

无机材料 *WUJI CAILIAO*

JIXIELI HUAXUE

机械力化学

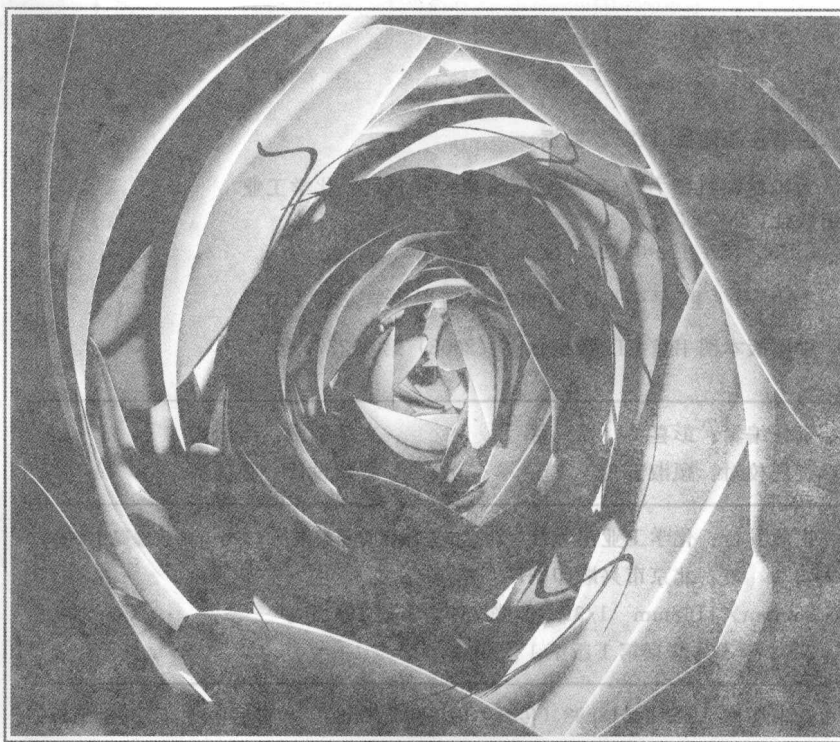
吴其胜 编著



化学工业出版社

无机材料 *WUJI CAILIAO* *JIXIELI HUAXUE* 机械力化学

吴其胜 编著



化学工业出版社

·北京·

ISBN 7-122-0025-0

定价：25.00元

本书介绍了机械力化学这门新兴交叉学科的概念及发展。阐述了机械力化学引起晶型转变、晶体的结晶度、结构变化、含水物质的脱水、混合物组分间化学反应等一系列物理化学变化以及当前材料研究中涉及的微米、纳米材料制备中机械力化学的作用与影响。同时还介绍了机械力化学在钛酸盐纳米粉体、陶瓷材料、水泥基材料及矿物加工等方面的应用。

本书可供材料科学、化学工程、矿物加工、机械工程等研究、教学及生产的科学技术工作者阅读和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机材料机械力化学/吴其胜编著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 2

ISBN 978-7-122-02022-2

I. 无… II. 吴… III. 无机材料-应用化学 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 012779 号

责任编辑: 彭喜英 杨菁

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 顾淑云

装帧设计: 张辉

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: 北京市兴顺印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 7 $\frac{1}{2}$ 字数 194 千字

2008 年 4 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: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

固体颗粒在机械力的作用下，会产生各种物理及化学现象。不仅颗粒的尺寸逐渐变小、比表面积不断增大，其内部结构、物理化学性质以及化学反应活性也会相应地产生变化。机械力化学就是研究在给固体物质施加机械能时，固体的形态、晶体结构、物理化学性质等发生变化，并诱发物理化学反应的基本原理、规律以及应用的科学。它是涉及固体化学、结晶学、矿物学、材料学和机械工程等多学科的边缘科学。

近年来机械力化学原理在机械合金、矿物加工特别是在从矿物或废弃物中提取有价值物、材料合成与制备、粉体表面改性、纳米粉体制备等方面的应用有了较大的进展。机械力化学法制备纳米粉体材料的研究特别引人瞩目，已成功地制备出几类纳米金属材料：纳米晶纯金属、互不相溶体系的固溶体、纳米金属间化合物。机械力化学在无机非金属纳米粉体制备中的应用具有广阔的应用前景，由于其过程无污染，是真正的绿色化学过程。

