

第三章 先进陶瓷粉体概论

刘敏

材料科学与工程系

地址：合肥微尺度物质科学国家实验室（畴）#15-001

Email: liumin1106@ustc.edu.cn

Tel: 0551-3607330

3.1基本概念

1. 粉体定义：固体粒子的集合体。与均一的气体或液体相比较，粉体中没有任何两个组分粒子完全一样。

超细粉体：尺寸介于原子、分子与块状固体之间，通常泛指尺度为 1 - 1000 nm之间的微小固体颗粒，是微观粒子与宏观物体之间的过渡区。

●超细粉体构成特征：

1) 一次粒子：普通电镜下放大倍数再增加，也只能看到具有明显轮廓的单个粒子。由XRD 衍射峰变宽效应可以计算纳米尺寸粒径。

一次粒子可能是：单晶，如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，或多晶， $\alpha\text{-FeOOH}$ (取向一致)或 CaCO_3 (取向不一致)

2) 二次或高次粒子：多个一次粒子（坚固的或松散的）聚集体（团聚体）

3.1 基本概念

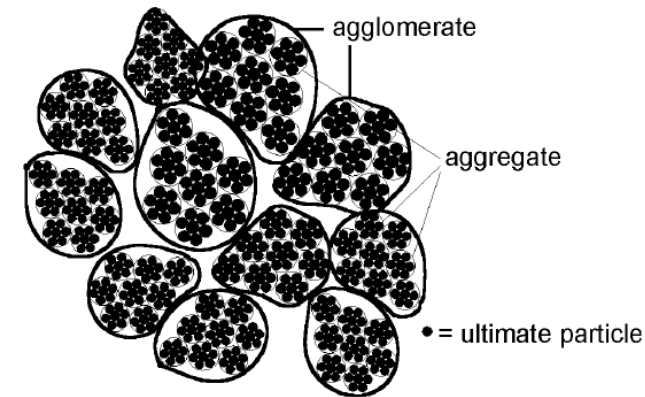
□ **团聚体**：由多个一次颗粒通过表面边或固体桥键作用形成的更大的聚集体（坚固或松散）。

团聚体内含有相互边接的气孔网络，可分为**硬团聚**和**软团聚**两种。

团聚体的形成使体系能量下降。

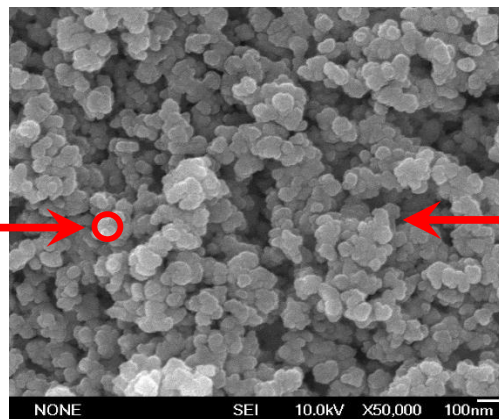
硬团聚（aggregate）：多个一次粒子在相互间很强的分子或原子级作用力下形成的团聚体，这些作用力具有较强的化学键的性质

软团聚（agglomerate）：多个一次粒子在较弱的吸附作用力下形成的团聚体，如范德华力；静电引力和液膜拉力等



3.1 基本概念

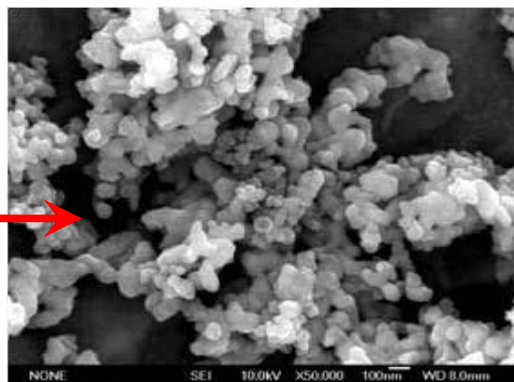
一次粒子



软团聚



硬团聚



3.1基本概念

2. 按颗粒尺寸分类

分类	直径	原子数目	表面效应	特征
微米	$> 1\ \mu\text{m}$	$> 10^{11}$	-	体效应
亚微米	$1\ \mu\text{m} - 100\text{nm}$	10^8	有影响	体效应
纳米	$100-10\text{nm}$ $10-1\ \text{nm}$	10^5 10^3	显著 表面原子占优势	小尺寸效应 表面效应 量子效应
团簇分子	$< 1\ \text{nm}$	$< 10^2$		团簇分子

3.1基本概念

- 纳米粉体**：1- 100 nm 的微小颗粒的集合体。最突出地代表微细粉体的特性

超细粉体的结构特征：

1)比表面积大：考虑半径为 r 的球形粒子，其比表面积：

$$\sigma_F = S/V = 4\pi r^2 / (4/3\pi r^3) = 3/r, \quad \text{非球形颗粒}\sigma_F \text{将更大。}$$

