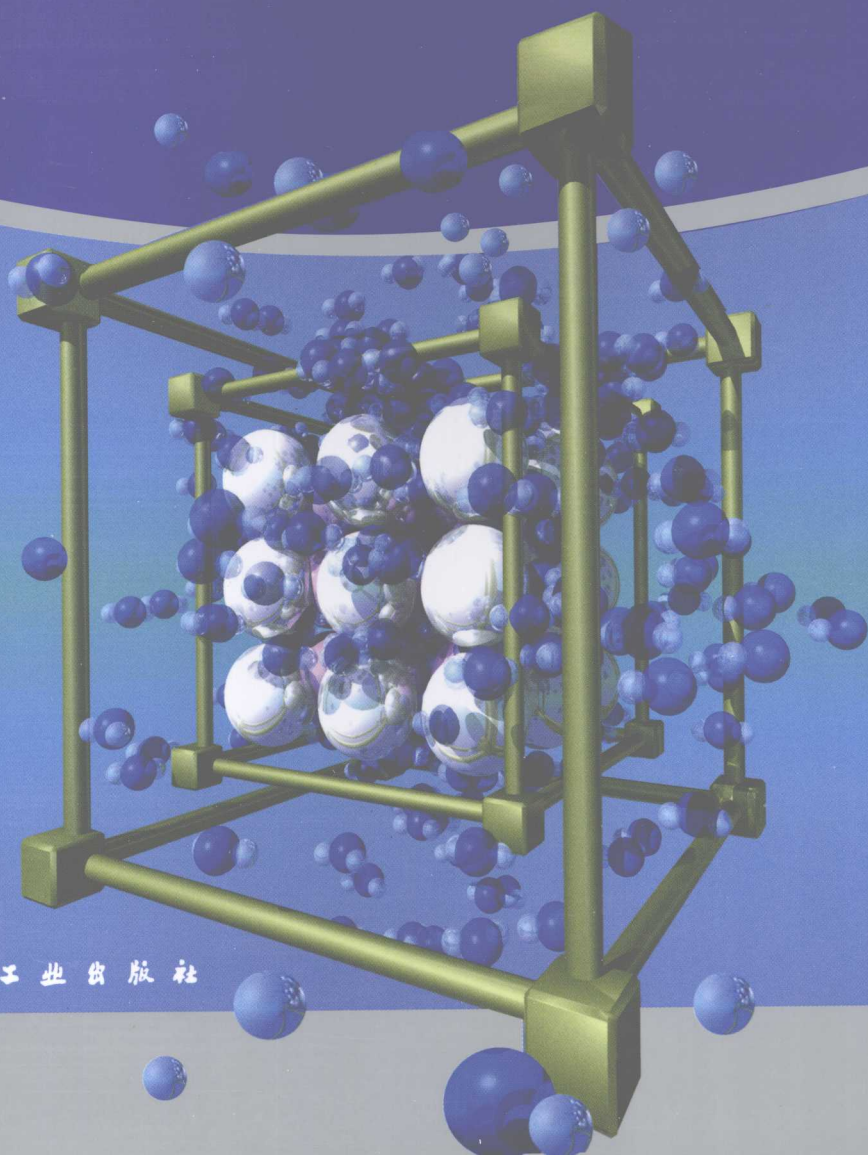


陈 鼎 陈振华 编著

机械力化学

JIXIELI HUAXUE



化学工业出版社

陈 鼎 陈振华 编著

机械力化学

JIXIELI HUAXUE



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面、系统地介绍了机械力化学的理论和应用,内容包括机械力化学设备和理论、金属材料的机械力化学、无机非金属材料的机械力化学、高分子材料的机械力化学、摩擦化学简述等内容。

本书内容新颖、信息量大、理论性强,具有很强的实用性和理论参考价值,可供化学、材料、医药、选矿、冶金和环境等领域相关工程人员参考,也可作为高等学校专业相关的研究生和本科生的教材和参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

机械力化学/陈鼎,陈振华编著. —北京:化学工业出版社, 2008.4
ISBN 978-7-122-02451-0

I. 机… II. ①陈…②陈… III. 机械学:力学-物理化学 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 037310 号

责任编辑: 窦 臻
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 王 琪
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 23 $\frac{3}{4}$ 字数 522 千字 2008 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 59.00 元

版权所有 违者必究

前 言

机械力化学的基本原理是利用机械能来诱发化学反应和诱发材料组织, 结构和性能的变化, 以此来制备新材料或对材料进行改性处理。在化学学科领域中存在许多分支, 这些分支就其诱发化学反应的能量性质加以区分, 可分为热化学、电化学、光化学、磁化学和放射化学等。在 20 世纪初德国的 Ostwald 首次提出了由机械力诱发化学反应的机械力化学分支, 当时只是从化学分类的角度提出这一概念, 而对机械力化学的基本原理不十分清楚。自 1951 年起, Peters 等人做了大量关于机械力诱发化学反应的研究工作, 明确指出机械力化学反应是机械力诱发的化学反应, 强调了机械力的作用, 从而机械力化学引起了全世界广泛的关注。近年来, 机械力化学技术获得了很大的发展, 被广泛用于制备各种金属和无机陶瓷材料、金属精炼、矿物和废物处理、高分子改性和生物医药等诸多领域。

笔者在 2006 年出版了《机械合金化和固液反应球磨》一书, 在书中较为简单地介绍了机械力化学的有关概念和其在金属材料中的应用, 考虑到机械力化学已经在其他相关领域同样取得了很大的发展, 原书中的部分章节不能全面阐述机械力化学的基本原理和应用, 因此在国内外有关“机械力化学”方面的著作还不够多的情况下, 便萌发了编著《机械力化学》一书的念头。

