

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0182-05

纤维状镍钴合金粉的制备^①

张传福, 吴琳琳, 黎昌俊, 邬建辉
(中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

[摘要] 采用共沉淀-热分解法制备了纤维状 NiCo 合金固溶体粉末, 讨论了反应机理, 用 XRD 和 SEM 等分析手段对粉末形貌、组成进行了表征, 分析了温度、浓度、表面活性剂对产率、前驱体粉末形貌、分散性等方面的影响, 探讨了制备纤维状前驱体粉末的最佳工艺条件。结果表明, 温度和浓度对沉淀率有一定影响: 温度升高, 适当高的浓度及加入表面活性剂对前驱体粉末的形貌及分散性有较显著的影响。

[关键词] 纤维状; 镍钴合金粉; 制备

[中图分类号] O 614.81

[文献标识码] A

NiCo 合金粉由于具有不同于单质镍、钴金属粉末的特殊性能, 近年来在永久磁体、催化剂、电池等行业的应用前景十分诱人^[1~4]。例如, NiCo 合金粉用于 CO 的氢化反应制备燃油时的触媒特性比纯 Ni 或纯 Co 粉的触媒特性高出 5 倍多; 用镍钴合金粉制作的磁记录材料具有记录密度高、矫顽力大、信噪比好、抗氧化性能好等一系列优点^[4~9]。此外, 镍部分取代钴的 NiCo 合金粘结的硬质合金耐蚀性能增加, 成本降低, 其机械性能已接近纯 Co 粘结的硬质合金。目前已有的制备方法有羰基法、气相还原法、多元醇还原法、电解法等。羰基法生产的合金粉纯度高, 但粒度偏粗, 且羰基合金粉毒性大; 多元醇法存在成本高, 产量不易扩大的问题; 气相还原法生产的粉末粒径小且均匀, 反应温度低, 但反应的副产物容易吸附在颗粒的表面, 而且未反应的氯化物也容易混入产物中污染粉末。国内曾有人^[9]报导用草酸盐共沉淀-热分解法制备镍钴合金粉, 但沉淀条件对粉末形貌的影响未有报导。作者在前人研究的基础上成功制备出了纤维状镍钴合金粉, 由于镍钴合金粉的形貌对前驱体有继承性, 因此本研究旨在探讨沉淀过程中温度、浓度、表面活性剂等工艺条件对产率、前驱体粉末形貌、分散性、颗粒尺寸等方面的影响。

1 实验

1.2 实验原理

共沉淀法即是在含有两种或多种金属离子的溶液中, 加入沉淀剂, 基于金属离子生成沉淀的稳定常数不同, 它们以不同的顺序沉淀下来, 后沉淀下来的金属离子以先沉淀出来的颗粒为结晶核而沉淀下来。根据文献[10], CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的生成自由能分别为 -174.1 J/mol 和 -172.0 J/mol , 基本上保证了它们成核和长大的机会均等, 以得到成分均匀的固体颗粒。此外, CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 均为离子晶体, 晶体表面因正负离子电荷中心不重合而带电, 产生表面能。在负离子 $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ 相同的情况下, 正离子 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的电价相等, 半径也相近 (0.70 和 0.72 \AA), 因此表面能相近, 晶体点阵相同, 有利于产生共沉淀反应。根据文献[11], CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 在 N_2 气氛下就能分解成金属, 反应方程式如下:



但在较高的温度下金属 Co 和 Ni 很容易被氧化成 Co_3O_4 和 NiO, 因此为了防止 Co 和 Ni 氧化, 热分解过程中气氛应控制为弱还原性气氛。

1.2 实验流程

用分析纯可溶性镍盐、钴盐、草酸铵按成分及 pH 值要求配制一定量的镍钴混合液、草酸铵溶液, 加入适量的表面活性剂, 并滤去不溶杂质。将草酸铵溶液加热到 $30\sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$, 用 SONO-TEK 型超声波喷雾器以一定流速喷入混合液。生成的沉淀反复用

① [基金项目] 教育部博士学科点专项科研基金资助项目(98053306)
[作者简介] 张传福(1945-), 男, 教授, 博士。

[收稿日期] 2001-01-11; [修订日期] 2001-09-07

蒸馏水洗涤、过滤,送真空干燥箱于100~150℃温度下干燥得前驱体粉末。将前驱体粉末在氢气气氛、300~600℃下于管式炉中进行热分解得NiCo合金粉末。

1.3 测试内容与方法

沉淀后母液用WFX-120型原子吸收光谱分析其中 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的含量,用日本理学D/max- γ A10型衍射仪测定粉末的组成,用日本JSM-5600LV扫描电镜观察粉末形貌。

