研 究

モリブデン粉末の水への溶出試験

加藤 昌宏^{☆1}, 林 憲二^{☆2}, 吉田 政幹^{☆3}, 福田 政則^{☆4}, 荒木 敏春^{☆5},
鮎川 昇^{☆6}, 幸田 勝実^{☆7}, 菊地 正^{☆8}

^{☆1}(株)アライドマテリアル, 〒931-8543 富山市岩瀬古志町 2.

^{☆2}(株)アライドタングステン, 〒931-8543 富山市岩瀬古志町 2.

^{☆3}パナソニック(株)ライティング社, 〒569-1193 高槻市幸町 1-1.

^{☆4}日本新金属(株), 〒561-0829 豊中市千成町 1-6-64.

^{☆5}東芝ナノアナリシス(株), 〒235-8522 横浜市磯子区新杉田町 8.

^{☆6}日本タングステン(株), 〒841-0203 佐賀県三養基郡基山町大字園部 3173-2.

^{☆7}東邦金属(株), 〒572-0036 寝屋川市池田西町 26-5.

^{☆8}山口東京理科大学, 〒756-0884 山陽小野田市大学通 1-1-1.

Molybdenum Powder Elution Behavior to Water

Masahiro Katoh^{☆1}, Kenji Hayashi^{☆2}, Masayoshi Yoshida^{☆3}, Masanori Fukuda^{☆4}, Toshiharu Araki^{☆5},
Noboru Ayukawa^{☆6}, Katsumi Koda^{☆7} and Tadashi Kikuchi^{☆8}

^{☆1}A.L.M.T. Corp., 2 Iwasekoshi-machi, Toyama 931-8543, Japan.

^{☆2}A.L.M.T. Tungsten Corp., 2 Iwasekoshi-machi, Toyama 931-8543, Japan.

^{☆3}Panasonic Corporation, 1-1 Saiwai-cho, Takatsuki 569-1193, Japan.

^{☆4}Japan New Metals Co., Ltd., 1-6-64 Sennari-cho, Toyonaka 561-0829, Japan.

^{☆5}Toshiba Nanoanalysis Corporation, 8 Shinsugita-cho, Isogo-ku, Yokohama 235-8522, Japan.

^{☆6}Nippon Tungsten Co., Ltd., 3173-2 Sonobe, Kiyama-cho, Miyaki-gun, Saga 841-0203, Japan.

^{☆7}Toho Kinzoku Co., Ltd., 26-5 Ikedanishi-machi, Neyagawa 572-0036, Japan.

^{☆8}Tokyo University of Science in Yamaguchi, 1-1-1 Daigaku-dori, Sanyo-Onoda 756-0884, Japan.

Received January 29, 2010

SYNOPSIS

The press process of molybdenum is done without using an organic binder when the molybdenum is manufactured at high temperature used in powder metallurgy. The decrease in the molybdenum ingot density, which was a factor in the yield decrease of the molybdenum product, is occurred because of remaining moisture and the presence of molybdenum oxide in molybdenum metal powder. To clarify the cause of the yield decrease, the uniform distribution process of the rare earth salt by wet doping into molybdenum and the molybdenum elution to water were examined. The dopants provide a unique effect on the thermal-deformation resistance of molybdenum. In solvents of purified water and tap water, the amount of elution of molybdenum was examined as dependence on molybdenum particle sizes and the temperatures of the solvent. Moreover, elution results obtained using alkali and acid water solvents were compared. As a result, it can be suggested that a steady dope manufacturing condition can be obtained by using the metallic molybdenum or MoO₂ as the raw powder, as well as by the use of purified water held at a low temperature.