笔者参考了多部国外的相关论著和大量文献, 主要参考书目为日本学者久保辉一郎所著的《無機物のメカノケミストリー》和《有機物のメカノケミストリー》两本著作, 斯洛伐克科学院矿物研究所 Tkáčová 教授所著的《Mechanical Activation of Minerals》一书, 斯洛伐克科学院力学研究所 Baláz 教授所著的《Extractive Metallurgy of Activated Minerals》一书, 美国 Zory Vlad Todres 博士所著的《Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications》一书, 前苏联学者 Барамбйи 所著的《高分子化合物力化学》(江畹兰、费鸿良译) 一书, 中国张士齐教授所著的《塑料、橡胶的力化学反应》和笔者编著的《机械合金化和固液反应球磨》等。在此对所引用的书籍和文献作者深表感谢。

本书内容新颖、信息量大、理论性强, 具有很强的实用性和理论参考价值, 并力求反映机械力化学在各个方面的应用, 由于涉及面非常广, 加之作者水平有限, 书中难免有疏漏之处, 恳请读者批评指正。

本书在撰写过程中得到了湖南大学博士研究生李微、张昊、李伟、倪颂和硕士研究生马国芝、郝亮等人大力协助, 并得到了湖南大学李惠敏副教授、黄凯兵副教授、钟文斌副教授、滕杰、张斌博士以及中南大学覃文庆教授的帮助。在此深表感谢, 并对化学工业出版社的热情支持表示衷心谢意。

陈 鼎 陈振华

2008 年 2 月

目 录

第 1 章 机械力化学概论	1
1.1 机械力化学的发展历史	1
1.2 机械力化学的理论发展	15
1.3 材料的粉碎原理及其发展	20
1.4 机械力化学装置	24
1.4.1 大能量研磨机	24
1.4.2 研磨过程的能量转化和传递类型	28
1.4.3 不同研磨机的机械力活化和能量转化	30
参考文献	36
第 2 章 机械力化学的理论	42
2.1 固体活性的提高	42
2.1.1 晶格缺陷	43
2.1.2 晶格畸变和无定形结构	46
2.1.3 比表面积和新生表面	47
2.2 粉碎引起的各种物理和化学现象	55
2.2.1 热量的产生	55
2.2.2 应力的产生及其作用	59
2.2.3 摩擦电磁现象	60
2.3 粉碎引起的颗粒的结构变化	72
2.3.1 一次粉碎的断面结构	72
2.3.2 反复破碎的粒子表面	74
2.4 粉碎引起晶体结构的变化	80
2.4.1 无机非金属材料晶体结构的变化	80
2.4.2 金属材料的固溶度扩展、无序化和非平衡相变	87
2.4.3 层状结构物质的结构变化	97
2.4.4 长链及环状化合物的结构变化	100
2.4.5 脱结晶水	102
2.5 机械力诱发的化学反应	104
参考文献	105

第3章 金属材料的机械力化学	111
3.1 金属材料的机械力化学	111
3.1.1 揉搓效应	111
3.1.2 低温固态扩散反应	113
3.1.3 新生的活性表面	113
3.1.4 自蔓延高温合成技术	113
3.2 金属材料的反应球磨	115
3.2.1 相间的机械力化学反应	116
3.2.2 机械力所诱发的化学反应机制	119
3.2.3 机械力所诱发的化学反应的影响因素	121
3.3 固液球磨	122
3.3.1 固液反应球磨装置	122
3.3.2 固液反应球磨产物的生成规律	123
3.3.3 固液反应球磨过程中的打击-剥落模型	125
3.3.4 水溶液球磨技术	126
3.3.5 水溶液球磨过程	127
3.3.6 水溶液球磨的部分结果	129
3.4 机械力化学在金属材料制备中的应用	133
3.4.1 机械合金化技术制备弥散强化合金	133
3.4.2 机械合金化制备固溶体	136
3.4.3 机械合金化制备金属间化合物	136
3.4.4 机械合金化制备非互溶合金	137
3.4.5 粉末球磨制备非平衡相材料	138
3.4.6 粉末球磨制备纳米晶材料	144
3.4.7 机械合金化制备功能材料	146
参考文献	153
第4章 无机材料的机械力化学	158
4.1 分解反应	158
4.1.1 机械力化学的分解反应	158
4.1.2 分解反应实例	158
4.2 氧化、还原反应	161
4.2.1 锑粉的粉碎和氧化	161
4.2.2 铜粉的粉碎和氧化	162
4.2.3 金属氧化物的还原	163
4.3 溶解反应	164
4.3.1 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	164

4.3.2	铬铁矿 $[(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4]$	165
4.3.3	铁粉	165
4.3.4	石英	167
4.3.5	矿物	168
4.4	水合反应	169
4.5	无机材料的机械力化学合成	169
4.5.1	固溶体的形成和成分分离	169
4.5.2	固相反应和固相合成	171
4.6	表面反应和表面改性	177
4.6.1	石英和硅酸盐	177
4.6.2	氧化铁	180
4.6.3	TiO_2	181
4.6.4	石墨、炭黑	181
4.6.5	碱土类金属的碳酸盐	181
4.6.6	聚合物对粉末的表面改性	183
4.6.7	混合粉碎对颜料的表面改性	183
4.6.8	助磨剂	184
4.7	机械力化学对烧结的影响	187
4.7.1	白云石	187
4.7.2	硅酸铝	187
4.7.3	氧化锌	188
4.7.4	氧化镁	188
4.7.5	氧化钙	188
4.7.6	氧化铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	188
4.7.7	铁粉	190
4.7.8	碳素材料	190
4.7.9	非氧化物陶瓷	190
4.7.10	LiMnZn 铁氧体	191
4.8	机械力化学在陶瓷制备中的应用	193
4.8.1	氧化物陶瓷	193
4.8.2	生物陶瓷	194
4.8.3	电子和导电陶瓷	196
4.8.4	微波介电陶瓷	197
4.8.5	阴极材料	197
4.8.6	Sialon 陶瓷复合物	199
4.8.7	纳米陶瓷基复合材料的制备	199
4.8.8	金属氧化物催化剂	200

