

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-47-52>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОСТИ ПИКНОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© Алексей Борисович Анкудинов<sup>1\*</sup>, Михаил Иванович Альмов<sup>1,2</sup>,  
Виктор Александрович Зеленский<sup>1</sup>, Роман Дмитриевич Капустин<sup>2</sup>,  
Александр Евгеньевич Сычев<sup>2</sup>, Вадим Сергеевич Шустов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр-т, д. 49;  
\*e-mail: a-58@bk.ru

<sup>2</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова РАН, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, д. 8.

*Статья поступила 19 апреля 2023 г. Поступила после доработки 11 мая 2023 г.  
Принята к публикации 21 августа 2023 г.*

С помощью пикнометрических методов исследования пористой структуры твердых тел, основанных на измерении плотности, получают данные о распределении пор по размерам. В работе представлены результаты определения открытой пористости методами взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой при атмосферном давлении, пропитки водой под давлением с применением гидростата и ртутной порометрии. Исследовали образцы пористого никеля, полученные по порошковой технологии спеканием прессовок из смесей нанопорошка никеля с порошком порообразователя — бикарбоната аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , объемные доли которых составляли 80 и 20 % соответственно. Использовали порошковый порообразователь с дисперсностями частиц 63 – 125, 140 – 200 и 250 – 315 мкм. Для трех используемых методов определения открытой пористости проведена теоретическая оценка размера пор, доступных для проникновения пропитывающей жидкости. Показано, что при насыщении водой после вакуумирования жидкость может проникать только в поры, размер которых более 3 мкм. Кроме того, в случае пористых структур с большой долей субмикронных пор происходит существенное занижение действительных значений открытой пористости при применении метода насыщения дистиллированной водой после вакуумирования. Занижение тем больше, чем больше доля мелких пор в материале. Разница значений открытой пористости, полученных методами пропитки водой в гидростате и ртутной порометрии, незначительна. Установлено, что из трех рассмотренных методов определения открытой пористости только метод насыщения дистиллированной водой после вакуумирования не может использоваться при анализе структур с субмикронными порами. Полученные результаты могут быть использованы для разработки пористых функциональных материалов и изделий с заданной структурой пористости.

**Ключевые слова:** пористость; пористая структура; распределение пор по размерам; открытая пористость; закрытая пористость; плотность; никель.

## DETERMINATION OF THE POROSITY CHARACTERISTICS BY PYCNOMETRIC METHODS

© Alexey B. Ankudinov<sup>1\*</sup>, Mikhail I. Alymov<sup>1,2</sup>, Victor A. Zelensky<sup>1</sup>,  
Roman D. Kapustin<sup>2</sup>, Alexander E. Sychev<sup>2</sup>, Vadim S. Shustov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 49, Leninsky prosp., Moscow, 119334, Russia;  
\*e-mail: a-58@bk.ru

<sup>2</sup> Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, RAS, 8, ul. Akademika Osipyana, Chernogolovka, Moscow oblast', 142432, Russia.

*Received April 19, 2023. Revised May 11, 2023. Accepted August 21, 2023.*

Data on pore size distribution in solids are obtained by pycnometric density-based methods for measuring the pore structure of materials. The results of measuring open porosity by weighing a dry sample followed by evacuation and saturation with distilled water at atmospheric pressure, impregnation with water under pressure using a hydrostat and mercury porosimetry are presented. The samples of porous nickel obtained using powder technology by sintering of the compacts from mixtures of nickel nanopowder with powder ammonium bicarbonate  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (a blowing agent), the volume fractions of which were 80 and 20%, respectively, were studied. A powder blowing agent with a particle size of 63 – 125, 140 – 200, and

250 – 315  $\mu\text{m}$  was used. A theoretical estimation of the pore size available for the penetration of the impregnating liquid was carried out for three methods used for the determination of open porosity. It is shown that upon water saturation after evacuation the liquid can penetrate only into pores larger than 3  $\mu\text{m}$ . Moreover, in porous structures with a large fraction of submicron pores, the actual values of the open porosity are significantly underestimated when using the method of saturation with distilled water after evacuation. The higher the fraction of fine pores in the material, the lower the open porosity value. The difference between the open porosity values determined by methods of water impregnation using a hydrostat and mercury porosimetry was negligible. It has been established that among three considered methods for measuring open porosity, only the method of saturation with distilled water after evacuation cannot be used in analysis of structures with submicron pores. The results obtained can be used to develop porous functional materials and products with a given porosity structure.

