



Praktikum Materialwissenschaft und Werkstofftechnik PRI-1 (SS 2010)

Leitung (0681) 302 – 5008
Sekretariat (0681) 302 – 5007
Fax (0681) 302 5227
Bearbeiter Dr.-Ing. G. Falk
Durchwahl 5062
e-mail g.falk@nanotech.uni-saarland.de

<http://www.uni-saarland.de/fak8/powdertech>

Versuch

Charakterisierung poröser Festkörper durch Quecksilber-Pososimetrie

1. Kurzbeschreibung

Inhalt des Versuches:

Ein eigens am Lehrstuhl mittels pulvertechnologischer Methoden erzeugter poröser Festkörper anorganisch-nichtmetallischer Zusammensetzung ist mittels Quecksilber-Pososimetrie-Methode hinsichtlich des gesamten Porenvolumens sowie der Porenradienverteilung zu charakterisieren.

Durchführung des Versuches:

Zur Durchführung des Versuches stehen am Lehrstuhl zwei Geräte zur Verfügung: eine Nieder- und eine Hochdruckeinheit. Unter Niederdruck ist der Bereich vom Vakuum bis 300 kPa zu verstehen, wohingegen man unter Hochdruck den Bereich bis 400 MPa meint. Mit dem Niederdruckgerät lassen sich folglich Porenradien bis 2,5 μm messen; mit dem Hochdruckgerät gelangt man zu Porenradien bis zu 2 nm. Der poröse Festkörper wird zunächst gewogen, dann in das Dilatometer gegeben und dieses mit der Kapillare und der Elektrode versehen. Die so präparierte Probe wird dann im Niederdruckgerät evakuiert und mit Quecksilber bis zu einer vorgegebenen Höhe in der Kapillare befüllt. Nach der Messung werden die Messdaten in den Computer geladen und ausgedruckt. Danach wird das Dilatometer für eine weitere Messung in das Hochdruckgerät transferiert. Die Speicherung der Messdaten erfolgt wiederum rechnergestützt. Die Apparatur wird anschließend unter Berücksichtigung aller sicherheitstechnischen Vorschriften gereinigt und das Quecksilber vorschriftsmäßig entsorgt. In dem Protokoll sind Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung handschriftlich festzuhalten, Messdaten sind handschriftlich oder mittels Computer auszuwerten und in ein Diagramm zu übertragen und zu interpretieren.

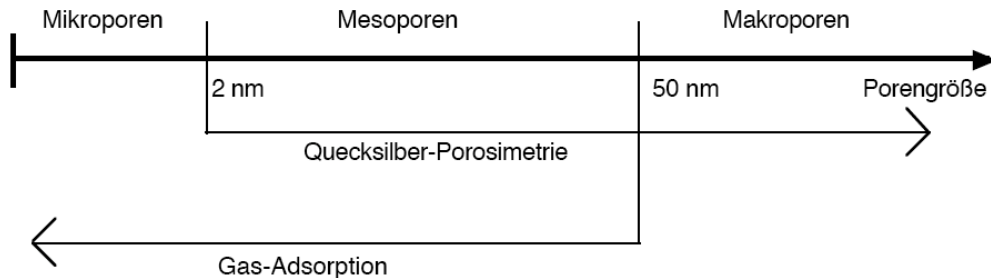
Ziel des Versuches:

Die messtechnischen Prinzipien der Quecksilber-Intrusion zur Charakterisierung poröser Festkörper sollen vermittelt werden. Vorteile und Grenzen der Messmethode sollen kritisch hinterfragt werden. Bei der Interpretation der anzufertigenden Diagramme soll die werkstofftechnische Bedeutung der erhaltenen Strukturdaten für spezielle Anwendungen poröser anorganisch-nichtmetallischer Werkstoffe (Stofftrennung, Stoffmischung, Katalysatorträger, Filter, Membranen, Brennhilfsmittel, etc.) abgeleitet werden. Zudem soll der vorschriftsmäßige Umgang mit Quecksilber vermittelt werden.

2. Vorbereitung

2.1 Grundlagen

Die Technik der Quecksilber-Porosimetrie wurde 1945 von Ritter und Drake entwickelt. Sie erlaubt, das Gesamtvolumen und die Größe der einzelnen Makro- und Mesoporen in porösen Festkörpern zu bestimmen [1-3].



Bei der Quecksilber-Porosimetrie wird von der physikalischen Erscheinung, dass eine nicht benetzende Flüssigkeit wie Quecksilber (Randwinkel $\theta > 90^\circ$) nur unter Druck in Kapillarräume (im folgenden als Poren bezeichnet) eindringen kann, Gebrauch gemacht. Der aufzuwendende Druck ist dabei um so höher, je enger die Pore ist. Unter der vereinfachenden Annahme zylindrischer Poren besteht zwischen der auf das Quecksilber im Porenquerschnitt wirkenden Kraft $r^2 \pi p$ und der in entgegengesetzter Richtung durch die Oberflächenspannung hervorgerufenen Kraft $-2 r \pi \gamma \cos \theta$ die von Washburn (1921) angegebene Gleichgewichtsbeziehung:

$$r^2 \pi p = -2 r \pi \gamma \cos \theta \quad (1)$$

worin: r Porenradius, p Penetrationsdruck, γ Oberflächenspannung des Quecksilbers, θ Randwinkel (Benetzungswinkel).