2 结果及讨论

2.1 物相分析

图1所示为所制粉体的XRD谱图。从图中可以看出,衍射峰比较少,呈现显著的单相特征。和标准谱图对照,未见 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 的衍射峰出现,说明生成的是单相镍钴复合盐,可能是由于 CoC_2O_4 和 NiC_2O_4 互相嵌入对方的晶格中,形成了新型化合物粉末。这种共沉淀产物的形态还有待进一步研究。

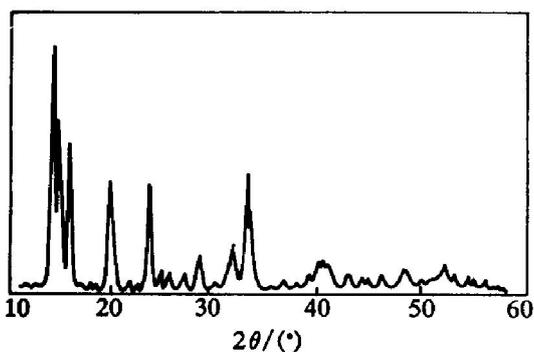


图1 前驱体粉末的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of precursor powder

前驱体粉末在氢气气氛下热分解所得金属粉末的X射线衍射结果如图2所示。镍在低温和高温状态下都呈单一的面心立方结构,固溶20%的钴后结构仍不改变。根据 $a = 0.5 \lambda (H^2 + K^2 + L^2)^{0.5} / \sin \theta$ 得出粉末(400)晶面($\lambda = 1.54056$, $\theta = 57.80^\circ$)的晶格常数 $a = 3.5337 \text{ \AA}$ 从标准卡片中查得 $a_{\text{Ni}, s} = 3.5238 \text{ \AA}$ $a_{\text{Co}, s} = 3.5447 \text{ \AA}$ 测得的晶格常数值 3.5337 \AA 介于以上两者之间,说明所制的NiCo粉不是镍钴的机械混合物,而是一种固溶合金粉。该合金粉末的SEM照片如图3所示。从图3可以看出,分解后的粉末继承了前驱体的纤维状形貌,但分散性不如前驱体。

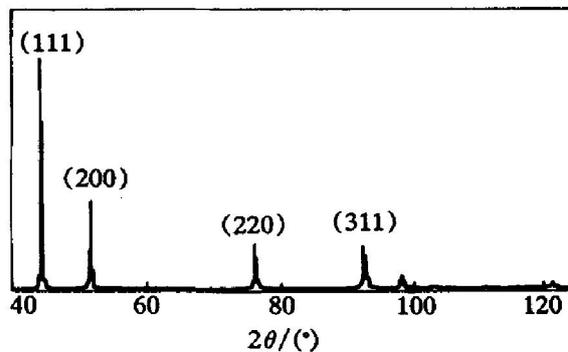


图2 NiCo合金粉末的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of NiCo alloy powder

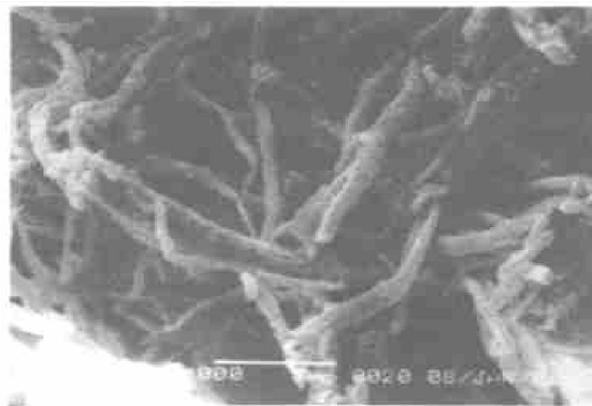


图3 NiCo合金粉末的SEM照片

Fig. 3 SEM morphology of NiCo alloy powder
(Condition: H_2 , 400℃, 30 min)

