タングステン粉末の比表面積について*

高 柳 重 敏**

Shigetoshi Takayanagi: On the Specific Surface Area of Tungsten Powder. (Study on the Surface States of Tungsten Powder (2)). By the simplified gas adsorption procedure previously reported by the author, an investigation was made of the surface states of tungsten powder prepared by hydrogen reduction. It was found that, while the surfaces of particles of pure tungsten powder were smooth, those of doped tungsten were roughened and covered with a layer of the alkaline components of dopes. The surface area of doped powder was remarkably affected by pure water washing as well as by pickling in dilute alkaline or acidic solutions. The surface area was also changed by oxidation or reduction of the powder. In atmospheric air at room temperature, tungsten powder is oxidized. In such oxidation process, the surface area considerably changed in relation with the transition of oxidation rate. An explanation of these phenomena was proposed with the help of electron-microscopic observations.

(Received August 24, 1959)

I. 緒 言

タングステン粉末の粒度が粉末冶金の焼結工程などに大きな影響をおよぼすことはよく知られている。それ故酸化タングステンを水素還元して作った粉末粒子の大きさ、形状についての研究⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾は非常に多くあるが、粒子の表面状態についての研究は殆んどない。しかし同じ粒度分布の W 粉末を用い、同一条件で焼結しても収縮の度合が著しく違うことが認められている。そしてこの原因は粒子の表面状態の差によることが示唆されている⁽⁴⁾が、詳細は明らかにされていない。著者もまた管球用 W, Mo 線の製造において、ドーブの量や粒度などの他に粒子

の表面状態が非常に大きな影響のあることに興味を抱いた。

著者が前に考案した簡易ガス吸着法⁽⁵⁾を用いれば短時間にしかも精度、再現性を損うことなく粉末の比表面積の測定ができる。本報ではこの測定方法を用いてドーブ添加や粉末の弗酸処理および酸化、還元などが W 粉末の比表面積におよぼす影響を調べ、電子顕微鏡などによる観察結果と比較検討した結果について報告する。

II. 実験試料

W 粉末は連続炉を用い 2 段還元法で作った。第 1 段は WO_3 、または珪酸カリウムと硝酸アルミニウムをドーブした WO_3 から WO_2 に還元し、第 2 段で WO_2 から W に還元した。 WO_3 は不揮発性残渣 0.01% 以下の純パラタングステン酸アンモニウムを熱分解して作った。第 2 段の還元条件はとくに粉末の粒度に大きな影響をおよぼす。還元温度 $750 \sim 900^\circ$ までの数段階を 1hr で経過し、とくに乾燥した水素を用い、W 1g 当り 1L/sec 流した。粉末を電子顕微鏡で観察すると 1 ケ 1 ケが個々に分れた 1 次粒子

** 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 2 報)

- (1) C.J.Smithells: *Tungsten*, 3rd Ed. Chapman & Hall, (1952), 47.
- (2) B.Kopelman: *The Physics of Powder Metallurgy*, edited by W.E.Kington, McGraw Hill, (1951), 303.
- (3) H.L.Spier and W.L.Waumaker: *Philips Res. Repts*, **13**(1958), 149.
- (4) C.G.Goetzal: *Treatise on Powder Metallurgy*, Interscience Pub. Inc., 2(1950), 13.

(5) 高柳: 本誌, **24**(1960), 74.

からなるものもあるが、大部分は1次粒子同士がドーブ剤を媒介とするくっつきや半融着などで結合してできた2次粒子、およびこれらがさらに集つてできた大小様々の高次粒子から成っている。

III. 実験結果および考察

1. W粉末の比表面積におよぼすドーブと製造後の処理の効果

Table 1 は水素還元後直ちに各種の酸またはアルカリ

Table 1 Surface area of W powders after treatment with dil. acid or alkaline solutions.

