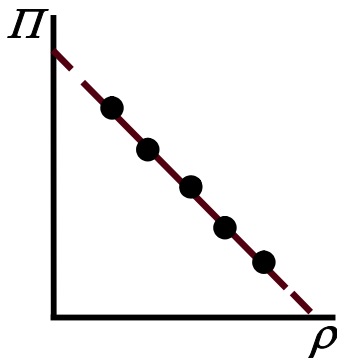


**Е.А. Тугова, А.В. Травицков, О.В. Проскурина,
М.В. Томкович, О.Н. Карпов**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И
ПОРИСТОСТИ**

Учебное пособие



Санкт-Петербург
2018

УДК 539.217.1; 539.218; 62-405.8

Тугова, Е.А. Физико-химические основы определения плотности и пористости [Текст]: учебное пособие / Е.А. Тугова, А.В. Травицков, О.В. Проскурина, М.В. Томкович, О.Н. Карпов. – СПб.: ЛЕМА, 2018 . – 69 с.

ISBN 978-5-00105-358-3

В учебном пособии рассмотрены физико-химические основы определения плотности и пористости материалов. Основное внимание уделено характеристике пористых сред методами пикнометрии, адсорбции газов, электронной микроскопии; решению конкретной практической задачи, предполагающей использование комплекса взаимодополняющих физико-химических методов анализа для корректного определения величин пористости и плотности материалов. Представлены примеры расчета среднего размера частиц из величин площади удельной поверхности и пикнометрической плотности.

Настоящее пособие подготовлено для бакалавров, специалистов и магистрантов, обучающихся по программам профессиональной подготовки по направлениям «Химия», «Химия, физика и механика материалов», «Биотехнические системы и технологии», «Нанотехнологии и наноматериалы».

Пособие также может быть интересно аспирантам и специалистам, чьи интересы лежат в области химии твердого тела и физической химии.

Рис.27, табл. 18, библиогр. 21 названий.

Рецензенты:

1 Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Лаборатория новых неорганических материалов,
В.В. Соколов, канд. хим. наук, старший научный сотрудник

2 И.Б. Пантелеев, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ(ТУ)

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета химии веществ и материалов СПбГТИ(ТУ) 15.02.2018 г.

©Коллектив авторов, 2018

ISBN 978-5-00105-358-3

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ОСНОВЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	6
1.1 Понятие пористости.....	6
1.2 Классификация пор. Модели структуры пористых тел.....	7
1.3 Основные параметры пористой структуры.....	11
1.4 Основные методы определения плотности и пористости.....	15
Контрольные вопросы.....	17
2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	17
2.1. Величины плотности: основные определения и расчетные формулы.....	17
2.2 Подходы к определению истинной плотности.....	18
2.2.1 Рентгеноструктурный метод анализа.....	18
2.2.2 Пикнометрические методы.....	19
2.3 Подходы к определению кажущейся плотности.....	24
2.3.1 Метод изоляции поверхности.....	24
2.3.2 Ртутная пикнометрия.....	25
2.3.3 Метод обволакивания (обжатия) тела сложной формы квазизжидкой средой.....	26
2.3.4 Метод гидростатического взвешивания.....	27
2.4 Параметры пористой структуры, определяемые из величин плотности.....	28
Контрольные вопросы.....	29
3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ.....	31
3.1 Основы адсорбционного метода. Изотермы адсорбции. Типы петель гистерезиса. Практическое использование адсорбционных данных.....	31
3.1.1 Определение величины площади удельной поверхности. Основы метода БЭТ.....	34
3.1.2 Соотношения величины площади удельной поверхности и размера частиц.....	37
3.1.3 Оценка распределения мезопор по размерам.....	41
3.1.4 Оценка микропористости: объема пор и их распределения по размерам.....	42
Контрольные вопросы.....	42
3.2 Основы метода электронной микроскопии.....	43
3.2.1 Обработка экспериментальных данных электронной микроскопии.....	44
3.2.2 Требования, предъявляемые к подготовке шлифа.....	50
Контрольные вопросы.....	51
4 ПРИМЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ	

ТВЕРДЫХ ТЕЛ.....	51
Пример I. Определение характеристик пористой структуры нанопористого углерода в зависимости от состава исходных карбидов.....	51
Пример II. Определение пористости материалов на основе крупнозернистого и мелкозернистого графита из величин плотности и данных электронной сканирующей микроскопии.....	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	63
ЛИТЕРАТУРА.....	64
ПРИЛОЖЕНИЕ Технические характеристики приборов для определения величин плотности и пористости.....	66

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и производство материалов с новыми конструкционными и функциональными характеристиками предполагает использование фундаментальных знаний зависимости «состав–структура–свойство». *Плотность* и *пористость* – важные характеристики материалов самого различного назначения. От величин пористости и плотности зависят и могут быть спрогнозированы другие характеристики материала, такие как, например, прочность, теплопроводность, морозостойкость, звукопроницаемость и др., определяющие возможности его функционального применения.

В некоторых материалах пористость задается и формируется целенаправленно, например, при проектировании строительных и теплоизолирующих материалов, наполнителей, керамических фильтров, катализаторов, адсорбентов и др. В технологии других материалов, например некоторых огнеупорных керамик, допускается определенная пористость, не влекущая за собой заметного снижения эксплуатационных свойств изделий.

Все выше изложенное обуславливает необходимость определения величин плотности и пористости как основы физико-химического исследования материалов.

В учебном пособии рассмотрено определение величин пористости на основании адсорбционных данных, результатов электронной микроскопии, значений пикнометрической плотности на двух примерах с целью отразить подходы, которые могут быть применены при решении различных задач физико-химического исследования.

1 ОСНОВЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

1.1 Понятие пористости

Понятие *пористость* связывают с наличием в объеме твердого тела *свободного объема* V_c , не заполненного элементарными структурными единицами твердого тела, как характерного и относительно постоянного свойства данного тела. Пористость Π определяют как долю объема твердого тела, занятого этим свободным объемом V_c :

$$\Pi = \frac{V_c}{V} \cdot 100 \% = \left(1 - \frac{V_T}{V}\right) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где Π выражается в % или долях единицы

V – общий объем тела;

V_T – объем твердого скелета или матрицы.

Доля объема тела, занятая компактной или твердой частью, выражается как $V_T/V = T$. Пористость Π и твердая часть T всегда положительны и безразмерны и дополняют друг друга до 1:

$$\Pi + T = 1 \quad \text{при } 0 \leq \Pi < 1 \quad \text{и} \quad 0 < T \leq 1 \quad (2)$$

Применяемое на практике деление твердых тел на пористые, непористые, мало- или высокопористые, условно, так как оно вызвано различной чувствительностью контролируемых свойств твердых веществ и материалов к абсолютным значениям как самой величины Π , так и отдельных параметров, характеризующих пористую структуру. В качестве критерия сравнительной оценки пористости предложено рассматривать параметр ξ :

$$\xi = \frac{\Pi}{T} = \frac{\Pi}{1 - \Pi} = \frac{1 - T}{T} \quad (3)$$

Согласно представленным данным (рисунок 1) в зависимости от пористости значение ξ изменяется от 0 до ∞ , и малопористыми удобно считать среды, у которых $\xi \leq 1$ и $\Pi \leq 0,5$, а высокопористыми, если $\xi \geq 1$ и $\Pi \geq 0,5$. Верхняя граница пористости на практике лимитируется пределом сохранения устойчивости связности структурных элементов по всему объему твердой части, выше которой наступает ее разрушение. Обычно это определяется значениями $\Pi \approx 0,7 \div 0,9$. Нижняя граница пористости может быть связана с возможностью экспериментального определения отдельных пор как дефектов структуры.

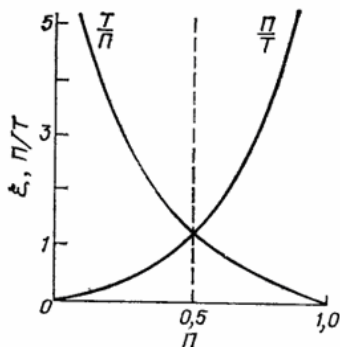


Рисунок 1 – Зависимость параметра ξ от пористости Π

Однако, по-видимому, более правильно эту границу оценивать по тому вкладу, который вносит пористость в изменение свойств материала. Для пористых материалов характерны новые физические качества, свойственные только пористым средам, – значительная диффузионная проницаемость, малое гидродинамическое сопротивление, фильтрующая способность, высокие адсорбционные свойства, низкие звуко- и теплопроводность и т.д. Как правило, ощутимое проявление указанных свойств в природных и синтетических пористых материалах начинается со значений пористости $\Pi \geq 0,1$, а в некоторых случаях, например, для пористых пленочных мембран и ядерных фильтров – $\Pi < 0,1$ [1-5].

1.2 Классификация пор. Модели структуры пористых тел

Существуют различные способы классификации пор и пористости. За основу возьмем подход, представленный в работе [6], отражающий следующую классификацию пор по: проницаемости, месту нахождения, происхождению и форме (см. рисунки 2, 3)

Общая пористость подразделяется на открытую и закрытую. Закрытыми называют поры изолированные от других, не связанные с атмосферой и недоступные для заполнения жидкостью или газом. Поры, которые сообщаются между собой и поверхностью, считаются открытыми.

Классификация пор по проницаемости



Рисунок 2 – Общая классификация пористости по принципу проницаемости

Открытые поры, в свою очередь, делятся на проницаемые и непроницаемые (мёртвые пространства, карманы) – тупиковые поры, не участвующие в фильтрации жидкостей и газа. Проницаемая пористость характеризуется способностью впитывать жидкость, находясь с ней в контакте, и подразделяется на капиллярную и канальную, к которой относят поры с шириной большей 5 мкм.

Классификация пор по месту нахождения

По месту нахождения пор различают внутреннюю пористость зёрен заполнителя, пористость связки (частиц тонкомолотой составляющей), структурную пористость (между заполнителем и связкой).

Внутренняя пористость зёрен заполнителя и частиц связки, в основном, приводит к закрытой пористости конечного материала, которая в свою очередь не участвует в фильтрации, однако снижает механические свойства готового материала.

Классификация пор по происхождению

По происхождению поры классифицируют на: первичные и вторичные. Первичные, или технологические, поры образуются при производстве изделий. Первичные поры подразделяются на поры, образующиеся при прессовании и термической обработке, и реже на других переделах технологии. Вторичные поры образуются в процессе хранения и эксплуатации образцов, и, по сути, являются дефектами.

При прессовании образуются межчастичные (пространства между соприкасающимися частицами), сводовые поры (пространства между группами частиц) и перепрессовочные трещины.

При термической обработке (сушке и обжиге) образуются усадочные, термические, сушильные, модификационные и диффузионные поры и трещины. Усадочные трещины возникают вследствие равномерной или неравномерной усадки. Они наблюдаются как между крупными зернами заполнителя и тонкомолотыми частицами в виде неправильных извилистых, соединяющихся пор, так и в виде кольцевых, полукольцевых пор вокруг отдельных или нескольких плотноспеченных зерен. Термические трещины появляются из-за резких перепадов температур. Сушильные (запарочные) трещины образуются при быстром выходе излишней влаги из заготовки. Модификационные поры и трещины являются следствием изменения объемов компонентов в результате модификационных превращений. Диффузионные поры (коалесцентные) образуются в результате массопереноса вещества, который обусловлен тепловым воздействием.

Классификация пор по форме

Одной из наиболее важных классификаций является классификация пор по форме (рисунок 3). В первую очередь поры подразделяются на два больших класса: изолированные и сообщающиеся.

Изолированные (замкнутые, отдельные, закрытые, обособленные) образуются в результате контакта нескольких частиц в тонкомолотой составляющей которые объединяются при прессовании и / или спекании. По форме изолированные поры разнообразны, но в них можно выделить несколько основных групп:

- округлые (сфероидальные, шаровидные, каплевидные, пузырьковые) - наиболее часто встречающаяся форма изолированных пор, т.к. тонкомолотые частицы, в основном, имеют неправильную округлую форму;
- вытянутые (каналоподобные, удлинённые прямолинейно направленные);
- извилистые (изогнутые, дугообразные, извивающиеся).

Изолированные поры не участвуют в фильтрации, мало влияют на прочность и практически не оказывают влияния на эксплуатационные свойства.

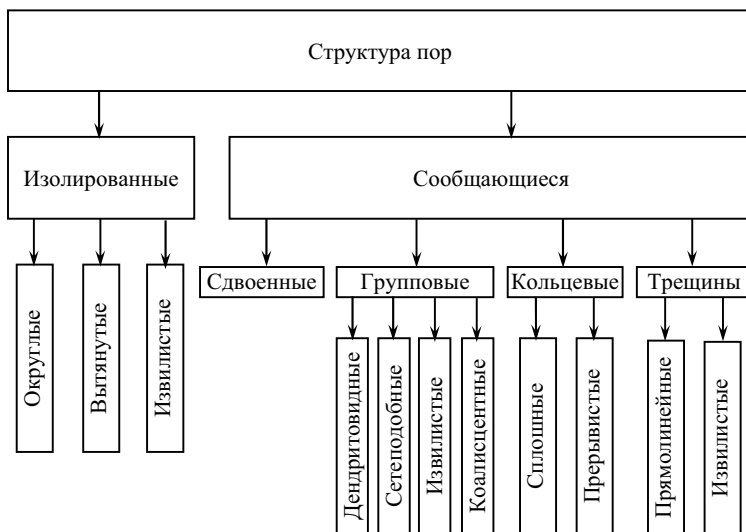


Рисунок 3 – Классификация пор по форме

Сообщающиеся (соединяющиеся, открытые, проницаемые, каналные) поры, соединяясь между собой, образуют каналы разнообразной формы. В многообразии различных форм можно выделить 4 основные группы: сдвоенные, групповые, кольцевые, поры-трещины.

Сдвоенные поры – поры образованные двумя изолированными порами одного или разных видов.

Групповые поры – поры образованные тремя и более изолированными порами. Среди групповых пор можно выделить, в свою очередь подвиды:

- дендритовидные (древовидные, разветвлённые, скелетоподобные) поры имеющие большое количество ответвлений, часто носят тупиковый характер;
- сетеподобные (пересекающиеся) поры пересекаясь между собой образуют сетевидные переплетения, кроме того, в эту группу относят многократно пересекающиеся поры;
- извилистые (изгибающиеся) поры представляют собой каналы неправильной, изогнутой формы;
- коалесцентные – поры неправильной формы, зачастую крупного размера, в большинстве случаев – они являются результатом коалесценции, реже располагаются по границам зёрен или образуются между несколькими крупными зёрнами в местах недостатка мелких, тонкомолотых частиц.

Кольцевые (усадочные) поры образуются при использовании в качестве заполнителя зёрен с разными термическими коэффициентами линейного расширения. Такие поры в значительной мере влияют на термостойкость изделий.

Поры-трещины образуются как при изготовлении, так и при службе изделий. Они делятся на: прямолинейные, идущие как по тонкомолотой, так и по зернистой составляющей, и извилистые, идущие по тонкомолотой составляющей и огибающей зёрна.

1.3 Основные параметры пористой структуры

Ввиду многообразия и сложности строения пористых систем их полное количественное описание еще не найдено. Поэтому **задача порометрии** в настоящее время сводится к нахождению таких основных характеристик пористости, которые, во-первых, служили бы отличительными признаками при идентификации пористых материалов и давали возможность их количественного сравнения и, во-вторых, позволили бы прогнозировать их структурно-чувствительные свойства.

Огромный опыт исследования самых разных пористых материалов позволил выделить ограниченный набор основных параметров пористой структуры, который чаще всего оказывается достаточным для решения практических задач. К этим параметрам относятся: **общий объем пор и объемы отдельных их разновидностей, характеристические размеры и распределение их по размерам**. Определение указанных параметров не связано с очень сложной экспериментальной аппаратурой, а их количественный расчет, как правило, использует простые формулы и не требует громоздких математических вычислений.

Общий объем пор характеризуется двумя величинами: пористостью Π (в долях единиц или в процентах) и удельным суммарным объемом пор V_0 (см³/г). Первой величиной рекомендуется пользоваться при исследовании материалов, компоненты которых значительно отличаются по плотности. Тогда появляется возможность проводить анализ структурных изменений в твердом теле, например, при терморазложении или выщелачивании, независимо от изменения его состава. Применение величины V_0 допустимо при анализе пористости однородных материалов и для контроля их структурных превращений, не сопровождающихся изменением состава.

