日本新金属(株)におけるタングステン とモリブデンの製造*

土 井 博 司¹

Production of Tungsten and Molybdenum at Japan New Metals Co., Ltd.

by Hiroshi DOI

JNM was established in 1963, as a joint venture between Mitsubishi Materials and Awamura Mining. Over the last 30 years, JNM has made significant development in product techniques and production facilities for its range of Tungsten and Molybdenum.

Tungsten metal and carbide powders production in JNM has increased from 70 and 50 tonnes per month in 1981 to 220 and 200 tonnes in 1992, respectively by installing large fully automatic reduction furnaces designed and built in-house, and various types of carburizing furnaces for special use.

Our other products of Tungsten and Molybdenum and their main use are following. Trioxides for pigments, catalysts, electronics components. Ammonium parasalts and metasalt for catalysts. Hetero polyc acid and their salts for catalysts. High purity products for electronics components. Borides and Silicides for advanced ceramics. Carbide solid solution powders for hard metal. "Hardlett" powders for hard facing.

1. は じ め に

日本新金属(株)は、昭和38年4月、当時の三菱金属(株)(現三菱マテリアル(株))と(株)栗村鉱業所との共同出資により、栗村鉱業所のタングステン精錬工場を母体に設立され、本年で30周年を迎えた。その間、タングステン、モリブデンの精錬および金属粉や種々の化合物の開発、製造を主業としてきたが、精錬工程や製品の内容には、大きな変革を遂げてきている。

最も大きな変化は、原鉱石の事情による原料問題である。モリブデン関係では、鉱石である輝水鉛鉱(MoS_2)の酸化焙焼が、排ガス SO_2 の公害規制で国内処理が困難となり、酸化モリブデンなどの中間物を原料として使用するようになった。タングステン関係では、最大の埋蔵量を有する中国が、急速に採鉱量を増加させるに伴い、タングステン鉱石の価格が1/3～1/4に暴落、世界中で鉱山の縮小、休山、閉山が相次ぎ、加えて中国における精錬が拡大するに及んで低価格の中間品の輸出が増加、国内外共鉱石からの処理は減少一途となり、タングステン酸カルシウムやパラタングステン酸アンモニウムなど中間品を主原料とするようになってきている。

製造する製品については、世の中の技術革新に伴う需要分野の変化に従い、製品品種や生産量に大きな変化が起きている。生産量が大きく減少した分野は特殊鋼関係で、高品位鉱石や粗酸化物の直接使用が可能となったため、溶解冶金用タングステン、モリ

ブデン系製品は極端に減少した。一方、超硬合金の用途拡大に伴う需要増加により、炭化タングステン粉の生産増加が大きく、そのためのタングステン粉に加えて、電子材料のメタライズ用などの金属粉末の需要も増加、還元量が急増した。製品の品種では、タングステン系の表面硬装用素材や、ファインセラミックス分野の一端として、タングステン、モリブデンのホウ化物粉末やケイ化物粉末を開発、また、化成品では触媒用のメタタングステン酸アンモニウムや、種々のヘテロポリ酸を生産品目に加え、軌道に乗せてきている。

このように、タングステン、モリブデン関係の環境は、近年急激な変化を見せ、当社においても、タングステン、モリブデンの精錬からファインケミカルズやファインセラミックスの製造に変革してきており、本稿では、当社のタングステン、モリブデンの製品全般について、製造法、品質、用途などの概要を報告する。

2. タングステン系精錬および製造工程概要

図1に、タングステンの精錬工程およびタングステン粉などの製造工程の概要を示した。

タングステンの主な鉱石は、鉄マンガン重石(Wolframite: $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$)と灰重石(Scheelite: CaWO_4)で、地球上の比較的広い範囲に分布し、国内においても山口、兵庫、京都、茨城などの各県に埋蔵されている。しかし前述のように、中国の採鉱量の増加およびタングステン精錬の拡大により、世界中において精錬の縮小または停止を余儀なくされている。当社においては、図1に示した精錬工程の設備を保有しているが、タングステン鉱石の処理は灰重石の10数t/月程度に減少、将来的には各種製造

