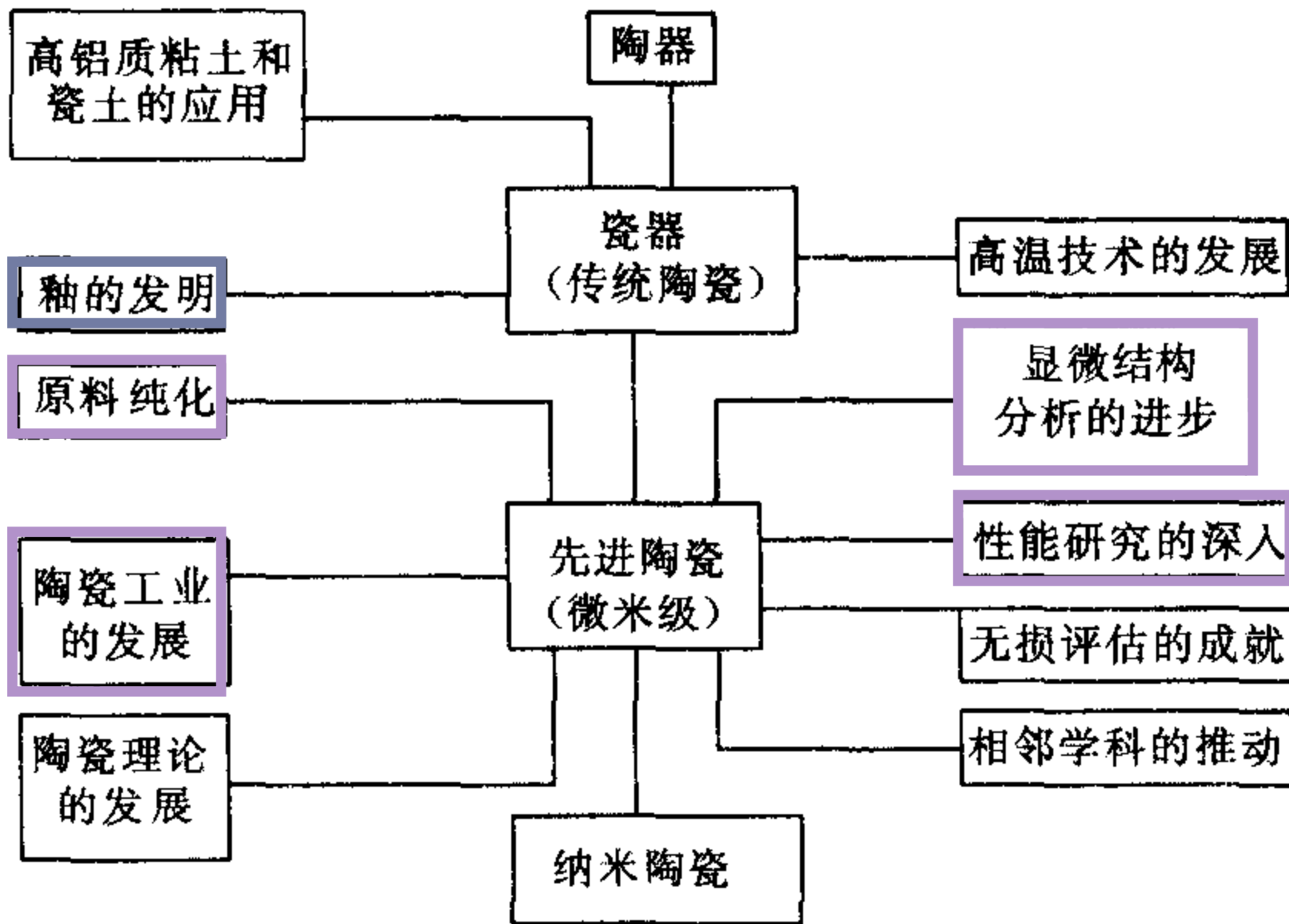


8. 粉体材料及其制备技术

8.1 粉体材料概述

在 20 世纪 80 年代之前，粉体材料的发展历史基本上就可以看成是陶瓷材料的发展历史。陶瓷材料的几次重大的飞跃都是在粉体材料发展的基础上实现的。



我们的祖先早在 8000 年前就用泥土为原料塑造出各种形状的器皿，然后在火中烧制成坚硬的陶器。

烧制陶器所用的原料一般是含 Fe_2O_3 较多的粘土，熔点低，因此陶器的烧结温度不高。

陶瓷材料发展史上的第一次飞跃是由陶器向传统陶瓷的转变。

高铝质粘土和瓷土的应用以及为实现致密烧结所需的高温是这次飞跃的主要因素。

陶瓷材料发展史上的第二次飞跃是 20 世纪初由传统陶瓷向先进陶瓷的转变。

粉末冶金技术的出现导致了一系列粉末冶金制品、金属陶瓷以及各种复合材料。

这期间现代粉末冶金技术基本形成。其标志是 1909 年电灯钨丝的制成。

20 世纪 90 年代初，陶瓷材料发生了第三次飞跃，其标志就是纳米陶瓷的出现。

纳米尺度的粉体制备技术的发展是这次飞跃的推动力

目前，纳米材料的概念已经不仅仅局限于陶瓷材料和粉末冶金材料，已经渗透到了现代科学研究和日常生活的许多领域，对人类社会正产生着深远的影响。

- ▶ 以粉末的成型和烧结固化为主线的材料制备技术，粉末制备是最重要的初始环节，它直接影响到原料粉的品质和烧成材料的性质。
- ▶ 在大量的研究中形成了一个共识：材料晶粒越细，材料的力学性能就越优越。因此，人们在陶瓷及粉末冶金领域正不断地努力，力求制备出更细微的粉末原料。
- ▶ 粉末材料除了作为烧结材料的原料外，还以填充物的形式大量使用。
- ▶ 粉末材料还可以直接应用。

粉体材料的应用领域举例

- ❖ 农业：粮食加工、化肥、粉剂农药、饲料等
- ❖ 矿业：金属矿石的粉碎研磨、非金属矿的深加工等
- ❖ 冶金：粉末冶金、冶金原料处理等
- ❖ 印刷：油墨生产、复印用的碳粉等
- ❖ 医药：粉剂、中药精细化、喷雾施药
- ❖ 化工：涂料、油漆
- ❖ 能源：煤粉燃烧、固体火箭推进剂
- ❖ 机械：微粉磨料、铸造砂型等
- ❖ 材料：

8.2 粉体尺寸及其表征

▶ 颗粒按尺寸大小分为以下几类：

- ▶ 粗颗粒：150 ~ 500 μm
- ▶ 中颗粒：44 ~ 150 μm
- ▶ 细颗粒：10 ~ 44 μm
- ▶ 极细颗粒：0.5 ~ 10 μm
- ▶ 纳米颗粒：< 0.1 μm (100 nm)

随着颗粒的逐渐细化，大量的内部原子移至表面，也就是说表面原子数在总原子数中所占比例逐渐增大，因此颗粒表层结构对材料性能的影响程度加剧，直至产生所谓的纳米效应。

我们来做一个简单的分析。

考虑一个边长为 1 cm 的立方体细化为边长为 5 μm 的小立方体。细化前后的有关数据如下

项目	破碎前	破碎后	倍数
个数	1	80 亿	80 亿
总体积	1 000 mm^3	1 000 mm^3	1
总面积	600 mm^2	1 200 000 mm^2	2 000
棱边数	12	960 亿条	80 亿
顶角数	8	640 亿个	80 亿

显然，细化过程就是总面积增加的过程，同时立方体的棱边数和顶角数也增加了。

- 从材料结构角度考虑，无论何种大小的颗粒，都可以认为是由内部结构和表层结构组成。表层结构与内部结构不同。表层结构集中在表层的几个原子范围内。
- 按照结构决定材料性质这一基本准则，可以得出结论：颗粒内部的性质与表层的性质是不同的；当颗粒较大时，表层原子所占的比例较小，因而可以不考虑由此产生的影响。随着考虑的不断细化，大量的内部原子移至表面，表层结构对材料性质的影响就将成为主要因素。

