

Analiza metod badawczych materiałów proszkowych stosowanych w technice elektronowej

1. WSTĘP

W technice elektronowej na żarniki, lampy halogenowe czy też grzejniki lamp elektronowych stosuje się materiały wysokotopliwe jak wolfram i molibden. Mogą one być otrzymywane jedynie na drodze spiekania proszków. Właściwości proszków istotnie wpływają na warunki spiekania oraz na jakość otrzymywanych z nich końcowych wyrobów elektronowych. Tak więc charakterystyka proszków jest problemem dość istotnym w przemyśle materiałów elektronowych, a ponadto ważnym również w innych technologiach, w których surowiec jest w postaci proszkowej.

W obecnej pracy zajęto się analizą metod badawczych stosowanych do charakterystyki materiału proszkowego i wytypowaniem niezbędnych metod pozwalających możliwie najpełniej ocenić jego właściwości.

Ogólnie znanymi parametrami charakteryzującymi materiał proszkowy są: kształt ziaren, wielkość ziaren i rozkład wielkości ziaren. W praktyce przemysłowej do oceny tych wielkości stosuje się różne mniej lub bardziej dokładne metody umożliwiające wyznaczenie z różną precyzją wyżej wspomnianych parametrów [1].

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę stosowanych metod na podstawie badań właściwości proszków parawolframianów amonowych wykorzystywanych jako surowiec do produkcji drutów wolframowych. Scharakteryzowano stosowane metody badań i ich rezultaty.

2. METODY BADAWCZE STOSOWANE DO OCENY JAKOŚCI PROSZKÓW

W pracy uwzględniono jedynie metody związane z proszkową postacią materiałów. Jak wspomniano, istotnymi parametrami z punktu widzenia właściwości materiału proszkowego są: kształt ziaren, wielkość ziaren i rozkład wielkości ziaren. Są one ściśle związane z wielkością powierzchni cząstek, która odgrywa ważną rolę w procesach fizykochemicznych na granicy fazowej ciało stałe-gaz, procesach kontrolowanych zarówno przez dyfuzję, jak i przez reakcję chemiczną. Szybkość tych procesów zależy bowiem od wielkości powierzchni ziaren.

2.1. Kształt ziaren

Kształt ziaren ocenia się metodami mikroskopii optycznej lub elektro-nowej. Obrazy z mikroskopu pozwalają jedynie na wizualną ocenę tego kształtu. Ilościową analizę można natomiast przeprowadzić metodą telewizyjnego analizatora obrazu-quantimetu. W tej metodzie dla opisu kształtu ziaren uwidocznionych pojedynczo na obrazie mikroskopowym /traktowanych jako obiekt płaski/ mierzy się pole i obwód konturu ziarna oraz zbiór odcinków przecinających ten kontur, zwanych średnicami Martina lub Fereta. Przez średnicę Martina rozumie się dowolny odcinek przechodzący przez środek ciężkości figury i dzielący ją na dwie równe części. Średnica Fereta zaś jest to rzut konturu ziarna na dowolną oś. Zmierzone za pomocą quantimetu wyżej podane wielkości pozwalają obliczyć dwa ważne parametry niezbędne do jednoznacznego opisu kształtu ziaren. Są to konturowy współczynnik kształtu oraz wydłużenie względne. W pracy 2 udowodniono, że jednakowa wartość współczynnika kształtu i wydłużenia względnego świadczą o identyczności dwóch obiektów wypukłych.

Konturowy współczynnik kształtu K jest to stosunek pola powierzchni obiektu płaskiego do kwadratu jego obwodu, co można przedstawić wzorem:

$$K = \frac{A}{p^2} \quad //1/$$

gdzie: A - pole powierzchni obiektu

p - obwód obiektu

Drugi parametr wydłużenie względne " w " zdefiniowano w obecnej pracy jako stosunek maksymalnej średnicy Fereta do minimalnej. Można go także wyliczyć na podstawie stosunku średniej średnicy Martina do średniej średnicy Fereta. Wówczas wydłużenie względne odczytuje się z tablicy zamieszczonej w pracy [3]. W niniejszej pracy podano odwrotność odczytanego wydłużenia, albowiem taka postać wydłużenia jest wygodniejsza do wyznaczenia trzeciego parametru, tzw. energetycznego parametru E . Zgodnie z niepublikowanymi danymi Gładkiego charakteryzuje on reaktywność proszku i jest definiowany wzorem:

$$E = |\vec{H}| + \frac{1}{D} \quad /2/$$

gdzie: D - średnia średnica cząstek /średnica Martina w μm /

$|\vec{H}|$ - wartość bezwzględna wektora wskazującego odległość badanych cząstek od cząstek kulistych w układzie współrzędnych x, y

