研 究

パラタングステン酸アンモニウムの熱分解におけるアンモニウムタングステン
ブロンズの生成条件山本 良治, 山田 正二
本川 惺, 志垣 憲良

東京タングステン(株)粉末製品事業部, 〒931 富山市岩瀬古志町2.

Formation Conditions of Hexagonal Ammonium Tungsten Bronze
during Thermal Decomposition of Ammonium ParatungstateYoshiharu Yamamoto, Shoji Yamada
Satoru Honkawa and Noriyoshi Shigaki

Refinery & Hardmetal Division, Tokyo Tungsten Co., Ltd., 2 Iwasekoshimachi, Toyama 931.

Received February 4, 1993

To define the optimum formation condition of ammonium tungsten bronze (ATB) which is very important intermediate for production of ultrafine tungsten, thermal decomposition of monoclinic and orthorhombic ammonium paratungstate (APT) was studied by thermogravimetry and differential thermal analysis in various atmospheres. The intermediate has been investigated by X-ray diffraction analysis and nitrogen measurement.

ATB was formed in hydrogen, in a mixture of nitrogen and ammonia, in nitrogen, in argon, in air and in oxygen atmosphere respectively. The amount of ATB formed during thermal decomposition of APT depended on the degree of proceeding of thermal decomposition near by 630 K. In case of much sample amount, reaction rate was reduced due to the endothermic reaction related to thermal decomposition of ammonia and water in crystallization.

A small amount of ammonia was necessary for a stable formation of ATB, and the nitrogen content was above 0.8 % in single-phase ATB.

I 結 言

酸化タングステンを水素で還元してタングステン粉末を得る際の粒度は還元工程における温度、水素の露点および流量、原料の充填量などの製造条件に依存するとされ、原料である酸化タングステンの粒度は注目されていない。著者らは前報^{1, 2)}で、種々の条件下でパラタングステン酸アンモニウム (APT) を熱分解して酸化タングステンの生成過程と粒度の関係を調べ、六方晶アンモニウムタングステンブロンズ (AT

B) を生成する過程を経て熱分解すると酸化タングステン超微粒子が生成することを明らかにした。

ATB に関する研究は、窒素中の熱分解においては生成しないとする報告³⁾や、水素やアンモニアなどの還元性雰囲気中で生成し、その生成条件がWへの還元過程に影響する重要な中間生成物であるとする報告^{4, 5, 6, 7, 8, 9)}がある。しかし、ATBの生成を支配する因子やその因子の還元機構への影響は明らかにされていない。

本報では、超微粒酸化タングステンおよび超微粒タングステンを製造する基礎データを得るために種々の雰囲気中における示差熱分析および熱分解生成物のX線回折によりAPTの熱分解におけるATBの生成条件を調べた。

II 実験方法

$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 水溶液を加熱濃縮して得た単斜晶APT ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 水溶液を室温でゆっくりと蒸発させ結晶化して作製した斜方晶APT ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)の示差熱分析およびATBの熱分解実験を行った。試料中の不純物をTable 1に示す。

APTの示差熱分析は示差熱天秤を使用し、APTをアルミナ製の試料容器に50-1000mgを充填し、0.17 K/sの昇温速度、453-923 Kの温度範囲、窒素、酸素、アルゴン、アンモニアと窒素(いずれも純度99.999%, 露点203 K以下)の混合(1:1)ガスおよび空気中で行った。

ATBの熱分解はAPTをアルミナ製の試料容器に6000mg充填し、上記の種々の雰囲気中で、0.25 K/sの昇温速度で703 Kおよび743 Kまで加熱し、それぞれの温度で5.4 ks保持してATBの分解を調べた。

得られた熱分解生成物について、窒素量の定量分析(LECO製)、X線回折(Cu K α)によるの同定を行いATBの生成および熱分解過程を調べた。

Table 1 Impurity contents of raw material.

