

## 02 Определение размеров пор в частично прозрачной керамике по спектрам коэффициента полного отражения

© Р.А. Миронов<sup>1</sup>, М.О. Забейайлов<sup>1</sup>, И.Ф. Георгиу<sup>1</sup>, В.В. Черепанов<sup>2</sup>, М.Ю. Русин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ОНПП „Технология“ им. А.Г. Ромашина,  
249031 Обнинск, Россия

<sup>2</sup> Московский авиационный институт (государственный университет),  
125993 Москва, Россия

e-mail: manarom@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2017 г.

Предложен метод определения распределения пор по размерам, основанный на измерении спектральной зависимости коэффициента полного отражения в области частичной прозрачности материала. Использовано предположение о равенстве спектров показателя рассеяния, определяемых путем решения обратной задачи переноса излучения и при помощи теоретического расчета по теории Ми. Метод применяется для исследования кварцевой керамики. Распределение пор по размерам определяется также методами ртутной и газовой порозиметрии. Показано, что все три метода дают близкие результаты для пор диаметром < 180 nm, занимающих в кварцевой керамике ~ 90% порового объема. В области размеров > 180 nm методы демонстрируют различия, которые могут быть связаны как с методическими особенностями, так и со структурными свойствами керамики. Метод спектрального рассеяния имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами порозиметрии и может рассматриваться как способ рутинного контроля на производстве.

DOI: 10.21883/OS.2018.03.45647.146-17

В настоящее время развито большое количество методов для исследования пористой структуры материалов [1–3]. Их можно разделить на три группы. К первой относятся методы, основанные на анализе изображения поверхности, получаемого на микроскопе. Достоинство этой группы состоит в возможности изучения морфологии пор, однако при этом, как правило, требуется сложная пробоподготовка и значительные трудозатраты для набора достаточной статистики. Вторая группа — методы, основанные на внедрении в поры жидкости или газа. Наиболее распространенными, из которых являются ртутная и газовая порозиметрия, позволяющие (в совокупности) исследовать поры в диапазоне размеров от десятых долей нанометров до единиц миллиметров. Основным достоинством газовой и ртутной порозиметрии является универсальность, которая позволяет применять их для исследования широкого круга материалов от горных пород до элементов газовой хроматографии. Однако данные методы испытывают трудности в интерпретации результатов из-за связанности пор и не позволяют анализировать закрытые поры. Кроме того, для реализации этих методов требуется специальное оборудование, процедура измерения на котором занимает несколько часов. Объем анализируемого образца составляет 1–5 см<sup>3</sup>, что может плохо сказываться на статистической достоверности результатов из-за разброса характеристик в объеме крупногабаритного изделия при использовании данных методов для контроля на производстве.

К третьей группе можно отнести методы, основанные на рассеянии частиц или излучения.

В некоторых частных случаях для исследования размеров пор в керамических материалах могут быть использованы специальные методы, не обладающие такой универсальностью как газовая и ртутная порозиметрия (РП), однако имеющие ряд преимуществ. В качестве такого специального метода, применимость которого ограничена только частично прозрачными материалами с небольшой пористостью, может быть рассмотрен метод спектрального рассеяния (МСР), предлагаемый в настоящей работе. Он основан на предложенных ранее двух способах определения спектрального показателя рассеяния: на основе обратной кинетической задачи переноса излучения [4] и аналитического расчета по теории Ми [5,6]. В работе излагаются основные положения метода спектрального рассеяния, и производится сравнение результатов определения размеров пор в кварцевой керамике при помощи данного метода с данными, полученными методами газовой и ртутной порозиметрии. Продемонстрирована близость всех трех методов, при этом МСР представляется более простым с точки зрения экспериментальной реализации. В отличие от традиционных методов порозиметрии МСР может быть адаптирован для анализа размеров пор в крупногабаритных изделиях из керамических материалов. Кроме того, быстрота получения данных позволяет рассматривать его как инструмент рутинного контроля.

### Метод спектрального рассеяния. Теория

Идея использования рассеяния электромагнитного излучения для определения размеров рассеивающих объек-

тов не нова [7]. Говоря в общем, данная группа методов строится на подгонке параметров распределения рассеивающих объектов по размерам таким образом, чтобы теоретический расчет характеристик рассеяния совпал с экспериментально измеряемым. Наиболее развитыми являются методы, основанные на измерении угловой зависимости интенсивности излучения, рассеянного в режиме „однократного“ рассеяния и теоретическом расчете при помощи теории Ми. Условия „однократного“ рассеяния в среднем выполняются для оптически тонких слоев материала. Малая величина оптической толщины слоя, либо концентрации рассеивающих центров. Оба пути не приемлемы в случае частично прозрачных керамических материалов. Так, для кварцевой керамики с пористостью 10% геометрическая толщина слоя, при которой выполняются условия „однократного“ рассеяния, составляет  $\sim 0.1$  мм [4]. Работа со слоями таких малых толщин представляет значительную трудность. Выходом в данном случае представляется учет влияния многократного рассеяния в теоретической модели рассеяния в слое материала. Эффекты многократного рассеяния приводят к усреднению индикатрисы рассеяния, поэтому информация о размерах отдельного рассеивателя в ней теряется. Известно [8], что сечение рассеяния зависит от соотношения размеров рассеивателя и длины волны излучения, поэтому измерения спектральных характеристик также могут быть использованы для определения размеров рассеивателей. Таким образом, метод определения размеров фазовых неоднородностей в материалах, не допускающих разбавление, должен базироваться на двух составляющих: первая — теория, связывающая параметры однократного рассеяния электромагнитной волны со структурными свойствами включений, и вторая — теория, связывающая экспериментально измеряемые величины (в условиях МР) и параметры однократного рассеяния.

