

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Ceramika Konstrukcyjna i Techniczna

Kierunek: Ceramika

2015/16

Ćwiczenie 3

„Charakterystyka proszków ceramicznych”

Część 1. Pomiar powierzchni właściwej proszku metodą BET

Część 2. Pomiar rozkładu wielkości cząstek proszku metodą dyfrakcji światła laserowego

Literatura:

1. Instrukcja do ćwiczenia
2. R.Pampuch, K.Haberko, M.Kordek: „Nauka o procesach ceramicznych”, rozdz. 3.2
3. Materiały informacyjne firmy Malvern (www.malvern.com)

Część 1. Pomiar powierzchni właściwej proszków metodą BET

1. Cel ćwiczenia

Zapoznanie się z metodami pomiaru powierzchni właściwej proszków. Zmierzenie powierzchni właściwej wybranych proszków przy wykorzystaniu metody BET.

2. Wstęp

Powierzchnia właściwa charakteryzuje rozwinięcie powierzchni materiału. Mówi nam o tym jaką powierzchnię posiada 1 g materiału i wyrażana jest zwykle w m^2/g , lub w cm^2/g .

Pojęcie to odnosi się zarówno do materiałów litych jak i zdyspergowanych (proszków). Jeżeli lity materiał jest pozbawiony porów otwartych, to powierzchnia właściwa odnosi się do jego powierzchni zewnętrznych, natomiast w przypadku materiałów porowatych jest ona sumą ich powierzchni zewnętrznych, oraz powierzchni porów otwartych. W tym drugim przypadku wielkość powierzchni związanej z porami otwartymi zwykle znacznie przewyższa powierzchnię zewnętrzną materiału. Powierzchnia właściwa materiałów porowatych może dochodzić nawet do ok. $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ (węgle aktywne).

W przypadku proszków rozwinięcie powierzchni może informować o stopniu ich rozdrobnienia i rośnie wraz ze spadkiem wielkości cząstek proszku. W przypadku proszków ceramicznych wielkość cząstek ma kluczowe znaczenie w trakcie procesu spiekania, jak również ma wpływ na właściwości otrzymanego z nich tworzywa. Znając powierzchnię właściwą proszku (S_w), oraz jego gęstość rzeczywistą (ρ) można obliczyć odpowiadającą im średnicę kulistej cząstki (d_{sw}):

$$d_{sw} = \frac{6000}{\rho \cdot S_w} \text{ [nm]} \quad (1)$$

gdzie: d_{sw} – średnica cząstki [nm]

ρ - gęstość rzeczywista materiału [g/cm^3],

S_w – powierzchnia właściwa proszku [m^2/g].

Wzór (1) pozwala jedynie na szacunkowe określenie stopnia rozdrobnienia proszku i aby poznać jego pełną charakterystykę należy wykonać pomiar rozkładu wielkości cząstek np. metodą dyfrakcji światła laserowego. Jednak w wielu przypadkach powierzchnia właściwa proszku wystarcza do jego scharakteryzowania. Rozwinięcie powierzchni proszków ceramicznych waha się od ok. $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ (proszki mikronowe) do ok. $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (proszki nanometryczne).

Powierzchnię proszków można wyznaczyć przy wykorzystaniu:

- metod przepływowych,
- metod sorpcyjnych.

Ze względu na prostotę układu pomiarowego metody przepływowe oznaczania powierzchni właściwej proszków są stosowane w laboratoriach badawczych i przemysłowych. W metodach tych wykorzystuje się fakt, że porowata warstwa proszku (złoże) stawia opór przepływającemu płynowi, a jego wartość zależy m.in. od wielkości cząstek proszku, a tym samym od stopnia rozwinięcia jego powierzchni (1). Na metodzie przepływu lepkościowego oparty jest np. aparat Blaine'a, który jest często wykorzystywany w pomiarach powierzchni właściwej gipsu i cementu. Metoda lepkościowego przepływu gazu nadaje się do pomiarów w zakresie powierzchni właściwych do 1 – 1,5 m²/g, oraz, ze względu na liczne uwarunkowania ma jedynie charakter porównawczy.

Sorpcyjne metody pomiaru powierzchni właściwej

Jedną z charakterystycznych właściwości powierzchni ciała stałego jest jej zdolność do sorbowania gazów i par. Wynika ona z faktu, że odpowiedzialne za spójność struktury ciała stałego siły działające w jego wnętrzu, są na powierzchni jedynie częściowo wysyczone. Powoduje to, że powierzchnia ciała stałego wykazuje określoną nadmiarową energię swobodną, której obniżenie jest możliwe właśnie na drodze sorpcji cząstek gazu. Innymi słowy na granicy ciało stałe-gaz stężenie gazu jest większe niż w jego objętości (gaz jest „zagęszczany” na powierzchni)

