

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5647277号
(P5647277)

(45) 発行日 平成26年12月24日 (2014. 12. 24)

(24) 登録日 平成26年11月14日 (2014. 11. 14)

(51) Int. Cl.		F I	
B 2 2 F	9/20	(2006. 01)	B 2 2 F 9/20 H
B 2 2 F	1/00	(2006. 01)	B 2 2 F 1/00 P
C 2 2 C	27/04	(2006. 01)	C 2 2 C 27/04 1 0 2
C 2 2 B	34/34	(2006. 01)	C 2 2 B 34/34

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-16671 (P2013-16671)	(73) 特許権者	506081530
(22) 出願日	平成25年1月31日 (2013. 1. 31)		コリア インスティテュート オブ ジオ
(65) 公開番号	特開2014-109070 (P2014-109070A)		サイエンス アンド ミネラル リソース
(43) 公開日	平成26年6月12日 (2014. 6. 12)		ズ
審査請求日	平成25年1月31日 (2013. 1. 31)		大韓民国 デジョン 305-350 ユ
(31) 優先権主張番号	10-2012-0138212		ソン-グ グァハン-ノ 124
(32) 優先日	平成24年11月30日 (2012. 11. 30)	(74) 代理人	100147485
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	100156867
			弁理士 上村 欣浩
		(74) 代理人	100178685
			弁理士 田浦 弘達

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

本体と、
 前記本体の上部を覆うカバーと、
 前記本体と前記カバーとを結合するジョイントと、
 前記本体内に位置するブラケットと、
 前記ブラケットの上に位置するマイクロシープとを含む製造装置により、
 前記マイクロシープの上には、第1還元剤と三酸化モリブデンとが互いに接触して配置され、
 前記マイクロシープの下のブラケット内部には、第2還元剤が配置され、
 前記三酸化モリブデンの還元は、前記マイクロシープの上の第1還元剤と三酸化モリブデンとの直接接触による第1還元と、
 前記マイクロシープの下のブラケット内部の第2還元剤の蒸発による第2還元とにより行われ、
 前記三酸化モリブデンの第1還元は、550～650の温度で行われ、
 前記三酸化モリブデンの第2還元は、1000～1200の温度で行われ、
 前記第1還元剤は粒度が300～500μmであるカルシウム顆粒であり、及び前記第2還元剤は粒度が2～5mmであるカルシウム顆粒であることを特徴とする三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方法。

【請求項 2】

前記ブラケットは、上部と下部が開放した円筒形状であることを特徴とする、請求項 1 に記載の三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方法。

【請求項 3】

前記ブラケット内の下側には、ヒータが更に設けられることを特徴とする、請求項 2 に記載の三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方法。

【請求項 4】

前記ブラケットは、五徳形状に形成されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項による三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方法で得た酸素含有量が、3,000 ppm以下であることを特徴とする金属モリブデン粉末。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低酸素金属モリブデン粉末の製造装置に関し、さらに詳しくは、カルシウムを用いて三酸化モリブデンを還元して、低酸素金属モリブデン粉末を製造する装置に関する。

【背景技術】

【0002】

20

モリブデンは、元素周期率表において、転移金属に属する金属であり、純粋なモリブデンは、銀白色を帯び、非常に硬く、融点(2896K)及び沸点(4912K)が非常に高い金属である。

【0003】

モリブデンは、優れた物理的、化学的、機械的特性を有するため、多くの産業に用いられ、特に、高温用原材料として大きく脚光を浴びている。また、少量添加しても、様々な効果を奏するため、特殊鋼の主要素材としても用いられている。

【0004】

しかし、モリブデンは、上述したように、融点が高い金属であるため、鑄造及び加工が困難であり、モリブデン粉末を形成してから、粉末冶金法(powder metallurgy)を用いて、関連製品を製造しなければならない。

30

【0005】

従来技術において、金属モリブデンを得る通常の方法としては、三酸化モリブデンを水素雰囲気中で、2ステップの還元過程を経て得ることである。

【0006】

また、他の方法としては、モリブデンよりも酸素還元力の大きい金属を混合して、金属モリブデンを得る方法である。

【0007】

水素雰囲気中で還元過程を経る従来技術によると、還元されたモリブデン粉末における残存酸素含有量が高くなっており、モリブデンよりも酸素還元力の大きい金属を用いた還元の場合、1以上の金属を混合して使用するため、これらの金属から流入される汚染の可能性が高くなっており、また、回収し難いという問題があった。

40

【0008】

三酸化モリブデンから金属モリブデンを還元する方法は、酸素を除去して還元するのが主とした目的であり、従って、最終還元された金属(モリブデン)の酸素含有量が少ないほど、有利である。

【0009】

特に、モリブデンを始めとした高融点金属は、酸素及びガス不純物との親和力が高いため、これらの酸素及びガス不純物によって容易に汚染され、ここで、金属に過度に含まれている高い含有量の酸素は、脆性を引き起こす原因となる。

50

【 0 0 1 0 】

更に、粉末の場合、酸素含有量が低いほど、粉末焼結の際において、密度を向上することができるメリットがあるため、酸素含有量の低いモリブデン粉末に対する需要があった。

【 0 0 1 1 】

また、金属モリブデン粉末の粒度が小さいほど、反応活性が大きくなるという不都合があるため、従来には十分小さい粒度の低酸素金属モリブデン粉末を得ることに限界があった。