4.9 机械力化学在肥料、有毒废物处理以及生物降解中的应用	202
4.9.1 在肥料中的应用	202
4.9.2 有毒废物和废弃物处理	204
4.10 机械力化学在矿物加工中的应用	206
4.10.1 机械力对矿物物理化学性能的影响	206
4.10.2 机械力活化引起的矿物的多晶型转变	220
4.10.3 机械力活化矿物的热分解	224
4.10.4 机械力化学在矿物浮选方面的作用	237
4.11 机械力化学在冶金中的应用	237
4.11.1 机械力活化矿物的化学浸出	237
4.11.2 机械力活化对细菌浸矿的影响	252
4.11.3 氧化浸滤的预处理——机械力活化作用	255
4.11.4 将机械力活化作为萃取金和银的预处理	265
4.11.5 机械力化学浸滤	269
参考文献	272

第5章 高分子材料的机械力化学	281
5.1 高分子材料的机械力化学概论	281
5.2 机械能和化学能的相互转换	284
5.2.1 聚合物机械力化学的转换方式	284
5.2.2 机械力活化聚合物的疲劳行为	288
5.2.3 合成高分子的伸缩反应	290
5.3 机械力引起的聚合物结构崩溃	291
5.3.1 固体聚合物的裂解和破坏	292
5.3.2 机械力活化原子基团	296
5.3.3 机械力活化原子基团的性质	299
5.3.4 聚合物无机机械作用下的裂解反应速率	301
5.3.5 各种因素对力降解的影响	305
5.3.6 聚合物结构崩溃后的特性	306
5.4 聚合物的机械力化学合成	312
5.4.1 聚合物-聚合物的共聚	312
5.4.2 聚合物-单体系的共聚	319
5.4.3 机械力化学合成的影响因素	324
5.5 机械力化学引起的无机物和有机物的相互作用	326
5.5.1 无机材料和聚合物的机械力化学现象比较	326
5.5.2 无机物粉碎时和单体的聚合以及无机材料表面的接枝	327
5.5.3 无机物和聚合物的混合粉碎	333

5.5.4	无机填充剂和颜料的表面改性	338
5.5.5	采用超声波促使硅酸盐、有机液体或水的反应	340
5.5.6	金属的粉碎和有机金属化合物、聚合体的生成	340
5.6	生物中的机械力化学与其医药方面的应用	342
5.6.1	引言	342
5.6.2	生物体中的机械摩擦与润滑作用	342
5.6.3	机械力化学生物降解及有毒废物处理	347
5.6.4	机械力诱导肽和蛋白质的反应	349
5.6.5	机械力化学在医药中的应用	350
5.6.6	机械力化学在食品中的应用	356
	参考文献	358
第 6 章	摩擦化学简述	364
6.1	摩擦化学的主要研究领域	364
6.1.1	摩擦表面产生的化学反应和特殊效应	364
6.1.2	干摩擦状态下的摩擦化学	365
6.1.3	润滑状态的摩擦化学	365
6.2	摩擦化学在润滑和节能中的应用	367
6.2.1	摩擦化学反应膜形成机理及效果	367
6.2.2	负离子自由基润滑模型	370
6.2.3	摩擦化学与节能润滑	370
	参考文献	371

第 1 章

机械力化学概论

1.1 机械力化学的发展历史

机械力化学是化学的一个分支，它着重研究凝聚态物质在受到机械力作用时发生的化学或物理化学转变^[1]。

所谓机械力化学反应是通过机械力的不同作用方式，如研磨、压缩、冲击、摩擦、剪切、延伸等，引入机械能量的累积，从而使受力物体的物理化学性质和结构发生变化，提高其反应活性，从而激发和加速产生的化学反应。

一般认为最早的关于机械力化学的研究文献是 Carey Lea 在 1882 年与 1884 年发表的关于机械碾磨使部分 AgCl 和 HgCl_2 分解成为金属 Ag 或 Hg 和 Cl_2 的报道，他细致地观察和研究了金、银、铂和汞的卤化物在碾磨后产生部分氯气和单质金属的现象，并认为这种分解不是由于温度的作用，因为这些物质都表现出足够的高温稳定性。在 Lea 发表的文章中首次提出不仅热、光和电能能够激发化学反应，机械能也可以激发化学反应，从而为机械力化学的诞生奠定了一个重要的基础。但是最近美国学者 Takacs 研究提出^[2]，最早有关机械力化学文献应为公元前 4 世纪 Efesus 所著的“*One Stones*”中关于在铜碾钵中用铜杆研磨乙酸和 HgS 而得到液态金属 Hg 的描述，说明机械力化学现象很早就已经被人们所观察到，而人类对机械化学效应的应用则可以追溯到猿人钻木取火。

明确的机械力化学的概念于 1919 年由 Ostwald 根据能量观点对化学进行分类时首次提出^[3]，他认为在化学学科中应从诱发化学反应的能量源的性质来分类，已经有热、电、光、放射、磁化学等分支，因此可以将机械力诱发的化学反应称为机械力化学反应。他致力于从能量的观点研究化学反应的系统性，认为应把机械力化学理解为像热化学、电化学、光化学一样作为物理化学的一部分。机械力化学从此作为一种边缘化学分支而逐渐受到广泛关注。

