

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/169257 A1

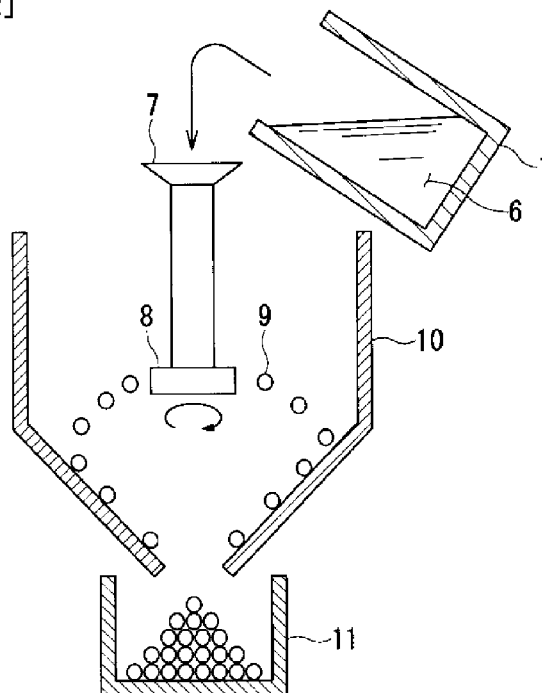
- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *B01J 2/28* (2006.01)
B01J 2/04 (2006.01) *C22C 27/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057352
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 22 日(22.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-128727 2011 年 6 月 8 日(08.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社(TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 悟 (YAMAGUCHI, Satoshi). 森岡 勉 (MORIOKA, Tsutomu). 青山 斉(AOYAMA, Hitoshi).
- (74) 代理人: 特許業務法人 東京国際特許事務所 (TOKYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 1 7 番 1 6 号 宮田ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MOLYBDENUM GRANULATED POWDER AND MOLYBDENUM GRANULATED POWDER

(54) 発明の名称: モリブデン造粒粉の製造方法およびモリブデン造粒粉

[図2]



(57) Abstract: This method for producing a molybdenum granulated powder is characterized by comprising: a step in which water is injected into a container, and heated to 50 to 80°C; a step in which a binder is added to the heated water; a step in which an aqueous solution containing molybdenum is prepared by loading molybdenum powder with an average particle size of 1 to 10 μm , to which a tin component and/or a cobalt component has been added, while stirring the water; and a step in which the aqueous solution containing molybdenum is loaded in a spray dryer in which, when the rotation speed of a rotator of the spray dryer in which the solution containing molybdenum is to be dispersed is regarded as A (rpm), and the average particle size of the granulated powder is regarded as B (μm), A/B ranges from 50 to 700, and the solution containing molybdenum is dispersed and dried to prepare a molybdenum granulated powder. The abovementioned method enables a molybdenum granulated powder having the intended average particle size, and containing a tin component and/or a cobalt component, to be efficiently produced at a high yield.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/169257 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

容器に水を注入し、50～80℃に加熱する工程と、上記加熱された水にバインダーを添加する工程と、上記水を攪拌しながら、スズ成分およびコバルト成分の少なくとも1種を添加した、平均粒径が1～10 μ mであるモリブデン粉末を投入することによりモリブデン含有水溶液を調製する工程と、上記モリブデン含有溶液を分散するスプレードライヤーの回転板の回転数をA (rpm)とし、造粒粉の平均粒径をB (μ m)としたときに、A/Bが50～700の範囲であるスプレードライヤーにモリブデン含有水溶液を投入し、上記モリブデン含有溶液を分散すると共に乾燥してモリブデン造粒粉を調製する工程と、を有することを特徴とするモリブデン造粒粉の製造方法である。上記構成によれば、目的とする平均粒径を有し、スズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン造粒粉を高い歩留りで効率的に製造することができる。

明 細 書

発明の名称：

モリブデン造粒粉の製造方法およびモリブデン造粒粉

技術分野

[0001] 本発明は、モリブデン造粒粉の製造方法およびモリブデン造粒粉に関する。

背景技術

[0002] モリブデン（Mo）は、融点が2620℃と高いことから耐熱材料として様々な分野に使用されている。例えば、溶射用材料、焼結炉用板材、電極部品、マグネトロン用ステム、スパッタリングターゲットなどが挙げられる。溶射用材料は、Mo粉末やMoロッドで供給する方法で使用される。また、板材は、焼結で製造する場合や、圧延と鍛造とを組合せて製造する場合がある。また、電極部品などは、板材を加工する方法、線引き加工してワイヤ加工する方法や焼結法によって製造される場合がある。

このようにMoを使用する場合、（1）Moを粉末のまま使用する方法、（2）Moを焼結した焼結体として使用する方法、（3）圧延、鍛造、鋳造などにより板状に加工する方法、（4）線引き加工してワイヤとして使用する方法、などが挙げられる。いずれの使用方法であっても、Mo粉末かMo溶湯を初期原料として用いることになる。Mo溶湯は、原材料を溶解し鋳造して目的の形状に加工する方法で使用される。Mo溶湯を使用する方法は、金型に溶湯を流し込む方法であるため、比較的単純で、かつ大きな形状を有する製品に加工することができる方法である。

一方、Moは前述の通り、高融点金属材料であるため、Mo溶湯を管理するためには、耐熱性が高い大型設備が必要である。また、Mo溶湯を鋳型に流し込む方法であるため、複雑な形状には対応できない欠点があった。

このため、Mo粉末を焼結してMo焼結体として使用することが行われている。焼結法であれば、金型にMo粉末を充填することにより、複雑な形状

を有する製品も作製が可能である。例えば、特許第4 1 5 7 3 6 9号公報（特許文献1）では、断面がコの字状（カップ形状）の冷陰極管用焼結電極が開示されている。特許文献1では焼結法を用いて直径が1～2 mm程度のカップ形状の電極を作製している。

焼結法により、焼結体を作製する場合、Mo粉末に対して、造粒工程、成形工程、脱脂工程、焼結工程などが実施される。これまで焼結法では、脱脂工程や焼結工程の改良が中心に進められてきた。特許文献1の[0027]段落では、脱脂工程をウェット水素雰囲気中で実施する一方、焼結工程を水素雰囲気中で実施することが開示されている。これにより焼結性が改善され、製品歩留りの向上が図られている。

