



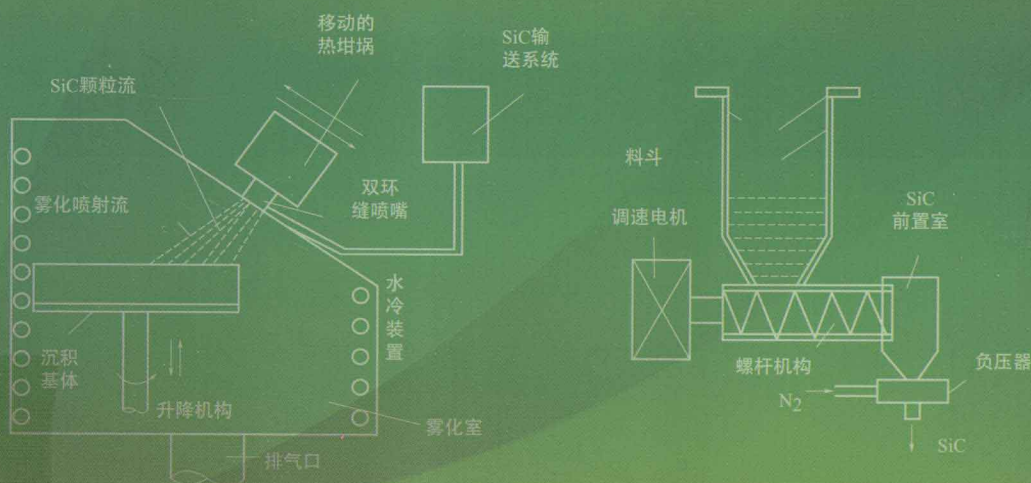
高等学校教材

现代粉末冶金技术

第二版

XIANDAI FENMO
YEJIN JISHU

陈振华 主编



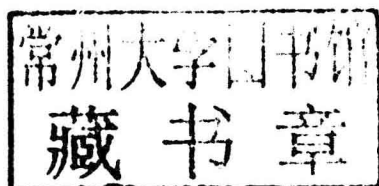
化学工业出版社

高等学校教材

现代粉末冶金技术

第二版

陈振华 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为《现代粉末冶金技术》的第二版,系统介绍了现代粉末冶金技术和理论,内容包括超微粉末制备技术、快速凝固-粉末冶金技术、机械合金化技术、喷射沉积技术及应用、粉末冶金特种成形技术、粉末冶金特种烧结技术、自蔓延技术及金属粉末注射成形。

本书内容新颖,信息量大,理论实践兼顾,具有很强的实用性和理论参考价值。特别适合粉末冶金、金属材料、陶瓷、铸造、材料物理,材料化学、材料成形等专业的研究生和本科生作为教材作用。

图书在版编目(CIP)数据

现代粉末冶金技术/陈振华主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2013.2

高等学校教材

ISBN 978-7-122-16105-5

I. ①现… II. ①陈… III. ①粉末冶金-高等学校-教材
IV. ①TF12

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第304344号

责任编辑: 窦臻 丁尚林
责任校对: 蒋宇

文字编辑: 糜家铃
装帧设计: 刘丽华

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 装: 北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张31¼ 字数819千字 2013年3月北京第2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: 65.00 元

版权所有 违者必究

第二版编著人员

主 编：陈振华

副 主 编：陈 鼎

参编人员：陈振华 陈 鼎 陈建林

贺毅强 刘俊伟 姜 勇

李 微

第一版编著人员

主 编：陈振华

参编人员：陈振华 陈 鼎 严红革

陈 刚 张 昊 陈建林

贺毅强 刘俊伟 俞照辉

第二版前言

《现代粉末冶金技术》自出版以来，引起了广大读者的热烈反响。该书内容新颖，信息量大，理论性强，概括了金属材料、粉末冶金近几十年来的最新进展。目前国内外尚无系统介绍现代粉末冶金技术的出版物，国内从事粉末冶金专业学习和研究的人员对该领域的最新进展不是很熟悉，因此本书可以作为粉末冶金、金属材料、陶瓷成形和机械等专业的高年级本科生和研究生专业教材，丰富其专业知识，也可以供粉末冶金、陶瓷材料和金属材料等专业的科研人员与工程技术人员作为参考书，增加其工作中技术创新的思路。为此作者对原书内容进行了适当删减，并勘正了某些内容的错误，提供了一些最新文献，编写了第二版《现代粉末冶金技术》。由于内容较多，篇幅有限，特别是作者的水平有限，书中仍然会有一些疏漏和不当之处，还请广大读者批评指正。最后在此对广大读者的支持深表谢意，并对化学工业出版社一直以来的热情支持表示由衷的感谢。

陈振华

陈 鼎

2012 年 10 月于长沙

第一版前言

近十几年来粉末冶金取得了引人注目的进展,一系列新技术、新工艺、新材料相继出现,使得整个粉末冶金领域出现了一个崭新局面。假若把粉末模压成形和普通烧结作为主要工艺的粉末冶金技术称为传统的粉末冶金技术,那么近几十年在粉末冶金领域发展起来的一系列新技术和新工艺可以称为现代粉末冶金技术。

