

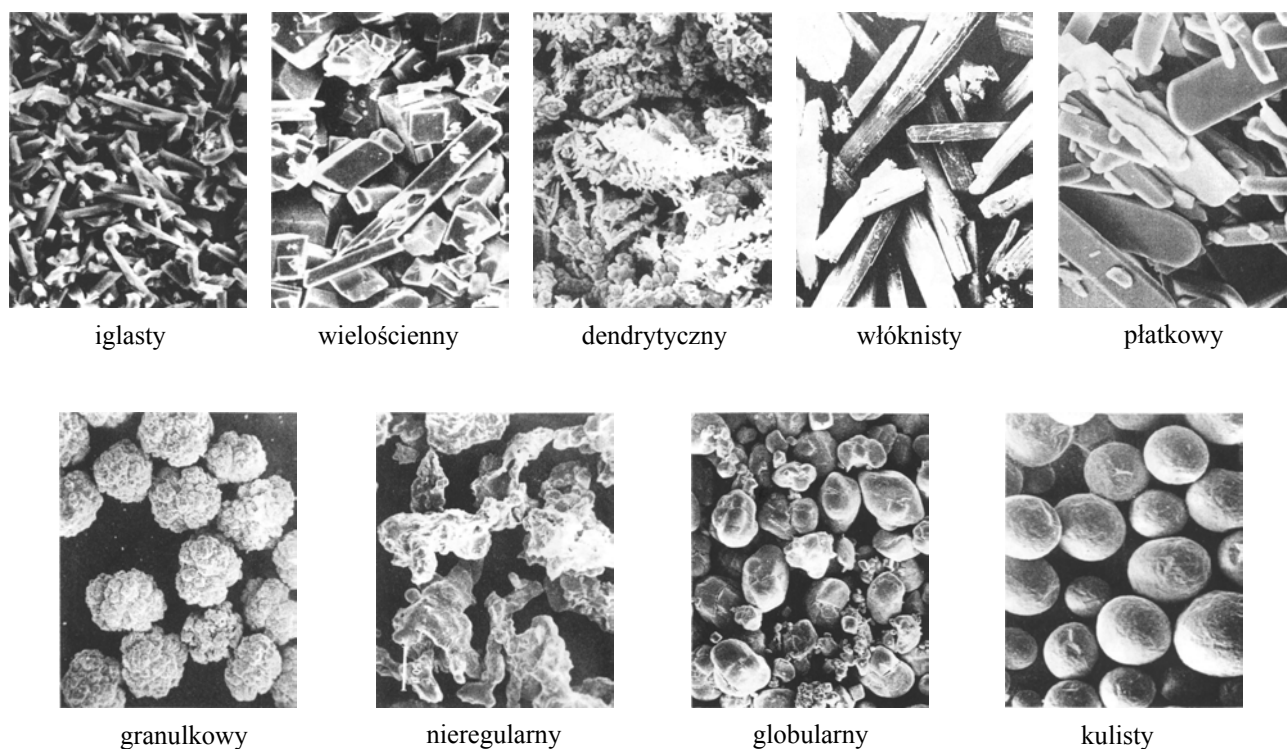
## 2. Badanie własności proszków

Podczas badań własności proszków określa się najczęściej ich kształt i wielkość, strukturę wewnętrzną, powierzchnię właściwą a także skład chemiczny (stopień utlenienia) oraz własności fizyczne. Ponadto określa się również własności technologiczne proszków.

Próbka proszku przeznaczona do badań musi być reprezentatywna. Oznacza to, że własności proszku z pobranej próbki muszą być zbliżone do własności całej partii proszku.

### 2.1. Kształt cząstek proszku

Kształt cząstek proszku wyznaczać można metodą opisową lub metodą matematyczną. Pierwsza z nich opiera się na Polskiej Normie PN-EN ISO 3252:2002. Zgodnie z tą normą przyjmuje się następujące nazewnictwo dla cząstek proszku ( rysunek 4).



**Rysunek 4.** Nazewnictwo kształtu cząstek proszków zgodnie z PN-EN ISO 3252:2002

Metoda opisowa jest metodą subiektywną, a wynik oceny kształtu cząstek proszku zależy od obserwatora.

Metodą dokładniejszą jest metoda matematyczna, zwana metodą Hausnera, W tej metodzie analizie poddaje się kontur cząstki proszku. Metoda Hausnera opiera się na wyznaczeniu trzech wskaźników (zależności 7, 8, 9):

$$\text{wskaźnik wydłużenia} \quad x = \frac{a}{b} \quad (7)$$

$$\text{wskaźnik masy} \quad y = \frac{A}{a * b} \quad (8)$$

$$\text{wskaźnik powierzchni} \quad z = \frac{C^2}{12,6 * A} \quad (9)$$

gdzie:  $a$  - długość,  $b$  - szerokość,  $A$  - pole rzutu cząstki,  $C$  - obwód konturu; gdy  $x = 1$  - kontur cząstki jest kwadratem; gdy  $y = 1$  - kontur zajmuje całą powierzchnię prostokąta; gdy  $z = 1$  - badana cząstka jest kulą

Trzecią metodą określania kształtu cząstek proszku jest metoda Fouriera, będąca również metodą matematyczną, w której kształt cząstki opisywany jest za pomocą współczynników Fouriera, a następnie przetwarzany z zapisu matematycznego na obraz graficzny. W metodzie Fouriera dokładność odwzorowania obrazu wzrasta wraz ze zwiększeniem liczby współczynników Fouriera.

## 2.2. Wielkość cząstek proszku

Wielkość cząstek proszku wyznaczać można przy pomocy analizy sitowej, sedymentacyjnej oraz wykorzystując np. metody dyfrakcyjne lub przepływ prądu. Podczas wyznaczania wielkości cząstek proszku stosuje się następujące definicje:

- klasa ziarnowa – przedział wielkości cząstek;
- frakcja ziarnowa – masa proszku odpowiadająca określonej klasie ziarnowej;
- udział frakcji – stosunek danej frakcji do masy próbki proszku (%);
- rozkład wielkości cząstek – zależność udziałów frakcji od klas ziarnowych;
- frakcja podziarnowa – frakcja obejmująca cząstki o wielkości poniżej najmniejszej wielkości możliwej do oznaczenia przy pomiarze daną metodą;
- frakcja nadziarnowa – frakcja obejmująca cząstki o wielkościach powyżej największej wielkości możliwej do oznaczenia daną metodą.

### 2.2.1. Analiza sitowa (PN-EN 24497, ISO 4497)

Analiza sitowa polega na przesiewaniu 100 g proszku przez zestaw sit, określeniu mas i udziałów procentowych poszczególnych frakcji oraz wyznaczenie histogramu, krzywej sumarycznej i histogramu zestandaryzowanego. W analizie sitowej standardowo przyjmuje się następującą wielkość sit: 180  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 106  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  oraz 45  $\mu\text{m}$ , przy czym sita o wielkości oczek powyżej 45  $\mu\text{m}$  otrzymuje się przez tkanie, a o mniejszych oczkach wytrawia się. Wielkość oczek sit może być także podana w jednostkach nazwanych meshami określającymi liczbę oczek sita znajdujących się na długości 1 cala. W przypadku sit o oczkach kwadratowych i spełnieniu warunku równości średnicy drutu i boku oczka kwadratowego, otrzymuje się zależność (10):