【 0 0 1 2 】

本発明に関する従来技術としては、下記のような非特許文献などがある。

10

【 0 0 1 3 】

【非特許文献1】論文1：Ar + H₂混合ガスによるMoO₃のMoO₂への還元挙動(韓国資源リサイクリング学会誌20号4巻、pp.71-77, 2011)

【非特許文献2】論文2：Solid state metathesis synthesis of metal silicides; reactions of calcium and magnesium silicide with metal oxides (Polyhedron 21号、pp.187-191, 2002)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、簡単な方法により、三酸化モリブデン粉末から、酸素含有量が低く、且つ、粒度5 μm以下の微細粉末状の金属モリブデン粉末を得ることができる装置を提供することである。

20

【 0 0 1 5 】

本発明が解決しようとする課題は、以上で言及した課題に制限することなく、言及していない他の課題は、下記の記載から当業者に明確に理解されるだろう。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

前記課題を解決するため、本発明の三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方法は、本体と、前記本体の上部を覆うカバーと、前記本体と前記カバーとを結合するジョイントと、前記本体内に位置するブラケットと、前記ブラケットの上に位置するマイクロシープとを含む製造装置により、前記マイクロシープの上には、第1還元剤と三酸化モリブデンとが互いに接触して配置され、前記マイクロシープの下のブラケット内部には、第2還元剤が配置され、前記三酸化モリブデンの還元は、前記マイクロシープの上の第1還元剤と三酸化モリブデンとの直接接触による第1還元と、前記マイクロシープの下のブラケット内部の第2還元剤の蒸発による第2還元とにより行われ、前記三酸化モリブデンの第1還元は、550～650の温度で行われ、前記三酸化モリブデンの第2還元は、1000～1200の温度で行われ、前記第1還元剤は粒度が300～500 μmであるカルシウム顆粒であり、及び前記第2還元剤は粒度が2～5 mmであるカルシウム顆粒であることを特徴とする。

30

【 0 0 1 7 】

前記ブラケットは、上部と下部が開放した円筒形状である。

40

【 0 0 1 8 】

前記ブラケット内の下側には、ヒータが更に設けられる。

【 0 0 1 9 】

前記ブラケットは、五徳形状に形成されている。

【 0 0 2 5 】

また、本発明による三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方法によると、酸素含有量が、3,000 ppm以下である金属モリブデン粉末を得られる。

【 0 0 2 6 】

50

その他の実施形態の具体的な事項は、詳細な説明及び添付図面に含まれている。

【0027】

本発明の利点及び/又は特徴、そして、それらを達成する方法は、添付の図面と共に詳しく後述されている実施形態を参照すると、明確になる。

【0028】

しかし、本発明は、以下に開示される実施形態に限定されることなく、互いに異なる様々な形態に具現され、単に、本実施形態は、本発明の開示が完全になるようにし、本発明が属する技術分野において通常の知識を有する者に本発明のカテゴリを完全に知らせるために提供されることであり、本発明は、請求項のカテゴリにより定義されるだけである。

10

【0029】

明細書の全般に亘って、同一の参照符号は同一の構成要素を示し、発明を構成する各構成要素の大きさ、位置、結合関係などは、明細書の明確性のため、誇張して記述されていることもある。

【発明の効果】

【0030】

本発明の実施形態による装置を用いて製造された金属モリブデン粉末は、粒度が $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、且つ、酸素含有量が $3,000\ \text{ppm}$ 以下であることができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の実施形態による、三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造装置を概略的に示す断面図である。

20

【図2】本発明の実施形態による、三酸化モリブデンを還元して、低酸素モリブデン粉末を製造する方法の概略的な手順を示すシーケンス図である。

【図3】本発明の実施形態による、三酸化モリブデンの還元、及び低酸素モリブデン粉末の製造時の処理時間及び温度条件を示すグラフである。

【図4】原材料である三酸化モリブデンと、本発明による製造装置で還元が終わった金属モリブデン粉末のX線回折(XRD)パターンを示す図である。

【図5】(a)~(d)は、SEM写真であって、(a)は、原材料である三酸化モリブデン(MoO_3)粉末の形状を示し、(b)は、本発明で獲得された金属モリブデン粉末の形状を示し、(c)は、同一の原材料を用いて、水素還元法で得た金属モリブデン粉末の形状を示し、(d)は、通常のもリブデン粉末(高純度科学、日本、純度99.99%)の形状を示す図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下では、添付の図面を参照して、本発明の実施形態を詳しく説明することにする。

【0033】

まず、本発明で使用した還元または脱酸は、三酸化モリブデンの二酸化モリブデンへの還元、及び二酸化モリブデンの金属モリブデンへの還元で同時に現れる事実上、同一の反応を意味する。

40

【0034】

図1は、本発明の実施形態による、三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造装置を概略的に示す断面図である。

【0035】

図1を参照すると、本発明の1実施形態による、三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造装置(以下、“製造装置”という)は、容器本体100と、カバー110と、ジョイント115とを含む。