Wartość bezwzględną wektora \vec{H} określa wzór:

$$|\vec{H}| = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2} \quad /3/$$

gdzie: x_1 - wydłużenie względne koła $x_1 = 1$

x_2 - wydłużenie względne cząstek badanej próbki

y_1 - współczynnik kształtu $k = A/p^2$ dla koła $y_1 = 79,6 \cdot 10^{-3}$

y_2 - współczynnik kształtu dla badanych cząstek

2.2. Wielkość ziaren

Przy określaniu wielkości ziaren napotyka się na znaczne trudności spowodowane różnorodnością kształtu poszczególnych ziaren danego materiału. Wynika to z faktu, że kształt ziaren rzeczywistych znacznie odbiega od kulistego, gdy tymczasem w wielu przypadkach wielkość cząstki definiuje się jako średnicę kuli.

Do oceny wielkości ziarna stosowane są różne metody wykorzystujące rozmaite zjawiska fizykochemiczne. Mogą to być:

- metody mikroskopowe - oparte na pomiarze w określonym polu widzenia mikroskopu,
- metody oparte na pomiarze szybkości opadania cząstek zawieszonych w cieczy lub gazie /metoda sedymentacji, metoda mikromerograficzna, fotosedymetator/,
- metody analizy sitowej,
- metody opierające się na pomiarze przepuszczalności gazu przez próbkę sprasowanego proszku /Fishera/,
- pośrednie metody opierające się na pomiarze adsorpcji gazów /BET/,
- metody technologiczne oparte na badaniach właściwości fizycznych zależnych od wielkości i kształtu ziaren, np. pomiary ciężaru usypowego, sypkości, prasowności, zagęszczalności proszków itp.

W pracy do charakterystyki proszków zastosowano jedynie najbardziej nowoczesne, instrumentalne metody. Pominięto badania technologiczne i metody analizy sitowej.

2.2.1. Metody mikroskopowe

W metodach mikroskopowych wielkość cząstki można określać w różny sposób. Zgodnie z PN-H-04951 jako średnicę cząstki przyjmuje się maksymalną cięciwą obrazu w kierunku poziomym lub też średnicę koła o powierzchni równej powierzchni rzutu cząstek na płaszczyznę obrazu mikroskopowego.

Mikroskopowy wymiar cząstki można też podać [3] jako maksymalny lub minimalny wymiar liniowy ziarna, średnicę Martina lub średnicę Fereta. W metodzie analizy mikroskopowej przy zastosowaniu quantimetu wymiar cząstki charakteryzuje się średnicą Martina.

2.2.2. Metody oparte na pomiarze szybkości opadania cząstek

Do tej grupy metod należy zaliczyć analizę sedymentacyjną lub fotosedymetator /opadanie cząstek w cieczy/ oraz analizę mikromerograficzną /opadanie cząstek w gazie/. Wykorzystuje się w nich możliwość pomiaru szybkości opadania cząstek w cieczach lub gazach, przy czym wielkość ziaren definiuje się jako średnicę cząstek kulistych, które w tych samych warunkach opadają z szybkością równą cząstkom rzeczywistym /średnica Stokes'a/.

Obliczanie średnicy ziaren przeprowadza się według wzoru Stokes'a doprowadzonego do postaci:

$$d = A \sqrt{\frac{\eta}{\rho_K \cdot \rho_F} \cdot \frac{h}{t}} \quad /4/$$

gdzie: h - wysokość opadania cząstek /w cm/

t - czas opadania /w min/

η - lepkość cieczy sedymentacyjnej /w $g \cdot cm^{-1}, s^{-1}$ /

ρ_K, ρ_F - gęstość ziaren, gęstość cieczy /w $g \cdot cm^{-3}$ /

A - współczynnik /A = 175 dla cząstek kulistych,

A = 141 dla cząstek w kształcie sześciangu/

2.2.3. Metoda Fishera

W metodzie tej oparto się na możliwości oceny przepływu powietrza przez warstwę sprasowanego w tulei proszku. Pozwala to dzięki wykorzystaniu odpowiednich wykresów znajdujących się w wyposażeniu każdego aparatu Fishera wyznaczyć przybliżoną średnią średnicę ziaren.

