

(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)



(10) 国際公開番号

WO 2012/157334 A1

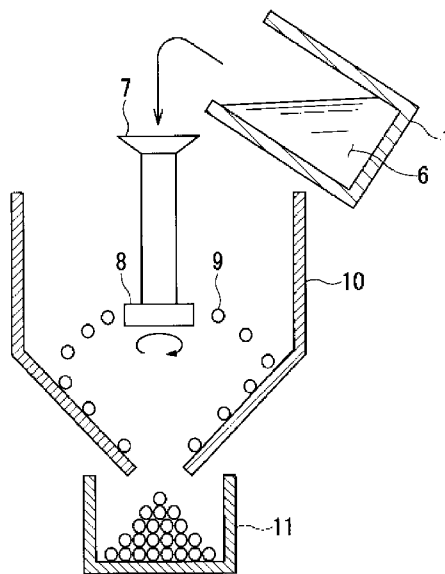
- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) B01J 2/28 (2006.01)
B01J 2/04 (2006.01) B22F 3/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057235
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 21 日(21.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-109914 2011 年 5 月 16 日(16.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 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, 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).

[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: A method for producing a molybdenum granulated powder, which is characterized by comprising: a step wherein water is introduced into a container and then is heated to 50-80°C; a step wherein a binder is added to the heated water; 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 heated water, while stirring the water; 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 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 with high yield.

(57) 要約: 容器に水を注入し、水を50~80°Cに加熱する工程と、加熱された水にバインダーを添加する工程と、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と、上記モリブデン含有水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 (μm)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上記モリブデン含有水溶液を投入し、上記モリブデン含有水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高い歩留りで製造できる。

WO 2012/157334 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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の構成材料として使用されている。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溶湯は溶解し鋳造して目的の形状に加工する方法である。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に加工することができる利点がある。一方、Moは前述の通り、高融点金属であるため、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広く実施されている。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で実施する一方、焼結工程を水素雰囲気で実施することが開示されている。これにより焼結性が高まり、製品歩留りの向上が図られる。

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）では、平均粒径が0. 5～1 0 0 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。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主として進められていた。しかしながら、製品の歩留りは必ずしも100%には到達していなかった。

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、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い場合には、成形工程での充填密度や供給量のばらつきが発生し、製品歩留りが低下する原因となっていることが判明した。

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。この不具合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の向上を実現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、水を50～80℃に加熱する工程と、加熱された水にバインダーを添加する工程と、水を攪拌しながら平均粒径が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水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上記モリブデン含有水溶液を投入し、上記モリブデン含有水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、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かけ密度が1.3～3.0 g/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質量部としたときに、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、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。

さらに、モリブデン造粒粉の平均粒径が20～150 μ m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率を所定範囲内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一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、水を50～80℃に加熱する工程と、加熱された水にバインダーを添加

する工程と、水を攪拌しながら平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 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水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 (μm) 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上記モリブデン含有水溶液を投入し、上記モリブデン含有水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 $1.8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ (25°C) 以上の水を示す。純水および超純水は、蒸留水、イオン交換水、RO (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するためには、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、純水を使用することが経済的に好ましい。また、不純物の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により、コストメリットが高まる。

また、容器1に水を注入し、その水を $50 \sim 80^\circ\text{C}$ に加熱する工程を実施する。水の温度が 50°C 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ので、均一なモリブデン含有水溶液の調製が困難になる。一方、水温が 80°C を越えた場合には、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 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲であり、さらには $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 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。バインダーの材質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、焼結工程におい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 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 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。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 未満では、Mo粉が過小であり製造するの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、Mo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 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、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。

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。

図1に示すように、水2に、モリブデン粉末3、バインダー4を添加して、モリブデン水溶液6を調製するにあたり、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過ぎて密度のばらつきが大きな造粒粉になってしまう。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、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が投入される。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、スプレードライヤーに安定的に供給し難い。また、水量が1リットルを超えると水の量が多すぎて、安定的に供給し難い。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、安定的に供給する方法もある。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。

