タングステン粉末の酸化*

高 柳 重 敏**

Shigetoshi Takayanagi: Oxidation of Tungsten Powder. (Study of the Surface States of Tungsten Powder (3)). The surface oxidation of tungsten powder has been studied in the temperature range 150~400° and at the oxygen pressure ranging from 10 to 400mmHg, using a vacuum microbalance technique. Tungsten powders are pyrophoric above the temperature which is dependent on the particle size, doping, heat treatment and oxygen pressure, etc. Below this temperature, two oxide layers are formed during the oxidation process. The outer layer is porous WO_3 and the inner one is a dense, thin oxide film of a certain composition similar to that of the outer. The oxidation rate eventually comes to comply with linear law after a initial stage of film growth which is governed by a parabolic law. The mechanism of this oxidation kinetics is explained by the use of a model of a barrier scale layer.

(Received June 10, 1960)

I. 緒 論

タングステンの酸化については従来かなりの報告がなされている。Gulbransen と Wysong⁽¹⁾ は 7.6 cm Hg. O_2 中で 25~500° の酸化を重量法で研究し、400~500° の温度範囲でできる比較的薄い酸化膜の生長に抛物線則の適用できることを見出した。McAdam と Geil⁽²⁾ も薄い酸化膜の生長を干渉色法で調べ同じ法則が成立すると述べている。Dunn⁽³⁾ は空气中 700~900° で厚い膜の生長が同じように抛物線則に従うことを認めている。しかし Scheil⁽⁴⁾ は空气中 500~900° では直線則が当てはまるとしている。そのほか Nachtigall⁽⁵⁾, Kieffer と Kölbl⁽⁶⁾ らの実験結果では 500~900° の酸化は完全な直線則でも抛物線則でもなく、その中間の法則に従っている。Webb, Norton と Wagner⁽⁷⁾ は O_2 中 700~1000° の高温ではタングステンの酸化は初め抛物線則に従うが、途中で直線則に移移することを明らかにしている。しかし 400° 以下の酸化については、Gulbransen らがアルミニウムの酸化曲線に似ていると述べている以外、詳細はまだ明らかにされていない。著者はさきに⁽⁸⁾ タングステン粉末が大気中常温で酸化するとき、上のような酸化速度則の転移***のあることを見出した。

従来金属の酸化の研究に用いられている試料は板もしくは棒の形に殆んど限られていた。したがって一般に比表面積が小さいので、精巧な測定技術を要することが多い。こ

れに比べ粉末は非常に大きな比表面積をもつので、単位面積当りの重量増加が楽に測定でき、とくに中温度以下の薄層生成の段階の酸化の研究には便利である。しかし粉末では粒子の形状や、大きさおよびその分布などを考慮しなければならない。タングステン粒子の形状はほぼ球形で、ある程度の粒度分布を有する。実験の結果[†]、同じ履歴の粒子間にはその大小に拘わらず本質的な化学的挙動には差がないことが判つた。したがって酸化の進行とともに金属粒径が小さくなり、反応面積が減るが、この研究および前報⁽⁸⁾ で取扱う酸化物層形成による粒径の減少は少く分布の最小粒径のものに対しても最大で 10% 以下、平均粒径に対して約 2.5% 減るにすぎない。それ故板の場合と同じように酸化速度を検討することができる。粉末ではまた比表面積が大きいため反応温度が高いと燃えるという欠点を有する。本研究ではタングステン粉末を用い 150~400° の比較的低温における薄層生成段階の酸化の挙動を明らかにした。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

1. 試 料

タングステン粉末は不揮発性残渣 0.01% 以下のパラタングステン酸アンモニウム結晶を熱分解して作った WO_3 をそのまま、またはこれにドーブを添加したものを、水素還元して作った。粉末は十分乾燥した試験管に入れ、ゴム栓で密封してシリカゲルデシケーターに貯蔵した。試料の種類および明細を Table 1 に示す。