Treatment	S (cm ² /g)			
	Doped		Undoped	
	D-1	D-2	P-1	P-2
No treatment	1,060	1,120	7,420	2,950
Pure water	5,420	5,320	7,430	2,950
5% NH ₄ OH soln.	5,380	4,780	—	—
5% KOH soln.	4,330	3,650	—	2,950
5% HF soln.	2,440	1,520	4,340	2,260
5% HCl soln.	9,100	7,820	—	—
5% H ₂ SO ₄ soln.	10,500	10,090	—	—

Both D-1 and D-2 were doped with K-silicate and Al(NO₃)₃ respectively.

D-1, -2 and P-1 were reduced at 750 to 900° P-2 was reduced at higher temperatures.

の稀溶液、あるいは純水のみで浸漬洗滌処理した W 粉末の比表面積 S と、未処理の粉末の S の比較を示す。処理の方法は粉末各 25g をそれぞれ各種の稀溶液に室温で 3hr 浸漬した後浸漬液を捨て、メチルレッド指示薬で検査しつ

Photo.1 Shapes and surfaces of W particles. (×3000)

- (a): pure W powder (b): doped W-powder
(c): doped powder (b), pure water treated
(d): same as above (c), 5% HCl solutions treated.

つ純水で洗滌を繰り返し、酸またはアルカリ分を十分除き、直ちにガラスフィルターで濾過、酸化を防ぐため 80°

で真空乾燥した。用いた溶液は特級試薬を純水で稀釈調整した。

Photo.1 は表面状態を観察するのに適したカーボンレプリカ法による粉末の電子顕微鏡写真である。純 W 粉末の S は純水で洗つてもほとんど変らない。これに反してドーブした粉末の S は同じ条件で還元した純 W 粉末の約 1/7 で非常に小さいが純水で洗うと約 5 倍にふえ、純 W 粉末のそれに近づく。この理由はドーブした粉末は粒子相互のくっつきとか、表面がドーブとくにアルカリで覆われて、粒子間隙や表面の凹凸が隠されているからであつて、このようなドーブを洗い去らなければ下地の W の S とかなり異なったものを示すことになる。しかるに Spier⁽³⁾ が水素還元で作られる W 粉末の粒度におよぼすドーブの効果进行研究した結果、珪酸カリウムをドーブすると還元過程において粒子の生長が著しく、BET 法で決定した S は純 W 粉末の 1/5~1/6 になるといつているが、水洗いの効果については述べていない。NH₄OH などの稀アルカリ液に浸漬しても純 W 粉末の S は変らないが、ドーブした粉末では水洗い後の S よりも小さい。しかし HF で処理した場合は両方とも S が著しく減る。とくにドーブした粉末の減少率は大きい。すなわち純 W 粉末が処理前の約 0.6 になるのに比べ、ドーブした粉末では水洗後の S の 0.3~0.5 に減る。電子顕微鏡で観察すると Photo.1 (b) の如く、ドーブした粉末は結晶粒子の輪郭が明らかでないが、アルカリまたは HF 液で処理すると (c) の如く明確になる。しかし純 W 粉末の結晶粒子 (a) に比べると、多面体の結晶形がくずれ丸味をおびている。また粒子表面には小粒子のくっついてた跡か、ドーブの洗い出された跡と思われる凹部が比較的はつきりと認められる。HCl、H₂SO₄ 溶液で処理したものの表面は非常に粗く S の大きいことと一致している。

かような S の変化を考えてみると、W 粉末を酸素の溶け込んでいるアルカリまたは HF の稀溶液に浸漬すると、W が徐々に溶かされるので各粒子は多少小さくなることになるが、微小粒子は消失し、また W の溶解は恐らく多面体の稜角部とか表面の凸部から進行するので、粒子は滑らかで表面積の小さな丸味をおびた多面体に近づき、全体として S が減ると考えられる。化学作用の強い HF がこの傾向を最も顕著に示している。一般に W 粉末は空気中では室温でも酸化して粒子表面に酸化層ができたり、0.5 μ 以下の微粒子の一部は酸化物になつているといわれている。ドーブした W 粒子の表面は前述のようにドーブのアルカリで覆われていると考えられるので、この場合の酸化は恐らくアルカリを通しておこるのであろう。かような粉末は酸化物のない粉末に比べて浸漬による S の変化が大きいはずである。ドーブした粉末（ただし水洗後）が純粉末より HF 処理による S の減少率の大きいのは、酸化物や微粒子が多いとか、表面が複雑なことを示している。電子顕微鏡で1次粒子の大きさを比較すると、純 W 粉末は大部分

