

3.2 粉体制备

刘敏

材料科学与工程系

地址：合肥微尺度物质科学国家实验室（畴）#15-001

Email: liumin1106@ustc.edu.cn

Tel: 0551-3607330

3.2.1、粉体制备方法概述

根据反应过程中物料的状态可以将超微粉体的制备方法分为气相法、液相法和固相法三类。

固相法： 粉碎法
固相反应法
自蔓延法，
低温燃烧合成
凝胶浇注法

气相法： 蒸发法
(磁控，激光) 溅射法
等离子体喷涂法
化学气相淀积(CVD)法
气溶胶法
化学喷雾热解法

液相法： 沉淀法 (共沉淀、均相沉淀法)
溶胶-凝胶法
水热合成法
燃烧等

3.2.2 固相法制备超微粉体

优点

- 工艺简单、容易操作、产量高
- 生产成本低、适合工业化大批量生产

缺点

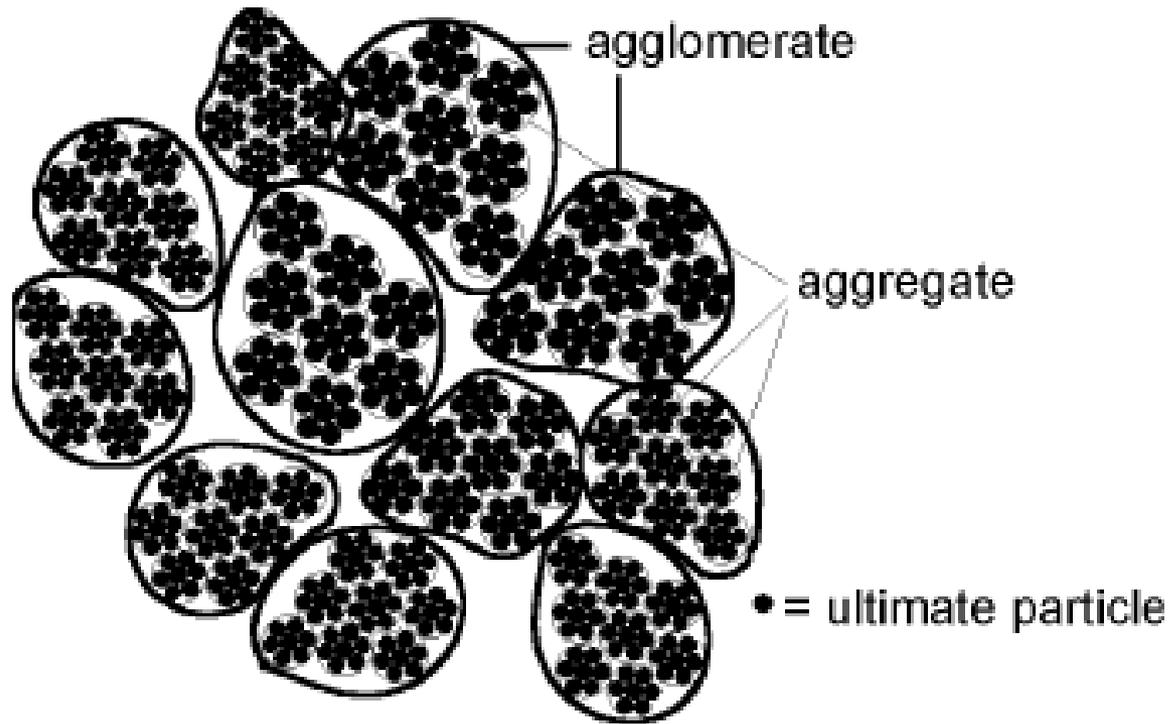
- 反应不易完全彻底
- 反应所需温度高
- 成分不容易控制
- 产物需要后机械粉碎处理，容易引入杂质

3.2.2 固相法制备超微粉体

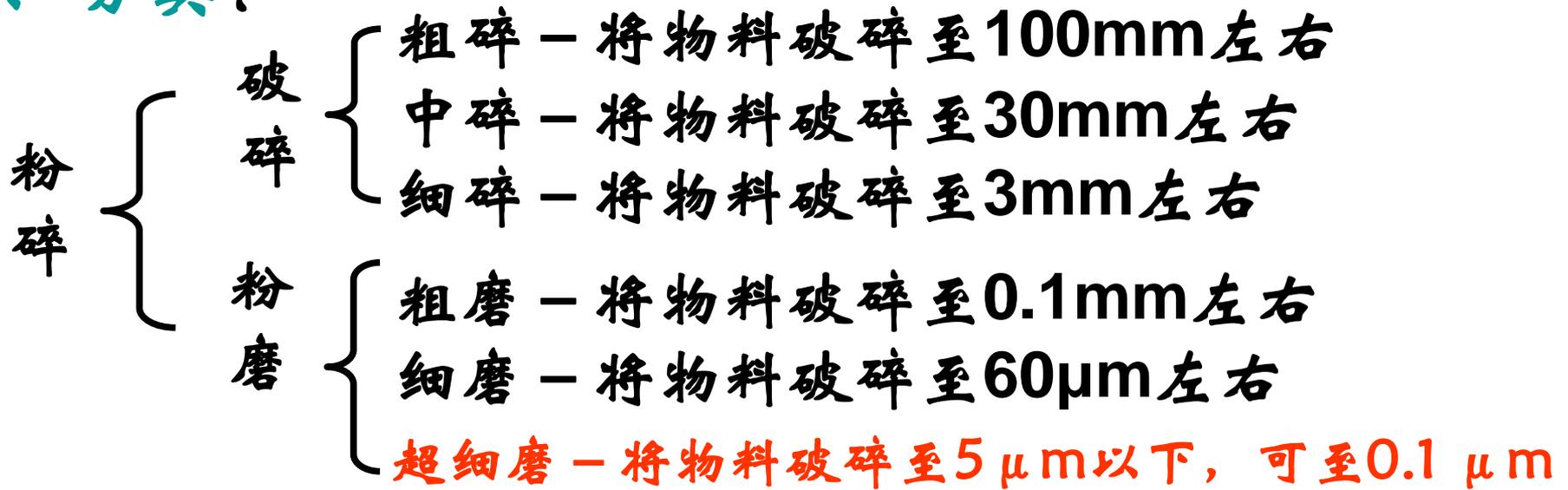
粉碎法

一、粉碎的基本概念

1. 定义：固体物料在外力作用力克服其内聚力使之破碎的过程



2. 分类:



3. 粉碎效果的评价---粉碎比

3.1 平均粉碎比: 粉碎前后粉料的平均粒径之比。 $i = \frac{\bar{D}}{\bar{d}}$

D为物料粉碎前的粒径, d为粉碎后的粒径

3.2 公称粉碎比: 粉碎设备所允许的最大进料口尺寸与最大出料口尺寸之比

一般平均粉碎比是公称粉碎比的70%到90%。

二、粉碎技术

粉碎力场

机械作用力

高速旋转撞击式粉碎机，
高速旋转抛射式粉碎机，
球磨粉碎机，
搅拌式研磨机，
旋转搅拌球磨机，
振动球磨机等

气流动力

扁平式气流粉碎机，
对撞式气流粉碎机，
循环式气流粉碎机

液流动力

靶板式液流粉碎机，
对撞式液流粉碎机，
高压膨胀液流粉碎机

三、球磨法原理

➤ 球磨机:

球磨是通过球磨机来完成的。球磨机是一种内装一定磨球的旋转筒体。筒体旋转带动磨球旋转，靠离心力和摩擦作用，将磨球带到一定高度，当离心力小于其自身重量时，磨球下落，撞击下部磨球或筒壁。而介于其间的粉料，便受到撞击或碾磨。

球磨机对
粉料所做功

{ 磨球相互间以及磨球与筒体
之间的摩擦滚碾
磨球下落时 mgh 的撞击功

1. 球磨粉碎机

1) 卧式球磨粉碎机

主要工作部件为圆形筒体，内装载有粉磨介质（研磨棒、球或段等），依靠筒体回转时介质的冲击和磨削等作用使物料被粉碎。



影响粉碎效率因素：

球磨机的转速；

研磨体的比重、大小及形状；

球磨方式

装料方式；

球磨机直径；

球磨机内衬的材质；

介质装填量。

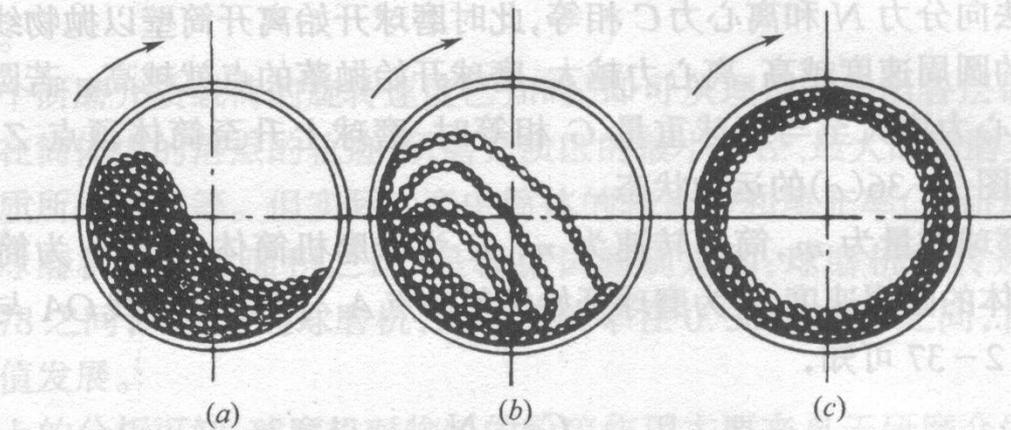


图 2-36 球磨机内研磨介质的三种运动状态

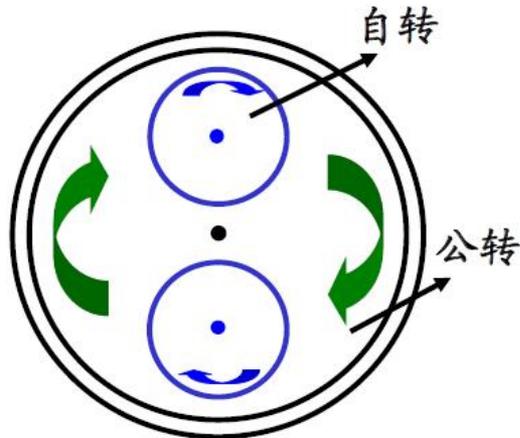
(a)泻落状态；(b)抛落状态；(c)离心状态。

2) 行星式球磨机

卧式球磨机的改进、公转自传、研磨力度

行星式球磨机有公转和自转两个参数，可方便地得到不同的机压力和粉碎速度。

行星磨机采用四只相同重量的球磨罐，置于同一旋转的圆盘上，使球磨罐“公转”，同时各个球磨罐又绕自身轴线“自转”。当公转速度足够大时，离心力大大超过地心引力，自转角速度也相应提高，磨球不置于贴附罐壁不动，从而克服了旧式球磨机之临界转速的限制，大大提高球磨效率。



