

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7580604号
(P7580604)

(45)発行日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(24)登録日 令和6年10月31日(2024.10.31)

(51)国際特許分類	F I	
C 2 5 C 3/28 (2006.01)	C 2 5 C 3/28	
C 2 2 B 5/04 (2006.01)	C 2 2 B 5/04	
C 2 5 C 3/06 (2006.01)	C 2 5 C 3/06	Z
C 2 5 C 3/26 (2006.01)	C 2 5 C 3/26	
C 2 5 C 3/30 (2006.01)	C 2 5 C 3/30	
請求項の数 20 (全23頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-529926(P2023-529926)	(73)特許権者	523180584
(86)(22)出願日	令和3年3月29日(2021.3.29)		ケーエスエム テクノロジー カンパニー
(65)公表番号	特表2023-549557(P2023-549557		リミテッド
	A)		K S M T E C H N O L O G Y C O . ,
(43)公表日	令和5年11月27日(2023.11.27)		L T D .
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/003848		大韓民国, 3 0 1 2 7 セジョン, ハ
(87)国際公開番号	WO2022/108006		ンヌリ-デロ 2 1 9 , 6 0 4
(87)国際公開日	令和4年5月27日(2022.5.27)	(74)代理人	100107456
審査請求日	令和5年7月6日(2023.7.6)		弁理士 池田 成人
(31)優先権主張番号	10-2020-0154081	(74)代理人	100162352
(32)優先日	令和2年11月17日(2020.11.17)		弁理士 酒巻 順一郎
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(74)代理人	100123995
			弁理士 野田 雅一
		(72)発明者	イ, ヨン ジュン
			大韓民国, 3 4 1 9 3 テジョン, ヌ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液状金属るつぼを用いた高融点金属酸化物の還元システムおよび方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物から金属M¹を還元させるためのシステムであって、
 電解槽と、
 前記電解槽の底面から收容され、互いに共晶相(eutectic phase)を形成する金属M¹と金属M²の液状金属合金を含む液状金属るつぼと、
 前記液状金属るつぼの上に混入しない状態で層を形成しつつ前記電解槽に收容される液状の電解質と、
 前記金属酸化物、金属M²、および還元剤金属M³を含む固体原料モジュールと、を含み、
 前記固体原料モジュールが前記液状金属るつぼに到達して溶融されつつ前記金属酸化物と還元剤金属M³が反応してM¹を還元させ、還元されたM¹とM²が液状金属合金を形成しつつ液状金属るつぼに連続的に混入され、
M¹は、Ti、Zr、Hf、W、Fe、Ni、Zn、Co、Mn、Cr、Ta、Ga、Nb、Sn、Ag、La、Ce、Pr、Nd、Nb、Pm、Sm、Eu、Al、V、Mo、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、およびNoからなる群から選択される1種であり、
M²は、Cu、Ni、Fe、Sn、Zn、Pb、Bi、Cd、およびこれらの合金から選択される1種以上であり、

M^3 は、Ca、Mg、Al、およびこれらの合金から選択される1種以上である、システム。

【請求項2】

前記還元された M^1 と M^2 が形成した液状金属合金を回収し、電解精錬して金属 M^1 を取得する電解精錬部をさらに含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項3】

前記金属酸化物は、 $M^1_xO_z$ および $M^1_xM^3_yO_z$ からなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項1に記載のシステム。

ここで、 x 、 y はそれぞれ1ないし3の実数であり、 z は1ないし4の実数である。

【請求項4】

前記固体原料モジュールは、前記金属酸化物および前記還元剤金属 M^3 を含むコア層と、前記コア層を覆い M^2 で構成されたシェル層と、を含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項5】

前記固体原料モジュールは、前記金属酸化物を含むコア層と、前記コア層の外殻表面を覆いつつコーティングされたシェル層と、を含む多層構造であり、

前記シェル層は、前記金属 M^2 および前記金属 M^3 の合金相を含む、請求項1に記載のシステム。

【請求項6】

前記固体原料モジュールが電解質を通じて前記液状金属るつぽに到達するまで前記電解槽内から垂直に下降するように構成され、

前記電解槽の深さに対して0.1%ないし10%の距離/分(min)の速度で下降する、請求項1に記載のシステム。

【請求項7】

前記固体原料モジュールが熔融されつつ金属酸化物と還元剤金属 M^3 が反応して M^1 を還元させるとき、酸化物 $M^3_aO_b$ が生成され、前記 $M^3_aO_b$ は前記電解質に比べて相対的に低い比重を有する、請求項1に記載のシステム。

ここで、 a および b は、それぞれ1ないし3の実数である。

【請求項8】

前記 $M^3_aO_b$ は、密度差によって前記電解質の上に浮上して副産物層を形成する、請求項7に記載のシステム。

【請求項9】

工程進行度によって前記電解槽の下部を通じて前記液状金属合金を連続的に回収し、前記電解槽の上部を通じて前記副産物層を連続的に回収して、連続工程が可能にする、請求項8に記載のシステム。

【請求項10】

前記副産物層を回収し、 $M^1_xO_z$ と混合して、 $M^1_xM^3_yO_z$ を製造するリサイクル装置をさらに含む、請求項9に記載のシステム。

【請求項11】

前記金属酸化物と還元剤金属の反応は、不活性気体中および/または大気中においてなされる、請求項1に記載のシステム。

【請求項12】

前記コア層が前記金属酸化物粉末および前記還元剤金属 M^3 粉末を含む粉末の混合物からなる、請求項4に記載のシステム。

【請求項13】

前記コア層が前記金属酸化物からなる第1コアおよび前記第1コアの外殻表面を覆いつつコーティングされており、前記金属 M^3 からなる第2コアを含む多層構造である、請求項4に記載のシステム。

【請求項14】

前記固体原料モジュールが前記シェル層を覆っており、前記コア層および/または前記シェル層に含まれた金属の酸化を防止するための酸化防止層をさらに含む、請求項4に記載

10

20

30

40

50

載のシステム。

【請求項 15】

前記酸化防止層が LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 Al_2O_3 、および SiO_2 からなる群から選択される 1 種以上を含む、請求項 14 に記載のシステム。

【請求項 16】

前記電解質がアルカリ金属およびアルカリ土類金属群から 1 つまたは 2 つ以上選択される金属のハロゲン化物の熔融塩を含む、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 17】

金属酸化物から金属 M^1 を還元させる方法であって、
 電解槽を備える段階と、
 液状の電解質を前記電解槽に投入する段階と、
 前記電解槽に互いに共晶相 (e u t e c t i c p h a s e) を形成する金属 M^1 と金属 M^2 を投入して前記電解質に比べて相対的に高い比重を有し、前記電解質の下において混入しない状態で層を形成しつつ前記電解槽に収容される液状金属るつぼを製造する段階と、

前記電解槽に前記金属酸化物、金属 M^2 、および還元剤金属 M^3 を含む固体原料モジュールを前記電解質を通じて前記液状金属るつぼに到達するまで移動させる段階と、

前記固体原料モジュールの金属酸化物から由来した金属 M^1 および M^2 を含む液状金属合金を収得する段階と、を含み、

M^1 は、Ti、Zr、Hf、W、Fe、Ni、Zn、Co、Mn、Cr、Ta、Ga、Nb、Sn、Ag、La、Ce、Pr、Nd、Nb、Pm、Sm、Eu、Al、V、Mo、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、およびNo からなる群から選択される 1 種であり、

M^2 は、Cu、Ni、Fe、Sn、Zn、Pb、Bi、Cd、およびこれらの合金から選択される 1 種以上であり、

M^3 は、Ca、Mg、Al、およびこれらの合金から選択される 1 種以上である、方法。

【請求項 18】

収得された金属 M^1 および M^2 を含む金属合金を電解精錬して金属 M^1 を収得する段階をさらに含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記固体原料モジュールを移動させる段階および / または前記液状金属合金を収得する段階において、副産物である酸化物 $M^3_aO_b$ が生成され、前記 $M^3_aO_b$ が前記電解質に比べて相対的に低い比重を有し、

電解質の上において層を形成する $M^3_aO_b$ を連続的に回収し、前記 $M^3_aO_b$ に $M^1_xO_z$ を添加および混合して、前記副産物である $M^3_aO_b$ および添加された $M^1_xO_z$ から由来する $M^1_xM^3_yO_z$ で表される金属酸化物を製造する段階をさらに含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

前記金属合金の全重量に比べ還元剤金属 M^3 の残存含量が 0.1 重量 % 以下であり、酸素含有量が 1,000 ppm 以下である、請求項 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液状金属るつぼを用いた高融点金属酸化物の還元システムおよび方法に関する。