铜颗粒的粒径与比表面积、表面能的数据

粒径/nm	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	表面能/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	表面能/结合能
10	6.7×10^{-2}	5.9	7.1×10^{-5}
10	6.7×10^{-1}	5.9×10	7.1×10^{-4}
10	6.7	5.9×10^2	7.1×10^{-3}
10	6.7×10	5.9×10^3	7.1×10^{-2}
1	6.7×10^2	5.9×10^4	7.1×10^{-1}

随着颗粒尺寸的减小，比表面积和表面能都增大了。

颗粒细化的结果是粉体的比表面积和表面能都增大了

当细化到纳米尺度时，颗粒就会表现出一些异常的特性

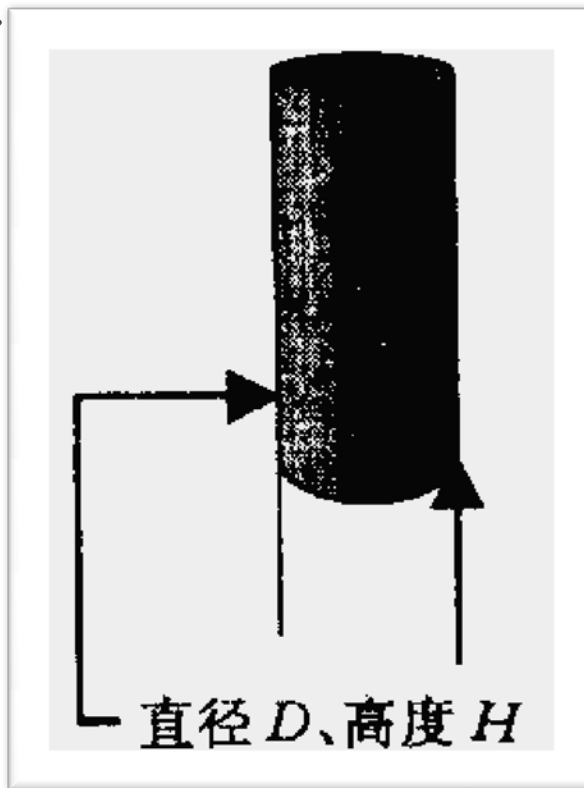
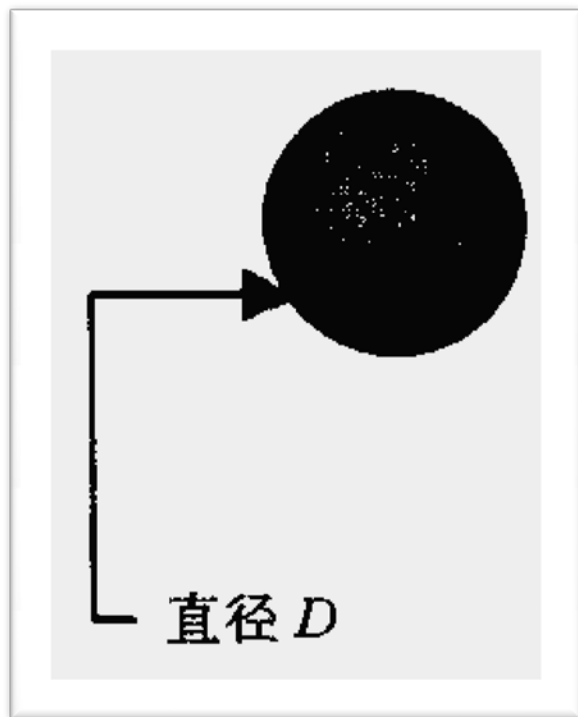
- ▶ 纳米金属的熔点比块体金属低得多。
 - ▶ 金的熔点为 1337 K，2 nm 的金颗粒的熔点 600 K
- ▶ 纳米粉体在很宽的频谱范围内都呈现出黑体现象，不仅吸收可见光，对电磁波也完全吸收。
 - ▶ 纳米粉体基本上都是黑色的
- ▶ 纳米磁性粉体已经成为单磁畴结构，具有很高的矫顽力
 - ▶ 纳米磁性金属的磁化率是普通金属的20倍，饱和磁矩则是普通的二分之一。
- ▶ 一些纳米颗粒的导电性能明显改善，甚至成为高 T_C 的超导体。

颗粒大小的表征

- ▶ 颗粒大小和形状是粉体材料最重要的物性表征量。
- ▶ 颗粒的大小一般用粒径来表示。在分析粉体的粒径时，应明确单颗粒粒径与颗粒聚集体(粉末)粒径的含义以及它们之间的区别
 - ▶ 单颗粒粒径：针对一个颗粒按照某一规定的准则而获取的一个特定的数值
 - ▶ 粉末粒径：许多粉末颗粒采用一定的测量方法而得到的具有统计学意义的一组值，包括统计平均值和统计分布

