

⑬
74-78

超细粉体粒度测量技术现状 和新方法的探索

TB44

The Current Status of Measurement Technology for Super Powder Particle Size and Exploration for the New Measurement Method

陈卫^①

Chen Wei

罗罡^①

Luo Gang

何振江^②

He Zhengjiang

郭永彩^②

Guo Yongcai

杨冠玲^②

Yang Guanling

谢莉莉^②

Xie Lili

(^① 重庆大学光电精密机械研究所, 重庆, 630044; ^② 华南师范大学物理系, 第一作者 32 岁, 男, 博士生)

摘要 概述了粉体材料在国民经济、国防现代化、现代高科技领域应用中所具有的重要意义, 总结了粉体测量技术的国内外现状及其存在的问题, 提出了依据朗之万布朗运动模型理论测量超细颗粒布朗运动轨迹获取粒径信息的一种新方法。

关键词 超细粉; 粒度分析; 布朗运动; 粉粒细度

测量

中国图书资料分类法分类号 TB44; TH742.9

ABSTRACT This paper summarises the importance of powder material applications in the fields of national economy, national defense modernization and high science & technology. The current status of powder material measurement technology and existing problems in national & international are summed up. According to Langevin's Brownian motion theory, the latest technology of method for extracting particle size information by measuring the Brownian movement track of sub-micron particles is given.

KEYWORDS superfine powder; granulometric analysis; Brownian motion; particles size

0 引 言

近几十年发展起来的超细粉体材料以其诸多的优良特性逐渐成为了现代化工业生产、国防建设和高科技领域中的重要成员, 粉体技术则包括粉体材料的生产、分级、测量、应用等多个方面。在国民经济、国防现代化、现代高科技领域的应用中, 超细粉体材料占有极其重要的地位, 以下列举了部分超细粉体材料的应用及其潜在的应用前景^[1]。

① 聚四氟乙烯粉体(其细度是重要技术参数)在尖端科研项目中作为固体润滑脂的专用稠化剂, 也广泛应用在日用品(不粘锅、电饭煲、各种盛器、麦乳精干燥器等)轻工业及环保

* 收文日期 1996-05-16

国家自然科学基金资助项目

工业(烟道除尘袋)产品中。

② 聚合物微球在细胞标识、细胞分离、免疫乳胶诊断、细胞培养、固定化酶、药物释放、传感器、涂料、复印等方面得到开拓性应用。

③ 超细粉体高氯酸铵在固体火箭发动机中做为重要的氧化剂,超细粉体赤磷、五硫化二磷和黑索在军工和民用上作为烈性炸药,微细铁粉(平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 左右的多孔海绵状粉末)构成的热电池广泛用于导弹、核武器、火炮和鱼雷等先进武器系统中。

④ 用超微粒子法合成多孔玻璃制成的多功能光纤和多孔玻璃窗口元件等,作为光检测和传感元件用于各类气体的检测领域。

⑤ 超细粉体 Si_3N_4 (氮化硅)经特殊工艺制成高温烧结陶瓷材料已成为和逐步成为切削工具、发动机部件和高温炉衬等替代材料,最近发现纳米级非晶氮化硅还存在与极性相联系的压电效应、高电导频率响应和一定频率下的介电反常,因此它有可能成为新的功能材料得到广泛应用。

⑥ 颗粒膜(Gramularfilm)是微细颗粒镶嵌于薄膜中所构成的复合薄膜。目前已发现在一定组成与微结构条件下,它可呈现异常的吸波性、非线性光学性质,磁性反常变化,反常的电子输送特性等,从而在传感器、吸波体、光电、光热转换、磁记录等领域有广阔的应用前景。

⑦ 氮化铁超细粉末是一种新型强磁材料,在电子工业、化学工业和国防高科技研究领域中具有特殊的用途,如可用于高密度记录介质、高效催化剂和微波吸收材料等,超细微粒的吸波性能使其可作为“隐身”涂层材料用于国防军事,如美国F-117A隐型战斗轰炸机和B-2隐型战略轰炸机上都已应用。

⑧ 锆钛酸铅(PZT)具有机械耦合系数高、温度特性好、居里温度高(约 300°C)等优点,是一种优良的压电陶瓷;碳化钛超细粉末可烧结成高硬度、高熔点、高耐磨性且化学性质稳定的陶瓷材料,主要应用于诸如切削刀具等需要特殊硬度和耐磨、耐蚀的金属陶瓷硬质合金领域。