1 μ 前後の狭い分布をしているが、ドーブした粉末はこの部分が減り、著しく生長した大粒子および微粒子の割合が増し、5~0.2 μ の広い分布を示す。また 2・(2) で述べるようにドーブした粒子のアルカリ被覆の地下面はドーブの作用で凹凸の多い複雑な面となつていられる。HCl、H₂SO₄ 溶液では粒子表面は侵蝕されて粗くなるとともに、一度溶けた W や酸化物がコロイド状タングステン酸となり析出して残るので S が著しく増す。このことは、これらの液で処理した粉末を HF またはアルカリで処理すると、もとの粉末を直接 HF などで処理したときの S に近づくことから推論できる。

2. W 粉末の HF 処理

W 粒子は HF 処理で表面がきれいになり S が減ることがわかつたので、この効果を一層明らかにするためドーブした粉末の HF 処理についてさらに調べた。

(1) 浸漬条件と比表面積

ドーブした粉末各 30g を用い溶液の濃度(3~10%)、浸漬温度(0~30°)、および時間(0.5~7 hr)を変えた場合の S の差異を調べた。HF 濃度、浸漬温度を多少変えても S は殆んど変らなかつたが、Table 2 の如く S は時

Table 2 Effect of pickling time on the surface area.
HF conc.: 5% Temp.: Room temp.(18°)

Pickling time (hr)	S (cm ² /g)	Weight loss (%)
Original powder after washing with water	5,420	—
0.5	1,670	2.7
1	1,570	3.0
3	1,370	3.2
7	1,020	2.9

間とともにほぼ直線的に減つた。しかし W の重量損失にはほとんど差異は認められなかつた。

(2) ドーブに及ぼす HF 洗滌処理の影響

Table 3 は前記純水または溶液処理後粉末に残留する

Table 3 Contents of dopes remaining after treatment with dilute acid or alkaline solutions.

Treatment	Residual dopes (%)		
	SiO ₂	KCl	Al ₂ O ₃
Pure water	46.0	23.0	68.5
5% KOH soln.	52.0	21.5	70.0
5% HF soln.	11.8	3.0	16.5
5% HCl soln.	46.0	3.0	64.0

各ドーブ成分の量をもとの粉末におけるそれらの含有量の百分率で示す。分析は塩素ガス揮散法で W を除いた残渣について、各元素の微量分析を行った。KCl はどの場合にも大部分洗い出される。SiO₂、Al₂O₃ は HF 以外のもので処理した場合は大半粉末に残るが、HF で処理すると大部分が粉末から除かれる。これはドーブ成分が殆んど粒子表面にあつてこの処理で洗い流されるか、或いは W の溶解とともに表面の凹部にあるものが離脱してくるためであ

う。アルカリは大部分可溶性の状態で粒子表面を覆っているが、残留分はタングステンブロンズ⁽⁶⁾⁽⁷⁾の如き複雑な化合物を作っていると思われる。HF に侵され易い SiO₂ の残留分は Al₂O₃ とともに表面の凹所に埋もれているか、W と不溶性化合物を作っているものであろう。他の実験によるとかような HF 処理した粉末を用いて加工した W 棒、線などの再結晶特性は、末処理の粉末を用いたものに比べて平均して優っている。しかしそれかといつて、HF 処理後残っているドーブと同程度の量の成分を還元前の酸化物や金属粉末に最初から加えても、でき上った棒または線の特性はよくない。すなわち、W に及ぼすドーブの効果は粉末に残る部分にあるので洗い流される部分にはないという重要な結論が出せる。