$$d = \frac{25,4}{2 * m} \quad (10)$$

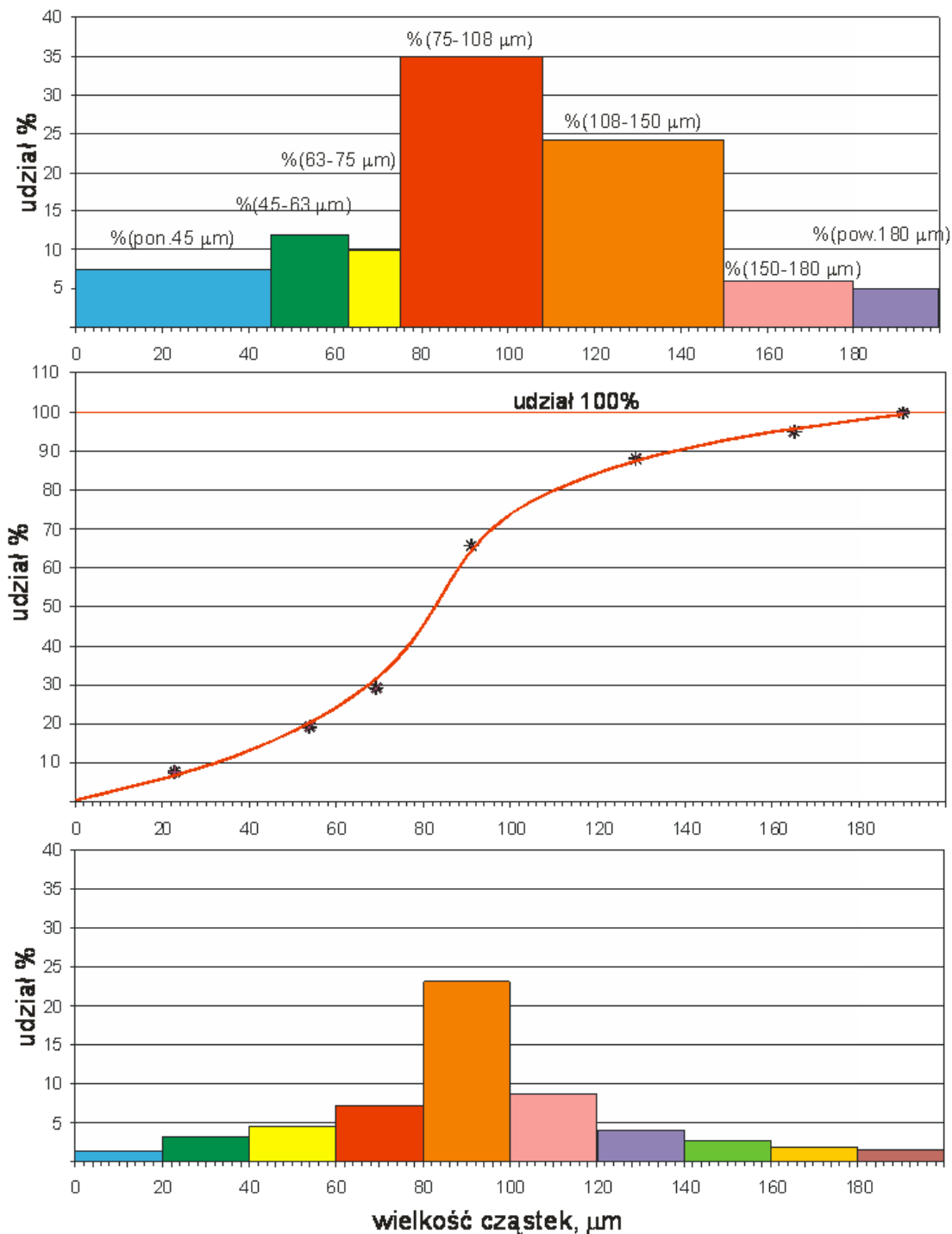
gdzie:  $d$  – wielkość oczka, mm;  $m$  – wartość mesh

Po przesianiu uzyskujemy  $n+1$  frakcji. Udział procentowy poszczególnej frakcji w całej partii proszku wyznacza się z zależności (11):

$$x = \frac{m_n}{m} \quad (11)$$

gdzie  $m_n$  – masa proszku na danym sicie, g;  $m$  – masa całkowita proszku przeznaczonego do analizy

Wyniki analizy sitowej przedstawić możemy graficznie w postaci udziałów % każdej z frakcji, krzywej skumulowanej oraz histogramu zestandaryzowanego (rysunek 5).



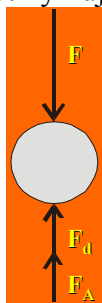
**Rysunek 5.** Wyniki analizy sitowej proszku (przykład); na górze – udziały % każdej z frakcji, w środku – krzywa skumulowana, na dole histogram zestandaryzowany

### 2.2.2. Analiza sedymentacyjna (ISO 10076)

Określenie wielkości cząstek proszku metodą sedymentacyjną stosuje się dla proszków o wielkości cząstek poniżej 45  $\mu\text{m}$ . Podczas tego badania wykorzystuje się zjawisko opadania cząstek w cieczy – tzw. zjawisko sedymentacji. Podczas sedymentacji cząstka początkowo opada w cieczy ruchem przyspieszonym, a następnie wraz ze zwiększeniem prędkości opadania wzrastają opory ruchu cząstki do czasu ustalenia się równowagi między siłą ciężkości a siłą oporu ośrodka i wówczas cząstka porusza się ruchem jednostajnym. Wiadomym jest również, że im większe (cięższe) są cząstki proszku, tym większa jest szybkość ich opadania w cieczy sedymentacyjnej.

Ruch cząstki w cieczy, schematycznie przedstawiono na rysunku 6, określają zależności (12 i 13). Gdy szybkość opadania cząstki ustali się, to siła oporu jest równa różnicy sił ciężkości i wyporu, zgodnie

z zależnością (14). Przyjmując kulisty kształt cząstki o średnicy  $D$  i jej gęstość  $\rho_s$  oraz gęstość cieczy sedymentacyjnej  $\rho_c$ , otrzymuje się (15):



$$F - F_A - F_d = m \left( \frac{dv}{dt} \right) \quad (12)$$

$$mg - m_1g - F_d = m \left( \frac{dv}{dt} \right) \quad (13)$$

**Rysunek 6.** Schemat opadania cząstki w cieczy sedymentacyjnej

gdzie:  $F$  – siła ciężkości,  $F_d$  – siła oporu ruchu,  $F_A$  – siła wyporu (Archimedes),  $m$  – masa cząstki proszku,  $m_1$  – masa cieczy sedymentacyjnej o objętości równej objętości cząstki,  $v$  – prędkość opadania cząstki,  $t$  – czas,  $g$  – przyspieszenie ziemskie

$$F_d = F - F_A \Rightarrow F_d = (m - m_1) * g \quad (14)$$

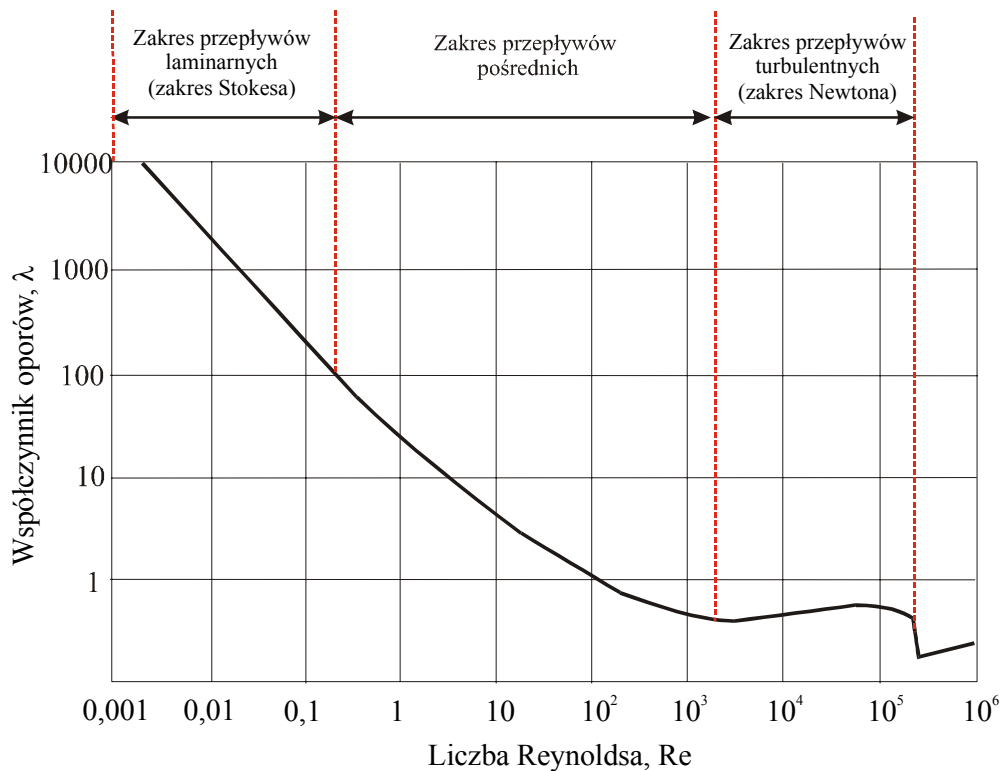
$$F_d = \frac{\pi}{6} (\rho_s - \rho_c) g D^3 \quad (15)$$

