研究

2 段式回転炭化炉による WO_3 粉末から直接 WC 生成の検討*

三宅 雅也**, 原 昭夫**, 庄 忠正***

Masaya Miyake, Akio Hara and Tadamasa Sho: The Direct Production of WC from WO_3 by Using Two Rotary Carburization Furnaces

A continuous two-stage carburization furnace whose first furnace has a nitrogen atmosphere and whose second one has a hydrogen atmosphere was developed. A mixture of WO_3 and C was pelletized and resulting powders were heated continuously as they moved from the first furnace to the second furnace. The severe control of the carbon content of the product was possible by this two-step carburization method. The grain size of WC powder could easily be controlled by the heating temperatures of the first and the second furnaces. The grain size distribution thus obtained was uniform and narrow.

(Received January 12, 1978)

I 緒 言

WO_3 粉末の直接炭化により、超硬合金の原料 WC 粉末を製造する場合にはその炭素量調整が最も重要である。筆者らは WO_3 粉末の炭化機構に関する基礎的検討¹⁻³⁾と工業的規模でこの反応を制御する回転炭化炉の開発を進め⁴⁾、ほぼその可能性を見出した。すなわち WO_3 の炭素還元では反応ガスの除去と均一な加熱が重要であり、これは不活性雰囲気中で攪拌加熱することで解決された。しかしながら不活性雰囲気中で炭化反応では完全な結合炭素量を有する WC 粉末が得られないので、水素中で 2 次炭化する必要がある。したがって工業的な製造工程としては窒素中の加熱操作と水素中の加熱操作の 2 段階加熱が必要となる⁵⁾。 WO_3 粉末の直接炭化法として、本方法を工業化する場合には 2 段階加熱方式を連続的操作で行なう方が、品質面、生産面からも好ましいと思われる。本研究では前報⁴⁾で開発した回転炭化炉を窒素炉と水素炉として組み合わせた 2 段式回転炭化炉を試作し、これを用いた WO_3 粉の炭化特性を調べた。

II 実験設備ならびに実験方法

II-1 実験設備

前報⁴⁾において高温で連続炭化を可能とする回転炭化炉について報告した。さらに本研究では窒素ならびに水素雰囲気中で連続炭化を行なうことを目的として、Fig. 1 に示す 2 段式回転炭化炉を開発した。Table 1 に本回転炭化炉の仕様と代表的特性を示した。本炉の特徴は上段炉に内径 100 mm、長さ 1500 mm の黒鉛円筒からなる回転炉と下段炉に内径 90 mm、長さ 2400 mm の

黒鉛円筒をもつ回転炉を各々水平炉に対して 6° の傾きを持たせ、上下に組み立てた。上段炉と下段炉との中間にスクリーン機構をとりつけ、上段炉で反応した粉末を受皿に受けスクリーンにより下段炉まで供給した。また最終炭化物の炉外への排出も同様の機構によった。窒素ガスと水素ガスは各々の炉の試料取出口側から入れ、試料の流れに対して反対方向に流した。上段の窒素炉では $3\text{ m}^3/\text{hr}$ の窒素を供給し、下段の水素炉では $1\text{ m}^3/\text{hr}$ の水素を流した。上段炉で窒素流量を多くしたのは反応生成ガスの除去を目的としたためであるが、下段炉では浸炭性雰囲気を作ることのみを目的としてガス流量を少なくした。

Fig. 1 Schematic drawing of the rotary carburization furnace for 2 stage treatment in a nitrogen and a hydrogen atmospheres.

