

片状锌粉表面复合改性剂的研究

乐 刚, 蔡晓兰, 王开军, 胡 翠, 余明俊

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 利用干式高能球磨法制备片状锌粉, 采用正交实验法研究不同球磨助剂配方对球磨锌粉中位粒径 d_{50} 、松装密度和水面遮盖率的影响, 确定最佳复合助剂配方。结果表明, 在加入硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸锌、聚乙二醇的最佳质量分数分别为 2.5%、0.3%、0.3%、0.1% 的最优复合助剂配方条件下, 制得片状锌粉颗粒的中位粒径 d_{50} 为 13.12 μm , 松装密度为 0.934 8 g/cm^3 , 水面遮盖率为 2 280.2 cm^2/g ; 过程中没有新相产生, 锌粉颗粒得到有效包覆。

关键词: 高能球磨; 片状锌粉; 表面改性

中图分类号: TF813 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2013)05-0080-04

Investigation on Surface Composite Modification of Flake Zinc Powders

YUE Gang, CAI Xiaolan, WANG Kaijun, HU Cui,
YU Mingjun

(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The flake zinc powders were prepared by dry high energy ball milling. The orthogonal test was applied to investigate the effect of different additives formula on median particle size d_{50} , apparent density and water surface covering of the milled flake zinc powders. The optimum formula of composite additives was identified. The results show that the best mass fractions of stearic acid, palmitic acid, zinc stearate and poly-ethylene glycol are 2.5%, 0.3%, 0.3% and 0.1%. The median particles size d_{50} , apparent density and water surface covering was 13.12 μm , 0.934 8 g/cm^3 , 2 280.2 cm^2/g . There is no new phase generated and the milled flake zinc powders are coated effectively.

Key words: high energy ball milling; flake zinc powder; surface modification

片状锌粉主要应用于制备水溶性无机盐涂料、无机富锌涂料、非电解性金属防腐涂料等, 其优点是可大大减少防腐涂层对锌粉的需求量, 并保证足够大的

电接触面积, 增强防腐功能。片状锌粉的制备方法有多种, 如湿法、传统干式球磨法和高能球磨法等^[1]。本试验采用干式高能球磨法制备片状锌粉, 先对原料锌粉进行快速高能球磨, 再进行滚筒分散。采用高能球磨法制备片状锌粉, 当锌粉尺寸小到一定程度时, 表面能急剧增加, 仅靠机械力难以克服由此所带来的粉碎阻力, 制得的锌粉也会因表面能过高而发生团聚与焊合^[2]。为了制得分散性良好的超细粉体, 同时保证其具有较高的光亮面, 在球磨过程中必须加入有效的球磨助剂^[3]。采用单一助剂往往不能满足锌粉制备的要求, 需要加入复合助剂, 综合作用而得到理想的超细粉体。

在前期试验的基础上, 本文中选定硬脂酸、硬脂酸锌、棕榈酸、聚乙二醇 4 种助剂作为改性助剂, 对其加入量进行正交实验, 寻求最优的复合助剂配方, 并对制得的锌粉进行物相和表面成分分析。

1 实验

1.1 试剂与设备

原料粉为 200 目 (75 μm) 筛下的雾化纯锌粉, 扫描电镜图像如图 1 所示。球磨助剂为硬脂酸(OA)、硬脂酸锌(ZnSt_2)、棕榈酸(PA)、聚乙二醇(PEG)。将 200 g 原料锌粉、2 g 质量分数为 1% 的球磨助剂、2 kg 直径为 5 mm 的轴承钢球一起加入到 HCX-2L 型高能卧式球



图 1 原料锌粉的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM image of raw zinc powders

收稿日期: 2013-02-18, 修回日期: 2013-03-01。

基金项目: 云南省发改委科技计划项目, 编号: 1405141901。

第一作者简介: 乐刚(1985—), 男, 硕士研究生, 研究方向为金属复合材料与粉体工程。电话: 15911556573, E-mail: yuegang027@126.com。

通信作者简介: 蔡晓兰(1965—), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为超细金属粉体与材料研究与设备开发。E-mail: cxl9761@163.com。

