タングステン粉のガス炭化について (第2報)

大 久 保 大 蔵*

Daizō Ōkubo: Carburization of tungsten powder by carburizing gases. (2nd Report). In the 1st. report, the effect of carburization temperature, carburization time, the specific surface area of W powder, CH_4/H_2 ratio in volume, and the thickness of W powder on the carburization of W powder by $\text{H}_2\text{-CH}_4$ mixture has been discussed. In this paper, the effect of heating of imperfectly carburized W powder at lower temperatures for 30 min in the temperature range of $1200^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ in a stream of H_2 and $\text{H}_2\text{-CH}_4$ mixture have been studied and the change of lattice constants of residual W with progress of carburization has been studied. The mechanism of carburization of W powder by $\text{H}_2\text{-CH}_4$ mixture has been also discussed. The results obtained are summarized as follows: (1) The lattice constant of the residual W in gaseously carburized powder is smaller than that of normal W and approaches to normal value with progress of carburization. (2) By heating at higher temperatures the diffracted X-ray of WC in carburized powder becomes sharper. (3) When WC powder which is carburized at lower temperature, is used in population of WC-Co alloy, abnormally grown grains appear and the number of these grains increases with the broadening of the diffracted X-ray of the used WC.

I 序 言

前報¹⁾に続いて、W粉の $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 混合ガスによる炭化の研究を行った。本報にては、炭化生成物中のWの格子常数の変化、前報¹⁾により得られた炭化生成物を $1200^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ にて30min加熱した場合の全炭素量、遊離炭素量、X線の構造の変化、炭化条件の異なるWC粉を使用してWC-Co合金を製造した場合の組織を調べた。以下これについて報告する。

II 実験試料、実験装置及び実験方法

i) 実験試料

本実験に使用したW粉は前報¹⁾にて使用したW No. 1と全く同様のものである。又、Co粉は蔞酸コバルトの水素還元により得られたもので、粒度は-325メッシュ、純度は99.8%以上である。

ii) 実験装置

本実験に使用した実験装置は前報¹⁾にて使用した装置の中、炉、反応管及び保護管材質、熱電対を次の様に変更したのみで、他は全く前報¹⁾の実験装置と同じである。加熱炉はシリット発熱体の炉とし、反応管及び保護管はジッターコロンドにし、熱電対は白金-白金・ロジウム熱電対にした。又、試料の測温は光高温計を併用した。ボートはすべてグラファイトボートを使用した。

iii) 実験方法

前報¹⁾の方法により、W No. 1を $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 混合ガスにて 900°C で15minガス炭化して得られた試料をグラファイトボートに詰め、 $1200^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ にて夫々30min、水素気流又は極微量の CH_4 を含む水素気流中で30min加熱した。昇温速度は $15^\circ\text{C}/\text{min}$ で、冷却は炉内冷却を行い、30minで 600°C になる程度であった。水素流量はいずれも250cc/minで、極微量の CH_4 は計泡管により調整、混合した。一定温度に保持した場合の温度変動範囲は $\pm 10^\circ\text{C}$ であった。生成物はX線解析、全炭素量分析²⁾、遊離炭素量分析³⁾を行った。生成されたWC粉はCo粉と混合し、WC-Co超硬合金となし、硬度測定、比重測定、組織の検査を行った。

III 実験結果

i) 高温加熱の影響

前報¹⁾の如く、W No. 1を $\text{H}_2\text{-CH}_4$ 混合ガス中で 900°C にて10~15min、又は、 800°C にて3~5hrs炭化することにより、WCの理論炭素量に近い6.12%前後の全炭素量を有するWC-W又はWC-W₂C-W混合粉が得られるが、この混合粉をグラファイトボートに詰め、 1200°C 、 1300°C 、 1400°C にて夫々30min

* 東芝タンガロイ株式会社

Photo. 1 W No. 1 carburized at 900°C for 10 min in 250cc H₂/min + 50cc CH₄/min.

Photo. 2 Product obtained by heating the sample shown in Photo. 1 at 1200°C for 30 min in H₂.

Photo. 3 Product obtained by heating the sample shown in Photo. 1 at 1300°C for 30 min in H₂.

Photo. 4 Product obtained by heating the sample shown in Photo. 1 at 1400°C for 30 min in H₂.

