

 “十二五”国家重点图书出版规划项目
化学化工精品系列图书

新型功能材料 制备原理与工艺

XINXING GONGNENG CAILIAO ZHIBEI YUANLI YU GONGYI

李 焱 赵九蓬 编 著
强亮生 主 审



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十二五”国家重点图书出版规划项目
化学化工精品系列图书

新型功能材料制备原理与工艺

李 焱 赵九蓬 编著
强亮生 主审

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了纳米粉体、功能陶瓷、功能薄膜、新型碳材料、功能微球、多孔材料及光子晶体等新型功能材料的制备原理和工艺方法。本书还融入了作者多年从事功能材料科研的成果,能反映当代功能材料的制备工艺水平和发展现状。

本书可作为化学、化工、材料等相关学科的研究生教材,也可作为从事功能材料领域的科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新型功能材料制备原理与工艺/李焱,赵九蓬编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2017.8
ISBN 978-7-5603-6499-5

I. ①新… II. ①李… ②赵… III. ①功能材料-制备
IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 039935 号

策划编辑 黄菊英 王桂芝
责任编辑 何波玲
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 26.25 字数 600 千字
版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-6499-5
定 价 49.80 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

功能材料种类繁多,用途广泛,正在形成一个规模宏大的高技术产业群,有着十分广阔的市场前景和极为重要的战略意义,世界各国均十分重视功能材料的研发与应用。毫不夸张地说,新型功能材料既是世界范围内研究、开发的热点,也是世界各国高技术发展中战略竞争的重点。功能材料不仅对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用,还对我国相关传统产业的改造和升级,实现跨越式发展起着重要的促进作用。可以说,研究开发新型功能材料,并实现产业化,是“中国梦”中的“材料梦”。新型功能材料的制备工艺是新型功能材料研究的重要方面,亦是新型功能材料规模化生产必不可少的基础。

本书针对目前发展最快、应用最广的新型功能材料,包括纳米粉体、功能陶瓷、功能薄膜、新型碳材料、功能微球、多孔材料及光子晶体等热点新型功能材料的制备原理和工艺方法进行了较为全面系统的阐述,还融入了作者多年从事功能材料科研的成果,能反映当代功能材料的制备工艺水平和发展现状。本书内容全面,系统性强,融合新型功能材料制备工艺发展方向,并反映本领域的最新成果,具有交叉性、前沿性和科学性。本书可为从事功能材料领域的科研人员、生产和管理的科技人员提供最全面、最直接的第一手资料。

全书共包括9章,其中第1、2、3、4章由李垚、赵九蓬编写,第5章由李垚、李娜编写,第6章由马丽华、丁艳波、张鑫编写,第7章由刘旭松、赵九蓬编写,第8章由徐洪波、李垚编写,第9章由赵九蓬编写。参加编写的还有哈尔滨工业大学马晓轩、郝健、杨宇、王艺、侯雪梅、张翔、曲慧颖、迟彩霞、苏大鹏、杨昊崴和华春霞等。本书还承蒙哈尔滨工业大学强亮生教授审稿,并提出多条宝贵意见。全书最后由李垚、赵九蓬统编定稿。

本书介绍给读者的是目前功能材料领域比较成熟的内容,由于所涉及的范围广,而且材料科学的进展日新月异,难免忽略或遗漏了某些新生长点和新方向。由于水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,恳请读者批评指正。

作 者

2017年1月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 新型功能材料概述	1
1.2 新型功能材料的应用	2
1.3 新型功能材料的发展前景	3
第2章 超细粉体制备原理与工艺	5
2.1 机械粉磨法	5
2.1.1 普通机械粉磨法及其原理	5
2.1.2 其他机械粉磨法	5
2.2 固相法	8
2.2.1 固相反应法	8
2.2.2 固相热分解法	10
2.2.3 固态置换法	10
2.2.4 自蔓延高温合成法	11
2.2.5 机械合金化法	13
2.3 气相法	14
2.3.1 气相化学反应法	14
2.3.2 激光诱导化学气相沉积法	17
2.3.3 等离子体法	19
2.3.4 化学蒸发凝聚法	21
2.3.5 物理气相沉积法	22
2.4 液相法	24
2.4.1 沉淀法	24
2.4.2 溶胶-凝胶法	29
2.4.3 微乳液法	37
2.4.4 水热法	40
2.4.5 低温燃烧合成法	45
2.5 溶剂蒸发法	47
2.5.1 酒精干燥法	48
2.5.2 冷冻干燥法	49
2.5.3 热煤油干燥法	50
2.5.4 喷雾干燥法	50
2.5.5 喷雾热分解法	51

