

超声学粒度测量原理及其工艺实现

关键词： 超声法 纳米颗粒 粉体 粒度分布 基本原理 DT-1202 DT-100

前言和起源

对于很多应用领域来说，了解粉体一次颗粒的粒径（初级粒径）是非常重要的。陶瓷颗粒的工艺过程就是一个实例，因为陶瓷生坯的孔隙结构、密度及烧结行为与其原料（主要为氧化铝）的粒度分布直接相关。在建筑行业中，固化过程和水泥的加工性能都与这个参数有关。另一个是食品行业，比如说巧克力的质量与巧克力粉的粒径密切相关。了解分散体系的实际粒径，或说分散系的状态，对分散系的质量而言，通常比了解初级粒径还要重要得多：分散体系的状态决定了工艺性能、贮存稳定性以及最终产品的质量等等。因为现有的光学方法只能用于高度稀释的体系，如激光衍射法，却不能提供这一功能。在实际应用中，分散体系的浓度一般远高于 1%，而稀释会改变体系的特性。

因为这个原因，超声技术越来越受到推崇。由于物理特性与光波不同，超声波能够分析体积分数 60% 以内的分散体系，在许多的应用如功能性架构、硅胶、纳米颗粒（粒径 5-100nm）中起着重要作用。现代的超声谱仪能够在很大的粒径和浓度范围内表征纳米颗粒。

本文讨论超声谱仪 DT-100 的工作状态。在阐述测量原理后，还会介绍一些声谱的胶体化学和物理上的基本原理。

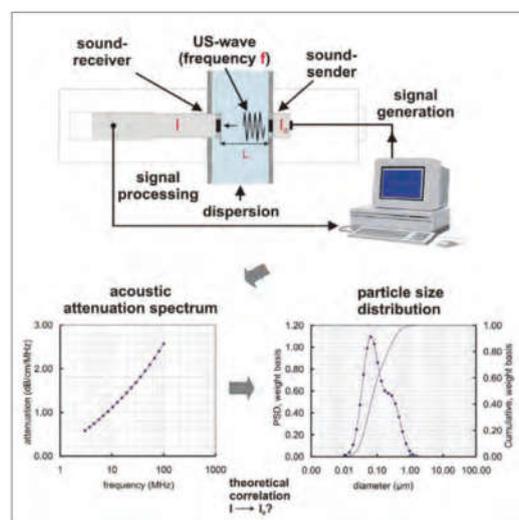


图 1 超声谱测量原理

超声谱测定法的原理

换能器将高频信号转换为超声波（图 1），进入要表征的分散系。当声波穿过分散系时被削弱，这是由几种不同的机制构成的（见下文）。剩余的信号被接收换能器探测到并传入电脑进行信号处理和分析。这种超声衰减现象除了是由于分散系的特定作用（ I_0 对 I 之比）外，还取决于发射器与探测器之间的距离 L 及声波频率 f ：

$$\text{attenuation}(\text{dB}/\text{cm}/\text{MHz}) = \frac{1}{fL} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

衰减对声波频率的依赖关系可以用来分析分散系的粒径分布。关键问题是，所测的衰减谱如何对应于粒径分布，以及在特定波长处，是哪些机制造成了输出波（ I ）之于输入波（强度， I_0 ）的衰减。

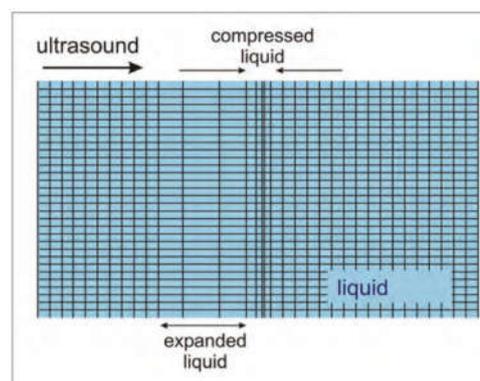


图 2 纯液体中的超声效应——膨胀区 (Expanded) 和压缩区 (Compressed)

