

Barbara WAŻYŃSKA, Maria Barbara ŚWIERCZYŃSKA,
Teresa JASIEWICZ

INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
ul. Narbutta 85, 02 524 Warszawa

Badania zmian morfologicznych produktów rozkładu parawolframianu amonowego

1. WPROWADZENIE

Otrzymywanie drutów wolframowych wysokiej jakości, stosowanych w technice elektronicznej, jest skomplikowanym, wieloetapowym procesem technologicznym. Właściwości produkowanych drutów są zależne od wielu czynników technologicznych, różnych dla każdego etapu.

Wielu autorów [1-6] zajmujących się badaniami właściwości wyrobów z wolframu uważa, że najbardziej istotnymi etapami produkcji są etapy wstępne:

- 1/ otrzymywanie tlenków wolframu na drodze termicznego rozkładu parawolframianu amonowego /PWA/,
- 2/ redukcja tlenków wolframu.

W niniejszej pracy zajęto się etapem otrzymywania tlenków wolframu w wyniku termicznego rozkładu PWA.

Istnieją trzy rodzaje hydratów parawolframianów amonowych o następujących wzorach [7]:

jedenastowodny PWA - $5/\text{NH}_4/2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

siedmiowodny PWA - $5/\text{NH}_4/2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

pięciowodny PWA - $5/\text{NH}_4/2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Jednak w technologii otrzymywania wolframu wykorzystywane są jedynie dwa z nich - pięciowodny, krystalizujący w układzie jednoskośnym w postaci płytek, tzw. płytkowy i jedenastowodny, krystalizujący w układzie rombowym w postaci cienkich igieł, tzw. igłowy PWA.

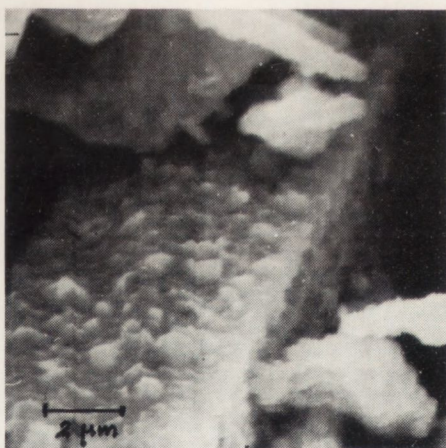
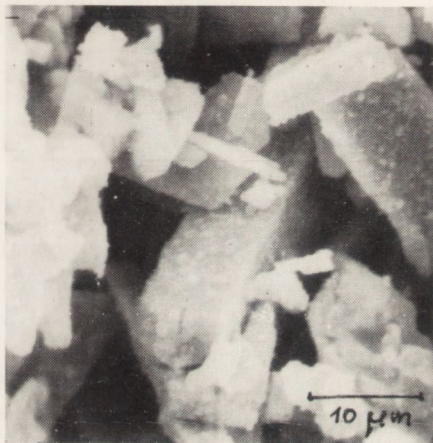
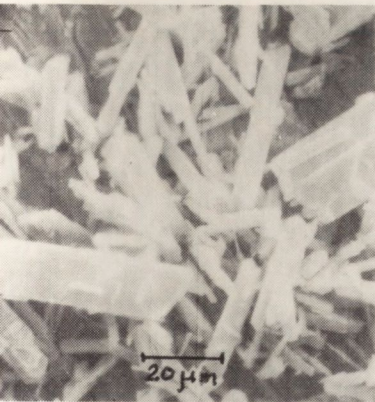
Parawolframiany amonowe są związkami trwałymi w temperaturze pokojowej. Natomiast w temperaturze podwyższonej rozkładają się z wydzielaniem wody i amoniaku.

Autorzy [8-14] są zgodni, że wydzielanie wody rozpoczyna się już powyżej temperatury pokojowej, a wydzielanie amoniaku powyżej 100°C. W wielu pracach [5, 8-14] podaje się, że proces rozkładu przebiega wieloetapowo. Wyszczególnia się jednak różną ilość etapów, ich temperaturowy zakres oraz różny skład produktów przejściowych. Ostatecznym produktem rozkładu w atmosferze powietrza jest trójtlenek wolframu. Z warunków prowadzenia procesu rozkładu wynika odpowiednia granulacja, aktywność i morfologia cząstek WO₃. Właściwości te mają istotny wpływ na dalsze etapy produkcji wolframu, zwłaszcza etap preparowania trójtlenku, a dalej jego redukcję w wodorze [3].