В общем случае суммарный объем пор, выраженные в Π и V_0 , складывается из объема открытых пор, связанных с внешней поверхностью пористого тела, и изолированных замкнутых пор или их ансамблей. И те, и другие, в свою очередь, могут подразделяться на объемы отдельных их разновидностей, как было показано ранее. В основе такого разграничения лежит различие отдельных групп пор по их поперечным размерам. Поэтому при всей своей условности деления свободного объема пористого тела на отдельные поры такое деление крайне необходимо для количественной характеристики пористой системы. В редких случаях пору можно выделить и рассматривать как отдельный объект, пользуясь прямым экспериментом. Чаще всего, особенно в высокодисперсных пористых телах, форма, объем, и

протяженность отдельной поры остаются неопределимы, в то время как линейные характеристики их поперечного сечения поддаются более или менее точной количественной оценке.

В случае достаточно однородных систем, фильтрационные явления в пористых телах удобно рассматривать на основе капиллярных моделей (рисунок 4). Одной из наиболее часто используемых является, изображённая на рисунке 4 *а*, структура, составленная из прямых непересекающихся капилляров (щелевых или цилиндрических), поперечные размеры которых характеризуются или функцией распределения или некоторым средним значением r_c . В тех случаях, когда пористое тело неоднородно, используют несколько характерных размеров капилляров. Примером бипористых структур являются упаковки, составленные из пористых частиц (рисунок 4 *б*). В таких структурах имеется два характерных радиуса: внутри частиц и в промежутках между ними. Другим вариантом неоднородной пористой структуры пор является модель, составленная из капилляров разного размера сообщающихся друг с другом по всей длине. Это позволяет учесть массообмен между двумя системами пор внутри образца (рисунок 4 *в*). Для характеристики удерживания жидкости в пористом теле и ее равновесия при неполном насыщении удобнее использовать модели, в которых подчёркивается наличие расширений и сужений. Простейшей из них является модель четочных пор (рисунок 4 *г*) и глобулярная модель – модель, составленная из твёрдых сферических частиц, расположенных хаотически или в определённом порядке в объёме тела (рисунок 4 *д*). В ряде случаев, используются “обратные модели”, в которых полые сферы, пересекающиеся и расположенные случайным образом, образуют систему пор, а промежутки заняты твёрдой фазой (рисунок 4 *е*).

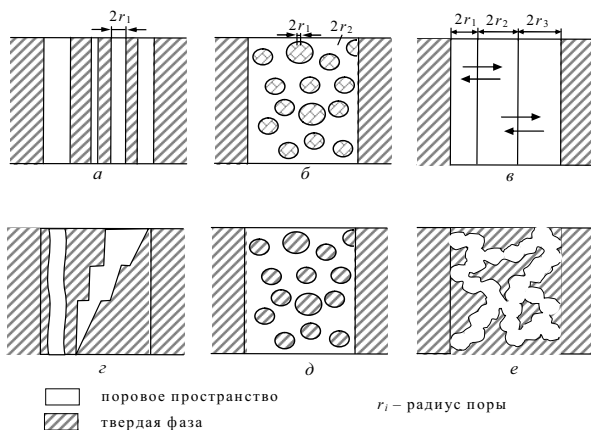


Рисунок 4 – Различные модели структуры пористых тел [7]

У типичных конфигураций пор (см. рисунок 4) всегда можно выделить один или два характерных поперечных размера, которые контролируют происходящие в пористом теле массообменные процессы. Для количественной оценки линейных параметров пор сложную форму их сечения обычно приводят к простейшим геометрическим фигурам, придавая искомым параметрам смысл эквивалентных (например, эквивалентный радиус $r_{\text{экв}}$ для капиллярной модели пор). Для неравноосных пор в качестве размерного параметра используют радиус инерции поры относительно ее центра тяжести или «гирационный радиус» $R_{\text{и}}$, вычисляемый по формуле:

$$R_{\text{и}}^2 = \int (r^*)^2 dV/V, \quad (4)$$

где $r^* = (a_x^2 + a_y^2 + a_z^2)^{1/2}$ – расстояние от «центра тяжести» поры объемом V до произвольно взятой внутри этого объема точки с координатами a_x, a_y, a_z .

Получаемые из опыта $r_{\text{экв}}$ или $R_{\text{и}}$ при дополнительной информации о форме пор могут дать представление об их истинных размерах.

В таблице 1 приведены коэффициенты формы сечения пор капиллярной модели по отношению к эквивалентному радиусу.

Таблица 1 – Коэффициенты формы сечения пор капиллярной модели по отношению к эквивалентному радиусу

Форма сечения капилляра	$K_{\text{Ф}}$ (от $r_{\text{экв}}$)
Круг	1
Квадрат	0,89
Прямоугольник со сторонами:	
$a/b = 2$	0,97
$a/b = 5$	1,19
$a/b = 10$	1,325
Щель шириной a	1,50
Эллипс:	
при $a/b = 2$	1,065
при $a/b = 10$	1,225

Соотношения между $R_{\text{и}}$ и геометрическими параметрами пор различной формы представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Соотношение между $R_{и}$ и геометрическими параметрами пор различной формы

Форма пор	$R_{и}$
Шар с радиусом R	$(3/5)^{1/2}R$
Эллипсоид вращения с полуосями a, b, c	$((a^2+b^2+c^2)/5)^{1/2}$
Эллиптический цилиндр высотой h с полуосями a и b	$\{(a^2+b^2+h^2/3)^{1/2}\}/2$
Полый цилиндр высотой h с радиусами r_1 и r_2	$[(r_1^2 + r_2^2)/2 + h^2/12]^{1/2}$
Призма с ребрами A, B, C	$[(A^2+B^2+C^2)/3]^{1/2}/2$
Шаровой слой с радиусами r_1 и r_2	$[3(r_1^5 - r_2^5)(r_1^3 - r_2^3)/5]^{1/2}$

В высокопористых системах с неопределенной формой пор в качестве характеристического параметра рассматривается расстояние между стенками пор или *длина хорды* l , ограниченная контурами элементов твердого скелета и порового пространства (эти параметры используются в микроскопических и рентгеноструктурном методах анализа), а размах характеристического параметра оценивается по его максимальному $r_{\text{макс}}$ и минимальному $r_{\text{мин}}$ значениям.

В попытках разделения общего объема пор пористого тела на отдельные их разновидности, как правило, преследуется цель приспособить ту или иную классификацию пор для решения практических задач. С точки зрения *истории разделения пор на отдельные разновидности* заслуживают внимания два подхода. В первом, предлагаемом Черемским, критерием разделения служит принцип относительности размеров пор и основных элементов структуры скелета пористого тела. Поры, размеры которых значительно превышают элементы структуры (более нескольких микрометров), предложено называть макропорами. Микропоры соизмеримы с элементами структуры ($10^2 < r < 10^3$ нм). Поры существенно меньше структурных частиц относятся к субмикропорам ($r < 100$ нм). Среди последних отдельно выделяются более мелкие: ультрапоры ($r < 1 - 2$ нм), которые могут располагаться внутри самих структурных элементов пористой матрицы.

Для высокопористых систем, у которых в значительной степени выражены сорбционные свойства, Дубининым предложена иная классификация пор, основанная на различии механизмов сорбционных явлений, протекающих в порах, значительно отличающихся по размерам. Процессы адсорбции очень чувствительны к линейному размеру пор, что позволяет с помощью разнообразных методов анализа адсорбционной системы провести разграничение разновидностей пор по размерам. В общем случае в соответствии с данной классификацией пористость дисперсных систем складывается из макропор, мезопор и микропор:

$$V_{\Sigma} = V_{\text{макр}} + V_{\text{мез}} + V_{\text{микро}} \quad (5)$$

Размеры наиболее крупной разновидности пор – макропор превышают 50 нм, и величиной адсорбции в макропорах обычно пренебрегают. Границы линейных размеров мезопор находятся в пределах от 2 до 50 нм, что соответствует пределу применимости уравнения капиллярной конденсации Томсона – Кельвина. Мезопоры обладают развитой удельной поверхностью, на которой последовательно протекают вначале мономолекулярная, а затем полимолекулярная адсорбция, завершаемая заполнением пор по механизму капиллярной конденсации. Нижним пределом радиуса микропор можно считать значение < 2 нм. Для исследования таких пор хорошо подходят молекулы He (диаметром 0,2 нм), проникающего практически во все пустоты твердого тела. Максимальный размер микропор по энергетическим расчетам дисперсионного взаимодействия зависит также от критического диаметра молекулы адсорбтива $d_{\text{кр}}$ и отвечает эквивалентному радиусу, равному $2,5 d_{\text{кр}}$. Обычно основной объем микропор заключается в интервале эквивалентных радиусов от 0,5 до 1,5 – 1,6 нм. Для характеристики переходной области между микро- и мезопорами, Дубинин предложил разновидность микропор относить к микропорам, если $r_{\text{экв}} < 0,6 \div 0,7$ нм, а к супермикропорам, если выполняется условие: $0,6 \div 0,7 < r_{\text{экв}} < 1,5 \div 1,6$ нм.

В настоящее время, согласно нормам Международного Союза чистой и прикладной химии (рус. аббр. МСТПХ; ИЮПАК, англ. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), поры с $r_{\text{экв}}$ до 0,2 нм принято называть субмикропорами, с $r_{\text{экв}}$ от 0,2 до 1,0 нм – микропорами, от 1,0 до 25 нм – мезопорами, более 25 нм – макропорами [3].

1.4 Основные методы определения плотности и пористости

В настоящее время известно большое число (свыше 60) аналитических методов исследования пористой структуры твердых тел, отличающихся информативностью, границами применимости, чувствительностью [8-15]. В таблице 3 приведены наиболее часто применяемые на практике методы определения пористости.

Таблица 3 – Характеристика основных методов определения пористости

Методы	Получаемая информация	Пределы применимости по радиусам пор r , мкм
Непосредственного наблюдения:		
визуально-оптические	Выявление макропор	$\geq 10-75$
световая микроскопия	Число, объем и распределение пор, удельная поверхность	$\sim 0,5-100$
сканирующая электронная микроскопия		$\sim 0,01-0,5$
Капиллярные:		
капиллярная дефектоскопия	То же	$\geq 0,1$
капиллярная проницаемость (транспирационные, капиллярного поднятия жидкости, вытеснения жидкости)	Размер пор, распределение пор по размеру, удельная поверхность	0,01-100
Ртутная порометрия	Объем и распределение пор, удельная поверхность	0,0015-800
Адсорбционно-структурные	То же	0,0003-0,05
Малоугловое рассеяние излучений:	Выявление открытых и закрытых микро-неоднородностей, размер пор, удельная поверхность	
рассеяние рентгеновских лучей		0,0005-0,7
рассеяние нейтронов		0,002-0,1
Пикнометрические:	Общая пористость, объем и размер микропор, распределение микропор	0,0002-0,001
газовая пикнометрия		
жидкостная пикнометрия		
Калориметрические:		
погружение в жидкость (смачивание)	Удельная поверхность, размер микропор	0,0005-0,001
термопорометрия	Распределение пор	0,002-1000
Объемно-весовые методы:		
волюмометрия	Общая пористость	0,001-1000
заполнение пор жидкостью		
гидростатическое взаимодействие жидкостей	Объем пор, размер пор	0,001-1000
Эталонная порометрия	Объем и распределение пор	0,002-1000

За рамками этого перечня остались многочисленные методы дефектоскопии, которые применяют для выявления отдельных макронеоднородностей и несплошностей, как в массивных твердых телах, так и в тонких пленках.

Следует помнить, что при измерении параметров пористости необходим тщательный выбор соответствующего метода исследования с учетом границ его применимости. Возможно объединение нескольких методов определения пористости, например, сорбционного и гидравлического. Такое объединение ведет к повышению эффективности определения сразу нескольких параметров пористости. Кроме этого, важно комбинировать результаты нескольких методов анализа пористой структуры, чтобы избежать возможных ошибок, характерных для каждого отдельного метода.

Контрольные вопросы

- 1) Что такое пористость?
- 2) Параметр ξ , как критерий сравнительной оценки пористости.
- 3) Приведите примеры и классифицируйте пористые тела.
- 4) Назовите типы и конфигурации пор.
- 5) Назовите основные параметры пористой структуры.
- 6) Обозначьте задачи порометрии.
- 7) Классифицируйте поры по размерам согласно нормам, предложенным ИУРАС.
- 8) Из каких составляющих складывается пористость дисперсных систем в общем случае?
- 9) Охарактеризуйте соотношение между R_n и геометрическими параметрами пор различной формы.
- 10) В каком случае целесообразней применять метод жидкостной порометрии?
- 11) На чем нужно основываться при выборе метода порометрии?

2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

2.1. Величины плотности: основные определения и расчетные формулы

Пикнометрические методы исследования пористой структуры основаны на измерении *плотностей* анализируемых объектов. В зависимости от того, что принимается и измеряется в качестве объема твердого тела, применительно к пористым материалам различают несколько видов плотностей. За *истинную плотность* ρ_n принимается величина, представляющая отношение массы тела m к объему его компактного

непористого скелета V_t , т.е. без учёта пор и зазоров между частицами (истинный объём):

$$\rho_n = m/V_t \quad (6)$$

Истинная плотность является фундаментальной характеристикой твердых тел, однако ее действительные значения можно оценить только для кристаллических тел известного химического и фазового состава с привлечением надежных рентгеноструктурных данных для расчета параметра кристаллической решетки при условии, что ее дефектами можно пренебречь. Поэтому истинную плотность часто называют **рентгеноструктурной**.

Для огромного большинства пористых материалов аморфного и смешанного строения расчет истинной плотности по рентгеноструктурным данным невозможен, а другие методы измерения плотности дают значения, только в той или иной степени приближающиеся к значению ρ_n . В качестве таковой чаще всего принимают плотность, **определяемую с помощью пикнометрических веществ, заполняющих поровое пространство**.

Плотность пористого тела, рассчитанная с учетом его общего объема V , включающего и твердый остов, и поры, называется **кажущейся плотностью**:

$$\rho_k = m/V \quad (7)$$

Кажущаяся плотность является характеристикой уплотняемости гранулированных, порошкообразных и других дисперсных материалов. При определении кажущейся плотности у сыпучих материалов (СМ) можно встретить термин **насыпная плотность**. Насыпная плотность СМ зависит от формы и размеров отдельных частиц (гранулометрического состава), плотности, влажности, шероховатости и других факторов, например, от склонности частиц к агломерированию. Кроме того, насыпная плотность СМ зависит и от толщины слоя.

2.2 Подходы к определению истинной плотности

2.2.1 Рентгеноструктурный метод анализа

Рентгеновской плотностью $\rho_{\text{рент}}$ (г/см³) называется величина:

$$\rho_{\text{рент}} = Z \cdot M / (V \cdot N_A) = 1.66 \cdot 10^{-24} (Z \cdot M / V), \quad (8)$$

где Z – число формульных единиц в элементарной ячейке;
 N_A – число Авогадро, моль⁻¹;

M – молярная (атомная) масса вещества, г/моль;

V – объем элементарной ячейки, см³.

В таблице 4 приведены формулы для расчета объема элементарной ячейки в зависимости от сингонии кристаллического вещества.

Таблица 4 – Формулы для расчета объема элементарной ячейки V

Сингония	Формула для расчета объема V
Кубическая	$V_c = a^3$
Тетрагональная	$V_t = a^2 \cdot c$
Гексагональная	$V_h = a^2 c \sin 120^\circ = \frac{a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3}}{2}$
Ромбическая	$V_r = a \cdot b \cdot c$
Ромбоэдрическая	$V_{rh} = a^3 \cdot (1 - \cos \alpha) \cdot \sqrt{1 + 2 \cdot \cos \alpha}$
Моноклинная	$V_m = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$
Триклинная	$V_{tr} = a \cdot b \cdot c \sqrt{1 - \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$

Примечание: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки

2.2.2 Пикнометрические методы

Методы оценки пикнометрической плотности твердых тел, история развития которых связана, в основном, с минералогией, крайне разнообразны. Методы, наиболее распространенные в порометрии, целесообразно разделить по виду используемых пикнометрических веществ на методы **газовой** и **жидкостной пикнометрии**.