液体分散系中的超声波——吸收机制及其建模

分散系一般是指一种物质（分散相）分布于一种分散介质（连续相）中。拿液体分散系来说，连续相是一种液体。若分散相是固体，则称作悬浮液，而液-液分散体系是乳液；泡沫是分散相为气态的液体分散系。

当一束超声波穿过液体分散系时，会随着路径长度不断增加而逐渐衰减，其中的根本效应有三：

1. 固有吸收
2. 耗散性吸收
3. 声散射

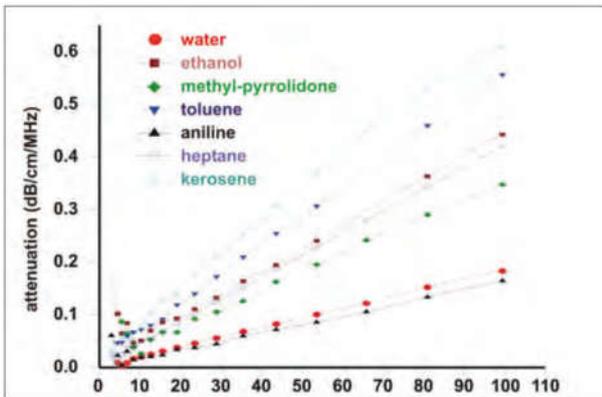


图 3 纯液体的超声衰减谱

体。牛顿流体的衰减与频率呈线性关系，水和环己烷就是这种；而甘油和丙二醇 400 是非牛顿流体的范例。

2. 耗散性吸收

耗散性吸收是由连续相与分散质之间耗散性相互作用导致。耗散意味着系统在释放能量，转化为热能。从原理上能够区分三种不同效应，介绍如下：

2.1. 粘滞-惯性效应

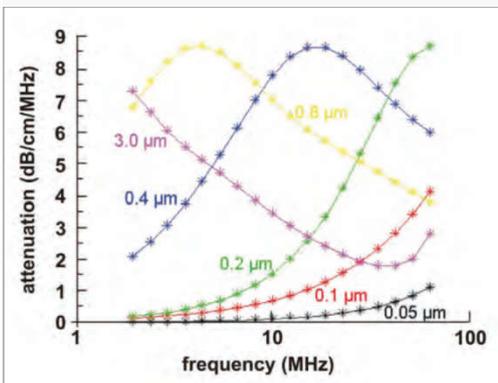


图 5 固含量 20 vol.-%（密度 3 g/cm³）的不同水相模型悬浮液的粘滞-惯性效应

1. 固有吸收

这是分散系的连续相和分散相造成的声波衰减。在固体即分散系的刚性颗粒中，衰减相对较小，可以忽略。在纯液体中，声波衰减主要是由压缩区和膨胀区的形成造成的。这会诱发温度梯度和压力弛豫过程，而这两种作用都是能量密集型的（图 2）。如果是粗大分子，分子重排之类的弛豫效应还会造成额外的衰减。

图 3 列出了几种纯液体的固有衰减谱（衰减率对频率作图）。可以区分出两类液体：牛顿和非牛顿流

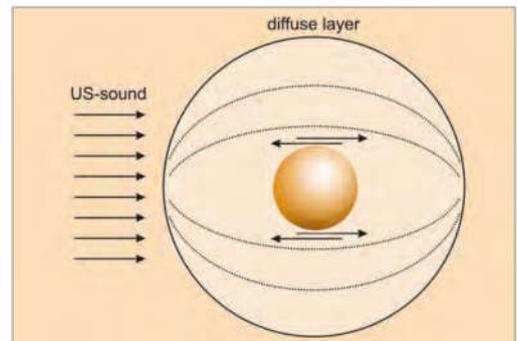


图 4 粘滞-惯性效应的作用机制

这是一种水动

力学机制，会随着分散相与介质的密度差的增大而增大。波在穿透分散系的过程中，密度差会引起颗粒和连续相之间的相对运动，进而会导致液-固界面处的液层发生剪切：由于剪切摩擦，波会衰减（图 4）。这种效应在小于 4μm 的粗大刚性颗粒（陶瓷、颜料，……）的悬浮液中占主导地位。