【0036】

前記容器本体100及びカバー110の素材は、鉄からなることが望ましく、製造装置の動作中に、製造装置に加えられる圧力を耐えられる厚さで形成するのがもっと望ましい

50

- 。
- 【0037】
容器本体100は、その内部が空いているU字状の中空状に形成され、上部は開放しており、その上部側縁には、前記カバー110とほぼ一致する結合面を有するように形成されることが望ましい。
- 【0038】
容器本体100の上には、カバー110が位置している。
- 【0039】
容器本体100とカバー110の縁とは、互いに一致するように形成されることが望ましく、容器本体100の上部周囲(図面では、左右側の突出部として示される)には、カバー110との結合のため、ジョイント115が形成されていることがある。 10
- 【0040】
前記ジョイント115は、容器本体100とカバー110との間の封止を供するためのものであって、ボルト(bolt)形式で形成されるのが望ましく、または、粉末製造の終了後に容易に分離できるように、クランプ(clamp)形式で形成されることもできる。
- 【0041】
より望ましくは、前記容器本体100とカバー110との接触面に更なる封止を提供するための、封止シール(seal)が介在されることもできる。
- 【0042】
前記封止シールの素材は、高温と高圧で耐えられる材料であると望ましく、金属シール 20
で形成されることもできる。
- 【0043】
本発明の1実施形態による、三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造装置は、更に、ブラケット120と、マイクロシープ130とを含む。
- 【0044】
前記ブラケット120は、容器本体100の底の中央部に位置しているのが望ましく、その上部と下部は開放し、側面は閉塞している円筒形状に形成されるのがもっとも望ましい。また、前記ブラケット120内の下側には、更に、ヒータが設けられることもできる。
- 。
- 【0045】 30
また、前記ブラケット120は、下部が閉塞しているU字状の容器で形成される。
- 【0046】
更に、前記ブラケット120は、五徳形状に形成される。
- 【0047】
前記ブラケット120の内部には、大カルシウム顆粒(granule、顆粒状粒子)125が充填されている。
- 【0048】
前記大カルシウム顆粒125の粒度は、2~5mmであるのが望ましい。
- 【0049】
前記ブラケット120の上には、マイクロシープ130が設けられている。 40
- 【0050】
前記マイクロシープ130の上面には、前記大カルシウム顆粒125の粒度と比較して非常に小さい粒度の小カルシウム顆粒35と MoO_3 粉末140とが共に配置されることができ。
- 【0051】
前記小カルシウム顆粒135と MoO_3 粉末140とは、互いに接触して配置されているのがもっとも望ましい。
- 【0052】
小カルシウム顆粒135は、還元剤として使用され、JUNSEI(Japan)社製品であって、純度は99.5%であり、 MoO_3 粉末140は、LTS Chemical Inc.(USA)製品であって、純 50

度は99.95%であった。

【0053】

一方、前記小カルシウム顆粒135の粒度は、300～500 μm 程度であり、前記 MoO_3 粉末140の粒度は、150 μm 以下に粉碎されるのが望ましい。

【0054】

前記マイクロシープ130の目の大きさは、前記小カルシウム顆粒135と、特に、 MoO_3 粉末140とがマイクロシープ130を通過して、下部に位置した前記大カルシウム顆粒125の上部に落下しない程度の大きさであれば、適当である。

【0055】

これは、前記マイクロシープ130の目が埋まると、容器本体100下部に配置された大カルシウム顆粒125の蒸発と、蒸発されたカルシウム蒸気の容器本体100の上部へのスムーズな移動を邪魔するからである。

【0056】

前記小カルシウム顆粒135と MoO_3 粉末140とは、前記小カルシウム顆粒135が、還元反応中に、 MoO_3 粉末140の還元を更に容易にすることができるように、互いに混和して配置されていると、もっとも望ましい。

【0057】

前記ブラケット120が円筒形状に形成される場合に、大カルシウム顆粒125を収容するトレイ(図示せず)が更に設置されることができる。

【0058】

この場合、前記大カルシウム顆粒125の蒸発及び溶融による反応が終了した後、容器本体100の底にくっついた凝固したカルシウムによる汚染を積極的に防止することができるという効果がある。

【0059】

図2は、本発明の実施形態による、三酸化モリブデンを還元して、低酸素モリブデン粉末を製造する方法の概略的な手順を示すシーケンス図である。

【0060】

図2から分かるように、本発明の三酸化モリブデンを還元して、低酸素モリブデン粉末を製造する方法は、 MoO_3 粉末及びCa粉末装入ステップ(ST210)、真空熱処理ステップ(ST220)、分離ステップ(ST230)、及び分析ステップ(ST240)からなる。

【0061】

ここで、前記分離ステップ(ST130)は、更に、洗浄ステップと、ろ過ステップと、真空乾燥ステップを含むことができる。

【0062】

まず、 MoO_3 粉末及びCa粉末装入ステップ(ST210)は、容器本体100の中央の下にブラケット120を設け、このブラケット120の内部を、大カルシウム(Ca)顆粒125で充填するステップである。

【0063】

ここで、前記カルシウム(Ca)は、三酸化モリブデンの還元のため使用する脱酸剤であって、 MoO_3 と酸素親和力が高いという特徴がある。

【0064】

また、前記ブラケット120の上に、マイクロシープ130を載せ、前記マイクロシープ130の上面に、小カルシウム顆粒135と MoO_3 粉末140とを混和して直接接触するように配置し、その後、容器本体100の上部にカバー110を載せ、ジョイント115を用いて、容器本体100とカバー110を封止する。

【0065】

ここで、上述したように、大カルシウム顆粒125の粒度は、2～5mm程度であり、小カルシウム顆粒135の粒度は、300～500 μm 程度、前記 MoO_3 粉末140の粒度は、150 μm 以下であるのが望ましい。

【0066】

10

20

30

40

50

また、大カルシウム顆粒 125 の投入量は、本発明による三酸化モリブデンの還元に必要な量を考え、 MoO_3 粉末 140 の 100 重量部に対して、200 ~ 300 重量部を装入するのが望ましく、小カルシウム顆粒 135 の装入量は、 MoO_3 粉末 140 の 100 重量部に対して、25 ~ 75 重量部を装入することが望ましい。

