第13卷 第2期 北京工业大学学报 Vol. 13, No. 2
1987年6月 JOURNAL OF BEIJING POLYTECHNIC UNIVERSITY June, 1987

超微粉体的特性及其制造技术的开发

邱志光 （环境化学工程系）

【摘要】 介绍了高纯超细粉体的特性和应用，讨论了它们对材料性能的影响，并对高纯超细粒体制造技术的进展作了评述。

The Characteristic of Ultra-Micro Particler and Development of Manufacture Technology

Qiu Zhiguang

Abstract: This paper introduces the Characteristics and application Prospects of ultra-micro particles. The impact of ultra-micro particles on the property of material is investigated. The development of the manufacture technology is also reviewed.

一、前 言

伴随世界科学技术的进步，对高强度、耐热工程材料和具有光、电、热、磁等各种高功能电子材料的要求越来越严格。为了适应这种现代科学技术发展的需要，近年国外开发了许多具有上述功能的陶瓷材料[1]，这种新型的陶瓷材料现在常被人们称为精细陶瓷（Fine Ceramic）。精细陶瓷应用范围很广，可用于电子另件、半导体敏感材料、精密机械另件、切削工具、耐热耐蚀容器、耐热高强度构造体等。它们中的典型材料有碳化硅、氧化锆、氮化硅等高强度耐热构造材料（工程陶瓷）；$BaTiO_3$、ZnO、铁氧体、PLZT等具有电、磁、光及半导体特性的功能材料（电子陶瓷）；羟基磷酸鈣等具有生物化学功能的生体材料（生物陶瓷）；具有化学功能特性的SiO_2、TiO_2、ZrO_2、Al_2O_3等多孔性氧化物材料（催化担体材料）。

精细陶瓷的最大特点是以化学计量进行配料，并掺以微量的元素和化合物以获得高功能的特性。为了充分发挥精细陶瓷的功能，一方面要不断开发先进的加工制造技术，另一方面必需采用精制的原料，制备高纯超细的超微粉体。因为精确控制原料的组成和粉体的细度对精细陶瓷功能的发挥起到决定性的影响。

本文于1986年9月25日收到

所以，开发超微粒子化技术是制造各种高功能材料，促进现代科学技术发展的关键。本文对超微粉体的特性及新的制造技术作简要的评述和探讨。

二、超微粉体的特性和应用

通常将粒径在1μm以下的粒子称作超微粒子或超微粉体（超微粒子的集合体），超微粒子的表面特征可以用表1、2表示[2]。

表 1 超微粒子的原子数和表面原子

粒径(Å)	原子数	表面原子的比例(%)
100	30,000	20
50	4,000	40
20	250	80
10	30	99

由表可知超微粒子体积极小，具有很大的比表面积和表面能。所以，对材料的物性来说，微粒子的表面性质的影响，比同一材料的固体更为突出。利用超微粒子表面性质，可以使材料物性值发生大辐度的变化，出现许多新的功能，如电气特性、磁性、界面特性、半导体特性、光吸收等。最近，超微粒子技术在电子、催化、粉末冶金、医药等领域里已受到高度重视，在工业材料的制造技术中已占有极重要地位。

表 2 超微粒子的表面积和比表面能

粒径(Å)	表面能	表面能/总能量	比表面积
(Å)	(erg/mol)	(%)	(m^2/g)
1000	4.08×10^{10}	0.8	9
100	4.08×10^{11}	7.6	90
50	8.16×10^{11}	14.1	181
20	2.04×10^{12}	35.3	452

超微粉体应用的开发，根据它的作用和使用时表现出的特性[3]，可以归结为下面二个方面。

1. 将超微粒子分散在固体或液体中使用，利用超微粒子所保持的表面特性来调节和改变物性。例如超微粒子的粒度越细，体系的分散性和均一性越好。利用这种超粒子的高度分散性和均一性，可以制造超微粒子磁带。另外，利用微粒子的胶体特性可以制造磁性流体，或者用它来改变材料的色调。超微粒子具有高的表面积和巨大的表面能，对提高反应活性极为有利。利用超微粒子这种特性，可以用作催化担体材料和半导体敏感材料。

