

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5522712号  
(P5522712)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月18日 (2014. 4. 18)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C 2 2 C</b>	<b>29/08</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 2 C 29/08
<b>B 2 2 F</b>	<b>9/22</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 2 2 F 9/22 H
<b>B 2 2 F</b>	<b>9/30</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 2 2 F 9/30 Z
<b>C 2 2 C</b>	<b>1/05</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 2 C 1/05 H

請求項の数 21 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-116290 (P2009-116290)	(73) 特許権者	513099603 公立大学法人兵庫県立大学 兵庫県神戸市西区学園西町8-2-1
(22) 出願日	平成21年5月13日 (2009. 5. 13)	(74) 代理人	100086335 弁理士 田村 榮一
(65) 公開番号	特開2010-77523 (P2010-77523A)	(73) 特許権者	390000022 サンアロイ工業株式会社 兵庫県神崎郡福崎町高橋290番地の44
(43) 公開日	平成22年4月8日 (2010. 4. 8)	(74) 代理人	100086335 弁理士 田村 榮一
審査請求日	平成22年7月13日 (2010. 7. 13)	(74) 代理人	100091465 弁理士 石井 久夫
(31) 優先権主張番号	特願2008-215606 (P2008-215606)	(74) 代理人	100071434 弁理士 手島 孝美
(32) 優先日	平成20年8月25日 (2008. 8. 25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遷移金属内包タングステン炭化物、タングステン炭化物分散超硬合金及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

パラタングステン酸アンモニウム水溶液と遷移金属錯体塩水溶液を用いて形成され、コバルト、鉄、マンガン及びニッケルの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素がタングステン格子中に固溶されてなり、X線回折図形にbccタングステン相ピークが認められる下記の式[1]で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末を炭化してなる遷移金属内包タングステン炭化物。

式[1]：M-W（式中MはCo、Fe、Ni、Fe-Mnから選ばれる1種以上を示す。）

【請求項2】

Co：0.3～19.7重量%、W：75.3～93.6重量%、C：4.9～6.2重量%の組成を有し、Co-W-C固溶体相を内包する請求項1記載の遷移金属内包タングステン炭化物。

【請求項3】

コバルトの一部または全部を、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる1種以上と置換した請求項1記載の遷移金属内包タングステン炭化物。

【請求項4】

Fe：0.3～19.7重量%、W：75.3～93.6重量%、C：4.9～6.2重量%の組成を有し、Fe-W-C固溶体相を内包する請求項3記載の遷移金属内包タングステン炭化物。

## 【請求項 5】

鉄の一部を、コバルト、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる 1 種以上と置換した請求項 4 記載の遷移金属内包タングステン炭化物。

## 【請求項 6】

Ni : 0.3 ~ 19.7 重量%、W : 75.3 ~ 93.6 重量%、C : 4.9 ~ 6.2 重量%の組成を有し、Ni - W - C 固溶体相を内包する請求項 3 記載の遷移金属内包タングステン炭化物。

## 【請求項 7】

ニッケルの一部を、コバルト、鉄及びマンガンの群から選ばれる 1 種以上と置換した請求項 6 記載の遷移金属内包タングステン炭化物。

10

## 【請求項 8】

Fe - Mn : 0.3 ~ 19.7 重量%、W : 75.3 ~ 93.6 重量%、C : 4.9 ~ 6.2 重量%の組成を有し、Fe - Mn - W - C 固溶体相を内包する請求項 3 記載の遷移金属内包タングステン炭化物。

## 【請求項 9】

Fe - Mn の一部を、コバルト及びニッケルの群から選ばれる 1 種以上と置換した請求項 8 記載の遷移金属内包タングステン炭化物。

## 【請求項 10】

パラタングステン酸アンモニウム水溶液と遷移金属錯体塩水溶液を用いて形成され、コバルト、鉄及びニッケルの群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属元素がタングステン格子中に固溶されてなり、X線回折図形に bcc タングステン相ピークが認められる下記の式 [ 1 ] で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末を炭化してなる下記の式 [ 2 ] で示される遷移金属内包タングステン炭化物を結合遷移金属元素粉末とともに焼結してなることを特徴とするタングステン炭化物分散超硬合金。

20

式 [ 1 ] : M - W ( 式中 M は Co , Fe , Ni , Fe - Mn の 1 種以上を示す。 )

式 [ 2 ] : M - W - C ( 式中 M は Co , Fe , Ni , Fe - Mn の 1 種以上を示す。 )

## 【請求項 11】

遷移金属内包タングステン炭化物が Co - W - C であって、結合遷移金属が Co であり、Co : 1.2 ~ 31.7 重量%、W : 64.0 ~ 92.7 重量%、C : 4.2 ~ 6.1 重量%の組成を有する請求項 10 記載のタングステン炭化物分散超硬合金。

30

## 【請求項 12】

遷移金属内包タングステン炭化物中のコバルトの一部を、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる 1 種以上と置換した請求項 11 記載のタングステン炭化物分散超硬合金。

## 【請求項 13】

遷移金属内包タングステン炭化物が Fe - W - C であって、結合遷移金属が Co であり、Co : 0.2 ~ 12.0 重量%、Fe : 0.3 ~ 19.7 重量%、W ; 64.0 ~ 92.7 重量%、C : 4.2 ~ 6.1 重量%の組成を有する請求項 10 記載のタングステン炭化物分散超硬合金。

## 【請求項 14】

遷移金属内包タングステン炭化物中の鉄の一部を、コバルト、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる 1 種以上と置換した請求項 13 記載のタングステン炭化物分散超硬合金。

40

## 【請求項 15】

遷移金属内包タングステン炭化物が Ni - W - C であって、遷移金属元素粉末が Co であり、Co : 0.9 ~ 12.0 重量%、Ni : 0.3 ~ 19.7 重量%、W ; 64.0 ~ 92.7 重量%、C : 4.2 ~ 6.1 重量%の組成を有する請求項 10 記載のタングステン炭化物分散超硬合金。

