

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Ceramika Konstrukcyjna i Techniczna

Kierunek: Ceramika

2015/16

Ćwiczenie 1

„Formowanie proszków ceramicznych przez prasowanie”

Część 1. Prasowanie proszków ceramicznych

Część 2. Wykorzystanie metody porozymetrii rtęciowej w technologii ceramiki

Literatura:

1. Instrukcja do ćwiczenia
2. R.Pampuch, K.Haberko, M.Kordek: „Nauka o procesach ceramicznych”, rozdz. 3.2 i 4.1
3. Giesche H.: Mercury porosimetry: A general (practical) overview, Part. Part. Syst. Charact. 23 (2006) 9–19
4. materiały informacyjne firmy Quantachrome (www.quantachrome.com)

Część 1. Prasowanie proszków ceramicznych

Cel ćwiczenia

- Zapoznanie się z prasowaniem jako metodą formowania wyrobów z proszków ceramicznych.
- Opanowanie metodyki i wykonaniu pomiarów gęstości nasypowej wybranego proszku ceramicznego
- Ustaleniu wpływu ciśnienia prasowania jednoosiowego na zagęszczenie wyprasek.

Wstęp

Metoda formowania wyrobów polegająca na prasowaniu jednoosiowym proszków w sztywnych formach znajduje w przemyśle ceramicznym bardzo szerokie zastosowanie. Metoda ta pozwala otrzymywać uformowane i zagęszczone kształtki w wyniku działania obciążenia ściskającego z masy proszkowej o wilgotności poniżej 6%. Metoda prasowania proszków ma wiele zalet. Daje możliwość uzyskania wysokiego stopnia zagęszczenia surowych wyrobów, daje wypraski o dobrych właściwościach technologicznych: znacznej wytrzymałości, dokładności wymiarów i ostrości krawędzi. Mała wilgotność wyprasek w wielu przypadkach pozwala na wyeliminowanie procesu suszenia. Prasowanie jest metodą o dużej wydajności, a równocześnie małej ilości odpadów. Daje szerokie możliwości mechanizacji i automatyzacji procesu formowania.

Niedogodnością prasowania jest ograniczenie kształtu formowanych wyrobów. Możliwe jest prasowanie wyrobów o kształtach nieskomplikowanych: cylindrycznych, pryzmatycznych i prostopadłościennych, które mogą zawierać wycięcia i otwory tylko w kierunku zgodnym z kierunkiem prasowania. Niemożliwe, ze względu na konstrukcję form, jest prasowanie kształtek o zmiennych przekrojach, podcięciach i otworach nierównoległych do kierunku prasowania. Drugą niedogodnością prasowania jest nierównomierność zagęszczania kształtek wzdłuż kierunku przykładanej siły. Niedogodność ta narzuca ograniczenia w kształtach i wymiarach wyprasek, szczególnie w stosunku ich wysokości do średnicy.

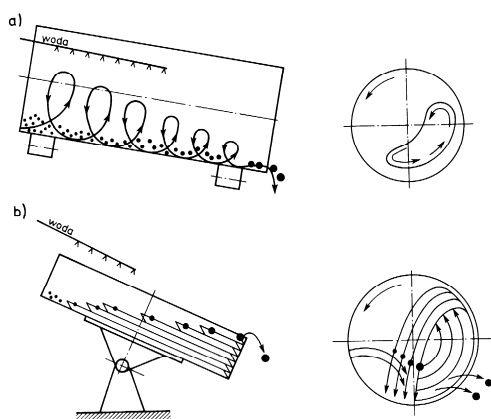
Prasowanie prowadzi się w sztywnych metalowych formach o bardzo gładkich ścianach. Stosowane są ciśnienia prasowania rzędu 30 - 100 MPa, a niekiedy nawet wyżej. Nacisk realizuje się w różnego rodzaju prasach hydraulicznych bądź mechanicznych.

Przygotowanie proszku do prasowania

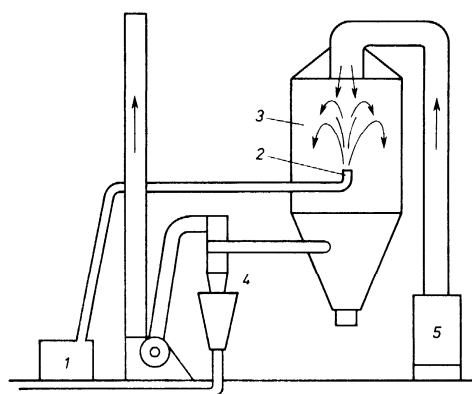
O powodzeniu procesu prasowania proszku w znacznym stopniu decyduje kształt i wielkość cząstek użytego proszku. Bardzo drobny proszek trudno się formuje, a w wypraskach występują często wady w postaci pęknięć czy rozwarstwień. Wady te mają swoje źródło w naprężeniach wywoływanych przez powietrze uwięzione w objętości formowanej wypraski w związku z małym przekrojem porów otwartych stanowiących drogi odprowadzenia fazy gazowej podczas zmniejszania się objętości wypraski towarzyszącej postępującemu zwiększaniu się stopnia upakowania cząstek pod wpływem siły prasującej. Powstawanie wad pogarsza właściwości użytkowe wyrobów i powoduje powstanie dużej ilości braków. Użycie

do prasowania masy złożonej z cząstek grubych, pozbawionej frakcji najdrobniejszej, powoduje zwiększenie przekroju porów i tym samym ułatwienie odprowadzenia powietrza, co znacznie ogranicza niebezpieczeństwo wystąpienia wad prasowania. Aby poprawić właściwości formiercze proszków o bardzo dużym stopniu rozdrobnienia, a zatem proszków składających się z submikronowych lub mikronowych cząstek, stosuje się zabieg granulowania będący w swej istocie procesem zamierzonego aglomerowania cząstek proszku. Efektem granulowania jest otrzymanie masy prasowalniczej składającej się nie z pojedynczych cząstek proszku, ale z ich zespołów (aglomeratów) o odpowiedniej wielkości, kształcie, gęstości i wytrzymałości, które nazywamy granulami. W procesie otrzymywania granulatu wychodzi się najczęściej z materiału w stanie sproszkowanym.

