

有色金属 特种功能粉体材料 制备技术及应用

朱晓云 郭忠诚 曹梅 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

有色金属特种功能 粉体材料制备技术及应用

朱晓云 郭忠诚 曹 梅 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2011

内 容 简 介

本书系统介绍了特种功能粉体的制备方法、表征、性能以及基础理论,并重点介绍了片状金属粉体和壳-核结构的复合粉体的应用。

片状金属粉体采用高能球磨方法制备,介绍了片状铜粉、片状锌粉和低松装密度片状银粉的制备和影响因素;壳-核结构的复合粉体采用化学镀方法制备,介绍了银包铜粉、银包铝粉、银包玻璃微珠等,研究了影响因素;应用实例介绍了银包铜粉导电屏蔽漆、非金属导电漆等的应用。

本书可供从事粉体材料、表面处理、化工、电子材料等相关领域的科研、生产技术人员以及高等院校师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

有色金属特种功能粉体材料制备技术及应用 / 朱晓云, 郭忠诚, 曹梅编著. —北京: 冶金工业出版社, 2011. 10
ISBN 978-7-5024-5715-0

I. ①有… II. ①朱… ②郭… ③曹… III. ①有色金属—金属粉末—制粉 IV. ①TF123. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 197235 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 于昕蕾 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5715-0

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 10 月第 1 版, 2011 年 10 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 15 印张; 401 千字; 469 页

45.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010) 64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100010) 电话: (010) 65289081 (兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

随着科学技术的不断发展,功能粉体材料的制备技术已引起人们的极大关注,其重要性也日益显露,同时对功能粉体材料的多样化、功能化、精细化的要求日益提高。特种功能粉体材料是一门新兴的交叉学科,它是以粉状物料为研究对象,研究其性质、加工及处理的一门学科。特种功能粉体材料是指粗产品深加工后具有某些特殊功能的粉体,由于其具有特殊结构及性能,在颜料、涂料、橡胶以及电子工业等领域显示出优于其他粉体的性能,因此得到了广泛应用。

本书重点介绍片状金属粉体和壳-核结构的复合粉体这两类特种功能粉体材料。片状金属粉体主要介绍了片状铜粉、片状锌粉和低松装密度片状银粉等的制备、表征及应用;壳-核结构的复合粉体主要介绍了银包铜粉、银包铝粉、铜包铁粉、镍包铜粉、银包玻璃微珠、银包玻璃纤维等的制备、表征及应用。本书是作者在多年指导研究生研究成果和工业应用的基础上,参考国内外大量的文献资料,经过认真思考、编写而成的,以飨读者,希望对相关行业的科技工作者有一定的参考价值。

本书各章编写人员如下:第1章由曹梅编写;第2章第1节由朱晓云编写,第2章第2节、第4章由郭忠诚编写;第3章、第5章由朱晓云编写。本书的撰写工作得到了黄惠博士、樊爱民教授、龙晋明教授等的大力支持,特此感谢。

本书在编著过程中参阅了大量的文献，在此谨向文献作者表示衷心的感谢。

目前制备功能粉体材料的方法在不断完善，同时新的方法也在研究中，书中不妥之处，恳请读者批评指正。

作 者

2011 年 6 月于昆明

目 录

1 金属粉体的物理性能和制备方法	1
1.1 金属粉体的物理性能	1
1.1.1 粉体的形状	1
1.1.2 粉体的粒度	7
1.1.3 粉体的松装密度和振实密度	22
1.1.4 粒子的比表面积	28
1.1.5 粉体的流动性	30
1.1.6 粉体的漂浮性能	35
1.1.7 片状金属粉体特征及性能	37
1.2 金属粉的制备方法概述	37
1.2.1 气相法	38
1.2.2 液相法	54
1.2.3 固相法	71
1.3 有色金属复合粉体制备方法	73
1.3.1 机械改性法	75
1.3.2 沉积法	75
1.3.3 超临界流体快速膨胀法	80
1.3.4 微乳液法	81
1.3.5 溶胶-凝胶法	82
1.3.6 化学镀法	83
1.3.7 非均相凝固法	84
1.3.8 电镀法	86
参考文献	86