磨机中。设定球磨机转速为 900~1 200 r/min,球磨时间为 60 min,球磨过程中通入循环冷却水,保证球磨机壁的温度为 20~30 ℃,球磨气氛为氮气,滚筒分散转速为 135 r/min,分散时间为 2 h。

1.2 分析测试

采用 Rise-2002 型激光粒径分析仪检测锌粉的粒径分布;采用自制的水面遮盖率仪测量粉体在水面的漂浮能力;采用斯科特松装密度测量仪检测粉体的松装密度;采用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射分析(XRD)仪分别对锌粉进行微观形貌观察和物相分析;采用 X 射线光电子能谱(XPS)对锌粉表面纳米层结构进行分析。

2 结果与分析

2.1 单一助剂的实验结果与分析

表 1 所示为添加量为 2.0%(质量分数,相对于原料粉的质量)的各单一助剂对球磨锌粉性能的影响。可以看出,4 种助剂中硬脂酸(OA)对锌粉性能的影响

表 1 单种表面助剂的实验结果

Tab. 1 Results of single surface additives

表面包 覆剂	松装密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	中位粒径 $d_{50}/\mu m$	水面遮盖面积 $/(cm^2 \cdot g^{-1})$
OA	1.076 0	15.35	1 560.0
ZnSt ₂	1.086 8	22.41	841.1
PA	1.042 0	22.04	990.1
PEG	0.924 0	16.66	126.3

效果最好,在球磨过程中吸附在锌粉表面,显著降低锌粉的表面能,防止冷焊团聚,起到分散和表面改性的作用^[4-5],其他 3 种助剂具有辅助增强和增亮效果。

2.2 正交实验的设计与直观结果分析

根据表 1 结果得到 4 种外加助剂加入量正交实验的设计和相应的结果,如表 2 所示。可以看出,选用不同的复合助剂配方,对球磨锌粉的中位粒径 d_{50} (d_{50} 为累积体积分数为 50%时所对应的颗粒粒径,以下 d_{10} 、 d_{90} 意义相同)、松装密度和水面遮盖率都有很大的影响。

表 2 正交实验设计与实验结果

Tab. 2 Orthogonal test design and results

试验号	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D	中位粒径 $d_{50}/\mu m$	松装密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	水面遮盖面积 $/(cm^2 \cdot g^{-1})$
	$w(OA)/\%$	$w(PA)/\%$	$w(ZnSt_2)/\%$	$w(PEG)/\%$			
1	1.0	0.1	0.1	0.1	26.92	1.310 4	805.6
2	1.0	0.3	0.2	0.2	21.25	1.046 0	1 333.3
3	1.0	0.5	0.3	0.3	20.26	0.978 0	1 262.9
4	1.0	0.7	0.4	0.4	18.23	1.021 2	972.2
5	1.5	0.1	0.2	0.3	19.37	0.968 0	1 108.2
6	1.5	0.3	0.1	0.4	16.40	0.963 2	970.9
7	1.5	0.5	0.4	0.1	20.15	1.144 8	1 048.0
8	1.5	0.7	0.3	0.2	17.35	1.120 8	892.9
9	2.0	0.1	0.3	0.4	18.71	1.082 0	721.2
10	2.0	0.3	0.4	0.3	16.03	0.981 2	1 087.5
11	2.0	0.5	0.1	0.2	13.59	1.066 4	1 102.2
12	2.0	0.7	0.2	0.1	15.90	1.076 0	1 200.0
13	2.5	0.1	0.4	0.2	15.25	1.033 6	1 122.4
14	2.5	0.3	0.3	0.1	13.12	0.934 8	2 280.2
15	2.5	0.5	0.2	0.4	16.40	1.000 0	523.3
16	2.5	0.7	0.1	0.3	15.95	1.008 0	792.1

表 3 所示为正交实验中位粒径 d_{50} 的极差分析。 k 值为该条件下高能球磨过程对粉体的细化效率值。极差越大,说明此因素水平改变时对实验指标影响越大。可以看出,影响锌粉中位粒径 d_{50} 的方案由强到弱的顺序依次为 A、B、D、C,此时最优方案为 A_4 、 B_2 、 C_3 、 D_2 ,即 $w(OA)=2.5\%$ 、 $w(PA)=0.3\%$ 、 $w(ZnSt_2)=0.3\%$ 和 $w(PEG)=0.2\%$ 组成的复合助剂,对照表 2,该优化方案没有出现,因此进行补充 A_4 - B_2 - C_3 - D_2 实验。