2.2.4. Pośrednia metoda obliczania średniej średnicy z metody BET

Dla celów porównawczych średnią średnicę cząstki można obliczyć z wartości powierzchni właściwej zmierzonej metodą BET. W tym przypadku za średnicę ziarna przyjmuje się średnicę kuli, która ma jednakową wielkość powierzchni właściwej z cząstką rzeczywistą. Średnią średnicę wylicza się ze wzoru:

$$d = \frac{6}{S_v} \quad /5/$$

gdzie: S_v - objętościowa powierzchnia właściwa $\left[\frac{m^2}{m^3} \right]$

2.3. Rozkład wielkości ziarna

Większość omówionych powyżej metod umożliwia określenie rozkładu wielkości ziarna dla danej partii proszku, co w sposób bardziej precyzyjny odzwierciedla właściwości materiału w formie proszkowej.

Rozkład wielkości ziaren może być określony na podstawie procentowego udziału ilościowego danej frakcji

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad /6/$$

albo procentowego wagowego udziału frakcji

$$P_{i/w} = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad /7/$$

Wyniki analizy składu ziarnowego podaje się najczęściej w zestawieniach tabelarycznych, czy też metodami graficznymi - całkową lub różniczkową. W metodzie całkowej wykreśla się krzywą zwaną dystrybuantą funkcji rozkładu, która przedstawia całkowity udział procentowy cząstek o mniejszych rozmiarach niż dana średnica. Różniczkując tę krzywą uzyskuje się tzw. krzywą rozkładu wielkości ziarna /metoda różniczkowa/, która ilustruje procentową zawartość ziaren w poszczególnych frakcjach.

2.4. Wielkość powierzchni właściwej proszków

Dla oceny wielkości powierzchni właściwej proszków stosowane mogą być w zasadzie różne metody, np. oparte na pomiarze zwilżalności, pomiarach cieplnych, pomiarach adsorpcji gazów lub adsorpcji substancji z roztworów. Jednak najbardziej rozpowszechnioną metodą jest tzw. metoda BET oparta na niskotemperaturowej adsorpcji azotu przy stopniowo zmniejszonym ciśnieniu gazu, czy też uproszczona, jednopunktowa metoda BET, w której adsorpcję azotu prowadzi się przy jednorazowym spadku ciśnienia /tę drugą wykorzystano w niniejszej pracy/.

Dla posiadanej aparatury powierzchnię właściwą oblicza się ze wzoru:

$$S_w = \frac{k}{m} \cdot \frac{p_2 - p_3 - z}{p_2 - p_1} \quad /8/$$

gdzie:

S_w - powierzchnia właściwa wagowa $\left[\frac{m^2}{g} \right]$

k - stała charakterystyczna dla danej aparatury odpowiadająca powierzchni wprowadzonych cząsteczek azotu

m - masa próbki

p_1 - ciśnienie "próżni azotowej"

p_2, p_3 - ciśnienie wprowadzonego azotu przed i po adsorpcji

z - poprawka ujmująca zależność ilości wymrożonego azotu od stopnia wypełnienia naczynia pomiarowego.

