- (5) K. Fukamichi and H. Saito: Phys. Status Solidi, (a) **10**(1972), K 129.
- (6) K. Fukamichi, M. Kikuchi and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, **A-26**(1977), 225.
- (7) M. Kikuchi, K. Fukamichi and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, **A-26**(1977), 232.
- (8) K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa and T. Masumoto: Solid State Commun., **23**(1977), 955.
- (9) K. Fukamichi, M. Kikuchi, T. Masumoto, T. Jagielinski, K. I. Arai and N. Tsuya: Solid State Commun., **27**(1978), 405.
- (10) H. Hiroyoshi, K. Fukamichi, M. Kikuchi, A. Hoshi and T. Masumoto: Phys. Letters, **65 A**(1978), 163.
- (11) M. Kikuchi, K. Fukamichi, T. Masumoto, T. Jagielinski, K. I. Arai and N. Tsuya: Phys. Status Solidi, (a) **48**(1978), 175.
- (12) L. A. Davis, R. Ray, C.-P. Chou and R. C. O'Handley: Scripta Meta., **10**(1976), 541.
- (13) R. Ray, R. Hasegawa, C.-P. Chou and L. A. Davis: Scripta Meta., **11**(1977), 973.
- (14) R. C. O'Handley: Solid State Commun., **22**(1977), 485.
- (15) 白川勇記, 小熊一郎: 日本金属学会誌, **24**(1960), 63.
- (16) H. P. Leckie and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., **113**(1966), 1262.
- (17) 日本楽器カタログ(1972).
- (18) 住友特殊金属カタログ(1975).
- (19) 斎藤英夫, 若岡邦男, 深道和明: 日本金属学会誌, **40**(1976), 193.
- (20) 奈賀正明, 橋本功二, 増本 健: 日本金属学会誌, **38**(1974), 835.

WO₃とCo₃O₄とCの混合粉末からWC粉を 合成する過程におけるCの挙動*

牛 嶋 邦 昭** 藤 井 光 一**

Kuniaki Ushijima and Koichi Fujii: Behaviour of C on the Formation Process of WC from the Mixed Powder of WO₃, Co₃O₄ and C. In an attempt to obtain WC-Co powders of which the particle size and carbon content were controlled, direct carburization of WO₃ has been studied with special emphasis on the behaviour of carbon.

Mixtures of WO₃, C and Co₃O₄ were heated in H₂ at 750°C for 1 h for the reduction of oxides and then heated at a desired temperature above 800°C for 2 h for the carburization. Total and free carbon contents were determined at different stages of the heating process. The results are as follows.

(1) A remarkable decarburization occurred in the reduction process of oxides at 750°C, probably due to the two factors: one is H₂O, which decreases the carbon content of the product by reacting with C in mixtures, and the other is Co, which acts on the formation of CH₄ as a catalyst.

(2) The decarburization was depressed with increasing temperature above 800°C. At about 1000°C the cementation of the products was enhanced because Co acts on the reaction between CH₄ and W as a catalyst.

Above results imply that in order to control the C-content in the products, the carbon content in the starting mixtures has to be determined referring to the decarburization and cementation reactions.

(Received February 23, 1979)

I. 緒 言

WCの製造方法としては、WO₃をいったんH₂で還元してWをつくり、Cと混合後加熱反応させてつくるのが最も一般的である。WO₃から直接WCをつくる方が工業的には有利であるが、得られるWCのカーボン値や粒度のコントロールが困難なため、ほとんど用いられていない⁽¹⁾⁽²⁾。

著者らは先にWO₃から直接WCをつくるために、Co₃O₄を添加したWO₃とCの混合粉からWCをつくる方法について検討した⁽³⁾⁽⁴⁾。その結果、Co₃O₄を添加するとWCの生成する温度が低くなり、酸化物の還元と炭化が1つの連続した工程内で行なわれることによって、WO₃の直接炭化では従来困難とされていた、WCの粒度のコントロールが容易になることを見出した。

** 日本新金属株式会社 (Japan New Metals Co., Ltd., Toyonaka)

* Co₃O₄を添加したWO₃からのWC粉の製造(第3報)

本報告では、この方法で得られる WC を超硬合金の原料として用いるための、もう 1 つの重要な要素であるカーボン値のコントロールを行うために、主として反応過程における試料中のカーボン量を測定し、還元炭化過程での C の挙動を検討した。

