



# 单斜仲钨酸铵快速热分解研究

傅小明\* 钟云波 任忠鸣 邓康

(上海大学上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

**摘要:** 通过差热分析仪和激光粒度分析仪对单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以 9℃/min 进行热分解的试验结果分析可以得出:单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以 9℃/min 进行升温时,在 253.3℃ 时,产物粒度细化的幅度最大;在 232.9℃ 时,产物粒度细化的幅度次之;在 297.4℃ 时,产物粒度粗化的幅度最大;在 432.1℃ 时,产物粒度粗化的幅度次之;在 150.2℃ 和 500.0℃ 时,产物粒度粗化程度不明显。为了得到不同粒度的产物,就可以分阶段性地对单斜仲钨酸铵(APT)进行升温。

**关键词:** 粒度;热分解;差热;单斜仲钨酸铵

## Rapid thermal decomposition of monoclinic ammonium paratungstate

Fu Xiaoming, Zhong Yunbo, Ren Zhongming, Deng Kang

(Shanghai Enhanced Laboratory of Preparation of Modern Metallurgy  
and Material, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** Thermal decomposition of monoclinic ammonium paratungstate was investigated by differential scanning calorimetry and laser granulometry. The results show that extent of product particle refining is maximum at 253.3℃, secondly at 232.9℃; extent of product particle coarsening is maximum at 297.4℃, secondly at 432.1℃ and change in particle size at 150.2℃ and 500℃ is not apparent when heating at rate of 9℃/min in Ar. Monoclinic ammonium paratungstate with different particle size can be obtained by heating stages.

**Key words:** particle size; thermal decomposition; differential scanning calorimetry; monoclinic ammonium paratungstate

仲钨酸铵(APT)是钨的初级制品,是制造钨制品、硬质合金的重要原料,是我国重要的出口商品之一,也是国际钨市场的主要贸易商品。以我国优质的黑钨精矿为原料,采用先进的冶炼生产工艺,生产的仲钨酸铵(APT)杂质含量低,纯度高,物理性能和加工性能好,质量在国际上处于领先地位,在国际市场上享有较高的声誉,畅销日本、美国、西欧等国家和地区。美国等发达国家的一些用户免检购得我国的仲钨酸铵(APT)直接用于生产钨粉和碳化钨粉,深受外商的青睐<sup>[1]</sup>。国内外对仲钨酸铵(APT)热分解过程有一定的报道<sup>[2-4]</sup>。但是,迄今为止,对单斜仲钨酸铵(APT)热分解过程中各个阶段粒度及比表面积(BET)的变化还很少有过报道。

本试验研究了单斜仲钨酸铵快速热分解过程中各个阶段粒度及比表面积(BET)的变化,对制备所需粒度的氧化钨具有一定的指导意义。

## 1 试验原料及设备

### 1.1 原料技术条件

本试验所用的单斜仲钨酸铵(APT)粒度分布主要集中在 7.24~18.98μm 之间,为 85.01%, 3.42~7.24μm 之间,为 8.89%,而在 18.98~26.17μm 之间为 6.10%,其比表面积(BET)为 0.881 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。该仲钨酸铵(APT)中杂质元素的最大含量如表 1。并且仲钨酸铵(APT)中 WO<sub>3</sub> 的含量为 89.06%,在

\* 傅小明(1974-),男,博士研究生。E-mail: xm-fu@tom.com  
收稿日期: 2005-04-15

750℃时煅烧,失重为10.94%。

表1 APT中杂质元素的最大含量(质量分数)  $\times 10^{-6}$

Fe	Si	As	Sb	Ca	V	Ti	Al	Mn	Mg	Ni	Cr
8	8	8	8	8	8	8	5	5	5	5	5
Na	P	Co	Pb	Bi	Sn	Cu	Mo	S	K	Cd	
5	5	5	0.8	0.8	0.8	3	20	3.6	5	1	