行星磨机设备及其原理图

3) 高能球磨

➤ 高能球磨机（机械合金化）：

a 晶粒细化：

粉末在碰撞中反复破碎和焊合，缺陷密度增加，很快使颗粒细化至纳米级，产生晶格缺陷、晶格畸变，并具有一定程度的无定形化。表面化学键断裂而产生不饱和键、自由离子和电子等原因，使矿物晶体内能增高，导致物质反应的平衡常数和反应速度常数显著增大。

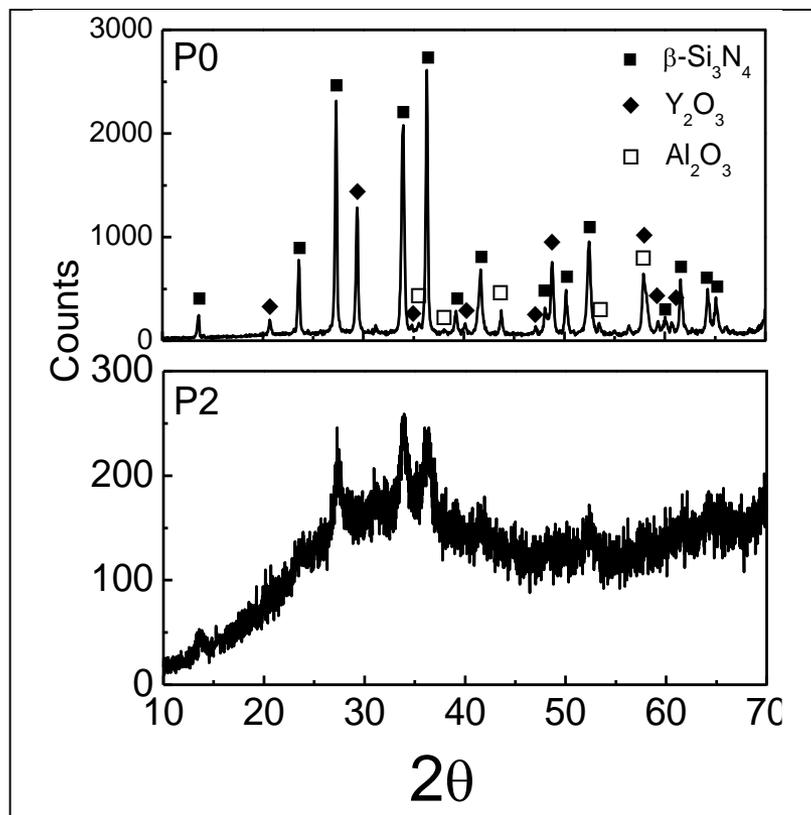
3) 高能球磨

➤ 高能球磨机（机械合金化）：

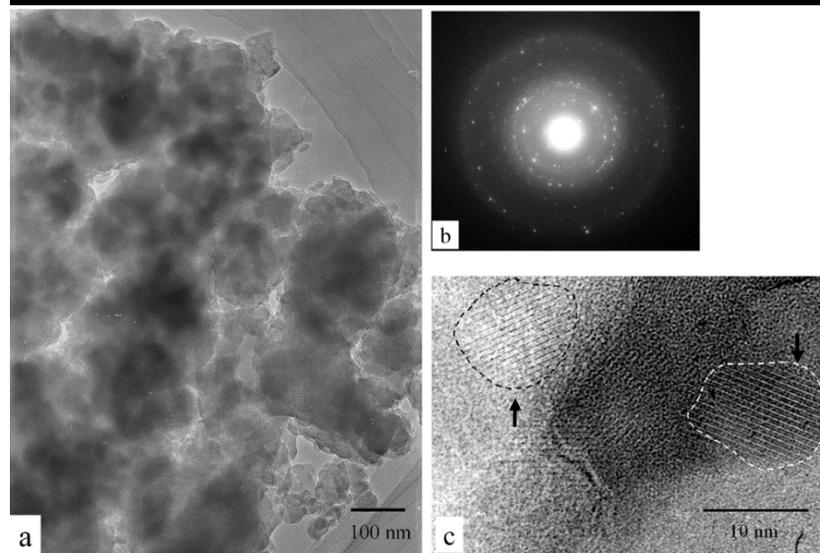
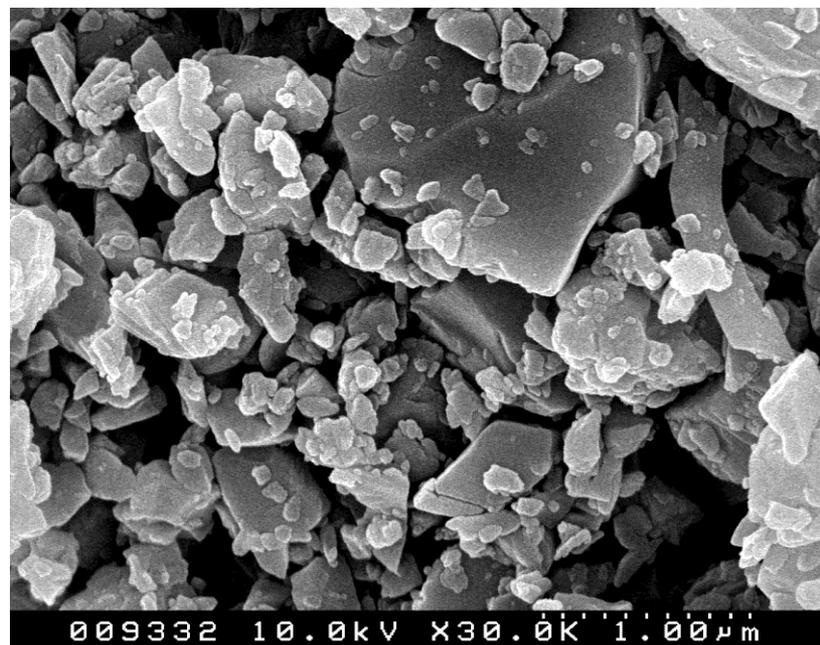
b 局部碰撞点升温：

虽然磨罐内温度一般不超过 70°C ，但局部碰撞点的温度要大大高于 70°C ，这样的温度将引起纳米尺寸的化学反应。在碰撞点处，产生极高的碰撞力，有助于晶体缺陷扩散和原子的重排。

3) 高能球磨



球磨前后的XRD谱图



球磨前后粉体照片

3) 高能球磨

TiO₂的三种晶型：

板钛矿、锐钛矿和金红石



最稳定

- **TiO₂ 锐钛矿转变成金红石**
- 普通法制得金红石型TiO₂转变温度为**1050°C**
- 研磨**96h**，转变温度下降到**750 °C**
- 反应混合物研磨时间增加，产率提高

4) 影响球磨效率的因素---行星式球磨机

- ① 球磨机的转速 低于临界转速
- ② 球磨机装载量 一般装载量占磨罐容积的
70% ~ 80%
- ③ 大小球配比、磨球形状、硬度及质量
- ④ 料、球、溶剂（水或乙醇等）之比
- ⑤ 球磨时间的选择
- ⑥ 球磨罐的大小
- ⑦ 原料性质

① 球磨机转速

球磨机临界转速经验公式为：
$$n = 424 / \sqrt{D}$$

式中 n — 球磨机的临界转速 (r/min)

D — 筒体的内径 (cm)

● 小于临界转速

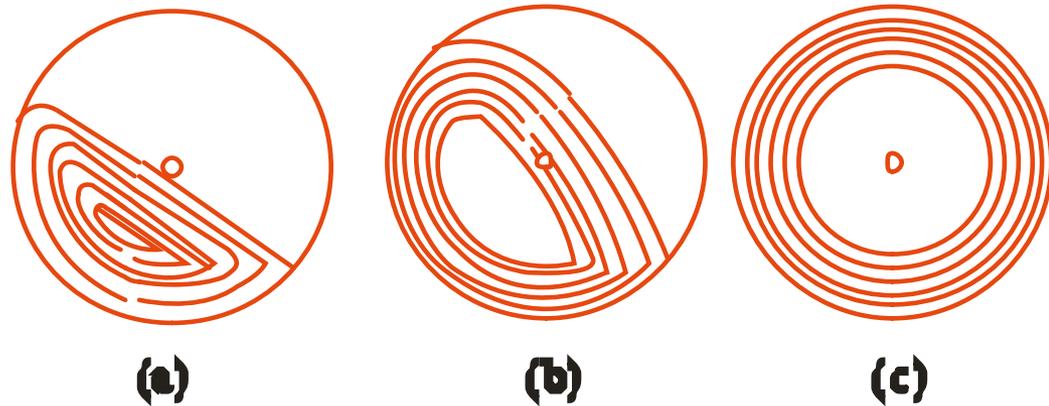
● 从实际操作中发现，当球磨机的工作转速调整到临界转速的 0.75-0.85 时，可以使研磨机介质处于较高的降落高度。