[0012] 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で水が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が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、水量を最終的な量の30～60%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を調整する方法も可能である。バインダーが水に完全に溶解したかを目視により確認し易くす

るためにも水を追加投入する方法は有効である。

[0013] 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%以上であり、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%以下であり、窒素量は7質量%以下であることが好ましい。

[0014] 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する工程を実施する。図2にスプレードライヤーによる造粒工程の一例を示す。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 6 の投入口であり、8 は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 への投入速度は、10～80 cc/分が好ましい。投入速度が 10 cc/分未満では投入量が少なすぎて量産性が悪い。一方、投入速度が 80 cc/分を超えると投入量が多すぎて得られる造粒粉の特性にばらつきが生じ易い。

[0015] 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。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。

ここで、造粒粉の平均粒径は、スプレードライヤーの回転板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)、造粒粉の平均粒径を B (μm) としたとき、その比の値 A/B を 50～700 の範囲内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、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。

[0016] 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。

こうして、 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±20%の範囲の平均粒径を有する造粒粉が効率的に得られる。例えば、目的とする造粒粉の平均粒径Bを50 μm としたとき、±50%とは $50 \times 0.5 = 25 \mu\text{m}$ であるから、平均粒径が25～75 μm の範囲内の造粒粉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粒の平均値を造粒粉の平均粒径とする。

[0017] また、造粒粉の平均粒径Bは20～150 μm であることが好ましい。造粒粉の平均粒径が20～150 μm 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5000～16000 rpmであることが好ましい。回転数Aが5000～16000 rpmの範囲であれば、効率的に回転板8上でモリブデン含有水溶液6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易くなる。

[0018] 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。スプレードライヤーの外壁内に150～300℃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のを防止することができる。

なお、上記熱風の供給温度が150℃未満では、水分の蒸発速度が遅くなる一方、300℃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大きくなる原因となる。

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100～500 Pa低い減圧雰囲気であることが好ましい。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。

[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 $\pm 50\%$ の範囲の平均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かけ密度が $1.3 \sim 3.0 \text{ g/cc}$ であることが好ましい。前述したように、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膜の特性の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。

また、モリブデン造粒粉の見かけ密度が 1.3 g/cc 未満であると、造粒粉中のモリブデン量が少なすぎて、その後の製品化における品質のばらつきが発生する原因となる。一方、見かけ密度が 3.0 g/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

ライヤーで造粒粉を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、J I S - Z - 2 5 0 4 に準拠した方法で実施するものとする。

[0020] また、得られた造粒粉は流動性が $50 \text{ sec} / 50 \text{ g}$ 以下であることが好ましい。流動性の測定も J I S - Z - 2 5 0 4 に準拠した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）かを示すものである。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行えるのである。つまりは、取扱い性の良い造粒粉であるということである。

また、流動性が良いということは、モリブデン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形状の一例を示す。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、 L_1 はモリブデン造粒粉の短径であり、 L_2 は長径である。アスペクト比は「長径 L_2 / 短径 L_1 」により求める。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、特に粒度分布の制御手段として、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、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方法もある。この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正確な制御が可能となる。また、篩分け工程により、過小な造粒粉を除去することも有効である。

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であれば、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。

この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、見か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、平均粒径を変えることにより、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。

[0022] (実施例)

(実施例1～7および比較例1)

モリブデン粉末（純度99.9%以上）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、水を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けたときは、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ったものを実施例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ったものを実施例6、カルボメキシメチルセルロース粉末を使ったものを実施例7とした。

一方、水の加熱温度が35℃とした点以外は実施例1と同様に処理して比較例1に係るモリブデン含有水溶液を調製した。

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に示す。

[0023] [表1]

