

第 1 章 绪论

1.1 粉体与颗粒

1.1.1 粉与粒的概念

人类对客观世界的认识是从微观、介观和宏观等不同层次上进行的,人类的认知范围与内容是随着人类认识世界的能力的提高而不断扩大与深入的。对于粉体技术来说,从构成原子的微粒子到充满无数天体的茫茫宇宙,它们都在不同尺度上反映了颗粒(个体)与粉体(群体)之间的密切关系。

顾名思义,“粉”乃将米粉碎而成,“粒”乃米的独立存在,这两个字形象地表明了古人对粉体和颗粒的认识。“一尺之棰,日取其半,万世不竭。”这是《庄子·天下》中对物质微细化过程的直接描述,它形象简洁地阐明了颗粒无限可分的概念。《金刚经》也记录过释迦佛陀多次以恒河中沙尘颗粒个数来比喻宇宙之大:河中沙粒之多,再以一粒沙比喻成为一条河,又可以无穷无尽地放大到无垠的空间。

古代先贤早已对颗粒构成的大千世界有了众多精辟的论述,这种无限、不断可分与放大的“尽虚空,遍法界”的多尺度思想和宽广的意境对人们今天更好地认识粉体、认识颗粒仍有着极其重要的启发作用。

1.1.2 粉与粒的关系

粉体是由大量颗粒及颗粒间的空隙所构成的集合体,是物质介于流体和固体之间的一种特殊的存在形式。颗粒是构成粉体的最小单元,工程研究的宏观对象多为粉体,进一步深入的研究对象则是微观颗粒。颗粒微观尺度和结构的量变,必将带来粉体宏观特性的质变。

从颗粒存在形式上来区分,有单颗粒和由单颗粒聚集而成的团聚颗粒,

单颗粒的性质取决于构成颗粒的原子和分子种类及其结晶或结合状态,这种结合状态取决于物质生成的反应条件或生成过程。从化学组成来分,颗粒有同一物质组成的单质颗粒和多种物质组成的多质颗粒。多质颗粒又分为由多个多种单质微颗粒组成的非均质复合颗粒和多种物质固溶在一起的均质复合颗粒。从性能的关联度来考虑,原子分子的相互作用决定了单颗粒,单颗粒之间的相互作用决定了团聚颗粒或复合颗粒的特性;团聚与复合颗粒的集合决定了粉体的宏观特性;粉体的宏观特性又影响到其加工处理过程和产品的品质。

粉体充满了整个宇宙,也遍及人们生产生活的每一个角落。绝大多数的固体工业原料是以粉体形式存在的,随着材料、化工、医药和食品等领域的技术进步,人们对粉体原料的性能提出了越来越高的要求。单质颗粒组成的粉体所具备的性能已难以满足需要,追求特定目标的复合颗粒成为新的研究和产业开发的热点。

1.1.3 介观颗粒物性

人们习惯将粒径处于 $1\sim 100\text{nm}$,即 $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ 之间的颗粒称为纳米颗粒,粒径处于 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 之间称为亚微米颗粒,粒径处于 $1\sim 100\mu\text{m}$ 之间称为微米颗粒。 $0.1\sim 1\text{mm}$ 之间称为粗颗粒,而大于 1mm 则称为大颗粒。

对物质微观和宏观的研究已经有很多,van Kampen 于 1981 年所创立的介观(mesoscopic)概念,对颗粒/粉体的认识奠定了科学的基础。它指的是介乎于微观和宏观之间的状态,尺度在纳米和毫米之间,这种概念随着凝聚态物理学的发展而逐渐被人们所接受。

介观体系的物质以颗粒形式存在,一方面它们有我们熟悉的微观属性,表现出量子力学的特征;另一方面,它的尺寸又几乎是宏观的。一般来说,宏观体系的特点是物理量具有自平均性,即可以把宏观物体看成是由许多的小块所组成,每一小块是统计独立的,整个宏观物体所表现出来的性质是各小块的平均值。如果减小宏观物体的尺寸,测量的物理量,例如电导率,与系统平均值的差别就很小。当颗粒尺寸小到一定的程度,由于量子力学的规律,宏观的平均性将消失。解决介观尺度物理问题的是一个介于宏观经典物理和微观量子物理之间的新领域。在这一领域中,颗粒具有形状、大小等宏观属性,也具有那些我们原来认为只能在微观世界中才能观察到的许多物理现象。