直径 $2\mu\text{m}$ 的球状颗粒的 $\sigma_F = 3/10^{-4} = 3 \times 10^4(\text{cm}^{-1})$,
1 cm^3 的粉体总表面积 = 30000 $\text{cm}^2 = 3 \text{ m}^2$ (1 cm^3 的表面积为6 cm^2)
100 nm 粒径，每 cm^3 具有 $3/(0.05 \times 10^{-4}) = 60 \text{ m}^2$ 的表面积

2)表面原子数多：设定，边长为 d 的立方型原子，组成半径为 r 的球状颗粒

总体积 V 的微粒中有 V/d^3 个原子，在表面上的原子数为 S/d^2

表面原子分数 $\Sigma_b = (S/d^2) / (V/d^3) = dS/V$

若为半径为 r 的球状颗粒，

$$\Sigma_b = d S/V = d \cdot 4\pi r^2 / 4\pi r^3 / 3 = 3 d/r$$

可见取决于 d/r 之比的大小

其他形状的粒子此值更大

3.1基本概念

表1 一个颗粒中的原子数和表面原子所占的比例

粒径（nm）	总原子数	表面原子（%）
1000	∞	0
100	600000	6
10	30000	20
5	4000	40
2	250	80
1	30	99

和块状物质比较,粉体有那些性能?

- 3) 粒子受力 $p = 2 \gamma / r$, 粒子越小受力 越大, 由x衍射图谱计算得出的纳米粒子的晶格常数往往比理论值小
- 4) 化学位高
- 5) 蒸汽压高 $\Delta p = p_{\text{粒子}} - p_{\text{块}} = p_{\text{块}}(2 \gamma \cdot v / r \cdot RT)$
- 6) 溶解度大
- 7) 熔点下降 $\Delta T = T_{\text{块}} (2 \gamma_{\text{SL}} / r \cdot H_{\text{块}} \cdot \rho)$
(γ_{SL} 为固液界面张力, $H_{\text{块}}$ 为熔解热, ρ 为密度)
- 8) 活性高: 易反应; 易烧结
- 9) 相变: 当相变为成核机制时, 粒子越小, 相变速度慢; 当相变为扩散机制时, 则相变速度快马氏体相变, 则粒子越小, 越不宜发生。
- 10) 粉体粒子的团聚性:
- 11) 具有高能量 $\Delta G = \gamma \cdot \Delta A$, (γ 为表面能)

3.2 粉体的性质

包括：物相、形貌、颗粒大小（平均粒度，粒度分布，比表面）
松装密度，流动性，颗粒间的摩擦状态等

3.2.1 粉体的物相组成与化学成分

物相组成：XRD(X-Ray Diffraction)