【0067】

MoO_3 粉末 140 の 100 重量部に対して、大カルシウム顆粒 125 の装入量が 200 重量部未満であると、カルシウムの蒸発量が不十分となり、従って、カルシウムによる還元が所望の水準に達しないという問題があり得る。

【0068】

反対に、 MoO_3 粉末 140 の 100 重量部に対して、大カルシウム顆粒 125 の装入量が 300 重量部を超えると、反応に寄与しなく、残るカルシウムの量が増えるという問題があり得る。

10

【0069】

MoO_3 粉末 140 の 100 重量部に対して、小カルシウム顆粒 135 の装入量が 25 重量部未満であると、カルシウムによる直接還元が不十分となり、従って、カルシウムによる還元が所望の水準に達しないという問題があり得る。

【0070】

反対に、 MoO_3 粉末 140 の 100 重量部に対して、小カルシウム顆粒 135 の装入量が 75 重量部を超えると、還元反応の終了後に残っているカルシウム顆粒 135 が多くなり、モリブデン粉末との分離がスムーズでないという問題があり得る。

20

【0071】

本発明では、容器本体 100 の下に設けたブラケット 120 の内側に、大カルシウム顆粒 125 を 25 g 投入した。

【0072】

投入された三酸化モリブデン(MoO_3)は、10gであり、小カルシウム顆粒 135 は、5gであった。

【0073】

ここで、三酸化モリブデン(MoO_3)と直接接触する小カルシウム顆粒 135 は、大カルシウム顆粒を約 300 ~ 500 μm まで粉碎してから、装入した。

【0074】

30

次に、真空熱処理ステップ(ST220)は、封止した容器本体 100 とカバー 110 の内部を、真空ポンプを用いて真空排気した後、下記のような第 1 還元ステップと第 2 還元ステップを経るステップである。

【0075】

<第 1 還元ステップ>

真空熱処理炉を用いて、容器本体 100 の内部を、三酸化モリブデンの第 1 還元温度に該当する 550 ~ 650 の温度に昇温し、この温度を維持する。

【0076】

前記昇温に必要な時間は、30分 ~ 2時間程度であり、1時間程度かかるのがもっとも望ましい。

40

【0077】

前記昇温時間が 30 分未満であると、大カルシウム顆粒 125 の粒子同士、又は小カルシウム顆粒 135 の粒子同士、くっつくことがあり、前記昇温時間が 2 時間を超えると、還元反応に必要な時間及び投入エネルギーが増えるという不都合がある。

【0078】

前記第 1 還元温度を 550 未満に維持すると、三酸化モリブデン(MoO_3)粉末の二酸化モリブデン(MoO_2)への還元が不十分であり、前記第 1 還元温度を 650 を超えて維持すると、三酸化モリブデン(MoO_3)が昇華(sublimation)するため、望ましくない。

【0079】

50

本真空熱処理ステップ(ST220)において、第1還元温度は、600の温度がもっとも望ましい。

【0080】

また、本真空熱処理ステップ(ST220)において、第1還元温度の維持時間は、1時間～3時間が望ましく、2時間程度維持するのがもっとも望ましい。

【0081】

前記第1還元温度維持時間が1時間未満であると、三酸化モリブデン粉末の二酸化モリブデン粉末への還元が不十分であり、3時間を超えて維持すると、三酸化モリブデン粉末の二酸化モリブデン粉末への還元が終了した後であるため、無意味である。

【0082】

したがって、第1還元温度維持時間は、2時間程度がもっとも望ましい。

【0083】

この時、前記第1還元温度により、容器本体100内のブラケット120の上に載せられているマイクロシブ130の上に置かれた小カルシウム顆粒135と MoO_3 粉末140にも熱が加えられることになり、この熱によって、 MoO_3 粉末140と直接接触している小カルシウム顆粒135のカルシウムが、 MoO_3 粉末140と直接接触による還元作用をすることになる。

【0084】

ここで、容器本体100内のブラケット120に充填された大カルシウム顆粒125は、前記小カルシウム顆粒135の粒度と比較して相対的に大きいため、カルシウムの蒸発は起こらない。

【0085】

<第2還元ステップ>

2時間程度、第1還元温度に維持する前記第1還元ステップが終了すると、再び、第2還元温度に該当する1000～1200の温度に昇温し、この温度を維持する。

【0086】

前記昇温に要する時間は、30分～2時間程度であり、1時間程度かかるのがもっとも望ましい。

【0087】

前記昇温時間が30分未満であると、還元された二酸化モリブデン(MoO_2)粒子同士くっつくことがあり、前記昇温時間が2時間を超えると、還元及び脱酸反応に要する時間及び投入エネルギーが増えるという不都合がある。

【0088】

前記第2還元温度を1000未満に維持すると、二酸化モリブデン(MoO_2)粉末の金属モリブデン(Mo)への還元が不十分であり、前記第2還元温度を1200を超えて維持すると、金属モリブデン(Mo)の還元には寄与しなく、所要時間及び投入エネルギーが増えるため、望ましくない。

【0089】

本真空熱処理ステップ(ST220)中の第2還元ステップにおいて、第2還元温度は、1100の温度がもっとも望ましい。

【0090】

また、本真空熱処理ステップ(ST220)において、第2還元温度の維持時間は、1時間～3時間が望ましく、2時間程度維持するのがもっとも望ましい。

【0091】

前記第2還元温度維持時間が1時間未満であると、二酸化モリブデン粉末の金属モリブデン粉末への還元が不十分であり、3時間を超えて維持すると、二酸化モリブデンの金属モリブデン粉末への還元が終了した後であるため、無意味である。

