研 究

気相反応法による炭化タングステンおよび 炭化モリブデン微粉体の焼結特性*

北 條 純 一**, 加 藤 昭 夫**

Junichi Hojo and Akio Kato: Sintering Behavior of Ultrafine Powders of Tungsten and Molybdenum Carbides Obtained by CVD Method.

Sintering behavior of ultrafine powders of WC and Mo₂C (particle size < 1 μ) obtained by CVD method was investigated under the atmospheres of hydrogen and vacuum with emphasis on the effects of particle size and atmosphere on their sinterabilities.

The sinterabilities of the WC and Mo₂C powders were higher in vacuum than in hydrogen. The fine WC powders gave the sintered bodies with the relative density of 100% by the sintering at ~1700°C in vacuum. The relative densities of sintered bodies of the fine Mo₂C powders reached 94–99% at 1500°C in vacuum. The sintered bodies of the fine carbide powders had fine-grain structures with the grain size of 0.5–2 μ. The effect of atmosphere on the sintering of the carbide powders was interpreted on the basis of the different chemical behaviors of free carbon and surface oxide layer in hydrogen and in vacuum.

(Received August 6, 1979)

I 結 言

炭化タングステン (WC), 炭化モリブデン (Mo₂C) などの耐熱性炭化物は, 通常超硬合金材として金属バインダーを用いて焼結され, 単味では焼結性が乏しい物質であるが, 粉末の微粒化により焼結性の向上が期待される。著者らは難焼結性物質の微粒子性と焼結性に関する基礎的知見を得る目的で, 気相反応法で得られた炭化物微粉体の焼結について研究しており, 前報¹⁾で WC 微粉体の焼結性に対して表面酸化層の影響が大きいことを述べた。

本研究では, WC 微粉体とともに Mo₂C 微粉体の水素中および真空中での焼結を行い, 焼結性に対する粒度と雰囲気の効果について検討した。

II 試料および実験方法

II-1 原料粉体

WC 微粉体は WC1₆-CH₄-H₂ 系の気相反応 (1400°C)²⁾で粒径の異なる 2 種類 (A-WC, B-WC と略す) を合成した。Mo₂C 微粉体は MoCl₄-CH₄-H₂ 系の気相反応 (1200°C)³⁾で粒径の異なる 2 種類 (A-Mo₂C, B-Mo₂C と略す) を合成した。比較試料として市販品 (C-WC, C-Mo₂C と略す, 三津和化学薬品製) を用いた。

WC, Mo₂C の各試料の粒度, 化学組成および圧粉密度を Table 1 に示した。粉体の粒子形状は透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察し, 比表面積は BET 法で測定した。

気相反応微粉体はほぼ球状の粒子からなり, 粒径が均一である。一方, 市販粉体では粒子の形態が不規則で表面の凹凸が著しく, 平均粒径が大きく粒径分布が広い。全炭素量と窒素量*** は燃焼法で求めた。遊離炭素量は試料を HF-HNO₃ 混酸で溶解したあとの炭素残渣を燃焼法で定量し求めた。表面酸化層の酸素量はヘリウム中での熱重量分析により, 700~1100°C で発生する一酸化炭素量を定量して求めた。

II-2 焼結実験

焼結試料は原料粉末に可塑剤としてグリセリンを 0.5~3wt % 添加し, 通常の錠剤成形器を用いて 4.6t/cm² で成形した。成形ペレットの寸法は径 10mm, 厚さ約 0.5 mm である。焼結はペレットを炭素製容器に入れて行った。水素中の焼結ではアルミナ燃焼管 (内径 22mm) を用い, SiC 抵抗炉で加熱した。水素は活性化銅で脱酸素し, 液体窒素トラップで乾燥して使用し, 流量は 100ml/min とした。真空中の焼結では石英反応管と Mo サセプターを用いた高周波誘導炉で加熱した。加熱中, 系内は油拡散ポンプで連続排気した。成形体中のグリセリン

