



Określanie gęstości proszków oraz materiałów spiekanych przy użyciu wybranych metod badawczych

M. Tomkowicz^a, G. Matuła^b, B. Tomiczek^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Naukowe Metalurgii Proszków

email: martynatomkowicz@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

email: grzegorz.matula@polsl.pl; blazej.tomiczek@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono problematykę wykonywania badań gęstości proszków i spieków. Scharakteryzowano rodzaje gęstości w zależności od objętości materiału biorącego udział w jej obliczaniu oraz metody badania gęstości: piknometryczną, hydrostatyczną oraz wolumetryczną. W części badawczej określono gęstość proszków Al_2O_3 oraz wykonanych z nich spieków za pomocą opisanych metod. Przeanalizowano również wpływ metody oraz warunków pomiaru gęstości proszków i ich spieków na dokładność, powtarzalność i wiarygodność otrzymanych wyników. Dodatkowo wykonano badania rozkładu wielkości ziarn proszków oraz ich morfologii, w celu porównania otrzymanych rezultatów z wynikami badań gęstości nasypowej.

Abstract: This article presents the issues of powders' and sinters' density investigation. There has been characterized the different type of densities and methods of their determination: pycnometric, hydrostatic and volumetric ones. In the research part, the density of Al_2O_3 powders and sinters were designated by the use of aforementioned methods. The influence of the chosen method and its parameters on reliability, repeatability and credibility of the result was also analysed. In addition, morphology and particle size distribution of Al_2O_3 powders were assessed in order to relate the outcome with bulk density results.

Słowa kluczowe: badanie gęstości, materiały spiekane, piknometr helowy

1. WSTĘP

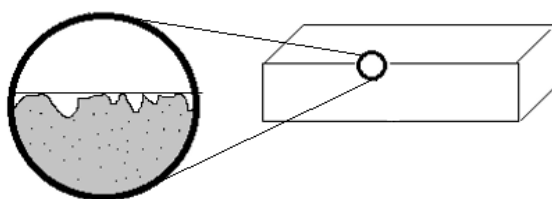
Jednym z podstawowych badań pozwalających na ocenę struktury i własności proszków metalicznych i ceramicznych oraz materiałów spiekanych są badania gęstości. Analiza ich wyników pozwala na uzyskanie informacji na temat własności spieków, w tym między innymi przewidywanej wytrzymałości czy odporności na szoki termiczne. Jednocześnie gęstość, jako własność danego materiału pozwala na ocenę czy dobrana wielkość i rodzaj proszku oraz parametry procesu jego konsolidacji i spiekania pozwolą na otrzymanie

materiałów o założonej strukturze, istnieją bowiem obszary zastosowań zarówno materiałów o wysokiej porowatości, jak i o gęstości zbliżonej do teoretycznej [3,5,6].

Realizacja badań gęstości materiałów spiekanych i proszków jest utrudniona ze względu na obecność różnych rodzajów porowatości w ich strukturze. Jedną z najstarszych metod pomiaru gęstości jest metoda hydrostatyczna. Wykorzystanie jej do badania materiałów porowatych jest jednak utrudnione, głównie ze względu na problematyczne nasycanie porów cieczą wykorzystywaną w trakcie badania. W związku z tym podjęto próby opracowania nowych metod oceny gęstości materiałów tego typu. Jedną z nich jest metoda wykorzystująca piknometr helowy, wynaleziony w 1967 r. przez Edwarda Y.H. Kenga. Technika ta, obecnie szeroko wykorzystywana, posiada szereg możliwości, nieosiągalnych w innych procedurach. Wymaga jednak badań, których celem jest opracowanie jednorodnego protokołu z wykonanych pomiarów dla danego rodzaju materiału. Wśród metod pomiaru gęstości proszków znaczną rolę odgrywają również badania ich gęstości nasypowej, których wyniki pozwalają na przewidywanie podatności proszków na procesy konsolidacji i spiekania. Skojarzenie wyników tych badań z wielkością i kształtem cząstek proszków ułatwia podjęcie decyzji dotyczącej wyboru rodzaju i frakcji proszku używanego w danym procesie technologicznym [7,8,10,11].

2. CHARAKTERYSTYKA RODZAJÓW GĘSTOŚCI

Gęstość, jako fizyczna własność wszystkich materiałów, rozumiana w sposób intuicyjny jako masa objętościowa, wydaje się być własnością, której wyznaczenie nie przysparza trudności. Okazuje się jednak, że konieczne jest uwzględnienie obecności porów wewnętrznych i zewnętrznych w materiale, wtrąceń o różnorodnym pochodzeniu oraz faktu, że próbki jedynie pozornie posiadają założoną geometrię (rys. 1). Konieczne jest zatem określenie różnych rodzajów gęstości, które w mniej lub bardziej dokładny sposób przybliżają oczekiwaną gęstość [11].



Rysunek 1. Wizualizacja błędów, wynikających z geometrycznego wyznaczania objętości materiału [11]

Figure 1. Visualization of errors resulting from geometrical determination of material's density [11]

Wśród rozpatrywanych gęstości wymienić można:

- gęstość teoretyczną obliczaną na podstawie masy atomowej i struktury krystalograficznej materiału [11];
- gęstość rzeczywistą i rzeczywistą gęstość cząstki, będącą gęstością ciała stałego, z wyłączeniem wpływu wszelkiego rodzaju porowatości [20];

- gęstość pozorną, uwzględniającą zarówno objętość ciała stałego, jak i porów otwartych i zamkniętych w materiale [11,15];
- gęstość szkieletową i gęstość cząstki, będące gęstościami uwzględniającymi objętość ciała stałego i porów zamkniętych, z wyłączeniem wpływu porów otwartych na wynik [11,19];
- gęstość nasypową, będącą gęstością luźno zasypanego proszku (uwzględniającą zatem objętość ciała stałego, wszelkich rodzajów porowatości oraz przestrzeni pomiędzy luźno zasypanymi cząstkami) [13,17];
- gęstość nasypową z usadem, oznaczającą stosunek masy proszku do najmniejszej objętości, jaką może zająć ten proszek w wyniku jego wstrząsania [18];
- gęstość geometryczną, uwzględniającą objętość materiału wraz z porami otwartymi i zamkniętymi – przy założeniu, że objętość ta wyznaczana jest z wymiarów liniowych [12].