2. 装 置

酸化速度の測定は石英製試料皿を吊した石英のスプリングバランスの伸びを取読顕微鏡 ($\times 10$) で観測した重量増加によつた。感度は 13.3 mg/mm でバランスは全ガラス製の容器に収めてある。装置はバランス容器、石英製反応管、McLeod 真空計、U 字圧力計 (20 mmHg 以下の圧力にはシリコン油、それ以上には水銀)、ガスだめ、ガス精製装

** 松下電子工業株式会社研究部

* タングステン粉末の表面状態の研究 (第 3 報)

- (1) E. A. Gulbransen & W. S. Wysong: Trans. AIME, **175** (1948), 611.
- (2) D. J. McAdam & G. W. Geil: J. Res. Bur. Standards, **28** (1942), 593.
- (3) J. S. Dunn: J. Chem. Soc., (1929), 1149.
- (4) E. Scheil: Z. Metallk., **29** (1927), 209.
- (5) E. Nachtigall: Z. Metallk., **43** (1952), 23.
- (6) R. Kieffer & F. Kölbl: Z. Anorg. Allg. Chem., **262** (1950), 229.
- (7) W. W. Webb, J. J. Norton & C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **103** (1956), 107.
- (8) 高柳: 本誌, **24** (1960), 142.

*** 転移の意味については IV. 考察を参照。

† 詳細については別報で述べる予定である。

置, トラップなどからなり, Hickman ポンプで排気し (D-4)でも同様であつた。
 10^{-5} mmHg に到達できる。Hg 蒸気の影響を慮つて^{††} 反

2. 水素処理および真空加熱の効果

Table 1 Specific surface area and particle size of tungsten powders.
 (reduction temp. 900°, except 8 P-6 reduced at 800°)

No.	Doping	BET method		Electron microscopic	
		Specific surface area (cm ² /g)	Mean dia (μ)	Particle size distribution (μ)	Mean dia (μ)
9 P-5	None	5,000	0.63	0.2~1.1	0.58
8 P-6	〃	10,000	0.32	0.1~0.9	0.35
D	Al ₂ O ₃ 0.1% K ₂ SiO ₃ 0.2%	1,500	2.08	0.6~3.3	1.75
M	MgSO ₄ 4.0%	23,600	0.13	—	—
N	NaCl 5.0%	300	10.33	—	—
K	KCl 5.0%	200	15.50	—	—

応管の前にドライアイス-メチルアルコールのトラップを用いた。アルメル-クロメル熱電対の先端は反応管内の試料皿の近傍におき, 所定温度の $\pm 2.5^\circ$ 内に保つた。実験の温度, O₂ 圧力の範囲では熱電対の酸化による誤差は無視できる。

3. 実験方法

粉末 1 g を石英皿に精秤し, バランスに吊し常温で約 1 hr 排気する。 10^{-4} mmHg に到達後電気炉で半時間かかって所定温度まであげ, 後少くとも 1 hr 排気を続ける。そこでポンプと絶縁しガスだめから 30 sec かけて所定圧力まで O₂ を送り込む。 O₂ は液体酸素を蒸発させた後ガラス球に貯えてあつたもので KOH, P₂O₅ の層を通した。導入終了時を時間の原点とし最初 1 hr を 2~10 min ごと, 以後 20~30 min ごとにスプリングの伸びをよむ。反応開始の別法として室温で O₂ を入れてから, 所定温度にしておいた炉で急速 (1~2 min) に加熱することも試みたが, 自然温度^{†††} 以下では酸化速度の差異は認められなかつた。タングステン粉末は大気中におくと室温でも酸化して表面状態が変わる⁽⁸⁾。それ故酸化に及ぼす表面状態の影響をみるために, 酸化実験に先立つて, 反応管内で試料を加熱して H₂ 処理したものと, 酸化物の昇華するような高温で 1~2 hr 排気 (10^{-4} mmHg 以下) したものと, このような予備処理をしないものとの 3 種について酸化速度を測つて比較した^{*}。単位面積当りの酸化速度の算出に用いた粉末の比表面積は著者の簡易 BET 法⁽⁹⁾で決定した。

III. 実験結果

1. 測定の再現性

800° の H₂ 処理を予め行なつたドープしてない粉末 (9 P-5) を用い, 反応進行の比較的速い 300° で O₂ 圧力それぞれ 60, 200 mmHg で繰返し測定した結果, 各回の測定点は 1 回内のバラツキ内で一致した。ドープした粉末

^{††} 実際は影響のないことを確かめた

^{†††} 反応が速くて自然の始まる温度。

^{*} 常温で表面酸化物をとるため粉末を稀 HF 溶液で処理したものも比べてみた。その結果については別報で述べる。

(9) 高柳: 本誌, 24 (1960), 74.