Zmiany morfologii proszków PWA w procesie ich termicznego rozkładu do WO₃ badali Basu, Sale [2]. Z ich pracy wynika, że struktura cząstek trójtlenku wolframu jest zależna od struktury wyjściowego proszku PWA. Zatem inną formę morfologiczną tlenków uzyskuje się w przypadku rozkładu PWA pięciowodnego a inną dla jedenastowodnego. Autorzy zaobserwowali, że podczas prażenia /w atmosferze powietrza w zakresie temperatur od 500 do 900°C/ pięciowodnego płytkowego PWA, w odróżnieniu od igłowego, w ziarnach proszku pojawiły się liczne pęknięcia. Tworzenie się pęknięć autorzy tłumaczą występowaniem naprężeń w czasie przemiany struktury krystalicznej z układu jednoskośnego /płytkowy PWA/ w ortorombowy, charakterystyczny dla trójtlenku wolframu. W czasie przemiany ortorombowego, jedenastowodnego parawolframianu w ortorombowy WO₃ naprężenia są łagodzone wewnątrz ziarn i nie powodują pęknięcia. Z pracy tej wynika, że morfologia otrzymanych cząstek WO₃ zależy od charakteru wyjściowego PWA i od temperatury rozkładu. Basu, Sale [2] nie podają informacji na temat stanu powierzchni cząstek, która jak się wydaje ma duży wpływ na reaktywność materiału. Dokładne zbadanie wpływu temperatury na właściwości WO₃ uwzględniające pełną charakterystykę proszków dla różnych partii wyjściowego PWA jest konieczne z technologicznego punktu widzenia.

2. METODYKA BADAŃ

W niniejszej pracy przeprowadzono badania termicznego rozkładu jednej partii jedenastowodnego i dwóch partii pięciowodnego PWA. Próbkę parawolframianu pięciowodnego różniły się zawartością zanieczyszczeń, morfologią ziaren oraz stopniem ich rozdrobnienia /tabela 1/. Dla wszystkich typów PWA zbadano przebieg rozkładu metodą termicznej analizy różnicowej [5]. Na tej podstawie można stwierdzić,



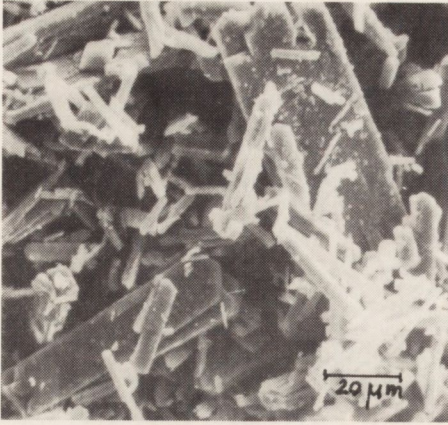
Fot. 1 Zmiany morfologii proszku PWA-i-1 w funkcji temperatury rozkładu

a₁, a₂ – morfologia proszku wyjściowego (pow. 1000, 3000×)

b₁, b₂, b₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 500 C (pow. 1000, 3000, 10000×)

c₁, c₂, c₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 650 C (pow. 1000, 3000, 10000×)

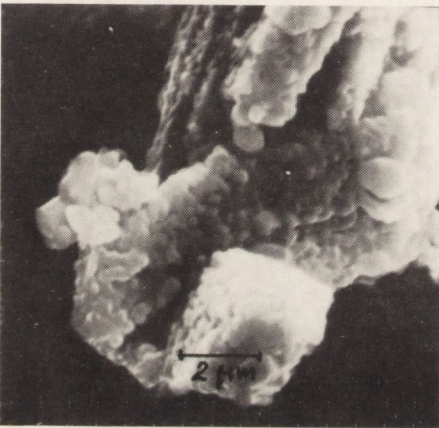
d₁, d₂, d₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 800 C (pow. 1000, 3000, 10000×)



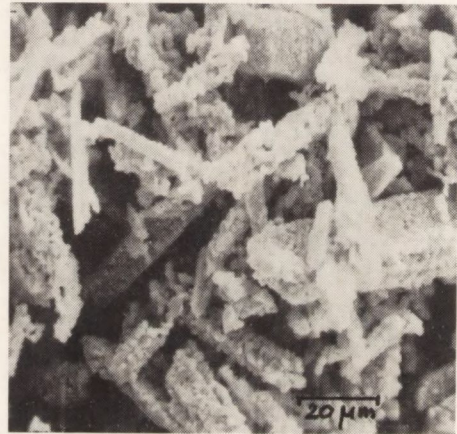
c.



