



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월13일
(11) 등록번호 10-1135670
(24) 등록일자 2012년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/22 (2006.01) B22F 9/04 (2006.01)
B22F 3/12 (2006.01) C22C 33/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0083898
(22) 출원일자 2011년08월23일
심사청구일자 2011년08월23일
(65) 공개번호 10-2012-0019388
(43) 공개일자 2012년03월06일
(30) 우선권주장
1020100081912 2010년08월24일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR100953664 B1
KR100637656 B1
KR100646573 B1
JP2009263723 A

(73) 특허권자
한국지질자원연구원
대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
(72) 발명자
김병수
전라북도 군산시 상신3길 19-6 (나운동)
김상배
대전광역시 유성구 어은로 57, 110동 1205호 (어은동, 한빛아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
채희각, 박명식

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 강민석

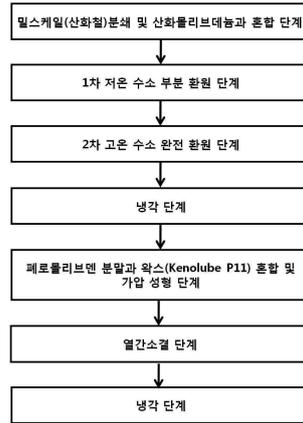
(54) 발명의 명칭 **고체-기체 반응에 의한 밀스케일과 산화몰리브데늄 분말의 혼합 분말로부터 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 소결체**

(57) 요약

본 발명은 특수강을 제조하는 제강공정에서 용탕의 성분 조절용으로 사용되는 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 소결체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 철 원료로서 제강 공정의 열연 단조 공정으로부터 배출되는 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물) 분말과 몰리브데늄의 원료로 산화몰리브데늄(MoO₃) 분말을 혼합하여 분말상태에서 수소가스를 이용하여 환원한후 제조된 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스를 혼합하여 가압성형한 후 수소가스 분위기에서 열간소결하고 이어서 냉각하여 페로몰리브데늄 합금을 소결체로 제조하는 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 소결체에 관한 것이다. 본 발명인 페로몰리브데늄 합금 소결체 제조방법은, 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)을 75 μm ~ 150 μm범위로 분쇄하면서 동시에 분말 상태의 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)과 산화몰리브데늄(MoO₃) 분말을 균일하게 혼합하는 단계 및 분말상태에서 1차 저온으로 승온하여 수소가스로 부분 환원하는 단계와 분말상태에서 2차 고온으로 승온하여 수소가스로 완전 환원하는 단계와 저온으로 냉각시키는 단계 및 제조된 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스를 혼합하여 가압성형하는 단계와 수소가스 분위기에서 열처리하여 냉각시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 산업부산물인 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물) 분말과 산화몰리브데늄(MoO₃) 분말을 혼합하여 분말상태에서 수소가스를 이용하여 2단 환원하여 페로몰리브데늄 합금을 분말상태로 제조함으로써 소결체(Briquette) 상태에서 수소가스로 환원하는 것보다 환원속도가 빨라 조업온도를 낮추어 산화몰리브데늄의 휘발손실을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 조업시간을 단축할 수 있고, 용융상태에서 수소환원하는 것보다 산화몰리브데늄의 휘발손실을 줄일 수 있고, 테르밋 공정에 사용되는 과외로 투입되는 알루미늄, 마그네슘 또는 페로실리콘 같은 고체 열원과 환원제 그리고 석회와 실리카 같은 슬래그 형성제 및 착화제와 주물사 등이 필요 없고, 페로몰리브데늄 합금 품질의 균일성을 유지할 수 있고, 제 2의 환경오염 물질인 분진과 슬래그가 발생되지 않아 환경오염 방지시설의 투자비를 절감할 수 있는 효과가 있다. 또한, 철 원료로 철 분말 또는 고철 대신에 산업부산물인 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물) 분말을 사용함으로써 재료비를 절감할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라 버려지고 있는 철강 제조공정의 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)을 고부가가치화 할 수 있는 녹색기술로서 산업부산물을 재활용할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

류태공

대전광역시 유성구 지족동 열매마을 아파트 405동
1201호

최영운

대전광역시 유성구 은구비남로 34, 열매마을아파트
803동 2201호 (노은동)

이후인

대전광역시 서구 월평선사로 70, 104동 905호 (월
평동, 무궁화아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	GP2009-001
부처명	지식경제부
연구사업명	일반사업
연구과제명	해외 금속광물 개발을 위한 활용기술 연구
주관기관	한국지질자원연구원
연구기간	2009.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 고-기 반응에 의한 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)과 산화몰리브데늄(MoO₃) 분말의 혼합 분말로부터 페로몰리브데늄 합금 소결체의 제조방법:

