

TF123.1

上

# 超细粉体技术

李凤生 等编著

国防工业出版社

·北京·

**图书在版编目(CIP)数据**

超细粉体技术/李凤生等编著. —北京:国防工业出版社, 2000. 7

ISBN 7-118-02325-6

I. 超… II. 李… III. 超细粉(金属)-制粉 IV. TF123.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 30538 号

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 100044)

腾飞胶印厂印刷

新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/16 印张 25<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 594 千字

2000 年 7 月第 1 版 2000 年 7 月北京第 1 次印刷

印数:1—3000 册 定价:38.00 元

---

(本书如有印装错误,我社负责调换)

# 前 言

超细粉体技术是随着近代科技的发展而发展起来的一门新技术,是材料科学的一个重要组成部分,在理论研究与工程应用上都具有十分重要的意义。我国对超细粉体技术的研究起步较晚,但近年来发展很快,然而系统全面地介绍超细粉体技术的专著却很少。国内许多读者及教学、科研、生产单位都迫切希望这类专著的出版。作者应读者要求,根据近 20 年来在从事超细粉体技术的教学、科研和研究生培养以及在国内外的研究和交流中所积累的知识编著了此书,献给广大读者。以促进我国超细粉体技术的发展,使其更好地为国民经济建设服务。

本书内容包括:超细粉体的性能,超细粉体的制备技术,分级技术,分离与干燥技术,分散技术,表面改性技术,粒子复合技术,测量技术,安全技术,超细粉体的输送、混合、均化、包装、贮存及运输,超细粉体与超细技术的应用以及特种超细粉体制备技术等。本书编写目的在于既全面系统地介绍超细粉体技术的有关内容,又着重介绍当今超细粉体技术发展过程中的重点技术,如:超细粉体的分散,表面改性及粒子的复合以及应用问题。由于超细粉体技术涉及面很广,是一种多学科交叉的新技术,书中疏漏和错误之处在所难免,笔者借此书以达到抛砖引玉的目的。

全书共分为十章,南京理工大学超细粉体与表面科学技术研究所(又称超细粉体中心)的许多同志都参与了本书的编著工作。其中,顾志明博士、刘东升博士为第二章中部分章节的编写提供了素材;刘宏英高工编著了第四章以及一至六章及九、十章全部图稿的绘制和整理;第七章由白华萍工程师编写;第八章由宋洪昌教授编写;韩爱军高工参与了第九章第五节部分内容的编写。本书编著中得到了笔者历年的博士后、博士及硕士研究生的大力协助,他们是:王作祥博士后、裴重华博士、刘东升博士、张汝冰博士后、顾志明博士、杨毅博士、罗付生博士、付廷明博士、徐华蕊博士后以及张兴明硕士、张玉荣硕士、袁玉燕硕士、姬广彬硕士、杨光成硕士、丁建东硕士、张付清硕士等。另外,段庆生工程师及李翔同志承担了全书的文稿打印、汇编、整理等工作,在此表示衷心地感谢!

由于时间仓促,加之作者水平有限,对本书中不足之处恳请读者批评指正。

编著者

2000 年 3 月于南京

# 目 录

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 第一章 绪论                       | 1  |
| 第一节 超细粉体技术的研究内容及范畴           | 1  |
| 第二节 超细粉体的特性                  | 2  |
| 一、微米及亚微米材料的特性                | 2  |
| 二、纳米材料的特性                    | 2  |
| 第三节 超细粉体及超细技术在国民经济各领域中的作用及地位 | 5  |
| 第四节 超细粉体技术发展简史和现状            | 7  |
| 第五节 超细粉体技术发展趋势               | 9  |
| 参考文献                         | 10 |
| 第二章 超细粉体制备技术                 | 12 |
| 第一节 超细粉体制备方法及分类              | 12 |
| 第二节 粉碎法制备超细粉体常用方法及设备分类       | 13 |
| 第三节 粉碎法制备超细粉体的基础理论综述         | 14 |
| 一、颗粒断裂物理学                    | 15 |
| 二、颗粒的破碎与能耗学说                 | 16 |
| 第四节 辊压法制备超细粉体的原理及设备          | 19 |
| 一、辊压法制备超细粉体的原理及影响因素          | 19 |
| 二、辊压法的应用领域及产品细度范围            | 21 |
| 三、辊压法常用典型设备结构                | 22 |
| 第五节 辊碾法制备超细粉体的原理及设备          | 23 |
| 一、辊碾法制备超细粉体的原理               | 24 |
| 二、典型的超细辊碾设备及结构原理             | 25 |
| 第六节 高速旋转撞击式粉碎机               | 29 |
| 一、销棒粉碎机                      | 30 |
| 二、销棒粉碎机粉碎过程中的动力学粉碎模型研究       | 36 |
| 三、锤式与摆锤式粉碎机                  | 43 |
| 四、离心式碰撞粉碎机                   | 51 |
| 第七节 内部无动件球磨法制备超细粉体的原理及设备     | 53 |
| 一、内部无动件球磨粉碎的基本原理             | 54 |
| 二、几种典型的球磨机结构及工作原理            | 58 |
| 第八节 搅拌磨                      | 71 |
| 一、搅拌球磨机的结构及粉碎原理              | 71 |