**Keywords:** porosity; porous structure; pore size distribution; open porosity; closed porosity; density; nickel.

## Введение

При формировании материалов из порошков методами порошковой металлургии или с применением аддитивных технологий, при напылении покрытий, в процессах кристаллизации слитков, конденсации, при деформационном и радиационном воздействиях могут образовываться поры, негативно влияющие на прочность, магнитные, оптические и другие физические и эксплуатационные свойства материалов и изделий [1 – 7]. Хотя способы измерения плотности и пористости материалов непрерывно совершенствуются, разные методы могут давать различающиеся результаты определения структурных параметров порового пространства [8 – 18].

Структура пористых тел характеризуется такими размерно-геометрическими факторами, как форма, размеры, пространственная взаимосвязь пор. Часто задачу описания сложных и многообразных пористых систем можно свести к нахождению характеристик пористости, которые могут служить отличительными признаками при идентификации пористых материалов и давать возможность их количественного сравнения. К основным параметрам пористой структуры, которые чаще всего оказываются достаточными для решения практических задач, относятся: общий объем пор, объемы пор отдельных разновидностей, характеристические размеры пор, распределение пор по размерам, удельная поверхность порового пространства. Отметим, что данные о размерах, форме и взаимосвязи пор могут быть получены только методом непосредственного наблюдения. Все другие методы исследования основаны на модельных представлениях о структуре пористого пространства [19 – 21].

Распределение пор по размерам анализируют с использованием пикнометрических методов, основанных на определении плотности материала. Один из таких подходов — ртутная порометрия — базируется на том, что жидкость, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры только при воздействии внешнего давления. Поскольку объем интрузии заполняющей поры жидкости —

функция внешнего давления, это позволяет получать данные о распределении пор по размерам.

Заметим, что с помощью упрощенного метода жидкостной порометрии, предполагающего пропитку пористого тела водой, невозможно исследовать распределение пор по размерам, но можно получить численные значения открытой, закрытой и общей пористости материала. Способ отличается простотой и не требует применения дорогостоящего оборудования.

Цель работы — определение характеристик пористости методами взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой при атмосферном давлении, пропитки водой под давлением с применением гидростата и ртутной порометрии.

## Материалы, методика, оборудование

Исследовали пористые образцы никеля, синтезированные методом порошковой металлургии. Приготавливали шихты — смеси нанопорошка никеля, изготовленного методом взрыва электропроводников, с порообразователем — бикарбонатом аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (теоретические плотности материалов — 8,91 и 1,58 г/см<sup>3</sup>, объемные доли — 80 и 20 % соответственно). Использовали порообразователь с дисперсностями частиц 63 – 125, 140 – 200 и 250 – 315 мкм. Одноосное одностороннее прессование шихт проводили в разъемной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм под давлением 400 МПа. Спекание прессованных образцов осуществляли в аргоне при температурах 800 и 900 °С по следующему режиму: нагрев до 100 °С за 90 мин, далее нагрев до температуры спекания за 30 мин, выдержка при температуре спекания в течение 120 мин, далее охлаждение до комнатной температуры. Нагрев с малой скоростью до 100 °С необходим для медленного удаления порообразователя. Масса спеченных образцов составляла около 5,3 г.

Полученный по электровзрывной технологии нанопорошок никеля (средний размер частиц — 68 нм) представлен на рис. 1. Видно, что наряду с мельчайшими наночастицами в нем присутству-

ют довольно крупные круглые частицы субмикронного размера.

Для ртутной порометрии использовали прибор AUTOPORE IV 9500, для прессования образцов и пропитки водой под давлением — гидравлический (Knuth, Германия) и гидростатический СР 62330 (США) прессы. Микроструктуру исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 (Германия).

