

УДК 620.192.47

А. Г. АНИСОВИЧ, А. С. БУЙНИЦКАЯ

СТАНДАРТНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)

Физико-технический институт НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 13.11.2014)

Пористость – это совокупная характеристика размеров и количества пор (неплотностей с близкими размерами во всех трех измерениях) в твердом теле, которые образуются в материале при его изготовлении или эксплуатации [1].

Возникновение пористости связано с образованием газовых пузырьков в жидком материале и их фиксацией при кристаллизации. Например, в сварной ванне в зависимости от конкретных условий причинами образования пористости могут являться такие газы, как водород, азот и угарный газ. Возникновение и развитие пор определяется совместным действием всех газов, присутствующих в материале [2]. Поры, как правило, заполнены вакуумом или газом с плотностью, значительно меньшей, чем истинная плотность материала образца.

Пористость выражается безразмерной величиной от 0 до 1 (или от 0 до 100%). 0 соответствует материалу без пор; 100%-ная пористость недостижима, но возможны приближения к ней (пена, аэрогель и т. п.). Дополнительно может указываться характер пористости в зависимости от величины пор: мелкопористость, крупнопористость и т. п. Характер пористости является словесной характеристикой материала, определение которого зависит от отрасли. Величина пористости не зависит от истинной плотности материала, а зависит только от геометрии и размера пор.

Пористость – величина, обратная плотности и равная отношению объема пор к полному объему образца. В соответствии с [3] пористость ($\Pi, \%$) определяется по формуле:

$$\Pi = \frac{1 - \rho_v}{\rho_t} 100, \quad (1)$$

где ρ_t – истинная плотность материала образца, кг/м^3 ; ρ_v находится из соотношения:

$$\rho_v = \frac{m}{V} \quad (2)$$

(m – масса образца с порами, кг ; V – объем образца с порами, м^3).

Поры относятся к внутренним, объемным дефектам и существенно влияют на технические свойства материалов, такие как теплопроводность, прочность, водопоглощение и др. Незапланированные поры могут изменить характеристики материала в худшую сторону: например, сделать его менее прочным или подверженным коррозии. Однако, в частности, для сварных швов объемные дефекты незначительно влияют на работоспособность соединения. Поэтому в сварных швах допускают содержание объемных дефектов до определенных размеров и количеств.

Для определения пористости существует ряд различных методик в зависимости от задач и области исследования. Количественная величина Π определяется в соответствии со стандартами. Существующие ГОСТ по определению Π распространяются на твердые спеченные сплавы, порошковые материалы (не распространяются на изделия из твердых сплавов, изготовленных

методом порошковой металлургии), огнеупорные материалы и изделия, литейные алюминиевые сплавы, чугун, стальные изделия.

Для определения пористости и плотности используются следующие методы.

Метод визуальной оценки. В металлургических лабораториях для определения пористости (газовой, графитовой, усадочной) как дефекта литья применяют методы визуального наблюдения при различных увеличениях (как невооруженным глазом, так и с помощью микроскопов) и сравнения со шкалой эталонов пористости (ГОСТ 9391–80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры). Стандарт устанавливает методы определения пористости, свободного углерода и микроструктуры вольфрамовых, титановольфрамовых и титанотанталовольфрамовых твердых сплавов. Пористость определяется по нетравленной поверхности шлифа при увеличениях от 50 до 200. Оценка проводится по микрофотографии, сравнивая ее с микрофотографиями шкал в соответствии с выбранным увеличением, указывая объемное процентное содержание пор. Например, А 0,02; А 0,04, т. е. объемная доля пор составляет 2 и 4% соответственно. Пример шкалы показан на рис. 1.

