タングステン粉末の気体酸素による酸化速度と X線回折線の拡がりについて*

高 柳 重 敏**

Shigetoshi Takayanagi: On the Oxidation Rate in O_2 Gas and the X-ray Line Broadening of Tungsten Powder. (Study of the Surface States of Tungsten Powder(4)).

The X-ray line broadening from tungsten powder has been studied in relation to its oxidation rate. If $\beta \cos \theta$ is plotted against $\sin \theta$, β being the line breadth at half maximum at Bragg angle θ , a crooked line is obtained that is inclined to the $\sin \theta$ axis on an average. The results show that the oxidation rate is closely related to the average inclination of the crooked line and the level height of $\beta \cos \theta$ corresponding to (200), as measured from that corresponding to (110). A change of such a relative level height and of the inclination on heating or pressing the powder is accompanied by decrease or increase of the oxidation rate. The shape of the crooked line and oxidation rate of tungsten powder are independent of the particle size and the quantity that has been dissolved. This indicates that the crystal structure is homogeneous throughout the whole part in any particle. It is believed that the phenomenon of such line broadening is dependent on the crystallite size, lattice distortion and irregularities which greatly affect the chemical reactivity.

(Received September 27, 1960)

I. 緒 言

酸化物を水素還元して作ったタングステン粉末は既報の通りドーブ添加の有無に拘わらず、 400° 以下では同型の反応速度式に従って気体酸素によって酸化する⁽¹⁾。しかしドーブ添加量が多いときや、ドーブしてない場合でも還元温度が異なると比酸化速度[†]の方は影響される。たとえば 800° 還元の粉末は 900° 還元の粉末に比して比酸化速度が著しく大きい。著者はその原因を粉末粒子の内部構造⁽²⁾に求めてみた。本報では水鏡法で分級したタングステン粉末、化学的溶解、加熱あるいは圧縮などの処理をした粉末の比酸化速度と比表面積の変化をX線回折線の拡がりおよび電子顕微鏡的観察と比較しつつ検討した結果を報告する。

II. 実験およびその結果と考察

第3報⁽¹⁾で述べたようにスプリングバランスによりタングステン粉末の単位表面積当りの重量増加-時間曲線を求め、それから速度定数 k_p ($g^2/cm^4 \cdot sec$) と k_l ($g/cm^2 \cdot sec$) を算出して比酸化速度の目安とした。比表面積の測定は著者の簡易 BET 法⁽³⁾によった。X線回折図形は島津製作所製X線ディフラクトメーターによった。CuK α_1 による回折線の intrinsic broadening に基づく半値巾 β は 5μ 程度の水晶の単結晶粉末を用いて Jones⁽⁴⁾の方法で求めた。試料は第3報と同じ種類のものである。すなわちドーブせず

800° あるいは 900° 還元の粉末 8P, 9P とドーブ 0.3% $K_2SiO_3 + 0.1\%$ Al_2O_3 の D, 4% $MgSO_4$ の M および 5% NaCl の N (すべて 900° 還元) である。

1. タングステン粉末のX線回折線の巾

回折図形の line profile (Fig.1) をみると、いずれのタ

Fig.1 Line profile of X-ray (CuK_α) diffraction pattern from (200) and (321) planes of W powder.

ングステン粉末にも回折線に拡がり認められた。CuK α の doublet の分離度が小さいこと、すなわち拡がりの大きいことが大体粒子径の小さいことを意味すると仮定して、電子顕微鏡的1次粒子平均径(第3報)と比較してみると両者の関係は必ずしも併行していない。

各種タングステン粉末試料のX線回折図形から β を求めて、 $\beta \cos \theta$ を縦軸に、 (hkl) あるいは $\sin \theta$ を横軸にプロットしてみると (Fig. 2 図上線に (hkl) を示す)、この折線は粉末の種類により (200) 面や (222) 面の凹みの深さが異なり、また折線全体としての高さや傾きが異なる。

intrinsic broadening の起こる原因として次の三つが考えられている⁽⁵⁾。すなわち (i) 結晶子の(形を含めて)大

** 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4報)

(1) 高柳: 本誌, 24(1960), 142.