- (a) 볼 밀을 사용하여 철편으로 사용하는 밀 스케일의 75 μm ~ 150 μm 범위로 분쇄와 동시에 산화몰리브데늄 분말와의 혼합단계;
- (b) 상기 (a) 단계에서 수득한 혼합물을 1차 저온 수소 환원 하는 부분 환원하는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 혼합물을 연속해서 2차 고온 수소 환원 하는 완전 환원하는 단계;
- (d) 상기 (c) 단계에서 수득한 합금화된 페로몰리브데늄 합금 분말을 수소분위기에서 냉각하는 단계;
- (e) 상기 (d) 단계에서 수득한 합금화된 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스(Kenolube P11)를 혼합하고 가압성형 하는 단계;
- (f) 상기 (e) 단계에서 수득한 성형체를 질소분위기에서 700℃까지 승온한 후 이어서 700℃~900℃범위에서 수소 분위기에서 30~100분 동안 열간소결하는 단계;
- (g) 상기 (f) 단계에서 수득한 성형체를 수소분위기에서 550℃까지 냉각한 후 이어서 질소분위기에서 150℃~250℃까지 냉각을 수행하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 철편은 75 μm ~ 150 μm 범위 입도크기의 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 75 μm ~ 150 μm 범위 입도크기의 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)과 75 μm ~ 150 μm 범위 입도크기의 산화몰리브데늄을 균일하게 혼합하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 수득한 혼합물을 1차 저온 수소 환원하여 부분 환원하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계의 1차 저온 수소 환원은 550℃~600℃에서 30~100분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 수득한 혼합물을 연속해서 2차 고온 수소 환원 하여 완전 환원하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계의 2차 고온 수소 환원은 750℃~950℃에서 30~100분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 (c) 단계에서 수득한 합금화된 페로몰리브데늄 합금 분말을 냉각하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 (d) 단계에서 냉각은 수소분위기에서 300℃~500℃까지 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 (d) 단계에서 수득한 합금화된 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스(Kenolube P11)를 혼합하고 가압성형하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 (e) 단계의 가압성형은 (d)단계에서 수득한 페로몰리브데늄 합금 분말에 왁스(Kenolube P11)를 2%첨가하여 균질하게 혼합하여 상온에서 250 bar의 가압으로 지름 2 cm 및 높이 2 cm 크기의 원통형 성형체를 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 (e) 단계에서 수득한 성형체를 열간소결하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 (f) 단계의 열간소결은 (e)단계에서 수득한 성형체를 질소분위기에서 700℃까지 승온한 후 이어서 수소분위기에서 750℃~900℃범위까지 승온한 후 30~100분 동안 열간소결하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 (f) 단계에서 수득한 소결체를 냉각하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 (g) 단계의 냉각은 (f)단계에서 수득한 소결체를 수소분위기에서 550℃까지 냉각한 후 이어서 질소분위기에서 150℃~250℃까지 냉각을 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제 15항 중 어느 하나의 항에 의하여 제조된 페로몰리브덴 합금 소결체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특수강을 제조하는 제강공정에서 용탕의 성분 조절용으로 사용되는 페로몰리브데늄 합금을 소결체를 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 소결체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 철 원료로서 제강 공정의 열연 단조 공정으로부터 배출되는 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물) 분말과 몰리브데늄 원료로서 산화몰리브데늄(MoO₃) 분말을 혼합하여 분말상태에서 수소가스를 이용하여 1차로 저온 환원한 후, 2차로 고온 환원함과 동시에 수소분위기에서 냉각하여 페로몰리브데늄 합금을 분말상태로 제조한 후, 제조된 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스(Kenolube P11)를 혼합하여 가압성형한 후 수소가스 분위기에서 열처리하고 이어서 냉각하여 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하는 것을 특징으로 하는 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 소결체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 특수강을 생산하는 제강공정에서 강역의 특성을 개선하기 위하여 용융 상태의 강중에 특수 금속을 소량 첨가하게 되는데 이때 소량의 첨가 금속중에 몰리브데늄이 있다. 일반적으로 몰리브데늄을 첨가하기 위하여 산화몰리브데늄 브리케이트(Briquette)를 첨가하는 경우가 있지만 페로몰리브데늄 합금을 첨가하는 경우도 있다. 몰리브데늄은 강역의 열간 크리프성을 개선하고 뜨임취성을 방지하는 역할을 하므로 대부분 내열강용으로 다량 사용되며, 또한 주철 제조 공정에서 용융상태의 주철에 소량 첨가되어 주철의 내열특성을 개선하는데 사용되기도 한다. 페로몰리브데늄 합금뿐만 아니라 고용점의 페로바나듐, 페로티타늄, 페로크롬 같은 특수강 제조공정에서 용탕의 성분 조절용으로 사용되는 페로합금은 일반적으로 테르밋(Thermit) 반응에 의하여 제조된다.