【0092】

それで、第2還元温度維持時間は、2時間程度がもっとも望ましい。

【0093】

10

20

30

40

50

この時、前記第2還元温度により、容器本体100内のブラケット120に充填された大カルシウム顆粒125が蒸発することになり、蒸発されたカルシウム蒸気は、ブラケット120の上に載せられているマイクロシープ130の目を通過して、三酸化モリブデン(MoO_3)から還元された二酸化モリブデン(MoO_2)粉末間の空間を通過する。

【0094】

したがって、大カルシウム顆粒125の蒸発によるカルシウム蒸気と二酸化モリブデン粉末とが反応して、最終的に、金属モリブデン粉末への還元反応が起きることになる。以後、還元が完了した金属モリブデン粉末は、カルシウム蒸気により脱酸が進行し、低酸素金属モリブデン粉末を製造することになる。

【0095】

ここでの金属モリブデン粉末とカルシウム蒸気の反応式は、下記の通りである。

【0096】

[反応式]

$\text{Ca} + \text{O}(\text{モリブデン粉末内のO}) = \text{CaO}$

【0097】

すなわち、第2還元ステップでは、カルシウム蒸気を用いた非接触式方法を使用した2次還元を進行して、低酸素モリブデン粉末を製造することができる。

【0098】

第2還元ステップが終了した後は、真空下での炉冷過程を経る。

【0099】

次に、分離ステップ(ST230)は、2時間程度の真空熱処理ステップ(ST220)の後に、十分冷却された製造装置のカバー110を開いて、容器本体100から、還元されたモリブデン粉末と残存カルシウムを取り出して、これらを分離するステップである。

【0100】

脱酸されたモリブデン粉末の表面には、異物が残っていることがあるが、脱酸過程中に生成された CaO が付着して残ることがある。

【0101】

本分離ステップ(ST230)には、更に、分離されたモリブデン粉末とカルシウムとを、水洗及び/又は酸洗する洗浄過程、ろ過する過程、及び乾燥過程を含むことができ、本ステップ(ST230)を経ると、 CaO が除去され、最終の金属モリブデン粉末を回収することができる。

【0102】

洗浄に際して、酸洗は、 $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}=10:1$ の比率である酸洗溶液を使って行っており、水洗と酸洗は、選択的に1種以上の方法で行われ、何回繰り返して行うのが望ましい。

【0103】

洗浄が終了した後、金属モリブデン粉末と脱酸剤により生成されたその他の不純物をろ過すると、金属モリブデン粉末だけを分離することができるようになる。

【0104】

すなわち、還元された金属モリブデン粉末の表面に少量残っていた酸化カルシウムなどの不純物は、洗浄過程を経ることで、十分除去される。

【0105】

分離された金属モリブデン粉末は、様々な方法で乾燥することができるが、酸素含有量が非常に低い金属モリブデン粉末を得るため、真空乾燥(vacuum drying)方式で乾燥するのが望ましい。

【0106】

この時、真空乾燥は、略60で2時間程度、行われる。

【0107】

最後に、分析ステップ(ST240)は、真空乾燥が終了した金属モリブデン粉末に対して、その平均粒度及び形状を調べるため、SEM分析を行った。

10

20

30

40

50

【0108】

図5に、その結果を示している。

【0109】

また、三酸化モリブデン(MoO_3)と最終のモリブデン(Mo)粉末の組成を確認するため、XRD(Rigaku, RTP 300RC)分析を行っており、モリブデン粉末の酸素含有量の測定は、ガス分析機(LECO TCH-600)を利用した。

【0110】

これらの分析結果は、図4、及び表1に示す。

【0111】

図3は、本発明の実施形態による、三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造方時の処理時間及び温度条件を示すグラフである。 10

【0112】

図3から分かるように、本発明の実施形態による、三酸化モリブデンの還元及び低酸素モリブデン粉末の製造は、 MoO_2 への還元過程(第1還元ステップ)と、 Mo への還元過程(第2還元ステップ)とからなっている。

【0113】

前記第1還元ステップは、600(第1還元温度)で2時間程度行われ、前記第2還元ステップは、1100(第2還元温度)で2時間程度行われる。

【0114】

前記第1還元ステップと前記第2還元ステップの直前には、それぞれ、第1還元温度及び第2還元温度への昇温過程が行われる。 20

【0115】

第2還元ステップが終了すると、真空熱処理炉内で冷却を行う。

【0116】

図4は、原材料である三酸化モリブデンと、本発明による製造装置で還元が終了した金属モリブデン粉末のX線回折(XRD)パターンを示す図である。

【0117】

図4の下部には、原材料である三酸化モリブデンのXRDパターンを示し、上部には、本発明による製造装置で得られた金属モリブデン粉末のXRDパターンを示している。

【0118】

図4から分かるように、原材料には、殆ど、三酸化モリブデン(MoO_3)が含まれていることと確認されたが、二酸化モリブデン(MoO_2)成分が一部混合していることが分かる。 30

【0119】

また、図4から分かるように、本発明の製造装置を用いた2ステップの還元方法で得た金属モリブデン粉末試料に対するXRDパターンでは、金属 Mo のピーク(peak)値だけが検出されて、完全な金属モリブデン粉末を獲得したことを分かる。

