

ニオブ・タンタルの製造と用途

Production and Applications of Niobium and Tantalum

西村 山 治*

Sanji Nishimura

1. はじめに

Ta, Nbはそれぞれ19世紀初頭, EkebergおよびHatchettにより発見せられた元素であり, Nbは米国においてCbと呼ばれることが多い. 工業用原料としてはタンタライト, コロンバイト, パイロクロアおよび錫製錬スラグなどが用いられ, 処理法としては弗酸処理および塩化処理が工業的に利用されている. TaとNbはその化学的挙動の類似のために, 天然に互いに随伴して産出し, その分離には特殊な分離操作を必要とする. 工業的分離法としてはかつて使用された分別結晶法は現在使用されず, 溶媒抽出法と塩化精留法が主流をなし, 両法で分離精製されたTa, Nb化合物から最近の新しい用途に適合するための高純Ta, Nb金属が, Na, Al熱還元法, 炭素熱還元法, 溶融塩電解法などにより製造されているが, 新しい分離法, 製造法の模索が続けられている.

Taはコンデンサー, 超硬工具, 耐食鋼および耐熱材料として, Nbはフェロニオブとして鉄鋼添加用, 超硬工具, 原子炉材料として使用されてきたが, 近年の目覚ましい技術革新により, 電子工業, 原子力工業, 精密工業および航空宇宙工業などの先端技術工業の急速な発展との関連で, その目的に応じた高度の要求を充たす材料として, NbおよびTaは脚光を浴び, 既存の用途の拡大に加えて, つぎつぎと新しい用途を開発しつつある. 本稿においてはTa, Nbの製造法および用途の最近の動向についてのべる¹⁻¹⁹⁾.

2. ニオブ・タンタルの製造

2.1 資源^{1-4,8)}

Nb, Taを含む鉱物としてはタンタライト, コロンバイト, パイロクロア, ストルベライトなどがあるが, Nb, Taの資源として錫製錬のスラグは重要な原料で,

とくに最近Ta原料の大部分の供給を行っている. Nbはコロンバイトから採取されていたが, 最近コストの安いパイロクロアから生産されるようになりつつある. ストルベライトは8~15% Ta₂O₅を含有するチタン鉄鉱の1種で, 錫鉱山の尾鉱を加工処理して回収されるが, 1975年以来Ta資源として重要度を増してきている.

2.2 鉱石の処理法^{1,2,3)}

鉱石の処理は他の希有金属鉱物と同様に, アルカリ処理, 酸処理および塩化処理によるが, アルカリ溶融処理法はNb, Ta塩の河過が煩雑で, コスト高の要因となり, 現在この処理法は使用されていない.

(1) 酸処理法^{1,2,8,9,17)}

Nb, Taの鉱石は硫酸, 弗酸に溶解するが, 溶解効率と後のNbとTaの分離工程から, 弗酸または弗酸-硫酸混酸法が工業的に採用されている. Nb, Taの弗酸による直接疎解法は液中にNb, Taを弗化物に変換し, 有機溶媒との接触で高純度Nb₂O₅, Ta₂O₅を抽出分離することによって製造工程の削減および製造コストの低下を可能にする点きわめて魅力的である.

弗酸はNb, Taを含む鉱石をほぼ完全に疎解できる唯一の鉱酸である. 60°C, 40~70% HFで完全な分解が行われ, Nb, Ta, Fe, SiO₂, Ti, Mn, Wは可溶性塩となる. これらの化学種はそれぞれ, H₂NbOF₅(低酸度), H₂NbF₇(高酸度), H₂TaF₇, H₂FeF₅, H₂SiF₆, H₂TiOF₄およびWOF₄と考えられている. Nb₂O₅, Ta₂O₅と弗酸との間の反応は発熱反応であるので, 原料は酸中に少しづつ添加されるべきで, 水冷分解装置を使用する必要がある. 弗酸に硫酸, 塩酸あるいは硝酸を加えた混酸は弗酸のみに比して良好で, とくに弗酸-硫酸系はすぐれている.

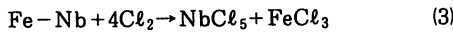
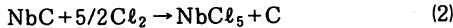
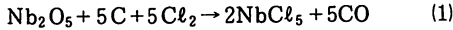
(2) 塩化法^{1,7,8,17)}

Ta, Nb鉱物は不純物としてSn, W, Fe, Ti, Zrなどを含み, これらの諸元素はTa, Nbと挙動の類似するものがあり, 酸, アルカリ浸出の1つの問題点となる.