Жидкостная пикнометрия

Жидкостная пикнометрия получила широкое распространение благодаря своей простоте, высокой точности и воспроизводимости результатов. Все разновидности метода основаны на объемном или весовом определении количества жидкости, заполняющей поры твердого вещества или вытесняемой им при погружении в жидкость. Основополагающей концепцией метода является допущение о неизменности плотности пикнометрического вещества в свободном состоянии и в поровом пространстве при условии опыта. К самому пикнометрическому веществу предъявляются особые требования, среди которых, в первую очередь, необходимо выделить химическую инертность по отношению к исследуемому материалу, хорошую смачиваемость поверхности, низкую легучесть.

В методе **пикнометрии** для измерения плотности твердых тел используют сосуды строго определенного объема – пикнометры (рисунок 5).

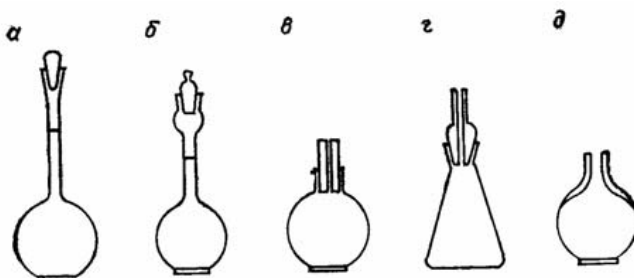


Рисунок 5 – Типы пикнометров: а, б – крупнообъемные с широким горлышком; в, г – с капиллярными пробками; д – с капиллярным горлышком

Предварительная градуировка пикнометров заключается в определении их постоянной K (массы пикнометрической жидкости в пикнометре). Затем сухую навеску образца помещают в пикнометр, и в него наливают жидкость. Для удаления воздуха из пробы и жидкости заполненный пикнометр нагревают до температуры, близкой к $T_{\text{кип}}$ жидкости, или вакуумируют с помощью дополнительных приспособлений. Очень эффективной для быстрого смачивания поверхности образца и удаления воздуха оказалась ультразвуковая обработка пикнометрической жидкости с образцом, интенсифицирующая процесс пропитки и повышающая надежность измерений. При полной пропитке образца жидкостью пикнометр термостатируют, и после доведения уровня жидкости в нем до градуировочной метки вновь взвешивают. Истинную (пикнометрическую) плотность рассчитывают по формуле:

$$\rho_{\text{и}} = m \cdot \rho_{\text{ж}} - (m_2 - K) \cdot \rho_{\text{в}} / [K - (m_2 - m_1)] \quad (9)$$

или без учета плотности воздуха $\rho_{\text{в}}$:

$$\rho_{\text{и}} = m \cdot \rho_{\text{ж}} / [K - (m_2 - m_1)], \quad (10)$$

где m , m_1 , m_2 – соответственно массы образца, пикнометра с образцом, пикнометра с образцом и жидкостью;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность пикнометрической жидкости при температуре опыта.

Чувствительность метода пикнометрии при тщательных измерениях и введении поправок на температуру жидкости, тепловое расширение стекла и образца может составлять $0,0001 \text{ г/см}^3$. Для рядовых измерений погрешность измерения составляет $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$. К достоинствам пикнометрии следует отнести простоту инструментального оформления, возможность работать с веществами разной летучести, малый расход пикнометрической жидкости (от $0,5$ до 100 см^3).

Газовая пикнометрия

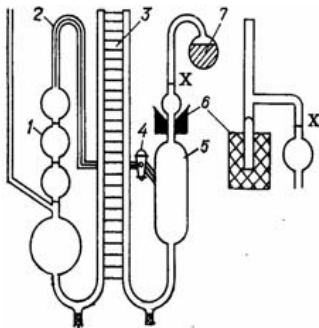
В методе газовой пикнометрии объем твердого тела находят по объему газа, вытесняемому исследуемым образцом из предварительно градуированной измерительной камеры. В качестве пикнометрических сред используют вещества, обладающие в условиях измерений свойствами идеального газа, контакт которых с твердым телом не сопровождается заметно выраженными явлениями адсорбции или химического взаимодействия. Наиболее подходящим пикнометрическим веществом является гелий. Атом гелия обладает наименьшим кинетическим размером ($d_k = 0,255$ нм) и способен проникать в мельчайшие поры самых разнообразных материалов. Поведение гелия наиболее близко к поведению идеального газа, а его адсорбируемость как одноатомного инертного газа с малой массой при обычных условиях пренебрежимо мала. Для целей порометрии интерес представляет набор пикнометрических веществ, отличающихся размером молекул. Поэтому кроме гелия в газовой пикнометрии используются другие инертные газы, а также водород, кислород, азот, оксид и диоксид углерода, гексафторид серы. Кинетические диаметры молекул веществ, наиболее часто употребляемых в качестве пикнометрических газов и жидкостей, рассчитаны и приведены в справочной литературе, и для иллюстрации в таблице 5.

Таблица 5 – Кинетические диаметры d_k молекул некоторых пикнометрических газов

Пикнометрическое вещество	d_k , нм	Пикнометрическое вещество	d_k , нм
He	0,255	CH ₄	0,376
H ₂	0,283	N ₂	0,380
CO ₂	0,330	C ₂ H ₂	0,403
O ₂	0,347	Xe	0,405
Ar	0,354	C ₂ H ₄	0,416
CO	0,369	n-C ₄ H ₁₀	0,469

По исполнению методы измерения плотности по газам достаточно просты. Существует несколько типов измерительной аппаратуры, самостоятельное изготовление которой не составляет значительного труда. В приборах первого типа (рисунок 6) измерение объема вытесненного из камеры с образцом газа производится измерительной бюреткой с манометрической шкалой. К нижним концам U-образных трубок, соединенных с бюреткой и расширительной емкостью, через гибкие шланги подсоединяют резервуары с ртутью: высоту ртути в резервуаре регулируют винтовым устройством. Чистые пикнометрические газы хранят в отдельных металлических баллонах, соединенных с бюреткой запорным вентилем без смазки.

Бюретка и камера с образцом термостатируются при $(20 \pm 0,01) ^\circ\text{C}$. Для изготовления всей измерительной части прибора применяется стекло типа «пирекс», а лучше или натриевое, или стекло типа «Корекс», обладающее низким коэффициентом проницаемости для газов (для гелия $0,40 \cdot 10^{-11}$; $0,0043 \cdot 10^{-11}$ и $0,0040 \cdot 10^{-11}$, соответственно). Градуируют отдельные части по ртути.



1 – газовая бюретка; 2 – капиллярная трубка;
3 – манометрическая шкала; 4 – кран; 5 – баллон для ртути;
6 – ртутный затвор; 7 – ампула с образцом
Рисунок 6 – газовый пикнометр с измерительной бюреткой

Работа с газовым пикнометром осуществляется в такой последовательности: тщательное вакуумирование прибора и образца; термостатирование бюретки и образца; подача пикнометрического вещества в бюретку; измерение давления газа в бюретке; подача части газа в камеру с образцом; измерение давления газа в объеме с образцом.

Дегазирование пробы, предшествующее измерениям, обычно ведут при максимально допустимой для данного образца температуре. Целесообразно проводить предварительную откачку вне прибора для определения точной массы образца. Это также необходимо делать при работе с влажными порошкообразными пробами, чтобы исключить их «кипение» в камере и выброс в измерительную часть при вакуумировании. В последнем случае мерами предосторожности являются также предварительный прогрев образца или откачка через тонкий капилляр.

Объем газа, подаваемый в камеру с образцом, для достижения высокой точности измерений подбирается таким образом, чтобы изменение давления в бюретке было наибольшим. Часть подаваемого газа после подъема ртути до реперной метки X камеры с образцом может оказаться в градуированном капилляре между краном 4 и баллоном 5. Этот объем осторожным открытием крана 4 вытесняется в капилляр трубки 2 за краном, где его величина может быть легко оценена по длине столбика ртути с

поправкой на температурный градиент и учтена для расчета точного объема заготовки газа.

После установления уровня ртути в градуированной трубке камеры с образцом в соответствии с меткой X производят отсчет давления газа по манометрической шкале с точностью до 0,1 мм. Первую фиксацию давления обычно выполняют через 5 мин после подачи газа. Окончательный отсчет давления осуществляется только после прекращения «дрейфа» давления, который для отдельных образцов с замедленной кинетикой проникновения газа в поры может длиться часами и даже сутками. После первого определения газ из камеры с образцом откачивают, опуская уровень ртути до соединения камеры с вакуумной линией (для образцов мелких фракций здесь требуются те же предосторожности, что и при первой дегазации). При достижении степени дегазации ниже 0,1 Па опыт повторяют, по меньшей мере, еще один раз.

Перечисленные процедурные особенности подготовки образцов и проведения пикнометрических измерений, как правило, должны соблюдаться и в других типах газовых пикнометров для получения высокой точности и надежности результатов. Разработаны газовые пикнометры различных типов, как для прецизионных исследовательских измерений, так и для массовых измерений технологического контроля.

Все необходимые вычисления производят в соответствии с уравнением состояния идеального газа: $pV = nRT$ (с учетом поправок на градиент температуры в термостатированных измерительных частях прибора). Значения плотности рассчитывают по уравнению:

$$\rho = m/V = m/(V_0 - V_x), \quad (11)$$

где m – навеска образца, г;

V – объем образца, см³;

V_0 , V_x – объемы газов, соответственно, в пустой и заполненной образцом камере, см³.

Несомненное достоинство метода газовой пикнометрии состоит в возможности повторных анализов одного и того же образца, что повышает надежность результатов и позволяет проследить на одной пробе эволюцию пористой структуры в зависимости от условий синтеза, внутренней перестройки или действия внешних факторов. Поэтому этот метод нашел широкое применение при определении плотностей разнообразных материалов, таких как керамические, углеродные материалы, синтетические полимеры и т.д.

Из недостатков метода можно отметить, что исследование микропористых систем методом газовой пикнометрии не позволяет получать достоверные значения их истинной плотности. Получаемые значения ρ_n будут лишены практического смысла без ссылок на методику измерений и

подтверждения воспроизводимости результатов. Следует отметить, что описанный газовый пикнометр хорошо иллюстрирует принцип определения пористости, но в настоящее время используются более современные в плане конструктивного исполнения, автоматизации измерений и компьютеризации расчетов газовые пикнометры.

2.3 Подходы к определению кажущейся плотности

Измерение **кажущейся плотности** ρ_k , учитывающей объем закрытых и открытых пор, сводится к оценке объема твердого тела, ограниченного его внешней поверхностью.

Для образцов геометрически правильной формы, размеры которых поддаются линейным и угловым измерениям, это не составляет трудности. Для образцов произвольной формы, и тем более мелких фракций, экспериментальная сложность такой оценки состоит в локализации границ пор на внешней поверхности образца и определении объема тела, ограниченного данной поверхностью, имеющей сложную конфигурацию.

Методы определения кажущейся плотности, собственно, и различаются способом решения этой задачи.

2.3.1 Метод изоляции поверхности

В этом методе поверхность образца покрывают пленкой, непроницаемой для волюмометрического вещества. Для этого используют вазелин, органосиликаты, лаковые пленки, парафин и др. Затем в газовых или жидкостных волюмометрах определяют объем герметизированного образца. Обычно метод изоляции поверхности применяется для достаточно крупных образцов.

При парафинировании, получившем наибольшее распространение, образец взвешивают, затем на подвесе погружают в расплавленный парафин. Парафинированный образец вновь взвешивают, и объем парафина на внешней поверхности образца находят из соотношения:

$$V_{\text{пар}} = (m_{\text{пар}} - m) / \rho_{\text{пар}}, \quad (12)$$

где $m_{\text{пар}}$ и m – результаты взвешивания парафинированного и исходного образца;

$\rho_{\text{пар}}$ – плотность парафина, которая определяется отдельно в пикнометре (обычно 0,87-0,91 г/см³).

Объем парафинированного образца определяют или в волюмометре, или гидростатическим взвешиванием в воде.

Кажущуюся плотность образца находят как:

$$\rho_k = \frac{m}{V_{обр}^n - V_{пар}}, \quad (13)$$

где $V_{обр}^n$ – объем парафинированного образца, см³.

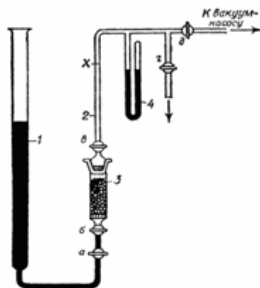
Погрешность метода определяется в основном погрешностью определения объема парафинированного тела (1 – 5 %) и относительной долей пор, заполняемых парафином на поверхности, но на результатах, в большей степени, сказывается тщательность герметизации поверхности и удалении из самого изолирующего покрытия замкнутых пузырьков воздуха.

2.3.2 Ртутная пикнометрия

Применение несмачивающих жидкостей в пикнометрии при определении ρ_k значительно упрощает процедуру подготовки образцов для измерений. Жидкости, обладающие углом смачивания более 90°, при нормальных условиях практически не проникают в поры, оставаясь на внешней поверхности. Объем твердого тела тогда определяется как объем жидкости, вытесняемой образцом при погружении в нее. Наиболее универсальным пикнометрическим веществом, обладающим углом смачивания более 90° практически на любой поверхности (кроме легко амальгируемых), является ртуть.

Для определения объема ртути, вытесняемого образцом, служат пикнометры с фиксированным и произвольным объемами измерительной камеры. В этих пикнометрах используется весовой принцип измерений (рисунок 7). Перед началом опыта обязательно определение константы пикнометра K – массы ртути, заполняющей объем камеры (между кранами а и б) при постоянной высоте столба ртути над камерой (метка Х).

При рабочих измерениях в камеру помещают высушенную навеску образца, затем пикнометр вакуумируют и заполняют ртутью до метки Х. Спустя некоторое время (≈ 30 мин) камеру с образцом отсоединяют, ее концы тщательно очищают от ртути и взвешивают.



1 – сосуд с ртутью; надставная трубка с меткой X;
 3 – камера с образцом; 4 – манометр; а-д – краны
 Рисунок 7 – Ртутный пикнометр

Значение кажущейся плотности находят как:

$$\rho_k = m \cdot \rho_{\text{Hg}} / [K - (m_2 - m_1)], \quad (14)$$

где m – масса образца, г;
 ρ_{Hg} – плотность ртути при температуре опыта, г/см³;
 K – константа пикнометра, г;
 m_1, m_2 – массы пикнометра с образцом и с образцом и ртутью, г.

Метод характеризуется относительной погрешностью измерений 0,5-1,5 % (с увеличением навески образца погрешность уменьшается). Основным недостатком определения кажущейся плотности ртутным методом при очень малых фракциях образца является то, что естественная упаковка образца в колбе пикнометра образует объем пустот, куда ртуть входит при пикнометрических измерениях.

2.3.3 Метод обволакивания (обжатия) тела сложной формы квазизжидкой средой

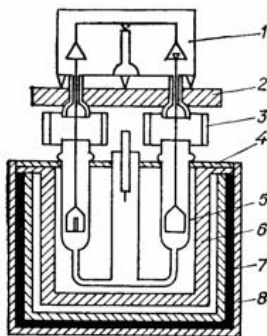
В настоящее время для определения объема тел сложной формы вместе с их порами часто используется метод, основанный на обжатию этого тела полимерным материалом, который легко деформируется, не изменяя своего объема. Более подробно метод описан в примере II (стр. 57-58). Технические характеристики данного метода приведены в приложении П. 2.

2.3.4 Метод гидростатического взвешивания

В методе *гидростатического взвешивания* определение кажущейся плотности основано на сравнении веса тела в воздухе и в жидкости известной плотности. Основопологающей концепцией метода является допущение о неизменности плотности пикнометрического вещества в свободном состоянии и в поровом пространстве при условии опыта. К самому пикнометрическому веществу предъявляются особые требования, среди которых, в первую очередь, необходимо выделить химическую инертность по отношению к исследуемому материалу, хорошую смачиваемость поверхности, низкую летучесть.