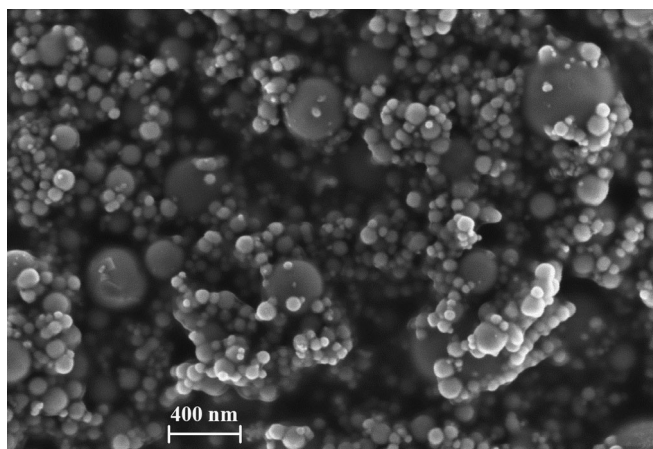
### Обсуждение результатов

Анализируя спеченные образцы, определяли плотность, общую, закрытую и открытую пористости.

Плотность рассчитывали делением массы образца на объем, который находили путем гидростатического взвешивания пропитанного водой образца. Открытую пористость оценивали методами взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой, пропитки дистиллированной водой под действием гидростатического давления 2000 атм. и ртутной порометрии.

Экспериментальные данные по плотности и пористости никелевых образцов для температур спекания 800 и 900 °С представлены в табл. 1 (измерение пористости методом ртутной порометрии выполнено только на образцах, спеченных при 900 °С).

Видно, что плотность образцов становится меньше с увеличением размера частиц порообразователя независимо от температуры спекания. Общая пористость увеличивается приблизительно на 3 %. При этом прослеживается явная тенденция роста абсолютных значений открытой пористости и ее доли в общей пористости. Это закономерно, поскольку закрыть крупную пору гораздо труднее, чем мелкую. Закрытая пористость, напротив, в основном уменьшается. Независимо



**Рис. 1.** Нанопорошок никеля, полученный по электро-взрывной технологии

**Fig. 1.** Nickel nanopowder obtained by electro-explosive technology

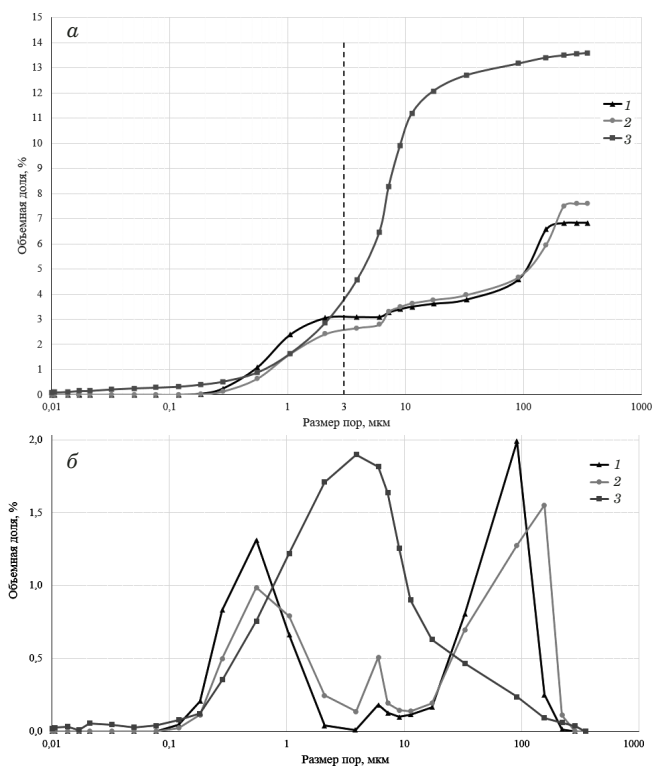
от дисперсности порообразователя плотность образцов увеличивается приблизительно на 4 % при повышении температуры спекания от 800 до 900 °С.

Разница значений пористости, полученных методами пропитки водой в гидростате и ртутной порометрии, незначительна, ее можно объяснить разбросом экспериментальных данных. Вместе с тем видно, что методика определения открытой пористости способом насыщения водой после вакуумирования дает существенно меньшие значения открытой пористости на образцах с порообразователем дисперсностью 63 – 125 мкм независимо от температуры спекания. Для температуры спекания 900 °С значения пористости занижаются в три раза по сравнению с двумя другими методиками, предполагающими проталкивание жидкости в пористое пространство с помощью внешнего давления. На образцах с порообразователем дисперсностью 140 – 200 мкм разница