单颗粒的粒径

球形颗粒的大小用一个直径数值就可以表示



圆柱形颗粒的大小则需要两个参数描述：直径和高度。

实际应用的颗粒的形状往往都是不规则的



如何表示这样的不规则形状颗粒的大小？

关于不规则形状单颗粒粒径的表示方法已经提出来很多种。其中应用较多的是所谓的**颗粒当量径**。

颗粒当量径：将颗粒以某种等量关系转化为球形，相应得到的球的直径称为颗粒的当量径。

颗粒当量径的定义及计算公式

1. 等体积球当量径：与颗粒具有相同体积的球的直径

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}}$$

颗粒的体积

2. 等表面积球当量径：与颗粒具有相同表面积的球的直径

$$d_s = \sqrt{\frac{S}{\pi}}$$

颗粒的表面积

3. 比表面积球当量径：与颗粒具有相同的比
表面积的球的直径

$$d_{SV} = \frac{6V}{S} = \frac{d_V^3}{d_S^2}$$

4. 投影圆当量径：与颗粒投影面积相等的圆的直径

$$d_a = \sqrt{\frac{4a}{\pi}}$$

颗粒的投影面积

5. 等周长圆当量径：与颗粒投影周长相等的圆的直径

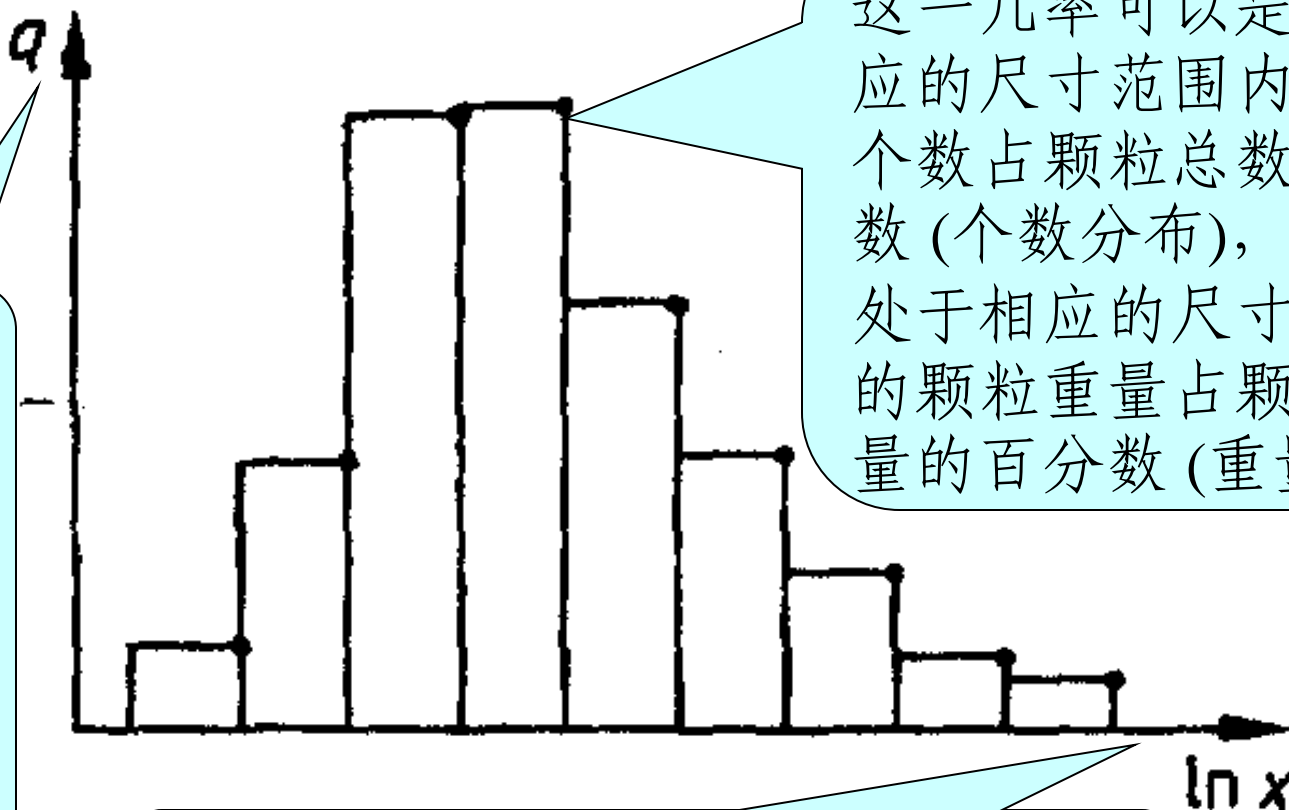
$$d_1 = \frac{l}{\pi}$$

颗粒的投影周长

粉体的粒径：颗粒尺寸分布

- ▶ 前面提到：粉体的粒径是采用一定的测量方法而得到的具有统计学意义的一组值，包括统计平均值和统计分布。因此对粉体粒径的描述也就相当于对颗粒尺寸的分布进行描述。
- ▶ 通常，颗粒尺寸分布可以用个数分布或者重量(体积)分布来描述。

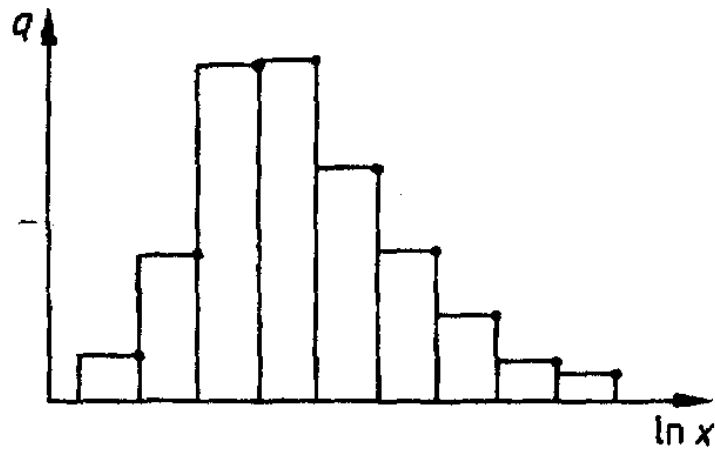
对粉体材料进行粒度测试所得到的信息一般可以采用分布直方图的形式进行描述。



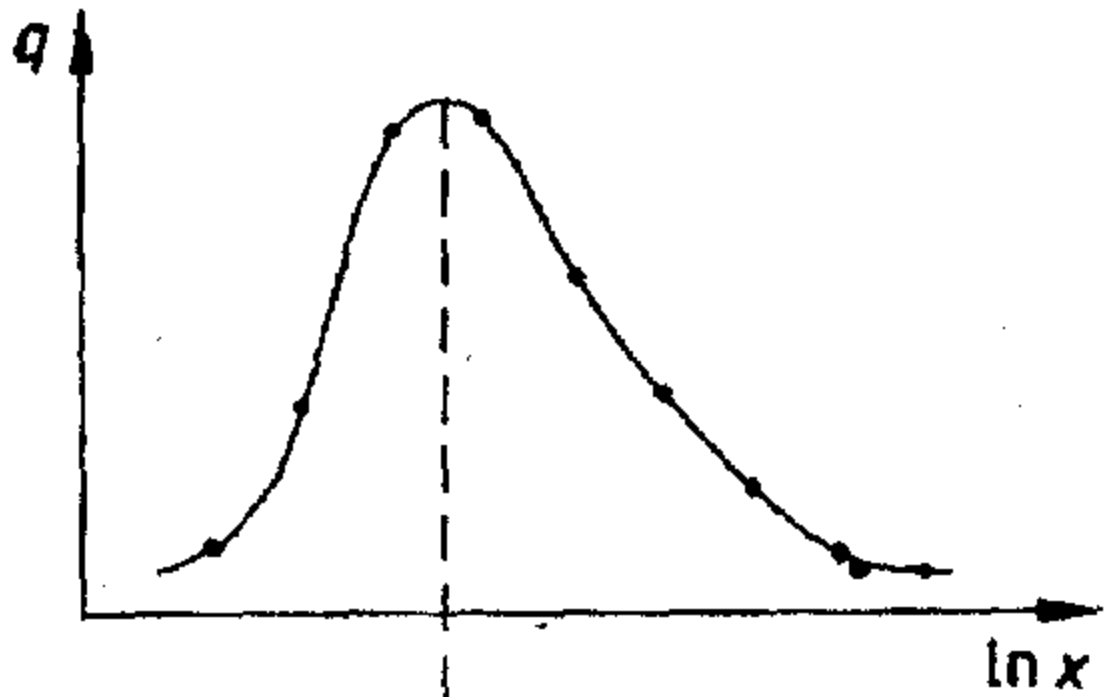
纵坐标为颗粒尺寸出现在某一尺寸范围内的几率。

这一几率可以是处于相应的尺寸范围内的颗粒个数占颗粒总数的百分数(个数分布),也可以是处于相应的尺寸范围内的颗粒重量占颗粒总重量的百分数(重量分布)