现代粉末冶金技术的发展有如下特点。

(1) 新技术、新工艺大量涌现。如超微粉末的制备、快速冷凝、机械合金化、喷射沉积、粉末热等静压、粉末热锻、粉末轧制、粉末挤压、粉末温压、粉末准等静压、STAMP技术、快速全向压制、高速压制、电磁成形、超固相线烧结、选择性激光烧结、放电等离子烧结、微波烧结、爆炸固结、大气压固结、电场活化烧结、自蔓延烧结和粉末注射成形技术等。粉末冶金新技术和新工艺的发展趋势为高级化、精细化和工业规模化。新技术和新工艺的应用使得一批具有粉末冶金特点的新材料相继产生。如大块纳米材料、粉末高温合金、粉末高速钢、粉末不锈钢、粉末合金钢、快速凝固粉末铝合金、快速凝固镁合金、快速凝固钛合金和特种陶瓷等。粉末冶金材料向全致密、高性能方向发展。

(2) 现代粉末冶金技术成为非平衡材料最重要的制备方法。采用这些技术不仅可以显著改善传统材料的性能,还可以研制新材料。利用极限条件制备具有特殊性能的材料,如采用蒸发凝聚法制备超微粉末,采用快速冷凝技术制备非晶、准晶和微晶材料,采用机械合金化制备纳米晶材料,采用超高压或超高温合成各种具有特殊性能的粉末冶金制品,采用特种成形和特种烧结方法保持材料中的亚稳相而制备非平衡态材料。

(3) 采用以机械合金化和自蔓延烧结为主体的复合材料制造技术,用于制备传统熔铸法和粉末冶金方法难以得到的合金材料以及制备性能优异的弥散强化合金。利用这些新技术研制出了大量具有特殊性能的铝基、铜基、铁基、镍基粉末冶金复合材料。粉末冶金材料向复合化和功能化方向发展。

(4) 近终形产品的直接制备技术发展迅速,成就突出。如粉末冶金零件的几何形状越来越复杂,尺寸精密度不断提高,大大减少了后续加工工序和加工量,这些巨大进展主要归功于粉末注射成形、温压成形、选择性激光烧结、等温锻造、无包套热等静压和以各种成形包套为主的复杂形状产品的热等静压等工艺的发展。

目前现代粉末冶金技术和理论的研究已经成为材料科学领域的热点和前沿方向,而且粉末冶金技术已经渗透到材料的各个领域,成为材料制备和加工的重要方法之一。世界上所有工业发达国家的决策者和材料科学工作者都非常重视对现代粉末冶金技术的研究。笔者于1990年起开始在中南工业大学为研究生讲授《现代粉末冶金技术》课程,并从事非平衡材料的制备技术和基础理论研究。2000年以后又在湖南大学材料学院为研究生讲授此课程。本书的核心内容就是这门课程的讲义,它是经过多年的充实、完善,在多位老师和研究生的协助下完成的。本书系统地介绍超微粉末、快速凝固、机械合金化、喷射成形、粉末特种成形、粉末特种烧结、自蔓延烧结和粉末注射成形的技术和理论,并且介绍笔者在这个领域开始的工作。本书可以供从事这些领域工作的科研人员参考,也可以作为粉末冶金、金属材料

料、陶瓷等专业的研究生教材，由于内容较多，篇幅有限，特别是作者水平有限，书中难免有疏漏之处，恳请广大读者批评指正。

本书在撰写过程中得到了湖南大学材料学院博士生王群、张斌，硕士研究生郝亮、李微等人的大力协助，在此深表感谢，并对化学工业出版社的热情支持表示衷心感谢。

陈振华

2007 年 9 月于长沙

目 录

第 1 章 超微粉末的制备技术	1
1.1 概述	1
1.1.1 超微粒子的定义	1
1.1.2 超微粉末研究的发展历史	1
1.2 超微粒子的基本特性	2
1.2.1 超微粒子的电子状态和晶格振动	2
1.2.2 超微粒子的基本效应	4
1.3 超微粒子的物理和化学特性	7
1.3.1 结晶学特性	7
1.3.2 晶体结构和相变特性	7
1.3.3 热力学性能	9
1.3.4 电学性能	12
1.3.5 磁学性能	14
1.3.6 光学性能	16
1.3.7 催化特性	19
1.3.8 烧结特性	20
1.3.9 化学特性	23
1.4 超微粉末制备过程原理	24
1.4.1 蒸发凝聚法制备超微粉末	25
1.4.2 气相化学反应法制备超微粉	28
1.4.3 液相法制备超微粉末的原理	35
1.5 超微粉末的制备技术	40
1.5.1 蒸发凝聚法	40
1.5.2 溅射法	47
1.5.3 电爆炸丝法	47
1.5.4 气相化学反应法	48
1.5.5 液相法制备超微粉末的技术	55
1.6 超微粉末的应用	72
1.6.1 在粉末冶金领域的应用	72
1.6.2 磁性材料	73
1.6.3 在化学工业中的应用	74
1.6.4 在生物医药领域的应用	74
1.6.5 其他应用	74
参考文献	75
第 2 章 快速凝固-粉末冶金技术	79
2.1 快速凝固-粉末冶金技术的发展概况	79
2.2 快速凝固材料的制备理论	80
2.2.1 快速凝固技术的基本原理	80
2.2.2 熔体的过冷和再辉	82
2.2.3 快速凝固时的热流	84
2.2.4 快速凝固过程的热力学	85
2.2.5 快速凝固过程的动力学	89
2.2.6 快速凝固过程中的溶质分配	92
2.2.7 固液界面稳定性	96
2.3 快速凝固技术	101
2.3.1 双流雾化法	101
2.3.2 离心雾化法	108
2.3.3 机械、电气等作用力雾化	110
2.3.4 多级雾化法	113
2.3.5 熔体自旋法	115
2.3.6 快速凝固粉末冶金材料热致	120
密化技术	120
2.4 快速凝固材料	122
2.4.1 快速凝固晶态材料	122
2.4.2 快速凝固准晶材料	136
2.4.3 快速凝固非晶态合金	139
2.4.4 大块非晶合金	143
参考文献	148
第 3 章 机械合金化技术	151
3.1 机械合金化概况	151
3.1.1 机械合金化技术的发展历史	151
3.1.2 机械合金化的应用	153
3.2 机械合金化球磨装置及工作原理	155