【0120】

すなわち、カルシウムを用いた2つの還元ステップにより、金属モリブデン粉末の製造が可能であるということが確認された。 40

【0121】

図5の(a)~(d)は、SEM写真であって、(a)は、原材料である三酸化モリブデン(MoO_3)粉末の形状を示し、(b)は、本発明で獲得された金属モリブデン粉末の形状を示し、(c)は、同一の原材料を用いて、水素還元法で得た金属モリブデン粉末の形状を示し、(d)は、通常のもリブデン粉末(高純度科学、日本、純度99.99%)の形状を示す図である。

【0122】

図5の(a)から分かるように、原材料である三酸化モリブデン(MoO_3)は、長尺の角状で、その粒度は、10~30 μm であった。

【0123】

一方、図5の(c)及び(d)には、同一の原材料を用いて、水素還元法で得た金属モリブデン粉末の形状と、通常の金属モリブデン粉末(高純度科学、日本、純度99.99%)の形状とを示している。

【0124】

図5の(b)に示しているように、本発明による金属モリブデン粉末の形状は、球状であり、その粒度は、約1~3 μm であり、本発明で目的としている粒度5 μm 以下の微細粉末状金属モリブデン粉末を得ることが分かり、図5の(c)に示している水素還元法による金属モリブデン粉末、及び図5の(d)に示している通常の金属モリブデン粉末と比較して、その形状と粒度が類似していることが分かる。

【0125】

図5の()~(d)によると、本発明によるカルシウムの熱還元法(図5の(b))と、水素還元法(図5の(c))により製造された MoO_3 の形状はいずれも、球状を呈していることが分かり、これは、収縮核モデルの化学運搬反応(CVT: chemical vapor transport)のメカニズムにより、金属モリブデン粉末が形成されていることが分かる。

【0126】

すなわち、還元生成物であるモリブデン粉末の場合、原材料である三酸化モリブデン(MoO_3)の板状結晶とは異なり、微細核による成長及びそれによる球状を呈していることを分かる。

【0127】

また、最終粒子の大きさにおいては、原材料の粒度とは異なり、更に小さくなった粒子から構成されていることが確認できる。

【0128】

次に、図5の()~(d)に示しているそれぞれの粉末に対して、その酸素含有量を比較するため、上述したガス分析機(LECO TCH-600)を用いて、その酸素含有量を測定した。

【0129】

上述したように、金属粉末内の酸素含有量は、該当金属粉末の特性に大きい影響を与えるため、その含有量を制御するのが望ましい。

【0130】

その理由は、金属粉末の場合、粒度が小さいほど、反応表面積が大きくなるため、酸素により酸化がよくなり、したがって、酸素含有量が高いためである。

【0131】

酸素含有量の比較のため、原材料である三酸化モリブデン(MoO_3)と、本発明の製造装置で得た金属モリブデン粉末と、従来の水素還元法で得た金属モリブデン粉末、及び通常の金属モリブデン粉末の酸素含有量を測定した。

【0132】

この時、原材料である三酸化モリブデン(MoO_3)を除き、残りの試料は、同一の粒度となるように準備した。

【0133】

その結果を、下記の表1に示す。

【表1】

還元方法	粉末粒度	酸素含量	備考
通常粉末1	<150 μm	3,600ppm	Sigma Aldrich(99.99%)
通常粉末2	<5 μm	4,800ppm	高純度化学(99.99%)
水素還元	<5 μm	5,000ppm	原材料同一： LTS MoO_3 (99.95%)
カルシウム還元	<5 μm	2,800ppm	

【0134】

表1から、通常の金属モリブデン粉末として販売される高純度化学(純度: 99.99%)の粉末(通常粉末2)内の酸素含有量は、約4,800ppmに分析され、通常の金属モリブデン粉末(通常粉末1)として販売されるSigma Aldrich(米国、純度: 99.95%)の粉末内の酸素含有量は、約3,600ppmに分析された。すなわち、通常として販売される金属モリブデン粉末の場合、いずれも、3,600ppm以上の酸素含有量が検出されている。

【0135】

一方、本発明により、カルシウムを用い、2つの還元ステップを経て製造された金属モリブデン粉末内の酸素含有量は、約2,800ppmであって、通常粉末と比較して、著しく低い酸素含有量の製造が可能であることを確認した。

【0136】

一方、原材料は同一であったが、水素還元法で得られた金属モリブデン粉末の場合、その酸素含有量は、約5,000ppmに分析された。

【0137】

このような結果によると、カルシウムを用いた2つの還元ステップを経た本発明による金属モリブデン粉末の場合、従来の水素還元法による金属モリブデン粉末の製造と対比して、最大2,000ppm以上の大幅な酸素含有量の減少が可能であることが確認された。

【0138】

その理由は、カルシウムを用いた2つの還元ステップにおいて、第2還元ステップで蒸発するカルシウム蒸気による二酸化モリブデン(MoO_2)の金属モリブデン粉末への還元以後、更なる脱酸が行われることに起因することと推定される。

【0139】

また、本発明によると、金属モリブデン粉末の粒度は、5 μm 以下で且つ酸素含有量の低い、3000ppm以下の金属モリブデン粉末を形成することができる。

【0140】

本発明による具体的な実施形態に関して説明してきたが、本発明の範囲から逸脱しない限度内では、様々な変形が可能であることは言うまでもない。それで、本発明の範囲は、説明された実施形態に限って決められることなく、後述する特許請求の範囲のみならず、この特許請求の範囲と均等なものなどによって決められるべきである。

【0141】

以上のように本発明は、たとえ限定された実施形態と図面により説明されたが、本発明は、前記の実施形態に限るものではなく、これは、本発明が属する分野における通常の知識を有する者であれば、このような記載から様々な修正及び変形が可能である。従って、本発明の思想は、下記に記載した特許請求の範囲によってのみ把握されるべきであり、この均等又は等価的な変形はいずれも、本発明の思想のカテゴリに属すると言える。

