

(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
2024年1月4日(04.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/005017 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 32/949 (2017.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2023/023813

(22) 国際出願日:

2023年6月27日(27.06.2023)

(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 2022-106390 2022年6月30日(30.06.2022) JP

(71) 出願人: 京セラ株式会社 (KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 牧野 貴彦 (MAKINO, Takahiko);

〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 青木志賢(AOKI, Motoyasu); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP). 岩井 直樹(IWAI, Naoki); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地 京セラ株式会社内 Kyoto (JP).

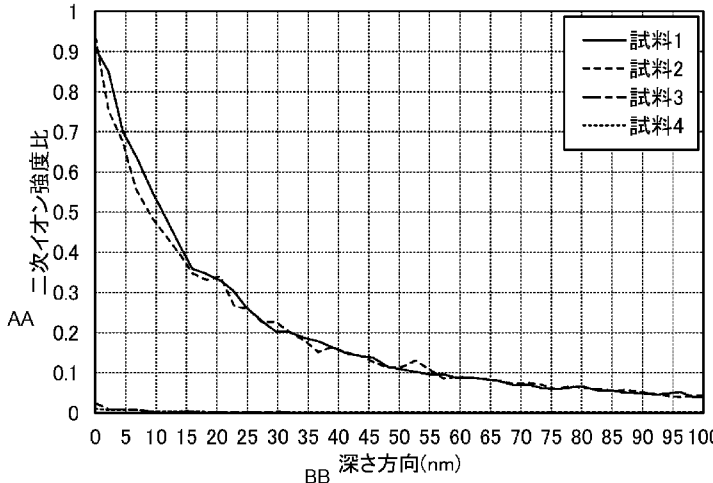
(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE);

〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング 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,

(54) Title: TUNGSTEN CARBIDE POWDER

(54) 発明の名称: 炭化タングステン粉末



1, 2, 3, 4 Sample

AA Secondary ion intensity ratio

BB Depth direction

(57) Abstract: This tungsten carbide powder includes a powder containing, as a main ingredient, tungsten carbide crystal grains. In addition, when a region down to 5 (nm) in the depth direction from the outermost surface of the tungsten carbide crystal grains is analyzed by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), the intensity ratio (SUM/W) of the total value (SUM) of secondary ion intensities of metal elements belonging to groups 4a, 5a, and 6a of the periodic table but excluding tungsten, chromium, and vanadium, with respect to the secondary ion intensity (W) of tungsten is

[続葉有]



BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

0.03 or more.

(57) 要約: 炭化タングステン粉末は、炭化タングステン結晶粒を主成分とする粉体を含む。また、炭化タングステン結晶粒の最表面から深さ方向で5 (nm) までの領域において、飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) により分析した場合に、タングステン、クロムおよびバナジウムを除く周期律表4 a、5 a、6 a 族の金属元素の二次イオン強度の合計値 (SUM) とタングステンの二次イオン強度 (W) との強度比 (SUM/W) が0.03以上である。

明 細 書

発明の名称：炭化タングステン粉末

技術分野

[0001] 開示の実施形態は、炭化タングステン粉末に関する。

背景技術

[0002] 近年、金属または金属化合物のリサイクル技術の開発が進められている。たとえば、炭化タングstenは、超硬合金などの超硬質合金を構成する成分であり、コバルト、ニオブなどとともに用いられ、切削工具などに多く使用されている。

[0003] また、炭化タングstenに含まれる金属タングstenは、高融点であることから、発熱体、構造部材、石油化学工業用の触媒、環境機器、セラミック配線基板の配線、放熱部材などの種々の用途に用いられている。これらの資源を有効活用するため、廃材（スクラップ）からタングstenをリサイクルする方法が考案されている（特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-2927号公報

発明の概要

[0005] 実施形態の一態様に係る炭化タングsten粉末は、炭化タングsten結晶粒を主成分とする粉体を含む。また、前記炭化タングsten結晶粒の最表面から深さ方向で5（nm）までの領域において、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）により分析した場合に、タングsten、クロムおよびバナジウムを除く周期律表4a、5a、6a族の金属元素の二次イオン強度の合計値（SUM）とタングstenの二次イオン強度（W）との強度比（SUM/W）が0.03以上である。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]図1は、実施形態に係る炭化タングsten結晶粒の構成を示す図である

。

[図2]図2は、実施形態に係る炭化タングステンの生成工程の手順の一例を示すフローチャートである。

[図3]図3は、参考例における炭化タングステンの生成工程の手順の一例を示すフローチャートである。

[図4]図4は、炭化タングステン粉末における特定金属元素の二次イオン強度の合計値（SUM）とタングステンの二次イオン強度（W）との強度比（SUM/W）の深さ方向分布を示す図である。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、添付図面を参照して、本願の開示する炭化タングステン粉末の実施形態について説明する。なお、以下に示す実施形態によりこの発明が限定されるものではない。