Для измерений применяют чувствительные весы (рисунок 8), предусматривающие термостатирование жидкости и теплоизоляцию измерительного узла.

Для удаления воздуха из образца и жидкости заполненный сосуд нагревают до температуры, близкой к $T_{\text{кип}}$ жидкости, и (или) вакуумируют с помощью дополнительных приспособлений. После полной пропитки образца жидкостью его взвешивают (в этой жидкости). После этого образец вынимают и определяют массу образца, насыщенного жидкостью.



- 1 – микроаналитические весы; 2 – столик весов; 3 – защитный цилиндр;
4 – крышка рабочего термостата; 5 – рабочий сосуд; 6 – мерные баки;
7 – войлочная прокладка; 8 – деревянный корпус

Рисунок 8 – Гидростатические весы

При абсолютном (прямом) измерении кажущаяся плотность образца рассчитывается как:

$$\rho_k = (m_v \cdot \rho_{\text{ж}} - m_{\text{ж}} \cdot \rho_v) / (m_v - m_{\text{ж}}), \quad (15)$$

где m_v , $m_{\text{ж}}$ – результат взвешивания образца в воздухе и жидкости;

$\rho_{\text{в}}, \rho_{\text{ж}}$ – плотность воздуха и жидкости при температуре опыта

При поддержании температуры термостата с погрешностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$ точность измерения $\rho_{\text{к}}$ данным методом характеризуется относительной погрешностью порядка 0,1%.

На точность определения $\rho_{\text{к}}$ методом гидростатического взвешивания в значительной степени влияет выбор пикнометрической жидкости. Жидкость должна обладать малым коэффициентом объемного расширения, низкой вязкостью, хорошо смачивать поверхности образца и подвеса, а ее плотность должна быть не намного меньше плотности образца. Уже это ограничивает применение рассматриваемого метода в порометрии, так как сужает выбор пикнометрических веществ. Проблему представляет также анализ тонкодисперсных образцов со значительной пористостью, которые не погружаются в жидкость. Однако предварительная пропитка таких материалов с эвакуированием или кипячением (как в методе пикнометрии) позволяет и для таких проб при гидростатическом взвешивании добиваться высокой точности измерений (0,01 – 0,02 г/см³).

2.4 Параметры пористой структуры, определяемые из величин плотности

С помощью значений рентгеновской, пикнометрической и кажущейся плотностей, пользуясь простыми соотношениями, можно рассчитать целый набор структурных характеристик пористых материалов (таблица 6). Кроме расчета интегральных характеристик пористости – Π и V – пикнометрический метод позволяет дифференцировать объем пор по отдельным размерным группам. Подробный анализ пористости наиболее распространен для микропористых систем. Действуя как сита, микропористые материалы «допускают» в объем микропор только те вещества, размер молекул которых меньше размера входов в микропоры или сопоставимы с ним. Используя набор пикнометрических веществ, отличающихся размером молекул (см., например, таблица 5), можно из общего объема пор выделить его составляющие, характеризуемые размерами в определенных интервалах радиусов пор, т.е. построить зависимости распределения пор по размерам.

Таблица 6 – Характеристики пористой структуры, рассчитываемые из величин плотности

Показатели	Обозначение	Размерность	Исходные величины	Формула для расчета
Общая пористость	P_o	безразм.	ρ_p, ρ_k	$1 - \rho_k / \rho_p$
		%		$(1 - \rho_k / \rho_p) \cdot 100$
Общий удельный объем пор	V_o	см ³ /г, м ³ /кг	ρ_p, ρ_k	$1 / \rho_k - 1 / \rho_p$
Открытая (доступная) пористость	P_d	безразм.	ρ_n, ρ_k	$1 - \rho_k / \rho_n$
		%		$(1 - \rho_k / \rho_n) \cdot 100$
Удельный объем открытых пор	V_Σ	см ³ /г, м ³ /кг	ρ_n, ρ_k	$1 / \rho_k - 1 / \rho_n$
Закрытая (замкнутая, недоступная) пористость	P_z	безразм.	ρ_p, ρ_n	$P_o - P_d$
		%		$1 - \rho_n / \rho_p$
Удельный объем закрытых пор	V_z	см ³ /г,	ρ_p, ρ_n	$(1 - \rho_n / \rho_p) \cdot 100$
		м ³ /кг		$V_o - V_\Sigma$
				$1 / \rho_n - 1 / \rho_p$

Примечание. ρ_p – рентгеновская плотность; ρ_n – пикнометрическая плотность; ρ_k – кажущаяся плотность

Рассчитываемая величина P_d иногда приравнивается к P_o , т.к. ρ_n на практике принимается за ρ_p .

Контрольные вопросы

- 1) Дайте определение плотности тела. В каких единицах измеряется плотность?
- 2) Различают плотность вещества и плотность материала из данного вещества. Какой физический смысл имеют эти величины?
- 3) Как изменяется плотность твердого тела с изменением температуры?
- 4) Как меняется плотность воды с изменением температуры?
- 5) Выведите формулы для определения относительной и абсолютной ошибок полученного значения плотности.
- 6) Зачем вводят поправку на взвешивание в воздухе?
- 7) Для чего при точном взвешивании необходимо знать плотность воздуха?
- 8) Что представляет собой пикнометр? В чем суть пикнометрического метода определения плотности?
- 9) Какая физическая величина материала определяется с меньшей погрешностью: объем или масса?
- 10) Чем обусловлены трудности определения плотности пористых и сыпучих материалов?

- 11) Почему пористый (сыпучий) материал характеризуется не одной плотностью, а несколькими?
- 12) Почему при определении теплофизических свойств пористого (сыпучего) материала необходимо знать его плотность?
- 13) Для каких материалов кажущаяся плотность равна истинной?
- 14) Почему кажущаяся плотность частиц пористого материала меньше истинной?
- 15) В чем заключается метод измерения плотности частиц пористого (сыпучего) материала на основе гидростатического взвешивания?
- 16) При гидростатическом взвешивании пористых образцов шкала весов не стабилизируется на определенном значении, а медленно «плывет» в сторону увеличения. Объясните этот эффект. Почему он не наблюдается при взвешивании литых образцов?
- 17) Перечислите погрешности присущие методам жидкостной пикнометрии.
- 18) Какой физический эффект положен в основу метода газовой пикнометрии?
- 19) Что называется истинной плотностью? Как определяют истинную плотность?
- 20) Могут ли использоваться для измерения истинной плотности методы, применяемые для измерения кажущейся плотности частиц сыпучих или пористых материалов?
- 21) В чем различия между истинной и кажущейся плотностью? Зачем изолируют поверхность (покрывают лаком) образцов при определении кажущейся плотности?
- 22) Что такое пористость? Какие типы пористости различают?
- 23) Почему для конструкционных материалов пористость является отрицательным фактором?
- 24) Приведите примеры материалов, для которых высокая пористость является положительным фактором.
- 25) Что называется насыпной плотностью материала? Для чего просушивают материалы? Можно ли удалять избыток материала в мерном цилиндре путем его уплотнения?
- 26) Как форма частиц сыпучего материала влияет на величину его насыпной плотности?

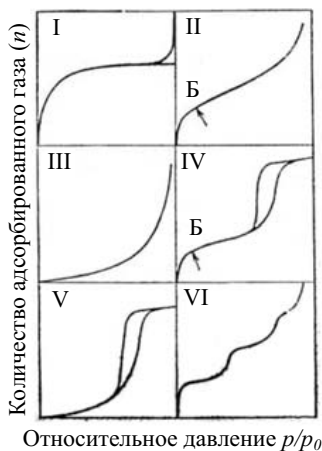
3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ

3.1 Основы адсорбционного метода. Изотермы адсорбции. Типы петель гистерезиса. Практическое использование адсорбционных данных

Изучение адсорбции газов твердыми телами может дать ценную информацию об их удельной поверхности и пористой структуре. Список адсорбтивов, используемых в этих целях, невелик; чаще всего адсорбтивом служит азот при температуре кипения 77 К.

Изотерма адсорбции выражает соотношение между количеством адсорбированного газа и давлением или относительным давлением при постоянной температуре. Целесообразнее всего выражать количество адсорбированного газа числом молей (или иногда числом молекул).

В литературе приводятся десятки тысяч изотерм адсорбции, полученных для самых различных твердых тел. Тем не менее, большинство изотерм физической адсорбции можно отнести к одному из пяти типов, от I до V, по классификации, впервые предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ), иногда приписываемой Брунауэру, Эммету и Теллеру (БЭТ) или даже одному Брунауэру.



Точке Б на изотермах адсорбции II и IV соответствует начало прямолинейного участка и завершение образования монослоя, так что величина адсорбции в точке Б равна емкости монослоя (см. подробнее в [3])

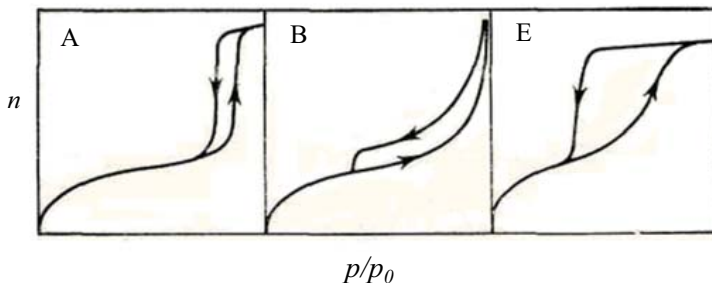
Рисунок 9 – пять типов изотерм адсорбции (I – V) по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Тейлора (БДДТ) и ступенчатая изотерма (тип VI)

Изотермы **I типа** характерны для **микропористых** адсорбентов. Определить общий объем микропор, оценить распределение пор по размерам можно лишь весьма грубо. Если адсорбция газа твердым телом описывается изотермой **II типа**, то это указывает на то, что твердое тело является **непористым**, а **изотерма IV типа** характеризует его как **мезопористое**. Из обоих типов изотерм можно рассчитать удельную поверхность образца. Изотермы **IV типа** позволяют также оценить распределение пор по размерам. Изотермы **III и V типов** характерны для систем с очень слабым взаимодействием адсорбент-адсорбат, и встречаются они реже, чем изотермы других типов. Изотермы **III типа** наблюдаются для непористых тел. Изотермы **V типа** указывают на наличие пористости. Изотермы **IV и V типов** имеют петлю гистерезиса, нижнюю ветвь которой получают, измеряя адсорбцию при последовательном добавлении газа в систему, а верхнюю ветвь – при последовательном его убавлении. Ступенчатые изотермы или изотермы **типа VI**, хотя и относительно редки, представляют определенный теоретический интерес и поэтому включены в классификацию.

Типы петель гистерезиса

Описанные в литературе петли гистерезиса имеют различную форму.

Де Бур впервые в 1958 г. предложил классифицировать их на пять основных типов, из которых наибольший интерес представляют три, приведенные на рисунке 10.



Поскольку обозначение «петля типа Е» прочно утвердилось в литературе, мы оставили его, хотя это привело к нарушению последовательности обозначений

Рисунок 10 – Типы петель гистерезиса [3]

Комиссией 1,6 Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) опубликованы рекомендации, озаглавленные «Представление данных по физической адсорбции для систем газ-твердое

тело и особенно по определению удельной поверхности и пористости», цель которых – привлечь внимание к единообразию публикаций по физической адсорбции и дать руководство для оценки и интерпретации изотерм адсорбции.

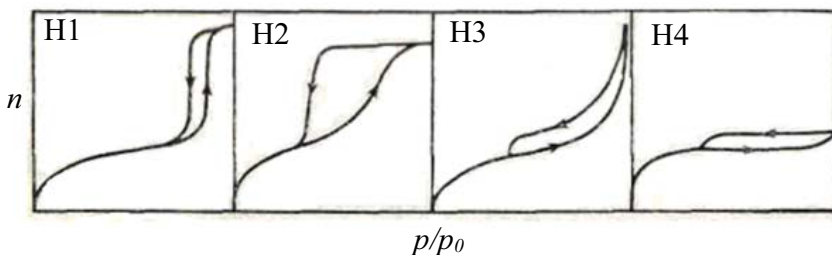


Рисунок 11 – Новая классификация петель гистерезиса [3]

Новая классификация петель гистерезиса, приведенная в рекомендации ИЮПАК, включает четыре типа петель, показанных на рисунке 11. В отличие от типов петель, предложенных в классификации де Бура (рисунок 10), в этой новой классификации, чтобы избежать недоразумений, принято другое обозначение характерных типов: Н1, Н2, Н3 и Н4. Первые три типа отвечают соответственно типам *A*, *E* и *B* прежней классификации. В петлях типа Н1 ветви адсорбции и десорбции почти вертикальны и приблизительно параллельны друг другу в оцениваемом интервале величин адсорбции; в петлях типа Н4 они почти горизонтальны и параллельны в широком интервале относительных давлений. Типы Н2 и Н3 являются промежуточными. **Каждый тип петли гистерезиса связан с определенным типом пористой структуры.** Так, петли типа Н1 часто получают для агломератов или таблеток глобул, достаточно одинаковых по размеру и однородно упакованных. Для некоторых корпускулярных систем, например определенных силикагелей, характерен тип Н2, однако в этом случае распределение пор по размерам и их форму определить трудно. Типы Н3 и Н4 получены для адсорбентов, имеющих щелевидные поры или Н3, состоящих из плоскопараллельных частиц. I тип изотерм связан с типом Н4 петли и указывает на наличие микропористости.

3.1.1 Определение величины площади удельной поверхности. Основы метода БЭТ

Для определения удельной поверхности (A) анализируемых веществ чаще используют данные физической адсорбции. Существует несколько теорий, описывающих закономерности физической адсорбции. В случае высокоэнергетических порошкообразных материалов, которые в частности являются нанодисперсными оксиды, адсорбция имеет **полимолекулярный характер**. Ее закономерности хорошо описываются в рамках теории, предложенной Брунауэром, Эмметом и Теллером (**теория БЭТ**). Согласно этой теории адсорбированная фаза представляет собой совокупность адсорбционных комплексов, которые могут состоять из одной или нескольких молекул адсорбата, связанных с одним адсорбционным центром на поверхности адсорбента.

Уравнение, описывающее закономерности полимолекулярной адсорбции (уравнение БЭТ), для случая адсорбции из газовой фазы имеет вид:

$$n = \frac{n_m \cdot C \cdot (p/p_o)}{[1 - (p/p_o)] \cdot [1 + (C - 1)(p/p_o)]}, \quad (16)$$

где n – величина адсорбции при давлении газа p ;

n_m – емкость адсорбционного монослоя, приходящаяся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента;

p_o – давление насыщенного пара;

C – константа уравнения

Уравнение (16) можно представить в линейном виде:

$$\frac{p/p_o}{n \left[1 - p/p_o \right]} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} (p/p_o), \quad (17)$$

График зависимости $\frac{p/p_o}{n \left[1 - p/p_o \right]} = f(p/p_o)$ изображен на рисунке 12.

При этом отрезок, отнесенный на оси ординат, равен $\frac{1}{n_m \cdot C}$, а наклон прямой $\operatorname{tg}(\alpha) = \frac{C-1}{n_m \cdot C}$ (рисунок 12) [16].

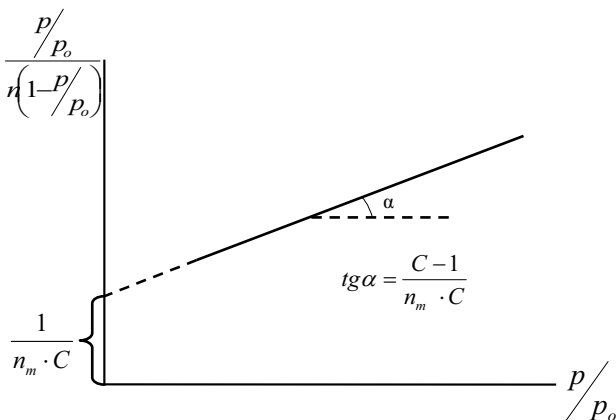


Рисунок 12 – Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Решение системы этих двух уравнений:

$$\operatorname{tg}(\alpha) = C-1/n_m C$$

$$i = 1/n_m C$$

дает значения n_m и C .