对于粉体与颗粒的研究也是如此,人们已对宏观物体的晶体对称性、空间点群、缺陷、位移、晶界等微观结构与物理性质的关系进行了深入而系统的研究,宏观物体通常不需要考虑表面效应、量子小尺度效应等,其特性主要为体效应。然而,当采用物理、化学以至生物方法将大块物体细化为超细颗粒时,随着颗粒粒径的减小,其特性不仅取决于固体本身,而且还与表面原子状态有关,此称为表面效应;其次,由于颗粒尺寸变小,当尺寸与光波波长、电子波长、磁畴尺寸等特征物理尺度相当或更小时,颗粒原有的周期性边界条件将被破坏,声、光、电、磁、热、力学等特性均呈现新的小尺度效应。此外,尺寸的变小亦会引起电子能量状态的变化,会产生宏观物体所不存在的量子效应。因此,对超微颗粒而言,颗粒的尺寸会对其物理、化学特性有着关键性的影响。

固体物质特性不仅限于其物理或化学性质,颗粒大小与几何特性也同等重要。在介观尺度上进行不同颗粒的重新组合,可望制备出具有特定功能或性能的“介观尺度新物质”。

1.2 颗粒的复合设计

1.2.1 颗粒复合

颗粒的功能化和复合化是构建介观新物质的重要途径,还可以通过颗粒复合来促进颗粒功能化。多年的研究与应用证明,如果将某种物质的微小颗粒包覆于另一种颗粒表面或弥散分布于其中,将多种性质不同的颗粒制成复合颗粒,这种复合颗粒不仅可以有效地避免单一超细(纳米)颗粒团聚问题,同时还具有复合协同功能;制备的介观新物质可以改变单一颗粒的表面性质,提高颗粒的分散性、流动性、表面化学活性和电、磁、热、光学等性能。

通过人为干预,按照预期的目的实现二次颗粒的形成,这就是“颗粒设计”。它不同于微观分子层面上的物质结构设计(化学反应合成)和宏观层面上的制品性能设计(机械加工组合),而是通过微纳米尺度上微小颗粒之间的有序复合,在不改变粉体化学性质的前提下,对粉体从几何、物理或者是物理化学的层面上进行加工处理(将不同的颗粒按照新的目的进行重组),实现粉体宏观性质的控制。通过颗粒的复合,可以改善粉体加工过程的效率,制备具有新功能的粉体产品,为下游制品的开发提供理想的原料。实际上,这种手段还可以获得无法通过热力学反应来构成的新物质。

这就是微纳米颗粒复合与设计思想的立足点。

1.2.2 颗粒复合的要素与应用

以物理方法影响颗粒复合过程的主要因素和评价复合颗粒的主要指标有：几何方面的颗粒粒径、粒度分布、形状、表面形貌；力学方面的真密度、松装密度、吸附性；热性能方面的融点、软化点、玻璃化温度；电磁方面的磁性、带电性、导电性、吸波性；光学方面的色泽、反射性、遮光性、旋光性；化学方面的氧化、溶解、吸湿等特性。

进行颗粒自身的复合，除了能够形成新的性能之外，还可以控制加工过程的成分偏析和分离，改善产品质量，开发新功能。近年来，国内外在这方面的研究报道和专利也都在不断增加。归纳下来，有关复合颗粒以及颗粒表面改性、改质的技术与应用，大致包括^[1]：①表面改质，复合颜料；②食品与药品；③高温喷涂；④粉-粉体系功能（结构）复合材料；⑤梯度材料；⑥具有磁、电、光及化学特性的材料。

从颗粒复合的目的来看，颗粒复合又可以分为两类：

（1）开发复合颗粒本身的功能，包括：①颗粒的氧化、还原和潮解等反应特性的控制；②颗粒的口感、气味和毒性的控制；③颗粒带电性、导电性和光学特性的控制；④颗粒湿润性、溶解性等表面活性的控制；⑤粉体流动性的控制。

（2）颗粒集合体和烧结体的功能开发，包括：①颗粒烧结特性的控制（颗粒内部热应变量的控制）；②复合成分的均匀分散性的改善（喷涂或烧结）；③与超塑现象相关的颗粒界面控制；④梯度材料中组分比例的控制；⑤复合材料耐腐蚀性的提高；⑥机械合金化制备新结构复合材料。

1.3 复合颗粒的制备

设计是针对材料性能确定具体的配方与加工工艺，而制备则是利用可行的装备手段对加工工艺的具体实施。设计和制备相互制约关联，不可分离；而且，随着人类掌握的加工技术种类的增多和加工技术水平的提高，材料加工工艺也在不断地更新换代。纵观从石器时代至今的材料加工史，对原料的加工都属于在特定目的下的可控破坏过程，即利用切削、研磨、冲击、挤压、煅烧、熔炼、激光、放电、溅射等各种可能的手段，得到具有期望形状和功能材料。