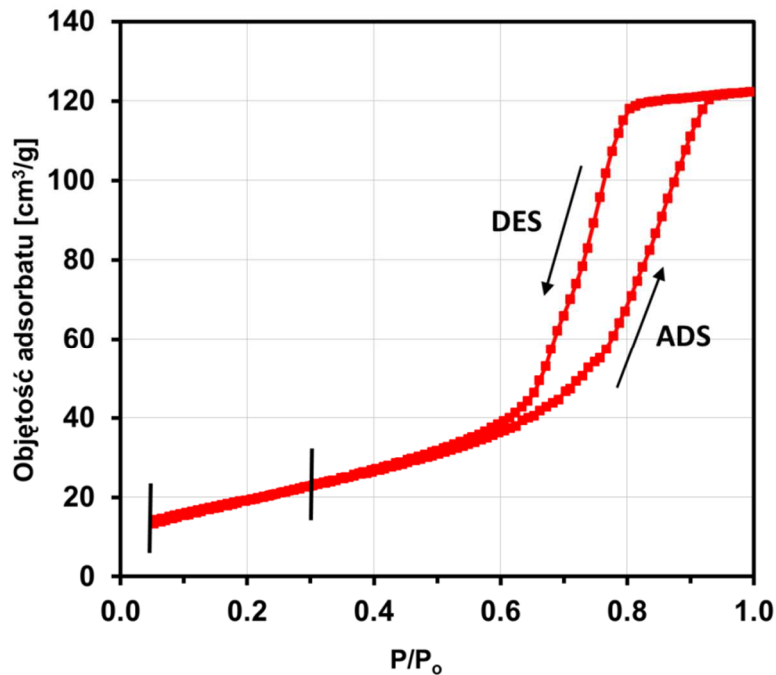
W zależności od natury sił oddziaływania pomiędzy powierzchnią ciała stałego (adsorbentu) i gazu (adsorbentu), adsorpcję dzieli się na fizyczną i chemiczną, przy czym do pomiarów powierzchni właściwej wykorzystuje się jedynie tę pierwszą.

Adsorpcja fizyczna

W przypadku adsorpcji fizycznej za „zagęszczanie” (sorpcję) cząsteczek gazu na powierzchni ciała stałego odpowiedzialne są oddziaływania typu van der Waalsa. Nie jest to zatem reakcja chemiczna i w związku z tym adsorpcja fizyczna występuje na powierzchni wszystkich ciał stałych i mogą jej ulegać cząstki praktycznie wszystkich gazów. Efekt energetyczny towarzyszący adsorpcji fizycznej jest niewielki (kilka kJ na mol adsorbentu i zbliżony do ciepła zwilżania), a ponieważ adsorpcja jest procesem egzoenergetycznym to ze wzrostem temperatury następuje proces odwrotny, czyli desorpcja, w wyniku której zarówno cząsteczki gazu jak i powierzchnia adsorbentu powracają do stanu przed adsorpcją.

Ilość zaadsorbowanego gazu (zwykle wyrażana w objętości gazu na jednostkę masy adsorbentu, np. cm³/g) zależy od temperatury, ciśnienia gazu nad powierzchnią oraz natury adsorbentu i adsorbentu. W danych warunkach temperatury i ciśnienia na powierzchni adsorbentu ustala się stan równowagi pomiędzy fazą gazową i zaadsorbowanym gazem. Przy stałym ciśnieniu (warunki izobaryczne) ilość zaadsorbowanego gazu maleje wraz ze wzrostem temperatury, a w warunkach stałej temperatury (warunki izotermiczne) ilość zaadsorbowanego gazu rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Zależnością opisującą ilość zaadsorbowanego gazu od jego ciśnienia w warunkach stałej temperatury jest **izoterma adsorpcji**. Eksperymentalne wyznaczenie izotermy adsorpcji danego gazu (N₂, Ar, Kr i inne) pozwala na wyznaczenie powierzchni właściwej adsorbentu. Przykładową izotermę adsorpcji/desorpcji gazu (azotu) na

powierzchni ciała stałego (porowatego spieku ZrO_2) przedstawiono na Rys. 1.



Rys 1. Izoterma adsorpcji/desorpcji azotu na porowatym spieku ZrO_2 ($T = -196^\circ C$)

Ponieważ za zjawisko adsorpcji fizycznej odpowiedzialne są oddziaływania typu van der Waalsa, obszar powierzchni pokryty całkowicie warstwą cząsteczek gazu (monowarstwą) może adsorbować następną warstwę cząstek, co prowadzi do adsorpcji wielowarstwowej. Do opisu adsorpcji wielowarstwowej stosowane jest równanie izotermu BET opracowane przez Brunauera, Emmeta i Tellera (2).

$$\frac{P}{V_a \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2)$$

gdzie: P - równowagowe ciśnienie adsorpcji,

P_o - prężność pary nasyconej adsorbentu w temperaturze, w której zachodzi adsorpcja (w praktyce odpowiada ona ciśnieniu atmosferycznemu – tj. ok. 101,325 kPa, gdyż adsorpcję prowadzi się w normalnej temperaturze wrzenia adsorbentu),

V_a - całkowita objętość gazu zaadsorbowanego na próbce,

C - stała związana z energią adsorpcji,

V_m - objętość gazu potrzebna do pokrycia powierzchni adsorbentu warstwą monocząsteczkową, czyli warstwą o grubości jednej cząstki,

P/P_o - ciśnienie względne adsorbentu.

W celu wyznaczenia powierzchni właściwej adsorbentu należy określić objętość gazu potrzebną do utworzenia **warstwy monocząsteczkowej** (V_m). Z wartości V_m należy wyliczyć

całkowitą powierzchnię adsorpcji, co można przeprowadzić w poniższy sposób.