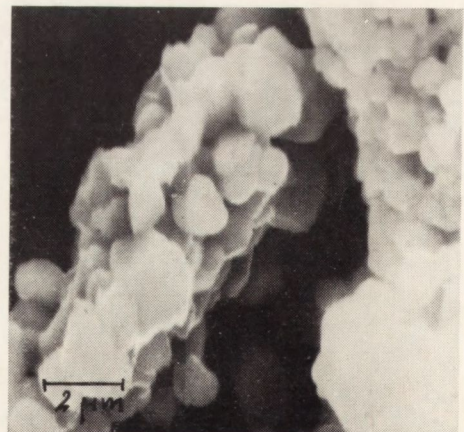
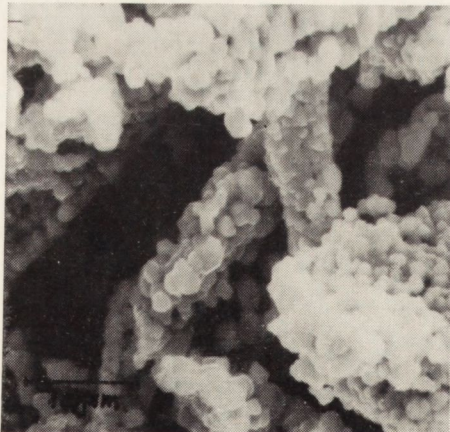
d.



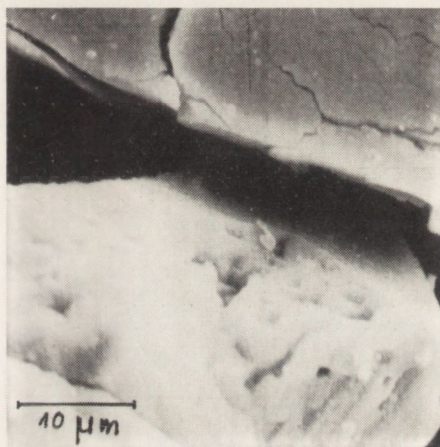
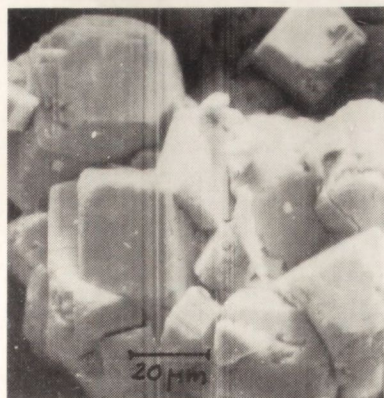
e.



f.



g.



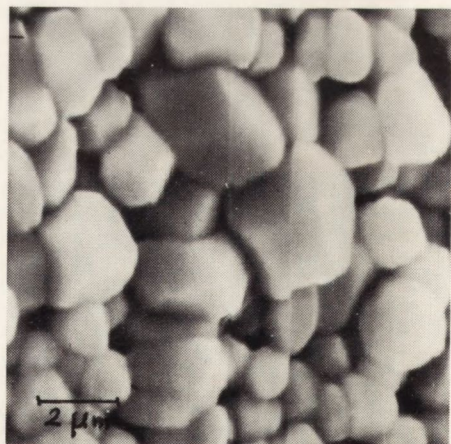
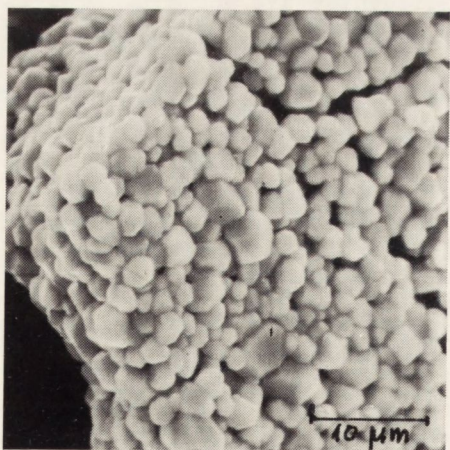
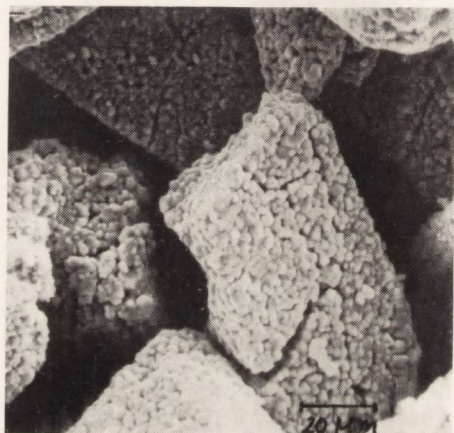
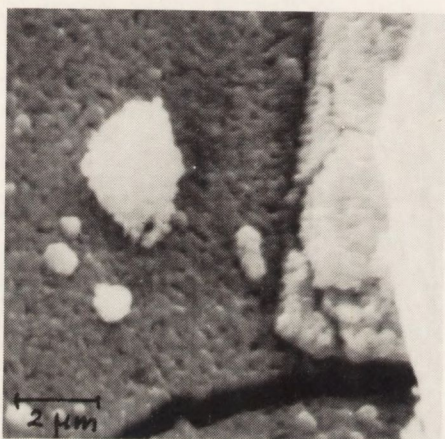
Fot. 2 Zmiany morfologii proszku PWA-p-1 w funkcji temperatury rozkładu

