

非金属矿超细粉碎 技术与装备

郑水林 编著



中国建材工业出版社

非金属矿超细粉碎技术与装备

郑水林 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

非金属矿超细粉碎技术与装备 / 郑水林编著. —北京: 中国建材工业出版社, 2016. 8
ISBN 978-7-5160-1578-0

I. ①非… II. ①郑… III. ①非金属矿物—超细粉(金属)—粉碎 IV. ①TD97②TF123.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 167430 号

内 容 简 介

本书内容主要涉及超细粉碎原理、非金属矿超细粉碎与精细分级设备及其新进展、超细粉碎工艺、工艺设计与设备选型的过程和方法以及超细粉体理化特性与测试表征的内容和方法等。

本书可供非金属矿深加工及非金属矿物材料领域的工程技术人员、高等院校师生、企业技术与管理人员以及相关装备制造和非金属矿物材料应用领域的工程技术人员参考。

非金属矿超细粉碎技术与装备

郑水林 编著

出版发行: **中国建材工业出版社**

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京雁林吉兆印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 11

字 数: 252 千字

版 次: 2016 年 8 月第 1 版

印 次: 2016 年 8 月第 1 次

定 价: **58.00 元**

本社网址: www.jcbs.com 微信公众号: [zgjcgyebs](https://www.weixin.com/zgjcgyebs)

广告经营许可证号: 京海工商广字第 8293 号

本书如出现印装质量问题, 由我社市场营销部负责调换。电话: (010) 88386906

自序

自20世纪80年代以来,超细粉碎技术已逐渐成为重要的非金属矿深加工技术之一。我国非金属矿行业于20世纪80年代初期首先在滑石粉行业引进西方发达国家的超细粉碎技术与装备生产超细滑石粉,此后逐渐在石墨、硅灰石、云母、高岭土等矿产品生产中兴建超细粉碎生产线。进入21世纪,超细粉碎技术在我国非金属矿行业全面应用,成为最主要的非金属矿深加工技术之一。超细粉碎装备的发展可以分为三个阶段:20世纪80年代至90年代中期之前以引进或进口装备为主;90年代中期至2005年之前是国内制造与引进并举;2005年至今逐渐形成以国内装备为主、引进为辅的局面,期间在消化国外先进设备的基础上取得了显著的创新和进步。目前,国内已形成种类较齐全的超细粉碎装备生产体系,中国已成为当今世界最主要的超细粉碎装备生产和超细粉碎生产线成套技术的提供国之一。2000年以来,我国非金属矿超细粉碎技术、装备及产业持续、快速进步和发展,以单机生产能力、产品细度和单品能耗为指标衡量的技术进步平均3~5年上一个台阶,产业规模由2000年之前的不到200万吨,发展到2015年的2000万吨以上,已成为非金属矿的主要深加工产业。2014年以来,我国经济已经由快速发展进入平稳发展的新常态,产业结构也进入新一轮调整阶段。在新常态下,超细粉碎技术和装备无疑仍将在未来的非金属矿产业结构调整中发挥重要作用。

回望这段历史,笔者很庆幸赶上并参与了这一小小领域的发展历程。本人虽然是“非金属矿选矿”科班出身,但在四年的本科学习期间,未曾学习超细粉碎技术;1982年开始的三年硕士研究生期间对超细粉碎技术开始有些微了解,真正深入了解是在1985年研究生毕业后的工作中。因为承担研究生专业课“高等选矿学”粉碎工程部分的教学,在一年多的准备期间,跑遍北京各大图书馆,查阅了国内外大量相关资料,撰写了现在看来极为粗浅的“超细粉碎讲义”。在后来的几年中逐渐补充完善讲义内容,并于1993年由中国建材工业出版社出版了第一本20万字的《超细粉碎原理、工艺设备及应用》。此后随着国内外超细粉碎技术、装备和产业的发展,又分别于1999年、2002年和2006年由该出版社出版了《超细粉碎》《超细粉碎工艺设计与设备手册》和《超细粉碎工程》。今年,承蒙中国建材工业出版社再次约稿,编辑出版《非金属矿超细粉碎技术与装备》,本人真的很感动、很幸运,借此机会衷心感谢一直关注和支持超细粉碎技术领域发展的中国建材工业出版社!感谢付出辛勤劳动的所有编校工作者!