## 【請求項 16】

遷移金属内包タングステン炭化物中のニッケルの一部を、コバルト、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる 1 種以上と置換した請求項 15 記載のタングステン炭化物分散超硬

50

合金。

【請求項 17】

遷移金属内包タングステン炭化物が  $Fe - Mn - W - C$  であって、遷移金属元素粉末が  $Co$  であり、 $Co : 0.9 \sim 12.0$  重量%、 $Fe - Mn : 0.3 \sim 19.7$  重量%、 $W : 64.0 \sim 92.7$  重量%、 $C : 4.2 \sim 6.1$  重量%の組成を有する請求項 10 記載のタングステン炭化物分散超硬合金。

【請求項 18】

遷移金属内包タングステン炭化物中の  $Fe - Mn$  の一部をコバルト及びニッケルの一種以上で置換した請求項 17 記載のタングステン炭化物分散超硬合金。

【請求項 19】

結合遷移金属のコバルトの一部または全てをニッケル、鉄、マンガン的一种以上で置換した請求項 11 ないし 18 のいずれか 1に記載のタングステン炭化物分散超硬合金。

【請求項 20】

タングステンイオンを含むパラタングステン酸アンモニウム水溶液と、コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属イオンを含む遷移金属錯体塩水溶液を、タングステンイオンが 60 mol % 以上、遷移金属イオンが 40 mol % 以下の比率で混合し、

該混合水溶液を蒸発乾固させるか又は噴霧乾燥させ、

得られた固形物を熱分解した酸化物粉末を水素熱還元し下記の式 [ 1 ] で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末

式 [ 1 ] :  $M - W$  ( 式中  $M$  は  $Co$  ,  $Fe$  ,  $Ni$  ,  $Fe - Mn$  の 1 種以上を示す。 ) を得て、

該遷移金属固溶タングステン合金粉末をグラファイトと混合して加熱し、またはガス浸炭することによって炭化し、下記の式 [ 2 ] で示される遷移金属固溶タングステン炭化物

式 [ 2 ] :  $M - W - C$  ( 式中  $M$  は  $Co$  ,  $Fe$  ,  $Ni$  ,  $Fe - Mn$  の 1 種以上を示す。 )

を製造することを特徴とする遷移金属固溶タングステン炭化物の製造方法。

【請求項 21】

タングステンイオンを含むパラタングステン酸アンモニウム水溶液と、コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属イオンを含む遷移金属錯体塩水溶液を、タングステンイオンが 60 mol % 以上、遷移金属イオンが 40 mol % 以下の比率で混合し、該混合水溶液を蒸発乾固させるか又は噴霧乾燥させ、

得られた固形物を熱分解した酸化物粉末を水素熱還元した下記の式 [ 1 ] で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末

式 [ 1 ] :  $M - W$  ( 式中  $M$  は  $Co$  ,  $Fe$  ,  $Ni$  ,  $Fe - Mn$  の 1 種以上を示す。 ) を得て、

該遷移金属固溶タングステン合金粉末をグラファイトと混合して加熱するかあるいはガス浸炭することによって炭化し、下記の式 [ 2 ] で示される遷移金属固溶タングステン炭化物

式 [ 2 ] :  $M - W - C$  ( 式中  $M$  は  $Co$  ,  $Fe$  ,  $Ni$  ,  $Fe - Mn$  の 1 種以上を示す。 )

を得て、

該遷移金属固溶タングステン炭化物を遷移金属元素粉末とともに焼結することによってタングステン炭化物を分散した超硬合金を製造するようにしたことを特徴とするタングステン炭化物分散超硬合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は遷移金属内包タングステン炭化物、タングステン炭化物分散超硬合金及びそれらの製造方法に関し、例えば超硬合金を製造するに適したタングステン炭化物、それを用いた超硬合金及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

タングステンは高い融点と弾性率を有し、フィラメント材料やタングステン炭化物(WC)の原料として有用である。しかしながら、その資源は専ら中国に偏在していることから、中国の国内需要の急増に伴い、その価格が高騰する傾向にある。タングステンを省資源化した材料を開発するためには、タングステンの一部を遷移金属元素で代替する必要がある。

10

【0003】

しかしながら、タングステンはその融点の高さから熔融製造は困難である。また、形状付与のために粉末冶金技術を用いる場合にも、タングステン粉末と遷移金属元素の素粉末混合では、合金化が進行しない問題がある。さらに、合金粉末製造のためのアトマイズ法の適用も困難である。

【0004】

他方、従来から金属塩又は金属水酸化物の共沈法を用いてタングステン合金粉末を製造する方法が知られている(特許文献1、特許文献2)。

【0005】

【特許文献1】特表2002-527626号公報

20

【特許文献2】米国特許第4913731号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1、2記載の製造方法では共沈という操作の関係上、合金粉末にはタングステン相及び遷移金属元素を合金化したタングステン相以外に、遷移金属元素の相が含まれ、合金化が進行していなかった。

【0007】

他方、極めて高い硬度のタングステン炭化物(WC)を、コバルト(Co)で結合した超硬合金は、切削工具や金型などに使用され、自動車産業や電子機器産業を支えている。しかしながら、上述したように、タングステン資源は中国に偏在していること、かつ、経済成長中の中国国内での超硬合金の需要が急激に増加していることから、タングステン原料の価格が高騰している。我が国における各種産業活動を維持するためには、高騰するタングステンの使用量を削減しつつ、超硬合金を自給し続けなければならない。

30

【0008】

本発明はかかる問題点に鑑み、タングステンを合金化した粉末を用いて超硬合金の原料であるタングステン炭化物及びそれを用いた超硬合金を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した課題を解決するため、本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、パラタングステン酸アンモニウム水溶液と遷移金属錯体塩水溶液からなる水溶液中に、タングステニオンと遷移金属イオンをイオンレベルで均一に一様化し、蒸発乾固又は噴霧乾燥した後、熱分解させ、水素熱還元を行ってタングステン粉末を得ると、遷移金属元素を完全に強制固溶したタングステン合金粉末を作製でき、かかる合金粉末を用いて製造したタングステン炭化物および超硬合金が従来のタングステン粉末を用いることに代替し、安価な原料で従来の超硬合金に匹敵する超硬合金を提供できることを見出し、本発明をなしたものである。