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 二、常见的搅拌粉碎机机型及其功能评价·····       | 76  |
| 第九节 气流粉碎机·····                | 83  |
| 一、概述·····                     | 83  |
| 二、气流粉碎机的特点·····               | 84  |
| 三、几种典型的气流粉碎机的结构、原理、功能及评价····· | 84  |
| 第十节 液流粉碎法·····                | 97  |
| 一、概述·····                     | 97  |
| 二、液流粉碎法的适用范围及评价·····          | 101 |
| 第十一节 高压膨胀法制备超细粉体的原理及设备·····   | 101 |
| 一、高压膨胀法制备超细粉体的目的、意义及原理·····   | 101 |
| 二、典型高压膨胀粉碎设备结构及粉碎过程·····      | 102 |
| 三、影响高压膨胀粉碎效果的因素·····          | 103 |
| 四、高压膨胀法制备超细粉体的适用范围及评价·····    | 104 |
| 第十二节 超声粉碎·····                | 105 |
| 一、超声粉碎的基本原理·····              | 105 |
| 二、超声粉碎系统的结构及影响因素·····         | 105 |
| 三、功能评价·····                   | 106 |
| 第十三节 低温粉碎方法·····              | 106 |
| 一、概述·····                     | 106 |
| 二、低温粉碎原理·····                 | 106 |
| 三、低温粉碎方法及装置·····              | 107 |
| 四、低温粉碎方法评价·····               | 108 |
| 第十四节 超临界法制备超细粉体技术·····        | 110 |
| 一、超临界法制备超细粉体的原理·····          | 110 |
| 二、超临界法制备超细粉体的工艺过程及设备·····     | 110 |
| 三、超临界法的适用范围及功能评价·····         | 112 |
| 第十五节 用于纤维类材料常温超细化的技术及设备·····  | 112 |
| 一、概述·····                     | 112 |
| 二、粉碎原理·····                   | 113 |
| 三、几种主要的机型·····                | 114 |
| 第十六节 气体中蒸发法(又称蒸发冷凝法)·····     | 122 |
| 一、概述·····                     | 122 |
| 二、电阻加热法·····                  | 122 |
| 三、等离子体喷雾加热法·····              | 124 |
| 四、高频感应加热法·····                | 125 |
| 五、电子束加热法·····                 | 125 |
| 六、激光束加热法·····                 | 126 |
| 第十七节 等离子体合成法·····             | 126 |
| 一、氮化物的合成·····                 | 127 |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| 二、碳化物的合成 .....                | 127        |
| 三、其他化合物的合成 .....              | 127        |
| 第十八节 溶液反应法 .....              | 128        |
| 一、沉淀法 .....                   | 128        |
| 二、水解法 .....                   | 130        |
| 三、溶胶-凝胶法(Sol-Gel法) .....      | 132        |
| 四、微乳液法 .....                  | 133        |
| 五、水热法 .....                   | 135        |
| 第十九节 溶剂蒸发法(即喷雾法) .....        | 136        |
| 一、冷冻干燥法 .....                 | 136        |
| 二、喷雾干燥法 .....                 | 137        |
| 三、喷雾热分解法(SP法) .....           | 137        |
| 四、喷雾反应法 .....                 | 139        |
| 第二十节 气相反应法 .....              | 142        |
| 一、气相化学反应法(CVD法)基本原理及特点 .....  | 142        |
| 二、激光合成法 .....                 | 144        |
| 三、火花放电法 .....                 | 146        |
| 参考文献 .....                    | 147        |
| <b>第三章 超细粉体分级技术</b> .....     | <b>150</b> |
| 第一节 分级的目的、意义、研究内容及分类 .....    | 150        |
| 第二节 超细粉体的主要分级原理 .....         | 151        |
| 一、重力场分级原理 .....               | 151        |
| 二、离心力场分级原理 .....              | 152        |
| 第三节 粉体分级的基本概念 .....           | 153        |
| 一、分级效率与分级精度 .....             | 153        |
| 二、各种分级效率与分级精度表达方法的评价与建议 ..... | 155        |
| 三、分级极限与分级粒径 .....             | 156        |
| 第四节 重力场分级方法及装置 .....          | 158        |
| 第五节 旋流式分级技术及设备 .....          | 160        |
| 第六节 干式机械分级 .....              | 166        |
| 一、圆盘式分级机 .....                | 167        |
| 二、带分级锥分级机 .....               | 169        |
| 三、MS叶轮式分级机 .....              | 169        |
| 四、MS-H型分级机 .....              | 171        |
| 五、MS-N型分级机 .....              | 172        |
| 六、MSS型超细分级机 .....             | 173        |
| 七、ATP型分级机 .....               | 174        |
| 八、MP系列涡流式分级机 .....            | 176        |
| 九、Turbo分级机 .....              | 177        |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 十、KSF 型新型超细分级机 .....              | 178 |
| 十一、Acu-cut 气力分级机 .....            | 179 |
| 十二、喷射式分级机 .....                   | 179 |
| 十三、射流分级机 .....                    | 180 |
| 十四、其它惯性力分级机 .....                 | 181 |
| 十五、MDS 型分散分级机 .....               | 183 |
| <b>第七节 改进型碟式分级机</b> .....         | 184 |
| 一、概述 .....                        | 184 |
| 二、碟片分级机的分级原理 .....                | 185 |
| 三、分级工艺流程 .....                    | 187 |
| 四、影响分级效果的因素 .....                 | 187 |
| <b>第八节 卧螺式分级机</b> .....           | 191 |
| 一、结构及原理 .....                     | 191 |
| 二、影响因素及应用范围与效果 .....              | 192 |
| 三、典型的卧螺式分级机的主要参数及改进型卧螺分级机 .....   | 192 |
| <b>第九节 静电场分级</b> .....            | 194 |
| 一、静电场干式分级 .....                   | 194 |
| 二、静电场湿式分级 .....                   | 194 |
| <b>第十节 超临界分级</b> .....            | 195 |
| <b>第十一节 正在研究中的其他分级原理及方法</b> ..... | 196 |
| <b>参考文献</b> .....                 | 197 |
| <b>第四章 超细粉体的分离与干燥技术</b> .....     | 200 |
| <b>第一节 超细粉体的气-固分离</b> .....       | 200 |
| 一、超细粉体的分离方法概述 .....               | 200 |
| 二、超细粉体的气-固分离方法及相关设备 .....         | 200 |
| <b>第二节 超细粉体的液-固分离及相关设备</b> .....  | 201 |
| 一、液固分离的基本概念及基本原理 .....            | 201 |
| 二、离心力场中的沉降分离过程及基本原理 .....         | 205 |
| 三、用于超细粉体液-固分离的沉降离心机的最新机型 .....    | 216 |
| 四、用于超细粉体液固分离的过滤分离 .....           | 217 |
| 五、超细粉体生产过程中常用的典型过滤分离装置 .....      | 228 |
| 六、超细粉体过滤技术新进展 .....               | 232 |
| <b>第三节 超细粉体的升温干燥方法及设备</b> .....   | 239 |
| 一、固体微粒中湿分的存在形式及干燥方式的确定 .....      | 239 |
| 二、气流干燥原理及典型设备 .....               | 243 |
| 三、WENZ 型液固分离干燥机 .....             | 250 |
| 四、间歇箱式升温干燥 .....                  | 252 |
| <b>第四节 超细粉体冷冻干燥方法及设备</b> .....    | 253 |
| 一、冷冻干燥机理及其特征 .....                | 254 |