* 関西大学工学部化学工学科教授

〒564 吹田市山手町 3-3-35

しかし、Ta, Nb原料に炭素を混じ、高温で塩化を行うと塩化物となり、鉍石中の不純物もまた塩化されてそれぞれの塩化物となる。これらの塩化物はそれぞれ蒸気圧を異にするから、精留操作により純粋なTa, Nbの塩化物をうる事が可能である。TaCl₅は直接には工業的な金属Taの製造原料に使用されないが、NbCl₅そのものは工業的な金属Nbの製造原料である。NbCl₅はつぎの塩化反応によってつくられる。



NbCl₅は加水分解し易く、揮発性のNbOCl₃となり、NbCl₅は常にNbOCl₃を伴う。NbCl₅とNbOCl₃の混合物を400℃以上に保った多孔性炭素を通過させると、NbOCl₃はNbCl₅に変換される。

2.3 ニオブとタンタルの分離法

TaとNbの分離法としては、溶媒抽出法による分離が可能になるまで工業的に長期間使用されてきた。K₂TaF₇とK₂NbOF₅の溶解度差を利用した分別結晶法は、今日最早使用されておらず、溶媒抽出法と塩化精留法の2つのプロセスが工業的に使用されている。

(1) 溶媒抽出法^{1-3, 6, 8-15, 17, 18}

Nb, Taの溶媒抽出法の詳細に関しては、筆者が別の報告^{1, 6, 18}を行っている。TaとNbはその化学的挙動の類似のために、天然に互いに随伴して産出し、その分離には特殊な分離操作を必要とするが、溶媒抽出法は過去において両者の最も良好な工業的分離法であることを証明してきている。

従来から数多くの抽出剤が研究され、現在も有効な抽出剤を求めて研究は続けられている。Foosら¹¹は95種に及ぶ有機溶媒に検討を加え、ケトン類が良好な抽出剤であることを示した。MIBK (Methyl isobutyl ketone)はNb, Taの抽出剤として望まれる諸条件を平均的に充たし、しかも安価である点から、工業的抽出剤として一般に用いられている。しかし、最近ではTBP (Tri butyl phosphate), TOA (Tri octyl amine), サイクロヘキサンなどが使用され始め、中国では Dialkyl acetamide が工業的規模で有効に使用されている¹⁰。

抽出系として工業的見地から供給水溶液組成としては、弗酸-水系および弗酸-硫酸-水系が選出され、とくに後者が最良と考えられている。NbとTaは高弗酸酸度で共抽出され、酸度が低くなるとTaのみが選択的に抽出され、弗酸酸度を変化さすことによりNbと

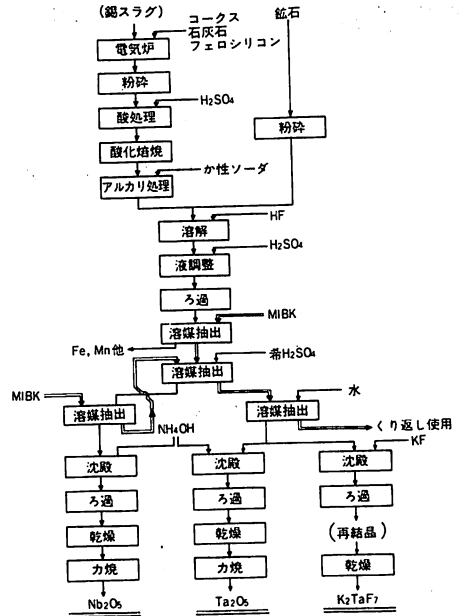


図-1 Nb₂O₅, Ta₂O₅, K₂TaF₇ 製造プロセス

Taを分離できる。

現在行われている工業のプロセスにおいては、微粉砕されたTa, Nb精鉱または錫スラグを弗酸または弗酸-硫酸混酸で溶解し、硫酸にて酸調整し、ろ過し、清浄液とした供給水溶液に有機溶媒(例えば、MIBK, TBP, Dialkyl acetamide)を向流接触すると、Nb, Taは有機相に共抽出され、Fe, Ti, Sn, Si, Mn, Ca, などの随伴不純物は抽出されずに抽残液中に残存分離される。つぎにNb, Taを含む有機相に逆抽出液として希硫酸を接触させると、Taが有機相に残留し、Nbは水相に移行し、TaとNbが分離される。Nbを含有する水溶液はその中に少量のTaを含むので再度有機溶媒を接触し、水相中のTaを抽出分離してNbの精製を行う。Taのみを含む有機相は水を接触することにより、Taは水相に移行される。これらの精製されたTa水溶液およびNb水溶液にアンモニア水を加えると、これらの水酸化物が生成し、ろ過、乾燥、仮焼して酸化物を製造する。製造工程図は図-1に示される^{2, 14}。最終生成物としてK₂TaF₇をうるためには、Taを含む水溶液にKF水溶液を添加し、ろ過、再結晶、乾燥工程を必要とする。

