

# Rola nano- i mikro-dodatków w kształtowaniu zwartości tworzyw ceramicznych

## Ćwiczenie

### I. CEL ĆWICZENIA

Zapoznanie się z metodyką oznaczania standardowych parametrów charakteryzujących zwartość tworzyw ogniotrwałych.

Zgodnie z obowiązującymi normami PN-EN 993-(1-5) podstawowymi właściwościami charakteryzującymi zwartość tworzyw ogniotrwałych są:

- **gęstość pozorna,**
- **porowatość.**

Dodatkowymi właściwościami mogą być także: **gazoprzepuszczalność, rozkład wielkości porów oraz wytrzymałość na ściskanie.**

### II. PODSTAWY TEORETYCZNE

#### **WPROWADZENIE**

Materiały ogniotrwałe produkowane na skalę przemysłową nie są ciałem jednolitym. W czasie procesu wypalania, które jest jedną z najważniejszych operacji jednostkowych procesu produkcji tworzyw ceramicznych, następuje przetworzenie surowej masy w ogniu z ostatecznym utwaleniem kształtu oraz uformowaniem się określonej budowy wewnętrznej wyrobów, to jest ich: składu fazowego, mikrostruktury i tekstury. Cechy te decydują o uzyskaniu lub nie uzyskaniu w toku produkcji spodziewanych i pożądaných właściwości fizycznych i użytkowych materiału. Przy prawidłowo dobranych warunkach oraz poprawnie przebiegających operacjach jednostkowych, jakość uzyskanych wyrobów zasadniczo ocenia się w oparciu o właściwości charakteryzujące zwartość wyrobów, które wywierają istotny wpływ na ich zachowanie się w warunkach pracy.

Niewłaściwy przebieg procesu wypalania – nieodpowiednia szybkość wzrostu temperatury, studzenia, nierównomierny rozkład temperatury, przekroczenie lub obniżenie optymalnej temperatury, może doprowadzić do powstania wad takich jak: pęknięcia, pęcherze, wzdęcia, zażółcenia, deformacje itp.

Problemy występujące podczas prasowania i spiekania nanoproszków mogą mieć istotny wpływ na końcową jakość produktu. Defekty występujące w wytworzonym produkcie zazwyczaj wiążą się z jednym z następujących zjawisk:

- silną aglomeracją cząstek,
- dużą plastycznością cząstek,
- odpornością na pękanie,
- odporność cząstek na przemieszczanie się podczas prasowania,

- kontaminacją powierzchni próbki.

Niezależnie od zastosowanej metody konsolidacji, wynik działania każdego z tych czynników jest zasadniczo taki sam. Najkorzystniejsza jest sytuacja, gdy proszek o strukturze nanometrycznej przeznaczony do konsolidacji jest czysty i bez aglomeratów. Prasowanie powinno być prowadzone w niskiej lub umiarkowanej temperaturze w celu zapewnienia wyprase gęstości przekraczającej 90% gęstości teoretycznej. Większość proszków wykazuje pewien stopień odchylenia od tego idealnego stanu. Ponadto podczas spiekania występują defekty, które są ściśle związane z mikrostrukturą wyprasek. Dużo większe problemy z takimi defektami występują wtedy, gdy mamy do czynienia z nanoproszkami niż w przypadku konwencjonalnych proszków. W szczególności eliminacja porów o średnicy większej lub równej rozmiarowi cząstek jest wyjątkowo kłopotliwa. Pory takie zazwyczaj są efektem aglomeracji cząstek.

Proces prasowania proszków mikrometrycznych powoduje ślizganie i przegrupowanie się cząstek. Ruch cząstek staje się znacznie trudniejszy, gdy wielkość ich maleje. W nanoskali siła tarcia pomiędzy cząstkami staje się znaczną przeszkodą w ich poruszaniu się i przegrupowaniu. Powoduje to, że formowane wypraski mają mniejszą gęstość niż gęstości osiągnięte dla konwencjonalnych mikrometrycznych proszków.

Dodatek środków poślizgowych lub też zastosowanie procesu zagęszczania na mokro w połączeniu z ultradźwiękowym mieszaniem czy odwirowaniem może ułatwić proces przegrupowania się cząstek i zwiększyć upakowanie proszku. Zastosować również można prasowanie w podwyższonej temperaturze. Metoda ta pozwala pozbyć się kontaminacji i zanieczyszczeń powierzchni, co wpływa na obniżenie granic plastyczności materiału. Jednak rozmieszczenie porów pozostających w sprasowanym materiale ciągle zależy od zaglomeryzowania proszków.

