

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМОВ ВСЕХ СОВОКУПНОСТЕЙ ПОРОВЫХ КАНАЛОВ В ПОРОШКАХ И ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

С.В. Габелков

*Государственный научно-технический центр по ядерной
и радиационной безопасности, Киев, Украина
E-mail: gabelkov@list.ru*

Разработаны физические основы метода определения относительных объемов каждой из всех имеющихся в пористом теле совокупностей поровых каналов по удалению рабочей жидкости из них при её испарении. Отмечены преимущества, недостатки и обобщен опыт использования метода при создании керамических матриц (кубического оксида циркония и магний-алюминиевой шпинели) для изоляции высокоактивных отходов. Рассматриваемый метод в сочетании с методом электронной микроскопии позволил ранее исследовать разрушение агломератов и агрегатов ксерогелей и порошков при размоле и прессовании, агломерацию порошков при их получении и эволюцию каждой из составляющих порового пространства при спекании пористых тел.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические оксидные материалы благодаря своим электротехническим, химическим и механическим свойствам находят широкое применение в электротехнике, энергетике и химической промышленности. Специалистов атомной энергетики привлекает их повышенная радиационная и коррозионная стойкости. Ученые ведущих стран мира проводят исследования по созданию на основе оксидной керамики матричного топлива, материалов мишеней для трансмутации актиноидов и матриц для изоляции радиоактивных отходов [1]. При использовании методов порошковой металлургии и керамической технологии изделия получают из порошков различными методами формования и термической обработки. Как порошки, так и пористые тела, полученные из них, чаще всего имеют открытую и закрытую пористости [2], и их поровое пространство представлено открытыми поровыми каналами и закрытыми порами. Практика показывает, что пористые тела имеют несколько совокупностей поровых каналов. Совокупность образуют каналы, имеющие близкие диаметры. Для более полного представления о поровом пространстве пористого тела важно знать не только суммарный объем всех открытых поровых каналов, но и объемы и средние диаметры каждой из составляющих открытой пористости, т.е. каждой совокупности поровых каналов. Это особенно важно для наноразмерных порошков потому, что в большинстве случаев они имеют несколько уровней организации [3]. Например, порошки представлены агломератами, которые состоят из агрегатов, состоящих, в свою очередь, из «первичных частиц», и порошки имеют соответственно поровые каналы между агломератами, между агрегатами в агломератах, между «первичными частицами» в агломератах.

Пористость – одна из важных характеристик, изменение которой в процессе получения изделий методами порошковой металлургии необходимо учитывать для большинства стадий технологии [3-5]. Изучение эволюции не только порового про-

странства, но и его составляющих (нескольких совокупностей поровых каналов и закрытых пор) позволит определить роль каждой из них на различных стадиях процесса получения изделий и даст возможность оптимизировать как параметры стадий получения изделий, так и технологии в целом.

Технически простые методы (объемно-весовые методы: волюметрия, метод гидростатического взвешивания, пикнометрия; флотационные и др.) дают значения общих характеристик пористого тела: открытую, закрытую и общую пористости [6, 7]. Технически более сложным методом например, методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, исследуют наноразмерную пористость. Удельную поверхность и открытую пористость определяют сорбционными методами. Транспирационные методы дают возможность рассчитать удельную поверхность, число и размеры пор, участвующих в фильтрации. Метод ртутной порометрии является наиболее информативным и широко применяемым. Он позволяет получить распределение пор по размерам в широком диапазоне значений их диаметров. Однако его возможности технически ограничены в связи с применением вредной рабочей жидкости (ртути) и необходимостью использования высокого давления. Поэтому остается актуальным разработка и внедрение в практику технически более простых и доступных методов исследований пористых материалов.

Цель работы – разработка физических основ метода определения относительных объемов каждой из всех имеющихся совокупностей открытых поровых каналов при удалении жидкости из них при её испарении и обобщение накопленного опыта применения этого метода при исследовании ксерогелей, порошков и пористых твердых тел.

