



装备科技译著出版基金

含能材料译丛

Nanothermites

纳米铝热剂

[法国] Eric Lafontaine, Marc Comet 著

李国平 凌 剑 罗运军 译

ILEY



国防工业出版社
National Defense Industry Press



装备科技译著出版基金

纳米铝热剂

Nanothermites

[法国] Eric Lafontaine Marc Comet 著

李国平 凌剑 罗运军 译

国防工业出版社

·北京·

著作权合同登记 图字:军-2018-009 号

图书在版编目(CIP)数据

纳米铝热剂/(法)埃里克·拉方丹(Eric Lafontaine),
(法)马克·科梅(Marc Comet)著;李国平,凌剑,罗运军
译.—北京:国防工业出版社,2018.9

书名原文:Nanothermites

ISBN 978-7-118-11687-8

I. ①纳… II. ①埃… ②马… ③李… ④凌… ⑤罗…
III. ①铝-金属氧化物催化剂 IV. ①O643.36

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第182061号

Translation from the English language edition:

Nanothermites by Eric Lafontaine, Marc Comet

Copyright © 2016 by John Wiley & Sons, Inc.

All rights reserved.

本书简体中文版由 John Wiley & Sons, Inc. 授权国防工业出版社独家出版发行。

版权所有,侵权必究。

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

三河市腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本710×1000 1/16 印张17½ 字数316千字

2018年9月第1版第1次印刷 印数1—3000册 定价88.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717



译者序

含能材料是一类含有爆炸性基团的化合物或含有氧化剂和可燃剂的混合物,在一定的外界能量刺激下,能独立进行氧化还原反应,并释放出大量能量(通常伴有大量气体和热)。它是武器装备发射和运载的动力能源,是战斗部实现毁伤的威力能源,也是各种驱动控制、爆炸切割装置的动力能源以及国家军事实力和威慑力量的物质基础。按材料的组成可将含能材料分为单质含能材料和混合含能材料。单质含能材料经过百年的发展,由 TNT(1863 年)到 CL-20(1987 年),其爆炸能从 4097kJ/kg (TNT) 提高到 7812kJ/kg (CL-20),仅提高了 91%,但其安全性能(用撞击感度爆炸百分数表示)从 4%~8%(TNT)增加到 100%(CL-20),并且 CL-20 的成本远高于 TNT,表明 CHNO 单质含能材料的能量、安全、成本是矛盾的,严重制约了含能材料的进一步发展。在目前的技术条件下,发挥含能材料化学潜能比提高含能材料化学潜能(即合成新的含能材料)的研究更为实用,为此,对现有单质含能材料进行组分复合成为发展含能材料的重要技术途径,但是复合效果是影响复合含能材料性能的关键因素。随着纳米技术的发展,20 世纪 90 年代,美国、俄罗斯等国家科学家在铝热剂的研究基础上,发展了纳米铝热剂,又称为超级铝热剂,也称纳米复合含能材料或亚稳态复合含能材料,由于其良好的复合效果,使其具有反应速率及燃烧速率高、安全性好、能量密度高(理论上能超过 23kJ/cm^3)等特点。故纳米复合含能材料有重要的应用前景,已引起国内外的高度重视,是含能材料的研究热点。

Nanothermites 一书是 WILEY 公司 2016 年出版的纳米铝热剂专著。该书的作者是法国国防部的 Eric Lafontaine 和法德研究中心的 Marc Comet。两位作者长期从事新型纳米复合含能材料的制备与表征、火药的点火与燃烧等领域的研究。本书的写作特点是内容全面、新颖,系统性强,既有作者自己的工作又有同行的研究成果,既对已有研究成果进行了论述又对发展趋势进行了展望,是一本优秀的学术著作,非常值得翻译和引进。既可为国内研究者和技术人员提供参考,也可以作为教材让研究生和大学生了解纳米复合含能材料的前沿,为其开展相关研究工作奠定坚实的基础,同时还可以为管理者决策提供参考。目前,国内还没有与本书内容和体系相似的书籍。