## DEFINICJE

- **właściwości fizyczne** to: gęstość, gęstość pozorna, porowatość (otwarta, zamknięta, całkowita), wytrzymałość mechaniczna na ściskanie.
- **właściwości cieplne** to: przewodność cieplna, rozszerzalność cieplna, pojemność cieplna.
- **zwartość wyrobów** - określa stopień zagęszczenia tekstury. Stałe składniki nie wypełniają całkowicie przestrzeni tworzywa, pozostawiając w nim pewne pustki tzw. pory. Pory te posiadają różną wielkość, kształt i mogą występować w postaci zamkniętych pustek, lub też mogą łączyć się ze sobą tworząc system przelotowych kanalików wychodzących na powierzchnię.
- **tekstura** - określa makroskopowe cechy budowy wewnętrznej materiałów. Teksturę tworzyw stanowią ziarna różnych rozmiarów (zbudowane z niejednorodnych zespołów kryształów i polikryształów) osadzone w osnowie oraz obszarów amorficznych i pustek tworzących sieć porów otwartych i zamkniętych (rys. 1), które dadzą się dostrzec gołym okiem lub pod lupą binokularną. **Pory otwarte dają się łatwo nasycić cieczami, gazami i decydują o przepuszczalności dla cieczy i gazów.** Natomiast pory zamknięte mają charakter porów izolowanych, nie posiadają

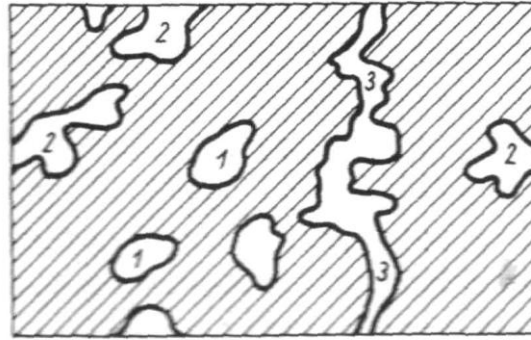
kontakty z powierzchnią wyrobu i w związku z tym nie wpływają na przepuszczalność. **W tworzywach ceramicznych dominuje porowatość otwarta. Porowatość zamknięta jest charakterystyczna dla tworzyw spiekanych przy udziale fazy ciekłej.** Charakterystyka tekstury obejmuje: wielkość i kształt ziaren, proporcje ilościowe składnika ziarnistego i osnowy oraz ich przestrzenne rozmieszczenie, rodzaj więzi między ziarnem a osnową, obecność rozwarstwień, szczelin, rys, większych porów, wtrąceń. Wytwarzane wspólnie tworzywa ceramiczne reprezentują bardzo szeroki wachlarz tekstury, od litej o przestrzeni maksymalnie wypełnionej substancją stałą (wyroby topione) po porowatą, w której substancja ta zajmuje niewielki ułamek objętości tworzywa. Dla grupy tworzyw pozbawionych porów, teksturę można określić jako: „*krystalograficzne przestrzennie ukierunkowanie faz*”.

- **porowatość otwarta** – najczęściej stosowany wskaźnik określający zwartość, jest to stosunek objętości porów otwartych w materiale porowatym do jego objętości pozornej, wyrażony w procentach objętości pozornej. Porowatość otwarta ma istotne znaczenie dla oceny jakości wyrobów ze względu na jej powiązanie z innymi właściwościami. **Dla większości wyrobów ogniotrwałych jest warunkiem odbioru. W większym lub mniejszym stopniu jest ona powiązana z takimi właściwościami jak: wytrzymałość mechaniczna, przewodnictwo cieplne, przepuszczalność dla gazów, odporność na korozję.**
- **porowatość zamknięta** - stosunek objętości porów zamkniętych w materiale porowatym do jego objętości pozornej, wyrażony w procentach objętości pozornej.
- **porowatość całkowita** - jest to stosunek całkowitej objętości porów otwartych i zamkniętych do objętości pozornej materiału, wyrażony w procentach objętości pozornej. Zgodnie z obowiązującymi normami materiały ogniotrwałe ze względu na porowatość całkowitą dzieli się na wyroby zwarte i izolacyjne.
- **zwarte wyroby ogniotrwałe** to wyroby, których porowatość całkowita jest mniejsza niż 45%.
- **wyroby izolacyjne** to wyroby, których porowatość całkowita wynosi co najmniej 45%.

W powszechnie stosowanej klasyfikacji według wielkości porów, wprowadzonej przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), rozróżnia się trzy klasy porów:

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

Granice między poszczególnymi klasami porów są umowne, zostały przyjęte w oparciu o kryteria adsorpcyjne. Mikro- i mezopory decydują o wielkości powierzchni wewnętrznej i mają istotne znaczenie w procesach adsorpcyjnych. Makropory mają niewielki udział w całkowitej powierzchni wewnętrznej jednak w sorbentach pełnią rolę dróg transportu umożliwiając dostęp do porów o mniejszych rozmiarach.



