炭化チタンおよび炭化タングステンの合成における爆轟衝撃の前処理効果^{*1}

(昭和40年10月19日受理)

堀口 義一^{*2}・野村 羊観^{*3}・片山 駿三^{*2}

チタン粉末およびタングステン粉末の直接炭化における収量を、間隔法による爆轟衝撃の前処理と静的加圧(手込み, 1000 kg/cm², 3000 kg/cm²)の前処理との場合について比較した。試料はチタンおよびタングステンの粉末とアセチレンブラックとの等モル混合物である。爆轟衝撃および静的加圧試料を700~1300°Cに加熱し炭化反応を行なった。加熱試料について、炭化物の生成量を炭素分析(燃焼法)により、また炭化物の相をX線回折により調べた。その結果、(1)炭化物の収量は爆轟衝撃の前処理の場合に最も多く、(2)タングステンの炭化の場合、1300°C(1時間)の加熱でWCの収量が著しく増大すること、を確かめた。すなわち、爆轟衝撃の前処理はこれらの粉末の直接炭化における収量を増加させる一つの有用な手段といえる。

1 緒 言

前報において、著者らはアセチレンブラックに接触法および間隔法によって爆轟衝撃(以下単に衝撃という)を加える時、アセチレンブラックが活性化することを述べた^{1,2)}。また、チタン粉末とアセチレンブラックの混合系に接触法で強い衝撃を加えると、炭化チタンの生成することも報告した³⁾。

間隔法により、弱い衝撃を加えただけで炭化チタンの生成することは期待できないが、間隔法であらかじめ衝撃を加えておき、ついでこれを加熱する時、炭化チタンの生成が促進される可能性がある。本報では、この見解をTi-C系ならびにW-C系について実験的に検討し、チタンおよびタングステンの炭化反応に対する衝撃の前処理効果を確認し得たことを述べる。

2 実 験

2.1 試 料

市販、金属チタン粉末(純度99.8%, 粒度-325メッシュ)および金属タングステン粉末(純度99.7%, 粒度0.55 μ)とアセチレンブラック(灰分0.10%)とのそれぞれ等モル混合物を高アルミナ質磁製ボールミルで乾式により混合して調製した。

2.2 爆 轟 衝 撃

試料充填管として内径9 mm, 肉厚0.5 mm, 長さ100 mmの不銹鋼管(SUS 27)を使用し、これにチタンの場合7 g, タングステンの場合20 gの試料をそれぞれ手込みで充填した。充填試料の見掛け密度は前者の場合1.7 g/cm³, 後者の場合5.2 g/cm³であった。管の両端を黄銅栓および油粘土で密封した後、爆薬としてテトリル20 g(充填密度1 g/cm³)を使用し、これに前報²⁾で述べた間隔法によって衝撃を加えた。衝撃により試料はいずれも充填管内で緊密化され、その見掛け密度はチタンの場合3.7 g/cm³, タングステンの場合11.4 g/cm³であった。

2.3 炭 化

衝撃を加えた試料充填管を約10 mmの長さに切断して磁製ボ

ートに乗せ、これを横型電気炉のアルミナ製反応管中央の均熱部位に挿入し、反応管内を真空中に保ちつつ、約1時間で所定の温度に上げ、その温度に所定時間保持した後、真空中のまま炉内で放冷した。

一方、上述の操作による衝撃前処理効果と通常の静的加圧による前処理効果とを比較するために、試料を前記不銹鋼管に手込みで充填したものと、1000 kg/cm²および3000 kg/cm²の静的圧力で直径9 mmのタブレットに成形したものとを用意し、これらを上記衝撃試料と同一条件で加熱を行なった。

2.4 X 線 回 折

自記記録式X線回折計(ガイガーフレックス, CuK α 線, ニッケルフィルター使用)を用いた。衝撃を加えたままの試料および加熱処理を行なった各種試料を粉碎して得た粉末について反応生成物の有無と相の吟味を行なった。

2.5 炭 素 分 析

燃焼容量法(JIS G 1211)により全炭素および遊離炭素の定量を行ない^{4,5)}、次式により反応率を算出した。

$$\text{反応率(\%)} = \frac{\text{全炭素百分率} - \text{遊離炭素百分率}}{\text{全炭素百分率}} \times 100$$

3 Ti-C 混合系

衝撃を加えたままの未加熱試料の炭素定量の結果は原試料のそれと変わらず、また、そのX線回折図形には原試料のTi以外に新しい回折線の出現は認められなかった。すなわち、本実験で採用した衝撃の前処理においては、既報の接触法の場合³⁾と異なり、衝撃のみでは炭化チタンは生成しない。

