

湿法机械球磨制备片状镍粉研究

肖 骁^{1,2}, 潘 炳¹, 曾子高², 肖松文²

(1.中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2.长沙矿冶研究院, 湖南 长沙 410012)

摘 要: 以类球形镍粉为原料, 进行了湿法机械球磨制备片状镍粉的试验, 考察了乙醇体积、球料比、球磨转速、球磨时间及助剂用量等因素对镍粉形貌的影响, 采用 XRD、SEM 等对镍粉结构形貌进行了表征分析, 确定了最佳工艺条件: 乙醇体积 60 mL、球料比 30:1、球磨转速 450 r/min、球磨时间 3.5 h、助剂 A 用量 2%。在该条件下, 得到的片状镍粉径厚比 89, 表面光滑平整, 碎片粘附少, 具有良好的金属光泽; 其微观结构表明, 球磨过程中, 镍粉的微观内应力逐渐增加, 晶粒不断细化; 而且产品的片状化程度与 <200> 择优取向度有关。

关键词: 片状镍粉; 机械球磨; 液相环境; 择优取向

中图分类号: TF123.2'3

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)03-0001-04

Preparation of Nickel Flake Particles by Ball Milling in Liquid Environment

XIAO Xiao^{1,2}, PAN Bing¹, ZENG Zi-gao²,
XIAO Song-wen²

(1 College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha, 410083; 2. Changsha Research Institute of Mining & Metallurgy, Changsha, 410012, China)

Abstract: The wet process of preparation for nickel flake powder was studied. The effect of the mass ratio of ball to raw materials, rotation speed of the ball mill, mill time, and percentage of agent used on the thick and properties of nickel flake was investigated. The structure and micro-shape of products were characterized by XRD and SEM, and the most optimum process conditions was adjusted as follows: alcohol volume 60 mL, mass ratio of ball to raw materials 30:1, rotation speed of ball mill 450 r/min, milling time 3.5 h, percentage of agent 2%. In this condition, the nickel flake is of well metallic luster, and smooth and glazed surface, which diameter/thick value is 89, the micro-structure indicated that the micro-strain of nickel powder was gradually increased, while grain size was gradually decreased during milling process, and the flaking degree of nickel powder was related to the preferred orientation degree of <200>.

Key words: nickel flake powder; ball milling; liquid environment; preferred orientation

收稿日期: 2006-10-19.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助, 编号: 50434010.

第一作者简介: 肖骁(1971-), 女, 博士研究生. 电话: 0731-8657351, E-mail: jx_xiao@yahoo.com.cn. 通讯联系人: 肖松文, 教授, 电话: 0731-8657240, E-mail: swinxiao@126.com.

机械球磨是目前工业生产片状金属粉末的主要方法^[1-5], 它具有工艺设备简单、成本低等优点。片状镍粉具有良好的导电性、磁性、防腐性及金属光泽, 广泛用于防电磁/防辐射器件的防护涂层、导电油墨、粘结剂及防静电地板涂层及电极材料中^[6-7]。

在机械球磨制备片状镍粉探索试验中, 作者发现: 在干式球磨(空气环境)条件下, 镍粉颗粒之间容易发生粘连, 形成多层片状颗粒, 尽管添加助剂能一定程度阻止颗粒之间粘连, 但仍难得到单分散均匀片状粉末, 而采用乙醇液相环境球磨, 乙醇可在镍粉表面形成一层液膜, 阻止镍粉之间相互焊合和团聚, 易于得到均匀分散片状粉末产品。本文中介绍了乙醇环境中机械球磨制备片状镍粉试验研究结果。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料及设备

原料: 类球形镍粉, 全部小于 325 目, 甘肃省金昌市镍都实业公司采用雾化法生产; 无水乙醇(分析纯), 天津市大茂化学试剂厂出品; 助剂 A, 自制。

设备: QM-3SP2 行星球磨机(南京大学仪器厂生产), 球磨罐体积 250 mL, 不锈钢材质, 罐中填充 6 mm 不锈钢磨球 470 g。

1.2 试验原理及方法

机械球磨制备片状金属粉, 系利用金属良好的韧性和塑性。球磨过程中, 介质球产生的剪切、碰撞、磨擦等机械力作用使金属粉末发生塑性变形, 形状由初始的球形、近球形经成饼、薄化逐渐变成片状。镍粉也是如此, 但由于干式球磨时, 颗粒之间容易发生粘连, 因此, 湿磨有利于得到均匀不粘结粉末。