II. 実験方法

WC をつくる方法は前報⁽³⁾と同様である。WO₃ と Co₃O₄ と C を適当量はかり取り、アセトン を 溶 剤 に して 48 時 間 ボールミル混合した。乾燥後 20 メッシュ でフルイ分け試料とした。用いた WO₃ と Co₃O₄ とカーボンブラックの化学分析値とそれらの平均粒度を Table 1 に示す。加熱は φ55 mm のステンレス製の炉芯を有する H₂ 炉を用いて行った。H₂ の流量は 3 l/min 一定とした。前報で述べたように⁽³⁾、得られる WC の粒度をコントロールするためには、WO₃ が還元されてできる W の粒度をコントロールすることが必要であった。W の粒度は還元温度に依存するため、W が生成する温度でいったん加熱保持し、しかる後に炭化反応を行なわなければならなかった。本実験では還元温度は 750°C に一定とした。40 g の試料をカーボンボートに入れ、750°C まで 7.8°C/min で昇温した。1 時間保持後ひき続き所定の炭化温度まで昇温し、2 時間保持して WC と Co の混合粉をつくった。炭化反応後、ならびに反応途中での試料の全炭素量と遊離炭素量を化学分析より測定した。結合炭素量は全炭素量から遊離炭素量を差し引いて求めた。なお、炭素量はすべて W と C に対する C の割合に換算して表示した。C の挙動に対する Co₃O₄ の影響を一層明確にするため、WO₃ と C、W と Co と C、W と C、W と Co の各々の混合粉をつくり、比較用の試料とした。用いた W と Co は市販のものであり、その平均粒度は各々 1.04 μm と、1.20 μm であった。それらの混合は乳鉢で手混合した。前記と同様の昇温速度で所定の温度まで昇温し、所定の時間保持した後、化学分析より炭素量を測定した。

III. 実験結果および考察

1. WC の生成とそのカーボン値の挙動

まず炭化反応におよぼす Co₃O₄ の効果を検討した。WO₃

と C に添加した Co₃O₄ の量を種々変化させた混合粉を、各々の温度で炭化処理した。結合炭素量と炭化温度の関係を Fig.1 に示す。Co₃O₄ が多い程炭化反応が進んでおり、1.6% 以上添加した場合は、結合炭素量の値より判断すると 900°C で炭化反応が完了している。また X 線回折からも WC と Co だけが検出された。このように、添加した Co₃O₄ が炭化反応を促進する結果、0.4% 以上の添加では 900°C から 1000°C で WC が生成することが解った。

Fig.1 Effect of temperature on the combined carbon content. Heated for 2 h after being heated for 1 h at 750°C.

次に、遊離炭素の調整を行うため反応過程で起る原料中の C 量の変化を調べた。6.25% の Co₃O₄ を添加した WO₃ と Co₃O₄ と C の混合粉、およびそれと同量の C を含む WO₃ と C の混合粉を、各々の温度で加熱した。その時の全炭素量および遊離炭素量を測定した結果を Fig.2 に示す。WO₃ と Co₃O₄ と C の混合粉では、加熱前の全炭素量(――, 6.1%)にくらべて、750°C で 1 時間保持した後の炭素量(――, 6.3%)は著しく減少している。引きつづき 750°C 以上の各温度でさらに 2 時間加熱した後の全炭素量(●印)はさらに減少しているが、温度が高くなる程全炭素量の減少量は少なくなり、1000°C ではむしろ、750°C で 1 時間加熱後の炭素量より多くなっている。

遊離炭素量は 750°C では、残存する炭素の大部分が遊

Table 1 Chemical composition of materials. (in wt%)

Powder \ Element	Content (%)					Size
	Purity	Fe	Ni	SiO ₂	N.V.R	
WO ₃ *	WO ₃ 99.9 up	<0.005	—	—	<0.02	0.5 μm
Co ₃ O ₄ **	Co 75~76	0.05	0.25	0.08	—	— 200 mesh
Carbon***	ash 0.1 H ₂ O 0.1					116 nm

* Japan New Metal Co.Ltd., Toyonaka, Japan

** Societe Generale Des Minerais, Belgium

*** Asahi Carbon Co. Ltd., Niigata, Japan

Fig.2 Effect of heating temperature on the total and free carbon contents of the (WO_3 -6.9%C-6.25% Co_3O_4) and (WO_3 -6.9%C) mixtures. The (WO_3 -C) mixture was heated for 1 h at each temperature, but the (WO_3 -C- Co_3O_4) mixture was heated at 750 °C for 1 h and then heated at each temperature for 2 h.