20 世纪初至 50 年代是机械力化学发展的初期，这个阶段主要是一些探索性的研究。Flavickij 和 Parker 等人分别在 1909 年和 1914 年详细研究了由研磨产生的化学反应，这种研磨的方法被用于地质学上天然混合物的定性分析。Tamman 在 1929 年研究了机械能对金属的作用，他认为经过研磨后部分能量（5%~15%）仍然积累在材料中从而提高其热化学能量，而导致材料的溶解度显著增加。20 世纪

40 年代时, Clark 和 Rowan 发现固体物质的研磨可以产生诸如高压和切应力等特殊效果。20 世纪 50 年代, Bowden 和 Tabor 则指出当固体物质接触时产生的摩擦可引起局部温度超过 700°C , 然而这个高温仅能持续 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{s}$ 。根据这个热点模型, 产生的局部高温将显著促进机械力引发的反应。

真正给予机械力化学明确定义并引起全世界科学工作者广泛关注的是 Peters 等人^[4]在 1951 年起做的一系列工作, 如碳酸盐的合成与分解、氧化还原反应、机械力导致颜色转变的化学反应等, 以及他们在 1962 年第一届欧洲粉碎会议上发表的名为“机械力化学反应”的论文, 把机械力化学反应定义为“物质受机械力的作用而发生化学反应或物理化学变化的现象”。他们指出在研磨的过程中各种凝聚态反应都能观察到, 在球磨的过程中, 磨球和颗粒不断地碰撞, 颗粒塑性变形强烈, 产生应力和应变, 颗粒内产生大量的缺陷(空位和位错), 使得反应势垒降低, 诱发了一些利用热化学难以或无法进行的化学反应。

20 世纪 70 年代以后, 机械力化学进入稳定发展期, 主要表现为以下几个方面。

机械力化学在金属材料制备方面取得了很大的成功, 主要体现为机械合金化技术的发展。

机械合金化 (mechanical alloying, MA) 是指金属或合金粉末在高能球磨机中通过粉末颗粒与磨球之间长时间激烈地冲击、碰撞, 使粉末颗粒反复产生冷焊、断裂, 导致粉末颗粒中原子扩散, 从而获得合金化粉末的一种粉末制备技术。

机械合金化制粉技术最早是美国国际镍公司的本杰明 (Benjamin) 等人^[5]于 1969 年前后研制成功的一种新的制粉技术。这种工艺最初被称为“球磨混合”, 但是 INCO (国际镍公司) 的专利代理律师 Mr. Ewan C. MacQueen 在第一个专利申请中将此种工艺称为“机械合金化”, 从而这一术语出现在以后的文章中^[6]。20 世纪 70 年代初期机械合金化技术首先用于制备弥散强化高温合金。

1975 年 Jangg 等人^[7]提出了“反应球磨”的类似方法, 即共同球磨化学添加物和金属粉末, 诱发低温化学反应, 生成了分布均匀的弥散粒子。采用这种方法制备的弥散强化铝合金 ($\text{Al}-\text{Al}_2\text{C}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$) 的室温力学性能和电导性均优于 SAP (弥散强化烧结铝) 的, 其中商业牌号为 DISPAL 的机械合金化弥散强化铝合金已被广泛应用。采用机械合金化技术制备的弥散强化铜合金具有优异的力学性能, 可以替代内氧化法制备的弥散强化铜合金, 是理想的引线框和电极材料。近年来, 机械合金化弥散强化钛合金、镍合金和钼合金以及机械合金化弥散强化金属间化合物的研究日益增多, 预计将有更多的新型弥散强化材料问世。

1979 年 White^[8]在用机械合金化法合成 Nb_3Sn 超导材料时第一个提出机械合金化可能导致材料的非晶化; 前苏联学者 Ermakov 等人^[9]在 1981 年机械球磨 Y-Co 金属间化合物时首次得到了非晶态合金, 但是一直没有受到应有的重视, 直到 1983 年 Yeh 等人^[10]发现氢化作用导致 Zr_3Rh 非晶化; Schwarz 等人^[11]发现 La 和 Au 晶体之间固态扩散导致非晶化, Koch 等人^[12]采用机械合金化法制备出 $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{60}$ 非晶态合金, 1985 年 Schwarz 等人^[13]用热力学方法预测了 Ni-Ti 二元系机械合金化非晶态合金的形成区域, 以及采用固态反应理论解释了非晶态形成机理

之后,材料科学工作者才对机械合金化制备非晶粉末的方法产生了极大兴趣。由于采用机械合金化制备非晶避开了金属玻璃形成对熔体冷却速率和形核条件较为苛刻的要求,因而具有很多优点,如可以得到更加均匀的单相非晶,可以合成快速凝固技术无法制备出的非晶态合金等。采用机械合金化法制备非晶材料在短短不到二十年中得到了很大的发展。

1989 年 Ivanov 等人^[14]利用机械合金化技术制得了 $\text{Mg}_3\text{Zn}_{5-x}\text{Al}_x$ (其中 $x=2\sim 4$) 和 $\text{Mg}_{32}\text{Cu}_8\text{Al}_{41}$ 的二十面体准晶相,其结构和快冷技术制备的二十面体准晶相的相同。Eckert 等人^[15,16]对成分配比为 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ 的金属粉末进行机械合金化处理后,也观察到了二十面体准晶相。采用机械合金化技术制备准晶合金是机械合金化研究的重要进展之一。

纳米材料的制备是材料科学领域的研究热点之一。Thompson 等人在 1987 年首先报道了通过机械合金化法合成出了纳米晶材料^[17]。Hellstern 等人^[18,19]和 Jang 等人^[20]报道了采用元素粉末和金属间化合物粉末通过机械合金化技术制备出了纳米晶材料。Schlump 等人^[21]发现,在 Fe-W、Cu-Ta、Ti-Ni-C、W-Ni-C 等非互溶合金系中,用球磨方法可以生成纳米级的弥散相粒子。

