(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3963649号
(P3963649)
(45)発行日　平成19年8月22日(2007.8.22)　(24)登録日　平成19年6月1日(2007.6.1)

| (51)Int.Cl. | | F I | |
|---|---|---|---|
| C01B 31/34 | (2006.01) | C01B | 31/34 |
| C22C 29/08 | (2006.01) | C22C | 29/08 |
| C23C 8/20 | (2006.01) | C23C | 8/20 |

請求項の数 1　(全 10 頁)

| | |
|---|---|
| (21)出願番号 | 特願2000-582326 (P2000-582326) |
| (86)(22)出願日 | 平成11年11月3日 (1999.11.3) |
| (65)公表番号 | 特表2002-529360 (P2002-529360A) |
| (43)公表日 | 平成14年9月10日 (2002.9.10) |
| (86)国際出願番号 | PCT/EP1999/008373 |
| (87)国際公開番号 | WO2000/029325 |
| (87)国際公開日 | 平成12年5月25日 (2000.5.25) |
| 審査請求日 | 平成15年2月19日 (2003.2.19) |
| (31)優先権主張番号 | 198 52 459.5 |
| (32)優先日 | 平成10年11月13日 (1998.11.13) |
| (33)優先権主張国 | ドイツ(DE) |

(73)特許権者　591007228
エイチ・シー・スタルク・ゲゼルシヤフト・ミツト・ベシユレンクテル・ハフツング
Ｈ．Ｃ．Ｓｔａｒｃｋ　Ｇｍｂｈ
ドイツ連邦共和国デー３８６４２ゴスラー・イムシユレーケ７８－９１
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　ギレ，ゲルハルト
ドイツ・デー－３８６４０ゴスラー・シユピタルシユトラーセ８
(72)発明者　グリース，ベンノ
ドイツ・デー－３８３０２ボルフエンビユツテル・アンデアトングルーベ１０アー

最終頁に続く

(54)【発明の名称】気相浸炭による炭化タングステンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

タングステン粉末及び／又はタングステン前駆体化合物粉末の８５０℃～９５０℃の温度における気相浸炭による炭化タングステンの製造方法であって、使用される浸炭用の気相が、浸炭温度に対応するブードワー平衡含量を超える$CO_2$含量を有する$CO_2$／ＣＯ混合物であり、浸炭を０．４～１未満の炭素活量で行うことを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、一酸化炭素と二酸化炭素とを含有する雰囲気を用いるタングステン含有化合物からの炭化物の直接的な製造方法に関する。

【０００２】

タングステン含有化合物、特にタングステン酸化物の、一酸化炭素との、場合によっては一酸化炭素と二酸化炭素の混合物との、反応は、本来的に公知である。

【０００３】

米国特許４，１７２，８０８には、二酸化炭素を５％～１０％含有する一酸化炭素の流れの中で、５９０℃～６８０℃の温度で、$WO_3$が炭化タングステン粉末に転化される方法が開示されている。生成物はまだ２％の酸素を含有しているので完全には反応していない。更に、生成物は、その表面に遊離の炭素を不特定量含有している。ＵＳ－Ａ　４，１７２，８０８によると、この酸素含量は、触媒用途には許容されるものであり、表面の遊離炭素は、高い触媒活性のために必要である。しかしながら、超硬金属中での硬質固体とし

ての用途の場合、炭素含有量に対して数百分の１パーセント以内の精密な制御が必要なのでこの種の炭化タングステン粉末は不適当である。

【０００４】

米国特許５，２３０，７２９によると、$CO_2$／ＣＯ混合物による気相浸炭が、超硬金属製造用微粒子ＷＣ－Ｃｏ粉末の製造の一部の段階に関して記載されている。この特許によると、タングステン前駆体化合物Ｃｏ（ｅｎ）$_3WO_4$が、最初、水素含有不活性ガス流中で、高度に多孔性のＣｏ－Ｗ金属に還元され、次いで、一酸化炭素ガス流中で浸炭されてＷＣ－Ｃｏになり、そして次いで$CO_2$／ＣＯガス流中で遊離の炭素が除去される。この場合、７００℃～８５０℃の浸炭温度が用いられる。