また、国際公開WO 2 0 1 1 / 0 0 4 8 8 7 A 1のパンフレット（特許文献2）には、平均粒径が0.5～100 μ mである高純度モリブデン粉末の製造方法が開示されている。また特許文献2には、1次粒子の割合が50%以上であるモリブデン粉末が開示されている。

これまでのMo焼結法においては、Mo原料粉末、脱脂工程および焼結工程に関しての改良が主として進められてきた。しかしながら、その製品歩留りは必ずしも100%には到達し得なかった。このような現象は、コバルト等を添加したMo粉末を使ったMo焼結体に関しても同様に生起していた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4 1 5 7 3 6 9号公報

特許文献2：国際公開WO 2 0 1 1 / 0 0 4 8 8 7 A 1のパンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、スズ成分またはコバルト成分を添加したMo粉末を初期原料として使った製品の歩留りが向上しない原因を追究した。その結果、造粒粉のサイズ、密度、流動性などのばらつきが大きくなると、成形工程での充

填密度や供給量のばらつきを生じ、製品歩留りが低下する原因となることが判明した。

また、溶射粉としてMo造粒粉を使用する場合には、溶射フレーム炎への供給量（供給速度）のばらつきが生じ易く、溶射膜としての特性が安定しないなどの問題が生じていた。この原因を追及したところ、造粒工程において目的とする造粒粉の平均粒径に応じた管理がなされていないことに原因があることを見出した。

本発明は、このような問題を解決するためのものであり、Mo製品（粉末または焼結体）の品質の安定化や製造歩留りを向上できるモリブデン造粒粉の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の実施形態に係るモリブデン造粒粉の製造方法は、容器に水を注入し、50～80℃に加熱する工程と、上記加熱された水にバインダーを添加する工程と、上記水を攪拌しながら、スズ成分およびコバルト成分の少なくとも1種を添加した、平均粒径が1～10 μ mであるモリブデン粉末を投入することによりモリブデン含有水溶液を調製する工程と、上記モリブデン含有溶液を分散するスプレードライヤーの回転板の回転数をA（rpm）とし、造粒粉の平均粒径をB（ μ m）としたときに、A/Bが50～700の範囲であるスプレードライヤーにモリブデン含有水溶液を投入し、上記モリブデン含有溶液を分散すると共に乾燥してモリブデン造粒粉を調製する工程と、を有することを特徴とするものである。

また、スプレードライヤーによる造粒工程完了後の造粒粉に対して、その平均粒径Bの2～3倍のメッシュ径を有する篩を通す篩分け工程をさらに実施することが好ましい。また、モリブデン造粒粉の平均粒径Bが20～150 μ mであることが好ましい。また、スプレードライヤーの回転板の回転数Aが5000～16000 rpmであることが好ましい。

また、コバルト成分の含有量（添加量）は、コバルト元素単体換算で50～500質量ppm(wt ppm)の範囲であることが好ましい。また、スズ

成分の含有量は、スズ元素単体換算で50～500質量ppmの範囲であることが好ましい。また、スズ成分およびコバルト成分を共に添加することが好ましい。

また、バインダーがポリビニルアルコール粉末、ポリエチンレングリコール粉末およびカルボキシメチルセルロース粉末の少なくとも1種であることが好ましい。また、投入するモリブデン粉末の合計量を100体積部にしたときに、バインダーの体積を3～20体積部とすることが好ましい。

また、得られるモリブデン造粒粉の見掛け密度が1.3～3.0g/ccであることが好ましい。また、モリブデン含有水溶液は、モリブデン粉末量を100質量部としたとき、純水量が0.2～1リットルであることが好ましい。また、スプレードライヤーは、150～300℃の熱風を供給しながらモリブデン造粒粉の乾燥を実施することが好ましい。また、スプレードライヤーは、大気圧以下の減圧雰囲気中でモリブデン造粒粉の乾燥を実施することが好ましい。また、得られたモリブデン造粒粉の流動性が50sec/50g以下であることが好ましい。

また、本発明のモリブデン造粒粉は、スズ成分およびコバルト成分の少なくとも1種を含み、見掛け密度が1.3～3.0g/ccであることを特徴とするものである。

また、モリブデン造粒粉の平均粒径が20～150μmであることが好ましい。また、モリブデン粉末の合計量を100体積部にしたときに、バインダーの体積が3～20体積部であることが好ましい。また、モリブデン造粒粉の流動性が50sec/50g以下であることが好ましい。

発明の効果

[0006] 本発明に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば、造粒工程において、水を所定温度に温めて攪拌しながら、スズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン粉末およびバインダーを供給し、さらに目的とする造粒粉の平均粒径とスプレードライヤーの回転速度との比を所定範囲に制御しているために、平均粒径、見かけ密度および流動性が優れたモリブデン造粒

粉を高い歩留りで効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明方法で使用するモリブデン含有水溶液を調製する工程の一例を示す断面図である。

[図2]本発明方法で使用するスプレードライヤーにモリブデン含有水溶液を投入する工程の一例を示す断面図である。

[図3]本発明に係るモリブデン造粒粉の形状例を示す正面図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の実施形態に係るモリブデン造粒粉の製造方法は、容器に水を注入し、 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ に加熱する工程と、上記加熱された水にバインダーを添加する工程と、上記水を攪拌しながら、スズ成分およびコバルト成分の少なくとも1種を添加した、平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ であるモリブデン粉末を投入することによりモリブデン含有水溶液を調製する工程と、上記モリブデン含有溶液を分散するスプレードライヤーの回転板の回転数を $A\text{ (rpm)}$ とし、造粒粉の平均粒径を $B\text{ (}\mu\text{m)}$ としたときに、 A/B が $50\sim 700$ の範囲であるスプレードライヤーにモリブデン含有水溶液を投入し、上記モリブデン含有溶液を分散すると共に乾燥してモリブデン造粒粉を調製する工程と、を有することを特徴とするものである。

[0009] 図1に、モリブデン含有水溶液を調製する工程の一例を示す。図中、符号1は容器（モリブデン含有水溶液を調製するための容器）であり、2は水であり、3はモリブデン粉末（スズ成分またはコバルト成分を添加したモリブデン粉末）であり、4はバインダーであり、5は必要に応じて再度投入する水であり、6はモリブデン含有水溶液である。

