

涂层法制备镍纤维

陈建山¹, 谭惠平¹, 张文军¹, 薛金根², 王应德²

(1. 中南林学院工业学院, 湖南 长沙 410004;

2. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410001)

摘要:采用改进型螯合溶胶凝胶法分别制备出 Ni-EDTA 和 Ni-CA 两种溶胶, 将溶胶连续地涂覆于国产连续碳纤维上, 通过原位还原法制得涂层型金属镍纤维, 并分别对所制备的溶胶和镍纤维微观结构与性能进行了系统研究。研究表明制备溶胶的最佳配方为: $n(\text{Ni}):n(\text{EDTA})=2:1$ 或 $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=1:2$ (溶液 pH 值分别为 6.7、2.7) 时, 所得溶胶稳定性最好, 溶胶在陈化 2.5 h、超声时间为 0.5 h 时涂层效果好, 改变溶胶黏度和超声时间可调节涂层厚度。制得的镍纤维连续、柔顺有光泽、纯度高, 涂层厚度为 160~200 nm, 涂层后 T300 碳纤维的单丝力学强度提高了 10.7%。

关键词: 镍纤维; 溶胶-凝胶法; 涂层; 原位还原

中图分类号: TQ630.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)04-0036-03

Preparation of nickel fiber by coating

CHEN Jian-shan¹, TAN Hui-ping¹, ZHANG Wen-jun¹, XUE Jin-gen², WANG Ying-de²

(1. School of Industry, Central South Forestry University, Changsha, 410004, China;

2. School of Spaceflight and Material Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410001, China)

Abstract: Ni-EDTA sol and Ni-CA sol were prepared respectively using the modified compounding sol-gel method. The gel obtained is applied on the homemade continuous carbon fiber continuously. And the coating type of nickel fiber is produced by the in-situ reduction reaction. The gel prepared and the microstructure and properties of the nickel fiber was studied, and the results showed that the best formula of the gel was $n(\text{Ni}):n(\text{EDTA})=2:1$ or $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=1:2$ with the optimal pH value of 6.7 or 2.7 respectively; and the gel has the best coating effects with 2.5 h of the existing time and 0.5 h of the ultrasounding period. The thickness of the coating varies with the viscosity of the gel and the ultrasounding period. The nickel fiber prepared was continuous, flexible, glossy and has a higher purity, with a thickness of 160-200 nm. The strength of a singular fiber of T300 is increased by 10.7% after coated.

Key words: nickel fiber; sol-gel; coating; in-situ reduction

金属镍纤维因其本身的金属特性和铁磁性使其在吸波屏蔽材料中扮演着重要角色, 是金属纤维中获得较为广泛应用的一种。有研究者应用碳纤维电镀法或肼还原法生成金属镍纤维, 其直径达到亚微米级^[1-2], 但这 2 种工艺过程复杂, 制备的镍纤维直径不均匀, 连续性差, 同时其制备条件苛刻, 效率低。因为碳纤维是复合材料的常用增强填料, 利用 sol-gel 法把功能金属材料涂敷于碳纤维的表面, 可制备出既具有良好力学性能又兼具电磁屏蔽和吸波功能的连续纤维。笔者先采用金属离子螯合溶胶凝胶法制备先驱体溶胶, 再经超声浸涂对碳纤维进行涂层, 经过低温干燥热处理使涂层凝胶化, 在 500℃ 左右条件下, 用还原气氛原位还原, 得到连续的碳芯镍纤维。

1 实验部分

1.1 主要仪器与实验原料

NKJ-1 型旋转黏度计、YG001A 型单纤维电子强力仪、马弗炉、CQX25-06 型超声波清洗器、2VLD-1 型管式炉。

硝酸镍、乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸(CA), 均为分析纯; 氨水, 质量分数 25%~28%; 氮氢混合气(体积比 9:1); T300 碳纤维。

1.2 实验方法

(1) 溶胶的制备。按一定配比称取硝酸镍和 EDTA 或 CA, 溶于去离子水中, 在常温下搅拌使其混合均匀。然后在一定温度下搅拌使溶液浓缩得到一定黏度的溶胶, 用氨水调节溶液 pH 值。两种溶胶

