

■ РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-4-13-24

УДК 006.9:53.089.68:661.862.22

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОРИСТОСТИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ МЕТОДА РТУТНОЙ ПОРОМЕТРИИ

© Е. П. Собина

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»),
г. Екатеринбург, Российская Федерация
Researcher ID: B-8577-2019,
e-mail: 251@uniim.ru

Поступила в редакцию – 01 июня 2019 г., после доработки – 31 мая 2019 г.

Принята к публикации – 3 июня 2019 г

Представлены результаты исследований по разработке стандартных образцов пористости на основе оксида алюминия для контроля точности результатов измерений, полученных методом ртутной порометрии. Стандартные образцы для метода ртутной порометрии в Российской Федерации разрабатываются впервые и в основном предназначены для поверки / калибровки и испытаний в целях утверждения типа порозиметров ртутных. Исследование метрологических характеристик проводилось с применением эталонной установки, которую планируется включить в состав ГЭТ 210-2014 Государственного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов, калиброванной перед проведением исследований с применением внешних эталонных датчиков давления 2-го разряда на 0,6 МПа и 400 МПа, а также весов лабораторных I (специального) класса точности с наибольшим пределом взвешивания 220 г. В процессе проведенных исследований были разработаны методики воспроизведения и оценивания неопределенности характеристик пористости оксида алюминия методом ртутной порометрии. При оценивании метрологических характеристик стандартных образцов были проведены оценки стандартной неопределенности, связанные с характеристикой и неоднородностью исследуемых материалов – кандидатов в стандартные образцы. Стандартной неопределенностью от нестабильности пренебрегли ввиду высокой стабильности матрицы оксида алюминия. По результатам проведенных исследований разработано четыре типа стандартных образцов пористости на основе оксида алюминия, которые имеют размер пор порядка ~10 нм; ~2000 нм; ~9000 нм; ~60000 нм. Первые два стандартных образца с размерами пор порядка ~10 нм; ~2000 нм предполагается применять для контроля точности порозиметр ртутных, работающих на высоком давлении и последние два стандартных образца с размерами пор порядка ~9000 нм; ~60000 нм для контроля точности порозиметр ртутных, работающих на низком давлении. Разработанные стандартные образцы отличаются от зарубежных аналогов, которые выпускаются метрологическими институтами BAM (Германия) и NIST (США) тем, что стандартная неопределенность от характеристики оценивалась не методом межлабораторного

Ссылка при цитировании:

Собина Е. П. Разработка стандартных образцов пористости на основе оксида алюминия для метода ртутной порометрии // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 4. С. 13–24. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-4-13-24.

For citation:

Shobina E. P. Development of alumina-based porosity reference materials for the mercury porosimetry method. Reference materials. 2019; 15(4): 13–24. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-4-13-24 (In Russ.).

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer.

эксперимента, а с применением полного анализа уравнений связи и учета всех входящих в уравнения источников неопределенности на основе Руководства по выражению неопределенности. Проведенные исследования позволили на данном этапе обеспечить прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов до ГЭТ 3–2008 Государственного первичного эталона единицы массы (килограмма), ГЭТ 101-2011 Государственного первичного эталона единицы давления для области абсолютного давления в диапазоне $1 \times 10^{-1} \div 7 \times 10^5$ Па, ГЭТ 43–2013 Государственного первичного эталона единицы давления в диапазоне 10–1600 МПа и эффективной площади пориновых пар грузопориновых манометров в диапазоне 0,05–1 см². Кроме того, удалось охарактеризовать стандартный образец с большим размером пор $\sim 60\,000$ нм, который в настоящее время не имеет аналогов в мире.

Ключевые слова: ртутная порометрия, порозиметр, стандартный образец, метрологическая прослеживаемость, размер пор, удельный объем пор, государственный первичный эталон

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-4-13-24

DEVELOPMENT OF ALUMINA-BASED POROSITY REFERENCE MATERIALS FOR THE MERCURY POROSIMETRY METHOD

© Egor P. Sobina

Ural Scientific Research Institute for Metrology (UNIIM),
Ekaterinburg, Russian Federation
Researcher ID: B-8577-2019,

e-mail: 251@uniim.ru

Received – 10 May, 2019. Revised – 31 May, 2019.
Accepted for publication – 3 June, 2019.

This paper presents the results of a study on the development of alumina-based porosity reference materials (RMs), which are intended for controlling the accuracy of the measurement results obtained using the mercury porosimetry method. These mercury porosimetry RMs are being developed in the Russian Federation for the first time and are primarily intended for verification / calibration and testing for type approval of mercury porosimeters. The study of metrological characteristics was conducted using a reference system, which is to be included in the GET 210-2014 State Primary Measurement Standard for units of specific gas adsorption, specific surface area, specific volume and pore size of solid substances and materials. This reference system was calibrated prior to conducting the study with the use of external reference pressure sensors of the 2nd order at 0.6 MPa and 400 MPa, as well as a laboratory balance (special accuracy class I) having a maximum weighing limit of 220 g. In the course of conducted research work, procedures for reproducing and estimating the uncertainty of porosity characteristics using the mercury porosimetry method were developed. When estimating the RM metrological characteristics, the standard uncertainty, associated with the characterisation and heterogeneity of the studied materials (RM candidates), was evaluated. The standard uncertainty due to instability was disregarded due to the high stability of the alumina matrix. According to the results of the conducted studies, four types of alumina-based porosity RM were developed. Their pore sizes are of about ~ 10 nm; $\sim 2,000$ nm; $\sim 9,000$ nm; $\sim 60,000$ nm. The RMs with pore sizes of ~ 10 nm; $\sim 2,000$ nm were intended for use in controlling the accuracy of mercury porosimeters operating at high pressures, while the RMs with pore sizes of $\sim 9,000$ nm; $\sim 60,000$ nm were for controlling the accuracy of mercury porosimeters operating at low pressures. The developed RMs are different from their foreign counterparts, which are produced by BAM (Germany) and NIST (USA) metrological institutes. The standard uncertainty due to characterisation of the RMs in question was estimated, not by the method of interlaboratory experiment, but by a full analysis of the constraint equations taking into account all sources of uncertainty included in the equations on the basis of the Guide to the Expression of Uncertainty in

Measurement. The conducted studies allowed the RM certified values to be traceable at this stage to the GET 3–2008 State Primary Measurement Standard for the mass unit (kilogram), the GET 101-2011 State Primary Measurement Standard for the pressure unit in the field of absolute pressure in the range $1 \times 10^{-1} - 7 \times 10^5$ Pa, the GET 43–2013 State Primary Measurement Standard for the pressure unit in the range 10–1600 MPa and the effective area of the piston-cylinder unit of dead weight testers in the range $0.05 - 1$ cm². In addition, a reference material having a large pore size of $\sim 60,000$ nm, which currently has no analogues elsewhere in the world, was characterised.

