



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월21일
(11) 등록번호 10-1277699
(24) 등록일자 2013년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0137251

(22) 출원일자 2012년11월29일

심사청구일자 2012년11월29일

(56) 선행기술조사문헌
JP2005133197 A
KR100579408 B1

(73) 특허권자

한국지질자원연구원

대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)

(72) 발명자

임재원

대전광역시 유성구 신성동 럭키하나아파트 110동 1105호

오정민

대전광역시 대덕구 비래동 금성백조아파트 103동 201호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 안영웅

(54) 발명의 명칭 **삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말 제조 방법**

(57) 요약

삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법이 개시된다.

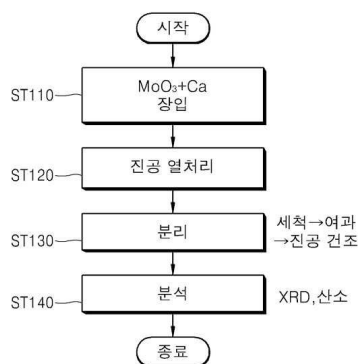
상기 방법은, 본체 내에 설치된 브래킷 상부에 위치하는 마이크로 시브 상에 제 1 환원제와 삼산화 몰리브덴이 직접 접촉하도록 하여 장입하는 단계; 상기 마이크로 시브 하부의 브래킷 내부에 제 2 환원제를 장입하는 단계; 상기 본체와 상기 본체를 덮는 커버를 결합하는 단계; 및 상기 본체 내의 온도를 승온하여 진행되는 환원 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

이때, 환원 단계는, 제 1 환원제와 상기 삼산화 몰리브덴의 직접 접촉에 의한 제 1 환원 단계, 및 제 2 환원제의 증발에 의한 제 2 환원 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

또한, 제 1 환원 단계는, 550 ~ 650 °C의 온도, 제 2 환원 단계는, 1000 ~ 1200 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 이때, 제 1 환원제 및 제 2 환원제는, 입도가 서로 다른 갈습일 수 있다.

또한, 본 발명의 방법에 따르면, 산소 함유량이 3,000 ppm 이하인 금속 몰리브덴 분말을 얻을 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

서창열

대전광역시 유성구 관평동 669번지 대덕테크노밸리
신동아아파트 503동 1402호

이백규

대전광역시 중구 태평2동 삼부프라자 36동 13호

김형석

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 110동 1304
호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2009-001

부처명 지식경제부

연구사업명 일반사업

연구과제명 해외 금속광물 개발을 위한 활용기술연구

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2009.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

본체 내에 설치된 브래킷 상부에 위치하는 마이크로 시브 상에 제 1 환원제와 삼산화 몰리브덴이 직접 접촉하도록 하여 장입하는 단계;

상기 마이크로 시브 하부의 브래킷 내부에 제 2 환원제를 장입하는 단계;

상기 본체와 상기 본체를 덮는 커버를 결합하는 단계; 및

상기 본체 내의 온도를 승온하여 진행되는 환원 단계를 포함하며,

상기 제 1 환원제 및 상기 제 2 환원제는, 입도가 서로 다른 갈슘인 것을 특징으로 하는,

삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 환원제는 삼산화 몰리브덴 분말 100 중량부에 대해서, 25 ~ 75 중량부가 장입되며,

상기 제 2 환원제는 삼산화 몰리브덴 분말 100 중량부에 대해서, 200 ~ 300 중량부가 장입되는 것을 특징으로 하는,

삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 환원 단계는,

상기 제 1 환원제와 상기 삼산화 몰리브덴의 직접 접촉에 의한 제 1 환원 단계; 및

상기 제 2 환원제의 증발에 의한 제 2 환원 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 1 환원 단계는, 550 ~ 650 °C의 온도에서 수행되며,

상기 제 2 환원 단계는, 1000 ~ 1200 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 환원 단계 및 상기 제 2 환원 단계에 필요한 환원 온도까지의 승온에 소요되는 시간은 30 분 ~ 2 시간이며,

상기 제 1 환원 단계 및 상기 제 2 환원 단계의 유지 시간은 1 시간 ~ 3 시간인 것을 특징으로 하는,

삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법.

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 저산소 금속 몰리브덴 분말 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 칼슘을 사용하여 삼산화 몰리브덴을 환원시켜 저산소 금속 몰리브덴 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 몰리브덴은 원소 주기율표에서 전이 금속에 속하는 금속이며, 순수한 몰리브덴은 은백색을 띠고 매우 단단하며, 녹는점(2896 K)과 끓는점(4912 K)이 매우 높은 금속이다.
- [0003] 몰리브덴은 우수한 물리적, 화학적, 기계적 특성을 나타내기 때문에 많은 산업에 이용되며, 특히 고온용 원재료로서 크게 각광받고 있다. 또한, 소량 첨가하는 것으로도 여러 가지 효과를 발휘하기 때문에 특수강의 주요 소재로도 사용되고 있다.
- [0004] 하지만 몰리브덴은, 상술한 바와 같이, 용점이 높은 금속이기 때문에, 주조 및 가공이 어려워 몰리브덴 분말을 형성한 다음 분말 야금법(powder metallurgy)을 이용하여 관련 제품을 제조하여야 한다.
- [0005] 종래 기술에 따른, 금속 몰리브덴을 얻는 가장 보편화된 방법으로는 삼산화 몰리브덴을 수소 분위기에서 2 단계 환원 과정을 거쳐서 얻는 것이 있었다.
- [0006] 한편, 또 다른 방법으로는, 몰리브덴보다 산소 환원력이 큰 금속을 혼합하여 금속 몰리브덴을 얻는 방법이 있었다.
- [0007] 수소 분위기에서의 환원 과정을 거치는 종래 기술에 따르면, 환원된
- [0008] 몰리브덴 분말에서의 잔존 산소 함유량이 높았으며, 몰리브덴보다 산소 환원력이 큰 금속을 이용한 환원의 경우 한 가지 이상의 금속을 혼합하여 쓰기 때문에 이들 금속으로부터 유입되는 오염의 가능성이 높았고 또한 회수하기가 어렵다는 문제가 있었다.
- [0009] 삼산화 몰리브덴으로부터 금속 몰리브덴을 환원하는 방법은, 산소를 제거하여 환원하는 것이 주된 목적이며, 따라서 최종 환원된 금속(몰리브덴)의 산소 함유량이 적을수록 유리하다.
- [0010] 특히, 몰리브덴을 비롯한 고용점 금속은 산소 및 가스 불순물과의 친화력이 높기 때문에, 이들 산소 및 가스 불순물에 의해서 쉽게 오염될 수 있으며, 이때, 금속에 과도하게 포함된 높은 함유량의 산소는 취성을 일으키는 원인이 된다.
- [0011] 더욱이, 분말의 경우 산소 함유량이 낮을수록 분말 소결시 밀도를 향상시킬 수 있는 장점이 있기 때문에, 산소 함유량이 낮은 몰리브덴 분말에 대한 수요가 있었다.
- [0012] 또한, 금속 몰리브덴 분말의 입도가 작을수록 반응 활성이 커지는 문제가 있었기 때문에, 기존에는 충분히 작은