† 単位表面積 (cm^2) 当りの酸化速度を比酸化速度と定義する。

(2) 久保田: 本誌, 23(1959), 448.

(3) 高柳: 本誌, 24(1960), 74.

(4) 実験化学講座, 4, 固体物理化学, (1958), (丸善), 239.

(5) H. S. Peiser, et al: *X-ray Diffraction of Polycrystalline Materials*, (1955), Chap. 17. "Line Profile" by A. R. Stokes, 407~428.

きさ (small crystal size), (ii) 結晶格子の歪 (Lattice distortion), (iii) 格子不整 (mistakes) である。

β が結晶子の大小のみによる場合は次式が成立する⁽⁶⁾。

$$\beta = \lambda / \varepsilon \cdot \cos \theta \quad (1)$$

ここで λ : X線の波長, θ : Bragg 角, ε : (hkl) に垂直方向の結晶子の平均の厚さで $\varepsilon = \frac{1}{V_0} \int L_P dV$ で定義される。

ただし, V_0 : 結晶子の容積, L_P : 結晶子内の 1 点 P を通

り (hkl) に垂直に引いた直線の結晶子の界面で限られた長さ, dV : L_P に沿ってとられた容積素子である。 ε は結晶子の形が球であればあらゆる (hkl) について一定であり、正多面体では多少異なる。板状や棒状の場合には著しく異なる⁽⁵⁾。

次に β が等方的な応力 (isotropic stress)† にもとづく格子歪にのみよるものならば、結晶子が十分大きい場合には

$$\beta \cdot \cos \theta \propto \sin \theta / E_{hkl} \quad (2)$$

なる関係が成立する⁽⁵⁾。 E_{hkl} は hkl 方向のヤング率である。 Mazur⁽⁸⁾ や Hall⁽⁹⁾ は β が結晶子の大きさと格子歪の二つの要因による場合には $\beta \cdot \cos \theta = \lambda / \varepsilon + A \cdot \sin \theta / E_{hkl}$ (A : 定数) が近似的に成立することを提案した。この式を用いると両者の要因が分離できる。すなわち $\beta \cdot \cos \theta$ を $\sin \theta / E_{hkl}$ に対してプロットすると直線が得られ、その傾斜から歪の大きさが $\beta \cdot \cos \theta$ 軸の切点から結晶子の大きさが求められることになる。一般に結晶の弾性的性質は異方性である。しかし Blachman⁽¹⁰⁾ はタングステンのX線回折線の β と弾性定数の関係を研究した結果、立方晶に属するタングステンが弾性的に等方性であることを明らかにした。従つて E_{hkl} は一定となるから歪が等方的応力による

とすると前式は次のようになる。

$$\beta \cdot \cos \theta = \lambda / \varepsilon + A' \sin \theta \quad (A': \text{定数}) \quad (3)$$

格子不整のうち面欠陥 (stacking fault) の存在する場合の β はある特定の (hkl) でとくに大きくなるといわれている。この種不整は 6 方晶系の Co⁽¹¹⁾ や面心立方晶系の α -Brass など⁽¹²⁾ については詳細に研究されている。また体心立方晶系の α -Fe においても面欠陥によつて (200), (310) の β が大きくなるといわれている⁽¹³⁾。しかしタングステンのヤスリ屑ではこの種不整は存在しないともいわれている⁽¹²⁾ が、化学的に生成した粒子では存在するかも知れない。

以上述べた β の 3 要因は実際には 1 または 1 以上が同時に存在することがあるのだろう。結晶子形が球や簡単な多面体の場合以外では大きさの要因だけが存在していても折線から結晶子の大きさと形を求めることは難しい。まして要因が重畳している場合は折線から結晶子の大きさ、歪、不整の影響を分離推定することは極めて困難である。