Keywords: mercury porosimetry, porosimeter, reference material, metrological traceability, pore size, specific pore volume, state primary measurement standard

Введение и обзор литературы

Создание новых пористых материалов, качество которых необходимо контролировать, обуславливает появление широкого парка средств измерений характеристик пористости. В частности, размер пор существенно влияет на работоспособность керамических фильтрующих элементов, предназначенных для разделения, концентрирования и очистки различных жидких смесей от дисперсных компонентов, а также для разделения газовых смесей и их очистки от различных дисперсий. Одним из наиболее высокоточных методов измерений размера пор в диапазоне от 100 нм до 0,9 мм является метод ртутной порометрии [1–3]. Метод отличается большой универсальностью, так как позволяет получать сведения о пористой структуре в широком интервале размеров пор, а его расчетные уравнения отличаются простотой [1–3]. Возможно также использовать этот метод для измерений удельной поверхности дисперсных тел при условиях, когда порошок обладает сравнительно низкой поверхностной энергией и ртуть не смачивает поверхность его частиц, когда в них отсутствуют тупиковые поры и давление в порозиметре обеспечивает проникновение ртути в наименьшие микропоры образца [3]. Объектами применения ртутной порометрии являются горные породы и руды, пигменты, углерод и графит, катализаторы и минералы, стекло, пленки, адсорбенты, удобрения, каменный уголь, фильтры, наполнители, ткани и волокна, прокладки батарей, волокнистые пластины, огнеупорные материалы, бумага, ядерное топливо, металлические шлаки и композитные материалы. Ртутные порозиметры определяют общий объем пор и распределение пор по размерам, удельную поверхность, средний диаметр пор, насыпную и истинную плотность. Метод ртутной порометрии основан на том, что ртуть, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры лишь при воздействии внешнего давления. Однако в России в настоящее время отсутствуют средства измерений утвержденного типа, основанные на методе ртутной порометрии, а также соответствующие стандартные образцы утвержденного типа. При этом российским предприятиям приходится

для контроля точности результатов измерений ртутных порозиметров использовать зарубежные стандартные образцы фирм-производителей категории RM [4], для которых не проведена оценка неопределенности аттестованного значения и не установлена прослеживаемость измерений или категории CRM – сертифицированных стандартных образцов, которые также являются зарубежными и дорогостоящими. За рубежом выпуск стандартных образцов осуществляют метрологические институты BAM (Германия) [5] и NIST (США) [6]. Метрологический институт BAM (Германия) выпускает 9 стандартных образцов различных пористых материалов: макропористые мембраны, макропористые керамические материалы на основе оксида алюминия, а также пористые стекла в диапазонах: размер пор от 15 нм до 6000 нм с относительной расширенной неопределенностью от 1,3 до 11,7%, удельный объем пор от 110,9 до 919,7 мм³/г с относительной расширенной неопределенностью от 1,8 до 3,9% [5], NIST (США) выпускает один стандартный образец экструдированного соединения на основе оксидов кремния и алюминия, имеющий следующие метрологические характеристики: аттестованное значения размер пор 8,847 нм с относительной расширенной неопределенностью 4,1%, удельный объем пор 0,547 мм³/г с относительной расширенной неопределенностью 3,3% [6].

В связи с этим данная работа посвящена разработке стандартных образцов пористости на основе оксида алюминия для метода ртутной порометрии.

Материалы и методы

В качестве исходных материалов для создания стандартных образцов выбраны следующие материалы:

- 3 различных типа керамических фильтрующих элементов, выпускаемых по ТУ 3614-001-18985634-2006, которые представляют собой макропористые мембраны на основе оксида алюминия;

- гранулированный оксид алюминия, выпускаемый по ТУ 2163-015-94262278-2009.

Размер пор данных материалов варьируется в широком диапазоне от 10 нм до 60 000 нм. Исследования

метрологических характеристик материалов-кандидатов в стандартные образцы проводятся на эталонной установке, реализующей метод ртутной порометрии, которую планируется включить в состав ГЭТ 210-2014 Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов [7] в конце 2019 г., она включает следующее оборудование: ртутный порозиметр (Pascal 140 EVO и Pascal 440 EVO), обеспечивающий диапазон измерений размера пор от 3,6 до $9 \cdot 10^5$ нм (по результатам калибровки установлено, что обеспечиваются диапазоны измерений абсолютного давления от 0,1 до 400 кПа и от 0,1 до 400 МПа, расширенная неопределенность измерений давления $\pm 0,1\%$ и $\pm 0,2\%$ соответственно; диапазоны измерений объема ртути от 5 до 500 мм³ и от 20 до 2000 мм³ в зависимости от модели применяемого дилатометра, расширенная неопределенность, приведенная к верхнему значения диапазона измерений $\pm 1,0\%$); комплект для очистки ртути; комплект для калибровки объема вдавленной ртути; комплект дилатометров для возможности измерений компактных и сыпучих материалов; персональный компьютер с специализированным программным обеспечением; весы лабораторные GX-600 I (специального) класса точности; пикнометр газовый Русноматик АТС с возможностью поддержания заданной температуры в диапазоне от 18 до 35 °С и диапазоном измерений плотности твердых веществ и материалов от 2 до 23 г/см³; калибратор давления с датчиками абсолютного давления с пределами измерений 400 кПа и 400 МПа, пределы допускаемой приведенной погрешности абсолютного давления $\pm 0,025\%$ и $\pm 0,1\%$ соответственно; комплекс универсальный ртутеметрический УКР-1МЦ для измерения паров ртути в окружающем воздухе.