2.5.6 喷雾反应法	52
2.6 凝胶固相反应法	55
第3章 功能陶瓷制备原理与工艺	56
3.1 功能陶瓷设计的基本框架	56
3.2 原料粉体的处理	57
3.2.1 粉体颗粒尺寸和比表面测定	57
3.2.2 粉体混磨	58
3.3 成形	58
3.3.1 粉体成形的添加剂	58
3.3.2 模压成形	60
3.3.3 等静压成形	62
3.3.4 可塑成形	68
3.3.5 胶态成形	71
3.3.6 原位凝固胶态成形	81
3.4 坯体的干燥	91
3.4.1 干燥目的	92
3.4.2 干燥机理	92
3.4.3 干燥法	95
3.4.4 干燥参数的确定	97
3.4.5 坯体干燥与烧结的收缩率	98
3.5 烧结	99
3.5.1 烧结法	99
3.5.2 烧结的影响因素	105
3.6 陶瓷显微结构的变化	106
3.7 烧结后材料的加工处理及几何检测	109
3.7.1 加工处理	109
3.7.2 几何检测	109
第4章 功能薄膜制备原理与工艺	111
4.1 功能薄膜所用基片及其处理方法	111
4.1.1 基片的类型	111
4.1.2 基片的清洗	117
4.1.3 基片的表面处理	118
4.2 真空蒸镀法成膜	122
4.2.1 蒸发过程	123
4.2.2 蒸发源	124
4.2.3 化合物的蒸镀法	127
4.3 溅射法成膜	128
4.3.1 溅射法的基本原理	129

4.3.2	二极辉光放电型溅射成膜	131
4.3.3	二极磁控溅射成膜	133
4.3.4	三极或四极等离子体溅射成膜	135
4.3.5	离子束溅射成膜	135
4.4	分子束外延生长法成膜	136
4.4.1	分子束外延生长法的特点	137
4.4.2	分子束外延法的装置	137
4.4.3	分子束外延生长法制备Ⅲ-V A族半导体薄膜	138
4.4.4	分子束外延生长法制备Ⅲ-V A族以外元素半导体薄膜	139
4.5	薄膜的生长过程及分类	141
4.5.1	核生长型	142
4.5.2	层生长型	143
4.5.3	层核生长型	143
4.6	液相外延法成膜	145
4.6.1	倾浸法	145
4.6.2	滑浸法	145
4.6.3	顶浸法	146
4.7	影响薄膜结构的因素	147
4.7.1	蒸发速率的影响	147
4.7.2	衬底温度的影响	147
4.7.3	蒸发原子入射方向的影响	148
4.7.4	真空度的影响	149
4.8	化学气相沉积法成膜	149
4.8.1	CVD 反应原理	150
4.8.2	影响 CVD 薄膜的主要参数	152
4.8.3	CVD 设备	154
4.8.4	等离子体强化 CVD 法	156
4.8.5	有机金属化学气相沉积法成膜	158
4.9	溶胶-凝胶法成膜	162
4.9.1	制膜工艺	162
4.9.2	溶胶-凝胶法成膜的应用前景	165
4.10	脉冲激光沉积法成膜	166
4.10.1	基本原理及相关物理过程	166
4.10.2	特点与优势	167
4.10.3	影响膜质量的主要因素及其分析	168
4.11	离化团簇束法成膜	170
4.11.1	基本原理	170
4.11.2	薄膜生长机理	171