さてタングステン粉末について得られた $\beta \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta$ 折線についてこれらの要因を一応検討してみる。面欠陥を無視して上記 (3) 式を使うために各折線についてそれを大代表すると思われる一つの直線として $\beta \cdot \cos \theta$, (110) と $\beta \cdot \cos \theta$ (220) を結ぶ直線に平行で分布点の中心を通る直線をとる。そして (3) 式を用いて結晶子の大きさ ε を求めてみると 8P: 0.10 μ , 9P: 0.10 μ , M: 0.09 μ , D: 0.27 μ (N は 0.1 μ より著しく大きい) となる。これらは電子顕微鏡の 1 次粒子平均径や比表面積 (第 3 報) の 1/2~1/10 である。従来顕微鏡の所見からタングステン粉末の 1 次粒子は単結晶であるといわれているがこれは決定的ではない。もつとも X 線の粒度測定精度もこの程度の粒度では低いので断言できないがこうした第 1 次粒子が互に密着した 10~1000 個の結晶子から成り立っているのではないかと考えることに無理はないであろう。今後考察はこの見地に立つて行うことにする。そうすれば最初述べた doublet の分離度と顕微鏡の平均粒子径との間の非併行性も容易に諒解できる。すなわち β の原因は 1 次粒子ではなくそれを構成する結晶子にあると考えればよい。これらの結晶子の境界は small angle grain boundary あるいは dislocation array のような一種の不整域と考えられる⁽¹²⁾。

金属結晶がその融点よりもはるかに低い温度で化学反応によつて生成した場合には応力がかかり、その結果歪が残ることもあるかも知れない。折線は N を除けば $\sin \theta$ 軸に対して全体として傾いているので、上述の Mazur などの提案から歪の存在が考えられる。M は傾きが最大であるから歪が最大で、従つて化学反応性の最大なことも予想され

Fig. 2 Variation of $\beta \cos \theta$ with (hkl) and $\sin \theta$ (β : X-ray diffraction broadening, θ : Bragg angle).

(6) A.R. Stokes & A.J.C. Wilson: Proc. Camb. Phil. Soc., 38(1942), 313.

† 結晶塑性論によつて冷間加工された金属内に次のような内部応力系を考える、すなわち内部応力は大きさ、方向、符号が無秩序であるが、試料に比べて非常に小さな 1 domain 内では一様である。従つてこのような微小応力の方向が結晶学的方向に全く無関係ならば、かような domain の集合を考えると、X線回折上 domain には平均あたかも等方的応力がかかっているようにみなせる。

(7) C.S. Smith & E.E. Stickley: Phys. Rev., 64 (1943), 191.

(8) J. Mazur: Nature, 164(1949), 358.

(9) W.H. Hall: Proc. Phys. Soc., A 62(1949), 741.

(10) N.M. Blachman: Phys. Rev., 70 (1946), 698.

(11) O.S. Edwards, et al: Proc. Roy. Soc., A180 (1942), 268; Wilson: ibid, A 180(1942), 277.

(12) B. Chalmers & R. King: Prog. in Met. Phys., 8(1959), Chap. 3, 147.

(13) P.B. Hirsch & H.M. Otte: Acta Cryst., 10 (1957), 447.

るのであるが、はたして M の比酸化速度は最大である。しかし一方には傾きの大きい D の比酸化速度が小さいという場合もあるから折線全体としての傾きを歪だけに帰することはできない。結晶子の形状や不整もこの傾きに影響するであろう。

折線の形だけでは面不整の存在はわからない。しかし後述するように比酸化速度が折線の (200) の凹と関係があることから判断すると、逆にこの種不整の存在も考えられる。