* 昭和50年11月本協会秋季(名古屋)大会にて発表、昭和53年1月12日受理

** 住友電気工業(株)研究開発本部

*** 住友電気工業(株)粉末冶金事業部 〒664 伊丹市昆陽宮東1番地

Table 1 Specification of the rotary carburization furnace for the two-step heat-treatment in a nitrogen and a hydrogen atmospheres and operation conditions in these experiments.

	nitrogen furnace	hydrogen furnace
Casing size of furnace (mm)	400 ϕ × 2000	500 ϕ × 3000
Diameter of rotary tube (mm)	120 ϕ , 100 ϕ × 1500	120 ϕ , 90 ϕ × 2400
Diameter of graphite heater (mm)	35 ϕ × 1800	35 ϕ × 2600
Rotating speed of rotary tube	4 rpm	5 rpm
Feeding weight of powder	6.5 kg/hr	6.5 kg/hr
Floating time through the tube	10 min	15 min
Temperature of the center position of tube	1500°C	1650°C
Electric power supply	1000 A × 17 V	1450 A × 20 V
Flow rate of gas	3 m ³ /hr	1 m ³ /hr

Table 2 Physical properties of the starting materials

	Full volume (cc/100 g)	Tap volume (cc/100 g)	B E T (m ² /g)	F.S.S.S. (μ)
WO_3 powder	91.0	43.5	10	1.0
Carbon black	280	195	115	—

II-2 実験方法

WO_3 粉末は超硬合金の原料として製造した高純度酸化タングステンを、炭素はチャンネル法によるカーボンブラックを用いた。原料粉末の物理特性を Table 2 に示した。

前報^{3,4)}のごとく、 WO_3 と炭素は十分によく混合した後、押出径 1 mm のペレット状造粒粉とした。試料である造粒粉がホッパーから上段炉に流れ始めてから、下段炉を通して取り出されるまでの所要時間は約 25 分であった。Table 1 の操炉条件で粉末層の厚みを 10 mm とした時に造粒粉が約 6.5 kg/hr 処理できた。

本報では上段炉の温度、下段炉の温度、さらに配合炭素量を変化させて各種炭化物を試作し、2 段式回転炭化炉による品質、製造能力等を検討した結果を述べる。生成物中の C および O の定量はそれぞれクーロマチック法、および真空溶解-赤外吸光法により行い、炉内ガス分析はオルザット法にて行った。

III 実験結果ならびに考察

超硬合金の原料として用いる WC 粉末には、その炭素量調整および粒度調整が厳しく要求される。したがって本研究ではこの 2 段式炭化炉を用いてその調整精度を検討した。

III-1 2 段式回転炭化炉による炭素量調整

a) 窒素炉における炭素量変動

窒素中での炭化反応では完全な WC となり得ないのてその未反応部分を有する炭化物を水素中で 2 次炭化さ

Fig. 2 The carbon and oxygen contents of carbide obtained from (WO_3+C) mixture plotted against heating temperature in a nitrogen flow with the rotary carburization furnace.

せる必要があり、この 1 次炭化物の反応状況が炭素量調整を行う上で重要となる。Fig. 2 は窒素炉の加熱温度（中心温度）を 1150°C から 1650°C まで変えた時に得られた炭化物の炭素量と酸素量を示す。これによると反応がほぼ完了して酸素が 0.1% 以下になるのは 1600°C 以上であり、それ以下では残存酸素量が多く残り、同時に酸素量に対応して炭素量が変化した。

Fig. 3 は残存酸素量の影響をなるべく少なくするため、加熱温度を 1600°C として、配合炭素量と炭素量変動の関係を調べた結果である。これによれば炭化物の炭素量変動は配合炭素量に対して直線関係にあり、配合炭素量の幅が 0.4 wt% あった時、全炭素量は約 0.5 wt% の変動になった。また炭化物の炭素量が WC の化学量組成である 6.13 wt% に近い値を示すために必要な配合炭素量は図中から約 16.3 wt% であり、これは WO_3 に対して

Fig. 3 Effect of carbon content of the mixed powder on the total and combined carbon content or oxygen content of resultant carbides obtained by carburization at 1600°C in a flow of nitrogen.

