パラタングステン酸アンモニウムの熱分解における 超微粒タングステン酸化物の生成機構

山本 良治, 松本 明英
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 Mechanism of Ultrafine Tungsten Oxide Particle during Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate

Yoshiharu Yamamoto, Akihide Matsumoto
Satoru Honkawa and Noriyoshi Shigaki

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

Received January 26, 1993

The determining factor of tungsten oxide particle size during thermal decomposition of monoclinic ammonium paratungstate (APT) has been studied. APT was decomposed by thermobalance in nitrogen, oxygen, air and mixture of ammonia and nitrogen atmosphere. Formation mechanism of ultrafine tungsten oxide particle was investigated using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and specific surface area measurement.

The relationship of particle size between hexagonal ammonium tungsten bronze (ATB) and tungsten oxide was discussed. Formation of ATB was controlled by parameters such as heating rate, sample mass and kind of atmosphere. Particle size of tungsten oxide was affected with amount of ATB formed in the intermediate, that is, particle size was very fine when ATB was formed in large quantities. Ultrafine individual particle of tungsten oxide was formed by a decomposing reaction from ATB to WO_3 or $WO_{2.9}$, and grain growth of its particle took place at temperatures above 873 K.

I 結 言

超硬合金の原料として使用されるタングステン粉末はパラタングステン酸アンモニウム (APT) を熱分解し、得られた酸化タングステンを水素雰囲気中で還元して製造されている。近年、精密加工技術の進歩により超微粒の超硬合金の要求が増大している。酸化タングステンの水素還元過程においてタングステン粉末の粒度を支配する因子の研究は多数報告されているが¹⁾, 酸化タングステン生成過程における粒度を支配

する因子に関する研究は見当たらない。

酸化タングステン粒子の生成機構を明らかにすることは超微粒のW, WC粉末を製造する上できわめて重要であると考ええる。

著者らは前報²⁾において結晶系の異なるAPTの窒素中での熱分解を調べ熱分解過程と酸化タングステン微粒子の生成過程の関連を明らかにした。本報では超微粒酸化タングステン粒子の生成に及ぼす熱分解雰囲気、加熱速度および充填量の影響を調べた。

II 実験方法

超硬合金の原料として用いられている単斜晶APT ($5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 以下APTと略記)の熱分解を行った。使用したAPTの密度および不純物をTable 1に示す。

熱分解実験は示差熱天秤を使用し、 $1-6 \times 10^{-3} \text{ kg}$ (3-16mmの粉末層厚)のAPTをアルミナ製の試料容器に充填し、 $0.017-0.25 \text{ K/s}$ の昇温速度、 $573-923 \text{ K}$ の温度範囲、窒素、酸素、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熱分解した。

得られた熱分解生成物について、カンタソープ比表面積測定器による比表面積測定、X線回折($\text{Cu K}\alpha$)による生成物の同定、走査型電子顕微鏡による粒子形態の観察を行い、熱分解反応における酸化タングステン超微粒子の生成過程を調べた。また、超微粒子生成につづく粒成長についても調べた。

III 実験結果および考察

III-1 APTの加熱速度と熱分解生成物

安³⁾はAPTを空気中および真空中で分解した研究において、生成する酸化タングステンの粒子形態が分解する雰囲気と異なることを報告している。しかし、酸化タングステン粒子の生成過程と、その粒度を支配する因子は明らかにされていない。

Fig.1にAPTを 0.017 K/s および 0.17 K/s の加熱速度、 573 K から 773 K までの種々の温度まで空気中で加熱して得た分解生成物のX線回折図形を示す。 0.017 K/s の加熱速度の場合、生成物は 573 K まで無定形^{*1)}であり、 623 K では六方晶アンモニウムタングステンブロンズ(以下ATBと略記)^{*2)}を生成した。 673 K および 723 K でATBと単斜晶 WO_3 (以下 WO_3 と略記)の混合物となり、 773 K 以上で WO_3 となった。

0.17 K/s の加熱速度の場合、生成物は 573 K でAPTであり、 623 K ではAPTが消失してATBを生成した。 673 K および

Table 1 Density and impurity contents of APT

	Monoclinic APT
Apparent density	2.04 Mg/m ³
F.S.S.S.	45 μm
As, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Mo	< 1 ppm
Al, Sn	< 2 ppm
Si	< 5 ppm

