研 究

WC-Co 混合粉末圧粉体の水素中加熱における 炭素および酸素の変化*

高 津 宗 吉**・新 崎 康 世**

Sokichi Takatsu and Yasuyo Arasaki: Changes of Carbon and Oxygen in the Compacts of WC-Co Mixed Powders during Heating in H_2 Atmospheres.

Changes of carbon and oxygen in the compacts of WC-5% and 13%Co mixed powders during heating in the temperature range, 300~1400°C, in H_2 atmospheres were investigated by means of chemical and gaschromatographic analysis. Hydrogen gases used were as-received H_2 including 0.4 mol% H_2O and 0.03% O_2 and treated H_2 , in which the impurities were converted into CO by reaction with graphite at 1000°C. The following reactions were observed. (a) Reduction by H_2 occurred over all temperatures. (b) Interaction of carbon and oxygen in the powders occurred at above 900°C and it increased with increasing the temperature rose. (c) Decarbonization by H_2 was observed at the temperatures ranging from 600 to 1300°C, and had a maximum at about 1000°C. (d) In the as-received H_2 , decarbonizing reactions with H_2O and O_2 were remarkably observed at above 700°C. Reactions (a) and (c) occurred rapidly in the beginning of heating and almost finished within 1 hour. Reactions (b) and (d) were observed throughout the heating, but decarbonization by the reaction (b) was comparatively small.

(Received May 22, 1972)

I 結 言

超硬合金中の C 量が H_2 中の焼結において、温度および雰囲気などにより微妙に変動することは経験的にもよく知られており、適正な C 量の健全組織の合金を得るためには、これら諸条件の影響を十分に究明しておかなければならない。そのため超硬合金の H_2 中焼結時における C および O の挙動について過去にもいくつかの研究¹⁻³⁾があり、 H_2 中の微量 H_2O 、パッキング材料、成形助剤の除去条件などの影響が研究されてきた。三好¹⁾らはまた加熱温度と反応生成ガスの関係も明らかにしている。筆者らはこれらの結果を参考にしながら、特に H_2 中の H_2O 、 O_2 に注目し、これらを若干含む H_2 ならびに加熱黒鉛中で H_2O 、 O_2 をあらかじめ CO に変換した H_2 中における WC-Co 圧粉体中の C、O の挙動と反応生成ガスについて調べた。

II 実 験 方 法

Table 1 に示すとき WC 粉と Co 粉をアセトンを用いた湿式ボールミルで 48 hr 混合し、WC-5%Co(K5) および WC-13%Co(K13) の 2 種の試料を調整した。アセトン乾燥後これらを成形助剤を添加せずに、約 2.5 g を 1 t/cm² の圧力で 7φ×7 mm の円柱状に成形した。この試料各 5 個を 1500 °C で焼成した純 Al_2O_3 粉を敷いた

Table 1 Particle size and chemical compositions of WC and Co powders, used in this experiment.

Powder	Mean particle size, μ	Total carbon %	Free carbon %	Total oxygen %
WC	0.5	6.42	0.29	0.37
Co	1.2	—	—	0.77

* 昭和47年11月本協会秋季大会(名古屋)にて発表

** 東芝タンガロイ(株)技術部 川崎市幸区塚越1-7

Mo ボート中に置き炉内の冷却部に挿入した。加熱部の温度が 300~1400°C の各所定温度に達したところでボートをこの部分に移動し、所定時間の加熱を行なった後、ふたたび冷却部に戻して室温まで冷却した。炉は SiC 系発熱体による外熱式で内径 20 ϕ mm 長さ 1000 mm の気密質磁製管を使用し、その外側の温度を Pt-Pt-Rh 熱電対で測定すると同時に、所定温度の $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に自動制御した。H₂ は露点 -75°C 以下と称する市販高純度ガスを用いたが、実際に炉の入口で分析したところ H₂O: 0.4 mol% (露点 -5°C 相当), O₂: 0.03 mol%, N₂: 0.11 mol% を含んでいた。実験にはこのガスをそのまま (以下未処理 H₂ と称する) とこれを 1000°C に加熱した黒鉛中を通して H₂O, O₂ を CO に変換したガス (H₂-0.46 mol% CO...以下処理 H₂ と称する) の 2 種を用いた。H₂ の流量は 200 cc/min と一定にした。