2.2 温度的影响

对于镍钴草酸盐沉淀,反应温度对粒子形貌有很大影响。从图4可以看出,低温下制得的粉末团聚成椭圆形大颗粒,两端有纤维状粒子及很小的圆粒子。随着温度升高,圆粒子消失,纤维状粒子增多。到70℃时生成的几乎都是纤维状粒子,分散性非常好。如果继续升高温度,效果会更好,但当温度大于80℃时,出现偏析现象,干燥后的粉末上层呈浅灰色,下层呈紫红色^[11]。由于晶体的最终形态是由晶体各晶面相对生长速率所决定的,生长快的晶面将消失,生长慢的晶面将显露。随着生长时物理化学条件不同,过饱和溶液的结构发生了改变,使晶体生长基元的结构形式和溶液结构发生变化,进而在晶体各个面族上叠合的相对率发生变化,使晶体各个面族相对生长速率不同,并使晶粒的结晶形态发生改变。在本实验的体系中,温度升高使得其中一个晶面生长速率急剧增大,导致晶体生长成纤维状。温度对 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 沉淀率也有一定影响,如图5所示^[12]。由于 CoC_2O_4 溶度积常数较小, Co^{2+} 先成核,从而带动 Ni^{2+} 共沉淀,所以在相同的浓度及pH值条件下, Ni^{2+} 共沉淀的沉淀率比 Ni^{2+}

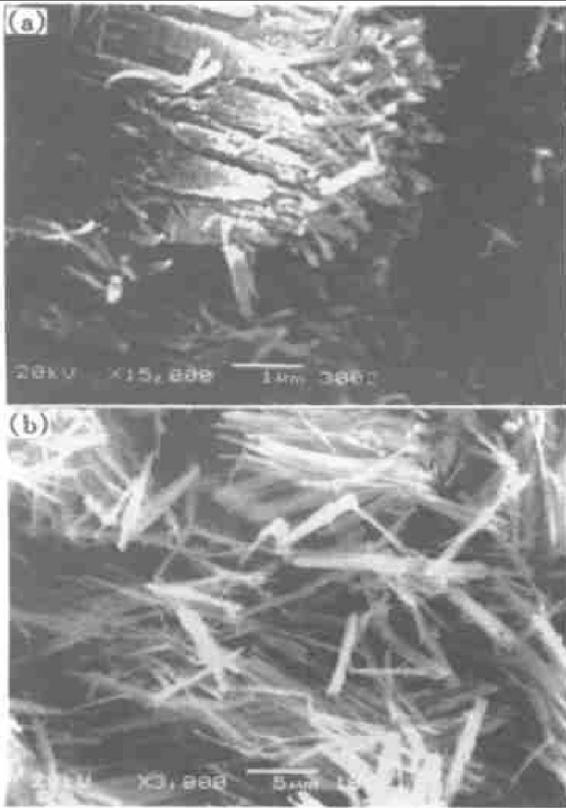


图4 不同温度下制得的前驱体粉末 SEM 照片

Fig. 4 SEM morphologies of precursor powders precipitated at different temperatures

(Conditions: [Ni+ Co]= 0.7 mol/L, pH= 8.2, 0.2% PVP)
(a) —At 30 °C; (b) —At 70 °C

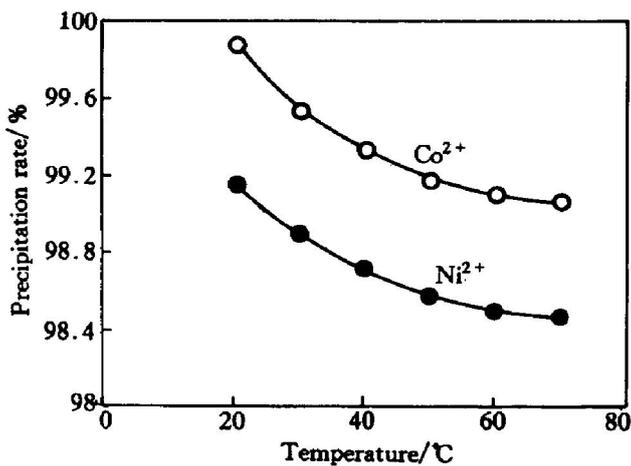


图5 温度对沉淀率的影响

Fig. 5 Effect of temperature on precipitation

(Conditions: [Ni²⁺ + Co²⁺] = 0.7 mol/L,
Co/Ni= 1: 5.25, pH= 8.0)

