(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 11 月 22 日(22.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/157336 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *C22C 27/04* (2006.01)
B22F 3/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057271

(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 2011-112894 2011 年 5 月 19 日(19.05.2011) 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): 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１７番１６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.

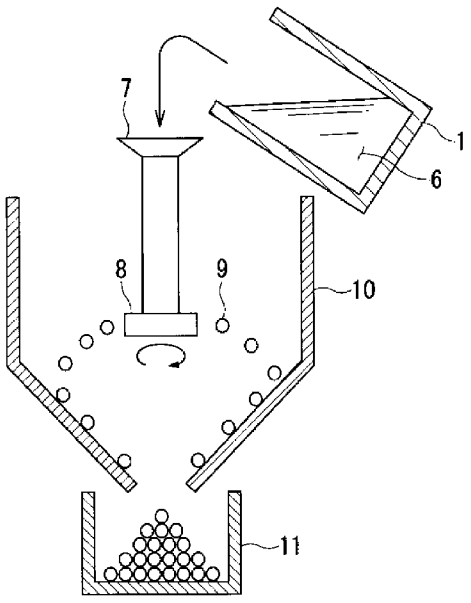
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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)）

(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**: A method for producing a molybdenum granulated powder, which is characterized by comprising: a step wherein an organic solvent is introduced into a container; a step wherein a polyvinyl butyral is added into the container as a binder; a step wherein a molybdenum-containing aqueous solution is prepared by pouring a molybdenum powder having an average particle diameter of 1-10 μm into the organic solvent, while stirring the organic solvent; and a step wherein the molybdenum-containing aqueous solution is poured into a spray dryer and then dispersed and dried, so that a molybdenum granulated powder is prepared, in said spray dryer the ratio A/B being within the range of 50-700 when the number of revolutions of a rotating plate of the spray dryer for dispersing the molybdenum-containing aqueous solution is represented by A (rpm) and the average particle diameter of a molybdenum granulated powder is represented by B (μm). The above-described configuration enables the efficient production of a molybdenum granulated powder having a desired average particle diameter.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/157336 A1

容器に有機溶媒を注入する工程と、容器にバインダーとしてポリビニルブチラールを添加する工程と、上記有機溶媒を撹拌しながら平均粒径が１～１０μｍ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、モリブデン造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときに、Ａ／Ｂが５０～７００の範囲内であるスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入し、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するモリブデン造粒粉を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用いられている。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に用いられている。溶射用材料は、Ｍｏ粉末やＭｏロッドで供給する方法がある。また、板材は、焼結で製造する場合や、圧延と鍛造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場合、線引き加工してワイヤ加工される場合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溶湯は溶解して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、比較的に単純な形状で、かつ大きな形状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、高融点を有する金属材料であるため、Ｍｏ溶湯を厳格に管理するためには、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る。

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４１５７３６９号公報（特許文献１）では、断面コの字状（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に記載の製法では、焼結法を用いて直径が１～２ｍｍ程度である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的に進められてきた。特許文献１の［００２７］段落では、脱脂工程をウエ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上がり、製品歩留りの向上が図られている。

また、国際公開ＷＯ２０１１／００４８８７Ａ１のパンフレット（特許文献２）では、平均粒径が０．５～１００μｍ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。特許文献２では、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種々進められてきた。しかしながら、その製品の歩留りは必ずしも１００％には到達されてはいなかった。

先行技術文献

特許文献

［0003］ 特許文献1：特許第４１５７３６９号公報

特許文献2：国際公開ＷＯ２０１１／００４８８７Ａ１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、Ｍｏ粉末を初期原料として使用し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、成形工程での原料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のばらつきが生じ、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）の品質の安定化や歩留り向上が可能な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、容器に有機溶媒を注入する工程と、上記有機溶媒にバインダーとしてポリビニルブチラールを添加する工程と、上記有機溶媒を攪拌しながら平均粒径が１～１０μｍ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、モリブデン造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときに、Ａ／Ｂが５０～７００の範囲内であるスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入し、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、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２０～１５０μｍ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５０００～１６０００ｒｐｍであることが好ましい。また、有機溶媒がエタノール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、モリブデン含有溶液は、モリブデン粉末量を１００質量部としたときに、有機溶媒量が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、１００～３００℃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、本発明に係るモリブデン造粒粉は、見かけ密度が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、有機溶媒を攪拌しながらモリブデン粉末およびバインダーを供給し、さらに目的とするモリブデン造粒粉の平均粒径とスプレードライヤーの回転板の回転速度との比を所定範囲内に制御しているため、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、容器に有機溶媒

