

Ćwiczenie 4

Wyznaczenie gęstości i porowatości materiałów metodą ważenia hydrostatycznego

1.1. CEL ĆWICZENIA

Wyznaczenie gęstości pozornej i porowatości całkowitej materiałów z wykorzystaniem ważenia hydrostatycznego.

1.2. WPROWADZENIE

Gęstość

Jednym z podstawowych parametrów każdego materiału jest jego **gęstość** wyrażana jako stosunek masy materiału do jego objętości, w określonych warunkach temperatury i ciśnienia.

$$d = m/V \quad (1)$$

Jednostką gęstości w układzie SI jest kg/m^3 lub g/cm^3

Materiały ceramiczne w ogólności mają niższe gęstości niż materiały metaliczne, choć jest kilka wyjątków (glin i jego stopy, tytan i jego stopy). Najniższą gęstością odznaczają się materiały polimerowe. W tabeli 1 przedstawiono gęstości wybranych materiałów.

Tabela.1 Gęstość wybranych materiałów w (g/cm^3) w temp. 20°C

Ciało	Gęstość w g/cm^3	Ciało	Gęstość w g/cm^3
Aluminium (glin)	2,72	Cegła	1,40-2,20
Magnez	1,74	Beton	180-24
Krzem	2,33	Kreda	1,80-2,60
Duraluminium (stop glinu i miedzi)	2,80	Porcelana	2,30-2,50
Tytan	4,5	Grafit	2,30-2,72
Stal	7,50-7,90	Szkło	2,40-2,80
Mosiądz	8,40-8,70	Gips	2,31-2,33
Kobalt	8,90	Marmur	2,67
Miedź	8,93	Sialon	2,96+3,95
Nikiel	8,35	Al_2O_3	3,99
Srebro	10,500	SiC	3,2
Ołów	11,30-11,40	TiN	5,43
Złoto	19,28	ZrO_2	5,6
Platyna	21,450	WC	15,62
		Węgiel drzewny	0,30-0,60
		Lód przy 0°C	0,88-0,92
- dąb	0,60-0,90	Nylon	1,14
- lipa	0,40-0,60	Plexiglas	1,18-1,20
		Korek	0,22-0,26

Dla scharakteryzowania gęstości materiałów wprowadzono pojęcia: gęstości rzeczywistej i gęstości pozornej.

Gęstość rzeczywista (d_n) materiału definiowana jest jako stosunek masy próbki do jej objętości bez porów, wyrażony w g/cm^3 lub w kg/m^3 .

Gęstość rentgenograficzna (zwana także teoretyczną) — jest to gęstość wyliczana w oparciu o znajomość wymiarów komórki elementarnej wyznaczanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz w oparciu o znajomość ilości i rodzaju atomów tworzących komórkę elementarną.

Gęstość pozorną (d_p) materiału definiowana jest jako stosunek masy próbki do całkowitej jej objętości, łącznie z porami, wyrażany w g/cm^3 lub w kg/m^3 .

Gęstość względna, wyrażana zwykle w %, jest to stosunek gęstości pozornej do gęstości rzeczywistej.

Porowatość

Obecność w materiałach porów w istotny sposób wpływa na ich właściwości fizykochemiczne, a w konsekwencji na właściwości użytkowe. Stopień, w jakim dana właściwość ulega zmianie, uzależniony jest od ilości, rozmiarów, kształtu i sposobu rozmieszczenia porów w tworzywie. W odróżnieniu od typowych materiałów metalicznych, tworzywa ceramiczne, zawierają pory w ilości od części procenta do kilkudziesięciu procent udziału objętościowego (nawet do ok. 90%). Zawartość porów w materiale bardzo często jest rezultatem trudności technologicznych (obniżenie kosztów) w uzyskaniu tworzywa pozbawionego porów lub wynika ze 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. Należy pamiętać, że wraz ze wzrostem porowatości właściwości mechaniczne materiału ulegają obniżeniu. Zależności pomiędzy porowatością a właściwościami tworzyw mają zwykle charakter empiryczny i odnoszą się ściśle jedynie do tworzyw o takim samym sposobie wytwarzania. Wiąże się to w wielu przypadkach z trudnościami w ilościowym opisie porowatości. 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. W tabeli 2 zestawiono najważniejsze metody pomiaru porowatości.

