

УДК 666.64

*Палиенко Е.А., канд. техн. наук,
ГП «НИИСМИ», г.Киев, Украина*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Структура керамических изделий определяется взаимоотношением твердой части и пор. Твердая часть является каркасом и характеризуется различным количественным соотношением и составом образующихся при обжиге фаз: кристаллической и аморфной, в том числе стеклофазы.

Поры в керамических изделиях не имеют правильных геометрических очертаний, обладают большим разнообразием форм и размеров, незначительных по сравнению с размерами керамических изделий [1] и образуют в них сложные системы, которые объединяются понятием пористости.

Изучению пористых сред и пористости посвящено большое количество исследований в различных областях науки и промышленного производства: керамической, огнеупорной, геологической и др., которыми установлено существенное влияние структуры пористости на основные физико-технические свойства материалов: морозостойкость, водопроницаемость и др. При этом указывается, что различные типы пористости по-разному влияют на свойства.

Сущностью исследования пористости является качественная и количественная оценки распределения пор по размерам и оценка взаимосвязи пор различных типов в керамических материалах.

На основании исследований пористости керамических и некоторых других материалов разработаны различные классификации пор и пористости, основанные на разных признаках и свойствах пористых структур [2—6].

Создание единой классификации пор и пористости для различных пористых материалов и сред связано со значительными трудностями, а общепризнанной классификация до настоящего времени нет.

В результате анализа существующих классификаций разработанных применительно к различным пористым материалам предлагается на обсуждение классификация пор и пористости, которая представляется наиболее целесообразной применительно к использованию ее для оценки пористости керамических изделий.

Анализ основных классификаций, разработанных в ходе исследования структуры пористости горных пород, стеновых материалов, огнеупоров, а также исследования процессов переноса жидкости в капиллярах и явлений адсорбции, позволил выявить ряд общих особенностей структуры пористости и объединить на этой основе выделенные группы пор в ряд основных типов, обладающих идентичными или близкими признаками.

Обобщение результатов выделения различных по размерам пор и типов пористости позволяет предложить более общую классификацию пор и пористости применительно к оценке этих характеристик для изделий строительной керамики (таблица 1).

БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, ВИРОБИ ТА САНІТАРНА ТЕХНІКА

Таблица 1 - Классификация пор и пористости керамических материалов

Тип пор	Средний радиус пор	Основные методы определения формы, величины и распределения пор	Характеристика пор в зависимости от их взаимодействия с водой и ее поведением при охлаждении	Основные виды пор в зависимости от формы		Типы пористости		
				вид пор	характеристика форм			
1	2	3	4	5	6	7		
Поры	Более $n \times 10^{-2}$	Визуально невооруженным глазом и оптическим микроскопом; ртутной и порометрией на поромерах низкого давления, водопоглощением	Полностью водой в условиях службы материала не заполняются. Способствуют повышению морозостойкости, являясь резервуарами для расширения воды при замерзании. Водопроницаемые	Каналообразующие	Открытые с обоих концов, близкие к прямым, извилистые, петлеобразные с расширениями и пережимами	Общая	Открытая	Резервная
Поры	$n \times 10^{-2}$ $n \times 10^{-3}$	Оптическим микроскопом; ртутной порометрией на поромерах низкого давления; водопоглощением при кипячении и вакуумировании	В условиях службы материала частично заполняются водой, которая замерзает при охлаждении. Отрицательного влияния на морозостойкость в большинстве случаев не оказывают. Водопроницаемые					
Макрокапиллярные поры	$n \times 10^{-3}$ $n \times 10^{-5}$	Оптическим микроскопом; фотографированием на растровом электронном микроскопе; ртутной порометрией на поромере высокого давления; водопоглощением при кипячении и вакуумировании	В условиях службы материала полностью заполняются водой под действием капиллярных сил. Вода при охлаждении замерзает. Способствуют неморозостойкости изделий. Водопроницаемые					
Микрокапиллярные поры	$n \times 10^{-5}$ $n \times 10^{-8}$	Фотографированием на растворе электронном микроскопе; ртутной порометрией на поромере высокого давления; водопоглощением при кипячении и вакуумировании, сорбционным	Полностью заполняются водой за счет адсорбции, которая в обычных условиях не замерзает и на морозостойкость существенно не влияют. Водопроницаемые					

