(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/169259 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 31/34 (2006.01)　*C04B 35/56* (2006.01)
B01J 2/04 (2006.01)　*C23C 4/10* (2006.01)
B01J 2/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057362

(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 2011-128723 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).

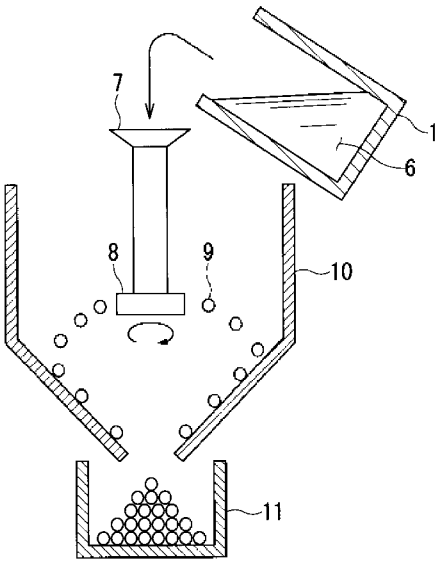
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/169259 A1

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

(54) 発明の名称 : 炭化モリブデン造粒粉の製造方法および炭化モリブデン造粒粉

［図2］



(57) **Abstract**: This method for producing a molybdenum carbide granulated powder is characterized by comprising: a step in which an organic solvent is injected into a container; a step in which polyvinyl butyral is added to the organic solvent as a binder; a step in which a solution containing molybdenum carbide is prepared by loading molybdenum carbide powder with an average particle size of 1 to 10 μm while stirring the organic solvent; and a step in which the solution containing molybdenum carbide is loaded in a spray dryer in which, when the rotation speed of a rotator of the spray dryer is regarded as A (rpm), and the average particle size of the granulated powder to be prepared is regarded as B (μm), A/B ranges from 50 to 700, and the solution containing molybdenum carbide is dispersed by the rotor, and then dried to prepare molybdenum carbide granulated powder having a prescribed average particle size. The abovementioned method enables a molybdenum carbide granulated powder having the intended average particle size to be efficiently produced.

(57) 要約:

[続葉有]

容器に有機溶媒を注入する工程と、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、有機溶媒を撹拌しながら平均粒径１～１０μmの炭化モリブデン粉末を投入することにより炭化モリブデン含有溶液を調製する工程と、スプレードライヤーの回転板の回転数をＡ（ｒｐｍ）とし、調製する造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときＡ／Ｂが５０～７００の範囲とするスプレードライヤーに炭化モリブデン含有溶液を投入し、上記回転板により炭化モリブデン含有溶液を分散させ、さらに乾燥して所定の平均粒径を有する炭化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炭化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炭化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 ：

炭化モリブデン造粒粉の製造方法および炭化モリブデン造粒粉

技術分野

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

背景技術

[0002] 炭化モリブデン（Mo_2C）は、融点が約２６８７℃と高く、硬度も高いことから耐熱材料や超硬材として様々な分野に用いられている。例えば、溶射用材料、超硬工具などの用途が挙げられる。溶射用材料は、炭化モリブデン粉末で供給する方法がある。また、超硬工具などは、焼結法によって製造する場合がある。

このように炭化モリブデンを使用する場合、（１）炭化モリブデンを粉末のまま使用する場合、（２）炭化モリブデンを焼結した焼結体として使用する場合、（３）圧延、鍛造、鋳造などにより板状に加工する場合、などが挙げられる。いずれの使用方法であっても、炭化モリブデン粉末を初期原料（出発材料）として用いることになる。

焼結法であれば、金型に炭化モリブデン粉末を充填することにより、複雑な形状を有する部品の作製も可能である。焼結法により、焼結体を作製する場合、炭化モリブデン粉末に対して造粒工程、成形工程、脱脂工程、焼結工程などが行われる。これまで焼結法では脱脂工程や焼結工程の改良を中心として進められてきた。