입도의 저산소 금속 몰리브덴 분말을 얻는데 한계가 있었다.

- [0013] 본 발명과 관련된 종래 기술로는, 다음과 같은 비특허 문헌들이 있다.
- [0014] 논문1: Ar + H₂ 혼합 가스에 의한 MoO₃의 MoO₂로의 환원 거동 (한국자원리싸이클링학회지 20호 4권, pp. 71-77, 2011)
- [0015] 논문2: Solid state metathesis synthesis of metal silicides; reactions of calcium and magnesium silicide with metal oxides (Polyhedron 21호, pp. 187-191, 2002)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 따라서, 본 발명의 목적은, 간단한 방법에 의해서, 삼산화 몰리브덴 분말로부터 산소 함유량이 낮으면서도 입도 5 μm 이하의 미세 분말상의 금속 몰리브덴 분말을 얻을 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법은, 본체 내에 설치된 브래킷 상부에 위치하는 마이크로 시브 상에 제 1 환원제와 삼산화 몰리브덴이 직접 접촉하도록 하여 장입하는 단계; 상기 마이크로 시브 하부의 브래킷 내부에 제 2 환원제를 장입하는 단계; 상기 본체와 상기 본체를 덮는 커버를 결합하는 단계; 및 상기 본체 내의 온도를 승온하여 진행되는 환원 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 여기에서, 상기 제 1 환원제 및 상기 제 2 환원제는, 입도가 서로 다른 칼슘인 것이 바람직하다.
- [0020] 또한, 상기 제 1 환원제는 삼산화 몰리브덴 분말 100 중량부에 대해서, 25 ~ 75 중량부가 장입되며, 상기 제 2 환원제는 삼산화 몰리브덴 분말 100 중량부에 대해서, 200 ~ 300 중량부가 장입되는 것이 바람직하다.
- [0021] 또한, 상기 환원 단계는, 상기 제 1 환원제와 상기 삼산화 몰리브덴의 직접 접촉에 의한 제 1 환원 단계; 및 상기 제 2 환원제의 증발에 의한 제 2 환원 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 여기에서, 상기 제 1 환원 단계는, 550 ~ 650 °C의 온도에서 수행되며, 상기 제 2 환원 단계는, 1000 ~ 1200 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한, 상기 제 1 환원 단계 및 상기 제 2 환원 단계에 필요한 환원 온도까지의 승온에 소요되는 시간은 30 분 ~ 2 시간이며, 상기 제 1 환원 단계 및 상기 제 2 환원 단계의 유지 시간은 1 시간 ~ 3 시간인 것이 바람직하다.
- [0024] 한편, 본 발명에 따른 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법에 따르면, 산소 함유량이 3,000 ppm 이하인 금속 몰리브덴 분말을 얻을 수 있다.
- [0025] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 첨부 도면들에 포함되어 있다.
- [0026] 본 발명의 이점 및/또는 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는

실시예를 참조하면 명확해질 것이다.

[0027] 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0028] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭하며, 발명을 구성하는 각 구성 요소의 크기, 위치, 결합 관계 등은 명세서의 명확성을 위하여 과장되어 기술되어 있을 수 있음을 알아야 한다.

발명의 효과

[0029] 따라서, 본 발명에 따르면, 분말의 입도가 5 μm 이하이면서 산소 함유량이 낮은 금속 몰리브덴 분말을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴을 환원하여 저산소 몰리브덴 분말을 제조하는 방법의 개략적인 순서를 나타낸 순서도이다.

도 2는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법에 있어서, 처리 시간 및 온도 조건을 나타낸 그래프이다.

도 3은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법에 사용될 수 있는 장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 4는, 원재료인 삼산화 몰리브덴과, 본 발명에 따른 제조 방법에 의해서 환원이 종료된 금속 몰리브덴 분말의 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 도면이다.

도 5의 (a) 내지 (d)는 SEM 사진으로, 도 5의 (a)는 원재료인 삼산화 몰리브덴(MoO_3) 분말의 형상을, 도 5의 (b)는 본 발명에 따라서 획득된 금속 몰리브덴 분말의 형상을 나타내고 있으며, 도 5의 (c)는 동일한 원재료를 사용하여 수소 환원법을 수행하여 얻은 금속 몰리브덴 분말의 형상을, 도 5의 (d)는 상용 몰리브덴 분말(고순도 화학, 일본, 순도 99.99%)의 형상을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0032] 먼저, 본 발명에서 사용한 환원 또는 탈산은 삼산화 몰리브덴의 이산화 몰리브덴으로의 환원, 및 이산화 몰리브덴의 금속 몰리브덴으로의 환원에서 동시에 나타나는 사실상 동일한 반응을 의미하는 것이다.

[0033] 도 1은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴을 환원하여 저산소 몰리브덴 분말을 제조하는 방법의 개략적인 순서를 나타낸 순서도이다.