1988 年日本京都大学的新宫教授等人^[22]系统地报道了采用高能球磨法制备 Al-Fe 纳米晶材料的工作,为纳米晶材料的制备和应用找出了一条实用化的途径。研究表明,纳米晶材料可通过元素粉末、金属间化合物粉末、非互溶合金系的组元粉末球磨的方法来合成。目前已在 Fe、Cr、Nb、W、Zr、Hf、Ru 等纯金属粉末中得到纳米晶;在 Ag-Cu、Al-Fe、Fe-Cu 系合金中得到了纳米结构的固溶体;在 Cu-Ta、Cu-W 系合金中得到了纳米结构的亚稳相;在 Fe-B、Ti-S、Ti-B、Ni-Si、V-C、W-C、Si-C、Pd-Si、Ni-Mo、Ni-Al 和 Ni-Zr 系合金中得到了纳米晶金属间化合物。

从 20 世纪 80 年代初期到 90 年代初期机械合金化技术主要被用于制备非平衡态材料,几乎所有的非平衡态材料都可以采用机械合金化技术来制备。非平衡态材料的制备研究使机械合金化技术的研究又掀起一个高潮。

许多合金系通过机械合金化处理后,可以把纯组元合成为金属间化合物。由于熔铸的金属间化合物往往具有加工性能差的粗晶铸态组织,即使通过变形-热处理技术也难以控制其显微组织。因此,人们希望采用机械合金化技术制备具有微晶和纳米晶结构的金属间化合物,从而改善金属间化合物的脆性。

最早采用机械合金化方法制备出金属间化合物的是 McDermott 等人^[23],他们将 Zn 粉和 Cu 粉按一定的比例混合后球磨,得到了 β 黄铜。Ivanov^[24]将成分配比为 $\text{Ni}_{40}\text{Al}_{60}$ 的 Ni 粉和 Al 粉混合物通过球磨处理制备出了金属间化合物 Ni_2Al_3 。通常利用机械合金化制备金属间化合物时所需的球磨时间非常长,影响了金属间化合物的制备。1989 年 Schaffer 等人^[25]发现通过机械合金化诱发的自蔓延反应可以将某些金属从它的氧化物中还原出来,1990 年 Atzmon 等人^[26]发现球磨 Ni 粉和 Al 粉时发生了自蔓延高温反应现象以后,机械合金化自蔓延高温合成反应成了研究热点,利用这种自蔓延反应,可以大大缩短球磨时间,并能制备多种金属间化合物。

2002 年陈振华、陈鼎和黄培云^[27~31]首先提出了固液反应球磨新概念。所谓固液反应球磨,是用球磨介质直接对金属熔体进行球磨,在一定温度区间内,磨球和筒壁直接与金属反应生成金属间化合物粉末。为了加速反应进行,可以在金属熔体中加入与磨球成分相同的金属粉末。到目前为止,采用固液反应球磨技术已制备出了 Ti-Al、Ni-Al、Fe-Al、W-Al、Mo-Al、Fe-Sn (Zn, Sb)、Cu-Sn (Zn)、Ni-Sn (Zn, Sb)、Al-Cu-Fe、Al-Fe-Si、Cu-Ni-Sn 等大量金属间化合物。与机械合金化技术相比,在制备金属间化合物方面,固液反应球磨技术具有相当大的优势。

机械合金化从广义上讲是机械力化学的一个分支,但它们的侧重点又有所不同。从定义上看,机械力化学侧重于通过机械力作用诱发结构变化,从而改变其反应活性并导致化学或物理化学反应产生。而机械合金化侧重于在机械力作用下,通过粉末颗粒反复的变形、断裂、焊合,实现各组元元素通过扩散或置换而发生合金化,并不一定要发生化学反应。

机械力化学可应用于固-固、固-液以及固-气反应体系。它利用机械力的作用使组元产生大量的晶格缺陷(位错、空位),并改变其化学活性,进而使组元之间发生化学反应,并且可以通过机械力作用最终诱发普通条件下无法进行的化学反应。反应类型可分为逐步反应和自蔓延燃烧反应两种。机械合金化从单一制备的 ODS 镍基和铁基超合金发展到多种组分之间进行合金化,如延性/延性、延性/脆性以及脆性/脆性体系。机械合金化主要是指金属或合金粉末在高能球磨机中通过粉末颗粒与磨球之间长时间激烈地冲击、碰撞,使粉末颗粒反复产生冷焊、断裂,颗粒细化,生成大量的新鲜表面,甚至使粉末颗粒产生晶格崩溃,通过组元之间的相互扩散最终实现在点、线和面上原子尺度上合金化。在碰撞过程中颗粒发生加工硬化,硬度和脆性增加,颗粒尺寸进一步细化,层间距减小,同时碰撞产生的热效应、塑性变形产生点阵缺陷所形成的易扩散路径以及层状组织更细和更弯曲引起的扩散距离缩短等均有利于组元之间的相互扩散。

严格来说,材料科学工作者把两种以上元素粉末(包括两种)进行球磨,通过固相扩散得到非平衡相和平衡相的过程称为机械合金化,而把单一组元粉末或单一化合物粉末进行球磨,不需要物质的传输而得到非平衡相和平衡相的过程称为机械碾磨(mechanical grinding, MG 或 MM)。显然两者的机理明显不同^[32,33]。