由上述可知,粉体材料与现代化工业、现代国防军事、现代高科技具有密不可分的联系,而粉体材料的特性又由粉体颗粒平均粒径、粒径分布等重要参数所决定,因此颗粒测试技术及仪器就成为了粉体生产和应用的一个关键环节,在粉体工业中起着举足轻重的作用。以下对现有的粉体材料的测量技术原理及仪器的国内外现状做一概述。

1 颗粒测试技术原理及仪器概述^[2,3]

1) 以夫朗和费衍射理论为指导设计的激光粒度仪,其原理是利用阵列探测器探测激光通过颗粒后的衍射能量分布及其相应的衍射角度,并由此计算出被测样品的粒径分布,其特点是被测颗粒粒径必须大于激光光波波长,通常根据此原理设计的仪器测量范围是 $3\sim 1000\mu\text{m}$,此项技术较为成熟,其典型产品有:

① 天津大学精密仪器系研制的LSP-I型激光粒度仪,测量范围: $0.8\sim 1800\mu\text{m}$;

② 重庆大学光电精密机械研究所研制的WL系列激光粒度仪,测量范围: $3\sim 1000\mu\text{m}$, $3\sim 200\mu\text{m}$ 或 $0.5\sim 180\mu\text{m}$;(具有主从微机控制、多重防污染、防电磁干扰等特点,在国际上首次实现了脱硫塔雾场中的实时冷态测量);

③ 英国马尔文公司产品;SERIES2600C型激光粒度仪,测量范围: $0.5\sim 1800\mu\text{m}$;

④ 日本产品;SKL-7000激光粒度分析仪,测量范围:未给出;

⑤ 美国产品:L-N7995-12 激光粒度分析仪,测量范围:未给出;

⑥ 淄博分析仪器厂的 JL9000 激光粒度分析仪,测量范围:1~240 μm 与 0.6~100 μm ;

⑦ 四川省轻工业研究设计院研制:JL1155 型激光粒度仪,测量范围:1.9~155 μm ;

⑧ 美国库尔特公司产品:全自动激光粒度分析仪:LS100 型,测量范围:0.4~900 μm (注:采用双镜头专利技术);LS200 型,测量范围:0.4~2000 μm (注:采用双镜头专利技术)。

2) 以非涅耳衍射理论为指导实现微粒测量,其原理是在近场(相对于夫琅和费衍射)探测微粒的衍射能量和相应的衍射角度,并计算出粒径分布,此方法在理论上具有可行性,对于实现激光粒度仪的小型化是一个很好的方案,在我国已开始有这方面技术的报道。

3) 以米散射理论为指导设计的仪器,其原理是探测微粒的米氏散射能量和相应的散射角度,并计算出粒径分布,其测定的粒径比第 1 类产品更小,其典型的产品有:

① 英国马尔文公司产品:MASTERSIZER 激光粒度分析仪,测量范围:0.1~600 μm ;

② 美国库尔特公司产品:LS230 全自动激光粒度分析仪,测量范围:0.04~2000 μm (注:采用了双镜头、编振光强度差测试技术专利);

4) 以动态光散射理论为指导设计的仪器,其原理是利用超细颗粒在液体介质中作布朗运动,探测布朗颗粒产生的动态散射信息,经光子相关运算得出超细颗粒的粒度信息,其典型产品有:

① 美国 BROOKHAVEN 公司产品:BI90 超细粒度仪,测量范围:0.005~2 μm ;

② 美国库尔特公司产品:N4PLUS 超细粒度分析仪,测量范围:0.003~3 μm ,有八个相关仪,六个角度测量;

③ 英国马尔文公司产品:SERIES4700C 激光光散射粒度分析仪,测量范围:0.001~5 μm ,特点:探测器绕样品池旋转;

④ 马尔文公司:AUTOSIZERIIC 型定角光子相关光谱系统,测量范围:0.003~3 μm 。

5) 以朗白-比尔定律和斯托克斯公式为指导设计的仪器,其原理是颗粒悬浮于液体介质中,受重力作用要逐渐沉淀(沉淀时间与粒径大小的平方成反比)从而引起光密度的变化,由此计算出粒径的大小分布,代表仪器有:

① 日本清新公司的 SKC-3000 自然沉降或离心沉降式粒度仪,测量最小粒径:0.1 μm ;

② 美国 MICROMESITICS 公司产品:SEDIGRAPH5100 粒度仪,光源为 X-RAY,测量最小粒径:0.4 μm ;