KEY WORDS

molybdenum powder, doping, elution behavior in water, yield decrease, high density

1 緒 言

モリブデン金属は高融点であるため主に粉末冶金工程により製造されている。本法は熱間加工時の緻密化不足を抑止する目的から、一部焼結製品以外では有機バインダーフリーにてプレスを行う。また、水分やモリブデン酸化物の混入はモリブデンの緻密化不足の原因になるため、これら残留物がな

いように留意する必要がある。なお焼結は、緻密化のために真空中か、水素雰囲気中にて行われる。

金属モリブデンは主に炉部材などの耐熱材料として用いられている。更に耐変形特性を有する材料に関しては、高温使用時に金属組織が等軸で粗大化する結晶成長を抑制し繊維状組織を維持する目的から希土類酸化物を分散しモリブデンの

変形抑制を行う¹²⁾。この合金製造に関しては、モリブデン酸化物またはモリブデン金属粉末に水を溶媒として希土類酸化物またはその原料となる希土類塩などを1 mass%程度モリブデンに添加し均一分散させる。その後、通常は還元を行い、純モリブデンの場合と同様にプレス工程から焼結、加工の工程を経る。以上のモリブデン製造工程の概略をFig.1に示した。

この工程は通常、閉鎖系で水とモリブデン粉末を均一に混合後、1日程度の乾燥を行っているため、モリブデン投入量の変化はないが、微視的に見ると水へのモリブデン溶出や乾燥時の析出が起こり、意図しないモリブデン微細粒子の生成や析出粒子が凝集しモリブデン酸化物の残留が生ずる。また、モリブデンの析出によるネッキングを起こした凝集粒子は、プレスの際にも空隙を保持してしまうような状況を新たに生じ、プレス体密度および焼結密度を低下させ、それ以降の加工工程での製造歩留を悪化させてしまう等の問題を生ずる。

従来の水へのモリブデン溶出に関する研究は、(1)合成土壌からの溶出試験として液固比を変更した溶出量比較³⁾、(2)水溶液中でのモリブデン形態が6価のモリブデンの活性炭を用いた分離濃縮の実験からpHの影響や共存イオンの影響についての検討⁴⁾および(3)モリブデンは水溶液中で透明な状態であれば MoO_4^{2-} の状態であり、ブルーを呈する状態は、平均酸化状態が5価と6価の間にあるような化合物、 $\text{MoO}_2(\text{OH})$ 、 $\text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ 等である^{5,6)}旨、報告されているのみである。

本研究では、製品の歩留まり低下の原因を明らかにする目的から水を溶媒とし希土類塩をモリブデンに添加する均一分散化工程に着目した。本工程は耐変形モリブデン特有の工程であり、水分やモリブデン酸化物の混入は緻密化不足を生ずるため、水へのモリブデン溶出について検討を行った。水と

モリブデンの反応は、ドーブ工程に限らずモリブデン製造における水への溶出を考慮するためにも興味深いにもかかわらず現在まで系統的に検討が行われなかった。そこでこれらの知見を得るために種々の実験を行って、モリブデンが水に溶出する際の温度、粒度、およびドーブ溶液に投入する可能性のある酸、アルカリなどに関する溶出量の影響を明らかにし、ドーブ工程を始め、将来的な種々の工程に対応した検討を行った。

2 試料および実験方法

試料はアライドマテリアル製でフィッシャー法による平均粒径が0.94, 2.0, 3.0, 5.0および7.3 μm の金属モリブデン粉末および酸化モリブデン粉末を用いた。これらの比表面積(BET値)および酸素値をTable 1に示した。尚、本試料中酸素含有率は水素雰囲気中で1000℃に30分加熱、還元し、その直後の重量と還元前の重量の差から算出した。

モリブデン粉末のSEM(日立製作所製S-4200)によるモフォロジーをFig.2に示した。平均粒径が2 μm 以下の微細なTMO-10およびTMO-20では一次粒子に球状でなく針状の粒子が含まれ、いずれの金属モリブデン粉末も二次粒子としての凝集が見られる。これらに比較すると酸化モリブデン粉末には二次粒子の凝集は見られない。 MoO_2 および MoO_3 粉末はXRDおよびTG-DTAにより結晶構造および酸素の組成比を確認し、正確に4価、6価であることを確認した。