3.2.1 机械合金化的球磨装置	155	强化合金	183
3.2.2 机械合金化工艺参数	159	3.4.2 机械合金化制备平衡相材料	192
3.3 机械合金化的球磨机理	162	3.4.3 机械合金化制备非平衡相材料	194
3.3.1 金属粉末的球磨过程	162	3.4.4 机械合金化制备功能材料	204
3.3.2 机械合金化的球磨机理	163	3.5 固液反应球磨及水溶液球磨技术	209
3.3.3 机械合金化过程的理论模型	164	3.5.1 固液反应球磨技术	209
3.3.4 机械合金化过程的运动学及能量 传输模型	178	3.5.2 水溶液球磨技术	212
3.3.5 机械合金化升温模型	180	3.6 低温机械合金化	215
3.4 机械合金化技术的应用	183	3.6.1 低温机械合金化设备	215
3.4.1 机械合金化技术制备弥散 强化合金	183	3.6.2 低温机械合金化的应用	215
		参考文献	217
第4章 喷射沉积技术及应用	221		
4.1 金属液体喷射沉积工艺的进展	221	复合材料	251
4.1.1 喷射沉积工艺的发展及现状	221	4.4.1 喷射共沉积制备 MMCp 过程的 基本原理	251
4.1.2 喷射沉积工艺的基本原理 和特点	222	4.4.2 喷射共沉积技术研究现状	262
4.1.3 喷射沉积工艺和装置	225	4.4.3 喷射共沉积技术的特点 和优越性	270
4.2 喷射沉积过程理论研究	232	4.5 多层喷射沉积的装置和原理	271
4.2.1 喷射沉积过程原理和控制参量	232	4.5.1 多层喷射沉积的提出	271
4.2.2 整体模型	233	4.5.2 多层喷射沉积技术及装置	272
4.2.3 子过程的物理模型	233	4.5.3 多层喷射沉积过程原理分析	274
4.3 喷射沉积材料	243	4.5.4 多层喷射沉积工艺的特点	275
4.3.1 铁基合金	243	4.6 喷射沉积坯的热加工	276
4.3.2 铝合金	246	4.6.1 传统热加工工艺	276
4.3.3 铜合金	248	4.6.2 特殊热加工工艺	276
4.3.4 镁合金	249	参考文献	283
4.3.5 贵金属领域	250		
4.4 喷射共沉积制备颗粒增强金属基 复合材料	251		
第5章 粉末冶金特种成形技术	288		
5.1 概述	288	5.5 快速全向压制	304
5.2 等静压成形	288	5.5.1 流体模系统	305
5.2.1 冷等静压制	288	5.5.2 室温压制与快速全向压制	305
5.2.2 热等静压制	290	5.5.3 快速全向压制坯的后续加工	305
5.2.3 准等静压制	295	5.5.4 双金属零件的制造工艺	306
5.3 陶粒压制	296	5.5.5 制造工艺的特点及应用	306
5.3.1 制造工艺工序	296	5.5.6 制造工艺的局限性	306
5.3.2 工艺原理	297	5.6 粉浆浇注成形	307
5.3.3 陶粒特性	299	5.6.1 粉浆浇注的工艺过程	307
5.3.4 预成形坯设计	300	5.6.2 影响粉浆浇注成形的因素	308
5.3.5 陶粒压制的性能与应用	300	5.7 粉末轧制成形	309
5.4 Stamp 工艺	300	5.7.1 金属粉末轧制原理与特点	309
5.4.1 制造工艺工序	300	5.7.2 粉末轧制的应用	311
5.4.2 制造的材料	301	5.8 粉末挤压成形	312
5.4.3 经济意义	303	5.8.1 增塑粉末挤压成形	312