【０００５】

米国特許５，２３０，７２９もまた、０．３５～０．９５の炭素活量(carbon activity)を持ったＷＣ－Ｃｏ粉末への浸炭が、明らかにＣｏ－Ｗへの水素還元の中間段階を経ないで遂行された先行技術に言及している。コバルトの存在のために触媒的に低温でも起こった、一酸化炭素の実質的な分解から見て、出発物質であるＷＣ－Ｃｏによる炭素のかなりの吸着が行われ、それが準安定中間相を生じるという事実は、欠点と考えられる。その結果、非常に長い反応時間が必要となる。

【０００６】

コバルトの触媒的効果が存在しないことから考えて、ＷＣ－Ｃｏの製造での気相浸炭に関する技術は、ＷＣ粉末の製法に転用することはできない。

【０００７】

広範囲な研究が、気相浸炭による炭化タングステン粉末の製法に関して、ＬＥＭＡＩＴＥ、ＶＩＤＩＣＫ、ＤＥＬＥＭＯＮにより、Ａｃｔａ Ｃｈｉｍ．Ａｃａｄ．Ｓｃｉ．，Ｈｕｎｇ．１１１（１９８２）４４９－４６３頁及びＪｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ ９９（１９８６）４１５－４２７頁に開示され、そこでは一酸化炭素及び、二酸化炭素含量９％～５０％の二酸化炭素と一酸化炭素の混合物の両方が、７７２℃～８５０℃の温度範囲で使用された。高い比率の遊離炭素を有する粉末及び、高度に浸炭された炭化タングステン粉末又は$W_2C$粉末の両方の粉末が得られており、いくつかの場合には、タングステン酸化物への再酸化も観察された。７５０℃の浸炭温度が最適とみなされている。

【０００８】

先行技術を組み合わせて総括すると、８５０℃を超える温度での、純粋な一酸化炭素を用いた気相浸炭では、グラファイトのような炭素での前駆体化合物のコーティングが起こり、ブードワー（Ｂｏｕｄｏｕａｒｄ）平衡の観点からみると、反応は阻害されるか停止状態になる結果となっており、従って、少なくとも工業的規模では採算に合わない長時間の反応が必要となる。一方、開示された先行技術の試験は、もし、浸炭温度で、ブードワー平衡の位置に概略対応した、又はこれ以上の$CO_2$含量を有する$CO_2$／ＣＯ浸炭用ガス混合物が用いられたなら、完全な浸炭は不可能であるということを明らかに示しているように思われる。

【０００９】

ここに、８００℃～１０００℃、好ましくは８５０℃～９５０℃の温度範囲において、用いられる浸炭用ガスが、浸炭温度でのブードワー平衡を超える、二酸化炭素と一酸化炭素を基準とした二酸化炭素含量を有する、即ち、１未満の炭素活量を有する場合に、タングステン前駆体化合物の実質的に完全な浸炭が達成されることが見出された。しかし、二酸化炭素含量が高すぎる場合には、浸炭が不完全になり、不完全な還元反応さえ起こってしまう。本発明によれば、ＣＯ／$CO_2$混合物の炭素活量は、好ましくは０．４～０．９であるべきであり、特に好ましくは０．５～０．８５であるべきである。

【００１０】

浸炭用ガスにおける一方のＣＯと$CO_2$の相対比率と他方の炭素量$a_c$との関係は、次式から算出される。

$$\ln a_c = \ln(p^2_{co} / p_{co2}) + 20715/T - 21.24$$

（式中、$p_{co}$と$p_{co2}$は、それぞれ、各々の場合におけるＣＯとＣＯ$_2$の分圧を表し、Ｔは Ｋで表した絶対温度を示す）。ブードワー平衡は、炭素活量$a_c$＝１に対応する。

