

Tungsten powder particle 生成過程の粒子の研究

教授 近 藤 一 二
講師 小 原 格

Potassium tungstate

Tungsten, Molybdenum, Tantalum, Platinum, 等の特殊金属の powder metallurgy においては, powder particle の大きさが重要な問題である。

それは粒子ができるだけ微細なること, 又は一定の大きさの粒子であること等の条件ではなく, これら物質の加工製品を製作する上においてはある範囲の大きさの粒子の混合物を作ることが大切なのである。

次にこの powder metallurgy において得られる powder particles は極めて純粋でなければならないことである。金属によっては不純物の含量が $1/100 \sim 1/1000\%$ 程度の純度を必要とするものもたくさんある。

さて, Tungsten についてその powder particle の大きさはその製造過程の操作にどのような影響を受けるものであるかの研究を報告する。

即ち, ore の粒子の大きさから Tungstate, Tungstic acid, Tungsten trioxide の各粒子, 最後に metallic tungsten powder particle の生成過程における粒子の大きさの変化の研究報告である。

Tungsten ore としては Scheelite, Wolframite 等がその主なものであるが, 著者等は Wolframite を使用した。

最初 Wolframite を粉砕し 120 mesh 程度のものを集め, 約 700°C に煅焼して Sulfur を除去する。更にこれより 100 mesh 程度のものを集める。この粉末を水酸化カリウム溶液を加えて攪拌しながら加熱する。ここに生成した液は potassium tungstate 溶液でこれを 1.29 の比重になるように水で薄め, 真空蒸溜によって結晶する。これを更に水溶液とし再結晶を行い Tungstate を精製する。

Tungstic acid

Tungstate の結晶をとり温水に溶解してその溶液の比重を 1.275 程度に調整する。これを $75^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$ に熱し, 別に比重 1.12 の塩酸を 85°C 程度に熱した液を作り, この塩酸の中に tungstate を一定量ずつ注入する。この場合 tungstate の溶液に逆に塩酸を加えてはならない。この反応においては発熱反応で温度は $95^{\circ}\sim 100^{\circ}\text{C}$ になる。この温度を保ちながらある一定温度で注入を完了する。この液に更にある量の硝酸を加え数分間加熱攪拌する。ここに生成したものが Tungstic acid で, これを少量の塩酸を加えた温水でよく洗滌して後乾燥する。乾燥温度は 170°C 以下でなければならない。ここに 7% の水を

含む tungstic acid が得られる。これを赤熱状態まで熱することにより tungsten trioxide が得られる。

Purification of tungstic acid.

H_2WO_4 の組成をもっている tungstic acid 中には通常 2% 位の impurities が含まれている。この impurities には、Fe. Mn. Ca. Ti. Mo. Al. Si. Cl. S. 等がある。しかし赤熱して WO_3 とするとき、Cl. S. 等は減少するが impurities としては Fe 分が最も多く残る。そして tungsten の細線加工ではこの Fe 分は最も悪質な邪魔をし、脆く折れ易い製品になる。

さて、この tungstic acid に含有される impurities はその生成に際していかなる原因によって含有されたものであるか、かつまたこれら impurity を含有する割合は何によって決まるものであるかを調べてみると、著者等の実験によると、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 、又は、 $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 等の冷溶液に 1.19 の HCl 冷溶液を一滴ずつ加えていくと最初 H_2WO_4 の沈殿を生成する。更に HCl の添加を続けていくと最初の沈殿物が、後に加える液中に溶解して colloidal state になることがわかった。

次に同じことを HNO_3 を使用して実験すると、この場合には colloidal state にはならない。この様な colloidal state になると溶液中の種々の impurity を吸着することになるから colloidal state を避けるため少量の HNO_3 を加えることと HCl 添加に際してその HCl の温度を高めることと、加えるべき相互の液の濃度を大にすることである。即ち、冷溶液・稀薄溶液における反応は colloidal state になるので注意しなければならない。この様な colloidal state を生成した現象は沈殿物の色によって大体判定することが出来る。即ち通常の純粋な tungstic acid は濃黄色であるが、colloidal state になると白色がかってくる。

次にまた最初の tungstate、即ち sodium tungstate や Ammonium tungstate の中には最初 Fe 分が impurity として 0.2% 程度含まれていたとしても、これを熱した HCl で tungstic acid として沈殿させるときは、Fe 分が 0.05% 程度の含有量に減少する。即ち tungstate に HCl を加えると、その impurities として NaCl や NH_4Cl の様な副製された物質が 0.1~0.3% 程度含まれる様になるが、この impurities は約 10% の HCl を含む温湯を加えると洗い流されることになる。