(2) 塩化精留法^{1, 7, 8, 13, 17}

工業的には微粉砕された鉍石および精鉱が流動層中で炭素と混合される。カーボン-コークスおよびピッチで微粉鉍石を多孔質のペレットに造粒後、コークス

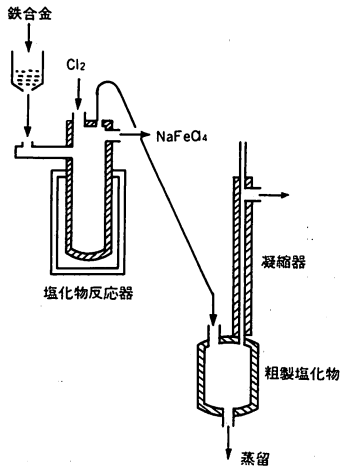
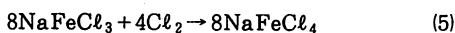
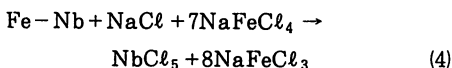


図-2 合金鉄塩化プロセス

化が行われる。炭素による予備還元により炭化物が形成される。Nb酸化物の塩化は第1塩化反応器中にて、(1)式により約800℃で行われ、NaClあるいはCaF₂のような塩素化促進剤が使用される。TiCl₄、SnCl₄、SiCl₄、WOCl₄、TaCl₅、NbOCl₃、NbCl₅およびFeCl₃のような高揮発性塩化物は蒸留され、分別凝縮される。不揮発性の塩化物、例えばCaCl₂、MgCl₂らは残渣中にのこる。蒸留によるNbからTaの分離においては、NbがNbCl₅の形で存在していることが必要である。NbOCl₃は塩素と共に第2塩化反応器中の木炭層中を通過するとき塩化されNbCl₅となる。このプロセスの設備は石英およびインコネルのような特殊な構造材を必要とし、大変高価であり、合金鉄の塩化と比較して高価すぎる。

酸化物の塩化と比較して、フェロニオブの塩化は容易である。いくつかのプロセスが知られているが、融体中の合金鉄の塩化に関しては、合金鉄とNaClの混合物が連続的にNaFeCl₄融体中に供給され、つぎの反応によってNbCl₅とNaFeCl₃が生成され、後者はさらに塩素と反応してNaFeCl₄となり、合金鉄の塩化に再利用される。



ある条件下では錫スラグプロセスからの中間生成物が合金鉄として使用できる。一般にはタンタライト、コロンバイトあるいはパイロクロアのAl熱還元あるいは電熱プロセスによって製造される合金鉄が使用される。塩化プロセスのフローシートは図-2に示される⁸⁾。

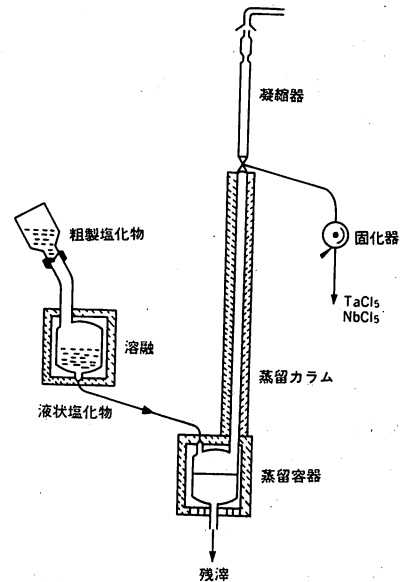


図-3 分別蒸留プロセス

酸化物、炭化物あるいは合金鉄の塩化によって得られる混合塩化物は分別蒸留によって処理される。混合塩化物中に含有されている塩化物の沸点(℃)はつぎに示される。

SiCl ₄ 58	TiCl ₄ 136	TaCl ₅ 234	WOCl ₆ 347
SnCl ₄ 114	WOCl ₄ 228	NbCl ₅ 248	FeCl ₃ 315

分別蒸留工程のフローシートは図-3に示される⁸⁾。

このプロセスによって製造される高純NbCl₅を微粉砕し、流動層において加水分解し。その後水酸化物を仮焼することにより、光学用、単結晶用の高純Nb酸化物およびNb金属が製造され、またCVD(Chemical Vapor Decomposition)に使用される。

2.4 金属ニオブ・タンタルの製造

(1) 金属タンタルの製造^{1-3, 8, 9, 15-17)}

現在金属Taの工業的製造法は、溶融塩電解法とK₂TaF₇の金属Na還元法である。ほかにTa₂O₅の炭素還元法、酸化物の活性金属による還元法、弗化物および塩化物の水素還元法などがあるが、これらの製造法は工業的には用いられていない。