5.8.2 粉末热挤压	312	及特点	326
5.9 粉末锻造成形	313	5.11.2 粉末电磁压制	327
5.9.1 粉末锻造技术	313	5.12 高速压制	328
5.9.2 粉末锻造工艺的优点	315	5.12.1 高速压制的技术原理	328
5.9.3 粉末锻造技术的应用	316	5.12.2 高速压制的技术特点	328
5.10 温压成形	316	5.12.3 高速压制所用的模具	331
5.10.1 温压成形技术的发展概况	316	5.12.4 高速压制所用的粉末	331
5.10.2 温压工艺及致密化机理	317	5.12.5 高速压制的生产成本	332
5.10.3 温压成形技术的分类	321	5.12.6 高速压制的研究进展	332
5.10.4 温压成形技术的应用	325	5.12.7 国内对高速压制的理论研究	334
5.11 电磁成形	326	5.13 冷成形粉末冶金	337
5.11.1 电磁成形发展概况、原理		参考文献	337
第6章 粉末冶金特种烧结技术		341	
6.1 概述	341	6.6.1 爆炸烧结的原理及特点	365
6.2 超固相线液相烧结	341	6.6.2 爆炸烧结机理	366
6.2.1 SLPS的发展概况	341	6.6.3 爆炸烧结技术的应用	370
6.2.2 SLPS的原理及特点	342	6.7 铸造烧结法	371
6.2.3 SLPS中的致密化与变形机理	343	6.7.1 铸造烧结法的原理及工艺	371
6.2.4 工艺参数对SLPS的影响	349	6.7.2 铸造烧结法的特点	372
6.2.5 SLPS技术的应用及进展	350	6.8 大气压固结(CAP)	372
6.3 选择性激光烧结	351	6.8.1 CAP法制造工艺	372
6.3.1 SLS的原理及特点	351	6.8.2 CAP法制造工艺的优点	373
6.3.2 工艺参数对SLS的影响	353	6.8.3 CAP法固结的材料	373
6.3.3 SLS技术的应用及研究进展	354	6.9 电场活化烧结(FAST)	375
6.4 放电等离子烧结(SPS)	357	6.9.1 FAST烧结工艺	375
6.4.1 SPS的原理、工艺及特点	357	6.9.2 FAST的基本原理	376
6.4.2 SPS技术的应用及研究进展	359	6.9.3 FAST烧结技术的应用	376
6.5 微波烧结	360	6.10 固液混合铸造	377
6.5.1 微波烧结的烧结机制、原理		6.10.1 固液混合铸造的工艺和原理	377
及特点	360	6.10.2 应用讨论	378
6.5.2 微波烧结技术的应用及研究		6.10.3 应用实例	379
进展	363	参考文献	380
6.6 爆炸烧结	365		
第7章 自蔓延高温合成技术		383	
7.1 概述	383	7.2.5 SHS技术的非平衡理论	397
7.1.1 自蔓延高温合成(SHS)技术的概念		7.2.6 SHS过程的研究方法及设备	400
及特点	383	7.3 SHS技术种类	402
7.1.2 自蔓延高温合成技术的		7.3.1 SHS制备技术	402
发展概况	384	7.3.2 SHS烧结技术	403
7.2 SHS过程的理论研究	386	7.3.3 SHS致密化技术	403
7.2.1 SHS过程的启动	386	7.3.4 SHS熔铸	405
7.2.2 燃烧类型	388	7.3.5 SHS焊接	406
7.2.3 SHS技术的热力学条件	388	7.3.6 SHS涂层	407
7.2.4 SHS技术的动力学条件	393	7.3.7 热爆技术	410

7.3.8 化学炉技术	410	7.6.1 宏观动力学、结构形成过程与燃烧的关系	422
7.3.9 非常规 SHS 技术	411	7.6.2 多维 SHS 计算机模拟模型	422
7.4 SHS 过程的影响因素	413	7.6.3 气相之间和气相与悬浮物的自蔓延燃烧合成	422
7.4.1 SHS 合成耐火材料的影响因素 ..	413	7.6.4 SHS 技术应用于有机体系	423
7.4.2 SHS 焊接的影响因素	414	7.6.5 SHS 技术制造非传统性粉末	423
7.4.3 陶瓷色料影响因素	415	7.6.6 SHS 技术制造非平衡材料	423
7.5 SHS 技术的应用	415	7.6.7 一步法净成形制品工艺	424
7.5.1 概述	415	7.6.8 产品的大规模生产	425
7.5.2 SHS 在航天及船舶工业中的应用	417	7.6.9 自蔓延机械化学合成法	425
7.5.3 SHS 在能源工业中的应用	418	7.6.10 不同环境下的 SHS 过程	425
7.5.4 SHS 在冶金及材料工业中的应用	419	参考文献	427
7.6 SHS 研究的发展方向	421		
第 8 章 金属粉末注射成形	430		
8.1 金属粉末注射成形概论	430	8.7 金属粉末注射成形工艺	458
8.1.1 金属粉末注射成形技术的发展历程	430	8.7.1 混炼	458
8.1.2 金属粉末注射成形的特点	431	8.7.2 制粒	460
8.1.3 金属粉末注射成形产品的应用 ..	432	8.7.3 注射成形	461
8.2 混合物的流变特性	433	8.7.4 脱脂	464
8.2.1 基本理论	433	8.7.5 烧结	470
8.2.2 金属注射成形喂料流变学	435	8.8 注射成形制品的特征和设计	470
8.3 金属粉末注射成形原理及设备简介 ..	438	8.8.1 注射成形粉末冶金制品的特征 ..	470
8.3.1 过程原理	438	8.8.2 制品应用设计的要点	471
8.3.2 设备简介	439	8.9 注射模具与注射成形机	472
8.4 几种主要的注射成形工艺	442	8.9.1 注射模具的典型结构	472
8.4.1 维泰克工艺	442	8.9.2 注射模具的种类	473
8.4.2 Rivers 工艺	442	8.9.3 注射模具的设计	473
8.4.3 Injectamax 工艺	443	8.9.4 注射成形机	476
8.4.4 Metamold 法	443	8.9.5 注射成形机零部件的磨损和防腐	481
8.4.5 PPIM 工艺	443	8.10 金属粉末微注射成形	483
8.5 注射成形用的金属粉末及制备方法 ..	444	8.10.1 技术特点	483
8.5.1 注射成形用的金属粉末	444	8.10.2 注射工艺	483
8.5.2 制备方法	445	8.10.3 模具和设备	484
8.6 注射成形用的黏结剂及其选择方法 ..	447	8.10.4 成形的产品	485
8.6.1 黏结剂	447	8.10.5 共注射成形和共烧结	485
8.6.2 黏结剂的选择	453	8.10.6 总结和展望	486
8.6.3 有关黏结剂的一些专利	455	参考文献	486

第 1 章 超微粉末的制备技术

1.1 概述

金属和陶瓷粉末是重要的基础原材料，既可以直接使用，也可以将其压制成形并烧结成块体材料，还可以制成涂层或膜状材料，其使用性能取决于粉末的特性，包括物理性质、化学性质、粒度和表面特征等。