3.76当量となる。一方この反応において測定されたガスの組成は、 CO_2 3.67 vol %, CO ガス 49.4 vol %, 残り窒素であった。 WO_3 に対する、Cの配合量は操炉条件を示す炉内生成ガスによって決定されるから反応式は次のごとくである。

ただし a は生成した CO_2 のモル量を示す。

本実験における炉内生成ガスの $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ は上述の排出ガスの分析値から0.074となるから、 a の計算値は0.26となる。よって WO_3 に対する適正配合量は $4-a=3.74$ 当量となり、炭化物の炭素量から推定される適正炭素量とよく一致する。以上のことから窒素炉中の加熱では操炉条件を固定すれば配合炭素量を若干調整することにより、かなり精度の高い炭素量調整が可能であると言える。

b) 水素中の2次加熱における炭素量変動

窒素中の加熱では1650°Cに温度を上げててもなお完全なWCとはならないが、水素中で2次加熱すると結合炭素量はFig. 4のように配合炭素量とくに少なくない限り1600°C加熱でWCの化学量論値である6.13 wt %まで増加した。また水素中の加熱温度が高くなるのにつれて全炭素量の増加も見られた。これは回転炭化炉内が炭素質材料で構成されているので、水素気流中において高温に保持された炉中は強い浸炭性ふん囲気が保たれているものと思われる。以上のことから窒素、水素の2段階式回転炭化炉における加熱では、水素炉内のふん囲気

Fig. 4 The plot of total and combined carbon contents against the re-heating temperatures in a hydrogen flow for the carbides obtained at 1600°C in a nitrogen flow. (The percent in the figure shows mixed carbon content of starting powder.)

Fig. 5 The carbon content of carbide obtained from ($\text{WO}_3 + \text{C}$) mixture heated at 1400°C in a flow of nitrogen and re-heated at 1650°C in a hydrogen flow (2 stage treatment) with the rotary carburization furnace.

からの浸炭が厳密な炭素量調整にとって有効であった。2段階式回転炭化炉を用いて窒素炉から水素炉まで連続的に操業した時、窒素炉中の生成炭化物の炭素量変動を水素炉中でいかに減少させるかが問題となる。Fig. 5は窒素炉の温度を1400°Cとし、水素炉の温度を1650°Cにした時の結果を示す。この場合では配合炭素量0.4 wt %

Table 3 The example of running test

	Run 1		Run 2	
Mixture	WO ₃ 29.4 kg		WO ₃ 25.2 kg	
	C 5.6 kg		C 4.8 kg	
Mole ratio (C/WO ₃)	3.70		3.68	
Heating time	5.25 hr		5 hr	
Heating temp.	N ₂ 1390°C		N ₂ 1200°C	
	H ₂ 1620°C		H ₂ 1630°C	
Carbon content of powder*	T.C.	F.C.	T.C.	F.C.
	6.16%	0.05%	6.14%	0.02%
	6.18	0.05	6.12	0.02
	6.14	0.04	6.13	0.03
	6.18	0.08	6.15	0.05
	6.21	0.09	6.10	0.02
	6.16	0.09	6.14	0.03
	6.18	0.05	6.10	0.02
	6.18	0.04	6.16	0.03
$\bar{X}$ =	6.17%	0.05%	6.13%	0.03%

* collected in every half an hour.

の変動幅に対して全炭素量は約 0.16 wt % の変動幅となった。窒素炉による炭化後では炭素量での変動が 0.5 wt % (Fig. 3) であったことから、水素の 2 次加熱により約 1/3 に減少したことになる。また Fig. 5 から適正炭素量は約 16.1 wt % であることがわかるが、この値は Fig. 3 で論じた最適値 16.3% より約 0.2% 低い。この理由は窒素中で加熱した時の炭化生成物中に約 0.2~0.3% の酸素が残っている (Fig. 2)、これに対応した炭素量の差が生じるものと思われる。

c) 回転炭化炉による量産試験

Table 3 は粉末 35 kg を約 5 hr に連続して反応させた時、炉から取り出された試料を 30 min 毎に採取して炭素量を測定した結果である。本実験では窒素炉の温度を 1390°C (Run 1) および 1200°C (Run 2)、水素炉を 1620°C とした。得られた炭化物のロットミスの分析値では、結合炭素量として理論量 6.13% に対して 6.12%、6.10%、また遊離炭素量が 0.05% 以下であり、超硬合金の原料炭化物として満足すべきものが得られた。また炭素量の変動も 0.06% 以内であった。WO₃ の直接炭化では窒素中の 1 次加熱における炭素量調整が最も重要であるが、適正な配合炭素量および回転炭化炉の操炉条件を選ぶことにより操業時のロット内変動は十分制御しうることがわかった。