[0008] 近年、金属または金属化合物のリサイクル技術の開発が進められている。たとえば、炭化タングstenは、超硬合金などの超硬質合金を構成する成分であり、コバルト、ニオブなどとともに用いられ、切削工具などに多く使用されている。

[0009] また、炭化タングstenに含まれる金属タングstenは、高融点であることから、発熱体、構造部材、石油化学工業用の触媒、環境機器、セラミック配線基板の配線、放熱部材などの種々の用途に用いられている。これらの資源を有効活用するため、廃材（スクラップ）からタングstenをリサイクルする方法が考案されている。

[0010] 一方で、上記の従来技術では、リサイクル技術により生成された炭化タングsten粉末を用いた場合、超硬合金を効率よく生成するという点でさらなる改善の余地があった。そこで、上記の問題点を解決し、超硬合金を効率よく生成することができる技術の実現が期待されている。

[0011] 実施形態に係る炭化タングsten粉末は、炭化タングsten結晶粒1（図1参照）を主成分とする粉体を含む。たとえば、実施形態に係る炭化タングsten粉末は、炭化タングsten結晶粒1および不可避不純物からなる粉体

を含む。

[0012] そして、実施形態では、炭化タングステン結晶粒 1 の最表面 1 a（図 1 参照）から深さ方向で 5（nm）までの領域において、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）により分析した場合に、タングステン、クロムおよびバナジウムを除く周期律表 4 a、5 a、6 a 族の金属元素の二次イオン強度の合計値（SUM）とタングステンの二次イオン強度（W）との強度比（SUM/W）が 0.03 以上であってもよい。

[0013] なお、本開示では、タングステン、クロムおよびバナジウムを除く周期律表 4 a、5 a、6 a 族の金属元素（すなわち、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタルおよびモリブデン）を総称して「特定金属元素」と呼称する。

[0014] このように、コバルトとの溶解性が高い特定金属元素が炭化タングステン粉体の表面に比較的多く存在することで、超硬合金の結合材として用いられるコバルトと炭化タングステン粉体との親和性（濡れ性）が高まる。

[0015] これにより、炭化タングステン粉末とコバルト粉末との混合粉末を焼成して超硬合金を生成する際に、コバルトの液相が出現開始する温度域において液化したコバルトが、特定金属元素が比較的多く存在する炭化タングステン粉体の表面でスムーズに濡れ、拡散する。

[0016] したがって、実施形態によれば、低温焼成による超硬合金の生成が可能となるため、超硬合金を効率よく生成することができる。また、実施形態では、超硬合金を生成する際に結晶がきれいに緻密化するため、変形量が少ない超硬合金を得ることができる。

[0017] また、実施形態では、炭化タングステン結晶粒 1 の最表面 1 a から深さ方向で 5（nm）までの領域において、TOF-SIMSにより分析した場合に、特定金属元素の二次イオン強度の合計値（SUM）とタングステンの二次イオン強度（W）との強度比（SUM/W）が 0.1 以上であってもよい。

[0018] これにより、炭化タングステン粉末とコバルト粉末との混合粉末を焼成し

て超硬合金を生成する際に、コバルトの液相が出現開始する温度域において液化したコバルトが、特定金属元素が多く存在する炭化タングステン粉体の表面でさらにスムーズに濡れ、拡散する。

[0019] したがって、実施形態によれば、超硬合金をさらに効率よく生成することができる。また、実施形態では、さらに変形量が少ない超硬合金を得ることができる。

[0020] 図 1 は、実施形態に係る炭化タングステン結晶粒 1 の構成を示す図である。実施形態では、図 1 に示すように、炭化タングステン結晶粒 1 を主成分とする粉体が、複数の炭化タングステン結晶粒 1 を有する結合体 2 を含む。

[0021] そして、実施形態では、結合体 2 内における複数の炭化タングステン結晶粒 1 の結晶粒界 1 b において、特定金属元素の原子比率の合計値が 1 (at %) 以下であってもよい。

[0022] このように、結晶粒界 1 b において特定金属元素の偏在が低減されることで、超硬合金の製造工程において混合粉末を 1400 (°C) ~ 1600 (°C) まで昇温して 2 段焼成を行う場合に、粗粒と微粒との混在組織を形成しやすくすることができる。その理由は以下の通りである。