随着粉末颗粒尺寸的减小，其原子数相应地减少，比表面积及表面原子数占颗粒总原子数的比例逐渐增大。当粉末颗粒的尺寸小到某一临界值以下时，颗粒的性质就会发生突变，出现一些与大颗粒或块体材料明显不同的性质。通常将这种粉末颗粒称为“超微粒子”。不同材料的超微粒子发生性质突变的临界尺寸不同，同一种粉末颗粒不同性质发生突变所需的临界尺寸大小也不同。

1.1.1 超微粒子的定义

关于超微粒子的概念一直没有严格的定义。在 20 世纪 80 年代以前，日本学者通常把粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的粉末颗粒称为超微粒子，将超微粒子的集合体称为超微粉末。超微粒子粒径上限的定义随着对超微粒子特性研究的深入而不断变化。例如，自日本物理学家久保 (Kubo) 教授发表了著名的《金属超微粒子的久保效应》论文后，研究者将粒径在 $0.1\mu\text{m}$ (100nm) 以下的粉末颗粒称为超微粒子。到 20 世纪 80 年代，纳米材料的概念提出后，人们又把粒径小于 100nm 的粉末颗粒称为纳米粒子，将这种粒子的集合体称为纳米粉末。研究表明，超微粒子（或纳米粒子）具有显著的体积效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应，而且粒子尺寸越小，材料的物性变化就越显著。

从广义上来说，凡是出现尺寸效应的粉末体系方可以纳入超微粒子的范畴。本书仍选择粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的微小粒子作为超微粒子，讨论其特性和制备技术等问题。

超微粉末的种类很多，包括金属、陶瓷、高分子和碳基材料等。本文重点阐述金属和陶瓷超微粉末。

1.1.2 超微粉末研究的发展历史^[1~3]

早在 19 世纪 90 年代，随着胶体化学的建立，人们就开始研究直径在 $1\sim 100\text{nm}$ 间的粒系统，即所谓的胶体；Graham 等人对胶体系统中的微粒特性进行了研究，目的是获得具有实际应用价值的颜料、胶黏剂、添加剂和催化剂等化学工业原料。1900 年初有人利用多种方法制备出了铂黑催化剂。1921 年 Kohlschutter 等人以 Al、Bi、Cu、Fe、Ni 等金属作为电极，在空气中利用放电电弧，制备出氧化物的空气凝胶，但当时还没有电镜等工具来观察粉末粒子的形貌和尺寸，1929 年 Wa lmsley 根据 X 射线衍射峰的宽化来计算超微粉末的粒径特征。由于在此期间的研究带有很大的随机性，故超微粒子的概念还没有被明确提出。1945 年 Beek 在研究金属薄膜的制备技术时指出，在低压惰性气体中蒸发金属能够产生超微粉末。第二次世界大战期间，日本学者上田良二等人采用气相蒸发法制备了具有红外吸收能力的氧化锌超微粉末，粉末的粒径小于 10nm 。

1962 年，日本物理学家久保在量子统计力学的基础上分析了金属超微粒子的特性及粒

子中电子间的相互作用机制,提出了著名的“久保效应”,开创了近代超微粒子研究的新阶段。透射电子显微镜开发成功后,被成功用于研究超微粒子的晶体学和形貌特点。1963 年上田良二等人发展了气相蒸发法制备金属超微粉末的方法。

20 世纪 60 年代,超微粒子的研究工作主要集中在晶体学和形貌特点方面。从 70 年代开始,日本开始重视超微粉末制备技术的研究,并确立了金属超微粉末工业化生产规划,生产的磁性超微粉末被用于磁记录材料。从 20 世纪 70 年代末到 80 年代初,关于超微粒子的结构、形貌和物性的研究比较系统,在采用尺寸效应解释超微粒子特性方面获得了很大成功。

进入 20 世纪 80 年代后,世界各国对超微粉末的研究都很活跃。1984 年,德国学者 Gleiter 等人首次采用在惰性气体中蒸发凝聚法制备了具有清洁表面的纳米粉末,然后在真空室中压制成了块状纳米材料,并首次提出了纳米材料的概念。从此,人们将粒径在 100nm 以下的粒子集合体称为纳米粉末。随后 Siegel 等人制备出了 TiO_2 和 CaF_2 纳米陶瓷材料,并发现这两种纳米陶瓷材料在室温下具有良好的韧性,在 453K 弯曲变形时并未产生裂纹,此项研究为陶瓷增韧问题的解决带来了希望。1985 年,英国的 Kroto 教授与美国的 Richard E. Smalley 教授合作,采用激光轰击石墨靶,获得了碳的团簇,采用质谱仪分析团簇结构时发现了 C_{60} 。1991 年日本电镜专家饭岛澄男发现了纳米碳管。日本学者在采用装有快速录像系统的高分辨率电子显微镜观察 2nm 大小的 Au 粒子的晶体结构和形貌时,意外地发现粒子的形状自发变化的反常现象,进而提出了“准固态”的概念。在超微粒子的理论研究中先后发现了超微粒子熔点下降现象,提出了相关的理论模型;发现了超微粒子的熔化过热现象;对超微粒子的相变现象进行了合理的解释;研究了超微粒子的热力学特性;开发了超微粒子的应用新领域等。

随着现代分析测试技术的迅速发展,特别是新型检测技术及设备不断涌现,如拉曼光谱、高分辨电子显微镜、核磁共振、精细 XRD 等分析手段的发展,使得对超微粒子的研究进入到了表面原子结构、内部电子结构等微观层次。超微粉末的应用范围涉及粉末冶金、材料、电子、化工、生物、医药和光学等众多领域。