对介观尺度颗粒的设计与加工也是如此,对颗粒复合的目的明确之后,可以设计颗粒在介观尺度上的复合工艺,通过具体可行的手段来完成这种设计和加工,例如,通过物理或化学的方法将具有某种特性的小粒径颗粒包覆在另一种大粒径的颗粒表面,就可以有目的地改变或改善大粒径颗粒的表面物理化学性质。

颗粒加工的手段可以分为化学反应和机械外力加工两种类型。

1.3.1 化学反应

化学反应加工主要是将颗粒分散在某种反应体系中,通过反应在颗粒表面原位生成新物质或使得新物质生成后在颗粒表面结晶、沉积,从而得到所希望的复合颗粒。化学反应加工虽然已有多年的积累,但是,对于这种加工的原理和过程,人们近年来才开始重视并逐渐采用。

1.3.2 机械力加工

机械力加工是指借助于机械摩擦、冲击等能量施加方式,使颗粒内部或表面生成晶格畸变、产生大量的活性点,促使物质的固相扩散和复合体系固相反应的进行。这种方法已发展成为“机械力化学”这样一门交叉学科,而且被世界各国学者所接受。这是在超细粉碎过程中经常用到的一种方法,该方法首先是借助介质或设备部件的剪切摩擦冲击,接着是由由此而引起的温度上升和内部压力的形成,应变能的积蓄,从而出现颗粒的晶格缺陷或塑性变形。在上述过程中难以准确测定所产生的热量,但这仍是非常重要的一个因素。对于低熔点的塑性颗粒,通过剪切摩擦,颗粒表面产生形变与局部融解,可以将其他种类的物质包覆(黏附)在颗粒表面。例如,采用冲击方法使得聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微颗粒包覆在尼龙颗粒表面,就可以获得 PMMA 改性尼龙粉体。

机械力的作用可以形成类似爆炸条件下短时间内在颗粒表面的热量与压力作用,促成物质的转移,这是机械加工制备复合颗粒的重要机制。一般的粉碎作用虽然不像爆炸这种极端条件那样剧烈,但也能够造成物质的转移和变化。石英在冲击压缩下将导致微粉化与无定形化,氧化铝、氧化锰、碳化硅等也是如此,伴随细度的提高,颗粒内部的形变和烧结性能明显提高。

深入认识和有效地利用外力的作用,将有助于人们把粉体加工技术从简单的粉碎细化提升到直接参与新材料的制备过程这样一个新的层次。从

构成物质的结构考虑,颗粒在外力下活性增加的根本原因与外力激发下的电子发射转移有着直接的关系。在机械力化学作用诱发下,金属和一些晶态物质在加工过程中(即使在常温状态下)都会有电子从新生成的表面激发出来。这些电子群可称之为外激电子,在石英砂的粉碎过程中,就可以发现这种电子发射现象。粉体技术在机械复合方面的创新,就是在对这些已知物理现象进行再认识的基础上逐渐发展起来的。

利用近代物理学的知识可以进一步认识分析这些现象,可将固体颗粒在外力剧烈冲击摩擦作用下所发生的物质扩散,解释为非高温等离子体现象:破碎颗粒之间因电荷放电而产生火花。这种现象已经为石英、氧化锌、氧化钛等粉体加工过程所证实。摩擦等离子体的形成,是由于物质结构变形而造成能量在颗粒表面聚集,这种高能作用使得部分物质升华为离子和电子状态而迁移。颗粒表面局部所发生的高能作用,类似于发生了一次微观的爆炸。

这种外力形成能量蓄积的变化达到一定的程度时,机械力化学作用就非常接近于等离子体反应过程。以水为介质时,还会发生物质的水热反应。在颗粒复合过程中,对这些现象的认识将有助于指导颗粒的设计和加工。

如何利用所形成的外激电子使得颗粒表面带电,这也是一个很重要的问题,需要考虑的因素有:①电荷的形成与颗粒之间或颗粒与施加介质之间的剪切力和压力大小有关;②粉碎破裂、剪切摩擦等机械力化学作用可以引起颗粒表面带电量的增加或减少;③颗粒所处的气氛条件对颗粒带电有直接的影响;④颗粒表面的摩擦热会造成电荷的转移,物料系统的温度梯度也会造成颗粒带电量的变化;⑤微量表面活性剂的存在,也会导致颗粒带电状态的巨大变化。

