

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 30日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2012

課題番号：21560751

研究課題名（和文）レアメタル危機対応型ナノ・メゾ構造制御WC炭化物の創成による新超硬合金の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Cemented Carbide for Overcoming Rare Metal Crisis by Preparing Nano-Meso Structure-Controlled Tungsten Carbide

研究代表者

森下 政夫（MORISHITA MASAO）

兵庫県立大学大学院工学研究科・教授

研究者番号：60244696

研究成果の概要（和文）：非平衡コバルト強制固溶タングステン合金粉末と一酸化炭素ガスとの反応により、ナノサイズの金属コバルトドメインを内包した WC を作製した。高分解能電子顕微鏡観察により WC 中生成した Co ドメインは直径約 60 nm の球状であることが分かった。この Co ドメイン内包 WC を出発原料としたタングステンレス超硬合金はナノスケールの微細構造を有して高い性能を示した。WC と Co のみからなる本発明超硬合金は W と Co のリサイクルに有利である。

研究成果の概要（英文）：The WC involving the nano metal cobalt domains has been prepared by a gas-solid reaction between the cobalt non-equilibrium super saturated-tungsten powder and carbon mono-oxide gas (CO). The metal Co domains formed in the WC were found to be spherical with a diameter of approximately 60 nm by observing the microstructure with a high resolution transmission electron microscope. The tungsten less-hard metal prepared from the WC involving the nano metal cobalt domains shows high performance, resulted from its nano-scaled fine structure. Recycle of W and Co from the present hard metal is advantageous due to that it is composed of only WC and Co.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・組織制御工学

キーワード：粉末プロセス・粉末冶金

1. 研究開始当初の背景

(1) WC と結合相コバルトからなる超硬合金は、切削工具や金型として、自動車産業などに広く利用されている。しかしながら、その主成

分であるタングステンの資源は 90%が中国に偏在している。昨今の世界情勢により、タングステンの価格は高騰し、その結果超硬合金の製造が困難となっている。

(2) 超硬合金を産業界に安定供給するためには、タングステン使用量を削減した超硬合金を開発する必要がある。タングステン使用量を削減するため、WC 粒子を削減すると超硬合金の特性を損なう。WC を他の遷移金属炭化物で置換しても硬さとヤング率は減少する。したがって、原子レベルで WC を改良することが不可欠である。

2. 研究の目的

(1) 原子レベルで WC を改良するために、溶液法と気相法を組み合わせることで Co ドメインを内包した WC を作製する方法を検討した。溶液法によって前駆体の非平衡 Co 強制固溶 W 粉末を作製し、その炭化により、Co ドメイン内包 WC の創成を試みた。

(2) ナノサイズの Co ドメインを内包させて WC の微細構造を改良することにより、WC の高い弾性率と硬さを維持したまま、炭化物中タングステンの使用量を削減することを目的とした。

(3) また、この Co ドメイン内包 WC に結合相 Co を加えて超硬合金の作製、組織と機械的特性を明らかにすることを目的とした。 Cr_3C_2 や VC などの添加剤を添加することなく、超硬合金中ナノスケールの微細構造を得る可能性がある。

(4) 単純 W-C-Co 3 成分系であることから、元素のリサイクル性にも優位性がある。タングステンとコバルトの分離回収法の検討も実施した。

2. 研究の方法

(1) タングステン酸アンモニウム、 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ 水溶液および酢酸コバルト $Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ 水溶液を作製後、前者と後者を混合し水溶液とした。混合水溶液中の金属成分の比、W : Co は 80 : 20 とした。