【背景技術】

【0002】

当業界において、典型的に知られる金属を任意の金属「M」と指称するとき、前記金属

10

20

30

40

50

Mは、酸化物またはハロゲン化物のような原料を還元させることによって得られる。このように、所望する金属Mの製造のための方法のうち比較的よく知られており、当業界において最も広く一般的に用いられる方法は、いわゆるクロール（K r o l l）と指称される工程である。

【0003】

典型的にクロール工程は、溶融マグネシウムを還元剤として使用して、ここに目的とする金属Mの塩化物、例えば、塩化チタンまたは塩化ジルコニウムを投入してチタンまたはジルコニウムに還元させる工程に要約することができる。これに関連して、クロール工程のより詳細な内容は、米国登録特許5,035,404において確認することができる。

【0004】

このようなクロール工程は、原料として塩化物を用いる工程であるため、工程中に副産物として塩素ガスおよび塩化マグネシウムが生成される。このような副産物のうち塩素ガスは、人体に致命的な問題を誘発する環境問題であって、クロール工程の代表的な問題として見なされており、塩化マグネシウムの場合は、例えば、電解槽、溶融炉、またはろばなど指称される反応容器をはやく腐食させるという工程上の問題を引き起こす。

【0005】

このようにクロール工程は、環境的に容認され得る規制を解消するための付加的装置を必要とし、反応容器の頻繁な交替が伴うため、工程を運用するための費用が高いという短所を有する。

【0006】

他の側面において、クロール工程は、取得される金属が多数の空隙を含むスポンジ形態で製造されるため、前記金属内に存在し得る酸素を制御することが非常に難解である。換言すると、クロール工程は、高純度の金属を取得するには限界がある。

【0007】

一方、還元剤として、CuCaまたはNiCaを用いて目的とする金属の合金を製造した後、これを電解精錬する方式によってクロール工程の短所を解消しようとする方式が考慮されている。

【0008】

しかし、前記方式は、工程システム上、強い還元力を有する還元剤が反応器の一部に直接接触することになるが、このためにクロール工程と同様に反応容器の腐食を引き起こす問題がある。WまたはMo金属で反応容器を製造して還元剤の影響を最小化する方法もあるが、このような反応容器自体の単価が非常に高いため、全体的な製造単価の上昇を引き起こす。また、工程を連続的に進めるためには、還元反応において発生する副産物であるCaOを除去しなければならないが、これを除去するために多量の電解質が必要である。これも全体的な製造単価の上昇を引き起こす問題がある。

【0009】

したがって、クロール工程の問題を一挙に解消できるだけでなく、さらに所望する金属Mを取得するための工程の運用が容易でありつつも、高純度の金属を大量に取得できる全く新しい技術が現時代に要求されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、前述した問題を解消できる技術を提供することにその目的がある。

【0011】

本発明は、金属塩化物または電解質であって、塩化物を全く使用せず、金属酸化物から所望する金属を取得することに最適化したシステムおよびこのような金属を製造できる方法を提供する。したがって、本発明は、前述したクロール工程の環境的な問題と電解槽の腐食に係る費用上の問題を解消することができる。

【0012】

さらに本発明は、以下の側面によって工程の運用が容易でありつつも、高純度の金属を

10

20

30

40

50

大量に収得できる技術を提供する。

【0013】

本発明の一側面において、本発明で提供されるシステムおよび方法は、互いに共晶相を形成する金属 M^1 と金属 M^2 の液状金属合金を含む液状金属るつぼを使用することを特徴に含む。

【0014】

このような液状金属るつぼの使用は、原料であるモジュールに含有された金属酸化物のうち金属 M^1 が還元されるときに、共晶反応 (Eutectic reaction) によって金属 M^1 の熔融点が低くなるため、相対的に低い温度において効果的に電解還元がなされ得るので、エネルギーを相当に節減することができ、これは費用の節減につながり得る。

10

【0015】

また、前記システムおよび方法においては、共晶反応によって液状の合金 (M^1 と M^2 が液状金属合金)状態に収得されるため、金属合金自体を最終生成物として使用することができる。このような液状の合金由来の最終生成物は、酸素に接触され得る比表面積がクロール工程のスポンジ形態の生成物に比べて著しく小さいため、本発明のシステムおよび方法は生成物が酸素で汚染される問題を最小化することができる。

【0016】

または、収得された金属合金を電解精錬して金属 M^1 を収得され得る。このように得られた液状の合金は、酸素が存在し得る環境と徹底して分離され得、よって、酸素による汚染が顕著に防止され得る。即ち、前記側面によって高純度の金属合金および金属 M^1 の収得が可能である。

20

【0017】

本発明の他の一側面における、本発明で提供されるシステムおよび方法において、原料物質は、例えば、目的とする金属を含む酸化物、還元剤、合金のための金属が1つの部品のようにモジュールを形成しており、このような原料モジュールを用いることを特徴に含む。クロール工程のように複数の原料を電解槽に連続して投入する工程は、投入される前に原料が酸化または酸素で汚染され得るが、本発明に係る原料モジュールは、酸化が防止され得るように処理された構成を含むため、クロール工程に比べより強化された酸素遮断効果を有する。これにより、本発明によって収得される金属合金および金属は酸素含有量が著しく低くなり得、換言すると、本発明は酸素が殆どない高純度の金属合金および金属の具現が可能である。

30

【0018】

このような側面によって従来の問題を解消すると同時に、優れた品質の金属を容易に製造することができるため、本発明はその実施のための技術的土台を以下において詳細に説明する。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の1つの実施形態において、金属酸化物から金属 M^1 を還元させるためのシステムが提供される。

40

【0020】

本発明の1つの実施形態に係るシステムは、

【0021】

電解槽と、

【0022】

前記電解槽の底面から収容され、互いに共晶相 (eutectic phase) を形成する金属 M^1 と金属 M^2 の液状金属合金を含む液状金属るつぼと、

【0023】

前記液状金属るつぼの上に混入しない状態で層を形成しつつ前記電解槽に収容される液状の電解質と、

50

【 0 0 2 4 】

前記金属酸化物、金属 M^2 、および還元剤金属 M^3 を含む固体原料モジュールと、を含むことができ、

【 0 0 2 5 】

前記システムにおいて、前記固体原料モジュールが前記液状金属るつぽに到達して熔融されつつ前記金属酸化物と還元剤金属 M^3 が反応して M^1 を還元させ、還元された M^1 と M^2 が液状金属合金を形成しつつ液状金属るつぽに連続的に混入され得る。

【 0 0 2 6 】

1つの具体的な例において、前記システムは、還元された M^1 と M^2 が形成した液状金属合金を回収し、電解精錬して金属 M^1 を取得する電解精錬部をさらに含むことができる。

10

【 0 0 2 7 】

1つの具体的な例において、前記金属酸化物は、 $M^1_x O_z$ および $M^1_x M^3_y O_z$ からなる群から選択される少なくとも1つを含むことができ、ここで、 x 、 y はそれぞれ1ないし3の実数であり、 z は1ないし4の実数である。

【 0 0 2 8 】

1つの具体的な例において、前記固体原料モジュールは、前記金属酸化物および前記還元剤金属 M^3 を含むコア層と、前記コア層を覆い M^2 で構成されたシェル層と、を含むことができる。

【 0 0 2 9 】

1つの具体的な例において、前記固体原料モジュールは、前記金属酸化物を含むコア層と、前記コア層の外殻表面を覆いつつコーティングされたシェル層と、を含む多層構造であり、前記シェル層は、前記金属 M^2 および前記金属 M^3 の合金相を含むことができる。

20

【 0 0 3 0 】

1つの具体的な例において、前記固体原料モジュールが電解質を通じて前記液状金属るつぽに到達するまで前記電解槽内から垂直に下降するように構成され、前記電解槽の深さに対して0.1%ないし10%の距離/分(min)の速度で下降することができる。

【 0 0 3 1 】

1つの具体的な例において、前記固体原料モジュールが熔融されつつ金属酸化物と還元剤金属 M^3 が反応して M^1 を還元させるときに、酸化物 $M^3_a O_b$ が生成され、前記 $M^3_a O_b$ は前記電解質に比べて相対的に低い比重を有し得る。ここで、 a および b はそれぞれ1ないし3の実数である。