*Rys. 1. Rodzaje porów (schemat wg. P. S. Mamykina), 1 – zamknięte, 2 – otwarte nieprzelotowe, 3 - otwarte przelotowe.*

- **ziarna** - różnej wielkości (najczęściej są one agregatami wielu faz krystalicznych) spójne są ze sobą więzłą ceramiczną utworzoną podczas wypalania lub w materiałach niewypalanych związane różnymi spoiwami.
- **osnowa**- pozornie jednolita masa podstawowa wypełniająca przestrzeń między ziarnami. Za umowną granicę wielkości ziaren i cząstek osnowy przyjąć można mniej więcej 100 mikrometrów lub wielkość oczek sita 0,09 mm.
- **obszary amorficzne** utworzone z fazy szklistej.
- **gęstość pozorna** - wskaźnik wyrażający masę objętości materiału porowatego lub inaczej jest to stosunek masy suchego materiału porowatego do jego objętości pozornej, (wyrażony w gramach na centymetr sześcienny lub w kilogramach na metr sześcienny). Dla materiałów nieporowatych wartość tego wskaźnika zrównuje się z gęstością. **Własność ta służy do oceny jednorodności zwartości różnych partii tego samego rodzaju materiałów, do wyznaczania zapotrzebowania materiałowego dla wykonania wyłożenia.** Jest ona zależna od gęstości właściwej danego materiału i nie może bezpośrednio służyć do charakteryzowania tekstury, jest jednak bardzo przydatna do porównywania różnych partii produkcyjnych tego samego materiału. Natomiast nie może być ona brana pod uwagę przy ocenie zwartości różnych rodzajów wyrobów (jej wartość zależy nie tylko od objętości porów, ale również od gęstości materiału). Znajomość gęstości pozornej jest niezbędna do określania tonażowego zapotrzebowania materiałowego. Wskaźnik gęstości pozornej jest podstawowym kryterium klasyfikacyjnym jak i parametrem porównawczym wyrobów izolacyjnych, dla których gęstość pozorna określana jest przez pomiar krawędzi prostki i ważenie. Jest ona również podstawowym wskaźnikiem kontroli procesu formowania.
- **objętość pozorna** - łączna objętość materiału stałego oraz porów otwartych i zamkniętych w materiale porowatym.
- **gęstość rzeczywista** - stosunek masy suchego materiału do jego objętości rzeczywistej, wyrażony w gramach na centymetr sześcienny lub w kilogramach na metr sześcienny. Wskaźnik ten charakteryzuje materiały nieporowate i z tego powodu

jego przydatność w ocenie materiałów jest niewielka. **Istotne znaczenie ma w przypadku praktycznie jednoskładnikowych wyrobów krzemionkowych, dla których pozwala pośrednio ocenić (skład fazowy - duże różnice gęstości poszczególnych odmian polimorficznych) ich stopień trydymityzacji po wypaleniu.** Dla większości tworzyw ceramicznych oznaczenie gęstości rzeczywistej jest potrzebne do obliczenia porowatości całkowitej i określenia w ten sposób objętości porów zamkniętych. Do jej oznaczenia stosuje się np. metody rentgenograficzne i piknometryczne.

- **objętość rzeczywista** – objętość ciała stałego w materiale porowatym.
- **nasiąkliwość** jest to stosunek masy cieczy pochłoniętej przez materiał przy całkowitym jego nasyceniu do jego masy suchej.
- **gazoprzepuszczalność** jest to właściwość umożliwiająca przejście gazu przez materiał, określana objętością powietrza przepływającego przez próbkę wyrobu przy określonej różnicy ciśnień i w określonym czasie. **Na łatwość przepływu gazu mają wpływ tylko pory otwarte przelotowe. Właściwość ta zależy od wielkości przekroju i stopnia wzajemnego połączenia porów o charakterze otwartym przelotowym.** Przepuszczalność materiału jest ściśle związana z jego porowatością. Przy jednakowej porowatości otwartej przepuszczalność dla gazów jest tym mniejsza, im mniejsza jest średnica porów o charakterze przelotowym, jest ona również zależna od orientacji kapilar względem kierunku przepływu gazu.
- **wytrzymałość na ściskanie w temperaturze otoczenia** jest to maksymalne obciążenie wywierane w określonych warunkach na jednostkę powierzchni w temperaturze otoczenia, które wyrób ogniotrwały wytrzyma bez zniszczenia. **Wskaźnik ten w znacznym stopniu koreluje z innymi właściwościami, jak odporność na ścieranie i na uderzenia,** jest on sprawdzianem poprawności przebiegu procesu wytwórczego oraz uzyskania wymaganej tekstury wyrobów jest on zawsze uwzględniany w warunkach odbioru.
- **maszyna wytrzymałościowa do prób ściskania** to mechaniczna lub hydrauliczna prasa wyposażona w przyrząd umożliwiający pomiar obciążenia wywieranego na próbkę z dokładnością do  $\pm 2\%$ .