Można stosować różne metody przygotowania granulatu. Najprostszym sposobem sporządzenia granulowanej masy prasowalniczej jest nawilżenie sproszkowanej masy, a następnie przetarcie w przecieraku sitowym. W tym przypadku otrzymuje się granulaty o nieznacznej zawartości pyłu, szerokim zakresie wielkości i nieregularnych kształtach granul. Urządzeniami, w których można uzyskać granule o kształtach kulistych, są granulatory. Istnieje kilka typów granulatorów: bębnowy, talerzowy, stolikowy, wibracyjny, fluidyzacyjny. Granulowanie przebiega w wyniku łączenia drobnych cząstek w większe aglomeraty w obecności wilgoci. Pomiedzy cząstkami powstają łączące się wzajemnie cienkie warstwy cieczy, które w wyniku oddziaływań kapilarnych powodują wzajemne zbliżanie poszczególnych cząstek. Ten mechanizm granulowania działa do stanu, w którym warstwa wody osiąga grubość wywołującą jej płynięcie lepkościowe. Przykładowe schematy powstawania granul przedstawione są na rysunku 1. Proszek podaje się na skośnie ustawiony talerz granulatora talerzowego lub do pochylonego walczaka granulatora bębnowego. Wskutek obrotów granulatora proszek unoszony jest ku górze, a stąd stacza się w dolne położenie. Na warstwę proszku rozpylana jest ciecz nawilżająca - najczęściej woda. W czasie obrotów granulatora, w wyniku zderzeń i staczania po ścianach materiału granulowanego tworzą się zależnie od wielkości kropli i rodzaju materiału granule o różnej wielkości. Wraz z powiększaniem średnicy granul obniża się wysokość ich unoszenia w granulatorze, aż ostatecznie uformowane przesympują się przez obrzeże na zewnątrz. Najdrobniejszy materiał jest ponownie unoszony w górne partie, dowilżany i przez obtaczanie w suchym materiale dobudowywany do większej średnicy. Wielkością kropli i ilością cieczy, ilością i rodzajem dodatków (np. dodatkiem szkła wodnego do wody), liczbą obrotów oraz kątem pochylenia talerza lub bębna można regulować wielkość granul.



Rys. 1. Schematy powstawania granul w granulatorach; a) bębnowym, b) talerzowym.



Rys. 2. Schemat suszarni rozpyłowej z rozpylaczem dyszowym; 1 - pompa zasilająca, 2 - dysza, 3 - komora suszarni, 4 - cyklon, 5 - podgrzewacz powietrza

Najlepszą i obecnie najpowszechniej stosowaną metodą uzyskiwania granulatu (proszku prasowalniczego) jest suszenie, najczęściej, wodnych zawiesin proszków w stanie rozpylonym w odpowiednio do tego przygotowanych suszarniach (Rys. 2). Rozpylenie, inaczej atomizacja, zawiesiny polega na wytworzeniu strumieni cieczy o bardzo małym przekroju, które pod działaniem napięcia powierzchniowego ulegają podzieleniu na odpowiednio małe krople. W procesie takim zawiesina proszku rozpylana jest w komorze suszarniczej, przy jednoczesnym wprowadzaniu do niej gorącego, gazowego czynnika suszącego. Wilgość w kontakcie z czynnikiem suszącym ulega szybkiemu odparowaniu z rozproszonych kropli zawiesiny a pozostały materiał tworzy porowate granule cząstek proszku. W procesie suszenia rozpyłowego można wpływać na takie parametry produktu jak: rozmiar i rozkład wielkości granul, ich kształt, gęstość, końcową wilgotność i temperaturę.

Charakterystyka proszku do prasowania

Podstawową właściwością proszku do prasowania jest jego **gęstość nasypowa**. Rozróżnia się **gęstość nasypową** (d_N) i **gęstość nasypowa z usadem** (d_U) zdefiniowane w następujący sposób:

$$d_N = \frac{m}{V_1} \quad (1)$$

$$d_U = \frac{m}{V_2} \quad (2)$$

gdzie: m - masa proszku [g];

V_1 - objętość luźno nasypanego proszku [cm^3];

V_2 - objętość proszku poddanego działaniu wibracji (utrząsania) aż do momentu uzyskania stałej objętości [cm^3].

Wymieniony parametr proszku ma istotny wpływ na jego upakowanie w formie. Dąży się do uzyskania jak najgęstszego wypełnienia formy cząstkami nasypanego proszku i do

uzyskania jak największej powtarzalności opakowania. W przypadku masy o ziarnach nieregularnych zachowanie stałości opakowania jest praktycznie niemożliwe. Stabilność gęstości nasypowej proszku można określić stosunkiem gęstości nasypowej z utrząsaniem do gęstości nasypowej proszku luźno nasypanego. Dla dobrego proszku, stosunek ten powinien być bliski jedności. Spełniają go proszki o kulistych cząstkach pojedynczych lub granulach. Skład ziarnowy granulatu wpływa na wartość gęstości nasypowej.

Rzeczywiste proszki ceramiczne wykazują opakowanie, któremu odpowiada udział porów wynoszący od 30 do 50% obj..

Stosowanie masy prasowalniczej o dużej gęstości nasypowej przynosi szereg korzyści:

- pozwala na zmniejszenie wysokości komory nasypowej formy, przez co obniża koszty jej wykonania;
- umożliwia stosowanie większych szybkości prasowania ze względu na potrzebę odprowadzenia mniejszej ilości powietrza;
- ułatwia uzyskanie większych gęstości pozornych wyprasek.

Pomiar gęstości nasypowej wykonuje się przez zważenie proszku nasypanego do naczynia o znanej objętości w ściśle określony sposób, np. przez znormalizowany lejek. Znając masę i objętość proszku, gęstość nasypową wylicza się ze wzoru (1)

W procesie prasowania kształtek o równomierności zapełnienia objętości roboczej formy decyduje **sypkość proszku**, która zależy od:

- kształtu cząstek występujących w proszku;
- gęstości nasypowej proszku;
- wilgotności proszku.

Sypkość proszku określa się wielkością **kąta usypu**. Jako kąt usypu przyjmuje się kąt zawarty pomiędzy tworzącą luźno usypanego stożka a podstawą. Sypkość proszku zwiększa się, gdy kąt usypu maleje. Im kształt ziaren jest bardziej zbliżony do kulistego, tym sypkość proszku większa. Wraz ze wzrostem wilgotności sypkość maleje. W skrajnych przypadkach nieregularnych ziaren i znacznej wilgotności, masa prasownicza może nie wykazując zupełnie sypkości.

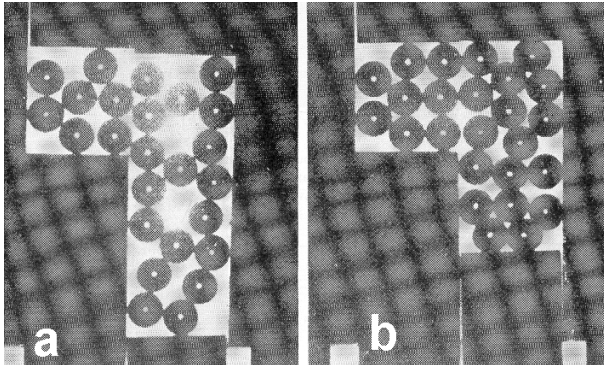
Ważnym parametrem charakteryzującym granulaty jest jego **wilgotność**. Od wilgotności zależą właściwości takie jak twardość granul, sypkość i prasowalność granulatu. W praktyce przemysłowej wytwarza się granulaty o średniej wilgotności od 0,5 do 6,0 % wag.