## 1.2 辅助原料技术条件

1) 氩气的纯度为99.99%; 2) 蒸馏水。

## 1.3 试验设备

1) SK2-2.5-13TS 高温单管还原炉, 炉膛尺寸为  $\Phi 22\text{mm} \times 180\text{mm}$ , 额定功率为2.5kW, 额定电压为30~220V, 额定温度为1300℃; 2) STA449C 差热分析仪; 3) BT-9300 激光粒度分析仪。

## 1.4 试验步骤

1) 单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以9℃/min的速度升到600℃进行差热分析。

2) 对差热分析图的每个拐点进行升温, 用激光粒度分析仪对其产物进行分析。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 仲钨酸铵(APT)差热分析结果与分析

从图1可知, 单斜仲钨酸铵(APT)在150.2℃时分解曲线是向下凹, 表示发生了吸热反应, 在此时单斜仲钨酸铵(APT)失去部分结晶水。在198.8℃时的峰很圆滑, 是232.9℃时吸热峰的过渡峰。在232.9℃时分解曲线是向下凹, 表示发生了吸热反应, 在此时产物放出少许氨气和水。在253.3℃时分解曲线是向下凸, 表示发生了放热反应, 在此时产物也放出少许氨气和水。在297.4℃时分解曲线是向下凹, 表示发生了吸热反应, 在此时产物放出部分氨和水。在432.1℃时分解曲线是向上凸, 表示发生了放热反应, 在此时产物失去全部氨和水。在432.1℃到500.0℃之间, 分解曲线没有出现转折点, 表明此过程中没有发生相变, 生成了 $\text{WO}_3$ 。

### 2.2 仲钨酸铵(APT)差热分析图每个拐点结果与分析

表2可以得出, 单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以9℃/min从室温升到150.2℃时, 产物的比表面积(BET)为 $0.074\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 是原料单斜仲钨酸铵(APT)比表面积(BET)的0.084倍, 表明产物的粒度总体上变粗。其粒度分布主要集中在8.97至29.12 $\mu\text{m}$ 之间, 百分含量为81.82%; 在3.42至<

8.97 $\mu\text{m}$ 之间, 百分含量为13.86%; 在>29.12至40.15 $\mu\text{m}$ 之间, 百分含量为4.32%。与单斜仲钨酸铵(APT)原始粒度分布相比较, 整体粒度分布范围变宽。但是, 细颗粒的部分有所增加, 这是由于单斜仲钨酸铵(APT)在受热分解时释放出部分结晶水, 其体积减小的缘故。

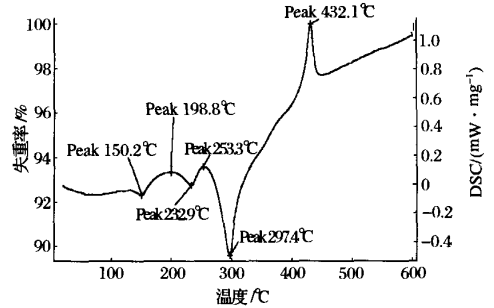


图1 APT在氩气中以9℃/min升到600℃的差热分析

表2 APT在氩气中9℃/min升到150.2℃的粒度分布

粒径/ $\mu\text{m}$	百分含量/%	粒径/ $\mu\text{m}$	百分含量/%	粒径/ $\mu\text{m}$	百分含量/%
$\geq 3.42 \sim 3.81$	0.73	$> 8.06 \sim 8.97$	3.34	$> 18.98 \sim 21.12$	9.88
$> 3.81 \sim 4.24$	0.56	$\geq 8.97 \sim 9.98$	4.21	$> 21.12 \sim 23.51$	8.52
$> 4.24 \sim 4.72$	0.74	$> 9.98 \sim 11.11$	5.23	$> 23.51 \sim 26.17$	6.59
$> 4.72 \sim 5.25$	0.95	$> 11.11 \sim 12.37$	6.36	$> 26.17 \sim 29.12$	4.48
$> 5.25 \sim 5.85$	1.24	$> 12.37 \sim 13.77$	7.59	$> 29.12 \sim 32.41$	2.62
$> 5.85 \sim 6.51$	1.60	$> 13.77 \sim 15.32$	8.81	$> 32.41 \sim 36.08$	1.24
$> 6.51 \sim 7.24$	2.06	$> 15.32 \sim 17.05$	9.84	$> 36.08 \sim 40.15$	0.46
$> 7.24 \sim 8.06$	2.64	$> 17.05 \sim 18.98$	10.31	BET = $0.074 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	