Table 1 Effect of heating at higher temperatures

Conditions of heating	Total C	Free C	X-ray analys
Virgin Sample	6.07%	0.31%	WC, 2% W
1200°C, 30min.	6.06%	—	WC
1300°C, 30min.	6.06%	—	WC
1400°C, 30min.	6.13%	—	WC

水素気流中で加熱すると、Table 1 に示す結果が得られた。これら各生成物の電子顕微鏡写真は Photo. 1～4 に示す通りであり、全炭素量、遊離炭素量、X線解析の結果は Table 1 に示す如くである。又、X線解析写真は Photo. 5～8 の通りである。

以上の結果から明らかなように、高温で加熱しても生成物の全炭素量は殆んど変化しないが、遊離炭素量は著しく減少し、1200°C にても既に WC のみであるが、WC の解析 X 線は未だ広がりをもっている。1300°C には遊離炭素は既に認められなくなっているが、WC の解析 X 線は僅かに広がっている。加熱温度を 1400°C にすると遊離炭素もなくなり、X 線解析の結果は WC のみとなり、解析 X 線も正常な WC のそれと変化なきものとなっている。電子顕微鏡による観察からは、加熱温度 1200°C には著しい粒成長は認められないが、粒形は僅かに丸味を帯びているのが認められた。1300°C になると粒形は明らかに丸味を帯び、少し粒成長していた。加熱温度 1400°C には著しい変化が生じ、粒形は著しく丸味を帯び、粒成長も著しく、高温にて加熱する前の約 3～4 倍の粒度になっている。

これら生成物粉末に Co 粉を 5.5% ball mill により混合し、1 ton/cm² の圧力にて加圧成型し、1400°C にて 1 hr 水素中で焼結して WC-Co 超硬合金を製造した。その結果、超度は Rockwell A Scale で夫々 88.6, 90.5, 91.5 で加熱温度が高くなるに従って高くなり、又、その顕微鏡写真は Photo. 9～11 に示すように、高温に於ける加熱温度の低い WC 粉を使用した WC-Co 超硬合金程、WC の粒成長は著しく、又、組織も不均一で、大きな三角形或は梯形粒子が多数出現する。加熱温度 1400°C の WC 粉を使用した WC-Co 超硬合金の組織は均一であり、非常に細い WC 粒よりなっている。

この高温加熱時、極く少量の CH₄ (0.05～0.1%) を水素気流中に混合して、前報¹⁾のように、900°C にて 10～15min H₂-CH₄ 混合ガスにより炭化された W No. 1 を 1400°C にて 30min 加熱した結果、Table 2 に示す如くになった。Table 2 より明らかなように、生成物の全炭素量は 6.12% に近づき、遊離炭素量は減少する。即ち、生成物の結合炭素量の調整

W
↓

Photo. 5 X-ray diffraction pattern of the sample shown in Photo. 1

Photo. 6 X-ray diffraction pattern of the sample shown in Photo. 2

Photo. 7 X-ray diffraction pattern of the sample shown in Photo. 3

Photo. 8 X-ray diffraction pattern of the sample shown in Photo. 4

Photo. 9 WC-5.5% Co alloy prepared of WC powder shown in Photo. 2, 1500×

Photo. 10 WC-5.5% Co alloy prepared of WC powder shown in photo. 3, 1500×

Photo. 11 WC-5.5% Co alloy prepared of WC powder shown in Photo. 4, 1500×

が行われる。X線解析の結果も正常なWCになっていることがわかる。

ii) 残存Wの格子常数の変化

低温にてW粉を炭化した炭化生成物中のWCによる解析X線は正常なWCのそれに比較して巾広く広がっている。又、残存Wの格子常数にも異常がある。W No. 1を800°Cにて1~6hrs全ガス流量を300cc

/min, CH_4/H_2 比=1/5(容量比)にて炭化した場合、炭化生成物中の残存Wの格子常数を測定した処、Table 3に示す結果が得られた。又、W, No. 1を900°~1050°Cにて全ガス流量300cc/min, CH_4/H_2 比=1/5(容量比)の条件にて炭化した場合、炭化生成物中の残存Wの格子常数を測定した結果は、前報¹⁾のTable 2の通りである。

Table 2 Effect of micro-amount of CH_4 on heating of WC-W-C mixture at 1400°C for 30min.