本书共5章。第1章介绍了纳米铝热剂组分中金属和金属氧化物纳米颗粒的制备方法,包括机械球磨法、超声化学法、微胶囊合成法、溶剂热合成法、气相精细制备法等;第2章论述了纳米铝热剂的制备方法,包括物理混合法、包覆法、溶胶-凝胶法、组装法等;第3章对纳米铝热剂结构与性能的关系进行了讨论,重点介绍了烟火性能的特征;第4章对纳米铝热剂的安全、中和处理和毒性风险等进行了分析;第5章主要是全文的结论和对未来发展趋势的展望。

本书第1、2章由李国平翻译,第3章由凌剑翻译,第4、5章由罗运军翻译,全书由罗运军、李国平校对。魏佳也参与了其中部分章节的翻译工作。为了使本书内容与参考文献更加对应,便于读者阅读,在翻译过程中,我们将原文中的参考文献按章进行了分类与排序,并根据内容补充了部分参考文献。

值此书出版之际,译者在此首先感谢国防工业出版社的编辑们,感谢他们对出版此书付出的辛勤努力;感谢张俊、姚启发、金碧鑫、兰元飞、温晓木、董皓雪、吴书宝、王翠晓、张晨晖等同学在译文和校对过程给予的帮助;感谢“装备科技译著出版基金”对本书的大力支持。

纳米复合含能材料是一个前沿交叉领域,涉及学科多,新概念、新方法不断涌现,有些概念和方法还没有形成统一认识,且由于译者水平有限,译文中不妥之处在所难免,恳请读者不吝指正。

译者

2018年3月

目 录

绪论	1
参考文献	3
第 1 章 纳米粒子概述	4
1.1 固相法	4
1.1.1 机械球磨	4
1.2 液相法	18
1.2.1 超声化学	18
1.2.2 微乳液合成法	22
1.2.3 溶剂热合成方法	25
1.2.4 溶胶-凝胶合成法	34
1.3 气相法	37
1.3.1 惰性气体冷凝法	37
1.3.2 金属丝爆炸法	39
1.3.3 等离子体的合成	41
1.3.4 激光烧蚀法	52
1.3.5 烟火合成法	62
参考文献	71
第 2 章 纳米铝热剂的制备方法	114
2.1 绪论	114
2.2 物理混合	115
2.2.1 在己烷中混合	116
2.2.2 在异丙醇中混合	118
2.2.3 在水中混合	120
2.2.4 在其他溶液中混合	121
2.2.5 干混法	122
2.2.6 用于物理混合“模块”的气溶胶合成法	122

2.3 包覆	124
2.3.1 燃料包覆氧化物	125
2.3.2 氧化物包覆燃料	126
2.3.3 金属包覆燃料	127
2.4 溶胶-凝胶法	128
2.4.1 金属颗粒周围形成氧化物	128
2.4.2 先制备氧化物,然后与金属混合	130
2.5 浸渍多孔固体	133
2.6 组装	135
2.6.1 化学方法	135
2.6.2 生物学方法	137
2.6.3 电学方法	138
2.7 基底表面的结构化	141
2.8 结论和展望	143
参考文献	144
 第3章 纳米铝热剂的实验研究	 151
3.1 引言	151
3.2 主要燃料的研究与性能	152
3.2.1 纳米铝	152
3.2.2 其他燃料	173
3.3 用于纳米铝热剂的氧化剂	180
3.3.1 金属或非金属氧化物	180
3.3.2 氧化性盐	197
3.4 纳米铝热剂的表征方法	202
3.4.1 反应活性表征	202
3.4.2 形态表征	219
3.5 结论:纳米铝热剂的性能及其优化	224
参考文献	225
 第4章 纳米铝热剂及其安全性	 241
4.1 引言	241
4.2 烟火安全性	241

4.2.1 感度的定义和测量	241
4.2.2 纳米铝热剂的降感技术	243
4.2.3 烟火风险评估	246
4.2.4 监管方面	248
4.3 纳米铝热剂的中和处理	248
4.4 纳米铝热剂的毒理学风险	251
4.4.1 纳米铝热剂组分和反应产物的毒性	251
4.4.2 具体风险和正确的处置方法分析	256
4.5 结论与展望	261
参考文献	262
 第5章 结论	 267
参考文献	268