(3) HF 処理した粉末の比表面積と粒度について

佐々木らの研究⁽⁸⁾によれば Wiegner の沈降法で W 粉末の粒度分布を再現性よく求めるためには、測定に先立って粉末を 2 t/cm² のプレスにかけて粒子同士のくつつきをこわし、1 次粒子に近い粒子にまで分離しなければならない。しかし HF で処理すると、微粒子、表面酸化物などは溶けて粒子は比較的滑らかな面をもつようになる。また、高次集合粒子を作っている粒子同士のくつつきが解け、その結果粉末をプレスしたと同程度にまで粒子が分離されることが電子顕微鏡観察でわかつた。このことはまた Tapping 試験で求めた粉末の見掛比重が HF 処理前の約 2 倍にふえ(プレスしたときと同程度)ることからもわかる。したがって粉末を HF 処理した後沈降法で測定した粒度分布は再現性があり、電子顕微鏡で観測した粒度分布とも比較的良好合う。プレス、HF 処理などで十分 1 次粒子にまで分離した W 粉末(水素還元で作つた)の粒度分布を沈降法や電子顕微鏡で測つた結果は対数型正規分布をとる⁽⁹⁾。したがって測定した分布から統計的手法を用い、平均粒径 D_{st} が求められる*。またガス吸着法で求めた S から次式

$$dvs = 6/\rho S \quad \rho: \text{固体の比重}$$

により等価粒径 dvs が求められる。S は粒子を構成する 1 次粒子の大きさだけでなく、その表面状態に著しく左右されるので、この dvs は一般に他の色々な方法で求めた粒径より小さいばかりでなく、相関が求め難いと従来いわれて来た。しがし HF 処理すると沈降法の測定結果から求めた D_{st} と、S からの dvs との間には直線関係のある

(6) Gmelin: *Handbuch der Anorg. Chemie*, Wolf-ram, (1933), 235.

(7) 潮田, 中沢, 照井: 本誌, 16(1952), 63.

(8) 佐々木, 上田, 小笹: 京大化研報告, 25(1951), 66.

(9) F. Kottler: J. Phys. Chem., 56(1954), 442; 上田, 小笹: タングステン粉末の粒度分布 (未発表).

* 粒子を球と仮定し、その分布径が対数正規分布になるとすると、重量分布の最大分布径 D_w と平均重量をもつ粒子の平均粒径 D_{st} の間には次の関係が成立する。
 $D_{st} = D_w \exp(-1/4 a)$

ただし a は分布の標準偏差を σ とすると $a = 1/2 \sigma^2$

ことがわかった。すなわち Fig.1 にドープした粉末を 5% HF 溶液で 3hr(室温) 浸漬処理して、それぞれ Wie-

Fig.1 Relations between equivalent particle size evaluated from B.E.T. surface area and statistical average particle size evaluated from the size distribution by sedimentation method.

gnier 法と BET 法で測定した粒径の関係を示す。Fig.1 の対応は等価粒径 1 μ 以下 (BET 法で) になると沈降法の測定誤差が大きくなり成立し

難くなる。また 3 で述べる如く HF 処理しても、暫く空气中に放置したため酸化して表面状態の変った粉末などについてはこの対応は成立しなくなる。

3. W 粉末の酸化、還元と比表面積

前節でふれた室温大気中における W 粉末の酸化と、それに伴う表面状態の変化を調べるため次の如く酸化速度及び S の変化率を求めた。実験試料は A: 純 W 粉末, B: ドープした粉末, C: B を HF 処理した粉末の 3 種類である。A は還元炉から水素気流中で採取した直後のもの, C は真空乾燥直後のもので、試料各 10g を径 2 in の時計皿

Fig.2 Oxidation and surface area increase of W powder in atmospheric air at room temperature. N: Slope of log-log plots.

