

Teoria i praktyka procesów ceramicznych – laboratorium
Studia Magisterskie Uzupełniające WIMIC AGH

Ćwiczenie 1

**OZNACZENIE GĘSTOŚCI RZECZYWISTEJ I POZORNEJ,
POROWATOŚCI I NASIĄKLIWOŚCI TWORZYW
CERAMICZNYCH**

Zagadnienia do przygotowania:

- definicje podstawowych pojęć [1],
- metodyka pomiaru [1],
- statystyczne opracowanie wyników laboratoryjnych [2].

Zagadnienia poszerzające temat (nieobowiązkowe):

- metody pomiaru rozkładu wielkości porów [3].

Literatura:

1. Instrukcja do ćwiczenia
2. Volk, „Statystyka stosowana dla inżynierów, Wyd. N -T, Warszawa 1973 lub inny podręcznik statystyki matematycznej
3. Pampuch, K. Haberko, M. Kordek, „Nauka o procesach ceramicznych”, PWN Warszawa, 1992, rozdz. 3.2.6

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, który dążąc do uzyskania np. lekkich materiałów konstrukcyjnych, izolacji termicznych, materiałów odpornych na wstrząsy cieplne, filtrów ceramicznych, podłoży do katalizatorów i in. opracowuje i optymalizuje technologie wytwarzania materiałów pod kątem otrzymania tworzywa o odpowiednim udziale i wielkości porów. 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 parametrem kontroli, procesu wytwórczego i charakterystyki gotowego tworzywa.

Pełna informacja o porowatości obejmuje nie tylko znajomość całkowitej objętości porów ale także rozkładu wielkości porów, który można określić za pomocą porozymetrii rtęciowej (pory o średnicach od pojedynczych nm do kilkuset mikrometrów) oraz dla porów mniejszych od 1 mikrometra metodą kondensacji kapilarnej.

OZNACZENIE GĘSTOŚCI RZECZYWISTEJ

Podstawowe definicje

Gęstość jest to masa jednostkowej objętości substancji w danej temperaturze wyrażona w kg/m^3 (SI) lub g/cm^3 (CGS).

Gęstość rzeczywista (fizyczna) jest to gęstość materiału litego nie zawierającego porów. W zależności od zastosowanej metody pomiarowej wyróżniamy następujące odmiany gęstości rzeczywistej:

- *gęstość piknometryczna* oznaczona metodą piknometryczną.
- *gęstość rentgenowska* oznaczająca gęstość rzeczywistą materiału wyznaczoną na podstawie znajomości struktury materiału i pomiarów parametrów sieciowych komórki elementarnej metodą dyfrakcji rentgenowskiej.
- *gęstość helowa* wyznaczona na podstawie pomiaru objętości materiału przy użyciu gazowego helu w piknometrze gazowym.

Uwagi ogólne

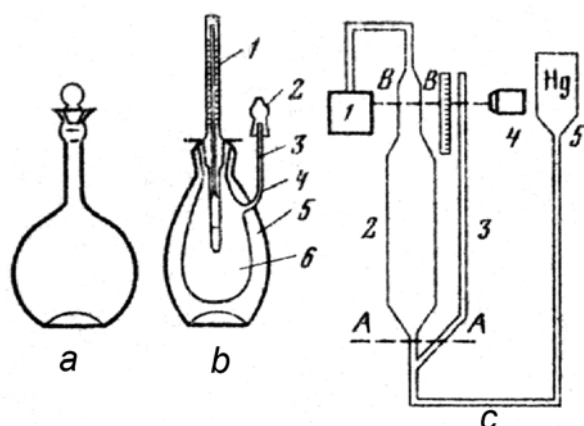
Najprostszą metodą pomiaru gęstości rzeczywistej jest metoda piknometryczna. Istotą tej metody jest wyznaczenie masy badanego ciała oraz objętości materiału w postaci sproszkowanej przy użyciu naczynia szklanego o znanej objętości (piknometru) i cieczy o znanej gęstości (najczęściej wody).

