

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ПОРОШКОВ МЕТОДОМ РТУТНОЙ ПОРОМЕТРИИ

И. С. Красоткин, Р. Л. Дубровинский, А. С. Кузьменко

Для определения геометрической структуры твердых пористых тел широко применяется метод ртутной порометрии [1, 2].

Обычно определяют пористую структуру гранулированных материалов с размером гранул не менее 1—2 мм. Однако в ряде областей (флотационные процессы обогащения, порошковая металлургия) объектами исследования являются порошки, у которых минимальный размер частиц снижается до нескольких десятков микрон. Представляет интерес метод ртутной порометрии в исследовании структуры порошков.

Поры твердых тел можно рассматривать как капилляры из несмачиваемого ртутью материала. Капилляры определенного радиуса заполняются ртутью при определенном давлении. Связь между давлением заполнения p и радиусом капилляра r устанавливается уравнением Кельвина, которое учитывает также краевой угол смачивания материал капилляра — ртуть θ и поверхностное натяжение ртути σ

$$r = - \frac{2\sigma \cos \theta}{p} \quad (1)$$

При $\sigma = 490 \text{ дн/см}$ $\theta = 143^\circ$ [2]

$$r = \frac{78673}{p}, \text{ \AA} \quad (2)$$

Комплекс приборов [2] позволяет измерять поры в пределах радиусов 30—300 000 Å. Пользуясь уравнением (2), по изме-

ренным объемам вдавленной ртути можно рассчитать пористую структуру материала в этом интервале.

Гранулы исследуемого вещества в dilatометре образуют некоторую вторичную пористую структуру. Радиусы и суммарные объемы этих пор при уменьшении размера гранул могут стать соизмеримыми радиусам и объему пор внутри гранулы, что исключает возможность использования полуценной ртутной порограммы для определения пористой структуры самих гранул. Для выявления минимальных граничных размеров гранул, когда можно пренебречь объемом наиболее тонких пор вокруг точек контакта (рис. 1), не заполняемых ртутью при низких давлениях, будем считать совокупность гранул правильными упаковками шаров, краевые углы которых равны нулю.

Единичный незаполняемый объем $V_{н.с}$ (на рис. 1 заштрихован) можно вычислить как разность объема цилиндра с высотой $2r$ и диаметром основания AB и объема двух шаровых сегментов с высотой r и диаметром основания AB

$$V_{н.с} = V_{\text{цил.}} - 2V_{\text{шар. сегм.}} \quad (3)$$

ABA_1B_1 KAB

После несложных преобразований

$$V_{н.с} = 2\pi r^2 \left(R - \frac{2}{3} r \right), \quad (4)$$

где R — радиус шара — среднее геометрическое данного интервала крупности порошка; r — радиус поры, вычисляемый по формуле (2) для определенного давления p .

Поскольку при различных способах упаковки шаров (табл. 1) на один шар приходится неодинаковое число контактов, а следовательно, незаполняемых единичных объемов, необходимо рассчитать величины незаполняемого объема $\Sigma V_{н.с}$

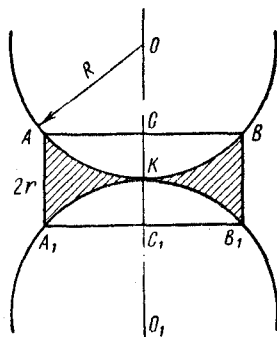


Рис. 1. Зона контакта двух шаров правильной упаковки: $AA_1=2r$; $OA=R$; $KC=r$

(на 1 г вещества) для упаковок с координационными числами 4, 6, 12 при различной крупности гранул

$$\Sigma V_{\text{н}} = \frac{m V_{\text{н.с}}}{(1 - P) V_{\text{я}} \gamma_{\text{каж}}}, \text{ см}^3/\text{г}, \quad (5)$$

где m — число контактов на одну элементарную ячейку, $V_{\text{я}}$ — объем элементарной ячейки, см^3 ; $\gamma_{\text{каж}}$ — кажущийся удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$; P — пористость, доли единицы.