Метод ртутной порометрии основан на том, что ртуть, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры лишь при воздействии внешнего давления. Поведение жидкости в пористых материалах зависит от ее взаимодействия с твердым телом, то есть от действия поверхностных сил. Это взаимодействие характеризуется краевым углом (контактным углом смачивания) θ . Если $\theta < 90^\circ$, жидкость по отношению к данному твердому телу называется смачивающей, если $\theta > 90^\circ$ – несмачивающей. Мениск смачивающей жидкости в капиллярах имеет вогнутую форму, жидкость под мениском находится под отрицательным давлением, величина которого выражается высотой ее подъема в капилляре. Мениск несмачивающей жидкости, наоборот, имеет выпуклую форму, жидкость под

ним находится под положительным давлением, мерой которого является опускание жидкости в капилляре.

Для того чтобы ртуть вошла в цилиндрический капилляр или щелевидную пору и ее уровень сравнялся с уровнем плоской поверхности жидкости, необходимо приложить определенное давление. Зависимость давления, необходимого для введения несмачивающей жидкости в капилляр, от его радиуса или от полуширины щели, от природы жидкости (через величину поверхностного натяжения жидкости σ) и природы твердого тела (через величину краевого угла θ) выражается формулой [3]

$$r_p = -\frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta P}, \quad (1)$$

где r_p – радиус цилиндрической поры, м; ΔP – разность давлений в газовой и жидкой фазах, разделенных искривленным мениском, Па.

Результаты исследования

Методика измерений характеристик пористости на применяемом в порозиметре ртутном состоит из нескольких стадий: термотренировка исследуемого образца; анализ бланка на станциях низкого и высокого давления; анализ пробы на станциях низкого и высокого давления. На станции низкого давления вводится ртуть в предварительно вакуумированный сосуд с образцом, последовательно повышается давление. Уровень ртути в сосуде по мере ее проникновения в поры убывает, он измеряется на основе измерений емкости конденсатора, а давление – с помощью датчика давления, в результате описанного эксперимента можно построить график зависимости объема вдавленной ртути от давления.

По предварительным исследованиям были выбраны следующие условия термотренировки образцов: керамические мембраны на основе оксида алюминия перед измерениями высушивали при температуре 105 °С в течение 3 часов, а гранулированный оксид алюминия при температуре 150 °С – в течение 3 часов. После сушки навески анализируемых веществ охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и 5 раз проводили измерения плотности с помощью пикнометра газового Русноматик АТС при температуре измерительной камеры 20,0 °С.

Для анализа бланка проводили следующие операции: измеряли высоту конуса дилатометра штангенциркулем; задавали для дилатометра CD 3/P параметры в программном обеспечении: расстояние между электродами 5 мм, радиус дилатометра 1,5 мм; собирали пустой дилатометр и взвешивали его на весах лабораторных; дилатометр разбирали и притёртые части

тщательно смазывали силиконовой смазкой; собирали дилатометр, осторожно вращая притертые части дилатометра для равномерного распределения силиконовой смазки, снова его взвешивали; на дилатометр помещали электрод и эту конструкцию устанавливали на порт низкого давления Pascal 140, запускали процесс измерения бланка при 6 (оптимальной) скорости увеличения давления до 400 кПа и затем понижения давления до 100 кПа в автоматическом режиме; после проведения измерений и заполнения дилатометра ртутью его снова взвешивали; далее дилатометр помещали на порт высокого давления Pascal 440 и запускали процесс измерения бланка при 6 (оптимальной) скорости увеличения давления до 400 МПа и затем понижения давления до 0,100 МПа в автоматическом режиме.

Для проведения измерений образца проводили операции, аналогичные для бланка, только с помещением в дилатометр исследуемого образца и регистрацией массы образца с помощью весов I (специального) класса точности. Массу навески отбирали таким образом, чтобы обеспечивалось измерение объема ртути свыше половины диапазона измерений объема. Измерения выполняли для образцов с размерами пор ~ 9000 нм; ~ 60000 нм только на станции низкого давления до 400 кПа, а для образцов с размерами пор ~ 10 нм; ~ 2000 нм на станции высокого давления. Типичные результаты определения кривых интрузии и экструзии ртути, а также кривые распределения пор по размерам для исследуемых образцов представлены на рис. 1.