		Monoclinic APT	Orthorhombic APT
Al, Sn	(ppm)	< 2	< 2
Na	(ppm)	5	6
Ca, Cr, Cu, Fe, (ppm)		< 1	< 1
Mg, Mn, Ni	(ppm)	< 1	< 1
Mo	(ppm)	< 1	9
Si	(ppm)	< 5	< 5

III 実験結果および考察

III-1 単斜晶APTの示差熱分析

Fig.1に単斜晶APTの空気中での示差熱曲線、重量減少曲線および種々の温度で示差熱分析を中断して得た熱分解生成物を示す。Fig.2に種々の温度での生成物のX線回折図形および生成相の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内標準としたX線回折による定量分析結果を示す。

Fig.1 DTA and mass loss curves for monoclinic APT, and phases of the intermediates heated to various temperatures. (sample mass : 300mg, heating rate : 0.17K/s, heated in air)

Fig.2 X-ray diffraction patterns and quantitative analysis (*, internal standard method using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) by X-ray diffraction for decomposition intermediates of monoclinic APT heated to various temperatures. (sample mass : 300mg, heating rate : 0.17K/s, heated in air)

APTは結晶水、アンモニアの順に解離する¹⁾。

結晶水は460 Kおよび550 K近傍で2段階の小さな吸熱を伴って解離し、この間、単斜晶APTのままである。560 K以上になると大きな吸熱を伴ったアンモ

ニアの解離が急速に進行し、生成物は単斜晶APTから無定形APTへと変化する。

吸熱反応が終息に向かう630K近傍からATBの生成が始まり、663Kにおける生成相はATBが27%で残部が無定形APTと考えられる。685Kで急激に発熱して単斜晶 WO_3 を生成する。703Kにおける生成相はATBが52%に増加し、無定形APTもまだ21%ほど残っているにもかかわらず単斜晶 WO_3 が27%生成しており、無定形APTから単斜晶 WO_3 が生成していると考えられる。760Kから再び緩やかな発熱を伴ってATBは分解し単斜晶 WO_3 となり、823Kにおいて生成物は単斜晶 WO_3 の単相となる。

すなわち、単斜晶APTは次の経路で熱分解する。
 単斜晶APT → 無定形APT → ATB → 単斜晶 WO_3

III-2 A T Bの生成に及ぼす単斜晶APTの充填量および熱分解雰囲気の影響

Fig.3に50mg、300mgおよび1000mgとAPT充填量を変えた時の示差熱曲線を示し、Table 2に723Kまで種々の雰囲気中で加熱した生成物を示す。APT充填量の増加とともに吸熱のピークが高温側にシフトしてアンモニアの解離が遅れていることを示している。

50mg および300mgのAPT充填量の場合、単斜晶 WO_3 の生成で発熱し、生成物はATBと単斜晶 WO_3 の混合物であるのに対して、1000mgの場合は723Kにおいて発熱も吸熱もなくATBを生成する。

APT充填量がATB生成に影響するのは次の理由

Fig.3 Change in DTA curves with sample mass.
 (heated in air, heating rate : 0.17K/s)

Fig.4 Change in DTA curves with thermal decomposition atmosphere.
 (sample mass : 50mg, heating rate : 0.17K/s)

によると考えられる。APTの充填量が多いほどアンモニアの解離による吸熱で試料の温度が下げられ、解離反応が遅れる。アンモニアの解離に伴う吸熱が終息してATBが生成する温度域に達したとき、ATBの生成に要求される十分なアンモニアが残存する時にATBが安定に生成する。

Fig.4に50mgのAPT充填量の種々雰囲気中での示差熱曲線を示す。空気中と窒素中では同様の示差熱曲線を示した。

アンモニアと窒素の混合雰囲気中では、673KでATBを生成し、823K近傍まで単相のまま存在する。

この間の重量減少は8.1%で停滞した。この現象はAPT中のアンモニアと雰囲気中のアンモニアとの間に平衡関係が成立したためと考えられる。

水素中では他の雰囲気と比較してアンモニアの解離が速く進行し、残存するアンモニア量が少ないため、緩慢な発熱を伴って単斜晶 WO_3 も生成してATBとの混合物になっている。

III-3 斜方晶APTの示差熱分析

Fig.5に結晶水の多い斜方晶APTの空気中での示差熱曲線、重量減少曲線、および種々の温度で示差熱分析を中断して得た生成物を示す。

438Kおよび537Kに結晶水の解離に対応する吸熱のピークが現れ、493Kから生成物の非晶質化が始まる。

Fig.5 DTA and mass loss curves for orthorhombic APT, and phases of the intermediates heated to various temperatures. (sample mass : 300mg, heating rate : 0.17K/s, heated in air)