酸性溶液はドーブ溶液にドーブ剤を溶解する際に可能性のある塩酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、硫酸(H_2SO_4)をそれぞれ水道水、純水にて水素イオン濃度をpH3に希釈調製した。また、アルカリ溶液も同様にドーブ溶液を中和する際に使用する可能性のある水酸化ナトリウムを水道水、純水でpH9に希釈調製し実験に供した。

尚、水道水は一般の水道からの水であるのに対し、純水はイオン交換樹脂により純化した水を用いた。このように純水はイオン交換水であるため、中性粒子の除去は行われていない。ここでの純水はpH7.9、水道水はpH7.3であった。また、タニタ製EW-510で塩素濃度を測定した結果、水道水では0.3 mg/Lの塩素濃度であるのに対し、純水は0.0 mg/Lで測定限界以下の濃度であった。

水へのモリブデン溶出を検討するために初期値を求める必要があり、モリブデン粉末1.0 g(MoO_3 粉末の場合は1.5 g)を1 Lの水に入れて、スターラで0.5時間攪拌し、1時間放置して静沈させてから、水に含まれるモリブデン濃度を初期値とした。この値を初期値としないと、その後の放置時間におけ

Fig.1 Manufacturing process of molybdenum.

Table 1 Mean particle size and oxygen content of molybdenum powders.

GRADE	TMO-10	TMO-20	TMO-30	TMO-50	HDM
Mean particle size / μm	0.94	2.0	3.0	5.0	7.3
BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	2.99	0.57	0.42	0.18	0.12
Oxygen content / %	0.56	0.14	0.08	0.04	0.04

Fig.2 SEM micrographs of molybdenum and molybdenum oxide powders.
(a) TMO-10, (b) TMO-20, (c) TMO-30, (d) TMO-50, (e) HDM, (f) MoO_2 , (g) MoO_3 .

る溶出量との相関を得ることができないからである。水温、pH、Mo濃度の測定は静沈後に行った。試料の放置時間は1時間、1週間毎に1ヶ月までの経時変化について検討を行った。モリブデンの溶出量は、溶出後の上澄み水をICP発光分光分析装置(島津製作所製ICP-8100)にてJIS K 0102の手順で測定した。

溶出抑制の効果を確認するために用いた試薬類はHCl, HNO_3 , H_2SO_4 , 水酸化ナトリウム(NaOH), 炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3), 炭酸ナトリウム(Na_2CO_3), 塩化ナトリウム(NaCl), 硝酸ナトリウム(NaNO_3), 硫酸ナトリウム(Na_2SO_4), 過マンガン酸カリウム(KMnO_4), アスコルビン酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), 酸化マンガン(MnO_2), 炭酸カルシウム(CaCO_3), 塩化カルシウム(CaCl_2), 酸化亜鉛(ZnO), 酢酸鉛($\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$)で、すべて和光純薬製でグレードがあるものは全てJIS試薬特級である。試薬特級のない試薬のみ、 MnO_2 , $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ は化学用 Practical Grade を、HCl, HNO_3 , H_2SO_4 は精密分析用 Super Special Grade を用いた。

3 溶出条件の検討

モリブデンから純水への溶出量に関し、粒径別について検討を行った。その結果を1時間放置と1週間放置を合わせてFig.3に示した。これよりBET値が1桁大きくなると、溶出量も1桁大きくなることが判り、両対数において直線的な関係となった。3~5mmの切削片の検討を行った結果、溶出量は2.4mg/Lであり、粉末に比較して1桁以上低値であった。また、モリブデン板($1 \times 50 \times 50 \text{ mm}^3$)を用い同様の実験を行ったところ溶出量は定量下限以下であった。

以上の結果、BET値2.99, 0.57, 0.42, 0.18および0.12 m^2/g の

Fig.3 Relation between molybdenum mean particle size and elution concentration soak in purified water after an hour and seven days. 1 g molybdenum powders were soak in one liter purified water.