40

【0010】

本発明は、パラタングステン酸アンモニウム水溶液と遷移金属錯体塩水溶液を用いて形成され、コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金

50

属元素がタングステン格子中に固溶されてなり、X線回折図形にbccタングステン相ピークが認められる下記の式[1]で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末を炭化してなる下記の式[2]で示される遷移金属内包タングステン炭化物にある。

式[1]：M-W（式中MはCo, Fe, Ni, Fe-Mnの1種以上を示す。）

式[2]：M-W-C（式中MはCo, Fe, Ni, Fe-Mnの1種以上を示す。）

#### 【0011】

本発明で用いる前記式[1]で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末は、コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素がタングステン格子中に固溶されてなり、X線回折図形にbcc相ピークが認められ、タングステン粒界に実質的に遷移金属元素又はその金属化合物が存在しない。そのため、タングステン粉末に代替して用いることができる。ここで、遷移金属がタングステン合金粉末の0.3重量%未満では省資源の効果が得られず、20.8重量%を超えると、タングステン粒界に第2相が析出し、遷移金属元素を固溶（強制固溶）したタングステン合金粉末にならないタングステン合金粉末中、コバルトは、タングステンの格子位置に置換して存在することで、タングステンの代替元素として作用する。ニッケルは、コバルトと類似の機能を持ち、コバルトよりも価格が安いことに特徴を有する。鉄およびマンガンは、タングステン粉末の強度を向上させ、しかも安価であることに特徴を有する。

#### 【0012】

タングステンに対する遷移金属の固溶量はタングステンの等量モルまで可能である。固溶元素としては、コバルト及び鉄が最も好ましく、コバルトの場合、タングステン60～90mol%に対しコバルト40～10mol%が適当である。鉄の場合も同様である。

#### 【0013】

コバルトの一部は、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる1種以上と置換することができ、複合遷移金属固溶タングステン粉末を得ることができる。

#### 【0014】

本発明に係る前記式[2]で示される遷移金属内包タングステン炭化物は、Co-W-C/WCで示される場合は、Co：0.3～19.7重量%、W：75.3～93.6重量%、C：4.9～6.2重量%の組成を有するのが好ましく、Co-W-C固溶体相を内包している。ここで、コバルトの全てあるいは一部を、鉄、マンガン及びニッケルで置換することができる。タングステン炭化物中のコバルトの代わりに鉄を使用する場合はFe-W-C/WCで示され、Fe：0.3～19.7重量%、W：75.3～93.6重量%、C：4.9～6.2重量%の組成を有するのが好ましく、Fe-W-C固溶体相を内包している。鉄の一部はマンガン、コバルト及びニッケルの1種以上で置換することができるが、マンガンを置換するのが好ましい。タングステン炭化物中のコバルトの代わりにニッケルを使用する場合はNi-W-C/WCで示され、Ni：0.3～19.7重量%、W：75.3～93.6重量%、C：4.9～6.2重量%の組成を有するのが好ましく、Ni-W-C固溶体相を内包している。ニッケルの一部は鉄、マンガン、及びコバルトの1種以上で置換することができる。タングステン炭化物中のコバルトの代わりにマンガンを使用する場合はFe-Mn-W-C/WCで示され、Fe-Mn：0.3～19.7重量%、W：75.3～93.6重量%、C：4.9～6.2重量%の組成を有するのが好ましく、Fe-Mn-W-C固溶体相を内包している。マンガンの一部は鉄、ニッケル及びコバルトの1種以上で置換することができる。

#### 【0015】

また、本発明は、上記遷移金属内包タングステン炭化物を遷移金属元素粉末とともに焼結してなるタングステン炭化物分散超硬合金を提供するものでもある。即ち、コバルト、鉄及びニッケルの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素がタングステン格子中に固溶されてなり、X線回折図形にbccタングステン相ピークが認められる下記の式[1]で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末を炭化してなる下記の式[2]で示される遷移金属内包タングステン炭化物を結合遷移金属元素粉末とともに焼結してなることを

10

20

30

40

50

特徴とするタングステン炭化物分散超硬合金にある。

式 [ 1 ] :  $M - W$  (式中  $M$  は  $Co$  ,  $Fe$  ,  $Ni$  ,  $Fe - Mn$  の 1 種以上を示す。)

式 [ 2 ] :  $M - W - C$  (式中  $M$  は  $Co$  ,  $Fe$  ,  $Ni$  ,  $Fe - Mn$  の 1 種以上を示す。)

特に、遷移金属内包タングステン炭化物が  $Co - W - C$  であって、結合遷移金属が  $Co$  であるタングステン炭化物分散超硬合金、遷移金属内包タングステン炭化物が  $Fe - W - C$  であって、結合遷移金属が  $Co$  であるタングステン炭化物分散超硬合金、遷移金属内包タングステン炭化物が  $Ni - W - C$  であって、遷移金属元素粉末が  $Co$  であるタングステン炭化物分散超硬合金および遷移金属内包タングステン炭化物が  $Fe - Mn - W - C$  であって、遷移金属元素粉末が  $Co$  であるタングステン炭化物分散超硬合金を提供することができるが、上記タングステン炭化物中及び上記結合遷移金属のコバルトの一部または全てをニッケル、鉄、マンガン的一种以上で置換することができるのはもちろんである。