30

【 0 0 3 2 】

1つの具体的な例において、前記 $M^3_a O_b$ は、密度差によって前記電解質の上に浮上して副産物層を形成することができる。

【 0 0 3 3 】

1つの具体的な例において、工程進行度によって前記電解槽の下部を通じて前記液状金属合金を連続的に回収し、前記電解槽の上部を通じて前記副産物層を連続的に回収するため、連続工程が可能にすることができる。

【 0 0 3 4 】

1つの具体的な例において、前記副産物層を回収し $M^1_x O_z$ と混合して、 $M^1_x M^3_y O_z$ を製造するリサイクル装置をさらに含むことができる。

40

【 0 0 3 5 】

1つの具体的な例において、前記金属酸化物と還元剤金属の反応は、不活性ガス中および/または大気中においてなされ得る。

【 0 0 3 6 】

1つの具体的な例において、前記コア層が前記金属酸化物粉末および前記還元剤金属 M^3 粉末を含む粉末の混合物からなり得る。

【 0 0 3 7 】

1つの具体的な例において、前記コア層が前記金属酸化物からなる第1コアおよび前記第1コアの外殻表面を覆いつつコーティングされており、前記金属 M^3 からなる第2コア

50

を含む多層構造であり得る。

【0038】

1つの具体的な例において、前記固体原料モジュールが前記シェル層を覆っており、前記コア層および/または前記シェル層に含まれた金属の酸化を防止するための酸化防止層をさらに含むことができる。

【0039】

1つの具体的な例において、前記酸化防止層がLiF、MgF₂、CaF₂、BaF₂、CaCl₂、MgCl₂、MgO、CaO、BaO、Al₂O₃、およびSiO₂からなる群から選択される1種以上を含むことができる。

【0040】

1つの具体的な例において、M¹は、Ti、Zr、Hf、W、Fe、Ni、Zn、Co、Mn、Cr、Ta、Ga、Nb、Sn、Ag、La、Ce、Pr、Nd、Nb、Pm、Sm、Eu、Al、V、Mo、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、およびNoからなる群から選択される1種であり得、M²はCu、Ni、Fe、Sn、Zn、Pb、Bi、Cd、およびこれらの合金から選択される1種以上であり得、M³はCa、Mg、Al、およびこれらの合金から選択される1種以上であり得る。

【0041】

本発明の1つの実施形態において、金属酸化物を金属M¹に還元して精錬する方法が提供される。

【0042】

本発明の1つの実施形態に係る方法は、

【0043】

電解槽を備える段階と、

【0044】

液状の電解質を前記電解槽に投入する段階と、

【0045】

前記電解槽に互いに共晶相(eutectic phase)を形成する金属M¹と金属M²を投入して前記電解質に比べて相対的に高い比重を有し、前記電解質の下において混入しない状態で層を形成しつつ前記電解槽に収容される液状金属るつぼを製造する段階と、

【0046】

前記電解槽に前記金属酸化物、金属M²、および還元剤金属M³を含む固体原料モジュールが前記電解質を通じて前記液状である液状金属るつぼに到達するまで移動させる段階と、

【0047】

前記固体原料モジュールの金属酸化物から由来した金属M¹およびM²を含む液状金属合金を収得する段階と、を含むことができる。

【0048】

1つの具体的な例において、前記方法のうち、前記固体原料モジュールを移動させる段階および/または前記液状金属合金を収得する段階において、副産物である酸化物M³_aO_bが生成され、前記M³_aO_bが前記電解質に比べて相対的に低い比重を有し、

【0049】

前記方法は、電解質の上において層を形成するM³_aO_bを連続的に回収し、前記M³_aO_bにM¹_xO_zを添加および混合して、前記副産物であるM³_aO_bおよび添加されたM¹_xO_zから由来するM¹_xM³_yO_zで表される金属酸化物を製造する段階をさらに含むことができる。

【0050】

本発明の1つの実施形態において、前述の実施形態に係る方法で収得された金属合金または金属が提供され、前記金属合金はその全体重量に比べ還元剤金属M³の残存含量が0

10

20

30

40

50

． 1 重量 % 以下、詳しくは 0 . 0 1 重量 % 以下、より詳しくは 0 . 0 0 1 重量 % 以下であり得、酸素含有量が 1 , 2 0 0 p p m 以下、詳しくは 1 , 0 0 0 p p m 以下、より詳しくは 9 9 0 p p m 以下であり得る。

【発明の効果】

【 0 0 5 1 】

本発明は、金属塩化物または電解質であって、塩化物を全く使用せず、金属酸化物から所望する金属を収得することに最適化されたシステムおよびこのような金属を製造できる方法を提供する。したがって、本発明は、前述したクロール工程の環境的な問題と、および電解槽の腐食に係る費用上の問題を解消することができる。

【 0 0 5 2 】

本発明において提供されるシステムおよび方法は、互いに共晶相を形成する金属 M^1 と金属 M^2 の液状金属合金を含む液状金属るつぼを使用することを特徴に含む。このような液状金属るつぼの使用は、原料であるモジュールに含有された金属酸化物のうち金属 M^1 が還元されるとき、共晶反応 (E u t e c t i c r e a c t i o n) によって金属 M^1 の溶融点が低くなるため、相対的に低い温度において効果的に電解還元がなされ得るので、エネルギーを相当に節減することができ、これは費用の節減につながり得る。

【 0 0 5 3 】

また、前記システムおよび方法においては、共晶反応によって液状の合金 (M^1 と M^2 が液状金属合金) 状態で収得されるため、金属合金自体を最終生成物として使用することができる。このような液状の合金由来の最終生成物は、酸素に接触され得る比表面積がクロール工程のスポンジ形態の生成物に比べて著しく小さいため、本発明のシステムおよび方法は生成物が酸素で汚染される問題を最小化することができる。

【 0 0 5 4 】

このように得られた液状の合金は、酸素が存在し得る環境と徹底して分離され得、よって、酸素による汚染が顕著に防止され得る。即ち、前述したことによって高純度の金属合金および金属 M^1 の収得が可能である。

【 0 0 5 5 】

本発明で提供されるシステムおよび方法において、原料物質は、例えば、目的とする金属を含む酸化物、還元剤、合金のための金属が 1 つの部品のようにモジュールを形成しており、このような原料モジュールを用いることを特徴に含む。クロール工程のように複数の原料を電解槽に連続して投入する工程は、投入される前に原料が酸化または酸素で汚染され得るが、本発明に係る原料モジュールは、酸化が防止され得るように処理された構成を含むため、クロール工程に比べより強化された酸素遮断効果を有する。これにより、本発明によって収得される金属合金および金属は酸素含有量が著しく低くなり得、換言すると、本発明は酸素が殆どない高純度の金属合金および金属の具現が可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 6 】

【図 1】本発明の 1 つの実施例に係るシステムの模式図である。

【図 2】金属酸化物であって、 $MgTiO_3$ を含む本発明の 1 つの実施例に係る原料モジュールを製造する過程を撮影した写真である。

【図 3】図 2 において製造された原料の X R D で分析した結果のグラフである。

【図 4】本発明の 1 つの実施例に係る原料モジュールの垂直断面模式図である。

【図 5】本発明の他の実施例に係る原料モジュールの垂直断面模式図である。

【図 6】本発明のさらに他の実施例に係る原料モジュールの垂直断面模式図である。

【図 7】原料モジュールを撮影した写真である。

【図 8】原料モジュールを撮影したさらに他の写真である。

【図 9】実施例を通じて製造された合金インゴットから電解質を除去する前と除去した後の重量比較の写真である。

【図 10】実施例を通じて製造された合金を切断した後、合金内部をエネルギー分光器 (E n e r g y D i s p e r s i v e S p e c t r o m e t e r , E D S) で元素分析し

10

20

30

40

50

た結果表である。

【図 1 1】ELTRA ONH2000 を使用して、合金に存在する酸素含量を測定した結果表である。

【発明を実施するための具体的な形態】

【0057】

以下では、本発明の実施形態とその理解を手助け、その実施のための具体的な説明および実施例を通じて、本発明の意図、作用、および効果を詳述することにする。但し、以下の説明および実施例は、前述したように本発明の理解を手助けるための例示として提示されたものであって、これに限り発明の権利範囲が定められるか、限定されるものではない。

【0058】

本発明を具体的に説明する前に、本明細書および請求の範囲に使用された用語や単語は、通常的または辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は、自身の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義できるという原則に基づいて、本発明の技術的思想に合致する意味と概念によって解釈されなければならない。

【0059】

したがって、本明細書に記載された実施例の構成は、本発明の最も好ましい 1 つの実施例に過ぎず、本発明の技術的思想をすべて代弁するものではないため、本出願時点において、これらを代えられる多様な均等物と変形例が存在し得ることを理解しなければならない。