2. 将超微粒子作为烧结原料粉末来使用，利用其表面特性所提供的高反应活性，可以在低温下得到高致密度的材料。例如：WC、SiC、BN 等作为构造材料使用时，都要进行高温烧结。如果将它们的原料粉进行超微粉化，在不采用粘结剂的条件下就能在低温下得到致密的烧结体。

值得指出的是，即使同样的超微粉体，如果它们的利用状态不同，如膜状、复合状态、烧结状态等，它们的物性和作用会有很大的差别。由此可知，我们可以通过改变微粒子化程度及利用状态，使超微粉体材料发挥出各种有用功能，以满种功能材料各种各样的性能要求。

三、不纯物对材料性能的影响

用于精细陶瓷的超微粉体，除了粒子的超细化以外，必须严格控制原料的纯度和组份的均一性，而其中原料粉体的高纯度化尤为重要。因为不纯物会在下列几方面对陶瓷显微组织产生很大影响：

(1) 在主晶相中产生位错、点缺陷等，形成异常晶粒。

(2) 容易在晶界处析出不纯物，形成晶界偏析相。

(3) 晶粒间形成异相晶粒或产生第二相——玻璃相。

这种由于不纯物而引起的显微组织的变化，不只是单独发生，有时各自重合，有时局部出现剧烈变化，就陶瓷材料整体来说，这种现象会变得很复杂。不纯物对性能的影响，从下列几个方面说明：

1. 降低材料的耐热性和高温强度

当不纯物生成熔点更低的第二相时，高温时液相量增加，高温强度降低，最高使用温度随之下降。例如：Al_2O_3 熔点为 2030℃，当存在SiO_2、Na_2O、CaO 等杂质时，使用温度大辐度下降，当 Al_2O_3 为 99.7% 时使用温度为1950℃，99%时为1725℃，98%时为1600℃，而 Al_2O_3 含量为93%时，使用温度仅有1400℃。

2. 电气特性的影响

半导体陶瓷的电气特性对杂质含量非常敏感。例如掺La_2O_3 可以使 $BaTiO_3$ 陶瓷半导化，但如果同时混入碱金属等不纯物，材料的半导性就会消失。Al_2O_3是被广泛用于集成电路基板、火花塞等各种电子另件，要求它具有很高的电绝缘性，故必须除去 Na_2O，使Na_2O含量降到最低（0.1%以下）。

3. 对透光性的影响

最近，人造宝石及透光性陶瓷均已广泛开发，这类材料中如存在有过渡金属离子或其它杂质元素时，均对可见光有不同程度的吸收，其原因是不纯物往往作为第二相偏析，使光线散乱，降低透过率。目前国外人造宝石和透光性Al_2O_3陶瓷用的Al_2O_3微粉，其纯度均在4N(99.99%) 以上。

以上我们讨论了超微粒子化的作用和高纯度化的意义，其实质就是说明，为了得到高功能化的精细陶瓷，必须大力开发高纯超微粉体的制造技术。下面就国外比较实用的各类超

微粉体的制造方法作一评述，对其中新的粉体制造技术作简要介绍。

四、超微粉体的制造方法

通常原料粉末的超微粒子化有二个途径，一是通过机械力将材料超细粉化，另一类方法是通过各种化学和物理手段，使所形成的各个分散状态的原子逐渐生长成所希望的超微粒子。显然，前者很容易混入杂质和发生激烈的氧化，而且难以得到微米级以下的粉体，在微粒子化的技术上有很大的局限性。后一类方法代表了当今超微粒子化技术的发展趋势，它最大优点是容易制取微米级以下的粉体，而且也能得到高纯度的微粉。用化学和物理手段精制高纯超细粉体的方法可以分为三类：(1)气相法 (2)固相法 (3)液相法。在表3中我们列出了超细高纯原料粉末的各种制法和特征[4]。