表3可以得出, 单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以9℃/min从室温升到232.9℃时, 产物的比表面积(BET)为 $0.086\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 是温度为150.2℃时产物比表面积(BET)的1.162倍, 表明产物的粒度总体上变细。其粒度分布主要集中在8.06至21.12 $\mu\text{m}$ 之间, 百分含量为80.05%; 在3.42至<8.06 $\mu\text{m}$ 之间, 百分含量为13.85%; 在>21.12至29.12 $\mu\text{m}$ 之间, 百分含量为6.10%。这是由于单斜仲钨酸铵(APT)在受热分解时释放出晶体内部的部分水和氨气, 从而使得产物的颗粒变小。

表4可以得出, 单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以9℃/min从室温升到253.3℃时, 产物的比表面积(BET)为 $0.096\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 是温度为232.9℃时产物比表面积(BET)的1.116倍, 表明产物的粒度总体上进一步变细。其粒度分布主要集中在7.24至18.98 $\mu\text{m}$ 之间, 百分含量为82.89%; 在3.42至<7.24 $\mu\text{m}$ 之间, 百分含量为12.82%; 在>18.98至

26.17 $\mu\text{m}$  之间,百分含量为 4.29%。这是由于随着温度的升高单斜仲钨酸铵(APT)在受热分解时也释放出晶体内部的部分水和部分氨气,从而使得产物颗粒变小。

表 3 APT 在氩气中 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 232.9 $^{\circ}\text{C}$  的粒度分布

粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%
$\geq 3.42\sim 3.81$	0.69	$> 7.24\sim 8.06$	3.86	$> 15.32\sim 17.05$	11.31
$> 3.81\sim 4.24$	0.62	$\geq 8.06\sim 8.97$	5.07	$> 17.05\sim 18.98$	9.20
$> 4.24\sim 4.72$	0.85	$> 8.97\sim 9.98$	6.51	$> 18.98\sim 21.12$	6.42
$> 4.72\sim 5.25$	1.18	$> 9.98\sim 11.11$	8.17	$> 21.12\sim 23.51$	3.74
$> 5.25\sim 5.85$	1.59	$> 11.11\sim 12.37$	9.89	$> 23.51\sim 26.17$	1.75
$> 5.85\sim 6.51$	2.16	$> 12.37\sim 13.77$	11.41	$> 26.17\sim 29.12$	0.61
$> 6.51\sim 7.24$	2.90	$> 13.77\sim 15.32$	12.07	BET=0.086 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	

表 4 APT 在氩气中 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 253.3 $^{\circ}\text{C}$  的粒度分布

粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%
$\geq 3.42\sim 3.81$	1.05	$\geq 7.24\sim 8.06$	5.17	$> 15.32\sim 17.05$	8.82
$> 3.81\sim 4.24$	0.72	$> 8.06\sim 8.97$	6.82	$> 17.05\sim 18.98$	5.56
$> 4.24\sim 4.72$	1.02	$> 8.97\sim 9.98$	8.76	$> 18.98\sim 21.12$	2.84
$> 4.72\sim 5.25$	1.43	$> 9.98\sim 11.11$	10.78	$> 21.12\sim 23.51$	1.12
$> 5.25\sim 5.85$	2.00	$> 11.11\sim 12.37$	12.45	$> 23.51\sim 26.17$	0.33
$> 5.85\sim 6.51$	2.79	$> 12.37\sim 13.77$	12.93	BET=0.096 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
$> 6.51\sim 7.24$	3.81	$> 13.77\sim 15.32$	11.60		