Wśród porów występujących w materiale wyróżnia się pory kontaktujące się z atmosferą otoczenia — **pory otwarte**, i pory otoczone ze wszystkich stron ciałem stałym — **pory zamknięte**. Stąd też używa się pojęć: **porowatość otwarta** (P_θ) i **porowatość zamknięta** (P_z). Wielkości te wyrażają stosunek objętości poszczególnych rodzajów porów do całkowitej objętości materiału (łącznie z porami) i podawane są zazwyczaj w procentach. Sumaryczna wartość porowatości otwartej i zamkniętej nazywana jest **porowatością całkowitą** (P_c).

Tabela 2. Najczęściej stosowane metody pomiaru porowatości

Metoda	Zasada pomiaru	Przedmiot i zakres pomiaru
1. Wyznaczanie gęstości pozornej	oznaczenie różnicy pomiędzy objętościami właściwymi materiału zmierzonymi w helu i rtęci	sumaryczna objętość porów otwartych mniejszych od 100 μm .
2. Mikroskopia optyczna	obserwacje zglądów w świetle odbitym	całkowita objętość porów, kształt i rozmiary porów większych od 0,5 μm
3. Mikroskopia elektronowa	obserwacje w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM)	rozmiary i kształt porów większych od 0,01 μm .
4. Kondensacja kapilarna	kondensacja kapilarna	całkowita objętość porów i rozkład wielkości porów o rozmiarach 14A-600A
5. Porozymetria rtęciowa	właczanie rtęci pod wysokim ciśnieniem	całkowita objętość porów otwartych i rozkład wielkości porów o rozmiarach 30A-j-100 μm
6. Niskokątowe rozpraszanie promieni X	analiza promieniowania rentgenowskiego	rozmiary i kształt porów o rozmiarach mniejszych od 200A

WYZNACZANIE GĘSTOŚCI POZORNEJ I POROWATOŚCI Z ZASTOSOWANIEM WAŻENIA HYDROSTATYCZNEGO

Gęstość ciał nieforemnych można wyznaczyć korzystając z prawa Archimedesesa, które mówi, że na każde ciało zanurzone w cieczy działa siła wyporu (F_w), równa ciężarowi cieczy wypartej przez to ciało.

$$F_w = d_o \cdot V \cdot g \quad (2)$$

Gdzie:

d_o - gęstość cieczy,

V - objętość wypartej cieczy równa objętości zanurzonej części ciała,

g - przyspieszenie ziemskie.

Gęstość pozorną możemy wyznaczyć eksperymentalnie, ważąc w powietrzu suchą próbkę materiału i próbkę nasyconą dobrze penetrującą cieczą, a następnie ważąc w tej samej cieczy próbkę nasyconą. Ta ostatnie operacja nazywa się ważeniem hydrostatycznym lub wypornościowym (rys.).

Wprowadzając oznaczenia:

d_p – gęstość pozorna materiału [g/cm^3],

m_s – masa materiału mierzona w powietrzu [g],

m_w – masa materiału wyznaczona w wodzie [g],

m_n – masa materiału nasyconego cieczą, mierzona w powietrzu [g],

d_o -- gęstość cieczy w temperaturze pomiaru [g/cm^3],

d_{rz} – gęstość rzeczywista (piknometryczna) badanego materiału [g/cm^3],

V_1 – objętość badanego materiału bez porów [cm^3],

V_2 – objętość wszystkich porów zamkniętych w badanym materiale [cm^3],

V_3 – objętość wszystkich porów otwartych w badanym materiale [cm^3],

możemy na podstawie prawa Archimedesesa zapisać:

$$(m_s - m_w)g = (V_1 + V_2) \cdot d_o \cdot g \quad (3)$$

stąd
$$V_1 + V_2 = (m_s - m_w) / d_o \quad (4)$$

Objętość porów otwartych wyniesie:

$$V_3 = (m_n - m_s) / d_o \quad (5)$$

Po podstawieniu (4) i (5) do wzoru na gęstość pozorną

$$d_p = m_s / (V_1 + V_2 + V_3) \quad (6)$$

otrzymujemy

$$d_p = m_s \cdot d_o / (m_n - m_w) \quad (7)$$

Korzystając z powyższych równań można wyprowadzić zależność na porowatość całkowitą (P_c)

$$P_c = \frac{V_2 + V_3}{V_1 + V_2 + V_3} \cdot 100 = \left(1 - \frac{V_1}{V_1 + V_2 + V_3}\right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (8)$$