含量与衍射强度 检测下限 固熔物 无定形体和液相

衍射强度比 综合分析

化学成分：(1) 化学分析法 经典分析法

(a) 滴定分析法（也叫容量法）

(b) 重量分析法（也叫重量法）

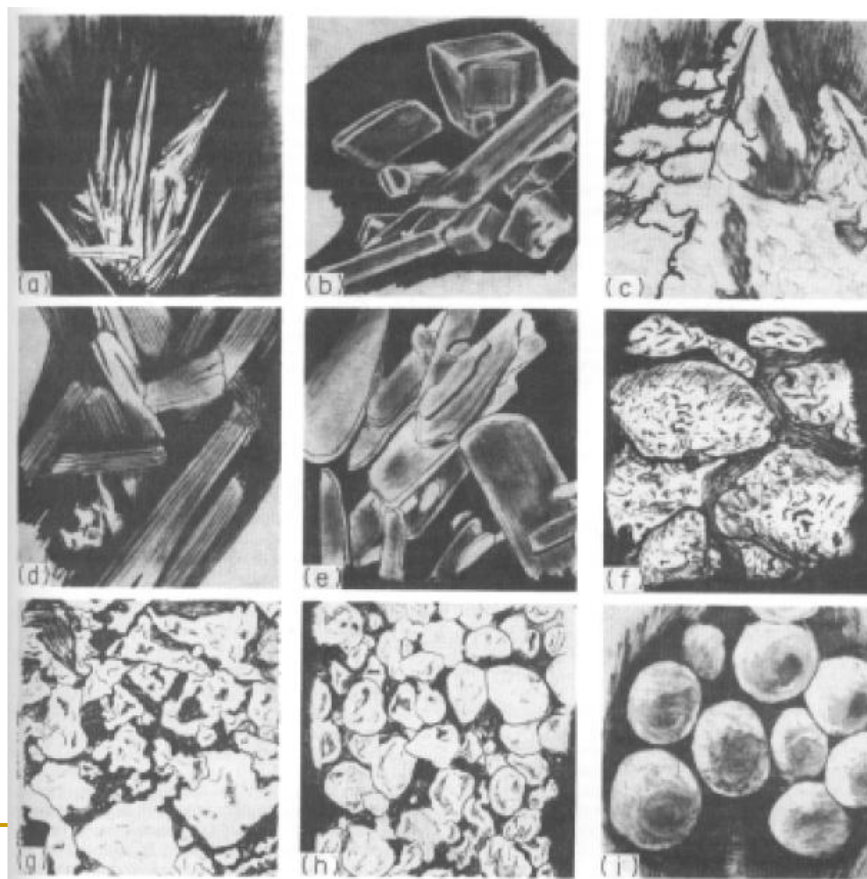
(c) 比色法

§ 3. 2. 2颗粒形貌观测

(1)颗粒形貌—各种显微镜（光学显微镜、SEM，TEM，AFM）

形状直接影响粉体的流力性，填装密度，气体透过性，压制性，烧结性。

- a. 针状(acicular)
- b. 棱角状 (angular)
- c. 枝状(dendritic)
- d. 纤维状(fibrous)
- e. 扁平状 (flaky)
- f. 粒状 (granular)
- g. 不规则形状(irregular)
- h. 瘤状 (nodular)
- i. 球状spheric

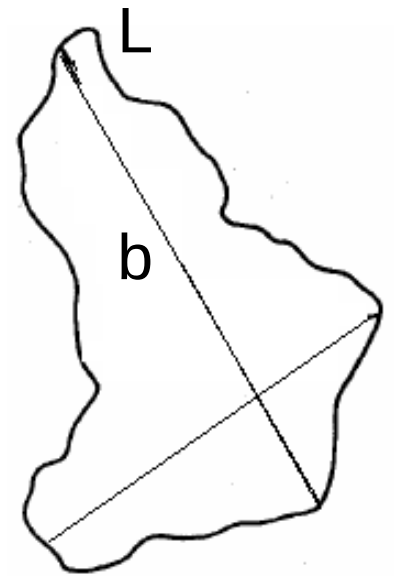


§ 3.2.2 颗粒形貌观测

(2) 形状因子——当颗粒不规则时以形状因子表征

- **延伸度**: 定义为 $n=L/b$, 其中 L 为最长尺寸长度, b 为颗粒最大的宽度。
- **扁平度**: 片状粉体 $m=b/t$, b 为宽度, t 为厚度。
- **齐格 (Zigg) 指数**: 延伸度/扁平度 $=(L/b)/(b/t)=Lt/b^2$
其值偏离1愈大, 则表示颗粒形状对称性愈小。

(3)球形度: 与颗粒相同体积的球体表面积对实际表面积之比, 既表征了颗粒的对称性, 也与表面粗糙度有关。



§ 3.2.3 颗粒大小

1. 颗粒尺寸的定义

- 对球形颗粒来说，颗粒尺寸(粒径)即指其直径
- 对不规则颗粒，尺寸的定义为等当直径，如体积等当直径，投影面积直径等等。

假定原粒子是立方体，边长为 a ，体积为 a^3 ，

等效体积球直径 $X_v = (6/\pi)^{1/3} a$

等效面积球直径 $X_s = (6/\pi)^{1/2} a$

显然， $X_v < X_s$

§ 3.2.3 颗粒大小

2. 常用的方法粒径评估的方法

- ① 筛分法
- ② 透射电镜观察法
- ③ 扫描电子显微镜
- ④ X射线衍射线线宽法(谢乐公式)
- ⑤ 比表面积法
- ⑥ 拉曼(Raman)散射法
- ⑦ 光子相关谱法(激光粒度仪)
- ⑧ 光学显微镜

§ 3.2.3 颗粒大小

① 筛分析法——适合于 $40\mu\text{m}$ 以上的粗粉，

目数（泰勒标准）：筛网1英寸长度上的网孔数： $1\text{英寸}=25.4\text{mm}=25.4\times 10^3\mu\text{m}$

表1 目数与筛孔宽度对应表

网格宽 μm	美国标准 No (号)	泰勒标准 Mesh(目)	英国标准 Mesh(目)	网格宽 μm	美国标准 No (号)	泰勒标准 Mesh(目)	英国标准 Mesh(目)
5		2500	2500	140			
10		1250	1250	150	100	100	
15		800	800	160			
20		625	625	180	80	80	
22				200			
25		500	500	212	70	65	
28				224	65	62	
32		425	425	250	60	60	
36				280			
38	400	400	400	300	50	48	
40				315			
45	325	325	350	355	45	42	
50				400			
53	270	270	300	425	40	35	36
56				450			
63	230	250	240	500	35	32	30
71				560			
75	200	200	200	600	30	28	25
80				630			
90	170	170	170	710	25	24	22
100				800			
106	140	150	150	850	20	20	18
112							
125	120	115	120				



图 6-4 标准筛网

请注意，孔与孔之间是有间隙的，也就是孔丝的面积，而且，孔的形状可以是方的，或者圆形，甚至是不规则形状。目数是一个经验公式。一般来说， $\text{目数} \times \text{孔径(微米数)} = 15000$ 。

§ 3.2.3 颗粒大小

① 筛分法:

根据能通过筛子的“目”数，来判断粒子大小的方法。

如果某粉体粒径范围记为：（ -80目, + 120目 ） ,

说明： 80目 > 粉体粒径 > 120目

特点: 简单, 结果比较粗糙

各种显微镜

光学显微镜 扫描电子显微镜(SEM)

透射电子显微镜(TEM) 原子力显微镜(AFM)

表8-1 三种显微镜的比较

项 目	光 学 显 微 镜	扫描电子显微镜	透射电子显微镜
分 辨 率	$10^{-1}\mu\text{m}$	$3\times 10^{-3}\mu\text{m}$	$2\times 10^{-4}\mu\text{m}$
景 深	差	很 大	中 等
样品制备	一 般 容 易	容 易	不 容 易
视 场	足 够 大	足 够 大	有 限
价 格	低	高	高

微区成分分析

能谱分析

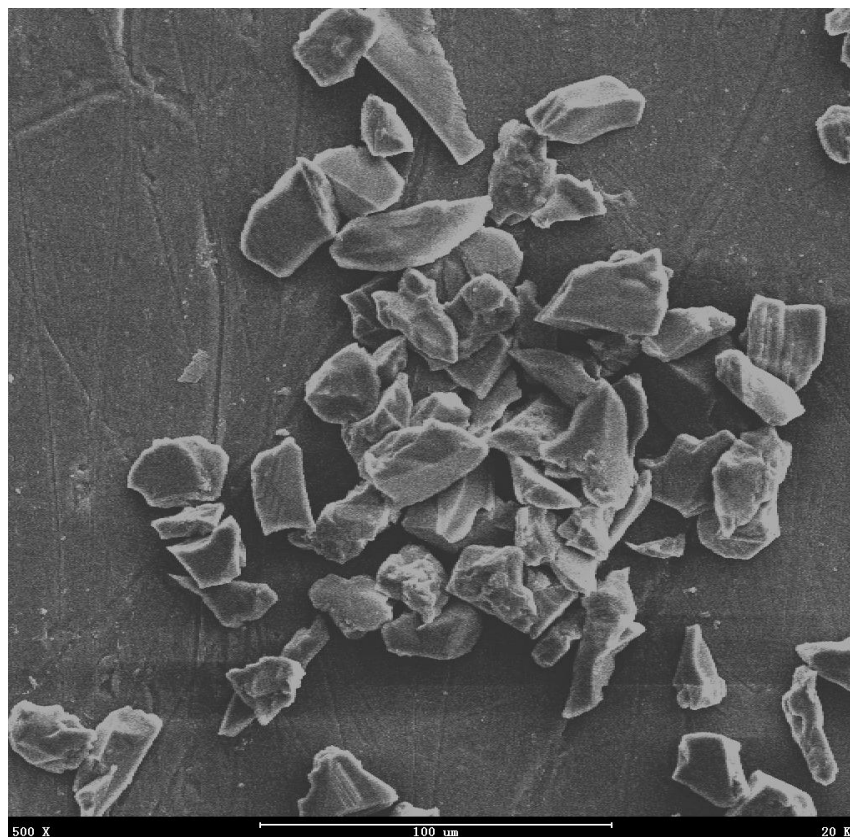
波谱分析

电子能量损失谱分析

② 扫描电镜 (SEM)

适用范围: 0.01~20 μm

特点: 直观, 可看到粒子形貌, 一次粒子or 二次颗粒



③ 透射电镜 (TEM)