10

### 【発明の効果】

#### 【0016】

本発明の遷移金属内包タングステン炭化物は  $WC$  に  $M - W - C$  固溶体 ( $M$  は  $Co$  ,  $Fe$  ,  $Ni$  ,  $Fe - Mn$  の 1 種以上を示す。) を微視的に内包させ、 $WC$  の骨格を維持したまま、 $W$  原子量を削減した新規タングステン炭化物となる。したがって、これをタングステン炭化物として使用すると、従来のタングステン炭化物に優れるとも劣らない分散超硬合金を提供することができる。

20

#### 【0017】

上記タングステン炭化物分散超硬合金は、遷移金属内包タングステン炭化物が  $Co - W - C$  であって、遷移金属元素粉末が  $Co$  である場合は、 $Co$  : 1.2 ~ 31.7 重量%、 $W$  : 64.0 ~ 92.7 重量%、 $C$  : 4.2 ~ 6.1 重量%の組成を有するのが好ましい。コバルトの一部を、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる 1 種以上と置換するようにしてもよく、遷移金属内包タングステン炭化物が  $Fe - W - C$  であって、遷移金属元素粉末が  $Co$  である場合は、 $Co$  : 0.2 ~ 12.0 重量%、 $Fe$  : 0.3 ~ 19.7 重量%、 $W$  : 64.0 ~ 92.7 重量%、 $C$  : 4.2 ~ 6.1 重量%の組成を有するのが好ましく、遷移金属内包タングステン炭化物が  $Ni - W - C$  であって、遷移金属元素粉末が  $Co$  である場合は、 $Co$  : 0.9 ~ 12.0 重量%、 $Ni$  : 0.3 ~ 19.7 重量%、 $W$  : 64.0 ~ 92.7 重量%、 $C$  : 4.2 ~ 6.1 重量%の組成を有するのが好ましく、遷移金属内包タングステン炭化物が  $Fe - Mn - W - C$  であって、遷移金属元素粉末が  $Co$  である場合は、 $Co$  : 0.9 ~ 12.0 重量%、 $Fe - Mn$  : 0.3 ~ 19.7 重量%、 $W$  : 64.0 ~ 92.7 重量%、 $C$  : 4.2 ~ 6.1 重量%の組成を有するのが好ましい。

30

遷移金属元素粉末としては必要に応じて  $Co$  の一部または全部を  $Co$  以外の遷移金属元素  $Ni$  ,  $Fe$  ,  $Fe - Mn$  を使用するようにしても  $Co$  と同様の効果が得られる。

40

#### 【0018】

上記式 [ 1 ] で示される遷移金属内包タングステン炭化物は、タングステンイオンを含む水溶液と、コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属イオンを含む水溶液を、タングステンイオンが 60 mol % 以上、遷移金属イオンが 40 mol % 以下の比率で混合し、該混合水溶液を蒸発乾固させるか又は噴霧乾燥させ、得られた固形物を熱分解した酸化物粉末または更に水素熱還元した式 [ 2 ] で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末を得て、該酸化物粉末または遷移金属固溶タングステン合金粉末をグラファイトと混合して加熱するかあるいはガス浸炭することによって炭化することにより製造する。

50

## 【0019】

タングステニオンを含む水溶液としては、パラタングステン酸アンモニウム ( $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ ) 水溶液を使用することができる。

他方、遷移金属イオンを含む水溶液としては、金属錯体塩、例えば、鉄、ニッケル、マンガンおよびコバルトの酢酸塩 ( $Fe(OH)(C_2H_3O_2)_2$ 、 $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot xH_2O$ )、 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  を用いることができる。これらは水溶性であり、かつ、有害物質を発生させず、環境負荷が小さい。また、鉄、ニッケルおよびコバルトの遷移金属硫酸塩 ( $FeSO_4$ 、 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 、 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ) の使用も循環型社会実現のために有効である。

## 【0020】

一般的に、銅の電解精製プロセスでは、電解液中の硫酸中に、鉄、ニッケルおよびコバルトの遷移金属が濃縮される。したがって、銅の電解精製で発生した廃液を、本発明のタングステン合金粉末の原料として使用することができ、かつ、蒸発乾固あるいは噴霧乾燥時に発生した硫酸も、副製品として有効利用することができる。

## 【0021】

本発明に係るタングステン炭化物分散超硬合金は、本発明のタングステン炭化物を使用して製造することができ、タングステニオンを含む水溶液と、コバルト、鉄、ニッケル及びマンガンの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属イオンを含む水溶液を、タングステニオンが60mol%以上、遷移金属イオンが40mol%以下の比率で混合し、該混合水溶液を蒸発乾固させるか又は噴霧乾燥させ、得られた固形物を熱分解した後水素熱還元することによって、上記式[2]で示される遷移金属固溶タングステン合金粉末を得て、該遷移金属固溶タングステン合金粉末をグラファイトと混合して加熱するかあるいはガス浸炭することによって炭化し、上記式[1]で示される遷移金属固溶タングステン炭化物を得て、該遷移金属固溶タングステン炭化物を遷移金属元素粉末とともに焼結することによって製造する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

以下、本発明を製造例、実施例に基づいて説明する。

## 【0023】

## [原料製造例]

表1に示す化学成分(mol%)を有する、従来材(No.1)、本発明原料材(No.2~No.8、No.11~No.14)、比較材(No.9、No.10)を作製し、X線回折とEPMAにより、強制固溶体生成の可否、第2相析出の有無を調べた。

## 【0024】

10

20

30

【表 1】

化学成分(mol%)と強制固溶体形成の可否

No	Fe	Co	Mn	Ni	W	備考		
1	—	20	—	—	Ba1	従来材	粉末混合	第2相(Co)析出
2	—	10	—	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
3	—	20	—	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
4	—	30	—	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
5	—	40	—	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
6	10	10	—	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
7	—	10	—	10	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
8	5	10	—	1.85	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
9	—	90	—	—	Ba1	比較材	溶液法	第2(Co <sub>3</sub> W)相析出
10	—	50	—	—	Ba1	比較材	溶液法	第2(Co <sub>7</sub> W <sub>6</sub> )相析出
11	0.1	19.9	—	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
12	5.0	15.0	—	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
13	20	—	—	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体
14	17.4	—	2.4	—	Ba1	本発明材	溶液法	強制固溶体