Далее, зная n_m , можно рассчитать величину удельной поверхности анализируемого образца A :

$$A = n_m \cdot N_A \cdot a_m, \quad (18)$$

где N_A – число Авогадро;

a_m – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое (таблица 7).

При определении величины A , следует учитывать, что ее значение может различаться, если использовать величины a_m , полученные для разных адсорбатов. Причины колебания величины a_m подробно рассмотрены в [3]. Отметим лишь, что существуют ряд подходов для определения a_m . Формулы 19-20 позволяют оценить указанную величину исходя из плотности жидкого азота ρ_L .

Таблица 7 – Величины молекулярных площадей, использованных Дэвисом, Де Виттом и Эмметом [3]

Адсорбат	T , (К)	a_m , (нм ²) (по уравнению 20)
Азот	77	0,162
Криптон	78	0,152
Бутан	195	0,297
	273	0,321
Фреон-21	195	0,247
	273	0,264

$$a_m = f (M/\rho_L N_A)^{2/3}, \quad (19)$$

где f – фактор упаковки, который для 12 ближайших соседей в жидкости и 6 соседей на плоской поверхности равен 1.091, что дает

$$a_m = 1,091(M/\rho_L N_A)^{2/3} \quad (20)$$

Подставляя, например, $\rho_L = 0,81$ г/см³, получаем, что для азота при 77 К $a_m = 16,2 \cdot 10^{-20}$ м² или 0,162 нм².

Таким образом, определение удельной поверхности по методу БЭТ включает два этапа: оценку по изотерме адсорбции емкости монослоя n_m и расчет по n_m величины A с использованием молекулярной площади a_m .

Области применимости метода БЭТ. Чтобы получить надежное значение n_m из изотермы адсорбции, необходимо, чтобы образование монослоя на поверхности завершилось прежде, чем начнется формирование вышележащих слоев. Это требование выполняется, если $S_{БЭТ}$ не слишком мала, что видно по крутому изгибу изотермы и хорошо определяемой точке B . Чтобы последующий расчет величины A был наиболее точным, необходим такой адсорбтив, молекулы которого имели бы сферическую форму и образовывали на поверхности только нелокализованный слой. В этом случае величина a_m была бы постоянна на всех адсорбентах. Отсутствию локализации соответствует малая величина C . По мере увеличения C движение молекул адсорбата по поверхности становится все более затрудненным, а их положение все более соответствующим решетке адсорбента; так что a_m во все возрастающей степени зависит от параметров решетки и во все убывающей степени – от размеров молекулы адсорбата. Для успешного применения метода БЭТ на практике C должна лежать в интервале значений **50 и 150**. Большая, порядка нескольких сотен, величина C также указывает на наличие микропористости или на преимущественную адсорбцию на активных местах или даже на хемосорбцию.

Уравнение БЭТ обычно применимо в интервале p/p_0 от 0,05 до 0,3. При низких давлениях ($p/p_0 < 0,05$) величины адсорбции получаются заниженными, а при высоких давлениях ($p/p_0 > 0,3$) – завышенными.

Метод БЭТ не позволяет оценить истинную величину удельной поверхности, если изотерма адсорбции относится к I или III типу (рисунок 9). В то же время изотермы II и IV типов в общем случае пригодны для анализа методом БЭТ, если константа C не слишком велика и график в координатах линейного уравнения БЭТ является прямой в области давлений, включающих точку B . При публикациях следует указывать как величину C , так и интервал линейности графика БЭТ. Если величина C больше, чем нормальное ее значение для данной системы газ – твердое тело, возможно, что в исследуемом образце имеются микропоры, если даже изотерма принадлежит к II или IV типу. В этом случае следует проверить правильность определения удельной поверхности, например a_s -методом (см. более подробно [3]) и установить степень совпадения изучаемой и стандартной изотерм в мономолекулярной области.

В качестве численных методов расчета изотермы адсорбции рассматриваемой адсорбционной системы, основанных на статистической термодинамике, применяющихся в настоящее время, следует отметить: теорию функционала плотности DFT (density functional theory) и метод Монте-Карло [11]. Методы Монте-Карло эффективны при решении задач численного моделирования изотерм адсорбции в случае сложных гетерогенных систем, поддающихся наложению периодических условий.

Зависимость локальных изотерм адсорбции от размера пор позволяет с помощью метода DFT решать обратную задачу – расчет распределения пор по размерам при заданной модели пор на основе экспериментальной изотермы адсорбции. Для реализации такого подхода вводится допущение о том, что все поры имеют одинаковую форму и различаются только характерными размерами.

Одним из наиболее важных примеров использования результатов адсорбционных данных является оценка **размера частиц** твердых тел.

3.1.2 Соотношения величины площади удельной поверхности и размера частиц

Рассмотрим сначала идеальный случай, когда образец, имеющий вид кубика с размером ребра 1 см, разрезан на одинакового размера кубические частицы с ребром размером l . Поверхность каждой частицы равна $6l^2$, а их число равно $1/l^3$, и, следовательно, общая поверхность этих частиц равна $(1/l^3) 6l^2 = 6/l$. При плотности твердого тела ρ удельная поверхность A равна

$$A = 6/\rho l \quad (21)$$

т. е. обратно пропорциональна размеру частиц l .

С таким идеальным случаем вряд ли кому-нибудь придется встретиться на практике: обычно частицы имеют разный размер и разную форму, чаще всего неправильную.

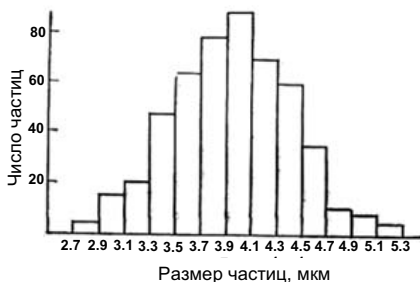


Рисунок 13 – Гистограмма, показывающая распределение числа частиц по размерам для образца порошка (построена по данным таблицы 8)

По-видимому, вначале целесообразно обсудить вопрос о распределении частиц по размерам. Нагляднее всего такое распределение выражается *гистограммой*. Предположим, что измерены диаметры 500 малых сферических частиц, беспорядочно упакованных в образце порошка. Измерения показали, что размер частиц соответствует интервалу от 2,7 до 5,3 мкм. Разделим этот интервал на 13 групп (от 2,7 до 2,9 мкм, от 2,9 до 3,1 мкм и т. д.) и укажем число частиц в каждой из них (таблица 8). При построении гистограммы примем, что в каждой группе все частицы имеют одинаковый диаметр, средний для данной группы. Например (рисунок 13), 4 частицы диаметром от 2,7 до 2,9 мкм рассматриваются, как одинаковые частицы диаметром 2,8 мкм, а 15 частиц с диаметром от 2,9 до 3,1 мкм – как одинаковые частицы диаметром 3,0 мкм и т.д.

Таблица 8 – Распределение частиц по размерам

Размер частиц, мкм	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	
Число частиц	4	15	20	47	63	78	88	
Размер частиц, мкм	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2		
Число частиц	69	59	35	10	8	4	Всего 500	

Предпринимались попытки найти математические функции, выражающие экспериментально определенные распределения. Математическая обработка этих результатов основывалась на предположении, что число частиц в образце достаточно велико, чтобы можно

было применить статистические методы. Для образца с 500 частицами, о котором речь шла выше, трудно ожидать большего, чем приблизительное соответствие между математическим представлением и экспериментом.

Остановимся на рассмотрении двух типов распределения: распределении Гаусса (так называемое нормальное распределение) и логарифмически нормальном распределении (рисунки 14, 15).

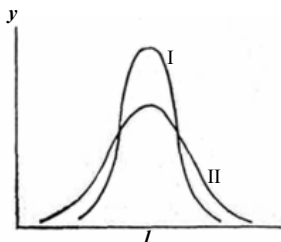


Рисунок 14 – Гауссово (нормальное) распределение частиц по размерам. Кривая I представляет более однородное распределение, чем кривая II

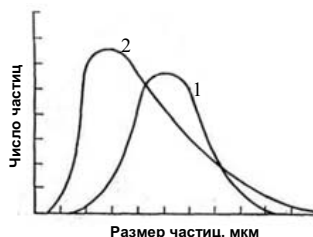


Рисунок 15 – Вероятностные функции нормального (1) и несимметричного (2) распределения

Гауссово распределение частиц по размерам представлено выражением:

$$y = (1/\sigma_n \sqrt{2\pi}) \exp[-(l - \bar{l})^2 / 2\sigma_n^2], \quad (22)$$

где y – плотность вероятности; l – размер данной частицы, $\bar{l}$ – средний арифметический размер всех частиц в образце; σ_n – стандартное отклонение, представлено выражением:

$$\sigma_n = \sqrt{\sum (l - \bar{l})^2 n_i / N} \quad (23)$$

где N – общее число частиц в образце. Таким образом, ydl представляет долю частиц размером между l и $l+dl$. Доля частиц n_i/N , размер которых соответствует, например, пределам l' и l'' определяется выражением:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \int_{l'}^{l''} \exp[-(l - \bar{l})^2 / 2\sigma_n^2] dl \quad (24)$$

Зависимость y от l имеет вид кривой колоколообразной формы (рисунок 14). Острота пика определяется величиной σ_n ; по мере уменьшения σ_n пик становится уже. Показанная на рисунке 14 кривая I, пик

у которой острее, соответствует более однородному распределению, чем то, которое представлено кривой II.

Для твердых тел, состоящих из частиц, гауссово распределение наблюдается довольно редко, хотя некоторые примеры, могут быть найдены для аэрозолей и осадков. Гораздо более обычно несимметричная кривая (рисунок 15), хорошо соответствующая логарифмически нормальному распределению. Наглядные примеры такого распределения можно найти для систем, полученных размалыванием, крошением, дроблением.

Чтобы получить выражение для логарифмически нормального распределения, необходимо заменить l и σ в уравнении (22) на логарифмы этих величин. В результате такой замены получим

$$y = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln l - \ln l_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right], \quad (25)$$

где l_g – среднее геометрическое l ;

$\ln \sigma_g$ – стандартное отклонение $\ln l$;

Доля частиц (%), размеры которых лежат между l' и l'' , представлена выражением:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \int_{l'/\ln \sigma_g}^{l''/\ln \sigma_g} \exp\left[-(\ln l - \ln l_g)^2 / 2 \ln^2 \sigma_g\right] d \ln l \quad (26)$$

Кривые распределения можно рассматривать как гистограммы, в которых ширина интервалов бесконечно мала, а распределение частиц по размерам описывается нормальным или логарифмически нормальным законом. Кривые распределения, построенные по экспериментальным данным, в большей или меньшей степени, отличаются от идеальной кривой отчасти из-за того, что число частиц в образце ограничено, и отчасти из-за того, что распределение не очень точно подчиняется принятому закону.

На практике чаще приходится иметь дело с задачей – из данных удельной поверхности дисперсных тел требуется **установить размер частиц**.

В тех редких случаях, когда известно, что твердое тело состоит из кубических или сферических частиц одинакового размера, эта задача решается просто. Из уравнения (21) получаем:

$$l = 6/\rho A, \quad (27)$$

где l – длина ребра кубических или диаметр сферических частиц

В тех еще более редких случаях, когда частицы твердого тела представляют собой стержни или пластинки равного размера, можно использовать уравнение

$$A = f_v/D\rho, \quad (28)$$

где f_v – параметр, который приближается к **четырем** по мере того, как отношение $\sum v_i \delta_i^2 / v_i \delta_i^3$ приближается к единице, т.е. по мере того, как частицы становятся все более одинаковыми.

Или уравнение

$$A = f_p/D\rho, \quad (29)$$

с $f_p = 2$, если стержни и пластины – тонкие (здесь применимы те же рассуждения, что и для частиц стержневидной формы).

Во всех остальных случаях величина l , вычисленная из удельной поверхности, представляет собой **средний размер частиц**

Если данные о форме частиц отсутствуют, то используя уравнение (21) подставляя в него величину A , получают так называемый средний диаметр частиц.

$$d_{vs} = 6/\rho A, \quad (30)$$

где d_{vs} – объемно-поверхностный средний диаметр частиц.

Интерпретируя **изотермы адсорбции** можно с приемлемой точностью оценить величину удельной поверхности и получить **характер распределения пор** по размерам.

3.1.3 Оценка распределения мезопор по размерам

Расчет распределения мезопор по размерам возможен только в том случае, если изотерма относится к IV типу. Если выбрана десорбционная ветвь, необходимо помнить, что петли типа B и E не позволяют надежно оценить распределение пор по размерам даже в сравнительных исследованиях.

Из-за приближенности этого расчета с помощью уравнения Кельвина и сложности большинства пористых систем нет необходимости повышать точность методов расчета, и в большинстве случаев, особенно для сравнительных определений, вполне пригоден любой приближенный метод. Для расчетов следует выбирать десорбционную ветвь петли гистерезиса. В качестве верхнего предела следует использовать относительное давление

$p/p_o = 0,95$, десорбционный процесс необходимо разделить на ряд одинаковых ступеней относительного давления.

3.1.4 Оценка микропористости: объема пор и их распределения по размерам

Если для изотермы I типа величина адсорбции приблизительно постоянна при высоком относительном давлении, объем микропор можно оценить по величине адсорбции (пересчитанной на объем жидкого адсорбата) в области плато на изотерме, так как в этом случае объем мезопор и внешняя поверхность относительно малы. Однако обычно изотерма I типа имеет наклон при высоком относительном давлении. Тогда внешнюю поверхность и объем микропор можно оценить α_s -методом [3], если имеется подходящая стандартная изотерма адсорбции на «непористом эталонном образце». В соответствующих случаях можно использовать также метод преадсорбции нонана, чтобы разделить процессы заполнения микропор и покрытия поверхности. В настоящее время, однако, надежный метод расчета из изотермы распределения микропор по размерам отсутствует. Если микропоры имеют молекулярные размеры, можно применить метод молекулярных щупов с использованием молекул адсорбтива разных размеров. Для более точного расчета объема микропор следует воспользоваться уравнением Дубинина-Радушкевича, представив данные по адсорбции в координатах линейного уравнения теории [3].

Контрольные вопросы

- 1) Дайте определения следующим понятиям: адсорбат, адсорбент, удельная поверхность материала, мезопоры.
- 2) Сформулируйте основные положения теории БЭТ.
- 3) В каком диапазоне давлений проводят измерения изотермы адсорбции азота для определения удельной поверхности по методу БЭТ?
- 4) Как наличие мезопор сказывается на виде изотерм адсорбции–десорбции?
- 5) Что такое радиус Кельвина и как он соотносится с радиусом поры.
- 6) Сформулируйте физический критерий, в соответствии с которым можно отличить молекулы, адсорбированные на поверхности, от остальных молекул адсорбтива.
- 7) В чем принципиальные отличия между физической и химической адсорбцией? Перечислите особенности физической адсорбции.
- 8) Какие допущения лежат в основе теории БЭТ?
- 9) Нарисуйте характерный вид изотерм адсорбции и десорбции.
- 10) При каких условиях на изотермах адсорбции и десорбции может возникать гистерезис?

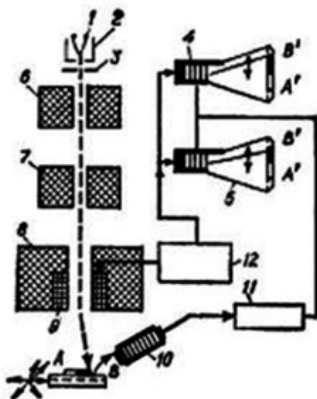
- 11) Почему в качестве адсорбата преимущественно используется азот? Какими характеристиками должны обладать адсорбируемые газы для измерения площади поверхности?
- 12) Приведите примеры адсорбционных явлений в природе. Объясните их.
- 13) Приведите примеры использования адсорбционных явлений в технике.
- 14) Как можно различить хемосорбцию и топохимическую реакцию?
- 15) Как зависит адсорбция от температуры? Аргументируйте вид этой зависимости с помощью принципа Ле-Шателье.
- 16) Оцените изменение объема 1 моля адсорбтива при монослойной адсорбции, происходящей при нормальных условиях.
- 17) Чем обусловлено разделение пор на микро-, мезо- и макропоры? Приведите примеры микро- мезо- и макропористых структур. Как будут выглядеть изотермы адсорбции для этих веществ?
- 18) Укажите основные допущения модели BET. Возможно ли нахождение площади поверхности по данным изотермы адсорбции без применения допущений?
- 19) Какие процессы описывает уравнение BET? Почему участок линейности уравнения BET лежит преимущественно в диапазоне давлений 0,05-0,35?
- 20) Какие допущения приняты при однотоочечном методе BET по сравнению с многотоочечным? При каких условиях возможно применение однотоочечного метода?
- 21) Каким процессам соответствует модель Ленгмюра? На каком участке графика изотермы адсорбции это наблюдается?
- 22) Каким процессам соответствует модель Баррета-Джойнера-Халенды? Почему модель ВЛН не применима к микропорам? Чем определяется верхняя граница применимости модели ВЛН?

