

5. 酸化タングステンの水素還元の研究 (第1~2報)

(第1報) タングステン粉末粒子に就て

佐々木申二, 上田 隆三

粉末冶金, 特にタングステン冶金では粒子の形, 大きさ及び分布が重要な因子とされている。それにも拘らず, 粒子の眞の概念が明確にされていない。タングステン粉末は酸化タングステンをタングステンの熔融温度より遙かに低い温度で水素還元して作る。そのため, 出来たタングステン粉末の形状その他の性質が複雑であることが想像される。著者達は還元過程を先ず顕微鏡で観察し, 粒子生成の機構を考察した。

タングステン酸ソーダ溶液を沸騰した鹽酸中に入れて作ったタングステン酸を, 150°C で乾燥し, その1片を石英板の上にのせ, 顕微鏡で観察後, 800°C で10分間水素還元を行い, 冷却後再び観察すると, 還元された粒子は元の形を保っているが, 約20~30%収縮している。これは透過光では一箇の粒子の様に見えるが, ウルトロパークの顕微鏡で見ると, 約 0.5μ 以下の粒子の集合体であることが分る。この細かい粒子を第一次粒子と名付ける。還元後原形を保っている上記の金属粉末は, 第一次粒子が集つて出来たものであり, これを第二次粒子と稱することとする。第二次粒子は硝子棒等で機械的に第一次粒子に分けることが出来る。

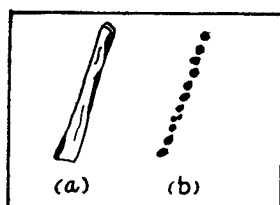
昇華によつて作った, 顕微鏡的にも明らかな針状単結晶の酸化タングステン (巾約 2μ 長さ約 30μ) について同様の實驗を行つた。この針状単結晶を石英板上に横たえたが〔第1圖(a)〕, 還元後は第1圖(b)の如く數箇の第一次粒子 (大きさ約 0.5μ 以下) に分れた。これらの第一次粒子は石英板上で間隔を置いて個々の粒子として生成し, 又全體の長さは元の結晶と同一であつた。

同様な現象は昇華によつて作った酸化モリブデン単結晶の場合にも觀察した。

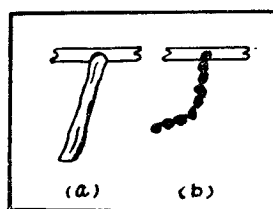
酸化タングステンの針状単結晶の一端をモネルの網の一邊につけ, 他端は自由な状態〔第2圖(a)〕で還元した。その結果, 第一次粒子 (大きさ約 0.5μ 以下) は1列に連つて, 弓なりに曲つた長い第二次粒子を生成した〔第2圖(b)〕。石英板上に置いた場合は, 第一次粒子は石英板に固着するため個々に分れたが, この場合はその作用が無く, 第二次粒子を生成する。

以上の觀察結果より, 酸化タングステンの水素還元により生成するタングステン粉末は, 約 0.5μ 以下の第一次粒子より成立つていること, 又1箇の酸化タングステン結晶内に生成した第

第 1 圖



第 2 圖



一次粒子は、互にくつついて第二次粒子を生成することが分る。第一次粒子の生成には次の機作が考えられる。(1) WO_3 より還元された、還元熱の發生で運動エネルギーを多分に持つた W 原子が、核となつている結晶格子の末端部のポテンシャルエネルギーの最小點¹⁾まで移動して落着く。この様に W 原子の移動が繰返されて 1 つの粒子が出来る。(2) その揮發性から相當可動性があると考えてよい WO_3 , 又は低級酸化物分子が、W 結晶核上を移動して、核上の上記の末端部に來て、この點で還元され、W 結晶格子の成長に與る。(3) WO_3 分子は 1 箇づつ還元される許りでなく、數箇が同時に還元される場合があり得る。(4) 第一次粒子の大きさに限度があるのは、1 つの既存の核に向つての W 原子又は酸化物分子の移動能に限度があるためと考える。この様に考える時、第一次粒子は W 原子 1 箇 1 箇が W の融點以下の溫度に於て、1 つの固體えと集まり生長したものであり、これは原子焼結現象 (atomic sintering) と呼ぶことが出来る。

1 箇の WO_3 結晶内で atomic sintering により生成した多くの第一次粒子は、或る程度互に接着して第二次粒子を作る。この接着の程度は還元溫度が高い程大きい。多量の酸化タングステン粉末を同時に還元する場合は、個々の WO_3 結晶内に生じた第一次粒子は、第二次粒子を作ると同時に他の結晶内に生じた第一次粒子とも結合するものがあつて、更に大きい第三次、第四次等の高次の粒子を作る。還元溫度が充分高い場合は、第一次粒子間の完全な sintering により、第二次又は高次の粒子が 1 箇の完全な粒子となるだろうが、普通の還元溫度では起り得ない。

從來 1 箇の粒子として、その大きさを測定しているものは、一般に第二次粒子、第三粒子等の高次の粒子、或はそれ等が機械的に完全に又は不完全に分割された、第一次粒子及び第一次粒子の集まりを、慢然と問題にしていたということが出来る。

1) I. N. Stranski: Z. phys. Chem. B, 111 (1931) 342.

(昭和 24 年 7 月 9 日 受理)

6. 酸化タングステンの水素還元の研究

(第 2 報) 還元過程の X 線的及び電子顯微鏡的研究

佐々木申二, 上田 隆三

酸化タングステンの還元過程を X 線及び電子顯微鏡により調べた。

酸化タングステンとして、パラタングステン酸アンモニウムを空氣中で 900°C に 8 時間加熱したものをを使用した。このものは $3\sim 5\mu$ 程度のきれいな良く發達した結晶面を持つた酸化物粒が集つたものである。この酸化物の大きさは X-ray では約 10μ と推定され、電子顯微鏡では約 3μ の粒子が集つたものであることが分つた。この試料 0.5 g を小型磁製ボートに取り、水素を通じ乍ら、 450°C , 500°C , 600°C , 700°C にそれぞれ 3 時間、 800°C , 900°C にそれぞれ 1 時間還元した。還元後、ボートを爐の水冷却部に送り、冷却後空氣中へ取出した。各還元生成物の還元率及び色を第 1 表に示した。(還元生成物は空氣中へ取出した爲に、目に見えないが幾分酸