4.11.3	ICB 法的应用	173
4.12	朗格缪尔-布洛吉特法成膜	174
4.13	薄膜材料的设计	179
第5章 新型碳材料制备原理与工艺		181
5.1	碳纳米管的制备工艺	181
5.1.1	石墨电弧法	182
5.1.2	激光蒸发法	183
5.1.3	化学气相沉积法	184
5.1.4	其他方法	186
5.1.5	碳纳米管阵列的制备工艺	187
5.1.6	碳纳米管宏观体的制备工艺	190
5.1.7	特殊形状螺旋碳纳米管的制备工艺	193
5.1.8	掺杂碳纳米管的制备工艺	195
5.2	石墨烯的制备工艺	196
5.2.1	石墨烯制备工艺概述	196
5.2.2	微机械剥离工艺	197
5.2.3	超声剥离工艺	198
5.2.4	静电沉积剥离工艺	201
5.2.5	超临界二氧化碳剥离工艺	202
5.2.6	热淬火剥离工艺	202
5.2.7	切割碳纳米管工艺	202
5.2.8	外延法制备石墨烯	203
5.2.9	化学气相沉积法	204
5.2.10	氧化石墨烯制备工艺	205
5.2.11	石墨烯转移工艺	206
5.2.12	氟化石墨烯制备工艺	208
5.2.13	三维结构石墨烯制备工艺	213
5.2.14	石墨烯-碳纳米管复合材料制备工艺	219
5.2.15	石墨烯纤维制备工艺	220
5.3	碳纳米球的制备工艺	222
5.3.1	溶剂(水)热法	223
5.3.2	气相沉积法	224
5.3.3	聚合物热解法	231
5.3.4	电弧放电法	233
5.3.5	激光烧蚀法与等离子体法	235
5.3.6	冲击压缩法	237
5.3.7	超临界流体法	237
5.3.8	介孔微球法制备工艺	238

5.3.9 碳化过程	238
第6章 单分散功能微球制备原理与工艺	241
6.1 单分散 SiO_2 微球的制备工艺	241
6.1.1 Stöber 法	242
6.1.2 播种法	245
6.1.3 SiO_2 微球的表面修饰	246
6.2 单分散聚苯乙烯微球的制备工艺	247
6.2.1 无皂乳液聚合	248
6.2.2 分散聚合	249
6.3 单分散 PMMA 微球的制备工艺	250
6.3.1 无皂乳液聚合	251
6.3.2 悬浮聚合	252
6.3.3 分散聚合	252
6.3.4 沉淀聚合	253
6.4 核壳结构微球的制备工艺	253
6.4.1 SiO_2 /有机物核壳结构微球的制备工艺	254
6.4.2 SiO_2 /无机物核壳结构微球的制备工艺	256
6.4.3 SiO_2 /金属微粒核壳结构微球的制备工艺	257
6.5 椭球的制备工艺	259
6.5.1 直接合成法	259
6.5.2 机械拉伸法	260
6.5.3 Stöber 法	261
6.5.4 微流体法	265
6.6 空心微球的制备工艺	265
6.6.1 硬模板法	266
6.6.2 软模板法	266
6.6.3 牺牲模板法	267
第7章 一维功能材料制备原理与工艺	268
7.1 纳米管的制备工艺	268
7.1.1 化学气相沉积法	268
7.1.2 水热法	271
7.1.3 溶剂热法	273
7.1.4 阳极氧化法	276
7.1.5 溶胶-凝胶法	278
7.1.6 模板法	281
7.1.7 其他方法简介	284
7.2 纳米线的制备工艺	286
7.2.1 化学气相沉积法	286

7.2.2	溶剂热法和水热法	287
7.2.3	模板法	289
7.2.4	溶胶-凝胶法	291
7.2.5	激光烧蚀法	293
7.2.6	静电纺丝法	295
7.3	纳米棒和纳米带的制备工艺	296
7.3.1	化学气相沉积法	296
7.3.2	溶剂热法和水热法	298
7.3.3	溶胶-凝胶法	300
7.3.4	热蒸发法	303
第8章	多孔材料制备原理与工艺	307
8.1	多孔材料概述	307
8.2	有序介孔材料概述	307
8.2.1	介孔材料的形成机理	308
8.2.2	介孔材料的分类	311
8.2.3	介孔材料的应用	315
8.3	金属有机骨架	319
8.3.1	MOFs 材料概述	319
8.3.2	MOFs 材料的分类	319
8.3.3	MOFs 的合成法	322
8.4	三维有序大孔材料及半导体三维有序大孔材料的制备工艺	331
8.4.1	三维有序大孔材料制备工艺	331
8.4.2	半导体 3DOM 的制备工艺	334
第9章	光子晶体的制备原理与工艺	340
9.1	物理法	341
9.1.1	光刻技术	341
9.1.2	全息光刻法(激光全息干涉法)	342
9.1.3	电子束扫描法	346
9.1.4	飞秒激光双光子聚合	347
9.1.5	纳米压印技术	348
9.2	自组装法	348
9.2.1	重力沉降自组装法	349
9.2.2	离心和过滤沉降自组装法	350
9.2.3	电泳沉积自组装法	350
9.2.4	静电力自组装法	351
9.2.5	模板定向自组装法	351
9.2.6	垂直沉积自组装法	353
9.2.7	恒温减压垂直沉积自组装法	356