随着机械力化学的发展及应用领域的扩大，对机械力化学效应及其作用机制的认识不断提高，迫切需要对近年来机械力化学研究方面的理论和实践成果进行系统总结。然而国内尚无系统介绍机械力化学方面的专门著作。本书即为结合作者本人开展的一些机械力化学方面的研究工作编著而成，以期进一步促进机械力化学方面的研究与发展。

本书的内容大致可分为两个部分：第一部分介绍机械力化学这门新兴交叉学科的概念及发展，阐述机械力化学引起晶型转变、晶体的结晶度、结构变化、含水物质的脱水、混合物组分间化学反应等一系列物理化学变化以及当前材料研究中涉及的微米、纳米材料

制备中机械力化学的作用与影响；第二部分介绍机械力化学在钛酸盐纳米粉体、陶瓷材料、水泥基材料及矿物加工等方面的应用。

本书由盐城工学院吴其胜编著，盐城工学院罗驹华同志撰写了第6章的相关内容。

在本书的写作和完稿过程中，始终得到了许多同仁和学生们在图表的制作、资料的收集和稿件的打印等方面的帮助，特别要感谢研究生姚为、黎水平、陈曦以及作者的妻子沈友娣。

由于机械力化学是一门新兴的学科，涉及面非常广泛，内容极为丰富，加上本人水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者多加指正。

作者

2007年12月

目 录

第 1 章 机械力化学及其效应	1
1.1 机械力化学发展历史	1
1.2 机械力化学过程	2
1.3 机械力化学效应	5
1.3.1 颗粒粒径和比表面积的变化	5
1.3.2 密度的变化	5
1.3.3 晶格畸变及颗粒非晶化	7
1.3.4 晶体结构变化	8
1.3.5 同质异构形物质的变化	9
1.3.6 固相反应	9
1.3.7 降低烧成温度	10
1.3.8 粉体物性变化	12
1.4 机械力化学原理	12
1.4.1 晶粒细化和缺陷密度增加导致反应平衡常数与 反应速率常数增大	13
1.4.2 局部高温、高压引起化学反应	13
1.4.3 等离子体理论	13
1.4.4 机械力化学动力学	14
1.5 机械力化学在纳米合金中的应用	14
1.5.1 纳米晶纯金属制备	15
1.5.2 不互溶体系纳米结构的形成	15
1.5.3 纳米金属间化合物	16
1.5.4 纳米特种陶瓷材料制备	16
1.5.5 纳米陶瓷粉体	18
1.6 存在问题与展望	19

参考文献	21
第 2 章 机械力化学的研究方法	27
2.1 机械力化学的研究设备	27
2.1.1 行星式球磨机的工作原理	28
2.1.2 行星式高能球磨机的运动学及动力学分析	28
2.2 粒度及比表面积分析	31
2.3 X 射线衍射分析	33
2.3.1 相组成的测定	33
2.3.2 晶粒尺寸及晶格畸变的测定	33
2.4 电子显微分析	36
2.5 差热-热重分析	39
2.6 红外光谱分析	43
2.7 核磁共振研究	46
2.8 穆斯堡尔谱	48
2.9 其他检测技术	51
2.9.1 正电子湮没技术	51
2.9.2 光电子能谱法	53
2.9.3 色谱分析方法	56
参考文献	57
第 3 章 机械力化学效应促进晶型转变	60
3.1 概述	60
3.2 高能球磨促进锐钛矿型 TiO_2 晶型转变的过程	60
3.2.1 粒度变化	60
3.2.2 晶型转变	60
3.2.3 晶粒尺寸及颗粒形貌	63
3.3 工作参数对晶型转变的影响	65
3.3.1 球料比对晶型转变的影响	66
3.3.2 转速对晶型转变的影响	70
3.4 湿法粉磨锐钛矿型 TiO_2 的机械力化学效应	72
3.4.1 粒度变化	72
3.4.2 XRD 衍射图的变化	73