1.2 超微粒子的基本特性

当粉末颗粒的尺寸达到与光波波长、德布罗意波长、超导态的相干波长、磁畴尺寸、电子平均自由程等特征尺寸相当时,物质的特性将发生显著变化^[4,5]。

1.2.1 超微粒子的电子状态和晶格振动^[6]

1.2.1.1 电子状态

由量子力学和固体物理知识可知,对于体积为 L^3 、具有 N 个自由电子的金属封闭系统,其薛定谔方程波函数为:

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = C \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L} \quad (1-1)$$

相应的系统总能量为:

$$E_{(n_1, n_2, n_3)} = \frac{h^2}{8\pi^2 m L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (1-2)$$

式中, n_1 、 n_2 、 n_3 可以独立地具有正值 0, 1, 2... ∞ ; h 为普朗克常数 ($h = 6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$); m 为电子质量。

根据量子统计力学的知识可知,一个体系的总能量能够以不同类型的统计规律分布于组

成该体系的粒子之间,一类是玻尔兹曼 (Boltzman) 统计分布,另一类为费米-狄喇克 (Fermi-Dirac) 统计分布。

根据 Weyl-Laue 定理,自由电子能级密度 $D(E)$ 的分布函数为:

$$D(E) = \frac{2\pi L^3}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \quad (1-3)$$

根据薛定谔方程及泡利不相容原理,体系内的自由电子遵循费米-狄喇克分布,在这种情况下,一个电子占据能量 E 状态的概率 $f(E)$ 可由 Fermi-Dirac 分布式给出:

$$f(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (1-4)$$

式中, E_F 是费米能; k_B 为玻尔兹曼常数。根据该公式可以推导出金属中电子的总能量、比热容、自旋磁化率等。

对于大块金属或大尺寸颗粒材料,由于自由电子的数量级在 10^{24} 以上,能级分布是连续的,服从费米统计分布。但当体系的尺寸逐渐减小,达到有限尺寸时,体系内的自由电子数目也是有限的,且体系的表面效应显著,表面层及其附近层原子的电子结构发生了变化,费米统计分布的条件不能满足时,电子能级分布就逐渐变得离散,这种变化对体系的性质会产生一系列的影响。

日本学者久保亮五 (1962 年) 在量子统计力学的基础上分析了超微粒子这种微小系统中的电子间相互作用规律,得出如下一些重要结论。

(1) 金属超微粒子具有强烈的保持电中性的倾向

从一个半径为 r 的超微粒子中取走或注入一个电子时发生的静电能变化为:

$$W = \frac{e^2}{2r} \quad (1-5)$$

根据该公式可以计算出:当 $r = 0.053\text{nm}$ 时, $W \approx 13.6\text{eV}$; 当 $r = 5.3\text{nm}$ 时, $W \approx 0.136\text{eV}$; 当 $r = 53\text{nm}$ 时, $W \approx 0.0136\text{eV}$ 。将静电能 W 与温度 T 产生的热能 $k_B T$ 相比,若 $W \gg k_B T$, 则很难从粒子中取出一个电子或向粒子中注入一个电子。实际上,单个电子在 300K 时的热能 $k_B T$ 仅有 0.025eV , 因此,对于粒径在 10nm 以下的金属超微粒子,尽管自由电子总数有 $10^4 \sim 10^6$ 个,但也很难从中取出或注入一个电子,即金属超微粒子具有强烈的保持电中性的倾向。

(2) 金属超微粒子中的自由电子能级分布离散,不再遵守费米统计分布

体系尺寸减小时,其自由电子也减少,由式(1-2)表述的能级是离散的,在绝对零度时,在电子所占的最高能级——费米能级 (E_F) 附近,很容易推算出能级间隔的平均值 $\bar{\Delta}$ 有多大。在 E_F 附近,能级间隔的平均值可以表示为:

$$\delta \equiv \bar{\Delta} = D(E_F)^{-1} \quad (1-6)$$

根据自由电子模型,粒子中电子的平均能级间隔 δ 可以近似表示为:

$$\delta = \frac{4E_F}{3N} \quad (1-7)$$

式中, N 为体系的自由电子数; E_F 为自由电子的费米能。根据公式 (1-7) 可知,当体系的自由电子数在 10^{24} 数量级时,自由电子的能级间隔非常窄,基本上可以看成是连续分布的;但当体系的自由电子数目为 10^4 数量级时,能级间隔就为 10^{-4}eV 左右;如果超微粒子的尺寸进一步减小,则 δ 值将更大,这种情况下电子能级的不连续性就不能忽略了。久保认为,当 $\delta > k_B T$ 时,满足能级离散条件,费米统计分布规律失效,不能再用经典公式来计算体系的总能量、比热容和自旋磁化率等。考虑温度影响,能级离散条件在比较低的温度下才

能够成立。

金属超微粒子具有的这种保持电中性倾向的能力,自由电子能级在较低温度下发生离散化的现象,并由此对体系的磁化率、比热容、核磁共振等特性产生影响的现象被称为“久保效应”。

以上分析是针对孤立粒子体系而言的,这时热涨落很难使孤立粒子在低温下失去或获得额外电子。但对于团聚粒子,由于粒子间相互接触,库仑作用将会降低式(1-5)中 W 的值。因此金属超微粒子能够保持电中性的特性是有条件的。研究表明,在实验过程中,由于超微粒子会和与其接触的其他金属粒子、氧化物载体或其他支撑物基体发生能量传输现象,因此从粒子中取出或注入一个电子克服库仑力所做的功 W 的绝对值在 $0 \sim e^2/2r$ 之间,而不是久保理论中的常数($e^2/2r$)。