[0003] 테르밋 반응은 강한 산화력을 갖는 알루미늄, 마그네슘 또는 페로실리콘 금속을 환원제인 동시에 열원으로 이용하여 고용점의 금속산화물로부터 산소를 제거하는 환원반응을 발생하게 하며 이때 알루미늄, 마그네슘 또는 실리콘의 강한 산화반응열에 의하여 고용점의 금속산화물을 용해-환원시켜 페로합금을 제조하는 방법이다. 페로몰리브데늄 합금을 제조하기 위한 테르밋 반응에서는 일반적으로 알루미늄, 마그네슘 또는 페로실리콘과 고철, 산화몰리브데늄, 석회 및 실리카 등을 혼합하여 착화시키면 고온의 산화반응(테르밋 반응)이 일어나고 이때 고온의 산화반응열에 의하여 페로몰리브데늄 합금이 제조된다.

[0004] 따라서 테르밋 방법으로 페로몰리브데늄 합금을 제조할 경우 철과 몰리브데늄 원료 물질 이외의 테르밋 반응을 위하여 알루미늄, 마그네슘 또는 페로실리콘과 더불어 슬래그 형성제 및 착화제 등의 사용이 필수적으로 요구되기 때문에 테르밋 공정에서의 부원료의 사용절감과 부원료의 대체제 개발이 필요하다. 아울러, 테르밋 반응은 짧은 시간(몇 분 정도)에 폭발적으로 발생하여 고온을 형성하므로 이때 발생하는 많은 환경오염 gas와 분진을 처리하는 환경오염방지시설도 필요하다. 또한, 테르밋 반응은 막대한 양의 슬래그 및 폐주물사의 2차 고품폐기물을 발생하는 문제점이 있다.

[0005] 그러나 무엇보다도 테르밋 반응 동안 일부 몰리브데늄이 함유된 분진과 테르밋 반응 후 일부 몰리브데늄이 함유된 슬래그가 발생하여 몰리브데늄의 회수율을 저하시킨다는 문제점이 있다. 또한, 테르밋 반응 후 페로몰리브데늄 합금을 용도에 맞게 파쇄하는 과정에서도 몰리브데늄을 함유한 다량의 분진이 또다시 발생하게 되어 몰리브데늄의 회수율을 저하시킨다는 문제점이 있다. 한편 테르밋 방법으로 제조된 페로몰리브데늄 합금 괴(Nugget)는 부위별 조성(함량)의 차이가 발생하여 페로몰리브데늄 합금의 균질한 조성물질에 관한 재현성 문제가 대두되어 있다.

[0006] 상기와 같은 페로몰리브데늄 합금 괴(Nugget)의 불균질성은 용융철강에 페로몰리브데늄 합금을 투입할 경우 페로몰리브데늄 합금 괴(Nugget)의 밀도차이 때문에 발생하는 페로몰리브데늄 합금의 용금으로의 용해속도가 달라져 공정시간의 조절을 어렵게 하고, 용융철강에 몰리브데늄 금속의 농도 조절을 어렵게 하는 단점이 있다. 또한 상기와 같이 고온의 산화반응열에 의한 페로몰리브데늄 합금 제조시 페로몰리브데늄 합금 중으로의 주물사의 용

용 혼입 및 알루미늄, 마그네슘 또는 실리콘 같은 환원제의 혼입 등의 불순물 혼입의 문제가 발생한다.

[0007] 한편, 최근에는 산화철과 산화몰리브데늄을 1차 용융하여 수소환원하고 이어서 2차 환원하는 공정이 제안되고 있다. 그렇지만 상기와 같은 공정은 1차 용융하여 수소환원하는 공정에서 산화몰리브데늄(MoO_3)의 휘발손실이 매우 크고, 수소환원 시간이 길다는 단점이 있다. 또한 철 분말과 산화몰리브데늄 분말을 소결체(Briquette) 상태에서 수소가스로 환원하여 페로몰리브데늄 합금을 제조하는 공정이 제안되고 있다. 상기와 같은 공정은 소결체 상태에서 수소환원하는 공정으로 수소환원 온도가 1000°C 이상으로 고온이기 때문에 산화몰리브데늄(MoO_3)의 휘발손실이 발생하며 또한 수소환원 시간이 길어 공정시간이 길고, 산화몰리브데늄(MoO_3 또는 MoO_2)의 환원이 불충분하다는 단점이 있다.