● 实际生产中，工作转速的选定，除了应考虑磨机的直径、研磨体的填充系数、研磨体的种类外，还要考虑到粉磨物料的性质、入磨物料粒度和粉磨细度等。

2、研磨体运动的基本状态

球磨机筒体的回转速度和研磨体的填充率对于粉磨物料的作用影响很大。当筒体以不同转速回转时，筒体内的研磨体可能出现三种基本状态。

- **倾泻状态**：转速太慢，研磨体和物料被筒体带到一定高度就下滑，对物料有研磨作用，但冲击作用很小，因而使粉磨效率不佳；
- **周转状态**：转速太快，研磨体和物料贴附筒体一起回转，对物料起不到冲击和研磨作用；
- **抛落状态**：转速比较适宜，研磨体提升到一定高度后抛落下来，对物料较大的冲击和研磨作用，粉磨效率高。



② 球磨机装载量

为了充分利用球磨的有效容积，陶瓷原料、水与研磨介质应占筒内有效容积的80%左右为好。

③ 研磨球对球磨机效率的影响

- 球的材料：应尽量选用比重大、硬度高、有韧性、耐磨性好的材料。碳化钨、氧化锆、氧化铝均为理想材料。
- 装填量：一般填充量 $\Phi=0.5$ 左右时有较高的研磨效率，即在球磨机内研磨介质面到加料口的距离大约为球磨机内径的一半。
- 形状：
 - 1) 目前普遍使用的有球形、短柱形、棒形等。
 - 2) 球形介绍与物料研磨的过程，是点接触，应力集中，使物料容易粉碎，所以大颗粒物料用球形介质冲击的方式，粉碎效果比较好。柱状的研磨介质，彼此之间是线接触，接触面积较大，比较适合细小物料的粉磨。
 - 3) 研磨体的表面还要有一定的粗糙度，表面有凹坑的研磨体不宜使用。

③ 研磨球对球磨机效率的影响

- 大小及级配、 d ：考虑研磨容器直径和粉体颗粒大小。

$$d=60 \text{ dm} \quad (1)$$

d —研磨介质的平均直径(cm)

d_m —未被粉碎物料的平均直径(cm)

研磨介质与球磨机的直径有如下关系：

$$d \leq (1/18 \sim 1/24)D \quad (2)$$

式中 D —球磨机有效内径(cm)

或 $d=3.8 \sqrt{D} \quad (2)$

D —球磨机的外径

在这两个公式中，由于一个是依据被研磨物体直径，一个是依据球磨机的尺寸，所以计算出来的研磨介质尺寸数值也有相当的差距。在实际工作中可以利用这两组数据，把数值较大的作为选用研磨介质的上限，把数值较小的作为选用的下限，这样在确定研磨体大小时便有了一个可供参考的范围。

④ 料、球、溶剂比对球磨机效率的影响

溶剂:

- 1) 料水比太大则料浆过于粘稠，粘稠的料浆对研磨介质有滞留作用，使其转动速度减慢，球磨效率降低；
- 2) 料水比太小则料浆过于稀薄，会导致研磨介质的直接撞击，加大了研磨体的耗损。
- 3) 通常对于含可塑性原料多的物料，料水比的值小些；对于熔性原料较多的物料，料水比的值大些。

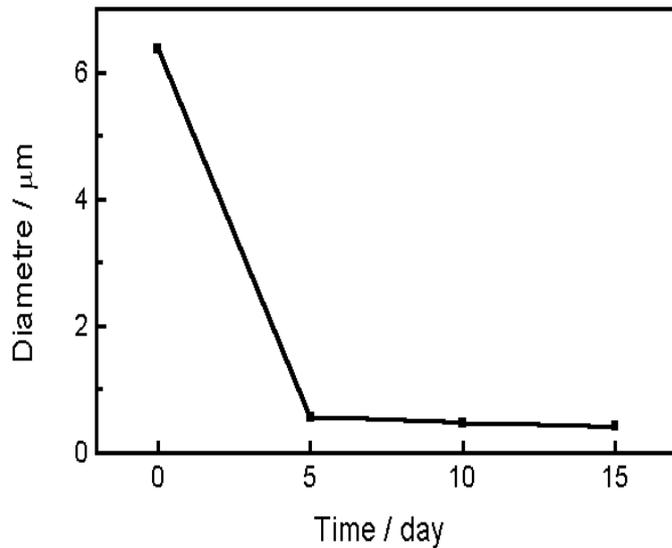
球:

- 1) 如果装填量过多，会发生研磨体的直接碰撞，损失能量，球磨效率降低。由于介质本身被提升也会造成能量的损失；
- 2) 装填量少，介质对物料的冲击次数与粉磨面积减小，粉磨效率也低。
- 3) 一般填充量 $\Phi=0.5$ 左右时有较高的研磨效率，即在球磨机内研磨介质面到加料口的距离大约为球磨机内径的一半。
- 4) 装填量与球磨机的转速也有一定的关系，一般转速高时，装填量要比转速低时的装填量小一些。

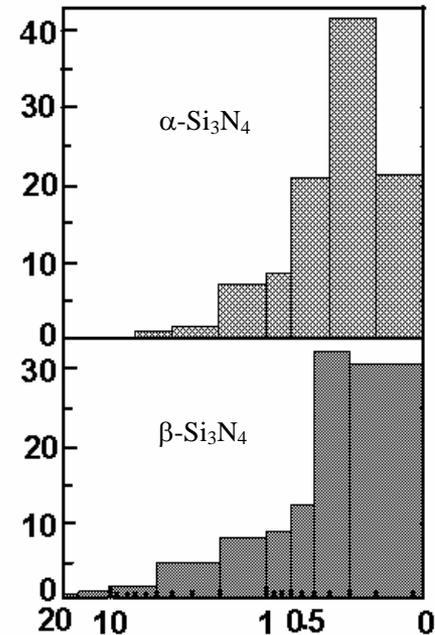
为了充分利用球磨的有效容积，陶瓷原料、水与研磨介质应占筒内有效容积的80%左右为好。

⑤ 球磨时间的选择

实例：氮化硅粉料的球磨



粉末粒径随球磨时间的变化



粉体尺寸分布

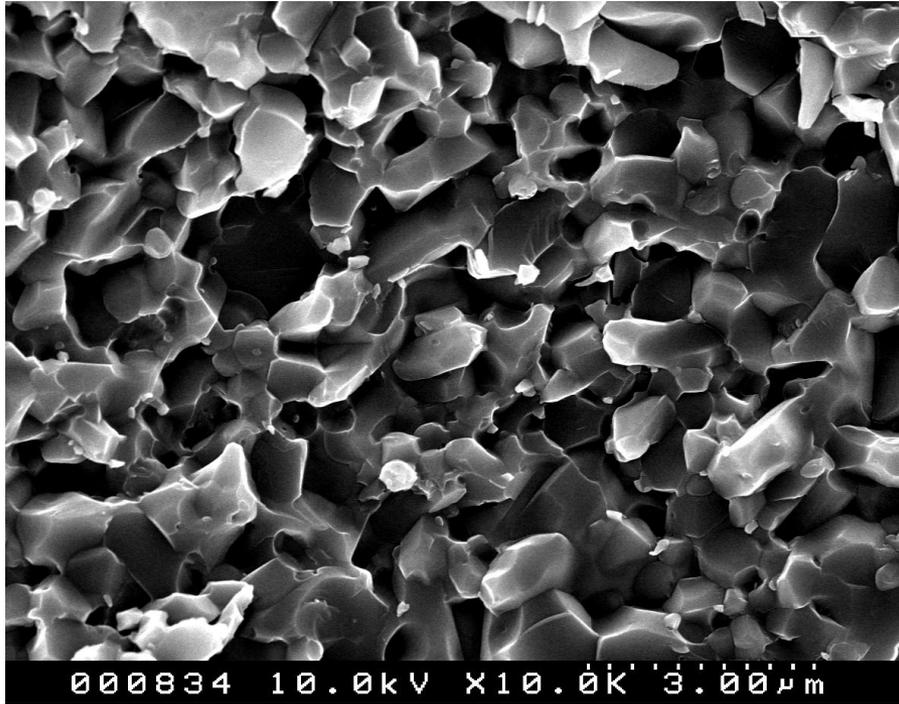
⑤ 球磨时间的选择

- 并非研磨时间越长，颗粒越细，比表面积越大，反应活性越高
- 如：**NaCl**晶体研磨后比表面积随时间呈波浪式变化
- 研磨时间增大，细颗粒聚结形成二次颗粒，反而减小了表面积，调整了缺陷、缓和了应力，活性降低；二次粒子也会随继续研磨而破坏，使比表面积变化呈波浪型

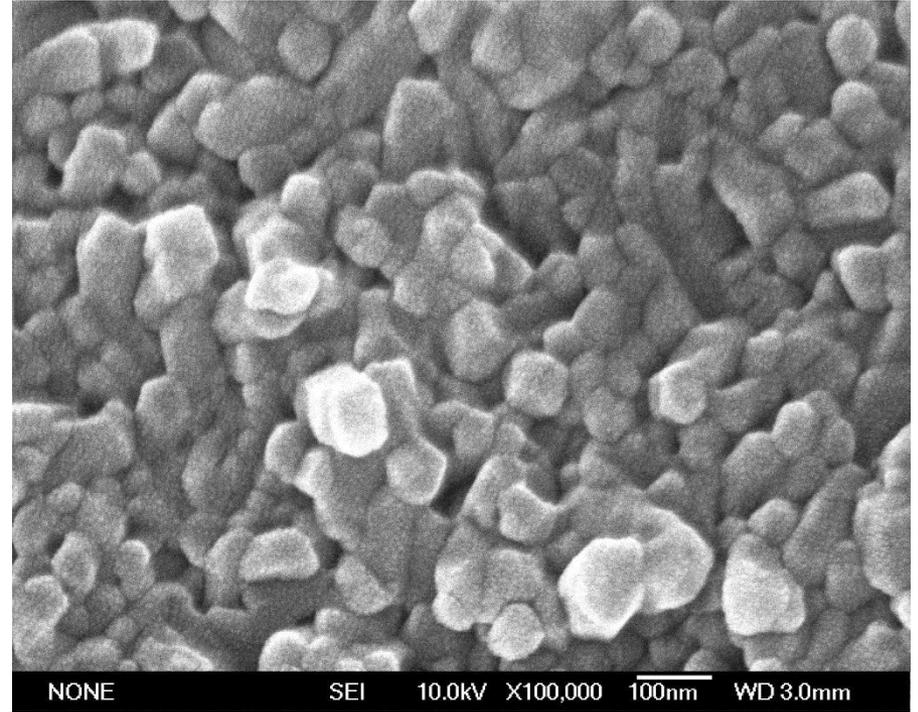
⑥ 原料性质

- 在进行装磨操作时应先加入较难粉碎的原料球磨，一定时间后再加入易粉碎的原料，这样可以缩短研磨时间，提高球磨效率。
- 同外也有先将硬质料与软质料分开单独球磨，再将料浆按配方要求配比混合的工艺，不过这种工艺也有其不是之处，会出现原料混合不匀的现象。
- 陶瓷工业中的原料大致分为可塑性与非可塑性两种。
- 因为各物料的粉碎难易程度不同，入磨前的粒度与大小也不一样，所以在装磨时若将硬质料与软质料同时入磨进行球磨，粘土的颗粒细，细粒的粘土原料会成为较粗颗粒长石、石英类原料的衬垫，在长石、石英表面形成一薄泥层，削弱了研磨介质对硬质料的研磨作用，也造成了软质料的过度粉碎，延长了球磨时间，

