

联氨液相还原制备镍包钨复合粉末^①

陈慧光 张多默 郭学益 刘志宏

(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

摘 要 在含有悬浮细颗粒钨粉的氯化镍溶液中, 采用联氨液相还原对镍包钨复合粉末的制备进行了研究, 探讨了工艺条件对镍沉积速率及复合粉末性能的影响。结果表明, 在合适的工艺条件下, 联氨液相还原是制得成分均匀、分散性好的镍包钨复合粉末的简单有效而又成本低廉的方法。

关键词 镍包钨复合粉末 联氨 液相还原

高比重钨合金是制作陀螺仪的关键材料, 它的均匀度不仅可提高陀螺仪对航天器的导航精度, 而且可大大简化制作工艺, 提高生产效率^[1]。但是用传统的粉末冶金方法通过烧结混合粉末来制备高比重钨合金, 其密度的一致性难以保证。因此, 用这种产品来制作航天用高性能陀螺仪, 效果并不理想。

包复粉末作为一种新型的涂层材料和粉末冶金材料, 以其独特的性能而迅速得到了广泛的应用^[2, 3]。包复粉末微观为多相性而包复完整, 可按不同需要突出各组分的特点, 它宏观的均一性使产品的金相结构非常均匀, 大大减少或消除了混合不均匀所造成的产品成分不一、性能不稳定的弊端^[4]。因此采用包复粉末来制造陀螺仪用高比重合金, 不仅为合金的高均匀度创造了有利条件, 而且对简化粉末冶金工艺有着实际的意义^[5, 6]。

本研究首次采用联氨液相还原对制作高比重合金用的镍包钨复合粉末的制备进行了研究, 探讨了工艺条件对镍在悬浮钨粒子上沉积的影响。

1 实验

除另作说明, 每次称取 10 g 分析纯的氯化

镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中, 将浓度为 26% 的浓氨水作为配体加入以避免镍离子水解沉淀。溶液用蒸馏水稀释到 250 mL, 然后加入粒径小于 40 μm 的钨粉 5 g, 搅拌, 使钨粒子充分悬浮。将溶液加热到 70 $^{\circ}\text{C}$, 然后加入浓度为 40% 的联氨水溶液 8 mL, 并开始计沉积时间。一旦沉积时间达到 30 min, 将悬浮液真空过滤, 镍包钨粉末用蒸馏水洗涤, 真空干燥, 然后取样分析检测。

2 实验结果及讨论

2.1 氯化镍浓度的影响

图 1 示出了不同沉积时间下氯化镍浓度变化对钨粉上镍沉积量的影响。该组实验中, 每次加入浓氨水(26%) 40 mL。从结果可以看出: 氯化镍浓度愈高, 同样的时间下, 钨粉上沉积的镍量越多, 表明沉积速度愈快; 反之, 氯化镍浓度愈低, 钨粉上沉积的镍量较小, 沉积速度愈慢。镍的沉积速率随着时间的延长而降低, 达到沉积平衡的时间与氯化镍浓度相关, 氯化镍的浓度愈低, 达到沉积平衡的时间愈短。沉积速度对粉末的分散性有重要影响, 当镍以比较快的速度沉积时, 得到的复合粉末分散性差, 聚团现象严重。因此, 要制备出成

① 国家自然科学基金资助项目, 编号 58971003
陈慧光, 女, 48 岁, 工程师

收稿日期: 1997- 04- 30; 修回日期: 1997- 05- 28

分均匀、分散性好的镍钨复合粉末,溶液中的氯化镍必须保持在较低的浓度水平。

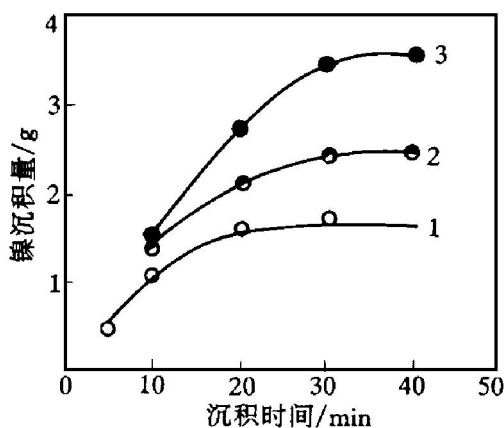


图1 氯化镍浓度的影响

1—28 g/L; 2—40 g/L; 3—60 g/L

2.2 沉积温度的影响

分别探讨了 65、70、80 °C 下钨粉上镍沉积量与沉积时间的关系,结果示于图 2。溶液中加入 26% 的浓氨水 60 mL。

由图可知,温度对沉积速度和包复粉末性能有较大的影响。温度高,镍沉积速度快,达到沉积平衡的时间短,但粉末聚团严重,包复的表面特性较差;反之,温度较低时,镍沉积速度慢,粉末的聚团现象减轻,包复的表面特性好。可见,复合粉末的团聚及包复效果取决于镍的沉积速率。从化学反应动力学的观点可知,反应速率随反应物浓度及反应温度的升高而增加^[7],这与图 1、图 2 的实验结果相一致。同样,为了使包复粉末均匀一致、分散性好,沉积温度不宜过高。