(2) 混合水溶液をアルミナ坩堝中 500 K で乾燥し、錯体の均一混合物を作製した。

(3) この錯体の均一混合物を酸素気流中 773 K で 3.6 ks 熱分解し、成分を均一に含む酸化物を作製した。

(4) この酸化物を、1073 K で 3.6 ks 水素熱還元し、非平衡 Co 強制固溶 W 粉末を作製した。

(5) 非平衡 Co 強制固溶 W 粉末を CO ガスによって炭化し、Co ドメイン内包 WC を作製した。

(6) 超硬合金の作製

① Co ドメイン内包 WC に対して、市販のコバルト粉末を結合相として添加し、ボールミルを用いて混合した。

② 混合粉末の圧縮成形体を、真空中、1623 K で 3.6 ks 液相焼結した。

③ 焼結した超硬合金のマイクロピッカーズ硬さを測定した。

(7) タングステンとコバルトの分離回収

① 超硬合金を迅速溶融できる溶融塩浴を探索した。タングステン成分は溶融タングステン錯イオンとなることで、固体の超硬合金が分解すると見込んだ。結合相コバルトは酸化コバルト Co_3O_4 として溶融塩浴中沈殿すると見込んだ。

② 凝固塩中のタングステン錯イオン分子に対して、既存のタングステン製錬技術を適用し、タングステン分離回収法の早急な工業化を目指した。

4. 研究成果

(1) Co 非平衡強制固溶 W 粉末の作製

① 図 1 (a) に、水溶液の熱分解によって作成した酸化物粉末の XRD 図形を示した。 $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ と $Co(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ は、それぞれ、670K 以上と 723 K 以上でタングステン酸化物とコバルト酸化物に分解する。本研究では、W と Co 成分を含む水溶液から、

WO₃ および CoWO₄ の生成が認められた。

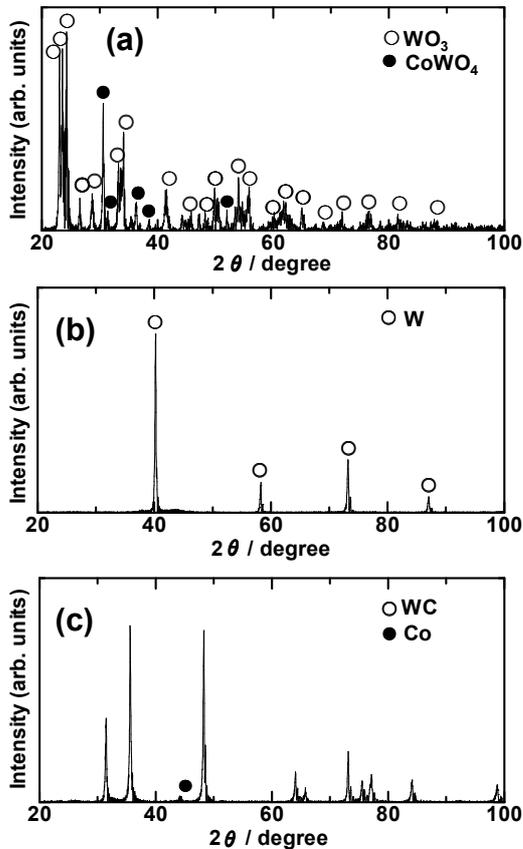


図1 試料のXRD図形：(a) 773 Kにおいて3.6 ks 熱分解し、WO₃ および CoWO₄ からなる酸化物；(b) WO₃ および CoWO₄ からなる酸化物を、1073 K、3.6 ks 水素熱還元して得られた非平衡 Co 強制固溶 W 粉末；(c) 非平衡 Co 強制固溶 W 粉末を、1173 K、10.8 ks CO ガス炭化して得られた金属 Co ドメイン内包 WC。

② 図1 (b) に、WO₃ と CoWO₄ からなる酸化物粉末を H₂ ガスを用いて 1073 K で 3.6 ks 還元した粉末の XRD 図形を示した。W のピークのみ認められた。Co 原子は W 格子中非平衡状態で強制固溶する。

(2) Co ドメイン内包 WC の作製

② 図2 に、1173 K で炭化した炭化物の EPMA 写真を示した。SEM 像と W L α X 線像

および C K α X 線像の比較により、20 μ m の WC 粒子が生成することが分かった。Co K α X 線像にみられるように、Co 成分は WC 粒子中均一に分布する。したがって、この Co K α X 線像は、ナノサイズの金属 Co ドメインの生成を示唆している。

