

透射电子显微镜在矿物加工与利用中的应用

刘威¹，任瑞晨²

(1、2. 辽宁工程技术大学 资源与环境工程学院，辽宁 阜新 123000)

摘要：说明了透射电子显微镜的原理及主要功能。对透射电子显微镜在各个领域中的应用情况进行介绍。本文主要综述透射电子显微镜在矿物加工与利用中的应用情况。说明透射电子显微镜在矿物加工与利用中具有强大生命力和广阔应用前景。对透射电子显微镜在矿物加工与利用的应用前景做出展望。

关键词：透射电子显微镜；矿物加工与利用；应用。

中图分类号：TD913 文献标识码：A

The application of Transmission Electron Microscopy in the Mineral Processing and Utilization

LiuWei¹，RenRuichen²

(1、2. College of Resource and Environment Engineering, Liaoning Technology University, Fuxin 123000)

Abstract: Illustrated the principle of transmission electron microscopy and main function. This paper introduced application of Transmission Electron Microscopy in various fields. This paper summarized the application of Transmission Electron Microscopy in the Mineral Processing and Utilization. Shows transmission electron microscopy in mineral processing and utilization has a strong vitality and broad application prospects. Prospect of the application status in Transmission Electron Microscopy in the Mineral Processing and Utilization.

Key word: Transmission Electron Microscopy; Mineral Processing and Utilization; application

1 透射电子显微镜概要

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, 简作 TEM)是把经加速和聚集的电子束投射到非常薄的样品上,电子与样品中的原子碰撞而改变方向,从而产生立体角散射。散射角的大小与样品的密度、厚度相关,因此可以形成明暗不同的影像。通常,透射电子显微镜的分辨率为 0.1~0.2nm,放大倍数为几万~百万倍,用于观察超微结构,即小于 0.2 μ m、光学显微镜下无法看清的结构,又称“亚显微结构”。透射电镜特别适合对微细矿物及隐晶质矿物和超细粉体的形貌及结构分析,它决定了偏光显微镜分辨率低的不足,又克服了 X 射线衍射仪不能直接观察矿物形貌的困难。

透射电子显微镜在矿物加工与利用中有着重要的应用和前景。

TEM 用电子束作光源,用电磁场作透镜。另外,由于电子束的穿透力很弱,因此用于电镜的标本须制成厚度约 50nm 左右的超薄切片。这种切片需要用超薄切片机(ultramicrotome)制作。透射电子显微镜是使用电子来展示物件的内部或表面的显微镜。高速的电子的波长比可见光的波长短(波粒二象性),而显微镜的分辨率受其使用的波长的限制,因此 TEM 的分辨率远高于光学显微镜的分辨率^[1]。

2 TEM 在各个领域中的应用

TEM 广泛应用于生物学、医学、化学、物理学、地质学,金属、半导体材料、高分子材料、陶瓷、纳米材料等领域。透射电子显微镜在生物、医学中的应用极大地丰富了组织学和细胞学的内容,观察到了许多过去用光学显微镜观察不到或观察不清的细胞微体结构。TEM 在材料科学中可对材料进行形貌观察、物相分析、晶体结构观察、微区化学成分分析、元素分布等进行分析等。

TEM 可用来分析各种金属材料,无机非金属材料,高分子材料,化学工程材料,纳米材料等的微观形貌、晶体结构。

3 透射电镜在矿物加工与利用中的应用

3.1 工艺矿物学研究

工艺矿物学,是以工业矿物原料及其产物的矿物学特征和加工时矿物组成性状为研究目标的学科。

在工艺矿物学研究中,陈天虎等^[2]对黄土中强磁性矿物进行了透射电子显微镜观察和成因分析。TEM 图像反映出磁铁矿—磁赤铁矿在一个碎屑颗粒内呈逐渐过渡关系,表明磁铁矿逐渐氧化形成磁赤铁矿的转变关系。

薛纪越等^[3]使用南京大学现代分析中心的 JEM-2000x 型透射电镜,对糜棱岩化闪长岩中普通角闪石的变形显微结构进行了研究。当石英变形达到亚颗粒化和重结晶阶段时,经 TEM 观察普通角闪石的变形显微结构主要表现为单一方向的位错,有时它们排列成纯扭折壁。

3.2 选矿理论与技术研究

磁选是在不均匀磁场中利用矿物之间的磁性差异而使不同矿物实现分离的一种选矿方法。研究新的磁选法和提高分选效率,实质上是依靠增大分离力、提高磁场磁感应强度及中和产生絮凝的表面力来实现的。应该指出,今后磁选的发展在很大程度上将取决于在联合力作用下的颗粒在磁场中的流体力学运动规律的研究。