まず、容器1に水を注入する。この水としては、水道水、純水、超純水などが使用できる。純水および超純水は、不純物をほとんど含まない水のことである。この中で純水は比抵抗が $10^4\Omega\cdot\text{cm}$ （ 25°C ）以上の水を示し、超純水は、比抵抗が $18\times 10^6\Omega\cdot\text{cm}$ （ 25°C ）以上の水を示す。

上記純水および超純水としては、蒸留水、イオン交換水、RO（Reverse

reverse Osmosis : 逆浸透膜) 水などが挙げられる。得られるモリブデン造粒粉に不純物が混入することを防止したいときは、純水や超純水を使用することが好ましい。なお、超純水は、その調製が複雑でコストアップの要因となることから純水を用いることが好ましい。また、不純物混入を制御する必要がない場合は、水道水を使用することが、コストメリットの観点から有効である。

そして容器 1 に水を注入し、その水を 50～80℃に加熱する工程を実施する。水の温度が50℃未満では、後述するバインダーを添加したときに、バインダーが水に溶解せずに固まってしまうために、均一なモリブデン含有水溶液を調製できなくなる。また、80℃を越えた場合、水の蒸発が発生し過ぎて、水、バインダーおよびモリブデン粉末の配合割合が大きく変化してしまうおそれがある。そのため、水の加熱温度は50～80℃とするが、さらには60～70℃であることが好ましい。

[0010] 次に、所定の温度になった水にバインダーを添加する工程を実施する。バインダーの種類は、特に限定されるものではないが、ポリビニルアルコール (PVA) 粉末、ポリエチンレングリコール (PEG) 粉末およびカルボメキシメチルセルロース (CMC) 粉末の少なくとも1種であることが好ましい。

ポリビニルアルコール、ポリエチンレングリコールおよびカルボメキシメチルセルロースは水溶性であることから水に溶解する。また、これらのバインダーは、例えば焼結工程にて焼失するので不純物として焼結体中に残存しないので好ましい。また、均一に水に溶け込ませるには、水を攪拌しながらバインダーを添加することが好ましい。

次に、水を攪拌しながら平均粒径が1～10 μm であるモリブデン粉末を投入することにより、モリブデン含有水溶液を調製する工程を実施する。モリブデン粉末の平均粒径とは一次粒径の平均粒径である。ここではFSSS法 (フィッシャー法) により求めた値を平均粒径とする。

上記平均粒径が1 μm 未満では、Mo粉が過小であり、製造することが困

難であり、コストアップの要因となる。一方、平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると一次粒径が過大になり、造粒粉の特性を安定させることが困難となる。そのため、モリブデン粉末の平均粒径は $1\sim 10\mu\text{m}$ とされるが、さらには $2\sim 5\mu\text{m}$ が好ましい。また、モリブデン粉末を一度に大量の粉末を投入するとモリブデン粉末が必要以上に凝集し易いので、少量ずつ、例えば $0.5\sim 2\text{kg}$ ずつ投入することが好ましい。

[0011] また、バインダーの全量が加熱した水に溶解したことを確認してから、モリブデン粉末を添加することが好ましい。バインダーを粉末状態で添加すれば、溶解したか否かが肉眼で判別できる。なお、バインダーとしてポリビニルアルコール粉末を使用したとき、ポリビニルアルコール粉末が水に完全に溶解すると、モリブデン粉末を添加する前の水が半透明になる。

バインダーが水に完全に溶解したか否かを判定し易くするためにも、バインダーを添加した後、モリブデン粉末を添加する順番であることが好ましい。ポリエチンレングリコールおよびカルボメキシメチルセルロースについても同様のことが言える。

水2に、モリブデン粉末3と、バインダー4とを添加して、モリブデン水溶液6を調製するに際し、投入するモリブデン粉末の合計量を100体積部にしたときに、バインダーの体積を $3\sim 20$ 体積部とすることが好ましい。バインダーはモリブデン造粒粉を形成する際に、モリブデン粉末同士を接着する接着剤の役割を果たす。そのため、モリブデン粉末の合計量を100体積部としたとき、バインダーの添加量が3体積部未満では、バインダー量が過少であり、均一な造粒粉を得られない恐れがある。また、バインダーの添加量が20体積部を超えて大きいと、モリブデン粉末同士の隙間にバインダーが入りすぎて密度のばらつきが大きな造粒粉となってしまう。そのため、バインダーの添加量はモリブデン粉末100体積部に対し、 $3\sim 20$ 体積部とするが、さらには $5\sim 15$ 体積部であることが好ましい。

[0012] また、モリブデン含有水溶液は、モリブデン粉末量を100質量部としたときに、水量が $0.2\sim 1$ リットルであることが好ましい。スプレードライ

ヤーには、モリブデン含有水溶液の状態です投入される。このとき、モリブデン粉末量100質量部に対し、水量が0.2リットル未満では水の量が過少であり、モリブデン含有水溶液の粘性が上昇して、スプレードライヤーに安定的に供給することが困難になる。また、水量が1リットルを超えると、水の量が過多になり、安定供給し難い。なお、水量が多いときは、攪拌しながら供給することにより、安定供給する方法も採用できる。このスプレードライヤーへのモリブデン含有水溶液の供給は、機械化して自動化することも可能である。

[0013] また、必要に応じて、水5を追加投入してもよい。水を50～80℃に加熱しているため、バインダーおよびモリブデン粉末を投入し混合している段階において、水が急激に蒸発して水量が大きく変化してしまう恐れもある。また、容器1として、容積が20リットル以上である大きな容器を使用する場合、水量を最終的な注入量の30～60%の段階で、バインダーおよびモリブデン粉末と混合した後、残りの水量70～40%を追加投入してモリブデン粉末と水量とを調整する方法も採用可能である。バインダーが水に完全に溶解したか否かを目視により確認し易くするためにも、水を追加投入する方法は有効である。

[0014] また、本発明で使用するモリブデン粉末は、スズ成分およびコバルト成分の少なくとも1種を添加したモリブデン粉末である。スズ成分またはコバルト成分としては、それぞれ単体元素、酸化物、複合酸化物などの化合物が挙げられる。