球磨前后粉体SPS烧结照片



平均粒径 500nm



平均粒径 68 nm

5) 粉碎的特点:

① 工艺简单、产量大、成本低。

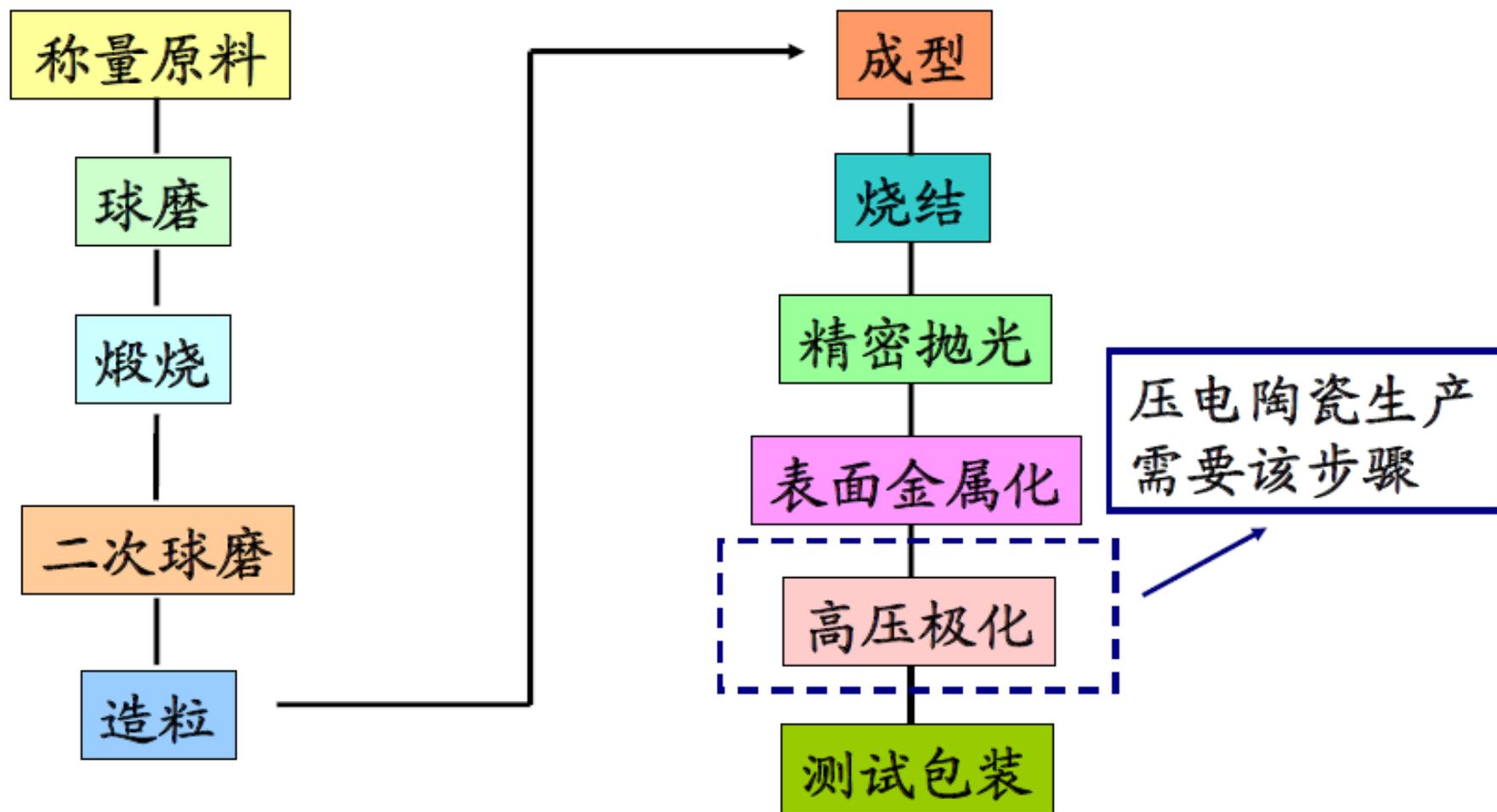
② 产品的粒度范围较宽，如果要得到超微粉体，一般要应用精细分级技术才能得到。

③ 存在研磨介质和磨机内衬对物料的夹杂或污染问题；特别是对于超微的高能球磨。

④ 长时间的机械能作用导致物料发生一定程度的机械力化学反应，如使粉体表面无定型化、溶解率提高、烧结温度降低等

$x\text{PNN}-(1-x)\text{PT}$ 粉体合成

压电陶瓷基本工艺路线



基本工艺流程图

压电陶瓷基本工艺路线

电子陶瓷材料实验



粉体造粒



干压成型



陶瓷抛光



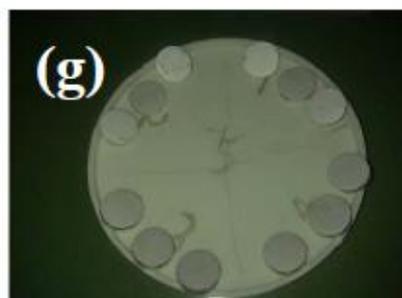
密度测量



素坯装片



烧结瓷片



烧渗电极



高压极化

本科生实验课程

PNN-PT粉体合成及处理条件探索

➤法一，最初初始的固相反应两步合成法

➤法二

➤法三

法一：固相反应两步合成法

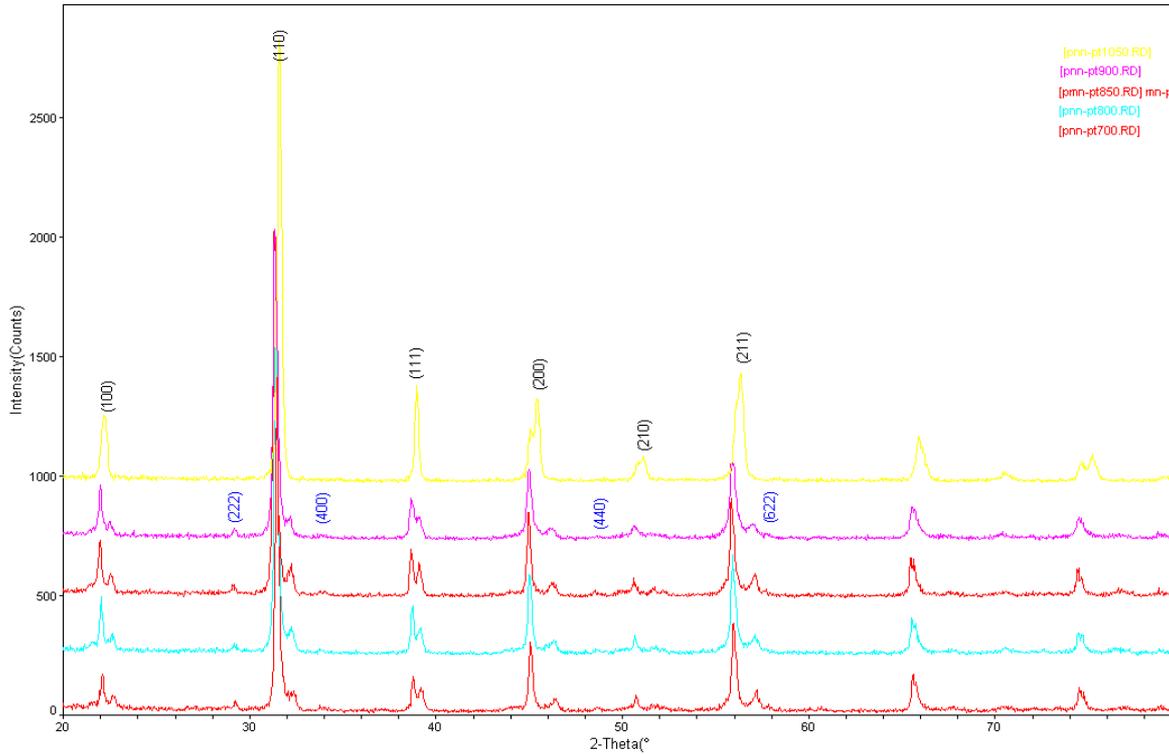
1. NiNb_2O_6 合成

化学计量比称取 NiO (过量2wt%) , Nb_2O_5 , 加适量乙醇, 间隔一小时交替正反球磨10h后 80°C 烘干, $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$ 煅烧。

2. $x\text{PNN}-(1-x)\text{PT}$ 合成

化学计量比称取 PbO (过量5wt%) , NiNb_2O_6 , TiO_2 , 加适量乙醇, 间隔一小时正反交替球磨18h后 80°C 烘干, $850^\circ\text{C}/2\text{h}$ 煅烧。