[0008] 이에 본 발명자들은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하고자 예의 노력한 결과, 제강 공정의 열연 단조 공정으로부터 배출되는 밀스케일(Fe , FeO , Fe_2O_3 혼합물) 분말과 산화 몰리브데늄(MoO_3) 분말을 혼합하여 분말상태에서 수소가스를 이용하여 1차로 저온에서 부분 환원한 후, 2차로 고온에서 완전 환원함과 동시에 수소분위기에서 냉각하여 페로몰리브데늄 합금의 원료인 페로몰리브데늄 합금을 분말로 제조한 후, 제조된 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스(Kenolube P11)를 혼합하여 가압성형한 후 수소가스 분위기에서 열처리하고 이어서 냉각하여 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 발명의 목적은 테르밋 반응에 의한 페로몰리브데늄 합금 제조 시 철과 몰리브데늄 원료 물질 이외의 부가적으로 투입하는 재료를 원천적으로 차단하며, 환경오염방지 시설의 투자비를 절감하고 동시에 균일한 조성의 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조할 수 있도록 하는데 있다. 또한, 철 분말과 산화몰리브데늄 분말을 소결체(Briquette)으로 제조하여 수소가스로 환원하는 것보다 환원반응속도가 빠른 분말상태로 페로몰리브데늄 합금 분말을 제조함으로써 수소 환원에 의한 페로몰리브데늄 합금 제조 시 공정 온도를 낮추어 산화몰리브데늄의 휘발손실을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 공정 시간을 단축하여 생산성을 높이며 고가인 수소 사용량을 줄이는데 있다. 또한 2단 수소 환원하여 페로몰리브데늄 합금 분말을 제조함으로써 용융상태에서 산화몰리브데늄의 수소 환원시 발생하는 몰리브데늄의 휘발손실을 방지하고, 철원으로서 고가인 철 분말 또는 밀스케일보다 고가인 고철을 대신하여 산업부산물인 밀스케일 분말을 사용함으로써 제조단가를 절감하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 (a) 철 원료로 밀스케일(Fe , FeO , Fe_2O_3 혼합물)을 $75\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 범위로 분쇄하면서 동시에 분쇄된 밀스케일(Fe , FeO , Fe_2O_3 혼합물)과 산화몰리브데늄(MoO_3)을 균일하게 혼합하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 수득한 혼합물을 1차 저온에서 수소 환원 하여 부분 환원하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 혼합물을 냉각하지 않고 연속해서 승온하여 2차 고온에서 수소 환원 하여 완전 환원하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 수득한 합금화된 페로몰리브데늄 합금 분말을 수소분위기에서 냉각하는 단계; (e) 상기 (d)단계에서 수득한 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스(Kenolube P11)를 혼합하고 가압성형하는 단계; (f) 상기 (e)단계에서 수득한 성형체를 질소분위기에서 700°C 까지 승온한 후 이어서 수소분위기에서 $750^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 범위까지 승온한 후 30~100분 동안 열간소결하는 단계; 및 (g) (f)단계에서 수득한 성형체를 수소분위기에서 550°C 까지 냉각한 후 이어서 질소분위기에서 $150^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 까지 냉각을 수행하는 단계를 포함한 고체-기체 반응에 의한 밀스케일(Fe , FeO , Fe_2O_3 혼합물)과 산화몰리브데늄(MoO_3) 분말의 혼합분말로부터 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하는 방법 및 그 방법에 의하여 제조된 소결체를 제공한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명에 따르면, 페로몰리브데늄 합금 원료인 밀스케일(Fe , FeO , Fe_2O_3 혼합물)과 산화몰리브데늄(MoO_3)을 분

말상태로 환원제인 수소 가스를 사용하여 환원함으로서 테르밋 제조방법으로 페로몰리브데늄 합금 제조 시 사용되는 철 원료인 고철대신에 훨씬 저가인 산업부산물인 밀스케일을 사용하고, 테르밋 반응을 위하여 알루미늄, 마그네슘 또는 페로실리콘과 더불어 슬래그 형성제 및 착화제 등의 사용을 피하여 재료비를 절감하고, 환경오염 방지 시설의 투자비를 절감하면서 동시에 균일한 조성의 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조할 수 있도록 하는 효과가 있다.

[0012] 또한, 철 분말과 산화몰리브데늄 분말을 소결체(Briquette)로 제조하여 수소가스로 환원하는 것보다 수소환원 반응속도가 빠른 분말상태로 페로몰리브데늄 합금 분말을 제조함으로서 수소 환원에 의한 페로몰리브데늄 합금 제조 시 공정 온도를 낮추어 산화몰리브덴의 휘발손실을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 공정 시간을 단축하여 생산성을 높이며 고가인 수소 사용량을 줄이고, 고가인 철 분말을 대신하여 산업부산물인 밀스케일 분말을 철원으로 사용함으로써 제조단가를 절감하는 효과가 있다.

[0013] 또한 2단 수소 환원하여 페로몰리브데늄 합금 분말을 제조함으로서 용융상태에서 산화몰리브데늄의 수소 환원시 발생하는 몰리브데늄의 휘발손실을 방지하고, 수소 환원 시간을 단축하여 생산성을 높여 고가인 수소 사용량을 줄이면서 페로몰리브데늄 합금 분말을 제조할 수 있도록 하는 효과가 있다.

[0014] 본 발명은 환경오염을 유발하는 공정잔사가 발생하지 않는 에너지 절약 환경친화적 기술임과 동시에 산업부산물인 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물) 같은 산업부산물을 고부가 가치화 할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 고-기 반응에 의한 밀스케일(산화철)과 산화몰리브데늄 분말의 혼합 분말로부터 페로몰리브데늄 합금 소결체의 제조 공정을 도시한 블록도 이다.