В практике исследования пористых тел суммарный объем открытых поровых каналов очень часто определяют технически простым и доступным методом гидростатического взвешивания по разности масс жидкости, вытесненной пористым телом с учетом и без учета открытых пор. Объем закрытых пор

находят как разность объемов пористого тела без учета открытых пор и объема твердой фазы, который рассчитывают по массе твердой фазы и истинной плотности материала. Для кристаллических веществ, которые на практике составляют большую часть из всех исследуемых материалов, за истинную плотность принимают рентгеновскую, рассчитанную по известным параметрам кристаллической решетки с учетом её типа.

Благодаря явлению капиллярности при использовании метода ртутной порометрии объем всех открытых поровых каналов пористого тела может быть представлен как сумма объемов совокупностей поровых каналов в силу того, что возможность введения рабочей жидкости (ртути) в капилляр радиуса r определяется величиной её давления. Используя тот факт, что скорость удаления паров рабочей жидкости из пористого тела также может зависеть от диаметра поровых каналов при соответствующей организации процесса испарения, предлагается рассмотреть более дешевый и технически доступный метод определения объемов каждой совокупности открытых поровых каналов пористого тела и разработать физические основы его применения.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Рассмотрим исследуемый керамический образец как твердое тело, открытая пористость которого

представлена в виде цилиндрических поровых каналов. Образец имеет высоту h . Длина и ширина образца намного больше его высоты. Из всех открытых поровых каналов откачан воздух, и они заполнены рабочей жидкостью. Организуем процесс сушки образца для удаления рабочей жидкости из поровых каналов в результате её испарения. Поместим наш образец 1 плоскостью АВ на объект значительно большей массы и размеров 2, температура которого поддерживается постоянной (T_1) и имеет значение больше температуры в помещении (рис. 1). Жидкость 3 испаряется из поровых каналов 4, выходящих на поверхность CD образца. За счет этого она имеет меньшую температуру T_2 . Испарение из поровых каналов других поверхностей образца исключим. В течение некоторого времени устанавливается равновесный процесс передачи тепла и градиент температур по высоте образца. Тепловая энергия поступает от массивного объекта по поровым каналам образца, заполненным жидкостью, к границе раздела жидкость-газ и расходуется на испарение жидкости. В поровом канале вблизи границы раздела жидкость-газ за счет увеличения количества газа повышается его давление, газ движется по поровому каналу к плоскости CD и выходит из образца. Периодически образец взвешивается для получения зависимости массы образца от времени.

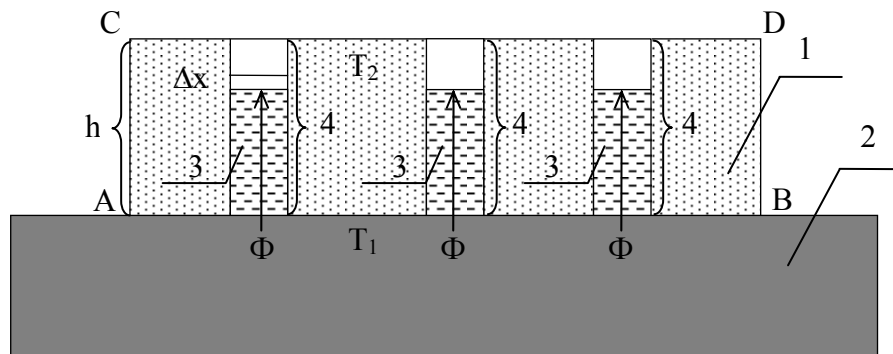


Рис. 1. Схема эксперимента по удалению рабочей жидкости из поровых каналов пористого тела при её испарении

В керамическом пористом теле поток тепла по поровому каналу при существующем градиенте температур определяется теплопроводностью рабочей жидкости и площадью сечения канала, т.е. квадратом его диаметра:

$$\Phi = \lambda_l \frac{(T_1 - T_2) \pi d^2}{h}, \quad (1)$$

где Φ – поток тепла по поровому каналу; λ_l – теплопроводность рабочей жидкости; d – диаметр порового канала; T_1 – температура плоскости АВ; T_2 – температура плоскости CD; h – высота образца.

