

【 22 】

氏 名	安 永 弼 あん よん びー
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 1 5 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 12 月 19 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	タングステン酸化物の生成と還元の研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 小寺熊三郎 教 授 高木 秀夫 教 授 可知 祐次

論 文 内 容 の 要 旨

タングステン金属粉末は、主としてパラタングステン酸アンモニウムを熱分解して得られる酸化タングステンを水素還元することによって造られる。この方法は工業的には一応完成されているが、中間の各過程の研究はほとんどなされていない。主論文は、この過程を種々の方法を用いて詳細に研究したものである。

塩類の熱分解によって金属酸化物の生成する過程は、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩などの簡単な塩類については多く研究されているが、パラタングステン酸塩のような複雑な構造をもったポリ酸塩についてはほとんど研究されていない。主論文第1部はこの塩の分解過程を詳細に研究し、その構造に関連して酸化物の生成過程を論じたものである。すなわち、パラタングステン酸アンモニウムを真空中および空気中でいろいろな条件の下に加熱し、重量変化、発生アンモニアの定量、比表面積測定、示差熱分析、X線回折、電子顕微鏡による観察、色の変化の観察を行なった。(1)重量減少の測定からは、分解は50°C位から始まり、段階的に起こり、420°C~490°Cで完了するが、分解速度は、分解の初期には真空中のほうが空気中より速いが、後期には真空中のほうが遅くなることを見いだしている。この結果をアンモニアの定量の結果と組み合わせると、結晶水もしくは吸着水は50°Cで脱離し始め、250°Cで完全にとれるが、アンモニアは140°C付近からとれ始め、230°Cまでに2分子、230°~265°Cの間で2分子たらず、265°~300°Cの間で3分子余り、300°~350°Cの間で2分子、350°C以上で1分子が生ずることを明らかにしている。この過程は示差熱分析に現われた吸熱ピークとよく対応している。(2)分解生成物の粒度の目安となる比表面積は真空中では200°Cで最大となり、300°, 400°, 500°, 800°Cになるにしたがって徐々に減少するが、空気中では200°Cでいったん大きくなり、300°Cで減少するが、400°Cにすると著しく増加し、500°C以上では減少し、800°Cでは真空中で加熱したものと同じ値になる。この過程をレプリカ法によって電子顕微鏡で観察すると、空気中では400°Cでは元の結晶の表面に微細な凹凸が現われ、500°C以上では単一粒子らしいものが現われ、800°Cでは明らかに単一粒子の集合となり、その粒径は比表面積から求めた平均粒径とほぼ一致

する。また、これを粉碎すると容易に単一粒子に分かれる。これに反して、真空中で加熱したものには単一粒子は認められず、800°C で加熱したものを粉碎しても不規則な破片となり、単一粒子に分かれない。したがって空気中と真空中とは酸化物の生成過程が全く異なるものと思われる。(3) X線回折によると空気中、真空中ともに 200°C ではパラタングステン酸アンモニウムの格子が現われ、300°C では無定形に変わる。400°C に加熱すると真空中では γ -酸化タングステン ($\text{WO}_{2.72 \sim 2.75}$) となり、800°C で β 酸化タングステン ($\text{WO}_{2.90}$) になるが、空気中では 400°C で α 酸化タングステン (WO_3) が生じ、さらに加熱しても結晶粒子の成長が認められるだけである。

主論文第 2 部では三酸化タングステンの水素還元を乾燥した水素および水蒸気を含んだ水素気流中で行ない、その過程を重量変化、比表面積測定、X線回折、電子顕微鏡による観察によって研究している。(1) 従来は、還元は $\alpha(\text{WO}_3) \rightarrow \delta(\text{WO}_2) \rightarrow \text{W}$ の過程を経て進行するとされていたのであるが、著者は $\alpha(\text{WO}_3) \rightarrow \gamma(\text{WO}_{2.72 \sim 2.75}) \rightarrow \delta(\text{WO}_2) \rightarrow \text{W}$ の過程によって進むことを明らかにした。また、 $\delta(\text{WO}_2) \rightarrow \text{W}$ の過程の還元機構を表面積変化と関連して論じている。(2) 水蒸気が存在すると還元速度は減少するが、その影響は $\delta(\text{WO}_2) \rightarrow \text{W}$ の過程で特に著しく、5% の水蒸気を含む水素で 600°C で還元すると、還元は $\delta(\text{WO}_2)$ でとどまり、時間とともに $\delta(\text{WO}_2)$ 粒子の成長が起こる。(3) 粉末冶金に重要な意義を有する生成金属タングステン粒子の粒径は還元温度および水蒸気の分圧に大きく支配されるが、酸化物の形態には余り影響されないことを見いだしている。以上の研究で著者は全く新しい多くの知見を得ている。