また、特開２００２－４０２６号公報（特許文献１）では、炭化モリブデン粉末を使った溶射用粉末が開示されている。溶射は燃焼フレーム炎に溶射用粉末を供給し、溶射用粉末を溶解して基材方向に飛ばすことにより、基材に被膜を行う方法である。

このように炭化モリブデンを使用した製品には、様々なものが実用化され

てきたが、いずれの場合においても、歩留まりの向上が図られないという問題が提起されていた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００２－４０２６号公報

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、炭化モリブデン粉末を初期原料として使用した製品の歩留ま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、そのために成形工程における充填密度や供給量のばらつきを生じ、製品歩留まりが低下する原因となることが判明した。また、溶射用粉末として炭化モリブデン造粒粉を使うには、燃焼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対応し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になされたものであり、炭化モリブデン製品（粉末または焼結体）の品質の安定化や歩留まりを向上させることが可能な炭化モリブデン造粒粉の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明に係る炭化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、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、有機溶媒を攪拌しながら平均粒径１～１０μｍの炭化モリブデン粉末を投入することにより炭化モリブデン含有溶液を調製する工程と、スプレードライヤーの回転板の回転数をＡ（ｒｐｍ）とし、調製する造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときＡ／Ｂが５０～７００の範囲とするスプレードライヤーに炭化モリブデン含有溶液を投入し、上記回転板により炭化モリブ

デン含有溶液を分散させ、さらに乾燥して所定の平均粒径を有する炭化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、炭化モリブデン粉末は、炭化モリブデン中の炭素量が１１．０～１１．３ｗｔ％であることが好ましい。

また、スプレードライヤー工程後の造粒粉を平均粒径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ことが好ましい。また、造粒粉の平均粒径Ｂが２０～１５０μｍであることが好ましい。また、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、投入する炭化モリブデン粉末の合計量を１００体積部にしたとき、バインダーの体積を３～２０体積部とすることが好ましい。また、得られる炭化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。また、炭化モリブデン含有溶液は、炭化モリブデン粉末量を１００質量部としたとき、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、前記スプレードライヤーは、１００～３００℃の熱風を供給しながら造粒粉の乾燥を行うことが好ましい。また、スプレードライヤーは大気圧以下の減圧雰囲気で造粒粉の乾燥を行うことが好ましい。また、得られた造粒粉は流動性が５０ｓｅｃ／５０ｇ以下であることが好ましい。

また、本発明の炭化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、炭化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、炭化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体積部であることが好ましい。また、流動性が５０ｓｅｃ／５０ｇ以下であることが好ましい。

発明の効果

［0006］ 本発明に係る製造方法において、有機溶媒を攪拌しながら炭化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を所定範囲に制御していることから、平均粒径、

見かけ密度および流動性が優れた炭化モリブデン造粒粉を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明方法において炭化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]本発明方法において、スプレードライヤーに炭化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]本発明に係る炭化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炭化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、有機溶媒を攪拌しながら平均粒径１～１０μｍの炭化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、モリブデン含有溶液を分散する回転板の回転数をＡ（ｒｐｍ）とし、造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときＡ／Ｂが５０～７００の範囲とするスプレードライヤーに炭化モリブデン含有溶液を投入する工程と、を有することを特徴とするものである。

図１に、炭化モリブデン含有溶液を調製する工程の一例を示した。図中、符号１は容器（炭化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は炭化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は炭化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、アルコールなどが挙げられる。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）を溶かし易いので好ましい。