颗粒表面特性与各种带电因素有着密切的关系。利用粉体的摩擦带电,将使颗粒间的随机接触有序化,从而制备出介观尺度上的复合颗粒。颗粒的带电与带电量的多少,对利用机械力化学原理进行颗粒复合有重要的影响。

1.4 颗粒复合与材料多尺度设计

1.4.1 混合与复合的差异

作为新材料研究开发的基础,粉体正在从单质颗粒向复合颗粒方向过渡,从聚合物、金属、无机非金属到生物质材料,多种多样单质颗粒的复合构

成了组合无限的新材料,这些新材料从介观层面上看就是复合粉体。需要注意的是,不同种类粉体的复合可以由常规的混合过程来完成,但这种混合粉体与颗粒复合而形成的复合粉体是截然不同的。宏观粉体的混合不等于介观颗粒的复合,它们有着本质的差异。特别是微量的纳米超细粉体与大量的微米粉体配合制备新材料时,其混合均匀度将随着取样量的大小而发生本质的变化:从宏观上的混合完全,到微观颗粒尺度上的完全未混合。在后续的固相反应中,如果微量纳米颗粒在高温下的扩散能力不够,就会由于局部微观区域反应物比例失控而造成反应产物的化学组成乃至性能出现重大变化。

研究颗粒复合技术的出发点是利用颗粒的各种理化特性,从颗粒形貌结构入手控制新结构的形成,保证构成复合粉体的颗粒都做到组分均匀可控、具有理想的功能。近年来,纳米技术的快速发展使得如何将纳米颗粒进行均匀分散、充分使纳米效应发挥出来,成为研究的热点和纳米技术产业化的瓶颈。颗粒复合就是为了解决这一问题。

以聚合物基复合结构材料(工程塑料)为例,除纤维填充增强外,更多的是粉体填充增强、增韧和增量,而填充界面特性直接关系到高分子复合材料的强度和成本。可以通过微观界面结构分析和宏观性能检测来评价复合材料的性能,后面有专门的章节讨论这方面的问题。

再以金属基和陶瓷基复合材料为例,其性能与构成其基体的粉体和构成粉体的颗粒表面特征有着密切的关系。如利用气相反应在颗粒表面沉积包覆,机械力化学作用会激发颗粒表面活性,实现微胶囊化表面改性,离子注入表面改质,等离子体表面处理,从而改善陶瓷和金属界面的兼容性。

颗粒的设计不仅可用于控制材料的性能,同时也可作为粉体的方便使用创造条件。用普通方式混合处理的复合粉体,在后处理过程中常常发生因密度和颗粒大小不同而造成的成分偏析,难于获得化学成分均匀的制品。例如,在熔融喷涂技术中,不同的粉体原料在等离子喷枪中熔化喷出的过程中,如果粉体流动特性不同,在喷嘴附近不同种类的粉体就容易出现分离,造成喷涂材料的组成不均匀。采用介观尺度上的颗粒混合(复合),就可以保证在喷涂过程中不会出现成分的偏析。

多尺度颗粒复合是类似于材料多相复合、微米复合、纳米复合的增韧补强方法,是从粒径大小出发,考虑粒度分布、形貌,对两种或两种以上不同尺度(微、纳米),以材料特定性能为目标的颗粒复合过程。如果充分发挥微米颗粒的分散性和流动性,纳米颗粒的小尺寸效应、表面效应及微纳米颗粒的