|   |            |
|---|------------|
| 二、分类与特点 .....                           | 255        |
| 三、结构 .....                              | 255        |
| 四、干燥速度 .....                            | 256        |
| 五、应用范围 .....                            | 257        |
| 参考文献 .....                              | 257        |
| <b>第五章 超细粉体的输送、混合、均化、包装、贮存及运输</b> ..... | <b>259</b> |
| <b>第一节 超细粉体的输送</b> .....                | <b>259</b> |
| 一、超细粉体输送的特点和输送原理与基本方式 .....             | 259        |
| 二、柔性输送装置 .....                          | 259        |
| 三、NEMO 输送装置 .....                       | 260        |
| 四、真空式空气输送装置 .....                       | 263        |
| 五、简易式空气输送装置 .....                       | 264        |
| 六、链轮式连续输送装置 .....                       | 264        |
| <b>第二节 超细粉体的混合与均化</b> .....             | <b>265</b> |
| 一、NMG 高速搅拌混合造粒机 .....                   | 265        |
| 二、Polytron 篮式分散混合机 .....                | 266        |
| 三、Megatron 混合机 .....                    | 267        |
| 四、CMW 型混合机 .....                        | 268        |
| 五、气动混合方法 .....                          | 270        |
| 六、万能混合机械搅拌机 .....                       | 270        |
| <b>第三节 超细粉体的包装、贮存及运输</b> .....          | <b>272</b> |
| 一、超细粉体的包装 .....                         | 272        |
| 二、超细粉体的贮存 .....                         | 273        |
| 三、超细粉体的运输 .....                         | 273        |
| 参考文献 .....                              | 273        |
| <b>第六章 超细粉体的分散及粒子的表面改性及复合</b> .....     | <b>274</b> |
| <b>第一节 研究目的及意义</b> .....                | <b>274</b> |
| 一、超细粉体的分散 .....                         | 274        |
| 二、超细粉体的表面改性 .....                       | 274        |
| 三、超细粉体的粒子复合 .....                       | 274        |
| <b>第二节 超细粉体的分散性</b> .....               | <b>275</b> |
| 一、基本概念 .....                            | 275        |
| 二、分散稳定性表征方法及评价 .....                    | 276        |
| 三、超细粉体产生团聚的原因 .....                     | 277        |
| 四、超细粉体团聚与解聚的基本原理与途径 .....               | 277        |
| <b>第三节 超细粉体用表面改性剂</b> .....             | <b>288</b> |
| 一、表面改性剂的种类及主要性质 .....                   | 288        |
| 二、常见偶联剂的种类及性质 .....                     | 290        |
| 三、超分散剂 .....                            | 300        |