を注入する工程と、上記有機溶媒にバインダーとしてポリビニルブチラールを添加する工程と、上記有機溶媒を攪拌しながら平均粒径が１～１０μｍ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、モリブデン造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときにに、Ａ／Ｂが５０～７００の範囲内であるスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入し、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。

図１に、モリブデン含有溶液を調製する工程の一例を示す。図中、符号１は容器（モリブデン含有溶液を調製するための容器）であり、２は有機溶媒であり、３は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有機溶媒であり、６はモリブデン含有溶液である。

まず、容器に有機溶媒を注入する。この有機溶媒としては、アルコールなどが使用できる。アルコールは、エタノール（エチルアルコール：C_2H_5OH）が好ましい。エチルアルコールは、後述するバインダー（ポリビニルブチラール）を溶解し易いので好ましい。

まず容器１に有機溶媒を注入する。その後、必要に応じ５０℃以下に加熱する工程を実施してもよい。５０℃を超える加熱は有機溶媒が蒸発し過ぎてしまうので好ましくない。５０℃以下の加熱であれば、バインダーを効率的に溶解することができる。

[0009] 次に、有機溶媒にバインダーを添加する工程を実施する。バインダーの材質はポリビニルブチラール（ＰＶＢ：ｐｏｌｙｖｉｎｙｌ　ｂｕｔｙｒａｌ）を使用する。ポリビニルブチラールは、有機溶媒、特にエタノールによく溶解する。また、均一に有機溶媒に溶け込ませるには、有機溶媒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、有機溶媒を攪拌しながら平均粒径が１～１０μｍ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。本発明ではＦＳＳＳ法（フィッシャー法）により求めた値を平均粒径とする。

平均粒径が１μｍ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１０μｍを超えると一次粒径が過大になって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１～１０μｍとされるが、さらには２～５μｍ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０．５～２ｋｇずつ投入することが好ましい。

[0010] また、バインダーの全量が有機溶媒に溶解したことを確認した後に、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ブチラール粉末を使用したときに、ポリビニルブチラール粉末が有機溶媒（エタノール）に完全に溶解するとモリブデン粉末を添加する前の有機溶媒（エタノール）が半透明になる。バインダーが有機溶媒（エタノール）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。

有機溶媒２に、モリブデン粉末３と、バインダー４とを添加して、モリブデン含有溶液６を調製するに際して、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。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体積部としたときに、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、均一な造粒粉が得られない恐れがある。また、バインダーの添加量が２０体積部を超えて過大になると、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、３～２０体積部に設定されるが、さ

らには５～１５体積部であることが好ましい。

[0011] また、モリブデン含有溶液は、モリブデン粉末量を１００質量部としたときに、有機溶媒量が０．２～１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、モリブデン含有溶液の状態で投入される。このとき、モリブデン粉末量１００質量部に対し、有機溶媒量が０．２リットル未満では有機溶媒の量が過少でありモリブデン含有溶液の粘性が上昇し、スプレードライヤーに安定的に供給し難い。

一方、有機溶媒量が１リットルを超えると有機溶媒の量が過多になり、安定的に供給し難い。なお、有機溶媒量が多いときには、攪拌しながら供給することにより安定供給する方法も有効である。このスプレードライヤーへのモリブデン含有溶液の供給は、機械化して自動化することも可能である。

また、必要に応じて、有機溶媒５を追加投入してもよい。例えば、エタノールは沸点が７８．３℃と比較的低いため、バインダーおよびモリブデン粉末を投入、混合している段階でエタノールが蒸発して溶媒量が大きく変わってしまう恐れもある。また、容器１として２０リットル以上の容積を有する大きな容器を使用する場合、有機溶媒量を最終的な量の３０～６０％を注入した時点でバインダーおよびモリブデン粉末を混合した後に、残りの有機溶媒量７０～４０％を追加投入して、モリブデン粉末と有機溶媒量との配合比率を調整する方法も可能である。バインダーが有機溶媒に完全に溶解したかを目視により確認し易くするためにも、有機溶媒を追加投入する方法は有効である。