**Таблица 1.** Плотность и пористость никелевых образцов для температур спекания 800 (числитель) и 900 °С (знаменатель)

**Table 1.** Density and porosity of nickel samples for sintering temperatures of 800 (numerator) and 900°C (denominator)

| Параметр                     | Дисперсность порообразователя, мкм   |           |           |           |
|------------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
|                              | 63 – 125                             | 140 – 200 | 250 – 315 |           |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> | 7,26/7,54                            | 7,01/7,49 | 6,96/7,32 |           |
| Относительная плотность, %   | 81,5/84,7                            | 78,7/84,0 | 78,1/82,1 |           |
| Полная пористость, %         | 18,5/15,3                            | 21,3/16,0 | 21,9/17,9 |           |
| Открытая пористость, %       | Насыщение водой после вакуумирования | 4,1/2,86  | 12,0/4,29 | 14,5/12,5 |
|                              | Пропитка водой в гидростате          | 9,6/7,14  | 13,3/5,71 | 15,8/13,9 |
|                              | Ртутная порометрия                   | —/6,85    | —/7,6     | —/13,6    |
| Закрытая пористость, %       | Насыщение водой после вакуумирования | 14,4/12,4 | 9,3/11,7  | 7,4/5,4   |
|                              | Пропитка водой в гидростате          | 8,9/8,16  | 8,0/10,3  | 6,1/4,0   |
|                              | Ртутная порометрия                   | —/8,45    | —/8,4     | —/4,3     |



**Рис. 2.** Кумулятивные кривые пористости (а) и распределение пор по размеру (б) для образцов, спеченных при 900 °С, при дисперсностях порообразователя 63 – 125 (1), 140 – 200 (2), 250 – 315 мкм (3)

**Fig. 2.** Cumulative porosity curves (a) and pore size distribution (b) for samples sintered at 900 °C with porosity dispersions 63 – 125 (1), 140 – 200 (2), 250 – 315 microns (3)

значений пористости значительно уменьшается, а при дисперсности порообразователя 250 – 315 мкм она становится минимальной.

Таким образом, можно заключить, что пропитка жидкостью пористого материала без прикладывания внешнего давления не приводит к полному заполнению пористого пространства, особенно в случае мелких пор.

Известно, что избыточное давление на жидкость (давление Лапласа), создаваемое силами поверхностного натяжения и обусловленное кривизной поверхности

$$\Delta p = 2\sigma/R,$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости;  $R$  — радиус искривления поверхности

жидкости (будем считать, что радиус  $R$  близок к радиусу поры, в которую проникает жидкость).

Давление Лапласа препятствует проникновению пропитывающей жидкости в поры образца. Причем чем меньше размер поры, тем большее давление необходимо прикладывать, чтобы протолкнуть пропитывающую жидкость в пористое пространство. Используя приведенное уравнение, по значениям давления жидкости и поверхностного натяжения можно оценить радиусы пор, доступных для заполнения [20].

При избыточном давлении в 1 атм., что реализуется в методике насыщения водой (коэффициент поверхностного натяжения воды  $\sigma = 73$  мН/м) после вакуумирования, легко рассчитать, что вода может проникнуть только в поры радиусом более ~1,5 мкм. В поры меньшего размера интрузия воды исключена. По этой причине открытая пористость, измеренная данным способом, будет иметь заниженное значение по сравнению с действительной величиной. Ошибка будет тем больше, чем больше доля пор размером менее 1,5 мкм.

Аналогичный расчет для величины избыточного давления  $\Delta p = 2000$  атм. дает значение радиуса поры ~0,73 нм, т.е. при пропитке водой в гидростате произойдет заполнение всего порового пространства, включая самые мелкие поры.

Для ртутного порозиметра, в котором ртуть (коэффициент поверхностного натяжения ртути  $\sigma = 510$  мН/м) продвигается в поры при избыточном давлении 1700 атм., расчет дает значение радиуса поры ~6 нм. То есть практически во всех случаях будет измерено действительное значение открытой пористости. Исключением могут быть только материалы с очень мелкой пористой структурой.

Оценки размеров пор, доступных для пропитывающей жидкости, приведены в табл. 2.

На рис. 2 представлены кумулятивные кривые пористости и распределение пор по размеру для спеченных при 900 °С образцов (ртутная порометрия).