Liczbę cząsteczek gazu zaadsorbowanych w objętości 1 mm^3 warstwy (Z) określa się za pomocą liczby Avogadro i objętości jednego mola gazu w warunkach normalnych (3):

$$Z = \frac{6.0323}{22414} \cdot 10^{23} \quad \text{cząsteczek} \quad (3)$$

Obszar pokryty przez 1 mm^3 adsorbentu (S_o) w formie pojedynczej warstwy można wyrazić jako:

$$S_o = Z \cdot a \quad (4)$$

gdzie: a - powierzchnia zajmowana przez zaadsorbowaną cząsteczkę gazu (powierzchnia siadania cząsteczki adsorbentu)

Przykładowo, w temperaturze -196°C (t. ciekłego azotu) powierzchnia siadania cząsteczki azotu wynosi $16,2 \text{ \AA}^2$, a cząsteczki argonu $15,4 \text{ \AA}^2$. Jeśli S_o reprezentuje obszar pokryty przez 1 mm^3 adsorbentu to V_m wyrażonej w mm^3 odpowiada wartość powierzchni danej przez:

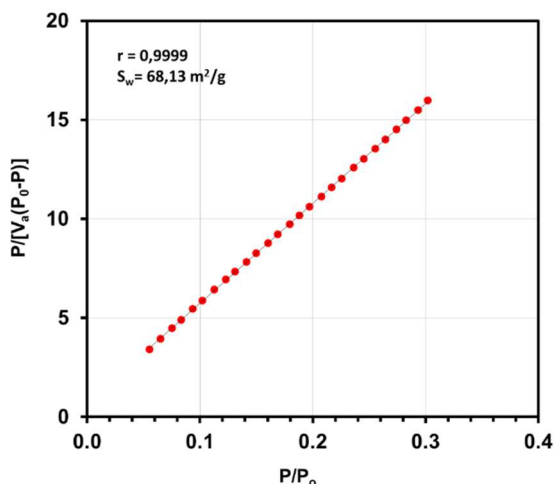
$$S = S_o \cdot V_m \quad (5)$$

Przy danej masie próbki adsorbentu (W), jego powierzchnia właściwa wyniesie:

$$S_w = \frac{S}{W} \quad (6)$$

Wielkość V_m otrzymuje się z eksperymentalnie wyznaczonej izotermy adsorpcji. Jednak precyzyjne określenie momentu, w którym zakończyła się adsorpcja pierwszej warstwy, a zaczyna tworzyć się kolejna warstwa cząsteczek gazu jest praktycznie niemożliwe. Wyznaczenie wielkości V_m możliwe jest w oparciu o model adsorpcji wielowarstwowej, a obecnie najszerszym stosowanym jest równie izotermy BET (2).

W układzie współrzędnych $P/[V_a(P_o-P)]$ i P/P_o równanie (2) przyjmuje postać liniową (Rys. 2). Wykresem zależności $P/[V_a(P_o-P)]$ w funkcji P/P_o jest zatem linia prosta. Na podstawie znajomości jej współczynnika kierunkowego można wyznaczyć objętość monowarstwy (V_m).



Rys. 2 Fragment izotermy adsorpcji azotu (P/P_0 0,05 – 0,3) na porowatym spieku ZrO_2 wykreślony w układzie współrzędnych BET ($T = -196^\circ C$)

Równanie BET stosuje się w zakresie ciśnień względnych P/P_0 od **0,05** do **0,30** (Rys.1 i Rys. 2). Powyżej tej wartości ciśnienia względnego równanie izotermy BET zwykle odbiega od danych otrzymanych eksperymentalnie. Jedną z głównych przyczyn tej rozbieżności jest zjawisko kondensacji kapilarnej adsorbentu (czyli skraplania), które związane jest z występowaniem w badanym materiale porów o średnicach z przedziału od kilku do 100 nanometrów. W wyniku kondensacji kapilarnej na próbce adsorbuje się więcej gazu niż wynikałoby to z modelu BET.

Wykreślenie izotermy adsorpcji polega na zmierzeniu objętości adsorbentu (np. N_2) adsorbującej się przy danym ciśnieniu względnym (P/P_0). Pomiar wykonuje się w stałej temperaturze, w której intensywność adsorpcji fizycznej jest wysoka. Zwykle naczynie wraz z próbką zanurzone jest w termosie z ciekłym azotem ($T = -196^\circ C$). W tych warunkach ciśnienie nasycenia adsorbentu (P_0) jest bliskie ciśnieniu atmosferycznemu.

Przed pomiarem próbka jest odgazowywana w podwyższonej temperaturze ($100 - 300^\circ C$), co ma na celu desorpcję z jej powierzchni wody i innych substancji. Następnie próbka umieszcza jest w kąpeli z ciekłego azotu, a aparat dozuje określone ilości adsorbentu, tak aby uzyskać żadaną wartość ciśnienia względnego (P/P_0). W każdym z takich punktów, po ustaleniu się równowagi, oznaczana jest ilość zaadsorbowanego gazu.

Pomiar powierzchni właściwej można przeprowadzić w oparciu o kilka takich punktów zmierzonych pod ciśnieniami względnymi z przedziału 0,05 – 0,30 (pomiar wielopunktowy), lub też w oparciu tylko o jeden punkt zmierzony przy ciśnieniu względnym bliskim 0,30 (pomiar jednopunktowy). Przy czym ten ostatni sposób jest obciążony kilkuprocentowym błędem, co ma znaczenie w przypadku proszków o dużym rozwinięciu powierzchni.

3. Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie ma charakter demonstracyjny i w większej części jest wykonywane przez prowadzącego.

W trakcie ćwiczenia należy wykonać oznaczenie powierzchni właściwej proszków wskazanych przez prowadzącego. Pomiaru są wykonywane przy użyciu aparatu Nova 1200e (Quantachrome Instr.) pozwalającego na wyznaczenie pełnej izotermy adsorpcji/desorpcji i na wyznaczenie powierzchni właściwej wielopunktową metodą BET. Pomiaru będą wykonywane przy użyciu azotu jako adsorbentu i w temperaturze ciekłego azotu ($-196^\circ C$).

Cześć 2. Pomiar rozkładu wielkości cząstek proszku metodą dyfrakcji światła laserowego

1. Cel ćwiczenia

Oznaczenie składu ziarnowego wybranych proszków ceramicznych.

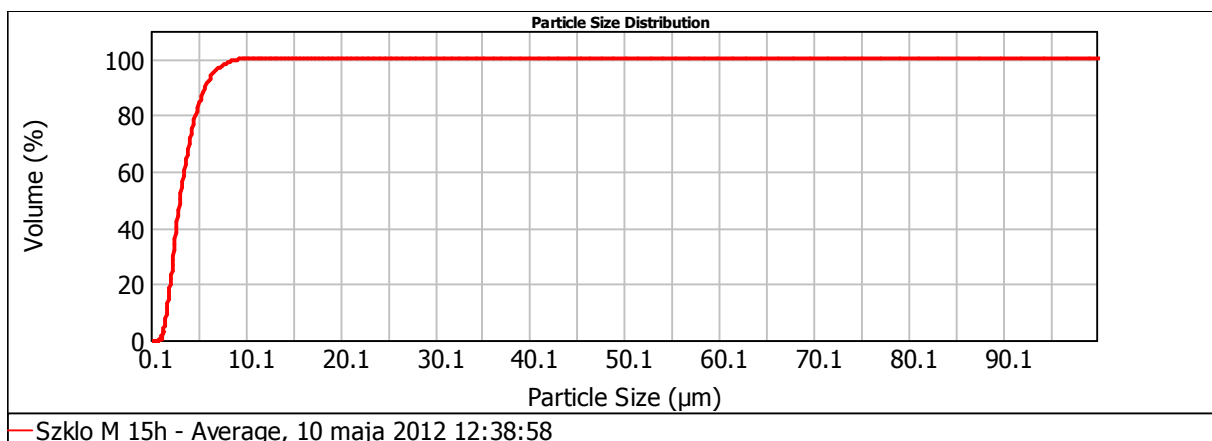
2. Wstęp

Technologia wytwarzania materiałów ceramicznych bazuje na surowcach w postaci proszków o zróżnicowanej charakterystyce. Głównymi parametrami charakteryzującymi proszek ceramiczny są jego skład chemiczny i fazowy oraz rozkład wielkości cząstek. Często w praktyce posługuje się przeciętnymi wielkościami cząstek (ziarn) uzyskanych z rozkładu. Może to być moda, mediana bądź wartość średnia. Pojęcia te zostaną wyjaśnione w dalszej części.

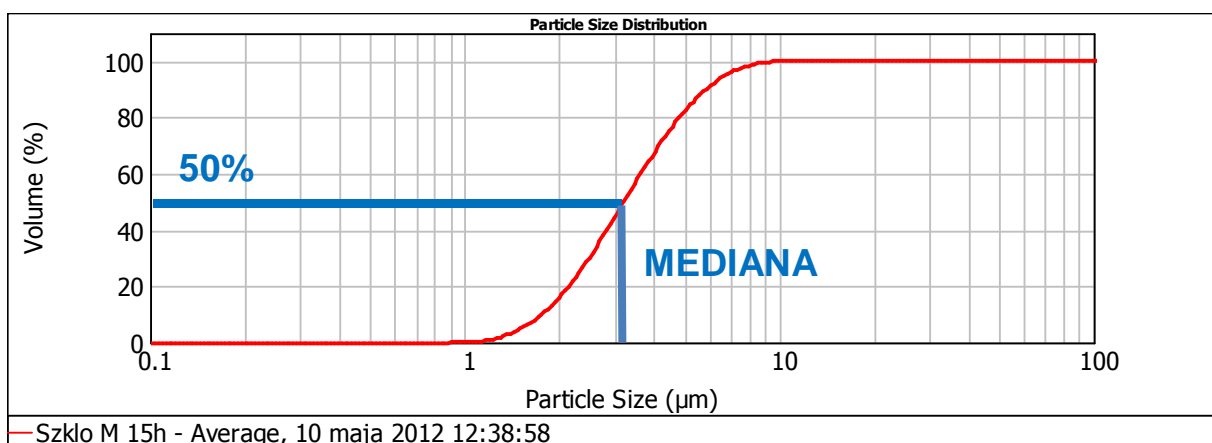
Metody przedstawiania wyników analizy ziarnowej proszków

W wyniku analizy ziarnowej proszku otrzymuje się tzw. **rozkład wielkości cząstek** będący zależnością pomiędzy wielkością cząstek a ich ilościową reprezentacją jaką jest przepad lub pozostałość, wyrażonych w częściach (udziałach) całkowitej masy (objętości) cząstek lub całkowitej liczby cząstek. **Przepad** (ang. *undersize*) stanowi udział cząstek o rozmiarach mniejszych od danego rozmiaru i równych temu rozmiarowi a **pozostałość** (ang. *oversize*) jest uzupełnieniem przepadu do 100%. Istnieje kilka sposobów graficznego przedstawienia rozkładu wielkości cząstek. Zostaną one zobrazowane na przykładzie analizy ziarnowej tego samego proszku, przy wykorzystaniu wykresów generowanych przez oprogramowanie aparatu wykorzystanego w trakcie ćwiczenia.