Достаточно часто теория Ми используется для связи параметров однократного рассеяния с размерами пор [9–12]. В отличие от упомянутых работ предлагаемый в данной работе подход основан на использовании приближенного решения уравнения переноса излучения (УПИ) для учета влияния многократного рассеяния, что снимает ограничение на толщину слоя. Кроме того, метод использует экспериментальные данные по коэффициентам отражения, а не пропускания, что является предпочтительным для сильно рассеивающих керамик и дает возможность анализировать крупногабаритные изделия. Суть метода состоит в минимизации расхождения между двумя способами определения спектральной зависимости параметра однократного рассеяния — показателя рассеяния. Первый способ — результат решения обратной задачи переноса излучения. Второй — теоретический расчет на основе теории рассеяния Ми.

Обратная задача переноса излучения решалась при помощи асимптотических формул, связывающих показатели рассеяния ( $s_v$ ) и пропускания ( $k_v$ ) с коэффициентом

диффузного полусферического отражения ( $R_{\text{dif}}$ ):

$$R_{\text{dif}} = \frac{\text{sh}(X)}{\text{sh}(X + Y)},$$

$$X = \Gamma h_0 - 4q\Gamma\xi(\gamma_0) + \frac{4q\Gamma}{1 - A_2};$$

$$Y = 4q\Gamma g(\gamma_0) + 4q\Gamma \frac{A_1}{1 - A_1},$$

$$\Gamma = 1 - \Lambda + \sqrt{3 - 3g_v[\Lambda(1 - \Lambda)]^{(1+\Lambda^4)^{-1}}}, \quad (1)$$

где  $h_0 = \epsilon_v h$  — оптическая толщина слоя,  $\epsilon_v = s_v + k_v$  — показатель ослабления,  $h$  — геометрическая толщина слоя,  $q = 1/(3 - 3g_v)$  — параметр, связанный с формой индикатрисы рассеяния,  $g_v$  — средний косинус угла рассеяния,  $\xi(\gamma_0) = 3/7(1 + 2\mu_0)$ , где  $\mu_0$  — косинус угла падения параллельного пучка на поверхность рассеивающего слоя,  $\Lambda = s_v/\epsilon_v$  — альbedo среды,  $A_1$  и  $A_2$  — коэффициенты отражения освещаемой внешним источником (верхней) и тыльной (нижней) границ слоя при диффузном падении излучения изнутри слоя. Значения  $A_1$  и  $A_2$  рассчитывались путем усреднения по углу коэффициента отражения, рассчитанного по формуле Френеля, которая для границы материал–воздух имеет вид:

$$A_{1,2} = 2 \int_0^1 \mu \cdot \rho_0(\mu) d\mu, \quad (2)$$

$$\rho_0(\mu) = \frac{1}{2} \cdot \left[ \left( \frac{\mu}{n^2} - \sqrt{\frac{1}{n^2} + \mu^2 - 1} \right)^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{\mu}{n^2} + \sqrt{\frac{1}{n^2} + \mu^2 - 1} \right)^2 \right],$$

где  $n$  — показатель преломления материала, а  $\mu$  — косинус угла падения. Формула (2) справедлива при углах падения меньших критического ( $\mu < (\mu_c = \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}})$ ), при углах больше критического  $\rho_0(\mu > \mu_c \equiv 1)$ , что необходимо учитывать при интегрировании по углу. Так как коэффициент диффузного отражения определяется по отношению к потоку, прошедшему границу раздела среда/воздух, то он связан с коэффициентом полного отражения формулой:

$$R_{\text{dif}} = \frac{R_{\text{total}} - \rho_1(\mu_0)}{1 - \rho_1(\mu_0)},$$

где  $R_{\text{total}}$  — коэффициент полного отражения,  $\rho_1(\mu_0)$  — коэффициент зеркального отражения на границе воздух–материал, рассчитываемый по формуле Френеля. Решение обратной задачи при помощи (1) описано в [4]. Для одновременного определения показателей поглощения и рассеяния требуется измерение спектральных коэффициентов полного отражения от слоев

двух геометрических толщин. Показатель поглощения определяется примесями в материале сырья и слабо зависит от структурных свойств керамики. При известном показателе поглощения формулы (1) могут быть использованы для определения показателя рассеяния по спектральному коэффициенту полного отражения от слоя одной геометрической толщины.

### Расчет оптических свойств материала на основе теории рассеяния Ми

Наиболее простой оптической моделью керамики является ее представление в виде рассеивающих шаровидных пор, распределенных в объеме однородного материала основы. Теория рассеяния Ми позволяет связать амплитуду рассеянного порой электромагнитного поля (индекс  $s$ ) с амплитудой падающего поля ( $i$ ). Для однородного шара такая связь имеет вид [8]

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_1(\cos \theta) & 0 \\ 0 & S_2(\cos \theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix},$$

где  $\theta$  — угол рассеяния, отсчитываемый от полярной оси  $Oz$ , вдоль которой на шар падает плоская волна,  $k = \frac{2\pi n}{\lambda}$  — волновое число для среды,  $n$  — показатель преломления среды,  $S_1(\cos \theta)$  и  $S_2(\cos \theta)$  — компоненты амплитудной матрицы рассеяния.