* 昭和54年5月本協会春季大会で一部発表, 昭和54年8月6日受理, 「炭化物超微粉体の特性と応用に関する研究」の第2報とする。第1報は印刷中(本誌)。

** 九州大学工学部応用化学教室, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

*** 気相反応微粉体に含まれる窒素は, 合成時にキャリアとして用いた窒素ガスが固溶したものと考えられる。

Table 1 Properties of WC and Mo₂C powders

Sample	Specific surface area and mean diameter by BET		Arithmetic and weight mean diameters by TEM		Chemical composition ^{b)}				Green density of compact
	$S(\text{m}^2/\text{g})$	$d_{sp}(\mu)$ ^{a)}	$d_a(\mu)$	$d_w(\mu)$	total C (wt%)	free C (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	
A-WC	4.9	0.08	0.06	0.06	6.4	0.5	0.3	0.0	38-43
B-WC	3.1	0.12	0.16	0.23	6.7	0.9	0.3	0.0	32-35
C-WC	1.7	0.22	0.38	0.99	6.18 ^{c)}	0.03 ^{c)}	0.4	0.0	50-55
A-Mo ₂ C	5.1	0.13	0.06	0.09	6.4	1.0	0.8	0.1	35-40
B-Mo ₂ C	6.2	0.10	0.22	0.26	5.5	0.3	1.6	0.2	30-36
C-Mo ₂ C	2.0	0.33	0.74	1.70	5.95 ^{c)}	0.11 ^{c)}	0.4	0.0	50-60

a) Spherical particles were assumed. b) Based on dry powders. c) Given by the maker.

Table 2 Sintering data of WC powders above 1500°C in hydrogen and in vacuum (heating for 0.5 hr).

Sample	Temp. (°C)	In hydrogen				In vacuum			
		$\Delta L/L_0$ (%)	d_r (%)	P_0 (%)	P_c (%)	$\Delta L/L_0$ (%)	d_r (%)	P_0 (%)	P_c (%)
A-WC	1500	13	73	27	0	21	95	5	0
	1750	—	—	—	—	22	100	0	0
B-WC	1500	17	63	36	1	22	82	10	8
	1750	—	—	—	—	27	100	0	0
C-WC	1500	8	78	22	0	4	69	31	0
	1750	—	—	—	—	6	72	27	1

$\Delta L/L_0$: linear shrinkage; d_r : relative density;

P_0, P_c : porosities (open pore and closed pore, respectively).

は水素中, 約10°C/min で昇温したとき, 約400°Cですべて蒸発することを熱重量分析により確認した。真空中の焼結実験では, グリセリン除去のため成形体を水素中, 約500°Cまで熱処理したのち焼結を行った。

焼結ペレットの径方向の線収縮率をカセットメーターで測定した。相対密度*, 開気孔率および閉気孔率はWCでは水, Mo₂CではN・Nジメチルホルムアミド(DMF, $d_4^{25}=0.945$)を浸漬液として用い, 重量法により求めた¹⁾(相対密度の誤差±1%)。X線回折(CoK α 線)で焼結体の析出相を調べた。走査型電子顕微鏡(SEM)で焼結組織を観察した。

II-3 熱重量分析

原料粉末の水素中およびヘリウム中での加熱による重量変化を熱天秤で追跡し, 遊離炭素と表面酸化層の加熱挙動について調べた。試料200~500mgを石英製容器に秤り, 5°C/minで昇温した。発生ガスはガスクロマトグラフ(TCD検出器, 充填剤: 活性炭)で調べた。

III 実験結果および考察

III-1 焼結体密度

WC粉末の焼結体の収縮は焼結温度1100°C付近から認められた。Table 2に水素中および真空中, 1500°C以上でのWC粉末の焼結データを示す。水素中焼結の場合, 焼結温度1500°CでもA, B, Cの各WC試料の焼結体密度は80%以下で試料による焼結性の差が明確でない。これに対して, 真空中焼結の場合, C-WCの焼結体密度は水素中より低下するが, A-WC, B-WCの焼結体密度は水素中に比べて著しく増加し, 各試料の焼結性に大きな差がみられる。真空中, 1750°CではA-WC, B-WCとも焼結体の相対密度が100%になる。

Mo₂C粉末の焼結体の収縮は焼結温度900°C付近から認められた。Table 3に水素中および真空中, 1500°C以上でのMo₂C粉末の焼結データを示す。水素中, 1500°CでA, B, Cの各Mo₂C試料ともかなり高い焼結体密度を示す。水素中焼結では, 粒度の大きい市販のC-Mo₂Cの焼結体密度が高く, 気相法微粉体ではより微粒なA-Mo₂Cの焼結体密度が低い。真空中, 1500°Cでの焼結体密度は水素中の同温度の焼結に比べて, C-Mo₂Cでは