a₁, a₂ – morfologia proszku wyjściowego (pow. 1000, 3000×)

b₁, b₂, b₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 500 C (pow. 1000, 3000, 10 000×)

c₁, c₂, c₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 650 C (pow. 1000, 3000, 10 000×)

d₁, d₂, d₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 800 C (pow. 1000, 3000, 10 000×)

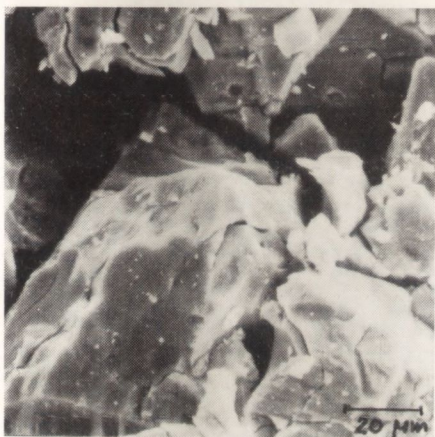




a₁



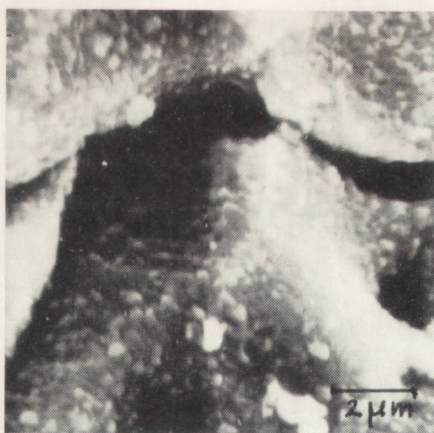
a₂



b₁



b₂



b₃

Fot. 3 Zmiany morfologii proszku PWA-p-2 w funkcji temperatury rozkładu

a₁, a₂ – morfologia proszku wyjściowego (pow. 1000, 3000×)

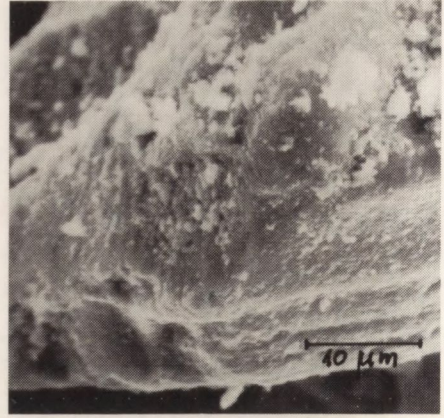
b₁, b₂, b₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 500°C (pow. 1000, 3000, 10 000×)

c₁, c₂, c₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 650°C (pow. 1000, 3000, 10 000×)

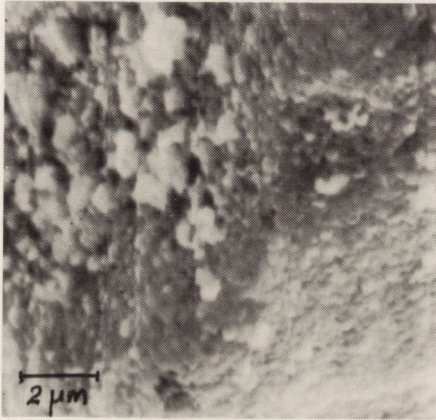
d₁, d₂, d₃ – morfologia WO₃ otrzymanego w temp. 800°C (pow. 1000, 3000, 10 000×)



C₁



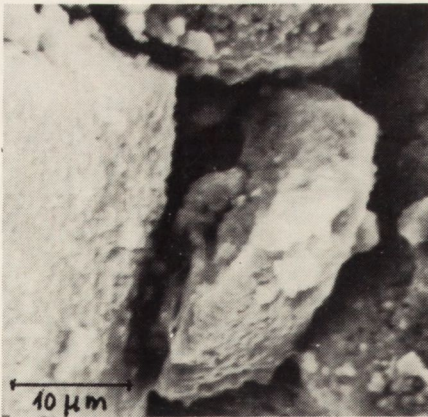
C₂



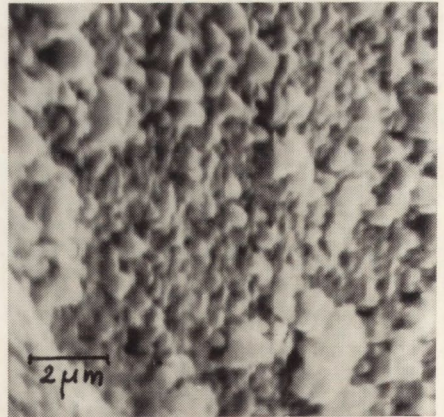
C₃



d₁



d₂



d₃

że całkowity rozkład igłowego PWA następuje w temperaturze 480°C, zaś płytkowego w 435°C.