Сечения рассеяния ( $C_s$ ) и поглощения ( $C_a$ ) представляют собой отношение мощности излучения удаляемой из падающего пучка энергии соответственно за счет рассеяния и поглощения к падающей интенсивности пучка. Сечение экстинкции описывает суммарное действие обоих механизмов ( $C_e$ )

$$C_e = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}(a_l + b_l), \quad (3)$$

$$C_s = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (4)$$

$$C_a = C_e - C_s. \quad (5)$$

Здесь  $a_l$  и  $b_l$  — постоянные коэффициенты разложения, зависящие от относительного показателя преломления материала шара и окружающей его среды ( $n_1/n$ ) и дифракционного параметра шара  $x = knD/2 = \pi nD/\lambda$ . Коэффициенты  $a_l$  и  $b_l$  быстро убывают с ростом  $l$ ,  $\tau_l$  и  $\pi_l$  — функции, зависящие от угла рассеяния и выражающиеся через полиномы Лежандра. Параметры эффективности поглощения ( $Q_{\text{abs}}$ ), рассеяния ( $Q_{\text{scat}}$ ) и экстинкции ( $Q_{\text{ext}}$ ) определяются отношением соответствующих сечений к поперечному сечению поры ( $\pi D^2/4$ ).

Рассмотрим совокупность рассеивающих пор, равномерно распределенных в пространстве с заданной объемной плотностью и распределением по размерам. Пусть  $f_v$  — доля объема пространства, занимаемая порами. Функция  $F(D_i)$  — характеризует объемную долю пор

диаметром  $D_i$  среди всей совокупности пор. Согласно [13], в случае, если поры рассеивают независимо, спектральный показатель рассеяния ( $s_v$ ) может быть определен через сечения рассеяния каждого рассеивателя, попадающего в элементарный объем:

$$s_v = \sum_i N_i \cdot C_{s,i}, \quad (6)$$

где  $N_i$  — число пор с диаметром  $D_i$  в единице объема материала.

Условие независимости рассеивателей означает, что каждый рассеивающий объект находится в дальнем поле соседнего рассеивателя. Для совокупности независимых рассеивателей может быть введена амплитудная матрица, которая равна сумме амплитудных матриц отдельных рассеивателей. Следствием такой возможности является выражение (6). Согласно карте зависимых/независимых рассеивателей [14] при объемной доле рассеивателей на уровне 0.1, условие независимости рассеивателей выполняется при  $x > 2$ , где  $x = \frac{\pi nD}{\lambda}$  — дифракционный параметр. Среднее по распределению значение дифракционного параметра можно рассчитать по формуле:  $\langle x_\lambda \rangle = \sum_i \frac{\pi n D_i}{\lambda} \cdot F(D_i)$ . Для кварцевой керамики с пористостью 10% критерий независимости рассеивателей удовлетворяет практически во всем диапазоне длин волн, поэтому использование предложенного метода для кварцевой керамики является оправданным. При этом следует отметить, что с увеличением показателя преломления материала среды область применимости модели независимых рассеивателей будет сужаться. Как показано в [15], понятие независимости рассеивателей также является достаточным обоснованием использования УПИ для учета многократного рассеяния.

Согласно определению эффективности рассеяния  $Q_{s\lambda i}$ , выражение (6) может быть переписано в форме

$$s_v = f_v \sum_i \frac{3Q_{s\lambda i}}{2D_i} F(D_i). \quad (7)$$

Аналогично (6), (7), через  $Q_{a\lambda i}$  определяется показатель поглощения. Путем усреднения по размерам рассеивателей рассчитанного по теории Ми параметра асимметрии рассеяния шара может быть рассчитана величина среднего косинуса угла рассеяния материала — параметр асимметрии его индикатрисы рассеяния. Таким образом, выражения (3)–(7) позволяют производить моделирование спектральной зависимости оптических параметров исходя из данных по распределению пор по размерам.

### Расчет распределения пор по размерам

Алгоритм вычисления распределения пор по размерам строится на минимизации расхождения между величиной спектрального показателя рассеяния, получаемого путем решения обратной задачи УПИ и рассчитываемого по теории Ми. В [16] показано, что одновременное определение индикатрисы ( $g_v$ ) и показателя рассеяния