After carburization at 900°C for 10min. in $\text{CH}_4\text{-H}_2$			After heating at 1400°C for 30min. in H_2 with CH_4		
Total C wt. %	Free C wt. %	X-ray analysis	Total C wt. %	Free C wt. %	X-ray analysis
5.98	much	WC, W	6.14 6.11 6.08	trace — —	WC WC WC
5.99	much	WC, W	6.16 6.03 6.20	trace — 0.03	WC WC WC
5.99	much	WC, W	6.17 6.12 6.13	— trace trace	WC WC WC
6.21	much	WC, W	6.11 6.14 6.13	— trace trace	WC WC WC

- 1) W powder: No. 1
- 2) carburizing gas: 50cc. $\text{CH}_4/\text{min.} + 250\text{cc}$ $\text{H}_2/\text{min.}$

Table 3 Change of lattice constant of residual W by gaseous carburization of W No.1 at 800°C in $\text{CH}_4\text{-H}_2$

Carburization time in hr.	Lattice constant of W in Å
1	3.10
2	3.15
3	3.15
6	3.15

前報Table 2 から明らかなように、炭化温度 900°C 、 950°C の場合はいずれも炭化生成物中の残存 W の格子常数は正常な W の格子常数、 $3.16\text{\AA}$ よりも小さく、炭化温度の上昇に伴い、炭化生成物中の残存 W の格子常数は正常値 $3.16\text{\AA}$ に接近し、 1000°C には既に $3.16\text{\AA}$ になっている。Table 3 から明らかなように、炭化温度 800°C の場合は、炭化生成物中の残存 W の格子常数は正常値 $3.16\text{\AA}$ より小さく、炭化の進行と共に増大するが、炭化時間 6 hrs にても未だ $3.16\text{\AA}$ にならぬ。いずれにしろ、炭化生成物中の残存 W の格子常数は生成 WC による廻折 X 線²⁾の広がりと同様に炭化進行と共に正常な値に復する。

IV 実験結果の考察

実験結果に示すように、 1300°C 以下の炭化温度で W 粉を炭化した場合、生成 WC の解析 X 線の中の広がっていること、又、低温にてガス炭化した炭化生成物中の残存 W の格子常数が正常値より小さいこと、及び、その双方共に炭化の進行に伴い正常に復することについては次の様な説明が考えられる。

生成 WC による解析 X 線の広がり原因として先ず第一に考えられるのは WC 粒の結晶粒が非常に小

さい故、廻折 X 線が広がったとすることである。廻折 X 線の広がり始める結晶粒の大きさは一般に 10^{-5}cm である¹²⁾。本実験に使用した W 粉の結晶粒度は非常に小なる故、生成 WC の結晶粒も非常に小さいことが考えられ、その結果、WC による廻折 X 線が広がり、炭化の進行に伴い WC 結晶粒の粒成長が起り、廻折 X 線の中の広がりが減少することが考えられる。L. Delisle²⁾によれば、W 粉の粒には単結晶のものも多結晶のものもある。

故に、廻折 X 線の中の広がりに関与するような WC 粒の生成の可能性も当然存在する。然し、この考え方では残存 W の格子常数に変化が説明出来ない。

この残存 W の格子常数の変化をも考え併せて説明するには次の二つの考え方がある。

その一は、WC に homogeneous range があるとする考え方である。J.T. Norton²⁾によれば W-C 状態図にては WC の homogeneous range は存在しないと言っているが、C.W. Horstig⁴⁾の Thoriated W 線の実験にては、WC の組織、微小硬度より極く狭い乍ら WC に homogeneous range が存在していると言っている、このように考えれば、生成 WC による解析 X 線の広がり、W 中に C 原子が拡散して WC を作る場合、炭化温度が低い為、全体の組成としては WC の homogeneous range に入るが、W, C 各々が WC 格子の正常な格子点を占めることが出来なかったり、或は正常な格子点が空孔として残ったりするため、格子に乱れを生じ、解析 X 線に広がりを生ずる。炭化の進行に伴い、次第に WC は正常な WC 格子を組み、そのため、生成 WC による廻折 X 線の中の広がりは減少する。一方 W-C 状態図にて、 α 固溶体の範囲にて、C 含有量より格子常数の変化があるものとすれば、W の格子常数の変化も併せて説明出来る。然し乍ら、現在、WC の homogeneous range の存在は確認されていない。