* 1993年5月19日受付 9月7日受理

1. 日本新金属(株)常務取締役

キーワード: タングステン, モリブデン

図1 タングステン系製造工程図

工程からの回収品のリサイクル処理のみになるものと思われる。

当社におけるタングステンの精錬は、図1における高品位灰重石、各工程の回収品のアルカリによる抽出およびタングステン酸カルシウムから始まる。灰重石やタングステン酸カルシウムは濃塩酸により加熱分解、生成したタングステン酸を十分に洗浄する。

得られたタングステン酸は、アンモニア溶液に溶解、微量の固体不純物を精密ろ過後、加熱濃縮してパラタングステン酸アンモニウムを晶出させる。

このパラタングステン酸アンモニウムは、不純物の少ない純化された結晶として回収され、各種タングステン系化合物や製品の主要原料として用いられる。当社におけるパラタングステン酸アン

表1 アンモニウム塩製品品種

パラタングステン酸アンモニウム

記号	化学成分%					包装kg
	WO ₃	Ig. loss	N.V.R.	Fe	Mo	
APW	88~90	10~12	0.010以下	0.005以下	0.010以下	25

パラモリブデン酸アンモニウム

記号	化学成分%					包装kg
	MoO ₃	N.V.R.	Fe	Cu	S	
APMo	81.0以上	0.010以下	0.005以下	0.005以下	0.005以下	25

図2 モリブデン系製造工程図

モニウムの取扱量は、過去最大で300 t/月に達し、そのうち一部は触媒用、顔料用、電子管材料用などに外販（表1 製品規格参照）しているが、大部分はタングステン粉、炭化タングステン粉のほか、種々の化成品や無機材料の製造の原料として消費しており、詳細は各製品の項目にて述べる。

3. モリブデン系精錬および製造工程概要

図2に、モリブデンの精製工程および製造工程の概要を示した。モリブデンの主要鉱石は輝水鉛鉱（Molybdenite = MoS₂）であり、単独あるいは銅鉱石に随伴して産出するが、主産地はアメリカ、カナダ、ソ連、中国、チリーなど比較的偏在している。前記のように、国内における鉱石の酸化焙焼は不可能となり、現在では、産出地で焙焼された粗酸化モリブデンを主原料としている。

図2の工程において、粗酸化モリブデンは硝酸にて処理、銅などの不純物を溶解除去と同時に低級酸化モリブデンの完全酸化を行い、十分に水洗した後アンモニア溶液に溶解する。不純物をろ過後、加熱濃縮してパラモリブデン酸アンモニウムを晶出させる。

かくして得られたパラモリブデン酸アンモニウムは、純度も高く種々のモリブデン系化合物や製品の重要な原料として用いられる。当社では、表1に示した品質で顔料用、触媒用、線棒用などの用途に外販する他、大部分はモリブデンなどの無機材料や化成品の原料として使用しており、以下各製品の項目において述べる。

4. 酸化物および金属粉末

4.1 酸化物

タングステンおよびモリブデンの酸化物には、WO₂、W₄O₁₁やMoO₂などの低級酸化物も存在するが、当社ではパラタングステン酸アンモニウムおよびパラモリブデン酸アンモニウムを熱分解した三酸化タングステン（WO₃）および三酸化モリブ

表2 酸化物製品品種

三酸化タングステン

記 号	化 学 成 分 %				包装 kg
	WO ₃	N.V.R.	Fe	Mo	
WO ₃ -4	99.9以上	0.02以下	0.005以下	0.010以下	25
WO ₃ -3	98.0以上	1.5 以下	0.3 以下	—	25

三酸化モリブデン

記 号	化 学 成 分 %				包装 kg
	MoO ₃	N.V.R.	Fe	Cu	
MoO ₃	99.5以上	0.05以下	0.03以下	0.01以下	25

表3 金属粉末製品品種

タングステン粉 (JIS H 2116 許可番号 第564021号)

記 号	粒 度 μ m	化 学 成 分 %			包装 kg
		W	N. V. R.	O	
W-H	0.45~0.59	99.9以上	0.010以下	0.80以下	25
W-1	0.60~0.99	99.9以上	0.010以下	0.60以下	50
W-2	1.00~1.49	99.9以上	0.010以下	0.30以下	50
W-3	1.50~1.99	99.9以上	0.010以下	0.15以下	50
W-4	2.00~3.99	99.9以上	0.010以下	0.10以下	50
W-5	4.00~7.99	99.9以上	0.010以下	0.10以下	50
W-6	8.0 ~15.9				