[0023] 炭化タングステン結晶粒 1 は特定金属元素の含有量が多い箇所では粒成長が低減される性質があるが、炭化タングステン結晶粒 1 の結晶粒界 1 b に特定金属元素の偏析がない構成とすることで、結晶粒界 1 b が粒成長の起点となりやすい。

[0024] 一方で、炭化タングステン結晶粒 1 の最表面 1 a は、上述のように特定金属元素の含有量が比較的多くなっているため、粒成長の起点となりにくい。

[0025] このように、実施形態では、粒成長の起点になりやすい箇所となりにくい箇所とが結合体 2 内に混在していることで、炭化タングステン粉末とコバルト粉末との混合粉末を焼成して超硬合金を生成する際に、粗粒と微粒との混在組織が形成されやすくなる。

[0026] すなわち、実施形態では、結晶粒界 1 b において特定金属元素の偏在が低減されることで、粗粒と微粒との混在組織が形成されやすくなることから、

強靱な超硬合金を生成することができる。

実施例

- [0027] 以下、本開示の実施例を具体的に説明する。図2は、実施形態に係る炭化タングステン粉末の生成工程の手順の一例を示すフローチャートである。図2に示すように、実施形態に係る炭化タングステン粉末の生成工程では、まず、超硬合金のスクラップを準備した。
- [0028] 超硬質合金の一種である超硬合金は、金属タングステンや炭化タングステンなどの複合炭化物を主体とし、鉄、ニッケル、コバルトなどを結合相とし、必要に応じて添加物成分としてTiC、TaC、NbC、VC、Cr₃C₂などを含む。
- [0029] 対象となる超硬合金を含んだ被処理材は、たとえば、切削工具（切削インサート、ドリル、エンドミル等）、金型（成形ロール、成形型等）、土木鉱山用工具（石油掘削用工具、岩石粉碎用工具等）などである。
- [0030] 次に、準備された超硬合金スクラップを酸化焙焼し、酸化タングステン（WO₃）およびタングステン酸コバルト（CoWO₄）の混合体を得た。そして、得られた混合体に対して水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液で還流後、抽出することで、タングステン酸ナトリウム（Na₂WO₄）を含有するタングステン化合物溶液を得た。
- [0031] 次に、得られたタングステン化合物溶液にリジン（Lysine）を含む吸着剤を添加して、タングステン化合物イオンをリジンに吸着させた（図ではリジン-WO₄と記載）。
- [0032] なお、本開示における吸着剤は、リジンを含む場合に限られず、アラニン（Alanine）、シスチン（Cystine）、メチオニン（Methionine）、チロシン（Tyrosine）、バリン（Valine）、グルタミン酸（Glutamic acid）、ヒスチジン（Histidine）、プロリン（Proline）、トレオニン（Threonine）、アスパラギン（Asparagine）、グリシン（Glycine）、イソロイシン（Isoleucine）、オルニチン（Ornithine）、アルギニン（Arginine）、セリン（Serine）、シトルリン（Citrulline）およびシスタチオニン（Cystathionine）のう

ちの少なくとも一種の第1アミノ酸を含んでいてもよい。

[0033] かかる吸着処理では、たとえば、吸着剤中の第1アミノ酸の塩の合計添加量が、タングステン化合物の金属成分1 (mol) に対して、0.2 (mol) ~ 1.1 (mol) の含有比率で添加する。これによって、少量の吸着剤で多量のタングステン化合物を吸着させることができる。

[0034] また、第1アミノ酸の塩の合計添加量は、たとえば、タングステン化合物溶液に対して、10 (g/l) ~ 300 (g/l) である。これによって、溶液の粘性が高くなり、金属化合物の回収効率が低下しにくくなる。特に、吸着剤がアミノ酸の塩からなる場合、溶液の粘性が上がりやすく、作業性がよい。

[0035] 温度は遊離アミノ酸の活性に応じて調整すればよく、通常は室温で構わない。吸着剤を添加したタングステン化合物溶液を、塩酸などを用いて遊離アミノ酸のゼータ電位が正となるように調整してもよい。これによって、吸着剤にアニオンであるタングステン化合物イオンを吸着させることができる。

[0036] また、溶液のpHは7未満（酸性）であってもよい。遊離アミノ酸がリジンおよびアルギニンの場合、好適なpHは4以下、好ましくは0.5~3.0、望ましくはpH=0.8~2.3である。遊離アミノ酸がグルタミン酸の場合、好適なpHは1.5以下である。

[0037] これによって、タングステン化合物の回収率を高めることができる。なお、溶液のpHを調整する工程と、金属化合物が含有される溶液中に吸着剤を添加する工程とは、どちらが先でもよい。

