

用高能球磨制备一维纳米片状锌粉的碰撞模型研究

Researched the Collision Model of One Dimensional Nano powder

Zine-flakes by the High-energy Milling

蔡晓兰

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

CAI Xiao-Lan

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

摘要: 利用 Benjamin 碰撞模型推导出适用于高能研磨制备片状锌粉研磨过程中研磨时间 t 与粉体片厚 L 和粒度 D_{50} 的计算关系式, 该模型也可推广应用到高能球磨制备其他一维纳米片状金属及合金粉体, 通过建立球磨过程的碰撞模型, 可以计算出粉体各技术指标之间的关系, 实现指导试验研究过程、优化工艺的目的。

关键词: 高能研磨; 片状锌粉; Benjamin 碰撞模型

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0010-02

Abstract: We applied to relations between the milling time and thickness, and D_{50} of zine-flakes of high-energy Milling Use Benjamin collision model. The model can also be applied to other one Dimensional Nano powder and alloy in the high-energy Milling. Through established of the collision model, the relationship of various technical indicators can be calculated of powder, and it can be used to guidance of the research process and optimize the process.

Key words: high energy milling; zine-flake; benjaminm collision model

一维纳米片状锌粉的明显特点是具有较大的径厚比, 片状粉体片厚一般在几十到几百纳米, 片径一般在几十微米, 片厚直接影响产品的使用性能, 用高能研磨制备一维纳米粉体, 与其他工艺相比, 生产工艺简单、成本低, 而且易于产业化^[1-4]。高能球磨技术是制备一维纳米片状金属粉体的有效方法之一, 利用高速转动的转轴把动能传给球磨介质, 通过球磨介质的相互碰撞再把动能传给研磨粉体, 粉体变形及撕裂所需的能量主要是靠球的冲撞、研磨和搅拌而获得的^[5], 采用高能球磨来制备一维纳米片状锌粉、铝粉、镍粉和铜粉及其合金粉体, 由于各种原因片状锌粉的片厚的计算一般采用电镜的方法测平均值, 比较麻烦, 也不准确。本工作主要研究了 Benjamin 模型中片状锌粉在研磨过程中研磨时间与粉体片厚的计算关系, 从而推导出研磨时间与粉体的平均粒度的关系。通过建立球磨过程模型可以明确计算各因素之间的关系, 达到指导试验研究过程、优化工艺和数据准确的目的。

1 高能球磨碰撞的理论模型

1.1 高能球磨碰撞的机理

很多学者对高能球磨过程中所发生的碰撞、运

动学、能量传输以及温升等问题都进行了深入研究^[1], 本工作主要研究 Benjamin 模型, Benjamin 模型主要介绍了球磨时间与球磨系统的能量输入和粉末片层厚度的关系^[2]。

1.2 Benjamin 碰撞模型

Benjamin 等人详细研究了搅拌高能球磨设备的球磨时间与粉末片层厚度的关系^[3,4], 粉末在高能球磨时发生的变形是一种塑性变形, 在一个球磨系统内, 如果球料比和搅拌轴转速不发生变化, 则单位时间输入球磨系统的能量为一恒定值。若球磨时粉末种类不变, 则粉末发生单位应变所需能量与粉末的硬度成正比。当粉末硬度没有达到饱和值之前, 粉末硬度与球磨时间之间存在线性关系。这三个关系可用方程表示为:

$$\frac{dE}{dt} = k_1 \quad (1)$$

$$\frac{dE}{d} = k_2 H \quad (2)$$

$$H = K_3 + K_4 t \quad (3)$$

式中: E 为能量; d 为粉末应变; H 为粉末硬度; t 为球磨时间; k_1 , k_2 , k_3 和 k_4 是与工艺及粉末种类相关的常数。将式(1)除以式(2)得

d = \frac{k_1}{k_2} \frac{dt}{H} \tag{4}

将式(3)代入式(4)得

d = \frac{k_1}{k_2} \frac{dt}{(k_3 + k_4 t)} \tag{5}

将式(5)积分并给出初始条件 t = 0, o = 0, 得

= k_5 \ln(1 + k_6 t) \tag{6}

式(6)中塑性应变 可用初始粉末片状厚度 L_0 和 t 时刻的粉末片状厚度 L 来表示

= = \ln \frac{L_0}{L} \tag{7}

\ln \frac{L_0}{L} = k_5 \ln(1 + k_5 t) \tag{8}

式中, k_5, k_6 为常数。这就是 Benjamin 碰撞模型表示的高能球磨过程中研磨时间与粉体片厚的关系式, 可利用该模型计算金属及合金粉体的片状化过程中粉体片厚与研磨时间的关系。

