

Д. т. н. Ю. Н. Крючков (✉)

ФГБОУ ВО «Гжельский государственный университет»,
пос. Электроизолятор Московской обл., Россия

УДК 666.3-127.7:544.023.522

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Проанализированы методы определения распределения объема пор по размерам пористых материалов и показано, что наиболее точными являются методы, в которых не проявляются капиллярные эффекты. Показано, что ртутная порометрия и метод вытеснения жидкости газом имеют большую погрешность в области крупных пор, что связано с перколяционным эффектом. Доказано, что определение распределения объема пор по размерам по расходу воздуха дает слишком искаженные результаты, поэтому его использование нецелесообразно.

Ключевые слова: керамические материалы, пористая структура, распределение пор по размерам, капиллярное давление, перколяционный эффект, извилистость капилляров, объем пор.

На процессы сушки и спекания керамических материалов, а также пористых форм для литья и формования существенно влияет их пористая структура. Она в достаточной степени характеризуется пористостью, распределением пор по размерам, средним радиусом и извилистостью капилляров [1–3]. Определение параметров пористой структуры материалов связано с заменой их реальной структуры моделями разной степени точности.

Наиболее простая модель в виде системы прямых несообщающихся капилляров часто используется при обработке опытных данных; при этом несоответствие ее реальной пористой структуре компенсируется введением соответствующих поправочных коэффициентов. Эта модель усовершенствована путем введения коэффициента извилистости пористой среды [4]. Проанализировано [5] влияние пористой структуры зернистых сред на молярную вязкость движущейся воды и выведено уравнение ее движения из условия равенства касательных напряжений при решении внутренней и внешней задач. Учет влияния турбулентности на эффективную вязкость воды позволил исключить из характеристик пористого пространства извилистость капилляров, так как она учитывается косвенно в выражении эффективной вязкости поровой влаги.

Более сложной является модель ветвящихся пор переменного сечения [6], в которой учитываются не только изменение сечения пор по длине и взаимное их пересечение, но и вероятностный характер изменения пористого пространства модели. Эта модель подходит для изучения пористых структур, получаемых с помощью порообразователя. Для пористых сред, образованных зернами скелета, более подходит решетчатая модель [7], в которой принято, что поры образуют правильную, обычно кубическую решетку (ее постоянная равна среднему диаметру скелетных зерен). Звенья, соединяющие узлы решетки, характеризуются минимальными радиусами r ; их распределение по радиусам описывается функцией $f(r)$. Ее результаты можно использовать для корректировки экспериментальных данных распределения пор по радиусу, полученных, например, методом ртутной порометрии.

На основании проведенного анализа моделей пористых сред и методов определения параметров пористой структуры можно ограничиться моделью пористой структуры в виде пересекающихся извилистых четочных капилляров разных радиусов (четочные капилляры — это капилляры, радиус которых периодически плавно изменяется по синусоиде). Модель пористой среды в виде непересекающихся капилляров применима для контроля технологических параметров процесса изготовления керамических, порошковых и гипсовых изделий по распределению кажущегося объема пор материала по размерам.

Из методов определения распределения пор по размерам можно отметить методы капиллярной конденсации [8], ртутной порометрии [9], измерения зависимости диэлектрической



Ю. Н. Крючков
E-mail: yu-kryuchkov@yandex.ru

проницаемости охлажденного образца от температуры [10] и взаимного вытеснения жидкостей [3], методы оптической и лазерной порометрии [3, 11], метод компьютерного анализа РЭМ-изображения [12, 13], метод с применением ядерного магнитного резонанса [14], а также метод, основанный на пропитке пористой структуры отверждающим составом с последующим его отверждением и растворением твердой части пористого материала [15]. Последний метод позволяет значительно уточнить геометрическое описание пористой структуры материала и определить долю тупиковых пор. Следует отметить, что метод капиллярной конденсации пригоден только для микропор, а ртутная порометрия требует приложения к материалу высоких давлений, что может привести к нарушению его пористой структуры в процессе определения.