また、容器１に有機溶媒を投入する。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℃を超えた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行う。バインダーの材質はポリビニルブチラール（ＰＶＢ：ｐｏｌｙｖｉｎｙｌ　ｂｕｔｙｒａｌ）を用いる。ポリビニルブチラールは、有機溶媒、特にエタノールに溶け易い。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１～１０μｍの炭化モリブデン粉末を投入することにより炭化モリブデン含有溶液を調製する工程を行う。炭化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ＦＳＳ法（フィッシャー法）により求めた値を平均粒径とする。炭化モリブデン粉末の平均粒径が１μｍ未満では、炭化モリブデン粉が小さすぎて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、炭化モリブデン粉末の平均粒径が１０μｍを超えると、一次粒径が大きすぎて造粒粉の特性を安定化させることが困難となる。そのため、炭化モリブデン粉末の平均粒径は１～１０μｍの範囲、さらには２～５μｍが好ましい。また、炭化モリブデン粉末を一度に大量の粉末を投入すると、炭化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、炭化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、溶け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場合、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炭化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、炭化モリブデン粉末を添加する順番であることが好ましい。

ここで、有機溶媒２に、炭化モリブデン粉末３、バインダー４を添加して、炭化モリブデン含有溶液６を調製するに際して、投入する炭化モリブデン

粉末の合計量を１００体積部にしたとき、バインダーの体積を３～２０体積部とすることが好ましい。

上記バインダーは炭化モリブデン造粒粉を形成する際に、炭化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、炭化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少なすぎて均一な造粒粉を得られない恐れがある。

一方、バインダーの添加量が２０体積部を超えて過大になると、炭化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炭化モリブデン粉末１００体積部に対し、３～２０体積部であり、さらには５～１５体積部であることが好ましい。

[0011] また、炭化モリブデン含有溶液は、炭化モリブデン粉末量を１００質量部としたとき、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、炭化モリブデン含有溶液の状態で投入される。このとき、炭化モリブデン粉末量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少なすぎて炭化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対する安定供給が困難になる。また、有機溶媒量が１リットルを超えると有機溶媒の量が過剰になり、安定供給し難い。なお、有機溶媒量が多いときは、攪拌しながら供給することにより安定供給する方法もある。このスプレードライヤーへの炭化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、バインダーおよび炭化モリブデン粉末を投入し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が２０リットル以上の大きな容積を有する容器を使用する場合、有機溶媒量を最終的な量の３０～６０％でバインダーおよび炭化モリブデン粉末と混合した後、残りの有機溶媒量７０～４０％を追加投入して炭化

モリブデン粉末と有機溶媒量と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、炭化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、炭化モリブデンの純度は、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。炭化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。

この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１０ｗｔｐｐｍ以下、Ａｌ（アルミニウム）は５０ｗｔｐｐｍ以下、Ｃａ（カルシウム）は３０ｗｔｐｐｍ以下、Ｍｇ（マグネシウム）は２０ｗｔｐｐｍ以下、Ｓｉ（ケイ素）は５０ｗｔｐｐｍ以下、Ｎｉ（ニッケル）は５０ｗｔｐｐｍ以下、Ｎａ（ナトリウム）は１０ｗｔｐｐｍ以下、Ｋ（カリウム）は２０ｗｔｐｐｍ以下、Ｐｂ（鉛）は７０ｗｔｐｐｍ以下、Ｂｉ（ビスマス）は７０ｗｔｐｐｍ以下、Ｃｄ（カドミウム）は７０ｗｔｐｐｍ以下、Ｃｕ（銅）は７０ｗｔｐｐｍ以下、Ｍｎ（マンガン）は２０ｗｔｐｐｍ以下、Ｓｎ（錫）は３０ｗｔｐｐｍ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は、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。

また、炭化モリブデン粉末は、炭化モリブデン中の炭素量が１１．０～１１．３質量％であることが好ましい。炭化モリブデンとしては、Mo_2CやＭｏＣなどモリブデンと炭素の原子比が異なる炭化物が存在する。溶射用粉末や超硬工具として使用する場合、炭化モリブデン中の炭素量が１１．０～１１．３質量％であると熱的に安定であり寿命が向上する。