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7				
Поры и капилляры промежуточного типа	$n \times 10^{-2}$ $n \times 10^{-8}$	Ртутной порометрией на поромерах высокого давления, расчетом по разнице между общим водопоглощением и капиллярным	По характеру заполнения водой резко меняют свои свойства в различных условиях насыщения; имеют ограниченное развитие и существенно на морозостойкость не влияют. Водопроницаемые	Тупиковые	Преимущественно бессистемные. Открытые с одного конца, извилистые, петлеобразные, близкие к прямым. Сечение овальное, щелевидное, остроугольное	Общая	Открытая	Тупиковая и запираемая		
Закрытые поры и капилляры	$n \times 10^{-2}$ $n \times 10^{-8}$	Расчетом по разности между общей и открытой пористостью	Для воды не доступны, на морозостойкость не влияют	Закрытые	Камерные, сферические, цилиндрические, овального, щелевидного сечения. Ориентированные и бессистемные				Закрывающая	Камерная
Ультракапиллярные поры	Менее $n \times 10^{-8}$	Фотографированием на растровом электронном микроскопе, молекулярных щупов	Для воды не доступны, на морозостойкость не влияют		Извилистые, петлеобразные, ориентированные и бессистемные, сечение округлое и щелевидное					

За основу выделения классификационных типов пор приняты их размеры, которые определяют характер взаимодействия пор с водой, ее перемещения и поведения воды в порах при замерзании.

Некоторыми исследователями при изучении пористости, в зависимости от особенностей пористых материалов и условий их службы, выделены различные типы пористости, определение части которых регламентируется действующими нормативными документами.

Для выделения типов пористости в предлагаемой классификации за основу приняты в первую очередь те из них, определение которых предусмотрено нормативными документами при изучении керамических изделий, а также другие типы пористости, изучение и определение которых необходимо для оценки свойств этих изделий.

В классификации выделение типов пор по размерам и конфигурации разделено на 3 основных вида: 1-каналообразующие, 2 - тупиковые, 3 - закрытые.

К *каналообразующим* относятся поры открытые с обоих концов, пронизываемые для жидкости и газов. Эти поры могут быть близкими к прямым, извилистыми, петлеобразными, с расширениями и пережимами, с округлым, овальным, щелевидным, сглаженным т неправильным остроугольным сечением. Поры могут выходить на поверхность противоположных или смежных плоскостей изделий или соединяться с другими каналообразующими порами внутри изделия, не выходя непосредственно на их поверхность.

К *тупиковым* относятся капиллярные поры открытые с одного конца, в остальном строение их аналогично канальным.

К *закрытым* порам относятся замкнутые поры, капилляры типа сфер и камер неправильной формы. К этому виду относятся также ультра капиллярные поры.

По величине радиуса пор выделяются следующие их типы:

1) Поры радиусом больше 10^{-2} см, которые практически не являются капиллярными и поведение жидкости в них рассматривается с учетом влияния силы тяжести. Жидкость, находящаяся в таких порах, практически не удерживается их лиофильной поверхностью.

2) Поры радиусом 10^{-3} - 10^{-2} см насыщаются водой при непосредственном контакте с нею. Вследствие наличия в этой группе пор лишь малых капиллярных сил, вода в них слабо удерживается и может частично вытекать при извлечении материала из воды. При наличии смежных с ними более мелких пор вода отсасывается в них, в связи с чем поры диаметром 10^{-3} - 10^{-2} см не насыщены водой полностью и содержат ее в виде поверхностной пленки.

Таким образом, поры выделенных двух типов в условиях службы материала обычно характеризуются наличием свободного от воды объема.