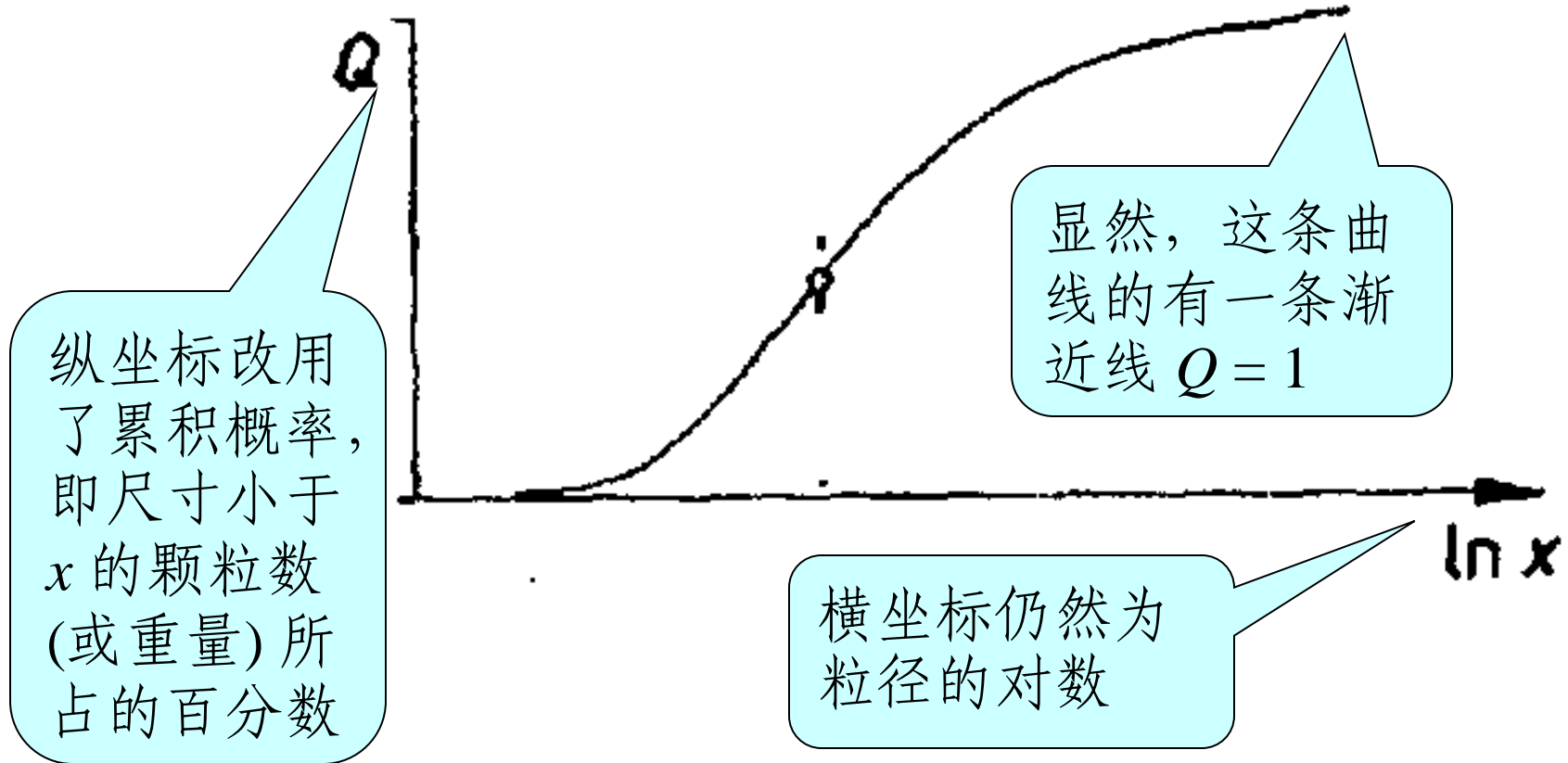
横坐标为粒径。采用对数坐标是因为颗粒尺寸的分别范围一般都很宽。



如果测试的粉体中颗粒总数足够多，也可以采用连续曲线来表示颗粒尺寸的分布，这相当于概率密度函数。



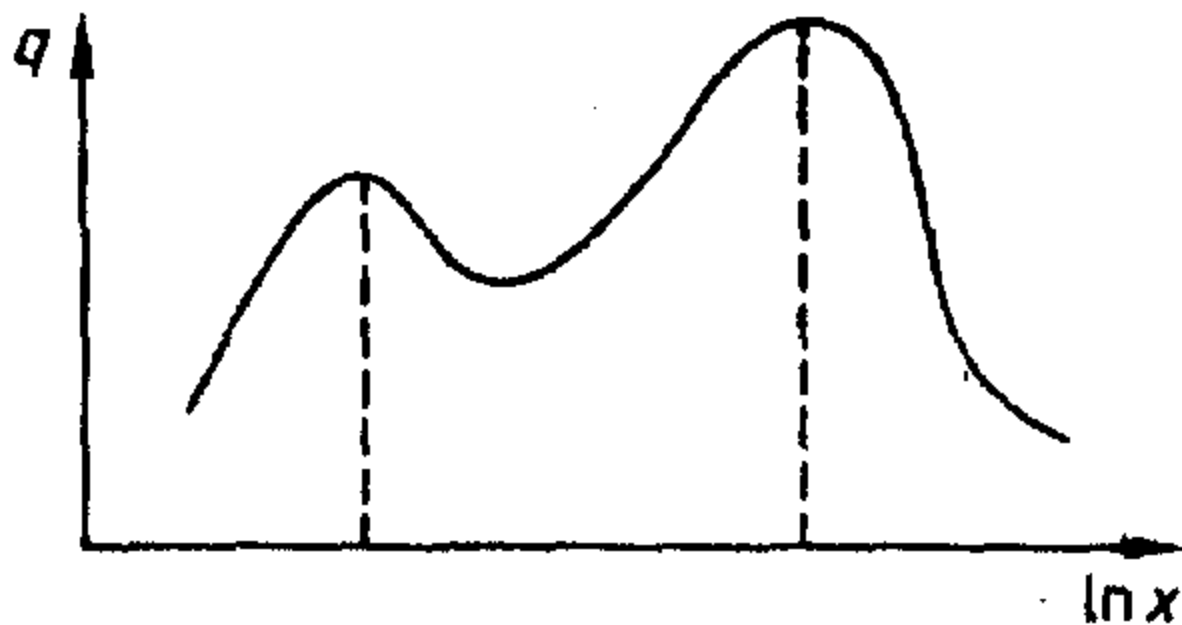
另一种表示颗粒尺寸分布的曲线是累积分布曲线。



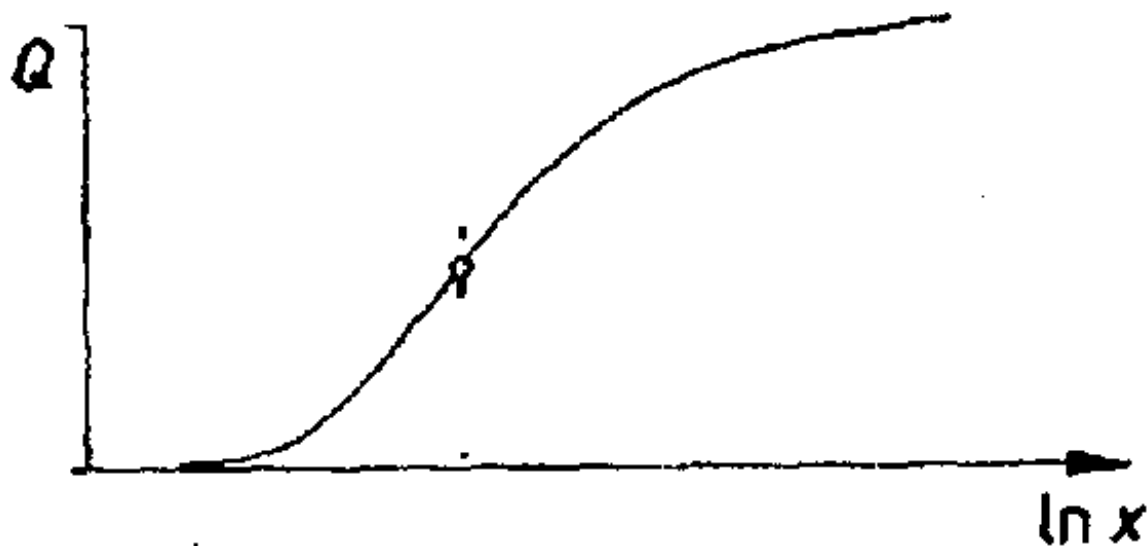
确定了颗粒尺寸的分布曲线后，就可以采用一个具体的数值来描述颗粒尺寸的大小程度。通常采用的有三种不同的取值方法

- ▶ 平均尺寸：即所测得的分布的平均值
- ▶ 中位尺寸 (中位径)：在累积分布曲线上对应于 $Q = 0.5$ 处的颗粒尺寸，通常表示为 x_{50} 。
- ▶ 众数直径：出现几率最高的颗粒尺寸值，即概率密度分布曲线上的极大值点处所对应的颗粒尺寸。

需要注意的是，对于实验测得的一条具体的分布曲线，平均尺寸和中位尺寸应该仅仅是一个具体的数值，但众数直径则可能具有多个不同的数值。



作为一种数据处理方法，颗粒尺寸分布有时也采用函数形式来描述。这就要求根据累积分布曲线的形式选择合适的分布函数来对实验数据进行拟合。常用的函数包括：**Gaudin-Schuman** 分布、对数正态分布和**Rosin-Rammler** 分布。