分别为深蓝色和绿色透明澄清状。

(2)碳纤维的表面脱胶处理。将碳纤维装在干净的石英舟中,放入马弗炉,于550℃下保温0.5 h,使其表面的保护胶高温分解。

(3)碳纤维表面超声浸涂。将配制好的溶液放入超声槽中,然后将碳纤维引入配制好的溶胶中超声浸涂。

(4)镍涂层低温干燥及烧成。取出经超声浸涂后的纤维经低温干燥热处理,使溶胶凝胶化,再转入管式炉中按照一定的升温程序升温,在还原气氛下反应,得到镍涂层纤维。

1.3 分析测试

红外分析采用 Avatar 360 E. S. P 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet),测试条件:扫描范围为400~4 000 cm^{-1} ,扫描速率为3 cm^{-1}/s ,样品采用KBr压片法。

扫描电镜分析采用 JSM-5600LV(型)扫描电镜(日本电子 JEOL),放大倍数200~50 000倍。

X射线衍射分析采用 D-500X 型 X射线衍射仪(德国 Siemens),分析镍纤维的微观物相组成。测试条件:CuK α 射线,管电压40 kV,管电流40 mA,2 θ = 10°~120°。

电子摄像分析采用国产光学显微镜,对烧成后的纤维进行外观分析,并将数码相机安装在视镜筒上,对纤维束整体进行摄像记录。

在室温大气中、单向拉伸荷载作用下,用拉伸实验考察陶瓷纤维的力学性能。测试条件:试样标距25.00 mm,拉伸速率5.0 mm/min,纤维直径用精度为0.1 μm 的千分尺测量。

2 结果与讨论

2.1 pH值对溶胶稳定性的影响

在pH值不同时,EDTA各种型体的分布系数不同^[3],浓缩过程中用氨水控制溶液pH值在6.7,当溶胶形成后,其稳定使用时间可达30天。而对于CA,只需少量氨水即可得到浓度较大的水溶液。在溶胶形成后,其pH为2.7,稳定使用时间也可超过30天。

2.2 陈化时间对溶胶稳定性的影响

实验测试时间较长,系统若暴露在空气中,溶胶会被空气中的水分稀释及与CO $_2$ 反应。溶胶在刚配制好时黏度很低,但2 h后溶胶黏度急剧增加,由表1可见,溶胶在2.5 h后基本成熟,故对配制好的溶胶最好陈化一段时间后使用,在2.5 h到10 h中,黏

度值比较稳定,在10 h后,溶胶黏度呈下降趋势,超过100 h后溶胶已不适用于涂敷。因此溶胶槽最好密闭,或者更换溶胶,将使用过的溶胶调节pH值重新加热浓缩到适当的黏度。

表1 存放过程中黏度随时间变化实验数据

时间/h	0	0.5	1.0	2.5	3.0	10	100
黏度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	26.0	26.4	26.8	29.9	30.0	29.0	26.3

2.3 超声时间对溶胶黏度及温度的影响

按照一定的时间间隔对溶胶黏度进行了测定(见图1),实验中没有循环水冷却时,随着温度的升高溶胶有下降的趋势,超声时间控制在30 min内,溶胶黏度变化幅度较小,超声时间超过60 min时,黏度变化幅度较大。

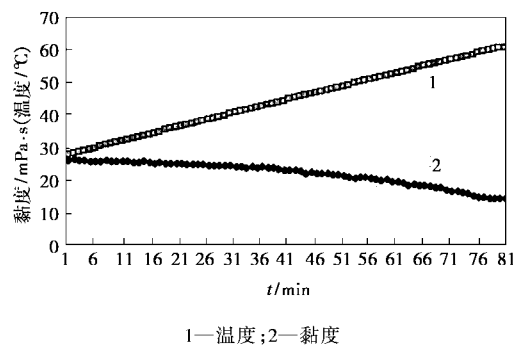
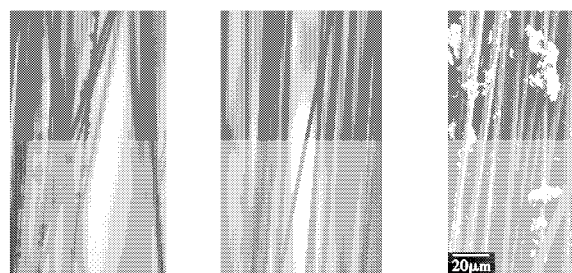