また、スズ成分の含有量（添加量）は、スズ（Sn）元素単体換算で50～500質量ppm（wt ppm）の範囲であることが好ましい。また、コバルト成分の含有量は、コバルト（Co）元素単体換算で50～500質量ppmの範囲であることが好ましい。また、スズ成分とコバルト成分とを両方添加することが好ましい。

また、スズ成分またはコバルト成分は、金属元素単体換算で50質量ppm未満では添加の効果が小さい一方、500質量ppmを超えると却って特

性が低下する。

また、スズ成分および／またはコバルト成分の添加により、高純度モリブデンと比較して、再結晶温度が高くなり、高温強度が高くなる。また、再結晶熱処理後に延性が向上することから、ワイヤへの線引き加工などの二次加工性が向上する。

上記二次加工としては、ワイヤへの線引き加工の他に、ワイヤの折り曲げ加工、板材（Mo焼結体からなる板材）の圧延加工、曲げ加工や打ち抜き加工などが挙げられる。また、ワイヤ材の特性として、ノンサグ性、高温耐振性、耐黒化性の向上も図ることができる。

また、スズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン粉末の製造方法は特に限定されるものではないが、次のものが例示される。

まず、モリブデン粉末の原料として、アンモニウムダイモリブデート（ $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_7$ ）を用意し、水素気流中において温度600～750℃で加熱し、Mo酸化物を得る。このMo酸化物に塩化スズおよび／または塩化コバルトをそれぞれ金属単体換算で50～500質量ppmになるように添加する。このとき純水を加え、混練して、攪拌しながら100～140℃に加熱して乾燥し、スズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン酸化物粉末とする。スズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン酸化物粉末を水素雰囲気中で1000～1200℃で2～5時間加熱し還元して、スズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン粉末を得ることができる。

[0015] スズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン粉末の純度に関しては特に限定されるものではないが、Moとスズおよび／またはコバルトとの合計が99質量%以上、さらには99.9質量%以上であることが好ましい。

上記モリブデン粉末の主な不純物は、Fe（鉄）、Al（アルミニウム）、Ca（カルシウム）、Mg（マグネシウム）、Si（ケイ素）が挙げられる。また、これ以外の不純物としては、Ni（ニッケル）、Na（ナトリウ

ム)、K (カリウム)、Pb (鉛)、Bi (ビスマス)、Cd (カドミウム)、Cu (銅)、Mn (マンガン) が挙げられる。

上記モリブデンの純度の測定は、Fe (鉄)、Al (アルミニウム)、Ca (カルシウム)、Mg (マグネシウム)、Si (ケイ素)、Ni (ニッケル)、Na (ナトリウム)、K (カリウム)、Pb (鉛)、Bi (ビスマス)、Cd (カドミウム)、Cu (銅)、Mn (マンガン) の合計量を100質量%から差し引いて求めるものとする。

また、それぞれの不純物量としては、Fe (鉄) は10質量ppm以下、Al (アルミニウム) は50質量ppm以下、Ca (カルシウム) は30質量ppm以下、Mg (マグネシウム) は20質量ppm以下、Si (ケイ素) は50質量ppm以下、Ni (ニッケル) は50質量ppm以下、Na (ナトリウム) は10質量ppm以下、K (カリウム) は20質量ppm以下、Pb (鉛) は70質量ppm以下、Bi (ビスマス) は70質量ppm以下、Cd (カドミウム) は70質量ppm以下、Cu (銅) は70質量ppm以下、Mn (マンガン) は20質量ppm以下であることが好ましい。

また、上記金属不純物以外の不純物として酸素などのガス成分が挙げられる。酸素量は7質量%以下とする一方、窒素量は7質量%以下であることが好ましい。

[0016] 次に、得られたモリブデン含有水溶液をスプレードライヤーに投入して造粒する工程を実施する。図2にスプレードライヤー工程の一例を示す。図中、符号1はモリブデン含有水溶液を入れた容器であり、6はモリブデン含有水溶液であり、7はモリブデン含有水溶液の投入口であり、8は回転板であり、9はモリブデン造粒粉であり、10はスプレードライヤーの外壁であり、11はモリブデン造粒粉の回収容器である。

前記工程にて調整されたモリブデン含有水溶液6を投入口7に流し込む。投入口7への投入量(投入速度)は、10~80cc/分が好ましい。投入速度が10cc/分未満では、投入量が過少であり量産性が悪化する。一方、投入速度が80cc/分を超えると、投入量が過多となり、得られる造粒

粉の特性にばらつきが生じる。

[0017] 次に、投入されたモリブデン含有水溶液 6 は回転板 8 上に供給される。回転板 8 は一定の回転数で回転している。回転している回転板 8 にモリブデン含有水溶液 6 が供給されると、一定量ずつ弾かれ表面張力により、球状のモリブデン造粒粉 9 が形成される。モリブデン造粒粉 9 はスプレードライヤーの外壁 10 に沿って落下し、モリブデン造粒粉の回収容器 11 に回収される。

モリブデン造粒粉 9 の平均粒径は、回転板 8 の回転速度との関連性が高い。そこで本発明では回転板の回転速度を A (rpm) とし、造粒粉の平均粒径を B (μm) としたときに、比の値 A/B を $50 \sim 700$ の範囲に制御することを特徴とするものである。モリブデン含有水溶液 6 を回転板 8 に供給したとき、モリブデン含有水溶液 6 は回転板 8 によって一定量ずつ弾かれ、弾かれたモリブデン含有水溶液 6 は表面張力により球状の造粒粉になる。また、バインダーを添加していることから均一な造粒粉を製造することができる。

[0018] 上記比の値 A/B が 50 未満では、目的とする造粒粉の平均粒径に対して回転板の回転速度が不足しているため、目的とする造粒粉の平均粒径 B が得られない。また A/B が 50 未満の場合は、目的とする造粒粉の平均粒径 B に対して大きな平均粒径を有する造粒粉となる。

一方、上記 A/B が 700 を超えると、目的とする造粒粉の平均粒径に対して回転板 8 の回転速度が速すぎるため、目的とする造粒粉の平均粒径 B が得られない。また、 A/B が 700 を超えると目的とする造粒粉の平均粒径 B に対して、小さな平均粒径となる。