Rozdrobnienie materiału ma na celu otwarcie porów zamkniętych obecnych w materiale i tym samym umożliwienie penetracji cieczy do wszystkich porów układu. Dlatego materiały pozbawione porów zamkniętych zasadniczo nie wymagają rozdrabniania. Poziom koniecznego rozdrobnienia uzależniony jest od rozmiaru i udziału porów zamkniętych. Normy przewidują rozdrobnienie do stanu charakteryzującego się rozmiarem ziarna mniejszym od 64 μm . Bezkrytyczne zastosowanie tego zalecenia w przypadku spieków posiadających pory zamknięte o wielkościach rzędu pojedynczych mikrometrów może

spowodować, że wyznaczona gęstość będzie się znacznie niższa od gęstości rentgenowskiej. Generalnie dla materiałów zawierających drobne pory obowiązuje zasada, że im drobniej zmielona jest próbka tym gęstość rzeczywista oznaczona metodą piknometryczną jest bliższa gęstości rentgenowskiej.

Ciecz stosowana w pomiarach gęstości rzeczywistej nie powinna reagować z badanym materiałem, powinna mieć niskie napięcie powierzchniowe aby zapewnić dobrą penetrację w pory, powinna też mieć niską gęstość co zwiększa dokładność oznaczenia.

Poprawę precyzji pomiarów gęstości rzeczywistej uzyskać można przez zastosowanie piknometrów z próżniowym płaszczem termostatującym. Gęstość rzeczywista większości materiałów ceramicznych zawiera się w przedziale 2 - 10 g/cm³, a dla tworzyw tlenkowych 2,5 - 4 g/cm³.



Rys. 1. Rodzaje piknometrów.

a) - piknometr zwykły

b) - piknometr próżniowy o podwójnych ściankach z bocznym tubusem przelewowym (1 - termometr, 2 - osadzona na szlifie przykrywka szklana, 3 - skala, 4 - kapilara przelewowa, 5 - płaszcz termostatujący, 6 - kolba wewnętrzna)

c) - piknometr powietrzny (1 - pojemnik na sproszkowaną próbkę, 2 - rezerwowa pojemność wykalibrowana, 3 - manometr, 4 - katetometr, 5 - pojemnik z rtęcią na podnoszonym statywie)

Rysunek 1 przedstawia przykładowe rodzaje piknometrów. Piknometry zwykłe (Rys. 1a) i próżniowe (Rys. 1b) wykonywane są ze szkła i mają zróżnicowane pojemności, najczęściej 1; 2; 3; 5; 10; 25; 50 i 100 cm³. Piknometr próżniowy używany jest wówczas, gdy wykorzystuje się cieczy o wysokiej prężności par w warunkach pomiaru. Wyposażone są one w płaszcz termostatujący (5) i termometr (1) do kontroli temperatury cieczy. Przykrywka szklana (2) osadzona na bocznej kapilarze uniemożliwia odparowanie cieczy.

Piknometr przedstawiony na Rys. 1c jest przykładem piknometru gazowego. Jego funkcjonowanie oparte jest na wykorzystaniu do pomiarów objętości mierzonej próbki ciała stałego prawa Boyle'a-Mariotta, które mówi, że w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości jest również stały. Naczynie (1) o objętości v połączone jest hermetycznie z urządzeniem, którego jedną część stanowi pojemnik z rtęcią (5) zamocowany na ruchomym statywie (umożliwia zmianę położenia w pionie). Przy ustawieniu pojemnika z rtęcią w takim położeniu, że rtęć zajmuje poziom A-A, w lewej odnodze naczynia odmierzona jest objętość $v + V$. Przez podniesienie poziomu rtęci do poziomu B-B ściskamy powietrze do objętości v , co w prawym kolanie tworzącym manometr rtęciowy odpowiada ciśnieniu h_1 wyrażonemu wysokością słupa rtęci. Do dokładnego odczytu poziomu h_1 służy katetometr (4) (mikroskopowy miernik poziomu). Następnie w naczyniu (1) umieszczamy badaną próbkę i powtarzamy operację podnoszenia poziomu rtęci od poziomu A-A do B-B. Ponieważ część objętości została zajęta przez próbkę, w wyniku uzyskamy inne (wyższe) położenie rtęci w kapilarze (3) - h_2 . Znając pozycje h_1 i h_2 oraz objętość v (aparat jest wykalibrowany) możemy wyznaczyć objętość zajmowaną przez próbkę:

$$V_{pr} = \left[1 - \frac{h_1}{h_2}\right] \cdot v \quad (1)$$

Wykonanie oznaczenia gęstości rzeczywistej metodą piknometryczną

Suchy, czysty piknometr o pojemności 25 cm³ waży się na wadze analitycznej. Następnie, wsypuje się do niego około 5 g badanego materiału, wysuszonego do stałej masy w temperaturze 105 °C i ponownie waży. Materiały badane na ćwiczeniach są rozdrobnione do uziarnienia poniżej 60 mikrometrów lub zapewniającego otwarcie wszystkich porów zamkniętych. Do zważonego piknometru z próbką nalewa się wodę destylowaną mniej więcej do połowy jego objętości, po czym umieszcza się piknometr w suszarce próżniowej i odpowietrza w ciągu 30 minut przy słabym wrzeniu wody. Po wyjęciu z suszarki próżniowej piknometr dopełnia się wcześniej odpowietrzoną wodą destylowaną i ponownie waży. W celu wyznaczenia masy piknometru z wodą, należy opróżnić go z badanej próbki, wypłukać wodą destylowaną, i zważyć napełniony odpowietrzoną wcześniej wodą destylowaną. Wszystkie ważenia należy wykonać na wadze analitycznej z dokładnością 0,0002 g.

Gęstość obliczyć korzystając z poniższego wzoru:

$$d = \frac{(m_2 - m_1)d_0}{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)} \quad (2)$$

gdzie: m_1 - masa suchego piknometru [g];

m_2 - masa piknometru z próbką [g];

m_3 - masa piknometru z wodą [g];

m_4 - masa piknometru z wodą i badanym materiałem [g];

d_0 - gęstość wody w temperaturze pomiaru (patrz tabela 1) [g/cm³].

Wykonać 3 oznaczenia gęstości dla wskazanego proszku, obliczyć wartość średnią i przedział ufności.

Tabela 1 Gęstość wody w funkcji temperatury

Temperatura [°C]	Gęstość [g/cm ³]	Temperatura [°C]	Gęstość [g/cm ³]	Temperatura [°C]	Gęstość [g/cm ³]
15	0,999	21	0,998	27	0,997
16	0,999	22	0,998	28	0,996
17	0,999	23	0,998	29	0,996
18	0,999	24	0,997	30	0,996
19	0,998	25	0,997		
20	0,998	26	0,997		

OZNACZENIE NASIĄKLIWOŚCI, GĘSTOŚCI POZORNEJ I POROWATOŚCI

Definicje badanych właściwości

Gęstość pozorna jest to stosunek masy wysuszonej próbki do jej całkowitej objętości, łącznie z porami. Pojęcie gęstości geometrycznej pojawia się wtedy, gdy gęstość pozorną oznacza się na podstawie geometrycznych wymiarów próbki.

Gęstość względna jest to stosunek gęstości pozornej do gęstości rzeczywistej, wyrażony w procentach.

Porowatość całkowita jest to stosunek objętości porów otwartych i zamkniętych do całkowitej objętości próbki, wyrażony w procentach.

Porowatość otwarta jest to stosunek objętości porów otwartych do całkowitej objętości próbki, wyrażony w procentach.

Porowatość zamknięta jest to różnica między porowatością całkowitą i otwartą.