2 Benjamin 碰撞模型用于一维纳米片状锌粉研磨

2 1 用 Benjamin 模型研究片状锌粉高能研磨时间与片层厚度的关系

通过实验对片状锌粉及合金粉体用高能研磨设备进行研磨, 研磨时间和片厚进行了测定, 计算出 Benjamin 模型中的 k_5, k_6 常数, 得到高能球磨制备片状锌粉几合金粉体的 Benjamin 模型的技术公式如下:

\ln \frac{L_0}{L} = 0.7178 \ln(1 + 4.9518t) \tag{9}

当 L_0 为 20, 10 μm 时, 对该公式的计算值和实测数据进行比较见图 1, 两组数据比较接近(个别实测数据有偏差属于检测误差), 说明该公式有理论价值, 当研磨时间超过 100min 时片厚基本稳定。

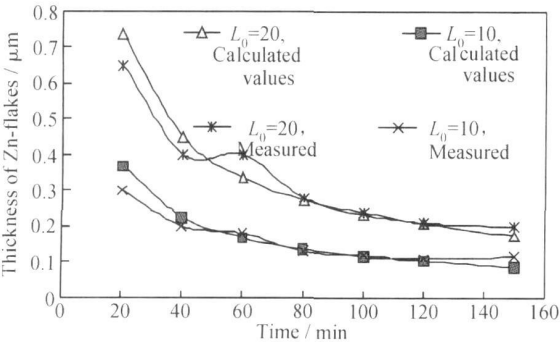


图 1 研磨时间与片厚关系

Fig 1 Relations between the thickness and milling time

2 2 用 Benjamin 模型计算片状锌粉高能研磨时间与片状锌粉平均粒度 D50 的关系:

通过试验测出片状锌粉的径厚比为 80, 由于径厚比= D50/L, L= D50/80, 代入公式: \ln \frac{L_0}{L} = 0.7178 \ln(1 + 4.9518t), 可以计算出 D50 与研磨时间的关系式:

\ln \frac{L_0 * 80}{D_{50}} = 0.7178 \ln(1 + 4.9518t) \tag{10}

当 L_0 为 20, 10 μm 时, 对该公式的计算值和实测数据进行比较, 两组数据比较接近(个别实测数据有偏差属于检测误差), 当 L_0 为 10 μm 时, 研磨时间超过 100min D50 基本稳定在 10 μm, 当 L_0 为 20 μm 时, 研磨时间超过 120min D50 基本稳定在 15 μm。

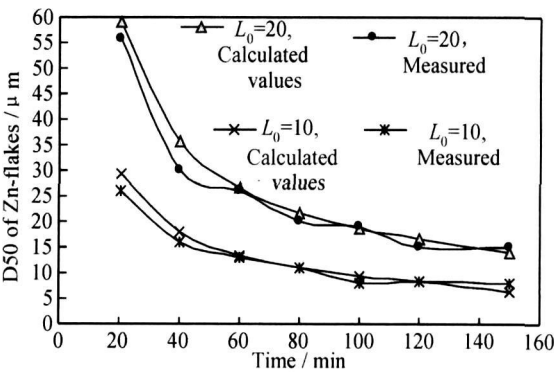


图 3 研磨时间与平均粒度 D50 的关系图

Fig 3 Relationship between D50 and milling time

3 结论

(1) 利用 Benjaminm 模型推导出适用于高能研磨制备片状锌粉研磨过程中研磨时间 t 与粉体片厚 L 的计算关系式: \ln \frac{L_0}{L} = 0.7178 \ln(1 + 4.9518t), 实测值与计算值吻合较好该模型的建立有利于简化状锌粉的片厚的计算, 达到指导试验研究过程和优化工艺的目的。

(2) 利用结论(1)可推导出研磨时间与粉体的平均粒度的关系式: \ln \frac{L_0 * 80}{D_{50}} = 0.7178 \ln(1 + 4.9518t), 利用该计算式可计算研磨到一定时间时平均粒度 D50, 也可以根据产品的粒度计算需要研磨的时间。