— and ——— indicate the total carbon contents of starting mixtures and of the (WO_3 -C- Co_3O_4) mixture heated at 750 °C for 1 h, respectively.

離炭素である。800 °C で急激に減少し、900 °C 以上で再び徐々に増大している。つまり、800 °C 以上ではじめて炭化反応が起るためすべての炭素は結合炭素になり、900 °C 前後で結合炭素が理論量に達し、遊離炭素のない WC が生成されるようになる。950 °C 以上では、残存する炭素が理論結合炭素量以上あるため、遊離炭素が増加する。

Co_3O_4 を含まない WO_3 と C の場合は、温度の上昇と共に全炭素量は増加する。図中に計算値として示した曲線は、加熱中に炭素の増減がなく、700 °C 以上で W になると仮定して全炭素量の変化を求めたものである。測定された炭素量の変化は計算で求めた値と同様の傾向を示すが、0.5% から 1.0% の炭素量の減少がある一方 Co_3O_4 を含む場合はそれ以上の脱炭量がある。これは、 WO_3 と C を H_2 中で加熱した時に起る脱炭反応に、さらに Co_3O_4 を添加したことによる脱炭反応が附加されるためであると考えられる。前者の脱炭反応は、 WO_3 の直接炭化などで指摘されているように⁽¹⁾、 WO_3 が還元された時に生成される H_2O の影響によるものと推察される。そのことを確認するため次の実験を行った。

2. カーボンの挙動に与える H_2O の影響

一定の炭素量を有する試料を、 H_2 流量を種々に変化さ

せた炉内で加熱した。加熱後に残存する全炭素量を測定した。その結果を Fig.3 に示す。 H_2 流量を多くする程残存する全炭素量が多くなった。そのことは、 H_2 流速を速くすることによって、発生する H_2O がより速く系外に除去されるため、試料に接触している雰囲気中の H_2O 分圧が低くなり、 H_2O と C の反応が起りにくくなっていることを示している。

Fig.4 に 750 °C までの昇温時間と試料中に残存する炭素量の関係を示す。昇温速度が遅い程脱炭量が少なくなった。これは、昇温過程で起る還元反応が徐々に進行する程、 H_2O の分圧が著しく大きくならないためである。上述の 2 つの実験結果から酸化物の還元時に発生する H_2O が、脱炭に作用する因子の 1 つであることが明らかになった。

Fig.3 Relation between H_2 flow rate and total carbon content.

Sample: (WO_3 -7.14%C-3.20% Co_3O_4) mixed powder. Heated at 950 °C for 2 h after being heated for 1 h at 750 °C.

Fig.4 Effect of heating time from room temperature to 750 °C on the residual carbon content. Sample: (WO_3 -6.29%C-6.27% Co_3O_4) mixed powder. Heated at 1000 °C for 2 h after being heated for 1 h at 750 °C.

3. カーボンの挙動に与えるコバルトの影響

次に脱炭反応に与える Co_3O_4 の影響について検討した。 Co_3O_4 の添加量の異なる試料を用いて、一定温度で反応させた後の炭素量を測定した。原料中の炭素量は、W に対して一定とした。Fig.5 に Co_3O_4 量と炭素量の関係を示す。 Co_3O_4 の添加量が多い程脱炭量が増加することが認められた。しかし、 Co_3O_4 は H_2 によって、約 400 °C までに容易に還元されて Co になること⁽⁵⁾から、 Co_3O_4 よりも Co が脱炭反応に作用していることが推察される。また原料が

Fig.5 Relation between residual total carbon content and added Co₃O₄ content.
Carbon content before heating is 9.1%.
Heated for 2 h at 900°C after being heated for 1 h at 750°C.