Przy opisie metody oceny gęstości materiałów proszkowych i spiekanych konieczne jest wskazanie, jaki rodzaj gęstości jest wyznaczany – wiedza ta jest niezbędna do zinterpretowania wyników pomiarów.

3. METODY WYZNACZANIA GĘSTOŚCI PROSZKÓW I MATERIAŁÓW SPIEKANYCH

W zależności od rodzaju gęstości, gęstość proszków i materiałów spiekanych można mierzyć m. in. następującymi metodami:

- za pomocą piknomtru gazowego (gęstość cząstki lub gęstość szkieletowa);
- metodą hydrostatyczną (Archimedes) (gęstość pozorną lub szkieletową);
- z wykorzystaniem lejka Halla lub wolumetru Scotta (gęstość nasypowa proszków).

3.1. Metoda piknomtru gazowego

Metoda badania gęstości za pomocą piknomtru gazowego jest jednym z nieniszczących sposobów jej oznaczania. Piknometr pozwala na określenie objętości próbek z dużą dokładnością, a metoda ta została wynaleziona w celu zwiększenia dokładności badania gęstości za pomocą klasycznej metody hydrostatycznej [10].

Gęstością badaną w piknometrze gazowym jest gęstość szkieletowa lub – w przypadku materiałów proszkowych – gęstość cząstki. Wynika to z faktu, że gaz penetruje otwarte pory badanego materiału, a jednocześnie nie jest przez niego absorbowany, w związku z czym nie ma możliwości dostania się do zamkniętych, wewnętrznych porów. Gazami stosowanymi w metodzie piknometrycznej są hel, azot, wodór lub powietrze. W pierwszych piknometrach stosowano powietrze jako alternatywę dla wody wykorzystywanej w piknometrach cieczowych. Badania gęstości wykonywane za pomocą piknomtru gazowego posiadają szereg zalet. Przede wszystkim, wyeliminowany zostaje problem reagowania próbek z wodą występującą jako medium w metodzie hydrostatycznej. Co więcej, rozwiązana zostaje kwestia powietrza uwięzionego w otwartych porach próbek lub pomiędzy cząstkami badanego proszku: cząsteczki cieczy używane w piknometrii cieczowej i metodzie hydrostatycznej nie zawsze są wystarczająco małe, by wypełnić większość kapilar [2,7,9-11].

Obecnie w badaniach gęstości piknometrem gazowym stosuje się hel lub azot, przy czym najczęściej wykorzystywany jest hel. Powodami szerokiego zastosowania tego gazu w piknometrii są jego obojętność chemiczna oraz możliwie mała wielkość atomów (liczba atomowa

helu to 2), co pozwala na wnikanie ich w mikropory cząstek proszków i materiałów spiekanych (wypierając z nich powietrze, umożliwiając uzyskiwanie dokładnych wartości gęstości szkieletowej). Jednocześnie hel jest najmniej aktywnym pierwiastkiem chemicznym, co gwarantuje brak reaktywności z badaną próbką – możliwość wystąpienia reakcji lub absorbowania gazu przez próbkę byłaby powodem zaburzeń otrzymywanych wyników [2,7,9].

Działanie piknometru oparte jest na zasadzie wyporności Archimedesesa oraz na prawie Boyla-Mariotta. Zgodnie z tym prawem objętość danej masy gazu w stałej temperaturze jest odwrotnie proporcjonalna do jego ciśnienia. Łącząc prawo Boyla-Marriotta z równaniem gazu idealnego i prawem Charlesa, otrzymuje się równanie końcowe piknometru gazowego [10,14]:

$$V_S^T = V_{meas} - \frac{V_{exp}}{\frac{p_1}{p_2} - 1} \quad (1)$$

gdzie:

V_S^T – objętość próbki badanej w temperaturze T;

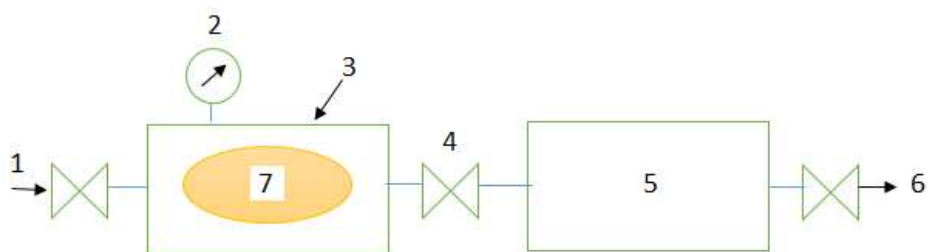
V_{meas} – objętość pustego pojemnika pomiarowego;

V_{exp} – objętość pojemnika w trakcie rozprężania;

p_1 – ciśnienie w piknometrze zawierającym próbkę badaną przed rozprężaniem;

p_2 – ciśnienie w piknometrze zawierającym próbkę badaną po rozprężeniu.

Istnieją dwa rodzaje piknometrów: piknometry stałej lub zmiennej objętości. Piknometr stałej objętości jest nazywany również piknometrem ekspansji gazowej. Podstawowe urządzenie tego typu składa się z dwóch komór (rys. 2). Pierwsza z nich (3), zwana komorą próbki lub pojemnikiem pomiarowym, jest otwierana w celu wprowadzenia próbki (7). Druga, nazywana pojemnikiem rozprężania (5), posiada ustaloną – znaną z procesu kalibracji objętość wewnętrzną, tj. objętość referencyjną. Urządzenie składa się również z zaworu łączącego komory (4) oraz zaworów pozwalających na wlot (1) i wylot (6) gazu. Ponadto wyposażone jest również w czujnik ciśnienia (2) podłączony do komory pierwszej [10,14].