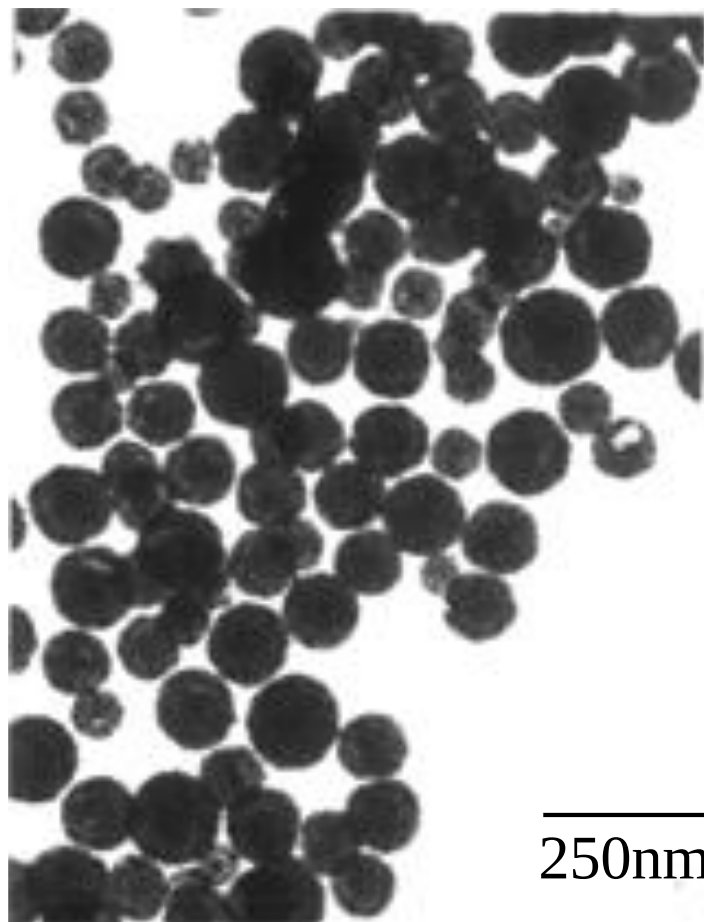
适用范围: $\square 0.01 \mu\text{m}$

特点: 一次粒子

用透射电镜可观察纳米粒子平均直径或粒径的分布. 是一种颗粒度观察测定的**绝对方法**, 因而具有可靠性和直观性.

实验过程:

- 首先将纳米粉制成的悬浮液滴在带有碳膜的电镜用Cu网上, 待悬浮液中的载液(例如乙醇)挥发后。
- 放入电镜样品台, 尽量多拍摄有代表性的电镜像, 然后由这些照片来测量粒径。



③ 透射电镜观察法注意的问题

- 测得的颗粒粒径是**团聚体**的粒径。

在制备超微粒子的电镜观察样品时，首先需用超声波分散法，使超微粉分散在载液中，有时候很难使它们全部分散成一次颗粒，特别是纳米粒子很难分散，结果在样品 **Cu**网上往往存在一些团聚体，在观察时容易把团聚体误认为是一次颗粒。

- 测量结果**缺乏统计性**

这是因为电镜观察用的粉体是极少的，这就有可能导致观察到的粉体的粒子分布范围并不代表整体粉体的粒径范围。

- ◆ 电镜观察法测量得到的是**颗粒度**而不是**晶粒度**。

- 但如果处理后的样品微粒是不均匀的，且团聚体是不易分散体，此时电镜法得到的一次粒度分析结果一般很难代表实际样品颗粒的分布状态。因此，对处理后的物料体系必须作二次粒度统计分析。目前，较先进的3种典型方法按原理上可分为高速离心沉降法、激光粒度分析法和电超声粒度分析法。
- 所用的“高速离心沉降法、激光粒度分析法和电超声粒度分析法”顶多打开了软团聚，是打不开硬团聚的，如果这种粉体的硬团聚很多，那么测试的粒径应该还是主要以表现二次粒径为主；如果这种粉体的软团聚很多，并且测试前充分分散，打开了软团聚，那么测试的粒径应该还是主要以表现一次粒径为主。

④ X射线衍射线线宽法(谢乐公式)

是测定颗粒**晶粒度**的最好方法.

$$D_c = 0.89\lambda / (B \cos \theta)$$

λ : X 射线波长; B : 衍射峰半高宽; θ : 为衍射角

- 当颗粒为单晶时, 该法测得的是颗粒度.
- 颗粒为多晶时, 该法测得的是组成单个颗粒的单个晶粒的平均晶粒度.
- 测量值往往小于实际值.
- 晶粒大于100纳米以上, 用谢乐公式不太准确, 因为其半高宽的原因。最准确的是在40nm左右,
- 谢乐公式只适合球形粒子 对立方体粒子 常数应改为 0.94
- 半高宽应该转化为弧度制 半高宽/180 再乘以 3.14

④ X射线衍射线线宽法(谢乐公式)

1. 用X射线衍射法测定溶胶-凝胶法制备的ZnO微粉的晶型时，发现位于 31.73° , 36.21° , 62.81° 的三个最强衍射峰发生的宽化，三个衍射峰的半峰宽分别为 0.386° , 0.451° 和 0.568° ，试计算ZnO微粉中晶粒粒径。

根据谢乐公式计算粒子尺寸。

$$d = 0.89 \cdot \lambda / B \cos \theta \quad \text{或} \quad d = 0.89 \cdot \lambda / (B - B_0) \cos \theta$$