本书编纂的目的是总结近10多年来非金属矿超细粉碎理论、技术和装备等方面的主要进展,为从事该领域科学研究、技术开发、生产及应用的高等院校师生、工程技术人员和企业管理者提供一本最新的、有价值的参考书。因为不是工具书,且受约定字数的限制,编撰书稿时,结构上尽可能系统完整,选材上尽量选择有代表性的国内外先进技术装备,但在内容上力求扼要,将超细粉碎和精细分级设备的技术性能及参数尽可能

以图表方式展现；在超细粉碎工艺部分尽可能介绍通用工艺，且用工艺图来说明；在工艺设计与设备选型部分只涉及设计选型的原则、程序和计算方法，不涉及具体工艺的设计和计算。全书包括绪论、超细粉碎技术基础、超细粉碎设备、精细分级设备、超细粉碎工艺、超细粉碎工艺设计与设备选型以及超细粉体的测试与表征方法七章。

本书在撰写过程中得到了广大超细粉碎技术研发与装备制造企业的积极支持，中国矿业大学（北京）研究生尹胜男同学帮助整理和修改了全书插图。在本书付梓出版之际，谨向他们表示衷心的感谢！同时，对参考文献中涉及的国内外专家学者表示诚挚的谢意！

本人深知，不管从主观上如何严谨努力，书籍出版后总会存在一些不足和抱憾之处，恳请专家学者及广大读者批评斧正。谢谢！

郑水林

2016年8月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 超细粉碎技术与现代产业发展的关系	1
1.3 超细粉碎技术与装备的主要内容	3
1.4 超细粉碎技术与装备的发展趋势	3
第 2 章 超细粉碎技术基础	5
2.1 超细粉碎过程特点	5
2.2 超细粉碎过程力学	6
2.2.1 晶体的破碎与变形	6
2.2.2 裂纹及其扩展	9
2.2.3 裂纹的扩展速度与物料的粉碎速度	11
2.2.4 裂纹尖端的能量平衡	12
2.2.5 表面能与晶格键能	13
2.2.6 物料的强度、硬度和可磨性	16
2.2.7 粉碎机械的施力作用	18
2.2.8 粉碎能耗理论	18
2.2.9 热力学效率与能量利用率	23
2.3 超细粉碎过程机械力化学	25
2.3.1 晶体结构的变化	25
2.3.2 机械化学反应	29
2.3.3 物理化学性质的变化	30
2.3.4 粉碎方式和气氛对机械化学变化的影响	32
2.4 分散与助磨	33
2.4.1 助磨剂和分散剂的作用原理	34
2.4.2 助磨剂及分散剂的种类及选择	39
2.4.3 影响助磨剂和分散剂作用效果的因素	40
第 3 章 超细粉碎设备	43
3.1 超细粉碎设备的分类	43
3.2 气流磨	43
3.2.1 圆盘式气流磨	44
3.2.2 循环管式气流磨	46
3.2.3 对喷式气流磨	47

3.2.4	流化床对喷式气流磨	47
3.2.5	靶式气流粉碎机	51
3.2.6	气旋式流态化气流粉碎机	52
3.2.7	过热蒸汽气流磨	52
3.3	机械冲击式超细磨	53
3.3.1	LHJ 型超细粉碎机	53
3.3.2	CM 型超细粉磨机	54
3.3.3	JCF 型冲击磨	55
3.4	搅拌磨	56
3.4.1	概述	56
3.4.2	研磨原理	57
3.4.3	间歇式搅拌磨	58
3.4.4	循环式搅拌磨	59
3.4.5	连续搅拌磨	60
3.5	砂磨机	66
3.5.1	立式砂磨机	66
3.5.2	卧式砂磨机	69
3.6	振动磨	71
3.7	辊磨机	73
3.7.1	环辊磨	73
3.7.2	立磨/辊压磨	75
3.8	胶体磨	77
3.9	高压均浆机	78
第 4 章 精细分级设备		81
4.1	概述	81
4.2	精细分级原理与评价方法	81
4.2.1	重力和离心力分级原理	81
4.2.2	分级粒径	84
4.2.3	沉降分级(离)极限	87
4.2.4	分级效率与细粉提取率	88
4.3	干式精细分级机	89
4.3.1	ATP 型超微细分级机	90
4.3.2	MS 及 MSS 型微粉分级机	92
4.3.3	LHB 型分级机	94
4.3.4	其他干式涡轮分级机	95
4.3.5	射流分级机	98
4.4	湿式精细分级机	99
4.4.1	螺旋卸料卧式沉降离心机	100