McCormick 认为机械碾磨也是机械力化学的一个分支,机械碾磨强调的是对纯元素或平衡态化合物的碾磨。机械碾磨可简单地分为粗磨、细磨和机械力活化三大类。粗磨是碾磨中应用最为广泛的,并得到了较为详细的研究,其碾磨动力学可以从能量角度加以很好地解释。与粗磨相反,机械力活化所追求的目的不是颗粒尺寸上的变化,而是结构上的改变。机械能可以诱发结构缺陷的产生,进而改变其反应活性,如位错可以提高固溶度极限,点缺陷或自由基在分解反应方面具有重要的作用。细磨是介于粗磨与机械力活化之间的一种形式,与粗磨相似,它也使颗粒尺寸减小。然而它并不是尺寸尺度上简单的变化,颗粒尺寸上的量变引起了过程的质变,这又使得细磨与机械力活化很相似。

一般来说,细磨存在碾磨极限的问题,即碾磨到一定程度后,其颗粒尺寸不再继续减小。实验表明,当颗粒尺寸大于临界尺寸时,在足够的应力作用下颗粒将发

生断裂,而尺寸小于临界尺寸的颗粒仅仅产生塑性变形。这一现象可以从断裂的物理本质上来解释。对于多晶金属,存在着所谓的韧脆转变现象,如果晶粒尺寸大于某临界尺寸(即韧脆转变尺寸),材料将以脆性断裂方式失效。若小于该临界尺寸,将发生韧性(塑性)断裂。进一步分析发现,韧脆转变现象是由于晶粒内部边界阻碍位错运动引起的。

在碾磨中当机械能的耗散形式由颗粒破碎转变为韧性塑性流动时,其应力指数急剧增加,可以从 $0.1\% \sim 0.3\%$ 增加到 $30\% \sim 100\%$ 。这意味着颗粒内部发生了强烈的位错流动,而位错流动及其交互作用反过来又诱发其他类型的缺陷,所以从破碎向塑性变形转变的过程伴随着结构变化。而结构变化又强烈影响其化学性能,故有些情况下小颗粒的塑性变形可以看成是机械力活化。机械力活化的发生必须满足两个条件:一是颗粒尺寸要小于韧脆转变尺寸;二是活化应力要大于颗粒屈服应力,而颗粒屈服应力取决于颗粒尺寸的大小。如果初始碾磨材料并不含有一定量的细小颗粒,而通过大颗粒的破碎来产生,则将获得这些小颗粒所需的碾磨时间称为诱发期。另外,颗粒所承受的应力必须大于韧脆转变应力时才能产生活化,如果碾磨装置的碾磨强度较低,也不能产生活化,只有碾磨强度高于某一值时才能产生活化,这就是所谓的“门槛现象”。不同的碾磨设备具有不同的门槛值。由于机械合金化属于机械力化学的一个分支,两者联系紧密,难以绝对分开,并且两者存在很多的共性问题。

机械力化学在无机材料制备领域也同样取得了很大的进展,一般来说,无机材料属于脆性材料,在粉碎过程中基本没有延性组元,因而不会产生金属球磨过程中的折叠、冷焊等现象,固态扩散也很难进行,但是脆性材料粉碎粒度要比延性材料的粉碎粒度小得多,另外脆性材料粉碎,晶格畸变和崩溃的倾向要比延性材料大得多。因而机械力化学在无机材料合成中往往被称为粉碎机械力化学。

在粉碎过程中因机械力作用导致的机械力化学反应主要表现在三个方面,一是无机材料的晶体结构发生的变化;二是无机材料的物理化学性质发生的变化;三是在局部承受较大的应力和反复应力作用的区域发生的化学反应^[34]。

无机材料在机械冲击力、剪切力、压力作用下都会造成晶体颗粒的晶格畸变和颗粒的非晶化。随着机械力作用加剧,结晶颗粒表面的晶体结构受到强烈的破坏而形成无定形层,随着粉碎的继续进行,无定形层逐渐变化,最后整个颗粒非晶化。晶体在无定形化过程中,内部存储的能量远远大于单纯位错储藏的能量,非晶化后,无机材料的溶解度、密度、离子交换能力等性质均发生变化。无机脆性材料与金属材料形成非晶的机理有所不同,如前所述,金属固态反应理论主要是以非均匀固态扩散为基础,而无机材料的非晶化理论主要是以晶格崩溃为基础的,无机材料的粉碎机理在很多场合下与上述的机械碾磨(MG)机理相同,在粉碎过程中没有物质的传输。

在机械力化学作用下,晶体构造的整体变化也可以发生在具有层状结构的矿物质中。层状结构晶体在粉碎过程中,由于层间质点结合力较弱,在剪切力作用下,首先沿着层面平行裂开变成结晶度较低的构造,如果进一步粉碎,某些矿物材料失去晶体构造,整体结构发生变化。James 等人^[35]给出了滑石粉碎晶体结构的变化。

研究结果发现,滑石晶体结构中 Mg 的周围有 4 个 O 的配位和 2 个 (OH) 的配位构成八面体, Si 的周围有 4 个 O 的配位构成四面体, 1 个八面体和 2 个四面体交错构成平板的结构单元, 层与层之间以范德华力相互结合, 通过粉碎作用 Mg—O 原子间的配位数发生变化, 粉碎促进了 (OH) 基脱基, 晶体结构发生了非晶化, 提高了活性。机械力化学促进了物质发生同素异构变化, Michel 等人^[36]研究了单斜晶体氧化锆经粉碎后转变为四方晶系氧化锆, Burns 等人^[37]研究了结晶碳酸钙中文石和方解石的转变规律, 仙名保等人^[38]研究了粉碎 Fe_2O_3 过程中由 γ 相转变为 α 相的过程。张其武等人^[39]研究了在行星球磨机内粉碎二水石膏和滑石混合物的情况, 在球磨 2h 后, 二水石膏转变为半水石膏。Suwa 等人^[40]研究了锐钛矿型的二氧化钛向金红石型二氧化钛的转变, 粉碎 96h 后, 锐钛矿相变温度从 1273K 降低到 1023K, 机械力化学效应可大大促进晶型转变。