磁流体是磁性粒子在表面活性剂的作用下,在载基液中稳定分散而形成的胶体悬浮液。它既具有固体的磁性又具有液体的流动性。磁性团簇材料制成的磁流体,广泛应用于磁性选矿领域。杜庆立等^[4]用透射电子显微镜(TEM)清晰地看到,磁性嵌埋团簇薄膜中 Co 团簇外面包裹了 Ag 膜,形成了芯壳式结构,弥散地分布于 Ag 基质中,基本没有发生自聚集现象,电子衍射环表明 Co 团簇为多晶(图 1)。丁秀云等^[5]用 TEM 对铁氧体磁性粒子结构进行了表征。磁性粒子的 TEM 照片中,样品粒子外形为粒子状形态且分散较好,颗粒较均匀,粒度分布较窄。

TEM 作为磁流体表证的直接手段,将随磁流体技术共同推动磁选理论与技术的发展。

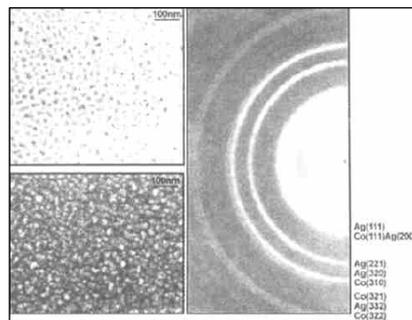


图 1 Co-Ag 嵌埋团簇的明、暗场像及电子衍射环照片

3.3 非金属矿物加工与利用研究

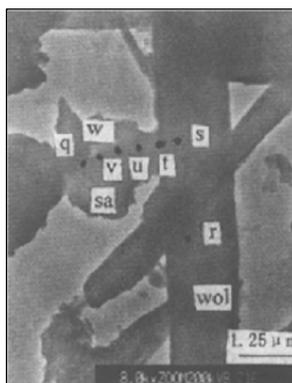
非金属矿加工利用的目的是:通过一定一系列的工艺技术、设备制备满足市场要求的、具有一定粒度大小和粒度分布、纯度或化学成分、物理化学性质、表面或界面性质的粉体材料或化工产品以及一定尺寸、形状、机械性能、物理性能、化学性能、生物功能的功能性产品或制品。

TEM 对矿物超细粉碎、表面改性等技术加工后的微观结构进行表征,是非金属矿物加工与利用研究的重要工具。

3.3.1 矿物超细粉碎及其物理化学改性

超细矿物粉体表面物理化学改性,制备功能性矿物材料是非金属矿物深加工、提高矿产品技术含量和经济附加值的重要手段。吴伟端等^[6]用气流磨所产生的超音速气流作为机械力,对硅灰石/硬脂酸进行超细粉碎,应用 TEM 研究硅灰石/硬脂酸界面微观结构形貌及成分(Ca、Si、C)变化规律研究。图 2 从硅灰石(r 点)、界面(t)、硬脂酸(q),共取 7 个点,r、s、t、u、v、w、q。图中硅灰石/硬脂酸界面微观结构 TEM 显示:经超音速气流粉碎后,

硅灰石仍呈针状或长柱状结构，粘附在硅灰石表面上的细小颗粒依然存在，表明硅灰石与这些细小颗粒界面粘结力较强。



照片中 wol 代表硅灰石，sa 代表硬脂酸

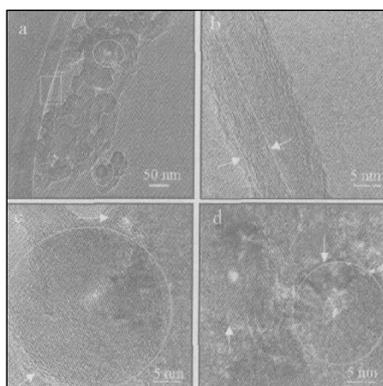
图 2 硅灰石/硬脂酸界面微观结构 TEM 照片

王云芳等^[7]水甘油醚丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 对酸催化水解正硅酸乙酯 (TEOS) 聚合得到的纳米二氧化硅胶粒表面进行接枝改性，并用 TEM 观察了改性前后二氧化硅胶粒的分散状况。

3.4 煤炭深加工

煤是一种组成、结构非常复杂而且极不均匀的固体混合物，包括许多有机和无机化合物，并含有数十种煤岩显微组分，且价格低廉、储量丰富，以煤为原料制备富勒烯类炭材料具有很大的发展前途。