4.4.2	精细水力旋流器	102
第5章	超细粉碎工艺	104
5.1	概述	104
5.2	干式超细粉碎工艺	105
5.2.1	气流磨超细粉碎工艺	105
5.2.2	辊磨机超细粉碎工艺	108
5.2.3	机械冲击磨超细粉碎工艺	110
5.2.4	球磨机超细粉碎工艺	111
5.2.5	搅拌磨超细粉碎工艺	115
5.2.6	振动磨超细粉碎工艺	116
5.3	湿式超细粉碎工艺	117
5.3.1	搅拌磨超细粉碎工艺	117
5.3.2	砂磨机超细粉碎工艺	118
第6章	超细粉碎工艺设计与设备选型	120
6.1	概述	120
6.2	工艺设计原则和程序	120
6.2.1	超细粉碎工艺设计的一般原则	120
6.2.2	超细粉碎工艺设计的一般程序	121
6.3	设备类型选择原则和程序	121
6.4	工艺流程计算	122
6.4.1	干法工艺流程	123
6.4.2	湿法工艺流程	126
6.5	设备选型计算	131
6.5.1	超细粉碎设备	131
6.5.2	精细分级设备	134
第7章	超细粉体测试与表征方法	140
7.1	粒度及其分布	140
7.1.1	基本概念	140
7.1.2	粒度分析表征	141
7.2	比表面积和孔体积	145
7.2.1	比表面积	145
7.2.2	孔体积与孔径分布	145
7.3	颗粒形貌	147
7.3.1	扫描电子显微镜	147
7.3.2	透射电子显微镜	147
7.3.3	高分辨率电子显微镜	148
7.4	晶态或物相	148
7.4.1	X射线衍射法	148

7.4.2 电子衍射法	148
7.5 化学成分	149
7.5.1 化学分析法	149
7.5.2 特征 X 射线分析法	151
7.5.3 原子光谱分析法	152
7.5.4 质谱法	152
7.6 白度	152
7.7 吸油值	153
7.8 团聚体的表征	153
7.8.1 团聚系数法	153
7.8.2 素坯密度-压力法	154
7.8.3 压汞法	154
7.8.4 多状态比较法	155
主要参考文献	156

第1章 绪论

1.1 概述

在非金属矿加工或非金属矿物材料中，一般将粒度为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ （粒度分布 $d_{97}\leq 10\mu\text{m}$ ）的矿物粉体称为超细矿物粉体或超细粉体材料，相应的加工技术称为超细粉碎技术。由于在各工业部门中应用的超细粉体对其粒度和级配均有一定要求，因此，一般所述的超细粉碎技术包括使粒度减小到“超细”的粉碎加工技术和使超细粉体具有“特定粒度分布”的精细分级技术。

粉体物料最主要和最重要的质量指标之一是粒度。这是因为粒度决定了粉体产品的许多技术性能和应用范围。粉体的比表面积、化学反应速率、烧结性能、吸附性能、补强性能、分散性、流变性、沉降速度、溶解性能、光学性能等都与粉体的粒度大小和粒度分布有关。由于超细粉碎技术可以显著提升粉体材料的应用价值，因此已成为非金属矿物及其他无机粉体材料最重要的通用深加工技术之一，对提高矿产资源综合利用率和 high 利用矿产资源，特别是非金属矿资源有重要促进作用。

目前的超细粉碎方法主要是机械粉碎，包括干法和湿法两种粉碎方式。主要超细粉碎设备有气流磨、机械冲击/旋冲磨、搅拌球磨机、砂磨机、旋转筒式球磨机、振动球磨机、行星式球磨机、辊磨机、均浆机、胶体磨等类型。

1.2 超细粉碎技术与现代产业发展的关系

超细粉碎技术是伴随现代高新技术和新材料产业、传统产业技术进步和资源综合利用等发展起来的一项新的矿物加工技术，对新兴产业发展及传统产业升级和结构调整有重要意义和影响。

现代高新技术和新材料产业的发展、传统产业的技术进步和产品升级要求许多粉体原（材）料具有微细的颗粒、严格的粒度分布、特定的颗粒形状和极高的纯度或极低的污染程度。有的要求平均粒径仅数微米，甚至 $1\mu\text{m}$ 以下；有的要求粒度分布狭窄，产品中粗大颗粒和过细颗粒，尤其是粗大颗粒的含量极低；有的要求颗粒表面光滑、形状规则；有的要求颗粒形状接近于球形、片形、针形或其他形状；有的要求有极高的纯度，杂质允许含量以百万分（ppm）计，许多白色粉体，如碳酸钙、高岭土等，尤其不能被带色的金属（特别是铁、铜、铬、锰、钒等）氧化物杂质所污染。

超细非金属矿物粉体由于其粒度细、质量较均匀，比表面积较大、表面活性较高。因此，超细粉体具有化学反应速度快、吸附量大、溶解度大、烧结温度低且烧结体强度高、填充补强性能好以及独特的流变性、电性、磁性、光学等性能。