また、炭化モリブデン粉末の調整方法としては、次の方法が挙げられる。まず、原料としてアンモニウムダイモリブデート（$(NH_4)_2 \cdot Mo_2O_7$）を用意し、水素雰囲気中で５００～８００℃で加熱してモリブデン酸化物粉末を得る。得られたモリブデン酸化物粉末を水素雰囲気中１０００～１２００℃で２～５時間加熱、還元して金属モリブデン粉末を得る。得られた金属モリブデン粉末に炭素を添加して、振動ミルなどを用いて均一混合した後、カーボン製ボート上に置いて水素雰囲気中９００～１２００℃で炭化して炭化モリブデン粉末を得ることができる。このとき、添加する炭素量を１１．０～１１．３質量％にすることが好ましい。また、添加する炭素としては、比重が１．６５～１．７０であり、水分が０．１％以下であり、平均粒度が１μｍ以下であるカーボンブラック粉末であることが好ましい。

[0013] 次に、得られた炭化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行う。図２にスプレードライヤー工程の一例を示した。図中、符号１は炭化モリブデン含有溶液を入れた容器であり、６は炭化モリブデン含有溶液であり、７は炭化モリブデン含有水溶液の投入口であり、８は炭化モリブデン含有水溶液６を分散する回転板であり、９は炭化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は炭化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炭化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少なすぎて量産性が悪い。一方、８０ｃｃ／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る。

[0014] 次に、投入されたモリブデン含有溶液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に炭化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を伝って炭化モリブデン造粒粉９の回収容器１１に集められる。

炭化モリブデン造粒粉の平均粒径は、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、比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。炭化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８に一定量ずつ弾かれ、弾かれた炭化モリブデン含有溶液６は表面張力により球状の造粒粉９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] 比Ａ／Ｂが５０未満の場合は、目的とする造粒粉の平均粒径Ｂに対して回転板の回転速度Ａ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未満である場合は、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。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に対して回転板の回転速度Ａ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。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％の範囲内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、±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、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、回転板上で炭化モリブデン含有溶液が効率的に分散されて弾かれ、目的とする平均粒径を有する造粒粉が得やすい。

[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造粒粉の乾燥を行うことが好ましい。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、バインダーによる炭化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炭化モリブデン造粒粉を製造することができる。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ぐことができる。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く、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の発生原因となる。

[0018] また、スプレードライヤーによる造粒粉の乾燥は、大気圧以下の減圧雰囲気で行うことが好ましい。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] 本発明に係る炭化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ことから、目的とする平均粒径に対し±５０％の範囲にある均一な造粒粉を得ることができる。

また、得られる炭化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炭化モリブデン造粒粉の平均粒径は拡大写真を使用して求めている。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、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、部分的な炭化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、製品のばらつきにつながる。

例えば、造粒粉を溶射用粉末として使用する場合、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炭化モリブデン粉末量にばらつきが生じ、結果として溶射Ｍｏ膜にばらつきが生じる原因となる。また、焼結体を作製する場合は、成形金型に挿入される炭化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] 炭化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炭化モリブデン量が過少となり、その後の製品化における品質のばらつきの原因となる。一方、見かけ密度が３．０ｇ／ｃｃを超えて過大であると炭化モリブデン粉末がぎっしりと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に準じた方法で行うものとする。

また、得られた造粒粉は流動性が５０ｓｅｃ／５０ｇ以下であることが好ましい。流動性の測定もＪＩＳ－Ｚ－２５０４に準じた方法で行うものとする。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５０ｓｅｃ／５０ｇ以下）と、製品化する際の成形金型への供給がスムーズに行えるのである。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に炭化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は炭化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炭化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、流動性が優れた炭化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、平均粒径、特に粒度分布の制御として、スプレードライヤー工程後の造粒粉を平均粒径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行う方法もある。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、さらに造粒粉の平均粒径の制御が可能となる。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。

[0022] 以上のように本発明に係る炭化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、流動性が優れた炭化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。