表3 高纯度原料粉末的制法

制造法	方法	特征	实例
固相法		1. 不易均匀混合 2. 初始原料必须采用高纯度 3. 需采用后处理精制	$BaTiO_3$、SiC、Si_3N_4 SIALON、铁氧体 BN、AlN
液相法	直接沉淀	1. 用此沉淀法直接得到所需氧化物 2. 具有良好的纯度和化学计量性	SiO_2 $BaTiO_3$
	共沉淀法	1. 易制造化学均匀和活性高的粉体 2. 能得到超细的亚微米级粉体 3. 控制反应条件较难	$SrTiO_3$、$PbTiO_3$ Y_2O_3、ZrO_2 铁氧体、PZT
	均一沉淀	1. 沉淀剂的不均一性很小 2. 沉淀物的纯度高	Fe、Al、Sn、Zr等的氢氧化物
	醇盐法	1. 可以得到超微细高纯粉体 2. 均一混合、分散性好 3. 成本高	$BaTiO_3$、铁氧体 ZrO_2、Al_2O_3 $SrTiO_3$、PLZT
	蒸发法	1. 采用冻结干燥和喷雾干燥法 2. 不纯物混入量很少	$MgAl_2O_4$、Al_2O_3 铁氧体
气相法		1. 原料精制容易 2. 生成的粒子不易凝集 3. 能得到粒径分布小的微粉 4. 气氛控制容易	TiO_2、SiO_2、ZnO Fe_2O_3、SiC、TiC Si_3N_4、AlN ZrO_2、WO_3

1. 气相法

气相法主要有蒸发凝聚和气相反应二种。通过蒸气的凝缩和气体成份的化学反应可以析出各种形态的固体。析出物的形态在固体表面上生成薄膜、晶须、或者晶粒；在气相中生成微粒子，微粒子是粒径在0.1微米以下的分散性很好的超微粒子。这种方法较适合于制造，由液相法和固相法直接合成较难制作的非氧化物粉体（金属、氮化物、碳化物等）。

下面表示用气相法合成粉体的方法[5]。

蒸发凝聚法
- 惰性气体蒸发法…金属、碳化物
- 反应气体蒸发法
  - 气相反应…
    (Zn(蒸气)$+O_2 \rightarrow ZnO$)
  - 反应物蒸发…
    ($Si+C \xrightarrow{\text{电弧放电}} \beta SiC$)

气相反应法
- 气相合成法……Si_3N_4($\leftarrow SiH_4+NH_3$)
- 气相氧化法……Al_2O_3($\leftarrow AlCl_3+O_2$)
- 气相分介法……$SiC+3HCl$($\leftarrow CH_3SiCl_3$)

所谓蒸发凝聚法是将原料在真空或惰性气体中加热或熔融，使它产生蒸气，然后在低温区冷却凝聚，形成微细粒子。适合于用来制造强磁性的合金微粒子和陶瓷微粉。

气相反应法是以金属蒸气或者卤化物、氢化物和有机金属化合物为原料，通过气相加热分介和化学反应合成微粉。工业上已开始用于制造氧化硅气溶胶、氧化钛、氮化硅和碳化硅等超微粉体。气相反应因为是加热低密度物质，所以它和固相、液相反应不同，用电阻炉加热难以控制急冷急热或加热保持的时间。近年，由于开发了能在高温下迅速地急冷急热的加热方式，如高频感应加热、电子束加热、激光束及等离子体加热法等，从而使气相合成精细陶瓷粉体获得迅速发展。

虽然气相法容易实现粉体的高纯化和超细化，然而它的缺点是原料价格高，设备复杂，费用昂贵而且收率较低，所以现阶段工业规模上的应用还受到一定限制。

2. 固相法

固相法常用的有热分解法和固相反应法。固相法具有实施容易、工艺简单、经济等优点，所以现在许多精细陶瓷原料粉末仍采用固相法。由于固相中常是固体转变到固体的变化，而所能除去的也只能是容易气化的物质，要用它来制备高纯超细粉体仍是相当困难的。所以当采用固相法制备高纯超细粉料时，首先必须用纯度极高的初始原料，最后还要用后处理进一步精制，除去杂质，以得到高纯超微粉体。