|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 四、表面活性剂的分类 .....                  | 301        |
| 五、常用的表面活性剂 .....                  | 304        |
| 第四节 微米及亚微米粉体表面改性方法 .....          | 305        |
| 一、包覆改性 .....                      | 305        |
| 二、沉积(淀)改性 .....                   | 305        |
| 三、微胶囊改性 .....                     | 305        |
| 四、表面化学改性 .....                    | 305        |
| 五、机械化学改性 .....                    | 307        |
| 第五节 机械化学改性实例 .....                | 307        |
| 一、采用干式冲击混合工艺制备单层粒子包覆的粉体 .....     | 308        |
| 二、干式双向搅拌研磨工艺制备复合粒子 .....          | 311        |
| 第六节 机械化学法制得的复合粒子间的结合能估算 .....     | 312        |
| 一、粒子间的作用力类型 .....                 | 312        |
| 二、粒子间的作用能估算 .....                 | 312        |
| 第七节 纳米材料的表面改性 .....               | 317        |
| 一、概述 .....                        | 317        |
| 二、纳米 TiO <sub>2</sub> 的表面改性 ..... | 317        |
| 第八节 易燃易爆超细粉体的表面改性处理 .....         | 322        |
| 一、概述 .....                        | 322        |
| 二、超细黑素今在水中的分散性 .....              | 322        |
| 第九节 超细粉体表面改性工艺及设备 .....           | 327        |
| 一、在超细粉碎过程中进行表面改性处理 .....          | 327        |
| 二、在超细粉碎后对超细产品进行表面改性处理 .....       | 328        |
| 三、机械化学改性处理 .....                  | 328        |
| 参考文献 .....                        | 329        |
| <b>第七章 超细粉体测量技术 .....</b>         | <b>332</b> |
| 第一节 粒子尺寸及表面形状测量技术 .....           | 332        |
| 一、粒度的表征 .....                     | 332        |
| 二、粒度及表面形状测量技术 .....               | 335        |
| 第二节 粒子比表面积测量技术 .....              | 339        |
| 一、BET 法 .....                     | 340        |
| 二、浸润热法 .....                      | 341        |
| 三、透过法 .....                       | 341        |
| 第三节 粒子表面电性测量技术 .....              | 341        |
| 第四节 粒子表面成分测量技术 .....              | 342        |
| 一、光电子能谱 .....                     | 343        |
| 二、俄歇电子谱 .....                     | 344        |
| 三、红外光谱 .....                      | 346        |
| 第五节 粒子表面能测量技术 .....               | 346        |

|  |            |
|--|------------|
| 一、接触角法测固体表面能 .....                     | 347        |
| 二、浸润热法测固体表面能 .....                     | 349        |
| 第六节 粉体及胶体的分散性测量技术 .....                | 350        |
| 一、显微镜法 .....                           | 350        |
| 二、粘度测量法 .....                          | 350        |
| 三、粒度分布测量法 .....                        | 350        |
| 四、浊度法 .....                            | 350        |
| 参考文献 .....                             | 351        |
| <b>第八章 超细粉体制备过程中的安全问题</b> .....        | <b>352</b> |
| 第一节 重视安全问题的必要性 .....                   | 352        |
| 一、安全问题的内容 .....                        | 352        |
| 二、注重安全问题的必要性与意义 .....                  | 352        |
| 三、引起安全问题的主要因素 .....                    | 352        |
| 第二节 超细粉碎过程中静电的产生与消除 .....              | 353        |
| 一、静电的产生 .....                          | 353        |
| 二、静电的测量 .....                          | 354        |
| 三、静电感度的测定 .....                        | 354        |
| 四、超细粉碎过程中静电安全性预估 .....                 | 355        |
| 五、超细粉碎过程中影响静电大小的因素 .....               | 356        |
| 六、超细粉碎过程中抑制、减少和消除静电的方法与措施 .....        | 356        |
| 第三节 超细粉体制备过程中热量及火花的产生和消除 .....         | 357        |
| 一、热量的产生 .....                          | 357        |
| 二、热量(温度)的测量及消除措施 .....                 | 358        |
| 三、粉体机械感度的测定 .....                      | 358        |
| 四、超细粉碎过程中积热、火花的抑制、防止及消除 .....          | 360        |
| 第四节 粉尘爆炸及其预防 .....                     | 361        |
| 一、粉尘爆炸的特点 .....                        | 361        |
| 二、粉尘爆炸的机理 .....                        | 362        |
| 三、粉尘爆炸与燃烧的区别及联系 .....                  | 362        |
| 四、可燃粉尘的分类 .....                        | 363        |
| 五、粉尘爆炸时粉尘浓度的上下限 .....                  | 363        |
| 六、粉体粒度对粉尘爆炸的影响 .....                   | 364        |
| 七、粉尘爆炸的预防 .....                        | 364        |
| 参考文献 .....                             | 365        |
| <b>第九章 超细粉体及超细粉体技术的应用</b> .....        | <b>366</b> |
| 第一节 超细粉体在材料领域的应用 .....                 | 366        |
| 第二节 超细粉体及超细技术在化工领域的应用 .....            | 369        |
| 第三节 超细粉体技术及超细粉体在医药、生物及基因工程等领域的应用 ..... | 370        |
| 第四节 超细粒子在新型高灵敏度传感器制造方面的应用 .....        | 373        |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| 第五节 超细粉体技术在保健食品领域的应用·····        | 375        |
| 第六节 超细粉体技术及产品在日用化工领域的应用·····     | 377        |
| 一、在美容护肤化妆品方面的应用·····             | 377        |
| 二、在洗洁膏(剂、粉)中的应用·····             | 378        |
| 三、在轻化工方面的应用·····                 | 378        |
| 第七节 超细粉体技术及产品在军事、航空、航天领域的应用····· | 379        |
| 一、在固体火箭推进剂及火炸药方面的应用·····         | 379        |
| 二、在隐身、隐形系统中的应用·····              | 379        |
| 三、军用轻质、高强度超硬材料的应用·····           | 380        |
| 四、耐高温、散热、导电涂层·····               | 380        |
| 参考文献·····                        | 380        |
| <b>第十章 特种超细粉体制备技术·····</b>       | <b>382</b> |
| 第一节 易燃易爆超细粉体制备技术·····            | 382        |
| 一、易燃易爆超细粉体的特性·····               | 382        |
| 二、易燃易爆超细粉体制备工艺及设备设计·····         | 383        |
| 第二节 韧、粘、塑性及纤维材料的超细化·····         | 386        |
| 第三节 刚柔混合材料的超细粉碎·····             | 387        |
| 第四节 超硬高纯材料的超细化·····              | 389        |
| 一、超细高纯石英粉及锆英砂粉的制备·····           | 389        |
| 二、超细高纯碳化硅粉的制备·····               | 389        |
| 三、金刚石超细粉的制备与分级·····              | 390        |
| 参考文献·····                        | 391        |