- 计算半峰宽要使用弧度， 2θ 转化为 θ 。

$$0.386^\circ \text{ ----- } 0.00674$$

$$0.451^\circ \text{ ----- } 0.00787$$

- 计算晶粒粒径时要求 2θ ，小于 50° 。

$$d_1 = 21.1 \text{ (nm)}$$

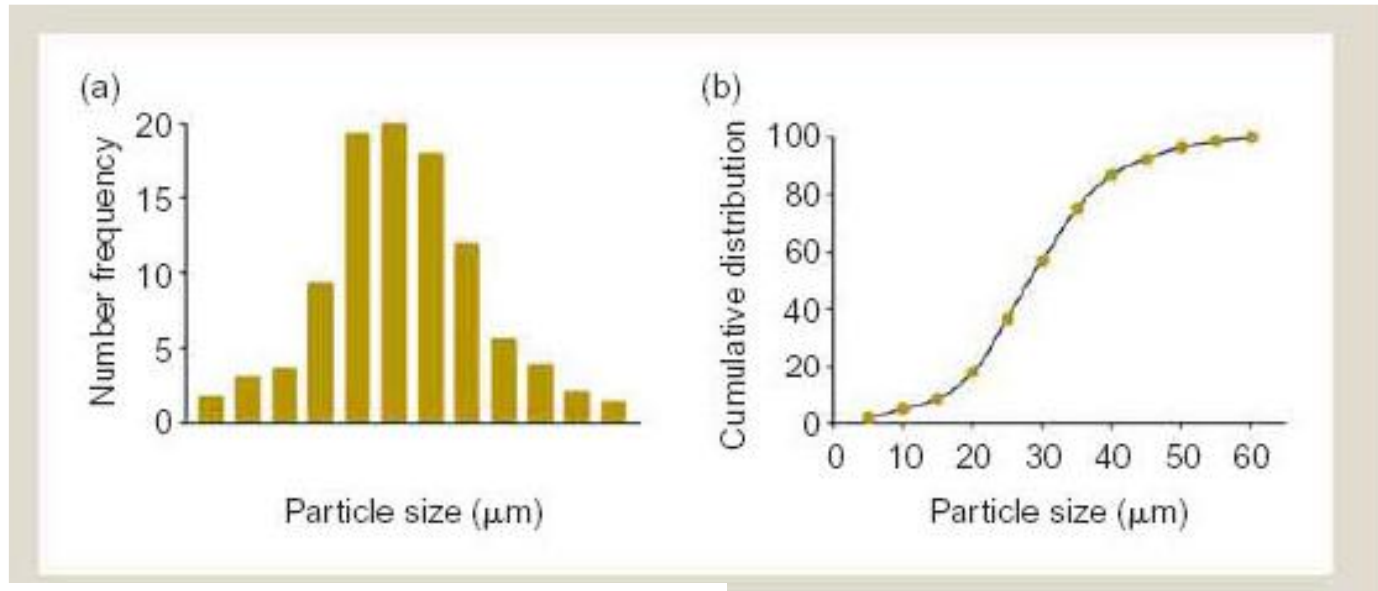
$$d_2 = 18.3 \text{ (nm)}$$

$$d = (d_1 + d_2) / 2 = 19.7 \text{ (nm)}$$

§ 3.2.3 粒径分布

粒径分布函数：用数学函数表示粒度分布的方法。

相同或相似粒径分布特性的共性规律。



$$p(d_p) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2}\right]$$

$$F(d_p) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{d_p} \exp\left[-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma^2}\right] dd_p$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum n_i (d_{pi} - \bar{d}_p)^2}{N - 1} \right]^{1/2}$$

§ 3.2.3 颗粒大小---粒径分布

用来描述平均粒径和粒径分布范围参数

1. 平均粒径 $\bar{d}(p, q) = \sqrt[p-q]{\left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{d}_i^p\right) / \left(\sum_{i=1}^m n_i \bar{d}_i^q\right)}$

p, q则代表不同的计算标准

代表第i区间上的颗粒的平均粒径

$\bar{d}(1, 0)$: 粒径对颗粒个数的加权平均; 个数平均径

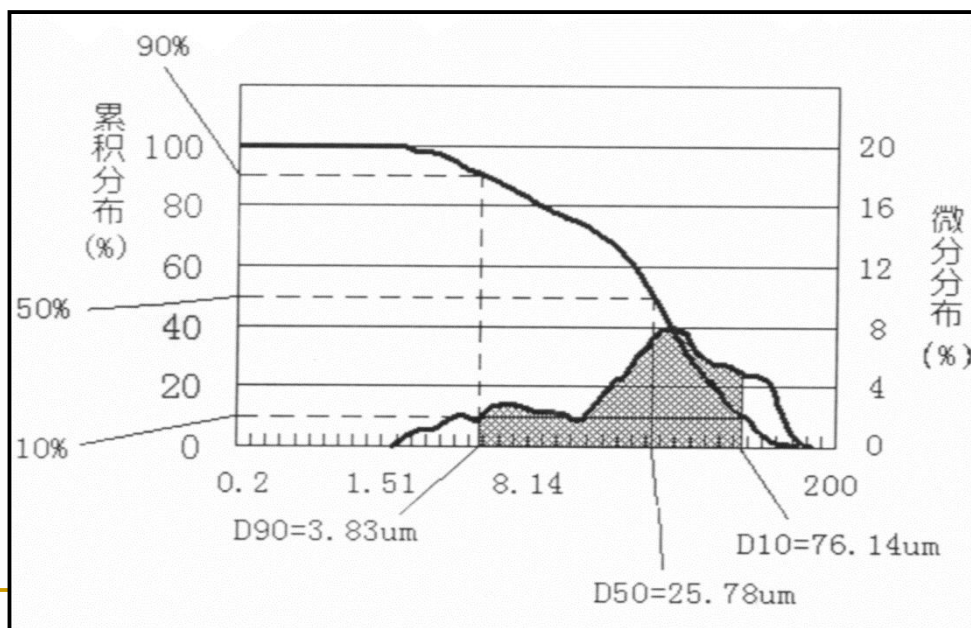
$\bar{d}(2, 0)$: 表面积对颗粒个数的加权平均; 平均表面积径

$\bar{d}(3, 0)$: 表示体积 (质量) 对颗粒个数的加权平均;
平均体积径;