③ 日本岛津制作所:SA-CPS 粒度仪,采用加速离心沉降方式,测量最小粒径:0.1 μm ;

④ 丹东仪表所研制的 GXL-202 型离心沉降式粒度分布仪,测量范围:0.1~150 μm ;

⑤ 国产 NSY-1 型泥沙粒度分析仪,测量范围:2.5~250 μm 。

6) 根据库尔特原理设计的颗粒计数器,其工作原理是根据不同大小颗粒通过测定孔时引起的电导率变化而计算出颗粒的粒径,该仪器多用于生物学上的血细胞计数,其典型代表是:

① 美国库尔特公司产品:MULTISIZESII,测量范围:0.4~1200 μm ;单阈值颗粒自动计数分析仪 Z1,测量范围:1~120 μm ,用于油田、循环水等检测;双阈值颗粒自动计数分析仪 Z1,测量范围:1~120 μm ;

② 国内研制了血细胞计数仪:PA-IIA 型粒度计。

7) 利用颗粒在电场中运动测定其迁移率的大小来计算粒度的电泳式粒度仪,国内生产

电泳仪的厂家很多,但专用于粒度分析的产品未见报导,国外电泳式粒度仪代表产品:

① 美国库尔特公司:库尔特 DELSA440SXZETA 电势分析仪,测量迁移率:0.01~30 μm ,粒径测量范围:0.003~3 μm (利用电泳光散射测量);

② 英国马尔文公司:ZETASIZER3 微电子电泳系统,测量范围:0.003~3 μm .

8) 筛分法是将粉体样品通过按一定顺序排列的套筛使粉体筛出若干个粒级,从而得出样品的粒度分布,按照不同的标准有不同的筛系,如,美国 TYLES 筛系,美国 ASTM 筛系,国际标准化组织 ISO 筛系,日本筛系 JIS,英国筛系 BS 等。筛分法的最细目筛为 30~40 μm ,也就决定了最小的分辨粒径 $>30 \mu\text{m}$ (注:国际标准化组织推荐筛系比率为: $\sqrt{2}$)。

9) 利用计算机图象处理技术完成颗粒实际尺寸的测定,如德国 IBAS-2000 图象分析仪,颗粒的几何形状是通过显微图象获取。当粒径大于 2 μm 时,采用光学显微镜;当粒径小于 2 μm 时,采用电子显微镜获取几何图象信息。图象分析技术则是国内颗粒界所公认的测定粒径分布结果与实际吻合最好的测试技术。

2 颗粒测量技术存在的问题与突破口

1) 现有的颗粒测量技术存在的问题^[2,3]:

每种测量技术都有一定的局限性,并且有自己的最佳适应情况。

对于夫朗和费衍射理论所适应的测量粒径段多为大于 3 μm 的粒径分布,虽然许多厂家或产品指标能测定到亚微米级,但超细颗粒的多重衍射、几何形状因素、数据处理过程导致测量结果具有较大的误差。

对于米氏散射理论虽能测出 1 μm 左右超细颗粒的粒径分布,但当其在 1 μm 左右粒径段时,由于不同大小颗粒衍射或散射能量几个数量级的差别,使得测量反映出的粒径分布与实际相差甚大。

动态光子相关法(其中包括电泳式粒度仪)虽能测出小于 1 μm 的颗粒粒径,但也只能获得其平均粒径值,对获得要求的粒径分布参数较为乏力;而筛分法的测量粒径必须 $>30 \mu\text{m}$,无法测量 1 μm 左右尺寸段的粒径分布,且测量时间较长,沉降法是根据悬浮于液体介质中的颗粒受重力作用逐渐下沉,得到随时间变化的消光比,计算出粒径分布,由于 1 μm 左右尺寸段的颗粒受布朗运动的影响,使得测量结果的误差甚大,数据结果难于置信。

采用库尔特原理测量存在的问题是测量粒径多为 $>1 \mu\text{m}$ 粒径段的颗粒,对亚微米级的超细粉体难于胜任,而仪器本身的微孔受样品污染时难于清洗是至今尚未很好解决的问题。

当粒径 $>2 \mu\text{m}$ 采用光学显微图象处理系统进行测量,当粒径 $<2 \mu\text{m}$ 只有电子显微镜法测量的结果精确可靠(其次是采用库尔特原理测量,这一点已为颗粒测量界的专家们所公认)。对粒径 $<2 \mu\text{m}$ 采用电子显微镜图象处理系统成本太高,难以推广到生产检测中去,因此必须寻求新的技术途径,力求在 0.1~2 μm 尺寸段的粒径分布测量技术上有一定的突破。