绪 论

铝热剂是一种可燃物质,是由金属氧化物和金属粉末通过物理混合制备的,一般不为公众所知。铝热剂独特的化学特性主要取决于其组分的性质,而这些物质通常被认为是不可燃的。

1865年,俄国化学家 Nikolay Beketov 首先发现用铝可以取代金属氧化物中的氧,但直到19世纪末至20世纪初,德国化学家 Johannes Wilhelm Goldschmidt 才申请了有关铝热化合物的专利,它们可用于焊接金属零件。Goldschmidt 所制备的混合物是由具有明显正电性的金属如铝、钙、镁等和能被金属还原的金属氧化物或硫化物组成的。值得注意的是,第一种铝热剂的制备就是采用 Goldschmidt 所报道的工艺,其中通过熔融盐电解得到作为铝热剂燃料的金属,这种方法在当时已日趋成熟。由熔融冰晶石电化学还原法制备铝的过程就是 Hall-Héroult 工艺,这一工艺可追溯到1886年。几年后,即1897年,Herbert Henry Dow 创立了著名的陶氏化学公司,主要通过熔融氯化镁的电解反应制备镁。熔融和分解还原性金属前驱体盐所需要的电量较大,为此,需要寻找一种能够发电多且廉价的方法。1868年比利时物理学家 Zénobe Théophile Gramme 发明了发电机,随后1882年 Aristide Bergès 用白煤作为发电机的能量源,标志着工业发电时代的开始。

历史背景的分析解释了尽管铝热剂的化学组成看似简单且可通过简单的粉末混合制备,但为什么在烟火剂历史上却较晚出现的原因。

“thermite”一词最早是由 Goldschmidt 提出的,用于描述他所发现的反应性物质。这个词的含义是在燃烧过程中能释放大量的热。Larousse 字典中关于铝热剂的定义是“金属氧化物与细颗粒铝粉的混合物,在铝热焊中能燃烧释放出大量的热”。这种高度限制的定义应该进一步扩展,将一些具有类似铝热反应模式的化合物都包括进来。鉴于本领域最新的研究进展,铝热剂的定义可以扩展为“由一些具有高含量金属元素的活性材料形成的含能化合物,它们可以自蔓延反应释放大量的热”。

铝热剂的经典定义反映出了一个事实,即在很长时间内铝热剂混合物都是含能材料这一特殊家族的主要代表。微米级铝粉和金属氧化物形成的混合物对各种

外界刺激均不敏感如火焰、冲击、摩擦和静电等。因此,采用简单的点火方式很难点燃微米级铝热剂,唯一能安全且快速引发反应的方式是采用一种更敏感的烟火剂去点燃^[1]。该反应发生时火花四溅,但是大多数燃烧产物都会以固体或液体的聚集态形式存在。由于密度不同,熔融金属可以从废渣中分离出来,其主要组成为氧化铝。冷却后,金属液滴会形成硬块,仍包裹在陶瓷层中。钢轨焊接是通过利用重力作用使反应产生的熔融金属流动的装置完成的。

由于液体金属中的大量热可以转移到与其接触的物质上,微米级铝热剂可以用作燃烧物质。在流动的同时,白炽金属液滴会进一步细分成小液滴,其与空气接触会被氧化提供额外的能量。铝热反应的强放热性也被用于爆破领域,如对作为增强支架的钢筋进行热剪切。这些例子表明,微米级的铝热剂应用十分有限,主要是利用铝热反应所产生的巨大热量去熔融其他物质或点火。

铝热反应的放热量大、传播速率较慢,并且不需要氧气。氧化-还原反应是将氧化物中的氧转移给铝,铝是一种高度亲氧的金属。这种反应很难被激活,微米级铝热化合物只有在温度接近氧化铝的熔点(约 2053℃)才能被点着。