衝撃および手込み試料を1000°Cに10, 20, 30および60分間それぞれ保持し、加熱時間と反応率の関係を調べた結果を図1に示す。図1からわかるように、いずれの試料についても反応率は加熱時間とともに増加するが、その増加の割合は次第に小さくなる。衝撃試料の反応率は常に手込み試料のそれより大きく、それらの差は各加熱時間を通じ大差はない。すなわち、衝撃の前処理が炭化反応を促進する効果は加熱の初期に現われる。

次に、同試料を700°Cから1300°Cの間の100°Cおきの各温度で60分間加熱し、加熱温度と反応率の関係を調べた。図2に示されるように、反応率は加熱温度の高い場合ほど増加する。700°Cにおいて、既に、炭化反応の進行が認められるが、この温

*1 本報を「化学領域における爆轟衝撃効果の応用(第2報)」とする。

*2 Yoshikazu HORIGUCHI, Shunzo KATAYAMA 理化学研究所：東京都文京区駒込上富士前町。

*3 Yokan NOMURA 防衛大学校：横須賀市小原台。

1) Y. Horiguchi, Y. Nomura, *Carbon*, 2, 436 (1965).

2) 堀口, 野村, 舟山, 工化, 68, 910 (1965).

3) Y. Horiguchi, Y. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 486 (1963).

4) 仁木, 正藤, 分析化学, 9, 324 (1960).

5) W. O. Touhey, J. C. Redmond, *Anal. Chem.*, 20, 202 (1948).

度においては、衝撃試料と手詰め試料との間に反応率の差はほとんど認められない。しかし、加熱温度 800°C 以上においては、衝撃試料の反応率は常に手詰め試料のそれより大きく、加熱温度を変えた場合にも、上記の加熱時間を変えた時と同様に、衝撃前処

図1 Ti-C 混合系の 1000°C における加熱時間と反応率の関係

○—: 手詰め試料 ●—: 衝撃試料

図2 Ti-C 混合系の加熱温度 (1時間加熱) と反応率の関係

○—: 手詰め試料 ●—: 衝撃試料

図3 Ti-C 混合系におけるX線回折図形の加熱温度による変化

A: 手詰め試料 B: 衝撃試料 ○: Ti ●: TiC

図4 各加熱温度における Ti と TiC の特徴回折線強度の変化

---: 手詰め試料 —: 衝撃試料
○: Ti ($2\theta=40.2^{\circ}$) ●: TiC ($2\theta=41.4^{\circ}$)

理の炭化反応促進作用が明らかに認められる。

2.3 で述べたように、試料に 1000 kg/cm^2 および 3000 kg/cm^2 の静的圧力を加えて成形したタブレットを 900°C に1時間加熱し、反応率としてそれぞれ 34.2 および 34.5% を得た。すなわち、成形圧力が3倍になっても反応率の増加は 0.3% にすぎない。しかし、既に図2に示したように、 900°C 加熱の手詰め試料の反応率は 34.0% で、この値は上記の静的加圧試料のそれらにほぼ等しい。したがって静的圧力の大小が炭化反応に及ぼす影響は非常に小さいといえる。

図3に 700°C から 1300°C の間の 100°C 間隔の各温度で1時間加熱して得られた生成物のX線回折図形を示す。 700°C で出現した TiC の弱い回折線は高い加熱温度で強度を増すが、反対に Ti 回折線の強度は低下して 1200°C ではほとんど認められなくなる。図4は Ti の $2\theta=40.2^{\circ}$ の特徴回折線および TiC の $2\theta=41.4^{\circ}$ の特徴回折線の強度(記録紙上のピークの高さの読み)が加熱温度によって変化する状況を示したものである。TiC 回折線の強度は加熱温度が高くなるとともに増加し、また、各加熱温度における衝撃試料の TiC 回折線強度は手詰め試料のそれより大きく、Ti 回折線強度は反対に小さい。すなわち、図4に示されたX線回折の結果と図2に示された反応率に関する結果とはよい調和を示している。

4 W-C 混合系

チタンの場合と同様に、間隔法による衝撃を加えたのみでは炭化タングステンの生成しないことが、衝撃試料の炭素分析ならびにX線回折により確かめられた。

衝撃および手詰め試料を 800°C から 1300°C の間の 100°C 間隔の各温度で1時間加熱し、加熱温度と反応率の関係を調べた結果を図5に示す。衝撃試料の反応率は 800°C においては手詰め試料のそれと変わらないが、それ以上の高温においては常に手詰め試料のそれより大きい。両試料における反応率の差は 1100°C を境として著しくなり、 1300°C における衝撃試料の反応率は手詰め試料のそれのほぼ2倍に達する。すなわち、W-C 混合系の場合にも、衝撃の前処理が炭化反応を促進する作用を有することは明らかである。