3.5	高能球磨促进锐钛矿型 TiO_2 晶型转变的内在机制	75
3.5.1	锐钛矿型 TiO_2 晶型转变的自由焓	75
3.5.2	机械力作用下的扩散特点	77
3.5.3	机械力作用下的 TiO_2 的多晶转变	79
	参考文献	80
第4章	机械力化学引起晶体结构的变化	84
4.1	概述	84
4.2	晶体结构的变化	84
4.3	晶粒尺寸与显微应变的变化	86
4.4	有效温度系数的变化	89
4.5	点阵常数的变化	90
4.6	机械力化学效应因子变化的阶段性	91
4.7	机械力化学引起 TiO_2 粉体光响应特性变化	92
4.8	氧化铝机械力化学效应	95
4.8.1	机械力化学效应因子的变化	95
4.8.2	机械力化学效应制备 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体	97
	参考文献	99
第5章	机械力化学合成纳米晶体	102
5.1	概述	102
5.2	粉磨 TiO_2 、MO 混合粉体的 X 射线衍射分析	104
5.3	粉磨 TiO_2 、MO 混合粉体的 FT-IR 分析	107
5.4	粉磨 TiO_2 、MO 混合粉体的 TG-DTA 分析	109
5.5	颗粒大小及形貌分析	112
5.5.1	颗粒大小分析	112
5.5.2	SEM 形貌分析	113
5.6	TEM、HR-TEM 研究及其合成机制	115
5.7	热力学分析	120
5.8	纳米晶 PZT 机械力化学合成研究	123
5.8.1	相组成变化-XRD 研究	123
5.8.2	差热分析	125
5.8.3	TEM 研究	128

参考文献	128
第 6 章 机械力化学法合成陶瓷材料	131
6.1 机械力化学合成莫来石材料	131
6.1.1 粉磨时间对高岭土和氢氧化铝微观结构和形貌的影响	132
6.1.2 不同时间粉磨样品中莫来石形成过程	135
6.1.3 样品中莫来石形成的机理及适宜煅烧温度的研究	138
6.1.4 莫来石性能的测定	139
6.2 机械力化学合成纳米晶 Zn 铁氧体	140
6.3 机械力化学合成 Li 铁氧体纳米粒子	143
6.4 机械力化学合成 SiC 粉体	145
6.5 机械力化学合成 ALN 粉体	148
6.6 锂离子电池电极材料机械化学合成	151
6.7 软机械力化学合成纳米氧化铈粉末	153
参考文献	156
第 7 章 水泥基材料机械力化学效应	159
7.1 超细粉磨与机械力化学活化	159
7.2 矿渣机械力化学效应	159
7.2.1 矿渣的粒度和密度变化	160
7.2.2 矿渣结构和颗粒形貌的变化	161
7.2.3 矿渣水化活性的变化	161
7.3 粉煤灰粉磨机械力化学效应	164
7.3.1 硅氧四面体结构变化	164
7.3.2 铝氧多面体结构变化	166
7.3.3 热学性质变化	167
7.4 钢渣粉磨机械力化学效应	170
7.4.1 粉磨过程中钢渣密度的变化	170
7.4.2 钢渣粉体的 DSC-TG 分析	171
7.5 煤矸石粉磨机械力化学效应	174
7.5.1 细度变化	174
7.5.2 煤矸石水泥性能	175

7.6	硅酸二钙机械力化学效应	177
7.6.1	β - C_2S 的颗粒特性	177
7.6.2	β - C_2S 的微观结构	178
7.6.3	β - C_2S 的水化速率	180
7.7	硅酸三钙机械力化学效应	180
7.7.1	材料物性对粉磨机械力化学效应的影响	181
7.7.2	应力场对 C_3S 粉磨机械力化学效应的影响	182
7.8	助磨剂与助磨机理	183
7.8.1	助磨作用	184
7.8.2	助磨机理	185
7.8.3	助磨剂对水泥熟料粉磨的影响	187
7.8.4	助磨剂对矿渣粉磨的影响	190
7.8.5	助磨剂对粉煤灰粉磨的影响	193
7.9	硅酸盐矿物的合成	196
	参考文献	199
第8章	机械力化学在矿物加工中的应用	202
8.1	概述	202
8.2	滑石粉磨机械力化学效应	202
8.2.1	滑石粉的 XRD 分析	202
8.2.2	滑石粉的 ζ 电位变化	204
8.2.3	滑石粉的 IR 分析	204
8.3	高岭土粉磨机械力化学效应	206
8.4	硅灰石粉磨机械力化学效应	208
8.5	膨润土粉磨机械力化学效应	211
8.6	机械力化学法表面改性	212
8.6.1	湿法机械力化学表面改性	212
8.6.2	干法机械力化学表面改性	213
8.6.3	气流粉碎-表面改性一体化工艺	213
8.6.4	机械力化学效应改性伊利石	215
8.7	机械力化学在有价金属提取中的应用	218
8.7.1	从滑石中提取镁	218