表 4 所示为正交实验松装密度的极差分析。松装密度在一定程度上反应粉体的片状化程度,松装密度

越小,其片状化程度越好,涂覆遮蔽效果越好^[6-7]。由表

表 3 中位粒径 d_{50} 极差分析结果

Tab. 3 Results of range analysis on particle size d_{50}

项目	中位粒径 $d_{50}/\mu m$			
	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D
k_1	21.665	20.063	18.215	19.023
k_2	18.317	16.700	18.230	16.860
k_3	16.058	17.600	17.360	17.902
k_4	15.180	16.857	17.415	17.435
极差	6.485	3.363	0.870	2.163
最优方案	A_4	B_2	C_3	D_2

可知,影响锌粉松装密度的方案由强到弱的顺序依次为 D、B、A、C,得到最优实验方案为 A₄-B₂-C₂-D₃,在正交表中也没有出现。水面遮盖率的极差分析如表 5 所示。锌粉的遮蔽能力主要取决于锌粉颗粒的实际厚度和其分散性能。水面遮盖率越大,单位质量的锌基水性涂料的涂覆面积越大,说明锌粉的品质越好^[8-10]。由表可知,影响锌粉水面遮盖率的方案由强到弱的顺序依次为 D、B、C、A,最优实验方案为 A₄-B₂-C₃-D₁,即为正交实验中的第 14 号样品。

表 4 松装密度的极差分析结果

Tab. 4 Results of range analysis on apparent density

项目	松装密度/(g·cm ⁻³)			
	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D
k ₁	1.089	1.099	1.087	1.117
k ₂	1.049	0.981	1.022	1.067
k ₃	1.051	1.047	1.029	0.984
k ₄	0.994	1.057	1.045	1.017
极差	0.095	0.118	0.065	0.133
最优方案	A ₄	B ₂	C ₂	D ₃

表 5 水面遮盖率的极差分析结果

Tab. 5 Results of range analysis on water surface covering

项目	水面遮盖率/(cm ² ·g ⁻¹)			
	方案 A	方案 B	方案 C	方案 D
k ₁	1 093.5	939.4	917.7	1 333.5
k ₂	1 005.0	1 418.0	1 041.2	1 112.7
k ₃	1 027.7	984.1	1 289.3	1 062.7
k ₄	1 179.5	964.3	1 057.5	796.9
极差	174.5	478.6	371.6	536.6
最优方案	A ₄	B ₂	C ₃	D ₁

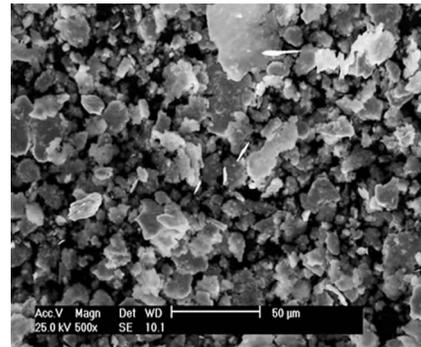
2.3 补充实验结果对比

表 6 所示为补充实验与第 14 号样品结果。可以看出,A₄-B₂-C₃-D₂、A₄-B₂-C₂-D₃ 这 2 组补充实验的松装密度、中位粒径 d₅₀ 和水面遮盖率等性能指标都不如正交实验中的第 14 号样品,扫描电镜图像如图 2 所示。通过正交实验和补充实验对比,确定第 14 号样品配方为最佳配方,即 w(OA)=2.5%、w(PA)=0.3%、w(ZnSt₂)=0.3%和 w(PEG)=0.1%组成的复合助剂。图3所示为第 14 号样品锌粉的粒径分布,其中 d₁₀=6.76 μm, d₅₀=13.12 μm, d₉₀=21.61 μm。