Zachowanie proszków pod wpływem zewnętrznego ciśnienia

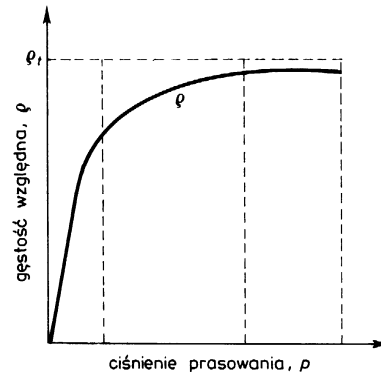
Proszek nasypany do formy zapełnia tylko część jej objętości zależnie od jego gęstości nasypowej i sypkości. Pomiedzy stykającymi się punktowo lub na niewielkich powierzchniach cząstkami proszku powstają puste przestrzenie, a ponadto podczas nasypywania część cząstek klinuje się wzajemnie, tworząc tzw. mostki. (Rys. 3). Przyłożony z zewnątrz nacisk powoduje

przesunięcie jednych cząstek względem drugich, co określa się jako poślizg masy prasowniczej. Przemieszczanie cząstek masy w formie prowadzi do zagęszczenia.

Typową **charakterystykę prasowania**, która przedstawia zależność **gęstości wypraski od ciśnienia prasowania** przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 3. Załamywanie się „mostków” ziarnowych podczas zagęszczania.



Rys. 4. Zależność gęstości względnej od ciśnienia prasowania (ρ_t - gęstość teoretyczna)

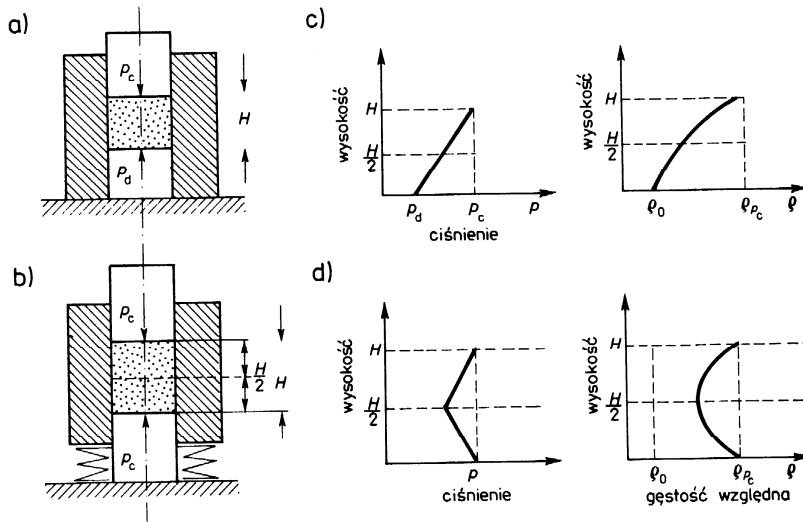
W procesie zagęszczania przez prasowanie można wyróżnić trzy etapy:

1. W pierwszym etapie prasowania, zachodzącym przy niskich ciśnieniach, występują zjawiska prowadzące do gęstego upakowania granul proszku. Są to: przegrupowanie przez poślizg nieuporządkowanych granul proszku względem siebie, obrót, załamywanie mostków połączone z wypełnianiem dużych pustek. Po zniszczeniu granul w zjawiskach podobnych do wymienionych wcześniej biorą udział fragmenty granul lub pojedyncze cząstki proszku. Cząstki wzajemnie zbliżają się do siebie, co powiększa oddziaływanie związane z siłami adhezji. Równocześnie, na skutek zbliżenia i odkształcenia powierzchni cząstek, powiększa się powierzchnia ich styku. Powstaje także zakleszczenie mechaniczne, szczególnie w przypadku granul o rozwiniętej powierzchni.
2. Dalszy wzrost ciśnienia prowadzi do intensyfikacji zjawisk charakterystycznych dla drugiego etapu procesu prasowania, które w mikroobszarach rozpoczynają się mogą już w pierwszym etapie. Są to: odkształcenie sprężyste ziaren i, po przekroczeniu wytrzymałości na ściskanie, ich fragmentacja - pękanie i kruszenie. Postępuje dalsze upakowanie ziaren i wypełnianie pustek okruskami. W tym etapie wzrost zagęszczenia jest znacznie ograniczony w porównaniu z etapem 1.
3. W trzecim etapie, przy dalszym wzroście ciśnienia, ze względu na daleko już posunięte zagęszczenie, możliwe jest tylko nieznaczne przemieszczenie cząstek proszku. Występuje ewentualne kruszenie pojedynczych cząstek. Nawet znaczne przyrosty ciśnienia powodują jedynie nieznaczny wzrost zagęszczenia wypraski.

Prasowanie kształtek z proszków przy jednokierunkowym działaniu ciśnienia

Prasowanie klasyczne z sypkich proszków realizuje się w twardej, sztywnych formach, przy zastosowaniu zewnętrznego ciśnienia. Ze względu na kierunek przykładanej siły **prasowanie** to określa się jako **jednoosiowe** (inaczej **jednokierunkowe**) (Rys. 5). Wyróżnia się przy tym:

- prasowanie jednoosiowe jednostronne
- prasowanie jednoosiowe dwustronne



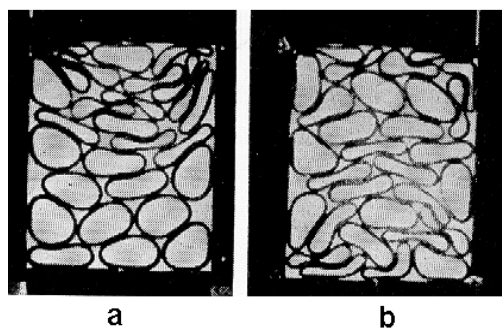
Rys. 5. Schematy prasowania:
a) jednostronnego;
b) dwustronnego;
c) rozkład gęstości względnej i rozkład ciśnienia w wyprasce prasowanej jednostronnie; d) rozkład gęstości względnej i ciśnienia w wyprasce prasowanej dwustronnie.

W procesie **prasowania jednostronnego** granulat znajdujący się w formie poddawany jest naciskowi z jednej strony. Proces **prasowania dwustronnego** polega na poddaniu masy prasowniczej (tj. granulatu) działaniu jednokierunkowej siły jednak z dwóch przeciwnych stron. Prasowanie dwustronne daje bardziej równomierne zagęszczenie proszku niż prasowanie jednostronne, szczególnie w przypadku dużej wysokości kształtki.