Właściwości badanych proszków PWA

Tabela 1

Materiał do badań	Zawartość zanieczyszczeń %				Średnia średnica ziarna [μm]	
	Si	Fe	As	Mo	metodą Fischera	metodą TAO
PWA-1-1	0,001	<0,001	0,00	0,006	4,60	8,92
PWA-p-1	0,001	<0,001	0,001	0,002	> 25	15,16
PWA-p-2	0,001	0,002	0,004	0,006	> 25	19,11

Termiczny rozkład prowadzono w komorowym piecu silitowym w temperaturach 500, 650 i 800°C $\pm 20^\circ$. Próbki proszku umieszczono w pojemnikach ze szkła kwarcowego o wymiarach $\phi = 50$ mm. Wysokość nasypywanej warstwy wynosiła zawsze 50 mm. Prowadzone wcześniej własne badania [5] nad wpływem czasu prażenia na właściwości WO_3 pozwoliły wytypować czas izotermicznego rozkładu. Wynosi on 3 godziny. Identyfikacja produktów rozkładu metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej potwierdziła obecność WO_3 w próbkach uzyskanych po tym czasie.

Produkty rozkładu omawianych parawolframianów dla wszystkich wariantów temperatury poddano następującym badaniom:

- analizie kształtu, metodą mikroskopii elektronowej - skaningowej z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego typu ISM-2,
- wielkości ziarn metodami Fishera i telewizyjnego analizatora obrazu /TAO/,
- rozkładu wielkości ziarn metodą TAO za pomocą analizatora obrazów mikroskopowych - quantimet 720,
- ocenie powierzchni właściwej metodą BET z zastosowaniem kalibrowanej aparatury szklanej.

Szczegółową charakterystykę stosowanych metod przedstawiono we wcześniejszym artykule [15].

3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Ocena kształtu ziarn prowadzona metodą mikroskopii skaningowej wykazała, że zewnętrzna charakterystyka tlenków /rys. 1, 2, 3/ jest ściśle związana ze strukturą wyjściowego parawolframanu amonu we wszystkich trzech badanych przypadkach. Powierzchnia ziarn odpowiednich tlenków jest jednak wyraźnie zmieniona w stosunku do ziarn

wyjściowych. Na powierzchni ziarn otrzymanych w wyniku rozkładu prowadzonego w temperaturze 500°C obserwuje się drobnoziarniste wydzielenia. Dla wyższych temperatur rozkładu /650°C/ wydzielenia te rozrastają się w większe krystality, aż do oddzielnych form typowo sferycznych /w temp. 800°C/ tworzących aglomeraty. Aglomeraty te zachowują igłowy lub płytkowy kształt wyjściowego PWA /rys. 1d, 2d, 3d/. Obserwacje prowadzone dla dwóch partii płytkowego PWA /PWAp1 i PWAp2/ wykazały różnice w morfologii zarówno wyjściowych proszków, jak i produktów ich rozkładu. W przypadku PWAp2, o wyższym poziomie zanieczyszczeń, pokrój ziarn wyjściowych znacznie odbiega od typowej modelowej morfologii płytkowego PWA, a w ziarnach występują liczne pęknięcia. Morfologia tlenków wytworzonych z tego PWA jest odmienna w porównaniu do tlenków z innych badanych próbek parawolframanu. Otrzymane na powierzchni ziarn wydzielenia są drobniejsze i o nieregularnym kształcie. Najbardziej uwidacznia się to w temperaturze 800°C /rys. 3d₃/. Przyczynę takiego stanu należy wiązać z dużą liczbą zanieczyszczeń zawartych w tym parawolframianie.