溶融塩電解法はFan steel社により工業的製造法として開発され、電槽は黒鉛陽極と陰極として働く鉄製ポットからなる。電解質は純粋なK₂TaF₇で、陽極表面を消極するためにTa₂O₅が浴に添加され、電解温度は750~900℃である。同法により製造される金属TaはMetallurgical grade Taといい、化学工業用あるいは医科用材料として使用されているが、今日金属Ta

の主要な用途である電解コンデンサー用Taとしては、電解Ta粉はその目的を充たすことができず、高純 K_2TaF_7 の金属Na還元法によるTa粉末が使用される。

K_2TaF_7 の金属Naによる製造においては、反応ルッポに K_2TaF_7 をある一定の厚さで数段積み重ね、反応系内をアルゴンガスなどの不活性ガスで充填し、反応容器を200°C位に加熱した時点で、金属Naを反応器内に導入する。その後さらに加熱し、金属Na(沸点883°C)を気化させ K_2TaF_7 と反応させ、Ta粉末を製造する。

(2) 金属ニオブの製造^{1-3,8,14-17)}

金属Nbの製造には、金属Taの製造と同様に塩化物の活性金属による還元法、水素還元法、 K_2NbF_7 のNa還元法、 K_2NbF_7 の熔融塩電解法、酸化物の炭化物、炭素および活性金属還元法などがあるが、現在工業的に使用されている製造法は、酸化物の炭素熱還元法、酸化物のAl熱還元法、フェロニオブあるいは炭化ニオブの塩素化により得られる塩化物のMg還元法による3つの方法で、いずれの場合も粗Nb金属が得られ、電子ビーム溶解による精製を必要とする。

Nb酸化物の炭素熱還元法は、Nb酸化物と炭素を混合し、造粒し、真空炉中で2段階のプロセスによりNb金属を製造する。主反応は第1プロセスの真空中、1700~2100°Cにて行われ粗Nb金属(96~97%Nb)が得られ、第2プロセスにおいて、まずC/Oの量論的補正を Nb_2O_5 あるいはNbCの添加によって行い、ついで2,150~2,300°Cにて真空処理により高純Nb金属ペレットが得られる。金属ペレットを水素化、粉碎することによって微粉末が得られる。

Nb酸化物を活性金属により還元する方法においては、還元剤としてはTa酸化物と同様にミッシュメタル、アルカリ金属、アルカリ土類金属、あるいは水素化物などがあり、フラックスとしてアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属のハロゲン化物を用いる。これらの方法による還元は一般に靱性Nb金属をうることは困難で、電子ビーム溶解による精製を必要とする。工業的還元剤としては金属Alが用いられる。

$NbCl_5$ の活性金属による熱還元法に関してはいくつかのプロセスが知られている。CIBA AGはZnおよびMgによる $NbCl_5$ 還元法を開発した。Mgによる還元法では、 $NbCl_5$ と微粉Mgの混合物は反応器中で燃えるので、アルカリ塩化物が燃焼遅延剤として添加される。反応生成塊は希塩酸と水で洗浄し、乾燥される。生成Nb金属は大きな表面積を有し、そのためガス含

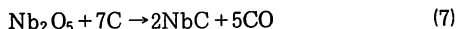
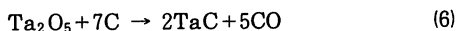
有量が高くなる。しかも自燃性であり、反応器材料の腐食は不純物の主因となる。この熱還元法はNb酸化物のAl熱還元法と比較するときあまりにも高価すぎる。

金属Taと同様なプロセスにより、 K_2NbF_7 のNa還元により金属Nbが得られる。しかし、大抵の場合、 K_2NbF_7 は K_2NbOF_5 によって汚染されているので、高い酸素含有量の粉末が得られる。

Nb塩化物の水素還元法に関しては数多くの報告および特許がある。今日、 $NbCl_5$ と水素から製造されるNbのCVDは、Nbハロゲン化物の水素還元法の中で製造に用いられる唯一のプロセスであり、Herman C. Starck社はこの目的のための超高純Nb塩化物を製造している。

2.5 ニオブおよびタンタル炭化物の製造^{1-3,8,17)}

溶媒抽出法あるいは塩化精留法から得られる高純 Ta_2O_5 あるいは Nb_2O_5 に必要量の炭素を混合して、加圧成型し、真空炭化炉または水素炭化炉中で高温(TaC:1,600~1,800°C, NbC:1,500°C)に加熱すると、つぎの反応によりTaCおよびNbCが生成する。



高純NbCを製造するには、高純 Nb_2O_5 と炭素の加圧成型物を真空炉中で1,500°Cで10~14時間反応させた後、反応生成物を -250μ に粉碎し、炭素と酸素含有量を分析し、適性値でないときには、炭素あるいは酸化物を添加して補正する。その後粉状混合物を反応ル