§ 3.2.3 颗粒大小---粒径分布

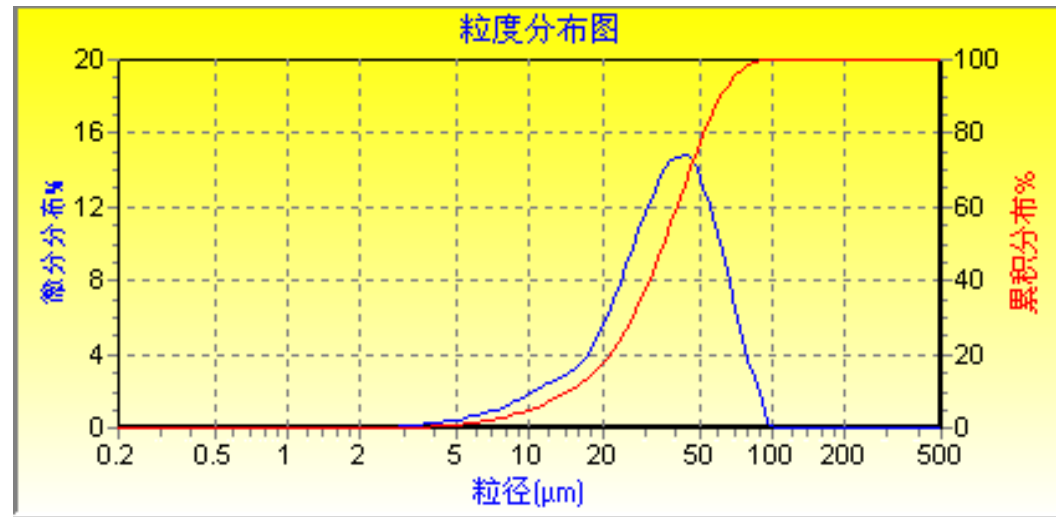
2. 最频值:这是频率分布最常出现的数值，即频率曲线的最高点。

3. 粒度分布的离散度:离散度 = 分布宽度 / 平均粒度



§ 3.2.3 颗粒大小---粒径分布

4. **中位径**：粒径小于它和大于它的粒子质（或数目）相等的颗粒粒径。很显然，用质量表示比用数量更可信。可以看成是平均粒径的另一种表示形式。
5. **边界粒径**：边界粒径用来表示样品粒度分布的范围,意指粒径小于 x_y 的颗粒重量为 $Y\%$ 。用 x_y (x_{16}, x_{50}, x_{84}) 表示。以 x_{10} 和 x_{90} 为例，表示小于 x_{10} 的颗粒占颗粒总数的10%，小于 x_{90} 的颗粒占颗粒总数的90%，即大于 x_{90} 的颗粒也占颗粒总数的10%，亦即80%的颗粒分布在区间 $[x_{10}, x_{90}]$ 内。



§ 3.2.4 松装密度与振实密度

由粉体压制成型操作中，常采用容量装粉法。要保证压坯的密度和质量恒定重现性，则要求每次装填的粉末应有不变的质量。因而用**松装密度**或**振实密度**来描述这种“容积性质”。

松装密度——规定条件下自然充填容器时单位体积内的粉末密度。
振实密度——在规定条件下，经过振动后测量粉末密度。

松装密度取决于颗粒间的黏附力。相对滑动的阻力和粉体空隙被填充的程度。

§ 3.2.4 松装密度与振实密度

★**空隙度**：空隙体积与粉体样的表观体积之比。

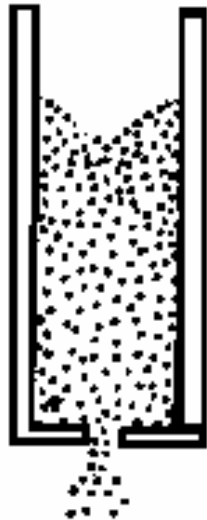
$$P=1-\rho/\rho_{\text{理}}$$

一般的说，球形粉体的松装密度最高，空隙度最低，50%，片状粉体P可达90%，SiO₂ 气凝胶空隙度可达95%,或更大.

