

钨掺杂对钴草酸盐结构和形貌的影响^①

李 维 赵秦生

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

摘 要 研究了钨掺杂对草酸钴结构和微观形貌的影响。用 X 射线衍射及扫描电镜分析了掺钨草酸钴的晶型结构及形貌, 还用 BET 仪测量了粉体的比表面。结果表明, 钨掺杂使草酸钴由 α 晶型转变为 β 晶型, 掺杂草酸钴的形貌也发生了相应变化。随着掺钨量的增加, 其一次颗粒的平均粒度显著变小。

关键词 钨掺杂 草酸钴 结构 形貌

作为硬质合金优良粘结剂的钴粉, 一般是以草酸钴为前驱物通过以下三种途径制得: 煅烧成氧化物, 然后氢还原; 在氢气气氛下分解; 在惰性气氛下分解。Co 粉的形貌和粒度对硬质合金的性能有一定影响^[1]。已经查明^[2], 一般情况下草酸钴的形貌决定 Co 粉的形貌, 后者对前者具有很大的继承性。作者通过对草酸钴进行掺杂, 以确定钨掺杂对草酸钴结构和形貌的影响, 并进一步测试其对硬质合金性能所产生的作用。

在工业生产条件下沉淀出来的草酸钴一般带两个结晶水, 即 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。已确认存在两种晶型的 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 即 $\alpha\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。前者属单斜晶系, 后者属正交晶系。工业生产出的草酸钴一般为 $\alpha\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。还未见到过关于用掺杂方法使其晶型和性能发生变化的报道。

1 实验方法

用化学方法制备钨掺杂的钴草酸盐。为比较起见, 用同样方法制备了纯草酸钴。经充分洗涤后, 过滤并干燥。

制备了四种掺钨的草酸钴样品, 其掺钨量

分别为 0、1.5%、4.5% 和 7.5%。用 BET 仪测量粉末的比表面。经 X 射线衍射仪测试得到以上粉末样品的 XRD 图谱。通过扫描电镜观察样品形貌并拍下照片。

2 实验结果及讨论

从粉末颜色上看, 纯草酸钴呈粉红色, 掺了钨的样品似乎是在草酸钴的基色上叠加了均匀紫色, 并随着掺钨量的增大而加深。

测得的比表面值如附表所示。

附表 样品的比表面值

掺钨量/%	0.0	1.5	4.5	7.5
BET/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	3.44	2.07	2.93	3.14

表 1 的结果显示, 随着钨掺杂量的增加, 样品的比表面增大。众所周知, 球形颗粒粉体的比表面 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 与其真密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 和半径 $r(\mu\text{m})$ 有如下关系^[3]: $S = 3/(\rho r)$ 。当掺钨量增大时, 实验测得的比表面增大, 而粉末钨含量的增加势必使其真密度增大, 因此粒径必然显著减小。可见, 当钨掺杂量增大时, 掺钨钴草酸盐的一次颗粒的粒径是减小的。