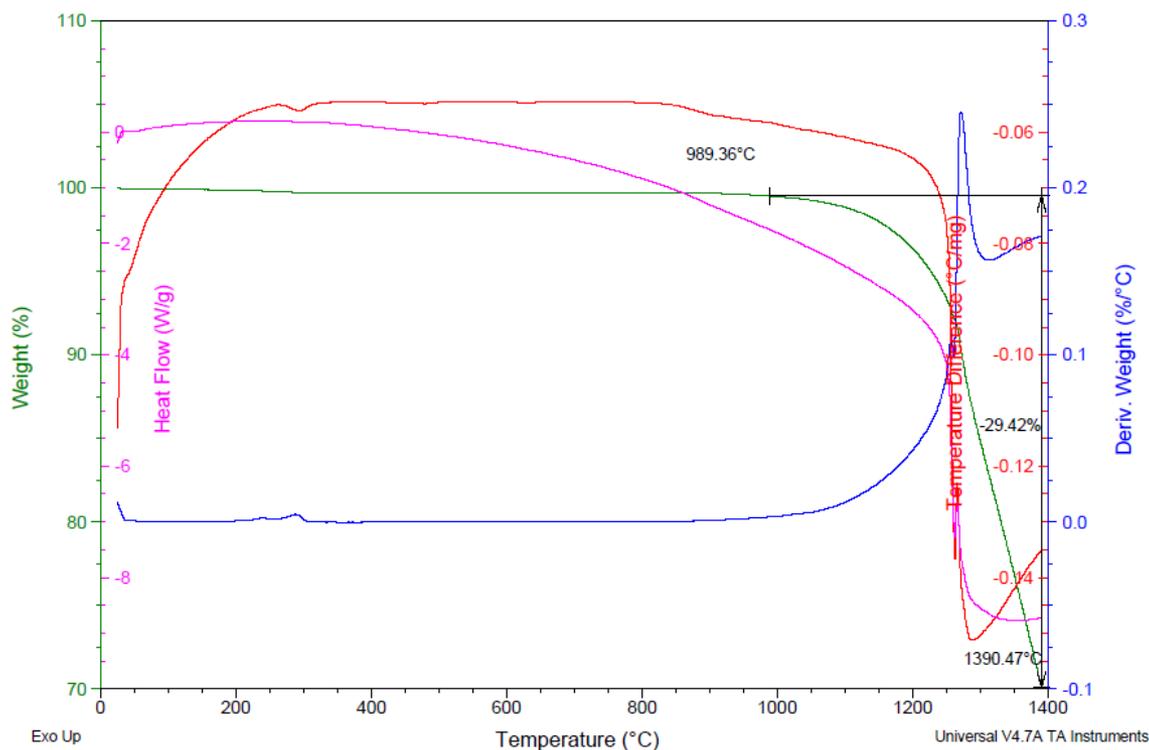
法一：固相反应两步合成法



●成功得到了所需的PNN-PT相（黑色峰标记）

●蓝色峰位应为过量PbO存在生成的PbO₂

法一：0.62PNN-0.38PT热重结果

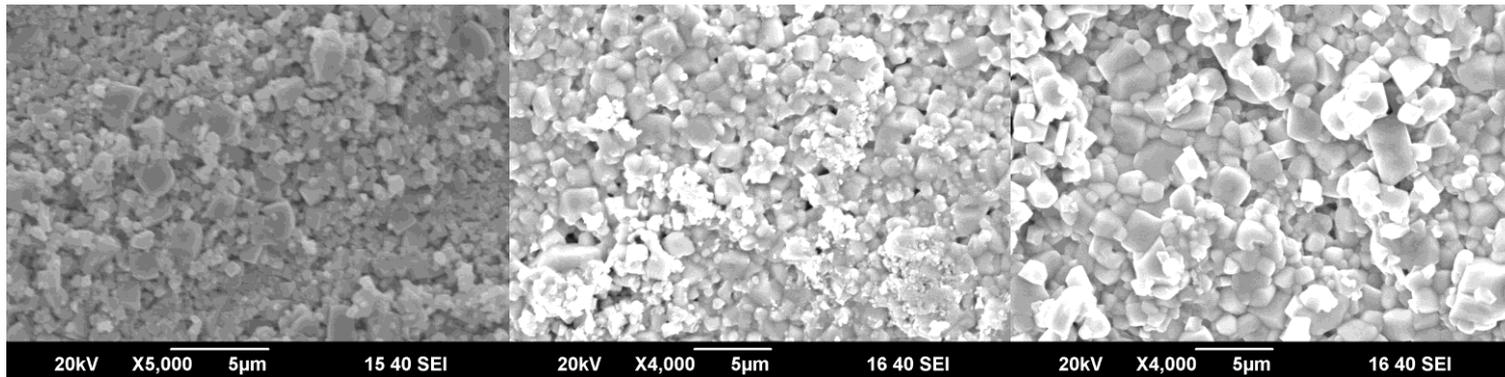


PNN-PT在1250°C左右开始分解挥发——热压温度不能超过此温度。

空气气氛，10°C/min升至1400°C

法一：不同温度处理表面形貌分析

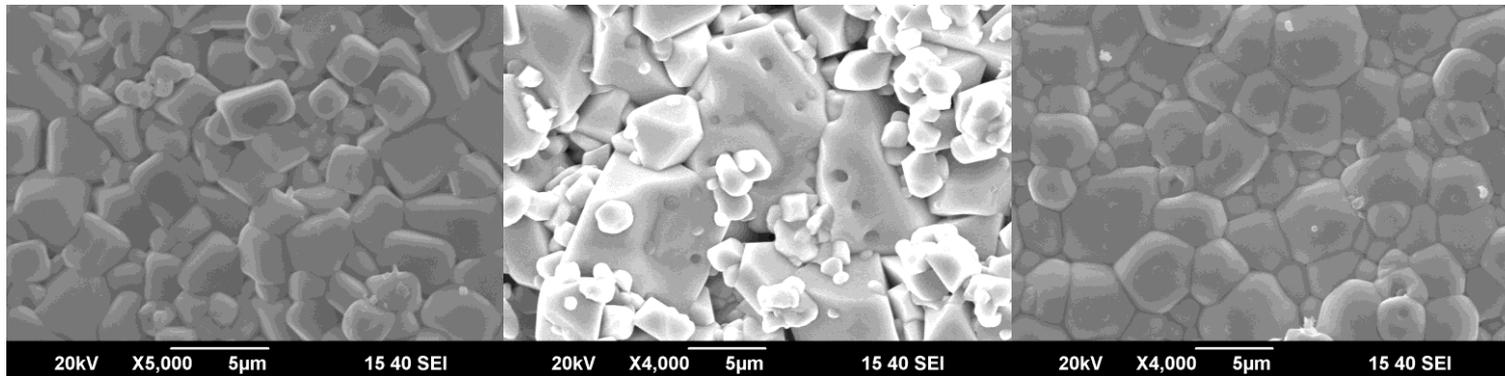
处理条件均为成相后成型，5°C/min升至相应温度，保温2小时



900°C

950°C

1000°C



1050°C

1100°C

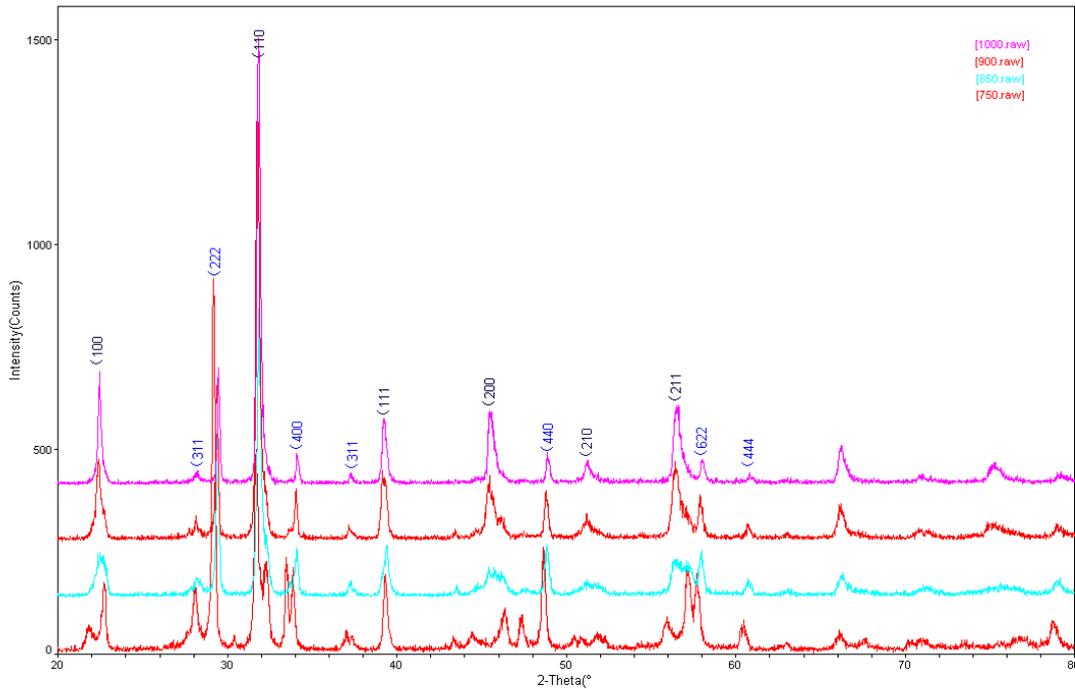
1200°C

- ◆ PNN-PT在900-950°C快速致密化和晶粒长大；
 - ◆ 往高温方向，致密化程度增大，可观察到的气孔量有所减少；
 - ◆ 致密化后晶粒尺寸普遍不大于5 μm ，未见晶粒异常长大
- 透明陶瓷的烧成温度应在950°C往上的某个温度（1100°C左右）为最佳。

法二---一步法

直接称取化学计量比的PbO（过量5%wt）， Nb_2O_5 ， TiO_2 ， $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加适量水于球磨罐中300r/min球磨3h后，80℃烘干，过100目筛后于不同温度煅烧，再加适量水球磨3h，80℃干燥过100目筛后加适量粘结剂成型。

