**Лекционный материал**

**Тема 2. Пористость и плотность керамики.**

Поры являются важной и за редким исключением почти неизбежной составляющей структуры большинства керамических изделий. Они оказывают непропорционально большое и, как правило, отрицательное влияние на основные свойства плотной керамики - механические, в том числе при высоких температурах, теплофизические, электрофизические, деформационные, резко снижают щлакоустойчивость, повышают окисляемость, увеличивают испарение и т. д.

И, наоборот, поры сообщают теплоизоляционным и проницаемым изделиям те специфические свойства, которые необходимы для их эффективного практического использования.

Поэтому газовой фазе керамики уделяется особое внимание, учитывая также, что пористость и ее изменение в ходе термической обработки является важнейшим показателем прохождения и конечных результатов такого процесса, как спекание.

Пористость в керамике может изменяться в очень широких пределах и составляет максимально в плотных изделиях доли процента, в тонкозернистых спекшихся (например, фарфоре) до 4-8 %, в грубозернистых (например, огнеупорах) до 25-30 %, фильтрах - до 35-40 %, в теплоизоляционных и теплозащитных - до 85-95 %.

Для поведения керамики в службе значение имеет не только общая (истинная) пористость, но и ее характер, связанный с размером, формой пор, их связью между собой и с окружающей средой, поскольку в различных процессах при использовании керамики участвуют очень часто все поры (например, в теплопередаче), а иногда лишь некоторые категории пор (например, в фильтрации, адсорбции, испарении, пропитке шлаками и другими расплавами, поведении жидкости при замерзании и т. д.). Поэтому оценка общей пористости является важной, но недостаточной характеристикой строения керамики. В имеющейся специальной литературе применительно к конкретным процессам предложены различные классификации пор и методы их определения. Рассмотрим важнейшие из них.

Пористость подразделяют на общую, открытую и закрытую. Общая (истинная) пористость (ПИ) – это суммарный объем всех пор, выраженный в процентах к общему объему материала или в долях единицы (ПИ = 1-ρотн), где ρотн - относительная плотность материала, равная отношению средней плотности к его истинной плотности: (ρср/ρи); среднюю плотность определяют гидростатическим взвешиванием, истинную – пикнометрическим методом.

Открытая пористость (ПО) – это объем пор, заполняемых жидкостью, выраженный в процентах к общему объему материала, ее определяют после пропитки жидкостью гидростатическим взвешиванием. Закрытая пористость (ПЗ) недоступна для пропитки, ее определяют как разность между истинной и открытой пористостью (ПЗ = ПИ – ПО).

Открытую пористость подразделяют на капиллярную и некапиллярную (тупиковую). Капиллярная, в свою очередь, может быть проницаемой для протекания различных флюидов, ее называют обычно эффективной и непроницаемой. Тупиковые поры, не участвуя в процессах фильтрации, могут быть активными в процессах адсорбции, например, в носителях катализаторов. Иногда поры, крупнее определенного размера, называют канальными по отношению к данному конкретному флюиду, который может в них протекать. Например, по отношению к металлургическим шлакам это поры крупнее 5 мкм. В некоторых специальных материалах определяют и другие параметры – фактор лабиринта, коэффициент извилистости и ряд других величин.

Важной характеристикой строения керамики является размер пор и распределение пор по размерам. Имеется много различных экспериментальных и расчетных методик для оценки этих величин. Эти методы могут быть прямыми и косвенными. Непосредственно размер пор на шлифах можно определять, если поры имеют четкую, например, сферическую форму, однако при этом ошибки в оценке могут быть связаны с тем, что плоскостью шлифа поры могут рассекаться на различных расстояниях от центра поры.

Для оценки размера максимальных пор, имеющего значение при использовании керамики в качестве фильтра, пользуются методом выдавливания сжатым воздухом жидкости, пропитывающей образец.

Приблизительная оценка поровой структуры может быть произведена определением среднего размера пор Dср, рассчитываемого по экспериментальным величинам открытой пористости (ПО) и коэффициента газопроницаемости (К) (Dср ~56,4(К/ПО)1/2).

Наиболее полную и объективную характеристику поровой структуры дают интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по их размерам. Интегральные показывают суммарный объем пор от максимального до данного, а дифференциальные – объемную долю пор определенного размера. Наиболее универсальным для этого является метод ртутной порометрии, основанный на вдавливании ртути в поры образца под давлением. Естественно, что закрытые поры в керамике этим методом не определяются. Аналогичные результаты дает предложенный сравнительно недавно метод контактной эталонной порометрии, не связанный с использованием высоких давлений и токсичной ртути, основанный на явлении капиллярного равновесия находящихся между собой в контакте пористых тел.

Всеми указанными методами установлено, что размеры пор в керамике могут изменяться в очень широких пределах – от десятков нм до долей мм, а в ячеистой пористой керамике - до нескольких мм. По небесспорной классификации, предложенной К. К. Стреловым, поры размером >10-1 см именуют некапиллярными, размером 10-1 – 10-5 см – капиллярами I рода, размером 10-4 – 10-6 см – капиллярами II рода, а менее этой величины – тонкими капиллярами.

Размеры пор и их расположение зависят от вида керамики. В ультраплотной (например, прозрачной) керамике поры практически отсутствуют, в плотной керамике, где нет открытых пор, мелкие изолированные газовые включения располагаются непосредственно внутри кристаллов либо в стеклофазе. В керамике зернистого строения мелкие поры располагаются внутри зерен наполнителя и в связующих участках, а относительно крупные – в промежутках между зернами заполнителя и связкой. В высокопористой керамике с ячеистой структурой мелкие поры располагаются в перемычках, а крупные сферические пустоты между перемычками.

В зависимости от взаимного расположения пор и твердых составляющих структура керамики может быть с непрерывной твердой фазой, с непрерывной газовой фазой, либо иметь промежуточный характер.

При оценке таких явлений в керамике, как адсорбция, испарение, окисление и другие значение имеет удельная поверхность пор, отнесенная к единице массы или объема материала. Ее обычно оценивают адсорбционными методами, в частности низкотемпературной адсорбцией азота (так называемый метод БЭТ).

К структурным характеристикам керамических изделий, содержащих открытые поры, относится также проницаемость для газов и жидкостей, оцениваемая коэффициентом, показывающим, какое количество флюида протекает в единицу времени через единицу площади и единицу толщины тела при определенной разности давления с двух сторон испытуемого образца.