[0034] 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 삼산화 몰리브덴을 환원하여 저산소 몰리브덴 분말을 제조하는 방법은, MoO_3 분말 및 Ca 분말 투입 단계(ST110), 진공 열처리 단계(ST120), 분리 단계(ST130), 및 분석 단계(ST140)를 포함하여 이루어진다.

[0035] 여기에서, 상기 분리 단계(ST130)는, 보조적으로, 세척 단계와 여과 단계 및 진공 건조 단계를 더 포함할 수도 있다.

[0036] 먼저, MoO_3 분말 및 Ca 분말 투입 단계(ST110)는, 용기 본체 중앙의 하부에 브래킷을 설치하고, 이 브래킷의 내

부를 대칼슘(Ca) 그레놀로 충전하는 단계이다.

- [0037] 여기에서 상기 칼슘(Ca)은 삼산화 몰리브덴의 환원을 위해서 사용하는 탈산제로서, MoO₃와 산소 친화력이 높다는 특징이 있다.
- [0038] 또한, 상기 브래킷의 상부에 마이크로 시브를 올리고, 상기 마이크로 시브의 상면에, 소칼슘 그레놀과 MoO₃ 분말을 끌고루 섞어서 직접 접촉하도록 배치하며, 이후, 용기 본체의 상부에 커버를 올리고, 조인트를 사용하여 용기 본체와 커버를 밀봉한다.
- [0039] 여기에서, 대칼슘 그레놀의 입도는 2 ~ 5 mm 정도이고, 소칼슘 그레놀의 입도는 300 ~ 500 μm 정도, 상기 MoO₃ 분말의 입도는 150 μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 대칼슘 그레놀의 투입량은, 본 발명에 따른 삼산화 몰리브덴의 환원에 소요되는 양을 감안하여, MoO₃ 분말 100 중량부에 대해서, 200 ~ 300 중량부를 장입하는 것이 바람직하며, 소칼슘 그레놀의 장입량은, MoO₃ 분말 100 중량부에 대해서, 25 ~ 75 중량부를 장입하는 것이 바람직하다.
- [0041] MoO₃ 분말 100 중량부에 대해서, 대칼슘 그레놀의 장입량이 200 중량부 미만이면, 칼슘의 증발량이 불충분하게 되고, 따라서 칼슘에 의한 환원이 원하는 수준에 도달하지 못한다는 문제가 있을 수 있다.
- [0042] 반대로, MoO₃ 분말 100 중량부에 대해서, 대칼슘 그레놀의 장입량이 300 중량부를 초과하면, 반응에 기여하지 못하고 남는 칼슘의 양만 늘어나게 되는 문제가 있을 수 있다.
- [0043] MoO₃ 분말 100 중량부에 대해서, 소칼슘 그레놀의 장입량이 25 중량부 미만이면, 칼슘에 의한 직접 환원이 불충분하게 되고, 따라서 칼슘에 의한 환원이 원하는 수준에 도달하지 못한다는 문제가 있을 수 있다.
- [0044] 반대로, MoO₃ 분말 100 중량부에 대해서, 소칼슘 그레놀의 장입량이 75 중량부를 초과하면, 환원 반응이 끝난 후에 남아있는 칼슘 그레놀이 많아져서 몰리브덴 분말과의 분리가 원활하지 못하는 문제가 있을 수 있다.
- [0045] 본 발명에서는, 용기 본체의 하부에 설치한 브래킷의 내측에 대칼슘 그레놀(125)을 25 g 투입하였다.
- [0046] 투입된 삼산화 몰리브덴(MoO₃)은 10 g이었으며, 소칼슘 그레놀은 5 g이었다.
- [0047] 이때 삼산화 몰리브덴(MoO₃)과 직접 접촉하는 소칼슘 그레놀은 대칼슘 그레놀을 약 300 ~ 500 μm까지 분쇄한 다음에 장입하였다.
- [0048] 다음으로, 진공 열처리 단계(ST120)는, 밀봉된 용기 본체와 커버의 내부를 진공 펌프를 이용하여 진공 배기한 다음, 하기와 같은, 제 1 환원 단계와 제 2 환원 단계를 거치는 단계이다.
- [0049] 제 1 환원 단계
- [0050] 진공 열처리를 이용하여 용기 본체의 내부를 삼산화 몰리브덴의 제 1 환원 온도에 해당하는 550 ~ 650 °C의 온도로 승온하고 이 온도를 유지한다.
- [0051] 상기 승온에 소요되는 시간은 30 분 ~ 2 시간 정도 소요될 수 있으며, 1 시간 정도 소요되는 것이 가장 바람직하다.
- [0052] 상기 승온 시간이 30 분 미만인 경우, 대칼슘 그레놀 입자끼리 또는 소칼슘 그레놀의 입자끼리 들러붙는 일이 발생할 수 있으며, 상기 승온 시간이 2 시간을 초과하는 경우, 환원 반응에 소요되는 시간 및 투입 에너지만 늘어난다는 단점이 있다.