表 5 可以得出,单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  从室温升到 297.4 $^{\circ}\text{C}$  时,产物的比表面积(BET)为 0.062 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,是温度为 253.3 $^{\circ}\text{C}$  时产物比表面积(BET)的 0.646 倍,表明在此过程中产物的粒度总体上变粗。其粒度分布主要集中在 11.11 至 32.41 $\mu\text{m}$  之间,百分含量为 81.90%;在 3.81 至  $< 11.11\mu\text{m}$  之间,百分含量为 13.74%;在  $> 32.41$  至 40.15 $\mu\text{m}$  之间,百分含量为 4.36%。这是由于单斜仲钨酸铵(APT)在受热分解时释放出晶体内部的全部的水和部分氨气的原因。

表 5 APT 在氩气中 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 297.4 $^{\circ}\text{C}$  的粒度分布

粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%
$\geq 3.81\sim 4.24$	0.20	$> 8.97\sim 9.98$	2.75	$> 21.12\sim 23.51$	11.14
$> 4.24\sim 4.72$	0.34	$> 9.98\sim 11.11$	3.62	$> 23.51\sim 26.17$	9.79
$> 4.72\sim 5.25$	0.48	$\geq 11.11\sim 12.37$	4.67	$> 26.17\sim 29.12$	7.51
$> 5.25\sim 5.85$	0.64	$> 12.37\sim 13.77$	5.94	$> 29.12\sim 32.41$	4.95
$> 5.85\sim 6.51$	0.88	$> 13.77\sim 15.32$	7.38	$> 32.41\sim 36.08$	2.74
$> 6.51\sim 7.24$	1.17	$> 15.32\sim 17.05$	8.93	$> 36.08\sim 40.15$	1.62
$> 7.24\sim 8.06$	1.57	$> 17.05\sim 18.98$	10.34	BET=0.062 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
$> 8.06\sim 8.97$	2.09	$> 18.98\sim 21.12$	11.25		

表 6 可以得出,单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  从室温升到 432.1 $^{\circ}\text{C}$  时,产物的比表面积(BET)为 0.068 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,是温度为 297.4 $^{\circ}\text{C}$  时产物

比表面积(BET)的 1.097 倍,表明在此过程中产物的粒度总体上变细。其粒度分布主要集中在 8.97 至 26.17 $\mu\text{m}$  之间,百分含量为 83.68%;在 3.81 至  $< 8.97\mu\text{m}$  之间,百分含量为 9.24%;在  $> 26.17$  至 40.15 $\mu\text{m}$  之间,百分含量为 7.08%。这是由于单斜仲钨酸铵(APT)在受热分解时释放出晶体内部的全部的氨气的原因。

表 6 APT 在氩气中 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 432.1 $^{\circ}\text{C}$  的粒度分布

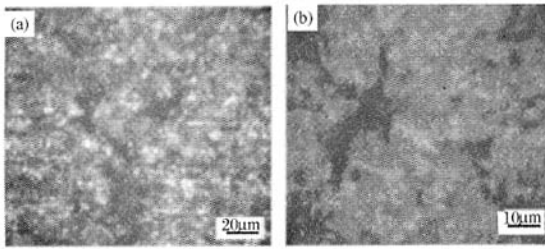
粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%
$\geq 3.81\sim 4.24$	0.23	$\geq 8.97\sim 9.98$	3.63	$> 21.12\sim 23.51$	9.63
$> 4.24\sim 4.72$	0.39	$> 9.98\sim 11.11$	4.79	$> 23.51\sim 26.17$	6.86
$> 4.72\sim 5.25$	0.57	$> 11.11\sim 12.37$	6.22	$> 26.17\sim 29.12$	4.10
$> 5.25\sim 5.85$	0.78	$> 12.37\sim 13.77$	7.85	$> 29.12\sim 32.41$	2.00
$> 5.85\sim 6.51$	1.08	$> 13.77\sim 15.32$	9.63	$> 32.41\sim 36.08$	0.76
$> 6.51\sim 7.24$	1.47	$> 15.32\sim 17.05$	11.28	$> 36.08\sim 40.15$	0.22
$> 7.24\sim 8.06$	2.01	$> 17.05\sim 18.98$	12.17	BET=0.068 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
$> 8.06\sim 8.97$	2.71	$> 18.98\sim 21.12$	11.62		