# 第一章 绪 论

## 第一节 超细粉体技术的研究内容及范畴

超细粉体技术是近几十年发展起来的一门新技术,对它的一些基本概念及名词解释至今尚无严格的统一定义。国外对“超细”使用的词也不一致,有人用“ultra fine”,有人用“superfine”,也有人用“very fine”等。有人定义粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的粉体为超细粉体,有人定义粒径小于 $30\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 的粉体为超细粉体,也有人定义粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的粉体为超细粉体。目前国外定义较严格并被较多采用的是粒径小于 $3\mu\text{m}$ 的粉体被称之为超细粉体。

我国超细粉体的概念也很混乱,名词使用也不一,有人用“超细”,有人用“超微”,也有人用“超细微”。这些名词的来历都是从英文词句翻译而来的,在汉语中很难对其词意进行严格区别。为了避免给读者带来混乱,本书统一使用“超细”名词。关于“超细粉”尺寸大小的定义我国也很混乱,无严格定义。有人将粒径小于 $3\mu\text{m}$ 的粉体称之为超细粉体,有人将粒径小于 $30\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 的粉体称为超细粉体,也有人将粒径小于 $100\mu\text{m}$ 或 $300\mu\text{m}$ 的粉体称为超细粉体。由于粉体粒径分布范围很宽,粒径的表示方法也各不相同,根据目前我国超细粉体技术领域的现状及国情,本书定义粒径100%小于 $30\mu\text{m}$ 的粉体为超细粉体。有关超细粉体粒径大小的不同表示方法将在第七章中介绍。

超细粉体通常又分为微米级、亚微米级及纳米级粉体。粒径大于 $1\mu\text{m}$ 的粉体称为微米材料,粒径小于 $1\mu\text{m}$ 大于 $0.1\mu\text{m}$ 的粉体称为亚微米材料,粒径处于 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ (即 $1\sim 100\text{nm}$ )的粉体称为纳米材料, $1\text{nm}$ 相当于百万分之一毫米。广义的纳米材料是指三维尺寸中至少有一维处于纳米尺寸,例如,薄膜、纤维、微粒、多层膜、颗粒膜等,亦包括纳米微晶材料。

超细粉体技术是指制备与使用超细粉体及其相关的技术。其研究内容包括超细粉体的制备技术、分级技术、分离技术、干燥技术、输送、混合与均化技术、表面改性技术、粒子复合技术、检测技术、制造及储运过程中的安全技术、包装、运输及应用技术等等。

由于微米、亚微米及纳米材料的性质及其相关技术差异很大,因此,超细粉体技术又分为微米技术、亚微米技术及纳米技术。由于纳米材料与微米材料在性质上差异很大,研究纳米材料与微米材料的手段及着重点也不相同。这些内容将在后续章节中分别进行论述。

超细粉体技术涉及到化工、材料、医药、生物工程、食品、军工、航天、电子、机械、控制、力学、物理、化学、光学、电磁学、机械力化学、理论力学、流体力学、空气动力学等多种学科和多领域,其综合性高,涉及面宽,是典型的多学科交叉新领域,因此研究难度大,许多现象尚无完整成熟的理论解释,许多技术问题仍有待进一步深入研究探索。

## 第二节 超细粉体的特性

材料经超细化后尤其是处于亚微米及纳米状态时,其尺度介于原子、分子与块(粒)状材料之间,故有人称之为物质的第四状态。随着物质的超细化,其表面分子排列及电子分布结构和晶体结构均发生变化,产生了块(粒)状材料所不具有的奇特的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应,从而使得超细粉体与常规块状材料相比具有一系列优异的物理、化学及表面与界面性质,在使用时可取得超常的效果。

### 一、微米及亚微米材料的特性

对于粒径为微米或亚微米的超细粉体,虽然其物理化学性质与大块材料的物理化学性质相差不太大,但其比表面积增大,表面能大,表面活性高,表面与界面性质发生了很大变化。因此,当药品、食品、营养品及化妆品经超细化到微米与亚微米级后,极易被人体或皮肤直接吸收,大大增加了其功效。涂料、油漆中的固体成分以及染料经超细化后,由于其表面活性提高,界面特性改善,因此,使得它们的粘附力、均匀性及表面光泽性都大大提高。水泥经超细化后,由于固体粉粒的表面特性及活性提高,因此水泥强度提高。对于火炸药及其中固体成分,经超细化后,由于表面能提高,表面活性增大,因此,它们的燃烧和爆炸性能提高。

然而,超细粉体表面能大,表面活性高,单个超细颗粒往往处于不稳定状态。它们之间往往产生相互吸引以使自身转变成稳定状态。因此,导致了颗粒之间的团聚。这一现象的产生又使得其比表面减少,表面活性降低,其表面与界面特性又趋于大块材料,因而使用效果差。为了充分利用超细粉体的表面与界面特性,必须采取一系列措施,使其处于良好、充分的分散状态。只有这样才能获得良好的使用效果。