Stosując metodę telewizyjnego analizatora obrazu /quantimet 720/ przeprowadzono, dla wszystkich badanych próbek, ilościową analizę kształtu. Umożliwiła ona określenie współczynników kształtu, wartości wydłużenia względnego, średniej średnicy ziarn i ich rozkładu. Wyniki badań zestawiono w tabeli 2 i na rys. 4. Wskazują one, że dla

Parametry kształtu PWA i produktów jego rozkładu

Tabela 2

Rodzaj próbki	Temperatura prażenia °C	Współczynnik kształtu $K = \frac{A}{p^2} \cdot 10^{-3}$	Wydłużenie względne w	Średnia średnica ziarna d [μm]	Parametr energetyczny E
1	2	3	4	5	6
PWA-i-1	-	56,3	2,5	8,92	1,61
tlenki z PWA-i-1	500	58,7	2,3	6,30	1,43
	650	52,2	2,7	6,00	1,91
	800	51,9	2,9	5,40	2,05
PWA-p-1	-	61,5	1,5	15,16	0,57
tlenki z PWA-p-1	500	58,1	1,9	15,35	0,93
	650	60,8	1,6	22,82	0,61
	800	63,7	1,3	25,27	0,37

1	2	3	4	5	6
PWA-p-2	-	60,3	1,8	19,11	0,85
tlenki z PWA-p-2	500	59,2	1,9	22,44	0,99
	650	61,3	1,8	28,25	0,82
	800	64,4	1,5	28,69	0,48

tlenków otrzymanych z płytkowego PWA średnia średnica ziarna rośnie wraz ze wzrostem temperatury prażenia, zaś dla tlenków z PWA igłowych nieznacznie maleje. Podobne zależności wykazały wyniki badań /tabela 3/ średniej średnicy ziarna określanej metodą Fishera, porównawczo przedstawione na wykresie /rys. 5/. Należy zaznaczyć, że różne wartości liczbowe średniej średnicy ziarna dla danej próbki, uzyskane z metody TAO i Fishera, wynikają ze specyfiki stosowanych metod [15].

Średnia średnica ziaren produktów rozkładu PWA w funkcji temperatury prażenia /metodą Fishera/ w[μm]

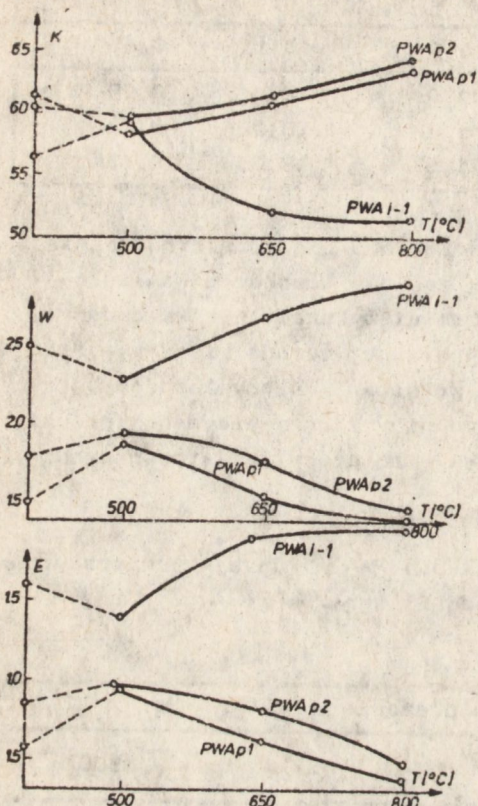
Tabela 3

Rodzaj PWA	Temperatura prażenia w $^{\circ}\text{C}$			
	przed prażeniem	500	650	800
PWA-1-1	4,60	3,1	2,5	4,36
PWA-p-1	> 25	12,2	16,5	> 25
PWA-p-2	> 25	9,7	14,8	> 25

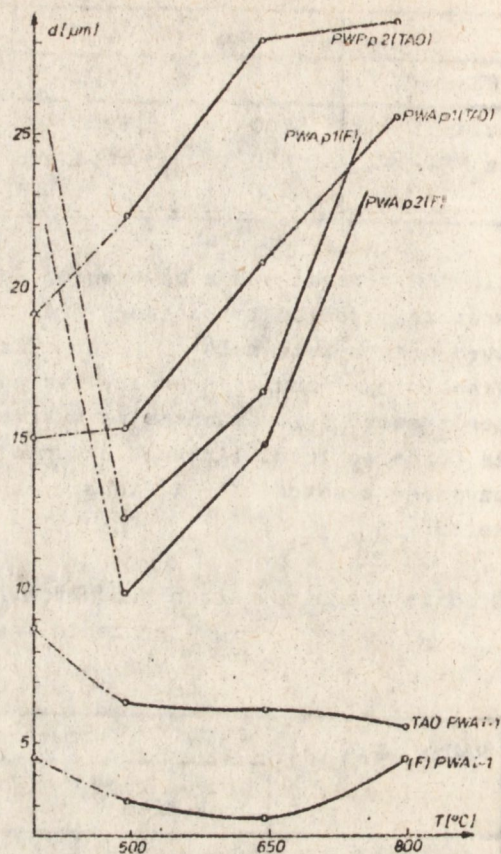
Ponadto na rys. 6 zaprezentowano krzywe ilustrujące rozkłady wielkości ziarna tlenków otrzymywanych w różnych temperaturach. Dla tlenków z płytkowych PWA /PWA_{p1}, PWA_{p2}/ w miarę wzrostu temperatury, zwłaszcza z 500 na 650 $^{\circ}\text{C}$, zwiększa się udział frakcji o większym ziarnie. Natomiast dla tlenków z PWA igłowego w temperaturach wyższych wzrasta ilość ziarn drobnych.