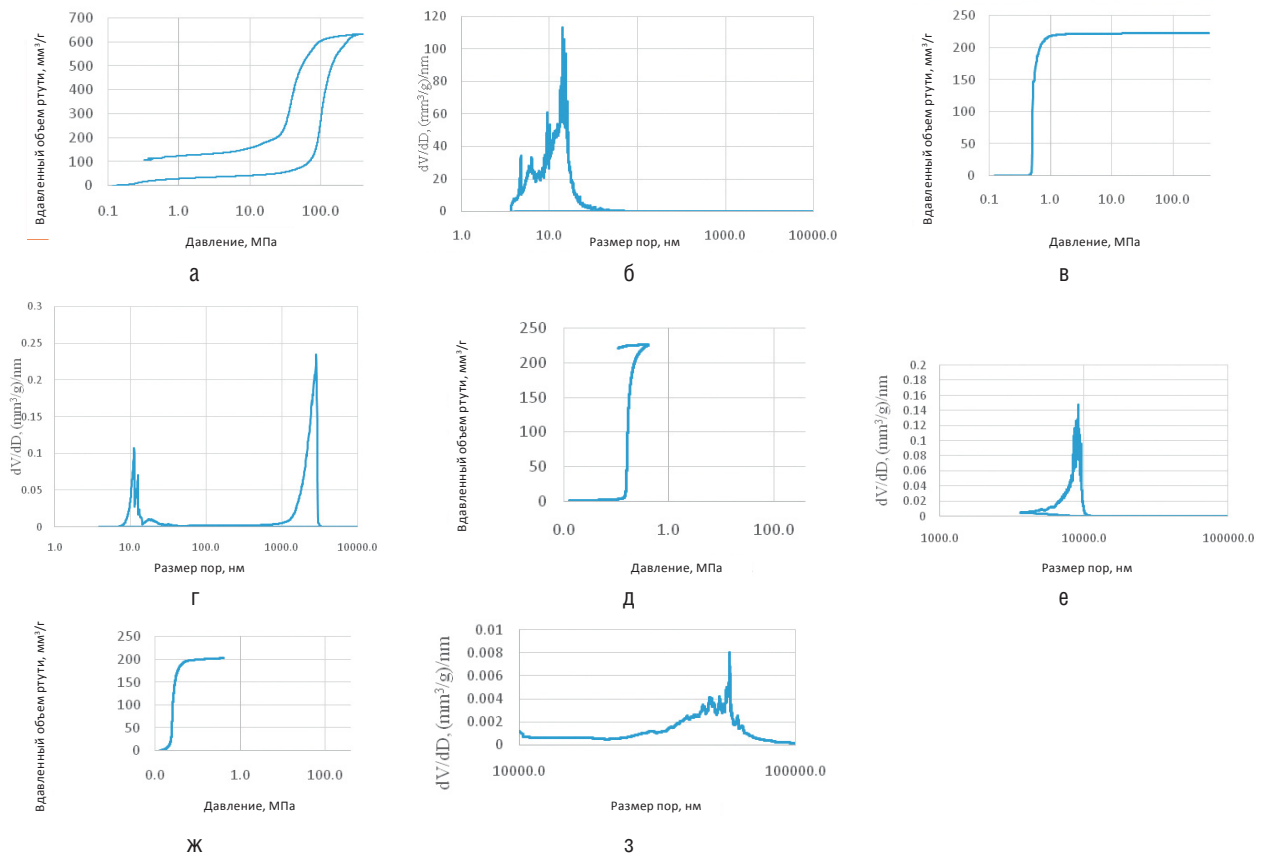


Рис. 1. Зависимость объема вдавленной ртути и соответствующие им кривые распределения пор по размерам:

- а, б – гранулированный оксид алюминия с размерами пор ~ 10 нм;
- в, г – керамическая макропористая мембрана с размерами пор ~ 2000 нм;
- д, е – керамическая макропористая мембрана с размерами пор ~ 9000 нм;
- ж, з – керамическая макропористая мембрана с размерами пор ~ 60000 нм.

Fig. 1. Intruded mercury volume dependencies and corresponding pore size distribution curves:

- a, b granular alumina with pores sizes of ~ 10 nm
- c, d macroporous ceramic membrane with pore sizes of ~ 2,000 nm
- e, f macroporous ceramic membrane with pore sizes of ~ 9,000 nm
- g, h macroporous ceramic membrane with pore sizes of ~ 60,000 nm

Вычисление результатов измерений методом ртутной порометрии и оценка неопределенности измерений, связанная с характеристикой

Алгоритм расчета характеристик пористости с помощью ртутного порозиметра Pascal заключаются в том, что при получении кривой вдавливания (интрузии) и экструзии ртути вводятся дополнительные поправки к показаниям давления и объема. Для оценки гидростатического давления, МПа в начальный момент эксперимента используется уравнение

$$H_2 = \left(H_1 + \frac{V_{fil}}{\pi r_d^2} \right) \cdot 0.00013332, \quad (2)$$

где H_1 – высота (расстояние между основанием соединения внешнего конуса дилатометра и основанием трубки), мм;

V_{fil} – объем ртути в трубке после заполнения дилатометра под вакуумом, мм³;

r_d – радиус дилатометра, мм.

В процессе эксперимента давление начинает увеличиваться, ртуть постепенно вдавливается в материал, благодаря чему ее уровень в капилляре уменьшается на соответствующий измеренный объем вдавленной ртути, гидростатическое давление уменьшается

$$H_i^{cor} = \left(\frac{V_{fil} - V_i}{\pi r_d^2} + H_1 \right) \cdot 0.00013332, \quad (3)$$

где H_1 – высота (расстояние между основанием соединения внешнего конуса дилатометра и основанием трубки), мм;

V – объем ртути, вдавленной в образец в i -й точке кривой вдавливания ртути, мм³;

r_d – радиус дилатометра, мм.

Соответственно, скорректированное давление (P_i^{cor}) имеет вид

$$P_i^{cor} = P_i + \left(\frac{V_{fil} - V_i}{\pi r_d^2} + H_1 \right) \cdot 0.00013332, \quad (4)$$

где P_i – показание давления в i -й точке кривой вдавливания ртути, МПа.

Соответствующая стандартная неопределенность оценивается по уравнению

$$u(P_i^{cor}) = \sqrt{u^2(P_i) + \left(\frac{0,00013332}{\pi r_d^2} \right)^2 (u^2(V_{fil}) + u^2(V_i)) + \left(-\frac{2 \cdot 0,00013332 (V_{fil} - V)}{\pi r_d^3} \right)^2 u^2(r_d) + (0,00013332)^2 u^2(H_1)} \quad (5)$$

где $u(P_i)$ – стандартная неопределенность измерения давления в i -й точке кривой вдавливания ртути с помощью встроенных датчиков давления, МПа;

$u(V_{fil}), u(V)$ – стандартные неопределенности измерений объема ртутным порозиметром, мм³;

$u(r_d)$ – стандартная неопределенность измерений радиуса дилатометра, которая равна стандартной неопределенности измерений линейных размеров с помощью микроскопа, мм;

$u(H_1)$ – стандартная неопределенность измерений радиуса дилатометра, которая равна стандартной неопределенности измерений линейных размеров с помощью штангенциркуля, мм.