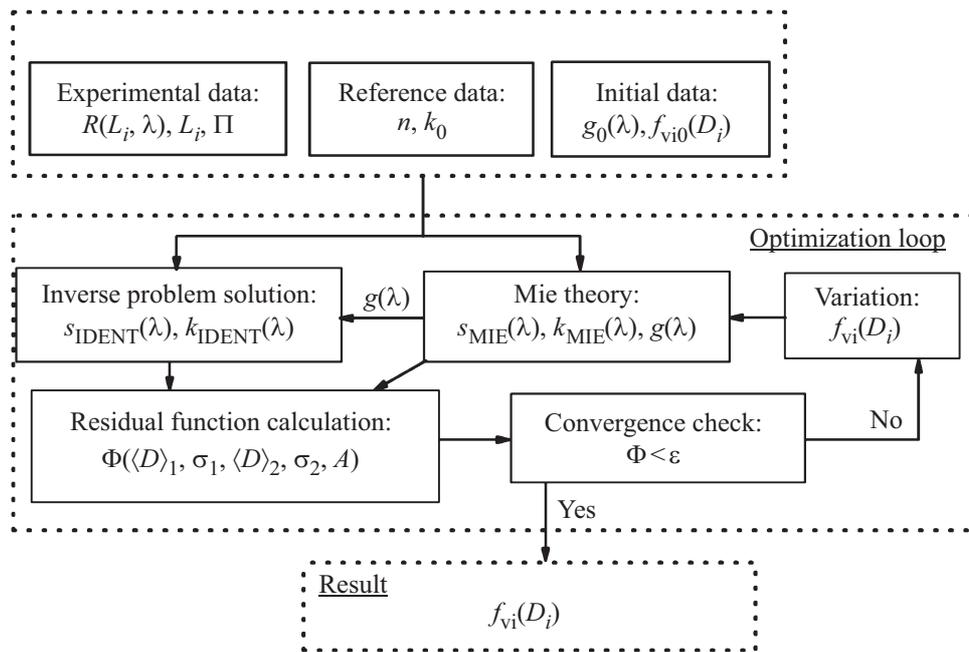


Рис. 1. Схема алгоритма оптимизации для определения параметров распределения пор по размерам.

по спектрам полусферического коэффициента полного отражения невозможно. При этом обратная задача не является замкнутой, так как для ее решения привлекается информация *a priori* о структуре индикатрисы рассеяния. Так, например, в формулах (1) содержится параметр асимметрии индикатрисы  $g_v$ , без знания которого из системы невозможно извлечь значения спектральных показателей.

Однако этот параметр может быть определен указанным выше аналитическим способом, основанным на теории Ми, если известно распределение пор материала по размерам. Это обстоятельство открывает возможности для построения процесса оптимизации, результатом которого может быть функция распределения пор по размерам  $F(D_i)$ . Входными данными для алгоритма такой оптимизации (рис. 1) служат: спектры коэффициентов полного отражения от слоев керамики различных геометрических толщин  $R_i(L_i, \lambda)$ ; значения геометрических толщин слоев керамики  $L_i$ ; спектральные зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления материала сырья; форма функции распределения пор по размерам; стартовые значения параметров оптимизации; полная пористость (открытая и закрытая) материала  $\Pi$ . Под оптимизацией понимается нахождение минимума функции невязки в пространстве параметров оптимизации. Параметры оптимизации — положения максимумов функции распределения пор по размерам и ширины распределений.

Поскольку функциональная оптимизация — это достаточно трудоемкий процесс, оптимизационная задача приводится к параметрической форме. Для этого искомое распределение представляется в виде линейной

комбинации известных параметрических кривых и в результате оптимизации определяется вектор оптимальных параметров целевой функции, включающий, как параметры образующих кривых, так и коэффициенты комбинации. Под оптимизацией понимается нахождение минимума функции невязки в пространстве параметров. Для представленных ниже образующих функций параметрами оптимизации будут положения максимумов функции распределения пор по размерам и дисперсии образующих распределений.

Значения интегральной пористости, параметров распределения пор по размерам (меняются в ходе оптимизации) используются для генерации функции распределения (ФР) пор по размерам ( $F_{vi}(D_i)$ ). По известной ФР при помощи теории Ми производится расчет спектральных зависимостей показателя рассеяния  $S_{mic}(\lambda)$  и среднего косинуса угла рассеяния  $g(\lambda)$ . Спектры  $g(\lambda)$  и  $R_i(L_i, \lambda)$  используются для решения обратной задачи УПИ и вычисления спектральной зависимости показателя рассеяния  $S_{ident}(\lambda)$ .

Распределение пор по размерам задавалось в виде нормированной на единицу линейной комбинации двух различных гауссовых кривых:

$$F(D_i) = \frac{(F_{1i}(\langle D \rangle)_1, \sigma_1 + A \cdot F_{2i}(\langle D \rangle)_2, \sigma_2))}{\Sigma_i (F_{1i}(\langle D \rangle)_1, \sigma_1) + A \cdot F_{2i}(\langle D \rangle)_2, \sigma_2)}.$$

Для аппроксимации формы распределения пор по размерам использованы гауссовы пики:

$$F_i(\langle D \rangle, \sigma) = e^{-\frac{(D_i - \langle D \rangle)^2}{\sigma^2}}.$$

Минимизировалась функция невязки в виде

$$\Phi(\langle D \rangle_1, \sigma_1, \langle D \rangle_2, \sigma_2, A) = \frac{1}{M} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^M w(\lambda_i)^2 \cdot (S_{mic}(\lambda_i) - S_{ident}(\lambda_i))^2},$$

где  $w(\lambda_i)$  — весовые коэффициенты, зависящие от погрешности определения  $S_{ident}(\lambda_i)$ ,  $M$  — число точек в спектре. Для нахождения минимума невязки использовался симплекс-метод Нелдера–Мида.

### Экспериментальная часть

Метод спектрального рассеяния, описанный выше, был опробован на кварцевой керамике пористостью 7–11%, полученной методом шликерного литья из водной суспензии. Материал различной пористости получается из одинакового исходного сырья варьированием условий спекания. Кварцевая керамика применяется как конструкционный и теплозащитный материал в ракетной технике.