ドープしない No.5 およびドープした No.4 粉末をそれぞれ 100 mmHg H₂ 中で 800°, 1 hr 加熱したものと加熱しないものとの酸化曲線を比較のため Fig.1 および 2 に示す。予め H₂ 処理した粉末は最初の酸化が速く, 測定終了時の増加全重量も遙かに大きい。また自然温度が下る。例えば No.5 粉末の酸化はそのままでは 325° でなだらかに進むが, H₂ 処理すると同条件で自然してしまうことがあ

Fig.1 Oxidation of undoped tungsten powder (9 P-5). Effect of re-reduction for 1 hr, at 800° and 100mmHg H₂. ----- before and ——— after the

Fig.2 Oxidation of tungsten powder doped with Al₂O₃ and K₂SiO₃ (D-4). Effect of re-reduction for 1 hr at 800° and 100mmHg H₂. ----- before and ——— after

る。自然の起る確率は処理温度を下げるに従つて大きくなる。すなわち 800° では 5/10, 700° では 7/10, 650° では 9/10。この結果は上田⁽¹⁰⁾の研究結果から説明できる。すなわち表面の酸化膜が還元されると金属微粒子となつて元の粒子表面に附着する。還元温度が低い程この粒度が小さいから, 従つて自然の確率が増す。事実 H₂ 処理前後の比表面積を測つてみると, 処理温度 800° 以上ではむしろ減るが, それ以下では温度が下るに従つて順次元の値より増している。このように粒子表面の酸化物が還元されるとき, 還元温度が低い程微隆起が著しくなり自然の確率が増す。しかし 600° 未満の H₂ 処理では反応の促進はないが, それは十分な還元が行われなかつたためであろう。

粉末を予め真空中 800° で加熱しておいても酸化反応が促進され, 自然温度が下る。700° 以下では真空度 10^{-4} mmHg 以下で 3 hr 加熱しても促進がないが, 800° にする

(10) 上田: 本誌, 23 (1959), 340.

と 30 min で促進が認められる。9 P-5 粉末を 800°, 1 hr 真空加熱すると、同じ条件で H₂ 処理したものと同一酸化の挙動を示し、自然温度も加熱前の約 350° に比べ 325~330° に下る。この真空加熱の効果は表面の酸化物が除かれ浄化されたことに基因すると考えられる。すなわち粉末を 700°, 3 hr 真空加熱してもスプリングバランスで試料の重量変化は検知できないが、800°, 1 hr 加熱すると粉末 1 g 当り 0.3~0.5 mg の重量減少があり、管壁の冷所にタングステン酸化物に特有な淡緑黄色の蒸着物 (分光分析で確かめた) が認められる。電子顕微鏡で観察しても、700° と 800° で真空加熱した後の粉末粒子表面は加熱前同様大体滑らかで変化が認められない。しかし加熱前後の比表面積を比べると、700° 加熱のものはむしろ増しているが、800° では極く僅か減り、同条件で H₂ 処理したものと差がない。D-4 にもほぼ同じ効果が認められる。

3. 酸化実験

(1) ドープしていないタングステン粉末の酸化

Fig. 3 は 9 P-5 粉末を 800°, 1 hr H₂ 処理後 260° から 320° まで 20° おきの温度で 2~6 hr にわたり酸化させた場合の重量増加 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) - 時間 (min) 曲線を、Fig. 4 はこれを両対数グラフであらわしたときの曲線を示す。BET 法

Fig. 3 Oxidation of undoped tungsten powder (9 P-5) after H₂-reduction. Effect of temperature. Oxygen pressure: 100 mmHg.