Перед проведением измерений проводится холостой эксперимент (бланк) – измерения пустого дилатометра без пробы. Объемы ртути, которые получены при измерении бланка, потом вычитаются из каждого результата измерения пробы для компенсации эффектов, связанных с нагреванием ртути в процессе эксперимента. В связи с этим корректирующие значения давления с учетом поправки на гидростатическое давление проводится как в бланке, так и при каждом анализе образца. Для вычисления коррекции по объему и его неопределенности рассчитывают коэффициент коррекции по уравнению

$$k = \frac{V_{Hg}^{sample}}{V_{Hg}^{blank}} = \left(\frac{m_3^b - m_2^b}{m_4^s - m_3^s} \right) \cdot \frac{\rho_{Hg}(T_s)}{\rho_{Hg}(T_b)}, \quad (6)$$

где $V_{Hg}^{sample}, V_{Hg}^{blank}$ – объемы ртути при измерении образца и проведении холостого опыта соответственно, см³;

m_1^b – масса дилатометра при измерении бланка, г;

m_2^b – масса дилатометра и силиконовой смазки при измерении бланка, г;

m_3^b – масса дилатометра, силиконовой смазки и ртути при измерении бланка, г;

m_1^s – масса дилатометра при измерении пробы, г;

m_2^s – масса дилатометра и пробы при измерении пробы, г;

m_3^s – масса дилатометра, пробы и силиконовой смазки при измерении пробы, г;

m_4^s – масса дилатометра, пробы, силиконовой смазки и ртути при измерении пробы, г;

$\rho_{Hg}(T_s), \rho_{Hg}(T_b)$ – плотности ртути при измерении температуры пробы и температуры бланка соответственно, г/см³, которые вычисляются на основе справочных данных программным обеспечением SOLID.

Далее в результаты измерений холостого опыта вносятся поправки, связанную с неравенством объема ртути при анализе холостого опыта и пробы. Для этого

$$V_i^{blankcor} = V_i^{blank} \cdot k = V_i^{blank} \left(\frac{m_3^b - m_2^b}{m_4^s - m_3^s} \right) \cdot \frac{\rho_{Hg}(T_s)}{\rho_{Hg}(T_b)} \quad (7)$$

где V_i^{blank} – результат измерения объема ртути в i -точке кривой вдавливания ртути при измерении холостого опыта, мм³.

все объемы холостого опыта первоначально умножаются на коэффициент коррекции

Стандартная неопределенность измерений скорректированного объема ртути холостого опыта рассчитывается по формуле

$$u(V_i^{blankcor}) = \sqrt{\left(\left(\frac{m_3^b - m_2^b}{m_4^s - m_3^s} \right) \cdot \frac{\rho_{Hg}(T_s)}{\rho_{Hg}(T_b)} \right)^2 u^2(V_i^{blank}) + \left(\frac{V_i^{blank} \rho_{Hg}(T_s)}{\rho_{Hg}(T_b)(m_4^s - m_3^s)} \right)^2 u^2(m_3^b) + \left(-\frac{V_i^{blank} \rho_{Hg}(T_s)}{\rho_{Hg}(T_b)(m_4^s - m_3^s)} \right)^2 u^2(m_2^b) + \left(\frac{V_i^{blank} \rho_{Hg}(T_s)(m_3^b - m_2^b)}{\rho_{Hg}(T_b)(m_4^s - m_3^s)^2} \right)^2 u^2(m_4^s) + \left(\frac{-V_i^{blank} \rho_{Hg}(T_s)(m_3^b - m_2^b)}{\rho_{Hg}(T_b)(m_4^s - m_3^s)^2} \right)^2 u^2(m_3^s) + \left(\frac{V_i^{blank}(m_3^b - m_2^b)}{\rho_{Hg}(T_b)(m_4^s - m_3^s)^2} \right)^2 u^2(\rho_{Hg}(T_s)) + \left(\frac{-V_i^{blank} \rho_{Hg}(T_s)(m_3^b - m_2^b)}{\rho_{Hg}^2(T_b)(m_4^s - m_3^s)^2} \right)^2 u^2(\rho_{Hg}(T_b))} \quad (8)$$

где $u(\rho_{Hg}(T_b)) = u(\rho_{Hg}(T_s)) = u(\rho_{Hg}) = 0,0012 \text{ г/см}^3$ – стандартная неопределенность измерений плотности ртути, г/см³ (оценка выполнена по сравнению с данными, представленными [9]);

$u(m_3^b) = u(m_2^b) = u(m_4^s) = u(m_3^s) = u(m)$ – стандартная неопределенность измерений массы, г;

$u(V_i^{blank})$ – стандартная неопределенность измерений объема ртути ртутным порозиметром, мм³.

Для вычитания результатов холостого опыта из результатов эксперимента с пробой проводится предварительная интерполяция данных бланка к соответствующим давлениям при измерении анализируемого образца, т. к. давления в холостом опыте и в эксперименте при анализе образца различаются. Для проведения интерполяции данных бланка в программном обеспечении SOLID используется следующее уравнение

$$\begin{aligned} \widehat{V}_{\bar{n}}^{blankcor} &= P_c \left(\frac{V_{i+1}^{blankcor} - V_i^{blankcor}}{P_{i+1}^{blankcor} - P_i^{blankcor}} \right) + V_i^{blankcor} - P_i^{blankcor} \left(\frac{V_{i+1}^{blankcor} - V_i^{blankcor}}{P_{i+1}^{blankcor} - P_i^{blankcor}} \right) = \\ &= \left(\frac{V_{i+1}^{blankcor} - V_i^{blankcor}}{P_{i+1}^{blankcor} - P_i^{blankcor}} \right) (P_c - P_i^{blankcor}) + V_i^{blankcor} \end{aligned} \quad (9)$$

где P_c – давление при анализе образца, скорректированное на гидростатическое давление, МПа, Давление P_c находится в интервале $P_{i+1}^{blankcor} < P_c < P_i^{blankcor}$, МПа; $V_{i+1}^{blankcor}$, $V_i^{blankcor}$, $u(V_{i+1}^{blankcor})$, $u(V_i^{blankcor})$ – скорректированные объемы холостого опыта и стандартные неопределенности, соответствующие i и $i+1$ точкам на кривой вдавливания ртути, соответственно, мм³;

$P_{i+1}^{blankcor}$, $P_i^{blankcor}$, $u(P_{i+1}^{blankcor})$, $u(P_i^{blankcor})$ – скорректированные давления холостого опыта и стандартные неопределенности, соответствующие i и $i+1$ точкам на кривой вдавливания ртути, МПа,

$\widehat{V}_{\bar{n}}^{blankcor}$ – интерполированный объем холостого опыта, который вычитается из объема, полученного при анализе образца при соответствующем давлении P_c , мм³.