Центральную пористость кованных и катаных углеродистых, легированных и высоколегированных сталей определяют по эталонным шкалам (ГОСТ 10243–75. Сталь. Методы испытаний

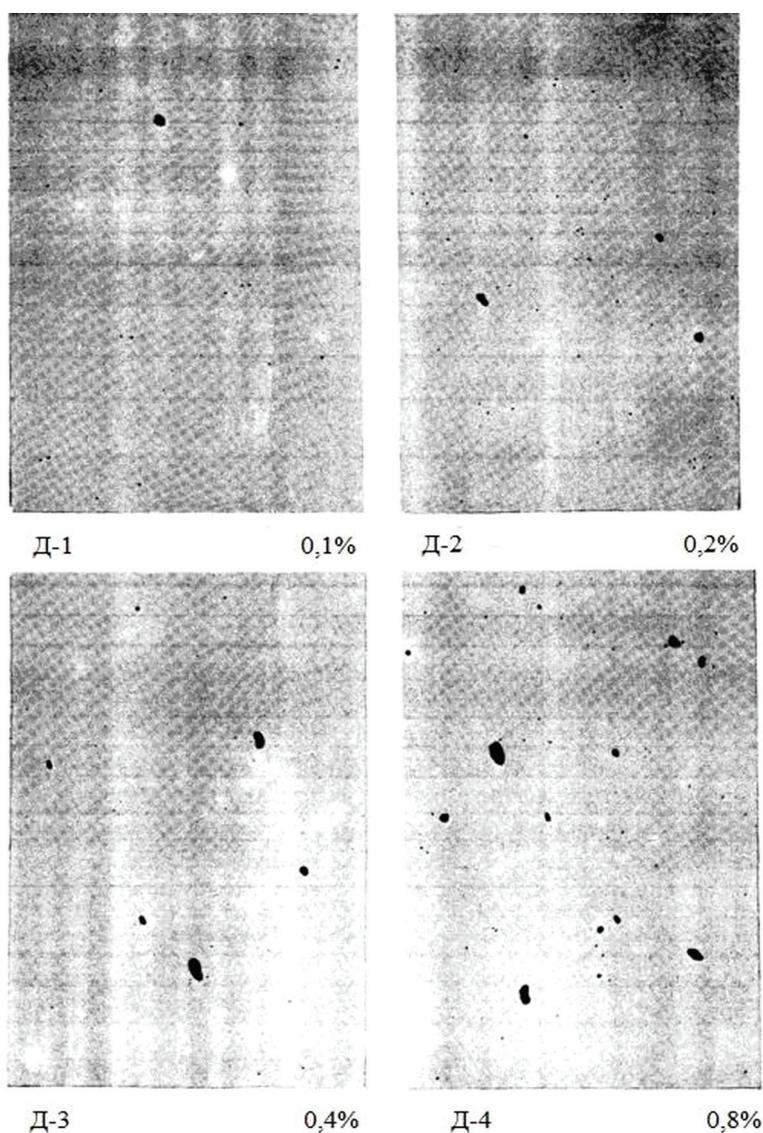


Рис. 1. Шкала Д видимой пористости по ГОСТ 9391–80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры, $\times 100$

и оценки макроструктуры). Оценку проводят сравнением натурального вида свежепротравленных образцов с эталонами настоящего стандарта. Каждая шкала состоит из пяти баллов. Образцы от заготовок размером 90–140 мм, а также от перекованных проб оценивают по шкалам N 1; образцы от заготовок размером 140–250 мм – по шкалам N 1а. Величину дефектов допускается оценивать как целым баллом, так и его половиной (0,5; 1,5 и т. д.). При отсутствии дефектов представляют балл 0; при их грубом развитии – балл более 5. Примеры шкал показаны на рис. 2.

Метод погружения используется для определения величины пор проницаемых порошковых материалов и изделий из них. Суть его состоит в измерении давления, необходимого для выделения на поверхности полностью насыщенного жидкостью образца первого пузырька воздуха, при определении максимальной величины пор; при определении средней величины пор – в измерении давления, соответствующего началу выделения пузырьков воздуха на всей поверхности образца (ГОСТ 26849–86. Материалы порошковые. Метод определения величины пор). Цилиндрический образец помещают в жидкость, а на поверхность плоского образца наливают слой той же жидкости, которой он насыщен. Затем измеряют высоту столба жидкости h (не менее 5 мм) над поверхностью образца. Скорость подъема давления периодически прерывают в пределах от 50 (для материалов с величиной пор 20–30 мкм) до 500 Па (для материалов с величиной пор менее 20 мкм). Давление выдавливания первого пузырька фиксируют при появлении потока пузырьков, поднимающихся одновременно из одной или нескольких точек на поверхности образца. Затем увеличивают давление и фиксируют его при выделении пузырьков воздуха на всей поверхности образца. Максимальную величину пор или их среднюю величину (d , мкм) вычисляют следующим образом:

$$d = \frac{4 \cdot 10^3 \delta_t}{P - \rho_t g h}, \quad (3)$$

где δ_t – поверхностное натяжение, Н/м; P – давление, при котором выделяется пузырек воздуха в случае определения максимальной величины поры (d_{\max}) или выделяются пузырьки воздуха со всей поверхности образца при вычислении средней величины пор ($d_{\text{ср}}$, Па); ρ_t – плотность жидкости, г/см³; g – ускорение свободного падения, м/с²; h – высота столба жидкости над испытываемым образцом или при испытании образцов в виде полых цилиндров – кратчайшее расстояние от боковой стенки цилиндра до зеркала жидкости, м.

При определении характеристик материала d_{\max} и $d_{\text{ср}}$ и минимальной толщины образца, при которой они могут быть получены, после расчетов по формуле (3) строят графики зависимости d_{\max} от толщины образца (рис. 3). На графике проводят штриховые линии доверительного

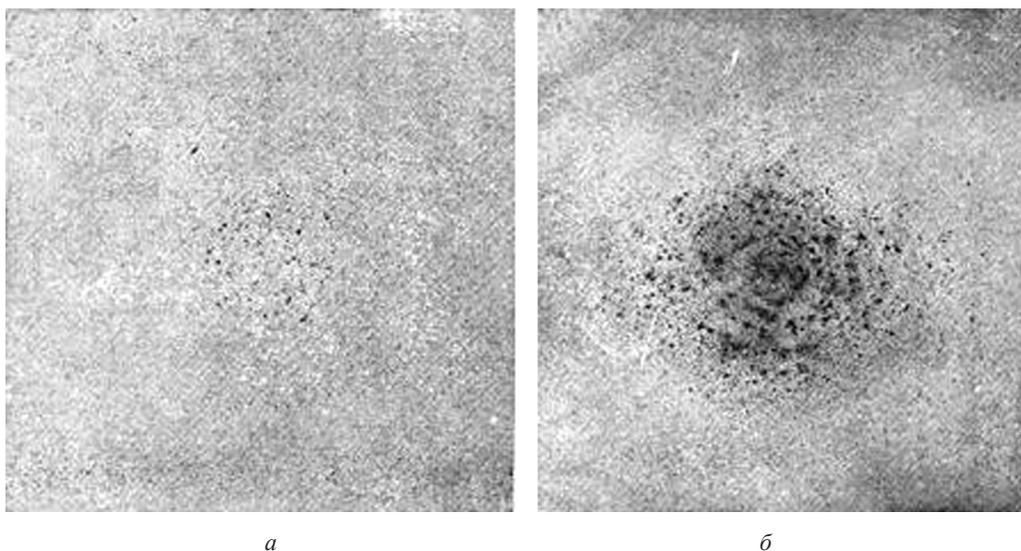


Рис. 2. Шкала N 1 центральной пористости по ГОСТ 10243–75. Сталь. Методы испытаний и оценки макроструктуры: а – 2-й балл, б – 5-й балл

интервала определения максимальной величины поры, обеспечивающего абсолютное расхождение результатов параллельных определений и равного 10%. Через точку кривой (например, A), которая соответствует наименьшему значению d_{max} , определяемому по наиболее толстому из испытанных образцов, проводят касательную и параллельную оси абсцисс линии AB и AC соответственно. На чертеже измеряют отрезки BC и AC и вычисляют отношение BC к AC , т. е. тангенс угла наклона касательной линии к оси абсцисс. Если тангенс угла составляет 0,2 и более, то испытания по определению d_{max} должны быть продолжены на образцах с увеличенной толщиной. Если менее 0,2, то абсцисса точки пересечения касательной линии AB со штриховой линией доверительного интервала (точка D) соответствует наименьшей толщине образца, испытываемого для определения d_{max} как характеристики порошкового материала. Значение d_{max} вычисляют при измерении ординаты OE с последующим умножением результата измерения на масштаб по оси ординат.