颗粒尺寸的分布：Gaudin-Schuman 函数

颗粒尺寸小于 x 的概率

颗粒尺寸

$$Q(x) = \left(\frac{x}{x_{\max}} \right)^m$$

最大颗粒尺寸

- ▶ 这一分布函数中， x_{\max} 和 m 是待定参数，需要通过实验数据进行回归分析得到
- ▶ 在对数坐标系中，该函数是一条直线，因此很容易借助于线性回归分析进行数据处理
- ▶ m 值越小，则颗粒尺寸的分布就越宽

颗粒尺寸的分布：Rosin-Rammler 函数

$$Q(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{x'}\right)^n\right]$$

- ▶ 这一分布函数中， x' 和 n 是待定参数，需要通过
对实验数据进行回归分析得到
- ▶ 在 $\ln\ln$ 对 \ln 坐标系中，该函数是一条直线
- ▶ n 值越小，则颗粒尺寸的分布就越宽；
- ▶ 这一函数常常用于描述粉碎过程的产品。

曲线拟合函数与曲线本身相比具有一些显著的优点：

- ▶ 可以采用两个参数来描述尺寸的分布情况，比较简便；
- ▶ 曲线拟合过程可以将存在与测试结果中的一些误差部分消除

曲线拟合函数的缺陷也是很显著的：

- 如果拟合曲线与实测曲线之间的偏差是真实的而不是因为实验误差引进的，上述第二条优点就变成了缺点
- 如果上述偏差是人为造成的而并不是实验系统误差，那么第二条优点就成为更大的缺点。

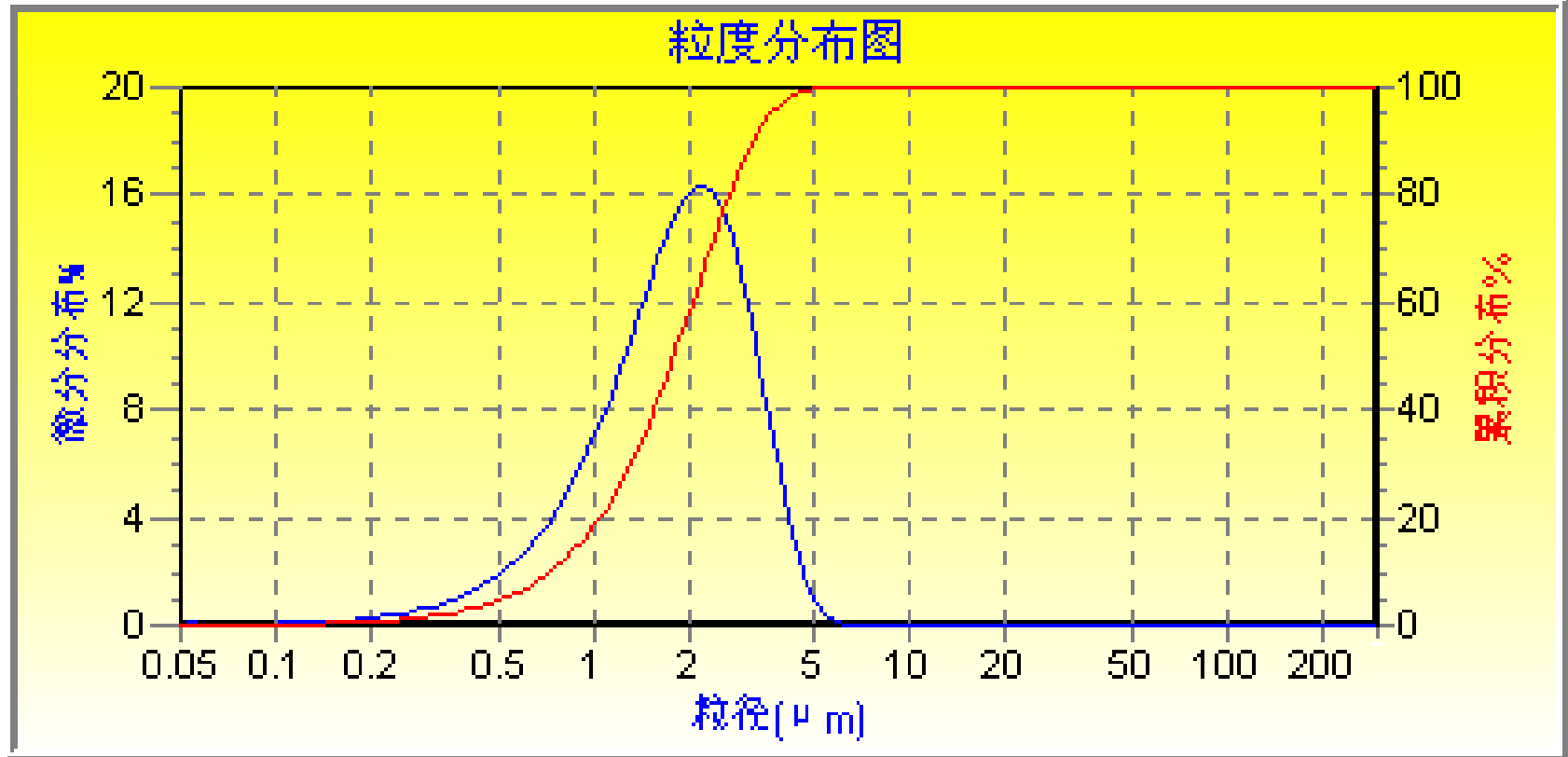
颗粒尺寸分布测试报告举例

激光粒度分析仪 L5800

样品名称: 锆英粉	样品折射率: 1.80	测试日期: 2002/4/24
样品编号: B	分析模式: rosin-ran.	测试时间: 16:28:08
介质名称: 水	介质折射率: 1.33	超声时间: 2'
分散剂: 六偏	遮光比: 8.4%	拟合残余: 0.07
文件名: Br. 800	截断下限: 0.05	截断上限: 300.00

粒度特征参数

D(4,3) : 1.90 μm	D50 : 1.80 μm	D(3,2) : 1.28 μm	S.S.A. : 4.67 $\text{m}^2/\text{c.c.}$
D10 : 0.73 μm	D25 : 1.18 μm	D75 : 2.50 μm	D97 : 3.96 μm