法二：结果



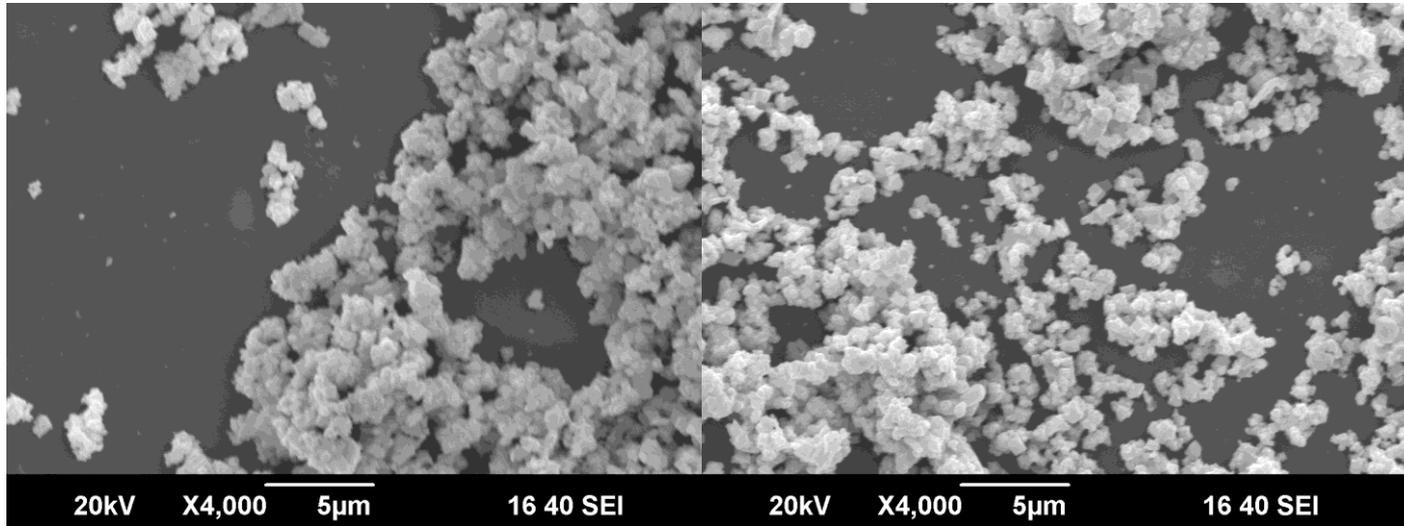
- 有所需钙钛矿结构的PNN-PT形成（黑色峰位）；
- 同时有大量焦绿石相 $Pb_2Nb_2O_7$ 出现（蓝色峰位）

法三---两步法

第一步：称取等摩尔的 Nb_2O_5 和 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加适量水，300r/min正反交替球磨5h后，在 80°C 条件下烘干，过100目筛后再 1000°C 条件下煅烧6h。

第二步：称取化学计量比的 PbO （过量5%wt）、 La_2O_3 、 TiO_2 和第一步合成的 NiNb_2O_6 ，加适量水，300r/min正反交替球磨5h， 80°C 烘干后过100目筛，再 $850^\circ\text{C}/4\text{h}$ 煅烧。最后再加适量酒精球磨4h， 80°C 烘干。

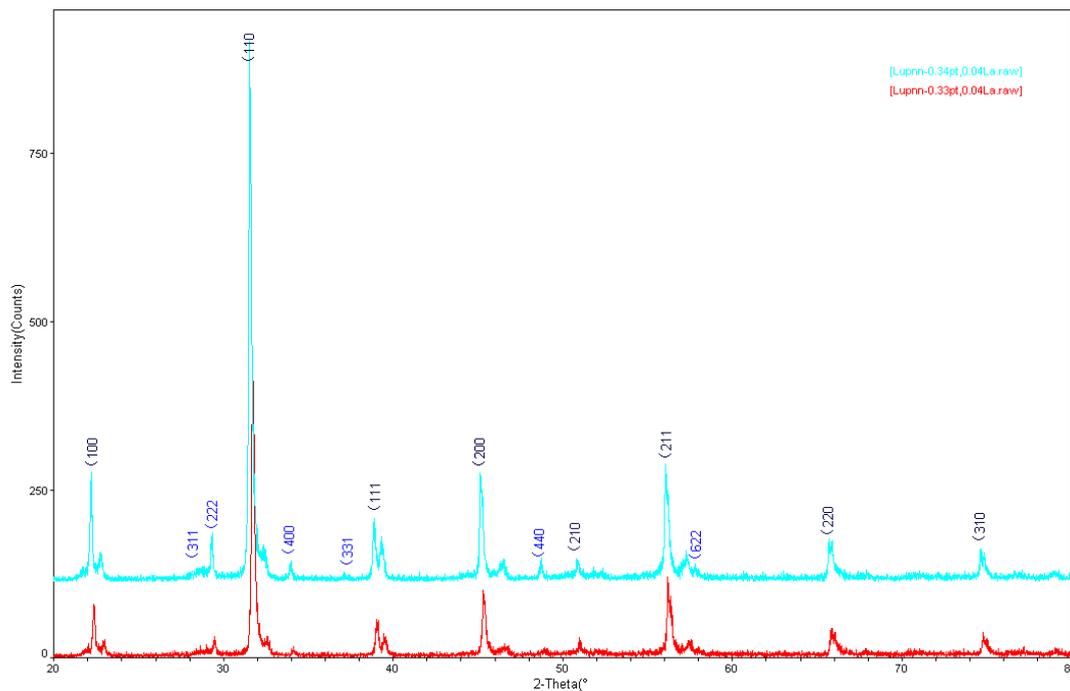
法三：结果分析



未经最后步加酒精球磨粉体

经最后步加酒精球磨粉体

制得的粉体粒径分布较均匀，尺寸
500nm左右，经最后步加酒精球磨步
骤可得分散性更好的粉体。



- 有所需钙钛矿结构的PNN-PT形成（黑色峰位）；
- 同时有焦绿石相Pb₂Nb₂O₇的出现（蓝色峰位）
- 比法二相同温度下得到的结果要好。

结论:

第三种方法制得的粉体与第一种方法相比:

- 不存在过量的Ni, 有利于最终陶瓷的透明性;
- 粒子大小差不多, 但粒径分布更均匀, 硬团聚更少;
- 粉体的更为疏松, 烧结活性好;
- 要得到纯相的PNN-PT粉体, 还需要一些改进.

固相反应法 3.2.2 固相法制备超微粉体

把反应物按配方充分混合，经研磨后再进行煅烧发生固相反应后，直接得到或再研磨后得到超细粉。

固相反应包括物质在相界面上的反应和物质迁移两个过程。

常用的固相反应：

1) 化合或还原化合法

a) 单质间的化合 反应通式可写为： $Me + X = MeX$ ，
Me、X分别代表金属和非金属元素

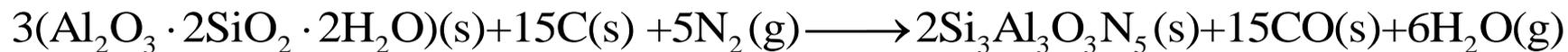
b) 化合物间的化合

$$BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2$$
$$Al_2O_3 + MgO \rightarrow MgAl_2O_4$$
$$3Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$$

2) 氧化还原法

(a) 碳热还原法 制备非氧化物超微粉体的廉价工艺

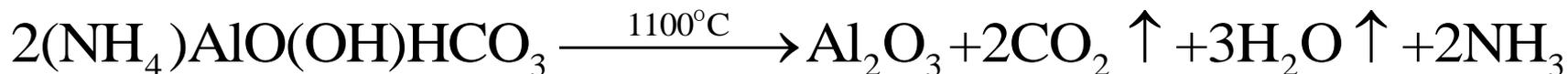
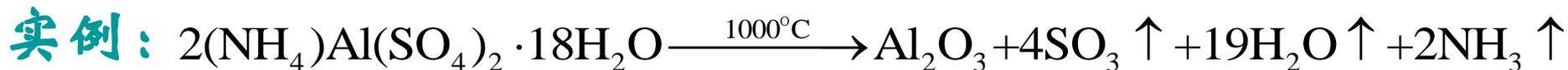
实例：高纯超微 Si_3N_4 粉末的合成



(b) 制取硼化物的碳化硼法



3) 固相热分解法



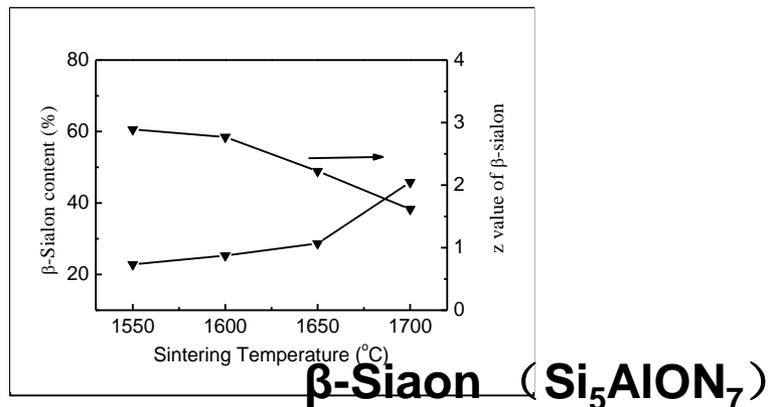
固相共同特点

1、反应活性通常较低，速度较慢



2、一般需要在高温下进行

3、反应产物具阶段性：



影响固相反应速度的因素：

- (1) 反应物固体的表面积和反应物间的接触面积；
- (2) 生成物的成核速度；
- (3) 相界面间特别是通过生成物相层的离子扩散速度。
- (4) 反应速度