これは窒素炉中での反応が均一に行なわれることと、水素ふん囲気中での第 2 段の加熱も回転炉を用いているため、ふん囲気からの浸炭も均一なためと考えられる。1 次炭化物の炭素量は未還元酸素に対応した量が変動することになり、1 次炭化温度の決定は最終炭化物の炭素量変動にとって重要であった。

Fig. 6 The relation between particle size and carburizing temperature.

A was carburized at each temperature in N₂B was carburized at 1500°C in H₂ after N₂ carburizationC was carburized at 1800°C in H₂ after N₂ carburization

III-2 粒度調整の検討

WO₃ 粉末の直接炭化によって得られる WC 粉末は、WO₃ から WC への変化が高温でかつ短時間に行なわれる。したがってその加熱条件は WC 粉末の粒度調整にとって重要である。W 粉末を炭化して WC 粉末とする時の加熱温度と粒度の関係は三好³⁾ 等により次式によると報告されている。

$$\gamma \propto \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (3)$$

 γ : 粒度径 Q : 成長の活性化エネルギー

 T : 絶対温度 R : 気体定数

WO₃ 粉末の直接炭化によって得られる WC 粒度についても同様な検討を行った。Fig. 6 は回転炭化炉の窒素炉の温度を 1300~1900°C まで変えた時に得られる炭化物およびこれを水素炉で 1500°C と 1800°C で 2 次加熱した時に得られる炭化物の粒度 (フィッシャー粒度) を温度 T の逆数に対してプロットした結果である。窒素中 1500°C 以上の加熱では直線関係が成立し、(3) と同じ形式の変化が見られることから、粒成長は W の炭化の場合と同じように温度のみの関数で考えうる。なお 1300°C の粒度が (3) 式に従わないのは、出発原料が 1 μ であり還元後の微粒子は凝集粒子となるので、ここで測定される見かけ上の粒度が粗くなるためである。窒素で炭化した粉末を水素中 1500°C で 2 次変化した場合には一次炭化物がそのまま理論炭素量を有する WC に変化したのみで、粒成長はほとんど認められなかった。一方水素中 1800°C で 2 次炭化を行なった時は、微粒子側の粉末に粒成長が認められた。この場合も (3) 式を同じ考え方で炭化温度を上げれば、微粉末の粒成長が進行する機構と思われる。

回転炭化炉における加熱時間は窒素炉および水素炉の

Photo. 1 Scanning electron micrographs of WC powders prepared from WO_3 .

Carburization condition;

A: 1500°C in N_2 and 1500°C in H_2

B: 1500°C in N_2 and 1800°C in H_2

C: 1900°C in N_2 and 1500°C in H_2

D: 1900°C in N_2 and 1800°C in H_2

通過時間が 25 min 程度であり, 所定温度に保持される時間はそれぞれ 5 min 程度の短時間であるから, ここでの炭化物の粒度はほぼ加熱温度のみに依存して決定されるものと思われる. Photo. 1 は窒素炉の温度条件が 1500°C と 1900°C であった炭化物を水素炉中 1500°C と 1800°C で 2 次加熱した WC 粉末の走査型電顕写真を示す. いずれの粉末も球状であり, 均一に粒成長している.

