



Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 3 – Proszki Pomiar

### Metody badań morfologii proszków

#### Wielkość kryształów – metoda Scherrera

$$D_{(hkl)} = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta}$$

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 3 – Proszki Pomiar

### Metody badań morfologii proszków

#### Wielkość kryształów – metoda Scherrera

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 3 – Proszki Pomiar

### Metody badań morfologii proszków

#### Analiza sitowa (przesiewanie)

**Przesiewanie** – proces jednostkowy polegający na rozdziale proszków na frakcje o zbliżonej wielkości cząstek dokonywana za pomocą zestawu sit. Wielkość oczek w standardowym zestawie sit to: 180 μm, 150 μm, 106 μm, 75 μm, 63 μm oraz 45 μm.

Wielkość oczka sita wyraża się również w ilości oczek na cal (**mesh**). W przypadku sit o oczkach kwadratowych i spełnieniu warunku równości średnicy drutu i boku oczka kwadratowego, otrzymuje się:

$$D = \frac{25,4}{2 \cdot m}$$

D – wielkość oczka (μm); m – wartość mesh.

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 3 – Proszki Pomiar

### Metody badań morfologii proszków

#### Analiza sitowa (przesiewanie)

**Ograniczenia**

- wielkość cząstek, im drobniejsze cząstki tym większe **nadziarno** (czy jest **podziarno**?)
- zaglomerowanie, im trwalsze aglomeraty tym mocniejszy wpływ sposobu prowadzenia analizy;

**Praktyka**

100 g proszku, zestaw sit, wstrząsarka, wagi poszczególnych frakcji jako liczebność,

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 3 – Proszki Pomiar

### Metody badań morfologii proszków

#### Metody mikroskopowe – mikroskopia optyczna

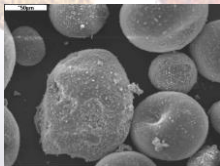
- wielkość cząstek od ok. 0,5 μm,
- mała głębokość ostrości;
- możliwy preparat w zawiesinie;
- możliwa cyfryzacja przetwarzania obrazy.

co widzimy?

## Metody badań morfologii proszków

## Metody mikroskopowe – mikroskopia skaningowa SEM

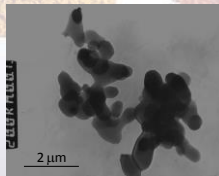
- wielkość cząstek od 29 nm do 50  $\mu\text{m}$ ,
- duża głębia ostrości;
- preparat w postaci luźnego proszku;
- obrazy rejestrowane cyfrowo;
- możliwość częściowej obróbki obrazów;



## Metody badań morfologii proszków

## Metody mikroskopowe – mikroskopia transmisyjna TEM

- wielkość cząstek od 1 nm do ok. 5  $\mu\text{m}$ ,
- średnia głębia ostrości;
- złożona preparatyka;
- rejestracja obrazów w postaci cyfrowej.



## Metody badań morfologii proszków

## Metody sedymentacyjne

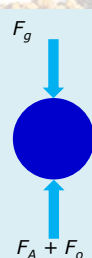
Metody sedymentacyjne opierają się na prawie Stokesa, opisującego kinetykę opadania cząstki ciała stałego w cieczy. Dwa rodzaje pomiarów opierają się na:

- Określeniu zmian koncentracji zawiesiny na wybranym poziomie słupa cieczy w zależności od czasu.
- Określeniu ilości osadu na dnie naczynia w funkcji czasu.



## Metody badań morfologii proszków

## Metody sedymentacyjne – prawo Stokesa



$$F_g - F_A - F_o = m \cdot \left( \frac{dv}{dt} \right)$$

Założenia:

- kulistość cząstek;
- gładkość powierzchni;
- brak oddziaływań między cząstkami;
- przepływ laminarny;
- nieskończone naczynie;
- ośrodek ciągły i jednorodny;

Ograniczenia:

- lepkość i gęstość cieczy;
- gęstość materiału;
- ruchy Browna;

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g \cdot (d_s - d_c)}{9 \cdot \eta}$$

co mierzymy?

## Metody badań morfologii proszków

## Metody sedymentacyjne – pipeta Andreasena

Zasada pomiaru:

W pewnych, obliczonych, odstępach czasu pobiera się porcje zawiesiny o znanej objętości, które następnie suszy się. Określenie zmian masy pozwala na określenie zmian stężenia zawiesiny na poziomie wylotu rurki. Za każdym razem należy uwzględnić zmiany poziomu zawiesiny w cylindrze.