最早制备的纳米铝热剂的化学组成与它们的祖先——铝热剂相同。唯一不同的是它们的颗粒粒径较小,只有 5~1000nm。至少含有一种纳米级反应性组分的混合物有时也称为纳米铝热剂,但是将组分均为亚微米大小(<1000nm)的混合物称为纳米铝热剂可能更准确些。文献中常用的“超级铝热剂”一般指的是反应活性而不是结构^[2]。在英语科技文献中,纳米铝热剂通常又被称为“亚稳态介孔(分子间)复合材料”。

美国一些大型国家实验室在 20 多年前就开展了纳米铝热剂的研究,几乎在同一时期,俄罗斯也开展了相关研究。也就是说纳米铝热剂的发现距铝热剂的发现基本相差了近一个世纪。实际上,制备纳米铝热剂的起始时间可能就是制备出稳定并具有一定产量的纳米铝颗粒的时间。此外,值得注意的是,铝热剂的发展历史与它们所含有的金属燃料的发展历史紧密相关。

与铝热剂相比,纳米铝热剂的点火温度更低,因此其对点火更敏感。另外,纳米铝热剂的反应速率非常快,使得其性能更接近起爆药而不是可燃物质。与铝热剂相比,纳米铝热剂能在更短的时间里释放出相同的热量,故纳米铝热剂具有更高的反应能力。

尽管纳米铝热剂的发展历史较短,但这些新材料已经显示出其特殊的烟火特性。本书不仅介绍了纳米铝热剂在烟火剂领域的研究进展,而且还指出了本领域未来值得探索的研究方向。

第1章主要概述了合成分散性好的金属和金属氧化物的方法。为了使复合材料中含能组分之间的接触面积大,“基础模块”的尺寸应该尽可能的小。本章的内容对那些希望自己能制备纳米铝热剂所用纳米颗粒的科学家是非常有帮助的。

第2章主要介绍了纳米铝热剂的制备方法。这些方法主要是将金属燃料和氧化剂纳米颗粒通过一种更有序或无序的方式混合。

第3章详细阐述了纳米铝热剂及其组分的实验研究,包括纳米铝热剂常用燃料和氧化剂的性能,以及表征纳米铝热剂反应特性和结构的方法。

第4章从安全的本质特征、烟火剂安全、中和以及毒性等角度分析了纳米铝热剂的安全和风险。

参考文献

- [1] COMET M., SPITZER D., “Des thermites classiques aux composites interstitiels métastables”, *Actual. Chimique*, vol. 299, pp. 20–25, 2006.
- [2] PIERCEY D. G., KLAPÖTKE T. M., “Nanoscale Aluminum–Metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials”, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 115–129, 2010.

第 1 章 纳米粒子概述

根据金属粉末的基本性能,如尺寸、粒径分布、形态和比表面积,以及化学反应活性和静电稳定性等开发了多种制备金属粉末的方法。这些制备金属粉末的方法可以分为三大类:第一类是固相法,主要包括机械球磨法和机械合成或反应球磨法;第二类是液相法,包括超声波合成法、微乳液合成法、溶剂热合成法、溶胶-凝胶合成法;第三类是气相法,包括惰性气体冷凝法、金属丝爆炸法、热等离子体法、激光烧蚀法、烟火合成法。

本章没有将所有合成纳米粒子的方法全部总结出来,只是重点介绍了几种制备纳米尺寸金属或金属氧化物粒子的方法,这些方法对制备基于混合物的纳米铝热剂具有重要意义。

1.1 固相法

1.1.1 机械球磨

几千年来,人们采取了各种各样的球磨方法来减小材料的粒径。但是,直到 1960 年 Benjamin 才发明了一种制备纳米材料的新方法——高能球磨法^[1,2]。

从 1980 年开始,高能球磨法得到了快速发展,因为使用这种方法可以得到其他方法难以获得的结构状态,即使使用传统的熔融固化法也不可能获得这种结构状态的材料。

例如,有文献报道可以使用这种方法制备无定形合金型化合物^[3]。Gaffet 团队的研究发现,施加的机械力是控制镍合金中晶态与无定形之间转变的一个参数。这在行星式球磨机里可以通过分别控制转盘和卫星的转速获得^[4]。另外一个例子是在热力学平衡^[5]或亚稳晶相中从不相容的元素中获得过饱和固溶体^[6,7]。