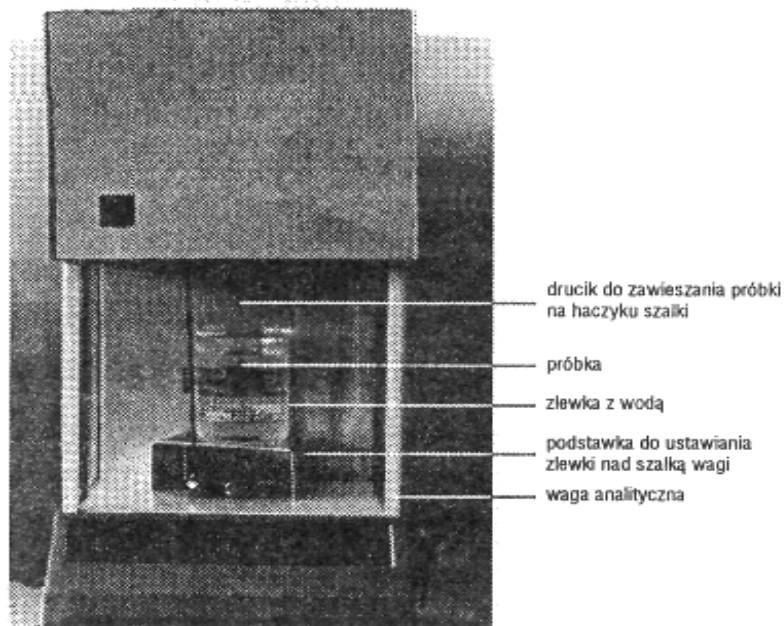
Podstawiając do (8) wyrażenia: $V_1 = \frac{m_s}{d_{rz}}$ i $V_1 + V_2 + V_3 = \frac{m_s}{d_p}$, otrzymujemy

$$P_c = \left(1 - \frac{d_p}{d_{rz}}\right) \cdot 100 \quad (9)$$

Porowatość otwartą można wyliczyć z zależności:

$$P_o = [(m_n - m_s) / (m_n - m_w)] \cdot 100\% \quad (10)$$

Poprawność oznaczeń gęstości w głównej mierze zależy od prawidłowego doboru cieczy i całkowitego zapełnienia otwartych porów w materiale tą cieczą.



Rys. 1 Zestaw do ważenia hydrostatycznego.

1.3. WYKONANIE ĆWICZENIA

Przyrządy, materiały i próbki do oznaczeń

- próbki: metaliczne, ceramiczne i polimerowe
- laboratoryjna suszarka elektryczna z regulacją temperatury,
- waga techniczna,
- waga analityczna z dokładnością ważenia 0,0001 g,
- podstawka do ustawiania zlewki nad szalką wagi analitycznej,
- metalowy cienki drut do zawieszania próbek,
- termometr z podziałką 0,5°C,
- eksykator ze środkiem suszącym,
- naczynie do gotowania o pojemności ok. 1 l z siatką wkładaną na dno,
- zlewki szklane o poj. 0,4 i 0,6 l,
- miękka tkanina wchłaniająca wodę.

Wykonanie oznaczenia gęstości pozornej i porowatości otwartej

Po 4 szt. z każdego rodzaju otrzymanych materiałów (próbki: metalowa, polimerowa, ceramiczna), należy oczyścić i wysuszyć do stałej masy, a następnie zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g — otrzymując wartość m_s . Następnie próbki zważyć w wodzie. W tym celu należy ustawić na wadze analitycznej odpowiednią podstawkę, a na niej zlewkę z destylowaną wodą o znanej temperaturze (rys.1). Próbki zawieszać na ramieniu wagi na cienkim druciku w ten sposób, by cała próbka podczas ważenia była zanurzona w wodzie. Należy zwracać uwagę, by podstawka i zlewka nie stykały się z szalką wagi. Pomiar dokonywać z dokładnością do 0,0001 g. W ten sposób uzyskujemy wartość m_w . Podczas pomiaru należy kontrolować temperaturę wody i pamiętać o wprowadzeniu poprawki do m_w uwzględniającej masę drucika, na którym zawieszona jest próbka. Następnie należy próbki wyjąć z wody i po usunięciu nadmiaru wody z ich powierzchni przy pomocy wilgotnej tkaniny niezwłocznie zważyć. Oznaczamy w ten sposób wartość masy m_n . Gęstość pozorną obliczyć wg wzoru (7), a porowatość otwartą wg wzoru (10).