なお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炭化モリブデン造粒粉を使う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炭化モリブデン造粒粉を使う場合に、平均粒径、見かけ密度および流動性が優れた炭化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一化できる。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１ｍｍ以下の焼結体では造粒粉の平均粒径を５０μｍ、厚さ５ｍｍ程度の焼結体では造粒粉の平均粒径を１００μｍ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）

炭化モリブデン粉末（Mo_2C純度９９．９％以上）と、バインダーとして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、エタノールを入れ、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すべて溶解させた。ポリビニルブチラール粉末がすべて溶けたときは半透明の溶液となっていることが確認できた。その後、炭化モリブデン粉末を１～２ｋｇずつ、合計４０ｋｇ投入した。炭化モリブデン粉末の攪拌において、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て、実施例１～５用の炭化モリブデン含有溶液を調製した。

ここまでの炭化モリブデン含有溶液の調製工程の条件を下記表１に示す。

[0024] [表1]

試料No.	炭化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（炭化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（炭化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	1.7	PVB	3	ｴﾀﾉｰﾙ	0.2ﾘｯﾄﾙ	なし（室温）
実施例2	2kg×20回	3.5	PVB	8	ｴﾀﾉｰﾙ	0.5ﾘｯﾄﾙ	なし（室温）
実施例3	2kg×20回	4.9	PVB	10	ｴﾀﾉｰﾙ	0.6ﾘｯﾄﾙ	なし（室温）
実施例4	1kg×40回	6.5	PVB	15	ｴﾀﾉｰﾙ	0.8ﾘｯﾄﾙ	なし（室温）
実施例5	1kg×40回	7.4	PVB	20	ｴﾀﾉｰﾙ	1.0ﾘｯﾄﾙ	40℃

[0025] 次に、実施例１～５の炭化モリブデン含有溶液を用いて、スプレードライヤー工程を実施し、実施例１Ａ～５Ｂおよび比較例１～２に係る炭化モリブデン造粒粉を調製した。上記各スプレードライヤー工程の条件を下記表２に示す。

[0026]

[表2]

試料No.	炭化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	150Pa
実施例2A	実施例2	49	13500	276	230	220Pa
実施例2B	実施例2	90	8500	94	なし	360Pa
実施例3A	実施例3	110	7500	68	190	420Pa
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] 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炭化モリブデン造粒粉の平均粒径、アスペクト比、見かけ密度、流動性および歩留りを調査した。

なお各造粒粉の平均粒径は、得られた炭化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。また、見かけ密度および流動性はＪＩＳ－Ｚ－２５０４に規定された測定法に準拠して測定した。また、歩留りは、投入したモリブデン粉末４０ｋｇ量と炭化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	23	1.5	2.6	9	92
実施例2A	60	1.3	2.1	8	95
実施例2B	80	1.3	1.2	30	88
実施例3A	103	1.2	2.4	6	97
実施例3B	130	1.4	2.7	4	98
実施例4A	73	1.1	2.2	3	98
実施例5A	70	1.5	1.6	15	90
実施例5B	58	1.3	2.1	5	98
比較例1	89	2.2	1.0	58	50
比較例2	10	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、本実施例に係る炭化モリブデン造粒粉の製造方法により製造された炭化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、歩留ま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化した特性を示した。