对于单一的微米或亚微米材料,虽然其物理化学特性与大块时相差不大,但当将两种性质不同的微米或亚微米材料进行复合,制成复合微米或亚微米材料时,其性质将会发生巨大变化,在使用时往往会表现出与原材料完全不同的特性,如熔点下降,化学活性提高,催化效果增强等,并可由此制备出性能奇特的新型功能材料。

### 二、纳米材料的特性

对于纳米材料,其特性既不同于原子,又不同于结晶体,可以说它是一种不同于本体材料的新材料,其物理化学性质与块状材料有明显差异。在结构上,大多数纳米粒子呈现为理想单晶,如在纳米 Ni-Cu 粒子中观察到孪晶界、层错、位错及亚稳相存在。也有成非晶态或亚稳态的纳米粒子。纳米粒子的表面层结构不同于内部完整的结构,粒子内部原子间距一般比块材小,但也有增大的情况。纳米粒子只包含有限数目的晶胞,不再具有周期性的条件,其表面振动模式占有较大比重,表面原子的热运动比内部原子激烈。表面原子能量一般为内部原子能量值的 1.5~2 倍。德拜温度随粒子半径减小而下降。导致纳米微粒的电子能级结构与大块固体不同是由于电中性和电子运动受束缚等原因所致。当小颗粒尺寸进入纳米级时,其本身和由它构成的纳米固体主要有如下三个方面的效应,并由此派生出大块固体不具备的许多特殊性质。

### (一)小尺寸效应

当超细粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电磁、热力学等特性均会呈现新的尺寸效应。例如,光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移;磁有序态向磁无序态,超导相向正常相的转变。人们曾用装配有电视录像的高速电子显微镜对超细金颗粒( $d = 2\text{nm}$ )结构的非稳定性进行观察,实时地记录颗粒形态在观察中的变化,发现颗粒形态可以在单晶与多晶、孪晶之间进行连续地转变,这与通常的熔化相变不同,并提出了准熔化相的概念。纳米微粒的这些尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如,纳米尺度的强磁性颗粒(Fe-Co合金、氧化铁等),当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时,具有甚高的矫顽力,可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等。超顺磁性的纳米微粒还可以制成磁性液体,广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米微粒的熔点可以远低于块状金属,例如2nm的金颗粒熔点为600K,而块状金为1337K,此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质,可以通过改变颗粒尺寸来控制吸收边的位移,制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料,用于电磁波屏蔽、隐身飞机等。

### (二)表面与界面效应

超细粉体颗粒尺寸小,表面积大,位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径减小,表面积急剧变大,引起表面原子数迅速增加。例如,粒径为10nm时,比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ ;粒径为5nm时,比表面积为 $180\text{m}^2/\text{g}$ ;粒径小到2nm时,比表面积猛增到 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。这样高的比表面,使处于表面的原子数越来越多,大大增强了粒子的活性。例如,粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的赤磷在空气中会自燃,纳米级某些金属在空气中也会燃烧,而且颜色发生明显变化。无机材料的纳米粒子暴露在大气中会吸附气体,并与气体进行反应。粒子表面活性高的原因在于它缺少近邻配位的表面原子,极不稳定,很容易与其它原子结合。这种表面原子的活性不但引起纳米粒子表面原子结构的变化,同时也引起表面电子自旋构像和电子能谱的变化。图1-1给出了一个简单的示意图,说明了处于表面的原子(A、B、C、D

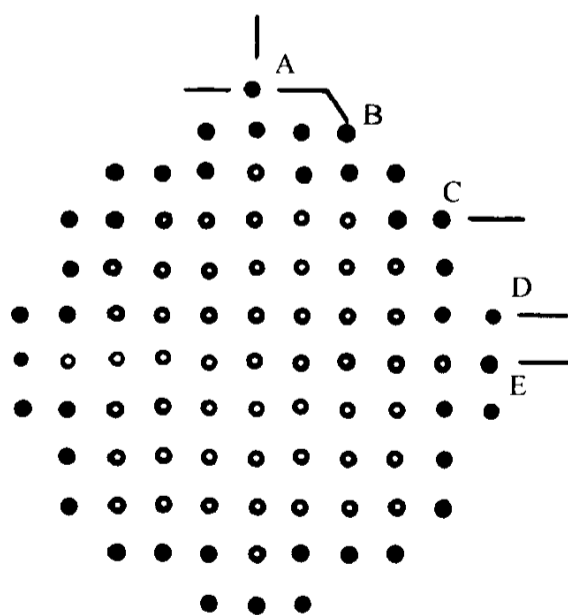


图1-1 将采取单一立方晶格结构的原子尽量以接近圆(或球)形进行配置的超细粒子的模式图

和 E)比处于内部的原子的配位有较明显地减少,如 A 原子缺少三个近邻,B、C、D 原子各缺少两个近邻,E 原子缺少一个近邻,它们均处于不稳定状态,近邻缺位越多越容易与其它原子结合。