2 粉体制备基础理论	93
2.1 金属片状粉体制备基础理论	93
2.1.1 高能球磨基础理论	93
2.1.2 有色金属片状粉体制备技术	113
2.2 复合功能粉体材料制备的基础理论	119
2.2.1 化学镀的基本原理	119
2.2.2 镀层的形成过程和结构	120
2.2.3 化学镀银的原理	122
2.2.4 化学镀铜的原理	130
2.2.5 化学镀镍的原理	134
参考文献	140
3 有色金属片状粉体制备技术	144
3.1 片状铜粉	144
3.1.1 前言	144
3.1.2 生产工艺及设备	144
3.1.3 片状铜粉的制备	146
3.2 片状锌粉	163
3.2.1 前言	163
3.2.2 片状锌粉制备方法	164
3.2.3 湿法球磨制备片状锌粉	165
3.2.4 干法球磨制备片状锌粉	170
3.2.5 片状锌粉生产中存在的问题	178
3.3 片状银粉	179
3.3.1 前言	179
3.3.2 片状银粉的特点	181
3.3.3 常规片状银粉制备	182
3.3.4 低松装密度片状银粉制备	185
参考文献	191

4 复合功能粉体的制备技术	192
4.1 银包铜粉的制备技术	192
4.1.1 化学镀法制备银包铜粉的体系	193
4.1.2 银包铜粉的制备工艺	196
4.1.3 酸性化学镀银制备的工艺研究	201
4.1.4 银包铜粉的性能研究	211
4.2 银包铝粉的制备技术	222
4.2.1 银包铝粉的制备工艺	224
4.2.2 银包铝粉制备的工艺研究	226
4.2.3 银包铝粉的性能研究	244
4.3 银包玻璃微珠的制备技术	253
4.3.1 银包玻璃微珠的制备工艺	254
4.3.2 银包玻璃微珠的工艺研究	262
4.3.3 银包玻璃微珠的性能研究	271
4.4 银包玻璃纤维的制备技术	275
4.4.1 银包玻璃纤维的制备工艺	276
4.4.2 玻璃纤维化学镀银工艺研究	278
4.4.3 玻璃纤维化学镀银的镀层性能研究	287
4.5 铜包铁粉的制备技术	290
4.5.1 铜包铁粉的制备工艺	291
4.5.2 铜包铁粉的工艺研究	298
4.5.3 铜包铁粉末后期钝化处理	318
4.5.4 铜包铁粉的性能研究	323
4.5.5 化学还原法制备铜包铁粉与置换法 制备的对比	330
4.6 镍包铜粉的制备技术	331
4.6.1 酸性体系化学镀镍	332
4.6.2 中性体系化学镀镍	340

4.6.3 酸性体系配方和中性体系化学镀镍的 异同点	348
参考文献	349
5 有色金属特种功能粉体材料的应用	355
5.1 有色金属特种功能粉体材料在涂料工业中的应用	356
5.1.1 在电磁屏蔽漆中的应用	356
5.1.2 在防腐涂料中的应用	357
5.1.3 在汽车用金属漆中的应用	360
5.2 有色金属特种功能粉体材料在电子工业中的应用	361
5.2.1 在电子浆料中的应用	361
5.2.2 在导电橡胶中的应用	363
5.2.3 在导电塑料中的应用	365
5.3 有色金属特种功能粉体材料在其他行业中的 应用	367
5.4 应用实例	368
5.4.1 水性银包铜粉电磁屏蔽漆	368
5.4.2 低温聚合物浆料	414
5.4.3 非金属导电漆	447
5.4.4 达克罗涂液	454
参考文献	466