Tungsten trioxide

Tungsten trioxide の粒子の大きさは、これを製造するときの温度と濃度、及び各々の溶液が反応するときの反応速度、及び乾燥するときの firing と称する過程における温度によって左右される。

温度……前述の様に tungsten trioxide は、ammonium tungstate や sodium tungstate の様な tungstate を作り、これに無機酸を作用させて得られるのであるが、酸化物の粒子の大きさはこのときの塩と酸との両者の液の温度が高い程大となり、冷たいとき程微細になる。

濃度……tungstate を酸で処理するときの各々の液の濃度が大きであると生成した酸化物の粒子が大きくなるから、細かい粒子を作るには液の濃度を薄くする必要がある。

反応速度……tungstate と酸を混じるにあたってこのときの反応速度を遅くするとき、

即ち両者を加える時間を長くすること、換言すれば、両者をゆっくり加えれば酸化物の粒子は細くなる。

加熱温度……次に tungstic acid を乾燥させて tungsten trioxide を製する場合、約 100°C 位からはじめて 1,000°C までの間に 50g の tungsten trioxide の容積を測定してみた。この一定の容積をよんで粒子の大きさを判定し煅焼するときの温度との関係を知ることができる。

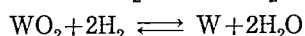
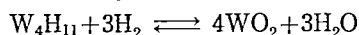
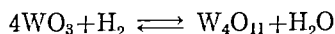
WO ₃ 50g の容積	煅焼温度
19 ml	100°C
18.5 "	200°
17 "	400°
16 "	600°
9 "	700°
7 "	800°
6.5 "	900°
6 "	1000°

Reduction of tungsten trioxide.

Powder tungsten は tungsten trioxide の還元で得られる。

これを還元する還元剤としては、炭素、一酸化炭素、水素、水性ガス等が考えられる。しかし還元生成物である tungsten powder の純度をよくするために通常水素が用いられる。

Tungsten trioxide の水素による還元についてはその還元過程で種々の反応が行なわれ、一定量の tungsten trioxide に水素を送っていくとある温度で還元平衡を生じ、送った水素ガスの分圧と、水蒸気分圧とにより、次の様な種々な平衡が成り立つ。



上式において、ある温度 T で水素と水蒸気との分圧を測り、それらを各々 P_{H_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ とすると、 $K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ が成り立つ。

上の平衡式からもわかるように、反応式の右辺で生成した水蒸気を反応系外に除去することを絶えず続けていくとき、また左辺の水素を絶えず送り続けていけば反応は右に進み、その結果酸化物を metallic tungsten に還元することができる。

次に tungsten powder particle の大きさは、この還元の過程においてどんな条件で変化するものであるかを調べてみると、次の諸条件によって決定するものと考えられる。

- (a) 最初の tungsten trioxid の状態
- (b) 還元温度。
- (c) 還元時間。
- (d) 生成した水蒸気の濃度。

tungsten powder particle の大きさは直接には (a) の最初の WO₃ の状態によるものであることは勿論で、WO₃ が粗い粒子のものはどんな状態で還元しても細かな粒子のもの

にはならないことは言うまでもない。しかしこれと反対に、最初 WO_3 を細かいものを使用すると還元の仕事によっては細かいものも、粗い粒子のものも両方得られるものである。

例えば、 WO_3 が細かいものを用いても、湿った水素を用いて高温で（例えば 1100°C ~ 1200°C 位）還元を行なうと粗い粒子の tungsten powder が得られる。したがって細かい粒子の powder を作るようとする場合には、 800°C 以上の温度で還元してはならない。還元温度が高いと粗い粒子になるが、この他にその温度を一定の割合で上昇させずに、ある温度から急に高い温度に上昇しても粒子が粗くなる。このことが実験の結果わかった。したがって、粒子を細かくするには温度を徐々に上昇するように注意しなければならない。

また実験の結果、還元に要する時間は水素の流れの中に 10g の WO_3 を一時間置くことが最もよい結果が得られることがわかった。水素の流れは 600 l/h で 1 kg の粉末を作るのに 4000 l の水素が使用される計算になる。