Ⅲ-3 直接炭化法による WC 粉末の特徴

高温でかつ短時間に WO_3 から WC に変化するの, 得られる炭化物の特性, これを用いた超硬合金の特性は従来の製造法で得られた粉末と当然異なってくるものと思われる. 直接炭化法によって得られた WC 粉末と従

来の水素還元-水素炭化法によって得られた WC 粉末とをレプリカ法による電顕観察にて比較した. この結果を Photo. 2 に示した. 直接炭化法によって得られた WC は粉末の表面がなめらかでかつ球状に近いが, 従来法の粉末はその形状が複雑であり粒度分布が広い. WC 粉末ではその表面状態が複雑である時は多結晶体となっており, 表面がなめらかで球状である時は単結晶に近い⁶⁾ ことがわかっているので, 直接炭化法の WC は単結晶に近いものと推定される. これは直接法は, 高温加熱による炭化物生成であるから, 粒子の成長がよく行なわれ単結晶に近くなるものと推定される.

Photo. 3 は Photo. 2 に示した粉末を用いて WC-10 % Co 合金を試作した時の組織写真である. 従来法の粉末を用いた合金の組織には異常成長した WC 粒子 (α_2 粒子) が多く認められたが, 直接法の場合は認められなかった. 一般には 1μ 以下の粉末は焼結時の粒成長性が不安定であるから, 粒成長抑制剤としての他炭化物を微量加えて使用される場合が多い. 本合金のように粒成長抑制剤を用いない合金においてこのような差が出たのは, WC の粒形, 粒度分布が影響しており, 直接法のものは均粒であるので異常粒成長がなかったものと思われる.

以上のように, WO_3 粉末の直接炭化により, 超硬合金用原料として用いる WC 粉末の試作を試みたが, 2 段式回転炭化炉により良質な炭化物が得られることが確認された. 工業的には従来法と直接法のコスト比較が問題となるが, これらについては次節で検討したい.

Ⅳ 結 言

前報⁴⁾ において報告した窒素中における回転式炭化炉を改良発展させて, 窒素中および水素中での 2 段加熱を連続的に行なわせる炉を試作した結果とこれを用いて得

Photo. 2 Electron micrographs of carbides obtained from (a) $WO_3 + C$ mixture and (b) $W + C$ mixture.

(a) Direct carburization process (b) Conventional carburization process

Photo. 3 The optical micrographs of WC-10%CO alloy prepared by hand mixing from the carbides by (a) direct carburization process and (b) conventional carburization process.

られた粉末の特性を検討した。得られた結果は次のごとくであった。

1) 所定温度に保持された炉中に WO_3 と炭素の混合粉を造粒粉として上段の窒素炉から下段の水素炉に連続的に供給し反応させることにより良質な WC 粉末を得た。

2) 上段炉では配合炭素量、反応温度によって炭素量、残存酸素量変動するが、下段炉の水素ふん囲気中での反応では、ふん囲気からの浸炭により炭素量変動は小さくなる。したがって窒素ふん囲気の回転炭化炉と水素ふん囲気の回転炭化炉を組み合わせることにより厳密な炭素量調整が可能となった。

3) 本方法によって得られる WC 粉末の粒度は、窒素炉の加熱温度および水素炉の加熱温度により変化し、

その粒度調整も可能であった。

4) 回転炭化炉によって得た WC 粉末は高温で炭化されるので、その粒度分布は均粒であり、従来の方法で得た WC より焼結時に安定した特性を示す。

最後に本研究の遂行にあたって御協力いただいた綾野典幸氏、山崎登氏、上新一氏、山口春雄氏に謝意を表す。

文 献

- 1) 原, 三宅, 山本: 粉体および粉末冶金, **22** (1975), 12.
- 2) 原, 三宅: 粉体および粉末冶金, **22** (1975), 17.
- 3) 三宅, 原: 粉体および粉末冶金, **26** (1979), 16.
- 4) 三宅, 原: 粉体および粉末冶金, **26** (1979), 72.
- 5) 三好, 土井: 粉体および粉末冶金, **11** (1964), 3.
- 6) 原, 三宅: 日本金属学会誌, **33** (1969), 1323.