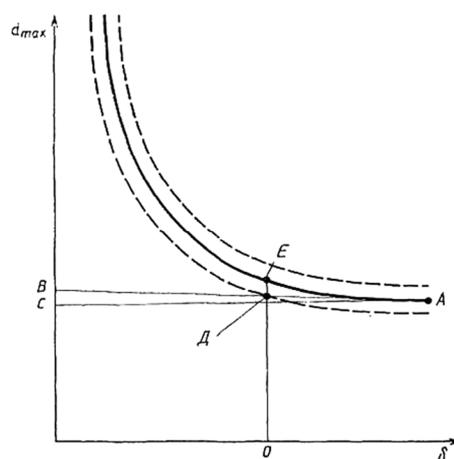


Рис. 3. График зависимости d_{max} от толщины образца

Метод определения кажущейся плотности основан на измерении линейных размеров и вычислении объема образца и его взвешивании. Исходя из полученных результатов, вычисляют кажущуюся плотность образца и с учетом плотности материала – общую пористость (ГОСТ 24468. Изделия огнеупорные. Метод определения кажущейся плотности и общей пористости теплоизоляционных изделий; ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения). ГОСТ 24468 устанавливает метод определения кажущейся плотности и общей пористости теплоизоляционных изделий с общей пористостью 45% и выше. Образец высушивают до постоянной массы при 110–135 °С и проводят взвешивание с погрешностью не более $\pm 0,5$ г.

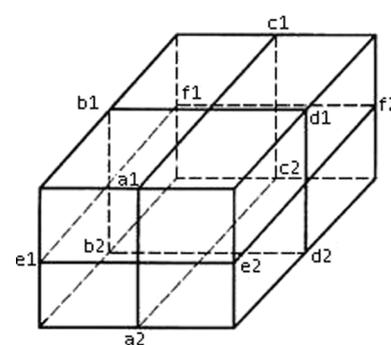


Рис. 4. Определение линейных размеров образца

Линейные размеры образца определяют усреднением результатов измерения четырех средних линий всех его параллельных граней (рис. 4) и вычисляют по следующим формулам:

$$a = \frac{(a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 + d_1 d_2)}{4}, \quad (4)$$

$$b = \frac{(b_1 b_2 + b_2 d_2 + e_1 e_2 + f_1 f_2)}{4}, \quad (5)$$

$$c = \frac{(a_1 c_1 + a_2 c_2 + e_1 f_1 + e_2 f_2)}{4}. \quad (6)$$

Кажущуюся плотность ($\rho_{каж}$, г/см³) вычисляют таким образом:

$$\rho_{каж} = \frac{m_{сух}}{V}, \quad (7)$$

где $m_{сух}$ – масса сухого образца, г; V – объем образца, см³.

Общая пористость ($\Pi_{общ}$, %):

$$\Pi_{общ} = \frac{\rho - \rho_{каж}}{\rho} 100. \quad (8)$$

Метод гидростатического взвешивания (ГОСТ 2409–95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения). Этот ГОСТ распространяется на огнеупоры (изделия и кусковые полуфабрикаты) с общей пористостью до 45%. Высушенный образец взвешивают, вакуумируют и насыщают жидкостью, смачивающей образец, но не взаимодействующей с ним. Затем испытываемый образец взвешивают в насыщающей жидкости и на воздухе. На основании проведенных взвешиваний и значения истинной плотности материала, определенной по ГОСТ 2211, вычисляют кажущуюся плотность, открытую и общую пористость, водопоглощение.