[0012] また、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純度が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。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）、Ｓｎ（錫）が挙げられる。

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）、Ｓｎ（錫）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、Ｓｎ（錫）は３０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％以下とし、窒素量は７質量％以下とすることが好ましい。

[0013] 次に、得られたモリブデン含有溶液をスプレードライヤーに投入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はモリブデン含有溶液を入れた容器であり、６はモリブデン含有溶液であり、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。

前記工程にて調製されたモリブデン含有溶液６を投入口７に流し込む。投入口７への投入速度は、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８

０ｃｃ／分を超えると、投入量が過多になり得られる造粒粉の特性にばらつきが生じる。

[0014] 次に、投入されたモリブデン含有溶液６は、スプレードライヤーの回転板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にモリブデン含有溶液が供給されると、一定量ずつ弾かれ表面張力により、球状の造粒粉９が形成される。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。

モリブデン造粒粉の平均粒径は、スプレードライヤーの回転板８の回転速度との関連性が高い。そこで本発明ではスプレードライヤーの回転板８の回転速度をＡ（ｒｐｍ）、造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときに、その比の値Ａ／Ｂが５０～７００の範囲に制御することを特徴とするものである。モリブデン含有溶液６を回転板８に供給したとき、回転板に一定量ずつ弾かれ、弾かれたモリブデン含有溶液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も、均一な造粒粉を製造することができる。

[0015] 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、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。

Ａ／Ｂを５０～７００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±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５０μｍとしたときに、±５０％とは５０×０．５＝２５μｍから平均粒径が２５～７５μｍのものが得られることを意味している。なお、造粒粉の平均粒径は拡大写真を使って、そこ

に写る造粒粉の最大径を粒径とし、造粒粉１００粒の平均値を造粒粉の平均粒径とする。

[0016] また、造粒粉の平均粒径Ｂは２０～１５０μｍであることが好ましい。造粒粉の平均粒径が２０～１５０μｍの範囲であれば、様々な用途に適用できる。また、スプレードライヤーの回転板８の回転数Ａは５０００～１６０００ｒｐｍであることが好ましい。回転数Ａが５０００～１６０００ｒｐｍの範囲であれば、効率的に回転板上でモリブデン含有溶液が弾かれ、目的とする平均粒径を有するモリブデン造粒粉が得られ易い。

[0017] また、スプレードライヤーは、１００～３００℃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。スプレードライヤーの外壁内に１００～３００℃の熱風を供給することにより、造粒粉中の有機溶媒を蒸発させ、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するモリブデン造粒粉を効率的に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が可能になり、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１００℃未満では、有機溶媒分の蒸発速度が遅い。一方、３００℃を超えると有機溶媒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。

[0018] また、スプレードライヤーは、大気圧以下の減圧雰囲気で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、造粒粉中の有機溶媒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（１ａｔｍ＝１．０１×10^5Ｐａ）から１００～５００Ｐａ低い減圧雰囲気であることが好ましい。１００Ｐａ未満では、減圧雰囲気とする効果が十分でなく、５００Ｐａ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。

[0019] 本発明の実施形態に係るモリブデン造粒粉の製造方法によれば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ために、目的とする平均粒径に対し±５０％の範囲の平均粒径を有するモリブデン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かけ密度が１．３～３．０ｇ／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って求めている。この方法であれば、外観上の平均粒径は判断できる。

しかしながら、モリブデン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）に使用するときに、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、溶射フレー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Ｍｏ膜のばらつきの原因となる。また、焼結体を作製する場合は、成形金型に挿入されるモリブデン量のばらつきが生じ、焼結体中のポアが必要以上に大きくなる恐れがある。

[0020] モリブデン造粒粉の見かけ密度が１．３ｇ／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、見かけ密度が３．０ｇ／ｃｃを超えて過大であ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である。見かけ密度の測定方法は、ＪＩＳ－Ｚ－２５０４に準拠した測定方法で実施するものとする。