1 金属粉体的物理性能和 制备方法

1.1 金属粉体的物理性能

1.1.1 粉体的形状

粉体形状是指一个粉体颗粒的轮廓边界或表面上各点所构成的图像。自然界中和工业生产中遇到粉体的颗粒并非理想的规则体，形状千差万别，如球形（spherical）、立方体（cubical）、片状（platy, discs）、柱状（prismatic）、鳞状（flaky）、粒状（granular）、棒状（rodlike）、针状（needle-like, acicular）、纤维状（fibrous）、树枝状（dendritic）、海绵状（sponge）、块状（blocky）、尖角状（sharp）、圆角状（round）、多孔（porous）、聚集体（agglomerate）、中空（hollow）、粗糙（rough）、光滑（smooth）、毛绒（fluffy, nappy）等。由于颗粒形状千差万别，描述颗粒形状的方法可分为两类，即语言术语和数学语言。尽管某些术语并不能精确地描述颗粒的形状，但它们大致地反映了颗粒形状的某些特征，因此，这些术语至今在工程中仍然被广泛使用。

粉体颗粒形状直接影响粉体的许多其他特性，如比表面积、流动性、磁性、固着力、增强性、填充性、研磨特性和化学活性等，亦直接与颗粒在混合、贮存、运输、烧结等单元过程中的行为有关。根据不同的使用目的，对颗粒形状有不同的要求。例如，用作颜料的铝银粉，要求是片状，径厚比要大。表 1-1 列出了工业上对颗粒形状的要求实例。

表 1-1 一些工业产品对颗粒形状的要求

序号	产品种类	对性质的要求	对颗粒形状的要求
1	涂料、墨水、化妆品	固着力强，反光效果好	片状
2	橡胶填料	增强性和耐磨性	非长形
3	洗涤剂和食品工业	流动性	球形
4	塑料填料	高冲击强度	长形
5	磨料	研磨性	多角状
6	炸药引爆物	稳定性	光滑球形

反过来，颗粒形状因粉末生产方法不同而不同，例如，简单摆动式颚式破碎机会产生较多的片状产物；喷雾干燥制备的粉料则多为球形颗粒。因此，对各种颗粒形状需要定量加以描述，以示区别。表 1-2 描述了颗粒形状和生产方法之间的关系。

表 1-2 颗粒形状与粉末生产方法的关系

颗粒形状	粉末生产方法	颗粒形状	粉末生产方法
球形	气相沉积，液相沉积	树枝状	水溶液电解
近球形	气体雾化，置换（溶液）	多孔海绵状	金属氧化物还原
片状	塑性金属机械研磨，水雾化	碟状	金属旋涡研磨
多角形	机械粉碎	不规则形	水雾化，机械粉碎， 化学沉淀

另外，在理论研究和工业实际中，往往将形状不规则的颗粒假定为球形，以方便计算粒径，实验结果也容易再现。因此，理论计算往往与实际情况出入很大，所以一般需将有关理论公式中的颗粒尺寸乘以表示外形影响的系数加以修正。

1.1.1.1 颗粒形状指标的分类

一般说来，准确地描述粉末颗粒的形状是很困难的。用数学语言描述颗粒的几何形状，除特殊场合需要三种数据以外，一般至少需要两种数据及其组合。通常使用的数据包括三轴方向颗粒大小的代表值、二维图像投影的轮廓曲线以及表面积和体积等立

体几何各有关数据。描述和阐明颗粒形状及特性的参数有：形状指数 (shape index)、形状系数 (shape factor) 和粗糙度系数 (roughness factor)。习惯上将颗粒大小的各种无因次组合称为形状指数，立体几何各变量的关系则定义为形状系数。