蔺娴等^[8]以淄博贫煤为原料，合成碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 和纳米富勒烯 (nano-structured onion-like fullerenes, NSOFs)，运用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 等对产物进行了表征和分析。图 3 淄博煤产物的 HRTEM 像结果表明：以淄博贫煤为原料制备出 CNTs 和 NSOFs，CNTs 直径分布均匀，准球状的 NSOFs 直径分布在 8 nm~30 nm 之间，石墨化程度较高。



(a) 低倍产品图像 (b) CNTs (c) 实心 NSOFs (d) 空心 NSOFs

图 3 淄博煤产物的 HRTEM 像

3.5 在矿物复合材料中的应用

有机-无机纳米复合材料是近 10 年来材料科学领域研究的热点。目前，橡胶工业广泛采用层状硅酸盐作为无机填料。

谷正等^[9]对蒙脱土 (MMT) 进行了有机化改性。制备了丁苯橡胶 (SBR)/有机蒙脱土 (OMMT) 纳米复合材料。由图 4 SBR/ OMMT 的 TEM 像可以看出，OMMT 片层以条纹状均匀分散在橡胶基体中，并且存在一定的取向结构，OMMT 片层大都以几个片层聚集体的形式存在，说明 SBR/OMMT 复合材料是一种纳米复合材料。

冯安生等^[10]选用价格低廉的 ϵ -2 己内酰胺对内蒙某膨润土矿样进行了有机改性, 得到一种可用来制备纳米复合材料的改性膨润土。用该土与尼龙 6 进行原位聚合, 膨润土/尼龙 6 复合材料的 TEM 像表明, 部分蒙脱石已经被剥离成片层分散在尼龙 6 基体中, 是明显的纳米级分散。拓宽了膨润土的应用领域。

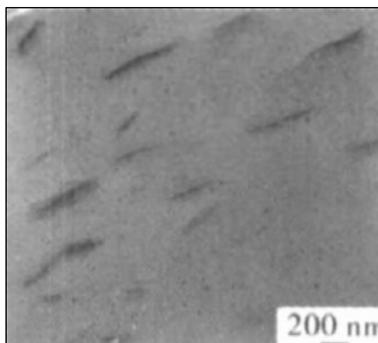


图 4 SBR/OMMT 的 TEM 像

3.6 在矿产资源综合利用中的应用

矿产资源综合利用是以复杂共生矿为主要研究对象, 针对复杂共生矿贫、细、杂地特征, 以矿物晶体化学、相变理论、矿物分离工程学、工艺矿物学等为理论基础, 研究各种实用、有效地工艺方法, 强化分选过程, 实现综合回收利用各种有用组分的学科方向。

大洋底蕴藏极为丰富的多金属结核, 是潜在的巨大矿产资源, 富含 Mn、Fe、Cu、Co、Ni 等多种有用金属元素。一些金属元素主要赋存于锰矿物的晶格中。由于多金属结核是多组分的集合体, 构成它的矿物成分极为复杂。陈建林等^[11]通过 TEM 等多种手段综合分析鉴定, 指出多金属结核中主要铁锰矿物有钙锰矿、水羟锰矿、水钠锰矿、方锰矿、锰铁矿和针铁矿等, 结晶程度普遍较差。锰矿物分布在叠层石柱体和纹层内, 呈束状、纤维状和树枝状。对选矿冶炼和资源的综合利用提供了重要依据。

3.7 二次资源回收利用

由于技术水平的限制, 我国资源利用率一直很低, 一方面造成经济效益降低, 同时对生态环境造成了更大的压力。我国在资源开采和利用过程中产生的废弃物存在很大的利用价值, 称之为二次资源。

硼泥是硼化工产业主要垃圾, 近年来因为环境污染等问题使人们注意到硼泥的综合利用价值和潜在的发展空间。大连理工大学孙博通过 TEM 等多种手段对硼泥制取的氢氧化镁进行了分析表征。图 5 为不同陈化温度 (TEM) 观察氢氧化镁结晶性能表明: 25°C 陈化形成的产物晶型不完整、生长不完全, 在陈化温度为 50°C 的条件下形成的产物有规则晶型, 较为完整^[12]。