Ruch cząstki w cieczy w warunkach równowagi uzależniony jest od liczby Reynoldsa  $Re$  (16) oraz współczynnika oporu  $\lambda$  (17). Za pomocą liczby Reynoldsa można oszacować stosunek sił bezwładności do sił lepkości; wartość ta stanowi kryterium do wyznaczania charakterystyki przepływu wszelkich płynów nieściśliwych.

$$R_e = \frac{\rho_c \cdot v \cdot D}{\eta} \quad (16)$$

gdzie:  $\eta$  - współczynnik lepkości cieczy

$$\lambda = \frac{F_d}{\frac{D^2}{4} \cdot \rho_c \cdot \frac{v^2}{2}} \quad (17)$$



**Rysunek 7.** Zależność współczynnika oporów od liczby Reynoldsa

Warunek przepływu laminarnego opisuje zależność (18). W badaniach rozkładu wielkości cząstek korzysta się najczęściej z równań opisujących laminarny ruch cząstek w lepkiej cieczy (zakres Stokesa). Stokes założył, że jeśli opadająca cząstka kulista w lepkiej cieczy porusza się ze stałą prędkością w nieskończenie dużym zbiorniku, to siła oporu  $F_d$ , wyrażona zależnością 19, działając na tę cząstkę wynika tylko z lepkości cieczy. Jest to tzw. prawo Stokesa, opisane równaniem (20).

$$\frac{\rho_c \cdot (\rho_s - \rho_c) \cdot g \cdot D^3}{18 \cdot \eta^2} \leq 0,2 \quad (18)$$

$$F_d = 3\pi D\eta V_{st} \quad (19)$$

$$v_{st} = \frac{(\rho_s - \rho_c) \cdot g \cdot D^2}{18 \cdot \eta} \quad (20)$$

gdzie:  $V_{st}$  – ustalona prędkość laminarnego opadania cząstki

Aby prawo Stokesa było spełnione należy założyć, że:

- opadająca cząstka ma kształt kulisty, posiada gładką powierzchnię, jest jednorodna i sztywna,
- cząstka opada w naczyniu o nieskończenie dużych wymiarach,
- cząstka osiąga prędkość ustaloną,
- prędkość opadania cząstki jest na tyle mała, że zjawiska związane z jej bezwładnością można pominąć,
- ciecz sedymentacyjna jest homogeniczna w obszarach porównywalnych z wielkością cząstki.

W warunkach rzeczywistych powyższe założenia nigdy nie są spełnione, gdyż:

- powstają skupiska cząstek, które szybciej opadają,
- opadanie dwóch cząstek obok siebie, cechujących się różną wielkością powoduje, że cząstka większa wywołuje rotację cząstki mniejszej, co przyczynia się do zmniejszenia jej prędkości opadania,
- oddziaływanie cząstek proszku ze ściankami naczynia,
- konwekcja wywołana różnicą temperatur w różnych punktach cieczy,

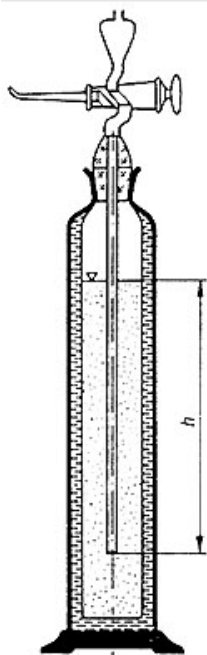
- występowanie ruchów Browna – jeżeli cząstka proszku jest dostatecznie mała, to zderzenie z cząstką cieczy może doprowadzić do jej przemieszczenia na mierzalną odległość,
- zmiana współczynnika lepkości cieczy wskutek obecności w niej proszku i zmian temperatury,
- może zachodzić zmiana wymiarów cząstek, przez ich pęcznienie lub tworzenie aglomeratów.

Ciecz sedymentacyjna powinna spełniać następujące warunki:

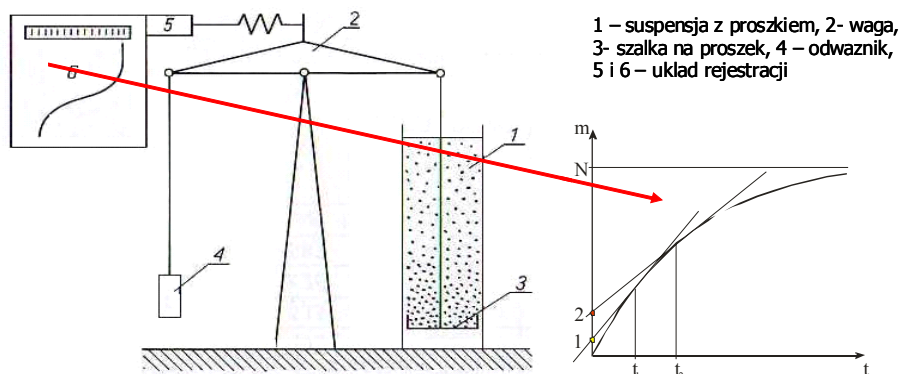
- powinna dobrze rozdzielać cząstki proszku, aby opadały niezależnie od siebie,
- nie może reagować chemicznie z proszkiem,
- w przypadku nieznacznego rozpuszczania proszku sedymentację należy prowadzić w roztworze nasyconym,
- nie powinna wywoływać pęcznienia, kurczenia względnie aglomeracji cząstek proszku; aglomeracji można zapobiec wprowadzając do cieczy substancje powierzchniowo czynne – peptyzatory,
- nie powinna intensywnie parować,
- wielkość drobin cieczy powinna być nieporównywalnie mała w stosunku do wielkości cząstek,
- zapewniać dużą różnicę gęstości analizowanego proszku i cieczy oraz odpowiednią lepkość, aby zachować możliwie największą prędkość opadania cząstek.

Badanie rozkładu wielkości cząstek proszków metodą sedymentacyjną przeprowadza się przy wykorzystaniu:

- pipety Andreasena (rysunek 8),
- wagi sedymentacyjnej (rysunek 9),
- metodą dyfrakcyjną,
- przepływu prądu elektrycznego.