图 5 给出了粘滞-惯性效应的实例。曲线给出了颗粒密度 3g/cm³ 的固体含量 20vol.% 水相模型悬浮液的几个衰减谱，显示了粒径分布对于曲线级数和外形的影响。从图中看出，对于这种效

应，平均粒径 0.4 和 0.8 μm 的曲线在某一特征频率出现了最大值。一般而言该特征频率随着粒径的减小而增大。下面的等式适用于大多数情况：

$$f_{cr} \approx \frac{\eta}{\rho d^2} \quad (2)$$

对于 3.0 μm 的颗粒，最大值位于比坐标轴范围更低的频率，即低于 1MHz；对于 0.2、0.1 和 0.05 μm 的悬浮液，特征频率高于 100MHz。

1940 年代，Urlick^[1]和 Ament^[2]的工作成果中已经出现了对粘滞效应的实验描述。Ament 的模型指出，单个的相能以确定的数量出现，这提供了考虑不同分散相的可能性。最常见的声学理论当然是 ECAH 理论，是 Epstein、Carhart、Allegra 和 Hawley^[3-4]发展起来的。它只适用于稀释后的系统，描述了粘性及热衰减机制。集成在 DT-100 中用于模拟粘滞-惯性效应的理论是由 Dukhin 和 Goetz 发展起来的“先进耦合相模型 (PKM)”^[5-6]。

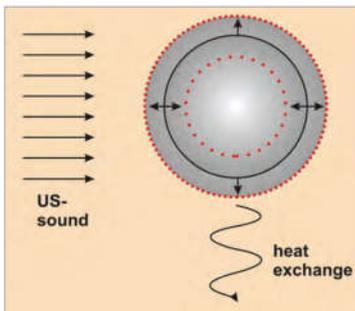


图 6 热效应

2.2. 热效应

这种机制的本质是热力学，超声波的传播导致分散系中连续相的压力和密度涨落。结果是由温度-压力的热力学耦合导致相内出现不同的温度涨落。涨落导致相边界处形成温度梯度(图 6)。温度补偿导致振荡能量增加。这种效应在乳液中占主导，在乳胶等体系中也发挥作用。对于水相悬浮液，通常可忽略不计。

一种乳胶悬浮液（平均粒径 160nm）中的热效应如图 7，其中显示了不同乳胶含量悬浮液的衰减。

如果比较体积分数 19.38% 的乳液和图 5 中 0.2 μm 的悬浮液模型，可以看出，粘滞衰减明显强于热衰减（乳液最大衰减约 3 dB/cm/MHz，悬浮液为 9 dB/cm/MHz）。

说到热效应建模的历史，就必然再次提及 ECAH 理论。集成在 DT-100 中描述这种效应的是 Isakovich 的“颗粒-介质耦合” (PMK) 模型^[7]。