3.2 Основы метода электронной микроскопии

Возможности исследования пористой структуры существенно расширились с созданием электронного микроскопа. Теоретические основы электронной микроскопии были заложены де Бройлем, показавшим, что длина волны любой частицы обратно пропорциональна ее импульсу p ($\lambda = h/p$, где h – постоянная Планка). Предельное разрешение электронного микроскопа, связанное с длиной волны соотношением $\Delta\lambda/[n \cdot \sin(A/2)]$, (где n – показатель преломления среды, A – апертура или угол наблюдения объекта), достигает нескольких нанометров.

Широкие возможности для порометрического структурного анализа имеются у растровой (сканирующей микроскопии) электронной

микроскопии. В растровом микроскопе (рисунок 16) электронные линзы служат не для воспроизведения изображения объекта, а для формирования очень тонкого, диаметром до долей нанометра, пучка электронов – электронного зонда.



- 1 – катод; 2 – управляющий электрод; 3 – анод; 4, 5 – кинескопы;
 6, 7 – конденсаторные линзы; 8 – зондоформирующая линза;
 9 – отклоняющие катушки; 10 – детектор электронов; 11 – усилитель;
 12 – система электронного сканирования

Рисунок 16 – Растровый электронный микроскоп для исследования образцов на отражение

Электронный зонд сканирует поверхность изучаемого образца чаще всего по линейному (строчному) растру, результатом чего является образование отраженных, рассеянных назад и вторичных электронов низких энергий, интенсивность потока которых прямо связана с топографией поверхности. В дальнейшем поток вторичных (или рассеянных) электронов преобразуется в электрический сигнал, а последний усиливается в фотоумножителе и с помощью телевизионной системы реконструируется в изображение. При этом электронный луч кинескопа сканирует экран синхронно с электронным зондом.

3.2.1 Обработка экспериментальных данных электронной микроскопии

Количественные характеристики пространственной структуры, в том числе и параметры пористости, при всех видах микроскопии не поддаются непосредственной оценке по изображению, видимому в окуляре или на экране микроскопа, на микрофотографии или экране проецирующего

устройства. Из-за того, что получаемые изображения представляют собой проекции или сечения пространственной структуры, они не адекватны объемному расположению структурных элементов и несут только первичную (искаженную) информацию о структуре.

Воспроизведение или реконструкция пространственной структуры с помощью простых измерений на плоскости изображения составляет предмет изучения в современном **стереологическом анализе**. При этом применяются два способа реконструкции. Первый – **статистическая реконструкция**, основанная на измерении параметров структуры в плоскости наблюдения и преобразования результатов этих измерений в параметры пространственной структуры с помощью формул, выведенных с использованием вероятностных законов и положений дифференциальной геометрии. Этот способ, детально разработанный в стереометрической металлографии, с успехом используется для структур другого типа. Он позволяет находить целый ряд стереометрических параметров: объемную долю фаз V_v , удельную поверхность, отнесенную к единице объема, A_v , среднее расстояние между частицами, среднюю кривизну граничных поверхностей фаз и т.д. Отсюда, считая поры одной из фаз пористого тела, стереологическими методами могут быть охарактеризованы такие параметры пористой структуры, как пористость Π и удельный объем пор V_Σ , удельная поверхность $A_{уд}$, размеры пор и их распределение по радиусам. Преимущество способа статистической реконструкции состоит в том, что для расчётов, как правило, бывает достаточно одного объекта исследования (шлифа, отпечатка или реплики).

Второй способ **стереологической реконструкции** ставит своей целью воспроизведение точного образца пространственной структуры, а по нему – нахождение её количественных параметров. Это достигается в результате изучения множества последовательных параллельных сечений образца с малым шагом или прямым стереоскопическим наблюдением образца. Способ получил название **непосредственной реконструкции** и интенсивно развивается в последнее время для количественного описания топологических характеристик – непрерывности и связности элементов структуры. На конечном результате стереологической реконструкции пространственной структуры непосредственно сказывается представительность исследуемого образца. Объект наблюдения должен как можно точнее и полнее отображать структурные особенности исследуемого пористого тела. При наличии значительной неоднородности или ориентированности структуры одной плоскости сечения бывает недостаточно. Представительную выборку можно осуществить, лишь получив сечения пористого тела **несколькими различно ориентированными плоскостями**. Представительность участка плоскости наблюдения задается его протяженностью или количеством измерений на плоскости.

Для получения первичных данных измерений на плоскости наблюдения, необходимых для расчёта параметров пористой структуры, разработано несколько стереометрических методов. В **точечном методе** путем наложения на площадь наблюдения системы точек (сетки) подсчитывают число точек, попавших на изображение пор как фазовой неоднородности, z_n по отношению к их общему числу z на выбранном участке площади наблюдения (рисунок 17 а).

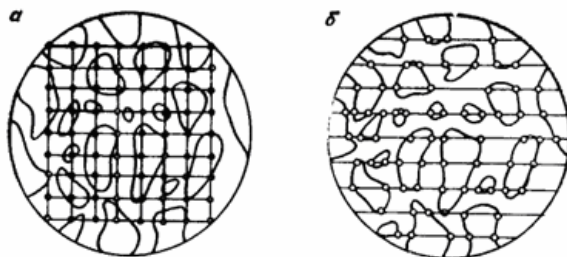


Рисунок 17 – Методы количественной обработки микроскопических данных:
а – метод точек, б – метод хорд в комбинации
с линейным методом

В **линейном методе** (рисунок 17 б) мерой количественной характеристики двумерной структуры служит отношение суммарной длины хорд, отсекаемых линиями поверхности раздела фаз h_n к общей длине секущих или суммарной длине линий следов на единице площади шлифа h . Метод **случайных секущих** предусматривает также наложение на плоскость изображения системы линий в виде сетки с последующим подсчётом. Число точек пересечений c секущих с границами раздела фаз на единицу их длины определяется как $m = c/L$. В **планиметрическом методе** измерению подлежат площади изображения частиц или пор, отнесенные к общей площади участка наблюдения F_n/F .

Указанный набор стереометрических одномерных и двумерных параметров позволяет для случайных сечений количественно определять параметры пористой структуры. Для расчёта объема пор применимо первое основное стереометрическое отношение, по которому доля фазы в объеме исследуемого материала на площади, наблюдаемой в плоскости шлифа, и доля случайных точек, попадающих на области фазы, равны, то есть, для общей пористости соблюдается равенство:

$$П = F_n/F = h_n/h = z_n/z, \quad (31)$$

откуда следует, что пористость $П$ можно находить по данным анализа шлифа или реплики, пользуясь методами планиметрии, секущих и точек.

Два последних метода наименее трудоемки и используются чаще. Для их осуществления в ручном исполнении разработаны интеграционные столики, позволяющие производить перемещение шлифа, измерение и суммирование длин отрезков одновременно, и ротор-интеграторы или пуш-интеграторы для подсчёта точек.

Точность методов зависит от пористости образца и числа производимых измерений. Абсолютная погрешность определения пористости при этом оценивается по формуле:

$$\varepsilon = k \cdot t [\Pi(1 - \Pi)/z]^{0,5}, \quad (32)$$

где t – нормированное отклонение (обычно принимается 0,6745);

k – структурный коэффициент, изменяющийся в пределах 0,4-1 в зависимости от структуры и метода анализа.

Для значений пористости 0,25-0,75 при абсолютной погрешности её определения 1-4% число необходимых измерений на плоскости может изменяться в пределах от 100 до 1000.

При определении удельной поверхности пористых тел по микроскопическим данным руководствуются вторым стереометрическим соотношением, согласно которому суммарную площадь поверхностей раздела фаз в единице объема находят измерением длины их следов или подсчётом числа точек m следов пересечений секущей с границами раздела фаз на единице длины секущей.

Связь этих параметров описывается формулой:

$$A = \frac{4}{\pi} \cdot \sum P, \quad (33)$$

где $\sum P$ – суммарная длина линий следов на единице объема площади шлифа.

Для нахождения $A_{уд}$ в размерности $\text{м}^2/\text{г}$ следует также прибегнуть к значениям кажущейся плотности ρ_k :

$$A_{уд} = (K_p \frac{4}{\pi} \sum P) = (K_p \cdot 2m) / \rho_k, \quad (34)$$

где K_p – коэффициент размерностей.

Другой способ определения удельной поверхности пористого тела заключается в оценке по микроскопическим данным числа и размеров

элементарных частиц и в построении по результатам такого анализа кривой распределения частиц (пор) по размерам.

Удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) для глобулярных тел при этом рассчитывается по уравнению:

$$A_{\text{уд}} = 10^3 \cdot \frac{K_\phi}{\rho_u} \cdot \frac{\sum n_i \cdot D_i^2}{\sum n_i \cdot D_i^3}, \quad (35)$$

где K_ϕ – фактор формы (для сфер $K_\phi=6$);

ρ_u – рентгеноструктурная или «истинная» плотность материала, $\text{г}/\text{см}^3$;

n – число частиц диаметром D , нм.

Для губчатых структур измеряют диаметр пор, и расчёт $A_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) ведут по формуле:

$$A_{\text{уд}} = 10^3 \cdot K_\phi \cdot V_\Sigma \cdot \frac{\sum n_i \cdot D_i^2}{\sum n_i \cdot D_i^3}, \quad (36)$$

где V_Σ – удельный объем пор, рассчитанный по микроскопическим данным, $\text{см}^3/\text{г}$;

n – число пор диаметром D , нм.

Метод, основанный на этих уравнениях, является статистическим и требует измерения большого числа частиц (пор), примерно тысячи, особенно, если имеется заметный разброс их значений.

В планиметрическом методе удастся избежать необходимости введения в расчётную формулу коэффициента формы. При изучении проекций (на микрофотографии или экране) $A_{\text{уд}}$ рассчитывается по формуле.

$$A_{\text{уд}} = N_0 \cdot \rho_u \cdot (4 \sum A) / n \cdot \rho_k, \quad (37)$$

где N_0 – число частиц на 1 г (определенное, например, методом точек);

$\sum A$ – сумма площадей плоских проекций n случайно ориентированных выпуклых частиц.

Для измерения площадей проекций и обработки случайного распределения частиц применяется окуляры с координатной сеткой. Время, необходимое для анализа, зависит от разброса частиц по размерам и форме. С увеличением числа частиц точность определения $A_{\text{уд}}$ микроскопическими методами возрастает, и если сами частицы не обладают пористостью, то имеет место удовлетворительное совпадение микроскопических и адсорбционных измерений. Погрешность в оценке $A_{\text{уд}}$ без учета ошибок, вносимых приготовлением препаратов, не превышает 3-6%.

Оценку поперечных размеров пор, так же, как и размеров частиц, производят, пользуясь окуляр-микрометрами с линейкой, специальными шаблонами или простыми измерителями длины (при проекционном анализе) (рисунок 18). Сканированием визирной линии (линейки) по изображению измеряется поперечник каждого сечения (около 100 измерений, которые затем распределяют на 7-12 размерных групп). Для нахождения распределения объема пор по размерам общую площадь сечения в каждой размерной группе относят к обследованной площади шлифа. Относительная погрешность в определении линейных размеров не превышает 2-3% для деталей структуры ≈ 1 мкм и 10% для размеров ≈ 10 нм.

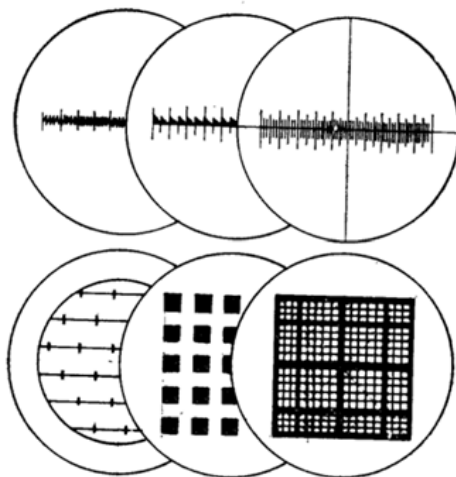


Рисунок 18 – Окулярные линейки и сетки различных типов

Для пор, имеющих выпуклые сечения сложной геометрической формы, простые расчёты распределения объема пор по размерам отсутствуют. Это может быть сделано только аналитическим путём при помощи ЭВМ с применением сканирующих или автоматических устройств обработки изображений. Размеры пор в данном случае оценивают произвольно по наиболее характерным их сечениям.

Рассмотренные кратко основные зависимости, позволяющие по микроскопическим данным находить параметры пористой структуры исследуемых материалов, относятся в основном к изображениям, получаемых со шлифов или реплик, и применимы для структур с полностью разделенными фазами. Для тонких срезов расчеты усложняются. Описаны также другие более сложные случаи стереологической реконструкции структуры, связанные с её неоднородностью и сложностью фазовых проявлений.

3.2.2 Требования, предъявляемые к подготовке шлифа

Изучение микроструктуры, а метод компьютерного анализа, в особенности, предъявляет высокие требования к качеству шлифа. К ним, в первую очередь, относятся:

- максимально ровная плоская поверхность шлифа;
- отсутствие царапин;
- для керамических материалов с низкой механической прочностью обязательной является доводка шлифа полированием на фетре с применением оксида хрома.

Методика приготовления шлифов различных керамических материалов описана в ряде монографий, учебниках и нормативной документации, поэтому в данном пособии отметим только наиболее важные моменты, позволяющие изготовить качественные шлифы изучаемых керамических материалов.

Для исследования керамического изделия с неоднородной по сечению структурой используют шлиф поперечного сечения; его плоскость перпендикулярна продольной оси изделия. Продольные шлифы (плоскость которых параллельна оси) в этом случае могут дать неправильные представление о структуре изделия. Естественно, что не следует для облегчения изготовления шлифов использовать плоские боковые грани образца – такой шлиф позволит получить информацию о структуре только поверхностного слоя.

Если предполагается неоднородность структуры по высоте или длине изделия, то вырезают несколько образцов из различных наиболее характерных зон.

Образец (образцы) помещают в металлические оправки-кольца круглой или эллипсовидной формы и заливают легкоплавким веществом – серой или сплавом Вуда. Температура плавления серы 113°C, а сплава Вуда (состоит из следующих элементов: Sn (12.5%), Pb (25 %), Cd (12.5%), Bi (50%)) – 68°C. Поэтому залитые образцы можно при необходимости освобождать из оправки, нагревая их. Недостаток этого метода состоит в том, что легкоплавкие вещества пачкают поверхность шлифа и обрабатываемого материала при дальнейших операциях шлифования.

В тех случаях, когда образцы для дальнейших исследований не надо извлекать из оправки, их можно заливать или запрессовывать в пластмассы: бакелит, стиракрил, протакрил, эпоксидные смолы.

Подготовку поверхности, шлифование и полирование образцов ведут с помощью абразивных материалов, которые представляют собой измельченные породы: природные (алмаз, корунд, наждак, гранат, кварц, кремнь, крокус – оксид железа и др.) и искусственные (синтетический алмаз, эльбор – кубический нитрид бора, электрокорунд, карбиды кремния, титана, бора).