在粉碎过程中, 伴随着颗粒粒度减小、比表面积增大和晶体结构的变化, 无机材料的物理化学性质也发生变化, 如溶解度和溶解速率提高, 密度减小, 颗粒表面的吸附能力加强, 离子交换和置换能力增强, 表面自由能发生变化, 催化特性和导电特性发生改变, 产生电荷, 生成游离基, 外激电子发射等。

日本学者久保辉一郎^[41]指出, 同一般的化学反应不同, 机械力化学反应与温度无关, 机械力化学反应被认为主要是由粉体粒子的相互作用而引起的, 这是机械力化学反应的特点之一。在粉碎过程中粉末颗粒局部承受较大应力或反复应力作用区域可以产生机械力化学的分解反应、氧化还原反应、溶解反应、水合反应、固溶化和固相反应、有机化合物的聚合反应等。这些机械力化学反应和一般化学反应有明显区别。

应用机械力活化矿物材料是机械力化学最早获得应用的领域之一。矿物原料经机械力活化后, 冶金化学反应得到极大强化, 反应速率加快, 这种活化状态并不完全是粒度减小引起的, 而是有一部分机械能以晶格畸变、位错等缺陷形式转变为化学能储存起来, 使物质处于一种高能活性状态, 以至于表现出极高的反应活性, 从而使化学反应过程加速。实质上往往后者起主要作用。在处理含多种矿物的矿石时, 为了从中获取有价值金属必须将矿石细磨以便浮选富集和提取。随着高品位、易处理矿石的枯竭, 用超细磨矿机械力活化难以处理的矿石引起了国内外冶金学者的重视。湿法浸出过程中引入机械力活化, 可使过程得到大大改善, 如分解低品位钨矿 (含 WO_3 16%) 常用方法是在 583K 下用 3.8 倍苏打分解, 浸出率为 98.6%。磷灰石经机械力活化后, 在柠檬酸和柠檬酸铵中的溶解性增强。碳酸镧、碳酸镁经机械力活化后分解温度明显降低, 分解速率显著增加^[42,43]。

机械力化学在建筑材料领域中的应用也是早期的研究重点之一。将水泥浆体添加沙子作为混凝土骨材的高炉渣, 经粉碎而细化或无定形化, 可以使灰浆和混凝土的互溶强度提高。在水泥粉磨过程中, 加入少量的添加剂, 可消除细粉黏附和团聚现象, 加速物料粉磨过程, 提高粉磨效率, 降低单位粉磨电耗, 从而提高水泥产量, 这类添加剂称为助磨剂。掺加助磨剂后, 可改变粉磨过程中的粉碎平衡, 物料的细度或比表面积将比不加时增大。助磨剂通常是表面活性剂。自 1930 年 Goddard 以树脂为助磨剂在英国首先取得专利以来, 人们先后对多种表面活性物质进

行了试验研究。助磨剂的助磨作用是一种机械力化学作用。水泥熟料通过机械力活化能够提高水泥的质量,硅酸二钙是硅酸盐水泥主要成分之一。Guomin 等人^[44]将氧化钙和硅胶在行星磨机内进行了机械力化学合成,873K 经粉磨 5h 生成了硅酸二钙,并且具有明显的水化特性。机械力活化大大降低了硅酸二钙水化反应的生成温度。Khodakov 等人^[45]认为机械力活化能够降低水泥熟料中硅酸二钙和硅酸三钙水化反应的活化能,使水化速率加快,还能够提高硅酸铝烧结体的强度,进行较短时间的粉碎处理也非常有益。硅钙石、雪硅钙石矿物具有密度小、隔热性好、阻燃性好多项优点,可广泛应用于建筑业,传统的生产一般采用水热合成法。Guomin 等人^[46]在室温下用氧化钙和硅胶的混合物在行星磨机内,当摩尔比为 1.5、水灰比为 23%~30%,粉磨 2h 生成了硅石。当摩尔比为 0.5~3、水灰比为 80%,粉磨 3h 则合成了雪硅钙石。Goh Misara 等人^[47]在对膨胀水泥的研究中发现,其中有膨胀特性物质 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 可以采用机械力化学合成,用以取代以往将石膏、铝土矿、白垩磨细后在 1700K 煅烧合成方法。机械力化学合成法将氢氧化钙、石膏、氢氧化铝混合后在行星磨机中干磨 120min 出现了水化硫铝酸钙 (CSA) 水化产物,粉磨后样品在 773K 煅烧后,其水化试块强度大大高于传统工业生产的 CSA。Filio 等人^[48]在室温下对原料进行混合后研磨机械合成法合成了水化铝酸三钙 (CAH),CAH 产物在 800K 脱水生成了 C_3A ,这比水泥工艺制造中 C_3A 的生成温度 (923K) 要低很多。

机械力活化在矿物肥料中应用也是机械力化学在工业上重要的早期应用之一。磷矿石经过机械力活化,使磷钙土和磷灰石的溶解性增大,特别适合土壤中存在的腐殖酸等物质,更能增加其溶解性能。由于粉碎活化的复合作用,肥料在柠檬酸或柠檬酸铵中溶解性增大,不使用酸就可以制造磷酸肥料。这些肥料活化所消耗的能量与农作物收获量的增加相比较,显示出其经济价值。氟磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 经机械力活化后,氟杂质同混入的 SiO_2 发生机械力化学反应,约有 80% 的氟以 SiF_4 的形式挥发掉,在柠檬酸溶液中的溶解度达到 85%,这种脱氟的磷矿石可以作优质的化学肥料。钾长石 (KAlSiO_8) 和 KAlSiO_4 的混合物经机械力活化后,钾溶于腐殖酸的量大大增加,活化后的混合物可以作玉米和燕麦的肥料^[49]。