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

Ograniczenia, źródła błędów:

objętość rurki, czas pobierania, turbulencje,



## Metody badań morfologii proszków

## Metody sedymentacyjne – waga sedymentacyjna

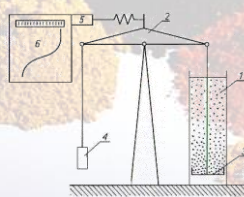
Zasada pomiaru:

Rejestruje się ciągłą zmianę masy na szalce zanurzonej w zawieszynie. Z zależności czasowej oblicza się krzywą kumulacyjną rozkładu wielkości cząstek:

$$R(d_n) = m_n - \frac{dm}{dt} \cdot t_n$$

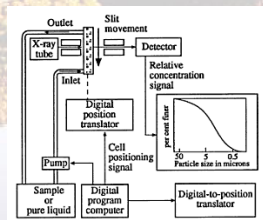
Ograniczenia, źródła błędów:

szczelność szalki, opory naturalne szalki, stan nieustalony po wlaniu zawiesiny, długi czas pomiaru;



## Metody badań morfologii proszków

## Metody sedymentacyjne – absorpcja promieniowania X



## Zasada pomiaru:

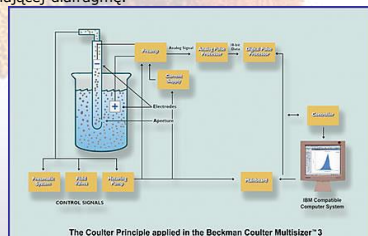
Rejestruje się wielkość absorpcji promieniowania rentgenowskiego przez zawiesinę na różnych wysokościach słupa zawiesiny.

## Metody badań morfologii proszków

## Licznik Coultera

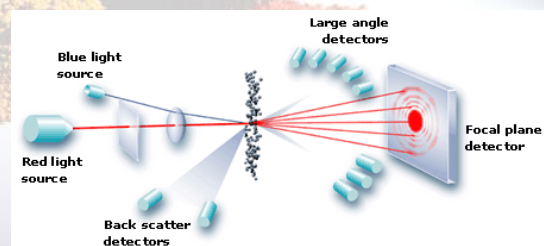
## Zasada pomiaru:

Wymusza się przepływ zawiesiny przez układ z diafragmą. Zakłada się, że wzrost rezystancji jest proporcjonalny do wielkości cząstki przesłaniającej diafragmę.



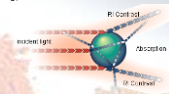
## Metody badań morfologii proszków

## Rozpraszanie światła



## Metody badań morfologii proszków

## Rozpraszanie światła – Dynamic Light Scattering, Laser Diffraction



## Założenia:

- \* cząstki są jednorodne o izometrycznych kształtach;
- \* zawiesina jest rozcieńczona w takim stopniu aby nie dochodziło do wtórnego rozpraszania;
- \* znane są właściwości optyczne cząstek i ośrodka;
- \* rozpraszanie typu Mie'go w uproszczeniu Fraunhofera;

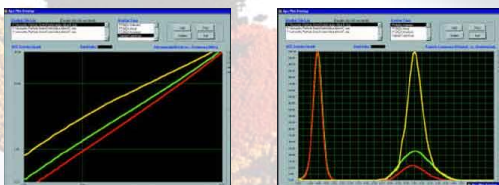
## Zasada pomiaru:

Zawiesinę wprowadza się do kjuwety oświetlanej światłem laserowym. Mierzone są efekty rozpraszania.

Zakres wielkości mierzonych:  
od 1 nm (?) do 100  $\mu\text{m}$

## Metody badań morfologii proszków

## Spektroskopia fali akustycznej



## Zasada pomiaru:

Zawiesinę przepływającą przez naczynie pomiarowe poddaje się działaniu fali akustycznej w zakresie 1-100 MHz i bada jej tłumienie funkcji częstości (spektroskopia). Zakres wielkości oznaczanych cząstek od 10 nm do 100  $\mu\text{m}$

## Metody badań morfologii proszków

## Pomiar powierzchni właściwej

Zasada pomiaru - wykorzystuje się zjawisko adsorpcji - zagęszczania obcych atomów, cząstek lub jonów na warstwach powierzchniowych cząstek proszku. Pomiar prowadzi się w niskich temperaturach, zazwyczaj 77,3 K (dłaczego?). W zależności od sposobu realizacji wyróżnia się:

**Metody przepływowe** – adsorpcja powoduje spadek ciśnienia przy przepływie nieustalonym (metoda Blaina) lub ustalonym (metoda Fishera)

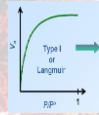
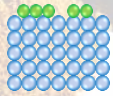
**Metody stacjonarne** – mierzony jest spadek ciśnienia w naczyniu z proszkiem.

Związek pomiędzy ilością zaadsorbowanego gazu a powierzchnią właściwą tworzy się na podstawie modelu izoterm adsorpcji (zazwyczaj Langmuira lub BET).

### Metody badań morfologii proszków

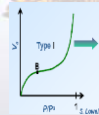
#### Pomiar powierzchni właściwej – izoterm adsorpcji

izoterma Langmuira



$$n = \frac{n_m \cdot K_p \cdot p}{1 + K_p \cdot p}$$

izoterma BET (Brunauer, Emmett, Teller)



$$n = \frac{C \cdot \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \cdot \frac{p}{p_0}\right)}$$

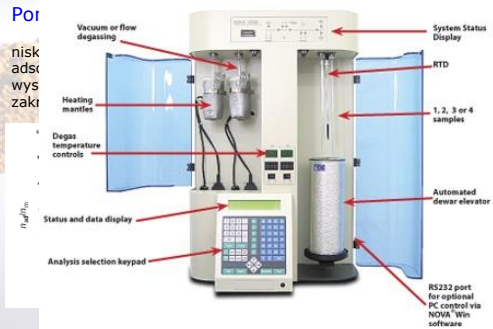
### Metody badań morfologii proszków

Por

nisk  
adsorpcji  
wys  
zaki

RS232 port  
for optional  
PC control via  
NOVA Win  
software

a?