Mit den Beiträgen $\gamma = 480 \text{ mN/m}$ und $\theta = 140^\circ$ wird die zwischen dem Porenradius r (in μm) und dem Einpressdruck p (in bar) bestehende einfache Beziehung erhalten:

$$r = 7,35 / p \quad (1)$$

Da bei der Quecksilber-Porosimetrie die eingepresste Menge des Quecksilbers, das bei zunehmender/äußerer Druckeinwirkung in immer engere Poren der Versuchssubstanz eindringt, laufend gemessen und registriert wird, können aus dem aufgezeichneten Diagramm sowohl die Radien als auch die Volumina der bei bekanntem Druck gefüllten Poren sowie daraus weiterhin die Verteilung des gesamten Porenvolumens auf die Poren innerhalb beliebig abgrenzbarer Porenradienbereiche (Porengrößenverteilung) bestimmt werden. Weiterführende Literatur ist nachfolgend angegeben [4, 5, 6, 7-14].

2.2 Literatur

Grundlagen

- [1] H. Juntgen and M. Schwuger, *Aussagekraft der Quecksilber-Porosimetrie bei der Charakterisierung poröser Stoffe*. Chemie-Ingenieur-Technik (CIT) **38** (1966) 1271-1278.
- [2] B. Reich, *Die Bestimmung der Porengrößen-Verteilung in grobporösen Körpern mit Hilfe der Quecksilber-Porosimetrie*. Chemie-Ingenieur-Technik (CIT) **39** (1967) 1275-1279.
- [3] M. Stuess, *Partikelmessstechnik*, in: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikel-*

technologie 1, M. Stuess, Editor. (2009), Springer: Berlin, Heidelberg, S. 498.

Weiterführende Literatur

- [4] O. J. Whittemore and G. D. Halsey, *Pore structure characterisation by mercury porosimetry*, in: *Advances in material characterisation*, D. R. Rossington and R. A. Condrate, Editor. (1983), Plenum Press: New York, S. 147-158.
- [5] S. Lowell and J. E. Shields, *Hysteresis in mercury porosimetry*, in: *Advances in material characterisation*, D. R. Rossington and R. A. Condrate, Editor. (1983), Plenum Press: New York, S. 133-146.
- [6] D. M. Smith and D. L. Stermer, *Mercury Porosimetry: Theoretical and Experimental Characterization of Random Microsphere Packings*. *J. Colloid Interface Sci.* **111** (1986) 160-168.
- [7] G. R. Lapidus, A. M. Lane and W. C. Conner, *Interpretation of mercury porosimetry data using a pore-throat network model*. *Chem. Eng. Commun.* **38** (1985) 33-56.
- [8] H. F. Huisman, *Contact Angle and the Rootare-Prenzlow Equation in Mercury Intrusion Porosimetry*. *J. Colloid Interface Sci.* **94** (1983) 25-36.
- [9] K. Meyer and B. Röhl-Kuhn, *Porosity of Ceramic Compacts: Gas Adsorption and Mercury Porosimetry*. *cfi/Ber. DKG* **72** (1995) 108-114.
- [10] C. Salmas and G. Androustopoulos, *Mercury porosimetry: contact angle hysteresis of materials with controlled pore structure*. *J. Colloid Interface Sci.* **239** (2001) 178-189.
- [11] F. Moro and H. Böhni, *Ink-Bottle Effect in Mercury Intrusion Porosimetry of Cement-Based Materials*. *J. Colloid Interface Sci.* **246** (2002) 135-149.
- [12] M. Oya, M. Takahashi, Y. Iwata, K. Jono, T. Hotta, H. Yamamoto, K. Washio, A. Suda, Y. Matuo, K. Tanaka and M. Morimoto, *Mercury Intrusion Porosimetry Determines Pore-Size Distribution*. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **81** (2002) 52-56.
- [13] S. P. Rigby and K. J. Edler, *The Influence of Mercury Contact Angle, Surface Tension, and Retraction Mechanism on the Interpretation of Mercury Porosimetry Data*. *J. Colloid Interface Sci.* **250** (2002) 175-190.
- [14] G. d. With and H. J. Glass, *Reliability and Reproducibility of Mercury Intrusion Porosimetry*. *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 753-757.