Распределение пор по размерам методом газовой адсорбции измерялось на приборе *Tristar 3020 (Micromeritics)*. Исследовались дробленые до размеров ~ 1–3 mm образцы. Перед измерением образцы подвергались сушке под откачкой при температуре 300°C в течение 12 h для удаления воды и адсорбированных газов.

Распределение пор по размерам методом ртутной порозиметрии (РП) измерялось на приборе *Pascal 140/440 (ThermoFischer)* в диапазоне давлений интрузии от 0.012 до 400 МПа, что соответствует размерам эквивалентных цилиндрических пор (117–0.004 μm). Кривые интрузии снимались в режиме *PASCAL* со скоростью повышения давления в диапазоне 1–6 МПа/min. Кривые интрузии снимались на дробленых до размеров 3–10 mm кусочках материала. Перед измерением образцы просушивались при 110°C в течение не менее 10 h.

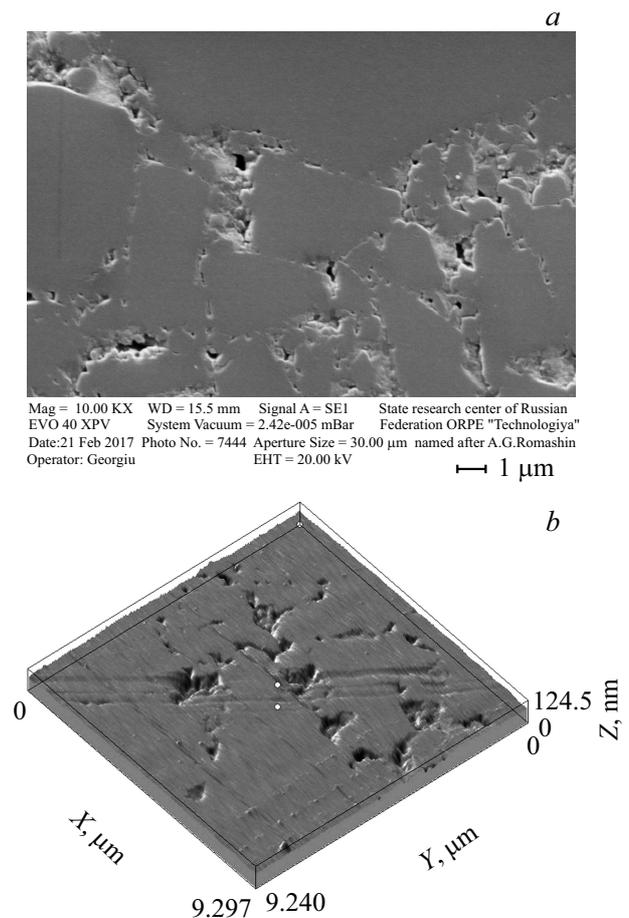
Для определения коэффициентов полного (полусферического) отражения (КПО) была изготовлена серия образцов толщиной 1–10 mm. Образцы представляли собой диски диаметром ~ 50 mm. Экспериментальные спектры КПО измерялись в диапазоне длин волн 0.5–4.7 μm при помощи фурье-спектрометра *iS50 (Nicolet)* с интегрирующей сферой *IntegratIR (PIKE)* и на спектрометре СФ-14(ЛОМО) в диапазоне длин волн (0.5–0.8 μm). В видимой области измерения проводились относительно калиброванного эталона молочного стекла. Абсолютная погрешность его калибровки составляла ±1%. В инфракрасной области измерения проводились относительно золотого эталона из комплекта интегрирующей сферы. Погрешность эталона определяла погрешность экспериментальных данных.

Пикнометрическая плотность измерялась на гелиевом пикнометре *AccuPyc II 1340 (Micromeritics)* на дробленом кварцевом стекле, которое используется для изготовления керамики. Кажущая плотность ( $\rho_{hydro}$ ) и открытая пористость ( $\Pi_{hydro}$ ) определялись методом

гидростатического взвешивания по ГОСТ 2409-2014. Морфология кварцевой керамики различной пористости исследовалась при помощи электронного микроскопа *EVO 40 XPV (Carl Zeiss)* и микроскопа сканирующего — зондового в режиме атомно-силовой микроскопии (Протон). Количественная обработка изображения проводилась с помощью программы *ScanMaster*.

### Результаты и обсуждение

Микроскопия является важным инструментом для определения размеров характерных структурных элементов материала. Основные трудности для получения распределения пор по размерам при помощи электронной микроскопии связаны с набором достаточной статистики и с пробоподготовкой. Изображение скола не может быть использовано для анализа размеров пор, так как рельеф поверхности при скалывании создается не только пустотами между зерен (порами), но и вырывами зерен керамики. Наиболее репрезентативную картину объемной структуры пор в кварцевой керамике удастся получить после полировки образца (рис. 2).



**Рис. 2.** СЭМ (a) изображение полированной поверхности кварцевой керамики при увеличении 10 000. (b) — изображение поверхности по данным атомно-силового микроскопа (размер области сканирования 9297 × 9240 × 124.5 nm).