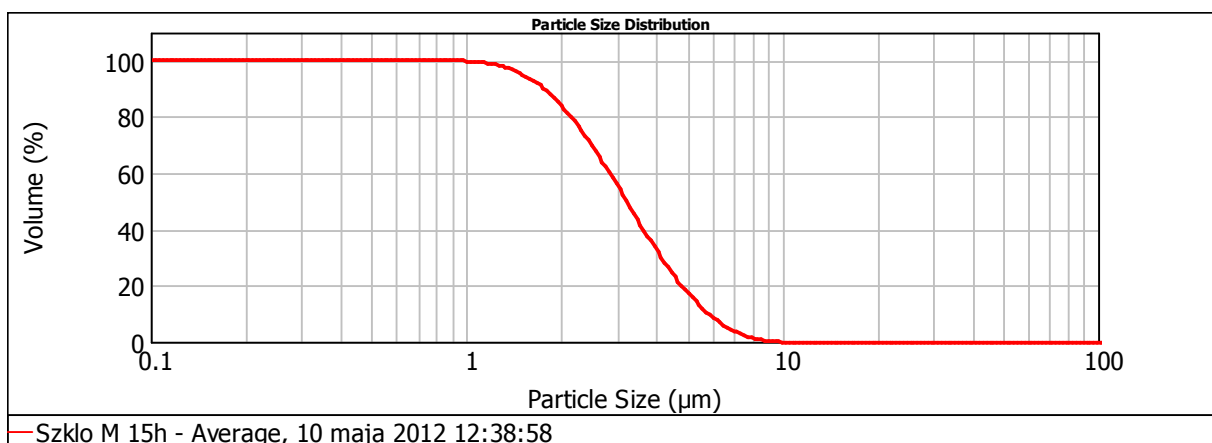
Wykres, na którym na osi odciętych zaznaczono wielkość cząstki, a na osi rzędnych przepad lub pozostałość określa się **krzywą sumacyjną** lub **krzywą składu ziarnowego**. Może on zostać przedstawiony w skali liniowej (Rys. 3), lub skali logarytmicznej (Rys. 4), która umożliwia bardziej szczegółową analizę w zakresie małych cząstek. Na Rys. 5 przedstawiono krzywą składu ziarnowego wyrażoną w pozostałości. Na podstawie krzywej sumacyjnej można wyznaczyć **medianę**, czyli rozmiar cząstki któremu przypada 50 % przepad (lub pozostałość), co zostało schematycznie zaznaczone na Rys. 4.



Rys. 3 Krzywa sumacyjna przedstawiona w **skali liniowej**. Rozmiar cząstki w funkcji **przepadu** wyrażonego w procentach objętościowych (masowych)



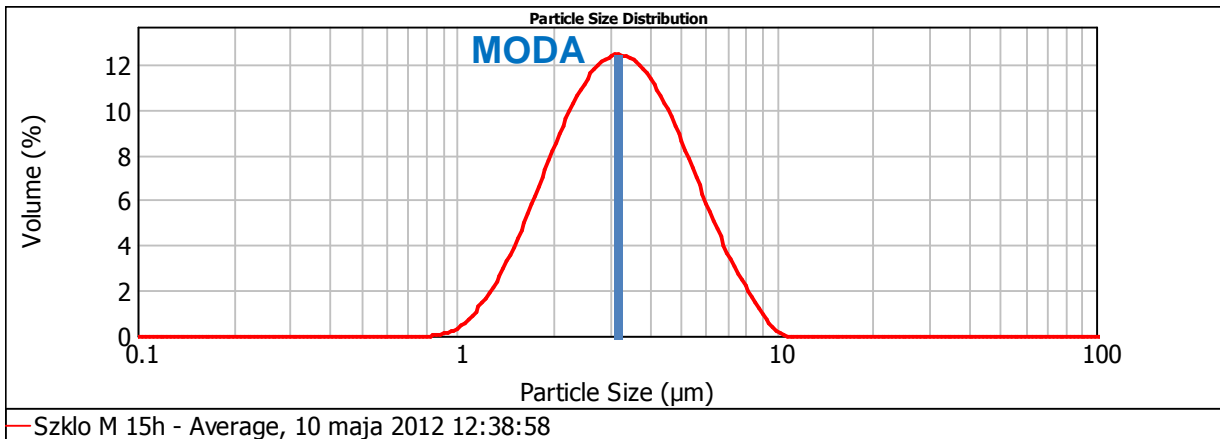
Rys. 4 Krzywa sumacyjna przedstawiona w **skali logarytmicznej**. Rozmiar cząstki w funkcji **przepadu** wyrażonego w procentach objętościowych (masowych)