(3) 该计算公式也可推广应用到高能球磨制备其他一维纳米片状金属及合金粉体时各技术指标关系的计算。

参考文献

[1] 卡恩 R W, 哈森 P. 金属与合金工艺[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

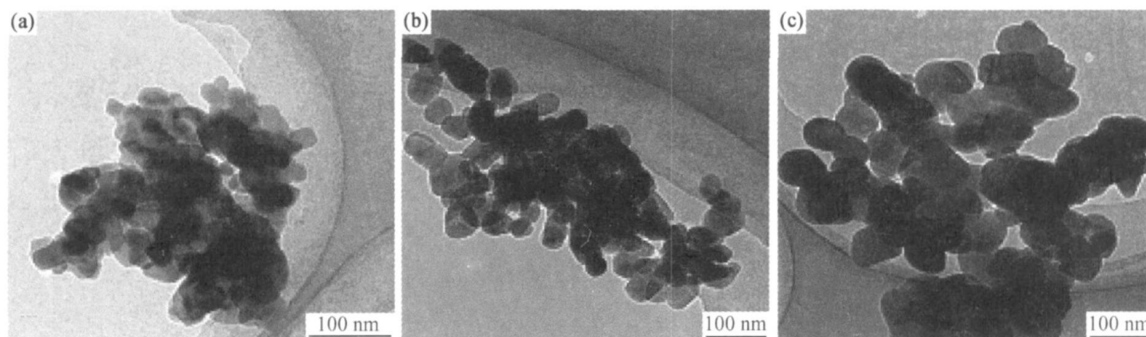


图 4 ZnO/RE₂O₃ 复合粒子的透射电镜照片 (a) ZnO/La₂O₃; (b) ZnO/Y₂O₃; (c) ZnO/Nd₂O₃

Fig 4 TEM micrographs of ZnO/RE₂O₃ composite particles (a) ZnO/La₂O₃; (b) ZnO/Y₂O₃; (c) ZnO/Nd₂O₃

果相一致。

2.5 ZnO/La₂O₃ 复合粒子红外光谱分析

取掺杂量为 1% 时 ZnO/La₂O₃ 复合粒子的干凝胶在 200 °C 烧 1h 的粉末与 KBr 混合压片。ZnO/La₂O₃ 复合粒子的红外光谱图中, 480cm⁻¹ 处吸收峰是 ZnO 的特征吸收峰。3445cm⁻¹ 处出现的宽化吸收峰是由于 O—H 伸缩振动产生的, 可能来源于 ZnO/La₂O₃ 复合粒子表面吸附的水。2926cm⁻¹ 处吸收峰是 C—H 的伸缩振动吸收峰, 720cm⁻¹ 处吸收峰是 (CH₂)_{n-4} 的伸缩振动吸收峰, 说明有聚合物长链存在。1700cm⁻¹ 处吸收峰是 >C=O 的伸缩振动吸收峰, 1400cm⁻¹ 处吸收峰是 C—N 的振动吸收峰, 说明在 200 °C 烧结 1h 的情况下仍存在聚丙烯酰胺长链, 在煅烧过程中, 由于聚丙烯酰胺长链的存在阻碍了粒子接触, 减小了粒子聚集的机会, 有利于形成粒径尺寸小、团聚少的纳米粉体。

3 结论

(1) 采用高分子网络法制备了 La, Y, Nd 对 ZnO 掺杂的复合粉体, 讨论了掺杂量、烧结温度对粒径和形貌的影响。

(2) La, Y, Nd 的掺杂对 ZnO 的生长产生了抑制的作用, 复合粒子的粒径随掺杂量的增加而减小, 随烧

结温度的升高而增大。

参考文献

- [1] 汤皎宁, 龚晓钟, 李均钦. 均匀沉淀法制备纳米氧化锌的研究[J]. 无机材料学报, 2006, 21(1): 65–69.
- [2] WANG Z L. Nanostructures of zinc oxide[J]. Materials Today, 2004, 7(6): 26–33.
- [3] VILLASENOR J, REYES P, PECCHI G. Photodegradation of pentachlorophenol on ZnO[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1998, 72(2): 105–110.
- [4] LIN H F, LIAO S C, HUNG S W. The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible light photocatalyst[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 174(1): 82–87.
- [5] HE Y J. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers[J]. Applied Surface Science, 2005, 249(1): 1–6.
- [6] 丁士文, 王利勇, 张绍岩. 纳米 TiO₂-ZnO 复合材料的合成、结构与光催化性能[J]. 无机化学学报, 2003, 19(6): 631–635.

基金项目: 黑龙江省科技计划项目(GC02J0302)

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-30

作者简介: 景晓燕(1956), 女, 教授, 博士生导师, 硕士学位, 研究方向为无机纳米材料, 联系地址: 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院(150001)。E-mail: jingxiaoyan@hrbeu.edu.cn

(上接第 11 页)

- [2] 张少波. 高能球磨制备片状坡莫合金粉末及其屏蔽涂料应用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
- [3] BENJAMIN J S, VOLIN T E. Mechanism of mechanical alloying[J]. Metallurgical Transaction, 1974, 5(8): 1929–1934.
- [4] AKIN B J M, COURTNEY T H. Reaction rates during mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering, 1991, A147: 229–237.
- [5] 蔡晓兰. 超细鳞片状金属及复合粉体的制备技术[J]. 中国工程

科学, 2005, 9(增刊): 357–360.

基金项目: 昆明市科技合作项目, 编号: 昆科计字 06H110078 号

收稿日期: 2008-06-28; 修订日期: 2008-08-17

作者简介: 蔡晓兰(1965), 女, 教授, 硕士, 主要从事特种金属粉体材料以及相关涂料的研究和开发, 联系地址: 昆明理工大学材料与冶金工程学院(650093)。E-mail: cx19761@163.com