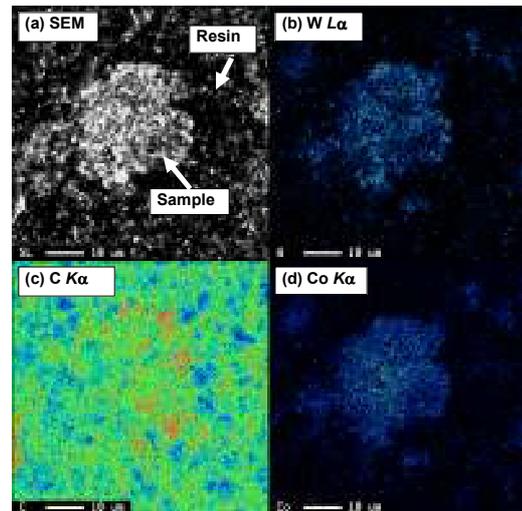


図2 金属 Co ドメイン内包 WC の EPMA 写真：(a) SEM 像；(b) W L α X 線像；(c) C K α X 線像；(d) Co K α X 線像。

③ 図3(a)に、ナノサイズの金属 Co ドメインの HRTEM 像を示した。WC は、その六方晶構造を反映して、多層状のコントラストを示した。この WC に隣接して、直径約 60 nm の球形のドメインが観察された。

④ 図3(b) に、高速フーリエ変換 (FFT) 像を示した。この FFT 像に基づく、このドメインは fcc-Co の (111) 面であることが判明した。

⑤ 明視野像(図中3 (a)中 SF マーク)において積層欠陥は観察されるが、転位は観察されなかった。ナノクリスタルにおいて、原子数が非常に少ないとき、転位の原子配列を形成することが困難であることが知られている。すなわち、WC 中のナノサイズの Co ドメインにおいて、転位の原子配列を構成することが

困難であると推測する。弾性変形や塑性変形が困難であることが予想される。

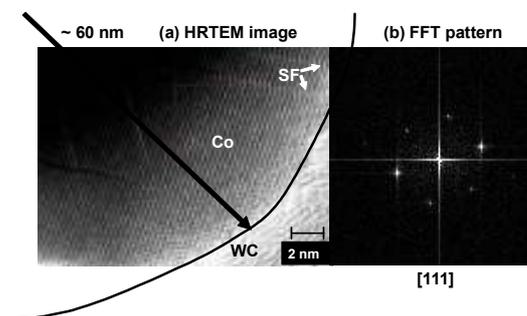


図3 非平衡Co強制固溶W粉末をCOガス炭化して得られた、60 nmのCoドメイン内包WC粒子の微細構造；(a) HRTEM像；(b) 高速フーリエ変換(FFT)線像。

(3) Coドメインを内包するWCを原料とする超硬合金

① 図4に、焼結超硬合金中に形成された代表的組織のTEM写真を示した。黒色のコントラストの塊状粒子がWCであり、一方、白色のコントラストの相がCo相である。2万倍の反射電子線像に、Fullmanの式を適用し、WC粒子の平均粒径、 d_{Av} 、を評価した。WCの d_{Av} は500 nmであった。

② WCが微粒子に分割された理由について検討する。液相焼結温度1623 Kにおいて、W-Co-C3成分共晶反応が生じる。したがって、結合相として添加したCo粉末は、この共晶反応によって溶融する。次にこの融液はWCの表面を濡らしつつ、液相焼結を進行させる。同時に、WC中のナノCoドメインも同じ共晶反応によって溶融する。Coドメインの融液は、多結晶の合体として形成される直径約20 μm の元のWC粒子(図2)中の粒界を貫通し、表面に滲出する。この融液の粒界の貫通と滲出により、元のWC粒子は分割される。最終的に、500 nmの d_{Av} を有するWCからなる微細組織が形成される。