炉から取り出した試料は超硬合金製乳鉢で -100 mesh に粉碎して C, O の化学分析を行なった。また加熱中の各時点で炉から流出したガスを直接ガスクロマトグラフィーに導入し、炉内反応で生成したガスの量を測定した。さらにこれらの測定結果に基づいて試料中の C, O と雰囲気との反応の状態、ならびにそれらが C 量, O 量の変化に及ぼす影響について考察した。

III 実験結果

III-1 炭素量の変化

各加熱温度で 4 hr 加熱した試料の脱炭量を Fig. 1 に示した。いずれの雰囲気でも 500°C まで C 量は変化せず、600°C 付近から脱炭し始めている。未処理 H₂ 中では 700°C を超えると脱炭量は急激に大きくなり、1000°C 付近で約 0.8% と最大値を示した後、それ以上の温度ではやや小さくなり、1400°C の脱炭量は約 0.6% であった。処理 H₂ 中の脱炭量は 600°C までは未処理 H₂ 中と同じであるが、700°C 付近から差が生じ始め、800°C 以上の各温度では未処理 H₂ 中の加熱に比べ約 1/4 程度であった。

Fig. 1 Changes of total carbon in WC-5%Co and WC-13%Co mixed powders, heated at various temperatures for 4 hr in untreated and treated H₂ atmospheres.

ただしこの場合でも 1000°C 付近で脱炭量が最大になるという傾向は未処理 H₂ 中と同様であった。なお Co 量が脱炭量に及ぼす影響については明確な傾向は得られなかった。

次に加熱による C 量の変化を Fig. 2 に示したが、いずれの場合も加熱初期の 1 hr 以内の脱炭が著しかった。1 hr 以降の C 量の変化は、未処理 H₂ では 600°C までは変化がなく、700°C 付近から加熱時間とともに脱炭量も増加する傾向が若干認められた。この傾向は 800°C 以上で顕著になり、1 hr 以降も継続して脱炭反応が起きていることが明らかである。これに対し処理 H₂ 中ではいずれの温度においても 1 hr 以降の C 量の減少は極めて小さく、未処理 H₂ 中と脱炭機構が異なることを示している。

Fig. 3 は試料 K13 を 700~1000°C で加熱した場合の全炭素量と遊離炭素量の変化を示したものである。同図の縦軸の左側は全炭素および遊離炭素の減少量を、また右側は加熱後の遊離炭素量を表わしている。遊離炭素が残存する領域では両者の値は極めて接近しており、脱炭が遊離炭素から優先的に起こることが明らかである。遊離炭素の消滅後も図の 1000°C の例にみるごとく全炭素量は引き続き減少しているが、これは結合炭素の脱炭によるものと見なされる。このように遊離炭素が優先的に脱炭する傾向は雰囲気および Co 量によらずいずれも同様で

Fig. 2 Changes of total carbon in WC-5%Co and WC-13%Co mixed powders, during heating in untreated and treated H₂ atmospheres.

Fig. 3 Changes of total and free carbon contents in WC-13%Co mixed powder, during heating in untreated H_2 atmosphere.

あった。

Ⅲ-2 酸素量の変化

加熱温度と試料中のO量との関係は Fig. 4 のごとくであった。すなわち還元はすでに 300°C で認められるが、800°C 付近までは K5 で約 0.05%，K13 で約 0.1% と減少量はほぼ一定であった。900°C 以上では加熱温度が高くなるにつれてOの減少量も大きくなっているが、1400°C においてもなお 0.1% 弱のOが残存していた。

加熱時間とO量の関係は Fig. 5 に示すごとくで、還元はいずれも加熱初期にのみ起こり、O量が一定値まで減少した後は反応が停止し、1hr 以降の変化はほとんど認められなかった。また Fig. 4, 5 から明らかなごとく、Oの減少量に関しては雰囲気による差は認められず、Co 量の影響は 800°C 以下では Co 量の多い K13 の還元量がやや大きい。900°C 以上では明確な差は見られなかった。

Ⅲ-3 反応生成ガス

炉から流出したガス中の CO , CO_2 , CH_4 を分析した結果 CO_2 は存在せず CO および CH_4 のみが検出された。

Fig. 4 Changes of oxygen contents in WC-5%Co and WC-13%Co mixed powders, heated at various temperatures for 4hr in untreated and treated H_2 atmospheres.