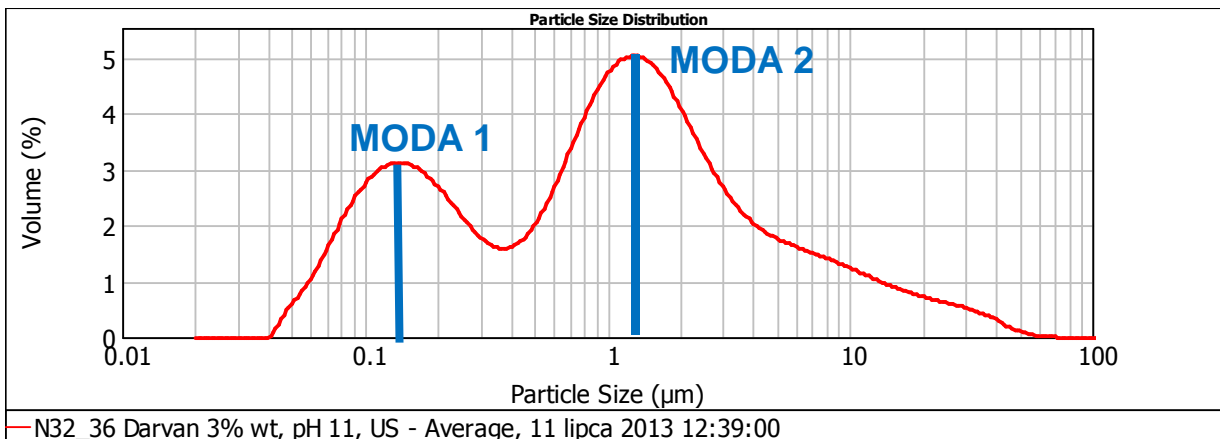
Rys. 5 Krzywa sumacyjna przedstawiona w **skali logarytmicznej**. Rozmiar cząstki w funkcji **pozostałości** wyrażonej w procentach objętościowych (masowych)

Innym sposobem przedstawienia wyników analizy ziarnowej jest **krzywa częstości**, będąca pierwszą pochodną krzywej sumacyjnej. Na jej podstawie można określić wartość **modalną** wielkości cząstek, czyli wielkość najczęściej występującą w populacji (Rys. 6). Zdarza się, że

rozkład wielkości cząstek proszku wykazuje więcej niż jedną wartość modalną. Mówimy wtedy o rozkładzie wielomodalnym (najczęściej dwumodalnym). Przykład takiego rozkładu przedstawiono na Rys. 7. Proszki powstające w wyniku mielenia surowców naturalnych zwykle cechują się jednomodalnym rozkładem wielkości. Rozkłady dwumodalne często obserwowane są w przypadku proszków syntetycznych, które często mają budowę hierarchiczną i składają się z aglomeratów o różnych rozmiarach.

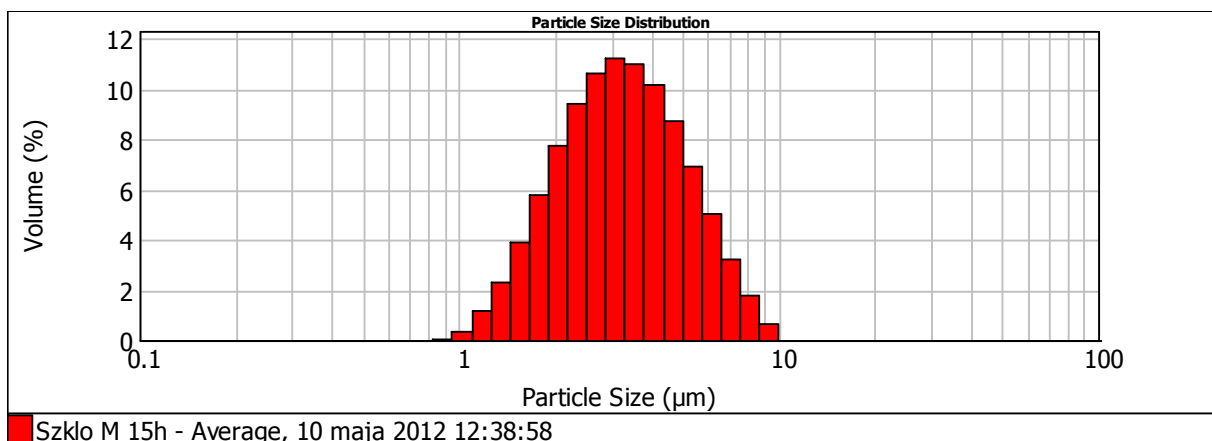


Rys. 6 Krzywa częstości przedstawiona w **skali logarytmicznej**. Rozmiar cząstki w funkcji **przepadu** wyrażonego w procentach objętościowych (masowych)



Rys. 7 Krzywa częstości przedstawiająca **dwumodalny** rozkład wielkości cząstek

Ostatnim sposobem przedstawienia wyników analizy ziarnowej jest **histogram**, który składa się z szeregu słupków, których wysokość odpowiada udziałowi frakcji ziarnowej zdeterminowanej szerokością słupka (Rys. 8). Na jego podstawie można określić **wartość średnią** rozmiaru cząstek. Jest to średnia ważona w której jako wagi wykorzystuje się udziały poszczególnych frakcji ziarnowych.