由热分解制备粉体时，通常是将盐类或氢氧化物加热，直接进行热分解，就能得到各种超细的氧化物粉体。例如将铵明矾$(NH_4)_2 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$加热到1150℃左右即可完全脱去硫、氮和其它组份，得到高纯的氧化铝(Al_2O_3)微粉。用固相反应法可以制造由多种成份组成的陶瓷粉体，通常将含有各成份元素的氧化物、盐类或其它粉体经过配制混合后，在高温下使其发生反应，例如$BaTiO_3$可以按下列反应合成：

$$BaCO_3 + TiO_2 \longrightarrow BaTiO_3 + CO_2$$

用固相法合成的粉体还要通过后处理来精制，常用的方法是用酸、碱或其它药品来除去粉体中杂质，以提高微粉的纯度。

3. 液相法

液相法是目前实验室和工业上最为广泛采用的合成高纯超微粉体的方法。它与固相法比较，可以在反应过程中利用种种精制手段，另外通过所得到的微细沉淀物，很容易制取各种反应活性好的超微粒子粉末。

液相法主要特点表现在以下几个方面：

1) 可以精确控制化学组成；2) 容易添加微量有效成份，制成多种成份的均一微粉体；3) 微粒子表面活性好；4) 容易控制微粒子形状和粒径；5) 工业化生产成本较低。

下面按照表4的分类，对液相法合成超微粉体作一叙述[6]。

(A) **物理法**：从水溶液中迅速析出金属盐。它是将溶解度高的盐的水溶液雾化成小液滴，使其中盐类呈球状均匀地迅速析出。为了使盐类快速析出，可以通过加热干燥使水份迅速蒸发，或者采用冷冻干燥与冰生成共晶，再使它在低温下减压升华完成脱水。最后将这些

表 4 由液相法合成超微粒子

方法	沉淀物	原料粉
(A) 由水溶液中盐类的迅速析出		
a) 喷雾干燥法	硫酸盐	PLZT、铁氧体
b) 冻结干燥法	硝酸盐	PLZT、铁氧体
c) 溶剂干燥法	醋酸盐 柠檬酸盐	αAl_2O_3
(B) 通过水溶液反应生成沉淀		
a) 加水分解法		
加热加水分解	氢氧化物	α-Al_2O_3、TiO_2、α-Fe_2O_3
碱加水分解	氧化物	铁氧体、$BaTiO_3$
醇盐加水分解		γ-Fe_2O_3
氧化法		
b) 沉淀法	草酸盐 碳酸盐	$BaTiO_3$、$MgAl_2O_4$
c) 水热合成法	氧化物	$BaO\cdot 6Fe_2O_3$、ZrO_2、HfO_2

微细的粉末状盐类加热分解，即可得到氧化物微粉。这种方法必需采用溶解度大，通过热分解能生成氧化物的盐类，如硝酸盐和硫酸盐等。然而它们的分解会产生大量的有害气体，这

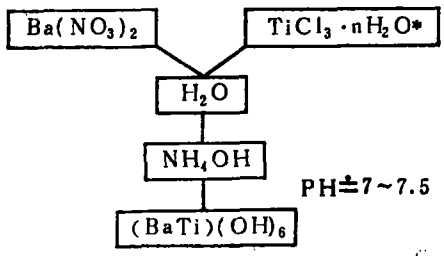
给工业生产带来很多困难。目前PLZT[7]、铁氧体[8]、氧化锆[9]和氧化铝都可采用此法生产超微粉体。例如将镍、锌、铁的各种硫酸盐作为初始原料，将它们的混合水溶液进行喷雾干燥，喷雾液滴约10～20μm，干燥后的硫酸盐混合成球状粉末，在800～1000℃下煅烧，可以得到球状的镍、锌、铁氧体。这种球状微粉是一种0.2μm的1次粒子的松散聚合体，经搅拌处理，就能得到所需的超微粉体。

(B) 化学法：通过水溶液反应生产沉淀。它是使溶液通过加水分解或离子反应生成沉淀物。生成沉淀的化合物种类有很多，如氢氧化物、草酸盐、碳酸盐、氧化物等，将沉淀的粒子加热分解，就可制成超微粒子。这是应用广泛的有很高实用价值的方法。