整个固相反应速度由最慢的速度所控制。

提高固相反应速率的方法

制备粒度细、比表面大、表面活性高的前驱物

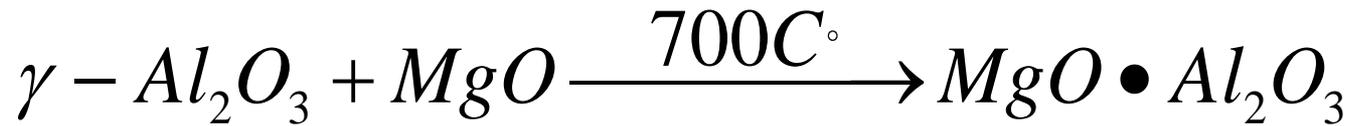
影响固相反应的因素

一、提高反应物活性

反应物活化状态包括以下方面：

1) 反应物晶型：

结构越牢固，晶格能越大，反应越困难



- α 型晶格结构更牢固、稳定； γ 型反应活性更大；
- 多晶转变活化晶格，促进反应

采用商业 γ - Al_2O_3 制备透明YAG陶瓷

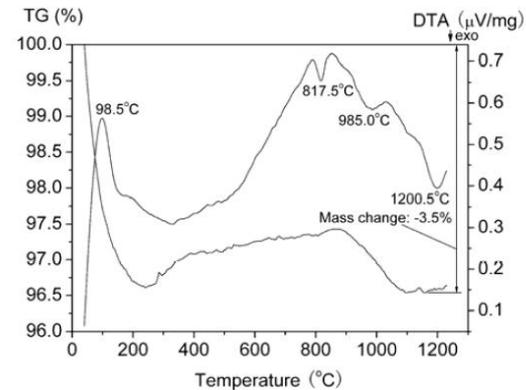
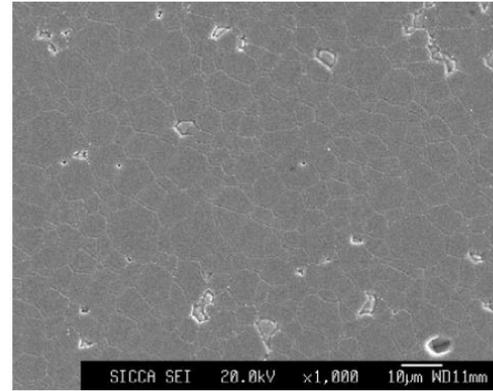
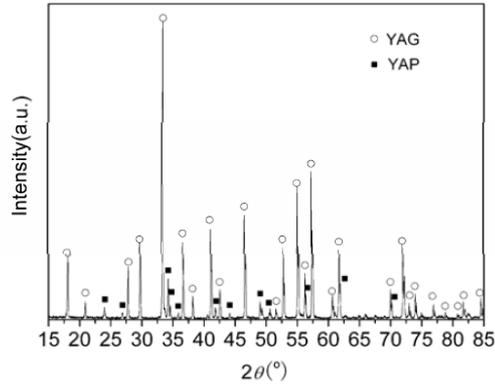


图 4-19 商业 γ - Al_2O_3 粉体的 TG-DTA 曲线 (加热速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

体中仍存在大量的气孔。这是因为 γ - Al_2O_3 在转变成热稳定型的 α - Al_2O_3 之前要经历一系列晶型转变 ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3), 其中 $\theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 的相转变发生在 1200°C 左右, 并且生成蠕虫状结构的 α - Al_2O_3 和相同尺寸的多孔结构^[158]。生成的蠕虫状结构阻碍了致密化行为, 并且在很高的烧结温度下也难以把气孔完全排除。

- 2) 利用反应物分解活化

- $\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{FeO}_4$ 反应：以 MgCO_3 为原料，更好

- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Co}$ 反应，以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原料，活性更大

800℃处理比1100℃处理所得活性 Al_2O_3 更大

即：高温将导致初生态反应物钝化（消除晶格缺陷）

- 3) Hadvall效应

- 固体物质反应活性在相转变温度时强烈增大

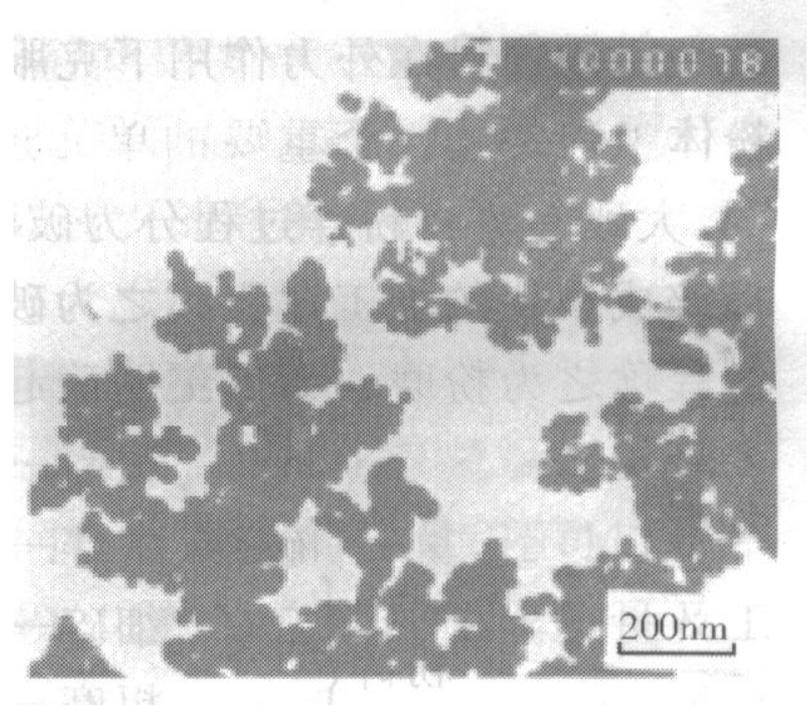
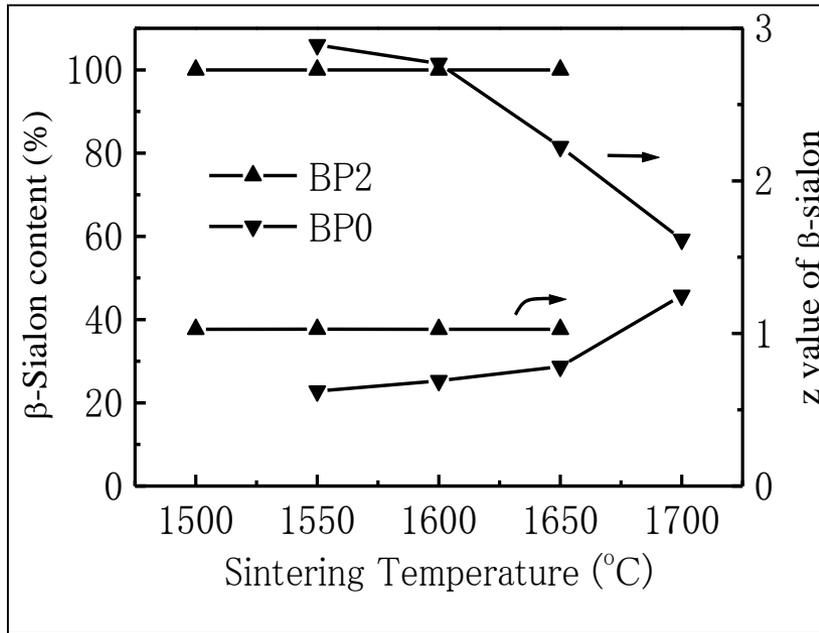
- 多晶转变：原子分子结构键合变化，缺陷增多，反应活性强烈增大

- 如： $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 反应：600 °C反应加快，900 °C反应急剧增大，

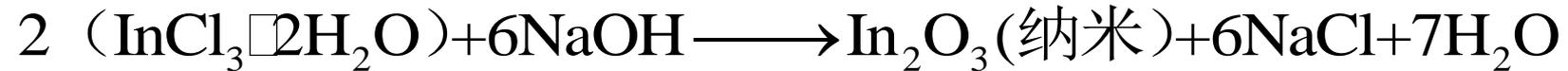
- 原因：— SiO_2 发生多晶转变：573 °C转化为 α -石英，870 °C转化为 α -磷石英

- 利用Hedvall效应是使反应物从惰性变为活性的有效方法

4) 应用举例：与高能球磨结合起来



室温固相反应法



• 6) 反应物的表面处理

- 表面处理，增大表面活性
 - 酸活化、碱活化等
- 表面成分化学计量、原子比例、结构发生变化

• 7) 反应物陈化时间

- 新制得反应物与陈化后反应物反应性能不同
- 一般随陈化时间增加，缺陷部分消失，活性下降

一、反应物活性

8) 反应物颗粒尺寸及分布的影响

a) 颗粒愈小，反应愈剧烈。

b) 颗粒尺寸可改变反应界面、扩散截面以及颗粒表面结构。

颗粒越小，比表面 \uparrow ，反应截面 \uparrow ， \Rightarrow 反应能力和扩散能力 \uparrow

一、反应物活性

注意：颗粒尺寸不同反应机理也可能变化。

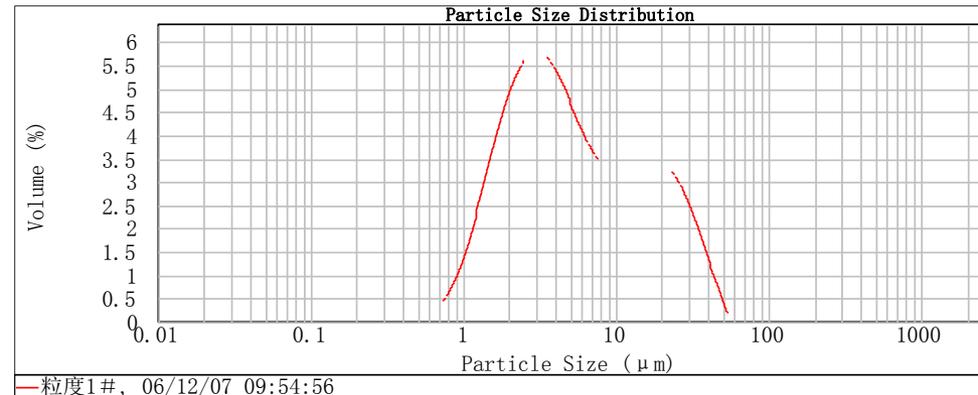
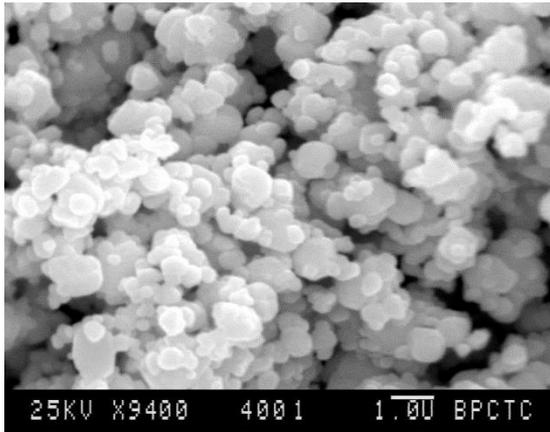
如： CaCO_3 和 MoO_3 的反应：