Rysunek 2. Schemat ideowy piknometru dwukomorowego

Figure 2. Schematic diagram of bicapsular pycnometer

Materiały, których gęstość może być badana za pomocą piknometru gazowego to oprócz materiałów litych: proszki, materiały porowate, materiały biologiczne. W literaturze [10] można spotkać się z badaniami realizowanymi na tak różnych materiałach jak ziarna zbóż, wełna, kompost, asteroidy, gleby wulkaniczne, proszek celulozowy czy koks naftowy. Badane próbki, w zależności od używanego piknometru mogą posiadać objętość od dziesiątych części cm^3 do ponad 2000 cm^3 . Metoda ta jest uznawana obecnie za umożliwiającą najlepsze przybliżenie gęstości teoretycznej, obliczanej na podstawie masy atomowej i struktury

krystalicznej próbki. Zaletami tej metody są: największa możliwa obecnie do uzyskania doświadczalnego dokładność wskazań, łatwość stosowania oraz możliwość pełnej automatyzacji pomiarów. W miarę zastosowania optymalnych warunków, możliwa do osiągnięcia dokładność sięga 0,02%, w porównaniu do gęstości teoretycznych wyznaczanych za pomocą obliczeń i technik dyfrakcyjnych. Wyniki badań mogą być jednak wrażliwe na warunki pomiaru, a w szczególności na [2]:

- stopień wypełnienia komory próbki;
- ilość płukań komory przed pomiarem;
- objętość stosowanego pojemnika pomiarowego.

3.2. Metoda hydrostatyczna

Metoda hydrostatyczna pomiaru gęstości opiera się na prawie Archimedesesa. Objętość materiału wyznaczana jest przez porównanie jego masy w powietrzu z masą materiału zanurzonego w cieczy o znanej gęstości (najczęściej wodą destylowaną). Objętość materiału jest równa różnicy w uzyskanych masach podzielonej przez gęstość cieczy [7].

W przypadku próbek porowatych konieczne jest określenie czy objętość porów powinna być zawarta, czy wykluczona z końcowego wyniku. W przypadku gdy objętość porów ma być włączona do wyniku (wyznaczanie gęstości pozornej), materiał powinien być powierzchniowo odizolowany poprzez naniesienie pokrycia, uniemożliwiającego penetrację porów przez ciecz. Należy jednak w tym wypadku pamiętać o możliwości penetracji porów otwartych materiału przez substancję pokrywającą, co może wpłynąć na zakłócenie wyników pomiaru. Ten sam zabieg musi zostać zastosowany w przypadku, gdy może dojść do reakcji pomiędzy badanym materiałem a cieczą. W takim wypadku końcową gęstość pozorną wyznacza się z zależności [1,11]:

$$p_a = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot p_l \quad (2)$$

gdzie:

p_a – gęstość pozorna próbki;

m_1 – masa suchej próbki,;

m_2 – pozorna masa próbki ważonej w cieczy;

p_l – gęstość cieczy stosowanej w badaniu.

Jeśli objętość porów zewnętrznych powinna być wykluczona z wyniku, a więc w przypadku prób wyznaczania gęstości szkieletowej, ciecz musi penetrować pory wypierając obecne w nich powietrze. Aby było to możliwe, stosuje się różne metody przygotowawcze, w tym próżniowe nasycanie i gotowanie. Należy jednak pamiętać o poprzedzeniu tych działań zważeniem materiału, poddanego wcześniej suszeniu zgodnie z odpowiednimi zaleceniami [11,16]. Po wykonaniu badań, otrzymane wartości można wykorzystać w celu obliczenia gęstości pozornej (równanie 3), gęstości szkieletowej (równanie 4) lub porowatości otwartej (równanie 5) [12]:

$$p_a = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot p_l \quad (3)$$

$$p_s = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot p_l \quad (4)$$

$$\pi_b = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (5)$$

gdzie:

p_s – gęstość szkieletowa próbki;

π_b – procent porowatości otwartej w próbce;

m_2 – masa pozorna próbki nasyconej cieczą i ważonej w cieczy;

m_3 – masa próbki nasyconej cieczą ważonej w powietrzu.

Wyznaczanie gęstości materiałów proszkowych za pomocą znormalizowanej metody hydrostatycznej jest niemożliwe ze względu na rozwiązania konstrukcyjne uchwytów na próbki, które uniemożliwiają umieszczenie w nich materiałów proszkowych. Badanie spieków i innych materiałów potencjalnie porowatych za pomocą metody Archimedesesa jest natomiast obarczone dużym błędem. Niektórzy z autorów [4] twierdzą wręcz, że metoda ta nie jest odpowiednia dla badania gęstości próbek porowatych czy próbek o niewielkich wymiarach, chyba że oczekiwana gęstość jest jedynie gęstością pozorną. Niepewności uzyskiwanych wartości wynikają z [1,12]:

- dyskusyjnej absorpcji cieczy do wszystkich porów otwartych próbek i trudności w nasycaniu materiałów wodą;
- możliwości wypływania cieczy z porów materiału podczas przenoszenia go pomiędzy poszczególnymi etapami pomiarów;
- niedokładności sposobu usuwania cieczy z powierzchni materiałów nią nasyconych;
- adhezji pęcherzy powietrza do powierzchni materiału zanurzonego w cieczy;
- wpływu zastosowania pokrycia niewielkich próbek na wyznaczaną objętość.

3.3. Wyznaczanie gęstości nasypowej proszków

Gęstość nasypowa proszków może być wyznaczana przy użyciu lejka Halla (rys. 3a) lub wolumetru Scotta (rys. 3b). Pierwszą metodę stosuje się, gdy proszek jest w stanie samoistnie przesypać się pod własnym ciężarem przez otwór lejka o średnicy 2,5 mm – badanie wykonuje się przesypując proszek do naczynia umieszczonego osiowo pod znormalizowanym lejkiem. Proszek powinien być wcześniej przygotowany poprzez suszenie w temperaturze ok. 110°C, a wynik otrzymuje się po podstawieniu masy proszku znajdującego się w naczyniu do zależności [7,17]:

$$p_{nas} = \frac{m_{ps}}{V_{pl}} \quad (6)$$

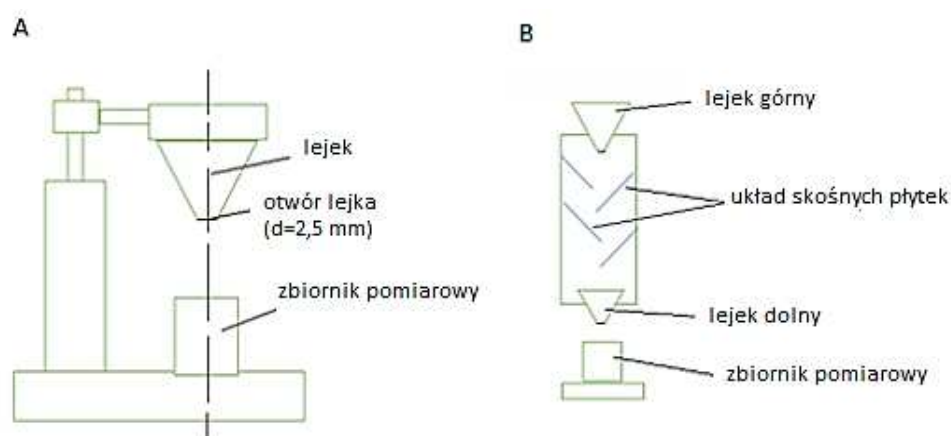
gdzie:

p_{nas} – gęstość nasypowa;

m_{ps} – masa proszku swobodnie zasypanego do naczynia;

V_{pl} – objętość naczynia, do którego zasypano proszek.

Proszki, których zbadanie nie jest możliwe przy użyciu lejka Halla, mogą być badane za pomocą wolumetru Scotta, w którym określona ilość proszku przesypywana jest przez układ skośnych płytek. Masę proszku określa się po wyrównaniu poziomu proszku z górną krawędzią stosowanego naczynia [8].



Rysunek 3. Schemat ideowy wolumetrów: a) Halla, b) Scotta
Figure 3. Schematic diagram of volumeters: a) Hall's, b) Scott's

Gęstość nasypowa proszku zależy przede wszystkim od kształtu tworzących go cząstek, przy czym największą wartość uzyskują proszki o cząstkach sferoidalnych; im bardziej nieregularny jest kształt cząstek proszku, tym ma on mniejszą gęstość nasypową. W szczególności proszki porowate, o cząstkach wykazujących bardzo rozwiniętą powierzchnię mają niskie wartości gęstości nasypowej. Gęstość nasypowa proszku może zależeć również od wielkości cząstek wchodzących w jego skład [8]. Jest to jednak kwestia dyskusyjna, gdyż inni autorzy [4] twierdzą, że bezpośrednia zależność między rozmiarem cząstek proszku a jego gęstością nasypową nie istnieje, a wartość ta zależy od rozkładu wielkości cząstek w objętości proszku.

4. METODYKA I MATERIAŁ DO BADAŃ

Do realizacji badań gęstości wykorzystano pięć proszków Al_2O_3 (w stanie dostarczenia) o zróżnicowanym kształcie i wielkości cząstek. Proszki te spiekano, po czym wykonano pomiary gęstości. Każdy z proszków wsypywano do matrycy o średnicy 11 mm i poddawano prasowaniu jednoosiowemu pod ciśnieniem 200 MPa. Następnie wypraski umieszczano w piecu nagrzewanym z szybkością $5^\circ C/min$ przez 5 godzin do temperatury $1450^\circ C$, wygrzewano przez 2 godziny po czym studzono z piecem przez 5 godzin. Próbkę spiekano w atmosferze powietrza.

W celu określenia własności technologicznych badanych proszków, a także powiązania wyników z wielkością i kształtem ich cząstek, wykonano badania gęstości nasypowej, wykorzystując do tego celu lejek Halla o średnicy otworu 2,5 mm. Do oceny morfologii proszków zastosowano wysokorozdzielczy mikroskop elektronowy skaningowy SUPRA 35, wykorzystując detekcję elektronów wtórnych przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Rozkład wielkości cząstek poszczególnych proszków wyznaczono metodą dyfrakcji laserowej za pomocą analizatora ANALYSETTE 22 MicroTec Plus. Badania gęstości szkieletowej proszków zrealizowano przy użyciu zautomatyzowanego piknometru gazowego AccuPyc II 1340 firmy Micromeritics. Dla poszczególnych proszków zastosowano odpowiednio niewielki (ok. 1/3) i wysoki (ponad 2/3) stopień wypełnienia komory próbki oraz zróżnicowaną ilość płukań komory próbki, odpowiednio: 5, 10 i 20 razy.

Seria badań obejmowała 5 pomiarów realizowanych przy nominalnym ciśnieniu wynoszącym ok. 134,4 MPa. Każdorazowo przed wykonaniem badań, urządzenie poddawano kalibracji przy użyciu standardów kalibracyjnych. Badania realizowano przy następujących

warunkach: stosowany gaz: hel, liczba płucań komory przed badaniem: 10, objętość komory próbki: $1,0 \text{ cm}^3$.

Gęstość spieków badano metodą hydrostatyczną, a badania wykonano zgodnie z normą [12]. Oznaczono trzy masy:

- m_1 – masa próbek na sucho, poddanych wcześniej suszeniu w temperaturze 110°C ;
- m_2 – pozorna masa próbek ważonych w cieczy, którą zostały wcześniej nasycone;
- m_3 – masa próbek nasyconych ważonych na powietrzu.

Masy te oznaczono przy użyciu wagi laboratoryjnej, wyposażonej w specjalne przystawki do badania gęstości. Próbki nasycono z wykorzystaniem urządzenia umożliwiającego wytworzenie podciśnienia i zalanie próbek. Jako wypieraną ciecz zastosowano chłodną wodę destylowaną, której temperatura była kontrolowana. Po ważeniu w cieczy, wodę z powierzchni próbek usuwano za pomocą chłonnej tkaniny.

5. WYNIKI BADAŃ

Wyniki oznaczania gęstości nasypowej oraz mediany rozkładu wielkości cząstek proszków zawarto zestawiono w tablicy 1. Badanie wykazało, że proszki tego samego materiału posiadają odmienną gęstość nasypową – różnica pomiędzy najmniejszą a największą wartością średnią wynosi $1,12 \text{ g/cm}^3$. Wynik taki świadczy o znacznych rozbieżnościach we własnościach technologicznych badanych proszków i potwierdza, że skład chemiczny nie stanowi wystarczającej informacji na temat charakterystyki proszku oraz przewidywania jego zachowania w trakcie procesów metalurgii proszków. Porównując wyniki analizy rozkładu wielkości cząstek badanych proszków z wynikami ich gęstości nasypowej można stwierdzić, że wraz ze zmniejszającą się wielkością cząstek, maleje gęstość nasypowa. Wyjątkiem tu jest wynik dla proszku oznaczonego jako IV, którego gęstość nasypowa jest mniejsza od proszku V o najmniejszych cząstkach. Gęstość nasypowa proszku IV jest jednak mniejsza od gęstości proszków oznaczonych jako I, II i III, których cząstki są znacznie większe.