図5 W-C混合系の加熱温度（1時間加熱）と反応率の関係

—○—：手込め試料 —●—：衝撃試料

次に、1000 kg/cm² および 3000 kg/cm² の静的圧力で成形したタブレットを 1300°C で 1 時間加熱し、反応率としてそれぞれ 70.8 および 72.3% を得た*4。これらの値は衝撃試料の同一加熱条件における反応率 90.2% に比してかなり小さい。一方、これらの値は手込め試料の同一加熱条件における反応率 48.1% よりはかなり大きいので、この場合には静的加圧の影響が明らかに認められる。この点は手込め試料と静的加圧試料との間に反応率の差がほとんど認められなかった Ti-C 混合系の場合と異なる。しかしながら、静的圧力が 1000 kg/cm² から 3000 kg/cm² へ増加しても反応率の増加は 1.5% にすぎないから、1000 kg/cm² 以上の静的圧力の増加が反応率に及ぼす影響は非常に少ないと見なされる。

図6に各温度で1時間加熱した生成物のX線回折図形を示す。手込め試料の加熱生成物のX線回折図形には、900°Cにおいて α -W₂C、さらに1000°CにおいてWCの回折線が現われる。加熱温度の上昇とともにWC回折線の強度は増加するが、 α -W₂C回折線の強度の増加は顕著でなく、1300°CでもW、 α -W₂CおよびWCの3相の共存が認められる。これに対し、衝撃試料の加熱生成物の場合には、900°Cにおいて α -W₂Cの他にWCの弱い回折線が認められ、 α -W₂C回折線の強度は1200°Cまでほとんど変わらないが、WC回折線の強度は加熱温度が高くなるとともに強くなり、1300°Cに達するとWおよび α -W₂C回折線の強度は急激に微弱となり、回折線はほとんどWCのみとなる。

図7に加熱温度によるW、 α -W₂CおよびWCのそれぞれの特徴回折線 $2\theta=40.3$ 、 39.7 および 48.7° の強度変化を示す。いま、図7について各温度における α -W₂CとWCの回折線強度の和を求め、それらの温度による変化曲線を作成すると、その曲線の形状は図5の反応率の加熱温度に対する変化曲線の形状に類似していることが判明する。回折線強度はその物質の存在量に近似的に比例するので、 α -W₂CとWCの回折線強度の和は α -W₂CとWCの生成量の和を示し、したがって図5に示される高い加熱温度における反応率の増加は2種類の炭化タングステン、 α -W₂C

図6 W-C混合系におけるX線回折図形の加熱温度による変化

A：手込め試料 B：衝撃試料 ○：W ×： α -W₂C ●：WC

図7 各加熱温度におけるW、 α -W₂CおよびWCの特徴回折線の強度変化

---：手込め試料 —：衝撃試料
○：W ($2\theta=40.3^\circ$) ×： α -W₂C ($2\theta=39.7^\circ$) ●：WC ($2\theta=48.7^\circ$)

およびWCの生成量の増加を表わすものである。また、各温度における衝撃試料の加熱生成物の α -W₂CおよびWC回折線の強度の和は手込め試料のそれより大きく、逆にW回折線の強度は小さい。

5 結 言

本実験の結果として次の事項を確かめ得た。(1) 間隔法による衝撃のみでは炭化チタンおよび炭化タングステンは生成しないが、これを前処理として採用し、ついで加熱処理を行なう時、炭化物の生成率は、そうでないものに比べ増加する。すなわち、間隔法による衝撃の前処理効果は衝撃試料を加熱する際にはじめて反応促進作用として現われる。タングステンの炭化の場合には間隔法による衝撃の前処理によりWCの生成反応が促進される。(2) 間隔法による衝撃の前処理により認められる反応促進効果は静的加圧の前処理に比べ著しい。したがって、この反応促進効果は、成分粒子の接触面積の増加に起因するのみ考えることはできず、衝撃によって試料粒子に与えられたメカノケミカル効果⁶⁾

*4 衝撃および静的加圧試料を1300°Cに加熱した場合の結果は「投稿中」、Y. Horiguchi, Y. Nomura, *Chem. & Ind. (London)*, "Pre-shock treatment for promoting carburisation of tungsten".

6) たとえば久保, 化学と工業, 16, 901 (1963); 窯協 72, C 829 (1964).

が重要な因子であると推定される。(3) 間隔法は爆薬の使用量が少なく、しかも大量の試料を処理するのに適し、かつ、その実施技術は爆発加工の進歩に伴い、長足の発展を遂げている。したが

って本報で述べた衝撃前処理の採用は金属炭化物の製造分野において一つの有利な中間工程に発展し得ると思われる。

酸化鉄のヒドラジン分解量に対する沈殿熟成および焼成の効果^{*1}

(昭和40年10月19日受理)