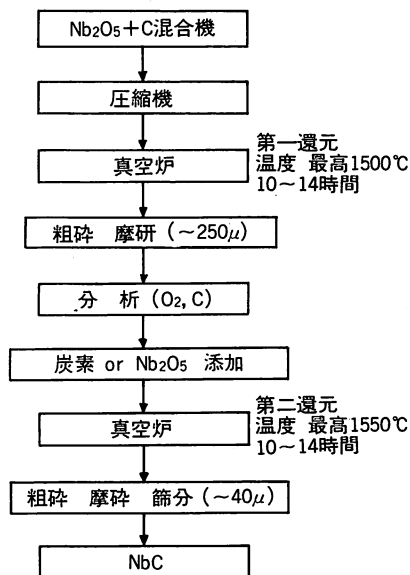


図-4 NbC製造プロセス

ッポ中に直接スタンプし、真空炉中で1,550°Cで10～14時間反応さす。反応生成物は-40μに粉碎し、篩分し、分析される。炭化物の製造フローシートは図-4に示される⁸⁾。

塩化物を水素で還元し、同時に炭化水素で微粉炭化物を製造する方法が企てられたが、パイロット段階以上に進展していない。

最近フェロニオブを原料とし、これに炭素を加えて、2,000°Cに加熱し、冷却後酸で鉄の炭化物を溶解し、不溶のNbCを分離する方法で、99.5%純度のNbCが製造されている³⁾。

3. ニオブ・タンタルの用途^{1-5, 19)}

近年の目覚ましい技術革新により、電子工業、原子力工業、精密工業および航空宇宙工業などの先端技術工業の急速な発展との関連で、その目的に応じた高度の要求を充たす材料として、NbおよびTaは脚光を浴び、既存の用途の拡大に加えて、つぎつぎと新しい応用面を開発しつつある。

3.1 ニオブ金属の用途

Nbの用途と推定市場規模に関しては、最近黒田によって発表された表1が参考になる⁴⁾。

(1) 超電導材料

超電導の主な特性は、1. 直流抵抗がゼロ、2. 完全反磁性、3. 量子効果の3つである。これらの特性に基づくすぐれた機能の応用がエネルギー、運輸、医療、情報および基礎科学などの幅広い分野で進められている。超電導ケーブルによる低損失送電、超電導コイルによる高効率電力貯蔵、磁気浮上列車、電磁気推進船舶、磁気冷凍機、磁選機、結晶成長装置、NMR-CT (Nuclear Magnetic Resonance Computerized Tomography)、電子顕微鏡、高エネルギー物理学実験装置などと多方面に亘っており、温度、磁界および

電流密度がそれぞれの臨界値、 T_c 、 H_{c2} および J_c を超えると超電導は破れるので、実用材料としてはこれらの臨界値が高い材料が求められる。

高Tc用の実用材料はNb-Ti(10°K)およびNb₃Sn(18°K)であるが、さらにNb₃Geで23°Kが達成されている。交流用超電導線材としてNb-Ti、Nb₃Snが用いられている。超電導用Nbの需要見通し(通産省超電導用レアメタル研究会資料、1983年)は1980～84年(36t)、1985～89年(177t)、1990～94年(488t)、1995～99年(414t)、2000～2004年(2,097t)合計3,214tと予測し、将来Nb金属の最も期待される需要分野で、核融合炉、高エネルギー物理、MHD発電、リニアモーターなどの大型プロジェクト開発が進行中である。

NMR-CT、新単結晶引上げ法としてのMCZ法(磁場印加方式)への超電導マグネット採用、磁場利用の光半導体素子分析器の開発などは、今後主要な需要分野と想定され、NMR-CTが実用化した場合、数年間で200～300台が国内で普及すると予測され、1台に使うNb-Ti超電導線材は約2tといわれる。強磁場をかけながら単結晶を引上げるにより高品質化ができる単結晶引上げMCZ法は、現在常電導の磁石を使用しているが、2,500ガウス以上の強磁場では超電導が有利で、超電導磁石方式採用の可能性が高まっている。

(2) 電子工業用

高圧ナトリウムランプの封止部キャップに、Nb合金(Zr 1%添加)が素材ベースで年に約1t消費され、ほかに真空蒸着装置部品のヒーターやボートの部品材としても使われている。

(3) 化学工業用

化学工業では耐熱、耐食合金として、タンク類、熱交換器のほかメッキ電極材料に使用されている。

(4) 原子力工業用

Nbの小さい熱中性子吸収断面積と耐食性を利用し

表1 Nbの用途と推定市場規模 (トン/年)