Кажущаяся плотность (ρ_b , г/см³):

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} + \rho_l \quad (9)$$

Открытая пористость (Π_a , %):

$$\Pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} 100 \quad (10)$$

Общая пористость (Π_t , %):

$$\Pi_t = \frac{\rho - \rho_b}{\rho} 100 \quad (11)$$

Закрытая пористость:

$$\Pi_f = \Pi_t - \Pi_a \quad (12)$$

Водопоглощение (W , %):

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_l} 100 \quad (13)$$

где m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – результат взвешивания образца, погруженного в жидкость, г; m_3 – масса насыщенного жидкостью образца, г; ρ_{H_2O} – плотность воды при 20 °С, г/см³; ρ – истинная плотность материала, г/см³ (ГОСТ 2211); ρ_l – плотность насыщающей жидкости при температуре испытаний, г/см³.

Данный метод наиболее рекомендован для определения пористости металлов [4].

Пикнометрический метод подразумевает взвешивание образца на воздухе, затем в воде и вычисление его плотности (ГОСТ 20018–74. Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности). Стандарт устанавливает метод определения плотности при температуре от 288 до 303К (от 15 до 30 °С) спеченных твердых сплавов объемом не менее 0,5 см³ и массой не более 200 г. После взвешивания образец погружают в сосуд с водой на глубину не менее 10 мм от поверхности образца. На образце (нить, проволока, корзинка) не должно быть пузырьков воздуха. Образец взвешивают в воде с погрешностью не более 0,001г. Плотность образца $\rho_{об}$, г/см³ – масса, отнесенная к единице объема вещества, вычисляется таким образом:

$$\rho_{об} = \frac{m_1 \rho_v}{m_1 - m_2} \quad (14)$$

где m_1 – масса образца, взвешенного в воздухе, г; m_2 – масса образца, взвешенного в воде, г; ρ_v – плотность воды, г/см³. Расчет плотности проводят с погрешностью не более 0,01 г/см³.

Экспресс-метод. Суть данного метода заключается во взвешивании высушенного образца, его последующем вакуумировании, погружении в воду и окончательном взвешивании. Его применяют только для динасовых изделий (ГОСТ 2211–65. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения плотности). Стандарт предусматривает пикнометрический метод и экспресс-метод определения плотности огнеупоров и огнеупорного сырья. Плотность огнеупоров определяют как отношение массы материалов к ее объему без пор. Высушенные образцы взвешивают, после

чего подвергают вакуумированию в вакуумной установке до получения остаточного давления не более 2000 Па (15 мм рт.ст.). Затем в сосуд для вакуумирования постепенно в течение не менее 3 мин вливают столько воды, чтобы она полностью покрыла образцы, и отключают вакуумный насос. Образцы до взвешивания должны оставаться под водой.

Плотность образца (ρ , г/см³) определяют по следующей формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} + \alpha, \quad (15)$$

где m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – масса насыщенного образца при взвешивании в воде, г; α – поправка, учитывающая степень насыщения пор и температуру воды.

Акустический звуковой метод основан на использовании статистической связи резонансных частот основного тока изгибных или продольных вынужденных механических колебаний огнеупорных изделий с открытой пористостью, кажущейся плотностью, плотностью и пределом прочности при сжатии, определяемых с помощью уравнений регрессии или номограмм, построенных на их основе (ГОСТ 25714–83. Контроль неразрушающий. Акустический звуковой метод определения открытой пористости, кажущейся плотности, плотности и предела прочности при сжатии огнеупорных изделий; ГОСТ Р 54487–2011. Контроль неразрушающий. Определение газовой пористости литейных алюминиевых сплавов акустическим методом. Общие требования).

Определение пористости и размеров пор осуществляют также с помощью специальных приборов: порометры, пермеаметры, порозиметры, сорптометры, пикнометры. В металлургии подобное оборудование, как правило, не применяется (за исключением порошковой металлургии). Его используют для определения пористости, например, металлокерамики, бетонов, цементостружечных плит, а также других пористых материалов, оценка пористости которых имеет важное практическое значение.

