

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6465284号
(P6465284)

(45) 発行日 平成31年2月6日(2019.2.6)

(24) 登録日 平成31年1月18日(2019.1.18)

(51) Int.Cl.			F I		
B 2 8 B	3/00	(2006.01)	B 2 8 B	3/00	1 0 2
C 0 4 B	35/645	(2006.01)	C 0 4 B	35/645	5 0 0
C 0 4 B	35/495	(2006.01)	C 0 4 B	35/495	
G 2 1 G	4/08	(2006.01)	G 2 1 G	4/08	T
B 3 0 B	5/02	(2006.01)	B 3 0 B	5/02	A

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2014-247586 (P2014-247586)
 (22) 出願日 平成26年12月8日(2014.12.8)
 (65) 公開番号 特開2016-108188 (P2016-108188A)
 (43) 公開日 平成28年6月20日(2016.6.20)
 審査請求日 平成29年12月4日(2017.12.4)

(73) 特許権者 505374783
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
 1

(73) 特許権者 591160512
 金属技研株式会社
 東京都中野区本町1-32-2

(74) 代理人 110001922
 特許業務法人 日峯国際特許事務所

(72) 発明者 木村 明博
 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
 独立行政法人日本原
 子力研究開発機構 大洗研究開発センター
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三酸化モリブデンペレットの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料である三酸化モリブデン(MoO₃)粉末をプレス機により圧縮成形してペレット化する工程、複数個の前記ペレットを、同一のカプセルに封入した後、熱間等方圧加圧装置を用いて焼結する工程、焼結された複数個の前記ペレットを前記カプセルから取り出す工程から成る三酸化モリブデンペレットの製造方法において、前記熱間等方圧加圧装置におけるペレット焼結圧力が50MPa~190MPaの範囲にあって、ペレット焼結温度が300~600の範囲にあることを特徴とする三酸化モリブデンペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、がん、心筋梗塞、脳卒中をはじめとする疾病の画像診断において欠かせない放射性同位元素であるテクネチウム 99m(^{99m}Tc)を製造する工程の前段階として、その親核種である放射性モリブデン(⁹⁹Mo)を放射化法で製造するために必要な三酸化モリブデン(MoO₃)のペレットを製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

画像診断に使用される^{99m}Tcの親核種である⁹⁹Mo(半減期67時間)の製造方法として、ウラン-235の核分裂を利用する方法がある((n, f)法)。しかし、この方法では、濃縮ウ

ランを原料とし、容器ごと試験研究炉で照射を行うため、同時に他の放射性同位体も大量に発生することとなり、煩雑な分離工程が必要となるだけでなく、放射性廃棄物の処理が加わることから製造コストが高価である。そこで、 ^{99}Mo の別の製造方法として、天然に存在する ^{98}Mo を原料として、中性子照射により ^{99}Mo を生成する方法が考えられている((n,)法)。しかし、この方法では、 ^{99}Mo の生成量を増大させると共に、得られる $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の放射能濃度を高くすることが求められる。このため、高密度の MoO_3 ペレットを照射ターゲットとして使用する必要がある。

【0003】

本発明は、この高密度の MoO_3 ペレットの製造方法に係るものであるが、最終的に画像診断に使用される $^{99\text{m}}\text{Tc}$ は、高密度 MoO_3 ペレットを製造した後、中性子を照射し、その後、 MoO_3 ペレットを水酸化ナトリウム(NaOH)で溶解させ、その溶液から $^{99\text{m}}\text{Tc}$ を抽出することによって得られる。本発明が関係している高密度の MoO_3 ペレットの製造方法としては、現在、放電プラズマ焼結法(SPS法)を用いたものが唯一の製造方法として着目されている(特許文献1等を参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開 2010-175409 号公報

【特許文献2】特開 2013-127446 号公報

【特許文献3】特開 2013-035714 号公報

【特許文献4】特開 2008-102078 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】岡根章五、山林尚道、他、「(n,)法による ^{99}Mo の大量製造」

【非特許文献2】A. Kimura, Y. Sato, et al., "Development of High Density MoO_3 Pellets for Production of ^{99}Mo Medical Isotope", 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Osaka, Japan, 2010.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したように、放電プラズマ焼結法(SPS法)で製造した MoO_3 ペレットは約95%と高い焼結密度を有するものの、この方法は、以下のような問題点を有しており、さらなる改良が必要である。