モリブデン粉

記 号	粒 度 μ m	化 学 成 分 %				包装 kg
		Mo	N.V.R.	Fe	O	
Mo-H	0.5~0.9	99.8以上	0.10以下	0.05以下	0.80以下	10 又は 25
Mo-1	1.0~1.7	99.9以上	0.08以下	0.07以下	0.50以下	25
Mo-3	2.5~3.5	99.9以上	0.08以下	0.07以下	0.30以下	25
Mo-5	4.5~5.5	99.9以上	0.08以下	0.07以下	0.30以下	25

デン (MoO₃) を製造している。これらは、大部分金属粉末などの原料として消費しているが、表2の製品規格にて外販も行っている。表2の中で、WO₃-4の品種は、上記の熱分解品であり、WO₃-3はタングステン酸カルシウムの酸分解によって得られるタングステン酸の熱分解品である。

三酸化タングステンやモリブデンとしての用途は、顔料用、触媒用、各種化成品用に用いられるが、三酸化タングستنは更に光学レンズの副成分、圧電素子やセラミックフィルタなどの添加成分としても重要であり、近年はエレクトロクロミック素子として、窓ガラスや眼鏡レンズの光透過調節にも応用開発が行われている。

4・2 金属粉末

タングステンおよびモリブデンの金属粉は、酸化物やアンモニウム塩などを、水素、炭素やその他の還元剤で、加熱還元することにより得られるが、純度や粒度などのコントロールの点で、水素による還元が一般的である。当社では、三酸化タングステンおよび三酸化モリブデンの水素還元により金属粉末を製造しているが、タングステンとモリブデンでは還元過程、製造技術などに大きな差がある。

タングステンの水素還元では、WO₃からW₄O₁₁、WO₂などの低級酸化物を経て金属粉末となるが、温度と水蒸気分圧により各還元過程での可逆的反応が複雑に起こりながら還元が進行する。その間で、還元速度の変化とともに粒子の成長が変化する。したがって、還元過程をコントロールすることにより、平均粒度0.5 μmから10 μm以上のタングステン粉を製造することが可能となる。

図3 タングステン粉 (W-2)

図4 モリブデン粉 (均粒品)

具体的には原料酸化物の粉体物性、還元温度、チャージ量、水素の純度、流速などの条件を管理、調整する。

モリブデンの水素還元は、タングステンと同様、低級酸化物を経て金属粉末となるが、低級酸化物の溶融が、特に量産において生じやすく、これを避けるために、低温と高温の2段階還元を行う。また、粒度コントロールは、タングステン粉とは異なり、還元過程における粒子成長の変化が小さいために困難であり、原料酸化物の物性や還元温度などによって、可能な限りの粒度調整を行っている。

当社のタングステン粉の生産量は、メタライズや超硬合金などの需要増加に伴い、近年急激に増加、10数年前の約3倍220 t/月に達しているが、モリブデン粉は約10 t/月と横這いである。タングステン粉の約1/10は外販し、残りはほとんど炭化タングステン粉用に社内消費、モリブデン粉の外販、社内使用は、約1/2ずつである。表3には金属粉末の品種を示したが、タングステン粉では平均粒度で7品種、モリブデン粉では4品種に区分している。また、図3および図4には、それぞれの粒形写真の例を示した。外販しているタングステン粉の主な用途は、アルミナなどセラミックス基盤のメタライズ用、バランス材や放射線遮蔽材のヘビーメタル、銅タンや銀タンなどの電気接点であり、最近では、タングステンの高比重を利用したプラスチックや金属製のバランス材、摺動慣性材、あるいは放射線応用の医療器具などに用途が拡大している。また、モリブデン粉は、メタライズの他、粉末冶金の添加剤、例えば鉄系部品の耐熱性向上やTiC基サーメット工具の

焼結性改善のための添加剤として重要な成分である。またタングステン、モリブデンは、ニッケルやコバルト系の非鉄合金の成分として重要であり、溶解冶金に適した多孔質の焼結体であるブリケットに加工、供給している。