10

20

## 【0025】

表1において、溶液法とは本発明プロセスのことであり、遷移金属酢酸塩(Fe(OH)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Ni(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>O)及び/又Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O水溶液とパラタングステン酸アンモニウム(5(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O・12WO<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O)の水溶液を混合した後、蒸発乾固(噴霧乾燥でもよい)させ、得られた固形物を大気中823Kで酸化物に熱分解した後、水素ガス中1073Kで1h保持することにより水素熱還元してタングステン合金粉末を得る方法である。

30

## 【0026】

試料No. 1は、粉末冶金の従来技術である素粉末混合法を適用して、表1の化学組成となるよう純コバルト粉末7.42重量%と残部純タングステン粉末を秤量して混合後、2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した後、水素ガス中、1073Kで1h保持して得た従来材である。第2相として純コバルト相が残留し、タングステンとの合金化は進行しなかった。

## 【0027】

試料No. 2は、溶液法によって得られた本発明材である。遷移金属酢酸塩(Co(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O)の水溶液とパラタングステン酸アンモニウムを混合した。得られた合金粉末のX線回折図形はbccW相のピークのみがみられ、Coを均一に強制固溶したW合金粉末が得られた。

40

## 【0028】

試料No. 3は、溶液法によって得られた本発明材である。この80mol%W-20mol%Coの組成となるように遷移金属酢酸塩(Co(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O)の水溶液とパラタングステン酸アンモニウムを混合した。得られた合金粉末のX線回折図形はbccW相のピークのみがみられ、Coを均一に強制固溶したW合金粉末が得られた。この組成の水素熱還元温度、1073Kにおける平衡相は、W相とCo<sub>7</sub>W<sub>6</sub>相である。溶液法によって、最初、水溶液中コバルトイオンとタングステニオンとをイオンレベルで均一

50



にすると、水素熱還元後もコバルトはタングステン格子中に捕獲され、平衡相  $\text{Co}_7\text{W}_6$  相を形成できないことが確認された。すなわち、溶液法を適用すると、非平衡状態で強制固溶体合金粉末を製造できた。

【0029】

試料 No. 4 及び試料 No. 5 は、溶液法によって得られた本発明材である。この 60 mol% W - 40 mol% Co の組成まで、Co を均一に強制固溶した W 合金粉末が得られることが確認された。溶液法を適用すると、この組成まで平衡相  $\text{Co}_7\text{W}_6$  相を形成することなく、平衡状態で強制固溶体合金粉末を製造できた。

【0030】

試料 No. 6 は、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の水溶液の一部を  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$  水溶液に置き換えた溶液法によって得られた本発明材である。Co の一部を Fe で置換しても強制固溶体合金粉末の製造は可能であった。

10

【0031】

試料 No. 7 は、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の水溶液の一部を  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  水溶液に置き換えた溶液法によって得られた本発明材である。Co の一部を Ni で置換しても強制固溶体合金粉末の製造は可能であった。

【0032】

試料 No. 8 は、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の一部を、 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$  及び  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  の水溶液に置き換えた溶液法によって得られた本発明材である。Co の一部を Fe 及び Ni を複合して置換しても強制固溶体合金粉末の製造は可能であった。

20

【0033】

試料 No. 9 は、溶液法によって得られた比較材である。この 10 mol% W - 90 mol% Co の組成では、最終的に平衡相である  $\text{Co}_3\text{W}$  が第 2 相として析出した。したがって、Co 量が多いと、溶液法を用いても、Co 格子中での W 原子の拡散が容易であるため、強制固溶体の作製は不可能であった。

【0034】

試料 No. 10 は、溶液法によって得られた比較材である。この 50 mol% W - 50 mol% Co の組成では、最終的に平衡相である  $\text{Co}_7\text{W}_6$  が第 2 相として析出した。したがって、この組成においても、W 原子は拡散するため、強制固溶体の作製は不可能であった。

30

【0035】

試料 No. 11 は、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液の一部を、 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$  水溶液に置き換えた溶液法によって得られた本発明材である。Co の一部を微量の Fe で置換した強制固溶体合金粉末である。

【0036】

試料 No. 12 は、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液の一部を、 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$  水溶液に置き換えた溶液法によって得られた本発明材である。No.8 に示した  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  水溶液を加えずとも、強制固溶体合金粉末の製造は可能であった。

【0037】

試料 No. 13 は、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液の全てを、 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$  水溶液に置き換えた溶液法によって得られた本発明材である。全てを Fe で置換しても強制固溶体合金粉末の製造は可能であった。

40

【0038】

試料 No. 14 は、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液の全てを、 $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$  水溶液及び  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液に置き換えた溶液法によって得られた本発明材である。Co の全てを Fe 及び Mn で置換しても強制固溶体合金粉末の製造は可能であった。

【実施例 1】

50

## 【 0 0 3 9 】

表 2 に示す化学成分 (w t %) を有する、従来材 ( N o . 2 1 )、本発明材 ( N o . 2 2 ~ N o . 2 7、N o . 3 0 ~ N o . 3 3 )、比較材 ( N o . 2 8、N o . 2 9 ) を作製し、X 線回折と E P M A により、タングステン炭化物中に金属相あるいは第 2 炭化物相生成の可否を調べた。