上記比の値 A/B を $50 \sim 700$ の範囲に制御することにより、目的とする造粒粉の平均粒径 B に対して $\pm 50\%$ の範囲の平均粒径を有する造粒粉が得られる。例えば、目的とする造粒粉の平均粒径 B を $50 \mu\text{m}$ としたとき、 $\pm 50\%$ の変動幅は $50 \times 0.5 = 25 \mu\text{m}$ であるから、平均粒径が $25 \sim 75 \mu\text{m}$ のモリブデン造粒粉 9 が得られることを意味している。なお、モリ

ブデン造粒粉 9 の平均粒径は拡大写真を使用して、そこに写る造粒粉の最大径を粒径とし、造粒粉 100 粒の平均値をモリブデン造粒粉の平均粒径とする。

[0019] また、モリブデン造粒粉の平均粒径 B は $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。モリブデン造粒粉の平均粒径が $20 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲であれば、様々な用途に適用できる。また、回転数 A は $5000 \sim 16000 \text{ rpm}$ であることが好ましい。回転数 A が $5000 \sim 16000 \text{ rpm}$ の範囲であれば、効率的に回転板上でモリブデン含有水溶液が弾かれ、目的とする平均粒径を有する造粒粉が得やすい。

[0020] また、スプレードライヤーは、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の熱風を供給しながらモリブデン造粒粉の乾燥を実施することが好ましい。スプレードライヤーの外壁内に $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の熱風を供給することにより、造粒粉中の水分を蒸発させ、バインダーによるモリブデン粉末同士の結合力を強化することができる。その結果、目的とする平均粒径を有し、構造強度が高いモリブデン造粒粉を製造することができる。

上記熱風は、図示しない熱風供給口からスプレードライヤーの外壁 10 内に供給され、図示しない排気口から排気される。熱風を供給口から排気口に排気しながら供給することにより、常に新鮮な熱風を供給することにより造粒粉から蒸発した水分が他の造粒粉に取り込まれることを防止することができる。なお、熱風の供給温度が 150°C 未満では水分の蒸発速度が遅い一方、 300°C を超えると水分が瞬間的に蒸発し過ぎて、造粒粉の粒径のばらつきが発生する原因となる。

また、スプレードライヤーは、大気圧以下の減圧雰囲気でもリブデン造粒粉の乾燥を実施することが好ましい。スプレードライヤーの外壁 10 内を大気圧以下の減圧雰囲気とすることにより、造粒粉中の水分を蒸発し易くすることができる。なお、減圧雰囲気は、大気圧 ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) から $100 \sim 500 \text{ Pa}$ 低い減圧雰囲気であることが好ましい。減圧差が 100 Pa 未満では減圧雰囲気とする効果が十分でない一方、 500 Pa

を超えると減圧雰囲気を制御する負担が大きくなりコストアップの要因となる。

[0021] 本発明に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば、目的とするモリブデン造粒粉の平均粒径に合わせてスプレードライヤーの回転板の回転速度を調整していることから、目的とする平均粒径に対し $\pm 50\%$ の範囲の粒径を有する造粒粉を得ることができる。

また、得られるモリブデン造粒粉の見掛け密度が $1.3 \sim 3.0 \text{ g/cc}$ であることが好ましい。前述のように本発明ではモリブデン造粒粉の平均粒径は拡大写真を使用して測定している。この測定方法であれば、外観上の平均粒径は判断できる。

しかしながら、造粒粉の内部に空隙が多く密度が小さな造粒粉が存在すると、その後の製品（溶射用粉末や焼結体）に使用するとき、部分的にモリブデン粉末の存在比率にばらつきが生じる。存在比率のばらつきは、製品のばらつきに繋がる。

例えば、造粒粉を溶射用粉末に使用する場合、密度が大きく異なる造粒粉が存在すると、溶射フレイム炎に投入されるモリブデン粉末量にばらつきが生じ、結果として溶射M_o膜の特性にばらつきが発生する原因となる。

また、焼結体を作製する場合は、成形金型に挿入充填されるモリブデン量にばらつきが生じ、焼結体中のポアが必要以上に大きくなる恐れがある。

見掛け密度が 1.3 g/cc 未満であると、造粒粉中のモリブデン量が過少であり、その後の製品化における品質にばらつきを生じる原因となる。一方、見掛け密度が 3.0 g/cc を超えて過大になると、モリブデン粉末がぎっしり詰まった状態であるため、スプレードライヤーで安定的に製造することが困難になる。見掛け密度の測定は、JIS-Z-2504に準拠した測定方法で実施するものとする。

[0022] また、得られたモリブデン造粒粉の流動性が 50 sec/50 g 以下であることが好ましい。流動性が測定もJIS-Z-2504に準拠した測定方法で実施するものとする。ここで流動性とは、造粒粉がどれだけ円滑迅速に

移動する（流れる）かを示す指標である。流動性が良い（流動性： $50\text{ sec} / 50\text{ g}$ 以下）と、製品化する際の成形金型への供給充填が円滑迅速に実施できるのである。

つまりは、取扱い性の良い造粒粉であると言える。また、流動性が良いということは、造粒粉の形状が球体に近いことを意味している。モリブデン造粒粉が球体に近いとは、アスペクト比が 1.5 以下を示すものとする。図3にモリブデン造粒粉の一形状例を示す。図中、符号3はモリブデン粉末であり、9はモリブデン造粒粉であり、 $L1$ はモリブデン造粒粉の短径であり、 $L2$ は長径である。アスペクト比は「長径 $L2$ ／短径 $L1$ 」により算出される。アスペクト比が 1.0 であるとは、真球に近い状態であることを示す。

[0023] このように、本発明に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば、平均粒径、見掛け密度、流動性が優れたモリブデン造粒粉を歩留り良く効率的に製造することができる。

また、モリブデン造粒粉の平均粒径、特に粒度分布を制御する工程として、スプレードライヤーによる造粒工程完了後のモリブデン造粒粉に対して、その平均粒径 B の $2 \sim 3$ 倍のメッシュ径を有する篩を通す篩分け工程をさらに実施する方法も好適である。

上記篩分け工程を実施することにより、過大な造粒粉を除去することができる。これにより、さらに平均粒径のより厳格な制御が可能となる。また、この篩分け工程により、過小な造粒粉を除去することも可能であり有効である。