**Таблица 1.** Интегральные характеристики исследованных образцов кварцевой керамики

Характеристика	Единицы измерения	Маркировка образца		
		1	2	3
$\rho_{\text{пычн}}$	g/cm <sup>3</sup>	2.19–2.20		
$\rho_{\text{hydro}}$		1.96	1.98	2.04
$\Pi_{\text{hydro}}$	%	10.6	9.1	6.8
$\Pi_{\text{u}}$		0.4–0.8		
$S_{\text{por}}$	m <sup>2</sup> /g	1.07	0.78	0.57
$V_{\text{hydro}}$	mm <sup>3</sup> /g	54.1	45.9	33.3
$V_{\text{Hg}}$		55.5	47.9	33.8
$\langle D \rangle$	$K_{\text{por}} = 4$	208	245	237
	$K_{\text{por}} = 2.8$	146	171	166

На изображениях наблюдаются поры с размерами в диапазоне от десятков нанометров до единиц микрон. Получение объемного распределения по размерам объектов с таким широким диапазоном размеров пор при помощи анализа изображения затруднительно, так как требует обработки большого числа изображений, снятых с увеличением не менее 10 000 (минимальный размер пор ~ 60 nm) для набора достаточной статистики. Поэтому целесообразно исключить из рассмотрения поры размером менее 180 nm, это позволяет, используя изображения, полученные с увеличением 3000, проанализировать большое количество объектов.

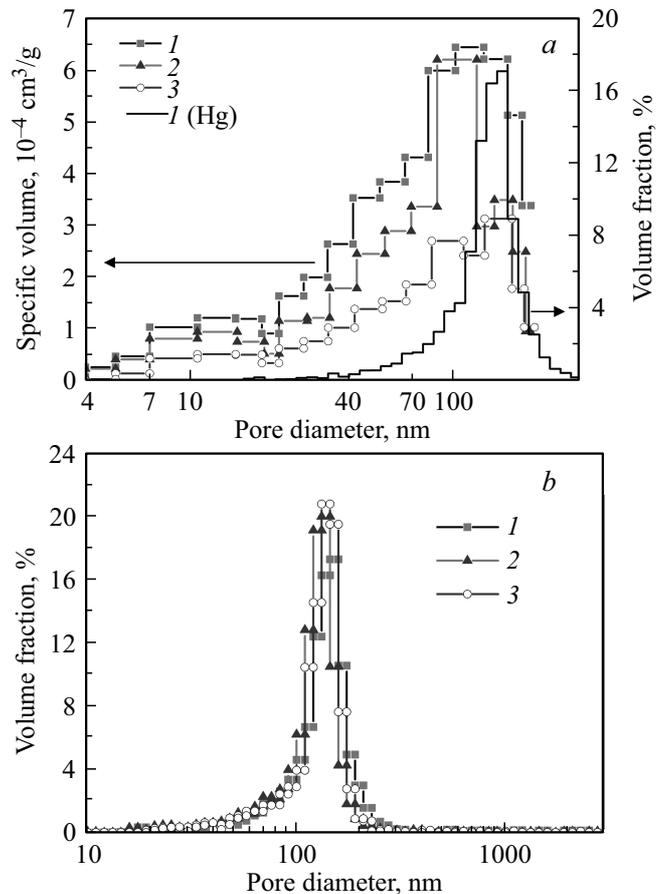
Интегральные характеристики (табл. 1) позволяют, во-первых, сравнивать результаты различных методов анализа, а во-вторых, делать выводы о размерах пор в материале. При насыщении образца водой в методе гидростатического взвешивания и при интрузии ртути часть открытых пор могла остаться недоступной для анализа вследствие различных причин (остаточный газ в порах, сжимаемость образца и т.д.). Недоступная для анализа методом гидростатического взвешивания открытая пористость ( $\Pi_{\text{u}}$ ) может быть определена по известным пикнометрической ( $\rho_{\text{пычн}}$ ) и кажущейся ( $\rho_{\text{hydro}}$ ) плотности и доступной открытой пористости ( $\Pi_{\text{hydro}}$ ):  $\Pi_{\text{u}} = \Pi_{\text{full}} - \Pi_{\text{hydro}} = (1 - \frac{\rho_{\text{hydro}}}{\rho_{\text{пычн}}}) - \Pi_{\text{hydro}}$ . Малая величина недоступной пористости (< 1%), говорит о том, что при насыщении водой практически все поры заполнились жидкостью. Данные по суммарному удельному объему пор, согласно РП ( $V_{\text{Hg}}$ ) и гидростатическому взвешиванию ( $V_{\text{hydro}}$ ), хорошо согласуются друг с другом. Этот факт говорит, во-первых, о том, что в ходе измерения при помощи РП образцы не испытывали изменений структуры из-за воздействия высокого давления и, во-вторых, что при интрузии ртути образцы насыщались полностью.