WO₃ の場合は、前述したように、H₂O の影響があるため、W と Co と C を原料に用いて、H₂O の発生しない系で、脱炭におよぼす Co の影響を調べた。W と C の混合粉、および、W に対する C の重量比がそれと同じ、W と Co と C の混合粉を種々の温度で H₂ 中 2 時間加熱した後の炭素量を測定した。雰囲気からのカーボンの影響をなくすために、Al₂O₃ 製のボートを用いた。また昇温中に起る炭素量の変化をなくすため、昇温は Ar ガス中で行い、所定の温度になった後に H₂ ガスに切り換えた。Ar ガス中の加熱による炭素量の変化が起らないことや、また、混合物中の酸素の影響は無視できることをあらかじめ確認しておいた。2 種類の混合粉を 5 g はかり取り、ボートに入れて、各温度で同時に加熱した。加熱温度に対し、炭素量を測定した結果を Fig.6 に示す。W と C の混合粉では、750°C 以上で脱炭が起っており、900°C で脱炭量が最も大きかった。一方、Co を添加した場合は、脱炭量が大きく、曲線が低温側へずれ、温度の上昇と共に脱炭量は増加した。しかし、800°C 以上では脱炭量は少なくなり、1000°C では

Fig.6 Effect of heating temperature on the residual carbon content.
Heating time : 2 h. Boat : Al₂O₃

W と C の混合粉の炭素量と同じになり、Co の影響は認められなくなった。

いずれの場合も加熱中に脱炭が起るが、どのような形態で C が消費されるか、また Co の有無によってそれが異なるかどうかを知るために、ガスクロマトグラフを用いて炉から放出されるガスを定性分析した。W と C および W と Co と C の混合粉のいずれを加熱した場合にも、CH₄ ガスが検出され、その量は明らかに Co を含む場合の方が多かった。このことから Fig.6 の脱炭は、試料中の C と H₂ ガス間の反応によって起り、Co は CH₄ ガスの生成反応に対して触媒として働くものと考えられる。Co の触媒作用は 800°C までは活性であるが、それ以上では不活性になり、1000°C ではその効果は認められない。

以上の結果から、Fig.2 の WO₃ と C と Co₃O₄ の混合粉を H₂ 中で加熱した時に見られる C の挙動について、以下のように説明することができる。750°C で 1 時間加熱した時点で、酸化物が還元されて生成する H₂O と、添加した Co の影響によって脱炭が起る。その後に、引きつづいて高温で加熱した場合、さらに脱炭が起るが温度の上昇と共に Co の触媒効果が減少するため、脱炭量は温度が高くなる程少なくなる。しかしながら、1000°C では 750°C で加熱した後の炭素量よりも多くなっている。何らかの作用によって、加熱中に C が侵入したと考えられる。この現象を解明するために、次のような実験を行った。W と Co の混合粉をカーボンボートに入れて、H₂ 中で加熱し、混合粉中に浸炭が起るかどうかを検討した。加熱後の炭素量におよぼす Co の影響を Fig.7 に示す。800°C 以上に加熱した時には、明らかに C の混入が認められ、加熱温度が高くなる程、また添加した Co 量が多い程浸炭する量も多くなった。この時の浸炭現象は、アルミナボートや Ar 雰囲気中では認められないことから、H₂ ガスとカーボンボートから生成される炭化水素を経由して、試料中に C が混入したと思われる。また Fig.7 に示したように、試料中の Co は明らかに浸炭反応を促進しており、その効果は 800°C 以上で顕著に現われている。その温度は、Fig.6 に見られる脱炭反応に与える Co の触媒効果が少なくなる温度と一致し

Fig.7 Effect of heating temperature on the total carbon content of (W-Co) mixed powders.
Heating time : 2 h, Boat : carbon boat.

ている。つまり、Co は 800°C 以下では脱炭反応に、800°C 以上では浸炭反応に触媒作用をもつことが考えられる。

一般に Co は、Ni や Fe と共に炭化水素の合成や、分解反応に触媒作用を有することはひろく知られている^{(6)~(13)}。例えば、活性炭にニッケル塩を含浸させてから H₂ 中で加熱した時、CH₄ の生成が活発になることを研究した玉井らの実験⁽¹²⁾や、あるいは逆に、メタンやプロパンを加熱した時に、鉄、ニッケルあるいはコバルトの表面で C の析出が著しいことや、またタングステンの炭化反応に対するそれらの触媒作用を研究した三浦らの実験結果⁽⁶⁾といったものから、Co の作用を考察出来る。本実験では CH₄ が検出されており、脱炭や浸炭に関する炭化水素は CH₄ ガスであると推察される。CH₄ ガスの標準生成自由エネルギーは次式で与えられ⁽¹⁴⁾、約 550°C で平衡定数が 1 になる。また W と CH₄ のガス炭化の反応式とその標準自由エネルギー