按比例称取镍粉及助剂 A, 混合加入到球磨罐中, 并加入相应体积无水乙醇进行球磨, 定期取样, 到试验要求时间后出料, 然后过滤、干燥、制样。

1.3 检测分析

样品片状化程度以其平均片厚或径厚比表征, $T=1/\rho F_m$, 其中 ρ 为镍的密度, F_m 为水面遮盖力。样

品的粒度(片径)及分布采用法国激光工业公司生产的CILAS 1064 激光粒度仪测定;水面遮盖力依照HG/T 2456-93“粉浆-5.5水面遮盖力的测定”进行。

采用日本电子公司JSM-5600LV扫描电镜观察样品微观形貌;采用日本理学公司D/max-2550转靶型X射线衍射仪测定样品的微观结构。

2 试验结果

2.1 乙醇用量试验

首先固定球磨转速450 r/min、球料比30:1、球磨时间3.5 h、助剂A用量2%,进行不同乙醇用量条件试验,试验结果如图1。从图可以看出,随着乙醇用量的增加,镍粉片厚呈现先逐渐减小,后再逐渐变大的趋势,40 mL时,片厚最小(0.34 μm);与之相比,径厚比在乙醇用量为60 mL时达到最大(89),此时镍粉片厚0.51 μm 、片径45.2 μm 。总体考虑片厚与径厚比两个指标,乙醇用量60 mL更为合适。

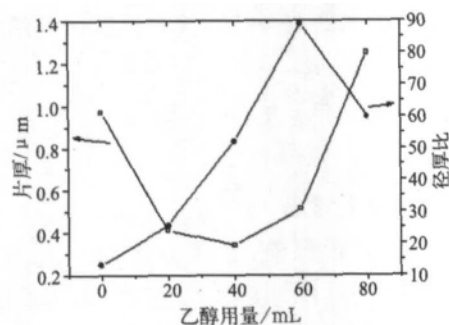


图1 不同乙醇用量下镍粉片厚与径厚比的变化
Fig. 1 Alcohol amount dependence of thick and diameter/thick ratio of nickel flake

2.2 球料比试验

固定乙醇用量为60 mL、球磨转速450 r/min、球磨时间3.5 h、助剂A用量2%，进行球料比试验，图2给出了不同球料比下镍粉的平均片厚变化曲线。从图可以看出，开始阶段随着球料比提高，产品粉末片厚逐渐减小，当球料比超过30后，过高的球料比使球磨体系的能量升高，粉末粒子颗粒间作用加剧，使产品片厚增加，因此最佳球料比为30:1。

2.3 转速试验

图3为不同球磨转速下的镍粉平均片厚变化曲线，其它试验条件为：乙醇体积60 mL、球料比30:1、球磨时间3.5 h、助剂A用量2%。可以看出，随着转速增加，镍粉平均片厚逐渐减小，但转速过高，会造成磨球磨蚀过快，增大产品的污染程度，而且粉末产

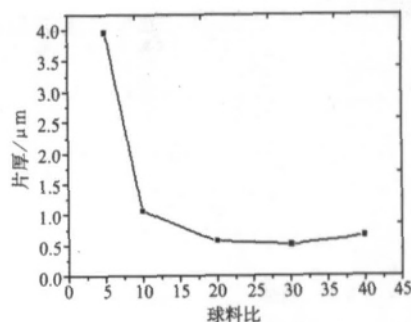


图2 不同球料比下镍粉片厚的变化曲线

Fig. 2 Variation of nickel flake thick as ball/nickel ratio

生碎裂，径厚比变小。因此，转速以450 r/min为好。

2.4 球磨时间试验

图4为乙醇体积60 mL、球料比30:1、球磨转速450 r/min、助剂A用量2%条件下镍粉片厚随球磨时间的变化曲线。可以看出，随着球磨的进行，镍粉片厚逐渐减小，球磨3.5 h，产品片厚0.51 μm ，超过3.5 h，片厚减小幅度很小，5 h样品片厚为0.50 μm ，可以认为，片厚达到某极限值后，进一步延长球磨时间，将使片状颗粒碎裂成细小的碎片，聚集成团，因而适宜球磨时间为3.5 h。