タングステン粉の生産量増加に伴い、還元炉も大型化、自動化あるいは粒度別専用炉などの自社開発を行い、設備増強とともに省力、省エネルギーなどの合理化をすすめてきた。タングステン粉については、JIS制定後、昭和39年に業界第1号のJIS表

表4 タングステン粉、炭化物粉末の分析例

化学成分	タングステン粉		タングステンカーバイド粉	
	保証値	分析例	保証値	分析例
Al	10以下	5以下	10以下	5以下
As	10以下	5	10以下	3
Ca	10以下	2	15以下	7
Cr	10以下	3	20以下	8
Cu	5以下	1以下	5以下	1以下
Fe	150以下	30	200以下	60
Mg	10以下	3	5以下	1
Mn	10以下	1	10以下	1
Mo	100以下	40	100以下	40
Na	20以下	7	10以下	2
Ni	30以下	3	30以下	5
P	20以下	7	15以下	5
S	10以下	1	15以下	5
Si	30以下	10	40以下	10
Sn	10以下	5以下	10以下	5以下

表5 炭化物粉末製品品種

タングステンカーバイド粉 (JIS H 2116 許可番号 第564021号)

記号	粒度 μm	区分	化 学 成 分 %						包装 kg
			W.C	T.C	F.C	N.V.R.	Fe	Mo	
WC-10	0.70~1.19	M	99.9以上	6.08~6.18	0.05以下	0.015以下	0.020以下	0.010以下	20・50
		H	99.7以上	6.19~6.29	0.16以下				
WC-15	1.20~1.79	M	99.9以上	6.08~6.18	0.05以下	0.015以下	0.020以下	0.010以下	20・50
		H	99.7以上	6.19~6.29	0.16以下				
WC-25	1.80~2.99	M	99.9以上	6.08~6.18	0.05以下	0.015以下	0.020以下	0.010以下	20・50
		H	99.7以上	6.19~6.29	0.16以下				
WC-35	3.00~4.19	M	99.9以上	6.08~6.18	0.05以下	0.015以下	0.020以下	0.010以下	20・50
		H	99.7以上	6.19~6.29	0.16以下				
WC-50	4.20~5.49	M	99.9以上	6.08~6.18	0.05以下	0.015以下	0.020以下	0.010以下	20・50
		H	99.7以上	6.19~6.29	0.16以下				
WC-60	5.50~7.49	M	99.9以上	6.08~6.18	0.05以下	0.015以下	0.020以下	0.010以下	20・50
		H	99.7以上	6.19~6.29	0.16以下				
WC-90	7.50~12.0	M	99.9以上	6.08~6.18	0.05以下	0.015以下	0.020以下	0.010以下	20・50
		H	99.7以上	6.19~6.29	0.16以下				

記号	粒度 μm	化 学 成 分 %						包装 kg
		T.C	F.C	Cr	V	Fe	Mo	
WC-F	0.50~0.75	6.08~6.25	0.10以下	1.00以下	1.00以下	0.05以下	0.02以下	10・40

粗粒タングステンカーバイド粉

記号	粒度 μm	化 学 成 分 %					包装 kg
		W.C	T.C	F.C	N.V.R.	Fe	
WC-S	—150	99.7以上	6.10~6.20	0.10以下	0.05以下	0.10以下	10

モリブデンカーバイド粉

記号	粒度 μm	化 学 成 分 %				包装 kg
		T.C	F.C	Fe	O	
Mo ₂ C	1.0以上~2.0未満	5.80~6.10	0.20以下	0.10以下	0.50以下	50
	2.0以上~4.0未満	5.80~6.10	0.20以下	0.05以下	0.30以下	

示許可工場の指定を受け、昭和43、45年には品質管理優良工場として通商産業局長賞、工業技術院長賞を受賞し、品質改善や管理に努力している。例えば、純度については表4に示した分析例のように、不純物含有量の少ないタングステン粉を工業的規模で生産、供給を行っている。

5. 炭化物粉末

炭化タングステン粉、炭化モリブデン粉の合成法は、金属粉末、炭化物粉末などに必要量の炭素を混合、加熱炭化する方法、ガス浸炭法、熔融金属浴から析出させる方法（メンストラム法）などがあるが、金属粉末と炭素による方法が主流である。当社も同様であるが、粗粒粉末製造のためメンストラム法も行っている。