[0038] 吸着剤が第1アミノ酸の塩である場合、吸着反応は1時間以内であるほうが、吸着剤の回収効率が低い。すなわち、吸着反応が1時間を越えると、吸着していた金属化合物の一部が遊離アミノ酸から脱離することがある。

[0039] リジンへの吸着工程につづいて、タングステン化合物イオンが吸着した吸着剤を、濾過機等の手段により濾過した。

[0040] 次に、濾過された吸着剤を、必要に応じて酸洗浄と純水洗浄の順に吸着剤を洗浄した。なお、濾過された吸着剤を、酸洗浄の代わりに40 (°C) 以上

の温水で洗浄してもよい。そして洗浄濾液の電気伝導度が500 ($\mu\text{S}/\text{m}$) 以下になるまで純水洗浄をするなどして不純物を除去した。これによって、タングステン化合物を高品位化し、回収することができる。

[0041] 次に、洗浄された吸着剤を、圧搾機等の手段により圧搾した。そして、圧搾された吸着剤に、チタンアルコキシド化合物粉末、ジルコニウムアルコキシド化合物粉末、シュウ酸ニオブ粉末、モリブデン酸アンモニウム粉末およびシュウ酸タンタル粉末のうち少なくとも1種を必要量添加した。

[0042] チタンアルコキシド化合物粉末の添加量は、たとえば、タングステンを含む吸着剤の乾燥重量に対して、0.3 (wt%) ~ 33 (wt%) が望ましく、ジルコニウムアルコキシド化合物粉末の添加量は、たとえば、タングステンを含む吸着剤の乾燥重量に対して、0.1 (wt%) ~ 20.0 (wt%) が望ましい。

[0043] シュウ酸ニオブ粉末の添加量は、たとえば、タングステンを含む吸着剤の乾燥重量に対して、0.1 (wt%) ~ 20.0 (wt%) が望ましく、モリブデン酸アンモニウム粉末の添加量は、たとえば、タングステンを含む吸着剤の乾燥重量に対して、0.1 (wt%) ~ 20.0 (wt%) が望ましい。シュウ酸タンタル粉末の添加量は、たとえば、タングステンを含む吸着剤の乾燥重量に対して、0.1 (wt%) ~ 12.0 (wt%) が望ましい。

[0044] また、圧搾後における吸着剤の吸水率は40 (%) 以上が望ましい。このように、吸着剤に多く水分を含ませることによって、圧搾後の吸着剤に添加された各粉末を、吸着剤に良好に溶解させることができる。

[0045] 次に、タングステン化合物イオンが吸着した吸着剤を乾燥させ、さらに、たとえば大気中で300 (°C) 以上の温度で焼却してタングステン化合物を酸化するとともに、吸着剤や添加剤を含む有機物成分を除去した。これにより、酸化タングステン粉末 (WO_3) が得られた。

[0046] 次に、得られた酸化タングステン粉末を、還元雰囲気（たとえば、水素ガス雰囲気）にて800 (°C) ~ 950 (°C) の温度で熱処理し、酸化タング

ステン化合物を還元した。これにより、金属タングステン（W）が得られた。最後に、得られた金属タングステンを炭化することで、実施形態に係る炭化タングステン粉末（WC）が得られた。

[0047] 図3は、参考例における炭化タングステン粉末の生成工程の手順の一例を示すフローチャートである。図3に示すように、参考例における炭化タングステン粉末の生成工程では、まず、超硬合金のスクラップを準備した。

[0048] 次に、準備された超硬合金スクラップを酸化焙焼し、酸化タングステン（ WO_3 ）およびタングステン酸コバルト（ $CoWO_4$ ）の混合体を得た。そして、得られた混合体に対して水酸化ナトリウム（ $NaOH$ ）水溶液で抽出することで、タングステン酸ナトリウム（ Na_2WO_4 ）を含有するタングステン化合物溶液を得た。ここまでの各工程は上述の実施形態と同様であるため、詳細な説明は省略する。

[0049] 次に、得られたタングステン化合物溶液をイオン交換樹脂などでイオン交換し、タングステン酸アンモニウム（ $(NH_4)_2WO_4$ ）の水溶液を生成した。そして、得られた水溶液を加熱濃縮することで、タングステン化合物をパラタングステン酸アンモニウム（APT）として晶析させた。

[0050] 次に、得られたAPTを熱分解することでAPTを酸化した。これにより、酸化タングステン粉末（ WO_3 ）が得られた。

[0051] 次に、得られた酸化タングステン粉末を、還元雰囲気中で熱処理し、酸化タングステン化合物を還元した。これにより、金属タングステン（W）が得られた。最後に、得られた金属タングステンを炭化することで、参考例の炭化タングステン粉末（WC）が得られた。