- [0053] 상기 제 1 환원 온도를 550 ℃ 미만으로 유지하면 삼산화 몰리브덴(MoO₃) 분말의 이산화 몰리브덴(MoO₂)으로의 환원이 불충분하며, 상기 제 1 환원 온도를 650 ℃를 초과하여 유지하면 삼산화 몰리브덴(MoO₃)이 승화(sublimation)하기 때문에 바람직하지 않다.
- [0054] 본 진공 열처리 단계(ST120)에서 제 1 환원 온도는 600 ℃의 온도가 가장 바람직하다.
- [0055] 또한, 본 진공 열처리 단계(ST120)에서 제 1 환원 온도의 유지 시간은 1 시간 ~ 3 시간이 바람직하며, 2 시간 정도 유지하는 가장 바람직하다.
- [0056] 상기 제 1 환원 온도 유지 시간이 1 시간 미만이면 삼산화 몰리브덴 분말의 이산화 몰리브덴 분말로의 환원이 불충분하며, 3 시간을 초과하여 유지하면 삼산화 몰리브덴 분말의 이산화 몰리브덴 분말로의 환원이 종료한 뒤이기 때문에 무의미하다.
- [0057] 따라서, 제 1 환원 온도 유지 시간은 2 시간 정도가 가장 바람직하다.
- [0058] 이때, 상기 제 1 환원 온도에 의해서, 용기 본체 내의 브래킷 상부에 걸쳐진 마이크로 시브의 상부에 놓여진 소칼슘 그래놀과 MoO₃ 분말에도 열이 가해지게 되며, 이 열에 의해서 MoO₃ 분말과 직접 접촉하고 있는 소칼슘 그래놀의 칼슘이 MoO₃ 분말과 직접 접촉에 의한 환원 작용을 하게 된다.
- [0059] 여기에서, 용기 본체 내의 브래킷에 충전된 대칼슘 그래놀은, 상기 소칼슘 그래놀의 입도에 비해서 상대적으로 크기 때문에 칼슘의 증발은 일어나지 않는다.
- [0060] 제 2 환원 단계
- [0061] 2 시간 정도 제 1 환원 온도로 유지하는 상기 제 1 환원 단계가 종료되면, 재차, 제 2 환원 온도에 해당하는 1000 ~ 1200 ℃의 온도로 승온하고 이 온도를 유지한다.
- [0062] 상기 승온에 소요되는 시간은 30 분 ~ 2 시간 정도 소요될 수 있으며, 1 시간 정도 소요되는 것이 가장 바람직하다.
- [0063] 상기 승온 시간이 30 분 미만인 경우, 환원된 이산화 몰리브덴(MoO₂) 입자끼리 들러붙는 일이 발생할 수 있으며, 상기 승온 시간이 2 시간을 초과하는 경우, 환원 및 탈산 반응에 소요되는 시간 및 투입 에너지만 늘어난다는 단점이 있다.
- [0064] 상기 제 2 환원 온도를 1000 ℃ 미만으로 유지하면 이산화 몰리브덴(MoO₂) 분말의 금속 몰리브덴(Mo)으로의 환원이 불충분하며, 상기 제 2 환원 온도를 1200 ℃를 초과하여 유지하면 금속 몰리브덴(Mo)의 환원에는 기여하지 못하고 소요 시간 및 투입 에너지만 늘어나기 때문에 바람직하지 않다.
- [0065] 본 진공 열처리 단계(ST120) 중의 제 2 환원 단계에서 제 2 환원 온도는 1100 ℃의 온도가 가장 바람직하다.
- [0066] 또한, 본 진공 열처리 단계(ST120)에서 제 2 환원 온도의 유지 시간은 1 시간 ~ 3 시간이 바람직하며, 2 시간 정도 유지하는 가장 바람직하다.
- [0067] 상기 제 2 환원 온도 유지 시간이 1 시간 미만이면 이산화 몰리브덴 분말의 금속 몰리브덴 분말로의 환원이 불충분하며, 3 시간을 초과하여 유지하면 이산화 몰리브덴의 금속 몰리브덴 분말로의 환원이 종료한 뒤이기 때문에 무의미하다.

- [0068] 따라서, 제 2 환원 온도 유지 시간은 2 시간 정도가 가장 바람직하다.
- [0069] 이때, 상기 제 2 환원 온도에 의해서, 용기 본체 내의 브래킷에 충전된 대칼슘 그레놀의 증발이 증발하게 되며, 증발된 칼슘 증기는, 브래킷 상부에 걸쳐진 마이크로 시브의 눈을 통과하여 삼산화 몰리브덴(MoO₃)로부터 환원된 이산화 몰리브덴(MoO₂) 분말 사이의 공간을 통과한다.
- [0070] 따라서, 대칼슘 그레놀의 증발에 의한 칼슘 증기와 이산화 몰리브덴 분말이 반응하게 되고 최종적으로 금속 몰리브덴 분말로 환원 반응이 일어나게 된다. 이후 환원이 완료된 금속 몰리브덴 분말은 칼슘 증기에 의해 탈산이 진행되어 저산소 금속 몰리브덴 분말을 제조하게 된다.
- [0071] 이때의 금속 몰리브덴 분말과 칼슘 증기의 반응식은 다음과 같다.
- [0072] [반응식]
- [0073]
$$\text{Ca} + \text{O}(\text{몰리브덴 분말 내의 O}) = \text{CaO}$$
- [0074] 즉, 제 2 환원 단계에서는, 칼슘 증기를 이용한 비접촉식 방법을 이용한 2 차 환원을 진행하여 저산소 몰리브덴 분말을 제조할 수 있다.
- [0075] 제 2 환원 단계가 종료된 이후에는, 진공 하에서의 노냉 과정을 거친다.
- [0076] 다음으로, 분리 단계(ST130)는, 2 시간 정도의 진공 열처리 단계(ST120) 후에, 충분히 냉각된 제조 장치의 커버를 열고, 용기 본체로부터, 환원된 몰리브덴 분말과 잔존 칼슘을 꺼내어 이들을 분리하는 단계이다.
- [0077] 탈산된 몰리브덴 분말의 표면에는 이물질이 남아 있을 수 있는데, 탈산 과정 중에 생성된 CaO가 부착되어 남아 있을 수 있다.
- [0078] 본 분리 단계(ST130)에는, 분리된 몰리브덴 분말과 칼슘을 수세 및/또는 산세하는 세척 과정, 여과하는 과정, 및 건조 과정을 더 포함할 수 있으며, 본 단계(ST130)를 거치면 CaO가 제거되며, 최종 금속 몰리브덴 분말을 회수할 수 있다.
- [0079] 세척시, 산세는 H₂O:HCl=10:1의 비율인 산세 용액을 사용하여 수행하였으며, 수세와 산세는 선택적으로 1 종 이상의 방법으로 수행될 수 있으며, 수차례 반복하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0080] 세척이 끝난 후, 금속 몰리브덴 분말과 탈산제로 인해 생성된 기타 불순물을 여과하면, 금속 몰리브덴 분말만 분리해 낼 수 있게 된다.
- [0081] 즉, 환원된 금속 몰리브덴 분말의 표면에 소량 남아 있었던 산화 칼슘 등의 불순물은, 세척 과정을 거치면서 충분히 제거된다.
- [0082] 분리된 금속 몰리브덴 분말은, 다양한 방법으로 건조시킬 수 있으나, 산소 함유량이 매우 낮은 금속 몰리브덴 분말을 얻기 위해서, 진공 건조(vacuum drying) 방식으로 건조하는 것이 바람직하다.
- [0083] 이 때, 진공 건조는 대략 60 °C에서 2 시간 정도 실시될 수 있다.
- [0084] 마지막으로, 분석 단계(ST140)는, 진공 건조가 종료된 금속 몰리브덴 분말에 대해서, 그 평균 입도 및 형상을 알아보기 위해 SEM 분석을 수행하였다.