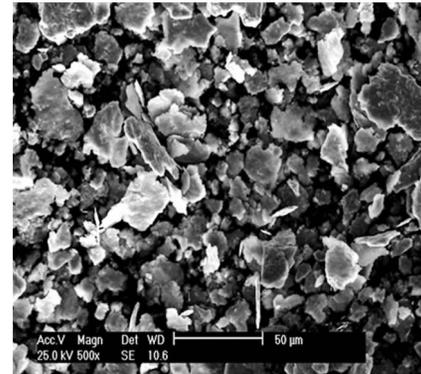
表 6 补充试验与第 14 号样品结果

Tab. 6 Results of added experiments and 14th milled flake zinc powders

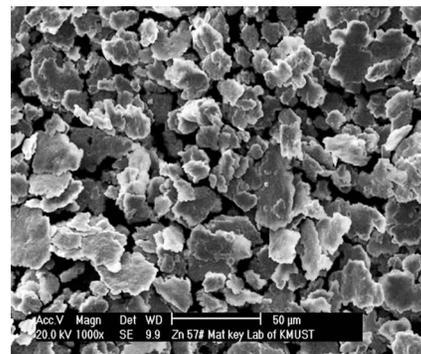
试验号	松装密度/(g·cm ⁻³)	中位径 d ₅₀ /μm	水面遮盖面积/(cm ² ·g ⁻¹)
A ₄ -B ₂ -C ₃ -D ₂	0.987 2	14.15	1 894.7
A ₄ -B ₂ -C ₂ -D ₃	0.977 2	15.49	2 240.6
14	0.934 8	13.12	2 280.2



(a) A₄-B₂-C₃-D₂ 样品



(b) A₄-B₂-C₂-D₃ 样品



(c) 第 14 号样品

图 2 补充试验样品和第 14 号球磨锌粉的扫描电镜图像

Fig. 2 SEM images of No.14 milled flake zinc powders and samples of added experiments

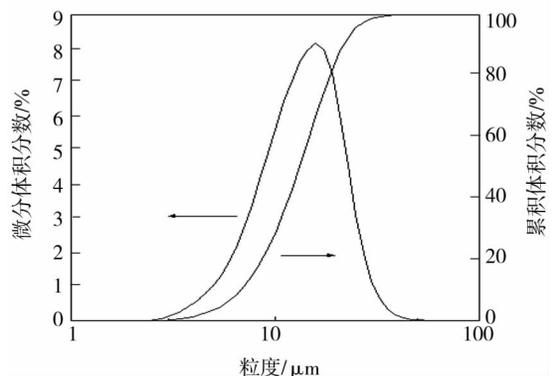


图 3 第 14 号样品锌粉的粒径分布

Fig. 3 Particle size distribution of No.14 milled flake zinc powders

2.4 物相与表面能谱分析

图 4 为原料锌粉与第 14 号样品的 X 射线衍射谱图。可以看出,球磨后锌粉中锌的 X 射线强度降低,衍

射峰宽化, 锌粉粒度变小, 并且没有新相出现, 说明球磨过程中氧化锌很少以致无法检测出来。对锌粉进行表面包覆和改性就是为了使其表面没有金属锌的存在, 以降低片状锌粉的活性^[11], 从而在水性涂料中不反应。通过 XPS 分析能够知道粉体表面的化学元素和结构特征^[12-13], 从而反映球磨助剂对锌粉的包覆情况。图5为第14号球磨锌粉的 X 射线光电子能谱图。在图谱中没有发现金属锌和 Zn^{2+} 的峰值, 只有氧和碳元素的峰值, 其中, O 元素的质量分数为 6.65%, C 元素的质量分数为 93.35%, 说明经过高能球磨和表面包覆改性后的锌粉表面 Zn^{2+} 的量很少或者锌粉表面是物理吸附, 复合球磨助剂对锌粉进行了有效的包覆。

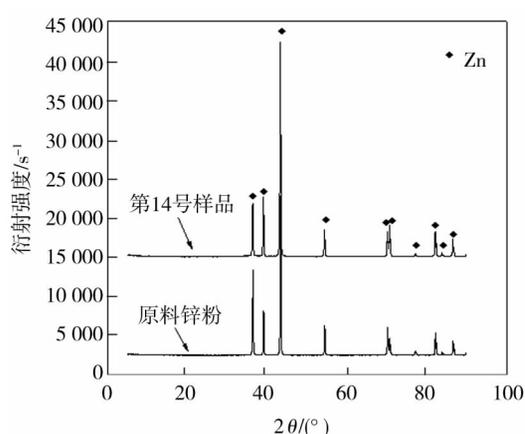


图4 原料锌粉和第14号样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 4 XRD patterns of raw zinc powders and No.14 milled flake zinc powders