Rysunek 8. Pipeta Andreasena



Rysunek 9. Waga sedymentacyjna

Podczas pomiaru wykorzystuje się zmianę koncentracji zawiesiny na określonym poziomie, przy czym zakłada się, że stężenie proszku w cieczy nie powinno być większe od 1% obj. Po wymieszaniu pobiera się 10 ml zawiesiny w ustalonych odstępach czasu. Początkowe stężenie  $c_0$  proszku w cieczy sedymentacyjnej wynosi (21):

$$c_0 = \frac{m}{V} \quad (21)$$

gdzie:  $m$  – masa próbki proszku,  $g$ ,  $V$  – objętość zawiesiny (suspensji) w chwili początkowej,  $cm^3$

Zakładając, że podczas analizy gęstość i lepkość cieczy oraz gęstość cząstek proszku nie ulegają zmianie, zależność czasu opadania cząstek od ich wielkości można wyrazić następująco (22):

$$t = K * \frac{h}{D^2} \quad (22)$$

gdzie:  $K$  – stała,  $h$  – maksymalna wysokość opadania cząstek,  $cm$ ,  $D$  – wielkość cząstek,  $\mu m^2$

Ponieważ wskutek pobierania zawiesiny zmniejsza się maksymalna długość drogi opadania cząstek, dlatego można przyjąć zgodnie ze wzorem (23):

$$t = \frac{K \cdot (h - (n-1)\Delta h)}{D^2} \quad (23)$$

gdzie:  $n$  – numer pobranej próbki,  $\Delta h$  – różnica poziomu cieczy (po pobraniu 10 ml zawiesiny),  $cm$

Bezpośrednim wynikiem analizy jest stężenie zawiesiny na poziomie zerowym (nad dnem naczynia) po określonym czasie sedymentacji, liczonym od chwili początkowej. Stężenie  $n$ -tej próbki wyraża się wzorem (24):

$$c_n = \frac{m_n}{10} \quad (24)$$

gdzie:  $m_n$  – masa proszku zawartego w  $n$ -tej pobranej próbce zawiesiny,  $g$

W miarę upływu czasu stężenie proszku w próbce na poziomie zerowym jest coraz mniejsze. Stosunek stężenia  $c_n$  zawiesiny do początkowego jej stężenia  $c_0$  wyraża sumaryczny udział w analizowanej próbce cząstek proszku o wielkości mniejszej od tej, jaka odpowiada czasowi opadania, który upłynął od chwili początkowej do chwili pobrania próbki. Na podstawie udziałów sumarycznych wykreśla się krzywą całkową (sumaryczną), która służy do sporządzenia histogramu rozkładu wielkości cząstek proszku. Zakres analizy sedymentacyjnej z wykorzystaniem pipety Andreasena wynosi od 0,05  $\mu m$  do 60  $\mu m$ .

Czasy, po jakim pobiera się próbki do analizy wynoszą:  $t_1, t_2=2t_1, t_3=2t_2, t_4=2t_3$ , itd.. Czasom pobrań odpowiadają średnice cząstek:  $d_1^2=2d_2^2, d_2^2=2d_3^2, d_3^2=2d_4^2$ , itd. Po przekształceniu i uzgodnieniu jednostek, otrzymuje się wzór na wielkość cząstki (25):

$$d = 175 \cdot \sqrt{\frac{\eta}{\rho_s - \rho_c}} \cdot \sqrt{\frac{h}{t}} [mm] \quad (25)$$

gdzie:  $\eta$  – lepkość,  $dPa \cdot s$ ,  $h$  – wysokość cieczy sedymentacyjnej,  $cm$ ,  $\rho_s, \rho_c$  – gęstość proszku i cieczy,  $g/cm^3$ ,  $t$  – czas  $min$

Do błędów analizy z wykorzystaniem pipety Andreasena należą:

- w początkowym okresie czasu zawiesina nie jest nieruchoma,
- kapilara pipety posiada pewną objętość, w której znajduje się zawiesina o innym stężeniu, niż to jakie panuje na poziomie zerowym,
- pobieranie próbki zawiesiny odbywa się w pewnym okresie czasu,
- próbka zawiesiny zasysana jest z pewnej objętości suspensji znajdującej się w pobliżu końca kapilary, zbyt gwałtowne pobranie próbki powoduje zwiększenie w niej udziałów cząstek najdrobniejszych, cechujących się małą bezwładnością.

Określanie wielkości cząstek proszku można wykonywać również z wykorzystaniem wagi sedymentacyjnej. W tej metodzie dokonuje się pomiaru masy proszku opadającego w jednostce czasu. Dla każdego czasu przyporządkowuje się odpowiednią średnicę cząstek. Podczas pomiaru określany jest udział procentowy poszczególnych frakcji. Metoda pozwala na określanie wielkości cząstek od 1  $\mu m$  do 150  $\mu m$ .

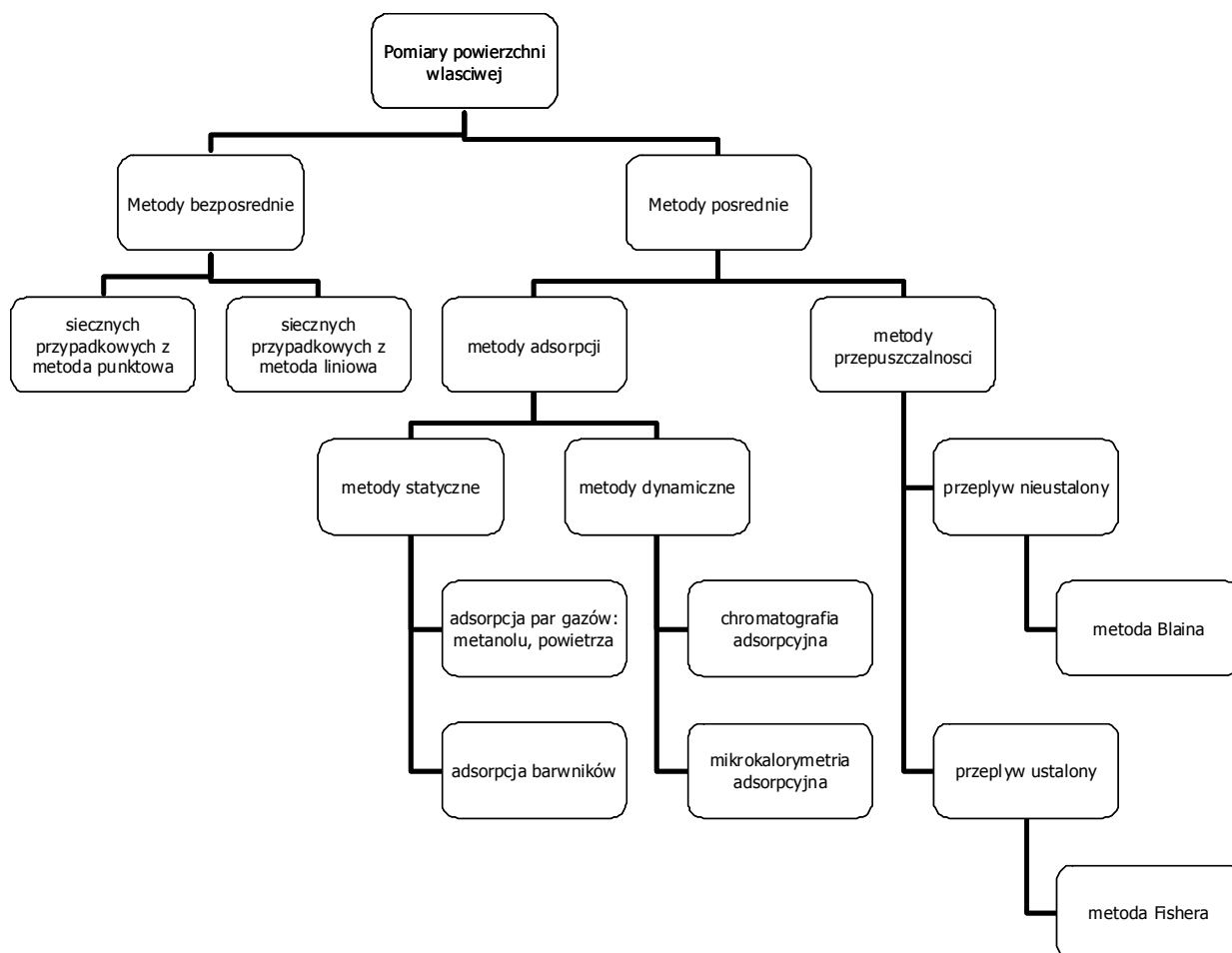
Podczas wyznaczania wielkości cząstek metodą dyfrakcyjną wykorzystuje się efekt dyfrakcji promieni świetlnych, rentgenowskich lub lasera na cząstkach proszku znajdujących się w zawiesinie cieczy lub gazu (sprężonego powietrza). Podczas pomiaru rejestruje się natężenie oraz wielkość załamania promieni lasera i na tej podstawie określa się udział i wielkość cząstek proszku. W czasie obliczeń zakłada

się, że cząstki mają kształt kulisty, a pomiar nie powoduje zaburzenia w ruchu (opadaniu) cząstek w cieczy sedymentacyjnej. Zakres tej metody wynosi od 1,5  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ .

Podczas wyznaczania wielkości cząstek w wyniku przepływu prądu elektrycznego cząstki proszku są zanurzone w cieczy przewodzącej. Opadające cząstki między elektrodami zmieniają oporność układu, co przyczynia się do powstania impulsu elektrycznego proporcjonalnego do objętości cząstek. Zakres tej metody wynosi od 0,4  $\mu\text{m}$  do 1200  $\mu\text{m}$  przy współczynniku cząstki małej do dużej w suspensji wynoszącej 1:30. Do wad metody zaliczyć można: możliwość tworzenia się aglomeratów, obecność więcej niż jednej cząstki w oknie pomiarowym, duża liczba zmierzonych cząstek – od 200 do 300 tys. Zaletą tej metody jest szybki pomiar.

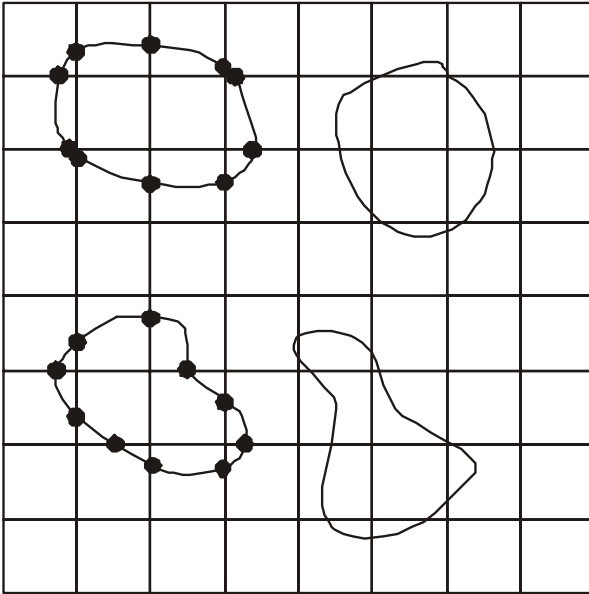
### 2.2.3. Powierzchnia właściwa cząstek proszku

Powierzchnia właściwa cząstek proszku jest ilorzem powierzchni zewnętrznej cząstek proszku i ich objętości lub masy. Wymiarem powierzchni właściwej jest [ $\text{m}^{-1}$ ] lub [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]. Metody pomiarów powierzchni właściwej podzielić można według schematu przedstawionego na rysunku 10.

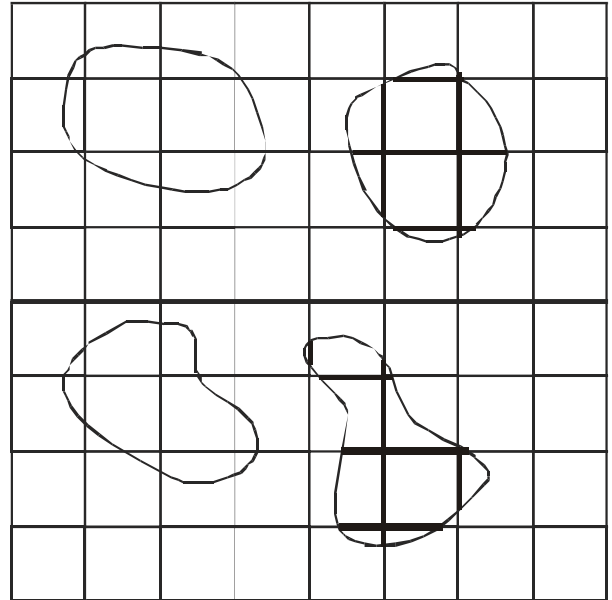


Rysunek 10. Metody pomiarów powierzchni właściwej cząstek proszku





**Rysunek 11.** Metoda siecznych przypadkowych z metodą punktową



**Rysunek 12.** Metoda siecznych przypadkowych z metodą liniową

Metoda siecznych przypadkowych z metodą punktową polega na tym, że na mikroskopowy obraz cząstek nakłada się siatkę o kwadratowych oczkach (rysunek 11). Poziome i pionowe linie siatki stanowią sieczne przypadkowe przecinające kontury, a tym samym powierzchnię cząstek. Liczba punktów przecięcia odniesiona do jednostkowej długości siecznych określa połowę sumarycznej powierzchni cząstek proszku (zależności 26-28). Podczas pomiaru należy przestrzegać zasady, że liczba oznaczająca powiększenie mikroskopu użytego do badania nie może być mniejsza od liczby oznaczającej powierzchnię właściwą proszku wyrażoną w  $\text{mm}^2/\text{mm}^3$ .

$$S = 2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n P_z}{L} = 2 \cdot P_L \quad (26)$$

$$V_v = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{P_T} \quad (27)$$

$$S_v = \frac{2 \cdot P_T}{L} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n P_z}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (28)$$

gdzie:  $L$  – sumaryczna długość linii siatki,  $P_T$  – liczba węzłów siatki,  $V_v$  – objętość właściwa

Wyznaczanie powierzchni właściwej metodą siecznych przypadkowych z metodą liniową polega na określeniu średniej długości cięciwy cząstek. Podobnie, jak w przypadku metody punktowej, na mikroskopowy obraz cząstek nakłada się siatkę siecznych (rysunek 12). Następnie zlicza się i określa długość cięciw leżących w zarysie kształtu cząstki (zależności 29-31). Na tej podstawie oblicza się średnią długość cięciwy.

Wyznaczanie powierzchni właściwej metodami mikroskopowymi z wykorzystaniem stereologii jest łatwe i nie wymaga zastosowania skomplikowanego sprzętu. Obarczone jest jednak dużym błędem.

$$S = 2 \cdot P_L = 4 \cdot N_L \quad (29)$$

$$V_v = \frac{\sum_{i=1}^z l_i}{L} \quad (30)$$

$$S_v = \frac{4 \cdot N_L}{l \cdot N_L} = \frac{4}{l} \quad (31)$$

gdzie:  $N_L$  – liczba cięciw na jednostkę długości siecznej,  $L$  – sumaryczna długość siecznej,  $l$  – średnia cięciwa

Statyczne metody adsorpcji wykorzystują zjawisko zagęszczania obcych atomów, cząstek lub jonów na warstwach powierzchniowych cząstek proszku. Zaadsorbowane atomy lub cząstki utrzymują się na powierzchni rozdziału faz przez pewien czas, zależny od natury adsorbatu i adsorbentu oraz temperatury i ciśnienia. Procesy adsorpcji i desorpcji przebiegają jednocześnie, a stan, w którym szybkości obu procesów są równe, nosi nazwę równowagi adsorpcyjnej, którą można opisać wzorem (32):

$$a = f(p, T) \quad (31)$$

gdzie:  $p$  – ciśnienie,  $T$  – temperatura

Zakładając, że procesy przebiegają przy stałej temperaturze, to równowagę adsorpcyjną można zapisać za pomocą równania izotermy adsorpcji (32):

$$a = f(p)_{T=const} \quad (32)$$

Jeżeli na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych, wystarczająca do pokrycia jej monomolekularną warstwą adsorbentu, przy czym na każdym z tych miejsc może zostać zaadsorbowana tylko jedna cząstka, to stałą równowagi tego procesu opisuje równanie (33):