多元互补的优势,就可以提高复合颗粒对复合材料综合性能的贡献。

结合粉体加工和材料加工,我们提出的颗粒复合与材料设计的多尺度方法逻辑图如图 1-1 所示。

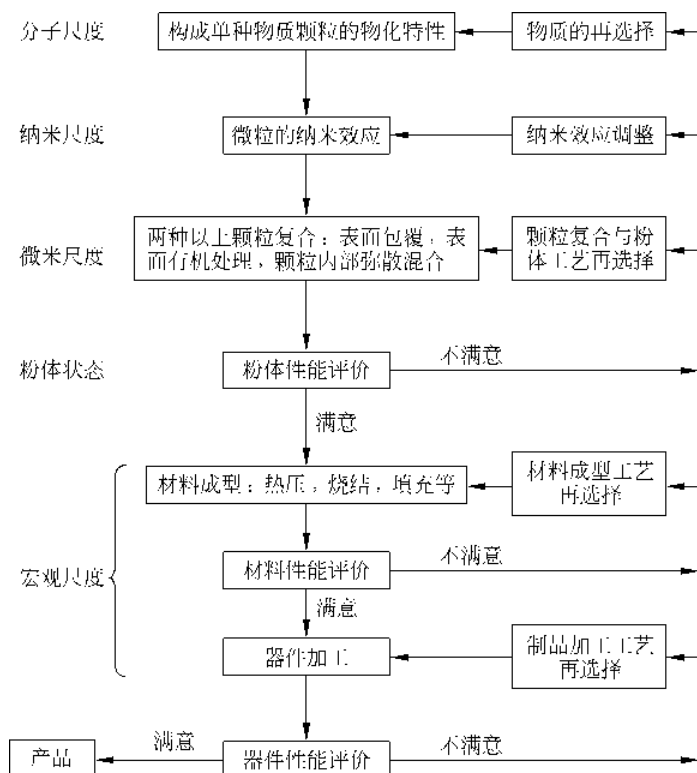


图 1-1 颗粒复合与材料设计的多尺度方法逻辑图

1.4.2 应用举例

颗粒尺寸对塑料复合材料的抗弯强度、断裂韧性等力学性能也有较大的影响。设计制备的表面纳米化结构的微纳米多元矿物复合颗粒的理想显微结构是核壳结构,利用分形理论和在聚合物中的填充性能可以证明核壳多元复合颗粒具有粗糙的表面,这种表面不仅改善了纳米颗粒的分散性,也提高了与基体的界面结合性/兼容性,减少了复合材料内部银纹的产生。复合颗粒的增韧可理解为颗粒表面柔性界面层的存在降低了界面脱粘及引发银纹的危险,使材料优先发生基体屈服,增强了材料的韧性,极薄的柔性界

面层可以使应力分布状况发生有利于材料韧化的明显改变。

实验结果表明：采用未包覆颗粒填充时，颗粒很容易从聚合物基体中剥离出来，界面脱粘现象明显，存在明显的裂纹和相分离，结合性能较差，这是导致复合材料内部产生缺陷的诱因；而采用复合颗粒填充，在不影响分散性的情况下，粗糙的颗粒表面增加了颗粒与聚合物基体的紧密接触机会，颗粒与聚合物基体之间形成连续相和缠绕覆盖的近似交联的链网状结构，产生了机械锚合作用，这是复合材料综合性能得到提高的主要原因。

卢锡年等人的研究也表明：若在刚硬填充颗粒表面包覆一层适当的柔性界面层，可在保存颗粒强化效应的同时提高材料的韧性，这将有望摆脱材料改性中经常面临的强化与韧化相互矛盾的困境，成为发展强韧化新材料的有效途径^[2]。

因此，多尺度颗粒复合在材料制备中具有重要的意义和广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 小石真纯. 微粒子设计[M]. 日本：工业调查会, 1987.
- [2] 卢锡年, 张芮, 李国琛. 柔性界面层与颗粒填充材料的强化与韧化[C]. '94 高分子材料形变损伤与破坏学术研讨会论文集. 61-84.

第 2 章

微纳米颗粒的理化特性与表面修饰

第 1 章已经介绍,微米颗粒是指单个颗粒的粒径在 $1\sim 100\mu\text{m}$ 的固体颗粒,纳米颗粒是指单个颗粒的粒径在 100nm 以下的固体颗粒, $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的颗粒为亚微米颗粒,大量微米、亚微米或纳米颗粒组成的集合体为超微细粉体。对微米(含亚微米,下同)或纳米颗粒进行表面有机改性、包覆、整形等加工处理的过程称为表面修饰。

2.1 颗粒的物理性能

颗粒的物理特性包括两方面:一是物料细化后单个颗粒的性能;二是超细粉体(也称颗粒群)的特性。单个颗粒或粉体的性能受制备、加工与表面修饰方法的影响,这些颗粒特性也同样影响下游产品的性能。

2.1.1 粒度与粒度分布

1. 粒度

粒度或粒径表示颗粒的大小,通常是以单个颗粒为对象。超微细粉体制备所涉及的往往并非单个颗粒,而是包含不同粒径的若干颗粒的集合体,即颗粒群。对其大小的描述,通常用统计平均粒度如长度平均径、长度表面积平均径、长度体积平均径、表面体积平均径、表面积平均径、体积平均径等概念。对于同一颗粒群而言,用上述方法计算出的平均粒径有明显的差异,各平均粒径的物理意义也不相同。平均粒径仅代表颗粒群统计数值特征的某个方面,不可能表征其全部的粒度性质,但这种性质对于一定的颗粒群而言却是确定的。

微米或纳米颗粒群的粒度或粒径通常用 d_{50} (平均粒度)、 d_{90} (90%的颗