【００１１】

工程中での炭素活量が１未満に保たれているという事実のために、元素状炭素の分離が熱力学的に不可能になっており、そのため得られた炭化タングステンの炭素含量を正確にそして再現可能な方法で制御することができる。一方、８００℃、好ましくは８５０℃を超える温度では、ＣＯ$_2$平衡濃度は既に非常に低いので、たとえ平衡濃度を越えても、完全で充分な速さのタングステン前駆体化合物の還元と浸炭が行われる。特に好ましくは、ＣＯ$_2$／ＣＯ分圧比が１：８を越えるべきではない。

【００１２】

本発明による方法は、出版物Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ ９９ ４３０頁、図５に開示された、ＷＯ$_3$－ＷＯ$_2$－Ｗ－Ｗ$_2$Ｃ－ＷＣ－Ｃ系の状態図の背景と対照すると、驚くべきことである。なぜならば、その状態図によると、Ｗ$_2$Ｃ相が、ブードワー平衡を超えるＣＯ$_2$含量を有するＣＯ$_2$／ＣＯ混合物での浸炭によって８００℃を超える温度で生成するべきであり、そしてＷＣへの浸炭は、工業的に採算性ある反応時間内ではいかなる比率でも起こらないはずであるからである。

【００１３】

それゆえ、本発明は、８５０℃を超える温度での、タングステン粉末及び／又は適切なタングステン前駆体化合物粉末の気相浸炭による耐火性金属炭化物の製造方法であって、使用される浸炭用気相が、浸炭温度に対応したブードワー平衡含量以上のＣＯ$_2$含量を持ったＣＯ$_2$／ＣＯ混合物であることを特徴とする方法を提供する。

【００１４】

使用される気相は、不可避の極少量の窒素、アルゴン及びヘリウムは別として、二酸化炭素と一酸化炭素だけから構成されているのが好ましい。

【００１５】

予め選定したＣＯ$_2$－ＣＯ比率を保つために、生成した二酸化炭素を、還元及び浸炭中に抜き去る。このことは、気相のＣＯ$_2$含量の関数として一酸化炭素を浸炭反応器に導入することにより、あるいは、予め選定したＣＯ$_2$－ＣＯ比率を持った気相で反応器をフラッシュすることによって行うことができる。

【００１６】

浸炭温度は、好ましくは９００℃～９５０℃である。

【００１７】

ＣＯ$_2$－ＣＯ混合物のＣＯ$_2$含量は、８５０℃～９００℃の温度範囲では、８モル％未満であり、９００℃を超える温度範囲では、４モル％未満であるのが好ましい。

【００１８】

浸炭温度での浸炭は、４～１０時間、特に好ましくは５～８時間に渉って行われる。本発明による方法の範囲内では、タングステン酸化物粉末を、カーバイド前駆体として使用するのが好ましい。本発明による方法は、上流における、酸化物又は他の前駆体化合物の金属への還元が避けられれば、特に好ましい。

【００１９】

他のタングステン前駆体化合物を使用する場合には、これらを上流の焼成工程で分解して酸化物にするのが好ましい。このことは、浸炭用ガスが分解生成物によって汚染されることがなく、それゆえリサイクルすることができるという利点を持っている。

【００２０】

本発明の、更なる好ましい態様によると、本発明の方法に従って得られた炭化タングステンが、浸炭後１１５０℃～１８００℃で熱処理を受ける。浸炭後の熱処理中の温度は好ましくは１３５０℃～１５５０℃であり、特に好ましくは１４５０℃までである。この熱的後処理は、例えば、スライデイング・バットキルン(sliding-batt kiln)中で１～６０分好ましくは２５～５０分の間行うことができる。熱処理は、場合によっては、炭素含有化合物を添加して行うこともできる。

【００２１】
均一構造で高硬度を持った焼結部品を、本発明に従って得ることができる微粒炭化物粉末から、研削による強力な仕上げの必要なしに、製造することができる。得られた焼結超硬金属の硬度は、同じバインダー含量の市販品より優れている。このことはまた、本発明により得られた炭化物が、凝集を殆ど起こしておらず、実質上均一粒子サイズで存在しており、従って焼結中に２次粒子成長の傾向が殆どみられないという事実にも依っている。熱的後処理により、結晶格子欠陥が大部分除かれるので、特に焼結に安定な炭化物粉末が、熱的後処理によって得られる。

