研 究

WO₃ とカーボン混合粉からの WC の直接生成 に関する研究*

原 昭夫**, 三宅 雅也**, 山本 孝春**

Akio Hara, Masaya Miyake, Takaharu Yamamoto: Studies on Direct Carburization of WC from the Mixture of WO₃ and Carbon

The reason why WC powder of good quality cannot be obtained by the process of heating the WO₃ and C mixture in H₂ was examined by simple experiments. The authors obtained the following conclusions so that the 2 stage-carburization was adequate to solve the problem.

- 1) The reduction by H₂ occurs preferentially to the reduction by C when the mixture of WO₃ and C is heated in H₂.
- 2) The H₂O formed by the reaction of WO₃+H₂ reacted with carbon at the reacting zone. The quantity of the H₂O depends upon both the way of charging and heating conditions, affecting the carbon content of WC.
- 3) WC crystals of abnormal shape were found when the coarse WO₃ powder was used. The reason was discussed.
- 4) The WC powder of good quality was obtained when the H₂O was either completely removed or not formed and when fine WO₃ powder was used.

(Received September 25, 1974)

I 序 言

超硬合金用に使われる WC 粉末は現在もっぱらいったん W 粉末を作り、これにカーボンを混合し、この混合物を加熱反応させることによって作られている。W 粉末は WO₃, H₂WO₄, APT (パラタングステン酸アンモニウム) などを水素還元することにより作られているが、これら酸素を含む化合物から直接 WC 粉末を作る試みも過去に何度も試みられている。しかしそれらが工業的に採用されていないのは超硬合金の特性がその WC 粒度、含有炭素量によって敏感に変化するので原料 WC 粉末に求められる特性も厳しいものがあり、やはり W 粉末を WC の出発原料とする必要があるからと考えられる。この問題を工業的に解決している一つの方法は、いわゆる Menstruum 法でこれは金属浴中で反応させる方法である。この方法の欠点は反応後金属浴に用いた金属を化学的に除去しなければならないこと、およびそれらの残分が不純分として少量混入することである。WO₃ とカーボンの混合物を出発原料とし直接 WC を作成した時、何故高品質の WC が得られないのか、あるいは高品質の

ものを得るには何故 Mettler¹⁾ の言っているような面倒な昇温速度などの制御が必要なのかについては、過去に報告はない。本報告ではその原因をまず解明しその結果に基づいた新しい方法を若干試みたので報告する。

II WO₃ とカーボン混合物の水素中加熱の実験

W とカーボンの混合物から WC を得るのに最も多く使われている水素雰囲気中での炭化についてまず検討した。

II-1 実験試料と方法

用いた WO₃ 粉末は超硬合金原料のもので、その粒度は粗く Fisher-Sub-Sieve-Sizer で 23 μ であった。カーボンはテキサス社製のチャンネル法によるカーボンブラックであった。WO₃ 粉末とカーボンブラックをボールミルにて 48 時間混合したのち、この混合物を 2 t/cm² で型押後手で粉碎し 10 メッシュ以下の粒とした。低温の実験はニクロム炉で、高温の実験は水素タンマン炉で行った。粒状試料の炉への装入は、ニクロム炉の場合は (A)

* 昭和 49 年度本協会春季 (京都) 大会にて発表、昭和 49 年 9 月 25 日受理

** 住友電気工業株式会社第 2 研究部
〒664 伊丹市昆陽字宮東一

ステンレスボートに層厚み約 20mm に装入する方法, (B) ステンレスボート上部に Ni 製 200 メッシュの網を張りこの上に粒を一層に並べる方法, 水素タンマン炉の場合には (C) 黒鉛製ボートに黒鉛のふたをし, かつ粒を約 20mm の厚みに装入する方法, (D) ふたなしで黒鉛製ボートに粒を一層に並べる方法の 4 通りをとった. 試料を入れたボートを所定温度に保たれている炉中に挿入した. 試料が所定温度に数分で到達してから 20 分間炭化を行った. 温度測定は ニクロム 炉では アルメルクロメル熱電対, 水素タンマン炉の場合は光高温計で行った. 使用水素の露点は -34.4°C である. 炭化処理後試料を乳鉢中で手粉砕し, それを -100 メッシュに篩った. 燃焼法で全炭素量, 遊離炭素量を測定してその差から結合炭素量を算出した. X 線測定は Cu ターゲット, 30 KV, 15mA で行った. 反応過程における生成物の変化は WO₃ については (002) 面, WO₂ については (100) 面, W は (110) 面, W₂C (101) 面, WC は (101) 面の回折線強さで表わした. WC-Co 合金とした時の WC 結晶の形状を観察するために乳鉢を用いて 10% の Co 粉末を手混合し, 2t/cm² で型押し後 1400°C で 1 時間真空焼結により焼結試料を作成した.