以上のように本発明に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば、平均粒径、見掛け密度、流動性が優れたモリブデン造粒粉を歩留り良く効率的に製造することができる。そのため、各製品に応じた造粒粉を歩留り良く製造することができる。

造粒粉の用途としては、溶射用粉末、各種焼結体の原料粉などが挙げられる。溶射用粉末として、平均粒径、見掛け密度および流動性が優れたモリブデン造粒粉を使用することにより、溶射フレーム炎への供給量を安定化させ

ることができる。その結果、溶射膜の品質を均質なものとすることができる。

また、各種焼結体の原料粉末としてモリブデン造粒粉を使用する場合、平均粒径、見掛け密度および流動性が優れたモリブデン造粒粉を使用することにより、成形金型への充填量を均質化できる。その結果、焼結体の密度などを安定化させることができる。特に、成形金型の形状に応じて、平均粒径を変更することにより、さらに歩留りの向上を図ることができる。例えば、厚さが1 mm以下の焼結体では、造粒粉の平均粒径を50 μ m程度とする一方、厚さが5 mm程度の焼結体では、造粒粉の平均粒径を100 μ m程度にすることにより、成形金型への充填を効率よく実施することができる。また、高温特性が優れていることからワイヤへの加工性も向上する。

[0024] (実施例)

(実施例1～7および比較例1)

表1に示すスズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン粉末と、バインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)粉末および純水を用意した。ステンレス製容器に、水を注入し、加熱および攪拌しながら、ポリビニルアルコール粉末を添加し、添加したポリビニルアルコール粉末が全て溶解させた。ポリビニルアルコール粉末が全て溶解したときは、半透明の水溶液となっていることが確認できた。その後、モリブデン粉末を1～2 kgずつ、合計40 kg投入した。モリブデン粉末の攪拌において、水が蒸発して不足する分は、必要に応じて純水を追加投入した。バインダーとしてポリビニルアルコール粉末を使用したモリブデン含有水溶液を実施例1～5とした。また、バインダーとしてポリエチンレングリコール粉末を使用したモリブデン含有水溶液を実施例6とし、カルボメキシメチルセルロース粉末を使用したモリブデン含有水溶液を実施例7とした。

ここまでのモリブデン含有水溶液の調整工程の条件を下記表1，2に示す。

[0025]

[表1]

試料No.	スズ成分および/またはコバルト成分 (金属元素単体換算の添加量)
実施例1	コバルト酸化物(100質量ppm)
実施例2	コバルト酸化物(200質量ppm) スズ酸化物(100質量ppm)
実施例3	コバルト酸化物(50質量ppm) スズ酸化物(400質量ppm)
実施例4	コバルト酸化物(150質量ppm) スズ酸化物(200質量ppm)
実施例5	コバルト酸化物(200質量ppm) スズ酸化物(100質量ppm)
実施例6	コバルト酸化物(200質量ppm) スズ酸化物(100質量ppm)
実施例7	コバルト酸化物(200質量ppm) スズ酸化物200質量ppm)
比較例1	コバルト酸化物(100質量ppm)

[0026] [表2]

試料No.	モリブデン粉末		バインダー		水		
	添加方法 (合計40kg)	平均粒径 FSSS (μm)	材質	体積部 (モリブデン粉末 を100体積部 としたときの 比)	品種	水量 (モリブデン粉末 を100質量部 としたときの 量)	加熱温度
実施例1	2kg×20回	1.5	PVA	3	純水	0.2リットル	52℃
実施例2	2kg×20回	3.3	PVA	9	純水	0.5リットル	60℃
実施例3	2kg×20回	5.3	PVA	10	純水	0.6リットル	65℃
実施例4	1kg×40回	6.8	PVA	15	純水	0.8リットル	70℃
実施例5	1kg×40回	8.7	PVA	20	純水	1.0リットル	80℃
実施例6	2kg×20回	3.0	PEG	10	純水	0.5リットル	58℃
実施例7	2kg×20回	3.4	CMC	6	水道水	0.6リットル	62℃
比較例1	2kg×20回	1.2	PVA		純水	0.5リットル	35℃

[0027] 比較例1のモリブデン含有水溶液では、水の加熱温度が35℃と本発明で規定した範囲外であるため、PVA粉末の一部に未溶融の粉末が存在していた。

次に、上記のように調製した実施例 1～7 のモリブデン含有水溶液を使用して、スプレードライヤーによる造粒工程を実施した。スプレードライヤーによる造粒工程の条件を下記表 3 に示す。

[0028] [表3]

試料No.	モリブデン 含有水溶液	目的とする 造粒粉の 平均粒径B (μm)	回転板の 回転数A (rpm)	A/B	熱風温度 ($^{\circ}\text{C}$)	スプレードライヤー 内の減圧 (大気圧 10^5Pa との差)
実施例1A	実施例1	60	15500	258	200	120Pa
実施例2A	実施例2	40	13500	338	230	190Pa
実施例2B	実施例2	90	8500	94	なし	280Pa
実施例3A	実施例3	100	7500	75	190	370Pa
実施例3B	実施例3	130	6500	50	250	450Pa
実施例4A	実施例4	60	9000	150	220	200Pa
実施例5A	実施例5	80	10000	125	280	0
実施例5B	実施例5	50	12000	240	150	180Pa
実施例6A	実施例6	60	9000	150	200	180Pa
実施例7A	実施例7	60	11000	183	210	170Pa
比較例2	実施例1	50	2000	40	200	0
比較例3	実施例1	20	20000	1000	200	0

[0029] 上記のように、実施例 1 A～7 A および比較例 2～3 の製造方法によって得られたモリブデン造粒粉の平均粒径、アスペクト比、見掛け密度、流動性および製品歩留りを調査した。

なお、平均粒径は得られたモリブデン造粒粉の任意の 100 粒を抜き出し、拡大写真を撮り、そこに写る最大径を求め 100 粒の平均値を平均粒径とした。また、アスペクト比は同様の拡大写真を使用してモリブデン造粒粉の短径 L_1 および長径 L_2 を求め、それぞれの L_2/L_1 の平均値をアスペクト比とした。また、見掛け密度および流動性は、JIS-Z-2504 に準拠した測定方法により測定した。また、製品歩留りは、投入したモリブデン粉末 40 kg 量とモリブデン造粒粉の合計量との比「(造粒粉の合計量/4