도 2는 본 발명의 일실시에 따른 페로몰리브데늄 합금 소결체 제조방법에 의하여 제조한 페로몰리브데늄 합금 소결체의 파쇄된 분말의 전자현미경조직사진을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일실시에 따른 페로몰리브데늄 합금 소결체 제조방법에 의하여 제조한 페로몰리브데늄 합금 소결체의 파쇄된 분말의 X-선 회절패턴(X-Ray Diffraction Pattern)을 나타낸 도면이다.

도 4는 기존의 테르밋 반응에 의하여 제조한 페로몰리브데늄 합금의 파쇄된 분말의 X-선 회절패턴(X-Ray Diffraction Pattern)을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 일 관점에서, (a) 철 원료로 사용하고자 하는 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)을 분체 제조공장에서 널리 사용하는 볼 밀을 사용하여 75 μm - 150 μm 범위로 분쇄와 동시에 산화몰리브데늄(MoO₃) 분말과 균일하게 혼합하는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 수득한 혼합물을 1차 저온 수소 환원 하여 부분 환원하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 수득한 혼합물을 연속해서 2차 고온 수소 환원 하여 완전 환원하는 단계; (d) 상기 (c) 단계에서 수득한 합금화된 페로몰리브데늄 합금 분말을 수소분위기에서 냉각하는 단계; (e) 상기 (d)단계에서 수득한 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스(Kenolube P11)를 혼합하고 가압성형하는 단계; (f) 상기 (e)단계에서 수득한 성형체를 질소분위기에서 700℃까지 승온한 후 이어서 수소분위기에서 750℃~900℃범위까지 승온한 후 30~100분 동안 열간소결하는 단계; 및 (g) (f)단계에서 수득한 성형체를 수소분위기에서 550℃까지 냉각한 후 이어서 질소 분위기에서 150℃~250℃까지 냉각을 수행하는 단계를 포함한, 고-기 반응에 의한 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)과 산화몰리브데늄(MoO₃) 분말의 혼합분말로부터 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서 산업 부산물인 밀스케일은 Fe, FeO, Fe₂O₃의 혼합물인 것을, 산화몰리브데늄은 MoO₃인 것을 특징으로 한다.

[0018] 이때, 상기 밀스케일 분말은 75 μm ~ 150 μm 범위의 입도크기이며, 상기 산화몰리브데늄 분말은 75 μm ~ 150 μm 범위의 입도크기인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계의 밀스케일 분쇄단계에서 밀스케일의 입도크기를 75 μm ~ 150 μm 범위로 하는 것이 바람직하다. 상기 밀스케일의 입도가 150 μm 초과이면 (c) 단계에서 완전한 페로몰리브데늄 합금 분말이 형성되지 않는 문제점이 있다. 또한 상기 밀스케일의 입도가 75 μm 미만

이면 입도 감소에 따른 이익이 없다.

- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서 밀스케일과 산화몰리브데늄의 균일하게 혼합은 롤러에서 30분 이상 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 혼합 시간이 30분 미만이면 불균질한 혼합이 되어 (c) 단계에서 완전한 페로몰리브데늄 합금 분말이 형성되지 않는 문제점이 있다. 이러한 문제점의 해결을 위하여 밀스케일의 분쇄에 사용하는 볼 밀에 산화몰리브데늄 분말을 동시에 투입하면 분쇄와 동시에 균질한 혼합이 이루어지므로 별도의 혼합공정이 없기 때문에 혼합공정의 생략에 따른 경제적 이익 창출이 가능하다. 상기 용융 시간이 30분을 초과하면 시간 증가에 따른 이익이 없다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계에서 (a) 단계에서 수득한 혼합물을 1차 저온 수소 환원은 550℃~600℃에서 30~100분 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 고-기 반응 온도가 550℃ 미만이면 산화몰리브데늄의 부분 환원의 반응속도가 매우 느려 반응 시간이 길어지는 문제점이 있다. 상기 고-기 반응 온도가 600℃ 초과하면 산화몰리브데늄의 부분 환원의 반응속도가 빨라지나 산화몰리브데늄(MoO₃)이 증발하여 몰리브데늄이 손실되는 문제점이 있다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 (c) 단계에서 (b) 단계에서 수득한 혼합물을 2차 고온 수소 환원은 750℃~950℃에서 30~100분 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 고-기 반응 온도가 750℃ 미만이면 산화몰리브데늄의 완전 환원의 반응속도가 매우 느려 반응 시간이 길어지는 문제점이 있다. 상기 고-기 반응 온도가 950℃ 초과하면 산화몰리브데늄의 완전 환원의 반응속도는 크게 증가되지 않고 대신에 많은 열을 공급해야하는 문제점이 있다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 (d) 단계에서 (c) 단계에서 수득한 합금화된 페로몰리브데늄 합금 분말의 냉각은 수소 분위기에서 300℃~500℃까지 냉각을 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 냉각 온도가 300℃ 미만이면 냉각시간이 길어져서 수소 가스의 손실이 증가되는 문제점이 있다. 상기 냉각 온도가 500℃초과이면 환원된 몰리브데늄과 철이 미량 재산화하는 문제점이 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 (e) 단계에서 (d)단계에서 수득한 페로몰리브데늄 합금 분말과 왁스(Kenolube P11)를 혼합하고 가압성형은 왁스(Kenolube P11) 첨가량 2 %를 균질하게 혼합하여 상온조건에서 250 bar의 가압으로 지름 2 cm 및 높이 2 cm 크기의 원통형 성형체를 제조하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 왁스(Kenolube P11) 첨가량이 2 % 미만이면 성형체 강도가 약해져 성형체가 깨지는 문제점이 있다. 상기 왁스(Kenolube P11) 첨가량이 2 % 초과면 성형체의 강도는 증가되나 대신에 많은 왁스(Kenolube P11)를 공급해야하는 문제점이 있다. 또한, 상기 가압이 250 bar 미만이면 성형체 강도가 약해져 성형체가 깨지는 문제점이 있다. 상기 가압이 250 bar 초과이면 성형체의 강도는 증가되나 대신에 많은 에너지를 공급해야하는 문제점이 있다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 상기 (f) 단계에서 (e)단계에서 수득한 성형체의 열간소결은 질소분위기에서 700℃까지 승온한 후 이어서 수소분위기에서 750℃~900℃범위까지 승온한 후 30~100분 동안 수행되는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 열간소결 온도가 750℃ 미만이면 소결체의 강도가 약해져 소결체가 깨지는 문제점이 있다. 상기 열간소결 온도가 900℃ 초과이면 소결체의 강도는 증가되나 대신에 많은 에너지를 공급해야하는 문제점이 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 (g) 단계에서 (f)단계에서 수득한 페로몰리브데늄 합금 소결체의 냉각은 수소 분위기에서 150℃~250℃까지 냉각을 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 냉각 온도가 150℃ 미만이면 냉각시간이 길어져서 수소 가스의 손실이 증가되는 문제점이 있다. 상기 냉각 온도가 250℃ 초과이면 환원된 몰리브데늄과 철이 미량 재산화하는 문제점이 있다.
- [0026] 결국, 본 발명은 산업부산물인 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물) 분말과 산화 몰리브데늄(MoO₃) 분말을 혼합하여 분말상태에서 수소가스를 이용하여 환원함으로써 환원속도가 빨라 조업시간을 단축하고, 과외로 투입되는 알루미늄, 마그네슘 또는 페로실리콘 같은 고체 환원제를 필요치 않고, 제 2의 환경오염 물질인 분진과 슬래그를 발생하지 않아 환경오염 방지시설의 투자비를 절감할 수 있으면서 페로몰리브데늄 합금 품질의 균일성을 유지할 수 있는 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조할 수 있는 에너지 절약형 환경친화적 기술을 제시한다는 점에서 그 의의가 있다고 할 것이다.
- [0027] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니라는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

실시예 1

- [0028] 입도 크기 75 ~ 150 μm 범위의 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)과 산화몰리브데늄 분말을 사용하였고 혼합비율은 밀스케일 : 산화몰리브데늄 = 1 : 1.3가 되도록 평량하여 균일하게 혼합하였다.
- [0029] 혼합분말을 알루미늄 도가니에 장입하고 질소가스와 수소가스 분위기의 조절이 가능한 전기로 내의 온도 균열대에 위치하게 하여 질소가스 분위기에서 580℃까지 승온시키고 60분 동안 수소가스 분위기 중에서 1차 수소 환원을 시켰다. 이어서 수소가스 분위기에서 900℃까지 승온시키고 다시 50분 동안 수소가스 분위기 중에서 2차 수소 환원을 시켰다. 그 후 수소가스 분위기에서 500℃까지 냉각시켜 페로몰리브데늄 합금 분말을 제조하였다.
- [0030] 냉각된 페로몰리브데늄 합금 분말에 왁스(Kenolube P11)를 2 % 첨가하여 균질하게 혼합하여 상온에서 250 bar의 가압으로 지름 2 cm 및 높이 2 cm 크기의 원통형 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 질소분위기에서 700℃까지 승온한 후 이어서 수소분위기에서 750℃까지 승온하여 100분 동안 열간소결 시켰다. 그 후 수소분위기에서 550℃까지 냉각한 후 이어서 질소분위기에서 150℃까지 냉각시켜 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하였다.