[0052] 次に、得られた実施形態および参考例の炭化タングステン粉末に対して、TOF-SIMS（Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）による分析を行った。具体的には、TOF-SIMSによって、実施形態および参考例の炭化タングステン粉末におけるタングステンおよび特定金属元素の深さ方向分布を測定した。

[0053] TOF-SIMSの測定条件は以下の通りである。実施形態および参考例

の炭化タングステン粉末を固定し、粉末表面を100 (μm) 角にて測定した。なお測定装置はION-TOF社のTOF, SIMS5を用い、1次イオン源にBi (ビスマス) を選定し、深さ方向の元素分析について測定した。

[0054] また、実施形態に係る炭化タングステン粉末である試料1、2と、参考例における炭化タングステン粉末である試料3、4についてそれぞれ深さ方向の元素分析を行った。そして、各試料において、特定金属元素の二次イオン強度の合計値 (SUM) とタングステンの二次イオン強度 (W) との強度比 (SUM/W) の深さ方向分布を求めた。

[0055] 図4は、炭化タングステン粉末における特定金属元素の二次イオン強度の合計値 (SUM) とタングステンの二次イオン強度 (W) との強度比 (SUM/W) の深さ方向分布を示す図である。

[0056] 図4に示すように、実施形態に係る炭化タングステン粉末 (試料1、2) では、炭化タングステン結晶粒1の最表面1a (図1参照) から深さ方向で5 (nm) までのすべての領域において、強度比 (SUM/W) が0.03以上であることがわかる。

[0057] 一方で、参考例における炭化タングステン粉末 (試料3、4) では、炭化タングステン結晶粒1の最表面1a (図1参照) から深さ方向で5 (nm) までの少なくとも一部の領域において、強度比 (SUM/W) が0.03以上でないことがわかる。

[0058] このように、実施形態では、炭化タングステン結晶粒1の最表面1aおよびその近傍における特定金属元素の濃度を高くすることで、上述したように、超硬合金を効率よく生成することができる。また、実施形態では、炭化タングステン結晶粒1の最表面1aおよびその近傍における特定金属元素の濃度を高くすることで、変形量が少ない超硬合金を得ることができる。

[0059] また、図4に示すように、実施形態に係る炭化タングステン粉末 (試料1、2) では、炭化タングステン結晶粒1の最表面1a (図1参照) から深さ方向で5 (nm) までのすべての領域において、強度比 (SUM/W) が0

、 1 以上であることがわかる。

[0060] 一方で、参考例における炭化タングステン粉末（試料 3、4）では、炭化タングステン結晶粒 1 の最表面 1 a（図 1 参照）から深さ方向で 5（nm）までの少なくとも一部の領域において、強度比（SUM/W）が 0.1 以上でないことがわかる。

[0061] このように、実施形態では、炭化タングステン結晶粒 1 の最表面 1 a およびその近傍における特定金属元素の濃度をさらに高くすることで、上述したように、超硬合金をさらに効率よく生成することができる。また、実施形態では、炭化タングステン結晶粒 1 の最表面 1 a およびその近傍における特定金属元素の濃度をさらに高くすることで、より変形量が少ない超硬合金を得ることができる。

[0062] また、得られた実施形態に係る炭化タングステン粉末の結合体 2 において、炭化タングステン結晶粒 1 の粒内における各種元素の原子比率と、結晶粒界 1 b における各種元素の原子比率とを STEM（Scanning Transmission Electron Microscope：走査型透過電子顕微鏡）によって測定した。

[0063] 具体的には、STEMによって、炭化タングステン結晶粒 1 の粒内を 2 箇所測定するとともに、炭化タングステン結晶粒 1 の結晶粒界 1 b を 3 箇所測定し、粒内および結晶粒界 1 b における各種元素の原子比率の平均値を求めた。

[0064] STEMの測定条件は以下の通りである。まず、試料の前処理として、FIB法（ μ -サンプリング法）による試料の薄片化を行った。次に、薄片化した試料を走査透過電子顕微鏡（日本電子（株）製 JEM-ARM200F）でSTEM観察を行った。観察条件は、加速電圧が 200（kV）、倍率精度が ± 10 （%）であった。

[0065] そして、STEM観察の際に、STEM顕微鏡に設けられる元素分析装置（日本電子（株）製 JED-2300T）を用いてエネルギー分散型 X 線分光法（EDX）による元素分析（点分析）を行った。

[0066] 分析条件は、加速電圧が 200（kV）、ビーム径が約 0.1（nm ϕ ）

、X線検出器がSiドリフト検出器、エネルギー分解能が約140 (eV)
、X線取出角が21.9 (°)、立体角が0.98 (sr)、取込時間が60 (秒)であった。STEMの測定結果を表1に示す。