3. MATERIAŁ DO BADAŃ

Do badań zastosowano dwa typy parawolframianu amonowego

- igłowy /PWA-i-/ o wzorze $5/\text{NH}_4/2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$

- płytkowy /PWA-p-/ o wzorze $5/\text{NH}_4/2\text{O} \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Dla każdego z nich przebadano po trzy różne partie proszku od różnych producentów oznaczone w niniejszej pracy symbolami:

PWA-i-A } PWA-i-B } PWA-i-C }	igłowy	oraz	PWA-p-A } PWA-p-B } PWA-p-C }	płytkowy
-------------------------------------	--------	------	-------------------------------------	----------

Dane dotyczące składu chemicznego badanych parawolframianów zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład chemiczny badanych próbek PWA

Rodzaj PWA	Teoretyczna zawartość %		Doświadczalna zawartość w %			Zawartość zanieczyszczeń %			
	NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	NH_3	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		Si	Fe	As	Mo
				metoda wagowa	metoda deriwatograficzna				
PWA-i-A			5,18	10,0	11,2	0,002	<0,001	0,001	0,005
PWA-i-B	5,25	14,12	5,04	9,3	10,5	0,001	<0,001	<0,001	0,005
PWA-i-C			5,32	11,4	10,6	0,001	<0,001	0,001	0,006
PWA-p-A			5,45	10,6	10,5	<0,002	0,001	<0,001	0,003
PWA-p-B	5,43	11,17	5,45	10,6	10,2	0,001	<0,001	<0,001	0,002
PWA-p-C			5,43	10,9	10,8	0,001	0,0002	0,004	0,006

Teoretyczną zawartość NH_3 i H_2O w parawolframianach obliczono na podstawie ich wzorów chemicznych. Łączną zawartość tych dwóch składników określono doświadczalnie metodą wagową, mierząc straty masy w czasie prażenia próbki do temperatury 900°C oraz metodą deriwatograficzną na podstawie krzywej ubytku masy. Pomiar ilości samego amoniaku przeprowadzono w aparacie stosowanym do oznaczania azotu w azotku boru [4].

Badania wykazały, że zawartość amoniaku jest dość zgodna z wartością teoretyczną, zaś łączna zawartość amoniaku i wody określona doświadczalnie



a.) PWA-i-A pow. 500×



a₂) PWA-i-A pow. 1500×



b.) PWA-i-B pow. 500×



b₂) PWA-i-B pow. 1500×



c.) PWA-i-C pow. 500×



c₂) PWA-i-C pow. 1500×

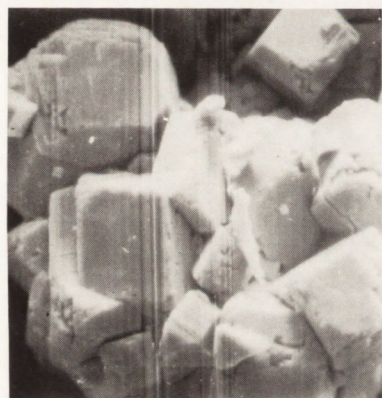
Rys. 1. Zdjęcia mikroskopowe proszków- igłowych PWA



a.) PWA-p-A pow. 500×



a₂) PWA-p-A pow. 1500×



b.) PWA-p-B pow. 500×



b₂) PWA-p-B pow. 1500×



c.) PWA-p-C pow. 500×



c₂) PWA-p-C pow. 1500×

Rys. 2. Zdjęcia mikroskopowe proszków płytkowych PWA

od wartości teoretycznej odbiega. Fakt ten należy wytłumaczyć częściową utratą wody krystalizacyjnej podczas suszenia parawolframianów w temperaturze 100°C. Potwierdzają to także badania deriwatograficzne, z których wynika, że już w zakresie temperatur 20-100°C zachodzi pierwszy etap rozkładu PWA związany z utratą wody [5, 6].

Dla badanych parawolframianów przeprowadzono fazową analizę rentgenowską. Do tego celu wykorzystano dyfraktometr firmy Philips z anodą miedzianą z monochromatorem grafitowym. Uzyskane dane identyfikacyjne $d[\text{Å}]$ - odległości międzypłaszczyznowe oraz ich intensywność I/I_1 wykazują zadowalającą zgodność z danymi Hahnerta [7], zarówno dla igłowego jak i płytkowego PWA.