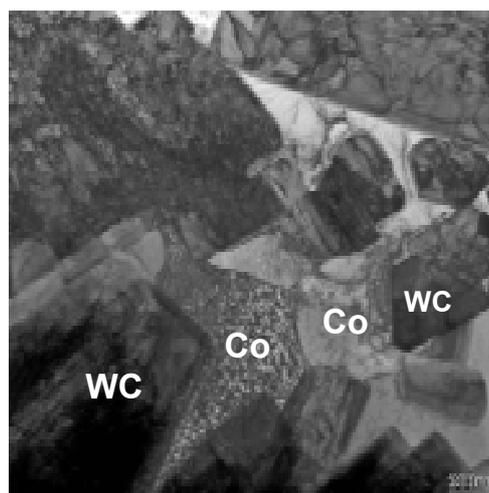


図4 Coドメイン内包WCに結合相Coを混合後液相焼結して得られた超硬合金のTEM像。黒いコントラストがWC粒であり、白いコントラストがCo相である。

③ Coドメイン内包WCを結合相Coで焼結した超硬合金について、成分の組成を表1に、およびWC粒径とビッカース硬さを表2に、市販超硬合金と比較して示した。本研究で得られた超硬合金の組成は、82.94 mass% W-5.42 mass% C-11.64 mass% Coである。

表1 本発明材および市販材1および2の成分の組成。

	成分 [mass%]		
	W	C	Co
本発明材	82.94	5.42	11.64
市販材1	83.55	5.45	11.50
市販材2	89.66	5.84	4.50

表2 本発明材および市販材1および2のWC粒径およびビッカース硬さ。

	WC粒径	硬さ
	[μm]	[Hv]
本発明材	0.5	1663±43
市販材1	2-3	1300
市販材2	1-2	1500-1600

④ d_{Av} が約 500 nm の本発明超硬合金試料のビッカース硬さは Hv 1663 であった。市販材 1 は 2-3 μm WC 粒径を有する 11.5 mass% Co 超硬合金である。すなわち、本発明合金の Co 含有量にほぼ等しい。市販材 1 のビッカース硬さは Hv 1300 である。したがって、コバルト含有量が等しいとき、本開発合金は市販材よりも Hv 350 硬さが高いことが分かった。市販材 2 は 1-2 μm WC 粒径を有する 95.5 mass% WC-4.5 mass% Co 超硬合金である。本発明合金の高い硬さは、95.5 mass% WC-4.5 mass% Co 市販材 2 に匹敵する。すなわち、7 mass % のタングステンの削減を達成した。

(4) 超硬合金からのタングステンの回収

① 表 3 に、熔融アルカリ塩化物-硝酸塩混合浴 (48mol%NaCl-33mol%KCl-19mol%KNO₃) および熔融純 NaNO₃ 中、773 K で 3 時間、超硬合金を浸漬させ、溶解量を測定した結果を示した。

表 3 本発明熔融塩浴 (48 mol% NaCl-33 mol% KCl-10 mol% KNO₃) 中および比較浴 (純 NaNO₃) 中、773 K、3 h 浸漬による、超硬合金の溶解量。初期超硬合金重量：6.3 g

	溶解量 (g)	溶解量 (%)
48NaCl-33KCl-10mol% KNO ₃	2.8	44
純 NaNO ₃	0.2	3.2

② 熔融純 NaNO₃ は超硬合金を溶解できなかった。表面が Na₂WO₄ の酸化被膜で被覆されるためである。

③ 熔融アルカリ塩化物-硝酸塩混合浴を用いると、超硬合金試片の初期重量 6.3 g の 46 % に相当する 2.9 g が迅速溶解した。NaCl と KCl が、超硬合金表面の Na₂WO₄ 酸化被

膜を破壊し、熔融タングステン錯イオンとして、浴中に均一溶解するためである。コバルト成分は Co₃O₄ として浴中沈殿物として分離した。

④ タングステン錯イオンと Co₃O₄ 沈殿物とからなる凝固塩に、タングステン製錬精製プロセスを適用してタングステンを回収した：(A) 凝固塩に温水を加えて、水溶液に溶け込んだタングステン水和錯イオンとした；(B) 濾過により Co₃O₄ 沈殿物を除去回収した；(C) 濾液中のタングステン水和錯イオンに塩化カルシウム (CaCl₂) を加えてタングステン酸カルシウム CaWO₄ 沈殿物とした；(D) CaWO₄ 沈殿物に塩酸を加えてタングステン酸 (H₂WO₄) 沈殿物を得た；(E) H₂WO₄ 沈殿物を熱分解させて三酸化タングステン (WO₃) とした；(F) WO₃ を水素還元して純金属タングステンとして回収した。