В поровом канале за время Δt (вблизи плоскости CD) рабочая жидкость испаряется, и граница

раздела газ-жидкость перемещается в глубь пористого тела на расстояние Δx (см. рис. 1). В силу постоянства потока тепла масса испарившейся жидкости в единицу времени тоже постоянна и равна массе образовавшегося газа. Масса жидкости в поровом цилиндрическом канале на участке Δx равна:

$$\Delta m_l = \rho_l \frac{\pi d^2}{4} \Delta x, \quad (2)$$

где Δm_l – масса испарившейся жидкости; ρ_l – плотность жидкости; Δx – длина части канала, из которого испарилась жидкость.

Учитывая (2), определяем расход газа в поровом канале в единицу времени:

$$Q_g = \frac{\Delta V_g}{\Delta t} = \frac{\Delta m_g}{\rho_g \Delta t} = \frac{\Delta m_l}{\rho_g \Delta t} = \frac{\rho_l}{\rho_g} \frac{\pi d^2}{4} \frac{\Delta x}{\Delta t}, \quad (3)$$

где ΔV_g – объем газа; Δt – промежуток времени; Δm_g – масса газа; ρ_g – плотность газа.

С другой стороны, при вязком течении в поровом канале расход газа можно определить по формуле Пуазейля [8]:

$$Q_g = \frac{\pi d^4}{64\eta} \frac{\Delta P}{l}, \quad (4)$$

где ΔP – перепад давления; η – вязкость газа; l – длина части порового канала, заполненной газом.

Приравнявая (3) и (4), получаем

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\rho_g}{\rho_l} \frac{\Delta P}{l} \frac{d^2}{16\eta}, \quad (5)$$

где v – скорость перемещения границы раздела жидкость-газ.

Время (t_s), за которое испарится жидкость из всего порового канала (от плоскости CD до плоскости AB), равно

$$t_s = \frac{h}{v} = \frac{h}{\frac{\rho_g}{\rho_l} \frac{\Delta P}{l} \frac{d^2}{16\eta}} = \frac{\rho_l}{\rho_g} \frac{16\eta}{(\frac{\Delta P}{l})} \frac{h}{d^2}. \quad (6)$$

Учитывая, что совокупность поровых каналов состоит из поровых каналов близких диаметров, при измерении массы образца зависимость от времени будет линейной. Это происходит вследствие того, что поступление тепловой энергии к образцу в единицу времени является постоянной величиной и приводит к испарению в единицу времени постоянного количества рабочей жидкости.

При наличии в пористом теле открытых поровых каналов нескольких совокупностей все линейные зависимости «накладываются». По причине того, что время полного удаления рабочей жидкости из поровых каналов обратно пропорционально их диаметру, результирующая зависимость массы образца от времени будет ломаной кривой, состоящей из линейных участков. Каждый излом зависимости соответствует завершению процесса испарения рабочей жидкости из поровых каналов одной из имеющихся в образце совокупностей. Это и позволяет в последующем при обработке данных разложить зависимость массы образца от времени на сумму линейных зависимостей и, тем самым, представить объем всех поровых каналов как сумму объемов каждой из имеющихся в пористом теле совокупностей. На рис. 2 представлена зависимость массы системы «немолотый ксерогель-вода» от времени сушки [9]. Разности масс ($m_0 - m_1$), ($m_1 - m_2$) и ($m_2 - m_3$) численно равны объемам поровых каналов между агломератами, между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах немолотого ксерогеля гидроксидов циркония и иттрия. Излом зависимости при 3,5; 4,25 и 8,75 ч свидетельствует о прекращении удаления рабочей жидкости (воды) из поровых каналов между агломератами,