20世纪80年代以来,随着对超细粉体特性的认识及超细粉碎技术的发展,超细非金属矿物粉体广泛应用于先进陶瓷、陶瓷釉料、微电子及信息材料、橡塑及复合材料填料、润滑剂及高温润滑材料、精细磨料与抛光剂、造纸、涂料与涂层材料、油墨、化妆品等现代产业领域。

具有特殊功能(电、磁、声、光、热、化学、力学、生物等)的高技术陶瓷是近20年来迅速发展的无机新材料。在制备高性能陶瓷材料时,原料越纯、粒度越细,材料的烧成温度越低、烧结体越致密、强度和韧性越高,一般要求原料的粒度小于 $1\mu\text{m}$ 甚至 $0.1\mu\text{m}$ 。如果原料的细度达到纳米级,则制备的陶瓷称之为纳米陶瓷,强度和韧性更高,性能更加优异,是当今陶瓷材料发展的最高境界。

粒度细而均匀的釉料使制品的釉面光滑平坦、光泽度高、针孔少。一般高级陶瓷釉料要求不含大于 $15\mu\text{m}$ 的颗粒。用作高档陶瓷釉料的锆英砂(硅酸锆)粉的平均粒径要求为 $1\sim 2\mu\text{m}$,最大粒径不大于 $10\mu\text{m}$ 。

随着微电子尖端技术的发展,各种电子元件趋向小型化或超小型化。以超细硅微粉为主要绝缘填料的环氧树脂基电子塑封料已成为微电子元器件,如集成电路的主要塑封料,大规模集成电路甚至还要求超细球形硅微粉,覆铜板等应用的硅微粉和氧化铝粉要求平均粒度达到 $5\mu\text{m}$ 以下。

铜版纸和涂布纸板等高档纸品生产用的高岭土和重质碳酸钙面涂料要求细度 $-2\mu\text{m}$ 含量达到或超过90%,而且要求填料上限粒径小于 $10\mu\text{m}$ 甚至 $5\mu\text{m}$, $0.2\mu\text{m}$ 粒径以下粒级的含量越少越好,底涂料要求细度 $-2\mu\text{m}$ 含量达到或超过70%~80%。

塑料、橡胶、胶粘剂等高聚物基复合材料是无机非金属矿物超细粉体,如碳酸钙(重质碳酸钙和轻质碳酸钙)、滑石、高岭土、云母、硅灰石、海泡石、凹凸棒石、硅微粉、氢氧化铝、氢氧化镁、硅藻土等的主要功能填料和颜料。这些非金属矿物填料的重要质量指标之一是其粒度大小和粒度分布。在一定范围内,填料的粒度越细,级配越好,其填充和补强性能越好。高性能的高聚物基复合材料一般要求非金属矿物填料的细度小于 $10\mu\text{m}$ 。例如,低密度聚乙烯薄膜要求碳酸钙填料的平均粒径为 $0.25\sim 0.75\mu\text{m}$,最大粒径小于 $10\mu\text{m}$;聚烯烃和聚氯乙烯热塑性复合材料要求平均粒径为 $1\sim 4\mu\text{m}$ 的改性重质碳酸钙填料;平均粒径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的重质碳酸钙在聚丙烯、均聚物和共聚物中的填充量20%~40%,而且制品的弹性模量较单纯的聚合物还要高;平均粒径为 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 的重质碳酸钙不仅可以降低刚性和柔性PVC制品的生产成本,还可提高这些制品的冲击强度;用作工程塑料填料的高岭土的平均粒径为:粗粒级 $2\sim 3\mu\text{m}$,中粒级 $1.5\sim 2.5\mu\text{m}$,细粒级 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$;煅烧高岭土 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ 。

油漆涂料及特种功能涂料是非金属和金属超细粉体最主要的应用领域之一。高档油漆涂料的着色颜料和体质颜料,如二氧化钛、锌钡白、胶体石墨粉、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、重晶石粉、沉淀碳酸钡、高岭土和煅烧高岭土、云母粉、滑石粉等,粒度越细,粒度分布越均匀,应用效果越好。例如,作为白色颜料的金红色型 TiO_2 ,平均粒径为 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 时遮盖力最佳;具有电、磁、光、热、生物、防腐、防辐射、特种装饰等功能的特种涂料,一般要求使用粒径微细、分布较窄的功能性颜料或填料,如含玻璃微珠厚层涂膜的道路标志涂料,所用的玻璃微珠反射填料的平均粒径为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$;