Ocenę właściwości sześciu typów parawolframianów amonowych przeprowadzono następującymi metodami:

1. Elektronowej mikroskopii skaningowej - zastosowano mikroskop skaningowy typu ISM-2.
2. Analizy obrazów mikroskopowych przy użyciu elektronicznego analizatora obrazu mikroskopowego w telewizyjnym mikroskopie optycznym. Zastosowano Quantimet 720.
3. Analizy sedymentacyjnej w cieczy. Zastosowano wagę sedymentacyjną typu WR-2. Sedymentację PWA igłowych prowadzono w n-propanalu, a PWA płytkowego w glikolu etylenowym.
4. Analizy sedymentacyjnej w gazie /powietrzu/. Zastosowano mikromerograf Sharples'a.
5. Jednopunktowej niskotemperaturowej adsorpcji gazu /azotu/ - metoda BET - zastosowano kalibrowaną aparaturę szklaną.
6. Pomiaru przepuszczalności gazu przez próbkę sprasowanego proszku - - zastosowano aparat Fishera.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Wyniki wizualnej oceny kształtu ziaren sześciu typów badanych parawolframianów uzyskane metodą mikroskopii skaningowej przedstawiono na rys. 1 i 2.

Kształt ziaren jest ściśle związany z układem krystalograficznym, w którym dana próbka krystalizuje. Z tego względu obserwuje się istotne różnice między PWA płytkowym krystalizującym w układzie jednoskośnym, a PWA igłowym - w układzie rombowym. PWA igłowy tworzy kryształ o wydłużonym kształcie w formie płasko ściętych słupków, ostro zakończonych płaskich listewkach oraz cienkich igłach bezładnie układających się w większe skupienia. PWA płytkowy tworzy zaś ziarna o kształcie zbliżonym do sześciianu.

Obrazy mikroskopowe umożliwiają ponadto bardziej szczegółową ocenę stanu powierzchni, stopnia jej porowatości oraz - w sposób pośredni -

- kruchości materiału. Stan powierzchni igłowego PWA jest zbliżony do siebie, natomiast obserwuje się różnice dla trzech partii płytkowego. W próbce PWA-p-A krawędzie ziaren są ostro zarysowane, a ściany doskonale wykształcone. Tymczasem w pozostałych partiach PWA-p-B i C krawędzie są uszkodzone, czego przyczyną może być większa kruchość materiału. Najbardziej jest to uwidocznione w próbce PWA-p-C, dla której pokrój ziaren już znacznie odbiega od stanu idealnego. Obrazy mikroskopowe pozwalają także na określenie różnic w wielkości poszczególnych ziaren między danymi partiami materiału, co ilustruje tabela 2.

Tabela 2

Zakres wymiarów kryształów PWA na podstawie obserwacji mikroskopowych

	PWA igłowy			PWA płytkowy		
	A	B	C	A	B	C
długość ziaren w μm	15-50	8-40	10-30	5-60	5-40	5-100
szerokość ziaren w μm	2-15	1-5	1-10	5-60	5-40	5-100

Jednakże ze względu na zbyt mały zbiór obserwowanych cząstek, takie określanie wielkości ziaren nie jest reprezentatywne dla danej partii materiału.

Natomiast zastosowanie elektronicznego analizatora obrazu-quantimetu stwarza możliwość przeanalizowania zbioru minimum 600 kryształów i najlepiej oddaje charakterystyczne cechy badanej zbiorowości. Metoda ta pozwala, obok wyznaczenia średniej średnicy ziaren i ich rozkładu, określić takie parametry kształtu, jak: konturowy współczynnik kształtu, wydłużenie względne, czy parametr energetyczny. Wyniki przeprowadzonych w tym zakresie badań zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Wartość wydłużenia względnego "w", współczynnika kształtu K i parametru energetycznego E dla badanych typów PWA

Rodzaj PWA	Współczynnik kształtu $K=A/p^2 \cdot 10^{-3}$	Wydłużenie względne w	Średnia średnica d [μm]	Parametr energetyczny E
PWA-i-A	57,1	2,1	6,81	1,247
PWA-i-B	56,5	2,2	8,15	1,323
PWA-i-C	56,3	2,5	8,92	1,612
PWA-p-A	59,2	1,6	29,05	0,635
PWA-p-B	61,5	1,5	15,16	0,566
PWA-p-C	60,3	1,8	19,11	0,853

Jak widać, wartości liczbowe wydłużenia względnego oraz parametru energetycznego dla igłowego PWA są dużo większe niż dla płytkowego, zaś

parametru K mniejsze i znacznie odbiegają od wartości K i w dla kwadratu $/K = 62,5 \cdot 10^{-3}$, $w = 1/$ oraz rombu $/K = 62,5 \cdot 10^{-3}$, $w = 1,42/$. Dane te potwierdzają obserwacje mikroskopowe. Wartości wyznaczonych parametrów K , w i E wskazują również na różnice między poszczególnymi partiami proszku o tym samym typie.