表 7 可以得出,单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  从室温升到 500.0 $^{\circ}\text{C}$  时,产物的比表面积(BET)为 0.067  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,是温度为 432.1 $^{\circ}\text{C}$  时产物比表面积(BET)的 0.985 倍,表明在此过程中产物的粒度总体上变粗。其粒度分布主要集中在 8.97 至 29.12 $\mu\text{m}$  之间,百分含量为 86.81%;在 3.81 至  $< 8.97\mu\text{m}$  之间,百分含量为 9.17%;在  $> 29.12$  至 40.15 $\mu\text{m}$  之间,百分含量为 4.02%。这是由于随着温度的升高,使得产物的颗粒长大。

表 7 APT 在氩气中 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升到 500.0 $^{\circ}\text{C}$  的粒度分布

粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%	粒径 / $\mu\text{m}$	百分含量 /%
$\geq 3.81\sim 4.24$	0.24	$\geq 8.97\sim 9.98$	3.50	$> 21.12\sim 23.51$	10.04
$> 4.24\sim 4.72$	0.40	$> 9.98\sim 11.11$	4.59	$> 23.51\sim 26.17$	7.57
$> 4.72\sim 5.25$	0.58	$> 11.11\sim 12.37$	5.91	$> 26.17\sim 29.12$	4.86
$> 5.25\sim 5.85$	0.80	$> 12.37\sim 13.77$	7.45	$> 29.12\sim 32.41$	2.58
$> 5.85\sim 6.51$	1.08	$> 13.77\sim 15.32$	9.09	$> 32.41\sim 36.08$	1.09
$> 6.51\sim 7.24$	1.46	$> 15.32\sim 17.05$	10.64	$> 36.08\sim 40.15$	0.35
$> 7.24\sim 8.06$	1.97	$> 17.05\sim 18.98$	11.64	BET=0.067 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	
$> 8.06\sim 8.97$	2.64	$> 18.98\sim 21.12$	11.52		

由上可知,单斜仲钨酸铵(APT)在氩气中以 9 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  进行升温时,从整体上看,在 150.2 $^{\circ}\text{C}$  时,产物的粒度在整体上要比仲钨酸铵的原始粒度要粗些;在 232.9 $^{\circ}\text{C}$  时,产物的粒度要比 150.2 $^{\circ}\text{C}$  时产物的粒度细;在 253.3 $^{\circ}\text{C}$  时,产物的粒度要比 232.9 $^{\circ}\text{C}$  时产物的粒度更细;在 297.4 $^{\circ}\text{C}$  时,产物的粒度要比



(a)低倍;(b)高倍放大

图3 3#试样金相显微照片(0.5% HF 腐蚀)

### 3.4 复合材料的阻尼性能测试

从复合材料体中切  $35\text{mm} \times 13\text{mm} \times 3\text{mm}$  的薄片作为阻尼试样,初步试验结果表明随着纳米石墨含量的增加,阻尼性能提高<sup>[11]</sup>,因此,加入石墨能提高基体材料的阻尼性能。频率为  $1\text{Hz}$  时,复合材料的室温损耗系数为  $11 \times 10^{-3}$ ,其值和石墨的阻尼性能相当( $13 \times 10^{-3}$ )。温度对材料的阻尼性能也有显著影响。温度升高,材料的损耗系数明显增加。