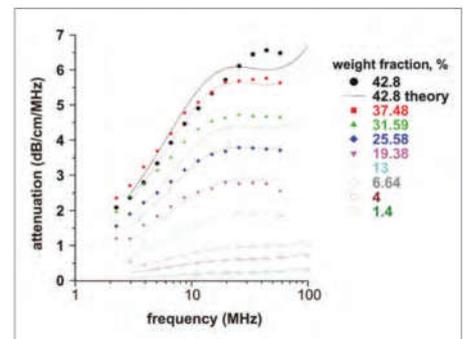


图 7 不同含量乳胶颗粒悬浮液（乳液）的热效应，平均粒径 160 nm

2.3. 结构效应

这种衰减机制出现在结构化的分散系中（高浓分散体系或有黏合剂的体系）。连续相中单个颗粒的移动能力受到其他颗粒的强烈影响。这种结构

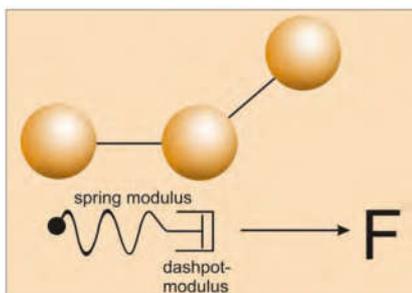


图 8 结构损耗

化体系既有耗散性又有弹性。可以

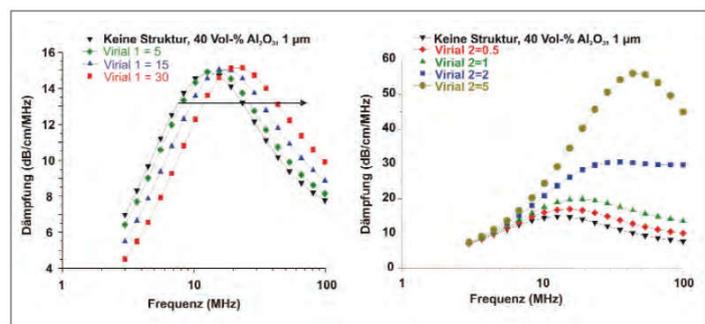


图 9 结构损耗 40 vol.-% Al_2O_3 悬浮液($d_{50} = 1 \mu\text{m}$)，左图：Hook 弹性系数（一阶维里系数）；右图：Hook 损耗系数（二阶维里系数）

把这些颗粒想象成由弹簧相互连接（图 8，Rouse-Bueche-Zimm 模型，集成于 DT-100^[8]）。弹簧代表弹性部分；颗粒在液体中运动的粘性部分用衰减模量表示，与 Stokes 阻力呈反比关系。这种额外的能量损失可以由胡克定律表示：

$$F = X\Delta X + \delta \frac{\Delta X}{\Delta t} \quad (3)$$

根据理论可以推断，其中与声衰减相关的机制是耗散部分。从图 9 可以清楚看到：左图显示了体积分数 40% 的氧化铝悬浮液（ $d_{50}=1\mu\text{m}$ ）中胡克弹性系数对衰减的影响：显然曲线的形状与这个参数无关，只是衰减的最大值移到较高频率。而右图显示了胡克损耗系数对同一分散系衰减谱的影响：曲线形状发生显著变化——该参数用作一个额外的拟合参数。

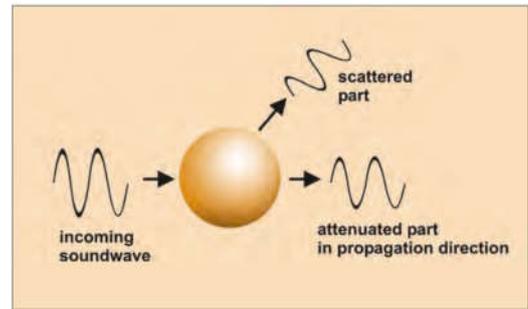


图 10 声音的散射

3. 声散射

声波在遇到分散系中颗粒时的散射与光散射相似。这不是耗散作用，而是一部分声波会偏转到空间其他方向，总能量不变（图 10）。起作用的效应是相界面上的反射和折射，以及直接发生在颗粒上的衍射。散射效应只在所谓长波范围才重要，这意味着超声波长要比颗粒直径大得多。对于超声谱而言，大于 $5\mu\text{m}$ 的颗粒属于这种情况。

