

各种粒度表征技术的相关性研究

谭立新¹, 蔡一湘¹, 余志明², 梁泰然¹

(1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650;
2. 中南大学材料科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要:对几种普遍使用的粒度测试技术进行了比较,认为激光衍射法测量结果的重复性最好,测量精度高,对粒径范围较窄的球形粉体(单分散颗粒),分别采用激光衍射法、电阻法、沉降法和显微镜法测量的中位径(D_{50})值具有可比性;对粒径范围较宽的球形粉体,只有激光衍射法、电阻法和显微镜法测量的中位径 D_{50} 值具有可比性,沉降法的测量结果相对误差较大,不具有可比性;对不规则形状的粉体颗粒,采用这些测试技术测得的中位径值一般没有可比性,用比表面积法测量的比表面积粒径偏小,测量结果与上述四种粒度测量方法不可比。显微镜法不适合对粒径范围较大、形状不规则的颗粒进行粒度测试。

关键词:粒度测试; 激光衍射法; 沉降法; 电阻法; 显微镜法; 比表面积法

中图分类号: TB302.1

文献标识码: A

测试颗粒粒径的技术和方法主要有筛分法、沉降法、显微镜法、光散射法、电阻法(库尔特计数法)、比表面积法、超声波衰减法等。在众多的测试方法中,除显微镜法属于直接测量颗粒的绝对几何尺寸外,其余方法测得的粒径都不是绝对的几何概念的尺寸,而是所谓的“等效粒径”。

本文通过对多种粒度测试方法,如显微镜法、沉降法、电阻法、激光衍射法和比表面积法进行对比试验,研究所得结果的异同并分析其原因,为工程应用寻找出利用现有粒度测试技术更真实更准确地反映颗粒粒度及其分布的方法。

1 粒度测试方法

1.1 显微镜图像法

显微镜图像法能同时观察颗粒的形貌及直观地对颗粒的几何尺寸进行测量,经常被用来作为对其他测量方法的一种校验或标定。该类仪器由显微镜、CCD 摄像头(或数码相机)、图形采集卡、计算机(图像分析仪)等部分组成,它的工作原理是由 CCD 摄

像头将显微镜的放大图形传输到计算机中,再通过专用分析软件对图像进行处理和计算,得出颗粒的粒径和粒径分布。该方法减少了人为观测误差,提高了测试速度,但它的制样要求高、操作复杂且设备昂贵。显微镜图像法的测量结果主要表征颗粒的二维尺寸(长度和宽度),而无法表征其高度。

1.2 沉降法

沉降法是基于颗粒在液体中的沉降符合斯托克斯定律这一原则,根据颗粒在液体中的最终沉降速度来计算颗粒的粒径。在实际操作中,由于测试颗粒的最终沉降速度存在较大困难,因此,所有沉降仪都是测量与最终沉降速度相关的其它物理参数,如压力、密度、重量、浓度或光透过率等,进而求得颗粒的粒径分布。沉降法又分为重力沉降和离心沉降两种,重力沉降的测试范围通常为 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$,离心沉降可测量的粒径范围为 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 。目前,沉降式颗粒仪一般都采用重力沉降和离心沉降相结合的方式。

1.3 电阻法

电阻法又称库尔特计数法,适合对粒度分布比较窄的颗粒进行测量。它的工作原理相对比较简单:

收稿日期:2010-09-03

作者简介:谭立新(1966—),女,广西贵港人,高级工程师,硕士。

悬浮在电解液中的颗粒在负压作用下通过一个由红宝石制成的小孔,两个铂电极组成的电阻式传感器分别插浸在小孔的两侧,颗粒通过小孔时电极间电阻增大,产生一个电压脉冲。脉冲的幅值对应于颗粒的体积和相应的粒径,脉冲的个数对应于颗粒的个数。对所有各个测量到的脉冲计数并确定其幅值,即可得出颗粒的大小,统计出颗粒的分布。电阻法是迄今为止分辨率最高的粒度分析技术。

1.4 激光衍射法

激光衍射法(又称小角前向散射法)是散射式激光测粒技术中发展最为成熟、应用最为普遍的一种方法,它通过测量颗粒在前向某一小角度范围内的散射光能分布,利用经典的 Mie 散射理论和对大颗粒适用的夫琅和费理论,求得颗粒粒径的大小和分布。对于粒径较大的颗粒,由于在前向小角度范围内的散射以衍射为主,因此,小角前向散射法又称为衍射法。激光衍射法的适用性广,粒径测量范围宽,测量准确,精度高,重复性好,测量速度快,需要提供的物理参数少,可在线测量等,故而得到广泛应用。