[0067] [表1]

元素	粒内1	粒内2	粒内平均	粒界1	粒界2	粒界3	粒界平均
C	40.4	41.2	40.8	43.7	41.5	38.1	41.1
Na	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cr	0.1	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2
Fe	2.5	2.2	2.4	2.3	2.2	2.3	2.3
Co	1.9	1.8	1.9	2.0	2.2	2.6	2.3
Mo	0.3	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2
W	54.9	54.5	54.7	51.5	53.7	56.5	53.9
合計	100	100	100	100	100	100	100

(単位はすべてat.%)

[0068] 表1に示すように、実施形態に係る炭化タングステン粉末では、結合体2内における複数の炭化タングステン結晶粒1の結晶粒界1b (表1では「粒界」と記載)において、特定金属元素の原子比率の合計値が1 (at%)以下であることがわかる。

[0069] なお、表1では、特定金属元素としてモリブデンのみが記載されているが、これはモリブデン以外の特定金属元素の原子比率が0.1 (at%)未満であったからである。

[0070] このように、結晶粒界1bにおいて特定金属元素の偏在が低減されることで、上述のように、超硬合金の製造工程において混合粉末を1400 (°C)～1600 (°C)まで昇温して2段焼成を行う場合に、粗粒と微粒との混在組織を形成しやすくすることができる。したがって、実施形態によれば、強靱な超硬合金を生成することができる。

[0071] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて種々の変更が可

能である。たとえば、上記の実施形態では、超硬合金のスクラップから炭化タングステンを生成（リサイクル）する場合について示しているが、本開示はかかる例に限られず、鉱石から炭化タングステンを生成する際などにも適用することができる。

[0072] さらなる効果や他の態様は、当業者によって容易に導き出すことができる。このため、本発明のより広範な態様は、以上のように表しかつ記述した特定の詳細および代表的な実施形態に限定されるものではない。したがって、添付の請求の範囲およびその均等物によって定義される総括的な発明の概念の精神または範囲から逸脱することなく、様々な変更が可能である。