Описан [16] интересный комплексный метод определения распределения пор по размерам, включающий ртутную порометрию двух образцов с одинаковой поровой структурой и известной газопроницаемостью, один из которых после пропитки расплавом парафина продувается горячим воздухом до получения исходной газопроницаемости. Этот метод позволяет уточнить проницаемую пористость порошковых и керамических материалов. Для определения распределения пор по размерам можно использовать также метод контактной порометрии [17], при котором измерения проводят при стационарном состоянии жидкости в двух контактирующих пористых образцах с известной пористой структурой одного из них (эталоны). Достаточно удобным для определения структуры проницаемых материалов является метод газожидкостной (воздухожидкостной) порометрии, основанный на вытеснении воздухом или другим газом жидкости (обычно воды или этилового спирта) из насыщенного ею пористого образца [18–21].

При определении распределения пор по размерам любыми методами следует учитывать следующие моменты.

1. Капилляры в пористых телах делятся на микро- (радиусы $<10^{-7}$ м) и макрокапилляры (радиусы $>10^{-7}$ м) [2]. Микрокапилляры могут заполняться водой путем сорбции пара из воздуха, а макрокапилляры — только при непосредственном соприкосновении с жидкостью (в насыщенной водяными парами среде они отдадут ей всю свою влагу).

2. Процесс вытеснения жидкости из капилляра переменного сечения, радиус r которого изменяется по закону $r = r(x)$, описан, например, в публикациях [1, 2].

3. Капиллярное давление P_c в сужающейся и расширяющейся части капилляра можно представить в следующей форме:

$$P_c = -2\gamma[\cos\theta + \sin\theta dr/(dx)]/[r[1 + (dr/dx)^2]^{0.5}],$$

где γ — поверхностное натяжение; θ — краевой угол смачивания; x — координата.

Положительная производная (dr/dx) в этой формуле соответствует расширяющемуся капилляру, отрицательная — сужающемуся. Левая часть выражения — это давление, необходимое для того, чтобы удержать мениск в данном месте капилляра. Из нее следует, что максимальная величина $|P_c|$ приходится не на самое узкое сечение капилляра, а на сечение капилляра в расширяющейся части, где dr/dx отрицательна. Это объясняется тем, что после прохождения самого узкого места наклон стенок капилляра некоторое время изменяется быстрее, чем ширина капилляра, т. е. резкое расширение капилляра затрудняет его освобождение от жидкости.

Пусть дуга $r + R_0 - (R_0^2 - x^2)^{0.5}$ описывает форму капилляра после сужения. Подставляя ее в предыдущее выражение, получаем

$$P_c = -2\gamma(R_0^2 - x^2 \cos\theta + x \sin\theta)^{0.5} / \{R_0[r + R_0 - (R_0^2 - x^2)^{0.5}]\}. \quad (1)$$

Если $R_0 < r$ (радиус закругления очень мал), тогда из выражения (1) следует

$$P_c = -2\gamma[(R_0^2 - x^2)^{0.5} \cos\theta + x \sin\theta] / (R_0 r).$$

Максимум модуля функции достигается при $x = R_0 \sin\theta$ и равен $2\gamma/r$. Чтобы довести мениск до самого узкого места, нужно давление $P_1 = 2\gamma \cos\theta / r$, а чтобы окончательно вытеснить жидкость из такого резко расширяющегося капилляра, нужно давление $P_2 = 2\gamma/r$ (P_2 совпадает с капиллярным давлением в трубке радиуса r при нулевом краевом угле смачивания, т. е. разнице между P_1 и P_2 исчезает, если краевой угол смачивания равен нулю). Таким образом, давление пробоя в этом случае отличается от давления, соответствующего самому узкому месту, что вносит дополнительную погрешность в распределение пор по размерам. Эта погрешность тем меньше, чем плавнее изменяется радиус капилляра.