样品的 X 射线衍射结果示于图 1。

① 湖南省科委重点攻关项目基金资助(No. 01-961-14)
李 维, 男, 31 岁, 博士研究生

收稿日期: 1996-10-25; 修回日期: 1997-01-13

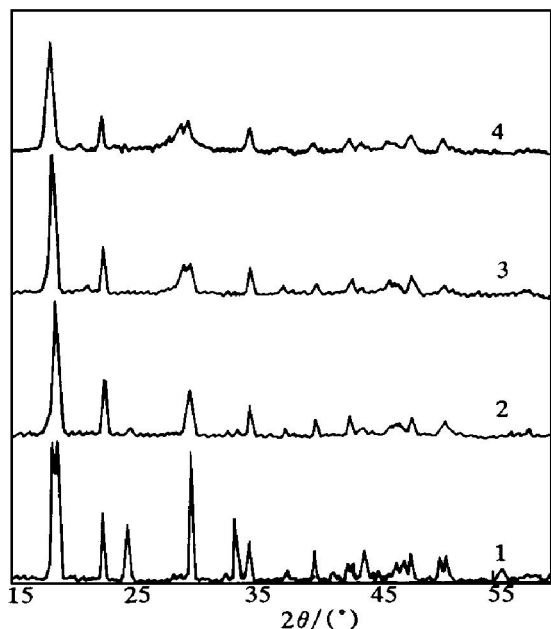


图1 不同掺钨量钴草酸盐样品的XRD图谱

掺钨量: 1—0; 2—1.5%; 3—4.5%; 4—7.5%

图1显示, 纯草酸钴为 $\alpha\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而钨掺杂的粉末除样品2(掺W1.5%)中还有很少量的 α 草酸钴外, 样品3和4都呈 $\beta\text{-CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结构。因此可以说, 掺杂钨是 β 草酸钴的稳定剂。四个样品只有 α 草酸钴和 β 草酸钴两个相, 即使就掺钨量最多的样品而言, 也未发现有第三相存在。这说明所掺钨进

入了草酸钴的晶格中, 而没有形成钴钨酸盐相。从图1可清楚地看出, 随着掺钨量的增大, 衍射峰逐渐宽化。这可能是由于粉末结晶度变差或粒度变细的缘故。用日本产 X-650 扫描电镜观察样品的形貌, 如图2、3所示。图2中(a)、(b)两种草酸钴是按不同工艺制备的。(a)为条状结构, 大小不一; (b)呈粒状结构, 颗粒大小均匀一些。显然, 以(b)种草酸钴为原料制备的钴粉更适于制造高质量硬质合金。与纯草酸钴相比, 掺杂草酸钴的微观形貌发生了明显变化(图3), 由原来分散的小条样或分明的小颗粒变为小团粒结构, 宏观上表现为流动性变好。团粒的尺寸较大, 在几十微米数量级, 且由更为细小的结构单元组成。随着掺钨量的增加, 团粒由小片状物的聚集体(如图3中的(a)、(b))发展到组成单元形状不甚规则的结构(如图3中的(c))。这方面与用金属离子掺杂有些不同^[4]。