실시예 2

- [0031] 입도 크기 75 μm ~ 150 μm 범위의 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)과 산화몰리브데늄 분말을 사용하였고 혼합비율은 밀스케일 : 산화몰리브데늄 = 1 : 1.7가 되도록 평량하여 균일하게 혼합하였다.
- [0032] 혼합분말을 알루미늄 도가니에 장입하고 질소가스와 수소가스 분위기의 조절이 가능한 전기로 내의 온도 균열대에 위치하게 하여 질소가스 분위기에서 550℃까지 승온시키고 30분 동안 수소가스 분위기 중에서 1차 수소 환원을 시켰다. 이어서 수소가스 분위기에서 950℃까지 승온시키고 다시 40분 동안 수소가스 분위기 중에서 2차 수소 환원을 시켰다. 그 후 수소가스 분위기에서 400℃까지 냉각시켜 페로몰리브데늄 합금 분말을 제조하였다.
- [0033] 냉각된 페로몰리브데늄 합금 분말에 왁스(Kenolube P11)를 2 % 첨가하여 균질하게 혼합하여 상온에서 250 bar의 가압으로 지름 2 cm 및 높이 2 cm 크기의 원통형 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 질소분위기에서 700℃까지 승온한 후 이어서 수소분위기에서 800℃까지 승온하여 60분 동안 열간소결 시켰다. 그 후 수소분위기에서 550℃까지 냉각한 후 이어서 질소분위기에서 200℃까지 냉각시켜 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하였다.

실시예 3

- [0034] 입도 크기 75 μm ~ 150 μm 범위의 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물)과 산화몰리브데늄 분말을 사용하였고 혼합비율은 밀스케일 : 산화몰리브데늄 = 1 : 2.5가 되도록 평량하여 균일하게 혼합하였다.
- [0035] 혼합분말을 알루미늄 도가니에 장입하고 질소가스와 수소가스 분위기의 조절이 가능한 전기로 내의 온도 균열대에 위치하게 하여 질소가스 분위기에서 570℃까지 승온시키고 70분 동안 수소가스 분위기 중에서 1차 수소 환원을 시켰다. 이어서 수소가스 분위기에서 900℃까지 승온시키고 다시 30분 동안 수소가스 분위기 중에서 2차 수소 환원을 시켰다. 그 후 수소가스 분위기에서 450℃까지 냉각시켜 페로몰리브데늄 합금 분말을 제조하였다.
- [0036] 냉각된 페로몰리브데늄 합금 분말에 왁스(Kenolube P11)를 2 % 첨가하여 균질하게 혼합하여 상온에서 250 bar의 가압으로 지름 2 cm 및 높이 2 cm 크기의 원통형 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 질소분위기에서 700℃까지 승온한 후 이어서 수소분위기에서 900℃까지 승온하여 30분 동안 열간소결 시켰다. 그 후 수소분위기에서 550℃까지 냉각한 후 이어서 질소분위기에서 250℃까지 냉각시켜 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하였다.
- [0037] 상기 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3에서 제조한 페로몰리브데늄 합금 소결체의 화학 조성은 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

[0038] 고-기 반응에 의한 밀스케일(산화철)과 산화몰리브데늄 분말의 혼합 분말로부터 제조된 페로몰리브데늄 합금 소결체의 화학 조성(중량부)

구분	Mo	Fe	Cu	Pb	Zn	Al	Ca	Mg	P	Si
1	51.7	45.8	0.025	0.005	0.03	0.03	0.04	0.03	0.01	0.02
2	56.5	42.4	0.01	0.005	0.02	0.05	0.05	0.04	0.01	0.04
3	69.6	29.5	0.01	0.005	0.04	0.05	0.05	0.04	0.01	0.04

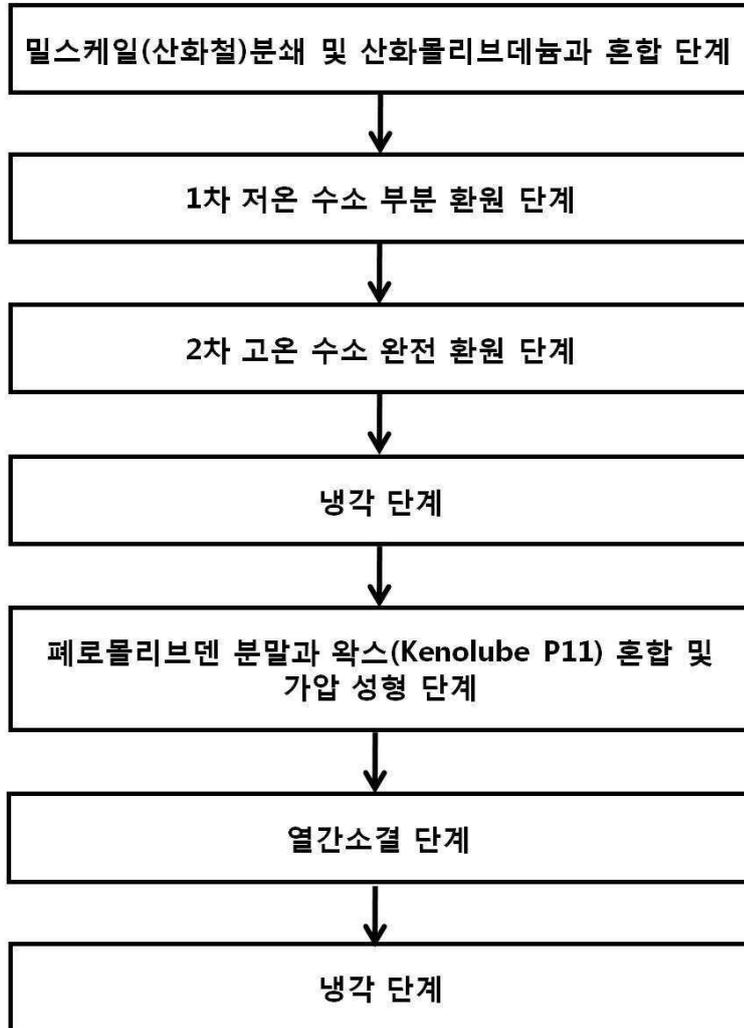
- [0039] 또한 실시예 1에서 제조한 페로몰리브데늄 합금 소결체의 파쇄된 분말의 전자현미경조직사진 및 X-선 회절 패턴은 각각 도 2 및 도 3과 같다.
- [0040] 한편 비교를 위하여 기존의 테르밋 반응에 의하여 제조한 페로몰리브데늄 합금의 파쇄된 분말의 X-선 회절 패턴은 도 4와 같다.
- [0041] 도 3과 도 4의 X-선 회절 패턴을 비교하면 약간 차이가 나타나나 결정구조는 동일한 것으로 조사된다.