图1 超声时间对溶胶黏度及温度的影响

2.4 溶胶配比和黏度对涂层的影响

笔者的实验证明,超声时间控制在30 min左右时,改变溶胶的配比和黏度,当 $n(\text{Ni}):n(\text{EDTA})=1:2$ 或 $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=2:1$,所得纤维效果较好。Thouless^[4]证明膜在干燥收缩时产生的应力与膜的厚度成正比。由于有一定的应变能储存在膜内,一定程度上起到对膜的保护作用,同时还可以抑制裂纹的产生和扩展,当膜过厚或产生的应力超过应变力时,将造成膜的破裂或剥落。图2是超声时间一定(30 min),不同配比和黏度条件下烧成的镍纤维束电子摄像图,可见到(a)中残渣多,(b)中残渣少。



(a)放大100倍 (b)放大100倍 (c)放大700倍

图2 纤维束的扫描电镜照片

通过改变溶胶的配比可以适量控制纤维束上的残留物含量,但超声条件和配比相同的情况下,黏度越大,纤维束上的残留物也会相应增加。纤维束上的残留物有些并不是随机吸附的粉层,而是在原位还原时产生的金属镍,见图 2(c),说明成膜溶液应具有一定的黏度但并非越大越好。

2.5 镍涂层纤维的烧成工艺及结构性能表征

涂层是在热处理过程中形成,由于凝胶的高比表面积、高活性,其烧结温度比通常的粉料坯体温度低数百度,一般涂层的烧结温度在 500℃ 左右。此外,热处理过程往往由于在低温时薄层内的微孔倒塌,以及随着温度升高薄层内大孔的倒塌,而伴随着较大的体积收缩,从而使该过程与凝胶干燥过程一样,极易导致涂层的开裂,破坏涂层的完整性。

金属镍纤维的烧成过程可分为 3 段进行,第 1 段为 100 ~ 200℃,升温速率 50℃/h,低温干燥,溶胶向凝胶化转变;第 2 段为 200 ~ 500℃,升温速率为 100℃/h,有机凝胶和无机盐的分解反应;第 3 段 500℃ 保温 1.5 h,主要为金属镍氧化物氢气作用发生的原位还原反应,即金属镍单质的集聚成形。第 1 段升温速率不宜过快,否则导致先驱体凝胶层体积收缩过快,发生开裂。

两种溶胶干燥后得成分不同凝胶, Ni-EDTA 凝胶主要成分为 H₂O、Ni-EDTA 螯合物、Ni(NO₃)₂, Ni-CA 凝胶主要成分为 H₂O、Ni-CA 螯合物、NH₄NO₃。在氮气保护下,温度升到 500℃ 时,金属螯合物和金属无机盐完全分解生成金属氧化物 Ni_xO_y,与氢气发生还原反应得到纯金属镍单质。

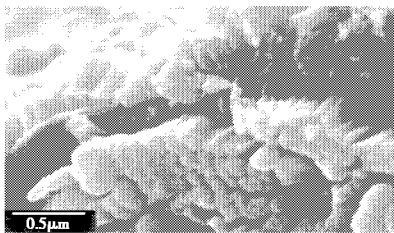


图 3 纤维截面及界面扫描电镜图

图 3 为镍纤维截面及界面外观形貌,由黏度为 2.6 mPa·s 的溶胶制得的镍涂层为蜂窝状连续结构,平均厚度为 160 nm,达到亚微米级。通过能谱联用得到的能谱图(图 4)可知纤维涂层所含主要是镍元素(硅位出现的峰很微弱,疑为从所用烧成仪器中引入)。对用洁净的石英管烧成的镍纤维,X 射线衍射测试(图 5)分析知镍元素以金属单质形存在。虽然暴露在空气中,X 射线衍射分析中未能检测到 NiO