- [0085] 그 결과는 도 4에 나타내었다.
- [0086] 또한, 삼산화 몰리브덴(MoO_3)과 최종 몰리브덴(Mo) 분말의 조성을 확인하기 위해 XRD(Rigaku, RTP 300 RC) 분석을 수행하였으며, 몰리브덴 분말의 산소 함유량 측정은 가스 분석기(LECO TCH-600)를 이용하였다.
- [0087] 이들 분석의 결과는 도 4 및 표 1에 나타내었다.
- [0088] 도 2는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법에 있어서, 처리 시간 및 온도 조건을 나타낸 그래프이다.
- [0089] 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조는 MoO_2 로의 환원 과정(제 1 환원 단계)과 Mo로 환원 과정(제 2 환원 단계)으로 이루어져 있다
- [0090] 상기 제 1 환원 단계는, 600 °C(제 1 환원 온도)에서 2 시간 정도 수행되며, 상기 제 2 환원 단계는 1100 °C(제 2 환원 온도)에서 2 시간 정도 수행된다.
- [0091] 상기 제 1 환원 단계와 상기 제 2 환원 단계 직전에는 각각 제 1 환원 온도 및 제 2 환원 온도로의 승온 과정이 수행된다.
- [0092] 제 2 환원 단계가 종료되면, 진공 열처리로 내에서 냉각을 실시한다.
- [0093] 도 3은, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 방법에 사용될 수 있는 장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0094] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 장치(이하 "제조 장치"라 함)는, 용기 본체(300), 커버(310), 및 조인트(315)를 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 용기 본체(300) 및 커버(310)의 소재는 철로 만들어지는 것이 바람직하며, 제조 장치의 동작 중에, 제조 장치에 가해지는 압력을 견딜 수 있는 두께로 형성되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0096] 용기 본체(300)는 그 내부가 비어 있는 U 형상의 중공 형상으로 형성되고, 상부는 개방되어 있으며, 그 상부측 테두리에는 상기 커버(310)와 대략 일치하는 결합면을 갖도록 형성되는 것이 바람직하다.
- [0097] 용기 본체(300)의 상부에는 커버(310)가 위치하고 있다.
- [0098] 용기 본체(300)와 커버(310)의 테두리는 서로 일치하도록 형성되는 것이 바람직하며, 용기 본체(300)의 상부 둘레(도면에서는 좌우측의 돌출부로 표현됨)에는 커버(310)와의 결합을 위해서 조인트(315)가 형성되어 있을 수 있다.
- [0099] 상기 조인트(315)는 용기 본체(300)와 커버(310) 사이의 밀봉을 제공하기 위한 것으로 볼트(bolt) 형식으로 형성되는 것이 바람직하며, 다르게는 분말 제조가 끝난 후에 용이하게 분리할 수 있도록 클램프(clamp) 형식으로 형성될 수도 있다.
- [0100] 더욱 바람직하게는, 상기 용기 본체(300)와 커버(310)의 접촉면에 추가적인 밀봉을 제공하기 위한, 밀봉 실(seal)이 개재될 수도 있다.
- [0101] 상기 밀봉 실의 소재는 고온과 고압에서 견딜 수 있는 재료이면 바람직하며, 금속 실로 형성될 수도 있다.
- [0102] 본 발명의 일 실시예에 따른, 삼산화 몰리브덴의 환원 및 저산소 몰리브덴 분말의 제조 장치는, 브래킷(320) 및 마이크로 시브(330)를 더 포함할 수 있다.
- [0103] 상기 브래킷(320)은, 용기 본체(300) 바닥의 중앙부에 위치하여 있는 것이 바람직하며, 그 상부와 하부는 개방되어 있고 측면은 막혀있는, 원통형 형상으로 형성되는 것이 가장 바람직하다.
- [0104] 다르게는, 상기 브래킷(320)은 하부가 막힌 U 형상의 용기로 형성될 수도 있다.