粉末に対して各々の溶出量は1時間放置後には11.3, 5.5, 4.3, 1.4および2.5 mg/Lで、1週間後には43.6, 28.3, 27.2, 22.6および21.2 mg/Lとなり、粒度が細かいほど溶出量は多くなり、特にBET値2.99 m^2/g である0.94 μm の粒度では溶出量が43.6 mg/Lと大幅な高値を示した。当然ながら、比表面積の大きな微細な粉末ほど、溶出量が多い結果となった。1時間放置よりも1週間放置のほうが傾きが小さくなり、粒度に対しては放置時間が短いほうが粒度と溶出量の関係に敏感であることが判る。また、1時間の放置では直線からのばらつきが大きいことが判った。このことから、以降の実験では金属モリブデン

粉末として標準的で一般的に用いられている平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の粉末を用いた。

4 実験結果および考察

溶出条件の検討の結果より①水温の違い, ②純水と水道水, ③酸化価数, ④pHによるモリブデンの溶出量について比較検討を行った。

4.1 水温の影響

異なった水温による純水への溶出量の結果をFig.4に示した。これより水温が高いほど, 溶出量が大きくなる傾向が確認できた。初期では水温による溶出量の違いは $3\sim 4.5\text{mg/L}$ と1.5倍以内で少なかったが, 例えば水温が 5°C と 40°C では7日経過後の溶出量に3倍の違いが生じることが判った。また, 各温度とも溶出量は直線的に増加するため, 溶出期間が長くなればなるほど, 溶出量の差は大きくなった。約 20°C 程度の温度差で2倍以上の溶出量の差になる傾向が判った。また, 以降の結果でも示すように, いずれの溶出量も当初は直線的に溶出量が増加するが, 長期にわたることで溶出量の増加が緩やかに飽和する傾向にある。 40°C や室温での溶出では当初の直線的な傾向のみが見られているが, もっと長期の溶出試験を行うことで溶出は鈍化すると考えられる。乾燥の際には蒸発促進のために加熱する場合が多いが, 溶出防止のためには真空乾燥などの手段で短時間での乾燥を検討することが有用である。

4.2 純水と水道水

水に含まれる不純物の影響を検討するために純水と水道水の比較検討を以下に行った。Fig.5には純水と水道水について放置時間に対する溶出量とpHの関係を示した。また, モリブデン投入前の純水, 水道水にそれぞれ含まれるモリブデン濃度は検出限界である 0.01mg/L 以下であった。溶出量を実線として左軸に示し, pHの推移を破線で示し右軸とした。溶出量は試験期間である1ヶ月の範囲ではほぼ直線的に上昇する傾向にあり, pHはいずれも低下した。

Fig.4 Difference of elution concentration in purified water at different temperatures.

溶出直後の水道水はpHが6.7から4.7に1週間で急激に酸性化した。pHの変化は純水の方が敏感であり, より酸性側にシフトしている。半面, 水道水の方が純水に比較して溶出量が2倍以上大きい。以上の結果, 溶出量を抑制するには水道水よりも純水が適していることが示唆できた。

4.3 モリブデン金属, 酸化物との違い

Fig.6にモリブデン酸化物およびモリブデンの放置時間に対する溶出量を示した。MoO₃では初期から 300mg/L 以上の溶出が起り, 1ヶ月後には飽和する傾向にあった。それに比較して金属モリブデンやMoO₂の溶出はわずかで, 直線的に徐々に増えていく様子がわかった。

これから, MoO₃粉末はMo, MoO₂に比較して溶出量が多く, 特に水道水でのMoO₃粉末は1ヶ月で投入粉末の95%が溶出した。0価と4価の酸化物は溶出量が少ないのに対して, 6価のMoO₃は10倍程度の大きな溶出量であった。通常, 混合工程では0価または4価のモリブデンを用いるが, 経験的

Fig.5 Relationship among elution concentration, pH trend of tap and purified water.

Fig.6 Relationship among elution concentration, molybdenum and molybdenum oxides.