между агрегатами в агломератах и между «первичными частицами» в агрегатах соответственно.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

Метод определения относительных объемов каждой из всех имеющихся в пористом теле совокупностей открытых поровых каналов по удалению рабочей жидкости при её испарении был апробирован на модельных материалах: кварцевом песке и порошке силикагеля [10]. При выполнении серии работ по созданию керамических матриц для изоляции высокоактивных отходов метод применяли для исследований порового пространства ксерогелей гидроксидов циркония и иттрия [9, 11], порошков [9, 12-15] и пористых образцов стабилизированного оксида циркония (кубического [15] и тетрагонального [16, 17]) и магний-алюминиевой шпинели [13].

Рабочая жидкость должна не взаимодействовать с исследуемым материалом, иметь приемлемую теплопроводность и теплоту испарения, быть удобной в работе, доступной и нетоксичной. В качестве рабочей жидкости использовали дистиллированную воду. Она хорошо себя зарекомендовала при исследовании ксерогелей гидроксидов, порошков и пористых тел из оксидной керамики.

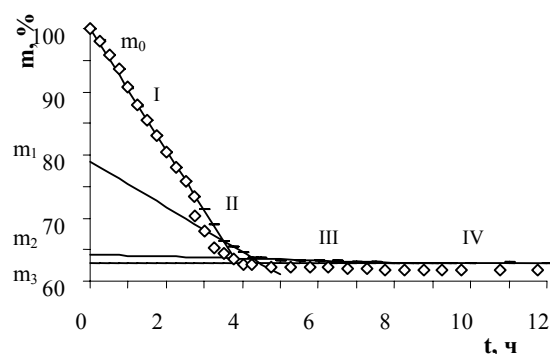


Рис. 2. Зависимость массы системы «немолотый ксерогель-вода» от времени сушки при температуре 35 °C; m_0 – начальная масса системы; ($m_0 - m_1$), ($m_1 - m_2$) и ($m_2 - m_3$) – разности масс, численно равные объемам поровых каналов между агломератами, между агрегатами и между первичными частицами; I, II, III и IV – первый, второй, третий и четвертый участки соответственно [9]

Экспериментально установлено, что наиболее приемлемый интервал температур сушки пористых тел составляет 30...45 °C в помещении с объемом не менее 25 м³ при относительной влажности воздуха 20...40 %. При исследованиях рекомендуется использовать весы с погрешностью измерения не более 0,00005...0,0001 г. Взвешивание образца проводили для ксерогелей и порошков через 0,25...0,5 ч, для пористых тел – через 5...15 мин. Сушка продолжалась для ксерогелей и порошков в течение 8...10 ч, для пористых тел – 4...6 ч. При обработке данных зависимостей массы образцов от времени для каждой выделенной линейной стадии рассчитываются её параметры методом наименьших квадратов. Погрешность измерения объемов поровых каналов составляет 0,005...0,01 см³ в объеме 1 см³ исследуемого объекта.

Метод определения относительных объемов каждой из всех имеющихся в пористом теле совокупностей открытых поровых каналов при удалении жидкости при её испарении позволил:

- количественно определить степень разрушения агломератов при размоле и прессовании ксерогелей гидроксидов циркония и иттрия, порошков стабилизированного оксида циркония и магний-алюминиевой шпинели; ввести количественный критерий определения качества размола и/или прессования по степени разрушения агломератов [11, 12, 14];

- в сочетании с методом электронной микроскопии провести оценку диаметра поровых каналов после различных воздействий на порошок стабилизированного оксида циркония и ксерогеля гидроксидов циркония и иттрия, зная размеры поровых каналов исходного ксерогеля или порошка [11, 12];

- проследить эволюцию морфологии ксерогелей и порошков при размоле и прессовании [11, 12, 14];

- определить степень агломерации порошка оксида циркония при синтезе его из ксерогеля гидроксидов циркония и иттрия [9];

- проследить эволюцию, оценить роль и сравнить энергии активации спекания каждой из составляющих порового пространства при спекании пористых тел из стабилизированного оксида циркония и магний-алюминиевой шпинели с учетом влияния условий спекания [13, 15-17].