Tabela 4

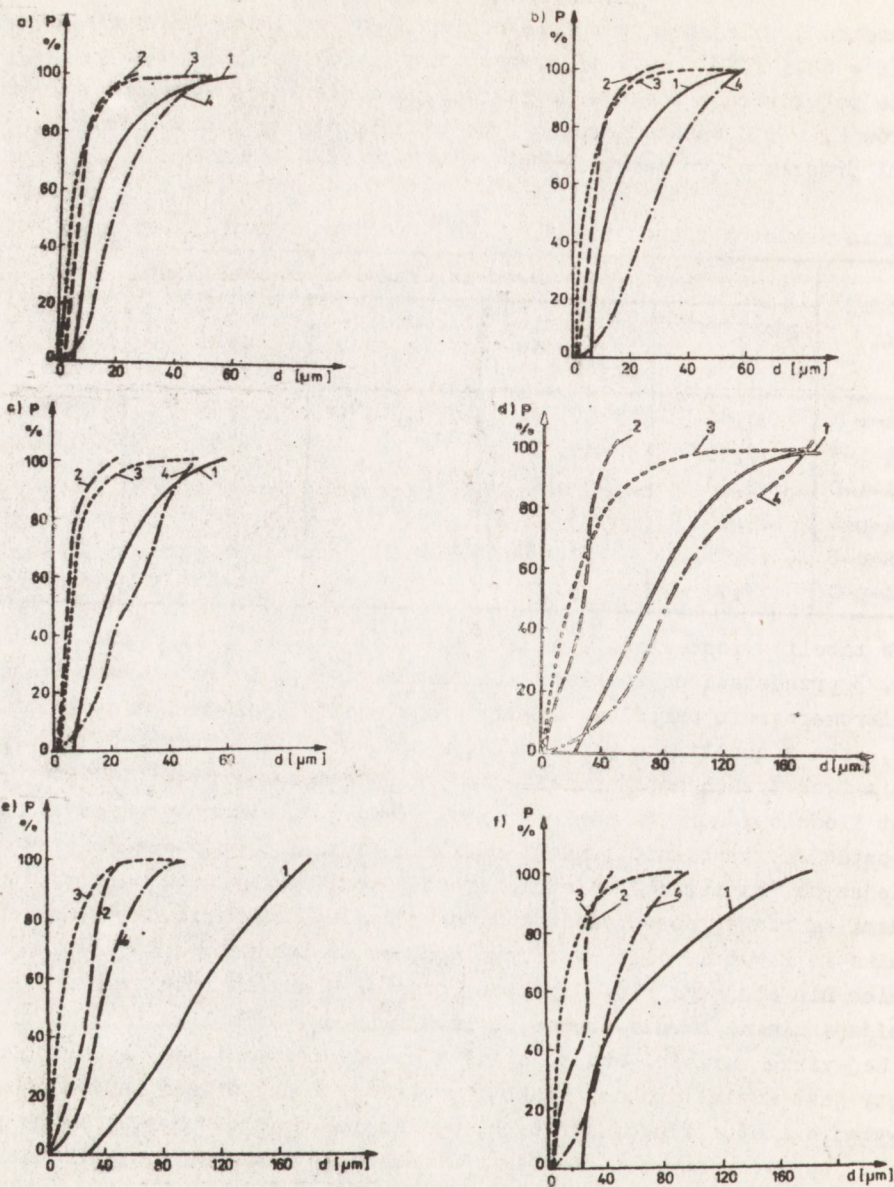
Średnia średnica ziaren proszków PWA określona różnymi metodami

Rodzaj PWA	Średnia średnica cząstek w μm				
	quantimet 720	sedymen-tacja w cie-czy	mikromero-graf	metoda Fishera	metoda BET
PWA-i-A	6,81	10,61	4,96	5,45	0,84
PWA-i-B	8,15	11,38	4,72	7,80	0,84
PWA-i-C	8,92	13,98	5,36	4,60	0,94
PWA-p-A	29,05	61,42	14,87	-	3,51
PWA-p-B	15,16	71,68	15,98	-	3,41
PWA-p-C	19,11	44,41	12,86	-	2,73