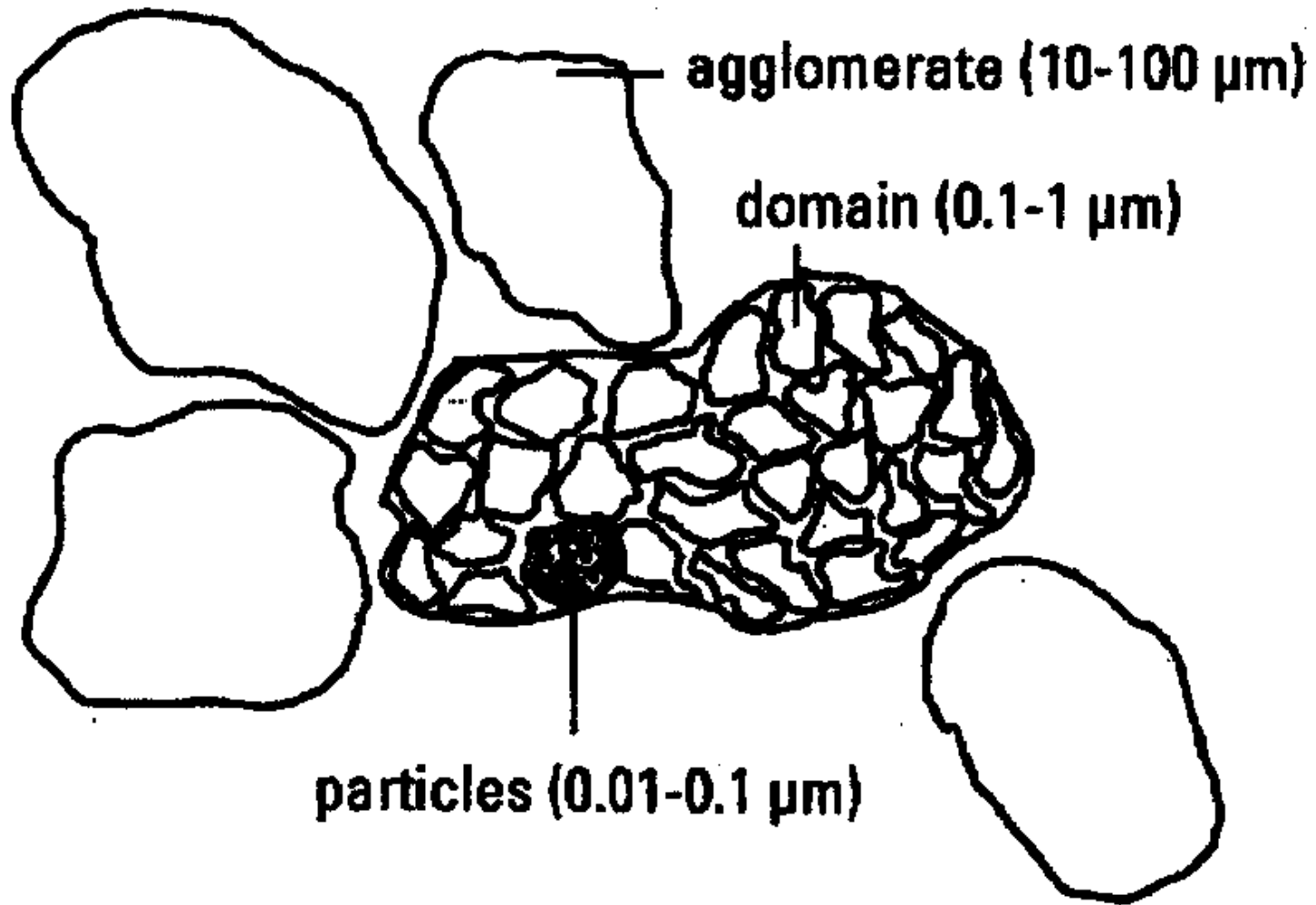


颗粒尺寸是一个容易混淆的概念，为了有助于理解，需要做几点进一步的简要说明：

- ▶ 颗粒尺寸的定义可能不同，取决于所采用的分析技术，比如不同的当量径。
- ▶ 测量颗粒尺寸的方法不同，如颗粒粒径可以表示为众数值、中位值或者平均值，这些表达的含义是必须弄清楚的
- ▶ 不同技术测量不同的尺寸分别。数量和体积分布是最重要的两种，如果知道了密度，则可以从体积分布计算出质量分布。

与颗粒尺寸有关的另一个重要问题是颗粒的团聚：

- ▶ 一般说来，粉体中的颗粒通常可以分为三个尺寸级别
 - 最大尺寸级别是团聚体，它是由较小单元的颗粒畴组成的；颗粒畴则又是由更小的单元——初始颗粒构成。
 - 通常都将颗粒畴与初始颗粒之间的差别忽略，只采用团聚体和初始颗粒这两个尺寸级别。
 - 有时也将颗粒畴和产生颗粒称为一次颗粒，而将颗粒团聚体称为二次颗粒



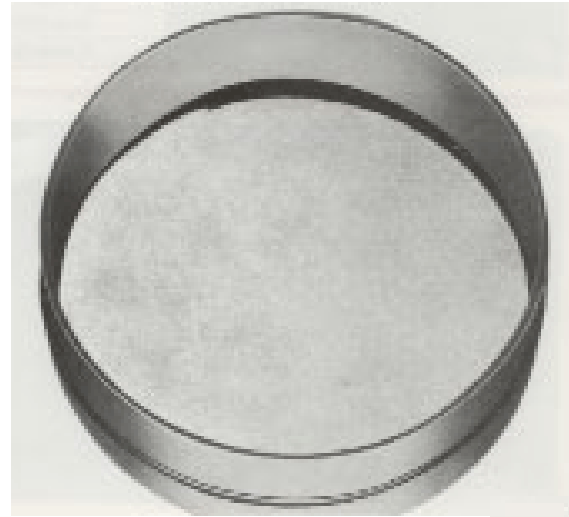
一次颗粒和二次颗粒

- ▶ 一次颗粒：是指内部没有孔隙的致密材料，它可以是单晶、非晶，也可以是内部晶界密度不很高的多晶体（即颗粒畴）
- ▶ 二次颗粒：即颗粒的聚集体，是由单个颗粒以弱结合力构成的。二次颗粒中包含了一次颗粒和孔隙
 - ▶ 二次颗粒的密度低于材料的理论密度
 - ▶ 二次颗粒中的单颗粒之间是以弱连接方式结合

8.3 颗粒尺寸分布的实验测量方法

筛分法

- ❖ 筛分法可能是最古老的技术，并且从实验过程看应该也是最简单的。
- ❖ 用具有不同孔径的筛子将粉体分成许多尺寸级别，然后称重，即可得到典型筛分直径的质量分布

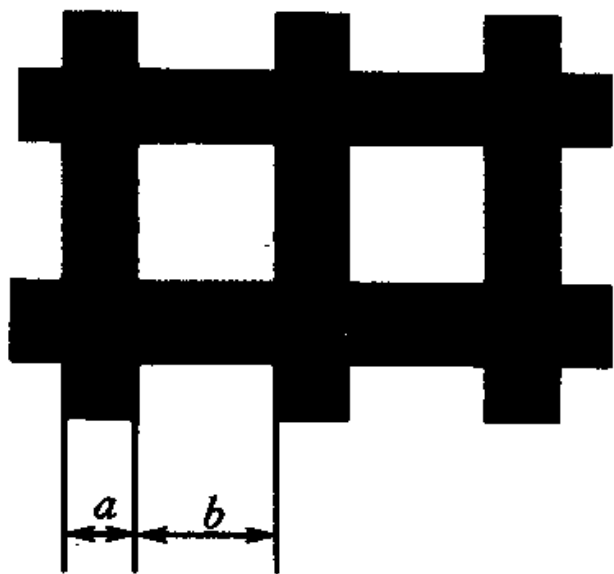


筛分法有标准筛制和非标准筛制，我国实行的是国际标准筛制，相应的单位为“目”。目数定义为筛网上1英寸(25.4 mm)长度上的网孔数，计算公式为

$$m = \frac{25.4}{a + d}$$

a: 筛网网丝的直径 (mm)

b: 网孔的尺寸 (mm)



注意这一公式中含有两个自由变量。为实现筛网的标准
化，人们制定了一些规则。

以 200 目的筛孔尺寸 0.074 mm 为基准，
乘或除模 $[(\sqrt{2})^n \text{ 或 } (\sqrt[4]{2})^n]$ ，则：

主模系列

$0.074 \times (\sqrt{2})^n$ 得到比 200 目粗的筛孔尺寸 }
 $0.074 \times (\sqrt{2})^{-n}$ 得到比 200 目细的筛孔尺寸 }

副模系列

$0.074 \times (\sqrt[4]{2})^n$ 得到比 200 目粗的筛孔尺寸 }
 $0.074 \times (\sqrt[4]{2})^{-n}$ 得到比 200 目细的筛孔尺寸 }

根据以上规则，就可以得到一个标准筛系列：
32, 42, 48, 60, 65, 80, 100, 115, 150, 170,
200, 270, 325, 400 目。

其中最细的是 **400 目筛**，孔径为 **0.038 mm**。

- ❖ 筛分法由于可以使用大量的样品，且粒度级别和称量都比较准确，因此相应得到的分布函数应该非常精确
- ❖ 筛分法可以分析的尺寸范围很宽
- ❖ 筛分法对筛网的质量要求较高
- ❖ 筛分法对长径比较大的颗粒似乎不太适用

沉降法测定粉末粒度

- ▶ 基本原理：在具有一定粘度的粉末悬浮液中，大小不等的颗粒自由沉降的速度是不同的，颗粒越大沉降速度越快。如果大小不同的颗粒从同一起点高度同时沉降，经过一定距离（时间）后，就能将粉末按粒度差别分开。