W trakcie prasowania jednoosiowego istotny wpływ na proces zagęszczania mają:

- ciśnienie prasowania;
- wilgotność masy;
- dodatki poślizgowe wprowadzone do masy.

Podczas przemieszczania się cząstek masy występuje ich tarcie o ściany formy, określane jako **tarcie zewnętrzne**, oraz ich tarcie wzajemne określane jako **tarcie wewnętrzne**. Występuje także **sprężyste odkształcenie cząstek**. Zjawiska te prowadzą do strat energii wywołujących zmniejszenie się rzeczywistego ciśnienia prasowania wynikającego ze spadku siły prasowania na drodze prasowania, którą jest droga posuwu stempla. Jako wynik otrzymuje się wypraski nierównomiernie zagęszczone (Rys. 6).

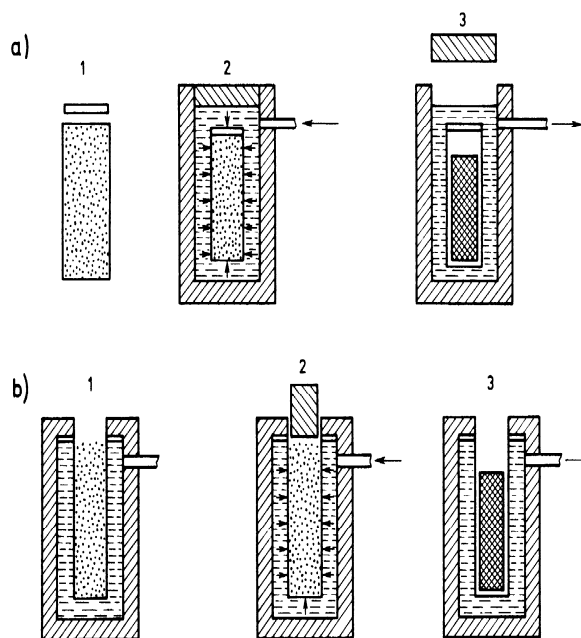


Rys. 6. Prasowanie jednoosiowe (a) jedno- i (b) dwustronne.

Prasowanie izostatyczne

Metoda formowania drogą prasowania izostatycznego oparta jest na **prawie Pascala** mówiącym, że *ciśnienie wywarte w jednym miejscu na nieruchomą ciecz jest przenoszone równomiernie przez tę ciecz we wszystkich kierunkach i działa jednakowo w całej objętości, na każdą część zamkniętego zbiornika, prostopadle do jego wewnętrznej powierzchni.*

Jako medium przenoszące ciśnienie mogą być użyte ciecze, gazy oraz elastomery, jednak najpowszechniej stosowanym medium jest wodna emulsja olejowa. Schemat metody przedstawia rysunek 7. Formowany proszek oddzielony jest od naciskającego medium **elastyczną formą**, która powinna możliwie bezstratnie przenosić ciśnienie. Ze względu na sposób umieszczenia formy w naczyniu ciśnieniowym mówi się o prasowaniu izostatycznym z mokrą formą lub z suchą formą.



Rys. 7. Schematy prasowania izostatycznego: a) z mokrą formą, b) z suchą formą; 1 - napełnianie formy, 2 - prasowanie, 3 - dekompresja i wyjęcie wypraski

W sposobie prasowania izostatycznego z **suchą formą**, elastyczna forma jest trwale zamocowana w komorze. Napełnianie formy proszkiem oraz wyjmowanie wypraski odbywa się bez wyjmowania formy z komory prasy. W tej metodzie obsługa nie ma kontaktu z cieczą przenoszącą ciśnienie.

W metodzie z **mokrą formą**, po napełnieniu jest ona zanurzana w cieczy.

Jako materiał na formy stosuje się: kauczuk, PCW, poliuretan, lateks lub inne podobne do gumy materiały.

Wymiary form muszą uwzględniać zmniejszenie się objętości proszku w trakcie prasowania nawet o 50%. Wymusza to dużą elastyczność materiału formy i w związku z czym stosowane materiały powinny mieć duże wydłużenie względne przy rozerwaniu sięgające ok. 450 %.

W procesie prasowania izostatycznego, nacisk wywierany na elastyczną formę, a tym samym na prasowany proszek, jest jednakowy ze wszystkich stron. W odróżnieniu od prasowania jednoosiowego, przemieszczanie ścianek formy zachodzi wraz z przemieszczaniem proszku, a co za tym idzie nie występuje w tym przypadku tarcie proszku o ściany formy. W konsekwencji zagęszczenie wyprasek prasowanych izostatycznie jest bardziej równomierne niż wyprasek prasowanych jednoosiowo.

Prasowanie izostatyczne pozwala prasować wyroby w znacznie szerszej gamie kształtów niż możliwych do uzyskania poprzez prasowanie jednoosiowe m.in. kształtki o zmiennym przekroju, z podcięciami, oraz otworami z praktycznie dowolnej strony. W celu wykonania otworów stosuje się sztywne (nieodkształcające się) trzpienie zamocowane w formie.

Stosowane ciśnienia prasowania są generalnie wyższe niż w przypadku prasowania jednoosiowego i mogą przyjmować wartości od **100** do **400 MPa**.

Wykonanie ćwiczenia

Ćwiczenie składa się z dwóch części, z których pierwsza polega na pomiarze gęstości nasypowej wybranego proszku ceramicznego (granulatu) a druga na ustaleniu wpływu ciśnienia prasowania na zagęszczenie otrzymanych z niego wyprasek.

Proszek do prasowania wskazuje prowadzący. Należy zanotować **rodzaj użytego proszku** oraz jego **gęstość rzeczywistą**.

1. Pomiar gęstości nasypowej proszku i granulatu

Pomiar gęstości nasypowej przeprowadza się na **proszku wyjściowym** (niezgranulowanym) jak i wytworzonym z niego **granulacie**.

W celu oznaczenia gęstości nasypowej proszku należy posłużyć się wytarowanym, plastikowym cylindrem miarowym o objętości 25 cm³. Cylinder zapełnia się całkowicie bez wstrząsania i waży na wadze technicznej (dokładność 0,01g). Aby oznaczyć gęstość nasypową z usadem, całkowicie napełniony proszkiem cylinder miarowy utrzasa się na podkładce gumowej do stałej objętości i dokonuje odczytu jej wartości. Należy wykonać **trzy oznaczenia** gęstości nasypowej **bez usadu** i **z usadem**. Obliczyć wartości średnie i odchylenie standardowe.