また、得られた造粒粉の流動性が５０ｓｅｃ／５０ｇ以下であることが好ましい。この流動性の測定も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に移動する（流れる）かを示す指標となる。

この流動性が良好（流動性５０ｓｅｃ／５０ｇ以下）であると、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。つまりは、取扱い性

が良好な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。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１．０とは真球に近い状態であることを示す。

[0021] 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、見かけ密度、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手段として、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、造粒粉の平均粒径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実施する方法もある。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、さらに平均粒径の制御が可能となる。また、この篩分け工程により、より小さな造粒粉を除去することも可能であり、有効である。

[0022] 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、見かけ密度、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、見かけ密度および流動性に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に、上記平均粒径、見かけ密度および流動性に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、成形用金型の形状に応じて、平均粒径を変化させることにより、さらに歩留りの向上を図ることができる。

例えば、厚さが１ｍｍ以下の焼結体では造粒粉の平均粒径を５０μｍ程度とし、厚さが５ｍｍの焼結体では造粒粉の平均粒径を１００μｍ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。

[0023]（実施例）

（実施例１～５および比較例１～２）

モリブデン粉末（純度９９．９％以上）と、バインダーとしてのポリビニルブチラール（ＰＶＢ）粉末およびエタノールを用意した。ステンレス製容器に、エタノールを注入し、常温で攪拌しながら、ポリビニルブチラール粉末を添加し、添加したポリビニルブチラール粉末を全て溶解させた。ポリビニルブチラール粉末が全て溶解したときには、半透明の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回に１～２ｋｇずつ、合計４０ｋｇ投入した。モリブデン粉末の攪拌に際して、エタノールが蒸発して不足する分は、必要に応じてエタノールを追加投入した。バインダーとしてポリビニルアルコール粉末を使ったモリブデン含有溶液を実施例１～５とした。

ここまでのモリブデン含有溶液の調整工程における条件を下記表１に示す。

[0024]

[表1]

試料No.	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ粉末		ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ		有機溶媒		
	添加方法(合計40kg)	平均粒径FSSS(μm)	材質	体積部(ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ粉末を100体積部としたときの比)	品種	有機溶媒量(ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ粉末を100質量部としたときの量)	加熱温度
実施例1	2kg×20回	1.3	PVB	3	ｴﾀﾉｰﾙ	0.2ﾘｯﾄﾙ	なし(室温)
実施例2	2kg×20回	3.2	PVB	8	ｴﾀﾉｰﾙ	0.5ﾘｯﾄﾙ	なし(室温)
実施例3	2kg×20回	4.5	PVB	10	ｴﾀﾉｰﾙ	0.6ﾘｯﾄﾙ	なし(室温)
実施例4	1kg×40回	6.8	PVB	15	ｴﾀﾉｰﾙ	0.8ﾘｯﾄﾙ	なし(室温)
実施例5	1kg×40回	7.6	PVB	20	ｴﾀﾉｰﾙ	1.0ﾘｯﾄﾙ	40℃

[0025] 次に、上記実施例１～５で調製したモリブデン含有溶液を用いて、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２に示す。

[0026] [表2]

試料No.	ﾓﾘﾌﾞﾃﾞﾝ含有水溶液	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(℃)	ｽﾌﾟﾚｰﾄﾞﾗｲﾔｰ内の減圧(大気圧10^5Paとの差)
実施例1A	実施例1	33	15500	455	200	100Pa
実施例2A	実施例2	49	13500	276	230	200Pa
実施例2B	実施例2	90	8500	94	なし	300Pa
実施例3A	実施例3	110	7500	68	190	400Pa
実施例3B	実施例3	120	6500	54	250	500Pa
実施例4A	実施例4	80	9000	113	220	200Pa
実施例5A	実施例5	60	10000	167	280	0
実施例5B	実施例5	40	12000	300	150	200Pa
比較例1	実施例1	50	2000	40	200	0
比較例2	実施例1	20	20000	1000	200	0