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ МЕТОДА

Практика исследований показала, что предлагаемый метод может быть использован для большей части реальных пористых объектов (ксерогели, порошки и пористые образцы) при наличии в них от трех до десяти различных совокупностей поровых каналов. Предлагаемый метод в сочетании с методами определения диаметров поровых каналов (электронная микроскопия, керамография и т.д.), равно как и метод ртутной порометрии, позволяет исследовать поровую структуру пористых тел. Основным преимуществом нашего метода является возможность исследовать ксерогели и «мягкие» порошки с непрочными агломератами и агрегатами. При использовании метода ртутной порометрии такие объекты в значительной степени разрушаются и изменяют свою морфологию.

Метод ртутной порометрии превосходит наш по значению нижнего предела измерений диаметра поровых каналов (6 нм) [6]. Этот метод в отличие от нашего метода позволяет измерять объем поровых каналов непрерывного ряда диаметров.

Предлагаемый метод не требует использования вредной рабочей жидкости (ртути) и значительно проще в технической реализации, так как исключает использование высокого давления (до 200 МПа).

ВЫВОДЫ

При разработке физических основ метода определения относительных объемов каждой из имеющихся в пористом теле совокупностей открытых поровых каналов по удалению рабочей жидкости из

них при её испарении установлено, что время, за которое полностью испаряется рабочая жидкость из данной совокупности поровых каналов, обратно пропорционально квадрату диаметра её поровых каналов. Это позволяет при обработке полученных данных рассчитать относительные объемы каждой совокупности поровых каналов пористого тела.

Основным преимуществом нашего метода по сравнению с методом ртутной порометрии является возможность исследовать ксерогели и «мягкие» порошки с непрочными агломератами и агрегатами без их разрушения, и, соответственно, без изменения морфологии.

Обобщен опыт использования метода при исследовании ксерогелей гидроксидов циркония и иттрия, гидроксидов магния и алюминия, порошков, спрессованных и спеченых образцов стабилизированного оксида циркония и магний-алюминиевой шпинели. При выполнении цикла работ по созданию керамических матриц для изоляции высокоактивных отходов относительные объемы всех поровых каналов, полученные апробированным методом, и диаметры поровых каналов, определенные методом электронной микроскопии, позволили количественно оценить степень разрушения агломератов и агрегатов ксерогелей и порошков при размоле и прессовании, степень агломерации порошка оксида циркония при его синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Holiday, T. Hartmann, S.R. Mulcahy, K. Czerwinski. *Synthesis and characterization of zirconia-magnesia inert matrix fuel: Plutonium studies* // J. Nucl. Mat. 2010, v.402, p. 81-86.
2. М.Ю. Бальшин. *Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна*. М.: «Металлургия», 1972.
3. А.В. Рагуля, В.В. Скороход. *Консолидированные наноструктурные материалы*. Киев: «Наукова думка», 2007.
4. А.П. Шпак, П.Г. Черемской, Ю.А. Куницкий, О.В.Соболь. *Кластерное и наноструктурное материаловедение*. Т. 3. *Пористость, как особое состояние самоорганизации структуры в твердых наноматериалах*. Киев: «Академпереедика», 2005.
5. А.Г. Косторнов. *Материаловедение дисперсных и пористых материалов*. Киев: «Наукова думка», 2003, т. 2.
6. П.Г. Черемской. *Методы исследования пористости твердых тел*. М.: «Энергоатомиздат», 1985.
7. С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* / Пер с англ. М: «Мир», 1984.
8. С.А. Рейтлингер, Ю.В. Чеховский. *Механизмы переноса газов и жидкостей через бетон и методы исследования структуры пор бетона*. М.: ВНИИСТ Главгаза СССР, 1961.
9. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко. Эволюция структурной организации ксерогеля при получении наноразмерного порошка оксида циркония // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2008, т.6, №4, с. 1315-1330.