1.5 比表面积法

颗粒群的粒径可用比表面积来间接表示。比表面积是单位质量颗粒的表面积之和。通过测量颗粒的比表面积 S_w ,再将其换算成具有相同比表面积值的均匀球形颗粒的直径,这种测量粒径的方法称为比表面积法,所得粒径称为比表面径。比表面径 d 可由式(1)计算:

$$d = 6 / \rho S_w,$$

式(1)中, ρ 为颗粒的密度(一般取比重瓶密度), S_w 为克比表面积。

2 实验用仪器及样品

本研究选用的粒度测试方法及仪器有:英国

Malvern 公司的 Mastersizer 2000 型激光粒度仪(激光衍射法),美国 BECKMAN COULTER 公司的 Multisizer III 颗粒粒度分析计数仪(电阻法),日本岛津公司的 SA-CP3 离心粒度分析仪(沉降法),美国 BECKMAN COULTER 公司的 SA3100 比表面积及孔径分析仪(比表面积法),日本电子株式会社 JSM-5910 扫描电镜(显微镜法)。

实验用样品:聚苯乙烯球(国产 $\Phi 1.43 \mu\text{m}$ 球形标样)、SB040102 玻璃微珠(国产 $\Phi 10.6 \mu\text{m}$ 球形标样)、SB2004 玻璃微珠(国产 $\Phi 35.0 \mu\text{m}$ 球形标样)、进口钨粉、普通 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉及普通 SiO_2 粉。

3 实验结果与分析

不同的粒度测试仪因工作原理的不同,所测得的等效粒径也不同。激光法测量的是等效体积径,电阻法测量的是等效电阻径,沉降法测量的是等效沉降径(又叫 Stokes 径),比表面积法测量的是等效表面积球体的直径,本研究中显微镜法测量的是 Feret 径(沿某一确定方向的二平行线之间的距离)。为了合理地使用和比较不同测试方法的粒度数据,需要了解这些方法之间的差异和原因,并对测量结果进行对比分析。

为了研究这几种方法测试结果的重复性、准确性以及相互之间的差异,本文采用选择取一个子样品放入仪器中重复测试三次的分析方法对测量结果进行比较,分别将上述几种粉体试样在不同的仪器上进行重复测试(显微镜法因耗时较长只测试一次)。上述六种样品分别经五种不同的粒度测试技术测得的特征粒径值——中位径 D_{50} 列于表 1。

表 1 不同测量方法测得的中位径 D_{50}
Table 1 Median diameters measured by different particle size analyzers

	电阻法/ μm		激光衍射法/ μm		沉降法/ μm		比表面积法/ μm		显微镜法/ μm	
	D_{50}	标准方差	D_{50}	标准方差	D_{50}	标准方差	D_{50}	标准方差	D_{50}	标准方差
	1.42		1.41		1.40		— ¹⁾		1.43	
聚苯乙烯球	1.42	0	1.41	0	1.40	0.009	—	—	—	—
	1.42		1.41		1.38		—		—	

(续表1)

	电阻法/ μm		激光衍射法/ μm		沉降法/ μm		比表面积法/ μm		显微镜法/ μm	
	D_{50}	标准方差	D_{50}	标准方差	D_{50}	标准方差	D_{50}	标准方差	D_{50}	标准方差
SB040102 玻璃微珠	11.2		11.0		12.3		6.22		10.9	
	11.2	0.047	11.0	0	12.3	0.094	—	—	—	—
	11.3		11.0		12.5		—		—	
SB2004 玻璃微珠	37.3		35.1		39.6		28.64		35.5	
	36.9	0.287	35.1	0.047	39.7	0.591	—	—	—	—
	36.6		35.0		40.9		—		—	
钨粉	7.1		10.5		9.32		2.59		7.65	
	7.2	0.082	10.5	0	9.57	0.111	2.59	0	—	—
	7.0		10.5		9.54		2.59		—	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉	4.55		5.44		4.10		0.37		7.11	
	4.54	0.0047	5.44	0	4.06	0.128	0.37	0.0047	—	—
	4.54		5.44		3.81		0.38		—	
SiO_2 粉	13.5		12.6		13.2		2.31		26.10	
	13.3	0.163	12.6	0	13.1	0.170	2.36	0.033	—	—
	13.7		12.6		13.5		2.39		—	

注:1)因聚苯乙烯球样品太少,无法进行比表面积测量。

六种粉体的 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 可以看到,聚苯乙烯球的球形度及单分散性最好,球体的直径比较均匀(图 1(a))。SB040102 玻璃微珠的粒径分布范围较窄,接近单分散,绝大部分颗粒为球形,混有极少量的非球形颗粒(图 1(b))。SB2004 玻璃微珠的球形度虽较好,但微珠的粒径分布范围较