Стандартная неопределенность интерполированного объема ртути холостого опыта рассчитывали по формуле

$$u(\widehat{V}_c^{blankcor}) = \sqrt{\left(\left(\frac{P_i^{blankcor}}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} - \frac{P_c}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} \right)^2 u^2(V_{i+1}^{blankcor}) + \left(\frac{P_c}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} - \frac{P_i^{blankcor}}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} + 1 \right)^2 u^2(V_i^{blankcor}) + \left(\frac{P_i^{blankcor}(V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{(P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor})^2} - \frac{(V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} \right)^2 u^2(P_i^{blankcor}) + \left(\frac{P_c(V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{(P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor})^2} \right)^2 u^2(P_{i+1}^{blankcor}) + \left(\frac{P_c(V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{(P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor})^2} - \frac{P_i^{blankcor}(V_i^{blankcor} - V_{i+1}^{blankcor})}{P_i^{blankcor} - P_{i+1}^{blankcor}} \right)^2 u^2(P_{i+1}^{blankcor}) \right)} \quad (10)$$

Скорректированный удельный объем пор и соответствующая стандартная неопределенность при анализе образца рассчитывается по уравнениям:

$$\widehat{V}_i^s = \frac{V_{\bar{n}}^s - \widehat{V}^{blankcor}}{m_2^s - m_1^s} \quad (11)$$

$$u(\widehat{V}_i^s) = \sqrt{\left(\frac{1}{m_2^s - m_1^s} \right)^2 (u^2(V_{\bar{n}}^s) + u^2(\widehat{V}^{blankcor})) + \left(\frac{\widehat{V}^{blankcor} - V_i^s}{(m_1^s - m_2^s)^2} \right)^2 (u^2(m_2^s) + u^2(m_1^s))} \quad (12)$$

где V_i^s – результат измерения объема вдувальной ртути в i -й точке при анализе образца, мм³.

Величина размера (ширина или диаметр) пор рассчитывают по уравнению Уошборна

$$D = -\frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P} \quad (13)$$

где P – скорректированное значение давление при анализе образца, Па

σ – поверхностное натяжение ртути, Н/м;

θ – контактный угол смачивания, рад.

В соответствии с [9] предусмотрено использование для ртути постоянной величины поверхностного натяжения ртути (0,484 Н/м) и контактного угла смачивания (140°) вне зависимости от химической природы образца.

Стандартную неопределенность типа В размера пор рассчитывают по уравнению

$$u_B(D) = \sqrt{\left(\frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P^2} \right)^2 u^2(P) + \left(-\frac{4 \cdot \cos \theta}{P} \right)^2 u^2(\sigma) + \left(\frac{4 \cdot \sin \theta}{P} \right)^2 u^2(\theta)} \quad (14)$$

где $u(P)$ – стандартная неопределенность скорректированного значения давления при анализе пробы, Па;

$u(\sigma)$ – стандартная неопределенность поверхностного натяжения ртути, Н/м (в расчетах принимали равной нулю);

$u(\theta)$ – стандартная неопределенность контактного угла смачивания поверхности образца, рад (в расчетах принимали равной нулю).

Суммарную стандартную неопределенность рассчитывали по уравнению

$$u_c(D) = \sqrt{u_A^2(D) + u_B^2(D)} \quad (15)$$

где $u_A(D) = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{n(n-1)}}$ – стандартная неопределенность типа А.

Расширенную неопределенность при $k = 2$ и $P = 0,95$ рассчитывали по уравнению

$$U = k u_c(D). \quad (16)$$

Валидацию методики воспроизведения характеристик пористости и алгоритма расчета неопределенности проводили с применением зарубежных сертифицированных стандартных образцов ERM-FD 122 и BAM-P125 производства BAM (Германия) (таблицы 1, 2). Результаты показали удовлетворительное согласие между результатами измерений, полученными на эталонной установке, и сертифицированными значениями стандартных образцов с учетом оцененной по разработанному алгоритму расширенной неопределенности, связанной с характеризацией методом ртутной пориметрии.

Однородность материалов исследуемых стандартных образцов была исследована в соответствии с [10]. Гранулированный оксид алюминия был расфасован в отдельные стеклянные банки и из каждой проводили отбор нескольких навесок и измерение в них характеристик пористости с помощью порозиметра ртутного Pascal. Материал стандартных образцов в виде макропористых керамических мембран представлял собой в каждом по 10 дисков, толщиной (8–12) мм, диаметром (50–60) мм. Каждый диск был распилен на большое количество мелких отдельных навесок, пригодных для проведения од-

ного измерения, массой около (0,5–1,5) г. От каждого диска отбирали не менее двух навесок, которые измеряли с помощью порозиметра ртутного Pascal. Стабильность гранулированного оксида алюминия по характеристикам пористости исследована газодсорбционным методом, а стабильность макропористых мембран исследована для различных макропористых мембран [5], что подтверждает высокую стабильность метрологических характеристик для данной стабильной матрицы – оксида алюминия. В связи с этим стандартную неопределенность от нестабильности принимали не значимой в течение как минимум 24 месяцев. Предварительные сводные результаты оценок метрологических характеристик стандартных образцов приведены в табл. 3. Анализ данных табл. 3 показывает вклады, обусловленные стандартной неопределенностью типа А, стандартной неопределенностью типа В, которые обусловлены характеризацией, а также стандартной неопределенностью, обусловленной неоднородностью материала стандартных образцов. В соответствии с оценками данных вкладов, представленных в таблице 4 достаточно трудно выделить какой-то основной вклад, т. к. в зависимости

Таблица 1. Сводные данные по измерению характеристик пористости сертифицированного стандартного образца ERM-FD 122