Nasiąkliwość jest to stosunek masy wody wchłoniętej przez próbkę do masy próbki w stanie suchym, wyrażony w procentach.

Uwagi ogólne

Wyznaczanie gęstości jest proste, gdy dane do dyspozycji próbki materiałów mają postać regularnych brył np.: sześcianów, prostopadłościów, płytek, dysków, pierścieni itp. Jedną z dwu potrzebnych wielkości, a mianowicie objętość, wyznaczamy przez ustalenie wymiarów danej bryły. Drugą wielkość, czyli masę, wyznaczamy przy użyciu wagi o dokładności zależnej od masy próbki. Wspomniany przypadek nie często występuje, chociaż w naszym cyklu ćwiczeniowym pojawi się przy okazji wyznaczania gęstości pozornej wyprasek formowanych metodą prasowania jednoosiowego.

Znacznie częściej mamy do czynienia z próbkami o nieregularnych kształtach. W tym przypadku gęstość możemy wyznaczyć w oparciu o prawo Archimedesesa, które pozwala na pomiar objętości próbki zanurzonej w cieczy (najczęściej jest to woda) bez odwoływania się do jej rozmiarów geometrycznych. Próbka taka zawieszona na szalce wagi oprócz siły ciężkości doznaje działania siły wyporu, która jest równa ciężarowi cieczy w objętości zanurzonego ciała (albo ciężarowi wypartej przez to ciało cieczy). Metoda ta nazywana jest metodą Archimedesesa lub metodą ważenia hydrostatycznego lub wreszcie metodą ważenia w wodzie. Podstawowe etapy tej metody to: nasycanie próbki wodą, oznaczanie jej masy drogą ważenia w powietrzu, a następnie poprzez ważenie w wodzie. Masę próbki suchej wyznaczmy na końcu oznaczenia, jednak w przypadku próbek wytrzymałych mechanicznie można ją wyznaczyć przed nasycaniem wodą. Pierwsze dwa etapy metody umożliwiają pomiar nasiąkliwości próbek materiałów ceramicznych, etap ważenia w wodzie służy pomiarom ich gęstości pozornej i charakterystyce porowatości.

Wykonanie oznaczeń

Próbki do oznaczenia obejmującego pomiar gęstości pozornej, porowatości całkowitej, porowatości otwartej i nasiąkliwości wycina się z kształtek w taki sposób, aby przynajmniej trzy ściany każdej próbki były świeżymi przelomami.

Próbki przeznaczone do badań, po oczyszczeniu z pyłu, wysuszyć do stałej masy i zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001g w celu oznaczenia masy próbki suchej (m_s). Następnie, próbki umieścić w naczyniu do gotowania i stopniowo zalewać wodą destylowaną tak, aby całkowite ich przykrycie warstwą wody o grubości ok. 20 mm nastąpiło po upływie 5 min. Wodę w naczyniu z próbkami ogrzać do stanu łagodnego wrzenia i utrzymywać go przez 0,5 godziny, uzupełniając wodę w miarę jej odparowywania. Próbki wystudzić przenosząc je do wcześniej odpowietrzonej wody destylowanej o temperaturze pokojowej. Innym sposobem nasywania próbek wodą, niewykorzystywanym w ćwiczeniu, jest nasywanie pod próżnią.

Przed przystąpieniem do wykonania ważeń za pomocą wagi analitycznej, przewidzianych metodą Archimedesesa, należy nad szalką wagi ustawić podstawkę do ważenia w wodzie, a na niej zlewkę z odpowietrzoną wodą destylowaną. Próbkę nasyconą wodą umieścić w koszyczku zawieszonym na haczyku szalki wagi w taki sposób, aby cała próbka była zanurzona w wodzie. Wykonać ważenie w celu oznaczenia masy próbki w wodzie (m_w) z dokładnością do 0,0001 g dla badanej serii próbek. Pomiar powtórzyć trzykrotnie. Zważone próbki przechowywać w wodzie.