## 【 0 0 4 0 】

## 【表 2】

タングステン炭化物の化学成分 (w t %) と炭化物中金属相または第 2 炭化物相形成の有無

No	Fe	Co	Mn	Ni	W	C	備考	
21	—	—	—	—	Bal	6.13	従来材	×
22	—	1.20	—	—	Bal	6.10	本発明材	○
23	—	7.00	—	—	Bal	5.70	本発明材	○
24	—	16.71	—	—	Bal	5.11	本発明材	○
25	—	19.70	—	—	Bal	4.20	本発明材	○
26	3.32	3.50	—	—	Bal	5.91	本発明材	○
27	—	3.50	—	3.48	Bal	5.91	本発明材	○
28	—	19.76	—	—	Bal	4.19	比較材	×
29	—	0.29	—	—	Bal	6.12	比較材	×
30	0.033	6.96	—	—	Bal	5.70	本発明材	○
31	1.66	5.25	—	—	Bal	5.71	本発明材	○
32	6.65	—	—	—	Bal	5.72	本発明材	○
33	5.79	—	0.79	—	Bal	5.73	本発明材	○

炭化物中金属相形成有 ○  
炭化物中金属相形成無 ×

## 【 0 0 4 1 】

表 2 中の本発明材 N o . 2 2 ~ N o . 2 7 は、溶液法による遷移金属を強制固溶したタングステン合金粉末に、グラファイトを添加混合して作製した。すなわち、遷移金属酢酸塩  $F e(OH)(C_2H_3O_2)_2$ 、 $C o(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ 、及び / 又は  $N i(C_2H_3O_2)_2 \cdot xH_2O$  の水溶液とパラタングステン酸アンモニウム ( $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ ) の水溶液を混合した後、蒸発乾固 (又は噴霧乾燥) させ、得られた固形物を大気中 823 K で酸化物に熱分解した後、水素ガス中 1073 K で 1 h 保持することにより水素熱還元して、遷移金属元素を強制固溶したタングステン合金粉末を作製した。

次に、このタングステン合金粉末に、グラファイトを混合し、Ar 中、1473 K で 1 h 保持してタングステン炭化物を作製した。

## 【 0 0 4 2 】

試料 N o . 2 1 は、粉末冶金の従来技術である  $WO_3$  にグラファイトを混合し、1473 K で 1 h、炭化した WC 炭化物である。WC 骨格内に金属相は内包されていなかった。

## 【 0 0 4 3 】

試料 N o . 2 2 ~ 試料 N o . 2 7 は溶液法と炭化によって得られた本発明材である。WC 骨格中に金属相が内包された特異な組織が得られた。この金属相は、タングステンの省資源化に役立つ、かつ、炭化物の機械的性質の改善に役立つ。試料 N o . 2 2、試料 N o . 2 3、試料 N o . 2 4、試料 N o . 2 5、試料 N o . 2 6、試料 N o . 2 7 の順で金属

相を多く内包することが分かった。

【0044】

試料No. 26及びNo. 27は、内包する金属相のコバルトを鉄、鉄 - マンガンおよびニッケルで置換し、価格を低減した炭化物である。

【0045】

試料No. 28及びNo. 29は、溶液法と炭化によって得られた比較材である。試料No. 28のようにタングステン量に比してコバルト量が多いと、タングステン合金粉末の作製時に、コバルト中、タングステンが拡散して、平衡相の $Co_3W$ や $Co_7W_6$ が生成する。その結果、この合金粉末を炭化すると炭化物の周囲を金属相が取り囲み、炭化物中に金属相を内包することができない。

10

【0046】

表2中の本発明材No. 30及びNo. 31は、溶液法による遷移金属を強制固溶したタングステン合金粉末に、グラファイトを添加混合して作製した。すなわち、試料No.26と同様にして、遷移金属酢酸塩( $Co(C_2H_3O_3)_2 \cdot 4H_2O$ 水溶液、 $Fe(OH)(C_2H_3OO)_2$ 水溶液及びパラタングステン酸アンモニウム( $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ )水溶液を混合した後、蒸発乾固(又は噴霧乾燥)させ、得られた固形物を大気中823Kで酸化物に熱分解した後、水素ガス中1073Kで1h保持することにより水素熱還元して、遷移金属元素を強制固溶したタンクステン合金粉末を作製した。次に、このタングステン合金粉末に、グラファイトを混合し、Ar中、1473Kで1h保持してタングステン炭化物を作製した。WC骨格中にCo-Fe固溶体相が内包された特異な組織が得られた。

20

【0047】

表2中の本発明材No. 32及びNo. 33は、溶液法によるFe及びMnを強制固溶したタングステン合金粉末に、グラファイトを添加混合して作製した。すなわち、 $Fe(OH)(C_2H_3OO)_2$ 水溶液及び $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 水溶液、パラタングステン酸アンモニウム( $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ )水溶液を混合した後、混合した後、蒸発乾固(又は噴霧乾燥)させ、得られた固形物を大気中823Kで酸化物に熱分解した後、水素ガス中1073Kで1h保持することにより水素熱還元して、遷移金属元素を強制固溶したタンクステン合金粉末を作製した。次に、このタングステン合金粉末に、グラファイトを混合し、Ar中、1473Kで1h保持してタングステン炭化物を作製した。Coの全てをFe、あるいはFe及びMnで置換すると、金属Fe、あるいはFe-Mn固溶体を内包するWC炭化物の作製が可能であった。

30

【0048】

図1に、試料No. 23の本発明材をEPMA観察した結果を示す。SEM像と対応するWとCのX線像より、WCの骨格が形成されていることが分かった。また、CoのX線像より、WCの骨格中に金属相が形成されていることが理解できる。即ち、

(a)は、SEM像である。白く見える部分がWC骨格であり、黒く見える部分が金属Coからなるドメインである。1623Kで3.6ks焼結時にCoドメインは不可避免的に成長するが、なお、3mm以下を保っている。

(b)WのX線像である。WC骨格の形成を示す。

40

(c)CoのX線像である。WC骨格中のCoドメインの形成を示す。

(d)CのX線像である。WC骨格の形成を示す。

この金属相の形成がタングステンの使用量削減に有効であり、かつ、機械的特性も向上させる。したがって、この新規WC炭化物を分散した超硬合金は、耐摩耗材料として好適である。