9.2.8 环形垂直沉积自组装法	358
9.2.9 提拉自组装法	358
9.2.10 旋涂和喷涂自组装法	362
9.2.11 水平自组装法	364
参考文献	366
名词索引	404

第1章 绪论

材料、能源、信息是当今社会的三大支柱,对社会的发展起着无可替代的作用,其中材料是这一切的基础。功能材料是材料的重点,而新型功能材料是功能材料的先导;其研究和制备直接影响和决定着国防、航天乃至信息技术、生物工程技术、能源技术、纳米技术、环保技术、空间技术、计算机技术、海洋工程技术等现代高新技术及其产业的发展 and 进步。近年来新型功能材料层出不穷,并取得了突破性进展,已成为材料科学和工程领域中最为活跃的部分,其发展每年以 5% 以上的速度增长,相当于每年有 1.25 万种新材料问世。未来世界还将需要更多的性能优异的功能材料,功能材料正在渗透到现代生活的各个领域。

1.1 新型功能材料概述

功能材料是指具有特殊物理性能、化学性能、生物性能的一类材料,能将光、声、磁、热、压力、位移、角度、质量、速度、加速度、化学能、生物能等转换为电信号,从而实现对能量和信号的转换、吸收、存储、发射、传送、传感、控制和处理等功能。有些功能材料还可以有选择地吸附某种物质,或者只允许某种物质通过,而且有分离、催化或传感某种物质的功能。功能材料主要用于制造各种电子器件、光敏元件、绝缘材料等,其应用面较广。

功能材料是目前材料领域发展最快的新领域,其产品产量小、利润高、制备过程复杂,主要原因是基于其特有的“功能性”。这类材料相对于通常的结构材料而言,一般除了具有机械特性外,还具有其他的功能特性。功能材料的结构与性能之间存在着密切的联系,材料的骨架、功能基团及分子组成直接影响着材料的宏观结构与材料的功能。特定的功能与材料的特定结构是相联系的,例如导电聚合物一般具有长链共轭双键;压电陶瓷晶体必须有极轴等。研究功能材料的结构与功能之间的关系,可以指导开发更为先进、新颖的功能材料。

功能材料既遵循材料的一般特性和变化规律,又具有其自身的特点,例如功能材料的功能特殊、性能优异、不可取代;功能材料的聚集态和形态多样化,除了晶态外,还有气态、液态、液晶态、非晶态、混合态和等离子态,除了三维体相材料外,还有二维、一维、零维材料,除了平衡态外,还有非平衡态材料;功能材料的制备技术不同于结构材料用的传统技术,而是采用许多先进的新工艺和新技术;功能材料品种规格多、形状差异大、精度高,单件用量少、生产规模小,产品价格贵,经济效益和社会效益好,发展迅速,更新换代比较快。

随着科学技术的发展和人类认识的深入,新型的功能材料不断被开发出来,对其也产生了许多不同的分类方法。常见的新型功能材料有功能陶瓷材料、功能薄膜、石墨烯、碳纳米管、功能微球、多孔材料、低维功能材料、光子晶体等有序功能材料,本书将重点介绍上述材料的制备原理和工艺方法。

1.2 新型功能材料的应用

目前以功能材料为主流的新材料产业,已被公认是全球最重要、发展最快的高新技术产业之一。新型功能材料对工业、农业、交通、信息、国防及其他高新技术产业的发展具有不可替代的支撑作用。从日常生活用具到高、精、尖的产品,从简单的手工用具到技术复杂的航天器、机器人,这些都利用了不同种类、不同性能的功能材料。表 1.1 列举了主要新型功能材料的特性及其应用实例。