古市 隆三郎・佐藤 教男・岡本 剛^{*2}

硝酸鉄(Ⅲ)溶液とアンモニアを用いて生成した沈殿酸化鉄は、沈殿熟成の時間が長いほど吸着水量が減少する。吸着水量と酸化鉄によるヒドラジン分解量との関係を、熟成時間および焼成温度のことなる各種試料について検討した。その結果、ヒドラジン分解量は熟成時間が長いほど小さく、また焼成温度が200~250°Cにおいて最大になること、さらに110°Cで焼成した熟成時間のことなる試料では、吸着水量(mol/g-Fe₂O₃)と分解量(mol/g-Fe₂O₃)との間に比例関係があることを見出した。

これらのことから、吸着水は酸化鉄中の活性点を形成すること、吸着水量は活性点の数(N)に対応することを推定した。さらに、 $2 \times (\text{ヒドラジン分解量}) [\text{mol/g-Fe}_2\text{O}_3] / \text{吸着水量} [\text{mol/g-Fe}_2\text{O}_3]$ なる量(R)を導入すると、酸化鉄の単位表面積当りのヒドラジン分解量が(N) $\times$ (R)の関係を満足することを示した。

1 緒言

沈殿法によって生成した酸化鉄は長時間熟成すると、無定形から結晶酸化鉄に構造が変化する。さらに酸化鉄中の吸着水量は熟成時間とともに減少し、結晶水は増加することが見出された¹⁾。このような沈殿酸化鉄の熟成による構造ならびに含水量の変化が、酸化鉄の酸溶解性に対して大きな影響を与える²⁾。すなわち、熟成時間が長いほど酸化鉄の酸溶性は減少し、また、熟成酸化鉄では200~250°Cの温度で焼成した時に、酸溶性は最大となり、さらに溶解速度は放物線則にしたがう。前報³⁾においては上述の酸溶解反応は溶液中のプロトンと酸化鉄中の酸素との反応であることを指摘した。しかし酸化鉄の熟成時間と焼成温度の相違とによって溶解速度が変化することから、酸化鉄中にある個々の酸素はプロトンとの反応性において同等ではないと考えられる。

本報では、沈殿酸化鉄の熟成と焼成とによる化学反応性の変化の内容を検討するために、酸化鉄中の反応性に富む、いわゆる活性酸素の量を求めることを目的とした。

金属炭化物の活性酸素量を評価するために各種の方法が提案されているが^{3,4)}、乾電池の減極剤としての二酸化マンガン⁵⁾の活性酸素を評価する方法として福田⁴⁾が提案した、ヒドラジン分解法を採用した。

一方、ヒドラジン塩は缶水中の酸素を除去して、缶壁鉄材の腐食を防止するための脱酸素剤の一つとして近年広く用いられている。しかし Tikkanen⁵⁾は通常、腐食に対して抑制剤と考えられているヒドラジンがある場合には促進剤となることの実例を示し

た。この場合には何らかの原因で生じた缶壁上の3価の鉄炭化物が缶水中のヒドラジンによってマグネタイトに還元される。このマグネタイトが缶壁に綿状に点在していて、カソードとなり、一方、缶の金属鉄がアノードとなって腐食が進行するとした。そこでどのような条件下で生成した酸化鉄がもっとも還元されやすいかを推定するために、Tikkanenは沈殿法で生成した水酸化鉄(Ⅲ)を100°Cから1000°Cまでの各種温度で焼成し、これを缶壁に生成する酸化鉄のモデル物質とみなして、ヒドラジンとの反応性を研究した。

その結果、200~250°Cで焼成した場合に最も多くのマグネタイトが生成されることをX線の実験によって示した。このことは本実験の結果と一致する。

2 実験方法

2.1 試料

試料の生成法および熟成、焼成の方法は前報¹⁾と同様である。

2.2 ヒドラジン分解セル

使用したヒドラジン分解用のセルは図1に示した。試料0.5gをAに入れ、Bにはアルカリ性硫酸ヒドラジン溶液20mlを入れる。セル全体を真空デシケーター内で減圧にすると、水封管bを通してセル内の空気が除去される。次にコック1を通して脱酸素した純窒素ガスを流して残留空気を窒素で完全に置換する。その後Bの溶液をAの試料室に押し流して反応を行なわせる。反応は攪拌せ

図1 ヒドラジン分解用ガラスセル

*1 本報を「酸化鉄の物理化学的性質に対する沈殿熟成の影響に関する研究(第3報)」とする。

*2 Ryusaburo FURUICHI, Norio SATO, Go OKAMOTO 北海道大学工学部応用化学科: 札幌市北12条西8丁目。

1) 古市, 佐藤, 岡本, 工化, 68, 1175 (1965).

2) 古市, 佐藤, 岡本, 工化, 68, 1178 (1965).

3) 小林, 柴田, 旭硝子工業技術奨励会報, 5, No. 1 (1959).

4) 福田, 電気化学, 27, 204 (1959).

5) M. H. Tikkanen, *Werkstoffe und Korrosion*, 13, 351 (1962).