【実施例2】

【0049】

超硬合金は公知の製造方法、すなわち本発明のタングステン炭化物をCo粉末とともに焼結することによって製造できた。図2に、試料No. 33の本発明材に5mass%の結合相Coを加え、1623Kで3.6ks焼結によって、試作した超硬合金中のEPMA写真を示す。超硬合

50

金中、WC骨格にFe-Mn固溶体相が形成され、結合相Coの一部は焼結中にこのFe-Mn固溶体相に分配されることが分かった。即ち、

(a)は、SEM像である。白く見える部分がWC骨格であり、黒く見える部分がFe-Mn固溶体相からなるドメインである。焼結時に金属ドメインは不可避免的に成長するが、なお、1μm以下を保っている。このSEM像のピッカ-ス硬さ試験のあつ痕を示す。ピッカ-ス硬さはHV1945であり、極めて高い硬さを示した。また、ピッカ-ス硬さ試験圧痕の先端にクラックは発生せず、靱性も良好であることが分かった。

(b)は、WのX線像である。WC骨格の形成を示す。また、Wの一部はFe-Mn固溶体ドメインに分配される。

(c)は、FeのX線像である。Fe-Mn固溶体ドメインの形成を示す。

(d)は、CoのX線像である。結合相Coの一部は焼結中にFe-Mn固溶体ドメインに分配されることを示す。

(e)は、CのX線像である。WC骨格の形成を示す。

(f)は、MnのX線像である。Fe-Mn固溶体ドメインの形成を示す。

金属ドメインを内包するWC炭化物がこのような高い硬さを示す理由は、本発明において、WC骨格が金属ドメインの変形を拘束するマイクロ構造を創出することに成功したためである。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0050】

以上詳述したように、タングステン格子中に遷移金属元素を均一様に強制固溶しているタングステン合金粉末は、従来のタングステン粉末に代替して、超硬合金用タングステン炭化物原料など、タングステンを省資源化するための用途に広く用いることができる。したがって、本発明の遷移金属相を内包するタングステン炭化物は、従来のタングステン炭化物に代替して結合相Coで焼結した超硬合金に使用することができ、タングステンの使用量を削減した新合金として資源問題の解消に役立つ。また、金属相を内包する炭化物相はそれ自体靱性が高く、したがって、その炭化物を分散した超硬合金の機械的性質も良好であり、長寿命金型材料に好適である。なお、金属相を内包するタングステン炭化物焼結体も新規硬質合金として好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0051】

【図1】試料No. 23の本発明材における金属相内包タングステン炭化物をEMPA観察した結果を示す図である。

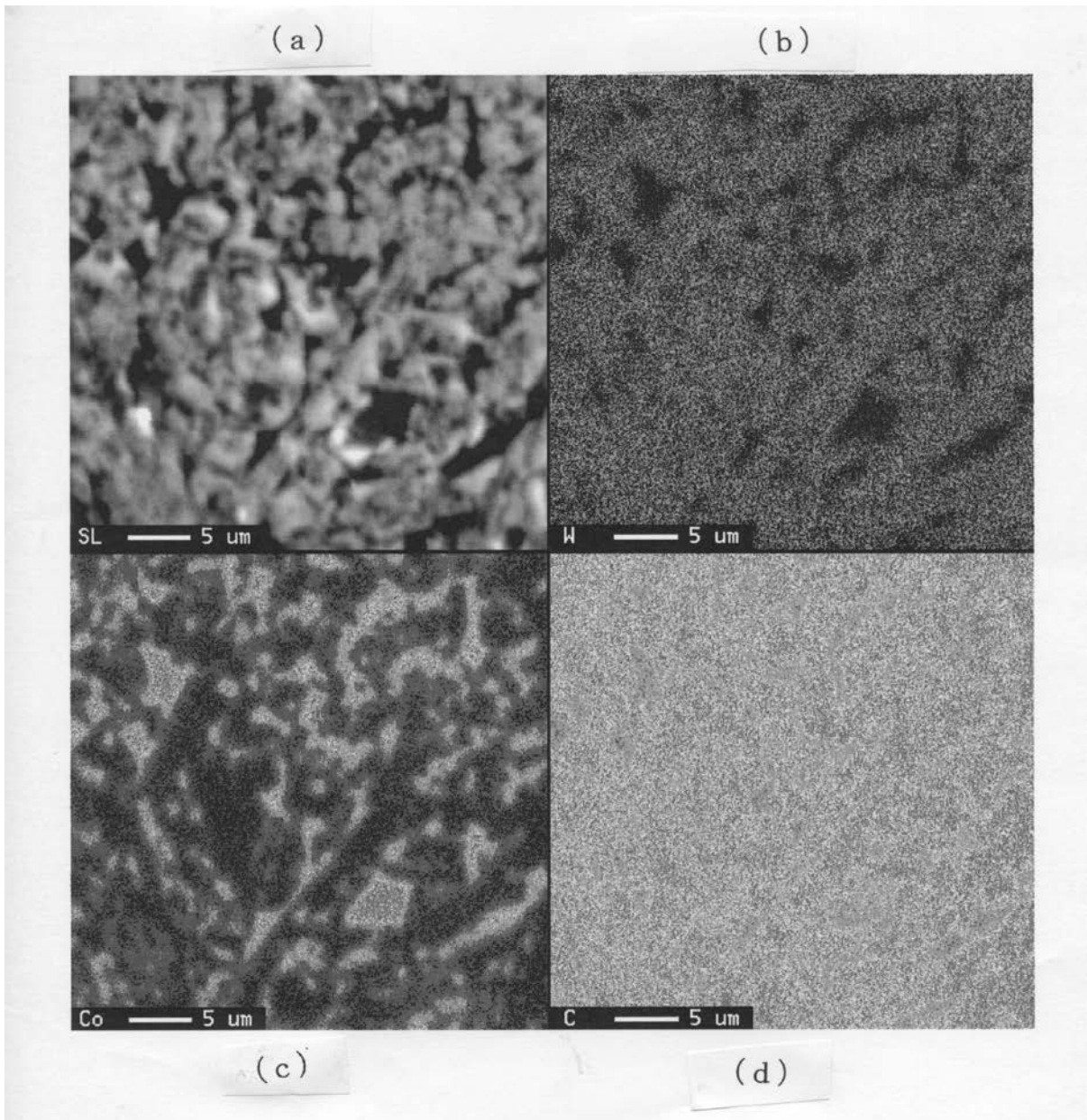
【図2】試料No. 33の本発明材における金属相内包タングステン炭化物をEMPA観察した結果を示す図である。