以上现象也从一个侧面反映了掺杂钨分布得很均匀。

3 结论

(1) 钨掺杂使草酸钴的晶型结构发生变化, 由 α 型变为 β 型。

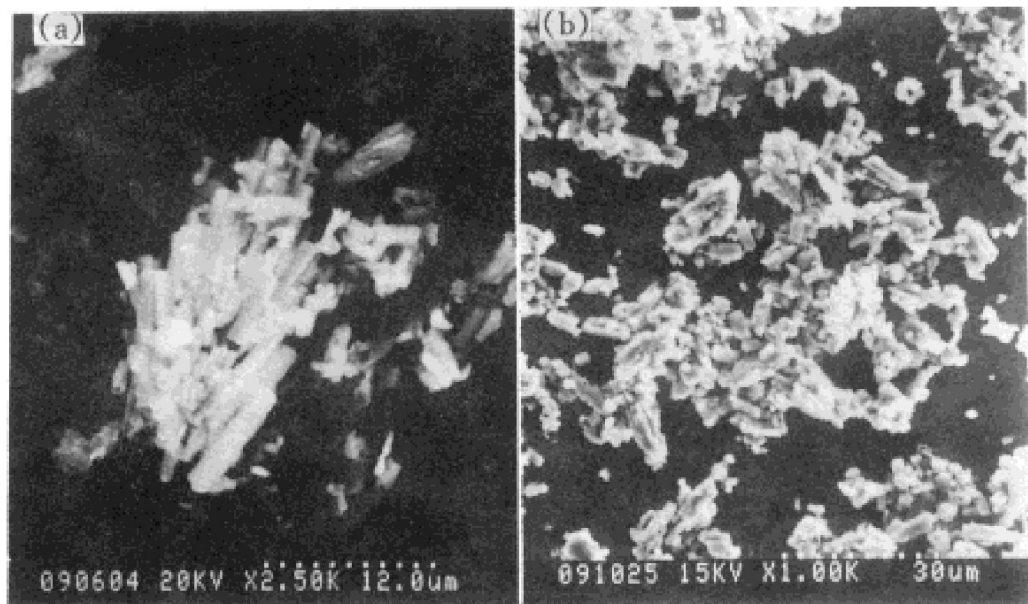


图2 纯草酸钴样品的形貌

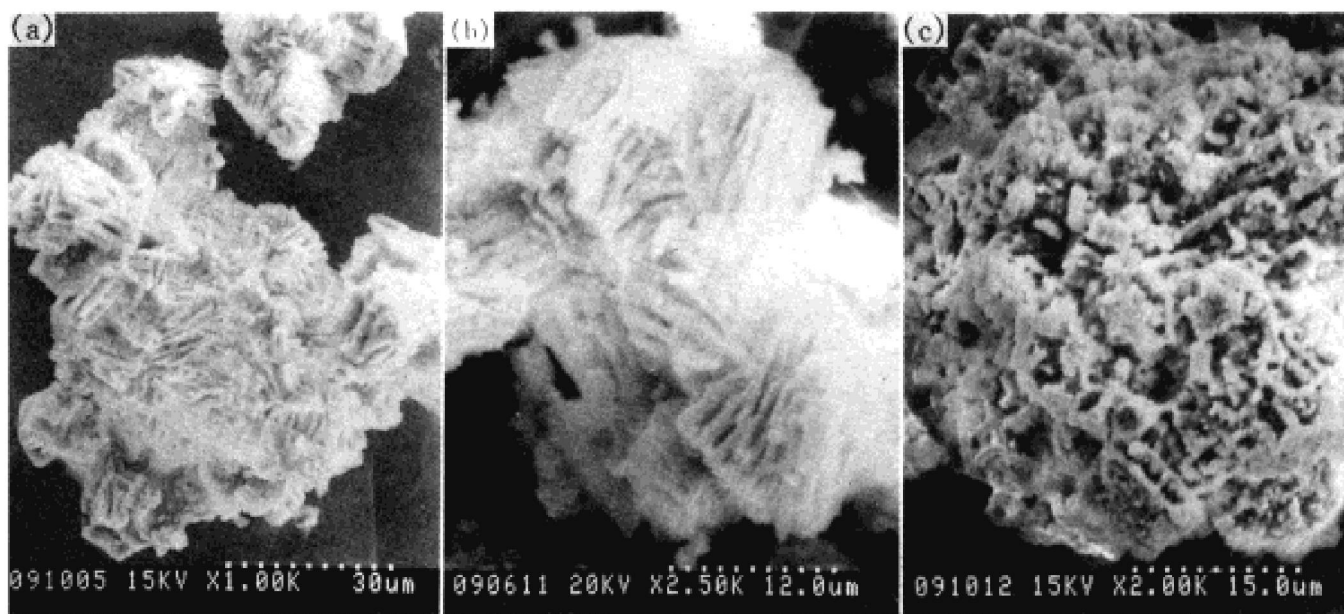


图3 掺钨草酸钴样品的形貌

(a) 一掺钨 1.5% 的草酸钴; (b) 一掺钨 4.5% 的草酸钴; (c) 一掺钨 7.5% 的草酸钴

(2) 掺杂钨是 β -草酸钴的稳定剂。

(3) 钨掺杂可显著改变草酸钴的微观结构并影响其比表面、流动性等性能。

参考文献

1 周建华等. 稀有金属和硬质合金, 1994, 118: 21.

2 Tikkanen M H *et al.* Powder Metallurgy, 1975, 18(36): 259.

3 李荣生等. 催化作用基础(第二版). 北京: 科学出版社, 1990: 76.

4 李维, 赵秦生. 硬质合金, 1997, 14(1): 6.

INFLUENCES OF TUNGSTEN-DOPING ON STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF COBALT OXALATE

Li Wei, Zhao Qinsheng

Department of Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The influences of tungsten-doping upon the structure and morphology of cobalt oxalate were studied. Crystal type was measured by X-ray diffraction, morphology by SEM, and the specific surface area by BET meter. The experiments showed that tungsten-doping results in a transformation of cobalt oxalate from α -type into β -type, and that the morphology of tungsten-doped cobalt oxalate changes greatly as compared to pure cobalt oxalate. With the increase of doped tungsten, the average particle size of its primary grain gets smaller.

Key words tungsten-doping cobalt oxalate structure morphology

(编辑 李 军)