Для повышения точности метода газожидкостной порометрии целесообразно определять влажность образца по его электропроводности, или по поглощению γ -лучей в процессе вытеснения влаги из образца [21, 22], или просто по изменению массы образца [2, 23]. Поскольку последние методы прямо определяют изменение влажности образца непосредственно во время опытов, то они очень удобны для исследования пористой структуры керамических материалов. На методы газожидкостной и ртутной порометрии влияет перколяционный эффект, поэтому они дают искаженную кривую распределения пор по размерам [2], следовательно, их желательно использовать в основном для оценки гидравлических характеристик пористых проницаемых материалов и контроля производственных процессов. Перколяционный эффект

особенно проявляется в методе газожидкостной порометрии по расходу газа при его течении через влажный образец. Из рис. 1 (дифференциальные кривые распределения) видно, что порометрия по расходу газа сильно ограничивает диапазон измеряемых радиусов пор. Даже по сравнению со ртутной порометрией у порограммы выпадает интервал радиусов примерно от 48 до 62 мкм.

Метод оптической порометрии охватывает более широкий диапазон размеров пор, так как в нем распределение определяется по средним сечениям пор. Смещение диапазона размеров пор в методах ртутной и газожидкостной порометрии в область мелких пор связано не только с тем, что они определяют значения по самым узким сечениям (горлам) пор, но и с перколяционным эффектом [2]. Перколяционный эффект проявляется в том, что газ начинает проходить через образец только при освобождении от жидкости критического объема пор разных размеров. Кроме того, на ступенях давления газа (ртути) часть жидкости не вытесняется (не заполняются поры ртутью), если эти поры окружены (изолированы) более мелкими порами, капиллярное давление в которых выше давления газа или ртути.

Положительным показателем метода газожидкостной порометрии по расходу газа является возможность определения среднего (гидравлического) радиуса и по прямой, и по обратной ветви порограммы [2]. Перколяционный эффект влияет на результаты эксперимента и расчета распределения объема пор по размерам в меньшей степени, если в газожидкостной порометрии вместо измерения расхода газа через образец использовать измерение массы удаляемой из образца жидкости.

Рассмотрим методику способа газожидкостной порометрии при ступенчатом подъеме давления воздуха и измерении расхода воздуха, прошедшего через образец. В расчетах принимали косинус краевого угла смачивания для границы вода – твердая фаза равным единице. Пусть на i -й ступени подъема давления газа из пор образца, имеющих эквивалентный радиус r_i с капиллярным давлением $P_{c,i}$, начинает вытесняться поровая жидкость. Тогда уравнение для скорости v вытеснения жидкости из капилляров i -й группы можно записать следующим образом:

$$v_i = dl/(dt) = r_i^2(P_{i+1} + P_i)/[8\mu(l_c - l)], \quad (2)$$

где l — длина опорожненной части капилляров; t — время; P_i — капиллярное давление, $P_i = -2\gamma\cos\theta/r_i$; μ — вязкость воздуха; $l_c = \xi h$ (ξ — извилистость капилляров; h — толщина материала).

Дифференцируя выражение для насыщения капилляра $m = (l_c - l)/l_c$, получим $dl = -l_c dm$. Подставляя это выражение в уравнение (2) и инте-

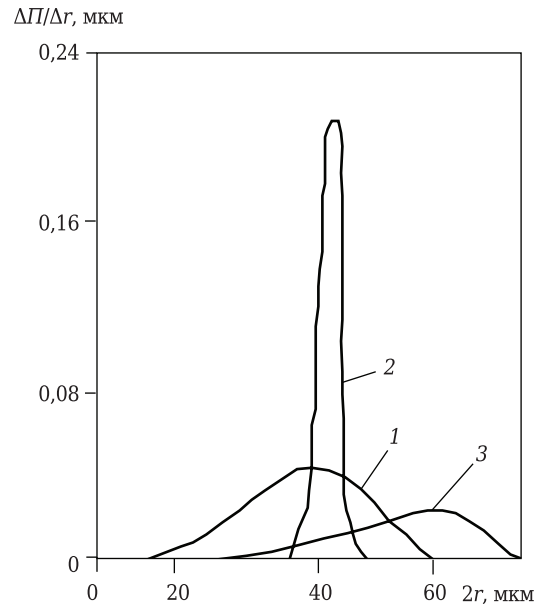


Рис. 1. Распределение пор по размерам пронизываемого материала из порошка с размерами частиц менее 0,16 мм [24]: 1 — метод ртутной порометрии; 2 — метод газожидкостной порометрии по расходу газа; 3 — метод оптической порометрии