II-2 実験結果と考察

II-2-1 炭素量の変化

WO₃ の還元剤としては配合したカーボンの他, 雰囲気の水素も働くのでまず適当な配合カーボン値を知るために WO₃ に対し, モル比で 1, 2, 3, 4 倍のカーボンを配合し, 水素タンマン炉を用い, 試料の装入は前述の (C) の方法で 1500°C に加熱した. その結果を Table 1 に示す. これから WO₃+3C が最も好ましかったので, 以下の実験はこの配合で行った.

Fig. 1 に 4 種の実験方法によって加熱した試料の炭素分析値を加熱温度の関数として示した. 低温では炉や試料装入方法が変わっても反応物の炭素量に殆んど差が出ていないが, 高温では顕著な差が認められる. ボートにふたをし雰囲気に直接さらさない場合の方が炭素量が低いことが判る.

Table 1. Preliminary experiment to know the proper mixing ratio of WO₃ and C.
Carburized at 1500°C in a H₂ Tamman furnace.

Mixing ratio (mol)	Carbon % after heating	
	Total Carbon	Free Carbon
WO ₃ +C	0.55	0.08
WO ₃ +2C	1.69	0.11
WO ₃ +3C	5.99	0.20
WO ₃ +4C	11.32	5.67

II-2-2 炭素量変化についての考察

試料装入方法による差が著しく大きい原因を説明すべくまず反応物を X 線解析した. その結果を Fig. 2 に示す. この結果から炭化は WO₃→WO₂→W→W₂C→WC の経過をたどることが判る. W までの還元は 1000°C まではほぼ終了しており, Fig. 1 の炭素量の結果と考え合わせるとこの還元は主として H₂ によって行われていることが判る. 真空中での WO₃+C の炭化過程に関する堀口²⁾らの結果では C による還元は 800°C より起るとしているが, H₂ 中では H₂ による還元が優先している.

Fig. 2 で点線で示した H₂ 雰囲気との接触の良い試料装入方法 (D) の場合には, W₂C, WC の生成温度は若干低くなる. このことも上記の推測を裏付けるものと考えられる.

以上の結果から主要な反応を考えると次の 4 反応となると思われる.

Fig. 1 Effect of heating temperature and charging method upon carbon content in case of the mixture of WO₃+3C. (A), (B), (C) and (D) written in the figure designate the charging method.

Fig. 2 X-ray analysis of the heated sample. full line: charging method (C), dotted line: (D)

反応式(4)は Fig. 1 に示した結果を説明するものとして考えた。これ以外の反応として炉内の水素雰囲気との直接接触のない場合の方が生成物の炭素量が少ないことの理由としては、反応式(4)以外にも次の反応も考えられる。(1) 1000°C 以下の H_2 による還元が少なく、 $\text{WO}_3 + 3\text{C} \rightarrow \text{W} + 3\text{CO}$ の反応による。(2) $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ による C の消耗。しかし前者は Fig. 1 の全炭素量で(C)と(D)にまだ差が出ていない温度の 800, 1000°C で Fig. 2 の X線解析結果では W と W_2C の線が既に強く出ていることから考え難い。後者の反応は高温では熱力学的に起らない反応であり、Fig. 1 のデータを説明しえない。この実験の場合予め所定温度に保持されている炉中へ試料を装入したボートを挿入しているので、上記(1)(2)の反応で発生した H_2O はふたのある場合特に高温にまでもち来たされる。反応式(4)は 1000°C 近辺より急激に進行する反応であるから良く実験結果を説明するものと考えられる。