宽,不具备单分散性(图 1(c))。钨粉为粒径范围较窄的块状颗粒(图 1(d)), Al_2O_3 粉和 SiO_2 粉均为不规则形状的颗粒。 Al_2O_3 粉颗粒为不规则形状且多孔隙的颗粒,类似蜂窝状(图 1(e)); SiO_2 粉中存在较多 $10\mu\text{m}$ 以下的小颗粒及 $60\mu\text{m}$ 的大颗粒(图 1(f))。

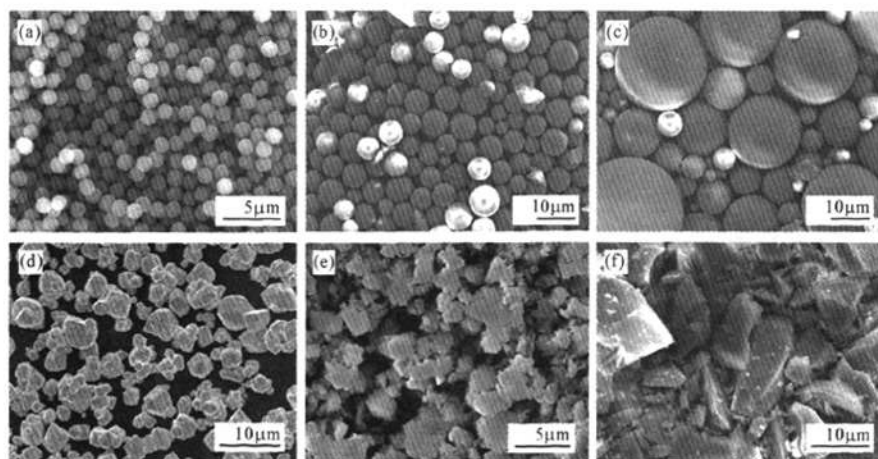


图1 试验用样品粉体的 SEM 形貌

(a) 聚苯乙烯球; (b) SB040102 玻璃微珠; (c) SB2004 玻璃微珠; (d) 钨粉; (e) Al_2O_3 粉; (f) SiO_2 粉

Fig. 1 SEM images of samples

由从表1的测试结果可见:

(1)将激光粒度仪(激光衍射法)、库尔特计数仪(电阻法)和离心粒度分析仪(沉降法)这三种使用最普遍的粒度分析仪的测试结果相比较,对其中位径 D_{50} 值的标准方差进行统计分析可得:激光粒度仪的标准方差平均为0.008;库尔特计数仪的标准方差平均为0.097;离心粒度分析仪的标准方差平均为0.219。由此可见,激光粒度仪的测得的 D_{50} 值的标准方差最小,测量结果重复性最好,精度高,离心粒度仪的测量重复性及测量精度相对最差。

(2)对聚苯乙烯球分别用电阻法、激光衍射法、沉降法和显微镜法测量的 D_{50} 值结果具有可比性,说明单分散的球形粉体用这四种方法测量的中位径均具有可对比性;似单分散性的球形粉体SB040102玻璃微珠粉和不具备单分散性的球形粉体SB2004玻璃微珠粉用电阻法、激光法和显微镜法测量的中位径结果具有可比性,但用沉降法测量的结果偏大,相对误差大于5%,结果不具有可比性。这说明,虽然同是球形粉体,但如果粒径范围偏大,就只有部分测量方法所测的中位径具有可比性。非球形粉体用不同原理仪器测得的中位径值一般不具有可比性。

(3)比表面积法测得的粒径比其余四种测量方法测得的粒径值都要小很多,如对多孔隙的 Al_2O_3 颗粒比表面积径的测量值要比其他方法的测量结果偏小达一个数量级以上。造成比表面积径偏小的主要原因是,由于粉体颗粒或多或少会存在细微裂缝或与外界连通的孔隙,有些颗粒丰富的内表面积甚至远远大于外表面积;此外,颗粒表面凹凸不平也使得测量的比表面积偏大,代入公式 $d=6/\rho S_w$ 计算时使粒径结果偏小。另外,颗粒的非球形也是影响测量结果的因素之一。由此可见,用比表面积法测量的粒径与其他方法测量的粒径无可比性。