Контрольные вопросы

- 1) Опишите принцип действия получения изображения поверхности методом сканирующей электронной микроскопии.
- 2) Как устроен сканирующий зондовый микроскоп?
- 3) Какие параметры могут определить современные компьютерные системы анализа изображений?
- 4) Что представляют собой методы стереологии?
- 5) Назовите основные методы количественной обработки микроскопических данных.
- 6) От чего зависит точность стереометрических методов?
- 7) Как можно определить удельную поверхность пористого тела по данным электронной сканирующей микроскопии?
- 8) Поры какого размера можно исследовать с помощью световой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии?
- 9) Какие требования предъявляются к подготовке шлифа?
- 10) Какие материалы используют для шлифования и полирования шлифа?

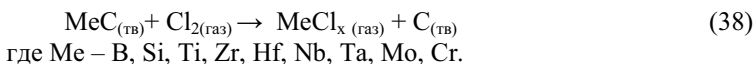
4 ПРИМЕРЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Определение величин плотности и пористости материалов рассмотрено на двух примерах с целью отразить подходы, которые могут быть применены при решении различных задач физико-химического исследования. В данном разделе также описаны технические характеристики приборов и методики выполнения работ.

Пример 1. Определение характеристик пористой структуры нанопористого углерода в зависимости от состава исходных карбидов.

Нанопористый углерод (НПУ) получают термохимическим методом, преимущественно из карбидов металлов, в виде порошков, углеродных волокон и изделий требуемой формы (пластин, дисков, труб и др.).

Процесс получения НПУ проводят в соответствии с химической реакцией



Таким образом, процесс формирования НПУ происходит путем селективного удаления из кристаллической решетки карбида соответствующего металла и из реакционной зоны карбидообразующего элемента в виде летучего хлорида. НПУ остается в виде твердого остатка.

Объем образующихся пор в НПУ определяется массовым содержанием удаляемого элемента, а размеры пор – размерами атомов удаляемого элемента и кристаллической структурой карбида [17]. Методы получения и свойства НПУ более подробно описаны в ряде работ [18-21].

Определение параметров пористой структуры на анализаторе ASAP 2020

Определение параметров пористой структуры образцов НПУ проводили методом адсорбционно-структурного анализа на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, США) регистрацией изотерм адсорбции N₂ при 77 К (рисунок 19).

Анализатор ASAP 2020 (Micromeritics, США) (рисунок 19, таблица П. 1) – автоматизированная система для исследования пористой структуры материалов с применением методов физической сорбции. Прибор регистрирует изотерму адсорбции азота при 77 К, что позволяет проводить полный анализ микро- и мезопор, их распределение по размерам, определение удельной поверхности.

Наиболее типичными анализируемыми материалами являются микропористые углероды, цеолиты, силикаты, алюминаты и т.п. Уникальная система сбора данных позволяет различить поры, отличающиеся друг от друга на долю нанометра



Рисунок 19 – Внешний вид анализатора ASAP 2020

Прибор и программное обеспечение позволяют проводить анализ по следующим, сертифицированным в соответствии с ISO 9001 методикам:

Определение распределения микропор и мезопор по размерам:

- Хорват – Кавазое (Horvath – Kawazoe), включая дополнения Saito-Foley и Cheng-Yang
- Дубинина (модели Астахова и Радужкевича)
- МР – метод (объем пор в зависимости от гидравлического радиуса пор)
- Метод ВЈН
- Функциональная теория плотности (DFT)

Определение площади поверхности и объем микропор и мезопор:

- Метод t -графика де Бюер (кривые Harkins-Jura или Halsey)
- Метод БЭТ
- Метод Лэнгмюра

Пробы перед измерением подвергают дегазации на блоке подготовки в вакууме при 350°C до достижения остаточного давления 10 мкм рт.ст. Расчет параметров пористой структуры проводили по модели БЭТ, имеющейся в программном обеспечении прибора.

Изотерма адсорбции для НПУ из карбида Ti (см. рисунок 20 а), прошедшего термохимическую обработку при 800°C, относится к первому типу (по классификации IUPAC), характерному для микропористых материалов.

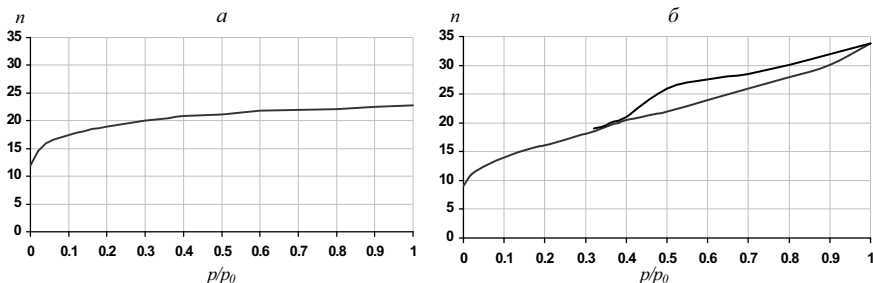


Рисунок 20 – Изотермы адсорбции азота при 77 К на НПУ из карбидов Ti (а) и В (б)

НПУ из карбида бора относится к классу микромезопористых. Адсорбция азота на них описывается изотермой четвертого типа по классификации IUPAC с наличием петли гистерезиса типа H2 (рисунок 20 б).

Для изотерм адсорбции НПУ типа IV значение $S_{БЭТ}$ составляет 75. Для изотерм адсорбции типа I модель БЭТ является нереалистичной и дает величину удельной поверхности, не соответствующую истинной

(завышенную). Напомним, для применения модели БЭТ значение постоянной $S_{\text{БЭТ}}$ должно составлять 50–150 (см. раздел 3.1.1). В нашем случае значение $S_{\text{БЭТ}}$ для изотермы сорбции НПУ типа I составляет более 1000.

Таблица 9 – Параметры пористой структуры НПУ (площадь удельной поверхности, удельный объем пор, значения пикнометрической плотности)

Карбид	B ₄ C	TiC
$A_{\text{уд}}$ по модели БЭТ, м ² /г	2208	1663
$V_{\text{уд. пор}}$, см ³ /г	1,11	0,72
$V_{\text{уд. пор}}$ размером < 2 нм, см ³ /г	0,62	0,56
$V_{\text{уд. пор}}$ размером 2 – 50 нм, см ³ /г	0,20	0,03
$\rho_{\text{п}}$, г/см ³	2,23	2,25

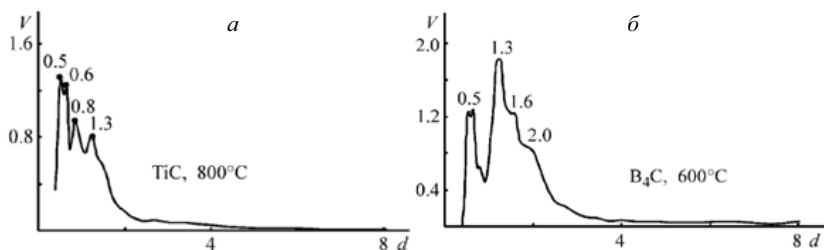


Рисунок 21 – Распределение пор по размерам в нанопористом углероде. V – дифференциальный объем пор (см³·г⁻¹), d – ширина поры (нм)

Зависимость распределения пор по размерам НПУ из TiC характеризуется наличием нескольких максимумов, отвечающих порам шириной от 0.5 до 2 нм (рисунок 21 а). Размер пор в точках максимумов на кривой распределения пор по размерам, определен равным: 0.5, 0.6, 0.8 и 1.3 нм (рисунок 21 а).

Зависимость распределения пор по размерам для НПУ из B₄C характеризуются бидисперсным распределением (рисунок 21 б).

Высокие значения удельной поверхности (таблица 9) имеет НПУ из карбида бора, что коррелируется с содержанием карбидообразующего элемента и атомным соотношением металл-углерод. При этом значения удельной поверхности равно 63 – 84% от расчетного значения удельной поверхности, которую имел бы 1 г углерода образующий графитовый слой толщиной в 1 атом (2630 м²/г). $V_{\text{п}}$ составляет $0,72 \div 1,11$ см³/г.

Из анализа данных таблицы 9 следует, что значение пикнометрической плотности (метод определения будет представлен ниже) НПУ составляет $2,23 - 2,25 \text{ г/см}^3$ (среднее значение – $2,24 \text{ г/см}^3$), не зависит от природы исходного карбида и близко к значению рентгеновской плотности графита ($2,26 \text{ г/см}^3$) [21].

Сопоставление полученных данных величин удельной поверхности и пикнометрической плотности позволяет определить средний размер частиц d (см. формулу 21), составляющий: 1,6 нм для НПУ из TiC и 1,2 нм для НПУ из B_4C .

Пример II. Определение пористости материалов на основе крупнозернистого и мелкозернистого графита из величин плотности и данных электронной сканирующей микроскопии

Как было показано в разделе 2 при измерении величин плотности материалов различают два вида плотности – истинную и кажущуюся. В отличие от истинной плотности, при измерении которой объем открытых пор исключается из общего объема образца, кажущаяся плотность – это отношение массы образца к его объему, включающий объем пор. Для непористых объектов эти две плотности совпадают, а для пористых значение кажущейся плотности всегда ниже значения истинной плотности.

Определение пикнометрической плотности материалов на основе графита методом гелиевой пикнометрии

Как было описано ранее (см. раздел 2.2.2) в методе газовой пикнометрии объем твердого тела находят по объему газа, вытесняемому исследуемым образцом из предварительно градуированной измерительной камеры. В качестве пикнометрических сред используют вещества, обладающие в условиях измерений свойствами идеального газа, контакт которых с твердым телом не сопровождается заметно выраженными явлениями адсорбции или химического взаимодействия. Наиболее подходящим пикнометрическим веществом является гелий, поскольку ввиду своего размера, способен проникать в мельчайшие поры самых разнообразных материалов. Поведение гелия наиболее близко к поведению идеального газа, а его адсорбируемость как одноатомного инертного газа с малой массой при обычных условиях пренебрежимо мала.

Измерения пикнометрической плотности проводили неразрушающим методом на автоматическом прецизионном гелиевом пикнометре АссиРус 1330 (рисунок 22, таблица П.5).

Наиболее типичными материалами для анализа пикнометрической плотности рассматриваемым методом являются: керамика, абразивы, строительные материалы, пигменты, химические вещества, кокс, пластмассы, пластики, наполнители, покрытия, минералы, геологические материалы,

керны, металлы, сплавы, прессованные металлические порошки и жидкостей с низким давлением пара.



Рисунок 22 – Внешний вид гелиевого пикнометра АссуРус 1330

Прибор позволяет определить процент твердой фазы в пастах и взвесах с содержанием твердых веществ более 20 % (при известных или определяемых с помощью АссуРус 1330 плотностях сухого вещества и жидкости). Программное обеспечение в среде Windows® обеспечивает дополнительные возможности по представлению и архивированию данных, а также вычисление общего объема пор (при условии ввода данных о геометрическом объеме образца, объемной (кажущейся) плотности, например, полученной с помощью пикнометра GeoPyc 1360).

Принцип работы прибора заключается в измерении свободного объема камеры с помещенным в нее образцом известной массы путем заполнения камеры газом – гелием. Молекулы газа проникают в самые мельчайшие поры образца. То есть, образец вытесняет объем газа, равный объему только истинно твердой фазы. Массу образца необходимо ввести в программу для вычисления плотности. Измерительную камеру предварительно калибруют.

Основные этапы проведения определения пикнометрической плотности следующие: вначале газ в калиброванной камере сжимается до определенного давления. Затем газ впускается в ячейку с образцом, и определяется созданное значение давления в камере. Исходя из начального и конечного значений давлений и рассчитывается объем образца V_p (39). Плотность рассчитывается путем деления массы образца (предварительно определена путем взвешивания на аналитических весах с точностью ± 0.0001 г) на его истинный объем.

$$V_p = V_c + \frac{V_a}{1 - \frac{P_2}{P_3}}, \quad (39)$$

где V_c – объем калибровочной камеры,

V_a – объем ячейки,
 P_2 – давление в камере,
 P_3 – давление в ячейке с образцом.

Результаты определения среднего значения пикнометрической плотности материалов на основе графита, полученных из данных десяти измерений, представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты определения пикнометрической плотности для двух образцов графита

№	Название образца	ρ_p (He), г/см ³
1	Крупнозернистый графит	$2,197 \pm 0,007$
2	Мелкозернистый графит	$2,067 \pm 0,002$

Разброс между полученными значениями пикнометрической плотности материалов на основе графита (таблица 10) и рентгеновской плотностью графита (2,26 г/см³) [21] минимальный, что говорит о корректности выполненных измерений.

Определение кажущейся плотности материалов на основе графита на приборе GeoPyc 1360

Кажущуюся плотность образцов определяли на приборе GeoPyc 1360 (рисунок 23).



Рисунок 23 – Внешний вид анализатора плотности GeoPyc 1360

Автоматический прибор GeoPyc 1360 предназначен для измерения **насыпной и кажущейся** плотности пористых материалов неразрушающим способом. Прибор позволяет оценивать плотность порошковых материалов, керамики, абразивов, строительных материалов, пигментов, химических веществ, кокса, пластмасс, пластиков, наполнителей, покрытий, минералов,

геологических материалов, кернов, металлов, сплавов, прессованных металлических порошков при различных давлениях (таблица П. 2).

Метод измерения плотности на приборе GeoPyc 1360 основан на определении объема пористого образца путем обволакивания (обжата) его квазижидкой средой, например, DryFlo™, состоящей из маленьких полимерных сфер. Эта среда обладает высокой текучестью и плотно обволакивает образец со всех сторон.

Основными этапами измерения плотности в приборе GeoPyc 1360 являются следующие: 1. определенное количество материала, выбор которого осуществляется сопоставлением высоты спрессованного образца (после приложенного давления/силы) и внутреннего диаметра тигля, помещается в камеру прибора, которая закрывается поршнем; 2. камера с поршнем помещается в прибор и затем начинается автоматический анализ; 3. во время анализа прибор встряхивает камеру и вдвигает поршень в нее до достижения заранее заданного усилия сжатия материала; 4. прибор фиксирует данные, производятся необходимые вычисления и данные выводятся на принтер или экран.

Прибор позволяет регулировать приложенное усилие путем задания, либо силы (в Ньютонах), либо давления (в Н/см²). В таблицах П. 3, П. 4 раздела Приложение сведены рекомендуемые режимы давления/силы для каждого размера тигля при определении или перепроверке значений насыпной плотности (tap density) и кажущейся плотности (bulk density).

Результаты определения кажущейся плотности от приложенной силы для двух образцов графита приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Зависимость кажущейся плотности от приложенной силы для двух образцов графита (эксперимент велся в тигле с внутренним диаметром – 19,1 мм)

Название образца	Сила (Н)	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$
Крупнозернистый графит	130	2,35
	90	2,25
	45	1,97
	38	1,79
	25	1,59
Мелкозернистый графит	130	2,27
	90	2,25
	45	2,03
	38	1,88
	25	1,68

Сильный разброс в значениях кажущейся плотности (см. таблица 11), по-видимому, может быть связан с невыполнением условия заполнения, когда V образца ≈ 25 % от V камеры. Для определения более точного

значения кажущейся плотности необходимо проведение дополнительных исследований.

Nota bene. Определение насыпной (tap density) плотности данным методом решает, в том числе, и производственные задачи по установлению степени уплотняемости (утряски) материала, что важно при выборе (оптимизации) режима прессования. Оптимизация режима прессования позволяет достигать максимально возможной плотности конечного изделия и снизить количество брака конечной продукции (недопрессовка образцов может приводить к большим значениям общей и открытой пористости, нарушению геометрических размеров после обжига; перепрессовка – к трещинам и расслоению). Знание такой плотности (утряски) особенно полезно также и для отраслей промышленности, имеющих дело с погрузкой, упаковкой и транспортировкой гранулированных материалов.

Определение кажущейся плотности материалов на основе графита методом гидростатического взвешивания

Метод гидростатического взвешивания подробно описан в разделе 2.3.3. Остановимся на некоторых деталях проведения эксперимента.

Перед измерением образцы высушивали при температуре 110°C до постоянной массы. В качестве жидкости использовали керосин, т.к. керосин смачивает поверхность углерода, тем самым заполняет поры образца наиболее эффективно, чем вода, при этом не испаряется настолько быстро как бензин или спирты, что позволяет провести гидростатическое взвешивание более корректно. Плотность керосина составляет 0,8 г/см³.