* X線密度(WC: 15.8 g/cm³, Mo₂C: 9.06 g/cm³)⁴⁾を用いて計算

Table 3 Sintering data of Mo_2C powders above 1500°C in hydrogen and in vacuum (heating for 0.5 hr)

Sample	Temp. ($^\circ\text{C}$)	In hydrogen				In vacuum			
		$\Delta L/L_0$ (%)	d_r (%)	P_o (%)	P_c (%)	$\Delta L/L_0$ (%)	d_r (%)	P_o (%)	P_c (%)
A- Mo_2C	1500	21	87	2	11	21	94	1	5
	1750	—	—	—	—	22	95	0	5
B- Mo_2C	1500	27	92	1	7	29	99	0	1
	1750	—	—	—	—	28	89	0	11
C- Mo_2C	1500	13	96	0	4	14	96	1	3
	1750	—	—	—	—	14	97	1	2

$\Delta L/L_0$: linear shrinkage; d_r : relative density;
 P_o, P_c : porosities (open pore and closed pore, respectively).

変化がないが、A- Mo_2C と B- Mo_2C ではかなり増加し、B- Mo_2C では相対密度が99%になる。

以上のように、WC, Mo_2C 粉体の焼結性は試料および焼結雰囲気によってかなり異なる。粒度と焼結性の関係については、WC の場合、真空中で粒度の小さいものほど焼結性が高い傾向がみられるが、 Mo_2C の場合、水素中、真空中ともに粒度の効果だけでは焼結性の違いが説明できない。WC, Mo_2C ともに水素中と真空中とで焼結性が異なっており、焼結性に対して粒度の効果とともに雰囲気の影響が重要であることがわかる。

Ⅲ-2 焼結組織および析出相

気相法 WC 微粉体の 1500°C での焼結粒子径は A-WC で約 0.2μ , B-WC で約 0.3μ であり、水素中と真空中とで粒成長に大きな差はみられなかった。Photo. 1 は A-

WC, B-WC の相対密度100%の焼結体および C-WC 焼結体の破断面の例である。真空中、 1750°C では A-WC 焼結体は急激な粒成長により粒径分布が $0.5\sim 1.5\mu$ に広がり、 10μ 程度の粗大粒子が散見されたが、B-WC 焼結体は粒径が均一で約 2μ である。一方、C-WC の場合、水素中、 1500°C の焼結体では粒成長にともない 1μ 以下の小粒子が急減し粒径が $1\sim 3\mu$ に揃うが、真空中では焼結体の密度が低く粒成長も抑制され、 1750°C でも小粒子が残存する。

Mo_2C 粉体の焼結による粒成長は、A, B, C の各試料とも 1500°C では水素中と真空中とで差がみられなかった。Photo. 2 は Mo_2C の真空中焼結体の破断面の例である。気相法 Mo_2C 微粉体の 1500°C の焼結体は微粒構造をもち、焼結粒子径は A- Mo_2C で約 0.5μ , B- Mo_2C で

Photo. 1 SEM photographs of fracture surfaces of WC sintered (scales: 2μ long).
 (a) A-WC (1750°C in vacuum).
 (b) B-WC (1750°C in vacuum).
 (c) C-WC (1500°C in H_2).
 (d) C-WC (1750°C in vacuum).

Photo. 2 SEM photographs of fracture surfaces of Mo_2C sintered in vacuum (scales: 2μ long).
 (a) A- Mo_2C (1500°C).
 (b) B- Mo_2C (1500°C).
 (c) C- Mo_2C (1500°C).
 (d) B- Mo_2C (1750°C).

約 1μ である。一方、粒度の大きい市販の $C-Mo_2C$ の焼結体では粒子は約 8μ にまで粗大化する。なお、真空中、 $1750^\circ C$ では焼結体密度が低下した $B-Mo_2C$ に急激な粒成長が認められる。