単斜晶APTに比較して430Kおよび540K近傍の結晶水の解離の吸熱が大きいのは結晶水が多いためと考えられる。636Kでアンモニアの解離が生じ、ATBは640K近傍から発熱を伴って生成した。700Kにおける生成物はATB単相である。

単斜晶APTの場合は715Kで単斜晶 WO_3 とATBの混合物であるのに対し、斜方晶APTでATB単相であるのは結晶水の解離による吸熱が大きいアンモニアの分解が遅れ、ATBが単相となるための十分なアンモニアが残存するためと考えられる。

ATBは単斜晶APTの場合と同様に760Kから発熱して単斜晶 WO_3 へと変化する。

III-4 ATBの生成に必要なアンモニア量

ATBの生成に必要とされるアンモニア量を明らか

にするために、単斜晶APTの充填量および雰囲気を変えた示差熱分析における生成物の重量減少、窒素量および生成相を調べた。

Table 2 に50-1000mgのAPT充填量で、0.17K/sの加熱速度で723Kまで加熱した生成物のX線回折強度比、窒素量(実測値および重量減少からの計算値)および重量減少を示す。

アンモニアと窒素の混合ガス中ではAPT充填量に依存せずATBだけで、窒素量はAPT充填量1000mgの場合1.63%で $(NH_4)_{0.28}WO_3$ に相当する。

酸素、空気、窒素、アルゴンおよび水素雰囲気中では、50mgおよび300mgのAPT充填量において生成物はATBと単斜晶 WO_3 の混合物となり、ATBの生成量は還元性雰囲気、不活性雰囲気、酸性雰囲気順に多かった。充填量1000mgでは水素を除いてATB単相を生成した。水素中では速い熱分解の進行のためにATB生成のためのアンモニアが残存しなかったことが重量減少量から明らかである。

窒素の含有量と生成物の間には強い相関がある。

窒素量0.83% ($(NH_4)_{0.13}WO_3$ に相当) 以上ではATB単相、0.8%以下ではATBと単斜晶 WO_3 の混合物で存在する。実測値と重量減少からの算出した窒素量を比較すると0.8%以上で両者は良く一致する。

少ない含有量では実測値の方が高くなるのは熱分解が完了した単斜晶 WO_3 で吸着と思われる窒素が0.2%ほど残るためと考えられる。

III-5 ATBの分解に及ぼす雰囲気の影響

ATBが単斜晶 WO_3 に分解する過程を明らかにするために、熱天秤で6000mgの単斜晶APTを種々の雰囲気中で、0.25K/sの加熱速度で743Kまで昇温しATBを生成させた後、それぞれの温度で5.4ks保持

Table 2 Nitrogen contents and phases of decomposition products of monoclinic APT decomposed by DTA. (heating rate : 0.17K/s, heated to 723K)

sample mass →	X-ray intensity (a.u.), (ATB/ WO_3) * ¹			N content (%)			N content (%) * ²			Mass loss (%)		
	50mg	300mg	1000mg	50mg	300mg	1000mg	50mg	300mg	1000mg	50mg	300mg	1000mg
O ₂	36/100	100/82	100/0	0.48	0.65	0.91	0.07	0.38	0.84	10.8	10.4	9.7
Air	44/100	100/82	100/0	0.44	0.69	0.83	0.07	0.38	0.78	10.8	10.4	9.7
N ₂	71/100	100/97	100/0	0.49	0.60	0.99	0.13	0.38	0.91	10.7	10.4	9.6
Ar	69/100	98/100	100/0	0.46	0.68	0.90	0.07	0.42	0.78	10.8	10.3	9.8
NH ₃ and N ₂ * ³	100/0	100/0	100/0	1.46	1.56	1.63	1.90	1.78	1.78	7.9	8.1	8.1
H ₂	100/91	100/75	100/61	0.44	0.52	0.74	0.30	0.38	0.52	10.5	10.4	10.1

*¹ hexagonal ATB / monoclinic WO_3 , *² calculated value from mass loss (%) at 723K, *³ 1:1

Table 3 Nitrogen contents and phases of decomposition products of monoclinic APT that was kepted at 703K and 743K for 5.4 ks after ATB formed in various atmosphere.

