 후술하는 4-5절에서의 경우와 같은 영향인 것으로 사료된다.

### 4-4. 산화반응 시간의 영향

Fig. 9는 C/SiO<sub>2</sub> 몰비를 1.0으로 하고 300°C/hr로서 가열하여 1 Torr, 1500°C에서 2시간 반응시킨 후, 온도를 800°C로 낮춘 다음 공기를 흡입시켜 산화반응 시간을 1시간에서 4시간까지 변화시켜 실험한 결과를 도시한 것이다.

이 그림에서 알 수 있듯이 산화반응 시간은 2시간 이상에서는 생성되는 지르코니아의 순도에 영향을 주지 않음을 볼 수 있으며, 따라서 산화반응시간은 2시간이 가장 좋은 것으로 사료된다.

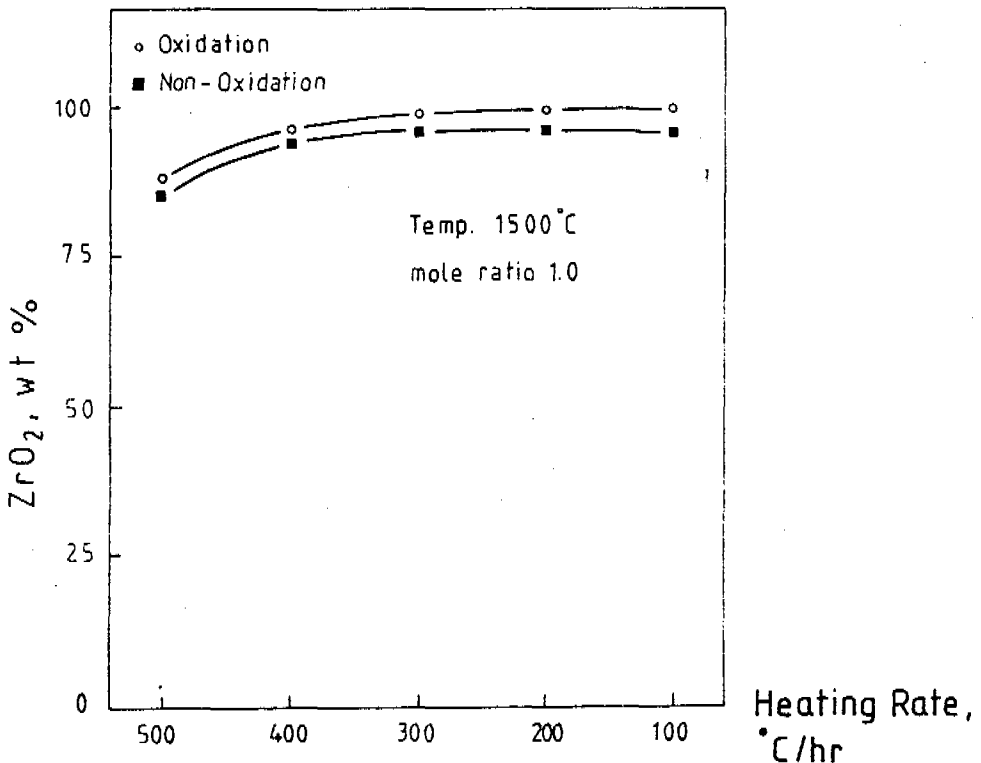


Fig. 7. Effect of heating rate on the purity zirconia product(1Torr, 2hrs).

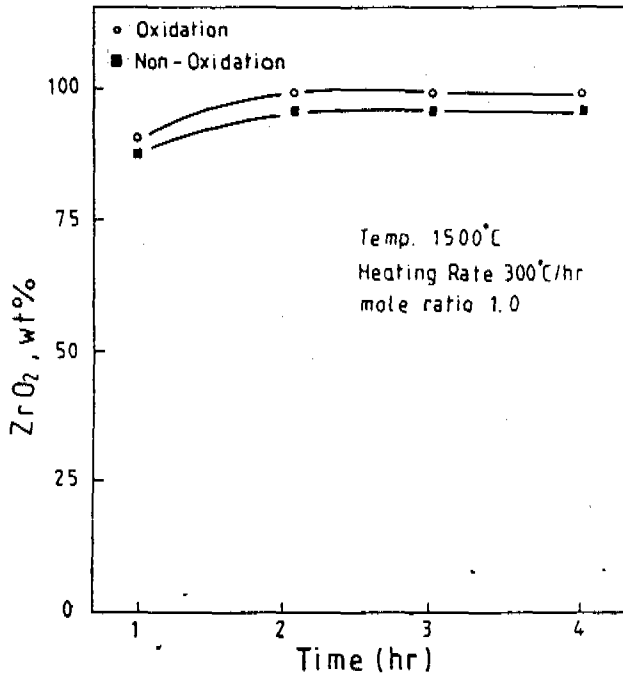


Fig. 8. Effect of holding time on the purity of zirconia product(1Torr).