今、反応式(1)は低温で起るので、これによって発生する H_2O は(4)の反応に関与しないと仮定してみる。そうすると全反応式は(1)+(2)+(3)+(4)×2となるので

となる。この反応式(5)は、Table 1 の結果とも一致する。この事は反応式(4)が重要な役割を果しているという推定を一層確実なものとする。

以上の事から炭素量の変動原因は酸化物の H_2 還元により生じた H_2O の挙動にあると結論される。

II-2-3 生成 WC 結晶について

WO_3 とカーボンの混合物から直接 WC を作る場合にしばしば Fig. 3 (WC に対して 10% Co を手混合し、型押後 1400°C にて焼結した合金の組織を示す。)にその一例を示すような異常粗大結晶部が観察される。この原因を解明する為に走査型電顕を用いて各反応物を観察した。Fig. 4 にその例を示す。Fig. 4 によれば原料の WO_3 が

Fig. 3 Abnormal WC crystals.
A mixture of $\text{WO}_3 + 3\text{C}$ was heated at 1800°C + 10 min. in a H_2 Tamman furnace.

粗い場合に WO_3 結晶はボールミル混合程度では、生成される WC 結晶ほどの小さな単位にまで粉碎されていないこと、1600°C→1800°C と温度が上昇すると比較的均一に WC は粒成長することが判る。この結果と II-2-2 項の考察結果とを考えると、この実験の場合の如き粗い WO_3 を使った場合の還元→炭化過程は Fig. 5 の如くになっていると推論される。すなわち粗大な WO_3 結晶の回りにオングストロームの大きさの一次粒子からなるカーボンブラックが附着したまま、 WO_3 の H_2 による還元が始まり、隙間の生じた W の凝集体ができる。凝集体の外周部は早期に炭化するが、内部は気相を介して C が浸入して来るので炭化反応が遅れる。W は炭

Fig. 4 Scanning electron micrographs of a mixture of $\text{WO}_3 + 3\text{C}$ and the heated samples in a H_2 Tamman furnace.

Fig. 5 Schematic diagram of carburization from the mixture of $\text{WO}_3 + \text{C}$ to WC.

化されてしまうと凝集による粒成長がWよりはるかに遅くなり、また微粒 WC 粉末の高温加熱による粒成長は均一である³⁾ことから隙間の多い時に十分な浸炭が起れば比較的均一な WC 結晶を生ずるが、遅れると粗大 W 結晶を生じ、これが粗大 WC 結晶をもたらすものと考えられる。

Ⅲ 二段炭化法の検討

Ⅲ-1 H₂O の完全除去

以上の結果からC値の変動が少なく、かつ異常結晶の生じない方法として 1000°C 以下で H₂ による還元を完全に行い、炭化反応時 H₂O を存在せしめないこと、原料 WO₃ として微粒を使うことが考えられたので実験した。Fisher-Sub-Sieve-Sizer 粒度 0.5μ の微粒 WO₃ に WO₃+1C となるようカーボンブラックを配合した。そしてⅠ-Ⅱ項で述べた試料の装入方法(B)でまず 900°C ×10分還元を行い、次いでこれを(C)の方法で 1800°C ×10分炭化した。得られた WC の全炭素量は6.18%、遊離炭素量は0.04%であり、この粉末に Co を手混合し焼結した試料でも異常結晶は観察されなかった (Fig. 6)。

Ⅲ-2 N₂ 雰囲気の利用

別の考え方として H₂O の存在がC値の安定に悪影響を与えるならば、これを発生させないという考え方がある。またⅢ-1で述べた方法は、WO₃ を H₂ で還元しWを得、これにCを混合し炭化する方法と、あらかじめCを混合してのち処理するという違いしかない。従ってその工業的メリットは疑問である。

そこで H₂ の存在しない雰囲気で炭化させたらどうかについて次に検討した。H₂ の存在しない雰囲気としては真空、Ar などの不活性ガスもあるが工業的なコスト面から N₂ を選択し、これについて実験した。N₂ 中で1回炭化する一段処理だけではC値の正確な調整が期待しえないことは前述の過去の研究例が示しているので、N₂ 中で一段目処理では酸素の大部分を除去することを目的としその後二段処理として H₂ 中で高温加熱するという方法を考えた。この二段目の処理は炭素源の存在する H₂ 中で WC を高温加熱すると遊離炭素の少なく

Fig. 6 Microstructure of the WC-10%Co alloy, of which WC was obtained by the 2 stage treatment in H₂ from a mixture of fine WO₃+1C.