## 4 结论

1)用粉末冶金的方法可制备纳米石墨/铝基复合材料,未添加粘结剂的烧结体比添加粘结剂的烧结体更致密。

2)在 Al-Si-Mg 基复合材料中可以生成强化的  $\text{Mg}_2\text{Si}$  相。

3)纳米石墨在 Al-Si-Mg 中添加量为 1% (质

量分数)时分散性较好,当添加量为 2% (质量分数)时,有较大的团聚。

4)纳米石墨的加入使复合材料的阻尼性能有明显的提高。

### 参考文献

- [1] 石子源. 石墨颗粒铝基复合材料的研制. 热加工工艺, 1998, (2): 50-51
- [2] 陈康华, 王一平, 刘红卫. 铝-石墨复合材料的制备与性能及应用. 轻合金加工技术, 1999, (4): 1-5
- [3] 曹占义, 刘勇兵, 杨晓红, 等. 铝基石墨复合材料的摩擦特性与机理分析. 摩擦学学报, 1999, (4): 327-330
- [4] 李沛勇, 戴圣龙. 高阻尼铝基复合材料的研究动向. 航空材料学报, 2000, (3): 164-171
- [5] Liu Y B, Hu J D, Cao Z Y, et al. Wear resistance of laser processed Al-Si-graphite composites. Wear, 1997, 206: 83-86
- [6] 李全宗, 陈湘明. 材料结构与性能. 杭州: 浙江大学出版社, 2004: 111
- [7] Landry K, Kalogeropoulou S, Eustathopoulos N. Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys. Materials Science and Engineering, 1998, A254: 99-111
- [8] 颜长舒, 黄继武, 唐嵘. 添加元素对石墨-铝硅复合材料性能的影响. 中南工业大学学报, 28(6): 572-574
- [9] Retal W. Silicon carbide fibers and their potential for use in composite materials(part II). Composite, 1984, 15(2): 101-111
- [10] 金相图谱编写组. 变形铝合金金相图谱. 北京: 冶金工业出版社, 1975: 120-122
- [11] 刘晓新, 唐仕英, 李迅, 等. 纳米石墨-铝基复合材料的制备及阻尼性能//第四届全国材料科学与工程学术研讨会论文集. 昆明: 原子能出版社, 2005: 504-508

(上接第 429 页)

253.3℃ 时产物的粒度粗些; 在 432.1℃ 和 500.0℃ 时, 产物的粒度与 297.4℃ 时相比变化不大。

因此, 在 253.3℃ 时, 产物粒度细化的幅度最大; 在 232.9℃ 时, 产物粒度细化的幅度次之; 在 297.4℃ 时, 产物粒度粗化的幅度最大; 在 432.1℃ 时, 产物粒度粗化的幅度次之; 在 150.2℃ 和 500.0℃ 时, 产物粒度粗化程度不明显。这样, 为了得到不同粒度的产物, 就可以分阶段性地对单斜仲钨酸铵 (APT) 进行升温。

## 3 结论

1) 单斜仲钨酸铵在氩气中以  $9^\circ\text{C}/\text{min}$  进行升温时, 在 253.3℃ 时, 产物粒度细化的幅度最大; 在 232.9℃ 时, 产物粒度细化的幅度次之; 在 297.4℃

时, 产物粒度粗化的幅度最大; 在 432.1℃ 时, 产物粒度粗化的幅度次之; 在 150.2℃ 和 500.0℃ 时, 产物粒度粗化程度不明显。

2) 为了得到不同粒度的产物, 可以分阶段性地对单斜仲钨酸铵进行升温。

### 参考文献

- [1] 林振淳. 仲钨酸铵的生产与市场. 中国钨业, 1999, 3: 11-14
- [2] Yamaoto Y, Yamada S. Formation conditions of hexagonal ammonium tungsten bronze during thermal decomposition of ammonium paratungstate. Fummatu Yakin, 1993, 40(1): 126-132
- [3] 刘士军, 陈启元, 张平民. 三斜仲钨酸铵热分解的热力学研究. 湘潭大学自然科学学报, 2001, 23(3): 37-41
- [4] 刘士军, 陈启元, 张平民. 单斜仲钨酸铵热分解的热化学测定. 物理化学学报, 2002, 16(11): 1048-1052