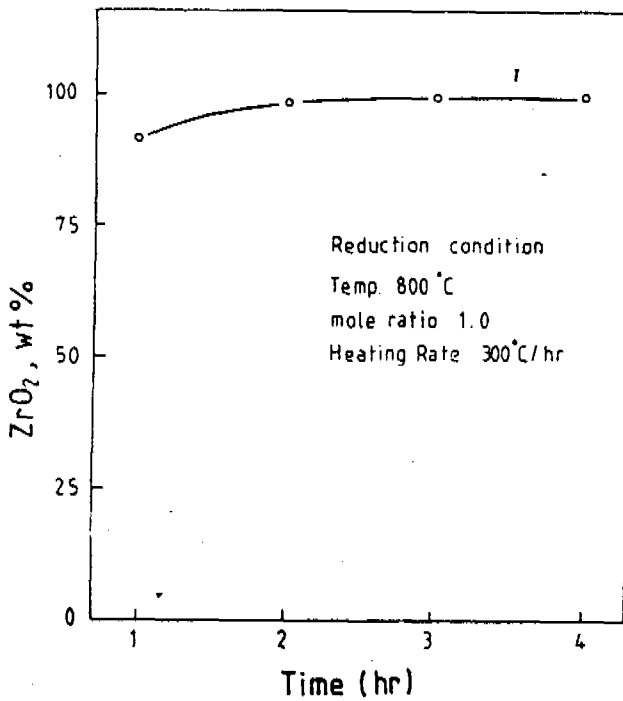


Fig. 9. Effect of oxidation time on the purity of zirconia.

4-5. C/SiO<sub>2</sub> 몰비의 영향

Fig. 10은 1500℃, 1 Torr에서 C/SiO<sub>2</sub> 몰비를 변화시켜 2시간 동안 반응시켜 얻은 지르코니아를 산화반응 전·후의 순도로 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있듯이 C/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 1.0일때 지르코니아의 순도는 산화반응전에는 99.5%이나 산화반응후에는 99.8%로 가장 높으며, 모든 조건에서 공히 산화반응 전 보다는 산화반응후의 순도가 더 높은 것을 알 수 있다.

이러한 C/SiO<sub>2</sub> 몰비에 따른 순도의 차이는 Fig. 6에서도 알 수 있듯이 몰비가 0.85이하 일때는 미반응된 SiO<sub>2</sub>가 존재하고, 1.5이상의 몰비에서는 Zr-Si의 합금 형태로 규소가 존재하기 때문이다. 그리고 산화반응후의 순도가 더 높은것은 환원반응에

의해 생성된 ZrO, ZrC 및 미반응된 탄소가 식(5), 식(6) 그리고 식(7)의 반응에 의해서 산화되었기 때문인 것으로 사료된다.

## 4-6. 반응온도의 영향

Fig. 11은 C/SiO<sub>2</sub> 몰비를 1.0으로 하고, 1 Torr의 감압상태에서 반응 온도를 1200℃에서 1500℃까지 변화시켜 2시간동안 반응시킨 다음, 산화반응 전 후의 지르코니아의 순도를 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와같이 온도가 증가함에 따라 지르코니아의 순도도 증가함을 알 수 있으며, 산화반응후의 지르코니아의 순도는 1500℃에서 99.8%를 나타내어, 산화반응 전 보다는 지르코니아의 순도가 약간 높아짐을 나타내고 있다.