Table 2. Carbon and oxygen content by N₂-H₂ 2 stage carburization from a mixture of fine WO₃+4C

	Total carbon %	Free carbon %	Oxygen %
after 1st reaction	8.68	5.31	0.10
after 2nd reaction	6.20	0.06	0.02

Fig. 7 Microstructure of the WC-10%Co alloy, of which WC was obtained by N₂-H₂ 2 stage carburization from a mixture of fine WO₃+4C

かつ結合炭素の高いWCが生成するという事実が経験的に知られていることから採用した。微粒 WO₃ (Ⅲ-1と同じ)を用い WO₃+4C となるようカーボンブラックを混合した。これを(D)の方法で試料装入し N₂ 雰囲気下 1200°C で15分一次反応させた。これを一旦冷却後 1600°C にあらかじめ昇温させておいた H₂ 雰囲気炉中へ挿入し15分間二次反応させた。一次反応後および二次反応後の分析値は Table 2 の如くである。

生成した WC に10%の Co を手混合し 1400°C ×1 hr の条件で焼結した合金の組織は Fig. 7 の如くであり、異常結晶もなく良好であった。

Ⅳ 結 言

WO₃ とカーボンの混合物を水素中で加熱した時何故良好な炭素量と粒度粒形をもつ WC 粉末が得られないかの原因を検討し、それらの結果から二段処理法を2種考案し、簡単な実験を行った。得られた結論は次の通りである。

(1) H₂ 中で加熱した時には WO₃ の還元は H₂ によるものがCによるものに先行する。

(2) その結果発生した H₂O がより高温でCと反応する。この H₂O の反応系からの除去状況が試料の装入法や昇温条件によって異なり、これが反応系全体の炭素量の変動をもたらす。

(3) 異常成長する WC 結晶は原料 WO₃ が粗い時生じ易い。これは還元されたW一次粒子の粒成長開始前に炭

化されたWCはその後の粒成長が殆んどとまり細くなるが、 H_2 ガスにより還元された粗 WO_3 結晶の内部で一次W粒子が粒成長したのち炭化されたWCは粗くなることに起因する。

(4) 発生した H_2O を完全に除去または全く H_2O を発生させない過程を経る、還元炭化反応を起させ、原料 WO_3 として微粒を使用すれば良好な WC 粉末を得ること

とができることを示した。

文 献

- 1) 例えば堀口, 的場, 石丸, 小野, 明石: 特許公告 昭38-452. Mettler J. D.: USP 2,800,393 (July. 1957)
- 2) 堀口, 的場, 石丸: 電気化学, **29** (1961), 773.
- 3) A. Hara and M. Miyake: Planseeberichte für P/M **18** (1970), 91.

本会記事

第103回理事会議事録

日 時: 昭和50年2月13日(木) 午後1時より

場 所: 国立教育会館(東京)

出席者: 21名, 委任状出席4名 計25名

議 事:

1. 昭和49年度収支決算予想報告, 昭和50年度収支予算の件 (承認)
2. 昭和49年度事業報告, 昭和50年度事業計画の件 (承認)
3. 「水素エネルギーと関連材料に関する講演会」に関する状況報告, 昭和50年度各行事日程の件 (承認)

4. 協会賞授賞者報告の件 (承認)

5. 50年度春季大会の件 (承認)

6. 50年度秋季大会の件 (承認)

7. その他諸報告

- 1) 固体潤滑国際シンポジウム協賛の件 (承認)
- 2) 増田理事, コーディネーターとして粉末冶金国際会議に参加の件 (承認)
- 3) 2月3日岡山大学工学部 五嶋教授が逝去された旨報告があり, 哀悼の意を表す。

本会会員, 五嶋康雅氏は, 去る2月3日早朝, 逝去されました。慎んで哀悼の意を表します。