焼結体の析出相をペレット表面の X 線回折により調べた。WC の場合、A-WC と B-WC の焼結体には水素中、真空中ともに $1500^\circ C$ 以上で WC 以外の析出相は認められないが、C-WC 焼結体には真空中、 $1500^\circ C$ と $1750^\circ C$ で W_2C が析出した。 Mo_2C の場合、原料粉体は $\alpha-Mo_2C$ 相であるが、A, B, C の各試料とも水素中、 $1500^\circ C$ の焼結体には $\beta-Mo_2C$ 相 ($\alpha \leftrightarrow \beta$ 転移温度 $1420^\circ C^{5)}$ が認められた。真空中焼結においては、A- Mo_2C 焼結体に $1500^\circ C$ でグラファイト、 $1750^\circ C$ でグラファイトと $\eta-MoC$ 相 ($\beta \leftrightarrow \eta$ 転移温度 $1655^\circ C^{5)}$ が析出し、B- Mo_2C 焼結体では $1500, 1750^\circ C$ 両温度で Mo が析出した。 Mo_2C の焼結における β 相と η 相の析出は各転移温度より焼結温度が高いためであり、また A- Mo_2C の真空中焼結でのグラファイトの析出は、 $Mo-C$ 系相図⁶⁾から焼結時の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移の際に固溶した遊離炭素が冷却時の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移の際に再結晶化したものと理解される。一方、真空中焼結における C-WC での W_2C , B- Mo_2C での Mo の析出は遊離炭素および表面酸化層の化学反応に基づくものとみられる。この遊離炭素と表面酸化層の焼結過程での挙動は焼結性に対する雰囲気の効果とも関連するので、次節で検討した。

Ⅲ-3 遊離炭素と表面酸化層の効果

WC 粉体の表面酸化層の加熱挙動については前報⁷⁾で熱重量分析により、表面酸化層が水素中では約 $400^\circ C$ 付近から水素還元され、ヘリウム中では約 $800^\circ C$ 付近から

炭素により還元されることを報告した。

本実験の WC 粉体試料の熱重量分析結果を Fig. 1 に示す。タングステン酸の水素中の熱天秤曲線は、タングステン酸化物の W への水素還元が約 $750^\circ C$ 以下で終了することを示している。遊離炭素量の少ない C-WC の熱天秤曲線で、水素中の低温部およびヘリウム中の高温部での重量減少は表面酸化層の還元によるとみられる。一方、遊離炭素の多い A-WC, B-WC の場合、水素中、ヘリウム中ともに約 $300^\circ C$ 以下での脱水ののち、 $750 \sim 850^\circ C$ で急激な重量減少が起こる。ヘリウム中での重量減少はガス分析で CO が検出されたことから、表面酸化層の炭素還元によることがわかる。水素中での重量減少は、減少量がヘリウム中より大きくガス分析で CH_4 が検出されたことから、水素による脱炭と表面酸化層の水素還元によるものとみられる。A-WC, B-WC の表面酸化層の水素還元開始温度が C-WC に比べて高いのは、多量の遊離炭素が粒子表面を覆っているためと考えられる。

Mo_2C 粉体の熱重量分析とガス分析の結果も WC 粉体と類似していた。モリブデン酸の水素中の熱天秤曲線から、 MoO_3 の MoO_2 への還元が約 $300^\circ C$ から、 MoO_2 の Mo への還元が約 $550^\circ C$ から始まり、約 $800^\circ C$ 付近で還元が終了することがわかった。水素中での表面酸化層の水素還元は、遊離炭素の少ないもの (C- Mo_2C) や表面酸素量の多いもの (B- Mo_2C) では約 $300^\circ C$ 付近から起こり、遊離炭素の多いもの (A- Mo_2C) では約 $700^\circ C$ 付近から起った。ヘリウム中では表面酸化層の炭素による還元が約 $500^\circ C$ から始まり、 $700 \sim 800^\circ C$ で還元速度が増した。WC, Mo_2C ともに水素中およびヘリウム中で $1100^\circ C$ まで加熱した粉体には還元生成物としてそれぞれ W, Mo が X 線回折で認められた。

焼結体中の還元生成物は、試料および雰囲気により異なっていた。真空中焼結において A, B-WC と A- Mo_2C の焼結体に還元生成物がみられないのは、高温の焼結実験では多量の遊離炭素により表面酸化層が還元と同時に炭化をうけるためと考えられる。一方、遊離炭素の少ない C-WC, 表面酸素量の多い B- Mo_2C では真空中焼結体にそれぞれ W_2C , Mo が析出したが、これは表面酸化層が遊離炭素のほかに結合炭素とも反応したことを示す。水素中焼結においては WC, Mo_2C のすべての試料の焼結体で還元生成物がみられず、表面酸化層の水素還元生成物は焼結用の炭素製容器から発生した CH_4 により再炭化されたと考えられる。本実験条件下で水素中焼結の雰囲気に $10^{-3} atm$ 程度の CH_4 が存在することを確認している。

Ⅲ-4 焼結性に対する雰囲気の効果

以上の結果から、WC, Mo_2C 粉体の焼結性に対する雰囲気の効果が次のように説明できる。遊離炭素量が多い

Fig. 1 Thermogravimetric curves of WC powders in hydrogen and in helium (rapid weight losses at room temperature are due to the desorption of water when TGA apparatus was evacuated before heating).