2.5 助剂A用量试验

在乙醇体积60 mL、球磨转速450 r/min、球料比30:1、球磨时间3.5 h条件下，进行了助剂A用量试验，试验结果如图5所示。可以看出，助剂添加量为

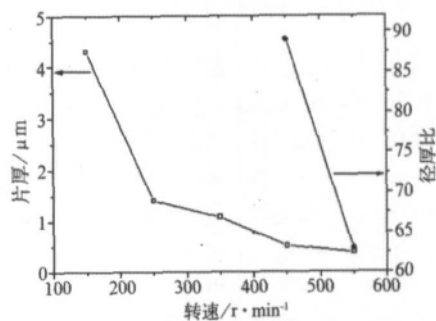


图3 不同转速条件下镍粉片厚变化曲线

Fig. 3 Variation of nickel flake thick as rotational speed of ball mill

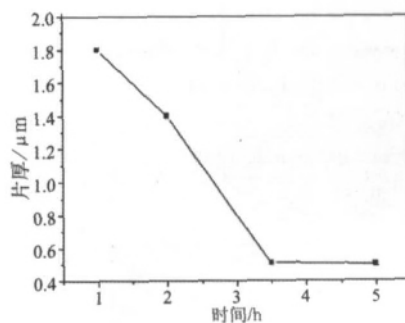


图4 不同球磨时间下镍粉片厚变化曲线

Fig. 4 Milling time dependence of nickel flake thick

2%时,所得的片状镍粉最薄。助剂用量太少,无法在镍粉表面形成足够的吸附层,导致部分新生表面之间发生焊合,不利于粉末片状化;助剂添加量超过镍粉的饱和吸附所需用量,过剩而游离的助剂分子将缠结镍粉颗粒或相互缠结,反而降低其空间位阻效果,引起镍粉之间的团聚,同样不利于粉末片状化。

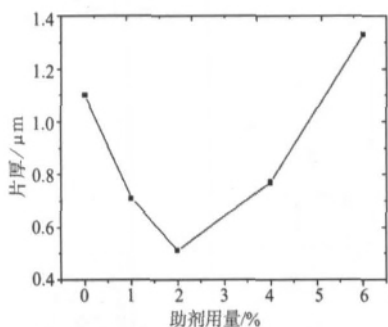
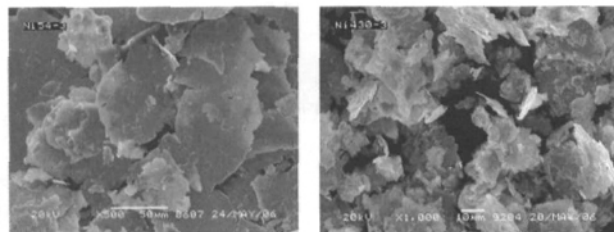


图5 不同助剂 A 用量条件下镍粉片厚变化

Fig.5 Variation of nickel flake thick as percentage of agent A

2.6 最佳工艺条件及其产品形貌

通过前面一系列条件试验,确定最佳工艺条件为:乙醇体积 60 mL、球料比 30:1、球磨转速 450 r/min、球磨时间 3.5 h、助剂 A 用量 2%。在该条件下,产品片状镍粉平均粒径 45.2 μm,片厚 0.51 μm,径厚比为 89.1,其微观形貌如图 6(a),产品主要为 10~100 μm 的薄片状颗粒,表面光滑平整,粘附碎片少,外观为银白色,具有良好的金属光泽。



(a)球磨时间 3.5 h(最佳条件)