⑤ 図 6 の XRD 図形を示したように、純タングステンの分離回収が可能であった。

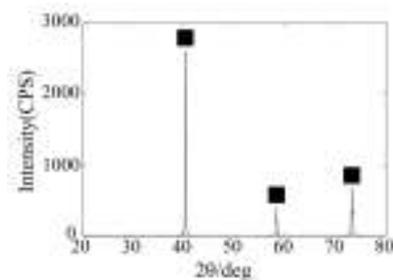


図 6 分離回収した純金属タングステンの XRD 図形。

⑥ 凝固塩中沈殿した Co₃O₄ を水素還元し金属コバルトの回収にも成功した。

5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕 (計 1 件)

(1) M. Morishita, H. Yamamoto, T. Okahira, M. Yoshioka, N. Fukumuro, H. Matsuda, M. Ikebe, M. Iwasaki, H. Yanagita, and H. Nishimaki, The Tungsten Carbide Involving the Nano

Metal Cobalt Domains Synthesized by Carburizing the Cobalt Super Saturated-tungsten Powder with CO Gas, Journal of the America Ceramic Society, 査読有, Vol.95, (2012), pp.3797-3801.

〔学会発表〕(計4件)

(1) M. Morishita, H. Yamamoto, T. Okahira, M. Yoshioka, M. Ikebe, M. Iwasaki, H. Yanagita, and H. Nishimaki,

The Duplex Structured-Cemented Carbide Prepared by Sintering the Tungsten Carbide Involving the Nano Metal Cobalt Domains with Cobalt Binder Phase,

Abstracts of Powder Metallurgy World Congress & Wxhibition PM2012, Yokohama, (2012), p.80.

(2) M. Morishita, H. Yamamoto, T. Okahira, M. Ikebe, M. Iwasaki, H. Yanagita, and H. Nishimaki,

Tungsten Carbide Involving Metal Cobalt Domains,

Abstracts of Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys TOFA 2010, Porto, (2010), p.156.

(3) M. Morishita, H. Yamamoto, A. Onoue, M. Ikebe, M. Iwasaki, H. Yanagita, and H. Nishimaki,

Tungsten Carbide Involving Metal Domains Composed of Iron and Manganese,

Abstracts of 13th International IUPAC Conf. on High Temperature Materials Chemistry HTMC-13, Davis, (2009), p.62.

(4) 満武茂樹, 村上冬馬, 森下政夫, 池邊政昭, 柳田秀文,

硝酸塩含有溶融アルカリハライドによる超硬合金からのWおよびCoの分離回収, 日本金属学会平成25年度春期講演大会予稿集, (2013), p.465.

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

(1) 名称: WC-Co 超硬合金用の溶融塩浴、タングステン、コバルトの分離回収方法

発明者: 森下政夫、山本宏明、池邊政昭、柳田秀文、上野智之

権利者: 兵庫県

種類: 特許

番号: 特願 2012-208620

出願年月日: 平成24年9月21日

国内外の別: 国内

(2) 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

発明者: 森下政夫、山本宏明、池邊政昭、柳田秀文、西牧宏

権利者: 兵庫県

種類: 特許

番号: PCT/JP2009/064495

出願年月日: 平成21年8月19日

国内外の別: 国際PCT出願

(3) 名称: 遷移金属固溶タングステン合金粉末及びその製造方法

発明者: 森下政夫、山本宏明、池邊政昭、柳田秀文、西牧宏

権利者: 兵庫県

種類: 特許

番号: PCT/JP2009/064494

出願年月日: 平成21年8月19日

国内外の別: 国際PCT出願

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森下 政夫 (MORISHITA MASAO)

兵庫県立大学大学院工学研究科・教授

研究者番号: 60244696

(2) 研究分担者

山本 宏明 (YAMAMOTO HIROAKI)

兵庫県立大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40326301