颗粒的沉降速度 V 一般由下式决定：

x_w 称为颗粒的等效沉降直径

颗粒的密度

液体的密度

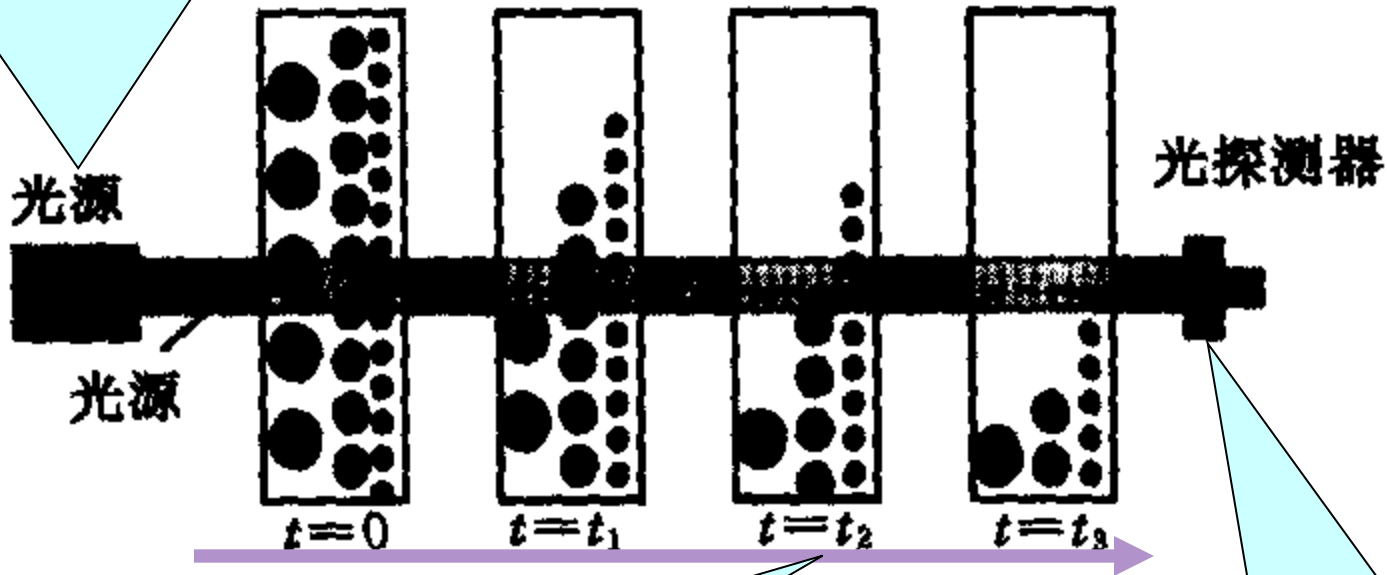
重力加速度

液体的粘度

$$V = \frac{x_w^2 (\rho_s - \rho_f) g}{18\eta}$$

测量方法

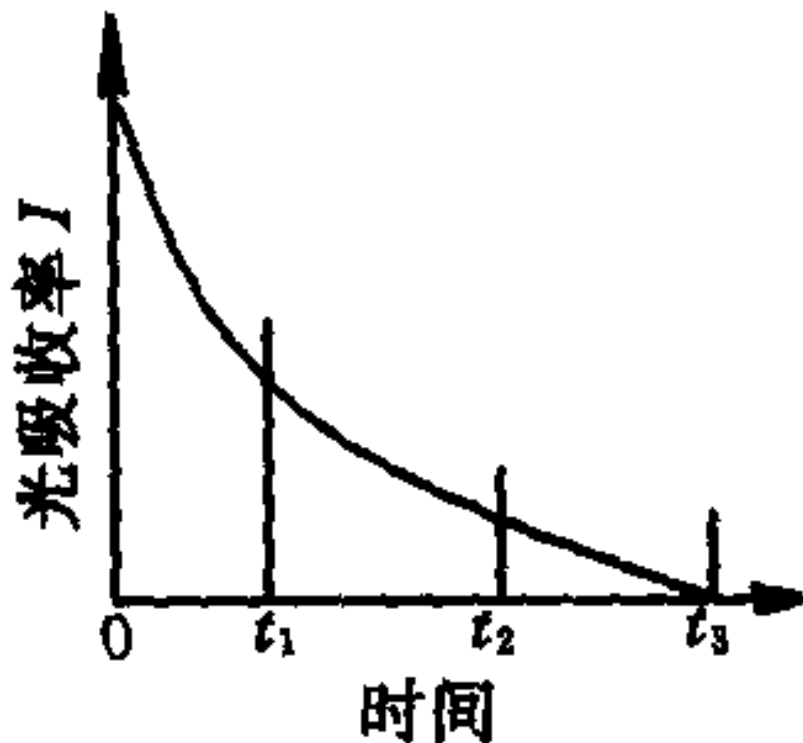
一束光照射到样品池，内部的粉末悬浮体对光产生吸收



随着时间的延续，悬浮液中的颗粒逐渐沉积，悬浮液的透光性随之增强。

透射过的光束被另一端的光探测器接收。

于是就得到了光吸收率随时间的变化关系曲线



由于沉降时间与颗粒尺寸存在一定的关系，因此可以根据这一曲线确定颗粒尺寸的分布。

不难理解，沉降法实质上是一种间接的粉体粒度分析方法。

当粉末颗粒很细时，靠重力沉降需要花费很长时间。为缩短测量时间，可以采用离心沉降的方法来加速沉降过程。

目前，沉降法粉末粒度量测的范围大致是：

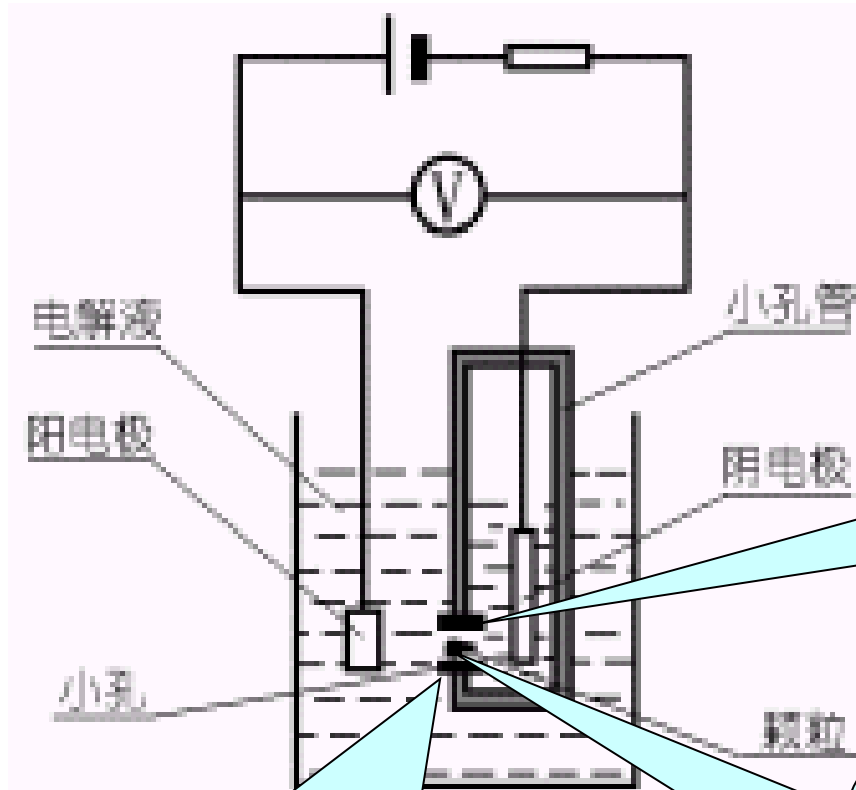
重力沉降：**10 ~ 300 μm**

离心沉降：**0.01 ~ 10 μm**



上海物理光学仪器厂生产的 **WQL** 粒度仪，该仪器基于固体颗粒的离心沉降和光透射原理测定颗粒的粒度大小及分布。测试范围：**0.01 ~ 60 微米**。

电感应法测定粉体粒度



电感应法采用的是一种常规的但是又非常精确的仪器。

在盛满电解质溶液的容器中有一个尺寸精确的小孔

小孔的两侧是电极，电流从电极之间流过

颗粒悬浮在电解质中，在电场作用下通过小孔。颗粒通过小孔时使电场扭曲，产生一个脉冲电流

如果满足以下条件，脉冲电压的大小就正比于颗粒的体积：

- ▶ 颗粒浓度低，以至于在探测区内以单颗粒的形式出现。
- ▶ 颗粒通过均匀的场区，从孔中心处穿过，并且颗粒尺寸不大于孔的半径。
- ▶ 与电解质相比颗粒有较大的有效电阻。实际上，通常也是这种情况，因为颗粒有表面电势，即使是导电的颗粒也会有较大的电阻。