(heating rate : 0.25K/s, sample mass : 6000mg)

	703K		743K	
	N content (%)	X-ray intensity *	N content (%)	X-ray intensity *
O ₂	0.20	0/100	0.18	0/100
Air	0.22	0/100	0.18	0/100
N ₂	0.62	100/ 0	0.28	45/100
Ar	0.50	100/ 0	0.18	0/100
H ₂	0.79	100/ 0	0.59	90/100☆

* ATB / WO₃ (a.u.), ☆ tetragonal WO_{2.90}

した生成物を調べた。

Table 3 に生成物の窒素量およびX線回折強度を示す。703Kにおける酸化雰囲気中で、ATBはアンモニアの解離でゆっくりと重量減少しながら分解して単斜晶WO₃に変化する。

不活性雰囲気中および還元雰囲気ではATB単相で存在し、窒素量は還元雰囲気の酸素中が最も多い。

743Kにおいては、不活性雰囲気中でもATBが分解して単斜晶WO₃に変化する。

酸素中ではATBが還元されて正方晶WO_{2.90}に変化し、これに対応する反応熱は観察されなかった。

V 結 論

単斜晶および斜方晶APTの熱分解過程において生成する酸化タングステンの粒度を支配する六方晶ATBの生成機構を種々のAPT充填量および雰囲気のもとで示差熱分析を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) ATBの生成量はATBの生成が活発に起こる630K近傍におけるアンモニアの残量に支配され、APT充填量と雰囲気に影響される。ATB単相の生成に必要な窒素量は0.8%以上である。
- (2) 単斜晶APTの結晶水とアンモニアの解離はともに吸熱反応であり、アンモニアの解離の吸熱量が大きく600Kで極大となる。APT充填量の多い

場合、解離反応による吸熱量が大きく700K近傍においてアンモニアの解離が遅れてATBの生成に必要な十分のアンモニアが残存し、生成物はATB単相となる。ATBは熱的な変化なしに無定形APTから生成する。

- (3) ATBは還元性雰囲気、不活性雰囲気、酸化性雰囲気の順に生成されやすく、逆の順序で分解されやすい。ATBは不活性雰囲気および酸化性雰囲気の760K近傍で発熱を伴ってWO₃に分解する。
- (4) 単斜晶APTにおいて、APT充填量の少ない場合はアンモニアの解離による吸熱量が小さく、解離反応の進行が速く700K近傍で発熱を伴って無定形APTから単斜晶WO₃を生成する。
- (5) 斜方晶APTにおいて、結晶水とアンモニアの解離は吸熱反応であり、結晶水の解離の吸熱量が大きいためアンモニアの解離が遅れて、ATBは単斜晶APTより生成しやすい。
- (6) アンモニアと窒素の混合ガス中ではAPT中のアンモニアと雰囲気のアンモニアが平衡状態となつて、ATBの生成はアンモニアの解離速度に影響されない。

文 献

- 1) 山本良治, 郷谷清, 志垣憲良: 粉体および粉末冶金, 投稿中。
- 2) 山本良治, 松本明英, 本川惺, 志垣憲良: 粉体および粉末冶金, 投稿中。
- 3) G.J.French and F.R.Sale: J.Mat.Sci., 16 (1981) 3427.
- 4) P.G.Dickens, A.C.Halliwell, D.J.Murphy and M.S. Wittingham: Trans.Farad.Soc., 67 (1971) 794.
- 5) L.Bartha, G.Gyarmati, B.Kiss, T.Nemeth, A.Aalamon & T.Szalay: Acta.Chim.Sic.Hung., 101 (1979) 127.
- 6) L.Bartha, A.Kiss, J.Neugebauer and T.Nemeth: High Temp.High Press., 14 (1982) 1.
- 7) Zou Zhiqiang, Wu Enxi, Tan Aichun & Qian Chungliang: 11th Plansee Seminar '85, Vol.1, RM42. Reutte, Austria, (1985) 337
- 8) J.W.van Put, T.W.Zegers and H.Liu: J.Refractory Metals and Hard Materials, 10 (19991) 123.