(4)对于三种球形粉体而言,显微镜法的测量结果与其他方法的测量结果相比,聚苯乙烯球用四种常用方法测得的 D_{50} 值结果相符合,相对偏差小于5%,结果具有可比性;两玻璃微珠球形粉的中位径 D_{50} 值用电阻法、激光衍射法和显微镜法测得的中位径 D_{50} 值结果相符合,结果具有可比性,但沉降法与这几种测量结果的偏差大于5%,不可比;对于颗粒形状不规则的 SiO_2 粉和 Al_2O_3 粉,显微镜法测量的 D_{50} 值与其他方法测量的 D_{50} 值不具有可比性,尤其

是 SiO_2 粉的 D_{50} 值偏差较大。产生偏差的主要原因是由于 SiO_2 粉含有相当一部分粒径小于 $10\mu m$ 颗粒(累积含量近30%),而最大颗粒的粒径大于 $60\mu m$ 。在同一个显微镜图像中,要同时测量大、小颗粒的粒径,相对于小颗粒来说,放大倍数偏小,分辨率不够高,致使测量结果带来误差。因此,显微镜法不适合测量粒径范围较大且形状不规则的粉体粒径。

4 结 论

(1)激光衍射法测试的结果重复性好,精度高,适用性强。

(2)单分散性的球形颗粒用激光衍射法、电阻法、沉降法、显微镜法测得的中位径 D_{50} 值都具有可比性。

(3)粒径范围较宽的球形粉体,只有部分测试方法测得的中位径 D_{50} 值有可比性;非球形的粉末,用不同原理仪器测得的中位径值 D_{50} 值一般不具有可比性。

(4)比表面积法测试的粒径值比其它测试技术测得的粒径值都小,与其它测试方法的测量值无可比性。

(5)显微镜法不适合测量粒径范围较大且形状不规则的粉体粒径。

参考文献:

- [1] 王乃宁,蔡小舒,郑刚,等. 颗粒粒径的光学测量技术及应用[M]. 北京:原子能出版社,2000.
- [2] 郭永彩,高潮,胡学东,等. 微细颗粒粒度分析方法与测试技术[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2000,23(5):102-105.
- [3] 谭立新,余志明,蔡一湘. 激光粒度法测试结果与库尔特法、沉降法的比较[J]. 中国粉体技术,2009,15(3):60-63.
- [4] 程鹏,高抒,李徐生. 激光粒度仪测试结果及其与沉降法、筛分法的比较[J]. 沉积学报,2001,19(3):449-455.
- [5] 伍韶君,苏明旭,薛明华,等. 对黄河泥沙的不同粒度测试方法比较[J]. 中国粉体技术,2009,15(1):13-16.
- [6] 张敏. 光散射法测量超细颗粒粒度的研究[D]. 天津:天津大学,2005.
- [7] ALLEN T. Particle size measurement. London: Chapman and Hall. 4th ed. 1993:39.

Research of the technology on different characterization of particle size

TAN Li-xin¹, CAI Yi-xiang¹, YU Zhi-ming², LIANG Tai-ran¹

(1. *Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China*; 2. *College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China*)

Abstract: By comparing several measurement methods of the particle size (PS), such as laser diffraction method, electric-resistivity method, sedimentation method, microscope method and specific surface area method, it is found that the results measured by laser diffraction method exhibit the best repeatability and high precision. For the spherical particles with narrow PS range, the values of median-particle-size (MPS), D_{50} , measured by the above four methods are comparable. For the spherical particles with wide PS range, the values of MPS measured by partial methods are comparable. For the particles with irregular shape, the MPS measured by different methods are not comparable. The PS measured by specific surface area method is relatively small, which is not comparable to those obtained from the above four methods. The microscope method is not suitable for testing the size of the irregular particles with wide PS range.

Key words: particle size measurement; laser diffraction method; sedimentation method; electric-resistivity method; microscope method; specific surface area method

各种粒度表征技术的相关性研究

作者：[谭立新](#)，[蔡一湘](#)，[余志明](#)，[梁泰然](#)，[TAN Li-xin](#)，[CAI Yi-xiang](#)，[YU Zhi-ming](#)，[LIANG Tai-ran](#)

作者单位：[谭立新, 蔡一湘, 梁泰然, TAN Li-xin, CAI Yi-xiang, LIANG Tai-ran\(广东省工业技术研究院, 广州有色金属研究院, 广东, 广州, 510650\)](#)，[余志明, YU Zhi-ming\(中南大学材料科学与工程系, 湖南长沙, 410083\)](#)

刊名：[材料研究与应用](#)

英文刊名：[MATERIALS RESEARCH AND APPLICATION](#)

年，卷(期)：2011, 05(1)

本文链接：http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gdysjsxb201101016.aspx