用于高档乳胶漆的煅烧高岭土要求其粒度小于 $10\mu\text{m}$ 甚至更细。

非金属矿物原料的粒度大小和粒度分布直接影响耐火材料及保温隔热材料的烧成温度、显微结构、机械强度和体积密度。对同一种原料粒度越细，烧成温度越低，制品的机械强度越高。所以现代高档耐火材料一般选用平均粒径为 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 的超细粉体作为原料。对于轻质隔热保温材料，如硅钙型硅酸钙，石英粉原料的粒度越细，体积密度越小，质量越好。所以制备体积密度小于 $130\text{kg}/\text{m}^3$ 的超轻硅钙型硅酸钙，要求石英粉的细度小于 $5\mu\text{m}$ 。

精细磨料和研磨抛光剂，如石英、金刚石、石榴子石、硅藻土等，在某些应用领域，如高精密光学玻璃、望远镜和显微镜镜头、显示屏以及半导体元器件和集成电路板等，要求其粒度小于 $10\mu\text{m}$ 甚至小于 $1\mu\text{m}$ 。

石墨、辉钼矿、蛇纹石等固体润滑材料是现代高温、高压工业和高速运转设备不可或缺的抗磨和减磨材料。这些固体润滑材料的粒度要求超细而且分布均匀。高温锻造用的胶体石墨润滑剂，平均粒径要达到 $1\mu\text{m}$ 以下。

保暖、抗菌、阻燃、抗静电等功能性纤维所需的氧化铝、氧化硅、氧化钛等无机矿物填料，要求其最大粒径小于 $2\mu\text{m}$ 。

其他如油墨用的非金属矿物颜料，化妆品用的滑石粉，用于调节溶液黏度或流变特性的黏土矿物材料等均要求为超细粉体材料。

超细粉碎技术因现代高技术新材料产业的崛起、传统产业的技术进步和产品升级而发展，但超细粉体的广泛应用反过来又促进相关高技术新材料产业和传统产业的更大进步，以至近 30 年来全球超细非金属矿粉体材料的需求量呈快速增长。同期，由于中国的年均经济增长率高于全球的年均经济增长率，超细非金属矿物粉体产品的市场需求量以平均每年 10% 以上的速度增长，2015 年达 2000 万吨以上。

1.3 超细粉碎技术与装备的主要内容

超细粉碎技术与装备以超细粉体制备基础、工艺、设备及其应用为主要研究对象，其主要内容如下：

- (1) 超细粉碎技术基础
- (2) 超细粉碎设备
- (3) 精细分级设备
- (4) 超细粉碎工艺
- (5) 超细粉碎工艺设计与设备选型
- (6) 超细粉体测试与表征方法

1.4 超细粉碎技术与装备的发展趋势

非金属矿超细粉碎技术与装备总的发展趋势是提高产品细度和单机生产能力、降低能耗和磨耗、发展高效低耗和大处理量的分级技术和设备以及在现有设备和工艺基础上

发展人工智能技术,根据原料特点和产品细度要求自动优化生产工艺配置和操作参数,实现高效、低耗和产品稳定生产。

提高产品细度的实质是降低粉碎极限,提高单机生产能力的实质是设备大型化,在现有设备和工艺基础上发展人工智能技术就是超细粉碎生产线的智能化。超细粉碎装备的主要发展趋势:一是进一步降低粉碎产物粒度下限,以满足不断增长的对粒度更细的超细粉体产品的需求;二是装备的大型化,以满足减少人工、提高生产效率、方便管理和进行智能化控制的需要;三是生产线的智能化,包括互联网+装备与工艺控制,以实现产品的高效、低耗和稳定生产;四是通过超细粉碎原理创新、粉碎设备结构和超细粉碎工艺的优化以及粉碎部件材质的进步,不断提高粉碎效率,降低单位产品磨耗,杜绝设备磨损对产品的污染;五是发展能够确保非金属矿物原料晶型或粒形不被破坏或破坏很小,可用于生产片状(如石墨、云母)、纤维状、针状(如温石棉、硅灰石、透辉石、海泡石)等粒形的超细粉碎设备。

精细分级技术是超细粉碎技术的重要单元,是实现产品粒度精细分布的关键控制技术。分级技术与装备的发展趋势:一是大型化,即发展与大型超细粉碎设备相适应或配套的大型精细分级设备;二是分级粒度的精细化,可以实现超细粉体的精准分级;三是分级粒度和产物粒度分布的在线控制,以实现产品质量的稳定;四是通过分级原理的创新与分级设备结构和分级工艺的优化,不断提高分级效率和分离极限(降低分级粒度下限);五是发展专用于不规则形状粉体材料(如针状、片状颗粒)的精细分级技术与装备。