Tungsten powder の粒子はただ細かいばかりがよいのではなく、製品を細線とするためにはその粒子の大きさは $1\mu\sim 3\mu$ 程度のものが混合している状態のものがよい。実際に還元を行なう場合には二段階に行なうのがよく、第一段階においては褐色の酸化物 WO_2 が生じる程度まで行なう。そして、これを最初の WO_3 と等量に混じて前よりはやや高い温度で還元を行なうのが最も効果的であることがわかった。

Reduction に際して impurities の添加

Tungsten trioxide の還元の際して WO_3 には出来るだけ不純物をなくしておく必要がある。特に少量の Fe 分を含有すると前述したように細線が脆くなる。しかし、 WO を還元するときには、impurities を完全に除去してしまうよりはある程度の impurities を外から特に加えることが還元生成物により結果が得られる。

ここに加える impurities には例えば、 WO_3 1 kg の量に対して、 $SO_2\cdots 0.4\%$ 、 $KCl\cdots 0.3\%$ 、 $Al_2O_3\cdots 0.02\sim 0.03\%$ 、 $HCl\cdots 1.195\%$ のような混合物を加える。

著者等はこの impurities について $AlCl_3$ を用いてよい結果を得ている。

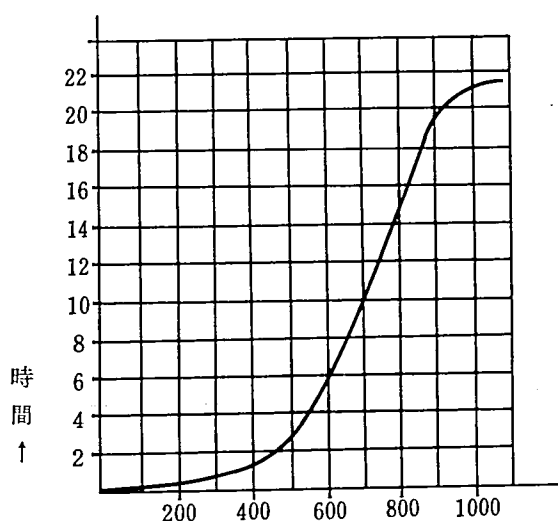
Reduction に要する時間と、温度との関係、並びに還元過程における種々の酸化物と、その色の変化。

Tungsten powder の加工に最も適当な粒子の大きさは前述の $1\mu\sim 3\mu$ までのもので、この範囲のものは乾燥した水素で 800°C 以下で行なうことによって得られる。 $800^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ またはそれ以上になると粒子が粗くなる。

Tungsten 粒子の大きさは還元温度で異なるものであると同時にまた、この温度によって還元過程の還元生成物の酸化物の混合する量が異なってくるものであり、かつこの酸化物はその組成によって色を異にするものであるから、色によって還元の度合を知ることが出来る。

例えば、 700°C 以上になって tungsten powder に還元されたものは灰色乃至灰黒色から金属性灰色を呈するが、 650°C 前後では、 W と WO_2 との混合物で褐色が加わってくる。 600°C では、ほとんど WO_2 であるからチョコレート色が混合した褐色を呈し、 570°C では WO_2 に W_4O_{11} が加わって褐色となり、 550°C では W_4O_{11} で董色を呈する。 $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ では最初の WO_3 が W_4O_{11} と混じり灰青色から青色を呈している。

Tungsten trioxide の還元は 500°C 附近から最もさかんにおこり、 800°C 附近で完了するもので、この間の関係を曲線で表わすと次のようになる。しかし還元時間が長ければ



温度は幾分降下する。

前述のように水素中に水蒸気の濃度が大になると、即ち水分の量が多くなると粒子が粗くなるのである。

次に還元過程の操作において特に注意しなければならないことがある。水素還元の際してもし水素を送りこむ還元用の水素の気流中に渦流を生じると、その部分に水蒸気を含む割合が大となる結果粒子の粗いものが部分的に生成することがある。

Tungsten powder particle の大きさの決定。

Powder particle の絶対的な大きさ

の値を正確に知り、これを集めて加工することは実際には必ずしもよい結果が得られない。要は particle の接近した大小のものを適当に混合したものを得ることが必要である。

上述の様にして還元によって得た powder particle はその大きさは $0.5\mu\sim 6\mu$ 程度の混合物で、加工製品をつくる場合にはこれらの混合物から適当な範囲のものを選べばよい。