G. Hüttig, K. Torkar⁵⁾は Ni-Cu の焼結時の実験にて、Ni-Cu が合金化する時、生成物と Ni, Cu の格子常数の差により境界面に歪を発生すると言っている。正常な W の格子常数は $2.16\text{\AA}$ であり、WC は $a=2.90\text{\AA}$ $c=2.83\text{\AA}$ である。

故に、WC 生成に伴い結晶格子は face-centered cubic type より hexagonal type に変化し、格子常数も大きく変化する。この為、残存 W は WC 生成のため圧縮を受け、一方生成 WC は引張作用を受けて歪を生じ、残存 W の格子常数は小さくなり、生成 WC の廻折 X 線はその歪のため、広がりを生ずる。このような考え方で炭化過程を説明すれば次の様になる。Fig. 2a にて、W 粒子表面に炭素が分解析出し、次いで、拡散が開始され粒子表面には上記の理由

Fig. 1 Schematic drawing of carburization process

により歪を受けた WC が出来、同時に内部の W は圧縮されて残存 W の格子常数は小さくなる。(Fig. 1 b) 更に WC が増加すると、WC 層の厚みを増し、最外層にある WC には最早境界面からの stress が及ばなくなって正常な WC になり、WC-W 境界層のみの W が歪を受ける状態になり、(Fig. 1 c) 同時に外側に存在する正常な WC が多くなり歪み難くなるため廻折 X 線の巾の広がりも少くなる。W は炭化の進行に従い、芯の大きさが減少し、表面効果のため歪み難くなり、W の格子常数は次第に正常な W の格子常数に近づく。(Fig. 1 d) 更に炭化が進むと粒子全体は WC になるが、内部の WC は依然として歪みを受けた状態になっている。(Fig. 1 e) 更に炭化が進行すると内部迄正常な歪みのない WC になる。(Fig. 1 f)

Table 1 より明らかなように、低温にて炭化した炭化生成物を 1400°C にて加熱する場合、極く少量の CH₄ を H₂ に混入することにより、生成物の結合炭素量を WC の理論炭素量に近づけることが出来る。K. Becker⁶⁾ は

に反応進行に必要な CH₄ 濃度を求めている。F. Skaupy⁷⁾ も同様な研究を行っているが、

の平衡時の CH₄ 濃度については、R. Schenk¹¹⁾ 等の研究のデータしかなく、彼等は 800°C にて約 0.8% と云っている。

現在求められた熱力学的データにより、

の 2 反応の平衡時の CH₄ 濃度と温度の関係を求めると、Fig. 2 のようになり、後者の反応の場合が CH₄ の平衡濃度は高い。従って二つの平衡時の CH₄ 濃度の間に H₂-CH₄ 混合ガスの CH₄ 濃度を制御すれば炭化生成物の結合炭素量を WC の理論炭素量に近づけることが出来る筈である。上記の高温加熱時の結合炭

Fig. 2 Partial pressure of CH₄ at equilibrium

素量の調整はこのことを意味するものと思われる。

Photo. 1, 2 に見られるように電子顕微鏡による観察の結果では、1200°C 迄は粒成長は認められなかった。W, No. 1 程度の W 粉は 900°C にて既に焼結を開始し、1200°C にては可成の粒成長が認められるのであるが⁹⁾、本実験の場合は粒子表面を分解析出した炭素が包んでいる為粒成長がさまたげられたと考えられる。

Photo. 9~11 に認められるように、WC 粉を混合して WC-Co 合金を製造した場合、高温加熱の温度が低いもの程、WC-Co 合金の WC 粒度は粗くなり、且、異常成長した粒子の発生の頻度、その大きさが大になる。J. Gurlaud⁹⁾ によれば、WC-Co 合金の焼結時の原料 WC の平均粒度の小なる方が、焼結後の WC の平均粒度も小となるが、この実験結果では、Photo. 2~4, Photo. 9~11 より明かなように、彼の結果とは反対になっている。WC-Co 合金の焼結時の WC の粒成長は、J. Gurlaud⁹⁾ によれば、WC 粒度、粒度分布、炭素量、Co 量、焼結温度、焼結時