第 2 章 超细粉碎技术基础

2.1 超细粉碎过程特点

由于物料粉碎至微米及亚微米级，与粗粉或细粉相比，超细粉碎产品的比表面积和比表面能显著增大。因而在超细粉碎过程中，随着粒度的减小，颗粒相互团聚（形成二次颗粒或三次颗粒）的趋势逐渐增强。

在一定的粉碎条件和粉碎环境下，经过一定的粉碎时间后，超细粉碎作业处于粉碎—团聚的动态平衡过程，在这种情况下，微细物料的粉碎速度趋于缓慢，即使延长粉碎时间（继续施加机械应力），物料的粒度也不再减小，甚至出现“变粗”的趋势（图 2-1）。这是超细粉碎过程最主要的特点之一。超细粉碎过程出现这种粉碎—团聚平衡时的物料粒度称之为物料的“粉碎极限”。当然，物料的粉碎极限是相对的，它与机械力的施加方式（或粉碎设备的种类）和效率、

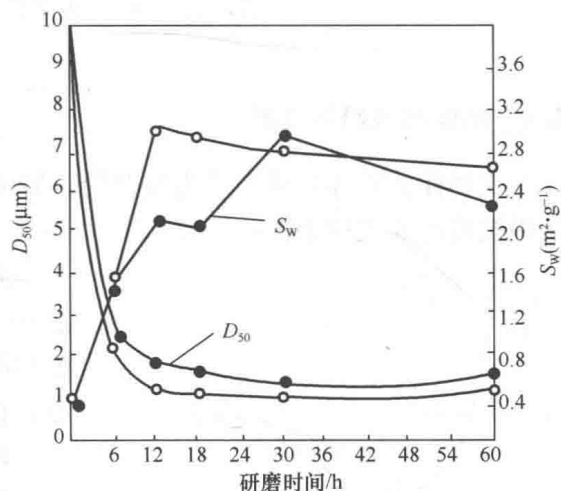


图 2-1 粉石英平均粒径 (D_{50}) 和比表面积 (S_w) 随研磨时间的变化 (实验室振动球磨机, 原料平均粒径为 $10.4\mu\text{m}$ 、 SiO_2 含量为 99.48%)

●—干磨；○—湿磨

粉碎方式、粉碎工艺、粉碎环境等因素有关。在相同的粉碎工艺条件下，不同种类物料的粉碎极限一般来说也是不相同的。为了提高超细粉碎效率和降低粉碎极限，一般要在粉碎加工，特别是湿式超细粉碎中加入助磨剂或分散剂。因此，如何使用助磨剂和分散剂也是超细粉碎的重要技术之一。

超细粉碎过程不仅仅是粒度减小的过程，同时还伴随着被粉碎物料晶体结构和物理化学性质不同程度的变化。这种变化相对于较粗的粉碎过程来说是微不足道的，但对于超细粉碎过程来说，由于粉碎时间较长、粉碎强度较大以及物料粒度被粉碎至微米级或亚微米级，这些变化在某些粉碎工艺和条件下显著出现。这种因机械超细粉碎作用导致的被粉碎物料晶体结构和物理化学性质的变化称为粉碎过程机械化学效应。这种机械化学效应对被粉碎物料的应用性能产生一定程度的影响，正在有目的地应用于对粉体物料进行表面活化处理。

由于粒度较小，传统的粒度分析方法——筛分分析已不能满足其要求。与筛分法相对应的用“目数”来表示产品细度的单位也不便于表示超细粉体。这是因为通常测定

粉体物料目数（即筛分分析）用的标准筛（如泰勒筛）最细只到 400 目（筛孔尺寸相当于 $38\mu\text{m}$ ）。现今超细粉体的粒度测定广泛采用现代科学仪器和测试方法，如电子显微镜、激光粒度分析仪、库尔特计数器、图像分析仪、重力及离心沉降仪以及比表面积测定仪等。测定结果用“ μm ”（粒度）或“ m^2/g ”（比表面积）为单位表示。其细度一般用小于等于某一粒度（ μm ）的累积百分含量 $d_Y = X\mu\text{m}$ 表示（式中 X 表示粒度大小， Y 表示被测超细粉体物料中小于等于 $X\mu\text{m}$ 粒度物料的百分含量），如 $d_{50} = 2\mu\text{m}$ （50% 小于等于 $2\mu\text{m}$ ，即中位粒径）， $d_{90} = 2\mu\text{m}$ （90% 小于等于 $2\mu\text{m}$ ）， $d_{97} = 10\mu\text{m}$ （97% 小于等于 $10\mu\text{m}$ ）等。有时为方便应用，同时给出被测粉料的比表面积。对于超细粉体的粒度分布也可用列表法、直方图、累积粒度分布图等表示。