Również parametry kształtu /współczynnik kształtu, wydłużenie względne/ inaczej zmieniają się dla tlenków z igłowego PWA a inaczej dla tlenków z PWA płytkowego, co wykazano na rys. 4.

Tak więc wyniki badań uzyskanych z metody TAO wskazują na różny charakter zmian właściwości tlenków w zależności od rodzaju PWA w funkcji temperatury. Należy zaznaczyć, że ilościowa analiza kształtu, ze względu na możliwości metody TAO [15], dotyczy obserwowanych w mikroskopie aglomeratów o kształcie wyjściowych parawolframianów.



Rys. 4. Współczynniki kształtu /k i w/ i parametr energetyczny /E/ proszków PWA i ich tlenków w funkcji temperatury rozkładu



Rys. 5. Średnie średnice ziarna oznaczone metodą TAO i Fishera proszków PWA i ich tlenków w funkcji temperatury rozkładu

Aglomeraty te rozpatrywane są jako obiekty płaskie.

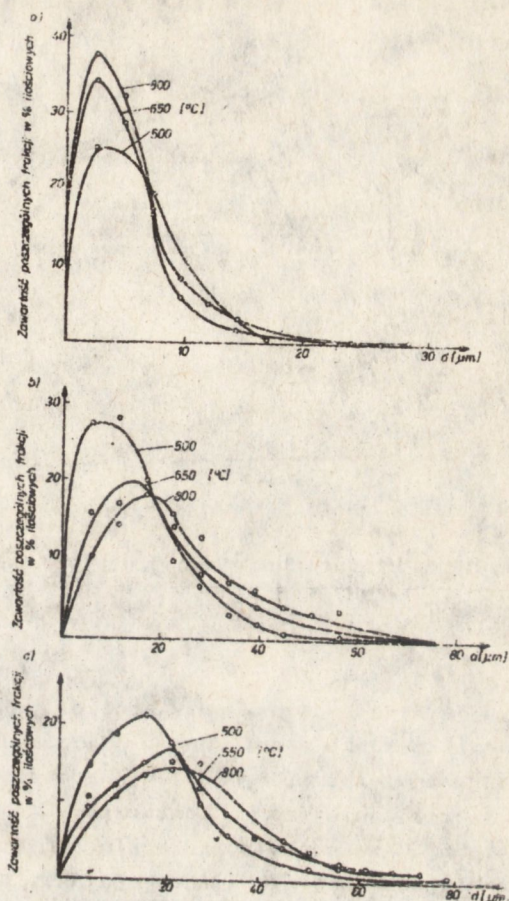
Do nieco innych wniosków prowadzą pomiary innego ważnego parametru, jakim jest powierzchnia właściwa. Zastosowana do jej pomiarów metoda niskotemperaturowej adsorpcji azotu /metoda BET/ dość dokładnie odzwierciedla stan rzeczywistej powierzchni cząstek uwzględniającej istniejące wypukłości, pory i pęknięcia w badanym materiale. Stwierdzono, że dla wszystkich badanych PWA, zarówno igłowych jak i płytkowych, powierzchnia właściwa ich tlenków zmniejsza się w miarę wzrostu temperatury prażenia /rys. 7/. Zmiana temperatury z 500 na 800°C powoduje 3-4-krotne zmniejszenie powierzchni właściwej /tabela 4/.

Rys. 6. Krzywe rozkładu wielkości ziarn WO_3 otrzymywanych w temp. 500, 650 i 800 °C