表 1.1 新型功能材料的特性及其应用实例

种 类	功 能	应 用 实 例
导电材料	导电性	电池电极、防静电材料、屏蔽材料
超导材料	导电性	核磁共振成像技术、反应堆超导发电机
光电材料	光电效应	电子照相、光电池、传感器
压电材料	压电效应	开关材料、仪器仪表测量材料,机器人触感材料
热电材料	热电效应	显示、测量
声电材料	声电效应	音响设备、仪器
磁性材料	导磁作用、磁性转换	仪器仪表的磁性元器件、传感器、磁带、磁盘
电致变色材料	光电效应	显示、记录、智能窗、智能热控
光纤材料	光的传播	通信、医疗器械
液晶材料	偏光效应	显示、连接器
荧光材料	光化学作用	情报处理、荧光染料
光降解材料	光化学作用	减少化学污染
光能转换材料	光电、光化学作用	太阳能电池
分离膜与交换膜	传质作用	化工、制药、环保、冶金
能源材料	能源转换和存储	锂离子电池、超级电容器、储氢技术、固体氧化物燃料电池
功能微球	吸附、分离	液晶间隔物、药物载体、生物医药、化妆品
光子晶体	光子带隙	光学器件、光子晶体光纤、传感器、反射镜、发光二极管
石墨烯、碳纳米管	导电性、高传导性、高比表面积、高强度等特性	复合材料、触摸屏、电子器件、储能电池、显示器、传感器、半导体、航天、军工、生物医药
人工器官、骨骼材料	替代修补	人体脏器、人体骨骼

1.3 新型功能材料的发展前景

自20世纪60年代以来,各种现代技术如微电子、激光、红外、光电、空间、能源、计算机、机器人、信息、生物和医学的兴起强烈刺激了功能材料的发展。为满足现代技术对材料的需求,世界各国都非常重视功能材料的研究和开发。与此同时,固体物理、固体化学、量子理论、结构化学、生物物理和生物化学等学科的飞速发展以及各种制备功能材料的新技术和现代分析测试技术的应用,使许多新型功能材料在试验中被研制并且批量生产和得到应用,这些新型的功能材料在不同程度上推动或者加速了现代技术的进一步发展。

当前国际上功能材料及其应用技术正面临新的突破,诸如超导材料、微电子材料、光子材料、信息材料、能源转换及储能材料、生态环境材料、生物医用材料等正处于日新月异的发展之中,发展功能材料技术正在成为一些发达国家强化其经济及军事优势的重要手段。

我国也非常重视功能材料的发展,在国家“863”“973”和国家自然科学基金等计划中,功能材料都占有很大的比例。这些科技行动的实施,使我国在功能材料领域取得了丰硕的成果,开辟了超导材料、新型能源材料、显示材料、稀土功能材料、生物医用材料、电致变色材料、红外隐身材料和超材料等功能材料新领域,取得了一批接近或达到国际先进水平的研究成果。功能材料不仅是发展我国信息技术、生物技术、能源技术等高技术领域和国防建设的重要基础材料,而且是改造与提升我国基础工业和传统产业的基础,直接关系到我国资源、环境及社会的可持续发展。

我国经济的快速增长和社会可持续发展,对发展新型能源及能源材料具有迫切的需求。能源材料是发展能源技术、提高能源生产和利用效率的关键因素,我国目前是世界上能源消费增长最快的国家,同时也是能源紧缺的国家。发展电动汽车、使用清洁能源、节约石油资源等政策措施使得新型能源转换及储能材料的需求不断增加。随着电子信息技术的迅猛发展,我国便携式电器如手提电话、笔记本计算机用户每年均以超过20%的速度增加,形成了一个对小型高能量密度电池的巨大社会需求。随着移动通信等新一代电子信息技术的迅速崛起,作为一大批基础电子元器件技术核心的信息功能陶瓷日益成为我国发展相关高技术的需求重点。我国是一个稀土大国,其工业储量占世界总储量的70%以上,发展稀土功能材料我国有着独特的资源优势。我国西部还拥有储量丰富的钨、钛、钼、钽、铌、钒、锂等,有的储量甚至占世界总储量的一半以上,这些资源均是特种功能材料的重要原材料。研究开发与上述元素相关的特种功能材料,拓宽其应用领域,取得自主知识产权,将大幅度地提高我国相关特种功能材料及制品的国际市场竞争力,这对实现西部资源的高附加值利用,将西部的资源优势转化为技术优势和经济优势具有重要意义,将有力地支持国家的西部大开发。