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	PVA	3	純水	0.2リットル	50℃
実施例2	2kg×20回	3	PVA	8	純水	0.5リットル	60℃
実施例3	2kg×20回	5	PVA	10	純水	0.6リットル	65℃
実施例4	1kg×40回	6	PVA	15	純水	0.8リットル	70℃
実施例5	1kg×40回	8	PVA	20	純水	1.0リットル	80℃
実施例6	2kg×20回	3	PEG	9	純水	0.5リットル	60℃
実施例7	2kg×20回	3	CMC	9	水道水	0.6リットル	60℃
比較例1	2kg×20回	1	PVA		純水	0.5リットル	35℃

[0024] 比較例1のモリブデン含有水溶液は水の加熱温度が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、上記実施例1～7のモリブデン含有水溶液を用いて、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。

[0025]

[表2]

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 ($^{\circ}\text{C}$)	スプレッドライヤー 内の減圧 (大気圧 10^5Pa との差)
実施例1A	実施例1	30	15500	517	200	100Pa
実施例2A	実施例2	45	13500	300	230	200Pa
実施例2B	実施例2	85	8500	100	なし	300Pa
実施例3A	実施例3	100	7500	75	190	400Pa
実施例3B	実施例3	130	6500	50	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	50	12000	240	150	200Pa
実施例6A	実施例6	60	9000	150	200	200Pa
実施例7A	実施例7	60	11000	183	210	200Pa
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

[0026] 上記実施例1A～7Aおよび比較例2～3に係る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、見かけ密度、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、そこに写る各粒の最大径を求め100粒の平均値を平均粒径とした。アスペクト比は同様の拡大写真を使用して短径 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、見かけ密度および流動性はJIS-Z-2504に準拠した方法で測定した。また、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の比「(造粒粉の合計量/40kg)×100%」から算出した。

それらの測定算出結果を下記表3に示す。

[0027]

[表3]

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	28	1.5	2.6	10	92
実施例2A	49	1.3	2.0	8	95
実施例2B	90	1.3	1.5	27	88
実施例3A	97	1.2	2.4	5	97
実施例3B	138	1.4	2.3	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
実施例6A	68	1.3	2.1	5	98
実施例7A	55	1.4	2.0	4	98
比較例2	80	2.2	1.0	58	50
比較例3	11	2.4	1.2	45	60

[0028] 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ことが確認できた。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呈した。

符号の説明

- [0029] 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
 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

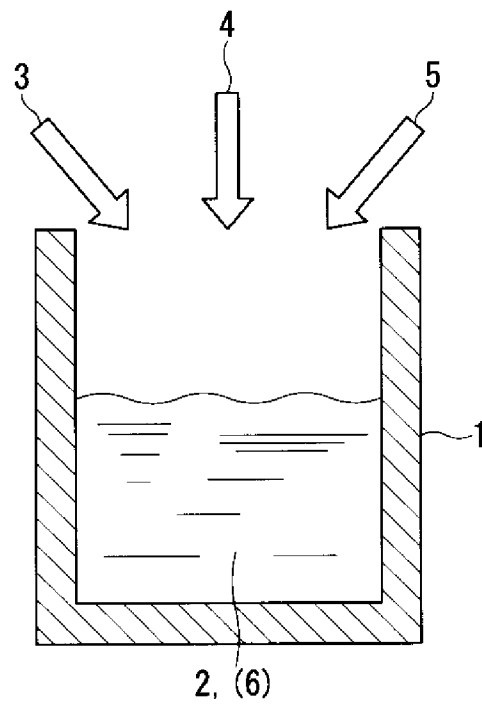
請求の範囲

- [請求項1] 容器に水を注入し、水を50～80℃に加熱する工程と、
加熱された水にバインダーを添加する工程と、
水を攪拌しながら平均粒径が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水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上記モリブデン含有水溶液を投入し、上記モリブデン含有水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] 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] モリブデン造粒粉の平均粒径Bが20～150 μ 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] 投入する前記モリブデン粉末の合計量を100体積部にしたときに、前記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