当在 600°C 等摩尔反应，

♥ CaCO_3 颗粒尺寸 $>$ MoO_3 颗粒尺寸 反应由扩散控制；

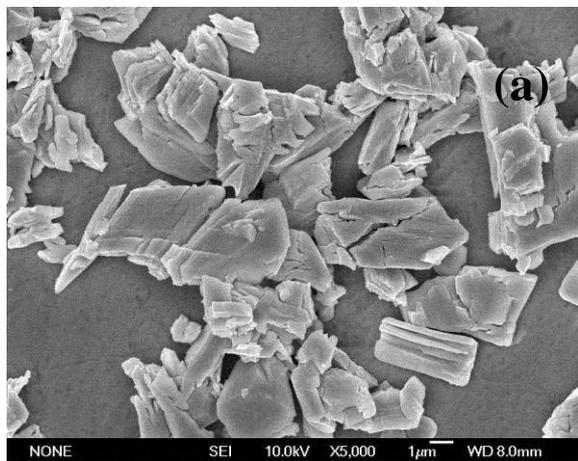
♥♥ 若 MoO_3 颗粒尺寸 $>$ CaCO_3 颗粒尺寸,且 CaCO_3 过量, 则反应由 MoO_3 的升华控制。

反应物粒径分布的影响：颗粒尺寸分布越集中对反应速率越有利

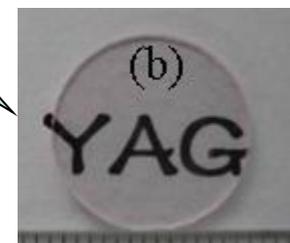
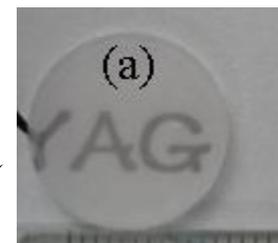
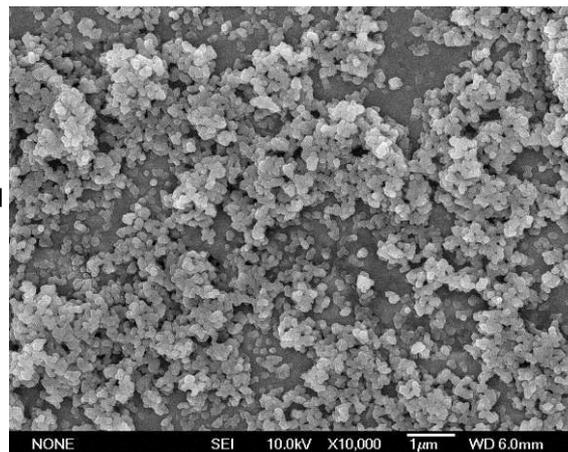
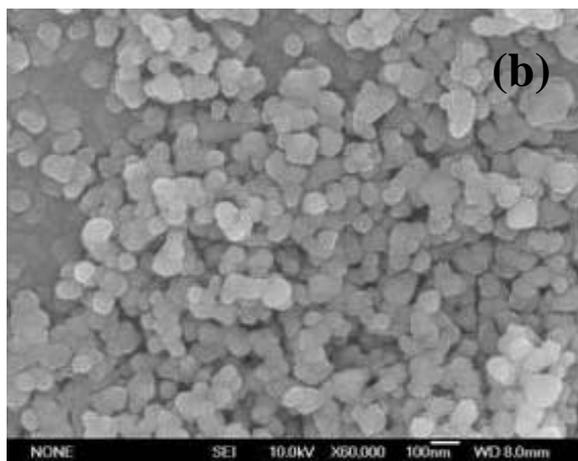


因此，生产工艺中在减小颗粒尺寸的同时应缩小颗粒尺寸分布范围，避免少量大尺寸颗粒的存在从而显著延缓反应进程

应用举例：与液相法结合 反应温度可大大降低



(a) 市售Y₂O₃粉体的EPMA形貌;
(b) 共沉淀法制备Y₂O₃粉体FESEM形貌



实例：Y₃Al₅O₁₂固相反应先驱物的制备

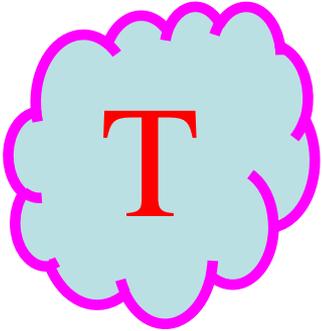


二、反应温度和压力与气氛的影响

1、T的影响

化学反应速率常数： $K = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$

扩散系数： $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$



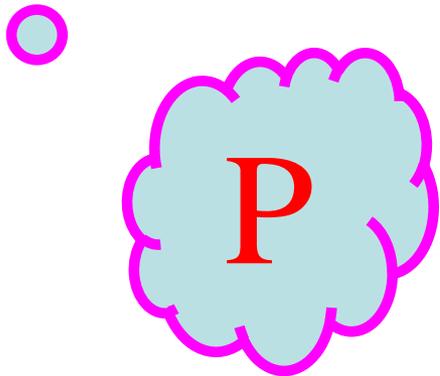
$T \uparrow$ ，质点热运动动能增大
反应能力和扩散能力增强。

通常，因为：扩散活化能 < 反应活化能，即 $Q < \Delta G_R$ ，
则温度变化对化学反应影响较大。

2、P的影响

对纯固相：P可显著**改变**粉料颗粒间的**接触状态**，如缩短颗粒间距离，增大接触面积，提高固相反应速率；

对有液、气相参与的固相反应：反应不是通过固相粒子直接接触进行的，P增大影响不明显，有时相反。





气氛

3、气氛的影响

对于一系列能形成非化学计量氧化物的物质，气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度和扩散机构与速度。

非化学计量化合物：原子或离子的比例不成简单整数比的化合物称为非化学计量化合物。

例：方铁矿只有一个近似的组成 $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ ，它的结构中总是有阳离子空位存在

- 球磨罐材质有 不锈钢、不锈钢真空、水晶、玛瑙、陶瓷、氧化锆、聚四氟乙烯、尼龙、聚胺脂、硬质合金、碳化硼球磨罐等。

三、 烧结助剂

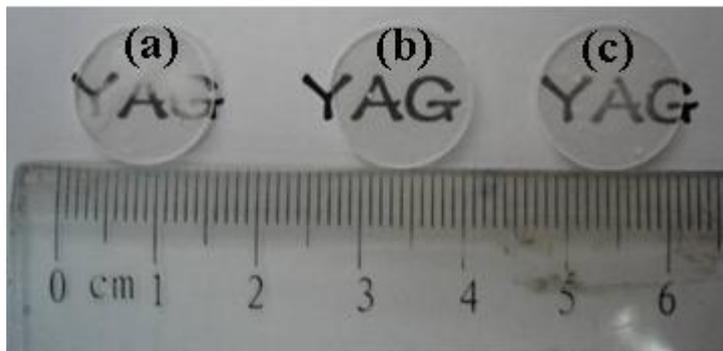
烧结助剂和反应物：

1. 形成固溶体，从而使晶格活化
2. 形成低共熔物，使物系在较低温度下出现液相，**加速扩散**和对固体的溶解
3. 形成某种活性中间体，处于活化状态
4. 矿化剂对反应物离子产生极化，促使其晶格畸变和活化

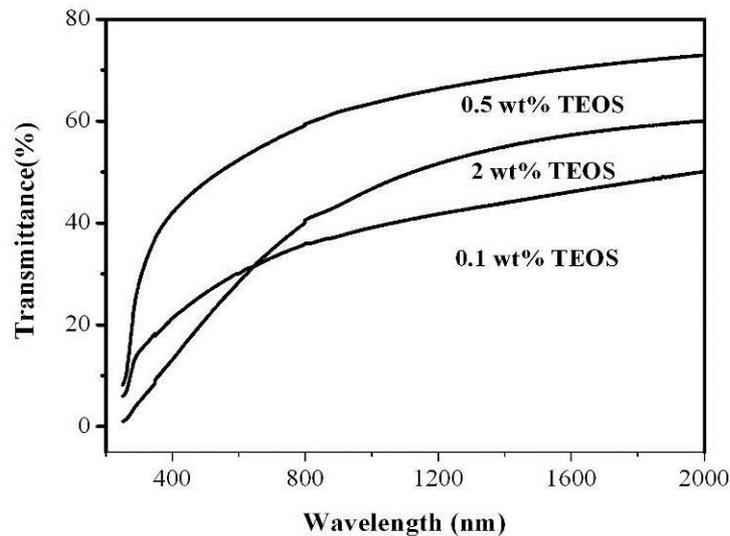
作用：

- 1、 影响晶核的生成速度；
- 2、 影响结晶速度及晶格结构
- 3、 降低体系熔点、改善液相性质

TEOS对YAG陶瓷烧结影响



掺杂不同含量TEOS的YAG透明陶瓷照片
(a) 0.1 wt% (b) 0.5 wt% (c) 2 wt% TEOS



当TEOS的质量分数为0.1%时，液相生成量不够，不利于气孔的排除，使气孔陷入晶粒内部，从而导致陶瓷透明度不均匀，且透过率不高。而当TEOS的质量分数为2%时，经过高温烧结后，TEOS挥发不完全，很多SiO₂残留在晶界上，导致透过率下降，而且加上SiO₂和YAG基质折射率的差异，使陶瓷表面有很多白点，陶瓷透明度不均匀。

(a) 0.1 wt% (b) 0.5 wt% (c) 2 wt% TEOS
掺杂不同含量TEOS的YAG透明陶瓷的表面形貌