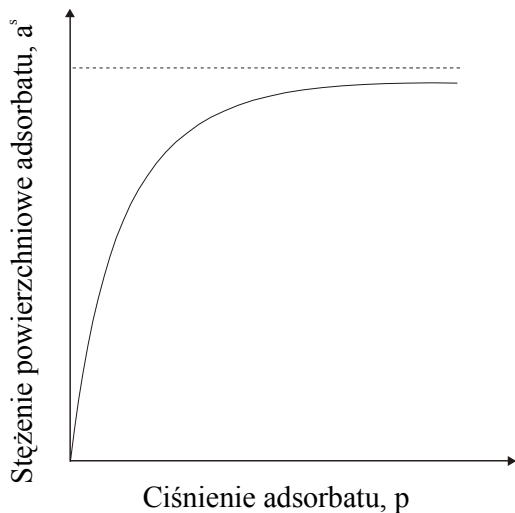
$$k = \frac{a^s}{p^* a_0^s} \quad (33)$$

gdzie:  $p$  – stężenie równowagowe gazu ( $par$ ),  $a^s$  – stężenie powierzchniowe zajętych miejsc aktywnych, czyli stężenie powierzchniowe substancji zaadsorbowanej,  $a_0^s$  – stężenie powierzchniowe wolnych miejsc na powierzchni adsorbentu

Suma  $a^s + a_0^s$  oznacza stężenie powierzchniowe substancji zaadsorbowanej  $a_m^s$ , które odpowiada całkowitemu pokryciu powierzchni adsorbentu, czyli (34):

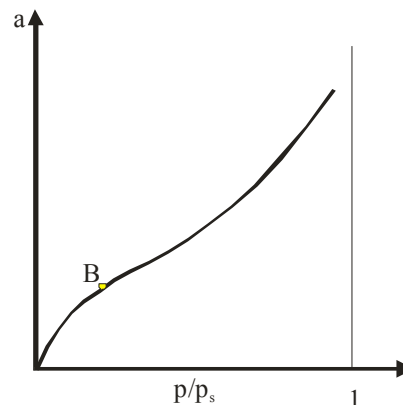
$$k = \frac{a^s}{p^* (a_m^s - a^s)} \quad (34)$$

Zatem stężenie powierzchniowe zajętych miejsc aktywnych, czyli stężenie powierzchniowe substancji zaadsorbowanej wynosi (35):



$$a^s = \frac{a_m^s \cdot k \cdot p}{1 + k \cdot p} \quad (35)$$

Rysunek 13. Izoterma Langmuira



Rysunek 14. Izoterma BET

Równanie (35) jest równaniem izotermy Langmuira (rysunek 13).

Zamiast wielkości  $a^s$  i  $a_m^s$  wyrażających stężenie powierzchniowe można wprowadzić wielkości  $a$  i  $a_m$ , które oznaczają ilości adsorbentu pokrywającego powierzchnię adsorbentu. W takim przypadku  $a_m$  oznacza pojemność monowarstwy i określa ilość adsorbentu pokrywającego powierzchnię adsorbentu warstwą jednocząsteczkową przypadającą na jednostkę jego masy. Znajomość tej wielkości umożliwia obliczenie powierzchni właściwej adsorbentu  $S_w$  jeśli znana jest powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę adsorbentu  $w_m$  w monowarstwie (36):

$$S_w = a_m \cdot N \cdot w_m \quad (36)$$

gdzie:  $N$  – liczba Avogadra

Wartość  $a_m$  jest wyznaczana z równania izotermy Langmuira po przekształceniu do postaci (37):

$$\frac{p}{a_s} = \frac{1}{a^s \cdot k} + \frac{1}{a_m^s} \cdot p = \frac{1}{a_m \cdot k} + \frac{1}{a_m} \cdot p \quad (37)$$

Równanie izotermy Langmuira wykazuje szereg rozbieżności w stosunku do wyników uzyskanych w zakresie niskich temperatur; sprawdza się ono dobrze w przypadku adsorpcji gazów na adsorbencie o stosunkowo jednorodnej powierzchni, a także przy stosunkowo dużych cząstkach z roztworów ciekłych. Nie uwzględnia także skraplania par na powierzchni adsorbentu. Efekt kondensacji par został uwzględniony przez S. Brunauera, P. H. Emmetta i E. Tellera – teoria BET - która w przypadku określania powierzchni właściwej odznacza się wysoką czułością i dokładnością. O dokładności przeprowadzonych pomiarów powierzchni właściwej decydują:

- dokładne określenie ilości zaadsorbowanych cząstek monowarstwie,
- znajomość średniej powierzchni zajmowanej przez cząstkę adsorbentu.

Wielkość adsorpcji BET (zależność 38) określa się metodą objętościową, która polega na wprowadzeniu do naczynia z adsorbentem (proszkiem), w którym panuje próżnia, znanej objętości adsorbentu (gazu, par). Po ustaleniu się równowagi mierzy się ciśnienie końcowe panujące w naczyniu. Znając objętość naczynia oraz ciśnienie, jakie powinno panować, jeśli adsorpcja nie zachodziłaby, oblicza się wielkość adsorpcji.

$$\frac{p}{p_s \cdot a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (38)$$

gdzie:  $C$  – stała,  $p$  – ciśnienie równowagowe gazu (pary),  $p_s$  – prężność pary nasyconej w danej temperaturze,  $a_m$  – pojemność monowarstwy

Wyniki przedstawia się w postaci izoterm adsorpcji – krzywych S. Przyjmuje się, że ilość zaadsorbowanych cząstek potrzebnych do utworzenia monowarstwy odpowiada punktowi początkowemu prostego odcinka izoterm (tzw. punkt B – rysunek 14).

Metoda Blaine'a jest zaliczana do metod wykorzystujących przepuszczalność przy przepływie nieustalonym, w której mierzy się obwód cząstki. Urządzenie pomiarowe składa się z celi pomiarowej, Urukowego manometru i pompy próżniowej. Szalka na proszek znajdująca się w celi pomiarowej powinna być jak najdłuższa w stosunku do swojej średnicy. Powierzchnię właściwą proszku z zastosowaniem tej metody określa wzór (39):

$$S_v^2 = \frac{\Theta^3}{(1 - \Theta)^2} * \frac{1}{\ln(H_0 / H_1) K^2} * \frac{t}{L_{PK}} \quad (39)$$

gdzie:  $S_v$  – powierzchnia właściwa proszku,  $\Theta$  – porowatość proszku,  $L_{PK}$  – długość próbki proszku,  $K$  – stała Kozeny ( $5 \pm 0,5$ ), zależna od kształtu cząstek i porowatości

Dokładność pomiaru w tej metodzie wynosi  $\pm 10\%$ . Dla wielu proszków (np. W,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_3O_4$ ) wyniki pomiarów powierzchni właściwej metodą Blaine'a były proporcjonalne do wyników uzyskanych w metodzie BET.