大量的电子自旋共振、磁化率、磁共振、磁弛豫及比热容等实验结果都证实了金属超微粒子存在量子尺寸效应,因而进一步证实了久保理论。

1.2.1.2 晶格振动

晶格振动对晶体的许多性质有重要的影响。例如,固体的比热容、热膨胀、热导等性质直接和晶格振动有关。晶格振动特性可以用声子概念来描述,如果晶格振动时破坏了晶格的周期性,使电子在晶格中受到散射而使电阻增加时,可以看成是由电子受到声子的碰撞散射所致的。另外,晶体的光学性质与晶格振动也有密切关系,这在很大程度上可以看成是由光子与声子的强烈相互作用产生的。

日本学者长岡洋介(1975年)从“久保效应”和超微粒子的表面效应中得到启示,认为超微粒子的晶格振动和大块金属的晶格振动情况不同,其主要观点如下。

① 超微粒子中的声子能级也存在离散现象。由于声子的最小能级与超微粒子的粒径成反比,当声速(c)为 2×10^5 cm/s时,超微粒子的粒度(d)为5nm,声子的最小能级 $E = \frac{hc}{2d}$,相当于10K温度产生的能量。声子能级间隔的离散性使得低温下晶格振动的固有频率分布产生离散。超微粒子在低温下不再遵从德拜定律(晶格比热容的德拜 T^3 定律)。

② 由于超微粒子表面原子数在总原子数中所占的比例较大,表面原子在垂直表面的方向上特别容易运动,因而使得超微粒子的固有振动频率减小,晶格振动发生软化效应(Soften Effect),即产生晶格松弛效应。

③ 随着超微粒子粒径的减小,德拜特征温度降低。

与块状材料和大颗粒材料相比,超微粒子的晶格振动振幅增大、固有频率降低,导致德拜特征温度降低、晶格振动发生软化,从而导致超微粒子熔点下降。

1.2.2 超微粒子的基本效应

当粉末颗粒的尺寸减小到100nm以下时,其特性会发生明显变化,即产生体积效应、表面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应、介电限域效应等,材料的物理、化学性质发生一些反常变化。例如,金属超微粒子在低温时会表现出一定程度的电绝缘性;一般 PbTiO_3 、 BaTiO_3 和 SrTiO_3 等陶瓷是典型的铁电体,但当粒子尺寸足够小时却成为顺电体;铁磁性材料的超微粒子尺寸足够小时会成为单磁畴粒子,具有非常高的矫顽力,但当粒子尺寸小到某个临界尺寸时却会呈现顺磁性;将粒径为十几纳米的 Si_3N_4 超微粒子制备成块体陶瓷材料时,已不再具有典型的共价键特征,在界面处的键结构出现部分极性,在交流电下的电阻很小;化学惰性的金属Pt在超微粒子状态(铂黑)下是活性极好的催化剂;由于超微粉末对光和电磁波有宽带吸收能力,金属超微粒子对光线的吸收能力很强,反射能力非常弱,通常

低于1%。

1.2.2.1 体积效应^[6]

当超微粒子的体积逐渐减小时,其性质将会产生两种类型的变化:一种是材料的本征性质不发生变化,而只有那些与体积大小密切相关的性质发生变化,另一种是物质的本征性质也发生了变化。当超微粒子的尺寸达到与导电电子的平均自由程、超导电子对的平均寿命距离、光波波长、晶格振动波长、磁畴壁有效厚度等物理特征尺寸相当或更小时,粒子的周期性边界条件将被破坏,从而使得材料的声、光、电、磁、热学等特性发生显著变化。这种由于物质体积变小而引起物性显著变化的效应被称为“体积效应”或“小尺寸效应”。

产生体积效应的主要原因是超微粒子内的原子或分子个数有限,相应的自由电子数有限,根据久保效应,电子的能级发生离散化,并且不再遵从费米统计分布,因此使得电子的自旋配置、电子比热容、光吸收及导电性能等发生变化。以超微粒子的磁性为例,当粒子的粒径逐渐减小时,在某一临界时就变成了单磁畴粒子,当尺寸继续减小时铁磁性的粒子还会变成超顺磁粒子。

1.2.2.2 表面效应^[7]

粉末颗粒的尺寸越小,粉末体的比表面积越大,表面能也就越高,表面原子数在总原子数中所占的比例也越大。例如粒径为10nm的超微粒子,总原子数为30000个左右,表面原子的比例占了20%;粒径为2nm的超微粒子的总原子数为250个左右,表面原子的比例则占了80%。

由于超微粒子的粒径很小,在表面张力作用下,粒子内部会产生很高的应力,容易导致超微粒子的晶格畸变和晶格松弛,甚至产生结构转变。超微粒子表面原子的配位数与粒子内部的原子有显著的差异。如图1-1所示给出了立方结构粒子原子排布的二维平面图,假定粒子为球形,图中的实心圆代表表面原子,空心圆代表内部原子,颗粒的尺寸为3nm,原子间距为0.3nm。显然表面原子的配位数比内部原子的少,且不同部位的表面原子配位数也不同,其中A原子缺少3个近邻原子,B、D、C原子缺少2个近邻原子,E原子缺少1个近邻原子。超微粒子表面原子的这种特性不但能引起粒子表面原子输运和排列方式的变化,同时也会引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。这种特性对粒子物理化学特性、烧结行为和扩散过程等都将产生显著影响,同时还会影响到粒子相结构和粒子形貌的变化。