【0060】

本明細書において、単数の表現は、文脈上明らかに異なって意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書において、「含む」、「設ける」、または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定しようとするものであって、1 つまたはそれ以上の異なる特徴や数字、段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性を予め排除しないものとして理解しなければならない。

【0061】

本明細書に使用された用語「装入」は、本明細書内に「投入」、「導入」、「流入、注入」と共に混用して記載され得、原料などの任意の物質を必要な場所に届けるか入れることを意味するものとして理解され得る。

【0062】

以下では、金属 M¹ の還元システム、還元方法、および実施例の順に本発明を詳細に説明する。

【0063】

1. 金属 M¹ の還元システム

【0064】

1 つの具体的な例において、本発明に係る金属酸化物から金属 M¹ を還元させるためのシステムが図 1 に模式的に図示されている。図 1 を参照すると、本発明に係るシステムは、

【0065】

電解槽 400 と、

【0066】

前記電解槽 400 の底面から收容され、互いに共晶相を形成する金属 M¹ と金属 M² の液状金属合金を含む液状金属るつぼ 100 と、

【0067】

前記液状金属るつぼ 100 への酸素および反応副産物の流入を遮断するよう、前記液状金属るつぼ 100 の上に混入しない状態で層を形成しており、電解槽に收容される液状の電解質 200 と、

【0068】

前記金属酸化物、金属 M²、および還元剤金属 M³ を含む固体原料モジュール 300 と、を含み、

10

20

30

40

50

【0069】

ここで、前記固体原料モジュール300は、前記液状金属るつぼ100に到達して熔融されつつ前記金属酸化物と還元剤金属 M^3 が反応して M^1 を還元させ、還元された M^1 と M^2 が液状金属合金を形成しつつ液状金属るつぼ100に連続的に混入するものであり得る。

【0070】

本発明のシステムにおいて目的とする金属 M^1 は、特に限定されるものではないが、詳しくはTi、Zr、Hf、W、Fe、Ni、Zn、Co、Mn、Cr、Ta、Ga、Nb、Sn、Ag、La、Ce、Pr、Nd、Nb、Pm、Sm、Eu、Al、V、Mo、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Ac、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、およびNoからなる群から選択される1種であり得、より詳しくはTi、Zr、W、Fe、Ni、Zn、Co、Mn、Cr、Ta、Er、およびNoからなる群から選択される1種であり得、さらに詳しくはTi、Zr、W、Fe、Ni、Zn、Co、Mn、およびCrからなる群から選択される1種であり得、特に詳しくはTi、Zr、またはWであり得る。

10

【0071】

本発明のシステムにおいて、金属 M^2 は、金属 M^1 と共晶反応を通じて液状金属合金を形成できるものであれば、特に限定されず、詳しくはCu、Ni、Fe、Sn、Zn、Pb、Bi、Cd、およびこれらの合金から選択される1種以上であり得、より詳しくはCu、Ni、またはこれらの合金であり得る。

【0072】

本発明のシステムにおいて、金属 M^3 は、金属酸化物を M^1 に還元させ得るものであれば、特に限定されないが、そのような物質中においてもCa、Mg、Al、およびこれらの合金から選択される1種以上が好ましくなり得、より詳しくはCaまたはMgであり得、特に詳しくはMgであり得る。

20

【0073】

本発明のシステムにおいて、前記金属酸化物は、 $M^1_xO_z$ および $M^1_xM^3_yO_z$ からなる群から選択される少なくとも1つを含むことができ、ここで、 x 、 y はそれぞれ1ないし3の実数であり、 z は1ないし4の実数である。

【0074】

理解を手助けるための前記金属酸化物の非制限的な例は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $MgTiO_3$ 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Dy_2O_3 、 Tb_4O_7 、 WO_3 、 Co_3O_4 、 MnO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Ga_2O_3 、 Pb_3O_4 、 SnO 、 NbO 、および Ag_2O からなる群から選択される1種またはこれらのうち2つ以上の組み合わせを含むことができる。

30

【0075】

本発明に係るシステムは、従来のクロール工程とは異なり、原料として金属塩化物の代わりに金属酸化物を用いる点において違いがある。通常、自然で発見される原料物質は、 M^1 の酸化物を含んでいるが、クロール工程に使用するためには、このような金属酸化物を塩化物に置換する前処理工程が伴う。このような前処理工程を経ることになると、それ自体で工程費用上昇の原因となる。さらに、金属酸化物を塩化物に置換する前処理工程には塩酸が使用されるが、強い酸性によって製造設備の腐食を促進し、工程中に有毒性の塩素ガスが発生することがあるため、環境的な問題が誘発され得る。本発明の他のシステムは、金属酸化物を塩化物に置換する前処理工程を必要としないので、前記クロール工程に比べて工程費用が低く、環境的な問題を誘発しないという長所を有する。

40

【0076】

前記電解槽400は、耐久性の側面において、高い融点を有し、電解質および液状金属るつぼと副反応を誘発しない素材が好ましい。前記電解槽の素材は、非制限的に MgO 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SiC 、 WO_3 、 W 、 C 、および Mo からなる群から選択される1種以上を含むことができる。

【0077】

50

前記電解槽400は、その下端に生成された液状金属合金を連続的に出湯させるための出湯口410を含むことができる。

【0078】

本発明において使用されたような、用語「液状金属るつぼ」は、少なくとも1つの金属が溶融した状態で流動性を有しつつ、例えば、本発明の電解槽内に収容されて1つの層を形成しており、その中において、そしてその層表面において、本発明の原料モジュールが溶融されて金属酸化物が還元され得る環境が造成される反応領域を意味し得る。

【0079】

本発明に係るシステムは、このような液状金属るつぼを用いることに係る利点を有する。

【0080】

具体的には、本発明のシステムは、互いに共晶相を形成する金属 M^1 と金属 M^2 の液状金属合金を含む液状金属るつぼを使用することにより、原料モジュールの金属酸化物の金属 M^1 が還元されると同時に、共晶反応(Eutectic reaction)によって金属 M^1 の融点が低くなるため、相対的に低い温度において効果的に電解還元がなされ得る。即ち、本発明のシステムは、金属が溶融した液状である液状金属るつぼの運用が可能でありつつ液状金属合金の収得が可能であるが、金属 M^1 の融点より低い温度において工程運用が可能であるため、エネルギーを有意に節減することができる。このような温度は、 M^1 と M^2 の種類によって変わり得るが、好ましくは900ないし1600であり得る。

【0081】

液状金属るつぼに関しても注目する点は、本発明のシステムにおいて誘導される共晶反応に基づいて液状の合金(M^1 と M^2 が液状金属合金)状態で収得されるため、金属合金自体を最終生成物として使用することができる。 M^1 は、産業的に合金の形態として使用される場合が多いが、従来のクロール工程のように、 M^1 を単一金属としてのみ生産可能な場合には、他の金属と合金を形成する後処理工程が必要であり得る。しかし、本発明は、このような後処理工程がなくても、還元と同時に M^1 と M^2 の金属合金形態として最終生成物を得られる点において工程効率性が高い。また、前記液状金属るつぼを形成する場合に M^1 と M^2 の比率を調節することができ、モジュールにおいても金属酸化物と M^2 の比率を調節できるため、最終生成物である金属合金において M^1 と M^2 の比率調節も可能な利点を有する。必要によっては、収得された前記金属合金を電解精錬して金属 M^1 が収得され得ることは当然のこと、このような電解精錬は当業界に公知された方法を使用することができる。

【0082】

本発明によって得られた液状の合金は、酸素が存在し得る環境と徹底して分離され得、よって、酸素による汚染が顕著に防止され得る。即ち、前記側面によって高純度の金属合金および金属 M^1 の収得が可能である。

【0083】

さらに、互いに共晶相を形成する金属 M^1 と金属 M^2 の液状金属合金を含む液状金属るつぼの使用は、原料に含有される金属酸化物が金属に電解還元され難い物質であっても、前記液状金属合金と目的とする金属 M^1 の標準酸化還元電位差を用いて、より容易に原料モジュールの金属酸化物を還元させる得る長所を有する。即ち、金属 M^1 の標準還元電位よりも正の標準還元電位を有する金属 M^2 を使用する場合、液状金属るつぼによって M^1 の標準還元電位値が正の方向に移動することになるため、金属の電解還元がより容易になされ得る。