にもドーブ工程において6価の MoO_3 を用いないことの理由と考えられる。

4.4 粉末投入量と溶出濃度

純水中での放置日数と粉末投入量に対する溶出量の関係をFig.7に示した。粉末投入量が多くなれば当然溶出量は多くなり、放置日数に対して溶出量は1ヶ月の範囲であれば、直線的に近い状態で増加している。Fig.8では粉末投入量を対数表示し濃度の関係をプロットしなおした。このプロットによりモリブデン粉末の投入量の1/2乗に対して溶出量が比例して高くなることが明らかになった。

4.5 酸、アルカリ、塩などの溶媒に対する溶出

ドーブ工程に関し、酸およびアルカリ溶媒中への溶出量について検討を行った。

その結果をFig.9～10に示した。酸性溶液の場合、水道水にて希釈した酸は、溶出量が水道水のものに比較して約2/3低値を示し、pHの変化はほとんど見られなかった。純水に対し

Fig.7 Relation between molybdenum input and elution concentration soak in purified water.

Fig.8 Relation between square root of molybdenum input and elution concentration soak in purified water (x-axis is a logarithmic scale).

ては溶出抑制の変化はほとんど見られなかった。Fig.10のアルカリ溶液への溶出は、酸溶液に比較して溶出しやすい傾向を示した。水素イオン濃度に関しては塩基性からすぐに酸性側へ変化し溶出前の水素イオン濃度、pH9が試験開始直後にはpH4.6となり2週間後にはpH3.7の結果となった。実効的には酸性溶液中で溶出量が多くなる傾向を示した。2週間後の溶出量で純水の場合に26.7mg/Lに対して、55.3mg/Lと溶出量が倍増している。

同様にドーブ工程では最終的には焼結時に酸化物となる塩を投入する場合が多いため、塩に対する溶出の結果をFig.11

Fig.9 Elution concentration of molybdenum soak in dilute acid. Initial pH of the sample other than tap water and the purified water were adjusted to three.

Fig.10 Elution concentration of molybdenum soak in dilute alkaline. Initial pH of the NaOH solution was adjusted to nine.

に示した。塩は NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 を準備し, 各々 1 mass% 投入した。中性塩は若干の溶出抑制効果があり, 塩基性塩には比較的溶出しやすい傾向が見られた。炭酸水素ナトリウムの結果のみ初期から 28.8 mg/L の溶出があり, 2 週間後においても元の水道水よりも 2 倍近く溶出量が增加していた。酸化剤, 還元剤である KMnO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ への溶出結果をそれぞれ Fig.12 に示した。酸化剤である過マンガン酸カリウム (1 g/L) においても, 還元剤であるアスコルビン酸 (0.1 vol%) を用いてもいずれも大きな溶出抑制効果や溶出を促進するなどの変化は見られなかった。むしろ過マンガン酸カリウムにおいて, 初期から 30 mg/L を超える溶出があり, 大きな溶出の傾向がみられた。しかし, 1ヶ月後にはその溶出が収まる傾向にあり, 溶出防止のためのメカニズムを考えるヒントになる可能性がある。

モリブデンの溶出抑制物質の検討を行った結果を Fig.13 に示した。溶出抑制物質としては MnO_2 , CaCO_3 , CaCl_2 , ZnO , $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ を準備し, 各物質は 2 g/L を溶液に投入した。低溶解度のモリブデン酸塩を構成する陽イオンを含んだ物質を種々導入して調査した。酢酸鉛 (II) 溶液では溶出が測定されず, CaCl_2 , ZnO 溶液には純水よりも溶出しなかった。それぞれの濃度は 0.2 vol% 水溶液とした。

モリブデンが水中に残存しないための吸着剤として鉛化合物が有効であることが知られている⁷⁾。酢酸鉛 (II) $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ において, 著しい溶出抑制効果を得ることができたが, 鉛化合物をモリブデンの溶出防止のために混合することは現実的ではない。また, 溶出が抑制されているというよりも, 内田ら⁷⁾が示唆しているように, 水中でのモリブデンの鉛への吸着が優先的に行われているものと考えられる。混合工程では

Fig.11 Elution concentration of molybdenum soak in 1 mass% dilute salt.