$$\Delta G_T^\circ = -16520 + 12.25 T \log T - 15.62 T$$

ギーは式(2)で与えられ、その ΔG_T° は約 180°C 以上で負になる⁽¹⁴⁾。

$$\Delta G_T^\circ = 7420 - 12.25 T \log T + 16.02 T$$

これらの事実から Co が脱炭や浸炭に与える作用について次のように説明される。炉内の H₂ キャリアーガスは、原料中のカーボンやカーボンボートと反応して CH₄ ができる。その時に Co の触媒作用によってその生成が促進されるために、試料中の C が著しく減少する。CH₄ 生成の反応速度は高温で大きい、平衡 CH₄ 濃度は小さくなる。そのため、温度の上昇と共に CH₄ の生成が起りにくくなり、脱炭量は少なくなる。一方試料をとりまく雰囲気中の CH₄ 分圧が、式(2)の平衡 CH₄ 濃度より高くなった場合炭化反応が起る。反応に必要な平衡 CH₄ 量は高温で程小さくて良い。さらに、三浦ら⁽⁶⁾やその他の多くの研究⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に見られるように、Co は式(2)に対し触媒作用を有し、反応を促進する。そのために、800°C 以上では式(2)による気相炭化が起り、Fig.7 のような浸炭反応が起ったと考えられる。このように、Co は式(1)、(2)のいずれにも触媒作用をもつために、Fig.2 に見られるように、800°C 附近で式(1)の反応から著しい脱炭が起る。温度が高くなると共に式(1)の平衡定数が小さくなることや、式(2)の反応が加わるために、脱炭量が小さくなり、さらにはもとの C 量より多くなったと考えられる。

以上の結果をもとに、生成される WC 粉のカーボン値のコントロールを行った一例を Fig.8 に示す。原料に添加されたカーボン量に対して、生成された粉末の全炭素量と遊離炭素量をプロットしたものである(原料中の炭素量も W と C に対する炭素量に換算してある)。生成粉末の全炭素量が約 6.0% 以上では、X 線回折から WC と Co とが検出されず、約 6.2% 以上では遊離炭素の析出が認めら

Fig.8 Relation between the total and free carbon contents of the products and the carbon content of the starting mixtures.

The mixtures contained 6.9%Co₃O₄.

Heated for 2 h at 930°C after being heated for 1 h at 750°C.

れ、全炭素量が約 6.0% から 6.2% の幅で満足な WC が得られたが、その時の原料中の炭素量の幅は約 8.6% から 9.3% であった。このように原料に添加する炭素量は、還元反応中に脱炭反応が起るために、WC の化学理論値の 6.13% よりも多い量が必要であり、Fig.8 では 9.0% 前後が適当であった。しかし、それ以下にしても、炭化過程で雰囲気からの浸炭反応が起るために原料中の炭素量の減少量程には、生成粉末の炭素量は少なくなる。Fig.8 では、原料中の添加炭素量を約 0.7% 変動させても、生成される粉末の全炭素量は約 0.2% しか変動していない。遊離炭素が析出する範囲では、原料中の炭素量が約 0.30% の変動幅に対し、遊離炭素のそれは約 0.25% であり、わずかに脱炭が起っている。

以上に示される実験結果から、得ようとする WC 粉のカーボン値をコントロールするための次のような知見を得た。酸化物の還元反応時に、H₂O と H₂ が原料中の C と反応するため脱炭が起る。H₂ の流速を速くしたり、試料の層厚を薄くすることや、あるいは反応温度までできるだけ時間をかけてゆっくり昇温すれば、試料をとりまくガスの H₂O 分圧が高くならずに、H₂O の影響はなくすることができる。一方 H₂ と C の反応による脱炭は、試料中の Co が反応を促進するために脱炭量が著しく、さけることができない。そのためその分の脱炭量をあらかじめ原料に添加しておくことが必要である。しかし、その量の精密な調整は必要でない。なぜなら炭化反応時に H₂ による脱炭反応とカーボンボートからの浸炭反応があり、カーボン量が不足の場合は CH₄ による炭化反応から浸炭が、過剰の場合は