(1) 1つ1つダイスに粉末を充填し焼結を行うことから、大量生産に不向きである。

(2) MoO_3 粉末の特性により製造条件が大きく変わり、条件設定が困難である。

(3) 水酸化ナトリウム(NaOH)で溶解した際、溶液中に不溶性残渣が多い。

(4) 放射性廃棄物を低減することが困難である。

【0007】

本発明の目的は、(n,)法による ^{99}Mo 製造の実用化を図るため、極めて簡単な方法で上述の4つの課題を克服できる、新たな MoO_3 ペレットの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、高密度を有する MoO_3 ペレットの新たな製造方法として、従来から金属の接合や粉体の焼結などに使用されている熱間等方圧加圧法(HIP法)に着目し、大量製造性を確立するとともに、製造条件を粉末の特性による焼結条件の大きな変更のない製造方法を確立するに至った。

【0009】

具体的には、本発明に係る MoO_3 ペレットの製造方法は、原料である MoO_3 粉末を圧縮成形してペレット化し、複数個の前記ペレットを、同一のカプセルに封入した後、熱間等方圧加圧装置を用いて焼結し、焼結された前記ペレットを前記カプセルから取り出す工程から

10

20

30

40

50

成る。カプセルリングによって複数個の圧縮成形したペレットを同時に熱間等方圧加圧することができるので、大量の MoO_3 ペレットを製造することができる。

【0010】

さらに詳細には、上述の製造方法において、前記熱間等方圧加圧装置におけるペレット焼結圧力が50MPa~190MPaの範囲にあって、ペレット焼結温度が300 ~600 の範囲にある。後述するように、例えば、ペレット焼結圧力が190MPaで、ペレット焼結温度が300 ~600 の範囲にある場合、常に95%T.D.以上の高い焼結密度が得られる。

【発明の効果】

【0011】

本発明に係る MoO_3 ペレットの製造方法によれば、短時間で大量の高密度 MoO_3 ペレットを製造（具体的には、1回の焼結作業で例えば数十~数百個の高密度 MoO_3 ペレットを製造）することが可能であり、結果的にさまざまな疾病の画像診断において欠かせない放射性同位元素である $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 溶液を大量に製造することができるようになる。

10

【0012】

また、本発明では、(n,)法の採用に加え、HIP法を用いているので、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 製造工程の最終段階で MoO_3 ペレットをNaOHで溶解した際、溶液中に不溶性残渣がほとんど残らない上に、治具等の放射性廃棄物を最小限に留めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】熱間等方圧加圧法(HIP法)に用いるHIP装置の概略図。

20

【図2】本発明に係る高密度 MoO_3 ペレットの製造方法のプロセスの概要説明図。

【図3】HIP処理の前処理であるカプセルリング方法の一例を示す図。

【図4】HIP法による MoO_3 ペレット焼結条件の一例を示す図。

【図5A】試作した MoO_3 ペレットの焼結特性(温度 密度)を示すグラフ。

【図5B】試作した MoO_3 ペレットの焼結特性(圧力 密度)を示すグラフ。

【図6】試作した MoO_3 ペレットの破面部のSEM観察写真。

【図7】試作した MoO_3 ペレットのX線回折結果を示す図。

【図8】試作した MoO_3 ペレットの不純物分析結果を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0014】

30

本願発明の理解を助けるため、初めに MoO_3 ペレットの製造に使用する熱間等方圧加圧法(HIP法)について説明する。HIP法とは、アルゴンガスなどのガスを圧力媒体とし、高い圧力と温度の相乗効果を利用して、金属の接合及び粉体の焼結を行う方法である。この方法を実施するためのHIP装置の概略を図1に示す。この装置は、処理品を試料台上に載せ、圧力容器内にアルゴンガスを充填した後、処理品の周囲に設置されたヒーターで加熱することにより、高温高圧環境を作り出し、金属の接合、金属やセラミックスの空孔の除去、粉体の焼結を行うように構成されている。

【0015】

次に、図2を参照して、本発明に係る高密度 MoO_3 ペレットの製造方法について説明する。図2は、本発明に係る高密度 MoO_3 ペレットの製造方法のプロセスの概要を示す模式図である。最初に、原料である MoO_3 粉末をプレス機により圧縮成形して成形品とする。その後でカプセルを用いてカプセルリング(封止)を行い、先に示した手順に従ってHIP装置によって焼結させる。焼結後、カプセルを取り除く脱カプセルを行い、成形した高密度 MoO_3 ペレットを得る。

40

【0016】

図3に、HIP処理の前処理であるカプセルリング方法の一例を示した。本発明に係る製造方法は、HIP処理の前処理であるカプセルリング方法の一つの特徴を有する。本発明の製造方法では、カプセル材を溶接により円筒型に製作する。円筒型カプセル内へペレットを詰め、両端を溶接により封止することでカプセルリングする。カプセルは、容器として封止することができれば使用可能なため、薄い材料でも良く、色々な形状とすることが可能であ