通常文献中使用的机械球磨和反应球磨这两个术语都是指高能球磨法。当不同性能的粉末球磨在一起最终获得具有新合金复合物性能或者新结构的材料时,或者球磨引发的现象中会由于机械能的转移而激活化学反应时都可以使用反应球

磨这个术语^[8,9]。

当高能球磨法用于减少粉末颗粒的尺寸或用于修饰粉末的结构和微结构时,可以使用机械球磨这个术语来描述。

1.1.1.1 原理

高能球磨法是一种通过对材料施加机械应力在固相中获得超细且均匀粉末的方法。包括一种或几种材料放置在一个密封容器,这个密封容器中有一个或几个罐,罐通常为球形,并且能通过或强或弱的力摇晃每个物质。在碰撞期间受机械能转移的影响,粉末颗粒会经过一系列的断裂和冷焊作用发生很强的塑性变形。

球磨会大大增加塑性变形速率^[10],这样随着球磨时间的延长材料硬度会显著增加^[11]。

然而,随着颗粒尺寸的减小,材料的韧性并不能无限增加,因为增强作用机理主要依赖于障碍层物上的错位堆积,例如晶界面。因此,只有纳米材料的颗粒尺寸保持错位堆积状态时 Hall-Petch 定律才能成立。

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (\text{Hall-Petch 定律}) \quad (1.1)$$

式中 σ_c ——屈服强度;

d ——晶粒的大小;

σ_0 和 k ——材料的相关常数。

Nieh 和 Wadsworth^[12]提出了描述颗粒边界的错位堆积机理,并且建立了估算两个错位之间的临界距离的函数。

$$L_c = \frac{3Gb}{\pi(1-\nu)H} \quad (1.2)$$

式中 G ——剪切模量;

ν ——泊松比;

b ——伯格斯矢量;

H ——材料的硬度;

L_c ——两个错位之间的临界距离。

然而,球磨过程中,晶粒尺寸减小的程度也会受到错位重组速率的限制。Fetch 等人^[13]表明由机械球磨引起的错位会结合并产生一定程度约束直至消失,这样就会减小错位的密度。这个效应对铝等低熔点材料的影响非常大。对于这些材料而言,机械球磨过程中的错位密度受复合速率控制,而不是球磨引起

的变形能。对于高熔点的材料而言则正好相反,晶粒尺寸是由塑性形变控制的。当达到平衡时就会发生新的形变使晶界面滑移,但晶界面滑移并不会影响纳米结构^[11,14]。

Eckert 等人的研究表明,对于具有面心立方晶体结构的金属材料而言,其最小晶粒尺寸与熔化温度成反比。尤其对 Al、Ag、Cu 和 Ni 这四种较低熔点材料而言,这个规律更明显^[15]。但对其他具有面心立方晶体结构且较高熔点的金属材料(如 Pd、Rh、Ir)以及具有体心立方晶体和六角密积晶体结构的金属^[13]而言,其晶粒尺寸一般不会受熔化温度的影响,如图 1.1 所示。

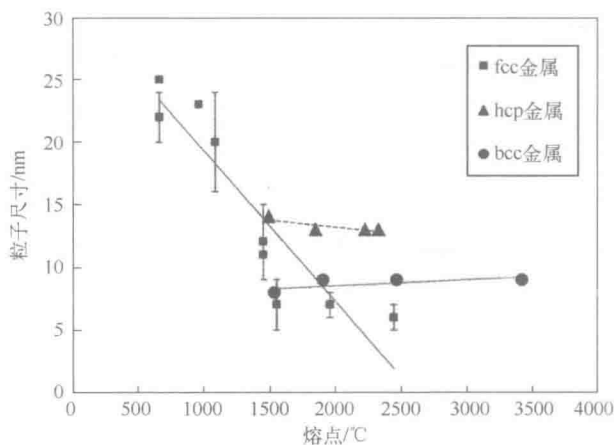


图 1.1 晶粒尺寸随着熔化温度变化图^[13,15,16]