参考論文は韓国東海岸岸の珪藻土を化学分析によってその組成を明らかにし、化学処理による形態変化を電子顕微鏡によって観察したもの、および化石珪藻土の属種を決定したものである。

論文審査の結果の要旨

塩類の熱分解については多くの研究があるが、ほとんど、炭酸塩、硝酸塩あるいはシュウ酸塩のような簡単な塩であり、酸化物の生成機構や粒子形態について研究したものは少なく、鉄塩について高田その他二、三の研究があるのみである。タングステン酸は複雑な構造をもったポリ酸をつくるための分解過程も複雑であってほとんど研究されていない。また、三酸化タングステンを水素で還元して金属粉末を得る方法は工業的には一応完成しているが、還元過程については Kopelman その他二、三の簡単な研究があるにすぎない。

著者安永弼は最近明らかになったパラタングステン酸イオンの構造に関連してその分解過程を明らかにするとともに、酸化物粒子の生長過程についても新しい事実を見いだしている。また、酸化物の還元についても今までの研究で見落していた過程を明らかにするとともに、全く触れられていなかった還元機構についても論じている。

主論文第 1 部ではパラタングステン酸アンモニウムの空気中および真空中の熱分解の過程を種々な方法を用いて研究している。その結果、分解は 50°C 位から始まり、250°C までに結晶水は完全に失われ、アンモニアは 140°C 位から発生し始め、段階的に脱離し、350°C 以上で最後の 1 分子が脱離すること、またこの過程は示差熱分析に現われる吸熱ピークとよく対応することを見いだしている。X線回折によると分解生成物は 300°C まででは空気中も真空中も元のパラタングステン酸アンモニウムの格子が無定形に変わるが、400°C 以上の空気中では $\alpha(\text{WO}_3)$ となり、さらに 800°C まで熱してもその結晶が成長するだけ

であるが、真空中では 400°C で $\gamma(\text{WO}_{2.72\sim 2.75})$ が現われ、 800°C では $\beta(\text{WO}_{2.90})$ となる。比表面積の測定と電子顕微鏡による観察の結果とを関連させ考察すると、空気中では WO_3 粒子の成長と比表面積の減少とがよく一致しているが、真空中では、電子顕微鏡による観察で単一粒子の生成が見られず、比表面積変化との関連性が認められない。また 800°C の加熱によって生じた酸化物粒子の形態も全く異なっている。このように空気中および真空中の熱分解では生成酸化物の組成が異なるだけでなく、生長の過程が全く異なることを見いだしている。これは従来全く知られていなかった新しい知見である。

主論文第2部では三酸化タングステンの水素による還元過程を研究している。その結果還元過程は、従来考えられていたように、 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ と進行するのではなく、 WO_3 から $\text{WO}_{2.72\sim 2.75}$ を経て WO_2 になることを明らかにしている。

また、 $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ の還元過程は著しく水蒸気の影響を受けることを見だし、還元生成物である金属タングステン粒子の粒径は還元温度、水素中の水蒸気分圧に著しく影響されるが、酸化物の形態には余り影響されないことを見いだしている。これはタングステンの粉末冶金上からも重要な知見である。参考論文では韓国産珪藻土を化学分析してその組成を明らかにし、化学的処理による形態変化を電子顕微鏡によって観察したものおよび化石珪藻土の属種を決定したものであって、瀘過用充填剤、その他に利用する上に重要な知識を与えている。

要するに、著者安永弼はタングステン酸化物の生成および還元の過程を種々の方法を駆使して詳細に研究して、この分野に多くの重要な知見を加え、寄与するところが少なくない。また、主論文、参考論文を通じこの分野に豊富な知識およびすぐれた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。