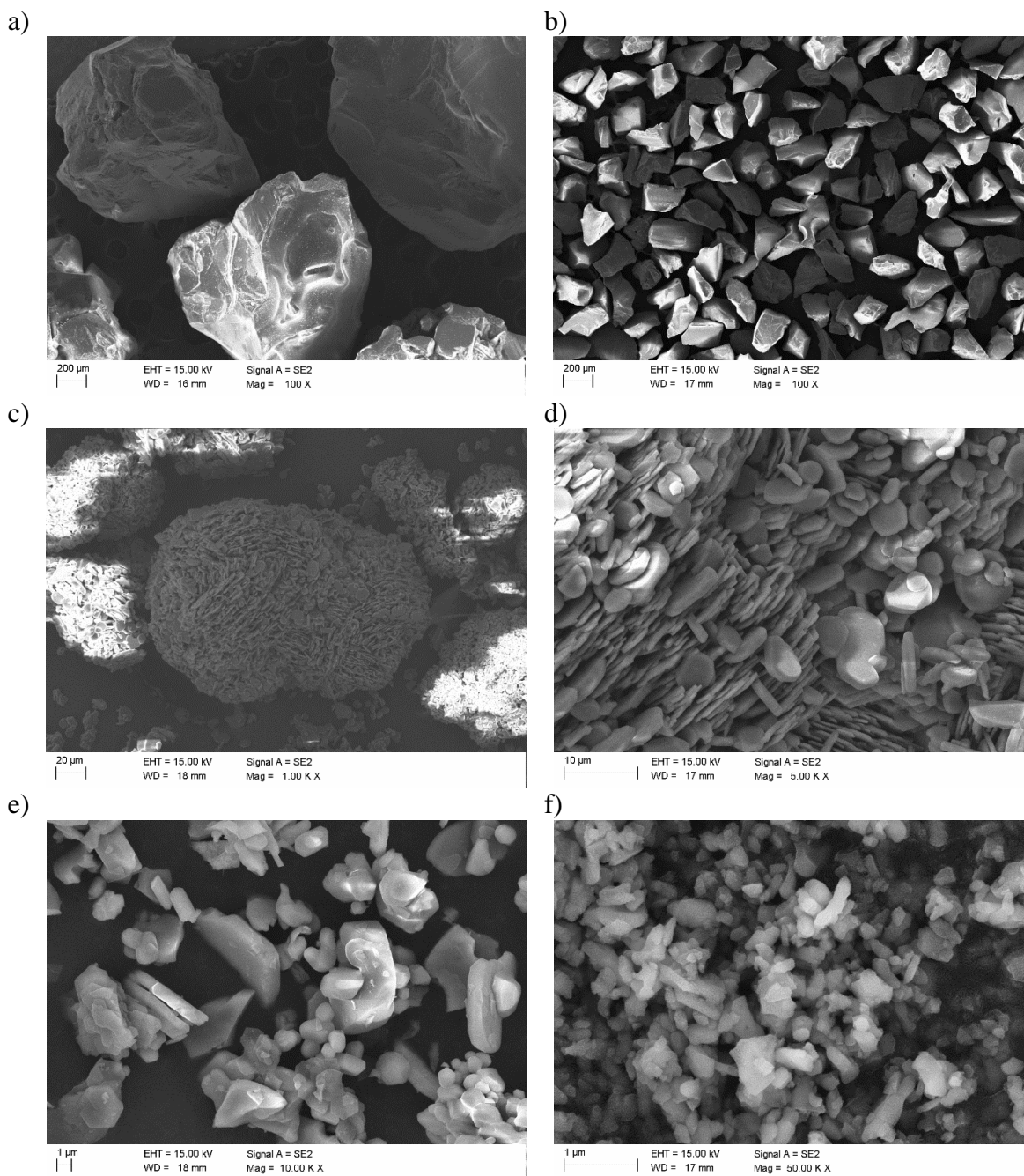
Tablica 1. Wyniki badań gęstości nasypowej i wielkości cząstek proszków Al_2O_3

Table 1. Results of bulk density and particle size distribution investigation of Al_2O_3 powders

Oznaczenie proszku	Mediana, μm	Gęstość nasypowa, g/cm^3
I	841,41	1,82
II	248,03	1,76
III	74,12	1,37
IV	8,29	0,70
V	0,58	1,04

Morfologię badanych proszków przedstawiono na rysunku 4. Cząstki proszków I i II posiadają mało rozwiniętą powierzchnię i wielościennie kształty. Cząstki proszku III skupione są w kulistych aglomeratach złożonych z płatkowych cząstek. W skład proszków IV i V wchodzi cząstki o zróżnicowanych kształtach: nieregularnym, wielościennym, globularnym, jak i ich połączenia i aglomeraty. Powierzchnia tych cząstek jest znacznie bardziej rozwinięta niż w przypadku proszków I i II. Obserwacje te pozwalają na potwierdzenie, że nieregularny kształt cząstek proszku wpływa na zmniejszoną wartość gęstości nasypowej proszku tego samego materiału. Proszki o kształcie globularnym lub wielościennym, charakteryzującym się niewielkim stopniem rozwinięcia powierzchni, tj. proszki I i II, wykazują największą gęstość nasypową, rzędu ok. $1,8 \text{ g/cm}^3$. Proszek o kształcie nieregularnym (IV), w którego skład