2.3 氨含量的影响

溶液中氨含量与镍沉积量的关系示于图 3。结果表明:在相同的时间内,包复的镍量随氨水浓度的增加而减少,沉积速度随氨水浓度的增加而减慢。这是由于氨水的加入促进了配位平衡向生成配位离子的方向移动,使游离镍离子的浓度降得很低^[8]。但从所得粉末的微观形貌看,沉积速度减慢,包复的均匀性提高,粉末的聚团现象明显降低。所以,适当加入过量氨水,有利于提高粉末的性能。图中所示当氨水加入量大于 400 mL/L 后,镍沉积量又上

升,这可能是由于溶液 pH 值升高使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 析出,联氨直接还原 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 所致。

2.4 联氨浓度的影响

图 4 表明了镍在钨上沉积量与联氨加入量的关系。该组实验中,浓氨水(26%)的加入量为 60 mL。如图 4 所示:当联氨浓度很小时,

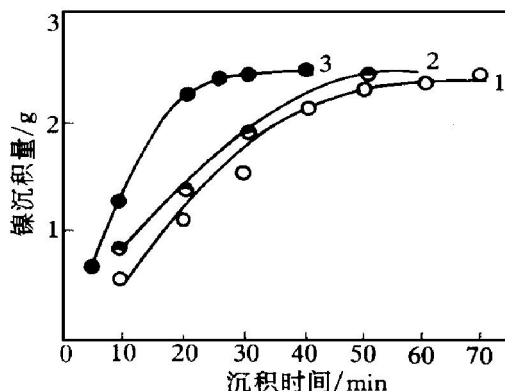


图2 沉积温度的影响

1—65 °C; 2—70 °C; 3—80 °C

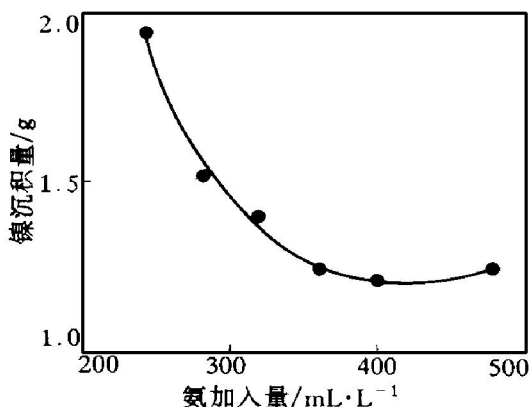


图3 溶液中氨含量的影响

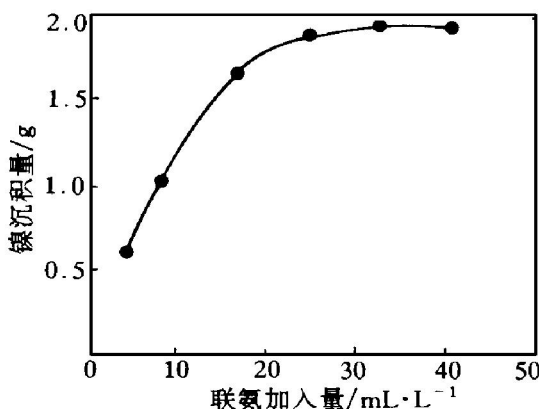


图4 联氨加入量的影响

增加其含量, 镍的沉积量明显增加, 镍沉积速度增加很快; 当联氨浓度达到一定值后, 再增加其含量, 反应速度不再增加。联氨的浓度高对还原反应有利, 反应速度快; 但对粉末的包复不利, 粉末的聚团现象严重, 粉末的性能受到影响。

2.5 碳酸铵浓度的影响

研究中发现碳酸铵作为溶液的稳定剂具有相当好的效果, 为此探讨了镍沉积质量百分率随碳酸铵浓度的变化(见图5)。从图中曲线可以看出: 镍沉积速率几乎随碳酸铵浓度的增加直线降低。碳酸铵的加入量越少, 稳定配合能力越弱, 溶液中游离镍离子的浓度越高, 沉积速度愈快, 包复粉末的聚团现象愈严重; 反之, 在一定范围内, 碳酸铵的浓度升高, 与镍离子结合能力增加, 溶液中游离镍离子的浓度减小, 沉积速度减慢, 聚团现象减轻。

2.6 添加剂的影响

为了制备出成分均匀、包复完整及分散性良好的镍包钨复合粉末, 探讨了明胶、蒽醌等添加剂对联氨液相还原沉积过程的影响。结果表明, 明胶是一种较好的分散剂, 它的加入对沉积速度有较大的影响, 能强烈地抑制沉积反应, 即反应速度随明胶加入量的增加而急剧下降(图6)。

蒽醌作为表面活性剂, 能改善钨粉的表面

状态, 抑制镍沉积反应的进行。同时, 蒽醌具有一定的分散效果, 随其加入量的增加, 复合粉末分散效果得到进一步改善。与添加明胶的包复粉末相比, 蒽醌对沉积速度的影响较小, 但分散效果相当。