球磨法及其相关方法是一类由块状原料生产颗粒材料的有效方法,将其用于脆性材料时,可以获得尺寸在 100nm 以下的颗粒。

Svrcek 等人的研究工作主要是通过行星式球磨机获得粒子尺寸为 2~6nm 的晶体硅颗粒,硅团簇大约为 16nm。之后,通过滴加几滴 30% 的氨水,硅团簇会裂解,最终硅纳米粒子尺寸约为 4nm^[17]。Russo 等人获得了平均粒径约为 55nm 的纳米粒子,但是产量很低。

Chakka 等人采用表面活性剂辅助直接球磨金属粒子的方法,即在质量比为 10% 的油酸和庚烷混合物中,将铁和钴一起球磨 50h,制备粒径为 3~9nm 的球形纳米粒子^[19]。稍微改变球磨条件(球磨时间为 20h,相同的表面活性剂但质量浓度为 50%),Poudyal 等人获得的产物大多数为纳米片,其直径约为 5~30 μm ,厚度约为 20~200nm,少量粒径为 6nm 的纳米颗粒。

这种方法对于塑性和延展性材料可能是无效的,因为粒子不易断裂且会发生

冷焊。然而,McMahon 等人将表面活性剂(油酸)在极性溶剂(乙腈)中稀释到 3% 或 5%,然后在氩气的保护下,用行星式球磨机(Retsch PM 400)球磨 3h 后可获得如表 1.1 所示的铝、铁、铜纳米粒子^[21]。

表 1.1 机械球磨韧性金属获得纳米粒子的尺寸

金 属	球 的 类 型	尺 寸
Al	直径为 8mm 的铝球	双峰 5~10nm(重量比 24%) 20~50nm
Fe	直径为 3mm 低碳钢球	10~20nm
Cu	铜柱(直径为 6.35mm,长为 6mm)	双峰 250nm(重量比 7%) 500~900nm

1.1.1.2 球磨机的主要类型

通过机械或者反应球磨减小晶粒尺寸的球磨机有多种类型,主要有:

- 振动球磨机;
- 立式球磨机;
- 环式球磨机;
- 行星式球磨机。

1.1.1.2.1 振动球磨机

振动球磨机由一个高频振动运动的筒组成。在这些振动球磨机中,我们可以将只有一个振动轴和一个球磨罐的球磨机和三个轴都具有高频振动的另一类球磨机区分出来。具有 8000M 振动的球磨机的种类很多,不同的公司都有销售,如 Fritsch(Pulverisette 0 或 23)或者 Spex 公司。

在这种类型的球磨机中,机械效应主要来自于球与粉末之间的碰撞。运行的振荡频率从几十到几千赫兹,可以球磨的粉体质量从 10g 到 20g,并且球磨时间非常短(约为 24h)^[8]。与立式球磨机相比,这种球磨机具有很高的能量。

1.1.1.2.2 立式球磨机

Benjamin 使用的第一台球磨机就是立式球磨机^[1],采用这台球磨机球磨得到了金属合金。这台球磨机可以垂直^[22],也可以水平放置^[23]。这类球磨机由一个装有球体的圆筒体和一个中心轴组成,中心轴垂直于轴心线。这个轴的旋转可以使球运动起来。这个设备的特点就是需要使用大量的球(约为 1000 个直径为 0.2~1cm 的球),其转速相对较低,约为 250r/min。这种类型的球磨机主要是通过球之间的摩擦或者与筒体壁之间的摩擦对粉末进行球磨^[24]。