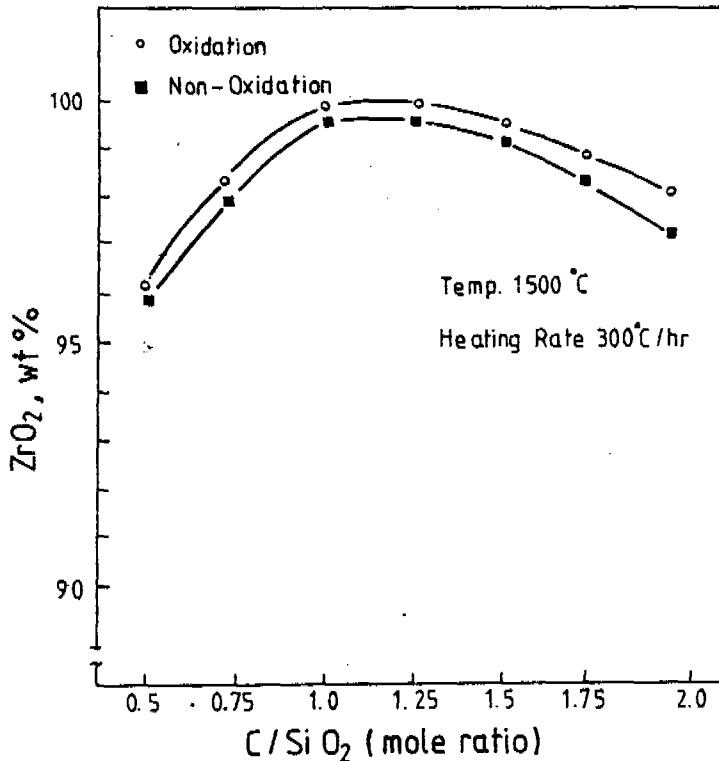


Fig. 10. Effect of mole ratio on the purity of zirconia(1Torr, 2hrs).

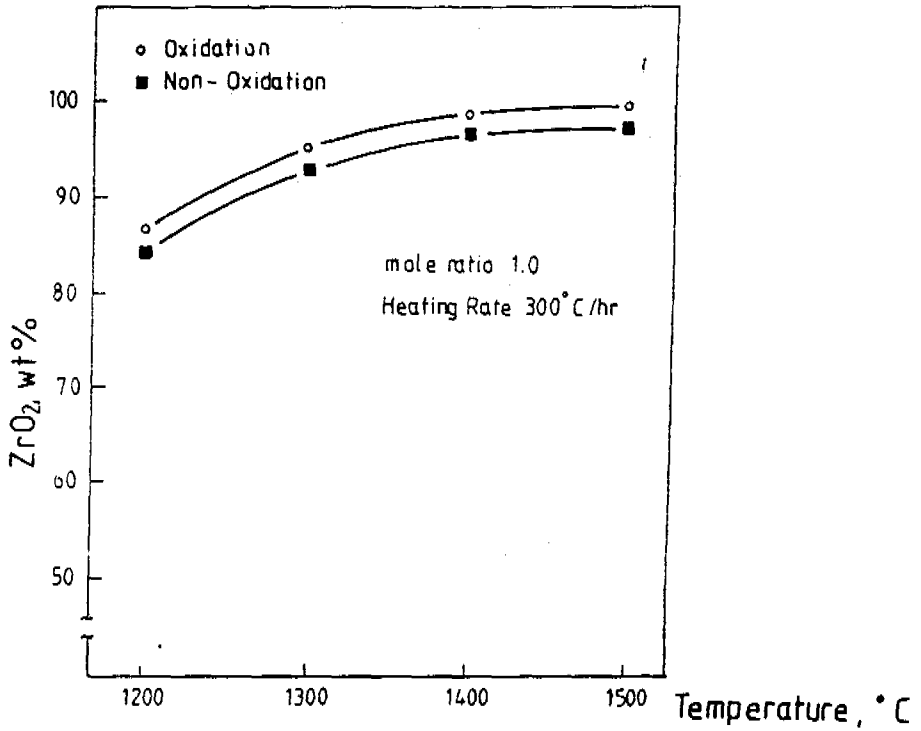
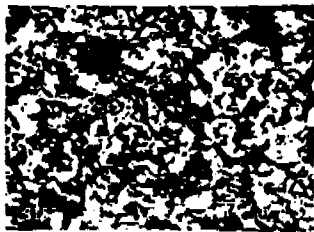
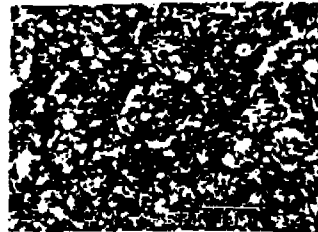


Fig. 11. Effect of temperature on the purity of zirconia(1Torr, 2hrs).