грируя его от 1 (0) до m (t) по насыщению (времени), получим

$$m = [1 - r_i^2(P - 2\gamma\cos\theta/r_i)t/(4\mu l_c^2)]^{0.5}. \quad (3)$$

Пусть известна временная зависимость расхода сжатого воздуха (под постоянным давлением) при обезвоживании пористого образца. Требуется определить распределение объема пор по размерам. Запишем уравнение для капилляра i -й группы пор с радиусом r_i , приняв в выражении (3) $m = 0$:

$$4\mu_2 L_c^2 = r_i^2(P_{i+1} - 2\gamma\cos\theta/r_i)t_i, \quad (4)$$

решим уравнение (4) относительно r_i :

$$r_i = \gamma\cos\theta/P_{i+1} + [(\gamma\cos\theta/P_{i+1})^2 + 4\mu_2^2/(t_i P_{i+1})]^{0.5}, \quad (5)$$

где t_{i+1} — время опорожнения пор i -й группы при давлении воздуха P_{i+1} .

Запишем выражение для прироста расхода воздуха Q через образец на $(i + 1)$ -й ступени:

$$Q_{i+1} - Q_i = [(P_{i+1} - P_i)/(8\mu l_c^2)] \sum_{i=1}^i (\Delta v_i r_i^2 N_i). \quad (6)$$

Выразим из уравнения (6), записанного для i -й группы капилляров, величину относительно объема этих капилляров:

$$\Delta V_{r,i} = \frac{8\mu_c^2}{G_i} \left[\sum_{i=1}^{i+1} \frac{Q_i}{r_i^2(P_i + P_{c,i})} - \sum_{i=1}^i \frac{Q_i}{r_i^2(P_i + P_{c,i-1})} \right], \quad (7)$$

где G_i — масса сухого образца.

Распределение объема сферообразных пор по размерам их горл определяли методом газожидкостной порометрии на том же образце, но вместо измерения расхода воздуха после

Распределение объема пор по размерам

P_i , МПа	r_i , мкм	Q_i , 10^5 м ³ /с	ΔQ_i , 10^5 м ³ /с	$\Delta Q_i / r_i^2$, 10 м/с	$\sum_i \Delta_i / r_i^2$, 10 м/с	ΔU_i , %	U_i , %
0,25	0,580	0	1,667	4,956	4,956	1,396	38,90
0,30	0,483	1,667	3,333	14,287	19,243	4,023	34,88
0,35	0,414	6,667	3,333	19,446	38,689	5,476	29,40
0,40	0,362	15,000	1,667	12,721	51,410	3,582	25,82
0,45	0,322	10,000	1,667	16,078	67,488	4,527	21,29
0,50	0,290	21,667	1,667	19,821	87,309	5,581	15,71
0,55	0,263	30,000	1,667	24,100	111,410	6,786	8,93
0,60	0,242	38,333	1,215	12,150	123,560	3,421	5,51
0,65	0,223	47,881	0,374	7,521	131,081	2,117	3,39
0,70	0,207	57,803	0	0	131,081	2,117	3,39
0,75	0,193	67,725	–	–	–	–	–

каждой ступени подъема давления образец взвешивали и рассчитывали распределение относительного объема пор по размерам при извилистости капилляров, равной 2,0.

В описываемом методе распределение объема пор по размерам, полученное обезвоживанием насыщенного жидкостью образца при ступенчатом подъеме давления воздуха перед образцом и измерении расхода воздуха, проходящего через образец, фактически является кажущимся (см. таблицу).