Fig. 4 Comparison of calculated and observed values of Δm for the oxidation of undoped tungsten powder. (9 P-5)

の比面積を真の表面積と仮定し、表面酸化物が比重 7.16 の WO₃ のような厚さの膜から成るとすると膜厚は $\mu\text{g}/$

cm^2 で表わした重量増加に 67.5 を掛ければ Å 単位であらわされる。例えば 300°, 2 hr 後の膜厚は約 150 Å となる。酸化の経過をみるといずれも初期の速い酸化に続いて次第に酸化速度がおち、最後に一定速度に達するようになる。このことは酸化の初期には抛物線則が支配的であるが、時間の経過と共に直線則に従うようになることを示唆している。すなわち酸化速度は抛物線則から直線則に見掛け転移するようにみえる。かような考えの下に、抛物線則および直線則に従う部分のそれぞれの速度定数 k_p , k_l を求めた*結果を Table 2 の第 3 及び第 4 列に示す。 k_p , k_l は共に温度のほか O₂ 圧力に関係する。温度及び O₂ 圧力が高い程直線則に見掛け転移するまでの時間が早く、その時間までに吸収した単位面積当り O₂ 重量が多い。予備処理をおこなわないで表面に酸化物のある粉末ではこの時間が短かくまた吸収した O₂ 量も少い。反応途中で酸化温度を上げると常に高い方の温度に相当する抛物線域を経て直線則に移る。これらのことからみると抛物線則に従ってできるとされる緻密な酸化膜は温度、O₂ 圧力が定まっていると、ある定まった厚さ以上に生長しえないことを示していると考えられる。次に WO₃ 粉末を最高温度 800° で還元して作った 8 P-6 粉末と 900° で還元した 9 P-5 粉末との酸

Table 2 Rate constants for the oxidation of tungsten powder. specific surface area: 5,000 cm^2/g (9P-5), * 10,000 cm^2/g (8P-6).

Temp. (°C)	P _{O₂} mm Hg	$k_l \times 10^{-11}$ g/cm ² sec	$k_p \times 10^{-16}$ g ² /cm ⁴ sec	Y $\times 10^{-6}$ g/cm ²	t _{0.5} sec	$\Delta m_{0.5}$ $\times 10^{-6}$ g/cm ²
260	100	4.0	0.4	0.53	2500	0.33
	200	4.5	0.5	0.57	2390	
280	50*	12.0	2.9	1.20	1920	0.80
	50	5.9	1.1	0.94	3020	
	100	7.1	1.4	0.98	2630	
	200	7.6	1.6	1.06	2630	
300	50*	14.5	4.0	1.38	1810	1.30
	50	8.3	2.3	1.35	3160	
	100	10.0	2.8	1.40	2660	
	200	12.0	3.4	1.42	2240	
320	50	18.0	7.2	2.00	2110	1.90
	100	23.0	8.7	1.90	1560	

化速度を比較してみた。その結果は Table 2 に示すように k_p , k_l 共に 8 P-6(*) の方が著しく大きい。かような単位面積当りの速度定数が大きいのは、その原因が粒子の形態、結晶状態の差異によるものと思われる。すなわち電子顕微鏡で観察すると 9 P-5 の粒子結晶面は比較的発達しているのに 8 P-6 の粒子は球形に近い。X線回折線 (321) の半値巾を観測するとともに粉末同士には値の違いは殆んどないが、800° に加熱しても 9 P-5 粉末では半値巾は変らないが 8 P-6 粉末のそれは次第に減る。これに伴い反応速度も減る。この詳細については別報で述べる予定である。

(2) ドープの影響

Al₂O₃ と K₂SiO₃ はドープ剤としてタングステン粉末製造の際添加されることが多いので、著者はこれらドープの酸化に及ぼす影響を調べた。同時に MgSO₄, NaCl 等を添加したものについても実験した。同じ WO₃ から出発し、