Таблица 1

Основные параметры упаковок*

Тип упаковки	Координационное число	P , доли единицы	$V_{\text{я}}$	m
Плотнейшая кубическая	12	0,26	$0,96R^3$	~ 1
Простая кубическая	6	0,48	$8R^3$	3
Структура льда	4	0,77	$9,12R^3$	$\frac{1}{2}$

* Таблица рассчитана по данным А. П. Карнаухова [3].

Исходные данные для расчета соответствуют реальному объекту (активная окись алюминия) и условиям измерений. $V_{\text{н.с}}$ рассчитывается по формуле (4) с учетом выражения (2), при $p = 1,35 \text{ кг}/\text{см}^2$, что соответствует начальному давлению при порометрических измерениях. Величины m , P и $V_{\text{я}}$ берутся из табл. 1, $\gamma_{\text{каж}}$ рассчитывается по формуле

$$\Sigma V_{\text{н}} = \frac{1}{\gamma_{\text{каж}}} - \frac{1}{\gamma_{\text{ист}}}, \quad (6)$$

где $\Sigma V_{\text{н}}$ — объем пор внутри гранулы, равный $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$; $\gamma_{\text{ист}}$ — истинный удельный вес, равный $3,4 \text{ г}/\text{см}^3$.

В результате расчета получен $\Sigma V_{\text{н}}$ для разных классов крупности (мм), $\text{см}^3/\text{г}$:

Координационное число	-1,0+	-0,495+	-0,147+	-0,053+
	+0,495	+0,147	+0,053	+0,010
4	0,0003	0,002	0,019	0,203
6	0,001	0,006	0,057	0,615
12	0,002	0,013	0,110	1,205

Следовательно, незаполняемый объем зависит от типа упаковки и размера гранулы. Расчеты проверены измерением пористой структуры порошков, полученных из активной окиси алюминия* с известной пористостью (рис. 2). Материал был

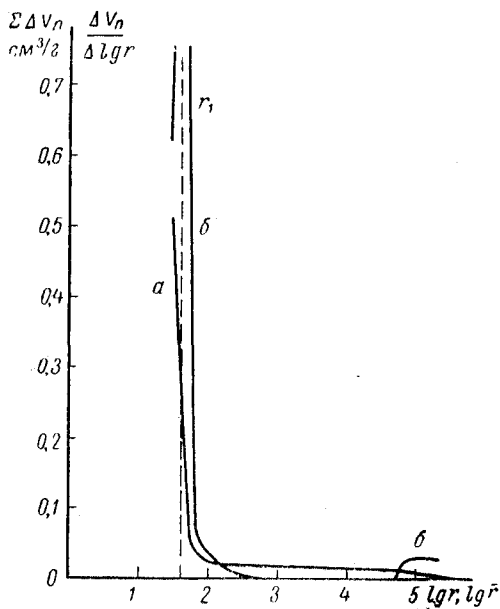


Рис. 2. Интегральная *a* и дифференциальная *b* характеристики пористой структуры исходной окиси алюминия

измельчен в фарфоровой мельнице и рассеян на стандартных ситах (табл. 2).

Пористую структуру классифицированного материала измеряли на порометре высокого давления П-ЗМ по обычной методике [2]. Во избежание попадания мелких твердых частиц в капилляр дилатометра навески материала помещали в ампулу из обрезка стеклянной трубки и уплотняли с помощью

* Активная окись алюминия марки Сфераль-1 производства Пикалевского глиноземного комбината. Размер гранул 2—3 мм, удельная поверхность по сорбции аргона $211 \text{ м}^2/\text{г}$.