进入21世纪以来,富勒烯、碳纳米管、石墨烯等纳米新型碳材料的迅速发展引起了全世界的广泛关注,其与碳基复合材料、碳纤维等构成了新型碳材料的主要品种。而随着这几种新型碳材料的研究逐渐深入及其制备工艺的不断完善,目前逐步走向产业化阶段,相比于传统的碳材料产业化程度还有一定差距,但由于它们独有的优异性能,其在各个领域

展现出了良好的应用前景。新型纳米碳材料科学的飞速发展,带动其相关应用及产业的发展,而在这些新型纳米碳材料中,目前有一定产业化规模的主要是碳纳米管及石墨烯等。超材料是 21 世纪物理学领域出现的一个新的学术词汇,近年来经常出现在各类科学文献中。

超材料是指一些具有天然材料所不具备的超常物理性质的人工复合结构或复合材料。从本质上讲,更是一种新颖的材料设计思想,这一思想是通过在材料的关键物理尺度上的结构有序设计来突破某些表现自然规律的限制,从而获得超常的材料功能。光子晶体是一类可能在未来信息技术中发挥重要作用的“超材料”系统,其具有特殊的周期结构、完全光子带隙,近年来在自发辐射的调制、提高光催化反应速率、光子晶体光纤、提高太阳能电池转化效率等领域成为研究热点,并且在光、电、催化、传感、显示、检测等领域有着巨大的应用价值。

展望各种类型材料的发展前景,功能材料已成为材料研究、开发与应用的重点,它与结构材料一样重要,今后将互相促进、共同发展。从国内外功能材料的研究动态看,功能材料的发展趋势可简单归纳如下:开发高技术所需的新型功能材料,特别是尖端领域(如航空航天、分子电子学、高速信息、新能源、海洋技术和生命科学)和在极端条件下工作的(如超高压、超高温、超低温、高烧蚀、高热冲击、强腐蚀、高真空、强激光、高辐射、粒子云、原子氧和核爆炸等)高性能功能材料;功能材料的功能从单功能向多功能和复合或者综合功能发展,从低级功能(如单一的物理功能)向高级功能(如人工智能、生物功能和生命功能等)发展;功能材料和器件一体化、高集成化、超微型化、高密集化和超分子化;完善和发展功能材料检测和评价的方法;功能材料和结构材料兼容。进一步加强功能材料的应用研究,扩展功能材料的应用领域,特别是尖端领域和民用高技术领域,把成熟的研究成果迅速推广,以形成生产力。

第2章 超细粉体制备原理与工艺

随着科学技术的发展,超细粉体的用途越来越广泛。超细粉体,国外定义为粒径小于 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的粉体。超细粉体通常又分为微米级(粒径 $>1\text{ }\mu\text{m}$)、亚微米级(粒径为 $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$)和纳米级(粒径为 $1\sim 100\text{ nm}$)粉体。超细粉体,特别是纳米粉体的合成制造技术是当前粉体科学的一个研究热门课题。

2.1 机械粉磨法

2.1.1 普通机械粉磨法及其原理

机械粉磨法即球磨法,是常用的粉体制备方法,也常被用来作为成形前粉体的准备工序。球磨就是在一个圆筒形容器(球磨罐)中,通过球磨介质进行的研磨。球磨罐可沿其轴线水平旋转,高度通常大于或近似等于其直径。当旋转高于临界转速 $\omega_c(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$ 时,将产生离心运动,使球磨效率大大降低,临界转速 ω_c 可由下式求得

$$\omega_c = (60/2\pi)(2g/D)^{1/2}$$

式中, D 为球磨罐直径; g 为重力加速度。

球磨罐在某一转速以下可能会发生滑落状态,这取决于球磨罐的大小、填充物的性质及数量。通常干法球磨的临界转速为 $(0.7\sim 0.8)\omega_c$,湿法球磨的临界转速为 $(0.5\sim 0.65)\omega_c$ 。用于球磨的球状研磨体通常填充球磨罐的一半,球体间的剩余空间用以填充粉体。在干法球磨中通常加入约 25% (质量分数) 的粉体和大约 1% (质量分数) 的润滑剂(如硬脂酸或油酸)。湿法球磨中一般填充 30%~40% (质量分数) 粉体,并在球磨液体介质(如水、酒精)中同时加入 1% (质量分数) 的分散剂,球磨时间一般较长,有时甚至长达 100 h。研磨介质通常用玛瑙(矿物 SiO_2),因为它具有良好的耐磨性,但其缺点是密度低($2.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。其他常使用的球磨介质包括瓷球($2.3\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、氧化铝球($3.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、氧化锆球($5.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、钢球($7.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)或硬质合金(WC-Co , $15.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),后两种金属球磨介质会使粉体中引入大量的金属杂质,这些杂质可通过酸洗除去。