a/ tlenki z PWA-1-1 /zawartość frakcji określono w przedziałach co 2,4 μm /

b/ tlenki z PWA-p-1 /zawartość frakcji określono w przedziałach co 3,6 μm /

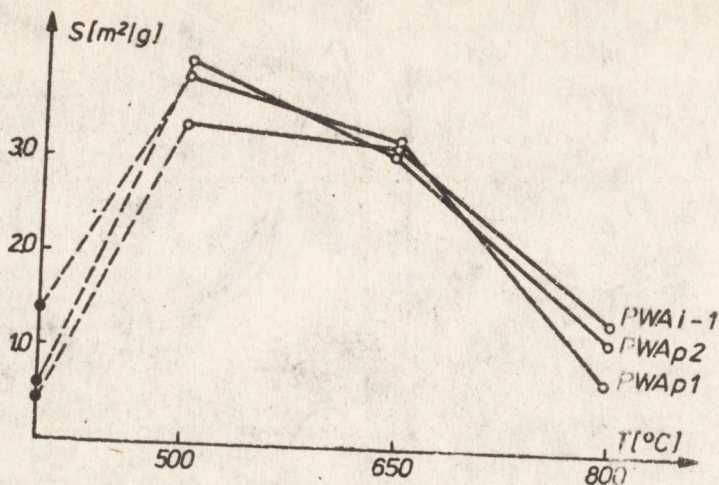
c/ tlenki z PWA-p-2 /zawartość frakcji określono w przedziałach co 5,6 μm /



Powierzchnia właściwa produktów rozkładu PWA w funkcji temperatury prażenia w m^2/g

Tabela 4

Rodzaj PWA	Temperatura prażenia w °C			
	przed prażeniem	500	650	800
PWA-1-1	1,324	3,925	3,233	1,365
PWA-p-1	0,383	3,470	3,262	0,787
PWA-p-2	0,477	4,025	3,105	1,219



Rys. 7. Powierzchnia właściwa proszków PWA i ich tlenków w funkcji temperatury rozkładu

Te dane liczbowe odzwierciedlają zmiany morfologii obserwowane w mikroskopie skaningowym. Zdjęcia próbek wyraźnie wskazują na wzrost wielkości wydzielań /kryształitów WO_3 / w funkcji temperatury. Znaczne zmniejszenie powierzchni właściwej w temperaturze wyższej od $650^{\circ}C$ świadczy o niekorzystnej roli podnoszenia temperatury prażenia, zarówno dla igłowego, jak i płytkowego PWA. Badania parametru energetycznego dla PWA płytkowych są również zgodne z tym wnioskiem.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnąć można następujące wnioski:

1. Prażenie parawolframianów amonowych w temperaturze $500^{\circ}C$ wystarcza do całkowitego ich rozkładu.
2. Produkty rozkładu PWA zachowują kształt wyjściowych ziarn /płytkowy bądź igłowy/, jednak parametry kształtu ziarn ulegają zmianom. Charakter tych zmian w funkcji temperatury jest różny dla PWA płytkowego i igłowego.
3. Powierzchnia ziarn produktów rozkładu obserwowanych pod mikroskopem skaningowym charakteryzuje się znacznym rozwinięciem w stosunku do wyjściowego materiału. Wzrost temperatury prażenia

powyżej 650°C powoduje znaczny rozrost krystalitów WO_3 , aż do wystąpienia oddzielnych sferycznych form tworzących jedynie aglomeraty w kształcie wyjściowych ziarn.

4. Wartości liczbowe powierzchni właściwej wszystkich badanych proszków, a tym samym ich reaktywność, wyraźnie zmniejszają się w funkcji temperatury procesu.

/Tekst dostarczono 19.XI.1984 r./

LITERATURA

1. Basu A.K., Sale F.R.: J. Mater. Sci. 10, /4/, 571 /1975/
2. Basu A.K., Sale F.R.: J. Mater. Sci. 12, /6/, 1115, /1977/
3. Kołczyńska C., Kotlicki W., Mozdyniewicz M.: Postępy Techn. Masz. i Urządź. 1, 2, 43 /1978/
4. Bartha L., Kiss A., Neugebauer J.: Proceedings of the 10th Plansee Seminar 1981
5. Rutkowski Wł., Ważyńska B., Świerczyńska M.B.: Sprawozdanie z pracy badawczej IIM. IIM PW Warszawa 1980
6. Kołczyńska C., Skowrońska M.: Materiały VI Konferencji Metalurgii Proszków. Wrocław 1984
7. Hahnert M.: Z. Krist., 120, 216 /1964/
8. Kohltrung G.: Phys. Stat. Sol., 2, 85 /1962/
9. Henkes H.: Phys. Stat. Sol. 9, k, 105 /1965/
10. Wának W.: Silikaty, 6, 70 /1962/
11. Ahn V.: J. Korean Chem. Soc. 7 /1/, 1 /1963/ Chemical Abstracts
12. Kiss A.B., Gado P., Hegedus A.J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 72, /4/, 371 /1972/
13. Bielajew J.N., Razumowskaja O.N., Boglej R.J.: Izv. Akad. Nauk SSSR Nieorg. Mater. 10, /4/ 650 /1974/
14. Kościelny J.: praca doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1975
15. Ważyńska B., Świerczyńska M.B.: Mat. Elektroniczne 3, 1984