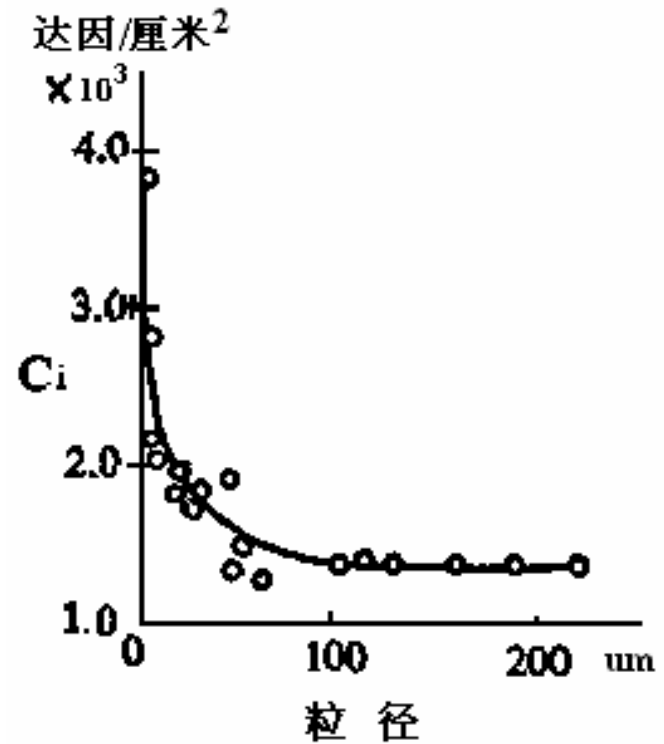
粒度组成的影响：粒度范围窄的粉体松装密度低，当不同的粒径粉体按一定比例混合时会得到较大的松装密度，原因是小粒子填充了大粒子的堆积空隙，这在后面章节中会专门论述。

§ 3.2.5 流动性

流动性——干压成型时，50g粉末从标准流速漏斗中流出所需的时间，
(标准漏斗，是用150目金刚砂粉末，在40秒内测定50g来标定和校准的)。



流出速度的测定

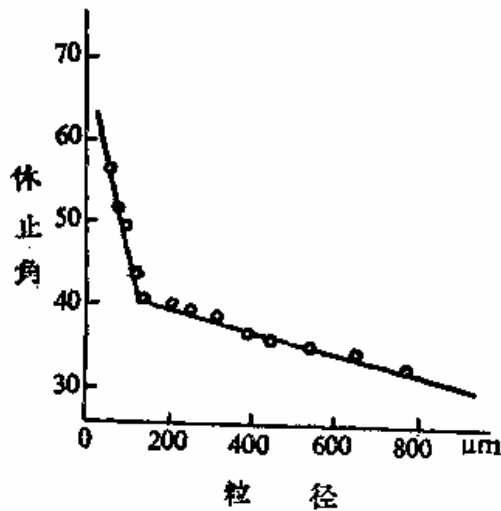


粒径与凝集力的关系

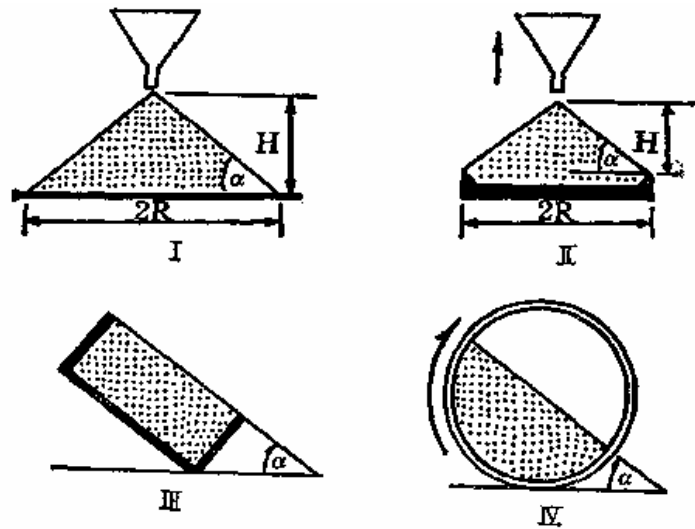
§ 3.2.5 流动性

- 流动性还可采用粉末的自然堆积角（又称安息角或休止角）来表示。
- **安息角**：让粉末自然下流并堆积在直径1英寸的圆板上，以粉末的高度衡量流动性，粉末的底角为安息角。

测定方法：A. 固定漏斗法；B. 固定圆锥槽法；C. 倾斜箱法；D. 转动圆柱体法



休止角与粒径的关系



测定休止角的四种基本方法

影响流动性因素：(1) 粒度；(2) 形状，(3) 吸湿性

§ 3.2.6 压缩性和成型性

压缩性与烧结活性是最为重要的性能。

思考题

1. 理解的基础上记忆有关基本概念和定义：
松装密度，等效体积球直径，等效面积球直径，中位径，边界粒径
2. 检测颗粒大小的方法有哪些？
3. 和块状物质比较,粉体有那些性能？
4. 将铁粉过筛分成-100目和-325目两种粒度级别，测得-100目粉末的松装密度为 2.6g/cm^3 。再将的20% -325目粉与-100目粉合批后测得松装密度为 2.8g/cm^3 ，这是什么原因？请说明。