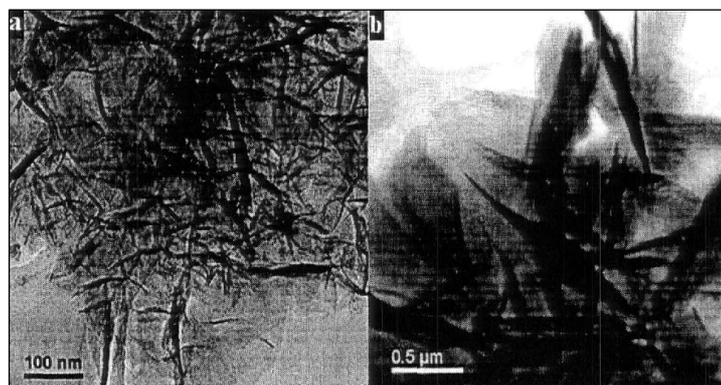


图 5 陈化温度对氢氧化镁结晶性能的影响

a: 冻化温度 25℃; b: 陈化温度 50℃

4 结语及展望

4.1 结语

TEM 已应用于矿物加工与利用学科的多向领域。其应用涵盖工艺矿物学研究、选矿理论与技术研究、非金属矿物加工与利用研究、煤炭深加工、矿物复合材料加工、矿产资源综合利用、二次资源综合利用等多项工程技术的学科新领域, 随着矿物加工工艺高效、洁净化, 矿物分选方法多样化, 注重矿产资源综合利用开发与利用, TEM 将被更广泛应用于矿物加工与利用的各个领域。

4.2 展望

基于 TEM 分倍率高、可观察矿物形貌及结构等特点, 在观察粉体表面改性中研究聚合物与矿物粉体结合状态将会具有意义。同时, TEM 将会对浮选过程中微细矿物的润湿作用、矿物与药剂的双电层、矿浆中药剂的吸附作用等作进一步分析。另外, TEM 将对生物选矿中活性生物细胞对无机微细矿物的吞噬浸出及矿物细粒在活性生物作用下形貌及结构变化作直观表征, 为生物选矿的发展提供强大科技支持。TEM 还会对矿物复合材料进行形貌观察、物相分析、晶体结构观察等进行分析, 助力矿物深加工领域科学研究。

参考文献

- [1] 周乐光. 工艺矿物学[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [2] 陈天虎, 季峻峰, 陈骏. 黄土中强磁性矿物透射电子显微镜观察和成因分析[J]. 科学通报, 2003. 48(17):1883-1888.
- [3] 薛纪越, 马军, 丁阳. 糜棱岩化作用中角闪石变形结构的透射电子显微镜研究[J]. 矿物学报, 1994. 14(2):110-114.
- [4] 杜庆立, 赵子强, 韩朝晖. Co-Ag 嵌埋团簇薄膜的磁性研究[J]. 功能材料, 2000, 31(5):473-475.
- [5] 丁秀云, 马啸华等. 纳米级铁氧磁流体磁性粒子的制备工艺及其性能测试[J]. 信阳师范学院学报, 2005. 18(4):452-453.
- [6] 吴伟端, 潘兆鲁. 机械力化学改性硅灰石表面行为 TEM 的研究[J]. 矿物学报, 2000. 20(4):397-400.
- [7] 王云芳, 郭增昌, 王汝敏. 纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 化学研究与应用, 2007. 19(4):382-385.
- [8] 蔺娴, 刘旭光, 符冬菊等. 等离子体条件下煤基富勒烯的制备及生成机理[J]. 煤炭转化, 2006. 29(4):1-4.
- [9] 谷正, 宋国君, 认李培等. 乳液插层法制备丁苯橡胶/蒙脱土[J]. 加工·应用, 2008. 31(3): 214-217.
- [10] 冯安生, 孟弘, 松全元等. 一种纳米复合材料用改性膨润土的制备及其性能研究[J]. 矿冶工程, 2004. 24(3):44-46.
- [11] 陈建林, 沈华涕等. 太平洋多金属结核中铁锰矿物分析及成因研究[J]. 海洋学报, 1999. 21(2):56-63.
- [12] 孙博. 从硼泥制取阻燃级氢氧化镁的研究[D]. 大连理工大学, 2007.
- [13] 沈继忱, 沈学强. 控制系统可靠性评估方法 [J]. 微计算机信息, 2010, 4-1: 41-43.

作者简介: 刘威(1985—), 男, 辽宁沈阳人, 在读硕士, 主要从事矿产资源综合利用研究。
Biography: LiuWei(1985—), male, LiaoningShenyang, Liaoning Technology University,

Graduate students in reading, research area: Comprehensive utilization of mineral resources.

任瑞晨:(1958—),男,辽宁工程技术大学,硕士,教授,研究方向:矿产资源综合利用方面。
本文作者创新点:本文综述了透射电子显微镜在矿物加工与利用中的应用情况。对透射电子显微镜在矿物加工与利用中的应用前景做出展望。

邮编:123000,通信地址:辽宁省阜新市细河区中华路47号147信箱,

E-mail:liuweierhei@163.com