同一還元条件で作つてもできた粉末の粒度は Table 1 に示すようにドーブの作用のため大きな差異があり、また g 当り酸化速度が著しく違う。それ故比較の目的には同温度で酸化速度を測ることが望ましいがそれはできなかった。一般にドーブした粉末では Fig. 2 に示すように前述の予備処理の効果がドーブしてないものより大きい。しかし予備処理をした粉末はいずれもドーブに関係なく類似した酸化の経過を示す。すなわち酸化は最初拋物線則に従い、最後に直線則に移る。速度定数 k_p, k_l はドーブせぬものと同様温度と O_2 圧力に依存する。そしてこれらの速度定数は $NaCl, MgSO_4$ の添加量の多い場合の k_l を除きドーブしてない粉末と同じ $\log k - 1/T$ 直線の上にのり、その酸化の機構が後者と変らないことが期待されるという興味ある結果が得られた。しかし上述のように、例えば $MgSO_4$ 4% 添加した粉末では k_l が非常に大きい。しかしその $\log k_l - 1/T$ プロットは既述の直線に大体平行している。これは金属面に接してできる酸化物に MgO が作用（例えば固溶）してドーブしてないものに比べ酸化物の格子欠陥、歪の程度が多くなるためであろう。

(3) 空気中の酸化

従来水蒸気の共存によつて酸化速度などが影響をうけることが報告⁽⁸⁾されている。ここでは乾燥空気中の酸化の挙動を調べるため、ドーブしてない粉末を用い空気の圧力を変えそれぞれ 10, 20, 50 mmHg O_2 の分圧に相当する雰囲気中での酸化経過と、相当する純 O_2 雰囲気中でのそれとを比べてみた。空気は O_2 と同じく KOH, P_2O_5 層を通した。実験結果は、タングステン粉末の酸化速度は O_2 分圧のみに支配され共存する N_2 に影響されないことを示している。しかし自然温度は N_2 が共存すると上る。例えば 330° , 50 mmHg O_2 で 9 P-5 は自然するが、250 mmHg Air ではなだらかに反応する。これは空気中の O_2 拡散速度が酸化速度に比べ

れば著しく大きい。自然を起すほど大きくないからであろう。

4. 酸化生成物

酸化した粉末の色は酸化の程度により、黒褐色→紫→青→緑→黄と変る。しかし各温度で酸化させた粉末を X 線解析や電子線回折にかけ

た粉末では WO_3 のほか $WO_{2.72}$ (γ -phase) が認められる。ただし青色以前の酸化物は X 線の回折線には認められなかった。次に粒子表面をカーボンレプリカ法によつて電子顕微鏡で観察すると、初期のものは滑かで元の粉末と差がないが、直線則の段階まで酸化の進んだ粒子表面は Photo. 1 に示すような多孔性または針状の生成物が認められる。この生成物に対応するレプリカの部分を電子線回折した結果 WO_3 であることが確認された。またこのような粉末を HF か KOH 溶に浸漬すると表面がきれいになることがレプリカ法で判る。電子線回折結果からも WO_3 がなくなつていくことが判る。上述の生成物と関連して BET 法で比表面積を求めると、酸化速度の転移附近より急増する。このことは多孔性または針状酸化物の生成によるものと考えられる。

IV. 考 察

金属の酸化において酸化速度が拋物線則から直線則に転移するような例がしばしば認められている。このような場合には酸化層は金属面に接した緻密な酸化物と、その上にできる多孔性などのいわゆる非保護性酸化物とから成ると説明されている。Loriers⁽¹²⁾らはこのような転移のみられる酸化を研究し、緻密層はイオンの拡散によつて形成されるが、一方一定速度で非保護性酸化物に変わるというモデルをたて、次の速度式を提案している。

$$dy/dt = k_p/2 y - k_l, \quad (1)$$

$$dz/dt = f k_l, \quad (2)$$

y, z : 時間 t における単位表面積当りの緻密酸化物及び多孔性酸化物中の酸素量 (g/cm^2); f : 緻密酸化物中の金属 1 g 原子当りの酸素量と多孔性酸化物中のそれとの比; k_p, k_l : 酸化速度定数、それぞれ $g^2/cm^4 \cdot sec, g/cm^2 \cdot sec$ また時間 t における単位面積当りの全酸素量を Δm とすると