50

る。またカプセルの材料として、高融点材料など MoO_3 と反応性の低い材料、例えばSUS304を用いることで、焼結体との反応も抑えることが可能となる。

【0017】

本発明で採用するカプセリング方法の特色は、数十個のペレットを一度にカプセリングすることにより、大量製造することが可能になることである。従来の工法であるSPS法は、1時間程度の処理で1個の高密度 MoO_3 ペレットしか得られないが、HIP法と本発明で採用するカプセリング法を適用することで、数時間の処理で数百個の高密度 MoO_3 ペレットを得ることが可能となる。

【0018】

またSPS法では、焼結後高密度 MoO_3 ペレットに治具(ダイス等)であるカーボンの張切付きが起こるため、治具の交換を焼結体約10個ごとに行なう必要があり、放射性廃棄物が増える。一方、HIP法は、カプセルを廃棄する必要があるものの、カプセルは0.05mm~3mm程度と薄く、少量である。また廃棄されるカプセルは、ペレット数十個の製作に対して1つであるため、このようなカプセリング方法を適用することで、SPS法と比較して放射性廃棄物の低減が可能となる。

【0019】

さらにまた、HIP法では、バインダーなどを使用せず焼結することが可能であるとともに、カプセル材に反応性の低い材料を選定することで、不純物の少ない高密度 MoO_3 ペレットの製作が可能である。

【実施例】

【0020】

以下、図4乃至図6を参照して、本発明の一実施例について説明する。

【0021】

本実施例では、HIP法において、アルゴンガスを圧力媒体とし、予め固形化した MoO_3 圧粉体を高温高圧環境で焼結し、所定の高密度の MoO_3 ペレットを得た。図4に、 $20 \times 10\text{mm}$ MoO_3 HIP焼結条件の一例を示す。HIP法では、ガスを圧力媒体として圧力をかけるため、ガスの出入りのないカプセルで処理品を覆う。カプセルで MoO_3 圧粉体を覆い真空封止した後、HIP装置で高温・高圧下にて焼結する。

【0022】

このようにして焼結作製した MoO_3 ペレットの焼結特性を図5Aと図5Bに示す。図5Aのグラフは、焼結圧力を190MPaで一定としたときの、焼結温度()と焼結密度(%T.D.)の関係を示し、図5Bのグラフは、焼結温度を500 で一定としたときの、焼結圧力(MPa)と焼結密度(%T.D.)の関係を示す。図5Aは、250、300、400、500、550、600の各温度での焼結密度を示している。

【0023】

HIP圧力190MPaにおいて、250 で焼結密度が83.6%T.D.、300 で焼結密度が96.4%T.D.、400 で焼結密度が98.0%T.D.、500 で焼結密度が98.5%T.D.、550 で焼結密度が98.8%T.D.、600 で焼結密度が98.3%T.D.を示し、550 で最大の焼結密度となった。図5Aのグラフから、焼結温度300 以上において、高密度(焼結密度95%T.D.以上)の MoO_3 ペレットが得られることがわかった。なお、後述する、各焼結温度における MoO_3 ペレット破面部の走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果から焼結温度600 が上限温度であることから、焼結温度は300 ~600 の範囲が効果的であることがわかった。

【0024】

また、図5Bのグラフは、焼結温度500 のときの焼結圧力(MPa)と焼結密度(%T.D.)の関係を示している。このグラフは一例であって、図5Aのグラフとの関係で焼結温度が300 以上ではほぼ同様の傾向が見られることがわかる。図5A及び図5Bのグラフから、焼結圧力による依存性は少なく、焼結温度が300 以上の場合には95%T.D.よりも大きな焼結密度が得られることがわかる。よって、HIP装置においては、ペレット焼結温度が300 ~600 の範囲にあれば、高密度 MoO_3 ペレットを得られることがわかった。

【0025】

10

20

30

40

50

次に、試作した MoO_3 ペレットについて、走査型電子顕微鏡(SEM)及びX線回折装置を用いて、 MoO_3 ペレットの結晶粒径の観察及び結晶構造を調べた結果について説明する。結晶粒径は、 MoO_3 ペレットを適当なサイズに破碎後、平らな欠片を選出し、真空蒸着器により炭素蒸着を行い、観察した。結晶構造は、平らな MoO_3 ペレット面をX線回折用試料ホルダーに取り付けて、測定した。