1. 金属ニオブ	(1) 超電導線材	・核融合炉, MHD発電, リニア・モーターカー, ジョセフソン素子, 医療用機器応用磁気ベアリング	6
	(2) 電子工業用	・高圧ナトリウムランプ, 真空蒸着装置部品	<1
	(3) 化学工業用	・化学装置用耐熱耐食合金	4
	(4) 超合金用	・航空ミサイル用部品	
2. 五酸化ニオブ		セラミック・コンデンサ, 圧電素子, 光学レンズ用添加材, 表面波フィルタ(LiNbO ₃)	50
3. 炭化ニオブ		超硬工具, ジェットエンジン用タービン等	8~10
4. フェロニオブ		高張力鋼, ステンレス鋼, 耐熱鋼	2,500~3,000

て、Nb-1%Zr合金は原子炉構造材として用いられ、またすぐれた高温機械的性質およびNa, Liなどの液体金属に対する抵抗性や加工性にすぐれていることにより大いに利用されている。

(5) 航空宇宙工業用

Nbはその高い高温強度に比して小さい密度および良好な加工、溶接性のためミサイル部品、宇宙ロケットのスラスト・チャンバー、ノズルなどに使用される。Nb-10% Hf合金は月着陸船のロケットノズルに使用され、インコネルを始めとして、Ni基耐熱スーパーアロイ類はNbを1~6%含む。これらの合金はボーイング747のエンジン燃焼室外筒やタービンノズルのインナーサポートなどに用いられる。

3.2 ニオブ酸化物の用途

(1) 光学用ガラス

収差の少ないレンズ系の設計には高屈折でしかも低分散なガラスが要求され、この目的に最適のランタン系ガラスに高い屈折率を与えるためにTa酸化物が多く用いられてきたが、その価格の高騰や供給の不安定からNb₂O₅が使用される。光学レンズ用のNb₂O₅は99.9%の純度を必要とし、Fe, Mn, Crなどの有色イオンを発する元素を10ppm以下にする必要がある。1965年に用途開発された光学レンズ分野では、一眼レフカメラ、交換レンズのブームに支えられて、1980年には約35tのNbを消費した。

(2) 強誘電体結晶材料

99.99%の高純度Nb₂O₅と炭酸リチウムを反応させて製造し、引上げ法により単結晶としたLN(LiNbO₃)は、光学素子材料としての用途と、表面波素子材料としての用途の二つの方向から注目されている。光学的用途はこれらの材料に電圧を加えることによって光導波路(光の細い通路)を作り出せる性質を利用し、光通信網に利用される。しかし、LNの主要な市場としてそのすぐれた圧電特性を利用したSAW(表面弾性波)素子基板としての用途が考えられる。

LNを基板としたSAW素子は、カラーテレビ、VTRのIF(中間周波数)フィルター、VTRのRT(Radio周波数)モジュレーター共振子、センサーなどにすでに大量実用化されている。さらにCATV(有線テレビ)、衛星放送、特殊電話、移動電線などの使用も増加しているが、海外では軍事用途も多い。

現在LNおよびLT(LiTaO₃)SAW素子の応用の大きな分野はビデオ機器が占めているが、これらの機器でのSAW素子の普及率は高くなりつつあり、ビデオ

機器の市場により、LN, LTの需要は大きな影響を受けるが、年間10t程度のNb₂O₅が消費されている。

(3) セラミックコンデンサー

電極と誘電体セラミックスから構成される積層コンデンサーは最初、TiO₂をセラミック材料、Pt-Auを内部電極として使用したが、その後チタン酸バリウム、Pd-Ag電極が使われ、さらに最近、複合ペロブスカイト系、たとえばPb(Fe₂/3 W₁/3)O₃-Pb(Fe₁/2 Nb₁/2)O₃二成分系は、900~1050°Cという低温で焼結でき、非常に高い誘電率をもち、Agベースの内部電極を使用できるので、Al電解コンデンサーやTa電解コンデンサーと十分競合できるようになった。この分野は、Nb₂O₅の消費面で、光学ガラス用を凌ぐものと期待されている。

(4) 触媒

Nb₂O₅に担持したNiは、通常アルミナ担体のNi-Al₂O₃と比較すると、かなり触媒活性が高く、Nbを含む触媒は脱水素化、酸化、炭水化物の改質反応を始めとして、石炭のガス化から得られるCOとH₂のFischer-Tropsch反応などに対して有効な触媒として提案されている。またNO_x除去触媒としても数多くのNbを含む触媒が提案されている。

3.3 ニオブ炭化物の用途

Nb炭化物は超硬工具、ジェットエンジン用タービンなどに用いられるが、切削用超硬工具に使用されるNbの量は、特性面ですぐれるTa炭化物の価格次第で決まる。国内の消費量は年間8~10tである。最近開発された新製造法によるNbCは99.5%の純度を有し、すぐれた耐食性と美しい黄金色を特殊な処理で出すことができるので、従来のTaCの代りに時計の側に用いられる。