炭化タングステン粉の主要用途は超硬合金である。60有余年の歴史を有する超硬合金は、近年その品質向上によって切削工具、耐摩用工具ともに適用分野が拡大、また、過去超硬合金メーカーが行っていた炭化がほとんどなくなり、当社の生産は10数年前の約4倍200 t/月に急増した。超硬合金は、主として炭化タングステン粒子を金属コバルトで結合せしめた、いわゆるCemented Carbideであり、コバルト量の他、合金中の炭化タングステン粒子の粒度と炭素量が硬度、抗析力などの合金特性に重要な要素であり、超硬合金の用途に合わせてこれらの要素をコントロールすることが必須である。したがって、炭化タングステン粉に対する需要家の品質要求は厳しく、当社においては、原料タングステン粉製造における粒度などの品質、配合炭素量、炭化温度などの条

図5 炭化タングステン粉 (WC-15)

件を高度に管理し、需要家の要望に対応している。表5には炭化タングステン粉の製品品種を示した。粒度で7区分、炭素量で各2区分、計14品種に加えて微粒子1種の合計15品種を規格化しているが、需要家仕様品も担当の割合で受注している。図5には炭化タングステン粉の粒形写真例を示した。炭化タングステン粉の他の用途は、高電圧用電気接点、サーメット添加剤、表面硬装用があり、外販あるいは社内使用している。なお、炭化タングステン粉では、熔融鉄族金属浴中で反応、析出させる、いわゆるメンストラム法により、炭化チタンや他の炭化物粉末のシリーズの一端として、150 μm以下の粗粒粉末も製造しており、表面硬装用やマトリックスのファイラー用に使用されている。

炭化モリブデン粉は、MoCが高温安定型のため合成が困難、低温安定型のMo₂Cを製造している。製造法は炭化タングステン粉と同様、モリブデン粉に炭素を混合、加熱炭化する。製品品種は表5のように粒度区分による2品種で、TiC基サーメット工具などの添加剤として用いられる。

炭化タングステン粉の生産設備は、生産量の急増に伴い、微粒用、粗粒用など新規の炭化炉を導入、大型化、合理化をすすめている。品質についても、昭和54年にはJIS制定とともに、業界第1号のJIS表示許可工場に指定され、現在では表4に示したように純度の高い粉末を工業的に安定生産し、供給している。

6. 各種タングステン、モリブデン系製品

タングステンとモリブデンは、その特性から、あらゆる分野の広い用途に用いられる重要な元素である。すなわち、鉄、非鉄合

中心: PO₄四面体

配位: (WO₄八面体×3→W₃O₁₀)×4

図6 12タングストリン酸のKeggin構造

金の副成分、触媒成分、電子材料、硬質材料、耐熱セラミックスなどの主成分、副成分として必須の元素である。当社では、これらの用途に、より適した材料を開発してきている。

6・1 メタタングステン酸アンモニウム

タングステン精製工程で得られるパラタングステン酸アンモニウムの結晶 ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) は、水に対する溶解度が小さく、触媒担体に吸着させるなど高濃度溶液が必要な場合には、アミン類を加えて溶解度を高め使用していた。一方、メタタングステン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は、溶解度が非常に大きく、50重量%の高濃度溶液が可能である。当社は、パラタングステン酸アンモニウムよりアンモニウムの一部を分離除去するメタ塩化処理を行い、25~50重量%のメタタングステン酸アンモニウム溶液の生産技術を開発した。

触媒の用途は、近年重要になっているボイラなどの脱硝触媒や石油化学における直接水添触媒であり、当社では50 t単位の受注にも対応している。

6・2 ヘテロポリ酸とその塩類

タングステンやモリブデンのヘテロポリ酸は、古くから分析試薬として利用されているが、近年基礎的な研究が活発になり、工業的に重要な触媒として実用化され、また、他の分野でも種々の用途に応用が検討されている。パラタングステン酸アンモニウムなどはイソポリ酸であるが、ヘテロポリ酸はタングステンやモリブデンの酸素酸とリンやケイ素の酸素酸が縮合した高分子の無機酸であり、図6に示したように、中心原子のP 1個の周りに、配位原子としてWO₃が12個結合したKeggin構造をもつ化合物である。