【0084】

本発明の1つの主要な側面において、本発明のシステムは、原料として金属酸化物、還元剤としてさらに別の金属、および異なるその他添加金属を投入するのではなく、これらが1つの部品のような原料モジュールを形成しており、このような原料モジュールに基づいて、より優れた品質を目的とする金属合金および金属を収得することができる。

【0085】

10

20

30

40

50

例えば、クロール工程のように複数の原料を電解槽に連続して投入する工程は、投入される前に原料が酸化する可能性があるが、本発明に係る原料モジュールは、酸化が防止され得るように処理された構成を含むため、クロール工程に比べより強化された酸素遮断効果を有する。これにより、本発明によって取得される金属合金および金属は、酸素含有量が著しく低くなり得る。

【0086】

付言すると、本発明のシステムは、前述したように、電解質が酸素遮断のための遮断膜の役割を行い、原料であるモジュール自体も酸素を遮断することができるため、酸素が二重に遮断される構成を含む。これにより、本発明のシステムは、当業界において通常に認識されていた不活性ガスの雰囲気下において金属酸化物と還元剤金属の反応を運用できるだけでなく、このような金属酸化物と還元剤金属の反応を大気中においても運用できるという相当な利点を有する。本発明のシステムを大気中において運用しても、これによって製造された金属合金および金属は、酸素がほとんどない高純度である。これは、後述する実施例を通じて明確に立証する。場合によっては、本発明のシステムは、金属酸化物と還元剤金属の反応を不活性ガスの雰囲気下において進める方式と、通常の大気中において進める方式を併用して進めることができる。

10

【0087】

また、本発明のシステムは、反応に必要な原料が1つに集合されている原料モジュールを使用するため、電解槽のうち最適な位置において反応を誘導し易い利点がある。

【0088】

本発明に係る原料モジュールを製造する過程を撮影した写真が図2に図示されており、図4には、本発明の1つの実施例に係る原料モジュールの模式図が図示されている。付言すると、図2に図示された写真は、非制限的な例としての原料モジュール製造に関する理解を手助けるためのものに過ぎず、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。

20

【0089】

図4を参照すると、固体原料モジュール300は、金属酸化物10および還元剤金属M³30を含むコア層310と、コア層310を覆い、M²20で構成されたシェル層320を含むことができる。図4に図示されたように、コア層310は、金属酸化物10からなる第1コア311および第1コア311の外殻表面を覆いつつコーティングされており、還元剤金属M³30からなる第2コア312を含む多層構造であり得る。

30

【0090】

場合によっては、コア層が本発明の他の例として図示された図5のような原料モジュール300aが使用され得る。このような原料モジュール300aのコア層310aは、金属酸化物粉末10aおよび還元剤金属M³粉末30aを含む粉末の混合物からなってもよい。

【0091】

これとは異なり、図6に図示された構造も、原料モジュールとして好ましくなり得る。図6を参照すると、原料モジュール300bは、多層構造である側面において前述の例と類似するが、金属酸化物10bを含むコア層310bおよびコア層310bの外殻表面を覆いつつコーティングされたシェル層320bを含むが、前記シェル層320bが金属M²20bおよび前記金属M³30bの合金相330bを含むコーティング層である点に差がある。

40

【0092】

前述した固体原料モジュールは、シェル層を覆っており、前記コア層および/または前記シェル層に含まれた金属と酸素との接触を遮断してその酸化を防止するための酸化防止層(図4の330)をさらに含むことができる。前記酸化防止層330は、LiF、MgF₂、CaF₂、BaF₂、CaCl₂、MgCl₂、MgO、CaO、BaO、Al₂O₃、およびSiO₂からなる群から選択される1種以上を含むことができるが、これらによって本発明の範囲が限定されるものではない。酸化防止層が図4にのみ図示されたが、他の実施例に係る図5および図6にもそのまま適用され得ることは当然である。

50

【0093】

このような固体原料モジュールは、電解質を通じて前記液状金属るつばに到達するまで前記電解槽内から垂直に下降するように構成されているため、電解槽の深さに対して0.1%ないし10%の距離/分(min)の速度で下降することができる。

【0094】

固体原料モジュールは、その下降方向を仮想の軸として設定するとき、この軸を中心に回転することが液状金属るつばの攪拌とそれによる反応性向上の側面において好ましくなり得る。前記回転は、電解槽に導入されて下降する間および/または下降を完了し、これ以上下降しないときになされ得る。

【0095】

したがって、本発明に係るシステムは、前記固体原料モジュールが装着され、これを回転させるローテーション部をさらに含むことができる。

10

【0096】

一方、固体原料モジュールが液状金属るつばまで下降して溶融され、これと同時または部分的に同時に金属酸化物と還元剤金属 M^3 が反応して金属酸化物から M^1 が還元され、還元された M^1 は前記固体原料モジュールに含まれた M^2 と液状金属合金を形成する。

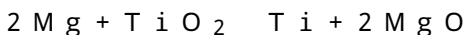
【0097】

1つの例であって、 M^1 がTi、金属酸化物($M^1_x O_z$)が TiO_2 、 M^2 がNi、 M^3 がMgである場合、下記反応式1-1および反応式1-2によって金属Tiが還元され、続いて、液状金属合金TiNiが取得されつつ M^3 の酸化物($M^3_a O_b$)が分離される。

20

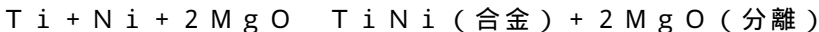
【0098】

(反応式1-1)



【0099】

(反応式1-2)



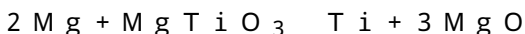
【0100】

さらに他の例であって、 M^1 がTi、金属酸化物($M^1_x M^3_y O_z$)が $MgTiO_3$ 、 M^2 がNi、 M^3 がMgである場合、下記反応式2-1および反応式2-2によって金属Tiが還元され、続いて、液状金属合金TiNiが取得されつつ M^3 の酸化物($M^3_a O_b$)が分離され得る。

30

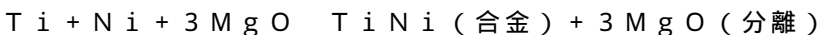
【0101】

(反応式2-1)



【0102】

(反応式2-2)



【0103】

前記のような反応によって生成された $M^3_a O_b$ は、一種の副産物として本発明の電解質に比べて相対的に低い比重を有し得る。前記 $M^3_a O_b$ は、電解質との密度差によって前記電解質の上に浮上して副産物層を形成することができる。したがって、副産物である $M^3_a O_b$ は、電解質の下に層を形成し存在する液状金属るつばおよび形成された液状金属合金とは混合されない。また、このような副産物層は、電解質の上部に位置しつつ電解質が気化して流失することを防止し、大気中の酸素が反応器内に浸透することを防止する役割を果たすことができる。

40

【0104】

一方、前記副産物は、液状金属合金が生成されるほど電解槽の上に浮上するため、体積が限定された電解槽において連続的に工程を遂行するためには、前記副産物を持続的に電解槽から除去しなければならない。これに対して、本発明に係るシステムは、このような

50

副産物を活用して連続工程が可能になるように構成され得る。具体的には、本発明のシステムは、前記電解槽の上部を通じて、前記電解質の上に浮上して層を形成した副産物を連続的に回収し、例えば、 $M^1_x O_z$ と混合して、金属酸化物である $M^1_x M^3_y O_z$ を製造するリサイクル装置をさらに含むことができる。このとき、製造される $M^1_x M^3_y O_z$ を使用する場合、 $M^1_x O_z$ を使用する場合に比べて還元反応速度がさらに向上され得る。

【0105】

前記電解質は、液状金属るつぼと副産物である $M^3_a O_b$ が互いに混入しないように、これらの中間の比重を有することが好ましく、それと同時に副産物である $M^3_a O_b$ に対して不溶性であることが好ましい。電解質も、液状金属るつぼおよび目的とする金属 M^1 を含む液状金属合金として酸素が浸透することを防止できるが、環境的な問題を誘発しない物質、例えば、塩素系物質ではない物質が好ましい。

10

【0106】

このような電解質は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属群から1つまたは2つ以上選択される金属のハロゲン化物の熔融塩を含むことができ、但し、塩化物ではない。より具体的には、本発明のシステムにおいて、電解質はLi、Na、K、Rb、およびCsを含むアルカリ金属、およびMg、Ca、Sr、およびBaを含むアルカリ土類金属群から1つまたは2つ以上選択される金属のハロゲン化物が熔融された熔融塩であり得る。このとき、ハロゲン化物は、フッ化物、臭素化物、ヨウ化物、またはこれらの混合物を含むことができる。