表 1-3 给出颗粒形状指标的分类名称、基准几何形状、指标名称和所使用的数据种类。此表概括了使用数学语言描述颗粒几何形状的方法。

表 1-3 颗粒形状指标的分类

名称	分类号	分类名称	基准几何形状	指标名称	数据种类
形状指数	I		长方体	长短度、扁平度、指数、柱状比	三轴径
	II	充满度	长方体、矩形	体积充满度、面积充满度、柱状比	三轴径、投影面积、体积
	III	平面、立体几何指标	球体、圆形	球形度、圆形度、表面指数	体积、表面积、投影面积、周长、各种相当径
				圆角度	曲率半径
	IV	基于轮廓曲线的各种指数	无	各种代表径和平均径、统计量比、CAR 指数、形状因子	投影轮廓曲线各参数及各种代表径
形状系数	V		球体	体积、表面积、比表面形状系数、球形度	立体几何各量
	VI	其他指标	椭圆		
粗糙度系数			光滑表面	粗糙度系数	微观表面积、宏观表面积

1.1.1.2 形状指数

表示单一颗粒外形的几何量的各种无因次组合称为形状指数。根据不同的使用目的，先作出理想形状的图像，然后将理想形状与实际形状进行比较，找出两者之间的差异并指数化。常用的形状指数有：均齐度、充满度、面积、充满度、球形度和圆形成度等。

(1) 单一颗粒的形状表示。当放置在水平面上的单一颗粒处于稳定状态时，可在相互正交的三轴方向测得其最大值 L 、 B 、 T ，其中， T 为厚度 (thickness)，即上下两平面所夹颗粒的距离； B 为短径 (breadth)，即两竖直相平行的平面所夹颗粒的最小距离； L 为长径 (length)，即在与短径正交的方向上，两垂直平面所夹颗粒的距离。

将一个颗粒置于显微镜的载玻片上时，可以沿横向和纵向两个方向测得该颗粒的线性长度，其中较大的值就是长径 L ，较小的值就是短径 B 。若改变颗粒的方向，又能够测量一对线性值。长径中的最大值记为 L' ，与其相垂直的短径记为 B' 。

(2) 均齐度 (proportion)。颗粒两个外形尺寸的比值称为均齐度，或称作比率。均齐度包括长厚度 (elongation) N 和扁平度 (flakiness, flatness) M ，具体的定义如下：

$$\text{长厚度 } N = \text{长径} / \text{短径} = L/B (\geq 1) \quad (1-1)$$

$$\text{扁平度 } M = \text{短径} / \text{厚度} = B/T (\geq 1) \quad (1-2)$$

当 $L = B = T$ 时，即立方体的上述两指数均等于 1。

此外， N 与 M 的比值称为 Zingg 指数：

$$F = N/M = LT/B^2 \quad (1-3)$$

M 和 N 可作为颗粒定性分类的基准参数。

若颗粒的平均厚度记为 $\bar{T}$ ， $\bar{T}$ 与 T 之比 P_r ：

$$P_r = \bar{T}/T \quad (1-4)$$

P_r 称为柱状比 (prismoidal ratio)，它也是一种形状指数。

中心方向比 (centroid aspect ratio) 定义为颗粒投影的最大直径 D_{Rmax} 与垂直直径 $D_{垂直}$ 之比，记作 CAR ：

$$CAR = D_{Rmax}/D_{垂直} \quad (1-5)$$

中心方向比 CAR 是颗粒长短度的一种量度。

(3) 充满度 (space filling factor)。体积充满度 F_v ，又称容积系数，定义为颗粒的外接长方体的体积与该颗粒体积 V_p 之比：

$$F_v = \frac{LBT}{V_p} (\geq 1) \quad (1-6)$$

F_v 的倒数可看作颗粒接近直方体的程度，极限值为 1。

面积充满度 F_A ，又称外形放大系数，定义为颗粒投影面积 A 与最小外接矩形面积之比：

$$F_A = \frac{LB}{A} \quad (1-7)$$

F_A 的倒数 α_A ：

$$\alpha_A = \frac{1}{F_A} = \frac{A}{LB} = \frac{(\pi/4)D_H^2}{LB} \quad (1-8)$$