符号の説明

[0030] １…容器（炭化モリブデン含有溶液を調製するための容器）

２…有機溶媒

３…炭化モリブデン粉末

４…バインダー

５…必要に応じて再度投入する有機溶媒

６…炭化モリブデン含有溶液

７…炭化モリブデン含有溶液の投入口

８…回転板

９…炭化モリブデン造粒粉

１０…スプレードライヤーの外壁

１１…炭化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、
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、
有機溶媒を攪拌しながら平均粒径１～１０μｍの炭化モリブデン粉末を投入することにより炭化モリブデン含有溶液を調製する工程と、
スプレードライヤーの回転板の回転数をＡ（ｒｐｍ）とし、調製する造粒粉の平均粒径をＢ（μｍ）としたときＡ／Ｂが５０～７００の範囲とするスプレードライヤーに炭化モリブデン含有溶液を投入し、上記回転板により炭化モリブデン含有溶液を分散させ、さらに乾燥して所定の平均粒径を有する炭化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炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項2] 前記炭化モリブデン粉末は、炭化モリブデン中の炭素量が１１．０～１１．３質量％であることを特徴とする請求項１記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項3] 前記スプレードライヤー工程完了後の造粒粉を、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ことを特徴とする請求項１または請求項２に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項4] 前記炭化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ないし請求項３のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項5] 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または請求項４のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項6] 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ないし請求項５のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項7] 前記容器に投入する炭化モリブデン粉末の合計量を１００体積部にし

たとき、バインダーの体積を３～２０体積部とすることを特徴とする請求項１ないし請求項６のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項8] 得られる炭化モリブデン造粒粉の見かけ密度が１．３～３．０ｇ／ｃｃであることを特徴とする請求項１ないし請求項７のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項9] 前記炭化モリブデン含有溶液は、炭化モリブデン粉末量を１００質量部としたとき、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ないし請求項８のいずれか１項に記載の炭化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、１００～３００℃の熱風を供給しながら造粒粉の乾燥を行うことを特徴とする請求項１ないし請求項９のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項11] 前記スプレードライヤーは大気圧以下の減圧雰囲気で造粒粉の乾燥を行うことを特徴とする請求項１ないし請求項１０のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項12] 得られた造粒粉は流動性が５０ｓｅｃ／５０ｇ以下であることを特徴とする請求項１ないし請求項１１のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉の製造方法。

[請求項13] 見かけ密度が１．３～３．０ｇ／ｃｃであることを特徴とする炭化モリブデン造粒粉。

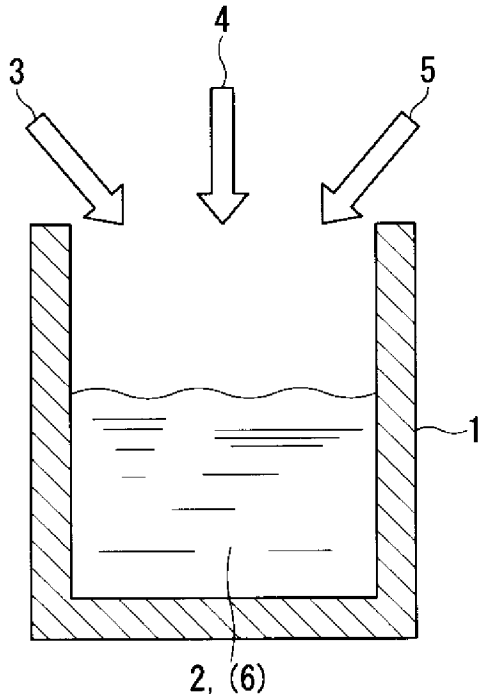
[請求項14] 前記炭化モリブデン造粒粉の平均粒径が２０～１５０μｍであること特徴とする請求項１３に記載の炭化モリブデン造粒粉。

[請求項15] 前記炭化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１３または請求項１４のいずれか１項に記載の炭化モリブデン造粒粉。