【００２２】
本発明はまた、コーヒレンス長で表現された微細な一次粒子、及び、％格子歪みによって表現された高い結晶品質を持った炭化タングステン粉末をも提供する。格子歪みとコーヒレンス長は、Ｂ．Ｅ．Ｗａｒｒｅｎ ａｎｄ Ｂ．Ｌ．Ａｖｅｒｂａｃｈ、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ、２１（１９５０）、５９５－５９９頁によって求められる。本発明による炭化タングステンは、コーヒレンス長ｘと格子歪みｙとの間の関係が、式：
ｙ＜（－４．０６＊１０$^{-4}$ｎｍ$^{-1}$＊ｘ＋０．１１３）％　（I）
に従うことを特徴とする。

【００２３】
本発明による特に好ましい炭化タングステンは、コーヒレンス長ｘと格子歪みｙとの間に、以下の２つの条件：
ｙ＜（－２．５＊１０$^{-4}$ｎｍ$^{-1}$＊ｘ＋０．１０２５）％　（IIａ）及び
ｙ＜（－７．７８＊１０$^{-4}$ｎｍ$^{-1}$＊ｘ＋０．１３９５）％　（IIｂ）
を満たす関係を持っている。

【００２４】
本発明は、添付の図に基づいて、より詳細に以下に説明する。

【００２５】
特に好ましい炭化タングステンは、コーヒレンス長ｘと格子歪みｙとの間の関係が、式：
ｙ＜（１－ｘ$^{2}$／３６００ｎｍ$^{2}$）$^{1/2}$．０．０７５％　（III）
に従うことを特徴とする。この種の炭化タングステンは、浸炭に次いで熱処理することにより得られる。

【００２６】
以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。

実施例

実施例１

$WO_3$青、０．６０μｍ（ＡＳＴＭＢ３３０）、２ｋｇを焼結炉中$N_2$雰囲気下で５００℃に加熱した。次いで炉を排気し、ＣＯ／$CO_2$比が９７／３である$CO/CO_2$プロセスガスに置換し、そして９２０℃に加熱した。炭素活量(carbon activity)は、反応温度において０．６５であった。反応中に生成した$CO_2$は連続して除去し、ＣＯで置換して、ＣＯ／$CO_2$比を９７／３に維持した。反応は８時間後に終了したので、次いで炉を$N_2$下で室温に冷却することができた。約１．５ｋｇの粉末を得、この粉末は、Ｘ線回析に基づいて純相の(pure-phase)炭化タングステンであると同定することができた。得られた粉末はつぎの分析値を特徴とする粉末であった。

【００２７】
【表１】

$C_{total}$＝5．９０％　　$C_{遊離}$　＜0．０２％

Ｏ　　＝0．５７％　　Ｎ　　＝0．０６％

ＦＳＳＳ＝0．４７μｍ（ＡＳＴＭＢ３３０）

【００２８】

前記及び以降の％値は重量パーセントを指す。

実施例２

実施例１に記載したのと同様な方法で、２ｋｇの$WO_3$青(blue)を焼結炉で炭化タングステンに転化したが、本実施例の場合、冷却段階中、プロセスガス下で、７００℃迄の温度で操作を行い、その後炉を$N_2$下で室温に冷却した。

【００２９】

【表２】

$C_{total}$＝5．８９％　　$C_{遊離}$　＜0．０２％

Ｏ　　＝0．４１％　　Ｎ　　＝0．０７％

ＦＳＳＳ＝0．３２μｍ（ＡＳＴＭＢ３３０）

【００３０】

このようにして得られた粉末を、スライディング・バットキルン(sliding-batt kiln)中で１４００℃で４０分間、熱による後処理にかけたが、このときの炉における浸炭用雰囲気は炭化タングステンの炭素含有量が理論値に近づくためには十分であった。それから得られた粉末（図２）は次の分析値を特徴とする粉末であった。