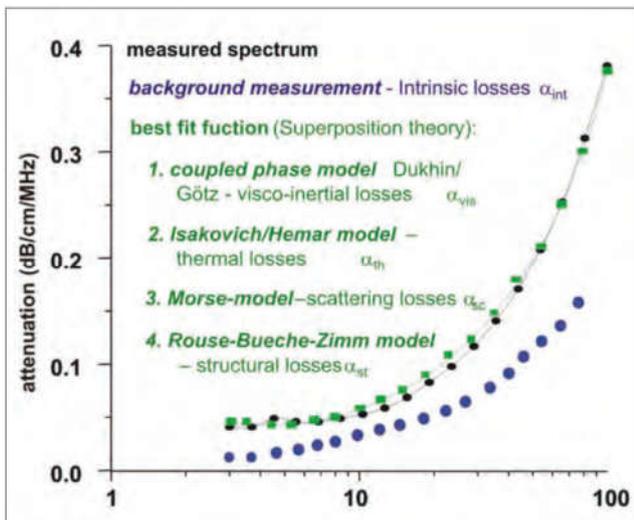


图 11 叠加原理示意图

对单个颗粒的声散射的描述最早可追溯到 1880 年 Rayleigh 的论文。ECAH 理论则描述了稀释体系的散射情况。DT-100 中用于浓分散系的模型是一种改进 Morse 理论^[9]。固有、耗散及声散射之间是相互独立的。声学叠加方法^[6]告诉我们，分散系中声波的总衰减 α_T 可以写成各机制的衰减之和：

$$\alpha_T = \alpha_{int} + \alpha_{vis} + \alpha_{th} + \alpha_{st} + \alpha_{sc} \quad (4)$$

图 11 以图示的形式说明了叠加方法：实测谱（黑色曲线）是 1-5 所有机制的叠加。纯溶液的固有损失与粒径无关，会作为背景扣除，则剩下的谱线仅由与粒径相关的机制 1-4 组成。根据软件中集成的每一种

机制的特定理论，对剩余谱线进行拟合，从中计算粒径分布。

超声谱仪 DT-100 的技术性能

将需要表征的分散系倒入 DT-100 的样品池（测量室）中（图 12）。除声学传感器外，还可以加入测定 pH、温度、电导率和

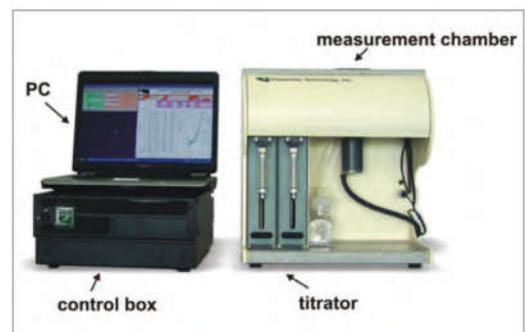


图 12 超声谱仪（DT-100 超声粒度分析仪）

ζ 电位的探头。此外软件控制的自动滴定系统可以测量随 pH 或添加剂剂量的变化。

从控制箱发出一组高频信号，并通过压电换能器在深层发送器中转化为超声波。声波进入样品池内的分散系。样品池由聚偏氟乙烯（一种惰性聚合物）制成。声波在分散系内衰减，剩余信号由对面的超声换能器接收，用于粒径分析。测量原理被称为“声脉冲群”方法：发送谱分布非常窄、含几个振动周期的短促波包，穿过可以进行分散的样品检测室（图 13，将分散系充满样品池）。通过探测信号衰减和时间延迟来测量声衰减和声速。声波发射器与探测器的间隔（Gap）可变：这样能表征较大浓度范围的分散系。若间隔小，则对浓度较高的体系的信噪比要好得多，而较稀的分散系只有在较大的间隔下才能造成足够的衰减，因此只能在这种大间隔的条件下测定。

DT-100 的频率范围是 1-100MHz。发射器与探测器的间隔在 0.1-21mm 之间可变。在测量过程中，每一个间隔-频率组合至少有 800 个信号被探测和平均。每次测量的信噪比都可以在线监测（图 14）。