に拡げた後の重量増加を化学天秤で測ったが、B はアルカリによる吸湿分を考慮して、水蒸気圧約 13 mmHg (測定

時の大気湿度に相当する) の湿った水素雰囲気中で吸湿を飽和させて後、同様にして重量増加を測定した。 S の変化率は S についてのみ求めた。Fig.2 はこれらの粉末の酸化による重量増加と時間の関係を表わす代表的な両対数グラフである。また比較を容易にするため、同じ時間軸に対し S の変化率をもとめた。純 W 粉末 A は勾配 0.5 の直線となり酸化が抛物線則に従っていることが判る。しかし 600 hr の辺で折線が生じ勾配 1 の直線に移っている。ドープした粉末 B とそれを HF 処理した C はこれに比べると複雑で、勾配 0.5 以下、0.5 および 1 の直線部分が繰返している。しかしいずれの場合も初め保護性の酸化皮膜を作つて進む (勾配 ≤ 0.5) がある、時間たつと非保護性の酸化を示す直線則に従うようになる。この勾配の転移に伴ない Fig.2 の点線で示すように S の増加率の様子が著しく変る。すなわち保護性の皮膜形成段階では S はほとんど変らず、非保護性の酸化に移ると急に増すことは意義深いこ

Photo.2 Roughed surface of naturally oxidized powder (doped) in air for 100~200hr.

とである。これに関連して電子顕微鏡的観察の結果は、かように S の増えた粉末には Photo.2 の如く多数の微細針状結晶の発生が認められる。この突起は粉末を水洗いしただけでは消えないが、HF やアルカリの稀溶液で処理すると消えて平滑な面となる。これに伴つて S も減る。またかような粉末を乾燥した水素で還元しても同様に平滑な面となる。Table 4 は HF 処理直後の粉末と処理後大気中で酸化し、 S の増えた粉末をそれぞれ石英バルブで測定した還元前後の S を示す。

かように酸化の過程で発生する針状結晶は W 酸化物と考えられ保護性の酸化から直線則に移る段階で酸化皮膜に

Table 4 Surface areas of W powder before and after H_2 re-reduction. Temperature: 800° , Time: 1hr

Specimen	$S \text{ (cm}^2/\text{g)}$			
	Fresh powder		Oxidized powder	
	D-3	D-4	D-3	D-4
Before	2,200	1,200	6,200	3,840
After	2,100	1,250	1,570	1,880
Change in S (%)	-4.5	+4.2	-74.8	-51.0

Fresh powder: doped powder, treated with HF after normal reduction respectively.

Oxidized powder: D-3: for 30days, D-4: for 15 days oxidized in atmospheric air.

亀裂が発生し、その後生成した酸化物は (転移前に生成していた酸化物も恐らく) 移動して、針状に生長してゆく

であろう。しかし前述の通り 0.5~1.0 のサイクルが繰返される故に、ある程度結晶生長が進むと再び保護性酸化に

Fig.3 Percent increase in surface areas of the same W powder (after HF treatment) stored under different conditions.

移ることもあったと考えられる。次に最初の転移の起る時間について考えてみる。Fig.3はドーブした粉末をHF処理

後純水、高湿度空気および乾燥空气中に保存した場合の S の増加率を示す。これらの結果をみると湿気のある空気中では S は増すが、湿気がなければ殆んど変らない。また空気を絶つた水中で増加も少ない (S の増加は測定試料を取り出す時空気が水に溶け込んだため、完全に空気を絶てば恐らく S は変らないであろう)。かように空気中の S の増加、すなわち直線則に移る時間はドーブしてあれば短かくなり、また湿った空気中では最初から直線則に従うこともあると考えられる。また粒度、ドーブの種類によつてもこの時間変ることが他の実験で認められている。

IV. 結 言

以上簡易 BET 法を用いて W 粉末粒子の表面状態およびそれに影響を与える二三の要因について論じた。

終りに本研究を遂行するに当つて、絶えず懇切なる御指導を賜つた京都大学佐々木申二教授に深く感謝の意を表します。また発表を許可された松下電子工業株式会社および実験に協力された沢田良治氏に厚くお礼申し上げます。