723 K でATB単相となり、 773 K 以上で全て WO_3 となった。加熱速度による熱分解生成物の著しい相違は、加熱速度が遅い場合、 673 K 近傍からATBと WO_3 の共存温度域を経て WO_3 単相になるのに対して、加熱速度が速い場合、ATB単相温度域を経て 773 K 近傍で WO_3 単相になることである。また、加熱速度が速い場合に 573 K でAPTが残存するのは、加熱速度が速いために熱分解が遅れるためであると考えられる。この熱分解の遅れはFig.5に示す重量減少曲線にも観察され、アンモニアと結晶水の解離に伴う吸熱反応⁶⁾および加熱速度が速い場合、試料が均一に加熱されないためと考えられる。窒素中における熱分解では、 773 K でもATBと WO_3 が共存した²⁾。

これは空気中に比べ窒素中ではATB中のアンモニアが分解されにくいためであると考えられる。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the decomposition intermediate of APT heated to various temperatures. (heated in air, sample mass : $4 \times 10^{-3} \text{ Kg}$)

(A) heating rate : 0.017 K/s (B) heating rate : 0.17 K/s

Fig.2 Effects of heating rate on specific surface area of WO_3 . (heated to 923 K in air and N_2 , sample mass : 4×10^{-3} Kg)

Ⅲ-2 酸化タングステンの粒度に及ぼす加熱速度の影響

A P Tを $0.017-0.25 \text{ K/s}$ の加熱速度の空気中および窒素中で923 Kまで加熱して得た WO_3 の比表面積の変化をFig.2 に示す。 0.017 K/s の加熱速度において雰囲気の違いによる比表面積の差は生じていない。 加熱速度が速くなるに従って、窒素中および空気中ともに比表面積が大きくなり WO_3 が微細化することを示している。 空气中に比べ窒素中での熱分解の方が WO_3 の微細化が著しい現象は WO_3 の雰囲気による粒成長の差が起因していると考えられ、Ⅲ-4項で検討を加えた。

Fig.3 Effects of sample mass and atmospheric gas on specific surface area of WO_3 . (heated to 923 K, heating rate : 0.017 K/s)

- *1 無定形A P Tあるいは無定形アンモニウムタングステンブロンズで、A P Tの結晶水とアンモニアの約半分が分解した無定形の中間生成物である。
- *2 $(NH_4)_xWO_3$ で示され、 x は $0.25-0.33$ の範囲と報告^{4, 5)}されている。

Ⅲ-3 酸化タングステンの粒度に及ぼすA P T 充填量および雰囲気の影響

Fig.3 にA P Tの充填量と熱分解雰囲気を変えて923 Kまで加熱した時に生成する WO_3 の比表面積の変化を示す。いずれの雰囲気中においてもその変化は類似の挙動を示し、A P Tの充填量の増加とともに WO_3 が微細化している。

Fig.4 に空气中で673 Kまで加熱した時の生成物の比表面積および生成物中のA T Bと WO_3 のX線回折強度のA P T充填量に対する変化を示す。 充填量の増加による六方晶A T B量と比表面積の直線的な増加はA P T粒子のスポンジ化の進行を示し、一次粒子を微細化に導いていると考えられる。

Fig.5 に $1-6 \times 10^{-3} \text{ kg}$ のA P T充填量で空气中923 Kまで加熱した時の重量減少曲線を示す。 A P T充填

Photo.1 Scanning electron micrographs of WO_3 decomposed on various sample mass. (heated to 923 K in air, heating rate : 0.017 K/s)

(a) $1 \times 10^{-3} \text{ Kg}$ (b) $2 \times 10^{-3} \text{ Kg}$ (c) $6 \times 10^{-3} \text{ Kg}$

Fig.4 Effects of sample mass on specific surface area and crystalline phases of intermediate. (heated to 673K in air, heating rate : 0.017K/s)

Fig.5 Change in mass loss curves with sample mass. (heated in air, heating rate : 0.017K/s)

Fig.6 Change in specific surface area and crystalline phase of decomposition intermediate of APT heated to various temperatures in mixture of NH₃ and N₂.