さて、その particle の大きさを決定するには種々の方法が工夫されている。例えば、前述した様な一定量の容積を求める方法や、powder を他物質と反応させてその反応速度を調べその反応速度は tungsten の表面積に比例するものであることから、粒子の平均直径を測定することも出来る。また、powder particle を適当な液体中を落下させてその落下速度を測定して、Stoke の法則で powder particle の半径を測定すること。また tungsten powder の colloidal state のものを過酸化水素で分解し、その割合を測定することにより分解の割合は時間とさらされた powder の表面積に比例することからその粒子の大きさを決定する方法などがあるが、著者等は多く次の様な方法をとって powder particle の大きさを測定した。

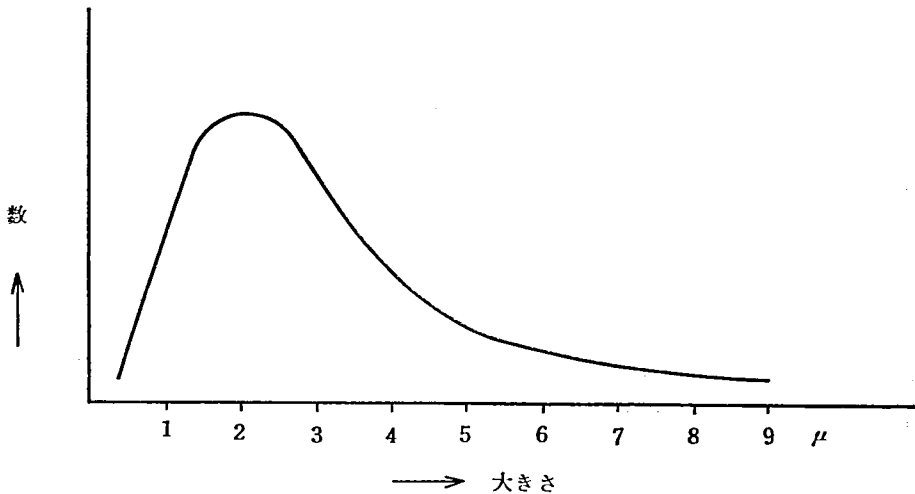
顕微鏡下の plate にテレピン油を一滴とり、これに 0.01 mg 以下の tungsten powder を落としこれを細い硝子棒でよく攪拌して乾燥する。これに cedar oil を加えて検鏡する。

なお次の様にして particle の量を少なくして観察することも出来る。

例えば、 0.5 ml のテレピン油をとりこれに 0.01 mg の powder を加えて攪拌する。一様に拡散した後、この $\frac{1}{50}$ をとりこれを plate の上で乾燥する。これを上と同様にして観察すればよい。

また、Cu の powder と tungsten powder とをとり、これを球状器で圧縮して後高温に保ち Cu の melting point 以上に達せしめ、これをとり薄片にして顕微鏡下に見ると tungsten powder の粒子が見られる。

このようにして顕微鏡下で見れば種々の形態の粒子が見られる。particle の大きい程一定面積中の数が少なく、小さい particle 程、その数が多く見られる。この中の粒子の数を縦軸にとり、横軸に particle の大きさ (μ) をとって curve を作ってみると、



のような curve が得られる。この curve において、山の部分から急に谷部に下る curve 程粒子の大きさがそろっていることになる。tungsten の加工品の種類によっては、上図よりもっとゆるやかな curve のもの、もっと鋭い山をもつ powder particle のものなど任意に選ばばよい。

Summary

上述の様に tungsten powder particle の大きさは tungsten の細線の製造並びに、細線を用いて種々の製品を造るにあたり重要である。tungsten を powder から線にするために swaging という過程を必要とする。これは、powder を圧縮して bar を作り、これを熱して機械的にたたいて次第に細くする方法である。

この swaging において最も加工し易い powder を作るために powder 粒子の研究が必要である。即ち、ore の粒子から tungstate, tungstic acid, tungsten trioxide, powder tungsten, の各々の製造過程における粒子の生成に際して、液の濃度、反応時間、還元温度と還元状態等から出来るだけ純な powder を作らなければならない。しかし、この過程において tungsten 製品の加工上良質のものを作るためには、tungsten trioxide の還元にあたって、impurity を添加することが極めてよい結果が得られる。そしてその添加方法と、その種類の研究は特に重要なことであるが、この詳細な説明は今回は省略することにした。