ヘテロポリ酸の製法は、従来、合成溶液からエーテルで抽出、エーテルを蒸発して回収するという極めて危険な方法であったが、当社は、イオン交換法によるヘテロポリ化の研究、開発を行い、量産化とコストダウンに成功、表6に示したような12タングストリン酸を始め、各種ヘテロポリ酸とその塩類を製品化しており、需要家の起業開始時には数トン以上の単位で供給している。また、研究機関からの要望により、新規なヘテロポリ酸や塩類の研究、開発も受けている。

タングステン系のヘテロポリ酸は、主として酸触媒として有用で、有機物の水和、重合、脱水、エステル化反応に用いられる。モリブデン系では、強酸性に加えて酸化力も強く、メタクリル酸合成などの酸化触媒として重要である。そのほか、表示材料、固体電解質などの応用も期待されている。

6・3 高純度製品

タングステン、モリブデンの高純化は、半導体関係の材料としての金属やケイ化物系ターゲットを始め、種々の分野で重要になってきている。当社では、タングステン、モリブデンの精製技術をバックに、高純化技術の開発をすすめて、99.99%以上の純度の各種製品を生産している。表7には、高純度品の品種を示した。

表6 ヘテロポリ酸製品品種

品 名	化 学 式 ^{*1}
12タングストリン酸	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ・nH ₂ O
12タングストケイ酸	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀ ・nH ₂ O
12モリブドリン酸	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ・nH ₂ O
12モリブドケイ酸	H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀ ・nH ₂ O
12タングストモリブドリン酸	H ₃ PW _{12-x} Mo _x O ₄₀ ・nH ₂ O ^{*2}
12パナドモリブドリン酸	H _{15-x} PV _{12-x} Mo _x O ₄₀ ・nH ₂ O ^{*3}
12モリブドリン酸ナトリウム	Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ・nH ₂ O

注 ^{*1} n≒30

^{*2} 0 < x < 12

^{*3} 6 < x < 12

例 H₃PW₆Mo₆O₄₀・nH₂O
H₆PV₂Mo₁₀O₄₀・nH₂O

表7 高純度製品品種

高純度タングステン系製品

記 号	粒 度 μm	化 学 成 分								
		%		ppm						
		Ig.loss	O	C	Ca	Cr	Fe	Mo	P	Si
APW-4N	—	10~12	—	—	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下
WO ₃ -4N	—	—	—	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下
W-4N	3~5	—	0.1以下	30以下	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下	10以下
W系成分保証 Al, As, Co, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, Ti : 各5ppm以下										

高純度モリブデン系製品

記 号	粒 度 μm	化 学 成 分										
		%		ppm								
		O	W	As	C	Cl	F	Fe	K	S	Si	Sn
MoO ₃ -4N	—	—	0.02以下	10以下	20以下	20以下	10以下	10以下	15以下	10以下	15以下	10以下
Mo-4N	3~5	0.2以下	0.02以下	10以下	30以下	10以下	15以下	10以下	15以下	10以下	15以下	10以下
Mo系成分保証 Al, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Ti : 各5ppm以下												

表8 ホウ化物、ケイ化物粉末製品品種

金属ホウ化物粉

記 号	粒 度 μm	化 学 成 分 %			
		B	C	N	O
TiB ₂ -PO	2.5~4.5	30.0~33.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
TiB ₂ -PF	1~2	30.0~33.0	0.5以下	0.5以下	2.0以下
ZrB ₂ -O	3~5	18.0~20.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
ZrB ₂ -F	1.5~2.5	18.0~20.0	0.5以下	0.5以下	1.5以下
ZrB ₂ -L	4~6	18.0~20.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
ZrB ₂ -CL	6~10	18.0~20.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
NbB ₂	1.5~2.5	18.0~20.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
TaB ₂	0.7~1.3	10.0~12.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
CrB	7~11	16.0~19.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
CrB ₂	3~6	28.0~31.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
MoB	3~6	10.0~10.4	0.5以下	0.5以下	0.7以下
WB	3~6	5.3~5.7	0.5以下	0.5以下	0.7以下
LaB ₆ -C	11~15	31.0~33.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
LaB ₆ -O	7~11	31.0~33.0	0.5以下	0.5以下	0.7以下
LaB ₆ -F	1.0~2.0	31.0~33.0	0.5以下	0.5以下	2.0以下