2. Wyznaczanie charakterystyki prasowania proszku

Należy obliczyć masę jednej wypraski zakładając, że jej **wysokość** wypraski będzie równa **1/3 wielkości jej średnicy** a **gęstość pozorna wypraski** będzie równa **50%** gęstości teoretycznej proszku.

Przyjmuje się, że **średnica próbki** równa jest **średnicy stempla** formy, którą należy zmierzyć przy pomocy suwmiarki.

Próbki należy formować w zakresie ciśnień prasowania **15 - 110 MPa**. Typowe charakterystyki prasowania proszków ceramicznych pokazują intensywny przyrost zagęszczenia wyprasek towarzyszący wzrostowi ciśnienia w zakresie niskich ciśnień prasowania i małe przyrosty zagęszczenia przy dalszym zwiększaniu ciśnienia prasowania. Dlatego, aby w sposób rzetelny scharakteryzować zachowanie się proszku podczas prasowania punkty pomiarowe wybiera się tak, aby ich większą liczbą przypadadała na zakres niskich ciśnień prasowania.

Uzyskuje się to poprzez rozłożenie ciśnień prasowania w postępie geometrycznym co daje następujące ich wartości: **16, 26, 43, 69 i 110 MPa**. Pod danym ciśnieniem należy uformować po **3 próbki**. Po wyprasowaniu próbki umieszcza się w oznaczonych miejscach na specjalnej podkładce (płytkce).

Na podstawie powyższych wartości ciśnień prasowania oraz zmierzonej średnicy stempla formy należy wyliczyć odpowiadające im **wartości sił** (wyrażone w N), które należy przyłożyć do stempla formy w trakcie prasowania.

Obsługę prasy prezentuje prowadzący.

Po wyprasowaniu należy określić zagęszczenie wyprasek poprzez pomiar ich gęstości pozornej i obliczenie gęstości względnej.

W tym celu próbki po wyprasowaniu powinny zostać **najpierw** zważone na wadze analitycznej (z dokładnością 0,001g) a **następnie** zmierzone przy pomocy **suwmiarki**. Wystarczy wykonać pomiar średnicy jednej próbki prasowanej pod danym ciśnieniem. Taka kolejność postępowania pozwala na uniknięcie błędów związanych z wykruszaniem się fragmentów próbek w trakcie ich mierzenia.

W razie konieczności przed ważeniem należy oczyścić obrzeża próbek z nadmiaru proszku przy użyciu pędzelka.

Geometryczną gęstość pozorną, d_p , obliczamy ze wzoru:

$$d_p = \frac{m}{V} \quad (3)$$

gdzie: m - masa próbki [g];

V - objętość próbki [cm³].

Gęstość względną, d_w , obliczamy ze wzoru:

$$d_w = \frac{d_p}{d_r} \cdot 100 \quad (4)$$

gdzie: d_r - jest rzeczywistą gęstością materiału proszku [g/cm^3].

Należy zostawić jeden komplet wyprasek z różnych ciśnień prasowanie i umieścić je w pojemniku z opisem ciśnienia prasowania.

Część 2. Wykorzystanie metody porozymetrii rtęciowej w technologii ceramiki

Cel ćwiczenia

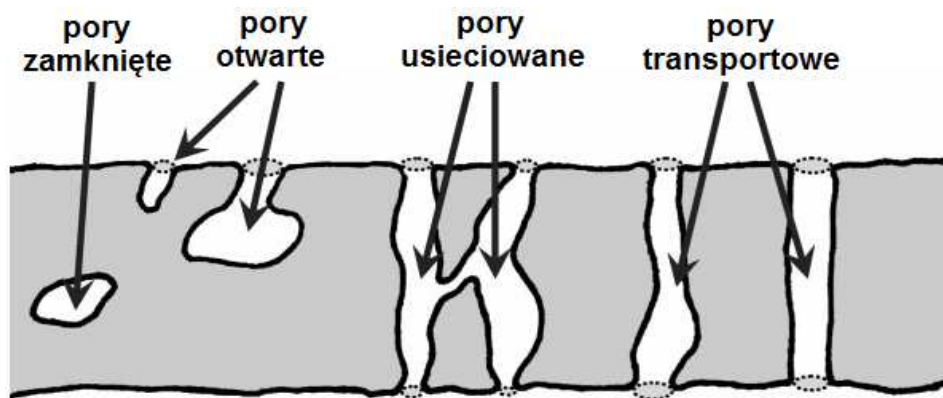
Celem ćwiczenia jest charakterystyka porowatości surowych próbek prasowanych pod różnymi ciśnieniami przy wykorzystaniu metody porozymetrii rtęciowej. Ocena stanu porowatości w wypraskach (udział objętościowy i rozkład wielkości porów) w kontekście dalszego zagęszczania materiału.

Wstęp

Tworzywa ceramiczne, w odróżnieniu od typowych materiałów metalicznych, zawierają pory w ilości od części procenta do kilkudziesięciu procent udziału objętościowego (ok. 90%). Znaczna zawartość porów w materiale jest często wynikiem świadomego działania technologa, częściej jednak występowanie porów jest rezultatem trudności technologicznych (wysokie koszty ekonomiczne) w uzyskaniu tworzywa pozbawionego porów. Występujące w materiale pory w znacznym stopniu wpływają na jego właściwości, zwłaszcza mechaniczne, które ulegają obniżeniu wraz ze wzrostem porowatości. Stąd też w przypadku materiałów ceramicznych kontrola gęstości i porowatości jest często bardzo ważnym etapem procesu wytwórczego i charakterystyki gotowego tworzywa.

Występujące w materiale pory możemy sklasyfikować (Rys. 8) jako:

- **pory otwarte**- pory penetrowane w próżni przez ciecz immersyjną, względnie będące w kontakcie z atmosferą bezpośrednio lub poprzez inne pory.
- **pory zamknięte**- pory niepenetrowane przez ciecz lub niebędące w kontakcie z atmosferą.
- **pory transportowe** - pory, poprzez które możliwy jest przepływ cieczy



Rys.8. Rodzaje porów w materiałach ceramicznych.

Pory można też podzielić ze względu na ich rozmiar. Klasyfikacja ta została wprowadzona przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC i rozróżnia trzy klasy porów:

- **mikropory** - < 2 nm
- **mezopory** - 2 - 50 nm
- **makropory** - > 50 nm

Mikro- i mezopory decydują o rozwinięciu powierzchni wewnętrznej materiału i odgrywają znaczącą rolę w procesach adsorpcyjnych. Makropory mają niewielki udział w całkowitej powierzchni wewnętrznej, pełnią jednak rolę dróg transportu umożliwiając dostęp do porów o mniejszych rozmiarach.