8.7.2	从蛇纹石中提取镁和硅	219
8.7.3	从镁质硅酸镍矿中提取镍和镁	219
8.7.4	从白钨矿中提取钨	220
8.7.5	从天青石中提取锶	220
8.7.6	由菱镁矿制备 $Mg(OH)_2$	220
8.7.7	从 $LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O_2$ 废物中提取有价物	220
参考文献	221

第 1 章 机械力化学及其效应

机械力化学发展至今已有近 90 年的历史，目前已成为化学学科的重要分支。特别是超细粉碎机械力化学的发展，使超细粉碎过程不再仅仅是传统意义上的物质细化过程，而是伴随有能量转换的机械力化学过程。近年来，机械力化学的原理及其在粉体加工与合成、材料制备、机械合金化（MA）技术、矿物加工（从矿物或废弃物中提取有价物）等方面的应用得到了很大的发展。随着纳米制备技术的研究，高能球磨法已成功地应用于纳米陶瓷材料、纳米合金材料制备，为纳米材料的制备找出一条实用化的途径。机械力化学法已成为制备纳米材料的重要方法，因而近几年机械力化学更加引人瞩目。

1.1 机械力化学发展历史

固体颗粒在机械力的作用下，会产生各种物理及化学现象。不仅颗粒的尺寸逐渐变小、比表面积不断增大，其内部结构、物理化学性质以及化学反应活性也会相应地产生变化。机械力化学就是研究在给固体物质施加机械能时，固体的形态、晶体结构、物理化学性质等发生变化，并诱发物理化学反应的基本原理、规律以及应用的科学。它是涉及固体化学、结晶学、矿物学、材料学和机械工程等多学科的边缘科学。

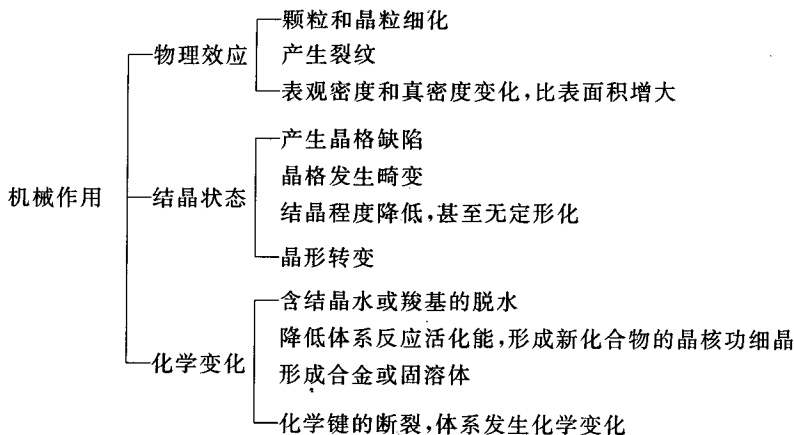
机械力化学的概念最早是在 20 世纪 20 年代由德国学者 Willem. Ostward 提出来的，他认为，在化学学科中，从诱发化学反应能量来源的性质来分类，已经有了热化学、电化学、光化学、磁化学以及放射化学等分支，因此，完全可以把机械力诱发产生的