10. С.В. Габелков, В.В. Макаренко, А.Г. Миронова и др. Определение объема поровых каналов пористых материалов по удалению из них воды при испарении // *Огнеуп. и техн. кер.* 2006, №12, с. 41-47.
11. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова и др. Эволюция структурной организации наноразмерного ксерогеля гидроокиси циркония при размоле и прессовании // *ФТВД.* 2009, т. 19, №3, с. 94-110.
12. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, Л.М. Литвиненко. Эволюция структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония при размоле и прессовании // *ФТВД.* 2008, т. 18, №2, с. 98-110.
13. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова. Изменение составляющих порового пространства при спекании магний-алюминиевой шпинели // *ВАНТ. Сер. «Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники».* 2009, №6, с. 221-226.
14. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова, М.А. Одейчук. Эволюция структурной организации наноразмерного порошка магний-алюминиевой шпинели при размоле и прессовании // *ФТВД.* 2010, т. 20, №1, с. 33-46.
15. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова. Поведение составляющих порового пространства при спекании кубического оксида циркония // *Ядер. та рад. безпека.* 2010, №3(47), с. 36-40.
16. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова. Изменение порового пространства при спекании тетрагонального оксида циркония // *Збірник наук. праць Міжнар. наук. конф. «Фізико-хімічні основи формування та модифікування мікро- та наноструктур», 21-23 жовтня 2009 р., Харків, НФТЦ МОН і НАН України.* 2009, т. 1, с. 38-45.
17. С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, А.Г. Миронова. Изменение пористости при спекании оксида циркония // *Матеріали 4-й Міжнар. наук. конф. «Фізико-хімічні основи формування та модифікування мікро- та наноструктур», 6-8 жовтня 2010 р., Харків, НФТЦ МОН і НАН України.* 2010, т. 2, с. 444-449.

Статья поступила в редакцию 23.02.2011 г.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ТА ДОСВІД ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ОБ'ЄМІВ ВСІХ СУКУПНОСТЕЙ ПОРОВИХ КАНАЛІВ У ПОРОШКАХ І ПОРИСТИХ ТІЛАХ

С.В. Габелков

Розроблено фізичні основи методу визначення відносних об'ємів кожної з усіх наявних у пористому тілі сукупностей порових каналів за видаленням робочої рідини з них при її випарюванні. Відзначено переваги, недоліки та узагальнено досвід використання методу при створенні керамічних матриць (кубічного оксиду цирконію й магній-алюмінієвої шпинелі) для ізоляції високоактивних відходів. Розглянутий метод у сполученні з методом електронної мікроскопії дозволив раніше дослідити руйнування агломератів і агрегатів ксерогелів і порошків при розмелі й пресуванні, агломерацію порошків при їх одержанні та еволюцію кожної зі складових порового простору при спіканні пористих тіл.

PHYSICAL FOUNDATIONS AND EXPERIENCE OF APPLICATION OF METHOD OF DETERMINATION OF VOLUMES OF ALL GROUP OF PORE CHANNELS IN POWDERS AND POROUS BODIES

S.V. Gabelkov

Physical foundations of the method of determination of the relative volumes of each group of pore channels that are available in a porous body on removal of work liquid from them at its evaporation were developed. Advantages and disadvantages are given, experience using of this method is extended at creating of ceramic matrix (cubic zirconia and magnesium-aluminium spinel) for isolation of high active waste. This method in combination with method of electronic microscopy has given an ability to investigate destruction of agglomerates and aggregates of xerogels and powders at milling and pressing, agglomeration of powders at its production and evolution of each component of pore spaces at sintering of porous bodies.