Table 1. Data summary on measuring porosity characteristics of the CRM ERM-FD 122

Наименование характеристик	V(P=100 МПа), мм ³ /г	V(P=195 МПа), мм ³ /г	V(P=200 МПа), мм ³ /г	V(P=395 МПа), мм ³ /г	Средняя ширина пор, нм	Преобладающая ширина пор, нм
Среднее значение	922,8	925,3	925,3	925,7	140,4	141,8
u(A)	5,2	5,8	5,8	5,7	2,6	1,7
u(B)	12,0	12,1	12,6	12,1	2,9	2,9
u _c	13,1	13,4	13,9	13,4	3,9	3,4
U(k=2, P=0,95)	26,1	26,8	27,7	26,7	7,9	6,7
U _o (k=2, P=0,95), %	2,8	2,9	3,0	2,9	5,7	4,8
Аттестованное значение CO	919,7	922,5	922,6	924,4	139,0	140,2
Расширенная неопределенность аттестованного значения	16,8	17,5	17,5	17,2	3,7	3,9
E _n	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	0,2
Заключение	Уд,	Уд,	Уд,	Уд,	Уд,	Уд,

Примечание: в таблице использованы следующие сокращения: u(A) – стандартная неопределенность типа А; u(B) – стандартная неопределенность типа В; u_c – суммарная стандартная неопределенность; U_o(k=2, P=0,95) – относительная расширенная неопределенность при k=2; E_n – критерий качества результатов измерений; V(P) – удельный объем пор при давлении P.

Таблица 2. Сводные данные по измерению характеристик пористости сертифицированного стандартного образца ВAM-P125

Table 2. Data summary on measuring porosity characteristics of the CRM ВAM-P125

Наименование характеристик	Y2, МПа	Y3, МПа	P ₅₀ , МПа	Y1, мм ³ /г	Средняя ширина пор, нм
Среднее	0,2516	0,1289	0,2420	213,7	6032,4
u(A)	0,0050	0,0026	0,0048	2	60
u(B)	0,0005	0,0006	0,0002	7,0	12,1
u _c	0,0051	0,0026	0,0048	7,3	61,5
U(k=2, P=0,95)	0,0101	0,0053	0,0097	14,6	123,0
Uo(k=2, P=0,95), %	4,0	4,1	4,0	6,8	2,0
Аттестованное значение CO	0,2646	0,1366	0,2554	207,9	5796
Расширенная неопределённость аттестованного значения CO	0,0135	0,0179	0,00940	11,0	215
En	-0,8	-0,4	-1,0	0,3	1,0
Заключение	Уд,	Уд,	Уд,	Уд,	Уд,

Примечание: в таблице использованы следующие сокращения: u(A) – стандартная неопределенность типа A; u(B) – стандартная неопределенность типа B; u_c – суммарная стандартная неопределенность; Uo(k=2, P=0,95) – относительная расширенная неопределенность при k=2; En – критерий качества результатов измерений; Y1 – удельный объем пор при 0,88 МПа (величина удельного объема насыщения); Y2 – давление, соответствующее 57,5% от удельного объема насыщения; Y3 – разность давлений, соответствующих 87,5% и 25% от удельного объема насыщения; P50 – давление соответствующие 50% от удельного объема насыщения.

от измеряемой величины и матрицы анализируемого материала стандартного образца соотношение между вкладками значительно меняется. Таким образом, разработано четыре типа стандартных образцов с размерами пор в диапазоне от 10 нм до 60 000 нм, относительная расширенная неопределенность аттестованных значений от 2,2% до 7,0%, не уступают зарубежным аналогам [5, 6]. Дополнительное повышение точности воспроизведения удельного объема и размера пор на эталонной установке возможно путем высокоточной калибровки встроенных датчиков давления и емкостных датчиков измерения объема ртути, поиск более однородных пористых материалов, пригодных для создания стандартных образцов, а также проведения большого количества повторных измерений.

Обсуждение и заключение

При выполнении данной работы была разработана методика воспроизведения размера и удельного объема пор макропористых керамических мембран и гранулированного оксида алюминия, а также соответствующая методика расчета неопределенности, обусловленная характеристикой. Прослеживаемость аттестованных значений разрабатываемых стандартных образцов обеспечена путем применения

для калибровки порозиметра ртутного эталонной единицы давления 2-го разряда и эталона единицы массы 1-го разряда. При оценивании метрологических характеристик стандартных образцов были проведены оценки стандартной неопределенности, связанные с характеристикой и неоднородностью исследуемых материалов – кандидатов в стандартные образцы. Стандартной неопределенностью от нестабильности пренебрегали ввиду высокой стабильности матрицы оксида алюминия. По результатам проведенных исследований разработано четыре типа стандартных образцов пористости на основе оксида алюминия, которые имеют размер пор порядка ~ 10 нм; ~ 2000 нм; ~ 9000 нм; ~ 60 000 нм. Первые два стандартных образца с размерами пор порядка ~ 10 нм; ~ 2000 нм предполагается применять для контроля точности порозиметров ртутных, работающих на высоком давлении, и последние два стандартных образца с размерами пор порядка ~ 9000 нм; ~ 60 000 нм для контроля точности порозиметров ртутных, работающих на низком давлении. Стандартные образцы для метода ртутной порометрии в России разрабатываются впервые и в основном предназначены для поверки / калибровки и испытаний в целях утверждения типа порозиметров ртутных. Разработанные стандартные

Таблица 3. Сводные данные по метрологическим характеристикам разрабатываемых стандартных образцов

Table 3. Data summary on the metrological characteristics of the RMs under development