На рис. 2 показано интегральное распределение относительного влагосодержания U_i по размерам пор проникаемого образца с начальным и конечным влагосодержанием 0,403

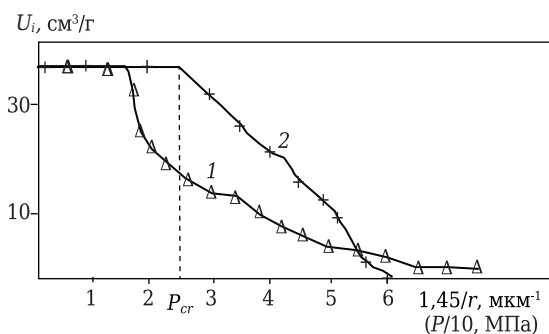


Рис. 2. Распределение относительного влагосодержания U_i пористого проникаемого материала по размерам пор: 1 — по массе удаляемой из образца воды; 2 — по расходу газа

Библиографический список

1. Черемский, П. Г. Поры в твердом теле / П. Г. Черемский, В. В. Слезов, В. И. Бетехтин. — М. : Энергоиздат, 1990. — 376 с.
2. Хейфец, Л. И. Многофазные процессы в пористых средах / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. — М. : Химия, 1982. — 320 с.
3. Крючков Ю. Н. Структура и свойства гетерогенных пористых, композиционных материалов / Ю. Н. Крючков. — Saarbrücken : Verlag : LAP. Lambert, Academic Publishing, 2011. — 306 с.
4. Кузнецкий, Р. С. О коэффициентах извилистости пористой среды / Р. С. Кузнецкий // Теор. основы хим. технологии. — 1983. — Т. 17, № 4. — С. 536, 537.
5. Кургаев, Е. В. Движение воды в зернистой среде /

и 0,0339 по массе удаляемой из образца воды и по расходу газа через него. Видно, что критическое давление P_{cr} , при котором газ начинает проходить через образец вследствие перколяционного эффекта, соответствует 0,25 МПа. На объем пор размерами более 0,58 мкм приходится менее 1,5 %, а из кривой 1 (см. рис. 2) следует, что на эти поры приходится более 30 % объема пор. Поэтому определение распределения пор по размерам путем измерения расхода воздуха дает слишком искаженную кривую распределения, и целесообразность такого метода в большинстве случаев сомнительна; он приемлем только для контроля производственных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы методы определения распределения объема пор по размерам пористых материалов. Показано, что наиболее точными являются методы, в которых капиллярные эффекты не проявляются (например, методы оптической и лазерной порометрии). Оценка распределения объема пор по размерам по расходу воздуха дает слишком искаженные результаты, поэтому его использование нецелесообразно. Определение распределения пор по изменению массы удаляемой из образца воды применимо для оценки пористой структуры и при моделировании гидро- и газодинамических процессов в пористых керамических материалах.

- Е. В. Кургаев // Химия и технология воды. — 1981. — Т. 3, № 6. — С. 490.
6. Чизмаджаяев, Ю. А. Макрокинетика процессов в пористых средах / Ю. А. Чизмаджаяев, М. Р. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков. — М. : Наука, 1971. — 363 с.
7. Ксенжеск, О. С. Капиллярное равновесие в пористых средах с пересекающимися порами / О. С. Ксенжеск // Журн. физ. химии. — 1963. — № 6. — С. 1297–1307.
8. Zlotnick, I. Determination of pore size distribution in catalyst / I. Zlotnick // Chems. — 1981. — Vol. 7. — P. 164–167.
9. Плаченов, Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченов, С. Д. Колосенцев. — Л. : Химия, 1988. — 176 с.