和 Ni₂O₃ 的特征峰及相关峰的存在,可能是金属镍极易氧化成 NiO 形成保护膜而阻止了镍的进一步氧化,但 NiO 的含量极微。

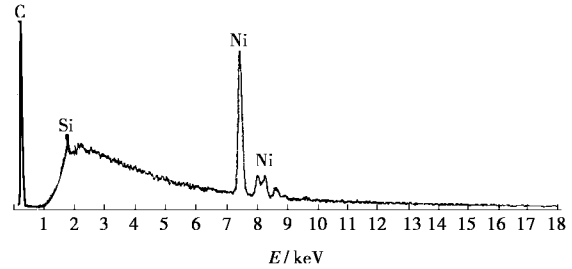


图 4 镍纤维表面扫描电镜原子能谱联用图

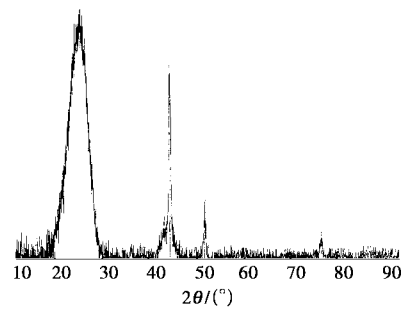
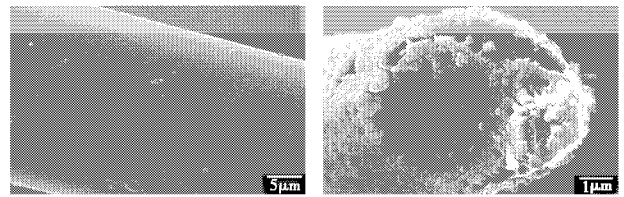


图 5 镍纤维表面 X 射线衍射图

图 5 中第 1 个强峰为碳的特征峰(2θ = 20° ~ 30°),第 2 个强峰为镍的特征峰(44°),第 3 个(51°)和第 4 个(76.48°)峰为镍的相关峰(在 93° 处也应有 1 个镍的相关峰,未绘制出),而无其他形式的特征峰出现,证明金属镍的氧化物不存在或其含量极微。



(a)未涂覆碳纤维表面 (b)涂层型镍纤维表面及截面

图 6 未涂覆碳纤维与涂层型镍纤维的电镜照片比较

图 6(a)所示为实验所用 T300 碳纤维表面结构扫描电镜图,涂层表面为致密的连续薄膜。图 6(b)是黏度为 8.3 时所制得的镍纤维截面,放大 1 万倍下可清楚地看出镍涂层的存在,涂层平均厚度估算为 200 nm。金属镍在碳纤维表面形成了有一定厚度(涂层厚度约 200 nm),以蜂窝状形式存在,结构排列致密完整、成分单一薄膜,并且薄膜的存在使基体碳纤维表面光滑,有效地将原 T300 纤维表面的沟痕修复完整,减少了由于表面沟槽等引起的应力集

(下转第 42 页)

随着 ZnO/MAA 添加量的增加,硫化胶的拉伸强度、100%定伸应力、撕裂强度、邵尔 A 硬度随之增加,在 40 phr 的 ZnO/MAA 添加量时,拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率分别为 30.6 MPa、54.7 $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 410%,表现出显著的补强作用。这是由于随着 ZnO/MAA 添加量的增加,经过混炼和硫化过程,在硫化胶中形成了许多纳米级 PZDMA 粒子,ZDMA 分子在自聚的同时,也会与 NR 的大分子链发生接枝反应,从而形成具有 AB 交联结构的纳米复合材料,不仅导致体系交联密度增加,而且使 PZDMA 纳米粒子与橡胶基体之间产生了紧密的化学结合,显著提高了复合材料力学性能。