[0027] 次に、上記のように実施した実施例１Ａ～５Ｂおよび比較例１～２の製造方法によって得られた各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、短径Ｌ１および長径Ｌ２を求め、それぞれのＬ２／Ｌ１の平均値をアスペクト比とした。さらに、見掛け密度および流動性はＪＩＳ－Ｚ－２５０４に準拠した測定方法で測定した。また、製品歩留りは、投入したモリブデン粉末４０ｋｇ量とモリブデン造粒粉の合計量との比「（造粒粉の合計量／４０ｋｇ）×１００％」から求めた。

それらの測定結果を下記表３に示す。

[0028] [表3]

試料No.	造粒粉の平均粒径（μm）	ｱｽﾍﾟｸﾄ比	見掛け密度（g/cc）	流動性（sec/50g）	歩留り（%）
実施例1A	27	1.5	2.5	10	92
実施例2A	55	1.3	2.0	8	95
実施例2B	82	1.3	1.3	27	88
実施例3A	108	1.2	2.4	5	97
実施例3B	130	1.4	2.6	3	98
実施例4A	78	1.1	2.2	3	98
実施例5A	70	1.5	1.6	13	90
実施例5B	54	1.3	2.1	2	98
比較例1	80	2.2	1.0	58	50
比較例2	11	2.4	1.2	45	60

[0029] 上記表３に示す結果から明らかなように、本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た各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、見かけ密度および流動性が優れていた。また、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１および比較例２では、いずれのパラメータも悪い特性を示した。

符号の説明

[0030] １…容器（モリブデン含有溶液を調製するための容器）

２…有機溶媒（エチルアルコール）

３…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有機溶媒

６…モリブデン含有溶液

７…モリブデン含有溶液の投入口

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］ 容器に有機溶媒を注入する工程と、

上記有機溶媒にバインダーとしてポリビニルブチラールを添加する工程と、

上記有機溶媒を攪拌しながら平均粒径が１～１０μｍ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、モリブデン造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときに、Ａ／Ｂが５０～７００の範囲内であるスプレードライヤーにモリブデン含有溶液を投入し、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造粒粉に対して、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２０～１５０μｍ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］ 前記スプレードライヤーの回転板の回転数Ａが５０００～１６０００ｒｐｍであることを特徴とする請求項１乃至請求項３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5］ 前記有機溶媒がエタノール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7] 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] 前記モリブデン含有溶液は、モリブデン粉末量を１００質量部としたときに、有機溶媒量が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] 前記スプレードライヤーは、１００～３００℃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10] 前記スプレードライヤーは大気圧以下の減圧雰囲気で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] 得られた造粒粉の流動性が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。

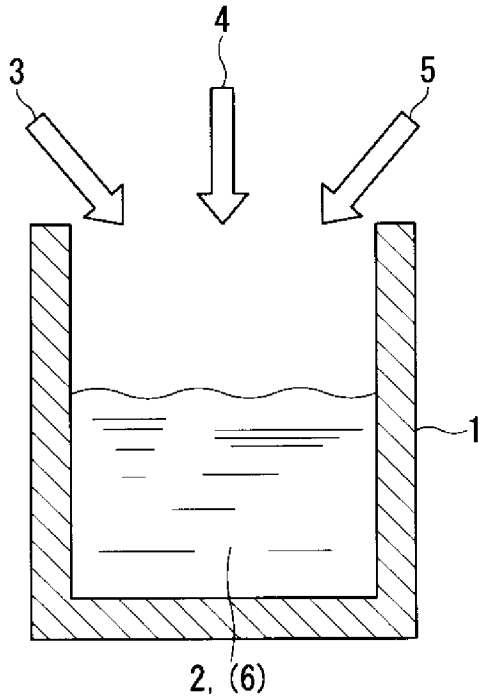
[請求項12] 見かけ密度が１．３～３．０ｇ／ｃｃであることを特徴とするモリブデン造粒粉。