Aby w sposób ilościowy scharakteryzować występującą w materiale porowatość, należy określić całkowitą objętość porów (*pore volume*) oraz rozkład wielkości porów (*pore size distribution*), czyli ich udział objętościowy w funkcji średnicy porów. Pełną informację o porowatości można określić za pomocą porozymetrii rtęciowej, należy jednak pamiętać, że w metodzie tej możliwy jest pomiar jedynie **porowatości otwartej!**

Porozymetria rtęciowa

Zastosowanie w pomiarach porozymetrycznych rtęci wynika z jej wysokiego napięcia powierzchniowego, powodującego, że nie zwilża ona powierzchni materiałów ceramicznych. W konsekwencji spowodowanie aby rtęć penetrowała wnętrza porów w materiałach ceramicznych konieczne jest zastosowanie ciśnienia p_1 , większego od ciśnienia par rtęci w porach p_0 . Przy założeniu cylindrycznego kształtu porów oraz stałego napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania rtęci, zależność pomiędzy zastosowanym ciśnieniem a średnicą porów, do których rtęć jest wciągana, wyraża równanie Washburna (5):

$$\Delta p = - \frac{4\gamma \cos\theta}{d} \quad (5)$$

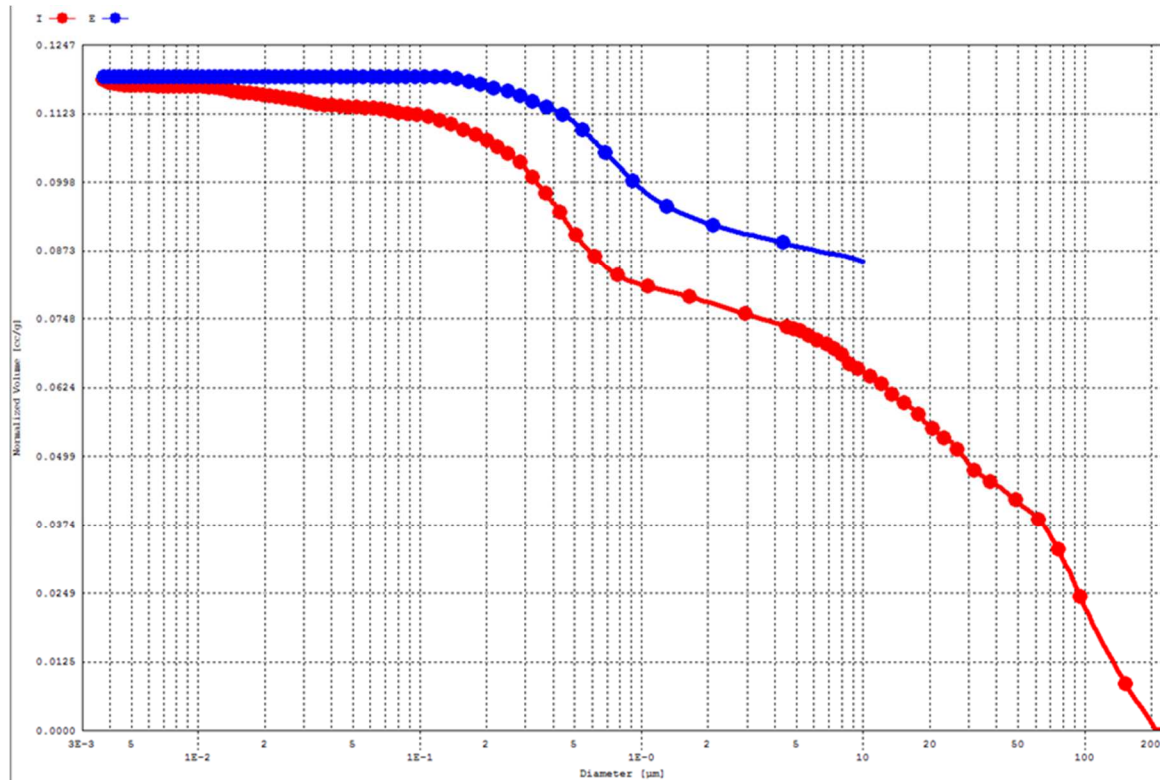
gdzie: d - średnica porów

γ - napięcie powierzchniowe rtęci (najczęściej $0,485 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$)

θ - graniczny kąt zwilżania (najczęściej 140°)

Δp - różnica ciśnienia rtęci i ciśnienia gazu w porach ($p_1 - p_0$)

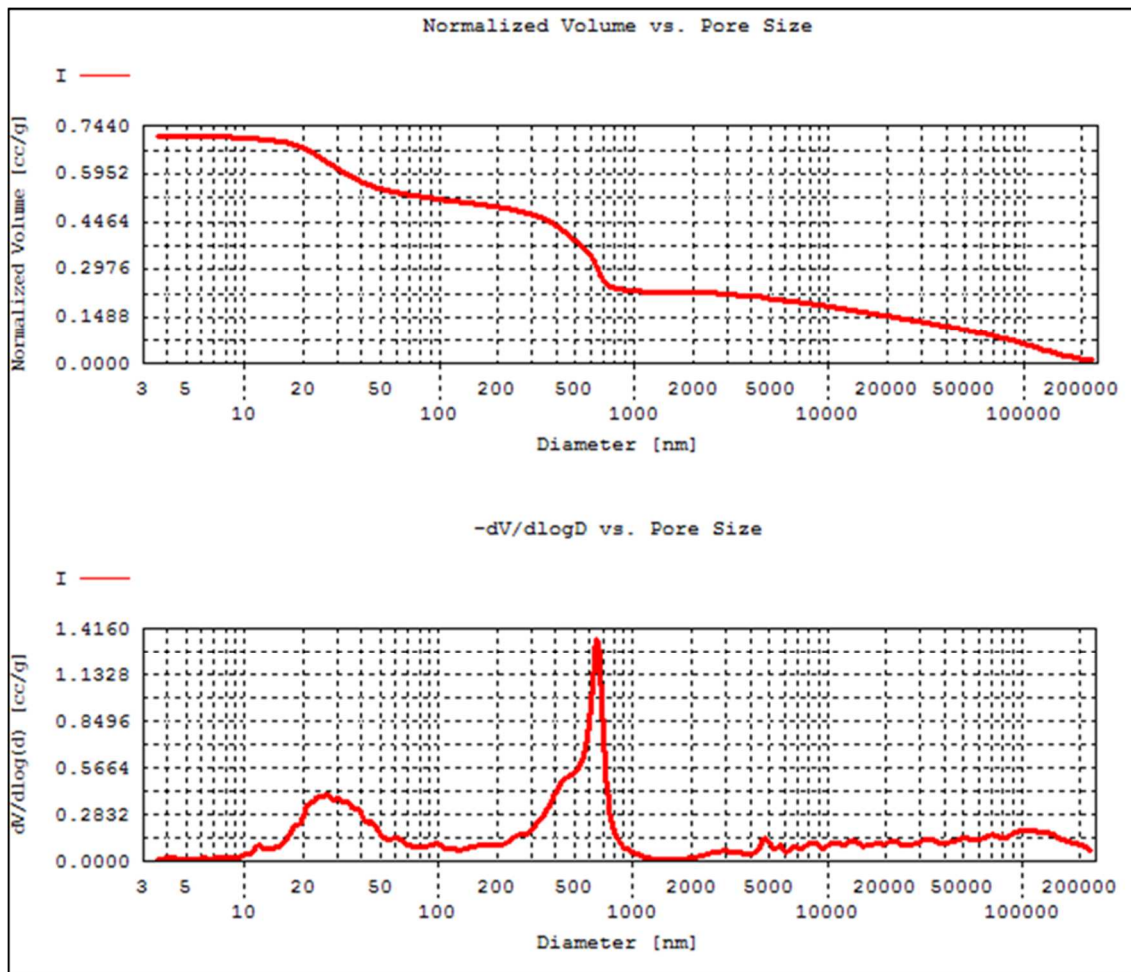
Mierząc objętość rtęci penetrującej do porów w funkcji zastosowanego ciśnienia jesteśmy w stanie wyznaczyć z wykorzystaniem równania Washburna rozkład wielkości porów oraz całkowitą objętość porów (otwartych) (Rys. 9). Przed pomiarem próbka jest odpowietrzana i dlatego można założyć, że $\Delta p = p_1$.