3) Следующий тип пор выделяемых в классификации относится к капиллярам. К капиллярам относятся каналобразующие макро- и микрокапиллярные поры открытые, извилистые, петлеобразные или близкие к прямым, радиус которых такой, что поверхность жидкости в них принимает форму, обусловленную силами поверхностного натяжения, мало искаженную силами тяжести, т. е. капиллярный потенциал значительно больше потенциала поля тяжести: ($\varphi_k > \varphi_{п.т.}$). В этом случае действием силы тяжести на жидкость в капиллярных порах можно пренебречь. В зависимости от радиуса капиллярные поры могут быть подразделены на макрокапиллярные с радиусом 10^{-5} - 10^{-3} см и микрокапиллярные с радиусом меньше 10^{-5} см. Основой для выделения макро- и микрокапиллярных пор служит разный механизм переноса в них жидкого и газообразного вещества.

В результате экспериментальных исследований Лыкова А. В. [6] установлено, что если радиус капиллярных пор больше 10^{-5} см, то они не могут быть заполнены водой за счет адсорбции влаги из влажного воздуха, и, наоборот, отдают влагу в атмосферу. Таким образом, макрокапиллярные поры могут быть заполнены водой только при непосредственном контакте с нею.

Заполнение макрокапиллярных пор водой при комнатной температуре идет медленно, однако значительно быстрее чем заполнение микрокапиллярных пор. В условиях эксплуатации материала при контакте с водой макрокапиллярные поры под действием капиллярных сил полностью заполняются ею, эта вода прочно удерживается в капиллярах.

Материал, пористо-капиллярная структура которого складывается в основном из таких пор, имеет наибольшие величины водопоглощения. Если радиус капиллярных пор меньше 10^{-5} см (микрокапиллярные поры), то они заполняются водой путем капиллярной конденсации воды из пара на стенках пор (толщина слоя $\approx 10^{-5}$ см).

При естественном увлажнении материала в условиях службы микрокапилляры полностью заполняются водой за счет адсорбции влаги из влажного воздуха, или путем ее отсоса из макрокапилляров и пор. Вода в них находится в связанном состоянии, обладает иными, чем свободная, физико-техническими свойствами - повышенной плотностью, вязкостью и более низкой температурой замерзания (-80°C).

Капиллярные поры, радиус которых близок или сравним с радиусом молекулы воды, равной $\sim 10^{-8}$ см, относятся к группе ультракапиллярных, поскольку вода находится в них в прочносвязанном состоянии и обладает иными, чем свободная вода, свойствами, в частности, весьма высокой плотностью, вязкостью и низким давлением пара. Наличие таких пор в керамических материалах проблематично.

В особые группы выделяются поры типа так называемых запираемых или тупиковых, поведение воды в которых неоднозначно и закрытые поры практически недоступны для воды.

Закрытые поры в керамических изделиях обычно имеют ограниченное развитие.

В реальных условиях, в зависимости от особенностей формы, размера и взаимного расположения пор передвижения воды в порах, отнесенных по величине радиуса к одному типу, может быть присущим ее поведению в порах смежных типов, особенно в граничной части разделения пор по размерам.

Для определения количественного содержания пор различных типов и оценки особенностей структуры пористости керамических изделий все поры, в зависимости от их функционального значения в процессе взаимодействия с водой, объединяются в несколько основных типов пористости.

Общая пористость характеризуется суммарным объемом пор всех выделенных типов. Общая пористость подразделяется на открытую и закрытую.

Величина открытой пористости определяется по полному водонасыщению изделий при кипячении их или под вакуумом.

Открытая пористость подразделяется на 1) резервную, тупиковую, 2) капиллярную. Резервная пористость включает поры размером более 10^{-3} см.

К тупиковой пористости относятся запираемые поры, которые в определенных условиях водонасыщения становятся непроницаемыми для жидкости, а также тупиковые, замкнутые с одного конца. Капиллярная пористость определяется методом капиллярного подсоса до установления равновесного состояния. Резервная, тупиковая определяются по разности между открытой пористостью и капиллярной.