10

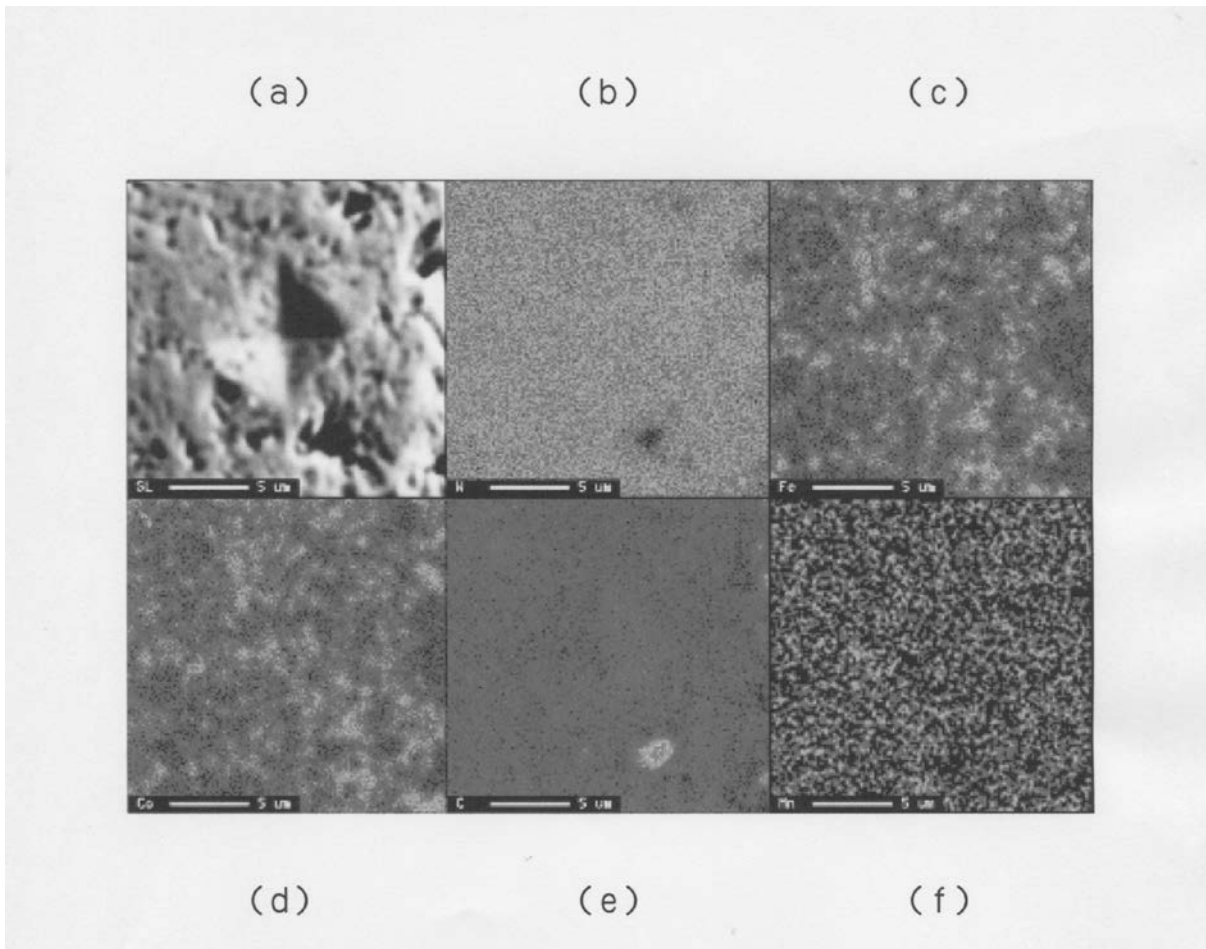
20

30

【図 1】



【 図 2 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 森下 政夫  
兵庫県姫路市書写 2 5 3 5 番地 1 1
- (72)発明者 山本 宏明  
兵庫県姫路市書写台 1 丁目 2 8 番地 教職員住宅 2 8 号
- (72)発明者 池邊 政昭  
兵庫県神崎郡福崎町高橋 2 9 0 番地の 4 4  
ロイ工業株式会社内 サンア
- (72)発明者 岩崎 政弘  
兵庫県神崎郡福崎町高橋 2 9 0 番地の 4 4  
イ工業株式会社内 サンアロ
- (72)発明者 柳田 秀文  
兵庫県神崎郡福崎町高橋 2 9 0 番地の 4 4  
イ工業株式会社内 サンアロ
- (72)発明者 西牧 宏  
兵庫県神崎郡福崎町高橋 2 9 0 番地の 4 4  
ロイ工業株式会社内 サンア

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 特開昭 5 9 - 0 2 5 9 5 0 ( J P , A )  
特表平 0 7 - 5 0 0 8 0 4 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 0 0 9 7 3 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 0 9 6 4 1 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 3 0 8 0 0 3 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 1 2 4 2 0 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 6 2 4 7 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 7 / 0 6 0 9 0 7 ( W O , A 1 )  
特開平 0 8 - 1 4 3 9 8 7 ( J P , A )  
特開平 0 2 - 2 2 1 3 5 3 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B 2 2 F 1 / 0 0 - 9 / 3 0  
C 2 2 C 1 / 0 4、1 / 0 5  
C 2 2 C 2 9 / 0 0 - 2 9 / 1 8  
C 2 2 C 3 3 / 0 2