2.2 超细粉碎过程力学

2.2.1 晶体的破碎与变形

宏观物体的粉碎机理是较为复杂的，但可以通过晶体的破碎和变形对固体物料受外力作用被粉碎的机理做一些了解。

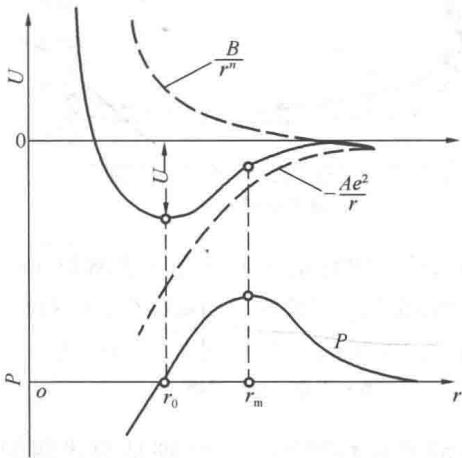


图 2-2 晶体中质点间距和作用力及结合能的关系

U —结合能； P —相互作用力； r_0 —平衡时质点间距； r_m —断裂时质点间距； $\frac{B}{r^n}$ —由斥力造成的结合能； $-\frac{Ae^2}{r}$ —由引力造成的结合能

结合能由式 (2-1) 给出

晶体的构成有一个特点：构成它的基本质点——离子、原子或分子在空间中做有几何规则的周期性排列，每一个周期就构成了一个晶胞，它是构成晶体的基本单位。

构成晶体的质点，借相互间的吸引力和排斥力维持平衡，但这种平衡是质点在以平衡位置为中心的前后左右的振动平衡。这种振动称为热振动，其振幅的大小和质子脱离平衡位置的程度受温度的影响。

质点间的距离以纳米表示，质点间相互的吸引主要源于异性静电荷的库仑力。库仑力和质点间距离的平方成反比。

质点间不仅存在吸引力，而且还存在排斥力，这种排斥力是由于两质点充分接近，电子云重叠所引起的。所以，质点间的排斥力在距离相当近时才有显著的作用，并随着距离的缩小而急剧增大。

质点间的吸引力和排斥力如图 2-2 中虚线所示，斥力随着距离的增加而迅速减小，而当靠近时却急剧增加，引力也作同样的变化，这两种力的综合效果就是质点间的相互作用力，它的大小如图 2-2 中 P 所示。

结合能由式 (2-1) 给出

$$U = -\frac{Ae^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2-1)$$

式中 $\frac{B}{r^n}$ ——由斥力造成的结合能， r 为质点间的距离，指数 n 和晶体类型有关， B 是和晶体结构有关的常数；

$-\frac{Ae^2}{r}$ ——由引力造成的结合能， e 为质点所带的电荷量， A 称为麦德隆常数，它取决于晶胞质点的排列方式。

作用力 P 等于结合能对距离的微分

$$P = \frac{dU}{dr} = \frac{Ae^2}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} \quad (2-2)$$

当 $r=r_0$ 时，质点处于平衡位置， $P=0$ ， U 有最小值 U_0 ，代入式 (2-2) 得

$$B = \frac{Ae^2}{n} r_0^{n-1} \quad (2-3)$$

将式 (2-3) 式代入式 (2-1)，得

$$U = \frac{Ae^2}{r} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (2-4)$$

当 $r=r_0$ 时

$$U_0 = \frac{Ae^2}{r_0} \left(\frac{1-n}{n} \right) \quad (2-5)$$

将式 (2-3) 代入式 (2-2)，得

$$P = \frac{Ae^2}{r^2} \left[1 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n-1} \right] \quad (2-6)$$

当晶体受到外力作用而被压缩时， $r < r_0$ ，这时斥力的增大超过了引力的增大，剩余的斥力支撑着外力的压迫；当晶体受到外力作用而拉伸时， $r > r_0$ ，引力的减小少于斥力的减小，多余的引力抗御着外力的拆散作用。但随着质点间距离的进一步增加，引力的绝对值是减小的，故拉伸到一定程度后，即 $r=r_m$ 后，质点间相互作用力 P 不可能再增大了，晶体终于抵抗不住外力拉伸而导致破碎或永久变形，也即若施加于晶体上的外力超过了最大可能的相互作用力 P_{\max} ，晶体就将破碎或产生永久变形。 P_{\max} 是理论的破碎强度。