20 世纪 70 年代是粉碎机械力化学研究和应用的高潮,前民主德国、前苏联、东欧、日本很多学者出版了大量有关机械力化学的专著和论文,很多学者利用本国丰富的资源进行了开发和研究,但是传统的粉碎过程是一个大量消耗能量的过程,到了 70 年代后期,受世界性能源危机的影响,使得粉碎机械力化学的研究和应用受到一定影响。能源危机使学者们重新考虑粉碎机械力化学在生产实践中的应用价值,很多学者把机械力化学应用于具有高附加值材料的开发应用。随着新材料的开发利用,用机械力化学甚至可以实现很多热力学上无法发生的化学反应,从而制备自然界没有或者性能优于其他方法制备的材料。特别是 20 世纪 80 年代后,纳米、电子信息、生物技术的发展使得粉碎机械力化学重新恢复了生机。

采用机械力化学制备纳米陶瓷材料是粉碎机械力化学的一个重要发展方向。纳米陶瓷材料制备包括纳米陶瓷粉体制备、纳米功能陶瓷制备和纳米复合材料制备等^[50~52]。 Li 铁氧体 ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$) 具有高的居里温度、低磁致伸缩系数和较大

的磁晶各向异性等特点,是微波器件中的重要原料。利用传统的烧结方法制备 Li 铁氧体时,由于需要 1273K 以上的高温条件而导致 Li 和氧的挥发,从而严重影响 Li 铁氧体的磁性能等。以 Li_2CO_3 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为原料,高能球磨 130h 后,获得了粒径在 30nm 左右的 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 前驱体,将该前驱体在 600℃ 下进行热处理,即可全部反应生成 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 。尖晶石型铁酸盐是一类重要的催化剂,也是一种重要的磁性材料,传统的固态铁酸盐一般通过 Fe_2O_3 与其他金属氧化物(或碳酸盐)在高温条件下固态化学而制得(反应烧结法),而纳米铁酸盐粉体一般采用湿化学法制备。V. Nivox 等人^[53]利用机械力化学将三氧化二铁和三氧化二钒于行星球磨机内粉碎以后,经 723K、 10^{-2}Pa 条件下烧结得到了高反应活性的 Fe_2VO_4 纳米晶。

Mi 等人^[54,55]将 TiO_2 和 CaO 在行星球磨机内进行机械力化学反应,研究发现,由于 TiO_2 在机械力的作用下发生晶型转变:锐钛矿—板钛矿—金红石。当与 CaO 混合粉磨时发生机械力化学反应。当粉磨 0.2~0.5h 时,混合物先发生无定形化。进一步球磨导致 CaO 和 TiO_2 发生机械力化学反应,生成平均粒径在 20nm 左右的 CaTiO_3 纳米粉体。

超细钛酸钡(BaTiO_3)粉体是特种陶瓷工业中常用的粉料,常采用喷雾热分解法、水热法合成,但是这些方法往往需要很高的原料成本,机械力化学是制备该类粉末的一种成本低廉、操作简单的方法。日本学者阿部修实等人^[56]采用机械力化学方法合成了钛酸钡前驱体,具体方法是将 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和非晶质 TiO_2 (比表面积 $55.6\text{m}^2/\text{g}$) 按 $\text{Ba}/\text{Ti}=1.00$ 的比例混合于行星球磨机进行湿法粉碎 3h。得到前驱体后经 973K 保温 3h 烧结得到超细钛酸钡粉体。进一步在 1473K 下保温 1h 得到密度为理论密度 94% 的烧结体。Junmin Xue 等人^[57]用机械力化学方法成功地合成了 20~30nm BaTiO_3 纳米粉体。

Hamada^[58]采用搅拌球磨法合成了 PbTiO_3 ,将 TiCl_4 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 制备的 $\text{TiO}_2 \cdot \text{PbO}$ 混合凝胶或将 TiO_2 和 PbO 直接于搅拌球磨机中粉碎 60min 再经 823K 烧结可得到超细 PbTiO_3 的粉体。

John Wang 等人^[59,60]报道了采用机械力化学方法合成铁电陶瓷材料 PZN [$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)$],先以乙醇为介质将氧化物 PbO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 或 ZnNb_2O_6 和 PbO 按化学计量放入球磨机内球磨 48h,减小混合物的粒度并充分均化,样品烘干后放入高能球磨机,经过 20h,能够完全形成钙钛矿型结构的 PZN 纳米粉体,粒径为 10~15nm。此外他们还采用机械力化学方法,用 PbO 、 MgO 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 为原料制备了低成本的多层电容器用的 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) 介电陶瓷纳米粉体,粉末粒径为 20~30nm,1423K 烧结 1h 的 PMN-PT 纳米陶瓷 0.1kHz 在居里温度和室温时的介电常数分别达到 26500 和 17214。

张其武等人^[61]采用机械力化学方法直接合成碳酸钡。首先将尖晶石和 KOH 放入高能球磨机进行混合粉碎。15min 即生成氢氧化钡,然后将粉碎后的混合物放置在空气中炭化,再采用 K_2CO_3 溶液对炭化后的混合物进行漂洗。采用这种工艺制备碳酸钡产率达 83%。

Michel 等人^[62]采用掺入各种添加剂的机械力化学方法制备出多种稳定立方 ZrO_2 ,将单斜晶系 ZrO_2 分别与 MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 添加剂放入行星球磨机的球磨