(b) 球磨时间 5 h

图6 产品镍粉的 SEM 形貌

Fig.6 SEM image of nickel flake

3 结构形貌及其对应关系分析

图 7 所示为不同球磨时间条件下产品镍粉的 XRD 图谱。由图可见,球磨前后镍粉的衍射峰发生了明显变化。球磨前衍射峰强而尖锐,球磨后各衍射峰出现了不同程度的宽化,强度降低。根据 XRD 特征谱峰数值,采用 Sherrer 公式^[9],计算得出球磨前晶粒尺寸 88.6 nm,球磨 3.5 h 晶粒尺寸减小到 24.6 nm,球磨 5 h 样品晶粒尺寸为 25.5 nm。这说明,在球

磨过程中,镍粉发生了明显的晶粒细化,镍粉晶粒内部产生了大量的空穴和位错,积聚了能量,镍粉的微观内应力显著增加。而且,大量的空穴和位错扰乱了各晶面原子的周期排列,使其晶面衍射线发生部分相消干涉,导致衍射峰强度明显减弱。

就各晶面的衍射峰强度相对值而言,球磨前(111)晶面为最密排原子面,具有最强衍射强度,球磨 3.5 h 后,(200)晶面衍射峰变得最强,即形成了<200>择优取向,<200>择优取向度 $I_{200}/(\sum I_{111}+I_{200}+I_{220})=51\%$,此时样品片状化程度最好。继续球磨,5 h 后<200>择优取向消失,样品碎裂成不规则形状的细小颗粒,径厚比减小,片状化程度降低。

对照前面试验结果,可以发现样品片状化程度与其<200>取向有关。因此,球磨过程中,晶粒沿着主滑移方向<110>在主滑移面{111}面滑移,并按一定规律转动,当形变量足够大时,晶体中大部分晶粒的(200)晶面平行于镍粉颗粒的片层表面,使晶粒取向逐渐趋于一致,形成<200>择优取向,镍粉颗粒呈现片状形貌。继续球磨,微观应变继续增大,导致粉末碎裂(如图 6(b)),晶粒取向又变为随机,<200>择优取向消失,颗粒的片状外观变得不明显。

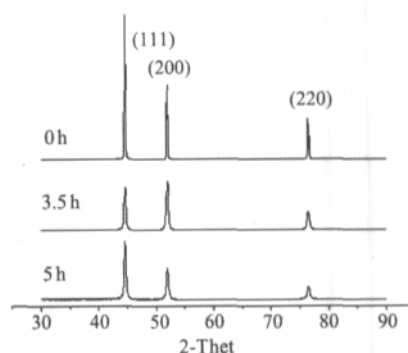


图7 球磨过程中镍粉的 XRD 图谱

Fig.7 XRD pattern of nickel flake

4 结 论

(1)湿法球磨更有利于镍粉片状化,试验确定最佳工艺条件为:乙醇体积 60 mL、球磨转速 450 r/min、球磨时间 3.5 h、球料比 30:1、助剂配比 2%。该条件下,得到的片状镍粉径厚比接近 90;表面光滑平整,碎片粘附少,外观银白色,具有良好的金属光泽;

(2)球磨过程中镍粉的微观内应力逐渐增加,晶粒逐步细化;并且形成<200>晶面择优取向,产品的片状化程度与<200>择优取向度有关。

(下转第 10 页)

减小 TEOS 的浓度波动稳定其水解、缩聚,增加了球体生长过程进行有效控制的手段。在酯-醇-水-碱体系中,TEOS 的浓度按指数的规律减小^[9]。一次性添加 TEOS 方法中,高浓度 TEOS 条件下 SiO₂ 大量快速形核并迅速生长,TEOS 浓度从较高的 0.12 mol/L 迅速下降,数小时内反应完全;多次分步添加 TEOS,TEOS 浓度始终维持在很低的浓度,并在 0~0.04 mol/L 间波动;连续滴定加入 TEOS,虽然初始浓度很低(0~0.01 mol/L),并且浓度波动稳定,但由于连续滴定消耗的 TEOS 得到了及时补偿,甚至聚集导致后续浓度相对增加。因此,每次添加 TEOS 的量应该保证其浓度低于临界形核浓度,否则溶液中形成新的晶核,最终导致颗粒大小不均,单分散性差。上述 3 种添加方式中浓度的差异造成了水解、缩聚速率的不同,最终导致颗粒直径、形貌和粒径分布不同。