Fig. 5 Changes of oxygen contents in WC-5%Co and WC-13%Co powders, during heating at various temperatures in untreated and treated H_2 atmospheres.

Fig. 6 は K13 を各温度で 30 min 加熱した時点で流出したガス中に含まれる CH_4 , CO の量を測定した結果である。未処理 H_2 中では CH_4 が 600°C から生成し始め、1000°C までは加熱温度とともに生成量は増加するが、さらに高温では減少し、1300°C 以上では検出されなくなった。これに対して CO は 800°C 付近から生成し始め 1100°C まで次第に増加した後、それ以上の温度ではほぼ一定量となった。

処理 H_2 中では 500°C 以下でも 0.46% の CH_4 が存在するが、これは予備処理で生成した CO が $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ の反応によって変換したものである。したがって炉内反応により試料から新たに CH_4 が生成し始めるのは未処理 H_2 中と同じく 600°C からである。600°C 以上における CH_4 , CO の生成と温度の関係は未処理 H_2 中と同様であると思なされるが生成量ははるかに少ない。1400°C の CO 量は 0.48% でこれは導入ガス中の CO 量にはほぼ等しく、この温度で 30 min 加熱した時点ではもはや反応がほとんど終了していることを示している。

炉内反応による生成ガスと加熱時間の関係を Fig. 7 に示した。いずれの雰囲気中でも加熱初期に大量のガスの生成がみられ、加熱時間とともに急激に減少していた。

Fig. 6 CH_4 and CO contents in exhaust gases when heated the WC-13%Co powder at various temperatures for 30 min in untreated and treated atmospheres.

Detected amount:

amount of each gas in exhaust gas by gaschromatographic analysis.

Generated amount:

difference of amount of $\text{CH}_4 + \text{CO}$ between exhaust and introduced gases.

その結果処理 H_2 中では約 1hr 以内に新たなガスの生成はみられなくなったが、未処理 H_2 中では 4hr 加熱後もなお 0.4% 前後の生成ガスが含まれており、脱炭反応が引き続いて進行していることを示している。

IV 炭素、酸素の挙動に関する考察

以上の実験結果をもとに試料中の C, O の H_2 中加熱における反応について若干の考察を試みた。

- 1) 500°C 以下: C 量は変化なく (Fig. 1) O の減少量は各試料中の Co に含まれる O 量にほぼ等しい. (Fig. 4). また CO , CH_4 の生成は認められない (Fig. 6). したがってこの温度範囲では Co 中の O が H_2 によって還元される反応のみが進行していると考えられる.
- 2) 600°C 付近: O の減少量は一定である (Fig. 4) が、脱炭が始まり (Fig. 1), 同時に CH_4 の生成が認められる (Fig. 6). したがって 1) と同じ還元反応のほか H_2 による脱炭反応がたとえば $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$, $\text{WC} + 2\text{H}_2 = \text{W} + \text{CH}_4$ などの形で進行し CH_4 が生成すると考えられる.
- 3) $700 \sim 800^\circ\text{C}$: C の減少量が次第に著しくなるとともに未処理 H_2 中の脱炭量が処理 H_2 中より多くなる (Fig. 1). また流出ガス中の CH_4 量も増加し, CO が認められるようになる (Fig. 6). したがってこの付近の温度から

Fig. 7 Changes of generated gas contents, during heating the WC-13%Co powder in untreated and treated H_2 atmospheres.