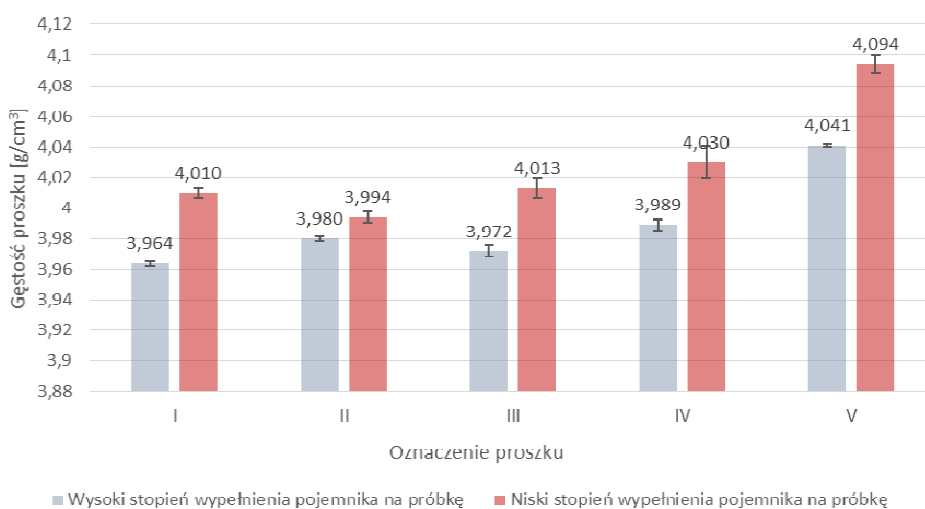
wchodzą cząstki o rozwiniętej powierzchni, zróżnicowanym kształcie i wielkości, wykazał najmniejszą gęstość nasypową, wynoszącą $0,7 \text{ g/cm}^3$. Proszki o cząstkach wielościennych, globularnych i płatkowych zgrupowane w aglomeratach wykazują wartości pośrednie, odpowiednio dla proszku III: $1,37 \text{ g/cm}^3$ i dla V: $1,04 \text{ g/cm}^3$.



Rysunek 4. Morfologia proszków Al_2O_3 : a) proszek I, pow. 100x; b) proszek II, pow. 100x; c) proszek III, pow. 1000x, d) proszek III, pow. 5000x; e) proszek IV, pow. 10000x, f) proszek V, pow. 50000x

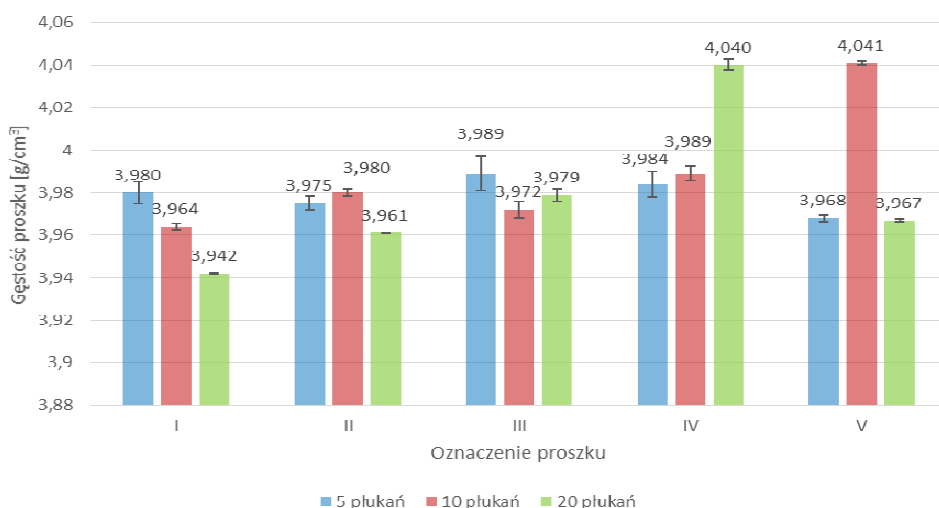
Figure 4. Morphology of Al_2O_3 powders: a) powder I, 100x; b) powder II, 100x; c) powder III, 1000x, d) powder III, 5000x; e) powder IV, 10000x, f) powder V, 50000x

Wyniki badań gęstości proszków metodą piknometryczną przedstawiono na rysunkach 5 i 6. Wartości otrzymane przy niewielkim stopniu wypełniania komory próbki każdorazowo były wyższe niż wyniki otrzymane przy wypełnieniu sugerowanym w literaturze [2]. Potwierdza to przypuszczenie, że przy niewielkiej ilości badanego materiału w stosunku do wielkości komory, otrzymane wyniki mogą być przeszacowane. Jednocześnie, rozrzut otrzymanych wyników w przypadku stosowania niewielkiego wypełnienia komory był każdorazowo większy, niż w przypadku wypełniania komory w dużym stopniu. Wskazuje to na znaczną niepewność, a tym samym – mniejszą dokładność wyników. Również odchylenie standardowe jest niższe w przypadku dobrego wypełnienia komory próbki, co świadczy o stabilności wyników.



Rysunek 5. Wyniki badań gęstości proszków Al_2O_3 za pomocą piknomietru w zależności od stopnia wypełnienia pojemnika na próbkę

Figure 5. Results of density investigation of Al_2O_3 powders depending on the sample chamber's filling ratio

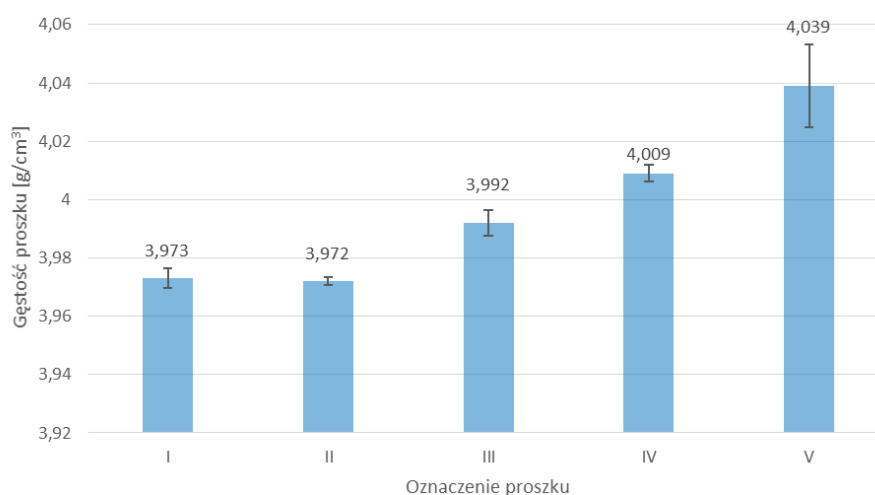


Rysunek 6. Wyniki badań gęstości proszków Al_2O_3 za pomocą piknomietru w zależności od liczby płukań przed badaniem