化学反应称为机械力化学 (mechanochemistry)。机械力化学的提出为化学领域增添了新的内容, 但当时只是从化学分类的角度提出了这一新概念, 而对机械力化学的基本原理尚不十分清楚。1951年, 奥地利学者 K. Peters 与其助手 Pajoff 就机械力化学诱发化学反应作了大量的研究工作, 并在此基础上于 1962 年在“第一届欧洲粉体会议”上, 发表了题为“机械力化学反应”的论文, 详细阐述了粉碎过程与机械力化学的关系, 介绍了当时机械力化学的研究成果, 明确指出机械力化学反应是由机械力诱发的化学反应, 并将其定义为“物质受到机械力作用而发生化学变化或者物理化学变化的现象”, 强调了机械力的作用。而且还指出机械力包括的范围很广, 既可以是粉碎和细磨过程中的冲击、研磨作用, 也可以是一般的压力或摩擦力, 还可以是由液体或气体的冲击波作用所产生的压力等。因而, 各种聚凝态的物质, 受到机械力的作用而发生化学变化或物理化学变化的现象, 均称为机械力化学现象。

自 Peters 的论文发表以来, 机械力化学引起了人们广泛的关注, 机械力化学的研究和应用取得了迅速的进展。前苏联、日本和美国等国家都相继发表了有关机械力化学的论著。1990 年, A. I. Juhasz 在其专著中认为机械力化学是固体颗粒在机械能的作用下, 由于形变、缺陷和解离等而引起物质结构、物理化学性质以及化学反应活性等方面的变化。1991 年 K. Tacova 则更加系统地论述了机械力化学的原理、工艺及其应用。我国在机械力化学的研究和应用方面也取得了很多成果。

1.2 机械力化学过程

物质在粉碎过程中, 固体物质受到机械力作用时而被激活 (或称为活化)。若体系的化学组成或结构不变时称为机械激活; 若其化学组成或结构发生变化时, 则称为机械力化学激活。固体受机械作用所发生的过程往往是多种现象的综合, 机械力对固体物质的作用可以归纳为以下几类。



粉磨过程大体上可分为三个阶段。

(1) 首先是受力作用,颗粒受击而破裂、细化、物料比表面积增大,相应地,晶体结晶程度衰退,晶体结构中晶格产生缺陷并引起晶格位移,系统温度升高。这个阶段的自由能增大。其数学表达式即是 Rittiger 方程。

$$n_z w_s = -e_y \Delta a_s$$

式中 w_s ——粉碎所需的功;
 Δa_s ——增加的表面积;
 e_y ——比表面自由能;
 n_z ——系数。

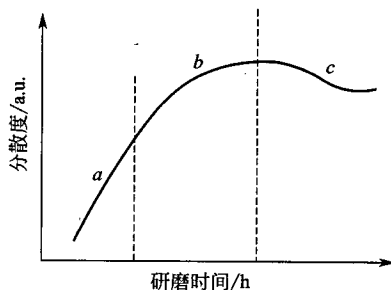


图 1-1 粉磨过程示意图

粉磨过程如图 1-1 所示。颗粒表面活化的过程如图 1-2 所示。假定物料颗粒是球形，黑点表示活化点，它开始分布在表面，然后集中于局部区域，最后均匀地分布于整体。活化点可以认为是机械力化学的诱发生源。如图 1-3 所示为活化程度随时间变化的模型示意图。颗粒在应力作用下，瞬间的机械活性很高，即图中的 A 点，但很短暂，很快下降，至 B 点达恒值，从中可以掌握最佳的处理时间。

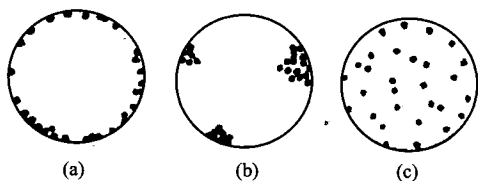


图 1-2 活化点的分布模型

- (a) 开始分布在表面；(b) 集中于局部区域；
(c) 均匀地分布于整体

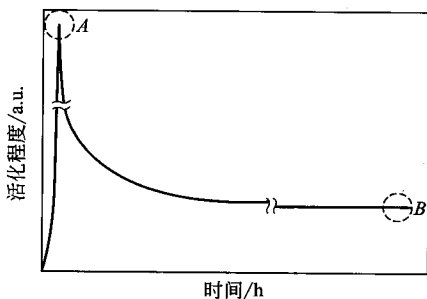


图 1-3 活化程度随时间变化的模型示意图

(2) 第二阶段，也称聚集 (aggregation) 阶段，此时比表面积与粉磨时间呈指数关系。原因是体系中已存在粒子间作用。虽然分散度还一直明显增大，但新增加的表面积并不正比于输入的功。按 Smekal 的观点，本阶段颗粒的比表面和自由能都发生变化，因为随粒径变小，在范德华力作用下，颗粒发生团聚。该过程的表达式为