实验表明,TEOS 水解单体或者小核心是以在晶核表面沉积的方式生长的,倾向于沉积在小球体表面,使得小球体生长过程中具有粒径窄分布的趋势。连续滴定或分步多次加料使得单体有充足的时间选择沉积的球体,从而窄化了生成的 SiO₂ 微球的粒径分布,同时避免了新核的形成。相比较而言,分步滴定法微晶选择沉积的时间更长,制备的微球往往球形度更高、单分散性更好。

实验中随着球体粒径的增大,球体间的平均距离减小,球体之间相互接触生长导致粘连的几率增加。当球体数密度过大,球体表面双电层重叠的几率与程度增大,结果导致相互接触的球体结合在一起形成“孪生球”。因此,分步滴定改变了传统溶胶-凝胶法一次性混合加料方式,降低酯-醇-水-碱体系中 TEOS 初始浓度和动态浓度,或者通过磁力搅拌,增加体系中扰动力,尽量减少球体之间的接触几率。

3 结 论

(1) 通过改变 TEOS 的加料方式,调节水解、缩聚速率可提高 SiO₂ 颗粒的单分散、球形度与致密性,降低其比表面积,提高微球粒径的一致性。

(2) 连续滴定或分步多次加料确保了单体有充足的时间选择沉积的球体,从而窄化了 SiO₂ 微球的粒径分布,比传统溶胶-凝胶法更有利于高质量的 SiO₂ 球形颗粒生成,分步滴定法更优于连续滴定法。

(3) 通过对加料方法的优化,获得了直径约 200~250 nm、粒径一致性约为 0.50、分布偏差约为 7.5 % 的球形二氧化硅单分散颗粒。

参考文献(References):

- [1] NI Pei-gen, DONG Peng, CHENG Bin-ying, et al. Synthetic SiO₂ opals[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13 (6):437-441.
- [2] STOBBER W, FRINK A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size[J]. *J Colloid and Interface Science*, 1968, 26:62-69.
- [3] 祝名伟. 光子晶体用 SiO₂-Ag-SiO₂ 核壳结构亚微米微球制备与性能及自组研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [4] THOMAS F Krauss, RICHARD M De La Rue. Photonic crystals in the optical regime-past, present and future[J]. *Progress in Quantum Electronic*, 1999, 23:51-96.
- [5] MESEGUER F, BLANCO A, MIGUEZ H, et al. Synthesis of inverse opals[J]. *Colloids and Surfaces*, 2002, 202:281-29.
- [6] 丛海林, 曹维孝. 二氧化硅胶体晶体及其为模板的多孔材料[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(3): 535-539.
- [7] 陈鸿奎. BaTiO₃-TiO₂ 光子晶体及结构色彩研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [8] BOGUSH G H, ZUKOSHKI F. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142(1):1-18.

(上接第 3 页)

参考文献(References):

- [1] HONG S H, LEE D W, KIM B K. Manufacturing of aluminum flake powder from foil scrap by dry ball milling process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, 100:105-109.
- [2] HONG S H, KIM B K. Fabrication of aluminum flake powder from foil scrap by a wet ball milling process[J]. *Materials Letter*, 2001, 51: 139-143.
- [3] FRANK A B, FLANK T C. Highly reflective aluminum flake: US: 3901688[P]. 1975.
- [4] 蔡晓兰, 林兴铭, 王国富. 高能球磨法制备超细鳞片状锌粉[J]. 有色

金属, 2004, 56(3): 29-30.

- [5] 陈岁元, 刘常升, 刘海亚, 等. 镀铬膜涂料用微细 Zn 片的制备及研究[J]. *材料保护*, 2003, 36(1): 39-41.
- [6] 王群, 葛凯勇, 毛倩谨, 等. 超细镍粉在电磁防护功能材料中的应用[J]. *新技术新工艺*, 2002(2):41-43.
- [7] HIROSHI Yoshinaga, HITOSHI Wada, TETSUO Sakai. Development of flake metal powder and electrode preparation method using them for improving performance of nickel-metal hydride batteries[J]. *粉体および粉末冶金*, 2000, 47(1):61-67.
- [8] GUINIER A. X-ray diffraction[M]. San Francisco and London: 1963: 124.