为此,提出了一种新的测量技术路线:依据朗之万布朗运动模型理论测量超细颗粒布朗运动轨迹获取粒径信息的一种新方法,为精确测量超细微粒的粒径分布开拓新的技术领域。

2) 布朗运动的朗之万理论^[4,5]:

根据朗之万布朗运动模型理论,做布朗运动的超细颗粒半径 a 为:

$$a = (2KTl) / (3n\eta \bar{S}^2) \quad (1)$$

式中 K ——表示波尔兹曼常数; T ——表示热力学温度,即绝对温度;

t ——表示颗粒运动时间; η ——表示液体介质的粘度系数;

\bar{s}^2 ——表示颗粒在时间 t 内的位移平方均值。

由(1)式可知,要得到颗粒半径,必须要获得温度 T ,颗粒运动时间 t ,粘度系数 η 和位移平方均值 \bar{s}^2 ,其中最关键的问题就是要获得颗粒在时间 t 内的位移 s ,下面就针对该问题提出相应的技术路线。

3) 微粒布朗运动模糊粒度光电信息提取的技术路线^[6,7]:

根据对朗之万数学模型的分析,确定:

第一步:建立初步的显微TV计算机系统,以获取颗粒布朗运动的模糊图象信息,它由简易样品池、显微镜、摄像机、图象监视器、图象卡、计算机系统构成,以实现原理性的研究。

第二步:实现对颗粒布朗运动模糊图象的快速采样,决定合适的采样频率和采样时间 t ,以获取颗粒布朗运动在每个时刻 T_i 的模型图象信息。

第三步:对采样的模糊图象进行处理,使其能从视觉上与数字图象上判断出颗粒在每个时刻 T_i 的位置信息。

第四步:研究出一套计算颗粒位置信息的算法,以图象建立一个二维坐标系,计算出每颗粒子的位置信息^[8]。

第五步:跟踪算法的实现,以朗之万理论为依据确定出对应颗粒在 T_{i-1} 时刻的位置,当对在 t 时间内的全部图象处理完成就能得到单个颗粒在时间 t 内每个时刻 $T_i (i = 0, 1, 2, \dots, n-1)$ 的位置信息,并由此计算出每个颗粒在每段时间 $T_i \sim T_{i+1}$ 内的位移 s_i ,位移平方均值 \bar{s}^2 ,速度 v_i ,平均速度 \bar{v} 等相关参数。

第六步:由式(1)计算出单颗粒子的粒径,其中温度 T 由温度计获得,时间 t 由采样时间决定,粘度系数 η 由相应的介质查表或通过粘度计测量获得,至此探索性研究工作完成。

第七步:系统的完善与验证性实验,研究出具有较高测量精度的多功能样品池,以建立良好的布朗运动环境和温度测量,做出 1~2 个测量样品的数据结果,并与电子显微镜测量的结果做对比实验,以全面评价该技术及系统的性能。

此项技术按现有的测量方式应划分为新的一类:颗粒中心轨迹分析法,从重庆大学光电精密仪器系已进行的实验研究情况看,本法适于 0.1~2 μm 尺寸段的粒度分布测试;这在国内外尚无类似报道,这种新方法将使现有大量使用的显微图象测粒法的测量范围从过去此法的小端极限 1 μm 扩展到 0.1 μm ,而且具有直观可视性。可望有很好的应用前景。

参 考 文 献

- 1 韩伸琦. 超细颗粒和超细颗粒材料. 粉体技术, 1995, 3: 34~38
- 2 Barth H G. Modern methods of particle size analysis. New York, Wiley, 1984, 1~309
- 3 [英]T 艾伦. 颗粒大小测定. 第三版. 1984. 62~664
- 4 [美]保罗 A·蒂普勒. 近代物理基础及应用. 1981, 11: 94~97
- 5 汪志诚. 热力学·统计物理. 1993. 386~396
- 6 Wei Chen et. al. Using a microscope TV computer system to trace and process for Brownian movement track of particles. SPIE Vol. 2887 Supplement, 1996. 21~25
- 7 Zhengjiang He et. al. Research on sensitivity threshold and parameters optimization of weak light detecting systems in submicro particles measurement. 1st International symposium on test and measurement, 1995. 579~582
- 8 陈卫等. 超细颗粒布朗运动模糊图象位置信息的提取方法研究. 计算机应用. 1996, 10: 38~40