【００３１】

【表３】

$C_{total}$＝6．０８％　　$C_{遊離}$　＜0．０３％

Ｏ　　＝0．２３％　　Ｎ　　＝0．０５％

ＦＳＳＳ＝0．４０μｍ（ＡＳＴＭＢ３３０）

【００３２】

実施例３

微細粒子状のタングステン酸（ＡＳＴＭＢ３３０による、ＦＳＳＳ＝０．４０μｍ）を本実施例での浸炭に使用したことを除いて、実施例２と同様なやり方で操作を行った。最初に上記の原料をそのまま５００℃で３時間焼成し、ついで実施例２と同様に操作を続けた。ＳＥＭの写真（図３）によって、粉体が殆ど凝集していないことが明らかである。

【００３３】

【表４】

$C_{total}$＝6．０８％　　$C_{遊離}$　＜0．０３％

Ｏ　　＝0．２４％　　Ｎ　　＝0．０５％

ＦＳＳＳ＝0．２９μｍ（ＡＳＴＭＢ３３０）

【００３４】
実施例４
高温度段階の前に、０．６％の$Cr_3C_2$及び、理論的な炭素含有量を保証するために、計算量の炭素をその炭化物粉末に添加した事を除いて、実施例３と同様に操作を行った。次の粉体特性データを得た。
【００３５】
【表５】

| | |
|---|---|
| $C_{total}$＝６．１４％ | $C_{遊離}$＜０．０２％ |
| O　＝０．３６％ | N　＝０．０５％ |
| ＦＳＳＳ＝０．３７μｍ（ＡＳＴＭＢ３３０） | |

【００３６】
殆ど凝集していない微粒子粉末を得た（図４）。
実施例５
使用したタングステン酸の粒子サイズが０．６μｍ（ＡＳＴＮＢ３３０によりＦＳＳＳによって測定）であったことを除いて、実施例３と同様に操作を行った。得られた粉末は殆ど凝集しておらず、そして微粒子形状であった。次の特性データを得た。
【００３７】
【表６】

| | |
|---|---|
| $C_{total}$＝６．０７％ | $C_{遊離}$＜０．０４％ |
| O　＝０．２０％ | N　＝０．０５％ |
| ＦＳＳＳ＝０．３０μｍ（ＡＳＴＭＢ３３０） | |

【００３８】
格子ひずみ及びコヒーレンス長の測定
全粉体材料の格子ひずみ及びコヒーレンス長をＢＥ　Ｗａｒｒｅｎ、ＢＬ　Ａｖｅｒｂａｃｈ、Ｊ．Ａｐｐｌ．ｐｈｙｓ．２１（１９５０）５９５の方法により測定し、グラフにプロットした。さらに、別の由来の炭化タングステン粉末（粉末　Ｓ，Ｎ，Ｔ及びＤ）にもこの方法を適用し、グラフ（図１）にプロットした。これらの数値が下記の表に要約してある。
【００３９】
【表７】

表1

| 材料 | 格子歪み(%) | コーヒレンス長さ(nm) |
|---|---|---|
| 実施例1 | 0.06 | 30.8 |
| 実施例2 | 0.07 | 72 |
| 実施例3 | 0.07 | 72 |
| 実施例4 | 0.07 | 56.5 |
| 実施例5 | 0.08 | 64.5 |
| S | 0.06 | 180 |
| N | 0.09 | 150 |
| T | 0.10 | 43.3 |
| D | 0.07 | 150 |

【００４０】

超硬金属試験：

超硬金属試験を、いくつかの材料について、超硬金属混合物中のコバルト比率１０％で、ドーピングを$Cr_3C_2$及びＶＣで行って、実施した。この目的のため超硬金属混合物を粉砕器(attritor)（０．５リットル；超硬金属混合物３００ｇ及びサイズ３－４ｍｍの超硬金属ボール２１００ｇ）中でヘキサン中で４時間粉砕し、そして真空下１３８０℃で４５分焼結した。いくつかの超硬金属特性値が表２に要約してある。

【００４１】

【表８】

表2

| 実施例 | 密度g/cm³ | $H_{c(kA/m)}$ | $4\pi\sigma_s$ ($\mu Tm^3/kg$) | $HV_{30}$ ($kg/mm^2$) | A-気孔率 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 14.48 | 41.4 | 16.6 | 1925 | A04 ISO 4505 |
| 2 | 14.39 | 42.2 | 15.4 | 2001 | A04 ISO 4505 |
| 3 | 14.42 | 42.2 | 15.3 | 2001 | A04 ISO 4505 |
| 5 | 14.44 | 43.0 | 14.5 | 2010 | A02-A04 ISO 4505 |