### Metody badań morfologii proszków



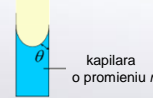
### Metody badań morfologii proszków

#### Rozkład wielkości porów – kondensacja kapilarna

Zasada pomiaru – w stałej temperaturze, nad płaską powierzchnią cieczy pary kondensują gdy ich aktualne ciśnienie jest równe ciśnieniu pary nasyconej  $p_0$  (równowaga). Jeden z efektów kapilarnych - nad powierzchniami zakrzywionymi spadek lub wzrost ciśnienia równowagowego w stosunku do  $p_0$  określa wzór Kelvina:

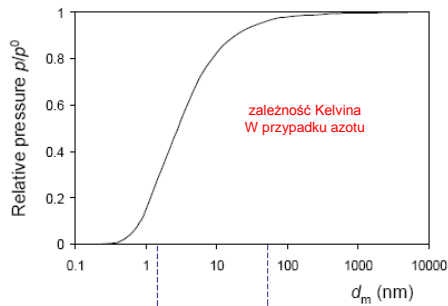
$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos\theta}{R \cdot T} \cdot \frac{1}{r}$$

$\gamma$  – napięcie powierzchniowe,  $V_L$  – objętość właściwa,  $\theta$  – kąt zwilżania;



### Metody badań morfologii proszków

#### Rozkład wielkości porów – kondensacja kapilarna



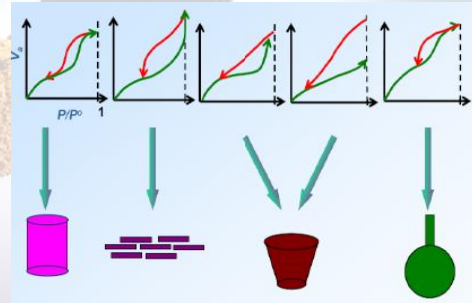
### Metody badań morfologii proszków

#### Rozkład wielkości porów – kondensacja kapilarna

Zasada pomiaru – mierzona jest ilość zaadsorbowanego gazu (kondensatu) funkcji jego ciśnienia zarówno w czasie jego wzrostu jak i spadku. Z kształtu pętli histerezy można wnioskować o kształcie porów.

## Metody badań morfologii proszków

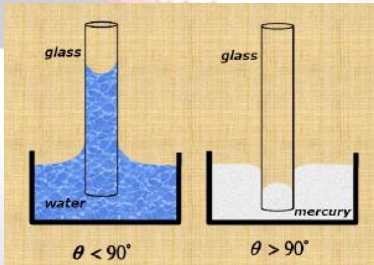
## Rozkład wielkości porów – kondensacja kapilarna

Metody badań morfologii proszków  
Rozkład wielkości porów – kondensacja kapilarna

## Metody badań morfologii proszków

## Rozkład wielkości porów – porozymetria rtęciowa

Zasada pomiaru -



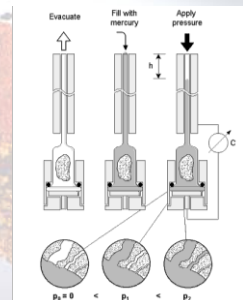
## Metody badań morfologii proszków

## Rozkład wielkości porów – porozymetria rtęciowa

Zasada pomiaru – mierzona jest objętość niezwilżającej cieczy (zazwyczaj rtęci) wtłoczonej do porów otwartych w materiale w funkcji jej ciśnienia hydrostatycznego. Zależność pomiędzy zastosowanym ciśnieniem cieczy,  $p_l$ , a średnicą cylindrycznego poru,  $d$ , określa równanie Washburna:

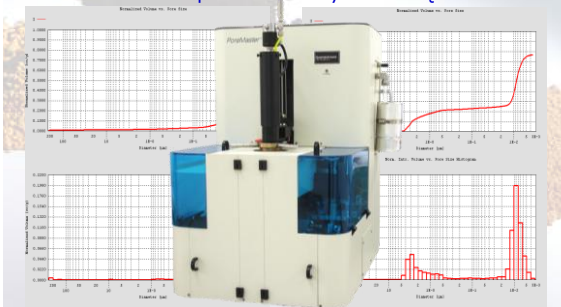
$$p_l - p_g = -\frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos\theta}{d}$$

Zakres pomiarowy: 3,5 nm – 350



## Metody badań morfologii proszków

## Rozkład wielkości porów – porozymetria rtęciowa



## Literatura uzupełniająca

1. Henk G. Merkus, Particle Size Measurements, Springer Science, 2009;
2. Terence Allen, Particle Size Measurements, Chapman & Hall, 2007
3. [www.malvern.com](http://www.malvern.com)
4. [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)