- [0105] 또 다르게는, 상기 브래킷(320)은 삼발이 형상으로 형성될 수도 있다.
- [0106] 상기 브래킷(320)의 내부에는, 그 내부에 대(大)칼슘 그레놀(granule, 과립상 입자)(325)이 충전되어 있다.
- [0107] 상기 대칼슘 그레놀(325)의 입도는 2 ~ 5 mm인 것이 바람직하다.
- [0108] 상기 브래킷(320)의 상부에는 마이크로 시브(330)가 설치되어 있다.
- [0109] 상기 마이크로 시브(330)의 상면에는 상기 대(大)칼슘 그레놀(325)의 입도와 비교하여 매우 작은 입도의 소(小)칼슘 그레놀(335)과 MoO₃ 분말(340)이 함께 배치될 수 있다.
- [0110] 상기 소(小)칼슘 그레놀(335)과 MoO₃ 분말(340)은 서로 접촉되어 배치되어 있는 것이 가장 바람직하다.
- [0111] 소(小)칼슘 그레놀(335)은, 환원제로 사용되며, JUNSEI(Japan)사 제품으로 순도는 99.5 %였으며, MoO₃ 분말(340)은 LTS Chemical Inc.(USA) 제품으로 순도는 99.95 %였다.
- [0112] 한편, 상기 소(小)칼슘 그레놀(335)의 입도는 300 ~ 500 μm 정도이며, 상기 MoO₃ 분말(340)의 입도는 150 μm 이하로 분쇄된 것이 바람직하다.
- [0113] 상기 마이크로 시브(330)의 눈 크기는 상기 소칼슘 그레놀(335)과, 특히 MoO₃ 분말(340)이 마이크로 시브(330)를 통과하여 하부에 위치한 상기 대칼슘 그레놀(325)의 상부로 낙하하지 않을 정도의 크기이면 적당하다.
- [0114] 이는, 상기 마이크로 시브(330)의 눈이 메워지면, 용기 본체(300) 하부에 배치된 대칼슘 그레놀(325)의 증발과, 증발된 칼슘 증기의 용기 본체(300) 상부로의 원활한 이동을 방해하기 때문이다.
- [0115] 상기 소칼슘 그레놀(335)과 MoO₃ 분말(340)은, 상기 소칼슘 그레놀(335)이 환원 반응 중에 MoO₃ 분말(340)의 환원을 더욱 용이하게 할 수 있도록, 서로 골고루 섞여서 배치되어 있으면 더욱 바람직하다.
- [0116] 상기 브래킷(320)이 원통형 형상으로 형성되는 경우에, 대칼슘 그레놀(325)을 수용하는 트레이(미도시)가 더 설치될 수도 있다.
- [0117] 이 경우, 상기 대칼슘 그레놀(325)의 증발 및 용융에 따른 반응이 끝난 후에, 용기 본체(300) 바닥에 들러붙은 응고된 칼슘에 의한 오염을 적극적으로 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0118] 도 4는, 원재료인 삼산화 몰리브덴과, 본 발명에 따른 제조 장치에 의해서 환원이 종료된 금속 몰리브덴 분말의 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 도면이다.
- [0119] 도 4의 하단에 표시된 것은 원재료인 삼산화 몰리브덴의 XRD 패턴이고, 상단에 표시된 것은 본 발명에 따른 제조 장치에 의해서 얻어진 금속 몰리브덴 분말의 XRD 패턴이다.
- [0120] 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 원재료에는 대부분 삼산화 몰리브덴(MoO₃)가 포함되어 있는 것으로 확인되었지만, 일부 이산화 몰리브덴(MoO₂) 성분이 혼합되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0121] 또한, 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 제조 장치를 이용한 2 단계 환원 방법으로 얻은 금속 몰리브덴 분말 시료에 대한 XRD 패턴에서는, 금속 Mo의 피크(peak)값만 검출되어, 완전한 금속 몰리브덴 분말을 획득하였음을 알 수 있다.

- [0122] 즉, 칼슘을 이용한 2 단계 환원 단계에 의해 금속 몰리브덴 분말의 제조가 가능하다는 것이 확인되었다.
- [0123] 도 5의 (a) 내지 (d)는, SEM 사진으로, 도 5의 (a)는 원재료인 삼산화 몰리브덴(MoO_3) 분말의 형상을, 도 5의 (b)는 본 발명에 따라서 획득된 금속 몰리브덴 분말의 형상을 나타내고 있으며, 도 5의 (c)는 동일한 원재료를 사용하여 수소 환원법을 수행하여 얻은 금속 몰리브덴 분말의 형상을, 도 5의 (d)는 상용 몰리브덴 분말(고순도 화학, 일본, 순도 99.99%)의 형상을 나타낸 도면이다.
- [0124] 도 5의 (a)에 알 수 있는 바와 같이, 원재료인 삼산화 몰리브덴(MoO_3)은 길게 뻗은 각진 형상으로, 그 입도는 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 였다.
- [0125] 한편, 도 5의 (c) 및 (d)에는, 동일한 원재료를 사용하여 수소 환원법을 통해서 얻은 금속 몰리브덴 분말의 형상과, 상용 금속 몰리브덴 분말(고순도화학, 일본, 순도 99.99%)의 형상을 나타내었다.
- [0126] 도 5의 (b)에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 금속 몰리브덴 분말의 형상은 구형이며, 그 입도는 약 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 를 나타내고 있어, 본 발명에서 목적으로 하고 있었던 입도 $5 \mu\text{m}$ 이하의 미세 분말상 금속 몰리브덴 분말을 얻었음을 알 수 있으며, 도 5의 (c)에 나타낸 수소 환원법에 의한 금속 몰리브덴 분말, 및 도 5의 (d)에 나타낸 상용 금속 몰리브덴 분말과 비교하여 그 형상과 입도가 유사함을 알 수 있다.
- [0127] 도 5의 (a) 내지 (d)에 따르면, 본 발명에 따른 칼슘의 열 환원법(도 5의 (b))과 수소 환원법(도 5의 (c))에 의해 제조된 MoO_3 의 형상은 모두 구형 형상을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 이는, 수축핵 모델의 화학 운반 반응(CVT: chemical vapor transport) 메커니즘에 따라서, 금속 몰리브덴 분말이 형성되었음을 알 수 있다.
- [0128] 즉, 환원 생성물인 몰리브덴 분말의 경우, 원재료인 삼산화 몰리브덴(MoO_3)의 판상형 결정과는 달리 미세 핵의 의한 성장 및 그로 인한 구형 형상을 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0129] 또한, 최종 입자의 크기에서는, 원재료의 입도와 달리, 훨씬 작아진 입자들로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0130] 다음으로, 도 5의 (a) 내지 (d)에 나타낸 각각의 분말에 대해서 그 산소 함유량을 비교해 보기 위해서, 상술한 바와 같이, 가스 분석기(LECO TCH-600)를 이용하여, 그 산소 함유량을 측정하였다.
- [0131] 상술한 바와 같이, 금속 분말 내의 산소 함유량은 해당 금속 분말의 특성에 지대한 영향을 미치기 때문에, 그 함유량을 제어하는 것이 바람직하다.
- [0132] 이유는 금속 분말의 경우 입도가 작을수록 반응 표면적이 커지기 때문에 산소에 의해서 산화가 잘되며, 따라서 산소 함유량이 높기 때문이다.
- [0133] 산소 함유량의 비교를 위해서, 원재료인 삼산화 몰리브덴(MoO_3)과, 본 발명의 제조 장치를 통해서 얻은 금속 몰리브덴 분말과, 종래의 수소 환원법을 통해서 얻은 금속 몰리브덴 분말, 및 상용 금속 몰리브덴 분말의 산소 함유량을 측정하였다.
- [0134] 이때, 원재료인 삼산화 몰리브덴(MoO_3)을 제외하고, 나머지 시료는 동일한 입도가 되도록 준비하였다.
- [0135] 그 결과를, 다음 표 1에 나타낸다.