Rys. 8 Histogram. Rozmiar cząstki w funkcji **przepadu** wyrażonego w procentach objętościowych (masowych)

Moda, mediana i wartość średnia nie są sobie równe, stąd też posługując się przy opisie danego proszku tylko jedną wartością liczbową należy wyraźnie określić, o którą z nich chodzi.

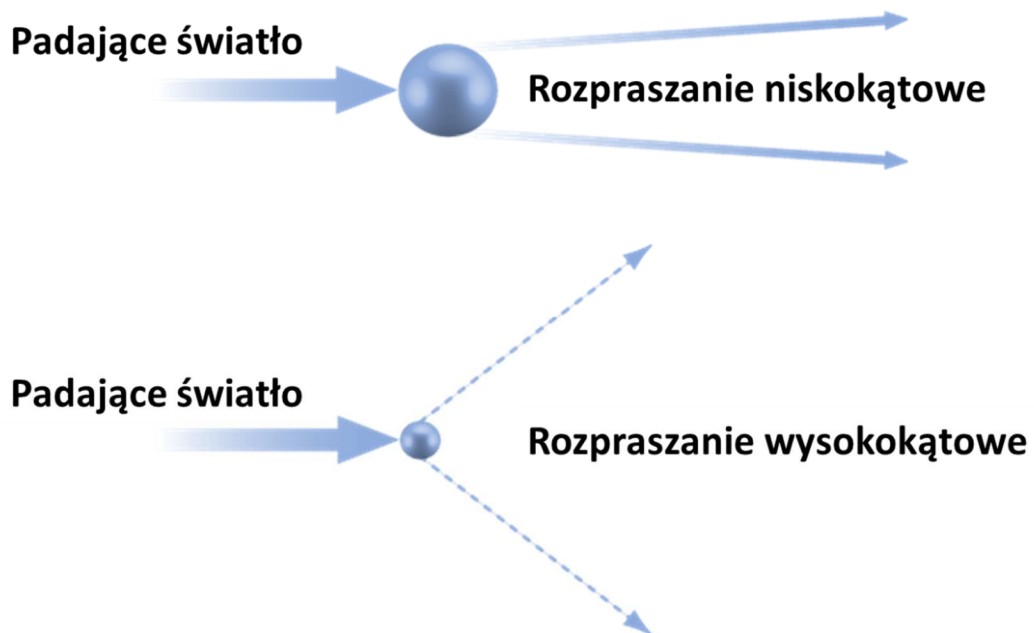
Metody oznaczania rozkładu ziarnowego proszków

Rozkład ziarnowy proszków może być wyznaczany przy użyciu szeregu metod. Najprostszymi z nich są **analiza sitowa**, **analiza sedymentacyjna** oraz **bezpośrednia obserwacja** pod przy użyciu mikroskopu (optycznego, SEM lub TEM). W analizie sitowej proszek jest przesiewany przez szereg sit o coraz mniejszych oczkach. Pozostałość na sicie określa zawartość proszku w klasie ziarnowej mieszczącej się pomiędzy rozmiarem oczek sita, na którym proszek został, a rozmiarem oczek sita wcześniejszego (położonego wyżej w stosie). Metoda ta jest ograniczona do proszków bardzo grubych, o rozmiarze ziaren przekraczającym kilkadziesiąt mikrometrów. Metodą pozwalającą na analizę mniejszych ziaren jest metoda sedymentacyjna, która wykorzystuje fakt, że czas sedymentacji cząstki w zawiesinie jest funkcją jej średnicy. Pomiar realizowany jest poprzez określenie zmianę absorpcji promieniowania X przez zawiesinę w funkcji czasu sedymentacji. Absorpcja jest proporcjonalna do zawartości danych cząstek w zawiesinie. Obserwacje mikroskopowe są z reguły czasochłonne, jednak pozwalają na określenie morfologii cząstek proszku. Obecnie są dostępne na rynku automatyczne analizatory obrazu proszków.

Kolejna grupa metody opiera się na oddziaływaniu światła z cząstką proszku i można w niej wyróżnić:

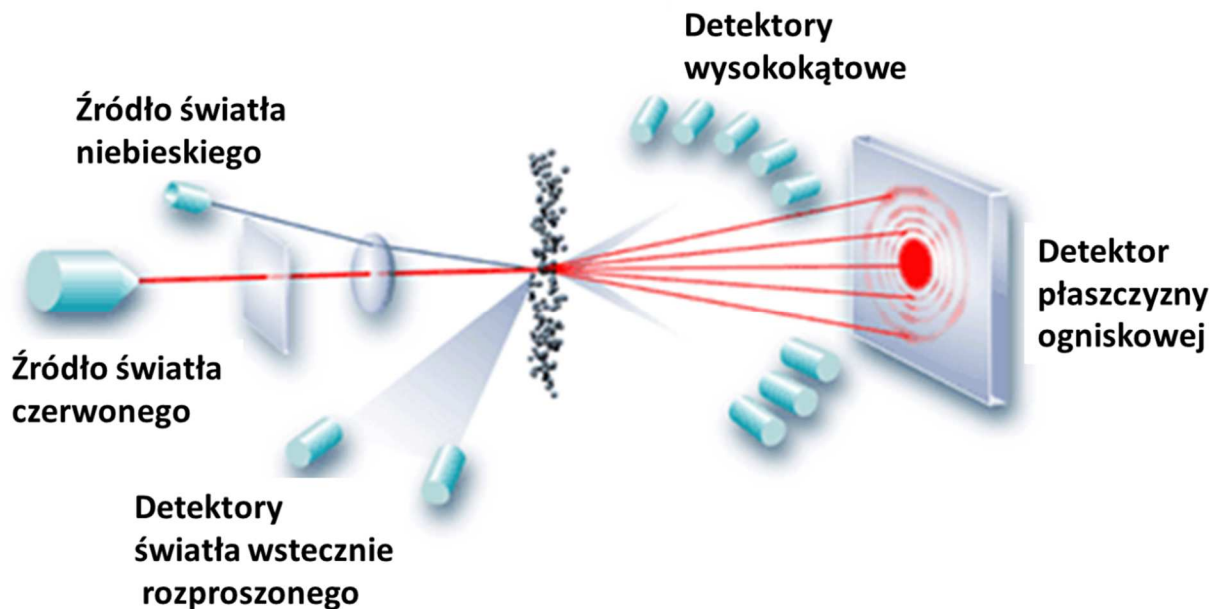
- a) metodę dynamicznego rozpraszania światła (DLS, Dynamic Light Scattering), w której mierzy się zmiany intensywności światła laserowego rozproszonego na cząstkach w zawiesinie. Cząstki te doświadczają ruchów Browna, których szybkość jest odwrotnie proporcjonalna do średnicy cząstek.

- b) metodę dyfrakcji laserowej (Rys. 9), w której cząstki znajdujące się w zawiesinie pełnią funkcję siatki dyfrakcyjnej. Kąt ugięcia promienia świetlnego oraz intensywność ugiętego światła zależą od wielkości cząstki (Rys. 10).



Rys. 9. Rozpraszanie światła laserowego na dużych i małych cząstkach [www.malvern.com]

Stosowany na zajęciach przyrząd pomiarowy Malvern Mastersizer 2000 wykorzystuje metodę dyfrakcji laserowej.



Rys 10. Zasada działania metody dyfrakcji laserowej (LD) [www.malvern.com]

Na Rys. 10. przedstawiono zasadę działania metody dyfrakcji laserowej. Na zawieszinę proszku padają promienie dwóch laserów – czerwonego i niebieskiego (zastosowanie dwóch laserów zwiększa zakres pomiarowy). Promieniowanie jest rozpraszane na próbce. **Małe cząstki** rozpraszają pod **dużymi kątami**, ale **natężenie światła rozproszonego** jest stosunkowo **małe**. **Duże cząstki** rozpraszają światło pod **małymi kątami**, a **natężenie światła rozproszonego** jest **duże** (Rys. 9). Ugięte promienie rejestrowane są przez zestaw detektorów odpowiadających poszczególnym klasom ziarnowym (umieszczonych pod odpowiednimi kątami). Uzyskana zależność intensywności światła rozproszonego od kąta rozproszenia (numeru detektora) jest następnie przeliczana przy wykorzystaniu odpowiedniego modelu (teoria Mie lub Fraunhoffera) na rozkład wielkości cząstek. W celu wyznaczenia dokładnego rozkładu wielkości cząstek należy znać parametry optyczne cząstki i ośrodka takie jak współczynnik załamania światła i wielkość absorpcji światła przez cząstkę.

3. Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie polega na pomiarze rozkładu wielkości cząstek kilku proszków wskazanych przez prowadzącego.

Pomiary rozkładu wielkości cząstek metodą dyfrakcji laserowej będą wykonywane przy pomocy aparatu Mastersizer 2000 wyposażonego w przystawkę Hydro S (Malvern Instr.). Przed przystąpieniem do pomiarów prowadzący przeprowadzi krótki instruktaż korzystania z aparatu. Dodatkowo skrócona instrukcja obsługi znajduje się przy stanowisku pomiarowym.

Przed przystąpieniem do pomiaru należy sporządzić wodną zawieszinę badanego proszku stosując środek dyspergujący (Dispex) oraz rozbijanie ultradźwiękami.

Sprawozdanie

1. W sprawozdaniu powinien się znaleźć krótki opis wykonania ćwiczenia (użyte materiały i odczynniki, aparatura, przebieg itp.)
2. Na podstawie zmierzonej powierzchni właściwej oraz znanej gęstości rzeczywistej proszków należy wyliczyć odpowiadającą im średnicę kulistej cząstki (1).
3. Na podstawie uzyskanych wyników pomiaru rozkładu wielkości cząstek należy sporządzić wykresy krzywej sumacyjnej i krzywej częstości w funkcji przepadu.
4. Korzystając z powyższych wykresów należy określić medianę rozkładu wielkości cząstek oraz wartość (lub wartości) modalne
5. Należy porównać wielkość cząstek wyliczoną dla danego proszku na podstawie jego powierzchni właściwej z przeciętnymi rozmiarami cząstek (moda, mediana) wyznaczonymi z pomiaru rozkładu wielkości cząstek.
6. Wnioski

Opracowanie: Łukasz Zych, Norbert Moskała
Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie, WIMiC, KCiMO, 2015 r.