Rys.9 Krzywa sumacyjna rozkładu wielkości porów. I – intruzja (wzrost ciśnienia), E – ekstruzja (obniżanie ciśnienia)

Na Rys. 9 przedstawiono przykładową krzywą sumacyjną rozkładu wielkości porów. Należy zwrócić uwagę, że przebieg zależności jest różny przy wzroście i obniżaniu ciśnienia. Widoczna pętla histerezy może świadczyć o tym, że w materiale występują tzw. Pory butelkowe, tj. takie których wlot ma mniejszą średnicę niż ich wnętrze. Rtęć nie może ich opuścić przy obniżaniu ciśnienia. Standardowo pomiary wykonuje się jedynie przy wzrastającym ciśnieniu. Porozymetria rtęciowa daje możliwość pomiaru porów o średnicy w zakresie 3,5 nm do ok. 300 µm.

Porozymetria rtęciowa daje także możliwość wyznaczania porowatości materiałów proszkowych. Na Rys. 10 pokazano krzywą sumacyjną i krzywą częstości rozkładu wielkości porów dla granulatu ZrO_2 . Widoczne są na nich dwie populacje porów: pierwsza w zakresie 10 - 100 nm odpowiada porom w granulach, a druga w zakresie 150 - 1000 nm odpowiada porom zawartym pomiędzy granulami.



Rys. 10. Krzywa sumacyjna i krzywa częstości rozkładu wielkości porów w granulacie ZrO_2 .

Ograniczenia porozymetrii rtęciowej i przyczyny błędów

- w równaniu Washburna przyjmuje się wartość średnią kąta zwilżania dla różnych materiałów, podczas gdy wartość ta może być w przedziale 130 - 150°
- na wartość napięcia powierzchniowego wpływa temperatura oraz występujące w rtęci zanieczyszczenia
- w obliczeniach zakłada się cylindryczny kształt porów, podczas gdy w materiale mogą występować pory innego typu np. wydłużone, butelkowe
- wysokie ciśnienie może powodować deformację materiału i niszczenie pierwotnej struktury porów

Wykonanie ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką porozymetrii rtęciowej w odniesieniu do materiałów ceramicznych, oraz porównanie rozkładów wielkości porów w **2** lub **3** surowych próbkach prasowanych pod różnymi ciśnieniami.

1. Urządzenie pomiarowe

Porozymetr rtęciowy PoreMaster 60 firmy Quantachrome Instruments, pracujący w zakresie od ciśnienia nieznacznie poniżej atmosferycznego do 410 MPa, co odpowiada porom otwartym o średnicy w zakresie od 3,5 nm do 250 μm .

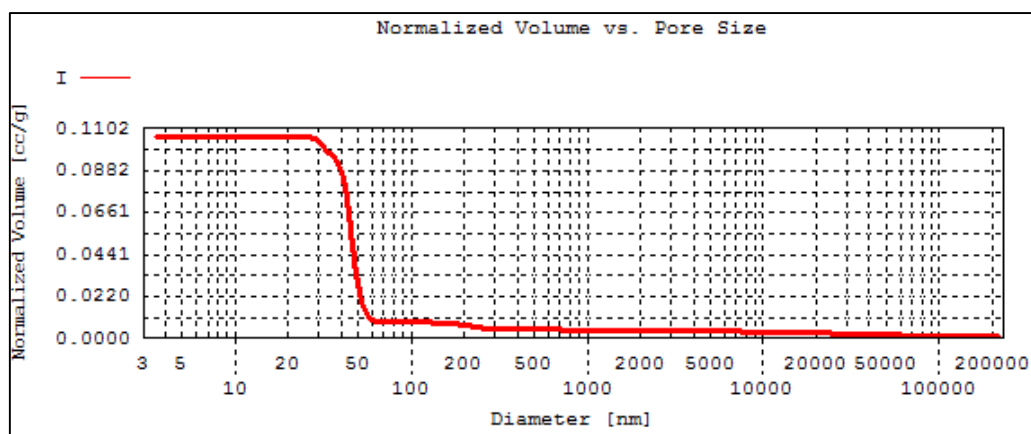
Ćwiczenie ma charakter pokazowy, a pomiar jest wykonywany przez prowadzącego

2. Analiza wyników

Oprogramowanie komputerowe wykorzystuje otrzymane dane eksperymentalne i równanie Washburna do obliczenia takich parametrów jak: objętość porów i rozkład wielkości porów. Poniżej przedstawiono fragmenty wygenerowanego przez oprogramowanie typowego raportu z danymi liczbowymi dotyczącymi objętości rtęci penetrującej do porów (*volume intruded*), zastosowanego ciśnienia (*pressure*), udziału objętościowego ($-dV/d(\log d)$) i średnicy porów (*pore diameter*) (Rys. 11).