[0136] [표 1]

환원 방법	분말 입도	산소 함량	비 고
상용 분말 1	< 150 μm	3,600 ppm	Sigma Aldrich (99.99 %)
상용 분말 2	< 5 μm	4,800 ppm	고순도 화학 (99.99 %)
수소 환원	< 5 μm	5,000 ppm	원재료 동일: LTS MoO ₃ (99.95 %)
칼슘 환원	< 5 μm	2,800 ppm	

[0137]

[0138] 표 1로부터, 상용 금속 몰리브덴 분말로 판매되는 고순도 화학(순도: 99.99 %)의 분말(상용 분말 2) 내 산소 함유량은 약 4,800 ppm으로 분석되었고, 상용 금속 몰리브덴 분말(상용 분말 1)로 판매되는 시그마 알드리치(미국, 순도: 99.95 %)의 분말 내 산소 함유량은 약 3,600 ppm으로 분석되었다.

[0139] 즉, 상용으로 판매되는 금속 몰리브덴 분말의 경우 모두 3,600 ppm 이상의 산소 함유량이 검출되었다.

[0140] 한편, 본 발명에 따라서, 칼슘을 이용하고 2 단계 환원 단계를 거쳐서 제조된 금속 몰리브덴 분말 내의 산소 함유량은 약 2,800 ppm으로 상용 분말에 비해 현저하게 낮은 산소 함유량 제조가 가능함을 확인하였다.

[0141] 반면, 원재료는 동일하였지만, 수소 환원법에 의해 얻어진 금속 몰리브덴 분말의 경우, 그 산소 함유량은 약 5,000 ppm으로 분석되었다.

[0142] 이와 같은 결과에 따르면, 칼슘을 이용한 2 단계 환원 단계를 거친 본 발명에 따른 금속 몰리브덴 분말의 경우, 종래의 수소 환원법에 의한 금속 몰리브덴 분말의 제조와 대비하여 최대 2,000 ppm 이상 대폭적인 산소 함유량의 감소가 가능함이 확인되었다.

[0143] 그 이유는, 칼슘을 이용한 2 단계 환원 공정에서, 제 2 환원 단계에서 증발하는 칼슘 증기에 의한 이산화 몰리브덴(MoO₂)의 금속 몰리브덴 분말로의 환원 이후 추가적인 탈산이 이루어지는 것에 기인하는 것으로 추정할 수 있다.

[0144] 또한, 본 발명에 따르면, 금속 몰리브덴 분말의 입도는 5 μm 이하면서, 동시에 산소 함유량이 낮은, 3000 ppm 이하의 금속 몰리브덴 분말을 형성할 수 있다.

[0145] 지금까지 본 발명에 따른 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 변형이 가능함은 물론이다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허 청구의 범위뿐 아니라 이 특허 청구의 범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0146] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 이는 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명 사상은 아래에 기재된 특허청구범위에 의해서만 파악되어야 하고, 이의 균등 또는 등가적 변형 모두는 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