称为面积比，又叫做容积系数 (bulkiness factor)；上式中的 D_H 是 Heywood 径。

此外，类似的指数还有：

$$\text{Schulz 指数 } k = nL^2B - 100 \quad (1-9)$$

$$\text{Hager 指数 } F_H = (L/T)F_y \quad (1-10)$$

式中 n —— 100cm^3 中的颗粒数， $n = 100/V_p$ 。

(4) 球形度 (degree of sphericity)。球形度，或称真球度，表示颗粒接近球体的程度：

$$\varphi_0 = \frac{\text{与颗粒体积相等的球体的表面积}}{\text{颗粒的表面积}} (\leq 1) \quad (1-11)$$

$$\varphi_0 = \pi D_v^2 / S (\leq 1) \quad (1-12)$$

$$D_v = (6V/\pi)^{1/3} \quad (1-13)$$

式中， D_v 表示颗粒的球体积相当径； S 为颗粒表面积； V 为颗粒的体积。

对于形状不规则的颗粒，当测定其表面积困难时，可采用实用球形度，即：

$$\varphi'_0 = \frac{\text{与颗粒投影面积相等的圆的直径}}{\text{颗粒投影的最小外接圆的直径}} (\leq 1) \quad (1-14)$$

球形度常常用于颗粒的流动性讨论中。

(5) 圆形度 (degree of circularity)。圆形度又称轮廓比, 表示颗粒的投影与圆接近的程度:

$$\varphi_c = \frac{\text{与颗粒投影面积相等的圆的周长}}{\text{颗粒投影面积的周长}} (\leq 1) \quad (1-15)$$

$$\varphi_c = \pi D_H / L \quad (1-16)$$

$$\text{式中 } D_H = (4A/\pi)^{1/2}; \quad (1-17)$$

L ——颗粒投影的周长。

该指数除在粒度测定的显微镜法和图像分析中有着广泛的应用, 还用于沉淀物的水力输送方面。

(6) 圆角度 (roundness)。表示颗粒棱角磨损的程度, 其定义为:

$$\text{圆角度} = \sum R_i / NR (\leq 1) \quad (1-18)$$

式中 R_i ——颗粒轮廓上的曲率半径;

R ——最大内接圆半径;

N ——角数。

1.1.1.3 形状系数

形状系数不同于形状指数。形状指数 (shape factor) 仅是对单一颗粒本身几何形状的指数化, 而形状系数则是在表示颗粒群性质和具体物理现象、单元过程等函数关系时, 把与颗粒形状有关的诸因素概括为一个修正系数加以考虑, 该修正系数即称为形状系数。实际上, 形状系数是用来衡量实际颗粒形状与球形颗粒不一致程度的比较尺度。将颗粒的粒径与其实际的体积、表面积和比表面积关联, 可以定义出以下几种最常见的形状系数: 表面积形状系数、体积形状系数、比表面积形状系数。

若以 Q 表示颗粒平面或立体的参数, D_p 为粒径, 两者间的关系为:

$$Q = KD_p^n \quad (1-19)$$

式中 K ——形状系数 (shape factor);

n ——当求面积形状系数时, 其值为 2, 求体积形状系数时, 其值为 3。

(1) 表面积形状系数。

$$\Phi_s = \text{颗粒的表面积} / (\text{平均粒径})^2 = S/D_p^2 \quad (>1) \quad (1-20)$$

(2) 体积形状系数。

$$\Phi_v = \text{颗粒的体积} / (\text{平均粒径})^3 = V/D_p^3 \quad (\leq 1) \quad (1-21)$$

(3) 比表面积形状系数。

$$\Phi = \text{表面积形状系数} / \text{体积形状系数} = \Phi_s / \Phi_v \quad (>1) \quad (1-22)$$