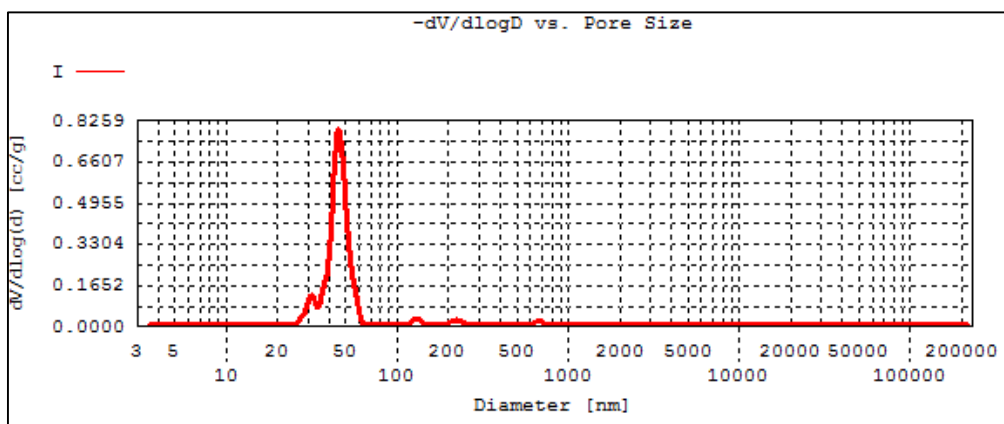
Pressure [PSI]	Pore Diameter [μm]	Volume Intruded [cc/g]	Delta Volume [cc/g]	% Volume Intruded %	Dv(d) [cc/($\mu\text{m}\cdot\text{g}$)]	$-dV/d(\log d)$ [cc/g]
0.981	2.174E+02	0.0000	0.0000	0.00	9.088E-06	4.760E-03
1.699	1.255E+02	0.0005	0.0005	0.52	3.002E-06	7.767E-04
2.269	9.402E+01	0.0006	0.0001	0.61	4.527E-06	9.922E-04
3.143	6.787E+01	0.0008	0.0002	0.76	1.298E-05	2.127E-03
4.202	5.076E+01	0.0012	0.0004	1.13	2.926E-05	3.432E-03
5.169	4.127E+01	0.0014	0.0003	1.38	2.235E-05	2.103E-03
6.639	3.213E+01	0.0017	0.0002	1.57	2.957E-05	2.208E-03
8.309	2.567E+01	0.0018	0.0002	1.75	2.850E-05	1.702E-03
10.045	2.124E+01	0.0020	0.0002	1.94	6.019E-05	2.941E-03
11.814	1.806E+01	0.0021	0.0001	2.04	7.933E-06	3.083E-04

Rys. 11. Fragment raportu z danymi liczbowymi dotyczącymi rozkładu wielkości porów.



Rys.12. Krzywa sumacyjna rozkładu wielkości porów w wypraszce z proszku ZrO_2

Krzywa sumacyjna rozkładu wielkości porów przedstawia zależność objętości porów od średnicy porów. Wykres ten daje informację jaką objętość porów otwartych przypada na 1 g próbki i wyrażana jest w cm^3/g .



Rys. 13. Krzywa częstości rozkładu wielkości porów w wyprase z proszku ZrO_2 . Krzywa częstości ($-\text{dV}/\text{d}(\log d)$) w funkcji średnicy porów jest pochodną krzywej sumacyjnej przedstawionej na Rys. 12. Na podstawie tej krzywej można określić ile populacji porów

Uzyskane wyniki mogą zostać wyeksportowane w formie plików ASCII celem przetwarzania w programach służących do obróbki danych takich jak Excel czy Origin.

Opracowanie wyników

Część 1. Prasowanie proszków ceramicznych

Przy prezentowaniu wyników należy posługiwać się wartościami średnimi oraz odchyleniem standardowym.

1. Obliczyć wartości gęstości nasypowej (d_N) (1) i gęstości nasypowej z uadem (d_U) (2) dla proszku wyjściowego i granulatu. Wyznaczyć stosunek d_N/d_U zarówno dla proszku wyjściowego jak i dla granulatu. Wyznaczyć stosunek $d_{N(\text{proszek})} / d_{N(\text{granulat})}$.
2. Obliczyć gęstość pozorną (d_p) (3) oraz gęstość względną (d_w) (4) wyprasek prasowanych pod różnymi ciśnieniami.
3. Sporządzić wykres zależności gęstości względnej próbek (d_w) od ciśnienia prasowania, wykorzystując w tym celu średnie wartości d_w (z trzech pomiarów) odpowiadające poszczególnym ciśnieniom prasowania. Na wykresie zaznaczyć odchylenie standardowe odpowiadające wartościom d_w dla poszczególnych ciśnień.
4. Wiedząc, że porowatość próbek $V_p = (100 - d_w) [\%]$ sporządzić wykres porowatości wyprasek jako funkcji ciśnienia prasowania. Na wykresie zaznaczyć odchylenie standardowe odpowiadające wartościom d_w dla poszczególnych ciśnień.

Sprawozdanie powinno zawierać następujące informacje:

1. Dane dotyczące badanych materiałów (rodzaj materiału, jego gęstość rzeczywistą);
2. Krótki opis metod pomiarowych i parametrów pomiarowych istotnych z punktu widzenia poprawności pomiaru i uzyskiwanej dokładności, wyszczególnienie użytej aparatury;
3. Tabelaryczne zestawienie danych wyjściowych oraz obliczonych wyników dla każdej próbki;
4. Tabelaryczne zestawienie wartości średnich dla danego ciśnienia prasowania wraz z podanym odchyleniem standardowym
5. Wykresy zależności: $d_w = f(P)$ oraz $V_p = f(P)$
6. Wnioski wynikające z porównania gęstości nasypowej bez usadu i z usadem zmierzonych dla badanego proszku wyjściowego i granulatu.
7. Wnioski wynikające z porównania wyznaczonej charakterystyki prasowania z typową charakterystyką prasowania proszków ceramicznych.

Część 2. Wykorzystanie metody porozymetrii rtęciowej w technologii ceramiki

1. Na podstawie wyników uzyskanych dla próbek prasowanych pod różnymi ciśnieniami (2 lub 3 próbki) należy sporządzić zbiorcze wykresy przedstawiające a) krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów (Rys. 12) , b) krzywe częstości rozkładu wielkości porów (Rys. 13).
2. Dane krzywe wykreśla się na podstawie odpowiednich kolumn zawartych w raporcie generowanym przez oprogramowanie porozymetru, które zaznaczono na Rys. 11.
3. Należy określić całkowitą objętość porów (otwartych) występujących w danej wyprasce oraz określić modalną wielkość porów. Na podstawie tych wyników należy określić, czy ciśnienie prasowania wpłynęło na rozkład wielkości porów, a jeżeli tak to w jaki sposób. Jaki wpływ na późniejszy proces spiekania mogą mieć zaobserwowane różnice w rozkładzie wielkości porów?

Opracowanie: Anna Łabuz, Łukasz Zych

AGH, WIMiC, KCiMO