【0107】

本発明のシステムにおいて、電解質も、還元反応全体に関係する金属酸化物、即ち、原料モジュールに含まれて目的金属 M^1 に還元され得る金属酸化物に対して10重量%ないし50重量%、詳しくは10重量%ないし20重量%、より詳しくは10重量%ないし15重量%、さらに詳しくは12重量%ないし13重量%であり得る。

20

【0108】

前記電解質は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属群から1つまたは2つ以上選択される金属の酸化物を添加剤としてさらに含むことができる。添加剤の含量は、電解質の総重量に基づき0.1ないし25重量%であり得る。添加剤は、非制限的に、 Li_2O 、 Na_2O 、 SrO 、 Cs_2O 、 K_2O 、 CaO 、 BaO 、またはこれらの混合物を含むことができる。電解質に含有された添加剤は、原料モジュールに含有された金属酸化物のより容易な還元を可能にし得る。

30

【0109】

本発明に係るシステムは、工程進行度によって前記電解槽の下部を通じて M^1 と M^2 が形成した液状金属合金を連続的に収得および回収し、これを電解精錬して金属 M^1 を収得する電解精錬部をさらに含むことができる。

【0110】

前記電解精錬部は、収得された液状金属合金を固化させて固相の金属合金を収得し、固相の金属合金を電解精錬して、金属合金から金属 M^1 を回収することができる。

【0111】

場合によっては、固化された合金を電解精錬する前に、液状金属合金に残存し得る電解質を除去することができ、これは、例えば、液状金属合金を真空または不活性気体雰囲気において熱処理して電解質が蒸留されて除去されるように誘導することによって達成され得る。蒸留温度（熱処理温度）は、本発明のシステムに使用される電解質の融点以上の温度であれば特に限定されず、例えば、780ないし1,000であり得る。液状金属合金が再び酸化することを効果的に防止するために、真空雰囲気および不活性気体下において蒸留を行うのが有利であり得る。

40

【0112】

前記電解精錬部は、前述した還元反応に使用される電解質とは独立的に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属群から1つまたは2つ以上選択される金属のハロゲン化物が熔融された熔融塩を含む電解質を含むことができる。

50

【0113】

2. 製造方法

【0114】

本発明に係る方法は、

【0115】

電解槽を備える段階と、

【0116】

液状の電解質を前記電解槽に投入する段階と、

【0117】

前記電解槽に互いに共晶相 (e u t e c t i c p h a s e) を形成する金属 M^1 と金属 M^2 を投入して前記電解質に比べて相対的に高い比重を有し、前記電解質の下において混入しない状態で層を形成しつつ前記電解槽に收容される液状金属るつぼを製造する段階と、

10

【0118】

前記電解槽に前記金属酸化物、金属 M^2 、および還元剤金属 M^3 を含む固体原料モジュールを前記電解質を通じて前記液状である液状金属るつぼに到達するまで移動させる段階と、

【0119】

前記固体原料モジュールの金属酸化物から由来した金属 M^1 および M^2 を含む液状金属合金を取得する段階と、を含むことができる。

20

【0120】

前記固体原料モジュールを移動させる段階において、前記固体原料モジュールが前記液状金属るつぼに到達すると、熔融される。このとき、前記金属酸化物と還元剤金属 M^3 が反応して M^1 を還元させ、還元された M^1 と M^2 が液状金属合金を形成しつつ液状金属るつぼに連続的に混入され得る。

【0121】

本発明の方法において、目的とする金属 M^1 は、特に限定されるものではないが、詳しくは Ti 、 Zr 、 Hf 、 W 、 Fe 、 Ni 、 Zn 、 Co 、 Mn 、 Cr 、 Ta 、 Ga 、 Nb 、 Sn 、 Ag 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Nb 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Al 、 V 、 Mo 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Ac 、 Th 、 Pa 、 U 、 Np 、 Pu 、 Am 、 Cm 、 Bk 、 Cf 、 Es 、 Fm 、 Md 、および No からなる群から選択される1種であり得、より詳しくは Ti 、 Zr 、 W 、 Fe 、 Ni 、 Zn 、 Co 、 Mn 、 Cr 、 Ta 、 Er 、および No からなる群から選択される1種であり得、さらに詳しくは Ti 、 Zr 、 W 、 Fe 、 Ni 、 Zn 、 Co 、 Mn 、および Cr からなる群から選択される1種であり得、特に詳しくは Ti 、 Zr 、または W であり得る。

30

【0122】

本発明の方法において、金属 M^2 は、金属 M^1 と共晶反応を通じて液状金属合金を形成できるものであれば、特に限定されず、詳しくは Cu 、 Ni 、 Fe 、 Sn 、 Zn 、 Pb 、 Bi 、 Cd 、およびこれらの合金から選択される1種以上であり得、より詳しくは Cu 、 Ni 、またはこれらの合金あり得る。

40

【0123】

本発明の方法において、金属 M^3 は、金属酸化物を M^1 に還元させ得るものであれば特に限定されないが、そのような物質中においても Ca 、 Mg 、 Al 、およびこれらの合金から選択される1種以上が好ましくなり得、より詳しくは Ca または Mg であり得、特に詳しくは Mg であり得る。

【0124】

本発明の方法において、前記金属酸化物は、 $M^1_x O_z$ および $M^1_x M^3_y O_z$ からなる群から選択される少なくとも1つを含むことができ、ここで、 x 、 y はそれぞれ1ないし3の実数であり、 z は1ないし4の実数である。

【0125】

50

理解を手助けるための前記金属酸化物の非制限的な例は、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $MgTiO_3$ 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Dy_2O_3 、 Tb_4O_7 、 WO_3 、 Co_3O_4 、 MnO 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Ga_2O_3 、 Pb_3O_4 、 SnO 、 NbO 、および Ag_2O からなる群から選択される1種またはこれらのうち2つ以上の組み合わせを含むことができる。

【0126】

本発明に係る方法は、従来のクロール工程とは異なり、原料として金属塩化物の代わりに金属酸化物を用いる点において違いがある。通常、自然で発見される原料物質は、 M^1 の酸化物を含んでいるが、クロール工程に使用するためには、このような金属酸化物を塩化物に置換する前処理工程が伴う。このような前処理工程を経ることになると、それ自体で工程費用上昇の原因となる。さらに、金属酸化物を塩化物に置換する前処理工程には塩酸が使用されるが、強い酸性によって製造設備の腐食を促進し、工程中に有毒性の塩素ガスが発生することがあるため、環境的な問題が誘発され得る。本発明の他の方法は、金属酸化物を塩化物に置換する前処理工程を必要としないので、前記クロール工程に比べて工程費用が低く、環境的な問題を誘発しないという長所を有する。

10

【0127】

本発明の方法に使用される原料モジュールは、金属酸化物および還元剤金属 M^3 を含むコア層と、コア層を覆い M^2 で構成されたシェル層を含むことができる。図4に図示されたように、コア層は、金属酸化からなる第1コアおよび第1コアの外殻表面を覆いつつコーティングされており、還元剤金属 M^3 からなる第2コアを含む多層構造であり得る。場合によっては、コア層が本発明のさらに他の例として図示された図5のように、コア層は、金属酸化物粉末および還元剤金属 M^3 粉末を含む粉末の混合物からなってもよい。

20

【0128】

これとは異なり、図6に図示されたような原料モジュールも使用され得、このようなモジュールは、金属酸化物を含むコア層およびコア層の外殻表面を覆いつつコーティングされたシェル層を含むが、前記シェル層が金属 M^2 および前記金属 M^3 の合金相を含むコーティング層であり得る。

【0129】

固体原料モジュールは、前記シェル層を覆っており、前記コア層および/または前記シェル層に含まれた金属と酸素との接触を遮断してその酸化を防止するための酸化防止層をさらに含むことができる。前記酸化防止層は、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 Al_2O_3 、および SiO_2 からなる群から選択される1種以上を含むことができるが、これらによって本発明の範疇が限定されるものではない。

30

【0130】

前記固体原料モジュールを移動させる段階は、固体原料モジュールを電解質を通じて前記液状金属るつばに到達するまで前記電解槽の深さに対して0.1%ないし10%の距離/分(min)の速度で下降させることができる。

【0131】

金属 M^1 および M^2 を含む合金を収得する段階は、前記固体原料モジュールが液状金属るつばに到達して溶融されるときに、金属酸化物と還元剤金属 M^3 が反応して金属酸化物から M^1 が還元され、還元された M^1 は、前記固体原料モジュールに含まれた M^2 と液状金属合金を形成する段階であり得る。