1) 共沉淀法 对于电子陶瓷一类的功能材料，在实际制造过程中往往需要将几种原料粉末混合使用，现在常用的球磨混合是一种物理的机械混合方法，混合度和均一性都很差，而且还会引入杂质。最近开发的共沉淀法特别适用于制造精细陶瓷复合材料的微粉[10]。

所谓共沉淀法，就是在溶解有各种成份离子的电解质溶液中添加适合的沉淀剂，因为解离的离子是以均一相存在于溶液中的，所以经反应后可以得到各种成份具有均一相组成的沉淀。共沉淀法的优点，其一是通过利用溶液中的各种化学反应能够直接得到化学上均匀的化合物和复合材料微粉；其二是容易制备粒度均匀的超细粉末。目前它被广泛用来合成PLZT材料，$BaTiO_3$系材料、敏感材料、铁氧体及萤光材料。用共沉淀法合成$BaTiO_3$材料的制造工艺如图1所示。

用这种方法合成$BaTiO_3$的共沉淀操作中，应注意必须使沉淀剂NH_4OH处于过剩状态，使pH在7～7.5范围内操作，就能得到性能优良的共沉淀物$(BaTi)(OH)_6$，将共沉淀物用纯水充分清洗，所得粉末经干燥后在1200～1250℃下烧成，可以得到粒径在0.1μm的超微粉体。



*$TiCl_3 \cdot nH_2O$是把金属钛的粉末溶解于稀盐酸中而产生的物质。

图1 用共沉淀法制造$BaTiO_3$粉末的流程图

2) 醇盐法 醇盐法是一种新的合成精细陶瓷粉体的方法。它不需要添加碱就能进行加水分解，而且也沒有有害阴离子和碱金属离子。作为高纯度原料的制备，这是一种最为理想的方法之一[11][12]，但成本昂贵是这个方法的缺点。

醇盐是用金属元素置换醇中羟基的氢的化合物之总称。金属醇盐的通式是$M(OR)_n$，其中M是金属元素，R是烷基（烃基）。金属醇盐亦可称之为金属有机化合物。注意，它与常用的有机金属化合物是二类不同的物质，醇盐是金属与氧的结合，生成M-O-C键的化合物称之为金属有机化合物（Metallo-Onganic Compounds）。而有机金属化合物是指烷基直接与金属结合，生成具有-C-M键的化合物(Onganometallic Compounds)。

金属醇盐是由金属或者金属卤化物通过与醇的反应合成的，它很容易和水反应生成氧化物、氢氧化物和水化物。氧化物保持其形态即可作为陶瓷粉体原料。氢氧化物和其它水化物经煅烧而成为陶瓷粉体。