不純物を使用できないが, 溶出のプロセスを今後検討し, そのメカニズムから検討を行う予定である。

5 まとめ

本実験の結果を以下に示した。

- (1) 小粒径および水温が高いほど溶出する。
- (2) 水道水は純水に比して溶出が多い。
- (3) モリブデンの溶出とともに pH は低下し, 純水では 1ヶ月で 0.5 程度低下する。
- (4) 金属モリブデン粉末 (0 価), MoO_2 (4 価) に比較すると MoO_3 (6 価) の溶出が大きく 1ヶ月で 95% 溶出した。

Fig.12 Elution concentration of molybdenum soak oxidizing and reducing agent in water.

Fig.13 Elution concentration of molybdenum soak elution inhibiting material 2 g in 1 liter purified water.

- (5) 初期pH3の希酸に対しては溶出量は元の水道水の約2/3に低減でき、初期pH9の希アルカリ(NaOH)に対しては2倍程度溶出しやすい。
- (6) 中性塩には溶出しにくく、塩基性塩には比較的溶出しやすい。
- (7) 酸化剤/還元剤の溶出量に大きな差はなく、酢酸鉛(Ⅱ)溶液には全く溶出しなかった。

モリブデンへのドーブ剤の混合を考えた場合、通常のドーブ釜を使用する限りでは、閉鎖系で乾燥するため、系外からの影響を排除できることからドーブ比率が異なる心配はない。但し、溶出、析出といった現象は本研究の目的である歩留低下の原因となるモリブデン粉末を本来とは違う粒度に変える可能性があるため、 MoO_3 以外の酸化物または金属モリブデン粉末に純水を用いて、高温にならない状態でドーブするほうがより安定した製造条件となる。水道水を用いるべきではないことが確認できた。現状、モリブデンの溶出を現状工程にて抑制する物質を新たに加えることは必要ないが、上述のような工程を選択していくことによって、より環境にやさしい処理工程になるであろう。

謝 辞

本研究はタングステン・モリブデン工業会(タンモリ工業会)の分析専門委員会として取り組まれたものであり、本研究に理解を頂いた参加各社およびご協力頂いた関係各位に感謝する。

文 献

- 1) M. Endo, K. Kimura, T. Udagawa, S. Tanabe, and H. Seto: "The Effects of Doping Molybdenum Wire with Rare Earth Elements", 12th International Plansee Seminar '89 proceedings, Reutte, 1(1989)37-52.
- 2) C. Stallybrass, G. Leichtfried, and A. Kneissl: "Influence of the Dew Point of the Atmosphere on the Sintering of Doped Molybdenum", 15th International Plansee Seminar '01 proceedings, Reutte, 1(2001)267-276.
- 3) H. Ueshima, A. Hoshika, and S. Hirata: "An Advanced Technique for Analysis of Toxic Substances in Polluted Soil (III)", Kankyo Hozen Kenkyuu Seikasyuu, 1997(1998)65-III-1-65-III-10.
- 4) I. Saito: "Studies on Oxidation, Reduction and Adsorption of Metallic Ions in Aqueous Solutions by Activated Carbons and the Like", Report of the National Research Institute for Pollution and Resources, 45(1989)26-33.
- 5) T. Sugio, Y. Tsujita, T. Katagiri, K. Inagaki, and T. Tano: "Reduction of Mo^{6+} with Elemental Sulfur by Thiobacillus ferrooxidans", Journal of Bacteriology, 170(1988)5956-5959.
- 6) F.A. Cotton and G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., (1988)804-847.
- 7) A. Uchida, H. Koyanaka, S. Okubo, and T. Fujita: "Removal of Mo(VI) Ion from Waste Water with Lead Compounds", Shigen-to-Sozai, 118(2002)81-85.