40

【0132】

1つの例であって、 M^1 が Ti 、金属酸化物($M^1_xO_z$)が TiO_2 、 M^2 が Ni 、 M^3 が Mg である場合、下記反応式1-1および反応式1-2によって金属 Ti が還元され、続いて、液状金属合金 $TiNi$ が収得されつつ M^3 の酸化物($M^3_aO_b$)が分離される。

【0133】

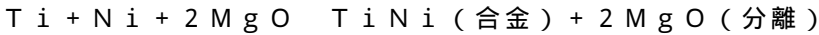
(反応式1-1)

50



【0134】

(反応式1-2)

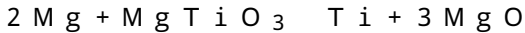


【0135】

さらに他の例であって、 M^1 がTi、金属酸化物($M^1_x M^3_y O_z$)が MgTiO_3 、 M^2 がNi、 M^3 がMgである場合、下記反応式2-1および反応式2-2によって金属Tiが還元され、続いて、液状金属合金TiNiが取得されつつ M^3 の酸化物($M^3_a O_b$)が分離され得る。

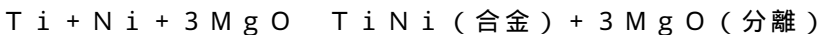
【0136】

(反応式2-1)



【0137】

(反応式2-2)



【0138】

前記のような反応によって生成された $M^3_a O_b$ は、一種の副産物として本発明の電解質に比べて相対的に低い比重を有し得る。前記 $M^3_a O_b$ は、電解質との密度差によって前記電解質の上に浮上して副産物層を形成することができる。したがって、副産物である $M^3_a O_b$ は、電解質の下に層を形成し存在する液状金属のつぼおよび形成された液状金属合金とは混合されない。また、このような副産物層は、電解質の上部に位置しつつ電解質が気化して流失することを防止し、大気中の酸素が反応器内に浸透することを防止する役割を果たすことができる。

【0139】

一方、前記副産物は、液状金属合金が生成されるほど電解槽の上に浮上するため、体積が限定された電解槽において連続的に工程を遂行するためには、前記副産物を持続的に電解槽から除去しなければならない。これに対して、本発明に係る方法は、このような副産物を活用するように構成され得る。具体的には、本発明の方法は、前記電解槽の上部を通じて、前記電解質の上に浮上して層を形成した副産物、即ち、 $M^3_a O_b$ を連続的に回収し、前記 $M^3_a O_b$ に、例えば、 $M^1_x O_z$ を添加および混合して、前記副産物である $M^3_a O_b$ および添加された $M^1_x O_z$ から由来する金属酸化物である $M^1_x M^3_y O_z$ を製造する段階をさらに含むことができる。

【0140】

このように取得された $M^1_x M^3_y O_z$ を使用すると、場合によっては $M^1_x O_z$ を使用する場合に比べて還元反応速度がさらに向上され得る。前記 $M^1_x M^3_y O_z$ を製造する段階は1,000 ないし1,500、詳しくは1,200 ないし1,400、より詳しくは1,250 ないし1,350 の温度において遂行され得る。

【0141】

前記電解質は、種類は特に塩素系物質でなければ、特に限定されず、好ましくは前述の実施形態において定義した通りである。

【0142】

本発明に係る方法は、金属 M^1 および M^2 を含む合金を取得する段階以降に取得された金属 M^1 および M^2 を含む合金を電解精錬して金属 M^1 を取得する段階をさらに含むことができる。

【0143】

前記電解精錬して金属 M^1 を取得する段階は、取得された液状金属合金を固化させて固相の合金を取得し、固相の合金を電解精錬して、合金から金属 M^1 を回収する段階であり得る。

【0144】

3. 実施例

10

20

30

40

50

【0145】

以下では、実施例を詳述し、これを通じて本発明の作用および効果を立証する。しかし、以下の実施例は、発明の例示として提示されたものに過ぎず、これにより発明の権利範囲が定められるものではない。

【0146】

<実施例>

【0147】

図1に図示されたようなシステムを用いた。抵抗加熱炉において電解質MgF₂(0.2kg) - BaF₂(1.5kg)を秤量して電解槽内に投入後、約1,200℃まで加熱して電解質層を形成した。

10

【0148】

Cu(20g)およびTi(200g)を秤量し電解槽内に投入して熔融させ、電解槽の底面に位置し、電解槽の下において層を形成する液状金属るつぼを製造した。

【0149】

図2に図示されたように、金属酸化物として630gのMgTiO₃(平均粒子の大きさ300μm)、金属M³として250gのMg粉末を混合して円筒形の銅容器(250g)に装入し、乾燥させて原料モジュールを製造した。付言すると、実際に製造された原料モジュールの写真が図7および図8に図示されている。

【0150】

製造された原料モジュールを電解槽内に装入して、凡そ液状金属るつぼの層に到達するまで約6cm/分の速度で垂直に下降させるが、モジュールを10分間回転させ電解質および液状金属るつぼを攪拌して原料モジュールの熔融および還元反応を2時間進め、反応生成物としてCuTi液状金属合金を電解槽の下段に備えられた排出口を通じて取得して固化させ、図9に図示されたようなCuTi合金を最終取得した。また、反応が完了した後、るつぼの損傷を防止するために-10℃/分で冷却した。

20

【0151】

<実験例>

【0152】

実施例1から取得された合金を下記の方法を用いて特性を評価した。

【0153】

- 回収率：100 - {(第1重量 - 第2重量) / 第2重量 × 100}%

30

【0154】

- 残存不純物含量：製造された合金を切断し、合金内部をエネルギー分散スペクトルを用いて確認した。

【0155】

- 酸素含有量：ELTRA ONH2000を使用して合金に存在する酸素含量を測定した。

【0156】

【表1】

	第1重量* (g)	第2重量* (g)	回収率 (%)	エネルギー分散スペクトルの結果		酸素含量 (ppm)
				Ti (重量%)	Cu (重量%)	
実施例	500	488.56	97.71%	40.29	59.71	980.35

40

* 第1重量：初期電解槽に投入されたCuTiの液状金属るつぼの総量 + 金属酸化物に含まれたTiの化学理論的還元量

** 第2重量：取得されたCuTiの総量

【0157】

表1の結果から、本発明により製造された実施例の合金は、90%をはるかに上回る高

50

い回収率を示し、汚染原因である酸素が極めて微々たる水準で含有されたことが分かる。このような低い酸素含有量に対する結果は、図 1 1 に明確に立証されている。

【 0 1 5 8 】

また、図 1 0 には実施例において製造された合金を切断し、合金内部をエネルギー分散スペクトルを用いて残存不純物含量を確認した結果が図示されている。図 1 0 によると、合金は、目的とする金属である T i と C u だけからなっており、還元材として使用された M g が全く存在しないことが分かる。

【 0 1 5 9 】

このような実験結果は、本発明が非常に低い酸素含有量を有し、工程に使用されるその他の不純物のない高純度の合金を具現できることを示唆する。

10

20

30

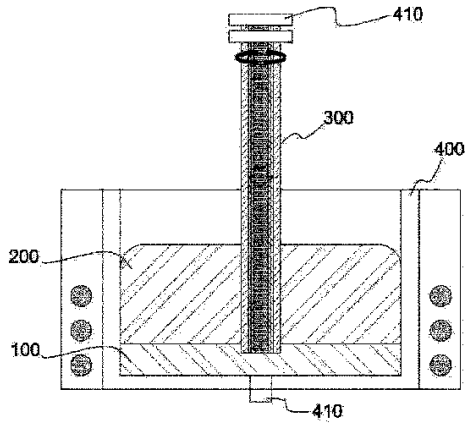
40

50

【図面】

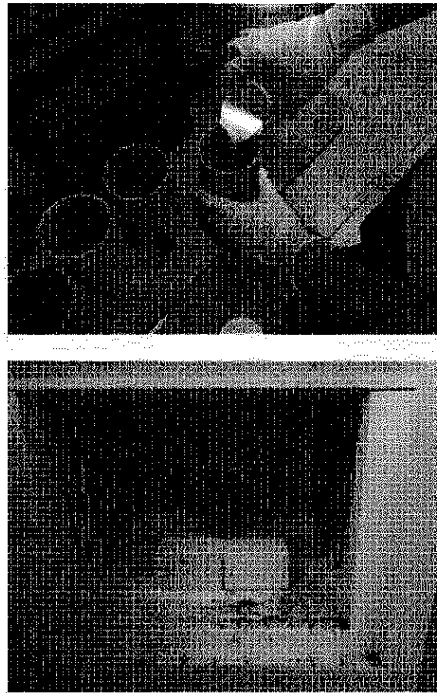
【図 1】

[図1]