산업상 이용가능성

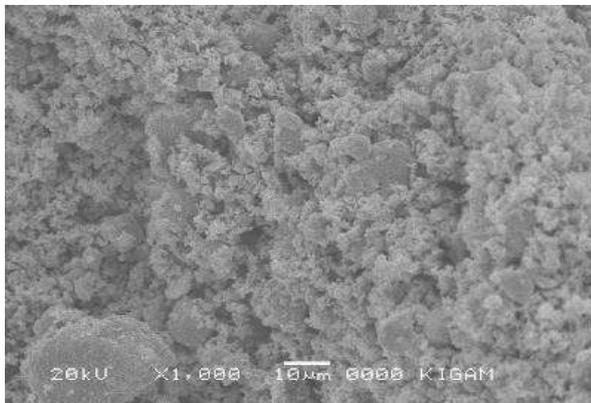
- [0042] 본 발명인 페로몰리브데늄 합금 소결체의 제조방법은, 제강 공정의 열연 단조 공정으로부터 배출되는 밀스케일(Fe, FeO, Fe₂O₃ 혼합물) 분말과 산화 몰리브데늄(MoO₃) 분말을 혼합하여 분말상태에서 수소가스를 이용하여 1차로 저온 환원한 후, 2차로 고온 환원함과 동시에 수소분위기에서 냉각하여 페로몰리브데늄 합금을 분말상태로 제조한 후, 제조된 페로몰리브데늄 합금 분말을 원료로 하여 페로몰리브데늄 합금 소결체를 제조하는 것을 특징으로 하는 페로몰리브데늄 합금 소결체의 제조방법에 관한 것으로써 공정 시간이 단축되고, 과외로 투입하는 재료가(알루미늄, 마그네슘, 페로실리콘, 슬래그 형성제, 착화제 등) 없고, 제 2의 환경오염물질의 배출이 없어 환경오염 방지시설의 투자비를 절감하여 제조단가를 절감할 수 있는 효과를 제공하게 되어 제강분야와 고융점 페로합금철 제조분야에 널리 활용될 수 있게 될 것이다.

도면

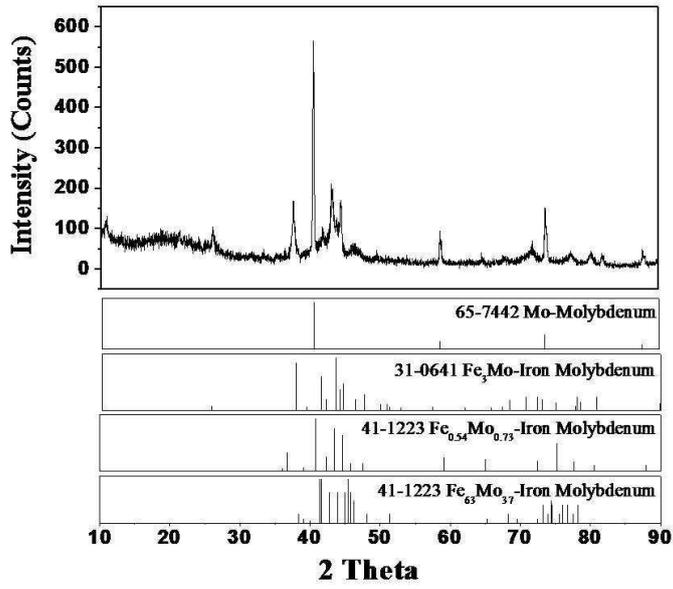
도면1



도면2



도면3



도면4