醇盐分解法制备超细粉料的工艺由两部份组组成，即加水分解沉淀法（包含共沉淀）和溶胶-凝胶法（Sol-gel法），图2描述了醇盐法的制造工艺流程[13]。

利用上述工艺制备的沉淀物的粒径（1次粒子），通常是0.1～0.01μm的超微粉体。

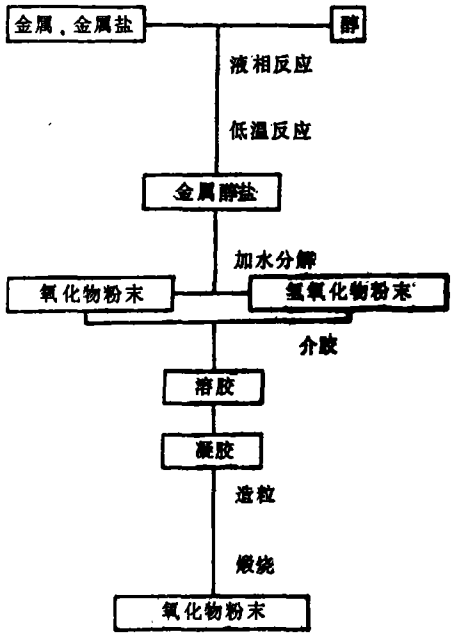


图2 用醇盐法制造精细陶瓷的流程图

醇盐法的一个特征是利用加水分解，可以在液相中直接得到氧化物或者氧化物固溶体。用这种方法来合成鈣鈦矿系介电材料有$BaTiO_3$、$SrTiO_3$。

而$SrTiO_3$合成的工艺流程用图3来表示。

由于用醇盐法制备的微粉不仅是一种有很大表面能的活性微粉，而且微粒子通常呈单分散球状体，在成形体中还表现出良好的充填性，所以具有很好的低温烧结性。1981年Bowen等人研究了用醇盐合成TiO_2微粉的低温烧结性[14]。在钛浓度为0.1mol/l的稀薄水-酒精溶液中，控制一定的pH值（pH≈11），通过钛醇盐（$Ti(OC_2H_5)_4$）的加水分解，制成了单分散球状TiO_2微粉。此种微粉只要烧结温度为800℃时，密度就可以达到99%以上，而普通的TiO_2粉末当烧结温度高达1300℃～1400℃时，其密度也只有97%。优良的低温烧结性，引起材料工作者的很大兴趣，最近开发的用醇盐法来合成Y_2O_3部份稳定ZrO_2和鈣鈦矿系介电材料的低温烧结微粉都已取得了新的进展[15]。所以，用醇盐作为原料的超微粉体，在发展高功能陶瓷材料的低温烧结技术方面，提供了广阔的前景。

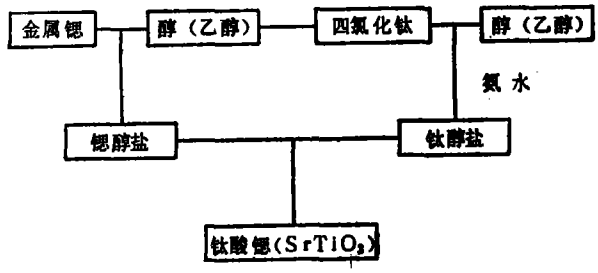


图3 用醇盐法合成$SrTiO_3$的工艺流程图

五、结束语

超微粉体作为初始的原料粉体，在精细陶瓷、电子另件、催化剂、颜料及感光材料等领域中已有广泛应用。不言而喻，这些材料的高功能性和可靠性，首先是取决于原料粉体的纯

度、粒径、及它们的分布、凝集状态和均一性。由此可见，为了推动精细陶瓷向前发展，我们必需深入研究和高度重视高纯度超微粉体的制造和搞清楚超微粉料特性、应用及各种因素对超微粉料性能的影响。只有这样，材料科学和材料工程才能日趋完善，才有可能去满足高度发达的科学技术对材料的需求。希望本文能引起材料工作者对超微粒子化技术的重视，对此将感到不胜荣幸。

参 考 文 献

[1] 柳田博明：《别册化学工业》，Vol.27，1983，№.20，p.4

[2] 阿部惇：Nat. Tech. Rep. *Matsushita Electr* Ind. Co. Osaka，Vol.22 1976，p.853

[3] セラミツク，Vol.19 1984，№.6，p.483

[4] 矢島：《别册化学工业》，Vol.28，1984，№.20，p.192

[5] 柳田博明，山口乔：セラミツクサイエンスシリズ，Vol.8（セラミツクプロセシング）

[6] 坂东尚周：《化学总说》，Vol.37，1982，p.125

[7] *Am. Ceram. Soc. Bull*，Vol.53，1974，p.421

[8] *Am. Ceram. Soc. Bull*，Vol.49，1970，p.572

[9] セラミツク，Vol.17，1982，p.816

[10] セラミツク，Vol.12，1977，№.5，p.420

[11] 《工业材料》，Vol.29，1981，№.5，p.85

[12] 《工业材料》，Vol.26，1981，№.6，p.101

[13] 加藤，山口乔：粉体ハンド・ブツク，1984，p.83

[14] 加藤石生：エレクトロニク・セラミツク，11月号，1985，p.41

[15] Bowen：*J. Amer. Ceram. Soc*，Vol.62，1982，№.12，p.199