### (三)量子尺寸效应

量子尺寸效应在微电子学和光电子学中一直占有显赫的地位,根据这一效应已经设计出了许多具有优越特性的器件。这一效应最核心的问题是,材料中电子的能级或能带与组成材料的颗粒尺寸有密切的关系。对一个宏观大块金属通常用准连续的能级描述金属的电子态。半导体的能带结构在半导体器件设计中十分重要。最近研究表明,随着半导体颗粒尺寸的减小,价导和导带之间的能隙有增大的趋势,这就使即使是同一种材料它的光吸收或者发光带的特征波长也不同。1993 年,美国贝尔实验室在硒化镉中发现,随着颗粒尺寸的减小,发光的颜色从红色变成绿色进而变成蓝色,这就是说,发光带的波长由 690nm 移向了 480nm。文献上把这种发光带或者吸收带由长波长移向短波长的现象称为“蓝移”(blue shift),把随着颗粒尺寸减小,能隙加宽发生“蓝移”的现象称为量子尺寸效应。1994 年,美国加利福尼亚伯克利实验室利用量子尺寸效应制备出了硒化镉可调谐的发光管。这种发光二极管就是通过控制纳米硒化镉的颗粒尺寸达到在红、绿、蓝光之间的变化,这一成就使纳米颗粒在微电子学和光电子学中的地位变得十分显赫。对超细粒子的量子尺寸效应早在 1963 年就从理论上进行了研究,日本科学家久保给量子尺寸效应下了如下定义:当粒子尺寸下降到最低值时,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级现象。久保早就提出过能级间距和金属颗粒直径的关系,并给出了著名公式:

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

式中  $\delta$ ——能级间距;  
 $E_F$ ——费米能级;  
 $N$ ——总电子数。

图 1-2 给出了金属粒子能级间距随粒径减小而增大的关系图。

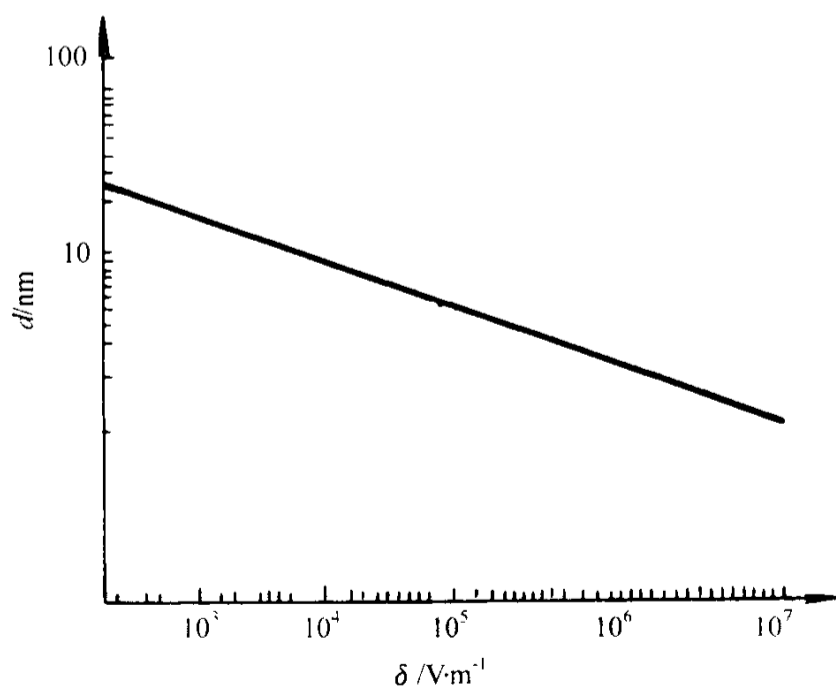


图 1-2 粒径与能级间距的关系

宏观物体包含无限个原子,即大粒子或宏观物体的能级间距几乎为零;而纳米微粒包含的原子数有限, $N$ 值很小,导致能级间距发生分裂。块状金属的电子内能谱为准连续能带,而当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导的凝聚态能时,必须考虑量子效应,这就导致纳米微粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性的显著不同,称为量子尺寸效应。例如,颗粒的磁化率、比热容与所含电子的奇偶性有关,会产生光谱线的频移、介电常数的变化等。近年来人们还发现纳米微粒在含有奇数或偶数电子时,显示出不同的催化性质。

上述三个效应是纳米微粒与纳米固体的基本特性。它使纳米微粒和纳米固体呈现出许多奇异的物理、化学性质,出现一些“反常现象”。例如,金属为导体,但纳米金金属微粒在低温下由于量子尺寸效应会出现绝缘性;一般钛酸铅、铅酸钡和钛酸锶等是典型铁电体,但当尺寸进入纳米数量级就会变成顺电体;铁磁性物质进入纳米尺寸(约5nm),由于多畴变成单畴显示出极高的矫顽力;当粒径为十几纳米的氮化硅微粒组成纳米陶瓷时,已不具有典型共价键特征,界面键结构出现部分极性,在交流电下电阻变小;化学惰性的金属铂制成纳米微粒(铂黑)后却成为活性极好的催化剂。金属的纳米微粒光反射能力显著下降,通常可低于1%;由于小尺寸和表面效应使纳米微粒表现出极强的光吸收能力。颗粒为6nm的铁晶体,其断裂强度较之多晶铁提高12倍;纳米铜晶体自扩散是传统晶体的 $10^{16} \sim 10^{19}$ 倍,是晶界扩散的 $10^3$ 倍;纳米金属铜比热容是传统铜的2倍;纳米固体铅热膨胀系数提高1倍;纳米银晶体作为稀释致冷剂的热交换器效率较传统材料高30%。