Закрытая пористость называется так потому, что представляет собой объем замкнутых пор (карманов и сфер), которые полностью изолированы или соединяются с системой остальных пор ультракапиллярами, недоступными для воды в условиях водонасыщения при кипячении.

При охлаждении воды в порах, с переходом из жидкого состояния в твердое происходит увеличение ее объема на 9%, что является причиной разрушения пористых материалов.

Температура замерзания воды в порах зависит от их размеров - чем меньше радиус пор, тем ниже температура замерзания находящейся в них воды. Снижение температуры замерзания связанной воды объясняется измененным расположением ее диполей.

В микрокапиллярных и ультракапиллярных порах вода находится в связанном состоянии, обладает повышенной вязкостью и плотностью, в связи с чем может не замерзать даже при температурах ниже -190 °C [3].

Поэтому микро- и ультракапиллярные поры при насыщении воды на морозостойкость керамических изделий отрицательного влияния не оказывают и иногда называются «безопасными».

Связанная вода находится не только в микро- и ультракапиллярах но и покрывает тонкой пленкой макрокапилляры и поры. Эта вода также замерзает только при очень низких температурах, а при температуре -15 °C остается в жидком состоянии.

Большинство пор в керамических изделиях открытые, сообщающиеся между собой и окружающей средой. Благодаря этому, а также кристаллизационному давлению льда, часть воды, которую называют избыточной, при замерзании вытесняется в смежные, свободные от воды или частично ею заполненные поры, которые являются «резервными».

К резервным порам относятся поры с радиусом больше 10^{-2} см и в меньшей степени поры с радиусом от 10^{-2} до 10^{-3} см. Чем больше объем резервных пор, тем по-видимому меньше вероятность разрушения материалы при замерзании и тем выше его морозостойкость.

В крупные поры избыточная вода вытесняется сравнительно легко, а в мелкие (микрокапиллярные поры) проникает значительно труднее при возникновении достаточно высокого давления. Беркман А.С. и Мельников И.Г. [2] указывают, что при замерзании, вследствие вытеснения части избыточной воды в резервные поры, давление в опасных порах понижается, что вызывает переход в лед нового количества воды.

Тем самым в порах и капиллярах поддерживается избыточное давление, снижающее температуру замерзания и способствующее удалению избыточной воды в резервные поры.

Наибольшее отрицательное влияние на степень морозостойкости керамических изделий, по-видимому, оказывают макрокапиллярные поры с радиусом от 10^{-3} см до 10^{-5} см. В условиях службы материала они обычно полностью заполняются прочно удерживаемой частично связанной замерзающей при температурах (-10...-20 °С) водой.

Поры этого типа авторы называют «опасными», поскольку наличие значительного количества их в составе общей пористости делает материал неморозостойким.

Большинство авторов склоняются к тому, что морозостойкость керамических изделий, главным образом, зависит от структуры их пористости. При этом, суммарная пористость материала не определяет его морозостойкости, хотя общее снижение объема открытых пор является положительным фактором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чизмаджев Ю.А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М., Наука, 1981.
2. Беркман А. С, Мельникова И. Г. Структура и морозостойкость стеновых материалов, Л., Госстройиздат, 1972.
3. Беркович Я.Т. Исследование микроструктуры и прочности цементного камня, армированного коротковолокнистым хризотил-асбестом. М., Госстройиздат, 1975.
4. Залесский Б. В., Флоренский К. П. О некоторых принципах определения морозостойкости каменных строительных материалов. В кн.: Методы изучения осадочных пород. Том I, М., Госгеолтехиздат, 1977.
5. Киселев И.Л. Исследование пористой структуры и состояния воды в порах строительных материалов методом импульсного ядерного магнитного резонанса. М., Госстройиздат, 1988.
6. Лыков А.В. Явление переноса в капиллярно-пористых телах. М., Гостехтеориздат, М., 1974.
7. Стрелов К.К. Структура и свойства огнеупоров. М., Metallургия, 1982.