間、焼結雰囲気によるが、WCの粒度及び粒度分布以外は上記の3 WC-Co合金の製造条件には差はなく、J. Gurland⁹⁾の結果と反対の結果で出ている。これは使用したWC粉の廻折X線の巾の広がりにあるものと考えられ、この広がり原因は、先述せるように、WC粉が細いことによるか、WC結晶格子中の歪によるかであり、且、その程度が高温加熱の低いもの程著しい点にあると考えられる。即ち、WC-Co合金の焼結過程¹⁰⁾は、低温にてCoの焼結が始り、次いで600°~1250°CにてC及びWCのCo中への拡散が起る。WC-Coの共晶温度以上になると、液相が出現し、 α WC $\rightarrow\alpha_1$ WC $\rightarrow\alpha_2$ WCの変化が起り、この変化は非可逆である。

上記の廻折X線の巾に広がりを持つWC粉は歪エネルギーによるか、結晶粒小なるための表面エネルギー及び粒界エネルギーによるかは不明であるが、いずれにしるsharpな廻折X線を示すWC粉より多くのエネルギーを有する。この為、上記C及びWCのCo中への拡散過程も、 α WC $\rightarrow\alpha_1$ WC $\rightarrow\alpha_2$ WCの過程も促進され、その結果、平均粒度が大になり、又、異常に粒成長する粒子も多くなるものと考えられる。

この異常に粒成長した粒子の大部分はX線廻折によればWCであるが、中にはWC、W₂C、W₃Co₃Cのいずれにも属さぬ廻折X線を示すものも認められた。

V 結 論

以上実験の結果、次の結論に達した。

1) 比表面積約10000cm²/gr (BET法)のW粉を薄くつみ、CH₄/H₂比(容量比)1/1~1/5のH₂-CH₄濃合ガスにて800°~900°Cに炭化温度にて炭化すると、全炭素量約6.12%の生成物が得られ、これを1400°C以上の高温でH₂中又は極微量のCH₄を含むH₂中にて加熱することによりWCとを得ることが出来る。

ii) 上記、高温にて加熱する場合、温度が低い場合は得られたWC粉の廻折X線は完全にsharpにならぬ。このWC粉を使用してWC-Co合金を製造すると異常に粉成長した粗大WC粒が発生し、その大きさ、発生の頻度はWCの廻折X線と巾の広がりと共に増加する。又、WC粒の平均粒度も同様の傾向を辿る。

iii) この異常に成長した粒子を有するWC-Co合金の中にはX線解析の結果、WC、W₂C、W₃Co₃Cのいずれにも属さぬ廻折X線を示すものが認められた。

本研究遂行に当り、種々御指導下さった恩師岩瀬慶三先生、小川和彦先生、及び発表を許可された東芝タングロイ株式会社に記して感謝の意を表します。

III 参 考 文 献

- 1) 大久保 小川：粉体及び粉末冶金，7 (1960) 1.
- 2) L. Delisle: J. Metals, 2 (1949) 228.
- 3) P. Schwarzkopf, R. Kieffer et al: Refractory Hard Metals p. 157, McMillan Co, New York (1954).
- 4) C.W. Horstig: J. Appl. Phys., 18 (1947) 95.
- 5) G. Hüttig & K. Torkar: Powder Metallurgy Bull., 7 (1955) 13.
- 6) K. Becker: Z. Elektrochem., 34(1928) 640, Z. Metallk., 20 (1928) 437.
- 7) F. Skaupy: Z. Elektrochem., 33 (1927) 487.
- 8) 岩瀬，小川，大久保：昭和30年日本金属学会春季大会発表。
- 9) J. Geuland: J. Metals, 6 (1954) 285.
- 10) W.E. Kingston: The Physics of Powder Metallurgy p. 278. (1951) Mc Graw-Hill Book Co. Inc, New York.
- 11) R. Schenk, F. Kurzen & H. Wesselkock: Z. anorg. allg. Chem., 203 (1932) 177.
- 12) 吉田，田中：X線結晶学，p. 339.