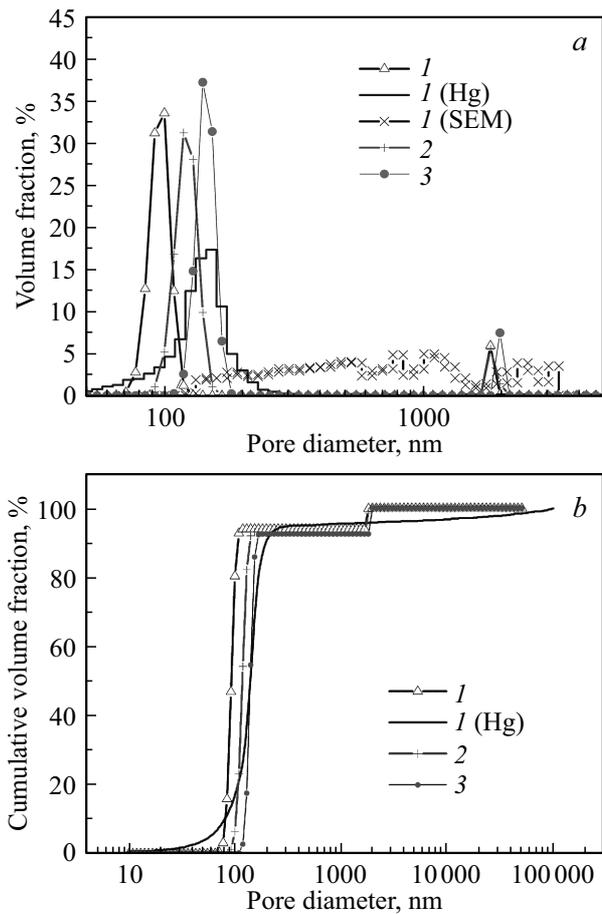
Знание удельной площади поверхности пор ( $S_{\text{por}}$ ) и удельного объема пор ( $V_{\text{por}}$ ) позволяет оценить их средний диаметр ( $\langle D \rangle = \frac{K_{\text{por}} V_{\text{por}}}{S_{\text{por}}}$ ), где  $K_{\text{por}}$  — фактор формы, равный отношению объема поры к площади ее поверхности, умноженной на диаметр поры. Фактор формы характеризует только топологию пор и является безразмерным. В качестве объема пор могут быть использованы данные, полученные методом РП ( $V_{\text{Hg}}$ ). Значение фактора формы для цилиндрических пор равно 4, а 2.8 — для пор, образованных пространством между шарообразными гранулами [1].

### Распределение пор по размерам

Результаты исследования распределения пор по размерам, получаемые методом газовой порозиметрии, близки по форме кривой распределения к результатам ртутной порозиметрии (рис. 3). Так как метод газовой порозиметрии не позволяет определить суммарный объем пор, данные на рис. 3 приводятся в форме удельного объема пор, а не объемной доли.

Общепризнанным считается интерпретация размеров пор, рассчитанных по кривой интрузии ртути и адсорбции газа, как распределения по размерам наибольших

**Рис. 3.** Распределение пор по размерам для кварцевой керамики различной пористости (7, 9 и 10%), определенное методами газовой (a) и ртутной (b) порозиметрии.



**Рис. 4.** Дифференциальное (а) и интегральное (б) распределения пор по размерам по данным спектрального рассеяния (1), (2), (3). Сравнение с результатами интрузии ртути (Hg) и электронной микроскопии (SEM) для образца 1.

из горловин пор [1]. Это означает, в частности, что, если с крупной порой в объеме материала связано несколько более узких капилляров, давление интрузии, при котором происходит заполнение крупной поры, будет соответствовать давлению заполнения для самого крупного из капилляров.

В распределении пор по размерам, рассчитанном методом спектрального рассеяния, значительную долю (92–94%) составляют поры размерами меньше 180 nm (рис. 4, табл. 2), что хорошо согласуется с данными интрузии ртути. Кривая распределения по размерам имеет первый максимум в области 100–140 nm. Средний размер пор для образцов пористостью 10, 9, 7% составляет 215, 239 и 279 nm соответственно. Эти значения согласуются с приведенными в табл. 1 для пор цилиндрической формы ( $K_{por}$ ).

Методы спектрального рассеяния и ртутной порозиметрии согласуются в том, что на поры диаметром, большим 180 nm, приходится 6–14% объема пор. Согласно МСР, размеры этих пор сосредоточены в районе 1.5–2 μm и имеют достаточно узкое распределение. По данным РП, поры диаметром более 180 nm рас-

пределены по размерам равномерно без выраженных максимумов. Данное различие может быть следствием различного модельного представления материала в методах РП и МСР. Морфологически керамику можно отнести к корпускулярно-губчатой системе [1]. Поры в ней образованы пространством между зернами при их упаковке и могут иметь два характерных размера. Первый размер — расстояние между зернами в области их наиболее близкого контакта друг с другом (горловины пор). В процессе спекания, когда происходит уплотнение материала (уменьшение пористости), в первую очередь закрываются горловины пор, что согласуется с укрупнением пор по данным МСР. Второй размер характеризует тела пор — „вакансии“, возникающие в упаковке, и определяется размерам и формой зерен. Интерпретация интрузии ртути строилась на представлении структуры пор набором цилиндрических капилляров, каждый из которых заполняется независимо. Подобная модель не учитывает влияние эффекта „бутылочного горла“ и связанности пор, которые приводят к искажению результатов РП по сравнению с истинным размером пор [1]. Эффект „бутылочного горла“ состоит в том, что объем тела поры, связанной с поверхностью образца сетью горловин, будет при интрузии ртути отнесен к порам с размерами, соответствующими горловине. Связанность пор приводит к тому, что в процессе интрузии ртути при наличии нескольких горловин заполнение тела поры происходит через наибольшую из подходящих к ней горловин. Физической причиной влияния связанности и эффекта „бутылочного горла“ на результаты РП является то, что интрузия ртути в образец происходит по мере протяженности поры от места ее выхода на поверхность до внутреннего объема при повышении давления. При этом размер насыщаемой поры обратно пропорционален приложенному давлению. Принципиальным отличием МСР от РП является то, что излучение взаимодействует одновременно со всем анализируемым объемом образца. Метод спектрального рассеяния строится на представлении истинной структуры материала набором сферических пор, распределенных равномерно по объему в монолите стекла. Источниками погрешности для него являются предположения о сферичности пор и об их равномерном распределении в объеме материала. Оценка погрешностей, вносимых данными предположениями,