在静态和流动条件下测量均可进行。

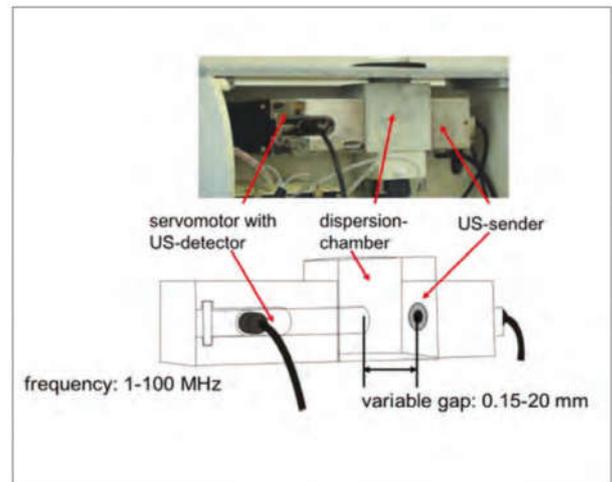


图 13 用于粒径分析的声学测量模块

DT-100 的粒径分布检测过程

在使用超声谱仪 DT-100 进行粒径检测之前，需要定义分散系的相（图 15 中的①和②）。所需的参数可以导入微软 Access 数据库，用于之后的每一次测量。每一种相（固或液）只能定义一次。根据分散系的类型（悬浮液或乳液），需要知道不同的参数。

比如刚性颗粒的悬浮液，就只需知道液体的密度（图 15 中的③）。对于乳液，还要知道液体的热膨胀系数，但这可以通过拟合过程计算出来。如果数据库里没有某种液体的“粘度”和“固有衰减”，可以直接用设备来测量这些参数。对于分散相的定义，密度（图 15 的④）和浓度（图 15 的⑤，质量百分比或体积百分比或质量/体积值）是必需的。对于乳液，要知道分散相的热膨胀系数，或在测量后计算出来。提前区分粗大颗粒($d_{50} > 5\mu\text{m}$)和细颗粒($d_{50} < 5\mu\text{m}$)是有益的，这通常可以通过观察其沉降行为来评估。

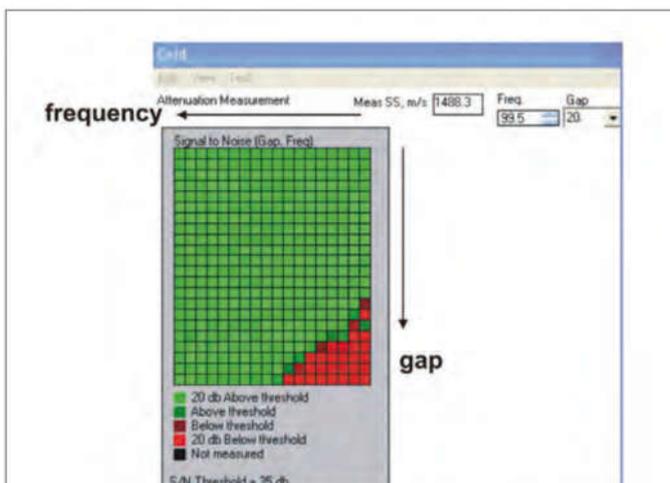
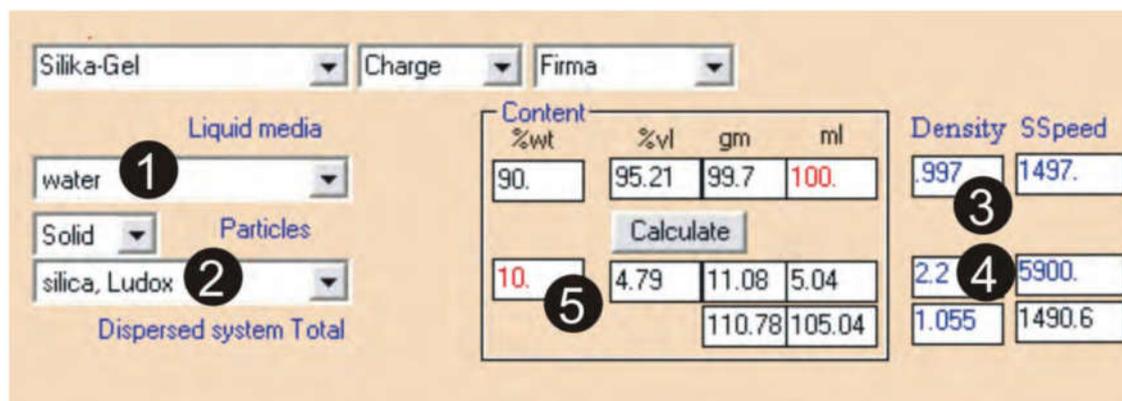