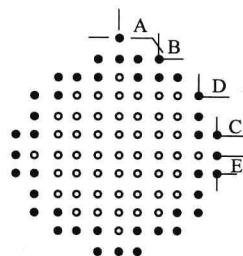


图1-1 立方结构超微粒子原子排布的二维模型^[8]

由于粒子表面原子的悬空键较多,原子间的相互作用不同于内部原子,导致表面层原子的电子结构、磁性结构等也与内部原子有很大不同,表面原子的迁移能力较强,从而导致表面原子的特性与传统的固体物理所描述的性质有显著的差异。这种由于粒子表面结构变化所导致的物质性质的变化称为“表面效应”。这种效应所导致的材料性能变化有:饱和蒸气压上升、溶解度加大、晶体结构改变、表面活性提高、相互接触的不同金属粒子之间容易自发融合等。

由于超微粒子表面原子的活性很高,容易与其他物质之间发生相互作用。例如,表面洁净的超微粒子在空气中很容易发生迅速氧化甚至燃烧,粒子间很容易团聚,粒子容易吸附在容器的器壁上等。在粒子表面包覆一层惰性层或对粉末进行钝化处理,在表面形成一层稳定而致密的氧化膜,则可以解决这些问题。

1.2.2.3 量子尺寸效应

根据能带理论,普通块状或大颗粒材料中的原子数量 N 可以看成为无限大,自由电子

的数量也趋向于无限大, 所以能级间隔 $\delta \rightarrow 0$, 电子在晶体中的能量状态变成准连续的能带。但当颗粒的尺寸达到纳米量级时, 由于电子的数目非常有限, 根据久保理论可知, 在费米面附近的电子能级由准连续态变成为分立的能级, 即能级发生了离散。当电子的能级间隔 δ 大于热能 kT 、静磁能 μH 、静电能 eEd 、光子能量 $h\nu$ 、辐射能量 $h\omega$ 或超导态的凝聚能 $\Delta\epsilon$ 时, 体系的磁、光、热、电以及超导电性能与大块材料的性能有显著的差异。这种效应被称为“量子尺寸效应”。

例如, 由于量子尺寸效应, 金属超微粒子在低温下就会出现电绝缘性。对于 Ag 超微粒子出现量子尺寸效应的临界尺寸为 14nm, 粒径小于 14nm 的粒子就变成了绝缘体。超微粒子的比热容 C 、磁化率 χ 与粒子中电子数的奇、偶有关, 光吸收边会发生蓝移和红移现象等。

1.2.2.4 宏观量子隧道效应^[9]

通常将微观粒子具有的贯穿势垒的能力称为隧道效应。研究发现, 一些宏观量如超微粒子的磁化强度、量子相干器件中的磁通量及电荷等也具有隧道效应, 它们可以穿越宏观系统的势阱而产生变化, 这种现象被称为宏观量子隧道效应。通过这种宏观的量子隧穿, 可以使体系处于较低的能量状态。例如, 原子内的 3d 和 4f 壳层中的电子很容易以隧道效应的方式穿越势垒, 导致体系磁化强度的变化, 这是磁性宏观量子隧道效应, 可以解释磁性超微粒子在低温下能继续保持超顺磁性的现象。

根据宏观量子隧道效应和量子尺寸效应可以确定微电子器件的尺寸极限。

1.2.2.5 库仑堵塞与量子隧穿效应^[10,11]

库仑堵塞效应是在 20 世纪 80 年代发现的极其重要的介观物理现象之一。当一个体系的尺度达到纳米量级时, 电子在体系内的流动是非连续的, 体系的充电和放电过程也是非连续的, 而是以单电子的形式进行传输。通常把超微粒子体系中电子以单个方式进行传输的特性称为库仑堵塞效应。根据久保理论体系在充、放电时, 前一个电子必须能够克服后一个电子的库仑作用力。在这种体系中电压与电流之间的关系不再是直线关系, 而是在曲线上呈现锯齿形曲线。

将两个金属超微粒子通过一个“隧道结”连接起来, 电子从一个超微粒子穿过隧道结向另外一个粒子迁移的过程称为量子隧穿, 这时电子的能量必须大于库仑堵塞能。

通常, 库仑堵塞和量子隧穿现象都是在极低温情况下观察到的, 条件是库仑堵塞能 $e^2/2C > k_B T$ (C 为体系的电容)。库仑堵塞和量子隧穿效应为单电子器件的设计和制造提供了理论基础, 已经在单电子晶体管和量子开关的研制中得到成功的应用。

1.2.2.6 介电限域效应

超微粒子分散于异质介质中, 当两者的折射率相差很大时, 产生折射率边界, 导致超微粒子表面和内部的场强明显高于入射场强, 这种局域场的增强称为介电限域。一般来说, 过渡族金属氧化物和半导体超微粒子都可能产生介电限域效应, 对光吸收、光化学、光学非线性特点等会产生显著的影响。在研究超微粒子的光学特性时, 既要考虑量子尺寸效应, 又要考虑介电限域效应。利用 Brus 公式可以分析介电限域对光吸收带边移动 (蓝移、红移) 的影响:

$$E(r) = E_g(r=\infty) + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu r^2} - 1.786e^2/\epsilon r - 0.248E_{Ry} \quad (1-8)$$

式中, $E(r)$ 为超微粒子的吸收带隙; $E_g(r=\infty)$ 为块体材料的带隙; r 为超微粒子的半径; $\mu = \left[\frac{1}{m_e^-} + \frac{1}{m_h^+} \right]^{-1}$ 为超微粒子的折合质量 (其中 m_e^- 和 m_h^+ 分别为电子和空穴的有效质量)。式(1-8)中的第二项为量子限域能 (蓝移); 第三项则表明介电限域效应