W tabeli 4 zestawiono wyniki badań średniej średnicy ziaren, a na rys. 3 przedstawiono rozkłady wielkości ziaren. Dla metody sedymentacji i mikromerografu określono wagowy /objętościowy/ procent udziału cząstek, dane z quantimetu podawane są w procentach ilościowych. Dla porównania tych trzech metod przeliczono zgodnie z normą PN-78/H-04951 procent ilościowy udziału cząstek na objętościowy. Wyniki przedstawiono w postaci dystrybucyjnej funkcji rozkładu /udział procentowy cząstek o mniejszych rozmiarach/. Średnie średnice cząstek wyznaczone różnymi metodami są różne, porównywać je można jedynie w obszarze danej metody. Wynika to z wad i zalet poszczególnych metod badawczych, ponieważ jedne z nich nie obejmują swoim zakresem cząstek o dużych rozmiarach, inne zaś pomijają ziarna bardzo drobne, o czym świadczą dane z wykresu /rys. 3/.

Najwyższe wartości uzyskuje się z metody sedymentacji, w której pominięty jest udział drobnej frakcji proszków. Ponadto wadą tej metody jest zawyżanie ilości frakcji grubych, wynikające ze sposobu realizacji pomiaru, co spowodowane jest efektem równoczesnego opadania drobnych frakcji proszku znajdujących się w zawieszynie cieczy sedymentacyjnej na mniejszych wysokościach niż uwzględniana do obliczeń wysokość "h".

Taką wadę wyeliminowano w metodzie mikromerograficznej, w której wszystkie cząstki spadają na szalkę wagi z jednakowej wysokości. Jednakże metoda ta zakresem swoim obejmuje cząstki o średnicach $1,4 - 57,1 \mu\text{m}$. Dla płytkowych PWA zakres ten jest niewystarczający, gdyż pod mikroskopem widać większe cząstki niekiedy do średnicy $180 \mu\text{m}$. Dla proszków o wydłużonym kształcie /igłowy PWA/ doświadczalnie nie zarejestrowano cząstek o średnicy większej od $25 \mu\text{m}$, chociaż takie występują.



Rys. 3. Dystrybuanta funkcji rozkładu proszków PWA / udział procentowy cząstek o mniejszych wymiarach P w funkcji średniej średnicy d/
 a/ PWA-i-A, b/ PWA-i-B, c/ PWA-i-C, d/ PWA-p-A, e/ PWA-p-B, f/ PWA-p-C

- krzywa 1 - dane z analizy sedymentacyjnej
- krzywa 2 - dane z mikromerografu
- krzywa 3 - dane z quantimetu w procentach ilościowych
- krzywa 4 - dane z quantimetu w procentach wagowych

Porównanie krzywych rozkładu wielkości ziarna rys. 3 wskazuje, że dane z quantimetu uwzględniają zarówno zawartość frakcji drobnych, jak i nie pominięto frakcji gruboziarnistych. W związku z tym daje on pełniejszą charakterystykę materiału obejmującą pełny zakres wielkości cząstek.

Zastosowane w pracy metody: Fishera i BET nie dają możliwości oceny rozkładu wielkości ziaren. Metoda Fishera pozwala jedynie na szybką ocenę średniej średnicy. Wyniki są zbliżone do danych z mikromerografu, a więc w świetle tego co napisano wyżej - zaniżone.

Obliczone na podstawie metody BET /patrz tabela 4/ wartości średniej średnicy ziarna są o rząd wielkości niższe od pozostałych. Należy je jedynie traktować jako wielkości umowne, wyliczone na podstawie wzoru 5, które jednakże, porównywane w obszarze jednego typu PWA, pozwalają spojrzeć na stopień porowatości ziaren. Na przykład niskie wartości średniej średnicy ziaren dla PWA-p-C równej 2,73 μm w porównaniu z PWA-p-A i B, dla których odpowiednio d równe jest 3,51 i 3,41 μm , świadczy o porowatości i pokruszeniu ziaren PWA-p-C. Wynik ten potwierdzają także obserwacje mikroskopowe.