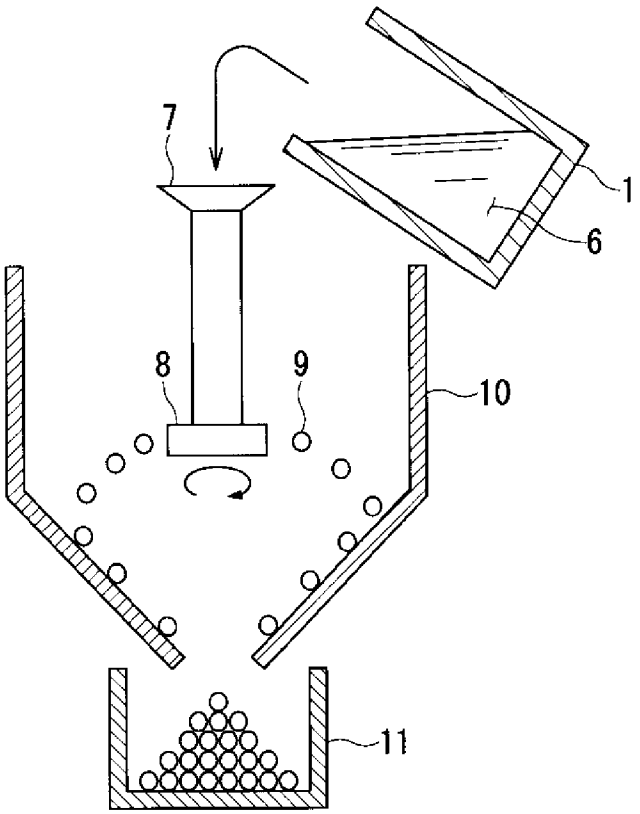
[請求項16] 前記炭化モリブデン粉末の流動性が５０ｓｅｃ／５０ｇ以下であることを特徴とする請求項１３ないし請求項１５のいずれか１項に記載の

モリブデン造粒粉。

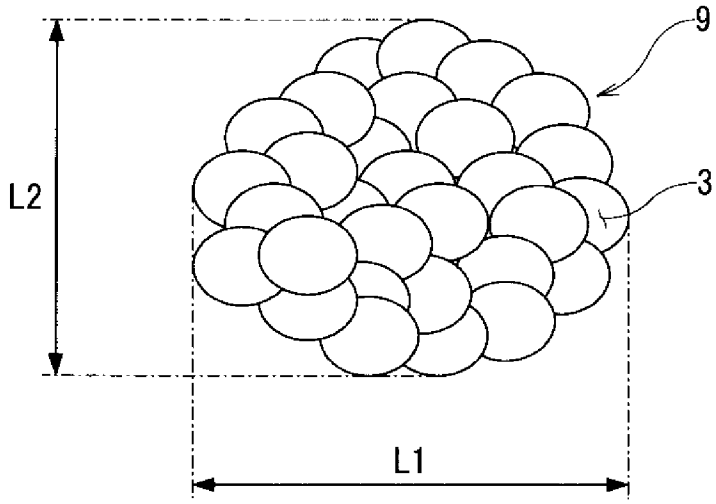
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/057362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B31/34(2006.01)i, *B01J2/04*(2006.01)i, *B01J2/28*(2006.01)i, *C04B35/56*(2006.01)i, *C23C4/10*(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)
C01B31/34, B01J2/04, B01J2/28, C04B35/56, C23C4/10

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)
JSTPlus(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-519018 A (Cerbide), 30 June 2005 (30.06.2005), claim 12 & US 2003/0084752 A1 & US 2007/0235908 A1 & EP 1451103 A2 & EP 2275386 A1 & WO 2003/074744 A2	1-16
A	JP 6-321520 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November 1994 (22.11.1994), claim 3; paragraphs [0007], [0011] & EP 601594 A1	1-16

☐ 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
14 June, 2012 (14.06.12)	26 June, 2012 (26.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５７３６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/34(2006.01)i, B01J2/04(2006.01)i, B01J2/28(2006.01)i, C04B35/56(2006.01)i, C23C4/10(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/34, B01J2/04, B01J2/28, C04B35/56, C23C4/10

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）

JSTPlus(JDreamII)

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
A	JP 2005-519018 A (サーバイド) 2005.06.30, 請求項12 & US 2003/0084752 A1 & US 2007/0235908 A1 & EP 1451103 A2 & EP 2275386 A1 & WO 2003/074744 A2	1－16
A	JP 6-321520 A (旭硝子株式会社) 1994.11.22, 請求項3,【0007】,【0011】& EP 601594 A1	1－16

☐　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
１４．０６．２０１２	２６．０６．２０１２

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）　４Ｇ　３１２９
西山　義之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６