图 14 声衰减测量中所有测量点信噪比在线监测实例

测完声衰减谱后，理论拟合谱将自动适应测量谱，基于最佳的拟合参数计算出粒径分布图。计算所用的模型或模型组合取决于分散相的种类：

1、对于细颗粒 ($< 5\mu\text{m}$) 只有耗散机制是重要的。对刚性颗粒（例如陶瓷、金属）只考虑粘-惯性效应，柔性颗粒则要考虑热效应，而乳液只有热衰减机制起作用。



| Content | | | | Density | SSpeed |
|---------|-------|--------|--------|---------|--------|
| %wt | %vl | gm | ml | | |
| 90. | 95.21 | 99.7 | 100. | .997 | 1497. |
| 10. | 4.79 | 11.08 | 5.04 | 2.2 | 5900. |
| | | 110.78 | 105.04 | 1.055 | 1490.6 |

图15 用DT-100测量 Ludox® 二氧化硅悬浮液的粒径实验中的输入参数

2、对于粗大颗粒 (>5 μm)，要额外考虑散射损耗。

3、高浓分散系或粘合剂含量较高的体系要考虑结构效应。分散特性表征可通过所测声速评估：如果测定声速明显大于理论计算值，说明系统显示结构效应。这时颗粒是相互接触或互相连接的，其声音传导要比彼此孤立的颗粒快得多。

结论

现代超声衰减频谱仪能够测定高浓分散体系的粒径分布，因此工艺过程验证表征是可行的。正确的结果分析有赖于分散相的固含量信息。此外，悬浮液要知道连续相与分散质的密度差，而知道乳液的热膨胀系数将会有所帮助。超声谱仪 DT-100 和 DT-1200 测量的是在 1-100MHz 频率范围内，在可变的发送器-接收器间隙处的声衰减。如果结合现代理论，可以在 0.1-50%体积浓度范围内测定 5nm-1000 μm 范围的粒径，重量浓度可达 70%。

参考文献

- [1] Urick, R.J., „The absorption of sound in Suspensions of irregular Particles“, J. Acoust. Soc. Am. 20, 3, 283-289 (1948).
- [2] Ament, W.S., „Sound propagation in Gross mixtures“, J. Acoust. Soc. Am. 25, 641-683 (1953).
- [3] Allegra, J.R., Hawley, S.A., „Attenuation of Sound in Suspensions and Emulsion: Theory and Experiments“, J. Acoust. Soc. Am. 51, 1545-64 (1972).
- [4] Epstein, P.S., „On the Absorption of sound by suspension and emulsions“, in Applied Mechanics (Th. Von Karman Anniversary Volume), 162-188 (1941).
- [5] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J., Langmuir (1996), 12, 4336-4344.
- [6] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J., Ultrasound for Characterizing Colloids – Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology; Elsevier: Amsterdam, (2002).
- [7] Isakovitch, M.A., Zh. Experim. I Teor. Fiz. 18, 907, (1948).
- [8] Mason, W.P., „Dispersion and Absorption of sound in high polymers“, in Handbuch der Physik, vol.2, Acoustica, part 1 (1968).
- [9] Morse, P.M., Uno Ingard, K., „Theoretical Acoustics“, 1968 McGraw-Hill, NY Princeton University Press, NJ, 925 p (1986).