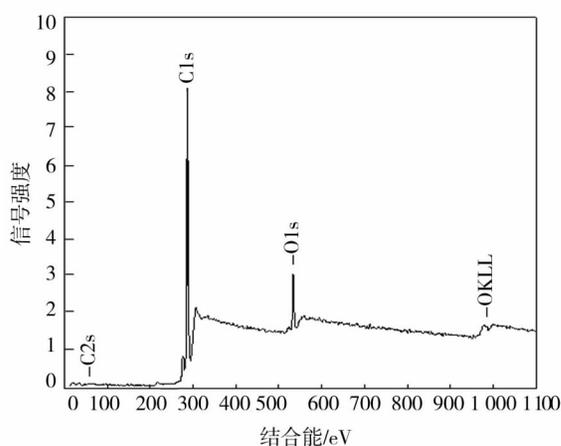


图5 第14号球磨锌粉的 X 射线光电子能谱图

Fig. 5 XPS spectra of No.14 milled flake zinc powders

3 结论

1) 采用干法和卧式高搅拌球磨法制备了片状锌粉, 设计了4种助剂组成的复合配方正交实验, 通过各性能指标对比, 确定最优的复合助剂配方, 即硬脂酸、棕榈酸、硬脂酸锌、聚乙二醇的质量分数分别为2.5%、0.3%、0.3%、0.1%组成的复合助剂, 此条件下制得中位径 d_{50} 为 13.12 μm , 松装密度为 0.934 8 g/cm^3 , 水面遮盖面积为 2 280.2 cm^2/g 的片状锌粉。

2) 分别对最佳配方制得的片状锌粉进行 X 射线衍射和 X 射线光电子能谱分析, 发现在此实验条件下球磨锌粉表面没有金属锌, 说明球磨后片状锌粉得到有效包覆。

参考文献 (References):

- [1] 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.
- [2] 黄远红, 胡文军, 袁仲国, 等. 纳米粒子的包覆技术[J]. 功能材料, 2000 (8): 55-57.
- [3] 颜鲁婷, 司文捷. 表面涂覆的 Al_2O_3 浆料的性质: 偶联剂的选择含量及作用机理[J]. 材料研究学报, 2002, 16 (4): 371-374.
- [4] 白世河, 潘伟, 房明浩, 等. 硬脂酸在制备超细 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体中的防团聚作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34 (增刊1): 164-166.
- [5] 刘君, 强颖怀, 周秋凤. 十八酸包覆鳞片状锌粉性能的研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26 (6): 237-239.
- [6] SOKOLOWSKI P, HANEJKO F. Influence factors of powder surface modification[J]. Powder Metallurgy Industry, 2011, 21 (2): 1-5.
- [7] CHOU K S, SONG M A. A novel method for making open-cell aluminum foams with soft ceramic balls[J]. Scripta Mater, 2002, 46: 379-382.
- [8] 肖合森, 孙海, 蔡晓兰. 锌铬涂层技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [9] 郭万生, 杨忠林. FZ-1 鳞片型水性无机富锌涂料[C] // 中国腐蚀与防护学会. 全国钢结构防腐蚀工程技术交流会文集, 2000: 105-108.
- [10] 徐毅, 蔡晓兰, 王开军. 复合外加剂对高能球磨法制备铜金粉的影响[J]. 中国粉体技术, 2011, 17 (5): 25-28.
- [11] 王典, 刘建国, 严川伟, 等. 不同添加剂对锌粉的析氢抑制及无铬达克罗稳定性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21 (2): 176-178.
- [12] 华中胜, 姚广春, 马佳, 等. 碳纤维表面镍镀层的 XPS 分析[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21 (1): 165-170.
- [13] CHASOGLU D, HRYHA E, NORELL M, et al. Characterization of surface oxides on water-atomized steel powder by XPS-AES depth profiling and nano-scale lateral surface analysis[J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 496-506.