前に簡単にふれたように折線は (200) と (222) に凹がある。比酸化速度の小さい D と N はこれらの凹が特に深い。ドーブしない粉末の内 9P の凹は D に近く比酸化速度も D と変わらない。しかるに比酸化速度の大きい 8P と M ではともに (200) の凹が著しく浅い特徴を有する。しかし (222) の凹は必ずしもそうではない。かように比酸化速度と凹の関係を考える場合には (222) よりも (200) の方がより確かな目安になるので、以後 (200) の凹だけに注目することにする。もつとも詳しくいえばこの目安は凹の深さよりもむしろ (110) に対する (200) の水準の低くさにあるようである。しかしその物理的意味を知ることには前述の理由によつて難しい。

2. 粒子の大きさと比酸化速度

化学反応性は粒子の大小で異なっているかも知れない。この場合に第 3 報で述べたように大小の粒子の混合物に一つの酸化速度式を適用することは問題である。これを確めるため 9P 粉末を 5% HF soln に浸漬処理し、できるだけ 1 次粒子に分離させて後、純水を用いた水簾法⁽¹⁴⁾ で 5 段階の粒径に分級した。水の流速から Stokes の式を用いて計算で求めた分級粒子径は No. 1: $>1.22 \mu$, No. 2: $1.22 \sim 0.73 \mu$, No. 3: $0.73 \sim 0.60 \mu$, No. 4: $0.60 \sim 0.33 \mu$, No. 5: $<0.3 \mu$ である。これらの分級試料について β を調べた結果、それぞれ分級前のものと差異はなく、比酸化速度も変らなかった。

また同じ粉末を 5% HF + 10% H_2O_2 溶液で粒子の 1/2 量を溶解させた後 β と比酸化速度を測つたが、これらは処理前と比較して全く変化がなかった。

以上分級と溶解による実験結果は同じような結晶子が 1 次粒子の内部に均一に分布しており $\beta \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta$ 折線の特徴や化学的性質に対しては結晶子が根本であり、その集合した 1 次粒子の大きさは本質的なものでないことを示していると解釈できる。

3. 加熱処理による変化

加熱によつて結晶子の格子歪、不整、形状および大きさ変るから $\beta \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta$ 折線の形が変り、同時に比表面積や比酸化速度が変ることが予期される。本節では加熱によるこれらの変化を検討した結果について述べる。

タングステン粉末は既報の通り室温で空气中に放置してあつたものは表面酸化物の皮膜ができています。この皮膜の

影響を除くためドーブしてない 8P, 9P は H_2 あるいは N_2 を吹き込ませてある O_2 を含まない 5% HF soln. で処理して表面酸化物だけを溶解し、メチルアルコール洗滌、真空乾燥してから用いた。ドーブした D, M, N はドーブ剤の流失を避けるために、還元直後の新鮮な酸化してないものを用いた。加熱は deoxo $\rightarrow$ zeolite を通した H_2 あるいは 800° に加熱した Cu 線屑 $\rightarrow$ W 線屑を通した Ar (電球用) 気流中で行つた。

(1) ドーブしてない粉末の加熱処理による変化

9P および 8P 粉末を H_2 気流中で 800° , 900° , 1000° でそれぞれ 1 hr 加熱した前後における比表面積は Table 1 に示した。比表面積はいずれも 900° までは大きな減少はないが、 1000° では明らかに加熱前より減少しているので多少シンターしていると思われるが、電子顕微鏡では変化が認められない。酸化速度定数は Table 2 に示した。この値は Ar 気流中で加熱しても H_2 中と殆んど変らなかつた。

Table 1 Specific surface area of W-powders before and after heating in purified H_2 at various temperature for 1 hr.

Sample	Specific surface area (cm^2/g)				
	I before heating	after heating			
		VI 800°	III $800^\circ, 2hr$	IV 900°	V 1000°
8P	7,000	6,500	6,400	6,000	4,700
9P	4,800	4,900	4,500	4,200	3,000
D	1,150	1,000	1,000	950	900

Table 2 Oxidation rate of W-powders before and after heating in purified H_2 at various temperature for 1 hr. Atmospher of oxidation: 76 mmHg O_2 .