【0026】

MoO_3 ペレットのSEM観察結果を図6に示す。この結果、焼結温度が500では、粒成長は小さく、焼結温度が高温になるとともに MoO_3 ペレットの粒子径が成長していることが観察された。また、600の焼結温度では針状組織が一部生成されていた。したがって、焼結温度が600を超えると好ましくなく、600以内が望ましい。また、走査型電子顕微鏡(SEM)に付随している電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)を用いて MoO_3 ペレットの定性分析を行い、観測された元素は主に酸素(O)とMoであった。

10

【0027】

始発粉末及び試作した MoO_3 ペレットのX線回折結果を図7に示す。この結果、全ての焼結条件で MoO_3 に関連するピークであり、始発粉末とのピーク位置との相違も観察されなかった。

【0028】

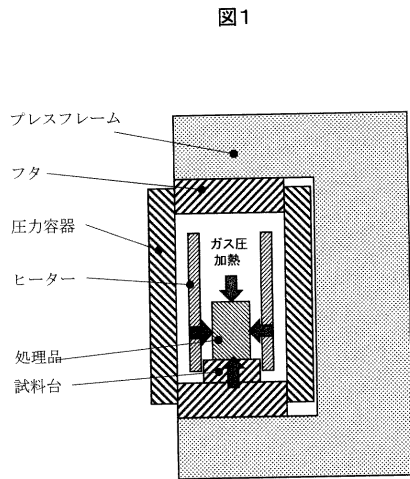
また、試作した MoO_3 ペレットの6M-NaOHへの溶解試験を行ったところ、SPS法で製作した MoO_3 ペレットと同様な溶解特性が得られた。なお、Mo溶液は一部黒色になったため、これを改善する方法として、製作した MoO_3 ペレットの酸化処理工程や溶解時に過酸化水素水を添加したところ、無色透明なMo溶解液を得ることができた。

20

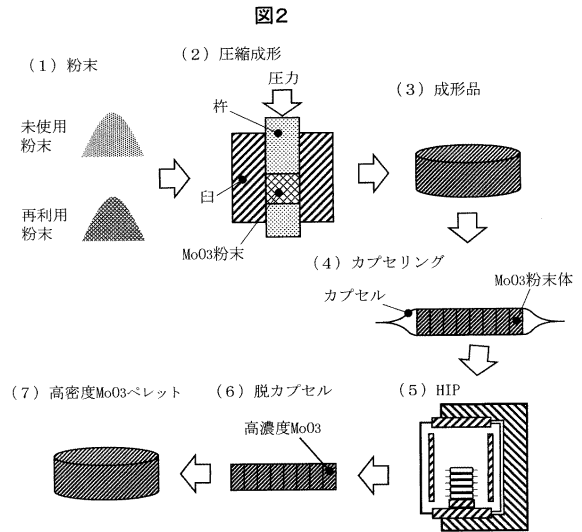
【0029】

また、本発明では MoO_3 ペレットを熱間等方圧加圧法(HIP法)によって焼結しているが、HIP法ではバインダーなどを使用せず焼結することができ、さらにカプセル材として三酸化モリブデンとの反応性が低い材料を選択採用することによって、不純物の少ない高密度 MoO_3 ペレットを製作することができる。図8に試作した MoO_3 ペレットの不純物分析結果を示す。