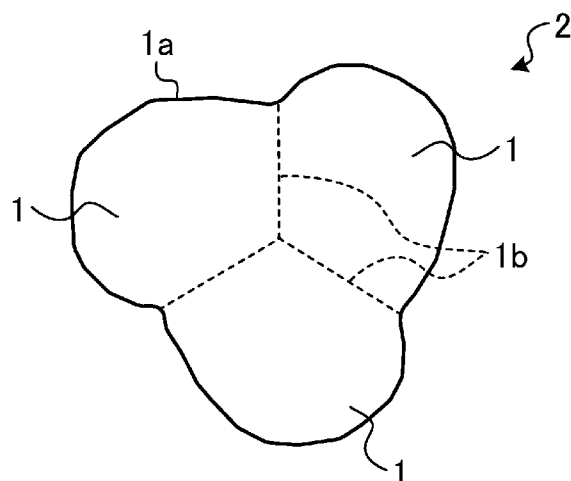
符号の説明

[0073] 1 炭化タングステン結晶粒
 1 a 最表面
 1 b 結晶粒界
 2 結合体

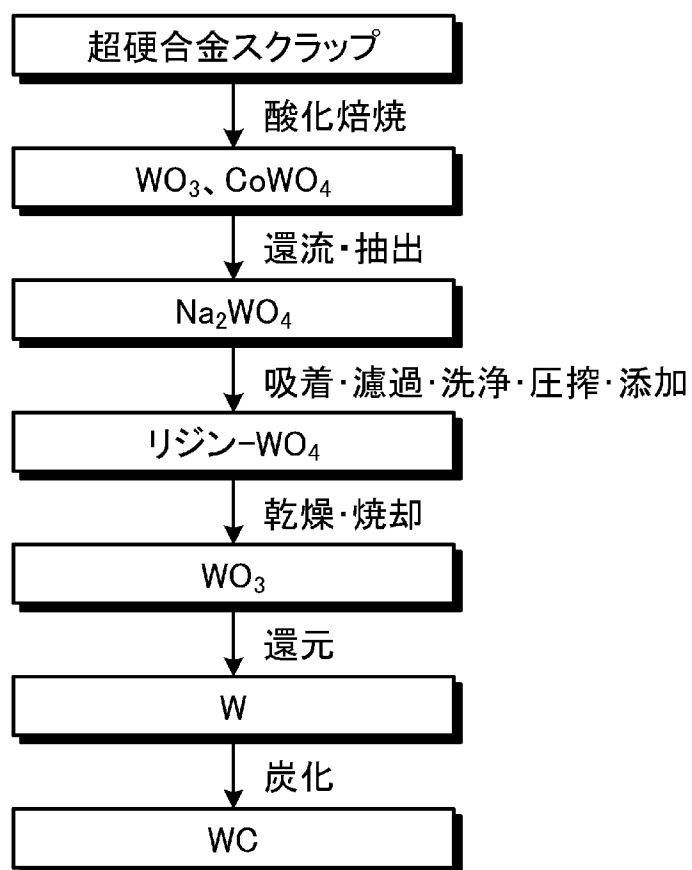
請求の範囲

- [請求項1] 炭化タングステン結晶粒を主成分とする粉体を含み、
前記炭化タングステン結晶粒の最表面から深さ方向で5（nm）までの領域において、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）により分析した場合に、タングステン、クロムおよびバナジウムを除く周期律表4a、5a、6a族の金属元素の二次イオン強度の合計値（SUM）とタングステンの二次イオン強度（W）との強度比（SUM/W）が0.03以上である
炭化タングステン粉末。
- [請求項2] タングステン、クロムおよびバナジウムを除く周期律表4a、5a、6a族の金属元素の二次イオン強度の合計値（SUM）とタングステンの二次イオン強度（W）との強度比（SUM/W）が0.1以上である
請求項1に記載の炭化タングステン粉末。
- [請求項3] 前記粉体は、複数の前記炭化タングステン結晶粒を有する結合体を含み、
前記結合体内における複数の前記炭化タングステン結晶粒の結晶粒界において、タングステン、クロムおよびバナジウムを除く周期律表4a、5a、6a族の金属元素の原子比率の合計値が1（at%）以下である
請求項1または2に記載の炭化タングステン粉末。

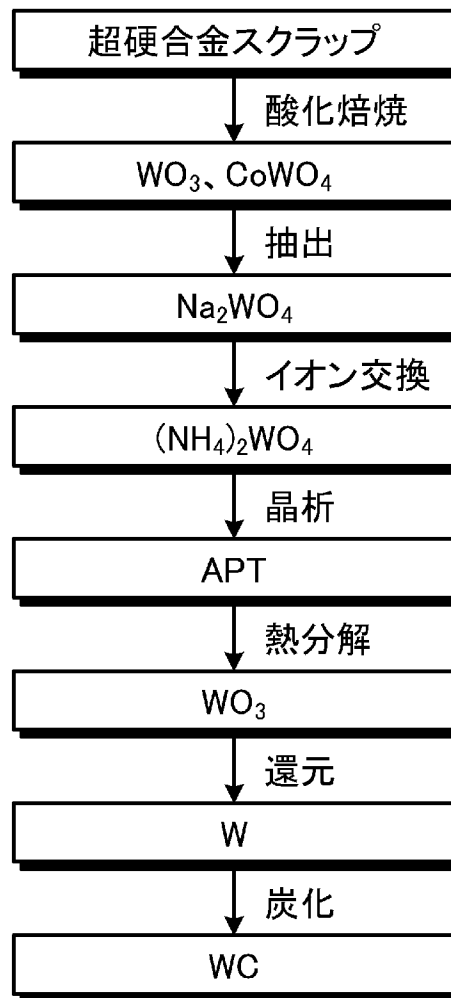
[図1]