10. А. с. 694795 СССР, МКИ G 01 N 15/08. Способ измерения распределения пор по размерам / В. Г. Слоущ, Ю. М. Рапопорт // Открытия. Изобретения. — 1979. — № 40. — С. 17.
11. **Казанский, В. М.** Методические указания по порометрии капиллярно-пористых строительных материалов / В. М. Казанский, В. Г. Дымченко, В. С. Криволап [и др.]. — Киев : НИИСМИ МПСР УССР, 1983. — 71 с.
12. **Витязь, П. А.** Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов / П. А. Витязь, В. М. Капцевич, А. Г. Косторнов [и др.]. — М. : Металлургия, 1993. — 240 с.
13. **Красный, Б. Л.** Количественный анализ поровой структуры керамики с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображения / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. Ю. Омаров // Новые огнеупоры. — 2013. — № 8. — С. 40–44.
- Krasnyi, B. L.** Quantitative analysis of ceramic pore structure by means of SEM-image computer analysis / B. L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, A. B. Krasnyi, A. Yu. Omarov // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 331–335.
14. **Жиженков, В. В.** Изучение микропористых гидрофильных материалов методом ЯМР / В. В. Жиженков, Е. А. Егоров // Граница раздела, прочность и разрушение композиционных материалов : сб. науч. работ. — Л. : Химия, 1989. — С. 137–142.
15. А. с. 800833 СССР, МКИ G 01 N 15/08. Способ исследования структуры пористого образца / Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Е. И. Школьников // Открытия. Изобретения. — 1981. — № 4. — С. 25.
16. А. с. 1224676 СССР, МКИ G 01 N 15/08. Способ определения распределения пор по размерам / Н. П.

- Павленко, Л. Е. Луни, Л. И. Чернышев // Открытия. Изобретения. — 1986. — № 14. — С. 15.
17. **Вольфович, Ю. М.** Применение методов эталонной порометрии для исследования структурных, поверхностных и влагопоглощающих свойств пористых тел / Ю. М. Вольфович // Коллоид. журн. — 1979. — Т. 41, № 4. — С. 640–644.
18. **Ромм, Е. С.** Структурные модели порового пространства горных пород / Е. С. Ромм. — Л. : Недра, 1985. — 210 с.
19. А. с. 1453259 СССР, МКИ G 01 N 15/08. Способ определения распределения объема пор по размерам / Ю. Н. Крючков // Открытия. Изобретения. — 1989. — № 3. — С. 47.
20. **Кривобок, С. М.** Некоторые особенности течения газа через смоченные пористые перегородки / С. М. Кривобок, В. Д. Волгин // Инж.-физ. журн. — 1979. — Т. 37, № 3. — С. 443–448.
21. **Zagar, L.** Porogrobenverteilung nach dem Luft-Wasser Verdrängungsverfahren / L. Zagar // Ber. Dtsch. Keram. Ges. — 1978. — Vol. 55, № 1. — S. 1–17.
22. **Sowka, L.** Radiometrische Bestimmung der Porositäts- und Feuchteverteilung in Fijterkuhen / L. Sowka, H. Schubert // Aufbereit.-Techn. — 1978. — Vol. 19, № 12. — S. 593–598.
23. **Cuperus, F. P.** Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes / F. P. Cuperus, D. Bargeman, C. A. Smolders // J. Membr. Sci. — 1992. — Vol. 71. — P. 57–67. ■

Получено 25.03.19
© Ю. Н. Крючков, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

THERM PROCESS



Thermoprocess 2019 — международная выставка и симпозиум по оборудованию и технологиям термической обработки

25–29 июня 2019 г.

Messe Düsseldorf, г. Дюссельдорф, Германия

Тематика

- термическая обработка (обжиг, кальцинация, прокаливание, спекание, агломерация)
- плавка, литье (обработка в жидкой фазе)
- нагрев, термическая и поверхностная обработка
- покрытие, присоединение, соединение
- технологии термической переработки и обезвреживания отходов
- термические процессы под защитным и реакционным газом
- выработка тепла
- термическое оборудование для регенерации ценных веществ и термическое дожигание

www.thermoprocess.de