Sample	Temp of oxidation ($^\circ C$)	Oxidation rate const. $k_p (10^{-16} \cdot g^2/cm^4 \cdot sec)$ and $k_l (10^{-11} g/cm^2 \cdot sec)$									
		I		II		III		IV		V	
		k_p	k_l	k_p	k_l	k_p	k_l	k_p	k_l	k_p	k_l
8P	260	1.00	8.8	0.92	8.7	0.36	4.6	0.36	4.0	0.38	4.5
9P	260	0.38	4.0	0.36	4.0	0.36	4.3	0.35	4.0	0.37	4.4
	280	1.30	6.0	1.40	6.4	1.20	6.3	—	—	1.20	5.5
	320	8.2	21.6	8.1	21.2	—	—	8.0	20.0	8.1	21.0

これらの粉末の加熱前後における折線は Fig. 3 に示してある。このうち 8P の 800° , 1 hr 加熱のものについては念のため測定を繰り返してみたが殆んど同じ折線にのり一致は良好であつた。9P の $\beta \cos \theta$ は 900° 以上の加熱では各格子面について一様に減るが折線の傾きは変らない。そしてこのとき比酸化速度には変化がない。これに反して速度定数の大きい 8P は加熱前 9P などに比して高かつた (110) に対する (200) の水準が 800° ではまだ十分でないが 900° を越すと明らかに下がり、同時に折線の傾きが少しく小さくなる。そして速度定数も同時に減つて 9P の値と一致する。 800° でも加熱時間を長くすると同様の傾向が認められる。

これを要するに比酸化速度は (110) に対する (200) の水準が浅くて、加熱によつて低くなり同時に折線の傾きが減るときに低下する。しかし比酸化速度は折線の水準の平行移

(14) C.J.Smithells: *Tungsten*, 3rd ed. (1952), 63.

動には無関係である。また別種の粉末についての折線の傾きの大小とは直接関係がない。

Fig. 3 Variation of $\beta \cos \theta$ with $\sin \theta$ before and after 1hr heat treatment of undoped tungsten powder.

(2) アルカリ塩をドーブした粉末

ドーブ添加量の少ない D を加熱した結果は 9P と似ている。すなわち D の折線は加熱前 9P の折線に比し傾きが大きく、(110) に対する (200) の水準が低い。比酸化速度には差がない。900° 以下の加熱では折線の変化は殆んどない。1000° では折線全体の水準は下がるがほぼ平行移動する。そして比酸化速度も変らなかった。これからみると折線の傾きが歪によるとはいえないことになる。5% NaCl をドーブした N は折線の水準が低く結晶子の大きいことを示しているが 1000° までの加熱では β も比酸化速度も変らなかった。加熱による D と N の比表面積変化は 9P よりもさらに小さく電子顕微鏡的にも変化を観察できなかった。

(3) MgSO₄ をドーブした粉末

Fig. 4 Variation of $\beta \cos \theta$ with $\sin \theta$ before and after heat-treatment of tungsten powder doped with 5% MgSO₄.

Fig. 4 Variation of $\beta \cos \theta$ with $\sin \theta$ before and after heat-treatment of tungsten powder doped with 5% MgSO₄. M 粉末の加熱による $\beta \cos \theta$ の変化は Fig. 4 に示してある。800° ですでに折線の水準は下り始めるがその傾きは緩くならずまた (200) の水準も低くならず、また比酸化速度も小さくならない。しかし 900° 以上で加熱すると折線の水準がさらに下るとともに (110) に対する (200) の水準が低くなり同時に折線の傾きが少し緩くなる。これに伴って速度定数が加熱前の約 1/2 の一定値に落ち着く。すなわちこの場合も (200) の水準の深さと折線の傾きの変化が化学反応性と関係していることが明らかである。加熱後の比表面積変化は 9P と同程度で電子顕微鏡的にも変化はやはり観察できない。