1400 °C



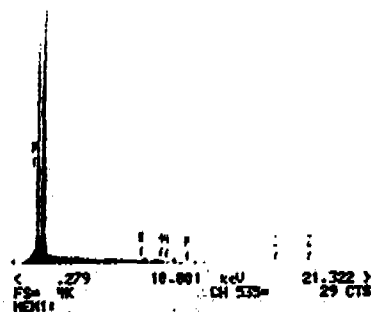
1500 °C

11-0890  
Level: 279; Preselected; Remaining: 9927s  
Real: 395s 7% Dead



(A)

11-0890  
Level: 279; Preselected; Remaining: 9927s  
Real: 395s 14% Dead



(B)

Photo. 1. Analysis obtained from SEM-EDX for the reduction of zirconia from zircon (1Torr, C/SiO<sub>2</sub> mole ratio 1.0, Non-Oxidation)

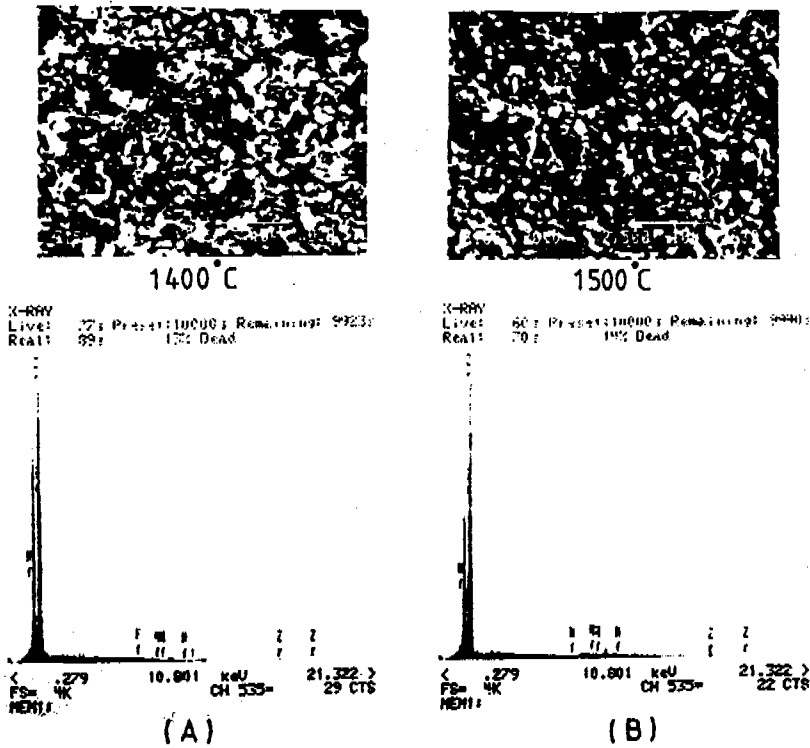


Photo. 2. Analysis obtained from SEM-EDX for the reduction of zirconia from zircon (1Torr, C/SiO<sub>2</sub> mole ratio 1.0, Non-Oxidation)

이는 열역학적인 계산에서 보인 바와같이 식(2)과 식(3)의 반응은 1 Torr에서 반응 온도가 1400°C 이상이어야 진행이 되어 SiO<sub>2</sub>가 거의 완전하게 제거되기 때문이며, 산화반응 전 후의 순도의 차이는 앞에서 설명한 것처럼 ZrO와 ZrC의 산화에 의한 것으로 사료된다.

Table 1에 실험에서 생성된 지르코니아의 화학분석치를 표시하였다. 이 표에서 보는 바와같이 잔존하는 SiO<sub>2</sub>는 0.049%로서 거의 제거가 됨을 알 수 있고, 다른 불순물들도 상당한 양이 제거되었으며, 얻어진 지르코니아는 99.8%의 고순도임을 알 수 있다.

Photo. 1과 Photo. 2는 1400°C와 1500°C의 반응산물의 SEM-EDX 결과를 산화반응 전, 후로 구분하여 나타낸 것이다. 이 사진들에서 알 수 있듯이 존재하는 성분

들은 지르코늄과 미량의 하프늄임을 알 수 있다. 이때 하프늄이 존재하는 이유는 지르코늄과 하프늄의 물리, 화학적 성질이 비슷하고, 지르코늄에 미량으로 존재하여 제거가 매우 어려우며, 일반적인 지르코니아의 분석시에도 항상 하프니아를 포함시키고 있다.<sup>32)</sup>

#### 4-7. 무정형 일산화규소의 생성

식(3)에서 나타낸 것처럼 지르콘사중의 SiO<sub>2</sub>(s)는 가열에 의해서 SiO 가스상으로서 제거되어지며, 부산물로서 로의 낮은 온도 부분에 응축됨으로써 회수되었다. 응축된 일산화규소 분말은 산화반응전에는 황갈색이었으나 지르코니아의 산화반응후에는 백색<sup>2)</sup>으로 변화였다.