W metodzie Fishera (przepuszczalność przy przepływie ustalonym) oznaczenie powierzchni właściwej proszku oparte jest na pomiarze oporów przepływu gazu przez warstwę proszku. Próbka proszku jest wprowadzana do celi pomiarowej zawierającej wykalibrowaną rurkę, w której próbka proszku jest porównywana z dwoma porowatymi przekładkami o znanej porowatości (od 0,4 do 0,7). Ciśnienie do potrzebne do „przejścia” przez próbkę proszku odczytywane jest na manometrze i mnożone przez współczynnik korygujący wynikający z porowatości proszku. Powierzchnia właściwa proszku odczytywana jest w tabelach (obliczana według zależności (40)). Zakres metody wynosi od 2  $\mu m$  do 20  $\mu m$ .

$$S_v = \left[ \frac{A}{K} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta p}{\eta \cdot L} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

gdzie:  $A$  – powierzchnia przekroju warstwy proszku prostopadła do przepływu,  $\varepsilon$  – porowatość względna warstwy proszku,  $\Delta p$  – spadek ciśnienia gazu po przejściu przez warstwę proszku,  $K$  – stała Kozeny ( $5 \pm 0,5$ ) zależna od kształtu cząstek i porowatości,  $\eta$  – współczynnik lepkości dynamicznej gazu,  $L$  – grubość warstwy proszku

Aparat Fishera umożliwia wyznaczenie średniej średnicy cząstek proszku dla klasy podsitowej metodą przepuszczania powietrza przez warstwę proszku, przy założeniu sferoidalnego kształtu cząstek. Przed dokonaniem pomiarów należy sprawdzić aparat za pomocą próbki wzorcowej. Średnicę cząstek proszku odczytuje się wprost z nomogramu aparatu. Średnią średnicę cząstek proszku oblicza się jako średnią arytmetyczną z dwóch niezależnych pomiarów. Powierzchnię właściwą proszku, wyrażoną w  $[cm^2/g]$ , oblicza się według wzoru (41):

$$S_w = \frac{6 \cdot 10^4}{\bar{d} \cdot \gamma} \quad (41)$$

gdzie:  $\bar{d}$  – średnia średnica cząstek,  $[mm]$ ,  $\gamma$  – gęstość bezwzględna materiału proszkowego,  $[g/cm^3]$

Pomiar powierzchni właściwej proszku metodą przepuszczalności daje zaniżone wartości w porównaniu z metodą adsorpcji.

#### 2.2.4. Własności fizyczne mieszaniny proszków

Do własności fizycznych proszków bądź ich mieszanek zaliczamy m. in. gęstość oraz temperaturę topnienia.

Gęstość cząstek - czasami odbiega od gęstości metali, z którego proszek został wykonany. Związane jest to z porowatością zamkniętą cząstek, obecnością defektów sieci krystalicznej, utleniania zewnętrzne-

go i wewnętrznego oraz występowania domieszek i zanieczyszczeń. Gęstość cząstek proszków stopowych zależy od ich składu fazowego, występowania roztworów stałych oraz związków międzymetalicznych. Pomiarów gęstości proszków wykonuje się metodami piknometrycznymi. Gęstość teoretyczną mieszaniny proszków określa zależność (42) lub (43):

$$d_t = \frac{A + B + C + \dots}{\frac{A}{d_A} + \frac{B}{d_B} + \frac{C}{d_C}} \cdot 100\% \quad (42)$$

$$d_t = \frac{100}{\frac{A}{d_A} + \frac{B}{d_B} + \frac{C}{d_C}} \quad (43)$$

gdzie:  $A, B, C$  – masy poszczególnych proszków tworzących mieszankę,  $d_A, d_B, d_C$  – gęstości proszków  $A, B$  i  $C$ ,  $A, B, C$  – zawartość poszczególnych składników, % mas.,  $d_A, d_B, d_C$  – gęstości teoretyczne składników  $A, B$  i  $C$

Wzory (42) i (43) ten można stosować do obliczania gęstości mieszanki proszków, wyprasek oraz spieków (pod warunkiem, że składniki nie reagują ze sobą).

Temperatura topnienia metalu (proszku) jest niższa niż dla materiału litego; im drobniejszy jest proszek, tym większa jest różnica tych temperatur.

### 2.2.5. Własności chemiczne

Do własności chemicznych proszków zaliczyć można:

- stopień utlenienia,
- piroforyczność,
- toksyczność,
- wilgotność proszku, adsorpcja par i gazów,
- zapalność.

Z uwagi na dużą dyspersję, cząstki proszku absorbują na swojej powierzchni tlen. Najprostszą metodą oznaczenia zawartości tlenu w proszku jest wyznaczenie tzw. straty wodorowej. Za miarę stopnia utlenienia przyjmuje się względny ubytek masy proszku powstały wskutek jego redukcji wodorem, określony zależnością (44):

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (44)$$

gdzie:  $m_1$  – masa proszku przed redukcją,  $m_2$  – masa proszku po redukcji

Piroforyczność określa skłonność proszku do samozapłonu lub szybkiego utleniania połączonego z wydzielaniem znacznych ilości ciepła. W reakcji utleniania biorą udział atomy tworzące warstwę przypowierzchniową, a na skutek dobrego przewodnictwa cieplnego metalu i złego atmosfery gazowej praktycznie całe ciepło powstałe podczas utleniania zostaje zużyte na ogrzewanie cząstki, co może w konsekwencji prowadzić do jej zapłonu. Im mniejsze są cząstki proszku, tym do wyższej temperatury się nagrzewają. Samozapłon nastąpi wtedy, gdy:

- udział masowy atomów tworzących warstwę przypowierzchniową przekracza 5%,
- zachodzi spontaniczne utlenianie metalu.

Proszki metali stają się piroforyczne, gdy:

- metal, z którego wytworzony jest proszek tworzy łatwo redukowalne tlenki, a proszek redukowany jest wodorem w niskiej temperaturze przy podwyższonym ciśnieniu (Cu, Ni, Co, Pb, Bi),
- otrzymane zostały w wyniku rozkładu węglanów lub azotanów,
- tworzą aglomeraty rtęciowe, które zostały poddane destylacji (W, Mo, Cr – metale, które nie redukują się przy niskich temperaturach),
- zostały otrzymane w wyniku redukcji halogenków metali alkalicznych,

- powstały w wyniku rozkładu soli pod działaniem metali alkalicznych.

Toksyczność oznacza, że proszek wprowadzony do organizmu człowieka nawet w niewielkich ilościach może przyczynić się do zachwiania procesów życiowych, prowadząc do krótko- lub długotrwałych zmian patologicznych. Proszek przedostaje się do organizmu głównie poprzez drogi oddechowe:

- cząstki proszku o wielkości 10-12  $\mu\text{m}$  osadzają się w jamie nosowej,
- cząstki proszku o wielkości poniżej 5  $\mu\text{m}$  osadzają się w oskrzelach,
- cząstki proszku o wielkości poniżej 1,6  $\mu\text{m}$  osadzają się w pęcherzykach płucnych.

Toksyczność proszku określa się według czterech klas:

- 0 – nietoksyczny,
- 1 – słabo toksyczny,
- 2 – średnio toksyczny,
- 3 – silnie toksyczny.

Zapalność proszku pozwala na określenie temperatury samozapłonu oraz energii zapłonu.

### 2.2.6. Własności technologiczne

Do własności technologicznych proszków zaliczamy:

- sypkość,
- gęstość nasypową,
- gęstość nasypowa z usadem

Miarą sypkości (PN-82/H-04935, ISO 4497) jest czas przesypywania się 50 g proszku przez znormalizowany lejek (lejek Halla). Jest to własność mająca wpływ na określenie czasu potrzebnego do zasypiania matrycy przez automatyczny dozownik proszku. Sypkość proszku uzależniona jest od:

- kształtu i wielkości cząstek proszku,
- obecności środków poślizgowych w mieszance proszków,
- stopnia utlenienia proszku,
- wilgotności powietrza.

Cechowanie lejka polega na zmierzeniu czasu przelewania się 100 ml wody destylowanej o temperaturze 20°C przez znormalizowany lejek. Jeżeli czas ten jest różny od 25,3 sekund, to należy obliczyć współczynnik korygujący  $f$  lejka. Po wycechowaniu lejka, każdy pomiar czasu wysypywania się proszku należy pomnożyć przez ten współczynnik.

Gęstość nasypowa (PN-EN-23923-1, PN-EN-23923-2, ISO 3923-1, ISO 3923-2) określana jest jako stosunek masy luźno zasypanego proszku do objętości naczynka, w którym się znajduje. Jest to własność mająca wpływ na projektowanie matryc, gdyż od gęstości nasypowej proszku zależy wysokość matrycy, w której będzie prasowany proszek. Jeśli gęstość nasypowa jest duża, to proszek zajmuje mniejszą objętość; gdy gęstość nasypowa jest mała – ta sama masa proszku zajmuje większą objętość. Od gęstości nasypowej proszku zależy także gęstość materiałów uzyskanych po spiekaniu luźno zasypanego proszku. Pomiar gęstości nasypowej odbywać się może metodą A (PN-EN-23923-1, ISO 3923-1) z wykorzystaniem lejka Halla, lub metodą B (PN-EN-23923-2, ISO 3923-2) z wykorzystaniem wolumetru Scotta.