$$\Delta m = y + z \quad (3)$$

(1) 式は $k_p/2 y > k_l$ である限り緻密層は生長を続けるが、 $dy/dt = 0$, すなわち $k_p/2 y = k_l$ から求められる y 以上にならないことを示す。この条件は後式から判るように $t \rightarrow \infty$ で満足される。このような y の極限値を Y とすると

$$Y = \frac{1}{2} k_p/k_l \quad (4)$$

実用的にはこの極限値の 95% に達すれば殆んど y は一定とみなしてよく、比較的短時間でそうなる。(1), (2) 式から

$$\ln(1 - k_l y/k_p) - 1 - k_l y/K_p = k_l^2 t/K_p \quad (5)$$

(ただし $K_p = -\frac{1}{2} k_p$)

$$Z = f k_l t \quad (6)$$

(3), (5) および (6) から

$$\Delta m = K_p/k_l \ln \{ K_p / \{ K_p - k_l (\Delta m - f k_l t) \} \} + k_l (f - 1) t \quad (7)$$

(7) 式を Δm と t についてプロットすると直線 $K_p - k_l \Delta m$

* k_p, k_l の求め方については IV. 考察の項参照。

(11) J.W. Hickman & E.A. Gulbransen: Trans. AIME, 171 (1947), 371.

(12) J. Loriers: Compt. rend., 231 (1950), 522; ibid, 243 (1952), 91.

× 7500

Photo. 1 Electron micrograph of oxidized surfaces of tungsten particles.

た結果は、ドーブしてない粉末はいずれも従来の報告⁽¹¹⁾の通り WO_3 (α -phase) だけであるが、アルカリ塩をドーブし

$-f k_l t = 0$ を漸近線とする曲線が得られる。この直線は傾斜が $f k_l$ で K_p/k_l なる点で Δm 軸を切る。従つて実験曲線から f が既知ならば k_p, k_l をきめることができる。曲線の形は k_p, k_l の相対値で定まる。 k_p/k_l が大きいと拋物線の特徴を示すが、 k_l が k_p に対して増すにつれて直線部分の現われる時間が早くなる。この論議は無限大の厚さと拡がりをもつ板の酸化に適用されるものであるが、球形粉末の初期酸化にも近似的に適用することができる⁽¹³⁾。(7)式で k_p, k_l, f がわかれば Δm の計算ができるので実測値と比較できる。Fig. 4 に $f=1$ として実験結果から求めた k_p, k_l を用い計算した $\Delta m-t$ 曲線と実験曲線との比較を示す(9 P-5 粉末)。 f が 1 以上では両曲線のズレが増す。すなわち粒子表面の 2 層は WO_3 かそれに近い組成である

(13) B. Serin & R. Ellickson : J. Chem. Phys., 9 (1941), 742.

ことを示す。次に(4), (5)から緻密層の極限値の 1/2 厚さ。すなわち $y=0.5 Y$ になる時間 $t_{0.5}$ を求めると

$$t_{0.5} = (K_p/k_l^2) (\ln 2 - 0.5) = 0.19 (K_p/k_l^2) \quad (8)$$

Table 2 の第 5, 第 6 列に k_p, k_l を用いて計算した Y と $t_{0.5}$ を示す。この Y と実験曲線の $t_{0.5}$ における Δm の値 $\Delta m_{0.5}$ の代表的なものとを比較してみた。その結果 $t_{0.5}$ で Δm の 50% 以上が緻密層になつてゐることが判る。

V. 総 括

400° 以下のタングステンの初期酸化の挙動を明らかにする目的で粉末を用いて酸化速度を調べた。酸化生成物は金属面に接した緻密 WO_3 層とほぼ同じ組成の多孔性層の 2 層から成ることを明らかにし、その酸化速度式を論じた。

終りに当り終始御指導を賜つた京都大学名誉教授佐々木申二博士に深く感謝致します。また実験に協力された沢田良治氏にお礼申し上げます。