H_2 による脱炭のほか未処理 H_2 中では雰囲気中の H_2O などによる脱炭が始まる。ここで CO の生成は $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, $\text{WC} + \text{H}_2\text{O} = \text{W} + \text{CO} + \text{H}_2$ などの脱炭反応によるものと, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ の反応によるものとが考えられる。後者の CH_4 から変換する反応は熱力学的には約 600°C 以上で可能であるが、本実験では 600°C では CO 生成せず 800°C 付近から認められるようになった。

- 4) 900°C 以上: O 量の減少が再び始まり高温ほど著しくなる (Fig. 4). C の減少量は 1000°C 付近までは加熱温度とともに増加するがそれ以上では若干少なくなる (Fig. 1). CO 量は次第に増加するのに対し, CH_4 の量は 1000°C 付近で最大になった後減少し, 1300°C 付近で減少する (Fig. 6). これらの事実からまず 900°C 以上で WC 中の O が還元され始めるとみることができる. (一般にはこのような高温では W の酸化物は完全に還元されるといわれており, また本実験でも後述のごとく試料粉碎時の再酸化など今後さらに究明されるべき問題は残る. しかし今回の酸素分析, ガス分析の結果では 900°C 以上でも O が存在し, 還元反応が起こっていると考えざるを得ない.) この還元反応としては生成ガスの測定結果からみて H_2 による還元と, 試料中の C と反応して CO を生ずる還元とが存在する. 両者の反応が占める割合は明らかではないが, 熱力学的にみれば低温側では H_2 による還元, 高温側では C による還元がそれぞれ主体であると考えられ

る。一方 H_2 による脱炭は1000°C 付近が最も活発で、さらに高温では減少し1300°C 付近からこの反応はなくなる。したがって処理 H_2 中の1300°C 以上の脱炭はすべて試料中のOとの反応によるとみなされる。未処理 H_2 中では H_2O による脱炭反応が加わるため、Cの減少量は処理 H_2 中より著しくかつ加熱時間とともに増大する。

なお Fig. 2 から明らかなごとく処理 H_2 中における脱炭量の1hr以降の増加は極めて小さい。これは H_2 による脱炭反応がそれほど支配的なものでないことを示している。また本実験の結果では遊離炭素が優先的に脱炭し、三好ら⁷⁾の指摘した遊離炭素の存在下での結合炭素の脱炭は認められなかった。

5) 酸素分析値：O量は加熱初期に急激に減少するが、1hr以降では一定量が残存したまま反応が停止している (Fig. 5)。これは一つはOが安定状態に達したと推測される。他の理由として高温では焼結の進行により内部のOが十分還元されなかったかあるいは試料粉碎時の再酸化の可能性が考えられる。この点を確認するため1400°Cで加熱した試料を約2mm大に粗粉碎した状態でO量を測定し、-100 meshの場合と比較した。その結果は Table 2のごとく粗粒中のO量は0.001~0.002%と極めて低く、実質的に還元は完全であったとみなされる。したがってこの場合試料粉碎時に0.1%弱の酸化があったといえるが、これは試料粉碎前の重量測定による重量減少率とC、Oの減少量の和では前者の方が約0.1%大きかったことによってもほぼ裏付けることができる。

6) 以上のごとく H_2 雰囲気中の WC-Co の C、O 反応は (a) H_2 による還元、(b) H_2 による脱炭、(c) 試料中の C と O の相互反応、(d) 雰囲気中の H_2O 、 O_2 による脱炭、の4つに大別される。これらの反応が WC-Co 合金の C 量の変動に及ぼす影響の大きさを比較すると、まず (a) の反応は C 量には直接関係がなく (b)~(d) が問題となる。(b) は加熱温度、時間に支配されるが、上述のごとくその影響はごく小さい。超硬合金の焼結で試料が600°C 以上にあるのは一般には2hr程度であるので、この反応によるCの変動量は多くて0.05%程度と考えられる。(c) は原料粉末中のO量と加熱温度に支配されるが、

Table 2 Effect of grinding in preparation of the samples on the oxygen value of chamchal analysis of WC-Co alloys, sintered at 1400°C in H_2 atmosphere.

Sample	Oxygen, %	Fine grinding (-100 mesh)	Rough grinding (about 2 mm)
K 5 (WC- 5% Co)		0.062	0.001
K13 (WC-13% Co)		0.083	0.002

Fig. 8 Effect of vessel material on the generation of CH_4 and CO gases, when WC-Co mixed powder is heated at various temperatures in H_2 atmosphere.