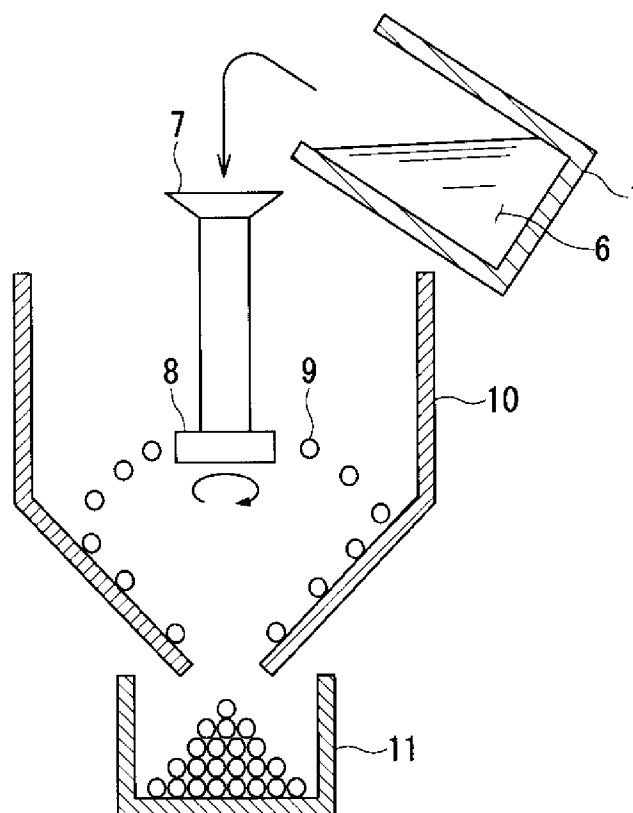
法。

- [請求項7] 得られるモリブデン造粒粉の見かけ密度が $1.3 \sim 3.0 \text{ g/cc}$ 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、 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 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中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 $1.3 \sim 3.0 \text{ g/cc}$ であることを特徴とするモリブデン造粒粉。
- [請求項13] 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12に記載のモリブデン造粒粉。
- [請求項14] 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 $3 \sim 20$ 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のいずれか1項に記載のモリブデン造粒粉。
- [請求項15] 前記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12または請求項14に記載のモリブデン造粒粉。

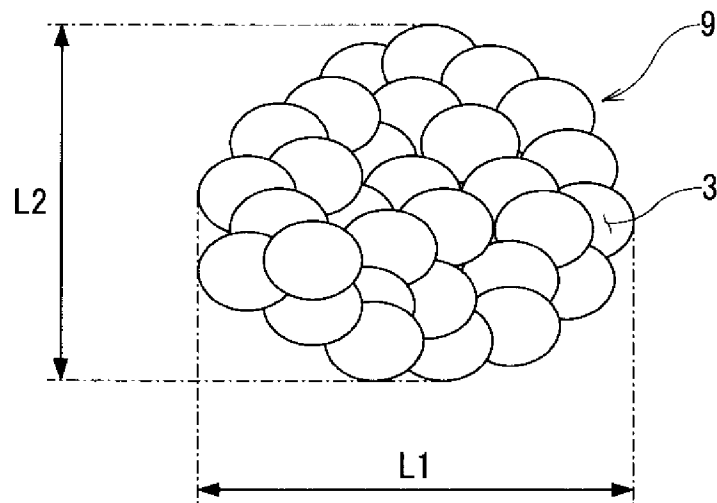
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/00(2006.01)i, B01J2/04(2006.01)i, B01J2/28(2006.01)i, B22F3/02(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, B22F3/02

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
11 June, 2012 (11.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057235

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

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, B22F3/02(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, B22F3/02

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 2 - 1 5 1 - 1 1
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 2 - 1 5 1 - 1 1

☒ 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 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 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

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

4 X

8 9 2 4

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 2 - 1 5 1 - 1 1
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 2 - 1 5 1 - 1 1
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 5
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 5