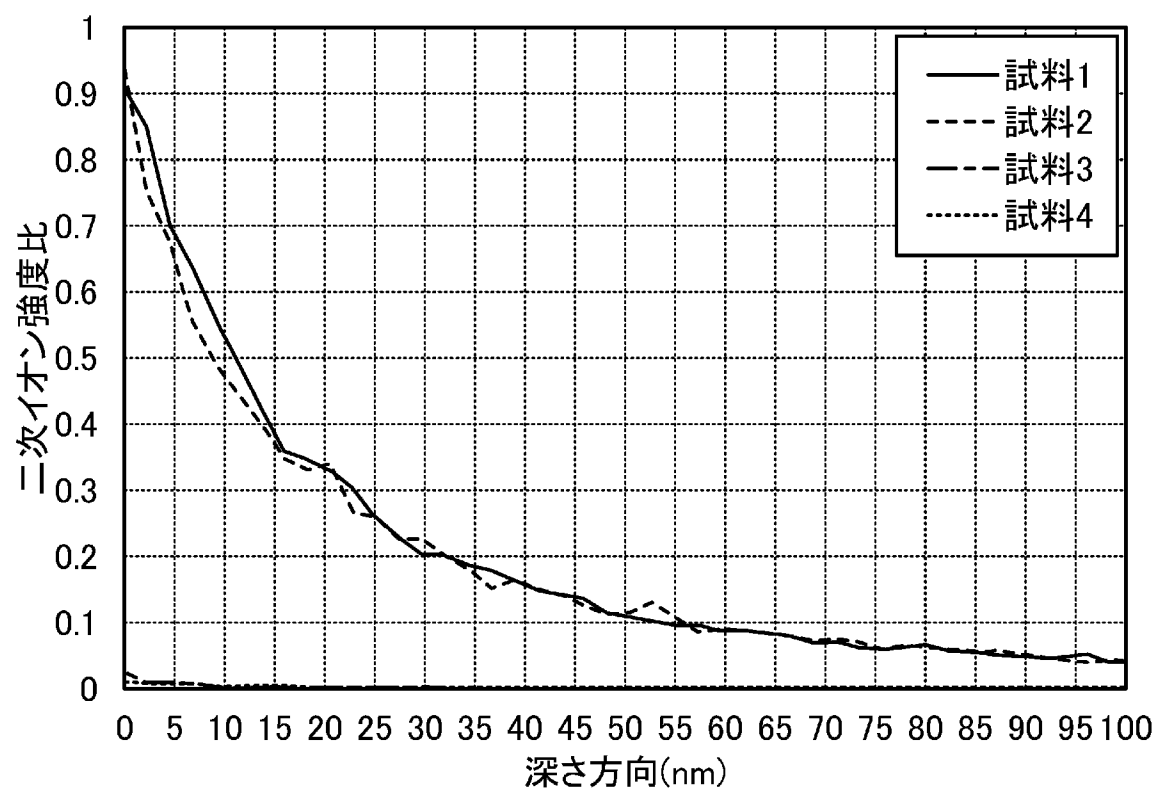
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01B 32/949**(2017.01)i

FI: C01B32/949

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)

C01B32/949, C04B35/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	JP 2008-106369 A (UMICORE) 08 May 2008 (2008-05-08) claims, paragraph [0007], examples	1-3
X	WO 2019/123764 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 27 June 2019 (2019-06-27) claims, paragraphs [0024]-[0040], examples, tables 1, 2	1-3
A	US 2014/0072469 A1 (KENNAMETAL INC.) 13 March 2014 (2014-03-13) entire text	1-3
A	JP 2002-047506 A (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) 15 February 2002 (2002-02-15) entire text	1-3

☐ 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

07 September 2023

Date of mailing of the international search report

26 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/023813

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-106369	A	08 May 2008	JP 10-265811 A claims, paragraph [0007], examples US 5885372 A claims, column 1, line 62 to column 2, line 15, examples EP 834589 A1	
WO	2019/123764	A1	27 June 2019	JP 2022-180550 A claims, paragraphs [0024]- [0040], examples, tables 1, 2	
US	2014/0072469	A1	13 March 2014	CN 103664174 A KR 10-2014-0034047 A TW 201410874 A	
JP	2002-047506	A	15 February 2002	US 2002/0043130 A1 entire text KR 10-2001-0113364 A CN 1331352 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/949(2017.01)i FI: C01B32/949										
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）） C01B32/949, C04B35/56 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
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								
X	JP 2008-106369 A (ユミコア) 08.05.2008 (2008 - 05 - 08) 特許請求の範囲, 段落0007, 例	1-3								
X	WO 2019/123764 A1 (住友電気工業株式会社) 27.06.2019 (2019 - 06 - 27) 特許請求の範囲, 段落0024-0040, 実施例, 表1-2	1-3								
A	US 2014/0072469 A1 (KENNAMETAL INC.) 13.03.2014 (2014 - 03 - 13) 全文	1-3								
A	JP 2002-047506 A (コリア インスティテュート オブ マシーナリー アンド マテリアルズ) 15.02.2002 (2002 - 02 - 15) 全文	1-3								
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 07.09.2023		国際調査報告の発送日 26.09.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 玉井 一輝 4G 2560 電話番号 03-3581-1101 内線 3416								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/023813

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2008-106369	A	08.05.2008	JP	10-265811	A	
				特許請求の範囲，段落0007，例			
				US	5885372	A	
				特許請求の範囲，column1 line62-column2 line15，例			
				EP	834589	A1	
WO	2019/123764	A1	27.06.2019	JP	2022-180550	A	
				特許請求の範囲，段落0024-0040，実施例，表1-2			
US	2014/0072469	A1	13.03.2014	CN	103664174	A	
				KR	10-2014-0034047	A	
				TW	201410874	A	
JP	2002-047506	A	15.02.2002	US	2002/0043130	A1	
				全文			
				KR	10-2001-0113364	A	
				CN	1331352	A	