Матрица СО	Наименование величины	Аттестованное значение	Метрологические характеристики СО				
			u_{A0}	u_{B0}	u_{ho}	$u_{co}(A)$	$Uo(A)$
Гранулированный оксид алюминия (размер пор 10 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	624,2	0,27	1,14	0,6	1,3	2,6
	Преобладающий диаметр пор, нм	14,19	1,21	0,30	2,4	2,7	5,4
	Медиана пор, нм	13,81	0,87	0,31	1,7	2,0	3,9
Макропористая керамическая мембрана № 1 (размер пор 9000 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	218,7	0,69	1,83	1,31	2,4	4,7
	Преобладающий диаметр пор, нм	8668	0,85	0,13	1,62	1,8	3,7
	Медиана пор, нм	8315	0,76	0,13	1,45	1,6	3,3
Макропористая керамическая мембрана № 2 (размер пор 60 000 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	197,7	0,31	1,00	1,78	2,1	4,1
	Преобладающий диаметр пор, нм	57985	0,71	0,81	0,29	1,1	2,2
	Медиана пор, нм	56368	0,63	0,83	1,07	1,5	3,0
Макропористая керамическая мембрана № 3 (размер пор 2000 нм)	Удельный объем пор, мм ³ /г	224,7	0,43	2,31	1,4	2,7	5,5
	Преобладающий диаметр пор, нм	1847	0,90	1,80	1,6	2,6	5,2
	Медиана пор, нм	2627	2,03	1,40	2,5	3,5	7,0

Примечания: В таблице использованы следующие сокращения: u_{A0} – относительная стандартная неопределенность типа A; u_{B0} – относительная стандартная неопределенность типа B; u_{ho} – относительная стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью; $u_{co}(A)$ – относительная суммарная стандартная неопределенность; $Uo(A)$ ($k=2$, $P=0,95$) – относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО при $k=2$ и $P=0,95$.

образцы отличаются от зарубежных аналогов, которые выпускаются метрологическими институтами BAM (Германия) и NIST (США), тем, что стандартная неопределенность от характеристики оценивалась не методом межлабораторного эксперимента, а с применением полного анализа уравнений связи и учета всех входящих в уравнения источников неопределенности на основе Руководства по выражению неопределенности. Проведенные исследования позволили на данном этапе обеспечить прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов до ГЭТ 3–2008 Государственного первичного эталона единицы массы (килограмма), ГЭТ 101–2011 Государственного первичного эталона единицы давления для области абсолютного давления в диапазоне $1 \times 10^{-1} \div 7 \times 10^5$ Па, ГЭТ 43–2013 Государственного первичного эталона единицы давления в диапазоне

10–1600 МПа и эффективной площади поршневых пар грузопоршневых манометров в диапазоне 0,05–1 см². Кроме того, удалось охарактеризовать стандартный образец с большим размером пор ~ 60 000 нм, который в настоящее время не имеет аналогов в мире. Разработка стандартных образцов утвержденных типов позволит обеспечить метрологическое обеспечение средств измерений пористости твердых веществ и материалов на основе метода ртутной порометрии в различных отраслях промышленного производства. При этом будет обеспечиваться метрологическая независимость РФ и осуществляться импортозамещение дорогостоящих зарубежных СО.

Конфликт интересов

Автор является членом редакционной коллегии журнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов, Новосибирск: Наука Сиб., отделение, 1999. 237 с.
2. Фенелонов В. Б. Введение в основы адсорбции и текстурологии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
3. Грек С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
4. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).
5. Reference Materials. Certificates and reports // BAM official website [сайт]. URL: <https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/RM–Certificates-reports/Porous-RM/porous-rm.html> (дата обращения: 03.10.2018).
6. A certificate of analysis on the SRM 1918. Mercury Porosimeter Intrusion Standard. // NIST [сайт]. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1918.pdf> (дата обращения: 03.10.2018).
7. Об утверждении Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов: Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 января 2015 г., № 128 // Информационно-правовой портал Гарант.
8. ГСССД 3–77 Ртуть. Плотность ртути и коэффициент термического расширения при атмосферном давлении и температурах от 0 до 350 оС, Таблицы справочных данных // М.: Издательство стандартов, 1977. 6 с.
9. ISO 15901–1:2016 Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 1: Mercury porosimetry.
10. Собина Е. П. Разработка аттестованного стандартного образца нанопористого оксида алюминия // Измерительная техника, 2016. № 8. С. 68–72.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Собина Егор Павлович – канд. хим. наук, заместитель директора по инновациям, заведующий лабораторией метрологического обеспечения и nanoиндустрии ФГУП «Уральского научно-исследовательского института метрологи», член-корреспондент Метрологической академии.
Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: 251@uniim.ru
Researcher ID: B-8577-2019

REFERENCES

1. Karnaukhov A. P. Adsorption. Texture of dispersed and porous materials. Publ. Nauka of SB RAS, Novosibirsk, 1999, 237 p. (In Russ.).
2. Fenelonov V. B. Introduction to the Basics of Adsorption and Texturology. Publ. House of SB RAS, Novosibirsk, 2004. (In Russ.).
3. Grek S., Sing K. Adsorption, specific surface, porosity. Mir, Moscow, 1984, 306 p. (In Russ.).
4. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification.
5. BAM official website. Reference Materials. Certificates and reports. Available at: <https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/RM–Certificates-reports/PorousRM/porous-rm.html> (accessed 03.10.2018).
6. NIST. A certificate of analysis on the SRM 1918. Mercury Porosimeter Intrusion Standard. <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1918.pdf> (accessed 03.10.2018).
7. Order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology of January 29, 2015 No.128 «On approval of the national primary standard for the units of specific adsorption of gases, specific surface area, specific volume and pore size of solid substances and materials» (In Russ.).
8. GSSSD 3–77 Mercury. Mercury density and the coefficient of thermal expansion at atmospheric pressure and temperatures from 0 to 350o C. Reference data tables. Moscow, publishing standards, 1977, 7 p. (In Russ.).
9. ISO 15901–1:2016 Evaluation of pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 1: Mercury porosimetry.
10. Sobina E. P. Development of a Certified Standard Reference Sample of Nanoporous Aluminum Oxide. Measurement Techniques. 2016;(8):68–72 (In Russ.).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Egor P. Sobina – Ph.D. (Chem.), Deputy Director for Innovation, Head of laboratory of metrological assurance and nanoindustry, Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), corresponding member of the Russian Academy of Metrology.
4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075, Russian Federation
e-mail: 251@uniim.ru
Researcher ID: B-8577-2019