以上是单个晶体受力变形和破碎的情形。现在考虑间距为 y_0 的两个原子 (A 和 B) 受剪切作用而发生位移和断裂的情形。如图 2-3 所示，原子之间的

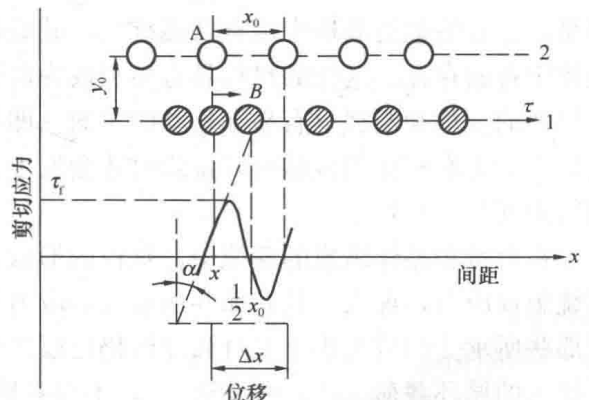


图 2-3 两排原子之间的剪切应力与位移

作用力随着与移动距离有关的间距 x 的增大而增大，直到晶面之间原子距离 x_0 的 $\frac{1}{4}$ 。剪切应力从 $\frac{1}{4}x_0$ 处下降到 $\frac{1}{2}x_0$ ，此时 A 原子和 B 原子之间的吸引力和排斥力相抵消，总作用力 0。此后，A 和 B 原子之间的作用力为负值，直到 $\frac{3}{4}x_0$ 。最后再移动到 x_0 ，又恢复平衡状态。同时，第一晶面相对于第二晶面移动了 $\Delta x = x_0$ ，剪切应力与位移的关系可用正弦函数来描述：

$$\tau = \tau_f \sin \frac{2\pi\Delta x}{x_0} = \frac{Gx_0}{2\pi y_0} \sin \frac{2\pi\Delta x}{x_0} \quad (2-7)$$

式中 G ——外加裂纹的扩展力。

当位移很小 ($\Delta x \ll x_0$) 时，正弦函数可用其角变量来代替，因此，式 (2-7) 可简化为

$$\tau = G \frac{\Delta x}{y_0} \quad (2-8)$$

由于 $\frac{\Delta x}{y_0} = \gamma$ (γ 为剪切应变)，因此 $\tau = G\gamma$ ，这就是应用于剪切变形的霍克定律。影响塑性变形的临界剪切应力约为 τ 的最大值，因此，其“屈服点”为

$$\tau_{\max} = \tau_f = \frac{Gx_0}{2\pi y_0} \quad (2-9)$$

从简单的晶体模型得知，开始塑性变形的特殊临界应力也取决于 x_0/y_0 的比值。在这一简化了的晶体中总有这样一些晶面，在这些晶面中原子以最紧密堆积的方式排列（即 x_0 最小），而在相邻的晶面中相距最远（即 y_0 最大）。这样一些晶面的塑性变形可在较低的剪切应力下开始，这样的晶面称为滑移面。

只有晶体变形时才能观察到滑移面，在各向均质的材料如非晶质体中没有滑移面。当外力的作用方向与滑移面的方向一致时可用最小的力达到滑移的目的，否则在一定的作用力下，是发生塑性变形还是脆性断裂取决于滑移面与外力之间的夹角。在硅酸盐晶体中，由于硅氧之间键合力强，硅氧键高度稳定，要使这样的键断裂需要很高的能量。但是，在硅酸盐的晶格中也有低能键，与硅酸盐链或层平行的滑移面在链状和页硅酸晶体中普遍存在。这样的材料具有断裂成为似针状、碎裂状或片状颗粒的倾向。而垂直于层面的变形和断裂只有易于移动的层面（即滑移面）已经打开或者当作用力的速度太高以至于沿滑移面的位移可以排除时才会发生。这种情况一般在冲击载荷、强烈研磨或研磨微细颗粒时发生。

在由微小晶体组成的系统中，颗粒的形状至少是近似的紊乱系统。如果进一步对此系统施加应力，那么，只有那些所承受的应力与其强度相当的颗粒才进一步被粉碎。对于那些所承受的应力小于本身强度但仍足以产生塑性变形的颗粒将发生永久变形。对于足够大的循环载荷（如长时间研磨），不仅各颗粒变形的程度不同，而且在单个晶体内沿不同滑移面的塑性变形的大小和方向也将发生变化。