Fig. 12는 이때 얻어진 일산화규소 분말의 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다.

이 그림에서 보는 바와같이 산화반응전에는 결정상이었으나 지르코니아의 산화반응후에는 부정형으로 변한것을 알 수 있으며 이

것은 Funahashi등의 보고<sup>2)</sup>와도 일치한다. 이것은 파인 세라믹스의 원료로 사용되며, 특히 초미세, 고순도 입자이므로 전자재료, 반도체 재료로 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

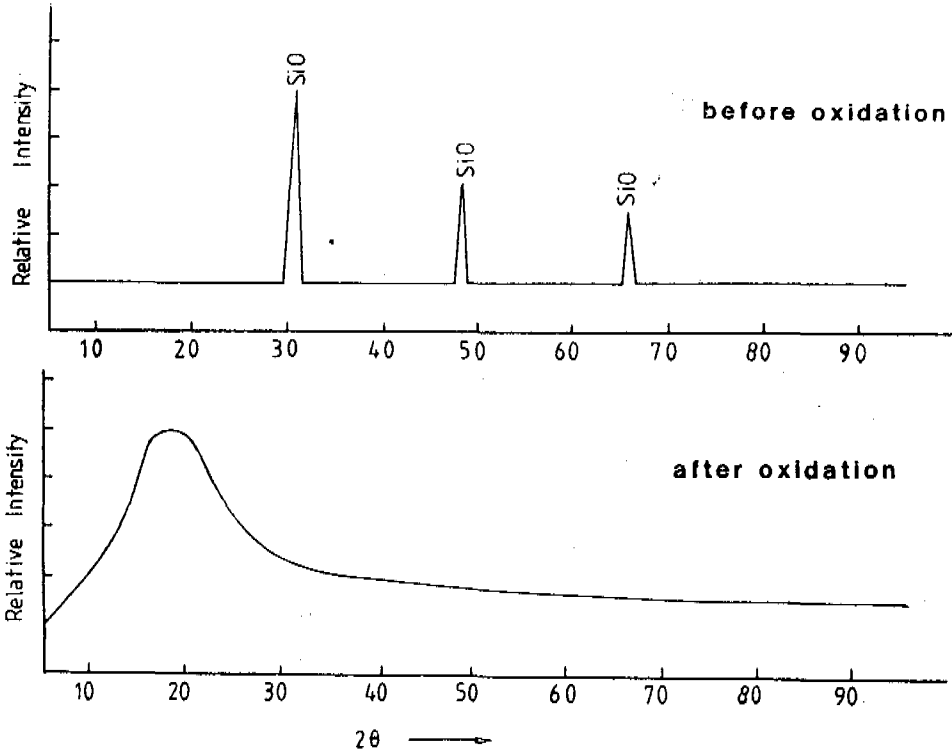


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of SiO powder.

## 5. 결론

감압 조건하에서 지르콘사에 탄소를 첨가하여 행한 고순도 지르코니아 제조에 대한 실험결과는 다음과 같다.

1. C/SiO<sub>2</sub> 몰비가 1.0일때 최종산물중의 잔류 SiO<sub>2</sub>는 거의 없었으며, X-선 회절분석결과 생성된 지르코니아는 단사정이었다.
2. C/SiO<sub>2</sub> 몰비가 1.0 일때 제조된 지르코니아 ( + 하프니아 )는 99.8%의 고순도이었다.

고순도를 얻을 수 있는 것은 지르콘중의 불순물들은 가스상으로 제거되어졌기 때문이다.

3. 환원반응의 최적조건은 1 Torr, 1500 °C, 2hr, 300°C/hr이며, 산화반응후의 순도가 더 높은것은 산화반응전에 생성된 ZrO와 ZrC 및 미반응된 탄소가 산화되어 지르코니아로 변했기 때문이다.
4. 로의 낮은온도 구역에서 부산물로 얻어진 일산화규소는 초미세입자로 응축되어 생성되었으며, 산화반응전에는 황갈색 결정상 이었으나, 최종산물을 산화반

용시킨후에는 백색 무정형으로 변화였으며 이것은 Funahashi등의 보고<sup>2)</sup>와 일치한다.