【符号の説明】

【0142】

- 100 : 容器本体
- 110 : カバー
- 115 : ジョイント
- 120 : ブラケット
- 125 : 大カルシウム顆粒
- 130 : マイクロシープ
- 135 : 小カルシウム顆粒
- 140 : MoO_3 粉末
- ST210 : MoO_3 粉末及びCa粉末装入ステップ
- ST220 : 真空熱処理ステップ
- ST230 : 分離ステップ
- ST240 : 分析ステップ

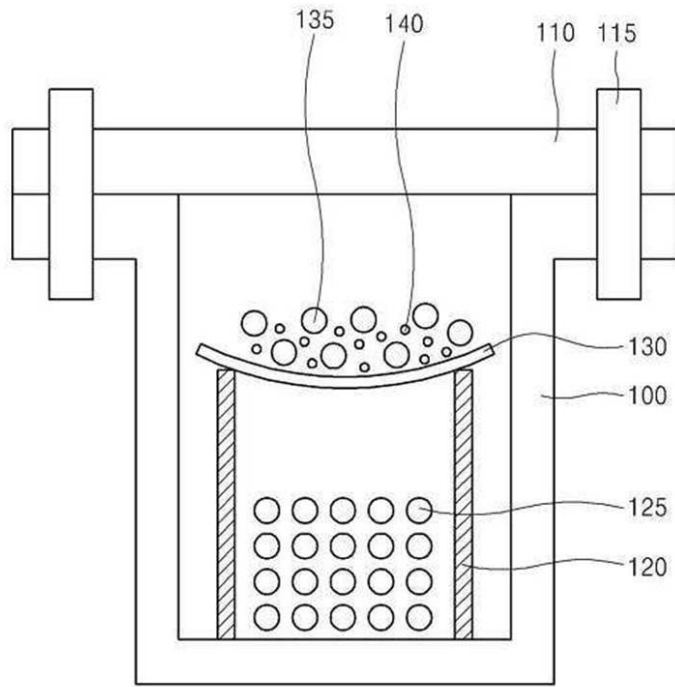
10

20

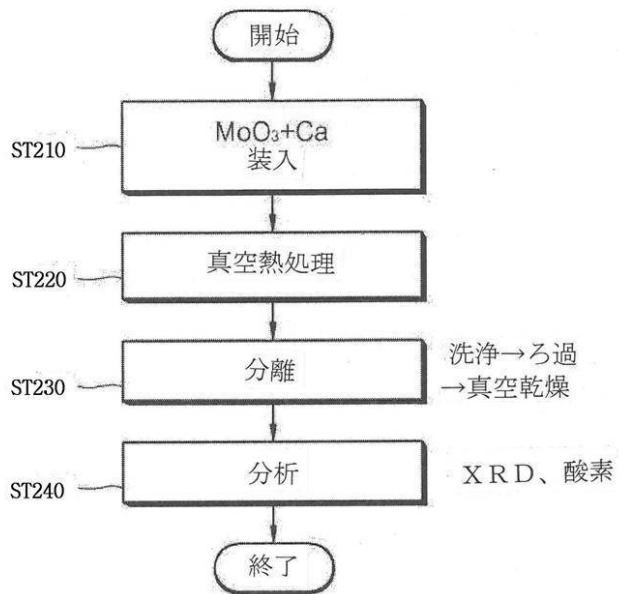
30

40

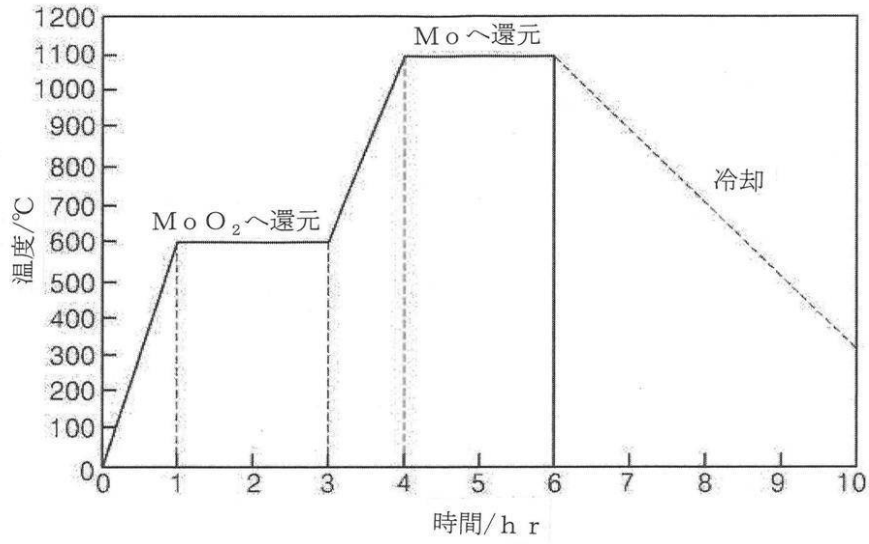
【 図 1 】



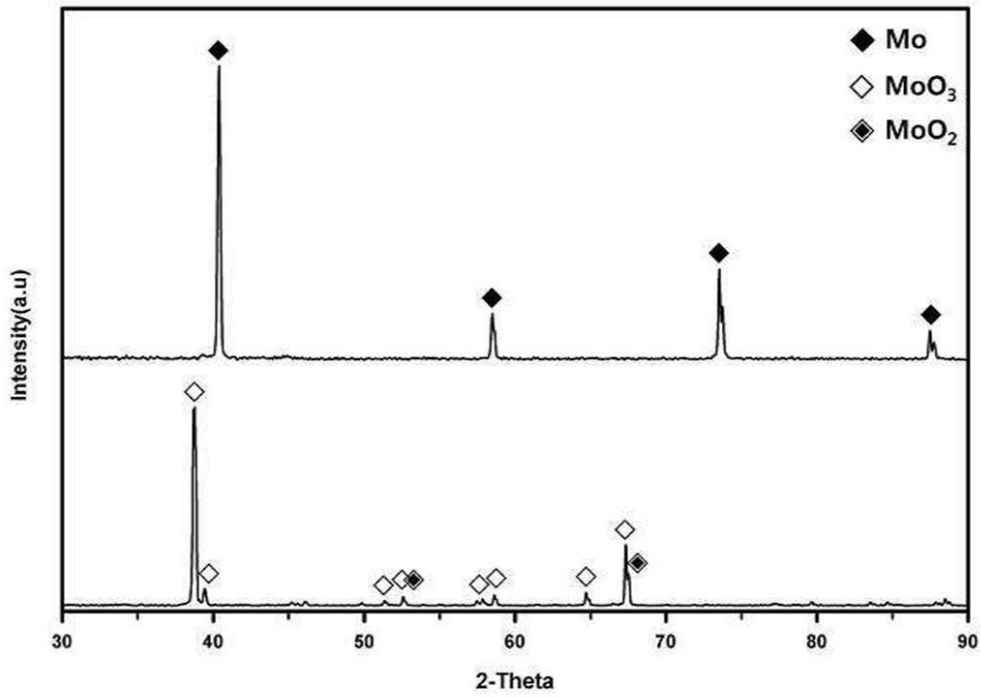
【 図 2 】



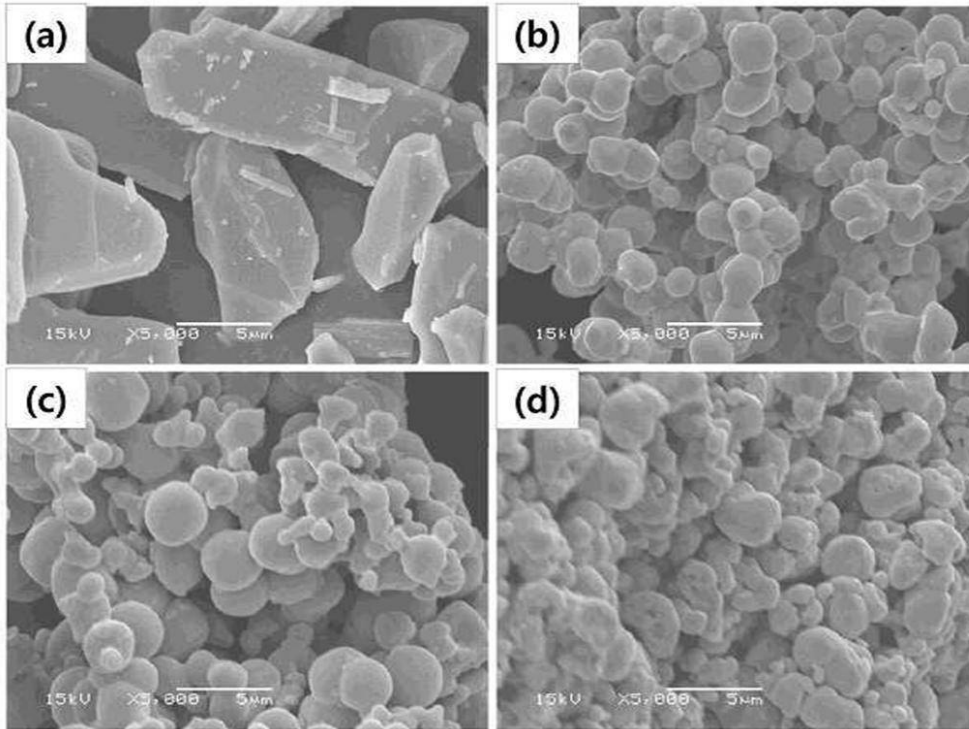
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 イム ジェウォン
大韓民国 305-721 デジョン ユソング シンソンドン ラッキーハナアパート 110
棟 1105号
- (72)発明者 オ ジョンミン
大韓民国 306-769 デジョン デドクク ビレドン グムソンベクゾ アパート 103
棟 201号
- (72)発明者 ソ チャンヨル
大韓民国 305-509 デジョン ユソング グァンピョンドン 669番地 デドクテクノ
バレー シンドンアアパート 503棟 1402号
- (72)発明者 イ ベックギョ
大韓民国 301-713 デジョン ジュング テピョン 2-ドン サムププラザ 36棟
13号
- (72)発明者 キム ヒョンソク
大韓民国 305-755 デジョン ユソング オウンドン ハンビットアパート 110棟
1304号

審査官 田中 永一

- (56)参考文献 特開2007-154231(JP,A)
特表2002-544375(JP,A)
特開2004-052003(JP,A)
特開2005-314715(JP,A)
特表2007-512438(JP,A)
特表2008-503654(JP,A)
国際公開第2011/004887(WO,A1)
特開昭64-061393(JP,A)
特許第5465348(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 9/20
B22F 9/24
B22F 1/00
C22B 34/34
C22C 27/04