W celu oznaczenia masy próbki nasyconej wodą (m_n), każdą próbkę należy wyjąć z wody, usunąć wodę pozostałą na jej powierzchni poprzez wytarcie wilgotnym płótnem i niezwłocznie zważyć z dokładnością do 0,0001 g. Ograniczamy w ten sposób odparowanie wody zawartej w porach otwartych badanego materiału. Ważenie wykonać jeden raz.

Po zakończeniu pomiarów, badane próbki wysuszyć do stałej masy w temperaturze 110°C.

Obliczenia

Nasiąkliwość

Wartość nasiąkliwości pojedynczej próbki badanego materiału obliczyć według wzoru:

$$N = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \% \quad (3)$$

gdzie: N - nasiąkliwość [%];
 m_s - masa próbki suchej [g];
 m_n - masa próbki nasyconej wodą [g].

Obliczyć średnią wartość nasiąkliwości dla serii trzech badanych próbek i przedział ufności .

Porowatość otwarta

Wartość porowatości otwartej próbki badanego materiału obliczyć ze wzoru:

$$P_O = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_w} \cdot 100 \% \quad (4)$$

gdzie: P_O - porowatość otwarta [%];
 m_w - masa próbki ważonej w wodzie (średnia z trzech ważeń) [g];
 m_n - masa próbki nasyconej wodą [g];

m_s - masa próbki suchej [g].

Obliczyć średnią wartość porowatości dla serii trzech badanych próbek i przedział ufności.

Gęstość pozorna

Wartość gęstości pozornej badanej próbki obliczamy na podstawie wielkości wyznaczonych wcześniej według wzoru:

$$d_p = \frac{m_s}{m_n - m_w} \cdot d_c \quad (5)$$

gdzie: d_p - gęstość pozorna [g/cm^3];
 d_c - gęstość wody w temperaturze pomiaru (Tabela 1) [g/cm^3];

Podać wartość średnią i przedział ufności na poziomie 0,95.

Obliczyć gęstości względne, podać średnią wartość gęstości względnej badanego materiału i przedział ufności.

Porowatość całkowita

Wartość porowatości całkowitej oblicza się na podstawie wyników oznaczeń gęstości rzeczywistej i gęstości pozornej materiału. Z różnicy tych dwóch wielkości można stwierdzić o ile 1 cm^3 substancji nieporowatej jest cięższy od 1 cm^3 substancji porowatej. Aby wypełnić pory w 1 cm^3 danego ciała potrzeba ($d - d_p$) gramów substancji nieporowatej o gęstości d . Objętość tej ilości substancji nieporowatej otrzymuje się z podzielenia jej masy przez gęstość. Otrzymana wielkość jest sumą objętości porów otwartych i zamkniętych. Wyrażona w procentach daje nam porowatość całkowitą:

$$P_c = \frac{d - d_p}{d} \cdot 100 \% \quad (6)$$

gdzie: P_c - porowatość całkowita [%];
 d - gęstość rzeczywista materiału (np.: zmierzona piknometrycznie) [g/cm^3];
 d_p - gęstość pozorna [g/cm^3].

Obliczyć błąd pomiaru porowatości całkowitej (metodą różniczki zupełnej).

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać następujące informacje:

1. dane dotyczące badanych materiałów;
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 i obliczonych pojedynczych wartości zmierzonych właściwości badanych próbek;

4. tabelaryczne zestawienie wartości średnich zmierzonych właściwości wraz z przedziałami ufności (uwaga: należy pamiętać o stosowaniu reguł zaokrąglania wartości liczbowych mierzonych wielkości);
5. komentarze dotyczące przebiegu pomiarów oraz otrzymanych wyników;
6. wnioski zawierające m.in. krytyczne uwagi płynące z porównania wartości gęstości rzeczywistej zmierzonej i literaturowej oraz dotyczące stopnia zagęszczenia badanych materiałów.