单独沉淀的沉淀率要高。随着温度升高, CoC₂O₄ 和 NiC₂O₄ 的溶度积常数增大, 导致沉淀率下降。

2.3 浓度的影响

在本反应中, 金属离子与沉淀剂的反应是摩尔比 1: 1 的反应, 为了提高反应的产率, 沉淀剂应稍

有过量, 实验表明当(Ni²⁺ + Co²⁺): C₂O₄²⁻ = 1: 1.2 (摩尔比) 时, 反应已经很完全。在这个过量系数下, 料液中 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 浓度对沉淀率的影响如图 6 所示。浓度升高可以提高沉淀率, [Ni²⁺ + Co²⁺] < 0.4 mol/L 时, 浓度对沉淀率影响较大, 再提高浓度对沉淀率没有很大影响。浓度对粉末的分散性也有一定影响, 如图 7 所示。高浓度得到的前驱体粉末团聚严重, 分散性差, 降低浓度得到的粉末分散性显著提高, 但当浓度 < 0.3 mol/L 时, 粉末有些团聚^[13]。在一定的 pH 值的条件下, 盐溶液浓度越大, 过饱和程度越高, 因而晶核的形成速率也越大, 大量晶核的形成便迅速降低溶质的浓度, 导致游离的迁移质点浓度降低, 晶粒的生长速度减慢。因此, 在高饱和度下, 溶液中晶粒的大小是由核的形成速率控制的。而在过饱和度较小时, 核的形成速率很小, 形成的晶核量也少, 此时核的生长速率占主导地位。伴随着晶粒的形成与生长过程, 还有聚结和聚集过程的发生, 即核与微粒或微粒与微粒相互合并形成较大的粒子。当溶液中镍钴浓度低于某一数值时, 溶液中溶质的饱和程度小, 沉淀颗粒愈细, 粒子间物理吸附力明显, 颗粒聚结严重。若镍钴浓度超过某一数值, 随着浓度增大, 过饱和程度增大, 核的形成速率增大, 瞬间形成大量晶核, 形成的胶粒聚合程度大, 网状结构也越密实, 在干燥过程中易于形成大尺寸的团聚体, 同样降低了粉末分散性。因此, 选择合适的镍钴浓度有利于获得性能优良的粉末。实验结果表明, [Ni²⁺ + Co²⁺] = 0.5~ 0.7 mol/L 为最佳浓度。