**Таблица 2.** Интегральное распределение пор по размерам, рассчитанное при помощи спектрального рассеяния (МСР) и интрузии ртути (РП)

Характеристика	1		2		3	
	$\Pi_{hydro} = 10.6\%$		$\Pi_{hydro} = 9.1\%$		$\Pi_{hydro} = 6.8\%$	
Метод	РП	МСР	РП	МСР	РП	МСР
$D, nm$ (мода 1)	144	99	140	120	140	140
$D, nm$ (мода 2)	–	1800	–	1800	–	1960
$V \% (D < 180 nm)$	86	94	93	93	94	92

представляется трудной задачей, так как истинная форма пор, как правило, остается неизвестной. По данным электронной микроскопии доля пор диаметром больше 180 nm составляет  $\sim 1\%$  от общей площади изображения, их распределение по размерам имеет максимум в районе  $1\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ , что близко к результатам спектрального рассеяния (табл. 2). При этом распределение по размерам значительно шире, чем для спектрального рассеяния. Поэтому можно говорить, что второй максимум в распределении по данным спектрального рассеяния характеризует средний размер тел пор, однако их распределение по размерам, вероятно, более широкое.

## Выводы

Полученные результаты показывают пригодность метода идентификации распределения пор по размерам, основанного на рассеянии излучения, для исследования структуры кварцевой керамики. Предлагаемая методика имеет ряд не отлаженных полностью элементов, влияние которых подлежит дальнейшему исследованию для определения границ применимости метода при исследовании других материалов: во-первых, это влияние формы рассеивателей. Так, использование теории Ми для описания рассеяния исключительно на шаре может быть неоправданным упрощением модели рассеяния в материале как с точки зрения формы пор, так и с адекватностью приближения независимых рассеивателей. При этом следует учитывать, что для материалов с большим показателем преломления область слабого влияния кооперативных эффектов при рассеянии сужается.

Метод имеет ряд плюсов по сравнению с традиционными методами анализа пористой структуры: позволяет анализировать закрытые поры; может рассматриваться как рутинный метод анализа или как метод *in situ*, так как процесс измерения занимает несколько минут; не требует специального оборудования (порозиметра), так как для измерения используется универсальный прибор — ИК спектрометр; является неразрушающим и может быть использован для анализа крупногабаритных изделий; с применением портативных спектрометров метод может быть адаптирован для исследования стационарных объектов; может использоваться для исследования структуры материала при повышенных температурах, при этом в качестве экспериментальных данных может служить спектральная излучательная способность слоев материала различных толщин. Анализируемый методом спектрального рассеяния объем материала составляет  $\sim 15\text{--}20\ \text{cm}^3$  при не более чем  $1\text{--}5\ \text{cm}^3$  в методах интрузии ртути и адсорбции газа, что также обеспечивает его большую производительность.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-08-00057.

## Список литературы

- [1] Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 471 с.
- [2] Xiong Q., Baychev T.G., Jivkov A.P. // J. Contaminant Hydrology. 2016. V. 192. P. 101–117.
- [3] Rouquerol J. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 154. P. 2–6.
- [4] Миронов Р.А., Забейайлов М.О., Русин М.Ю., Черепанов В.В., Бородай С.П. // Теплофизика высоких температур. 2016. Т. 54. № 5. С. 724–732.
- [5] Миронов Р.А. и др. Материалы XV Минского Международного форума по теплопереносу. 25–26 мая, Минск, 2016.
- [6] Миронов Р.А. и др. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 6.
- [7] Jones A.R. // Progress in Energy and Combustion Science. 1999. V. 25. P. 1–53.
- [8] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
- [9] Manara J. et al. // Opt. Commun. 1999. V. 168. P. 237–250.
- [10] Mei L., Somesfalean G., Svanberg S. // Appl. Phys. A. 2014. V. 114. № 2. P. 393–400.
- [11] Gavrishchuk E.M. et al. // Inorganic Materials. 2007. V. 43. № 3. P. 227–232.
- [12] Peelen J.G.J., Metselaar R. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 1. P. 216–220.
- [13] Хюльст Г.В.Д. Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд. иностранной литературы, 1961. 536 с.
- [14] Drolen B.L., Tien C.L. // J. Thermophys. 1987. V. 1. № 1. P. 63–68.
- [15] Мищенко М.И. Электромагнитное рассеяние в случайных дисперсных средах: фундаментальная теория и приложения. Дисс. д.ф.-м.н. НАН Украины. Национальное управление авиации и исследования космического пространства США. Киев–Нью-Йорк, 2007. 317 с.
- [16] Миронов Р.А., Забейайлов М.О., Бородай С.П. // Тепловые процессы в технике. 2013. Т. 5. № 6. С. 262.