이 분말은 파인 세라믹스의 원료로 사용되며, 특히 초미세, 고순도 입자이므로 전자재료, 반도체재료로 응용될 수 있을 것이다.

## 6. 참고 문헌

1. Toshihiko Funahashi, Ryoji Uchimura, Yukio Oguchi, Kenichi Ueda : U. S. Patent. 4755365, (1988)
2. Toshihiko Funahashi, Kenichi Ueda, Ryoji Uchimura, and Yukio Oguchi : Adv. Ceram., 24 (1988) 227
3. 김종희, 강을손, 김도경, 박지연, 성건용 : 과학기술처 연구보고서(1987)
4. 山木良一, 田中一宜, 堀江一之, 牧島 : 新素材 プロセス 総合技術, R & D フラフフ(1989) 1057
5. P. Reynen, H. Bastius, B. Pavlovski, and D. von Mallinckrodt : Adv. Ceram., 3(1981) 464
6. I. F. Poletaev, L. V. Krasnenkova, and A. S. Berestyuk : Non-Ferrous Met., 9 (1983) 79
7. 윤용구, 임상호 : 대한금속학회지, 22 (1984) 211
8. Bernie Reichert : J. Aust. Ceram. Soc., 22 (1986) 35
9. Suresh T. Gulati, John N. Hansson, and John D. Helfinstine : Met. Prog., 125 (1984) 21
10. 宗宮重行 : 日本金屬學會會報, 23 (1984) 97
11. 小西敦雄 : チタニウム・ジルコニウム, 32 (1984) 111
12. 박노학 : 과학기술처 연구보고서 (1986)
13. 李剛一, 金英彬, 吳在賢, 姜雄基 : 대한금속학회지, 6 (1968) 174
14. 金洪來, 李應祚 : 대한금속학회지, 19 (1981) 613
15. 김 환, 선우식, 신건철, 황규홍 : 대한요업학회지, 24 (1987) 186
16. Mashiro Yoshimura, and Shigeyuki Somiya : Am. Ceram. Soc. Bull., 59(1980) 246
17. A. W. Henderson, and K. B. Higbie : J. Am. Ceram. Soc., 76 (1954) 5878
18. K. Haberko : Ceramurgia Int., 5 (1979) 148
19. Frank Schrey : J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965) 401
20. D. Hoffman, R. Roy, and S. Komarneni : Mat. Lett., 2 (1984) 245
21. Hyung Sup Choi, and E. O. Lilge : J. Kor. Inst. Met., 4 (1966) 103
22. Ronald C. Garvie : J. Phy. Chem., 69 (1965) 1238
23. Ronald C. Grave, and Patrick S. Nicholson : J. Am. Ceram. Soc., 55(1972) 303
24. G. K. Bansal, and A. H. Heuer : Acta. Metall., 20 (1972) 1281
25. G. K. Bansal, and A. H. Heuer : Acta. Metall., 22 (1974) 409
26. 渡邊 宏, 近崎充夫 : 窯業協會志, 94 (1986) 330
27. Andriyevskiy R. A., Boyko E. B., and Markin V. ya : Russ. Met., 3 (1978) 188
28. J. M. Marder, A. H. Heuer, and T. E. Mitchell : Met. Soc. AIME (1981) 727
29. Koji Tsukuma, and Takaski tsukidate : U. S. Patent. 4690910 (1987) (1988)
30. L. B. Pankratz : Thermodynamic Properties of Elements and Oxide, R. Vimarzek (Ed.), Bulletin 672, U. S. Dep. Interior (1982) 386
31. W. J. Kroll, W. W. Stephens, and H. P. Holmes : J. Met., 2 (1950) 1445



32. J. C. Bailar : Comprehensive Inorganic Chemistry, A. F. Trotman-Dickenson ( Ed.), 3, Pergamon Press, New York, (1973) 426
33. F. K. Moghadam, and D. A. Stevenson : J. Am. Ceram. Soc., : 65 (1982) 213
34. 朴順子 : 대한금속학회지, 26 (1987) 455
35. G. V. Samsonov ; The Oxide Handbook, Robert K. Johnston (Ed.), 2nd edit., IFI. Plenum Data Company, New York (1982) 147