капроновой ткани. Так как при заполнении дилатометра ртутью ампула всплывает и ртуть не проникает внутрь уплотненного порошка, повышали давление до $1,35 \text{ кг/см}^2$. Для гарантии заполнения всего объема воздух вторично откачивали из дилатометра, залитого ртутью, и давление вновь повышали до $1,35 \text{ кг/см}^2$. Таким образом, поромер низкого давления использовали только для заполнения дилатометра ртутью. Максимальный радиус пор, доступных для измерения на поромере высокого давления, рассчитанный по формуле (2), $r = 58300 \text{ \AA}$. Контрольные измерения показали, что пористость капрона равна $0,02 \text{ см}^3$ на 1 г образца и при достаточно высокой пористости испытуемого материала может не приниматься во внимание. Результаты расчетов пористой структуры, выполненных на ЭВМ, представлены на рис. 3.

Таблица 2

Гранулометрический состав порошков

$-1,00 \pm 0,495 \text{ мм}$		$-0,495 \pm 0,147 \text{ мм}$		$-0,147 \pm 0,053 \text{ мм}$	
крупность, мм	выход, %	крупность, мм	выход, %	крупность, мм	выход, %
$-1,00 \pm 0,83$	9,1	$-0,495 \pm 0,417$	24,6	$-0,147 \pm 0,124$	8,3
$-0,83 \pm 0,59$	49,4	$-0,417 \pm 0,295$	36,3	$-0,124 \pm 0,104$	9,8
$-0,59 \pm 0,495$	41,5	$-0,295 \pm 0,208$	31,0	$-0,104 \pm 0,088$	27,4
		$-0,208 \pm 0,147$	8,1	$-0,088 \pm 0,074$	13,9
				$-0,074 \pm 0,053$	40,6
	100,0		100,0		100,0

По мере измельчения материала объем пор максимума 40 \AA падает с $0,49$ до $0,39 \text{ см}^3/\text{г}$, и одновременно появляются более крупные поры (максимумы 160 и 1800 \AA для класса $-0,495 \pm 0,147 \text{ мм}$), радиус которых растет по мере уменьшения размера гранулы (табл. 3). Появление в двух наиболее тонких классах максимума 35000 \AA , по-видимому, обязано незаполняемым объемам вторичной пористой структуры.

Суммарная измеренная пористость

$$\sum V_{\text{п. изм}} = \sum V_{\text{п. ист}} + \sum V_{\text{п.}} \quad (7)$$

где $\sum V_{\text{п. ист}}$ — истинная пористость частиц порошка, г/см^3 .

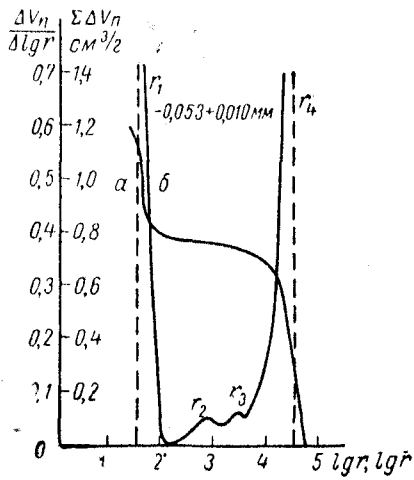
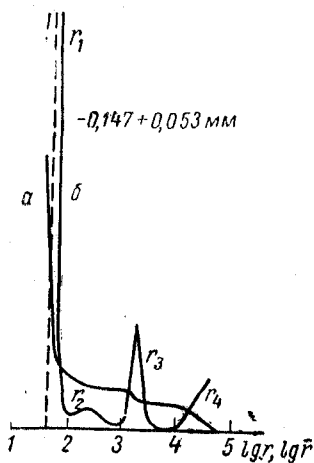
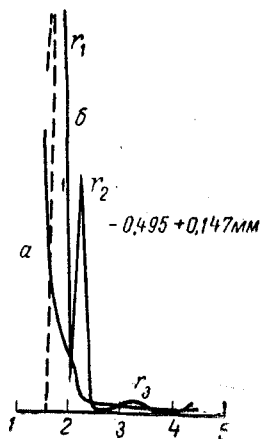
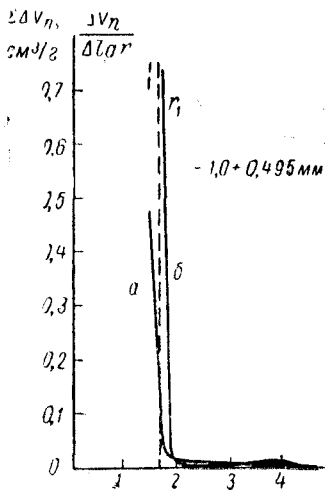