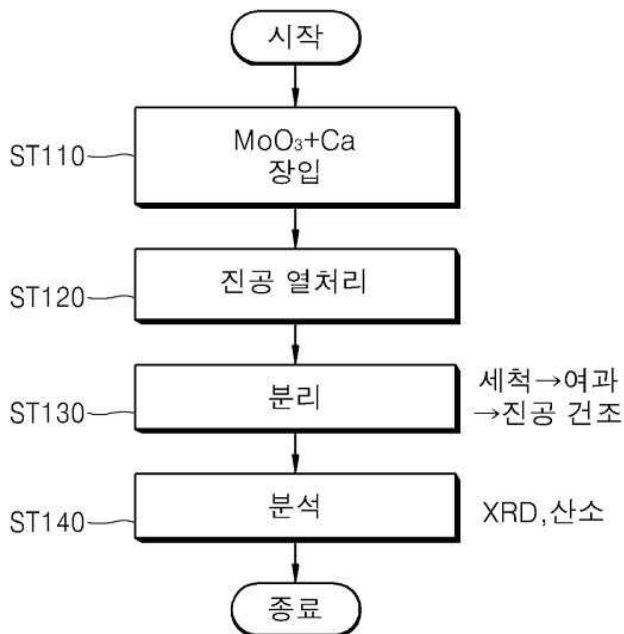
부호의 설명

[0147] ST110 : MoO₃ 분말 및 Ca 분말 장입 단계

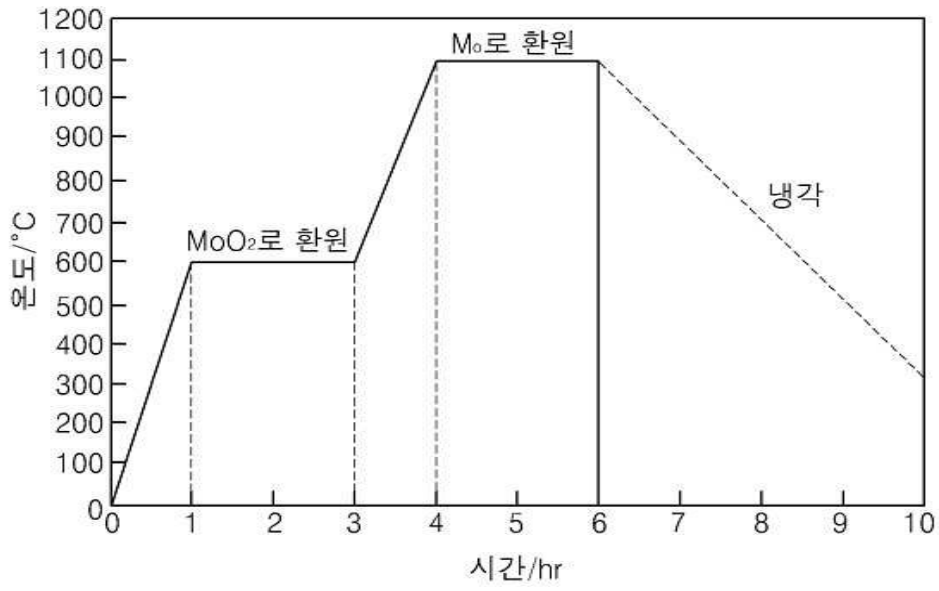
- ST120 : 진공 열처리 단계
- ST130 : 분리 단계
- ST140 : 분석 단계
- 300 : 용기 본체
- 310 : 커버
- 315 : 조인트
- 320 : 브래킷
- 325 : 대(大)칼슘 그레놀
- 330 : 마이크로 시브
- 335 : 소(小)칼슘 그레놀
- 340 : MoO₃ 분말

도면

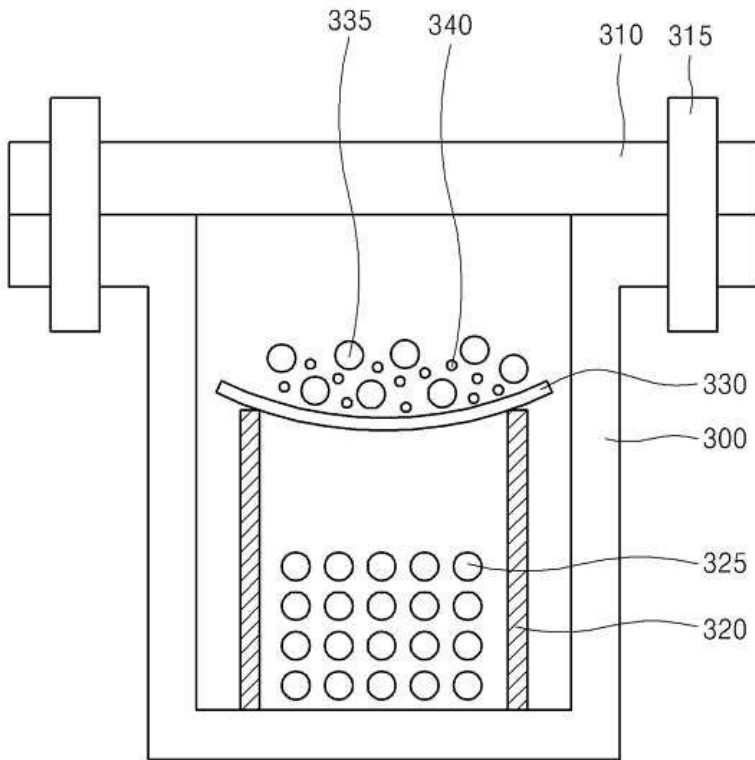
도면1



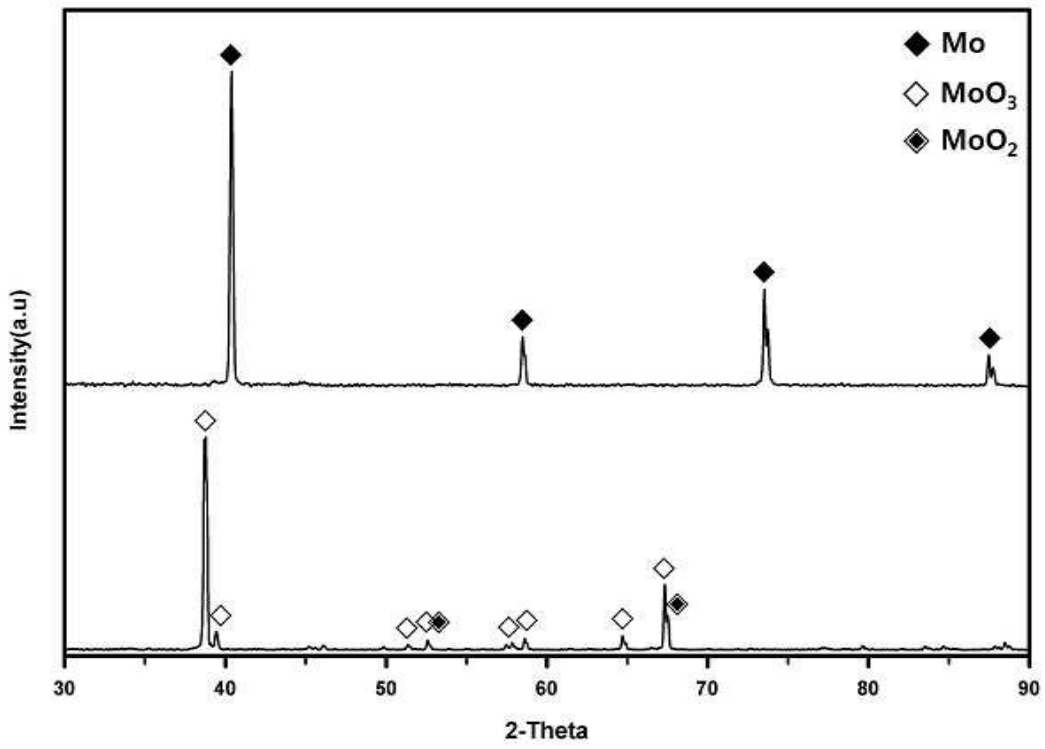
도면2



도면3



도면4



도면5