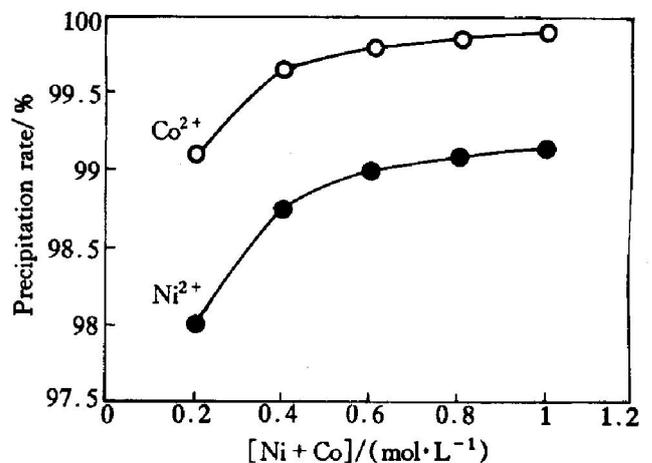


图6 浓度对沉淀率的影响

Fig. 6 Effect of concentration on precipitation rate

2.4 表面活性剂的影响

表面活性剂能大大改善粉末分散性能、减小粒径, 如图 8(a) 所示。加 0.2% PVP(聚乙烯吡咯烷酮) 制得的前驱体, 粉末呈纤维状, 分散性很好, 但

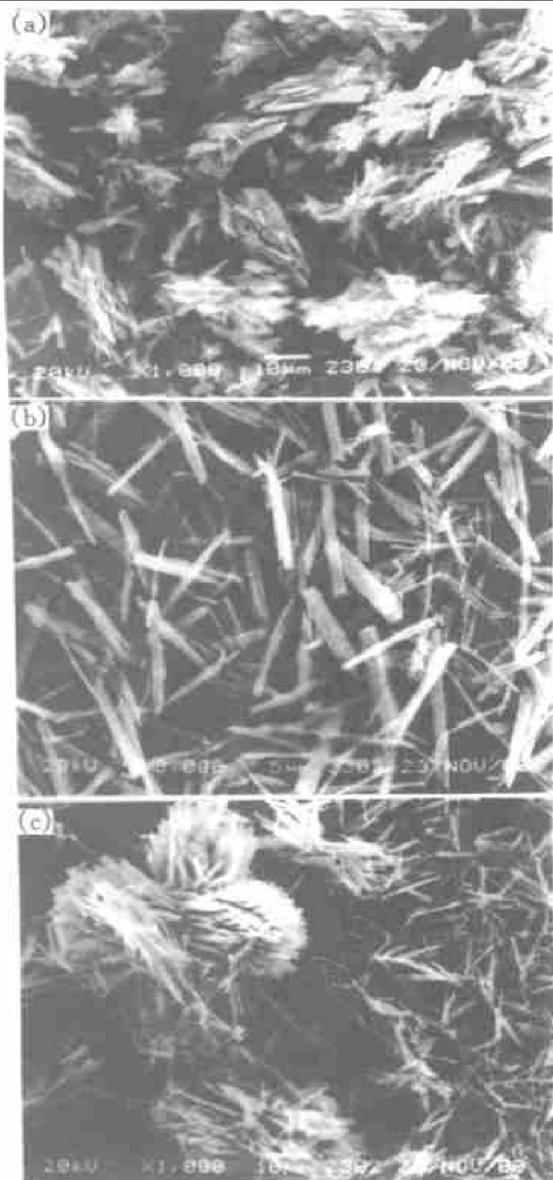


图 7 不同浓度下制得的前驱体粉末 SEM 照片

Fig. 7 SEM morphologies of precursor powders precipitated in different concentrations

(Condition: 70 °C, pH= 8.2, 0.2% PVP)

(a) $-\text{[Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}] = 1.2 \text{ mol/L}$;

(b) $-\text{[Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}] = 0.5 \text{ mol/L}$;

(c) $-\text{[Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L}$

未加表面活性剂的粉末(见图 8(b))团聚成长条状, 已看不出纤维^[14]。由于表面活性剂吸附于固-液界面上, 降低了界面自由能, 也就是减弱了自发凝聚的热力学过程; 同时表面活性剂吸附于固-液界面上时形成了一层结实的溶剂化膜, 阻碍了颗粒互相接近, 从而有利于减小粒径。实验结果表明, 表面活性剂的用量应控制在 0.1%~0.5% 以内, 过少则分散性能得不到改善, 过高则溶液粘度太大, 离子扩散困难, 难以生成沉淀。

3 结论

1) 采用草酸盐共沉淀法可以制备出纤维状 Ni-

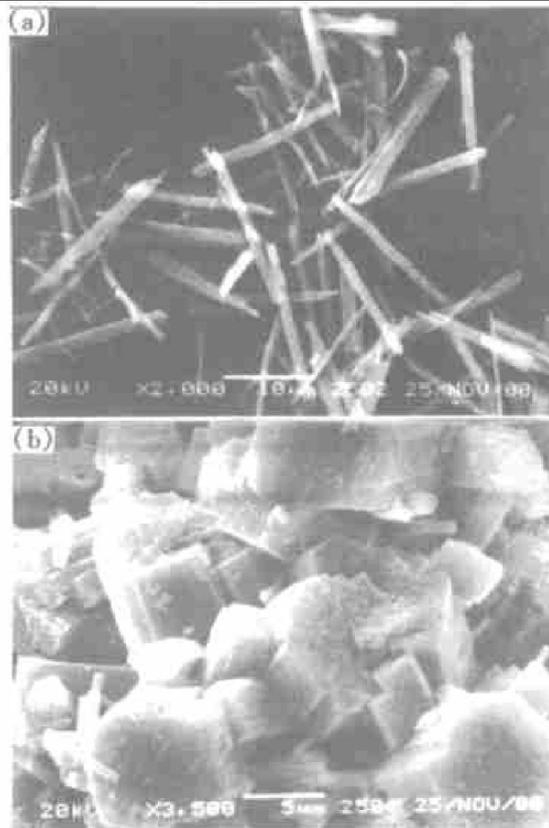


图 8 加 PVP 与未加 PVP 制得的前驱体粉末 SEM 照片

Fig. 8 SEM morphologies of precursor powders precipitated with adding PVP and not adding PVP

Conditions: $[\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}] = 0.5 \text{ mol/L}$,
70 °C, pH= 8.2

(a) —0.2% PVP; (b) —Without PVP

Co 合金前驱体粉末。经 XRD 检测呈单相, 为一种新型化合物粉末, 在氢气气氛下前驱体粉末分解为 Ni-Co 合金粉末, 且分解后的粉末对前驱体粉末形貌有继承性。