量の増加とともに熱分解が遅れ、重量減少曲線は高温側にシフトしている。 6×10^{-3} kg の充填量において 600 K 付近での重量減少の停滞は APT 中のアンモニアが安定な ATB に変化するからであることが Fig.4 から明らかである。

Photo.1 に APT を 923 K まで加熱して分解した WO_3 の電子顕微鏡写真を示す。 APT 充填量の少ない場合の (a) は前報²⁾で報告した窒素中で熱分解したと同様のスポンジ化した粗い粒子であるのに対し、充填量の多い (c) は微細な WO_3 の凝集体となっている。(b) は (a) と (c) の中間の粒子形態である。

ATB は速い加熱速度および多い APT 充填量の場合に多く生成し、このような熱分解過程を経ると微細な WO_3 が得られることが明らかになった。

Fig.6 にアンモニアと窒素の混合ガス中で種々の温度で熱分解した生成物の比表面積変化と X 線回折による結晶相の同定結果を示す。 Photo.2 に 823 K と 923 K における生成物の電子顕微鏡写真を示す。 773 K 迄は窒素および空気中とはほぼ同様の熱分解挙動を示したが、823 K 以上で異なった挙動をした。すなわち、823 K の高温まで ATB は安定に存在し、粒子形態はスポンジ化した ATB 粒子上に微細な一次粒子が形成 (a) し始めた。823 K から還元反応が進行し、 WO_3

Photo.2 Scanning electron micrographs of tungsten oxide obtained in decomposition in NH_3 and N_2 mixture. (sample mass : 4×10^{-3} Kg, heating rate : 0.017K/s)

(a) heated to 823 K (b) heated to 923 K

を生成することなしにATBから正方晶 $WO_{2.90}$ へ変化した。この変化に対応して比表面積が増加し、非常に微細な $WO_{2.90}$ の一次粒子が形成(b)されていることを示している。

これらの粒子形態および粒度の変化はいずれの熱分解雰囲気においても結晶系の変化に伴って生じていると考えられる。すなわち、無定形から六方晶ATBあるいは単斜晶 WO_3 に変化する場合は粒子形態の変化がないのに対し、六方晶ATBから単斜晶 WO_3 あるいは正方晶 $WO_{2.90}$ に変化する際は一次粒子が形成される。

Fig.7 Influence of heat treatment on specific surface area of WO_3 .

Photo.3 Scanning electron micrographs of WO_3 heated to various temperature in air.

(a) raw tungsten oxide, (b) 873 K
(c) 1073 K (d) 1273 K

III-4 酸化タングステンの粒成長

加熱過程における一次粒子の粒成長を明らかにするために、微細な WO_3 を空気および窒素中で673Kから1273Kまでの種々の温度まで加熱し比表面積と形態の変化を調べた。Fig.7に比表面積の変化、Photo.3に粒子形態の変化を示す。粒成長は873Kより活発に起こり、窒素中よりも空気中での成長が大きかった。

Fig.2において窒素および空気中ともに速い加熱速度では中間生成物として六方晶ATB単相を生成する熱分解条件にもかかわらず、空気中で生成した WO_3 が粗くなるのは一次粒子が生成した後の粒成長の差に起因していると考えられる。

IV 結論

A P Tの熱分解による酸化タングステン微粒子の生成に及ぼす熱分解雰囲気、加熱速度およびA P T充填量の影響を調べ以下のことが明らかになった。

- (1) A P Tの熱分解において加熱速度が速い場合およびA P T充填量が多い場合、加熱温度の上昇に伴い六方晶ATBを経て単斜晶 WO_3 を生成する。
- (2) 加熱速度が遅い場合およびA P T充填量が少ない場合、無定形A P Tから単斜晶 WO_3 を生成し、六方晶ATBと単斜晶 WO_3 が共存する温度域がある
- (3) アンモニアと窒素の混合ガス中でのA P T熱分解は六方晶ATBを経て正方晶 $WO_{2.90}$ を生成する。
- (4) 生成する単斜晶 WO_3 および正方晶 $WO_{2.90}$ の粒度は熱分解過程で生成する六方晶ATBの生成量に依存する。加熱速度が速いほど、A P T充填量が多いほど六方晶ATBの生成量が多くなり微細な一次粒子となる。
- (5) 単斜晶 WO_3 の粒成長は873Kより活発になり、一次粒子の粗大化が生じる。

文 献

- 1)たとえば, R.Haubner, W.D.Schubert, H.Hellmer, E.Lassner, B.Lux: J.Refractory Metals and Hard Materials, 3 (1983) 156.
- 2)山本良治, 郷谷清, 志垣憲良: 粉体および粉末冶金, 投稿中.
- 3)安永弼: 粉体および粉末冶金, 8 (1961) 253.
- 4)P.G.Dickens, A.C.Halliwell, D.J.Murphy and M.S.Wittingham: Trans.Farad.Soc., 67 (1971) 794.
- 5)J.W.van Put, T.W.Zegers and H.Liu: J.Refractory Metals and Hard Materials, 10 (1991) 123.
- 6)山本良治, 山田正二, 本川惺, 志垣憲良: 粉体および粉末冶金, 投稿中.