Wyniki pomiarów

Wyniki pomiarów gęstości pozornej i porowatości otwartej zestawień dla każdego z materiałów w tabelach.

Oznaczana wielkość	Próbka I	Próbka II	Próbka III	Próbka IV
m_s [g]				
m_n [g]				
m_w [g]				
d_p [g/cm ³]				
P_o [%]				

Uwaga! Aby wyznaczyć gęstość ciała o gęstości mniejszej od gęstości wody ciało to należy zważyć w powietrzu, a następnie zważyć razem z ciałem (przywiązane) o gęstości większej od gęstości wody (np. metal, którego gęstość wyznaczono wcześniej). Z prawa Archimidesa znajdujemy łączną objętość obu ciał.

$$(m_{s1} + m_{s2}) - m_{w12} \cdot g = d_o \cdot g \cdot V_{12} \quad (11)$$

Gdzie: indeks 1 odnosi się do pierwszego ciała (o gęstości większej od gęstości wody), indeks 2 odnosi się do drugiego ciała (o gęstości mniejszej od gęstości wody) a indeks 12 jest sumaryczną wartością dla obu ciał.

Stąd:

$$V_{12} = (m_{s1} + m_{s2} - m_{w12}) / d_0 \quad (12)$$

Chcąc znaleźć objętość V_2 ciała o mniejszej gęstości należy od objętości całkowitej V_{12} odjąć objętość ciała o większej gęstości.

$$V_2 = V_{12} - V_1 \quad (13)$$

$$\text{gdzie: } V_1 = (m_{s1} - m_{w1}) / d_0 \quad (14)$$

Wzór na gęstość ciała lżejszego od wody będzie miał postać:

$$d_2 = m_{s2} / V_2 = (m_{s2} \cdot d_0) / (m_{w1} + m_{s2} - m_{w12}) \quad (15)$$

Opracowanie wyników pomiarów

Obliczyć wartości średnie gęstości pozornej i porowatości otwartej oraz przedziały ufności dla tych wielkości na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ zgodnie z zależnościami:

$$d_p = d_p \pm \Delta$$

$$P_o = P_o \pm \Delta$$

Wartości Δ obliczać wg zależności:

$$\Delta = t_{n-1, \alpha} \cdot s(x)$$

gdzie:

$t_{n-1, \alpha}$ — wartość krytyczna $t_{r, \alpha}$ rozkładu Studenta,

$s(x)$ — odchylenie standardowe średniej,

n — liczba pomiarów,

\bar{x} — średnia arytmetyczna gęstości rzeczywistej

$$s(\bar{x}) = \left[\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{0,5} \quad (11)$$

WYMAGANA ZNAJOMOŚĆ NASTĘPUJĄCYCH ZAGADNIENIŃ:

- prawo Archimedesesa,
- komórka elementarna,
- gęstość rentgenograficzna,
- gęstość rzeczywista,
- gęstość helowa,
- gęstość pozorna,
- porowatość całkowita,
- porowatość otwarta,
- porowatość zamknięta,
- ważenie hydrostatyczne (wypornościowe).

Literatura

- [1] Chojnacki J.: *Elementy krystalografii chemicznej i fizycznej*. Warszawa, PWN 1971
 [2] Pampuch R., Haberko K., Kordek K.: *Nauka o procesach ceramicznych*. Warszawa, PWN 1992, rozdz.
 [3] Norma PN-79/H-04185 [2] Norma PN-82/7001-08 [3] Norma PN-85/H-04184

Instrukcję opracowano na podstawie skryptu "Laboratorium z nauki o materiałach" pod red. Jerzego Lisa, AGH, Kraków 2000

Załącznik 1

Tabela 3 Gęstość wody w zakresie temperatur 10-30°C [g/cm³]

Temperatura [°C]	Gęstość [g/cm ³]	Temperatura t°C]	Gęstość [g/cm ³]	Temperatura [°C]	Gęstość [g/cm ³]
10	0,99973	17	0,9988	24	0,99733
11	0,99963	18	0,99862	25	0,99708
12	0,99952	19	0,99843	26	0,99682
13	0,9994	20	0,99823	27	0,99655
14	0,99927	21	0,99802	28	0,99627
15	0,99913	22	0,9978	29	0,99598
16	0,99897	23	0,99757	30	0,99568