Рис. 3. Интегральные a и дифференциальные b характеристики пористой структуры различных классов крупности измельченной окиси алюминия

Таблица 3

Пористая структура порошков активной окиси алюминия

Классы крупности, мм	Суммарная пористость, см ³ /г	Максимумы пористости, Å				Объем пор максимум 40 Å, см ³ /г
		r ₁	r ₂	r ₃	r ₄	
2—3 (исходный материал)	0,51	40	—	—	—	0,49
—1+0,495	0,48	40	—	—	—	0,46
—0,495+0,147	0,52	40	160	1800	—	0,42
—0,147+0,053	0,50	40	225	1800	35000	0,40
—0,053+0,010	1,16	40	800	2500	35000	0,39

Суммарный незаполняемый объем ΣV_{II} можно определить, сравнивая программы исходного и измельченного материалов (табл. 4).

Таблица 4

Экспериментальные пределы измерения пористости порошков

Класс крупности, мм	Средний радиус частиц \bar{R} , мм	Измеренный незаполняемый объем ΣV_{II} , см ³ /г	Максимальный измеренный радиус пор r , Å	Допустимое начальное давление p , кг/см ²
—1,00+0,495	0,352	0	58300	1,35
—0,495+0,147	0,135	0	28300	1,35
—0,147+0,053	0,044	0,040	20000	3,95
—0,053+0,010	0,0115	0,750	6000	13,00

Величиной ΣV_{II} при \bar{R} равном 352 и 135 мм можно пренебречь, для частиц с $\bar{R}=0,044$ мм ΣV_{II} (для максимума $r=35000$ Å) уже необходимо учитывать. При $\bar{R}=0,0115$ мм ΣV_{II} резко возрастает и становится соизмеримым с истинной пористостью, что значительно ограничивает возможности метода ртутной порометрии.

Данные табл. 4 показывают также пределы возможности измерения пористой структуры порошков в зависимости от размеров частиц. Эти пределы установлены по расчетным

бланкам экспериментальных порограмм и соответствуют минимальной разности последовательных значений $\frac{\Delta V_n}{\Delta \lg r}$ в области максимума пористости 35000 Å, отвечающего ΣV_n (вторая производная функции $V_n = f(\lg r)$ стремится к 0).

Как видно из сравнения, опытные значения ΣV_n практически совпадают с расчетными для двух более крупных классов. Для двух тонких классов экспериментальные значения ΣV_n близки к теоретическому, соответствующему упаковке с координационным числом 6. Это можно объяснить полидисперсностью материала и совместным действием сил тяжести и сцепления между частицами при формировании реальных структур тонких классов.

Таким образом, пористая структура порошков может быть определена методом ртутной порометрии. С уменьшением среднего радиуса частиц порошка соответственно снижается верхний предел крупности пор, которые можно измерить.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаченев Т. Г., Александров В. А., Белоцерковский Г. М. Определение структуры пористых тел методом вдавливания ртути. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». Изд-во АН СССР, 1953.
 2. Плаченев Т. Г. Ртутно-порометрическая установка П-3М. Изд. ЛТИ, 1961.
 3. Карнаухов А. П. Капиллярно-конденсационный гистерезис в системах из правильно упакованных шаров. Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел». Изд-во АН СССР, 1958.
-