[請求項13] モリブデン造粒粉の平均粒径が２０～１５０μｍであること特徴とする請求項１２に記載のモリブデン造粒粉。

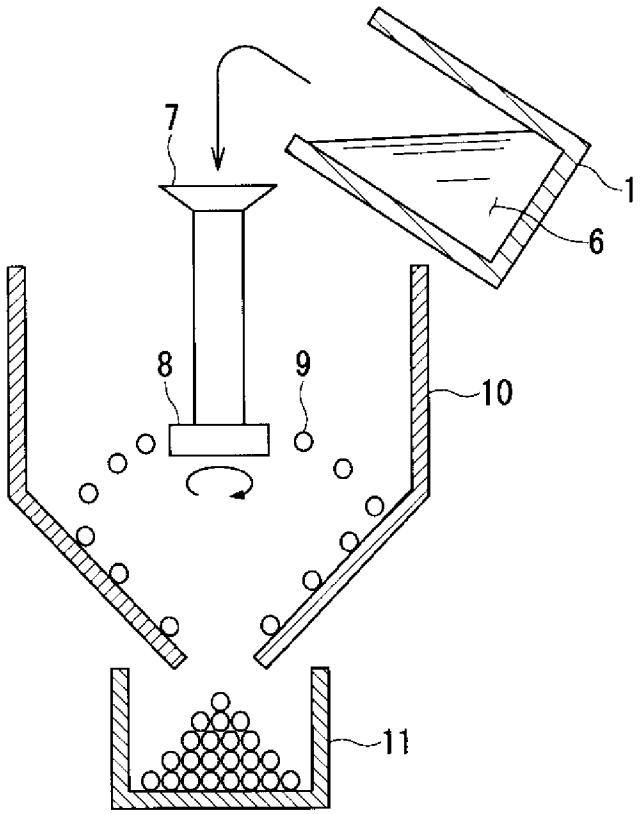
[請求項14] モリブデン粉末の合計量を１００体積部にしたときに、バインダーの体積が３～２０体積部であることを特徴とする請求項１２または請求項１３に記載のモリブデン造粒粉。

[請求項15] 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１２乃至請求項１４のいずれか１項に記載のモリブデン造粒粉。

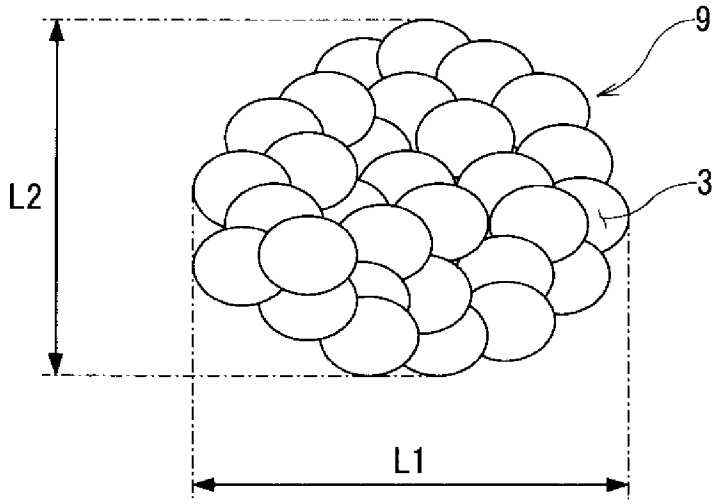
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/057271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F1/00(2006.01)i, *B22F3/02*(2006.01)i, *C22C27/04*(2006.01)n

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, B22F3/02, 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	12-15 1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
11 June, 2012 (11.06.12)	19 June, 2012 (19.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/057271

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	12-15 1-11
Y A	JP 01-098764 A (Teikoku Piston Ring Co., Ltd.), 17 April 1989 (17.04.1989), page 7, upper left column (Family: none)	12-15 1-11
Y A	JP 11-199948 A (Toshiba Corp.), 27 July 1999 (27.07.1999), claims (Family: none)	12-15 1-11
A	JP 2004-052020 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims (Family: none)	1-15
A	JP 2005-291530 A (TDK Corp.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５７２７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00(2006.01)i, B22F3/02(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/00, B22F3/02, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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	１２－１５ １－１１
Y A	JP 2008-285759 A（エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシヤフト・ミツト・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　＆	１２－１５ １－１１

☑　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	国際調査報告の発送日
１１．０６．２０１２	１９．０６．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　８９２４
米田　健志
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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）	１２－１５ １－１１
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）	１２－１５ １－１１
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）	１－１５
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）	１－１５