1.1.1.2.3 环式球磨机

环式球磨机是立式球磨机的变形体,它是由 Senna 团队开发的,并由日本 Nara Machinery Co 公司以 Micros 品牌名销售。它的运行依赖于固定在旋转主盘上的 6 个垂直轴上氧化锆环的堆积。环中心孔的直径比 6 个垂直轴长,因此在组装体的旋转过程中,由于离心力的作用,离心环会与受体壁发生摩擦。类似于立式球磨机(水平或者垂直),粉的球磨也主要依赖于摩擦力。该类型球磨机可根据它的尺寸大小分类,其容量为 0.4~33L,转速为 250~3000r/min^[25]。

1.1.1.2.4 行星式球磨机

行星式球磨机由一个旋转主盘组成,这个旋转主盘的特点是包含了 1~4 个旋转筒。该设备的名字来源于类行星的运动。由于旋转主盘和旋转筒同时旋转,筒内会产生离心力,筒要么是按相同的方向,要么是按相反的方向运行,最终球和粉末之间会发生碰撞或者摩擦。

由于行星式球磨机可以任意调节其球磨参数,故在实验室中常采用这种球磨机来制备材料。它的容量范围从几克到几百克,转盘的转速为 100~1100r/min。大部分的行星式球磨机由 Retsch 公司和 Fritsch 公司出售,其中 Retsch 公司以 PM 系列产品为主,Fritsch 公司以 Pulverisette 系列产品为主,这些产品大多数是从 Gaffet 等人设计的 G5 和 G7 球磨机发展过来的^[26]。

1.1.1.3 球磨参数

球磨参数会直接影响最终产品的形态和微观结构特征^[8,27]。主要的变化参数如下:

- 球磨时的能量转移;
- 球磨时间;
- 球磨介质的性质;
- 球的尺寸;
- 球和粉末的质量比;
- 填充率;
- 球磨气氛;
- 控制剂;
- 温度。

1.1.1.3.1 能量转移

球磨机的类型不同时能量也不同。一般来说,能量越高得到最终产品的速度越快。

一些研究团队对球磨过程中的建模与仿真非常感兴趣。尤其是 McCormick 团队^[28,29,30]、Gaffet 团队^[31,32,33]、Courtney 团队^[34-41]以及这些团队中 Hashimoto 和 Watanabe^[43,44]都做出了巨大的贡献。

对球磨过程中发生的现象进行建模,如机械能转移到被球磨材料或者转移反应中的运动学、反应机理是一件非常复杂的工作。但是,这些是可以分为发生在局部和球层面上的现象。第一个层次是指球和粉末之间的相互作用,而第二个层次是指球磨机的动力学和运动学。Gaffet 等人提出了第三个层次,这个层次考虑到在机械应力作用下材料结构的演变过程,以及作为能量转移的能量演化过程^[32]。

在垂直振动的单球球磨机中,冲击发生在法线方向。对于振动多球球磨机而言,它们的运动学更复杂,通常可以采用对壁的准正态冲击表征。

Chen 在研究 Ni_xZr_y 合金过程中,将球磨强度 (I) 定义为单位时间内 (f) 单位质量粉末 (M_p) 的动量转移 ($M_b \times V_{\max}$) 量:

$$I = \frac{M_b V_{\max}}{M_p} f \quad (1.3)$$

$$V_{\max} = 2\pi A f_{\text{bol}} \quad (1.4)$$

式中 M_b ——球的质量;

M_p ——粉末的质量;

$V_{\max}$ ——在碰撞瞬间相对于筒球的速率;

f ——碰撞频率;

A ——振动幅度;

f_{bol} ——筒的振动频率^[45]。

影响行星式球磨机或者水平球磨机动力学参数包括筒和主盘的旋转速度、载荷比、填充率。

Mio 等人研究了不同参数的影响,尤其是速度比和旋转方向对球冲击能量的影响^[46]。后者会随着主盘速度的增加而增加,超过最佳值后,冲击能减小。

冲击能达到最佳值时临界速度 V_c 为

$$V_c = \sqrt{\frac{R_p}{R_b - r_b} - 1} \quad (1.5)$$

式中 R_p ——主盘的半径;

R_b ——筒的半径;

r_b ——球的半径。

冲击能随速率的变化关系可以用不同模式的球运动来解释。随着速率的增