### 第三节 超细粉体及超细技术在国民经济各领域中的作用及地位

超细粉体不仅本身是一种功能材料,而且为新的功能材料的复合与开发展现了广阔的应用前景,在国民经济各领域有着广泛的应用,起着极其重要的作用。

在军事、航空、航天及电子领域,利用超细粉体可制造隐身材料用于隐身飞机、隐身舰船和坦克。利用超细陶瓷粉可制成超硬塑性抗冲击材料,可用其制造坦克和装甲车复合板,这种复合板较普通坦克钢板重量轻30%~50%,而抗冲强度可较之提高1~3倍,是一种极好的新型复合材料。再如,将固体氧化剂、炸药及催化剂超细化后,制成的推进剂的燃烧速度较普通推进剂的燃烧速度可提高1~10倍,这对制造高性能火箭及导弹十分有利。在电子领域,超细氧化铁粉可制造高性能磁性材料,超细高纯氧化硅可制造高性能电阻材料。用高质量超细石墨可制造出高性能的显像管及电子对抗材料。

在化工领域,催化剂超细化后可使石油的裂解速度提高1~5倍;赤磷超细化后不仅可制成高性能燃烧剂,而且与其它有机物反应可合成新的阻燃材料。油漆、涂料、染料中固体成分超细化后可制成高性能、高附着力的新型产品。在造纸,塑料及橡胶产品中,其固体填料如重质碳酸钙、氧化钛、氧化硅等超细化后可生产出高性能的铜板纸、塑料及橡胶产品。在化纤、纺织行业,超细氧化钛、氧化硅的加入可以提高产品的质量及光滑度。



在生物医药领域超细技术的使用就更广泛,研究表明,医药超细化后,外用或内服时可提高吸收率、疗效及利用率,适当条件下还可改变剂型,如微米、亚微米及纳米药粉可制成针剂使用。在医疗诊断方面,可将超细粉经适当处理后注入或服入人体内进行各种病理诊断。

在中药方面,超细技术的使用显得更加重要,中药材超细化后不仅可提高吸收率、疗效及利用率,而且还可使服用方便,避免了传统繁杂的饮片煎煮服用。

在保健食品行业超细粉体技术的使用就更广泛,如茶叶、灵芝、孢子、花粉、螺旋藻、蔬菜、水果、珍珠、蚕丝、人参、贝壳、蛇、蚂蚁、甲鱼、动物和鱼类的鲜骨及脏器的超细化等都为人类提供了大量新型纯天然高吸收率的保健食品。

(日化行业是超细粉体使用最早的行业之一。如,化妆品,护肤品中的口红、粉饼、护肤膏、面膜、肥皂、牙膏、洗发液与洗澡液等产品中都含有大量的固体粉末。如钛白粉、碳酸钙、蚕丝、色素、颜料等,都希望越细越好。以口红为例,其中固体填料越细粘附力越强,涂于嘴唇上越不易掉色。在皮革纺织中,超细蚕丝粉的加入可制出高性能、高光滑度皮革。碳黑超细化后可制得高质量复印墨粉。)

纳米材料可用作结构材料与功能材料。直接用纳米粉体制成纳米固体工艺上十分困难,价格上过于昂贵,当前结构材料发展的方向是复合,如微米-纳米复合化。例如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是应用广泛且廉价的一类陶瓷材料。为了改善其性能可采用微米的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与纳米的SiC进行复合,如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与SiC于 $180^\circ\text{C}$ 热压后在 $1300^\circ\text{C}$  Ar气氛中退火2h,其断裂强度为 $1540\text{MPa}$ ,而 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 仅为 $560\text{MPa}$ ,且可改善其脆性,甚至可制成陶瓷弹簧、刀具等。又如纳米/非晶复合,轻质而高强度的铝基是非晶态材料基础上发展起来的;如 $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_3$ ,采用熔融旋淬工艺制备成非晶合金带,再经退火获得纳米微晶 $\alpha\text{-Al}$ 脱溶析出,弥散于非晶态的基底中,从而具有十分优异的力学性能,在室温条件下其张力强度可高达 $1.6\text{GPa}$ ,约为非晶材料的1.5倍,为通常脱溶硬化合金的3倍,即使在 $300^\circ\text{C}$ 高温下,抗张强度依旧保持在 $1\text{GPa}$ ,高于通常最好的合金20倍。纳米陶瓷粉与高分子材料复合,可以显著地增进工程塑料的力学性能。纳米功能材料更是丰富多彩,利用纳米材料特殊的磁、光、电等性质,可以开发出难以计数的新的元器件,将在信息、能源、医学、轻工、农业、航天、航空、交通等众多领域发挥重要作用,涉及到国民经济、国防的方方面面,从而衍生出新兴的高科技产业群。例如利用纳米 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等粉体对紫外光的吸收性质,可以制成防晒的高级化妆品、功能纤维等;利用纳米材料的巨磁电阻效应,可以制成高密度读出磁头、磁随机存储器以及各种磁传感器,其市场潜力超过1亿美元;纳米催化剂被誉为第四代催化剂。德国科学技术部对纳米材料和未来市场的潜力分析后,预测到2000年以后,纳米材料结构器件市场容量为6375亿美元;纳米材料薄膜器件市场容量为340亿美元;纳米粉体、纳米复合陶瓷以及其它复合材料市场容量为5457亿美元;纳米材料检测手段市场容量为27.2亿美元,市场的突破口很可能在信息、通信、微电子、环境、医药等领域。

综上所述,超细粉体技术在国民经济各领域都有着广泛的用途,对提高产品质量起着十分重要的作用。超细粉体技术及应用方面的研究开发在我国起步较晚,我国应加强这方面的研究开发和利用,使其更好地为我国国民经济建设服务。