CH₄の生成反応から脱炭が起り、微妙なC量の調整がおのずから行なわれてC量が調整されたWCができる。

いた、大阪大学工学部の永井 宏博士に心から感謝致します。

IV. 結 論

(1) Co₃O₄を添加したWO₃とCの混合粉をH₂中で加熱した時にCo₃O₄の添加量が多い程結合炭素量が高くなり、0.4%以上添加した場合は900°Cから1000°Cで理論炭素量になった。

(2) 750°C前後で酸化物の還元を行う時に、生成されるH₂Oが原料中のCと反応して脱炭が起った。また、H₂ガスが原料中のCやカーボンボートと反応して炭化水素が生成されるが、Coがその反応に、触媒的に作用するため、Coの影響による脱炭も起った。Co₃O₄の添加量が多い程脱炭量は多くなった。

(3) 800°C以上では、温度が上昇する程炭化水素の生成反応は起りにくくなると共に、いったん生成された炭化水素とWの炭化反応が起るために、脱炭量が少なくなり、さらに、高温では炭化反応から試料中にカーボンの析出が増加し浸炭が起った。CoはCH₄とWの反応に触媒効果をもつため、Co₃O₄の添加量が多い程、また温度が高い程浸炭量が多くなった。

終りに臨み、本研究を行うに当り有益な御助言をいた

文 献

- (1) 原 昭夫, 三宅雅也, 山本孝春: 粉体および粉末冶金, **22**(1975), 12.
- (2) J.D.Mettler: U.S.Pat. 2, 800, 393(July 1957).
- (3) 牛嶋邦昭, 藤井光一: 日本金属学会誌, **42**(1978), 871.
- (4) 牛嶋邦昭, 藤井光一, 大塚武夫: 日本金属学会誌, **42**(1978), 876.
- (5) M.H.Tikkanen, A.Taskinen and P.Taskinen: Powder Metall., **18**(1975), 259.
- (6) 三浦勇一, 内島俊雄, 牧島象二: 工業化学雑誌, **71**(1968), 86.
- (7) L.J.E.Hofer, E.Sterling and J.T.McCartney: J.Phys.Chem., **59**(1955), 1153.
- (8) 菊地英一, 山本久臣, 森田義郎, 山本研一: 工業化学雑誌, **71**(1968), 1591.
- (9) 森 聡明, 増田浩之, 村上雄一: 日本化学会誌, No.12(1977), 1770.
- (10) S.Takatsu: Powder Metallurgy International, **10**(1978), 13.
- (11) F.B.Gortsema and P.S.Kotval: Planseeberichte fur Pulvermetallurgie, **24**(1976), 254.
- (12) 玉井康勝, 西山諄行, 萩原弘之: 日本化学会誌, No.12(1978), 1670.
- (13) 富田 彰: 石油学会誌, **20**(1977), 26.
- (14) O.Kubaschewski and E.L.L.Evans: *Metalurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, (1958), 331.

WO₃-C-Co₃O₄を直接炭化した粉末から 作製したWC-Co合金の性質*

牛嶋 邦昭** 藤井 光一** 大塚 武夫**

Kuniaki Ushijima, Koichi Fujii and Takeo Ohtuka: Characteristics of WC-Co Alloys made from Directly Carburized Powders of (WO₃-C-Co₃O₄) Mixtures. WC-(1~6%)Co mixed powders obtained from the mixtures of WO₃, C and Co₃O₄ were sintered. The mixed powders in which the Co content was adjusted by addition of Co powder were also sintered. The relation between the Co content of the starting powders and the WC grain size of the alloy was studied in comparison with usual alloys which was obtained from WC and Co powders. The following results are obtained.

(1) The starting powders containing more than 3% of Co could be sintered to the alloy having the full density and good strength without further addition of Co.

(2) The WC grain size of alloys depends on the Co content of the starting powder and the size was smaller with increasing Co content. Even in the alloys sintered at high temperature where grain growth of the carbide was observed, each WC grain size was uniform compared to usual WC-Co alloys sintered at the same temperature. The coarsening caused by the sintering decreased with increasing Co content of the starting powder.

** 日本新金属株式会社(Japan New Metals Co., Ltd., Toyonaka)

* Co₃O₄を添加したWO₃からのWC粉の製造(第4報)