金属ケイ化物粉

記 号	粒 度 μm	化 学 成 分 %			
		Si	C	O	Fe
TiSi ₂ -O	6~12	52.5~55.0	0.10以下	0.7以下	0.25以下
TiSi ₂ -F	2~5	52.2~54.7	0.15以下	1.0以下	0.30以下
ZrSi ₂ -O	6~12	36.5~38.7	0.10以下	0.7以下	0.25以下
ZrSi ₂ -F	2~5	36.2~38.4	0.15以下	1.0以下	0.30以下
NbSi ₂ -O	6~12	36.5~38.7	0.10以下	0.7以下	0.25以下
NbSi ₂ -F	2~5	36.2~38.4	0.15以下	1.0以下	0.30以下
TaSi ₂ -O	6~12	22.0~24.5	0.10以下	0.5以下	0.15以下
TaSi ₂ -F	2~5	21.8~24.3	0.15以下	0.7以下	0.20以下
CrSi ₂ -O	6~12	50.3~52.8	0.10以下	1.0以下	0.35以下
CrSi ₂ -F	2~5	50.0~52.5	0.15以下	1.2以下	0.40以下
MoSi ₂ -O	6~12	35.8~37.8	0.05以下	0.5以下	0.25以下
MoSi ₂ -F	2~5	35.6~37.6	0.10以下	0.7以下	0.30以下
WSi ₂ -O	6~12	22.5~24.5	0.05以下	0.5以下	0.15以下
WSi ₂ -F	2~5	22.3~24.3	0.10以下	0.7以下	0.20以下

当社における高純度化の方法は、タングステン系においては主としてパラタングステン酸アンモニウムの湿式化学処理による純化であり、モリブデン系では、カリウムなどの不純物の除去のため物理的に純化された酸化物の化学的純化処理を行っている。

6・4 ホウ化物粉末およびケイ化物粉末

近年、ファインセラミックスの新素材の開発が活発化するに従い、ホウ化物やケイ化物粉末の要望が強まっている。当社は周期

律表の第4a, 5a, 6a族を中心に炭化物に次いで、窒化物、ホウ化物およびケイ化物粉末の開発を行ってきており、その一環としてタングステンとモリブデンのホウ化物およびケイ化物粉末の生産を行っている(表8 製品品種参照)。

これら化合物の製造方法は、タングステンまたはモリブデンの金属粉末にホウ素源またはケイ素を混合、高温でホウ化反応またはケイ化反応を行わせる。ホウ化物やケイ化物では、炭化物と異

表9 固溶体粉末製品品種

ダブルカーバイド粉

記 号	粒 度 μm	化 学 成 分 %					包 装 kg
		T.C	F.C	W	Ti	Fe	
WC-TiC (50/50)	1.5未満	12.6~13.2	0.3以下	45.5~48.2	38.6~42.0	0.15以下	50
	1.5~3.5	12.8~13.4	0.3以下	45.5~48.2	38.6~42.0	0.10以下	
WC-TiC (70/30)	—	9.7~10.2	0.3以下	63.3~67.3	23.0~25.7	—	50
WC-TaC (20/80)	—	6.11~6.30	0.1以下	17.9~19.7	—	—	50

トリプルカーバイド粉

記 号	粒 度 μm	化 学 成 分 %					包 装 kg
		T.C	F.C	W	Ti	Fe	
WC-TiC-TaC (50/30/20)	1.5未満	9.6~10.4	0.3以下	45.3~48.5	23.0~26.2	0.15以下	50
	1.5~3.5	9.8~10.6	0.3以下	45.3~48.5	23.0~26.2	0.10以下	

なり組成比の異なる化合物が多数認められている。表8には、現在需要量の多い、一ホウ化物のWB、MoBおよび、二ケイ化物である WSi_2 と MoSi_2 を規格化しているが、例えば W_2B 、 Mo_2B_5 、 Mo_5Si_3 など異なる組成比のものも受注している。