对于球形颗粒, 上述三个形状系数分别为:

$$\Phi_s = \pi D_p^2 / D_p^2 = \pi \quad (1-23)$$

$$\Phi_v = \pi D_p^3 / 6 D_p^3 = \pi/6 \quad (1-24)$$

$$\Phi = \Phi_s / \Phi_v = 6\pi / \pi = 6 \quad (1-25)$$

(4) 粗糙度系数。前述的形状系数是个宏观量。如果微观地考察颗粒, 会发现粒子表面往往是高低不平的, 有许多微小裂纹和孔洞。其表面的粗糙程度用粗糙度系数 R 来表示:

$$R = \frac{\text{粒子微观的实际表面积}}{\text{表观视为光滑粒子的宏观表面积}} \quad (>1) \quad (1-26)$$

颗粒的粗糙程度直接关系到颗粒间和颗粒与固体壁面间的摩擦、黏附、吸附性、吸水性以及孔隙率等颗粒性质, 也是影响造粒操作设备工件被磨损程度的主要因素之一。因此, 粗糙度系数是一个不容忽视的参数。

必须指出的是, 由于颗粒的粒径表示方法很多, 因此采用不同的粒径表示方法可以定义出不同的形状系数。另外, 粒径值又与粒径的测量方法有关, 因此形状系数的数值亦随测量方法不同而异。所以, 在使用形状系数时, 一定要注意颗粒径的具体表达形式。

1.1.2 粉体的粒度

粒子的大小是决定粉体其他性质的最基本的性质。由于组成

粉体的各粒子的形态不规则，各方向的长度不同，很难像球体、立方体等规则粒子以特征长度表示其大小，如球的直径、立方体的边长等。对于一个不规则粒子，其粒子径的测定方法不同则其物理意义不同，测定值也不同。

1.1.2.1 粒子径的表示方法

A 几何学粒子径

根据几何学尺寸定义的粒子径，如图 1-1 所示。一般用显微镜法、库尔特计数法、筛分法等测定。近年来计算机的发展为几何学粒子径的测定带来方便、快速、准确的效果。

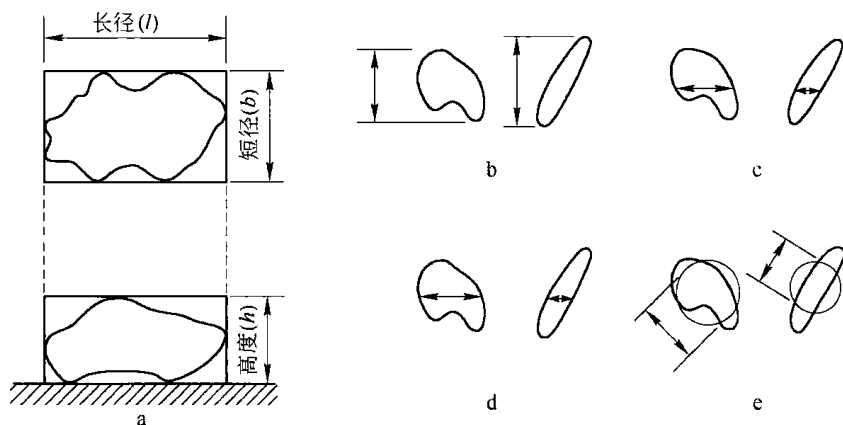


图 1-1 各种粒子径表示方法示意图

a—三轴径；b—Feret 径；c—Krummbein 径；d—Martin 径；e—Heywood 径

(1) 三轴径。在粒子的平面投影图上测定长径 l 与短径 b ，在投影平面的垂直方向测定粒子的厚度 h ，以此来表示长轴径、短轴径、厚度。三轴径反映粒子的实际尺寸。

(2) 定方向径（投影径）。常见的有以下几种：

1) Feret 径（或 Green 径）。定方向接线径，即一定方向的平行线将粒子的投影面外接时平行线间的距离。Feret 径的最小值 D_{Fmin} 为 B ，与其正交的 $D_{F\pi/2} = L$ ，而 $D_{Fmax} = L'$ ， $D'_{F\pi/2} = B'$ 。由于 $L' > L$ ，一般 D_{Fmin} 与 D_{Fmax} 并不垂直。

2) Krummbein 径。定方向最大径，即在一定方向上分割粒