2.3 Fragen zur Vertiefung der Vorbereitung

1. Definieren Sie den Begriff Oberflächenspannung. Welche thermodynamische Gesetzmäßigkeit lässt sich für Systeme mit veränderlicher Oberfläche ableiten?
2. Was besagt die Laplacesche Gleichung?
3. Leiten Sie die Washburn-Gleichung aus der Kapillarität her. Welche Zusammenhänge ergeben sich für vollständige Benetzung?
4. Ausgehend von welchem geometrischen Körper wird der Äquivalenzradius einer Pore berechnet? Welche Fehlereinflüsse ergeben sich daraus? Welche generellen Fehlerquellen liegen der Methode zugrunde?
5. Wie kann aus einer Quecksilberintrusionsmessung die Dichte eines Festkörpers berechnet werden?
6. Wie kann aus einer Quecksilberintrusionsmessung die Porosität und die theoretische Dichte eines Festkörpers berechnet werden?
7. Was versteht man unter der Hysterese der Quecksilberintrusion. Wie ist diese Hysterese zu erklären?

8. Was versteht man unter einer „Tintenfasspore“. Welche Fehlereinflüsse ergeben sich, wenn diese Poren vermehrt vorliegen?
9. Wie lautet die Porenradienverteilungsfunktion?
10. Welche Auswerteschritte sind notwendig, um ausgehend von den Messdaten eine Porenradienverteilung zu erhalten?

3. Durchführung:

3.1 Versuchsaufbau:

Der schematische Aufbau des Dilatometers ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

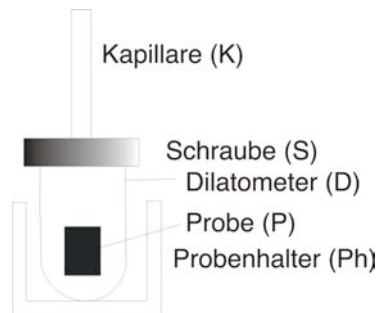


Abb. 1. Schematischer Aufbau des Dilatometers zur Charakterisierung poröser Festkörper

3.2 Versuchsdurchführung:

Das Gewicht der porösen Festkörperprobe ist mittels Wägung zu bestimmen. Die Messtemperatur ist zu bestimmen und zu dokumentieren. Anschließend sind die Glasschliffe der Kapillare einzufetten, das Dilatometer mit Kapillare zu verschrauben und das Leergewicht des Dilatometers zu bestimmen. Anschließend wird die Probe in das Dilatometer eingesetzt, der induktive Wegaufnehmer auf die Kapillare gesetzt und das Dilatometer mit der Halterung in die Niederdruckeinheit P140 eingesetzt. Danach wird das Dilatometer bis zu einem Druck von 0,01 kPa bis 0,03 kPa evakuiert und erneut der richtige Sitz des Wegaufnehmers kontrolliert. An der Bedieneinheit wird das zu befüllende Quecksilbervolumen eingegeben, der Füllvorgang wird über die Bedieneinheit quittiert und das in das Dilatometer transferierte Quecksilbervolumen dokumentiert. Danach wird das Dilatometer aus der Einheit P140 entnommen und die Masse von Dilatometer, Probe und Quecksilber werden bestimmt. Das Dilatometer wird danach in die Hochdruckeinheit P440 eingesetzt. In die Kapillare wird Öl über das Quecksilber eingefüllt und ein P440 kompatibler Wegaufnehmer wird auf die Kapillare gesetzt. Danach wird das obere Ventil bis zur markierten Stelle geöffnet, das untere Ventil bleibt geschlossen. Der Deckel wird programmgesteuert abgefahren, der Autoklav wird manuell verschraubt. Der Füllvorgang erfolgt automatisiert und wird über das Bedienpanel gestartet. Der Füllvorgang ist beendet, wenn bei geöffnetem unterem Ventil keine Luftblasen in der Quecksilbertransfereinheit zu sehen sind. Beide Ventile werden kräftig verschlossen. Der Start der Messung erfolgt über das Bedienpanel, die Messung erfolgt vollautomatisch. Der Analysevorgang ist mit der Anzeige „End Analysis“ beendet. Anschließend werden die Messdaten auf ein Speichermedium übertragen und stehen zur Auswertung zur Verfügung.

Nachbereitung:

4.1 Auswertung:

Mittels Washburn-Gleichung sind die korrespondierenden Porenradien aus den dV/dp -Messwerten zu ermitteln. Mit diesen Porenadien können aus der volumenbezogenen Porenradienverteilungsfunktion die zugehörigen $D_v(r)$ -Wertepaare berechnet werden. Die Auftragung der Wertepaare $D_v(r)$ über r mit logarithmischer Einteilung der Abszisse liefert die Porenradienverteilung des gemessenen Festkörpers. Der Verlauf der Funktion ist rechnergestützt oder manuell zu erstellen.

4.2 Protokoll:

Im Protokoll sind die Fragen schriftlich zu beantworten, der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung sind zu beschreiben und die Auswertung mit den daraus gewonnen Erkenntnissen **handschriftlich** festzuhalten. Das Diagramm $D_v(r)$ über r ist dem Protokoll anbei zulegen.