2.1.2 其他机械粉磨法

除了普通的球磨法之外,还有振动球磨法、搅动(高能)球磨法和气流粉碎法。

(1) 振动球磨法。

振动球磨法是利用研磨体高频振动产生的球对球的冲击来粉碎粒子或混料,其机制以冲击粉碎为主,这对于粉碎脆性的粉体是特别有利的,其冲击频率可达 $10^5\text{ 次}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上。图 2.1 是振动球磨机的结构示意图。振动球磨机在上、下振动的同时,筒体还进行自旋运动,因此,效果远远高于普通滚动球磨。影响振动球磨效率的主要因素有振动频率、

填充率、球料比和研磨介质等。一般来说,振动频率越高,则粉碎效果越好。

(2) 搅动球磨法。

搅动球磨法也称为高能机械球磨法,它是用内壁不带齿的搅动球磨机进行粒子粉碎和混料,如图 2.2 所示。球磨筒采用流动水冷却。与滚动球磨和振动球磨不同,它的球磨筒是固定的,芯轴上装有许多钢制转耙,当芯轴转动时,与轴相垂直的钢耙搅动物料,使研磨体(球)以相当大的加速度冲击物料,从而产生很强的研磨作用。

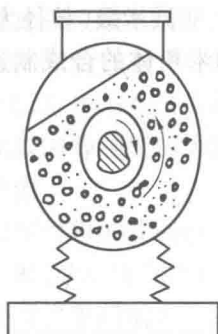


图 2.1 振动球磨机的结构示意图

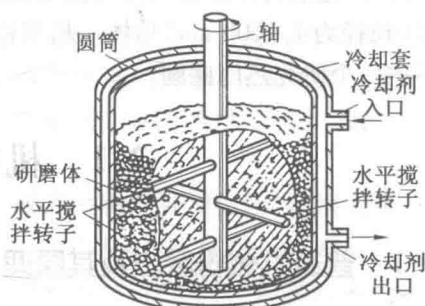


图 2.2 搅动球磨机的结构示意图

(3) 气流粉碎法。

气流粉碎法也称冷流粉碎法,能将物料粉碎到 $5\ \mu\text{m}$ 以下,如果用超音速气流来粉碎,粒度可达 $0.5 \sim 1\ \mu\text{m}$ 。图 2.3 是管道式气流粉碎机的结构示意图。气流粉碎的特点是利用高速气流的强烈冲击使物料互相撞击来粉碎和混合物料。高压气体 ($0.3 \sim 1\ \text{MPa}$) 分两路进入粉碎机:一路通过成对、成排的喷嘴后,成为音速或超音速的射流喷射到粉碎区;另一路从加料器进入,将物料喷到粉碎区,物料粒子在由射流形成的涡流中相互撞击、摩擦以及受到气流的剪切作用而被粉碎和混合。气流粉碎的最大优点是可连续操作,由于没有研磨体,物料不会受到杂质污染。气流粉碎的缺点是由于物料与气流充分接触,粉碎后物理吸附的气体较多,增加了粉体使用前排除吸附气体的工序。

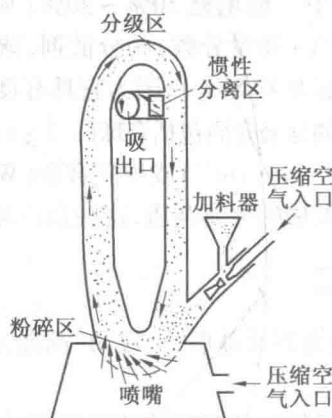


图 2.3 管道式气流粉碎机的结构示意图

任何一种粉磨机械都存在其相应的极限,即用该机械不可能生产出颗粒全部小于该极限的粉体。一般来讲,机械粉磨的极限在 $0.5\ \mu\text{m}$ 左右,用机械方法不能制备更细粉体