Figure 6. Results of density investigation of Al_2O_3 s depending on the number of purges before the research

Wartości otrzymane przy 5 płukaniach każdorazowo wykazywały większy rozrzut wartości od otrzymanych przy stosowaniu 10 płukań. Podobnie wartości przy 10 płukaniach w każdym przypadku posiadały większą rozpiętość niż przy zastosowaniu 20 płukań. Analogicznie przedstawia się odchylenie standardowe, co wskazuje na najmniejszą niepewność i – tym samym – największą dokładność wyników uzyskanych po 20 płukaniach wstępnych. Wynika to najprawdopodobniej z całkowitego oczyszczenia próbek z zanieczyszczeń i lepszego usunięcia gazu oraz wilgoci spomiędzy cząstek proszków, na co wskazuje również charakter wyników gęstości w kolejnych pomiarach przy 5 płukaniach – materiał w czasie badań nadal podlega oczyszczaniu, co skutkuje większymi wartościami odchylenia standardowego i zmniejszającymi się wartościami.

Wyniki badań gęstości spieków metodą piknometryczną przedstawiono na rysunku 7. Średnie wartości gęstości poszczególnych spieków są zbliżone do średnich wartości gęstości proszków, z których zostały wykonane. Prawdopodobne jest więc, że gęstość szkieletowa tych spieków jest zbliżona do gęstości teoretycznej, z niewielkim udziałem porów zamkniętych. Można także przypuszczać, że wszystkie wartości mogą być nieznacznie zawyżone, gdyż spiek nie wypełniał dokładnie komory próbki.



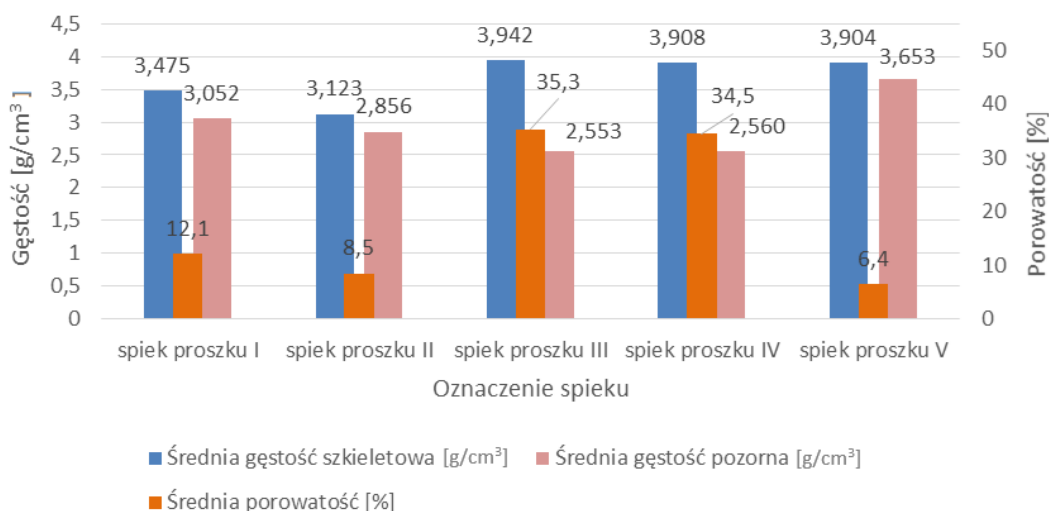
Rysunek 7. Wyniki badań gęstości spieków za pomocą piknomtru helowego

Figure 7. Results of density investigation of Al_2O_3 sinters by the use of helium pycnometer

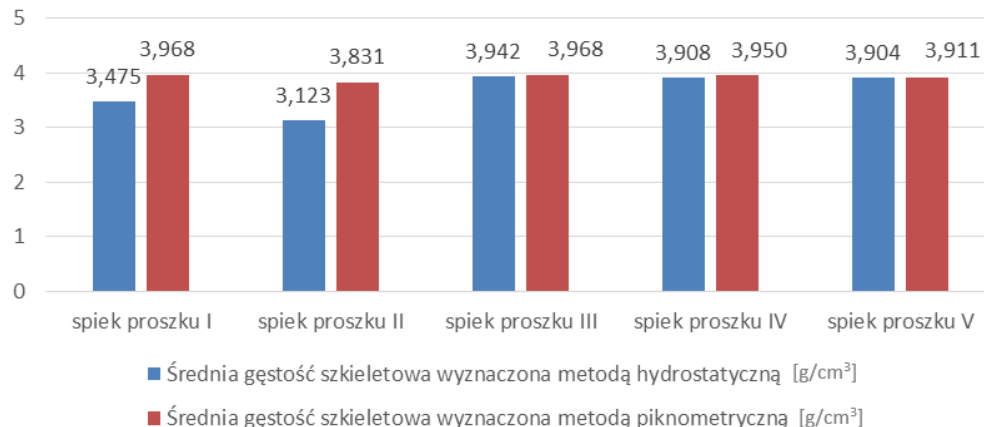
Wyniki badań gęstości spieków wykonanych z proszków Al_2O_3 za pomocą metody hydrostatycznej przedstawiono na rysunku 8, natomiast porównanie wartości gęstości szkieletowej spieków otrzymanej za pomocą metody piknometrycznej i hydrostatycznej na rysunku 9.

Spieki proszków I i II wykazują znacznie mniejszą gęstość szkieletową oznaczoną przy zastosowaniu metody hydrostatycznej, niż wyznaczona za pomocą piknomtru. Jest to najprawdopodobniej związane z relatywnie dużą wielkością cząstek proszków, z których zostały wykonane: duże cząstki spowodowały obecność rozległych porów otwartych w formie rowków na powierzchni próbki, z których wypływała woda podczas przenoszenia próbki pomiędzy uchwytami. Woda ta również została usunięta z porów w trakcie osuszania spieków chłonną tkaniną. Wyniki dla tych dwóch spieków można więc uznać za niemiarodajne. W przypadku spieków III, IV i V, gęstość szkieletowa oznaczona metodą hydrostatyczną jest nieznacznie mniejsza od uzyskanej za pomocą piknomtru. Może to świadczyć o tym, że pory

tych próbek nie zostały w pełni nasycone ze względu na rozmiar cząsteczek wody w stosunku do wielkości tych porów. Ogólnie można stwierdzić, że dokładność metody hydrostatycznej jest znacznie mniejsza niż metody piknometrycznej. Korzystanie z metody hydrostatycznej umożliwia jednak wyznaczenie przybliżonych wartości gęstości pozornej i porowatości materiałów.