3.4 フェロニオブの用途

Nb金属の最大の市場はフェロニオブの形で鉄鋼に添加される耐熱鋼、高張力低合金鋼やステンレス鋼の分野である。炭素鋼に0.1%程度またそれ以下のNbを添加すると強度と韌性を与える。ステンレス鋼にNbを添加すると粒界腐食の原因となる余剰炭素を安定化できる。これにより各種オーステナイトステンレス鋼が開発され、火力発電所の耐熱部材として用いられる。

3.5 次世代材料として開発中のニオブ¹⁹⁾

核融合炉構造材…25% Nb-Zr, 超電導線材…Nb₃Ge, Nb₃Al, Nb₃Si, Nb₃Ga, NbN, Nb₃(Al, Ga), エレクトロミック…Nb₃O₅, 光記録結晶…LiNbO₃, KNbO₃, 光変調材料…LiNbO₃, Nb₂O₆, BaNaNb₅O₁₅,

表2 Taの用途別実績と想定値(t)

用 途	実 績				想 定				
	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
電子工業(コンデンサー)									
{ 低 目	664	594	417	362	370	420	470	487	462
{ 高 目	—	—	—	—	420	470	571	622	554
超硬用炭化物									
{ 低 目	326	324	218	148	151	168	223	237	232
{ 高 目	—	—	—	—	168	200	284	301	309
加 工 品	117	104	83	70	67	77	88	104	124
耐 熱 合 金	60	57	33	57	50	69	67	83	67
合計 { 低 目 (実績)	1,167	1,079	751	637	638	734	848	911	885
{ 高 目	—	—	—	—	705	815	1,010	1,110	1,054

(タンタル純分換算, Ayers, Whitmore & Co., Inc. 資料より)

$Sr_2KNb_5O_{15}$, $Ba_2LiNb_5O_{15}$, $Ca_2Nb_2O_7$, 弾性表面波フィルター… $KNbO_3$, 水素発生用陰極材, ジョセフソン素子… $Nb-SiO-Nb$, $NbS-SiO-NbN$, Nb_3Sn , Nb_3Ge , $Nb-Te-Nb$, $Nb-Cd-Nb$.

3.6 タンタル金属の用途

Taの用途別実績と想定値は表2に示される⁵⁾。電子工業用のTaは1983年の58~60%から、1987年は52~53%へと減少している。これは今後とも粉末の高CV(静電容量)値化や、リード線の細線化が進み、使用効率が向上するためと考えられる。一方、わが国の場合、電子工業用のTaは約70%と非常に高く、わが国のエレクトロニクス産業の強力を示している。

(1) 電解コンデンサー用

TaコンデンサーはTaの融点(2997°C)が高いため、コンデンサーの陽極焼結成形を高温ででき、Ta表面の純化保持が可能で、高性能、高信頼性が得られる。耐食性が良好(約150°Cまで変化なし)で、化成液に電導度のよい強酸が使用でき、緻密な酸化膜が得られ、小型化が可能で、各種民生用電子機器、通信、搬送用機器、コンピューター、ワープロなど産業用機器などに使用される。最近のチップ化で再認識されているが、積層セラミックコンデンサーやAl電解コンデンサーの伸びが目覚しく、これに対抗するために、小型化の面からTa粉の高CV化が要求され、16,000~17,000CV粉の使いこなしが課題となっているが、生き残るためには30,000CVのTa粉の開発が必要とされている。

(2) 化学工業用

Metallurgical gradeのTa加工材が耐熱、耐食用部材として、化学工業用の各種耐食材、化繊用紡糸ノズル、電子工業用装置に使用されている。

(3) 医科用

医科用材料として、骨折部接続用材、とめ金、歯科

用材料として使用されている。

3.7 タンタル炭化物の用途

Ta炭化物は炭化物系超硬切削工具および耐摩耗性部品に使用されている。超硬工具業界の生産量は長期的にみて増大するが、一方これに使用されるTaは1979年をピークとして減少している。

3.8 タンタル酸化物の用途

過去には酸化物需要の90%を占めていた光学レンズ用の分野は、エレクトロニクス産業からの需要により様相が変化しつつある。高純度 Ta_2O_5 から製造されるLT単結晶のVTR部品への採用比率の上昇と相まって、需要が増大して、エレクトロニクス分野はTa酸化物需要の重要な分野になりつつある。

3.9 次世代材料として開発中のタンタル¹⁹⁾

光変調材料… $K[Ta, Nb]O_3$, $LiTaO_3$, 高透磁率合金…Ni-Mn合金にTa添加, 半硬質磁性材料…析出硬化型の $\alpha-Fe$ 系にTa添加, 焦電材料… $LiTaO_3$.