Видно, что кривые при дисперсностях порообразователя 63 – 125 и 140 – 200 мкм очень близки. Кумулятивная кривая для образца с порообразователем дисперсностью 250 – 315 мкм кардинально отличается, так как доля мелких

**Таблица 2.** Оценка размера пор, доступных для пропитывающей жидкости

**Table 2.** Estimation of the pore size available for the impregnating liquid

| Метод измерения пористости           | Максимальное проталкивающее давление, МПа | Минимальный размер пор, доступных для пропитки, нм |
|--------------------------------------|---|--|
| Насыщение водой после вакуумирования | 0,1                                       | 1500   |
| Пропитка водой в гидростате          | 200                                       | 0,73   |
| Ртутная порометрия                   | 170                                       | 6  |

пор в образце намного ниже, а общая пористость выше.

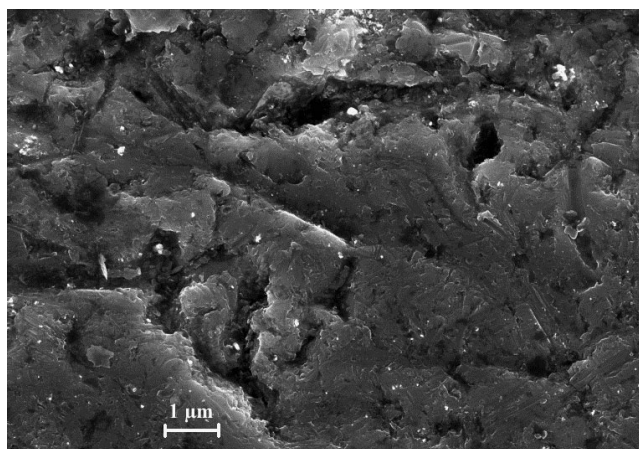
Заметим, что в случае метода пропитки водой после вакуумирования применение для синтеза образцов мелкодисперсных порообразователей приводит к формированию структур с более высокой долей недоступных мелких пор, поэтому значения открытой пористости снижаются в сравнении с двумя другими методами ее определения.

Можно констатировать, что метод взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой при атмосферном давлении применим только для пористых материалов с крупными порами. В случае мелкопористых структур действительные значения открытой пористости существенно снижаются. Методы пропитки водой под давлением с использованием гидростата и ртутной порометрии позволяют получать данные по открытой пористости для материалов с малым размером пор. Кроме того, с помощью ртутной порометрии можно дополнительно получить информацию о распределении пор по размерам (начиная с размера 6 нм).

Экспериментальные ошибки методик, включая методы жидкостной порометрии, в значительной степени зависят от принятой модели морфологии пористого пространства исследуемого пористого материала. На рис. 3 представлена микроструктура пористого образца. Видно, что форма пор далека от сферической. Это существенно затрудняет их оценку [22].

## Заключение

Таким образом, определение характеристик открытой пористости образцов пористого никеля, полученного по порошковой технологии, показало, что в случае пористых структур с большой долей мелких пор происходит существенное занижение действительных значений открытой пористости при использовании метода взвешивания сухого образца с последующим вакуумированием и насыщением дистиллированной водой при атмосферном давлении. Занижение тем больше, чем больше доля мелких пор в материале. Для материалов с порами больших размеров метод применим и отличается значительной простотой. Разница значений открытой пористости, полученных методами пропитки водой в гидростате и ртутной порометрии, незначительна. Такие анализы дают достоверные данные, начиная с диаметра пор около 10 нм. Важное преимущество метода ртутной порометрии — возможность получения данных о распределении пор по размерам.



**Рис. 3.** Шлиф пористого образца (дисперсность порообразователя — 140 – 200 мкм, температура спекания — 900 °С)

**Fig. 3.** Thin section of a porous sample (blowing agent with a dispersion of 140 – 200 microns, sintering temperature — 900°C)

## Финансирование

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00126).

## ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Qin S., Bo Y., Herzog S., et al.** Influence of process parameters on porosity and hot cracking of AISI H13 fabricated by laser powder bed fusion / *Powders*. 2022. Vol. 1. P 184 – 193. DOI: 10.3390/powders1030012
2. **Lei Luo, Liangshun Luo, Yanqing Su, et al.** Reducing porosity and optimizing performance for Al-Cu-based alloys with large solidification intervals by coupling travelling magnetic fields with sequential solidification / *Journal of Materials Science & Technology*. 2021. Vol. 79. N 20. P 1 – 14. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.11.035
3. **Morozov E. M., Alymov M. I.** Fracture pressure in micro-defects of consolidated materials / *Dokl. RAN. Fiz. Khim.* 2021. Vol. 501. N 6. P 56 – 58. DOI: 10.1134/S0012501621110026
4. **Alymov M. I., Averin S. I., Morozov E. M., et al.** Determination of the pressure inside pores / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2021. Vol. 87. N 10. P 40 – 43 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-10-40-43
5. **Ketkova L. A.** Nature of heterophase inclusions in high-purity optical fiber materials as studied with 3D laser ultramicroscopy / *Optical Materials*. 2015. Vol. 47. P 251 – 255.
6. **Terris T., Andreau O., Peyre P., et al.** Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of selective laser melted metallic parts / *Additive Manufacturing*. 2019. Vol. 28. P 802 – 813. DOI: 10.1016/j.addma.2019.05.035.hal-02292119
7. **Poinern G., Brundavanam R., Le X., Fawcett D.** The mechanical properties of a porous ceramic derived from a 30 nm sized particle based powder of hydroxyapatite for potential hard tissue engineering applications / *American Journal of Biomedical Engineering*. 2012. Vol. 2. P 278 – 286. DOI: 10.5923/j.ajbe.20120206.07
8. **Gausner S. I., Kivilis S. S., Osokina A. P., Pavlovsky A. N.** Measurement of mass, volume and density. — Moscow: Izd. standartov, 1972. — 623 p. [in Russian].
9. **Kilmametov A., Gröger R., Hahn H., et al.** Bulk density measurements of small solid objects using laser confocal microscopy / *Adv. Mater. Technol.* 2016. 1600115. P 1 – 12. DOI: 10.1002/admt.201600115

10. **Andreola F., Leonelli C., Romagnoli M., Miselli P.** Techniques used to determine porosity / American Ceramic Society Bulletin. 2000. P. 49 – 52. [www.ceramicbulletin.org](http://www.ceramicbulletin.org)
11. **Sing K. S. W.** Adsorption methods for the characterization of porous materials / Advances in Colloid and Interface Science. 1998. Vol. 76 – 77. P. 3 – 11.
12. **Wang Y., Zhou B.** Recent progress in single and combined porosity-evaluation techniques for porous materials / Materials. 2022. Vol. 15. P. 1 – 19. DOI: 10.3390/ma15092981
13. **Jaques V., Du Plessis A., Zemek M., et al.** Review of porosity uncertainty estimation methods in computed tomography dataset / Measurement Science and Technology. 2021. Vol. 32. P. 122001. DOI: 10.1088/1361-6501/ac1b40
14. **Oliveira M. V., Ribeiro A. A., Moreira A. C., et al.** Comparison of porosity measurement techniques for porous titanium scaffolds evaluation / Materials Science Forum. 2010. Vol. 660 – 661. P. 100 – 105. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF660-661.100
15. **Martin W. D., Putman B. J.** Comparison of methods for measuring porosity of porous paving mixtures / Construction and Building Materials. 2016. Vol. 125. P. 299 – 305. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.038
16. **Murray C., Flannery C., Streiter I., et al.** Comparison of techniques to characterise the density, porosity and elastic modulus of porous low- $k$  SiO<sub>2</sub> xerogel films / Microelectronic Engineering. 2002. Vol. 60. P. 133 – 141.
17. **de Oliveira C., Kohns R., Meyerhofer F., et al.** Multi-technique structural characterization of glass foams with complex pore structures obtained through phase separation / Mater. Chem. Front. 2021. Vol. 5. P. 4615 – 4625. DOI: 10.1039/d1qm00383f
18. **Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., et al.** Recommendations for the Characterization of Porous Solids / Pure and Applied Chemistry. 2012. Vol. 84. N 1. P. 107 – 136. DOI: 10.1351/PAC-REP-10-11-19
19. **Plachenov T. G., Kolosentsev S. D.** Porosimetry. — Leningrad: Khimiya, 1988. — 176 p. [in Russian].
20. **Klobes P., Meyer K., Munro R.** Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. — Washington: U.S. Government Printing Office, NIST, 2006. — 89 p.
21. **Epishin A. I., Alymov M. I.** Determination of the volume fraction of the microporosity in nickel-based superalloy single crystals. / Industr. Lab. Mater. Diagn. Vol. 88. N 11. P. 32 – 40 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-11-32-40
22. **Chernyavsky K. S.** Stereology in metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1977. — 280 p. [in Russian].