Rysunek 8. Wyniki badań gęstości spieków z proszków Al₂O₃ metodą hydrostatyczną
 Figure 8. Results of density investigation of Al₂O₃ sinters by the use of hydrostatic method



Rysunek 9. Porównanie wartości gęstości szkieletowej spieków wyznaczonych metodą piknometryczną i hydrostatyczną
 Figure 9. Comparison of the sinters' skeletal density results obtained by the use of hydrostatic and pycnometric method

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie analizy wyników zrealizowanych badań stwierdzono, że parametry pomiarów gęstości wykonywanych z wykorzystaniem piknometru helowego w znaczny sposób wpływają na uzyskiwane wartości. Analiza porównawcza i statystyczna wyników otrzymanych

przy zastosowaniu różnych warunków pomiaru wykazała, że najbardziej stabilne i dokładne wyniki można uzyskać przy zastosowaniu większej niż 20 ilości płukań przed pomiarem oraz maksymalnego wypełnienia pojemnika przez badany materiał.

Porównując wartości gęstości spieków wyznaczone metodą hydrostatyczną i piknometryczną stwierdzono, że wyniki otrzymane pierwszą z nich są najprawdopodobniej zaniżone ze względu na niepełne nasycenie porów cieczą przed badaniem oraz wypływaniem wody z porów otwartych w trakcie badania. W związku z tym można uznać, że metoda hydrostatyczna powinna być stosowana jedynie w celu orientacyjnego wyznaczenia gęstości materiałów spiekanych. Analiza wyników gęstości nasypowej i morfologii poszczególnych proszków potwierdziła zależność pomiędzy wartością tego rodzaju gęstości a stopniem rozwinięcia powierzchni cząstek. Zaobserwowano również spadek wartości gęstości nasypowej wraz ze zmniejszającą się wielkością cząstek.

Podsumowując, można stwierdzić, że wyznaczanie gęstości szkieletowej materiałów porowatych powinno być wykonywane przy użyciu piknometru helowego, gdyż metoda ta zapewnia większą dokładność niż metoda hydrostatyczna. Stwierdzono również, że poprawę stabilności pomiarów można uzyskać przez zastosowanie większej liczby płukań. Realizacja badań piknometrycznych powinna przebiegać w odpowiednio dobranych warunkach, zaznaczonych w protokole badania. Ponadto, dzięki badaniom zrealizowanym przy użyciu lejka Halla, potwierdzono związek pomiędzy wartościami gęstości nasypowej proszków a wielkością i kształtem ich cząstek.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy pragną podziękować Panu dr. hab. inż. Klaudiuszowi Gołombkowi za pomoc w wykonaniu badań w skaningowym mikroskopie elektronowym.

LITERATURA

1. H.A. Bowman, R.M. Schoonover, Procedure for High Precision Density Determinations by Hydrostatic Weighing, *Journal of Research of National Bureau of Standards, C: Engineering and Instrumentation* 3/71 (1967) 179-198.
2. D. Chulia, P. Jouannin, C. Pontier, M. Viana, About pycnometric density measurements, *Talanta* 3/57 (2002) 583-593.
3. A. Ciaś, H. Frydrych, T. Pieczonka, *Zarys metalurgii proszków*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1992.
4. S. Davidson, M. Perkin, An investigation of density determination methods for porous materials, small samples and particulates, *Measurement* 5/46 (2013) 1766-1770.
5. L.A. Dobrzański, G. Matula, *Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane*, Open Access Library 7(13) (2012) 1-144.
6. J. Leżański, *Proszki metali i wysokotopliwych faz. Metody wytwarzania*, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1994.
7. S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer, 2004.
8. J. Nowacki, *Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną*, WNT, Warszawa, 2005.
9. J. Phalippou, T. Woignier, Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry, *Journal of Material Science* 5/27 (1992) 1166-1170.

10. S. Tamari, Optimum design of the constant-volume gas pycnometer for determining the volume of solid particles, *Measurement Science and Technology* 3/15 (2004) 549-558.
11. P.A. Webb, Volume and Density Determinations for Particle Technologists, Micromeritics Instrument Corporation 2/16 (2001) 1-16.
12. PN-EN 632-2:2001, Techniczna ceramika zaawansowana. Ceramika monolityczna. Właściwości ogólne i strukturalne. Część 2: Oznaczanie gęstości i porowatości.
13. PN-EN 1097-3:2000, Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw. Oznaczanie gęstości nasypowej i jamistości.
14. PN-EN ISO 1183-3:1999, Tworzywa sztuczne, Metody oznaczania gęstości tworzyw sztucznych nieporowatych – Część 3: Metoda piknometru gazowego.
15. PN-EN 1389:2003, Techniczna ceramika zaawansowana. Kompozyty ceramiczne. Właściwości fizyczne. Oznaczanie gęstości i porowatości otwartej.
16. PN-EN ISO 2738:1999, Spiekane materiały metaliczne z wyjątkiem węglików spiekanych – Przepuszczalne spiekane materiały metaliczne – Oznaczanie gęstości, zawartości oleju i porowatości otwartej.
17. PN-EN ISO 3923-1:2010, Proszki metaliczne. Oznaczanie gęstości nasypowej – Część 1: Metoda z zastosowaniem lejka.
18. PN-EN ISO 3953:2011, Proszki metaliczne. Oznaczanie gęstości nasypowej z usadem.
19. PN-EN ISO 18753:2005, Ceramika wysokiej jakości (ceramika zaawansowana, techniczna ceramika zaawansowana). Oznaczanie gęstości rzeczywistej proszków ceramicznych metodą piknometryczną.
20. PN-ISO 80000-4:2010, Wielkości i jednostki miar – Część 4: Mechanika.