Pomiary innego ważnego parametru powierzchni właściwej przeprowadzono wykorzystując jednopunktową metodę BET oraz dla celów porównawczych wyliczono, stosując wzór 5, tzw. umowną powierzchnię właściwą. Obliczenia te przeprowadzono na podstawie pomiaru średniej średnicy ziaren wyznaczonej metodami quantimetu, mikromerografu, sedymentacji i Fishera, przy założeniu, że ziarna są kulami. Wyniki tej serii badań zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Wielkość powierzchni właściwej PWA określona lub obliczona na podstawie średniej wielkości ziarna

Rodzaj PWA	Powierzchnia właściwa wagowa m^2/g				
	na podstawie średnicy			metoda Fishera	metoda BET
	quantimetu	z analizy sedymenta- cyjnej	z mikromero- grafu		
PWA-i-A	0,187	0,134	0,258	0,250	1,504
PWA-i-B	0,163	0,125	0,276	0,172	1,543
PWA-i-C	0,143	0,102	0,234	0,296	1,324
PWA-p-A	0,045	0,021	0,092	-	0,388
PWA-p-B	0,086	0,018	0,082	-	0,383
PWA-p-C	0,068	0,029	0,102	-	0,477

Rzeczywistą wartość powierzchni cząstek uwzględniającą istniejące pory i pęknięcia w badanym materiale odzwierciedlają jedynie wyniki metody BET. Są one, jak widać, o rząd wielkości wyższe od wyliczonych wartości umownych.

Porównując wyniki pomiarów powierzchni właściwej /tabela 5/ z danymi z quantimetu /tabela 3/ można stwierdzić dość dobrą zgodność wartości powierzchni właściwej wyznaczonej metodą BET z parametrem energetycznym. Należy więc przypuszczać, że parametr ten dobrze odzwierciedla stan powierzchni cząstek o skomplikowanym kształcie, a tym samym świadczy o reaktywności proszków.

5. WNIOSKI

Z analizy przedstawionych metod badania materiałów proszkowych zastosowanych do przeprowadzenia charakterystyki parawolframianów amonowych wynika, że:

1. Wstępną ocenę kształtu, wielkości ziaren i stanu ich powierzchni można uzyskać metodą elektronowego mikroskopu skaningowego.
2. Najlepsze wyniki rozkładu wielkości ziaren i ich średniej średnicy daje metoda analizy obrazów mikroskopowych przy użyciu elektronicznego analizatora obrazu w telewizyjnym mikroskopie optycznym - quantimetu, gdyż pozwala na analizę badanych cząstek w pełnym zakresie ich wielkości.
3. Najszerszy zakres właściwości proszków opisują dane z quantimetu, gdyż poza wartością średniej średnicy ziaren i rozkładem ich wielkości dają ocenę kształtu wyrażoną wartością współczynnika kształtu i wydłużenia względnego oraz ocenę reaktywności proszków wyrażoną parametrem energetycznym.
4. Metoda BET oparta na niskotemperaturowej adsorpcji azotu jest wystarczająca do oceny powierzchni właściwej proszków.
5. Najpełniejszy opis właściwości materiału proszkowego oceniający wszystkie jego parametry, a więc kształt, wielkość i rozkład wielkości można uzyskać stosując dwie metody: ocenę kształtu przy zastosowaniu quantimetu i powierzchni właściwej metodą BET.

/Tekst dostarczono 17.IV.1984 r./

LITERATURA

1. Rutkowski W.: "Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien" PWN 1977
2. Gładki A.: "Opracowanie jednolitej teorii kształtu obiektów proszkowych", Sprawozdanie ONPMP nr 1285 Warszawa, 1979
3. Church T.: Powd. Techn. 2, 27 /1968/
4. Ericson C.: Tallanta 12, 1066 /1971/
5. Kościelny J.: Praca doktorska, Politechnika Warszawska 1975
6. Bielażew N., Razumowska O. N., Boglej R. J.: Izv. Akad. Nauk SSSR Nieorg. Mater. 10, /4/ 650, /1974/
7. Hahnert M.: Z. Krist. 120, 16 /1964/