ホウ化物は一般に硬度が高く、特にWBは微小硬度3,700 kg/mm²を有する程であり、超硬質の新素材開発が活発である。既にホウ化モリブデンでは、鉄系またはニッケル系金属で結合、焼結せしめて、 FeMo_2B_2 または NiMo_2B_2 の硬質相の分散したサーメット系硬質合金が開発され、溶融アルミなどの耐食性のある硬質材として実用化されている。ケイ化物では、一般に耐熱セラミックスに適用され、ケイ化モリブデン(MoSi_2)は、大気中にて、最高1,800℃まで使用可能な高温型セラミックスヒータの主成分であり、また、他の耐熱、耐酸化性セラミックスに添加分散させて、導電性を付与した材料開発も行われており、導電性の大きい耐食材料としても期待されている。

6・5 炭化物系固溶体粉末

炭化タングステンを始め、チタンやタンタルなどの炭化物の融点は非常に高く、粉末冶金にて数種の炭化物を混合、焼結する場合、焼結温度では相互拡散が生じにくい。焼結体の組織で固溶体粒子の分散が必要な場合、原料として固溶体粉末の使用が有利である。当社では、表9に示したようにタングステン、チタンおよびタンタルの炭化物固溶体粉末を生産している。製造法は品種により原料粉末の種類の組合せが異なるが、タングステン粉にチタンやタンタルの炭化物、酸化物に炭素を混合、1,800℃以上の温度で炭化と同時に固溶化を行わせている。

これら固溶体粉末の用途は、現在大部分が切削工具用超硬合金

表10 表面硬装用粉末製品品種

ハードレット(タングステンカーバイド系合金粉)

記 号	粒度区分 μm	化 学 成 分 %			形 状	包 装 kg
		T.C	F.C	Co		
HARDLETT-C	45~1700	5.5~6.0	0.10以下	5~6	不 定	20
HARDLETT-S	180~1700	5.5~6.0	0.10以下	5~8	球 状	20
HARDLETT-N	45~1700	3.3~5.0	0.10以下	1.0以下	不 定	10
HARDLETT-G	45~1700	5.5~6.0	0.10以下	8~10	不 定	20

キャストン(溶融タングステンカーバイド粉)

記 号	粒度区分 μm	化 学 成 分 %		包 装 kg
		T.C	F.C	
CASTUN-H	100~1700	4.0~5.0	0.50以下	20
CASTUN-M		3.5~4.5	0.10以下	20

とTiC基サーメット工具の原料として用いられているが、この固溶体の物性研究が更に行われれば、種々のセラミックスにおける添加剤、あるいは粒子分散複合材などの用途にも有用な材料になるものと思われる。

6・6 表面硬装用素材

タングステンの炭化物には、WCの他に W_2C があり、いずれも微小硬度が2,000 kg/mm²前後の高硬度であり、以前より表面硬装材として利用されている。当社でも生産、供給を行ってきたが、近年になって需要に対応した新規の素材を開発、生産している。すなわち、世界的に石油掘削、水源掘削が盛んになり、また、1,000~5,000mの深度の掘削も行われるようになったため、表面硬装も、非常に重要になってきた。当社では、表10に示したような品種の表面硬装用素材を開発、ハードレットの商品名で供給している。特にHARDLETT-Sは、WC-Co系の球状焼結粉で、主な用途は石油掘削における掘削パイプの継手、すなわちTool Jointの表面硬装用であり、また、-Nの品種は W_2C 系であるが、従来の溶融法とは異なり、焼結法で製造した破碎粉で、石油掘削における先端ヘッドの周辺の摩耗防止に用いられる。

当社では、生産している各種の炭化タングステン粉などを使用し、表面硬装材に適した品質、コストで生産しており、5~10 t単位で受注、供給している。

7. お わ り に

タングステン、モリブデンの精製を主体とした精錬工場より発足した当社は、環境の変化と超硬合金やサーメット工具の発展とともに次第に精錬業から脱却し、今日では粉末メーカーとして炭化タングステンを始め、炭化チタン粉などのファインセラミックスと、タングステンやモリブデンの専門メーカーとしてファインケミカルズの生産する会社へと変革している。素材メーカーとして製品の種類、品種は拡大する一方であるが、新技術の開発、生産技術の向上、品質管理の徹底など一層の努力を重ねたいと考えている。また、現在、「感性のある粉末を提供し、社会に貢献する。」「高い品質を確保して、顧客の信頼を得る。」との品質方針の下に、ISO9002の取得にも力を入れており、需要に適した、世界に通ずる素材の提供を続けて行きたいと願っている。