Порометр – прибор для определения размера сквозных пор внутри образца и получения кривых распределения пор по размерам, а также для расчета пористости материалов [5]. Поры в образце заполняются смачивающей жидкостью. Нереагирующий газ под нарастающим давлением подается с одной стороны образца и постепенно вытесняет жидкость из пор, затем беспрепятственно проходит сквозь поры образца. При измерении дифференциального давления и скорости потока газа сквозь смоченный или сухой образец можно получить характеристики пористости исследуемого материала.

Пермеаметр – инструмент, позволяющий измерять способность пористой среды пропускать поток жидкости [5]. Скорость потока жидкости сквозь пористую среду определяется падением давления сквозь образец, толщиной образца, вязкостью жидкости. С помощью пермеаметра можно определить проницаемость бетона, коэффициент абсолютной газопроницаемости на образцах зерна и т. д.

Порозиметр позволяет измерять объем пор и их распределение по объемам [5]. Инструмент основан на принципе внедрения/вытеснения жидкости в/из поры. В частности, ртуть не может самопроизвольно внедриться в поры исследуемого образца, но под давлением она может полностью их заполнить. Давление, требуемое для заполнения пор образца ртутью, определяется диаметром пор; объем внедренной жидкости определяет объем пор и распределение их по объему. Поскольку такие жидкости, как вода или масло, не смачивают некоторые пористые материалы, можно использовать нертутные интрузионные порозиметры, основанные на нертутных жидкостях с широким диапазоном давлений.

Сорптометры используются для нахождения площади поверхности пористых материалов, объемов небольших пор как функций диаметров [5]. Площадь поверхности определяется как количество адсорбированных паров при давлении значительно ниже давления равновесного пара. Хемосорбция вещества определяется из объема паров, адсорбированных при требуемом давлении.

Пикнометр позволяет измерять плотность материалов как абсолютную, так и удельную [5]. Абсолютная плотность определяется весом и объемом твердого материала в образце. Объем

твердого вещества вычисляется по изменению давления известного объема газа в камере, когда образец извлекается из нее. Пикнометр позволяет измерять плотности стали, воды, воздуха, бетона и песка, бензина и дизельного топлива.

Таким образом, приведенный обзор показал, что в настоящее время используются следующие методы определения пористости: визуальный; метод погружения; определение кажущейся плотности; метод гидростатического взвешивания; пикнометрический; экспресс-метод; акустический звуковой метод. Из перечисленных методов для определения плотности металлов и сплавов используются: методы гидростатического взвешивания, а также визуального сравнения со стандартными шкалами (ГОСТ 10243 и 9391). Эти два стандарта созданы достаточно давно (в 1975 и 1980 гг. соответственно). Графический материал (эталонных шкал) данных стандартов имеет невысокое качество, что вызывает известное неудобство при проведении анализа, а также снижает точность результатов. Современные средства компьютерной обработки данных позволяют определить площадь пор на изображении и пористость в соответствии с законами стереометрической металлографии [6]. Однако в настоящее время стандарты по определению пористости, основанные на применении таких методов, отсутствуют.

Литература

1. Энциклопедический словарь по металлургии. М., 2000.
2. Алов А. А. Основы теории процессов сварки и пайки. М., 1964.
3. Пористость//wikipedia [Электронный ресурс]. 2014. Режим доступа:<https://ru.wikipedia.org/wiki>. Дата доступа: 08.09.2014.
4. Бернштейн М. Л., Рахитадт А. Г. Металловедение и термическая обработка стали. 1 т. Справочник: В 3 т. М., 1983.
5. Принцип работы пирометров, пермеаметров//Porous Materials, Inc [Электронный ресурс]. 2014. Режим доступа: <http://pmiapp.ru>. Дата доступа: 08.09.2014.
6. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., 1976.

A. G. ANISOVICH, A. S. BUINITSKAYA

STANDARD METHODS FOR DETERMINATION OF MATERIALS POROSITY (REVIEW)

Summary

Existing standard methods for determining the porosity of metallic and nonmetallic materials are described. It is shown that there are no direct standard methods microscopically based on determination of areas occupied by pores that can be used for determination of porosity. In particular, standard methods that would use image processing programs are not available.