加熱初期を除いて時間とはあまり関係がなく、脱炭量は自ら限定される。(d) は雰囲気中の H_2O 含有量、加熱温度ならびに時間のすべてに支配され、この反応による脱炭は700°C 以上における加熱の全期間を通して継続的に進行する。本実験の結果からも明らかなごとく、この反応はC量の変動に最も大きな影響を与える。

7) 反応生成ガスの量は使用ガスの組成のほか試料容器やパッキング剤などによっても大きく異なる。一例として三好ら⁷⁾と本実験の生成ガス量 ($CO + CH_4$) の比較を Fig. 8 に示す。両者の結果は1200°Cまではほぼ等しい傾向を示すが、それ以上の温度で三好らの結果では生成ガスが急増するのに対し本実験では未処理 H_2 中でも生成量は減少している。この差は三好らの石英ボートに対し本実験が純アルミナ敷の Mo ボートを使用したためと考え、改めて石英ボートで実験したところ、Fig. 8の破線のごとく三好らと同一の傾向が得られた。

V 結 言

WC-Co 混合粉末を微量の H_2O を含む H_2 ガスおよびこれを CO に変換した H_2 ガス中で加熱し、試料中のC量、O量および反応生成ガスの変化を調べた結果次のようなことが明らかとなった。

1. H_2 による還元は300~800°C ではCo中のOのみが還元し、WC中のOの還元は900°C以上で進行する。
2. H_2 による脱炭は約600°Cから始まり、1000°C付近で最大となった後ふたたび減少し、1300°C以上ではほとんどなくなる。
3. 試料中のCとOの相互反応は900°C 付近から始まり、温度とともに増大する。高温では大部分がこの反応で還元される。
4. H_2O による脱炭は700°C以上で起こり、脱炭量は加熱時間とともに増大する。この反応はC量の変動に最も

大きく影響する。

5. C量, O量の減少は加熱初期に著しく, H_2O を含まない雰囲気中では 1hr 以降はほとんど変化しない。
6. 脱炭は遊離炭素から優先的に起こり, 遊離炭素の消滅後結合炭素が脱炭する。

参 考 文 献

- 1) 三好, 原, 窪田: 粉体および粉末冶金, 18, [1], (1971), 23.
- 2) G.E. Spriggs: Powder Metallurgy, 13, [26], (1970), 369
- 3) W. Dawidl: A Handbook of Hard Metals, Her Majesty's stationery Office, London, (1955), 70

寄 贈 図 書

本協会へ下記の新刊図書が寄贈されました。ご覧になりたい方は事務局へおいで下さい。

理化学研究所報告 Vol. 48 No. 3	(理化学研究所)
研究実用化報告 Vol. 21 No. 8	(電気通信研究所)
通研月報 Vol. 25 No. 8	(電気通信研究所)
名古屋工業技術試験所報告 Vol. 21 No. 6	(名古屋工業技術試験所)
生産研究 Vol. 24 No. 9	(東大生研図書室)
宇宙航空研究所報告 Vol. 8 No. 2(B)	(東大宇宙航空研究所)
ISAS Reports No. 479~486	(東大宇宙航空研究所)
Contents No. 479~486	
金属材料技術研究所・研究報告 Vol. 15 No. 3	(金属材料技術研究所)
大阪府立工業奨励館報告 Vol. 72 No. 57	(大阪府立工業奨励館)
Journal of the American Ceramic Society Vol. 55 No. 6	
American Ceramic Society Bulletin Vol. 51 No. 7	
Planseeberichte Vol. 20 No. 2	
МЕТАЛЛЫ Vol. 72 No. 3~4	
熱 処 理 Vol. 12 No. 3~4	(日本熱処理技術協会)
ПОРОШКО ВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ Vol. 72 No. 8	
The Science Reports of the Research Institutes Tohoku University	
Vol. 23 No. 5~6	(東北大学研究所連合会)
TECHNISCHE MITTEILUNGENKRUPP Vol. 30 No. 2	
工業加熱 Vol. 9 No. 3~5	
Scientific Papers Vol. 66 No. 2	(理化学研究所)
JAERI No. 1223	(日本原子力研究所)
機械技術研究所所報 Vol. 26 No. 5 (機械技術研究所)	
Bulletin of the Institute for Chemical Research Kyoto University Vol. 50 No. 3	
Powder Metallurgy International Vol. 4 No. 3	