Кажущуюся плотность рассчитывали по формуле 15. Результаты расчетов приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты определения кажущейся плотности материалов на основе графита

№	Название образца	$\rho_{\text{каж}} \text{, г/см}^3$
1	Крупнозернистый графит	1,63±0,20
2	Мелкозернистый графит	1,80±0,20

Значения кажущейся плотности, полученные методом гидростатического взвешивания, оказались близкими к литературным данным (1,6÷2,1 г/см³) [21].

Определение пористости материалов на основе графита методом электронной микроскопии

Исследования проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе Quanta 200 в комплекте с рентгеновским микроанализатором EDAX. Модель: FP 2012/12. Страна и фирма–изготовитель: Чехия, FEI Company; США, EDAX Inc. Прибор сертифицирован в соответствии с: ISO 9001. Оснащенность: 4-осевой эксцентрический столик: X=50 мм, Y=50 мм, Z=50 мм, R=3600 непрерывно; рентгеновский микроанализатор EDAX.

Размеры образца: максимальные размеры образца – 10 x 10 x 10 мм.
Вывод информации: прибор обеспечивает вывод информации на электронные носители и непосредственную компьютерную обработку изображений и результатов микроанализа

Обработка изображений производилась с помощью программы ВидеоТест-Мастер [14], которая предназначена для преобразований и измерений на изображениях микро- и макрообъектов, слайдов, негативов и фотоснимков.

На изображении выделяются фазы, то есть участки изображения, которые могут быть выделены по цвету или по яркости. Для каждой выделенной фазы автоматически измеряется ее площадь.

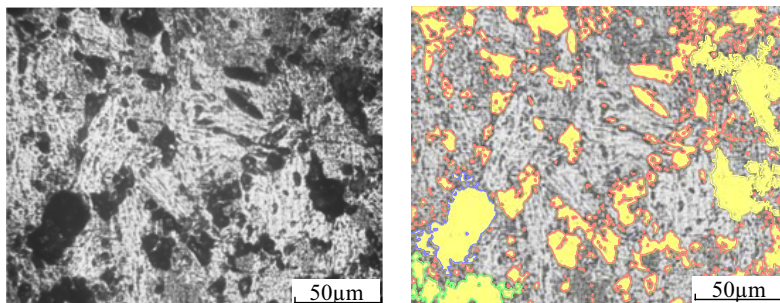
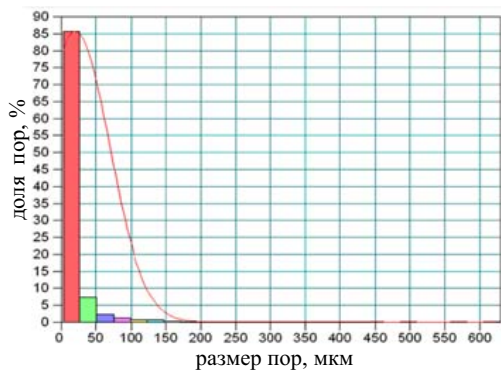


Рисунок 24 – Изображение образца крупнозернистого графита с выделенными участками пор (справа)

На рисунках 24, 26 приведены изображения исследуемых образцов графита с выделенными участками пор. Площадь и средний размер пор исследуемых образцов представлены на рисунках 25, 27 в виде гистограмм. В программе ВидеоТест–Мастер пористость обозначена как «% Площади», а средний размер пор (в мкм) – как «Ср. хорда». Красная тонкая линия на гистограммах (рисунки 25, 27) – дифференциальная кривая распределения пор по размерам.



мин. размер пор: 3.28
 макс. размер пор: 630.5
 % Площ.: 27.16
 Ср. хорда: 23.69

Рисунок 25 – Гистограмма распределения пор по размерам и средний размер пор (см. значения ср. хорды) для крупнозернистого графита

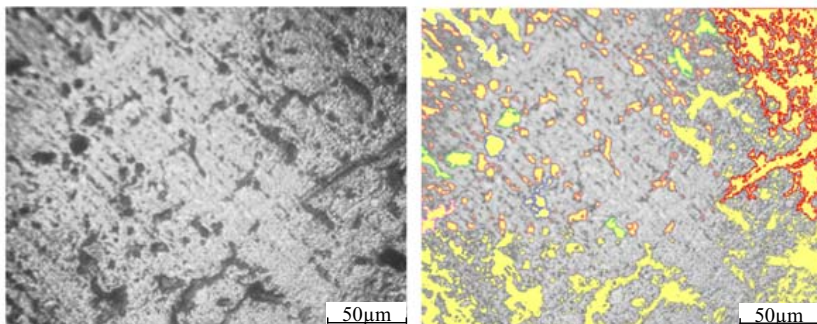
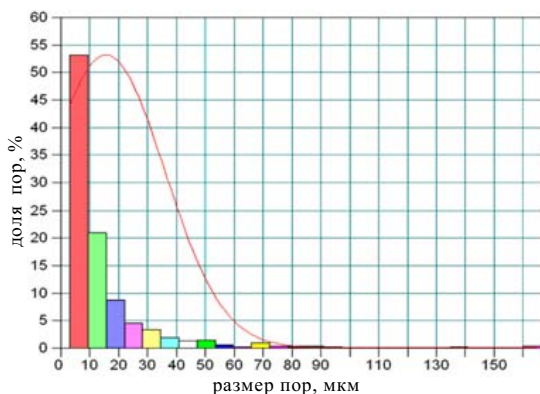


Рисунок 26 – Изображение образца мелкозернистого графита с выделенными участками пор (справа)



мин. размер пор: 3.2
 макс. размер пор: 166.6
 % Площ.: 14.01
 Ср. хорда: 11.82

Рисунок 27 – Гистограмма распределения пор по размерам и средний размер пор (см. значения ср. хорды) для мелкозернистого графита

Результаты определения пористости материалов на основе графита, полученные методом электронной микроскопии и обработанные программой ВидеоТест–Мастер, составили $27,2 \pm 1,0$ и $14,0 \pm 0,4$ (%), соответственно, и сведены в таблицу 13.

Для крупнозернистого графита (рисунок 25) распределение пор по размерам имеет логнормальное распределение и показывает, что порядка 85 % пор имеет размер не более 30 мкм. Для мелкозернистого графита до 55 % пор имеет размер менее 9 мкм (рисунок 27).

Значения пористости материалов на основе графита, полученные методом электронной микроскопии с применением программы ВидеоТест, сопоставимы со значениями пористости, полученными с использованием данных пикнометрической и кажущейся плотности для рассматриваемых образцов, поэтому можно судить о достоверности и надежности приведенных результатов.

Таблица 13 – Обобщенные результаты определения пористости и размера пор для материалов на основе графита

Название образца	Средний размер пор, мкм	P_d (%), определена по данным сканирующей электронной микроскопии (рисунки 25, 27)	P_o (%), рассчитана по формулам таблицы 6	P_d (%), рассчитана по данным плотности в керосине и гелии (таблицы 10, 12)	P_s (%), рассчитана по формулам таблицы 6
Крупнозернистый графит	23,7	27,2	27,9	25,9	2,0
Мелкозернистый графит	11,8	14,0	20,4	13,04	7,3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы при написании данного пособия преследовали две основные цели показать, что: 1) физико-химические методы исследования пористой структуры обнаруживают узкую специализацию каждого из методов порометрии. Универсальные методы порометрии, подходящие для исследования любых пористых структур, отсутствуют; 2) применение компьютерной обработки изображений позволяет осуществлять статистическую обработку результатов наблюдений. Целесообразно сочетать методы электронной микроскопии, компьютерного анализа изображений, пикнометрии и порометрии, адсорбционного анализа и др. для корректного определения величин плотности и пористости материалов.

Данное учебное пособие является первым из готовящихся к изданию серии пособий по физико-химическим методам исследования и анализа новых функциональных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) Плаченев, Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченев, С. Д. Колосенцев. – Л. : Химия, 1988. – 176 с.
- 2) Карнаузов, А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаузов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН., 1999. – 470 с.
- 3) Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость : научное издание / С. Грег, К. Синг; пер. с англ. А. П. Карнаухова. – 2-е изд. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
- 4) Комаров, В. С. Структура и пористость адсорбентов и катализаторов / В. С. Комаров ; Под ред. Ю. И. Тарасевича. – Минск : Наука и техника, 1988. – 288 с.
- 5) Черемской, П. Г. Поры в твердом теле / П. Г. Черемской, В. В. Слезов, В. И. Бетехтин. – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 375 с.
- 6) Марясев, И. Г. Поры: их классификация и роль в реальных структурах огнеупорных материалов / И. Г. Марясев, Л. М. Михайловская, Л. Д. Бочаров [и др.] // Новые огнеупоры. - 2011. - № 6. - С. 99-109. Maryasev, I. G. Pores: their classification and role in actual refractory material structures / I. G. Maryasev, L. M. Mikhailovskaya, L. D. Bocharov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. – 2011. – Vol. 52, № 3. – P. 202-211.
- 7) Чураев, Н. В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах [Текст] / Н.В. Чураев.- М.:Химия, 1990.- 272 с.
- 8) Черемской, П. Г. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемской. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 111 с.
- 9) Солнцев, Ю. П. Материаловедение : Учебник для вузов. / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин. - Изд. 4-е, перераб. и доп. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2007. – 784 с.
- 10) Пористые проницаемые материалы: справочник / С. В. Белов [и др.] ; под ред. С. В. Белова. – М. : Металлургия, 1987. – 333 с.
- 11) Klobes, P., Meyer, K., Munro, R.G. Porosity and specific surface area measurements for solid materials / Klobes, P., Meyer, K., Munro, R.G. // Spec. Publ. 960-17. National Institute of Standards and Technology. 2006. 89 p.
- 12) Фандеев, В. П. Методы исследования пористых структур [Электронный ресурс] / В.П. Фандеев, К.С Самохина // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2015. - Том 7, №4. – С. 1-21.
- 13) Медведева, А. В. Классификация методов контроля пористости материалов / А. В. Медведева [и др.] // Вестник ТГТУ. – 2012. – Т. 18, № 3. – С. 749-754.
- 14) Пантелеев, И. Б. Количественный анализ пористости керамических материалов: с применением автоматического анализатора изображений

- "ВидеоТест" : Учебное пособие / И. Б. Пантелеев, С. С. Орданьян ; СПб. : СПбГТИ(ТУ), 1997. – 69 с.
- 15) Стрелов, К. К. Структура и свойства огнеупоров / К.К. Стрелов. - М. : Metallurgia, 1972. - 216 с.
 - 16) Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М. : ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309 с.
 - 17) Кравчик, А. Е. Исследование структуры и свойств нанопористых углеродных материалов, полученных методом термохимической обработки карбидов / А. Е. Кравчик // Мембраны. Серия: критические технологии. – 2003. - №3 (19). – С. 3-13.
 - 18) Кукушкина, Ю. А. Влияние нестехеометричности карбида титана на пористую структуру получаемого из него нанопористого углерода / Ю. А. Кукушкина, В. В. Соколов, М. В. Томкович // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 1. – С. 31-34.
 - 19) Соколов, В. В., Получение и свойства углерод-углеродного композиционного материала на основе нанопористого углерода / В. В. Соколов, Ю. А. Кукушкина, М. В. Томкович // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, №6. – С. 892-901.
 - 20) Ustinov, E. A. Effect of solid-like nitrogen contact layers on graphite: anisotropy of tangential pressure and orientational order / E. A. Ustinov // Adsorption. – 2016. – Vol. 22. – P. 425-436.
 - 21) Advanced Nanopowder Nanoparticles Graphene from US Research Nanomaterials Inc URL [Электронный ресурс]: справочные данные. - Режим доступа: <http://www.us-nano.com/nanopowders>. - Загл. с экрана.

ПРИЛОЖЕНИЕ

(справочное)

Технические характеристики приборов для определения плотности и пористости

Таблица П. 1 Технические характеристики Анализатора ASAP 2020 (Micromeritics, США)

Диапазон диаметра пор	От 3,5 до 500 Ангстрем
Объем микропор	От 0,0001 см ³ /г, удельная поверхность от 0,01 м ² /г до 3000 м ² /г
Точность	0,15%
Оснащенность	Вакуумная система: два независимых двухкаскадных механических насоса, один для анализа и один для дегазации.
	Криогенная система: запатентованные изотермические кожухи поддерживают уровень жидкого азота постоянным на трубке образца и трубке P ₀ в процессе анализа. Дьюар емкостью 1,9 литра обеспечивает до 60 часов работы без замены.
Вывод информации	Система управляется компьютером с многозадачным программным обеспечением в среде WINDOWS. Пока выполняется анализ, система ASAP 2020 MicroPore System может также печатать отчеты плюс позволяет вам ввести параметры функционирования для следующего анализа – все одновременно.

Назначение оборудования:

- Диапазон измерения удельной поверхности от 0,01 до более 3000 м²/г.
- Диапазон измерения диаметра микропор от 3,5 до 30 ангстрем, мезопор – от 30 до 5000 ангстрем.
- Программное обеспечение для управления прибором и обработки полученных данных в среде Windows.
- Позволяет проводить анализ и дегазацию образцов одновременно без загрязнения анализируемых образцов продуктами дегазации
- Специальные изотермические кожухи, одеваемые на трубку с образцом обеспечивают равномерное охлаждение вне зависимости от уровня азота в сосуде Дьюара и позволяют проводить анализы до 72 часов без добавления жидкого азота.

Таблица П. 2 Технические характеристики анализатора плотности GeoPyc 1360

Объем образца	От 0,3 до 26 см ³
Воспроизводимость	Обычно $\pm 1,1$ %, когда V образца ≈ 25 % от V камеры
Оснащенность	Камеры образца: внутренний диаметр 19,1 и 50,8 мм
Вывод информации	Управление прибором производится со встроенной клавиатуры. Проведение анализа и получение данных полностью автоматизировано. Данные могут быть переданы в другие системы обработки через специальный порт. Прибор фиксирует данные, делает необходимые вычисления и выводит данные на принтер или экран.

Таблица П. 3 Рекомендуемые режимы давления/силы для каждого размера тигля при измерении насыпной плотности

Диаметр (внутренний) тигля (мм)	Приблизительно требуемое количество образца перед консолидацией (мм)	Давление (Н/см ²)	Сила (Н)
12,7	19	1 до 3	3 до 8
19,1	28	1 до 3	4 до 12
25,4	38	1 до 3	5 до 15
38,1	44	1 до 3	11 до 33
50,8	44	1 до 3	20 до 60

Примечание. Следует помнить, чем выше приложенное давление/сила, тем сильнее компактируется образец и, соответственно, тем выше плотность.

Таблица П. 4 Рекомендуемые режимы давления/силы для каждого размера тигля для измерения кажущейся плотности

Диаметр (внутренний) стакана/тигля (мм)	Давление Н/см ²	Сила (Н)
12,7	6 до 140	6 до 180
19,1	4 до 60	12 до 180
25,4	2 до 35	12 до 180
38,1	1 до 15	12 до 180
50,8	5 до 8	12 до 180

Таблица П. 5 Технические характеристики гелиевого пикнометра АссuРус 1330

Объем образца	0,5 – 100 см ³
Точность	Обычная воспроизводимость в пределах 0,01 % номинальной шкалы объема камеры образца. Гарантированная воспроизводимость в пределах 0,02 % номинальной шкалы объема чистых, сухих, термически уравновешенных образцов.
Оснащенность	Держатель образца: 10 см ³ , 35 см ³ , 100 см ³
Вывод информации	Осуществляет передачу данных в формате ASCII на устройства архивирования или на вход электронных таблиц
Достоверность	Достоверность в пределах 0,03 % считывания плюс 0,03 % номинальной шкалы объема камеры образца

Учебное пособие

Физико-химические основы определения плотности и пористости

Екатерина Алексеевна Тугова
Алексей Валерьевич Травицков
Ольга Венедиктовна Проскурина
Мария Вацлавовна Томкович
Олег Николаевич Карпов

Подписано в печать 05.10.2018 г.
Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 4,0. Тираж 50 экз.
Заказ № 4980.

Отпечатано в ООО «Издательство “ЛЕМА”»
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lemma@mail.ru
<http://www.lemaprint.ru>