Gęstość nasypowa z usadem (PN-EN ISO 3953) określana jest jako stosunek masy proszku do najmniejszej objętości, jaką on zajmuje w wyniku wstrząsania naczynka, w którym się znajduje. Jest to własność mająca wpływ na gęstość materiałów zagęszczanych wibracyjnie. Gęstość nasypowa z usadem wpływa także na odpowiedni dobór wielkości pojemników do pakowania proszku (np. beczek, worków).

Zgęszczalnością proszku (PN-EN 23927, ISO 3927) nazywa się zdolność proszku do tworzenia wyprasek o dużej gęstości. W próbie zgęszczalności bada się gęstość próbek o wymiarach  $\phi 25 \times 10 \pm 2$  mm po dwustronnym prasowaniu. Próbkę do badań mogą być o kształcie walca o średnicy od 20 mm do 26 mm i stosunku wysokości do średnicy 0,8-1 lub prostopadłościennie o wymiarach 30x12mm i wysokości od 5 do 7 mm. Podczas próby stosuje się następujące ciśnienia prasowania: 200, 400, 500, 600, 800 MPa. Po wykonaniu próbek oraz określeniu ich gęstości wykreśla się krzywe zgęszczalności. Zgęszczalność proszku określa wzór (45):

$$d = \frac{4m}{\pi D^2 h} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (45)$$

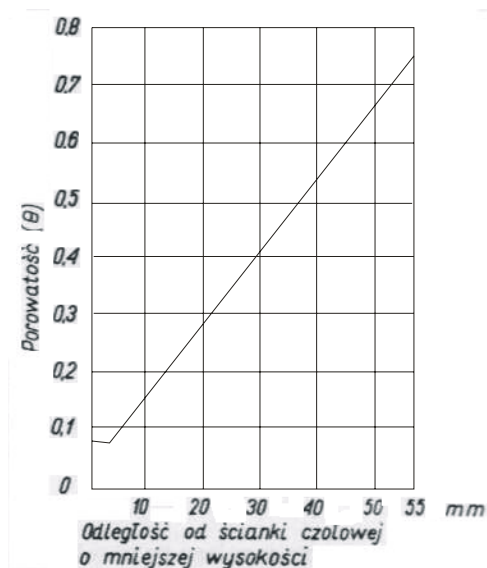
gdzie:  $d$  – zgęszczalność proszku,  $m$  – masa wypraski, kg;  $D$  – średnica wypraski,  $m$ ;  $h$  – wysokość wypraski,  $m$

Formowalność proszku (PN-82/H-04954) jest to zdolność proszku do tworzenia trwałych wyprasek. W próbie bada się gęstość prasowanych na stałą wysokość próbek w kształcie klina, wykonanych z odważki proszku o masie (46):

$$m = 2,5 * \rho \quad (45)$$

gdzie:  $\rho$  – gęstość materiału proszku,  $g/cm^3$

Po prasowaniu dokonuje się obserwacji dolnej powierzchni próbki, aby ustalić miejsce, w którym uwidacznia się obsypywanie krawędzi i pęknięcia. Należy zmierzyć odległości do tych miejsc od ściany czołowej próbki i na podstawie wykresu odczytać wartości porowatości (rysunek 15). Wynikiem pomiaru jest gęstość minimalna  $\rho_1$  i maksymalna  $\rho_2$  (46).



$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho * (1 - \Theta_1) \\ \rho_2 &= \rho * (1 - \Theta_2) \end{aligned} \quad (46)$$

gdzie:  $\theta_1$  – porowatość w miejscu obsypywania krawędzi,  $\theta_2$  – porowatość w miejscu pęknięcia

Rysunek 15. Wykres porowatości stosowany podczas określania formowalności proszków

## 2.3. Wykonanie ćwiczenia

### 2.3.1. Własności fizyczne – oznaczanie gęstości proszku metodą piknometryczną

1. Oczyszczony i osuszony piknometr zważyć w powietrzu z dokładnością do 0,001 g. Podać masę suchego piknometru  $m_p$ .
2. Zważyć piknometr wypełniony wodą destylowaną i odgazowany. Podać masę piknometru  $m_{pH_2O}$ .
3. Przygotowany do badania proszek o masie od 5g do 10 g umieścić w wysuszonym piknometrze odgazować i zważyć, podając masę  $m_{pp}$ .
4. Po zważeniu, piknometr z proszkiem wypełnić wodą destylowaną, odgazować, uzupełnić brakującą wodę, zamknąć doszlifowanym korkiem. Usunąć nadmiar wody, osuszyć za pomocą bibuły.
5. Piknometr wraz z próbką i cieczą zważyć ponownie na wadze analitycznej określając masę  $m_{ppH_2O}$ .

Gęstość proszku określa wzór (47):

$$d_p = \frac{m_{pp} - m_p}{(m_{pp} - m_p) - (m_{ppH_2O} - m_{pH_2O})} * d_{H_2O} \quad (47)$$

Tabela 1. Gęstość wody w funkcji temperatury

Temperatura, °C	17	18	19	20	21	22
gęstość wody, $g/cm^3$	0,9988	0,9986	0,9984	0,9982	0,9980	0,9978

6. Wyniki pomiarów gęstości proszku porównać z danymi tabelarycznymi.

### 2.3.2. Własności chemiczne – stopień utlenienia (strata wodorowa)

1. Przygotować 2 próbki z proszku miedzi o masie 5 g każda.
2. Próbki wysuszyć w temperaturze  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  w czasie 1 godziny, a następnie studzić w eksykatorze do temperatury otoczenia.
3. Porcelanowe łódeczki wyżarzane do stałej masy zważyć z dokładnością do 0,0001 g.
4. Do łódeczek wsypać wysuszone próbki proszku miedzi i zważyć z dokładnością do 0,0001 g.
5. Nagrząć piec do temperatury  $875 \pm 15^\circ\text{C}$  i przepuścić przez piec azot.
6. Wsunąć łódeczki do zimnego końca rury pieca, a po zakręceniu głowicy rury i dokładnym wypłukaniu powietrza z rur, przepuszczać wodór oczyszczony z pary wodnej.
7. Przesunąć łódeczki do strefy grzewczej pieca i wytrzymać w niej przez 30 minut.
8. Wyłączyć piec, łódeczki przesunąć w rurze tak, aby znalazła się poza piecem.
9. Z chwilą ostygnięcia rury do temperatury, przy której można ją utrzymać ręką, łódeczki ostudzić w eksykatorze i zważyć z dokładnością do 0,0001 g.
10. Określić stratę wodorową  $X$  (ubytek masy proszku na skutek wyżarzania go w wodorze) proszku miedzi zgodnie z zależnością (48):

$$X = \frac{b - c}{b - a} * 100\% \quad (48)$$

gdzie:  $a$  – masa wyżarzonej łódki,  $g$ ,  $b$  – masa łódki z proszkiem przed wyżarzaniem,  $g$ ,  $c$  – masa łódki z proszkiem po wyżarzaniu,  $g$

11. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń.

### 2.3.3. Własności technologiczne

1. Dokonać pomiaru własności technologicznych partii proszku żelaza w oparciu o Polskie Normy.
2. Przeprowadzić analizę sitową proszku żelaza.
3. Określić udziały procentowe poszczególnych frakcji, narysować krzywą skumulowaną i histogram zestandaryzowany.
4. Wyznaczyć własności technologiczne dwóch wybranych frakcji. Wyniki porównać z wynikami uzyskanymi dla całej partii proszku.