【図 2】

[図2]

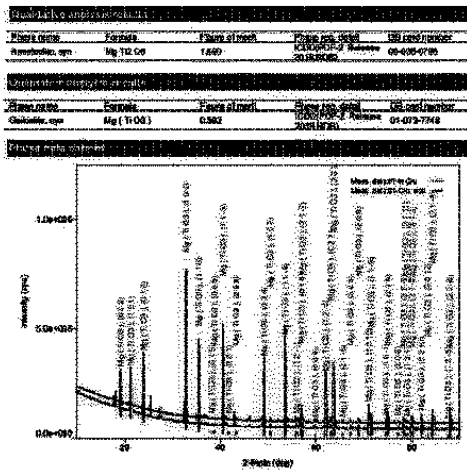


10

20

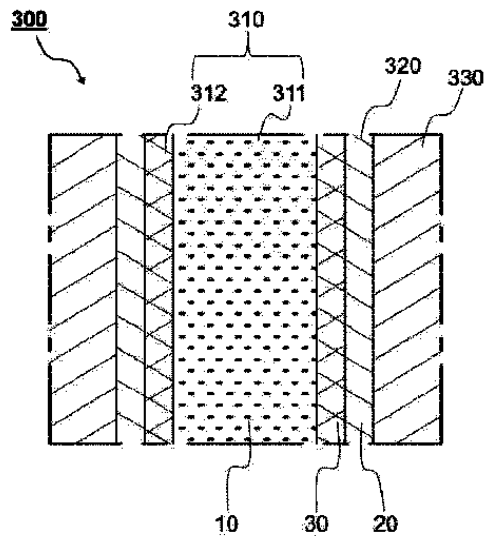
【図 3】

[図3]



【図 4】

[図4]

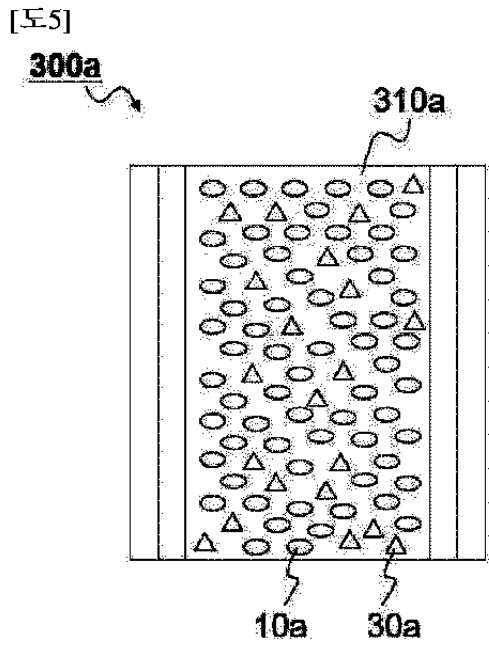


30

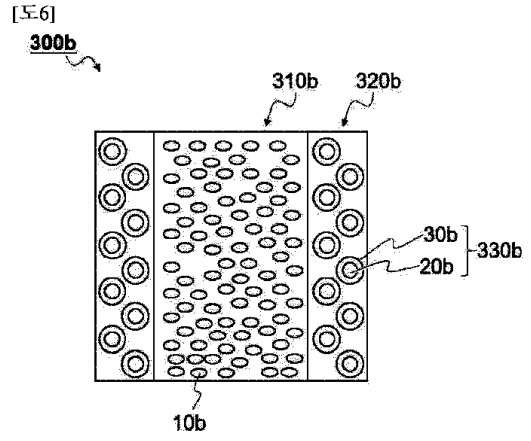
40

50

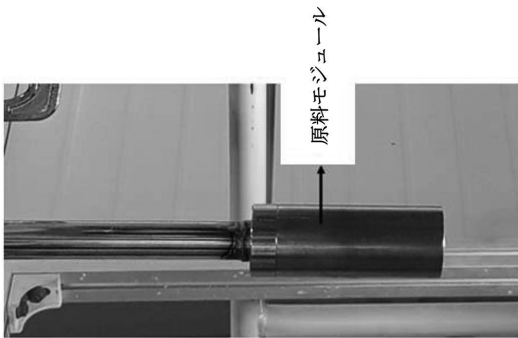
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】

[図 8]

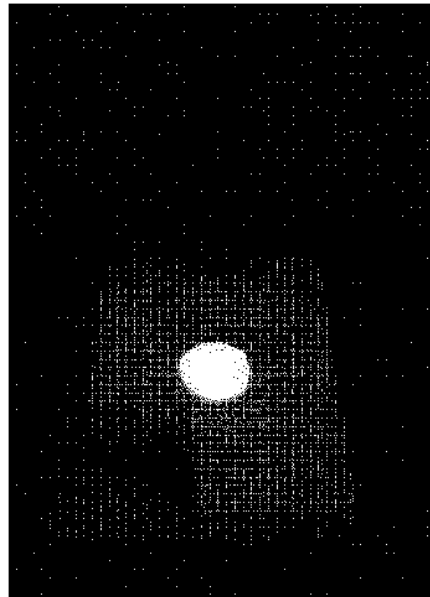


Fig. 7

10

20

30

40

50

【 図 9 】

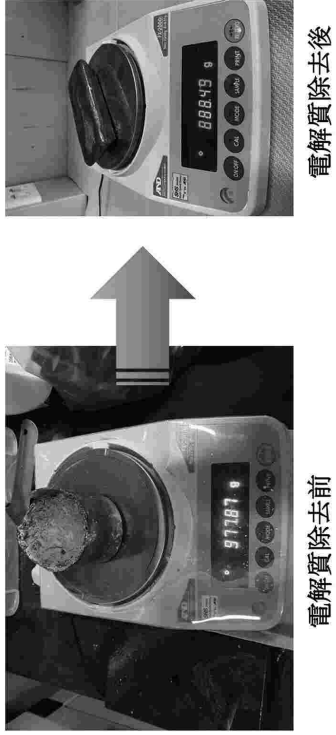
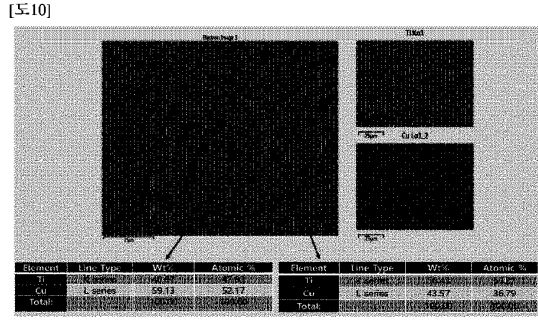


Fig. 9

【 図 1 0 】



10

20

【 図 1 1 】

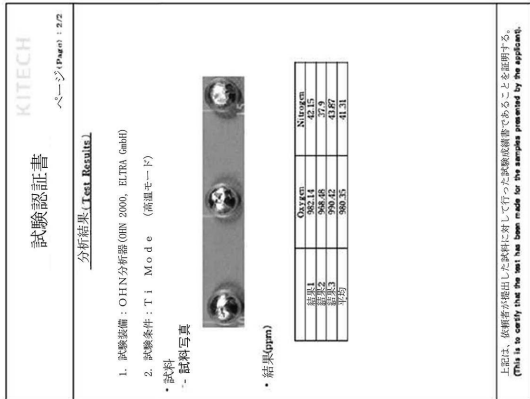


Fig. 11

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 C	3/32 (2006.01)	C 2 5 C	3/32	
C 2 5 C	3/34 (2006.01)	C 2 5 C	3/34	A
		C 2 5 C	3/34	C
		C 2 5 C	3/34	Z

ソン - グ , ウォンシンフン - ロ 5 5 ボン - ギル , 4 6 - 1 3

(72)発明者

リュ , ホン ヨル

大韓民国 , 3 0 1 2 6 セジョン , セロムジュンアン - ロ , 1 9

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献

特開 2 0 0 5 - 0 6 8 5 3 9 (J P , A)

特開 2 0 1 4 - 1 3 3 9 3 9 (J P , A)

中国実用新案第 2 0 7 5 2 5 3 5 6 (C N , U)

国際公開第 2 0 0 4 / 0 2 4 9 9 5 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 2 5 C 3 / 0 0

C 2 2 B 1 / 0 0 - 6 1 / 0 0