如果满足了以上条件，从而使得脉冲电压的大小正比于颗粒的体积，就可以通过测量脉冲电压的大小以及出现的频率来确定颗粒的体积及其分布。

- ▶ 仪器的校准：使用单一尺寸的颗粒
- ▶ 实际测试时可以根据样品的大致尺寸来选择使用不同尺寸的小孔
- ▶ 缺点：尺寸分布范围较宽的样品用一个小孔无法进行准确分析。



珠海 OMEC 科技有限公司的电阻法颗粒计数器。
15 秒钟即可完成一个样品的测量，特别适合测量
均匀性好、对粒度要求高的样品，如磨料、复印
粉等。测试范围：1.25 ~ 256 微米

激光衍射法测定粉体粒径

- ❖ 原理：当光照射到颗粒时会产生衍射现象。小颗粒的衍射角大，而大颗粒的衍射角小。通过光学衍射理论可以推导出衍射角与粒度的关系，进而由光传感器探测衍射光强度，就可以对粉末粒度及其分布进行分析。

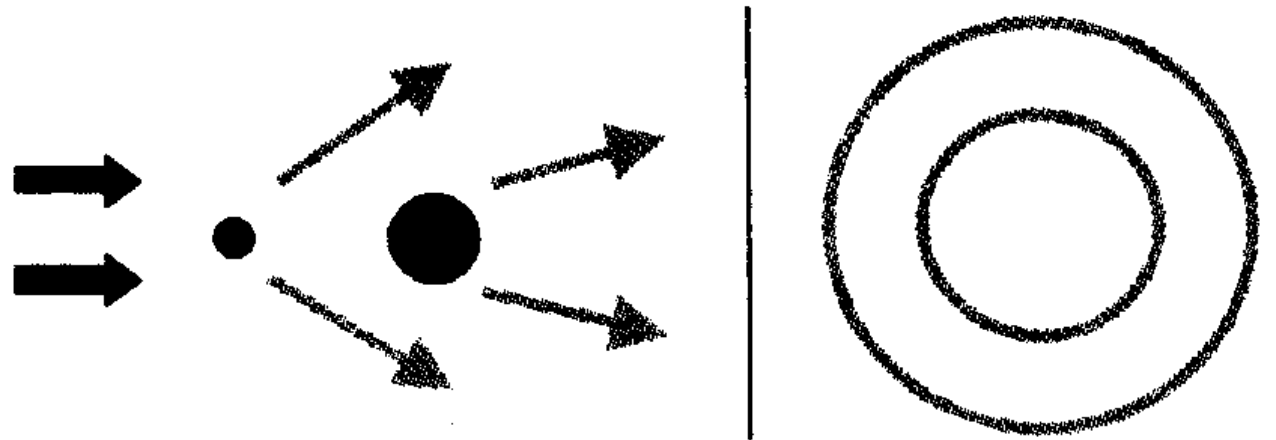
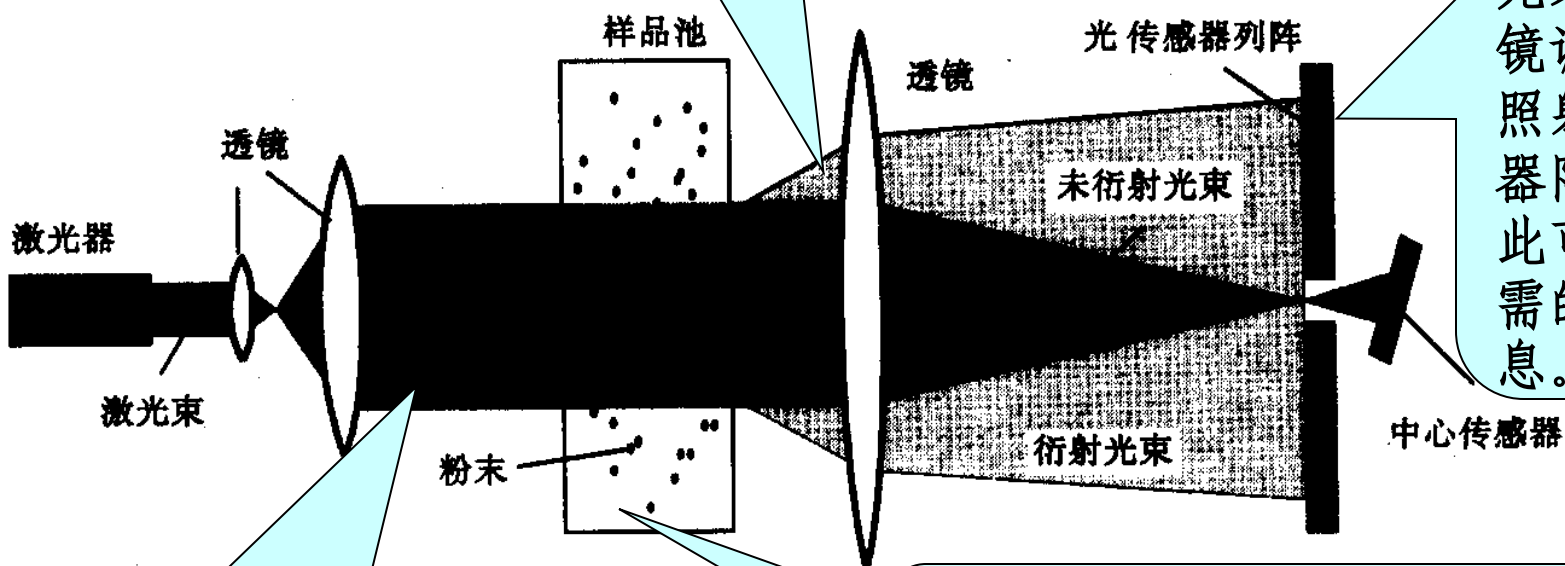


图 2 - 30 粉末颗粒对激光的衍射现象

激光粉体粒度分析仪原理

激光粒度仪已经商品化，市场上主要机型的量测范围大致是 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$

平行光经过粉末样品池，发生激光衍射



光束经末端透镜调整光路后，照射到光传感器阵列上，由此可以获得所需的光衍射信息。

激光束经过两级透镜光路放大为一束平行光

样品池中的粉末载体可以是气体或者液体，分别对应于干式测量法和湿式测量法。



这是英国马尔文 Malvern 仪器有限公司出品的最新型 MS2000 激光粒度仪，测量范围为 0.02 ~ 2000 微米，附带智能化干湿法进样平台满足不同应用

粉体粒径也可以用光学显微镜直接量测

- ▶ 将粉体样品均匀平铺在光学显微镜的视场内进行观察，可以近似确定粉体的粒径及其分布，测试范围大致在 **0.5 ~ 100 微米**。
- ▶ 目前显微镜分析法得到了很大的改进：现代电子技术与显微镜方法相结合，用摄像机拍摄经显微镜放大的颗粒图像，图像信号进入计算机内存后，计算机自动地对颗粒的形貌特征和粒度进行分析和计算



颗粒图象处理仪