0 kg) × 100%」から算出した。

その測定結果を下記表4に示す。

[0030] [表4]

試料No.	造粒粉の 平均粒径 (μm)	アスペクト比	見掛け密度 (g/cc)	流動性 (sec/50g)	歩留り (%)
実施例1A	56	1.4	2.4	10	94
実施例2A	50	1.3	2.2	10	96
実施例2B	102	1.3	1.6	26	88
実施例3A	97	1.2	2.7	7	96
実施例3B	138	1.4	2.6	6	95
実施例4A	78	1.1	2.1	5	96
実施例5A	70	1.5	1.9	11	92
実施例5B	54	1.3	2.2	3	96
実施例6A	68	1.3	2.1	8	96
実施例7A	55	1.4	2.2	6	95
比較例2	80	2.3	1.2	62	48
比較例3	11	2.6	1.5	49	55

[0031] 上記表4に示す結果から明らかなように、各実施例に係るモリブデン造粒粉の製造方法により製造され、スズ成分および／またはコバルト成分を添加したモリブデン造粒粉は、目的とする平均粒径Bに対するずれが小さく、アスペクト比、見掛け密度および流動性が優れていた。また、製造歩留りも高く効率の良い製造方法であると言える。それに対し、A/Bが本発明の範囲外である比較例2および比較例3では、いずれのパラメータも悪化した特性を示した。

符号の説明

[0032] 1…容器（モリブデン含有水溶液を調製するための容器）

2…水

3…モリブデン粉末（スズ成分またはコバルト成分を添加したモリブデン粉末）

- 4…バインダー
- 5…必要に応じて再度投入する水
- 6…モリブデン含有水溶液
- 7…モリブデン含有水溶液の投入口
- 8…回転板
- 9…モリブデン造粒粉
- 10…スプレードライヤーの外壁
- 11…モリブデン造粒粉の回収容器

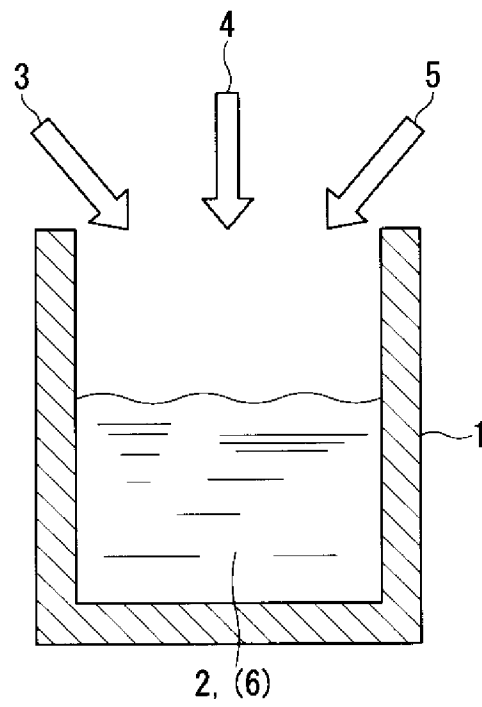
請求の範囲

- [請求項1] 容器に水を注入し、 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ に加熱する工程と、
上記加熱された水にバインダーを添加する工程と、
上記水を攪拌しながら、スズ成分およびコバルト成分の少なくとも1種を添加した、平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ であるモリブデン粉末を投入することによりモリブデン含有水溶液を調製する工程と、
上記モリブデン含有溶液を分散するスプレードライヤーの回転板の回転数を $A\text{ (rpm)}$ とし、造粒粉の平均粒径を $B\text{ (}\mu\text{m)}$ としたときに、 A/B が $50\sim 700$ の範囲であるスプレードライヤーにモリブデン含有水溶液を投入し、上記モリブデン含有溶液を分散すると共に乾燥してモリブデン造粒粉を調製する工程と、
を有することを特徴とするモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項2] 前記スプレードライヤーによる造粒工程完了後のモリブデン造粒粉に対して、その平均粒径 B の $2\sim 3$ 倍のメッシュ径を有する篩を通す篩分け工程をさらに実施することを特徴とする請求項1記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項3] 前記モリブデン造粒粉の平均粒径 B が $20\sim 150\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項4] 前記前記スプレードライヤーの回転板の回転数 A が $5000\sim 16000\text{ rpm}$ であることを特徴とする請求項1または請求項3に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項5] 前記コバルト成分は、コバルト元素単体換算で $50\sim 500$ 質量ppmの範囲であることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項6] 前記スズ成分は、スズ元素単体換算で $50\sim 500$ 質量ppmの範囲であることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。

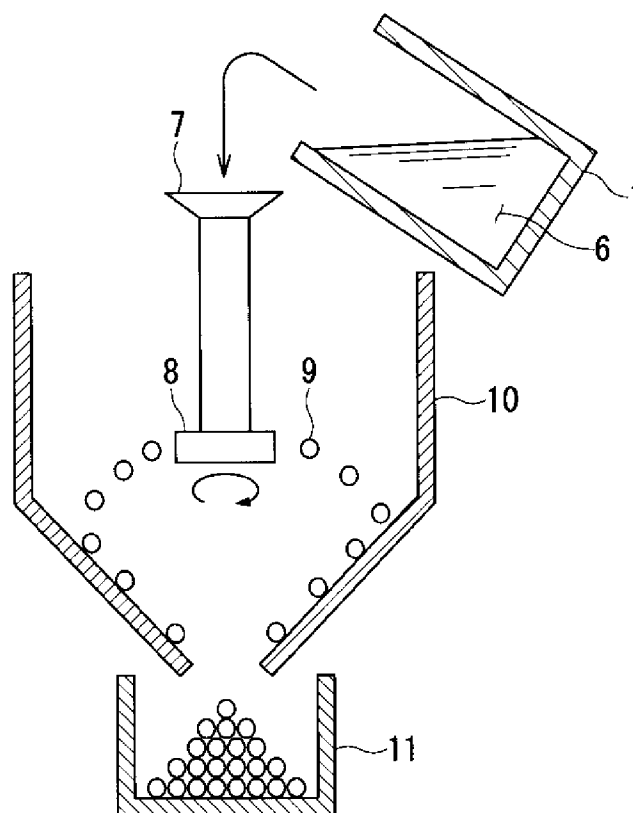
- [請求項7] 前記スズ成分およびコバルト成分を共に添加することを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項8] 前記バインダーがポリビニルアルコール粉末、ポリエチンレングリコール粉末およびカルボメキシメチルセルロース粉末の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項9] 前記投入するモリブデン粉末の合計量を100体積部にしたときに、バインダーの体積を3～20体積部とすることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項10] 前記得られるモリブデン造粒粉の見掛け密度が1.3～3.0g/ccであることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項11] 前記モリブデン含有水溶液は、モリブデン粉末量を100質量部としたときに、水量が0.2～1リットルであることを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項12] 前記スプレードライヤーは、150～300℃の熱風を供給しながらモリブデン造粒粉の乾燥を実施することを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項13] 前記スプレードライヤーは、大気圧以下の減圧雰囲気モリブデン造粒粉の乾燥を実施することを特徴とする請求項1乃至請求項12のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項14] 前記得られたモリブデン造粒粉の流動性が50sec/50g以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項13のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉の製造方法。
- [請求項15] スズ成分およびコバルト成分の少なくとも1種を含み、見掛け密度が1.3～3.0g/ccであることを特徴とするモリブデン造粒粉。