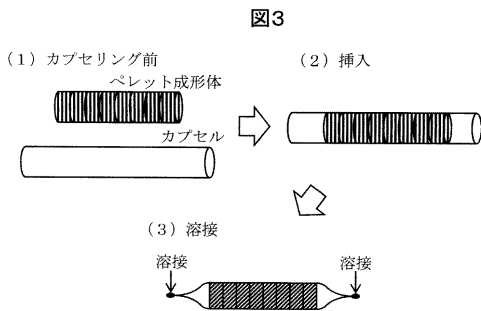
【 図 1 】



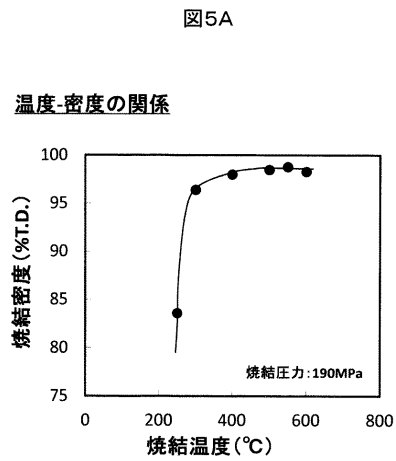
【 図 2 】



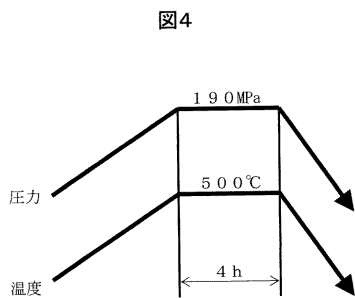
【 図 3 】



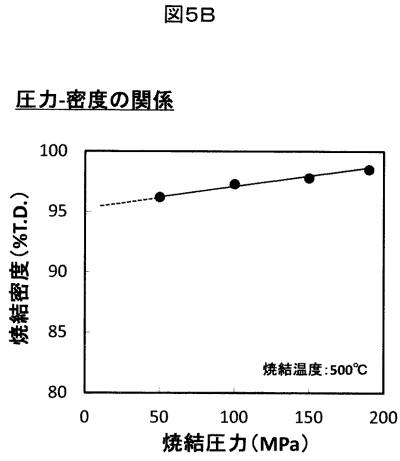
【 図 5 A 】



【 図 4 】



【 図 5 B 】



【 図 6 】

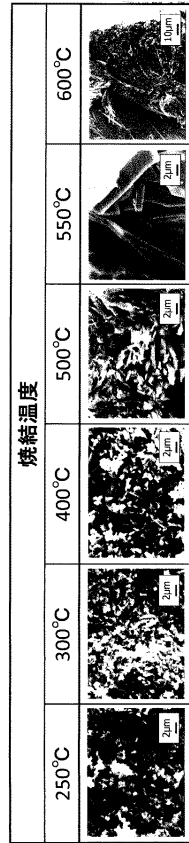
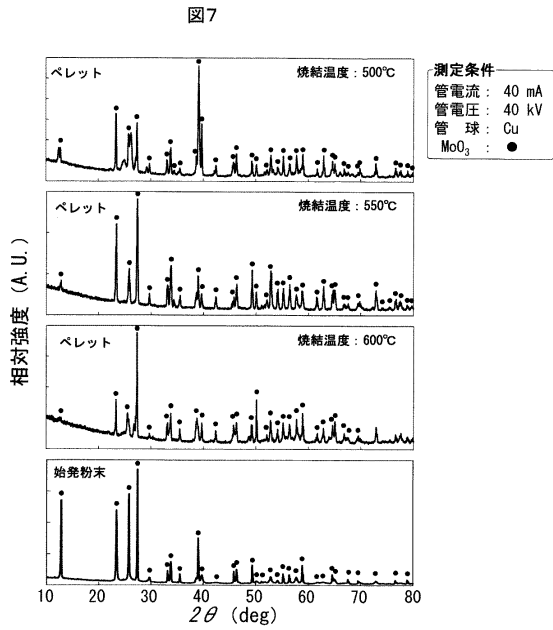


図6

【 図 7 】



【 図 8 】

図8

不純物元素	Na	K	MgO	CaO	W	Fe
始発粉末	<0.0005	<0.0005	<0.0001	<0.0001	0.002	0.0001
MoO ₃ ペレット (焼結温度: 250°C)	<0.0005	<0.0005	0.0002	0.0003	0.001	0.0002
MoO ₃ ペレット (焼結温度: 500°C)	<0.0005	<0.0005	0.0001	0.0002	0.001	0.0023
不純物元素		Al ₂ O ₃	Si	Pb	S	
始発粉末	0.0001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	
MoO ₃ ペレット (焼結温度: 250°C)	0.0001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	
MoO ₃ ペレット (焼結温度: 500°C)	0.0001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	

 フロントページの続き

- (72)発明者 西方 香緒里
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 土谷 邦彦
茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
機構 大洗研究開発センター内
独立行政法人日本原子力研究開発
- (72)発明者 石 崎 博之
東京都中野区本町1-32-2
金属技研株式会社内
- (72)発明者 新倉 高一
東京都中野区本町1-32-2
金属技研株式会社内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 特開2013-127446(JP,A)
特開平04-099207(JP,A)
特開2010-175409(JP,A)
特開2005-133197(JP,A)
国際公開第2012/043227(WO,A1)
特開昭55-22102(JP,A)
化学大辞典3,1963年9月15日,縮刷版,P.942-943
CHOI.JU et.al., The Process of Bubble Formation in the Hot Isostatic Pressing Treated, Deformed Molybdenum Wire, Metallurgical Transactions A, 1990年4月, Vol.21a, P.919-920

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B28B 3/00
C04B 35/00-35/84
G21G 1/00, 4/08
C01G 31/02