### III. PRZEBIEG ĆWICZENIA

#### 1. Oznaczenie: gęstości pozornej, porowatości otwartej oraz nasiąkliwości zwartych wyrobów ogniotrwałych metodą hydrostatycznego ważenia

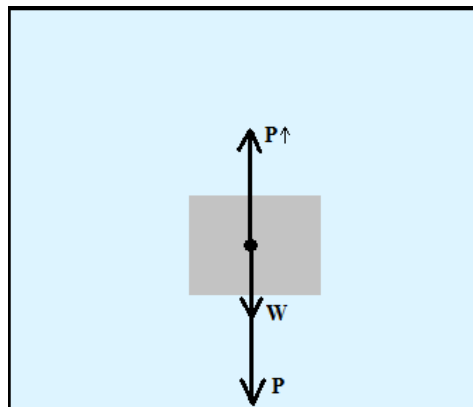
Zasada pomiaru polega na zważeniu próbki: po wysuszeniu, po nasyceniu jej w próżni cieczą i zanurzonej w tej cieczy oraz zważeniu próbki nasyconej cieczą w powietrzu.

Urządzenia, które są wykorzystane w ćwiczeniu, to: suszarka laboratoryjna, waga o dokładności ważenia 0,01 g, urządzenie próżniowe, termometr o dokładności 1°C.

Badaniom podaje się próbki wycięte z gotowych wyrobów, w kształcie graniastosłupów lub walców o objętości od 50 cm<sup>3</sup>-200 cm<sup>3</sup>.

Należy wykonać kolejno następujące czynności:

- próbki wycięte z kształtek suszy się w suszarce laboratoryjnej w temp.  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  do stałej masy (wyniki dwóch kolejnych ważeń nie mogą różnić się więcej niż o 0,1) i schładza się je w ekssykatorze,
- oznacza się masę suchej próbki -  $m_1$ ,
- próbki odpowietrza się w urządzeniu próżniowym, a następnie nasycy się cieczą,
- oznacza się masę pozorną próbki zanurzonej -  $m_2$  (nasycona cieczą i zważona w cieczy),
- oznacza się masę próbki nasyconej -  $m_3$  (nasycona cieczą i zważona w powietrzu),
- obliczenie gęstości pozornej, porowatości całkowitej, otwartej i nasiąkliwości.



$$P\uparrow = V_p \rho_c g \quad W = m_2 g \quad P = m_3 g; \rho_c - \text{gęstość cieczy}$$

z warunku równowagi:  $W = P - P\uparrow$

stąd objętość pozorna:

$$V_p = \frac{m_3 - m_2}{\rho_c}$$

oznaczenie objętości porów otwartych z masy wchłoniętej ciecży w pory otwarte:

$$V_o = \frac{m_3 - m_1}{\rho_c}$$

- **wzór na porowatość otwartą,  $P_o$ :**

$$P_o = \frac{V_o}{V_p} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2}$$

$$P_o = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100, [\%]$$

gdzie:  $m_1$  – masa suchej próbki [g],

$m_2$  – masa próbki nasyconej cieczą, zważona w cieczy [g],

$m_3$  – nasycona cieczą, zważona w powietrzu [g],

- **porowatość całkowitą,  $P_c$  obliczamy z zależności:**

$$P_c = \frac{\rho_t - \rho_p}{\rho_t} \cdot 100, [\%]$$

gdzie:  $\rho_p$  - gęstość pozorna [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],

$\rho_t$  – gęstość rzeczywista [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],

- **porowatość zamkniętą,  $P_z$  obliczamy z zależności:**

$$P_z = P_c - P_o, [\%]$$

gdzie:  $P_c$  – porowatość całkowita [%],

$P_o$  – porowatość otwarta [%],

- **gęstość pozorną,  $\rho_p$  obliczamy z zależności:**

$$\rho_p = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_c, [\text{g}/\text{cm}^3]$$

gdzie:  $\rho_c$  – gęstość wody (nafty) [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],

$m_1$  – masa suchej próbki [g],

$m_2$  – masa próbki nasyconej cieczą, zważona w cieczy [g],

$m_3$  – nasycona cieczą, zważona w powietrzu [g],

- **nasiąkliwość,  $N$  obliczamy z zależności:**

$$N = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \cdot 100, [\%]$$

gdzie:  $m_1$  – masa suchej próbki [g],

$m_3$  – nasycona cieczą, zważona w powietrzu [g],

- **udział masy wody obliczamy z zależności:**

$$N' = \frac{m_3 - m_1}{m_3} \cdot 100, [\%]$$

gdzie:  $m_1$  – masa suchej próbki [g],

$m_3$  – nasycona cieczą, zważona w powietrzu [g],