HC = 飽和保磁力、Foerster Koerzimat 1.096で測定、単位kA/m

$4\pi\sigma_s$ = 磁気飽和、Foerster Koerzimat 1.096で測定、単位 $\mu Tm^3/kg$

$HV_{30}$ = Vickers硬度 30kg荷重、単位 $kg/mm^2$

【００４２】

高温で安定化されていない実施例１からの炭化物粉末では二次粒子が成長する傾向が増大しており、一方熱処理した他の材料は、構造が均質であった（図５及び図６）。

【図面の簡単な説明】

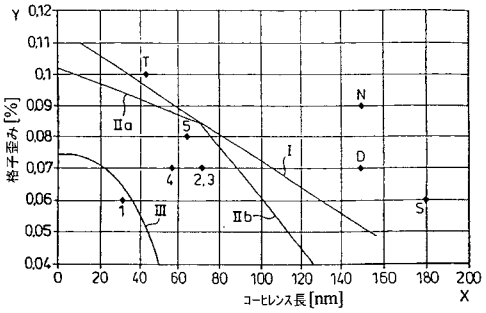
【図１】　本発明による好ましい炭化タングステン粉末の、格子歪みとコーヒレンス長との間の関係を示すグラフである。ここで、測定値の隣りの数字は実施例を指し、そして本発明の範囲外の測定点の隣りの文字は市販品を指している。

【図２】　実施例２に従って製造された炭化タングステン粉末のＳＥＭ写真である。

【図３】　実施例３に従って製造された炭化タングステン粉末のＳＥＭ写真である。
【図４】　実施例４に従って製造された炭化タングステン粉末のＳＥＭ写真である。
【図５】　実施例１による炭化タングステン粉末を用いて製造した超硬金属のＳＥＭ写真である。
【図６】　実施例３による炭化タングステン粉末を用いて製造した超硬金属のＳＥＭ写真である。

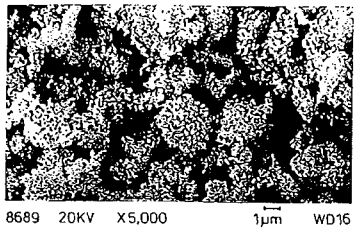
【図１】

Fig. 1




【図２】

Fig. 2



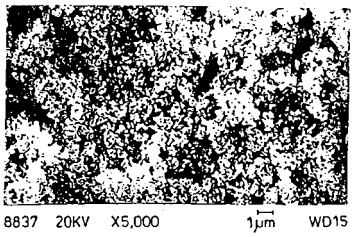

【図３】

Fig. 3



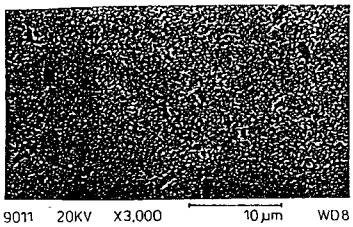

【図４】

Fig. 4



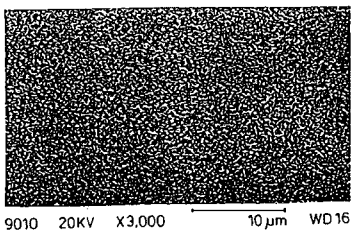
【図５】

**Fig. 5**




【図６】

**Fig. 6**



フロントページの続き

(72)発明者　ブレトハウアー，イエルク
ドイツ・デー－５３１２３ボン・カール－シユルツ－シユトラーセ２０

審査官　繁田　えい子

(56)参考文献　F.C.Nava Alonso, Tungsten trioxide reduction-carburization with carbon monoxide-carbon -dioxide mixtures:Kinetics and thermodynamics, International journal of Mineral Proces sing, １９８７年, vol.20, p.137-151

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01B 31/34
CA(STN)
JSTPlus(JDream2)