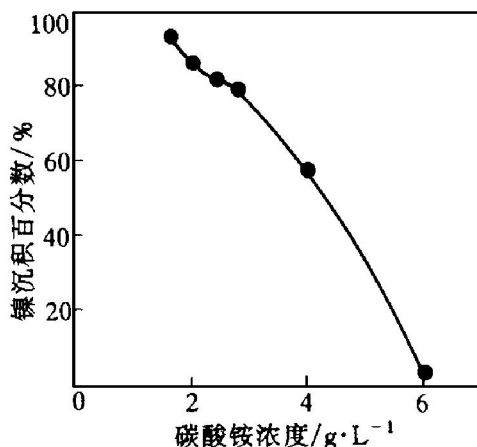


图5 碳酸铵浓度的影响

3 结论

(1) 在合适的工艺条件下, 能够从含有钨粒子的氯化镍悬浮液中, 通过联氨液相还原制备出成分均匀且分散性良好的镍包钨复合粉末, 过程简单, 成本低廉。

(2) 包复粉末的团聚速度决定于镍沉积速

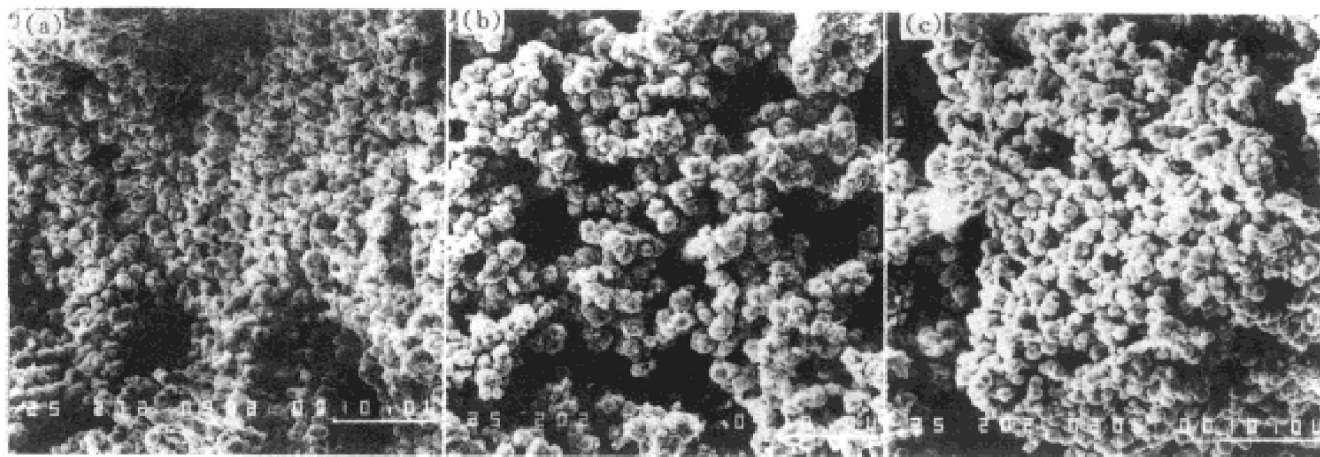


图6 镍包镍复合粉末

(a) —钨粉 SEM 象; (b) —明胶, 0.4 g/L; (c) —蒽醌, 0.2 g/L

度。沉积速度越快,团聚现象越严重。因粉末团聚不利于均匀包复和分散性好的复合粉末制备,因此工艺过程应避免导致镍沉积速度高的反应条件,如高的氯化镍及联氨浓度、高的反应温度等。

(3) 氨和碳酸铵是工艺过程良好的稳定剂,明胶、蒽醌是制备包复均匀及分散性好镍钨复合粉末的有效添加剂。

参考文献

- 1 Grman R M, Munir A Z. *Rev Powder Metall, Phys Ceram*, 1982, 2(1): 9.
- 2 Sahoo P. *Powder Metallurgy International*, 1993, 25(2): 73.
- 3 Goward G W. *Material Science & Technology*, 1986, 2(3): 194.
- 4 Kunda W. *High Temperature-High Pressures*, 1971, 3(5): 593.
- 5 Kando T, Kumagai Y. *Kagaku Gijutsushi M O L*, 1990, 28(12): 42.
- 6 黄培云主编. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 316.
- 7 李世丰等. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1984: 250.
- 8 张祥麟等. 配位化学. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986, 42.

PREPARATION OF NICKEL-COATED TUNGSTEN COMPOSITE POWDER BY HYDRAZINE REDUCTION IN AQUEOUS SOLUTION

Chen Huiguang, Zhang Duomo, Guo Xueyi, Liu Zhihong
*Department of Nonferrous Metallurgy,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The research was conducted on preparation of nickel-coated tungsten composite powder by hydrazine reduction in aqueous solution and the effect of processing conditions on the deposition of nickel upon tungsten was investigated. The results indicated that under proper processing conditions uniform deposition layer of nickel upon tungsten powder can be obtained from the nickel chloride solution which contains suspended fine tungsten particles, and the hydrazine reduction is an effective, simple and low cost method for nickel-coated tungsten composite powder preparation.

Key words nickel-coated tungsten composite powder hydrazine aqueous phase reduction

(编辑 李 军)