2) 反应温度对前驱体粉末分散性及形貌有很大影响, 低温时粉末团聚严重。适当温度下制得的粉末呈纤维状, 分散性好, 温度过高发生偏析。

3) 浓度对产率和前驱体粉末的粒径有较大影响, 浓度过低或过高时制得的粉末分散性差。

4) 加入表面活性剂能明显减小前驱体粉末粒径, 改善粉末的分散性。

[REFERENCES]

- [1] Tshihara T, Horiuchi N, Inoue T, et al. Effect of alloying on CO hydrogenation activity over SiO₂-supported Co-Ni alloy catalysts [J]. J Catal, 1992, 136: 232-241.
- [2] Bianco A, Gusmano G, Montanari R, et al. Microstructural characterization of Ni, Co and Ni-Co fine powders for physical sensors [J]. Thermochimi Acta, 1995, 269/270: 117-132.

- [3] 李沐山. 以合金化的镍粘接的碳化钨基硬质合金 [J]. 硬质合金, 1993, 10(2): 124-127.
LI Mu-shan. Hard alloys on the base of tungsten carbide with alloyed nickel binder [J]. Cemented Carbide, 1993, 10(2): 124-127.
- [4] Chow G M, Kurihara L K. Structural, morphological and magnetic study of nanocrystalline cobalt-copper powders synthesized by the polyol process [J]. J Mater Res, 1995, 10(6): 1546-1554.
- [5] 王炳根. 国内外羰基镍粉的发展 [J]. 四川有色金属, 1997, (4): 6-10.
WANG Bing-gen. The development of carbonyl nickel powder [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 1997(4): 6-10.
- [6] Mcshane H B, Sheppard T. Production structure and properties of AlFeNiCo alloy prepared from atomized powder [J]. Powder Metallurgy, 1984, 27: 101-106.
- [7] Li Y K, Li L Q, Liao H W, et al. Preparation of pure nickel, cobalt, nickel-cobalt and nickel-copper alloys by hydrothermal reduction [J]. J Mater Chem, 1999, 9: 2675-2677.
- [8] Abd ElRehim S S, Abd ElHalim A M, Osman M M. Electrodeposition of cobalt-nickel alloys from Watts-type baths [J]. J Appl Electrochem, 1985, 15: 107-112.
- [9] 李 维, 赵秦生. 共沉淀法制备硬质合金用微细球形 NiCo 合金粉末的研究 [J]. 粉末冶金技术, 1998, 16(1): 33-35.
LI Wei, Zhao Qin-sheng. The preparation of fine spheric NiCo alloy powder used in hard alloys by Co-preparation method [J]. Powder Metallurgy Technology, 1998, 16(1): 33-35.
- [10] 迪安 J A. 兰氏化学手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1985. 9-17, 9-36.
Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1985. 9-17, 9-36.
- [11] Broadbent D, Dollimore J, Dollimore D, et al. Kinetic study on the thermal decomposition of copper(II) oxalate [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1991, 87(1): 161-166.
- [12] 郑燕青, 李云飞, 李文军, 等. 水热法制备氧化锌陶瓷粉体中的形态调制 [J]. 硅酸盐通报, 1998(5): 4-7.
ZHENG Yan-qing, LI Yun-fei, LI Wen-jun, et al. Morphological control of ZnO ceramic powders by hydrothermal method [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1998(5): 4-7.
- [13] 梁英教, 车荫昌. 无机热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Handbook of Antithermodynamics Data [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [14] 余润洲, 万 隆, 唐绍裘, 等. 工艺参数对共沉淀法制备 TZP 纳米粉末的影响 [J]. 湖南大学学报, 1999, 26(4): 34-38.
YU Run-zhou, WAN Rong, TANG Shao-qiu, et al. Effect of parameters on preparation of nano-sized TZP powder by chemical coprecipitation method [J]. Journal of Hunan University, 1999, 26(4): 34-38.

Preparation of fiber precursor of Ni-Co alloy powder

ZHANG Chuan-fu, WU Lin-lin, LI Chang-jun, WU Jian-hui

(Department of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] Fiber NiCo alloy powder was prepared by coprecipitation-thermal decomposition method, using ammonia oxalate, nickel chloride and cobalt chloride. The mechanism of the reaction was discussed. By the analysis methods of XRD and SEM, the effects of temperature, concentration and surfactant on the morphology and the dispersion of the precursor particles were analyzed. The experiment results show that the temperature and concentration have effects on the precipitation rate; temperature, concentration and surfactant have distinct effects on the morphology of precursor particle. The optimum process of preparation of fiber precursor powder was also studied.

[Key words] fiber; NiCo alloy powder; preparation

(编辑 何学锋)