Heating, $5^\circ C/min$; gas flow rate, 200 ml/min.

A: A-WC (in H_2). B: A-WC (in He).

C: B-WC (in H_2). D: B-WC (in He).

E: C-WC (in H_2). F: C-WC (in He).

G: H_2WO_4 (in H_2).

炭化物粉体 (A, B-WC, A-Mo₂C) では粒子表面の炭素によって焼結が阻害されるとみられるが, 真空中では表面酸化層との反応によって表面炭素が除去されるため水素中に比べて焼結性が向上する. 遊離炭素量が中程度の B-Mo₂C の焼結性が真空中で向上することも, 表面酸素による表面炭素の除去効果によるとみられる. 一方, 遊離炭素の少ない炭化物粉体 (C-WC) では真空中で表面酸化層と結合炭素の反応により異相 (W₂C) が析出し, この異相が真空中での焼結性を低下させた可能性がある. 表面酸素量の多い WC 微粉体 (酸素量 1.9wt%) の真空中焼結においては表面酸化物の蒸発によって粒子の接触率が低下し, 焼結性が低下する¹⁾.

IV 総 括

気相反応法による WC, Mo₂C 微粉体の水素中および真空中での焼結性を調べ, 次の結論を得た.

炭化物粉体の焼結性に対しては, 粒度の効果とともに化学組成 (遊離炭素量と表面酸素量) と関連した雰囲気

の効果が重要である. 超微粉の炭化物粉体は非常に焼結活性であり, 化学組成の制御と焼結雰囲気²⁾の選択により 1700°C 程度の比較的低温での常圧焼結で高密度の焼結体が得られる.

終りに, 本研究の試料分析に御便宜を与えていただいた東洋曹達工業株式会社に深謝します. また, 実験に協力された田近正彦, 大野良一両君に謝意を表します.

文 献

- 1) 北条, 加藤: 粉体および粉末冶金, **27**[3] (1980), 印刷中.
- 2) J. Hojo, T. Oku and A. Kato: J. Less-Common Met., **59**(1978), 85.
- 3) J. Hojo, M. Tajika and A. Kato: J. Less-Common Met., **66** (1979), 151.
- 4) L. E. Toth: Transition Metal Carbides and Nitrides, J. L. Margrave, ed., Refractory Materials, Vol. 7, Academic Press, New York (1971), p. 7.
- 5) E. Rudy, S. Windisch, A. J. Stosick and J. R. Hoffman: Trans. Metall. Soc. AIME, **239**(1967), 1247.

会 告

「セラミックスの機械的性質」 技術講習会

主 催: 窯業協会 (原料・企画委員会)
協 賛: 粉体粉末冶金協会, 他10学協会
日 時: 昭和55年4月17日(木), 18日(金)
会 場: 光陽社ビル講堂 東京都荒川区日暮里 5-48-5
電話03-803-1241 国電: 日暮駅下車徒歩 3分
定 員: 100名

—プログラム—

第1日 (9:30~17:45)

- (1) セラミックスの強度 (旭硝子) 原 守久
- (2) セラミックス材料の強度設計と統計処理 (旭硝子) 阿部 弘
- (3) 微構造と機械的性質 (東工大工材研) 浜野 健也
- (4) 製造操作とセラミックスの強度 (岐阜大工) 日比野泰三

第2日 (9:00~17:15)

- (5) セラミックスの疲労 (豊田中研) 上垣外修己
- (6) セラミックスの破壊力学 (旭硝子) 阿部 弘
- (7) セラミックスの摩擦と摩耗 (機械技研) 津谷 裕子
- (8) セラミックスの非破壊検査 (東芝総研) 岩崎 秀夫
- (9) セラミックスの強度評価 (東芝総研) 米屋 勝利

参加費: 会 員 (共催会員を含む) 20,000円
非 会 員 24,000円
学生会員 18,000円

注: ①テキスト1部代と茶菓費を含む. 昼食は自弁に願います. ②テキスト持参者は参加費より2,000円を差引く.

テキスト: 窯業協会編 “セラミックスの機械的性質”

申 込 先: 窯業協会企画委員会
〒160 新宿区百人町2-22-17

電話03-362-5232