- [請求項16] 前記モリブデン造粒粉の平均粒径が $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であること特徴とする請求項15に記載のモリブデン造粒粉。
- [請求項17] 前記モリブデン粉末の合計量を100体積部にしたとき、バインダーの体積が3～20体積部であることを特徴とする請求項15または請求項16に記載のモリブデン造粒粉。
- [請求項18] モリブデン造粒粉の流動性が $50 \text{ sec} / 50 \text{ g}$ 以下であることを特徴とする請求項15乃至請求項17のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉。

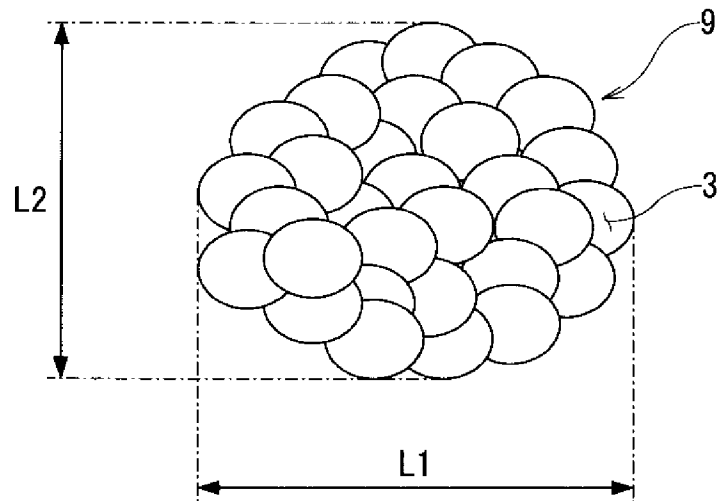
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, B01J2/04(2006.01)i, B01J2/28(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B22F1/00, B01J2/04, B01J2/28, C22C27/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-120400 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims & US 2007/0074598 A1 & EP 1674176 A1 & WO 2005/037464 A1 & DE 602004018351 A & KR 2006/0126935 A	15-18 1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2012 (18.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057352

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-285759 A (H.C. Starck GmbH), 27 November 2008 (27.11.2008), claims & JP 4240534 B & JP 2000/500826 A & US 6126712 A1 & EP 956173 A & WO 97/019777 A1 & DE 19544107 A & AU 702983 B & AU 7683896 A & AT 199340 A & ES 2155209 A & PT 956173 A & HK 1017630 A & CA 2238281 A & CN 1202846 A	15-18 1-14
Y A	JP 01-098764 A (Teikoku Piston Ring Co., Ltd.), 17 April 1989 (17.04.1989), page 7, upper left column (Family: none)	15-18 1-14
Y A	JP 11-199948 A (Toshiba Corp.), 27 July 1999 (27.07.1999), claims (Family: none)	15-18 1-14
Y A	JP 2002-235141 A (Toshiba Corp.), 23 August 2002 (23.08.2002), claims (Family: none)	15-18 1-14
Y A	JP 62-192556 A (Tokyo Tungsten Co., Ltd.), 24 August 1987 (24.08.1987), claims (Family: none)	15-18 1-14
Y A	JP 57-157447 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 29 September 1982 (29.09.1982), claims (Family: none)	15-18 1-14
A	JP 2004-052020 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims (Family: none)	1-18
A	JP 2005-291530 A (TDK Corp.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B01J2/04(2006.01)i, B01J2/28(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B22F1/00, B01J2/04, B01J2/28, C22C27/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2005-120400 A（住友電気工業株式会社）2005.05.12, 特許請求の範囲 & US 2007/0074598 A1 & EP 1674176 A1 & WO 2005/037464 A1 & DE 602004018351 A & KR 2006/0126935 A	1 5 - 1 8 1 - 1 4
Y A	JP 2008-285759 A（エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング）2008.11.27, 特許請求の範囲 & JP 4240534 B & JP 2000/500826 A & US 6126712 A1 &	1 5 - 1 8 1 - 1 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

米田 健志

4 X

8 9 2 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	EP 956173 A & WO 97/019777 A1 & DE 19544107 A & AU 702983 B & AU 7683896 A & AT 199340 A & ES 2155209 A & PT 956173 A & HK 1017630 A & CA 2238281 A & CN 1202846 A	
Y A	JP 01-098764 A (帝国ピストンリング株式会社) 1989.04.17, 第7頁左上欄 (ファミリーなし)	1 5 - 1 8 1 - 1 4
Y A	JP 11-199948 A (株式会社東芝) 1999.07.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 5 - 1 8 1 - 1 4
Y A	JP 2002-235141 A (株式会社東芝) 2002.08.23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 5 - 1 8 1 - 1 4
Y A	JP 62-192556 A (東京タングステン株式会社) 1987.08.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 5 - 1 8 1 - 1 4
Y A	JP 57-157447 A (東京芝浦電気株式会社) 1982.09.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 5 - 1 8 1 - 1 4
A	JP 2004-052020 A (松下電器産業株式会社) 2004.02.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 8
A	JP 2005-291530 A (TDK株式会社) 2005.10.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 8