2.5.2 对 NR 硫化胶交联密度的影响

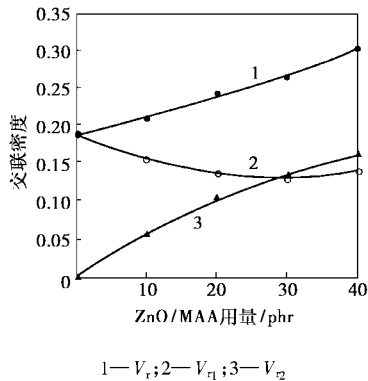


图 6 ZnO/MAA 用量对 NR 硫化胶交联密度的影响

由图 6 可以看出,随着 ZnO/MAA 添加量的增加,硫化胶的表观交联密度 V_r 和离子键交联密度 V_{r2} 逐渐增加,而共价键交联密度 V_{ri} 则减少。将图 6 中交联密度的变化与图 5 中硫化胶的力学性能的变化

化进行比较,可看出,硫化胶的 100%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和硬度等性能随着 ZnO/MAA 添加量的增加而显著提高,与 V_r 、 V_{r2} 的变化规律一致,说明硫化胶中的离子键及其交联密度对力学性能的提高起着关键的作用。

3 结语

在天然橡胶混炼过程中添加 ZnO/MAA 原位生成 ZDMA,在硫化剂 DCP 作用下,可对硫化胶产生显著的补强作用。在 155℃ 硫化温度,1.5 ~ 2.0 phr DCP 用量的条件下,硫化胶的力学性能较佳。硫化胶中离子键的交联密度对硫化胶的力学性能有着重要的影响。

参考文献

- [1] The B F Goodrich Company. Curing olefin polymers[P]. BP 1091818, 1967.
- [2] Uniroyal Inc. Solid golf ball[P]. US 4266772, 1981-05-12.
- [3] Klingender R C, Oyama M, Saito Y. [J]. Rubber World, 1990, 202(3): 26-31.
- [4] Bridgestone Corporation. High modulus low hysteresis rubber compound for pneumatic tires[P]. US 5464899, 1995-11-07.
- [5] Bridgestone Corporation. Pneumatic tire with air retention carcass[P]. US 5484005, 1996-01-16.
- [6] 袁新恒,张隐西,张勇,等. [J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(1): 55.
- [7] Peng Z L, Zhang Y, et al. [J]. Polymer & Polymer Composites, 2001, 9(4): 275-582.
- [8] 彭宗林,梁讯,张勇,等. [J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(2): 110.
- [9] 杜爱华,彭宗林,张勇,等. [J]. 弹性体, 2002, 12(4): 7-11.
- [10] Peng Zonglin, Liang Xun, Zhang Yinxi, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(7): 1339-1345. ■

(上接第 38 页)

力,使涂覆后的碳纤维抗拉强度升高。分析表明,连续涂层型镍纤维单丝强度比国产 T300 碳纤维提高 10.7%。

3 结语

通过 EDTA 和 CA 分别与金属盐通过低温(60 ~ 80℃)聚合形成具有一定黏度的先驱体螯合型溶胶,得到了制备溶胶的最佳配方为 $n(\text{Ni}):n(\text{EDTA})=2:1$ 或 $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=1:2$,溶液 pH 值分别为 6.7、2.7 时,所得溶胶稳定性最好。所得溶胶在陈化 2.5 h 后,进行超声浸涂效果较好,超声时间控制在 0.5 h

内对溶胶黏度影响小,黏度不同时涂层厚度有所不同,在 160 ~ 200 nm 之间。改进型螯合溶胶凝胶法涂层法制得的金属镍纤维比国产碳纤维结构更完整,微孔和沟槽要少,单丝抗拉强度提高 10.7%。

参考文献

- [1] Shui X P, Chung D D L. [J]. J Electronic Mater, 1995, 24(2): 107-113.
- [2] National Science Council. Method of synthesizing nickel fibers and the nickel fibers so prepared[P]. US 6375703, 2002-04-23.
- [3] 陈学泽. 无机及分析化学[M]. 北京:中国林业出版社, 2000. 143-144.
- [4] Thouless M D. [J]. Acta Metall, 1988, 36(12): 31-32. ■