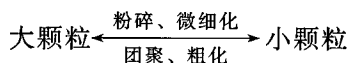
$$n_z w_s = -e_y \Delta a_s$$

(3) 第三阶段为团聚阶段 (agglomeration), 这一阶段自由能减小, 所以体系化学势能减小, 微粉产生团聚作用, 比表面积减小, 同时表面能释放, 物质可能再结晶, 也可能发生机械力化学效应。该过程的表达式为

$$n_z w_s = \Delta E_U - e_y \Delta a_s$$

式中 ΔE_U ——粉磨引起键能 (在理想晶体中为晶格能) 的变化。

因此, 上述变化也是一种可逆过程, 即



1.3 机械力化学效应

1.3.1 颗粒粒径和比表面积的变化

物质在受机械力的研磨作用下, 最初表现出的外观变化是颗粒细化, 即颗粒粒径变小, 相应的比表面积增大。但是, 颗粒粒径虽随粉磨时间的增加而不断地减小, 然而比表面积却会在一定时间后又下降。图 1-4 表示 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉磨不同时间粉体的平均粒径、比表面积、晶粒大小的变化, 由图看出, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的各种表示方法的粒径均随着粉磨时间的延长而减小, 但到一定程度时, 变化趋缓, 这说明从颗粒的粒径随粉磨时间变化的角度上说, 粉磨存在一个极限, 即所谓的粉磨极限问题。比表面积的变化开始急剧增加, 这与颗粒粒径的变化相对应, 继续粉磨, 下降趋缓, 甚至比原来的比表面积还小。从电子显微镜下观察到颗粒发生了严重的团聚, 影响了测定的正确性。欲将团聚的粒子完全分散是很困难的。因此在将物料粉磨时要选择最合适的时间。

1.3.2 密度的变化

机械力化学还会引发固体物质密度的变化。固体物质经过机械

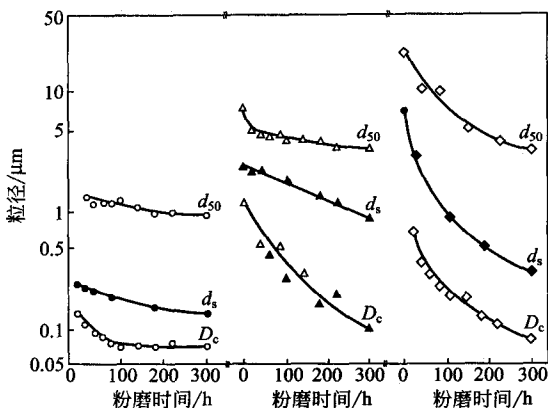


图 1-4 α - Al_2O_3 粉磨不同时间粉体的平均径、
比表面积径、晶粒大小的变化

○ 0.6 μm ; △ 3.9 μm ; ● 22 μm

力粉碎后，表观密度的变化主要是由颗粒粒径大小级配不一造成的；而真密度的变化则是由于固体物质的晶体结构变化或是发生了化学反应所造成的。滑石-高岭土-三水铝石的混合物在共同粉磨时，在最初的 60min，密度减小了 10%；粉磨至 380min 时，减小了 14%；再继续粉磨，密度变化就很小了。值得注意的是，此时混合物的密度比原始物的都小，是 2.25g/cm³（滑石 2.46g/cm³，高岭土 2.55g/cm³，三水铝石 2.37g/cm³）。因此可以推断，机械力化学作用使体系的结晶程度降低或是发生化学变化生成了密度较小的新物质。在行星磨中研磨天然沸石（主要由斜发沸石、发光沸石和石英组成）和合成沸石（主要为发光沸石）的实验中发现：这两种沸石的密度发生了不同的变化，随着粉磨的进行，开始时天然沸石的密度下降，至 120min 左右达到最小值，此后随粉磨时间的延长略有提高，但仍低于原矿；合成沸石在短时间的密度下降之后，随粉磨时间的延长而密度提高，约 240min 后，样品的密度高于未研磨的样品。此外，方解石的密度为 2.72g/cm³，莫氏