(4) 圧縮による変化

タングステン粉末の加熱によつて $\beta \cos \theta - \sin \theta$ 折線の傾きの減少や (200) の水準の深さの増大が観測される場合には比酸化速度の低下が起こる。このような現象が格子歪や不整によるものとする粉末は機械加工によつて折線の傾きや (200) の水準が変化し、それに伴つて比酸化速度が変化することが予期できる。本節では粉末をプレスにかけ圧縮した場合のこれらの変化を比酸化速度との関連において検討した。試料には比酸化速度の小さい 9P を用いた。圧縮は一定量の粉末を一定寸法のダイス孔に詰め、パンチで所定圧力をかけておこなつた。比表面積と比酸化速度の測定はプレス成型されたものを N₂ 雰囲気中 HF 処理によつてときほぐしてから行なつた。圧縮前後の粉末の β 測定結果を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 Variation of $\beta \cos \theta$ with $\sin \theta$ after pressing and heat-treatment of undoped powder.

圧縮圧力を増すにつれてすべての面指数の β が増す。特に興味ある点は (200) の水準が上ること、折線が圧縮圧力を増すと次第に直線に近づきかつその傾斜が増すことである (このとき (222) の凹も勿論浅くなるが (200) に比べると変化が遅い)。これは圧縮によつて結晶に不整や歪を生じたり、結晶子が次第に小さくなることによつて説明できる。1.8 t/cm² で圧縮した粉末を 800°, 1 hr 加熱すると容易に (200) の水準は下がり傾斜が小さくなり、折線全体の水準はかえつて圧縮前より低くなる。次に同一の圧縮粉末について速度定数を測つてみると明らかに増大している。しかしこの粉末を 800°, 1 hr 加熱すると速度定数は圧縮前の値に戻る。他の圧力で圧縮しても速度定数は変わらない。

圧縮によつて粉末比表面積は 5% も増加しない。このことは圧縮で集合粒子はこわれても新しい表面を余り生じない。すなわち 1 次粒子の大きさ自体には影響のないことを示している。これらの事実は 1 でも述べた通り 1 次粒子は単結晶というより small angle grain boundary で限られた多数の subgrain から成る不完全結晶とする見地から理解できる。すなわち圧縮の結果顕微鏡的 1 次粒子は殆んど壊れないが結晶子が小さくなり、歪エネルギーが蓄積され、化学反応性が増大するものと考えればよい。

III. 総 括

タングステン粉末の intrinsic broadening β の大きさ

や $\beta \cos \theta - \sin \theta$ 折線の形は粉末の製造条件やドープの有無。その種類によつて異なる。折線から概算される結晶子の平均径はどの粉末も顕微鏡的粒子平均径より小さく、後者が完全な単結晶でなく、互に密着している多数の結晶子から成つていることを示唆している。しかし同一粉末に属する粒子はその大小に拘わらず、また1粒子の中心部と外側部とを問わず折線の形状や化学反応性は同一である。このことは一つの粒子が同様な結晶子の多数が均一に集合したものなることを示している。そしてこの結晶子が折線の特徴や化学性の根本であると考えられる。粉末の比酸化速度の変化はこの結晶子の状態で決まる折線の形の変化と併

行する。同一種類の粉末についていうと、加熱により(200)の水準が低くなり同時に折線の傾きが緩くなると酸化速度は小となる。圧縮によつては丁度これと逆の変化が起こる。これに反してこれらの処理で折線がただ平行移動だけをうける場合は比酸化速度は変化しない。異種粉末間では(200)の水準の深浅は比酸化速度の尺度になるが、傾きの大小は併行しない。

終りに本研究を行うにあたり終始懇切なる御指導をいただいた京大名誉教授佐々木申二先生、X線回折と結晶構造について御討論御教示をいただいた大阪大学 篠田軍治教授、桐山良一教授および京都大学水渡英二教授、植田 夏博士に深く感謝します。またX線回折を援助して下さいた中島精一、岡崎 宏阿氏に厚くお礼申し上げます。