4. おわりに

Nb, Taの工業的分離法として、かつて使用された分別結晶法から、希有金属を始め一般金属の分離精製法として常用されてきている溶媒抽出法に、また金属の製造法も熔融塩電解法からNa熱還元法, Al熱還元法に移行してからかなりの年月を経たが、基本的な製造法においては抜本的な変革をみないできた。しかし、新しい抽出剤開発による分離精製工程の合理化、新しいニーズに対応する高純度金属の製造法として、塩化精留工程、電子ビーム溶解精製法の導入など新しい動きはあった。また今後ますます、先端技術工業の急速な発展との関連で、その目的に適応した高度の要求を充たす材料としての、高性能Nb, Ta金属および化合物の需要は高まり、新しい応用面を拡大するであろう

が、その目的のため斬新な製造法は必要となり、そのためのたゆまざる模索が続けられるであろうし、また続けられるべきである。

参 考 文 献

- 1) 森山徐一郎, 西村山治; 日本金属学会誌, 23巻, 11号. (1959), A-328~A-335
- 2) 通商産業省通商政策局国際経済部編; 希小金属と先端技術, (1982), 147~151, 199~206.
- 3) 門 智; 日本鉱業会誌-特殊金属小特集, (1984), 143~152.
- 4) 黒田和夫; 第74回資源処理技術研究会講演資料, (1985) 82-91.
- 5) 工業レアメタル, No.84(1984), 20~37, 58~59.
- 6) 西村山治; 学振非鉄冶金第69委員会第6回シンポジウム, レアメタルの製錬とその周辺技術の進歩に関する展望, (1981), 1-1.
- 7) 森内明郎, 西村山治他; 日本鉱業会誌, 76巻, 863号 (1960), 319-324.
- 8) Rockenbauer, W; Niobium, Proceedings of International Symposium, Niobium '81, held in San Francisco, Nov.8~11, (1981), 133~151, The Metallurgical Society of AIME.
- 9) Soisson, D.J., Ind. End.Chem., Vol.53, No.11, (1961), 861~868.
- 10) Zhou Tail, et al; Hydrometallurgy, 8(1982), 379~388.
- 11) Foos, R. A, et al; U.S. A.E.C. Report ISC-694 (1954).
- 12) 今川耕治; 抽出, 工場操作シリーズ No.15, (1982), 164~175, 化学工業社.
- 13) Wright, M.L. and Block, F.E.; U.S. Bur. Mine (1958), 327~332.
- 14) 広岡克己; 昭和59年度全国地下資源関係学協会合同秋季大会分科研究会資料[J]特殊金属製錬, (1984), 18~21.
- 15) 白方雅人他; 同 上 (1984), 9~13.
- 16) 森山徐一郎, 西村山治; 新金属シンポジウム, 日本鉱業会冶金専門委員会, (1960), 27~45.
- 17) Miller, G.L.; Tantalum and Niobium, (1959), Butterworths Scientific Publications.
- 18) 西村山治; 工業レアメタル, 83(1984), 52~59.
- 19) 新技術振興渡辺記念会編; レアメタルと新機能材料創出に関する調査研究, (1984), 156~157, 172~173.

話 の 泉

熱水鉱床の開発

熱水鉱床とは聞き馴れない新しい言葉で、今回海洋資源開発の一分野として工業技術院地質調査所を中心とした深海探査技術によって開発されようとしている。

熱水鉱床は海底の割れ目に流れ込んだ海水が、地下のマグマなどによって熱せられ地中の金属成分を溶解、濃縮、沈澱によってできた鉱床で、その成分として主なものは金、銀、亜鉛、鉄などを含んでいる。

鉱床の場所としては日本近海の経済水域にあり、深海といいつつも比較的浅く2,000m程度で、マンガ団塊の4,000~5,000mのものに代って開発の具体化はむしろ早いかも知れない。

最初の熱水鉱床の発見は紅海といわれており、それ以外にも同じような海底の場所でも注目され、アメリカ、フランスの調査船によって重金属硫化物を噴出している個所が発見されている。わが国の近海では伊豆・小笠原海域、沖縄トラフ、マリアナ海域など有望視されている。

鉱床の成因としては、地震の原因の一つとされている海底におけるプレートテクトニクス理論によれば、中央海嶺の拡大軸付近の海底プレートの左右に広がる場合の割れ目に浸入した海水がマグマで加熱され、周りの火山性岩石から金属成分を溶かし出し、再び海水中に環流するとき硫化物として沈澱、堆積する。

鉱床の調査の方法としては、まず地磁気による海底の岩盤の生成時期および含有鉱物質、次にキューリーポイント(磁性の転移する温度)の変化の測定によって海底のマグマの状態を知ることができる。また重力の測定によるマグマ溜り、海底の岩盤の比重の分布の測定によって熱水鉱床の発生の可能性の程度、指向性のよい超音波による海底のより精密な地形など昭和63年までの5ヶ年計画で実施し、それらの総合データから熱水鉱床の存在の確率の大きいところを探査することによって、海洋資源開発に資するものである。

(F)